

「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①-4～11、②-1-2、②-2、②-3-4～5)」  
事後評価報告書

平成30年3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30年3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34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①-4～11、②-1-2、②-2、②-3-4～5)」  
事後評価報告書

平成30年3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 成果の実用化・事業化に向けた取組及び見通しについて	
3. 評点結果	1-17
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①-4～11、②-1-2、②-2、②-3-4～5）」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32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①-4～11、②-1-2、②-2、②-3-4～5）」（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55回研究評価委員会（平成30年3月16日）に諮り、確定されたものである。

平成30年3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29年10月17日）

#### 公開セッション

1. 開会（分科会の設置、資料の確認）
2. 分科会の公開について
3. 評価の実施方法について
4. 評価報告書の構成について
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 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」

#### 非公開セッション

6. 2 ②-2 「ナノ炭素材料の分散体評価技術の開発」
6. 3 ②-3-4 「ナノ炭素材料の革新的応用材料開発」
6. 4 ②-3-5 「ナノ炭素材料の革新的薄膜形成技術開発」
6. 5 ①-4~11 「ナノ炭素材料の実用化技術開発」
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

### ● 現地調査会（平成29年10月3日）

産業技術総合研究所つくば第5事業所（茨城県つくば市）

### ● 第55回研究評価委員会（平成30年3月16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①-4  
 ～11、②-1-2、②-2、②-3-4～5）」

事後評価分科会委員名簿

(平成29年10月現在)

	氏名	所属、役職
分科会長	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
分科会長 代理	さいとう やはち 齋藤 弥八	名古屋大学 大学院工学研究科 応用物理学専攻 教授
委員	あごう ひろき 吾郷 浩樹	九州大学 グローバルイノベーションセンター 教授
	いのうえ よく 井上 翼	静岡大学 工学部 電子物質科学科 教授
	おおの ゆたか 大野 雄高	名古屋大学 未来材料・システム研究所 教授
	おの まりこ 小野 真理子	独立行政法人労働者健康安全機構 労働安全衛生総合研究所 作業環境研究グループ 部長
	こやなぎ じゅん 小柳 潤	東京理科大学 基礎工学部 材料工学科 准教授

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・事業化に向けては民間企業では困難な課題が多い中、NEDO が長期に渡って事業を推進してきたことは評価できる。テーマ選定や目標値設定は適切で、基礎的かつ多面的な解析及びアプローチと科学的根拠に基づく現象解明・実証を確実に実施してきた。CNT 分散状態評価技術、CNT ゴム複合材料及びグラフェン薄膜技術等の優れた成果が得られているとともに、ナノ炭素材料の取扱いに係る安全性に関する研究成果を国内外に向けて発信しており、国際標準化への努力も認められる。また、成果には実用化・事業化の目途の立った内容が多く、日本ゼオン・産総研 CNT 冠研究所やカーボンナノチューブ・アライアンス等、終了後の実用化に向けた取組みも行われており、今後の実用化・事業化が期待できる。

今後、安全性・リスク評価の確立等によって国際標準化を推進し、国際競争力を更に高めていくことを期待する。また、展示会等で新技術をより多くの企業に認知していただき、社会実装へ向けた技術移転が進展することを祈念する。

### 2. 各論

#### 2. 1 事業の位置付け・必要性について

ナノ炭素材料は、省エネや CO<sub>2</sub> 削減への貢献が期待される新素材であり、その実用化に主眼を置いた本事業の目的は妥当である。これまで従来製品との価格競争や安全面の担保ができていないなどの理由で、民間企業が開発を進めるのにはリスクがあり、またその間に欧米が開発資金を投入して国際的な競争が進む中で、NEDO が先導してナノ炭素材料の早期実現化と安全性等の国際標準化を進めたことは高く評価できる。実用化に達した部材が複数開発され、民間企業からの投資も始まっていることから、費用対効果は十分得られていると認められる。

#### 2. 2 研究開発マネジメントについて

技術動向や市場動向を踏まえて、概ね適切な目標が設定されており、またナノ炭素材料に関する幅広い応用分野を網羅し、実用化・事業化を念頭に置いた研究開発計画が立てられている。各企業と産総研の密接な連携のもと共同研究が進められているとともに、複数の企業が参画し具体的な製品開発に繋がる体制が整っている。研究開発管理は、定期的に進捗報告会を開催するなど、概ね適切であったが、一方で頻度が多く、負担になった面もあったのではないかと思われる。知財戦略については、ナノ炭素材料の想定される多くの用途において特許出願を進めており、評価できる。

一方、海外においては、カーボンナノチューブ (CNT) 大量合成や積極的な実用化の面で、中国などが進んできており、これにどう対処していくかという視点が望まれる。

ナノ炭素材料は幅広い分野への応用が期待されているため、これまでの NEDO の研究成果・資産を今後も有効に活用して欲しい。

### 2. 3 研究開発成果について

ほとんどのテーマで最終目標を達成しており、CNT 分散状態評価技術、CNT ゴム複合材料及びグラフェン薄膜形成技術等、幾つかのテーマでは世界トップレベルの特筆すべき成果が得られている。いずれも実用化・事業化のシーズになり得る内容といえる。ナノ炭素材料の安全性については、日本語のみならず英語の安全性試験総合手順書等も作成して積極的に公開しており、国際標準化への取組が認められる。

成果普及に関しては、展示会等への出展回数が少ないようである。本研究の成果は国民の目に映りにくい素材や製品への応用であるので、展示会などで新技術を積極的により多くの企業に対して明示・宣伝して、実用化へフィードバックすることが望まれる。

今後、本事業で得られた成果を広く企業に移転し、知財を活用していくことを期待する。

### 2. 4 成果の実用化・事業化に向けた取組及び見通しについて

複合材料については大きな市場が予想され、日本ゼオン・産総研 CNT 冠研究所やカーボンナノチューブ・アライアンス等によるプロジェクト成果の実用化への仕組みづくりが積極的に行われている。また、各社においては事業戦略に基づく事業化に向けた取組みが行われており、本事業の実用化・事業化が期待できる。単層 CNT の量産化が開始されたことや、グラフェンに関してベンチャー会社が起業されたことは特に評価できる。

一方、競合技術・製品に対する優れた性能を有する反面、コスト優位性に関しては、より明確化することが望まれる。今後は、更に性能を向上させた製品を見出す、或いは量産化などで価格を下げることで、既存製品への置き換えを図るなど、社会実装に向けた具体的な取組みに期待する。また、事業化戦略には、海外での競争力を強化するため、環境・安全面の評価をセットで製品化するなどの配慮や、関係者間の情報共有と情報管理に注力頂きたい。

## 研究評価委員会委員名簿

(平成30年3月現在)

	氏 名	所属、役職
委員長	こばやし なおと 小林 直人	早稲田大学 研究戦略センター 副所長・教授、 研究院 副研究院長
委員	あさの ひろし 浅野 浩志	一般財団法人電力中央研究所 エネルギーイノベーション 創発センター 研究参事
	あたか たつあき 安宅 龍明	先端素材高速開発技術研究組合 (ADMAT) 専務理事
	いなば ようじ 稲葉 陽二	日本大学 法学部／大学院 法学研究科 教授
	かめやま ひでお 亀山 秀雄	東京農工大学 名誉教授／シニア教授
	ごないかわひろし 五内川 拓史	株式会社ユニファイ・リサーチ 代表取締役社長
	さく まいちろう 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
	さとう りょうへい 佐藤 了平	大阪大学 産学共創本部 名誉教授／特任教授
	たからだ たかゆき 宝田 恭之	群馬大学 特任教授
	ひらお まさひこ 平尾 雅彦	東京大学大学院 工学系研究科 化学システム工学専攻 教授
	まるやま まさあき 丸山 正明	技術ジャーナリスト／横浜市立大学大学院非常勤講師
	よしかわ のりひこ 吉川 典彦	名古屋大学 名誉教授

敬称略、五十音順



## 研究評価委員会コメント

第55回研究評価委員会（平成30年3月16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。

- ベンチャー企業の設立や安全性評価といった優れた成果を今後のプロジェクトに是非活かすことを期待したい。

## 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・事業化に向けては民間企業では困難な課題が多い中、NEDO が長期に渡って事業を推進してきたことは評価できる。テーマ選定や目標値設定は適切で、基礎的かつ多面的な解析及びアプローチと科学的根拠に基づく現象解明・実証を確実に実施してきた。CNT 分散状態評価技術、CNT ゴム複合材料及びグラフェン薄膜技術等の優れた成果が得られているとともに、ナノ炭素材料の取扱いに係る安全性に関する研究成果を国内外に向けて発信しており、国際標準化への努力も認められる。また、成果には実用化・事業化の目途の立った内容が多く、日本ゼオン・産総研 CNT 冠研究所やカーボンナノチューブ・アライアンス等、終了後の実用化に向けた取組みも行われており、今後の実用化・事業化が期待できる。

今後、安全性・リスク評価の確立等によって国際標準化を推進し、国際競争力を更に高めていくことを期待する。また、展示会等で新技術をより多くの企業に認知していただき、社会実装へ向けた技術移転が進展することを祈念する。

### 〈肯定的意見〉

- ・ 長期に渡り基礎からナノカーボン材料関連の事業を実施し、その最終段階として、本事業において実用化研究開発を実施したことにより、特に複合材料について競争力のある部材の実用化に至ったことは極めて高く評価できる。部材開発のみならず、安全性に関わる排出・暴露評価技術を開発・公開を同時に実施したことは、ナノカーボン材料の普及に大きく貢献すると考えられる。事業後の成果普及のための枠組みづくりも行われており、今後の実用化・事業化も期待できる。
- ・ 今回事後評価の対象となった事業は、それ以前からの開発成果の上に立っており、基盤技術や人材の能力の活用が十分に練られたものであった。実用化・事業化の目途の立った内容が多く、新規技術を立ち上げる今後の事業に応用可能である点を高く評価する。
- ・ 実施者によるプラント工場の立上げ、ベンチャー会社の起業など事業化への目処が立っている。
- ・ 炭素系ナノ材料の実用化・事業化を目的とした当該事業において、委託事業、助成事業のいずれのテーマも適切な目標値を設定し、それらを達成すべく基礎的かつ多面的な解析およびアプローチと科学的根拠に基づく現象解明・実証を確実に実施してきた。その結果、世界トップレベルの優れた成果が得られるとともに、実用化・事業化に資する高度化された技術シーズとが確立され、学術論文のみならず、知的財産として担保することでわが国の産業競争力の強化と産業発展に多大に寄与することが期待できる。また、炭素系ナノ材料の取扱いに係る安全・安心に関する研究成果については、その公開と国際標準化 (ISO 化) を確実に進めることで著しい国際貢献が認められる。以上の通り、当該事業の当初目標を大幅に上回る実績が得られており、実用化・事業化に資する成果といえる。
- ・ CNT ゴム複合材料、高品質大面積グラフェン合成技術、CNT 分散状態解析技術など

世界的に見て高いレベルの研究開発成果が得られている。また、ナノ炭素材料の排出暴露評価技術については、詳細な研究結果をもとにナノ炭素技術開発を安全性の面から支援する情報を取得するとともにその成果を国内外に向け発信している。

- ・ 参画企業におけるナノ炭素材料を活用した技術開発も着実に進展している。ナノ炭素材料はコスト高の理由で産業化に時間を要しているが、本プロジェクトを通じてナノ炭素の事業性が見出されつつあるように思われる。
- ・ 材料研究は長期間にわたる研究開発が必要で、かつ明確な応用先がはっきりしないケースも多い。そのような点を理解しながら、ナノカーボンを継続的に支援がなされ、合成から分離、分析、プロセス、安全性を含めて総合的に取り組んだ点は高く評価できる。また、このプロジェクトから多くの有望な技術シーズも出てきており、良いマネジメントがなされていた。
- ・ プラズマ CVD によるグラフェン生成技術の確立、CNT 紡績糸の引張強度 2GPa の成果を中心として、著しい成果が出ている。良い事業であったと評価したい。

#### 〈改善すべき点〉

- ・ 産総研の研究シーズがありきという感じもあり、もう少し広い視野で日本の研究開発を支援することも考えても良いと考える。
- ・ ある日本企業がグラフェンの **Roll-to-Roll** 製造の技術開発を止めてしまったが、これはグラフェンそのものあるいは製造方法に将来の事業化が困難との判断があったと思われるが、このような状況においても、このプロジェクトで類似の研究開発を行なう意義を示し、**Roll-to-Roll** 製造の狙いや実用化の見通しを示して欲しい。
- ・ 計算機支援をもう少し取り入れて全体の効率化を図って欲しい。
- ・ 全ての課題において当初目標値を超える優れた成果が得られているが、実用化・事業化を決めるもう一つの要因であるコスト試算に関する情報が十分に明らかにされていない。したがって、助成事業も含めて、この点をもう少し明確に説明することが好ましいと思います。なお、定量的な情報開示は困難と思われるので、競合技術・製品に対する相対的な比較結果で宜しいので検討結果の提示を望みます。
- ・ 低炭素化に直接的に資する研究開発テーマが少なかったと思われる。ナノ炭素材料の機能性を活用しようとする取り組みが多く、軽量性に着目した研究開発は少なかったようである。低炭素化効果を明確にしたテーマアップが必要であったと言える。
- ・ ナノ炭素材料の生産供給体制、コスト、応用技術レベル、開発状況、市場性などから考えて、ナノ炭素材料利用により低炭素化に貢献する産業の創出にはまだ相当の時間を要すると思われる。本事業の当初目的・目標が不鮮明であったように思われる。

#### 〈今後に対する提言〉

- ・ 欧米では CNT よりグラフェンに力を入れている様子だし、本事業においても CNT 関連の成果よりグラフェン関連の成果の方が優れているように見受けられる。今後はグラフェンを中心に開発を進めていくことが望まれる。

- ・ 低炭素化技術開発とは別にナノ炭素材料の技術開発と産業化は重要な課題である。これまでのナノ炭素材料開発で得られた知的資源を事業者向けに提供される体制も整えられており、日本発のナノ炭素材料産業の発展を今後さらに力強く支援されることが期待される。
- ・ 国民の生活における質および安全・安心の向上の観点からは、当該事業の目的である低炭素社会の実現への貢献を具体的な事例のもとで定量的に紹介することが望ましいと思います。
- ・ 今回、設立したベンチャー企業の事業戦略についても早急に検討を行ない、適切なビジネスモデルのもとで、炭素系ナノ材料の研究開発に係るフロンティア集団として早期の実用化・事業化に結び付けて頂きたい。
- ・ 軽量導線やフレキシブル薄膜等の電気・電子応用については、技術的困難さが高く実用化には至っていないものの、極めて大きな省エネ効果や新規産業創出が期待され、継続して研究開発を進めることが望ましい。
- ・ 新規物質の事業化研究を実施する際に、本研究のような環境・安全に関する視点が含まれていることを確認すべきである。
- ・ 工業製品としての規格化への取り組み、ならびにカーボンナノ材料の安全性・リスク評価の確立により、CNTの国際標準化を我が国がリードできるようにして欲しい。これにより、CNT関連の産業における我が国の競争力を高めることに期待する。ニッチな領域でもいいから、開発された材料が実用できる事例を多く積み上げて欲しい。
- ・ これからがナノチューブの実際の事業化にとって重要な局面になると考えられることから、今後も違う形態で継続した支援が望まれる。
- ・ 新規産業を立ち上げることが可能となるような事業を今後も助成して行けるよう、市場動向・国際動向に関する情報を的確に収集・発信する。人材の養成・教育を推進できるような部分を盛り込んだ事業の検討が必要ではないか。

## 2. 各論

### 2. 1 事業の位置付け・必要性について

ナノ炭素材料は、省エネや CO2 削減への貢献が期待される新素材であり、その実用化に主眼を置いた本事業の目的は妥当である。これまで従来製品との価格競争や安全面の担保ができていないなどの理由で、民間企業が開発を進めるのにはリスクがあり、またその間に欧米が開発資金を投入して国際的な競争が進む中で、NEDO が先導してナノ炭素材料の早期実現化と安全性等の国際標準化を進めたことは高く評価できる。実用化に達した部材が複数開発され、民間企業からの投資も始まっていることから、費用対効果は十分得られていると認められる。

#### 〈肯定的意見〉

- ・ 我が国で発見されたカーボンナノチューブ (CNT) の秀でた物理化学的性質が注目され、種々の応用用途が提案されてから 25 年余経過したが、従来技術との競合や価格競争のため、当初見込まれていた実用化がなかなか進まなかった中で、本事業は、これに先行した事業 (フロンティアカーボン PJ など) の成果を引継ぎ、CNT の物性評価の手法開発、リスク評価技術の開発という工業化のための基本的テーマを含めて、実用化可能な製品開発を実施し、CNT を利用した工業製品が近い将来に上市される見通しを示した。それぞれのテーマの目標は概ね達成されている。
- ・ 日本の研究者による炭素系ナノ材料の発見から 25 年以上が過ぎ、その基礎研究成果を実用化・事業化に展開するために各フェーズでの目的に即した事業を経産省・NEDO が取り組んできた過程において、当該事業はその総括となる、実用化に主眼を置いた産学連携プロジェクトであって、その事業目的は適切かつ妥当であり、また目的達成に向けた基礎的かつ多面的な解析およびアプローチと、科学的根拠に基づく現象解明・実証を確実に遂行してきた。そして、それらの成果は、知的財産として担保することでわが国の産業競争力の強化と産業発展に多大に寄与することが期待できる。他方、炭素系ナノ材料の取扱いに係る安全・安心の点においては、成果の公開と国際標準化を進めることで著しい国際貢献が認められる。このような事業活動は、営利団体である企業あるいは企業群のみでは成し得ない内容であり、その点においても NEDO による支援に意義があり、その関与は不可欠といえる。また、助成事業を通じて素形材や製品に係る産業創出に資する技術の種や芽となる優れた成果が得られており、当該事業での費用対効果に関しても十分な成果が得られていると確信する。
- ・ 次世代の革新的な材料開発を考えるとナノ炭素材料の応用が最も有望であろうことから、本事業の狙いは極めて妥当であると評価できる。日本は炭素繊維の世界シェア等に鑑みても「炭素材料」については世界を先導しているが、欧米もナノ炭素材料の活用に大幅に資金を投入しており、追従を許してはいけない。本事業の重要性は極めて高い。
- ・ ナノカーボンとは多様な応用の可能性を有する新材料であり、国際競争力維持のためにも、本プロジェクトで支援がなされたことは有意義であった。また、実用化を見据え

つつも、基礎を含めて支援がなされているのも、こういった新しい分野では重要である。材料研究は時間がかかるものであり、長期間にわたって NEDO がナノカーボン分野で支援を継続した点も評価される。

- ・ これまで長期にわたりナノ炭素を産業化するための集中的なプロジェクトが継続されており、日本発の新規産業として必要な取り組みと思われる。炭素は軽量でありながら導電性、熱伝性に優れており、社会実装による省エネルギー化とそれによる二酸化炭素排出量削減効果が期待される。一方で、ナノ炭素産業分野の明確な市場は形成されているとは言えず、企業参入には一定のリスクがあると思われる。以上から NEDO 事業として本プロジェクトが遂行されたことは妥当と言える。
- ・ 特に CNT は日本において工業的な生産方法や高品質なものを安定的に生産する技術が開発されたものであり、国際的な市場における日本の優位性を示すことのできる材料であるため、国として、あるいは国に準ずる機関で実施することに妥当性がある。グラフェンについても世界をリードできる技術を高度化することに、国あるいは国に準ずる機関が主導することに十分な意義があると認められる。新規物質の開発に関しては、環境・安全面を担保できる科学的エビデンスが求められるが、その点を民間で負担することは経済的・人材的に難しい。国家として新規産業に積極的に関与する民間を支援することは必要であり、国に準ずる機関として NEDO が事業を行うことは妥当である。
- ・ ナノ炭素材料は超スマート社会の実現において欠かせない材料であり、その実用化基盤は社会の共通基盤といえる。日本の強みの分野でもあり、早期に実用化に漕ぎ着け、国際的優位性を確保する上でも重要なプロジェクトであった。実用化においては、ナノ材料の安全性のガイドラインの策定など、重要であるにも関わらず、民間企業では困難な課題も多く、NEDO が先導して公共性の高い事業として行ったことは高く評価できる。費用対効果については、実用化に達した部材が複数開発され、さらに民間からの投資も始まっていることから、その効果は十分に得られていると認められる。
- ・ 当該事業による新技術の事業化について見通しが立ったと言える。一定程度の金額を集中することの効果が見られたこととなった好事例と言える。

#### 〈改善すべき点〉

- ・ 研究テーマの多くが産総研のシーズに基づいており、より広く大学等からもシーズを集めて、オールジャパンで体制を作ればなお良かったかもしれない。ナノチューブで世界に先行して研究開発を進めた点は高く評価できるものの、世界的なグラフェン研究の盛り上がりへの対応は遅い感がある。
- ・ エネルギー施策や温暖化対策等の上位の施策や制度に対する貢献については、追加データをいただいたようなクリアな表現が好ましい。
- ・ 当該事業を通じた国民の生活における質および安全・安心の向上の観点からは、事業目的である低炭素社会の実現への貢献を具体的な事例のもとで定量的に紹介することが望ましい。また、国民の目に映り難い素材や製品への応用も多いことから、当該事

業成果であることをより積極的に明示・宣伝する努力を期待します。

- ・ 当該事業による新技術の事業化に関する研究開発費と事業等の効果については、今後継続的に評価していく必要がある。
- ・ 新材料が優れた性質を有していても、それを利用した製品が従来製品に置き換えるのは一筋縄ではいかない。従来製品の単なる改善では、市場に受入れられ難いので、実用化のためには、CNT でなければ実現できない製品（キラー製品）が必要である。従来材料では実現できない、CNT ではじめて可能になる製品の提案が望まれる。
- ・ もっと多額の資金を投入することが望まれる。1 年当たりの投入金額を見ると決して十分とは言えず、費用対効果を議論するに値しないかもしれない。
- ・ ナノ炭素材料を実用化、産業化する取り組みは重要であるが、本プロジェクトで採択された開発テーマは成功・達成されたとしても低炭素化（二酸化炭素排出量削減）への寄与がそれほど大きくないものが多かったように思われる。



## 2. 2 研究開発マネジメントについて

技術動向や市場動向を踏まえて、概ね適切な目標が設定されており、またナノ炭素材料に関する幅広い応用分野を網羅し、実用化・事業化を念頭に置いた研究開発計画が立てられている。各企業と産総研の密接な連携のもと共同研究が進められているとともに、複数の企業が参画し具体的な製品開発に繋がる体制が整っている。研究開発管理は、定期的に進捗報告会を開催するなど、概ね適切であったが、一方で頻度が多く、負担になった面もあったのではないかと思われる。知財戦略については、ナノ炭素材料の想定される多くの用途において特許出願を進めており、評価できる。

一方、海外においては、カーボンナノチューブ（CNT）大量合成や積極的な実用化の面で、中国などが進んできており、これにどう対処していくかという視点が望まれる。

ナノ炭素材料は幅広い分野への応用が期待されているため、これまでの NEDO の研究成果・資産を今後も有効に活用して欲しい。

### （1）研究開発目標の妥当性

#### 〈肯定的意見〉

- ・ 目標・計画・実施体制は、委託事業、助成事業のいずれにおいても実用化・事業化を念頭にした適切かつ妥当である。
- ・ 技術動向や市場動向を踏まえて、概ね適切な目標が設定されていると思う。
- ・ ナノチューブの応用開発や合成法の確立をはじめ、安全性評価、分離等のプロセス技術、分析技術まで実用化を目指した研究を網羅しており良い目標とテーマ設定であった。
- ・ 目標、開発計画について、国際動向等を踏まえて検討されており、妥当であると考えられる。
- ・ 特定の用途・目標に限って集中的に計画・実施されており、極めて効率的といえる。

#### 〈改善すべき点〉

- ・ 世界との競争なので難しい面もあるが、ナノチューブの材料供給（大量合成）や積極的な実用化という面などで、中国などが進んできており、これにどう対処していくかという視点が望まれる。
- ・ 海外での CNT、グラフェン研究のうち、韓国や中国での大型プロジェクトの動向についても調査があるといい。

#### 〈今後に対する提言〉

- ・ CNT がどのような用途としての実用化の見込みがあるかの調査と展望があると良いのではないかと。
- ・ 目標を達成することありきで、やや安全な目標設定だったようにも見受けられる。チャレンジングな目標を設定して、これを狙って真剣に取り組めるようなスキームが欲しい（NEDO 側への要望）。

- ・ グラフェンの研究も今後が期待される。

## (2) 研究開発計画の妥当性

### 〈肯定的意見〉

- ・ 特定の材料・部材開発のみならず、共通基盤となる分散体評価技術の開発や安全性ガイドラインの策定が含まれており、実用化の基盤技術が網羅的に実施されている。
- ・ ナノチューブの応用開発や合成法の確立をはじめ、安全性評価、分離等のプロセス技術、分析技術まで実用化を目指した研究を網羅しており良い目標とテーマ設定であった。
- ・ 研究開発項目及びその研究開発実施体制は、ナノ炭素材料を実用化するうえでは該当分野を網羅的に組織されたものであり、適切であったと言える。
- ・ 目標・計画・実施体制は、委託事業、助成事業のいずれにおいても実用化・事業化を念頭にした適切かつ妥当である。
- ・ 目的達成に向けた基礎的かつ多面的な解析およびアプローチと、科学的根拠に基づく現象解明・実証を確実に遂行してきた。
- ・ 目標、開発計画について、国際動向等を踏まえて検討されており、妥当であると考えられる。事業化に関しては各企業のノウハウに依存しているが、安全面・環境面での配慮について産総研と事業者との間で情報共有がなされて妥当な計画が立てられていたと理解できる。

### 〈今後に対する提言〉

- ・ 本プロジェクトで実用化に至った複合材に限らず、幅広い分野において期待されている。特にエレクトロニクス応用については実用化研究が世界的に急速に進んでおり、実用化事業を早急に開始し、これまでの NEDO の研究成果・資産を活用すれば、近年、元気がない日本のエレクトロニクス産業の起爆剤となると期待できる。

## (3) 研究開発の実施体制の妥当性

### 〈肯定的意見〉

- ・ 企業と産総研が密接に共同研究を進めている点も高く評価できる。
- ・ 目標・計画・実施体制は、委託事業、助成事業のいずれにおいても実用化・事業化を念頭にしており、適切かつ妥当である。
- ・ 助成事業と委託事業との連携も適切になされているようである。
- ・ 複数の企業が参画により、具体的な製品の開発に直結する開発体制が整えられていた。
- ・ 研究開発項目及びその研究開発実施体制は、ナノ炭素材料を実用化するうえでは該当分野を網羅的に組織されたものであり、適切であったと言える。
- ・ 実施者の能力は十分に発揮されたと考えられる。長く継続してきた基本技術から展開している事業であるため、必要な人材が確保されていたと考えられる。

〈改善すべき点〉

- ・ 研究テーマの多くが産総研のシーズに基づいており、より広く大学等からもシーズを集めて、オールジャパンで体制を作ればなお良かったかもしれない。【再掲】
- ・ 事業実施体制のもとで、各チーム・グループ間での情報共有（報連相）がどのように行われたのかを、その方法や頻度などについて具体的に説明することが望ましい。事業全体として、十分に優れた成果が得られていることから、上記の内容は今後の大型プロジェクトの遂行・管理に際して有益な情報になり得ると考える。

〈今後に対する提言〉

- ・ 民間企業での実用化・事業化フェーズでの研究開発の加速が期待される中、産総研や各参画大学など公的研究機関の継続的支援をお願いする。
- ・ 研究者のみならず技術協力者についても必要な能力のある人材の長期的な確保、新陳代謝、事業の見直しに伴う新規採用等に係る対応策が必要である。

(4) 研究開発の進捗管理の妥当性

〈肯定的意見〉

- ・ 目標値の達成に向けたアプローチも組織・チームとして取り組む中で実施責任者のマネジメントも適切であったがゆえに、各課題において最終目標を達成し、優れた成果に結実した。
- ・ 進捗管理は、定期的にかつ適切に実施されていたと言える。
- ・ 委託事業についてはすべての目標が達成または大きく上回って達成されており、研究の進捗管理は適切に行われていたと判断できる。
- ・ 頻繁に進捗報告会を開催する等、マネジメントに関して高く評価できる。概ねすべての個別テーマで当初の目標を達成できており、申し分ない。
- ・ 頻回に進捗状況を管理していることが説明された。国際動向を見据えて、当該事業による技術のコスト面・性能面での位置づけを考えながら修正しながら研究開発が進められていた。

〈改善すべき点〉

- ・ 進捗管理が頻回過ぎて実施者にとっては負担ではなかったかと思われる。中間、終了、事後の評価は大綱的指針に従っておりやむを得ないが、大作の報告書は実施者にとっても評価者にとっても負担である。
- ・ 事業実施体制のもとで、各チーム・グループ間での情報共有（報連相）がどのように行われたのかを、その方法や頻度などについて具体的に説明することが望ましい。事業全体として、十分に優れた成果が得られていることから、上記の内容は今後の大型プロジェクトの遂行・管理に際して有益な情報になり得ると考える。【再掲】

〈今後に対する提言〉

- ・ 報告書に関しては、サマリー文書の作成、内容の繰り返しの削減等の検討を期待する。
- ・ 進捗報告会が多すぎて、開発の進展に悪影響を及ぼしている可能性がある。問題なく進んでいる個別テーマは報告・相談を割愛して開発のスピードアップが図れると良いかもしれない。

(5) 知的財産等に関する戦略の妥当性

〈肯定的意見〉

- ・ TASC における知的財産に関する活動成果に関しては、想定される炭素系ナノ材料の多くの用途において、当該事業でその性能優位性が確認された素材や製品への特許出願を進めており、費用対効果の点においても評価できる。
- ・ 成果は、知的財産として担保することでわが国の産業競争力の強化と産業発展に多大に寄与することが期待できる。
- ・ 環境・安全面では特許取得よりは、情報の一般への開示がなされていたが、分野により規格化への対応が検討されていることが理解できた。

## 2. 3 研究開発成果について

ほとんどのテーマで最終目標を達成しており、CNT 分散状態評価技術、CNT ゴム複合材料及びグラフェン薄膜形成技術等、幾つかのテーマでは世界トップレベルの特筆すべき成果が得られている。いずれも実用化・事業化のシーズになり得る内容といえる。ナノ炭素材料の安全性については、日本語のみならず英語の安全性試験総合手順書等も作成して積極的に公開しており、国際標準化への取組が認められる。

成果普及に関しては、展示会等への出展回数が少ないようである。本研究の成果は国民の目に映りにくい素材や製品への応用であるので、展示会などで新技術を積極的により多くの企業に対して明示・宣伝して、実用化へフィードバックすることが望まれる。

今後、本事業で得られた成果を広く企業に移転し、知財を活用していくことを期待する。

### (1) 研究開発目標の達成度及び研究開発成果の意義

〈肯定的意見〉

- ・ CNT ゴム複合材料、CNT 分散状態評価技術、グラフェン大面積高品質合成技術などで世界的最高水準と思われる特筆すべき成果が得られている。特にグラフェン技術については、品質と生産性に優位性が高く、将来的発展が見込まれる。
- ・ 世界初あるいは世界最高性能を有する応用製品も幾つか試作され、今後の実用化への可能性が示されており、投入された研究開発費に見合った成果が得られていると思う。
- ・ 研究開発の達成度に関しては、各課題における自己評価の通り、目標値に対して十分な成果を伴う内容であり、いずれも実用化・事業化のシーズとなり得る内容といえる。特に、薄膜形成技術開発では、製品化に向けた技術として世界トップレベルともいえる成果が報告されている。また革新的応用材料開発に係る金属・有機系複合材料は、産業応用において未知なる可能性を大いに有しており、まさに新産業創出に多大に貢献する成果と期待できる。
- ・ 助成事業を通じて素形材や製品に係る産業創出に資する技術の種や芽となる優れた成果が得られており、当該事業での費用対効果に関しても十分な成果が得られていると確信する。【再掲】
- ・ 委託事業については全ての最終目標を達成したか、大きく上回って達成したと判断できる。特に、スーパーグロース CNT を用いた複合材料については、他の CNT 材料にない特性を生かして、競争力のある複合材料とその応用製品を開発しており、高い優位性が認められる。グラフェンの合成技術についても、高速合成と高電気伝導性を両立しており、グラフェンの実用化部材開発の加速につながる世界最高水準の成果と言える。
- ・ 目標の達成度、国際的な競争力、事業化の可能性について高く評価する。当該事業による新技術の事業化について見通しが立ったと言える。一定程度の金額を集中することの効果明らかとなった好事例と言える。
- ・ スーパーグロース、eDIPS (enhanced Direct Injection Pyrolytic Synthesis method)、分離技術など世界トップレベルの研究開発がなされている。

- ・ 当初の目標は概ね達成されている。

#### 〈今後に対する提言〉

- ・ 民間企業において、上述した世界トップレベルの成果を活用して今後、実用化を目指す際、量産工程においてその優れた性能・特性を維持するための生産技術の構築に際して、企業の自己努力に加えて、是非とも公的研究機関との持続的な連携と相互支援をお願いいたします。
- ・ 例えば5年経つと、目標値は変化するべきである。つまり世界でも開発が進んでいるので、5年前の目標値は、簡単に達成しうる常識的な値となってしまうケースもある。事業の途中で目標値を上げていくようなことも推奨するのが良いかもしれない。

## (2) 成果の普及

#### 〈肯定的意見〉

- ・ 安全性については、暴露試験の標準化に貢献するとともに、評価・管理のための手順書等は英語版も含めて積極的に公開され、さらに安全管理支援も実施されている。
- ・ 得られた成果を発信するため、定期的な研究会の開催、展示会への出展など必要と思われる取り組みを適切に実施している。特にナノ炭素材料の排出暴露評価においては、多くの調査資料を国内外に向けて発行・発信しており、評価できる。
- ・ 炭素系ナノ材料の取扱いに係る安全・安心の点においては、成果の公開と国際標準化を進めることで著しい国際貢献が認められる。

#### 〈改善すべき点〉

- ・ 多数の学術論文が発表されており、基礎研究としての高い質が示されているが、他方、それらが実用化・事業化の戦略に沿って行われたかどうかについては不明な部分もある。反面、出願されている多数の特許でカバーできていれば、産業応用の点においては問題ないと考える。
- ・ サブテーマ間の協力体制やデータの活用状況、協力による効果について全体のまとめにわかりやすい記述が必要ではないかと考える。
- ・ 上記の合成・分離技術に比べ、応用面では世界との比較で成果が見えにくい印象をもった。
- ・ 成果発表のうち、研究発表・講演は十分の数に行なわれているようであるが、展示会等への出展回数が少ないようである。成果の公表により、ニーズを持つ企業・事業者が新技術を積極的に広報し、相互に情報交換して、実用化へフィードバックする。
- ・ 助成事業において、一部、目標が達成されていない。
- ・ CNTの添加材としての利用が主流のようである。CNTの極微ファイバーという他に無い物性を前面に活用した応用が欲しかった。

- ・ 2032年度の実用化見通しなど、あいまいな点があり（企業からの開示できる情報は限られると思うが）、より事実に基づいた見通しをすべきである。
- ・ 当該事業を通じた国民の生活における質および安全・安心の向上の観点からは、事業目的である低炭素社会の実現への貢献を具体的な事例のもとで定量的に紹介することが望ましい。

#### 〈今後に対する提言〉

- ・ 本プロジェクトに参画した企業のみならず、積極的により多くの企業に対して成果を移転し、知財の活用を進めることが望ましい。
- ・ 日本のナノ炭素材料における強みである単層 CNT を本委託事業の中心的材料として研究開発を推し進めたことは重要かつ必要である。一方で、多層 CNT を主材料として開発をすすめている日本企業も多く存在する。今後日本におけるナノ炭素材料開発が力強く発展していくためには、多様なナノ炭素材料の研究開発を支援する取り組みも重要である。
- ・ 研究開発成果の広報・宣伝、特に展示会への出展を積極的に行なっては如何でしょうか。
- ・ 分散化技術に関する情報提供の方法・方向性や、環境面のガイダンス・ケーススタディ文書の公表の方法について検討が必要かもしれない。これらについてはアウトカム指標が必要ではないか。
- ・ 国民の目に映り難い素材や製品への応用も多いことから、当該事業成果であることをより積極的に明示・宣伝する努力を期待します。

### (3) 知的財産権等の確保に向けた取組

#### 〈肯定的意見〉

- ・ 対外発表や特許出願も積極的に行われている。

#### 〈改善すべき点〉

- ・ 企業が主に参画した助成事業における特許出願件数は、参画企業数・開発期間からすると少ないようである。日本の本分野における強みを発揮していくためには、着実な権利獲得が必要と思われる。

#### 〈今後に対する提言〉

- ・ 特許出願のうち海外出願が少ないが、この比率を高める必要はないでしょうか。

## 2. 4 成果の実用化・事業化に向けた取組及び見通しについて

複合材料については大きな市場が予想され、日本ゼオン・産総研 CNT 冠研究所やカーボンナノチューブ・アライアンス等によるプロジェクト成果の実用化への仕組みづくりが積極的に行われている。また、各社においては事業戦略に基づく事業化に向けた取組みが行われており、本事業の実用化・事業化が期待できる。単層 CNT の量産化が開始されたことや、グラフェンに関してベンチャー会社が起業されたことは特に評価できる。

一方、競合技術・製品に対する優れた性能を有する反面、コスト優位性に関しては、より明確化することが望まれる。今後は、更に性能を向上させた製品を見出す、或いは量産化などで価格を下げることで、既存製品への置き換えを図るなど、社会実装に向けた具体的な取組みに期待する。また、事業化戦略には、海外での競争力を強化するため、環境・安全面の評価をセットで製品化するなどの配慮や、関係者間の情報共有と情報管理に注力頂きたい。

### 〈肯定的意見〉

- 炭素系ナノ材料の産業利用に係る経産省・NEDO 事業の戦略に即した目的および事業計画に基づいて当該事業は実施されており、また民間企業も参画した助成事業を遂行する中においても、実用化のみならず各社の事業戦略に基づく事業化に係る取組みが行われており高く評価できる。また産学官連携のもとで、想定する各応用製品における市場ニーズ（要求性能）を把握し、それらを満足するための個々の技術課題に落とし込んだ上で課題解決に向けたアプローチが行われており、実用化・事業化に資する産業技術・量産技術としての適用可能性を十分に有している。特に、薄膜成形技術に関しては、既に事業化のための量産基盤技術の構築にまで至っており、十分な見通しを有するといえる。
- 複合材料については大きな市場が予想されるが、本事業で複数の実用化に至った例があり、高く評価できる。また、実施者・産総研 CNT 冠研究所やカーボンナノチューブ・アライアンス等のプロジェクトの成果の実用化の仕組みづくりの活動も積極的に行われており、本事業終了後の実用化・事業化も期待できる。グラフェンについてもベンチャー会社の設立が行われており、今後、事業化が進むものと期待できる。
- CNT をゴムや樹脂と複合化の技術開発により、耐熱性シーリングゴム、導電性樹脂を試作し、従来材料を凌ぐ優れた特性が得られた事は、プロジェクトの大きな成果である。また、グラフェンを用いた層間熱接合剤も優れた熱特性を有しているようで、今後の実用化が期待される。
- スーパーグロースナノチューブの大量生産を開始した点は高く評価できるとともに、今後の実用化が期待される。
- 多くの試料提供がなされており、着実に実用化に向かっているとと言える。参画した企業の多くは開発テーマを本プロジェクト終了後も継続すると報告しており、今後の事業化の期待は大きい。また、グラフェン技術に関するベンチャー起業も本プロジェクトの成果であり、グラフェン事業の飛躍が期待される。



- ・ 高品質の SWCNT（単層カーボンナノチューブ）合成の事業化が行われたことを特に評価する。他の CNT も含めて事業が進んでいく方向性が見えたことから、世界をリードできる可能性を有する。既存技術に組み込むことで、人材や工場施設に関するノウハウを活用できることも評価できる。
- ・ 現在は、ナノ材料の応用により値段が大幅に増加して、機能が少しだけ増加しているにすぎない印象であるが、今後のブラッシュアップにより、費用対効果が大幅に改善され、経済的効果が期待できるようになると評価する。

#### 〈改善すべき点〉

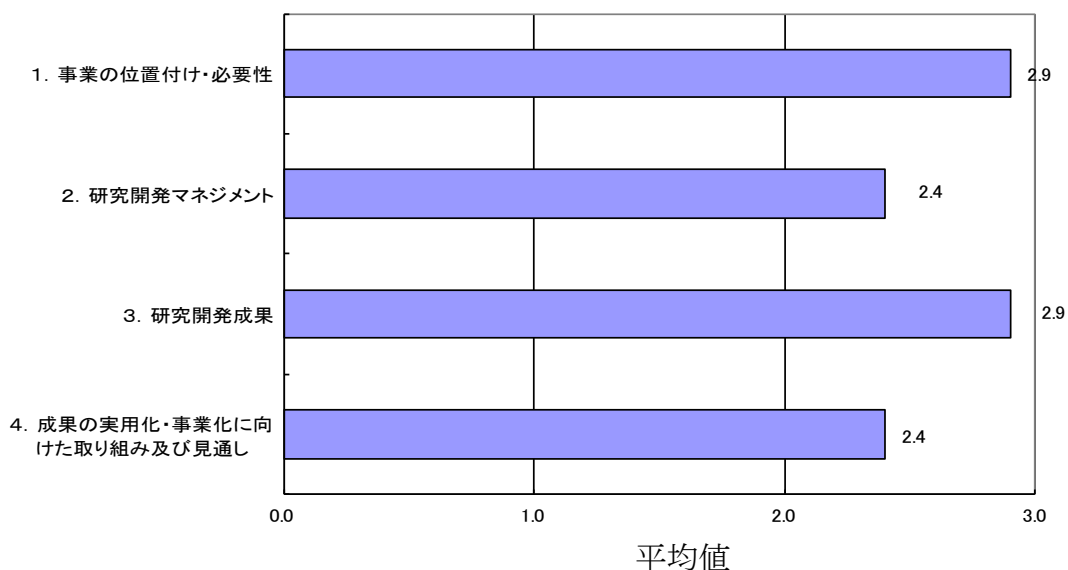
- ・ 実用化（サンプル提供）のステップを超えて、将来の事業化が見えてくる成果があまり多くない点は残念である。
- ・ 近年、コンピュータの性能が著しく改善されており、計算機支援を利用した開発が増えてきた。本事業ももう少し計算機支援の概念を取り入れれば、さらに効率的に進めることができたと評価する。
- ・ いずれの課題においても性能面での優位性は確保しているが、反面、コスト試算に関する情報が明らかにされていないため、コスト優位性に関する判断は難しいが、民間企業が参画していることで実用化に向けた要求（目標）価格を考慮した研究開発が遂行されている。
- ・ 薄膜トランジスタへの CNT 応用は多くの研究機関で行なわれているが、課題が山積しており、Si などを用いた従来デバイスも改良が加えられている事から、CNT トランジスタの実用化はかなり厳しいと思われる。今後 CNT トランジスタの開発研究を継続するならば、CNT でなければ実現できない用途を見つける必要があるのではないかと。

#### 〈今後に対する提言〉

- ・ 炭素系ナノ材料の特徴や性能を理解した上での用途選定もまた、実用化・事業化における重要な課題であり、後発の海外研究機関や外国企業によるキャッチアップを抑えるためにも具体的な応用製品に係る情報開示は限定すべきである。これらについては、当該事業関係者も十分に理解されており、今後の実用化開発においても、事業化戦略の観点から情報共有と情報管理に注力頂ければと思います。
- ・ 日本では比較的新しい技術に対する許容度が高いが、海外、特に欧州では新しいものを排除する傾向が高い。環境・安全面の評価をセットにすることで各製品が海外での競争力を得られるように十分な配慮を望む。
- ・ ほとんどの開発テーマでナノ炭素材料の機能、性能を活用した応用技術開発の進展が見られるので、今後はそれらの量産化技術開発など、社会実装に向けた取り組みの具体的な進展に期待したい。
- ・ 実用化には、多少性能が優れているだけでは、既存の材料や技術に置き換わる事は難しいので、価格を下げる、あるいは更に性能を向上させる方途を見出すことが望まれる。

- ・ eDIPS の品質は高く、今後も継続した研究開発が望まれる。
- ・ 複合材料については市場開拓とシェア確保を戦略的に行うことが望まれる。
- ・ コンピュータによるシミュレーションを取り入れて、より効率的な事業推進を考えられたい。

### 3. 評点結果



評価項目	平均値	素点 (注)							
		A	A	A	B	A	A	A	
1. 事業の位置付け・必要性について	2.9	A	A	A	B	A	A	A	
2. 研究開発マネジメントについて	2.4	A	B	B	B	A	B	A	
3. 研究開発成果について	2.9	A	A	A	A	A	B	A	
4. 成果の実用化・事業化に向けた 取組及び見通しについて	2.4	B	A	B	B	A	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. 成果の実用化・事業化に向けた<br>取組及び見通しについて |
| ・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                       |

## 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  
(事後評価)分科会  
資料 7.1 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」

研究開発項目①-4～11  
研究開発項目②-1-2  
研究開発項目②-2  
研究開発項目②-3-4～5

### 事業原簿【公開】

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 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) .....	0-40
パブリックコメント募集の結果(CNT).....	0-42
事前評価書(グラフェン).....	0-43
パブリックコメント募集の結果(グラフェン).....	0-47
プロジェクト用語集 .....	0-49
<b>I. 事業の位置付け・必要性について.....</b>	<b>1-1</b>
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
<b>II. 研究開発マネジメントについて.....</b>	<b>2-1</b>
1. 事業の目標 .....	2-1
2. 事業の内容 .....	2-8
2.1 研究開発項目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.....	2-9
2.2 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 .....	2-19
2.3 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 .....	2-29
2.4 研究開発項目②-3-5 ナノ炭素材料の革新的薄膜形成技術開発 .....	2-36
2.5 研究開発の実施体制.....	2-39
2.6 研究開発の運営管理.....	2-43
3. 情勢変化への対応 .....	2-43
4. 評価に関する事項 .....	2-45
4.1 技術推進委員会.....	2-45
4.2 プロジェクト評価.....	2-46
4.3 シンポジウム等.....	2-46
5. TASC 以外の委託事業の目標.....	2-49
6. 研究開発項目 ①-4~11（助成事業）の目標.....	2-50
<b>III. 研究開発成果について.....</b>	<b>3-1</b>
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	3-2
1.3	研究開発内容	3-2
1.4	各研究開発項目の成果要約	3-3
1.5	プロジェクト成果の位置づけ	3-9
2.	研究開発項目ごとの成果	3-11
2.1	研究開発項目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	3-11
2.1.1	自主安全管理支援のための排出・暴露評価技術の開発	3-11
2.1.2	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	3-41
2.1.3	自主安全管理支援のためのケーススタディ報告書の作成と技術普及	3-69
2.2	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	3-98
2.2.1	溶媒中の分散体評価技術開発	3-98
2.2.2	母材中の分散体評価技術開発	3-120
2.2.3	不純物等を除去したCNT分散体の評価技術開発	3-138
2.2.4	市販CNT分散液中のCNT分散体の評価	3-142
2.2.5	高性能・半導体CNTインクの評価技術開発	3-170
2.2.6	紡糸可能な分散体の評価技術開発	3-192
2.2.7	塗布可能な分散体の評価技術開発	3-220
2.3	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	3-230
2.3.1	CNTゴム・樹脂複合材料開発	3-230
2.3.2	マイクロスーパーキャパシタ開発	3-248
2.3.3	CNT銅複合材料開発	3-260
2.4	研究開発項目②-3-5 ナノ炭素材料の革新的薄膜形成技術開発	3-291
2.4.1	プラズマCVDによるグラフェン原子層フィルムの開発	3-291
2.4.2	高分子焼成法による高品質多層グラフェン膜の開発	3-357
2.4.3	液相プロセスによる剥離グラフェン・集積膜の開発	3-457
2.5	TASC以外の委託事業の成果	3-488
2.6	研究開発項目 ①-4~11（助成事業）の成果	3-493
<b>IV.</b>	<b>実用化・事業化の見通しについて</b>	<b>4-1</b>
1.	研究開発項目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	4-1
2.	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	4-2
3.	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	4-6
4.	研究開発項目②-3-5 ナノ炭素材料の革新的薄膜形成技術開発	4-7
5.	技術普及活動	4-11
6.	さらなる実用化をめざして	4-14
7.	TASC以外の委託事業の実用化・事業化見通し	4-15
8.	研究開発項目 ①-4~11（助成事業）の実用化・事業化見通し	4-17
<b>V.</b>	<b>成果資料</b>	<b>5-1</b>



1. 研究開発項目②-1-2、②-2、②-3-4、②-3-5 技術研究組合単層C NT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	5-43
1.3. 受賞	5-44
1.4. プレス発表状況	5-44
1.5. その他の成果普及について	5-47
2. TASC 以外の委託事業の成果資料	5-49
3. 研究開発項目 ①-4~11 (助成事業) の成果資料	5-51

## 概 要

		最終更新日	平成 29 年 9 月 1 日
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	材料・ナノテクノロジー部 担当者氏名 畠 康彦 (平成 29 年 9 月現在) 電子・材料・ナノテクノロジー部 担当者氏名 小久保 研 (平成 28 年 3 月～平成 29 年 3 月) 電子・材料・ナノテクノロジー部 担当者氏名 賀川 昌俊 (平成 25 年 3 月～平成 28 年 2 月)		
0. 事業の概要	<p>本プロジェクトは前半(平成 22 年度～26 年度)と後半(平成 26 年度～28 年度)に分けて実施した。前半では、技術的優位性が高いがまだ実用化に至っていない単層 CNT を対象に、必要な要素基盤技術の開発を実施した。</p> <p>本プロジェクトの後半(平成 26 年度～28 年度)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、ナノ炭素材料の実用化を加速するプロジェクトを実施した。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。</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た。</p> <p>また、「2020 年 CO<sub>2</sub> 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

◎応用研究開発における目標(助成)

CNT、グラフェン、フラーレン等のナノ炭素材料の大量生産技術や、ナノ炭素材料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、今回評価対象となる平成26～28年度のプロジェクト終了時までには達成すべき最終目標の詳細は、下記研究開発項目①-4～11に示す。

- 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。

◎基盤研究開発における目標(委託)

委託事業で実施するナノ炭素材料の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を目標とし、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。なお今回評価対象となる平成26～28年度のプロジェクトの、終了時までには達成すべき最終目標の詳細は、下記研究開発項目②-1-2、②-2、②-3-4～5に示す。

事業の目標(つづき)

- 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」  
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り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。
- ② - 2 「ナノ炭素材料の分散体評価技術の開発」  
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400nm～1mmの範囲で解析し、バンドル間距離を最小0.01μmの空間精度で、またと電位を0.5mV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10μm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用することで、高機能化への開発指針を策定する。
- ② - 3-4 「ナノ炭素材料の革新的応用材料開発」  
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°Cの耐熱性を有するナノ炭素ゴム応用材料、450°C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°C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%軽量の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」  
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、グラフェンのキャリア移動度10,000cm<sup>2</sup>/Vs以上等を実現し、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/時間相当の工業的産量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20,000cm<sup>2</sup>/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。

事業の計画内容	主な実施事項		H26fy	H27fy	H28fy	
	①-4~11「ナノ炭素材料の実用化技術開発」		—		→	
	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」		—		→	
事業費推移 (会計・勘定別に NEDO が負担した実績額(評価実施年度については予算額)を記載) (単位:百万円)	会計・勘定		H26fy	H27fy	H28fy	総額
	一般会計		1,313			1,313
	特別会計(需給)			1,706	1,465	3,172
	総 NEDO 負担額		1,313	1,706	1,465	4,485
	(委託)		811	1067	910	2,788
	(助成) : 助成率 1/2		502	640	556	1,698
開発体制	経産省担当原課		産業技術環境局 研究開発課			
	プロジェクトリーダー		<ul style="list-style-type: none"> <li>・プロジェクトリーダー: 湯村 守雄 (産業技術総合研究所)</li> <li>・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)</li> <li style="padding-left: 20px;">畠 賢治 (産業技術総合研究所)</li> <li style="padding-left: 20px;">長谷川 雅孝 (産業技術総合研究所)</li> </ul>			
	委託先 (* 委託先が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①-4~11】</p> <p>助成先: 東レ、日本ゼオン、日信工業、東洋樹脂、日本電気、住友電気工業、古河電気工業、ユーテック、パナソニック、三菱化学、昭和電工、日本触媒、GSI クレオス、名城ナノカーボン、マイクロ波化学、美津濃、戸田工業、KJ 特殊紙、帝人</p> <p>【研究開発項目②-1-2、②-2、②-3-4】</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)</p> <p>共同研究先: 九州大学、北海道大学、大阪府立産業技術総合研究所、産業医科大学、京都大学、岡山大学、大阪大学</p> <p>【研究開発項目②-3-5】</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 (大日本印刷、カネカ、尾池工業、産業技術総合研究所)</p> <p>中部大学、名古屋工業大学、神戸製鋼</p>			

<p>情勢変化への対応</p>	<p>我が国では国内では確保が難しい金属資源を代替でき、導電性や強度等に優れ、産業を大きく発展させる可能性があるカーボンナノチューブ（CNT）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。その中でも、本プロジェクトは極めて優れた特性を有するとされている単層CNTに着目し、それをを用いた複合材料の開発及び実用化検討を進めてきた。また、CNTと同じナノ炭素材料であるグラフェンは、平成22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、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おり、公的資金の投入も行われている。このため、本プロジェクトでは、平成24年度以降、グラフェン基礎研究のテーマを加え、産業応用の可能性を見極めるため検討を行ってきた。このような中、グラフェンの高品質化の目途が立ち、研究開発は新たに大面積成膜技術の検討を行った。</p> <p>一方、多層CNTは、主な用途開発が想定以上に進んでいないことが明らかになってきた。比較的製品化応用が進んでいるリチウムイオン電池への応用でも、国内企業は海外勢の追い上げにさらされている。このため、CNTの優れた性能を生かせる新しい用途開発が急務となっている。</p> <p>このような背景から本プロジェクトは、平成26年度のプロジェクト開始に当たって、検討対象に多層CNTを加え、開発材料の拡充を行い、実用化に加速のための助成事業へのシフトを行った。同じナノ炭素材料であるフラーレンも新たな応用先が見つかっており、実用化検討（助成事業）の対象に加えた。</p> <p>これらの変更に伴い、プロジェクト名称を「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）から「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」（平成26年度～平成28年度）へ変更された。</p> <p>これを受け、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」では、評価技術の対象を多層CNTに広げ、国内外の多層CNTの評価技術、分散技術の開発を課題とした。</p>	
<p>中間評価結果への対応</p>	<p>概ね、計画通り実施してよいとの評価。単層CNTの安全性の相対的な指標を求める簡便な in vitro 試験の開発を促進するため、in vitro 試験を評価方法として確立するためのバリデーション試験の位置づけで、動物実験を行った。</p>	
<p>評価に関する事項</p>	<p>事前評価</p>	<p>平成22年度実施 担当部 電子・材料・ナノテクノロジー部</p>
	<p>中間評価</p>	<p>平成24年度 中間評価実施</p>
	<p>事後評価</p>	<p>平成27年度 事後評価実施（H22～26年度分） 平成29年度 事後評価実施（H26～28年度分）</p>

<p>Ⅲ. 研究開発成果について</p>	<p>本プロジェクト(後半)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>(助成事業)</p> <p>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」 日本ゼオンは、SGCNT とゴムの複合化で、放熱部材を目的とした高熱伝導材および高耐熱シール材を開発し実用化の目途をつけた。また日信工業は、CNT の各種複合材を開発し、高温シール材、面状発熱体、耐熱シリコンゴムの実用化に目途をつけた。</p> <p>① -5 「ナノ炭素材料高強度複合材料の開発」 ミズノは、CFRP に CNT を複合化させることで、耐衝撃性を向上させゴルフクラブシャフト等への実用化に目途を付けた。また東洋樹脂は、既存樹脂原料の高強度化を狙い、CNT 分散液の生産技術を確立すると共に、複合化原料を開発した。</p> <p>① -6 「ナノ炭素材料高電子移動度半導体デバイスの開発」 NEC は、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た。また、東レは塗付型 CNT の TFT 素子を開発し、また住友電工は、ウエハー上にグラフェン層を形成する技術を開発し、デバイス化への道を開いた。</p> <p>① -7 「ナノ炭素材料軽量導線の開発」 帝人は CNT 導線のための合成技術と紡糸技術を開発した。古河電工は、50m を超える紡糸技術を開発し、実用化に目途をつけた。</p> <p>① -8 「ナノ炭素材料フレキシブル薄膜の開発」 東レは、CNT を用い高い導電性と柔軟性を持つ透明導電フィルムの開発と量産技術に目途を付けた。またユーテックは、大面積 CNT 薄膜の水処理膜を開発した。</p> <p>① -9 「ナノ炭素材料電磁波吸収部材の開発」 パナソニックは、グラフェンを含む黒鉛原料を用いた電磁波シールド材の開発および原料の生産技術を確立し実用化に目途をつけた。</p> <p>① -10 「ナノ炭素材料高密度エネルギーデバイスの開発」 戸田工業は、高性能化が期待できる LiB 用負極材料として、CNT と Si の複合材料を開発した。日本ゼオンは、SGCNT を使用し高性能の有機熱電素子を開発した。また三菱化学は、フラーレンを用いた高性能有機薄膜太陽電池と量産化技術を開発した。</p> <p>① -11 「ナノ炭素材料大量生産技術の開発」 昭和電工はフラーレンの低コスト精製方法と分離技術を開発した。日本触媒は酸化グラフェンの大量生産技術を、マイクロ波化学はグラフェンの低コスト生産技術を開発した。GSI クレオス、名城ナノカーボンは、其々高品質の CNT の大量生産技術を開発した。</p> <p>(委託事業)</p> <p>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」 (a) 飛散したナノ炭素材料の計測技術を開発し、排出・暴露評価事例を集積した。有害性評価では、動物試験で培養細胞試験データを補完した。 (b) 排出暴露の手引き、安全性試験総合手順書を策定した。⑥ケーススタディ報告書では、CNT については規制動向などを加筆改訂し、剥離グラフェンについて新たに作成した。ナノ材料の培養細胞試験に関する ISO 文書を作成した。ナノ炭素材料の安全性試験総合手順書を策定したほか、開発した手法の提供で、国際標準化へ向けて経済産業省等と連携した。</p> <p>②-2 「ナノ炭素材料の分散体評価技術の開発」 (a) 溶媒中の CNT 分散体を評価する技術 (b) ロックイン式発熱解析で固体中の CNT のネットワーク構造を定量的に評価する方法を確立した。 (c) CNT 分散体に含まれる、炭素不純物や CNT の直線性等の評価手法や直線性が低くかつ短尺の CNT 破片除去手法を開発した。 (d) 商品化されている多層 CNT の分散性を評価し、特徴に応じた用途を提案した。 (e) 全塗布型トランジスタアレイを用いた CNT インク評価法を確立した。非イオン型界面活性剤で分散された高純度半導体 CNT を用いてヒステリシス等を改善した。 (f) 湿式紡糸法で長さ 120m を超える連続ファイバーを作製した。 (g) ずりせん断応力下での CNT 分散体の凝集挙動とネットワーク構造の破壊回復挙動を解析し、平坦性に優れた CNT 複合材料を成膜可能とする分散体を開発した。</p>
----------------------	---

<p>Ⅲ. 研究開発成果について(つづき)</p>	<p>②-3-4 「ナノ炭素材料の革新的応用材料開発」</p> <p>(a) マトリクスの特徴を保ったまま、ゴムで 350°C、樹脂で 450°Cの耐熱性を有する材料を開発した。また、CFRPでは、エポキシ樹脂にCNTを複合化し強度と導電性を向上させた。</p> <p>(b) 電極用CNT膜の微細加工プロセスを改良し、複数のマイクロキャパシタを同一平面状に形成して、直列接続による作動電圧を向上させた。分散剤フリーの高粘度CNT分散液を開発し、0402サイズで静電容量 100 <math>\mu</math>F の性能を実証した。</p> <p>(c) CNT銅複合材の線材形成技術を開発し、複合化プロセスの生産性向上に向け、粉末冶金による複合化で通電焼結によるCNT銅複合化に成功した。</p> <p>②-3-5 「ナノ炭素材料の革新的薄膜形成技術開発」</p> <p>(a) プラズマCVDによるグラフェン原子層フィルムの開発については、収差補正電子顕微鏡を用いた結晶粒界などの詳細な観察により、グラフェンの結晶粒界に蓄積する歪みの状態と特性を明らかにし、高スループットでの高品質グラフェン合成技術の確立を可能とした。また、銅箔からのグラフェン膜の高速剥離技術、大面積化技術、低抵抗化のためのドーピング技術、加工容易化のための表面修飾技術の開発を行った。これらの技術により、高スループットで合成したA4サイズのグラフェン透明導電フィルムで、平均シート抵抗 123 <math>\Omega</math>、透過率 94%を達成した。</p> <p>(b) 高分子焼成による高品質多層グラフェン膜については、高分子薄膜の炭素化とグラファイト化の各工程で皺が発生するのを防止して表面が鏡面状態となる焼成法を開発するとともに、厚さ方向の範囲増大と面積の拡大にも取り組んだ。また、精密磁気抵抗効果測定装置を活用してキャリア移動度の向上を図った。更に、超薄膜・高熱伝導素材の熱拡散率の測定技術を開発して、3 <math>\mu</math>m以下の厚さで熱伝導率 2000W/mK が達成できたことを確認した。</p> <p>(c) 液相プロセスによる剥離グラフェンとその集積膜では、黒鉛を剥離して薄片化する高導電性グラフェン形成法、薄片の集積化による膜形成法、同技術を応用した電気絶縁性の無機ナノシート形成法の開発に取り組んだ。グラフェン集積膜においては、薄片間の接触抵抗の低減により、10 <math>\times</math> 10cmの面積で、500S/cmの導電率を達成した。また、高い電気絶縁性と熱伝導性を示す無機材料を剥離分散した液と剥離グラフェン分散液から得られる複合集積膜では、面方向の熱伝導率 50W/mK以上、体積抵抗率 1013 <math>\Omega</math>cm以上を達成した。</p>
---------------------------	--



	投稿論文	41件
	特許	116件
	その他の外部発表 (学会発表等)	301件
IV. 実用化、事業化の見通しについて	<p>(委託事業) ②-1-2、②-2、②-3-4~5に関して</p> <p>安全性評価技術では、作業環境等における排出・暴露評価手法と迅速な培養細胞試験による有害性評価手法を構築し、さらにナノ炭素材料についてのケーススタディを実施した。成果はそれぞれ、排出・暴露評価の手引き、安全性試験総合手順書、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。このように、ナノ炭素材料及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、ナノ炭素材料及びその応用製品の適切な安全管理と応用開発の促進を支援している。</p> <p>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、ナノ炭素材料の複合材料の加工・使用・廃棄における飛散物に対する懸念が大きいことから、排出・暴露評価の手引きの普及を進めながら、技術相談やコンサルティングを行っていく。また、ナノ炭素材料の物性の違いによる生体影響に関し、培養細胞試験や動物試験において確認したい要望が強いことを受けて、安全性試験総合手順書等を活用しながら、事業者に対する技術普及を行っていく。</p> <p>革新的材料開発では、コストを含めた実用的な特性・性能の目途を付けるとともに、共同研究しているパートナー企業がある場合には、その実用化研究をそれぞれの目的とする用途に適したCNTを開発・試料提供することによってサポートし、それぞれの実用化を達成する。また、まだTASC内外に実用化検討を行う企業のない、産総研独自で行っている研究や、他のアカデミックな共同研究先との共同研究の場合には、それぞれの実用的性能までを一般に示すことによって、パートナー企業を開拓するとともに、試料提供も積極的に行って実用化に貢献する。</p> <p>(助成事業) ①-4~11に関して</p> <p>助成事業に関しては、実用化事業化を重点項目に置きテーマの採択を行った。その結果、平成29年1月、3月に実施した事業報告会の結果として、5年以内の事業化が見込めるものが、24事業中20事業、7年以内が3事業という高い成果が得られた。</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	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) 平成24年4月 改訂(研究開発項目⑦の追加とそれに伴う改訂) 平成25年1月 改訂(中間評価に伴う改訂) 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) 平成27年3月 改訂(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) 平成28年4月 改訂(部名変更に伴う改訂)

## (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

## 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を目標とし、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CO<sub>2</sub>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。
- (7) 平成28年 4月、部名変更に伴う改訂。

## (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400nm～1mmの範囲で解析し、バンドル間距離を最小0.01μmの空間精度で、またと電位を0.5mV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10μm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( $\sigma$ )を0.3 nm以内にする技術に関しても開発する。
- ・ 長さ：1  $\mu$ m以下（信頼度80%）、1～10  $\mu$ m（信頼度70%）、100  $\mu$ 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 m<sup>2</sup>/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/cm<sup>3</sup>から0.06 g/cm<sup>3</sup>で精度が0.01 g/cm<sup>3</sup>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立する。また、得られた分離単層CNTの電気伝導性等に影響を与えることの少ない分離技術を開発する。

##### 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。

- ・ スーパーグローブ法の合成実験機で、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80S/cmを達成する。

(5) 金属中に分散する技術の開発

熱伝導率900W/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100S/cm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

T・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15ppm/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 $10^7 \text{A/cm}^2$ 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、5mm×5mm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、グラフェンの移動度10,000cm<sup>2</sup>/Vs以上等を実現し、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20,000cm<sup>2</sup>/Vsを実現する基礎技術を確認する。

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。

# 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ー部品などへの用途が期待されている。

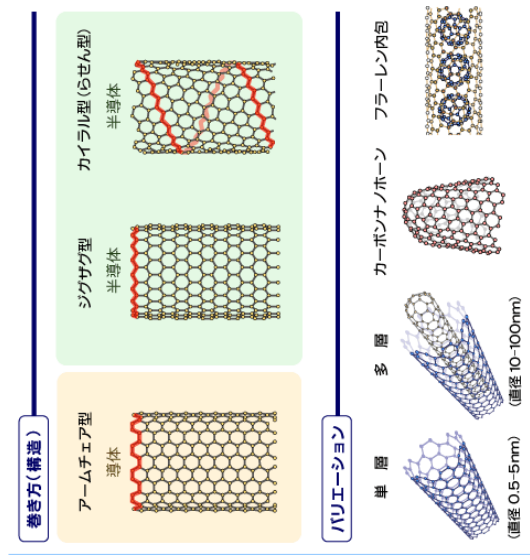
また、CNTはその直径と螺旋度 (カイラリティ) によって導電性が異なる。単層CNTはその巻き方によって大きく、アームチューブ型、ジグザグ型、カイラル (螺旋) 型に分類される。アームチューブ型は導体、ジグザグ型とカイラル型はその構造によって導体にも半導体にもなるため、トランジスタのチャネルなどへの用途も考えられている。

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

- ・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。効率はまた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



CNTの分類 (出典: NEDOホームページ)

## 研究開発課題

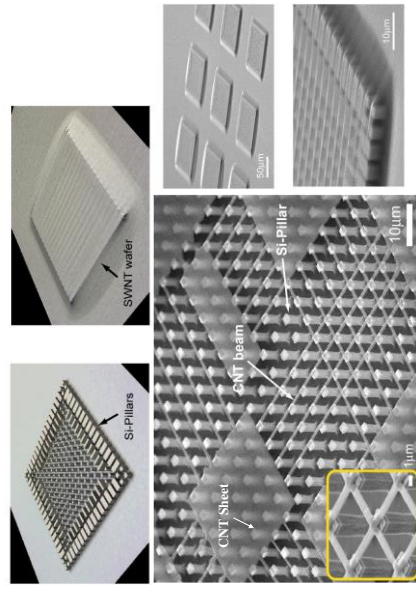
- (1) 量産化・低価格化  
収率、成長効率の向上による量産化、低価格化が課題である。高効率な生成法としては、(独)産業技術総合研究所で開発されたスパーグループ法などがある。また、大手企業、ベンチャー企業が独自の技術をベースにした量産体制を整えている。
- (2) 用途に耐える品質制御  
高純度化、高結晶性化などにより用途に耐えうるCNT材料の開発が課題である。スパーグループ法による高純度のCNTの生成、化学的気相成長法時にホウ素を添加することにより高い電気伝導度のCNT生成方法 (独)物質・材料研究機構) が開発されている。
- (3) 構造制御  
分散化、位置、カイラリティ、伝導性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 (複離化低減)、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ウエハーのリンゾグラフィー技術を用いた微細加工などの研究開発が行われている。
- (5) 安全性評価  
CNTの評価手法の確立、関連技術の標準化等が課題として考えられている。

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

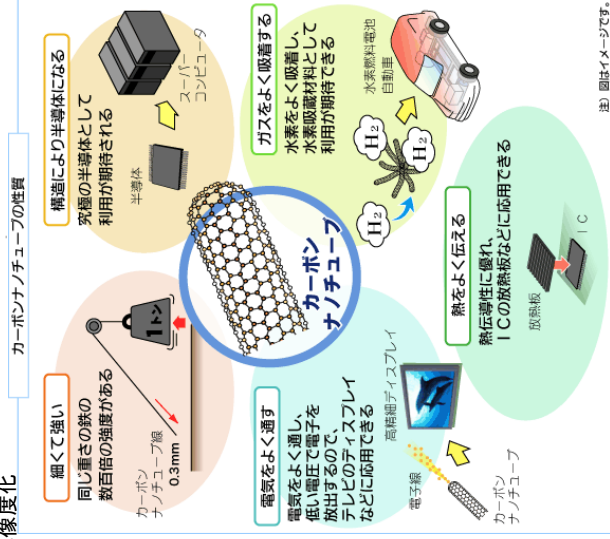
## 我が国の競争力

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った。最近では、分離・精製・精製・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)

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

(1) 量産化・低価格化

- 高速・高収量製造技術の開発
- 用途に耐える品質制御
- 形状および形状分布の最適化

(3) 構造制御

- 高純度化
- 分散化・独立化-脱バンドル
- 位置の制御
- 方向の制御
- 本数の制御
- 直径の制御

(4) 加工技術の開発

- CNT分散化
- ナノ粒子触媒を使用したCNT配線化技術開発
- 表面化学修飾技術
- CNT多数本並列化

(5) 安全性評価

評価手法の開発

CNT関連技術の標準化

● : 実現時期を示す

- 品質・量産化の両立
- 構造、品質・量産化を同時に制御

- 高伝導カーボンナノチューブ

- チャネル高密度化
- 多層化

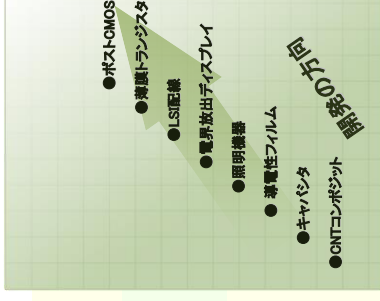
- ナノコンポジット化
- ナノレベルでの加工・欠陥制御

- カーボン
- LSI技術の開発



CNT開発の方向

(出典：(独)産業技術総合研究所)



2010

2015

2020

2030

2Q50

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
- 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
- 照明機器  
CNTを電界放出源に利用したディスプレイ
- 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
- 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。
- Liイオン電池  
電極材として用い、パワーを増大
- 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

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を実現
- スポーツ用品  
CNTの分散配合により高強度化を実現
- 走査型プローブ顕微鏡  
CNTの機械的強度の利点を利用し、プローブ探針に用いる
- 糊を使用しない粘着テープ
- 照明機器  
CNTを電界放出源に利用したディスプレイ
- 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
- 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。
- Liイオン電池  
電極材として用い、パワーを増大
- 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
- 宇宙エレベーター  
CNT繊維を用いた超軽量、超高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ーの実現し、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
- ドラッグデリバリーシステム
- 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



グラフエー (ナノマテリアル)

技術解説

グラフエー (graphene) は、炭素原子の  $sp^2$  結合で六員環格子を構成する1原子厚の2次元伝導体である。グラフエーが規則的に層間隔0.34nmで積層した3次元バルクはグラファイトであり、層間が広く層間相互作用が比較的弱い積層膜はグラフエー多層膜と呼ばれ区別されている。グラフエーは究極の厚さであるにもかかわらず、大気中においても同時に焼失するようないことは無く安定に存在できる。その電気伝導性は特徴的な状態密度に起因して、外部からの電界効果によって電子とホール伝導がスイッチされる両極性伝導である。伝導電子 (もしくはホール) の移動度は理論予想では  $100m^2/Vs$  を超え、実験においても  $20m^2/Vs$  に達するとの報告がなされている。この移動度と、これまでに見られていた他のナノ材料を比べると凌駕する特性であり、2次元薄層であることや炭素材料であることによる加工の容易さのために、従来の半導体工程が転用可能であると考えられている。応用としては次世代の超高速ノデバイスや簡易な標準抵抗の実現が期待されている。たとえば、高速応答素子としては、理論的にはTHzに近い応答が可能との指摘もある。

グラフエーの代表的な作り方には、現時点にて3つの方法 (剥離法、OVD法、SiC基板熱分解法) が報告されている。

・剥離法

バルクグラファイトを基板の上に押しつけて、グラフエー剥離して取り出す最も簡略な方法。本方法での原料には、天然グラファイトや人工合成されたキツググラファイトなどが用いられる。この場合、基板上には多量の膜数を有する薄層グラファイトが形成され、この中からグラフエーを探し出す。探し出す方法は、光学顕微鏡による目視が簡便であり、光学反射強度判定やラマン散乱によって1枚であることを確認出来る。現時点に於いて、本グラフエーで得られた移動度が最良であり、研究デバイスによるグラフエーの特性解明に最も広く使用されている。薄層サイズは数ミクロンから数10ミクロン程度であり、原理的にこれ以上のサイズ拡大は困難である。

・化学気相成長法 (CVD) の法

鉄やニッケル薄膜を触媒として、炭化水素系ガス (エチレン、プロパンなど) を熱分解することとでグラフエーを析出させる方法。Cuフイルム上に形成できることが発見され、数10cmスケールのグラフエー成長技術が急激に拓かれつつある。難点は、電子材料応用には触媒金属を取り除く必要があり、グラフエーの他基板への転写や、触媒金属の溶解などが提案されている。現在、層数などの均質性や伝導性の向上が試みられており、剥離グラフエーの特性に近づきつつある。

・SiC基板の表面熱分解法

SiC基板を1500度前後で熱アニールすることで、基板表面からSi原子を昇華させ炭素がグラフエー化することでウエハサイズのフィルムが得られる。基板には6H-SiC系の傾斜基板が使われることが多く、CVD法のような剥離が不要であり伝導特性も高いことから、デバイス応用に有望な方法である。成長方法の解明も進んでおり、薄層特性も向上している。難点は原料として使われるSiC基板が高価なことである。

実用化の例

- ・高周波応答素子：高速化、ゲート電界などによる選択性の付加
- ・集積素子：ナノスケール微細化対応チャネル
- ・標準抵抗：評価温度の高温化、低コスト化
- ・透明伝導膜：脱稀少元素、大型化、低コスト化

研究開発課題

(1) 量産化・低価格化/薄層特性の標準評価法の確立

大面積の効率合成法の研究が日進月歩で進んでおり、薄層特性も急激に向上している。更なる高性能伝導体としての均質成長が期待される。このため、膜質の簡略・効率的な評価方法も併せて確立しなければならぬ。従来では、特定の膜厚を有するSiO<sub>2</sub>を有するSi基板での反射光評価、ラマン散乱、透過電子顕微鏡観察などによって評価されてきたが、効率的に膜質を判定できるシステムの開発が望まれる。昨年、2層グラフエーに電界をかけることでバンドギャップ制御が可能であることが分かり、2層グラフエーを制御良く作る技術が切望されている。

(2) 特性解明と制御

グラフエーを用いた試作素子の特性は、すでに魅力的な片鱗は見出されている。重要な問題として、更なる特性向上に加えて、特性の高い再現性と揺らぎの抑制のための基礎解明と制御技術の開発が不可欠である

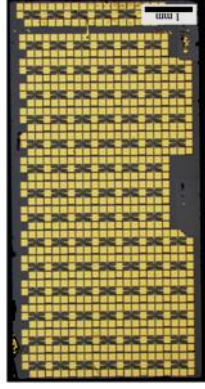
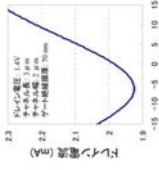
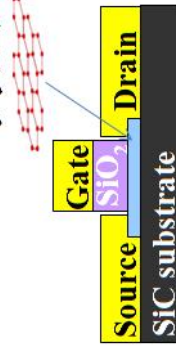
(3) 加工技術の開発

素子形成技術の総合的な確立が必要である。グラフエーは安定な材料であり、多くの酸・アルカリ溶液に溶けず、一方で酸素プラズマで簡単にエッチングが可能である。現時点で単体素子を作ることは可能であるが、プロセスを重ねた場合のダメージ蓄積などは全く検討されていない。ターゲットとなる応用対象を特定し、対象に合わせたプロセスを見出す必要がある。

我が国の競争力

薄層グラフエーの特性評価は40年前に日本で始まったが、その後の発展が遅れた。2004年の薄層グラフエーでの量子ホール効果発見 (マンチエスター大、コロンビア大) から、基礎物性解明や電界効果トランジスタ研究の中心は欧米であり、OVD/SiCなどのグラフエー成長・評価は欧米韓において急発展している。これに対して日本の物性実験や素子試作研究では、幾つかの存在感ある実験がなされつつある状況ではあるが、全般として圧倒的に遅れている印象である。しかし、グラフエー伝導の理論解析においては、伝導の基礎やエッジ状態解明において世界に先駆けて進められており、これらの理論的な解明と併せることで、独自性の高い研究・開発が可能であろう。

グラフエー



SiC上グラフエーに作製したFETの模式図と試作トランジスタアレイ (出典：NII/SM, MANA)

CVD法で基板サイズに成膜したグラフエーを用いたトランジスタ (出典：株式会社富士通研究所)

グラフエーン (ナノマテリアル)

研究開発シナリオ

(1) 量産化・低価格化/評価

- CVD薄膜形成技術
  - グラフエーンSiC形成技術
- グラフエーン特性評価法の確立

● 高純度化

● 膜質向上と量産技術

● 低価格化技術

(2) 特性解明と品質制御

- グラフエーン膜数制御形成

● 選択配置形成

- 自己組織化的ナノチャネル形成
- 表面化学修飾
- 有機材料等とのハイブリッド化

● ナノリボンチャネル形成

● エッジ修飾

(3) 加工技術開発と大型化

- エッチング技術

- 端子抵抗制御
- 素子適正形状形成プロセス開発

- 電流注入制御向上 (スピンの、超伝導近接効果を含む)
- プロセス大型化

- ナノリボンチャネル形成
- エッジ修飾

- エッジ制御による特性制御 (磁性など)
- ナノマテリアルとのハイブリッド化
- 環境配慮素子形成プロセス

2010

2015

2020

2030

2050

IT・情報通信

- 抵抗標準  
量子ホール効果を用いた簡易標準

- SiCハイブリッド素子  
SiCハイパワー素子とグラフエーン素子のハイブリッド化

- 高周波素子(数10GHz以上)  
高移動度を活かした高速素子

- 超高周波素子(100GHz~1THz)  
高移動度を活かした超高速素子

- 微小テラヘルツレーザー  
組み込みpn接合を用いた発振素子

- スピントランジスタ  
スピントランジスタ

- 超伝導近接効果素子  
超伝導近接効果を用いた素子

- グラフエーンペーパー  
理論的に引っぱり張り強度最大のシート

- 金属耐腐食表面コート  
金属表面のグラフエーン形成による腐食防止

ライフサイエンス

- 高感度ガスセンサー  
2次元性を使った高感度センサー

- 分子センサー  
電界効果2次元膜を使ったセンサー

- テラヘルツ生体物質検出器  
グラフエーンテラヘルツ素子を使った検出器

実用化シナリオ



## 事前評価書

作成日

平成 22 年 1 2 月 9 日

1. 事業名称 (コード番号)	低炭素社会を実現する革新的カーボンナノチューブ複合材料開発プロジェクト (P10024)
2. 推進部署名	電子・材料・ナノテクノロジー部
3. 事業概要	<p>(1) 概要：</p> <p>日本で発見されたカーボンナノチューブ（CNT）は、ナノメートルレベルの直径をもつ筒状の炭素からなる新規ナノ材料である。そのユニークな構造と物性から、発見以来種々の興味深い機能が見いだされ、ナノテクノロジーの中心的な存在となっている。</p> <p>CNTは、その構造から多層CNT、単層CNTに大別されるが、単層CNTは、多層CNTに比べ、軽量、高強度で高い柔軟性を持つ、電気や熱の伝導性が極めて高い、半導体となる等、多くの優れた特性を持つ。この単層CNTは、様々な分野の既存の素材と複合させることにより、従来にない機能や特徴を持つ新機能材料となることが期待できる。</p> <p>本プロジェクトでは、国内技術が海外と比べて優位性をもっていながら、実用化に至っていない単層CNTに的を絞り、以下の研究開発を行う。</p> <p>①基盤研究開発</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・単層CNTの形状、物性等の制御・分離・評価技術の開発</li> <li>・単層CNTを既存材料中に均一に分散する技術の開発</li> <li>・ナノ材料簡易自主安全管理技術の確立</li> </ul> <p>②応用研究開発</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・高熱伝導率単層CNT複合金属材料の開発</li> <li>・導電性樹脂複合材料の開発</li> <li>・単層CNT透明導電膜の開発</li> </ul> <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>&lt;目標&gt;</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>&lt;妥当性&gt;</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と様々な産業で期待されている。特に放熱部材や導電性高分子材料では、単層CNTによる新規複合材料の開発に対する期待が高い。

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

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

### (5) 実用化・事業化の見通し

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

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

### (6) その他特記事項

特になし。

## 5. 総合評価

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

「低炭素社会を実現する革新的カーボンナノチューブ複合材料開発プロジェクト基本計画（案）」に対する

パブリックコメント募集の結果について

平成23年1月11日

NEDO

電子・材料・ナノテクノロジー部

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

1. パブリックコメント募集期間

平成22年12月10日～平成22年12月16日

2. パブリックコメント投稿数<有効のもの>

計0件

## 事前評価書

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

### (3) 期間

現行の低炭素社会を実現する革新的カーボンナノチューブ複合材料開発プロジェクトの一部として実施する。期間は同プロジェクトの実施期間と同様平成26年度までとする。

## 4. 評価内容

### (1) プロジェクトの位置付け・必要性について

#### 1) NEDOプロジェクトとしての妥当性

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

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

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

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

#### 2) 目的の妥当性

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

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

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

## (1) プロジェクトの位置付け・必要性についての総合的評価

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

## (2) プロジェクトの運営マネジメントについて

### 1) 成果目標の妥当性

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

### 2) 実施計画の想定と妥当性

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

### 3) 評価実施の想定と妥当性

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

### 4) 実施体制の想定と妥当性

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

これは、グラフェンの研究開発の進捗状況から判断して、妥当である。

### 5) 実用化・事業化戦略の想定と妥当性

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

今回追加するグラフェン基盤研究開発は、急速に研究活動が活発になっているグラフェンの産業応用の可能性を見極め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・ナノテクノロジ一部

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

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

ご意見の概要	ご意見に対する考え方	基本計画への反映
<p>全体について</p> <p>[意見 1] (1 件) 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、ファンデルワールス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] ご意見ありがとうございます。 グラフェンの特性を發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] 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す。</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

【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。
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(NOEL)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 <sup>3</sup> 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 <sup>3</sup> 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 <sup>3</sup> 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 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。
---------	---

ハ行

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。

ラ行

ラマン散乱(ラマン分光、ラマン解析、ラマンスペクトル)	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。
流動場分離測定	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。

## 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CO<sub>2</sub>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。

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、リスクが高い上、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。

本プロジェクト後半は、助成事業を増やし、単層CNTをはじめとしたナノ炭素材料を用いた実用化を推進する。また、実用化を加速するため、必要な基盤技術開発を行う。ナノ炭素材料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（後半）の費用総額は3年間で約47億円であった。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CO<sub>2</sub>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

本プロジェクト後半は単層CNT、多層CNT、グラフェン、フラーレン等ナノ炭素材料の現状を鑑み、助成事業によりナノ炭素材料の実用化を目指す。助成事業では、高耐熱複合部材等、ナノ炭素材料の早期実用化（試作（サンプル）出荷等）をめざす。応用基盤技術開発では、応用製品で利用できるように安全性に係わる技術を確認する。また、革新的材料の開発等を目標とし、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。

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、分散体評価技術、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、eDIPS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。

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 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 量产プラントは、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、Hipco 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、ゴムや樹脂の CNT 複

合による耐熱性及び強度の向上、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。

従来自動車や石油掘削用機械などに使われているシーリング材の市場要求として、現行金属ガスケットや耐熱エラストマーがあるが、シーリング機能と耐熱性、強度、コストを両立させた素材はない。本事業ではそれらのニーズを満たすゴム／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を目的としている。

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  $1000\text{W/m}\cdot\text{K}$  以上のCNTと金属の複合材料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。

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貫通貫に研究開発を実施する。

- 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」

平成26年度から平成28年度の3年間は委託事業による共通基盤研究開発に加えて下記8テーマ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。

- ①-4 「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」

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、ナノ炭素の事業化加速を支援する。

## II. 研究開発マネジメントについて

### 1. 事業の目標

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、又は、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。

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開発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。

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。

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。既に、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。

フラーレンはCNTやグラフェンに対して発見が早く、研究開発も長期間行われているが、産業応用はそれほど進んでいない。既存材料であるカーボンブラックと比較して、コスト的な利点を見いだすことができなかったためである。しかしながら、近年、抗酸化剤や、有機半導体太陽電池への利用で、他の材料では実現できない特性を発揮することが明らかになり、注目されている。

本プロジェクトでは、ナノ炭素材料（単層CNT、多層CNT、グラフェン、フラーレン）が新たな実用化の段階に入ってきたものと捉え、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に係る技術の確立、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「ナノテク・部材イノベーションプログラム」の一環として、新たな複合材料の開発を通じて、新たな成長産業の創出による経済成長及び低炭素社会実現への貢献を目指し、我が国産業の国際競争力の維持・強化に資することを目的とする。本プロジェクトにおいては、平成26年度より、以下の研究開発事業を実施した。

- ① ナノ炭素材料の実用化技術開発[助成事業]事業内容
- ② ナノ炭素材料の応用基盤研究開発[委託事業]事業

各研究開発事業の研究開発項目とその達成目標を以下に示す。

ただし、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。

## ②ナノ炭素材料の応用基盤研究開発[委託事業]事業内容

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

上記目的の実現のため、本プロジェクトの前半（平成22年～平成25年）では、以下の3つの研究開発項目を実施することにより、直径、金属・半導体、純度、比表面積など種々の特性が作り分けされ、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、既存材料と融合する技術を開発した。

【平成22年～平成25年】

研究開発項目②-1-1（旧研究開発項目③）

「ナノ材料簡易自主安全管理技術の構築」

研究開発項目②-3-1（旧研究開発項目①）

「CNTの形状、物性等の制御・分離・評価技術の開発」

研究開発項目②-3-2（旧研究開発項目②）

「CNTを既存材料中に均一に分散する技術の開発」

本プロジェクトの後半（平成26年度～平成28年度）は、民間企業のナノ炭素材料の実用化を強化するため、ナノ炭素材料実用化の障害になっている、ナノ炭素材料安全性評価技術、ナノ炭素材料の複合材料を他の材料と差別化するためのナノ炭素材料分散体評価技術、及び革新的材料開発を行い、我が国発のナノ炭素産業を創成し、ナノ炭素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。上記目的のため、次の4つの研究開発項目を設定し、NEDOが公募によって単層CNT融合新材料研究開発機構（TASC）を研究開発実施者として選定した。

研究開発項目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」

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」

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」

研究開発項目②-3-5

「ナノ炭素材料の革新的薄膜形成技術開発」

各研究開発項目のプロジェクト目標は下記の通りである。

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」

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。

#### ②-2 「ナノ炭素材料の分散体評価技術の開発」

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 μm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 μm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。

#### 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0.4 Nm以上を達成する。

（2）350°Cの耐熱性を有するナノ炭素ゴム応用材料、450°C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5 kg/h以上とする。（3）100°C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%軽量の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500 μm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、グラフェンのキャ

リア移動度10,000 cm<sup>2</sup>/Vs 以上等を実現し、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积薄膜形成技術としてロールツーロールの薄膜形成、及び転写法によるA4サイズ100枚/時間相当の工業的量产基盤技術等を開発する。さらに、大面积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20,000 cm<sup>2</sup>/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。

### ①ナノ炭素材料の実用化技術開発[助成事業]事業内容

(助成事業。1/2補助)

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

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

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

研究開発項目①-1 (旧研究開発項目④) 「高熱伝導率単層CNT複合材料の応用研究開発」

研究開発項目①-2 (旧研究開発項目⑤) 「導電性高分子複合材料の開発」

研究開発項目①-3 (旧研究開発項目⑥) 「単層CNT透明導電膜の開発」

また、平成26年度から、実用化研究を拡張するため、以下の8つの研究開発項目を追加した。

研究開発項目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」

研究開発項目①-5 「ナノ炭素材料高強度複合材料の開発」

研究開発項目①-6 「ナノ炭素材料高電子移動度半導体デバイスの開発」

研究開発項目①-7 「ナノ炭素材料軽量導線の開発」

研究開発項目①-8 「ナノ炭素材料フレキシブル薄膜の開発」

研究開発項目①-9 「ナノ炭素材料電磁波吸収部材の開発」

研究開発項目①-10 「ナノ炭素材料高密度エネルギーデバイスの開発」

研究開発項目①-11 「ナノ炭素材料大量生産技術の開発」

各研究開発項目の目標は以下のとおりである。

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」

最終目標（平成28年度）

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」

最終目標（平成28年度）

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」

最終目標（平成28年度）

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」

最終目標（平成28年度）

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」

最終目標（平成28年度）

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」

最終目標（平成28年度）

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」

最終目標（平成28年度）

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、及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」

最終目標（平成28年度）

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、及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。



## 2. 事業の内容

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。

一方、多層CNTは、主な用途開発が想定以上に進んでいないことが明らかになってきた。比較的製品化応用が進んでいるリチウムイオン電池への応用でも、国内企業は海外勢の追い上げにさらされている。このため、CNTの優れた性能を生かせる新しい用途開発が急務となっている。

このような背景から本プロジェクトは、検討対象に多層CNTを加え、実用化推進を行う体制に拡張を行った(2.\*. 情勢への対応を参照)。なお、同じナノ炭素材料であるフラーレンも新たな応用先が見つかり、実用化検討の対象に加えた。

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。

NEDO 材料・ナノテクノロジー部にプロジェクトマネージャー(平成26年; 賀川 昌俊、平成27~28年; 小久保 研)を設置し、プロジェクトの進行全体を企画・管理や、そのプロジェクトに求められる技術的成果及び政策的効果を最大化させるとともに、以下の研究開発を実施する。また、プロジェクトリーダーに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(平成26年当時) 湯村 守雄を任命し、以下の研究開発を実施した。必要に応じ、プロジェクト成果普及のため、講演会等を行う。実施体制については、図II-1、図II-2を参照のこと。

本研究開発では、これまで日本が発見およびその後の研究の進展に大きく貢献してきたカーボンナノチューブおよびグラフェンなどのナノ炭素材料について、その実用化を加速し、ナノ炭素材料を基盤とした産業を立ち上げることで、ナノ炭素材料による省エネルギー社会を実現するための研究開発を行う。特に、試料提供、技術移転を通じて、ナノ炭素材料用途開発企業の課題を解決し、技術開発を促進し、事業化を加速する。さらに、事業化に不可欠な開発材料の安全性についても注意を払い、ナノ炭素材料の簡便な自主安全管理支援技術の開発研究を同時に行う。そして、ナノ炭素材料およびその応用製品を取り扱う事業者に対し、評価事例の普及を図る。

上記目標を達成するために、以下の研究開発項目を実施した。

研究開発項目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」

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」

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」

研究開発項目②-3-5「ナノ炭素材料の革新的薄膜形成技術開発」

本研究開発は、オープンイノベーション施策の下、各研究開発項目間の連携を緊密にし、定期的に研究成果の共有を行う。このような有機的な連携によって、業務を効率化し、材料、部材、用途と川上から川下まで一気通貫に技術開発を加速する。

プロジェクト目標の達成のため、各研究開発項目にテーマを設定し、年次目標を定め、各課題の進捗状況を各年度で精査し、高い成果を上げ、かつ効率的なプロジェクト運営を目指した。

以下に、各研究開発項目の内容と、設定したテーマ、その達成目標を説明する。

## 2. 1 研究開発項目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」

(技術研究組合単層CNT融合新材料研究開発機構(TASC)、  
岡山大学、京都大学、産業医科大学)

ナノ炭素材料は、革新的素材として注目されている一方で、超微細な形状やサイズといった物理学的な構造が生体に影響をもたらすのではないかと懸念されている。特にナノ炭素材料やその応用製品を取り扱う現場においては、ナノ炭素材料が飛散した場合、吸入による暴露が起こる可能性がある。そのため、事業者はナノ材料の排出・暴露量や有害性を自ら把握して、適切な安全管理を実施することが望まれる。そこで、本研究課題では、ナノ炭素材料の簡便な自主安全管理支援技術を開発し、評価事例とともに、ナノ炭素材料およびその応用製品を取り扱う事業者への普及を図る。そのために、(a)自主安全管理支援のための排出・暴露評価技術の開発、(b)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、(c)自主安全管理支援のためのケーススタディ報告書の作成と技術普及を行う。具体的には、以下の課題を実施する。

### (a) 自主安全管理支援のための排出・暴露評価技術の開発

ナノ炭素材料の適切な安全管理のためには、そのライフサイクル(製造、加工、使用、廃棄)における排出および作業等への暴露量を把握する必要がある。そのためには、まず、排出するナノ炭素材料を計測する技術が必要である。また、各部材や応用製品において、どのようなプロセスで、どのような排出が起きうるのか、その事例の集積が重要になる。

そこで、図2.1.2-1に示したフレームワークで排出・暴露評価技術の開発を行う。「①

排出・暴露量を把握するための計測技術の開発を行うとともに、「②現場計測」や「③模擬排出試験」により排出・暴露評価事例を集積する。そして、得られた技術と事例をとりまとめて「④排出・暴露評価の手引き（仮称）」を作成・公開し、国際機関との連携活動を通じて国内外に技術の普及を図る。それぞれの詳細は以下の通りである。

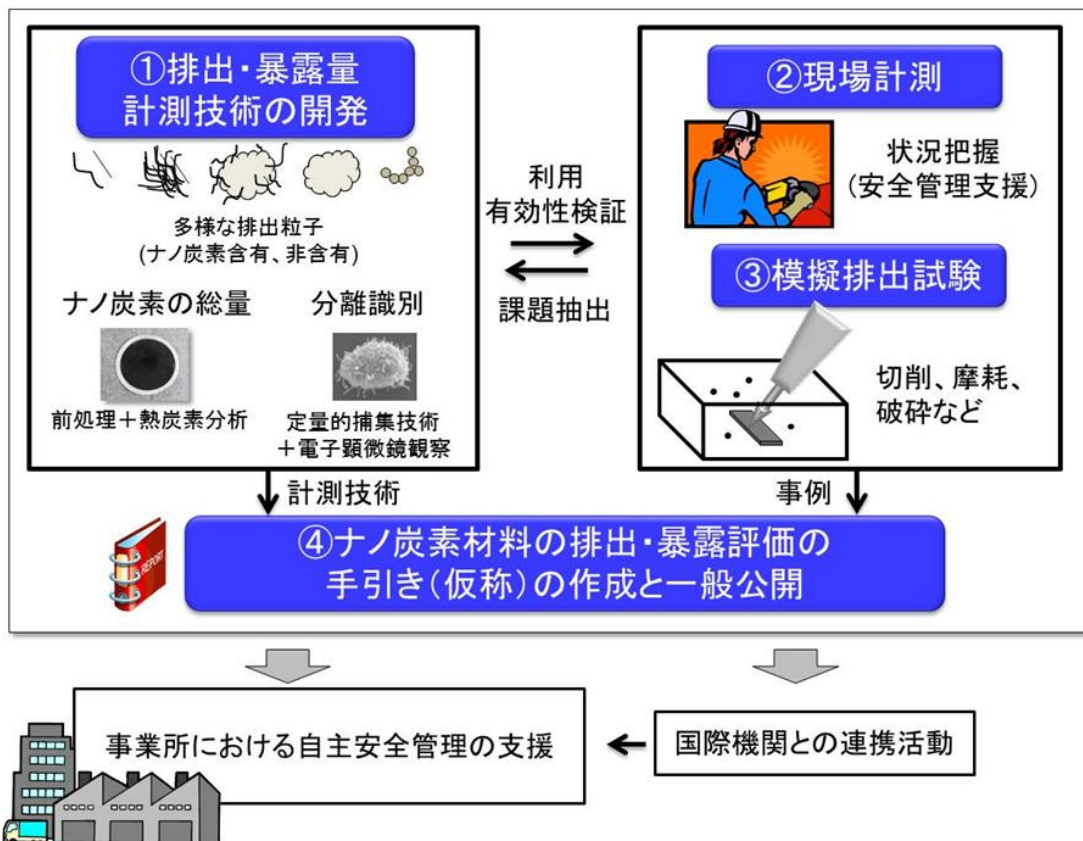


図2.1-1 自主安全管理支援のための排出・暴露評価技術の開発

#### ① 排出・暴露量を把握するための計測技術の開発

ナノ炭素材料は、プラスチックやゴム、金属などの母材との複合材料として一般に使用されることから、切断、摩耗、破砕などのプロセスでは、ナノ炭素材料自体の排出に加え、ナノ炭素材料と母材の混合物からなる粒子、ナノ炭素材料を含まない粒子の排出が同時に起こりうる。混合状態におけるナノ炭素材料の計測では、ナノ炭素材料とその他の粒子との分離識別が必要となる。

そこで、ナノ炭素材料と母材等の混合粒子について、熱処理や化学処理により母材等をあらかじめ除去し、ナノ炭素材料の総量を熱炭素分析（またはナノ炭素材料内に不純物として存在する金属の化学分析）により定量する方法を検討する。ナノ炭素材料を用いた部材は、ナノ炭素材料の種類、含有率、分散状態、母材の種類等により、多種多様であるので、本プロジェクトで実用化が進み試供品が提供される複合材料や既に市場化

されている複合材料など15種程度（ナノ炭素材料の種類、含有率、分散状態、母材の種類、用途などを勘案して選定）を対象に、最適な条件の検討を行う。

また、電子顕微鏡観察のための定量性のある粒子捕集技術を確立し、電子顕微鏡観察により粒子を定量的に分離識別する方法も検討する。

#### ②現場計測の実施

ナノ炭素材料を用いた応用製品の製造、加工、使用、廃棄等の実際の現場（委託事業、助成事業の応用製品加工現場等）において、ナノ炭素材料の排出・暴露量の計測を実施し、事例を集積する。現実の状況を把握するとともに、各現場の自主安全管理に係るアドバイスを行う。

なお、現場計測の実施を通じて、上記①で開発する排出・暴露量計測技術の有効性を検証し、課題を抽出する。

#### ③模擬排出試験の実施

本プロジェクトで開発を進めている部材や応用製品、および既に市場化されている部材や応用製品などについて、ライフサイクルで想定されるプロセスにおけるナノ炭素材料の排出や表面への露出を評価し、事例を集積する。ナノ炭素材料を用いた部材や応用製品は、ナノ炭素材料の種類、含有率、分散状態、母材の種類等により、多種多様であり、また、ライフサイクルで想定されるプロセスも多様である。各部材や応用製品において、どのようなプロセスで、どのような排出が起きうるのか、それぞれ排出粒子の量、サイズ、形態等の情報を集積する。また、部材や応用製品の劣化時（熱や紫外線などによる母材の劣化時など）のナノ炭素材料の排出や表面への露出についても評価する。

なお、模擬排出試験の実施を通じて、上記①で開発する排出・暴露量計測技術の有効性を検証し、課題を抽出する。

#### ④排出・暴露評価の手引き（仮称）の作成

ナノ炭素材料の自主安全管理を支援することを目的とし、ナノ炭素材料およびその応用製品を取り扱う事業者等が排出・暴露評価を行う際の参考として、上記の計測技術および②③の結果を事例として取りまとめた「ナノ炭素材料の排出・暴露評価の手引き」（仮称）を作成する。

### (b) 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

ナノ炭素材料は、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炭素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。さらに、CNTのように、その繊維状の形態から、アスベストのように中皮腫を引き起こすのではないかと懸念されている。そのため、新規のナノ炭素材料の効率的な研究開発のために、研究開発

プロセスの初期段階から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。

ナノ炭素材料は、革新的素材として注目されるが、今後、用途に応じて物性を少しずつ変化させた様々なバリエーションをもつナノ炭素材料が開発、上市される。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種多様なナノ炭素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、動物試験に関する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試験に依存しない培養細胞を用いた細胞試験等での安全性評価が求められている。

こうした状況を鑑みて、本研究開発項目では、事業者の自主安全管理支援を目的とした、ナノ炭素材料を対象とする迅速な培養細胞試験による有害性評価手法（簡易手法）、およびその補完としての動物試験によるナノ炭素材料の安全性試験評価手法の開発と普及を行う。それぞれの詳細は以下の通りである（図2.1.2-2）。

#### ①培養細胞試験のためのナノ炭素材料の分散調製・測定技術の開発

培養細胞試験においては、ナノ炭素材料を細胞培養する培地に添加する必要がある。しかし、ナノ炭素材料は、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、ナノ炭素材料独自の特性を反映した細胞影響評価を行うためには、細胞毒性を持つ分散剤の使用を制限し、なおかつ、ナノ炭素材料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、ナノ炭素材料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、イオン濃度等）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培養細胞を用いた細胞試験による評価をすることが重要である。

現在までに、単層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、迅速簡便に分散させる技術を開発し、なおかつ培地中でのこれらの物性を精確に計測する手法によりその分散安定性を確認することに成功した。本研究開発項目においては、これらの細胞培地中に安定分散する調製技術および計測技術を基盤として、ナノ炭素材料を対象とする培養細胞試験のためのナノ炭素材料の分散調製・測定技術の開発を実施する。具体的には、まずナノ炭素材料の物理化学的な成分組成分析を行い、細培養細胞試験に供するナノ炭素材料の特性を正しく把握する。次に細胞への影響を排除するため、界面活性剤などの分散剤の使用を制限し、ナノ炭素材料を細胞培地中に数日間安定的に分散させる調製方法を確立する。同時に、細胞培地中でのナノ炭素材料や培地成分の分析などの計測を行い、分散状態が数日間にわたり安定的に維持されることを明らかにする。

## ②培養細胞試験を活用した有害性評価手法の確立

特異的な物理化学的特性をもつナノ炭素材料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増殖能を見極めることはもとより、ナノ炭素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、ナノ炭素材料間の生体影響や、同じナノ炭素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も必要と考える。

現在まで、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、単層CNTを分散安定した調製液を用いて、ヒトII型肺胞上皮細胞モデルのA549細胞株やマクロファージモデルのラットNR8383株、ヒト単球由来THP-1等に暴露させ、細胞増殖速度や、酸化ストレス測定、サイトカインなどの数種類の炎症性マーカー、網羅的遺伝子発現解析等の培養細胞試験を実施した。この結果、単層CNTの有害性評価軸としての物性パラメーターの絞り込みや、単層CNTの影響を正しく反映する評価項目（エンドポイント）をいくつか選定することができ、これにより最低限必要な試験項目や試験系を設定することができた。本研究開発項目においては、こうした試験結果を基盤として、上記①の新たな分散調製・測定技術により開発したナノ炭素材料の調製液を用い、作業者の吸入暴露による呼吸器への影響発現メカニズムを想定した各種の細胞種を使ってこれまでの研究で選定したいいくつかのエンドポイントを中心に測定を行い、細胞の生存や増殖能を見極めながらナノ炭素材料の影響を各々の生体影響メカニズムの観点から評価していく。さらに、網羅的な遺伝子発現解析などオミクス(Omics)解析を用いてナノ炭素材料に特異的な生体マーカーの選定を行うとともに、影響プロファイルを作成してナノ炭素材料間や動物試験との比較検討を行い、ヒトへの有害性影響評価に役立てていく。

以上、①②で確立した動物試験よりも迅速な培養細胞試験によるナノ炭素材料の有害性評価手法（簡易手法）を、事業者の自主安全管理の第一段階(Tier1)とする。また、以上の結果を実施例として、下記④の「安全性試験総合手順書」（仮称）に記し、事業者の自主安全管理に役立てる。

## ③培養細胞試験を補完する動物試験の実施

①および②の培養細胞試験で得られた安全性試験の結果から、ヒトの生体影響を予測することへの妥当性について、動物試験の補完による検証を実施することも重要と考える。事業者は、開発した新たなナノ炭素材料について、自主安全管理の第一段階(Tier1)として、我々が開発した培養細胞試験による評価手法（簡易手法）によってその有害性を比較検討できると考える。また、その結果を踏まえ、事業者がさらに有害性評価を必要と判断する場合、自主安全管理の第二段階(Tier2)として、動物試験を実施することも想定される。

これまで我々は、単層CNTおよび多層CNTを対象に、ラットを使った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

化学的解析を行ってきた。また、これらの試験に使用する単層および多層CNTに対して、毒性がある界面活性剤などの分散剤を用いず、ウシ血清アルブミンによる安定分散させる手法の開発に成功した。本研究開発項目では、信頼性の高い迅速な培養細胞試験による有害性評価手法の確立のため、主要なナノ炭素材料については、その補完および妥当性検証として、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う。また、気管内投与後の肺におけるナノ炭素材料の残留量の時間的な変化を定量的に評価する手法を開発する。以上の結果を実施例として、下記④の「安全性試験総合手順書」（仮称）に記し、事業者の自主安全管理に役立てる。

#### ④「安全性試験総合手順書」（仮称）の作成

上記①②③を取りまとめた迅速な培養細胞試験による有害性評価手法（簡易手法）およびその補完としての動物試験の結果を基に、事業者のための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」（仮称）を作成する。

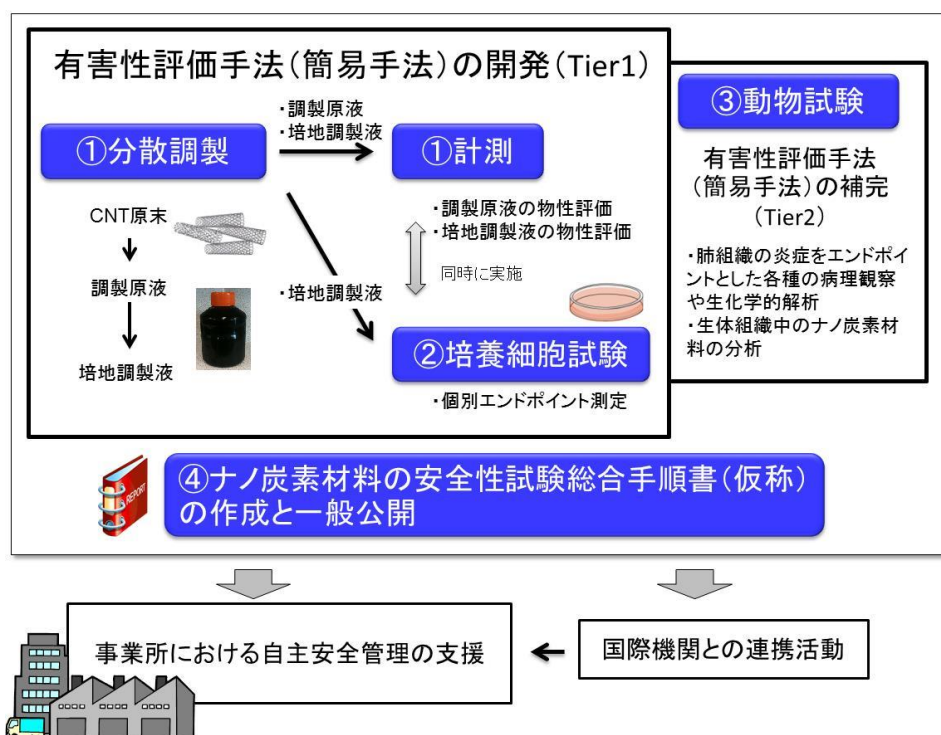


図2. 1-2 自主安全管理支援のための迅速な培養細胞試験による有害性評価手法（簡易手法）の開発

#### (c) 自主安全管理支援のためのケーススタディ報告書の作成と技術普及

##### ①ケーススタディ報告書の作成

既存のケーススタディ報告書を基に、上記(a)および(b)で確立した評価技術、排出・暴露量計測結果および有害性試験等の結果を盛り込み、個別ナノ炭素材料およびその応用製品を対象とする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2.

1.2-3のような目次からなるものを想定し、新規にナノ炭素材料およびその応用製品を  
実用化しようとする企業が、自主安全管理手法の選択基準やその実施手順を明確に理解  
し、総合的な自主安全管理を実施する上での参考となるものを目指す。

I. 総論
1. 序論
2. 有害性
3. 暴露
II. 各論
1. 基本的情報
2. 有害性情報
3. 暴露評価情報
III. 自主安全管理
1. 作業環境中許容暴露濃度の設定
2. リスク管理

図2.1-3 ケーススタディ報告書の目次案

## ②技術普及活動

排出・暴露評価の手引き（仮称）および安全性試験総合手順書（仮称）を一般に公開し、ナノ炭素材料およびその応用製品を実用化しようとする企業への普及を図る。また、これらを国際的な機関（OECD、ISO等）の動向を的確に把握した上で、ウェブサイトから情報提供するとともに、経済産業省の担当課など日本の窓口機関と連携しながら、上記技術や試験方法を国際機関および標準化研究プロジェクトに提供し、その普及を図る。

ケーススタディ報告書については、ナノ炭素材料およびその応用製品を実用化しようとする企業に対する技術指導や技術移転に供する。

## 【平成26年度中間目標】

### (a) 自主安全管理支援のための排出・暴露評価技術の開発

排出・暴露量計測技術について、既に市場化され、その比率が大きいプラスチック複合材料等3種程度（ポリスチレン、ポリカーボネートなど主に母材の種類を勘案して選定）を対象に、最適な条件の検討を行う。模擬排出試験（複合材料の加工プロセスを模擬した排出試験、廃棄時の粉碎などのプロセスを模擬した排出試験、粉碎メカニズムやエネルギーを制御したモデル排出試験など）の試験系をそれぞれ確立し、前述した既に市場化されているプラスチック複合材料など3種程度を対象に評価結果を得る。ナノ炭素材料の種類、含有率、分散状態、母材の種類、用途などを勘案して、平成27年度当初に評価する3材料と、その他の評価候補を決定する。



**(b) 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**

現在までに絞り込んだ試験項目や試験系を基に、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、ナノ炭素材料の影響を反映する評価項目（エンドポイント）や試験系を設定する。また、平成27年度に予定する選定したナノ炭素材料の動物試験のための試験設計や基礎検討等を実施する。

**(c) 自主安全管理支援のためのケーススタディ報告書の作成と技術普及**

上記(a)で確立したナノ炭素材料部材の排出・暴露量計測技術や模擬排出試験の結果、および(b)で設定したエンドポイント等の有害性評価情報やラットを用いた結果を、既存のスーパーグロス（SG）およびeDIPS単層CNTのケーススタディ報告書に順次追加することによって、ケーススタディ報告書を改訂する。

**【平成27年度中間目標】**

**(a) 自主安全管理支援のための排出・暴露評価技術の開発**

排出・暴露量計測技術の開発を進め、本プロジェクトで実用化が進み試供品が提供される複合材料や既に市場化されている複合材料など10種程度（平成26年度の対象に加え、母材の種類として、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリエーテルエーテルケトン、CNTの種類として、太さや長さが異なる2種の多層CNTやSG単層CNT、また、CNT分散状態や含有率を変えたものなど）を対象に、最適な条件の検討を行う。現場計測を進め、本プロジェクト関連の開発現場および既に市場化されている複合材料の製造・使用現場など3現場程度（ナノ炭素材料の種類、母材の種類、用途、プロセスなどを勘案して選定）を対象に評価結果を得る。模擬排出試験（複合材料の加工プロセスを模擬した排出試験、使用時の劣化や廃棄時の粉砕などのプロセスを模擬した排出試験、粉砕メカニズムやエネルギーを制御したモデル排出試験など）を進め、本プロジェクトで実用化が進み試供品が提供される複合材料や既に市場化されている複合材料など10種程度（平成26年度の対象に加え、母材の種類として、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリエーテルエーテルケトン、CNTの種類として、太さや長さが異なる2種の多層CNTやSG単層CNT、また、CNT分散状態や含有率を変えたものなど）を対象に評価結果を得る。ナノ炭素材料の種類、含有率、分散状態、母材の種類、用途などを勘案して、平成28年度の対象を決定する。

**(b) 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**

平成26年度に引き続き、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

してナノ炭素材料の影響を反映する評価項目（エンドポイント）や試験系を設定するための結果を蓄積するとともに、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。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の呼吸器への炎症を中心とした有害性の評価を行うため、6ヶ月の期間で被験物質としてラットへの気管内投与試験を開始する。分散調製液のキャラクタリゼーション、肺や胸腔等の病理観察と生化学検査を実施する。さらに、肺胞内や胸腔内での単層CNTの移行を調べるために、電子顕微鏡等を使った解析を行う。

**(c) 自主安全管理支援のためのケーススタディ報告書の作成と技術普及**

既存ケーススタディ報告書を新規知見により改訂するとともに、世界中でシェア、または知名度の高いナノ炭素材料およびその応用製品等に関するケーススタディの情報を取得する。

**【最終達成目標（平成28年度）】**

**(a) 自主安全管理支援のための排出・暴露評価技術の開発**

現場計測を進め、本プロジェクト関連の開発現場および既に市場化されている複合材料の製造・使用現場など6現場程度（ナノ炭素材料の種類、母材の種類、用途、プロセスなどを勘案して選定）を対象に評価結果を得る。模擬排出試験（複合材料の加工プロセスを模擬した排出試験、使用時の劣化や廃棄時の粉碎などのプロセスを模擬した排出試験、粉碎メカニズムやエネルギーを制御したモデル排出試験など）を進め、本プロジェクトで実用化が進み試供品が提供される複合材料や既に市場化されている複合材料など15種程度（ナノ炭素材料の種類、含有率、分散状態、母材の種類、用途などを勘案して選定）を対象に評価結果を得る。「排出・暴露評価の手引き」（仮称）を作成する。

**(b) 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**

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の呼吸器への炎症を中心とした有害性の評価において、平成27年度に実施した被験物質としてラットへの気管内投与試験の病理学的知見等を得る。

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）のために必要なナノ炭素材料の影響を反映する評価項目（エンドポイント）や試験系を設定した上で、動物試験を行うことによってデータを補完し、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」（仮称）を作成する。

**(c) 自主安全管理支援のためのケーススタディ報告書の作成と技術普及**

世界中でシェア、または知名度の高いナノ炭素材料に関する情報を掲載した上で、「排出・暴露評価の手引き」（仮称）および「安全性試験総合手順書」（仮称）を一般に公開し、ナノ炭素材料およびその応用製品を実用化しようとする企業への普及

を図る。また、これらの文書や研究成果を国際機関および標準化研究プロジェクトに提供し、その普及を図る。確立した排出・暴露評価および安全性評価の手法ならびに評価結果データに基づき、個別ナノ炭素材料およびその応用製品を対象とするケーススタディ報告書を完成させ、ナノ炭素材料およびその応用製品を実用化しようとする企業に対する技術指導や技術移転に供する。

## 2. 2 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」

(技術研究組合単層CNT融合新材料研究開発機構(TASC)、九州大学)

カーボンナノチューブ(以下、CNT)は優れた機械的、電気的特性を有していることは知られているが、用途開発企業にとっては一つの素材でしかなく、CNTを複合化する際に既知の分散法で所望の性能が出なければ、他の素材が選択されていた。既知の分散法は粒子を分散させるのに用いられるため、その手法ではCNTを短く切断してしまい、複合化した際にはCNT本来の性能を複合材料に付与できずにいた。そこで本研究テーマでは、CNTの長さを保った分散体を作製および評価する技術を開発する。そして、開発した分散体評価技術を活用し、CNT本来の性能を複合材料に付与するに最適な分散体開発を可能にする。具体的には、以下の課題を実施する。

### (a)「溶媒中の分散体評価技術開発」

CNTを分散させ得られる分散体は、絡み合っていて構造が複雑であるため、これまで複数の評価手法を組み合わせて評価がなされてきており、CNT用途開発を行う企業において、CNT分散の工程管理を行う簡便な評価手法がないのが現状である。さらに、同じ手法で合成するCNTでも合成バッチ間でばらつきが有るため、CNT分散体の分散状態も異なり、CNTを広く実用化するためには、CNT分散体の簡便で定量的な評価技術の開発が課題となっている。

一方、平成25年度までの研究開発項目②-3-2では、CNT分散体の構造因子であるCNT分散体サイズ、CNTバンドルのほぐれ具合、CNTバンドル間のポアサイズ、CNTが分散過程で受けた表面へのダメージについては、レーザー回折、ゼータ電位(水/分散剤中)、ポロシメーター、ラマン分光法等により評価できることが明らかになりつつある。

本研究開発項目では、上記CNT分散体の構造因子に加えて、CNTの表面状態やCNT分散体の形態観察、CNTの長さ等の構造因子等の各種状態評価手法の開発を行い、粘弾性等の分散液物性との相関を明らかにし、CNTの分散状態を反映する構造因子を抽出し、CNT分散状態を定量化できる分散体評価技術を開発する。

具体的にはCNTの分散状態を表す、分散体サイズ・分布、バンドルのほぐれ具合、バンドル間のポアサイズ、CNT表面形状および表面へのダメージの構造因子に加え、CNTの表面状態やCNT分散体の形態観察、CNTの長さや分散液粘度等の構造因子を、吸着特性や、画像解析による形態観察及びその統計的解析、赤外分光や液粘性測定等により評価する技術開発を行う。得られた構造因子の評価結果から、CNTの分散状態をより反映するものを選定し、その構造因子に基づき、CNT分散液を定量的に評価・管理する技術開発を行う。

本研究項目の目標として、平成28年度までに、分散液の評価管理技術として、溶液中

のCNT分散体のサイズ・分布、バンドル間隔、解れの指標を評価できる技術を開発する。分散液評価技術は、企業、大学等の外部機関に対して、マニュアル化して提供可能とする。

本研究で開発する分散体評価技術を活用することで、用途開発企業の分散体を評価し、開発の指針を与えるとともに、技術移転を通じて企業の生産管理に役立てる。

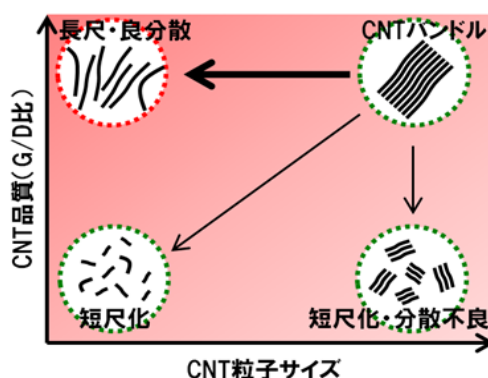


図2.2-1 CNT分散体の評価

#### (b) 「母材中の分散体評価技術開発」

革新的CNT複合材料の創出には、CNTが持つ優れた特性を損なうことなく、最大限に引き出すことが鍵である。そのためには、良い特性を持つCNT同士が、複合材料中で適切なネットワーク構造を形成していることが、非常に重要となる。しかしながら、母材中に分散されたCNT分散体の状態を評価する手法は、光学および電子顕微鏡で切片を観測するなど、主観に大きく左右され、かつ時間および労力のかかる方法しかなく、定量的評価を行うことは非常に難しかった。

そこで、本研究開発項目では母材中に存在するCNT分散体の状態を簡便かつ定量的に評価する手法の開発を行う。特に、これまでほとんど顧みられてこられなかった、複合材料中におけるCNT分散体ネットワーク構造の評価手法を確立する。

具体的には、ロックインサーマルスコープなどの手法を用いることで、形成されたCNT分散体ネットワーク構造における実際に電流などが流れる伝導パスを特定し、CNT分散体のネットワーク構造を定量的に評価する。そして、結晶性などのCNT自体の品質と合わせて総合的に診断し、CNT複合材料における性能発現メカニズムを明らかにする。

そのため本研究開発項目では複合材料中のCNT分散体ネットワークを流れる伝導パスを、10マイクロメートルの空間精度で実空間計測できる手法を開発することを目標とする。

そして、本研究開発項目で開発された母材中のCNT分散体評価技術を用い、複合材料の機能発現のメカニズムを解明することで、用途開発企業におけるCNT材料の最適

な評価手法をマニュアル化し、その研究開発を根幹からサポートする。

本研究開発項目は、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」と連携し、当該研究開発項目で開発されたCNT複合材料中のCNT分散体の評価を行うことで、革新的物性発現のための設計指針を示す。

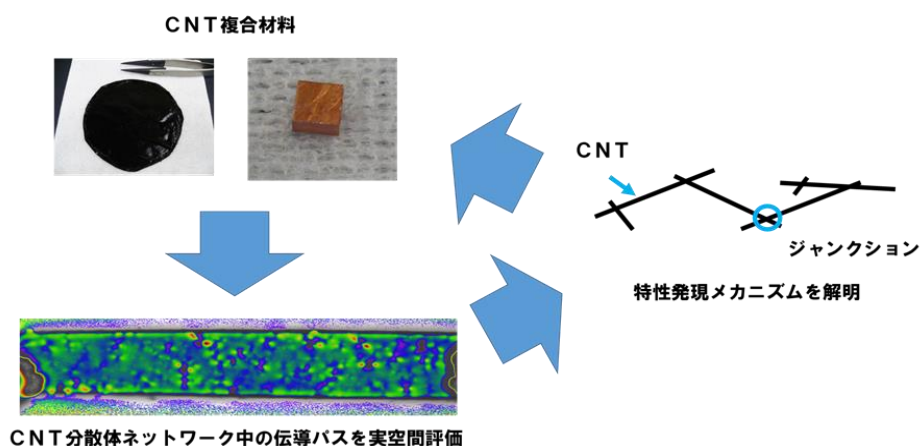


図2. 2-2 母材中のCNT分散体ネットワーク評価と特性発現メカニズム解明

### (c) 「不純物等を除去したCNT分散体の評価技術開発」

CNTは、他の材料と複合化させることにより、様々な優れた機能を示す材料であることが過去の研究により明らかになってきている。一方、原料であるCNT集合体や分散処理を施したCNT分散体に含まれる炭素不純物、CNT破片、低品質なCNTの存在が、複合材料中においてCNT間の隙間に入り、CNT間の結合を妨げることにより、理論から予想されるCNT本来の特性と比較して、複合材料の特性が大きく下がるのが推察される。しかし、CNT以外の炭素不純物、分散処理で発生するCNT破片や、直線性の低いCNTをCNTと区別して評価することは、すべての構成要素が炭素で構成されているため困難である。例えば、CNT品質の評価法として一般的に用いられるラマン分光では、CNT自身の欠陥と、これらの要素は識別することができず、TG (Thermo Gravimetry) や、元素分析等でも識別はできない。従来は、CNT以外の炭素不純物、分散処理で発生するCNT破片や、CNTの直線性（折れ曲がり具合）の評価は電子顕微鏡を用いていたため、マクロで定量的な評価は困難であった。そのため、CNT以外の炭素不純物、分散処理で発生するCNT破片や、折れ曲がった構造を持つCNTがCNT複合材料の特性に与える影響も十分に明らかにされていない。

本研究開発項目では原料CNT集合体や分散処理を施したCNT分散体に含まれる、炭素不純物、CNT破片、直線性が低いCNT等々を評価する技術を開発し、これらの要素がCNT複合材料の特性に与える影響について明らかにする。

第一に、CNT分散体の画像解析などの評価手法を用いて、分散体中に含まれるCNT破片、直線性が低いCNTを定量的に評価する技術を開発する。またX線回折を用い

てCNT間の距離を計測することなどにより、CNT間の結合状態を定量的に評価する技術を開発する。CNT破片、直線性が低いCNTなどを、洗浄処理・酸化処理・遠心分離処理により、除去し、複合材料の特性にこれらの要素が与える影響について明らかにする。

これによって、CNT素材から不要な組成物を取り除くことが可能になり、より高性能なCNT部材、用途開発が可能となる。

#### (d) 「市販CNT分散液中のCNT分散体の評価」

CNT素材は層数、長さ、結晶性、形状に応じて、粉状、フレーク状などの異なる初期形態をとり、それぞれ分散性が異なるため、分散液中のCNT分散体は様々な構造・形状を有するものと考えられる。

そこで、市販されているCNTとして、日本で製造されている、日本ゼオン（スーパグロース単層CNT）、昭和電工（VGCF, VGCF-X）、GSIクレオス（カップスタック型）、保土ヶ谷化学（多層CNT）と、比較のため、海外で製造されている（ナノシル多層CNTと、G-Nano多層CNT）を取り上げ、それぞれのCNT素材の分散液中のCNT分散体の構造・形状を上記で開発した評価技術を用いて、多角的に評価する。それにより、それぞれのCNT素材の違いを明らかにするとともに、それぞれのCNTが適した用途を明らかにし、用途開発をサポートする。

さらには、CNTは一般的な水溶液には難溶であるため、分散剤を用いて、可溶化し、CNT水溶液分散液を製造することが一般的である。ここでは、上記した種々の市販CNTを様々な分散剤を用いて、CNTを分散させたCNT分散剤水溶液中のCNT分散体を上記で開発した評価技術を用いて、多角的に評価する。それにより、市販CNTそれぞれに最適な分散剤を明らかにするとともに、各々のCNTが適した、水溶性分散液を用いた用途開発をサポートする。

本研究開発項目では、九州大学大学院工学研究院応用化学部門中嶋直敏教授と、種々の単層CNT、多層CNTに適した分散剤の開発と分散材の除去技術の開発を共同実施する。

中嶋直敏教授は、これまでCNTを可溶化する分子（低分子、高分子）の設計、合成に関して多くの知見を提供（公開）してきた。ここでは、種々のCNTに適合した分散材の開発に焦点をあてる。例えば、中嶋直敏教授が開発した脱着可能な金属錯体型可溶化剤を用いた分散剤はCNTからの除去が可能である。これをベースとして、種々のCNTへの適合性について検討する。次に、この系の分散剤の化学構造を単純化して、工業的分散が成り立つ、分散材へと展開させる。さらに、種々のCNTに適合した分散材の開発で、計算化学を導入して、分散材とCNTの相互作用を定量化して、新規CNT分散剤のデザイン、合成を行い、目的課題を達成する。

本研究の目標として、平成28年度までに、日本ゼオン、昭和電工、GSIクレオスの

CNTに対して、分散液中のCNT分散体の構造が評価され、明確に定義されたCNT分散液を企業、大学等の外部機関に対して、提供する。これにより企業の分散液の生産管理をサポートするとともに、特定の用途に強みをもつ、CNT分散液を提供することで、企業が望む用途に最適なCNT分散液の評価を行い、CNTの用途開発を加速する。さらには、分散液の製造方法、評価方法を技術移転することで、CNTの用途開発に新規参入する企業が即、CNTの性能を活用した用途開発ができるようにする。

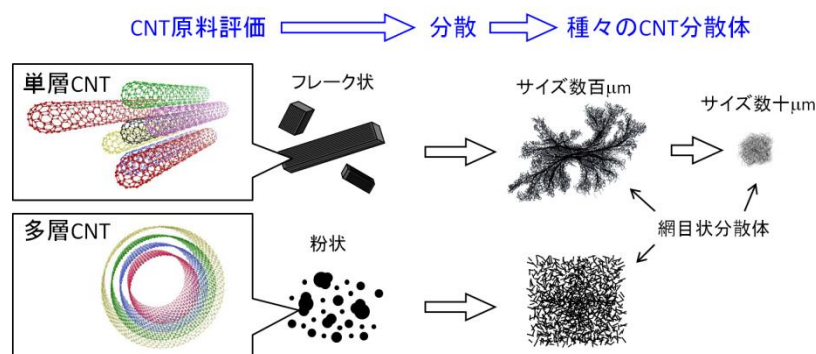


図 2.2-3 種々のCNTに最適な分散体を製造する分散手法

#### (e) 「高性能・半導体CNTインクの評価技術開発」

単層CNTは優れた電気的な性質を有することから、様々なエレクトロニクス応用製品が検討されている。特に、フレキシブルで透明な薄膜トランジスタへの応用には、大きな期待が寄せられている。単層CNTは炭素原子の配列の違いにより、半導体の性質や金属の性質を示し、それらが混在して合成されるため、エレクトロニクス応用に使用するためには、金属型CNTと半導体型CNTを分離する技術が必要であった。しかし近年、単層CNTを効率良く分離する技術が開発され、半導体・金属混在の問題は解消しつつある。

例えば、ゲルカラムクロマトグラフィー法を用いて、単層CNTを安価かつ大量に金属型と半導体型に分離する技術が開発されており、現状、10 g/dayの大量分離が実現している。そして、eDIPS単層CNTを分離し、得られた半導体型単層CNTを用いて薄膜型トランジスタを作製すると、その移動度は既存のポリシリコンに匹敵する $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を示すことが報告されている。また、半導体型単層CNTの印刷エレクトロニクス、フレキシブルエレクトロニクスへの応用を念頭に、プラスチックフィルム上に塗布・印刷により形成するCNT薄膜トランジスタの基盤技術も開発され、半導体型単層CNTインクを実際のデバイスで評価する基盤ができている。実際、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が確立している。



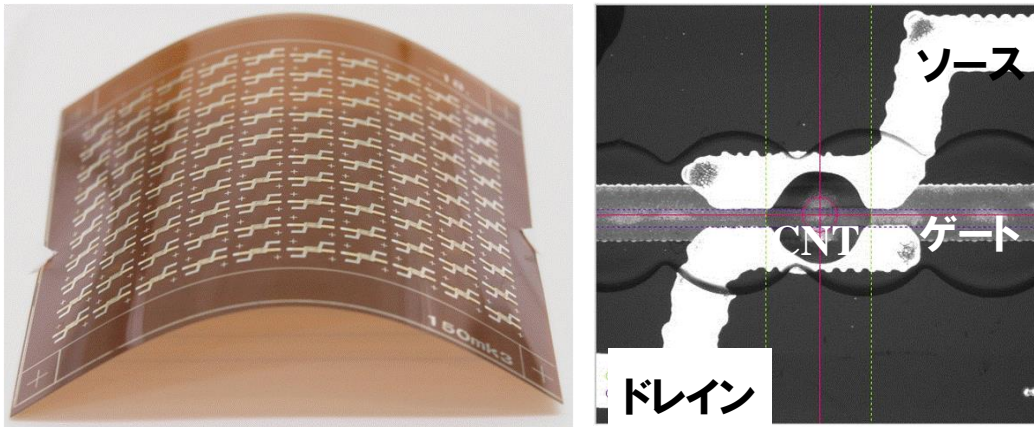


図2. 2-4 半導体型単層CNT—薄膜トランジスタ

本研究開発項目では、新技術で大量に分離された半導体型単層CNT分散液をベースにした半導体型単層CNTインクを評価し、実用的なデバイス特性が得られる半導体型単層CNTインクに必要な条件を明らかにする。また、半導体型単層CNTインク試作品を企業・研究機関に提供し評価してもらう事により、評価技術へのフィードバックを行う。同インクの使用方法を記載したマニュアルを作成し、同インクとともにユーザー企業・研究機関に提供し、速やかな実用化に貢献する。

特に、現状の半導体型単層CNTインクのトランジスタ応用における問題点を検証し、デバイス動作の不安定性の要因となる成分の不使用・除去・置換、さらに電気特性を調整するための添加剤の検討、分散剤濃度の定量評価などを行う。半導体型単層CNTインク製造とデバイス評価が緊密に連携することにより、特性が向上されたインクを評価し、ヒステリシス、移動度、オンオフ比、閾値、素子間均一性に資する半導体インクを明らかにする。

研究開発により得られた半導体型単層CNTインクおよびその評価・使用マニュアルを助成企業等に提供し、技術指導することにより、高性能CNT薄膜トランジスタの実用化に貢献する。高機能インクが実現する、容易で安価なプロセスによる高性能トランジスタにより、既存材料では不可能な高機能フレキシブルエレクトロニクス、印刷エレクトロニクスの実用化が加速し、新しいエレクトロニクス産業の創成が期待される。

#### (f) 「紡糸可能な分散体の評価技術開発」

CNT単体の優れた電氣的、機械的性質を生かして、巨視的構造体とする最も有効な方法として、ファイバー化が知られている。現在まで、湿式紡糸、直接紡糸、乾式紡糸の方法が開発され、世界的に研究されている。

例えば、CNT湿式紡糸法により、世界で最高の導電率(12,000 S/cm)、強度(690 MPa)を持ったCNTファイバーが作製されている。この方法は、CNTを活性剤水溶液に分散させ、有機溶剤等の凝固液中に注入、その後、引き上げて乾燥することで、CNT

を糸化するという、通常の湿式紡糸法であり、用いる溶媒も安価で安全なものばかりであり、容易に量産可能である。

本研究開発項目では、本湿式紡糸法において、種々のCNTを用い、CNT分散剤、分散法、分散条件、注入凝固液、注入条件、乾燥、延伸条件等、様々な条件でCNTファイバーの紡糸を行い、その際に使用したCNT分散体を評価することで、CNTファイバーを得るために必要なCNT分散体の条件を明らかにする。特に、長尺化のための連続紡糸を可能にするCNT分散体の条件を解明する。

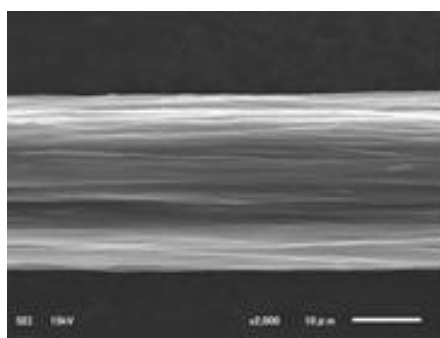


図2. 2-5 本法を用いて作製したCNTファイバーの電子顕微鏡写真

#### (g) 「塗布可能な分散体の評価技術開発」

CNTは、高強度、高熱伝導度、高電流容量、高比表面積など従来材料にはない種々の機能を有するため、高強度部材、高機能電子部材、光学部材などへの応用が注目される。その一方でこれらの応用のためには、上記した様々な部材が塗工法や印刷法など、容易で低コスト化が可能な方法により成形加工する技術が求められる。特に各部材の用途に応じて、所望のCNT分散体を所望の異種物質に複合化させた膜体の成膜・印刷技術が求められる。

そこで本研究では、種々のCNT分散体を含む塗工液を評価し、種々の異種材料と複合化され、成膜塗布可能なCNT分散体に必要な条件を明らかにする。

具体的には、CNT長さやCNTバンドルのほぐれ度合いなどと塗工成膜性との関連を明らかにする。また、CNTの結晶性やCNT間の結合力に優れたCNT分散体の塗工成膜性を評価し、より電気伝導度や機械的強度などに優れたCNT膜を実現する。

また、CNT分散体に異種材料を混合した、CNT分散体の塗工成膜性を評価し、CNT複合材料成膜技術を開発する。また、成膜したCNT膜にメッキ法や含浸法などによって異種材料を混合できる、CNT分散体の塗工成膜性を評価する。

また、本研究開発項目で開発された上記評価技術については、企業への技術移転を積極的に行っていく。これによって、電池用電極部材、高電流容量配線、放熱用部材、フレキシブルエレクトロニクス部材、黒色コーティング膜、高強度軽量部材など様々なCNT機能性部材を、用途開発企業が低コストで成形加工可能となることが期待される。

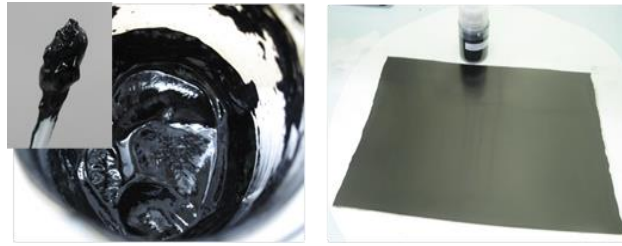


図2.2-6 (左) 塗工可能なCNTインク (右) CNT塗工膜

【平成26年度中間目標】

- (a-1) CNT分散体評価技術として、分散液中のCNT分散体のバンドル間隔の指標として、水銀ポロシメーターを用い、 $0.01 \mu\text{m}$ の分解能でバンドル間隔を計測する技術を開発する。
- (a-2) CNT分散体評価技術として、既存の水/分散剤系に加え有機溶媒を用いたCNT分散体のバンドルほぐれの指標として、有機溶剤系での電位の計測値が、分散状態（超臨界乾燥させた分散体の比表面積等）と相関を持つことを明らかにする。
- (b) CNT分散体評価技術として、複合材料中のCNTの伝導パスを実空間計測する手法を、実際にCNT複合材に電圧を印加し、その伝導パスが観測されることを確認することで確定する。
- (c) CNT分散体の画像解析などの評価手法を用いて、分散体中に含まれるCNT破片、直線性が低いCNTを定量的に評価する技術を開発する。
- (d-1) CNT分散体を評価するため、日本の素材メーカーにより、商業生産(予定)されている直径3 nmの単層CNTと、直径10~15 nmの多層CNTと直径50 nmの多層CNT、結晶性の高いCNT、結晶性が低いCNTについて、それぞれに最適な分散方法を見いだす。
- (d-2) 高度分散のため、CNTから脱着可能な可溶化剤に関して、分子設計、合成する。これらの可溶化剤を適用したCNTを、近赤外吸収法、発光分光法、ラマン分光法などで評価し、CNTの結晶性等への影響を判断することで、可溶化剤を特定する。(九州大学担当)
- (e) 高性能半導体CNTインクの機能発現を評価するため、試作した半導体型単層CNTインクを用いて、トランジスタを作製し、ヒステリシス、閾値電圧、on電流ばらつき等を評価し、分散条件等を把握する。
- (f) CNTの紡糸可能性を検討するため、日本の素材メーカーにより、商業生産(予定)されている直径3 nmの単層CNTと、直径10~15nmの多層CNTと直径50 nmの多層CNT、結晶性の高いCNT、結晶性が低いCNTを用いて、分散液を試作し、分散特性と紡糸された糸の特性の関係を見いだす。
- (g) 直径3 nmの単層CNTの分散インクを試作し、分散インクとして得られる特性の内、塗布の可能性を特定する指標を見いだす。

【平成27年度中間目標】

- (a) CNT分散体評価技術として、溶液中のCNT分散体のサイズ・分布を、遠心沈降法及び分散体の画像解析を用い400 nm～1 mmの範囲で計測する技術を開発する。
- (b) ナノ炭素分散体中のCNT等による熱や電気伝導パスを100 μmの空間精度で実空間計測できる評価手法を開発する。
- (c) X線回折などを用いてCNT間の結合状態を定量的に評価する技術を開発する。
- (d-1) CNT分散体を評価するため、日本の素材メーカーにより、商業生産（予定）されている、直径3 nmの単層CNTと、直径10～15 nm程度の多層CNTと直径50 nm以上の多層CNT、結晶性の高いCNT、結晶性が低CNTについて、分散体の構造評価した分散液を作製し、用途開発企業に提供してその有効性を評価する。
- (d-2) 計算化学的手法を用いることで分散剤とCNTの相互作用を定量化し、種々のCNTに適合した新規分散剤を合成する。（九州大学担当）
- (e) 高性能半導体CNTインクの機能発現を目指して、ヒステリシス、閾値電圧、on電流の均一性を実用レベルで抑制可能とする半導体型CNTインクの試作、およびその評価技術を開発する。
- (f) 前年度紡糸可能性を評価した、日本の素材メーカーにより、商業生産（予定）されている各種CNTについて、良好なCNTファイバーを得るために必要なCNT分散体の条件を明らかにする。
- (g) CNT/異種材料の複合材料成膜技術を開発し、各CNT分散体の成膜性評価法を決定する。

【最終達成目標（平成28年度）】

- (a-1) 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。
- (a-2) 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 μmの空間精度で、またと電位を0.5 mVの精度での評価できる手法を開発する。
- (b) 平成28年度最終目標である「ナノ炭素分散体中のCNT等による熱や電気伝導パスを10 μmの空間精度で実空間計測できる評価手法を開発する」を平成28年6月までに前倒しで達成する。さらに開発した技術を国内外の用途開発企業などで作製したCNT複合材料に適用し、各企業からのフィードバックを得ることで、本評価手法のさらなる洗練化に着手する。
- (c) CNT破片、直線性が低いCNTなどを、洗浄処理・酸化処理・遠心分離処理により除去し、複合材料の特性にこれらの要素が与える影響について明らかにする。

- (d-1) 日本の素材メーカーにより、商業生産されている直径3 nmの単層CNTと、直径10～15 nmの多層CNTと直径50 nmの多層CNT、結晶性の高いCNT、結晶性が低いCNTについて、用途に適した分散液中のCNT分散体構造を評価する。
- (d-2) 前年度までに開発した分散剤の化学構造を単純化して、工業的利用が可能な分散剤を開発する。（九州大学担当）
- (e) 高性能半導体CNTインク評価技術の普及を目指して、半導体CNTインクの使用マニュアルを作成するとともに、高性能半導体CNTインクの提供を行う。
- (f) 長尺化のための連続紡糸を可能にするCNT分散体の条件を解明する。
- (g) 平坦性に優れたCNT／異種材料の複合材料を成膜可能な、CNT分散体を開発する。

## 2. 3 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」

(技術研究組合単層CNT融合新材料研究開発機構(TASC)、北海道大学)

CNT革新的応用材料開発においては、種々のCNTを用いた革新的な応用材料開発を行うことにより、既存材料との明確な差別化およびCNT応用範囲の拡充を行い、最終的にはCNTを含む部材を幅広く実用化する。CNTは既存のフィラーとは大きく異なる特長を持つことから、これを適切に使用することにより優れた材料の開発が可能である。また、本テーマで開発された材料の優れた特性がCNTのどの特長に由来するかを明らかにすることにより、その用途に最適なCNTを明示し、CNT生産企業の材料設計に資する情報の発信も行う。

また、CNTと銅の複合材料は、銅よりも優れた電気・熱特性を持ち軽量であるため、半導体デバイスや自動車に応用することで軽量化や省エネルギーの実現が期待される。しかしながらCNT銅複合材料の事業化には、量産に適した複合化技術の開発と、既存プロセスに組み込むことができる配線・線材形成技術の開発が必要である。そこで本プロジェクトでは、焼結や熱間鍛造という量産に適したCNT銅複合化技術の開発と塑性加工による延伸での線材加工技術の開発を行うとともに、紡糸技術や塗布技術開発と連携し、既存の電界めっきによるCNT銅複合化技術を改良したLSI・MEMSプロセスに適用できる配線・線材形成技術の開発を行う。具体的には、以下の課題を実施する。

### (a)「CNTゴム・樹脂複合材料開発」

CNTを含む材料は、各種導電性部材や燃料電池などの分野において徐々に実用化がなされつつあるが、本格的な実用化には至っていない。そのため、CNTの合成能力に比して、CNTの消費量は少なく、現在のところCNTは供給過剰の傾向にある。しかし、CNTは長尺・高アスペクト比の繊維状物質であり、電気・熱の伝導性、高強度、高比表面積など様々な他のフィラーにはない特長を有している。これらの特長を適切に利用することにより、革新的な機能を持つ材料の創成が可能である。本研究開発項目は、CNT複合材料におけるキラアPLICATIONを見だし、これによってCNT複合材料の実用化を推進することを目的とする。

本プロジェクトでは、平成25年度に終了した研究開発項目②-3-2において長尺単層CNT(スーパーグロース法単層CNT)をゴムに複合化する技術を開発した。当該研究開発項目では、CNTを複合化することによりゴムの材料の耐熱性、熱伝導性、電気伝導性、各種機械特性、電磁波シールド特性などが向上することを見いだした。またゴムだけでなく、熱硬化性樹脂や汎用樹脂、エンジニアリングプラスチックへ複合化する技術の開発も行い、ゴムと同様に機能向上することを報告した。

本研究開発項目では研究開発項目②-3-2で開発した種々の複合化技術を利用し、平成

28年度までに、350°Cの熱耐性CNTゴム複合材料、450°Cの熱耐性CNT樹脂複合材料を作製する。このときのCNT複合材料の生産能力は5 kg/hとする。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し、研究開発に対するフィードバックを得、より実用的な材料開発を行う。

これにより、例えばこれまでゴム材料を使用することができなかつた高温領域においてゴムを用いたパッキン、ガスケットの使用が可能になることから、石油掘削、自動車、機械各分野において材料の軽量化や耐久性の向上などが見込まれる。またプリプレグ材料に関しては、プリプレグの使用量の低減による軽量化がさらに加速されるものと期待される。図2.3-1に示すように、本プロジェクトで達成する耐熱性ゴムは、鉛と同等、銅に近い連続使用温度を有しながら、ゴムとしての柔らかさを保持している。また、耐熱性ゴムとして市場を独占しているDupont社のKalrezと比較しても高い耐久性を有し、かつ、圧倒的に低コストで製造可能である。

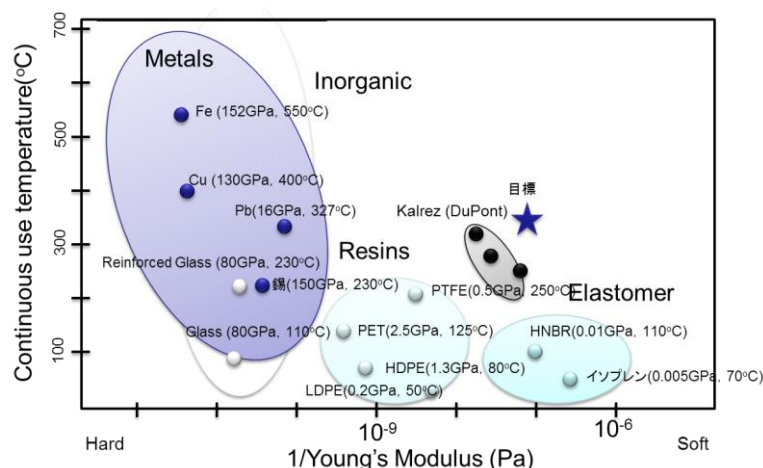


図2.3-1 各種材料の連続使用温度と、柔らかさを示したグラフ

CNTプリプレグの研究開発では、以下の技術開発を行う。

- ①高粘性のエポキシ中にCNTを1wt%以上均一に分散せる技術開発を行う。
- ②炭素繊維プリプレグとCNTエポキシ層間の界面にCNTが偏在する技術開発を行い炭素繊維とCNTの層間強度を向上させる。

これらの技術開発により炭素繊維プリプレグの靱性剥離強度の向上が見込まれる。平成28年度までに層間剥離強度0.4 Nmを達成する。この目標値の達成により、航空機において金属補強材料が不必要となり、現状10%程度の炭素繊維プリプレグの使用率を全体重量の20 wt%まで向上させることが出来る。

本研究開発項目は②-2「ナノ炭素材料の分散体評価技術の開発」と連携し、研究を進めていく予定である。複合材料開発においては、その機能発現のために分散は重要なキーフクターであり、また工程管理のためには分散体の評価技術は重要な要素である。



本テーマにおいては、上記テーマと密接に連携して複合材料開発を進めていく予定である。とくに分散技術の開発において、「良い分散構造」は、複合材料においてより高い機能を発現するもの、と定義することが可能である。そのため、②-2から得た分散体を用いて複合材料を作成し、結果をフィードバックする事により良い分散体の作成に貢献していく予定である。

また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する（耐熱性CNTゴム複合材料を平成26年10月から各々最大1 kg、耐熱性CNT樹脂複合材料を平成27年1月から最大400 g）。また、種々の特性評価を行った上で、エンドユーザーの重工業や、化学プラントの製造ラインに本CNT部材を適応し、保守点検期間の延長等の経済効果を見極めた上で部材、成形加工メーカーに製造技術を移転する等の用途開拓を行う。



図2.3-2 スーパーグロース単層CNTを含むパッキン

#### (b) 「マイクロスーパーキャパシタ開発」

エネルギーデバイスはパワー密度（充放電速度）、エネルギー密度の違いにより、種類が大別される。リチウムイオン電池は、エネルギー密度が高く、蓄電デバイスに向いているが、パワー密度は高くなく、動作速度は遅い。コンデンサは高速充放電が可能であるが、エネルギー密度は低い。スーパーキャパシタは、電池とコンデンサの中間の特性を有する。

単層CNTは繊維状物質のため比表面積が大きく、また良好な導電性を有する。NEDOのCNTキャパシタPJで、単層CNTを用いたハイパワー、長寿命のスーパーキャパシタ（電気二重層キャパシタ）が開発された。単層CNTキャパシタは、単層CNTが非常に大きな比表面積を有しているため、高いエネルギー密度を発現できる。また、炭素のみで構成されるため、高電圧での作動が可能であり、かつ、 $-40^{\circ}\text{C}$ ～ $+60^{\circ}\text{C}$ までの非常に広い温度領域で安定動作可能である。この優れた温度安定性は、車載用のエネルギーデバイスとして極めて有効で、単層CNTのコストダウンとともに大型のキャパシタが商業化され、車や重機のアイドリングエネルギー回収に用いられると予想されている。

片や、微細加工を用いて、電極を平面基材上に集積化する技術開発が世界中で開始されている。このような微細加工された電極を用いたエネルギーデバイスは、従来の平面



積層型電極を用いたエネルギーデバイスよりも、高速で動作する利点があり、大型、高エネルギー、ハイパワーの従来型のエネルギーデバイスとは異なる市場、用途が期待されている。

携帯端末の小型化にともない、携帯基板の実装密度が高くなっており、それにより携帯一台あたり、400個使用されているチップ型コンデンサの小型化、高容量化が求められている。しかし現在用いられている積層セラミックコンデンサではセラミック層の厚さのために静電容量の高容量化に限界があり、将来のニーズに対応したコンデンサの開発は容易ではない。

これまでに、リソグラフィーによる単層CNT配向薄膜の微細加工基盤技術と、高濃度単層CNTペーストを活用した、大面積塗工・成膜技術を組み合わせ、微細加工されたCNT電極を用いて、集積化された、エネルギーデバイスにおいて、アルミ電解コンデンサーと同等の作動電圧4 V、電気容量40  $\mu\text{F}$ 、動作速度7ミリ秒で、体積が700倍小さい（ベンチマーク）、微細加工CNTスーパーキャパシタが実現されている。

微細加工電極を用いたCNTスーパーキャパシタは、コンデンサと同等の容量を持ちながら、体積が小さいため、モバイル電子機器の将来の高密度化実装に対応することができ、機器メーカーの要望に応えることができる。

本研究項目ではCNTを用いた微細加工型マイクロスーパーキャパシタを開発し、電子機器の小型軽薄化に資する、電解コンデンサや積層セラミックコンデンサの小型化を実現する基盤技術の開発を行う。具体的には、工業的量产、および安定した集積化を可能にするための歩留まり向上技術を開発する。まず、現状の歩留まりを律速する要因である、微細加工時の残渣の発生が抑制された、微細加工が困難なCNT塊がない、CNT薄膜を開発する。また、現在薄さが2  $\mu\text{m}$ 程度の厚さの微細加工CNT電極を、厚く、均一に成膜し、かつ垂直深掘りで、微細加工する技術を開発する。これらにより、現状よりも、マイクロスーパーキャパシタの平面面積を大幅に低減し、かつ安定した集積化を可能にして、デバイスのチップ化と高密度実装を可能にし、歩留まりとして99.9%以上を目指す。また、電極厚みが10  $\mu\text{m}$ 以上のCNT微細加工電極を用いて、集積化されたマイクロスーパーキャパシタを製造する。これにより、0402サイズのマイクロスーパーキャパシタで100  $\mu\text{F}$ を実現する要素技術を確立する。

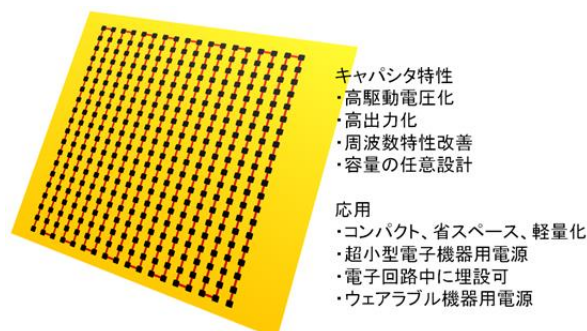


図2.3-3 マイクロスーパーキャパシタ

### (c) 「CNT銅複合材料開発」

CNTは、軽量・高伝導性・高電流容量・高強度など従来材料にはない機能と、ナノサイズのチューブであるという構造的特徴をもつため、樹脂や金属との複合化により、高機能電子部品材料や高強度材料開発への応用が期待される。

研究開発項目②-3-2では、銅と板状単層CNTを電界めっきで複合化する技術を開発し、このCNT銅複合材料が銅よりも軽量で、銅よりも優れた電気・熱特性を持つことを明らかにしてきた。製造されるCNT銅複合材料は、銅 ( $5.8 \times 10^5 \text{ S cm}^{-1}$ ) と同等の電気抵抗 ( $4.7 \times 10^5 \text{ Scm}^{-1}$ ) を有しながら100倍の許容電流密度 (銅:  $6 \times 10^6 \text{ Acm}^{-2}$ , CNT銅:  $6 \times 10^8 \text{ Acm}^{-2}$ ) を有する。かつCNT銅 (密度:  $5.2 \text{ gcm}^{-3}$ ) は、銅 (密度:  $8.9 \text{ gcm}^{-3}$ ) よりも40%密度が低い。

本技術に関しては、現在までにNature Communicationsを初めとする3本の学術論文発表と2件のプレスリリースを行っており、100社以上の企業から試料提供や共同研究に関する問合せを受けている。

研究開発項目②-3-2で開発したCNT銅複合材料は、軽量で高温・高電流での電気伝導性や信頼性に優れているため、半導体デバイスや自動車に应用することで、配線材料の省エネルギーと高性能化や高信頼化が期待される。しかしながらその一方で、電界めっきによるCNT銅複合化は、生産性が低く高コストであり、線材加工が困難であるために作製できる製品形状が限定されるという課題がある。このためCNT銅複合材料の事業化には、量産可能なプロセスでのCNT銅複合化技術と配線・線材形成技術の開発が必要である。

そこで本研究開発項目では、焼結や熱間鍛造といった量産に適したプロセスでのCNT銅複合化技術の開発と、塑性加工による延伸での線材化技術の開発を行う。この実現のために、②-2「ナノ炭素材料の分散体評価技術の開発」と連携し、CNTと銅の分散に適したCNT分散体を作製することで、既存の銅に対して配線材料として優位性を示し、且つ、線材として十分な機械特性を持つCNT銅複合材料を実現する。

また本研究開発項目では、②-2と連携し、電界めっきによるCNT銅複合化技術を改良し、後処理工程を構築することで、紡糸で作製したCNTファイバーや塗布CNT膜など様々なCNTの電界めっきによる複合化を行うことで、電界めっきによるCNT銅複合化技術のスケールアップとCNT銅配線・線材形成技術の開発を目指す。これにより、CNT銅複合材料の特性向上を図るとともに、既存のLSI、MEMSに組み込むことが可能なCNT銅配線・線材形成技術の実現を目指す。

大阪分室では粉末冶金法を用い、Cu-CNTをはじめ、金属基材またはセラミック基材とCNTとの複合材料試作を行う。(住友精密工業)

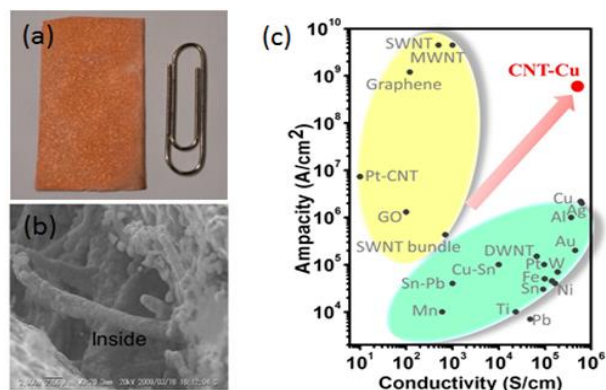


図2.3-4 (a)電界めっきで作製したCNT銅複合材料と(b)その走査型電子顕微鏡像  
(c)CNT銅複合材料と様々なカーボン材料や金属の導電率と電流容量の比較

【平成26年度目標】

- (a-1) 革新的樹脂・ゴム複合材料開発として、ラボスケールで二本ロールを用いたCNT硬化ゴムで320°Cの耐熱性を達成する。
- (a-2) 革新的樹脂・ゴム複合材料開発として、CNT硬化ゴムの高温引っ張り耐久試験、線膨張率、熱水耐性、圧縮永久ひずみ、硬度、熱膨張係数を評価し、既存高温シーリング材料と比較検討し、今後の研究開発にフィードバックを行う。
- (a-3) 革新的樹脂・ゴム複合材料開発として、バギング処理をしたCNT炭素繊維プリプレグを製造する。製造したプリプレグの層間靱性が0.2 Nm以上であることを確認する。
- (b) マイクロスーパーキャパシタを歩留まり90%以上で製造する技術を開発する。また、作動電圧1 V以上、電気容量25  $\mu$ F以上、動作速度10 m秒、サイズ1 x 1 mm以下のマイクロスーパーキャパシタ10個以上集積化して、作動電圧10 V以上のキャパシタを実現する。
- (c-1) 革新的金属複合材料として、紡糸で製造されたCNT繊維を電界めっきで複合化し、40%以上のCu充填率を達成する。後処理工程を確立しCNTと銅の界面構造を制御することで、100°C以下で銅と同等の導電性・許容電流密度・熱伝導性を達成する。
- (c-2) 革新的金属複合材料として、焼結法、HIP (Hot Isostatic Press)法により、工業的量产可能な製造法で、CNT銅複合材料を開発するための装置・設備を立上げ、CNT銅複合材料を試作する。
- (c-3) 電界めっきにより複合化した、1 cm四方のCNT銅シートを1か月あたり2枚以上提供できるようにする。

【平成27年度目標】

- (a-1) 革新的樹脂・ゴム複合材料開発として、ラボスケールで二本ロールを用いたCNT／樹脂で420°Cの耐熱性を達成する。
- (a-2) 革新的樹脂・ゴム複合材料開発として、CNT添加により耐熱性が向上するメカニ

ズムを解明し、CNT濃度や量産性などのボトルネックを最適化する。

- (a-3) 革新的樹脂・ゴム複合材料開発として、厚みが10  $\mu\text{m}$ 程度で、平坦性(Ra/t)が10%以下のCNT膜、およびCNTエポキシ膜の塗工技術を開発し、超高強度炭素繊維プリプレグへ適応する。
- (b) CNT膜厚み10  $\mu\text{m}$ 以下の微細加工CNT楕形電極用、10  $\mu\text{m}$ 以上厚さの電極用CNT塗工膜を作製する。
  - (c-1) 革新的金属複合材料として、焼結法、HIP法により延伸加工が可能な機械的特性を有するCNT銅複合材料を開発し、延伸加工による線材を試作する。
  - (c-2) 電界めっきにより複合化した、長さ2 cm以下のCNT銅ファイバーを1か月あたり5本以上提供できるようにする。
  - (c-3) CNT銅複合材料への適応性を検討するための、長尺・高品質のCNT集合体作製装置を導入し、長尺・高品質のCNT集合体を試作する。
  - (c-4) 大型放電プラズマ焼結装置(SPS)を用い、CNT複合材料の量産性確認を行う。目標は3個/日とする。

#### 【最終目標(平成28年度)】

- (a-1) 超高強度炭素繊維用分散剤を開発し、層間靱性0.4 Nm以上を達成する。
- (a-2) 350°Cでの耐熱性を有するナノ炭素ゴム応用材料、450°Cで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5 kg/h以上とする。
- (b) 100  $\mu\text{F}$ の電気容量を持つマイクロスーパーキャパシタを0402サイズで実現する要素技術を確立する。
  - (c-1) 100°C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(同体積)なナノ炭素銅線材と配線を開発する。
  - (c-2) CNT銅シート、CNT銅線材を、1か月あたり5枚以上提供できるようにする。
  - (c-3) 「長尺・高品質のCNT集合体を開発し、長さ500  $\mu\text{m}$ 以上でG/D比が50以上、密度0.001  $\text{g}/\text{cm}^2$ 以上を達成し、CNT銅複合材料への適応性を検討する。

## 2. 4 研究開発項目②-3-5「ナノ炭素材料の革新的薄膜形成技術開発」

### 技術研究組合単層CNT融合新材料研究開発機構（TASC）

グラフェン系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。プラズマCVDによるグラフェン原子層フィルム、高分子焼成法による高品質多層グラフェン膜、液相プロセスによる剥離グラフェン・集積膜などの革新的薄膜形成技術について、具体的に下記を実施する。

②-3-5-(a)「プラズマCVDによるグラフェン原子層フィルムの開発」

②-3-5-(b)「高分子焼成法による高品質多層グラフェンの開発」

②-3-5-(c)「液相プロセスによる剥離グラフェン・集積膜の開発」

(a)に関して、現状CVDグラフェン原子層膜の供給は、熱CVD法により製造されたものであり、成膜スループットが低いため低価格化に限界がある（例えば米国のBluestone Global Tech社からA4サイズ換算で、約11万円で販売されている。）一方本プロジェクトのプラズマCVDは高品質グラフェン原子層膜の高スループットのロールツーロール連続合成へ発展が可能であり、最終目標を達成することにより、将来大幅なコストダウン（A4サイズで1000円以下）が可能となる。

(b)に関して、より薄いグラファイト膜は“極限物性の実現”と言う観点からはたいへん興味深いですが、その製造が極めて困難であるために実用化されていなかった。本プロジェクトの最終目標である、より薄く（厚さ100nm～3μm）極限的な物性を持つ多層グラフェン（グラファイト超薄膜）材料製造技術を確立することにより、従来の厚いグラファイト膜では実現できなかった層間熱接続材料(TIM)用途や、さらに多くの用途展開が可能となり、グラフェン産業創出のために重要な素材となる。

(c)に関して、剥離グラフェン・集積膜を利用した巨大なマーケットを狙って世界各地で開発が進行中であるが、現在市場に供給される剥離グラフェン・分散液の電気伝導性（さらに熱伝導性）が当初期待されたほど向上しないため、未だ製品化に結びついていない。本プロジェクトの最終目標を達成することにより、剥離グラフェン・集積膜を利用した複合材料の放熱シート、電池の電極構成材料、分離膜、導電材料などの用途開発が可能となる。

それぞれについて、年度ごとの目標を下記のように設ける。

#### 【平成26年度目標】

a-1 実用サイズ（A4）の大面積グラフェン透明導電フィルムで、透過率93%（グラフェン3層）でシート抵抗300Ω以下を実現する。

- a-2 高品質グラフェンのロールツーロール合成技術開発を行う。(幅210 mm、毎秒1 cm以上)
- a-3 接着剤なしでPET、ガラスに形成したグラフェンの密着性が基盤目剥離試験(JIS K5600)で15%以内のはがれを実現する。
- b-1 厚さ2  $\mu\text{m}$ ~3  $\mu\text{m}$ の範囲、面積 $4 \times 4 \text{ cm}^2$ 以上、面方向の熱伝導度2,000 W/(mK)以上の多層グラフェンの製造技術の開発と外部への試料提供を行う。
- b-2 厚さ1  $\mu\text{m}$ ~2  $\mu\text{m}$ の範囲、面積 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 以上、面方向の熱伝導度2,000 W/(mK)以上の多層グラフェンの開発と層間熱接続材料としての性能の評価、機能の検証を行う。
- b-3 厚さ100 nm~1  $\mu\text{m}$ の範囲、面積 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 以上、面方向の熱伝導度2,000 W/(mK)以上の多層グラフェンの開発を行う。
- c-1 黒鉛を原料とし、量産可能な剥離法で剥離したグラフェン薄片の導電率が2000 S/cm以上であることを確認する。

**【平成27年度目標】**

- a-1 実用サイズ(A4)の大面積グラフェン透明導電フィルムで、透過率93%(グラフェン3層)でシート抵抗 $150 \Omega$ 以下を実現する。(平成27年6月中)
- a-2 高品質グラフェンのロールツーロール合成および転写技術を開発し、A4サイズのグラフェン透明フィルム毎時100枚の工業的量産技術を開発する。
- a-3 フレキシブルデバイス部材への適応性評価試験として、屈曲性試験や耐剥離性試験など環境に適応した評価方法の精査・性能評価を行い、既存透明フィルムとの比較検討を行う。
- a-4 厚膜グラフェンの作製および、光特性、構造、密着性評価を実施し、顕微鏡や分光装置などの光学製品の迷光(散乱光)対策に向けた低反射膜を作製する。
- a-5 平成26年度に結果を得た、世界初となる収差型補正電子顕微鏡での欠陥形成プロセスを検証することで、成膜時の欠陥をコントロールする方針を策定する。
- a-6 グラフェンへの不純物混入、膜の応力、転写のダメージ、ドーピング、保持基板がキャリア移動度に与える影響を精査し、グラフェン原子層フィルムの高移動度特性( $20,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ )実現のための指針を獲得する。グラフェンのドメイン境界の電気伝導への影響を把握するため、ドメイン境界を含まないグラフェンの電気伝導性測定技術を確立する。
- b-1 厚さ2  $\mu\text{m}$ ~3  $\mu\text{m}$ の範囲、面積 $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 以上、面方向のキャリア移動度10,000  $\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上の多層グラフェンの製造技術の開発を行う。耐電流密度特性の検証と外部への試料提供を行う。
- b-2 厚さ1  $\mu\text{m}$ ~2  $\mu\text{m}$ の範囲、面積 $4 \times 4 \text{ cm}^2$ 以上、面方向のキャリア移動度10,000  $\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上の多層グラフェンの開発と耐電流密度特性の検証を行う。

- b-3 厚さ1  $\mu\text{m}$ ~0.1  $\mu\text{m}$ の範囲、面積 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 以上、面方向のキャリア移動度10,000  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上の多層グラフェンの開発を行う。
- b-4 多層グラフェンの結晶性の指標として荷電変換膜等の加速器用途としての強度（耐久性）および機械的特性とキャリア移動度の相関を得ることで、目標（キャリア移動度10,000  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上）の妥当性を評価する。
- c-1 グラフェン集積膜において $10 \times 10 \text{ cm}$ の面積で500S/cmを達成する。
- c-2 体積抵抗率が $10^{13} \Omega \text{ cm}$ 以上の無機材料を量産可能な方法で剥離して形成した無機ナノシートにおいて、面方向の面積が0.1  $\mu\text{m}^2$ 以上、厚みが10 nm以下のサイズであることを確認する。
- c-3 黒鉛を原料とした剥離グラフェンにおいて剥離法を改良し、グラフェン薄片の導電率10,000 S/cmを達成し、安価な剥離グラフェンによる高品質薄膜の成膜に先鞭をつける。

#### 【最終目標(平成28年度)】

(a)に関して、現状CVDグラフェン原子層膜の供給は、熱CVD法により製造されたものであり、成膜スループットが低いため低価格化に限界がある（例えば米国のBluestone Global Tech社からA4サイズ換算で、約11万円で販売されている。）一方本プロジェクトのプラズマCVDは高品質グラフェン原子層膜の高スループットのロールツーロール連続合成へ発展が可能であり、最終目標を達成することにより、将来大幅なコストダウン（A4サイズで1000円以下）が可能となる。

(b)に関して、より薄いグラファイト膜は“極限物性の実現”と言う観点からはたいへん興味深いですが、その製造が極めて困難であるために実用化されていなかった。本プロジェクトの最終目標である、より薄く（厚さ100 nm~3  $\mu\text{m}$ ）極限的な物性を持つ多層グラフェン（グラファイト超薄膜）材料製造技術を確認することにより、従来の厚いグラファイト膜では実現できなかった層間熱接続材料(TIM)用途や、さらに多くの用途展開が可能となり、グラフェン産業創出のために重要な素材となる。

(c)に関して、剥離グラフェン・集積膜を利用した巨大なマーケットを狙って世界各地で開発が進行中であるが、現在市場に供給される剥離グラフェン・分散液の電気伝導性（さらに熱伝導性）が当初期待されたほど向上しないため、未だ製品化に結びついていない。本プロジェクトの最終目標を達成することにより、剥離グラフェン・集積膜を利用した複合材料の放熱シート、電池の電極構成材料、分離膜、導電材料などの用途開発が可能となる。

- a-1 高品質グラフェンのロールツーロール合成および転写技術を確認し、透過率93%グラフェン3層)でシート抵抗 $150 \Omega$ 以下のA4サイズグラフェン透明フィルム毎時100枚の工業的量产技術を確認する。

- a-2 グラフェン転写フィルムを応用製品へ組み込んで実証評価を行う。
- a-3 大面積化が可能な手法で合成するグラフェンで、各種デバイス等へ適用する際に、他の材料に対する優位性となる高移動度 ( $20,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) を実現するための基礎技術を確立する。
- a-4 波長350nm~1000nmの可視から近赤外領域における厚膜グラフェンの反射率を0.5%以下にする。
- b-1 厚さ2  $\mu\text{m}$ ~3  $\mu\text{m}$ の範囲、面積A5サイズ以上、面方向のキャリア移動度10,000  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上の多層グラフェンの工業的製造技術の開発を行う。耐電流密度特性を明らかにし大電流輸送部材用途の検証と外部への試料提供を行う。
- b-2 厚さ1  $\mu\text{m}$ ~2  $\mu\text{m}$ の範囲、面積10×10  $\text{cm}^2$ 以上、面方向のキャリア移動度10,000  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上の多層グラフェンの開発を行う。耐電流密度特性を明らかにし、大電流輸送部材用途の検証と外部への試料提供を行う。
- b-3 厚さ100 nm~1  $\mu\text{m}$ の範囲、面積2×2  $\text{cm}^2$ 以上、キャリア移動度10,000  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上の多層グラフェンの開発、耐電流密度特性を明らかにし大電流輸送部材用途の検証を行う。
- b-4 多層グラフェンの結晶性の指標として荷電変換膜等の加速器用途としての強度（耐久性）および機械的特性とキャリア移動度の相関を得ることで、目標（キャリア移動度10,000  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上）の妥当性を評価する。
- c-1 フレキシブル基材上のグラフェン集積膜において2000 S/cmを達成する。
- c-2 剥離して形成したグラフェンと、剥離して形成した無機ナノシートの複合集積膜において、面方向の熱伝導率50 W/mK以上、体積抵抗率 $10^{13} \Omega\text{cm}$ 以上の集積膜を得る。

## 2. 5 研究開発の実施体制

本プロジェクトは、図II-1、図II-2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湯村守雄副センター長（平成26年当時）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した。②-3-3に関しては産業技術総合研究所長谷川雅考の指導のもと検討を推進した。



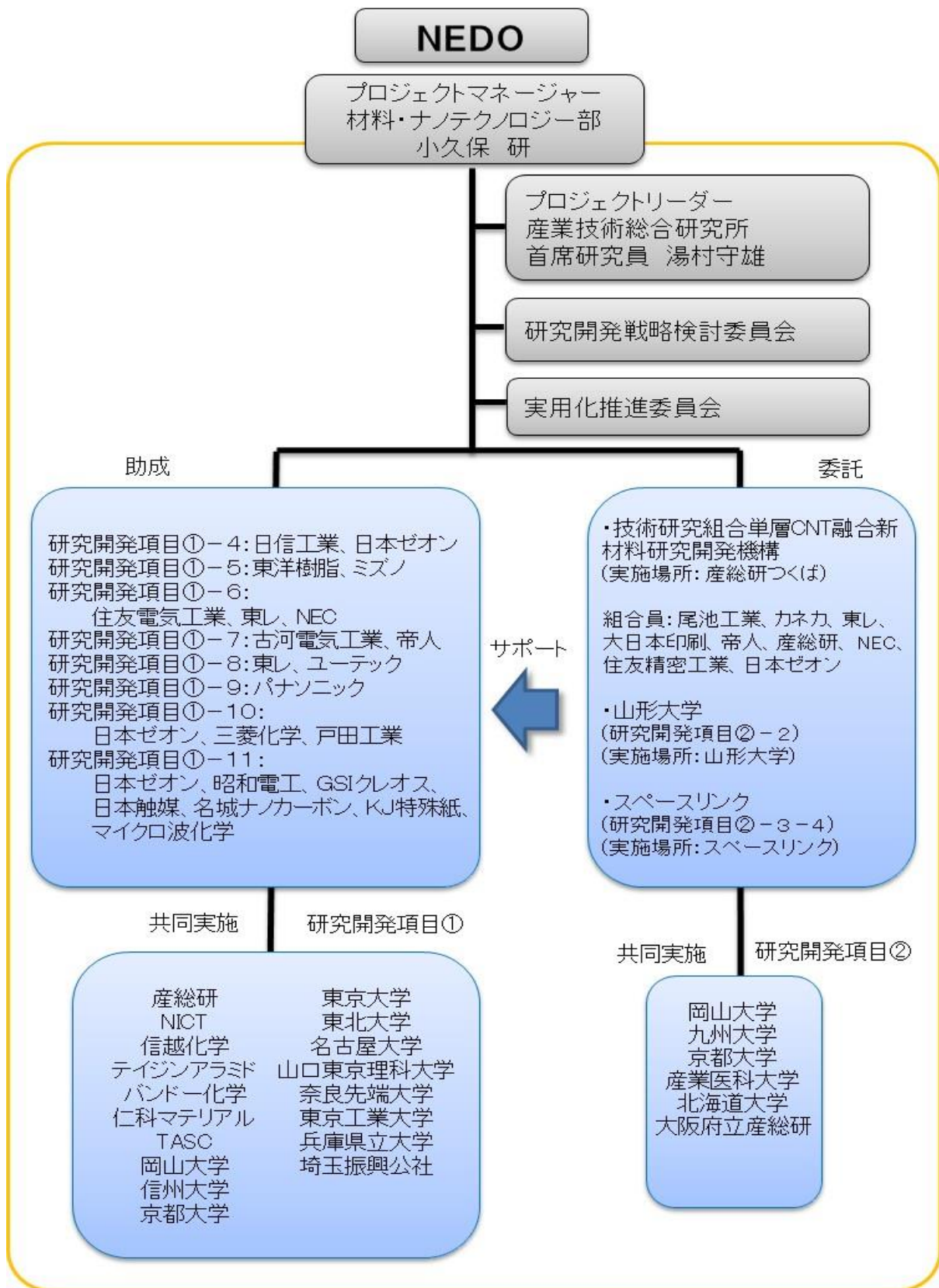


図2.5-1 「低炭素社会を実現するナノ炭素材料実用化プロジェクト(後半)」実施体制

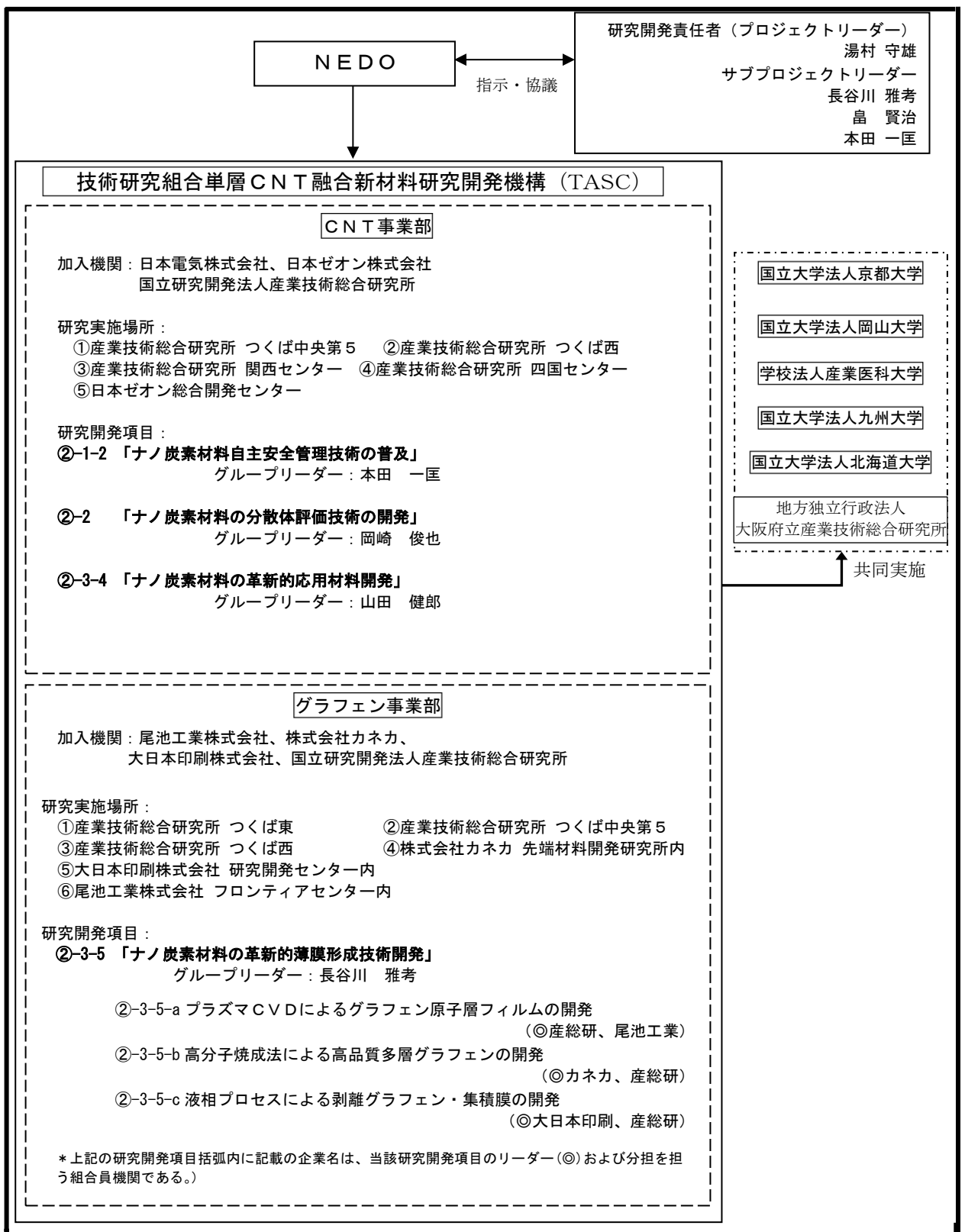


図 2.5-2 研究開発項目②実施体制

表 2.5-1 実施体制

PL 等	氏 名	所属・役職
PL	湯村 守雄	国立研究開発法人産業技術総合研究所 ナノチューブ実用化研究センター・首席研究員
サブ PL	本田 一匡	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・部門長
	畠 賢治	国立研究開発法人産業技術総合研究所 ナノチューブ実用化研究センター・センター長
	長谷川 雅考	国立研究開発法人産業技術総合研究所 ナノ材料研究部門・チーム長

表 2.5-2 共同研究先における実施体制

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者	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②-1-2
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 福岡県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②-1-2
共同研究先名	国立大学法人京都大学		
研究実施場所及び代表研究員	住所 京都府京都市西京区京都大学桂		
	氏名	所属・役職	主な担当事業内容
	松井 康人	環境安全保健機構附属安全科学センター・准教授	研究項目②-1-2
共同研究先名	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 福岡県福岡市西区元岡 744 番地		
	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②-2
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員	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

	松浦 清隆	大学院工学研究院・教授	研究項目②-3-4
共同研究先名	地方独立行政法人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番1号		
	氏名	所属・役職	主な担当事業内容
	垣辻 篤	化学環境科・科長	研究項目②-3-4

## 2. 6 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②-1-2、②-2、②-3-4、②-3-5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

### —開発材料の拡充と実用化に加速のための助成事業へのシフト及びプロジェクト名称の変更

我が国では国内では確保が難しい金属資源を代替でき、導電性や強度等に優れ、産業を大きく発展させる可能性があるカーボンナノチューブ（CNT）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。その中でも、本プロジェクトは極めて優れた特性を有するとされている単層CNTに着目し、それをを用いた複合材料の開発及び実用化検討を進めてきた。また、CNTと同じナノ炭素材料であるグラフェンは、平成22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、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おり、公的資金の投入も行われている。このため、本プロジェクトでは、平成24年度以降、グラフェン基礎研究のテーマを加え、産業応用の可能性を見極めるため検討を行ってきた。このような中、グラフェンの高品質化の目途が立ち、研究開発は新たに大面積成膜技術の検討を行った。

一方、多層CNTは、主な用途開発が想定以上に進んでいないことが明らかになってきた。比較的製品化応用が進んでいるリチウムイオン電池への応用でも、国内企業は海外勢の追い上げにさらされている。このため、CNTの優れた性能を生かせる新しい用途開発が急務となっている。

このような背景から本プロジェクトは、平成26年度のプロジェクト開始に当たって、検討対象に多層CNTを加え、開発材料の拡充を行い、実用化に加速のための助成事業へのシフトを行った。同じナノ炭素材料であるフラーレンも新たな応用先が見つかっており、実用化検討（助成事業）の対象に加えた。

これらの変更に伴い、プロジェクト名称を「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）から「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」（平成26年度～平成28年度）へ変更された。

これを受け、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」では、評価技術の対象を多層CNTに広げ、国内外の多層CNTの評価技術、分散技術の開発を課題とした。

（参考）

#### 【変更前のプロジェクト】

対象：単層CNT、グラフェン

##### ① 単層CNT委託（平成22年度～26年度の5年間）

形状・物性制御等・分散技術・安全管理技術、

##### ② 単層CNT助成（平成23年度補正～26年度の3年間）

単層CNT複合金属材料・導電性高分子複合材料・単層CNT透明導電膜

##### ③ グラフェン委託（平成24年度～26年度の3年間）

評価に値する単結晶グラフェン作製技術

\*なお、多層CNTについては、既に実用化への応用開発が推進されているとの認識から、現状のプロジェクトでは対象としていない。

#### 【変更後のプロジェクト】

対象：ナノ炭素材料（単層CNT、多層CNT、グラフェン、フラーレン）

##### ① 助成事業（平成26年度～28年度）

公募により決定される。例として

- ・ナノ炭素材料高耐熱複合部材の開発
- ・ナノ炭素材料高強度複合材料の開発
- ・ナノ炭素材料高電子移動度半導体デバイスの開発
- ・ナノ炭素材料軽量導線の開発
- ・ナノ炭素材料フレキシブル薄膜の開発
- ・ナノ炭素材料電磁波吸収部材の開発
- ・ナノ炭素材料大量生産技術の開発等

を想定する。

## ② 委託事業（平成26年度～28年度）

分散体評価技術・安全管理技術・革新的応用材料開発・革新的薄膜形成技術開発（新規公募）

### 目的

これまでの研究のうち、ナノ炭素材料の実用化に重要な、CNT複合材料化研究とグラフェンの基盤的研究開発は次のステージに移行し、グラフェン、多層CNT、フラーレンの実用化研究を新たに追加、実施することで、ナノ炭素材料全般の実用化を促進することを目的とした。

### 実施内容

プロジェクトは新たなステージに立ったという認識から、「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」を改名し、「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」とした。また、応用研究を中心とした構成とした。基盤研究は公共性が高い内容と、革新的な内容に絞って実施した。

(1) プロジェクト期間 平成22年度～28年度（7年間）

(2) 規模（平成26年度～28年度）

・事業費総額 71億円（予定）

・NEDO予算総額 46億円（予定）

(3) 各研究開発の期間

新たな応用研究開発項目と基盤研究開発項目を加え、プロジェクトの実施期間は平成28年度までであった。

従来の応用研究開発項目、基盤研究開発項目は平成25年度、ないし平成26年度中に終了した。

## 4. 評価に関する事項

### 4. 1 研究開発戦略検討委員会並びに技術推進委員会

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した。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した。

・研究開発戦略検討委員会

開催日：平成28年11月30日

・技術推進委員会

開催日：

平成 26 年度：10 月 14 日、12 月 4 日、（平成 27 年）4 月 8 日

平成 27 年度：8 月 26 日、10 月 20 日、12 月 22 日、（H28）2 月 24 日

平成 28 年度：1 月 31 日、3 月 6 日

#### 4. 2 プロジェクト評価

プロジェクトの前半（平成 22 年度～25 年度）の成果に対して、NEDO が選定した外部有識者（大学研究者、企業研究者）により構成された事後評価分科会を平成 27 年 9 月 11 日に開催した。

分科会の各委員より、非常に高い評価を頂き、プロジェクト全体評価の中の「研究開発の成果」では、満点の 3.0 点を頂いた。また、多くの有意義なコメントを頂き、プロジェクト後半（本プロジェクト：平成 26 年度～平成 28 年度）にそれらを取り入れ、運営を行った。

#### 4. 3 シンポジウム等

「カーボンナノチューブ発見 25 周年記念シンポジウム（2016-CNT25）」を開催

AIST は 11 月 15 日から 18 日まで、東京都内で「カーボンナノチューブ発見 25 周年記念シンポジウム（2016-CNT25）」を国立研究開発法人新エネルギー産業技術開発機構、日本電気株式会社、日本ゼオン株式会社、技術研究組合単層 CNT 融合新材料研究開発機構（TASC）他と共に開催した。

1991 年の日本でのカーボンナノチューブ発見から今年で 25 周年を迎えることを記念した国際シンポジウムであり、国内外の著名な研究者や、TASC、NEDO PJ 実施者の方々に、最新の学術研究成果やカーボンナノチューブの産業応用最新状況について講演いただいた。



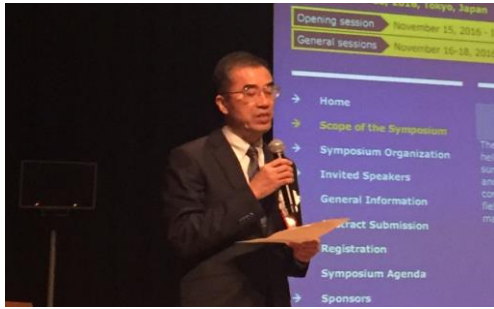
挨拶する経済産業省保坂審議官



挨拶する産総研金山副理事長

初日（15日）はイイノホールにて開催し、420 名の方の参加を得て、午前中はオープニングセレモニーで、飯島澄男産総研名誉フェロー、遠藤守信信州大学らの基調講演が行われた。





挨拶するNEDO佐藤理事



基調講演（飯島澄男産総研名誉フェロー）

午後のIndustrial Application Sessionでは、荒川公平ゼオンナノテクノロジー(株)社長、畠賢治産総研ナノチューブ実用化研究センター長の他、昭和電工(株)、東レ(株)ら、CNTの応用開発をリードする国内著名企業の講演が行われ、海外からは、Shoushan Fan (精華大学、中国) Esko Kauppinen(Aalt Univ.、フィンランド)、Young Hee Lee (Sungkyunkwan Univ.、韓国)、Otto Zhou (Univ. of North Carolina、米国)の海外の著名研究者の講演が行われた。



講演(荒川公平ゼオンナノテクノロジー(株)社長)



講演(畠賢治産総研ナノチューブ実用化研究センター長)

2日目(16日)からは、会場を東京工業大学蔵前会館(大岡山)に移して行われ、TASC SessionではTASCの成果の他、国内企業のCNT応用製品が展示された。

最終日(18日)まで、多くの方が参加し熱心な議論が行われ、盛会裏に終了した。





会場の様子（イイノホール）



ポスターセッションの様子（東工大蔵前会館）

## 5. TASC以外の委託事業の目標

### 5-1 ②—2「ナノ炭素材料の分散体評価技術の開発」

(担当機関：山形大学)

ナノ炭素材料の製膜や他材料との複合化には、液体中に分散したナノ炭素分散液が頻繁に用いられる。最終的に得られる製品の特性はナノ炭素材料の分散状態に大きく左右されるので、その評価は非常に重要である。しかしながら、液体中に分散状態にあるナノ炭素材料の評価技術は確立されておらず、一般に用いられる電子顕微鏡や原子間力顕微鏡などの手法では、液体を蒸発させて乾燥状態にしたり、固体基板上に固定したりしなくてはならない。これらの操作は分散状態に影響を及ぼし、観察結果は分散状態を直接反映したものでないので、液中分散しているナノ炭素材料を直接観察できる手法の開発が必要不可欠である。

そこで、本プロジェクトでは、液体中に分散状態にあるナノ炭素材料、特にグラフェンを直接観察することのできる顕微鏡技術を開発する。

### 5-2 ②—3—4 「ナノ炭素材料の革新的応用材料の開発」

(担当機関：スペースリンク株式会社)

#### 1) 研究開発成果の概要

①現在、カーボンナノチューブ (CNT) キャパシタは、従来の素材では実現できなかった新しい機能を持つ蓄電デバイスとして高性能化が期待されている。しかしながら、カーボンナノチューブは強力な再凝集性を持つため、理論値の十分の一程度しか容量が出ないという問題があった。この問題を本研究開発により解決する。

②単層カーボンナノチューブで電気二重層キャパシタを試作し、鉛電池を超えてニッケル水素電池並の容量を実現する。

③単層 CNT キャパシタのサンプルをユーザに配布して評価を受ける。

## 6. 研究開発項目 ①-4～11(助成事業)の目標

### 6-1 ①-4 高耐熱・高熱伝導高分子複合部材

#### 「高熱伝導高分子複合材料(放熱材料)の開発」

(助成先：日本ゼオン株式会社)

ナノ炭素材料の中でも特にカーボンナノチューブはその長尺さ故に、導電性材料、熱伝導性材料、強化材としての性能が期待されている。

しかしこれらを効果的に活用し実用化した例は乏しく、カーボンナノチューブのポテンシャルを活かした製品の早期実現は学術の世界、産業の世界の両方から期待されていた。

そこで本プロジェクトではカーボンナノチューブの用途開発の一環としてカーボンナノチューブのパスを利用した熱伝導シートの開発を志向した。

### 6-2 ①-4 高耐熱・高熱伝導高分子複合部材

#### 「ナノ炭素材料高耐熱・高熱伝導高分子複合部材の開発」

(助成先：日本ゼオン株式会社)

石油掘削や化学プラント、圧縮機、発電用途など、より高温で高圧な環境でも使用可能な材料が求められている。接続部には漏れなどを防止することを目的として柔軟性のあるゴム材料がシール材として用いられているが、金属や樹脂材料に比べて耐熱性に劣る。

そこで、本プロジェクトは、高温・高圧環境下でも使用可能で、更に実用的な材料とするために、低温特性と長期シール性(長寿命性)といった品質を満たす材料を開発する。

具体的な目標値は下記の通りである。

ニーズ	代用特性	試験法	目標	現状の水準 (CB配合)
A. 高温耐性	230℃×70hr 試験後の破断強度の変化率	ASTM D412C	50%≧	50%<
B. 低温耐性	TR10	ASTM D1329	0℃≧	5℃
C. 高圧耐性	破断強度	ASTM D412C	2.3MPa<	2.0MPa
D. 長期シール性	圧縮永久歪(230℃×70hr後)	ASTM D395 Method B	50%≧	90%<

### 6-3 ①-4 高耐熱・高熱伝導高分子複合部材

#### 「界面化学制御によるCNT複合材料のイノベーションと実用化」

(助成先：日信工業株式会社)

物理的強度だけでなく、化学的強度に優れたCNT複合材料の創出が強く望まれている。これまでの研究でCNT複合材料の化学的強度はCNTとゴムの界面相互作用が影響していることがわかっており、界面の化学的制御技術の確立が必要である。本事業では物理的強度のみならず化学的強度にも優れたCNT複合材料を創出することを目的とし、資源開発用シール材、CNT複合面状発熱体、高耐熱性シリコンゴムの実用化を目指す。

### 6-4 ①-5 高強度複合材料

#### 「カーボンナノチューブを活用したCFRP製スポーツ用品の開発」

(助成先：ミズノ株式会社)

CNTの複合材料化においては、従来から分散性に関する課題、およびCNTがもたらす機械的特性の向上メカニズムが不明瞭な点が課題として挙げられていた。

そこで、本プロジェクトでは、CNTの特殊な表面処理加工技術を利用することで、凝集体から解放される見込みのあるCNTを得ること、およびマトリックス樹脂と親和性の高い官能基が導入されたCNTを得ること、この両者を満足することで機械特性の20%向上を目標に、軽量化を目指したゴルフクラブ用カーボンシャフトを開発する。

### 6-5 ①-5 高強度複合材料

#### 「ナノ炭素材料高強度複合材料の開発」

(助成先：東洋樹脂株式会社)

本プロジェクトではキャビテーションプラズマ(CP)処理と液添コンパウンドの技術を用いて高強度PA6/CNTコンポジット樹脂を開発する。

実用課題として、高強度化(PA6 Blank品と比べ、引張強さ：50%向上、曲げ強さ：30%向上、衝撃強さ：維持)を実現させる事に加え、量産化に適用させるべくコンポジット樹脂を高速かつ安定的に作製できる技術を確立させる事が挙げられる。

## 6-6 ①-6 高電子移動度半導体デバイス

### 「イオンを用いない金属型・半導体型CNT分離の実用化技術開発」

(助成先：日本電気株式会社)

CNTを薄膜トランジスタなどに応用するためには金属型・半導体型に分ける必要がある。従来の技術では、分離の際に用いるイオン性分散剤のため、塗布・印刷特性、デバイス特性が劣化する課題があった。電界誘起層形成法(ELF法)はイオンを用いないCNT分離技術であり、これにより塗布・印刷特性に優れ、高性能で安定的に動作するデバイスが得られる。本プロジェクトでは本分離技術による大量分離などの実用化技術を開発する。

## 6-7 ①-6 高電子移動度半導体デバイス

### 「半導体型単層カーボンナノチューブ半導体ポリマー複合体トランジスタの開発」

(助成先：東レ株式会社)

現在、半導体デバイスは真空や高温を駆使して多量のエネルギーを消費する製造プロセスが用いられているが、低コスト・省エネの観点から印刷技術による製造が可能な材料が注目されている。中でも半導体型単層CNTは、シリコン以上の高い半導体ポテンシャルを有しており、研究開発が盛んに進められているが、量産レベルの技術はない。そこで本プロジェクトでは、半導体型単層CNTトランジスタの高性能化および塗布製造技術の確立に取り組み、ICタグ、ディスプレイ、センサーなどでの早期の事業化を目指す。

## 6-8 ①-6 高電子移動度半導体デバイス

### 「ウェーハ状大面積グラフェンを活用したテラヘルツ帯デバイスの開発」

(助成先：住友電気工業株式会社)

グラフェンは、その優れたキャリア輸送特性から、テラヘルツ帯で動作する高周波トランジスタへの応用が期待できる。実用課題として、大面積ウェーハ上に特性や層数が均一なグラフェンを得ること、および、テラヘルツ帯での特性を得るためのデバイス構造の開発が重要になる。

そこで、本プロジェクトでは、実用化・量産化に適した4インチウェーハ上にグラフェンを形成し、テラヘルツ帯動作が可能なグラフェントランジスタを開発する。

## 6-9 ①-7 軽量導線

### 「ナノ炭素材料軽量導線の開発」

(助成先：帝人株式会社)

自動車など輸送機器用ワイヤハーネス軽量化のため、CNT等のナノ炭素材料による軽量・高導電性の導線が注目され開発されている。しかし従来開発されていたCNT導線は導電率が低いことが大きな課題であった。そこで、本プロジェクトでは、eDIPS法で合成される高品質のCNTを用い、湿式紡糸法により高導電性を有する実用レベルのナノ炭素材料軽量導線を開発する。

## 6-10 ①-7 軽量導線

### 「ナノ炭素材料軽量導線の開発」

(助成先：古河電気工業株式会社)

古河電気工業株式会社は信州大学との共同研究によって、世界トップのCNT線の体積抵抗率  $6.3 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}$  を達成している。しかし、歩留まりが低いこと、長尺紡糸技術が確立していないことから、CNT電線の実用化に向けたアプリケーション開発が進んでいない。

そこで本プロジェクトでは、電子部品向け電線として実用化に不可欠なJIS等の各種規格試験を実施し、顧客から評価を得て製品仕様に落とし込むために、量産ラインで試作可能な50m以上の極細CNT電線のサンプルを作製することを研究開発の目標とした。

## 6-11 ①-8 フレキシブル薄膜

### 「ナノ炭素材料の実用化技術開発／CNT透明導電膜の開発」

(助成先：東レ株式会社)

近年スマートフォン、タブレットPCをはじめとするタッチパネルを搭載した電子デバイスの市場が急拡大している。市場ではフレキシブル性(曲げ、引っ張りなど)が高く、安価な導電素材が要求されており、CNTは、フレキシブル性の高い透明導電素材としての適用が可能である。ITOフィルムの透明導電特性到達を具体的なターゲットとして開発を進める。タッチパネル用透明導電フィルム要求特性(透過率：90%以上(基材込み)、表面抵抗値：300  $\Omega/\square$ 以下)

**6-12 ①-8 フレキシブル薄膜**  
**「ナノ炭素材料フレキシブル薄膜の開発」**  
**(助成先：株式会社ユーテック)**

1) 研究開発成果の概要

カーボンナノチューブ(CNT)の中空部分を利用した分離膜の工業化を実現するにあたり、既往文献では直径が1mm程度であり、膜の柔軟性に難点があったのに対し、本プロジェクトでは、8inch基板に、DWCNTを熱CVD方式により垂直成長させ、合成されたDWCNT Forestの間隙を高分子気相重合法を用いて埋設させることにより、フレキシブルな物質分離膜の開発に成功した。

2) 研究開発成果の目標

現在、上水の原料となる淡水不足は世界的に進行しており、今後、危機的な状況が予想されている。そこで、本プロジェクトでは、合成基板上に乾式で垂直に成長させたDWCNT Forestのフィルムを活用して、DWCNT中空部分を利用したナノ炭素材料フレキシブル水処理膜の合成製造プロセスと、その装置の工業化開発を行った。本開発におきまして、高流束(High Flux)かつ長寿命なナノカーボンコンポジット水処理膜を実現させ、水処理にかかる所要動力を低減させ、エネルギー消費の抑制を図ることを目的とした。

**6-13 ①-9 電磁波吸収部材**  
**「グラファイト/グラフェンパウダーを活用した機能性複合材料の実用化」**  
**(助成先：パナソニック株式会社)**

グラファイト/グラフェンパウダーを添加した複合材料が、自動車衝突防止システムで用いられるレーダーの不要電波を吸収できることを見出した。

しかし、実用課題として、添加するグラファイト/グラフェンパウダーの安定生産、そのパウダーを複合材料とした場合の電波吸収性能の安定化が重要になる。

そこで、本プロジェクトでは、グラファイト/グラフェンパウダーの安定生産技術確立、複合材料の生産技術確立をテーマに開発を行った。

**6-14 ①-10 高密度エネルギーデバイス**  
**「カーボンナノチューブを活用したメタン直接改質法によるLIB用マリモ状MWCNT-Si負極材料の実用化研究開発」** (助成先：戸田工業株式会社)

シリコン粒子は、エネルギー容量が大きく(3750-4200mAh/g)、現在の炭素材料(372mAh/g)の凡そ10倍で、次世代高容量LIB用負極材料として期待されている材料である。

実用化課題としてLIB Si負極では、Liの挿入脱離によるSiの膨張・収縮が発生し、結晶崩壊が起き、粒子間の導電経路が欠落する。その結果LIBの寿命特性の悪化が生じる。

また充放電で新しい負極表面などでの副反応などにより初回充放電効率が低く、電池容量を大きく出来ないなど課題がある。

即ち

① 膨張・収縮が大きく、LIBのサイクル特性が良くない。

② 初回充放電の効率（初回クーロン効率）が低い。

と言う課題があり、この改良が、Si負極の実用化には、重要になる。

Si結晶の崩壊に関しては、本研究では、平均粒子径200nmのSi粒子を粉砕法で作製し、Liの挿入・脱離での結晶崩壊を防ぎ、ナノSi粒子間の導電経路を確保する目的でMWCNTの活用を実施した。

本プロジェクトではNano-Si二次粒子中に触媒を包含させ、メタン直接改質法によりMWCNTで二次粒子内外を修飾したマリモ状粒子を合成し①の課題を克服し、さらにこの粒子を電解処理することで②の課題の解決し、LIB用負極材料として膨張・収縮の少ない、初回クーロン効率の高いSi系材料を開発する。

目標とする値は、膨張1.5倍以下で、これは既に達成をした、

初回クーロン効率の目標は90%以上であるが、現在83%の値が得られている。実用化に向けて、更に向上させたいと開発を進めている。

## 6-15 ①-10 高密度エネルギーデバイス

### 「カーボンナノチューブを活用した熱電変換素子の開発」

(助成先：日本ゼオン株式会社)

本プロジェクトは、カーボンナノチューブ（以下、CNT）の導電性、柔軟性を生かした、実用レベルに耐える耐久性に優れたフレキシブル有機熱電変換素子を開発することを目標とする。また、研究成果の実証として、発電モジュールを作製しエネルギーハーベスティングシステムの動作検証も行う。

センサーネットワークの実現には、エネルギーハーベスティングによる独立電源が必須であるとされている。有機熱電変換素子の場合、「安価」、「軽量」、構造体の形状に合致する「フレキシブル性」の特長を活かすことができる

ナノ炭素材料であるCNTは、有機熱電変換素子の中では、高いゼーベック係数を有しており熱電変換素子の有力な材料である。特に、日本ゼオンが産総研と共同開発したSG(スーパーグロス)CNTは、従来のCNTにはない独自の特徴を有しており、熱電変換素子としての期待も大きい。

しかし、実用課題として発電力が小さいことが課題である。熱電変換素子の性能を示す性能指数ZT

$(ZT=S^2 \times \sigma \times T / \kappa)$  S:ゼーベック係数 $\mu/K$ 、 $\sigma$ :導電率S/cm、 $\kappa$ :熱伝導率mW/K)

を上げることが重要になる。また、これまであまり検討されていなかった、素子の安定性に



ついでの評価も行う。

そこで、本プロジェクトでは、 $ZT > 0.5$ 、 $80^{\circ}\text{C}$ における30日後の発電電圧維持率50%を目標とし、さらにこの技術を用いた発電モジュールを開発する。

**6-16 ①-10 高密度エネルギーデバイス**  
**「ナノ炭素材料を用いる有機薄膜太陽電池デバイスの開発」**  
(助成先：三菱化学株式会社)

エネルギーセキュリティの観点から、多様化、分散化に資する、ナノ炭素材料を用いた高効率なシースルーフレキシブル有機薄膜太陽電池デバイスを開発する。実用サイズのデバイスで5%以上の変換効率及び高意匠性と高耐久性を兼ね備えたデバイス設計を行い、それに必要なナノ炭素材料の改良、量産化技術の確立、および使用条件の最適化を行う。また、最終的にユーザー評価による実用性判断を行う。

**6-17 ①-11 大量生産技術**  
**「高効率CNT合成技術の開発」**  
(助成先：日本ゼオン株式会社)

スーパーグロース法単層CNT (SGCNT) をコアマテリアルとした新事業を創出・拡大し、世の中に貢献していくためには、圧倒的低コストのSGCNT量産技術の開発が必須であると捉えている。

そこで、本プロジェクトでは、収量 $10\text{mg}/\text{cm}^2$ 以上且つ炭素変換効率30%以上の高効率CNT合成基盤技術、ならびに、その量産化に必要な触媒成膜基盤技術及び回収・洗浄基盤技術を開発する。

**6-18 ①-11 大量生産技術**  
**「ナノ炭素材料大量生産技術の開発（フラーレン分離）」**  
(助成先：昭和電工株式会社)

フラーレンは非常にユニークな特性を有し、有機系太陽電池等の高付加価値用途では実用化に向けた製品開発が進んでいるが、その他の用途では、既存材料との価格差等から産業応用は当初期待したほど進んでいない。

そこで、本研究開発では、単体フラーレンのコストダウンを目指し、燃焼法で得られた混合フラーレンから単体フラーレンへの分離生産効率を大幅に向上させることを可能にする技術を開発する。また、ベンチスケールカラムでの実証テストを行い、生産効率の向上を確認する。

**6-19 ①-11 大量生産技術**  
**「酸化グラフェン大量生産技術の確立」**  
(助成先：株式会社日本触媒)

酸化グラフェン(GO)は黒鉛を液相酸化して剥離することによってトップダウン的に合成されるため、安価に大量生産が可能であると言われてきた。しかし実際には、強酸(濃硫酸)を溶媒として使用し、系内に爆発性の7価マンガン化合物(七酸化ニマンガン)が生成する危険な酸化反応を経由するため、スケールアップが足踏み状態にある。

本プロジェクトでは、安全且つ安定的に黒鉛の酸化反応を制御できる条件を確立し、酸化グラフェンのベンチスケールでの製造(～10kg/day)を実証する。

**6-20 ①-11 大量生産技術**  
**「高濃度カーボンナノチューブ分散液の作製及び量産化技術の構築」**  
(助成先：KJ特殊紙株式会社)

市販されている多層CNTの中でも、比較的導電性の良いとされる平均直径20nm以下の多層CNTの高濃度分散液の量産化技術を構築し、さらにはその技術を単層CNTに応用し、得られた分散液を電線用途、面状発熱体用途、導電性エラストマー用途、二次電池電極用途等に活用していくことを目標とする。

**6-21 ①-11 大量生産技術**  
**「カーボンナノチューブ超高分散材料の大量生産技術の開発」**  
(助成先：株式会社GSIクレオス)

カーボンナノチューブ(CNT)は、その微小サイズ、構造により、特に添加材として様々な有用な機能を発現するが、同時にその微小サイズ由来の強い凝集により、マトリックス材料中に添加しても容易に分散せず、機能発現を妨げる事が世界的な課題となっている。機能を良好に発現させる為には、CNTをマトリックス材料中に高分散させる事が重要である。本プロジェクトでは、工業的な量産技術を用い、凝集体を良好に解砕(以降、ほぐし品)し、アスペクト比が維持されたCNTを大量に得る事を目的とする。

**6-22 ①-11 大量生産技術**  
**「ナノ炭素材料大量生産技術の開発」**  
**(助成先：株式会社名城ナノカーボン)**

高品質な単層カーボンナノチューブを合成する手法として、アーク放電法がよく知られている。しかし、実用課題としてアーク放電法では、連続生産ができず、バッチ生産にとどまるため、工業化においては限界があった。そこで本プロジェクトではCVD法で流動気相成長法の一種で、産総研が開発したeDIPS法をベースにした、連続生産技術の開発を行う。

**6-23 ①-11 大量生産技術**  
**「フラーレン類生産性向上技術開発と実証試験」**  
**(助成先：昭和電工株式会社)**

ナノ炭素材料として、フラーレンはフロンティアカーボン社が2003年から工業化し、すでに10年以上が経過している。この間の検討で、市場では、フラーレンの各種効能は認められているものの、コストパフォーマンス面が課題で本格使用が進んでいない。実用課題として、コストパフォーマンスに対する一段の向上要求に応えることが重要になる。

そこで、本プロジェクトでは、燃焼法によるフラーレン合成の生産効率を2倍以上にすることが可能な技術を開発し、ベンチスケール合成炉での実証試験を実施する。

**6-24 ①-11 大量生産技術**  
**「ナノ炭素材料大量生産技術の開発」**  
**(助成先：マイクロ波化学株式会社)**

グラファイトから剥離して調製されたトップダウン方式での薄層グラフェンの市場は、2015年当時は小さく、安価大量に供給できるメーカーはなかった。化学剥離法では強酸を用いるので安価に大量製造することは難しい。一方、黒鉛はマイクロ波をよく吸収するので、マイクロ波により活性化しやすい。そこで、本プロジェクトでは、マイクロ波により20層以下の積層グラフェンを安定生産できる技術を確立する。さらに10層以下にチャレンジして、剥離法で将来の(単層)グラフェンへの可能性を開く。

### 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

カーボンナノチューブ、グラフェ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。一方、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。

本プロジェクトでは、単層CNTの複合材料化に取り組み、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きた。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きている。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年度から実施してきた。

また、世界の開発状況を分析するとナノ炭素材料（単層CNT、多層CNT、グラフェン等）が新たな実用化の段階に入ってきたと捉えて、本研究開発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とにした。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した。

平成26年度から平成28年度には以下の研究開発項目を実施した。

- 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した。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った。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した。

## 1.2 研究開発の目標

本プロジェクトでは、これまで日本が発見およびその後の研究の進展に大きく貢献してきたカーボンナノチューブおよびグラフェンなどのナノ炭素材料について、その実用化を加速し、ナノ炭素材料を基盤とした産業を立ち上げることを目指す。この民間企業のナノ炭素材料の実用化を強化するため、ナノ炭素材料実用化の障害になっている、ナノ炭素材料安全性評価技術、ナノ炭素材料の複合材料を他の材料と差別化するためのナノ炭素材料分散体評価技術、及び革新的材料開発を行う。(目標の詳細はⅡ章 p.2-3~p.2-4 各研究開発項目のプロジェクト目標を参照下さい。)

## 1.3 研究開発内容

上記目標の達成のため、各研究開発項目において、以下のテーマを設定し、研究開発をおこなった。

研究開発項目②-1-2「ナノ材料及びその応用製品の排出・暴露評価技術の確立」

- (a) 自主安全管理支援のための排出・暴露評価技術の開発 (2.1.1)
- (b) 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 (2.1.2)
- (c) 自主安全管理支援のためのケーススタディ報告書の作成と技術普及 (2.1.3)

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」

- (a) 溶媒中の分散体評価技術開発 (2.2.1)
- (b) 母材中の分散体評価技術開発 (2.2.2)
- (c) 不純物等を除去したCNT分散体の評価技術開発 (2.2.3)
- (d) 市販CNT分散液中のCNT分散体の評価 (2.2.4)
- (e) 高性能・半導体CNTインクの評価技術開発 (2.2.5)
- (f) 紡糸可能な分散体の評価技術開発 (2.2.6)
- (g) 塗布可能な分散体の評価技術開発 (2.2.7)

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」

- (a) CNTゴム・樹脂複合材料開発 (2.3.1)
- (b) マイクロスーパーキャパシタ開発 (2.3.2)
- (c) CNT銅複合材料開発 (2.3.3)

#### 研究開発項目②-3-5「ナノ炭素材料の革新的薄膜形成技術開発」

- (a) プラズマCVDによるグラフェン原子層フィルムの開発 (2.4.1)
- (b) 高分子焼成法による高品質多層グラフェン膜の開発 (2.4.2)
- (c) 液相プロセスによる剥離グラフェン・集積膜の開発 (2.4.3)

#### 1.4 各研究開発項目の成果要約

各研究開発項目の成果の要約は以下の通りである。

#### 研究開発項目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」

本研究項目の各テーマでは、これまでに次の優れた成果が得られている。

##### (a)「自主安全管理支援のための排出・暴露評価技術の開発」(2.1.1)

ナノ炭素材料の粉体及びその複合材料を取り扱う現場において飛散した炭素材料を計測する手法の開発を行うとともに、現場計測や模擬排出試験により排出・暴露評価事例を集積し、「ナノ炭素材料の排出・暴露評価の手引き」を作成して、普及を図った。本研究テーマに関連する基本計画およびNEDOプロジェクト実施計画書における最終目標をすべて達成した。

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、ナノ炭素材料の複合材料の加工・使用・廃棄における飛散物に対する懸念が大きいことから、排出・暴露評価の手引きの普及を進め、ナノ炭素材料の適切な安全管理の支援と、その応用開発の促進に貢献する。

##### (b)「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」(2.1.2)

応用製品に使用するナノ炭素材料の培養細胞試験を活用した簡易な有害性評価手法のために最低限必要な試験項目や試験系を設定し、動物試験による補完データも含めた安全性試験総合手順書を策定し、普及を図った。本研究テーマに関連する基本計画およびNEDOプロジェクト実施計画書における最終目標をすべて達成した。

ナノ炭素材料は、今後、その用途から、物理化学的特性が異なる製品が多く世の中に出されるものと考えられる。その状況を入念に調査し、必要ならば本研究成果を活用して、それぞれのナノ炭素材料に対応した安全性評価を実施し、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。

##### (c)「自主安全管理支援のためのケーススタディ報告書の作成と技術普及」(2.1.3)

ナノ炭素材料やその応用製品を対象に、排出・暴露量や安全性を評価できる自主安全管理支援技術を開発し、排出・暴露評価の手引き、安全性試験総合手順書、ケー

スタディ報告書を通して、事業者へ評価技術や事例を普及させるとともに、国際標準化活動を行った。本研究テーマに関連する基本計画およびNEDOプロジェクト実施計画書における最終目標をすべて達成した。

今後もCNTやグラフェンなどのナノ炭素材料を開発・製造・使用する事業者に対し、自主安全管理支援を引き続き行い、ナノ炭素の材料実用化に貢献する。ナノ炭素材料は、今後、その用途から物理化学的特性が異なる製品が多く世の中に出されるものと考えられ、それぞれに対応した安全性評価が必要になると予想される。本研究成果を活用するとともに内外の研究動向及び規制動向に注意し、多種多様なナノ炭素材料に対する自主安全管理の支援を行っていく。

## 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」

本研究項目の各テーマでは、これまでに次の優れた成果が得られている。

### (a)「溶媒中の分散体評価技術開発」(2.2.1)

溶媒中のCNT分散体評価技術として、サイズ分布、バンドルの間隔・ほぐれ、分散液の導電率・粘度の評価手法の開発に成功した。これらを活用しナノ炭素に最適な分散体開発の指針を策定し、評価技術をマニュアル化して外部機関に提供した。

本研究テーマに関連する基本計画およびNEDOプロジェクト実施計画書における最終目標をすべて達成した。

これらの溶媒中の分散体評価技術を活用して、用途開発企業のCNT分散液中の分散体評価を行った。具体的には分散体評価レポートを基に、企業のCNT分散液の開発を支援し、CNT分散工程管理を行うための技術移転を進めた。また、用途開発企業の要望に応じて簡便で定量的な評価手法を選定し技術移転を行った。一方、研究開発項目②-2、②-3-4における他テーマのグループと連携し、溶媒中の分散体評価技術を生かしながら、他テーマにCNT分散液の提供を行い、研究開発において相乗効果が得られるよう努めた。

### (b)「母材中の分散体評価技術開発」(2.2.2)

複合材中のCNT分散およびネットワーク構造を2 $\mu$ mの精度で可視化するロックイン式サーマルスコープ法を確立した。さらに用途開発企業等の作製した材料に対し適用し、作製指針を提示した。本研究テーマに関連する基本計画およびNEDOプロジェクト実施計画書における最終目標を大幅に達成した。特に本方法により、シミュレーション結果との対応が可能になり、シミュレーションの精度の向上に貢献するだけでなく、分散・凝集に関わるプロセスに対して、シミュレーションからの知見をもちいて、プロセス設計が可能になる。さらに、静的に得られるであろう最終的な構造予測も可能になり、CNT複合材の開発のスピード化、複合材の性能向上に大きく貢献すると期待される。

開発した各種評価技術および情報資産については産総研のCNTアライアンス事業等に引き継ぎ、用途開発企業におけるCNT事業の創生および発展に貢献する。

(c) 「不純物等を除去したCNT分散体の評価技術開発」(2.2.3)

原料CNT集合体や分散処理を施したCNT分散体に含まれる、短尺CNT、炭素不純物等を分離する技術、並びにこれら不純物等を評価する技術を開発した。また不純物等の要素がCNT複合材料の特性に与える影響について明らかにした。これらにより、全ての最終目標を達成した。

開発したCNT分散体の分離技術並びに評価技術は、CNTアライアンス事業における共通基盤技術として活用される。即ちCNTアライアンス事業で受け入れる民間企業へと技術移転され、さらに産総研と共同で研究開発を行うことで、CNT実用化を目指す。

(d) 「市販CNT分散液中のCNT分散体の評価」(2.2.4)

日本および海外メーカーの種々の市販CNTの初期・分散状態を評価して特徴を見出し、それぞれに適した分散方法を明らかにした。さらに、CNTの特徴に応じて、それぞれに適した用途を提案し、用途に適したCNT分散液中の分散体の構造を評価した。本研究テーマに関連するNEDOプロジェクト実施計画における最終目標はすべて達成した。今後は、用途開発企業のCNT製品開発を支援し、新規参入する企業が迅速にCNTの性能を活用した用途開発ができるよう、種々のCNTの初期・分散状態評価および分散手法に関する知見を活用してCNTの用途開発を加速させる。本プロジェクトで得られた評価・分散技術および情報資産は産総研のCNTアライアンス事業に引き継ぐ。

【九州大学】(再委託先)

超分子ポリマーの可逆性(ポリマー形成/モノマーへの解離)を利用して、可溶化剤を含まないsem-およびmet-SWNTの高選択分離を達成した。本可溶化分子は、SWNTの上で逐次的に超分子ポリマーを形成するという手法のため、大スケールでの高純度分離精製への展開が期待される。

(e) 「高性能・半導体CNTインクの評価技術開発」(2.2.5)

分離に用いる数種類の陰イオン界面活性剤のデバイスに与える影響について、デバイスを試作して詳細に解析した。その結果から、ターゲットとなる陰イオン界面活性剤を除去し、非イオン型に置換することによりデバイス特性が大幅に向上することを見いだした。さらに、クロスフロー濾過による効率的な界面活性剤の置換法を開発した。また、半導体分離と同時に直径分離を行うことによりバンドギャップのそろった半導体インクを作製することが可能となり、そのインクを用いたデバイス試作により、デバイス特性の向上を確認した。以上の結果を通じて、上記高性能半導体CNTインク評価技術を確立した。本研究テーマに関連するNEDOプロジェクト実施計画における最終目標はすべて達成した。



今後は、本事業で得られた成果をベースに、関連企業と共同で、単層CNTデバイスの実用化を目指した研究開発を継続して行う予定である。

(f) 「紡糸可能な分散体の評価技術開発」(2.2.6)

長尺なCNTファイバーを得るために必要なCNT分散体の条件を明らかにするとともに機械的特性および導電率の良好で長尺な連続CNTファイバーの開発に成功した。本研究テーマに関連するNEDOプロジェクト実施計画における最終目標はすべて達成した。開発した各種評価技術および情報資産については産総研のCNTアライアンス事業等に引き継ぎ、用途開発企業におけるCNT事業の創生および発展に貢献する。

本プロジェクトにて長尺なCNTファイバーを得るために必要なCNT分散体の条件を明らかにするとともに機械的特性および導電率の良好で長尺な連続CNTファイバーの開発に成功した一方、得られるCNTファイバーの断面形状、紡糸速度等解決すべき課題はまだ多く残されており、今後、CNTファイバーの更なる高機能化を目指し、研究開発を進めていき、CNTファイバーの用途開拓のために貢献する。

(g) 「塗布可能な分散体の評価技術開発」(2.2.7)

塗布可能な分散体の評価技術として、CNTペーストの形状保持性・粘性・粘弾性、分散体のサイズ・凝集挙動、CNTネットワーク構造の破壊回復挙動の評価手法開発に成功した。これらを活用して、平坦性に優れたCNT/異種材料の成膜を達成した。本研究テーマに関連するNEDOプロジェクト実施計画における最終目標は達成した。

今後は、開発した塗布可能な分散体の評価技術を活用して、用途開発企業のCNT膜およびCNT複合膜の開発を支援し、CNT膜製品の実用化を加速させる。本プロジェクトで得られた評価技術および情報資産は産総研のCNTアライアンス事業に引き継ぐ。

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

本研究項目の各テーマでは、これまでに次の優れた成果が得られている。

(a) 「CNTゴム・樹脂複合材料開発」(2.3.1)

(1) 炭素繊維/CNTハイブリッド複合材料の開発

CNTをエポキシ中に良分散し、かつ量産可能な分散技術を開発することによりCNTをエポキシ中に解繊、分散する技術の開発を行った。作成したCNTエポキシ溶液を炭素繊維プリプレグ界面に添加し、これをオートクレーブで成形することで、CNTネットワークと炭素繊維を連結することが出来た。実際に導電率や機械強度を測定した結果、目標値をクリアすることに成功した。また、工程管理技術として、CN

Tとエポキシの粘度と弾性率の周波数依存性を評価する手法を開拓した。今後、本技術は航空機用途や自動車用途への拡大を期待している。

## (2) 耐熱性ゴム・樹脂の開発

耐熱性ゴム（CNT—ゴム複合材）については、SG—SWCNTについて最も顕著な効果を確認することが出来た。CNTゴムマスターバッチを二軸混練機を用いて製造するプロセスの開発を行った。これにより安価に大量に、安定的にCNTゴムマスターバッチの供給が行えるようになった。耐熱性の評価においては通常 200°Cで使用するフッ素ゴムを 350°Cで 24 時間使用できることを確認した。

今後の課題としては、製品として必要な寸法安定性を達成すること、量産性における安定性を確保すること、製造における工程管理技術の確立などが挙げられる。

耐熱性樹脂（CNT—樹脂複合材）については、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）に対して、CNTとくにSG—SWCNTを添加することにより耐熱性を向上することを試みた。PEEK単体では 450°Cにおける重量変化は 18%であったのに対して、CNTを 5 wt%添加した試料では 0.45%まで低減することが確認され、引張強度、曲げ強度ともに大きく向上させることに成功した。

以上から、本研究テーマでは基本計画に示す最終目標についてすべて達成した。

本プロジェクトで得られたCNT複合材製造技術、評価技術および情報資産は産総研のCNTアライアンス事業に引き継がれる。

## (b) 「マイクロスーパーキャパシタ開発」(2.3.2)

マイクロスーパーキャパシタを歩留まり 98%で製造するプロセスを確立し、10 個のマイクロスーパーキャパシタを直列接続することで作動電圧 10 Vでの駆動に成功した。CNT膜厚 10  $\mu\text{m}$ 以上のCNT楕型電極形成プロセスと、高比表面積のCNT塗工膜の開発により、電気容量を 1.6 倍増加し、最終目標である 0402 サイズで 100  $\mu\text{F}$  相当の電気容量を有するCNTマイクロスーパーキャパシタ作製の要素技術を確立した。さらに内部抵抗低減に適した電極デザインを明らかにし、且つ、フレキシブル・ストレッチャブルデバイス応用の可能性を実証することで、CNTマイクロスーパーキャパシタの優位性を生かせる実用化の方向性を示すことができた。

以上から、本研究テーマに関連するNEDOプロジェクト実施計画における最終目標は達成した。

## (c) 「CNT銅複合材料開発」(2.3.3)

紡糸で製造されたCNT繊維を電界めっきで複合化し、40%以上のCu充填率を有するCNT銅複合材料を作製した。

塗工CNT膜の複合化による電気めっき法の大面積化と生産性向上について、1 cm四方のCNT銅シートを 1 か月あたり 5 枚以上提供できるようにする生産効率を達

成した。

ワイヤー形状CNT銅複合材の電気特性評価において、最終目標である100℃以下の温度で、既存の銅と同等以上の電流容量を有し、30%軽量なナノ炭素銅線材と配線を開発した。

バインダレスCNT銅混合技術開発によるCNT銅複合化において、焼結法HIP (Hot Isostatic Press) 法により、CNT銅複合材料の試作に成功した。

CNT銅複合材の押出成形加工において、延伸加工が可能な機械的特性を有するCNT銅複合材料を開発し、延伸加工による線材の試作に成功した。

CNTと銅等金属材料またはセラミックスをマトリックスとした複合材料の開発において、焼結にSPS法を用いることで、CNTを0.5 wt%添加した条件で相対密度97%以上の緻密なCNT/アルミナ複合セラミックスを得ることに成功した。

長尺、高品質を特長としたCNT集合体の合成と銅線等応用技術への適用検討を行い、超長尺かつ超高結晶なCNT集合体（平行配列アレイ型）の合成に成功した。

以上から、本研究テーマに関連する基本計画並びにNEDOプロジェクト実施計画における最終目標はほぼ達成した。

今後は産総研において基礎研究を継続する。

#### 研究開発項目②-3-5「ナノ炭素材料の革新的薄膜形成技術開発」

本研究項目の各テーマでは、これまでに次の優れた成果が得られている。

##### (a) プラズマCVDによるグラフェン原子層フィルムの開発 (2.4.1)

プラズマCVDによるグラフェン原子層フィルムの開発については、収差補正電子顕微鏡を用いた結晶粒界などの詳細な観察により、グラフェンの結晶粒界に蓄積する歪みの状態と特性を明らかにし、高スループットでの高品質グラフェン合成技術の確立を可能とした。また、銅箔からのグラフェン膜の高速剥離技術、大面積化技術、低抵抗化のためのドーピング技術、加工容易化のための表面修飾技術の開発を行った。これらの技術により、高スループットで合成したA4サイズのグラフェン透明導電フィルムで、平均シート抵抗123Ω、透過率94%を達成した。

##### (b) 高分子焼成法による高品質多層グラフェン膜の開発 (2.4.2)

高分子焼成による高品質多層グラフェン膜については、高分子薄膜の炭素化とグラファイト化の各工程で皺が発生するのを防止して表面が鏡面状態となる焼成法を開発するとともに、厚さ方向の範囲増大と面積の拡大にも取り組んだ。また、精密磁気抵抗効果測定装置を活用してキャリア移動度の向上を図った。更に、超薄膜・高熱伝導素材の熱拡散率の測定技術を確立して、3 μm以下の厚さで熱伝導度2000 W/mKが達成できたことを確認した。

### (c) 液相プロセスによる剥離グラフェン・集積膜の開発 (2.4.3)

液相プロセスによる剥離グラフェンとその集積膜では、黒鉛を剥離して薄片化する高導電性グラフェン形成法、薄片の集積化による膜形成法、同技術を応用した電気絶縁性の無機ナノシート形成法の開発に取り組んだ。グラフェン集積膜においては、薄片間の接触抵抗の低減により、 $10 \times 10$  cmの面積で、 $500$  S/cmの導電率を達成した。また、高い電気絶縁性と熱伝導性を示す無機材料を剥離分散した液と剥離グラフェン分散液から得られる複合集積膜では、面方向の熱伝導率  $50$  W/mK 以上、体積抵抗率  $10^{13}$   $\Omega$  cm 以上を達成した。

## 1.5 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の②ナノ炭素材料の応用基盤研究開発[委託事業]事業における成果は、本プロジェクト前半（平成 22 年度～平成 25 年度）の成果を受け継ぎ、ナノ炭素材料安全性評価技術、ナノ炭素材料の複合材料を他の材料と差別化するためのナノ炭素材料分散体評価技術、及び革新的材料開発した。これにより、カーボンナノチューブおよびグラフェンなどのナノ炭素材料について、その実用化を加速し、ナノ炭素材料を基盤とした産業を立ち上げに大きく貢献した。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。

これらの業績に対して、内閣府より平成 28 年度「内閣府産官学連携功労者選考委員会特別賞」（下図）が技術研究組合単層 CNT 融合新材料研究開発機構（TASC）に対して授与された事は、本プロジェクトの活動、成果が広く認められた結果であるとする。



平成 28 年度「内閣府産官学連携功労者選考委員会特別賞」受賞式  
(平成 28 年 8 月 26 日)

これらの成果はプロジェクト終了後（平成 29 年 2 月終了）、技術移転を行った企業で、実用化が進められる一方、プロジェクトの主実施場所である産業技術総合研究所つくばセンターに集積された装置、人員はNEDOプロジェクト（超先端材料超先端加工技術開発プロジェクト他）に引き継がれた他、産業技術総合研究所において、民間資金の新たな導入による実用化（実用化連携研究ラボやCNTアライアンス（第IV章「6. さらなる実用化を目指して」を参照下さい）へと発展し、本格的な実用化に進んでいる。

## 2. 1 研究開発項目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. 1. 1 「自主安全管理支援のための排出・暴露評価技術の開発」(②-1-2-(a))

#### 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) ナノ炭素材料及びその応用製品を取り扱う現場において飛散したナノ炭素材料を計測する技術を開発した。
- (2) 6 施設を対象に現場計測を実施し、計測技術の有効性の検証や課題の抽出を行うと共に、排出・暴露評価事例を集積した。
- (3) 30 種以上の試料を対象に模擬排出試験を実施し、排出・暴露評価事例を集積した。
- (4) 得られた計測技術と評価事例を取りまとめて「ナノ炭素材料の排出・暴露評価の手引き」を作成・公開し、ナノ炭素材料を扱う事業所の自主安全管理を支援した。

#### 2) 研究開発成果

ナノ炭素材料の適切な安全管理のためには、そのライフサイクル(製造、加工、使用、廃棄)における排出及び作業者等への暴露量を把握する必要がある。そのためには、まず、排出するナノ炭素材料を計測する技術が必要である。また、各部材や応用製品において、どのようなプロセスで、どのような排出が起きうるのか、その事例の集積が重要になる。そこで、図 2. 1. 1-1 に示したフレームワークで排出・暴露評価技術の開発を行った。まず、ナノ炭素材料の「(1) 排出・暴露計測技術開発」を行った。そして、「(2) 現場計測」や「(3) 模擬排出試験」により、計測技術の有効性の検証や課題の抽出を行うと共に、排出・暴露評価事例を集積した。そして、得られた計測技術と評価事例を取りまとめて、「(4) 排出・暴露評価の手引き」を作成した。それぞれの詳細は以下の通りである。

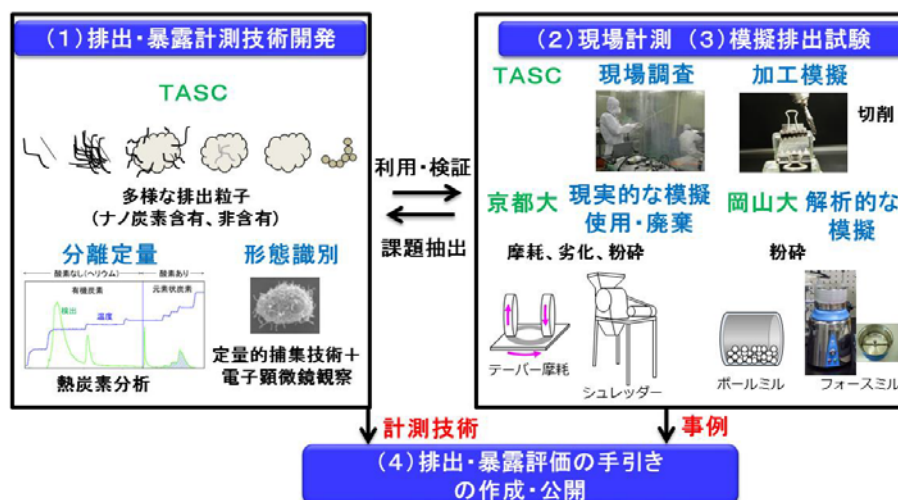


図 2.1.1-1 自主安全管理支援のための排出・暴露評価技術の開発の概要

### (1) 排出・暴露計測技術開発

#### (熱炭素分析)

ナノ炭素材料は、プラスチック等の母材との複合材料として一般に使用されることから、切断、摩耗、破砕等のプロセスでは、ナノ炭素材料自体の排出に加え、ナノ炭素材料と母材の混合物からなる粒子、ナノ炭素材料を含まない粒子の排出が同時に起こりうる。混合状態におけるナノ炭素材料の計測では、ナノ炭素材料とその他の粒子との分離識別が必要となる。そこで、ナノ炭素材料と母材との混合粒子について、熱炭素分析により分離定量する方法を検討し、その有用性を評価した。

熱炭素分析は、試料を段階昇温させ、気化した炭素成分(触媒により $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4$ )を水素炎イオン化検出器によって検出する方法である。ヘリウム雰囲気下及び酸素存在下で検出した炭素成分を、それぞれ有機炭素、元素状炭素とみなす。

金ホイル又は石英フィルタで作成したポートに各種試料を載せ、ウルトラマイクロ天秤で試料の質量を秤量後、カーボンエアロゾル分析装置で有機炭素及び元素状炭素を定量した。昇温条件(表 2.1.1-1)は National Institute of Occupational Safety and Health (NIOSH) 5040 法(ヘリウム雰囲気下で 870°Cまで昇温)及び Interagency Monitoring of Protected Visual Environments (IMPROVE)法(ヘリウム雰囲気下で 550°Cまで昇温)をベースとしたが、母材やCNTの検出状況に応じて若干の修正を加えた。炭素分析によるCNT定量の評価の結果のまとめを表 2.1.1-2 に示す。(Ogura et al., Quantitative measurement of carbon nanotubes released from their composites using thermal carbon analysis, Journal of Physics: Conference Series, 617, 012014, 2015; Ogura et al., Quantitative measurement of carbon nanotubes released from their composites by thermal carbon analysis, Journal of Physics: Conference Series, 838, 012014, 2017)

- ・ CNTのみを熱炭素分析した場合として、市販の二種の多層CNT (Nanocyl NC7000 及び CNano Flotube9000)をNIOSHベースの方法で分析したときには、700°Cを超えるヘリウム雰囲気下で数十%が検出された。一方、TASC製スーパーグロース単

層CNT (SG-CNT)をNIOSHベースの方法で分析したときには、ヘリウム雰囲気下での検出は数%以下であり、主として元素状炭素として検出された。IMPROVEベースの方法で分析したときには、いずれのCNTにおいても、主として元素状炭素として検出された。なお、検出総炭素量は、ウルトラマイクロ天秤による秤量値とほぼ整合しており、熱炭素分析によりマイクログラムレベルのCNTの定量が可能であることを実証した。

- ・ 樹脂のみを熱炭素分析した場合、ポリプロピレン(PP)、ポリスチレン(PS)、ポリアミド6(PA6)、ポリアミド12(PA12)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリアセタール(POM)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリクロロトリフルオロエチレン(PCTFE)等は、主に有機炭素(及び元素状炭素の最初の画分)として検出され、元素状炭素(最初の画分以外)としてはほとんど検出されなかった。これらの樹脂については、元素状炭素(最初の画分以外)として検出されるナノ炭素材料との分離定量が可能であると考えられた。しかし、ポリカーボネート(PC)、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、ポリエチレンテレフタレート(PET)は、NIOSH及びIMPROVEベースのいずれの方法においても有機炭素と元素状炭素の両方で検出され、CNTの検出温度とも重なることから、CNTとの完全な分離定量は難しいと考えられた。
- ・ CNT(二種の多層CNT、SG-CNT)と種々の樹脂との複合材料について熱炭素分析した場合、PA12、PBT、PP、POM、PS、PTFE、PCTFEとの複合材料中のCNTについては、図2.1.1-2に示すようにCNTと樹脂を分離定量することができ、元素状炭素(最初の画分以外)の値は、ウルトラマイクロ天秤による秤量値にCNT含有率を考慮した値とはほぼ整合していた(表2.1.1-2)。一方、PA6の複合材料については、PA6とCNTの一部が共に元素状炭素の最初の画分で検出されると考えられ、きれいに分離することができなかった(表2.1.1-2)。
- ・ 樹脂に含有したCNTは、元のCNTよりやや低い温度で検出される傾向が見られた(図2.1.1-3)。その理由として、CNTがより分散した状態であることや、混練の際にCNTに欠陥ができること等が考えられる。
- ・ 複合材料中のCNT含有率は通常数%以下であり、CNTに対して母材の量が多いので、多量の母材成分が検出部に一気に流入することを防ぐために、母材の分解温度付近はゆっくり昇温することが有効であった。
- ・ 熱炭素分析の限界として、樹脂から脱離したCNTと樹脂に包まれた状態のCNTを分離識別することはできないが、安全側の評価として、それらの総量が許容濃度を超えないかどうかを確認することは初期のリスク評価では有用であると考えられる。
- ・ 同様に、樹脂の種類(PC、PEEK、PET、PA6等)によっては、CNTと樹脂の完全な分離定量ができないが、安全側の評価として、まず樹脂の一部とCNTの総濃度である元素状炭素濃度が許容濃度を超えないかどうかを確認することは初期の



リスク評価では有用であると考えられる。

- ・ 飛散粒子における母材とCNTの比が、元の複合材料と同じであるとみなせる場合、母材の定量値からCNTの量を推算することもできると考えられ、母材の定量を行うことも有用と考えられる。例えば、CNTが微量で計測できない場合や、CNTと母材が完全に分離できない場合にも、母材成分の定量値からCNTの量を推算することが可能である。日常の排出・暴露管理では、母材も含めた粒子の計測が多くの場合で有用と考えられる。
- ・ グラフェンを熱炭素分析した場合、主として元素状炭素として検出され、有機炭素の割合は数%以下であった(図 2.1.1-4)。ただし、グラフェンの状態によっては、950°Cまで昇温しても、短い分析時間では最後まで燃焼しきらなかった。燃焼しやすいグラフェンの場合は、ウルトラマイクロ天秤による秤量値と検出量はほぼ整合しており、燃焼しにくいグラフェンの場合でも、検出量はウルトラマイクロ天秤による秤量値の7割程度であった。燃焼しにくいグラフェンの場合には、残る分の割合を考慮しなくてはならないが、熱炭素分析によりマイクログラムレベルのグラフェンの定量が可能であることを実証した。

表 2.1.1-1 炭素分析の昇温条件

画分	キャリアガス	NIOSH5040 法ベース		IMPROVE 法ベース 1		IMPROVE 法ベース 2	
		時間[s]	オープン温度 [° C]	時間[s]	オープン温度 [° C]	時間[s]	オープン温度 [° C]
OC1	He	80	310	180	120	300	250
OC2	He	80	475	180	250	600	450
OC3	He	80	615	300-540	450	600	500
OC4	He	300 (240*)	870	540-580	550	300	550
OC5	He	45	550	-	-	-	-
EC1	2% O <sub>2</sub> /He	45	550	300	550	300	550
EC2	2% O <sub>2</sub> /He	45	625	210	700	120	600
EC3	2% O <sub>2</sub> /He	45	700	540	870	120	650
EC4	2% O <sub>2</sub> /He	45	775	120	900	240	700
EC5	2% O <sub>2</sub> /He	45 (300*)	850 (870*)	-	-	180 (600*)	870
EC6	2% O <sub>2</sub> /He	110 (120*)	870 (900*)	-	-	-	-

\* スーパーグロース(SG)-CNT のとき

表 2.1.1-2 炭素分析によるCNT定量の評価

試料	昇温条件	OC1-5/ 秤量値 <sup>a</sup>	EC1/ 秤量値 <sup>a</sup>	EC2-6/ 秤量値 <sup>a</sup>	総炭素/ 秤量値 <sup>a</sup>
<b>CNT 粉末</b>					
CNano、Flotube9000、純度 >95%	NIOSH5040 法ベース	83±13%	0.24±0.06%	21±9%	104±3%
CNano、Flotube9000、純度 >95%	IMPROVE 法ベース 2	0.7±0.5%	0±0%	94±0.5%	95±0.6%
Nanocyl、NC7000、純度 90%	NIOSH5040 法ベース	31±16%	1.0±0.1%	57±14%	89±3%
Nanocyl、NC7000、純度 90%	IMPROVE 法ベース 2	0.5±0.5%	1.2±0.3%	89±4%	91±4%
TASC、SG-CNT、純度 99%	NIOSH5040 法ベース	7.3±0.8%	0.2±0.2%	95±2%	102±2%
TASC、SG-CNT、純度 99%	IMPROVE 法ベース 1	2.8±1.6%	0.05±0.15%	96±3%	99±2%
<b>樹脂</b>					
PS、炭素 92%	NIOSH5040 法ベース	94±5%	0.02±0.02%	0.1±0.08%	95±5%
PS、炭素 92%	IMPROVE 法ベース	92±4%	0.51±0.51%	0±0%	92±4%
PP、炭素 86%	NIOSH5040 法ベース	87±4%	0.2±0.3%	0.04±0.04%	87±4%
PP、炭素 86%	IMPROVE 法ベース 2	82±4%	1.3±0.4%	0.2±0.2%	84±4%
PC、炭素 76%	NIOSH5040 法ベース	59±1%	0.9±1.0%	16±0.7%	77±2%
PC、炭素 76%	IMPROVE 法ベース 1	51±1%	5.5±1.3%	17±2%	73±3%
PEEK、炭素 79%	NIOSH5040 法ベース	39±2%	0.5±0.5%	38±0.8%	78±3%
PEEK、炭素 79%	IMPROVE 法ベース 1	0.9±1.1%	2.4±0.7%	79±6%	82±5%
PA12、炭素 72%	IMPROVE 法ベース 2	68±2%	4.3±1.9%	0.3±0.1%	72±3%
PA6、炭素 64%	IMPROVE 法ベース 2	58±1%	1.2±0.2%	0.2±0.1%	59±2%
PBT、炭素 65%	IMPROVE 法ベース 2	63±3%	1.7±0.9%	1.1±0.2%	66±4%
POM、炭素 40%	IMPROVE 法ベース 2	38±0.6%	0.05±0.04%	0.04±0.05%	38±0.7%
PET、炭素 63%	IMPROVE 法ベース <sup>b</sup>	53±2%	3.2±2.0%	3.7±0.6%	60±2%
<b>CNT 複合材料</b>					
SG-CNT/PS、CNT: 5%	NIOSH5040 法ベース	96±5%	0.12±0.03%	3.9±0.4%	100±5%
SG-CNT/PS、CNT: 5%	IMPROVE 法ベース 1	84±2%	0.87±0.22%	3.8±0.2%	89±2%
Flotube9000/PP、CNT: 1%	IMPROVE 法ベース 2	80±1%	0.70±0.13%	1.0±0.05%	81±1%
Flotube9000/PP、CNT: 2%	IMPROVE 法ベース 2	82±2%	0.64±0.32%	2.0±0.07%	84±2%
NC7000/PP、CNT: 1%	IMPROVE 法ベース 2	80±2%	0.57±0.15%	1.0±0.1%	82±2%
NC7000/PP、CNT: 2%	IMPROVE 法ベース 2	79±2%	0.46±0.14%	1.7±0.1%	81±2%
SG-CNT/PP、CNT: 1%	IMPROVE 法ベース 2	80±2%	0.92±0.24%	1.0±0.05%	82±1%
SG-CNT/PP、CNT: 2%	IMPROVE 法ベース 2	79±3%	0.93±0.06%	1.6±0.1%	82±3%
Flotube9000/PA12、CNT: 4%	IMPROVE 法ベース 2	65±1%	3.3±0.6%	3.9±0.08%	72±1%
Flotube9000/PA12、CNT: 10%	IMPROVE 法ベース 2	59±1%	3.5±0.6%	9.3±0.1%	72±0.7%
Flotube9000/PA6、CNT: 2%	IMPROVE 法ベース 2	57±0.8%	2.1±0.8%	1.3±0.2%	60±0.5%
SG-CNT/PA6、CNT: 1%	IMPROVE 法ベース 2	59±4%	2.8±0.2%	0.3±0.1%	63±4%
SG-CNT/PA6、CNT: 2%	IMPROVE 法ベース 2	54±2%	3.6±0.6%	1.7±1.2%	59±2%
Flotube9000/PBT、CNT: 4%	IMPROVE 法ベース 2	60±2%	2.1±0.5%	4.0±0.2%	66±1%
PBT-Flotube9000/PBT、CNT: 6%	IMPROVE 法ベース 2	58±3%	1.6±0.6%	5.4±0.3%	65±3%
Flotube9000/POM、CNT: 1%	IMPROVE 法ベース 2	38±0.8%	0.22±0.03%	0.9±0.04%	39±0.7%
NC7000/POM、CNT: 1%	IMPROVE 法ベース 2	39±1%	0.21±0.04%	0.8±0.05%	40±1%
SG-CNT/POM、CNT: 1%	IMPROVE 法ベース 2	43±1%	0.24±0.03%	1.0±0.06%	44±2%

<sup>a</sup> 平均 ± 標準偏差 ( $n \geq 3$ )<sup>b</sup> 異なる昇温条件

PS: ポリスチレン、PP: ポリプロピレン、PC: ポリカーボネート、PEEK: ポリエーテルエーテルケトン、  
PA: ポリアミド、PBT: ポリブチレンテレフタレート、POM: ポリアセタール、  
PET: ポリエチレンテレフタレート

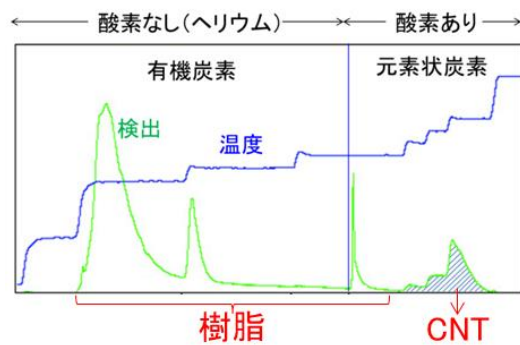


図 2.1.1-2 熱炭素分析による樹脂とCNTの分離定量

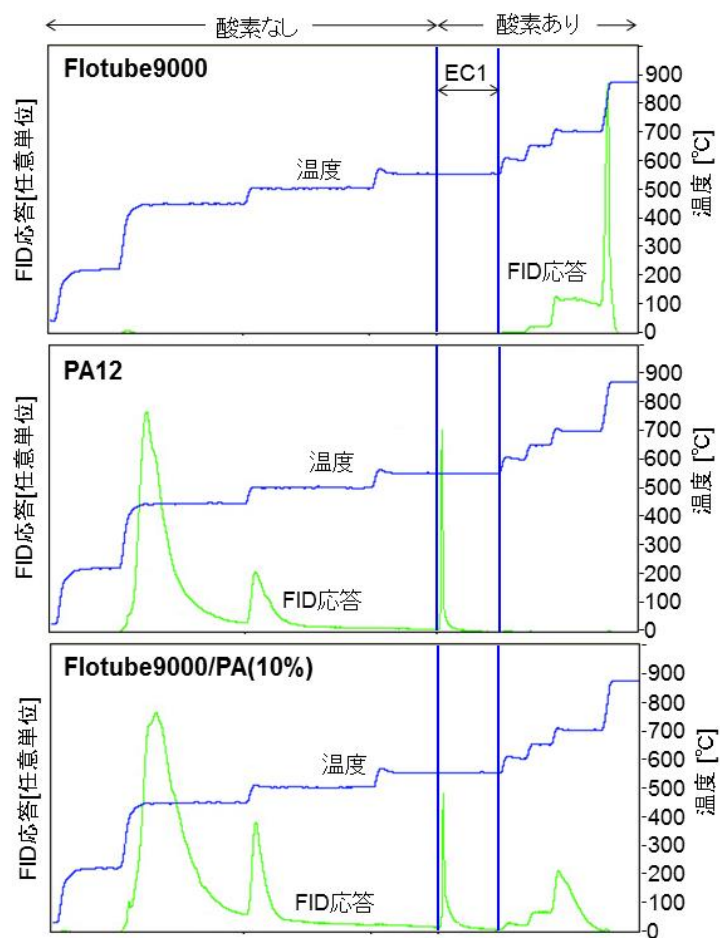


図 2.1.1-3 CNT (Flotube 9000) 粉体、PA12 及びそれらの複合材料の炭素分析のチャート

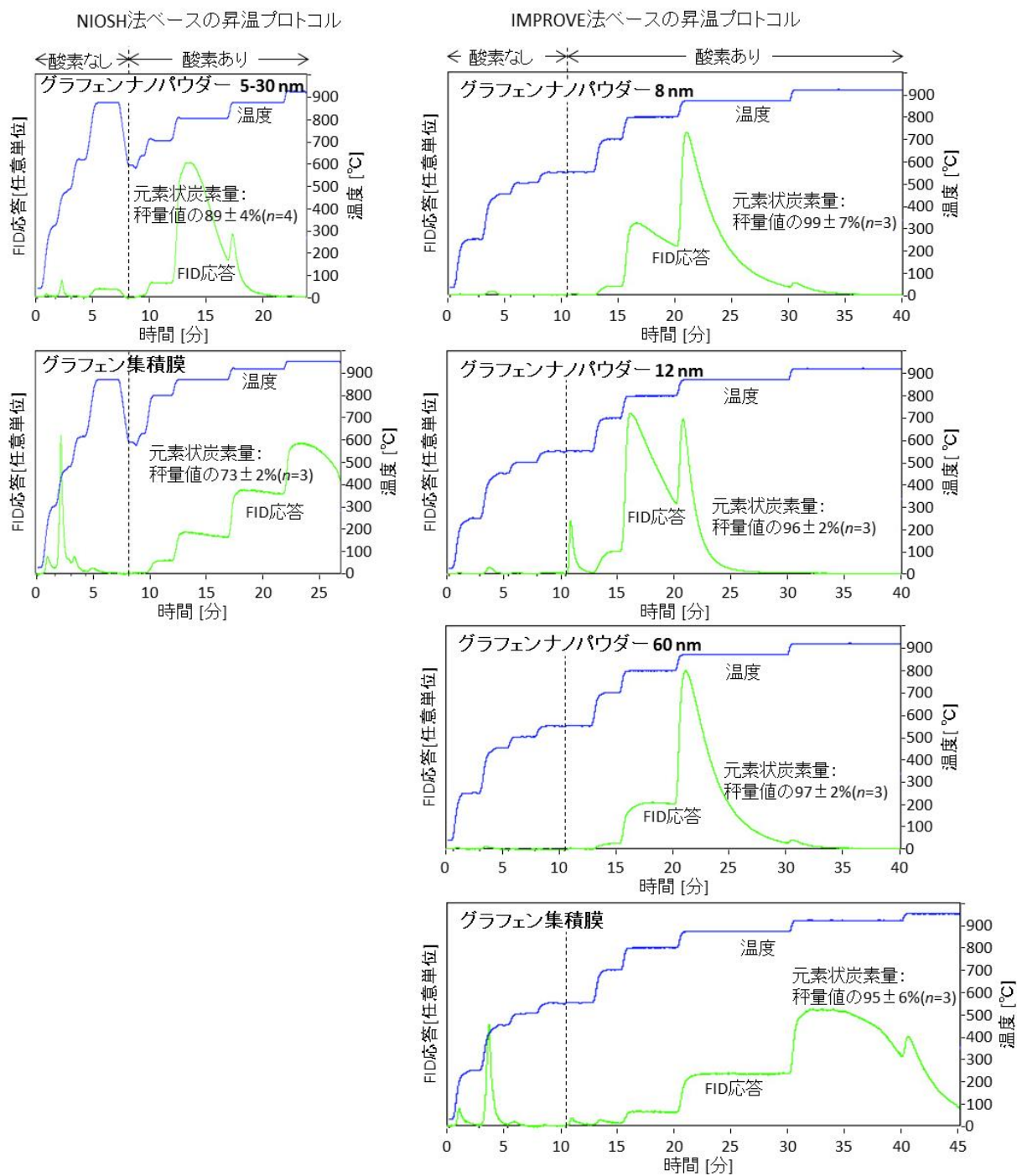


図 2.1.1-4 グラフェンの炭素分析のチャート

(走査型電子顕微鏡観察のための定量的粒子捕集技術)

飛散粒子の形態を把握するためには、電子顕微鏡による観察が必要になるが、そのためには、粒子を捕集する必要がある。走査型電子顕微鏡観察のための粒子捕集技術のうち、特別な装置を必要とせず、簡易で、広い粒径範囲の粒子に対して捕集効率が高い方法として、ニュークリポアフィルタ(均一なサイズの多数の孔が開いたポリカーボネート製フィルタ)を用いる方法がある。捕集した飛散粒子を定量的に解析するためには、粒子の粒径別の捕集効率の情報が必要であるが、走査型電子顕微鏡ではフィルタ前面に捕集された粒子しか観察できないので、フィルタ前面への捕集効率が重要になる。しかし、一般にフィルタの捕集効率評価は、フィルタ前面だけでなくフィルタの内部への捕集を含むため、フィルタ前面のみの捕集効率のデータはほとんどない。そこで、ニュークリポアフィルタ前面の粒子捕集効率についての情報を得ることにした。

捕集効率の点からは、より小さな孔を持つフィルタが望ましいが、孔が小さくなると圧力損失が大きくなるので、小型ポンプで吸引ができる程度の圧力損失であることを加味して、80 及び 200 nm 孔のフィルタを対象とした。ステンレス製のフィルタホルダ(25 mm フィルタ用、有効ろ過面積 3.7 cm<sup>2</sup>)を用いて、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(30~800 nm)及びセラミックヒーターで気中に発生させた銀粒子(15~30 nm)により、フィルタの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、実際にフィルタ前面に捕集された粒子の電子顕微鏡による計数により評価した。前プロジェクト(②-1-1「ナノ材料簡易自主安全管理技術の確立」(平成 22~26 年度))で得られたデータにさらにデータを追加し、理論的な解析を加えた(Ogura et al. Surface-collection efficiency of Nuclepore filters for nanoparticles, *Aerosol Sci. Technol.* 50, 846-856, 2016)。

- ・ フィルタに空気を流したときの圧力損失は、サポートスクリーンを使用したときに増加する傾向が見られた(注: サポートスクリーン自体の圧力損失は無視できるレベル)。サポートスクリーンありの場合、流量の増加に伴いフィルタとサポートスクリーンが密着し、フィルタの一部の孔の出口がふさがれる(有効ろ過面積が減少する)ことで、圧力損失が高くなると考えられた。
- ・ 80 nm のニュークリポアフィルタ前面への最小捕集効率(最も捕集効率が低い粒子径における捕集効率)は、流量 0.3 及び 1.0 L/min(圧力損失の大きさから推算した前面流速はそれぞれ 1.9 及び 8.4 cm/s)のときに、約 0.6 及び 0.7 であった(図 2.1.1-5)。
- ・ 200 nm のニュークリポアフィルタ前面への最小捕集効率は、流量 0.3 及び 1.5 L/min(圧力損失の大きさから推算した前面流速はそれぞれ 1.5 及び 8.6 cm/s)のときに、約 0.8 及び 0.6 であった(図 2.1.1-5)。

- ・最も捕集効率が低い粒子径はいずれにおいても 30 nm 付近であり、それより大きな粒子は、主にさえぎりと慣性の効果で、それより小さな粒子は主に拡散の効果で捕集されると考えられた。
- ・これらのニュークリポアフィルタは、捕集効率が約 0.6 以上と高く、走査型電子顕微鏡による定量的な評価のための簡易な粒子捕集技術として有用であると考えられた。最小捕集効率は、80 nm と 200 nm のニュークリポアフィルタで大きくは変わらないことから、圧力損失がより小さく、より安価な 200 nm のニュークリポアフィルタの方がより適していると考えられた。
- ・捕集効率を予測する既存の経験モデルは、ミクロンサイズの孔径を持つフィルタのデータを基に得られたものであり、80 及び 200 nm のニュークリポアフィルタの捕集効率の実測値はモデル計算とは一致せず、特に 80 nm のニュークリポアフィルタの結果は、実測値の方が過小であった。既存の経験モデルでは、拡散、さえぎり、慣性を独立プロセスとして扱っていることなどの問題があり、改良が必要と考えられる。

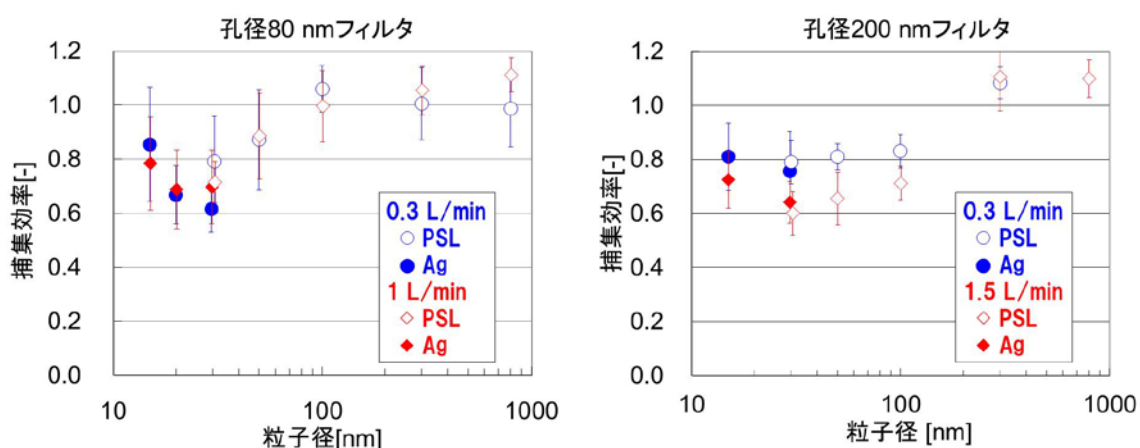


図 2.1.1-5 ニュークリポアフィルタ前面の粒子捕集効率  
 フィルタ：ニュークリポアフィルタ (孔径 80 及び 200 nm、 $\phi$  25 mm)  
 フィルタホルダ：Pall No. 1209 (有効ろ過面積：3.7 cm<sup>2</sup>)、サポートスクリーン使用  
 PSL：ポリスチレンラテックス粒子、Ag：銀粒子

## (2) 現場計測

ナノ炭素材料及びその応用製品を取り扱う実際の現場 6 施設(表 2.1.1-3)において、ナノ炭素材料の排出・暴露量の計測を実施して、計測事例を得ると共に、計測に関わる課題や注意点を抽出した。図 2.1.1-6 に多層 CNT 塗布シートの切断時の測定概要を参考として示す。また、図 2.1.1-7 に多層 CNT 複合樹脂(PC、PS、PP)の製造施設における CNT の小分け、混練機投入、混練・ペレット化時に捕集したエアロゾル粒子の代表的な電子顕微鏡写真を示す。なお、それらの結果の詳細は、後述の手引き等に示した。

表 2.1.1-3 現場計測の対象施設

施設	工程	吸入性粉じんの 元素状炭素濃度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
TASCのCNT取扱い実験室	CNTの秤量、溶媒の蒸発作業、バックキーペーパー作成	<1 (検出下限未満)
多層CNT複合樹脂(PC、PS、PP)の製造施設	CNTの小分け、混練機投入 混練・ペレット化	<7 (検出下限未満) 1~7 (PC由来の妨害含む値として)*
多層CNT含有発泡スチロールの製造施設	熱線切断、丸ノコ切断	<2 (検出下限未満)
多層CNT/PTFE複合材料の作製・加工施設	圧縮成形、切削フィルム製造	<2 (検出下限未満)
多層CNT/PCTFE複合材料の作製・加工施設	CNTと樹脂の混合粉の充填、 複合材料の切削、研磨	<10 (検出下限未満) <2 (検出下限未満)
多層CNT(その他炭素材料含む)塗布PETシートの作製・加工施設	多層CNT塗布シートの切断	<15 (検出下限未満)

\*触媒金属を指標として求めた総粉じんのCNT濃度は、 $0.9\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

- ・ 熱炭素分析による解析を行ったところ、多くの施設で吸入性粉じんの元素状炭素濃度は検出下限未満であった。通常の粉じん管理を行っている場合(母材自体の粉じん量が管理されている場合)には、許容濃度を超えるようなCNTの飛散はほとんど起きないと考えられた。
- ・ 熱炭素分析では、CNTと母材(及びその他含有物)との完全な分離定量ができない場合があったが、安全側の評価として、母材(及びその他含有物)の寄与も含む元素状炭素濃度が許容濃度を超えないかどうかを確認することで、現場の管理は可能であると考えられた。
- ・ 触媒金属を含むCNTの場合には、金属分析によりCNTの量を定量することも有効であった。
- ・ 肺に入らない大きさを含む総粉じんでは、検出下限を超える元素状炭素の値が得られることがあった。CNTは排出されるとしても、肺に入らない大きさでの発じんが主と考えられた。分析法の検証として、吸入性粉じんだけでなく、総粉じんもあわせて捕集・分析することが有効であった。
- ・ 熱炭素分析において、分析時間を長くした場合、ブランク試料の元素状炭素量は高くなる傾向があった。樹脂とCNTとの分離の観点からは、分析時間を長くした方が良いが、元素状炭素のブランク値の観点から、検出下限値を下げるためには、分析時間を長くしすぎない方がよいと考えられた。
- ・ 特に作業時間が短く、サンプリング時間が短い場合には、気中濃度としての検出下限値は高く(悪く)なった。この対策として、高流量ポンプと高流量用の吸入性粉じんサイクロンを用いて、サンプリング流量をできる限り大きくすることが有効であった(使用する吸入性粉じんサイクロンを2.75 L/min→8.7 L/minに変更)。

- ・ニュークリポアフィルタにより粒子を捕集し、オスミウムコーターで薄膜コーティングを施した後、電子顕微鏡観察を行った。作業に伴い母材自体の粉が飛散するような場合には、母材とCNTの混合粒子(粒子の表面にCNTが飛び出た粒子)の排出が認められた(参考: 図 2. 1. 1-7)。
- ・デジタル粉じん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粉じんの時間的・空間的分布の把握に有効であった。バックグラウ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と対照地点との比較が有効であった(参考: 図 2. 1. 1-6)。

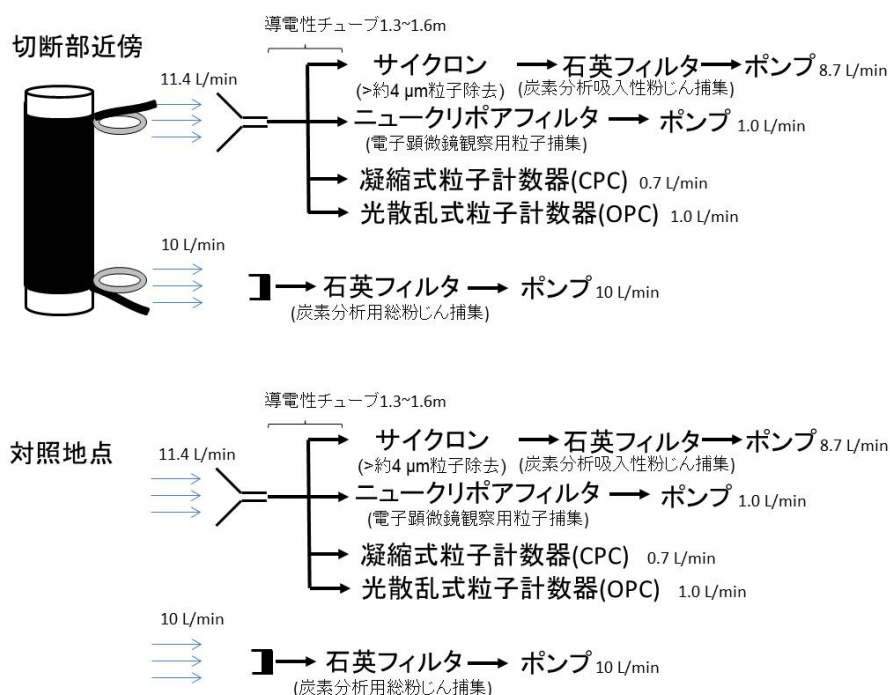


図 2. 1. 1-6 多層CNT塗布シートの切断時の測定概要



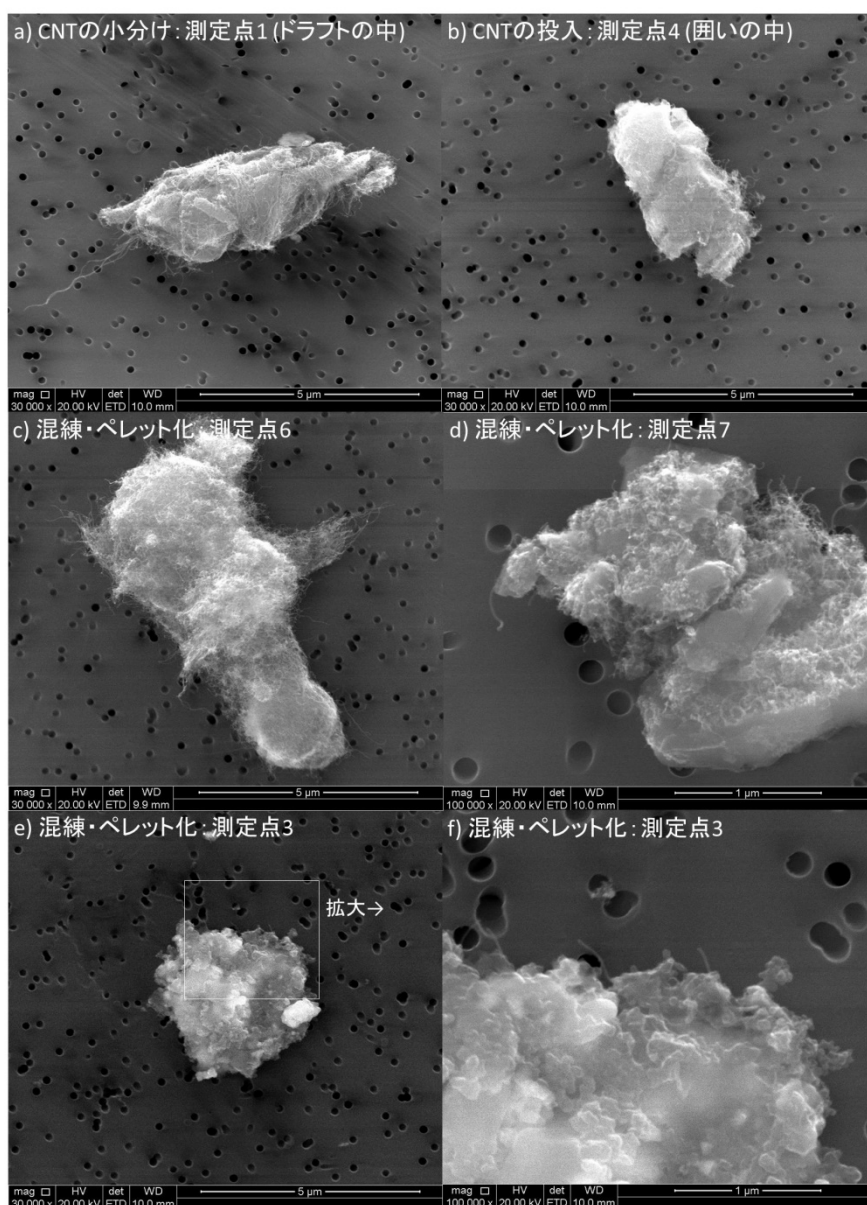


図 2.1.1-7 フィルタに捕集したエアロゾル粒子の代表的な電子顕微鏡写真  
 注：黒い丸はフィルタの穴

### (3) 模擬排出試験

ナノ炭素材料のライフサイクルで想定されるプロセスにおけるナノ炭素材料の排出や表面への露出を評価するために、30 種以上のナノ炭素材料(表 2.1.1-4)及びナノ炭素非含有の対照試料について、様々な模擬排出試験を実施し、計測事例を得た。なお、それらの結果の詳細は、後述の手引き等に示した。

表 2.1.1-4 模擬排出試験の対象試料

母材	ナノ炭素材料	含有率	切削	移し 替え	切断	摩耗	シュレ ッター	ボール ミル	フォー スミル
P A 12	CNano Flotube9000	4%	○			○			○
		10%	○						○
P A 6	T A S C S G - C N T	1%	○						
		2%	○						
P B T	CNano Flotube9000	4%	○			○			○
		6%	○						○
P C	CNano Flotube9000	1%	○						
		2%	○						
		3%	○			○		○	○
	Nanocyl NC7000	1%	○						
		2%	○						
		数%	○				○	○	○
T A S C S G - C N T	1%	○							
	2%	○							
P P	CNano Flotube9000	1%	○						
		2%	○						
		数% (劣分散)	○					○	○
	Nanocyl NC7000	1%	○						
		2%	○						
		数% (劣分散)	○					○	○
T A S C S G - C N T	1%	○							
2%	○								
P S	Nanocyl NC7000	数% (劣分散)	○					○	○
P E E K	Nanocyl NC7000	数%	○			○			
P T F E	大陽日酸 長尺 CNT (多層)	0.025%	○						
		0.05%	○						
P C T F E	大陽日酸 長尺 CNT (多層)	0.025%	○						
汎用ゴム	Nanocyl NC7000	9%				○			
		17%				○			
フッ素系ゴ	多層CNT	5%				○			
耐熱樹脂	多層CNT	5%				○			
-	グラフェン集積膜				○				
-	グラフェン粉体			○					

T A S Cでは加工プロセスを模擬した切削試験を行った(図 2.1.1-8)。H E P Aフィルタを通した清浄空気を導入してバックグラウンド粒子をなくした状態で試験を行った。走査型移動度粒径分析装置、光散乱式粒子計数器等により、排出粒子の濃度やサイズ分布を把握するとともに、ニュークリポアフィルタにより飛散粒子を捕集し、走査型電子顕微鏡で形態を観察した。

- ・CNT複合材料の切削時には、ナノサイズ粒子の個数濃度の上昇が見られた。しかし、CNT含有なしの母材の切削時にも、ほぼ同様なナノサイズ粒子の個数濃度の上昇が見られた。このナノサイズ粒子は、切削時の摩擦熱により発生した母材の揮発成分の凝縮粒子であると考えられた。
- ・ナノサイズ粒子については、計測器では多く検出されるのに対し、電子顕微鏡観察ではその存在が確認できなかった。ナノサイズ粒子は、電子顕微鏡観察時の減圧及び電子線により、揮発してしまうと考えられた。

- ・飛散粒子の電子顕微鏡観察において、母材とCNTの混合粒子(粒子の表面にCNTが飛び出た粒子)が多くの場合観察された(図 2. 1. 1-9 左上)。母材から脱離したCNTは、樹脂中におけるCNTの分散状態が悪い複合材料において観察された(図 2. 1. 1-9 右上、左下、右下)。

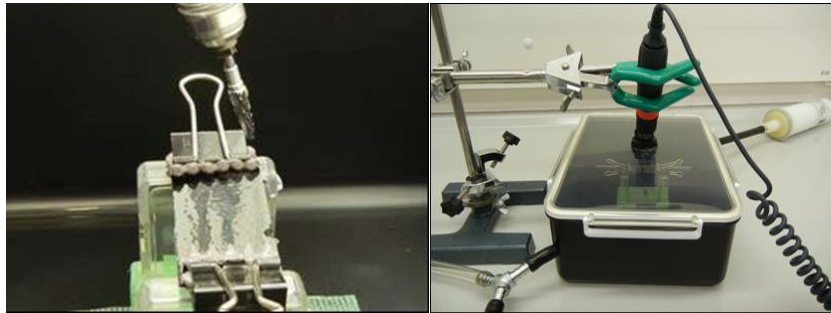


図 2. 1. 1-8 切削試験の概要

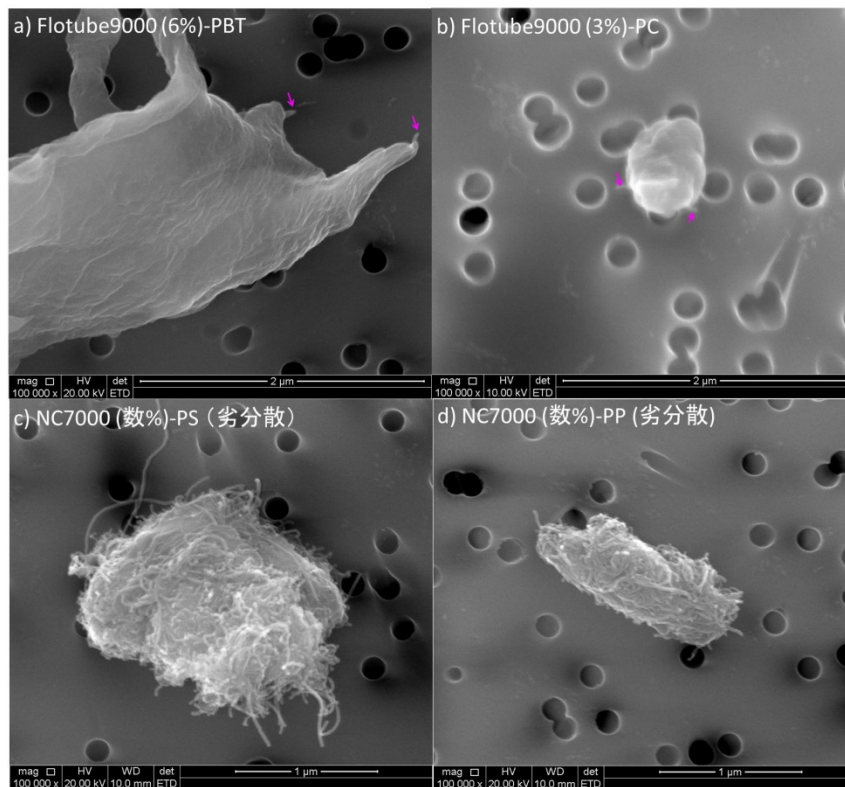
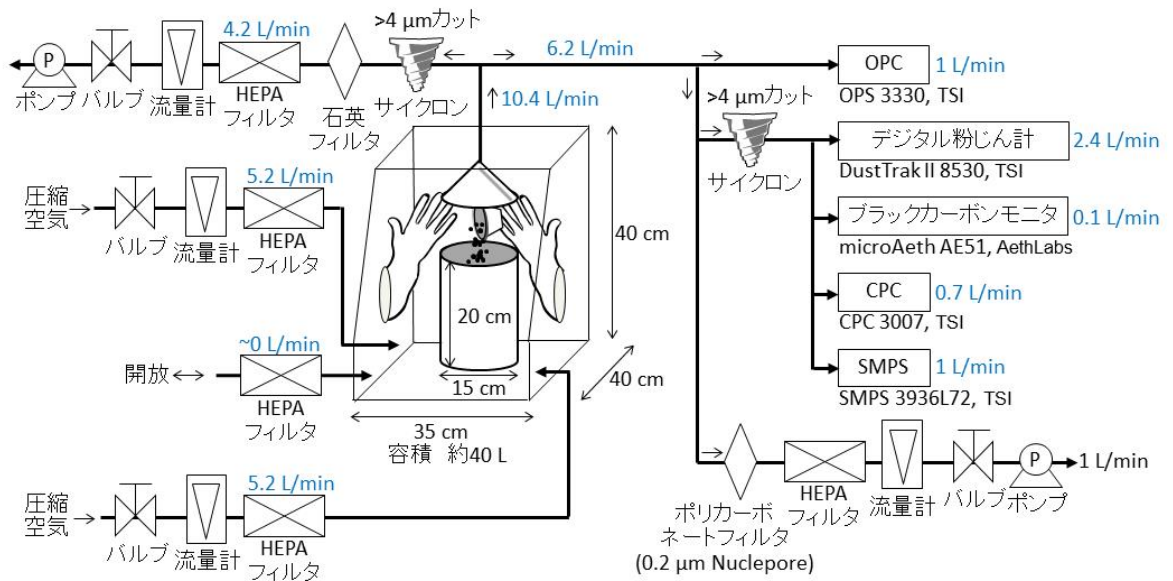


図 2. 1. 1-9 CNT 複合材料の切削による飛散粒子の電子顕微鏡写真 (SEM)

また、剥離グラフェンについて、粉体の移し替え模擬(図 2. 1. 1-10)、集積膜の切断試験(図 2. 1. 1-11)を行った。

- ・粉体の移し替え模擬では、グラフェンは主にサブミクロンからミクロンサイズの粒子として飛散することが確認された(図 2. 1. 1-12~14)。
- ・集積膜の切断では、グラフェンの飛散は、計測器、熱炭素分析、電子顕微鏡観察のいずれにおいても認められなかった(図 2. 1. 1-15~17)。



グラフェン乾燥粉末 約100 cm<sup>3</sup>



容器(小)から容器(大)



容器(大)から容器(小)

図 2. 1. 1-10 移し替え模擬操作による飛散試験の概要

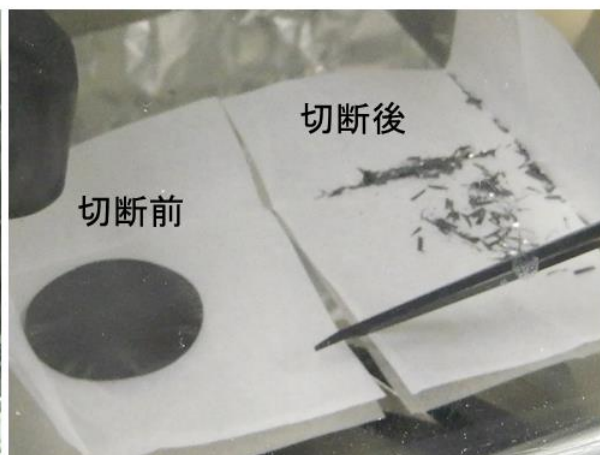
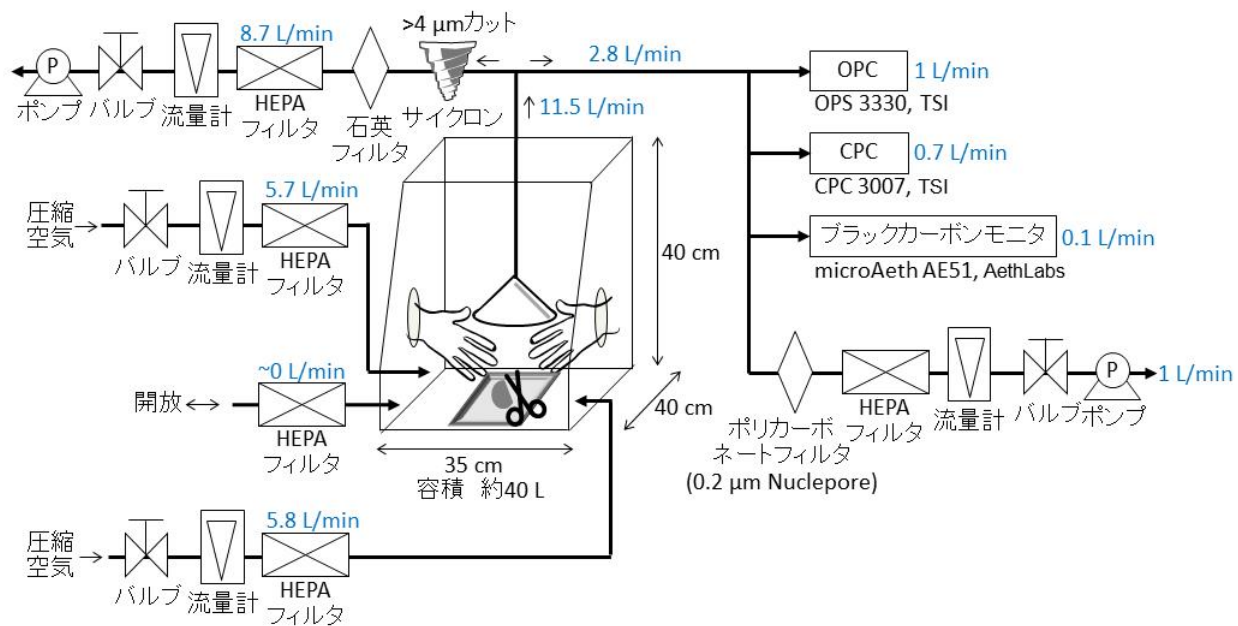


図 2.1.1-11 剥離グラフェンの集積膜の切断試験の概要



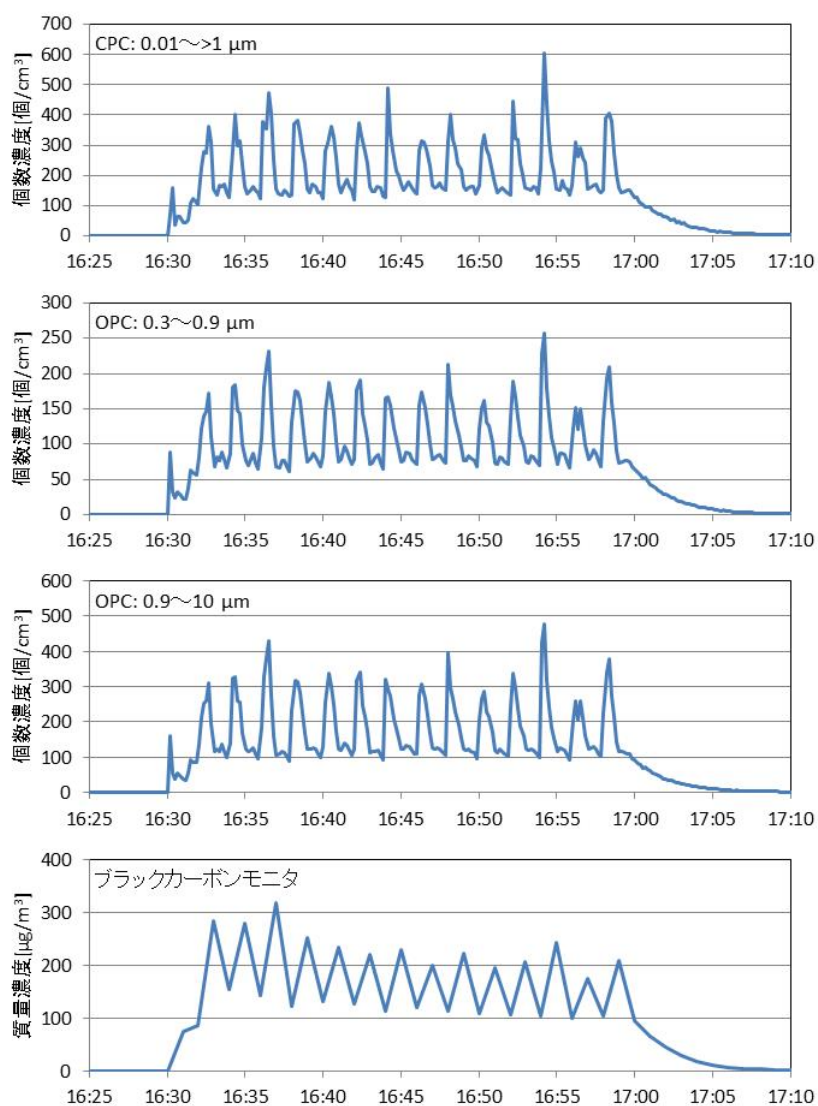


図 2.1.1-12 剥離グラフェンの移し替え模擬操作時の飛散粒子濃度の経時変化  
 CPCやOPCの粒子サイズは、厳密なものではなく、およその球形相当のサイズである。  
 ブラックカーボンモニタの値は時間と共に少しずつ低下しているが、高負荷による感度低下と思われる。

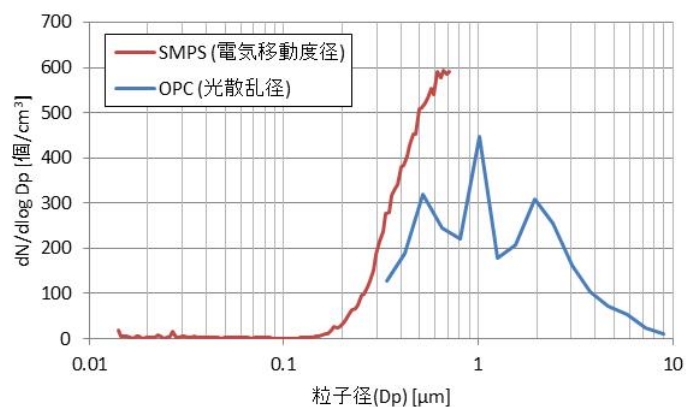


図 2.1.1-13 剥離グラフェンの移し替え模擬操作時の飛散粒子の粒径分布  
移し替え操作 30 分間の平均値。粒子サイズは厳密なものではなく、およその球形相当のサイズである。

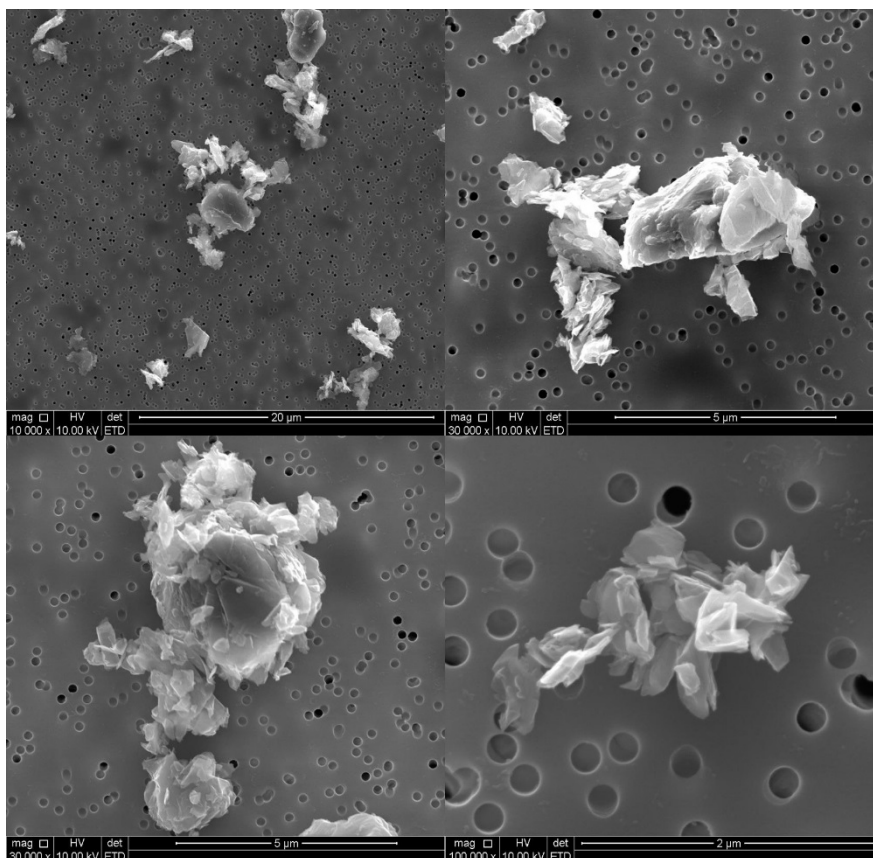


図 2.1.1-14 移し替えの模擬操作により飛散した剥離グラフェンの形態 (SEM 像)  
参考：フィルタに空いた穴 (孔) の径は  $0.2 \mu\text{m}$

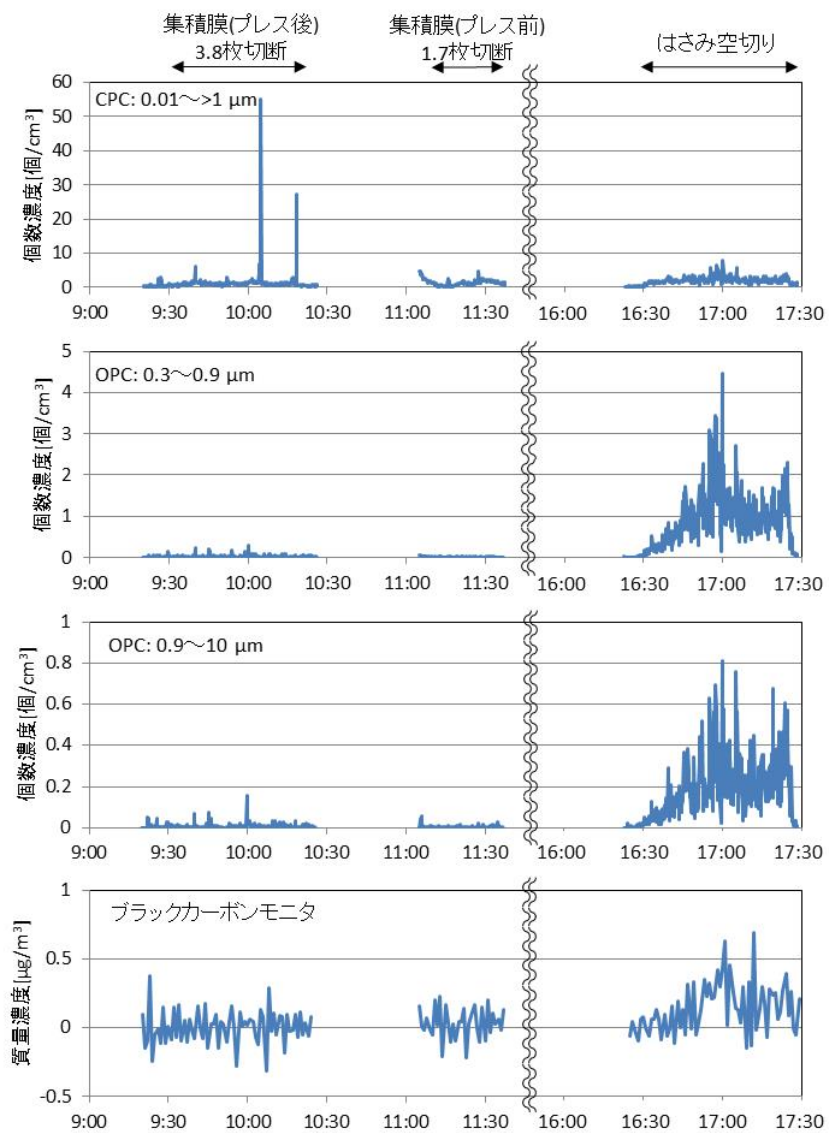


図 2.1.1-15 剥離グラフェンの集積膜の切断時の飛散粒子濃度の経時変化  
 16:30 から開始。CPC や OPC の粒子サイズは、  
 厳密なものではなく、およその球形相当のサイズである。



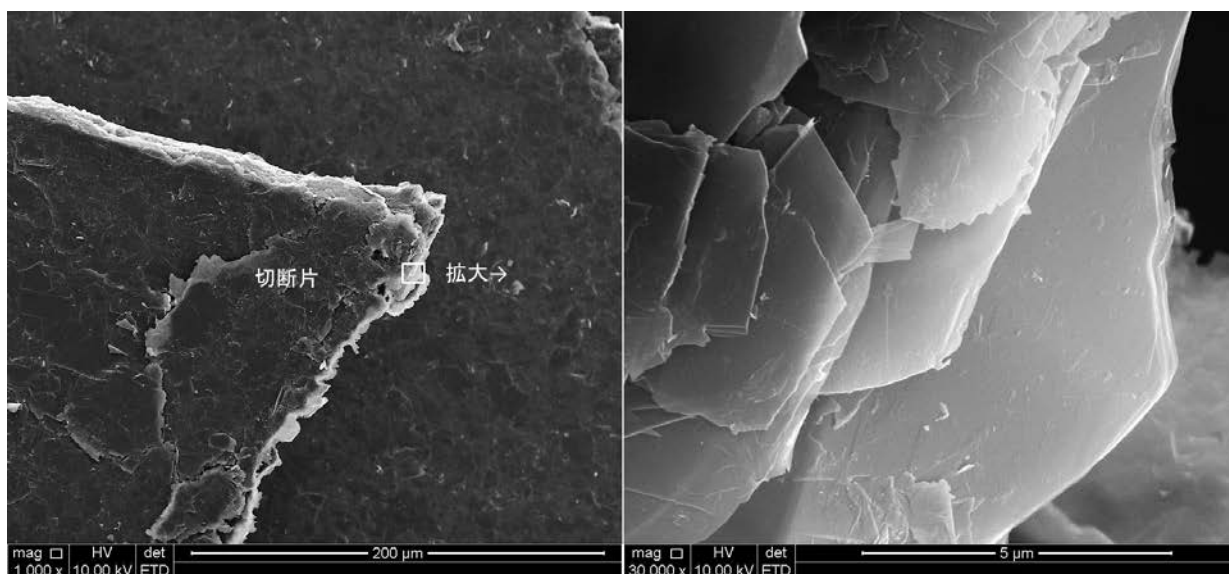


図 2. 1. 1-16 剥離グラフェンの集積膜(プレス後)の切断面 (SEM像)

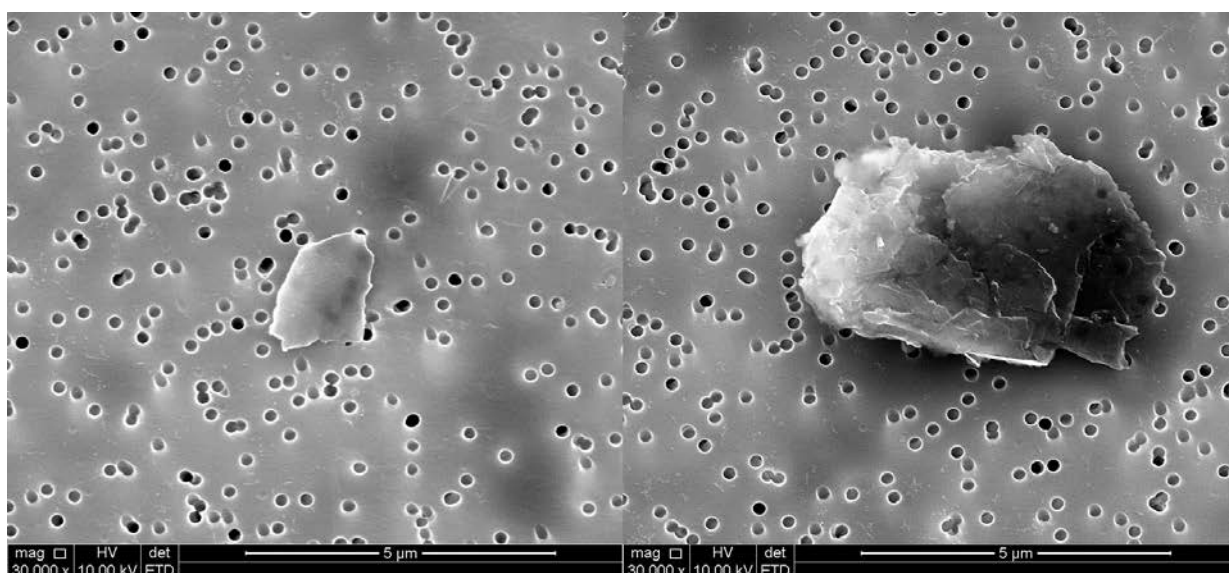
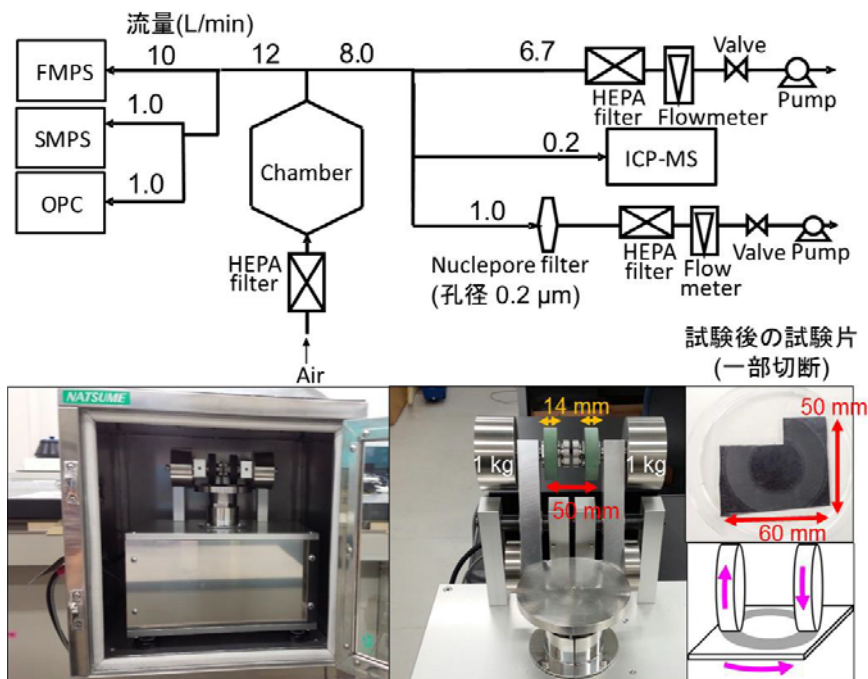


図 2. 1. 1-17 剥離グラフェンの集積膜(プレス後)の切断時に捕集した  
気中粒子の形態 (SEM像)

参考：フィルタに空いた穴(孔)の径は  $0.2 \mu\text{m}$

さらに、京都大学大学院工学研究科の松井康人准教授と「ナノ炭素材料のライフサイクルで想定されるプロセスにおける排出評価」をテーマとする研究を共同実施し、複合材料の使用時の摩耗や劣化を模擬した排出試験(図 2. 1. 1-18)及び廃棄時の破碎を模擬した排出試験(図 2. 1. 1-19)を行った。飛散粒子の粒子径別個数濃度を高速応答型パーティクルサイザー等で計測するとともに、摩耗粉や試験後の試料表面を電子顕微鏡で観察した。

- ・ 耐候性試験 (UV 照射) により、母材の劣化 (ひび割れ) が認められた (図 2.1.1-20)。ただし、耐候性試験の有無によって、その後の摩耗試験の結果に明確な差は認められなかった (図 2.1.1-21)。
- ・ 摩耗試験では、摩耗輪の研磨剤由来の粒子の発生があり (図 2.1.1-22)、試料の摩耗量や発じん量を正確に把握することが難しかった。
- ・ CNT が母材中に均一に分散されたゴム試料においては、脱離した CNT の飛散や試料表面への CNT の明確な露出は認められなかった (図 2.1.1-21、図 2.1.1-23)。
- ・ シュレッダーによる破碎試験では、脱離した CNT の飛散は認められなかった。気体試料導入装置を用いた元素分析装置による触媒金属のコバルトを指標に計測において、バックグラウンドに対して破碎時に濃度の上昇が認められた。粉じん量は概して少なく、CNT 飛散量の定量は難しかった。



- ・ 摩耗輪 : CS-10 (TABER INDUSTRIES)
- ・ 摩耗輪の幅 : 14 mm
- ・ 重り : 1 kg × 2
- ・ 回転速度 : 72 rpm
- ・ 走行速度 : 11.3 m/min
- ・ 総回転数 : 1000 回 (及び 9999 回)

図 2.1.1-18 テーバー摩耗試験

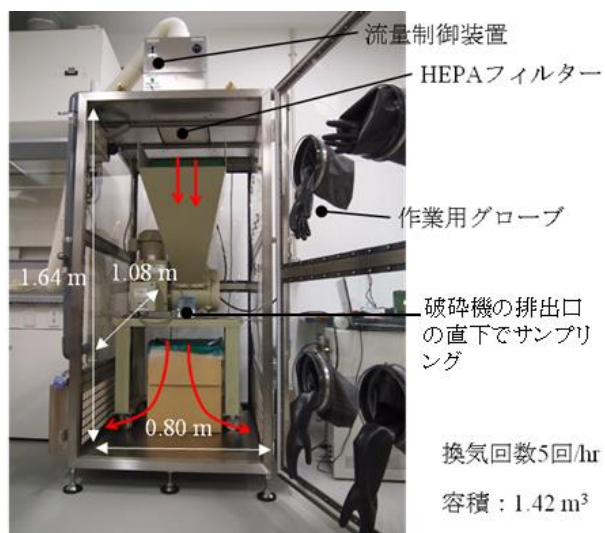
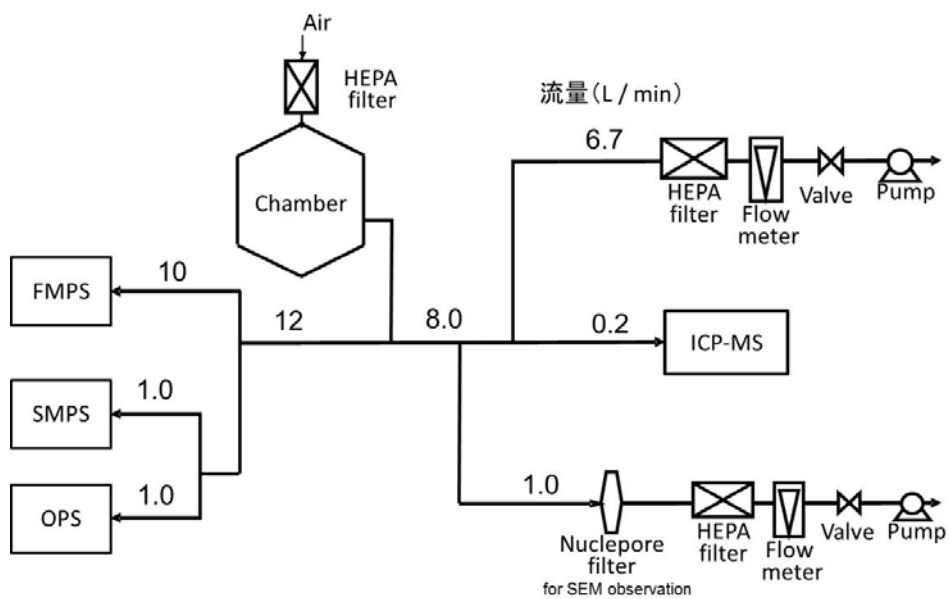


図 2.1.1-19 シュレッダーによる破碎試験

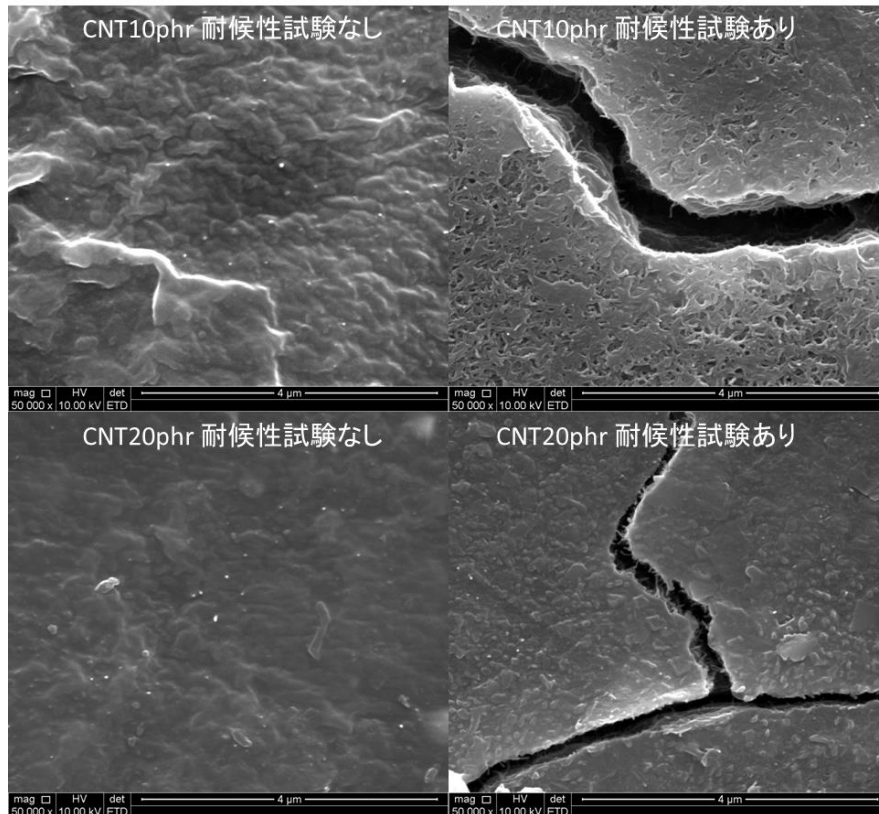


図 2. 1. 1-20 耐候性試験あり/なしの試験片表面の電子顕微鏡写真

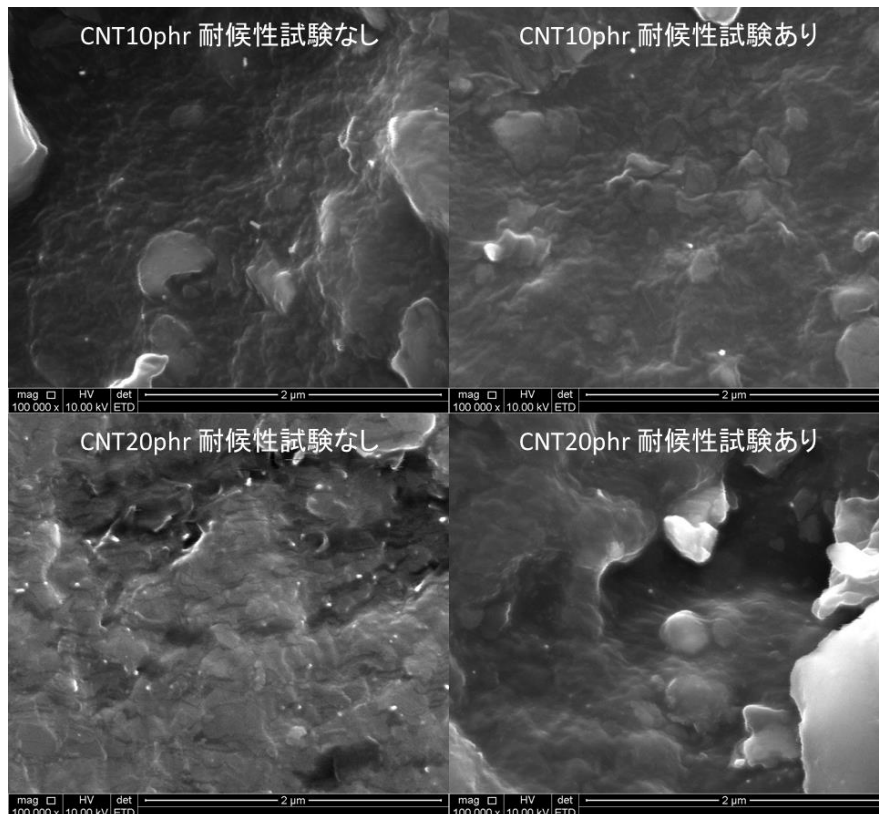


図 2. 1. 1-21 摩耗後の試験片表面の電子顕微鏡写真

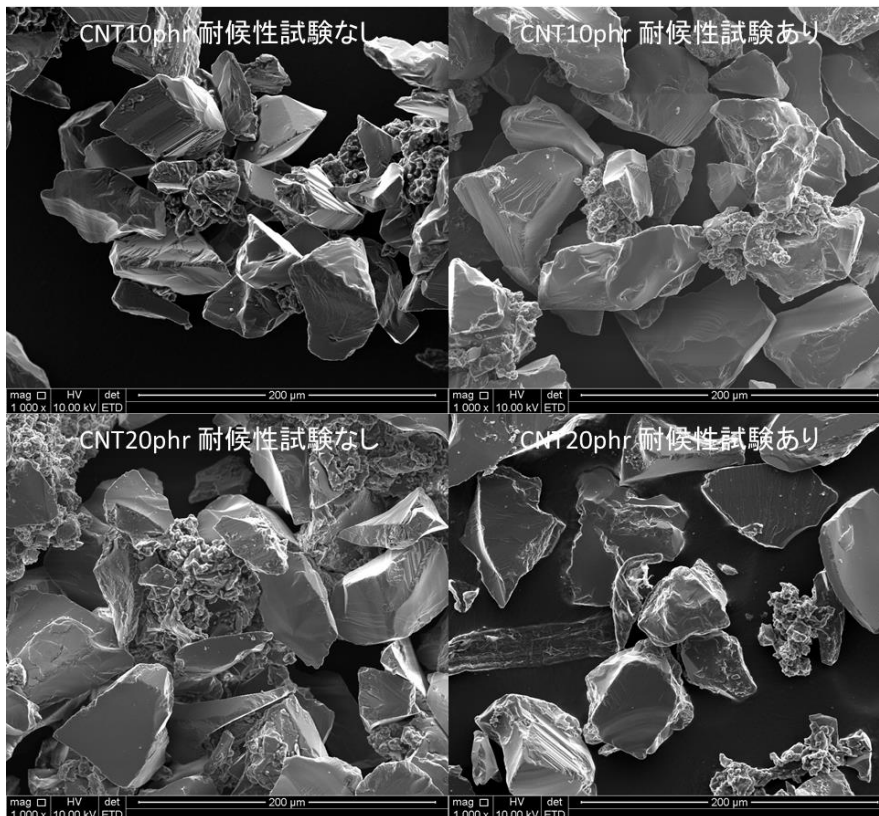


図 2. 1. 1-22 堆積摩耗粉の電子顕微鏡写真

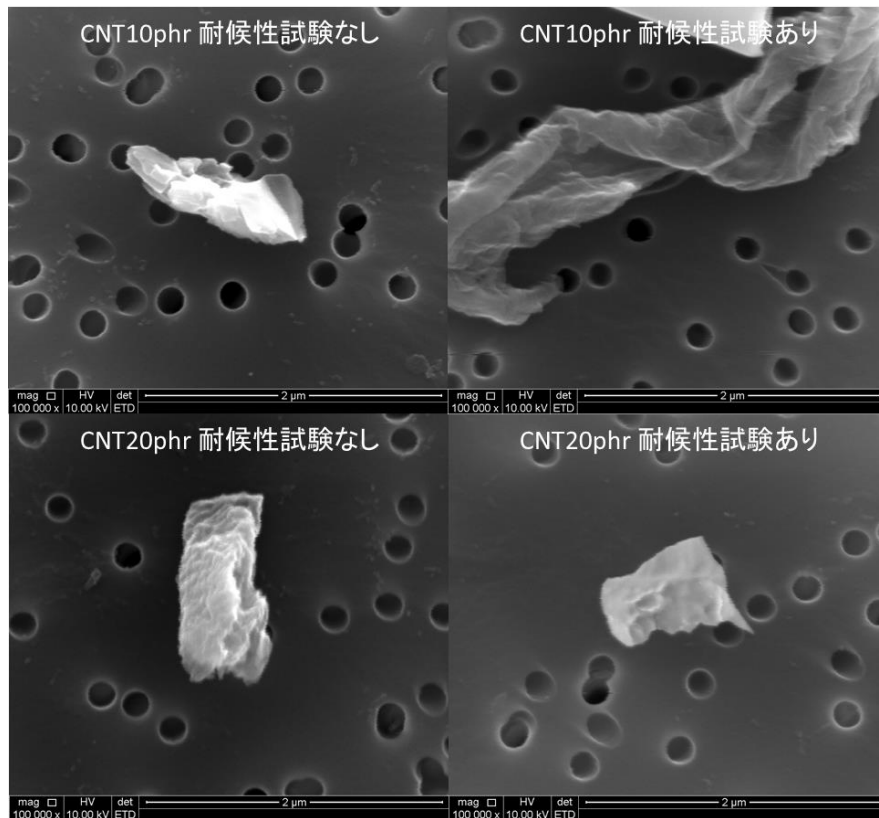


図 2. 1. 1-23 飛散摩耗粉の電子顕微鏡写真

加えて、岡山大学大学院自然科学研究科の後藤邦彰教授と「ナノ炭素複合材料粉碎時のナノ炭素材料の飛散・表面露出現象の基礎実験と理論的解析」をテーマとする研究を共同実施し、粉碎メカニズムや粉碎エネルギーを考慮したモデル排出試験(図 2.1.1-24)を行った。各複合材料に対する衝撃力と発じん粒子量及び粒子径分布の関係に関する情報を集積し、材料特性による発じん性や粉碎メカニズムの違い等を評価した。

まず、ボールミルによる粉碎試験を行った。内径 70 mm、内容量 290 ml のステンレス製小型ボールミルを用いて、複合材料のペレット(直径約 3 mm、長さ 3 mm 程度)50 個(約 15 mm<sup>3</sup>)を 2 分間粉碎した。粉碎機回転数は 230 r/min で一定とし、粉碎媒体に 2 種類のステンレス球(16 mmφを 45 個または 10 mmφを 160 個)用いることで、砕料に加わる荷重を変えて試験を行った。装置には清浄空気を導入するとともに、装置内空気を吸引し、サイクロンで吸入性粉じんの対象とならない粗大粒子を除去した後、光散乱式粒子計数器及び凝縮粒子計数器で粒子個数濃度の経時変化を測定した。

- ・ボールミルによる粉碎では、母材単体でも CNT 複合材料でも粒子径分布に大きな差はなく、発じん粒子の多くは 0.3 μm 以下であった。粒子径分布は材質とその組み合わせに依存しないが、発じん量(=発じん粒子の総体積)は、母材の種類により大きく異なり、母材が PS では CNT の有無を問わず、他試料より 100 倍程度大きな発じん量となった。母材が PP 及び PS の試料では、荷重大小共に複合材料の方が発じん量は多かった。しかし、PC に関しては、母材単体の発じん量を複合材料と比較すると、同等かそれより少なくなるという結果が得られた。

ボールミルによる粉碎では破砕力に限界があったため、粉碎力がより強いフォースミルによる粉碎試験も行った。108 mmφ × 51 mm のステンレス製容器を持つ高速回転式小型粉碎機を用いて、複合材料のペレットを対象に、それぞれ 1 個または 5 個を粉碎した。粉碎機回転数は 7,900 r/min (レベル 3)または 18,750 r/min (レベル 7)とし、砕料に加わる荷重を変えて試験を行った。粉碎時間は、総回転数が 14,000 回になるまでとした。装置には清浄空気を導入するとともに、装置内空気を吸引し、サイクロンで吸入性粉じんの対象とならない粗大粒子を除去した後、光散乱式粒子計数器及び凝縮粒子計数器で粒子個数濃度の経時変化を測定した。また、一部の試料については、走査型移動度粒径分析装置によるナノサイズ領域の粒径分布の計測を行うと共に、ニュークリポアフィルタまたは多孔カーボン支持膜付きグリッドを用いて飛散粒子を捕集し、走査型及び透過型電子顕微鏡で飛散粒子の形態を観察した(Ogura et al., Airborne particles released by crushing CNT composites, Journal of Physics: Conference Series, 838, 012015, 2017)。

- ・回転数を上げて、粉碎力を上げるにより、多くの場合、発じん量は増加した。特にナノサイズの粒子は大きく増加した。
- ・フォースミルによる粉碎では、主に、摩擦熱によるナノサイズ粒子の発生と、機械的粉碎によるサブミクロンからミクロンサイズ粒子の発生が起きていると考えられた。機



械的粉碎は初期には主に体積粉碎が起き、その後表面粉碎が起きていると考えられた。この傾向は、CNTの有無によらず、母材単体の場合でも同様であった。

- ・せん断硬度が低い試料(P S単体及びP S複合材料)で発じん量は多かった。
- ・飛散粒子の電子顕微鏡観察において、母材とCNTの混合粒子(粒子の表面にCNTが飛び出た粒子)が多くの場合観察された。母材から脱離したCNTは、樹脂中におけるCNTの分散状態が悪い複合材料においてのみ観察された。この傾向は、上記の切削試験と同様であった(図2.1.1-25、図2.1.1-26)。
- ・ナノサイズ粒子については、計測器では多く検出されるのに対し、電子顕微鏡観察では、その存在が確認できなかった。ナノサイズ粒子は、母材の摩擦熱による揮発成分の凝縮粒子と考えられ、電子顕微鏡観察時の減圧及び電子線により、揮発してしまうと考えられた。

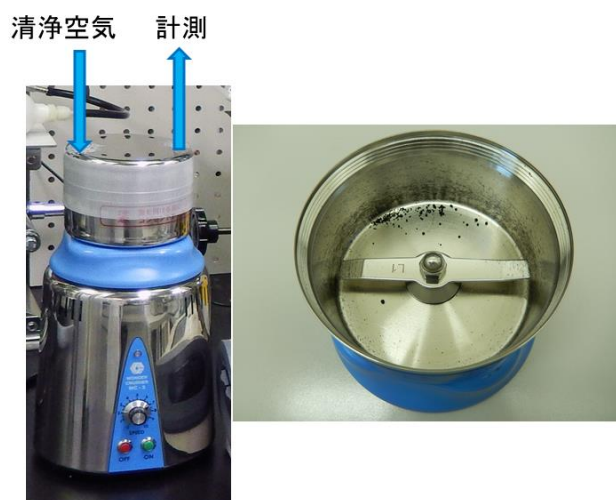
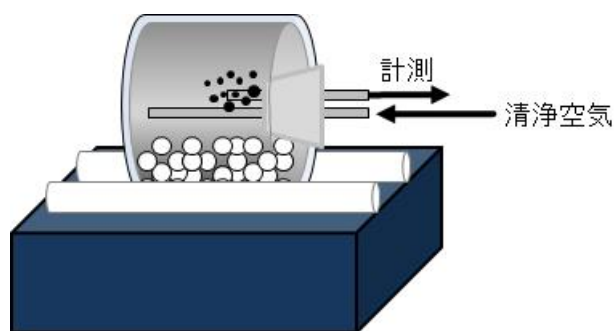


図 2.1.1-24 粉碎機の概要  
上：ボールミル、下：フォースミル

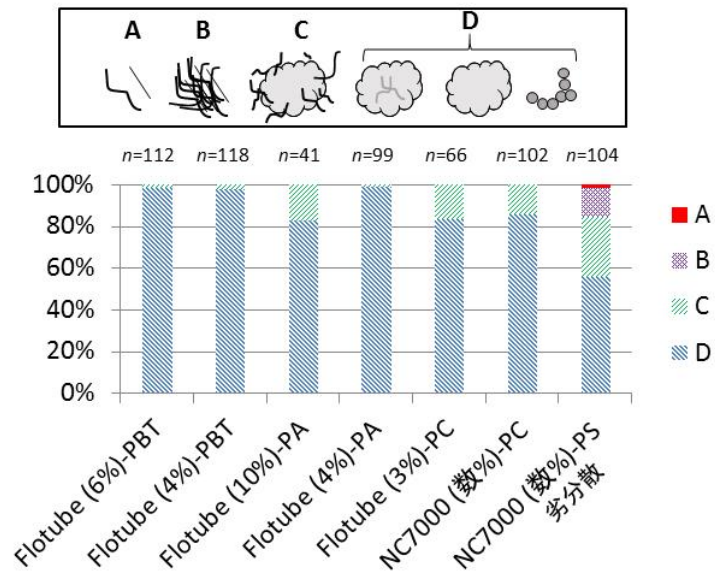


図 2.1.1-25 粉碎試験における飛散粒子の形態別割合  
粉碎機回転数 18,750 r/min の時

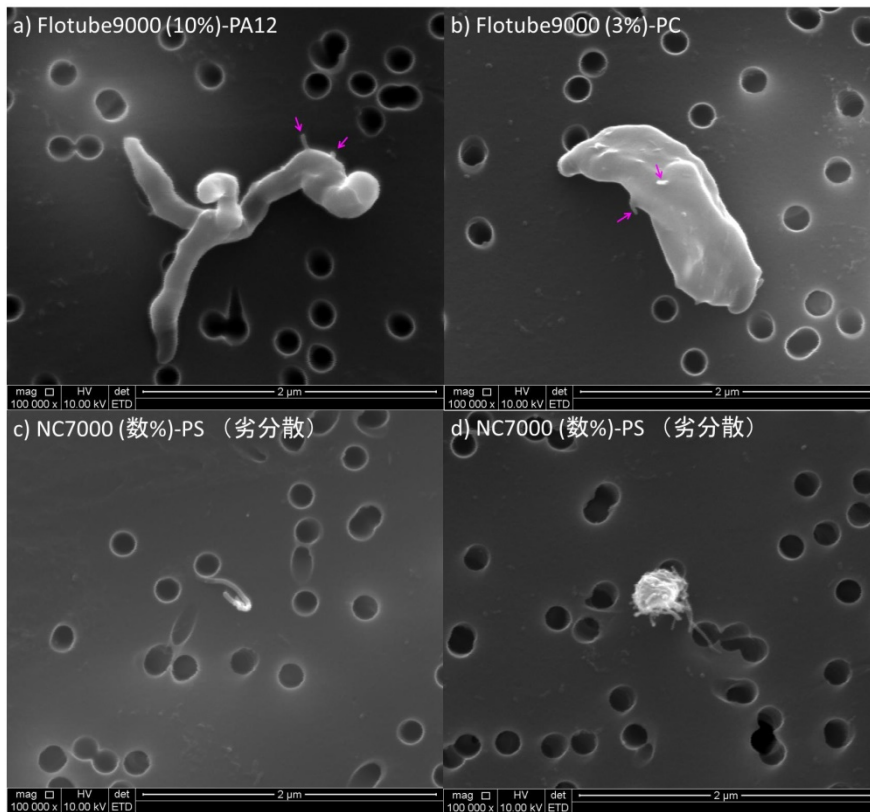


図 2.1.1-26 CNT 複合材料の破碎による飛散粒子の電子顕微鏡写真

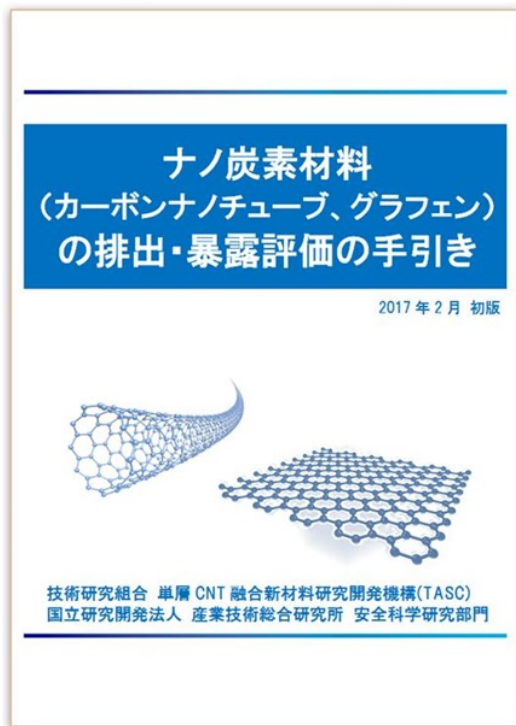


(4) 排出・暴露評価の手引き等の作成・公開

ナノ炭素材料の自主安全管理を支援することを目的とし、ナノ炭素材料及びその応用製品を取り扱う事業者等が排出・暴露評価を行う際の参考として、上記の成果を基に、計測技術と評価事例を取りまとめた「ナノ炭素材料の排出・暴露評価の手引き」(図 2.1.1-27)を作成した。本手引きの中で、CNTと母材の混合物からなる粒子の現実的な排出・暴露管理方法(図 2.1.1-28)を提案した。掲載した評価事例を図 2.1.1-29 に示す。

本手引きは、NANO SAFETY Web Site 及び産業技術総合研究所・安全科学研究部門WEBで無償公開すると共に、ナノ炭素材料を取り扱う事業者が集まるナノテクノロジービジネス推進協議会(NBCI)主催のナノカーボンワーキンググループ会合やナノカーボン実用化推進研究会で普及活動を行った。

また、グラフェンに関する計測技術と評価事例については、開発項目「(c)自主安全管理支援のためのケーススタディ報告書の作成と技術普及」で作成した剥離グラフェンに関する「ケーススタディ報告書」の中に取りまとめ、同じく公開、普及を行った。



目次

本書について	3
目次	4
概要	5
1. ナノ炭素材料の排出・暴露評価の現状と課題	10
1.1 排出・暴露計測等の国際動向	10
1.2 許容暴露濃度	12
1.3 現状と課題	13
2. 気中ナノ炭素材料の計測方法	16
2.1 エアロゾル計測器	16
2.2 捕集後に定量分析	18
2.3 捕集後に電子顕微鏡観察	23
2.4 目的別にみた各計測法の適用例	31
2.5 ナノ炭素材料と母材の混合物からなる粒子の計測	35
3. 計測事例	38
3.1 CNTの炭素分析による定量	39
3.2 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	41
3.3 バックグラウンド粒子存在下でのエアロゾル計測器による計測(CNT粉末の移し替え試験)	43
3.4 模擬排出試験による粒径分布や形態の確認	45
3.5 単層CNTの製造現場での計測事例	49
3.6 CNT複合材料の摩耗粉じんの炭素分析による定量	52
3.7 CNT複合材料の切削試験・破砕試験	56
3.8 CNT含有ゴムの耐摩耗試験及び摩耗試験	61
3.9 CNT複合材料の混練・ペレット化を行う施設における計測事例	67
3.10 ナノ炭素材料塗布シートの切断工程におけるナノ炭素材料の計測事例	75
3.11 グラフェンの炭素分析による定量	82
3.12 グラフェン粉末の移し替え試験	84
3.13 グラフェン集積膜の切断試験	88
参考文献	92
略語表	99

図 2.1.1-27 「ナノ炭素材料の排出・暴露評価の手引き」の表紙と目次

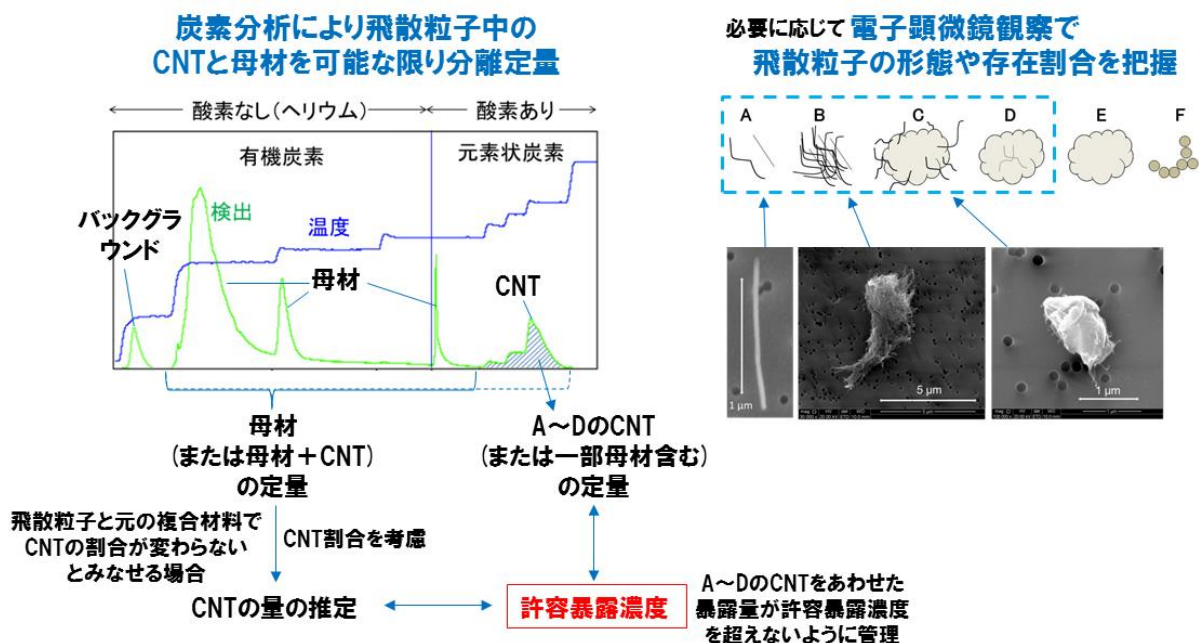


図 2.1.1-28 CNTと母材の混合物からなる粒子の現実的な排出・暴露管理方法の例

		対象物質		
		CNT	CNT複合材料	グラフェン
事例の種類	計測法の検証	3.1 炭素分析 3.2 エアロゾル計測器応答	3.3 エアロゾル計測器応答 (移し替え) 3.6 炭素分析	3.11 炭素分析 3.12 エアロゾル計測器応答 (移し替え)
	模擬排出試験	3.4 攪拌時の飛散	3.7 切削試験、破砕試験 3.8 耐候性試験、摩耗試験	3.13 集積膜の切断
	現場調査	3.5 製造現場	3.9 小分け、混練、ペレット化 3.10 塗布シートの切断	

図 2.1.1-29 手引きに掲載した評価事例の種類番号は手引きにおける節番を表す。

### 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) : 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。

##### 達成状況 :

- ・ 母材成分共存下における飛散ナノ炭素材料の分離定量法として、10 種以上の母材を対象に熱炭素分析の有用性を評価し、最適な条件を得た。また、電子顕微鏡観察のための定量的捕集技術として、ニュークリポアフィルタの捕集効率を明らかにした。そして、現場計測や模擬排出試験を通して、それらの計測技術の有用性を示した。
- ・ 6 施設を対象に現場計測及び 30 種以上の試料を対象に模擬排出試験を実施し、排出・暴露評価事例を集積した。
- ・ 得られた計測技術と評価事例を取りまとめて「ナノ炭素材料の排出・暴露評価の手引き」を作成・公開した。また、グラフェンに関する計測技術と評価事例については、開発項目「(c)自主安全管理支援のためのケーススタディ報告書の作成と技術普及」で作成した剥離グラフェンに関する「ケーススタディ報告書」の中に取りまとめた。
- ・ ナノ炭素材料を用いた応用製品を取り扱う実際の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、開発が進められている部材を含む様々な試料を対象に、模擬排出試験を実施することで、応用開発の促進に貢献した。ナノテクノロジービジネス推進協議会(NBCI)が主催するナノカーボンワーキンググループ会合やナノカーボン実用化推進研究会での講演や情報提供等を通し、ナノ炭素材料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や事例を示し、ナノ炭素材料の適切な排出・暴露管理を支援した。

##### 達成度 : 達成

#### (まとめ)

ナノ炭素材料の粉体及びその複合材料を取り扱う現場において飛散した炭素材料を計測する手法の開発を行うとともに、現場計測や模擬排出試験により排出・暴露評価事例を集積し、「ナノ炭素材料の排出・暴露評価の手引き」を作成して、普及を図った。

#### (今後の展開)

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、ナノ炭素材料の複合材料の加工・使用・廃棄における飛散物に対する懸念が大きいことから、排出・暴露評価の手引きの普及を進め、ナノ炭素材料の適切な安全管理の支援と、その応用開発の促進に貢献する。

## 2. 1. 2 「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」（②-1-2-(b)）

### 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) 多様なナノ炭素材料の有害性評価に適用できる簡易な培養細胞試験手法を開発した。

(2) 単層CNT、多層CNT、およびナノ炭素応用材料を対象に動物試験を実施し、培養細胞試験による有害性評価手法を補完できた。

(3) ナノ炭素材料の試料調製と特性評価、培養細胞試験および動物試験の手順をまとめた「ナノ炭素材料の安全性試験総合手順書」の作成・公開し、ナノ炭素材料を扱う事業所の自主安全管理の支援できた。

(4) 経産省プロジェクトによる気管内投与試験の国内ミニラウンドロビン試験に協力し、本プロジェクトで確立した技術を用いて行政機関と連携できた。また、ナノテクノロジービジネス推進協議会(NBCI)等の活動支援を通して、事業者と連携できた。

### 2) 研究開発成果

ナノ炭素材料は、ナノスケールの構造から、超軽量・高強度・高機能な応用材料の開発が期待される一方、ヒトへの健康影響が懸念されている。しかしながら、ナノ炭素材料が重大な影響を及ぼしたという明白な事例はこれまでなく、事業者は自主的に安全管理を施し、ナノサイズであるが故の漠然とした不安や風評被害を事前に防ぐことが必要と考える。安全性に関する法規制を待っている、国際競争に敗れてしまうといった現状からも、こうした「自主安全管理」の考えは、技術革新が速いナノ炭素材料において有効である。さらに肯定的に捉えると、自主的に安全性評価を実施し、製品の安全性をアピールできれば、大きなセールスポイントを得ることができる。また、ナノ炭素材料に携わる事業者が、「自主安全管理」として有害性評価情報を示すことは、事業者内や利害関係者、さらには一般市民への要請に応える社会的責任(CSR: Corporate social responsibility)とも考えられる。

「自主安全管理」として事業者は、どのようにナノ炭素材料の安全性評価を実施すればよいのであろうか。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した多様なナノ炭素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簡易な培養細胞試験での安全性評価が求められている。

培養細胞試験においては、ナノ炭素材料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、ナノ炭素材料は、液体培地中で凝集・凝塊を作り、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、ナノ炭素材料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、ナノ炭素材料を安定的に分散させる調製方法を開発することが極めて重要である。加えて、ナノ炭素材料の物理化学的な特性評価（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ナノ炭素材料への吸着に伴う細胞維持成分の枯渇）は、安定的に分散しているかを確認することはもとより、どのようなパラメーターが培養細胞に与えるかを把握するために、適切な評価手法を用いなければならない。ナノ炭素材料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への生体影響を見極めることはもとより、ナノ炭素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、ナノ炭素材料間の生体影響や、同じナノ炭素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、こうした培養細胞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を実施することも重要と考える。そこで、本研究では、図 2.1.2-1 に示す研究戦略である「有害性試験のためのナノ炭素材料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。

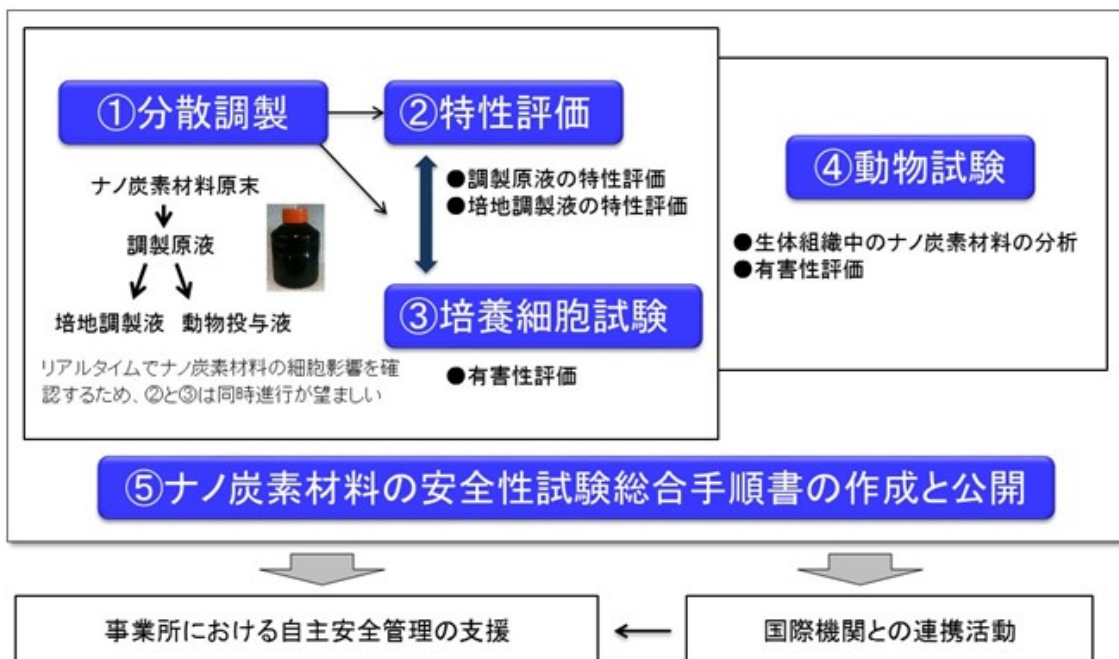


図 2.1.2-1 簡易で迅速なナノ材料の有害性評価手法の開発のための研究戦略



### (1) 多様なナノ炭素材料の有害性評価に適用できる簡易な培養細胞試験手法の開発

一般的にナノ炭素材料は、液中、特に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、沈降したナノ炭素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 2.1.2-2）。さらに、①高塩濃度、血清タンパクの含有する細胞培地中では、凝集したナノ炭素材料が細胞に沈降しやすい。②毒性を有する界面活性剤などの分散剤は使用できない。といった課題がある。再現性の高いナノ炭素材料の簡易で迅速な分散調製方法の開発は、培養細胞試験による安全性評価の必須である。

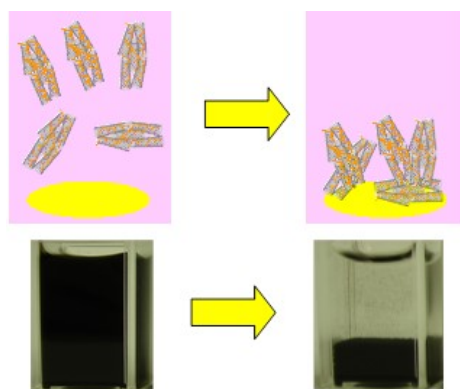


図 2.1.2-2 液中でのナノ炭素材料は不安定で沈降しやすい

前プロジェクト（②-1-1 「ナノ材料簡易自主安全管理技術の確立」（平成 22～26 年度））では、TASC 研究開発グループから供給を受けたスーパーグロース単層 CNT（以下、SG 単層 CNT）試料や、eDIPS 単層 CNT、さらに各種市販単層 CNT をケーススタディとして分散調製手法を開発した。また、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、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特性評価を行いながら、調製した分散液の物性パラメーターを適切に評価する手法を確立した。本調製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、細胞培地中や動物試験投与調製液での CNT の凝集体サイズ等をコントロールできることである。本研究では、これら開発した分散調製および特性評価を応用し、CNT だけでなく、広範なナノ炭素材料（多層 CNT、ナノ炭素応用材料など）を対象に、その有害性評価に適用できる簡易な培養細胞試験手法の開発を行った（図 2.1.2-3、図 2.1.2-4）。

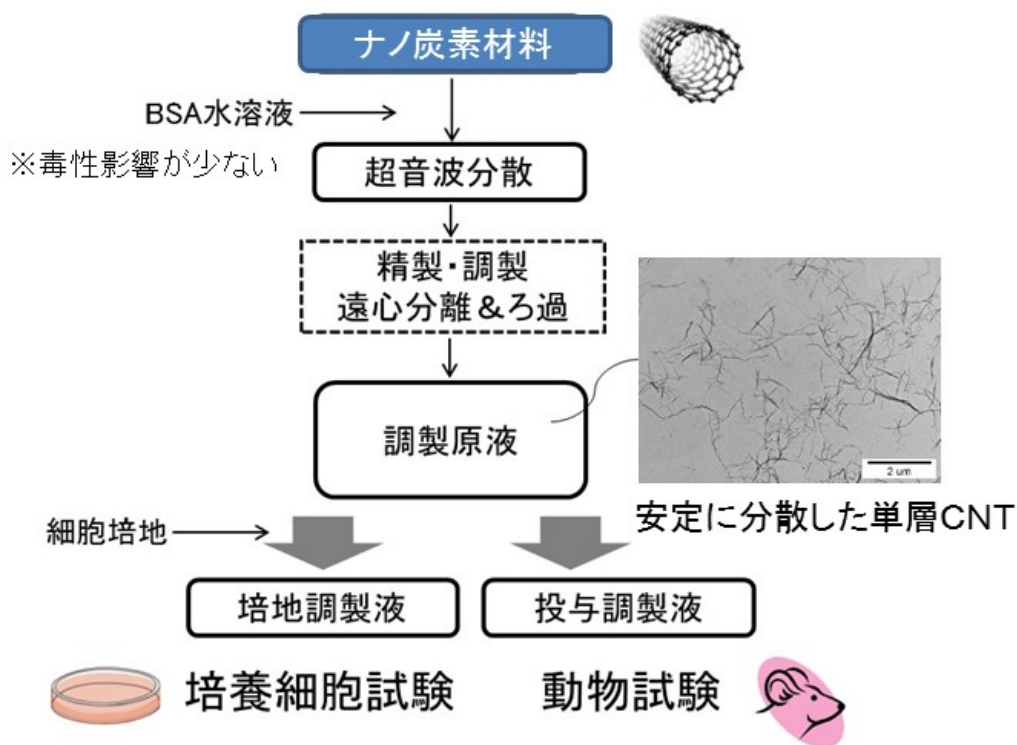


図 2.1.2-3 培養細胞および動物試験のためのナノ炭素材料の調製手順

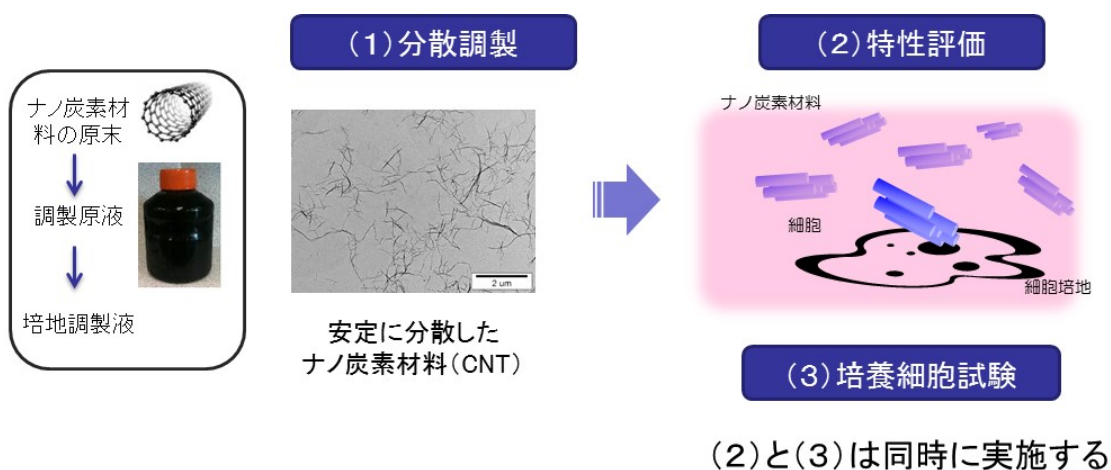


図 2.1.2-4 培養細胞試験のためのナノ炭素材料の簡易で迅速な分散調製法の開発

・開発した超音波処理や遠心分離とろ過を組み合わせた調製手法（図 2.1.2-5）は、多層 CNT や、ナノ炭素応用材料である半導体型および金属型分離単層 CNT に適用でき、広範なナノ炭素材料に応用できることを明らかにした（図 2.1.2-6）。

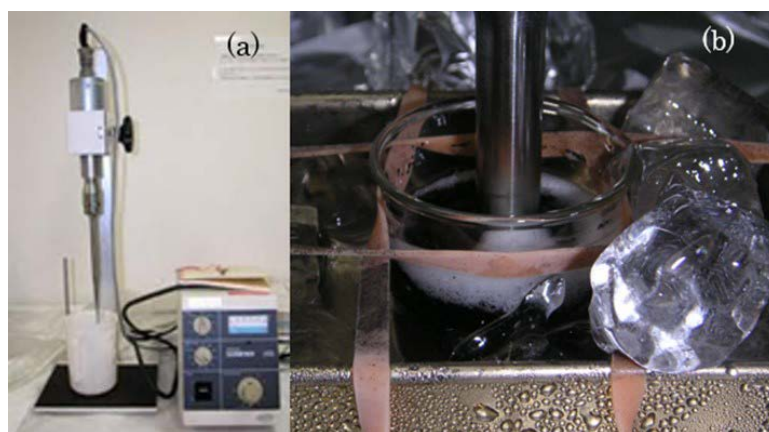


図 2.1.2-5 調製に使用した超音波ホモジナイザー (a) および分散操作 (b)

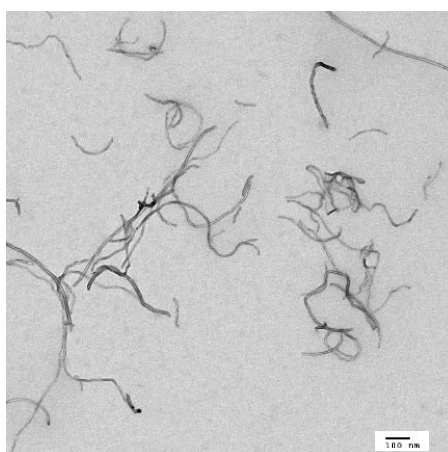


図 2.1.2-6 培養細胞試験のために調製した多層 CNT (安定に分散している)

・分散試料の二次的特性について評価を行った結果、再現性や長さや太さなどを制御できる有用な手法であることを証明した。

・金属型単層 CNT および半導体型単層 CNT の分散液の波長 600 nm~800 nm における平均吸光度から、CNT 質量濃度  $C_{\text{CNT}}$  と分散液の吸光度  $A_{\text{av}}$  との関係 (検量線) を求めた (図 2.1.2-7)。作製した調製原液の原料の波長 600 nm~800 nm における平均吸光度を求め、検量線から CNT 濃度を算出した。金属型単層 CNT および半導体型単層 CNT 分散液の濃度はそれぞれ、1.38 mg/mL および 1.24 mg/mL であった (表 2.1.2-1)。培養細胞試験および動物試験における調製原液の濃度が 1.0 mg/mL になるように分散媒 (BSA 水溶液) でそれぞれ、濃度調製を行った。



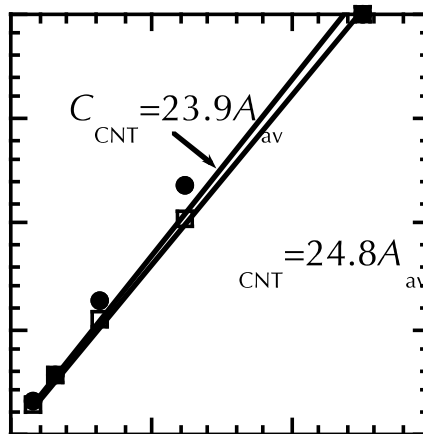


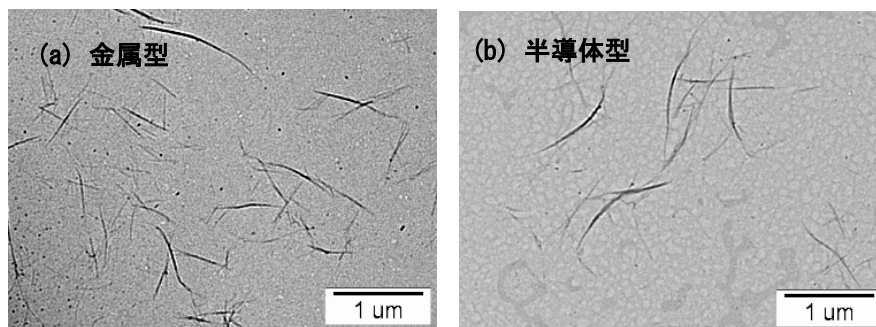
図 2.1.2-7 金属型および半導体型分離単層CNT懸濁液のCNT濃度と吸光度との関係

表 2.1.2-1 調製した懸濁液の特性

単層CNT	CNT濃度 $C_{CNT}$ [mg/mL]	平均粒子径 $x_{DLS}$ [nm]	CNT長さ	
			$l_g$ [nm]	$s_g$ [-]
金属型	1.38	786	573	2.32
半導体型	1.24	656	533	2.49

・透過型電子顕微鏡（TEM）写真から、約1,000本のCNTに対して長さ $l$ の分布を測定した（図2.1.2-8）。個数基準の長さの積算分布 $Q_0(l)$ を図2.1.2-9に示す。また、幾何平均 $l_g$ および幾何標準偏差 $s_g$ を表2.1.2-1に示す。

図 2.1.2-8 分散したCNTのTEM写真



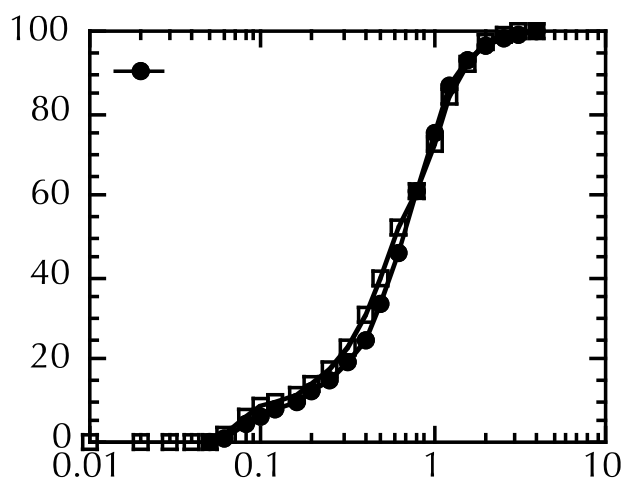


図 2.1.2-9 分散したCNTの長さ分布

・ eDIPS 単層 CNTの培地分散試料における微分型遠心沈降(DCS: Differential Centrifugal Sedimentation)による粒子径分布例を示す。メジアン径は0.028  $\mu\text{m}$ となった(図 2.1.2-10)。

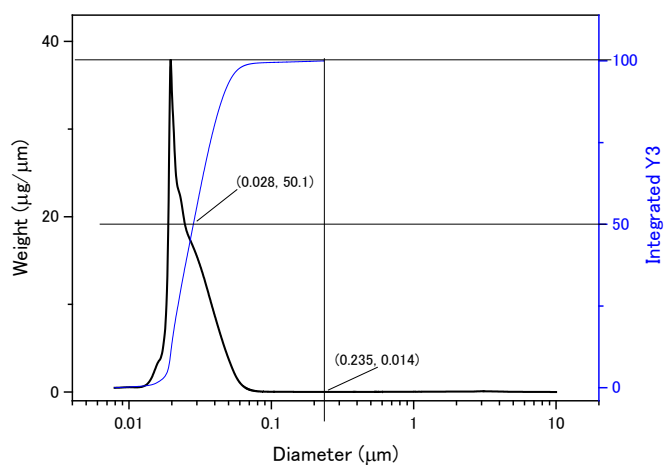


図 2.1.2-10 単層CNTの培地分散試料におけるDCSによる粒子径分布

・開発した分散調製と特性評価を用い、単層CNTや多層CNT、ナノ炭素応用材料を対象に、また剥離グラフェン分散液を対象に、ラット肺胞マクロファージ(NR8383)による細胞試験を実施し、簡易手法による有害性評価の妥当性について検討した(図 2.1.2-11)。

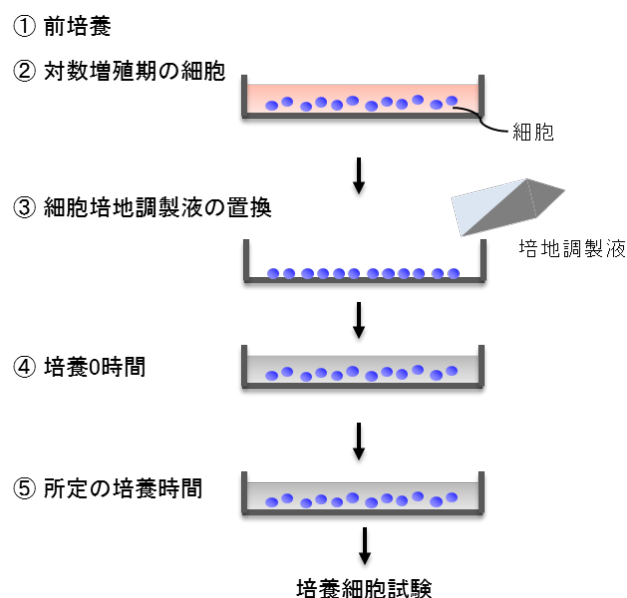


図 2. 1. 2-11 培養細胞試験法の体系図

・多くの単層CNTは、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、強い生存影響を及ぼさないことが分かった。酸化ストレス応答やサイトカイン産生は、細胞培地中の単層CNTの長さやバンドルの太さなどの物理学的特性が重要な因子に影響されることを明らかにした (Fujita et al., Pulmonary and pleural inflammation after intratracheal instillation of short single-walled and multi-walled carbon nanotubes. Toxicol Lett., 257, 23. 2016; Horie et al., Effects of various carbon nanotube suspensions on A549, THP-1, and peritoneal macrophage cells. JBBBE, 24, 1, 2015;)。

・ラット肺胞マクロファージ細胞 (NR8383) NR8383 細胞株に対して、スーパーグロース単層CNT (SG単層CNT)の培地調製液 (濃度: 0.1 mg/mL) を、24 時間暴露させ、細胞生存能力試験、細胞内反応性酸素種活性測定試験、網羅的遺伝子発現解析、透過型電子顕微鏡を用いた細胞形態観察を行った (Fujita et al., Size effects of single-walled carbon nanotubes on in vivo and in vitro pulmonary toxicity. Inhal Toxicol., 27, 207, 2015)。培地調製液は、本研究で開発した試料調製手順により、短尺 (幾何平均: 約 0.36  $\mu\text{m}$ ) に調製したSG単層CNT培地調製液および長尺 (幾何平均: 約 1.52  $\mu\text{m}$ ) に調製したSG単層CNT培地調製液を使用した (表 2. 1. 2-2)。

表 2. 1. 2-2 培養細胞試験に使用した培地調製液

#	試料	コード
1	短尺・SG単層CNT培地調製液	CNT-1
2	長尺・SG単層CNT培地調製液	CNT-2
3	陰性対照培地 (含BSA)	Control

SG単層CNTによる細胞生存への影響 による細胞生存への影響（暴露 24 時間）を、生細胞のミトコンドリア脱水素酵活性を指標とする WST-1 により測定を行った。WST-1 による各群の細胞生存能を測定した結果、CNT-1 群の NR8383 細胞は、Control に対して有意な低下は認められなかったが、CNT-2 群では、Control に対して有意に低下した。SG単層CNTによる酸化ストレス誘導への影響（暴露 24 時間）を、DCFH (2', 7'-Dichlorodihydrofluorescein diacetate) 法により、フローサイトメトリーを用いて、細胞内 ROS の産生レベルの測定により行った。この結果、暴露 6 時間および 24 時間において、Control と比較して ROS 産生レベルの上昇が有意に認められた。また、その結果は CNT-1 群に比べて CNT-2 群の方が顕著であった。タンパク質多項目同時測定システムにより、暴露 24 時間後の細胞懸濁液の炎症性サイトカインの 1 種である MIP-1a を測定し、SG単層CNTによる炎症惹起について検討した。この結果、暴露 6 時間の CNT-1 群において、Control と比較して MIP-1a の増加が有意に認められた。また、暴露 6 時間および 24 時間の CNT-2 群において、Control と比較して MIP-1a の増加が有意に認められた。これらの増加の程度は CNT-1 群に比べて CNT-2 群の方が顕著であった。SG単層CNTによる網羅的遺伝子発現への影響（暴露 24 時間）を、DNA マイクロアレイにより解析を行なった。培養後、市販のキットにより細胞のトータル RNA を抽出し、その後、これらの分解等の品質について確認した。トータル RNA を基に、ラット DNA マイクロアレイにより、網羅的遺伝子発現解析を行なった。この結果、炎症や、酸化ストレス、細胞外分解酵素等に関連する主な遺伝子の有意な発現が認められた。これらの増加の程度は CNT-1 群に比べて CNT-2 群の方が顕著であった。結果の詳細については、米国国立生物工学情報センター (National Center for Biotechnology Information、NCBI) の遺伝子発現情報データベース GEO (Gene Expression Omnibus) の Accession #:GSE61319 に収めた。透過型電子顕微鏡により、暴露後の細胞内の形状や SG単層CNT の取り込みなどへの影響（暴露 24 時間）を検討した。この結果、CNT-1 群および CNT-2 群の暴露 24 時間いずれにおいても、SG単層CNT の取り込みが認められた (図 2.1.2-12)。SG単層CNT と考えられる細い束状が数個の塊状になり、ライソソーム (lysosome) や細胞質と考えられる箇所 に局在した。これらの SG単層CNT の形状は、透過型電子顕微鏡により観察した調製原液中のそれぞれの SG単層CNT (CNT-1 および CNT-2) の形状と大きな相違は認められなかった。また、全ての群において、細胞の異常な形態は認められなかった。

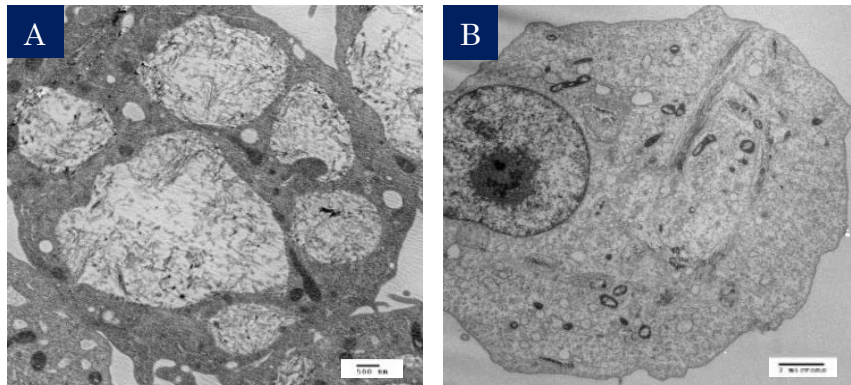


図 2.1.2-12 SG単層CNT暴露したNR8383細胞  
(A: CNT-1 暴露群; B: CNT-2 暴露群)

・多層CNTは、粉体の種類により、細胞内への取り込まれ方や生存影響、酸化ストレス応答、炎症性サイトカイン産生、遺伝子発現のプロファイルが異なり、特に直径や比表面積などの物理学的特性が重要な因子であることを明らかにした（図 2.1.2-13、図 2.1.2-14）。

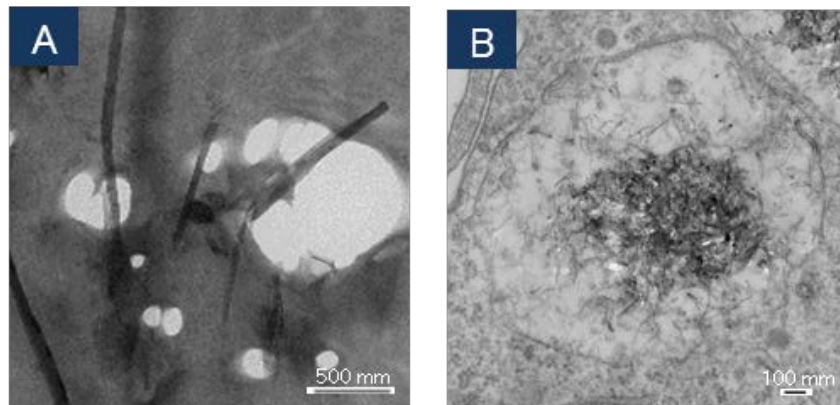


図 2.1.2-13 多層CNTを暴露したNR8383細胞  
(A: 多層CNT-Aでは細胞質中に分散、B: 多層CNT-BではLysosomeに局在)

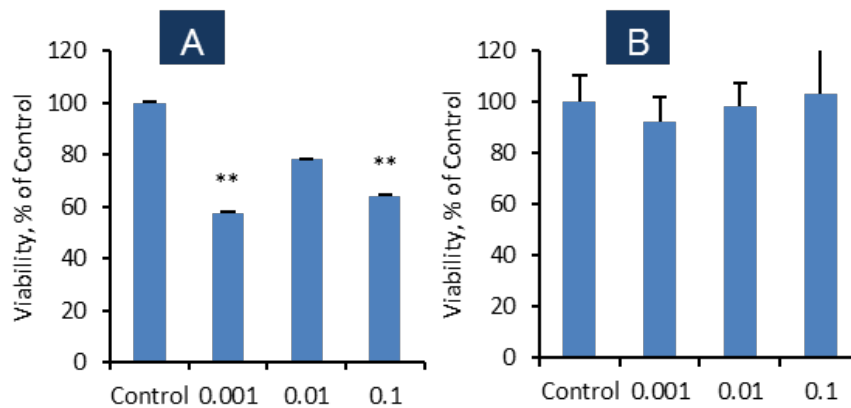


図 2.1.2-14 多層CNTを暴露したラット肺胞マクロファージの生存影響  
(A:多層CNT-Aでは有意な生存影響が認められた。  
B:多層CNT-Bでは有意な影響は認められない)

・ナノ炭素応用材料である半導体型および金属型分離単層CNTは、多くの単層CNTと同様に、細胞内に取り込まれ、強い生存影響を及ぼさないことが分かった（図2.1.2-15）。両者に明確な細胞影響の差異は認められなかった。

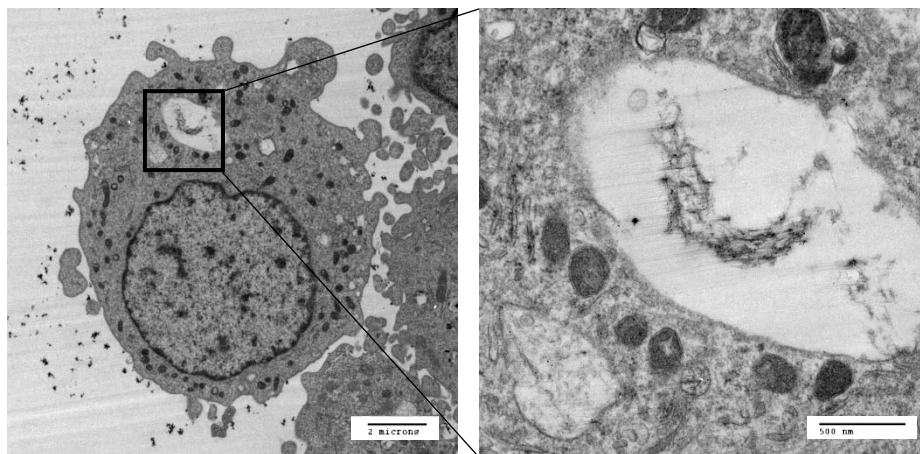


図 2.1.2-15 半導体型分離単層CNTに暴露したNR8383細胞

・ラット肺胞マクロファージ細胞を用いた剥離グラフェンの培養細胞試験を実施した。剥離グラフェンによる細胞生存への影響（暴露24時間）を、生細胞のミトコンドリア脱水素酵活性を指標とするWST-1により測定を行った結果、0.001 mg/mL剥離グラフェン暴露のNR8383細胞は、対照群に対して有意な低下は認められなかった。TEM観察により、24時間暴露後の細胞内の形状や剥離グラフェンの取り込みを検討した結果、剥離グラフェンと考えられるいくつかの塊状物質が、細胞質に認められた（図2.1.2-16、矢印）。

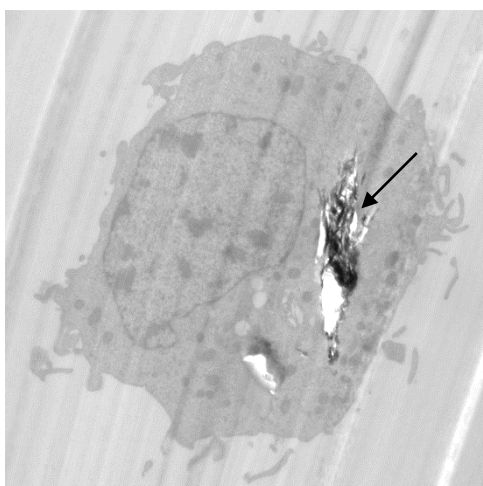


図 2.1.2-16 剥離グラフェンに暴露したNR8383細胞

(2) 動物試験によるナノ炭素材料の有害性影響評価

培養細胞試験による有害性評価手法の補完として、ナノ炭素応用材料である単層CNT、多層CNT半導体型および金属型分離単層CNTをケーススタディとしたラット気管内投与試験（図 2.1.2-17）、ならびに変異原性試験として剥離グラフェンをケーススタディとしたマウス小核試験および復帰突然変異試験（Ames 試験）を実施した。

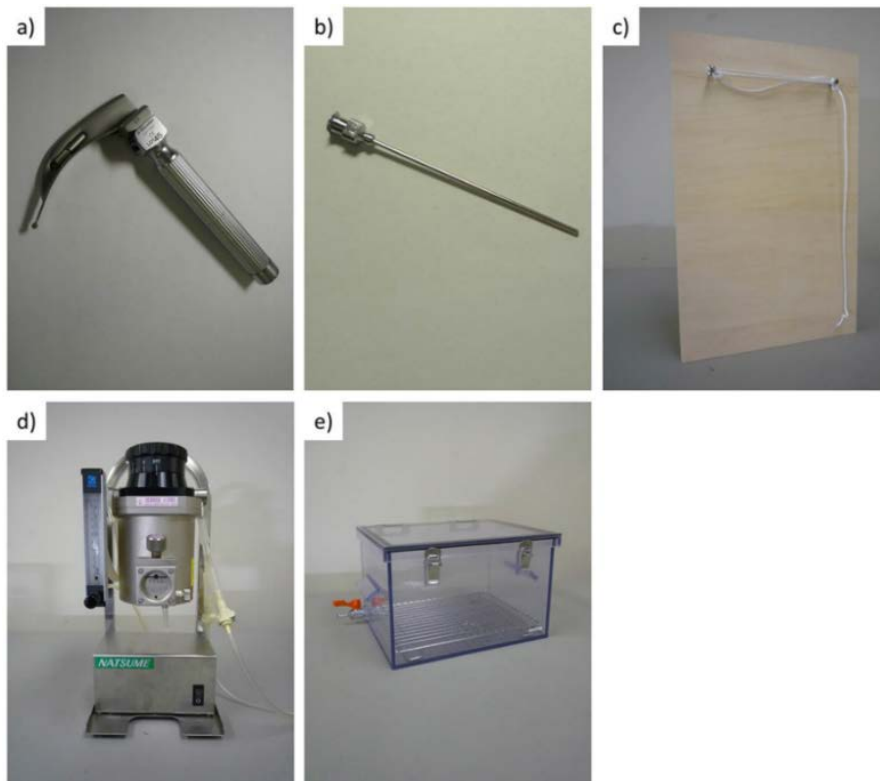
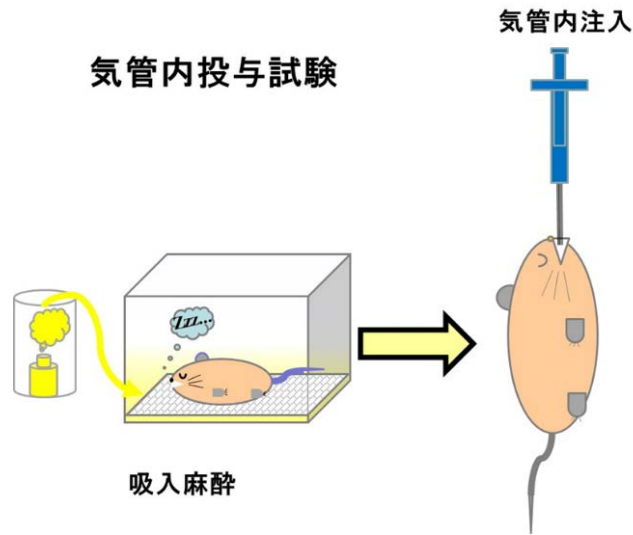


図 2.1.2-17 気管内投与の概略（上図）、および気管内投与に使用する装置（a;喉頭鏡, b;挿管チューブ, c;ボード, d;小動物実験用簡易吸入麻醉装置, e;導入麻醉用ボックス）（下図）



・単層CNTおよび多層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90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。開発した調製方法により、それぞれの気管内投与液を作製し、特性評価を実施した（表2.1.2-3）。同じ重量濃度、かつほぼ同程度の短尺に調製した単層CNTおよび多層CNTをラット気管内投与し、その後90日目まで気管支肺胞洗浄液（BALF）検査、胸腔洗浄液（PCLF）検査、病理学的検査、肺の遺伝子発現解析、縦隔リンパ節の電子顕微鏡観察を実施した。この結果、単層CNTはその投与から、経時的に異物反応による肺の炎症の亢進が認められた。胸腔での炎症は小さいと考える。一方、多層CNTにおいては投与直後に肺の炎症が認められるものの経時的に緩やかな回復が認められた。また、胸腔での炎症の亢進が認められた。これより、短尺に調製した単層CNTおよび多層CNTは、異なるメカニズムにより吸入影響をもたらすものと考えられる。単層CNTおよび多層CNTは、投与後、縦隔リンパ節に局在したことから、肺からリンパを介して他器官へ移行することが示唆された（Fujita et al., Pulmonary and pleural inflammation after intratracheal instillation of short single-walled and multi-walled carbon nanotubes. Toxicol Lett., 257, 23, 2016）。

表 2.1.2-3 気管内投与液の特性評価（単層CNTおよび多層CNT）

試料	CNT濃度 (mg/mL)	G/D 比	Fe ( $\mu$ g/mL)	粒子径 (nm)	CNT幾何平均長さ ( $\mu$ m)	CNT口径 (nm)
単層CNT、低用量	0.08	NT	NT	NT	NT	1.7-2.1
単層CNT、高用量	0.81	10.7	49	557	0.5	NT
多層CNT、低用量	0.08	NT	NT	NT	NT	60-100
多層CNT、高用量	0.84	8.8	3.9	622	1.81	NT

NT: not tested.

・半導体型および金属型分離単層CNTを対象材料（図2.1.2-18）として、ラット気管内投与試験を実施し、投与後180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。開発した調製方法により、それぞれの気管内投与液を作製し、特性評価を実施した（図2.1.2-19、表2.1.2-4）。投与後、いずれの単層CNT投与群においても一般状態の異常は観察されなかった。また、投与後1日目に、半導体型-単層CNT投与群の肺組織中の炎症性サイトカインの増加が認められたが、これまで実施した単層CNTと同様に、その後は経時的に異物反応による肺の炎症の亢進が認められた。両投与群での肺組織への影響に差異はなかった（図2.1.2-20）。肺の網羅的遺伝子発現解析の結果、いずれのCNT投与群において、炎症反応（Ccl2、Ccl7、Ccl9、Ccl12、Cxc12、Cxc16、Cxc110など）や細胞外マトリックス分解酵素（Mmp7、Mmp12、Spp1）に関する遺伝子の高発現が認められた。半導体型および金属型分離単層CNTに、大きな発現パターンの差異はないと考える。



半導体型単層CNT試料

金属型単層CNT試料



図 2.1.2-18 気管内投与試験に使用した半導体型および金属型分離単層CNT

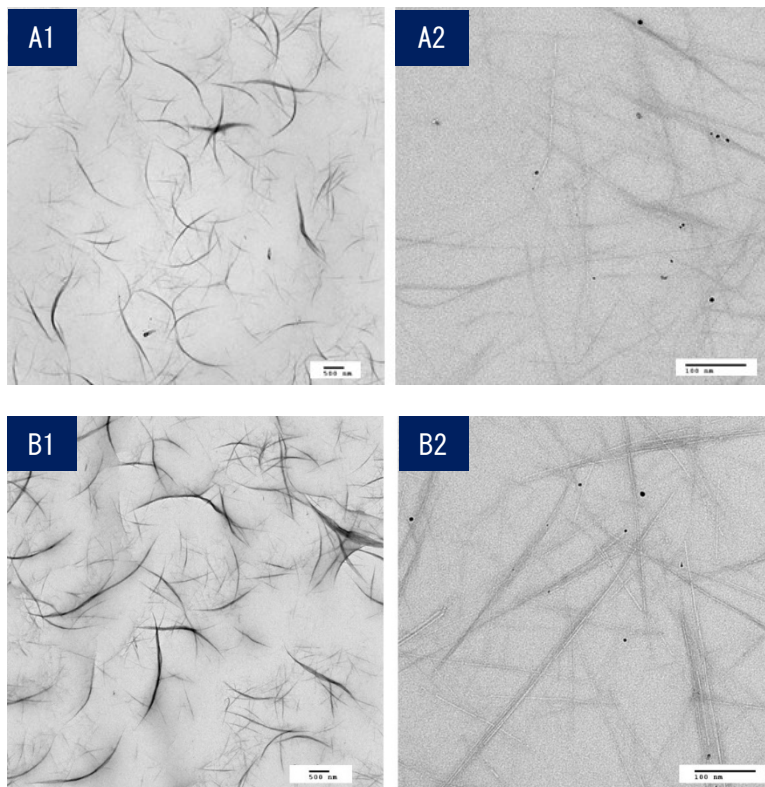


図 2.1.2-19 気管内投与試験に使用した半導体型 (A1, A2) および金属型 (B1, B2) 分離単層CNTの投与液

表 2.1.2-4 気管内投与液の特性評価（半導体型および金属型分離単層CNT）

試料	CNT濃度 (mg/mL)	Fe ( $\mu\text{g/mL}$ )	粒子サイズ <sup>1)</sup> (nm)	CNT幾何平均 長さ ( $\mu\text{m}$ )	CNT口径 (nm)
金属型・単層CNT	1.0	44	533	0.927	1.7-2.1
半導体型・単層CNT	1.0	33	361	0.547	NT

1: 散乱基準によるモード径

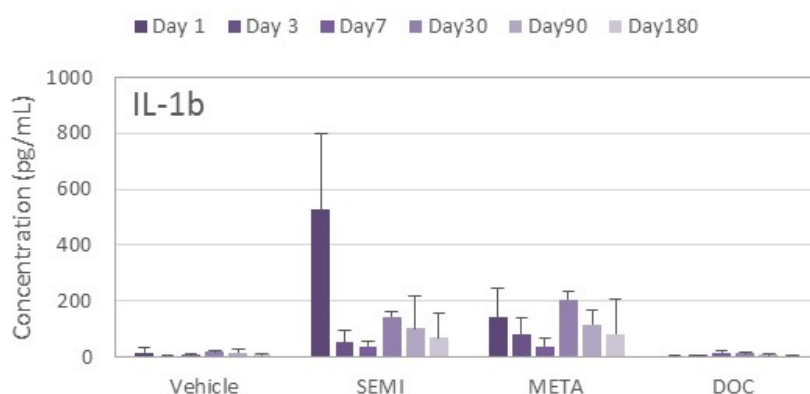


図 2.1.2-20 BALF中の炎症性サイトカイン（IL-1b）（Vehicle:陰性対照群, SEMI:半導体型単層CNT群, META:金属型分離型単層CNT群, DOC:媒体投与群）

2016年、多層CNTであるMWNT-7およびNT-7Kが他のCNTと区別されて、「労働安全衛生法第28条第3項の規定に基づき厚生労働大臣が定める化学物質による健康障害を防止するための指針」（いわゆる「がん原性指針」）の対象物質に追加された。「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」と判断されている一つは、2014年行われた国際がん研究機構の発がん性評価により、MWNT-7およびNT-7Kがクラス2B（発がん性の恐れがある）、他のCNTがクラス3（発がん性について分類できない）とされたことであり（Grosse et al, 2014）、もう一つは、2015年に厚生労働省の検討会において発表された、高濃度のMWNT-7雰囲気下で2年間飼育したラットの一部が肺がんを発症したという研究報告である（Kasai et al, 2016）。このように、特定の多層CNTに関しては、ヒトへの影響は定かではないものの、発がん性について注意すべきというコンセンサスが形成されてきた状況と言えるが、その他のCNTやナノ炭素材料に関しては未だ研究データが不十分である。

化学物質等の発がん性の検査として、様々な遺伝毒性試験が開発されている。経済協力開発機構（OECD: Organization for Economic Co-operation and Development）では、国際的に共通な化学物質の安全性評価試験法をガイドライン化しており、そのうち遺伝毒性に関する試験方法を十数種類規定している（<http://www.oecd.org/env/ehs/testing/>）。そ

それぞれの遺伝毒性試験は、異なる生物種やエンドポイントを用いて実施されているため、個別の試験だけで全ての遺伝毒性を判定することはなく、いくつかの遺伝毒性試験を組み合わせ、化学物質の遺伝毒性を検出することが一般的である（バッテリー試験と称する）。ここでは、標準的なバッテリー試験として、OECDテストガイドラインにある細菌復帰突然変異試験（Ames 試験）、哺乳類培養細胞による染色体異常試験、および哺乳類を用いた小核試験を選択し、ナノ炭素材料の液中分散試料を被験材料とする遺伝毒性試験を示す。なお、細菌復帰突然変異試験（Ames 試験）は、培養細胞試験の一種であるが、構成の都合上、第七章ナノ炭素材料の液中分散試料を用いた動物試験の中で記載したことをご了承いただきたい。

・TASC開発の剥離グラフェンを被験材料として、これらの遺伝子突然変異誘発性を検討するため、ネズミチフス菌 (*Salmonella typhimurium*) TA100、TA1535、TA98 および TA1537 株ならびに大腸菌 (*Escherichia coli*) WP2uvrA 株を用いた復帰突然変異試験の事例を示す（表 2.1.2-5）。試験は、OECDテストガイドライン 471 に準拠し、ラット肝 S9 による代謝活性化系非存在下（-S9 処理）および代謝活性化系存在下（+S9 処理）の両処理のプレートインキュベーション法により行った。あらかじめ調製した以下の陽性対照物質溶液を使用した（表 2.1.2-6）。AF-2、9-AA および 2-AA 溶液は、ジメチル・スルホキシド（DMSO : Dimethyl sulfoxide）を用いて調製し、Na3 溶液は、注射用水を用いて調製した。各調製液を 0.5 mL ずつ分注した後、凍結保管（-80°C）し、有効性が確認されている期間以内のものを試験に用いた。剥離グラフェンは、溶媒によりその物理化学特性が異なる。そのため、異なる 2 種類の溶媒を用いて分散処理を行って調製原液を作製し、それぞれ用いて復帰突然変異試験を行った。10.0  $\mu\text{g}$ /プレートを最高用量に設定し、0.313~10.0  $\mu\text{g}$ /プレートの 6 用量で用量設定試験を行った。溶媒 A0 ならびに溶媒 B0 で分散した剥離グラフェンは、ともに -S9 および +S9 処理のいずれにおいても陰性対照群の 2 倍以上の復帰変異コロニー数の増加は認められなかった。この結果を基に、いずれの菌株についても、0.625~10.0  $\mu\text{g}$ /プレートの 5 用量で本試験を行った。本試験の結果、-S9 および +S9 処理のいずれにおいても、陰性対照群の 2 倍以上の復帰変異コロニー数の増加は認められず、試験結果の再現性が確認された。陽性対照物質は、各試験菌株に対し、明確な突然変異誘発作用を示した。以上の結果から、当該試験条件下において、溶媒 A0 ならびに溶媒 B0 で分散した剥離グラフェン（Grp-A0 および Grp-B0）は、細菌に対して遺伝子突然変異誘発性を示さない（陰性）と判定した。

表 2.1.2-5 復帰突然変異試験に使用した菌株

#	菌株		変異タイプ
1	ネズミチフス菌	TA100 株	ヒスチジン要求性の塩基対置換型
2	ネズミチフス菌	TA1535 株	ヒスチジン要求性の塩基対置換型
3	大腸菌	WP2uvrA 株	トリプトファン要求性の塩基対置換型
4	ネズミチフス菌	TA98 株	ヒスチジン要求性のフレームシフト型
5	ネズミチフス菌	TA1537 株	ヒスチジン要求性のフレームシフト型

表 2.1.2-6 復帰突然変異試験に使用した陽性対照

代謝活性化系非存在下：-S9 処理

#	陽性対照		濃度 (µg/plate)	菌株
1	AF-2	2-(2-フリル)-3-(5-ニトロ-2-フリル) アクリルアミド	0.01	ネズミチフス菌：TA100
2	NaN3	アジ化ナトリウム	0.5	ネズミチフス菌：TA1535
3	AF-2	2-(2-フリル)-3-(5-ニトロ-2-フリル) アクリルアミド	0.01	大腸菌：WP2uvrA
4	AF-2	2-(2-フリル)-3-(5-ニトロ-2-フリル) アクリルアミド	0.1	ネズミチフス菌：TA98
5	9-AA	9-アミノアクリジン塩酸塩	80	ネズミチフス菌：TA1537

代謝活性化系存在下：+S9 処理

#	陽性対照		濃度 (µg/plate)	菌株
1	2-AA	2-アミノアントラセン	1	ネズミチフス菌：TA100
2	2-AA	2-アミノアントラセン	2	ネズミチフス菌：TA1535
3	2-AA	2-アミノアントラセン	10	大腸菌：WP2uvrA
4	2-AA	2-アミノアントラセン	0.5	ネズミチフス菌：TA98
5	2-AA	2-アミノアントラセン	2	ネズミチフス菌：TA1537

グラフェン関連物質(GRM: Graphene and Related Materials)は、新たな光学的・熱学的特性を持ち、産業への応用が期待される一方、CNTと同様に、その安全性について懸念されている。毒性発現メカニズムについては、細胞膜への直接作用の他、ROS上昇やDNAへの直接的な作用等が挙げられる等が提案されているが、依然として不明な点が多い。その中、げっ歯類赤血球を用いた *in vivo* 小核試験により、酸化グラフェンの遺伝毒性が報告された (Liu et al. 2013)。ISO/TS 12901-2:2014 は、ナノ物質および 100 nm 以上のナノ物質の凝集塊と凝集体への職業暴露に付随するリスクを、毒性や定量的な暴露量推定の知見が限定的あるいは欠如している場合にも用いることができるコントロールバンディングの手法によって管理するためのガイドラインであるが、*in vivo* での遺伝毒性試験にお

いて陽性が出た場合、ハザード区分 (Hazard Group Allocation) が「非常に危険」のカテゴリとなり、さらにこれに応じてコントロールバンディングが CB4 (完全封じ込め) あるいは CB5 (完全封じ込めおよび専門家による検査) となることから、推奨使用環境が極めて厳しくなる。このため、TASC グラフェン事業部で開発した剥離グラフェン分散調製液を被験材料として、OECD テストガイドライン 474 に準拠し、マウス骨髄細胞における小核誘発性を指標とする被験物質の生体内における染色体損傷誘発性の有無を確認した。剥離グラフェンは、溶媒によりその物理化学特性が異なる。そのため、異なる 2 種類の溶媒を用いて分散処理を行って調製原液を作製し、それぞれ用いてマウス赤血球小核試験を行った。

- ・半導体型および金属型分離単層 CNT、剥離グラフェンを対象材料として、マウス小核試験を実施した。また、同様の被験材料を用いて細菌を用いる Ames 試験も実施した。半導体型および金属型-単層 CNT 群、また剥離グラフェンにおいて、遺伝子突然変異誘発性や染色体損傷誘発性は観察されなかったことから、いずれの材料においても、変異原性を引き起こさないと考える (図 2.1.2-21)。

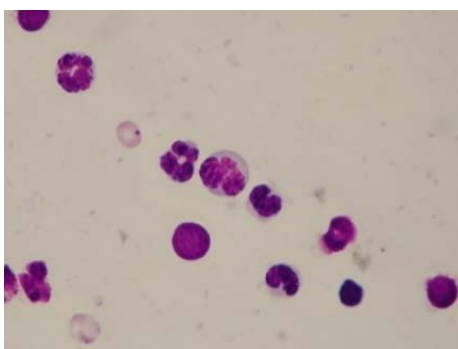


図 2.1.2-21 半導体型分離単層 CNT 投与によるマウス赤血球 (小核の出現なし)

- ・産業医科大学、産業生態科学研究所、呼吸病態学研究室の森本泰夫教授、和泉弘人准教授に、「気管内注入試験における投与法の検討」をテーマとする研究を再委託した。工業用ナノ材料を含めた吸入性化学物質の有害性評価のゴールドスタンダード試験は、吸入暴露試験であるが、大規模な装置や熟練者が必要であること、経費が高額であることから、すべての工業用ナノ材料の有害性試験を吸入暴露試験で実施することは、現実的ではない。一方、気管内投与試験は、既知量の物質を、気管を介して肺に直接注入するため、用量依存関係を見出すことができることから、工業用ナノ材料の有害性評価のスクリーニングとして、その有用性が期待されている。しかし、気管内投与試験の投与手法には気管内に留置するカニューラでも経口ゾンデやスプレー式など様々であり、これらが肺内の分布に影響すること、また投与時の動物の体位なども肺内分布に影響することが考えられるため、カニューラや体位の差異が気管内投与したナノ材料の肺内炎症に差異があるかについて検討した (図 2.1.2-22)。(1) 通常のゾンデでボードを垂直にして注入、(2) スプレーゾンデでボードを垂直にして注入、(3) スプレーゾンデでボードを 45 度傾斜にして注入の 3 つの方法を用

い、ボードにラットをセットした後、喉頭鏡により開口し、喉頭蓋の下にある声門を確認し、多層CNTの懸濁液を、経口ゾンデまたはスプレーゾンデを挿入し、ゾンデを介して工業用ナノ材料の懸濁液を注入した。注入量は、ラットあたり0.04 mgと0.2 mgの2用量とした。陰性対照として、10%BSA溶液を用いた。麻酔から回復後、ゲージに戻した。注入1日後、3日後に解剖した。この結果、3種類の投与方法を検討したが、BALFの炎症所見に著明な差を認めなかった。多層CNTの肺内分布は、両ゾンデとも小葉中心性であった (Morimoto et al., Significance of intratracheal instillation tests for the screening of harmful effects of nano materials. 産業医科大学雑誌, 39, 123. 2017)。また、単層CNTにおいては、長尺の繊維より、短尺の繊維の方が、肺内炎症が高い傾向を認めた。

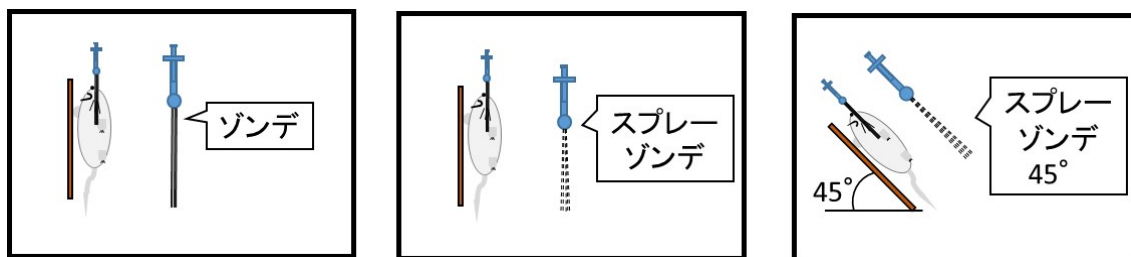


図 2.1.2-22 投与方法の異なる気管内投与方法

・炭素分析による動物組織中のCNT濃度の評価として、各種CNT (eDIPS半導体型分離単層CNT、eDIPS金属型型分離単層CNT、名城ナノカーボン EC1.5-P多層CNT、SG単層CNT、VGCF多層CNT) について検量線を作成し、ラット肺に添加した試料に対して前処理および分析を行った。石英ガラス管をマッフル炉中で80°Cにて乾燥させて水を飛ばし、その後、石英ガラス管に、酸素ガスを供給しながら一定昇温させながら加熱して燃焼させて、二酸化炭素濃度の測定により、炭素濃度もしくはCNT濃度を導出した (図 2.1.2-23、図 2.1.2-24)。昇温条件を100°C⇒(3°C/分)⇒400°C(120分)⇒(3°C/分)⇒900°C(60分)とした。

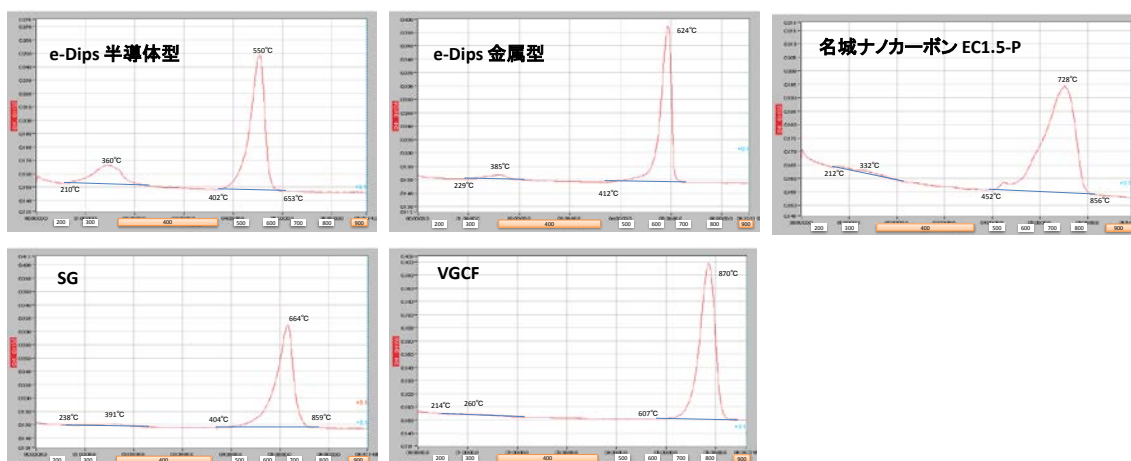


図 2.1.2-23 各種CNTの昇温・燃焼時のピーク

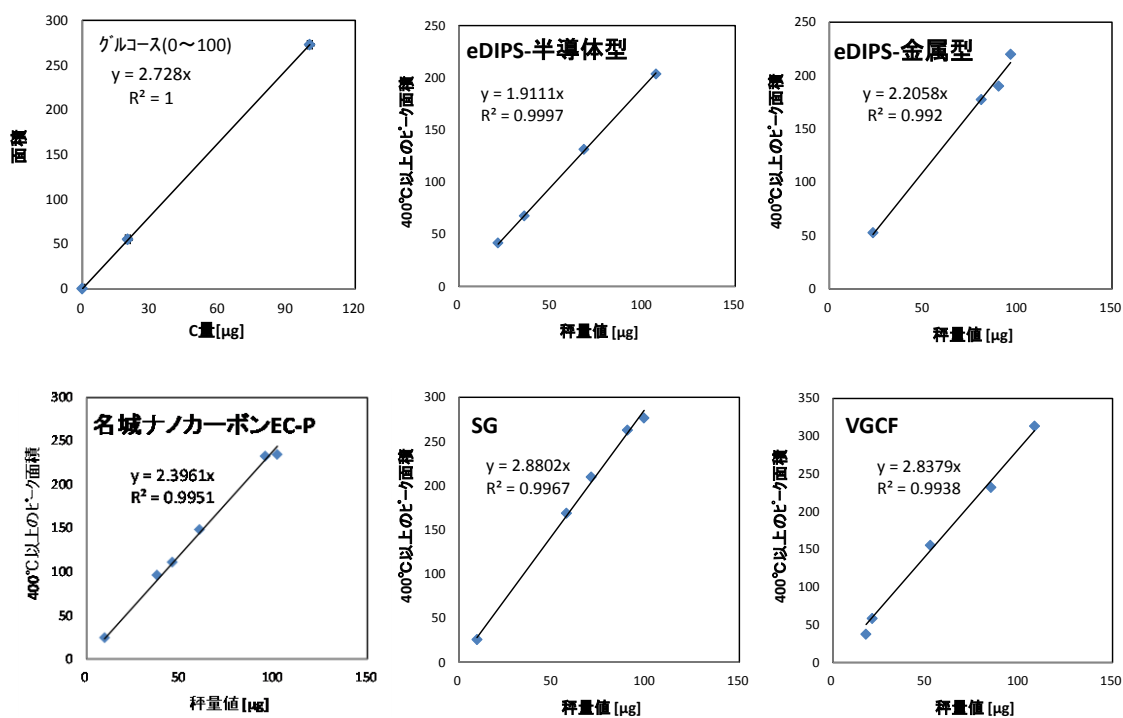


図 2.1.2-24 グルコースおよび各種CNTの検量線

### (3) ナノ炭素材料の安全性試験方法の技術普及

ナノ炭素材料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、「ナノ炭素材料の安全性試験総合手順書」を作成・公開した。ナノ炭素材料の試料調製と特性評価手法や、培養細胞試験および動物試験の手順の説明に加えて、事業者が利用しやすいように、単層CNTや多層CNT、剥離グラフェン、ナノ炭素応用材料をケーススタディとして具体的な実施例を掲載した(図2.1.2-25)。





図 2.1.2-25 「ナノ炭素材料の安全性試験総合手順書」の表紙

・本手順書の構成

第Ⅰ章 はじめに

第Ⅱ章 汚染・暴露防止対策

第Ⅲ章 ナノ炭素材料の分散液試料の調製

第Ⅳ章 ナノ炭素材料の分散液試料の特性評価

Ⅳ-1 ゼータ電位の評価

Ⅳ-2 動的光散乱法による粒子径および粒子径分布の評価

Ⅳ-3 微分型遠心沈降による粒子径および粒子径分布の評価

Ⅳ-4 吸光度によるナノ炭素材料濃度の評価

第Ⅴ章 動物組織中のナノ炭素材料の分析

V-1 紫外可視吸収スペクトルによる分析

V-2 炭素分析

第Ⅵ章 ナノ炭素材料の分散液試料を用いた培養細胞試験

第Ⅶ章 ナノ炭素材料の分散液試料を用いた動物試験

VII-1 気管内投与試験

VII-2 遺伝毒性試験



#### ・本手順書の目的

本書は、ナノ炭素材料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手法としての培養細胞試験、および培養細胞試験を補完する動物試験の手順について述べたものである。また、暴露の可能性が最も高いのは、ナノ炭素材料の製造に関わる労働者と想定されるため、本書の試験手順は、ナノ炭素材料の製造または加工関連施設内において、これらを吸入暴露する可能性がある作業者の安全衛生管理、特に吸入経路を対象としたヒト健康影響評価に繋がるものである。

#### ・本手順書の概要

本試験法の特徴は、(1) 安定かつ均一なナノ炭素材料の分散液を調製し、その液中分散状態および特性を計測していること、(2) 培養細胞試験の細胞培地または動物試験の投与液中に添加されたナノ炭素材料の分散状態・特性を評価していること、(3) ナノ炭素材料が細胞あるいは動物組織に与える影響すなわち生体指標（エンドポイント）を抽出し、その検出についてナノ炭素材料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、(4) 動物に投与した後の生体組織中のナノ炭素材料を定量分析していることである。

##### (1) ナノ炭素材料の試料調製および液中分散試料の特性評価

本手順書では、ナノ炭素材料の培養細胞試験および動物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または投与液中に安定分散する調製技術を示す。ナノ炭素材料の原粉体の物理化学的な成分組成データを確保した後、ナノ炭素材料を細胞培地中に均一かつ安定的に分散させ、かつ細胞や動物生体組織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、あるいは媒体に希釈して動物への投与液を得る。ナノ炭素材料の調製原液または培地調製液中、投与液の二次的な特性（ナノ炭素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、ナノ炭素材料の安全性試験として培養細胞試験および動物試験を実施する判断とする。

##### (2) ナノ炭素材料安全性試験のための培養細胞試験

上記 1. で調製・特性評価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、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、アポトーシス等のエンドポイントを選定して測定を行ない、ナノ炭素材料の有害性を評価する培養細胞試験を実施する。

##### (3) ナノ炭素材料安全性試験のための動物試験

上記 1. で調製・特性評価した投与液を用いて、吸入暴露による呼吸器への健康影響を想定し、BALF中の細胞数や炎症性マーカー、肺病理観察、肺組織の遺伝子発現等のエンドポイントを選定して測定を行ない、ナノ炭素材料の有害性を評価する動物試験を実施する。また、肺組織等に存在するナノ炭素材料を定量また定性分析を行い、動物に投与したナノ炭素材料の組織内分布や組織外への移行や経時変化を解析する。

#### (4) 安全性試験総合手順書の公開

国際機関との連携活動やナノ炭素材料を取り扱う事業所における自主安全管理に役立てるため、以上の試験手順と、これらの手順に基づいて実施した例を付属して取りまとめた本書を作成し、nano tech 2017 第16回 国際ナノテクノロジー総合展・技術会議において公開した。NANO SAFETY と産業技術総合研究所・安全科学研究部門のWEB ページから無償ダウンロード可能とした(<https://www.aist-riss.jp/assessment/41011/>、<http://www.nanosafety.jp/tasc/sougou2017/>)。

なお、ここでの安全性評価とは、ナノ炭素材料製造に関わる労働者の安全衛生管理を想定とする吸入経路を対象にしたもので、経口や経皮を対象にしたものではない。また、本書に準拠して得られた試験結果は、急性炎症を中心とした呼吸器への影響や、遺伝毒性を評価するものであり、安全性全てについて保証するものではない。

・NEDOおよび産総研から、「ナノ炭素材料の安全性試験総合手順書」の公開について、プレスリリースが行われた(2017.2)。化学工業日報や日刊工業新聞など複数の機関から、報道があった。

・「ナノ炭素材料の安全性試験総合手順書」、および前プロジェクト(②-1-1 「ナノ材料簡易自主安全管理技術の確立」(平成22~26年度))で作成・公開した「安全性試験手順書」(日本語版・英語版)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。「安全性試験手順書」(日本語版)のダウンロード数と冊子配布数の合計は、1,900部以上であった(2016年11月時点)。

・技術相談は、10件であった。主な内容は、下記の通り。CNTの安全性動向と現場計測法、管理の考え方などについて紹介した。ナノ炭素材料の安全性評価として、どのような実験手法を使って評価しているのかなどの取組みについて相談した。CNTの安全についての国内外の動向や、産総研での取組みについて説明した。CNTの安全性評価について実施可能な分析サービス企業や、各メーカーが開発しているCNTのMSDS等についての情報を紹介した。

・ナノ炭素材料を取り扱う事業者が、自主安全管理のための有害性評価に役立てるように、平易な文体で、これまでTASCで行ってきた取組みについて総説として上梓した(藤田克英、カーボンナノチューブの有害性評価支援、セイフティダイジェスト、62, 2, 2016)。

・査読付き論文を上梓し、本研究で開発したナノ炭素材料の調製や計測、さらに培養細胞試験や動物試験についての信頼性を確保することができた。また、「ナノ炭素材料の安全性試験総合手順書」の実施例に引用文献として記載し、それぞれの手順について補足することができた(Ema M et al., J Toxicol Sci. 2017; Fujita K, et al., Toxicol Lett. 2016; Horie M, et al., JBBBE 2015; Fujita K et al., Inhal Toxicol. 2015; Fujita K, et al., Nanotoxicology. 2015)。

#### (4) 行政機関や事業者との連携

・経済産業省が実施する気管内投与試験の国内ミニラウンドロビン試験（複数の事業者や大学研究機関が参加）に協力し、本プロジェクトで開発したナノ炭素材料の調製および特性評価技術を用いて、単層CNTの気管内投与液の提供を行った。また、開発した酵素-超音波法により、投与後の肺（右肺前葉、右肺中葉、右肺後葉、右肺副葉、左肺）および気管中のCNT分析を実施した（図2.1.2-26）。

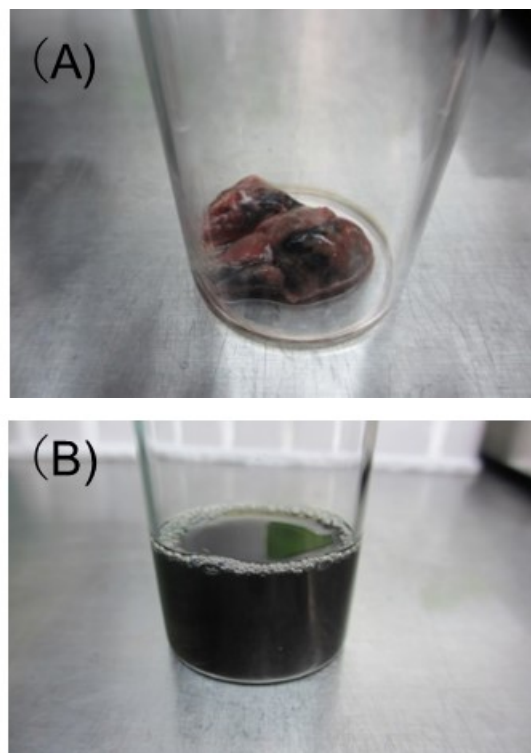


図 2.1.2-26 CNTが気管内投与されたラット肺 (A)、  
および超音波-酵素分解後の肺分解液 (B)

・紫外可視吸収スペクトル分析による動物組織中のCNT濃度の評価として、eDIPS法で作製した単層CNT（eDIPS-CNT）の有害性試験のために調製する試料の濃度評価に用いる検量線の作成を行った。0.1 mg/mLのCNT濃度で調製した標準分散液を10 mg/mLのBSA水溶液によって適宜希釈した標準分散液のUV-Vis吸光スペクトルは、図2.1.2-27となった。波長600 nm～800 nm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（検量線）を求めた（図2.1.2-28）。eDIPS-CNTの質量濃度 $C_{\text{CNT}}$ と波長600 nm～800 nmにおける平均吸光度 $A_{\text{av}}$ との間に図の様な原点を通る直線関係が得られ、CNTの質量濃度は次の関係で与えられた。

$$C_{\text{CNT}} = 18.1A_{\text{av}}$$

上式を用い、濃度未知であるeDIPS-CNTの懸濁液の濃度を評価した。

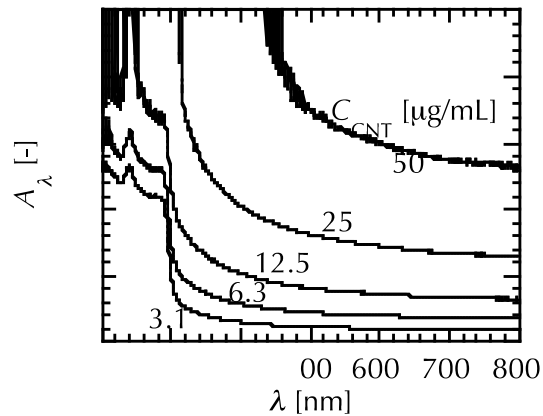


図 2.1.2-27 eDIPS-CNT懸濁液のUV-Vis 吸光スペクトル

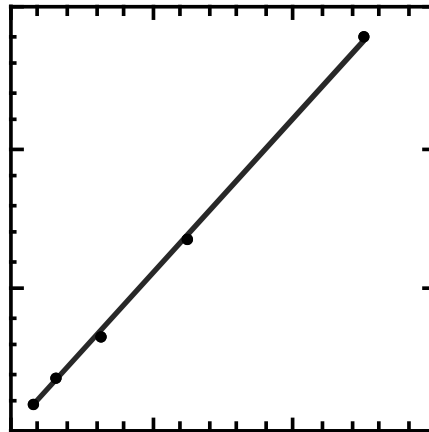


図 2.1.2-28 CNT質量濃度と懸濁液の吸光度との関係（検量線）

・分解液中のCNT濃度をUV-Visの吸収スペクトルを測定した。気管内投与されていない肺分解液の吸収スペクトル（標本数3）を示す（図2.1.2-29(a)）。分解液では未分解の組織は認められなかった。また、700 nm～800 nmにおける平均吸光度は、0.01程度で非常に低かった。高用量および低用量で気管内投与された肺分解液の吸収スペクトルを示す（図2.1.2-29(b)）。何れの分解液においても、未分解の組織は認められず、組織由来の固形物による吸光は無視できると考える。390 nm～400 nmの吸収は、肺に残留した血液（ヘモグロビンのヘム錯体）由来の吸収と考える。その吸光度とCNT含有量評価に用いた700 nm～800 nmの平均吸光度との間で相関関係は認められなかった。700 nm～800 nmの平均吸光度から分解液中におけるCNT濃度を、あらかじめ求めておいて検量線から求め、各肺でのCNT含有量に換算した。投与後の時間経過に伴う肺内のCNT残存量を、上記の手順で評価した（図2.1.2-30）。

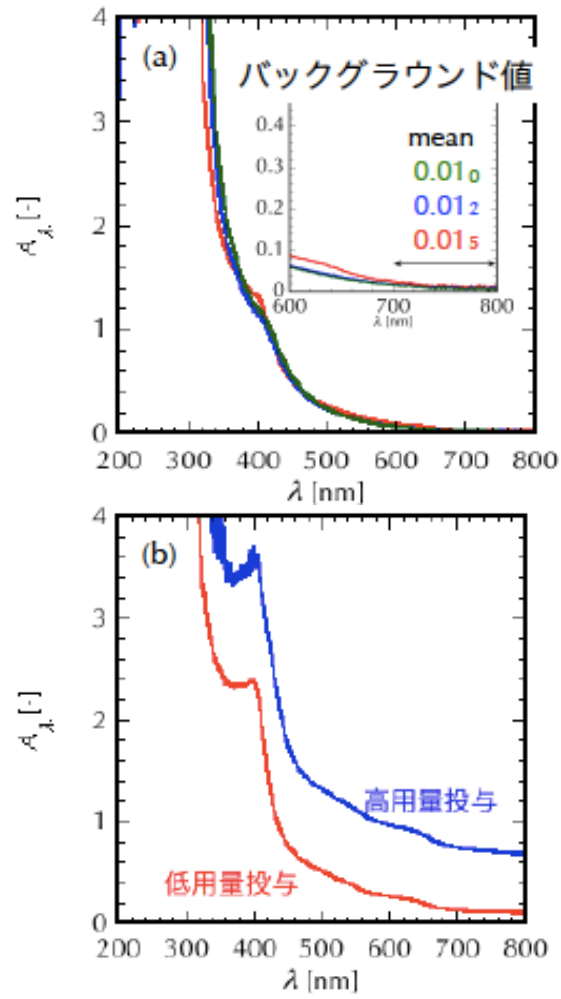


図 2.1.2-29 肺分解液の吸収スペクトル  
 (a): 気管内投与していない肺; (b): 気管内投与した肺

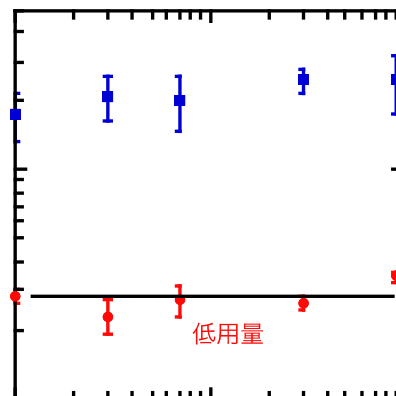


図 2.1.2-30 気管内投与後の肺内におけるCNT含有量の推定値  
 (エラーバーは、標本数5での標準偏差を示す)

- ・ 民間企業等の技術情報交流および公的機関等との連携活動を行っているナノテクノロジービジネス推進協議会（NBCI）の活動支援を行った。ナノカーボンワーキンググループにおけるシーズ発表会で「ナノ炭素材料実用化のための自主安全管理支援」と題し、口頭発表を行い、また情報収集および意見交換を行った。ナノカーボンワーキンググループおよびナノ安全準備会へオブザーバーとして協力・情報提供し、ナノ炭素材料を取り扱う事業者に安全性評価技術支援を推進した。

### 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) : 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。

#### 達成状況 :

- ・ 開発した分散調製・計測・細胞試験項目は、これまでの単層CNTだけでなく、多層CNTや、剥離グラフェン、さらに金属型および半導体型CNTなど、広範なナノ炭素応用材料に適用できることを実証し、簡易手法として、ナノ炭素応用材料の有害性評価に有用であることを明らかにした。
- ・ 単層CNT、多層CNT、金属型および半導体型-単層CNTのラット気管内投与試験を実施し、病理学的知見等を取得することができた。また、金属型および半導体型-単層CNTおよび剥離グラフェンの遺伝毒性試験を実施し、評価結果を取得することができた。これにより、培養細胞試験による簡易手法を補完することができ、ナノ炭素応用材料の有害性評価の信頼性を高めることができた。
- ・ 産業医科大学への再委託により、気管内注入試験における投与方法の検討を実施し、気管内投与手技の最適化の検討に貢献することができた。これらの成果は、解説論文として投稿した。
- ・ ナノ炭素応用材料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、開発した培養細胞試験、また、これを補完する動物試験の成果を基にした「ナノ炭素材料の安全性試験総合手順書」を作成し、nano tech 2017 第16回 国際ナノテクノロジー総合展・技術会議において公開した。NANO SAFETY と産業技術総合研究所・安全科学研究部門のWEBページから無償ダウンロード可能とした。
- ・ 「ナノ炭素材料の安全性試験総合手順書」、および前プロジェクト(②-1-1「ナノ材料簡易自主安全管理技術の確立」(平成22~26年度))で作成・公開した「安全性試験手順書」(日本語版・英語版)を、国内外に広く普及させ、ナノ炭素材料およびその応用製品を取り扱う事業者等に対して、技術相談等により、安全性評価を把握する方法

を提示し、ナノ炭素材料の適切な安全管理の支援と、その応用開発の促進に貢献することができた。

- ・ 経産省プロジェクト「ナノ材料気管内試験法等の国際標準化に関する調査」が実施するラット気管内投与試験の国内ミニラウンドロビン試験（複数の事業者や大学研究機関が参加）に、本研究で開発したナノ炭素材料の調製および特性評価技術を用いて、単層CNTの気管内投与液を作製し、提供を行った。各参加研究機関で行った投与後の肺および気管中のCNT分析を実施した。こうした行政機関との連携活動を通し、ナノ炭素材料の安全性試験を取り扱う事業者を支援することができた。
- ・ ナノテクノロジービジネス推進協議会（NBCI）の活動支援を行った。ナノカーボンワーキンググループにおけるシーズ発表会で「ナノ炭素材料実用化のための自主安全管理支援」と題し、口頭発表を行い、また情報収集および意見交換を行った。ナノカーボンワーキンググループおよびナノ安全準備会へオブザーバーとして協力・情報提供し、ナノ炭素材料を取り扱う事業者に安全性評価技術支援を推進した。

達成度：達成

（まとめ）

応用製品に使用するナノ炭素材料の培養細胞試験を活用した簡易な有害性評価手法のために最低限必要な試験項目や試験系を設定し、動物試験による補完データも含めた安全性試験総合手順書を策定し、普及を図った。

（今後の展開）

ナノ炭素材料は、今後、その用途から、物理化学的特性が異なる製品が多く世の中に出されるものと考えられる。その状況を入念に調査し、必要ならば本研究成果を活用して、それぞれのナノ炭素材料に対応した安全性評価を実施し、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. 1. 3 「自主安全管理支援のためのケーススタディ報告書の作成と技術普及」 (②-1-2-(c))

### 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) SG単層CNT及びeDIPS単層CNTに対するケーススタディ報告書を改訂・公開し、ナノ炭素材料を扱う事業所の自主安全管理を支援した。
- (2) グラフェンのケーススタディ報告書を新たに作成・公開し、ナノ炭素材料を扱う事業所の自主安全管理を支援した。
- (3) 本研究開発項目で作成した排出・暴露評価の手引き、安全性総合手順書、及びケーススタディ報告書をウェブサイトから公開するなど普及活動を行った。
- (4) 本研究開発項目で開発した技術や試験方法の国際標準化活動を行った。

### 2) 研究開発成果

#### (1) SG及びeDIPS単層CNTのケーススタディ報告書作成

事業者が行うCNT等のナノ炭素材料や応用製品の自主管理基準濃度の設定及び管理手順の作成を支援するため、②-1-2-(a)及び(b)で得られた結果に加え、新規文献情報、ISO並びに国際がん研究機関(IARC)等から得られた国際動向、及びこれらの情報から推奨される適切な取り扱い方法を盛り込むことにより、スーパーグロース(SG)単層CNTのケーススタディ報告書(「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」)、及びeDIPS単層CNTのケーススタディ報告書(「eDIPS-単層カーボンナノチューブ(eDIPS-単層CNT)安全性データおよびTASC自主安全管理の紹介」)のそれぞれ第3版を作成し2015年3月に公開した。SGケーススタディ報告書はCNT製造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。

第3版までは対象とする単層CNTに関する情報のみを記載していたが、より有効に活用してもらうため、参考となる周辺情報も新たに記載することにした。この方針に基づき、

(1) MWNT-7類をがん原性指針に追加した厚生労働省の動向と、(2) CNT含有複合材料からのCNTの排出に関する世界の研究状況について紹介する章を追加した第4版を作成し、2016年6月に公開した。第4版の表紙、SGケーススタディ報告書の目次をそれぞれ、図2.1.3-1及び図2.1.3-2に示す。また、第4版で新たに加えた上記(1)及び(2)の部分を転載する。





図2.1.3-1 SGケーススタディ報告書（第4版）及び eDIPSケーススタディ報告書（第4版）の表紙

---

## 目次

本書について	1
目次	2
I. 総論（概要）	5
1. 序論：ナノ材料の安全性に関する見解	5
2. 有害性	5
(1) 環境への影響	5
(2) ヒト健康への影響	6
A. 吸入暴露経路	6
a) 肺における炎症	6
b) 肺での発がんの可能性	7
c) 壁側胸膜での中皮腫発症の可能	7
B. 経口暴露経路	8
C. 経皮暴露経路	8
3. 暴露評価法	9
(1) 作業環境における計測	9
(2) 製品からの排出予測	9
II. 各論（総論に関する詳細説明およびデータ）	10
1. 基本的情報	10
(1) 製造方法、特長および用途	10
(2) 一般情報	10
(3) 物理化学的性状	11
(4) 法規制、ガイドライン等	11
2. 有害性情報	12
(1) 環境中運命	12
A. 大気中での安定性	12
B. 水中での安定性	12
a) 非生物的分解性	12
b) 生分解性	12
c) 生物濃縮性	13
(2) 環境中の生物への影響	13
A. 水生生物に対する影響	13
a) 藻類に対する毒性	13
b) 無脊椎動物に対する毒性	14
c) 魚類に対する毒性	14
B. 土壌微生物に対する影響	15
C. 下水処理場活性汚泥に対する影響	15
(3) ヒト健康への影響	15
A. 生体内運命（体内動態）	15

B. 疫学調査および事例 .....	15
C. 哺乳動物等を用いた有害性試験 .....	16
a) 呼吸器系に対する毒性 .....	16
b) 経口投与後の毒性 .....	18
c) 眼および皮膚に対する刺激性 .....	18
d) 感作性 .....	18
e) 生殖発生毒性 .....	18
f) 遺伝毒性 .....	19
g) 起炎症作用 .....	19
h) 発がん性 .....	19
D. 培養細胞を用いた有害性試験 .....	20
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 .....	20
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 .....	20
(4) 作業環境における許容暴露濃度 .....	20
3. 暴露評価情報 .....	23
(1) 計測法 .....	23
A. エアロゾル計測器 .....	23
B. 排出粒子の同定 .....	25
C. 許容暴露濃度 (OEL) との比較 .....	25
D. 対策効果の把握と日常管理 .....	27
(2) 飛散性 .....	27
A. 粉体取扱時の飛散性の推定 .....	27
a) 移し替え .....	27
b) 攪拌・吹き込み .....	29
B. 本材料を含有する複合材料加工時の飛散性の推定 .....	31
III. TASC における自主安全管理手法の紹介<参考> .....	32
1. 作業環境中許容暴露濃度の設定 .....	32
2. リスク管理 .....	32
(1) 作業環境におけるリスクの判定 .....	32
(2) リスク対策と自主安全管理 .....	32
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 .....	34
(1) 安全性試験手順書 .....	35
(2) 作業環境計測手続き .....	35
4. 国際標準化への対応 .....	36
(1) 経済協力開発機構 (OECD) に対する取り組み .....	36
(2) 国際標準化機構 (ISO) に対する取り組み .....	37
IV. 特定の多層 CNT における有害性情報と行政当局の対応<参考> .....	38
1. 特定の多層 CNT を用いた発がん性試験 .....	38
2. 国際がん研究機関 (IARC) の評価 .....	38
3. がん原性指針 .....	38

4. MWNT-7 と他の CNT を同時に比較した有害性試験	40
V. CNT 含有複合材料からの CNT の排出<参考>	42
1. 目的、関心事	45
2. 試料のタイプ	45
3. プロセス分類の一例	45
4. 試験方法	45
5. 排出粒子や試料表面の計測	45
6. 研磨や切削、摩耗などによる排出粒子	46
7. 劣化試験	46
8. 海外の動向と総説	46
9. 複合材料の摩耗粒子の有害性について	46
参考文献	48
略語表	56

図2.1.3-2 SGケーススタディ報告書の目次

#### IV. 特定の多層CNTにおける有害性情報と行政当局の対応<参考>

##### 1. 特定の多層CNTを用いた発がん性試験

げっ歯類を用いて MWNT-7 の発がん性について検討が行われている。

MWNT-7 3 mg/mouse を p53+/-マウスに単回腹腔内注射したところ 84 日後の中皮腫発現率は 87.5%に達し、3-300  $\mu$ g/mouse を単回腹腔内注射したところ投与量に対応した中皮腫の発現頻度の上昇がみられた。10 mg/kg をラットの陰嚢内に単回注射したときにも中皮腫の発生が認められている<sup>1)</sup>。ラットに腹腔内注射したときにも中皮腫の発現が観察されている。また、マウスに吸入暴露した MWNT-7 の発がんプロモーション作用が報告されている。さらに、MWNT-7 を一群雌雄各 50 匹の F344 ラットに 104 週間全身吸入暴露 (0.02, 0.2, 2 mg/m<sup>3</sup>) したところ、雄では細気管支—肺胞上皮癌および腺扁平上皮癌を合わせた発生頻度が 0.2 mg/m<sup>3</sup> 以上で、雌では細気管支—肺胞上皮癌、扁平上皮癌、腺扁平上皮癌および低分化型腺癌を合わせた発生頻度が 2 mg/m<sup>3</sup> 群で有意に上昇した。しかし、胸膜や腹膜に中皮腫の発生増加はみられなかった。

線維状物質による遺伝毒性発現メカニズムとして、炎症細胞から持続的かつ長期にわたって発生する ROS が DNA 損傷に重要な役割を演じると考えられ、遺伝毒性は直接的ではなく、間接的なものとみなすことができ、線維状物質の発がん性には実質的な閾値があると考えられる。

##### 2. 国際がん研究機関 (IARC) の評価

2014 年に IARC は MWNT-7 の発がん性をグループ 2B (発がん性があるかもしれない) に分類し、単層 CNT および MWNT-7 を除く他の多層 CNT については、MWNT-7 から他の CNT に一般化するためのデータが不足していることから、グループ 3 (発がん性を分類できない) に分類した。

##### 3. がん原性指針

2016 年 3 月 31 日、特定の多層 CNT が「労働安全衛生法第 28 条第 3 項の規定に基づき厚生労働大臣が定める化学物質による健康障害を防止するための指針」(いわゆる「がん原性指針」) の対象物質に追加された。さらに、同日付けで厚生労働省労働基準局長通達 2 件、すなわち、今回の追加に関するもの、そして、がん原性指針全般に関するものが発出された。

がん原性指針対象となる多層 CNT は、哺乳動物を用いた長期毒性試験で発がん性が確認された、株式会社物産ナノテク研究所、ナノカーボンテクノロジーズ株式会社または保土谷化学工業株式会社が製造した、MWNT-7 (ナノサイズのものに限る。以下同じ。) および NT-7K (MWNT-7 等) であり、MWNT-7 等およびこれらを 1% を超えて含有する物 (MWNT-7 等含有物等) については、がん原性指針に基づく措置が必要となる。MWNT-7 等をナノサイズを超える粒径に造粒したものまたは MWNT-7 等が樹脂等の固体に練り込まれている状態のもの等を取り扱う場合であって、労働者が MWNT-7 等に暴露するおそ

れないときは、がん原性指針に基づく措置は要しない。ただし、これらを粉砕する等により、労働者に MWNT-7 等への暴露のおそれがある業務については、がん原性指針に基づく措置が必要となる。

MWNT-7 等含有物等を製造し、又は取り扱う業務について、がん原性指針が求める措置を書き出すと、以下のとおりとなる。ただし、対象物質等の範囲に関する記述は、読みやすさを重視して改変しており、かつ、本書統一の表記方法に準じている。よって、正確を期す場合には、必ず、がん原性指針とその関連通達や表示・通知促進指針の原文、さらに、施行期日に留意して最新の労働安全衛生規則を参照されることを願います。

#### ●指針 3 (4) 対象物質への暴露を低減するための措置

ア 事業場における対象物質等の製造量、取扱量、作業の頻度、作業時間、作業の態様等を勘案し、必要に応じ、危険性または有害性等の調査等を実施し、その結果に基づいて、次に掲げる作業環境管理に係る措置、作業管理に係る措置その他必要な措置を講ずること。

##### (ア) 作業環境管理

- ① 使用条件等の変更
- ② 作業工程の改善
- ③ 設備の密閉化
- ④ 局所排気装置等の設置

##### (イ) 作業管理

- ① 作業を指揮する者の選任
- ② 労働者が対象物質に暴露しないような作業位置、作業姿勢または作業方法の選択
- ③ 呼吸用保護具、不浸透性の保護衣、保護手袋等の保護具の使用
- ④ 対象物質に暴露される時間の短縮

イ 上記アにより暴露を低減するための装置等の設置等を行った場合、次により当該装置等の管理を行うこと。

- (ア) 局所排気装置等については、作業が行われている間、適正に稼働させること。
- (イ) 局所排気装置等については、定期的に保守点検を行うこと。
- (ウ) 対象物質等を作業場外へ排出する場合は、当該物質を含有する排気、排液等による事業場の汚染の防止を図ること。

ウ 保護具については、同時に就業する労働者の人数分以上を備え付け、常時有効かつ清潔に保持すること。また、労働者に送気マスクを使用させたときは、清浄な空気の取り入れが可能となるよう吸気口の位置を選定し、当該労働者が有害な空気を吸入しないように措置すること。

エ 次の事項に係る基準を定め、これに基づき作業させること。

- (ア) 設備、装置等の操作、調整および点検
- (イ) 異常な事態が発生した場合における応急の措置
- (ウ) 保護具の使用

●指針 4 (3) 作業環境測定

ア 屋内作業場について、対象物質の空気中における濃度を定期的に測定すること。なお、測定は作業環境測定士が実施することが望ましい。また、測定は6月以内ごとに1回実施するよう努めること。

ウ 作業環境測定の結果の記録を30年間保存するよう努めること。

●指針 5 労働衛生教育

(1) 対象物質等を製造し、または取り扱う業務に従事している労働者に対しては速やかに、また、当該業務に従事させることとなった労働者に対しては従事させる前に、次の事項について労働衛生教育を行うこと。

ア 対象物質の性状および有害性

イ 対象物質等を使用する業務

ウ 対象物質による健康障害、その予防方法および応急措置

エ 局所排気装置その他の対象物質への暴露を低減するための設備およびそれらの保守、点検の方法

オ 作業環境の状態の把握

カ 保護具の種類、性能、使用方法および保守管理

キ 関係法令

(2) 上記の事項に係る労働衛生教育の時間は総じて4.5時間以上とすること。

●指針 6 労働者の把握

対象物質等を製造し、または取り扱う業務に常時従事する労働者について、1月を超えない期間ごとに次の事項を記録すること。

(1) 労働者の氏名

(2) 従事した業務の概要および当該業務に従事した期間

(3) 対象物質により著しく汚染される事態が生じたときは、その概要および講じた応急措置の概要

なお、上記の事項の記録は、当該記録を行った日から30年間保存するよう努めること。

●指針 7 (3) 危険有害性等の表示および譲渡提供時の文書交付

対象物質等を譲渡し、または提供する場合は、労働安全衛生規則第24条の14および第24条の15ならびに「化学物質等の危険性又は有害性等の表示又は通知等の促進に関する指針（平成24年厚生労働省告示第133号）」（表示・通知促進指針）第2条第1項および第3条第1項の規定に基づき、容器または包装に名称等の表示を行うとともに、相手方に安全データシート（SDS）の交付等により名称等を通知すること。また、労働者（対象物質等を製造し、または取り扱う事業者の労働者を含む。以下同じ。）に対象物質等を取り扱わせる場合は、表示・通知促進指針第4条第1項および第5条第1項の規定に基づき、容器または包装に名称等を表示するとともに、譲渡提供者から通知された事項（対象物質等を製造し、または輸入する事業者にあつては、表示・通知促進指針第4条第5項の規定に基づき作成したSDSの記載事項）を作業場に掲示する等により労働者に周知すること。

がん原性指針の改正に関する厚生労働省労働基準局長通達（平成 28 年 3 月 31 日付け基発第 0331024 号）では、「屋外作業場等における作業環境管理に関するガイドラインについて（平成 17 年 3 月 31 日付け基発第 0331017 号）」の別表第 2 を改正し、MWNT-7 等については、試料採取方法として「ろ過捕集方法」、分析方法として「炭素分析法または高速液体クロマトグラフ分析方法」を掲げている。さらに、MWNT-7 等を含むナノマテリアルについては、改正指針による措置に加え、「ナノマテリアルに対するばく露防止のための予防的対応について（平成 21 年 3 月 31 日付け基発第 0331013 号）」による暴露防止対策等が必要であると念を押している。

がん原性指針全般に関する厚生労働省労働基準局長通達（平成 28 年 3 月 31 日付け基発第 0331026 号）では、MWNT-7 等に係る「呼吸用保護具」「保護衣、保護手袋等」「保護眼鏡」について、「ナノマテリアルに対するばく露防止のための予防的対応について（平成 21 年 3 月 31 日付け基発第 0331013 号）」の別紙の 3（1）および（2）を踏まえる等、適切に対応することを求めており、また、MWNT-7 等に係る「作業環境測定の方法」と「作業環境測定の方法の詳細（参考例）」を示しているが、「管理濃度等」は、空欄としている。

#### 4. MWNT-7 と他の CNT を同時に比較した有害性試験

従来 MWNT-7 と呼称されていた、この多層 CNT のみが他の CNT と区別されて「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」と判断されているのには大きな理由が二つあると考えられる。一つは、2014 年に行われた国際がん研究機構の発がん性評価により、MWNT-7 がクラス 2B（発がん性があるかもしれない）、他の CNT がクラス 3（発がん性を分類できない）とされたことである。もう一つは、2015 年 6 月に厚生労働省の検討会において発表された、高濃度の MWNT-7 全身暴露で 2 年間飼育したラットの一部分が肺がんを発症したという研究報告である。このように、MWNT-7 に関しては、ヒトへの影響は定かではないものの発がん性について注意すべきというコンセンサスが形成されてきた状況と言えるが、他の CNT と MWNT-7 とでは有害性についてどの程度の違いがあるのかを、過去 5 年間程の間に発表された研究論文から、他の CNT やアスベストと、MWNT-7 を動物実験において同時に比較した報告を、表 17 にまとめた。ただし、培養細胞実験の報告も多々あるが、ここでは割愛する。概観すると、MWNT-7 と他の CNT やアスベストとで有害性に差があるとする結果が幾つか見られるが、研究例が少ないことが分かる。今後、より多くの研究事例を蓄積することにより、CNT の有害性の詳細を明らかにしていく必要があると考える。



表 17 MWNT-7 と他の CNT を同時に比較した有害性試験

比較対象の CNT またはアスベスト	実験概要	結果概要	文献
絡み合った多層 CNT、単層 CNT (Zeon Corporation)	ラット、単回腹腔内投与試験、暴露後 4 週間まで観察	NT7 暴露群において重症腹膜炎および腹膜線維症 (肝辺縁の鈍化)。絡み合った多層 CNT および単層 CNT は肉眼で確認できる変化なし。	Toyokuni (2015)
毛玉状多層 CNT (Cheap Tubes Inc.)	マウス、全身暴露による吸入試験を 4 時間×4 日間、暴露後 24 時間まで観察	NT7 暴露群において気道にアレルギー様反応。毛玉状 CNT は炎症反応の兆候なし。	Rydman (2014)
クロシドライトアスベスト	マウス、単回腹腔内投与試験、暴露後 34 週間まで観察	NT7 暴露群の腹腔内において肝臓は丸く変形し臓器の線維性癒着がみられた。クロシドライトは腹腔内に変化なし。	Yamaguchi (2012)
単層 CNT (Sigma-Aldrich)、アモサイトアスベスト、クリソタイルアスベスト	マウス、単回腹腔内投与試験、暴露後 7 日まで観察	(NT7=CNT <sub>LONG1</sub> ) およびアモサイト暴露群において強い線維化反応。単層 CNT は炎症反応なし。	Osmond-McLeod (2011)
N-多層 CNT (Nikkiso Co. Ltd.)、N-単層 CNT (Nikkiso Co. Ltd.)、SG-単層 CNT (AIST)	ウサギ、皮膚刺激性試験および眼刺激性試験、暴露後 72 時間まで観察	NT7 暴露群および N-単層 CNT、SG-単層 CNT 暴露群において皮膚刺激性または眼刺激性なし。N-多層 CNT は皮膚にごくわずかな紅斑、眼に結膜発赤および充血。	Ema (2011)
	モルモット、皮膚感作性試験、暴露後 48 時間まで観察	いずれの CNT も皮膚感作作用なし。	
太い多層 CNT、絡み合った多層 CNT (ともに Showa Denko)	ラット、単回腹腔内投与試験、暴露後 1 か月まで観察	NT7 暴露群において重症線維素性腹膜炎および肝辺縁の鈍化、臓器周辺での線維症、中皮細胞の増殖。その他の多層 CNT ではこのような影響なし。	Nagai (2011)
	ラット、2 回腹腔内投与試験 (間隔は 1 週間)、暴露後 1 年 (350 日) まで観察	NT7 暴露群において悪性中皮腫、他の多層 CNT よりも頻度が高く進行が速い。	

## V. CNT含有複合材料からのCNTの排出<参考>

本章の内容は、2015年12月14日開催の厚生労働省労働基準局平成27年度第6回化学物質による労働者の健康障害防止措置に係る検討会で使われた資料3-5を改訂したものである。

CNT含有複合材料からのCNTの排出について、表18にまとめる。ただし、焼却に関する論文は含めていない。

表18 CNT含有複合材料からのCNTの排出

文献	材料	プロセス	分析	要約
<b>メカニカルプロセス</b>				
Gupta et al. (2006)	・ Epoxy/MWCNT (50-70 nm 径) 0, 1%	研磨 (hand-held sander)	<気中> SMPS, CPS, OPC, SEM, TEM, Raman, IR	MWCNT 含有の場合、ナノ粒子の排出が SMPS で検出。CNT の突き出た大きな粒子が TEM で観察された。
Bello et al. (2009, 2010)	・ CNT-Alumina hybrid composite (epoxy, alumina fibers, and CNTs) ・ CNT-carbon hybrid composites (epoxy, carbon fibers, and CNT) ・ Samples without CNTs	乾式及び湿式切断及び穿孔 (dry and wet cutting (band-saw and rotary cutting wheel), dry and wet solid core drilling)	<気中> FMPS, APS, GPC, 粉じん計, DC, SEM, TEM (ESP, TP), EDX, ICP-MS (WRASS)	Cutting では CNT の含有あるなしで濃度に差がなく、フリーの CNT やそのバンドル、大きな粒子に付着した CNT は観察されなかった。一方、Drilling では、フリーな数ミクロンサイズの CNT クラスターの排出が観察された。複合材料の熱分解によりスモーク (<10 nm 粒子) が発生した。
Cena & Peters (2011)	・ Epoxy/MWCNT (Baytubes)	研磨 (Manual sanding)	<気中> OPC, CPC, TEM	CNT の突き出たミクロンサイズの粒子が排出。フリーの CNT の排出はなし。ナノ粒子の濃度はバックグラウンドと変わらなかった。
Wohlleben et al. (2011); Hirth et al. (2013)	・ Polyoxymethylene/MWCNT (Nanocyl NC7000) <5wt% ・ Hardened cement paste/MWCNT (Nanocyl NC7000) 2wt% ・ Hardened cement paste/ nanosized calcium silicate hydrates (CSH) 4wt% ・ Polyamide/SiO <sub>2</sub> (Aerosil R8200) 4wt%	研磨 (Sanding machine)  摩耗 (Taber Abraser)	<気中> XPS, SIMS, SEM, LD, AUC, SMPS  <気中> SMPS	排出粒子は数ミクロンサイズ。フリーのナノフィラーの排出は認められなかった。ナノフィラーのあるなしによる個数濃度の増加の本質的な違いは見られなかった。cement/CNT の sanding で CNT の突き出た粒子が観察。一方、Polyoxymethylene/CNT では、そのような粒子は見られなかった。  ナノ複合材料とそのレファレンスとで差がなかった。排出粒子は、Taber Abraser machine に由来する粒子と思われる。

Wohlleben et al. (2013); Hirth et al. (2013)	・熱可塑性ポリウレタン /MWCNT (Nanocyl NC7000) 3wt%	研磨 (Sanding machine); 摩耗 (Taber Abraser)	<気中粒子・摩耗粉> SMPS, XPS, SEM, LD, AUC	フリーの CNT の排出は認められなかった。CNT が突き出た粒子も観察されなかった。
Schlagenhaupt et al. (2012)	・Epoxy/MWCNT (Baytubes C150p) 0, 0.1, 1 wt%	摩耗 (Taber Abraser)	<気中> FMPS, SMPS, APS, SEM, TEM (ESP), EDX	排出粒子は、CNT の含有ありなしにかかわらず、サブミクロンからミクロンサイズであった。CNT が突き出た粒子に加えて、フリーの CNT 及びその凝集体が TEM 観察で確認された。
Schlagenhaupt et al. (2015a)	・Epoxy/MWCNT (Baytubes C150p) 1 wt%	摩耗 (Taber Abraser)	<気中> FMPS, SMPS, APS, MOUDI, TEM, ICP-MS	鉛イオンで CNT をラベル化することで、摩耗粉の表面に露出した CNT とフリーの CNT を定量。ワーストケースシナリオにおいて、1 $\mu\text{m}$ 未満の粒子 (PM1) のうち約 0.4% が露出した CNT、約 0.004% がフリーの CNT であった。
Huang et al. (2012)	・Epoxy/MWCNT (Baytubes 10-50 nm 径, 1-20 $\mu\text{m}$ 長) 0, 1, 2, 3, 4 wt% ・commercially available products: Epoxy/CNT (<1 wt%) and carbon fiber	研磨 (sanding)	<気中> SMPS, ELPI, TEM (ESP), EDX, SEM	CNT 含有率の増加及び摩耗速度の増加に伴い、排出粒子の計測濃度は増加する傾向があった。個数濃度の粒径分布では、100 nm 未満と 500 nm~5 $\mu\text{m}$ の双山のピークが見られた。小さなナノサイズ粒子は球形であり、熱分解由来と考えられた。質量濃度の粒径分布は、条件によらずほぼ一定で、1~10 $\mu\text{m}$ の粒子の割合が高かった。電子顕微鏡観察により Epoxy に CNT が突き出たミクロンサイズの粒子が確認された。CNT4%のサンプルでは、フリーな CNT も観察された。
Golanski et al. (2012)	摩耗試験 : Polycarbonate, Epoxy, and PA11 polymers /MWCNT 4 wt% 回転ブラシ : Epoxy/MWCNT 0.8wt% 良分散, 劣分散 MWCNT の径 12 nm、平均長さ 1 $\mu\text{m}$	摩耗、回転ブラシ (Linear Taber Abrader, Rotating steel brush and engraver)	<気中> SMPS, ELPI, TEM (ESP), EDX, SEM	Taber abrader による標準的な条件では、ポリマーからの CNT 排出は見られなかった (この方法では、排出した CNT が表面にトラップされてしまう可能性がある)。回転ブラシにおいては、Epoxy マトリクスへの分散性の悪い CNT においてのみ、CNT の排出が観察された。多くの場合、CNT の含有ありなしで、排出粒子の粒径分布は同様であった。
Kuhlbusch et al. (2012)	ポリカーボネート、ポリアミド、ポリエチレン /MWCNT (Baytubes C150p) 0, 5, 7.5 wt%	破碎 (shredding)	<気中> SMPS, APS, SEM	排出粒子の粒径分布は、50 nm 未満と 1 $\mu\text{m}$ より大きな粒子の双山の分布が見られたが、CNT の含有ありなしによって大きく変わらなかった。SEM 観察により、CNT を含むミクロンサイズのマトリクス粒子が確認されたが、フリーな CNT は観察されなかった。

Heilmann et al. (2012)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Epoxy/MWCNT (Baytubes C150p) 0.5 vol%</li> </ul>	切削 (grinding)	<p>&lt;気中&gt;</p> <p>CPC, SMPS, ELPI, SEM (ESP, ELPI)</p>	サブミクロンサイズの粒子排出が主であった。CNTが突き出た粒子が観察された。フリーのCNTは検出されなかった。
Ogura et al. (2013; 2015)	<ul style="list-style-type: none"> <li>ポリスチレン/SWCNT 5 wt%良分散, 劣分散</li> <li>ポリスチレン/MWCNT 7.5 wt%良分散,</li> <li>ポリスチレン (CNTなし)</li> </ul>	切削 (Grinding)	<p>&lt;気中&gt;</p> <p>SMPS, CPC, OPC, SEM, TEM</p>	CNTの含有ありなしにかかわらず、ナノサイズの粒子が発生した。発生粒子はサーモデニューダーで加熱するとなくなるので、摩擦熱で揮発したポリスチレン由来の粒子と考えられた。SEM、TEM観察において、良分散CNTでは、CNTが突き出たミクロンサイズのポリスチレンの破片からなる粒子が確認された。劣分散CNTでは、CNTの凝集体と見られる粒子が確認された。
Heitbrink & Lo (2015)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Panel A: Epoxy containing graphite fibers</li> <li>Panel B: Epoxy containing graphite fibers and carbon-based mat</li> <li>Panel C: Epoxy containing graphite fibers, carbon-based mat, and MWCNT (50 nm径)</li> </ul>	切断 (band saw), 研磨 (sanding)	<p>&lt;気中&gt;</p> <p>FMPS, APS, Carbon analysis, TEM (溶解転写), EDX</p>	TEM観察の結果、ファイバーはパネルCの研磨の時にのみ検出された (濃度は、4.3及び290 fibers/cm <sup>3</sup> )。研磨機から、多くのウルトラファイン粒子が発生した。
Methner et al. (2007)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Epoxy/CNF</li> </ul>	湿式切断 (Wet saw cutting)	<p>&lt;気中&gt;</p> <p>ELPI, CPC, DC, 粉じん計, Carbon analysis, TEM (ESP)</p>	Wet saw cuttingの際、400 nmより大きな粒子の個数濃度及びTotal carbon濃度が上昇した。
Methner et al. (2012)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Epoxy/CNF</li> </ul>	切削、湿式切断、研磨 (Grinding, wet saw cutting, machine sanding, hand sanding)	<p>&lt;気中&gt;</p> <p>CPC, OPC, 粉じん計, Carbon analysis, TEM (溶解転写)</p>	単独のCNF及びそのバンドル、凝集体が観察された
劣化プロセス含む				

Nguyen et al. (2011); Petersen et al. (2014)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Epoxy</li> <li>• Epoxy/MWCNT</li> <li>• Epoxy/SiO<sub>2</sub></li> </ul>	紫外線, ひっかき	〈表面〉 SEM, TEM, EDX, XPS, FTIR, AFM, Weight loss	Epoxy/MWCNT の分解は、ただの Epoxy や Epoxy/SiO <sub>2</sub> より遅かった。マトリクスの分解により、ナノフィラーの表面への蓄積が見られた。SiO <sub>2</sub> は飛散が観察されたが、CNT は表面で密なネットワーク構造を形成し、排出は認められなかった。ネットワーク構造の CNT は Epoxy よりひっかきに強かった。
Ging et al. (2014)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Epoxy</li> <li>• Epoxy/MWCNT 1wt%</li> <li>• Epoxy/amino-MWCNT 1wt%</li> </ul>	紫外線、水	〈表面〉 XPS, FTIR, SEM	紫外線により、CNT が表面に露出した。
Wohlleben et al. (2011)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Polyoxymethylene/MWCNT (Nanocyl NC7000) &lt;5wt%</li> <li>• Hardened cement paste/MWCNT (Nanocyl NC7000) 2wt%</li> <li>• Hardened cement paste/ nanosized calcium silicate hydrates (CSH) 4wt%</li> <li>• Polyamide/SiO<sub>2</sub> (Aerosil R8200) 4wt%</li> </ul>	紫外線	〈表面〉 XPS, SIMS, SEM	Polyoxymethylene/MWCNT では、絡まった CNT が表面に露出した(必ずしも排出ではない)。Polyamide/SiO <sub>2</sub> 及びセメントのナノ複合材料では、ナノフィラーは内部にとどまっていた。
Wohlleben et al. (2013)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 熱可塑性ポリウレタン/MWCNT (Nanocyl NC7000) 3wt%</li> </ul>	紫外線、水	〈表面〉 XPS, SEM	照射時間に応じて、CNT が表面に露出した。水ありの場合は、なしの場合に比べて、3 倍の速さでポリマーが減少した。露出した絡まった状態の CNT は、水に浸すことでは排出されなかった。
Vilar et al. (2013)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• PA6</li> <li>• PA6/MWCNT (Nanocyl NC700) 3% non-compatibilized</li> <li>• PA6/MWCNT (Nanocyl NC700) 3% compatibilized</li> <li>• PA6/SiO<sub>2</sub> hydrophobic</li> <li>• PA6/ SiO<sub>2</sub> hydrophilic</li> </ul>	紫外線、水	〈表面〉 SEM, TEM, EDX, FTIR, TGA, DSC, Weight loss	樹脂の分解は、compatibilized CNT で他より少なかった。CNT 及び SiO <sub>2</sub> は、樹脂の分解により表面へ露出した。
Schlagenhaupt et al. (2015b)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Epoxy/MWCNT (Baytubes C150p) 0, 0.1, and 1 wt%</li> </ul>	紫外線、水、摩耗 (Taber Abraser)	〈気中〉 SMPS, APS, SEM, TEM (ESP), ICP-MS, AFM, FTIR	水に漬けても、磨耗粒子の性状は変わらなかった。UV 照射によりエポキシの表面が分解し、約 2.5 μm 減衰した。劣化プロセスにより、1 μm 未満の磨耗粒子 (PM1) 中の露出 CNT 量の有意な増加は認められなかった。長期の UV 照射により、露出 CNT の割合は 0.6% から 0.4% に減少した。

Jiang et al. (2014)	・ポリスチレン/SWCNT 0, 5 wt%	加速的磨耗 (shot blasting)、 熱劣化 100°C10日、 350°C1時間	<摩耗粉> SEM, TEM, Weight loss	CNT が突き出たミクロンサイズの粒子とサブミクロンサイズの CNT 凝集粒子が観察された。350°Cで劣化させた場合、耐摩耗性が低下し、粒子の発生量が増加した。凝集状態やロープ状の CNT が観察された。
---------------------	---------------------------	---	-----------------------------------	---

APS: aerodynamic particle sizer, AUC: analytical ultracentrifugation, CPC: condensation particle counter, DC: diffusion charger, DSC: differential scanning calorimetry, EDX: energy dispersive X-ray spectroscopy, ELPI: Electrical Low Pressure Impactor, ESP: electrostatic precipitator, FMPS: fast mobility particle sizer, FTIR: Fourier transform infrared spectroscopy, ICP-MS: inductively coupled plasma-mass spectrometry, LD: Laser diffraction, MOUDI: Micro-orifice uniform deposit impactors, OPC: optical particle counter, SEM: scanning electron microscopy, SIMS: secondary-ion mass spectrometry, SMPS: scanning mobility particle sizer, TEM: transmission electron microscopy, TGA: thermogravimetry, TP: thermal precipitator, WRASS: wide-range aerosol sampling system, XPS: X-ray photoelectron spectroscopy

MWCNT: 多層カーボンナノチューブ、SWCNT: 単層カーボンナノチューブ、CNF: カーボンナノファイバー

以下に、CNT含有複合材料からのCNTの排出に関する既存の報告について、その方法や得られている知見などを簡単にまとめる。

### 1. 目的、関心事

多くの報告において、研究の目的や関心事は以下のようなものである。

- ・ フリーな状態（母材から完全に脱離した状態）でのCNT（図16のAやB）の排出の有無
- ・ CNTが露出した（突き出た）状態の粒子（図16のC）の排出の有無、露出した状態
- ・ 試料表面におけるCNTの露出、そこからの脱離の可能性
- ・ 最適な試験方法、計測方法
- ・ CNTでは気中への排出に関する研究が主であるが、TiO<sub>2</sub>などでは液中への排出の評価もいくつかなされている。

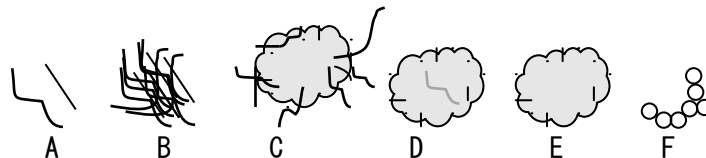


図16 CNT複合材料の摩耗等により排出されうる粒子の例

- A: 母材から完全に脱離したCNT単体
- B: 母材から完全に脱離したCNT凝集体
- C: 母材とCNTの混合粒子: CNTが露出した（突き出た）状態
- D: 母材とCNTの混合粒子: CNTが露出していない状態
- E: 母材自体の摩耗粉（CNTを含まない）
- F: 摩擦熱などで母材成分が気化凝縮した粒子（CNTを含まない）

## 2. 試料のタイプ

- ・試料のタイプは大別すると以下のようなものがある。
  1. 均一分散（CNT複合材料の大半）
  2. 層状（CNT-アルミナ複合材料やCNT-カーボン複合材料の例ありエラー! ブックマークが定義されていません。エラー! ブックマークが定義されていません。）」
  3. 表面へのコーティング、ペイント（TiO<sub>2</sub>、ZnO などが多い）
- ・CNTに関する研究のほとんどは多層CNT（MWCNT）の均一分散を対象としたものである。MWCNT とエポキシ樹脂の複合材料を対象とした研究が多い。
- ・単層CNT（SWCNT）を対象とした研究は少ない。

## 3. プロセス分類の一例

1. 機械加工：穿孔、切断、研磨、切削等：比較的強いエネルギーによるもの
2. 摩耗（日常の使用）：比較的弱いエネルギーによるもの
3. 劣化による母材の分解・変質：紫外線、水、温度、化学物質などによるもの  
特に近年は劣化時の摩耗など、3 と 1 や 2 を組み合わせた研究が増えてきている。

## 4. 試験方法

- ・摩耗に関しては、テーバー摩耗（Taber abrasion）試験（荷重ローラーによる摩耗試験）（JIS K7204、JIS K 5600-5-8&9、ISO7784-1&2、ISO9352、ISO5470-1、DIN 53754、DIN 68861-2 など）がしばしば使われている。ただし、テーバー摩耗は、概して、粒子の排出濃度が低い。
- ・耐候性試験（weathering）については、ISO 4892-2 などに準じて試験が行われている。
- ・その他、研磨（sanding）や切削（grinding）などは、各研究でそれぞれの方法で行われている。

## 5. 排出粒子の計測

- ・気中への排出粒子の計測では、エアロゾル計測器がしばしば使われるが、エアロゾル計測器では、CNTとそれ以外の粒子を識別することができない。排出粒子の特定、フリーなCNTの有無、CNTの露出などの評価は、多くの場合、電子顕微鏡観察に頼っている。ただし、電子顕微鏡観察は、定量評価が難しい、手間（コスト）がかかるなどの問題がある。
- ・Schlagenhauf ら（2015）は、あらかじめCNTを鉛イオンでラベル化することにより、摩耗粉の表面に露出したCNTとフリーのCNTを定量している。
- ・Wohlleben らのグループは、XPSを使うことにより、母材の表面へのCNTの露出を評価している。

## 6. 研磨や切削、摩耗などによる排出粒子

- ・研磨や切削、摩耗などによって、表面にCNTが突き出た粒子（図 16 の C）が多くの研究で観察されている。Hirth ら（2013）は、CNTが突き出た粒子が観察

- される母材（エポキシやセメントなど）と、観察されない母材（ポリオキシメチレンや熱可塑性ポリウレタンフォームなど）があることを報告している。
- ・比較的太いCNTや凝集したCNTの場合、フリーな（母材から完全に脱離した）CNT（図16のAやB）の排出もいくつかの研究で認められている。ただし、定量的な評価はほとんどなされていない。
  - ・Schlagenhaufら（2015）は、鉛イオンでCNTをラベル化することで、Epoxy/MWCNT 1 wt%の摩耗粉の表面に露出したCNTとフリーのCNTを定量している。ワーストケースシナリオにおいて、1 μm未満の粒子（PM1）のうち約0.4%が露出したCNT、約0.004%がフリーのCNTであった。
  - ・CNTの複合材料内における分散状態が悪い（複合材料内でかたまりとなっている）ものの方が、CNTが排出しやすい傾向がある。
  - ・研磨や切削では、CNTの添加の有無によらず粒子が発生し、それらの粒子濃度の差は明確でない場合が多い。サンドペーパーや機械からも粒子の排出が起こる。
  - ・研磨や切削などで摩擦熱が生じる場合、母材成分の揮発・凝縮によるナノサイズ粒子の発生が起こりうる。Huangら（2012）は、ナノサイズ粒子は球形であることから、熱分解由来の粒子と考察している。また、Oguraら（2013）は、発生粒子が加熱するとなくなることより、発生したナノサイズ粒子はCNTでないことを確認している。

## 7. 劣化試験

紫外線による劣化試験が多く行われている。紫外線に弱い樹脂の場合、紫外線によって樹脂が消失することにより、CNTがサンプル表面へ露出する。ただし、CNTはそのネットワーク構造により、明らかな排出は認められていない。一方、SiO<sub>2</sub>粒子の場合には、排出が認められている。

## 8. 海外の動向と総説

米国非営利機関 ILSI（International Life Sciences Institute）が主催する“NanoRelease Consumer Products”プロジェクトでは、MWCNTポリマーを対象とした排出評価を行っており、多くの報告がある。プロジェクトの成果を基にISO/TC229/WG3で標準化の新規提案が検討されている。

総説として、NanoReleaseプロジェクト関連の報告の他にSchlagenhaufら（2014）の報告がある。

## 9. 複合材料の摩耗粒子の有害性について

CNT複合材料の摩耗粒子の有害性を評価した研究は限られているが、下記のように、CNT複合材料の摩耗粉の有害性はCNTそのものよりも低い、またはCNTを含まない母材と変わらないという結果が得られている。

- ・Wohllebenら（2011）は、ポリオキシメチレン+ CNTあり/なし及び hardened cement paste（CEM）+ CNTあり/なしについて、それぞれの研磨の摩耗粉を水溶液中に分散し、粗大粒子を除去した後、ラットへの気管内投与試験を行った。磨



耗粉による影響は、CNT添加のあり/なしで差がなく、ポリオキシメチレンの影響の大きさは、TiO<sub>2</sub> やカーボンブラックよりかなり低く、CEMの影響の大きさは、TiO<sub>2</sub> とほぼ同程度であった。また、すべてにおいて、影響の大きさは、CNT そのものより数桁低かった。

- Wohlleben ら (2013) は、熱可塑性ポリウレタンフォーム + CNT あり/なしの摩耗粉について、肺組織の精密カットスライス (precision cut lung slices: PCLuS) を用いた *in vitro* 試験により、細胞毒性を乳酸脱水素酵素 (LDH) 放出量及びミトコンドリア活性により評価したが、CNT のあり/なしにかかわらず、細胞毒性は認められなかった。
- Ging ら (2014) によるショウジョウハエを用いた試験では、フリーのアミノ化 MWCNT では生存率が低下するのに対し、MWCNT 及びアミノ化 MWCNT のエポキシフィルムコンポジット (紫外線照射後) の粉碎粉では、影響が認められなかった。
- Schlagenhauf ら (2015a) は、エポキシベースの MWCNT の摩耗粉について、A549 ヒト肺胞上皮細胞及び THP-1 単球由来マクロファージを用いた *in vitro* 試験を行い、活性酸素種 (ROS) 産生、遺伝毒性、炎症性サイトカインの放出、細胞生存率を評価した。MWCNT 自体は ROS 産生が認められたが、摩耗粉については、いずれにおいても影響が認められなかった。
- Schlagenhauf ら (2015b) は、エポキシベースの MWCNT の摩耗粉について、ヒト急性単球性白血病由来細胞株 (THP-1) を用いた *in vitro* 試験 (細胞生存率/活性、活性酸素種産生) を行ったが、エポキシのみの粒子と比較して、急性の細胞毒性の増加は認められなかった。

--- (転載おわり) ---

## （２）その他材料及び応用製品のケーススタディ報告書作成

CNT以外のナノ炭素材料やその応用製品に関しても、事業者が行う自主管理基準濃度の設定及び管理手順の作成を支援するため、グラフェンについて予備調査を行い、ナノサイズのグラフェン片に関しては細胞、動物及び環境に対する有害性の懸念が高いと思われたことから、TASCにおいて製造・開発しているグラフェン系材料の一つである「剥離グラフェン」を対象としたケーススタディ報告書を作成することとした。グラフェン系材料全般について、有害性に関する研究論文がここ数年で急増していることに注目し、これらの論文情報を整理して情報提供することを第一の目標とした。2016年6月までに発表された研究論文を調査・整理するとともに、総説論文としても発表した。グラフェンの有害性は、細胞実験においては評価する細胞によって大きく異なり、凝集体が生じやすいこと、及びタンパク質、ポリエチレングリコール等の懸濁補助剤の添加により毒性が低減することが報告されているため、生物材料の選択と評価サンプルの調製には十分な検討が必要である。一方、作業環境における暴露限界については公的機関からの勧告等の報告はなされていない。なお、グラフェンは炭素原子がsp<sup>2</sup>混成軌道により結合してできた単層の六員環グラファイトシートであるが、材料としては複層のシートが使われる場合がほとんどである。従って、剥離グラフェンケーススタディ報告書でも、文献でグラフェンと記載されているものは複層シートも含めて調査対象とした。

TASCでは、②-1-2-(b)において実験動物を用いた遺伝毒性試験、培養細胞毒性試験を実施した。現時点では、本材料が生体内で遺伝毒性を示すデータは得られていない。また、②-1-2-(a)において排出粒子同定試験及び飛散性試験を実施した。本材料は集積しやすく、集積膜およびその切断時における飛散性は低いと考えられた。



図 2.1.3-3 ケーススタディ報告書  
 「剥離グラフェンの安全な取り扱いのための環境・生体影響および飛散性情報の紹介」の表紙

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 .....	5
(2) ヒト健康への影響 .....	6
A. 吸入暴露経路 .....	6
a) 肺における炎症 .....	6
b) 肺での発がんの可能性 .....	6
B. 経口暴露経路 .....	7
C. 経皮暴露経路 .....	7
3. 暴露 .....	7
(1) 計測法 .....	7
(2) 飛散性 .....	7
II. 各論（総論に関する詳細説明およびデータ） .....	8
1. 基本的情報 .....	8
(1) 製造方法、特長および用途 .....	8
(2) 一般情報 .....	8
(3) 物理化学的性状 .....	8
(4) 法規制、ガイドライン等 .....	8
2. 有害性情報 .....	9
(1) 環境中運命 .....	9
A. 大気中での安定性 .....	9
B. 水中での安定性 .....	10
a) 非生物的分解性 .....	10
b) 生分解性 .....	10
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) バクテリアに対する毒性 .....	12
b) 植物プランクトンに対する毒性 .....	13
c) 動物プランクトンに対する毒性 .....	14
d) 線虫に対する毒性 .....	15
e) 魚類に対する毒性 .....	16
B. 下水処理場活性汚泥に対する影響 .....	16
C. 土壌微生物に対する影響 .....	17

(3) ヒト健康への影響 .....	18
A. 生体内運命（体内動態） .....	18
a) 気管内注入または経口投与による生体内分布 .....	18
b) 経口投与による生体内分布 .....	19
c) 静脈内注射による生体内分布 .....	19
B. 疫学調査および事例 .....	21
C. 実験動物を用いた有害性試験 .....	21
a) 呼吸器系に対する毒性 .....	21
b) 静脈内注射による全身毒性 .....	26
c) 眼および皮膚に対する刺激性 .....	27
d) 感作性 .....	27
e) 生殖・発生毒性 .....	27
f) 遺伝毒性 .....	27
g) 発がん性 .....	28
D. 培養細胞を用いた有害性試験 .....	29
a) 細胞毒性 .....	29
b) 遺伝毒性 .....	32
(4) 作業環境における許容暴露濃度 .....	33
3. 暴露評価情報 .....	34
(1) 計測法 .....	34
A. エアロゾル計測器 .....	34
B. 排出粒子の同定 .....	35
C. 許容暴露濃度（OEL）との比較 .....	37
(2) 飛散性 .....	38
A. 粉末取扱時の飛散性 .....	38
B. 集積膜の切断時の飛散性 .....	42
参考文献 .....	46
略語表 .....	51

図 2.1.3-4 ケーススタディ報告書  
「剥離グラフェンの安全な取り扱いのための環境・生体影響および飛散性情報の紹介」の目次

(3) 排出・暴露評価の手引き (a)、安全性総合手順書 (b) 及びケーススタディ報告書 (c) の普及活動

②-1-2-(a)で作成した「ナノ炭素材料の排出・暴露評価の手引き」（以下、「排出・暴露評価の手引き」と略。）、②-1-2-(b)で作成した「ナノ炭素材料の安全性試験総合手順書」（以下、「安全性総合手順書」と略。）とともに、ケーススタディ報告書は後述する NANO SAFETY ウェブサイトから公開した。それらは、前プロジェクト（②-1-1「ナノ材料簡易自主安全管理技術の確立」（平成 22～26 年度））で作成・公開した「作業環境計測の手引き」、「安全性試験手順書」とあわせて、ナノテク展等の展示会や企業向けの研究会等において紹介・配布することにより技術普及に努めた。また、ナノ炭素材料及びその応用製品を実用化しようとする企業に対する試料提供、技術指導及び技術移転時に配布して自主安全管理の普及と推進に努めた。本事業の成果普及のために個別に開設した NANO SAFETY ウェブサイトでは、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体系的に提供し、重要な情報に関しては和訳も添えるなど、事業者や行政の意思決定の基礎となる情報を蓄積した。特に、世界中の試験研究機関で有害性試験が実施されたことで知名度の高い MWNT-7 と呼ばれる多層 CNT が、IARC において「ヒトに対して発がん性を持つ可能性がある」と判定されたことや最新の研究成果を受け、厚生労働省の検討会でがん原性指針に加えられた過程では、関連する情報を随時掲載した。また、講演活動で情報発信した。がん原性指針の検討段階で関連業界団体が厚生労働省へ意見提出を行った際に相談を受け、米国環境保護庁による除外規制や CNT を含有する複合材料の加工時における暴露に関する文献情報を整理して提供した。

NANO SAFETY ウェブサイトの表示例を図 2.1.3-5 に示す。また、成果普及に関する実績を表 2.1.3-1 に整理する。このうち、技術相談に関する内容について表 2.1.3-2 に示す。

## NANO SAFETY Web Site

Google®カスタム検索

TOP

TASCによる活動・成果

手順書・手引き・ケーススタディ報告書

情報提供等

成果論文等

国際機関

ISO TC229

OECD WPMN

SAICM

WHO

米国政府

EPA

NIOSH

当Webサイトでは、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）受託研究「[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](#)」(P10024)の一環として、[技術研究組合 単層CNT融合新材料研究開発機構（TASC）](#)におけるカーボンナノチューブ等の安全性に関する研究成果等が発信すると共に、世界各国・各機関の工業ナノ材料に関する法規制やガイドラインについての最新動向を、TASC及び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（AIST/RISS）の関係者が集約・公開しております。速報は、Twitterの@nanosafetyでお知らせいたします。お問合せは、tasc3-ml@aist.go.jp まで。

新着情報 [一覧へ](#)

2017年01月05日  
[2017年1月 TASCによる成果 有害性評価の総説を上梓](#)

2016年09月16日  
[2016年9月 欧州毒性学会（EUROTOX）第52回年会報告](#)

2016年08月23日  
[2016年8月 日本毒性学会第43回学術年会報告](#)

2016年07月01日  
[2016年7月 短尺な単層CNTと多層CNTの肺および胸腔における炎症に関する研究報告](#)

2016年06月10日  
[2016年6月 CNT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）の第4版公開](#)

Tweets by @Nanosafety

 **Nanosafety** @Nanosafety  
速報:米国環境保護庁(EPA)から1月12日にTSCAのSec.8(a)に基づくナノマテリアルの報告及び記録保持に関する最終ルールが公表される見込み。その公表前版 [federalregister.gov/documents/2017...](#) 間もなく公表版に置き換わる予定

## NANO SAFETY Web Site

Google®カスタム検索

Nanosafety Web Site > その他 > 日本

TOP

TASCによる活動・成果

手順書・手引き・ケーススタディ報告書

情報提供等

成果論文等

国際機関

ISO TC229

OECD WPMN

### 日本

- 2016年4月【速報】特定の多層カーボンナノチューブを「がん原性指針」の対象物質に追加
- 2015年11月 特定の多層カーボンナノチューブをがん原性指針の対象物質等に追加することについてパブコム開始
- 2015年9月 複層カーボンナノチューブ（MWNT-7）を対象としたがん原性指針策定について（速報）
- 2015年8月 複層カーボンナノチューブ（MWNT-7）に係る7月以降の厚生労働省の対応について
- 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
- 2015年6月（速報）我が国で初めて工業ナノ材料が法的規制措置の対象に～多層カーボンナノチューブのがん原性試験結果を受けて

図 2.1.3-5 NANO SAFETYウェブサイト (<http://www.nanosafety.jp/>) のトップページ(上)と、MWNT-7ががん原性指針に加えられるまでの関連記事のリスト(下)

表 2.1.3-1 成果普及実績 (2017年3月時点)

安全性試験手順書	ダウンロード+冊子配布数 : >1900
作業環境計測の手引き	ダウンロード+冊子配布数 : >1800
ケーススタディ報告書	
S G	ダウンロード+冊子配布数 : >650 (うち第4版>250)
e D I P S	ダウンロード+冊子配布数 : >250 (うち第4版>100)
論文等(受理済み)	12件
技術相談	38件
現場調査に伴う事業所の安全管理支援	6件
模擬排出試験による製品の評価	5件

表 2.1.3-2 技術相談 (2017年2月時点)

件数	相談日	相談内容
1	2014年5月16日	CNTコーティング剤の安全性について
2	2014年8月7日	複合材料からのCNT排出について
3	2014年9月1日	CNTの安全性について
4	2014年11月20日	CNTの毒性等の知見について
5	2014年11月28日	ナノ材料の安全性評価について
6	2015年2月25日	粉体の飛散性試験について
7	2015年2月26日	CNTの安全性評価について
8	2015年4月6日	単層CNTの有害性評価について
9	2015年4月27日	作業環境における飛散による暴露懸念について
10	2015年5月19日	CNTの安全性評価試験(気管内投与毒性試験)について
11	2015年6月2日	複合材料からのCNT排出について
12	2015年6月9日	MWCNT含有製品の世界の法規制動向とMWCNT含有製品加工工程からのCNT暴露評価について
13	2015年6月15日	グラフェン製品の安全性の保証を求められていることについての対処について
14	2015年6月26日	作業環境における飛散による暴露懸念について
15	2015年7月24日	粉体の飛散性評価について
16	2015年8月11日	気中CNTの計測方法について
17	2015年8月12日	作業環境における飛散による暴露懸念について
18	2015年8月28日	複合材料からのCNT排出について

19	2015年9月1日	気中CNTの計測方法について
20	2015年9月1日	作業環境における飛散による暴露懸念について
21	2015年9月7日	気中CNTの計測方法について
22	2015年9月13日	CNT複合材からのCNTの飛散についての評価結果（文献等）について
23	2015年9月14日	気中CNTの計測方法について
24	2015年10月14日	作業環境における飛散による暴露懸念について
25	2015年11月18日	CNTやグラフェンの複合材を扱う上での法令や安全性に関する現在の世の中の動向について
26	2015年12月8日	CNTのSNURに関して
27	2015年12月18日	CNT材料のがん原性、急性毒性に関する公表可能なデータベース・文献について
28	2015年12月25日	暴露管理に用いる保護具について
29	2016年3月2日	CNTの安全性について
30	2016年3月23日	厚労省のがん原性指針の進捗状況について
31	2016年4月15日	CNTの安全性について
32	2016年5月20日	気管内投与試験用CNT分散液の調製について
33	2016年5月26日	粉体の飛散性試験について
34	2016年5月28日	作業環境における飛散による暴露懸念について
35	2016年10月24日	CNTの安全性評価支援について
36	2016年10月25日	CNT分散液を使った有害性評価試験について
37	2016年11月25日	MWCNTの有害性評価試験について
38	2017年2月9日	気中CNTの計測方法について

#### （４）手引き及び手順書の技術や試験方法の国際標準化

工業ナノ材料の国際標準化に関する情報が集まるISO/TC229（ナノテクノロジー技術委員会）総会（インド・ニューデリー）、産業・医学・環境学の専門家や有識者が参集する日本癌学会学術総会（横浜）等への参加及び文献調査により、最新の安全性評価に関する動向を把握するとともに、ヒアリングや意見交換による情報収集を行った。

また、カナダ等で開催されたISO/TC229会合などの国際会議に参加し、国際動向調査や国際標準化活動を行った。

本事業における培養細胞系（インビトロ）有害性評価手法開発の知見を踏まえてISO/TC229に技術仕様書を提案した。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）を実施する際にも用いる懸濁液に関して評価すべき項目を規定した世界初の国際標準化文書である。従来は研究者の任意性に依存していた試料調製が科学的な根拠をもって



制御されることにより、ナノ材料の有害性評価の適正化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。WG3（環境・安全・環境ワーキンググループ）で審議され、ISO/TS19337「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」として承認され2016年3月に発行された。

OECD/WPMN（工業ナノ材料部会）会合（フランス・パリ）にも参加した。これらの文書や研究成果に関する情報を、OECD工業ナノ材料部会が各国の活動報告を年1回とりまとめる調査（Tour de Table）に対して経済産業省を通じて回答し、調査報告書に収載された。さらに、経済産業省が実施した「ナノ材料気管内投与試験法等の国際標準化に関する調査」事業において実施された気管内投与試験の国内ミニラウンドロビン試験に協力し、本事業で確立した技術を用いて、SG単層CNT試験液を作製し提供するとともに試験動物の肺及び気管に分布したCNTの分析を実施した。このことにより、ナノ炭素材料の動物試験方法の国際標準化に貢献するとともに、ナノ炭素材料の安全性試験を取り扱う事業者を支援した。

出席したISO及びOECD関連の国際会議を表2.1.3-3に示す。

表 2.1.3-3 出席した国際会議（2017年2月時点）

件数	会議名	開催期間	開催地	概要
1	ISO/TC229WG3 中間会合	2014年4月29日 ～2014年5月1日	英国（ロンドン）	SW3（健康・安全・環境）におけるプロジェクトの情報を収集
2	ISO/TC229 第17回総会	2014年11月3日 ～2014年11月7日	インド（ニューデリー）	米NIOSH主導の技術報告書の案に対する我が国のナノ安全PJの成果等に関するコメントが全て採用される
3	ISO/TC229WG3 中間会合	2014年5月29日	韓国（ソウル）	SW3におけるプロジェクトの情報を収集
4	ISO/TC229 第18回総会	2015年9月28日 ～2015年10月2日	カナダ（エドモントン）	SW3におけるプロジェクトの情報を収集
5	ISO/TC229WG3 中間会合	2016年5月24日 ～2016年5月26日	国内（京都）	SW3におけるプロジェクトの情報を収集
6	ISO/TC229 第19回総会	2016年11月7日 ～2016年11月11日	シンガポール（シンガポール）	SW3におけるプロジェクトの情報を収集
7	OECD/WPMN 第14回会合	2015年2月	フランス（パリ）	in vivo 吸入毒性スクリーニング試験に関する情報共有セミナーの開催を提案し、了承される

8	OECD/WPMN 第15回会合	2015年11月2日 ～2015年11月5日	フランス (パリ)	Vortex Shaker法(試験管かくはん法)を不相当とするWPMN改訂文書案に対し、修正を求め了解される
9	OECD/WPMN 第16回会合	2016年9月12日 ～2016年9月16日	フランス (パリ)	吸入スクリーニング試験のテストガイダンス化等、標準化に関する最新の作業状況について情報収集

### 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

- ア. (最終目標) : ②-1-2-(a) 及び②-1-2-(b) 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。
- イ. (最終目標) : 安全性試験総合手順書、排出・暴露評価の手引き、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。
- ウ. (最終目標) : 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り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。

達成状況 :

SG及びeDIPS単層CNTのケーススタディ報告書は第4版まで、剥離グラフェンのケーススタディ報告書は初版を作成し、②-1-2-(a) 及び(b) で作成した「排出・暴露評価の手引き」、「安全性試験総合手順書」とともに、NANO SAFETYウェブサイトから公開した。これらは、前プロジェクト(②-1-1「ナノ材料簡易自主安全管理技術の確立」(平成22～26年度))で作成・公開した「作業環境計測の手引き」、「安全性試験手順書」とあわせて、展示会や研究会等で紹介・配布するなどナノ炭素材料及びその応用製品を実用化しようとする企業への普及を図った。企業からの技術相談にも積極的に活用した。細胞試験方法の開発に関する成果はISOの技術仕様書として提案し、ISO/TS19337として発行された。また、OECD工業ナノ材料部会が各国の活動報告を年1回とりまとめる調査(Tour de Table)に対し、経済産業省を通じて本事業の活動内容を回答し、調査報告書に収載された。経産省プロジェクト「ナノ材料気管内試験法等の国際標準化に関する調査」が実施するラット気管内投与試験の国内ミニラウンドロビン試験に、これまでの開発した技術を提供することにより、ナノ炭素材料の動物試験の国際標準化に貢献するとともに、ナノ炭素材料の安全性試験を取り扱う事業者を支援した。ケーススタディ報告書等を、ナノ炭素材料及びその応用製品を実用化しようとする企業に対する試料提供、技術指導及び技術移転時に配布する等により、自主安全管理の構築を推進した。

達成度：達成

(まとめ)

ナノ炭素材料やその応用製品を対象に、排出・暴露量や安全性を評価できる自主安全管理支援技術を開発し、排出・暴露評価の手引き、安全性試験総合手順書、ケーススタディ報告書を通して、事業者へ評価技術や事例を普及させるとともに、国際標準化活動を行った。

(今後の展開)

今後もCNTやグラフェンなどのナノ炭素材料を開発・製造・使用する事業者に対し、自主安全管理支援を引き続き行い、ナノ炭素の材料実用化に貢献する。ナノ炭素材料は、今後、その用途から物理化学的特性が異なる製品が多く世の中に出されるものと考えられ、それぞれに対応した安全性評価が必要になると予想される。本研究成果を活用するとともに内外の研究動向及び規制動向に注意し、多種多様なナノ炭素材料に対する自主安全管理の支援を行っていく。

#### IV. 実用化、事業化の見通しについて

ナノ炭素材料及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、これらの適切な安全性評価や安全管理が可能となるよう、本事業では、作業環境等における排出・暴露評価手法と迅速な培養細胞試験による有害性評価手法を構築し、さらにナノ炭素材料についてのケーススタディを実施した。成果はそれぞれ、排出・暴露評価の手引き、安全性試験総合手順書、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。このように、ナノ炭素材料及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、ナノ炭素材料及びその応用製品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、ナノ炭素材料の複合材料の加工・使用・廃棄における飛散物に対する懸念が大きいことから、排出・暴露評価の手引きの普及を進めながら、技術相談やコンサルティングを行っていく。また、ナノ炭素材料の物性の違いによる生体影響に関し、培養細胞試験や動物試験において確認したい要望が強いことを受けて、安全性試験総合手順書等を活用しながら、事業者に対する技術普及を行っていく。

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。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、経産省プロジェクトが実施するラット気管内投与試験の国内ミニラウンドロビン試験に参加し、開発したナノ炭素材料の調製評価技術を使った試料提供や分析を行うことができた。今後も、こうした行政機関との連携活動を通し、ナノ炭素材料の安全性試験を取り扱う事業者の支援に取り組んでいく。

ナノ炭素材料は、今後、その用途から、物理化学的特性が異なる製品が多く世の中に出されるものと考えられる。その状況を入念に調査し、必要ならばそれぞれに対応した作業環境計測や安全性評価を実施し、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. 2 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」

### 2. 2. 1 「溶媒中の分散体評価技術開発」 (②-2-(a))

#### 1) 研究開発成果の概要

本研究テーマで得られた成果の概要を以下に示す。

- (1) ポロシメータ法によるCNTバンドル間距離の評価技術を開発
- (2) 分散液のゼータ電位を指標としたCNTバンドルほぐれを予測する技術を開発
- (3) 遠心沈降法による溶媒中のCNT分散体サイズの評価技術を開発
- (4) フロー型画像解析法による溶媒中のCNT分散体サイズの評価技術を開発
- (5) 分散液の電気特性を指標としたCNT分散形態を予測する技術を開発
- (6) 分散液の粘度を指標としたCNT分散形態を予測する技術を開発
- (7) CNT紡糸特性のCNT長さ依存性を遠赤外分光法により解明
- (8) 分散液中の分散体の形態を直接顕微鏡観察する技術を開発

これらの溶媒中の分散体評価技術を活用して、用途開発企業のCNT分散液中の分散体評価を行った。具体的には分散体評価レポートを基に、企業のCNT分散液の開発を支援し、CNT分散工程管理を行うための技術移転を進めた。また、用途開発企業の要望に応じて簡便で定量的な評価手法を選定し技術移転を行った。一方、研究開発項目②-2、②-3-4における他テーマのグループと連携し、溶媒中の分散体評価技術を生かしながら、他テーマにCNT分散液の提供を行い、研究開発において相乗効果が得られるよう努めた。

#### 2) 研究開発成果

##### (1) ポロシメータ法によるCNTバンドル間距離の評価技術を開発

CNTバンドル間の距離(細孔サイズ)の評価として、従来よりガス吸着法が行われてきたが、マイクロ孔(<2 nm)、メソ孔(2~50 nm)より大きいマクロ孔(>50 nm)は測定上限を超えるため評価が困難であった。そこでマクロ孔の測定も可能な水銀圧入式ポロシメータによる評価技術の開発に取り組み、0.01 μmの空間精度での細孔サイズ評価に成功した。測定用セルへの試料の充填条件、およびセルへの水銀圧入条件を検討し、種々の単層、多層CNTバッキーペーパーの細孔分布の測定を行った。その結果、直径が小さいCNTほど細孔サイズは小さく、その分布も狭いことが明らかとなり、SEM画像においてもその傾向を確認できた(図2.2.1-1)。また、種々の分散機(乱流せん断、キャビテーション、機械応力)によるSG単層CNT/MIBK分散液から作製したバッキーペーパーを用いて測定を行ったところ、分散機によって細孔サイズが異なることが分かった。さらに、これらの分散液から作製した10 wt% CNTフッ素ゴム(FKM)複合膜の導電率が、この細孔サイズと相関があることを見出した。すなわち、高導電性のCNTゴム複合材料を作製するために、分散液から作製したバッキーペーパーの細孔サイズが指針の一つとなることを明らかにした。

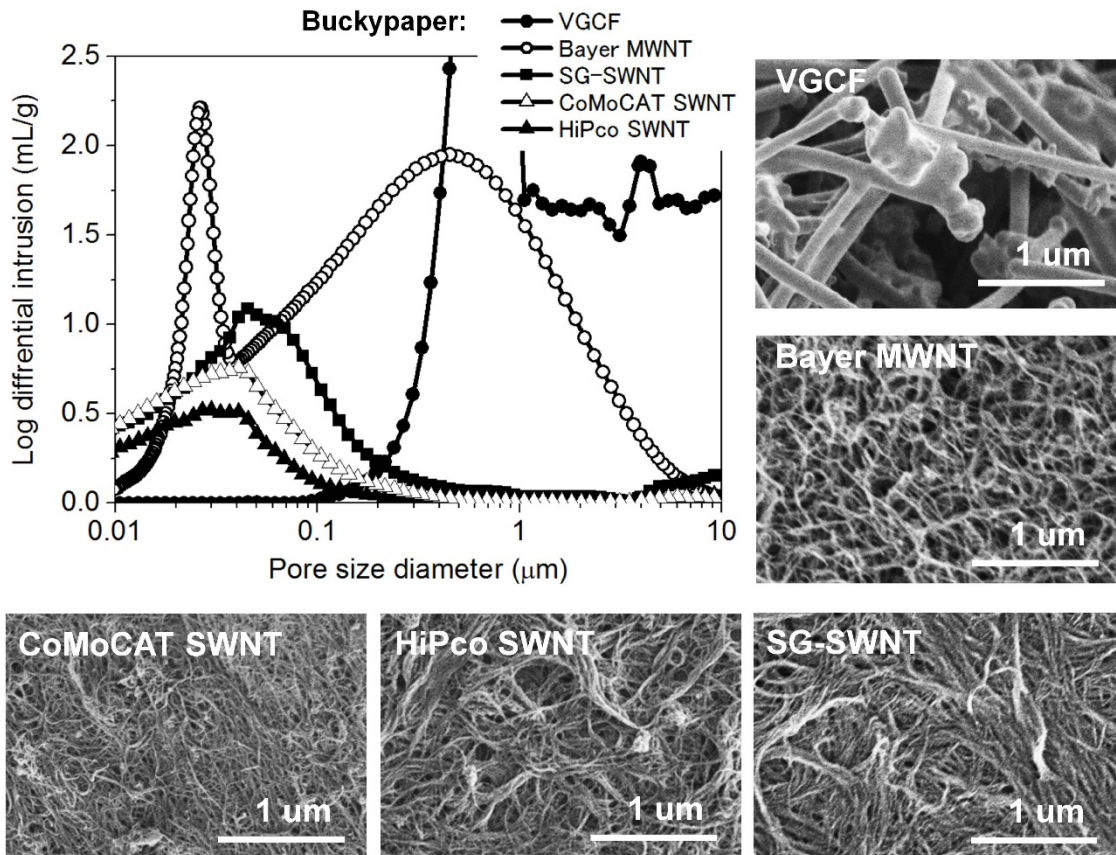


図2. 2. 1-1 種々の単層、多層CNTバッキーペーパーの細孔分布とSEM画像

(2) 分散液のゼータ電位を指標としたCNTバンドルほぐれを予測する技術を開発

ゼータ電位の計測手法として、分散液中のCNT分散体が電気泳動により移動する画像の解析を行い、泳動速度からゼータ電位を0.5 mVの精度で計測することに成功した。具体的には種々の分散機（乱流せん断：湿式ジェットミル、機械応力：ウルトラタラックス、ビーズミル）によるSG-CNT/MIBK分散液を作製し、その溶媒をデオキシコール酸ナトリウム（SDOC）/水系に置換しゼータ電位の測定を行った。その結果、CNTバンドルがよくほぐれた乱流せん断による分散液は、CNTバンドルがあまりほぐれていない機械応力による分散液に比べて、大きなゼータ電位値（絶対値）を示した（図2. 2. 1-2）。このようにCNTバンドルのほぐれを、分散液のゼータ電位を指標として予測できることを明らかにした。

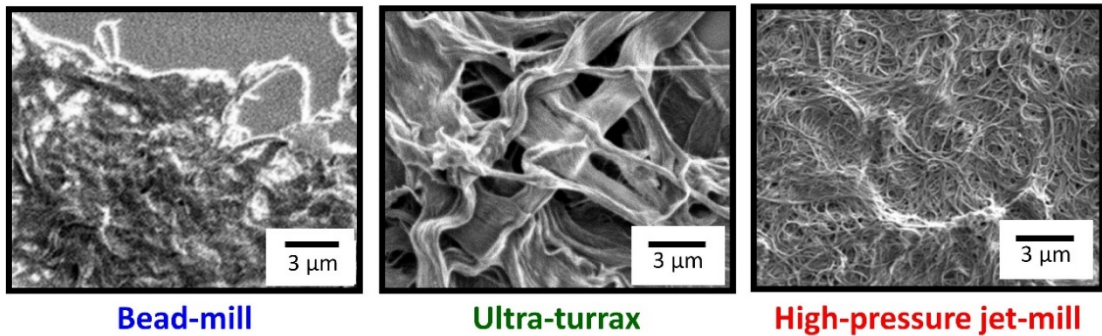
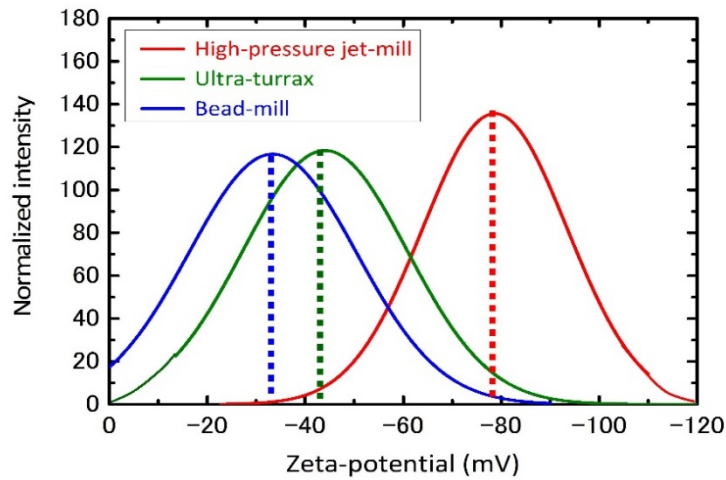


図2. 2. 1-2 種々の分散機で作製したSG-CNT分散液のゼータ電位と分散体のSEM画像

### (3) 遠心沈降法による溶媒中のCNT分散体サイズの評価技術を開発

溶媒中の分散体サイズの評価手法として、サイズによる分級と計測を組み合わせたディスク遠心沈降法(DCS)による評価技術の開発に成功した。従来、液中の粒度分布を測定する手法として動的光散乱法、レーザー回折法等が用いられてきたが、これらはCNTのようなサイズ分布が広い粒子には原理的に適さず、CNTの分散状態の評価は困難であった。例としてテーマ②-2-(f)において作製した紡糸用CNT分散液の測定結果を図2. 2. 1-3に示す。スーパーグロース(SG)法により製造された単層CNTを水に加え、超音波攪拌装置を用いて30分間攪拌した後、超音波ホモジナイザーを用いて種々の時間超音波照射し、SG-CNT分散液を得た。図中のグラフはこの超音波時間が下から10, 13, 15, 30, 240分のものである。10, 13, 15, 30分、分散させたSG分散液は、40~130 nmと10~20 nmのサイズのSG分散体を有していた。これらの分散液からは良好なCNT糸を作製することができた。一方、240分分散させた分散液中には40~130 nmのSG分散体を有さず、10~20 nmのサイズのSG分散体のみを有していた。この分散液からは良好なCNT糸を作製することができなかった。つまり、CNT紡糸の可否と分散体サイズとは相関があることを見いだした。逆に、

用途開発への応用として、CNT 紡糸性を判断するために、この凝集体に由来するピークの存在が指標となることを明らかにした。このディスク遠心沈降法における測定範囲は5 nm～10 μmであり、孤立分散したCNTとCNT凝集体のサイズ分布を評価するのにも有効である。

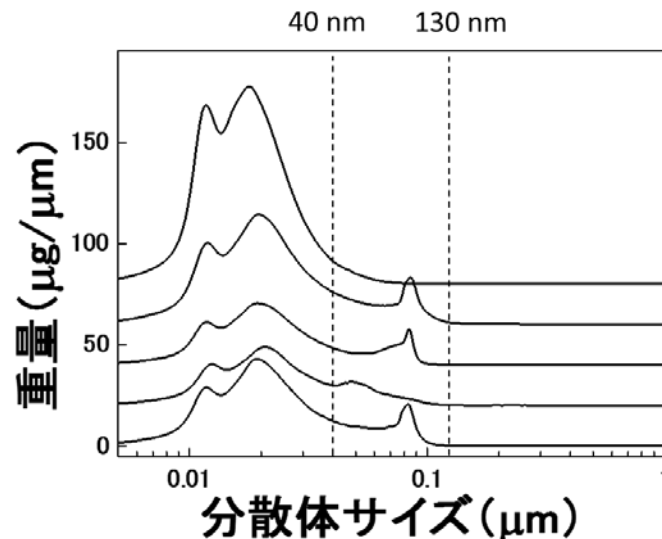


図2. 2. 1-3 ディスク式遠心沈降法による紡糸用SG-CNT/界面活性剤/水分散液中の分散体サイズ評価

このDCSによる分散体サイズの評価技術をマニュアル化し、ナノ安全炭素材料の安全性試験総合手順書の第IV章ナノ炭素材料の分散液試料の特性評価にて公表した。そのマニュアルを下記に記す。

#### IV-3 微分型遠心沈降による粒子径及び粒子径分布の評価-

##### 序文

この手順書では、液体中に分散されたナノ炭素材料の特性を評価する手順を示す。ここで評価する特性とは、粒子径分布を指す。

また本手順書における測定法は、微分型遠心沈降法とする。

##### 1. 適用範囲

測定の対象は液体中に分散されたナノ炭素材料凝集体である。

##### 2. 引用規格

この手順書では以下の規格を参照、又は引用している：

JIS Z8823-1 : 2001 液相遠心沈降法による粒子径分布の測定方法-第 1 部 : 測定原理及び指針

JIS Z8823-2 : 2016 液相遠心沈降法による粒子径分布の測定方法-第 2 部 : 光透過式



## 遠心沈降法

### 3. 用語、定義、及び記号

#### 3.1 用語、及び定義(計測法)

##### 3.1.1 微分型遠心沈降(DCS: Differential Centrifugal Sedimentation)

ある密度の溶液の表面に粒子試料を積層したとき、試料中の粒子の沈降速度が粒子径に依存することよりサイズ分離を行う方法。

##### 3.1.2 校正物質

装置で試料を測定する際に、あらかじめ粒子径が既知の標準物質を使用して装置で測定される粒子径の補正を行う。その補正に使用する標準物質を校正物質と呼ぶ。

##### 3.1.3 終末沈降速度

粒子に作用する遠心力と流体抗力が釣り合った状態で、静止液中を移動する粒子の速度。

##### 3.1.4 粒子径(ストークス径) $D$

実際に沈降する粒子と同一の密度、沈降速度をもちストークスの法則を満たす球形粒子に相当する径。

##### 3.1.5 粒子径分布、及びメジアン径

粒子径分布は粒子径に対する質量分布である。メジアン径は得られた質量分布を積算し、頻度の累積が50%になる粒子径である。

##### 3.1.6 ディスク

DCS装置において試料を遠心沈降速度によりサイズ分離を行うチャンバー。

##### 3.1.7 密度勾配液

ディスク内の溶液よりも密度の大きい試料粒子をディスクに積層すると、粒子はストークスの法則どおり沈降せず、試料全体が均一な溶液となって沈降する現象が起こる。試料をストークスの法則どおりに沈降させるため、ディスク内の溶液に密度勾配をつける。この溶液を密度勾配液と呼ぶ。

### 3.2 記号

$D$  粒子径(ストークス径)  $\mu\text{m}$

$D_{50}$  メジアン径  $\mu\text{m}$

## 4 原理

液中に分散された ナノ炭素材料 分散液において、粒径の大きいものは遠心力による沈降速度が大きく、粒径の小さな粒子は沈降速度が小さい。この現象を利用し、DCS 回転ディスクチャンバー内において粒子径に依存したディスク底部付近の検出部までの移動時間の違いが現れ粒径分級することができる。この時の粒子の速度  $v$  は Stokes 式の重力加速度を遠心加速度に置き換えることにより、以下の式で表すことができる。

$$v = dR/dt = (D^2(\rho - \rho_0)\omega^2 R) / 18\eta$$

ここで、 $D$  は試料の粒径、 $R$  は半径方向の距離、 $t$  は時間、 $\rho$ 、 $\rho_0$  はそれぞれ粒子および液体密度、 $\omega$  は角速度、 $\eta$  は液体粘度である。この式より、粒子が液体表面 ( $R = R_0$ ) から検出部 ( $R = R_f$ ) まで移動するのに要する時間から粒径を求めることができる。

$$D = \left( \frac{(18\eta \ln(R_f/R_0))}{((\rho - \rho_0)\omega^2)} / t \right)^{1/2}$$

## 5. 装置

### 5.1. 装置の種類

本手順書は市販のDCS装置を使用することを前提としている。

### 5.2 妥当性確認

標準物質などを使用して装置の妥当性をあらかじめ確認する。たとえば、よく値づけされたポリ塩化ビニルラテックスやポリスチレンラテックス標準物質を測定し、認証値と測定値が不確かさの範囲内で一致するかどうか評価をする。例えば平均粒子径が500 nm程度の単分散ポリ塩化ビニルラテックス標準物質を使って装置の妥当性を評価することが推奨される。測定値の認証値からの偏りは±10%以内で、繰り返しの再現性は相対実験標準偏差で10%以下が望ましい。

### 5.3 出力データ

装置は、質量基準粒子径分布および質量基準メジアン径が計算でき、その結果を出力する機能を持たなければならない。

## 6. 試薬と器具

### 6.1 試薬

ディスクを洗浄したり、希釈したりするための溶媒は微粒子、特に分散試料中の粒子よりも大きな微粒子を含まない清浄なものでなければならない。例えば、分散に使う溶媒を水にするのであれば、フィルターにより濾過されたいわゆる超純水を使用するとよい。

備考: この手順書では“超純水”を、“イオン交換フィルターや 0.2  $\mu$ m 以下のフィルターで精製された、電気抵抗率 18 M $\Omega$  · cm 以上で有機炭素濃度が 5 ppb以下の微粒子を含まない清浄な水”と定義しておく。

### 6.2 標準物質

標準物質の特性値に対してトレーサビリティが明言されているものを使用することが望ましい。

粒径標準物質として水に分散された500 nm程度のポリスチレンラテックスを使用することが推奨される。ただし、ポリスチレンラテックスは比重が低く、ナノ炭素材料凝集体の測定に用いる条件では測定できない。そのため、測定条件を合わせる場合は、トレーサビリティが明言されている粒子により値付けされている、ポリ塩化ビニルラテックスを使用する。どちらの標準物質も、凍らせたりして会合や沈殿が起きないように注意すべきである。

備考:この標準物質は測定時の校正物質としても使用する。

備考:ポリスチレンラテックスを標準物質として使用する際は、密度勾配液の条件を変えて行うとよい。

### 6.3 密度勾配液

ディスク内の溶液として密度勾配液を作製し、ディスク内の溶液密度を試料の沈降方向に向かって連続的に増加させる。密度勾配液としてショ糖水を使用する。

### 6.4 器具

通常の容器を使用してよい。測定時の分散試料のディスクへの注入は、通常市販のシリンジを利用することで問題ない。

## 7. 操作

### 7.1 装置の設置

装置は、清浄な環境に設置されるべきである。また、電気ノイズ、機械的振動、又は直射日光などを避けなければならない。

警告:DCS装置は光源として目に障害を与えうるレーザー光を使用している。入射光を直接見ないように、また、反射光が目に入らないようにしなければならない。設置されている場所に適用される安全規定を遵守しなければならない。

### 7.2 DCS 測定に用いる器具の洗浄

通常の使い捨て(ディスポーザブル)のシリンジを使用することが推奨される。汚染が確認された測定器具などは使用しない。

### 7.3 測定

#### 7.3.1 技能

DCS装置は、よく訓練され適切に操作できる者によって操作されなければならない。測定技量の有無は、例えば粒子径標準物質の認証値と一致する値を報告できるかどうかなどであらかじめ評価しておくべきである。

#### 7.3.2 測定環境

装置は清浄な環境に設置されることはもちろん、器具を取り扱う環境、試料調製を行う環境、又は測定者の実験衣なども清浄であることが推奨される。特に水は測定の邪魔をする塵埃を取り込みやすいので注意が必要である。

#### 7.3.3 DCS 装置の準備

安定したデータを取得するため測定前に装置の暖機運転をしておかなければならない。レーザーの安定度はレーザー装置の種類によって大きく変わるが、レーザー強度を安定させるため、通常は 15～30分間の暖機運転が必要とされる。

#### 7.3.4 測定と解析

分散試料は測定前、冷蔵（4℃）で静置保存して攪拌を避ける。測定時は、遠沈管を振らずに液面1 cm程度の部分から分散試料をシリンジで採取する。

装置の手順書に従って測定し解析する。

#### 7.3.5 記録

以下の実験条件を記録する：分散試料の情報、測定時刻、測定時間、装置の回転速度、使用密度勾配液、使用校正物質など。

以下の結果を記録する：装置の測定結果（時間 vs. 吸光度）から、解析により算出された粒子径分布（粒径 vs. 質量）および積算粒子径分布曲線より求められたメジアン径

### 8. 報告

以下の事項を報告する。：

#### 8.1 一般

- a) 分散試料を特定するための詳細情報（例：粒子試料の情報、分散試料の入手日、搬送方法）
- b) 測定日、測定者名、および測定機関名
- c) 装置の妥当性確認に用いた標準物質の情報（生産者名も含む）、および妥当性確認を実施した日付
- d) 分散試料の保存条件（例：保存温度、保存場所、保存期間）

#### 8.2 装置および実験・解析条件

- a) 装置名、型式、および製造者名
- b) 妥当性確認に用いた粒子径標準物質等と確認の結果
- c) ディスク等の洗浄条件
- d) 希釈した場合は希釈に用いた試薬の情報
- e) 可能な場合は分散試料中の粒子試料濃度
- f) 分散液の屈折率（文献値の場合は、文献情報）
- g) ディスクに入れた分散試料の容量
- h) 報告値の算出方法（例：平均の方法）

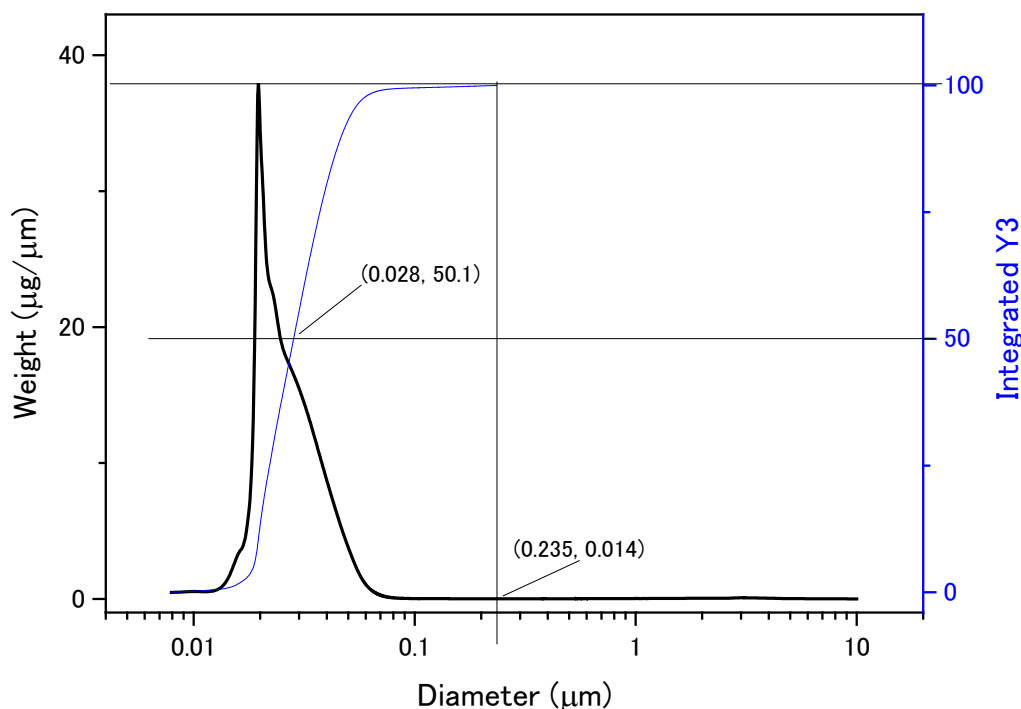
#### 8.3 結果

- a) 質量基準粒子径分布および質量基準メジアン径

### 附属書 A

実施例: eDIPS単層CNT試料におけるDCS計測結果例

図A. 1にeDIPS単層CNTの培地分散試料におけるDCSによる粒子径分布例を示す。メジアン径は0.028  $\mu\text{m}$ となった。



図A.1 eDIPS単層CNTの培地分散試料におけるDCSによる粒子径分布

#### (4) フロー型画像解析法による溶媒中のCNT分散体サイズの評価技術を開発

溶媒中の分散体サイズの評価手法として、フロー型画像解析法を検討し1  $\mu\text{m}$ ~1 mm範囲で計測する技術開発に成功した。このような測定範囲は $\mu\text{m}$ スケールのサイズの分散体を含むプレ分散液や、分散不良のCNT凝集塊を含む分散液等の評価に適していることが分かり、分散液の工程管理を行う上で重要となる(図2.2.1-4)。具体的には分散液の流動条件を検討し、数千~数万個の分散体の画像を撮影し、種々の形状パラメータ(フェレー長、ISO円径等)を用いて分散体のサイズ分布の計測手法を開発した。また、用途開発への応用として、CNTゴム複合材料の高性能化や、平坦性の高いCNTペースト塗工によるマイクロスーパーキャパシタ歩止まり(CNT膜微細加工収率)向上には、この分散体サイズが1つの指標となることを見出した。

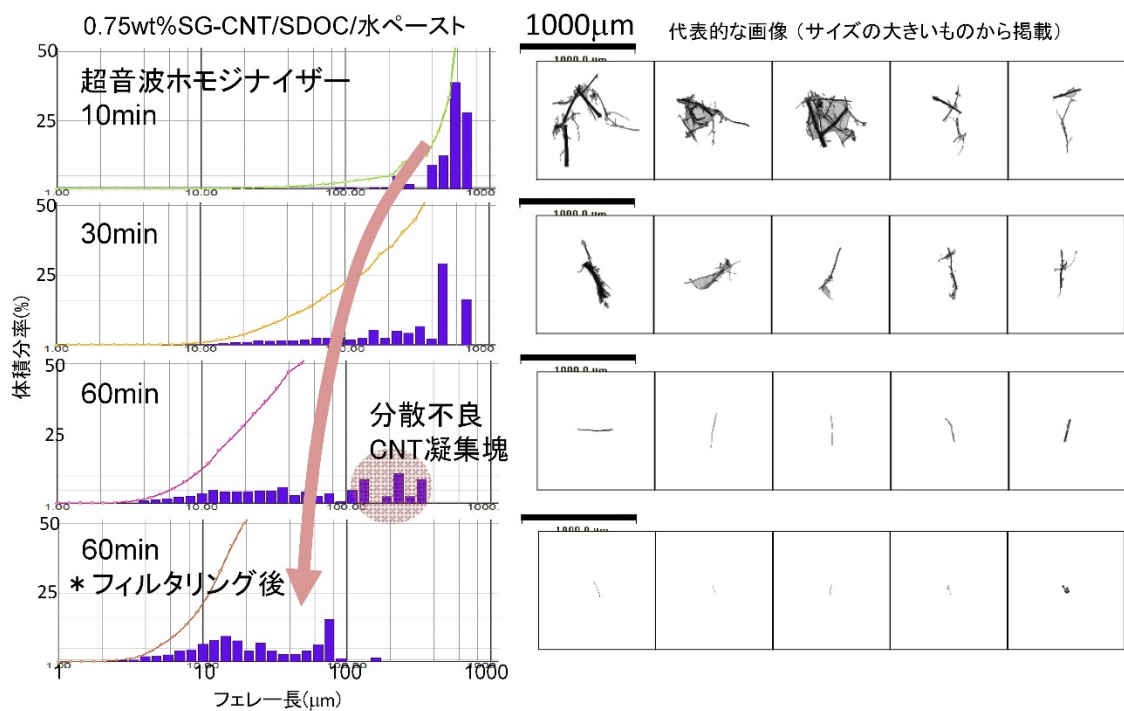


図2.2.1-4 0.75wt%SG-CNT/SDOC/水ペーストのフロー型画像解析法による分散体サイズ分布評価とその代表的な画像

#### (5) 分散液の電気特性を指標としたCNT分散形態を予測する技術を開発

分散液の電気特性を指標としてCNT分散形態を予測する技術開発に成功した。これまでCNT分散液の電気特性の報告例はあったが、分散液の電気特性とCNT分散形態の相関は明らかではなかった。そこで液導電率計と電気化学測定装置を用いて、分散時間を変化させたSG-CNT有機溶媒分散液の評価を検討した。その結果、分散時間の増大にともない分散液の導電率が上昇することを見出した(図2.2.1-5)。さらに、分散時間とともにCNTフレークのほぐれが進行することが顕微鏡観察から分かり、液導電率とCNT分散形態の相関を示すことができた。また、CNT有機溶媒分散液のインピーダンス評価についても検討し、液中でのCNTによる導電ネットワークのパーコレーションと分散液の電気特性の相関を明らかにした。これらの分散液の電気特性は簡便、短時間で定量的に評価できるため、分散液の工程管理を行う上で有望な指標となる。

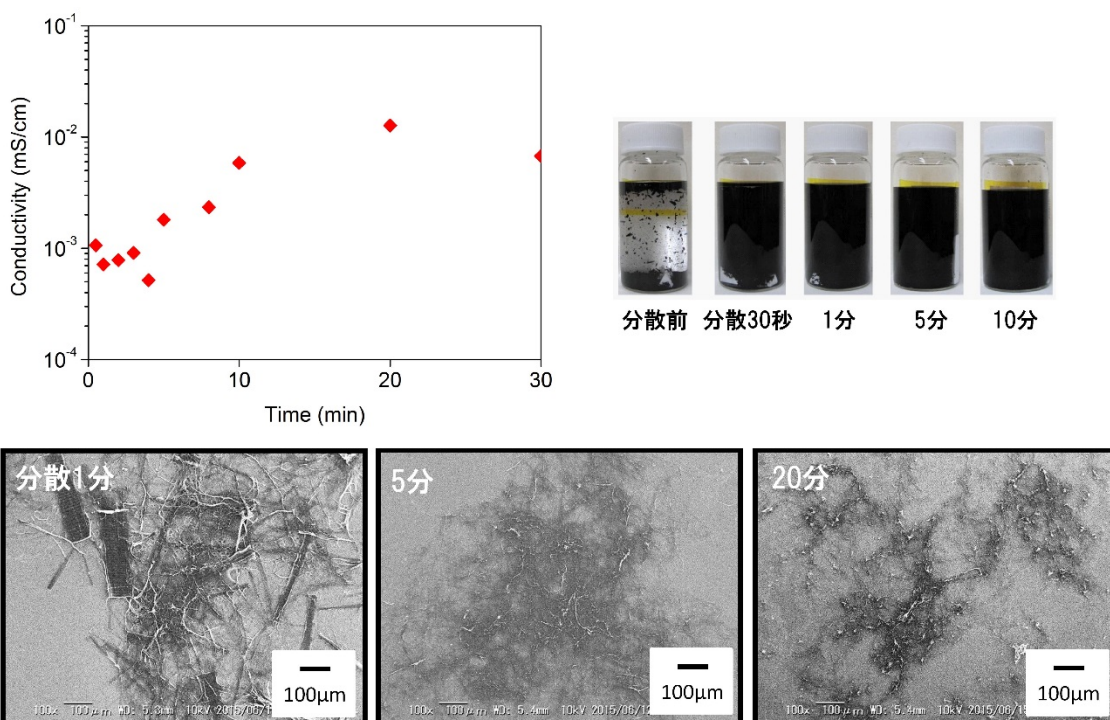


図2. 2. 1-5 超音波ホモジナイザーにより作製したSG-CNT/MIBK分散液の導電率と分散時間の関係、分散液写真、および分散体のSEM画像

(6) 分散液の粘度を指標としたCNT分散形態を予測する技術を開発

分散液の粘度を指標として分散液中のCNT分散形態を予測する技術開発に成功した。CNT分散液・ペーストを塗布、塗工、紡糸などの成形加工により部材にするために、粘度は重要な指標であり評価が行われてきたが、分散液の粘度とCNT分散体形態の相関は明らかではなかった。そこで二重円筒管回転粘度計と平行プレート型レオメータを用いて、分散時間を変化させたSG-CNT有機溶媒分散液・ペーストの粘度評価を行った。その結果、分散時間の増加にともない分散液の粘度が上昇した後に下降することを見出した(図2. 2. 1-6)。加えて、分散時間が増すにつれてCNTフレークのほぐれが進行することが顕微鏡観察から分かり、分散液の粘度とCNT分散形態の相関を明らかにできた。このような分散液の粘度評価は簡便に短時間で可能で、かつ定量的であるため、分散液工程管理の有望な指標となる。

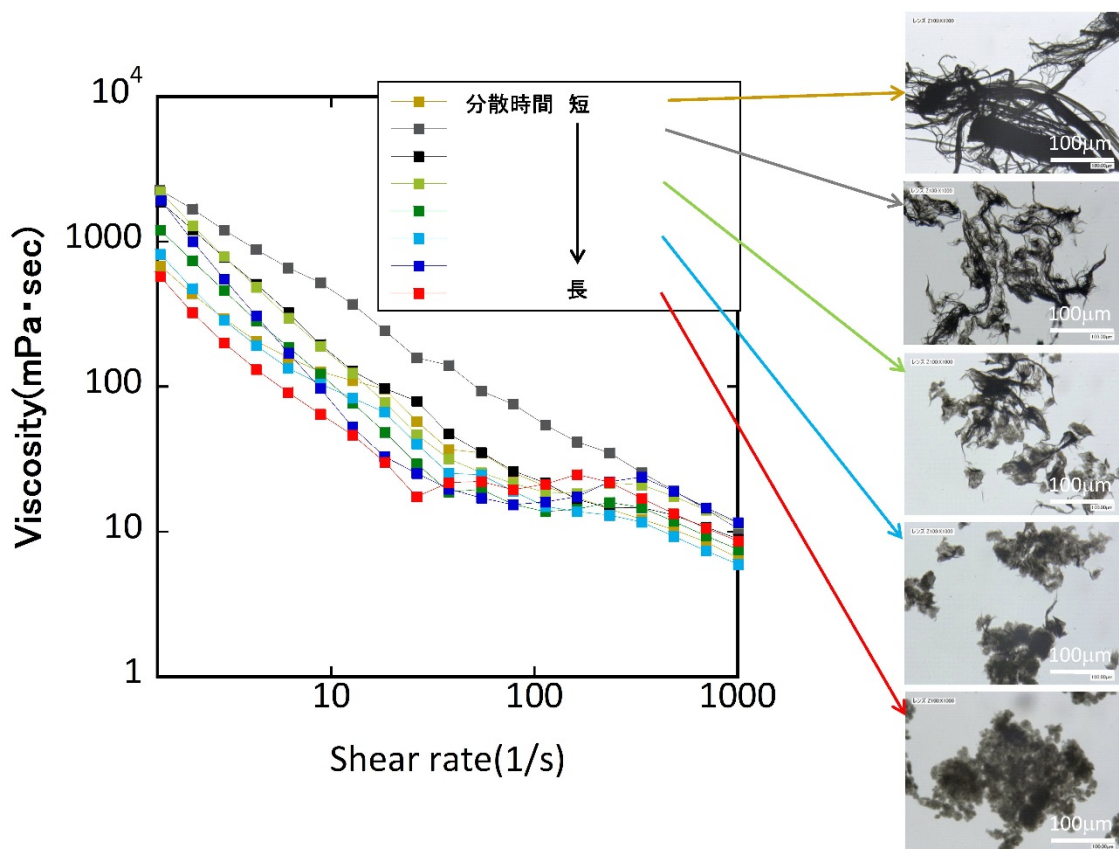


図2. 2. 1-6 分散時間を変化させたSG-CNT有機溶媒分散液の粘度と分散時間の関係、および液中の分散体のデジタル顕微鏡画像

CNT分散液・ペーストを製造する用途開発企業の要望に応じて、この粘度評価技術のマニュアル化を行い、そのマニュアル（下記に記載）を提供した。

#### 二重円筒型回転粘度計マニュアル

BROOKFIELD R/S plus REOMETER Double Gap Cylinder

0. 溶液のCNT濃度調整を行う（濃度は0.05～0.5 wt%程度で測定可能。粘度が高すぎると回転が止まり、測定ができないため）バッキーペーパー作製時の重量から実際の濃度を見積もり、希望の濃度に調整。

室温：25℃

1. 装置の立ち上げ（装置とPCを接続し電源を入れる）
2. 装置Utilities→Zero calibrationを行う（装置からサンプルホルダーとスピンドルが外れている状態で行うこと（図1））
3. PCの“Rheo 3000”を立ち上げ、測定条件ファイルを開く。





図1 サンプルホルダー（左）とスピンドル（真中）、それらを装着する前の粘度計（右）

4. サンプルホルダーにサンプルを20ml入れ、スピンドルを差し込む。この時サンプルの液面がスピンドル上部に見えることを確認（図2）。スピンドルを差し込んだ後は動かさないよう留意。



図2 スピンドルを差し込み溶媒を投入したサンプルホルダー上部

5. スピンドルを装置の軸先端に静かに差し込み、サンプルホルダーのねじを締め、ロックを下ろす（図3）。



図3 スピンドルを差し込んだサンプルホルダーを粘度計に装着する流れ

6. 測定を開始（測定システム（DG3 DIN））。例：フローカーブ測定：前処理ずり速度 $500\text{ s}^{-1}$ 、 $20\text{ s}$ →本測定ずり速度 $1\text{--}1000\text{ s}^{-1}$ 、 $60\text{ s}$
7. データをエクスポートする（CSV…エクセルフォーマット（international））を選択し、OKする。例えば、ずり速度と粘度（横軸：Shear rate(1/s)、縦軸：Viscosity(mPa・sec)）からグラフを作成すると相関が見やすい（図4）。

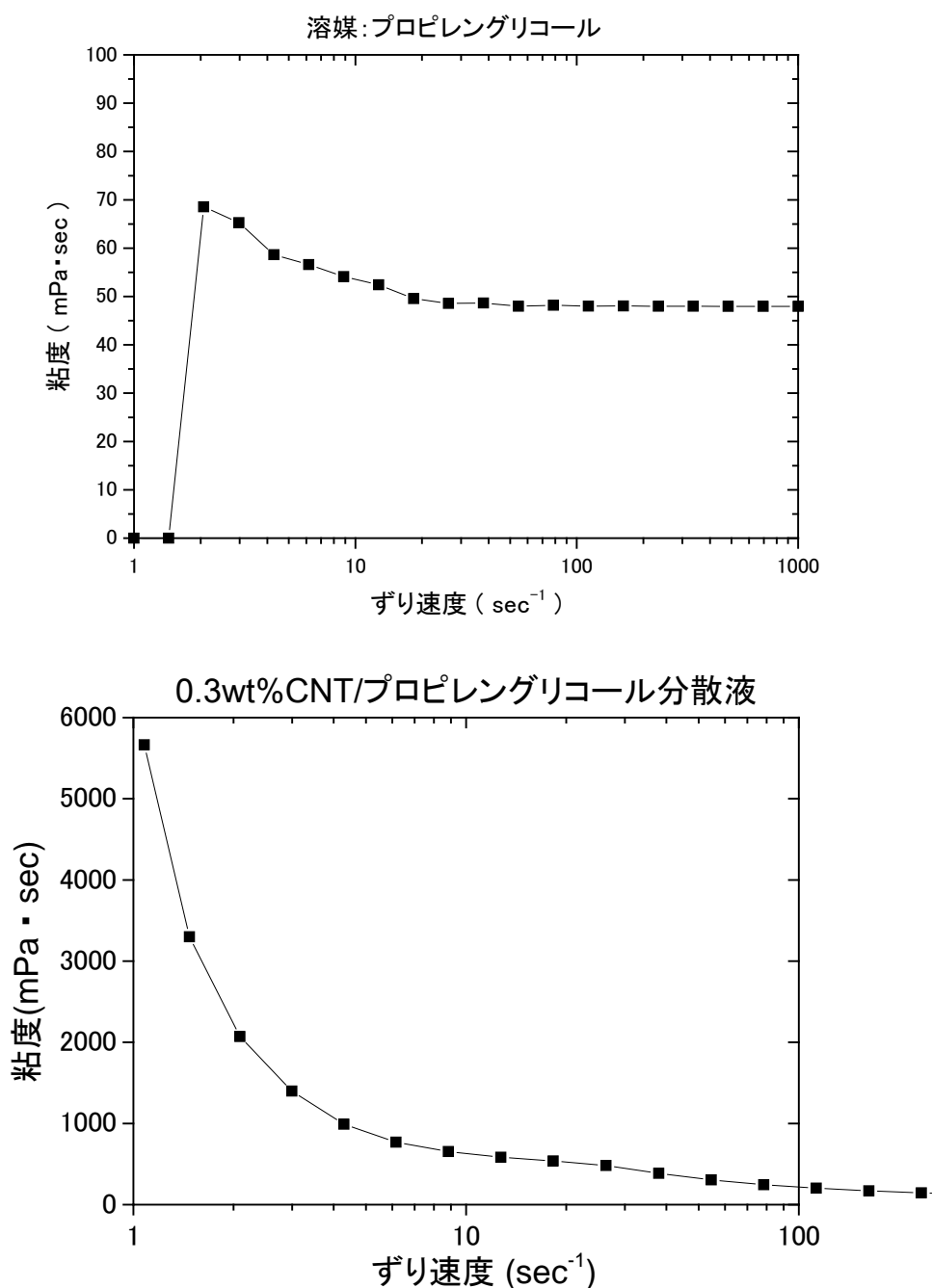
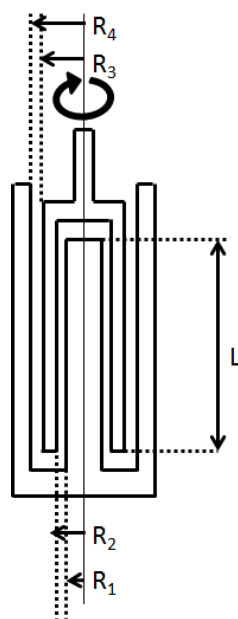


図4 ずり速度に対する試料粘度の依存性：  
 プロピレングリコール溶媒（上）、0.3 wt% CNT/プロピレングリコール分散液（下）

8. 装置の立ち下げ（装置とPCの電源を切る）
9. サンプルホルダーとスピンドルの洗浄と乾燥（エタノール等でCNTがなくなるまで洗浄する、ゴム・樹脂等含有溶液はMI BK、アセトン等でよく洗浄すること）

表 サンプルホルダーとスピンドルのサイズ

Measureing System	DG DIN
Length of measureing bob L [mm]	111
Inner radius of measureing cup $R_1$ [mm]	19.25
Inner radius of measureing bob $R_2$ [mm]	19.72
Outer radius of measureing bob $R_3$ [mm]	20.5
Outer radius of measuring cup $R_4$ [mm]	21.0



このような粘度評価技術を活用していく中で、CNT分散液・ペーストの粘度はそのCNT濃度に大きく依存することが分かった。したがって、試料の粘度とCNT濃度の評価により、分散液中のCNT分散形態をより正確に予測できることを明らかにした。そこで、CNT濃度を簡易に評価する手法として、ろ過によるバッキーペーパーの作製および重量測定のマニュアル化を行った。CNT分散液・ペーストを製造する用途開発企業の要望に応じて、このマニュアル（下記記載）の提供を行った。

## バッキーペーパー作製マニュアル

### 【1. 分散液の調製】

所望の分散液を用意（CNT濃度0.05～0.3 wt%程度が望ましい）

CNT濃度0.1 wt%の場合：10～20 ml分散液をろ過

→ 直径4 cm、厚さ数十 $\mu$ m程度のバッキーペーパー

### 【2. 分散液のろ過】

SIBATA 製ガラスフィルター（フィルターサイズ47 mm）を用意

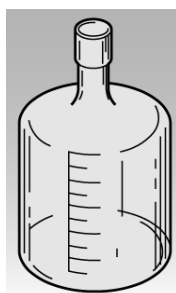
→ 溶媒受け用の「保存びん」と「ガラスフィルターベース」を接続

→ ガラスフィルターベースの上に、メンブレンフィルターを1枚のせる

（事前に天秤（A&D社製、最小0.01 mg測定可）でメンブレンフィルター重量測定）

溶媒が有機溶媒の場合：ミリポア製 JGWP 0.2  $\mu$ m

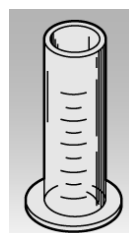
水の場合：ミリポア製 HVLP 0.45  $\mu$ m



保存びん



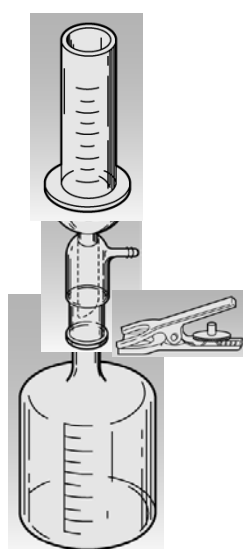
ガラスフィルターベース



ファンネル



クランプ



組み立て完成図

- メンブレンフィルターが一様に濡れるようピペットで溶媒を数滴垂らす
- ファンネルを取り付け、接続部分をクランプで固定
- ガラスフィルターベース横の接続口とダイアフラムポンプをゴムホースでつなぐ
- ダイアフラムポンプ電源を入れて吸引
- メンブレンフィルターが平らでしわがないことを確認
- 【1】の分散液をファンネル内に静かに注ぐ
- ファンネル内で分散液が均一になるよう、スパチュラで攪拌しながら吸引ろ過
- 分散液が全てろ過された後、ダイアフラムポンプ電源を切る
- クランプを外してファンネルを静かにフィルターベースから離す



ろ過後の様子

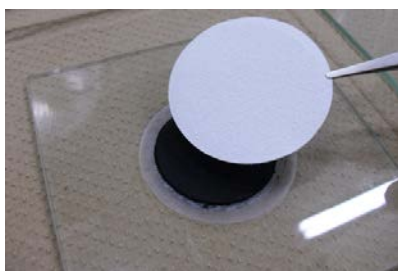


ダイアフラムポンプ

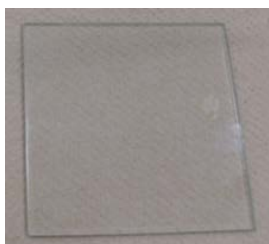
### 【3. バッキーペーパーの乾燥】

ろ過後、メンブレンフィルターにのったままで、まだ濡れているバッキーペーパー（\* 乾くと変形しはじめる）をガラス板の上に置く

- バッキーペーパーの上にもろ過と同じ種類のメンブレンフィルターを重ねる
- その上に重さ 1 kg の金属板をのせて加圧し、1 時間自然乾燥  
（M I B K 等の揮発性有機溶媒の場合）
- 金属板で加圧された状態を保ち、真空オーブンに入れて加熱乾燥  
（溶媒種に応じた乾燥時間を設定（M I B K : 180°C で 1 時間））
- 真空オーブンから金属板で加圧されたバッキーペーパーを取り出す
- 金属板を外して室温に戻す



ろ過後、まだ濡れているバッキーペーパーにメンブランフィルターを重ねる様子



10 cm角ガラス板



10 cm各金属板

#### 【4. バッキーペーパー重量の測定】

バッキーペーパーの上のせたメンブランフィルターを外す

→ 天秤（A&D社製）でメンブランフィルターにのったバッキーペーパーを秤量

→ 事前に測定したメンブランフィルター重量を引き、バッキーペーパー重量を算出

#### （7）単層CNT湿式紡糸中のCNT分散体評価法の開発

CNT単体の優れた電氣的、機械的性質を最大限に生かすことができるCNTの応用として、ファイバー化が知られている。本研究開発項目では、テーマ②-2-(f)において、CNT湿式紡糸を行い、良いCNT紡糸を得るために必要なCNT分散体の条件を明らかにする評価法の開発をおこなっている。それを受けて、本研究テーマでは作製されたCNT紡糸を構成するCNTの長さを遠赤外吸収法によって測定し、CNT系のヤング率、破断強度、導電率と比較検討した。

図2.2.1-7に、濃度0.28 wt%のSG-CNTのコール酸ナトリウム（SC）ミセル水溶液から作製されたCNT系の写真を示す。CNT分散液から凝固液（イソプロパノール）に注入後の写真である。ここでは、分散液を作製する際に、超音波分散時間を10分から60分まで変化させた。図から明らかなように、10分-30分超音波分散させた分散液からは良好な形状をもつCNT系が作製できたが、60分分散させた分散液から得られた試料はファイバー状を示さなかった。作製されたCNT系の走査型電子顕微鏡（SEM）像はそれぞれの写真に挿入図として示している。良好なファイバー形状を示した分散時間10分-30分試料については、CNTの配向度合が60分の資料と比較して良いことがわかる。

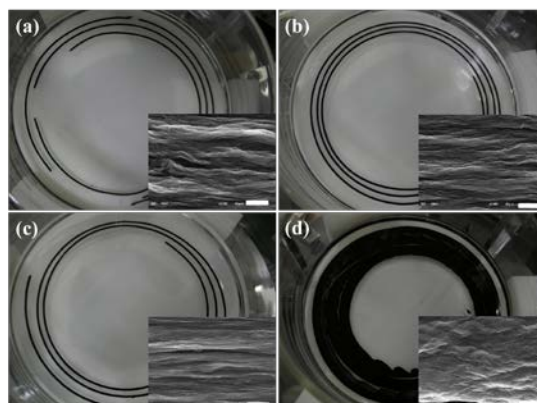


図 2.2.1-7 SG-CNT-SC 系の写真。超音波分散時間はそれぞれ (a) 10 分、(b) 15 分、(c) 30 分、(d) 60 分

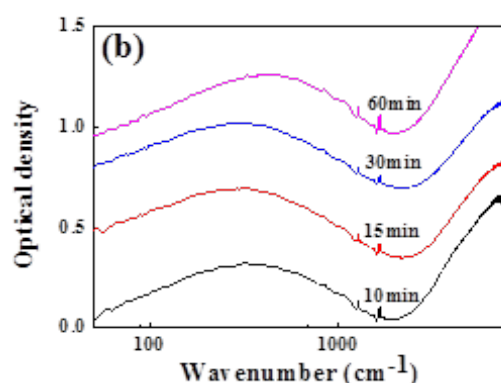


図 2.2.1-8 SG-CNT-SC 系を構成する CNT を薄膜化した試料の遠赤外スペクトル。超音波分散時間はそれぞれ (a) 10 分、(b) 15 分、(c) 30 分、(d) 60 分

図 2.2.1-8にはそれぞれのCNT系を構成するCNTを薄膜化した試料から得られた遠赤外吸収スペクトルを示す。ブロードで強度の強いピークがそれぞれ $342, 300, 311, 420 \text{ cm}^{-1}$ に観測されている。分散時間が増えるにつれて、ピーク位置は高波数側にシフトする傾向があることがわかる。アンテナ効果によりCNT長さが短くなると遠赤外吸収ピーク位置は高波数シフトすることから、超音波分散時間が長くなるにつれて、CNT長さが短くなっていることを、これらの実験結果は示唆している。

同様の実験をCNT濃度 $0.20 \text{ wt}\%$ においてもおこない、作製したCNT紡糸のヤング率、破断強度、導電率と、遠赤外吸収ピーク位置から見積もったCNT長さ( $L_{\text{eff}}$ )の関係をプロットした(図2.2.1-9)。明らかに、CNT紡糸の機械的、電気的特性と $L_{\text{eff}}$ の間には正の相関関係があることがわかる。つまり、糸を構成するCNTが長いほど特性が良いことがわかる。

さらにSG-CNTに加え、1.0 nmから2.0 nmの平均直径を持つeDIPS-CNTをもちいて同様の実験をおこなった。図2.2.1-10はそれらすべての試料について、作製したCNT紡糸のヤング率、破断強度、導電率と、 $L_{eff}$ の関係をプロットしたものである。単層CNTの種類と分散時間を問わず、紡糸特性は $L_{eff}$ と正の相関関係があることを明確に示している。つまり、より良い機械的ならびに電気的特性を持つCNT紡糸を作製するためには、合成段階でより長いCNTを選択することと同時に、CNT長さを保ったまま溶媒に分散させることが非常に重要であることがわかる。そして、アンテナ効果を利用した遠赤外スペクトル測定法は、複合材を構成するCNTの長さ評価法として非常に有効であることを示すことに成功した。

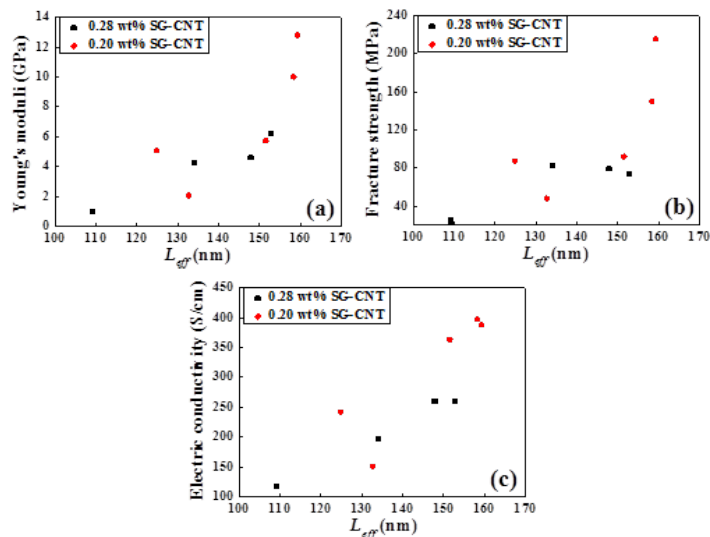


図 2.2.1-9 SG-CNT 紡糸の (a) ヤング率、(b) 破断強度、(c) 導電率と、遠赤外吸収ピーク位置から見積もった CNT 長さ ( $L_{eff}$ ) の関係

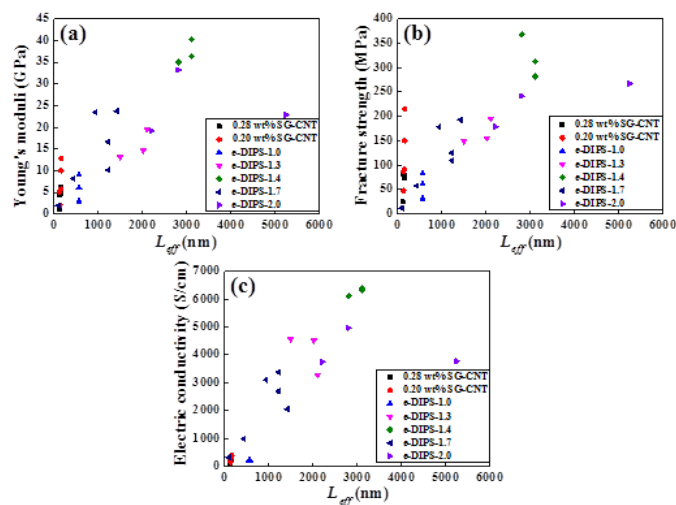


図 2.2.1-10 SG-CNT および eDIPS-CNT 紡糸の (a) ヤング率、(b) 破断強度、(c) 導電率と、遠赤外吸収ピーク位置から見積もった CNT 長さ ( $L_{eff}$ ) の関係



### (8) 分散液中のCNT分散体の形態を直接顕微鏡観察する技術を開発

分散液中のCNT分散体の形態を直接顕微鏡で観察する技術開発に成功した。従来、CNT分散体の形態観察は分散液から取り出し乾燥させた試料を用いて行われていたが、一度乾燥させると、その際にCNTの凝集が起こりやすく、液中とは異なる形態を観察してしまう場合がしばしばあった。そこで、分散液をガラス基板の間に設置し密封して光学顕微鏡による観察を検討した。ただし、液中であってもCNT濃度に依存して分散体どうしの凝集が起こり観察しづらくなるため、溶媒での希釈条件を調べた。その結果、焦点深度の深いデジタル顕微鏡を用いると、液中の分散体を直接観察でき、CNTフレークのほぐれ具合を評価できることを見出した(図2.2.1-11)。このような分散液中のCNT分散体の直接観察は簡単に短時間でできるため、分散液の工程管理を行う上では有望な評価技術である。

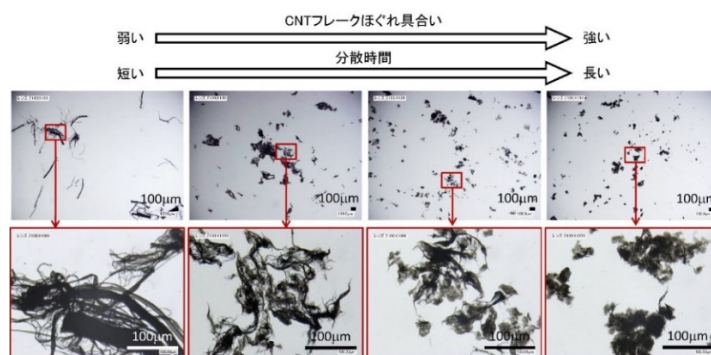


図2.2.1-11 分散時間を変化させたSG単層CNT有機溶媒分散液：デジタル顕微鏡画像による液中の分散体直接観察

### 3) 成果のまとめと今後の展開

#### (成果の達成度)

本研究テーマに関連する基本計画およびNEDOプロジェクト実施方針における最終目標は以下のとおりで、以上に報告したようにこれらに関してすべて達成した。

#### 最終達成目標

(a-1) 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。

(a-2) 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 μmの空間精度で、またと電位を0.5 mVの精度での評価できる手法を開発する。

(a-1) : 達成

(a-2) : 達成

(まとめ)

溶媒中のCNT分散体評価技術として、サイズ分布、バンドルの間隔・ほぐれ、分散液の導電率・粘度の評価手法の開発に成功した。これらを活用しナノ炭素に最適な分散体開発の指針を策定し、評価技術をマニュアル化して外部機関に提供した。

(今後の展開)

開発した溶媒中の分散体評価技術を活用して、用途開発企業のCNT分散液の開発および量産を支援し、CNT分散液の実用化を加速させる。本プロジェクトで得られた評価技術および情報資産は産総研のCNTアライアンス事業に引き継ぐ。

## 2. 2. 2 「母材中の分散体評価技術開発」(②-2-(b))

### 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) 複合材料中のCNT分散状態を2  $\mu\text{m}$ の分解能で可視化する評価技術を開発
- (2) 複合材料中のCNT分散状態を定量評価する評価技術を開発
- (3) 複合材料中のCNT分散状態を可視化する評価法の感度を最大化する技術の開発
- (4) ロックイン発熱解析による破断強度を推定する技術の開発
- (5) 射出成形体中のCNT分散体の分散状態を可視化する技術
- (6) 分散不良状態のCNT複合材料断面を観測する技術の開発
- (7) 粗視化シミュレーションを用いたCNT分散状態シミュレーション技術を開発

これらの開発した評価法は、国内の用途開発企業などで作製したCNT複合材料等に適用し、各企業からのフィードバックを得ることで、本評価手法のさらなる洗練化をおこなった。具体的には、多層CNT樹脂複合材やCNT炭素繊維複合材など7社、1研究機関が作製した計26試料について評価をおこなった。

### 2) 研究開発成果

#### (1) 複合材料中のCNT分散状態を2 $\mu\text{m}$ の分解能で可視化する評価技術を開発

CNTと樹脂やゴムなどの複合材料は、その高機能性(電気伝導性・熱伝導性・機械強度・耐熱性・耐薬品性・耐熱水性・耐候性等)を活かした様々な実用化製品群が想定されており、単層CNT実用化の為には、その特性の向上および歩留りの改善が非常に重要と考えられる。一方で、多数のCNTを添加する事によりその機能が発現しているこれらの複合材料中のCNT状態は、一般的にパーコレーションと呼ばれる理論体系で一般に理解される事が知られている。しかし、CNTが持つ多様な特性(直径・カイラリティ・長さ・表面状態・半導体金属比・形状・バンドル状態・凝集体サイズ・凝集体形状・空間配置・空間密度・配向性等)により、そのバルク物性を実験前に予測する事は困難である。そこで本研究項目では、従来は困難であった、複合材料中のCNT分散状態を、10  $\mu\text{m}$ の分解能で可視化する評価技術の開発を目的として研究を行った。

一般的にCNTとの複合材料は、濃い黒色の試料として作製されるため、通常強力な評価手法となり得る各種分光手法の適用が困難である。そこで我々は、CNTが複合材料中で形成するネットワーク構造に着目し、それらCNTが形成する導電経路に電流を印加し、そこからのジュール発熱を観測する事で、直接的に内部のCNT構造を観測する手法を確立する事に成功した。そこで重要となるのは、通常発熱分布を計測するのに使われるサーマル顕微鏡では無く、「ロックイン発熱解析法」を用いたことである。



**ジュール熱(交流)と背景熱(直流)の(周波数)分離**

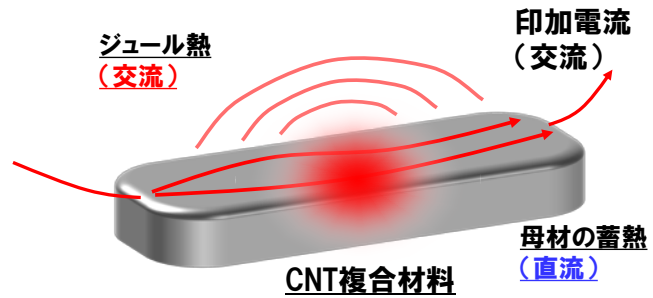


図 2.2.2-1 CNT 複合材料の典型例と、ロックイン発熱解析の測定コンセプト

通常、樹脂やゴムとの複合材料である CNT 複合材料へ電流を印加し、ジュール熱を発生させると、発生した熱が周囲の母材中へ拡散・蓄熱し、試料温度の大きな上昇が見られる。この蓄熱成分が、CNT ネットワーク構造が発するジュール熱成分と比較して非常に大きいため、一般的なサーマル顕微鏡を用いる方法では、CNT 複合材料の内部構造を観測する事は困難である。

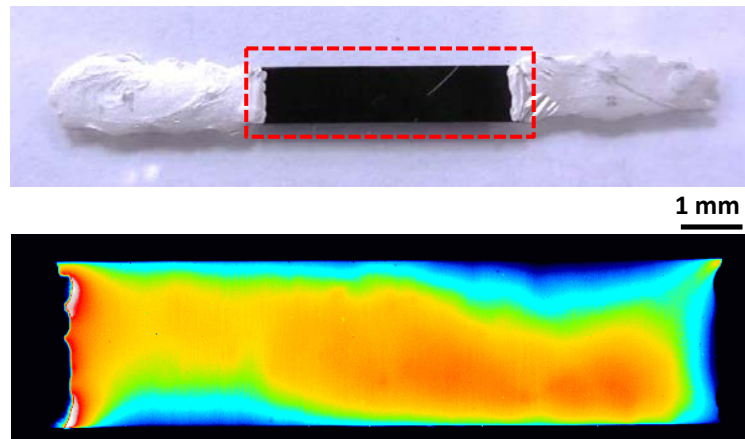


図 2.2.2-2 通常のサーマル顕微鏡での観測例

図 2.2.2-2 には、通常のサーマル顕微鏡で観察した実例を示しているが、光学顕微鏡像(上)中の赤点線で囲まれた領域が、サーマル顕微鏡像として観察されている(下)。面内構造として、一部発熱が強い領域と弱い領域、電極近傍の入力部発熱構造などが観測されているが、これらから CNT の複合材料中の分散構造を決定する事は不可能である。同一の試料を、我々のロックイン発熱解析法で観測したものを図 2.2.2-3 に示した。図中の左から 0.8 倍、4.0 倍、8.0 倍の上から赤外線像、強度像、位相像である。通常のサーマル顕微鏡では全く観測されなかった CNT 複合材料内部の、局所構造に起因する発熱分布が明瞭に観測されている。特に、強度像中の矢印で示した部分においては、試料を横断するような破

断構造が観測されており、その高抵抗面を電流が横断する際の高抵抗経路の入出力部への電界集中に起因する発熱ペアが観測されている。このような局所的な高抵抗部は、CNT濃度の偏在やネットワーク構造の接続不良に起因しており、いかにこのような局所的なCNT分布の偏在を防止し、均一なネットワーク構造を実現するかが、様々なバルク物性値を最大化する上でも重要となる。本手法では、その様な局所構造を、10分程度の短時間で、数センチから数ミクロンのマルチスケールで、かつ非破壊に観測する事が出来る。また、この手法は、試料の制限としては、導電性の有無のみが重要であり、CNTに限らずナノカーボン以外をも含む様々なナノ材料の分散状態を可視化する手法となり得る、非常に重要な評価法である。

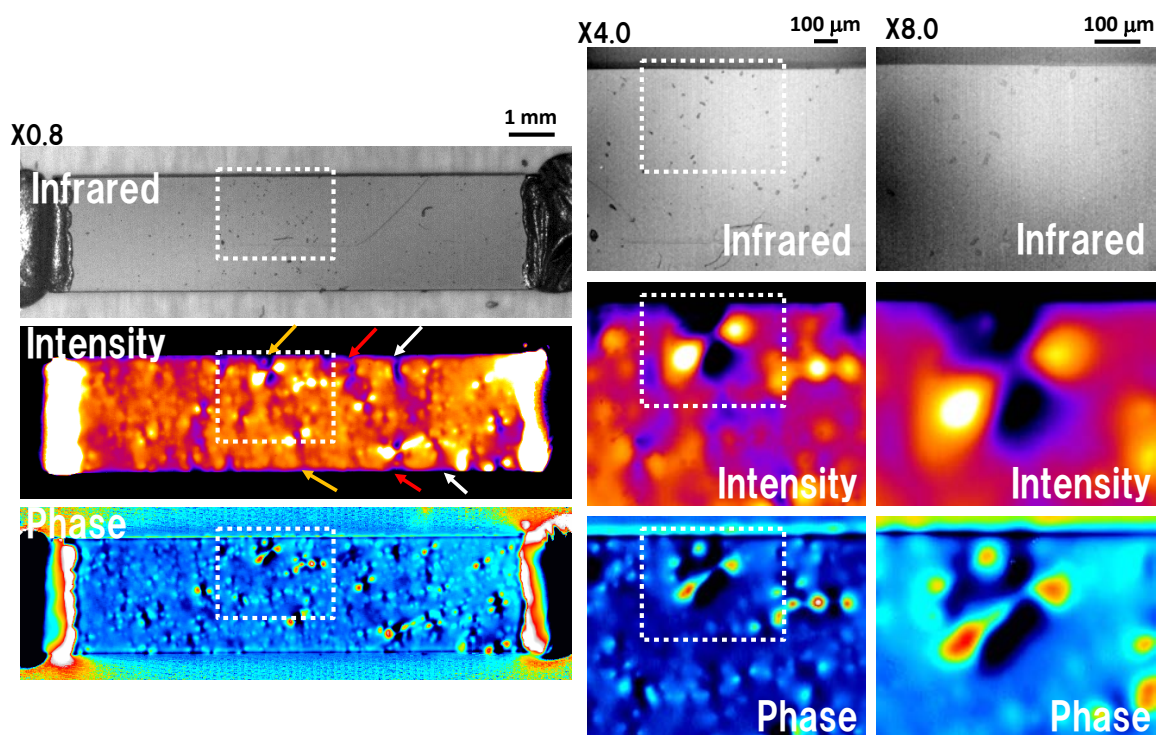


図 2.2.2-3 ロックイン発熱解析法による観測例。  
左からそれぞれ、0.8倍、4.0倍、8.0での観測例である。

上記のようにCNTの複合材料中の分散状態を可視化する手法として有効なロックイン発熱解析法は、試料を薄膜化し深さ方向の情報を制限する事で、その面内の空間分解能を最大化する事が可能である。図 2.2.2-4 には、薄片化した試料の後方照射光顕像とロックイン発熱像を示している。光学顕微鏡像では、CNTの有無自体は判別可能であるが、その複雑なネットワーク構造のどの部分が電流経路として選択されるかを解析する事は不可能である。これは、その複雑な構造自体が原因の一つであるが、最も重要な点としては、画像解析からではCNT同士の接合状態を計測できない点である。その為、光学像を元にして回路シミュレーションを行っても、それぞれの接点における接合状態が不明なため、正確なバルク物性値をシミュレーションする事は出来ない。図 2.2.2-4 の右に示したロックイン発熱像



では、複雑なCNTネットワーク構造中のどの部分が電流経路として選択されたのかが一目瞭然である。またその電流経路は、CNT自体の抵抗と接合状態の抵抗を全体として最小化するように選択されており、最小2  $\mu\text{m}$ の微細CNT経路の可視化に成功している。

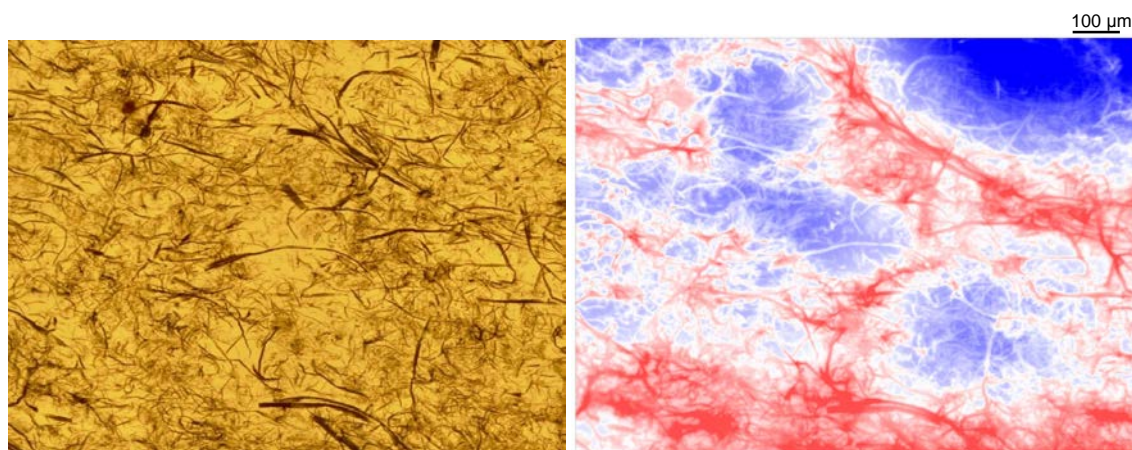


図 2. 2. 2-4 薄片化試料における光学顕微鏡像（左）とロックイン発熱像（右）

#### （2）複合材料中のCNT分散状態を定量評価する評価技術を開発

CNT複合材料のマルチスケールの可視化技術において、その導電性ネットワーク構造の分散状態を定量的に評価可能な事が、プロセス工程の方向性の決定やバルク物性のさらなる向上においては非常に重要となる。ロックイン発熱解析技術を用いた可視化技術は、実際の試料の実空間CNT分散状態が可視化されるため、その発熱画像の強度分布を解析する事で、簡便に複合材料中のCNT分散状態を定量評価する事が可能である。

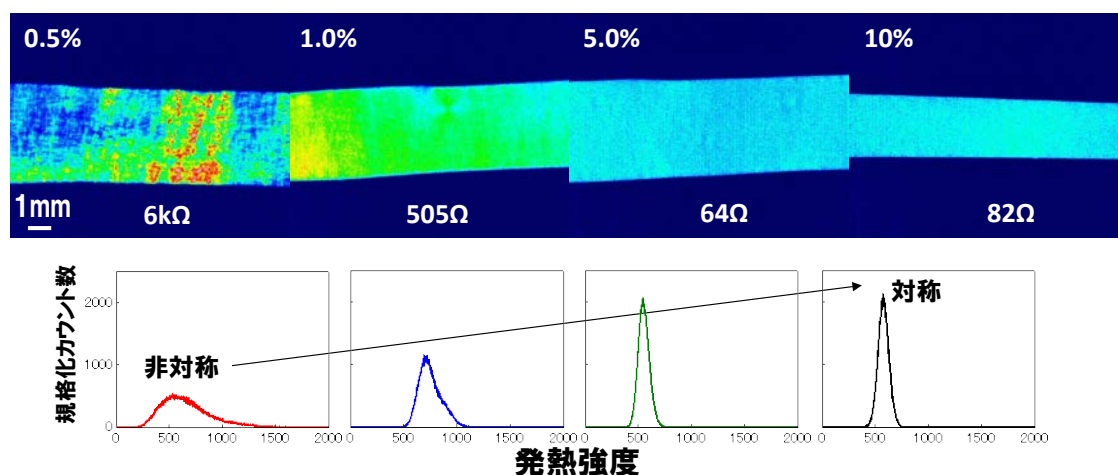


図 2. 2. 2-5 CNT濃度の異なるフッ素ゴム試料の強度像および発熱分布

図 2. 2. 2-5 に示したのは、CNTとフッ素ゴム（FKM）の複合材料において、CNT濃度を徐々に増加させていった際の、ロックイン発熱強度像である。これらから明らかなよう

に、添加するCNT濃度を増加させていく事で、単位体積当たりのCNT量が増加する為、より緻密なネットワーク構造を形成する事が可能となり、それらを反映して発熱画像も、CNT濃度の増加と共に、より均一な発熱画像が観測されている。前項で示したように、局所的なCNT濃度の不足やネットワーク構造の不良は、局所的な高抵抗部位を形成する為、バルクの抵抗値とバイアス電力で決まる平均発熱強度よりも相対的に強い発熱を示すこととなる。

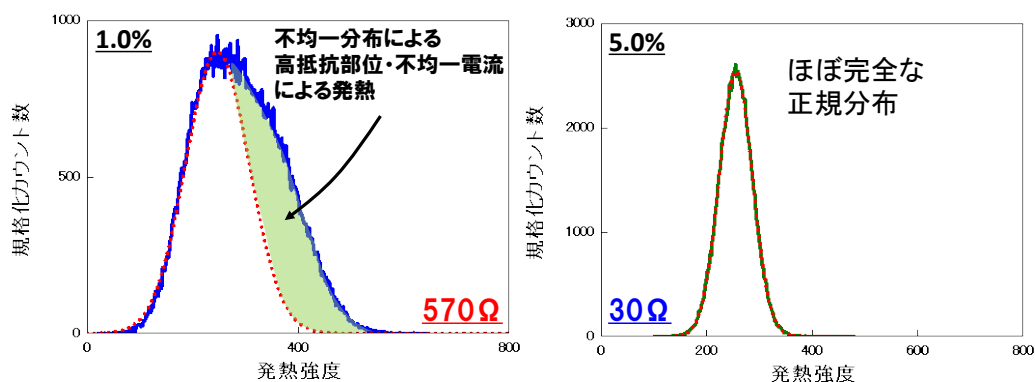


図 2. 2. 2-6 1.0%および5.0%の時の発熱強度分布の比較

図 2. 2. 2-6 に示したのは、濃度の少ない1.0%の時の発熱分布と、5%の時の発熱強度分布の比較である。均一な発熱画像が観測されていた高濃度試料においては、発熱強度分布もそれを反映して均一な発熱強度分布を示しており、図中点線で示したように、ほぼ完全な正規分布を示している。これは、すでに十分なネットワーク構造が形成されており、各局所点における発熱強度の差が、既に統計的なCNTの空間バラツキの範囲に収まっている事を示している。一方で、低濃度試料である1.0%試料においては、明らかに高濃度試料とは異なる強度分布を示しており、特に高発熱強度領域においてその差は顕著である。発熱分布を再び正規分布でフィッティングを行うと、高強度領域の分布が正規分布よりも押し上げられ、大きなテイル構造を有している事が分かる。これは、不均一分布時に予想される局所的な強い発熱構造を起因としており、これらの発熱分布の差異を定量化する事で、各複合材料中のCNTネットワーク構造を定量化する事が可能であることを示している。

図 2. 2. 2-7 に示したのは、各試料を統計解析した際の、非対称パラメータを縦軸に、横軸に標準偏差をプロットしたものである。歪度や尖度は、ある統計分布において、平均値からの正負の分布の相対的な非対称さを示しており、これらの値が大きいほど、その統計分布が非対称であることを直接的に示している。プロットから明らかのように、これらの非対称パラメータが小さいほど正規分布に近づくことを示している事から、CNT濃度変化試料中のネットワーク構造の偏りも、この非対称パラメータに含有されている。

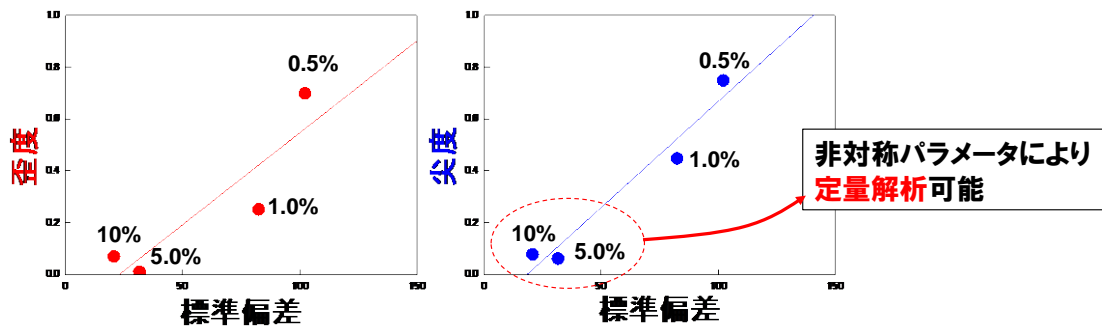


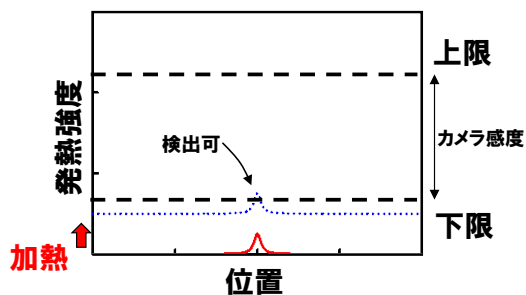
図 2.2.2-7 非対称パラメータと標準偏差を用いた、CNT分布の定量解析

この様に、ロックイン発熱解析における発熱強度分布の統計解析を行い、その分布形状を定量化する事で、実際の個別試料中の導電ネットワーク構造を定量評価する事が可能である。また、実際にはある同一濃度の試料において、プロセス条件に依存した統計解析を行い、非対称パラメータを最小にするようなプロセス条件を探索する事が、CNTを含むナノ材料の複合材料開発においては重要となる。

### (3) 複合材料中のCNT分散状態を可視化する評価法の感度を最大化する技術の開発

CNT複合材料を含む導電性材料をロックイン発熱解析で可視化する際に、その分解能を決めているのは、繊維状に分散されているナノ材料と、母材の非発熱領域とのコントラスト差である。その際に特に気を付けなければいけない点は、ロックイン画像では発熱が観測されない母材領域も、実際には大きな蓄熱成分を有しており、高い実温度を有している点である。これは、半導体の故障解析でロックイン発熱解析が用いられる際とも大きく異なっており、それに伴い感度を最大化する方法も大きく異なっている。

#### 半導体故障検査



#### 複合材料評価

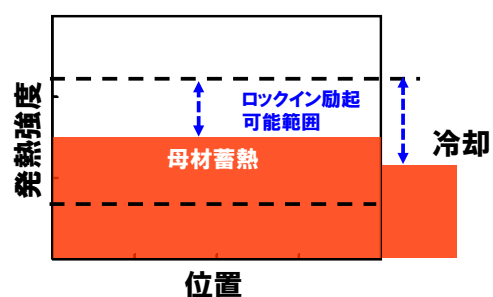
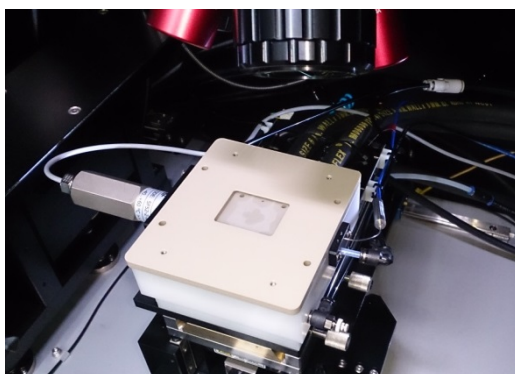


図 2.2.2-8 半導体故障検査と複合材料評価の測定原理の差異

図 2.2.2-8 に示したのは、半導体の故障検査における状況と、CNTを含めた複合材料評価を行う際のロックイン発熱の状況を示した模式図である。一般的に、半導体の故障検査においては、ある1点の微弱な発熱スポットを、カメラの感度下限を制限として検出を行って



いる。あまりに発熱が微弱な際には、発熱強度がカメラ下限を下回るため、ベースの発熱強度のかさ上げの為に、試料全体を加熱し、カメラ感度内に微小スポットからの発熱を到達させることで感度の向上を図っており、基本的には加熱すればするほど、発熱解析の分解能が向上する事になる。一方で、導電性の複合材料評価の際には、カメラ自体にはロックイン解析で除外される強い背景熱も到達しており、カメラ感度上限と背景熱の差異が、交流バイアス信号で励起されるCNTネットワーク構造の検出に用いる事が可能なカメラ感度範囲に当たる。そのため、複合材料の発熱が余りに強い場合には、交流励起可能な領域が存在しないため、ロックイン発熱画像の著しい感度の低下が見られる。



## 自作試料ホルダー

図 2. 2. 2-9 温度・雰囲気制御機能を備えた、開口型試料ホルダー

そのため我々は、複合材料のロックイン発熱解析法の感度を最大化させるために、独自の感度向上手法の確立および試料ステージの開発を行った。図 2. 2. 2-9 に示したのは、実際の特注試料ステージの写真である。この試料ステージは、 $-20^{\circ}\text{C}$ から  $70^{\circ}\text{C}$ までの範囲で温度制御が可能であり、窓材を有しない開口部分を備えている。特に重要な点は、マイナス温度範囲にまで冷却した際にも、開口部からの空気の侵入により結露を起こさないための乾燥ガスの導入・排気方法の確立である。温度制御にはペルチェ素子による電子制御、ガスは任意ガス雰囲気が選択可能であり、試料ステージ下部の露点計により、結露温度の制御をしつつ、ガスによる試料自体の昇温を防いでいる。

図 2. 2. 2-10 に示したのは、実際この試料ステージを用いて測定したロックイン発熱画像の温度依存性である。それぞれ、 $-20^{\circ}\text{C}$ ・ $20^{\circ}\text{C}$ ・ $70^{\circ}\text{C}$ での発熱強度像を示しており、明らかに温度低下に伴って、発熱画像の分解能の向上が見られている。また、マイナス温度においても結露に起因する水結晶の粒子状斑点は観測されていないため、開口試料ステージが設計通りに機能している事を示している。これら各温度の発熱強度分布を各強度におけるカウント数に対してプロットしたものを図に示している。これらの発熱強度分布も、発熱画像の分解能向上を反映し、温度の低下に伴って最大輝度・平均輝度の向上が見られている。この時の最大輝度と最小輝度の差異が、複合材料のロックイン発熱解析の最大分解能に相当

する為、我々の温度・雰囲気制御ロックイン発熱解析法により、最大感度が大幅に向上したことが分かる。

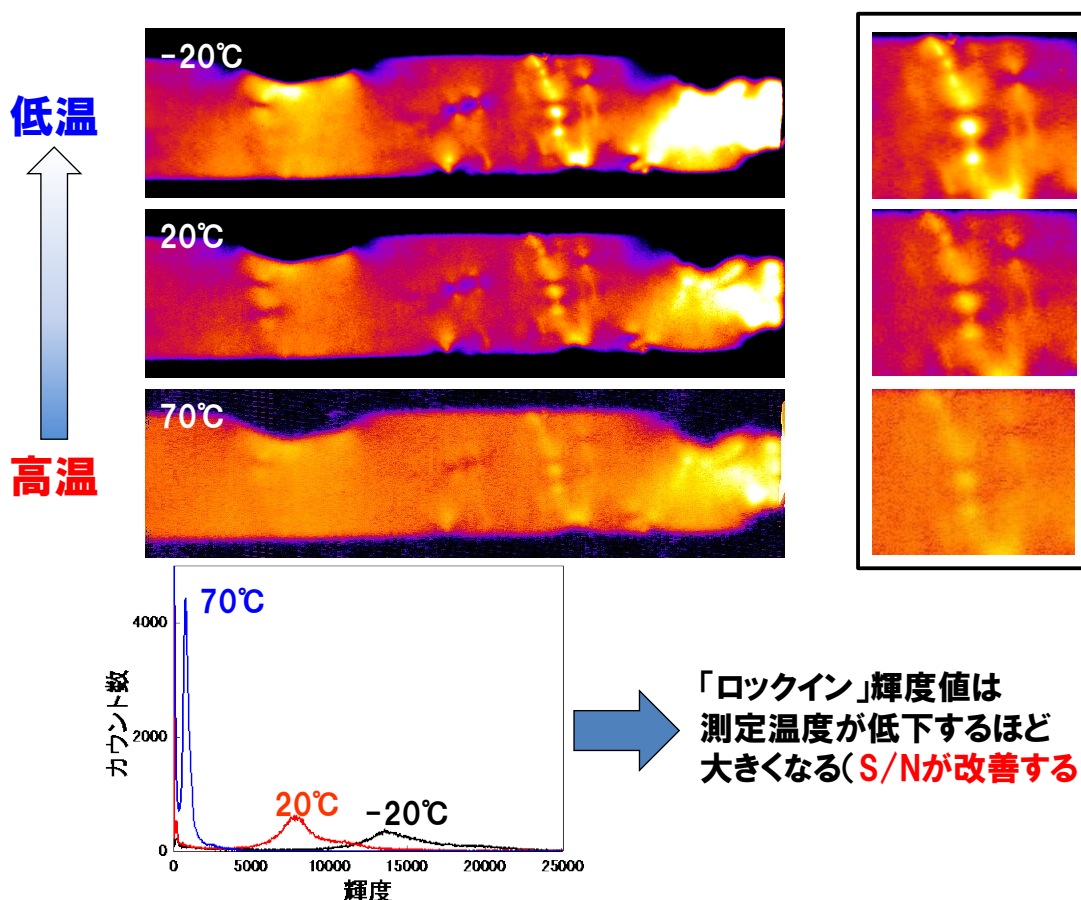


図 2.2.2-10 発熱強度像の温度依存性、およびその時の発熱輝度分布

#### (4) ロックイン発熱解析による破断強度を推定する技術の開発

これまで、ロックイン発熱解析法を用いたCNT複合材料における基本的なネットワーク構造可視化技術について示してきたが、これらの発熱構造が実際に複合材料の内部構造を反映しているかの証拠の一つとして、複合材料の機械強度との相関性が挙げられる。ゴムや樹脂の高分子にCNTを添加した複合材料においては、破断強度や引っ張り強度など、各種の機械特性の著しい向上が見られることが一般的である。しかし、それらの機械強度のメカニズムについては、多数の試料の繰り返し測定からの推定が必要であり、プロセス条件の最適化も容易ではないため、CNT複合材料を実用化する上での時間的な制約の大きな要因の一つとなっている。その為、ロックイン発熱解析を用いる事で、迅速にCNT複合材料中のCNTネットワーク構造を可視化し、バルク物性に寄与するネットワーク構造を特定・改善する事は、プロセス工程の最適化に要する時間を大幅に短縮し、CNT実用化に大きく寄与すると期待される。

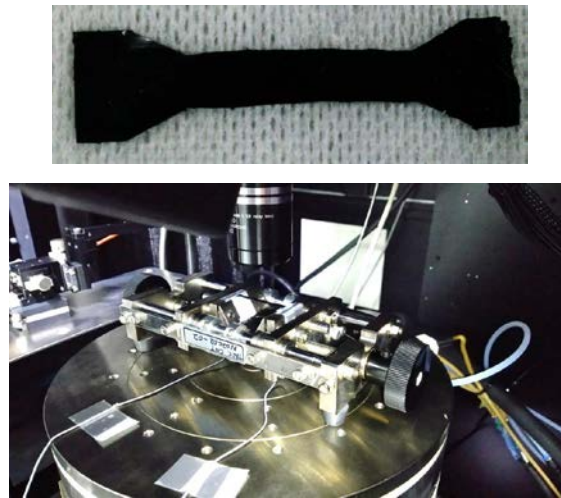


図 2.2.2-11 引っ張り試験の試験片および実験セットアップ

図 2.2.2-11 に示したのは、実際に作製した CNT 複合材料のロックイン発熱および引っ張り試験共通試験片の写真である。ISO や JIS 規格に準拠し、引っ張り試験における押え治具根元部分に応力集中が発生するのを抑制するために、ダンベル形状に加工を行っている。この試料を、図 2.2.2-11 下部に示したような簡易引っ張り試験機を用いて、引っ張り前および各歪み印加後にステップごとにロックイン発熱画像を観測し、物理強度に寄与するネットワーク構造の同定および、破断箇所との比較を行った。

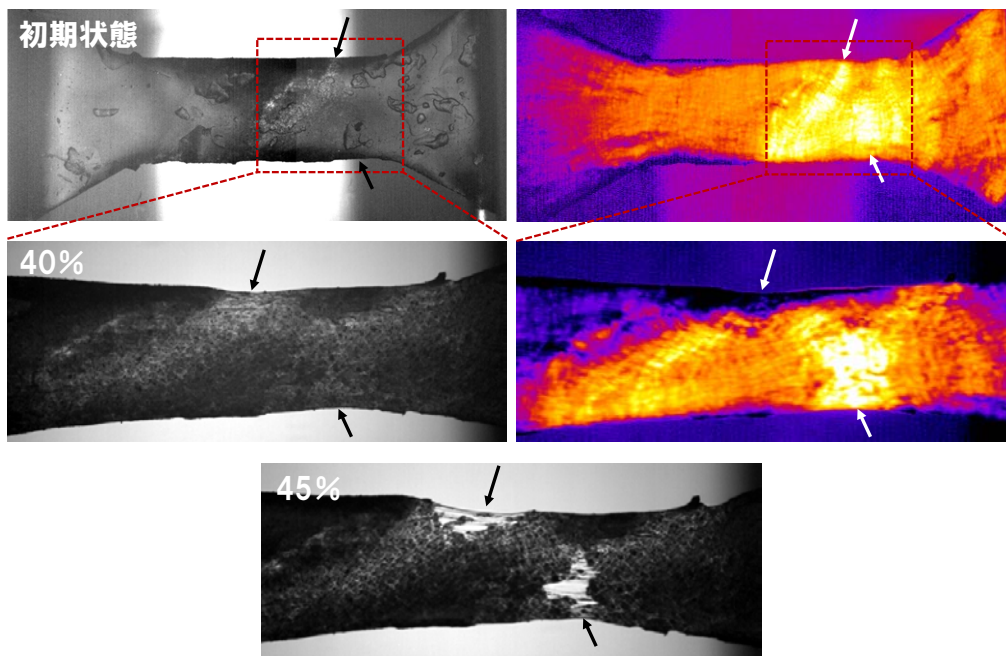


図 2.2.2-12 歪み印加前、および 40%、45% 時点での赤外線画像と強度像

図 2.2.2-12 に示しているのは、引っ張り前・40%歪み時・45%歪み印加時の、それぞれでの赤外線画像とロックイン発熱強度像である。引っ張り前の時点においても、図中の矢印で



示した部分に、局所的な強い発熱構造が観測されている。これまでの例でも示してきたように、局所的な発熱構造は、CNTネットワーク構造の局所的な不良個所を示しており、CNT濃度の過少箇所もしくはCNT同士の接合状態の不良個所である事を示唆している。

この試料に、実際に歪みを印加し引っ張り試験を行っていくと、試料全体の伸長と共に、ロックイン発熱画像にも変化が見られる。特に、初期状態において強い発熱を示していた領域が、相対的強度がさらに強くなり、一部の領域では逆に極端な強度の低下が見られる。これらは、伸長に伴いCNTネットワーク構造の局所的な破断が進展し、局所抵抗が上昇していく事に対応している。一方、極端な強度低下が見られた領域は、さらに破断が進展しており、すでにCNTネットワーク構造は破壊され、導電パスが既に失われたものと推定される。それらを裏付けるように、さらに歪みを印加し、初期の全長から45%伸長した時点で、試料に破断点が現れ、その後急速に試料全体に破断が進展した。図中に矢印で示した2点から破断が進展したが、これらの2か所は明らかに、伸長前に相対的に強い発熱構造を示していた箇所に相当しており、CNTネットワーク構造の不良個所であるという推定が確認されたことになる。これは、機械特性を測定するための引っ張り試験等を行う前に、その試料における不良個所を特定可能な事を示しており、一般的に破断後に解析する事が難しい破断面の物理構造の解析などが可能である。また、これらの結果は、これまで示してきたロックイン発熱解析法が、実際にCNT複合材料の表面では無く、内部構造の可視化技術として確立している事の大きな証拠の一つにもなっている。

#### (5) 射出成形体中のCNT分散体の分散状態を可視化する技術

現在の様々な成形体の普及を考える上で、簡易に多量の試料の作成が可能な射出成形は、もっとも重要な成形技術の内の一つである。CNT複合材料においても同様の事情により、CNTをフィラーとして添加した高分子材料を、高精度に計測・制御する事は、CNT複合材料の実用化にも非常に重要なポイントである。そこで、CNTとポリプロピレン（PP）を使い射出成形により作製された複合材料を、ロックイン発熱解析で測定・分析を行った。



図 2.2.2-13 CNTとPPの射出成形体写真

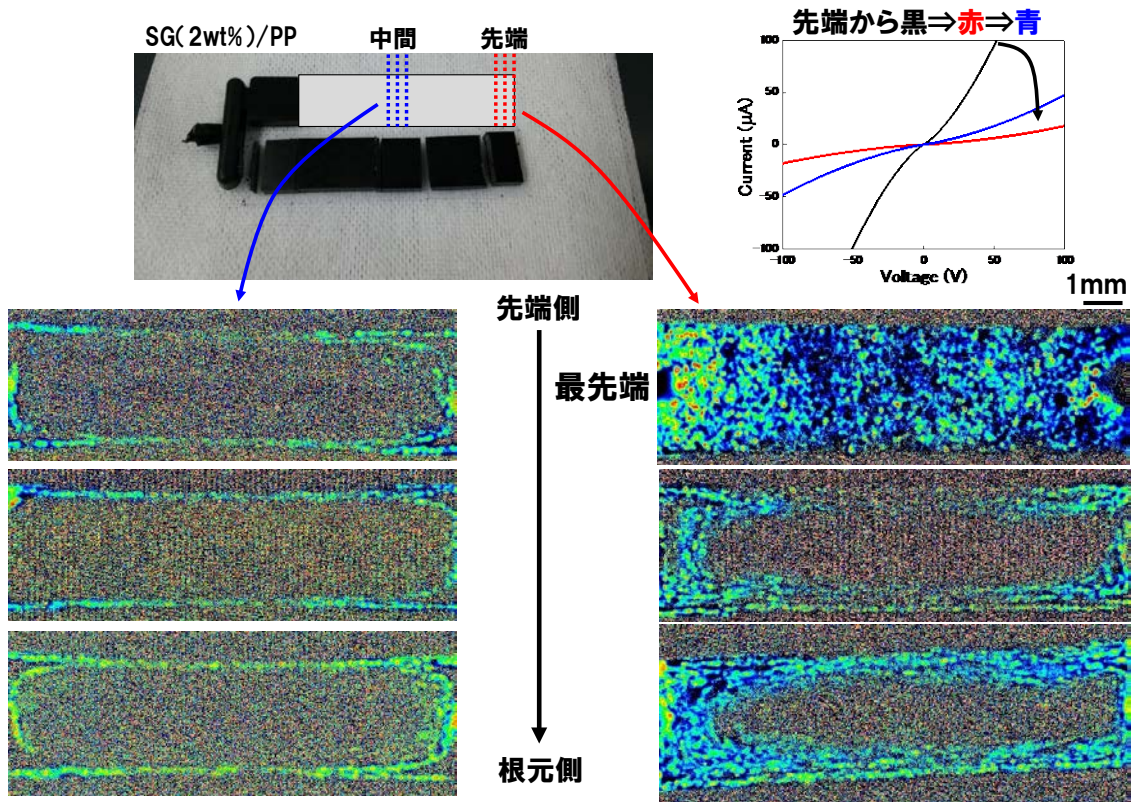


図 2. 2. 2-14 各箇所での流路断面方向の強度像および電流電圧特性

図 2. 2. 2-14 は、実際測定を行った射出成形試料の写真である。従来の CNT 複合材料同様に黒色の成形試料となっており、外観からは容易に内部構造をうかがい知ることは出来ない。この試料を、先端方向から流路に垂直に切り出し、射出方向に対して断面の構造を幾つかの場所でロックイン発熱解析を行った結果を図 2. 2. 2-15 に示す。これらの結果から明らかかなように、CNT 分布にかなり強い偏在が起きている事が示されている。最先端部には、多くの CNT が存在し、ネットワーク構造も比較的面的に形成されているが、先端から離れれば離れるほど、CNT 導電経路が試料外周にのみ観測され、中央部分が大きく抜け落ちている事が分かる。これは、射出成形が他の成形手法とは異なり、高分子の熔融流体状態を介して成形されているため、その流体状態による影響を大きく受けたものと考えられる。その確認の為にも、流路方向についても断面観察を行ったが、この試料に関しても射出時の流体進行に依存した CNT 分布が観測されており、フィラーとして添加された CNT が流体高分子の流れによって、試料周辺と最先端部へと押し流されて偏在した事が分かる。ここで重要な点は、ロックイン発熱強度が観測されなかった中央部分にも相当量の CNT が存在している点である。これは試料の表面観察および赤外線像の観察からわかるように、CNT 量が大きく異なる際には、黒色の濃淡および輻射率差を反映した赤外線画像輝度として観測されるためである。そのため、射出成形体のロックイン発熱強度さは微小な CNT 濃度分布差と、ネットワーク構造の強固さに起因している事が類推される。一方で、前節の機械

強度との相関性からも明らかのように、これらネットワーク構造の差異が、射出成形体のバルク物性にも大きく影響している事が考えられ、今後は射出成形において、均一なCNT分布を実現する射出成形条件（フィード、ゲート位置、ゲート数等）を実現していく事が重要だと考えられる。

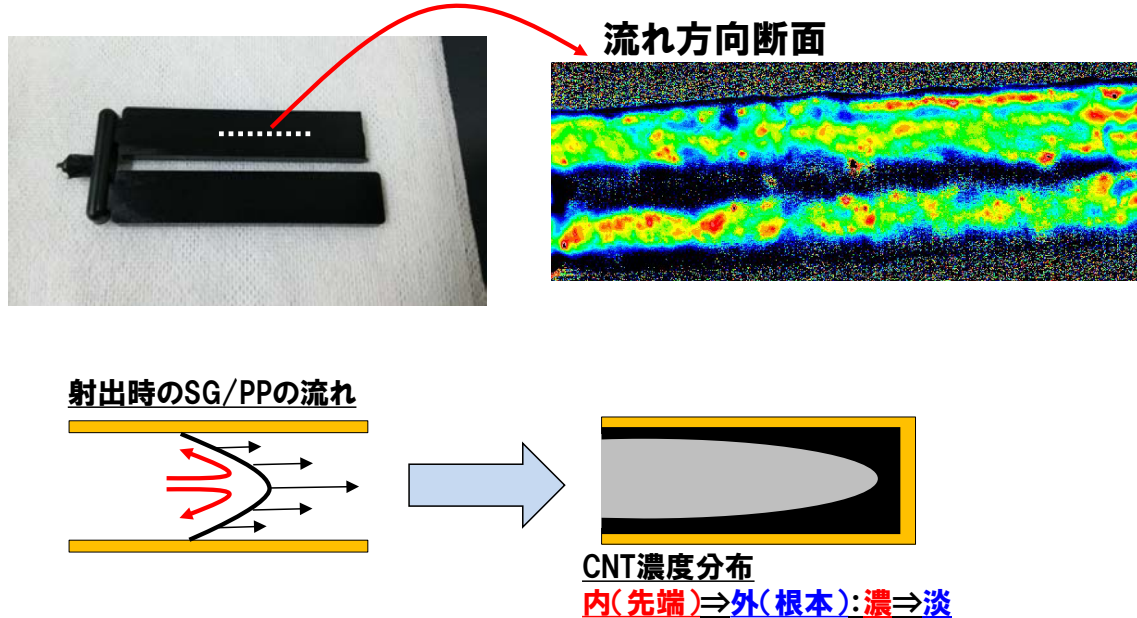


図 2.2.2-15 流路方向断面のロックイン画像、およびCNT分布の模式図

(6) 分散不良状態のCNT複合材料を観測する技術の開発

CNTの複合材料においては、その分散状態が一つの重要な物性パラメータの一つであり、その状態を正確に把握できることが、物性値向上においては重要となる。その分散状態の一つとして、分散不良状態を観測・評価できることもまた重要である。次に示すの、CNTの分散が不良で、大きな凝集状態が残ったまま作製されたCNT複合材料でのロックイン発熱解析結果である。

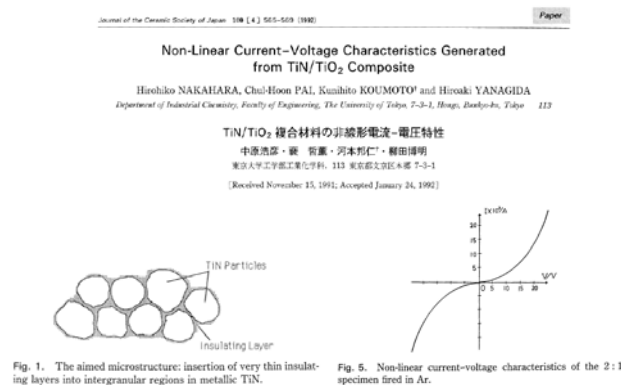


図 2.2.2-16 非線形電流電圧特性の代表例 (J. Ceramic Soc. Jpn., 100, 565 (1992)より転載)



一般的に、CNTの分散が不足していると、大きな凝集体がそのまま残り、それら凝集体間に大きな空隙が生まれ、そこへ絶縁体である高分子が侵入する為、試料全体の導電性は急速に失われ、抵抗値の急速な増大を招き、電流電圧特性に非線形特性が現れる。これら電流電圧特性の非線形依存性は、バイアス電圧に依存して、電流が非線形に増大する事で引き起こされるが、ミクロには局所的な障壁構造をバイアス電圧で乗り越える事により電流が増加する事で説明される（図 2.2.1.2-16）。従来はこのような島状構造は観測が難しいため、温度依存性などから間接的に活性化エネルギーなどを導出し、障壁高さを導出し解析する事が一般的であった。一方で、ロックイン発熱解析では、この様な島状構造を直接観測する事が可能である。

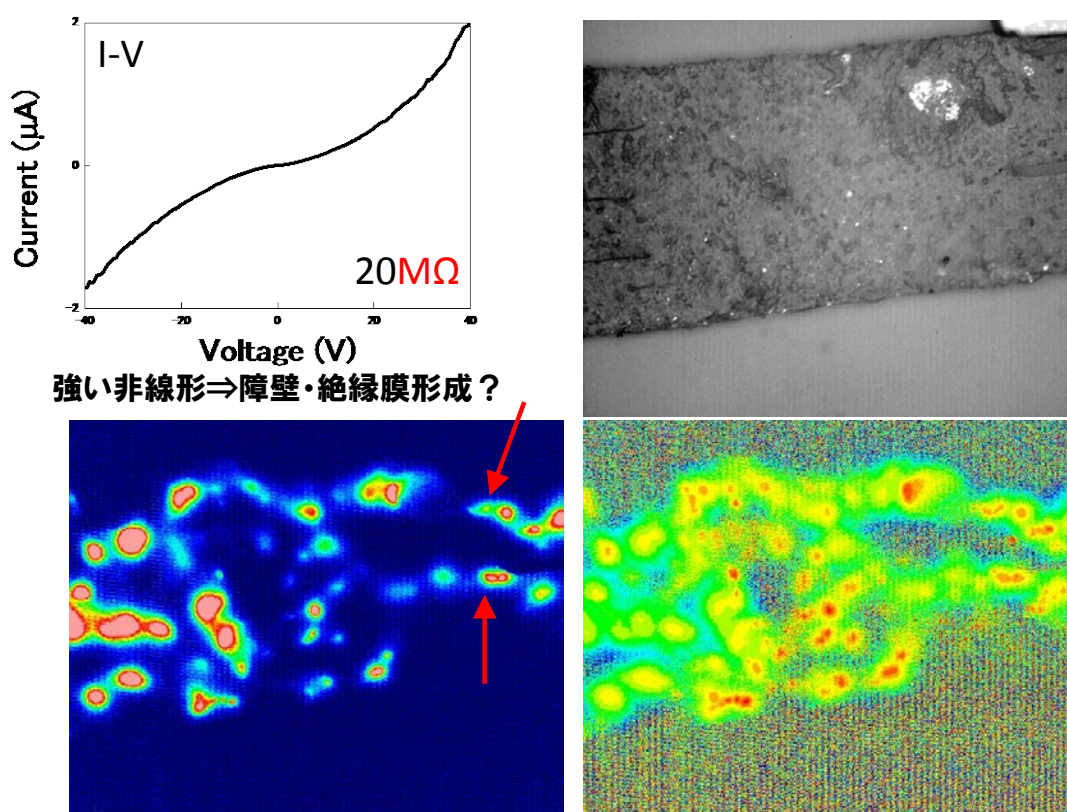


図 2.2.2-17 非線形電流電圧特性と、その時の赤外線・強度・位相像

図 2.2.2-17 に示したのは、分散不良試料のそれぞれ赤外線像・強度像・位相像と電流電圧特性である。この分散不良試料は、強度像と位相像から明らかなように、その電流分布が空間的に大きく制限されている事が分かり、ほぼ 2 つの電流経路のみがわずかに残っているだけである。また、特徴的な島状の発熱パターンが観測されており、これが CNT 凝集体とその間隙の高抵抗高分子がつくる高抵抗電流経路である事が分かる。

ロックイン発熱の可視化技術の大きな利点は、実際の試料の実空間での位置の特定が非常に容易な点である。これは、実際の不良個所の断面解析などが比較的簡便に行えることに繋がるため、本試料に関しても集束イオンビーム（FIB）を用いた断面観察を行い、その

断面SEM像が図 2. 2. 2-18 に示してある。この断面SEM中には、試料中を横断するように境界領域が観測されており、輝度の差からCNT含有量に差のある二つの相構造が形成されている事がハッキリと観測されている。

この様に、我々の開発したロックイン発熱解析手法を用いる事で、従来は解析が困難であった、分散不良状態の複合材料の導電経路・ネットワーク構造および導電領域と高抵抗領域の境界状態も様に特定・観察が可能である。これは、プロセスの改善および歩留りの向上を図る上でも非常に重要な解析技術の一つであると考えられる。

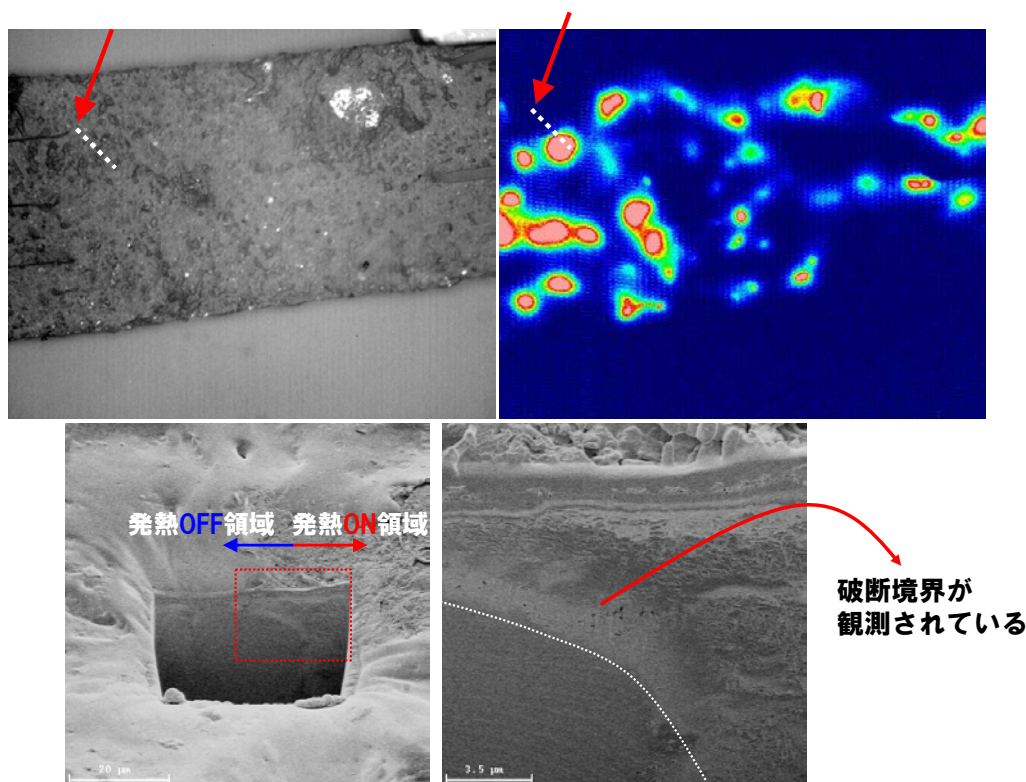


図 2. 2. 2-18 島状構造の導電不良個所の断面SEM画像

### (12) CNT分散状態シミュレーション技術の開発

CNT分散状態を解析するには、分散後の構造を直接観察し、判断するより方法がなかった。しかしながら、その分散をコントロールするためには、その途中経過においてどのような状態を経由して最終状態に変移するのかを理解することができると、どのようにコントロールすれば、分散状態をよりよくできるのかまで、繋げて考えることができると思われる。この分散過程における途中経過を観察する手段として考えられる手法としてシミュレーションが挙げられることから、その手法の開発を行った。

CNTの分散をシミュレーションするために、その構造をシミュレーション系の中で表す必要がある。CNTを構成する炭素原子で全て表すと1本のCNTを表すだけでも数千個以上の原子が必要となる。多数のCNTの凝集構造をシミュレーションするためには、それ



だけのCNTの本数だけ系内に取り込まなくてはならないため、原子モデルで表すとなると、事実上計算のサイズが適用範囲外になってしまう。そこで、本研究では、CNTを粗視化したモデルとして表す手法を検討し用いた。

下図に示すように、長い棒の形状のCNTを、ビーズ間をバネで繋げたモデルとして粗視化したモデルで表す。この手法は、高分子のシミュレーション時に用いるテクニックであり、今回CNTに展開した。高分子と異なり、CNTは曲げ弾性を持つことから、3体ポテンシャルである角度ポテンシャルを導入し、CNTの曲げの硬さも表すことができる。このように粗視化すれば、多くのCNTを系に取り込んで計算することができ、分散シミュレーションも実現可能となった。

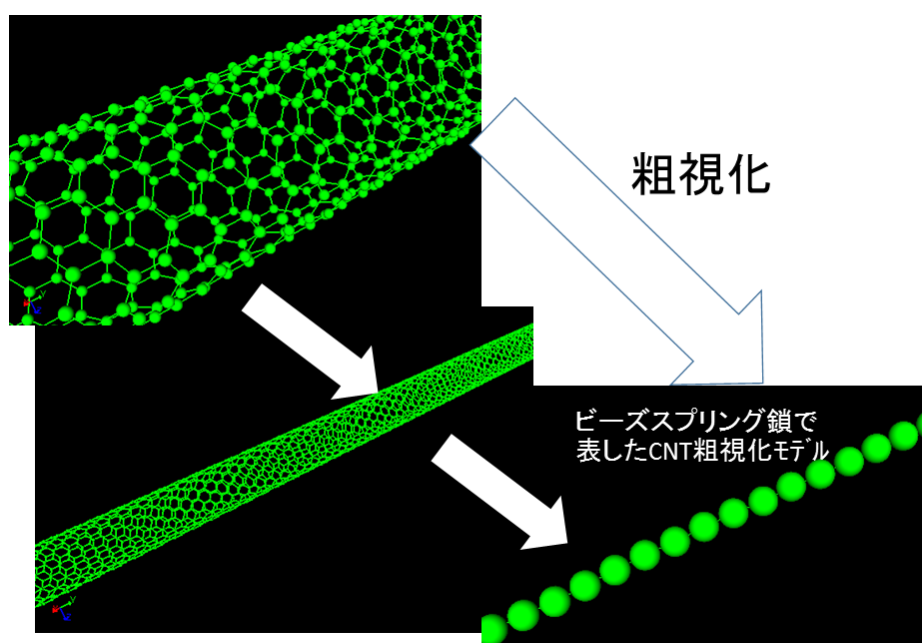


図2. 2. 2-36 CNTの粗視化モデルの構造

次に、このCNT粗視化モデルを、どのようにして分散・凝集構造のシミュレーションに適用するのかという点について、検討した。CNTの分散・凝集している平衡構造を求める計算方法と、動的な過程の計算を行うことで一時的な構造を求める方法の2つの方法が考えられる。前者の構造は、モンテカルロ法でシミュレーションすることができる。後者については、動力学計算を行い、ある程度の時間を計算することで、構造を得ることができる。本研究では、双方に対して行った。

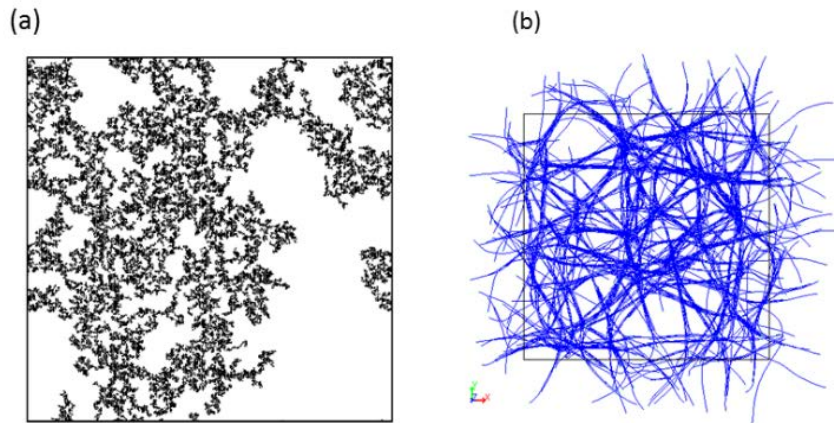


図2.2.2-37 シミュレーションによるCNT分散構造のスナップショット。  
 (a)はモンテカルロ法で得られた構造、(b)は粗視化分子動力学計算で得られた構造を示す。

図2.2.2-37は、そのシミュレーションのスナップショットを示す。モンテカルロ法では、静的な平衡構造の1つを計算でき、図2.2.2-37(a)にはパーコレーションクラスター自体を表示している。一方、図2.2.2-37(b)には、ランダムにCNTが分散した構造から計算をスタートし、ある程度の時間分だけ計算した後に得られた構造である。図より、まだ細い状態ではあるがCNTバンドルが形成され、さらにそのバンドルが絡み合った構造が得られた。この構造は、顕微鏡観察で見られる構造と酷似しており、CNT分散構造を再現できている可能性が高いと考えている。

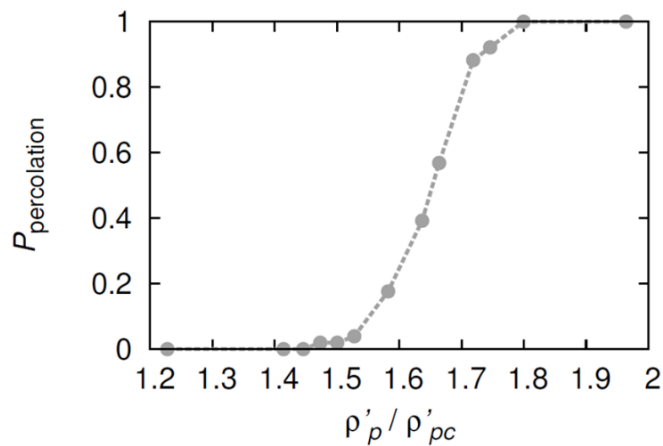


図2.2.2-38 パーコレーション解析の結果。縦軸はネットワーククラスターの出現確率を、横軸は、シミュレーションの単位の中におけるCNTの密度を表す。

まず、前者のモンテカルロ法による計算結果について説明する。静的な平衡構造の1つを求めることができることから、パーコレーションについて検討した。図2.2.2-38には、パーコレーションネットワークの生成確率を示すことで、CNT濃度に対するCNTネットワークの生成確率について検討した。結果として、シミュレーション単位で、CNTの重なりが増えてくる濃度あたりから、CNTネットワークが急激に出現する結果が得られた。現

実系の 1 つとして CNT 膜が比較対象として考えられるが、ネットワークが生成すると急速に導電性が上がることが実験的に明らかになっている。このシミュレーションの結果は、その導電性の転移のオリジンと同じパーコレーション転移について示しているものと考えられる。

次に動力学計算結果について説明する。動力学計算では CNT バンドルが観測できていた。この構造の生成は、従来の研究より zipping 過程と呼ばれており、2 つ CNT の一部が接触している状態から、1 構造をいかに壊して、均一分散した状態を得るのかという検討がなされている。そこで、動力学計算においても、強いせん断振動をかけた際に、このネットワーク構造がどのように変わるのか、検討を行った。具体的には、強いずりを歪量 0.1 から 0.5 まで正負の方向にかけることで、せん断振動を印加するシミュレーションを行った。なお、振動数は 0.001 から 1.0 Hz まで変えながらシミュレーションした。

結果として、低振動数・低歪の場合には、絡み合いをほどくことだけに寄与し、バンドルがより太くなる結果が得られた。一方、高振動数・高歪の場合には、絡み合いだけでなく、既に生成していたバンドルがほどかれ、CNT が細かく分散している構造が得られた。それらの構造については、図 2. 2. 2-39 に示す。低振動数・低歪の場合には、あまり大きなエネルギーを系には加えていない。そのため、そのエネルギーは、絡みをほどく程度にしか働かず、絡みがほどければ、その後はむしろ凝集が進み、太いバンドル生成へと進んだと考えられる。一方、高振動数・高歪を印加した場合は、CNT がバンドルを形成して安定化していた状態にまで、エネルギーを印加することで、その束をほどくにいたり、一本一本まで解繊することができたと考えられる。

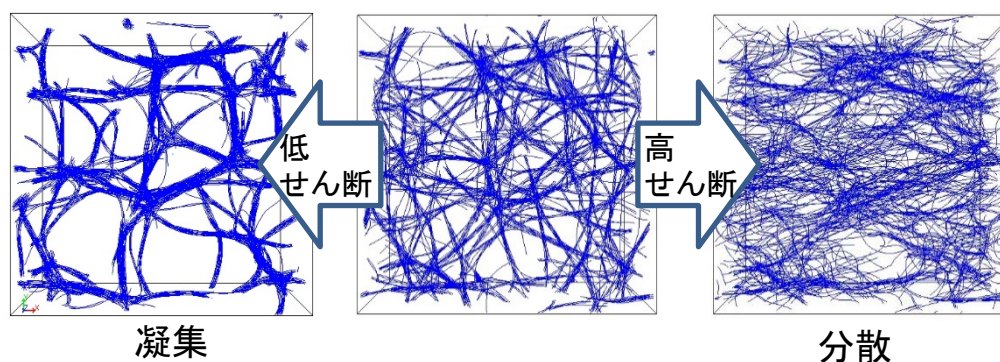


図 2. 2. 2-39 せん断振動を印加した際のスナップショット

これらのシミュレーション結果をどのように実験に展開していくのかという点であるが、本研究で開発した技術は、安定な静的構造から動的な分散構造の転移まで表すことができ、用途に合わせて展開可能な技術である。このことから、分散・凝集に関わるプロセスに対して、シミュレーションからの知見をもちいて、プロセス設計できる。さらに、静的に得られるであろう最終的な構造予測も可能であり、ある意味ゴールをわかって計算が行えるとい

うことになる。以上より、これらの手法を合わせて使うことにより、CNT分散に対して、メカニズムを深く理解し、実験的な分散技術の進展に寄与できると考えている。

### 3) 成果のまとめと今後の展開

#### (成果の達成状況)

本研究テーマに関連する基本計画およびNEDOプロジェクト実施計画書における最終目標は以下のとおりで、以上に報告したようにこれらに関してすべて達成した。

基本計画における最終目標：ナノ炭素分散体中のCNT等による熱や電気伝導パスを10  $\mu\text{m}$  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。

実施計画書における最終目標：平成28年度最終目標である「ナノ炭素分散体中のCNT等による熱や電気伝導パスを10  $\mu\text{m}$  の空間精度で実空間計測できる評価手法を開発する」を平成28年6月までに前倒しで達成する。さらに開発した技術を国内外の用途開発企業などで作製したCNT複合材料に適用し、各企業からのフィードバックを得ることで、本手法のさらなる洗練化に着手する。

達成度：大幅に達成

#### (まとめ)

複合材中のCNT分散およびネットワーク構造を2  $\mu\text{m}$  の制度で可視化するロックイン式サーマルスコープ法を確立した。さらに用途開発企業等の作製した材料に対し適用し、作製指針を提示した。

#### (今後の展開)

開発した各種評価技術および情報資産については産総研のCNTアライアンス事業等に引き継ぎ、用途開発企業におけるCNT事業の創生および発展に貢献する。

## 2.2.3 「不純物等を除去したCNT分散体の評価技術開発」 (②-2-(c))

### 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) 短尺CNT除去技術の開発と、それによるCNT部材の特性向上
- (2) 空气中酸化加熱処理による長尺単層CNTフォレストの特性向上
- (3) 単層CNT分散体における短尺CNT評価手法の開発
- (4) CNT分散体におけるCNT間の結合状態評価手法の開発
- (5) 短尺CNT除去によるCNT複合部材の特性向上とメカニズム解明

#### (1) 短尺CNT除去技術の開発と、それによるCNT部材の特性向上

高品質なCNTを原料CNT集合体から抽出する技術として、短尺CNTを遠心分離等により除去する技術を開発した。具体的には、超音波ホモジナイザーにより作成したスーパーグロースCNT分散液(溶媒:デオキシコール酸ナトリウム(SDOC)水溶液)について超遠心分離処理を行い、上澄み分画の除去を行った。上澄み中に存在する成分を基板に堆積させ、原子間力顕微鏡(AFM)により観察したところ、長さ100nm以下の短尺なCNTであることが示された(図2.2.3-1)。沈殿分画を用いてバッキーペーパーを作成したところ、未分離の分散液から作成したバッキーペーパーと比べて優れた電気導電性(87 S/cm vs 54 S/cm)を示した。

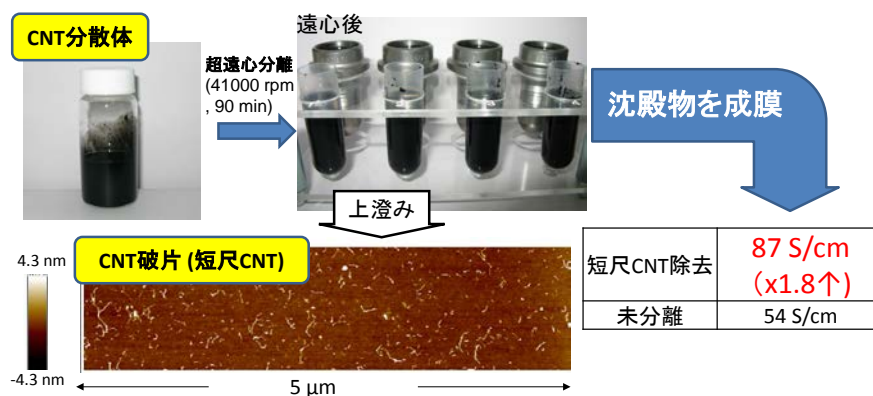


図 2.2.3-1 短尺CNT除去によるCNT部材(バッキーペーパー)の導電性向上

#### (2) 空气中加熱酸化処理による長尺単層CNTフォレストの特性向上

CNTに極力ダメージを与えずに原料CNT集合体から不純物炭素成分ならびに金属触媒を除去する技術として、有機溶媒による洗浄処理、空气中加熱酸化処理・酸処理等を検討した。この内、空气中加熱酸化処理について最適な条件を探索した。その結果、600°Cで加熱(乾燥空気流量2 slm, 昇温速度10°C/min, 維持時間0分)することにより、ラマンスペクトルから得られるG/D比が向上し(5.7 vs 3.4)、さらにバッキーペーパーの導電率(69 S/cm vs 50 S/cm)・熱拡散率(27 mm<sup>2</sup>/sec vs 20 mm<sup>2</sup>/sec)を向上させることに成功した。



### (3) 単層CNT分散体における短尺CNT評価手法の開発

(1) で示した手法により除去した短尺CNTの評価技術を開発した。具体的には、まず濃度について紫外可視 (UV-vis) 吸収スペクトルから分析した。その結果、超遠心法で除去できる短尺CNTの量は原料の最大 5%程度であった。また、短尺CNTの長さ・層数・結晶性等をAFM・ラマン分光や透過型電子顕微鏡 (TEM) で評価する手法を開発した。特にAFMについては親水化した基板上にCNTを高密度で堆積させる手法を開発した。またTEMについては、CNTが極めて短くポーラスなメンブレン上を架橋させることが困難であるため、極薄の酸化グラフェンメンブレン上に堆積させて観察を行った。これらの評価により、ゴミの付着は原料より少ないが短く折れ曲がりの激しい単層CNTである様子が観察できた。

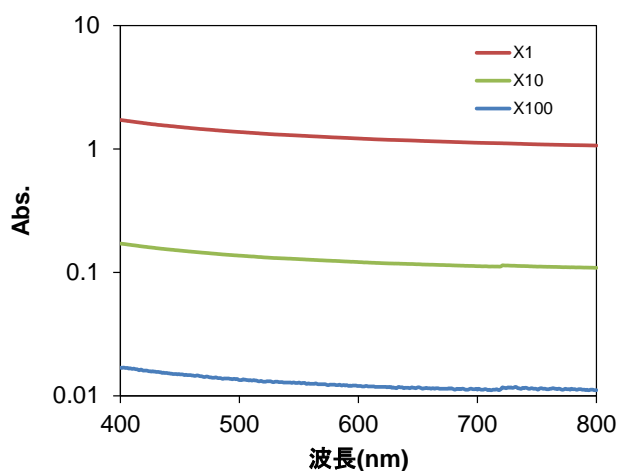


図 2. 2. 3-2 CNT分散液の超遠心処理によって得た上澄み液のUV-vis スペクトル (赤：原液、緑：10倍希釈、青：100倍希釈)

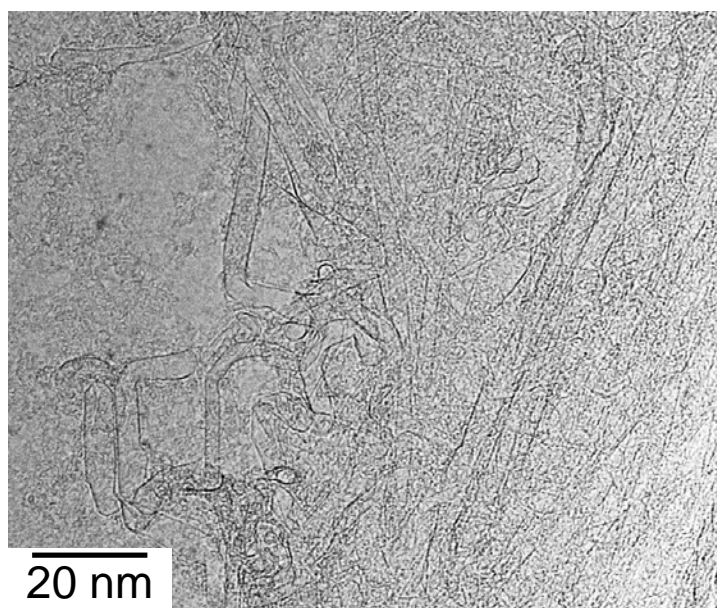


図 2. 2. 3-3 CNT分散液の超遠心処理によって得た上澄み液のTEM像

(4) CNT分散体におけるCNT間の結合状態評価手法の開発

短尺CNTの除去等の処理を施したCNT分散体、あるいはそれらから作製したCNT部材における、CNT間の結合状態を定量的に評価する技術開発を行った。具体的には、巨視的なCNT部材の充填率を重量密度測定により、および微視的なCNT間距離や空孔サイズ分布についてX線回折(XRD)などにより評価する手法を開発した。重量密度測定法として、密度ムラの少ない膜の作成に塗工法を適用し、さらに完成した膜の厚さ測定にレーザー顕微鏡、重量測定に微量精密天秤を用いることで、誤差2%以内での密度評価を可能とした。また微視的なCNT間距離については、比表面積や空孔サイズ分布についてガス吸着等温線の測定とBJH法による細孔径分布解析を行った。さらにXRDパターンを測定することにより、CNT間距離に相当する(002)回折ピークの形状を分析することで、定性的な情報が得られることを見出した。

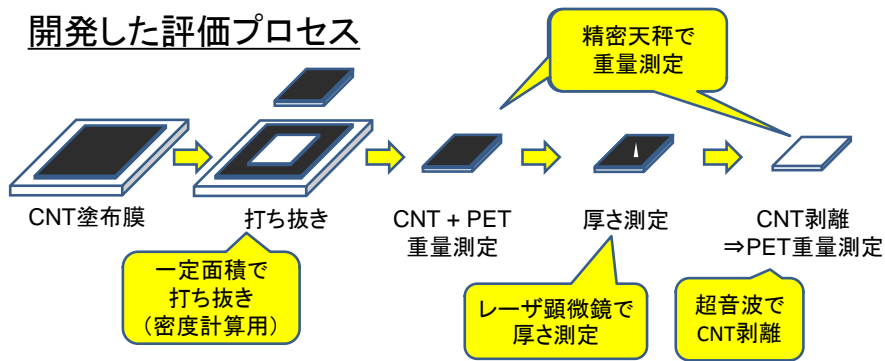


図 2.2.3-4 開発したCNT膜の重量密度評価プロセス

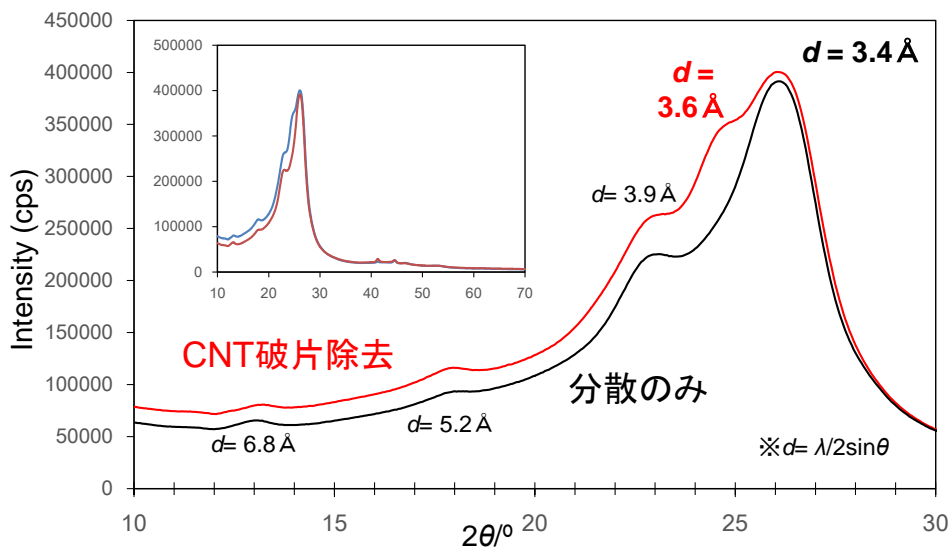


図 2.2.3-5 CNT膜のXRD(ターゲットCu ( $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$ ), 50 kV, 300 mA,  $0.5^\circ/\text{min}$ ,  $\theta$ 法) 解析結果(黒: 分散のみ、赤: CNT破片除去)

### (5) 短尺CNT除去によるCNT複合部材の特性向上とメカニズム解明

(4) で挙げた手法による分析の結果、短尺CNT破片を除去したCNT膜について以下のような結果が得られた。まず未除去試料と比較して、重量密度 ( $0.58 \text{ g/cm}^3$  vs  $0.55 \text{ g/cm}^3$ ) や比表面積やBJH法で得られる細孔径分布には大差ないが、(002) XRDピーク形状を解析すると狭い面間隔成分に相当するピーク ( $d = 3.6 \text{ \AA}$ ) が出現しており、微視的なCNT間距離が狭くなっていることが示された。これらの分析により、短尺CNTがCNT分散体中に少量(数%)混合していると、長尺CNT同士の結合が妨げられ、導電性などの特性に大きな影響を与えることが新たに示された。またCNT破片が除去されたCNT/ポリマー複合材料を試作し、CNT破片除去によりCNT複合材料の特性についても導電性の向上が観測された。

### 3) 成果のまとめと今後の展開

#### (成果の達成度)

NEDOプロジェクト実施計画書に示す最終目標に対する達成度

(c) CNT破片、直線性が低いCNTなどを、洗浄処理・酸化処理・遠心分離処理により除去し、複合材料の特性にこれらの要素が与える影響について明らかにする。

: 短尺CNTを遠心分離処理により除去する手法を開発し、これにより複合材料の導電性等の特性が向上することを明らかにした。

: 達成

#### (まとめ)

原料CNT集合体や分散処理を施したCNT分散体に含まれる、短尺CNT、炭素不純物等を分離する技術、並びにこれら不純物等を評価する技術を開発した。また不純物等の要素がCNT複合材料の特性に与える影響について明らかにした。これらにより、全ての最終目標を達成した。

#### (今後の展開)

開発したCNT分散体の分離技術並びに評価技術は、産総研内に立ち上がったコンソーシアム「カーボンナノチューブアライアンス」における共通基盤技術として活用される。即ちコンソーシアムで受け入れる民間企業へと技術移転され、さらに産総研と共同で研究開発を行うことで、CNT実用化を目指す。



## 2. 2. 4 「市販CNT分散液中のCNT分散体の評価」 (②-2-(d))

### 1) 研究開発成果の概要

本研究テーマで得られた成果の概要を以下に示す。

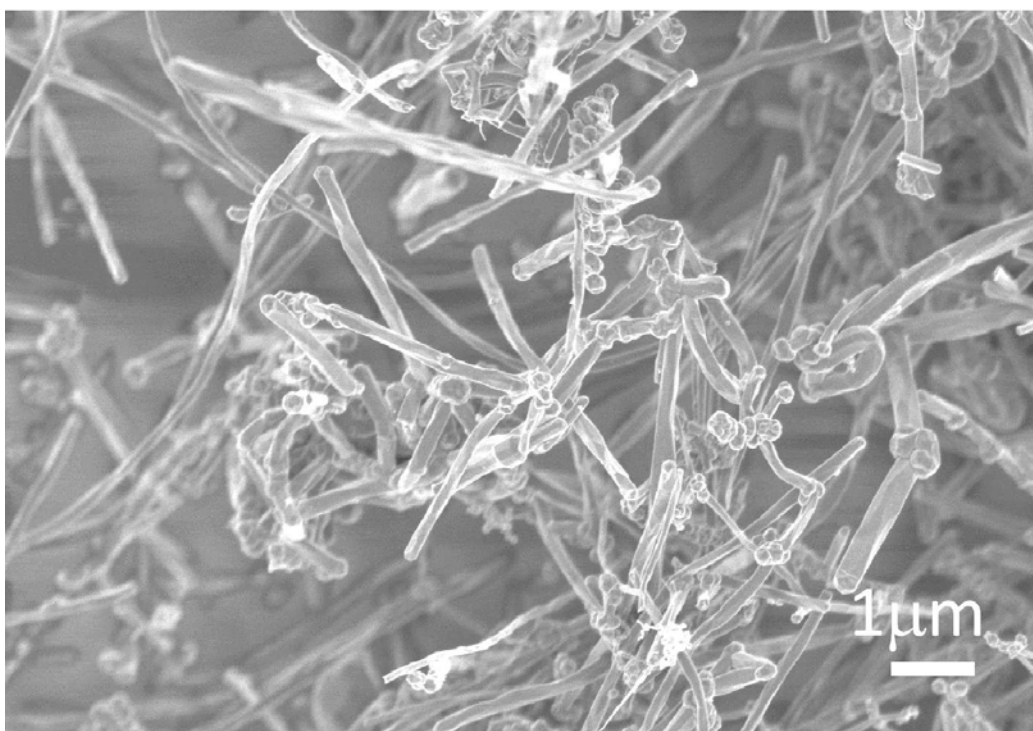
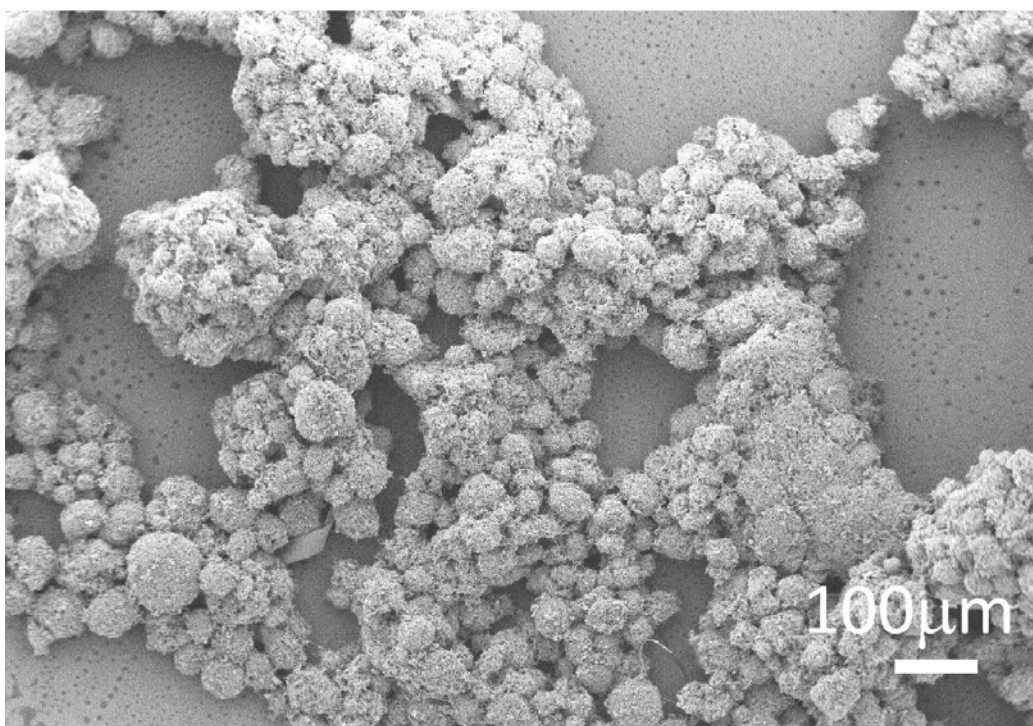
- (1) 電子顕微鏡観察による市販CNTの初期形態を評価
- (2) 市販CNTの初期特性を評価
- (3) 市販CNTの特徴に応じた用途を提案
- (4) 市販CNTの特徴に応じた分散方法を開発
- (5) 用途に適したCNT分散液中の分散体の構造を評価

日本および海外メーカーの種々のCNTの特徴を見出すことによって、それぞれに適した用途の提案を行い、用途に適したCNT分散液中の分散体の構造を評価して、CNTの用途開発を加速させた。さらに、用途開発に新規参入する企業が、迅速にCNTの性能を活用した用途開発ができるよう、種々のCNTの特徴について知見を提供した。また、企業が望む用途に応じたCNT分散方法についても知見を提供した。一方、研究開発項目②-2、②-3-4における他テーマのグループと連携し、市販CNTの初期および分散状態の評価で得られた知見を生かしながら、他テーマにCNT分散液の提供を行い、相乗効果が生まれるよう研究開発に取り組んだ。

### 2) 研究開発成果

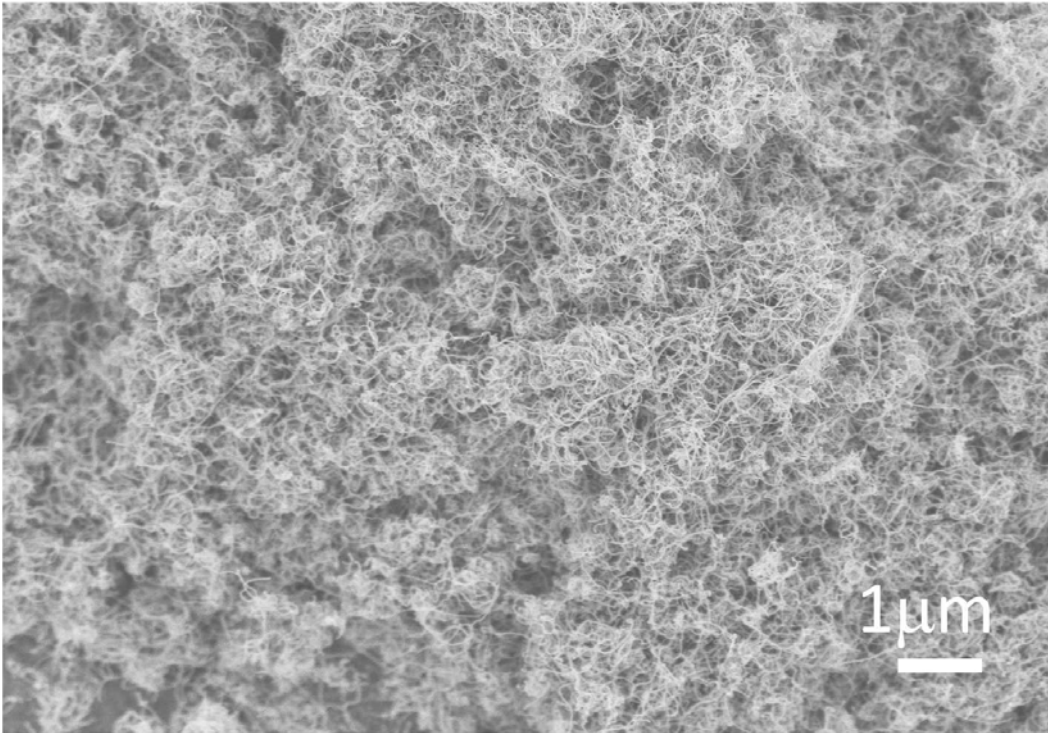
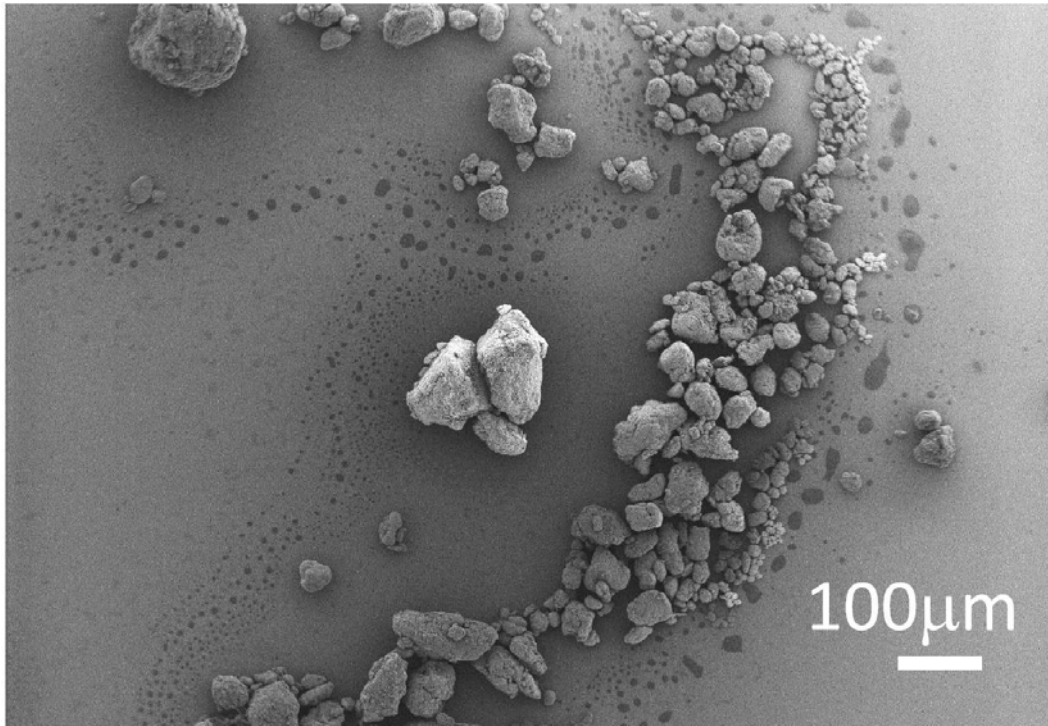
#### (1) 電子顕微鏡観察による市販CNT初期形態を評価

近年、様々な単層、多層CNTが市販されてきているが、それぞれ異なる初期および分散状態をとるため、CNTの特徴を見出し各用途に適したCNTを選定することが重要である。これまでCNTの初期形態に関しては、単層と多層でバンドル化の程度が異なるという報告がなされてきたが、種々のCNTの初期形態の違いについて詳細な報告はなされていなかった。そこで、走査型と透過型電子顕微鏡 (SEM、TEM) によるCNT初期形態の評価手法を検討した。まず、SEMによる低倍率 (x100) での観察により、各種CNTの粒子状、塊状、フレーク状、繊維状 (数十~数百 $\mu\text{m}$  サイズ) 等の巨視的な形態を明らかにできた。SEM高倍率 (x10000) で観察すると、これらの様々な形状のCNT構造体は、CNT複数本が形成する無配向および配向集合体からなることが確認され、微視的な形態が存在することが分かった (図 2.2.4-1、2、3、4、5、6、7、8)。この無配向集合体は直径が太く短いCNTのうちVGCFとCnanoに含まれ、配向集合体は他CNTに含まれていることが確認された。



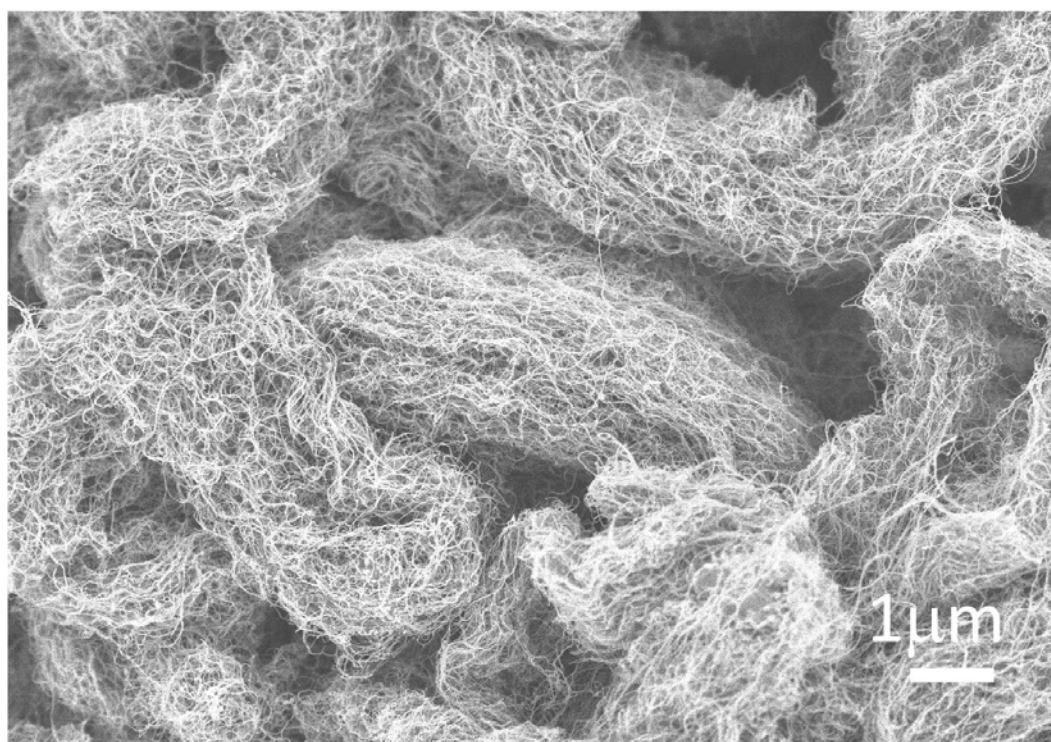
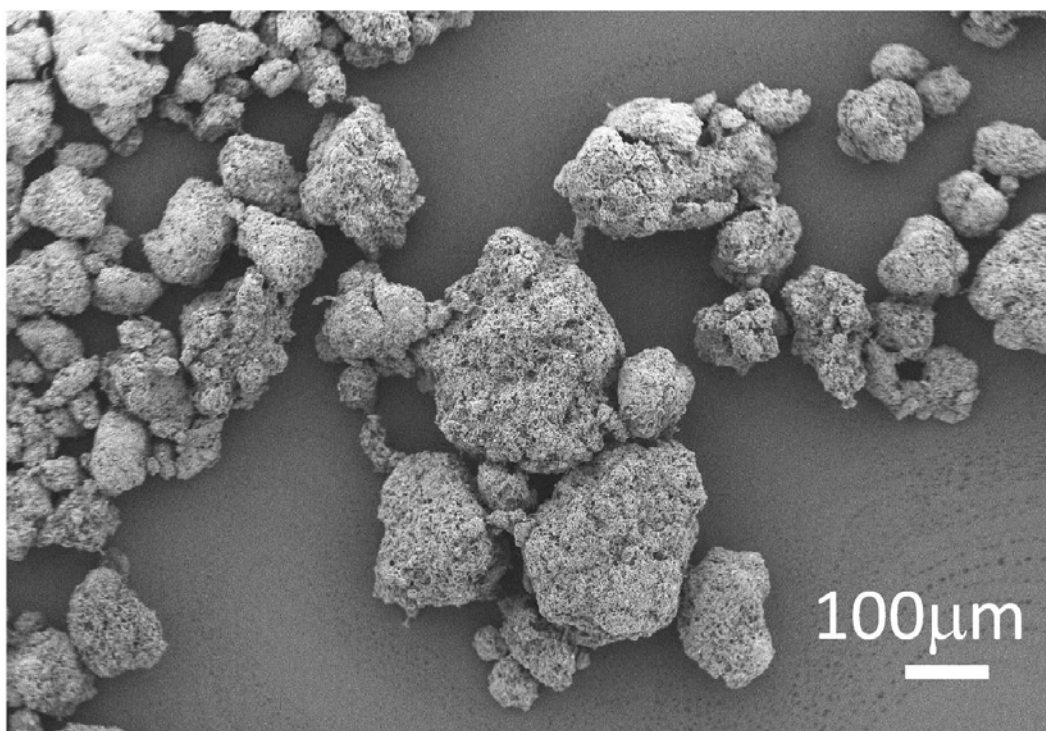
Showa Denko  
VGCF

図2. 2. 4-1 CNT初期形態のSEMによる低倍率 (x100) および高倍率観察 (x10000)



Cnano  
FloTube 9000

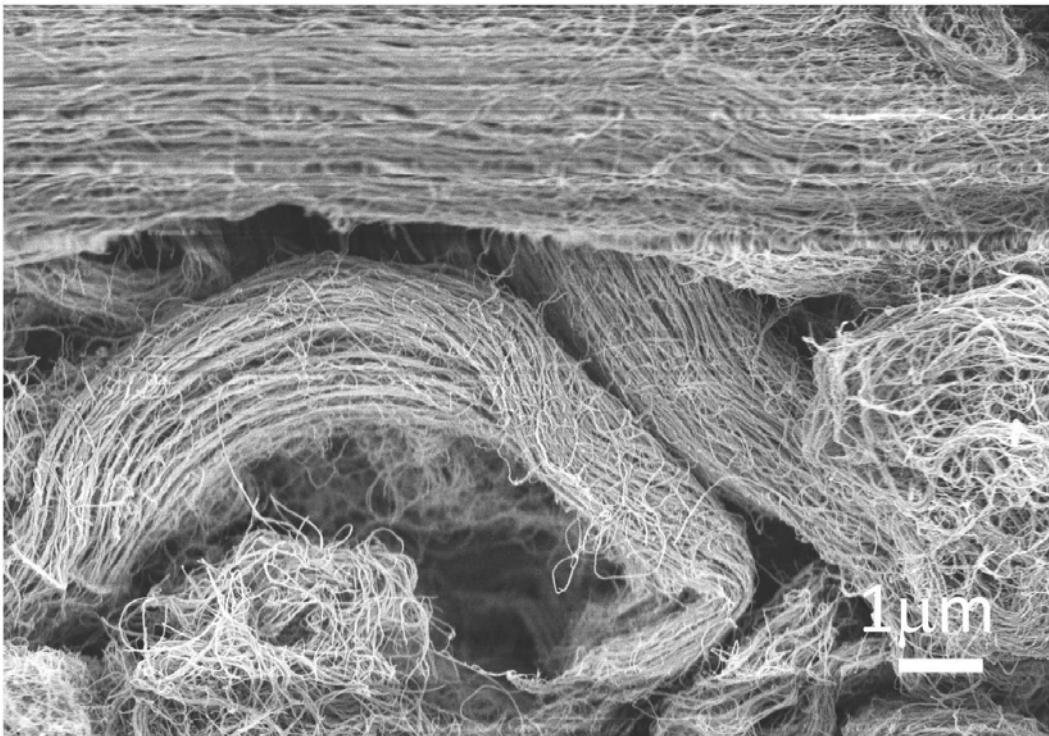
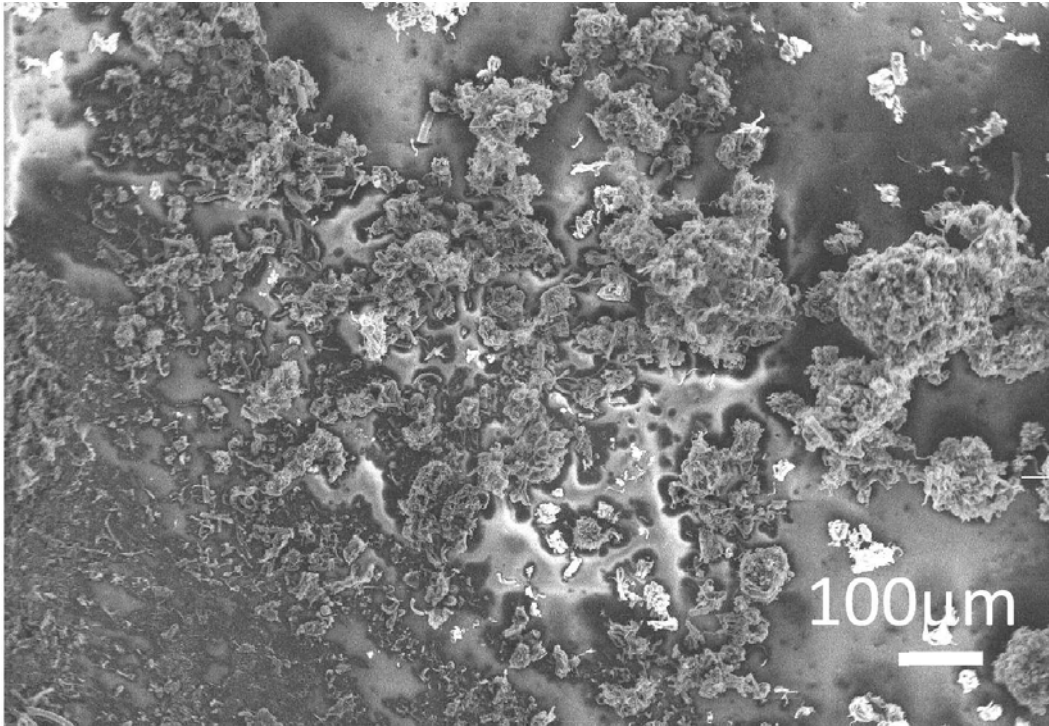
図2. 2. 4-2 CNT初期形態のSEMによる低倍率 (x100) および高倍率観察 (x10000)



**Nanocyl  
NC7000**

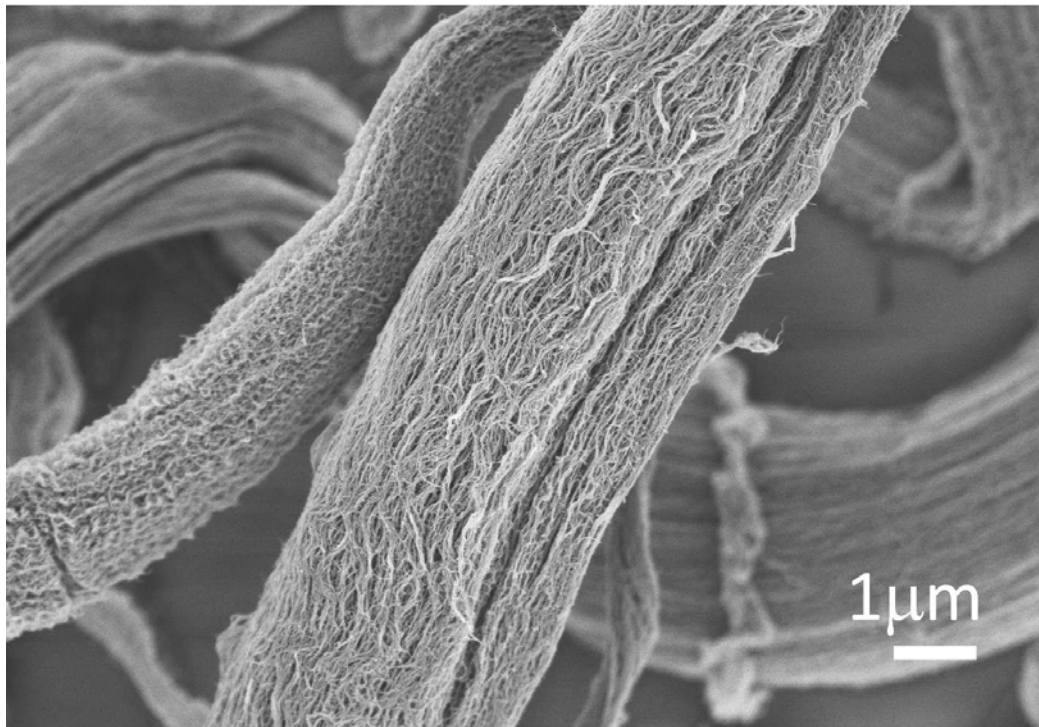
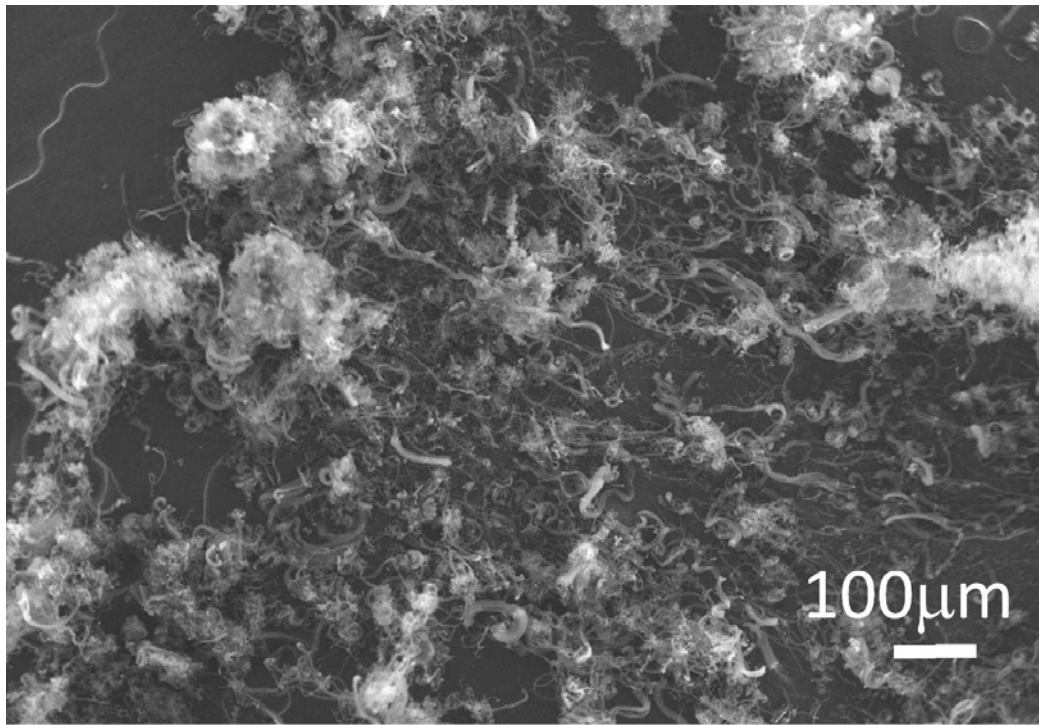
図2.2.4-3 CNT初期形態のSEMによる低倍率 (x100) および高倍率観察 (x10000)





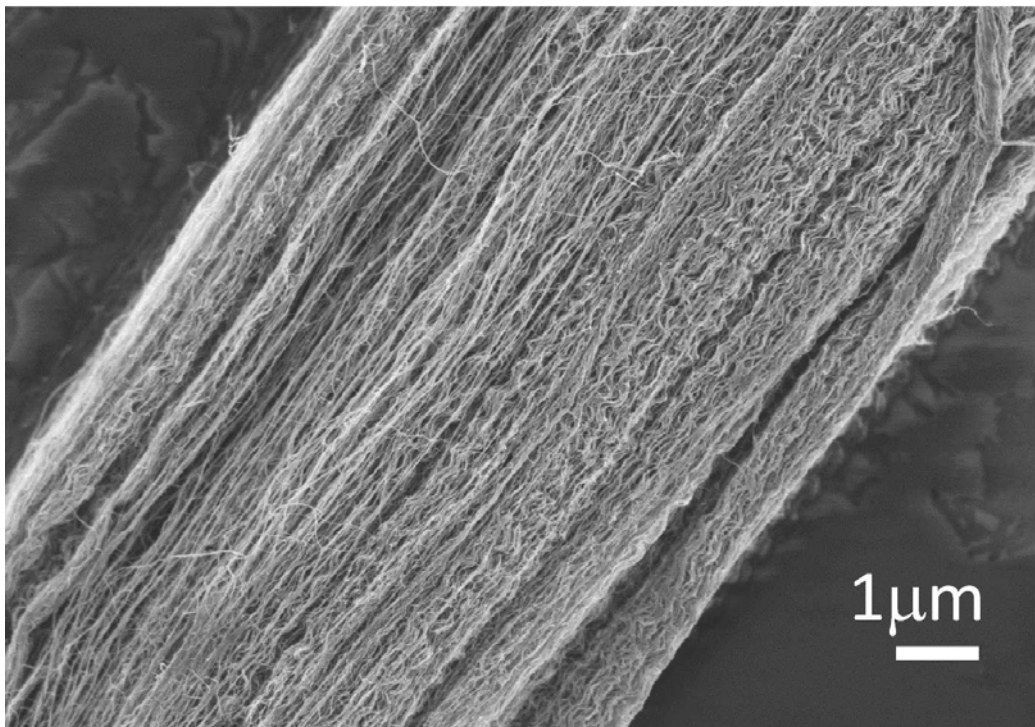
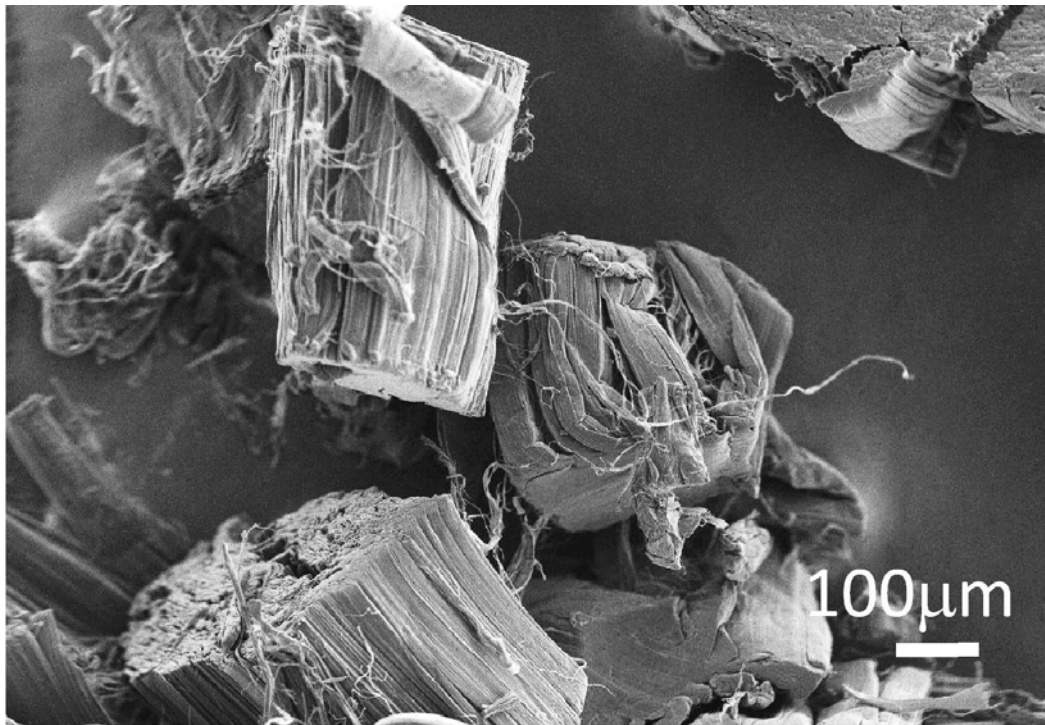
**Kumho Petrochemical  
K-Nanos 100p**

図2.2.4-4 CNT初期形態のSEMによる低倍率 (x100) および高倍率観察 (x10000)



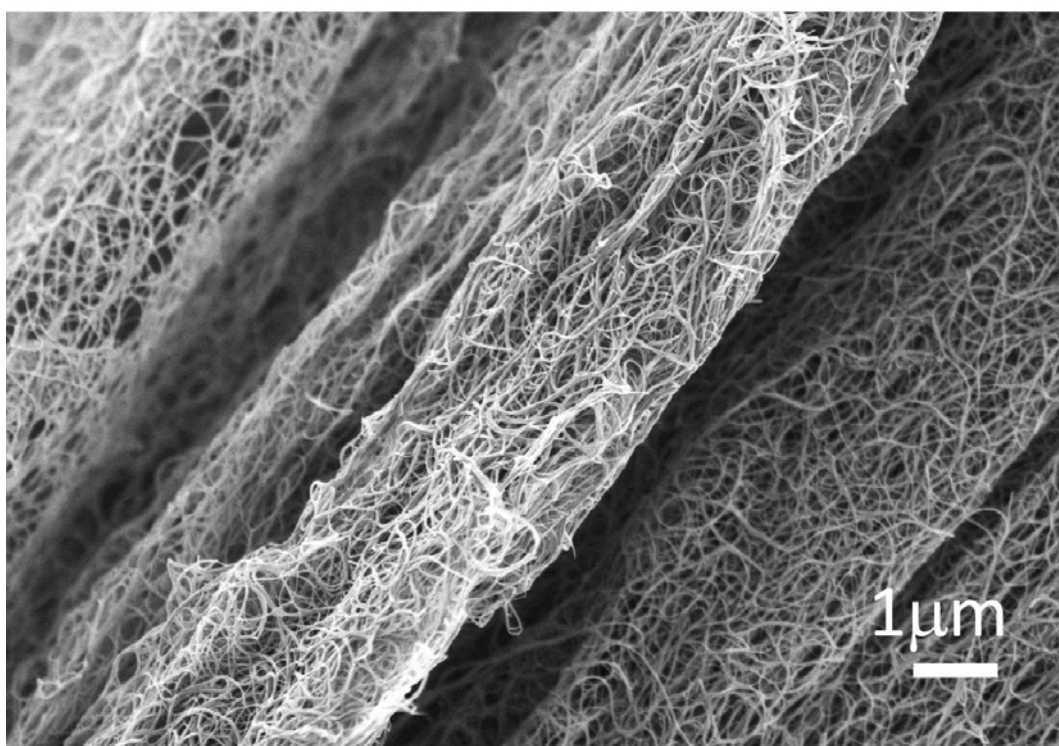
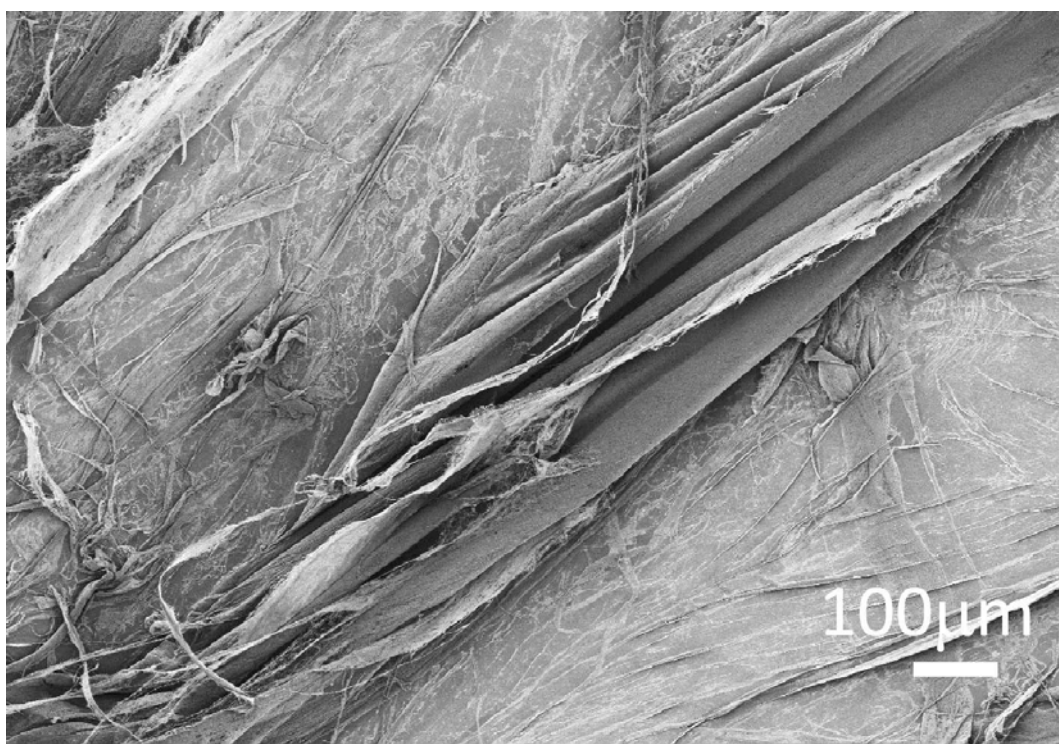
JEIO  
JC142

図2. 2. 4-5 CNT初期形態のSEMによる低倍率 (x100) および高倍率観察 (x10000)



Zeon  
SG-CNT

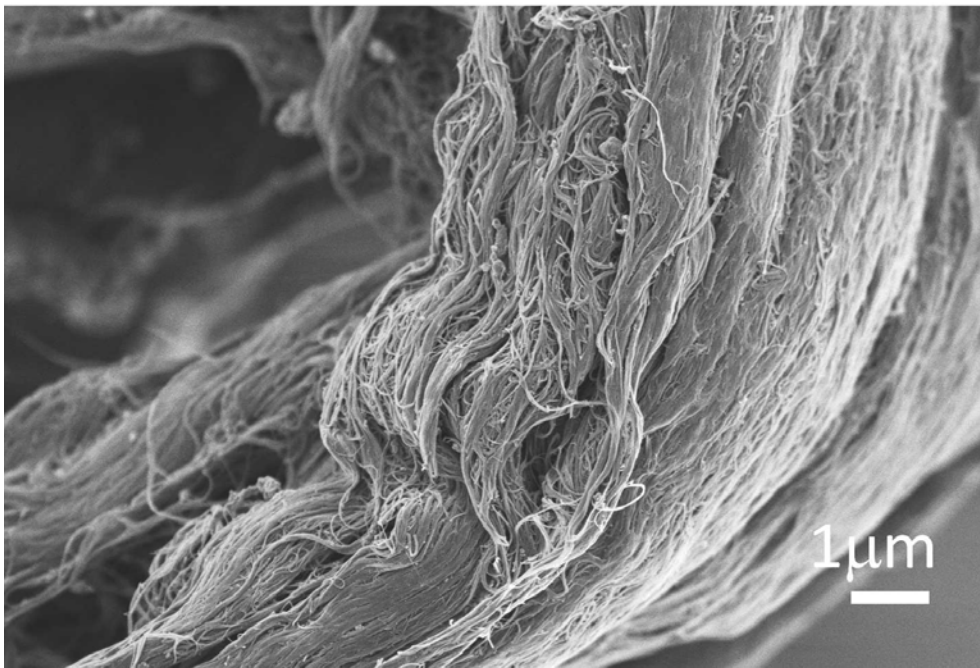
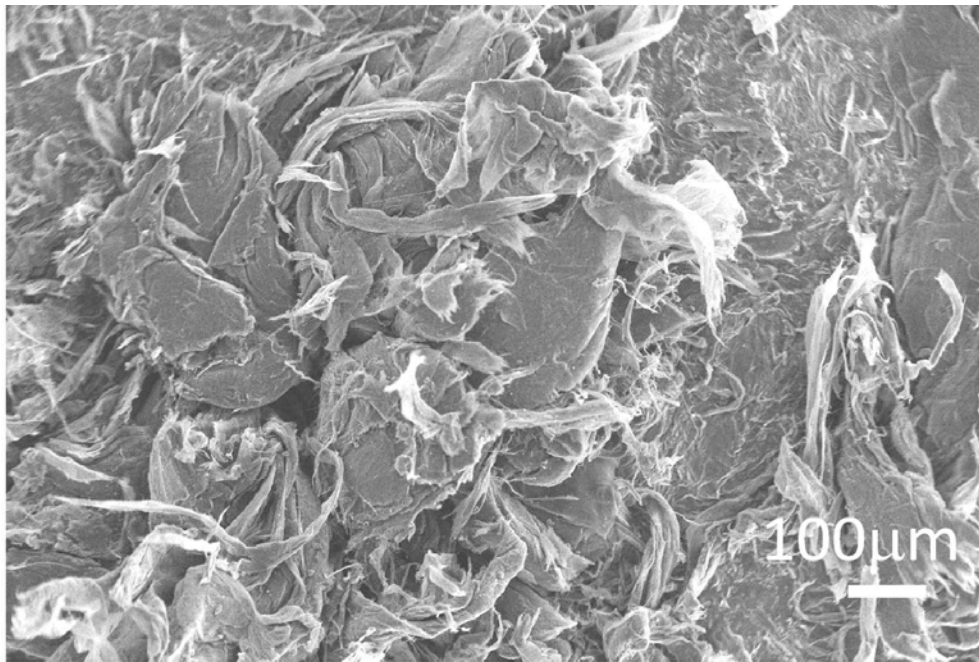
図2.2.4-6 CNT初期形態のSEMによる低倍率 (x100) および高倍率観察 (x10000)



**Meijo Nano Carbon  
eDIPS EC2.0**

図2.2.4-7 CNT初期形態のSEMによる低倍率 (x100) および高倍率観察 (x10000)

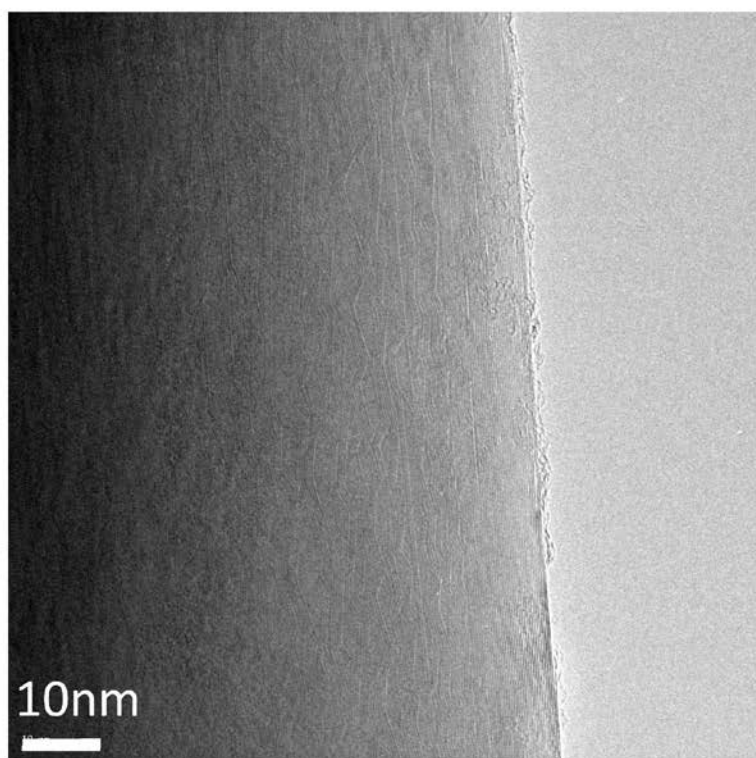
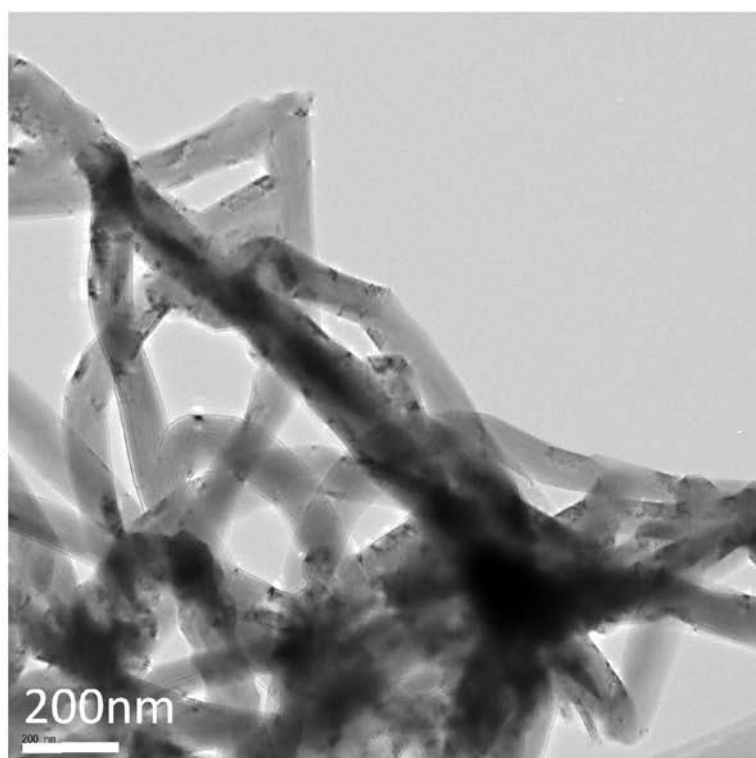




### OCSiAl Tuball

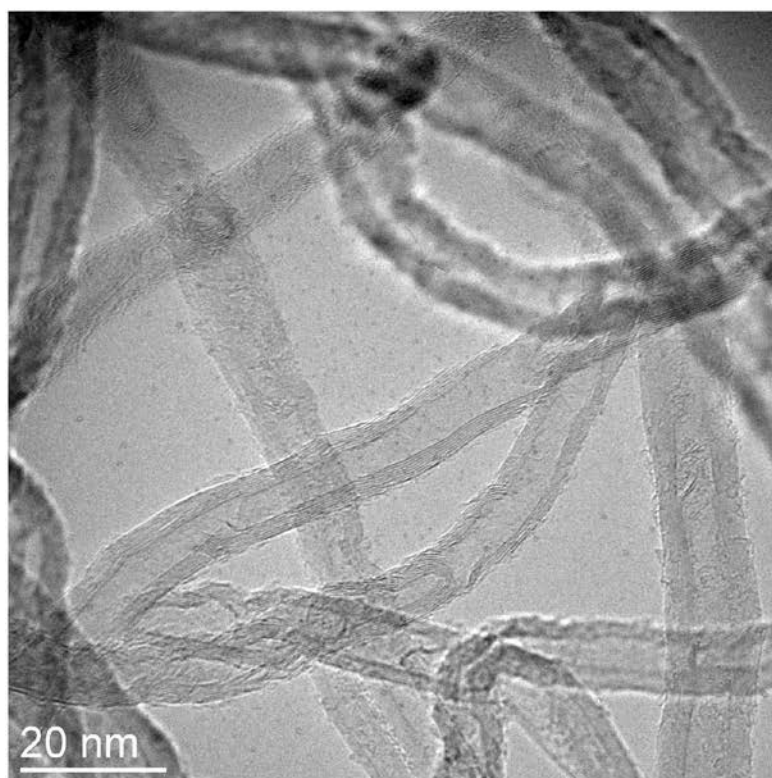
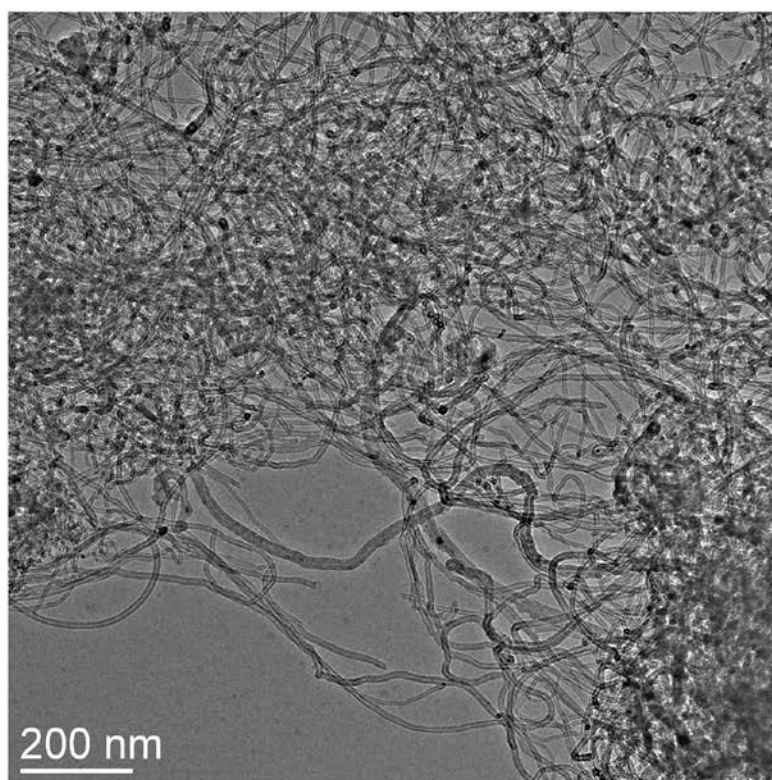
図2.2.4-8 CNT初期形態のSEMによる低倍率 (x100) および高倍率観察 (x10000)

さらにTEMによりCNT1本1本を観察すると、種々の単層、多層CNTで直径、層数の違いが確認され (図2.2.4-9、10、11、12、13、14、15、16)、これらの様々なCNT1本1本によって、その初期集合形態 (図2.2.4-1、2) が構成されていることが分かった。



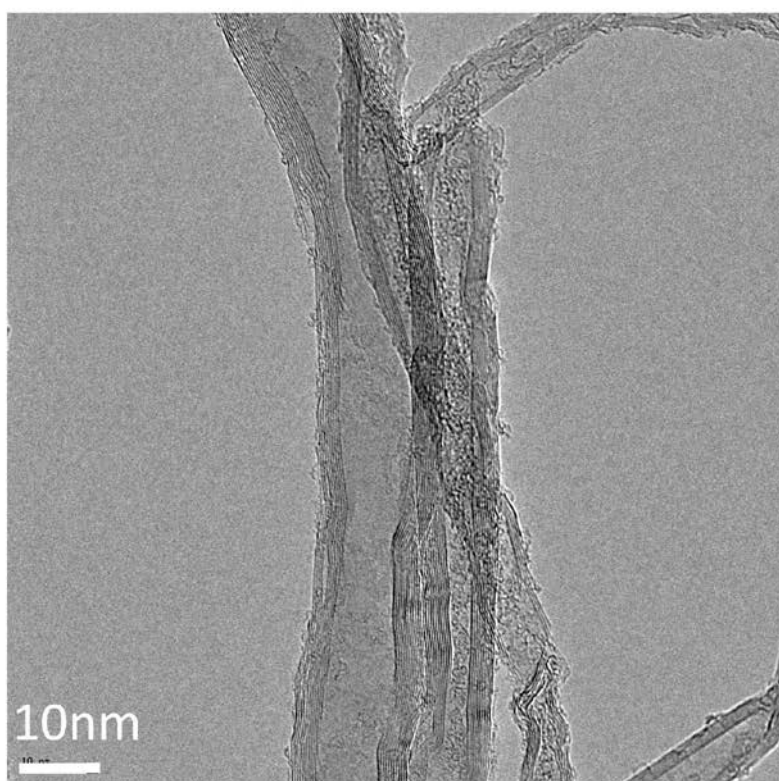
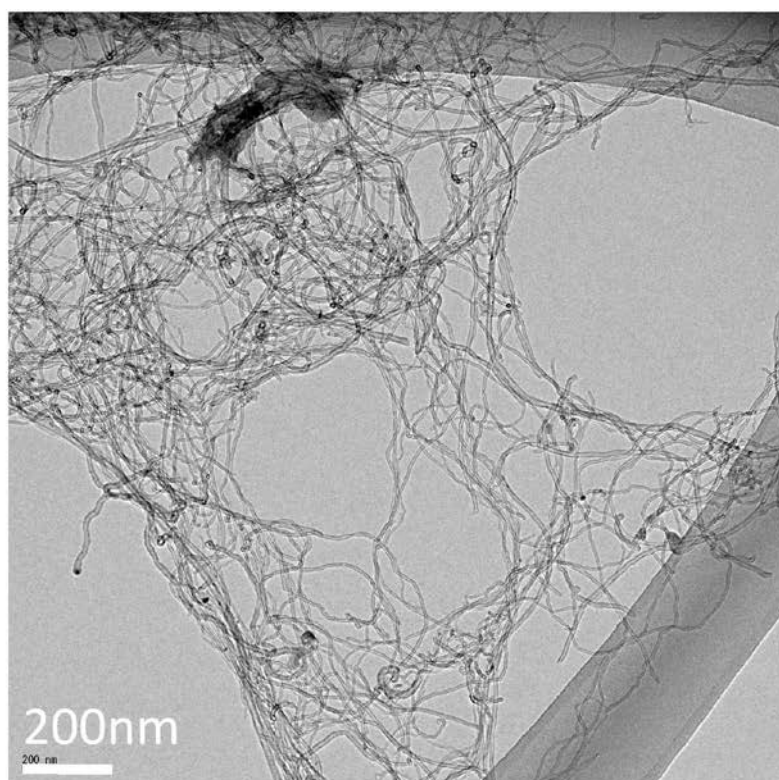
Showa Denko  
VGCF

図2.2.4-9 CNT初期形態のTEM観察



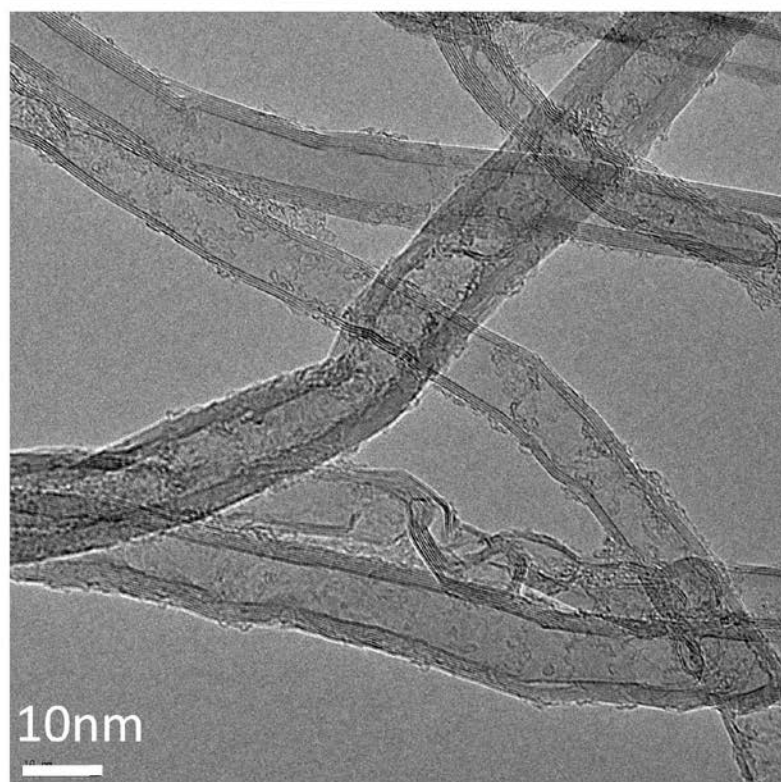
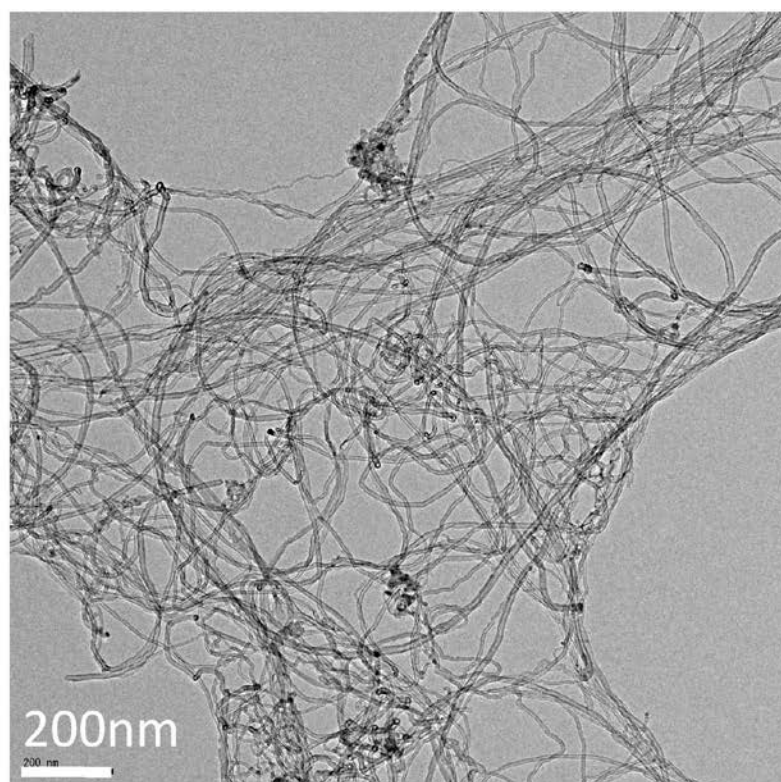
Cnano  
FloTube 9000

図2.2.4-10 CNT初期形態のTEM観察



Nanocyl  
NC7000

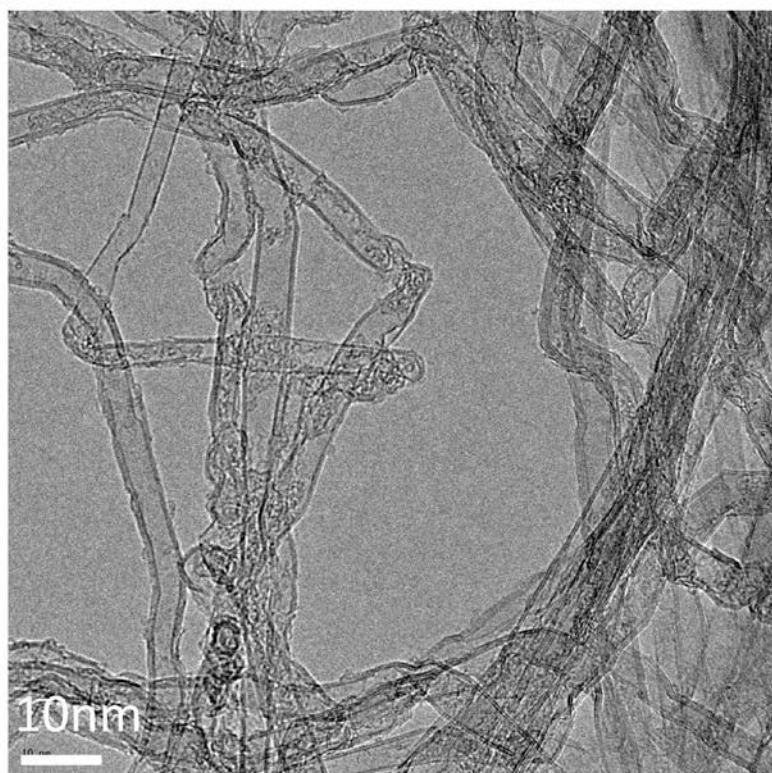
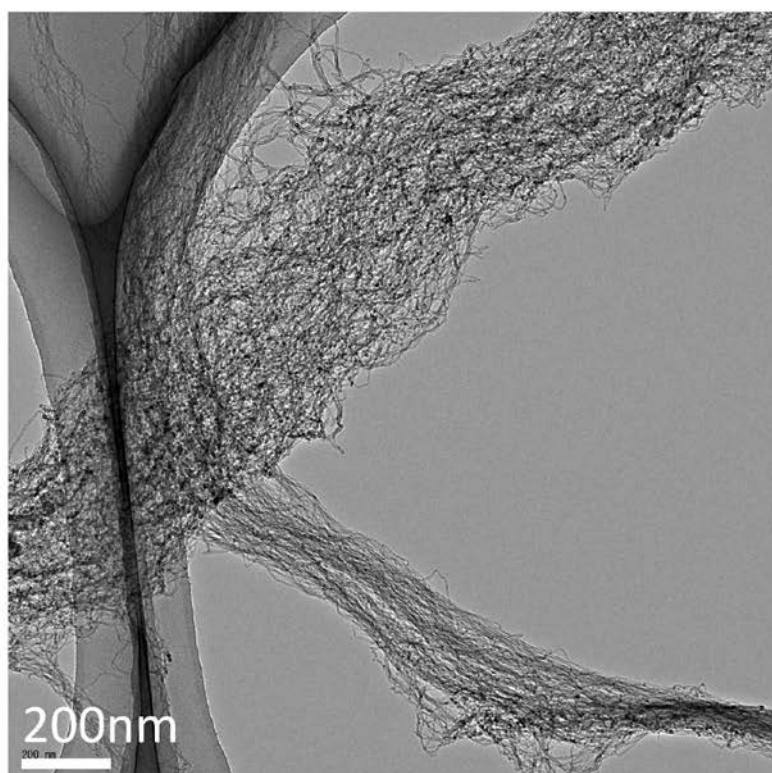
図2.2.4-11 CNT初期形態のTEM観察



Kumho Petrochemical  
K-Nanos 100p

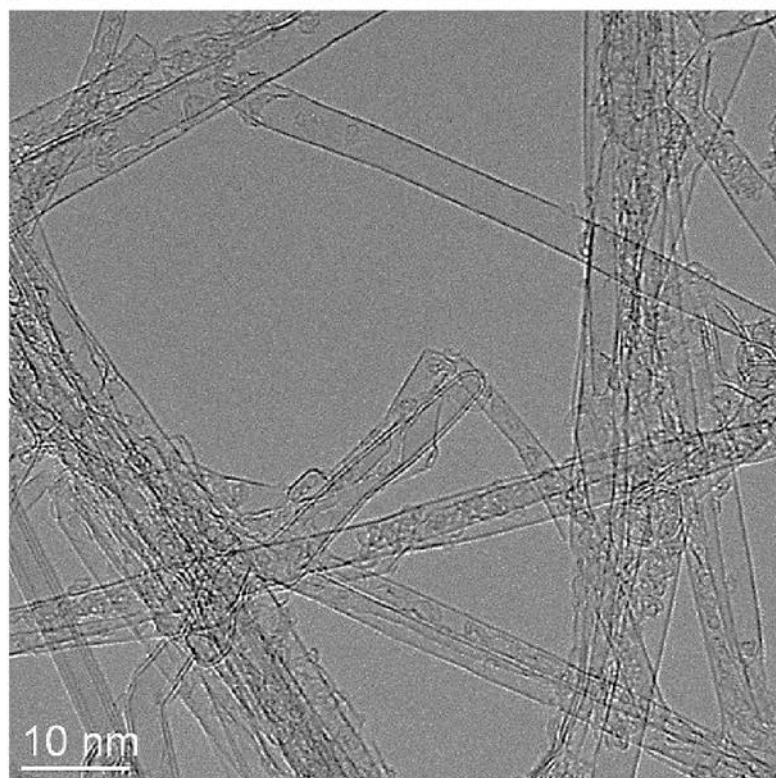
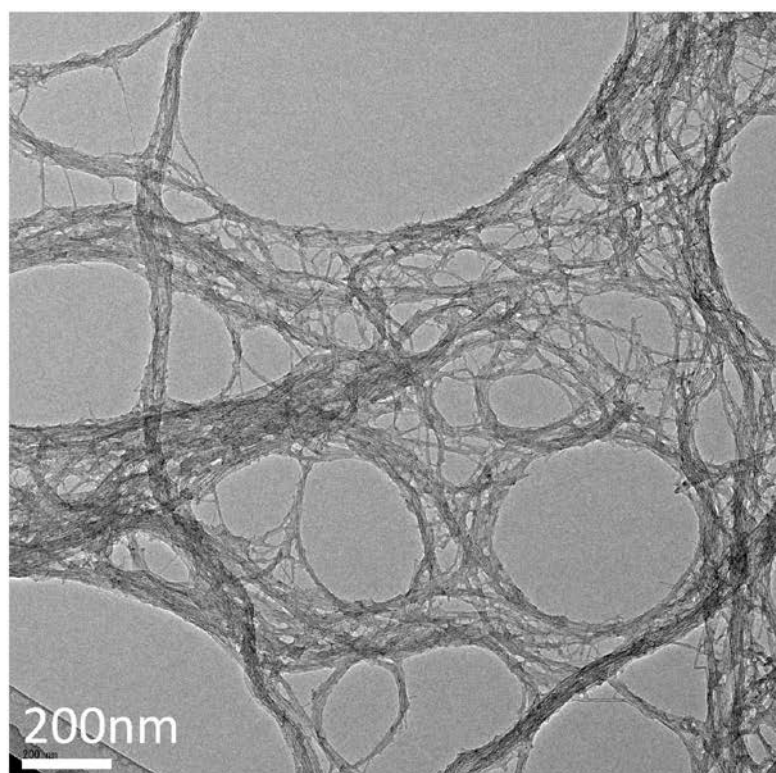
図2.2.4-12 CNT初期形態のTEM観察





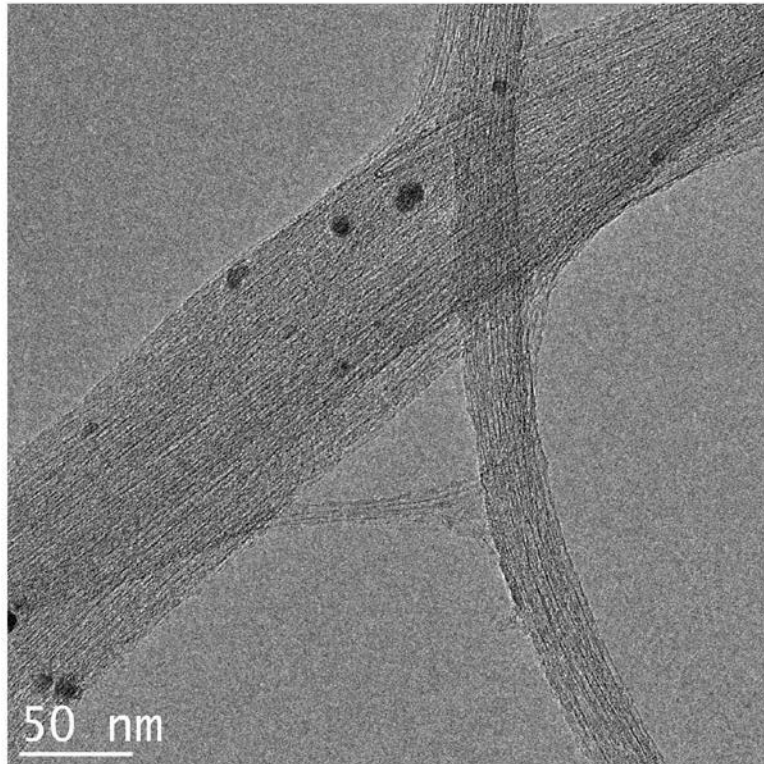
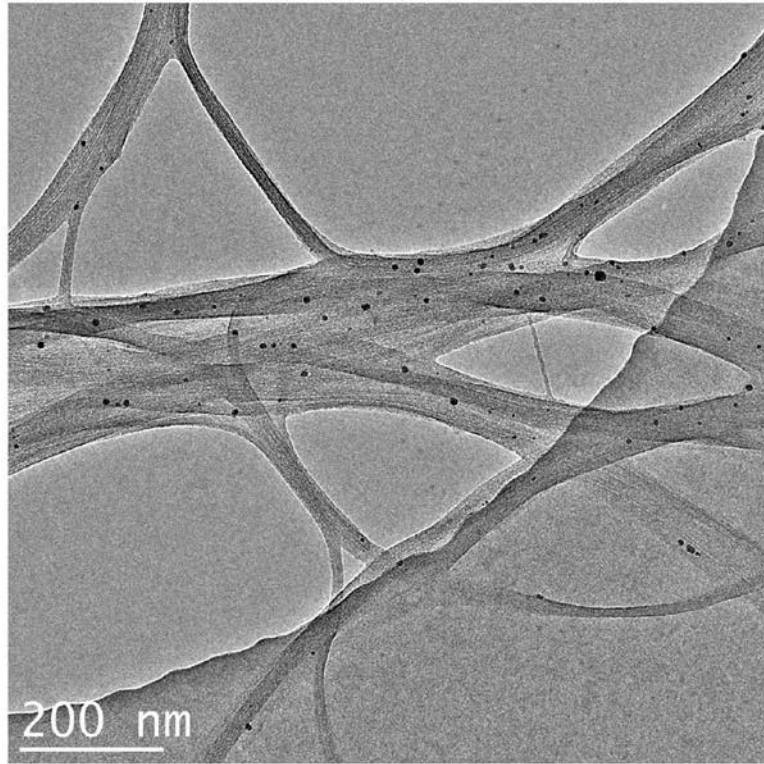
JEIO  
JC142

図2.2.4-13 CNT初期形態のTEM観察



Zeon  
SG-CNT

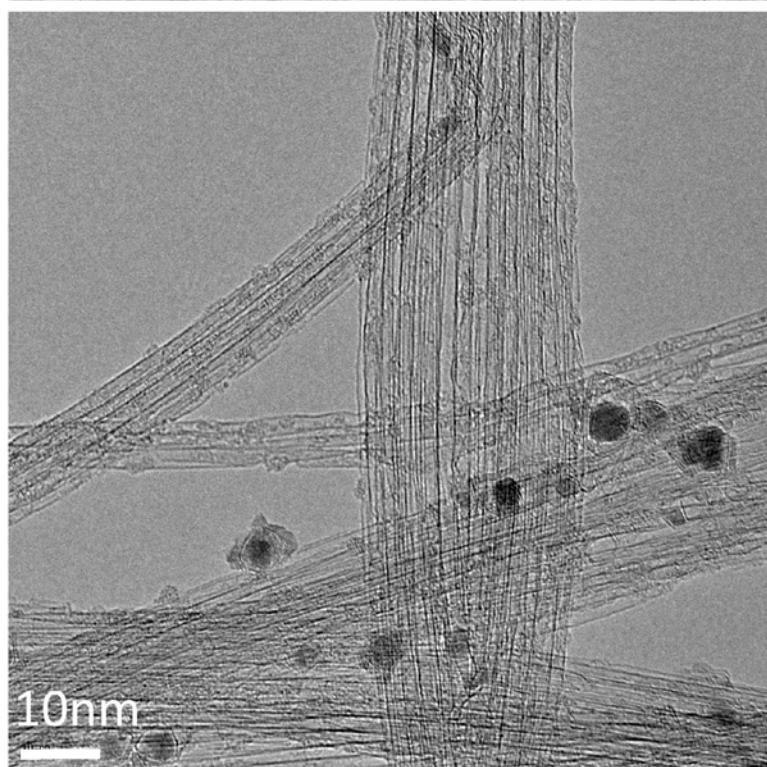
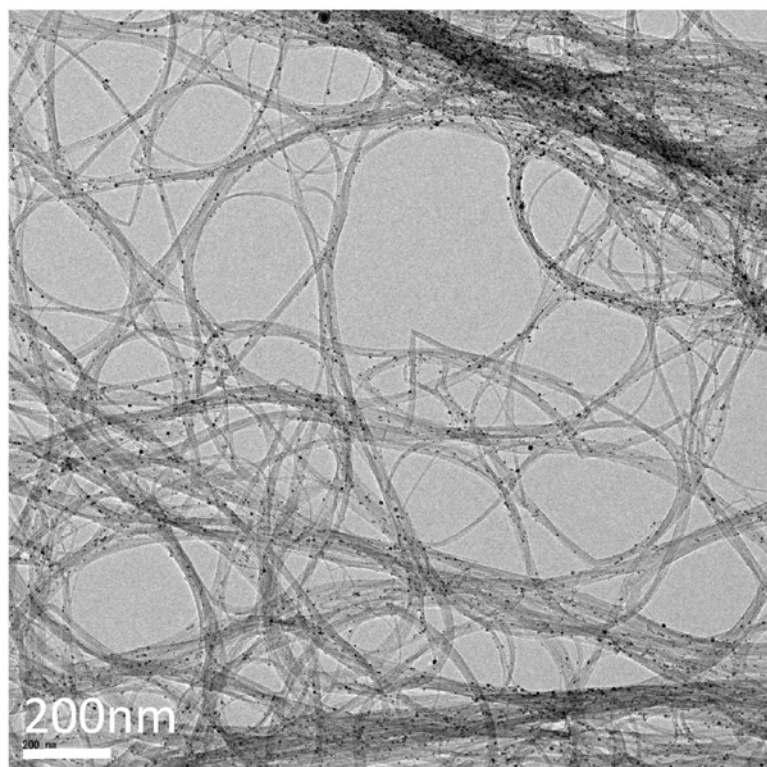
図2.2.4-14 CNT初期形態のTEM観察



Meijo Nano Carbon  
eDIPS EC2.0

図2.2.4-15 CNT初期形態のTEM観察





OCSiAl  
Tuball

図2.2.4-16 CNT初期形態のTEM観察

## (2) 市販CNTの初期特性を評価

CNTは様々な製造方法により合成され様々な初期状態をもち、分散により得られる分散体はそれぞれ異なると考えられる。そこで、初期状態（分散前）として、顕微鏡による直径・長さ、FIRによる長さ、ガス吸着による比表面積、ラマン分光法による欠陥の度合い（結晶性）を表すG/D比、TGAによるCNTに含まれる触媒成分重量の評価を行った。また、フロー型画像解析法により分散液中のCNT分散体サイズの評価を行い、CNT長さの実行的な指標となるか検討した。これらの評価を基に、種々の市販CNTの特徴を明らかにした。

## (3) 市販CNTの特徴に応じた用途を提案

市販CNTの特徴を生かせる用途について検討するため、初期状態評価で得られた実験データの中から相関のあるパラメータを抽出した。ラマン測定により得られた欠陥の度合い（結晶性）の指標となるG/D比に対して、N<sub>2</sub>ガス吸着測定により得られたBET解析による比表面積値をプロットすると、単層CNTについてはG/D比が高い場合、比表面積が小さく、G/D比が低い場合、比表面積が大きい傾向があることが分かった（図2.2.4-17）。多層CNTは単層CNTに比べG/D比が低く比表面積が小さかった。これら各々の特徴が生かせる用途を鑑みると、Tuball、eDIPS単層CNTは欠陥が少なく（結晶性が高く）、高い機械特性、電気特性が期待できるため、CNT系、透明導電薄膜への応用が望ましいと考えられる。SG-CNT単層CNTは、Tuball、eDIPS単層CNTに比べて欠陥は多いが比表面積が大きいいため、キャパシタ、アクチュエータ、極限環境CNTゴムへの応用が有望である。一方、他の多層CNTは高い電気特性が期待でき、単層CNTに比べ分散しやすいため、静電防止、LiB電極への応用が適している。このように市販CNTの特徴に応じた用途の提案を行った。

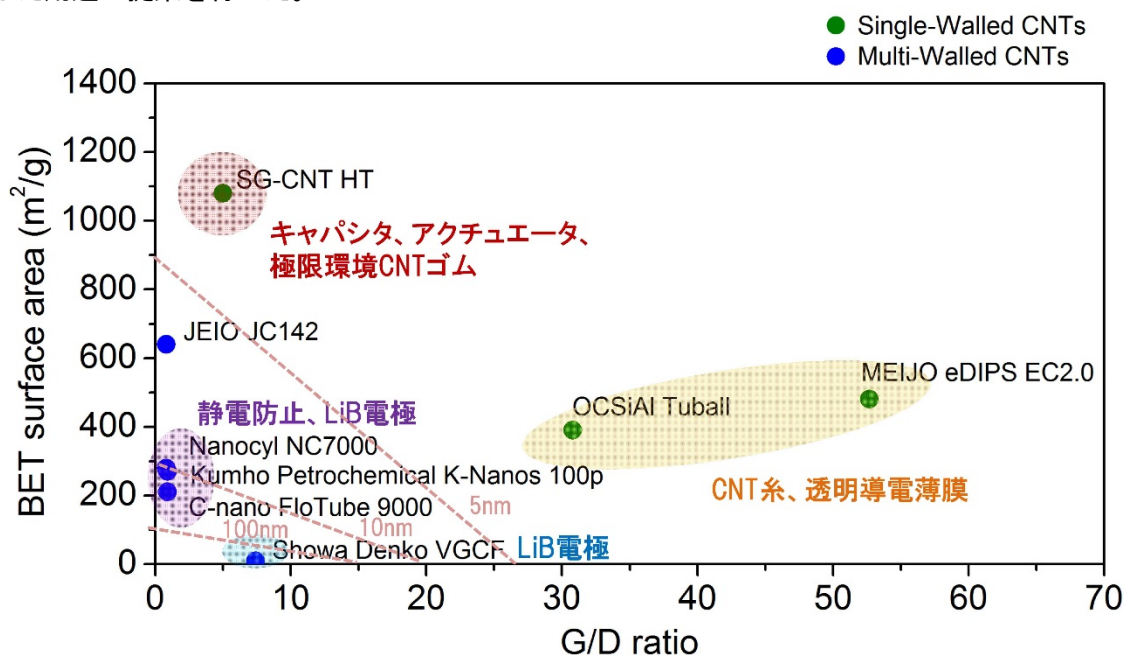


図2.2.4-17 種々のCNT初期状態におけるG/D比とBET比表面積の相関

#### (4) 市販CNTの特徴に応じた分散方法を開発

市販CNTにそれぞれ適した分散方法を検討するため、ナノフィラーの代表的な分散手法3種を種々のCNTについて検討した。具体的には機械応力(ビーズミル: ガラスビーズφ1.0 mm、3パス)、キャビテーション(超音波ホモジナイザー: 600 W、振幅42 μm、循環式20パス)、乱流せん断(湿式ジェットミル: 100 MPaで1パス後に120 MPaで1パス)を用いてMIBK中でCNT濃度0.1 wt%で分散を行った。CNTの初期特性が損なわれないよう、CNTの切断、表面へのダメージがあまり起こらない分散条件を選択した。その結果、機械応力により分散すると、キャビテーション、乱流せん断に比べ、いずれのCNTでも分散不良と考えられる粗大なCNT粒子が観察され、初期の配向集合体も残りやすいことが分かった。キャビテーションと乱流せん断を比べると、乱流せん断では初期の配向集合体はほとんど残らず、これらの3種の分散方法の中では、CNTの品質を保ちながら初期の配向集合体を最もほぐせる手法であることが明らかとなった(図2.2.4-18)。

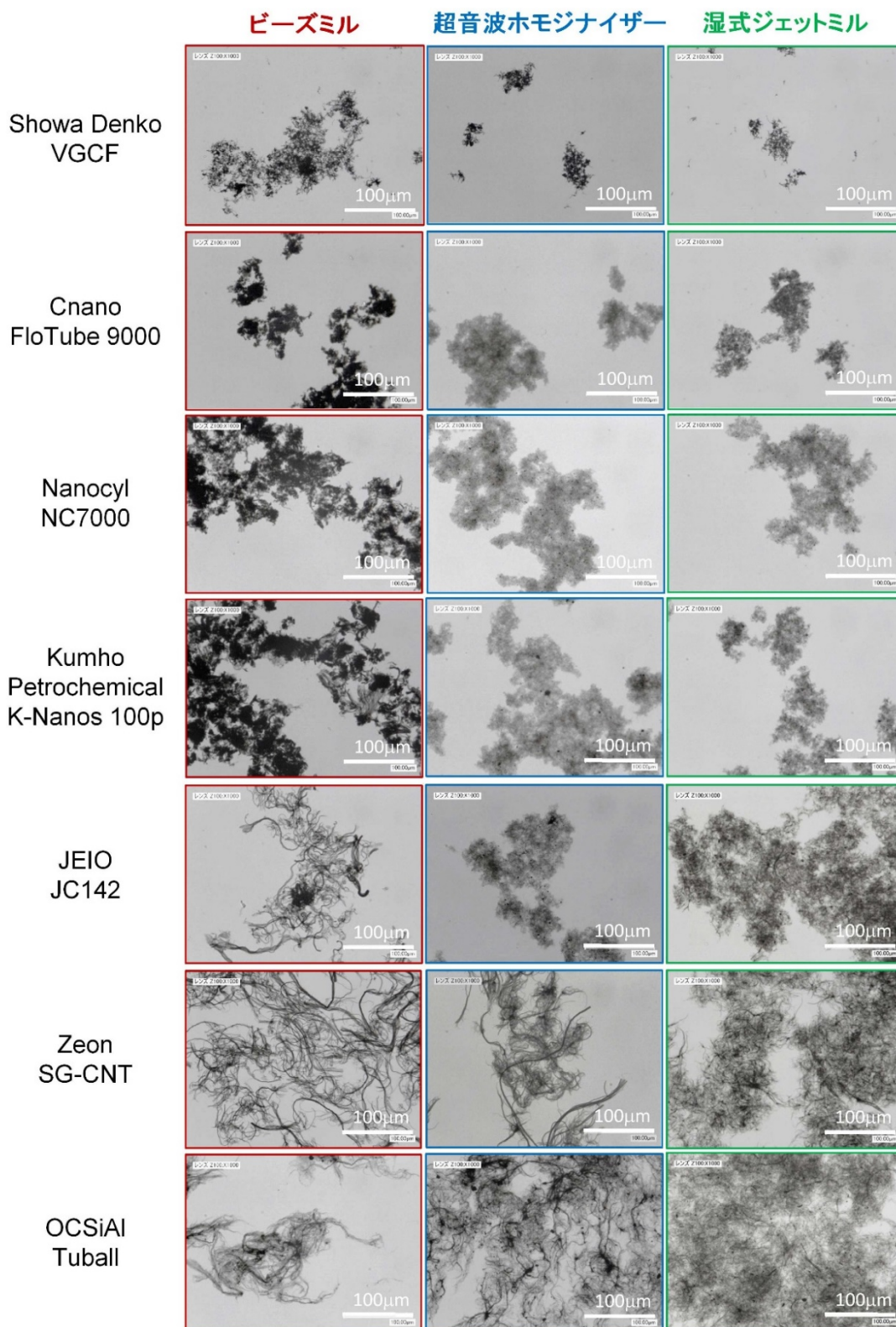


図2. 2. 4-18 種々のCNT/MIBK分散液のデジタル顕微鏡による直接観察  
 (ビーズミル、超音波ホモジナイザー、湿式ジェットミルの3種の分散手法)

また、これらの種々CNT分散前後の試料についてラマン測定を行い、欠陥の度合い（結晶性）の指標となるG/D比が分散前後でほぼ変化がないことを確認できた（図 2. 2. 4-19）。

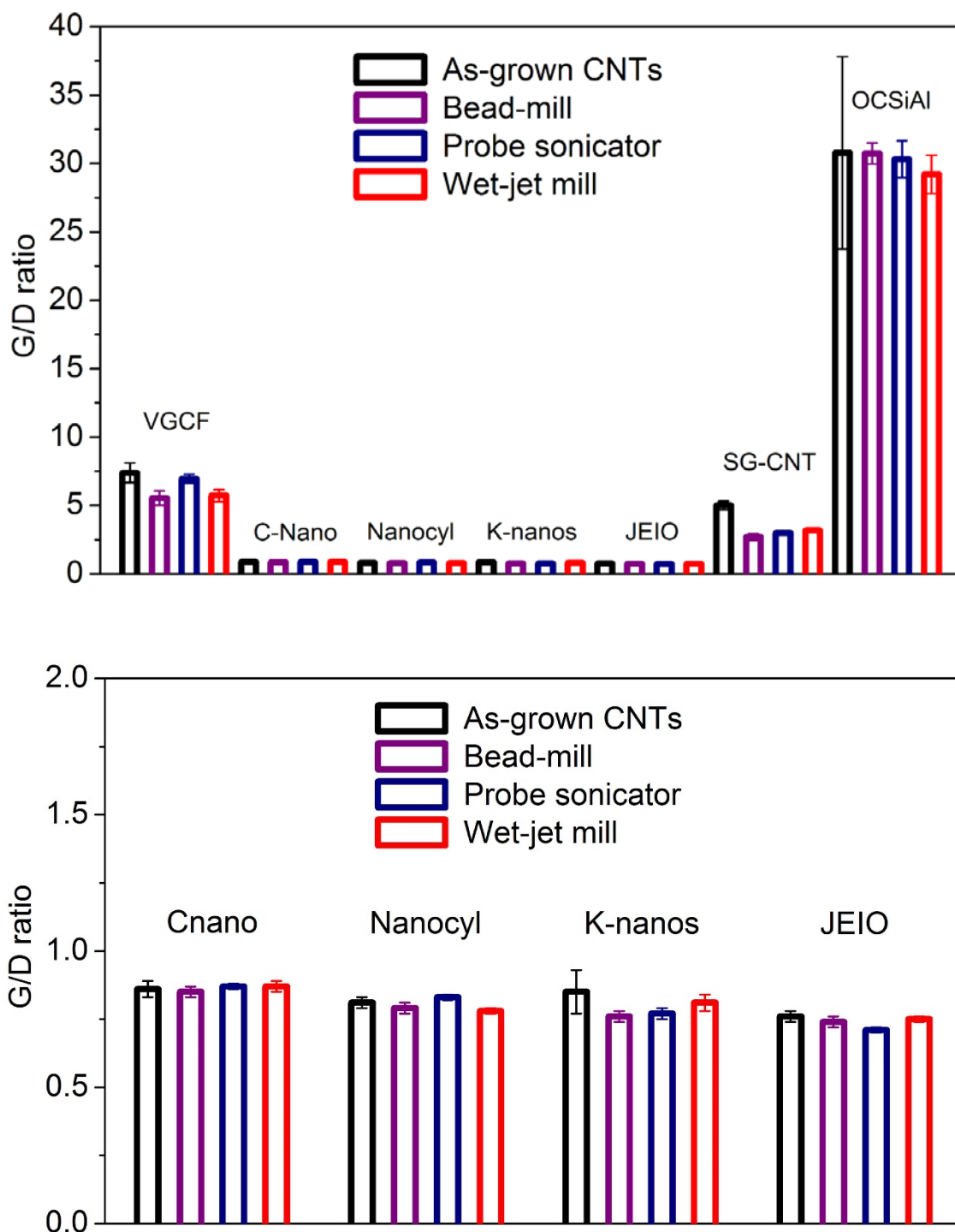


図2. 2. 4-19 種々のCNTを用いたMIBK中分散前後のラマン測定G/D比の比較



これらの3種の分散方法で得られた種々のCNT分散液に関して、分散体のサイズおよび形状の違いを検討するため、②-2-(a)で開発したフロー型画像解析法を用いて、その評価を行った(図2.2.4-20)。分散不良の粗大なCNT粒子や初期の配向集合体が残る分散液(機械応力:ビーズミル)中の分散体サイズを評価するにあたり、サイズパラメータの選定を行った。フェレー長を用いると、分散が良好な粒子状の分散体から初期の配向集合体が含まれる分散体まで、幅広い形状の分散体を比較しやすいことが分かった。

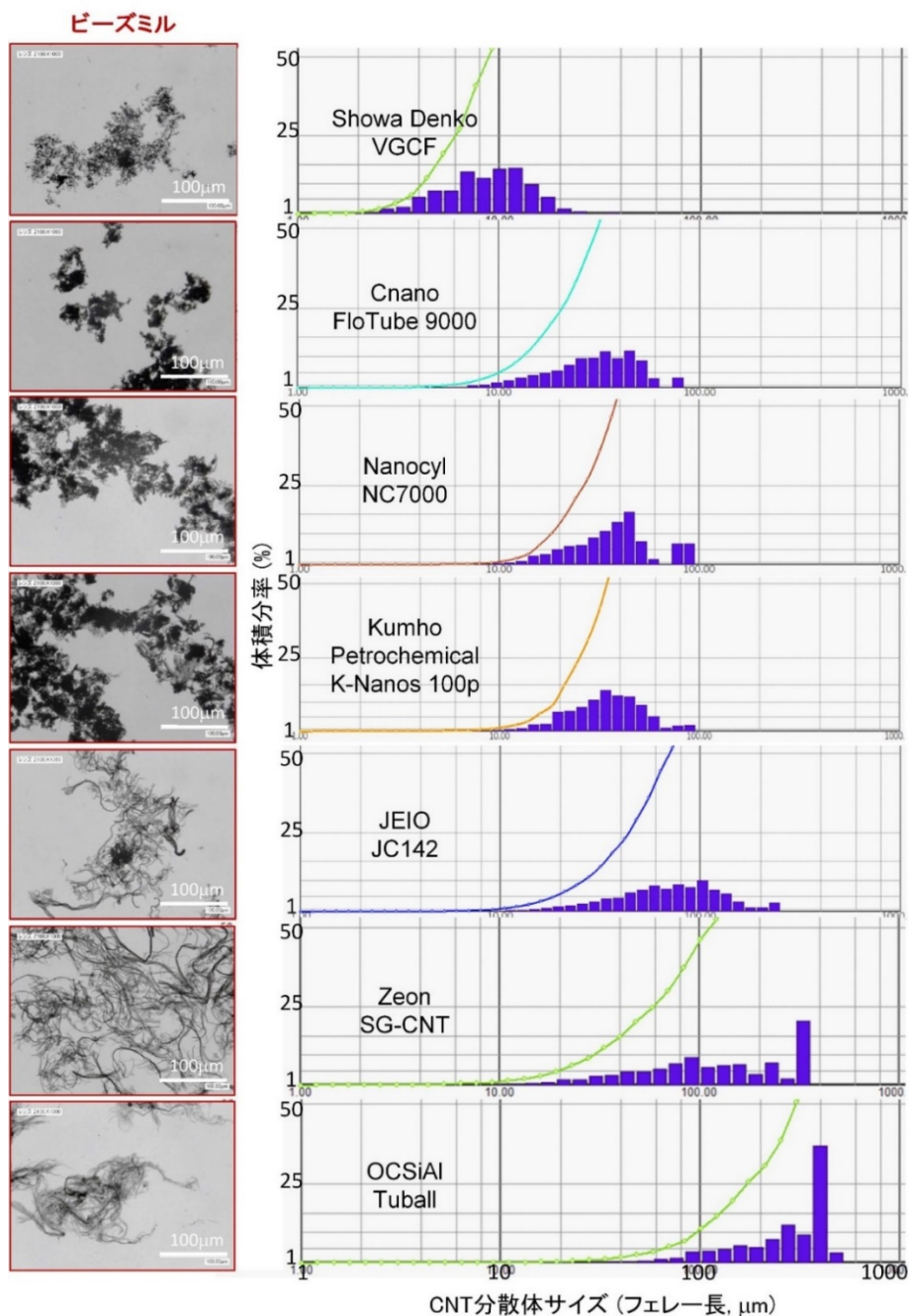


図2.2.4-20 種々のCNT/MIBK分散液(ビーズミル)のフロー型画像解析法による分散体サイズ評価

得られたフロー式の画像解析データを基にCNT分散体の形状を評価するため、形状パラメータの選定を行った結果、ISO円形度を用いて形状の丸さを定量的に評価できることが分かった（図2.2.4-21）。

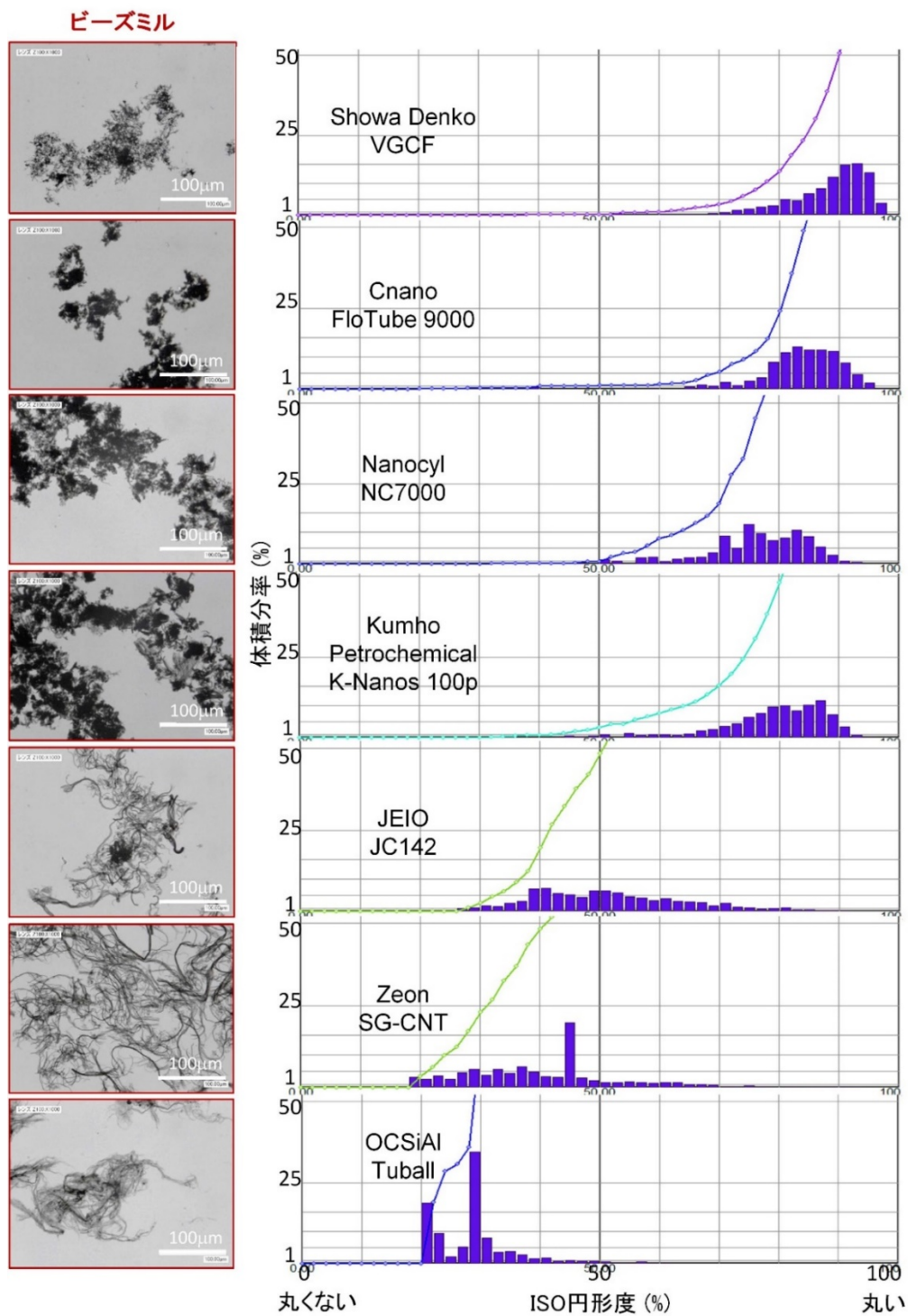


図2.2.4-21 種々のCNT/MIBK分散液（ビーズミル）のフロー型画像解析法による分散体形状（丸さ）評価





これらの種々のCNTの分散体サイズおよび形状の評価により、直径が太く短いCNTはサイズが小さく丸い分散体を形成しやすく、直径が細く長いCNTはサイズが大きく長細い分散体を形成しやすいことが分かった。この分散体サイズ・形状とCNT初期状態の相関から、初期のCNT集合状態を反映して異なる分散状態が得られることが明らかとなった。また、初期に配向集合体を形成する、直径が細く長いCNTの方が、直径が太く短いCNTより長いネットワーク構造を形成することが示唆された。

#### (5) 用途に適したCNT分散液中の分散体の構造を評価

種々の市販CNTの初期および分散状態の評価により得られた知見を基に、用途に適したCNT分散液中の分散体の構造評価を行った。フロー型画像解析法による分散体サイズ、顕微鏡観察による分散体形態、FIRによるCNT長さ、ラマン分光法によるCNTの欠陥の度合い（結晶性）を表すG/D比について評価した。これらの評価データに基づき、用途に適した分散体の作製条件を検討することができた。

### 3) 成果のまとめと今後の展開

#### (成果の達成度)

本研究テーマに関連するNEDOプロジェクト実施方針における最終目標は以下のとおりで、以上に報告したようにこれらに関してすべて達成した。

#### 最終達成目標

(d-1) 日本の素材メーカーにより、商業生産されている直径3 nmの単層CNTと、直径10～15 nmの多層CNTと直径50 nmの多層CNT、結晶性の高いCNT、結晶性が低いCNTについて、用途に適した分散液中のCNT分散体構造を評価する。

(d-1) : 達成

#### (まとめ)

日本および海外メーカーの種々の市販CNTの初期・分散状態を評価して特徴を見出し、それぞれに適した分散方法を明らかにした。さらに、CNTの特徴に応じて、それぞれに適した用途を提案し、用途に適したCNT分散液中の分散体の構造を評価した。

#### (今後の展開)

用途開発企業のCNT製品開発を支援し、新規参入する企業が迅速にCNTの性能を活用した用途開発ができるよう、種々のCNTの初期・分散状態評価および分散手法に関する知見を活用してCNTの用途開発を加速させる。本プロジェクトで得られた評価・分散技術および情報資産は産総研のCNTアライアンス事業に引き継ぐ。

九州大学分担  
(成果要約)

CNT可溶化後、脱着可能な可溶化剤の開発とその可溶化メカニズムの解明を目的に研究を行なった。具体的には、可逆的に「形成-分解」が可能で、半導体性CNTに対して選択分離能をもつ「超分子型可溶化剤」を分子設計、合成し、これらの分子が、半導体性CNTを99%純度、高濃度で分離でき、また、設計どおりに、可溶化分子を簡便に、かつ完全に除去することに成功した。

本研究テーマで得られた成果の概要を以下に示す。

- (1) CNT可溶化後、脱着可能な可溶化剤の開発
- (2) 上記の可溶化メカニズムの解明

2) 研究開発成果

(1) CNT可溶化後、脱着可能な可溶化剤の開発

CNT可溶化後、脱着可能な可溶化剤の開発とその可溶化メカニズムの解明を目的に研究を行なった。具体的には、可逆的に「形成-分解」が可能で、半導体性CNTに対して選択分離能をもつ「超分子型可溶化剤」を分子設計、合成し、これらの分子が、半導体性CNTを99%純度、高濃度で分離でき、また、設計どおりに、可溶化分子を簡便に、かつ完全に除去することに成功した。また、水素結合型超分子ポリマー およびフラビンの可逆性（集合体形成/モノマー への解離）と、温和な分離条件を利用して、半導体性カーボンナノチューブ（sem-SWNT）のカイラリティ選択的、かつ長く欠陥の少ない高品質チューブの分離を可能にする「脱着型可溶化剤」を開発した（図2.2.4-23、24）。

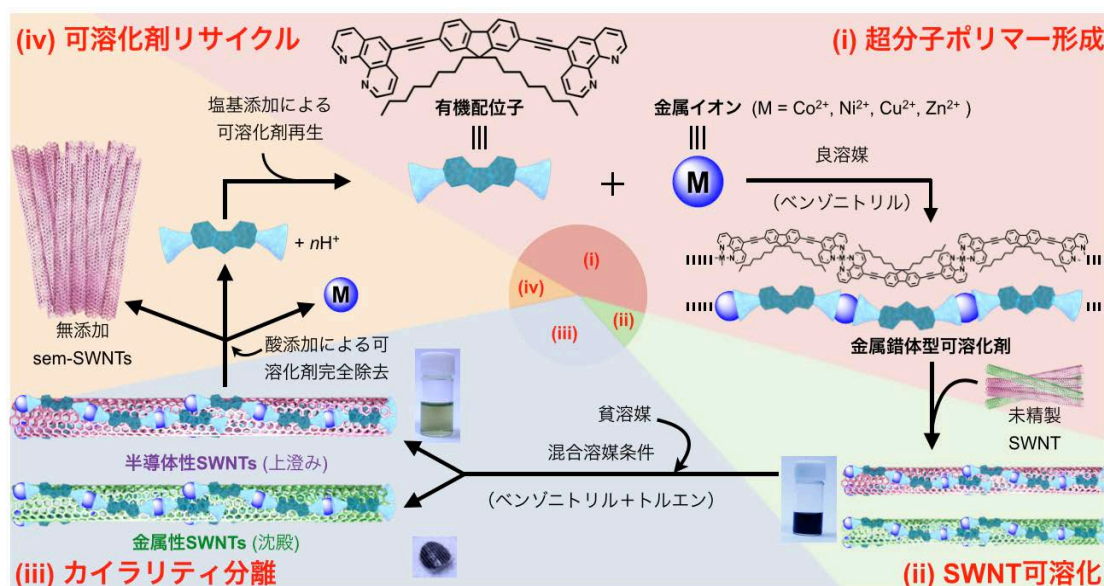


図2.2.4-23 超分子錯体を用いた分離剤を含まないsem-SWNTの分離模式図

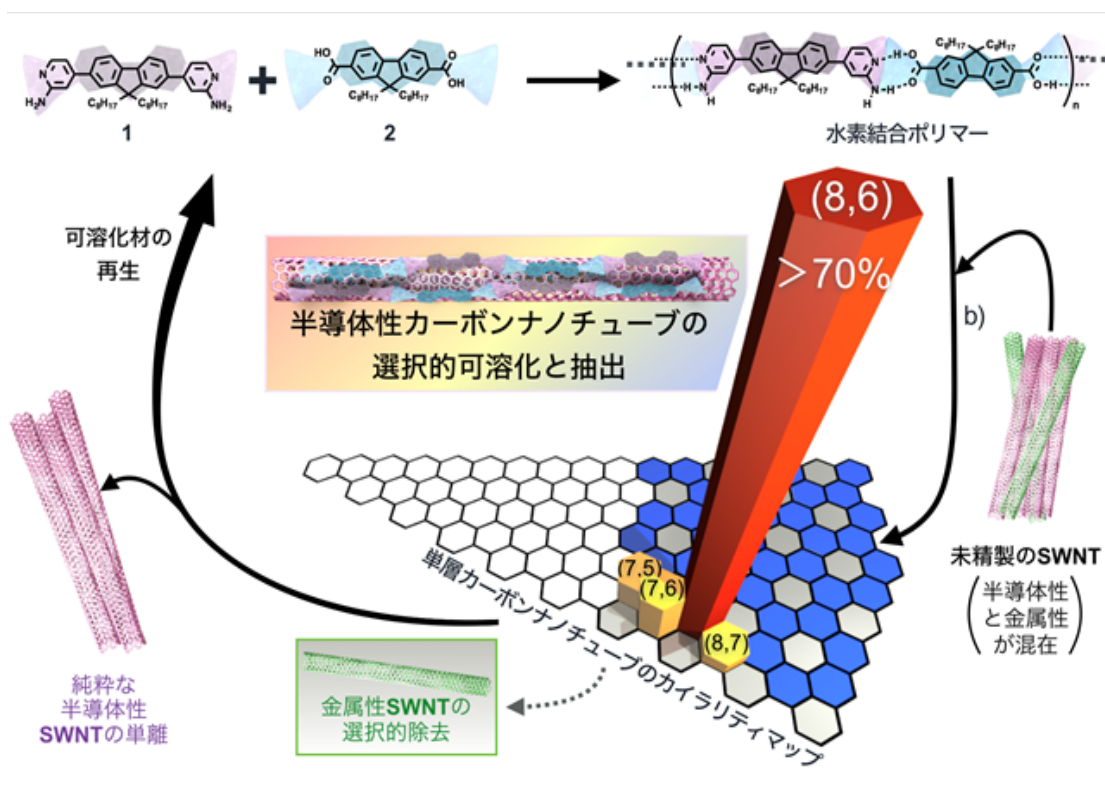


図2. 2. 4-24 水素結合型超分子を用いた分離剤を含まないsem-SWNTの分離模式図

## (2) CNT可溶化後、脱着可能な可溶化剤の可溶化メカニズムの解明

上記の選択分離に対して、計算科学を導入、ならびに分離条件の精査により選択分離のメカニズムを解明した。

## 3) 成果のまとめと今後の展開

(成果の達成度)

本研究テーマに関連するNEDOプロジェクト実施方針における最終目標は以下のとおりで、以上に報告したようにこれらに関してすべて達成した。

(最終達成目標)

(d-2)：前年度までに開発した分散剤の化学構造を単純化して、工業的利用が可能な分散剤を開発する。

(d-2)：達成

(まとめ)

超分子ポリマーの可逆性(ポリマー形成/モノマーへの解離)を利用して、可溶化剤を含まないsem-およびmet-SWNTの高選択分離を達成した。

(今後の展開)

本可溶化分子は、SWNTの上で逐次的に超分子ポリマーを形成するという手法のため、大スケールでの高純度分離精製への展開が期待される。

#### 4) 実用化、事業化の見通しについて

本開発の可逆的に「形成-分解」が可能で、半導体性CNTに対して選択分離能をもつ「超分子金型可溶化剤」は、SWNTの上で逐次的に超分子ポリマーを形成するという手法のため、大スケールでの高純度分離精製への展開が期待される。現在、実用化へ向けて、進行中である。

## 2. 2. 5 「高性能・半導体CNTインクの評価技術開発」 (②-2-(e))

### 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) デバイスを利用したCNTインク評価技術を確立
- (2) 界面活性剤の置換技術を確立
- (3) 段階溶出法による高純度半導体分離技術を開発
- (4) バンドギャップを制御した半導体CNTインクの評価
- (5) 付録：CNTインク使用マニュアル

### 2) 研究開発成果

#### (1) デバイスを利用したCNTインク評価技術

ナノ炭素材料は、グラフェン骨格の有するディラック電子状態に起因して、極めて有効質量の小さなキャリアを有する事から、次世代の高移動度半導体デバイス材料として期待されている。そのなかで単層CNTは、バンドギャップを持たない平面構造のグラフェンと異なり、その円筒構造に由来する周期境界条件から、直径に反比例するバンドギャップを有し、直径が1.2 nm程度の単層CNTのバンドギャップはちょうどSiやGeと同等なることから、半導体デバイス材料として特に有望である。しかしながら、単層CNTには、半導体型だけでなく、バンドギャップを持たない金属型も同時に合成されてしまうため、デバイス用材料とするには、材料中に含まれる金属型CNTを除去する必要がある。また、半導体型のバンドギャップが直径に反比例することから、直径の異なるCNTは異なったバンドギャップを持つ事になる。半導体デバイス応用において、バンドギャップはデバイス特性を大きく左右する重要な物性パラメータであるため、高性能デバイスに応用するためには、CNTの直径をそろえて、均一なバンドギャップを持つ材料とする事が必要となる。通常の合成法による単層CNTでは、様々な直径のCNTが同時に合成されるため、様々なバンドギャップのCNTが混合している状態であり、直径分離を行い、均一な直径を持つCNTを分離精製する必要がある。本研究課題では、効率的に金属型CNTを除去し、さらに半導体型CNTを直径分離することにより、デバイス材料として有効な半導体CNTインクを開発し、高性能デバイスへの応用を実証することを目指した。まず、実用的なデバイス特性が得られる半導体型単層CNTインクに必要な条件を明らかにするためのインクの評価技術を開発した。実際に印刷手法を用いて、CNTトランジスタを試作し、デバイス状態での電気特性の詳細な評価を行い、CNTトランジスタの特性向上のために必要とされるインク特性・条件を見出し、半導体型単層CNTインク技術の開発にフィードバックをかけていくことで、半導体型単層CNTインク技術の構築を図った。さらに、段階溶出法を用いて半導体型CNTを取り出すと同時に直径を分離することにより、バンドギャップのそろったCNTインクの作製を行い、そのインクを用いたデバイス特性の評価を行った。

(1)-1 印刷CNTトランジスタ作製プロセス

図 2.2.5-1 に半導体型単層CNTインクを評価するために用いた印刷CNTトランジスタの試作プロセスを示す。まず、ポリイミド基板上にインクジェットプリンタを用いてナノ銀インクによるゲート電極を形成した後に、焼結することで導体化した。次にポリマ絶縁材料をスピコートで成膜、窒素雰囲気中で加熱硬化し、ゲート絶縁膜を形成した。ゲート絶縁膜上にさらにシルセスキオキサンをスピコートし、焼結することで薄いシリカ層を形成した。このシリカ層上に、インクジェットプリンタを用いてナノ銀インクによるソース・ドレイン電極を印刷形成し、焼結した。CNTチャンネルの形成する直前に、試料基板をAPTES (3-aminopropyltriethoxysilane) 水溶液に浸漬し、シリカ層の表面をアミノ基で修飾した。次にインクディスペンサを用いて、半導体型単層CNTインクをチャンネル領域に滴下した。ウェット処理と熱処理を併用した後処理で基板上に残留した界面活性剤を除去し、印刷CNTトランジスタを作製した。プロセスの最高温度は200°Cで、ナノ銀の焼結とゲート絶縁膜の硬化に必要な温度である。

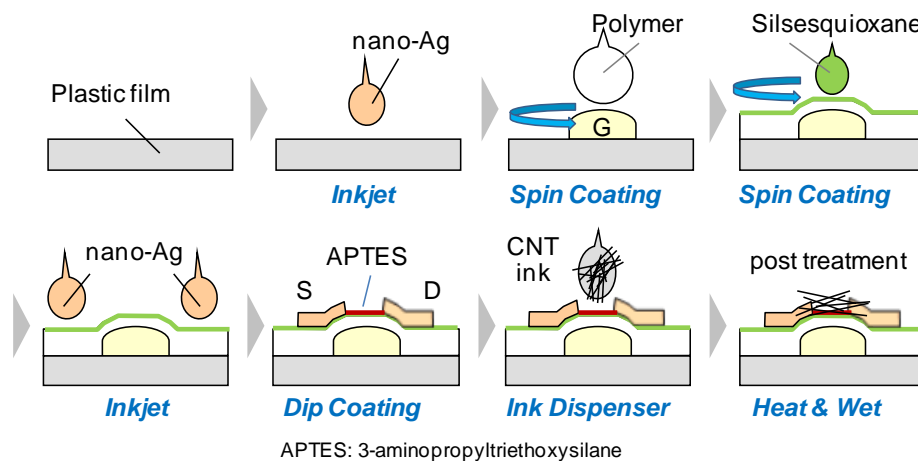


図 2.2.5-1 印刷CNTトランジスタの作製プロセス

この作製プロセスは、完全にアディティブなプロセスで構成されている。また、パターン形成時には、印刷マスク（版）を使用していない。ゲート電極、ソース・ドレイン電極のパターンは、ビットマップデータを設計し、インクジェット装置で直接印刷形成している。CNTチャンネルは、インクディスペンサに座標点などのデータを登録し、必要な場所のみにインクを滴下している。このような作製形態をとることで、デバイス作製時のリードタイムを圧縮するとともに、印刷マスクのサイズ限界に制限されずに超大面積のエレクトロニクス作製に適用可能である。この作製プロセスは印刷法でのデバイス作製の特徴を最大限に活かすものであり、フォトリソグラフィによるデバイス作製方法では不可能な大面積かつフレキシブルな電子デバイスの作製が可能となる。また、デバイス作製において、半導体型単層CNTインクのコストが懸念される点となりやすいが、必要最小限のCNTインクを滴

下して使用することで、デバイス全体に対するCNTインクコストのインパクトは小さい。

印刷などにおいて、固体表面上で液滴が乾燥する時に、液滴内部で生じる“流れ”のために、液滴中の溶質分子が外周部に凝集して析出する“コーヒーステイン”と呼ばれる現象が、しばしばみられる。この作製プロセスでは、APTES処理を行うことで、CNTを印刷する表面をアミノ基で修飾している。この結果、CNT（CNTミセル）と基板表面（アミノ基）の吸着性が向上し、液滴乾燥時の内部“流れ”が生じた際にも、“コーヒーステイン”が発生することを抑制している。この結果、CNTインク特性が適正であるときには、均一性に優れたCNTランダムネットワークを形成することができる。一部の有機トランジスタでは、性能を発揮するために、真空紫外光を利用した親撥処理などの特別な表面処理や、特殊な塗布法が必要とされる場合があるが、ここでは、非常にシンプルかつ、マクロ的な手法で、CNTのナノ材料としての性能を引き出すプロセス技術を開発した。非常にシンプルなデバイス作製工程であるので、技術展開が容易であると考えている。開発した印刷CNTの作製技術は、7th International Exhibition and Conference for the Printed Electronics Industry (LOPEC 2015)等で技術成果の発表を行うとともに、Nano Tech 2016（第15回ナノテク展）、および、International Symposium on Carbon Nanotube in Commemoration of its Quarter-Century Anniversary (CNT25)のTASC展示において、印刷CNTトランジスタを用いた圧力センサシートの動展示を行うなどをして、広く情報発信を行った。

#### (1)-2 ゲルカラムクロマトグラフィー法の半導体型単層CNTインクによるトランジスタ特性

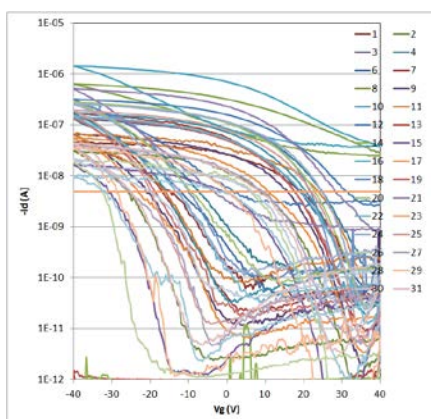
ゲルカラムクロマトグラフィー法（以下ゲルカラム法）は、真に大量処理が可能な唯一の金属型・半導体型CNT分離法である。ここでは、この手法による高純度半導体CNT分離技術を開発した。これまで、ゲルカラム法では、水溶性分子であるアリル化デキストランを架橋して不溶化した直径50ミクロン程度のゲル粒子（GEヘルスケア社製：セファクリル）をカラム担体として用いてきた。単層CNTとデキストランの間には、疎水性相互作用により、親和性があることが様々な研究によりわかっており、この親和性により単層CNTは表面を界面活性剤分子で覆わないと基本的にゲルに吸着される性質を持つ。一方、ドデシル硫酸ナトリウム（Sodium Dodecyl Sulfate: SDS）は、ナノカーボン材料を良く分散する界面活性剤として知られているが、金属型CNTと半導体型CNTではSDSとの親和性が異なり、金属型CNT表面に選択的にSDSが吸着し、半導体CNTにはあまり吸着しない。従って、通常的合成で得られた金属型と半導体型が混ざったCNTをSDSで分散した水溶液をゲルに作用させると、SDSで覆われた金属型CNTはデキストランとの疎水性相互作用が弱まり、ゲルに吸着されなくなるが、SDSの吸着量の少ない半導体型CNTはゲルに吸着されるという違いが生じる。ゲルカラム法では、この違いを用いて吸着クロマトグラフィーを行う。具体的には、ゲルを詰めたカラムに原料CNTのSDS分散液をチャージ

し、そこに SDS 水溶液を流すことにより、ゲルに吸着しない金属型 CNT をフロースルーとして採取し、その後、SDS とは異なり、半導体 CNT にも親和性を持つ界面活性剤水溶液を流す事により、半導体 CNT とゲルの間の疎水性相互作用を断ち切って流出させ、半導体 CNT を採取する。直径 1 nm 程度の CNT では、このプロセスは良好に機能し、分離が容易に行われる。しかし、デバイス用途では、電極との良好なコンタクトを得るため、直径が 1.2 nm 以上の太い CNT を用いる。その場合には SDS のみでは分離純度が十分でなく、それを解決するために混合界面活性剤を用いる。ベースとなるのは、SDS にコール酸ナトリウム (Sodium Cholate: SC) を混合させた混合界面活性剤である。前プロジェクトにおいて、SDS 0.5 wt%+SC 0.5 wt%の混合液が最適である事を見出している。この界面活性剤を用いる事により直径の太い CNT も分離が可能となる。溶出過程には、SC と非常に良く似た分子構造だが、CNT との相互作用が大きく異なるデオキシコール酸 (Sodium Deoxycholate: DOC) を用いる。DOC は CNT の分散能が高く、半導体 CNT をカラムから溶出できる。

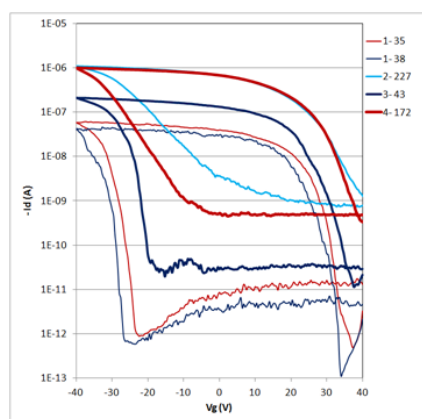
ゲルカラム法で分離された半導体型単層 CNT インクを用いて作製した印刷トランジスタの伝達特性を図 2.2.5-2(a) に示す。on 電流が大きくばらき、また、大きなヒステリシスを有している。より詳細な解析を行うと、on 電流の比較的小さなトランジスタは、off オフ電流も小さく、ある程度の on/off 比が確保できている。しかし、on 電流が比較的大きなトランジスタは、off 電流も非常に大きく、on/off 比も極端に小さくなっている。また、on 電流が小さいトランジスタほどヒステリシスが大きくなる傾向が見られた。ゲルカラムクロマトグラフィー法で分離された半導体型単層 CNT インクをそのまま使用しても、実用的な特性の印刷 CNT トランジスタを得ることは困難であることがわかった。

次に、CNT チャネルをインクディスペンサで形成する代わりにパドル法で形成し、トランジスタの電気特性を評価した。APTES 処理によるアミノ基修飾までを施したデバイス基板上に、大きな CNT インク溜まり (パドル) を形成する。この CNT インクパドルを 10~60 分間保持した後に、スピン乾燥し、さらに、残留界面活性剤を除去するための後処理を施した。試作、評価を行ったトランジスタは 256 個であるが、電気特性を確認できたものは 5 個のみであり、ほとんどのデバイスはオープンであった (図 2.2.5-2(b))。また、AFM 観察では、パドル法で作製したトランジスタのチャンネル領域に、CNT がほとんど付着/析出していないことが確認されている。これらの結果から、ゲルカラムクロマトグラフィー法で分離された半導体型単層 CNT インクは、APTES 処理でアミノ基修飾された表面への吸着性が著しく低下していることがわかる。したがって、印刷法で作製したデバイスの特性が低い要因としては、CNT の吸着力が小さため、コーヒーステイン現象を抑制できずに CNT が凝集することで off 電流が増大した状態 (トランジスタ) と、界面活性剤の除去工程などで CNT が脱落したことで on 電流が減少した状態 (トランジスタ) の双方が生じていると考えられる。





(a) 印刷法で作製したトランジスタ特性



(b) パドル法で作製したトランジスタ特性

図 2. 2. 5-2 ゲルカラムクロマトグラフィーで分離された半導体型単層CNTインクを用いて作製した印刷トランジスタの伝達特性

### (1)-3 陰イオン界面活性剤の影響

ゲルカラムクロマトグラフィーを用いた半金分離法では、おもにSC、SDS、DOCの3種類の陰イオン界面活性剤が使用される。それぞれの陰イオン界面活性剤が、印刷CNTトランジスタの電気特性に与える影響を調べた。はじめに、非イオン性界面活性剤のみを用いる無担体電気泳動法で半導体型単層CNTを抽出し、界面活性剤の一部をDOC、SDS、SCに置換したCNTインクを用意した。半導体型単層CNTインクの界面活性剤の一部を陰イオン界面活性剤に置換することで、作製された印刷CNTトランジスタの電気特性が劣化することが見出された。実用的なデバイス特性が得られる半導体型単層CNTインクを得るには、インク中の陰イオン界面活性剤を除去する必要があることがわかった。特にSDSは、トランジスタ特性に与える影響が大きいと考えられ、半導体型単層CNTインクに含まれるSDSの濃度は、トランジスタ特性の向上のためには、重要なパラメータとなることが示唆された。

### (1)-4 ゲルカラム法による半導体型CNTの高純度分離と分散剤置換技術開発

以上の様に、半導体CNTインクに陰イオン界面活性剤が含まれると、塗布型トランジスタの特性が著しく悪化する事が明らかとなった。ゲルカラム法では、陰イオン界面活性剤の使用が単層CNTの金属・半導体分離に必須であるが、半導体の溶出過程に限って言えば、特に陰イオン界面活性剤でなくても問題無い。溶出過程で使用できる界面活性剤については、前プロジェクトで詳細に検討済みであり、すでに非イオン界面活性剤での溶出が可能である事を実証している。つまり、ゲルに吸着せずに流出してくる金属型CNTは、必ず陰イオン界面活性剤の分散液となるが、ゲルに吸着した半導体型CNTを非イオン界面活性剤で溶出すれば、極めて簡便に界面活性剤を置換できる可能性がある。そこで、溶出過程で通常のDOCを使うのではなく、非イオン界面活性剤で溶出する事により、分離と同時に陰イ

オン界面活性剤を除去する事を試みた。図 2.2.5-3 にクロマトグラムと光吸収スペクトルを示す。条件をそろえるため、濃度はどちらも 0.1%とした。溶出に通常通り DOC を用いた場合と Brij L23 (Polyoxyethylene (23) Lauryl Ether) を用いた場合を比較してある。クロマトグラムを見ると、DOC 溶出に比べ、Brij 溶出ではより短時間で半導体が溶出される事がわかる。これは大変興味深い現象である。溶出過程では、CNT の周りの SDS が DOC や Brij に置換され、その結果 CNT とゲルの間に働く疎水性相互作用が弱まって、ゲルに吸着していた CNT がゲルから離れて溶出される。したがって、Brij の方が溶出時間が早いという事は、DOC の場合は CNT 周辺が十分に DOC に置換されないで相互作用を打ち切れないのに対し、Brij ではほんの少量流れて来ただけで、すぐに疎水性相互作用を緩和できるという事を示している。その意味で、Brij の方が溶出能力に優れていると言える。DOC は生物由来の界面活性剤で、価格も高く、品質も安定しにくいだが、Brij は合成界面活性剤であり、価格も安いので産業応用上は Brij 溶出が好ましいと結論できる。しかし、溶出過程で界面活性剤を置換するという観点で見ると、残念ながら好ましいものではない。少量の Brij が相互作用を切ってしまうということは、まだ CNT 周辺には SDS が大量に存在している状態で半導体 CNT が溶出してしまうという事を意味しており、Brij 溶出で得られる半導体 CNT の方が SDS の含有率が高い事になる。つまり、この手法では、界面活性剤の置換はできないという事になる。

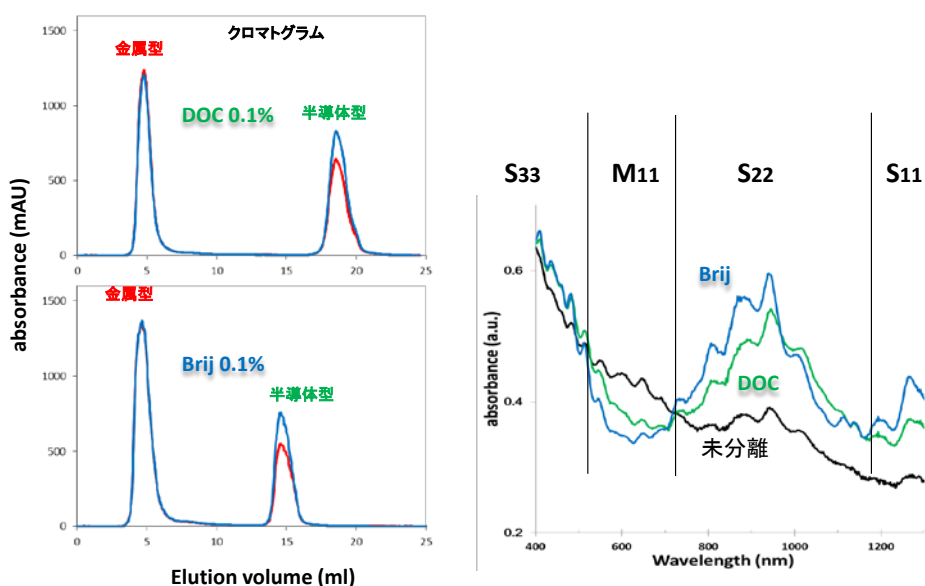


図 2.2.5-3 DOC 及び Brij 溶出のクロマトグラムと光吸収スペクトル

溶出を遅くすれば、界面活性剤の置換が期待できることから、Brij の濃度を下げて同様の試験を行った。0.01% 及び 0.001% の Brij 溶液での溶出を試みたところ、期待通り溶出は遅くなった。驚くべき事に、極めて低濃度の 0.001% の場合でも 25ml のところをピークとして溶出が可能であった。しかし、得られた半導体型 CNT 分散液を調べたところ、陰イオン

界面活性剤が大量に残留しており、完全に Brij に置換する事は出来なかった。そこで、2 段階のプロセスを試みた。極めて吸着力の強いゲルとして、Superose6 (GE ヘルスケア) を用いて、ゲルカラムで分離した半導体 CNT を再度カラムに吸着させ、それを Brij で溶出する事を試みた。結果を図 2. 2. 5-4 に示す。セファクリルから溶出された (セファクリルには吸着しない) 半導体 CNT も、Superose ゲルには吸着し、それを Brij で溶出できる事がわかる。ここでは Brij の濃度を徐々に変化させるグラディエント溶出法を用いており、半導体 CNT の溶出濃度が 0. 0005% 程度である事がわかった。この Brij 濃度は上記の試験と同様に極めて低く、やはり陰イオン界面活性剤の残留を無くすことは出来なかった。以上、クロマトグラフィーの溶出過程で単純に非イオン界面活性剤を用いただけでは、界面活性剤の置換は出来ないという結論に達した。

その一方で、光吸収スペクトルを見ると、極めて興味深い事がわかる。図 2. 2. 5-3 の光吸収スペクトルにおいて、Brij 溶出の半導体 CNT のスペクトルは、DOC 溶出の半導体 CNT よりも、金属型 CNT 由来の吸収がえぐれており、つまり、より高純度の半導体型である事がわかった。また、図 2. 2. 5-4 のスペクトルにおいても、投入した半導体型 CNT よりも、溶出された CNT の方がより金属型由来の吸収がえぐれており、高純度化が達成された事がわかる。以上、溶出過程で DOC の代わりに Brij を使う手法は、界面活性剤の置換には成功しなかったが、半導体型 CNT の高純度化を行う事が可能である事がわかった。スペクトルの変化はわずかに見えるが、この高純度化はデバイス応用には極めて重要な成果である。この成果は、2015 年 6 月 29 日～7 月 3 日に名古屋で開催された The Sixteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT15) でポスター発表し、広く周知を行った。

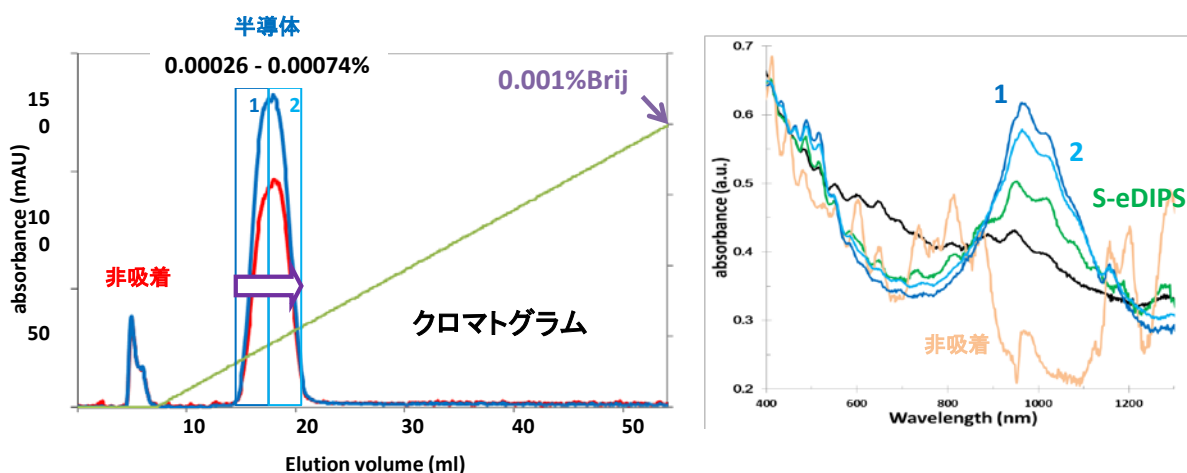


図 2. 2. 5-4 Superose6 による半導体 CNT の再分離

## (2) 界面活性剤の置換技術

### (2)-1 クロスフロー濾過による界面活性剤の置換処理

ゲルカラム法で用いられる陰イオン界面活性剤は、ゲルカラム分離のプロセスのみでは完全に置換・除去できない事が明らかになった。そこで、ゲルカラム法で得られた高純度の半導体型単層CNT分散液の陰イオン界面活性剤を非イオン性の界面活性剤に置換する技術が必要となることから、クロスフロー濾過法を利用した界面活性剤の置換技術を開発した。表 2.2.5-1 にSC、DOC、SDSと一般的な非イオン性界面活性剤の代表としてBrij L23の分子量、ミセルの会合数、ミセルの分子量の文献値をまとめた。SDSなどの陰イオン界面活性剤のミセルと、非イオン性界面活性剤のミセルの分子量の差異を利用して、クロスフロー濾過フィルターの半透膜で分画できれば、界面活性剤の置換が可能であると考えられる。

表 2.2.5-1 界面活性剤とミセルの分子量

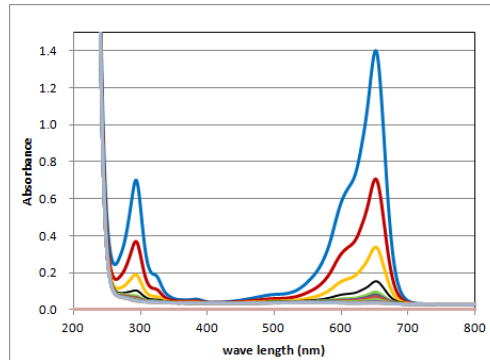
界面活性剤	分子量	会合数	ミセル分子量
SC	430.55	2	861
DOC	414.55	7	2902
SDS	288.38	62	17880
Brij L23	1225.0	40	49000

### (2)-2 SDS濃度の評価

対象とする陰イオン界面活性剤のうち、SDSは、ミセルサイズが大きく最も脱離しにくいことが予想される。したがって、界面活性剤の置換処理においてSDS濃度を正確に評価することは重要である。内海らが分析化学, vol. 16, No. 11, pp. 1213-1218 (1967) に記載している方法などを参考に、SDS濃度の定量評価法を開発した。試料溶液を酸性にし、メチレンブルー(MB)と混合、試料溶液のSDSとMBの錯体を生成する。その後、SDSとMBの錯体をクロロホルムに抽出する(図 2.2.5-5(a))。このSDS-MB錯体のクロロホルム溶液の光吸収スペクトルを測定し(図 2.2.5-5(b))、651 nm 付近の吸収強度からSDS濃度を求める。



(a) SDS - MB 錯体のクロロホルム溶液



(b) SDS - MB 錯体の光吸収スペクトル

図 2. 2. 5-5 SDS 濃度の定量分析

### (2)-3 CNTインクの置換処理とトランジスタ特性

ゲルカラムクロマトグラフィー法で得られた高純度の半導体型単層CNT分散液を非イオン性界面活性剤溶液で希釈し、同様にクロスフロー濾過で置換処理を行った。クロスフロー濾過で界面活性剤を置換した半導体CNTインクを用いて作製した印刷トランジスタの伝達特性を図 2. 2. 5-6 に示す。図 2. 2. 5-2(a) に示した置換処理前のCNTインクによるトランジスタと比べて、電流の均一性、on/off 比、ヒステリシスなどの特性が大幅に向上していることがわかる。

クロスフロー濾過を用いた分散剤の置換処理と置換処理による印刷CNTトランジスタの特性向上については、International IEEE Conference on Nanotechnology (IEEE NANO 2016)、17th International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT16) 等において発表し、これらの技術について広く情報発信を行った。

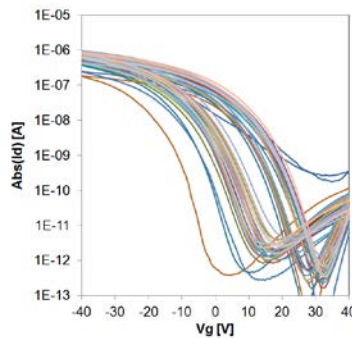


図 2. 2. 5-6 置換処理インクでのトランジスタ伝達特性

### (3) 段階溶出法による高純度半導体分離技術

SDSと単層CNTの親和性の違いを利用するのが、ゲルカラム法の分離原理であるため、SDSを用いて単層CNTを水に分散する事が基本手順となる。しかし、直径が1 nm程度と細い単層CNTであれば、SDSで容易に分散し分離する事が可能であるが、デバイス作製に適している直径1.2 nm以上の単層CNTを分散・分離するのは困難である。そこで、本事業では混合界面活性剤を用いる事により、この問題を解決した。ベースとなるのは、SDSにSCを混合させた混合界面活性剤である。前プロジェクトの成果に従い、SDS 0.5 wt%+SC 0.5 wt%の混合水溶液を単層CNTの分散用溶液として用いた。この混合界面活性剤を用いる事により直径の太いCNTも分離が可能となる。一方、SCと非常に良く似た界面活性剤にDOCがある。OH基が1つ少なく、より疎水性が高い分、CNTの分散能力がSCよりも高い事が知られているが、CNTへの選択的吸着という側面から見ると、SCとは全く異なる性質を持つことが、細いCNTの単一構造分離実験で明らかとなっている。そこで、本事業では、太い半導体型CNTの分離精製にもDOCを組み合わせた溶出法が有効であると考え、SDS+SC+DOCの3種混合界面活性剤を用いた段階溶出法の開発を行った。これまでの分離では、SDS+SCの水溶液に分散したCNTをカラムにチャージし、そこに同SDS+SCの水溶液を流して金属型CNTを溶出し、その後DOCを流す事で半導体型を溶出していた。この条件では、カラムに吸着した半導体型CNTが一気に溶出されるが、この半導体溶出プロセスをSDS+SC+DOCに変更し、DOC濃度を徐々に変える事で、半導体CNTの直径分離を行うのが狙いである。

細いCNTにおける単一構造分離の結果から、DOCはCNTに直径選択的に吸着する事がわかっている。そこで、吸着過程ではSDS+SCの混合界面活性剤、溶出過程ではSDS+SC+x%DOCで、xを徐々に変えていく段階溶出法の試験を行った。界面活性剤の混合率を徐々に変化させるには、SDS+SCの水溶液Aと、SDS+SC+DOCの水溶液Bを準備し、適宜それらを混合して様々なDOC濃度の混合溶液を作製してカラムに投入する。概念図と、DOC濃度の変化を示すグラフを図2.2.5-7に示す。

全体の様子を見るには、DOC濃度を連続的に変化させて濃度勾配溶出 (gradient elution) を行う。投入したCNTの量が微量でカラム中での試料相の長さが無視できる程度であれば、次々溶媒濃度が増える濃度勾配溶出でも十分な分解能が得られる。しかし、CNTインクの開発では、成分分析ではなく分取が目的であるため、カラム全体に吸着する大量のCNTを投入する。この状態で濃度勾配溶出を行うと、カラムトップに吸着したCNTの一部が溶出したのち、その液が進む先にまだ溶出すべきCNT相があり、一方、後方からは新たな濃度の溶媒が流れてくるという状況になる。溶媒に溶出できるCNTの濃度には限界があり、さらにカラムに充てんされているゲルの均一性は完璧ではないため、流速は場所によって偏っており、カラムを濃度勾配溶液が通過する際に、コンタミが発生して溶出の分解能が低下してしまう。これを避けるためには、カラム全体が均一な溶媒で満たされるまで同一の溶媒を流し、その濃度で溶出できるCNTをすべて溶出したのち、次の濃度の溶



媒を流すという段階溶出の手法が必須となる。そのため、少量のCNTをチャージし、濃度勾配溶出でどのようなCNTがどの濃度で溶出されるかを検証したのち、一定濃度を段階的に維持する段階溶出を行うことにより、ターゲットとするCNTを選択的に高純度で溶出することが可能となる。



AKTA Pure

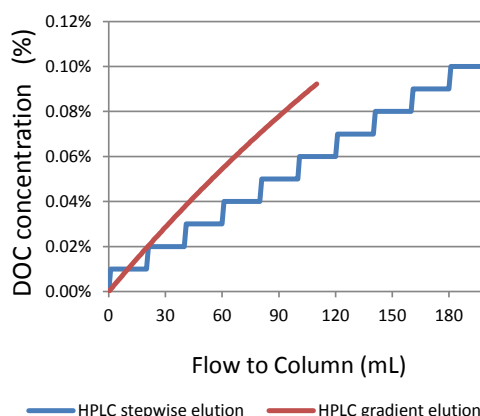
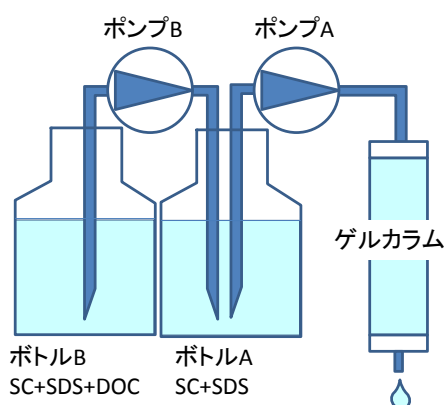


図 2.2.5-7 段階溶出の概念図 (左) と DOC 濃度の変化 (右)

(3)-1 eDIPS (TASC) の半導体CNTの段階溶出

(3)-1-1 セファクリル S200 ゲルカラムによる段階溶出

前プロジェクトで作製されたeDIPS単層CNT (Type C) を用いて段階溶出分離を行った。ゲル担体はGEヘルスケア社のセファクリル S200 を用い、SDSとSCの混合界面活性剤に徐々にDOCを加える溶出を6段で行った。結果を図 2.2.5-8 に示す。二種類の溶媒A (SDS+SC) 及び溶媒B (SDS+SC+DOC) を用意し、溶媒Aに適宜溶媒Bを加えてDOC濃度の異なる溶出液を作製しつつ段階溶出を行った。装置はGEヘルスケア社のAKTAピュアを使用した。まず、溶媒Aで金属型CNTを溶出させた後、B液の濃

度を 7, 10, 12, 14.5, 23%と変化させて混合し、最後にB液 100%で溶出を行った。7%での溶出はわずかで、溶媒Aによる溶出できなかった金属型CNTの残りを溶出させている。B液濃度を 10, 12, 14.5, 23%と変化させることにより、溶出される半導体型CNTの光吸収スペクトルが変化するのがわかる。B液濃度を上げるにしたがって、半導体型CNTの第二吸収バンド (S22 バンド) のピーク波長が長波長側に移動して行く。CNTのバンドギャップは直径に反比例することから、直径が太いCNTの方がバンドギャップが小さくなる。バンドギャップが小さいという事は、バンド間遷移の光学吸収の波長が長くなることを意味するので、B液濃度を上げると S22 バンドが長波長に移動することは、バンドギャップの小さいCNT、つまり溶出されるCNTの直径が徐々に太くなっていることがわかる。この傾向は、単一構造CNTの分離の際の段階溶出を全く同じである。これにより、段階溶出法により、直径の細い半導体CNTから順に太いCNTに向かって段階的に溶出可能であることが示された。しかしながら、スペクトルの詳細を見ると、直径の変化に順番にそぐわないものもあり、きれいな直径ソートになっていない印象もある。

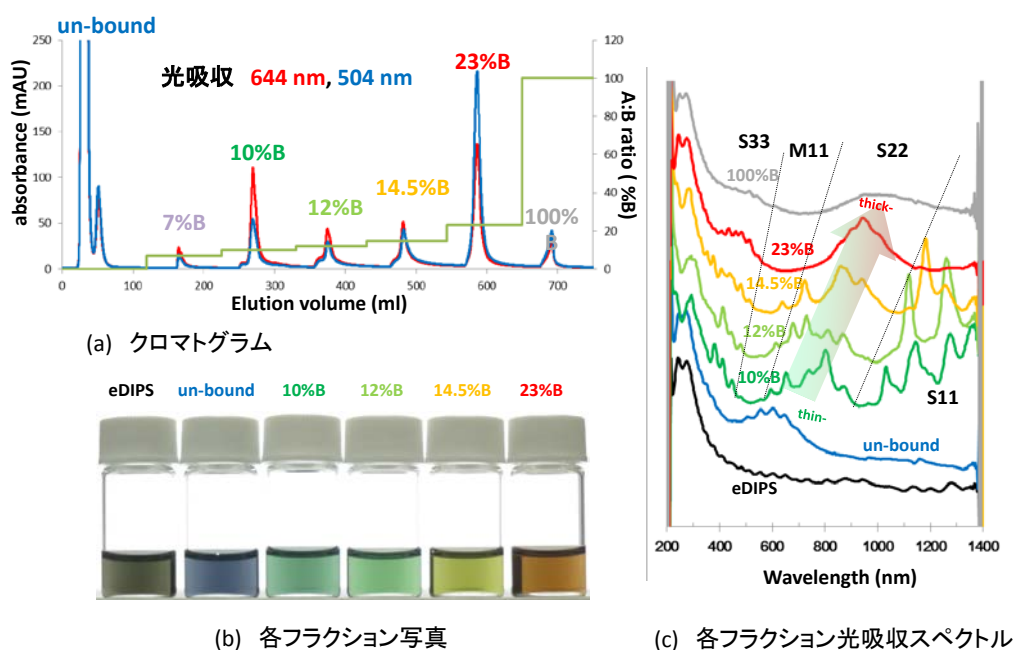


図 2.2.5-8 TASC製 eDIPS 半導体型CNT 段階溶出の結果 (S200)

### (3)-1-2 セファクリル S100 ゲルカラムによる段階溶出

上述の通り、段階溶出法により直径の細い半導体CNTから太いCNTに向けて段階的に溶出可能であることを示したが、一部直径分布に乱れも観測された。そもそもセファクリルゲルは、CNT分離用のゲルではなく、サイズ排除クロマトグラフィー用のゲルである。対象とする分子サイズにより、S200 だけでなく、S100 や S500 など、さまざまな細孔径を持つゲルが販売されている。どのゲルでもCNTの分離がある程度可能であるが、細孔径が変化すると、CNTの分離の様子も変化することがこれまでの本プロジェクトの成



果でわかっている。そこで、上述の段階溶出で見られた一部の直径ソートの乱れを解消することを目的とし、細孔径の小さなセファクリル S100 で、同様な段階溶出の検証を行った。A 液と B 液の組成は同じであるが、段階溶出の B 液濃度を最適化して変更してある。B 液濃度は 9, 13, 16, 19, 23% と 100% である。クロマトグラムを見ると、どの濃度でも同様な量の CNT が溶出されており、特定の直径に偏ることなく分離ができていることがわかった。各フラクションの光吸収スペクトルを見ると、S200 の場合と同様に、S22 吸収ピークが短波長から長波長に移動しており、直径の細い半導体 CNT から直径の太い半導体 CNT に徐々に変化していることがわかった。S200 の時に比べて、S22 ピークの形がまともっており、乱れの少ないきれいな直径ソートがかかっていることがわかる。細孔径の小さな S100 の方が、やや半導体 CNT の吸着が強いことがわかっているが、同じ直径の半導体 CNT を溶出するのに、S200 の場合よりも B 液濃度を高くする必要があることがわかる。おそらく、半導体 CNT と強く結合しているため、B 液濃度の変化に対して鈍感になっており、その分安定した段階溶出が可能になっていると思われる。この成果は The Seventeenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT16) でポスター発表し、広く世界に情報発信を行った。

### (3)-2 名城 e D I P S (市販品) の半導体 CNT の段階溶出

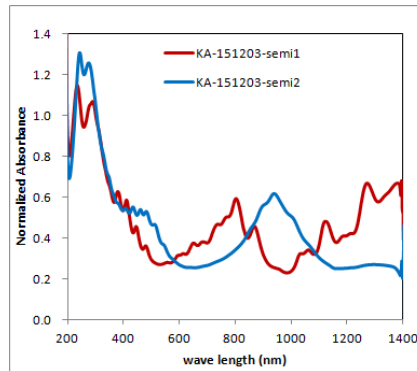
本プロジェクトで合成した e D I P S は純度が高く、そのためきれいな段階溶出が可能であったが、本プロジェクト関係者しか入手できない単層 CNT であるため、このままでは誰でも実現できる技術とは言えない。そこで、誰でも入手可能な市販 CNT で同様な段階溶出を試みた。現在、名城ナノカーボンには平均直径の異なる数種類の e D I P S 単層 CNT を市販している。ここでは、これまで金属・半導体分離で実績のある平均直径 1.5nm 程度である EC1.5 を使用した。ゲルはセファクリル S200 を使用した。基本的には上述の段階溶出とほぼ同様であるが、T A S C 製の e D I P S の平均直径は約 1.3 nm であったため、一回り太い CNT が対象となっている。また、EC1.5 にはある程度二層 CNT が含まれていることも知られており、それが半導体型 CNT に紛れ込まない様な条件を探ることが望ましい。B 液濃度は 9, 13, 16, 18, 24, 100% と変化させた。クロマトグラムを見ると、24% の濃度が高く、一見均一に直径分離できていない様に思われたが、各フラクションのスペクトルの変化を見ると、非常にきれいに直径ソートがかかっていることがわかった。以上、市販の単層 CNT でも段階溶出により、半導体型 CNT の良好な直径分離が可能であることが示された。各フラクションに含まれる半導体型 CNT の平均直径は光吸収スペクトルの S22 バンドのピーク波長から簡単に見積もることが可能で、それぞれ 1.1, 1.15, 1.22, 1.42, 1.65 nm であった。非常に広範囲にわたって直径分離ができおり、この成果は、INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CARBON NANOTUBE in Commemoration of its Quarter-Century Anniversary (CNT25) でポスター発表報告し、広く世界に情報発信を行った。

#### (4) バンドギャップを制御した半導体CNTインクの評価技術

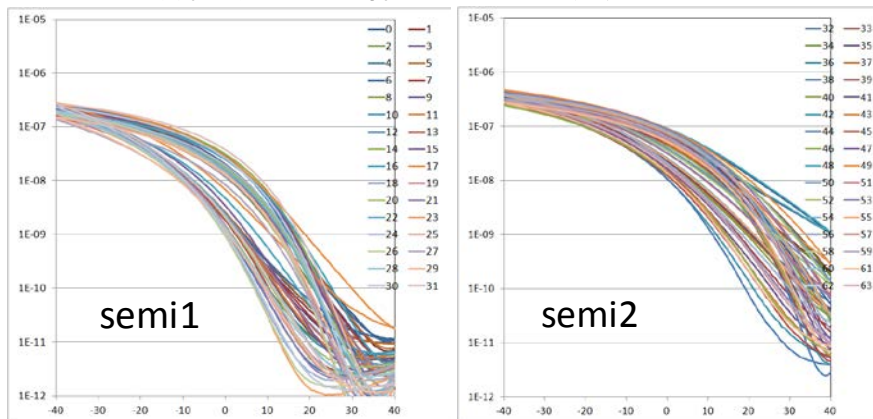
##### (4)-1 半導体型単層CNTインクの直径依存性

上述の通り、段階溶出法を用いることにより、高純度半導体単層CNTの分離と同時にCNTの直径分離を実現できた。単層CNTのバンドギャップは直径に反比例して変化することから、直径分離はバンドギャップ制御に他ならない。つまり、異なる平均直径の半導体型単層CNTインクはバンドギャップの異なる半導体インクとなる。バンドギャップは、半導体を特徴付ける最も基本的なパラメータであることから、バンドギャップの異なる半導体材料から作製されたトランジスタの特性は異なる事が期待される。そこでまず直径の異なる2種類の半導体型単層CNTインクを用いて、トランジスタを作製した。それぞれのインクの光吸収スペクトルを図2.2.5-9(a)に示す。semi1は、semi2に対して吸収ピークが短波長側にあり、CNTの直径分布が細いことを示している。S22バンドの吸収波長から見積もった平均直径はそれぞれ約1.2 nmおよび1.4 nmである。それぞれの分散液の陰イオン界面活性剤を非イオン性界面活性剤(Brij L23)に限外濾過フィルターにより充分置換した後に、印刷トランジスタを試作し、電気特性の評価を行った。

semi1とsemi2それぞれを用いて作製したトランジスタの伝達特性を図2.2.5-9(b), (c)に示す。どちらのインクを用いた場合にも、on電流の均一性が高く、良好な特性が得られている。界面活性剤の置換によるトランジスタ特性向上の効果が再現されている。両者の最も大きな特性の差異は閾値である。semi2を用いて作製したトランジスタは、semi1を用いたものに比べて閾値が正の方向に大きくシフトしている。閾値が正の方向にシフトする原因としては、チャネルのCNTがバンドル化し、チャネル層が厚くなることで、キャリアによる電界のスクリーニングが生じ、ゲートの効きが悪くなっていることが考えられる。太いCNTは細いCNTに比べバンドル化によるスクリーニングの影響を受けやすい事が知られており、そのためsemi2を用いたトランジスタの閾値は大きく正方向にシフトしていると考えられる。印刷トランジスタを用いた半導体CNTの評価では、こうしたCNTの特徴の差異も捉える事が出来ている。



(a) 直径分離した半導体CNTインクの光吸収スペクトル



(b) 細いCNTのトランジスタ特性 (c) 太いCNTのトランジスタ特性

図 2.2.5-9 直径分離した半導体CNTインクと印刷トランジスタ特性

#### (4)-2 新界面活性剤置換法の開発

(4)-1 に示した様に、直径分離した半導体型CNT分散液に含まれる陰イオン界面活性剤を非イオン界面活性剤に置換することで、良好な塗布型トランジスタ特性が得られる事がわかった。しかし、ヒステリシスの大きさやオフセットの大きさなど、実用上十分な性能とは言い難い。さらに、非イオン型界面活性剤に置換した、単層CNTインクを大学研究室に提供し、前プロジェクトで提供した半導体型CNT分散液と比較していただいたところ、本プロジェクトの半導体型CNTインクはバンドルが多く、トランジスタ特性が良く無いとの指摘を受けた。

表 2.2.5-1 に示した通り、分離に必要な陰イオン界面活性剤の中でもSDSがずば抜けてミセルサイズが大きい事が知られている。この様に、巨大なミセルを形成する場合、単層CNT間に大きなミセルが存在する事が不安定となるため、そのミセルを排除してCNT同士が凝集し、安定化するディプレッション凝集という現象が生じやすくなることが知られている。特に、ミセル濃度が高い場合にこの現象が顕著に表れる。陰イオン界面活性剤を非イオン界面活性剤に限外濾過法により置換する際には、ミセルサイズの大きなSDSはなかなか濾過膜から排出されず、一方ミセルサイズの小さなSCやDOCは速やかに排出されるため、SDSの相対濃度が高くなり、上記ディプレッション凝縮の効果により、単層

CNTが凝集しバンドル化するものと考えられる。これが、図 2.2.5-9 に示したトランジスタ特性が十分に良好でないこと、及び大学に提供したCNTインクで良好なトランジスタ特性が得られなかった理由であると考えられる。そこで、この問題を解決する新たな置換法を考案した。

まず、一番の問題となるSDSを除去する事を最優先課題とし、それを実現する条件を探査した。ただし、産業化技術とするには、大量処理ができることが基本となるため、比較的大量の分散液が処理できるAKTA Flux システム (GEヘルスケア社) を用いて置換を行った。使用する限外濾過フィルターは、数種類試験検討した結果、CNTによる目詰まりが生じにくいストレート形状のホローファイバークートリッジとした。限外濾過膜の透過分子量を 100 k から 750 k (NMWC) まで変化させ、界面活性剤水溶液を純水に置換する試験を行った。結果を図 2.2.5-10 に示す。SC水溶液については、0.5%水溶液をスタート溶液とし、SDSについては 1.0%をスタートとした。その後それぞれの 10%を純水に置換した場合の各界面活性剤濃度の変化を示している。濃度は、精密密度計により計測した。点線は、界面活性剤が完全に透過した場合の理論値であり、各色のドットが実験値を示している。ミセルサイズの小さなSCでは、100 k から 500 k までのどのカートリッジでもほぼ理論曲線通りに濃度が変化しており、これらの限外濾過膜を使用すれば、効果的にSCを除去出来る事を示している。一方、SDSの水溶液では、750 k のカートリッジでは、理論曲線通りに濃度が変化し、SDSが良好に除去出来ている事を示しているが、それ以外のカートリッジでは、濃度がなかなか下がらず、十分な濾過が出来ない事がわかった。これらの結果から、SDSとSCの混合液からSDSを効果的に除去するには、750 k の限外濾過カートリッジを使用すれば良い事がわかった。そこで、実際に単層CNTをSDS水溶液に分散した水溶液を、750 k のカートリッジで限外濾過処理を行ったところ、SDSだけでなく、単層CNTも抜けて流出してしまう事が明らかとなった。単層CNTが流出してしまえば、CNTをロスするだけでなく、限外濾過膜が目詰まりしてしまい、濾過膜の寿命も短くなってしまう。そこで、単層CNTが流出しない細孔サイズを検討したところ、500 k であれば、CNTが流出しない事がわかった。図 2.2.5-10 を見ると、750 k 以外のカートリッジでは、100 k でも 500 k でもSDS除去能はほとんど変わらないように見える。しかし、実際には細孔径が大きなフィルターの方が、印加圧力が低くても流出流量を確保できるため、目詰まりしにくいという利点がある。以上の検討結果から、500 k のカートリッジで限外濾過する事が最良と結論した。

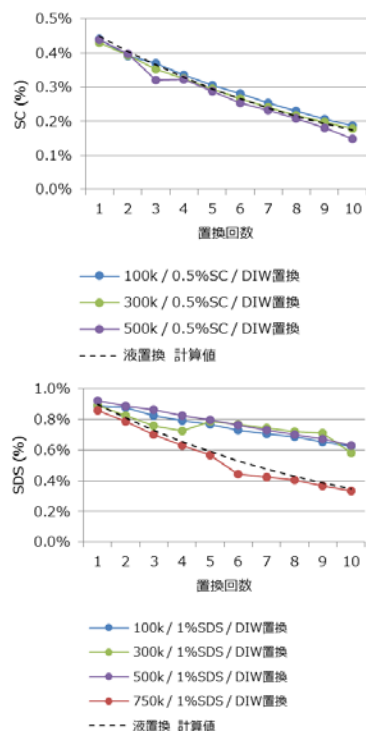


図 2.2.5-10 AKTA Flux (左) による陰イオン界面活性剤の置換効果 (右)

さて、実際の界面活性剤置換では、界面活性剤を純水に置換するのではなく、別の界面活性剤に置換する必要がある。そこで、この混合水溶液中の SDS 濃度を正確に把握する必要があるが生じた。(2)-2 に記載の SDS 濃度検出法では、他の陰イオン界面活性剤が混ざると、SDS の濃度を正しく検出できない。この問題を解決するために、SDS200 (NanoGram, SDS Assay) という試薬を用いて、溶液に含まれる SDS 濃度の滴定法を確立した。まず、SDS 単独の水溶液で検量線を作成し、SDS 濃度を最小 0.01%、最大 0.3% 程度まで検出できる事を確認した。その後、他の陰イオン界面活性剤溶液に SDS 濃度を変化させつつ添加し試薬の着色の様子を調べた。結果を図 2.2.5-11 に示す。SDS200 は他の陰イオン界面活性剤溶液によっても着色してしまうが、かろうじて SDS と区別することが可能で、SDS 濃度を 0.01% から 0.05% まで検量できることを確認した。

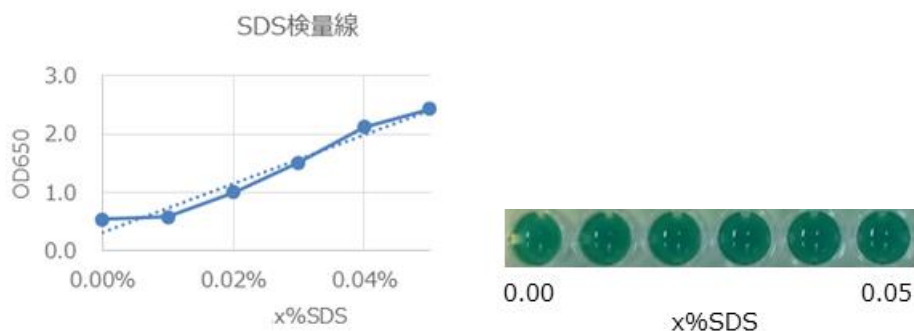


図 2.2.5-11 SDS200 による SDS 濃度の検出

さて、500 k のカートリッジでは理論通りには SDS を除去出来ない事はわかっているため、実際に SDS200 を用いて濾液を検量し、SDS 濃度の変化を調べた。結果を図 2.2.5-12 に示す。グレーの線が理論曲線であり、青線が計測された SDS 濃度である。一回の置換で 50% の液量を置換している。理論的には毎回濃度が半減するはずであるが、実際には SDS の除去が困難であるため、なかなか濃度が下がらない。しかし、7 回程度の置換作業により、SDS 濃度は 0.03% 程度まで減少し、その後ほぼ変化しなくなる。これは、SDS の検出感度の問題であり、10 回置換すれば、ほぼ SDS が除去されることがわかった。

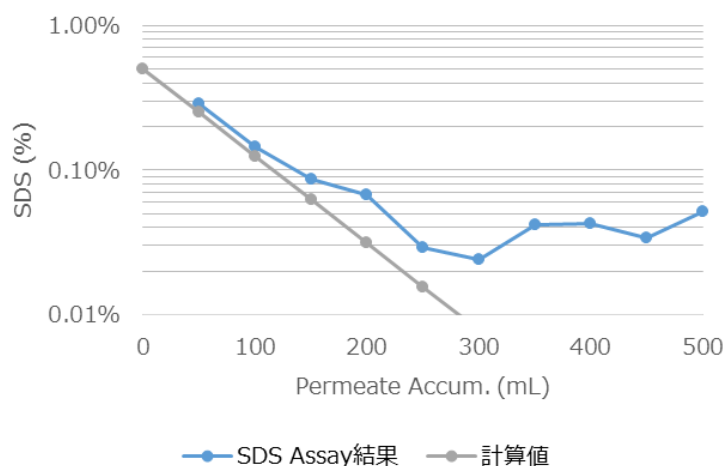


図 2.2.5-12 SDS 混合溶液からの置換結果

次に Brij に置換した。500k のカートリッジを用いて、Brij 0.1% 水溶液を用いて置換を行った。Brij の濃縮が生じるが、最終 CNT 分散液の Brij の濃縮は密度測定で容易に検出可能であるため、適正濃度になるように最後に希釈または追加の限外濾過を行えば良い。図 2.2.5-13 に密度計による Brij 濃度検量線を示す。界面活性剤分子の様に光学吸収による検量が困難な場合、非イオン界面活性剤に限らず、全ての界面活性剤の濃度は密度測定により正確に検量可能である。密度には CNT も影響するが、CNT の濃度は界面活性剤に比べて一桁以上低いため、問題にならない。

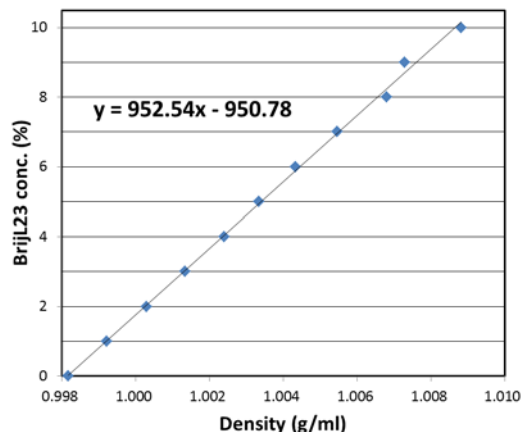


図 2.2.5-13 使用した精密密度計 (左) と Brij L23 の密度-濃度検量線

以上、新たな置換法が確立できた。そこで、直径分離された名城 e D I P S 半導体 CNT に対して、新置換法を適用し、半導体単層 CNT インクを作製した。このインクでは、分離に用いられた界面活性剤はほぼ除去され、非イオン界面活性剤である Brij に置換されたと考えられる。このインクを用いて、デバイス作製を行い、その伝達特性を調べたところ、図 2.2.5-9 (c) の伝達特性に比べてばらつきが少なく均一であるがわかった。また、オフセット値も減少しており、直径分布の均一性及び界面活性剤の置換がより高度に達成されていた。誰でも入手可能な市販の CNT を原料として、ラボレベルの CNT を越える伝達特性を得ることができた事になる。

#### (4)-4 非イオン界面活性剤を用いたゲルカラム法の検討

通常、ゲルカラム法では陰イオン界面活性剤を用いて CNT を分離するが、2016 年、シンガポールのグループから非イオン界面活性剤を用いてゲルカラム法で分離する手法が発表された (ACS Nano 2016, vol10, 3222)。原理は、水溶液中で CNT の表面に発生する電荷を利用するもので、あらかじめゲル分子表面を化学修飾して電荷を持たせておき、ゲルと CNT の電荷の相互作用により吸着クロマトグラフィーを行うものである。報告では、ゲル表面を負に帯電させ、正の電荷を帯びた金属型 CNT をゲルに吸着させる事で、フロースルーに半導体型を取り出している。原理的に、ゲルの化学修飾の電荷を換える事により、金属型を吸着させたり、半導体型を吸着させたりできる。この分離法の利点および欠点を検証するため、類似の分離試験を行った。結果を図 2.2.5-14 に示す。

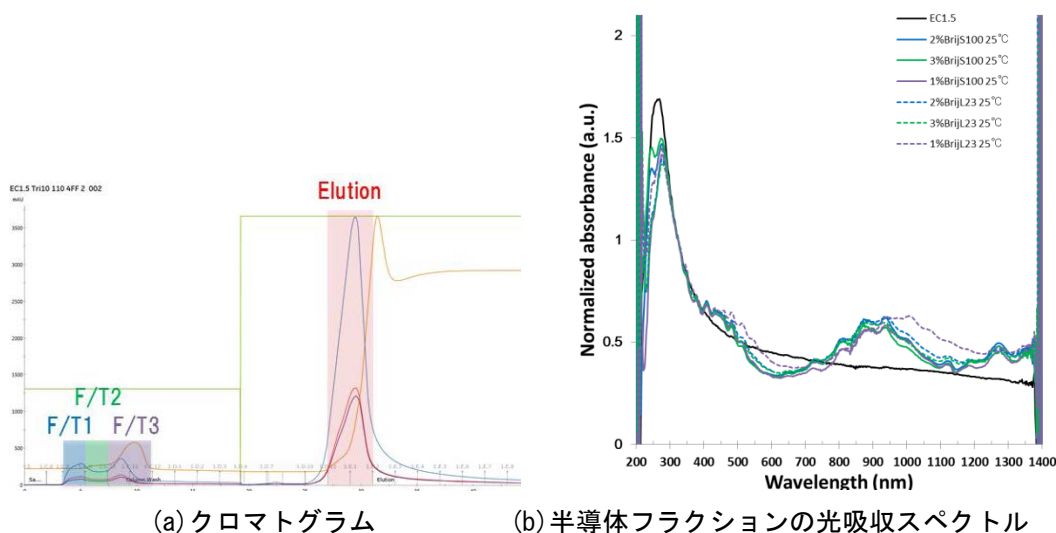


図 2.2.5-14 非イオン界面活性剤で分離した名城 e D I P S 単層 CNT の光吸収スペクトル

ここでは、界面活性剤として Brij L23 と S100 を用いた。ゲルへの化学修飾は行っていないが、pH 条件設定によっては分離が可能であった。未吸着画分を 3 つに分割してそれぞれ



れのスペクトルを測定した。光吸収スペクトルから半導体型の純度を見積もると、かなりの高純度である事がわかる。各フラクションで直径分布にわずかな違いが見られる。この分離法と、陰イオン界面活性剤を用いる従来の方法を比較すると、以下の通りとなる。

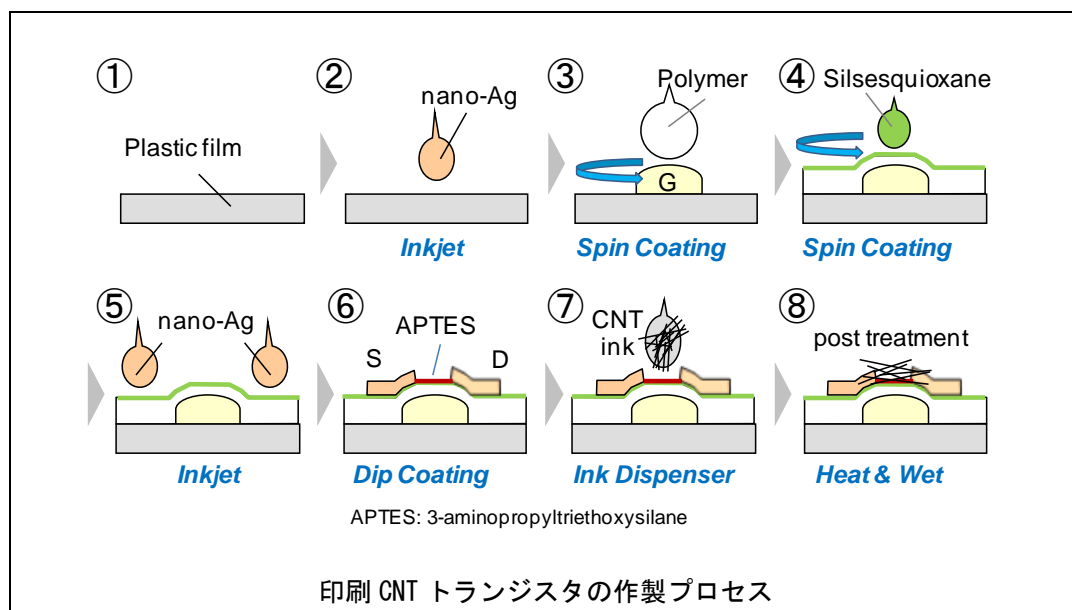
非イオン界面活性剤ゲルカラム法の利点：非イオン界面活性剤を用いるため、分離後界面活性剤を除去または置換する必要が無い。欠点：1. 非イオン界面活性剤は一般に多くの酸素を分子中に持ち、それが超音波照射により壊れて水中の溶存酸素濃度を高める。これがCNT切断の原因となり、非イオン界面活性剤で分散されたCNTは欠陥が多く、短いものしか得られない。2. ゲルを負に帯電させた場合は、金属型が吸着し半導体型が未吸着画分となる。未吸着画分には、CNT原料に含まれるCNT以外のカーボン素材が不純物として含まれる。3. 未吸着画分に対しては、段階溶出等の分離手法が使えないため、直径分離を行う事が出来ない。4. 分離に際してはpH調整を行う必要があるため、CNTインクとして使用する場合、CNTの電荷を調整するため、プロトン濃度の再調整が必要になる。5. 収率が低い。

以上から、非イオン界面活性剤を用いるゲルカラム法には欠点が多い一方、唯一の利点である非イオン界面活性剤への置換が不要である点も、陰イオン界面活性剤を使う手法でも新置換法でほぼ同等のものが得られる事から、現時点では陰イオン界面活性剤で分散・分離を行い、その後非イオン界面活性剤に置換する手法の方が、優れていると結論した。

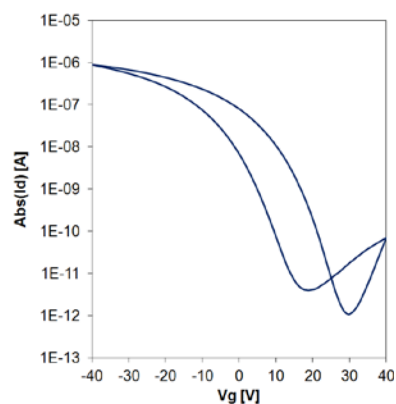
#### (5) 付録：半導体CNTインク使用マニュアル

本プロジェクトでのCNTインク提供に伴い、次ページに示すインク使用マニュアルを作成した。





1. 基板  
ポリイミドフィルムなどの試料基板を用意する。
2. ゲート電極の形成  
インクジェットプリンタを用いてナノ銀インクでゲート電極を形成、焼結して導体化する。
3. 絶縁膜の形成  
ポリマ絶縁材料をスピコートし、加熱硬化して、ゲート絶縁膜を形成する。
4. シリカ層の形成  
シルセスキオキサンをスピコートし、焼結することで、薄いシリカ層を形成する。スパッタ SiO<sub>2</sub> 膜を成膜してもよい。
5. ソース・ドレイン電極の形成  
インクジェットプリンタを用いてナノ銀インクによるソース・ドレイン電極を印刷形成し、焼結する。
6. APTES 処理  
試料基板を APTES (3-aminopropyltriethoxysilane) 水溶液に浸漬して、シリカ層の表面をアミノ基で修飾する。
7. CNT チャネル形成  
インクディスペンサを用いて、半導体型単層 CNT インクをチャネル領域に滴下する。
8. 界面活性剤除去  
ウェット処理、および、熱処理を用いて基板上に残留した界面活性剤を除去する。



伝達特性の例

### 3) 成果のまとめと今後の展開

#### (成果の達成度)

本研究テーマに関連するNEDOプロジェクト実施方針における最終目標は以下のとおりで、以上に報告したようにこれらに関してすべて達成した。

#### 最終達成目標

(e) 高性能半導体CNTインク評価技術の普及を目指して、半導体CNTインクの使用マニュアルを作成するとともに、高性能半導体CNTインクの提供を行う。

(e) : 達成

#### (まとめ)

分離に用いる数種類の陰イオン界面活性剤のデバイスに与える影響について、デバイスを試作して詳細に解析した。その結果から、ターゲットとなる陰イオン界面活性剤を除去し、非イオン型に置換することによりデバイス特性が大幅に向上することを見いだした。さらに、クロスフロー濾過による効率的な界面活性剤の置換法を開発した。また、半導体分離と同時に直径分離を行うことによりバンドギャップのそろった半導体インクを作製することが可能となり、そのインクを用いたデバイス試作により、デバイス特性の向上を確認した。以上の結果を通じて、上記高性能半導体CNTインク評価技術を確立した。

#### (今後の展開)

本事業で得られた成果をベースに、関連企業と共同で、単層CNTデバイスの実用化を目指した研究開発を継続して行う予定である。

## 2. 2. 6 「紡糸可能な分散体の評価技術開発」 (②-2-(f))

### 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) 様々なCNTを用いたCNT分散体による紡糸特性
  - ・CNT分散体において、CNT原料変更に伴いCNTファイバー作製成功の可否が異なることを確認
  - ・CNT原料変更に伴うCNTファイバー作製成功可否の確認および最適化
- (2) SG-CNT分散体の紡糸特性(1)
  - ・SG-CNT分散体において、SG-CNT濃度変更、超音波照射時間変更に伴いSG-CNTファイバー作製成功可否が異なることを確認
  - ・最適な濃度、超音波時間条件を確認
- (3) SG-CNT分散体の紡糸特性(2)
  - ・SG-CNT分散体において、界面活性剤変更に伴いSG-CNTファイバー作製成功の可否が異なることを確認
  - ・最適な界面活性剤の種類を確認
- (4) SG-CNT分散体の紡糸特性(3)
  - ・SG-CNT分散体において、界面活性剤濃度変更に伴い、SG-CNTファイバー作成成功の可否が異なることを確認
  - ・最適な界面活性剤濃度が存在することを確認
- (5) eDips分散体の紡糸特性(1)
  - ・eDips分散体において、eDips原料の直径変更に伴い、eDipsファイバーの特性が異なることを確認
  - ・直径1.4 nmのeDipsを用いたeDipsファイバーが機械的特性、導電特性が高いことを確認
- (6) eDips分散体の紡糸特性(2)
  - ・eDips1.7分散体において、超音波照射時間変更に伴いeDips1.7作製成功可否が異なることを確認
  - ・最適な超音波時間条件を確認
- (7) eDips分散体の紡糸特性(3)
  - ・eDips分散体において、分散方法変更および分散条件変更に伴い、eDipsファイバー作成成功の可否が異なることを確認
  - ・超音波照射による分散方法以外でも最適な分散条件が存在することを確認
- (8) 良好なCNTファイバーを得るためのCNT分散体の条件
  - ・良好な特性を有するCNTファイバーを得るための紡糸可能なCNT分散体の条件を解明し、SG-CNTファイバーの機械的特性、導電特性およびeDipsファイ

バーの機械的特性、導電特性を向上させることに成功

(9) 長尺CNTファイバーを得るためのCNT分散体

- ・長尺なファイバーを得るための紡糸可能なCNT分散体の条件を解明
- ・連続紡糸装置の導入を行い、120 m以上の連続した長尺なCNTファイバーの作製に成功

2) 研究開発成果

(1) 様々なCNTを用いたCNT分散体による紡糸特性

- ・CNT分散体において、CNT原料変更に伴いCNTファイバー作製成功の可否が異なることを確認
- ・CNT原料変更に伴うCNTファイバー作製成功可否の確認および最適化

図 2.2.6-1 に示す注入紡糸装置を用い、様々なCNT原料を用いて作製したCNT分散水溶液（CNT分散体）を有機溶媒へ注入し、紡糸成功の可否について調査を行った。調査したCNT原料は単層CNT原料6種類（①Unidym社製Hipco-purified、②名城ナノカーボン社製FH-P、③KH-chemical社製HP、④産業技術総合研究所作製eDips法CNT、⑤OCSiAI社製Tuball、⑥産業技術総合研究所作製スーパーグロース(SG)法CNT）、多層CNT原料4種類（⑦大陽日酸社製多層CNT、⑧Nanocyl社製NC3100、⑨昭和電工社製VGCF-X、⑩昭和電工社製VGCF-H）の計10種類であり、これらCNT原料を、界面活性剤コール酸ナトリウムを溶解させた水溶液に加えた後、超音波攪拌による予備分散および超音波ホモジナイザーを用いた超音波照射による本分散を行うことによりCNTを水中に分散させ、CNT分散体を得た。これらCNT分散体をイソプロピルアルコール（IPA）に注入し、紡糸成功の可否について実験を行った。表 2.2.6-1 にCNT原料変更に伴うCNTファイバー作製成功可否について示す。

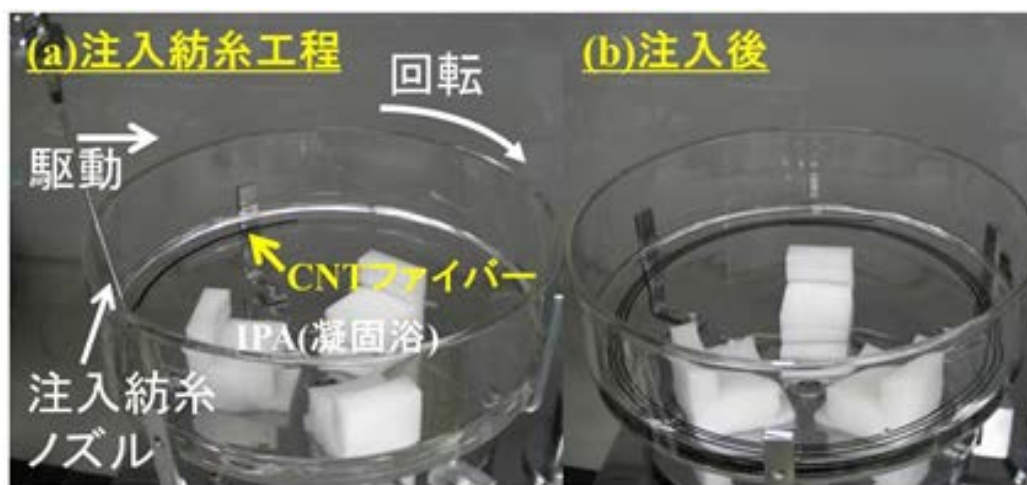


図2.2.6-1 注入紡糸装置概要 (a) CNT分散体をIPAへ注入を行う注入紡糸工程の写真、(b) 紡糸直後後のCNTファイバーの写真

結果として、原料として単層CNTを用いた場合、全てハンドリングが可能なCNTファイバーの作製に成功した。一方で原料として直径9.5 nm以上の多層CNTを用いた場合は表2.2.6-1に示すとおり、ファイバーの形状になるものの非常に脆くハンドリングが困難である事を確認した。また、直径150 nmのVGCF-Hを用いた場合にはファイバーの形状にならないことを確認した。

以上より、本湿式紡糸法は直径150 nm未満の単層CNT原料および多層CNT原料を用いた場合にのみCNTファイバーの作製が成功できることが示唆された。紡糸可能な分散体の一つのパラメータとして直径150 nm未満のCNT原料を使用すること、さらに、ハンドリング可能なCNTファイバーを作製するためには直径の小さな単層CNT原料を使用することが望ましい事が判明した。

表2.2.6-1 CNT原料変更に伴うCNTファイバー作製成功の可否

	CNT原料	グレード	平均直径 (nm)	平均長さ (μm)	炭素純度 (wt%)	紡糸成功の可否
単層 CNT	① Unidym	Hipco-purified	0.8-1.2	0.1-1		○
	② 名城ナノカーボン	FH-P	1-2.5	1-5	>90	○
	③ KH-Chemical	HP	1-1.4	5-50	>80	○
	④ 産業技術総合研究所	eDips	1.0-2.0	<10		○
	⑤ OCSiAl	Tuball	1.5±0.4	<5	<75	○
	⑥ 産業技術総合研究所	SG	2-3	>100		○
多層 CNT	⑦ 大陽日酸		5-20	150-600	99.5	○
	⑧ Nanocyl	NC3100	9.5	1.5	>95	△
	⑨ 昭和電工	VGCF-X	15	3		△
	⑩ 昭和電工	VGCF-H	150	6		×

○：IPAへ注入した際にファイバーの形状になりハンドリング可能

△：IPAへ注入した際にファイバーの形状になるものの非常に脆くハンドリングが難しい

×：IPAへ注入した際にCNT分散液が拡散してしまい、ファイバーの形状にならない

## (2) SG-CNT分散体の紡糸特性(1)

- ・SG-CNT分散体において、SG-CNT濃度変更、超音波照射時間変更に伴いSG-CNTファイバー作製成功可否が異なることを確認

(1)の結果から単層CNT原料を用いたCNT分散体が紡糸に適している事が判明した事より、単層CNTであるスーパーグロース法(SG)-CNT原料を用い、SG-CNT分散体における超音波時間変更に伴う、SG-CNTファイバー作製成功可否について調査を行った。

図2.2.6-2に界面活性剤としてコール酸ナトリウムを用い、界面活性剤濃度(1.8 wt%)、

SG-CNT濃度(0.2 wt%)を一定とし超音波照射時間のみを変更し作製したSG-CNT分散体をIPAに注入紡糸した直後のSG-CNTファイバーの写真(図2.2.6-2(a)-(d))および紡糸に用いたSG-CNT分散体の粘度(図2.2.6-2(e))に示す。

結果として超音波照射時間が60分間未満であれば、細い形状を有するファイバーとなる(図2.2.6-2(a)-(c))。一方で超音波照射時間60分間と長ければ凝集力の無い幅の広いファイバーとなる(図2.2.6-2(d))。図2.2.6-2(e)から、良好なファイバーの形状を得ることができる超音波時間時間60分間未満のSG-CNT分散体の粘度と、幅の広いファイバーの形状となる超音波照射時間60分間のそれとでは明らかに粘度が大きく異なることがわかる。

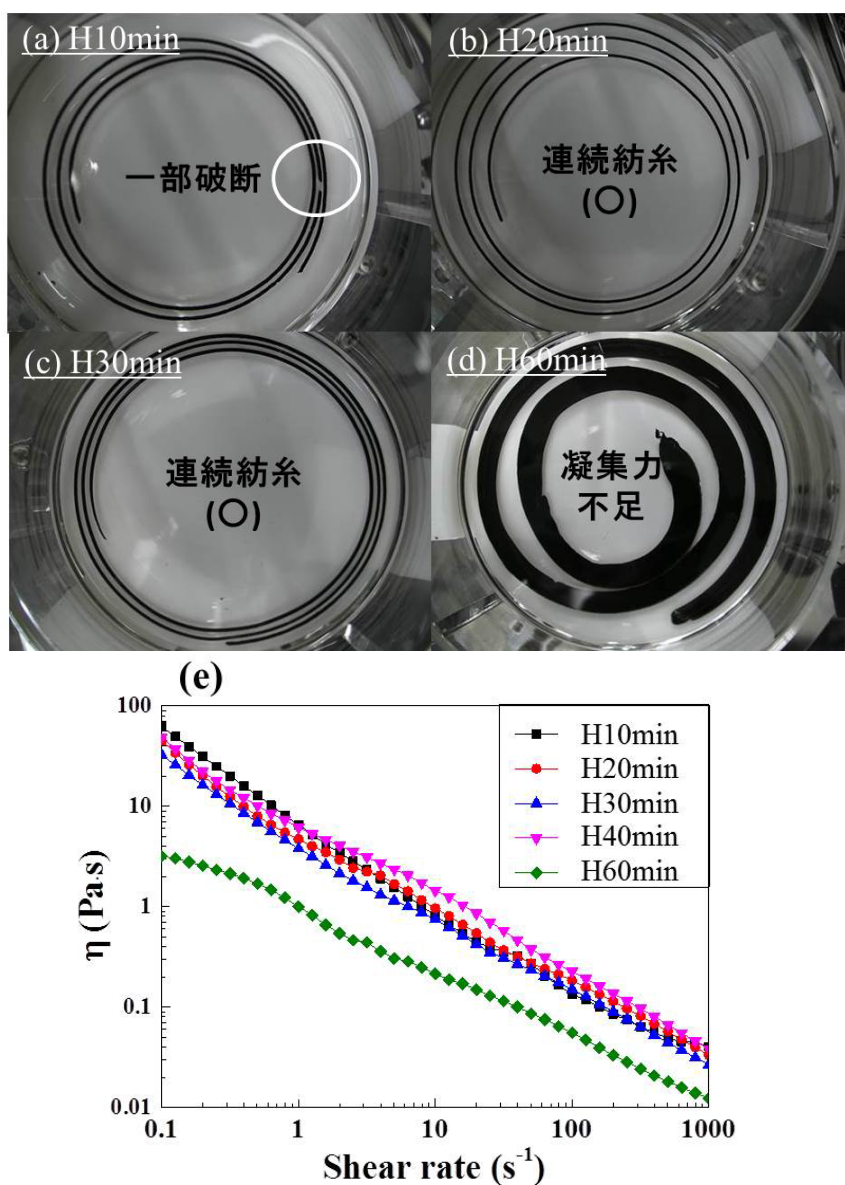


図2.2.6-2 超音波照射時間を変更したSG-CNT分散体をIPAに注入した直後のCNTファイバーの写真((a)超音波照射10分間,(b)超音波照射20分間,(c)超音波照射30分間,(d)超音波照射60分間)と(e)SG-CNT分散体の粘度特性

このように、SG-CNT分散体作製における超音波照射時間の長さが、SG-CNTファイバー紡糸成功の可否および得られる形状に大きく影響することが判明した。さらに、紡糸成功の可否は使用するSG-CNT分散体の粘度により確認できることが判明した。

図 2. 2. 6-3 に超音波照射時間を変更したSG-CNT分散体を用いて作製したSG-CNTファイバーのSEM写真を示す。良好なファイバーの形状を得ることができる超音波時間 60 分間未満(図 2. 2. 6-3(a)-(c))と超音波照射時間 60 分間(図 2. 2. 6-3(d))とは明らかに構造が異なることがわかる。

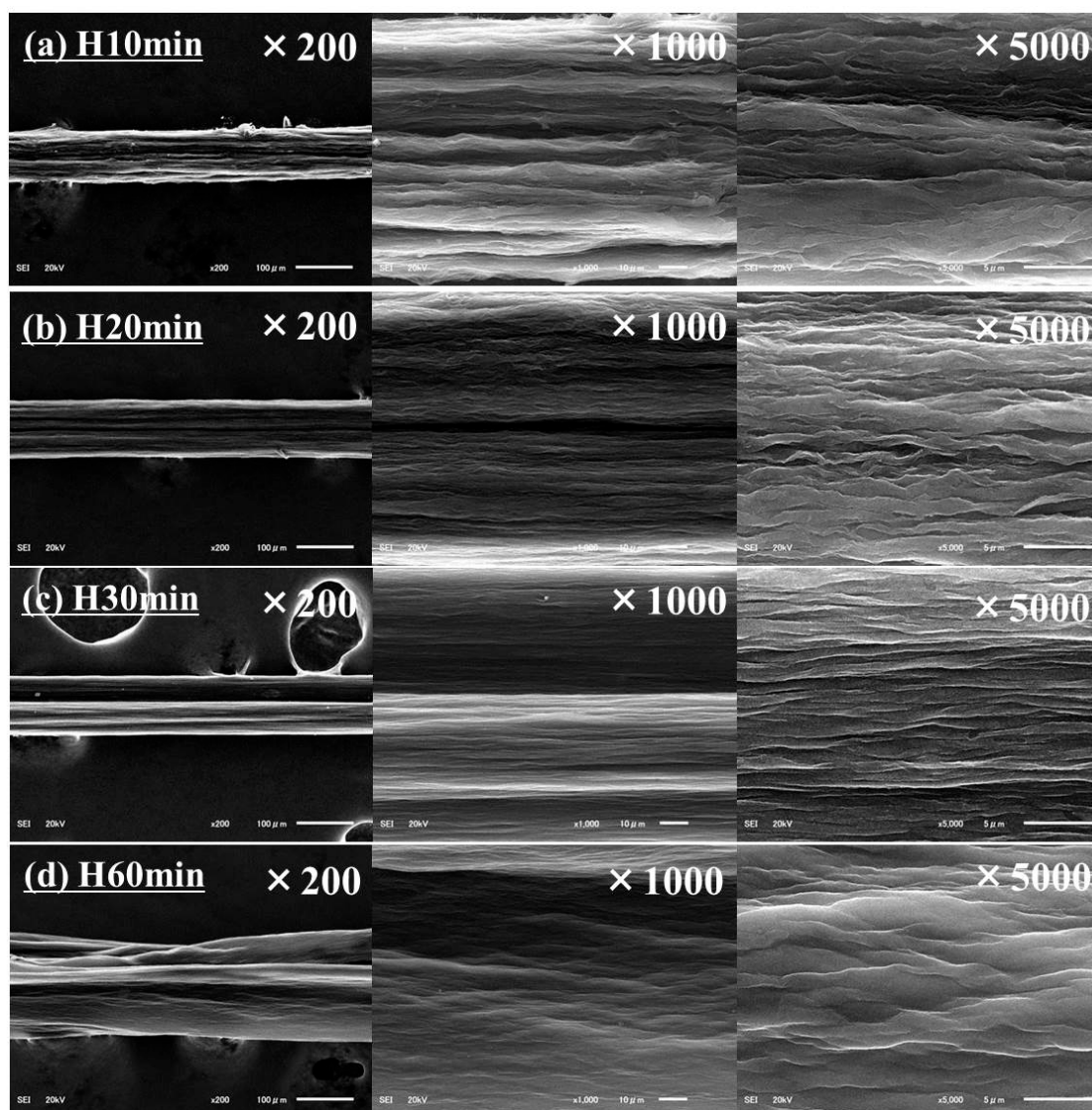


図2. 2. 6-3 超音波照射時間を変更したSG-CNT分散体を用いて作製したSG-CNTファイバーのSEM写真 ((a)H10min: 超音波照射10分間, (b)H20min: 超音波照射20分間, (c)H30min: 超音波照射30分間, (d)H60min: 超音波照射60分間)



図 2. 2. 6-4 に超音波照射時間を変更した SG-CNT 分散体を用いて作製した SG-CNT ファイバーの機械的特性および導電率を示す。

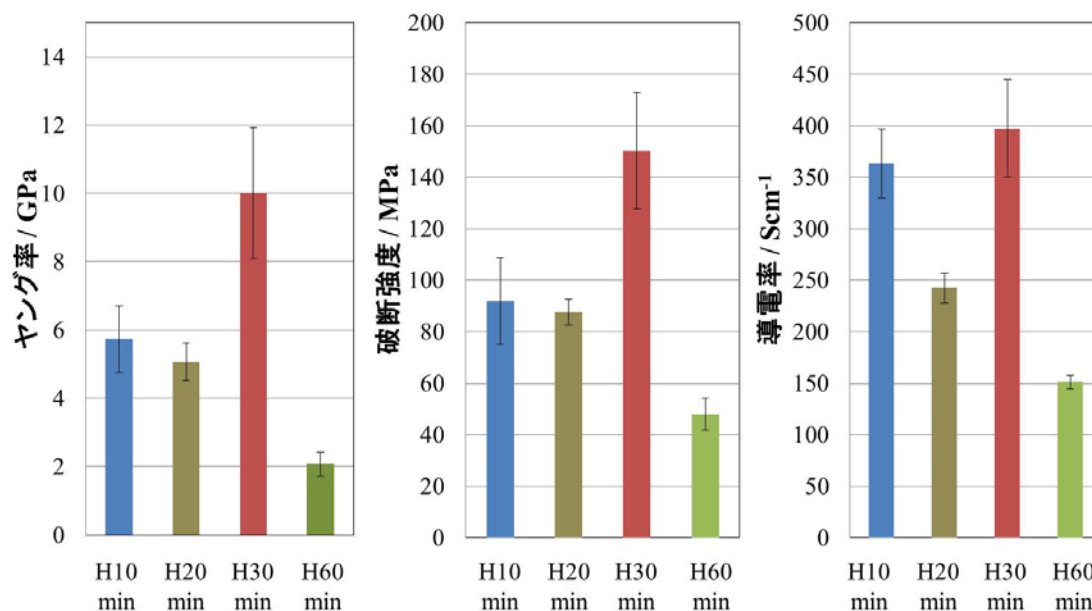


図2. 2. 6-4 超音波照射時間を変更した SG-CNT 分散体を用いて作製した SG-CNT ファイバーの機械的特性および導電率 (H10min=超音波照射10分間、H20min=超音波照射20分間、H30min=超音波照射30分間、H60min=超音波照射60分間)

SG-CNT ファイバーの機械的特性および導電特性は紡糸成功の可否と同様に、SG-CNT 分散体作製工程での超音波照射時間に影響され、機械的特性および、導電特性の優れたファイバーを作製できる超音波照射時間が存在することを確認した。

2. 2. 1. 1 の評価結果から、得られる SG-CNT ファイバーの機械的特性、導電率は、超音波照射時間の変更に伴う分散体における SG-CNT 長や集合体の存在状態に大きく影響することが判明しており、超音波照射 30 分間での SG-CNT 分散体における SG-CNT 長が、最も長いことを確認している。

以上より、紡糸可能な分散体を評価するための一つのパラメータとして SG-CNT 分散体の粘度測定が有効な手法であることが判明するとともに、良好なファイバー特性を得るための SG-CNT 分散体の条件として、SG-CNT 分散体内での SG-CNT 長が影響していることが示唆された。

### (3) SG-CNT 分散体の紡糸特性(2)

- ・ SG-CNT 分散体において界面活性剤変更に伴い SG-CNT ファイバー作製成功の可否が異なることを確認
- ・ 良好な SG-CNT ファイバーを得るための最適な界面活性剤を確認



図2.2.6-5に界面活性剤濃度(1.8 wt%)、SG-CNT濃度(0.2 wt%)、超音波照射時間40分間と一定((g)のみ30分間)とし、界面活性剤の種類を変更し作製したSG-CNT分散体をIPAに注入紡糸した直後のSG-CNTファイバーの写真(図2.2.6-5(a)-(g))および紡糸に用いたSG-CNT分散体の粘度(図2.2.6-5(h))を示す。

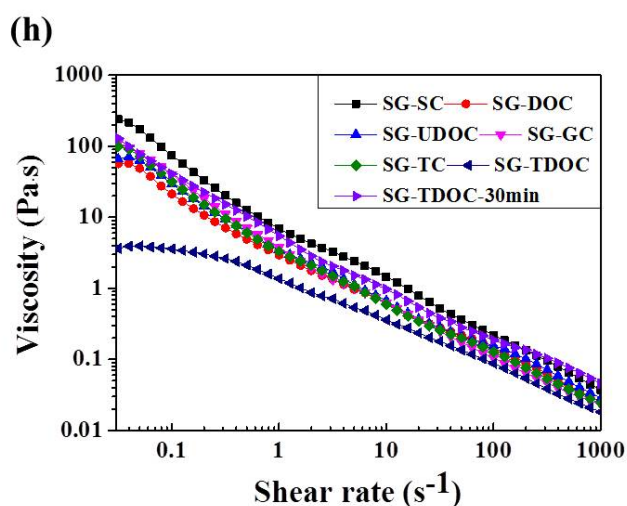
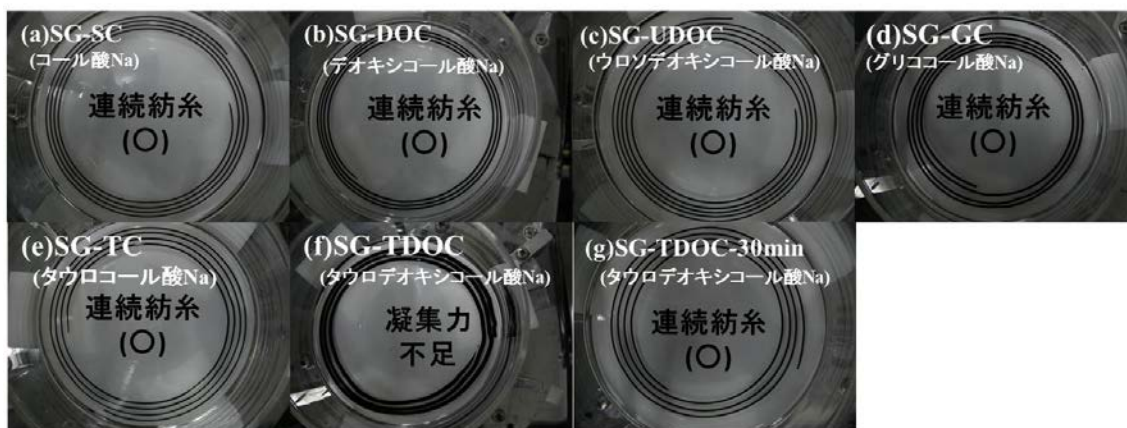


図2.2.6-5 界面活性剤種を変更したSG-CNT分散体をIPAに注入した直後のCNTファイバーの写真((a)SG-SC;コル酸ナトリウム, (b)SG-DOC;デオキシコル酸ナトリウム, (c)SG-UDOC;ウルソデオキシコル酸ナトリウム, (d)SG-GC;グリココル酸ナトリウム, (e)SG-TC;タウロコル酸ナトリウム, (f)SG-TDOC;タウロデオキシコル酸ナトリウム, (g)SG-TDOC-30min;タウロデオキシコル酸ナトリウム(超音波照射時間30分間), (h)SG-CNT分散体の粘度特性

結果として、タウロデオキシコル酸ナトリウム(TDOC)以外を用いて作製したSG-CNT分散体は細い連続したファイバーとなる(図2.2.6-5(a)-(e))。一方、TDOCを用いて作製したSG-CNT分散体は凝集力が無く幅の広いファイバーとなる(図2.2.6-5(f))。同様のSG-CNT濃度、界面活性剤濃度、超音波照射時間を用いて作製したSG-CNT分散体においても界面活性剤種の変更に伴い、SG-CNTファイバー紡糸成功の可否が異なることを確認した。

さらにTDOCにおいて、超音波照射時間を40分間から30分間と短縮すれば、他の界面活

性剤と同様に細く連続したファイバーとなる(図2.2.6-5(g))。界面活性剤種および超音波照射時間の変更でSG-CNTファイバー紡糸成功の可否が異なるが、使用したSG-CNT分散体の粘度により紡糸の成功の可否がわかる(図2.2.6-5(h))。TDOCは他の界面活性剤と比較し、より短時間の超音波照射で紡糸可能なSG-CNT分散体を作製できることが判明した。

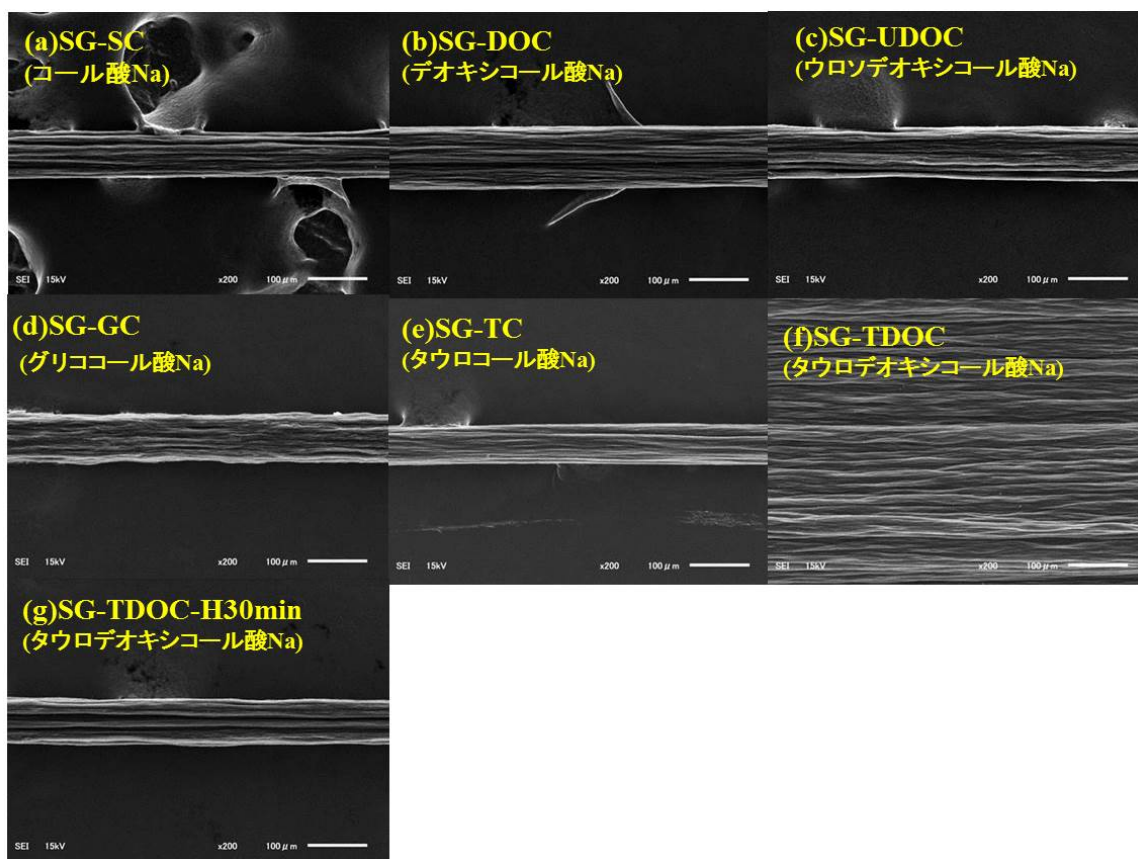


図2.2.6-6 界面活性剤種を変更したSG-CNT分散体を用いて作製したCNTファイバーのSEM写真((a)SG-SC;コール酸ナトリウム, (b)SG-DOC;デオキシコール酸ナトリウム, (c)SG-UDOC;ウルソデオキシコール酸ナトリウム, (d)SG-GC;グリココール酸ナトリウム, (e)SG-TC;タウロコール酸ナトリウム, (f)SG-TDOC;タウロデオキシコール酸ナトリウム, (g)SG-TDOC-30min;タウロデオキシコール酸ナトリウム(超音波照射時間30分間))

図2.2.6-6に界面活性剤を変更したSG-CNT分散体を用いて作製したSG-CNTファイバーのSEM写真を示す。SG-CNT分散体、界面活性剤の濃度が同等であっても界面活性剤の種類によりSG-CNTファイバーの構造が異なることがわかる。

図2.2.6-7に界面活性剤を変更したSG-CNT分散体を用いて作製したSG-CNTファイバーの機械的特性および導電率を示す。

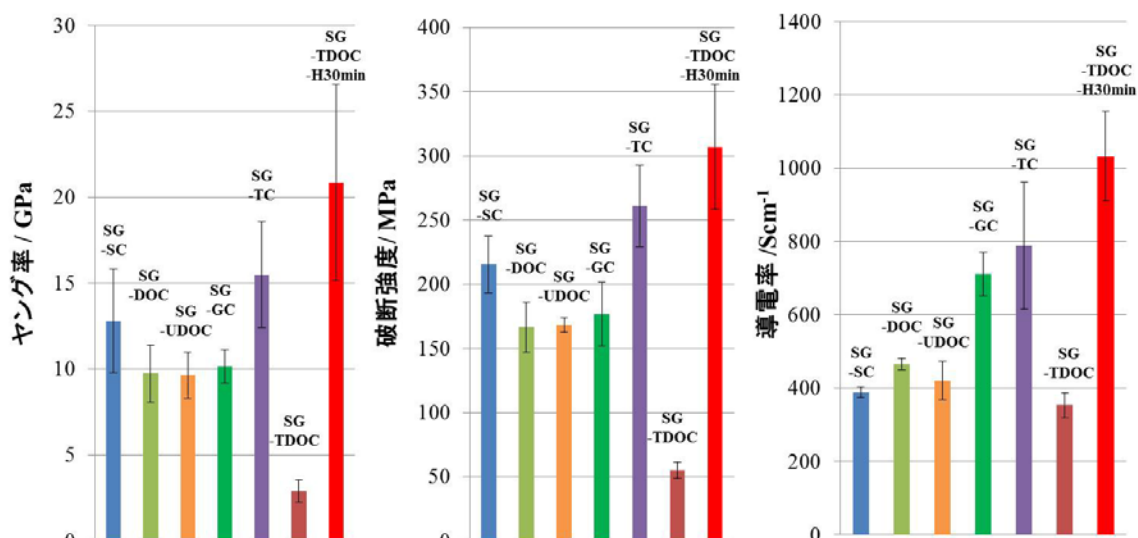


図2.2.6-7 界面活性剤を変更したSG-CNT分散体を用いて作製したSG-CNTファイバーの機械的特性および導電率 ((a) SG-SC; コール酸ナトリウム, (b) SG-DOC; デオキシコール酸ナトリウム, (c) SG-UDOC; ウルソデオキシコール酸ナトリウム, (d) SG-GC; グリココール酸ナトリウム, (e) SG-TC; タウロコール酸ナトリウム, (f) SG-TDOC; タウロデオキシコール酸ナトリウム, (g) SG-TDOC-30min; タウロデオキシコール酸ナトリウム(超音波照射時間30分間))

界面活性剤の種類により得られるSG-CNTファイバーの機械的特性、導電率は異なることを確認した。SG-TDOC-H30minファイバーの機械的特性、導電率は他の界面活性剤を用いた場合と比較し明らかに高い値を示している。

2.2.1.1の評価結果において、SG-TDOC-H30minのSG-CNT分散体内でのSG-CNT長は、他の界面活性剤種を用いて作製したSG-CNT分散体と比較し明らかに長いことを確認した。

以上より、良好な機械的特性、導電率のSG-CNTファイバーを得るためのSG-CNT分散体の条件として、SG-CNT分散体におけるSG-CNT長をできるだけ長尺な状態に維持することが挙げられ、使用する界面活性剤種が大きく影響する事を確認した。

#### (4) SG-CNT分散体の紡糸特性(3)

- ・ SG-CNT分散体において、界面活性剤濃度変更に伴い、SG-CNTファイバー作成成功の可否が異なることを確認
- ・ 最適な界面活性剤濃度が存在することを確認

(3)の結果より界面活性剤の種類により得られるSG-CNTファイバーの特性が大きく異なることを確認した。そこで(4)では界面活性剤種をSCとTDOCに固定し、SG-CNT濃度(0.2 wt%)および超音波照射時間を一定にし、界面活性剤濃度を変更した際のSG-CNT分散体を作製し紡糸を行い紡糸成功の可否の確認を行った。

表2.2.6-2に界面活性剤濃度を変更し作製したSG-CNT分散体の条件およびサンプル名を示す。

表2.2.6-2 作製したSG-CNT分散体の条件およびそのサンプル名

界面活性剤種 界面活性剤濃度 (wt%)	コール酸ナトリウム (SC)	タウロデオキシコール酸ナトリウム (TDOC)
0.2	—	TDOC-0.2
0.4	SC-0.4	TDOC-0.4
0.6	SC-0.6	—
0.8	SC-0.8	TDOC-0.8
1.0	SC-1.0	—
1.2	SC-1.2	TDOC-1.2
1.4	SC-1.4	—
1.6	SC-1.6	—
1.8	SC-1.8	TDOC-1.8

界面活性剤としてSCを用い、SC濃度を変更したSG-CNT分散体をIPAに注入紡糸した直後のSG-CNTファイバーの写真を図2.2.6-8(a)-(h)に、界面活性剤としてTDOCを用い、TDOC濃度を変更したSG-CNT分散体をIPAに注入紡糸した直後のSG-CNTファイバーの写真を図2.2.6-8(i)-(m)に示す。

界面活性剤としてSCを用いた場合、SC濃度が1wt%以下ではSG-CNT分散体の分散不良が生じ、連続したSG-CNTファイバーの作製に失敗する一方で、SC濃度が1wt%以上では連続したSG-CNTファイバーが作製できることを確認した。

界面活性剤としてTDOCを用いた場合、TDOC濃度が0.2 wt%以下ではSG-CNT分散体の分散不良が生じ、連続したSG-CNTファイバーの作製に失敗する一方で、TDOC濃度が0.4 wt%以上では連続したSG-CNTファイバーが作製できることを確認した。このようにTDOCを用いた場合は、SCと比較し、より低濃度で連続したSG-CNTファイバーが作製できることを確認した。





図2.2.6-8 界面活性剤濃度を変更したSG-CNT分散体をIPAに注入紡糸した直後のSG-CNTファイバーの写真((a)-(h);界面活性剤種SC, (a)0.4 wt%, (b)0.6 wt%, (c)0.8 wt%, (d)1.0 wt%, (e)1.2 wt%, (f)1.4 wt%, (g)1.6wt%, (h)1.8wt%, (i)-(m);界面活性剤種TDOC, (i)0.2 wt%, (j)0.4 wt%, (k)0.8 wt%, (l)1.2 wt%, (m)1.8 wt%

図2.2.6-9に界面活性剤濃度を変更したSG-CNT分散体を用いて作製したSG-CNTファイバーのSEM写真を示す。

SG-CNT分散体濃度が同等であっても界面活性剤の濃度によりSG-CNTファイバーの構造が異なることがわかる。界面活性剤がSCの場合は濃度向上とともにSG-CNTファイバー内のSG-CNTバンドルが配列していることを確認した(図2.2.6-9(a)-(d))。

一方、界面活性剤がTDOCの場合は紡糸に成功したSG-TDOCファイバー内のSG-CNTバンドルの配列に大きな差は確認されなかった(図2.2.6-9(e)-(h))。

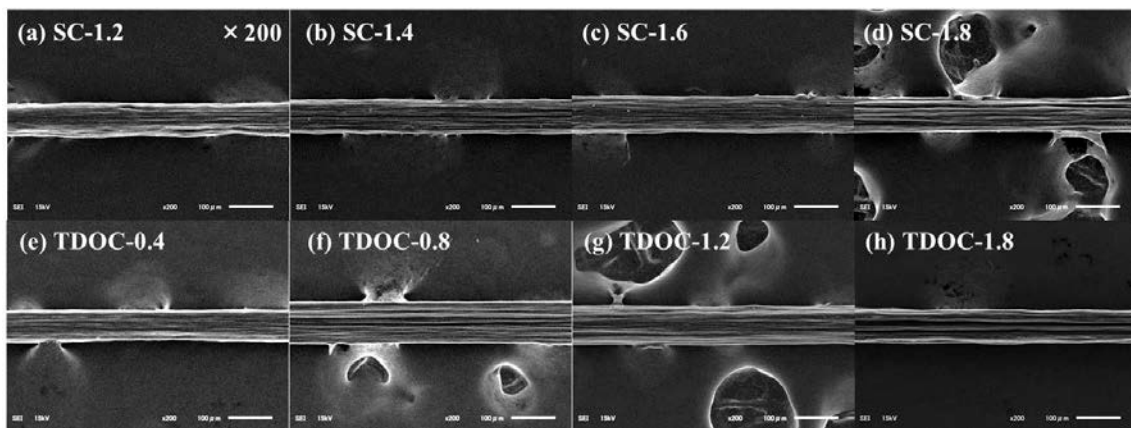


図2.2.6-9 界面活性剤濃度を変更したSG-CNT分散体を用いて作製したSG-CNTファイバーの写真((a)-(d):界面活性剤種SC, (a)1.2 wt%, (b)1.4 wt%, (c)1.6 wt%, (d)1.8 wt%, (e)-(h):界面活性剤種TDOC, (e)0.4 wt%, (f)0.8 wt%, (g)1.2 wt%, (h)1.8 wt%)

図2.2.6-10に界面活性剤をSCとし、SC濃度を変更したSG-CNT分散体を用いて作製したSG-CNTファイバーの機械的特性および導電特性について示す。SC濃度が高くなるにつれて機械的特性および導電率が高くなる傾向であることを確認した。

図2.2.6-11に界面活性剤をTDOCとし、TDOC濃度を変更したSG-CNT分散体を用いて作製したSG-CNTファイバーの機械的特性および導電特性について示す。SCと異なり、TDOCの場合は濃度による機械的特性および導電率の傾向は確認できなかった。

図2.2.6-10および図2.2.6-11から、界面活性剤としてTDOCを用い作製したSG-CNTファイバーは界面活性剤としてSCを用い作製したSG-CNTファイバーの機械的特性、導電率がより高いことを確認した。

以上より、良好な機械的特性、導電率のSG-CNTファイバーを得るためのSG-CNT分散体の条件として界面活性剤の種類とともに、濃度が大きく影響することを確認した。

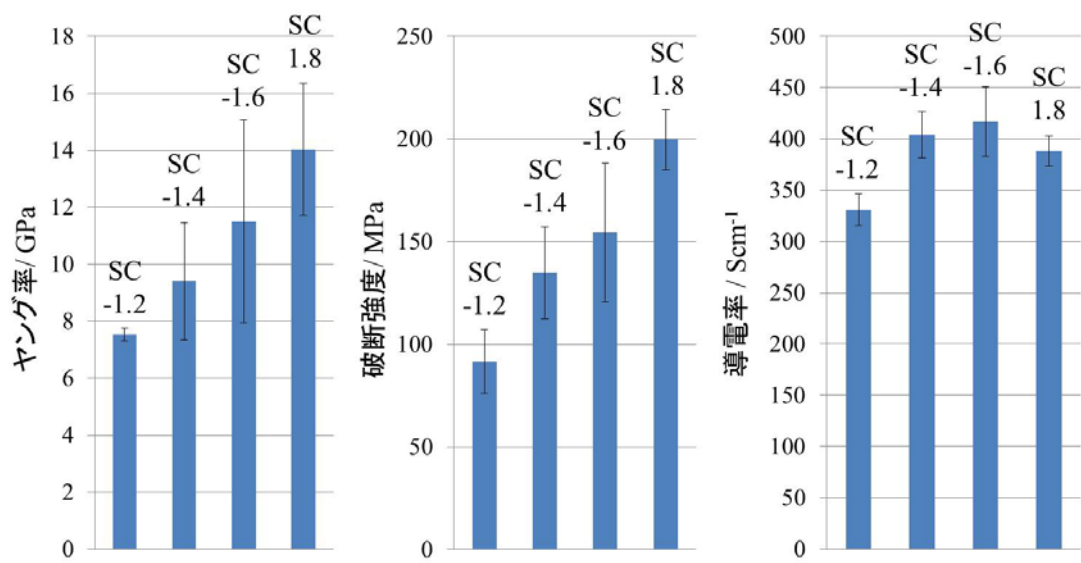


図2.2.6-10 界面活性剤をSCとし、濃度を変更したSG-CNT分散体を用いて作製したSG-CNTファイバーの機械的特性および導電率 (SC-1.2=濃度1.2 wt%、SC-1.4=濃度1.4 wt%、SC-1.6=濃度1.6 wt%、SC-1.8=濃度1.8 wt%)

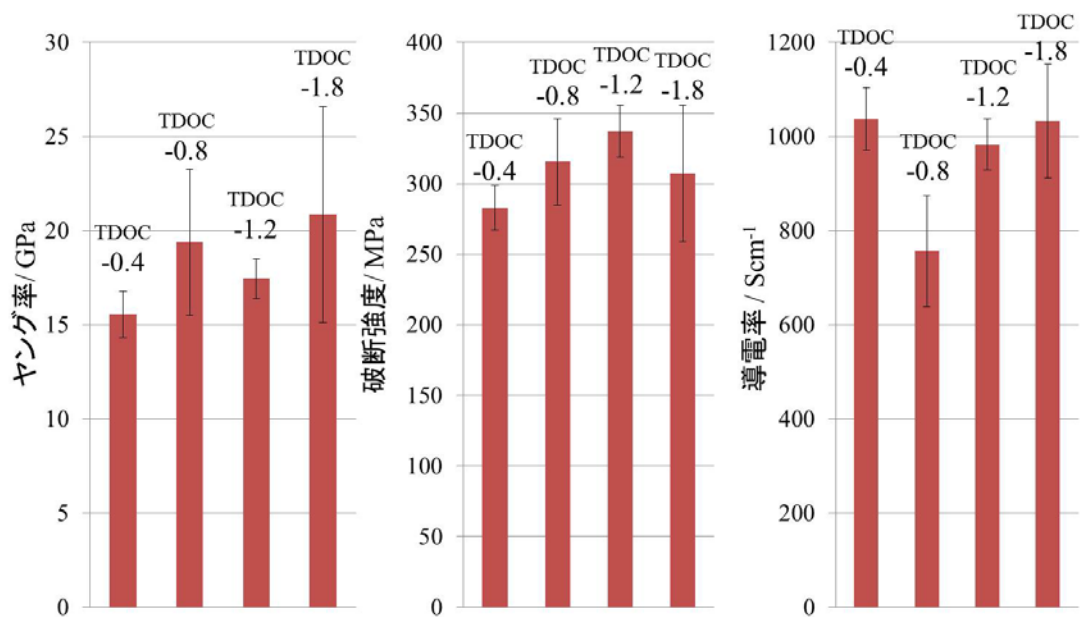


図2.2.6-11 界面活性剤をTDOCとし、濃度を変更したSG-CNT分散体を用いて作製したSG-CNTファイバーの機械的特性および導電率 (TDOC-0.4=濃度0.4 wt%、TDOC-0.8=濃度0.8 wt%、TDOC-1.2=濃度1.2 wt%、TDOC-1.8=濃度1.8 wt%)

#### (5) eDips分散体の紡糸特性(1)

- ・ eDips分散体において、eDips原料の直径変更に伴い、eDipsファイバーの特性が異なることを確認
- ・ 直径1.4nmのeDipsを用いたeDipsファイバーが機械的特性、導電特性が高いことを確認

e D i p s法を用いて作製する単層CNT原料は合成段階で、得られるCNT原料の直径を0.1 nm刻みの精度で制御できることが知られている。良好なe D i p sファイバーを得るためのe D i p s分散体の条件を確認するために、e D i p s原料の直径変更に伴うe D i p sファイバー作製成功の可否、および得られるe D i p sファイバーの機械的特性、導電特性の調査を行った。

界面活性剤としてSCを用い、界面活性剤濃度1.8 wt%、e D i p s濃度を0.2 wt%と固定し、直径の異なる5種類のe D i p s原料(直径1.0 nm (e D i p s 1.0)、直径1.3 nm (e D i p s 1.3)、直径1.4 nm (e D i p s 1.4)、直径1.7 nm (e D i p s 1.7)、直径2.0 nm (e D i p s 2.0))を用いて紡糸を行った。

図2.2.6-12に5種類のe D i p s原料を用い超音波を0分間(予備分散のみ)、7分間、30分間照射し、作製したe D i p s分散体をIPAに注入紡糸した直後のe D i p sファイバーの写真(図2.2.6-12(a)-(o))とe D i p s分散体の粘度(図2.2.6-12(p)-(r))に示す。

結果として、e D i p s 1.3-2.0原料を用いて作製したe D i p s分散体は超音波照射30分間以内において、全て細い連続したファイバーとなる事を確認した(図2.2.6-12(d)-(o))。一方、e D i p s 1.0原料を用い、同条件で作製すると凝集力が無く幅の広いファイバーとなる(図2.2.6-12(a)-(c))。同様のe D i p s濃度、界面活性剤濃度で作製したe D i p s分散体においてもe D i p s原料の直径によって、e D i p sファイバー紡糸成功の可否が異なることを確認した。

SG-CNT分散体と同様に、使用したe D i p s分散体の粘度により紡糸の成功の可否がわかる(図2.2.6-12(p)-(q))。紡糸に失敗したe D i p s分散体の粘度は紡糸に成功したe D i p s分散体の粘度と比較し明らかに低いことがわかる。

図2.2.1.6-13に直径の異なるe D i p s原料を用いて作製したe D i p sファイバーのSEM写真を示す。

e D i p sファイバーの形状は、e D i p s原料の直径および分散体作製の超音波時間に依存することを確認した。



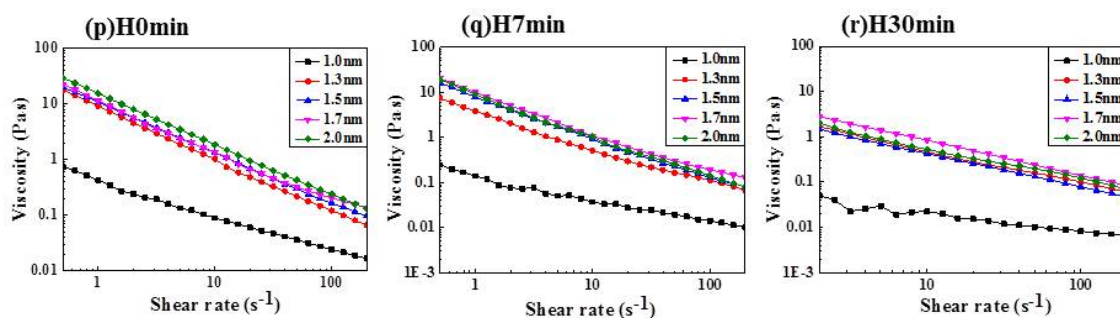


図2. 2. 6-12 直径の異なるeDips原料を用いて作製したeDips分散体をIPAに注入した直後のeDipsファイバーの写真 ((a-c)原料eDips1.0; 超音波照射時間(a)0分間, (b)7分間, (c)30分間, (d-f)原料eDips1.3; 超音波照射時間(d)0分間, (e)7分間, (f)30分間, (g-i)原料eDips1.4; 超音波照射時間, (g)0分間, (h)7分間, (i)30分間, (j-l)原料eDips1.7; 超音波照射時間, (j)0分間, (k)7分間, (l)30分間, (m-o)原料eDips2.0; 超音波照射時間, (m)0分間, (n)7分間, (o)30分間)と各eDips分散体の粘度特性(p-r); 超音波照射時間(p)0分間, (q)7分間, (r)30分間

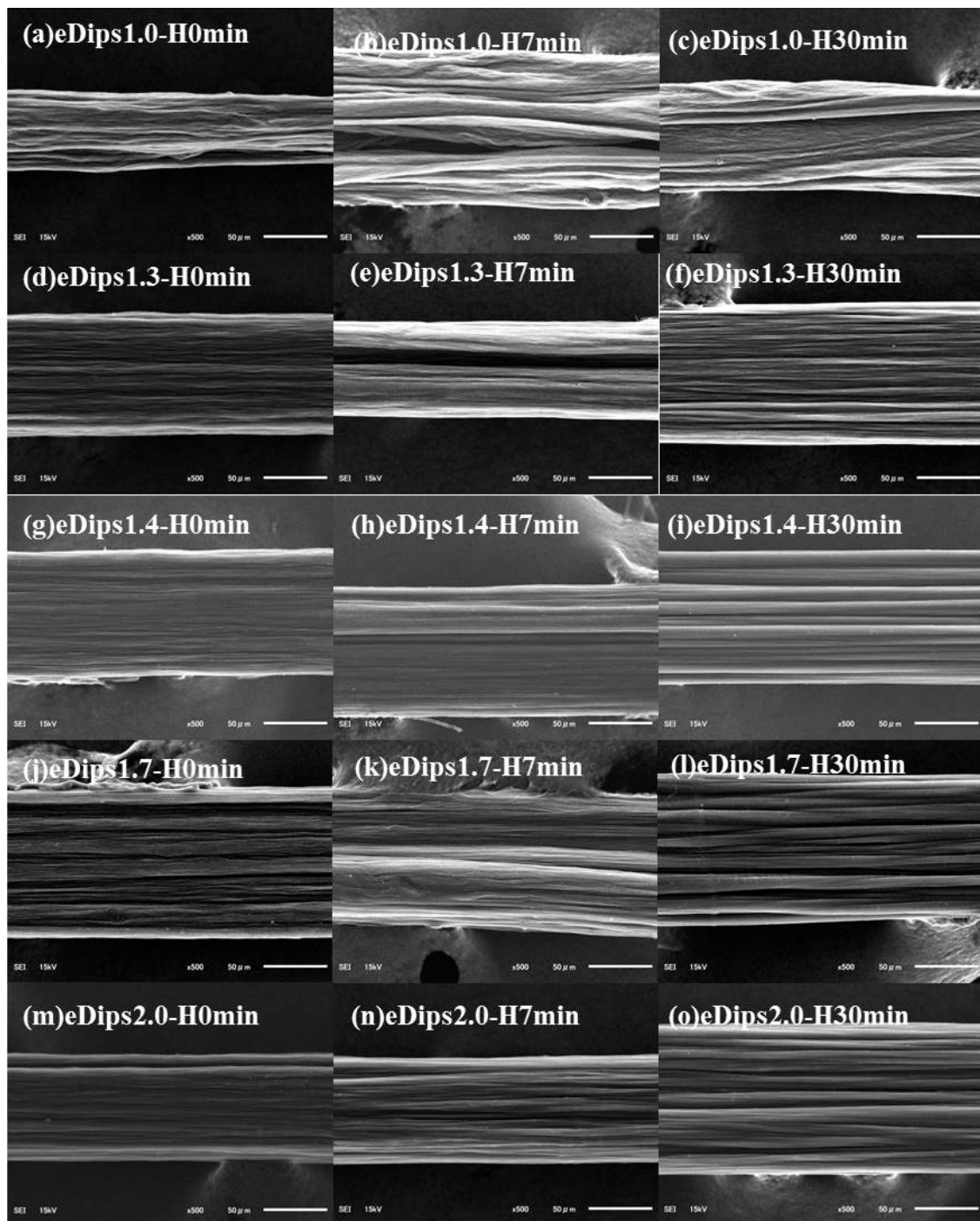


図2.2.6-13 直径の異なるeDips原料を用いて作製したeDipsファイバーのSEM写真((a-c)原料eDips1.0;超音波照射時間(a)0分間,(b)7分間,(c)30分間,(d-f)原料eDips1.3;超音波照射時間(d)0分間,(e)7分間,(f)30分間,(g-i)原料eDips1.4;超音波照射時間(g)0分間,(h)7分間,(i)30分間,(j-l)原料eDips1.7;超音波照射時間(j)0分間,(k)7分間,(l)30分間,(m-o)原料eDips2.0;超音波照射時間(m)0分間,(n)7分間,(o)30分間)と各eDips分散体の粘度特性(p-r);超音波照射時間(p)0分間,(q)7分間,(r)30分間

図2.2.6-14に e D i p s 原料の直径を変更した e D i p s 分散体を用いて作製した e D i p s ファイバーの機械的特性および導電率を示す。

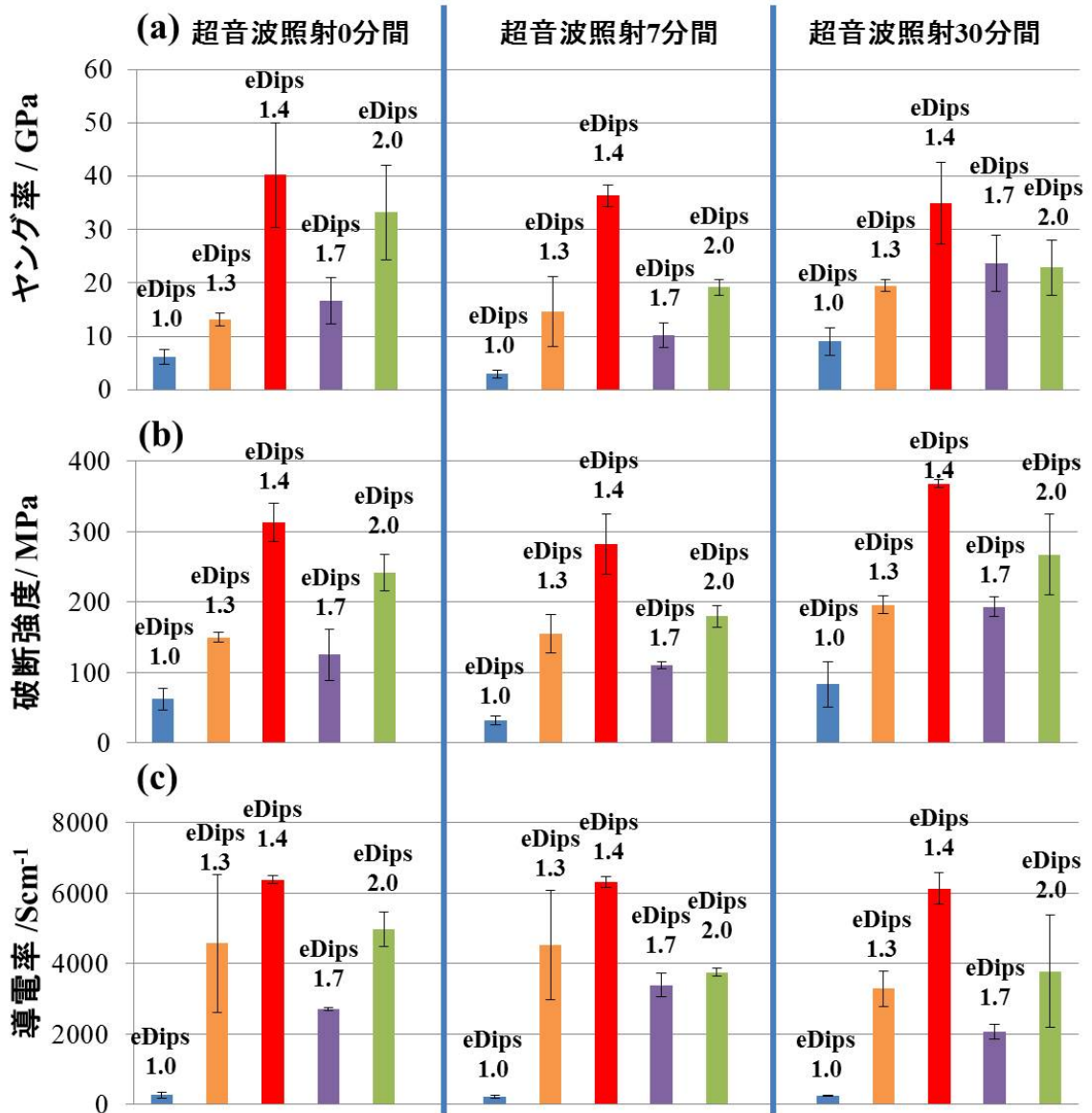


図2.2.6-14 e D i p s 原料を変更した e D i p s 分散体を用いて作製した e D i p s ファイバーの機械的特性および導電率

e D i p s ファイバーの機械的特性、導電率は、e D i p s 原料の直径および分散体作製の超音波時間に依存することを確認した。その中で、いずれの超音波照射時間においても、直径1.4 nmのe D i p s 原料(e D i p s 1.4)を用いて作製したe D i p s 1.4ファイバーが、他のe D i p s 原料と比較し、高い機械的特性、導電率を有していることを確認した。

2.2.1.1の評価結果において、e D i p s 1.4分散体内でのe D i p s 長は他のe D i p s 原料を用いて作製したe D i p s 分散体と比較し、明らかに長いことを確認した。

以上より、良好な機械的特性、導電率のe D i p s ファイバーを得るためのe D i p s 分散体の条件として、SG-CNTの場合と同様に、e D i p s 分散体におけるe D i p s 長をできるだけ長尺な状態に維持することが挙げられるとともに、e D i p s 分散体におけるe D i p s 長はe D i p s 原料に大きく影響する事を確認した。

#### (6) e D i p s 分散体の紡糸特性 (2)

- ・ e D i p s 1.7分散体において、超音波照射時間変更に伴いe D i p s 1.7作製成功可否が異なることを確認
- ・ 最適な超音波時間条件を確認

(5)において、直径の異なるe D i p s 原料を用いることにより、紡糸成功の可否が大きく異なることを確認した。そこで、e D i p s 原料を直径1.7 nmのe D i p s 1.7に固定し、超音波照射時間変更に伴うe D i p s 1.7ファイバー作製成功可否について調査を行った。

図2.2.6-15に界面活性剤としてSCを用い、界面活性剤濃度(1.8 wt%)、e D i p s 1.7濃度(0.2 wt%)を一定とし超音波照射時間のみを変更し作製したe D i p s 1.7分散体をIPAに注入紡糸した直後のe D i p s 1.7ファイバーの写真(図2.2.6-15(a)-(f))および紡糸に用いたe D i p s 1.7分散体の粘度(図2.2.6-15(g))に示す。

(5)で示したように比較的超音波照射時間が短いe D i p s 1.7分散体では連続したファイバーの形状になる(図2.2.6-15(a)-(d))。一方で、4時間、8時間と長い超音波照射時間においてはSG-CNT分散体の時と同様に凝集力が無く幅の広いファイバーとなる(図2.2.6-15(e)-(f))。

図2.2.6-15(g)から、良好なファイバーの形状を得ることができる超音波時間4時間未満のe D i p s 1.7分散体の粘度と、幅の広いファイバーの形状となる超音波照射時間4時間以上の分散体の粘度は明らかに異なることがわかる。

SG-CNT分散体と同様に作製における超音波照射時間の長さが、e D i p s 1.7ファイバー紡糸成功の可否および得られる形状に大きく影響することが判明した。さらに、紡糸成功の可否は使用するe D i p s 1.7分散体の粘度により確認できることが判明した。



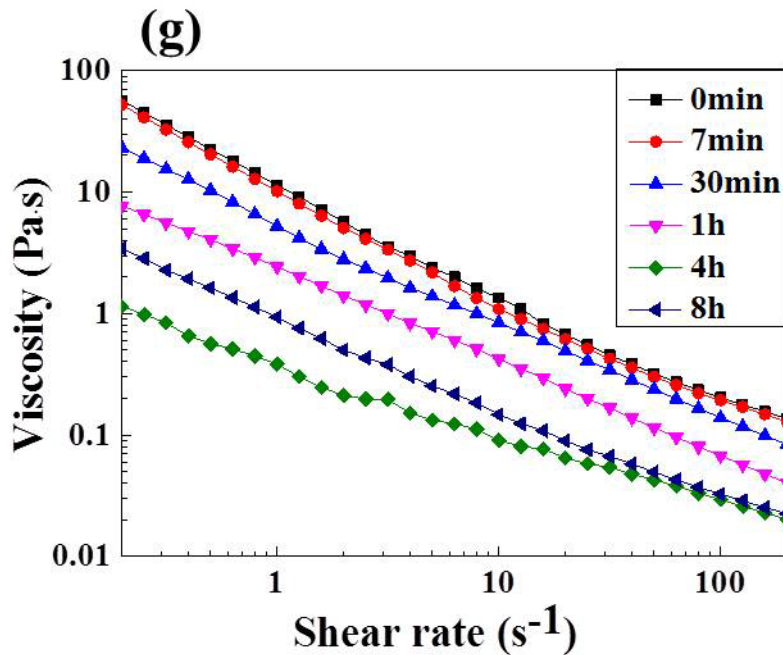


図2.2.6-15 超音波照射時間を変更したeDips1.7分散体をIPAに注入した直後のeDips1.7ファイバーの写真 ((a)H0min:超音波照射0分間(予備分散のみ), (b)H7min:超音波照射7分間, (c)H30min:超音波照射30分間, (d)H1h:超音波照射1時間, (e)H4h:超音波照射4時間, (f)H8h:超音波照射8時間) と(g) eDips1.7分散体の粘度特性

図2.2.6-16に超音波照射時間を変更したeDips1.7分散体を用いて作製したeDips1.7ファイバーのSEM写真を示す。良好なファイバーの形状を得ることができる超音波時間4時間未満(図2.2.6-16(a)-(d))と超音波照射時間4時間(図2.2.6-16(e)-(f))とでは明らかに構造が異なることがわかる。

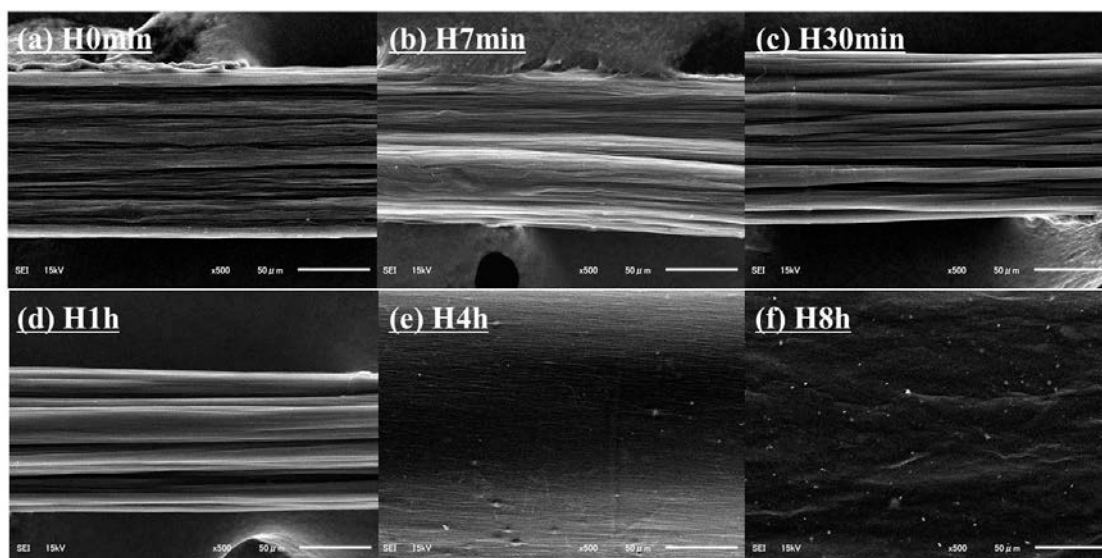


図2.2.6-16 超音波照射時間を変更したeDips1.7分散体を用いて作製したeDips1.7ファイバーのSEM写真 ((a)H0min: 超音波照射0分間(予備分散のみ), (b)H7min: 超音波照射7分間, (c)H30min: 超音波照射30分間, (d)H1h: 超音波照射1時間, (e)H4h: 超音波照射4時間, H8h: 超音波照射8時間)

図2.2.6-17に超音波照射時間を変更したeDips1.7分散体を用いて作製したeDips1.7ファイバーの機械的特性および導電率を示す。

eDips1.7ファイバーの機械的特性、導電率は、SG-CNT分散体同様、分散体作製時の超音波時間に依存することを確認した。超音波照射4時間未満においてはeDips1.7ファイバーが、良好な機械的特性、導電率を有している一方、超音波照射4時間以上では明らかに機械的特性、導電率が低下することを確認した。

2.2.1.1の評価結果において、eDips1.7分散体内でのeDips1.7長は超音波照射時間4時間以上では明らかに短尺化することを確認している。

以上より、良好な機械的特性、導電率のeDips1.7ファイバーを得るためのeDips1.7分散体の条件として、SG-CNTの場合と同様に、eDips分散体におけるeDips1.7長をできるだけ長尺な状態に維持することが挙げられる。

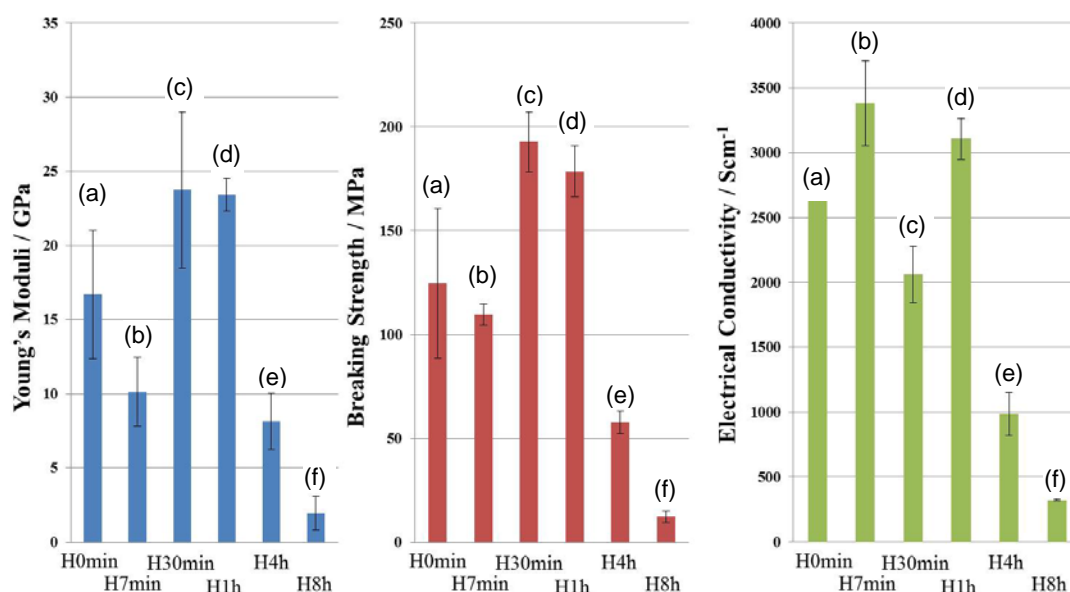


図 2.2.6-17 超音波照射時間を変更した e D i p s 1.7 分散体を用いて作製した e D i p s 1.7 ファイバーの機械的特性および導電率 ((a)H0min: 超音波照射 0 分間(予備分散のみ), (b)H7min: 超音波照射 7 分間, (c)H30min: 超音波照射 30 分間, (d)H1h: 超音波照射 1 時間, (e)H4h: 超音波照射 4 時間, H8h: 超音波照射 8 時間)

### (7) e D i p s 分散体の紡糸特性 (3)

- ・ e D i p s 分散体において、分散方法変更および分散条件変更に伴い、e D i p s ファイバー作成成功の可否が異なることを確認
- ・ 超音波照射による分散方法以外でも最適な分散条件が存在することを確認

(5)、(6) ではプローブ型の超音波ホモジナイザーを用い、超音波振動による力で e D i p s を水溶液中に分散させ、e D i p s 分散体の作製および紡糸特性調査を行ってきた。(7) においては分散装置をナノヴェイタ(吉田機械興業社製)に変更し、e D i p s 分散体の作製および紡糸を行うことで、分散手法の変更に伴う e D i p s 分散体の紡糸成功の可否および紡糸特性の調査を行った。

界面活性剤として T D O C を用い、界面活性剤濃度(1.8 wt%)、e D i p s 濃度(0.2 wt%)を一定とし予備分散を行った後、ナノヴェイタを用い、e D i p s 分散体の作製を行った。

分散時に液へ加えるせん断力およびパス数をパラメータとして表 2.2.6-3 に示す 11 種類の e D i p s 分散体を作製し I P A へ注入紡糸した。

図 2.2.6-18 に表 2.2.6-3 に示した e D i p s 分散体を I P A へ注入した直後の e d i p s ファイバーの写真(図 2.2.6-18(a)-(l)) および紡糸に用いた e D i p s 分散体の粘度(図 2.2.6-18(m)-(n)) に示す。

表2.2.6-3 ナノヴェイタを用いて作製したeDips分散体の条件およびそのサンプル名

Pass数 圧力 (MPa)	1	2	3	4	5
200	V200-1	V200-2	V200-3	-	V200-5
100	V100-1	V100-2	V100-3	V100-4	V100-5
50	-	-	V50-3	-	-
25	-	-	V25-3	-	-

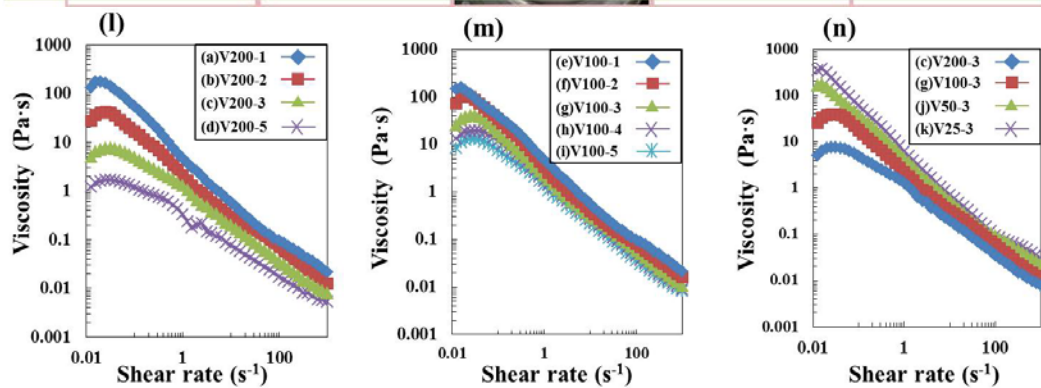


図 2.2.6-18 ナノヴェイタを用いて作製したeDips分散体をIPAへ注入した直後のeDipsファイバーの写真(図2.2.6-18(a)-(k))と各eDips分散体の粘度特性;(l)圧力を200MPaに固定した際のパス数に対する粘度特性の変化、(m)圧力を100MPaに固定した際のパス数に対する粘度特性の変化、(n)パス数を3に固定した際の圧力に対する粘度特性の変化



圧力を 200 MPa と固定した時、1 pass と 2 pass の場合は連続した細いファイバーの形状になる(図 2. 2. 6-18(a)-(b))。一方で、3 pass、5 pass とパス数を多くすると凝集力が無く幅の広いファイバーとなることを確認した(図 2. 2. 6-18(c)-(d))。また、200 MPa の圧力で作製した e D i p s 分散体の粘度はパス数を多くすることにより急激に減少していることを確認した(図 2. 2. 6-18(l))。

圧力を 100 MPa と固定した時は 4pass までは連続した細いファイバーの形状になるが 5pass では得られるファイバーの幅が広がる(図 2. 2. 6-18(e)-(i))。100MPa の圧力で作製した e D i p s 分散体の粘度は 200 MPa の時と同様にパス数を多くすることにより減少するものの緩やかに減少することを確認した(図 2. 2. 6-18(m))。

次に、パス数を 3 に固定した時は 200 MPa では凝集力不足で幅の広いファイバーとなる一方、25 MPa、50 MPa、100 MPa の場合は連続した細いファイバーの形状になる(図 2. 2. 6-18(c)、(g)、(i)、(j))。3 Pass で作製した e D i p s 分散体の粘度は圧力を高くすることにより減少することを確認した(図 2. 2. 6-18(n))

このように、ナノヴェイタを用いて作製した e D i p s 分散体は分散時の圧力およびパス数で紡糸成功の可否が変化し、超音波照射を用いて作製した e D i p s と同様に分散体の粘度により紡糸成功の可否の判断ができることを確認した。

図 2. 2. 6-19 にナノヴェイタにより分散条件を変更した e D i p s 分散体を用いて作製した e D i p s ファイバーの SEM 写真を示す。



図 2. 2. 6-19 ナノヴェイタの分散条件を変更した e D i p s 分散体を用いて作製した e D i p s ファイバーの SEM 写真

圧力を 200 MPa と固定した時、1 pass と 2 pass の場合は e D i p s ファイバー内の e D i p s バンドルが整列した構造を確認した(図 2. 2. 6-19(a)-(b))。一方で、3 pass、5 pass とパス数を多くすると e D i p s が無秩序に存在していることを確認した(図 2. 2. 6-19(c)-(d))。このように、パス数の違いにより e D i p s ファイバーの構造が変化することを確認した。

圧力が 100 MPa に固定した時も 200 MPa の時と同様に、パス数の増加とともに大きく e D i p s ファイバー内のバンドル構造が変化することを確認した。

また、パス数を 3 に固定した時、100 MPa 以下の圧力では圧力の増加とともに e D i p s ファイバー内のバンドルの整列状態が改善していくが、200 MPa では e D i p s が無秩序に存在していることを確認した。

このように、圧力、パス数の違いにより、e D i p s ファイバーの構造が大きく変化することを確認した。

図 2. 2. 6-20 にナノヴェイタの分散条件を変更した e D i p s 分散体を用いて作製した e D i p s ファイバーの機械的特性、導電率を示す。

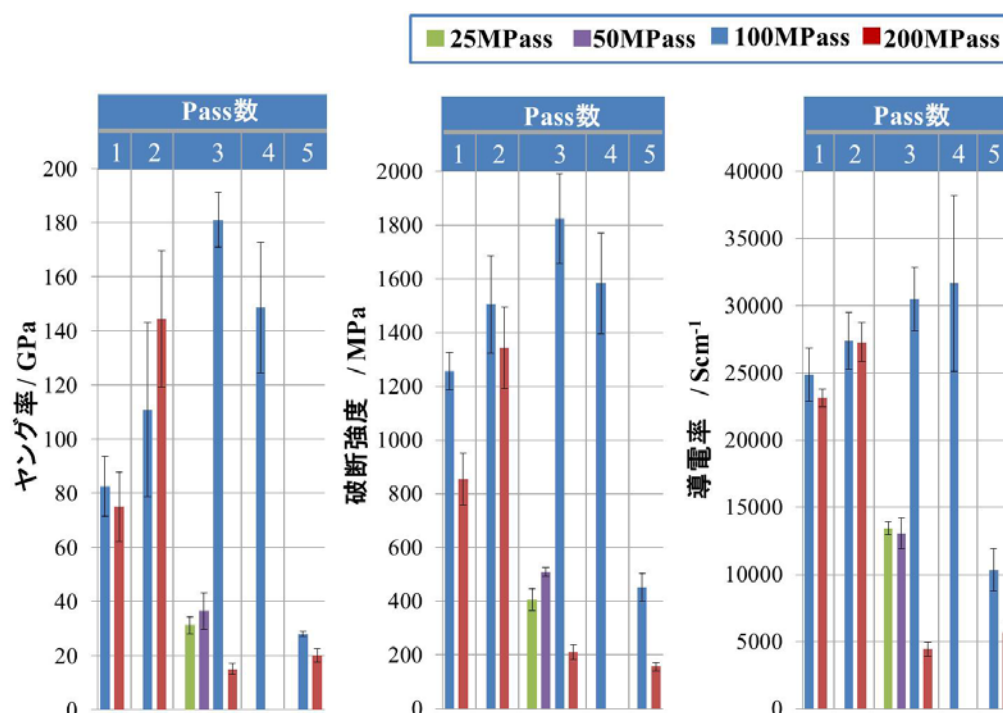


図 2. 2. 6-20 ナノヴェイタの分散条件を変更した e D i p s 分散体を用いて作製した e D i p s ファイバーの機械的特性および導電率

ナノヴェイタを用いて作製した e D i p s ファイバーの機械的特性、導電率は、超音波音波照射時間の条件と同様に分散時の条件(圧力、パス数)により大きく影響されることが考えられる。

2. 2. 2. 1 の評価結果において、ナノヴェイタを用いて作製した e D i p s 分散体における e D i p s 長は(5)や(6)で作製した e D i p s 分散体における e D i p s 長より明ら

かに長いことを確認しており、ナノヴェイタを用いて作製したeDipsファイバーの機械的特性および導電率が高い一つの要因であると考えられる。

以上より、良好な機械的特性、導電率のeDipsファイバーを得るためのeDipsの条件として、eDips分散体におけるeDips長をできるだけ長尺な状態に維持することが挙げられるとともに、圧力、パス数等、詳細に分散条件を設定できるナノヴェイタを用いる事が好ましいと考えられる。

#### (8) 良好なCNTファイバーを得るためのCNT分散体の条件

- ・良好な特性を有するCNTファイバーを得るための紡糸可能なCNT分散体の条件を解明し、SG-CNTファイバーの機械的特性、導電特性およびeDipsファイバーの機械的特性、導電特性を向上させることに成功

(1) から (7) の成果より、紡糸可能なCNT分散体を得るためには、CNT分散体の粘度が指標となり、良好な特性を有するCNTファイバーを得るための紡糸可能なCNT分散体の条件は、CNT分散体におけるCNT長を長く維持することであることを解明した。前記の条件のCNT分散体を作製するためには、分散時のCNTによる切断をより軽減する分散方法、分散条件、原料種、界面活性剤種の選定が必要であることを確認するとともに、2.2.2.1のCNT分散体内でのCNT長の評価結果を指標とし、良好な特性を有するCNTファイバーを得るためのCNT分散液の作製を行った。

結果として、SG-CNT分散体を用いて作製したSGファイバーの特性はプロジェクト参加初期の2014年12月の特性と比較し、機械的強度においては約3.5倍、導電率においては約5.5倍向上させることに成功した(図2.2.6-21)。

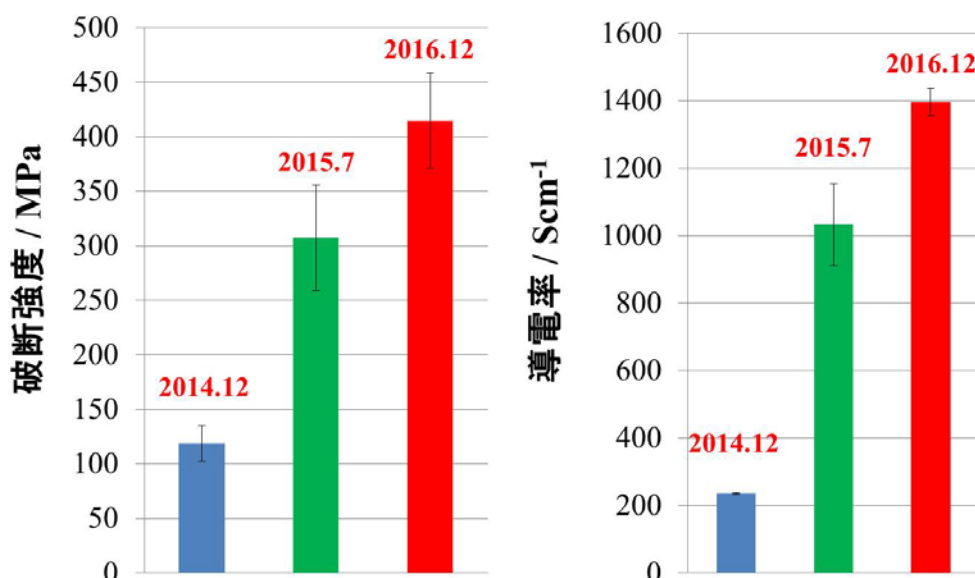


図2.2.6-21 SG-CNTファイバーの機械的特性、導電率の特性の推移 (2014.12;2014年12月時点, 2015.7;2015年7月時点, 2016.12;2016年12月時点)

また e D i p s 分散体を用いて作製した e D i p s ファイバーの特性はプロジェクト参加前の2014年3月の特性と比較し、機械的強度においては約3倍、導電率においては約2.8倍向上させることに成功した(図2. 2. 6-22)。

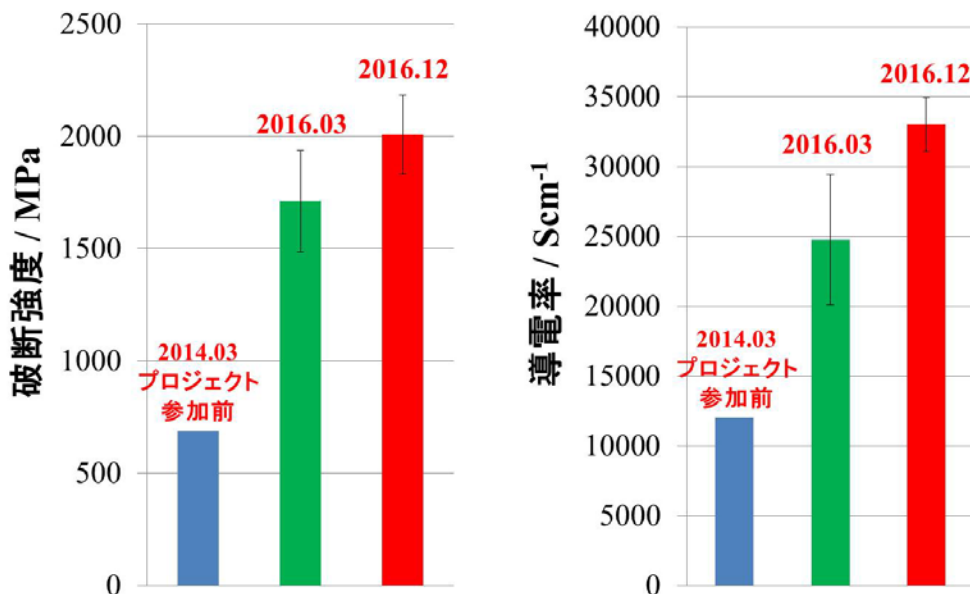


図2. 2. 6-22 e D i p s ファイバーの機械的特性、導電率の特性の推移 (2014. 03; 2014年03月時点, 2016. 03; 2016年3月時点, 2016. 12; 2016年12月時点)

以上より、良好なCNT系を得るためのCNT分散体の条件を明らかにするとともに、紡糸を実践し、結果として機械的特性、導電率を向上することに成功した。

#### (9) 長尺CNTファイバーを得るためのCNT分散体

- ・長尺なファイバーを得るための紡糸可能なCNT分散体の条件を解明
- ・連続紡糸装置の導入を行い、120 m以上の連続した長尺なCNTファイバーの作製に成功

様々なCNT分散体を用い、長尺なファイバーを得るための連続紡糸実験を行った。連続紡糸実験を行うために、CNT分散体を注入紡糸から浸漬、延伸、乾燥を経て、巻き取りまでを連続に行える下記に示す装置の導入を行った(図2. 2. 6-23)。



図2. 2. 6-23 CNT連続紡糸装置概要

結果として、(1) から (8) の研究成果により解明した良好な特性を有する CNT ファイバーを得るための紡糸可能な SG-CNT 分散体および e D i p s 分散体を用い、連続紡糸実験を行う事より、連続した長尺な CNT 分散体を得る事に成功した。SG-CNT 分散体を用いる事により 70 m を超える連続 SG-CNT ファイバー、e D i p s 分散体を用いる事により 120 m を超える連続 e D i p s ファイバーの作製に成功した (図 2. 2. 6-24)。

以上より、長尺なファイバーを得るための紡糸可能な CNT 分散体の条件を解明するとともに、120 m 以上の連続した長尺な CNT ファイバーの作製に成功した。

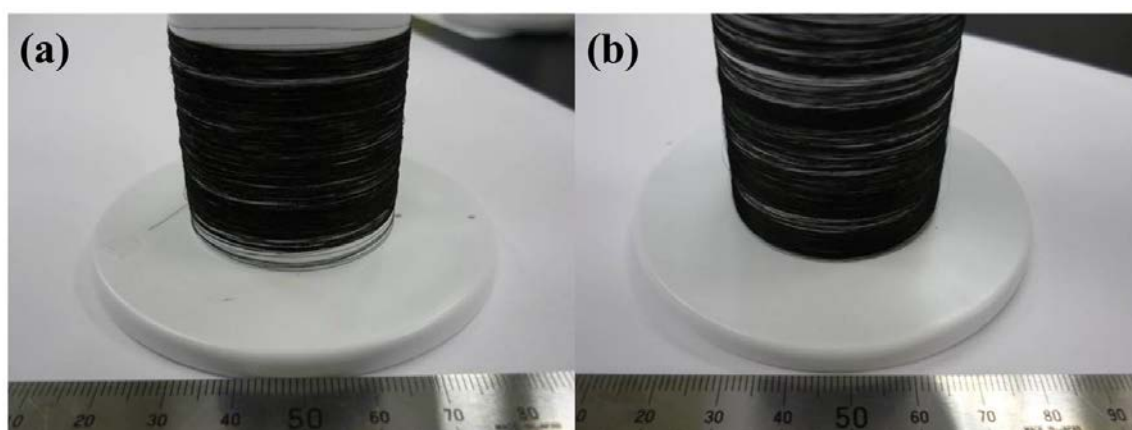


図 2. 2. 6-24 CNT 連続紡糸ファイバーの写真 (a) 70 m 以上の連続 SG-CNT ファイバー、  
(b) 120 m 以上の連続 e D i p s ファイバー

### 3) 成果のまとめと今後の展開

(成果の達成度)

(1) NEDO プロジェクト実施計画書に示す最終目標に対する達成度

(最終目標)

(f) 長尺化のための連続紡糸を可能にする CNT 分散体の条件を解明する。: 達成

(まとめ)

最終目標である長尺な CNT ファイバーを得るために必要な CNT 分散体の条件を明らかにするとともに機械的特性および導電率の良好で長尺な連続 CNT ファイバーの開発に成功した。

(今後の展開)

本プロジェクトにて長尺な CNT ファイバーを得るために必要な CNT 分散体の条件を明らかにするとともに機械的特性および導電率の良好で長尺な連続 CNT ファイバーの開発に成功した一方、得られる CNT ファイバーの断面形状、紡糸速度等解決すべき課題はま

だ多く残されており、今後、CNTファイバーの更なる高機能化を目指し、研究開発を進めていき、CNTファイバーの用途開拓のために貢献する。

(実用化、事業化の見通しについて)

2.2.6では、紡糸可能な分散体の評価技術開発を行うため、様々な単層CNT、多層CNT原料を用い、CNT濃度、界面活性剤種、界面活性剤濃度、分散条件、分散装置を変更したCNT分散体を作製し紡糸を行い、得られるCNTファイバーの特性を評価した。

結果として、用いるCNT原料や作製条件で大きくCNTファイバーの特性が変化することを確認するとともに、CNTファイバーの機械的特性、導電特性の向上および長尺化に取り組みこれら特性向上に成功した。

一方で、現状の機械的特性は炭素繊維より低く、導電率においても電線の素材として幅広く利用されている銅と比較し一桁劣っていることより、構造材料や導線として実用化するためには機械的特性および導電率の更なる向上が必要である。

2.2.6で用いたCNTファイバーの作製方法においてはCNT原料の特性がそのまま、CNTファイバーの特性に大きく影響されることより、CNT原料自体の改善も必要となる。CNT原料の特性とともに、更なるコストダウンも実用化には必要不可欠であると思われる。

CNT原料の改善とともに、紡糸工程の更なる高機能化も必要である。特に現時点では得られるCNTファイバーの断面形状および紡糸速度が課題として挙げられる。これらの課題が解決されれば機械的特性や導電率等の特性だけでなく作製工程での効率化、コストダウンにもつながると思われる。

今後、CNT原料および紡糸工程の課題を解決することで、おのずから機械的特性、導電率が向上すると考えられ、炭素繊維の機械的強度、銅線の導電特性が得られるCNTファイバーの作製に成功すれば実用化に近づく事が考えられる。



## 2. 2. 7 「塗布可能な分散体の評価技術開発」 (②-2-(g))

### 1) 研究開発成果の概要

本研究テーマで得られた成果の概要を以下に示す。

- (1) CNTペーストの形状保持性の簡易評価技術を開発
- (2) 遠心沈降法、フロー型画像解析法による塗布可能な分散体のサイズ評価技術を開発
- (3) レオメータによる塗布可能な分散体ペーストの粘性・粘弾性を評価する技術を開発
- (4) ずりせん断応力下でのCNT分散体の凝集挙動を評価
- (5) ずりせん断応力下でのCNTネットワーク構造の破壊回復挙動を評価
- (6) CNT分散体の形態、サイズ、絡み合いと塗工性との相関を解明
- (7) 平坦性に優れたCNT/異種材料の複合材料を成膜可能なCNT分散体を開発
- (8) 塗布により得られた膜の膜厚・膜密度・表面平坦性を評価する技術

これらの塗布可能な分散体評価技術を活用して、種々のCNTペースト中の分散体評価を行い、塗布性の指標となるパラメータを明らかにした。また、用途開発企業の要望に応じて、CNT膜およびCNTポリマー複合膜の試料提供を行った。一方、研究開発項目②-2、②-3-4における他テーマのグループと連携し、塗布可能な分散体評価技術を生かしながら、CNT分散液の提供を他テーマに行い、研究開発における相乗効果が高まるよう努めた。

### 2) 研究開発成果

#### (1) CNTペーストの形状保持性の簡易評価技術を開発

CNTペーストの形状の保持性は、CNT分散体の塗布性を簡易に判断できる指標となるため、その評価手法を検討した。塗布が行いやすいSG-CNT/界面活性剤SDOC/水系で、CNT濃度に対するCNTペーストの形状保持性を調べた。0.3~1.0 wt%で作製したSG-CNTペーストを少量(0.2 g)、PET基板上に滴下し、その形状を水平方向から観察してペーストの高さの違いを評価した。CNT濃度0.3 wt%ではペーストは薄く広がり高さが1 mm以下となったのに対し、0.4 wt%ではあまり広がらず高さが5.5 mmと高くなり、さらに0.5 wt%では高さが6.0 mmとなり、より形状が保持されることが分かった。このようにCNT濃度が0.3 wt%を超えると静置状態で形状保持されるようになり、液だれを起こさず厚膜塗布が可能となることが分かった(図2.2.7-1)。これらのSG-CNTペーストの形状保持性と粘度の相関を調べるため、平行プレート型レオメータを用いて、貯蔵状態に近いずり速度 $0.1 \text{ s}^{-1}$ での粘度を測定した。その結果、CNT濃度の増加につれて粘度が増大し、0.3 wt%を超えると厚膜塗布に適した粘度となることが分かった。

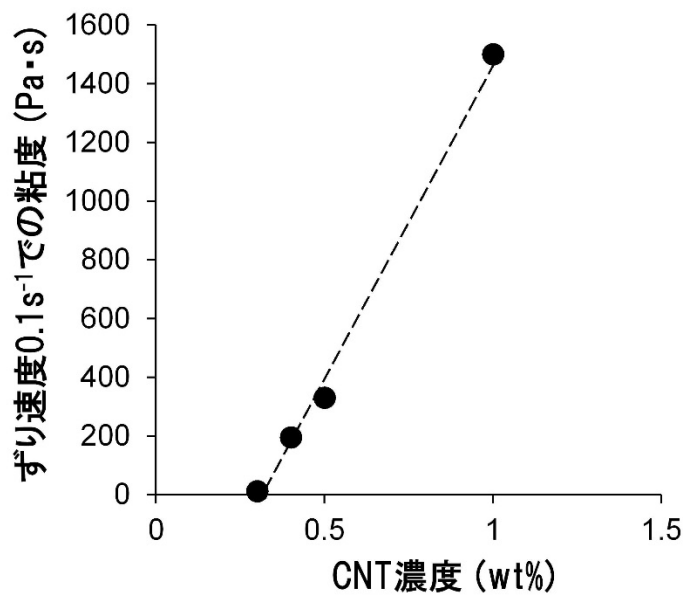
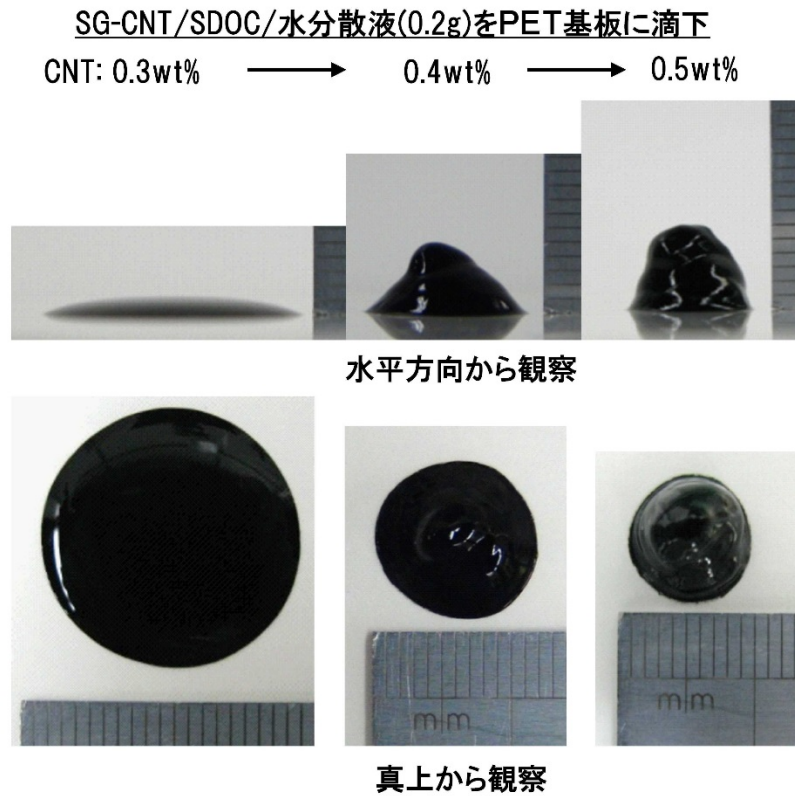


図2.2.7-1 SG-CNT/界面活性剤SDOC/水ペーストの形状保持性と粘度

(2) 遠心沈降法、フロー型画像解析法による塗布可能な分散体のサイズ評価技術を開発

塗布可能な分散体サイズの評価手法として、遠心沈降法とフロー型画像解析法による評価技術開発に成功した。具体的にはフロー型画像解析において分散液の流動条件を検討し、数千～数万の分散体の画像を撮影し、形状パラメータを用いて分散体のサイズ分布の計測手法を開発した。塗布が行いやすいSG-CNT/界面活性剤デオキシコール酸ナトリウム(SD



OC) /水系で、分散度合いの異なる試料を作製し、分散体サイズと塗布性の相関を調べた。その結果、100  $\mu\text{m}$  以上の粗大粒子が多いと塗布が困難になる傾向が観察され、CNTペーストを平坦にブレード塗工するには分散体サイズが1つの指標となることが分かった(図2.2.7-2)。ただし、100  $\mu\text{m}$  以上の粗大粒子が多い試料(超音波ホモジナイザー30min)であっても、塗工速度をより速く( $>100\text{ mm/s}$ )すると、塗り残しが少なくなり塗り広げることが可能であった。分散体サイズの評価手法として遠心沈降法を適用した場合には、100 nm以下と1  $\mu\text{m}$  付近にサイズが異なるピークが二つ計測されたが、この1  $\mu\text{m}$  付近のピークが存在すると塗布が困難になる傾向があった。また、分散体サイズと塗布性の相関は、SG-CNT/有機溶媒系についても同様な傾向があることが分かり、塗布できる分散体に関する知見を得ることができた。

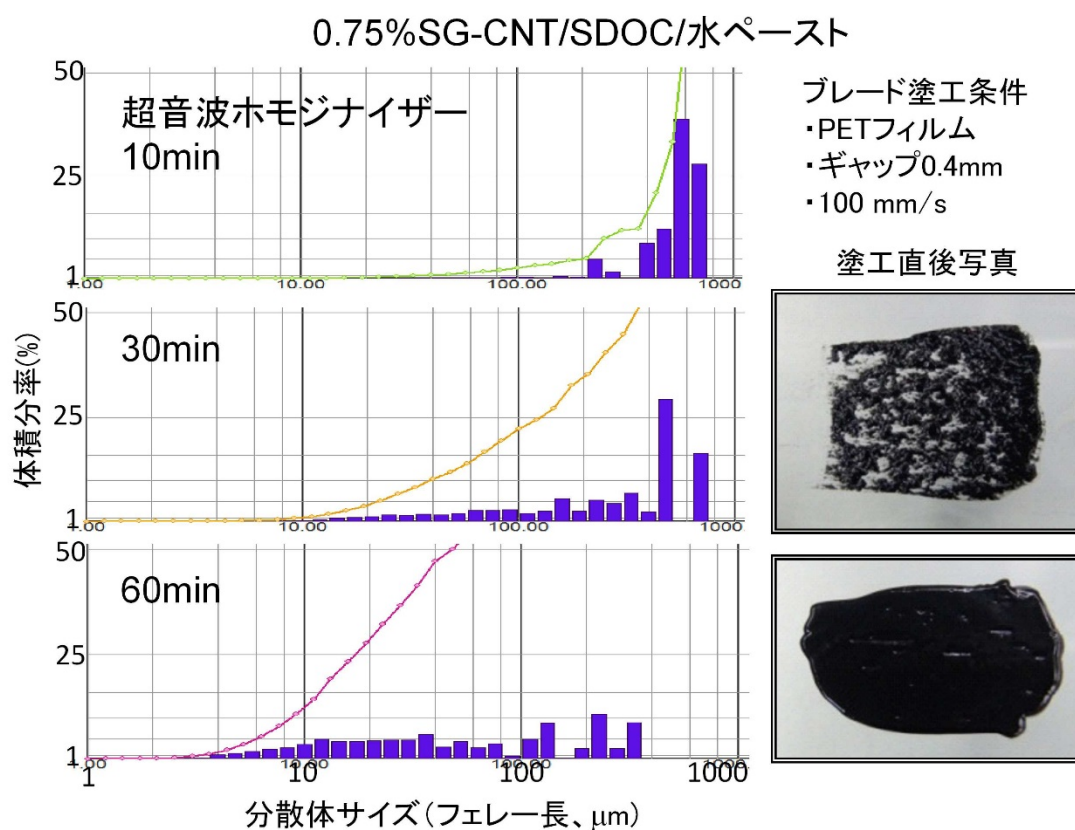


図2.2.7-2 0.75 wt%SG-CNT/SDOC/水ペーストの分散体サイズと塗工性の相関

(3) レオメータによる塗布可能な分散体ペーストの粘性・粘弾性を評価する技術を開発

塗料やインクの粘性・粘弾性は、その塗布性を判断する重要な指標であるため、平行プレート型レオメータを用いた、CNTペーストの粘度および動的粘弾性の評価手法を検討した。分散度合いの異なる0.5 wt%SG-CNT/MIBKペーストを用いて、粘度と塗布性の相関を調べた。フロー測定において、プレート間ギャップ1 mmでずり速度を $0.1\text{ s}^{-1}$ から徐々に増大させ $1000\text{ s}^{-1}$ にした後、徐々に $0.1\text{ s}^{-1}$ まで減少させた(図2.2.7-3)。その結果、

CNTフレーク（初期の配向集合体）のほぐれ具合（分散時間）によらず、いずれのSG-CNT/MIBKペーストもずり流動化 (shear-thinning) を示すことが分かった。すなわち、ずりせん断を高速でかけるほどCNTペーストは低粘度化し、塗工速度を速くすると塗工が行いやすくなることが明らかとなった。しかしながら、CNTフレークがあまりほぐれてなく、分散体サイズが大きいと均一に塗り広げることができず、海島状に塗り残しができてしまうことが分かった。また、この粘度評価で明らかとなった、ずり流動化はSG-CNT/他種有機溶媒系、ならびにSG-CNT/界面活性剤SDOC/水系でも観察された。

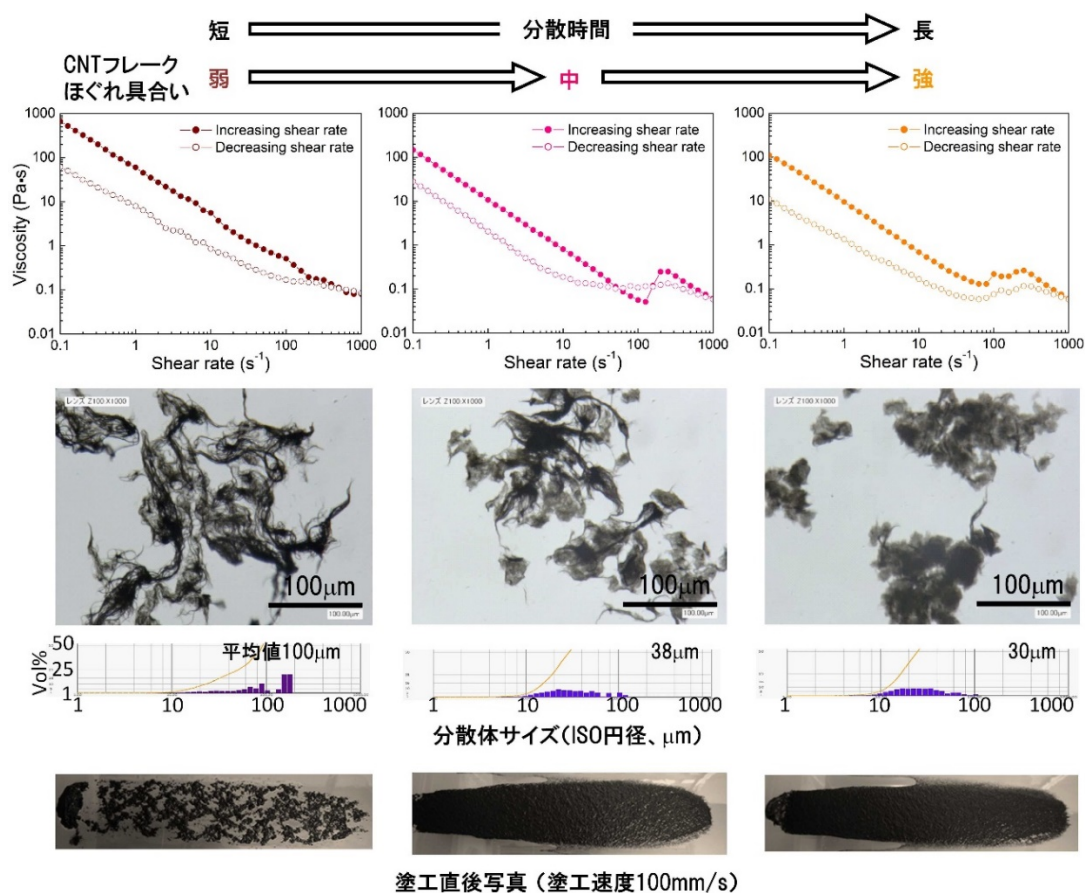


図2.2.7-3 0.5wt% SG-CNT/MIBKペーストの粘度測定、分散体形態（デジタル顕微鏡写真）、分散体サイズ（フロー型画像解析法）、およびブレード塗工膜写真

CNTペーストの動的粘弾性の評価手法として平行プレート型レオメータを用いて、分散度合いの異なる0.5wt% SG-CNT/MIBKペーストを評価した。角速度1 rad/s、プレート間ギャップ1 mmで0.1~50%までの振動ひずみを試料に与えて、貯蔵弾性率 $G'$ 、損失弾性率 $G''$ 、 $\tan \delta$  ( $G''/G'$ )を測定した(図2.2.7-4)。その結果、いずれの分散度合い(CNTフレークほぐれ具合)の試料でも、振動ひずみ10%付近から $G'$ 、 $G''$ が減少し、振動ひずみ100%付近で $G''$ が $G'$ より高くなる( $\tan \delta$ 値が1より高くなる)ことが分かり、固体的な挙動から液体的な挙動への変化を観察できた。この結果はCNTペースト中のCN

Tネットワーク構造の破壊に由来するものと考えられ、CNTペーストが大変形によって液体的となり塗り広げやすくなることを示唆した。ただし、フレークがあまりほぐれてなく、分散体サイズが最も大きい試料（CNTフレークほぐれ具合弱、図2.2.7-3、2.2.7-4）は均一な塗工が困難であった。このCNTフレークほぐれ具合弱の試料は中、強の試料に比べて  $\tan \delta$  値が低く、より固体的であるため、CNT分散体と溶媒が分離しやすいことが示唆された。一方、CNTフレークほぐれ具合中、強の試料は  $\tan \delta$  値が高く、より液体的であるため、CNT分散体と溶媒が分離せず一体となって流動しやすいと考えられる。このようにレオメータによるCNTペーストの粘性および粘弾性評価技術の開発に成功した。

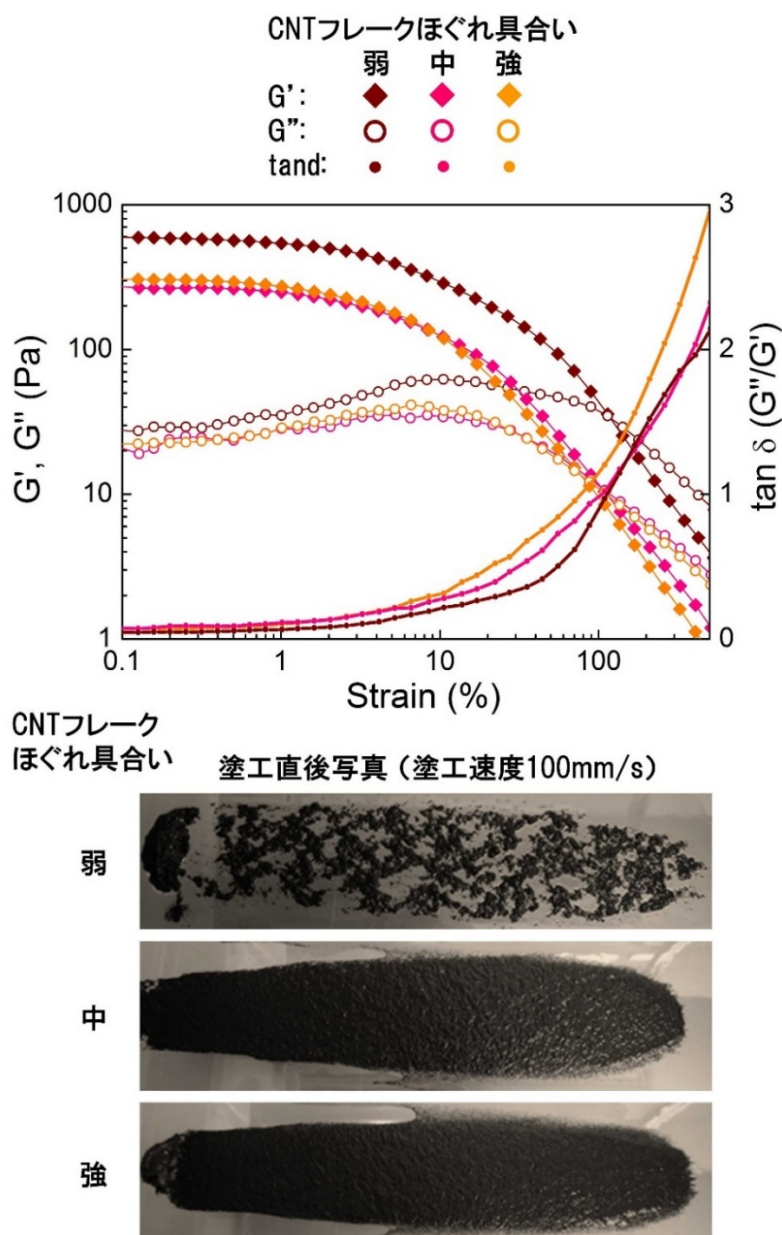


図2.2.7-4 0.5 wt% SG-CNT/MIBKペーストの動的粘弾性測定（貯蔵弾性率  $G'$ 、損失弾性率  $G''$ 、 $\tan \delta$  ( $G''/G'$ )) およびブレード塗工膜写真

#### (4) ずりせん断応力下でのCNT分散体の凝集挙動を評価

CNTペースト中の分散体の凝集挙動は、塗布性の良否を表す指標のひとつと考えられるため、光学顕微鏡を搭載した平行プレート型レオメータによる評価を検討した。0.2 wt% SG-CNT/プロピレングリコールペーストをずりせん断応力下におき（フロー測定：プレート間ギャップ 50  $\mu\text{m}$ 、ずり速度  $0.1 \text{ s}^{-1} \Rightarrow 1000 \text{ s}^{-1} \Rightarrow 0.1 \text{ s}^{-1}$ ）、顕微鏡で経時観察を行った。その結果、ずり速度を  $0.1 \text{ s}^{-1}$  から徐々に上げていくと  $1 \sim 30 \text{ s}^{-1}$  でCNT分散体どうしが絡み合い棒状の凝集体を形成することが分かった。さらにずり速度を上げていくと  $100 \text{ s}^{-1}$  付近でその凝集体が消失して、ずり速度  $0.1 \text{ s}^{-1}$  で見られた均一な分散状態に戻り、 $1000 \text{ s}^{-1}$  からずり速度を下げていると、再び  $30 \text{ s}^{-1}$  付近で棒状のCNT凝集体が観察され始めた（図 2.2.7-5）。上述したようにSG-CNTペーストはずり流動化（ずり速度の増大に伴うCNTペーストの低粘度化）を示す。ずり速度を  $0.1 \text{ s}^{-1}$  から  $1000 \text{ s}^{-1}$  に上げていく際にCNT分散体の凝集が起こる  $30 \text{ s}^{-1}$  付近では、粘度の低下が抑制されプラトー領域が現れることが分かった。これらの結果から、ずり速度を速くすると分散体どうしの凝集は起こらず、平坦な塗工ができることが示唆された。このようにCNT分散体の凝集挙動をCNTペースト粘度とともに評価する技術開発に成功した。

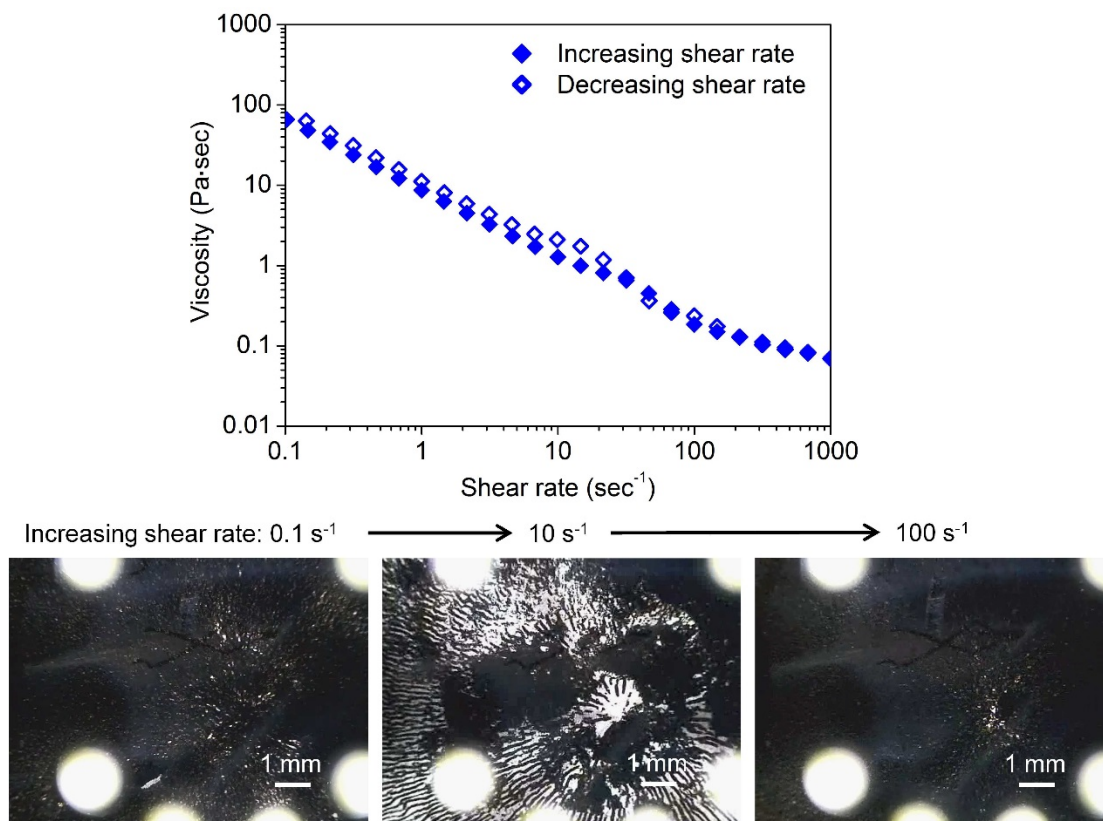


図2.2.7-5 0.2 wt% SG-CNT/プロピレングリコールペーストのずりせん断応力下でペースト粘度と分散体凝集挙動（光学顕微鏡写真）の評価



### (5) ずりせん断応力下でのCNTネットワーク構造の破壊回復挙動を評価

CNTペースト塗工時には、ずりせん断のかかる流動時と流動停止時に、CNTペースト中に存在するCNTネットワーク構造の変化が伴うと考えられ、その構造評価は塗布性の良否の判断材料となる。そこで光学顕微鏡でずりせん断応力下の試料観察ができるプレート型レオメータを用いて、CNTネットワーク構造の評価を行った。ステップフロー測定により、CNTフレークがよくほぐれた0.2 wt% SG-CNT/プロピレングリコールペースト中の分散体形態とペースト粘度の変化を調べた(図2.2.7-6)。具体的には、CNTペーストの塗工条件に近く顕微鏡観察ができる測定条件となるよう、プレート間ギャップ50  $\mu\text{m}$ で、ずり速度を0.1  $\text{s}^{-1}$ (ペースト貯蔵時)で一定時間保った後に、即座に100  $\text{s}^{-1}$ に切り替えて一定時間保ち(塗工によるペースト流動時)、0.1  $\text{s}^{-1}$ に戻した(ペースト流動停止時)。その結果、ずり速度0.1  $\text{s}^{-1}$ ではペースト粘度が60-70  $\text{Pa}\cdot\text{s}$ であったのに対し、100  $\text{s}^{-1}$ に切り替えると瞬時に粘度が0.2  $\text{Pa}\cdot\text{s}$ まで低下して、0.1  $\text{s}^{-1}$ に戻すと瞬時に粘度が60  $\text{Pa}\cdot\text{s}$ まで回復した。同時に顕微鏡観察すると、ずり速度0.1  $\text{s}^{-1}$ ではCNTペースト中の分散体は静止していたが、100  $\text{s}^{-1}$ に切り替えた瞬間に個々の分散体が一体となって流動し始め、0.1  $\text{s}^{-1}$ に戻した瞬間に流動していた個々の分散体が即座に静止した。したがって、塗工によるペースト流動開始時にCNTネットワーク構造が破壊されるため粘度が瞬時に低下し、ペースト流動停止時にはネットワーク構造が再構築されて粘度が回復することが示唆された。このCNTネットワーク構造の破壊回復に伴うペースト粘度の急激な変化によって、CNTペーストが塗り広げやすく液だれしにくくなることが分かった。このようにCNTペースト粘度とともにCNTネットワーク構造の破壊回復挙動を評価する技術開発に成功した。

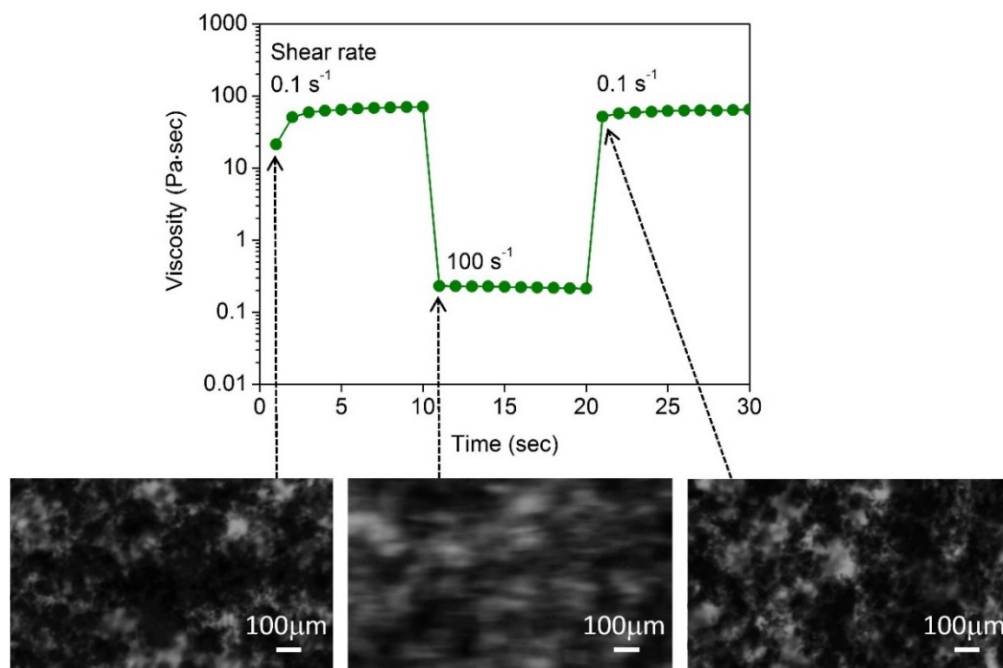


図2.2.7-6 ステップフロー測定による0.2 wt% SG-CNT/プロピレングリコールペーストのペースト粘度とCNTネットワーク構造破壊回復挙動(光学顕微鏡写真)の評価

(6) CNT分散体の形態、サイズ、絡み合いと塗工性との相関を解明

CNTペーストの塗布性の指標として、分散体の形態、サイズ、凝集しやすさ（絡み合い）と塗工性との相関を明らかにした（図 2.2.7-7）。分散度合いの異なる 0.4 wt% SG-CNT / プロピレングリコールペーストを用いて、ペースト中の分散体形態の直接観察、フロー型画像解析手法による分散体サイズ測定、平行プレート型レオメータのフロー粘度測定による分散体凝集挙動の評価を行い、ブレード塗工結果との比較を行った。その結果、プレ分散のみの試料では、CNTフレークがある程度ほぐれていて分散体サイズが大きく、CNT分散体の凝集（絡み合い）により起こると考えられる粘度のプラトー領域はほとんど観察されなかった。プレ分散後に超音波ホモジナイザーを 10 分かけた試料では、CNTフレークがよりほぐれ、分散体サイズが小さくなり、粘度のプラトー領域が観察された。プレ分散後に超音波ホモジナイザーを 60 分かけた試料では、CNTフレークがさらにほぐれ、分散体サイズがより小さくなり、粘度のプラトー領域が顕著に観察された。これらのCNTペーストのブレード塗工を行い、塗り広げられたペーストの表面を観察すると、CNTフレークがよりほぐれた試料ほど平坦な塗工が可能なことが分かった。すなわち、CNTフレーク（初期の配向集合体）がよくほぐれ網目状となった、サイズが数十 $\mu\text{m}$ 程度で、互いに絡み凝集しやすいCNT分散体が、平坦な塗工に適していることが明らかとなった。

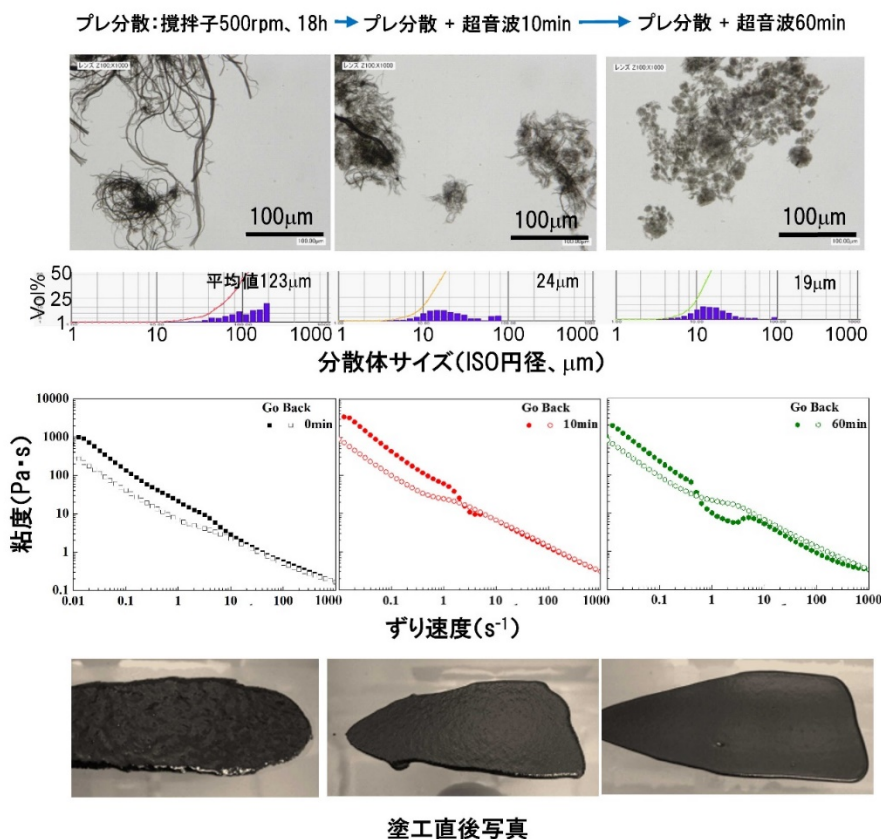


図 2.2.7-7 分散度合いの異なる 0.4 wt% SG-CNT / プロピレングリコールペースト中の CNT 分散体の形態、サイズ、絡み合いと塗工性との相関

### (7) 平坦性に優れたCNT／異種材料の複合材料を成膜可能なCNT分散体を開発

CNT分散体の形態、サイズ、凝集しやすさ（絡み合い）と塗工性の相関により得られた知見を基に、異種材料と複合化したCNTペーストの塗工性を検討した。その結果、ゴム、樹脂等をバインダーとして用いると、CNT単独のペーストよりも塗工性が向上することが分かった。さらに、SG-CNTフレークのほぐれが不十分でCNT単独のペーストではブレード塗工が困難な場合であっても、フッ素ゴムをCNT/MIBKペーストに混合し複合化することで塗工が可能なことを明らかにした（図2.2.7-26）。

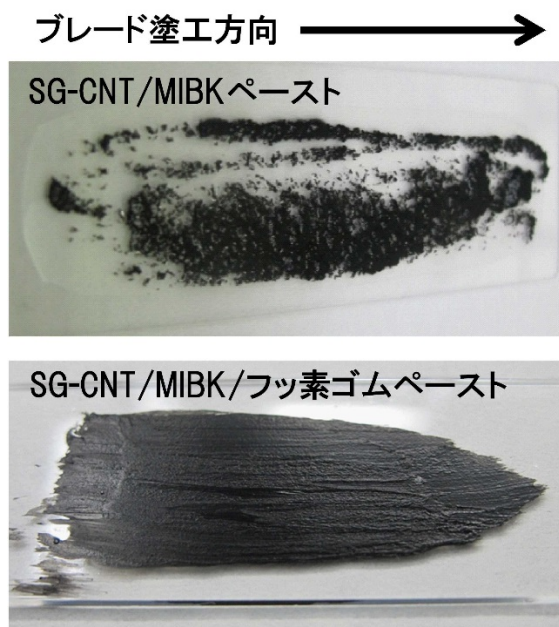


図2.2.7-26 SG-CNT/MIBKペースト、およびSG-CNT/MIBK/フッ素ゴム複合ペーストのブレード塗工直後写真

### (8) 塗布により得られた膜の膜厚・膜密度・表面平坦性を評価する技術

CNT分散液・ペーストの塗布により作製したCNT膜およびCNT複合膜の膜厚・膜密度・表面平坦性を評価する手法を検討した。触針式段差計、AFM、レーザー顕微鏡、レーザー変位計等による膜評価手法の開発に取り組み、膜厚に応じた評価手法の選定を行った。

#### 3) 成果のまとめと今後の展開

##### (成果の達成度)

本研究テーマに関連するNEDOプロジェクト実施計画における最終目標は以下のとおりで、以上に報告したようにこれらに関してすべて達成した。

##### (最終達成目標)

(g) 平坦性に優れたCNT／異種材料の複合材料を成膜可能な、CNT分散体を開発する。

(g) : 達成



(まとめ)

塗布可能な分散体の評価技術として、CNTペーストの形状保持性・粘性・粘弾性、分散体のサイズ・凝集挙動、CNTネットワーク構造の破壊回復挙動の評価手法開発に成功した。これらを活用して、平坦性に優れたCNT／異種材料の成膜を達成した。

(今後の展開)

開発した塗布可能な分散体の評価技術を活用して、用途開発企業のCNT膜およびCNT複合膜の開発を支援し、CNT膜製品の実用化を加速させる。本プロジェクトで得られた評価技術および情報資産は産総研のCNTアライアンス事業に引き継ぐ。

## 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」

### 2. 3. 1 「CNTゴム・樹脂複合材料開発」(②-3-4-(a))

#### 1) 研究開発成果の概要

本研究項目においては、「耐熱性ゴムの開発」「耐熱性樹脂の開発」および「炭素繊維/CNTハイブリッド複合材料」の開発を行った。プロジェクト期間中での目標は以下のとおりである。

(1) 超高強度炭素繊維用分散剤を開発し、層間靱性 0.4 Nm 以上を達成する。

(2) 350°Cでの耐熱性を有するナノ炭素ゴム応用材料、450°Cで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5 kg/h 以上とする。

本研究プロジェクトにおいては、各々の目標値を達成することができた。以下にその詳細について説明を行う。

#### 1. 炭素繊維/CNTハイブリッド複合材料の開発

最終目標：超高強度炭素繊維用分散剤を開発し、層間靱性 0.4 Nm 以上を達成する。

##### 1-1. 緒言

本研究項目では、炭素繊維複合材料にカーボンナノチューブをハイブリッド化する事により、導電性および層間剥離靱性を向上させることを目的とした。層間剥離靱性の向上は、材料自体のより薄膜化を可能にするという側面から、さらなる軽量化を実現するためには不可欠な技術である。一方で、炭素繊維複合材料の導電率向上は、雷対策のために必要である。炭素繊維複合材料の導電率は、落雷時の電荷を拡散するには不十分であり、翼に落雷した場合には爆発の危険があることは知られている。そのため、ボーイング 787 に代表される炭素繊維複合材料をアルミニウム代替材料として採用した航空機においては表面に銅製のワイヤーを張り巡らせて落雷に備えている。しかし、比重 2.7 g/cm<sup>3</sup> のアルミニウムを比重 1.6 g/cm<sup>3</sup> の炭素繊維複合材料に置き換えるために少量であるとはいえ比重 8.9 g/cm<sup>3</sup> の銅を埋配するのは、全体としての軽量化には効果的ではないといえる。

炭素繊維複合材料の導電率が悪い原因は炭素繊維複合材料の構造に原因がある。炭素繊維、この場合はPAN系の炭素繊維であるが、炭素繊維自体は導電性がある。しかし、この炭素繊維を束ね、結束させるためには接着剤として働く高分子材料の中間層が必要である。近年は熱可塑性樹脂の利用も増えてきてはいるが、航空機などの高信頼性が必要な用途においては熱硬化性樹脂が用いられている。具体的にはエポキシ樹脂が最も多く使われる。このエポキシは絶縁性であるために炭素繊維複合材料自体が絶縁性となる。そのため、炭素繊維複合材料に導電性を付与するためには、エポキシ層を導電性にする必要がある。またエポキシと炭素繊維の強度を比較すると圧倒的にエポキシ部の強度が弱いことから、このエポキシ層が炭素繊維複合材料の力学的な弱点となっている。



んだ場合には導電率の向上は起こりにくく、また機械強度の向上も起こりにくいことが予想されるためである。

これまで、CNTの分散は有機溶媒(一般的にはメチルイソブチルケトンやDMF等の有機溶媒がCNTの分散には使用される)中でジェットミルや超音波などの分散装置を用いて分散させることが一般的であった。ジェットミルを用い、エポキシを媒体としてCNTを分散することが出来れば最も望ましい形態であるといえる。

しかし、ジェットミルなどの手法は、分散ユニットに溶液が流れ込むことが必須であるため、粘度の高いエポキシを媒体としてCNTを分散することはできない。

そこで、CNT/エポキシ分散液を作成するために、常光社製のジェットミルの改造を行った。ジェットミルの液溜めに圧力空気により溶液を強制的に分散部に送り込む機構を取り付けることにより強制的にCNTとエポキシを分散ユニットに液送することが可能となった。これによりエポキシ中にCNTを分散することに成功した。

しかし、CNTの分散状態を評価する手法を確立しなければ、CNTの解繊度、繊維長などを評価することは出来ない。そのため、動的機械測定(DMA、TA instruments)を用いた手法によりCNTの分散状態を評価する手法を検討した。CNTを添加することにより測定範囲におけるいかなる周波数帯においてもエポキシ単体(図中黒色の点で表記)にくらべて高い貯蔵弾性率、損失弾性率を示した。とくに、貯蔵弾性率の上昇幅は大きく、エポキシ樹脂単体では貯蔵弾性率に比べて損失弾性率が大きい、つまり塑性的な特徴をもつ材料であることを意味している。一方、CNTを添加することにより貯蔵弾性率が $10^6$ 倍程度向上し、一方損失弾性率の向上は $10^3$ 程度にとどまっていることから、CNTの添加により材料自体は弾性的な特徴を有する形態に変化したことを意味している。また、SG-SWNTとNanocyl(NC7000、Nanocyl社)との比較では、SG-SWNTの方が弾性率の向上割合は大きくなった。SG-SWNTはNanocylに比べて長尺で、直径が小さく、かつアスペクト比も大きいことからより弾性率の向上割り合いが大きくなったものと考えられる。

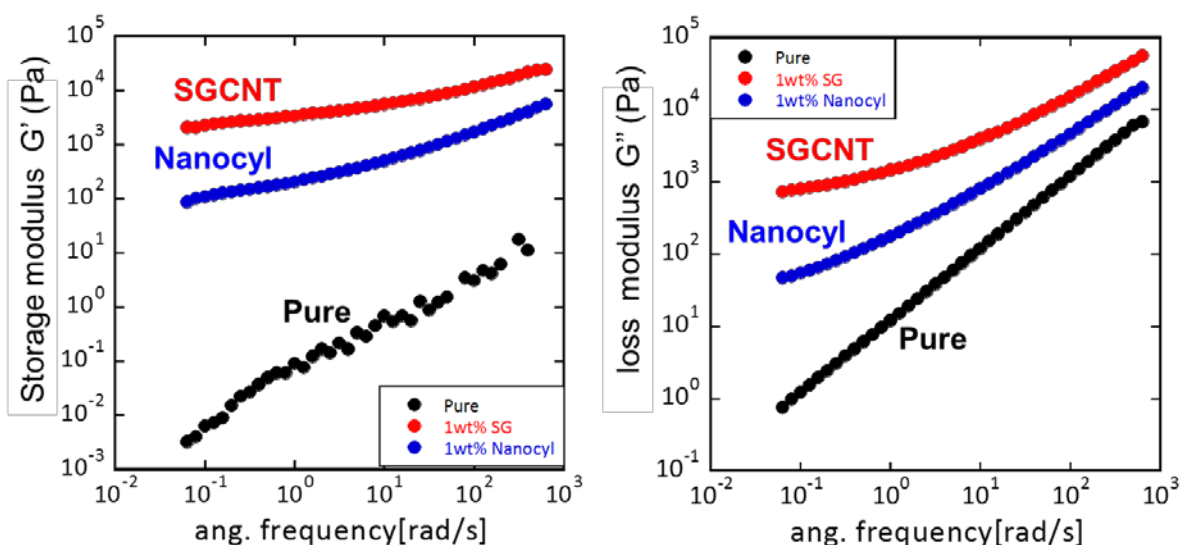
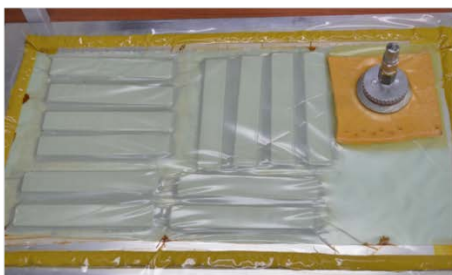


図 2.3.1-2 エポキシ単体およびCNT/エポキシ樹脂の貯蔵弾性率および損失弾性率の周波数依存性。測定はDMAを用いて行った。CNTの添加量は1 wt%、赤字で示したのがSG-SWNT、青で示したのがNanocyl-MWNTの結果。

次に、SG-SWNT、Nanocyl、CoMoCAT、およびCNTを入れていないエポキシを中間層として炭素繊維複合材料を作成し（図 2.3.1-3）、その機械強度と導電率を測定することにより、CNTの違いによる機械強度と導電率への影響を検討した。その結果、SG-SWNTでは機械強度、および導電率の向上が最も大きくなることが確認された（図 2.3.1-4）。また、SG-SWNTの次にNanocyl、CoMoCATの順となりいずれもCNT無しの場合に比べて高い値となった。このことから、CNTを添加することにより、機械特性および導電率が改善することが確認された。

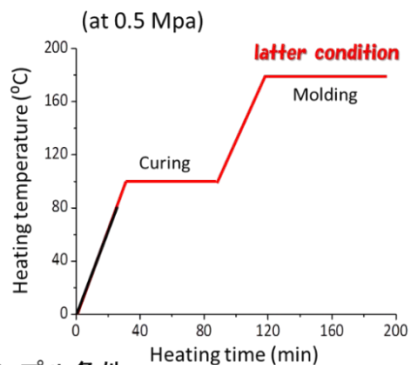
①バギングの様子



③完成試料



②硬化条件



サンプル条件

剥離試験片: 150(ノッチ50) × 25mm × 14ply

試験片数: N=2

層間塗工厚: 30μm

層間種類 Ref.: なし

Pure: Epoxy 806

Hardner W

SG: 1wt%SG/Epoxy

806・Hardner W

図 2.3.1-3 炭素繊維複合材料の作成方法

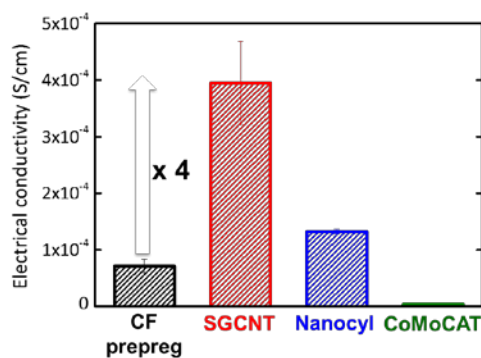
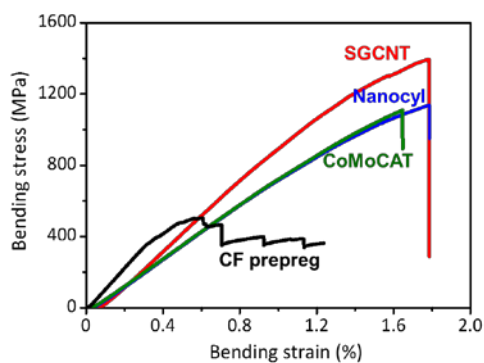


図 2.3.1-4 種々のCNTを用いた場合の曲げ試験によるS-Sカーブ(左)と導電率(右)。いずれもSG-SWNTで最も大きな効果が出ている。



しかし、このジェットミルを用いてCNTエポキシ中に分散する手法は1時間当たりの処理量が溶液量で100g程度、CNTの重量に換算すると1g程度となることから、工業的な量産段階に移行した際に対応できないことが予想された。そのため、さらに量産可能な方法でCNTエポキシ溶液を作成することを試みた。

そこで、これまでに開発してきたCNTを有機溶媒にジェットミルなどを用いて分散する技術を取り入れ、このCNT/有機溶媒分散液をエポキシと混合し、真空乾燥や熱をかけることによって有機溶剤を除去する手法を試みた。この手法は、CNTの分散状態を制御でき、またある程度の量産に対応することができる手法であった。

しかし、エポキシが熱をかけすぎると変質や硬化が促進されるなどの問題があったため熱処理を十分に行うことができなかつたため、溶媒が残留し、これがエポキシの硬化過程において発泡するなど様々な物性面への悪影響を及ぼした。このような発泡はたとえば航空機などへの応用を考えた場合には許されないことであることから、この手法を実質的に採用することは不可能であると判断し、検討を中止することにした。

そこで、次の手法として3本ロールを用いたCNTエポキシ分散実験を行った。3本ロールは高粘度媒体に種々の添加材を均一に混合するための装置であり、顔料の分散に用いられる装置である。回転比の異なる3本のロール(一般的には1:3:9の回転比、もしくはこれに準ずる値)間隙を通過する際に、せん断力によってCNTが解繊することが期待された。また、3本ロールは工業的にも確立された手法であることから、もしCNTをエポキシ中に分散することが出来れば容易に大型化、実用化する事ができる。

しかし、一般的な3本ロールでは表面が摩耗し不純物の混入が懸念されるほか、樹脂の流れ方向と剪断力の方向が一致していることから、CNTのような繊維状物質の解繊には適さないと考えられる。そこで、本研究項目では3本ロールとして、EXAKT社のM-80Sを導入して実験を行った。本装置の特長として一般的な制御因子であるギャップ間隔にくわえ、応力を制御できるという特徴がある。エポキシ99重量部に対してスーパーグロース法により合成した単層CNT(SG-SWNT)をくわえ、ギャップ間距離20 $\mu\text{m}$ で分散を行った。ロール回転数は15, 45, 135 rpmとした。作成したCNTエポキシ溶液の外観と、顕微鏡像を図2.3.1-5に示す。

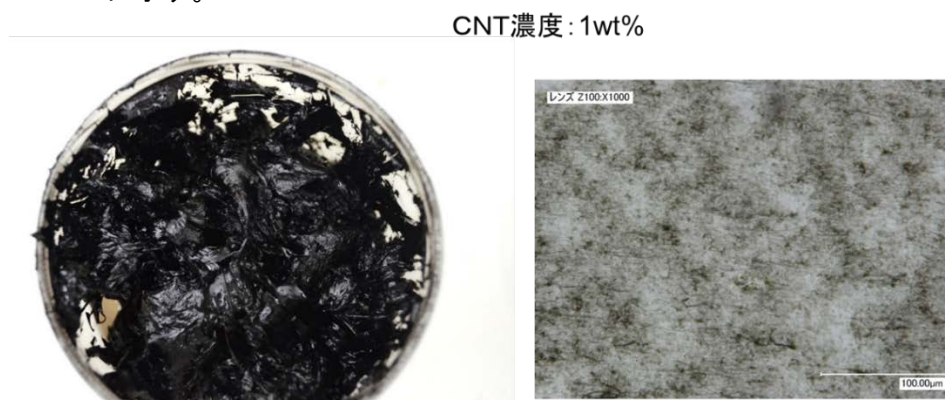


図 2.3.1-5 CNTエポキシの外観写真と、系内のCNT構造

作成したCNT/エポキシ分散液の分散性の評価は回転式動的機械特性評価装置 (ARES-2000, TA instruments) を用いて弾性率、粘度などから評価を行った。CNTの解繊が進み、かつ繊維長が保持されている場合にCNT同士はマトリクスの変形に対して絡み合い点が摩擦により増粘することから、粘度の上昇、弾性率の上昇がみられる。このような解繊度が高く、繊維長が保たれている状態は層間剥離靱性および電気伝導性の向上に適した状態であるといえる。

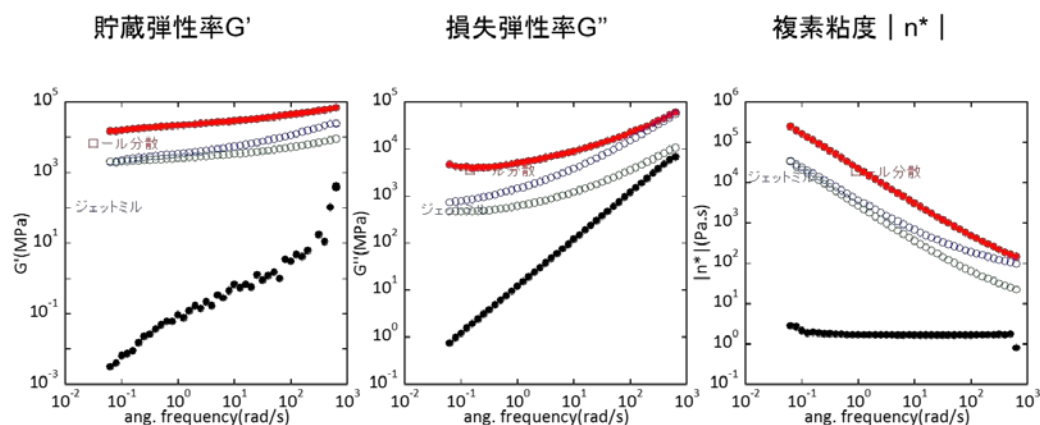


図 2.3.1-6 CNTエポキシ溶液の貯蔵弾性率、損失弾性率および複素粘度の周波数依存性。黒がエポキシ単体、緑がジェットミル、青が溶媒法、赤3本ロールで分散したものである。

貯蔵弾性率、損失弾性率、および複素粘度の周波数依存性を図 2.3.1-6 に示す。貯蔵弾性率はジェットミル分散したCNT 1 wt%により 1000 倍程度まで向上した。さらにロール分散においてはこれよりもさらに 10 倍程度貯蔵弾性率が向上しており、エポキシ単体に対する向上は  $10^4$  に達した。一方複素粘度については、エポキシ単体が周波数に対して一定の値を示した。これは典型的な Newton 流体であることを意味している。一方で、CNTを添加することにより粘度は周波数が大きくなるにつれて低下する非ニュートン流体としての特長を示した。このことはCNTがマトリクスの変形に対して配向し、緩和速度よりも変形速度が大きいため絡み合いが低下することにより高周波数側では粘度が低くなったと考えられる。

## 1-2. 複合材料の成形

1-1 で作成したCNTエポキシを用いて炭素繊維複合材料を作成した。東レ社製の炭素繊維プリプレグ (UD) を入手し、これにCNTエポキシを塗布し、さらに炭素繊維プリプレグを積層する、というように炭素繊維プリプレグとCNTエポキシを交互に積層し炭素繊維プリプレグが 14 層になるまで積層した。これをオートクレーブにより成形を行った。作成した試料の外観写真を図 2.3.1-7 に示す。



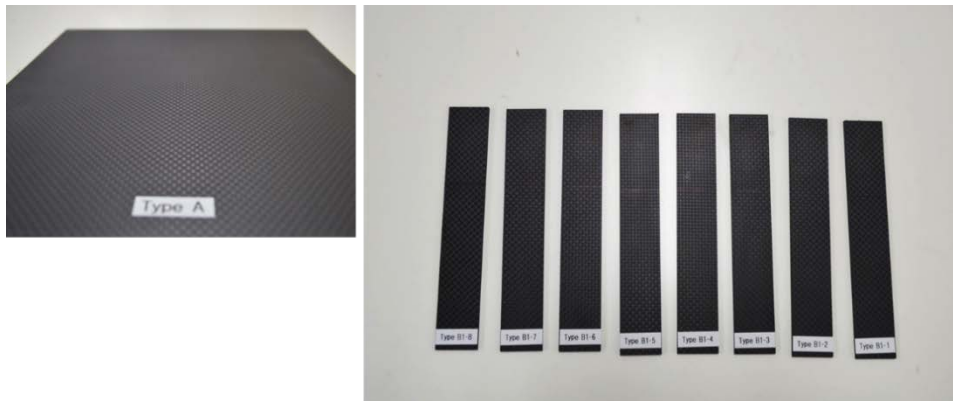


図 2.3.1-7 (左)切断直後のCNT含有炭素繊維複合材料  
(右)試験用に切り出したCNT含有炭素繊維複合材料

TEMを用いて炭素繊維複合材料の界面を観察したところ、炭素繊維領域にまでCNTが拡散していることが確認された。これは、オートクレーブにより加熱した際にCNTがマイクロブラウン運動によって拡散したためであるといえる。実際に、最近のCNT研究によってCNTはマイクロブラウン運動により移動していることが動的散乱による検討により明らかにされている。

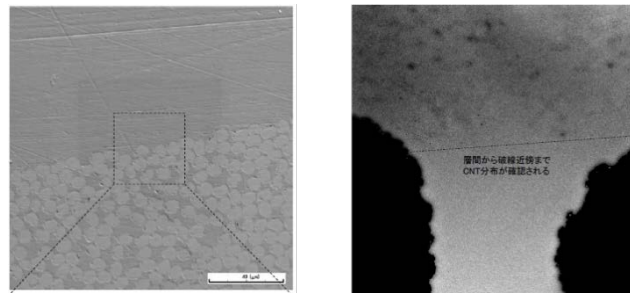


図 2.3.1-8 CNTプリプレグ界面のTEM像。  
CNTが拡散して、炭素繊維領域と接していることが確認できた。

### 1-3. 層間剥離靱性および導電性

作製したCNT含有炭素繊維複合材料の層間剥離靱性強度および導電率の測定を行った。層間剥離靱性強度の測定は $G_{IC}$ モードにより行った。試験結果を図2.3.1-9に示す。CNTを含まない系においては、層間剥離靱性強度は目標値を平均では下回っていたが、CNTを添加することにより0.4 Nmの目標値を達成した。CNTをわずか1 wt%添加することにより層間剥離靱性は約20%増加した。

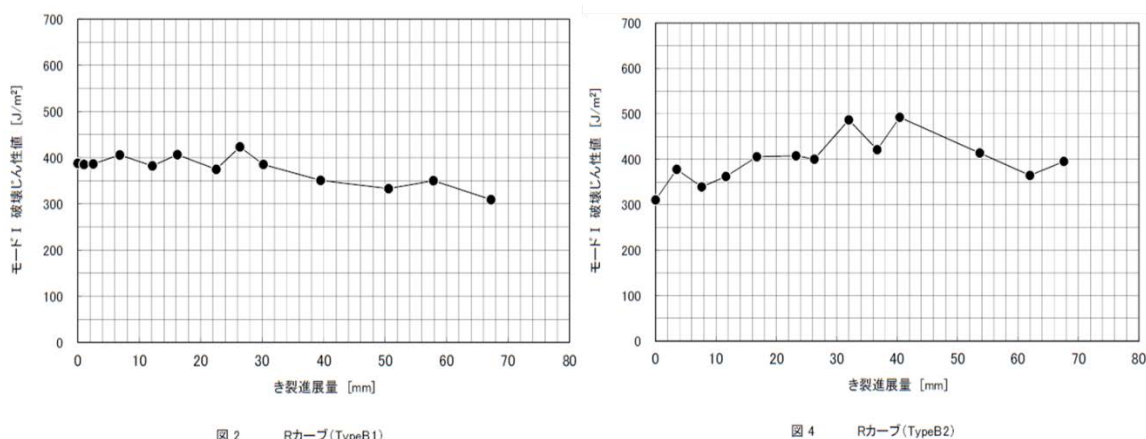


図 2.3.1-9 層間剥離靱性強度の試験結果。(左) CNT なし、(右) CNT あり。

次に導電率の測定を行った。導電率は面内、面外共に測定を行った。面内の導電率はCNTなしで約 0.01 S/cm であったのが、CNT を 1wt% 入れることにより 0.05 S/cm となり約 5 倍まで改善した。さらに面外の導電率はCNTなしで  $10^{-5}$  S/cm であったのに対して、CNT を 1 wt% 含む系においては導電率は 0.25 S/cm 程度まで改善した。

#### 1-4. 結論

CNT をエポキシ中に良分散し、かつ量産可能な分散技術を開発することによりCNT をエポキシ中に解繊、分散する技術の開発を行った。作成したCNTエポキシ溶液を炭素繊維プリプレグ界面に添加し、これをオートクレーブで成形することで、CNTネットワークと炭素繊維が連結した。実際に導電率や機械強度を測定した結果、目標値をクリアすることに成功した。また、工程管理技術として、CNTとエポキシの粘度と弾性率の周波数依存性を評価する手法を開拓した。今後、本技術は航空機や自動車用途への用途拡大を期待している。

本研究成果は国立研究開発法人産業技術総合研究所において、来年度も引き続き、他予算での継続実施を予定している。

## 2. 耐熱性ゴムおよび耐熱性樹脂の開発

最終目標：350°Cでの耐熱性を有するナノ炭素ゴム応用材料、450°Cで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5 kg/h 以上とする。

### 2-1. 緒言

CNTは非常に広い共役電子雲を有していることからラジカルが安定化される。そのため、たとえばCNTの近辺に低分子や非共役電子系のラジカルが存在した場合にはCNTにラジカルが移動し安定化される。この現象を利用することにより、CNTへの官能基付与やグラフト重合などの技術が開発されており、CNTの表面改質技術の基礎となっている。

一方、ゴムや樹脂などの高分子材料はある温度以上になると開裂しラジカルが発生する。開裂とは、高分子の主鎖の共有結合エネルギー以上のエネルギーが何かしらの影響により印加されることにより共有結合の両端の炭素原子が電子を一つずつ分け合って分裂することである。この開裂により発生したラジカルは酸素が介在することにより移動反応等を経てその個数が増大していく。これを自動酸化反応と呼ぶ。この自動酸化反応により高分子材料は分子量の低下や、架橋部の切断が起こり、物性が低下する(図 2.3.1-10)。そのため、高分子材料の耐熱性の向上とはいかに自動酸化反応に移行する前にラジカルを補足するかにかかっている。しかし、高分子材料は軽量で、かつ成形が容易であるという特長があり、たとえば自動車分野においては、金属材料や無機材料を高分子材料に置き換えようとする試みが盛んになっている。この置き換えにおける最も懸念される点は高分子材料の耐熱性が劣る点である。また耐熱性が低いと言うことは、耐熱温度よりも低い温度における寿命にも関連しているため、その使用環境の如何に関わらず高分子材料の耐熱性は大きなトピックスになっている。高分子の耐熱性を如何にして向上させるかは、非常に重要な課題である。

この課題に対する回答の一つは、高分子の化学構造を制御することがある。たとえば電気陰性度の大きなフッ素原子を導入する、電子吸引基であるベンゼン環を導入するなどのことが考えられる。しかし、これらの材料設計にはこれまででほぼやり尽くされた感が有り、さらなる高分子材料の耐熱性向上のためには異なるアプローチが必要であるといえる。そのためのアプローチがCNTをラジカル捕捉剤として用いる手法である。

これまで高分子材料のラジカル補足材としては低分子系添加剤が主に用いられてきた。これらは一般に老化防止剤と呼ばれ多くの高分子材料に添加されている。しかし一般的な老化防止剤は200℃以上の高温ではその機能が低下するという問題があった。さらに、高温では老化防止剤自身の拡散係数が大きくなることから、老化防止剤が高分子材料表面に染み出てくるブリーディングと言った問題も起こることが知られている。そのため、200℃以上の領域で使用される高分子材料の耐熱性を添加材によって向上させることは困難であった。

そこで、本研究では新規の、熱に強いラジカル補足材料としてCNTに注目した。前述したように、CNTはラジカル補足効果があり、また非常に大きな比表面積、言い換えれば非常に大きなラジカル補足面を有している。さらに、アスペクト比が大きいためブリーディングなどの問題も起こらない。さらに言えばスーパーグロース法により合成した単層CNTは銅害(金属ナノ粒子が、高分子材料の熱分解にたいする触媒として作用する現象)の原因となる金属触媒をほとんど含有していないことから、優れたラジカル補足材として作用することが期待された。

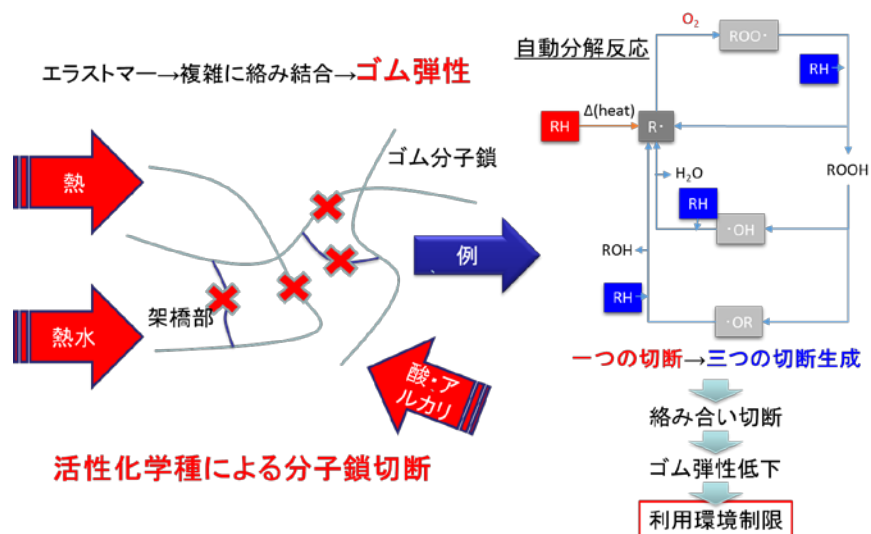


図 2.3.1-10 高分子の劣化挙動

## 2-2. CNTマスターバッチの量産

CNTゴム材料はCNTのマスターバッチを作成し、これを二本ロールで混練りしながら架橋開始材、架橋剤を加え、最後に金型成形することにより架橋を進展させ材料を得る。一方CNT樹脂材料はペレット状のCNTマスターバッチを射出成型することにより材料を得ることができる。すなわち、CNTゴムにしるCNT樹脂にしるマスターバッチを製造することが重要であるといえる。

本研究では量産5 kgを目標として掲げているが、前述の生産プロセスにおけるボトルネックはマスターバッチの作成となる。

CNT用いて高分子材料の耐熱性を向上させるためには、CNTを解繊・分散することが必要である。これは、CNTがバンドルを組んだままの状態ではCNTの表面をラジカル捕捉点として利用することが出来ないためである。そのため、CNTを解繊した状態で分散することが必須となる。

カーボンブラックなどの伝統的なフィラーを用いてゴム中に分散するためには、二本ロールやバンバリーミキサーなどの手法が用いられる。カーボンブラックのような0次元フィラーの場合には、せん断力を強くしていけばフィラーは分散する。しかし、CNTのような1次元フィラーの場合にはせん断力を強くしただけでは分散することは出来ない。

そのため、これまでCNTの分散は有機溶媒を用いて乱流状のせん断力でCNTを解繊分散する手法が用いられてきた。これまでTASCではCNTをジェットミルシステムを用いて解繊する最適条件の検討を行ってきた。そこで、我々はCNTを分散し、これにゴムを加え、最後に有機溶剤を除去することにより、CNTゴムのマスターバッチを作成することにした。このマスターバッチを二本ロールを用いて、架橋剤、架橋開始剤と練り合わせるによりフルコンパウンドを作成する。さらにこれを金型で成形することにより1次加硫、その後、二次加硫することによりゴム材料として完成することが出来る。この手法の模式図を図2.3.1-11に示す。

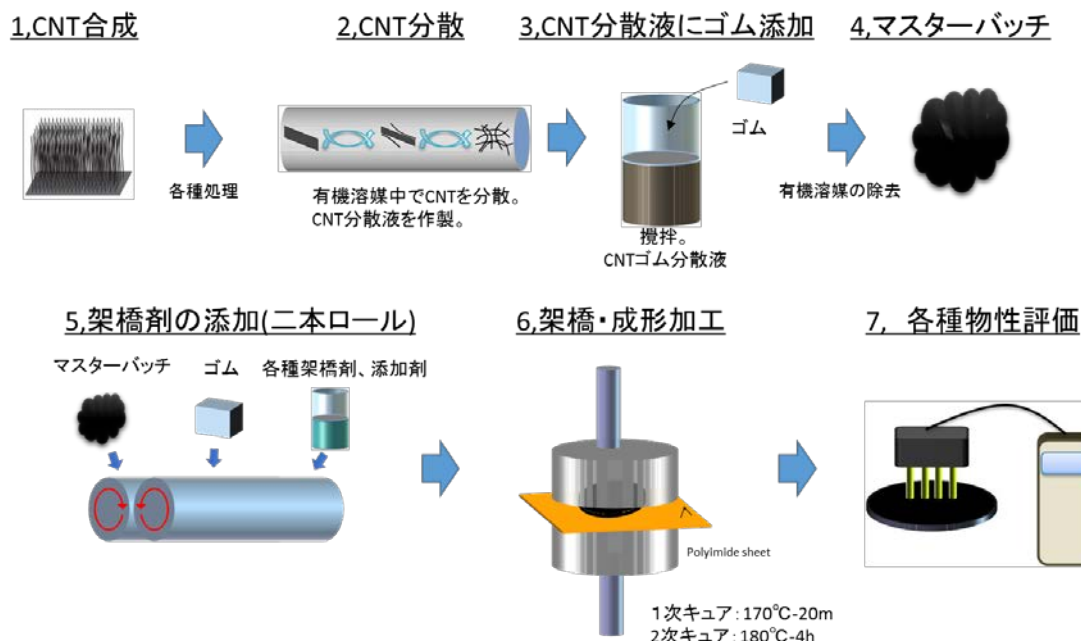


図 2. 3. 1-11 CNTゴムの製造模式図

本手法の大きな利点はマスターバッチの後の工程が現状におけるゴムの工業的な手法を踏襲している点である。すなわちマスターバッチの提供を行うことにより、CNTゴムの工業的な製造プロセスにたいする投資をする必要がない。

### 2-3. ゴムの耐熱性

ゴムの耐熱性はフッ素ゴム (G912、Daikin) を用いて評価を行った。耐熱性の指標として一般的には熱分解温度が採用されることが多いが、この温度以前においてゴム材料はゴム材料として必要な弾性や粘性を失っていることから、耐熱性の評価に熱分解温度の採用は無意味であるといえる。そこで、本研究では耐熱性の指標として一定温度環境下における貯蔵弾性率の変化を採用した。貯蔵弾性率は、絡み合い密度と相関していることから、劣化による高分子の変性の影響を観測するのに最も適した物性値である。A社より、280°Cにおけるシーリング材提供の相談があったことから、280°Cにおける耐熱性の評価を行った。その結果SGCNT/FKM複合材料は280°Cでも十分に貯蔵弾性率を保持し、さらに350°Cでも貯蔵弾性率の変化は20%以内で、24時間切断させることなく材料の形状を保持することが出来た。すなわち、このSGCNT/FKM材料は350°Cにおける耐熱性を有しているといえる。この結果を、他の材料の弾性率と耐熱性のマップの上に記載した物を図2.3.1-12に示す。

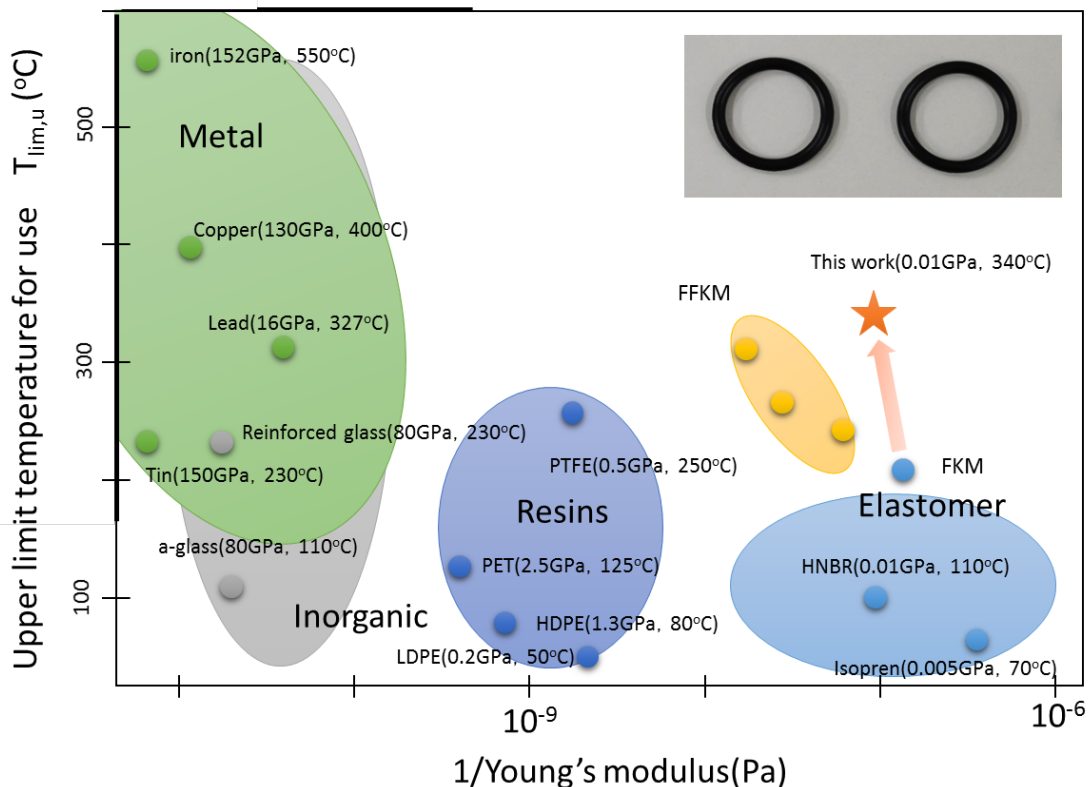


図 2.3.1-12 SGCNT (1 wt%)/FKM複合材料の耐熱性と弾性率(★)。本材料は柔らかく、かつ使用限界温度が高いことが示された。

CNTゴムを作成した際に、副次的に複数の利点が見つかった。本稿では、その利点について述べる。

一つ目の長所は引裂強度の向上である。図 2.3.1-13 にSG-SWNT複合材料およびカーボンブラック(CB)複合材料の引裂強度(青バー)と硬度(赤線)の変化を示す。SG-SWNTを添加することにより引裂強度は大きく向上し、とくに10 wt%添加した状態ではその値は80 N/mm<sup>2</sup>にも達する。この値はCBや炭素繊維に比べて5倍以上高い値となっている。このような引裂強度の向上はCNTが繊維上フィラーであることと関係していると考えている。繊維状のSGCNTは、複合材料中にボイドが形成され、クラックが進展する際にその進展をアンカー効果によって抑制していると推察される。一方、CBなどの0次元材料ではこのようなクラック進展の抑制は期待することが出来ない。

また、炭素繊維はCNTと同じ繊維上物質であるが、剛直性があるために応力集中が起こりやすく、CBよりも効果はあったもののCNTほどの効果を得られなかった物と考察している。



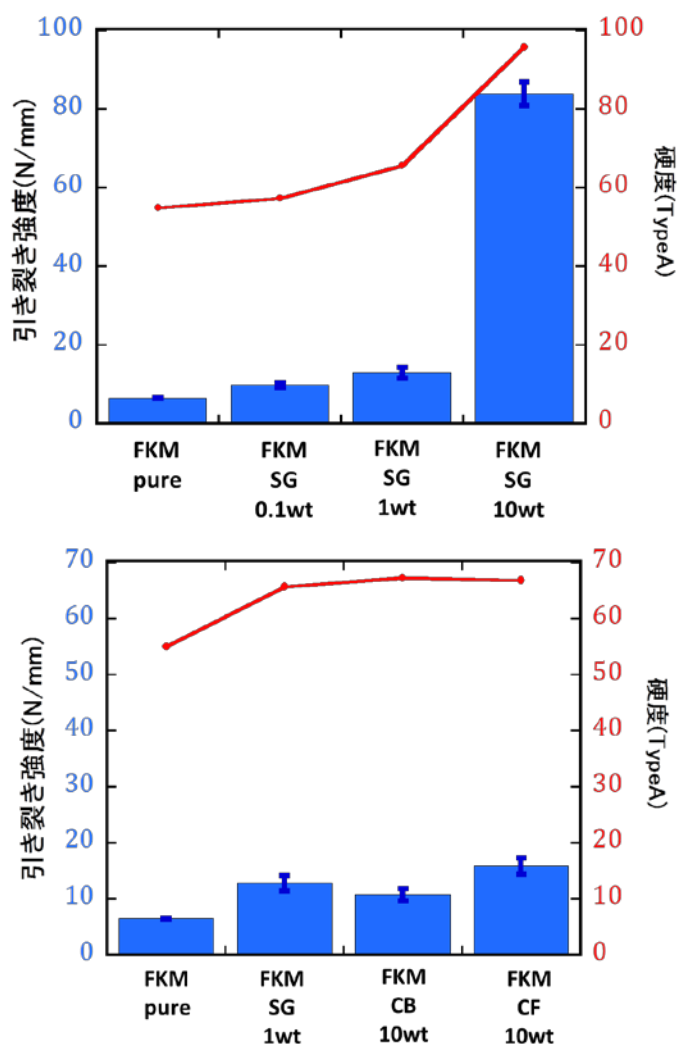
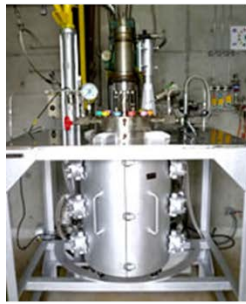


図 2.3.1-13 (上) SG-SWNT ゴムおよび(下) CBゴムの引裂強度と硬度の関係。  
CNTを加えると引裂強度が大きく向上する。

もう一つの効果は、耐熱水性が向上したことである。本材料の最も強力なコンペティターはカルレッツであるが、カルレッツは FFKM であるために加水分解性を有する。一方で高温部のシーリング材料の最も大きなマーケットは発電機のシーリング材料であるため水蒸気が存在した環境での使用が想定される。そのため、FFKMの耐熱水性の不足は大きな問題となっていた。

FKM単体、FKM/SG-SWNT、およびカルレッツを 280°C、6.3 MPa の高圧水蒸気中で 3 時間保持し、保持前後の形態および物性を比較した(図 2.3.1-14, 15)





温度: 280°C  
 圧力: 6.3MPa  
 保持時間: 3h

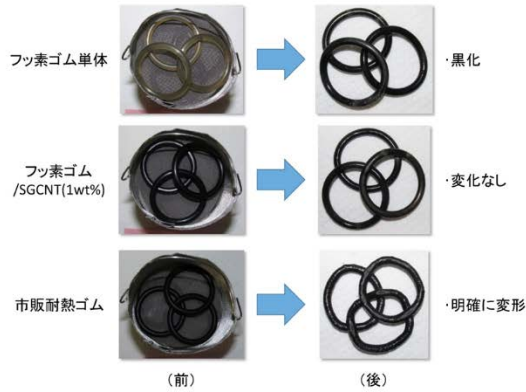


図 2.3.1-14 試験の様子と、試験前後の試料の形態変化

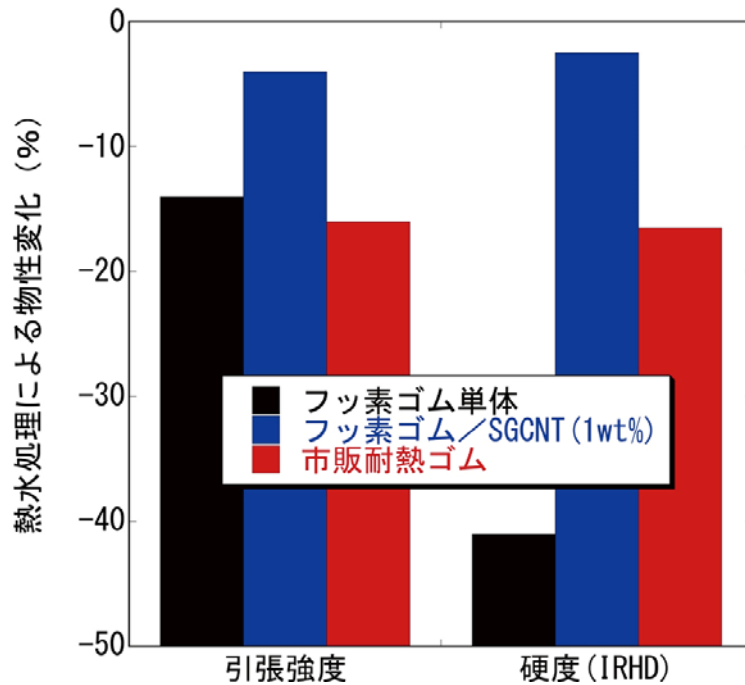


図 2.3.1-15 試験前後の物性変化。

FKM/SG-SWNT 1 wt%が最も物性変化が小さい。

まずフッ素ゴム単体では透明なゴム材料が黒く変色しており、とくに硬度について大きな変化が確認された。また市販耐熱ゴム（カルレッツ）は試験後に明確に変形しており、引張強度、硬度共に15%以上の低下を示した。一方FKM/SG-SWNT 1 wt%複合材料は目視では変化を確認できなかった。また、物性面では引張強度、硬度共に5%以下の変化に収まっており、SG-SWNTの添加効果を明確にしめし、かつ市販の耐熱ゴムに比べても優位な材料であることを確認した。

## まとめ

CNTゴムについては、SG-SWNTについて最も顕著な効果を確認することが出来た。この原因としてSG-SWNTが大きな比表面積を有していること、欠陥数が多いこと、また銅害の原因となる触媒金属を含んでいないことがあげられる。

CNTゴムにおける量産性のボトルネックはマスターバッチの量産であり、初期においては湿式分散手法を実施し、その後大量に分散する手法を開発することで目標となる量産性を担保しつつマスターバッチを製造することに成功した。一方で有機溶媒を使用した状態では将来の量産性に課題が生じることが予想された。そこで、CNTゴムマスターバッチを二軸混練機を用いて有機溶剤を使用することなく製造するプロセスの開発を行った。これにより安価に大量に、安定的にCNTゴムマスターバッチの供給が行えるようになった。

二軸混練機については最適な条件だしを行った。耐熱性の評価においては通常 200°C で使用するフッ素ゴムを 350°C で 24 時間使用できることを確認した。

今後の課題としては成形収縮率を制御し、製品として必要な寸法安定性を達成すること、量産性における安定性を確保すること、製造における工程管理技術の確立などが挙げられる。

### 2-4. 樹脂の耐熱性

ゴムに限らず樹脂の耐熱性を向上することも社会的なニーズが大きい課題である。樹脂の耐熱性はスーパーエンブラが上市されてからなかなかその耐熱性の向上が行われていない。図 2.3.1-16 に樹脂の耐熱性と調査した価格をプロットする。ここで興味深い点は耐熱性はリニアスケールであるのに対して価格はログスケールである点である。すなわち、少しでも耐熱性を向上させることが出来れば、その付加価値は飛躍的に向上することを示している。

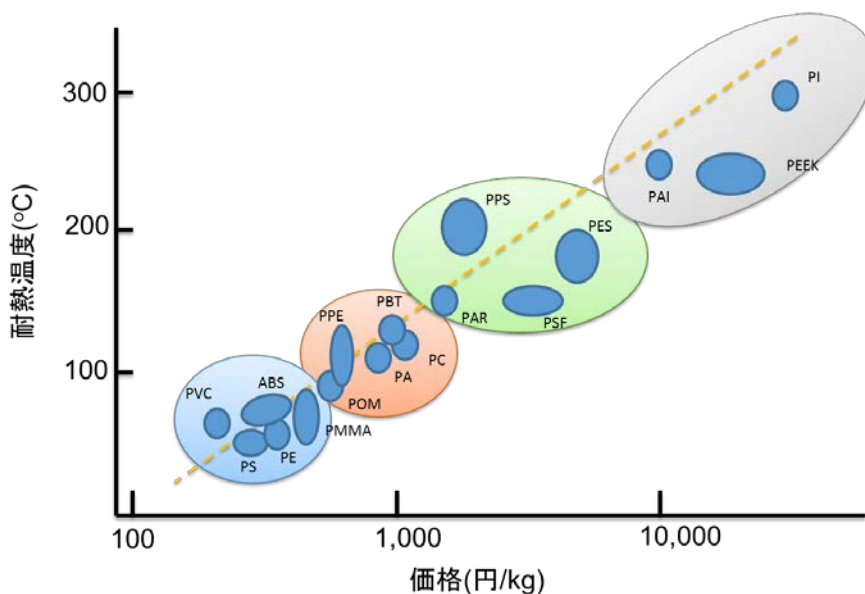


図 2.3.1-16 樹脂の耐熱性と価格

高耐熱樹脂として最も優れた特長を有するのはポリイミドやポリアクリルニトリルなどの樹脂である。これらの樹脂の特長は非常に強固な化学結合により高分子鎖を連結しており、また3次元ネットワークを構築することにより高い耐熱性を達成している。

今回は二軸混練機を用いたCNTと樹脂の混練を想定していたことから、これらの3次元ネットワークを形成する樹脂材料は不適であった。そこで、今回は二軸混練機によって混練出来る樹脂の中で最も高い耐熱性を有するポリエーテルエーテルケトンPEEKをマトリクスとして採用することとした。

PEEKはスーパーエンジニアリングプラスチックに分類されており、結晶性の高分子材料である。結晶部と非晶部のエントロピー差が非常に小さいという特長を有している。このPEEKをマトリクスとして採用したのには、もう一つ理由がある。それは樹脂の耐熱性評価と関係している。

樹脂の耐熱性評価は二つの軸で考えられている。一つは荷重たわみ温度で有り、一定荷重を印加して昇温していき変形する温度を測定する手法である。これは短期耐熱性に対応している。一方で、UR試験のように40000時間もの長期耐熱性を評価する、連続使用温度という因子もある。

PEEKは単体では荷重たわみ温度 220°C、連続使用温度 280°Cの樹脂である。しかし、このPEEKに炭素繊維(CF)やガラス繊維(GF)を添加することにより荷重たわみ温度は300°Cまで向上することが可能であり、このようなグレードも実際に販売されている。すなわちPEEKは長期耐熱性に優れ、一方で短期耐熱性に難がある樹脂であったのが、CFやGFを添加することにより長期耐熱性に難があり短期耐熱性に優れた高耐熱樹脂になる。つまり現状における課題は、PEEKの長期耐熱性を向上させることである。図2.3.1-17にこの関係を示す。

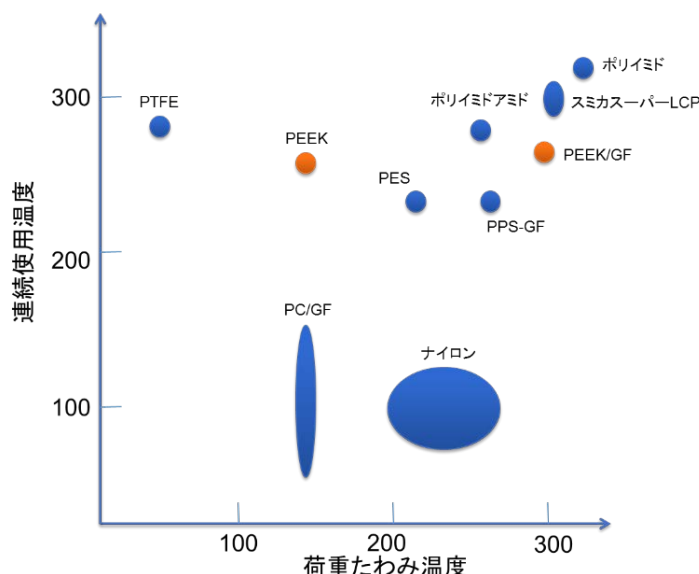


図 2.3.1-17 高分子材料の荷重たわみ温度と連続使用温度

添加剤によって高分子材料の耐熱性を向上させるためには老化防止剤などを添加し、高分子鎖が熱により開裂して発生した熱ラジカルを捕捉安定化することが求められるが、300°Cで使用可能な老化防止剤は存在しない。そこで、樹脂に対してもCNTとくにSG-SWNTを添加することにより耐熱性を向上することを試みた。

PEEKなどの高耐熱樹脂は良溶媒が存在せず、また良溶媒が存在するポリカーボネートなどの場合においても溶液結晶化などの現象が起きるために、樹脂については有機溶媒を使用し、CNTを分散するプロセスをとることが出来なかった。そこで、PEEKについても二軸混練機を用いてPEEK中にSG-SWNTを良分散することを試みた。

### 耐熱試験

耐熱性は二つの評価を行った。一つは物理的な評価、もう一つは化学的な評価である。物理的な評価はTMAを用いて行った。異なる加重をかけながら昇温し、変形温度の測定を行った。

その結果を図2.3.1-18に示す。CNT添加により荷重たわみ温度は向上していることが明らかになった。この効果は、CNTのラジカル捕捉性による物と言うよりも、CNTが熱に対して非常に安定であるという物理的な特長から誘起された特長であると推測している。

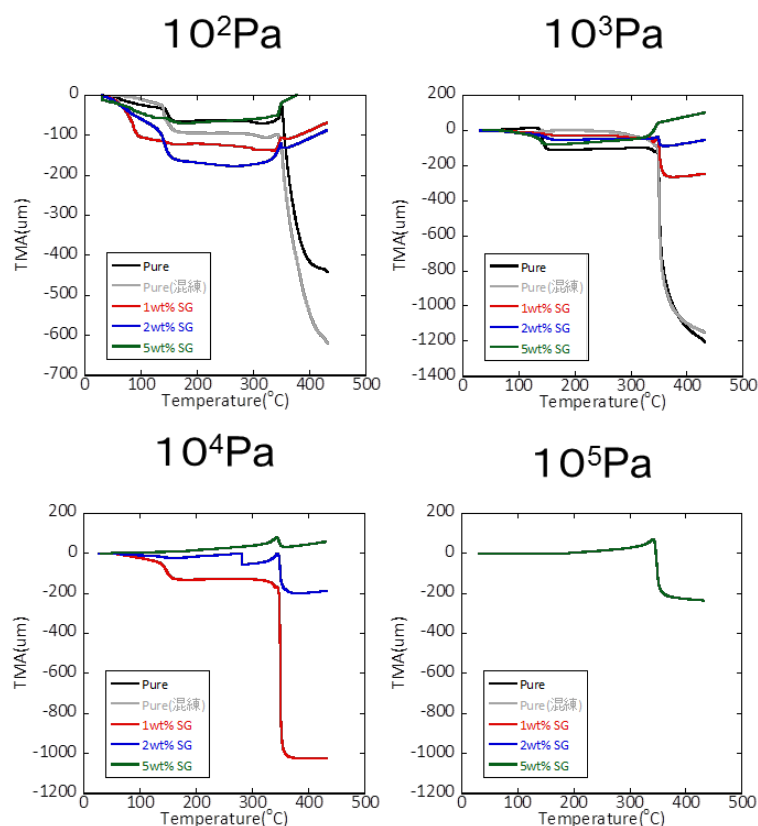
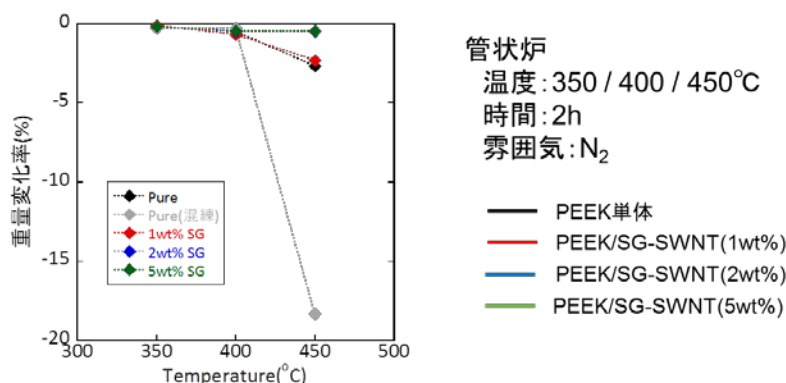


図 2.3.1-18 TMAによる荷重たわみ温度測定

化学的耐熱性の向上の評価として、重量減少を測定する方法がある。これは高温環境に試料を放置し、熱処理前後における重量変化を測定する手法である。二軸混練機を用いて作成したSGCNT/PEEK複合材料の温度と重量変化を図 2.3.1-19 に示す。

PEEK単体では450°Cにおける重量変化は18%であったのに対して、SGCNT 1 wt%添加した試料では2.3%、2 wt%試料、5 wt%試料では共に0.45%まで低減することが出来た。この結果は、SGCNT/PEEK複合材料では明らかにPEEKの熱分解速度を遅くすることが出来ていることを意味している。また研究目標には明記されていないが、SGCNTを添加することにより引張強度、曲げ強度ともに大きく向上することが確認できた。一方で、PEEKの結晶化度はSGCNTの添加によって若干低下することから、これら機械強度の向上はSGCNTの補強効果による物であることが推測される。この機械強度の向上も大きな意味を持っている。一般的に炭素繊維などを添加した場合には脆化してしまうが、CNTの場合にはこのような脆化現象は見られなかった。



サンプル	350°C			400°C			450°C		
	前(g)	後(g)	割合(%)	前(g)	後(g)	割合(%)	前(g)	後(g)	割合(%)
PEEK	0.2188	0.2184	-0.18	0.2149	0.2139	-0.47	0.2145	0.2089	-2.68
PEEK(混練)	0.2515	0.2508	-0.28	0.2494	0.2487	-0.28	0.201	0.1699	-18.3
1wt%SG / PEEK	0.1669	0.1667	-0.12	0.1777	0.1765	-0.68	0.194	0.1896	-2.32
2wt%SG / PEEK	0.2578	0.2573	-0.19	0.2523	0.2511	-0.48	0.2531	0.2519	-0.48
5wt%SG / PEEK	0.222	0.2216	-0.18	0.2458	0.2447	-0.45	0.2387	0.2376	-0.46

図 2.3.1-19 SGCNT/PEEKの各温度における重量変化

### 3. まとめ

本研究項目では以下に示す最終目標についてすべて達成した。

- (a-1) 超高強度炭素繊維用分散剤を開発し、層間靱性0.4 Nm以上を達成する。
- (a-2) 350°Cでの耐熱性を有するナノ炭素ゴム応用材料、450°Cで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5 kg/h以上とする。

今後は、これらの成果物の実用化に向けて企業との共同研究などを通じて邁進していく予定である。

## 2. 3. 2 「マイクロスーパーキャパシタ開発」 (②-3-4 (b))

### 1) 研究開発成果の概要

本研究テーマで得られた成果の概要を以下に示す。

- (1) CNTマイクロスーパーキャパシタ集積化技術の歩留まり90%以上の達成
- (2) 作動電圧10 Vで駆動する直列接続型CNTマイクロスーパーキャパシタを開発
- (3) 高粘度CNT分散液開発による電極の厚膜化 (10  $\mu$ m以上)

#### (1) CNTマイクロスーパーキャパシタ集積化技術の歩留まり 90%以上の達成

電子機器の小型化、薄型化にともない、チップ型コンデンサにも小型化、高容量化が求められている。しかし現在用いられている積層セラミックコンデンサではセラミック層の厚さのために電気容量の高容量化に限界がある。一方、微細加工電極を用いたCNTスーパーキャパシタは、コンデンサと同等の容量を持ちながら体積が小さいため、モバイル電子機器の将来の高密度化実装に対応することができ、機器メーカーの要望に応えることができる。そこで本研究項目では、電子機器の小型軽薄化に資する基盤技術の開発として、CNTを用いた微細加工型マイクロスーパーキャパシタの集積化技術の歩留まり向上に取り組んだ。

マイクロスーパーキャパシタを実用化するには、工業的量产を見据えた製造プロセスで集積化する必要がある。このような観点から本研究項目では、大面積塗工成膜技術と、リソグラフィによる微細加工技術を組み合わせたプロセスで、シリコンウェハ上にCNT櫛型電極を集積化した(図 2.3.2-1)。

#### (1)-1 CNTマイクロスーパーキャパシタの構造と電解質孤立化

コンデンサの作動電圧と電気容量は、複数マイクロスーパーキャパシタを直列接続もしくは並列接続することで増加させることができる。つまり同一平面上に高密度に集積化することでエネルギー密度やパワー密度の向上が図れる。

平面型のマイクロスーパーキャパシタの集積度の向上には、集電体と電極を精緻に配列化させることと電解質を電極毎に孤立化させることが鍵となる。本研究項目では、集電体と電極はリソグラフィプロセスで微細加工することで精緻な配列化を実現し、電極毎に電解質を隔離するために電解質と濡れ性が乏しい材質で電解質隔離壁を形成した。図 2.3.2-1 のインセットに本研究項目で作製したCNTマイクロスーパーキャパシタの構造を示す。平面型マイクロスーパーキャパシタは、CNT電極が基板に固定されているためセパレータ設置の必要がないことが一つの特徴である。隔離壁には硫酸電解質との濡れ性が乏しい感光性エポキシ樹脂(SU8-3005, MicroChem社製)を用いた。図 2.3.2-2 にCNTマイクロスーパーキャパシタ製造プロセスフローを示す。まずはリソグラフィプロセスで金集電体とエポキシ樹脂電解質隔離壁を形成した後、塗工法でCNTを成膜する。再びリソグラフィプロセスでCNT加工用エッチングマスクを形成し、反応性イオンエッチングで電極を加工する。最後に、エ

ツチングマスクを除去し、マイクロインクジェットプリントにより電解質を滴下する。

図 2.3.2-3 に電解質滴下後のCNTマイクロスーパーキャパシタの顕微鏡図を示す。電解質が濡れ広がることなく、各電極内で孤立化できていることが分かる。

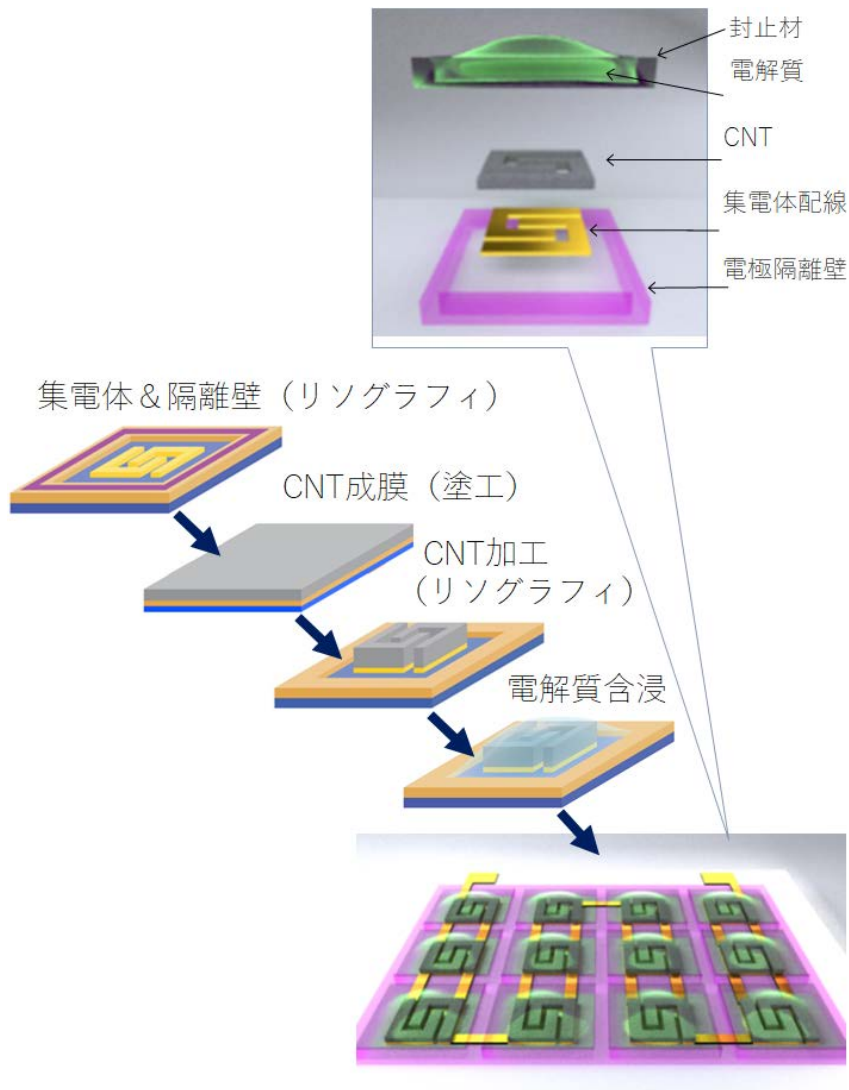


図 2.3.2-1 CNT集積化マイクロスーパーキャパシタの構造



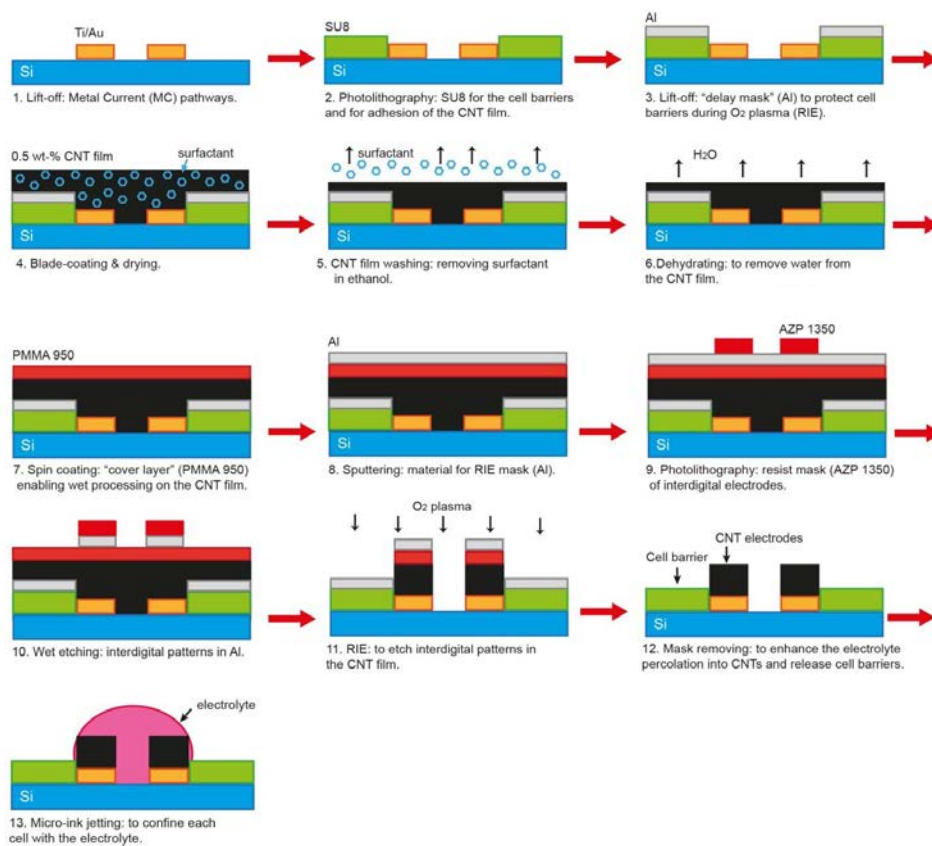


図 2. 3. 2-2 CNT 集積化マイクロスーパーキャパシタ作製プロセスフローチャート

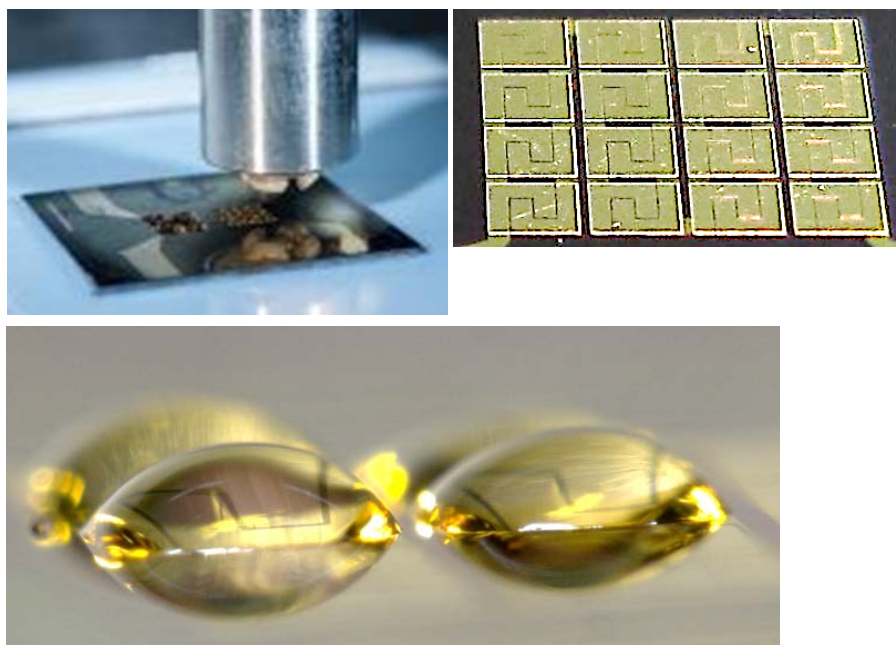


図 2. 3. 2-3 マイクロインクジェットプリントによる電解質の滴下と隔離壁を用いた孤立化の効果

### (1)-2 CNT 楯型電極形成プロセス

本研究項目では、実用化を見据え、既存デバイスプロセスと整合性があり大面積化と量産性に適したプロセスでのCNTマイクロスーパーキャパシタの集積化に取り組んだ。具体的には、塗工法でのCNT成膜とリソグラフィによる微細加工を組み合わせた。図 2.3.2-4 に集電体及び隔離壁上にCNTを塗工したプロセス時の外観写真を示す。CNT電極の成膜に用いた塗工法は、簡便に短時間で大面積化できるため、量産化に適しており、汎用性が高く既存プロセスとの整合性も良い。図 2.3.2-5 に塗工成膜したCNT膜の走査型電子顕微鏡の二次電子像（SEM像）を示す。CNTバンドルが網目構造を形成したポラス構造を有することを示している。

本研究項目では、2-2-(g)塗工分散液評価と共同で、マイクロスーパーキャパシタに適した分散液ならびにCNT膜開発に取り組み、CNT電極の高純度化と比表面積向上によるキャパシタ性能向上を実現した。

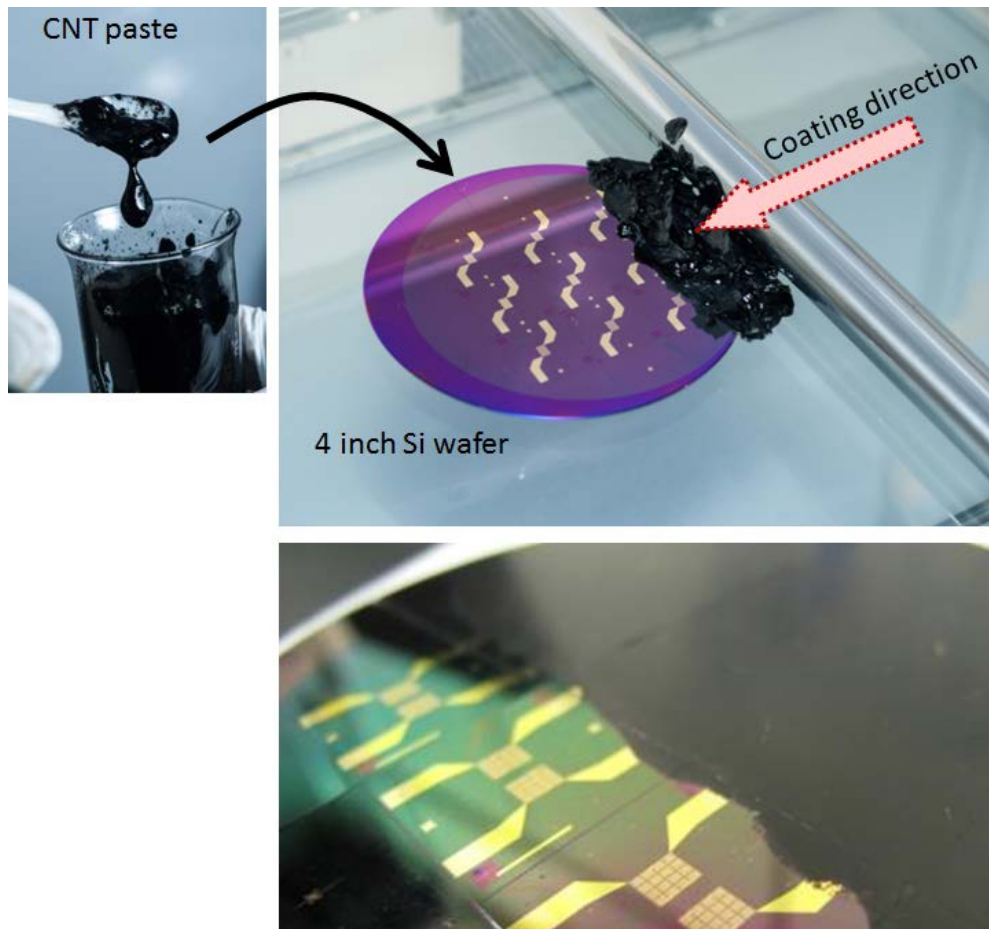


図 2.3.2-4 集電体&隔離壁上へのCNTを塗工プロセス

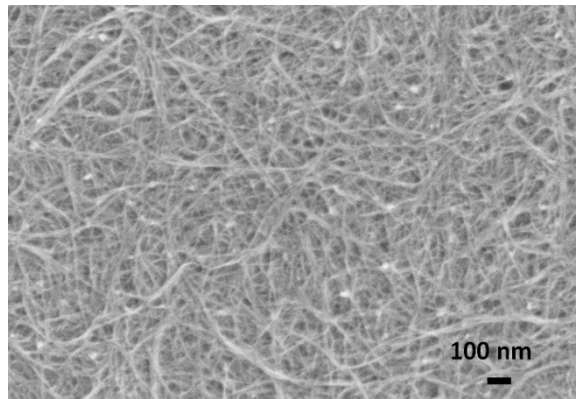


図 2.3.2-5 電極用CNT網目構造を示す走査型電子顕微鏡図

本研究項目で検討したマイクロスーパーキャパシタの製造プロセスは、エネルギー密度向上に向けた電極厚膜化を検討することを考慮し、エッチングマスクとしてはドライエッチング耐性の高いアルミニウムを用いた。アルミニウムはO<sub>2</sub>プラズマやArプラズマによるエッチングにおいてカーボンナノチューブに対して選択性があり、且つ、低濃度のアルカリや酸に対する溶解速度が速いためプロセス後の除去が容易である。図 2.3.2-6 に加工したCNT楕型電極のSEM像を示す。細幅の楕型電極が高精度で加工できていることが分かる。

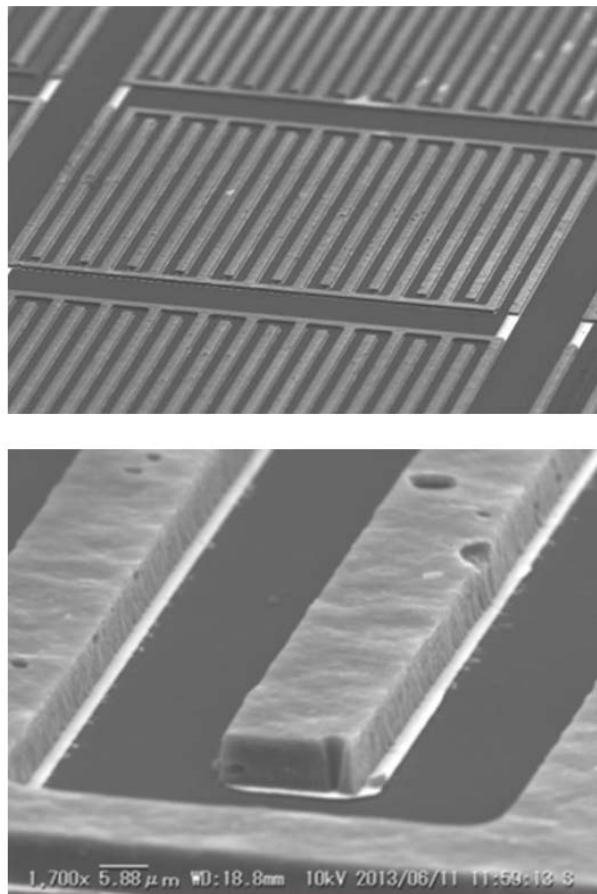


図 2.3.2-6 リソグラフィ加工したCNT楕型電極のSEM像

### (1)-3 CNTマイクロスーパーキャパシタ製造歩留まり向上

本研究項目では、CNTマイクロスーパーキャパシタの安定した高集積化を実現するために歩留まり90%を目標に設定した。歩留まり改善に向けて、まずは歩留まり低下の原因を特定した。その結果、歩留まりを左右する要因はCNT電極形成工程にあり、分散液中に残留する粗大なCNT塊（直径：50～200  $\mu\text{m}$ ）が歩留まりを低下させていることを明らかにした。そこでCNT塊を除去するために、CNTペーストのフィルタリングプロセスを考案した（図2.3.2-7）。

図2.3.2-7に示すように、シリンジ内にCNTペーストを充填し圧縮空気や不活性ガスで加圧することで、フィルタを通過させ、粗大なCNT塊を回収する。様々な素材、目開きサイズのフィルタを検討したが、目開き約30  $\mu\text{m}$ の金属メッシュがCNT塊とCNTペーストの分離に最も効果が高かった。図2.3.2-8、9にフィルタリングのCNTペースト外観写真と金属メッシュの顕微鏡写真を示す。粗大な塊を除去したことでCNTペーストが光沢のある滑らかな外観であることが分かる。フィルタとして用いた金属メッシュは平織である。図2.3.2-10にレーザー回折法で求めたフィルタリング前後のCNT分散体サイズ分布を示す。フィルタリングにより、数10～数100  $\mu\text{m}$ サイズのCNT分散体が除去できていることが分かる。この結果CNT塊を除去するができ、98%の歩留まりを達成し、平成26年度の間目標を達成した。

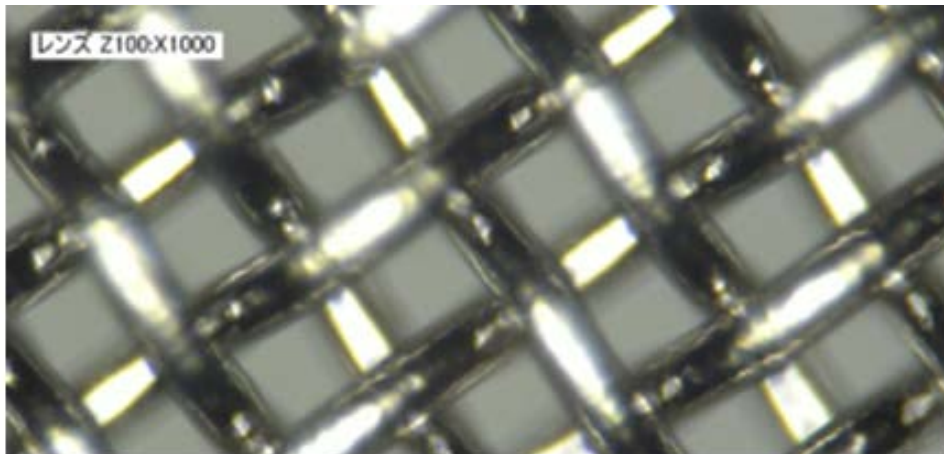


図2.3.2-7 CNTペースト用フィルタリングプロセス



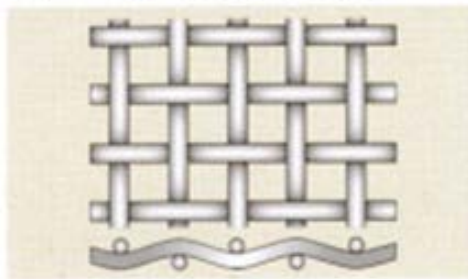


図2.3.2-8 フィルタリング後のCNTペースト



平織 Plain Weave

目開き ~30  $\mu\text{m}$



縦線と横線が一定の間隔を保ち、1本ずつ相互に交わっているもの、及びこれに類するもの。

図2.3.2-9 CNT塊のフィルタリングに用いたメッシュ形状

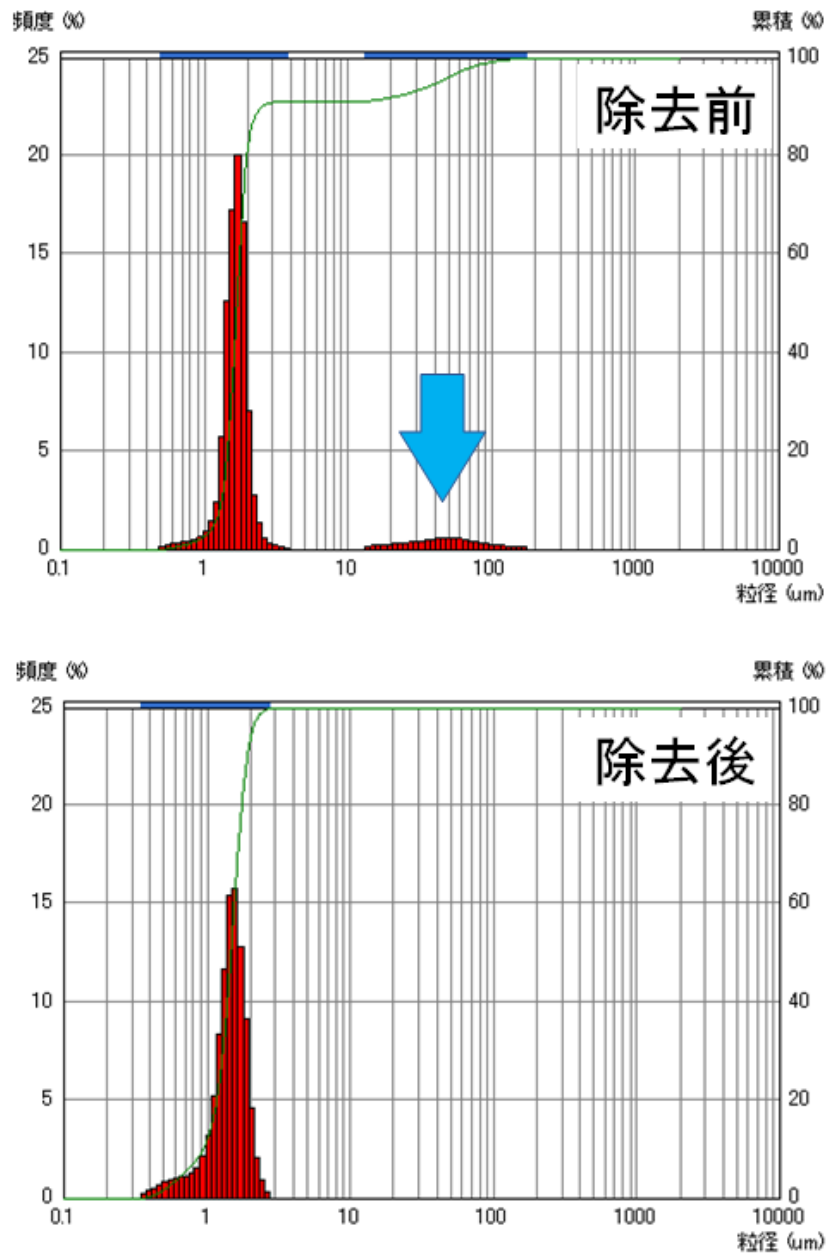


図2.3.2-10 レーザー回折法で用いたフィルタリング前後のペースト中の粒子サイズ

(2) 作動電圧10 Vで駆動する直列接続型CNTマイクロスーパーキャパシタを開発

フィルタリングによりCNT塊除去することで歩留まり 90%以上まで改善するため、CNTマイクロスーパーキャパシタの集積化度を向上することが可能である。歩留まり向上は、製造プロセスを安定化させるだけでなく、キャパシタ性能のチューニングにも重要である。尚、スーパーキャパシタについては直並列接続を組み合わせることで、作動電圧と電気容量を増減させることが可能であり、用途に応じたエネルギー密度、パワー密度の設計が可能であることが利点の1つである。

本研究項目では、上記のリソグラフィ加工で形成する平面型CNTマイクロスーパーキャパシタの利点を実証するために、10個直列接続ならびに10個並列接続したマイクロスーパーキャパシタを作製しキャパシタ性能評価を行った。作製したCNTマイクロスーパーキャパシタは、単一セル(900×700 μmサイズ)で作動電圧1V(1M硫酸電解質)、電気容量~30 μF、動作速度~10 m秒の性能を有する。図2.3.2-11は、シリコンウェハ上で1~10個のCNTマイクロスーパーキャパシタを直列接続(a)ならびに並列接続(b)したときのサイクリックボルタモグラムである。直列接続では、接続したセル数に比例して作動電圧が増加しており、10個の直列接続により作動電圧10Vを達成していることが分かる。但し、直列接続により電気容量が4分の1程度まで低下する傾向がみられた。これについては並列接続で補足することが可能であることが既に分かっている。図2.3.2-11(b)に1~10個まで並列接続したマイクロスーパーキャパシタの性能を示す。セル数に比例して電気容量が増加していることが分かる。これは直並列接続を組み合わせることで、電気容量と作動電圧のチューニングが可能であることを示している。以上より、平成26年度の間目標である10個以上の集積化による作動電圧10V以上は達成した。

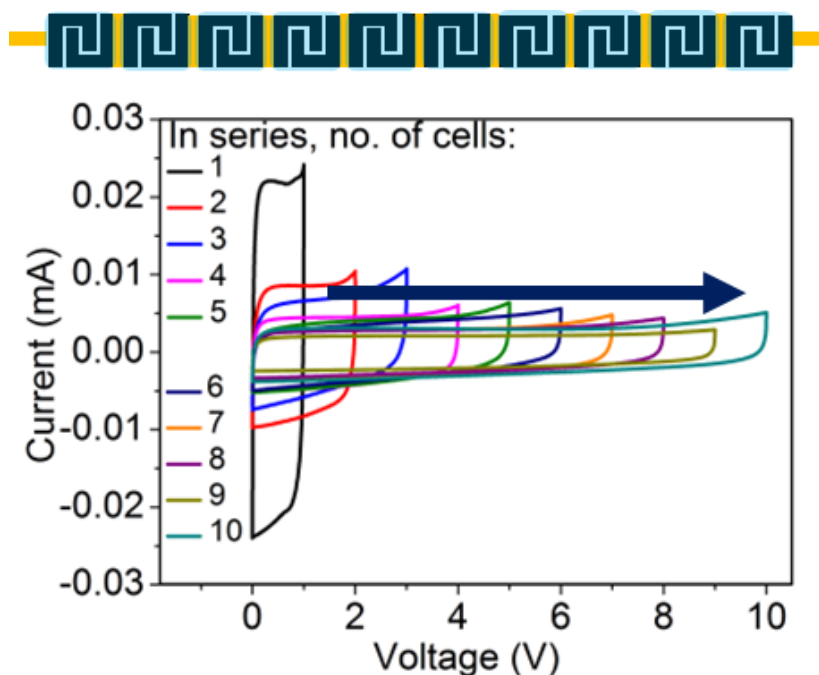


図2.3.2-11(a) 10個直列接続したCNTマイクロスーパーキャパシタのボルタモグラム



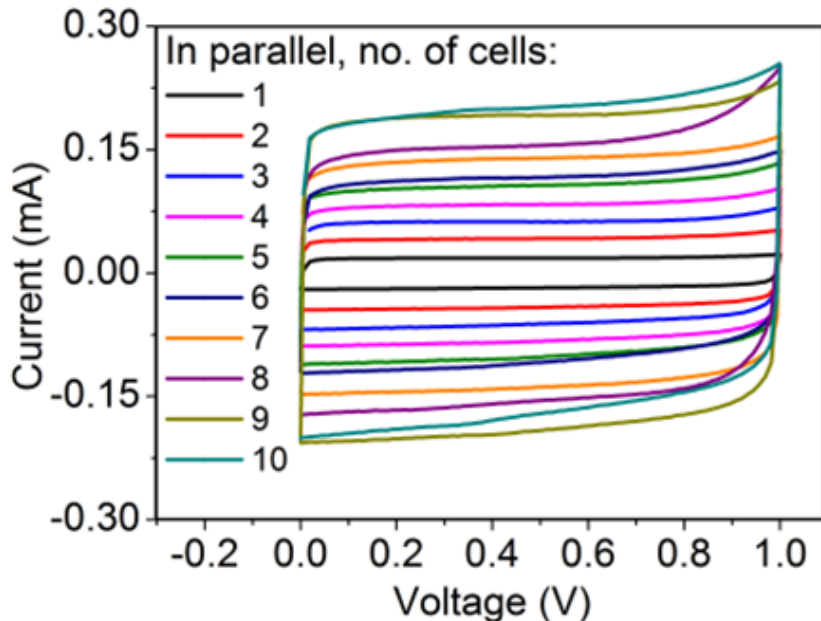


図2.3.2-11(b) 10個直列接続したCNTマイクロスーパーキャパシタのボルタモグラム

### (3) 高粘度CNT分散液開発による電極の厚膜化 (10 $\mu\text{m}$ 以上)

スーパーキャパシタは電気二重層を利用してイオン分子が電荷を蓄えるため、二次電池のように化学反応を伴わない。このため充放電による劣化が少なく、内部抵抗が低く急速な充放電が可能である。よってこれらの特徴を生かしたエネルギー回生やバックアップ電源等の用途で使用されるが、エネルギー密度を向上することができれば、一部のバッテリーの代替も可能である。そこで本研究テーマでは、平成27年度からCNTマイクロスーパーキャパシタのエネルギー密度向上に取り組んだ。

CNTマイクロスーパーキャパシタのエネルギー密度向上の有効な手段の一つが電極の厚膜化である。厚膜化により基板単位面積あたりに蓄えられる電荷の量を増加させることができる。平行平板型のスーパーキャパシタでは、厚膜化するとイオン拡散距離が増加し充放電速度が低下するが、平面型のマイクロスーパーキャパシタは、電極を楕形に加工することで、側壁からのイオン拡散も可能となるため、高速充放電を維持したまま厚膜化することが可能である。

そこで本研究項目では電極厚膜化による電気容量、エネルギー密度向上のために、平成27年度の間目標を10  $\mu\text{m}$ 以上の厚膜化とした。従来のCNTマイクロスーパーキャパシタの電極厚さは3  $\mu\text{m}$ であったが、電極の厚膜化において重要なのは、塗工プロセス中のC

N T凝集を抑制すること、溶剤乾燥中に生じるクラックを抑制することである。またこのためには長尺のCNTを切断せずに分散させた上で、分散剤や溶媒の粘度、溶媒とCNTの化学相互作用を利用してCNT凝集を防ぐことが必要である。そこで本研究項目では厚膜化に適したCNTペーストの開発に取り組んだ。

CNT再凝集が起こりにくく、溶剤の加熱乾燥中に生じるクラックを抑制するには、CNT開繊度が高く、分散液中でのCNT凝集体サイズが小さい分散液が適している。また溶媒粘度は20 Pas以上の高粘度であることが、塗工プロセスの安定化に適しており、更に、沸点が低く揮発性の高い溶剤の使用、溶媒乾燥工程での昇温・降温速度を低くすることが、クラック抑制に有効である。更にキャパシタの作動電圧や寿命特性を考慮すると、分散剤を含まない高純度なCNT電極であることが望ましい。以上より、CNT分散性が良好で高粘度で比較的沸点が低いプロピレングリコールとNMPを溶媒としたペーストを作製し、10  $\mu\text{m}$ 以上厚さの電極用CNT塗工膜の作製という平成27年度の間目標を達成した(図2.3.2-12)。これらの溶媒を利用したCNTペーストからのCNT電極は、分散剤を含まず高純度であるため、作動電圧向上にも適したCNT電極である。

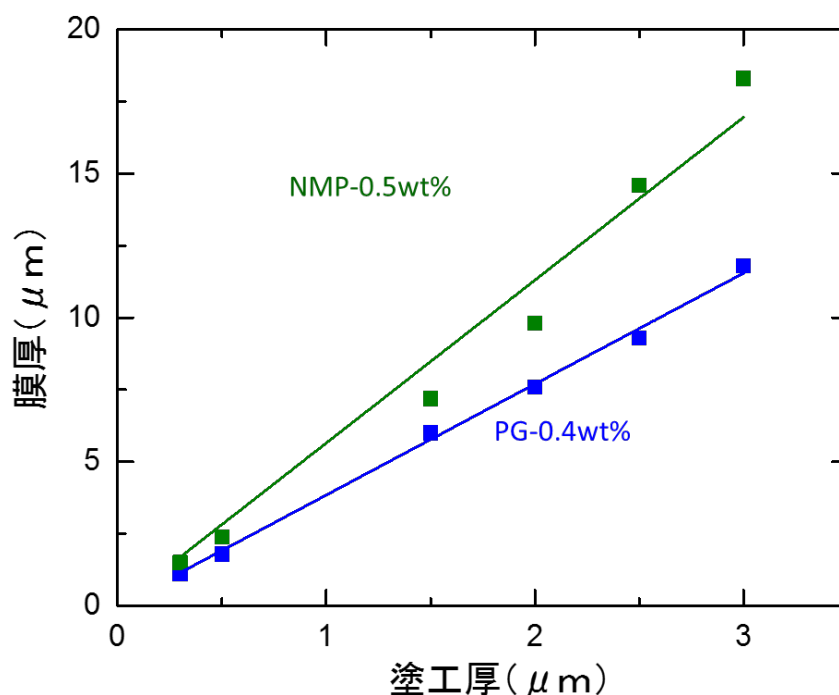


図2.3.2-12 CNTペーストの塗工厚と膜厚の関係

(中間目標)

**【平成26年度目標】**

マイクロスーパーキャパシタを歩留まり 90%以上で製造する技術を開発する。また、作動電圧 1 V 以上、電気容量 25  $\mu$ F 以上、動作速度 10m 秒、サイズ 1×1 mm 以下のマイクロスーパーキャパシタを 10 個以上集積化して、作動電圧 10 V 以上のキャパシタを実現する。

**【平成27年度目標】**

CNT 膜厚み 10  $\mu$ m 以下の微細加工 CNT 楕形電極用、10  $\mu$ m 以上厚さの電極用 CNT 塗工膜を作成する。

(最終目標)

**【最終目標(平成28年度)】**

100  $\mu$ F の電気容量を持つマイクロスーパーキャパシタを 0402 サイズで実現する要素技術を確立する。

## 2. 3. 3 「CNT銅複合材料開発」(②-3-4-(c))

### 1) 研究開発成果の概要

本研究テーマで得られた成果の概要を以下に示す。

- (1) 連続紡糸CNT繊維の電気めっきによる複合化
- (2) 塗工CNT膜の複合化による電気めっき法の大面積化と生産性向上
- (3) バインダレスCNT銅混合技術開発による通電焼結法でのCNT銅複合化
- (4) CNT銅複合材の押出成形加工
- (5) CNTと銅等金属材料またはセラミックスをマトリックスとした複合材料の開発
- (6) 長尺、高品質を特長としたCNT集合体の合成と銅線等応用技術への適用検討

#### (1) 連続紡糸CNT繊維の電気めっきによる複合化

CNT銅複合材料は、銅を代替する唯一の超軽量材料として産業界からの注目が高く、特に自動車や航空機といった輸送機器についてはモーターやワイヤーハーネスに応用することで大幅な消費エネルギー低減が期待される。しかしながら高配向単層CNTに電気めっき法で銅を析出させる従来の手法では、作製できる試料の形状やサイズが限定され、シートか微細配線のみであり、線材形成が困難であった。

そこで本研究項目では、紡糸したCNT繊維を原料とし電気めっきプロセスでワイヤー形状のCNT銅複合材を作製する方法を検討した。原料には繊維径が約50 μmの乾式紡糸により作製したCNT繊維(多層CNT)を用いた。乾式紡糸は連続プロセスが可能であるが、既存の電気めっき装置では、均一な銅析出が得られる試料の最大長さは約2 cmである。図 2.3.3-1 に電気めっきによる複合化プロセスの模式図を示す。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-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。原料であるCNTはSUSメッシュ上に固定して負極側に設置、銅を陽極側に設置した。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Cu<sup>2+</sup>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定電流密度で電気めっきを行った。銅核形成後は、水素雰囲気下でアニールを行い銅の酸化物被覆を除去した。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。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。

原料として用いたCNT繊維は、乾式紡糸法を用いた多層CNT繊維であるが、CNT配向が高く、不純物濃度が小さい特徴を有し、嵩密度0.5 g/cm<sup>2</sup>と高いことから、銅との高濃度複合化に適した構造、品質を有している。図 2.3.3-2 に乾式多層CNT繊維の(a)外観、(b)顕微鏡図、(c)めっきプロセス用SUSシートへの設置の外観を示す。CNT繊維の作製

に用いた乾式紡糸法は連続プロセスであるため、電気めっき法による銅との複合化は、連続プロセスへの応用が可能な複合化技術であると言える。

CNT繊維の中心部まで銅を均一析出させるには、二段階でめっきをすることに加えて、電流印加を開始する前にCNT繊維の中心部までCNTとCNTの隙間に銅イオンを十分に浸透させることが重要である。本研究項目では真空脱泡による浸透方法と、長時間静置する方法を検討し比較した。真空脱泡はめっき液の浸透を促進する効果はあるもののCNT繊維の構造が破壊されるため銅の析出が不均一になりやすい。一方、3日間不活性ガス雰囲気中で浸漬した場合にはCNT繊維の中心部まで均一に銅を析出させることができた(図2.3.3-3)。CNT繊維内部まで銅を析出した場合のCNT銅線材の密度は $5.2\text{ g/cm}^3$ であり、銅含有50重量%以上で、銅よりも40%軽量である。これにより、平成26年度の間目標である、「革新的金属複合材料として、紡糸で製造されたCNT繊維を電界めっきで複合化し、40%以上のCu充填率を達成する。」を達成した。

既存設備ではめっき用のポテンシオスタットは5チャンネルまで使用できる。このため有機系めっき液による銅シード形成工程と水溶性めっき液による本めっきについて、各々2サンプル並列で作製することができる。CNT銅複合化の各工程の所要時間は、有機めっきの浸漬時間が3日間、電流印加時間が24時間、還元処理が6時間であり、水溶性めっきはトータルで約3時間である。よって1か月あたり約10~12個のサンプルを作製できるが、プロセスの歩留まりが50~70%を考慮すると1か月あたり作製できる実際のサンプル数は約5~8個である。従って平成27年度の間目標の「電解めっきにより複合化した、長さ2cm以下のCNT銅ファイバーを1か月あたり5本以上提供できるようにする。」製造効率を達成した。

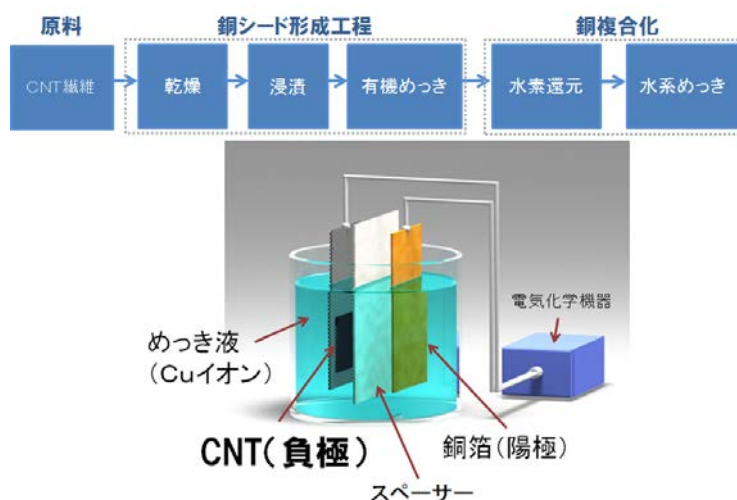


図 2.3.3-1 電気めっき法によるCNT繊維と銅の複合化プロセス模式図

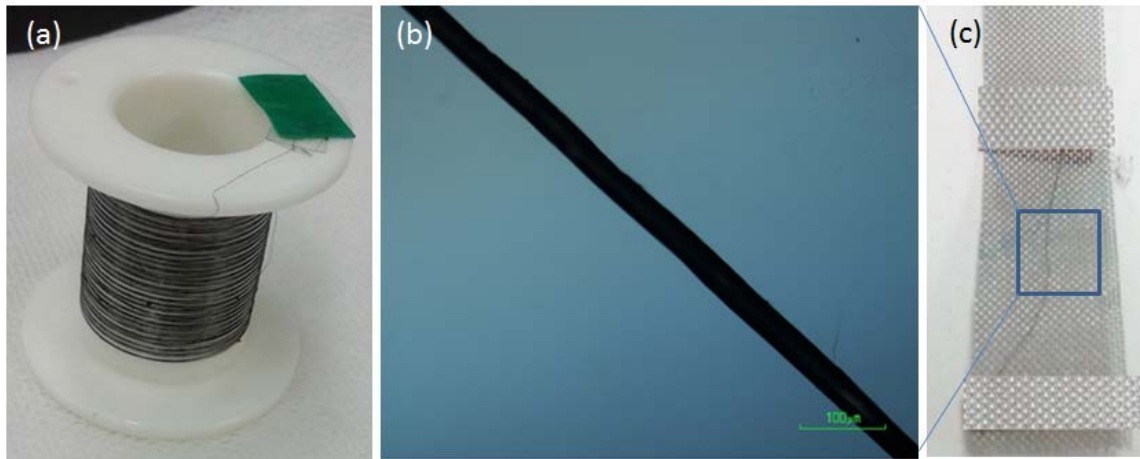


図 2.3.3-2 原料として負極側に設置した連続乾式紡糸法で作製したCNT繊維(a)ロッドに巻いたCNT繊維の外観、(b)1本のCNT繊維の光学顕微鏡図、(c) SUSメッシュ上に設置したCNT繊維

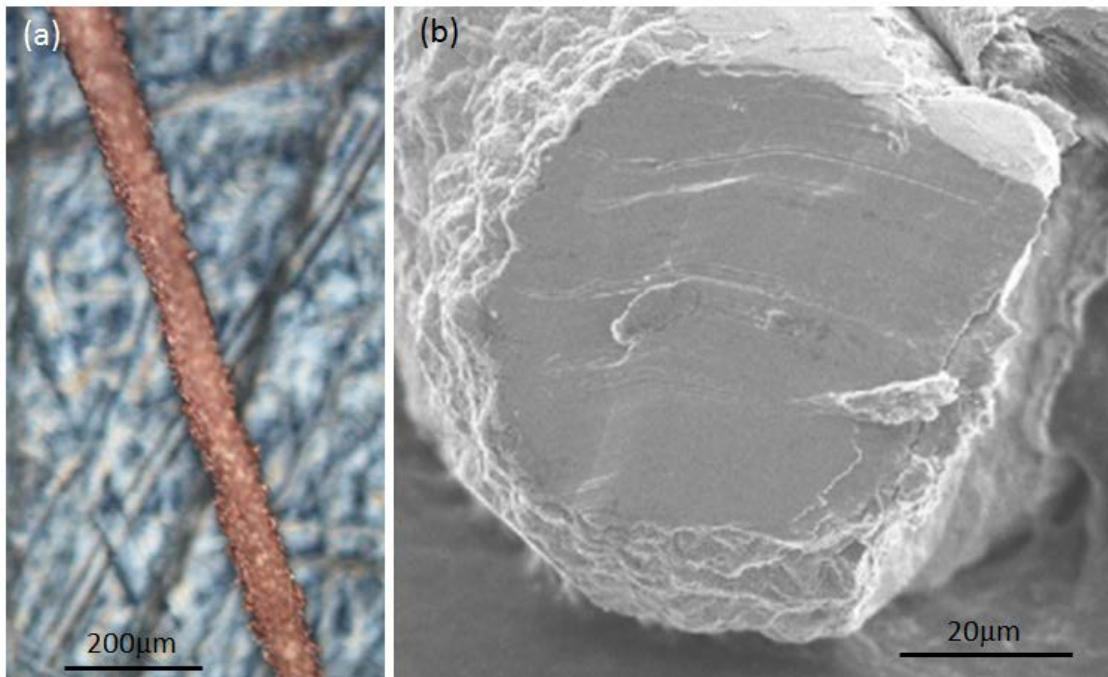


図 2.3.3-3 (a) 電気めっき法により作製したCNT繊維と銅の複合材と (b) その断面走査型電子顕微鏡図

### (2) 塗工CNT膜の複合化による電気めっき法の大面積化と生産性向上

CNT銅複合材料はシリコン並みに低い線膨張係数と銅よりも1桁以上高い電流容量(流すことの出来る電流密度の最大値)を有することから、熱や電流負荷の大きい環境で使用されるデバイスの配線や電極への応用が期待される。デバイス用の配線や電極として用いる場合には、電気めっきプロセスを製造ラインに適用することは十分に可能であるが、スケー



ラビリティの向上が必要である。従来の高配向単層CNTを複合化する方法では、原料とするCNT膜・シートのサイズが数センチ四方以下に限られる。そこで本研究テーマでは、サンプルサイズの大面積化とプロセスの汎用化のために塗工CNT膜の複合化を検討した。めっきプロセスはCNT繊維と同様である。

分散剤や溶媒の残留は、銅の不均一析出やCNT銅複合材の性能劣化の原因となりうる。このため塗工CNT膜を原料としたCNT銅複合材の開発には、分散剤や溶媒の残留がない高純度の塗工CNT膜が必要である。そこで本研究テーマでは 2-2-(g) 塗工分散液評価、2-3-4 (b) マイクロスーパーキャパシタ開発と共同で、分散剤を使用しない高純度塗工CNT膜の開発を行った。その結果、二段階電気めっき法により塗工CNT膜の複合化に成功した(図 2.3.3-4)。塗工CNT膜は生産性に優れるため、CNT銅複合材の生産性は複合化の工程で決まるため1か月あたり作製できるシート状サンプルはCNTファイバーと同様に約5~8個である。よって最終目標での製造効率である「1cm四方のCNT銅シートを1か月あたり5枚以上提供できるようにする。」生産効率を達成した。

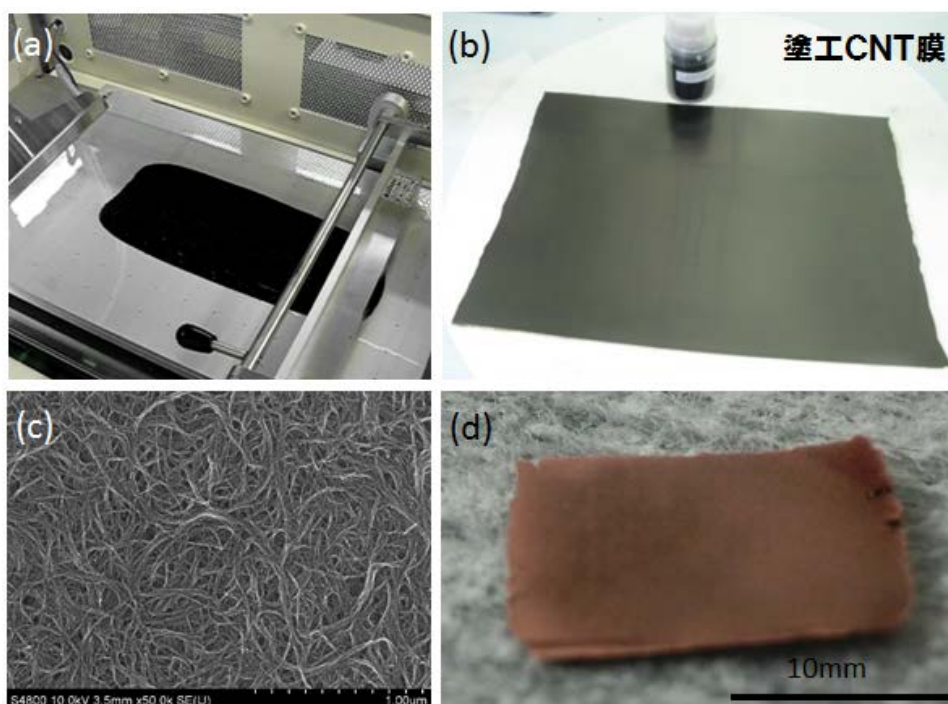


図 2.3.3-4 電気めっき法による塗工CNT膜と銅の複合化プロセス模式図

### (3) バインダレスCNT銅混合技術開発による通電焼結法でのCNT銅複合化

革新的金属複合材料として、通電焼結によりCNT銅複合材料作製するプロセス法を開発した。CNTと銅の通電焼結には、CNT分散液中で銅とCNTを分離せずに混合する技術の確立が必要である。そこで、CNTの解繊度が高く、銅がイオン化せずに安定して存在できる溶媒を使用したCNT分散液を開発した。またCNT分散液と銅を混合した後、CNTと銅を分離せずに溶媒を乾燥し、焼結用のモールドに高密度充填する必要がある。そこでC



N T銅混合分散液を真空脱気し、溶媒が完全に乾燥する直前の固形ペーストの状態成形機によりCNT銅ペレットを作製する方法を開発した。このような製造プロセスで作製したCNTと銅の分布が均一なCNT銅ペレットを用いることで、通電焼結によりCNT銅複合材料を作製することに成功し平成26年度の間目標である工業的量产手法での装置、プロセスの立ち上げ、CNT銅複合材の試作を達成した。

優れた電気特性を有する革新的なCNT-銅(Cu)複合材は、送電、自動車用等の莫大な需要が見込まれる。現状での試作手法は、めっき法により行っているが、市場ニーズに対応するためには、工業的な試作手法の確立が望まれている。工業的な試作手法としては、鑄造等によるマトリックスを溶融させる手法、焼結法等の固相で複合化させる手法があるが、溶融法の場合には、Cuの融点1080°C以上にする必要があり、CNTに損傷を与える可能性が有る。CNTの特性を最大限発揮させ、且つ工業的に優れた手法としては固相法が望ましいと考えられ、本研究開発においては、固相法の内、粉末冶金による焼結法を検討することとした。その焼結法には、HIP(Hot Isostatic Pressing; 熱間等方加圧)、HP(Hot Pressing; ホットプレス)、SPS(Spark Plasma Sintering; 放電プラズマ焼結法)等が存在するが、ほぼ全ての材料において、緻密な材料を成形可能なSPSで試作検討を実施した。SPSは、パルス状大電流を用いた焼結装置であり、例えば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いる。使用した装置の外観を図2.3.3-5および図2.3.3-6に示す。図2.3.3-5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2.3.3-6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2.3.3-7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要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に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言われている。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設計されていることが、SPS法の特徴の一つであり、通常の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 2.3.3-5 小型放電プラズマ焼結装置（SPS）外観  
（大阪府立産業技術総合研究所保有装置）

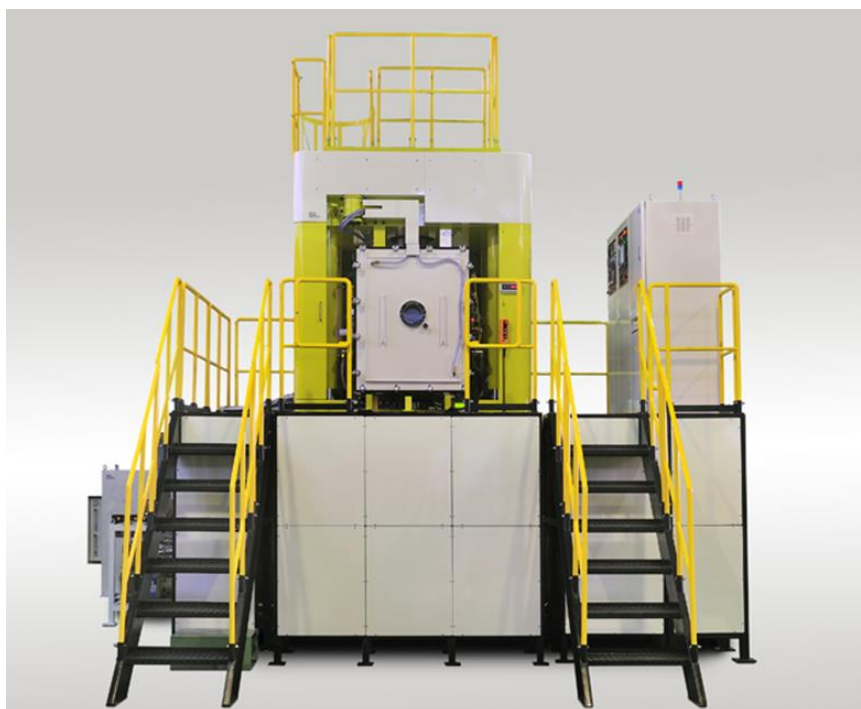


図 2.3.3-6 大型放電プラズマ焼結装置（SPS）外観（代表）

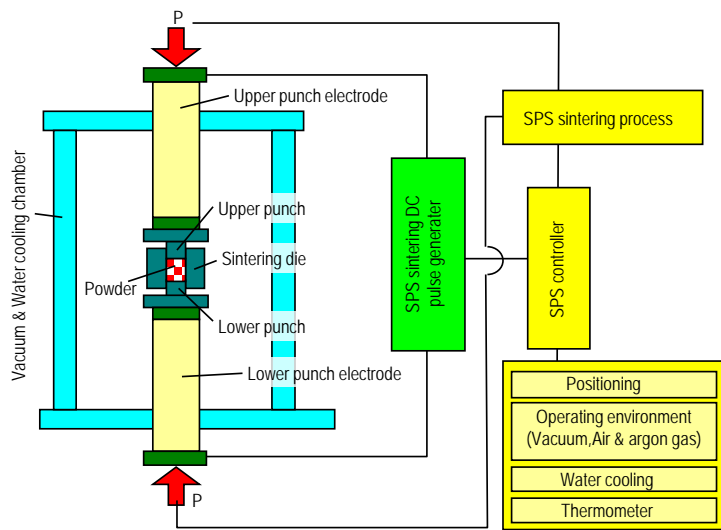


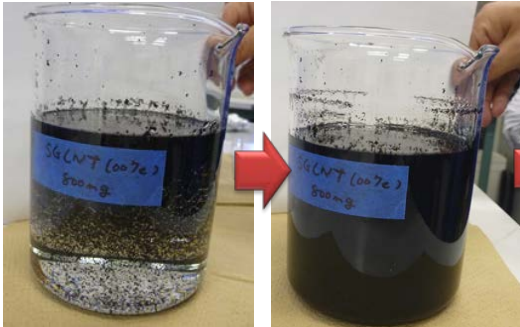
図 2.3.3-7 放電プラズマ焼結装置（SPS）構成概略図

原料に用いるCNTは、SG-CNTを適用した。CNTの分散は、専用の分散装置を用いて行った。図2.3.3-8に主要な分散装置である吉田機械興業ナノベイダーを示す。CNTの分散は、従来分散剤やバインダーを用いて、適切な分散状態を構成していたが、各種分散剤やバインダーによりCNT本来の性能が発揮できないとの報告があること、および僅かにでも分散剤等の残渣が存在すると、複合化時の加熱により残渣が気化し、ブリストア（膨れ）が発生すること等の問題がある。その問題に対処する為には、分散剤無しで、且つ最終的には完全に除去可能な溶媒のみでの分散技術の開発が必須である。本開発においては、それら課題に対処する為に、まず溶媒のみでのCNT分散技術開発を実施した。各種分散溶媒とSG-CNTの分散性を、徹底的に検討したところ、環状アルコール、多価アルコール、ジオール類、トリオール類がCNT分散に適することが明らかとなった。更に溶媒の安全性、除去性を、考量した結果、環状アルコール類が最適であることを新たに見出し、これを基にCNT分散を行うこととした。この溶媒を用いて、CNT分散プロセスの最適化検討を行った結果、図2.3.3-9に示すプロセスを確立することができた。これは、まずホモミキサーにより最適条件でプレ分散を行い、次にナノベイダーにより最適条件で本分散を行うことにより、最適な分散性、粘度等を有するCNT分散体を試作するプロセスである。これら技術は、CNT-Cu複合材開発に留まらず、TASCで実施しているCNTの塗工、紡糸等の研究開発へ一部展開した優れた技術であり、今後の応用展開も期待される。次にこの良好なCNT分散体を用いたマトリックス粉末との混合した焼結原料の試作工程を図2.3.3-10に示す。このプロセスは、まずCNT分散体とマトリックス粉末を混合し、溶媒を吸引ろ過にて除去し、原料をペレット状に成形して、最終乾燥を行う。次にその原料を焼結型への充填と進める。焼結原料の代表例を図2.3.3-11に示す。原料はペレット状の為、粉末状に比べて、非常に扱いやすい状態となっている。この焼結原料を所定の焼結型にセットして焼結の準備を行う。



図 2.3.3-8 CNT分散装置

1. プレ分散  
ホモミキサー (5000rpm, 10min)



2. 本分散  
ナノバイダー (100MPa, 1Pass)

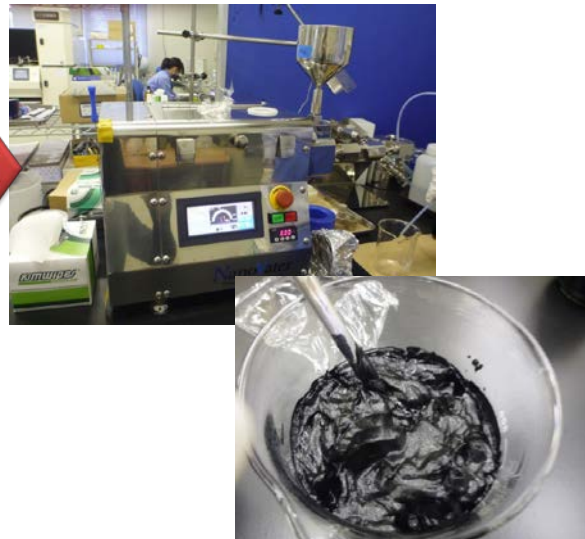


図 2.3.3-9 CNT分散プロセス



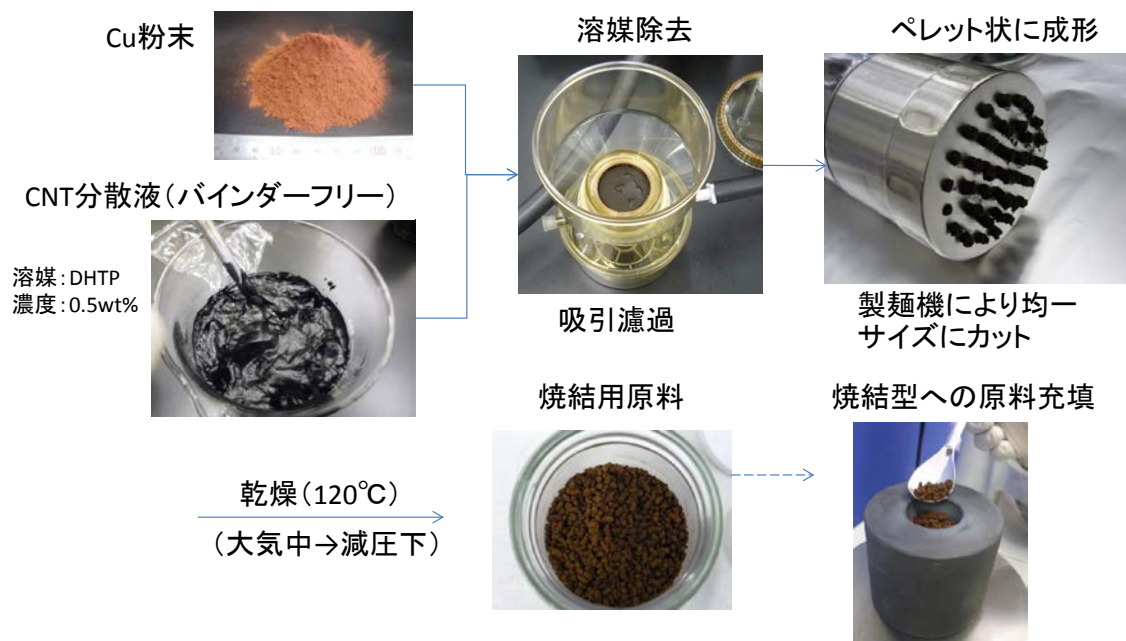


図 2.3.3-10 原料試作プロセス



図 2.3.3-11 焼結原料

使用した焼結型の代表例を図 2.3.3-12 に示す。(a)は直径 10 mm 小型サンプル用、(b)は直径 35 mm 小型サンプル用、(c)は 66×66 mm 中型サンプル用、(d)は 300×210 mm 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。なお、本試験では、直径 10 mm、直径 35 mm の小型サンプルと、66×66 の中型矩形サンプルを用いて評価を行った。

次に原料を充填した焼結型を S P S チャンバー内にセットして、焼結の準備を行った。チャンバー内部の状態を図 2.3.3-13 に示す。焼結は S P S のチャンバー内で行い、焼結雰囲気

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。Cuマトリックスの場合、焼結温度は800℃～900℃の間で、各サンプル構成に応じ、適切な条件を設定した。

試作は、まず直径10mmの小型サンプルで、複合化条件の最適化設定を行い、次に直径35mmのサンプルで緻密性等の確認を行い、最後に中型矩形サンプルで電気特性等の評価を行った。試作したサンプルの代表を図2.3.3-14と図2.3.3-15に示す。図2.3.3-16は直径10mmの小型サンプルを、図2.3.3-15は矩形の中型サンプルの試作例である。非常に緻密な焼結体が完成しており、CNT複合材の試作手段としては有効であることを確認することができた。以上により、平成26年度の目標「革新的金属複合材料として、焼結法HIP (Hot Isostatic Press) 法により、工業的量产可能な製造法で、CNT銅複合材料を開発するための装置・設備を立上げ、CNT銅複合材料を試作する。」を達成することができた。



(a) 小型サンプル用 (φ10 mm)



(b) 小型サンプル用 (φ35 mm)



(c) 中型サンプル用 (66×66)



(d) 大型サンプル用 (300×210)

図 2.3.3-12 焼結型(代表)

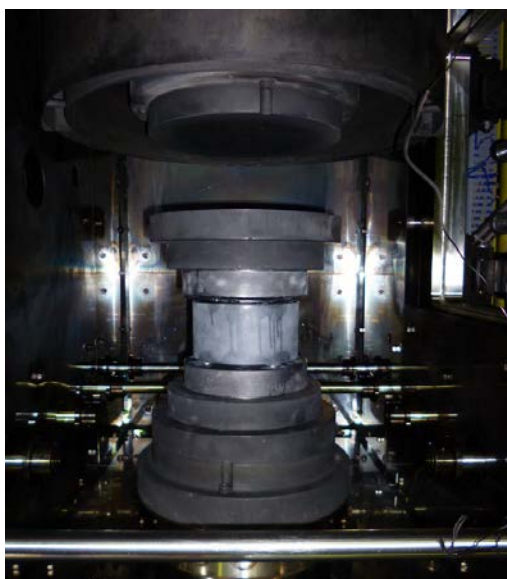


図 2.3.3-13 チャンバー内部 (代表)

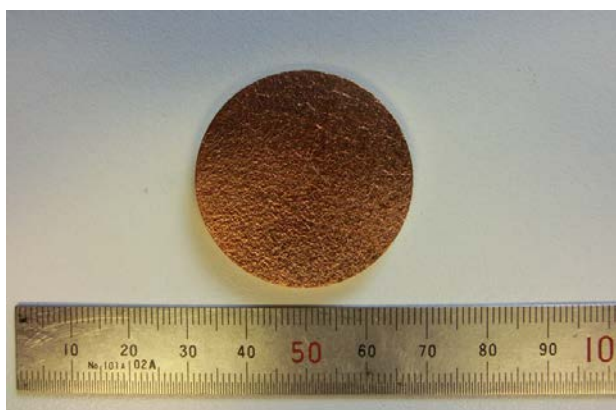


図 2.3.3-14 小型サンプル (直径 10 mm)

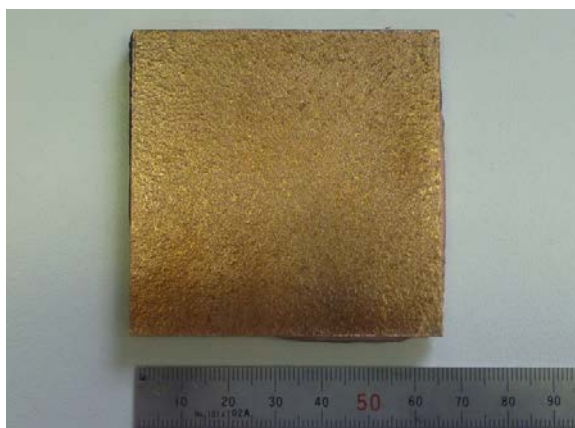


図 2.3.3-15 矩形サンプル (66×66 mm)



焼結プロセスの量産性確認として、大型SPSを用いて、最適化試験とその評価を実施した。図 2.3.3-16 に使用装置の外観を、図 2.3.3-17 にチャンバー内模式図を、図 2.3.3-18 に焼結型の外観を示す。使用装置は、バッチ式連続型SPS装置であり、焼結炉は予熱室、本焼結室、冷却室の3室から構成され、焼結プロセスはその順番で工程を進めることとなる。すなわち、原料を装填された焼結型の1バッチ目は、まず予熱室に入って予熱され、その後本焼結室へ移動し、本焼結を行う。1バッチ目が本焼結室へ移動した後に、2バッチ目が予熱室に入る。1バッチ目の本焼結が終了すると、冷却室に移動してサンプルの性能が劣化しないよう圧力を加えながら冷却を行う。1バッチ目が冷却室に移動後、2バッチ目は予熱室から本焼結室へ移動し、2バッチ目と同様に3バッチ目が予熱室に移動する。1バッチ目の冷却が完了すると、炉内から搬出され、焼結体を焼結型から取り出す。以後、この作業が繰り返し行われることとなる。本試験においては、1バッチでの各室でのプロセス条件を最適化し、その所要時間を計測することにより、バッチ式連続における生産性を確認することにより、評価を行うこととした。



図 2.3.3-16 大型SPS装置外観

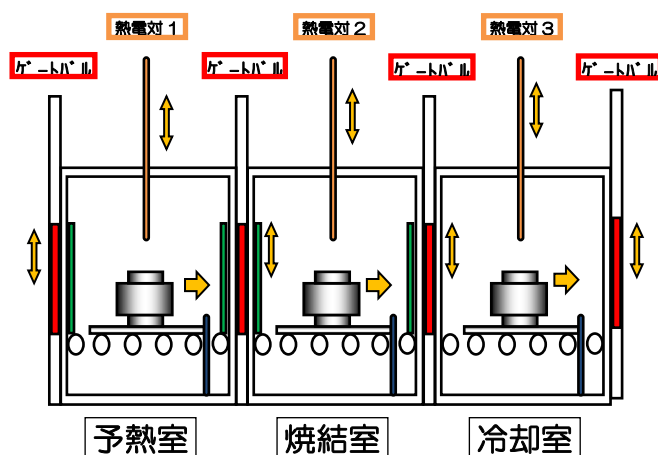


図 2.3.3-17 大型SPSチャンバー内模式図



図 2.3.3-18 焼結型代表

焼結原料は、前項までと同様、SG-CNTとアルミニウムまたは銅をマトリックスとしたCNT複合材の試作を行った。

まずアルミニウムマトリックスについて、図 2.3.3-19 に現状と目標とするプロセスを示す。図 2.3.3-20 は最適条件設定後の焼結チャートである。その結果、1 サンプルの試作時間は 8hr となり、その内本焼結室での焼結時間は 5hr となった。これにより連続的に生産した場合、1 日あたりの生産数量は 4 個以上となり、目標の 3 個/日の生産性を確保することが可能となった。

次に銅マトリックスについて、図 2.3.3-21 に現状と目標とするプロセスを示す。図 2.3.3-22 は最適条件設定後の焼結チャートである。銅はアルミニウムに比べ、焼結温度が高く、昇温に時間を有することが懸念されたが、条件の最適化とSPSの優れた昇温特性により、アルミニウムと同様のプロセス時間を確保することが可能となった。その結果、1 サンプルの試作時間は 8hr となり、その内本焼結室での焼結時間は 5hr となった。これにより連続的に生産した場合、1 日あたりの生産数量は 4 個以上となり、目標の 3 個/日の生産性を確保することが可能となった。

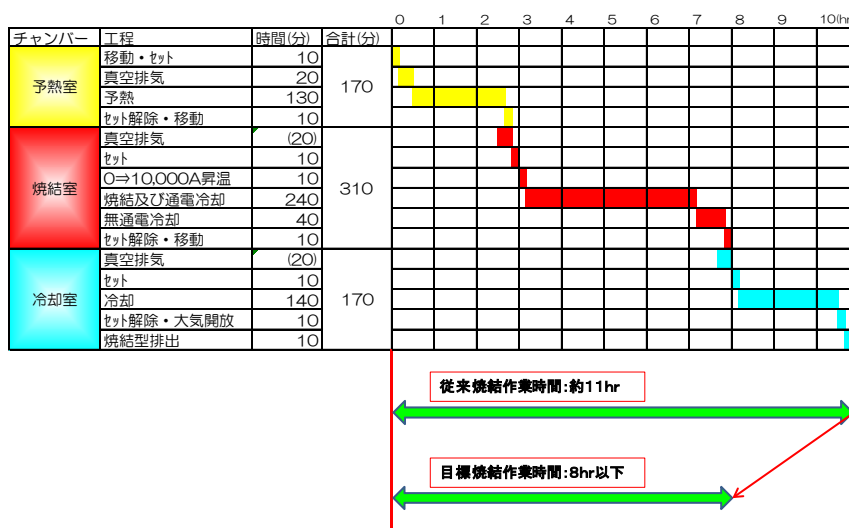


図 2.3.3-19 焼結プロセスターゲット（アルミニウムマトリックス）

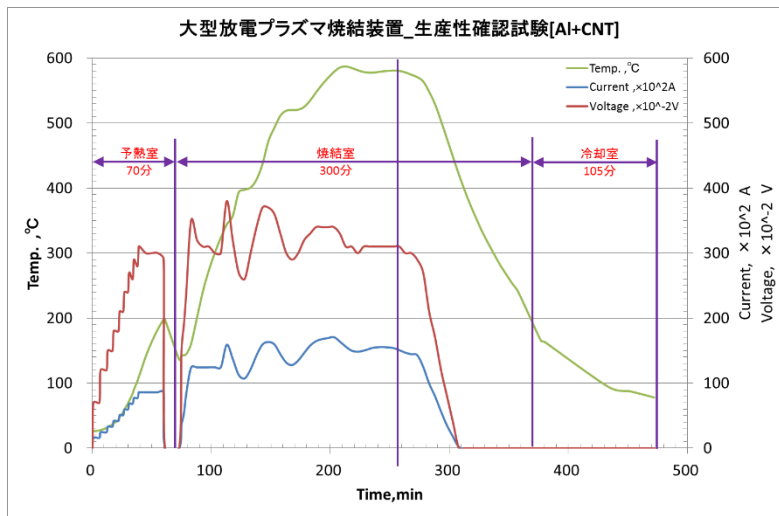


図 2.3.3-20 最適化後焼結チャート (アルミニウムマトリックス)

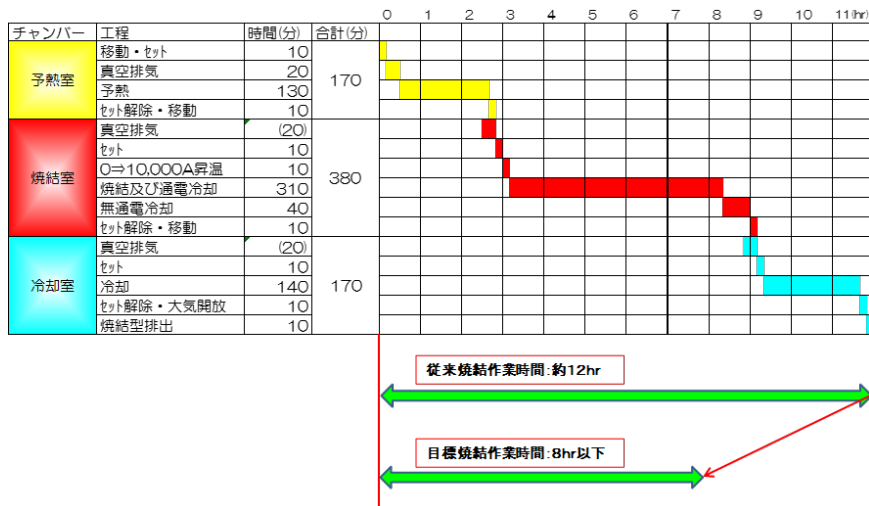


図 2.3.3-21 焼結プロセスターゲット (銅マトリックス)

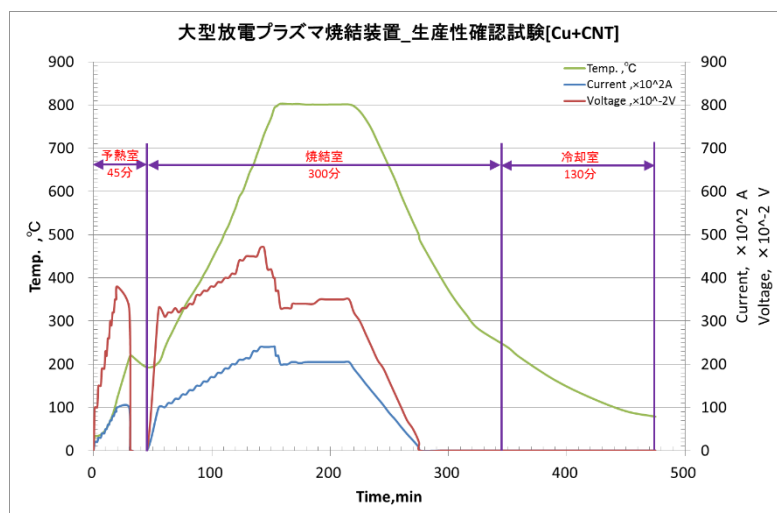


図 2.3.3-22 最適化後焼結チャート (銅マトリックス)

焼結後サンプルについて、図 2.3.3-23 にアルミニウムマトリックスを、図 2.3.3-24 に銅マトリックスの代表的なサンプルを示す。いずれのサンプルも十分に焼結が出来ており、本プロセスの有効性を確認することができた。

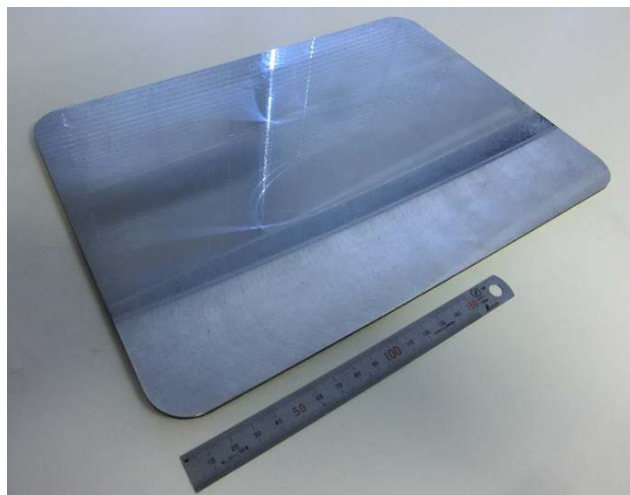


図 2.3.3-23 焼結後サンプル例(アルミニウムマトリックス)



図 2.3.3-24 焼結後サンプル例(銅マトリックス)

以上により、目標「大型放電プラズマ焼結装置（SPS）を用い、CNT複合材料の量産性確認を行う。目標は3個/日とする。」に対して、SPSにより、CNT-複合材を4個/日以上を試作するプロセスを開発し、目標を達成することができた。今後の課題としては、市場のコスト要求は当初想定よりも急速に進んでおり、一般産業用途へ本プロセスを投入する為には、本成果の更に数倍の生産性向上が必要であり、装置メーカーとも協力して、革新的な生産プロセスの構築が必要であると考えられる。

#### (4) CNT銅複合材の押出成形加工

CNT-銅(Cu)複合材は、最終的にワイヤーハーネス等の使用が考えられるため、線材の試作を検討した。線材の試作は、従来粉末冶金法の技術を活用し、押出加工を用いることとした。押出加工は、北海道大学の装置を用いて実施し、装置に使用制限があるため、まず実績のあるアルミニウムマトリックスを用いて成形性を確認し、その後、銅マトリックスへと進めることとした。

原料は前項と同様に、溶媒のみで分散したSG-CNTを用い、これをアルミニウム、または銅と混合を行い、乾燥・ペレット状にした原料を用いた。押出加工の装置、概要を図2.3.3-25に示す。押出方向は、図に示すように、荷重方向と成形方向が逆方向に成形される間接押出法を用いた。図2.3.3-26にアルミニウムをマトリックスとするCNT複合材の押出加工後サンプルを示す。成形は十分に可能であり、緻密な線材の試作を行うことができた。

次に銅マトリックスの押出加工試験を実施した。銅はアルミニウムと異なり、複合化温度、圧力が高い為、初回試作試験では装置の破損を発生した。これら解決の為、新たにアルミニウムをスキン層として、銅を押出加工することにより、低温・低圧で押出加工を行うことが可能となった。更に本手法では、装置の負荷を低減する為に、荷重方向と成形方向が同一の直接押出手法を採用した。今回開発した技術の概要を図2.3.3-27に示す。本手法で試作したサンプルの割断後断面を図2.3.3-28に示す。非常に緻密な組織を有するCNT複合材の線材試作が可能となった。

なお、上記での課題として、CNT含有量は1wt%迄が限界であったが、プレ成形としてSPSを用いてペレット化し、その後に押出加工を行うことにより、目標とするCNT含有量を有するCNT複合材の成型が可能となった。

以上により、平成27年度の目標である「革新的金属複合材料として、焼結法、HIP法により延伸加工が可能な機械的特性を有するCNT銅複合材料を開発し、延伸加工による線材を試作する。」は達成することができた。

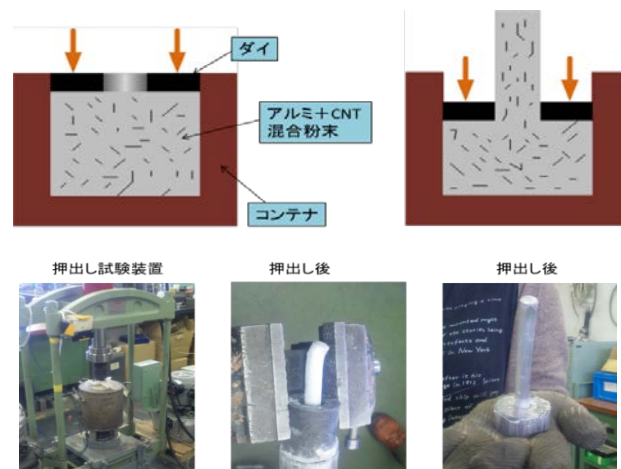


図 2.3.3-25 熱間押出試験による複合化試験（北海道大学にて実施）



図 2.3.3-26 アルミニウムマトリックスの押出加工成形サンプル

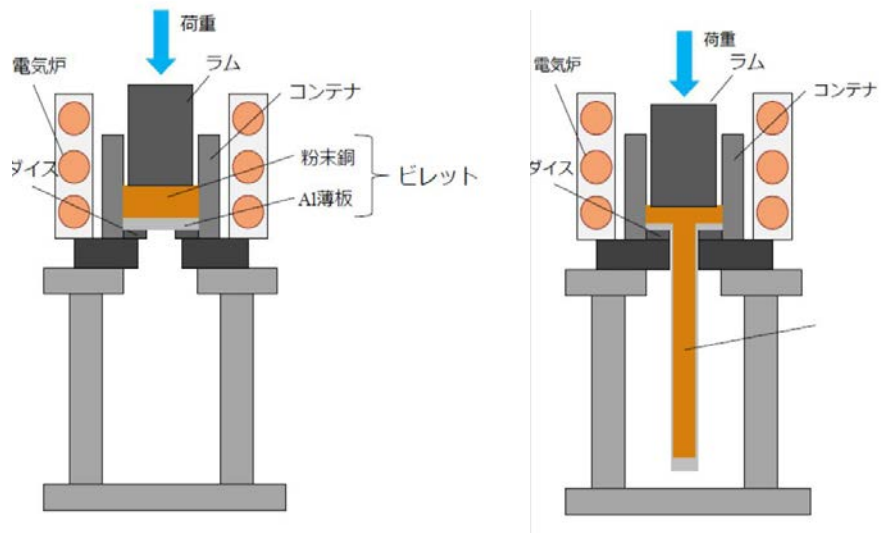


図 2.3.3-27 改良押出加工手法

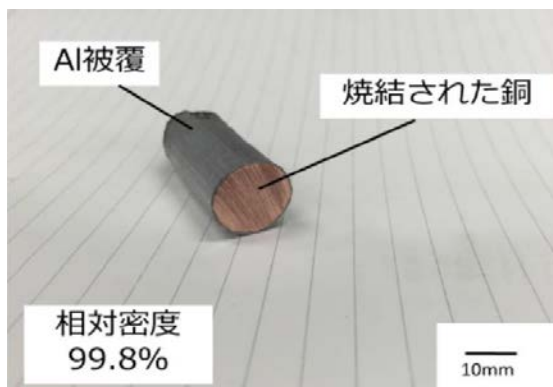


図 2.3.3-28 銅マトリックスの押出加工成形サンプル



工業的量产に適したCNT銅複合材の線形加工技術について検討するため、通電焼結に用いたのと同様のCNT銅前駆体を用いた押出成形加工法について検討した。

#### 【実験方法（銅—炭素繊維複合材料）】

銅粉末(粉末粒径 1  $\mu\text{m}$ , 21  $\mu\text{m}$ , 45  $\mu\text{m}$ )、炭素繊維( $\phi$ 10  $\mu\text{m}$ ×150  $\mu\text{m}$ )からなる混合粉末を室温、大気中で395 MPaで加圧して圧粉体とした。その圧粉体に対し、SPSを施し焼結体とした。SPSは昇温速度14.8°C/s、900°C、10 MPa、1時間保持の条件で行った。その焼結体、または未焼結の圧粉体を押出用ピレットとし、加工率92%の条件で熱間押出を行った。押出温度は低温、高温の2通りとし、低温押出は480°C、395 MPaで、高温押出は800°C、215 MPaで行った。混合粉末の組成は炭素繊維0~25 vol.%とした。押出された複合材料に対し、光学顕微鏡による組織観察、レーザーフラッシュ法を用いた熱伝導率測定を行った。

#### 【実験方法（銅—CNT複合材料）】

TASCより提供された銅—CNT混合粉末圧粉体に対しSPSを施し焼結体とした。SPSは昇温速度14.8°C/s、900°C、10 MPa、1時間保持の条件で行った。その焼結体を押出用ピレットとし、加工率92%の条件で熱間押出を行った。熱間押出は480°C、500 MPaの低温押出、800°C、215 MPaの高温押出の2条件で行った。混合粉末の組成はCNT0.5, 1.0, 2.0 wt.%とした。押出された複合材料に対し、光学顕微鏡による組織観察、レーザーフラッシュ法を用いた熱伝導率測定を行った。

#### 【結果（銅—炭素繊維複合材料）】

低温押出においては、ピレットの強度及びピレットとダイス間の摩擦力のため、押出ができなかった。しかし、ピレットとダイス間に純アルミニウムの薄板を設置して押出すことで、アルミニウムが潤滑剤として機能し、480°C、395 MPaの条件下でピレットを押出すことに成功した(図2.3.3-29)。作製された複合材料を押出方向に対し平行に切り出して(図2.3.3-31, 32, 34)断面を観察したところ、押出方向に炭素繊維が配向していることが明らかとなった(図2.3.3-33)。作製された複合材料の押出方向の熱伝導率は、炭素繊維をより多く含むほど上昇した。低温押出においては、使用した銅粉末径が45  $\mu\text{m}$ の場合には健全な成型体を得られたのは炭素繊維10 vol.%までであったが、原料の銅粉末径を1  $\mu\text{m}$ に変更したことで、炭素繊維15 vol.%まで健全な成型体を得られた。これは、より微細な銅粉末を使用することで、炭素繊維の凝集によって発生する気孔を充填できたためであると考えられる。

一方、高温押出(図2.3.3-30)においては、炭素繊維25 vol.%まで健全な成型体を得られた。炭素繊維20 vol.%までは未焼結の圧粉体を押出すことで相対密度99.0%以上の緻密かつ熱伝導率の高い複合材料(図2.3.3-35, 36, 37)が得られた。しかしながら、炭素繊維



維 25 vol.%では相対密度が96.0%となり、熱伝導率は炭素繊維 20 vol.%の複合材料よりも低い値を示した。炭素繊維 25 vol.%の混合粉末圧粉体に対しSPSを施して焼結体とし、その焼結体を押出すことで相対密度99.0%の緻密な複合材料が得られ、熱伝導率は今回作製した複合材料の中で最高値の約  $500 \text{ WK}^{-1} \text{ m}^{-1}$  を示した (図 2.3.3-38)。

#### 【結果 (銅—CNT複合材料)】

作製された複合材料を押出方向に対し平行に切り出して断面を観察したところ (図 2.3.3-39, 40、CNT集合体の黒い針状組織が押出方向に配向している様子が観察された。一方で、幅が数十  $\mu\text{m}$  程度のCNT凝集体も多く観察された。CNT 0.5 wt.%では純銅と比較して若干の熱伝導率上昇がみられたが、CNT 1.0, 2.0 wt.%では純銅と比較して大幅な熱伝導率低下がみられた (図 2.3.3-41)。CNT 0.5, 1.0, 2.0 wt.%すべてにおいて、低温押出よりも高温押出で作製した複合材料の方が高い熱伝導率を示した。これは押出温度をより高温にすることで押出圧力が低下し、押出中のCNTの損傷を低減できたためだと考えられる。

#### 【今後の展望】

銅—炭素繊維複合材料に微量のCNTを添加して炭素繊維同士をCNTで架橋し、より熱伝導率の高い複合材料の作製を試みる。

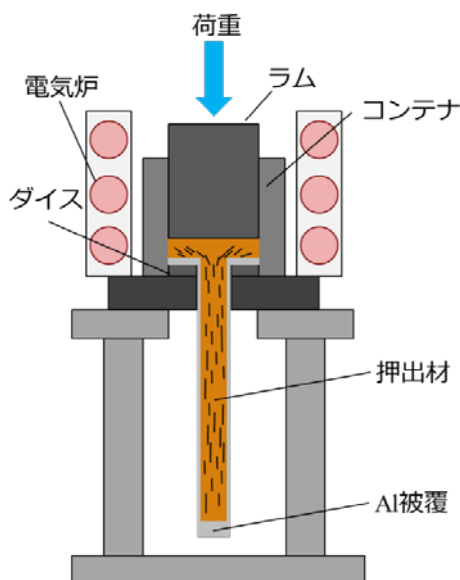


図 2.3.3-29 押出装置模式図 (低温押出)

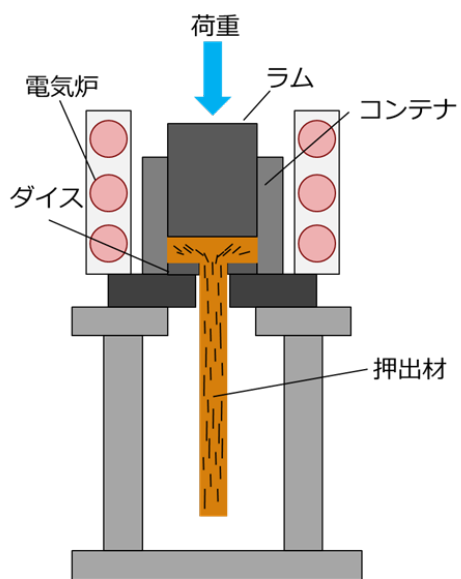


図 2. 3. 3-30 押出装置模式図 (高温押出)



図 2. 3. 3-31 低温押出後ビレット (Al 潤滑剤なし)

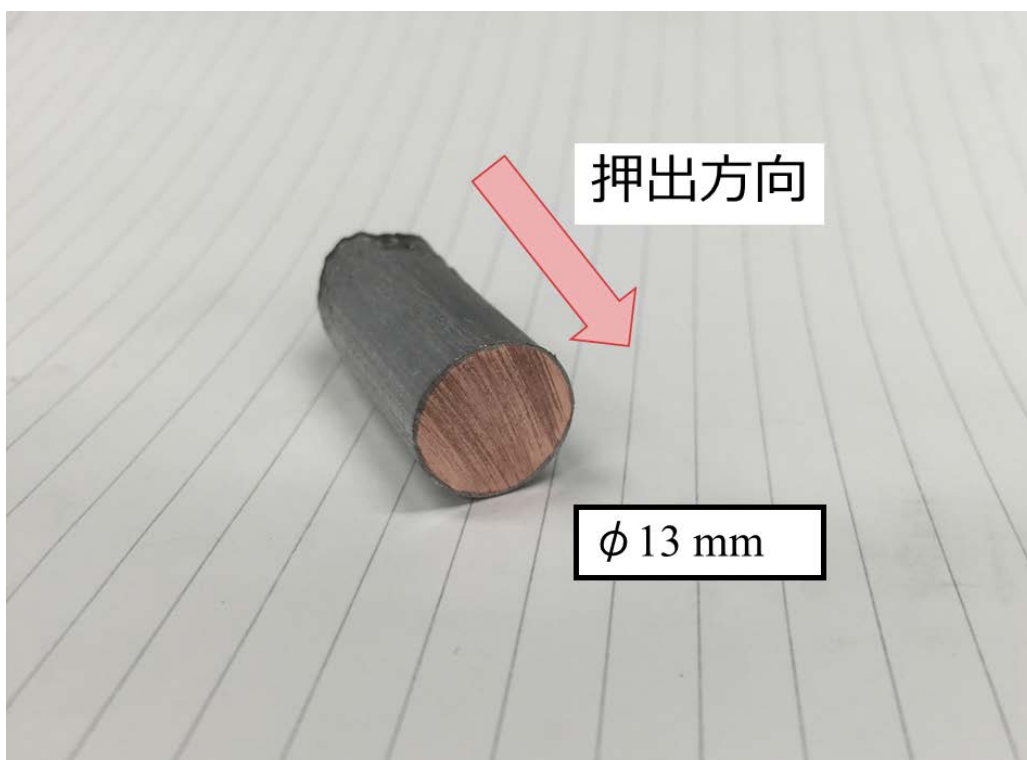


図 2.3.3-32 低温押出押出材 (Al 潤滑剤あり)



図 2.3.3-33 押出材組織写真 (低温押出, 炭素繊維 10 vol.%, 使用銅粉末径 45 μm)

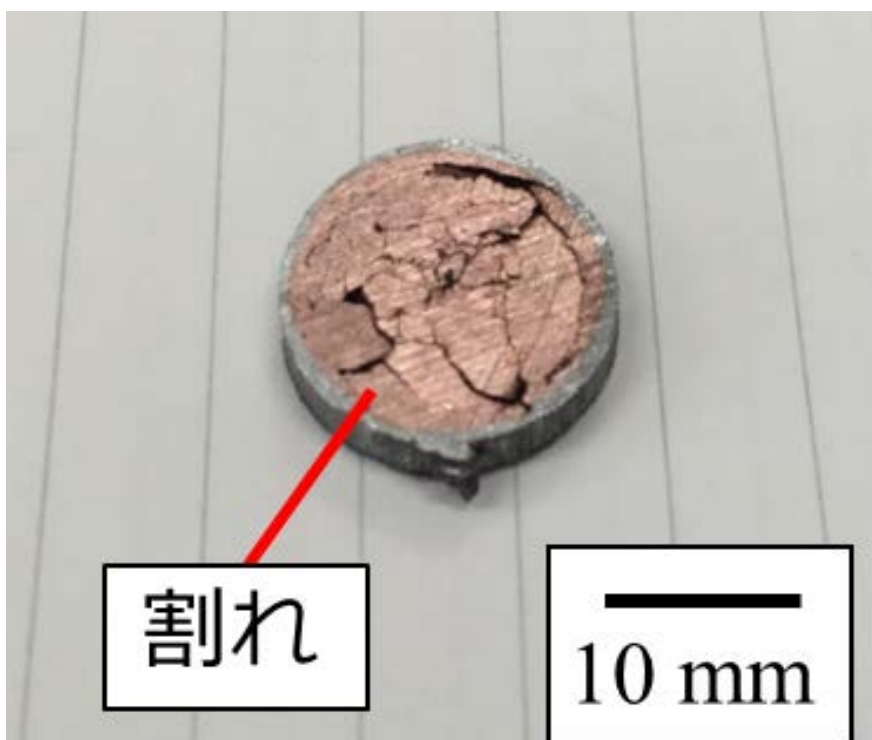


図 2.3.3-34 押出材断面写真（低温押出，炭素繊維 15 vol. %，使用銅粉末径 45  $\mu\text{m}$ ）

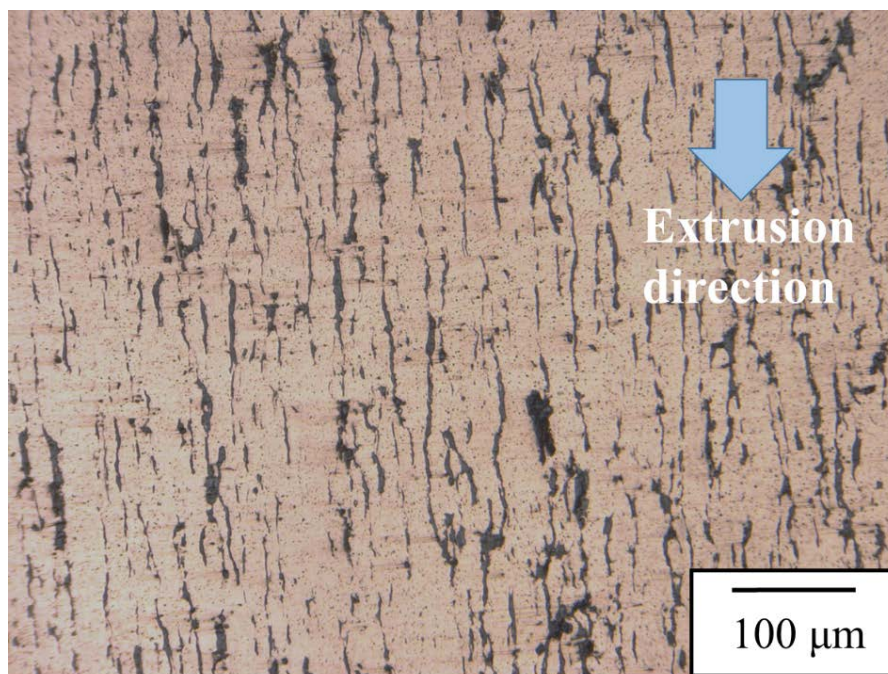


図 2.3.3-35 押出材組織写真（高温押出，炭素繊維 20 vol. %，使用銅粉末径 21  $\mu\text{m}$ ）



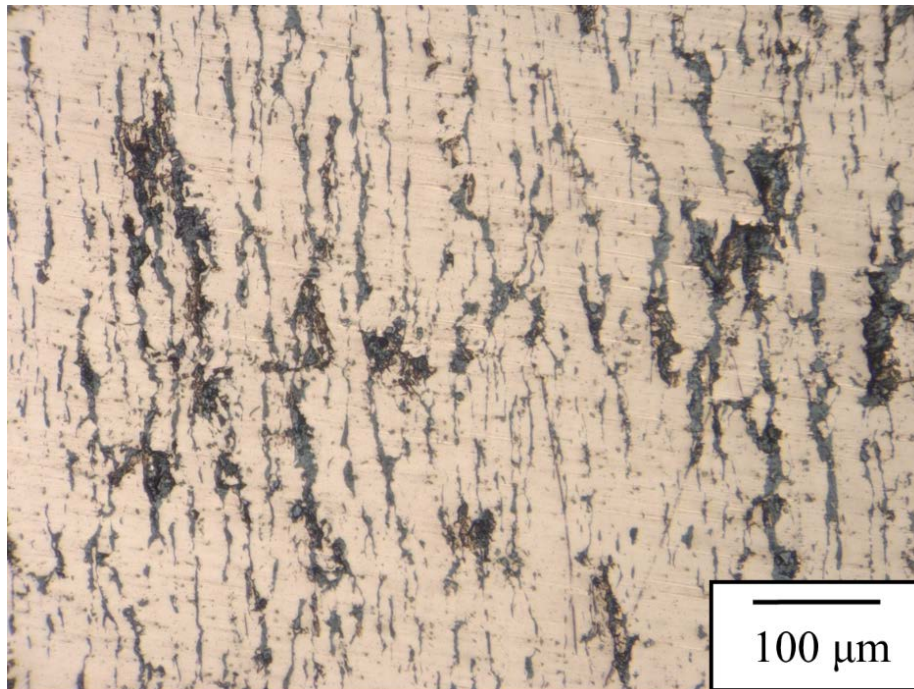


图 2.3.3-36 押出材組織写真 (高温押出, 炭素纖維 25 vol.%, 使用銅粉末径 21 μm)

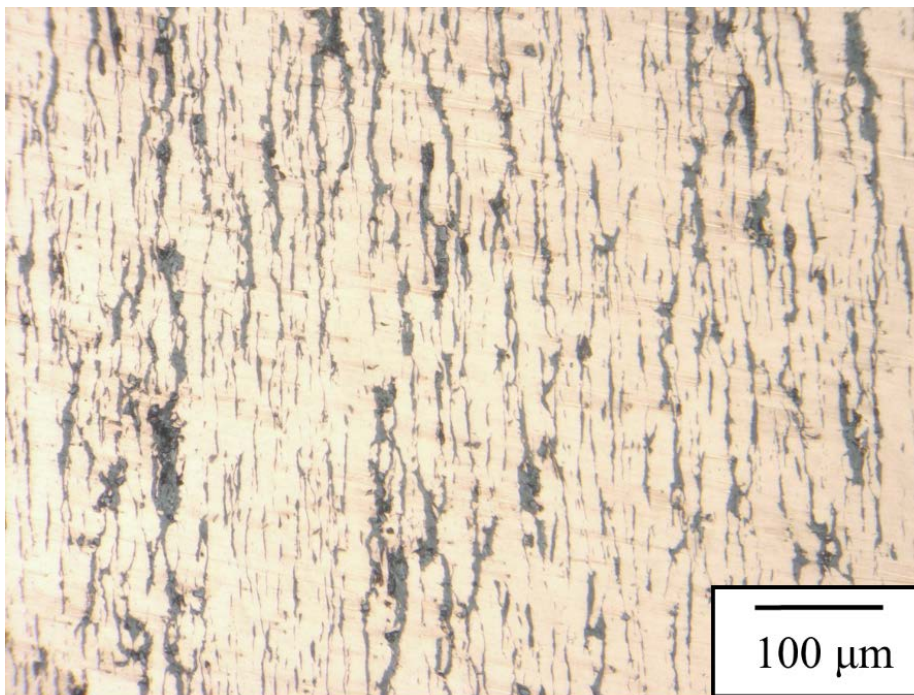


图 2.3.3-37 押出材組織写真 (高温押出, 炭素纖維 25 vol.%, 使用銅粉末径 21 μm)  
S P S 焼結体押出

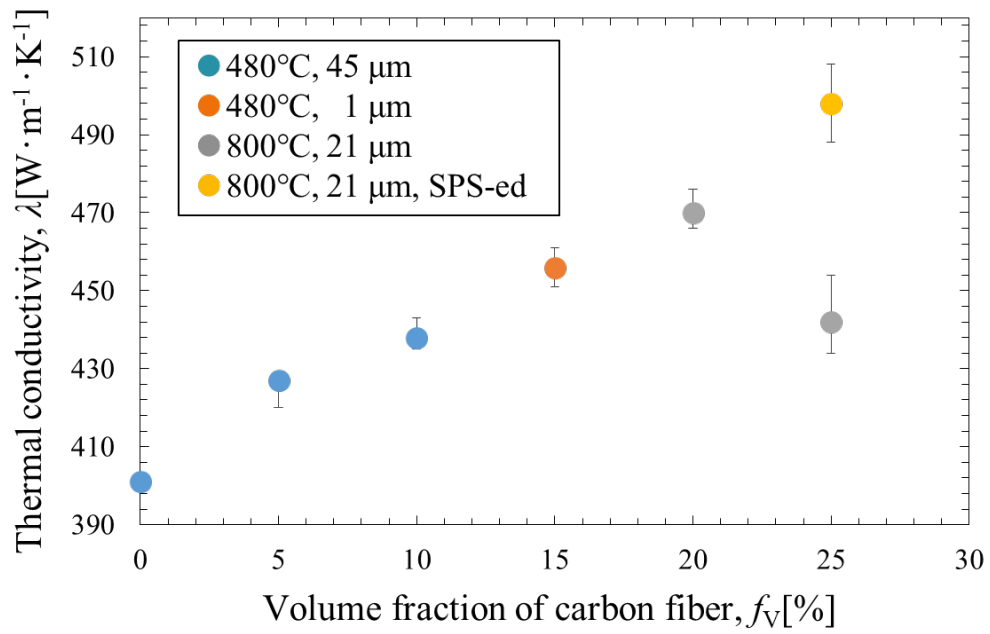


図 2.3.3-38 銅—炭素繊維複合材料 熱伝導率グラフ

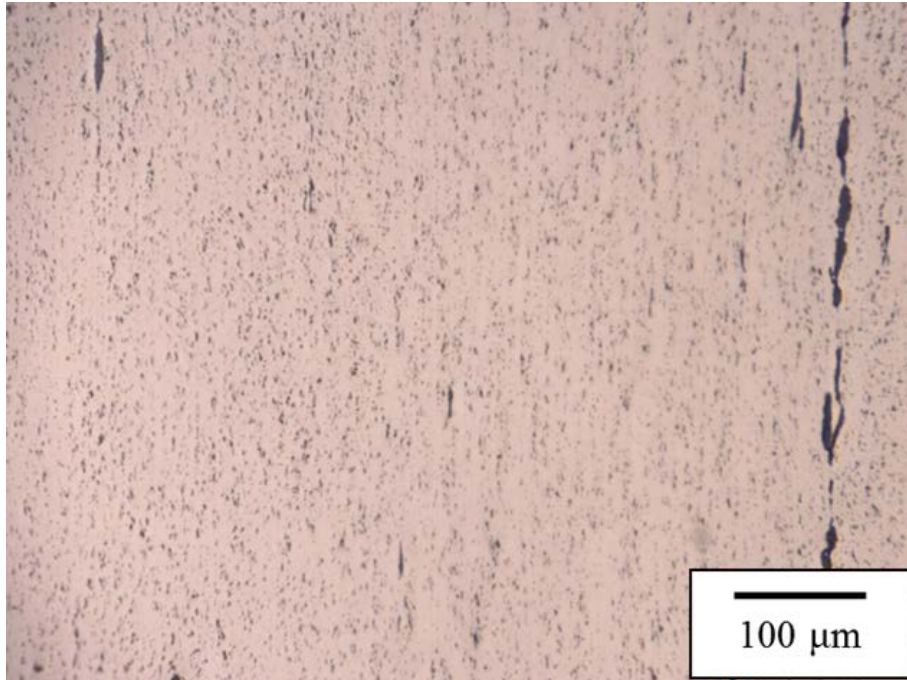


図 2.3.3-39 銅—CNT 複合材料組織写真 (CNT 1 wt.%, 低温押出)

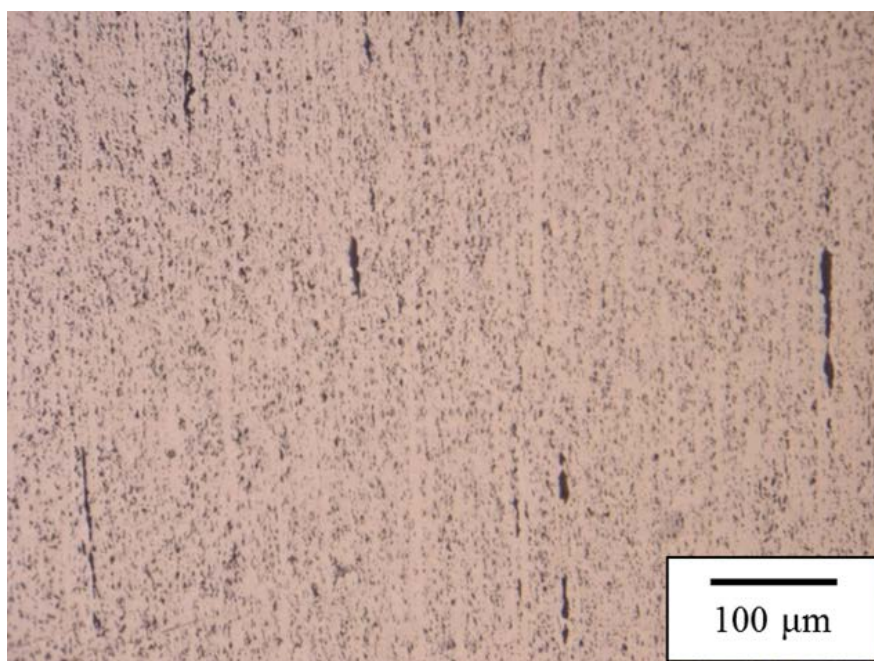


図 2.3.3-40 銅—CNT 複合材料組織写真 (CNT 1 wt. %, 低温押出)

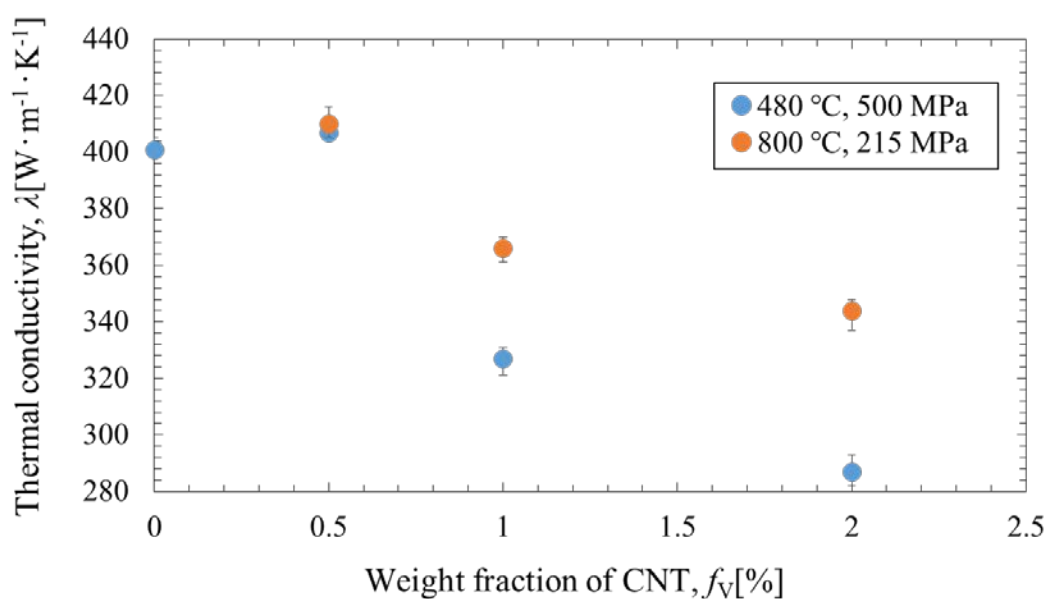


図 2.3.3-41 銅—CNT 複合材料 熱伝導率グラフ

(5) CNTと銅等金属材料またはセラミックスをマトリックスとした複合材料の開発

【成果要約】

SG法により合成された単層CNTの分散液を用いて、アルミナセラミックスをマトリックスとしたCNT複合材料を開発した。焼結雰囲気としてArガス雰囲気を導入すること



により、高圧での加圧焼結技術を用いずに比較的高密度で導電率の高いCNT/アルミナ複合セラミックスの作製に成功した。作製したCNT複合セラミックスはCNT添加量 0.5 wt%において、かさ密度  $3.74 \text{ g/cm}^3$ 、導電率  $5.7 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$  を示した。

#### (5)-1 セラミックスとの複合化プロセスがCNTに及ぼす影響の評価

CNTの特性を十分に発揮させた複合材料の開発のためには原料に対して分散/混合処理を施すことが必要となるが、その過程でSGCNTが損傷を受け、単層CNT本来の特性が発現できないという問題が懸念される。そこで、複合材料作製の各種プロセスがCNTに及ぼす影響を評価し、CNT/セラミックス複合材料の作製に適したプロセスの検討を行った。具体的には、光学顕微鏡やSEMを用いたCNT分散状態の観察、CNTのラマンスペクトルの取得によるG/D比の評価、などを行った。

一例として、熱処理前後のSGCNTのG/D比の変化を図 2.3.3.42 に示す。今回用いたセラミックスとの複合化で想定される  $1000^\circ\text{C}$ 以上の温度での熱処理後のSGCNTのG/D比の値は、熱処理前のSGCNTのG/D比と比較して、増加する傾向が見られた。この結果から、SGCNTと複合化するセラミックスとの反応を考えなければ、セラミックスを焼結する温度での熱処理ではCNTの結晶性を改善する方向に働くことが確認できた。

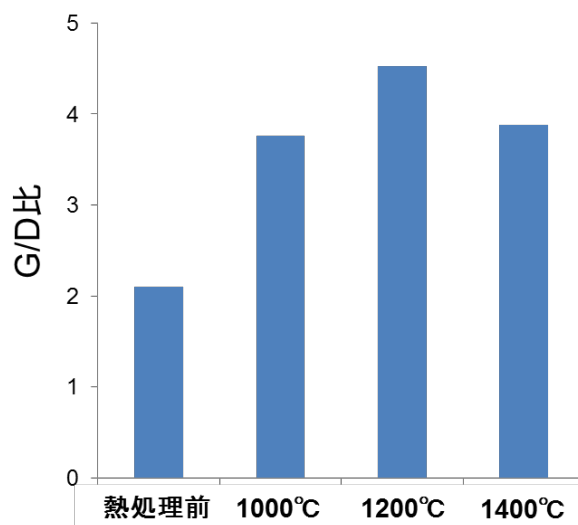


図 2.3.3-42 SGCNTの熱処理温度でのG/D比変化

#### (5)-2 放電プラズマ焼結(SPS)を用いて緻密なCNT/アルミナ複合セラミックスの作製達成

高品質なセラミックス基複合材料の条件の一つとして、高い相対密度を持つ緻密体であることが挙げられる。SPS法は加圧焼結法であることから緻密体の合成に有効であり、さらに直流パルス通電法を用いたハイスピード焼結が可能であることからCNTとセラミックスの反応を抑えることが可能である。緻密なCNT/セラミックス複合材料を試作するため、原料粒子径の異なる種々のアルミナ原料粉を用いてSPS法によるCNT/アルミナ複

合セラミックスの合成を試みた。表 2.3.3-1 に SPS 法で作製した CNT/アルミナ複合セラミックスの相対密度と導電率についてまとめたものを、図 2.3.3-43 に焼結後の複合セラミックスの SEM 像を示す。表 2.3.3-1 より、0.5 wt% CNT 添加の条件において、いずれの原料粉を用いた場合でも相対密度 97%以上の緻密な CNT/アルミナ複合セラミックスを得ることに成功した。また導電率については最大で  $2.1 \times 10^{-1}$  S/cm を示した。

表 2.3.3-1 SPS法で作製した 0.5 wt% CNT 添加/アルミナ複合セラミックスのまとめ

試料名	原料粉粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	焼結後粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	相対密度 (%)	導電率 (S/cm)
A-12	50	5	99	$1.3 \times 10^{-2}$
160SG	0.4	1	97	$1.7 \times 10^{-1}$
TM-DAR	0.1	10	98	$2.1 \times 10^{-1}$

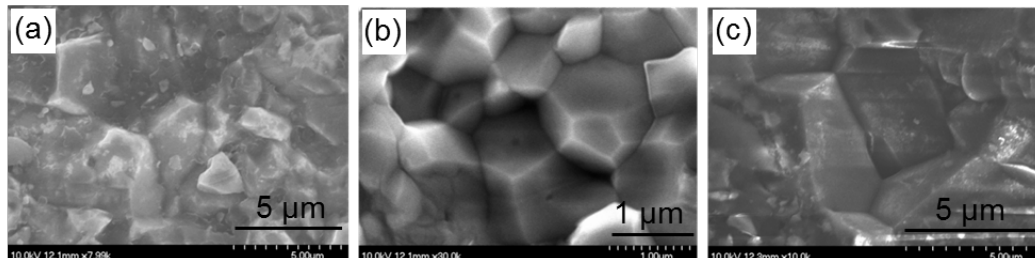


図 2.3.3-43 0.5wt% CNT 添加/アルミナ複合セラミックスの SEM 像  
(a)A-12, (b)160SG, (c)TM-DAR

#### (5)-3 雰囲気制御炉を用いての緻密な CNT/アルミナ複合セラミックスの作製達成

SPS 法やホットプレス法などの加圧焼結法はセラミックス緻密体の作製に有効であるが、試料形状の制限や製造コストなど生産性の面で不利である。そこで、加圧焼結を用いずに雰囲気制御のみで緻密な CNT/アルミナ複合セラミックスを合成するため、雰囲気制御炉を用いての合成を試みた。原料の選択や熱処理雰囲気、熱処理温度等の焼結条件を制御することで、CNT の分解やアルミナとの反応を抑制した緻密な CNT/アルミナ複合セラミックスを得ることに成功した。表 2.3.3-2 に添加量を変えて作製した CNT/アルミナ複合セラミックスの相対密度と導電率を示す。作製した複合セラミックスは 0.5 wt% CNT 添加の条件で、相対密度 94%、導電率  $5.7 \times 10^{-2}$  S/cm を示した。

表 2.3.3-2 雰囲気制御炉で作製したCNT/アルミナ複合セラミックスのまとめ

CNT添加量 (wt%)	相対密度 (%)	導電率 (S/cm)
0.25	95	$2.2 \times 10^{-2}$
0.5	94	$5.7 \times 10^{-2}$
1.0	86	$1.9 \times 10^{-1}$
1.5	79	$2.9 \times 10^{-1}$

### 3) 成果のまとめと今後の展開

(1) 混合や焼結等のセラミックスとの複合化プロセスがCNTの結晶性に及ぼす影響やCNTの分散状態についての知見が得られ、CNT/セラミックス複合材料の作製に適したプロセスを検討した。

(2) 焼結にSPS法を用いることで、CNTを0.5 wt%添加した条件で相対密度97%以上の緻密なCNT/アルミナ複合セラミックスを得ることに成功した。また、導電率については最大で $2.1 \times 10^{-1}$  S/cmを示した。

(3) CNTを0.5 wt%添加した条件で加圧焼結プロセスを用いずに雰囲気制御のみで緻密なCNT/アルミナ複合セラミックスを合成することに成功した。作製したCNT複合セラミックスは相対密度94%、導電率 $5.7 \times 10^{-2}$ を示した。

#### (今後の展開)

今回の研究で、CNTとセラミックスの複合化プロセスについて一定の知見が得られ、緻密なCNT/アルミナ複合セラミックスの合成方法について確立できたが、分散性の改善など解決すべき課題はまだ多くある。今後、分散プロセスの改善によりアルミナ複合セラミックスの更なる特性向上を試みるとともに窒化ケイ素やジルコニア等、他のセラミックス材料との複合化への展開を図る。また、用途を複合セラミックスに限定せず、SGCNTの高い比表面積を活かした他の応用用途を引き続き検討していく。

#### (実用化、事業化の見通しについて)

高品質な単層CNTをセラミックスに均一分散させることにより、微量添加でも高い導電性や摺動性を発現するCNT/セラミックス複合材料を開発する。単層CNTを微量添加したCNT複合材料は母材セラミックスの特性を変化させずに、高い導電性や摺動性等のCNTが持つ特性を付与できる可能性がある。例えば、CNTの持つ高い導電性と母材セラミックスの特性を活かした応用例として、優れた機械的特性や耐熱性、耐食性を持つエンジニアリングセラミックスに単層CNTを分散させて導電性を付与することで、過酷環境でも使用できる導電性電波吸収材料や、微量のCNT添加で導電性を付与することで、母材の特性を維持しつつ、放電加工技術を加工の難しいエンジニアリングセラミックスに適応、等

の用途展開が考えられる。

上記の応用例を実現するためには、CNTの添加量が微量でも導電性を十分に複合材料に発現させることが必須である。単層CNTは種々のCNTの中でも高い導電性を持つことが知られており、また、SGCNTは高い比表面積を持つことから導電性パスの形成に有利であることから、SGCNTを添加した複合セラミックスは少量添加条件での導電性の発現に有利であると予想される。

微量添加でも単層CNTの持つ優れた特性を複合材料に発現させるためには、母材中のCNTの分散状態が重要である。しかしながら、母材との混合方法や焼結条件によってはCNTの構造が損傷、破壊され優れた特性を発揮する事が出来なくなる。そのため、単層CNTの優れた特性を損なうことなく、母材セラミックスにCNTを均一分散させる技術の開発を今後の研究課題の重要な一つとして進めていく。これまでに進めてきたCNT/セラミックス複合材料に関する研究成果は学会等での発表を行うことにより技術普及に努めていく。また、得られた研究成果を用いて科学研究費補助金といった競争的外部資金を獲得しての研究の継続を目指す。更に、研究で得られた知見はセラミックス関係の企業に対して共同研究や受託研究を募り、実用化や事業化を提案することで、開発技術の普及を進めていく予定である。

## (6) 長尺、高品質を特長としたCNT集合体の合成と銅線等応用技術への適用検討

### (6)-1 長尺高品質CNT垂直配向体の合成技術開発

長尺高品質CNT集合体をCNT銅複合材料に応用する優位性を検討するため、高品質かつミリメートルスケールの長尺単層CNT垂直配向体（フォレスト）の合成技術開発を行った。

従来技術においては、フォレスト内のCNTにおける結晶性を高めるためには、フォレストの高さを犠牲にする必要があった。即ち、結晶性の指標であるラマン分光におけるGバンドとDバンドの強度比（G/D比）が高くなるのは、フォレストの高さが100  $\mu\text{m}$ 以下、特にG/D=50以上を達成するためにはほとんどの場合で10  $\mu\text{m}$ 以下となる条件のみであった。この現象のメカニズムについては十分に明らかにされていないが、フォレストが高くなった際に、基板に強く固定されている触媒微粒子と、そこから成長しているCNTとの間に加わっているであろう強い応力が原因の一つであると考えられた。

そこで上記の応力を緩和するために、触媒と基材の相互作用を調整する影響を調査する目的で、触媒の下地層を従来技術の酸化アルミニウムから変更し、成長するCNTの構造との影響を調査した。その中で図2.6.6-44に示したように、スパッタした金属アルミニウム薄膜の最表面を酸素プラズマで酸化処理した膜を触媒下地層として用いることで、従来技術では困難だった、高G/D比を示し、かつ長尺な単層CNTフォレストを合成できることを見出した。

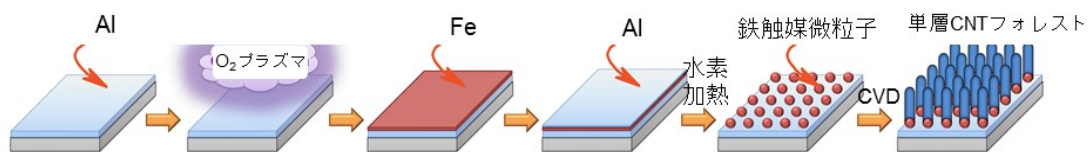


図 2.3.3-44 開発した長尺高品質CNT垂直配向体の合成プロセス

図 2.3.3-44 に示しているように、成膜した触媒下地層の上に触媒となる鉄を成膜した後、さらにキャップ層として極薄膜のアルミニウムを成膜するとより長尺なフォレストが成長できることも見出した。フォレストの高さは約1 mmに達し、基板面積当たりの重量（密度）は  $0.001 \text{ g/cm}^2$  を超えた。また結晶性の指標となるG/D比は50以上となった（図 2.3.3-45）。

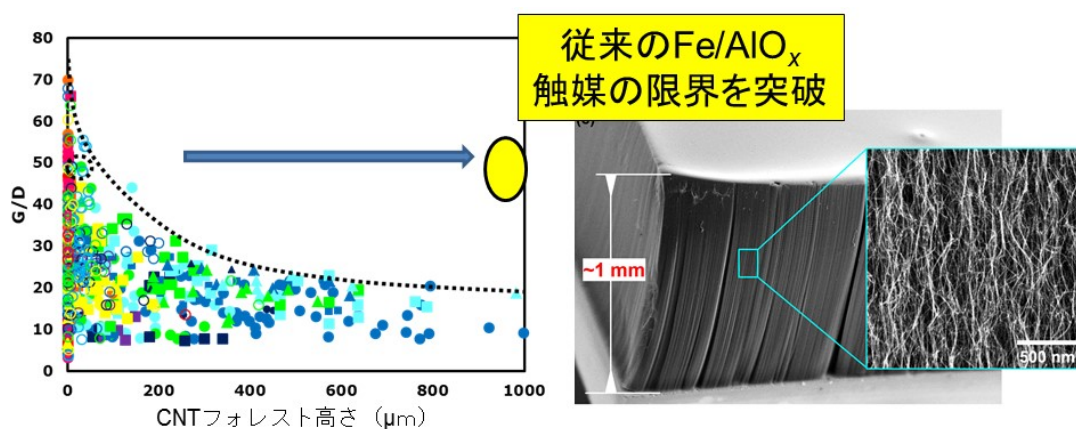


図 2.3.3-45 (左) CNT垂直配向体のG/D比とフォレスト高さ（黄色：本研究、他のプロット：従来研究）（右）本研究で合成したCNTフォレストの走査型電子顕微鏡像

さらに合成されたCNTは単層であり、直径は1.8 nm程度と、従来技術（約3 nm）より細いCNTとなることが見出された。

CNT銅複合材料に応用する優位性を検討するため、成長したCNTフォレストの導電率及び熱拡散率測定を行った。その結果、測定値は従来技術と同程度であり、これにより今回合成されたフォレストが導線等応用技術へ適用可能であることを確認した。今回の測定で得られた値は、集合体としての導電率等の値であるためCNT間の相互作用に大きく依存してしまう。本材料の優位性をより詳細に検討するためには、今後1本のCNTの物性測定、及び銅との複合化後の特性評価を併せて行うことが望まれる。

#### (6)-2 超長尺超高品質CNTの合成技術開発

より長尺かつ高結晶性を有するCNTについて銅複合材料への適応性を検討するため、基板に担持された触媒微粒子がCNT成長中に気相へ脱離する際に起こる'kite(凧)成長'メカニズムに基づく試料作成、並びにその高密度化検討を行った。そのために「長尺・高品質CNT銅複合材料製造装置」を導入した。

その結果、予め成膜したCNT膜を基板として用い、その上に鉄微粒子を触媒として担持

させることで、従来報告 (SiO<sub>2</sub> 基板) の 20 倍に相当する高密度 (2000 本/cm) で最大 5 ミリメートル以上 (平均 300 μm 程度) かつラマン分光から欠陥に起因する D バンドがほとんど観察されない (G/D 比 > 200)、超長尺かつ超高結晶な CNT 集合体 (平行配列アレイ型) の合成に成功した (図 2.3.3-46)。

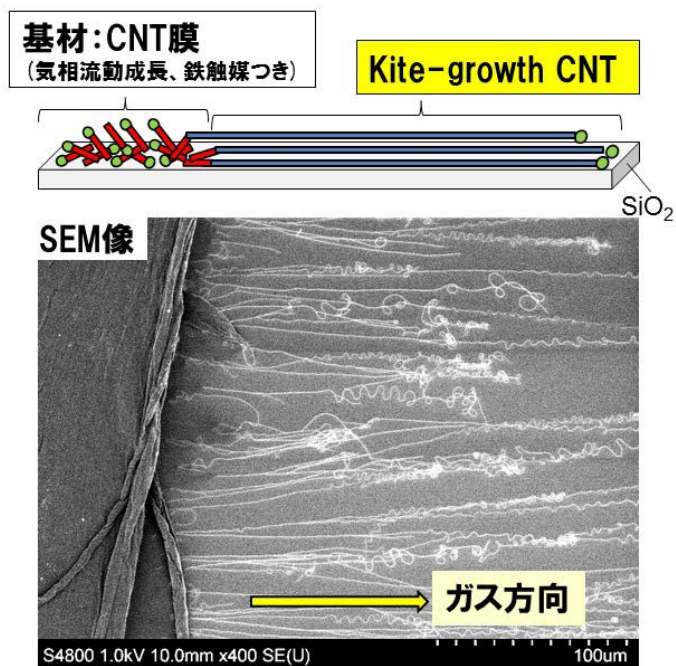


図 2.3.3-46 超長尺超高品質 CNT の合成技術概要

## 2. 4 研究開発項目②-1-2「ナノ炭素材料の革新的薄膜形成技術開発」

### 2. 4. 1「プラズマCVDによるグラフェン原子層フィルムの開発」

#### ○低圧力下におけるプラズマを利用した原子層グラフェンの高速化学気相合成（CVD）

化学気相成長法（CVD）による原子層グラフェン膜の高スループット合成は、グラフェンの産業応用を確立するために必須となる、たいへん重要な技術のひとつである。本研究では、低圧下での高周波（RF）プラズマを援用したCVDによる、銅基板上のグラフェン成長の初期段階の詳細を観察し、核形成速度とグラフェン膜の二次元成長速度について従来の熱CVDとの比較を行った。プラズマ援用CVDによるグラフェンの2次元成長速度は、950°Cおよび750°Cにおいて、熱CVDの成長速度よりそれぞれ100倍以上および1000倍以上大きいことが明らかとなった。グラフェン成長は、低温（ $\leq 850^{\circ}\text{C}$ ）および低圧で0.4 eVのたいへん低い活性化エネルギーで銅表面上に活性炭種が拡散することによって支配されることが分かった。以下、グラフェンのプラズマ援用CVDの高い成長速度についての研究成果について報告する。

はじめに グラフェンの工業利用の実現に向けて、化学気相成長法（CVD）を用いた大面積での高品質な合成法が開発されている[1, 2]。グラフェンは様々な分野で応用が期待されている。例えば、ウェアラブルセンサ[4, 5]、有機発光ダイオード（OLED）用透明導電性電極[6]、太陽電池[7, 8] などがある。これらのアプリケーションを確立するためには、低コスト化が実現のための最も重要な要件のひとつであり、特にディスプレイやタッチパネルなどを含むアプリケーションでは、グラフェン透明導電膜は、低コスト化への方策が確立されない限り、現在の材料ITOとの競合は不可能である。したがって、グラフェン透明導電膜の応用を確立するためには、工業的な生産技術として高スループットなCVD法の開発が不可欠である。

従来、原子層グラフェンの合成法開発の主流は、銅箔を基板とする熱CVDを用いて実施されてきた[9-11]。熱CVDを用いて、高導電性かつ大面積なグラフェン透明導電フィルムが実証されてきた。並行してグラフェンの熱CVDにより、ロールツーロール法による高スループット合成も試みもなされてきた。例えば2013年には、210 mm幅の銅箔基板を用いて1.5 mm/sの巻取り速度でグラフェン合成がデモンストレーションされている[12]。このデモンストレーションでは、シート抵抗200 $\Omega$ 、透過率97.1%の品質の高いグラフェン透明導電膜が報告されている。しかしながら合成されたグラフェンの銅基板への被覆率が89%であった。この例では高い成長速度の熱CVD条件を採用しているにもかかわらず、連続膜が得られなかったことを意味する。すなわち、従来の熱CVDを利用する限り、このスループットでは連続膜が得られず、必然的にこれ以上の高スループットへの展開も不可能である。したがって、連続膜としてのグラフェンと高スループット合成の両方を達成するためには、この課題を解決するための何等かの手段が必要である。このような熱CVDによるグラフェン合成技術開発の研究と並行して、プラズマによって生成された反応種を用いて、グラフェン成長温度やプロセス時間の短縮をはかる研究が実施され、その利点を



見出す作業が行なわれてきた[13-16]。

近年、熱CVDによるグラフェン形成の初期段階は、二次元成長の速度など詳細な様式と、銅基板上に成長したグラフェン結晶の形状に関して、研究が進められている[17, 18]。二次元成長速度は成長温度とメタン(CH<sub>4</sub>)のような炭素源の分圧によって制御される。グラフェン結晶が六角形で成長するのは、低い炭素源ガスの分圧と高い水素ガスの分圧において、ゆっくりとした二次元成長が生じる場合である[19]。

熱CVDによるグラフェン成長において各精製と成長の活性化エネルギーは詳細に報告されているが[17, 18]、プラズマCVDによるグラフェンの成長経路等詳細は、まだまだ十分に理解されていない。本研究では、高周波(RF)(13.56 MHz)プラズマを援用したグラフェンCVDの核形成と成長速度の詳細の解明に取り組んだ。以下、プラズマCVDは熱CVDと比較して、たいへん低い活性化エネルギーを特徴とするグラフェンの成長メカニズムを有しており、それが高スループット合成の可能性に結びついていることについて報告する。

**実験** 図 2.4.1-1 は、高周波励起の誘導結合プラズマ(ICP)源を備えたグラフェンCVD装置の概略である。プラズマは、13.56 MHzのRF電力をプラズマから完全に絶縁されるように誘電体円筒で覆われたアンテナに印加することによって励起される。本方式は合成されたグラフェンがプラズマのイオン衝撃によって損傷を受けることを効果的に抑制可能である特長がある。ICPは、広範囲のRF電力および様々なガス種に対して制御性が良く、グラフェンのより良い品質およびより均一な成長条件を探索するのに便利であるため本研究で採用した。

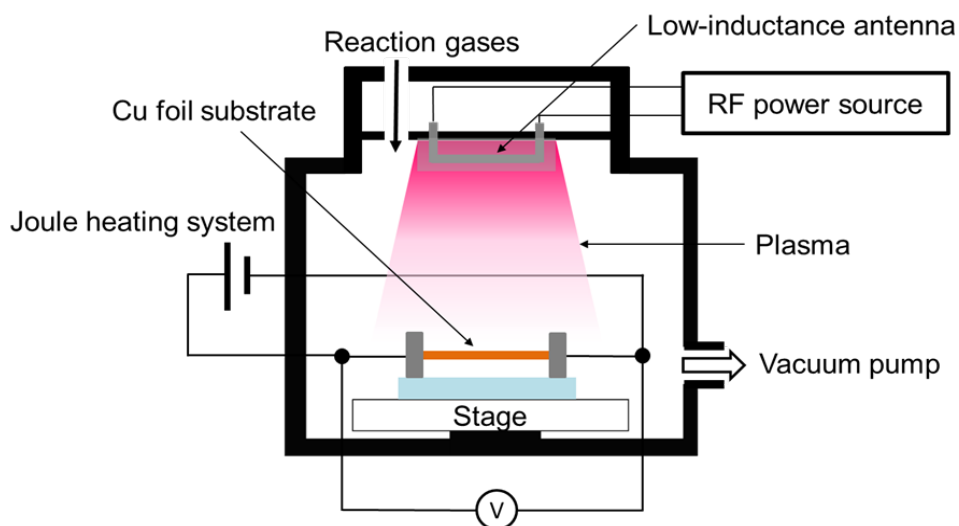


図 2.4.1-1 高周波励起の誘導結合プラズマ(ICP)源を備えたグラフェンCVD装置の概略図

グラフェンのCVD合成の基材として、市販の圧延銅箔（厚さ  $6.3\mu\text{m}$ 、純度 99.8%）を用いた。グラフェンの堆積面積は  $16\text{mm}\times 16\text{mm}$  で試験を行った。プラズマCVDの前、およびCVD成長中の銅基板の熱処理は、銅箔の直接通電によるジュール加熱によって行った。この方式は高効率であるため低電力で基板を加熱できるだけでなく、基板温度の均一性確保のためにも有用である。実験中に銅箔の加熱に投入する電流と電圧を測定して銅の抵抗率を算出し、抵抗率の温度依存性から基板温度を評価した。まず銅箔基板を 5%の硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) で 1 分間、室温で洗浄した。この工程は銅箔表面に施された腐食防止コーティングを除去するために実施した。その後、CVDチャンバーに導入し、銅基板を  $650^\circ\text{C}$  で 10 分間アニールした。銅基板の直接ジュール加熱により、水素 ( $\text{H}_2$ ) 雰囲気（流量  $100\text{sccm}$ 、圧力  $5\text{Pa}$ ）で実施した。このようにアニールした銅箔を用いて、メタンガス ( $\text{CH}_4$ )  $0.2\text{sccm}$ 、水素 ( $\text{H}_2$ )  $100\text{sccm}$ 、全圧  $5\text{Pa}$  で、銅箔基板を温度  $950\sim 750^\circ\text{C}$  でプラズマ処理した。プラズマの励起に投入した高周波RFのパワーは  $600\text{W}$  とした。グラフェンのCVD成長中にプラズマの発光分析を行い、プラズマ中の励起種の同定を試みた。発光スペクトルの観測は Ocean Optical 社製 USB2000 Fiber Optical Spectrophotometer を用いて行った。またCVD成膜後、走査型電子顕微鏡（日立ハイテクノロジー SU-8020 電界放出系）により、銅基板上に合成されたグラフェンを観察した。グラフェンのラマン分光測定は HORIBA XploRa を用い、励起レーザー波長  $638\text{nm}$  で実施した。

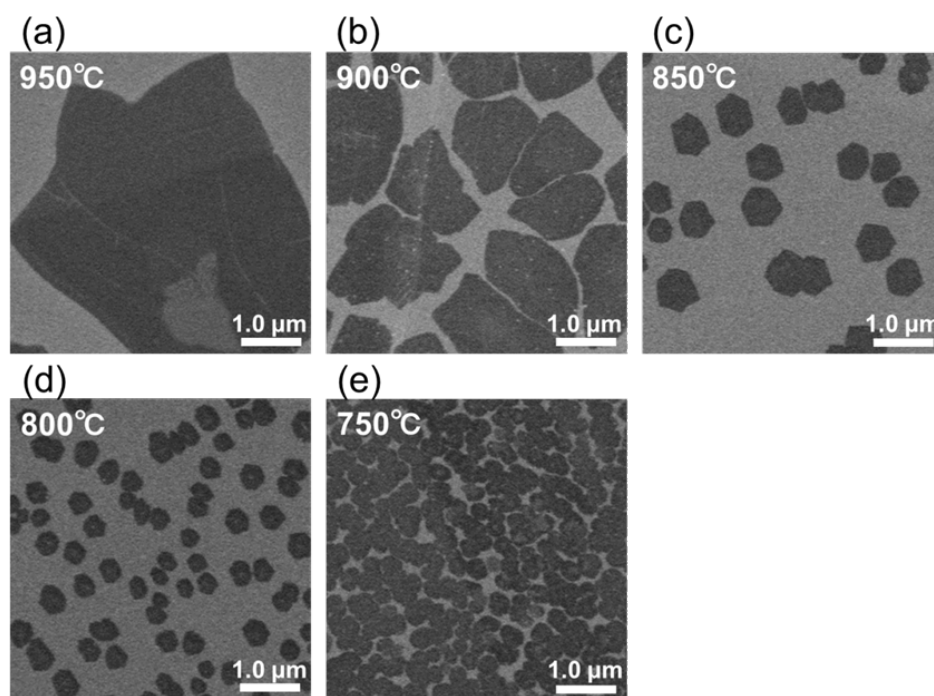


図 2.4.1-2  $950\sim 750^\circ\text{C}$  の各温度で 150 秒のプラズマ処理により銅表面上に形成されたグラフェン粒子のSEM像

**結果と考察** 図 2.4.1-2 (a) ~ (e) は、 $950\sim 750^\circ\text{C}$  の各温度領域で、150 秒のプラズマ処理後

の銅表面上に形成されたグラフェン粒子のSEM像を示す。銅表面上でそれぞれ孤立した（離れ離れになっている）グラフェン粒子（ドメイン）が950~750°Cの温度領域で観察された。またそれらが合体してグラフェンの島（アイランド）を形成している。特に合成温度850°Cおよび800°Cでは、六角形のグラフェン粒子を確認することがされた。孤立したグラフェン粒子のラマンスペクトルを図2.4.1-3に示す。グラフェンの形成を示すGバンドおよび2Dバンドがたいへん明瞭に観測された。一方、グラフェンの欠陥に起因するDバンドは非常に小さい強度であった。2Dバンドは左右対称な単一のローレンツピークによりフィッティングされ、半値全幅(FWHM)は27.4 cm<sup>-1</sup>であった。2DバンドとGバンドの強度比 I<sub>2D</sub>/I<sub>G</sub> は2.4であった。これは単層のグラフェンが合成されたことを示している[20, 21]。一方DバンドとGバンドの強度比 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> は0.12であった。

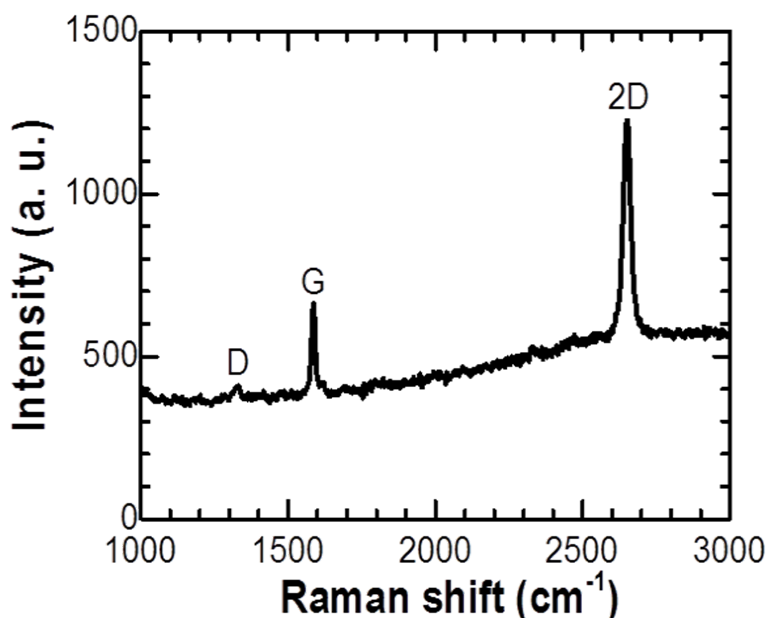


図 2.4.1-3 プラズマCVDにより950°Cで銅箔基板上に形成した孤立グラフェン粒子のラマンスペクトル

成長したグラフェン粒子のサイズは750~950°Cの範囲で成長温度とともに増加した。銅基板の温度が上昇するにしたがって、二次元成長を促進するのに有効な活性炭種の供給が増加し、これは同時に過剰な核生成が抑制に有効である。950°Cにおけるグラフェン粒子の形状は、850~800°Cの低温で得られた六角形ではなく、細長い形状となった。これは銅の結晶のファセットの配向に依存して、成長の方向が増強されることが示唆している[22]。プラズマ中のメタン(CH<sub>4</sub>)分子および水素(H<sub>2</sub>)分子の分解の様子を調べるために、プラズマ発光分光測定を行った。発光スペクトルはRFアンテナの近傍から取得した。波長250~850 nmで測定された発光スペクトルを図2.4.1-4(a)に示す。このスペクトルでは、600~665 nmの波長範囲においてH<sub>2</sub>分子のFlucher αバンド(d<sub>3</sub>Π<sub>u</sub>→a<sub>3</sub>Σ<sub>g</sub>+g)が明確に観察される。そしてこれらの振動的遷移は、H<sub>2</sub>分子のFulcher αバンドのQ分岐系列(0-0)、(1-1)、(2-2)、

(3-3) に割り当てられる[23]。H<sub>2</sub>分子のH(1s)とH(2s)の解離限界は $\nu' = 3 \sim 4$ の間にあり、H<sub>2</sub>の振動状態 $\nu' \geq 4$ の強度はプレ解離によって著しく弱くなる[23]。これと同時に図 2.4.1-4 (a) に示すように、原子水素 H $\alpha$  (656 nm) および H $\beta$  (486 nm) の Balmer 系列が明確に観察されている。プラズマによる H<sub>2</sub>解離プロセスの場合、H $\alpha$  および H $\beta$  の観測するためにはそれぞれ 16.6 eV および 17.2 eV の閾値エネルギーが必要である。

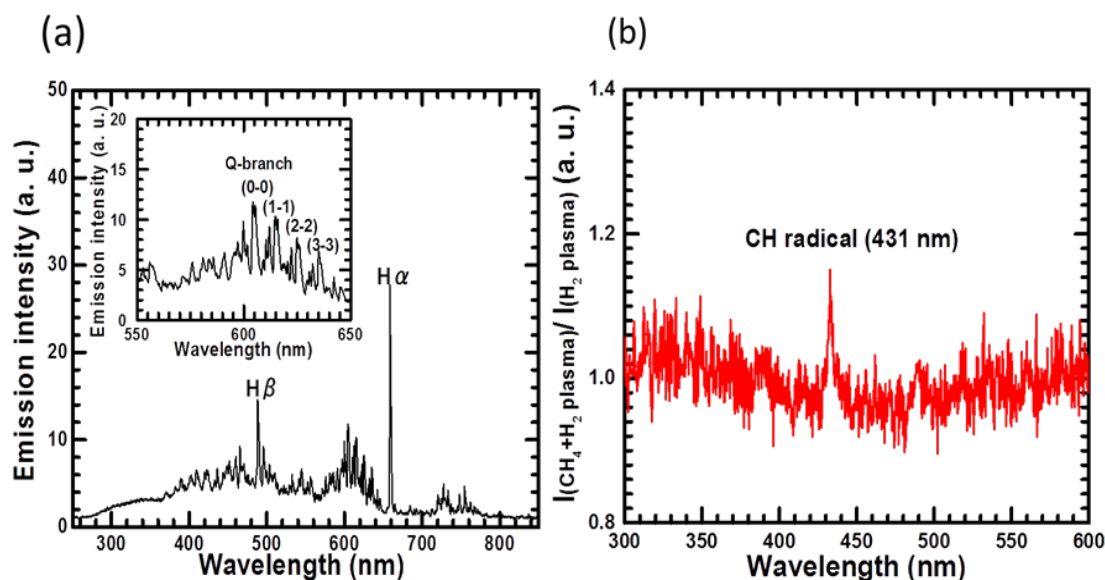


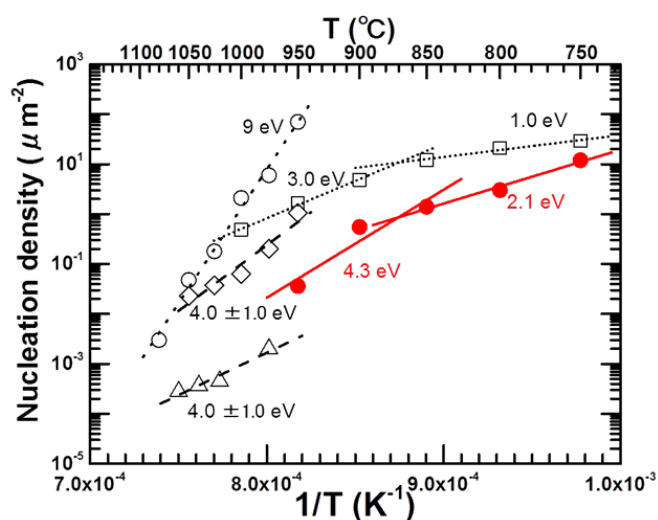
図 2.4.1-4 (a)メタン CH<sub>4</sub> と水素 H<sub>2</sub>のプラズマの発光スペクトル (CH<sub>4</sub>:0.2 sccm, H<sub>2</sub>:100 sccm)。挿入図は水素 H<sub>2</sub>の Fulcher  $\alpha$  バンド。(b)メタン CH<sub>4</sub> と水素 H<sub>2</sub>のプラズマの発光スペクトルを水素 H<sub>2</sub>のみのプラズマの発光スペクトルで割り算して得たスペクトル

また CH<sub>4</sub>の解離過程では、H $\alpha$  と H $\beta$  にそれぞれ 21.3 eV と 21.9 eV の閾値エネルギーが必要である[24]。H $\alpha$ 線と H $\beta$ 線の発生は、プラズマ中の電子衝撃による H<sub>2</sub>解離に起因する。なぜならこの実験において、水素 H<sub>2</sub>流量はメタン CH<sub>4</sub>のそれよりもはるかに大きいからである。さらに Sugai らが報告したように、RFプラズマ (13.56MHz、H<sub>2</sub>、60mTorr) の電子エネルギーの確率関数 (electron energy probability function, EEPF) は、0 eV から 18 eV の間の電子エネルギーの範囲内に 2 つのピークを有するバイ・マックスウェル分布であることが観察された[25]。この報告によれば、本研究における ICPプラズマの電子エネルギーは、少なくとも 17.2 eV 以上であるといえる[23]。

メタン CH<sub>4</sub>の解離を確認するために、水素 H<sub>2</sub>単体のプラズマの発光強度で CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>プラズマの発光強度で割り算したスペクトルを図 2.4.1-4 (b) に示す。CH ラジカルは A2 $\Delta \rightarrow$ X2 $\Pi$ の遷移に相当し、波長 431 nm に明瞭に観測された。CH (B2 $\Sigma^- \rightarrow$ X2 $\Pi$ , 387.1 nm) および CH (C2 $\Sigma^+ \rightarrow$ X2 $\Pi$ , 314.4 nm) の発光バンドは観察されなかった[26]。C<sub>2</sub>ラジカル (519 nm と 561 nm) は本実験の検出感度内で同定されなかった。CH<sub>4</sub>の熱分解の場合、1 個の炭素原子および 4 個の水素原子を得るための、CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub> および CH を介する 4 つのステップがある。

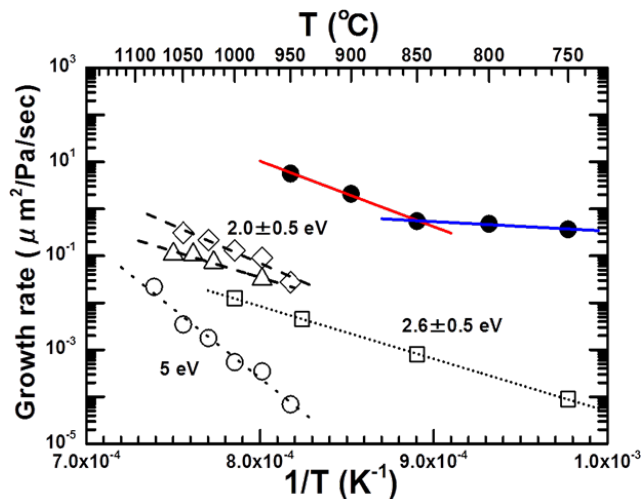
これと対照的に、プラズマ中の高エネルギー電子の衝突による分解の場合、CH は単一反応で CH<sub>4</sub> から直接生成される可能性がある。(なお、CH<sub>4</sub>→CH の直接分解には、12.2 eV 以上のエネルギーの電子衝撃が必要である[29]。) このような理由によりプラズマ CVD 法においてグラフェン形成に必要となる活性種 CH ラジカルの濃度は、熱 CVD 法よりもずっと高くなることが考えられる。

図 2.4.1-5 に本研究で得たグラフェンの核形成密度の温度依存性を示す。この図には Kim ら[17]および Vlassiouk ら[18]が報告した、熱 CVD で合成したグラフェンの核形成密度もプロットしてある。熱 CVD およびプラズマ CVD の両方において、温度を下げるにしたがって核生成密度は単調に増加することが明らかである。これはおそらく、より低い温度では吸着した活性炭種の銅基板表面からの蒸発および同基板表面での拡散が低下するためであると考えられる。核形成密度の温度依存性は、低温領域 (850~750°C) と高温領域 (850~950°C) のふたつ温度領域に分けることができる。低温領域 850~750°C では、核形成の活性化エネルギーは 2.1 eV であった。これは Butrymowicz ら[28]によって報告された、H<sub>2</sub> 雰囲気中の銅表面の自己拡散係数の活性化エネルギー 1.7~2.2 eV に近い。グラフェン核生成のより低い温度領域 (<870°C) では、Kim ら[17]は 1.0 eV の活性化エネルギーを有する「捕獲制御レジーム」として割り当てた。この領域では、核形成速度は超臨界核による炭素原子の捕捉によって制限される。Kim らが実施した実験[17]での全ガス圧 410 Pa であり、一方本研究では 5 Pa であった。これらの温度と圧力の両方の条件における活性化エネルギーの差は、水素 H<sub>2</sub> 雰囲気中での銅の自己拡散と昇華の程度、銅表面の粗さ、結晶方位などの違いによるものと考えられる。一方、950~850°C のより高い温度領域において、プラズマ CVD 法の活性化エネルギーは 4.3 eV であり、Vlassiouk ら[18]による温度領域 1050~950°C で圧力 27 Pa および 667 Pa での熱 CVD の活性化エネルギー 4.0 ± 1 eV と同等であった。また Kim ら[17]によって報告された温度 1000~870°C で圧力 410 Pa での活性化エネルギー 3.0 eV よりも高い。したがって、本研究での活性化エネルギー 4.3 eV は、Vlassiouk ら[18]が指摘したように銅基板の昇華と同時に炭素原子の銅表面からの蒸発が発生していることを示唆するものである。



Symbol	Synthesis method	Activation energy (eV)	Reference
□	Low-pressure thermal CVD (410 Pa)	3.0 (1000°C-870°C)	[17]
◇	Low-pressure thermal CVD (667 Pa)	1.0(870°C-725°C)	[18]
△	Low-pressure thermal CVD (27 Pa)	4.0±1.0	[18]
○	Atmospheric-pressure thermal CVD (1atm)	4.0±1.0	[18]
●	Plasma-assisted CVD (5 Pa)	9.0	[18]
		4.3(950°C-850°C)	
		2.1(850°C-750°C)	This work

図 2.4.1-5 プラズマCVDと熱CVDでのグラフェン成長における核形成密度の温度依存性 (アレニウスプロット)



Symbol	$P_{CH_4}$ (Pa)	Synthesis method	Activation energy (eV)	Reference
□	37	Low-pressure thermal CVD	2.6±0.5	[17]
◇	5.64E-2	Low-pressure thermal CVD	2.0±0.5	[18]
△	5.21E-1	Low-pressure thermal CVD	2.0±0.5	[18]
○	1.39	Atmospheric-pressure thermal CVD	5.0	[18]
●	1.0E-2	Plasma-assisted CVD	2.8 ( $\geq 850^\circ\text{C}$ )	This work
			0.4 ( $\leq 850^\circ\text{C}$ )	

図 2.4.1-6 メタン  $CH_4$  ガス分圧で規格化した、プラズマCVDと熱CVDでのグラフェン成長における二次元成長速度の温度依存性 (アレニウスプロット)

図 2.4.1-6 にメタン  $CH_4$  分圧により規格化した熱CVDとプラズマCVDのグラフェンの

二次元成長速度の比較を示す。この図はグラフェンの合成に関するプラズマCVDの特長と利点を明確に示すものである。950°Cおよび750°CにおけるプラズマCVDのグラフェンの二次元成長速度は、それぞれ熱CVDのものより100倍以上、および1000倍以上大きいことが分かった。プラズマCVDの成長速度は、特に低温領域において、熱CVDと比較してずっと小さな活性化エネルギーによって特徴づけられ、プラズマCVDでは低温まで十分にグラフェンを成長できることが明らかとなった。

グラフェンのプラズマCVDのこれらの特徴は、プラズマ照射に関連する下記の効果に起因すると考えている。一つはプラズマ中でのメタンCH<sub>4</sub>の直接分解である。ここでは銅基板の触媒作用を必要とせず、プラズマからの活性炭素種は同基板表面の温度に無関係に基板上に供給される。もう一つは、プラズマCVDにおいて活性炭素種は、銅基板上で高い移動度を有していることである。文献[29]によれば、20 eVの電子衝撃によるメタンCH<sub>4</sub>の解離において、活性炭素イオン種(CH<sup>+</sup>)の高い運動エネルギー0.2 eVが観測されている。この電子衝撃のエネルギーは本研究のプラズマCVDにおいて発光分析の結果からほぼ同じ状況であると考えられる。したがって、本研究のプラズマCVD中の活性炭素種の運動エネルギーは、熱CVD中の活性炭素種の運動エネルギー(1000°Cで0.1 eV)のおよそ2倍である。すなわち、プラズマCVDではグラフェン形成のための活性炭素種を得るために銅基板上でのさらなる触媒分解を必要とせず、かつプラズマから銅表面に到達した活性炭素種はその高い運動エネルギーにより大きな移動度を有している。これによりプラズマCVDではグラフェンの二次元成長が効果的に促進され、高い成長速度がもたらされているものと考えられる。

本研究のプラズマCVDにおいて、グラフェンの成長は高温領域と低温領域に分割され、それぞれ異なる活性化エネルギーで特徴づけられる二次元成長様式となっている。一方、熱CVDでは文献[17]、[18]で報告されているように、成長速度は広い温度領域において単調な温度依存性を示している(図2.4.1-6)。850°C以上の高温領域において、本研究におけるグラフェン成長の活性化エネルギーは2.8 eVであり、低圧力での熱CVDで観測された活性化エネルギー $2.6 \pm 0.5$  eV[17]、 $2.0 \pm 0.5$  eV[18]などに近い。この結果を考慮すると、高温領域でのプラズマCVDにおけるグラフェン成長は、Kimら[17]によって報告された、グラフェン核の成長フロントにおいて炭素原子の付着により律速される、エッジ付着成長プロセスであると考えられる。



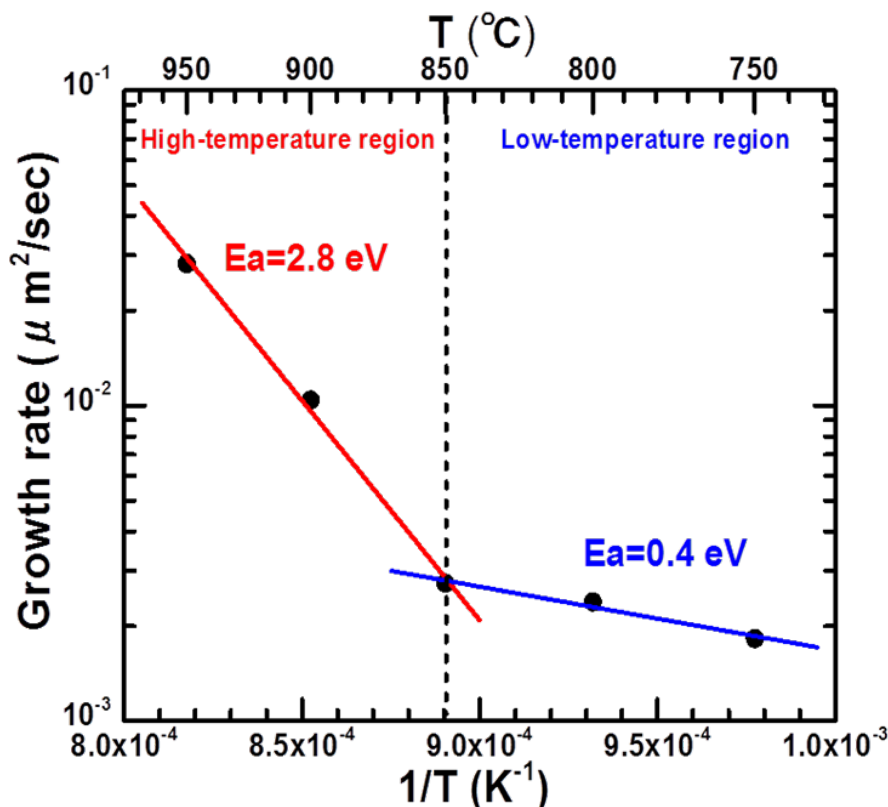


図 2.4.1-7 プラズマCVDによるグラフェン成長速度の温度依存性（アレニウスプロット）。赤は高温領域（950～850℃）、青は低温領域（850～750℃）でのフィッティング。

一方、図 2.4.1-7 に示すように、全く異なる結果が 850℃以下の低温領域で得ている。プラズマCVDにおけるグラフェン成長の活性化エネルギーは 0.4 eV であり、これは熱CVDの活性化エネルギーと比較してはるかに小さい。これは、低温領域でのプラズマCVDにおけるグラフェン成長のメカニズムは高温領域とはまったく異なり、銅基板上のグラフェン核へのエッジ付着成長プロセスによって律速されているのではないことを示唆している。熱CVDにおいて、グラフェン成長の第一段階はCu (111) 上で 1.7～1.9 eV の解離エネルギーを必要とする銅の触媒効果によるメタン CH<sub>4</sub> の解離であり、それに続いて銅基板上の活性炭素種が拡散してグラフェン核へ付着するエッジ付着成長で進行すると考えられている [30, 31]。一方、本研究のプラズマCVDの場合、メタン CH<sub>4</sub> はプラズマ中の電子衝撃によって直接解離して活性炭素種が生成される。図 2.4.1-4 に示すプラズマ発光スペクトルでは、OH ラジカルと H<sub>2</sub> ラジカルの両方が明確に観察されている。したがって、プラズマCVDにおける銅基板上のグラフェン成長はメタン CH<sub>4</sub> の解離過程によって制限されることはないと考えられる。ここで我々は、低温領域でのプラズマCVDのグラフェン成長プロセスは、以下の三つのステップで進行すると提案する。

(i) CH ラジカルの銅表面への吸着

(ii) モノマー (単量体) および/またはダイマー (二量体) としての銅表面上での活性炭素種の拡散

(iii) 脱水素

CH ラジカルはプラズマ中の電子衝撃によりメタン  $\text{CH}_4$  の直接解離によって生成される。第一原理の熱力学計算から、活性炭素種は 0.3 eV の低い活性化エネルギーで Cu (111) 上に供給される [30]。カーボンナノチューブの成長において、炭素原子の拡散の活性化エネルギーは 0.06~0.07 eV である [32, 33]。炭素原子と CH ラジカルはそれぞれ銅表面において、 $\text{C}_2$  および  $(\text{CH})_2$  ダイマーとして容易に安定化される [30]。炭素ダイマー  $\text{C}_2$  の拡散の場合、0.27~0.5 eV の活性化エネルギーが必要である [32, 33]。一方、本研究のプラズマ CVD での低温領域におけるグラフェンの二次元成長速度の活性化エネルギー 0.4 eV は、銅基板上の  $(\text{CH})_2$  ダイマーの拡散の活性化エネルギー 0.37 eV [34] にとても近い。さらに最近 Wu ら [35] は第一原理計算を用いて、Cu (111) 上の炭素ダイマーの拡散エネルギーは 0.49 eV であり、さらにジグザグエッジへの炭素ダイマーの取り込みは 0.58 eV のエネルギー障壁を有することを報告している。本研究のプラズマ CVD によって得られたグラフェンの二次元成長速度の活性化エネルギーの値は、我々の知る限りにおいて実験的に報告された銅基板上でのグラフェン成長の最小の活性化エネルギーである。以上の理由により、低温領域におけるプラズマ CVD でのグラフェン成長では、反応の律速は CH ラジカルまたは  $(\text{CH})_2$  ダイマーなどの活性炭素種の銅基板上での拡散が律速するというモデルを提案するものである。さらに我々は、プラズマからの原子状水素が多量に供給されることによって、銅基板上の CH または  $(\text{CH})_2$  の脱水素化が成長するグラフェン核の端から容易に生じ、グラフェンの島が形成され成長が進行するものと推測している。低温でプラズマ CVD によるナノサイズの触媒上に合成されたカーボンナノチューブの成長機構の類推からも、プラズマによって生成された活性炭素種は、低温において低い活性化エネルギーで拡散しグラフェン成長をもたらすと考えることはおおむね妥当であると考えている [37, 38]。

**結論** 本研究では、銅基板のジュール加熱と ICP プラズマ源を利用した CVD により、銅基板上のグラフェンのプラズマ CVD の成長初期段階の詳細を研究した。核形成密度と二次元成長速度の温度依存性を測定することにより、プラズマ CVD の二次元成長速度は、熱 CVD と比較して 950°C および 750°C においてそれぞれ 100 倍以上および 1000 倍以上大きいことを明らかとした。850~750°C の低温領域におけるグラフェンのプラズマ CVD プロセスで、0.4 eV の活性化エネルギーを有する CH または  $(\text{CH})_2$  ダイマーの活性炭素種の拡散プロセスが銅基板上のグラフェン成長を支配するであろうことを見出した。

### 参考文献：

- [1] Kim KS, Zhao Y, Jang H, Lee SY, Kim JM, Kim KS, et al. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature*. 2009; 457: 706–710.
- [2] Obratzsov AN, Chemical vapour deposition: Making graphene on a large scale. *Nature Nanotech*. 2009; 4: 212–213.
- [3] Novoselov KS, Fal'ko VI, Colombo L, Gellert PR, Schwab MG, & Kim K. A roadmap for graphene. *Nature*. 2012; 490: 192–200.
- [4] Park YJ, Lee S-K, Kim M-S, Kim H, Ahn J-H. Graphene-Based Conformal Devices. *ACS Nano*. 2014; 8(8): 7655–7662.
- [5] An BW, Hyun BG, Kim S-Y, Kim M, Lee M-S, Lee K, et al. Stretchable and Transparent Electrodes using Hybrid Structures of Graphene-Metal Nanotrough Networks with High Performances and Ultimate Uniformity. *Nano Lett*. 2014; 14(11): 6322–6328.
- [6] Han T-H, Lee Y, Choi M-R, Woo S-H, Bae S-H, Hong BH, et al. Extremely efficient flexible organic light-emitting diodes with modified graphene anode. *Nature Photon*. 2012; 6: 105–110.
- [7] Arco LGD, Zhang Y, Schlenker CW, Ryu K, Thompson ME, Zhou C. Continuous, Highly Flexible, and Transparent Graphene Films by Chemical Vapor Deposition for Organic Photovoltaics. *ACS Nano*. 2010; 4(5): 2865–2873.
- [8] Chien C-T, Hiralal P, Wang D-Y, Huang I-S, Chen C-C, Chen C-W, et al. Graphene-Based Integrated Photovoltaic Energy Harvesting / Strong Device. *Small*. 2015; 11: 2929–2937.
- [9] Cai X, Li W, An J, Kim S, Nah J, Yang D, Piner R, et al. Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils. *Science*. 2009; 324: 1312–1314.
- [10] Bae S, Kim H, Lee Y, Xu X, Park J-S, Zheng Y, et al. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature Nanotechnol*. 2010; 5: 574.
- [11] Vlassioug I, Fulvio P, Meyer H, Lavrik N, Dai S, Datskos P, et al. Large scale atmospheric pressure chemical vapor deposition of graphene. *Carbon*. 2013; 54: 58–67.
- [12] Kobayashi T, Bando M, Kimura N, Shimizu K, Kadono K, Umez N, et al. Production of a 100-m-long high-quality graphene transparent conductive film by roll-to-roll chemical vapor deposition and transfer process. *Appl. Phys. Lett*. 2013; 102: 023112(1)–023112(4).
- [13] Kato R, Tsugawa K, Okigawa Y, Ishihara M, Yamada T & Hasegawa M. Bilayer graphene synthesis by plasma treatment of copper foils without using a carbon-containing gas. *Carbon*. 2014; 77: 823–828.

- [14] Heo J, Chung HJ, Lee S-H, Yang H, Seo DH, Shin JK, et al. Nonmonotonic temperature dependent transport in graphene grown by chemical vapor deposition. *Phys. Rev. B* 2011; 84: 035421(1)–035421(7).
- [15] Kim YS, Lee JH, Kim YD, Jerng S-K, Joo K, Kim E, et al. Methane as an effective hydrogen source for single-layer graphene synthesis on Cu foil by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Nanoscale*. 2013; 5: 1221–1226.
- [16] Woo YS, Seo DH, Yeon D-H, Heo J, Chung H-J, Benayad A, et al. Low temperature growth of complete monolayer graphene films on Ni-doped copper and gold catalysts by a self-limiting surface reaction. *Carbon*. 2013; 64: 315–323.
- [17] Kim H, Mattevi C, Calvo MR, Oberg JC, Artiglia L, Agnoli S, et al. Activation Energy Paths for Graphene Nucleation and Growth on Cu. *ACS Nano*. 2012; 6: 3614–3623.
- [18] Vlasiouk I, Smirnov S, Regmi M, Surwade SP, Srivastava N, Feenstra R, et al. Graphene Nucleation Density on Copper: Fundamental Role of Background Pressure. *J. Phys. Chem. C*. 2013; 117: 18919–18926.
- [19] Vlasiouk I, Regmi M, Fulvio P, Dai S, Datskos P, Eres G, et al. Role of Hydrogen in Chemical Vapor Deposition Growth of Large Single-Crystal Graphene. *ASC Nano*. 2011; 5 (7): 6069–6076.
- [20] Ferrari AC, Meyer JC, Scardaci V, Casiraghi C, Lazzeri M, Mauri F, et al. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Phys. Rev. Lett*. 2006; 97: 187401–1–187401–4.
- [21] Reina A, Jia X, Ho J, Nezich D, Son H, Bulovic V, et al. Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition. *Nano Lett*. 2009; 9 (1): 30–35.
- [22] Murdock AT, Koos A, Britton TB, Houben L, Batten T, Zhang T, et al. Controlling the Orientation, Edge Geometry, and Thickness of Chemical Vapor Deposition Graphene. *ASC Nano*. 2013; 7(2): 1351–1359.
- [23] Yamasaki D, Kado S, Xiao B, Iida Y, Kajita S, Tanaka S. Experimental Evaluation of Predissociation Rate in  $v=4$  State Usable for Analysis H<sub>2</sub> Fulcher- $\alpha$  Band Emission. *J. Phys. Soc. Jpn*. 2006; 75: 044501(1)–044501(5).
- [24] Tochikubo F, Makabe T, Kakuta S, Suzuki A. Study of the structure of radio frequency glow discharges in CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub> by spatiotemporal optical emission spectrowcopy. *J. Appl. Phys*. 1992; 71: (5) 2143–2150.
- [25] Abdel-Fattah E, Sugai H. Combined effects of gas pressure and exciting frequency on electron energy distribution functions in hydrogen capacitively coupled plasmas. *Phys. Plasmas*. 2013; 20: 023501–1–023501–9.
- [26] Gomez-Aleixandre C, Sanchez O, Castro A, Albella JM. Optical emission

- characterization of CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub> discharges for diamond deposition. *J. Appl. Phys.* 1993; 74 (6): 3752–3757.
- [27] Pastol A, Catherine Y. Optical emission spectroscopy for diagnostic and monitoring of CH<sub>4</sub> plasma used for a-C:H deposition. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1990; 23: 799–805.
- [28] Butrymowicz DB, J. R. Manning JR, M. E. Read ME. Diffusion in copper and copper alloys Part I. Volume and surface self-diffusion in copper. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1973; (2): 643–655.
- [29] Wei B, Chen Z, Wang X, Lu D, Lin S, Hutton R, et al. The relative cross section and kinetic energy distribution of dissociation processes of methane by electron impact. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 2013; 46: 215205–1–215205–6.
- [30] Zhang W, Wu P, Li Z, Yang J. First-Principles Thermodynamics of Graphene Growth on Cu Surfaces. *J. Phys. Chem.* 2011; 115: 17782–17787.
- [31] Gajewski G, Pao C-W. Ab initio calculations of the reaction pathways for methane decomposition over the Cu (111) surface. *J. Chem. Phys.* 2011; 135: 064707–1–064707–9.
- [32] Yazyev OV, Pasquarello A. Effect of Metal Elements in Catalytic growth of Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* 2008; 100: 156102–1–156102–4.
- [33] Wu P, Zhang W, Li Z, Yang J, Hou JG. Communication: Coalescence of carbon atoms on Cu (111) surface: Emergence of a stable bridging-metal structure motif. *J. Chem. Phys.* 2010; 133: 071101–1–071101–4.
- [34] Hayashi K, Sato S, Ikeda M, Kaneta C, Yokoyama N. Selective Graphene Formation on Copper Twin Crystals. *J. Am. Chem. Soc.* 2012; 134: 12492–12498.
- [35] Wu P, Zhang Y, Cui P, Li Z, Yang J, Zhang Z. Carbon Dimers as the Dominant Feeding Species in Epitaxial Growth and Morphological Phase Transition of Graphene on Different Cu Substrate. *Phys. Rev. Lett.* 2015; 114: 216102–1–216102–5.
- [36] Gaillard P, Chanier T, Henrard L, Moskovkin P, Lucas S. Multiscale simulations of the early stages of the growth of graphene on copper. *Surf. Sci.* 2015; 637–638: 11–18.
- [37] Hofmann S, Ducati C, Robertson J, Kleinsorge B. Low-temperature of carbon nanotubes by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Appl. Phys. Lett.* 2003; 83 (1): 135–137.
- [38] Hofmann S, Csányi G, Ferrari AC, Payne MC, Robertson J. Surface Diffusion: The Low Activation Energy Path for Nanotube Growth. *Phys. Rev. Lett.* 2005; 95: 036101–1–036101–4.

## ○高スループットプラズマCVD連続合成に向けたグラフェンの歪み解析

今後グラフェンの工業利用に向けてグラフェンのさらなる品質の向上には合成時に印加されるグラフェンへの歪みを抑制させる必要がある。特に銅箔基材を用いたグラフェンのCVD合成において、銅箔基材に対して加熱を必要とする合成プロセスではグラフェンと銅との熱膨張係数の違いにより、銅箔基材の加熱及び冷却時に熱膨張及び熱収縮によりグラフェン面内に歪みが生じる [1]。さらに量産に向けたR2R方式によるCVD合成では基材の連続搬送の為に基材に対して引っ張り張力をかけながら合成を行う必要があり、グラフェンに対して更なる歪みを生じさせる可能性が高い。グラフェン歪みは構造変化や電気特性に大きく影響するとされている [2]。そのため、今後の量産技術の確立に向けて合成時に誘起されるグラフェンの歪みが結晶構造や電気特性にどのように影響するのかを調査することは大変重要であり、今後の量産技術開発にとって欠かすことのできないものと考えられる。またグラフェンの量産化に伴い、信頼ある歪みの解析を広範囲に渡り簡易的に評価する技術を確立することも重要である。これまでにラマン分光法によるグラフェンの歪みに関する研究が多く行われてきた [3] [4] [5] [6] [7] [8] [9]。しかし、これらラマン分光法によるグラフェンの歪みの解析結果はラマンスペクトルを用いた間接的な結果である。一方、(走査型)透過電子顕微鏡による観察は歪みに関する情報を直接見ることができる手法の一つである [10] [11] [12] [13]。従って、ラマン分光法による歪みの間接的解析と透過電子顕微鏡観察による歪みの直接観察による解析を合わせて調査し双方の解析において矛盾があるのかを知ることは、今後グラフェンの歪み解析を広範囲で行う上で非常に重要であると考えられる。

本研究では、今後の量産技術確立に向けた開発を念頭に、合成用基材への応力、及び、成長速度が合成されるグラフェンに及ぼす影響をラマンスペクトルによる解析、走査型透過電子顕微鏡 (STEM) による結晶構造解析、および電気特性の測定を通して評価を行った。

**実験** グラフェンの合成には銅箔基材 (純度 : 99.8%、厚さ : 6.3  $\mu\text{m}$ ) を用いた。合成用のCVD反応炉には第4章で記述した誘導結合プラズマ源が搭載された反応炉と通電加熱による加熱装置を用いた。グラフェンの合成には以下に示すように合成速度及び銅箔基材への応力を大きく変化させた2つの合成条件により合成を行った。

### (1) 高成長速度および基材への張力印加有り

基材である銅箔を2つの電極間にはさみ銅箔の両端を引っ張ることで断面積当たり2.9 N/mm<sup>2</sup>の荷重を基材に印加しながら950°Cまで基材を加熱した。次に同温度においてH<sub>2</sub>=1200 sccm, CH<sub>4</sub>=24 sccmの混合ガスを用いて圧力11 Pa下で高周波出力3kWにおいて10秒間のプラズマ処理にて合成を行った。本実験条件はR2R方式を模擬した合成条件である [14]。

### (2) 低成長速度および基材への張力の印加無し

銅箔を電極間にはさみ、950°Cまで基材を加熱し、同温度においてH<sub>2</sub>=200 sccm CH<sub>4</sub>=0.2 sccm

の混合ガスを用いて圧力 5 Pa 下で高周波出力 800 W にて 20 分のプラズマ処理にて合成を行った。この時、意図的に成長速度を下げる為にプラズマが直に照射しないように金属板を基材とアンテナ間に設けた[14]。

合成された銅箔基材上のグラフェンに対してラマン分光法により評価を行った。(使用励起波長：638 nm、スポットサイズ：1.0  $\mu\text{m}$ )

得られたグラフェンの電気特性を評価する為に透明微粘着樹脂シートへの転写を行った。PETシートへの転写プロセスとして銅箔上グラフェンを微粘着PETシートに貼り付けた後、銅箔基板を過硫酸アンモニウム溶液に浸すことで銅箔基板をエッチングにより取り除き、純水にて洗浄した後、窒素雰囲気中で乾燥させた。

STEM観察用サポートグリッドへの転写プロセスとして、得られた 2 つのサンプルに対して保護膜としてPMMAをスピコート法により塗布した。スピコートは 3000 r. p. m. の回転数で 60 秒間行った。次に HCl 水溶液にて銅箔のエッチングを行った後に、純水により洗浄した後、PMMA膜/グラフェン膜をSTEM観察用サポートグリッドに乗せ真空乾燥させた。真空乾燥させたサンプルをアセトンに浸潤させることでPMMA保護膜を除去し、グラフェン膜を得た。STEM観察用サポートグリッドには 50.0 nm の厚さの SiN で  $500.0 \times 500.0 \mu\text{m}$  のウィンドウの中に 2.0  $\mu\text{m}$  のマイクロポアがポアピッチ 1:1 で形成されているグリッドを使用した (アライアンバイシステムズ社製)。

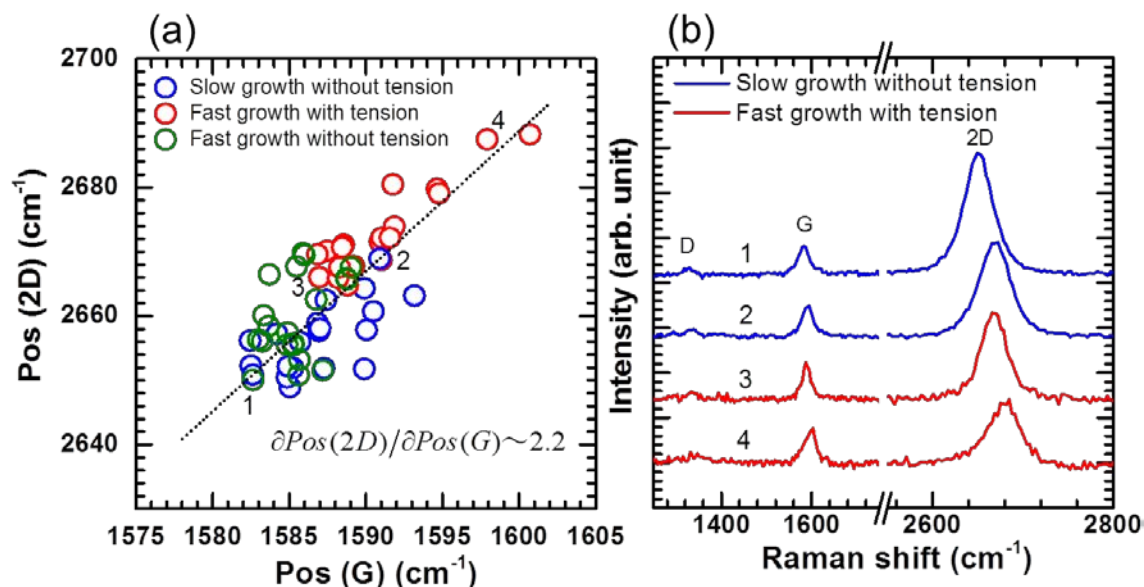


図 2.4.1-8 (a) 単層グラフェンのラマンスペクトル G ピークと 2D ピークのピーク位置の関係性、(b) G ピーク強度で規格化したグラフェンのラマンスペクトル

グラフェンの構造解析には走査型透過電子顕微鏡により得られた STEM-ADF 像



(ADF像)により評価を行った。加速電圧はグラフェンへのノックオンダメージをできるだけ低減する為にすべての観察において 80 kV で行った。グラフェンの観察はグラフェンの表面を清純に保ち、観察中の電子線照射により生じるコンタミネーションによる汚染を最小限に抑える為に顕微鏡内でサポートグリッドの温度を 500°Cまで上げて行った。すべての像はスキャンレート 116 us/pixel で取得した。取得した ADF 像の解析の為に、逆フーリエ変換 (IFFT: Inverse Fast Fourier Transform) 及び、C-C 結合の可視化増強の為に、階調補正処理を行った。また IFFT および階調補正処理した像から原子位置を特定し、結合長の解析および原子カラム位置を特定した IFFT 処理後の ADF 像より Avogadro ソフトウェアにより universal force field [15]を用いてバンダリ一部分の構造モデルを構成した。

## 結果と考察

### ラマン分光法によるグラフェンの歪み解析

図 2.4.1-8(a)にプラズマ CVD 法によって合成した銅箔上の単層グラフェンのラマンスペクトルの G ピークと 2D ピークのピーク位置の関係を示す。測定点は各合成条件につき 20 点である。測定にはそれぞれ同一条件にて合成した 4 つのグラフェンサンプルを用いて各 5 点ずつ測定を行った。図 2.4.1-8(a)において赤のシンボルが合成時に銅箔基板に対して引っ張り張力を印加しながら高成長速度で合成したグラフェン、青のシンボルが銅箔基材に対して引っ張り張力を印加せずに低成長速度で合成したグラフェンを示している。図 2.4.1-8(b)に G ピークの強度で規格化した典型的なグラフェンのラマンスペクトルを示す。図 2.4.1-8(a)中の番号と図 2.4.1-8(b)中の番号がそれぞれ対応している。すべてのスペクトルにおいて G ピーク、2D ピーク、そして微弱な D ピークが観察される。グラフェンに対して歪みが掛かっている場合でも D ピークの強度は変わらず、結晶性は悪化していないことが示唆される。グラフェン合成時の成長速度による残留歪みの影響を明らかにするために、比較として合成時に銅箔基材への引っ張り張力の印加をせず高成長速度で合成したグラフェンのラマンスペクトルの G ピークおよび 2D ピークのピーク位置の分布を図 2.4.1-8(a)中に緑のシンボルにて示す。図 2.4.1-8(a)に示すように、G ピークおよび 2D ピークのピーク位置はグラフェン合成における成長速度に依存せず、ほとんど同位置に分布している。この結果から、G ピークおよび 2D ピークのシフトの要因は主に合成時の銅箔基材への引っ張り張力の印加に起因するものであることを示唆している。

銅箔基材へ引っ張り張力を印加しながら高成長速度で合成したグラフェンの G ピークおよび 2D ピークは共に銅箔基材へ張力を印加せずに高成長速度または低成長速度で合成したグラフェンに比べ高波数側にシフトしている。この結果はグラフェン合成時に銅箔基材へ引っ張り張力を印加することで合成されたグラフェンに対して圧縮歪みが印加されていることを示唆している。これは合成時の銅箔基材に対して印加した引っ張り張力と銅箔基材の通電加熱による熱膨張によって伸長した銅箔基材表面上にグラフェンが形成され、室温までの冷却過程で銅箔基材の収縮によって引き起こるものだと考えられる。

グラフェンの残留歪みに関して、まず初めにGピークを用いて解析を行った。Gピークはラマン測定時に使用するレーザーの励起波長に対する依存が無い [16]。本研究ではGピークシフトの解析を行う上で、歪みの無い基準点としてグラファイトから機械的剥離したグラフェンを用いて測定されたGピーク位置  $1580\text{ cm}^{-1}$  を使用する [17]。銅箔基材への引っ張り張力を印加せず低成長速度で合成したグラフェンにおいて観測されたGピーク位置の最も低波数位置で観測されたのは  $1582.4\text{ cm}^{-1}$  であり、これは基準点  $1580\text{ cm}^{-1}$  と比較してわずかに高波数側にアップシフトしている。Gピークのラマン振動数は励起波長への依存性はないが残留歪みおよび荷電不純物に強く影響を受け、グラフェンに対して荷電不純物がドーピングされることでGピークが高波数側にアップシフトすることが報告されている [6] [18]。本研究において観測されるピークシフトの主要因を確認するため、Gピークと2Dピークのピークシフトの相間を分析した。図 2.4.1-8(a)のすべてのデータの線形近似から求めた勾配は  $(\partial \text{Pos}(2D))/(\partial \text{Pos}(G)) \sim 2.2$  であった。Leeら [6]によって報告された残留歪みと荷電不純物の影響を分離する方法を基に荷電不純物濃度を算出すると、本実験で得られたGピークと2Dピークのピークシフトの相間からは荷電不純物の濃度は  $5.0 \times 10^{12}\text{ cm}^{-2}$  以下であると推定される。これらの結果は、銅箔基材への引っ張り張力を印加せず低成長速度で合成したグラフェンのGピークが示す高波数側へのアップシフト ( $1582\text{ cm}^{-1}$  から  $1593\text{ cm}^{-1}$  の間に分布) がグラフェンの残留歪みに起因していることを支持している [7] [8] [9]。

Mohiuddin らによって報告された第一原理計算および実験的結果ではGピークのシフト量と歪みとの関係性は一軸性の歪み、または二軸性の歪みで変化する [3]。一軸性の歪みにおいて、Gピークは外部から印加される応力に対して垂直方向( $G^+$ )と平行方向( $G^-$ )に区別される。したがってある一定以上の一軸性の歪みがグラフェンに印加されるとGピークは $G^+$ ピークと $G^-$ ピークの2つのサブピークに分離する。この時のGピークのシフト量と歪み量との相関は $\partial\omega_{G^+}/\partial\varepsilon = -10.3\text{ cm}^{-1}/\%$ 、 $\partial\omega_{G^-}/\partial\varepsilon = -31.7\text{ cm}^{-1}/\%$ であることが報告されている [3]。また二軸性の歪みにおいては $\partial\omega_G/\partial\varepsilon = -58\text{ cm}^{-1}/\%$ の関係性があると報告されている [3]。この報告を基に本研究で得られたラマンスペクトルのピークシフトの解析を行った。本研究では、銅箔基板への引っ張り張力を印加しながら高成長速度で合成したグラフェンにおいて最も高波数側に観測されたGピーク位置は  $1600.7\text{ cm}^{-1}$  であった。本実験において銅箔基材への引っ張り張力は銅箔基材の両端を引っ張ることで張力を印加したため、基材およびグラフェンに印加される歪みは一軸性の歪みであると仮定した。この場合、合成時にグラフェンに対して蓄積される歪みは0.68%の圧縮歪みが印加されていることになる。グラフェンに対して0.61% (引っ張り歪み) [3]および0.41% (圧縮歪み) [4]以上の一軸性の歪みが印加された際にはGピークは $G^+$ ピークと $G^-$ ピークの2つのサブピークに分離すると報告されているが、図 2.4.1-8(b)に示すように本研究で得られたグラフェンのラマンスペクトルにおいてはGピークの分離は確認できなかった。この結果は本研究においてグラフェン合成時に蓄積される圧縮歪みは二軸性の歪みであることを示唆している。

この場合、グラフェンに対して蓄積される二軸の圧縮歪みは、 $\partial\omega_G/\partial\varepsilon = -58 \text{ cm}^{-1}/\%$  [3]を用いて算出すると銅箔基材への引っ張り張力を印加せずに低成長速度で合成したグラフェンにおいては 0.04-0.22%であり、引っ張り張力を印加しながら高成長速度で合成したグラフェンでは 0.12-0.36%であった。次に2Dピークを用いてグラフェンの歪みを推定する為に歪みの無い基準点を  $2644.5 \text{ cm}^{-1}$ とした [17] [19]。この場合、グラフェンの二軸性の歪みは、銅箔基材への引っ張り張力を印加せずに低成長速度で合成したグラフェンにおいては 0.04-0.19%であり、引っ張り張力を印加しながら高成長速度で合成したグラフェンでは 0.16-0.34%であった。Gピークと2Dピークを用いた解析結果は非常によく一致しており、これはピークシフトがグラフェン合成中に生じる歪みに起因することを示している。合成時に蓄積されるグラフェンに対する圧縮歪みは、銅箔基材を用いて加熱を必要とする合成方法ではグラフェンと銅との熱膨張係数の違いと銅箔基材への張力に起因していることを示唆している。銅箔基材への引っ張り張力は一軸性であるがグラフェンへかかる圧縮歪みは銅基材の熱膨張に起因する為、二軸性になると考えられる [1]。

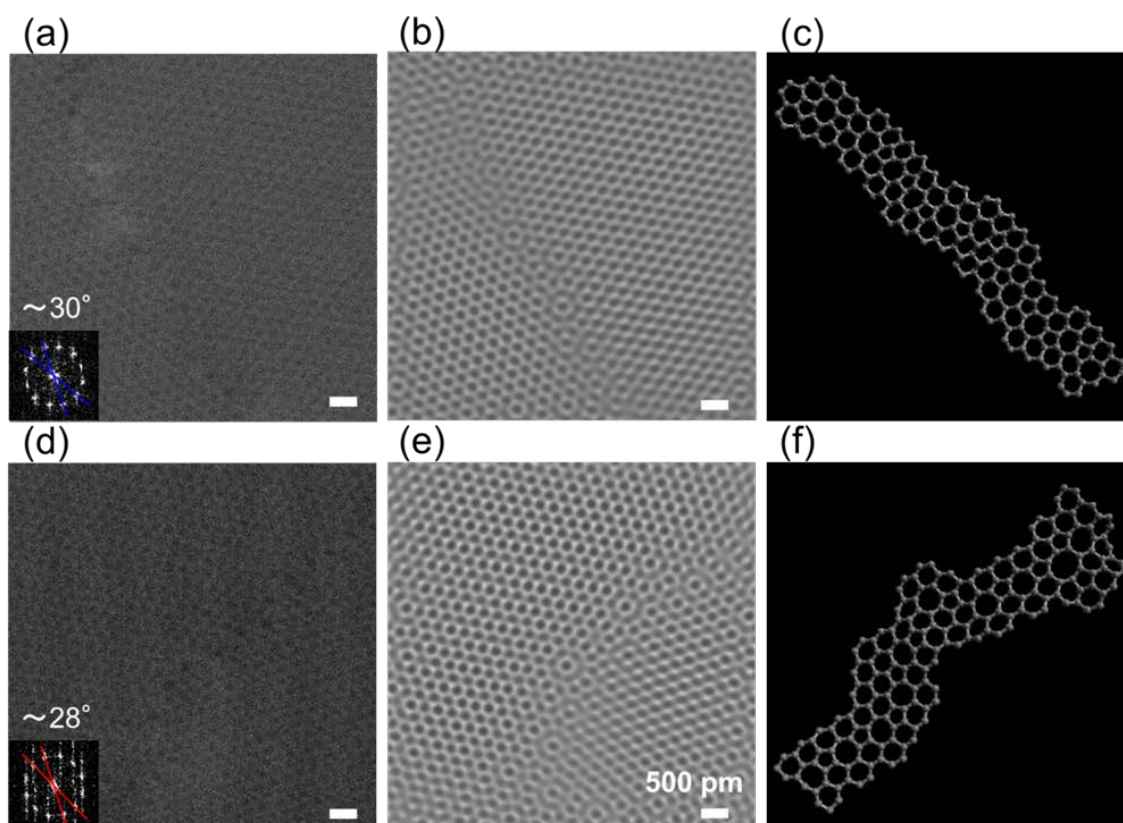


図 2.4.1-9 グラフェン結晶粒界のSTEM観察像 [14]、(a)、(b)、(c)：低成長速度および銅箔基材への張力印加無しで合成したグラフェン、(d)、(e)、(f)：高成長速度および銅箔基材への張力印加有りで合成したグラフェン、(a)、(d)：ADF像、(b)、(e)：階調補正処理したIFFT-ADF像、(c)、(f)：結晶粒界の構造モデル

#### グラフェン結晶粒界のSTEM観察

多結晶の銅箔基材上にCVD法によって合成したグラフェンの多くは多結晶体であるた

め、必然的に結晶粒界を有する。C-C 結合が最も強く歪みの影響を受けるのは結晶粒界近辺であると考えられている [12] [20] [21]。そのため、本実験においてSTEMを用いて結晶粒界を観察し、その近辺のC-C 結合長を測定した。図 2.4.1-9(a)と(d)に銅箔基材に引っ張り張力を印加せずに低成長速度で合成した単層グラフェンおよび基材に引っ張り張力を印加しながら高成長速度で合成した単層グラフェンの未処理のADF像をそれぞれに示す。図 2.4.1-9(b)と(e)は、(a)および(d)からIFFT処理と原子位置とC-C 結合の可視化のために階調補正処理を行ったIFFT-ADF像を示す。図 2.4.1-9(a)および(d)に示すように、異なる成長方向に成長した二つの結晶と一つの結晶粒界を有することが観察できる。また図 2.4.1-9(a)および(d)の図中に示すFFTパターンの解析からも同様に、回転が異なる2組の結晶の存在を示すパターンが観察される。銅箔基材への引っ張り張力を印加せずに低成長速度で合成したグラフェンの2組の結晶間の回転角度は約 $30^\circ$ であり、基材へ引っ張り張力を印加しながら高成長速度で合成したグラフェンの2組の結晶間の回転角度は $28^\circ$ であった。図 2.4.1-9(c)と(f)に両合成条件で得られたグラフェンの結晶粒界の構成モデルをそれぞれ示す。基材への引っ張り張力を印加せずに低成長速度で合成したグラフェンの結晶粒界は5員環、6員環、および7員環により構成されている。それに対して、基材への引っ張り張力を印加しながら高成長速度で合成したグラフェンは図 2.4.1-9(f)に示すように5員環、6員環、7員環、そして8員環によって構成されている。また結晶粒界は6員環および8員環を介して5員環と7員環が交互に各々の曲率を相殺するように配列して構成されている。銅箔基材への引っ張り張力を印加しながら高成長速度で合成したグラフェンの粒界においては基材に対して引っ張り張力を印加せずに低成長速度で合成したグラフェンの結晶粒界に比べて6員環および8員環を介する頻度が高い。この結果は結晶粒界の各構成が結晶粒界の曲率に影響をもたらす可能性があり、図 2.4.1-9(e)に観察されるように結晶粒界を跨いで左右の結晶構造のフォーカスにズレが生じていることがこの曲率の相殺割合に起因していると考えられる。結晶粒界の組成や配列については若干の変化があったが、ひずみの影響を最も受けやすい結晶粒界においては、断裂や破損などの構造変化は見られなかった。

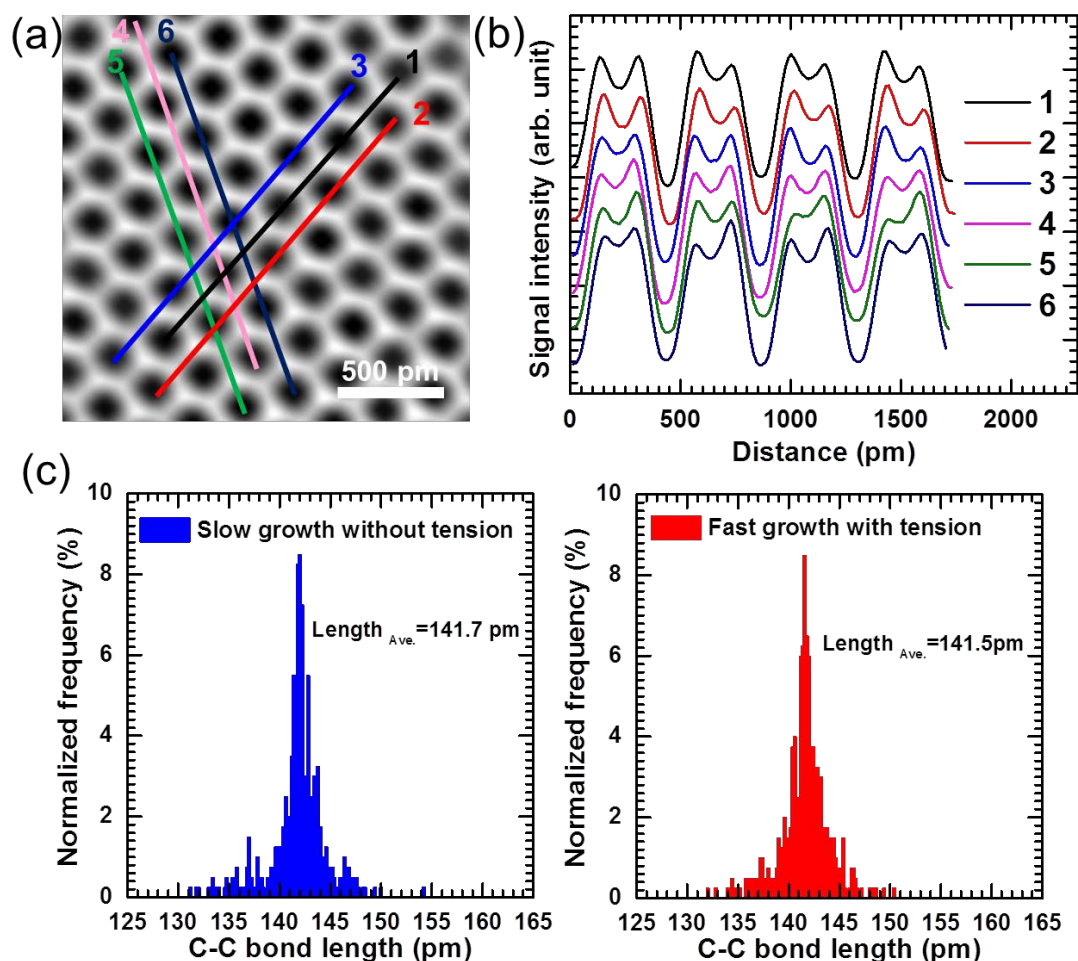


図 2.4.1-10 STEM観察像のC-C結合長解析 [14]、階調補正したIFFT-ADF像、画像コントラストのラインプロファイル((a)のライン番号と色にそれぞれ対応している)、C-C結合距離のヒストグラム、(青:低成長速度および銅箔基材への張力印加無しで合成したグラフェン)、(赤:高成長速度および銅箔基材への張力印加有りで合成したグラフェン) T

### EM観察によるC-C結合距離の解析

図 2.4.1-10(a)は階調補正処理したIFFT-ADF像であり、6員環のC-C結合距離解析のための画像コントラストプロファイルを得るために引いた6つのラインを示している。また図 2.4.1-10(b)は図 2.4.1-10(a)の画像コントラストのラインプロファイルに沿った信号強度を示しており、図 2.4.1-10(a)中に示したライン番号および色がそれぞれ対応している。本研究における原子位置と原子間距離は、これら画像コントラスト強度のラインプロファイルを基に特定を行った。図 2.4.1-10(c)に各成長条件で合成したグラフェンの結晶粒界近辺の6員環を用いて測定したC-C結合距離のヒストグラムを示す。測定数は各々400本である。銅箔基材に対して引っ張り張力を印加せずに低成長速度で合成したグラフェンのC-C結合距離の平均は141.7 pmであり、基材に対して引っ張り応力を印加しながら高成長速度で合成したグラフェンは141.5 pmであった。STEM観察およびC-C結合距離の解析



における分解能はおよそ 1.0 pm である。また、別領域での結晶粒界の観察による C-C 結合距離においてもほぼ同じプロファイルが確認されている。グラフェンにおける 6 員環の C-C 結合距離の基準を 142 pm とした時、両合成条件において合成したグラフェンの C-C 結合距離の変化は分解能内において顕著な差を見出すことはできなかった。本研究においてラマンスペクトルのピーク位置の解析結果では最大圧縮応力は 0.36% であり、これは C-C 結合距離では 0.5 pm に相当する結果である。従って STEM 観察による C-C 結合距離の解析結果はラマンスペクトルを用いたグラフェンに蓄積する歪みの解析結果と矛盾しない。このことから今後、グラフェンの量産技術開発と合わせて広範囲においてグラフェンの歪み解析にラマン分光法が用いることが可能であることを示している。また最も歪みが蓄積されるとされている結晶粒界においてもラマンスペクトルから解析された歪み量を超えるような大きな歪みが蓄積させていないことが明らかとなった。

### グラフェンに残留する歪みとシート抵抗の関係性

ラマン分光から推定されたグラフェンに蓄積されたひずみとグラフェンのシート抵抗との関係を図 2.4.1-11 (a)、(b) に示す。図 2.4.1-11 (a) および (b) の横軸は、それぞれ G ピークおよび 2D ピークポジションを基に推定されたグラフェンに蓄積した歪み量であり、歪みとシート抵抗との間には線形関係が確認される。これはグラフェン成長中に蓄積されたグラフェンの圧縮歪みとその電気的特性に影響することを示唆している。グラフェンの結晶粒界と同様に、多結晶 CVD グラフェンでは、成長中に生成されたシワもまた電気的特性に重要に関連している [22]。成長中に蓄積する圧縮歪みは、しわなどの静的欠陥の形成に影響を与え、電気特性を劣化させる可能性がある [23]。高温でのグラフェン成長では銅基材の熱膨張に起因した成長中に蓄積する圧縮歪みがより深刻になるため、グラフェンの電気的特性の向上のためには、より低温での合成法の開発が必要であると考えられる。

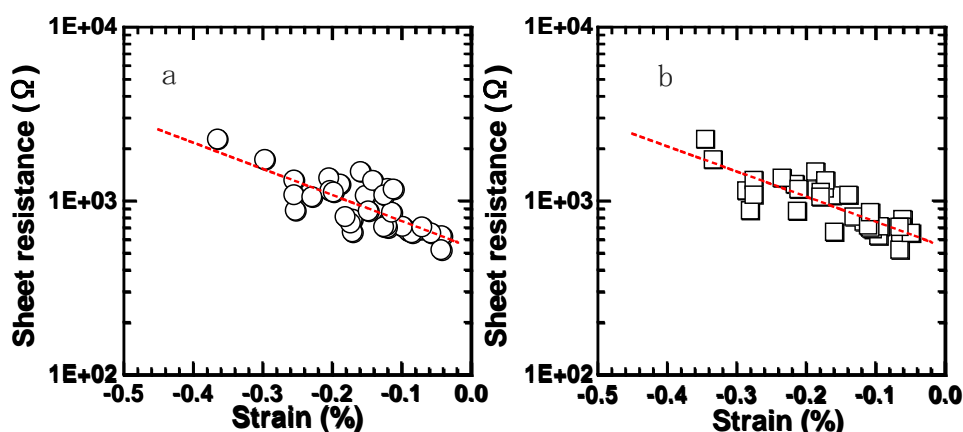


図 2.4.1-11 ラマンスペクトルから解析したグラフェンの歪みとシート抵抗の関係性

まとめ グラフェンの工業利用を念頭に合成速度および基材への張力を変化させた 2 つの合成

条件によりグラフェンの合成を行い、ラマン分光法およびSTEMによる結晶粒界の観察により合成時に蓄積するグラフェンの歪みに関して評価を行った。

得られたラマンスペクトルのピーク位置を用いた歪みの解析から、銅箔基材に対して一軸性の張力を印加してもグラフェンへ蓄積される歪みは銅とグラフェンの熱膨張率の違いに起因する二軸性の歪みであり、また銅箔基材へ張力を印加することでグラフェンへ蓄積される二軸性の歪みが増加することを明らかとした。

STEMによる結晶粒界の観察結果において、最も歪みが蓄積されると考えられる結晶粒界においてもラマン分光で解析した歪み量を超えるような歪みはないことを明らかとし、ラマン分光法による間接的な歪み解析とSTEMによる直接観察の結果に矛盾がないことを示した。

グラフェンに蓄積した歪みとシート抵抗とは明らかな線形関係が確認された。このことからグラフェン成長中に蓄積されたグラフェンの歪みが電気特性に影響していることを明らかとした。合成時に蓄積される歪みは銅の熱膨張および基材への応力に起因するため、合成温度の低温化、基材への応力の制御によりグラフェンのさらなる電気特性の向上に期待できることを示した。

#### 参考文献：

- [1] L. Meng, Y. Su, D. Geng, G. Yu, Y. Liu, R. -F. Dou, J. -C. Nie, and L. He, , “Hierarchy of graphene wrinkles induced by thermal strain engineering,” *Appl. Phys. Lett.* 103, (2013) 251610-1-4.
- [2] Y. Wang, R. Yang, Z. Shi , L. Zhang, D. Shi, E. Wang, and G. Zhang, “Super-elastic graphene ripples for flexible strain sensors,” *ACS Nano* 5, (2011) 3645-3650.
- [3] T. M. G. Mohiuddin, A. Lombardo, R. R. Nair, A. Bonetti, G. Savini, R. Jalil, N. Bonini, D. M. Basko, C. Galiotis, N. Marzari, K. S. Novoselov, A. K. Geim, and A. C. Ferrari, “Uniaxial strain in graphene by Raman spectroscopy: G peak splitting, Grüneisen parameters, and sample orientation,” *Phy. Rev. B* 79, (2009) 205433-1-8.
- [4] O. Frank, G. Tsoukleri, J. Parthenios, K. Papagelis, I. Riaz, R. Jalil, K. S. Novoselov, and C. Galiotis, “Compression behavior of single-layer graphenes,” *ACS Nano* 4, (2010) 3131-3138.
- [5] F. Ding, H. Ji, Y. Chen, A. Herklotz, K. Dörr, Y. Mei, A. Rastelli, and O. G. Schmidt, “Stretchable graphene: A close look at fundamental parameters through biaxial straining,” *Nano Lett.* 10, (2010) 3453-3458.
- [6] J. E. Lee, G. Ahn, J. Shim, Y. S. Lee, and S. Ryu, “Optical separation of mechanical strain from charge doping in graphene,” *Nat. Commun* 3, (2012) 1024-1-8.
- [7] J. Zabel, R. R. Nair, A. Ott, T. Georgiou, A. K. Geim, K. S. Novoselov, and



- C. Casiraghi,, “Raman spectroscopy of graphene and bilayer under biaxial strain: Bubbles and balloons,” *Nano Lett.* 12, (2012) 617–621.
- [8] O. Frank, J. Vejpravova, V. Holy, L. Kavan, and M. Kalbac, , “Interaction between graphene and copper substrate: The role of lattice orientation,” *Carbon* 68, (2014) 440–451.
- [9] C. Neumann, S. Reichardt, P. Venezuela, M. Drögeler, L. Banszerus, M. Schmitz, K. Watanabe, T. Taniguchi, F. Mauri, B. Beschoten, S.V. Rotkin, and C. Stampfer, “Raman spectroscopy as probe of nanometre-scale strain variations in graphene,” *Nat. Commun.* 6, (2015) 8429–1–7.
- [10] J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth, and S. Roth, , “The structure of suspended graphene sheets,” *Nature* 446, (2007) 60–63.
- [11] P. Y. Huang, C. S. Ruiz-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, and D. A. Muller, “Grains and grain boundaries in single-layer graphene atomic patchwork quilts,” *Nature* 469, (2011) 389–392 .
- [12] H. I. Rasool, C. Ophus, W. S. Klug, A. Zettl, and J. K. Gimzewski, “Measurement of the intrinsic strength of crystalline and polycrystalline graphene,” *Nat. Commun.* 4, (2013) 2811–1–7.
- [13] Z. Liu, Y.-C. Lin, C.-C. Lu, C.-H. Yeh, P.-W. Chiu, S. Iijima, and K. Suenaga, “In situ observation of step-edge in-plane growth of graphene in a STEM,” *Nat Commun.* 5, (2014) 4055–1–7.
- [14] R. Kato, Y. Koga, K. Matuishi, and M. Hasegawa, “Strain analysis of plasma CVD graphene for roll-to-roll production by STEM and Raman spectroscopy,” Accepted in *Jan. J. Appl. Phys. RC.*
- [15] A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. GoddardIII, and W. M. Skiff,, “UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations,” *J. Am. Chem. Soc.* 114, (1992) 10024–10035.
- [16] R. P. Vidano, D. B. Fischbach, L. J. Willis, and T. M. Loehr, “Observation of Raman band shifting with excitation wavelength for carbons and graphites,” *Solid State Commun.* 39, (1981) 341–344.
- [17] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A. K. Geim, “Raman spectrum of graphene and graphene layers,” *Phys. Rev. Lett.* 97, (2006) 187401–1–4.
- [18] J. Yan, Y. Zhang, P. Kim, and A. Pinczuk, “Electric field effect tuning of electron-phonon coupling in graphene,” *Phy. Rev. Lett.* 98, (2007) 166802–1–4.
- [19] Y. Li, “Probing the respose of Two-dimensional crystal by optical

spectroscopy,” Springer, (2016) p 9-18.

[20] A. Shekhawat and R. O. Ritchie, , “Toughness and strength of nanocrystalline graphene,” Nat. Commun. 7, (2016) 10546-1-8.

[21] Z. Song, V. I. Artyukhov, B. I. Yakobson, and Z. Xu, “Pseudo Hall-petch strength reduction in polycrystalline graphene,” Nano Lett. 13, (2013) 1829-1833.

[22] B. Vasić, A. Zurutuza, and R. Gajić, , “Spatial variation of wear and electrical properties across wrinkles in chemical vapour deposition graphene,” Carbon 102, (2016) 304-310.

[23] Z. Pan, N. Liu, L. Fu, and Z. Liu, “Wrinkle engineering: A new approach to massive graphene nanoribbon arrays,” J. Am. Chem. Soc. 133, (2013) 17578-17581.

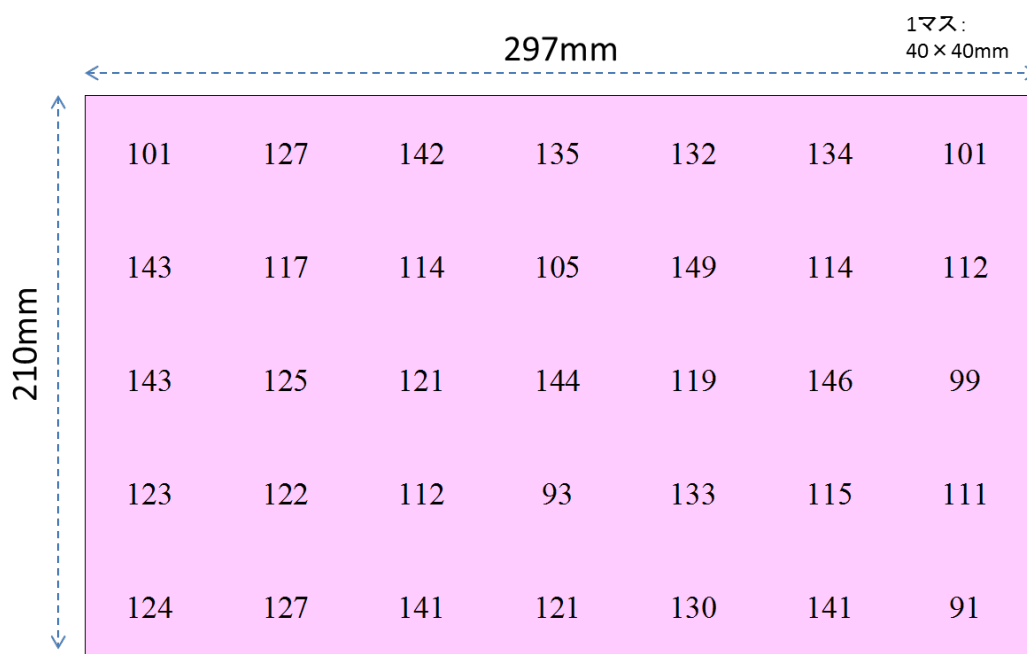


図 2.4.1-12 本研究で開発した大面積グラフェンの低抵抗化技術で作製した A 4 サイズグラフェン透明導電フィルムのシート抵抗分布。グラフェンを銅箔へ合成し P E T フィルムに転写、さらにドーピングを施し、平均シート抵抗 123 Ω、透過率 94 %。

#### 面積グラフェン透明導電フィルムの低抵抗化

本研究では高品質グラフェンの大面積 C V D 合成技術の開発を行った。図 2.4.1-12 は本研究で開発した大面積グラフェンの低抵抗化技術で作製した A 4 サイズグラフェン透明導電フィルムのシート抵抗分布である。グラフェンを銅箔へ合成し P E T フィルムに転写、さらにドーピングを施し、平均シート抵抗 123Ω、透過率 94%を達成した。

#### ○グラフェン連続合成装置 (GR1000型機) の内壁調査

本プロジェクトでは、グラフェンの高スループット合成技術開発のため、大型ロールツーロール成膜装置（GR1000 型機）を用いて、連続合成の要素技術の試験を行ってきた。この装置は従来のステンレス製反応容器の課題であった成膜中の炭素系生成物、また特にグラフェンの品質の低下をもたらすおそれのあるマイクロ波ランチャーの石英部品から放出されるシリコン系生成物の壁面付着を防止するためアルミニウム合金製反応容器を採用し、良好な結果を得ることができた。そこで本プロジェクトの最終年度にアルミニウム合金製反応容器の効果を検証するため、本ロールツーロール成膜装置を解体し、壁面の生成物付着状況の詳細を調査し、高品質グラフェンの連続合成とアルミニウム合金製反応容器との関連と効果について確認を行った。

図 2.4.1-13 は GR1000 型機のハッチを開いた状態の写真である。本装置は前処理室、成膜室、後処理室の三室構成となっている。成膜室にはマイクロ波ランチャーが装備され、この部分でグラフェンを合成するため成膜に最も重要な部分であり、石英部品から放出されるシリコン系生成物の壁面付着を防止したい部分である。今回の調査では、成膜室での付着物の状況を中心に調査を行った。

図 2.4.1-14 は本装置の成膜室に装備したマイクロ波ランチャーの石英窓および周辺の状態の写真である。このように、長期にわたる使用により生成物が付着していることがわかる。この部分の付着物を採集し、EDXで元素分析を行ったところ、炭素 76 at%、酸素 23 at%で、シリコン（ケイ素）は 0.3 at%以下であった。また採集した付着物のICP発光分析でもシリコンの含有量は 0.05 wt%以下の結果を得た。さらにその他の金属系元素の含有量もチャンバーの構成材料であるアルミニウムも 0.05 wt%以下であった。マイクロ波ランチャー周辺はプラズマの密度が高く最も過酷な場所であるにも関わらず、このようにシリコン系の生成物付着は十分に抑制できていることがわかった。

図 2.4.1-15 はハッチ側に装備された前処理室・成膜室・後処理室の隔壁部である。この部分は各部屋を分割するだけでなく運転圧力の異なる三室を接続し、成膜用基材（銅箔）を連続搬送するための作動排気スリットを装備しており、成膜されるグラフェンの品質に大きく影響する部分である。その部分はできるだけ生成物を付着することなくクリーンな状況で基材の搬送ができることが求められる。図 2.4.1-16 は作動排気スリット付近の状況を示す写真であるが、ひじょうにきれいな状態が維持されており、生成物の付着はまったく確認できなかった。

以上の調査により、本装置は従来のステンレス製反応容器の課題であった成膜中の炭素系生成物、また特に合成するグラフェンの品質の低下をもたらす恐れのあるマイクロ波ランチャーの石英部品から放出されるシリコン系生成物の壁面付着を、アルミニウム合金製反応容器を採用することで効果的に抑制し、高品質なグラフェン膜の合成に結びつけることができたことが明らかとなった。

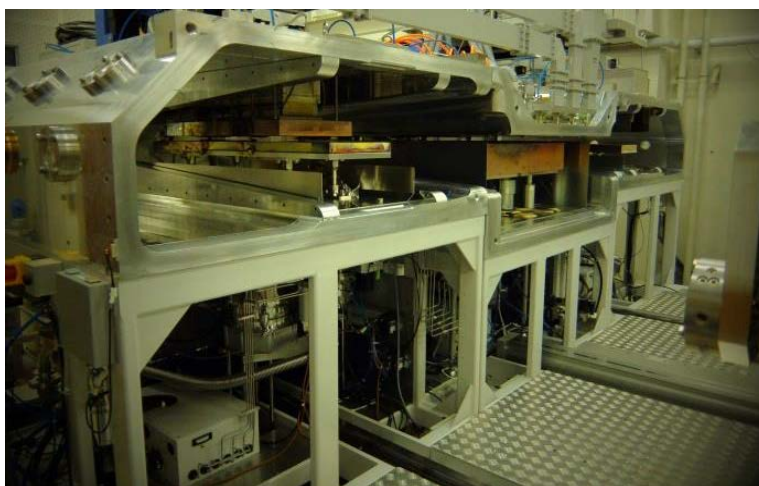


図 2. 4. 1-13 GR1000 型機。前処理室、成膜室、後処理室の三室構成となっている。



図2. 4. 1-14 GR1000型機の成膜室に装備したマイクロ波ランチャーの石英窓および周辺の状況



図 2. 4. 1-15 GR1000 型機のハッチ側の三室の仕切り隔壁および作動排気部の状況

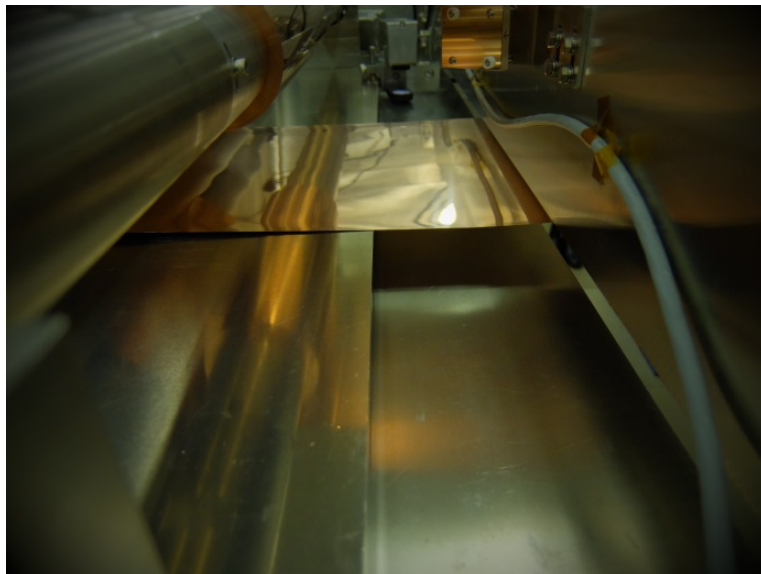


図2. 4. 1-16 作動排気の仕切り隔壁の状況（装填された成膜用基材の銅箔が見える）

## ○プラズマ処理によるグラフェン合成に対するアウトガスの影響

CVD法で合成したグラフェンの電気伝導特性を向上させるためには、合成プロセス中に存在するガス不純物を制御することが重要な要素の一つである。なぜなら、これらの不純物はグラフェンの成長速度[1-3]や電気伝導特性[4]に影響を与えるためである。例えば、精製していない水素ガスに含まれる酸素が合成中のグラフェンをエッチングするとの報告がある[1]。さらに、グラフェン合成において真空チャンバーを用いると、アウトガスがグラフェンに影響を与える可能性がある。特に、チャンバー内でのプラズマ照射により、チャンバー内壁からアウトガスが離脱し[5]、それがグラフェン合成に大きな影響を与える可能性がある。従って、プラズマ処理を用いたグラフェン合成において、真空チャンバーからのアウトガスの影響を調査することは重要である。ここでは、グラフェン合成中のメタンと水の分圧を質量分析装置により測定し、グラフェンの電気伝導特性に与える影響について調べた。加えて、プラズマクリーニングによるアウトガス除去の効果についても議論した。

図 2. 4. 1-17 にガス分析装置を組み込んだプラズマCVD装置の概略図を示す。グラフェン合成に使用したガスは、精製装置付きの高純度水素（99.99%）と超高純度メタン（99.9999%）である。質量分析装置を用いてグラフェン合成中のガス分圧を測定するために、オリフィスパイプを用いて差動排気システムを構築した。各ガス分圧は、分子流コンダクタンスを仮定して計算を行った。真空チャンバーの基準圧力は  $10^{-5}$  Pa 台であり、リークレートはおよそ  $3.6 \times 10^{-7}$  Pa  $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$  であった。プラズマ処理中の発光特性はスペクトロメータにより検出した。

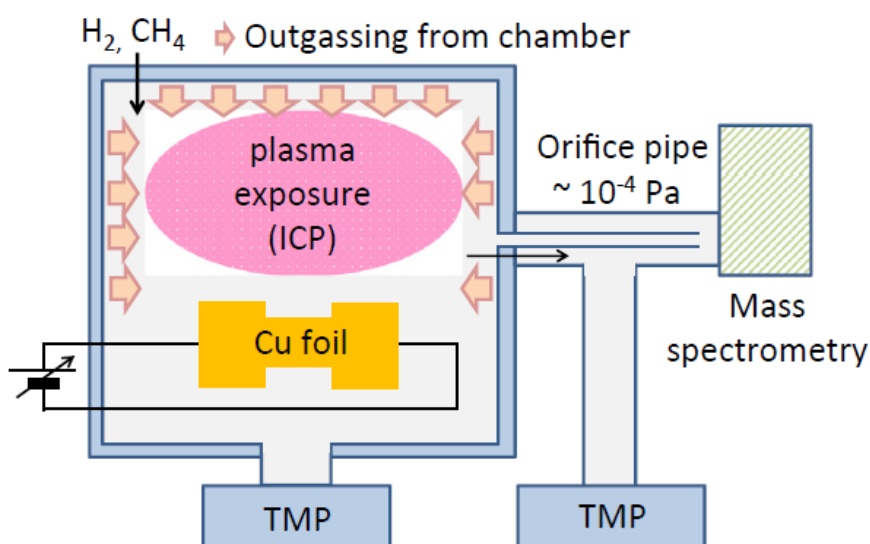


図2. 4. 1-17 使用したプラズマCVD装置の概略図

グラフェン合成のプロセスを以下に示す。まずタフピッチ銅箔を硫酸、純水、アセトン、IPAにて洗浄した。洗浄した銅箔を真空チャンバー内に設置し、ジュール熱によって加熱させた [6-8]。銅箔の表面処理は水素雰囲気中で 900 度 10 分間行い、その後、900 度 3 分間、メタン/水素 (30, 0.12 sccm) プラズマに銅箔を晒すことで、グラフェンの成長を行った。炭素源濃度を極力減少させることで、核形成密度を減少させることができ、結果としてグラフェンのドメインサイズを増大することができる [25-26]。次に、グラフェン合成前に、プラズマクリーニング (水素プラズマ、900°C 2 分) によりチャンバーの内壁に吸着しているコンタミやガス分子の脱離を試みた。このプロセス中は、シャッターを用いることで銅箔には直接プラズマは晒されない。プラズマ処理を行った後は、再度  $10^{-5}$  Pa まで真空を引き、その後、プラズマクリーニングを行わない場合と同じ条件でグラフェン合成を行った。なお、この実験において、ロードロックチャンバーは用いず、グラフェン合成を行う度に、チャンバーは一度大気に暴露される条件で行っている。表面処理、グラフェン合成、プラズマクリーニングは全て 10 Pa に設定した。合成したグラフェンは PMMA を用いて  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  に転写を行い、SEMにて観察を行った。ラマン測定からは、合成したグラフェンは約 2 層であることが見積もられた。電気伝導特性評価を行うために、グラフェンを用いたホールバーデバイスを用いた通常の半導体プロセス (フォトリソグラフィ、金属蒸着、リフトオフプロセス等) を用いて作製した。グラフェンのパターニングは酸素プラズマを用い、パターニングしたグラフェン上に電極 (Au/Ni = 25/15 nm) を形成した。これらの作製したグラフェンは 300 度 3 時間でアニールを行い、グラフェン上のレジスト残渣を取り除き、電極とグラフェンの界面抵抗を下げる処理を行った。電気伝導特性評価は真空室温にて行った。

図 2.4.1-18(a)-(c) に質量分析装置を用いて測定したグラフェン合成プロセス中のメタンと水の分圧を示す。図 2.4.1-18 で塗りつぶしの領域は、プラズマ照射した期間を示している。図 2.4.1-18(a) と (b) は、プラズマクリーニングなしでのグラフェン合成の結果である。一方、図 2.4.1-18(c) は、プラズマクリーニング有りでのグラフェン合成の結果である。これらの結果は、制御可能なプロセスパラメータ (例えば、ガス流量、圧力、合成時間、合成温度) は全て統一したプロセスで得られたものである。図 2.4.1-18(d)-(f) は  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  に転写したグラフェンの典型的な SEM 画像であり、これらのサンプルは、図 2.4.1-18(a)-(c) の実験結果に基づくものである。



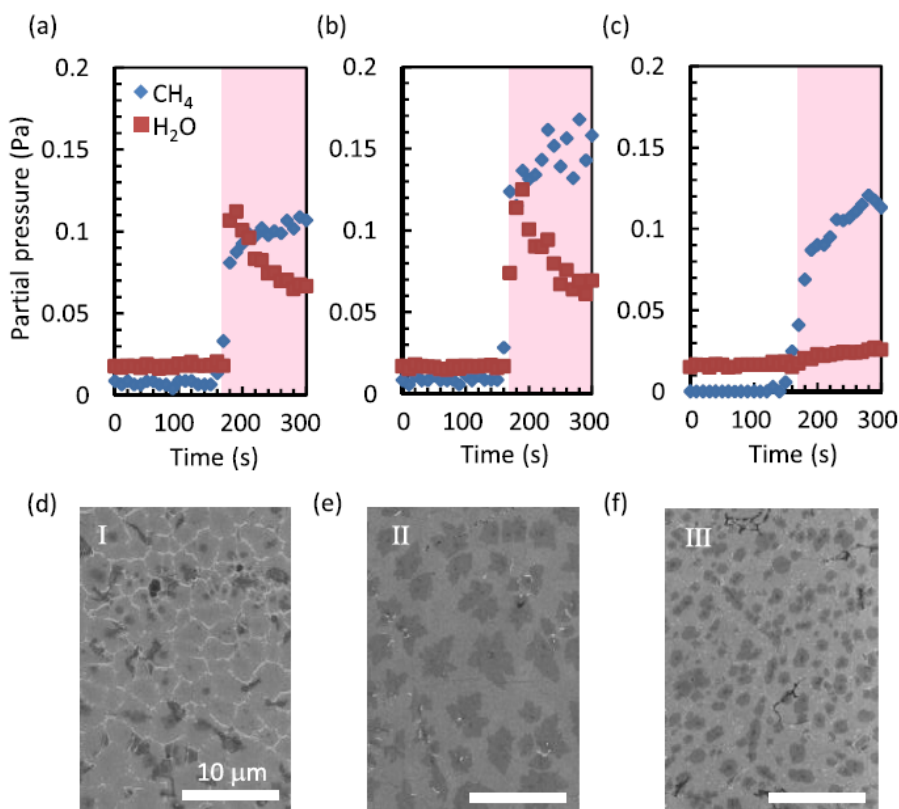


図2.4.1-18 (a)-(c) :メタンと水の分圧測定結果。(d)-(f) : (a)-(c)に対応したSiO<sub>2</sub>/Siに転写したグラフェンのSEM像

まず、図2.4.1-18(a)-(b)で得られたプラズマクリーニングなしの場合での結果について議論する。得られた結果から、メタンと水の分圧が、プラズマ照射直後に急激に増加している様子が確認できる。プラズマ照射直後のメタンの分圧増加は、チャンバー内壁に付着したカーボンのコンタミ残渣が水素プラズマと反応したことに起因していると推測される。水の場合は、チャンバー内壁に吸着していた水がプラズマによって脱離したと推測される。図2.4.1-18(a)と(b)を比較すると、同じプロセスパラメータを使用しているにもかかわらず、プラズマ照射中のメタン分圧の平均値が異なっている。これは、プロセスバッチ毎に、プラズマ照射中のアウトガス量が異なることを示唆している。図2.4.1-18(a)で得られたようなメタンの分圧が小さい場合（すなわちアウトガス量が少ない場合）、約3 μmほどのグレインサイズを持ったグラフェン同士が完全に繋がっていない（図2.4.1-18(d)でのSEM画像を参照）。この構造は、グラフェンの電気伝導特性を悪くすると考えられる。一方、図2.4.1-18(b)で得られたようなメタンの分圧が大きい場合（すなわちアウトガス量が多い場合）、グラフェンのドメインエッジがないグラフェンメンブレンが得られている（図2.4.1-18(e)でのSEM画像を参照）。加えて、2層目以降のグラフェンが成長している様子も確認できる（SEM画像中でのコントラストが強い領域）。以上の結果から、水が存在するとグラフェンはエッチングされる恐れがあるものの[9]、メタンの量が多い場合は、連続したグラフェンメンブレンを作製することが可能となる。次に、グラフェン合成における

プラズマクリーニングの効果について議論する。図 2. 4. 1-18(c)の水分圧を見てみると、プラズマクリーニングを行わない図 2. 4. 1-18(a)および(b)と比較すると、水分圧は劇的に減少している様子が確認できる。この結果から、プラズマクリーニング技術が水の量およびアウトガスを減少させることができていることが分かった。加えて、図 2. 4. 1-18(f)に示すSEM画像が、図 2. 4. 1-18(e)で得られた連続したグラフェンメンブレンのSEM画像と似ている。図 2. 4. 1-18(a)と(c)を比較すると、メタンの分圧平均値はほぼ同じである一方、水の分圧値が異なることが確認できる。従って、水の分圧（存在する水の量）が減少することで、グラフェンへのエッチングを抑制することができる。これが、連続したグラフェンメンブレン成長に繋がる。更に、図 2. 4. 1-18(f)で見られる2層目のグラフェンのドメインサイズは、図 2. 4. 1-18(e)で見られるグラフェンのドメインサイズと比較すると小さい。プラズマクリーニングによる水の量の減少により、水が存在することで生じていた銅箔へのマイルドな酸化が抑制され、それが核形成密度の増加とドメインサイズの低下をもたらしたと推測される。

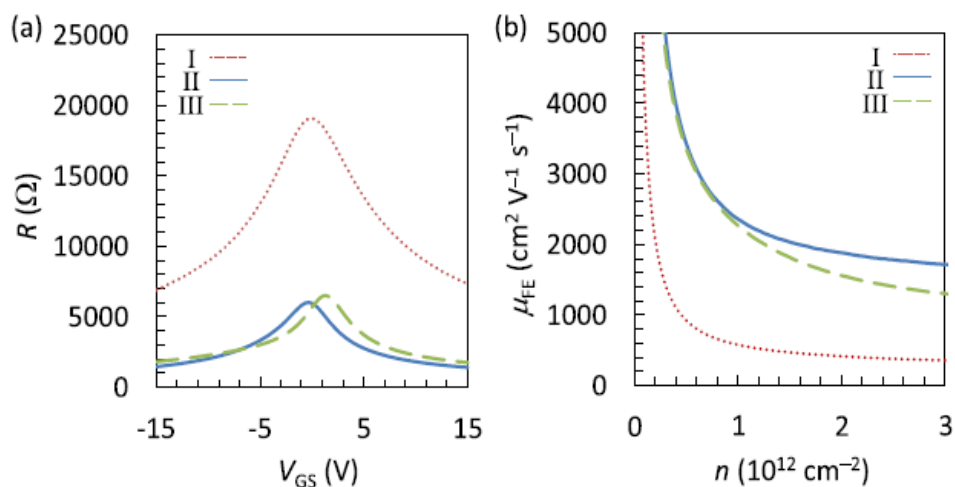


図2. 4. 1-19 (a) 抵抗-ゲート電圧依存性、(b) 電界効果移動度とキャリア密度の関係

次に合成したグラフェンの電気伝導特性を評価した結果を示す。図 2. 4. 1-19(a)に、合成して得られたグラフェン膜を用いて作製したホールバー素子における典型的な抵抗-ゲート電圧特性 ( $R$ - $V_{GS}$ ) を示す。図 2. 4. 1-19(a)中の I, II, III でラベリングされたグラフは、それぞれ図 2. 4. 1-18(a)-(c)で得られた結果に対応している。バックゲート電圧は-15 V から 15 V に掃引している。それぞれのデバイスにおいて  $V_{GS} = 0$  V 近傍でディラックポイントが観察されている一方、抵抗値が大きく異なる。これらの結果から、電界効果移動度 ( $\mu_{FE}$ ) とキャリア密度を以下の式から計算した。

$$\mu_{FE} = 1/en\rho, n = Cox (V_G - V_{Dirac})/e$$

ここで、 $\rho$ はグラフェンの抵抗率、 $Cox$ は $SiO_2$ のゲート容量、 $V_{Dirac}$ はディラックポイントでのゲート電圧値である。図 2.4.1-19(b)に  $\mu_{FE}$ と  $n$ の関係を示す。メタン量が少なく、プラズマクリーニングを行っていない場合のグラフェン膜では(図 2.4.1-19(b)の I に対応)、 $n = 2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ の時に  $\mu_{FE}$ は約  $400 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。メタン量が多く、プラズマクリーニングを行っていない場合のグラフェン膜では(図 2.4.1-19(b)の II に対応)、 $n = 2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ の時に  $\mu_{FE}$ は約  $1800 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。 $n = 2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ の時に  $\mu_{FE}$ は約  $1800 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。最後に、プラズマクリーニングを行った場合のグラフェン膜では((図 2.4.1-19(b)の III に対応)、 $n = 2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ の時に  $\mu_{FE}$ は約  $1600 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。これらの結果から、連続したグラフェンメンブレンは、孤立したグラフェンドメイン膜と比較すると遙かに高い移動度を示すことが分かった。

我々は、4回プラズマクリーニング無しのグラフェン合成を行い、また4回プラズマクリーニング有りのグラフェン合成を行った。それぞれの合成バッチにおいて、グラフェンを用いたデバイスを作製し、電界効果移動度の測定を行った。図 2.4.1-20(a)と(b)は、プラズマ照射中のメタンの平均分圧値と平均電界効果移動度をまとめたものであり、それぞれ、プラズマクリーニング無し、有りの場合である。プラズマクリーニング無しの場合、すなわち水の量が多く存在している状況下において、メタンの平均分圧値のばらつきは大きい。また、電界効果移動度はメタンの分圧値に依存している(図 2.4.1-20(a))。メタンの量がグラフェンの成長速度や核形成密度に影響を与えており、それが被覆率の違いや電気伝導特性の違いを生じさせていると予想される。一方、プラズマクリーニングを行った場合、すなわち水の量が減少している状況下において、メタンの平均分圧値のばらつきは抑制されている。また電界効果移動度はメタンの分圧量に依存していない(図 2.4.1-20(b))。アウトガス量は湿度、大気開放時間、到達真空度や他のパラメータに依存すると予想される。実験結果から、プラズマクリーニングプロセスによって余剰のガス不純物を除去することができ、これがメタンを安定して供給することができ、水によるグラフェンへのエッチングを抑制することができたと考えられる。また、プラズマクリーニングを用いることで、安定して同一の品質をもつグラフェンを合成しやすくなると言える。

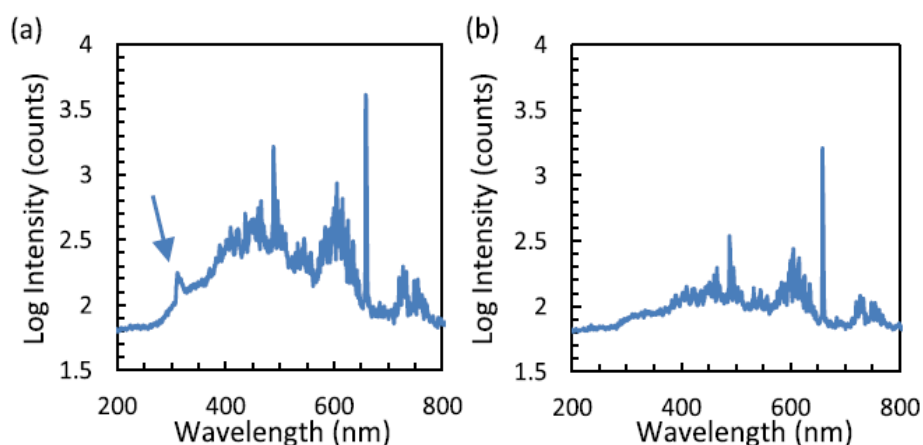


図2.4.1-21 グラフェン合成中のCH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>プラズマの発光スペクトル。  
(a) プラズマクリーニングなし (b) プラズマクリーニング有り

グラフェン合成における水の効果を理解するために、メタン／水素プラズマ照射中の発光スペクトルを観察した。その結果を図 2.4.1-21(a) (b)に示す。プラズマクリーニングを行わない場合、OHラジカルに起因したピークが310 nm近傍で確認された(図 2.4.1-21(a))。一方、プラズマクリーニングを行った後のグラフェン合成時においては、OHラジカルに起因するピークは観察されなかった(図 2.4.1-21(b))。OHラジカルはアモルファスカーボンを選択的にエッチングし、より結晶性の高い SP<sup>2</sup> 結合をもつカーボン材料を形成することが知られている[10, 11]。OHラジカルが存在していても(プラズマクリーニングを行わない)、高品質なグラフェンは得られているが、そこで得られたグラフェンの電界効果移動度の平均値は図 2.4.1-20(a)に示すように大きな分散を有する。加えて、OHラジカルによる破壊的なエッチングにより被覆率が小さくなり、結果として電界効果移動度が下がっている可能性がある。一方、プラズマクリーニングを行うことで水の量、すなわち OHラジカルの量を減少させることが可能となり、グラフェン成長を促進させている。これは高スループットが可能なプラズマCVDによるグラフェン成長において有益な技術である。高スループットかつ高品質なグラフェンを合成するためには、プラズマクリーニングによってガス不純物を取り除き、メタンと水の量を正確に制御することが重要となる。

本項目では、差動排気システムをプラズマCVD装置に組み込むことで、グラフェン合成中のメタンと水の分圧を測定し、グラフェン合成におけるアウトガスの影響について述べた。その結果、制御可能なプロセスパラメータを統一しても、各バッチでアウトガスの量が異なり、それがグラフェンの被覆率や電気伝導特性に大きな影響を与えることが分かった。すなわち、グラフェン合成プロセスの信頼性を向上させるためには、本項目で示したモニタリングシステムが有効であることを示している。加えて、プラズマクリーニングを行うことでアウトガスの量を減少させられる。これにより、ばらつきの少ない高品質なグラフェン合成を行うことができることを示した。

#### 参考文献：

- 1) S. Choubak, M. Biron, P.L. Levesque, R. Martel, and P. Desjardins: J. Phys. Chem. Lett. 4 (2013) 1100.
- 2) Y. Hao, M.S. Bharathi, L. Wang, Y. Liu, H. Chen, S. Nie, et al., : Science 342 (2013) 720.
- 3) T. Terasawa and K. Saiki: Appl. Phys. Expr. 8 (2015) 035101.
- 4) T.O. Wehling, M.I. Katsnelson, and A.I. Lichtenstein: Phys. Rev. B 80 (2009) 085428.
- 5) A. Bubenzer, and J.P.M. Schmitt: Vacuum 41 (1990) 1957.
- 6) R. Kato, K. Tsugawa, Y. Okigawa, M. Ishihara, T. Yamada, and M. Hasegawa: Carbon 77 (2014) 823.
- 7) Y. Okigawa, R. Kato, T. Yamada, M. Ishihara, and M. Hasegawa: Carbon 82 (2015) 60.
- 8) R. Kato, S. Minami, Y. Koga, and M. Hasegawa: Carbon 96 (2016) 1008.
- 9) J.M. Lee, H.Y. Jeong, and W.I. Park: J. Electron Mater 39 (2010) 2190.
- 10) H. Wang, G. Wang, P. Bao, S. Yang, W. Zhu, X. Xie, et al., : J. Am. Chem. Soc. 134 (2012) 3627.
- 11) S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi, and M. Kohno: Chem. Phys. Lett. 360 (2002) 229.

#### ○孤立グラフェンの電気伝導特性評価

これまでフォトリソグラフィを用いたグラフェンデバイスの電気伝導特性評価を行ってきた。一方、更なる移動度向上のためには、まずはグラフェンのドメインバウンダリを含まないサンプルでデバイスを評価することで指針が得られると考えた。ここでは、孤立グラフェンに対するデバイス作製および電気伝導特性評価について述べる。

我々が合成するグラフェンにおいて、炭素量を極端に減少させ、合成時間を短くすることで孤立グラフェンを形成することが可能となる。孤立グラフェンの大きさは数  $\mu\text{m}$  程度であることがSEM像からも見て取れる。この孤立グラフェンの電気伝導特性を評価するためには、電子線リソグラフィを使用する必要がある。最小で数ミクロン程度のパターンが限界であるフォトリソグラフィはここでは使えない。また、孤立グラフェンが位置を把握することも重要となる。本研究では、基板にマーキングしたものに孤立グラフェンを転写し、その孤立グラフェンに電極を作製する手法により、孤立グラフェンを評価するデバイスを作製した。作製した孤立グラフェンのデバイスのSEM像を図 2.4.1-22(a)に示す。孤立グラフェンに対して電極が形成されている様子が確認できる。このデバイスに対するドレイン電流-ゲート電圧特性を図 2.4.1-22(b)に示す。この特性から電界効果移動度を算出すると、 $n = 2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ の時に  $\mu_{FE}$  は約  $1423 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  であった。得られた移動度の

値が、これまでの測定してきたフォトリソグラフィで作製したグラフェンデバイスから得られている値よりも小さい。一つの可能性として、今回用いた孤立グラフェンが複数のドメインサイズから成り立っており、ドメインバウンダリでの抵抗値が高いためだと考えられる。

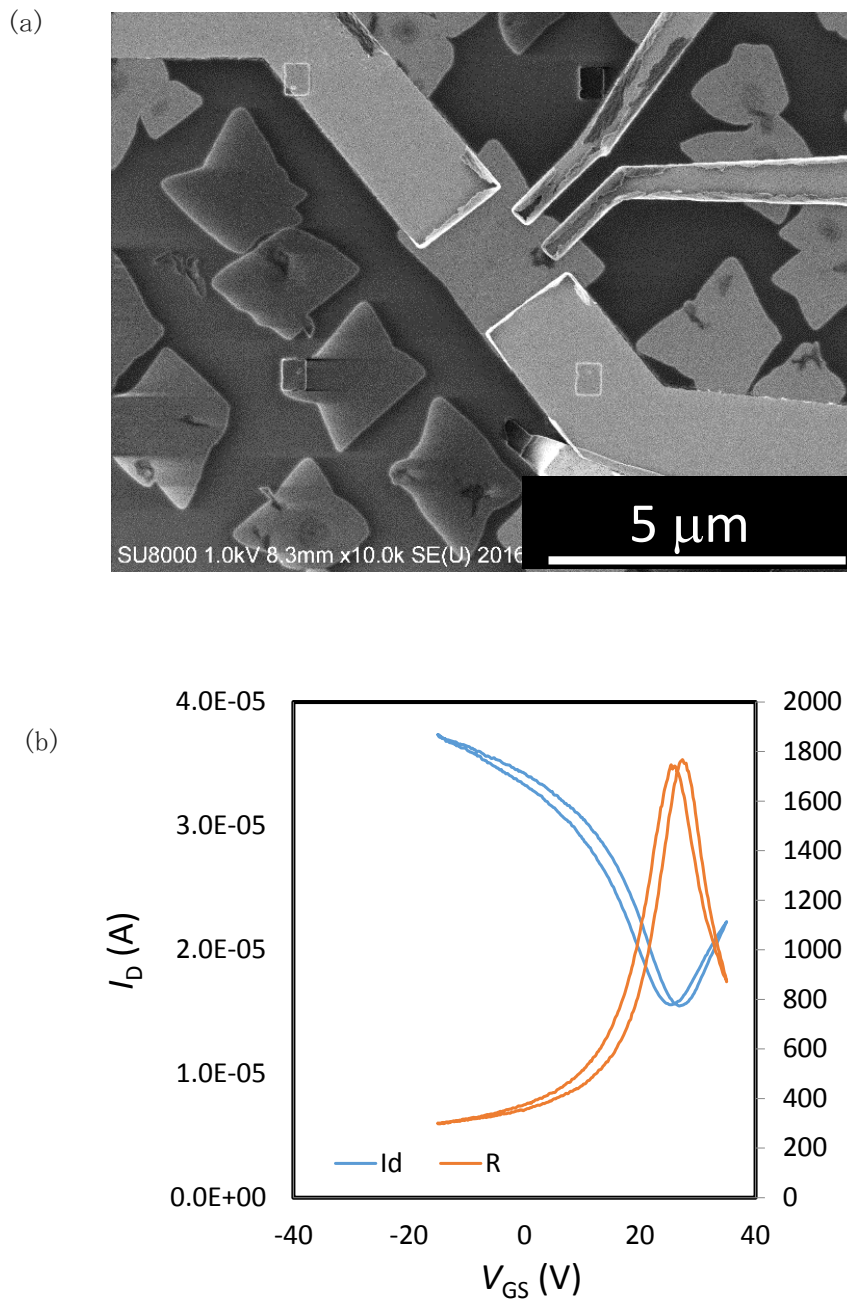


図2.4.1-22 孤立Grapheneデバイス (a) デバイスのSEM画像、  
(b) ドレイン電流-ゲート電圧および抵抗-ゲート電圧依存性

## ○グラフェン/h-BN のデバイス作製および電気伝導特性評価（沖川）

近年、h-BN [1]をグラフェンの下地絶縁基板として使用する報告がされている [2-3]。これは、h-BN はダングリングボンドがない超平坦基板であり、フォノン散乱の影響を受けない基板であるためである。我々も h-BN 基板上に CVD グラフェンを積層したもののデバイス特性を評価し、高移動度達成を目的として実験を進めた。

まず、孤立グラフェンのデバイス作製で培ったプロセスを適用し、デバイス作製を行った。プロセスは以下の通りである。まずマーキングした SiO<sub>2</sub>/Si 基板に h-BN を転写する。h-BN はスコッチテープにより剥離したものを基板に転写した。その後、孤立グラフェンを基板に転写した。転写は PMMA を用いた一般的な転写方法を使用した。孤立グラフェンおよび h-BN の位置を確認するために SEM 観察を行った。SEM 画像を元に、電極のパターンを CAD ソフトにより作成した。作成した CAD データを電子線リソグラフィ装置に読み込ませ、孤立グラフェンの作製を行った。作製した孤立グラフェン/h-BN のデバイスの顕微鏡像を図 2.4.1-23(a) に示す。孤立グラフェン上に電極が形成されている様子が確認できる。また h-BN 上にグラフェンが転写されている様子も確認した。このデバイスに対して電気伝導特性評価を行った結果を図 2.4.1-23(b) に示す。図 2.4.1-23(b) は  $I_D$ - $V_{GS}$  特性および  $R$ - $V_{GS}$  特性である。抵抗値が高く、また電流値も小さい。加えて、ディラックポイントが正側に大きくシフトしている。h-BN の厚みは AFM 測定より 45 nm、誘電率は 2.8 とし、SiO<sub>2</sub> と h-BN の直列接合容量を求めると  $2.30 \times 10^{-4}$  F/m<sup>2</sup> であった。この容量を用いてグラフェンの移動度を算出すると、 $2 \times 10^{12}$  cm<sup>-2</sup> のキャリア密度のときに 139 cm<sup>2</sup>/Vs であった。この値は、SiO<sub>2</sub> 上の孤立グラフェンの移動度と比較しても低い。

上記の移動度が低い理由はいくつかの原因が考えられる。まず、良好な h-BN を選択することがほとんどできていないことがあげられる。良好な h-BN とは、平坦な h-BN であるかどうか、h-BN の厚みは最適かどうか、h-BN そのものの品質はどうか等があげられる。特に h-BN が平坦かどうかは重要であるが、デバイス作製プロセスで h-BN の表面を汚す可能性がある。h-BN 表面をクリーニングする技術の確率が望まれる。また、グラフェンが h-BN 上に転写されている確率はきわめて低い結果となった。これは孤立グラフェンのデバイス作製を行える面積が狭く、良好な h-BN がそのエリアに転写される確率が低いためである。基板全面にデバイスが作れるようなプロセスを開発する必要がある。他には、PMMA 転写による h-BN とグラフェン界面の水の影響である。グラフェン転写において PMMA 転写を適用すると、銅箔エッチングの際に水を使用するため、h-BN とグラフェンの界面には水が入りやすい。これが移動度を下げる原因になる恐れがある。そのため、グラフェンの転写には水を使わない転写が重要だと推測される。最後に、グラフェンおよび h-BN の位置探しに SEM を用いている点である。SEM 観察により試料にダメージを与える、もしくはアモルファスカーボンが付着する恐れがあり、これらが移動度に影響を与える可能性がある。グラフェンおよび h-BN の位置探しには SEM を使用しないクリーンな観察手法が必要である。



以上をまとめると、デバイス作製に必要な要素として、「h-BN 表面クリーニング」「全面にデバイスを作製できる基板」「グラフェン転写の最適化」「SEMを用いない観察方法」である。次の節で詳細を記載する。

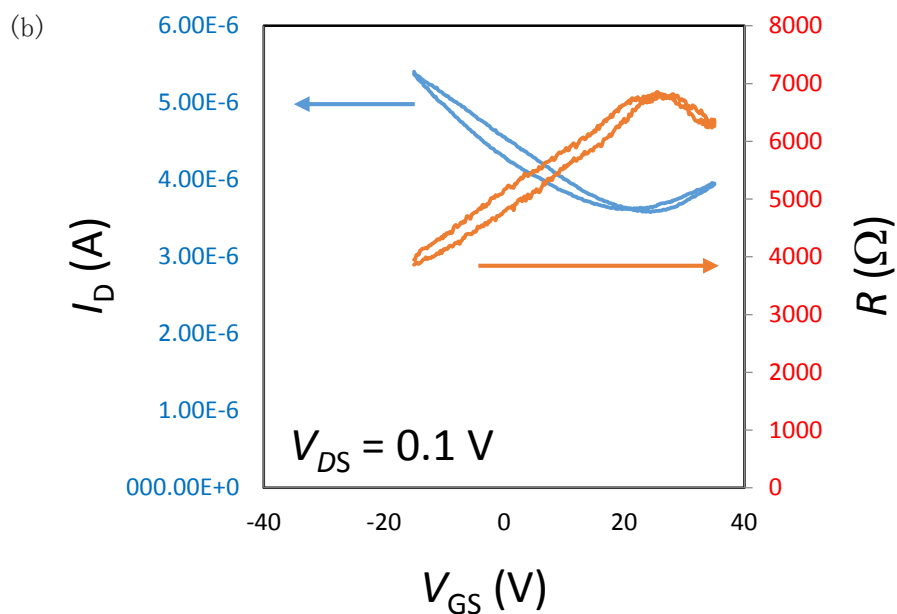
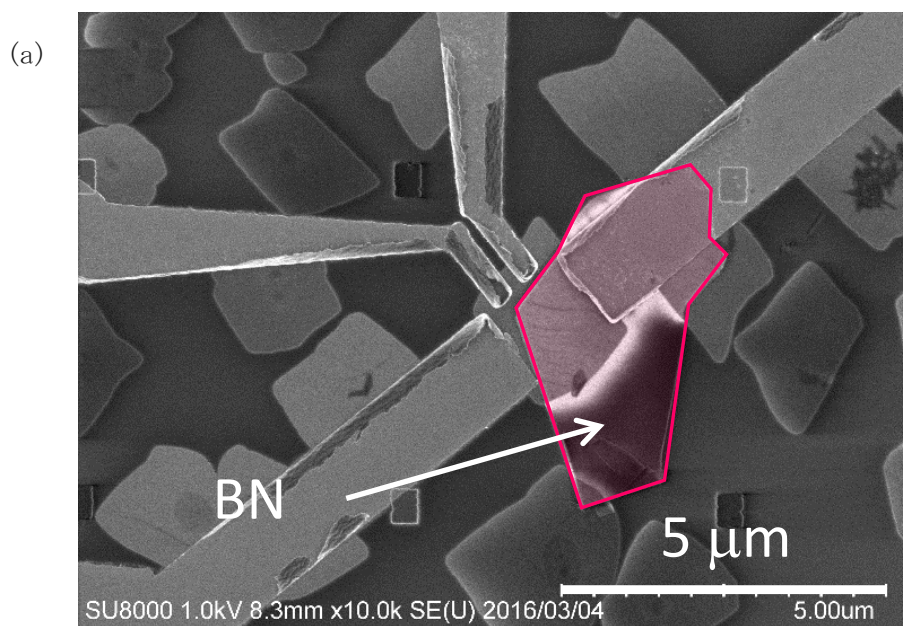


図2. 4. 1-23 (a) Graphene/h-BNのデバイス、(b)ドレイン電流-ゲート電圧および抵抗-ゲート電圧依存性

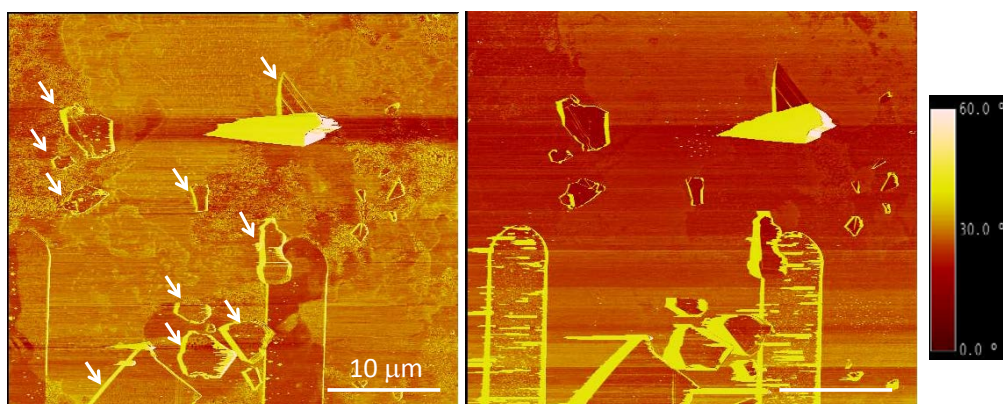


図2.4.1-24 (a) アニール前 (b) アニール後でのBN転写したSiO<sub>2</sub>基板のAFM画像

#### 参考文献：

- 1) K. Watanabe, T. Taniguchi, and H. Kanda: nature materials 3 (2004) 404.
- 2) C. R. Dean, A. F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, K. L. Shepard, and J. Hone: Nature Nanotechnology 5 (2010) 722.
- 3) W. Gannett, W. Regan, K. Watanabe, T. Tanighchi, M. F. Crommie, and A. Zettl: Appli. Phys. Lett. 98 (2011) 242105.

#### ○グラフェン/h-BN のデバイス作製プロセスの最適化、デバイス作製および電気伝導特性評価

まず、デバイス作製プロセスの最適化について述べる。まず「h-BN 表面クリーニング」について述べる。h-BN の基板への転写ではスコッチテープを使用する。このスコッチテープの粘着層が後ほどの半導体プロセスに大きな影響を与える。本研究では、アセトン処理およびアニール処理により、粘着層を綺麗にする技術確立した。図2.4.1-24はアニール前後でのサンプル表面のAFM画像であるが、アニールすることによって、アニール前に存在していた粘着層と推測されるものが綺麗になくなっている様子が確認できた。「全面にデバイスを作製できる基板」では、10 mm 角の中に 50 μm ピッチで“点”を描画した基板を作製した。作製した番地基板により、良好な h-BN 基板を見つけられる確率が増加した。「グラフェン転写の最適化」では、これまで使用していたPMMA転写から、熱剥離転写に変更した。PMMA転写と比較すると、グラフェンとの界面に残る水が格段に減少したと予想される。「SEMを用いない観察方法」では、光学顕微鏡を用いて観察を行った。高倍率で観察した像を用いることで約 500 nm の精度で位置合わせすることが可能となった。SEMを使用しないため、コンタミの心配がほとんどなくなったと言える。

上記デバイス作製プロセスの最適化を行った上で作製したグラフェン/h-BN デバイスについて述べる。まず作製したデバイスのSEM像を図 2.4.1-25(a)に示す。h-BN 上にグラフェンが転写されている様子が確認できる。またグラフェン上に電極が接触していることも確認した。h-BN の高さをAFMにより測定したところ、49.4 nm であった。このデバイスに対してドレイン電流-ゲート電圧特性、および抵抗-ゲート電圧特性を評価した結果を図 2.4.1-25(b)に示す。 $V_{GS} = 0$  V 近傍でディラックポイントが観察された。ドレイン電流の傾き（相互コンダクタンス  $g_m$ ）から、電子の電界効果移動度を算出すると  $5585 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  という値が得られた。これまでの孤立グラフェンでは得られなかった移動度が得られている。また温度特性評価を行った結果を図 2.4.1-26 に示す。 $\text{SiO}_2/\text{Si}$  上のグラフェンの場合、温度上昇に従い抵抗率も上昇する報告がされている一方[1]、我々の測定結果では、温度上昇に従い抵抗率はわずかではあるが減少することが確認された。この結果は、h-BN を基板に用いることで、基板からの作用が低減されている可能性があることを示唆している。

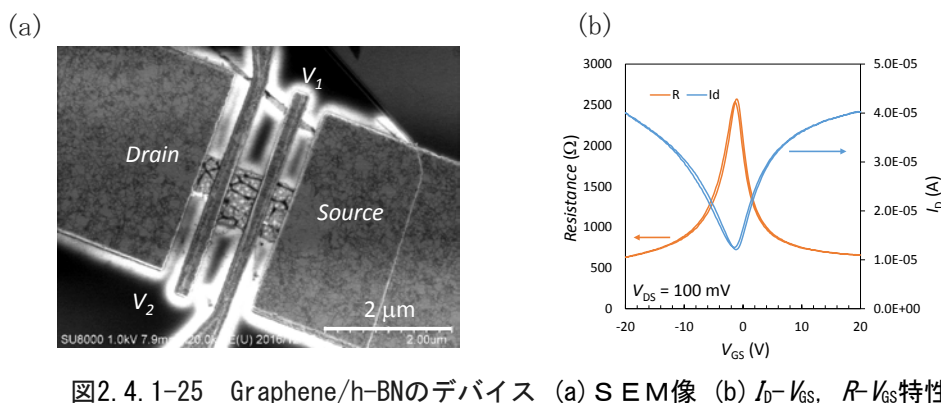


図2.4.1-25 Graphene/h-BNのデバイス (a) SEM像 (b)  $I_D$ - $V_{GS}$ ,  $R$ - $V_{GS}$ 特性

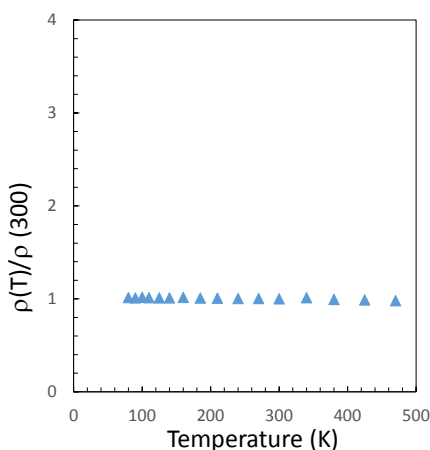


図2.4.1-26 Graphene/h-BNのデバイスの温度依存特性

**参考文献：**

1) T. Uwanno, Y. Hattori, T. Taniguchi, K. Watanabe, and K. Nagashio: 2D mater. 2 (2015) 041002.

## ○PMMA/Grapheneの低抵抗化

CVDを用いて銅箔上に合成されたグラフェンを透明基板上に形成するためには、転写方法が必要となる。転写方法は様々な方法があげられるが、PMMA転写はごく一般的に使用される簡易な転写方法である。一方、PMMA除去によりグラフェンの抵抗が増大してしまう報告がされている[1]。また熱剥離シートを用いた転写においては、大面積でのグラフェン転写には有用であるが、無欠陥転写は難しい。このような背景のなか、PMMAを除去する前のグラフェンを透明導電膜として使用できれば、無欠陥グラフェンを使用できるのではないかとこの発想にいたった。本節では、PMMA/グラフェンの抵抗測定およびラマン測定について報告する。

実験方法について述べる。まず、熱CVDで合成した銅箔上グラフェンを準備する。その上に、PMMAをスピコートにて塗布する。PMMA乾燥後、銅箔を過硫酸アンモニウムによりエッチングし、残ったPMMA/グラフェンを石英基板上に転写した(図2.4.1-27(a))。ここで、光学顕微鏡により表面形状を把握した。加えて、非接触抵抗測定によりシート抵抗を見積もり、またラマン分光測定により結晶性を評価した。その後、アセトンを用いてPMMAを除去した後(図2.4.1-27(b))、再度光学顕微鏡観察、非接触抵抗測定およびラマン分光測定を行った。

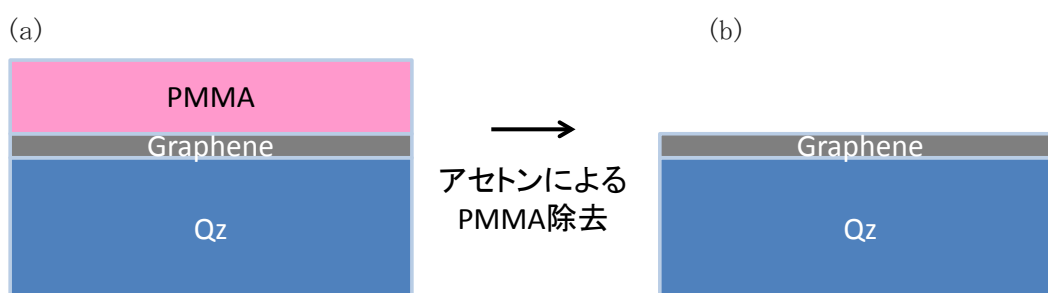


図2.4.1-27 Graphene/h-BNのデバイスの温度依存特性

光学顕微鏡観察結果およびシート抵抗測定結果を図2.4.1-28に示す。PMMA除去前の顕微鏡観察では、表面上に目立った傷やクラックは見当たらなかった。また、非接触抵抗測定から、シート抵抗は $353\Omega$ と見積もられた。アセトンによるPMMA除去後での顕微鏡観察では、矢印に示したようなクラックが観察された。またシート抵抗は $981\Omega$ であり、PMMA除去前と比較すると抵抗が増大している様子が確認できる。PMMA除去前後でのラマン分光測定結果を図2.4.1-29に示す。ラマン測定結果からは、PMMA除去前後で顕著な差は見られていない。特に、PMMA除去後にDバンドが増加していることは確認できなかった。PMMA除去でシート抵抗が増大しているにもかかわらず、光学顕微鏡観察では一部のみにグラフェンに傷が入っているだけであり、まだDバンドの増加も観察され

なかった。これらの結果から考察すると、PMMA除去によるグラフェンへの欠陥導入というよりはむしろ他の要因、例えばPMMA除去によるドーピング効果の低減などがシート抵抗の増大に寄与している可能性がある。PMMA/グラフェン構造をうまくデバイスに応用することができれば、グラフェンの品質を落とすことがない透明導電膜として期待できる。

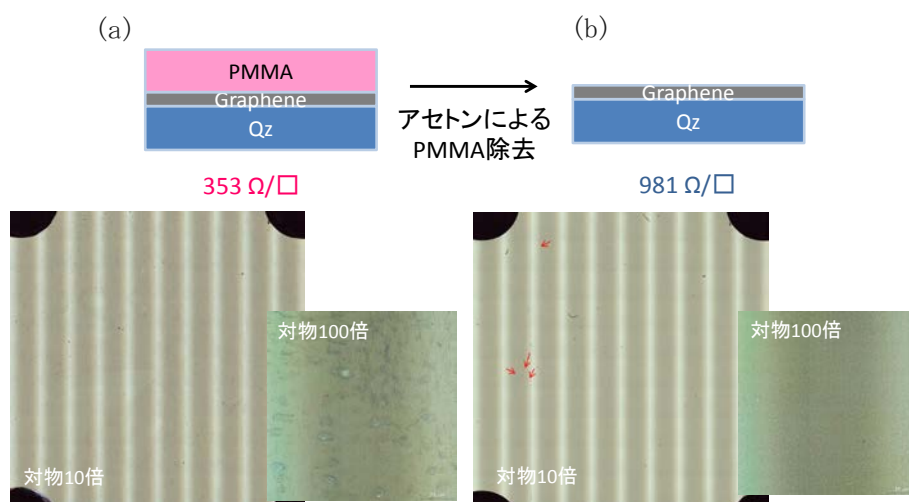


図2.4.1-28 光学顕微鏡写真とシート抵抗測定結果 (a) PMMA 除去前、(b) PMMA 除去後

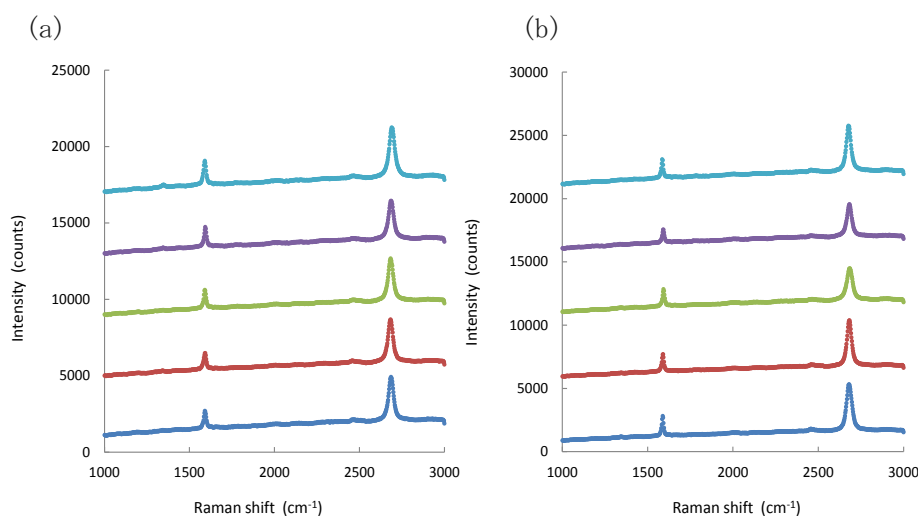


図2.4.1-29 ラマン測定結果 (任意の5点測定) (a) PMMA 除去前、(b) PMMA 除去後

**参考文献：**

1) X. Li, Y. Zhu, W. Cai, M. Borysiak, B. Han, D. Chen, R. D. Piner, L. Colombo, and R. S. Ruoff: Nano Lett. 9 (2009) 4359.

## ○グラフェンの非接触での電気伝導特性評価

グラフェンの電気伝導特性評価、特に移動度を測定するためには、グラフェンに電極を形成したデバイスに対してホール効果測定を行うことが一般的である。一方、このホール効果を行うためには、グラフェンと電極とのオーミックコンタクトが必要であり、またデバイス作製工程自体に時間がかかる。そのため、グラフェン基板のみで移動度が測定することができれば、短期間でグラフェンの品質管理が可能となる。本節では、マイクロ波を用いたシート抵抗測定および移動度測定について述べる。

本節では、10 GHz のマイクロ波を試料に照射させたときの入射電力と反射電力の比率からシート抵抗を算出した。また試料に磁場を印加することで、ホール起電力に相当する信号から移動度を算出する。マイクロ波の入射電力と反射電力の比率は以下の式で書き表される。

$$\Gamma = (R - Z) / (R + Z)$$

ここで、 $\Gamma$  はマイクロ波の入射電力と反射電力の比率、 $R$  は試料のシート抵抗、 $Z$  は内部インピーダンスを示している。本節で使用した装置の内部インピーダンスは  $697.5 \Omega$  である。上記の式をグラフ化すると図 2. 4. 1-30 のようになる。試料のシート抵抗が内部インピーダンスである  $697.5 \Omega$  の時に、 $\Gamma$  は 0 となる。それ以外は、ある  $\Gamma$  値が決まれば、2 つのシート抵抗値が得られる。これらを分別するためには、磁場を試料に印加する前後での  $\Gamma$  の増減から判断する。

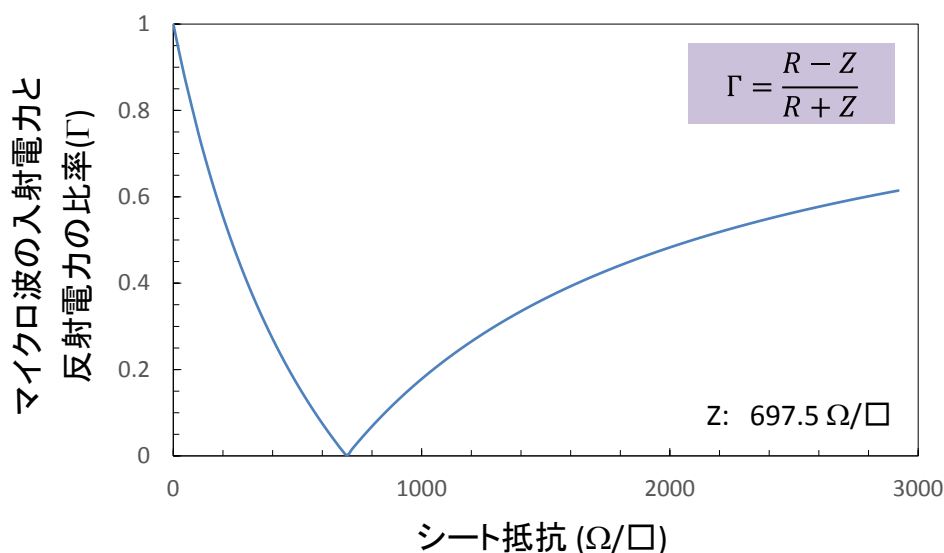


図2. 4. 1-30 マイクロ波の入射電力と反射電力の比率とシート抵抗との関係



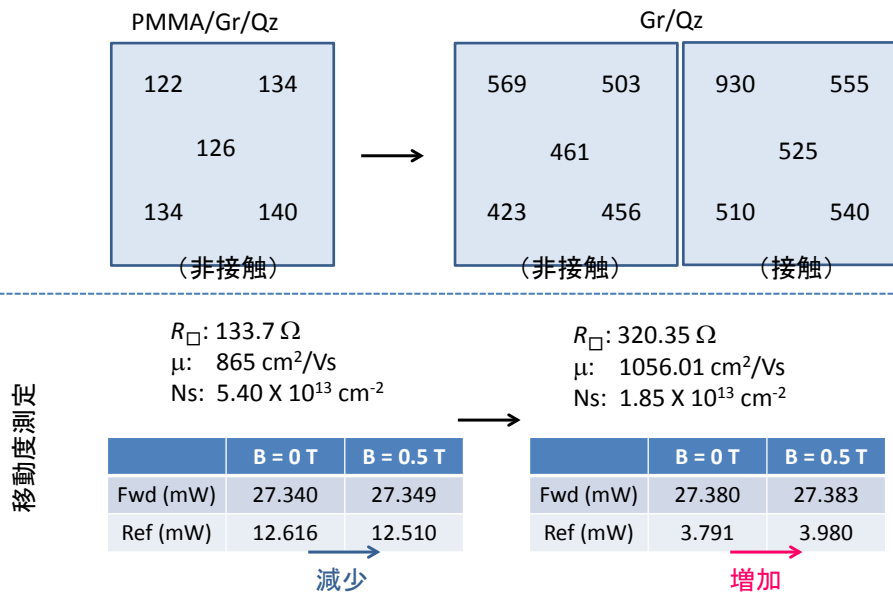


図2.4.1-31 非接触シート抵抗測定と移動度測定結果

本節での試料は、プラズマCVDグラフェンを評価に用いた。転写にはPMMAを使用しており、PMMA除去前後でのシート抵抗値および移動度を評価した。シート抵抗は、マイクロ波の入射電力と反射電力の比率から求める方式と渦電流方式で求める2つの方法を取り入れることで比較を行った。測定結果を図2.4.1-31に示す。PMMA/グラフェン/石英基板のときのシート抵抗、移動度、キャリア密度は133.7Ω、865 cm<sup>2</sup>/Vs、5.40 × 10<sup>13</sup> cm<sup>-2</sup>であった。また得られたシート抵抗値は、渦電流方式で得られたシート抵抗とおおよそ同じであった。一方、PMMAを除去したグラフェン/石英基板のときのシート抵抗値、移動度、キャリア密度は320.35Ω、1056.01 cm<sup>2</sup>/Vs、1.85 × 10<sup>13</sup> cm<sup>-2</sup>であった。一方、得られたシート抵抗値は、渦電流方式および接触式でのシート抵抗測定値よりも小さい値が得られている。これまでの知見として、700Ω以下のシート抵抗値を持つサンプルであれば、磁場印加前後で反射電力は減少することが分かっている。この情報をもとに考えると、グラフェン/石英基板上では何かが原因で正確な測定ができていない可能性がある。今後はその原因を探り、非接触移動度測定技術の確立を目指す。

### ○厚膜グラフェン合成

透明電極や透明面状発熱シートなどを応用として考えられる原子層グラフェンは原子数層であり、厚さは数nmと非常に薄い。これは、例えば850℃でCu基板を加熱しつつ、水素ガスによるPE-CVD法にてCu基板や真空層壁面のカーボンを分解して、触媒となるCu基板などに形成し、その後、透明基材（ガラス、PETフィルムなど）へ転写することで作製される [1]。

一方、本テーマで取り組んだ厚膜グラフェンは、数μmの厚さまで基板へ巧く成長させた



ものでグラフェン1層が可視光を約2.3%吸収すること [2]に着目して、厚膜化することで光の吸収が高い即ち低反射な膜として応用を目指してきたものである。作製法は、同じくPE-CVD法を用いる。合成条件は異なり、特に温度、製膜方式、基板の選択性に大きな違いがあった。

#### <合成時の温度について>

原子層グラフェンは、熱CVDにおいては1050°Cと銅の融点に近い温度まで加熱することで形成する。プラズマを用いた場合であっても透明電極に資するグレインサイズの大きいグラフェンを作製するためには850°Cほどの高温が望ましい。

一方、厚膜グラフェンの場合は、400°Cで製膜が可能である。約500°Cにおいて数 $\mu\text{m}$ まで成長することがわかった(図2.4.1-32)。

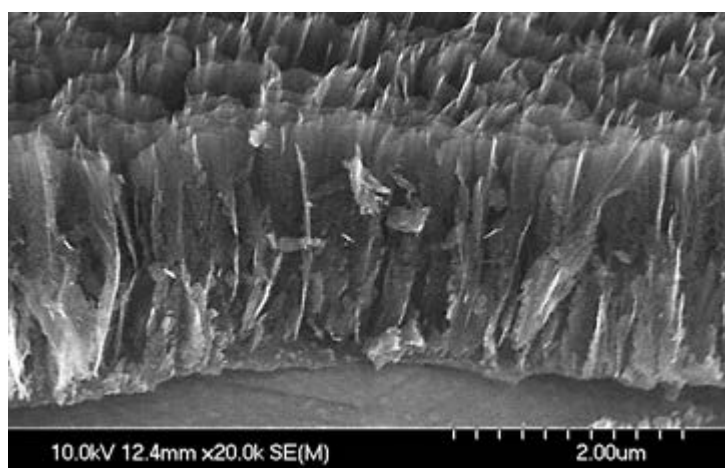


図 2.4.1-32 約2  $\mu\text{m}$ 厚さの厚膜グラフェン

厚膜グラフェンのラマンスペクトルを示す(図2.4.1-33)。

1350  $\text{cm}^{-1}$  付近のピークはグラフェンの欠陥(グラフェンのエッジや面内の格子欠損など)に起因するD bandである。原子層グラフェンはD bandが小さいことから、グレインの大きな欠陥の少ない状態である。一方、厚膜グラフェンは、D bandのピークが大きい。このことから、厚膜グラフェンは、グレインの小さいグラフェンが集まることで形成されていると考えている。

このような形成方法においては500°C前後の温度で十分作製できることがわかった。

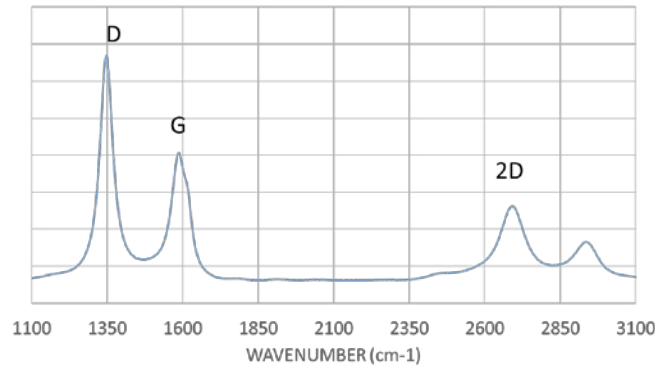


図 2.4.1-33 厚膜グラフェンのラマンスペクトル

<製膜方式の違い>

マイクロ波CVDとRF CVDはプラズマ密度が約一桁マイクロ波のほうが高い。これは、マイクロ波の高い周波数によって原料ガスの分解がよいことにつながる。

RF CVDで厚膜グラフェンを製膜する際は、基材を 500°Cまで加熱し、数時間かけて数  $\mu\text{m}$  の厚膜グラフェンを作成したが、マイクロ波では、基板の加熱を必要とせず、10~20分で数  $\mu\text{m}$  まで成長した。よって、プラズマ密度の高いプラズマ方式を用いることが有効であることがわかった。

<基材の違い>

熱CVDやプラズマCVDによる原子層グラフェンの作成はCu基板が用いられる。一方、厚膜グラフェンは、Cu、SUS、Al基板へ直接製膜できることがわかった。それぞれの反射率を示す(図 2.4.1-34)。CuおよびSUS基板へ製膜した場合は、ほとんど同じであるが、Al基板へ成膜した場合の反射率は赤外領域でやや高い。膜厚もSUSおよびCu基板へ製膜した場合は3~3.5  $\mu\text{m}$ であるが、Al基板上では2.5  $\mu\text{m}$ 前後であり、やや成長しにくいことがわかった。

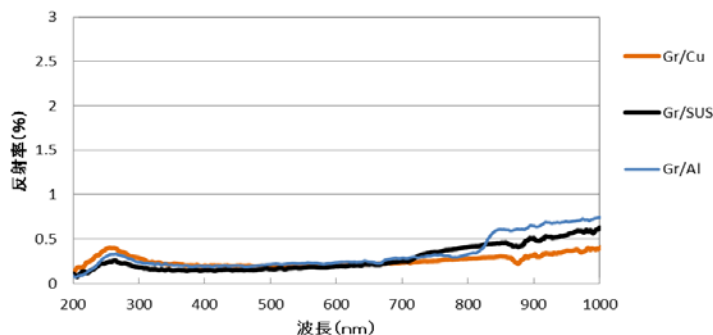


図 2.4.1-34 Cu、SUS、Al 基板上厚膜グラフェンの拡散反射を含んだ鏡面反射率。  
測定装置：株式会社島津製作所社製 Solid spec3700

## 参考文献：

- [1] R. Kato et al., Carbon, 77, 823-828 (2014).
- [2] Nair, R. R. et al., Science, 320, 1308-1308 (2008).

## ○厚膜グラフェンの光学特性

### <目標値について>

厚膜グラフェンは可視および近赤外領域の低反射材として有望と考える。そのため、既存製品にみられない紫外から近赤外 1000 nm までの波長で反射率 0.5%以下の目標を掲げた。銅箔基材上へ厚膜グラフェンを形成したサンプルの最も良い反射率データを示す(図 2.4.1-35)。

製膜条件を工夫し、紫外から近赤外 1000 nm までの波長で反射率 0.5%以下を示し、目標値を達成した。

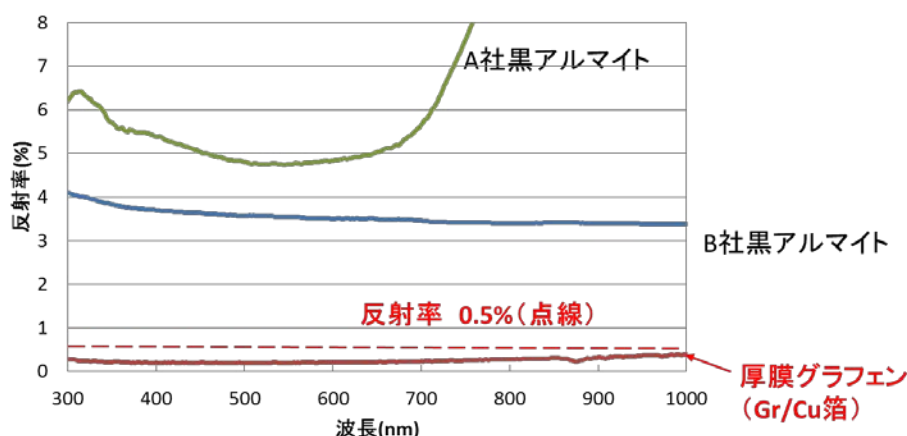


図 2.4.1-35 Cu 箔上へ形成した厚膜グラフェンと黒アルマイトの反射率

### <厚膜グラフェンそのものの光学特性>

厚膜グラフェンが低反射材として有用であるが、カーボンナノチューブやナノグラフェン構造体を低反射材や黒体に用いる試みがある [1, 2]。カーボンナノチューブは基材上に形成されていること、ナノグラファイト構造体はグラファイトのプラズマエッチングにより形成していることから、反射特性は基材の影響を含んでいる。さらに、カーボンナノチューブもナノグラファイト構造体も形成には 650°C以上の温度が必要であり基材選択性がない。ナノカーボン材料を光学部材に応用するためには、ナノカーボン材料自体の光学特性を理解することが必要不可欠である。

本プロジェクトでは、厚膜グラフェンの石英基材への転写方法を開発し、厚膜グラフェン自体の反射率及び透過率の角度依存性の測定に成功した。さらに、多層グラフェン及び市販黒アルマイトと比較した [3]。

## Thick graphene deposition by plasma CVD

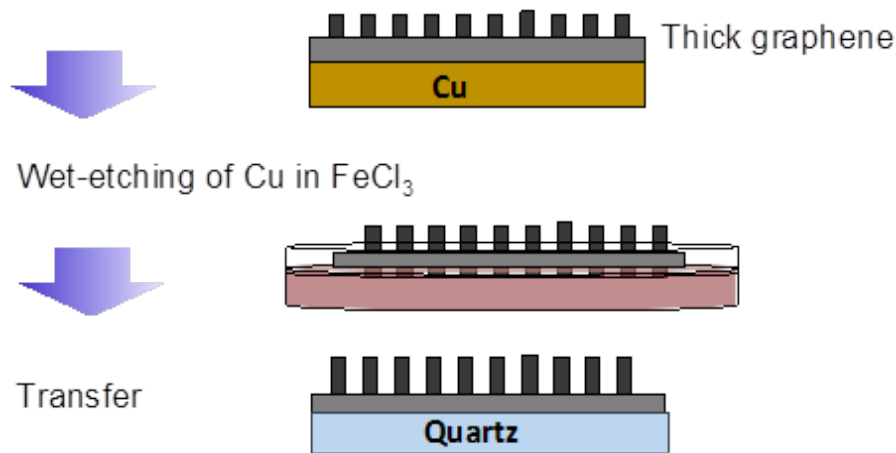


図 2. 4. 1-36 作製工程

マイクロ波プラズマCVD法で銅箔上に成膜した厚膜グラフェンを試料として用いた。作製工程を図 2. 4. 1-36 に示す。銅箔のエッチングには、塩化第二鉄水溶液を用いた。エッチング後に、純水にてリンスを行った。純水でのリンス後に、石英基板上へ厚膜グラフェンを水中で張合わせた。

厚膜グラフェン/石英構造の光学特性を、TASC所有島津製作所社製 SolidSpec3700 を用いて測定した。入射光、反射光、透過光の関係を図 2. 4. 1-37 に示す。入射光の波長は 300 ~800 nm とした。 $\theta$  は、透過スペクトル測定時は  $0\sim 40^\circ$  反射スペクトル測定時は  $10\sim 40^\circ$  とした。比較試料として、多層グラフェン/石英構造、市販黒アルマイトも同一条件で測定した。

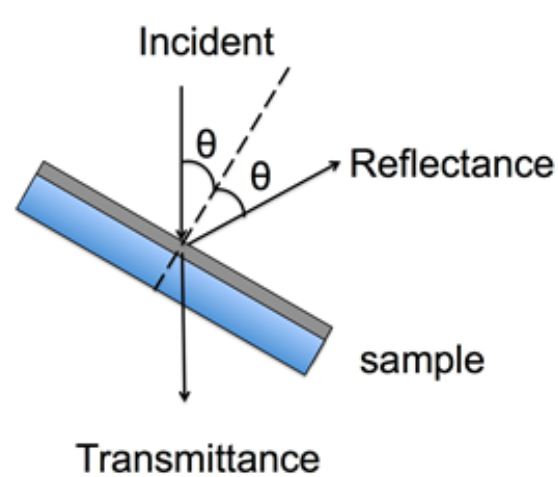


図 2. 4. 1-37 入射光・反射光・透過光の関係

厚膜グラフェン/石英構造の反射スペクトルと透過スペクトルの角度依存性を図 2. 4. 1-38 (a)、(b)に示す。反射スペクトルは全ての角度において、波長が長くなるにつれて反射率が高くなることがわかった。最も高い反射率が 0.065%であり、可視光において著しく低いことが確認できた。透過スペクトルは、入射角度や波長に依存せず、0.02%程度であった。

積分球を用いて測定した厚膜グラフェン/石英構造の全光線反射率および透過率は 0.2 及び 0.03%であった。透過率(T)、反射率(R)とすると、吸収率(A)は 99%以上であることが次式より見積もられる。

$$R+T+A=1$$

石英基材上へ厚膜グラフェンを転写することで、初めて厚膜グラフェンの透過率測定に成功し、厚膜グラフェン自身の光学特性を評価することができた。

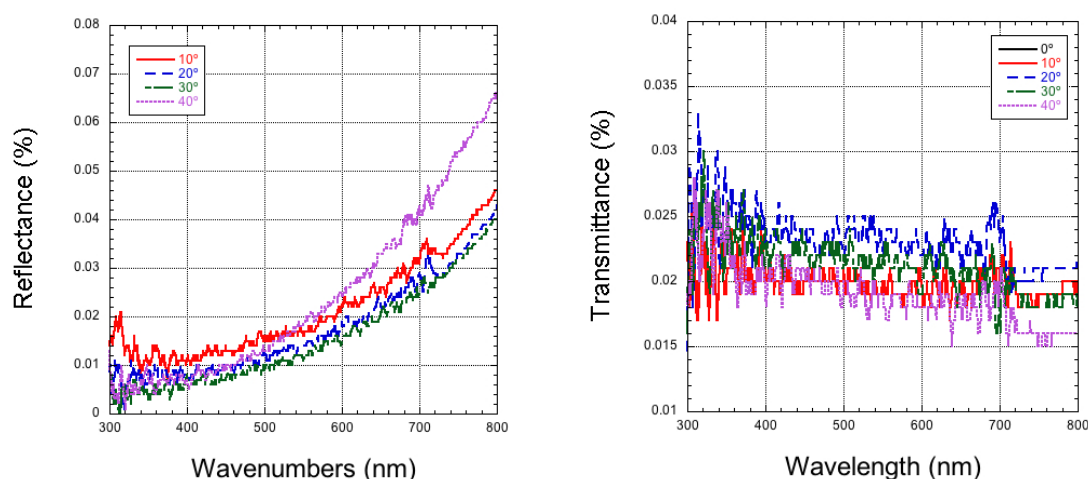


図 2. 4. 1-38 (a)厚膜グラフェン/石英構造の反射スペクトルの角度依存性、  
(b)透過スペクトルの角度依存性

図 2. 4. 1-39 に、厚膜グラフェン/石英構造、多層グラフェン/石英構造、市販黒アルマイトの入射角 10° における反射スペクトルを示す。厚膜グラフェンの透過率は、測定範囲において市販黒アルマイトよりも反射率が低いことを実証することが出来た。

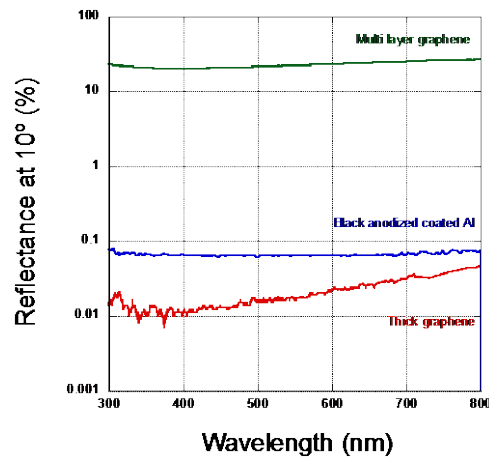


図 2.4.1-39 厚膜グラフェン/石英、多層グラフェン/石英、市販黒アルマイトの反射スペクトル

参考文献：

- [1] T. Matsumoto, T. Koizumi, Y. Kawakami, K. Okamoto and M. Tomita, Optics Express 21, 30964 (2013).
- [2] K. Mizuno, J. Ishi, H. Kishida, Y. Hayamizu, S. Yasuda, D. N. Futaba, M. Yumura and K. Hata, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 106, 6047 (2009).
- [3] T. Yamada, M. Hisa and M. Hasegawa, MRS Advances (2017), DOI:10.1557/adv.2017.16.

○ 厚膜グラフェンの電子放出特性

炭素系材料は大電流出可能な電子源材料として期待されている。これまでに、ダイヤモンド[1]やカーボンナノチューブ(CNT)[2]などが研究されてきたが、バルク抵抗や電極の接触抵抗が高いためにエミッション電流が飽和するため期待通りの大電流化は実現に至っていない[3、4]。グラフェンはCNTと同様に電界集中による低電界での電子放出が観測されている[5、6]。しかし、基板上に垂直に立った構造のために、CNTと同様に基板との接触抵抗が高く、大電流が得られていない。これまでにプラズマCVD法[7]によるグラフェンの低温合成技術を発展させ、基板と水平方向に成膜した数層グラフェン上に、厚膜グラフェンの形成に成功した。この構造を形成することで、基板とグラフェン界面の接触抵抗による電流飽和がなく、大電流が得られることが期待できる。

マイクロ波プラズマCVD法により、厚膜グラフェンを銅箔上に合成した。典型的な厚膜グラフェンの表面および断面を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した結果を図2.4.1-40(a)および(b)に示す。図2.4.1-40(a)より、垂直方向に構造体が形成されていることが確認でき、電界集中による低電圧での電子放出が期待できる。厚膜部が約3 μmの高さを有している[図2.4.1-40(b)]。透過型電子顕微鏡(TEM)により厚膜グラフェン/銅箔界面を観察した結果を図2.4.1-41に示す。基材表面に数層グラフェンが形成され、ドメ

イン界面で接触後に垂直方向へ成長することで、厚膜グラフェンが形成されたと思われる。厚膜部の層間隔が約 0.4 nm であり、基板から立っている部分がグラフェンであることが確認できた。

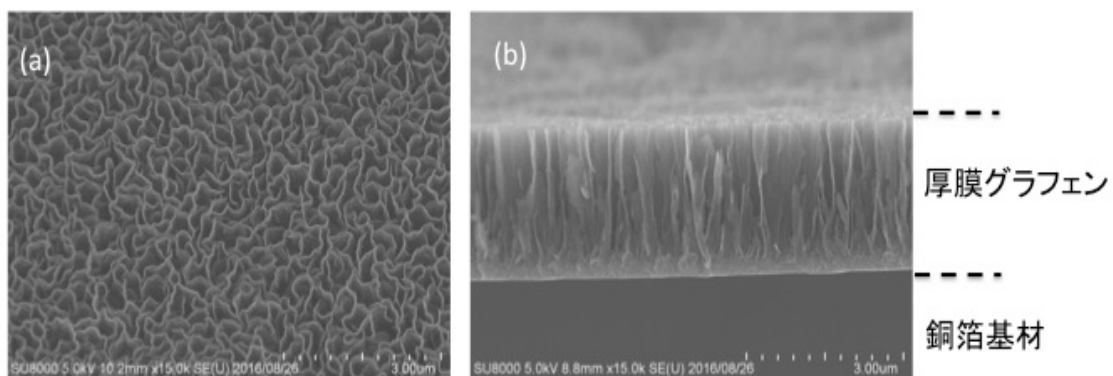


図 2.4.1-40 (a) 厚膜グラフェンの表面形態と  
(b) 断面構造の走査型電子顕微鏡での観察結果

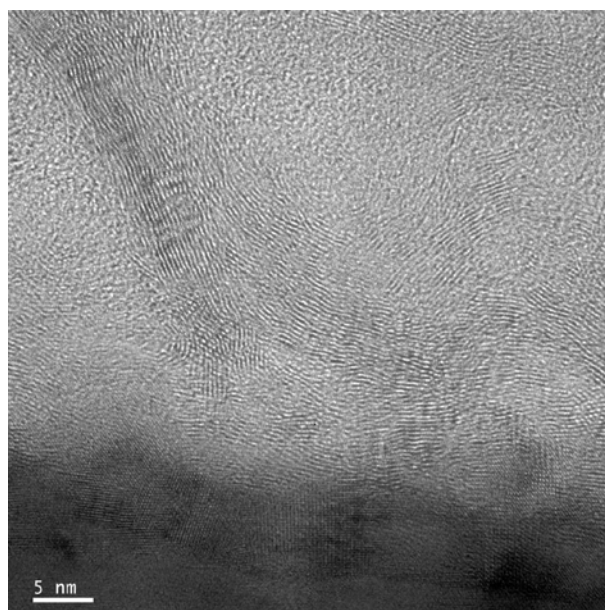


図 2.4.1-41 厚膜グラフェン/銅箔界面の透過型電子顕微鏡での観察結果



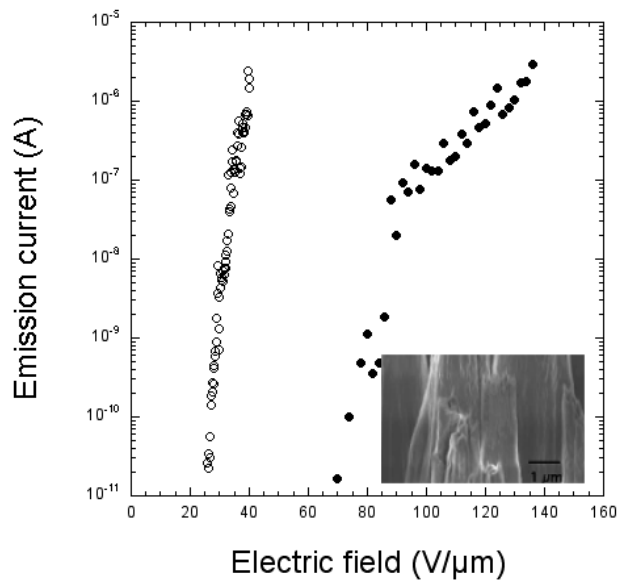


図 2.4.1-42 電界電子放出特性。挿入図はダイヤモンドウイスカー。

電界電子放出特性は、高真空中 ( $1 \times 10^{-8}$  Torr) に厚膜グラフェンをカソードとして設置し、アノード電圧に対するエミッション電流を測定した。アノードは、直径  $100 \mu\text{m}$  の WC を用いた。アノード電極と厚膜グラフェン間距離を  $50 \mu\text{m}$  とした。

図 2.4.1-42 に、厚膜グラフェンからの電界電子放出特性を示す。比較として、ナノ構造を有する炭素系材料であるリン添加ダイヤモンドウイスカー (図 2.4.1-42 挿入図) [3] からの電界電子放出特性も示す。厚膜グラフェンからの電界電子放出が低電界で観測され、電界増加に伴ってエミッション電流が増加していることがわかる。一方、ダイヤモンドウイスカーからのエミッション電流は  $100 \text{ nA}$  付近からバルク抵抗に起因して飽和している [3]。図には示していないが、厚膜グラフェンからは、 $0.1 \text{ mA}$  以上のエミッション電流が得られ、カーボンナノチューブのような先端や基材界面での破壊は観察されなかった。得られた結果は、基材上に数層グラフェンが形成できたために接触抵抗が低減でき、これまで課題であったエミッション電流の飽和を解決できたと考えられる。

マイクロ波プラズマ CVD 法の条件を最適化することで、基材表面に成膜した数層グラフェン上に厚膜グラフェンの形成に成功した。電界電子放出は、他の炭素系材料では課題であったエミッション電流の飽和が観測されず、大電流放出可能な電界電子放出源材料としての可能性を見出した。

医療・分析機器、進行波管の通信機器 (小型 X 線管など) フィラメントが用いられている機器の小型化・低消費電力化が期待できる結果が得られた。さらに、ゴムやインクの架橋で利用される電子線照射装置の小型化にも寄与できると考えられる。

カーボンナノチューブ電子放出源で問題である電界遮蔽効果は、プラズマエッチングにより改善可能であると考えられるため、大電流化に加えて更なる低電圧化も実現できると思われる。

## 参考文献：

- [1] T. Yamada, K. Okano, H. Yamaguchi, H. Kato, S. Shikata and C. E. Nebel, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 212114 (2006).
- [2] R. G. Smith, J. D. Carey, R. D. Forrest and S. R. P. Silva, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 013111 (2005).
- [3] T. Yamada, C. E. nebel and S. Shikata, *Appl. Sur. Sci.* **256**, 1006 (2009).
- [4] J. B. Cui and J. Robertson, *J. Vac. Sci. Technol. B* **20**, 19 (2002).
- [5] C. Y. Zhi, X. D. Bai and E. G. Wnag, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1690 (2002).
- [5] W. Takeuchi, H. Kondo, T. Obayashi, M. Hiramatsu and M. Hori, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 123107 (2011).
- [6] G. Eda, H. E. Unalan, N. Rupesinghe, G. A. J. Amaratunga and M. Chowalla, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 233502 (2008).
- [7] T. Yamada, J. Kim, M. Ishihara and M. Hasegawa, *J. Phys. D* **46**, 063001 (2013).

## ○用途開発

### 原子層グラフェンのストレッチャブル部材応用

ストレッチャブル素子は、安心・安全でかつ便利な電子・機械機器と人間のインターフェースとして期待されている。電気的特性と機械的特性の両方を有する材料開発が必要不可欠である。この問題を解決する方法として、

- (1) 金属や半導体を形成したフィルムをメッシュ構造に加工
- (2) 導電性有機材料開発
- (3) 導電性のナノ粒子やCNTを含有したゴムや繊維合成
- (4) 伸縮性シートへの金属薄膜の転写

が主に研究されている[1]。これまでに、伸縮性の有する半導体素子や、ディスプレイ、センサが作製されている。最近は下着等も開発され、運動時のモニタリングへの応用が期待されている。グラフェンのストレッチャブル用途に関しては、CNTと同様にグラフェン粉末含有樹脂基材が試みられているが、原子層の特徴の有効利用には至っていない。グラフェンの特徴を用いる場合には(4)が想定されるが、グラフェン/シート構造によるストレッチャブル部材としての検討はほとんどない。TASCではこれまでに屈曲性を有するグラフェン透明導電膜を開発し、他材料に比べ寿命も耐久性も優れていることを実証している。これら成果を発展させ透明ストレッチャブル部材に利用するためには、グラフェン/伸縮性基材界面の物性と破断機構の解明が必要不可欠である。ストレッチャブル用途として幅広く利用されているポリイミド上へのグラフェン転写技術を開発し、破断評価を実施した。グラフェンの破断評価は、グラフェン/ポリイミド構造を引っ張りながら抵抗値を測定し、テスターで測定不可能となった時点で破断と判断した。

図 2.4.1-43 にグラフェン/ポリイミド構造の作製工程を示す。グラフェンは銅箔上に合成された熱CVDグラフェン（市販品）を用いた作製工程は、PETフィルムへの転写工程を応用した。銅箔上グラフェン表面に熱剥離シートを張合わせ銅箔をエッチングする。流水でリンス後に、ポリイミド基材にグラフェン/PETを張り合わせる。最後に、熱剥離シートを剥がすことで、グラフェン/ポリイミド構造が作製できる。作製したグラフェン/ポリイミド構造上にチタン/金電極を真空蒸着装置にて長尺方向のグラフェンの長さは15 mm、幅は20 mmである（図 2.4.1-44）。

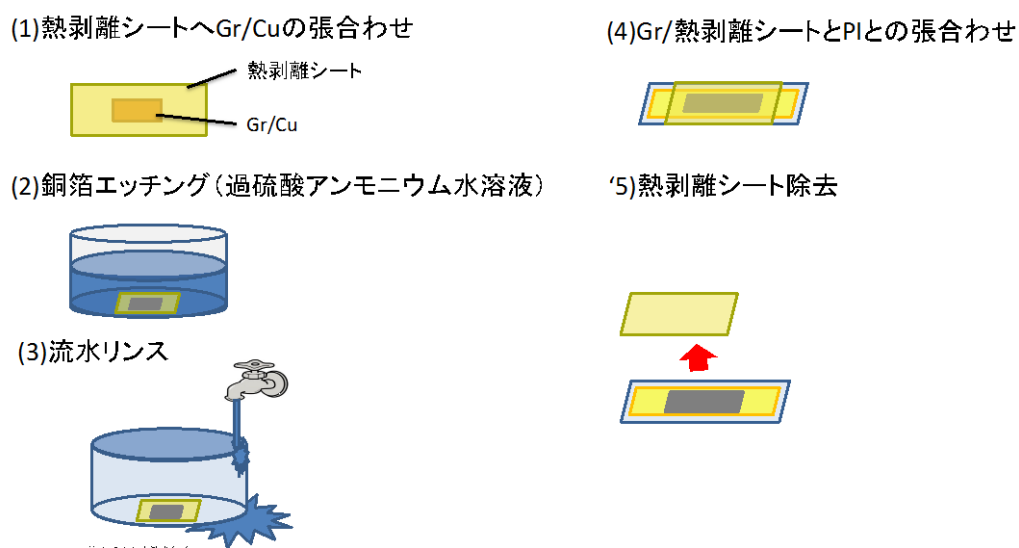


図 2.4.1-43 作製工程

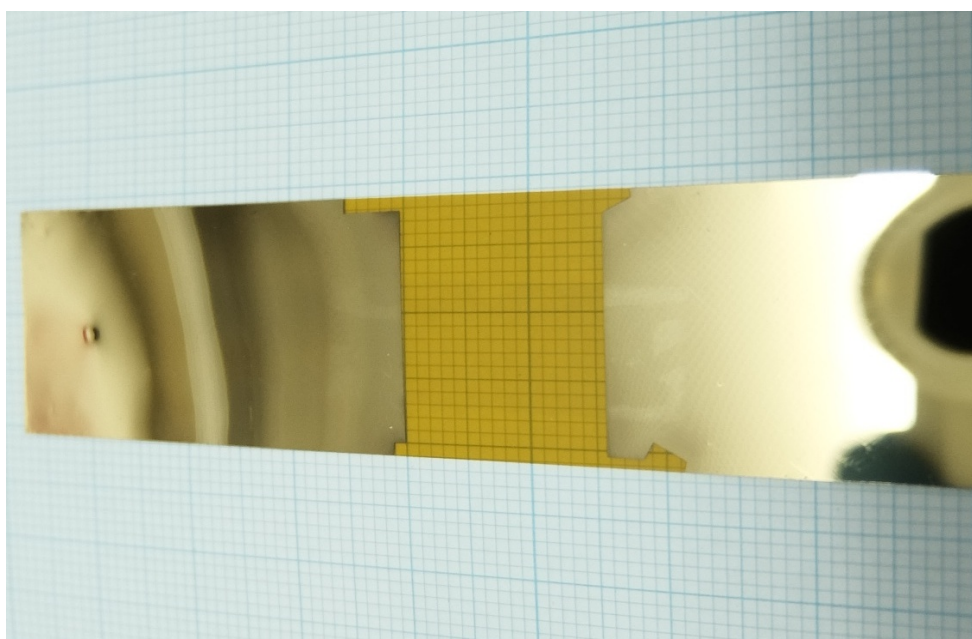


図 2.4.1-44 測定用試料の写真

引っ張り試験評価は、島津製作所社製 EZ-Test を用いた。電極部分を治具ではさみ、長さ 20 mm の一軸方向に 0.05 mm ステップで引っ張りながら抵抗を測定した (図 2.4.1-45)。初期抵抗値により規格化した抵抗を縦軸に、引っ張りのストロークを横軸にプロットした結果を図 2.4.1-46 に示す。引っ張り長さが 0.55 mm までは、抵抗変化がなく、引っ張り長さが 0.6 mm の時に、抵抗が約 1.8 倍まで高くなり、0.65 mm の引っ張り長さの時に測定限界以上となった。

はさみ治具間隔を 15 mm としたことを考慮すると、104%までの伸ばしても抵抗が変化しないことが確認できた。

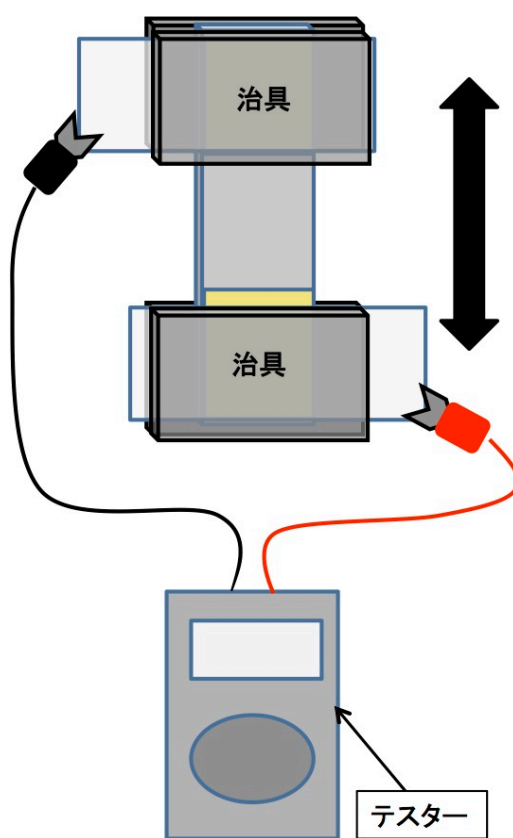


図 2.4.1-45 測定系

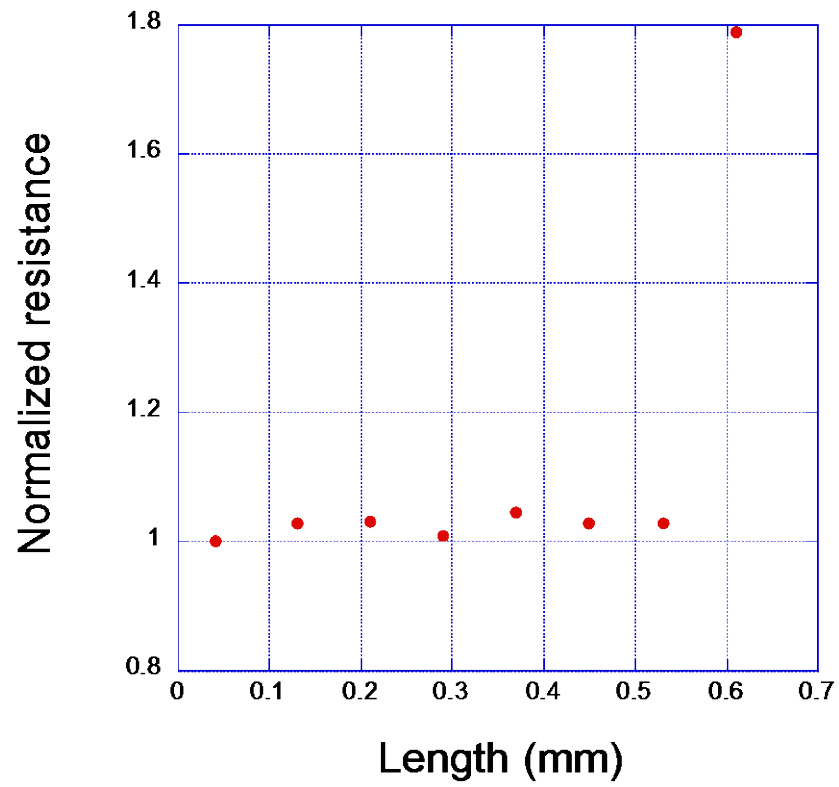


図 2.4.1-46 引っ張り距離-抵抗特性

参考文献：

- [1] J. A. Rogres, T. Someya and Y. Huang, Science 327, 1603 (2010).

## 原子層グラフェンのヒーター応用

グラフェンを用いた透明導電膜応用に透明ヒーターがあげられる [1-2]。グラフェンに電圧を印加することで発生するジュール発熱により基板全体が暖まる。透明ヒーターは、自動車のフロントガラスやサイドミラーの霜取り、信号機に積もる雪の融雪用補助ヒーターなど、様々な分野での応用が期待できる。グラフェンを用いた透明ヒーターの利点は、厚み 1 nm と非常に薄いことから熱容量が非常に小さいため、温度がすぐに上がる可能性がある。また、熱伝導性もよいため、面全体が暖まるのが速いと推測される。ここでは、グラフェンヒーターの物性について調査した結果について報告する。

まずサンプル準備について説明する。石英基板上にグラフェンを転写した基板を用意し、グラフェンに接触するように電極を形成した (図 2.4.1-47 参照)。グラフェンは PMMA を用いた転写方法を使用し、また電極は銀ペーストを用いてコンタクトをとった。グラフェンのシート抵抗は約  $500\ \Omega$  であるものを使用している。一方、リファレンスとして ITO 膜を石英基板上にスパッタしたものを準備した。ITO のシート抵抗は約  $30\ \Omega$  と  $400\ \Omega$  の 2 種類を使用した。透明ヒーター基板の温度測定には K 熱電対を用いた。なお、放射温度計による測定に関しては、グラフェンの放射率が 0.98 程度である一方、ITO の放射率は 0.3 以下という違いがある。放射率が低い ITO の正確な温度を測定したいという理由のため、本項では熱電対を使用している。

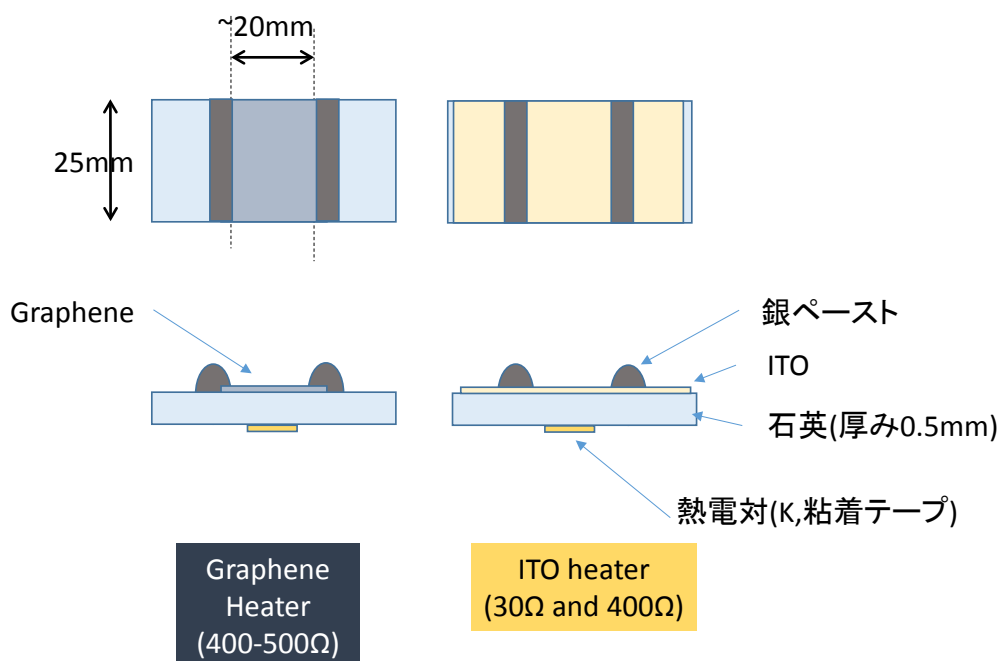


図2.4.1-47 グラフェンヒーターおよび ITO ヒーターのサンプル詳細

まず5分加熱し、5分冷ます（5分間電圧を印加、5分間印加を中止）プロセスを行った。そのときの基板温度の時間変化について図2.4.1-48に示す。それぞれの基板で到達温度が同程度になるように印加する電圧を変化させている。昇温速度、降温速度ともに、数十秒で最高温度近傍まで到達している様子が確認できる。温度が立ち上がる箇所および温度が立ち下がる箇所を拡大したものをそれぞれ図2.4.1-48(a)、図2.4.1-48(b)に示す。

グラフェンヒーターの立ち上がり、および立ち下がり、ITOヒーターと比較すると速いことが確認できた。加えて、グラフェンヒーターにおいては最高温度になるまでの時間が早く、また一旦最高温度に到達すると最高温度近傍で温度を一定に保っている。一方、ITOヒーターの場合、最高温度近傍になってから徐々に温度が上昇している。これらは熱容量および熱伝導度の違いは反映された結果だと考えられ、グラフェンヒーターは昇温速度、降温速度が速い透明ヒーターとして優れていると言える。

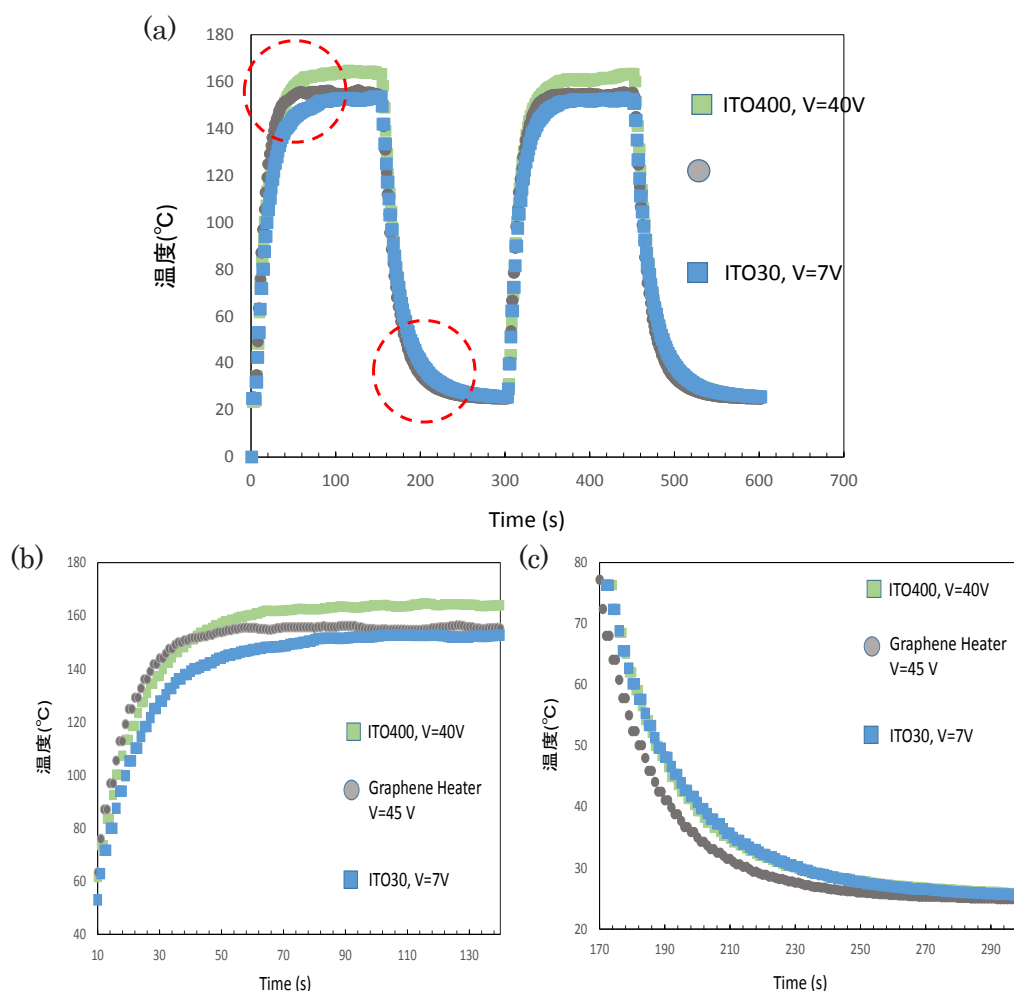


図2.4.1-48 グラフェンヒーターおよびITOヒーターの性能  
 (a)5分電圧印加、5分印加解除を2回。(b)立ち上がり詳細  
 (c)立ち下がり詳細



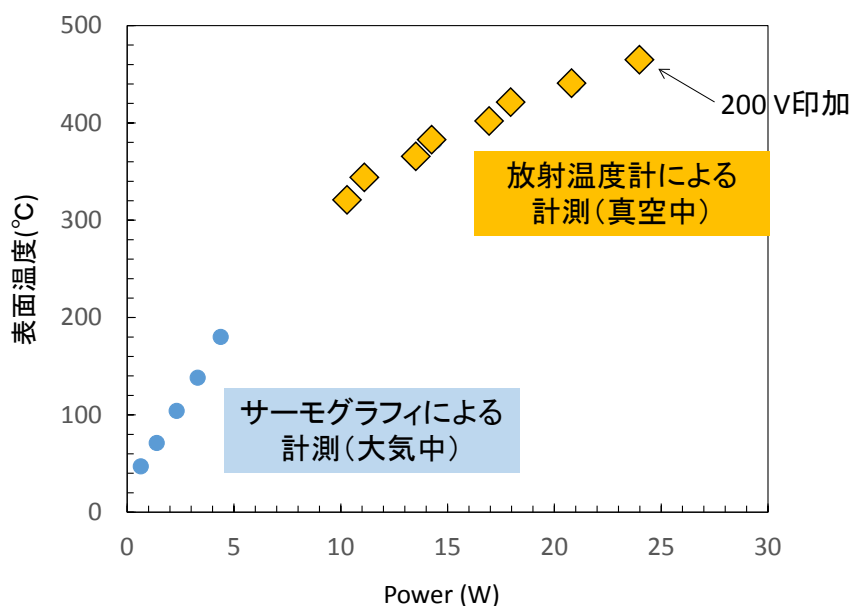


図2.4.1-49 消費電力と表面温度との関係（大気中、真空中測定）

グラフェンは炭素薄膜であるため、酸素雰囲気下で高温にしてしまうと、グラフェン自身が燃焼してしまうと予想される。酸素がない真空中で加熱実験を行った場合、何度まで温度を上げられるのかは興味深い。本節では、真空中でのグラフェンヒーターの加熱実験を行った結果について示す。使用したグラフェンヒーターの基板は石英である。図2.4.1-49は表面温度と消費電力の関係を示している。200度以下は大気下での測定、200度以上は真空中での測定である。なお、温度測定はサーモグラフィもしくは放射温度計により計測している。また加熱実験中の真空度は  $5 \times 10^{-7}$  Torr であった。200 V 印加することで、グラフェンは 450 度以上に加熱されたことを確認した。この図では、大気中と比較して真空中では、電力を投入しても温度が上がりにくいことを示している。これは、300 度以上に加熱することで、グラフェン表面に付着している水や酸素が脱離し、ドーパントとなっていたキャリアが抜けることで抵抗値が上がったためだと考えられる。更に電圧を印加する、あるいは低抵抗グラフェン膜を作製することで、更なるグラフェンヒーターの高温化が見込める。

**参考文献：**

[1] J. Kang, H. Kim, K. S. Kim, S.-K. Lee, S. Bae, J.-H. Ahn, Y.-J. Kim, J.-B. Choi, and B. H. Hong: Nano Letters 11 (2011) 5154.  
 [2] U. Khan, T.-H. Kim, K. H. Lee, J.-H. Lee, H.-J. Yoon, R. Bhatia, I. Sameera, W. Seung, H. Ryu, C. Falconi, and S.-W. Kim: Nano Energy 17 (2015) 356.

### 厚膜グラフェンの低反射材応用

厚膜グラフェンは非常に低い反射率を有する膜である。低反射材の応用例は、例えば望遠鏡が顕微鏡などの光学部材の迷光対策である。具体的には、望遠レンズなどの内面に低反射膜を形成する。

厚膜グラフェンと一般的な光学部材に用いられている黒アルマイト、市販品の反射率を比較したグラフが図 2. 4. 1-50 である。このことから、性能の観点では、厚膜グラフェンが最も良いことがわかる。

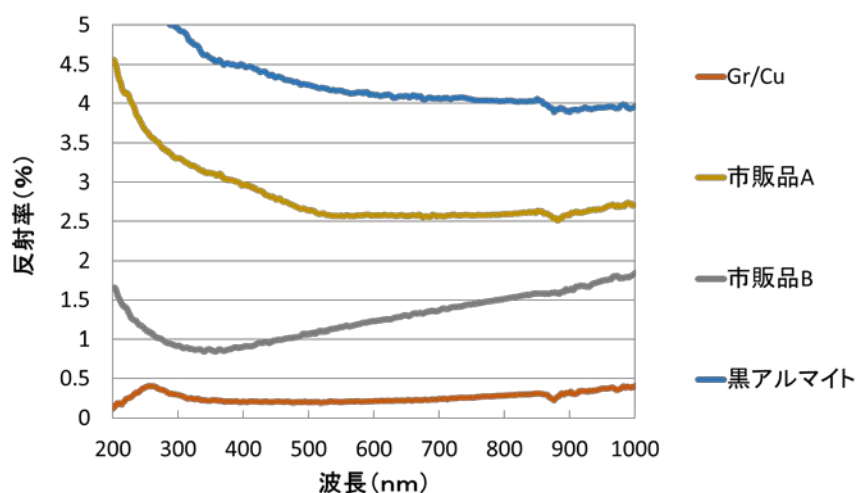


図 2. 4. 1-50 厚膜グラフェンとその他光学部材の反射率比較

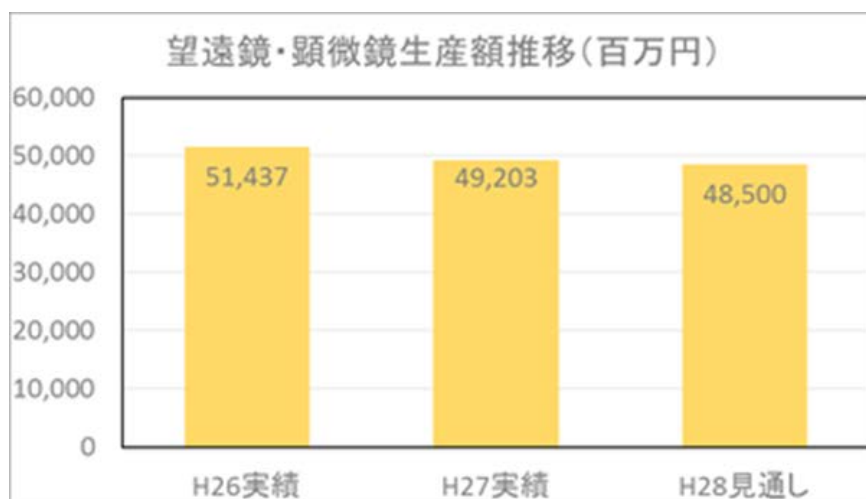


図 2. 4. 1-51 望遠鏡・顕微鏡生産額推移 (一社) 日本機械工業連合会資料

図 2.4.1-51 は望遠鏡・顕微鏡生産額の推移である。減少傾向にあるが、約 500 億円/年の市場がある。望遠鏡部材のうち約 3%が低反射部材として使用される額と仮定すると、5 億円/年の市場が見込める。

その他、光センサの検出部、赤外温度計の校正部材、ガス吸着センサ、大電流用の電子源などの応用が想定される。

#### ○原子層グラフェンの高品質転写技術開発

本項目では、合成されたグラフェン膜の他基材への転写や転写後の表面処理技術などについて、そのさらなる高度化を目指した。

我々はこれまでに、微粘着フィルムを用いた低ヘイズ転写、ロール to ロールによるグラフェンのフィルム貼り合わせおよびエッチング、接着工程でのヘイズ低減、グラフェンへの長寿命ドーピングおよび直接ドーピングなどを新規に開発してきた。これらの技術を最大限に活用し、銅箔上に合成したグラフェン膜をフレキシブルグラフェン透明導電フィルムとしてPETなどの透明フィルムに転写した。このなかで、グラフェン膜をPETフィルムに転写する際、一時的もしくは恒久的にバインダーとして粘着剤や接着剤を使用する。

図2.4.1-52はバインダーで固定されたグラフェン膜表面のSEM像の一例であるが、表面に皺、空隙、銅箔痕などが見られる。これらはグラフェン膜の欠陥と考えられ、グラフェン膜の電気的特性や機械的特性、光学的特性の低下につながると予想される。まず、これら欠陥の発生原因を精査するとともに、粘着剤や接着剤の選定、グラフェン表面への塗布、貼り合わせ法の最適化を進め、欠陥レスの転写方法を確立した。

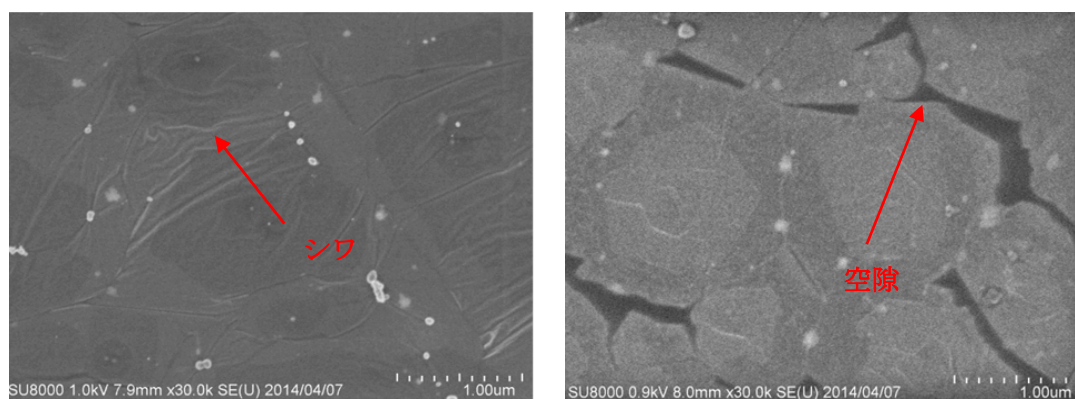


図 2.4.1-52 バインダー表面に固定されたグラフェンの欠陥（皺や空隙）

PETフィルムなどの樹脂基板には転写フィルムを利用したドライ転写が可能であるが、転写フィルムを使ったシリコンウエハーへの転写については転写性に課題がある。ここでは、グラフェンとシリコンウエハーとの界面に注目し、バインダーを導入することにより転写性を高める試みを行った。

転写用基板として酸化膜付シリコンウエハー（SUMCO 製：酸化膜膜厚3000 Å）を用いた。これを1 mmol/L に調製した3-アミノプロピルトリメトキシシラン（APTMS）のメタノール溶液に浸漬させ、110°Cで2時間乾燥させた。プラズマCVD装置で成膜した銅箔上グラフェンを2 cm 角に切り取り、転写フィルムに張り合わせた後、過硫酸アンモニウム水溶液(0.5 mol/L)で銅箔をエッチングした。その後、イオン交換水で十分に洗浄し、転写フィルム上に転写されたグラフェンを得た。続いて、転写フィルム上グラフェンとAPTMSをコートしたシリコンウエハーを貼り合わせ、転写フィルムを取り除くことによりグラフェンをシリコンウエハー上へと転写した。

レーザー顕微鏡により観察したグラフェンの表面を図2.4.1-53 (a) および (b) に示す。(a) はアミノシランバインダー用いて転写したグラフェンである。(a) の画像から得られた酸化膜上のグラフェンの被覆率は99.6%であり、アミノシランバインダーを用いなかった(b)は87.2%であった。また、(a)のシート抵抗は約500 Ωに対し(b)は1500 Ωであった。アミノシランバインダーを導入することにより、従来に比べてグラフェンの被覆率が高く、シート抵抗の値も優れていることから、アミノシランバインダーによるグラフェンの転写性向上に成功した。

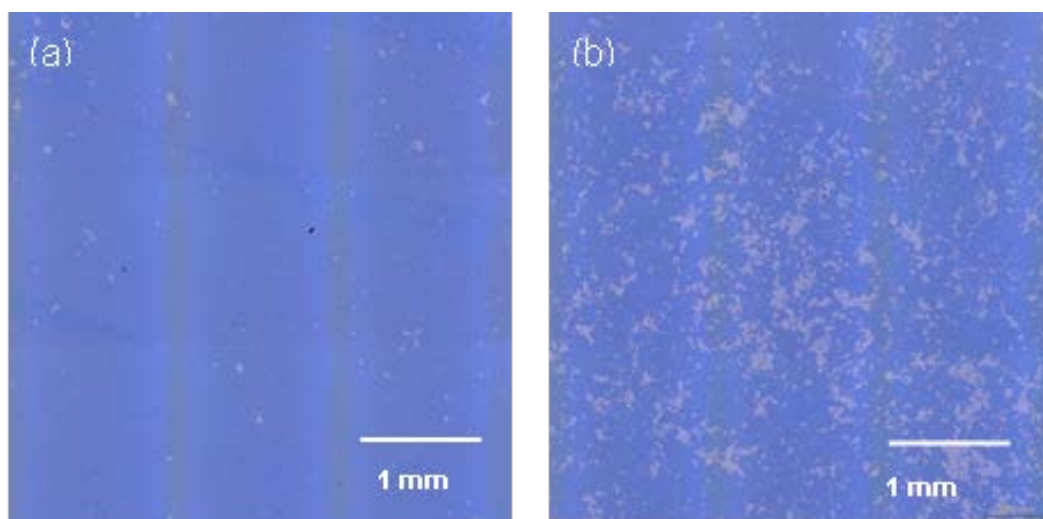


図 2.4.1-53 レーザー顕微鏡により観察した酸化膜付シリコンウエハー上のグラフェン、(a) APTMS 有、(b) APTMS 無

また、我々のプラズマCVDグラフェンを用いた転写フィルムは熱CVD法による転写フィルムに比べて優れた耐屈曲性を示した。これは、我々のプラズマCVDでは、熱CVDとは異なり、3~4層程度の複数層のグラフェン構造を作成可能であることが、耐屈曲性に優れた要因の一つと考えられる。ここでは、今後のさらなる耐屈曲性要求に対応できるよう、グラフェン膜自体の強度や基板との付着状態のコントロールにより、耐屈曲性向上の技術開発も進め、耐屈曲性のある透明導電膜の開発を目的としてグラフェンの耐屈曲性に及ぼす層数の影響についてさらに検討し、市販の熱CVDグラフェンフィルムおよびITOフィルムとの比較を行った。

PETフィルム上のCVDグラフェンへさらにCVDグラフェンを追加転写した。この工程を繰り返すことにより、層数の異なるグラフェンの多層膜を得た。続いて、得られたPET上グラフェンフィルム(20×50 mm)の短辺に幅5 mmの銀ペースト電極を形成した。これをφ12 mmの円筒マンドレルを装着したTYPE-IIのマンドレル試験器(コーティングテスター、COTES)にセットし、180°曲げた状態で30秒保持した後にグラフェンの電気抵抗を2端子法により測定した。市販の熱CVDグラフェンフィルムおよびITOフィルム(177 μm厚)についても同様に測定し、プラズマ処理グラフェンとの比較を行った。なお、グラフェンの層数については、濁度計(日本電色工業、NDH5000)により全光線透過率を測定し、透過率測定結果から層数を見積もった。

グラフェンとITOの耐屈曲性試験を連続して30回おこなったときの抵抗変化率を図2.4.1-54(a)と(b)に示す。グラフェン1層の光吸収率を2.3%と仮定して透過率の結果から算出したプラズマ処理グラフェンと熱CVDグラフェンの層数はともに1層であった。ITOは1回の屈曲で抵抗が急激に増大し、連続30回の屈曲後には外巻で500%、内巻で55%の増加が見られ、グラフェンに比べて非常に大きかった。ITOは曲げに非常に弱いことが示された。一方、グラフェンは曲げに対して非常に耐性があり、外巻1回屈曲時では25~60%程度増加したものの、それ以降の屈曲に対する大きな抵抗増加は見られなかった。特にプラズマ処理グラフェンでは、これらの現象が熱CVDグラフェンに比べて小さかった。さらに、内巻に関してはプラズマ処理グラフェン、熱CVDグラフェンともに抵抗増加は数%でありほぼ変化は見られなかった。内巻に比べて外巻の方が抵抗増加率は大きかったことから、外巻の方がクラック等の欠陥が発生しやすいと考えられる。グラフェンの耐屈曲性が非常に高く、ITOに対する優位性が示された。また、複数回連続屈曲にもかかわらず、特に内巻に関しては屈曲前後における抵抗がほぼ変化しなかったことから、耐屈曲寿命も期待できる。

単層及び追加転写することで作製した層数の異なるグラフェンを1回外巻で屈曲させたときの抵抗変化率を図2.4.1-54に示す。グラフェン層数と抵抗変化率に相間が得られた。層数の違いが耐屈曲性に大きく影響し、グラフェン1層では25%以上であったが、グラフェン層数の増加に伴い抵抗変化率は小さくなった。単層グラフェンに比べて多層グラフェンの方が、抵抗変化率が低く抑えられた。これらの傾向は熱CVDグラフェンよりもプラズマ処理グラ

フェンに顕著に現れた。グラフェンにクラック等は生じるものの多層膜とすることで導電性が確保されたものと考えられる。

一方、熱CVDグラフェンを積層した多層グラフェンは抵抗変化率が40%程度であり、プラズマCVDグラフェンを積層した多層グラフェンに比べて大きかった。熱CVDグラフェンは1層グラフェンを積層したサンプルであり、プラズマ処理グラフェンは2層程度のグラフェンを積層したものである。これらの違いが、両者の抵抗変化率の差となって現れたものと考えられる。

以上、耐屈曲性のある透明導電膜の開発を目的としてプラズマ処理を用いて合成したグラフェンの耐屈曲性試験を行った。その結果、外巻の方が内巻に比べて曲げに対する影響は大きく、グラフェンにクラック等が生じたことによる抵抗増加が見られたものの、グラフェンはITOに比べて非常に高耐性であった。特にプラズマ処理グラフェンは市販の熱CVDグラフェンおよびITOと比べて耐屈曲性に優位性が示された。積層によって多層膜とすることで単層膜に比べ曲げに対する機械的強度が増し、耐屈曲性がさらに向上した透明導電膜が得られた。

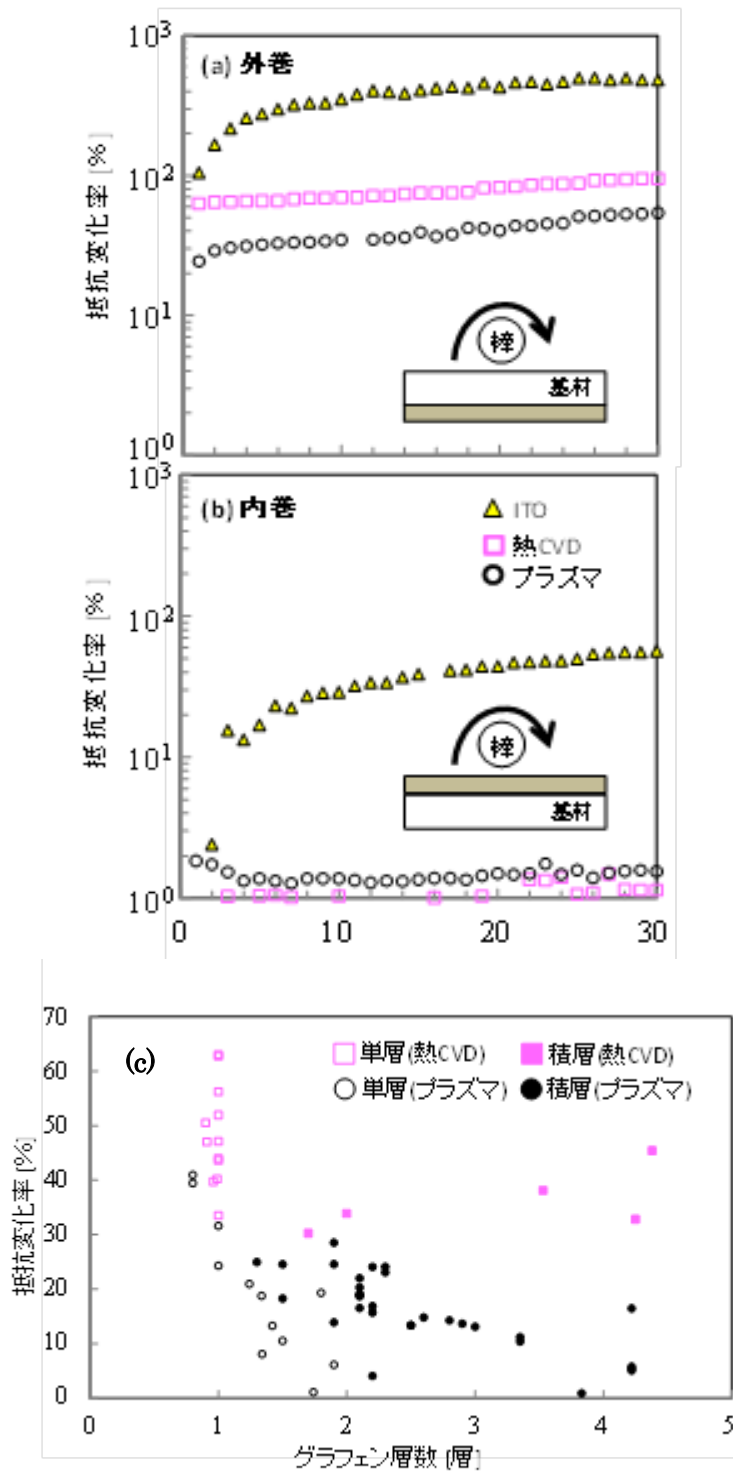


図 2.4.1-54 グラフェンの屈曲性試験結果。(a) 屈曲に伴う抵抗変化率(外巻)、(b) 屈曲に伴う抵抗変化率 (内巻)、(c) グラフェン層数と外巻 1 回屈曲における抵抗変化率



さらに、前項の「ロール to ロール合成技術開発」とリンクして、銅箔等の基板除去技術や貼り合わせ技術を向上させ、高速・高性能の転写要素技術を提供した。

グラフェン原子層フィルムの応用には、グラフェンの表面処理が用途に応じて要求される。ここでは、転写後のグラフェン膜のさらなる低抵抗化のためのドーピング技術の開発を行った。グラフェンのドーピングに関しては、これまでに塩化金や濃硝酸などの処理により電気伝導性を大幅に向上させることに成功している。しかしながら、ドーパントの安定性に大きな課題がありサンプル提供の一つの壁となっている。ここでは、安定して効果を発現するドーパントの探索について開発を進めた。

まず、プラズマ処理を用いて合成した銅箔上グラフェンを転写フィルムに貼り合わせ、過硫酸アンモニウム溶液中 (0.5 mol/l) に浸漬して銅箔をエッチングした。その後、イオン交換水で十分に洗浄し、転写フィルム上に転写されたグラフェンを得た。続いて、転写フィルム上グラフェンとPETフィルム (188 μm厚) を貼り合わせ、転写フィルムを取り除くことによりグラフェンをPETフィルム上へと転写した。作製したPET上グラフェンをドーパントに浸漬することでドーピング処理をおこなった。グラフェンフィルムおよびドーピング処理グラフェンフィルムについて、手動式非接触抵抗測定器 (NAPSON, EC-80) によりシート抵抗を、濁度計 (日本電色工業, NDH5000SP) により全光線透過率を測定し、透過率測定結果からグラフェンの層数を見積もった。

イソプロピルアルコール (IPA) に溶解したトリフルオロメタンスルホンイミド (TFSI) 溶液中にグラフェンフィルムを浸漬したときの抵抗変化率を図2.4.1-55に示した。ここで、グラフェン1層の光吸収率を2.3%として透過率の結果からグラフェンの層数を算出したところ、本実験下で使用したグラフェンは約2層と見積もられた。TFSIで処理することで、シート抵抗は未処理と比べて約半分減少した。10 mmol/l 以下の濃度域では20~50%の減少、10 mmol/l 以上の濃度では約55%減少し、TFSIの処理効果が得られた。10 mmol/l に浸漬したグラフェンフィルムの抵抗経時変化を図2.4.1-56に示した。40日以上経過してもシート抵抗は増加せず、ほぼ60%であり低抵抗を維持した。また、処理後におけるグラフェンの透過率は95%であり、透明性も維持した。他の濃度で処理したサンプルについても同様の結果が得られた。

以上、グラフェンの導電性向上を目的としてプラズマ処理グラフェンへのドーピングを行った。経時劣化がなく、高透過率を維持したまま、処理前と比べてシート抵抗を約半分にまで減少させ、低抵抗化に成功した。

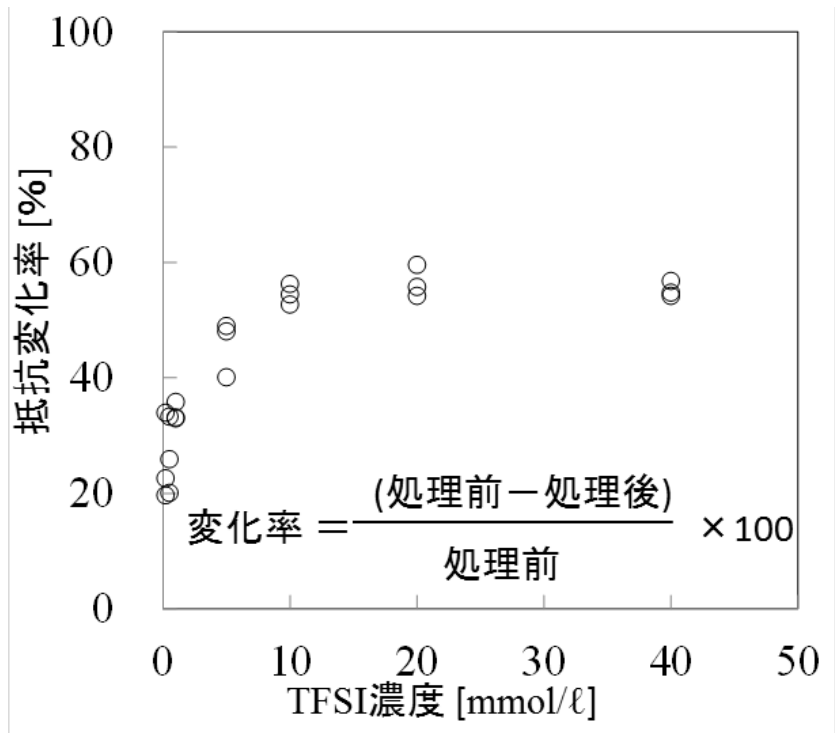


図 2.4.1-55 TFSI 濃度と抵抗変化率

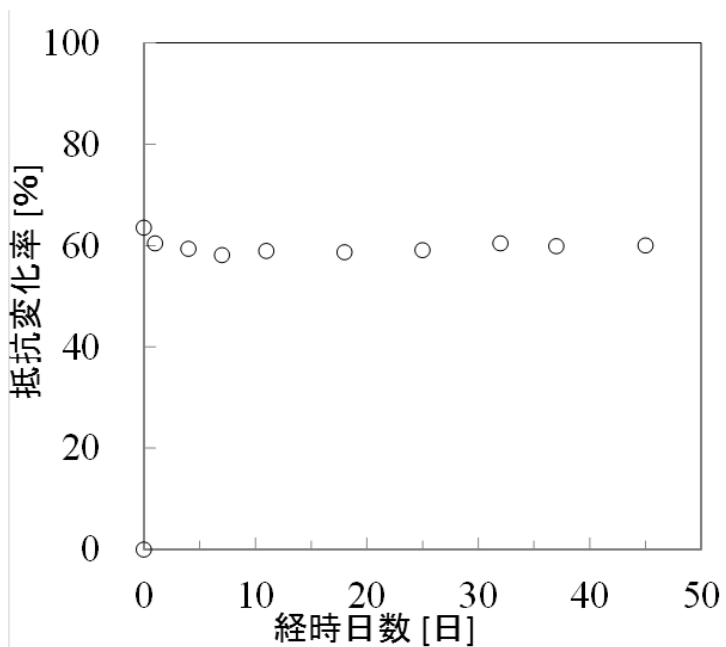


図 2.4.1-56 ドーピング後の抵抗経時変化

## 2. 4. 2 「高分子焼成法による高品質多層グラフェン膜の開発」

### 2. 4. 2-1 はじめに

#### 2. 4. 2-1-1 研究開発の背景と目的（開発目標の設定）

##### （1）単層グラフェンと多層グラフェン

グラフェンは本来グラファイト 1 層の物質を意味し、高い熱伝導度、高いキャリア移動度などの極めて魅力ある物性を有するため世界中で研究開発が活発化している。一方で多層グラフェンという言葉もしばしば使用され、その区別のために単層グラフェン、多層グラフェンと呼ばれている。以下に述べる様に多層グラフェンは工業材料として極めて興味深く、世界中で活発な研究開発が行なわれている。その理由は、工業材料としての観点から単層グラフェンを見た時の課題が多層グラフェンでは克服できる、と考えられるからである。工業材料としてみた場合の単層グラフェンと多層グラフェンの相違点を以下にまとめた。

（1）単層グラフェンを材料として取り扱うには基板を必要とするが、単層グラフェンの物性（例えばキャリア移動など）は支える基板の種類・表面の性質（形状・化学的性質）等によって大きく影響される。一方、多層グラフェンにおいてはこのような問題は発生しない。特に自立膜として取り扱えるような多層グラフェンを作製すれば、基板の影響の問題は完全に解決できる。

（2）幾つかの単層グラフェンの製造方法の中で、グラフェン本来の優れた物性を実現できているのは機械的剥離法のみである。しかしながら、機械的剥離法で得られる試料の大きさはせいぜい数 10  $\mu\text{m}$  であり、そのような材料を工業材料と呼ぶ事は出来ない。一方、銅箔を触媒として用いる熱 CVD 法等の単層グラフェン製造方法を用いれば大面積試料が得られるが、得られる物性は理想的な単層グラフェンの物性からは程遠いものである。

（3）これに対して、理想的な多層グラフェンの物性は単結晶グラファイトの物性であり、その値は単層グラフェンの物性に匹敵する。多層グラフェン（2 層～数 10 層）の製造方法としても熱 CVD 法等の方法が知られており、大面積試料の作製ができる。しかし、これらの方法では層数の増加に従ってその物性は低下する事が知られている。これは銅の触媒作用がグラフェン層の上に形成される層には及ばず、全層において高結晶性のグラフェン層が形成されないためである。

（4）すなわち、多層グラフェンは工業材料として極めて興味深いのが、従来法で理想的な多層グラフェンの物性値を実現する事は極めて難しく、従来の手法とは異なる新たな多層グラフェンの作製手法を考える必要がある。

以上の様に、我々はグラフェンを工業的に魅力ある材料とするためには、優れた物性値を持つ大面積の多層グラフェンを作製する事が一つの方法であると考察した。

## (2) 厚さと物性値の目標

グラフェンの工業的な応用展開を考えるには、どのような厚さ（層数）の多層グラフェンを開発目標に設定するかが重要となる。現在、何層までを多層グラフェンと呼び、何層以上をグラファイトと呼ぶかについては学問的に明確な区別は無い。そのために我々は、まずどのような厚さ（層数）の多層グラフェンを開発すればどのような物性が得られると推定されるかについて検討した。

最初にグラフェンのキャリア移動度特性と電気伝導度の温度依存性を例として、グラフェン層の増加に伴う特性変化について考察した。単層グラフェンの最も魅力ある物性であるキャリア移動度（室温）は  $40000\sim 4000\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  と報告されており、（文献：J-H. Chen, et al., Nature Nanotech., 3, 206(2008)、K. S. Novoselov, et al., Nature 423, 197(2005)等）これは単層グラフェンの特徴的な Dirac - cone 型のバンド構造に基づいて有効質量が極めて小さい事による。一方、最高品質のグラファイト結晶における a-b 面方向でのキャリア移動度 ( $\mu$ ) の最高値は  $14000\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  である。（文献：D. E. Soule, Phys. Rev., 112, 698, 708(1958)）これに対して多層グラフェンのキャリア移動度は 2 層～8 層では  $2000\sim 4000\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 、9 層では  $10000\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  と報告されており、2 層以上で急激に移動度特性が低下し、その値は高品質グラファイトと比較しても低い。（文献：K. S. Novoselov, et al., Science 306, 22, 666(2004)）

また単層グラフェンの場合、電気伝導度の温度依存性はほとんど無いが、2 層グラフェンでは半導体的な温度依存性に急変する事が知られている。温度特性は層数の増加と共に高品質グラファイトの金属的な特性に近づき、20 nm 以上の厚さになるとほぼグラファイトの値に一致する。（文献：Y. Zhang, et al., APL, 2005, 86, 073104）これは 2 層グラフェンではそのバンド構造が単層グラフェンに比べて大きく変化し、その後数増加に従い次第にバンドの重なりが増加する事に拠って、グラファイトと同様な金属的な性質が現われる事によっている。すなわち、少なくとも 20 nm 以上の高品質な多層グラフェンを開発すれば単結晶グラファイトと同等で単層グラフェンに匹敵する電気・電子特性を得られると考えられる。

次に熱的性質について考察した。グラファイトやグラフェンの熱的性質はほとんどフォノンによって記述できるが、単層グラフェンの熱伝導度は  $5000\sim 2000\text{ W/mK}$  と報告されており極めて高い値であると報告されている。（文献：Balandin, A. A. et al., Nano Lett., 8, 902(2008)等）ただし、この値はラマンスペクトルのシフトから間接的に計算されたもので直接その熱拡散率を測定したものではない。一方、2～20 層の範囲の多層グラフェンの熱伝導率は同じラマンスペクトルを用いた間接法では  $2000\sim 1300\text{ W/mK}$ （文献：A. Balandin, Nature Material, 10, 569 (2011)）、加熱による直接測定法では  $600\sim 300\text{ W/mK}$  と報告されている。（文献：W. Jang, et al., Appl. Phys. Lett, 103, 133102(2013)）、この様に 2～20 層の多層グラフェンでは熱伝導度は大きく低下する事が知られている。これに対して最高品質のグラファイト結晶の a-b 面方向の熱伝導度は  $1950\text{ W/mK}$  である（文献：Klemens, P,

G and J. Wide Bandgap Materials, 7(4), 332 (2000) 等)。すなわち 2~20 層の多層グラフェンの熱伝導度は理想的なグラファイトの熱伝導度と同等以下になる事が分かる。したがって、熱的性質の観点からもすぐれた熱特性を実現するためには、20 nm 以上の厚さの多層グラフェンが好ましい事が分かる。

この様に、単層グラフェンの電気・電子物性や熱物性は 2 層になると劇的に低下し、層数の増加に従いその物性は向上してグラファイトに近づく。多層グラフェンとは「複数枚のグラフェン層が積み重なったもの」で、それはグラファイト超薄膜に他ならない。従って、多層グラフェンにおいては単結晶グラファイトと同等の優れた電気・電子物性値や熱物性値を多層グラフェンで実現する事が目標となり、そのためには 20 nm 以上の多層グラフェンを実現する事が必要であると結論した。

次に、工業材料としての観点から好ましい多層グラフェンの厚さを検討した。工業材料として自由に取り扱い、基板を必要としない多層グラフェンと言う本研究開発の目的を考えると自立膜である事が必須であると考えた。過去の検討から自立膜として取り扱える最も薄い炭素膜は 100 nm 以上であると推定されたため、多層グラフェンの開発目標を 100 nm 以上とする事とした。

### (3) 高分子焼成法

次にどの様な方法で高品質多層グラフェンを実現するかについて検討した。グラファイト（黒鉛）は優れた耐熱性、高電気伝導性、高熱伝導性などの性質により産業界において広く使用される工業材料である。グラファイトは古くから知られた工業材料であるが、その物理的な性質は結晶構造に大きく依存し、グラファイト持つ極限物性の発現には典型的な  $sp^2$  結合のみからなる構造を実現する必要がある。しかしながら  $sp^2$  結合のみからなる完全な（単結晶に相当する）グラファイトを工業的に実現する事は極めて難しく、高品質グラファイトの製造方法としては、液相（熔融金属）から作製する K i s h グラファイト、気相から作製する H O P G (Highly Oriented Pyrolytic Graphite)、固層法（高分子の焼成による方法）が知られているだけである。H O P G や K i s h グラファイトが小型ブロックや鱗片状の結晶としてしか得られず、極めて高価格であるのに対して、高分子固相法（以下高分子焼成法）では大面積フィルムが作製出来、それらはすでに重要な工業材料となっている。

表 2.4.2-1 単層グラフェンと最高品質グラファイトのキャリア移動度、熱伝導度、ヤング率と他の材料の物性との比較

	単層グラフェン (機械的剥離法)	グラファイト (最高品質)	他材料との比較
キャリア移動度 ( $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ )	40000 ~4000	14000 ~10000	InAs: 40000 Si: 1500(e), 450(p) Cu: 16
熱伝導度 ( $\text{W}/\text{mK}$ )	5000 ~1000	1950	Diamond: 2000 Cu: 400 Si: 168
ヤング率 (GPa)	1500	1050	Si: 190

高分子焼成法は本プロジェクトの担当者の一人である村上によって、1986年に発明され、(文献: M. Murakami, et al., Appl. Phys. Lett., 48(23), 9, 1594(1986)) その後多くの研究報告がなされた。現在、高品質グラファイトになる高分子として、約10種類の芳香族ポリイミド、ポリオキサジアゾール、ポリパラフェニレンビニレン等が知られている。中でもポリイミドは最も多くの研究が成され、得られたグラファイトの物性や原料の影響について多くの文献がある。高品質グラファイトに転化できる芳香族ポリイミドの中でも、Kaptonとして知られるPMDA/ODA型ポリイミドは最も良く研究された高分子である。(文献: 村上睦明、(独)日本学術振興会 炭素材料 第117委員会『炭素材料の新展開』p343(2007))

この様に高分子焼成法は工業的に極めてすぐれた方法であるが、従来この方法によって工業的に製造できるグラファイトフィルムの厚さは75  $\mu\text{m}$ ~10  $\mu\text{m}$ の比較的狭い範囲に限られていた。75  $\mu\text{m}$ 以上の厚さの高品質グラファイトフィルムの作製は極めて困難で、その原因は、高分子でのグラファイト化がその表面から進行するために、フィルム内部までグラファイト構造を発達させる事が非常に難しいためである。一方、10  $\mu\text{m}$ 以下の厚さのグラファイトは、原理的には高品質グラファイトを作製するという点からは有利に働くと考えられるが、その製造技術が極めて難しいために現在まで商品化はされていなかった。

我々はこの様な高分子焼成法に注目し、この手法を高度化する事によって限りなく単結晶に近い物性を持つ高品質多層グラフェン(グラファイト超薄膜)の作製を目標とする事とした。また、その目標値を3  $\mu\text{m}$ 以下とする事とした。3  $\mu\text{m}$ 以下とした理由は10  $\mu\text{m}$ ~3  $\mu\text{m}$ の範囲の厚さは従来技術の改良で何とか対応が可能であるが、3  $\mu\text{m}$ 以下の厚さの多層グラフェンの開発には全く新しい技術開発を必要とする、と考えた事による。

この様な考察から、先に述べた工業材料としての(自立膜としての)要請から100 nm以上の厚さと言う点を考慮して、本研究開発における多層グラフェンの開発目標を100 nm~3  $\mu\text{m}$ とした。この様に、多層グラフェン(グラファイト薄膜)は「単層グラフェンの工業材料としての課題を解決する」という観点から、また、「グラファイトの持つ極限物性を実現

する」と言う観点から非常に興味深い材料である。しかしながら、その様な多層グラフェンはその製造が極めて困難であるために現在まで実用化されていなかった。本テーマでは、厚さ 100 nm～3  $\mu$ m の範囲で、最高品質のグラファイト結晶と同等の物性を持つ多層グラフェン（グラファイト超薄膜）材料製造技術を確立する事を最終目標とした。

#### 2. 4. 2-1-2 目標の概要

本研究開発項目②ので定めた開発目標は下記の通りである。

目標 (b-1) : 厚さ 2  $\mu$ m～3  $\mu$ mの範囲、面積A5サイズ以上、面方向のキャリア移動度10,000  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上の多層グラフェンの工業的製造技術の開発を行う。耐電流密度特性を明らかにし大電流輸送部材用途の検証と外部への試料提供を行う。

目標 (b-2) : 厚さ1  $\mu$ m～2  $\mu$ mの範囲、面積10×10  $\text{cm}^2$ 以上、面方向のキャリア移動度10,000  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上の多層グラフェンの開発を行う。耐電流密度特性を明らかにし、大電流輸送部材用途の検証と外部への試料提供を行う。

目標 (b-3) : 厚さ100 nm～1  $\mu$ mの範囲、面積2×2  $\text{cm}^2$ 以上、キャリア移動度10,000  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上の多層グラフェンの開発、耐電流密度特性を明らかにし大電流輸送部材用途の検証を行う。

目標 (b-4) : 多層グラフェンの結晶性の指標として荷電変換膜等の加速器用途としての強度(耐久性)および機械的特性とキャリア移動度の相関を得ることで、目標(キャリア移動度10,000  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上)の妥当性を評価する。

#### 2. 4. 2-1-3 得られた成果の概要

##### (1) 目標 (b-1) について :

芳香族ポリイミドを用い、厚さ2  $\mu$ m～3  $\mu$ mの範囲で面積A5サイズ以上、面方向のキャリア移動度10,000  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上の多層グラフェンを開発し、その工業的製造技術を確立した。また、この厚さ領域の多層グラフェンの大電流輸送部材用途としての検証を行い、銅と同等の耐電流密度特性を有している事を明らかにした。また、層間熱接合部材として極めて優れた特性を持つ事を明らかにした。

##### (2) 目標 (b-2) について :

芳香族ポリイミドを用い、厚さ1  $\mu$ m～2  $\mu$ mの範囲で面積10×10  $\text{cm}^2$ 以上、面方向のキャリア移動度10,000  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上の多層グラフェンを開発し、その工業的製造技術を開発した。また、この領域の厚さの多層グラフェンの大電流輸送部材用途としての検証を行い、銅と同等の耐電流密度特性を有している事を明らかにした。

##### (3) 目標 (b-3) について :

ポリベンゾオキサジン類、BBL、および芳香族ポリイミドを用い、厚さ100 nm～1  $\mu$ mの範囲、面積2×2  $\text{cm}^2$ 以上、キャリア移動度10,000  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上の多層グラフェンを開発した。また、この厚さ領域の多層グラフェンの大電流輸送部材用途としての検証を行い、銅



と同等の耐電流密度特性を有している事を明らかにした。

#### (4) 目標 (b-4) について :

キャリア移動度  $10,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  以上の特性を持つ多層グラフェンの荷電変換膜等の加速器用途として試料提供を行い外部評価を行なった。その結果、厚さ  $3 \mu\text{m} \sim 100 \text{ nm}$  の範囲の多層グラフェンが荷電変換特性、耐久性においても極めて優れた特性を持つ事が確認された。

#### (5) その他の成果

以上の目標に加えて、本研究開発によって得られた他の成果を以下にまとめる。

(1) 厚さ  $2 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$  の範囲、厚さ  $1 \mu\text{m} \sim 2 \mu\text{m}$  の範囲、厚さ  $100 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$  の範囲の多層グラフェンについて、高品質化の取り組みによって、膜面 (a-b面) 方向の電気伝導度  $25000 \text{ S/cm}$  を達成した。この値は最高品質のグラファイトの電気伝導度値に相当する。

(2) 厚さ  $0.9 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$  の範囲の多層グラフェンについて、その高品質化の取り組みによって、a-b膜面方向の熱伝導度、 $2000 \text{ W/mK}$  を達成した。厚さ  $100 \text{ nm} \sim 0.9 \mu\text{m}$  未満の範囲の多層グラフェンについては  $1900 \text{ W/mK}$  以上に相当する熱拡散率を達成した。これらの値は最高品質のグラファイトの熱伝導度値に相当する。

(3) 原料高分子膜の製造に関し、最終的に得られる多層グラフェンの厚さを考慮して (原料高分子の約  $1/2$  の多層グラフェンが得られる)  $6 \mu\text{m} \sim 1 \mu\text{m}$  の厚さの芳香族ポリイミド膜の工業的製造技術を確立した。

(4) ポリベンゾオキサジン類を用い、製膜溶液濃度とスピン回転数の制御により  $200 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$  の範囲の膜厚制御が可能となった。これにより膜厚  $1 \mu\text{m}$  以下の多層グラフェン膜の製造条件を明らかにした。

(5) ポリマー溶液に用いる溶媒の種類を変えることによって、BBLポリマーから作製する  $1 \mu\text{m}$  以下の超薄膜多層グラフェンの炭素網面の水平配向・垂直配向を制御できる事、またその配向を制御している因子について明らかにした。

(6) 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最適化を行い、高品質化と製造上の課題を解決した。

(7) 多層グラフェンの平坦化法を検討し、皺、凹凸、ブツなどのない平坦試料の作製方法を開発した。

(8) 精密熱抵抗測定装置を用いて多層グラフェンの層間熱接合特性を測定し、層間熱接合材 (TIM) として極めて優れた特性を持つ事を明らかにした。

(9) 多層グラフェンのレーザー微細加工によって作製した電極作製 (厚さ  $0.7 \mu\text{m}$ 、電極幅:  $30 \mu\text{m}$ 、電極長さ:  $150 \mu\text{m}$ ) の耐電流密度は  $1.1 \times 10^7 \text{ A/cm}^2$  であり、同じサイズの銅線とほぼ同等である事を明らかにした。

(10) 高エネルギー加速器分野における特性、耐久性評価を行なった。その結果、非常に優れた特性を持つ事を明らかにした。

## 2. 4. 2-2 高分子焼成法と高分子薄膜製造法の開発

### 2. 4. 2-2-1 高分子焼成法の概要

ここでは、高分子焼成法に関する技術説明と本研究開発で検討した高分子薄膜作製技術の検討結果について記載する。図 2.4.2-1 には高分子焼成による多層グラフェン作製プロセスの概要を示す。高品質多層グラフェン作製には高分子薄膜作製技術の開発、熱分解プロセスの制御、最適炭素化プロセスの開発、最適グラファイト化プロセスの開発など、多くの要素技術が必要となる。その内、原料高分子薄膜は最終的に得られる多層グラフェンの品質に大きく影響するため、高分子薄膜作製技術の開発は高品質多層グラフェン製造のために最も重要なプロセスの一つである。

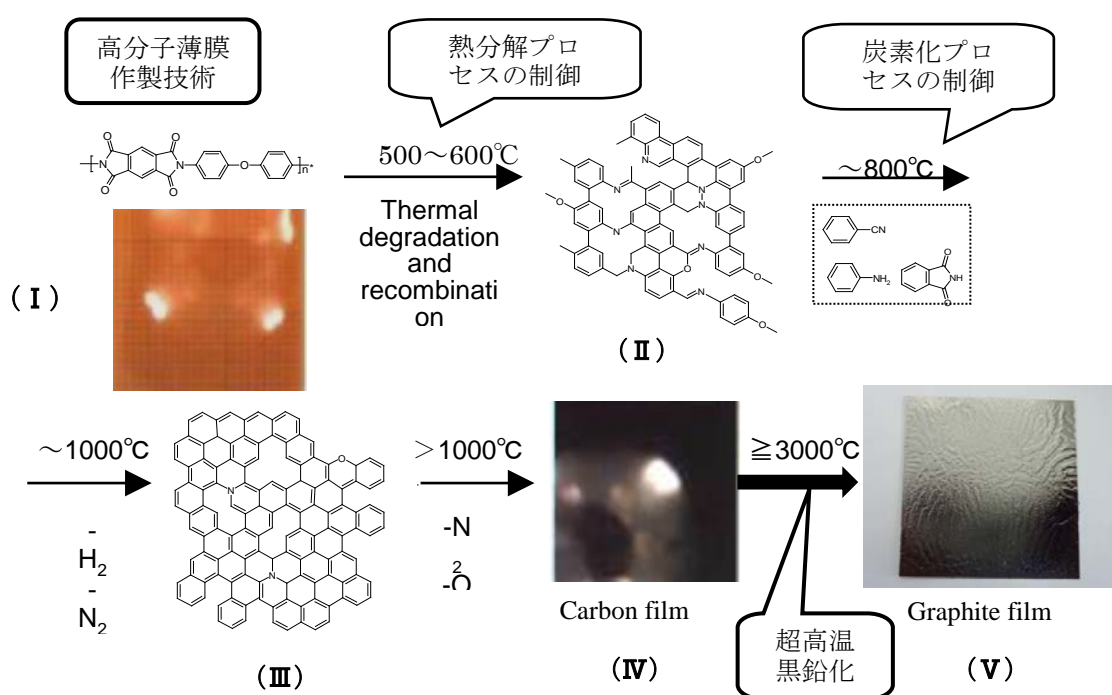


図 2.4.2-1 高分子薄膜からグラファイト形成に至る、高分子焼成による多層グラフェン作製法の概略

### 2. 4. 2-2-2 高分子薄膜作製技術開発の目標と結果の概要

高分子焼成法によって目標の物性を有する多層グラフェンを作製するためには、原料高分子の種類、厚さ、均一性、原料高分子の結晶性・配向性、純度などを精密に制御する必要がある。無論、これらの原料の性質に加えて原料高分子膜に付着する埃、製造プロセスにおいて発生する皺などの制御も重要である。したがって、これらの点を考慮しつつ最適な高分子原料を選定し、原料高分子の化学構造および高次構造の制御を行い、その高分子薄膜調製技術を確立する事が必要となる。以下、各年度において達成された成果の概要について記載する。

平成26年度には縮合多環芳香族系の高分子化合物について、その化学構造設計に立ち戻った検討を行った。従来用いてきたPMDA/ODA型ポリイミドに加えて、新規芳香族ポリイミド、さらにベンズイミダゾベンゾフェナントロリンラダー(BBL)ポリマーに代表される縮合多環芳香族高分子を取り上げた。これらの高分子は、グラファイト前駆体として優れた性質を持つことから、高品質多層グラフェンとなることが期待された。また、高分子焼成法では、基本的に原料高分子の膜厚によって多層グラフェンの層数制御を行う事から、厚さや重量の減少を考慮して、従来のキャスト法やスピコート法による製膜方法の高度化についても検討した。その結果、新規組成の芳香族ポリイミドにおいて良好な結果を得る事ができた。さらに、厚さ4~6  $\mu\text{m}$  のPMDA/ODA型高分子薄膜の工業的製造プロセスを検討し、その製造手法を確立した。

平成27年度は、2~3  $\mu\text{m}$ 厚さのポリイミド薄膜の製造プロセスの確立に取り組み、その工業的な製造プロセスを確立した。また、新たな高分子材料としてポリベンゾオキサジン類(PBO)についても検討した。

平成28年度は、さらに薄い1~2  $\mu\text{m}$ の厚さのポリイミド薄膜の製造方法の確立に取り組みその製造方法や、基板上での薄膜調製技術を検討した。また、PBO類については製膜溶液濃度とスピン回転数の制御により60 nm~500 nmの範囲の膜厚制御が可能となった。

## 2. 4. 2-2-3 ポリイミドの合成

### (1) 原料のポリイミドの分子構造

芳香族ポリイミドを合成する場合には、ジアミンとカルボン酸二無水物との反応で得られるポリアミック酸をガラスなどの基板上にキャストし、これをイミド化する。このようなイミド化反応は熱キュア法、化学キュア法のいずれかの手法で行う事が出来る。イミド化反応は水が脱離する縮合反応であって、反応過程でのフィルムの収縮による応力で高分子は自然に配向させる事が出来る。ポリイミドの分子配向度は分子構造のみでなくキュア法やフィルムの厚さによっても異なり、一般に厚さ1  $\mu\text{m}$ ~125  $\mu\text{m}$ の範囲では薄いフィルムの方が高い配向性が得られる事が知られている。

高分子の分子配向性は高分子フィルムの複屈折率によって評価される。原理的には本研究開発において、高分子膜に使用される原料高分子は成膜性を有し、焼成により良質の黒鉛になるものであれば特に限定はされない。しかし、剛直な構造の高分子構造を持つほどポリイミド膜の配向性が高くなり優れた特性のグラファイトが得られやすい事から、本稿では芳香族ポリイミドフィルムとして主にPMDA-ODA型ポリイミドを用い、さらに必要に応じてODAの部分を変化させた。なお、PMDAは3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ODAは4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(ODA)の略である。

このようなカルボン酸二無水物とアミン類を用いる理由は、得られるポリイミドフィルムが高い複屈折率を持った高結晶性のフィルムであり、製膜時の分子配向によって機械的強

度に優れた剛直なフィルムとなる事である。また、多層グラフェンの工業的な製造方法の確立には原材料が安価で入手し易い事が必要条件であるが、これらの原料はその様な条件を満たしている。なお現在、10  $\mu\text{m}$ ~125  $\mu\text{m}$ 程度の厚さのPND A/O DA型ポリイミドフィルムが量産化されているが、本研究開発の目的である0.1  $\mu\text{m}$ ~3  $\mu\text{m}$ の厚さの多層グラフェンを得るためには、およそ0.2~6  $\mu\text{m}$ の厚さのポリイミド膜が必要となる。

## (2) ポリアミド酸の合成

ここでは、前記酸二無水物とジアミンからポリアミド酸を調製する標準的な方法について述べる。まず、酸二無水物とジアミンを有機溶媒中に溶解させ、得られたポリアミド酸の有機溶媒溶液を制御された温度条件下で、上記の酸二無水物とジアミンの重合が完了するまで攪拌する。芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンからポリアミド酸を調製するために特に好ましい重合方法として必要に応じて次のような方法を用いた。

(1) 芳香族ジアミンを極性有機溶媒中に溶解し、これと実質的に等モルの芳香族テトラカルボン酸二無水物を反応させて重合させる。

(2) 芳香族テトラカルボン酸二無水物とこれに対し過小モル量の芳香族ジアミン化合物とを極性有機溶媒中で反応させ、両末端に酸無水物基を有するプレポリマーを得る。続いて、全工程において芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミン化合物が実質的に等モルとなるように芳香族ジアミン化合物を用いて重合させる。

(3) 芳香族テトラカルボン酸二無水物とこれに対し過剰モル量の芳香族ジアミン化合物とを極性有機溶媒中で反応させ、両末端にアミノ基を有するプレポリマーを得る。続いてここに芳香族ジアミン化合物を追加添加後、全工程において芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミン化合物が実質的に等モルとなるように芳香族テトラカルボン酸二無水物を用いて重合させる。

(4) 芳香族テトラカルボン酸二無水物を極性有機溶媒中に溶解、または分散させた後、実質的に等モルとなるように芳香族ジアミン化合物を用いて重合させる、

(5) 実質的に等モルの芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンの混合物を極性有機溶媒中で反応させて重合させる。

本研究開発においては、前記ポリアミド酸溶液の濃度を10~30 wt%とした。これは、この範囲の濃度である場合に適当な分子量と溶液粘度を得る事が出来るためである。ポリアミド酸溶液の濃度が低すぎると十分は分子量の高分子とならず、得られるポリイミド膜の強度が十分でない場合があり、また粘度が低すぎてポリイミド膜の製膜が困難となる場合もある。一方、ポリアミド酸溶液の濃度が高すぎると粘度が高くなり過ぎるために、ポリイミド膜の製膜が困難となる。前記ポリアミド酸溶液中の酸二無水物とジアミンは実質的に等モル量にすることが好ましく、モル比(酸二無水物 : ジアミン)は必要に応じて1.1 : 1~1 : 1.1とした。ポリアミド酸を合成するための溶媒としてはN,N-ジメチルフォルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドを用いた。

### (3) ポリイミドの合成

ポリイミドの製造方法としては、前駆体であるポリアミド酸を加熱によりイミド化を行う熱キュア法や、ポリアミド酸に無水酢酸等の酸無水物に代表される脱水剤、ピコリン、キノリン、イソキノリン、ピリジン等の第3級アミン類をイミド化促進剤として用い、イミド化を行うケミカルキュア法がある。本研究開発では目的と必要性に応じて両方法を用いた。その理由は品質の良い黒鉛膜を得やすいという観点からはケミカルキュア法が好ましい事が知られている事、また一方で、熱キュア法には加熱しなければイミド化が起こり難いので、時間をかけてポリイミドの製膜を行いたい場合にも比較的容易に使用できるためである。スピンコート法のように製造プロセス上の自由度が高い方法を用いる場合には熱キュア法の方が便利である。

例えば、ケミカルキュアによるポリイミド膜の製造法は以下のように行った。まず上記ポリアミド酸の有機溶媒溶液に化学量論量以上の脱水剤と触媒量のイミド化促進剤を加え、アルミ箔等の支持基板やPET等の高分子膜、ドラム又はエンドレスベルト等の支持体上に流延又は塗布して膜状とし、加熱により有機溶媒を乾燥させることにより、自己支持性を有する膜を得た。次いで、これを更に加熱して乾燥させつつイミド化させ、ポリイミド膜を得た。加熱の際の温度は150℃から550℃の範囲である。一方、熱キュア法の場合には、イミド化促進剤を加えず単純に加熱によりイミド化を行い、その加熱温度は250℃から550℃の範囲である。

## 2. 4. 2-2-4 ポリイミド薄膜の調製

### (1) 熱硬化法と化学硬化法

ポリイミド薄膜は銅箔、アルミ箔、石英板、グラッシーカーボン(GC)板などの基板上へバーコーターやスピンコーターを用いてポリアミド酸の膜を形成し、加熱してイミド化させて基板付きポリイミド膜を作製する。以下に、多層グラフェン作製にとって非常に重要な製膜プロセスの詳細について記載する。

原料の観点から見た炭素化・グラファイト化実験における第一の注意点は、炭素化・グラファイト化の反応が高分子の化学構造と熱処理プロセスのみでは決まらないと言う点である。これらの反応は高分子の配向性、結晶性、フィルムの厚さなどの多様な物理的因子によっても影響され、極端な場合には試料の置き方などの条件にも影響される。したがって多層グラフェン作製のためにはポリイミド薄膜作製技術の確立が不可欠である。

代表的な高分子膜の作製にはキャスト法とスピンコート法がある。キャスト法は大面積高分子薄膜の作製には適した工業的にも優れた方法であるが、精度良く高分子超薄膜を作製する事は困難である。一方、スピンコート法は大面積膜の作製などの工業的な観点からはキャスト法より劣るが、ワニス濃度や回転数により再現性良い高分子超薄膜の作製が可能であるという利点がある。

また、ポリイミド膜作製にはすでに述べた様に、熱硬化法と化学硬化法があり、現在25  $\mu\text{m}$ ~125  $\mu\text{m}$  程度の厚さのPMDA/ODA型ポリイミド膜は、もっぱら化学硬化法で作製されている。これは化学硬化法で作製した方が高強度・高結晶性の膜となるためである。またこの様な厚さ範囲のポリイミドでは化学硬化法で作製した膜の方が高品質グラファイトを与える事が知られている。これは化学硬化法で作製したポリイミドフィルムの方が分子配向性が高く、それが最終的なグラファイト品質へ影響するためであると考えられている。一方で、化学硬化法は、①膜厚と硬化時間の制御が難しい、②希釈により低分子量しやすいなどの課題があり、化学硬化法で10  $\mu\text{m}$  以下のポリイミド薄膜を作製する事は容易ではないと考えられていた。

本研究開発の開始時点では、本研究の様なポリイミド超薄膜において化学硬化法と熱硬化法の製造方法の差がどの様に多層グラフェンの品質に影響するかは分かっていなかった。そこで我々は、最初にスピコート法を用いて、熱硬化法と化学硬化法による薄膜作製を行い、得られたPMDA/ODA型ポリイミド薄膜の作製結果と黒鉛化の結果を検討した。

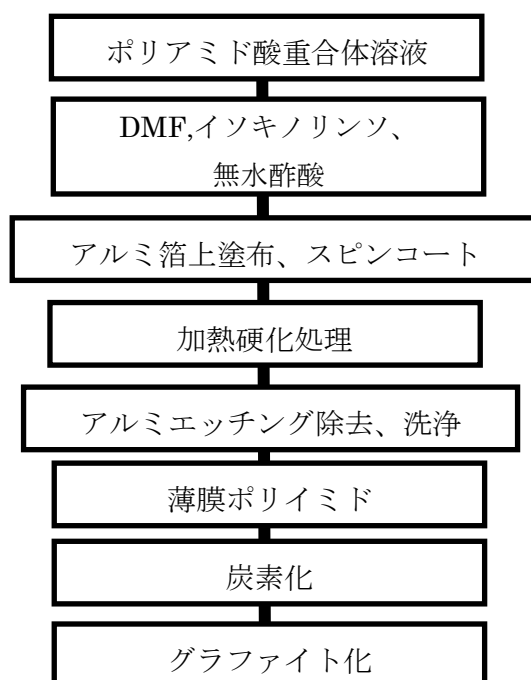


図2. 4. 2-2 化学硬化法によるポリイミド薄膜の製造プロセス

図2. 4. 2-2には一例として化学硬化法によるポリイミド薄膜の製造プロセスを記載した。化学硬化におけるスピコート製膜条件は、①PMDA/ODA型ポリイミドワニス使用、②DMF、硬化剤を加えて希釈、③攪拌後すぐにアルミ箔上にスピコート、④加熱硬化、⑤エッチング処理、と言うプロセスで行なう事が出来る。このスピコート条件を変更する事により厚さの異なるポリイミド薄膜を製造する事が可能である。

得られたポリイミド薄膜をアルミ基板から剥離し、炭素化、グラファイト化の処理を行った。炭素化、グラファイト化のプロセスの詳細は2.4.2-3において述べるが、例えば、炭素化、グラファイト化の条件は、①500、550、600°Cの3条件で加熱処理、②アルミフォイルエッチングにより除去、③1400°Cで炭素化、④2900°C、10分、グラファイト化、⑤必要に応じてさらに高温でのグラファイト化、と言うものである。

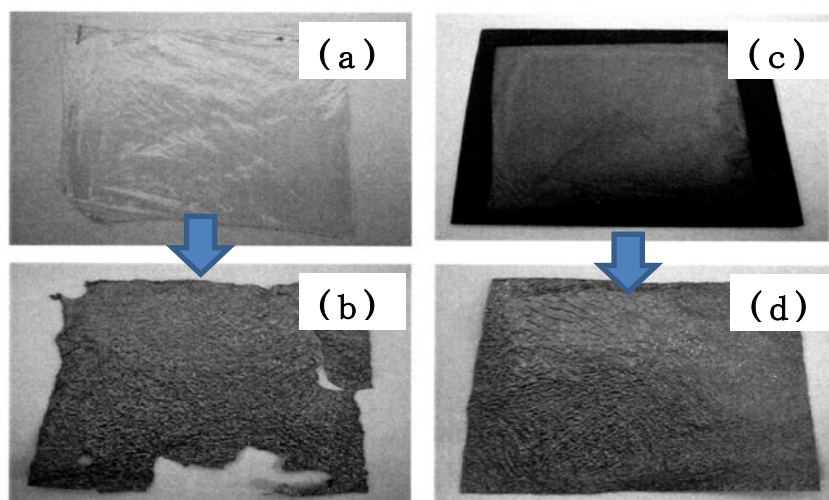


図2.4.2-3 (a)熱硬化法によって作製したPMDA/ODA型ポリイミド薄膜、(b)2900°Cでグラファイト化した多層グラフェン(膜厚:0.2 μm)、(c)化学硬化法によって作製したPMDA/ODA型ポリイミド薄膜、(d)2900°Cでグラファイト化した多層グラフェン(膜厚:0.3 μm)

一例として、図2.4.2-3には熱硬化法、および化学硬化法によって作製したPMDA/ODA型ポリイミド薄膜の写真((a)、(c))。および、2900°Cでグラファイト化した多層グラフェン試料の写真((b)、(d))を示す。

図2.4.2-4には2900°Cで作製した多層グラフェンの表面写真とラマンスペクトルを示す。ラマンスペクトルの結果は、熱硬化法による試料も、化学硬化法による試料のいずれも良質なグラファイトに変換されている事を示している。また、図2.4.2-5には同じく断面写真を示す。断面写真の結果はいずれの多層グラフェン膜においても膜面方向に層状構造の発達を観測された。このような層状構造は得られたグラファイト膜が高い配向性を持っている事を示している。これらの結果から、いずれの試料でも膜面方向に配向した良質なグラファイト膜が形成されている事が分かった。

ラマンスペクトルの結果からは熱硬化法と化学硬化法による多層グラフェン物性への影響差が認められなかったので、電気伝導度の測定を行った。その結果を表2.4.2-2に示す。電気伝導度の値においても熱硬化法と化学硬化法の優位な差は認められず、いずれの試料においても高品質の多層グラフェンが形成されている事が分かった。この事から本研究開発においては、2 μm以下のポリイミド超薄膜の作製には必要に応じて化学硬化法と熱硬化法を併用する事にした。



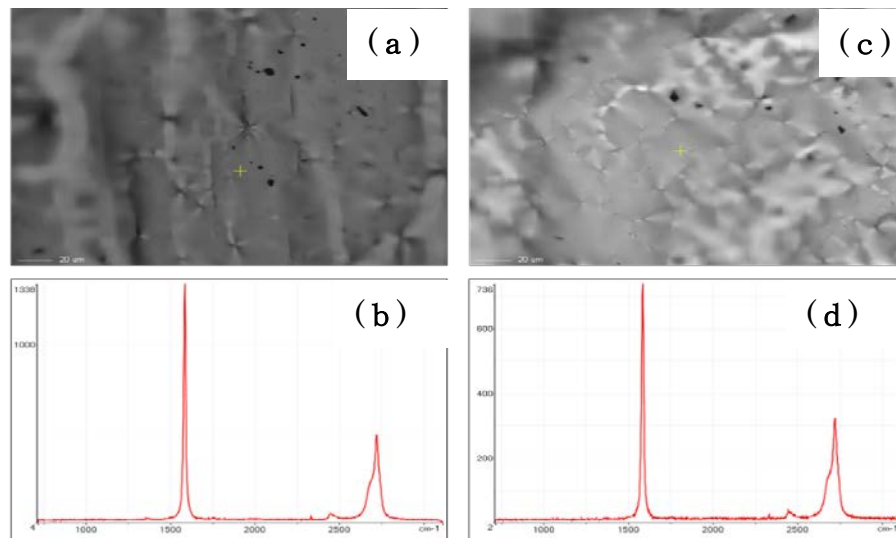


図2.4.2-4 (a)熱硬化法によるポリイミド膜を用い2900°Cで作製した多層グラフェンの表面SEM写真、(b)ラマンスペクトル、(c)化学硬化法によるポリイミド膜を用い2900°Cで作製した多層グラフェンの表面SEM写真、(d)ラマンスペクトル。

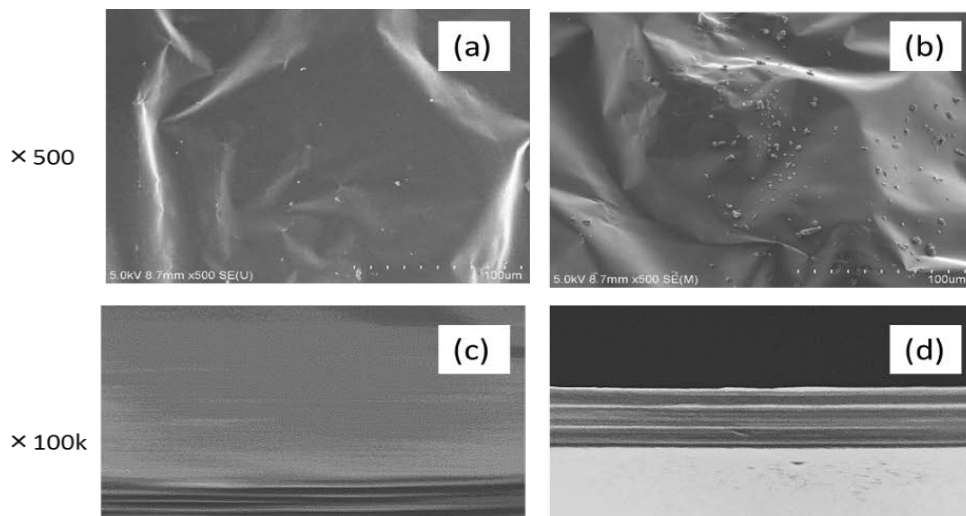


図2.4.2-5 (a)熱硬化法によるポリイミドを用い2900°Cで作製した多層グラフェンの表面SEM写真、(c)断面SEM写真、(b)化学硬化法によるポリイミドを用い2900°Cで作製した多層グラフェンの表面SEM写真、(d)断面SEM写真。

表2.4.2-2 熱硬化法、及び化学硬化法によって作製した、PMDA/ODA型ポリイミドを2900℃、および3100℃で処理して得られる多層グラフェンの電気伝導度

原料ポリイミド		処理温度(HTT) (°C)	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	電気伝導度 a-b面(S/cm)
PMDA/ODA型	熱硬化	2900	0.2	15600
	化学硬化	2900	0.3	13100
	熱硬化	3100	0.3	13800
	化学硬化	3100	0.3	14800

## (2) 化学重合・スピコート法

化学硬化法は現在ポリイミド膜の製造プロセスで量産に広く使用されている方法である。しかしながら、キャスト製膜法による化学硬化法の場合、2  $\mu\text{m}$  が安定製造できる薄さの限界であると考えられている。そこで、スピコート製膜法をもちいて化学硬化法による製膜を試みた。スピコート法は大面積化には不利であるが1  $\mu\text{m}$  以下の薄膜作製が可能である。技術課題は硬化時間の制御、膜厚の制御が難しく希釈により低分子化し易い事である。

加熱硬化温度を500℃、550℃、600℃とし、ポリイミド膜作製時の硬化温度の影響を検討した。図2.4.2-6には膜厚が0.7  $\mu\text{m}$  程度の場合の硬化後の写真と、加熱硬化温度の異なるそれぞれのポリイミド膜を2900℃で処理して作製した多層グラフェン膜の写真を示した。

また、図2.4.2-7には2900℃で処理して作製した多層グラフェン試料のSEM写真と、さらに3100℃で処理した各試料のSEM写真を示す。いずれのポリイミド膜を用いても多層グラフェンの作製が可能であった。得られた多層グラフェンには多くのシワが観察されたが、3100℃処理により表面シワが緩和される傾向にある事が分かった。

次に、化学硬化法でさらに薄いポリイミド膜の作製を試み、得られたポリイミド膜を用いて多層グラフェン膜（膜厚0.4  $\mu\text{m}$ ～0.2  $\mu\text{m}$ ）を作製した。図2.4.2-8には得られたポリイミド膜と多層グラフェン膜（2900℃処理後）の写真を示した。また、図2.4.2-9には2900℃処理後の多層グラフェン試料のSEM写真と、さらに3100℃で処理した各試料のSEM写真を示す。0.2  $\mu\text{m}$ ～0.4  $\mu\text{m}$  の試料では3100℃処理によっても表面シワが緩和される傾向は観察されなかった。図2.4.2-10には本検討で作製したいろいろな厚さ（それぞれの多層グラフェン（3100℃作製））の断面SEM写真を示す。図2.4.2-10の結果はいずれの試料においても面方向の層構造が観察され、良質な面方向の配向が実現されている事を示している。

作製された多層グラフェンの電気伝導度測定の結果、製膜温度の影響、膜厚の影響は小さく、3100°Cでの処理により23000 S/cm~24000 S/cm の高い電気伝導度が実現できる事が分かった。

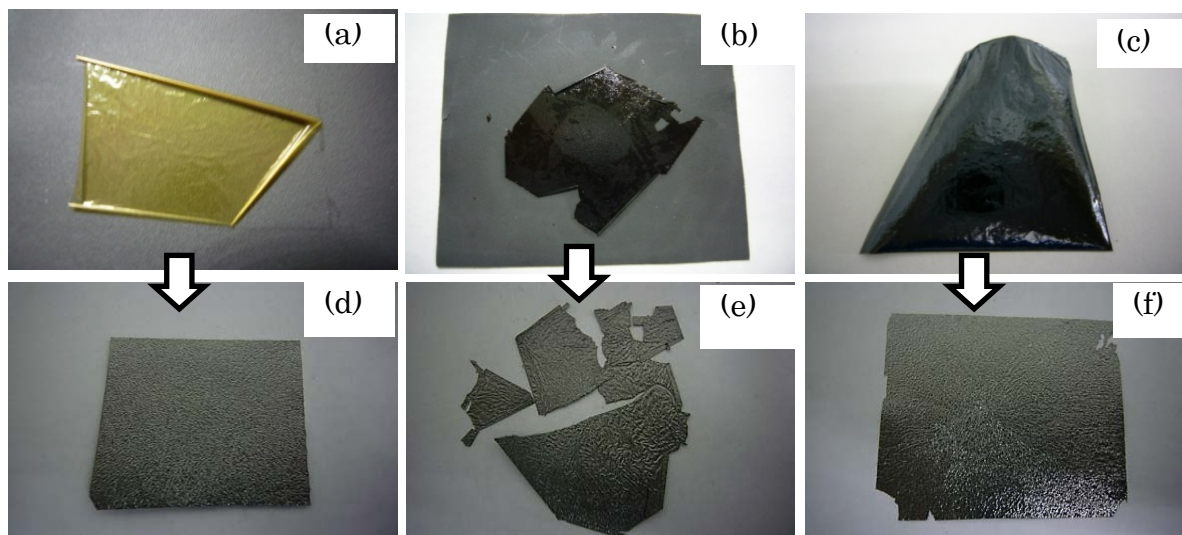


図2.4.2-6 化学硬化法によるポリイミド薄膜。(a)500°C熱処理後、(b)550°C熱処理後、(c)600°C熱処理後。(d)(e)(f)はそれぞれの薄膜を2900°C処理して得られた多層グラフェン。膜厚いずれも0.7  $\mu\text{m}$ 。

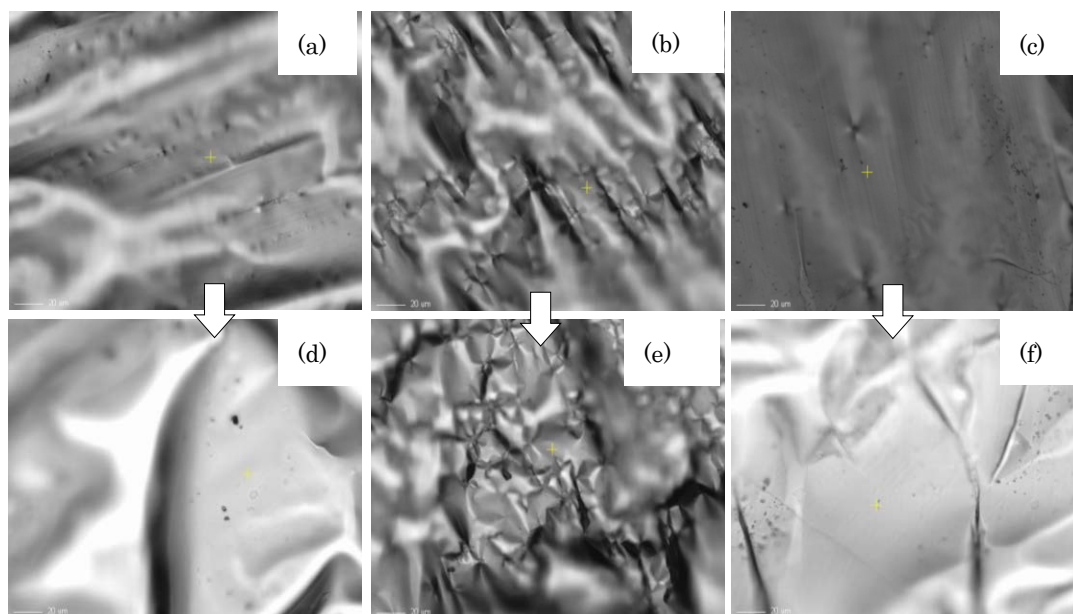


図2.4.2-7 (a)(b)(c)はそれぞれ硬化温度500°C、550°C、600°Cのポリイミドフィルムを2900°Cで熱処理して得られた多層グラフェンの表面写真。(d)(e)(f)はそれぞれ3100°Cで熱処理して得られた多層グラフェンの表面写真。膜厚はいずれも0.7  $\mu\text{m}$ 。

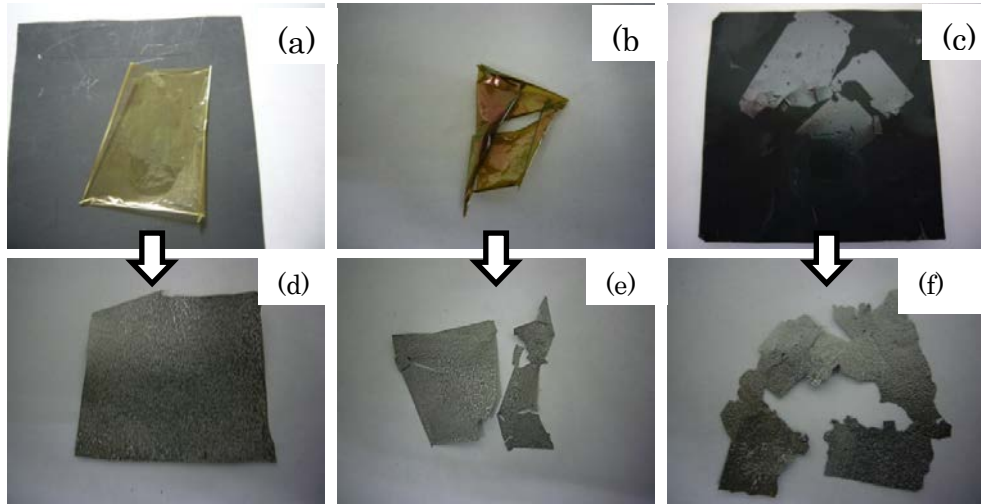


図 2. 4. 2-8 化学硬化法によるポリイミド薄膜。(a) 500°C熱処理後、(b) 550°C熱処理後、(c) 600°C熱処理後。それぞれの膜を 2900°Cで熱処理して得られた多層グラフェン。(d) 膜厚 0.4  $\mu\text{m}$ 、(e) 膜厚 0.2  $\mu\text{m}$ 、(f) 膜厚 0.3  $\mu\text{m}$

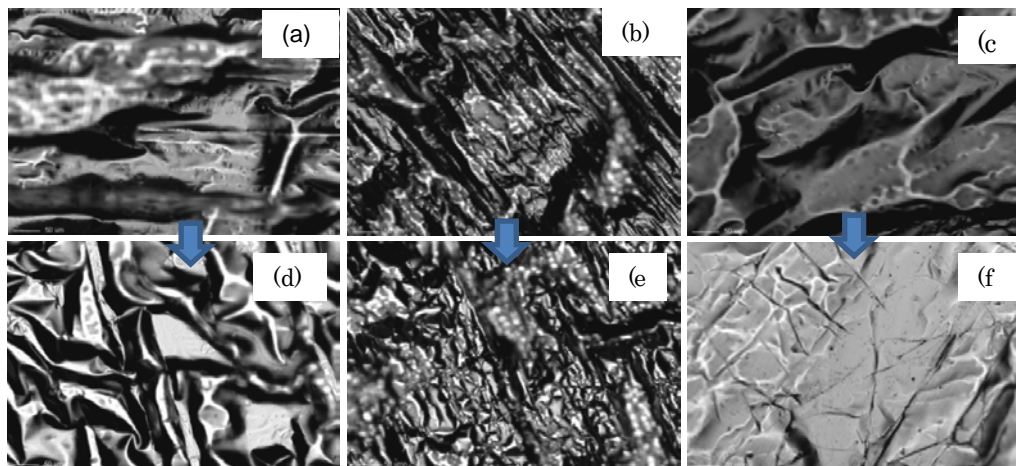


図2. 4. 2-9 (a) (b) (c)はそれぞれ500°C、550°C、600°Cで硬化したポリイミド膜を2900°C処理して得られた多層グラフェンのSEM写真。(d) (e) (f)は3100°Cで熱処理して得られた多層グラフェンのSEM写真。(d)膜厚0.4  $\mu\text{m}$ 、(e)膜厚0.2  $\mu\text{m}$ 、(f)膜厚0.3  $\mu\text{m}$ 。

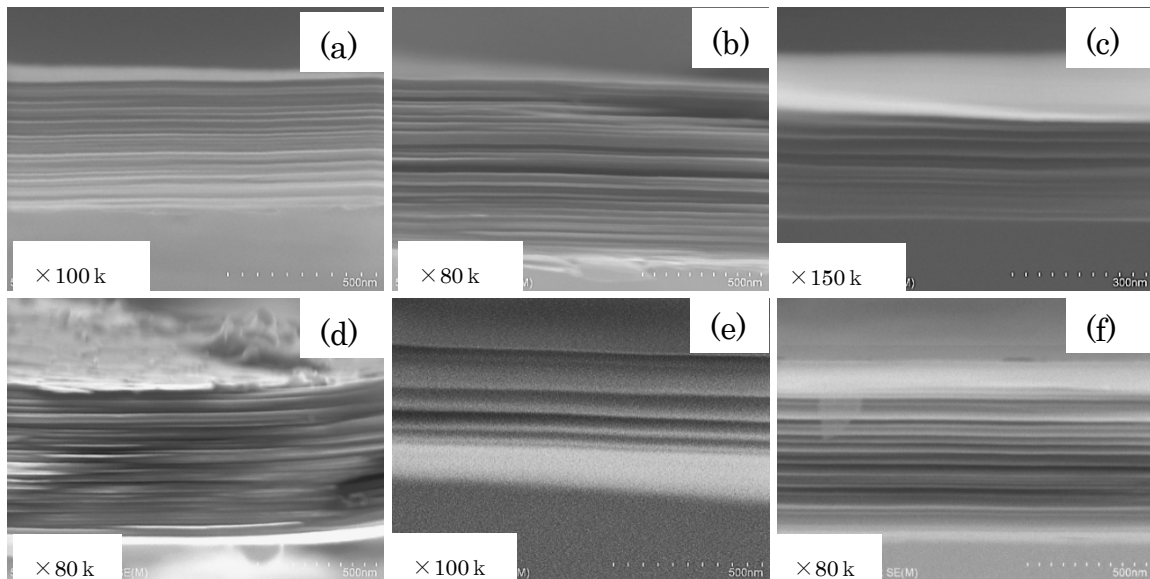


図2.4.2-10 3100°C熱処理して得られた多層グラフェンの断面SEM写真。  
 (a) 製膜500°C, 膜厚0:43  $\mu\text{m}$  (b) 製膜500°C, 膜厚: 0.68  $\mu\text{m}$  (c) 製膜550°C, 膜厚0:23  $\mu\text{m}$   
 (d) 製膜550°C, 膜厚: 0.62  $\mu\text{m}$  (e) 製膜600°C, 膜厚0:33  $\mu\text{m}$  (f) 製膜600°C, 膜厚: 0.67  $\mu\text{m}$

## 2. 4. 2-2-5 表面異物、凹凸とポリイミドワニス

### (1) ポリイミドワニスに起因する凹凸、ブツ

多層グラフェン作製における課題の一つは、シワ発生、ピンホール発生、凹凸、ブツなどの異物の存在、等である。この内、シワの発生、ピンホールの抑制技術については後述する。これらの課題は主に多層グラフェン作製の炭化、グラファイト化の過程での課題である。一方、多層グラフェン表面の凹凸やブツと記述される異物の存在、等の課題は主に原料ポリイミドワニスに起因する。そのため、ここでは主に原料ポリイミドワニス、およびポリイミド膜に起因するブツと凹、およびその対策について記載する。

図2.4.2-11には多層グラフェン膜において観察される代表的な凹部分の写真((a), (b))、およびブツと記述される部分の写真((c), (d))、および、代表的な凸部分の断面写真(e)とその拡大図(f)および凸部分以外の断面写真(g)を示した。

我々は、これらの凹凸やブツについてそれぞれに詳細な分析を行ない、その発生原因が異なっている事を明らかにした。まず、(a), (b)に示した局所的な小さい凹部分はワニスを希釈した場合に多数発生する事から、その発生原因はポリイミドワニスにあると考えた。そこでまず、粘度の異なる3種類のワニスを準備し、凹部分の発生状況を観察した。この様な検討の結果、高粘度のワニスから作製したポリイミド膜では凹部分の発生が少なく、粘度が低くなるほど凹部分の発生が増加する事が確かめられた。すなわち、この様な凹の発生は希釈ワニスの均一性に原因があると結論した。しかしながら、薄いワニスはポリイミド超薄膜作製には不可欠のワニスであり、薄いワニスでも凹部分の発生が起こらないようにする必要があるのである事が分かった。



次に図2.4.2-11に示したブツと呼ばれる異物について考察した。このような異物の原因はワニス中のゲル成分などによる不均一性、製膜時のごみなどの影響であると考えられる。また(d)に見られる筋状のシワはフィルムの厚さの不均一性によると考えられる。

また、図2.4.2-11の(e), (f)の異物(凸部分)は多層グラフェンの層構造の中に存在している異物である。この異物は(f)に示すように2800°Cの高温で処理しても残るような物であり、(g)の結果から多層グラフェンの層構造の形成にはほとんど影響していない事が分かる。この事から、異物は炭素であろうと推測した。このような考察から我々は、(1)ワニス合成条件の検討(例:250°Cでの加熱時間を変える)、(2)ワニス合成時の攪拌条件の検討(例:ワニス合成時のプロペラ回転数の変更等)、(3)製膜条件の検討(例:製膜時の室温、湿度の影響検討)などを行った。しかしながら、このような検討によっても顕著な凹凸の低減はできなかった。

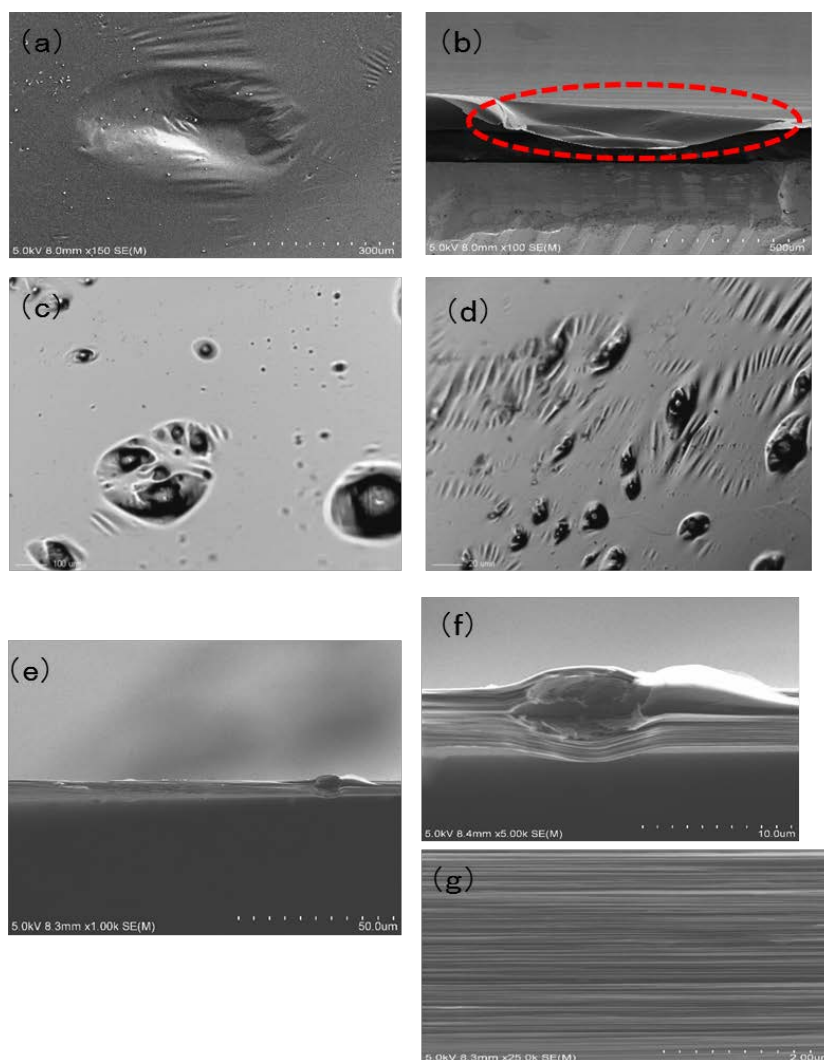


図2.4.2-11 (a)多層グラフェンに観察される代表的な凹部分のSEM写真、(b)その断面。(c)(d)ブツと記述される代表的異物の例。(e)代表的な凸部分の拡大SEM写真、(f)凸部分の拡大SEM写真、(g)凸部分以外の断面SEM写真。

そこで次に、(4)ワニスを製膜前にろ過して異物を除く、(5)膜厚の不均一性を除くためのいろいろな検討を行った。ここでは効果の認められた(4)の検討結果について記載する。図2.4.2-12には用いたフィルターの写真を示す。このフィルターはメッシュの間にさらに細かい網が挟み込まれた構造になっている。多層グラフェン表面で観察される粒状異物の大きさはほとんど50  $\mu\text{m}$  以上であるので、このフィルターによってポリイミドワニスに起因する異物は取り除く事が出来る。このような検討によって筋状の皺の減少に成功し、ブツの発生も低下した。

また、粒状の異物は製膜後にポリイミド表面の付着した異物、および加熱中に付着したオーブン中の異物である可能性がある。これらについては量産プロセス構築時に製膜室やオーブンのクリーン度を上げる事で対応した。

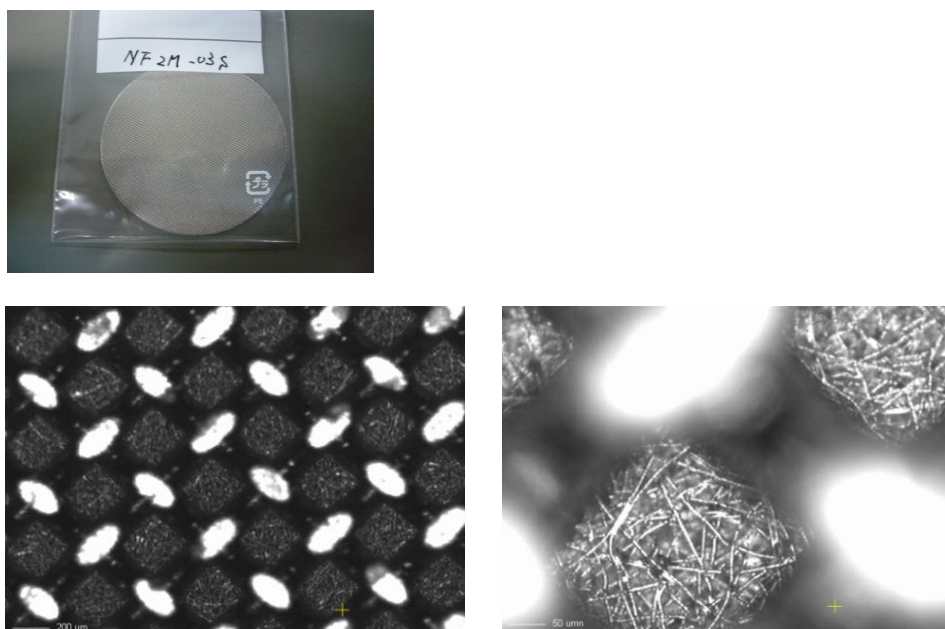


図 2.4.2-12 ワニスのろ過に用いたフィルター

### (3) ポリイミドフィルムに起因する凹凸、ブツ

多層グラフェン表面には図2.4.2-11に示した凹凸や異物以外に明らかにポリイミド膜形成後にその発生原因があると考えられるものがある。その様な凹凸、異物の例を図2.4.2-13に示す。この凹凸には中心部に綿状の異物の存在が認められ、この異物が基点となって凹凸が出来ていると考えられる。



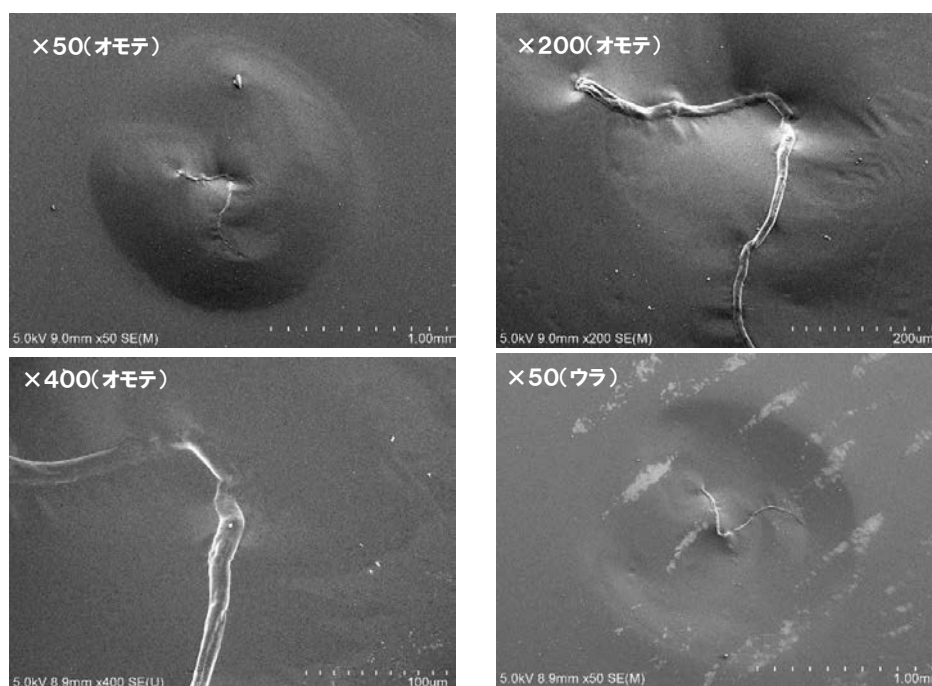


図 2. 4. 2-13 多層グラフェン(2800°C作製)に存在する凹凸の例。  
中心に綿状の遺物があり、これが基点となって凹凸が生じている。

このような異物に基づく凹凸が炭化、グラファイト化のどの段階で発生しているのかを調べるために、炭化後の凹凸とグラファイト化後の凹凸が対応しているかどうかを調べた。その結果、炭化後に観察される凹凸はグラファイト化後の試料にも存しているが、グラファイト化の過程で新たな凹凸の発生はほとんど無い事が分かった。この事から図2. 4. 2-12に示したようなタイプの凹凸は製膜後に静電気の影響や炭化処理中に炭化炉内で付着したゴミが原因であると結論した。

この事をさらに確認するために、製膜後のポリイミドフィルムにわざと埃を付着させた場合と、炭化直前にポリイミド膜表面をアセトン溶媒で洗浄した場合を比較した。図2. 4. 2-14にはその結果を示す。(a)のポリイミド膜表面に埃を付着させて500°Cで炭化した試料表面には黒い斑点が認められ、埃部分を基点に不均一な炭化が起こっている事が分かる。また(b)は同じく600°Cで炭化した試料表面であるが、多数のシワと凹凸の発生が認められた。(c)は表面を有機溶媒で洗浄し500°Cで炭化した試料表面であるが、(b)と比較してシワ発生は極端に小さく、また凹凸もほとんど観察されなかった。このような検討から図2. 4. 2-14に示したような凹凸、異物は炭ポリイミド膜表面を炭化処理直前に脱脂綿で有機溶媒(アセトン、メタノール等)を用いて拭き取る事で低減させる事が出来ると結論した。

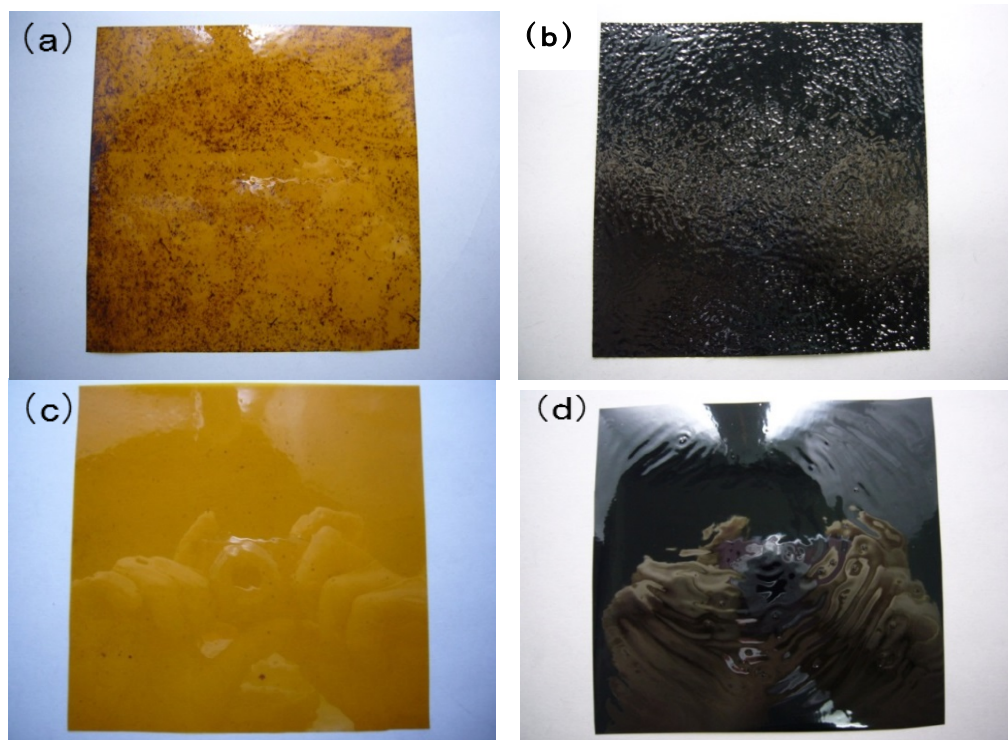


図 2.4.2-14 (a)ポリイミド膜表面に埃を付着させて 500°Cで炭化した試料表面。(b)同じく 600°Cで炭化した試料表面。(c)表面を有機溶媒で洗浄し 500°Cで炭化した試料表面。(d)同じく 600°Cで炭化した試料表面。

#### 2. 4. 2-2-6 BBL高分子薄膜の調製

高分子焼成法による多層グラフェンの合成において、高品質かつ高結晶性の生成物を得るための前駆体高分子として適した分子構造は芳香族ポリイミド (PI) 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いる。そのため、実際上、工業的に生産されていて利用可能な原料高分子フィルムはPMDA/ODA型芳香族PI (商品名: カプトン) に限られていた。また、PMDA/ODA型原料高分子フィルム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、膜厚の小さな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2.4.2-15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、キャスト法で製膜した厚さ数ミクロンのフィルムにおいて、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の原料となり得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に由来して、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。

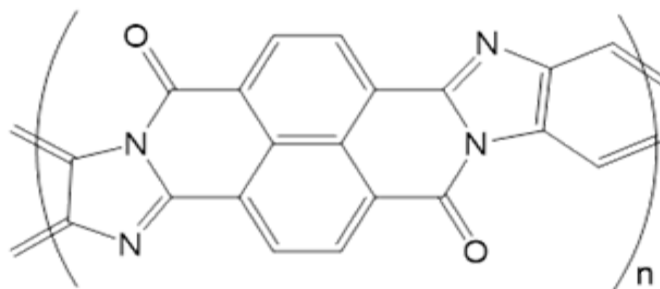


図2.4.2-15 ベンズイミダゾベンゾフェナントロリンラダー(BBL)ポリマーの単位構造

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、その後、真空乾燥あるいは水洗浄により、酸溶媒を除去した。この工程の相違によって、焼成後の最終生成物のグラフェン組織の配向様式が、フィルム表面に対して前者では平行、後者では垂直の優先配向組織となることが明らかになった。各酸溶媒と基板の種類により、高分子のスピコート成膜、および後の酸除去行程での管理の容易さの程度が大きく異なり、結果として生成物として得られる多層グラフェン膜の形態や結晶性に大きな影響が現れた。

一方で、高分子溶液のスピコート法による基板上への成膜であるので、溶液の濃度やスピコーターの回転数、回転時間などのパラメーターによって、幅広い範囲で前駆体高分子薄膜の膜厚、ひいては焼成して得られる多層グラフェンの膜厚を制御できる事が明らかになった。図2.4.2-16にBBL/TFMSA溶液からBBLを製膜する際の溶液濃度と膜厚の関係を示す。直径50 mmの並ガラス基板を用いて、BBL/TFMSA溶液のスピコートをを行い、真空下で加熱することによってTFMSAを蒸発させて高分子膜を作製した。滴下溶液量を400  $\mu$ lとした場合、試薬濃度を2.5~15 g/lの間で変化させることで、およそ100~1000 nmの高分子膜を所望の厚さで作製が可能となった。

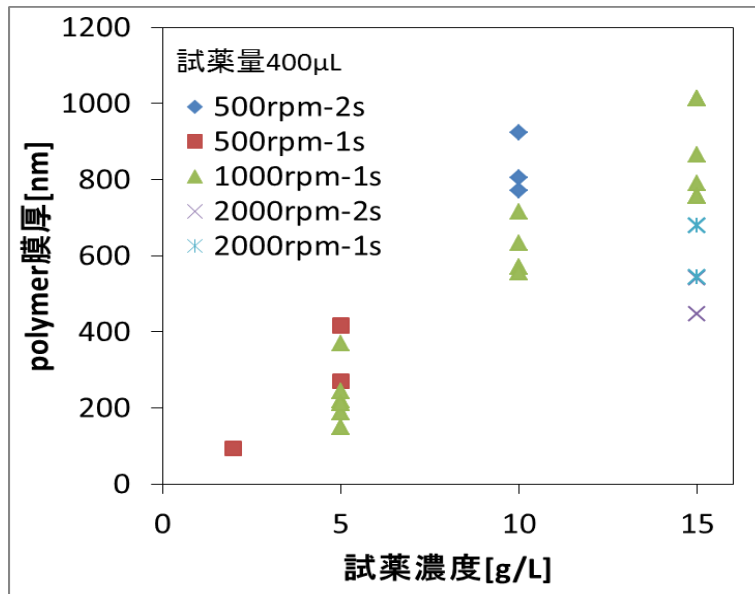


図2.4.2-16 BBL/TFMSA溶液のスピンコート成膜（加熱脱溶媒）における溶液濃度と高分子膜厚の関係

またグラフから明らかなように、同じ溶液濃度でもスピンコート回転数および回転時間の組み合わせでも高分子膜厚を制御でき、幅広い条件の組み合わせで所望の高分子膜を作製する事が可能となった。ここで作製した真空下での加熱乾燥によって作製したBBL薄膜は、炭素化・黒鉛化処理によってグラフェン積層が薄膜表面に対して水平配向した、ポリイミド由来の黒鉛フィルムと同様の高配向組織を示す。

BBLポリマーの酸溶液をスピンコートした後、脱溶媒することでフィルム製膜することができるが、前述のように加熱乾燥によって脱溶媒する他に、スピンコート膜を塩基性溶媒あるいはその他の貧溶媒に浸漬する事でも酸溶媒を取り除くことが可能であり、BBL薄膜を析出させられることが考えられた。そこで、BBL/MSAあるいはBBL/TFMSA溶液からガラス基板上にスピンコートした後、基板ごと純水に浸漬して脱溶媒を行ってから室温で減圧乾燥することでBBL薄膜を作製した。結果として、溶媒への浸漬で脱溶媒したBBL薄膜はその後の熱処理による炭素化・黒鉛化反応後、グラフェン積層が薄膜表面に対して垂直方向の優先配向を示すことを先に見出した。この洗浄・脱溶媒によるBBL成膜においてもスピンコート条件を変化させることによって膜厚制御を可能とした。図2.4.2-17では、BBL/MSA溶液からスピンコートを行う際のスピン回転数と得られた高分子膜厚の関係をプロットしている。

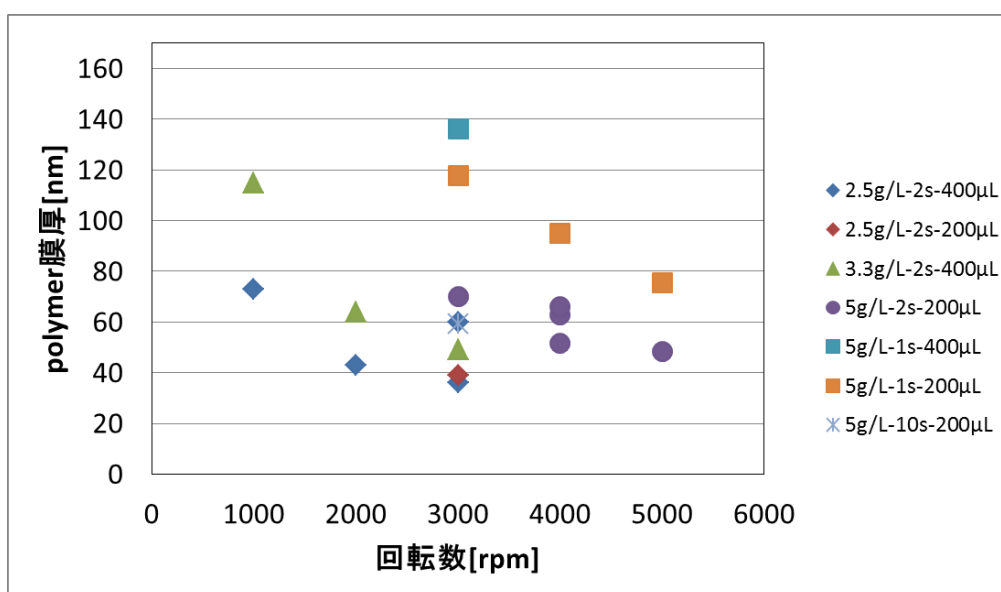


図2.4.2-17 BBL/MSA溶液のスピンコート成膜（加熱脱溶媒）におけるスピン回転数と高分子膜厚の関係

各プロットの点は用いた溶液濃度、スピンコートに用いた吐出量、スピン回転時間の関係も含んでいるが、これらの組み合わせによって40~140 nmの間でBBL膜の膜厚制御が可能であることを示している。なおこのプロットの倍以上の厚みでの成膜も可能であるが、最終生成物である垂直配向組織を持つ多層グラフェン膜中での優先配向度は低下することが見いだされた。

このようにして基板上に製膜したBBLポリマーは、PMMA-酢酸エチル溶液をスピンコートして支持膜を形成し、二層膜として基板から剥離した。グラフェン膜作製の試片を切削加工した端材から小切片を作製し、プレパラート上で少量のアセトンを繰り返し滴下することでPMMA除去と同時に固定して膜厚測定に共した。膜厚測定は触針式膜厚計（Bruker製 Dektak）を用い、観察試片のすべての片から合計20点以上を計測し、各辺の最大値と最小値を除いて平均値を求めた。

#### 2-4-2-2-7 ポリベンゾオキサジン型高分子薄膜の調製

前項のBBLポリマーの場合、重合の完了した高分子の状態では酸溶液とする事ができ、不活性雰囲気中であれば700°C近くまで重量変化を示さない高分子薄膜を得る事ができたが、その溶媒としてはMSA等の強酸が必要であった。また、カプトンなどのポリイミドの場合、前駆体のポリアミック酸の状態ではスピンコート成膜が可能で、その後のキュアリングによってポリイミド薄膜を作製できる事を確認した。これらの知見から、基板上で重合を進める必要がある前駆体についても探索を進め、ある種の構造のポリベンゾオキサジンが、良質の多層グラフェン膜を作製する上での前駆体として適していることを見出した。ポリベンゾオキサジン（PBO）はベンゾオキサジン誘導体重合物の総称であり、比較的

簡便に多様な構造を合成することができ、新規なフェノール樹脂としての観点からも近年その研究開発が急速に進んでいる。PBOは熱処理により、単位構造内に含まれるベンゾオキサジン構造が開環重合する事から、基本的には熱硬化性樹脂としての性質を持ち、炭素材料原料としてはC/C複合材のマトリックス等として検討が行われている。本研究で用いたPBOの構造を図2.4.2-18に示す。

この構造のPBOはTHF等の汎用の有機溶媒に溶解し、キャストおよびスピコート法での成膜が可能であった。基板にコーティング後、加熱により溶媒を除去してPBO高分子膜となるが、この際に用いる溶媒によっては気泡の発生など膜質に影響が見られる。ここでは1,4-ジオキササンを主として溶媒として用いた。

PBO/1,4-ジオキササンからガラス基板上にスピコートし、180°C付近で開環重合が進行する事が確認された。その状態で基板から剥離して炭素化・黒鉛化処理を行った場合は、熱硬化樹脂の固相炭素化の特徴である乱層構造炭素フィルムが得られた。一方、重合膜を基板上で600°Cまで炭素化してから剥離し、それ以上の高温処理を施すことで良質の多層グラフェンが合成できる事が明らかとなった。図2.4.2-19にスピコート直後、180°Cでの開環重合、600°C炭素化処理後の色調の変化を示す。

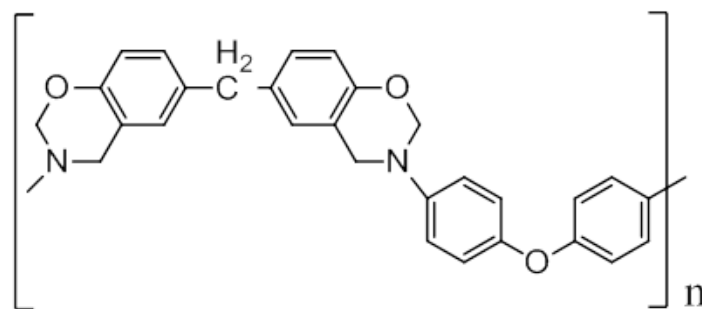


図2.4.2-18 ポリベンゾオキサジン(PBO)ポリマーの単位構造

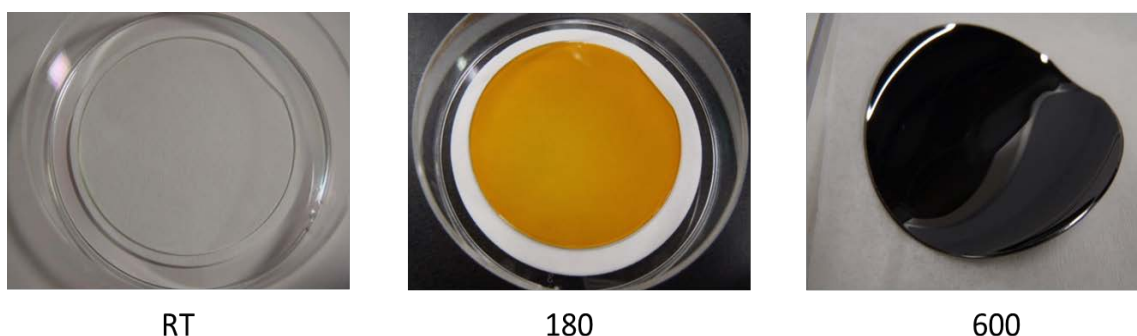


図2.4.2-19 PBO/1,4-ジオキササン溶液のスピコート成膜(RT)と開環重合(180°C)、炭素化処理(600°C)による色調変化



### 2-4-2-3 多層グラフェン製造技術の開発

#### 2. 4. 2-3-1 はじめに（目標と成果の概要）

高分子焼成法による多層グラフェンの製造技術は、その厚さが薄くなり試料面積が大きくなるに従って、急激に困難度が増加する。それは具体的に得られる試料の破損、皺発生、ピンホール発生、試料取り扱いの困難度の増加等の現象となって現われ、大面積化、高品質化・物性向上が困難となる。従って、本研究開発プロジェクトでは、それぞれ2~3  $\mu\text{m}$ 、1~2  $\mu\text{m}$ 、100 nm~1  $\mu\text{m}$ の厚さで異なる製造技術開発の目標値（面積）を設定した。

2~3  $\mu\text{m}$ の厚み範囲の多層グラフェンに関しては、最終的にA 5サイズの試料の工業的な製造方法を確立し、試料供与する事を目標とした。この厚み範囲の多層グラフェンは比較的皺発生が比較的少なくその取り扱いも容易であるため、すでに開発された20  $\mu\text{m}$ ~50  $\mu\text{m}$ のグラファイト膜作製技術を高度に改良する事により目標が達成できると考えた。高品質多層グラフェン製造においては、化学構造変化を把握すると共に、その反応機構を考慮した最も好ましいプロセス条件（雰囲気ガス、圧力、昇温速度、最高処理温度等）の決定が必須である。そのため、平成26年度には2~3  $\mu\text{m}$ の厚さの多層グラフェンについて熱処理過程の最適化を行い、焼成技術の最適化により6×6  $\text{cm}^2$ の面積の焼成技術を確立した。さらに、平成27年度には10×10  $\text{cm}^2$ の面積のグラファイトフィルム焼成技術を確立し、平成28年度には最終目標であるA 5サイズの面積の多層グラフェンの製造技術を確立した。

1~2  $\mu\text{m}$ の厚み範囲の多層グラフェンに関しては、最終的に10×10  $\text{cm}^2$ のサイズの試料の製造技術を開発し、試料供試する事を最終目標とした。この範囲の厚さの多層グラフェンは皺発生や破損が多く発生し、皺発生機構を考慮した最適なプロセス条件（雰囲気ガス、圧力、昇温速度、最高処理温度等）の決定が必須である。PMDA/ODA型ポリイミドを用いて作製したこの範囲の厚さの多層グラフェン試料においても皺発生が多く、破断するという課題があった。そのため、平成26年度は最適高分子原料の検討と皺を低減できるグラファイト化過程の検討を行った。膜焼成時の破断につながる要因の除去や、保持治具の工夫により2×2  $\text{cm}^2$ の面積の安定製造方法を確立した。平成27年度にはこの手法に改良を加え4×4  $\text{cm}^2$ の試料の安定製造技術を確立した。平成28年度には最終目標である10×10  $\text{cm}^2$ のサイズの試料の製造技術を確立した。

100 nm~1  $\mu\text{m}$ の厚み範囲の多層グラフェンに関しては、目標の物性値を有する2×2  $\text{cm}^2$ のサイズの試料を実現する事を最終目標とした。この範囲の厚さの多層グラフェン実現には200 nm~2  $\mu\text{m}$ の厚さの原料高分子膜を作製する必要があり、その作製に適していると考えられるスピコート法で製膜可能な高分子を検討した(2. 4. 2-2-6、2. 4. 2-2-7参照)。平成26年度はBBL（ベンズイミダゾベンゾフェナントロリンラダー）型高分子を用いてこの範囲の厚さの多層グラフェンの安定な製造条件を検討した。平成27年度にはPMDA/ODA系ポリイミドやポリベンゾオキサジン類を用いて1×1  $\text{cm}^2$ のサイズの試料を実現した。平成28年度には最終目標である2×2  $\text{cm}^2$ のサイズの試料の製造技術を確立した。



## 2-4-2-3-2 高分子焼成実験

ここでは高分子を炭素化・黒鉛化して多層グラフェンを作製する場合の実験法、実験上の留意点、等について記載する。

高分子からグラファイトに至る工程はすべて不活性ガス中で行うが、グラファイト化には最終的に 3000°C 付近での超高温処理が必要になり、その様な温度領域では主にアルゴン (Ar) ガスを使用する。高温加熱の方法としては抵抗加熱法、高周波誘導加熱法、燃焼加熱法、赤外線集光加熱法等が知られているが、3000°C の超高温を実現する方法は抵抗加熱法と高周波誘導加熱法である。高周波誘導加熱法は比較的簡単に超高温が得られる方法であるが、基本的に実験材料の導電性に影響されると言う性質を持っている。高分子の熱処理の場合、原料出発原料は絶縁体であるが炭素化が始まると導電性が現れ、グラファイトになると導電体となるため、特に高温領域で温度制御が不安定になる事が考えられた。そのため、本研究開発においては高分子の炭素化・グラファイト化には抵抗加熱法を用いた。

抵抗加熱炉としては、例えば Fe-Cr ヒーターを用いた最高処理温度 1200°C の炉、MoSi<sub>2</sub> を用いた 1400°C の炉、炭素(黒鉛)を用いた 2400°C の炉などが一般的に市販されている。3000°C の超高温炉にはグラファイトヒーターに直流電流を流して試料を間接加熱する方法と、電極間にパッキングコークスを詰めてその媒体内に熱処理試料を埋め込み直接通電加熱する方法がある。直接通電加熱は大量処理に向けた方法で、工業的に人造グラファイトを製造する方法でもある。代表的な炉としてアチソン炉 (AG 炉)、直接通電グラファイト化炉 (LWG 炉) があり、コークス中に試料を埋め込むのは断熱効果と酸素吸収により熱処理物の酸化防止のためである。しかしながら、この方法は炉全体の熱容量が大きいために精密な温度制御を行う事は難しく実験室向きではない。一方、間接加熱法は温度制御が比較的容易であるので、精密な熱処理プロセスの制御が必要な高分子の炭素化・グラファイト化実験には適している。この様な検討から本研究開発においては間接加熱法を用いる事とした。3000°C の超高温炉はグラファイトヒーターを用いた炉であるが、この様な超高温の実現には更に多くの工夫が必要で、炉内材料、断熱材、炉壁、温度測定法、温度制御方法などにそれぞれ特有の技術が必要になる。

炭素化熱処理は炉内をロータリーポンプで真空引きの後 Ar ガスに置換、Ar フロー中で行った。ガスフロー中で行う理由は、酸素の混入を防止し熱処理過程で発生するガスを炉外へ流し出すためである。超高温領域での温度測定は炉外部から炉体に形成された石英板窓を通して間接的に赤外線温度測定器で行い、測定器からの電気信号をヒーターの制御系にフィードバックした。石英窓を常に掃除してその透明性を確保しておく事も重要である。グラファイト化反応では試料処理に用いる容器も 3000°C に耐える必要があり、例えば高分子フィルムを人造黒鉛製の板に挟み、さらに黒鉛製容器 (等方性カーボンブロック等) に入れて処理を行なった。高分子フィルムは一般に加熱・熱分解・炭素化・グラファイト化

の工程で膨張・収縮する事が多く、この間にグラファイトフィルムに皺が入る事がある。高分子原料をグラファイト製の板に挟む事は生成物に皺が入る事を防止する意味があるが、一方で高分子フィルムが極めて薄い場合にはグラファイト板に挟む事で割れが発生するため、防止するための特別な工夫が必要となった。

### 2-4-2-3-3 反応機構

#### (1) ポリイミドの熱分解と炭素前駆体形成反応

ここではポリイミドの熱分解と炭素前駆体形成反応の機構について述べる。高分子熱分解機構の解明には発生ガス分析、生成物や分解物の成分分析、熱天秤 (TGA) 分析、赤外分析などの分析手段を用いた。PMDA-ODA型ポリイミドは熱処理温度 (HTT) が 500~600°C の温度領域で熱分解を起こし、透明黄色である外観は不透明黒色に変化し 800°C 付近ではガラス光沢を持つ黒色となる。この間熔融する事はなく固相のまま炭素前駆体が生成する。1000~2000°C の間では外観上の変化はほとんどないがこの間に炭素化は完了し、ほぼ 100%炭素からなるフィルムとなる。

熱分解温度領域 (500~600°C) でフィルムは面方向に 76~77%収縮し、厚さ方向は 94%に収縮する。その後フィルムのサイズは 2000°C 付近までほとんど変化しないが、それ以上の温度領域で面方向のサイズが初期値に対して 87~88%に戻り、一方で厚さ方向は初期値に対して約 60%に縮む。すなわち、この領域で面方向と厚さ方向では異方的寸法変化を示す。2000°C以上でのこの様な特異な寸法変化は炭素フィルムがグラファイト化する際の特有な変化である。

炭素収率から熱分解反応機構を考察した。PMDA-ODAの場合 HTT=1000°C における固体残渣は 58%であり、最終的に得られる炭素・黒鉛の重量はほぼ出発原料の 50~53%程度であった。PMDA-ODAの繰り返し単位 ( $C_{22}O_5N_2H_{10}$ ) の分子量は 382、炭素成分の分子量は 264、ベンゼン環の炭素の分子量は 216 ( $C_{18}$ ) であり全体の分子量の 56.5%に当たる。一方、ガス分析により分解はイミド結合の部分で起こり、放出ガス量からカルボニルの炭素はほぼ完全に失われる事が分かっている。従って、熱分解はPMDA-ODA中のベンゼン環炭素の 90%以上が炭素・グラファイトとなる機構で起きると考えられる。

一般に高分子炭素前駆体は不溶不融であり、その分析部手段が極めて限られている事からその構造や大きさ (分子量) を正確に知る事は非常に困難である。そのため、元素分析、XPS分析による炭素、酸素、窒素の存在状態の推定、TEM観察などによってその構造を推定した。各種の高分子分解生成物 (炭素前駆体) の電気伝導度の値は、同じ処理温度で比較しても  $10^{10}$  倍以上の大きな差異が認められる事が知られている。この事は、少なくとも高分子の種類によって多様な炭素前駆体が生成し、その性質が大きく異なる事を意味しており、逆に言えば炭素前駆体構造が原料高分子の性質を反映している事を示しているとも言える。この様に考える事が高分子焼成法による多層グラフェン作製には重要である。PMDA/ODA型ポリイミドの場合、熱分解反応を経て得られる生成物は 700~1000°Cの

領域では炭素以外に窒素、酸素が含まれた炭素前駆体である。元素分析ではH T T = 1000°Cでの炭素前駆体はC:95.20%、H:0.56%、N:2.16%、O:1.62%、であると報告されている。一方、XPS分析からC、N、O元素の存在状態が明らかになっている。これらの分析の結果から想定されているH T T = 600°C、800°C、1000°Cにおける推定炭素前駆体構造を図2.4.2-20に示す。PMDA-ODAから作製された炭素前駆体は高い伝導度を示す一群に含まれるが、この事は得られる炭素前駆体の分子量が大きく、前駆体中の共役二重結合も発達している事を示唆している。ただし、この前駆体のサイズ（分子量）や形状はあくまで推定であり、実際の前駆体構造はよく分かっていない。

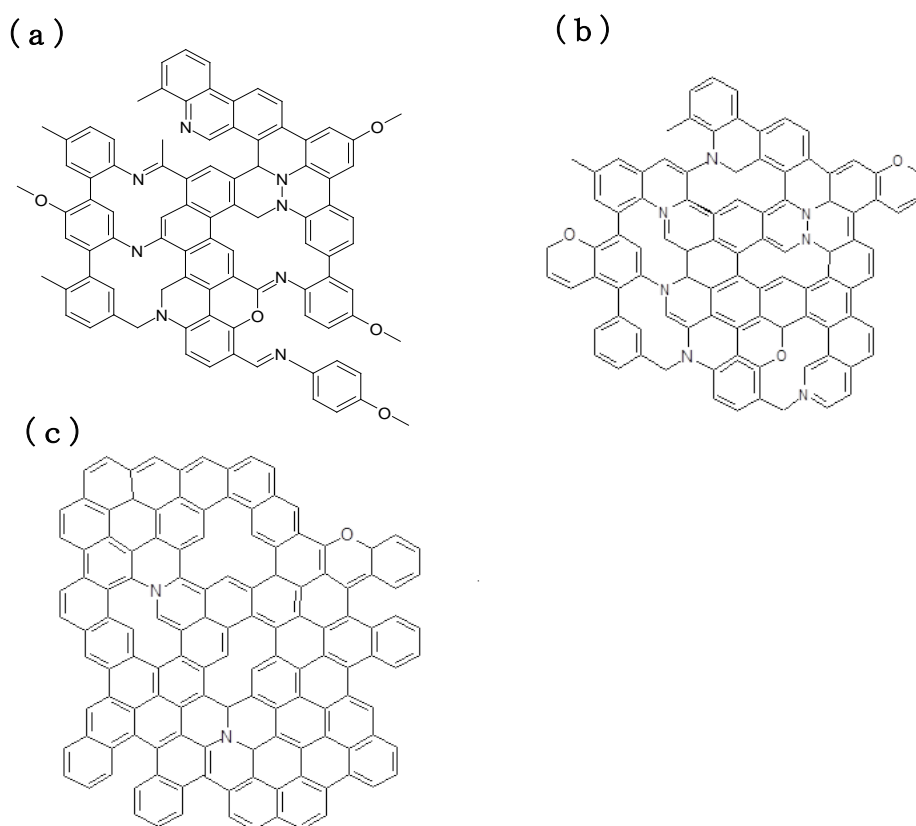


図2.4.2-20 PMDA-ODA型ポリイミドから作製された炭素前駆体の推定構造。(a)600°C、(b)800°C、(c)1000°Cで処理した場合の推定構造。

H T T = 1000°C処理フィルムの断面透過電子顕微鏡 (TEM)、および制限視野回折 (SAD) の測を行なった。TEM測定では炭素縮合多環構造の存在が観察出来るが、その構造や大きさまでは分からなかった。しかしながら、SAD測定ではフィルム面方向にハローが観察され、1000°C付近の温度領域における炭素縮合多環構造は全体としてはフィルム面に平行に配向している事を確かめた。このような炭素前駆体の配向はグラファイト化反応の起こし易さを決める極めて重要な因子であると推定され、この段階の炭素がいわゆる易グラファイト化炭素となると考えられる。

## (2) 炭素化反応の機構

通常炭素化過程では、外見的にも物理的な特性にも大きな変化は観察されないが、次のグラファイト反応に大きな影響を与える重要な過程である。グラファイト化反応に対する炭素化膜の分子配向性の影響を示す例として、同じ分子構造を持つPIを用い、一方は製膜時に延伸する事でフィルム内部の分子を配向させた試料とその様な処理を行わなかった試料について炭素化・黒鉛化を行った結果が報告されている(文献:M. Murakami, et al., Carbon, 30, 2, 252(1992))。その結果によれば、延伸処理したポリイミドフィルムはHTT=3000°Cでフィルム面方向に高い伝導度(13400 S/cm)を示し、一方、無延伸のポリイミドフィルムでは430 S/cmに過ぎない。この実験から、高分子から高品質・高配向性グラファイトを作製するためには出発高分子の分子配向が重要である事が分かる。

グラファイト化は特定の温度で急激に進行し電気伝導度、熱伝導度などの物性値が劇的に変化する。一般に炭素化過程で生成した炭素前駆体構造が大きくその配向性が高いほどグラファイト化の起こる温度は低くなる。しかしながら、低温でグラファイト化反応が起きる事が最終的に多層グラフェンの物性を高くする事にはつながらない。多くのポリイミドについてのグラファイト化の研究がなされており、PMDA/ODA型よりもさらに剛直性を向上させたポリイミドを用いたグラファイト化の研究や分子の平面性との関係が議論されている。この様なポリイミドではグラファイト化反応はPMDA/ODAよりも低温で起こる場合もあるが、最終的に得られるグラファイトの品質は期待したほどではない事も多い。

## (3) グラファイト化反応の機構

グラファイト化反応の機構解明にはX線回折測定(X-RAD)、透過型電子顕微鏡測定(TEM)、およびレーザーラマン測定が有効であり本研究開発プロジェクトにおいてもその様な手法を用いた。通常、反射法X-RADはグラファイトの品質を評価するのに用いられるが、高分子フィルムのグラファイト化反応を追跡するには通常の反射法での測定と同時に透過法X-RADを測定する事が有効である。本研究開発では試料が薄いフィルム状であるので透過法測定は容易に行う事ができ極めて有効な手法となった。グラファイトの(002)回折線はグラファイト化反応の進行状況を特徴的に表す回折線で、反射法測定では非常に強い回折線として観察されるが、グラファイトの層構造がフィルム面方向と完全に平行ならば透過測定では出現しない。従って、この(002)回折線の出現の有無、強度、位置を測定し、他の回折線との強度を比較すれば、グラファイト構造の発達の様子や配向の変化を推定することが出来る。

図2.4.2-21にはPMDA-ODAの透過X-RADの測定結果を示す。1000°Cで観察される(002)回折線は(10)回折線に比べて2倍程度の強度に過ぎず、1000°C付近で形成される炭素前駆体は全体としてフィルム面方向に配向している事が分かる。この事は先に述べたSAD測定の結果と一致する。これに対してHTT=2000°C、2600°C、3000°Cの回折像

からは (002) 回折線が消失する傾向にあり、炭素多環構造が発達しフィルム面に対して平行な配向が発達して行く様子が分かる。

図 2. 4. 2-22 は芳香族ポリイミドの TEM によるフィルムの断面での黒鉛構造であり、(a) は H T T = 2600°C、(b) は H T T = 3000°C の結果である。2 枚の写真を比較・観察すればグラファイト構造が形成される様子が分かる。最終的な黒鉛構造に至る過程はこの様な TEM 観察によってその変化を直接観察する事ができる。そのため、本研究開発においては透過、および反射 X-RAD 測定、断面 TEM 観察を多層グラフェンの品質評価の手法とした。

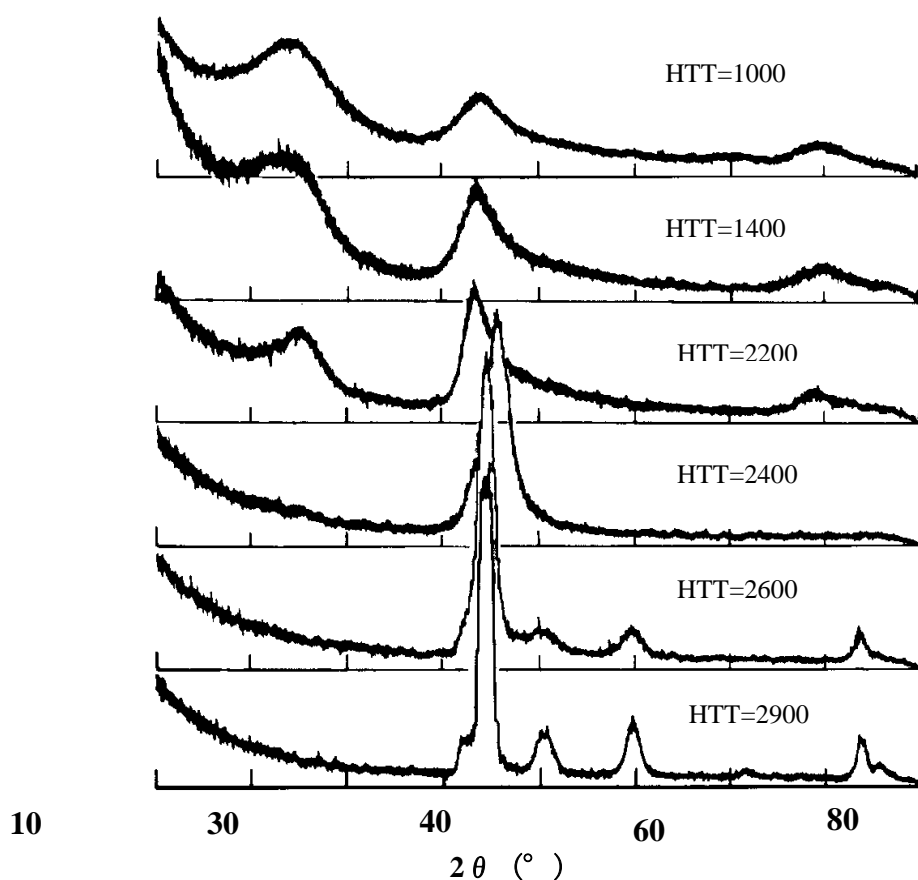


図2. 4. 2-21 透過測定したX線回折パターン。(H T T = 1000°C ~ 2900°C)

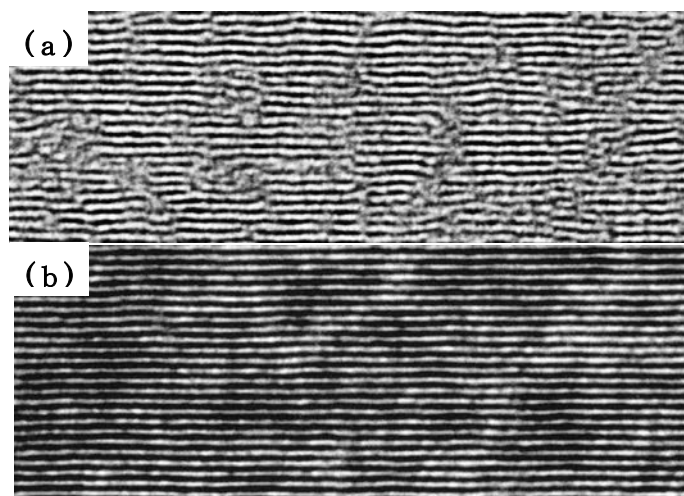


図2.4.2-22 TEM観察によるPIフィルムの断面での黒鉛構造の様子。  
(a) H T T = 2600°C、(b) H T T = 3000°C処理

#### 2-4-2-3-4 大面積試料作製技術の開発

##### (1) 大面積焼成の課題

目標とする厚さと面積を有する多層グラフェンを開発するためには大面積高分子フィルムを破れる事無く炭素化、グラファイト化するプロセスを開発する必要がある。10  $\mu\text{m}$  以上の厚さのグラファイトフィルムの作製方法を、そのまま 3  $\mu\text{m}$  以下の厚さの多層グラフェン作製に適用すると、しばしば図 2.4.2-23 に示したように割れてしまい、大面積の多層グラフェン膜を作製する事が出来ない事が分かった。そこで最初に割れの発生の原因について検討した。その結果、このような割れ現象は炭素化過程における収縮でフィルムが割れる事が原因である事が分かった。この結果から、割れを防止しながら炭素化を行なうための検討を行った。

##### (2) ポリイミド膜の基板への張り付き防止

割れ防止のためポリイミド膜の保持方法を工夫した。炭素化、グラファイト化の反応は基本的にはポリイミドフィルム(面積: 4×4 cm)をグラファイトで挟んで行なう方法である。しかしながら、その様な方法では高分子が極めて薄い場合にはしばしば多層グラフェン膜に割れが発生する。そのためにポリイミドフィルムを点で支えられる様な保持方法の検討を行った。保持方法としてA法、B法、C法を検討した。1400°Cで加熱して炭化を行なった結果を、図 2.4.2-23 に示す。特に保持方法を工夫しなかった試料では目玉状のシワが多数観察され、保持方法Aでは大きなシワが発生した。これに対して保持方法B、保持方法Cではシワの発生を少なくする事が出来た。

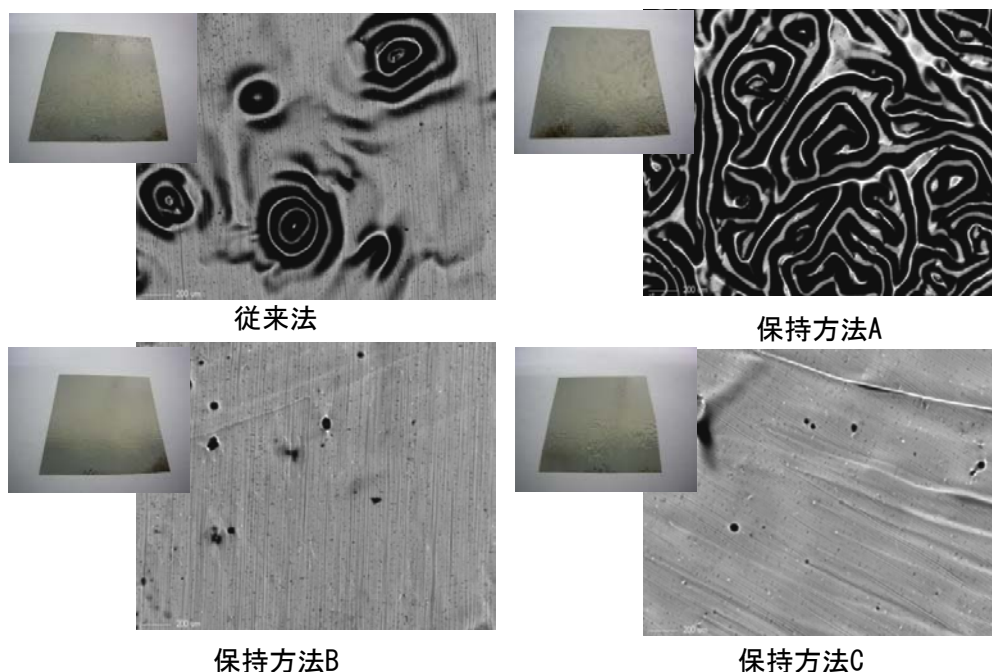


図2.4.2-23 各種張り付き防止法によるポリイミド膜（面積：4×4 cm<sup>2</sup>）の1400°C炭化後の表面SEM写真

次に、16 cm×6 cmの面積のポリイミド膜を用いて同様に炭素化膜の作製を試みた。炭化処理の結果を図2.4.2-24に示す。特に保持方法に工夫をしなかった試料ではフィルムの割れが生じ大面積試料の作製は困難であった。また、保持方法Aで処理した試料では割れの発生は防止出来たものの試料に大量のシワが発生した。これに対して保持方法B、保持方法Cで炭素化処理した試料では比較的シワ発生が少ない平滑性が高い膜となり、割れの発生もほとんど無かった。

この結果を受けて、次に各種保持方法で炭素化処理膜を2900°Cでグラファイト化し多層グラフェンを作成した。図2.4.2-25には作製した多層グラフェンとその表面写真を示す。(a)は従来の保持方法による多層グラフェン、(b)は保持方法A、(c)は保持方法B、(d)は保持方法Cでグラファイト化した試料である。グラファイト化によってすべての試料で大きなシワが発生し、炭素化段階でのシワ発生の違いがグラファイト化試料では違いが見られなかった。また、いずれの試料でもグラファイト化過程での試料の破損は発生しなかった。これは炭素化した試料をグラファイト化する過程では試料が伸びるためである。



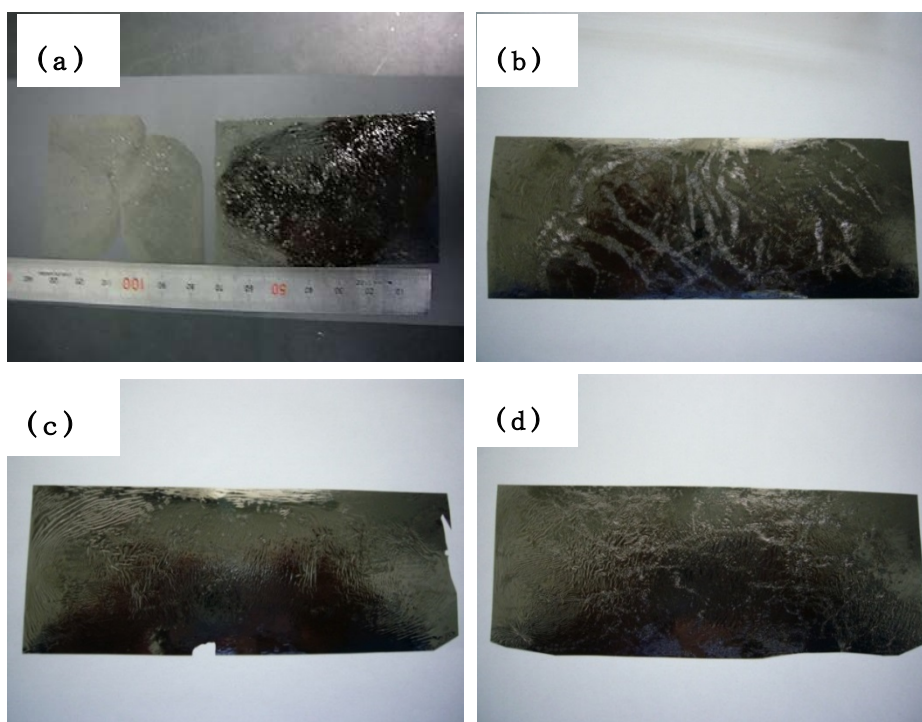


図2. 4. 2-24 各種保持方法によるポリイミド膜（面積：16×6cm<sup>2</sup>）の1400℃炭化後の表面写真。(a)従来法、(b)保持方法A、(c)保持方法B、(d)保持方法C

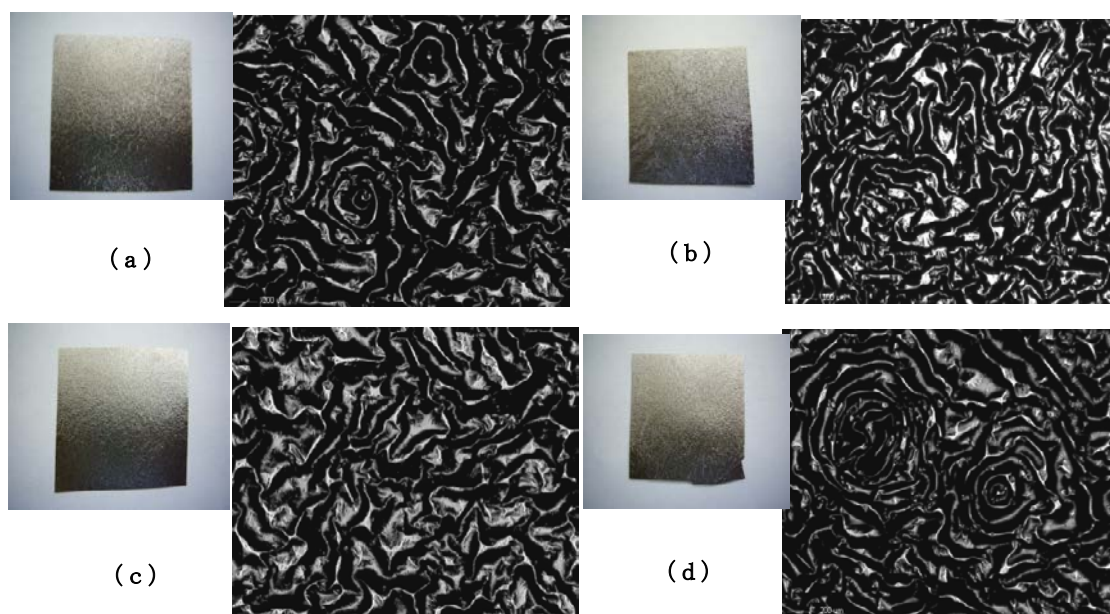


図2. 4. 2-25 (a)従来法、(b)保持方法A、(c)保持方法B、(d)保持方法Cで炭素化した試料を2900℃で作製した多層グラフェンとその表面写真。

図 2. 4. 2-26 には作製した多層グラフェンの表面をさらに拡大したSEM写真を示す。この結果から、保持方法 A、B、C のいずれの方法で保持して作製した多層グラフェンでもその表面にシワはあるが、シワ以外の何らかの異物、あるいは不純物はほとんど無く、これ

らの保持方法の違いによって多層グラフェン表面がシワ以外の影響を受ける事は無い事が分かった。

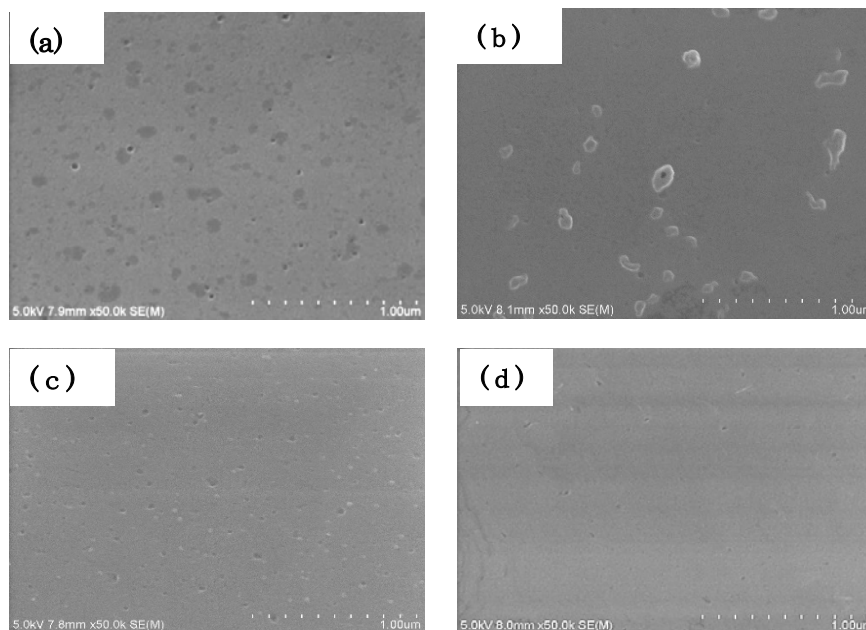


図 2. 4. 2-26 2900°Cで作製した多層グラフェンの表面SEM写真。  
(a)従来法、(b)保持方法A、(c)保持方法B、(d)保持方法Cで炭素化した試料。

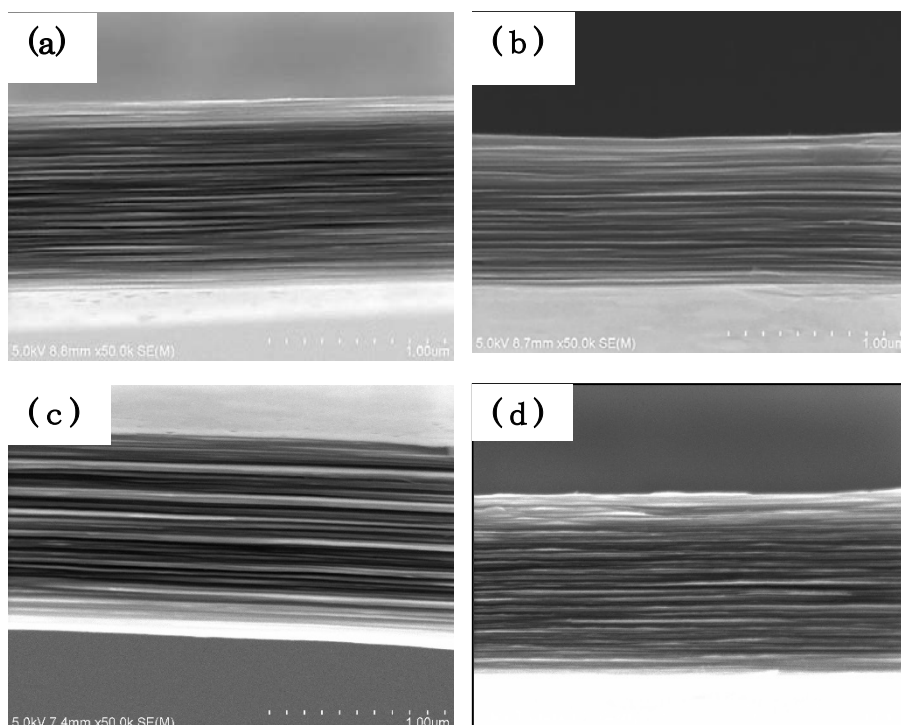


図2. 4. 2-27 2900°Cで作製した多層グラフェンの断面SEM写真。  
(a)従来法、(b)保持方法A、(c)保持方法B、(d)保持方法Cで炭素化した試料。

図 2. 4. 2-27 には作製した多層グラフェンの断面SEM写真を示す。図 2. 4. 2-27 の結果はいずれの試料でも多層グラフェン膜面方向に良く発達した層構造が観察出来、グラファイト面がフィルム面方向に高度に配向している事が分かった。また、表 2. 4. 2-3 には面方向の電気伝導度の値を示す。電気伝導度値の測定結果によっていずれの試料でも面方向に高い電気伝導性が実現されており、少なくとも保持方法の違いが、得られる多層グラフェンの電気物性に影響を与えない事が分かった。

表2. 4. 2-3 2900°C処理多層グラフェンの電気伝導度 (a-b面方向)

保持方法 (炭素化時)	MLG厚さ ( $\mu\text{m}$ )	比抵抗 ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	電気伝導度 (S/cm)
従来法	1.0	$6.34 \times 10^{-6}$	15800
保持方法A	0.9	$5.53 \times 10^{-6}$	18100
保持方法B	0.9	$5.27 \times 10^{-6}$	18900
保持方法C	1.0	$6,54 \times 10^{-6}$	15300

### (3) 目標とする大面積試料の作製

原料ポリイミドフィルムの保持方法の検討・工夫で炭素化過程における試料の割れを防止する事が出来、大面積試料の作製が可能と成った。試料の保持方法は基本的にはポリイミドフィルムをグラファイトフィルムで挟み、その保持方法を工夫して炭素化する方法であり、原料高分子フィルムを実質的に多点で保持し炭素化を行なう工夫が施されている。これらの技術を組み合わせて目標とする大面積フィルムの作製を行なう事ができた。

図2. 4. 2-28には目標とする面積条件を満足する試料の写真(例)を示す。これらの試料は、いずれも3200°Cで作製した多層グラフェンであり、その物性値は目標の物性値(キャリア移動度等)を達成している。物性値の詳細については2. 4. 2-5-3において述べる。

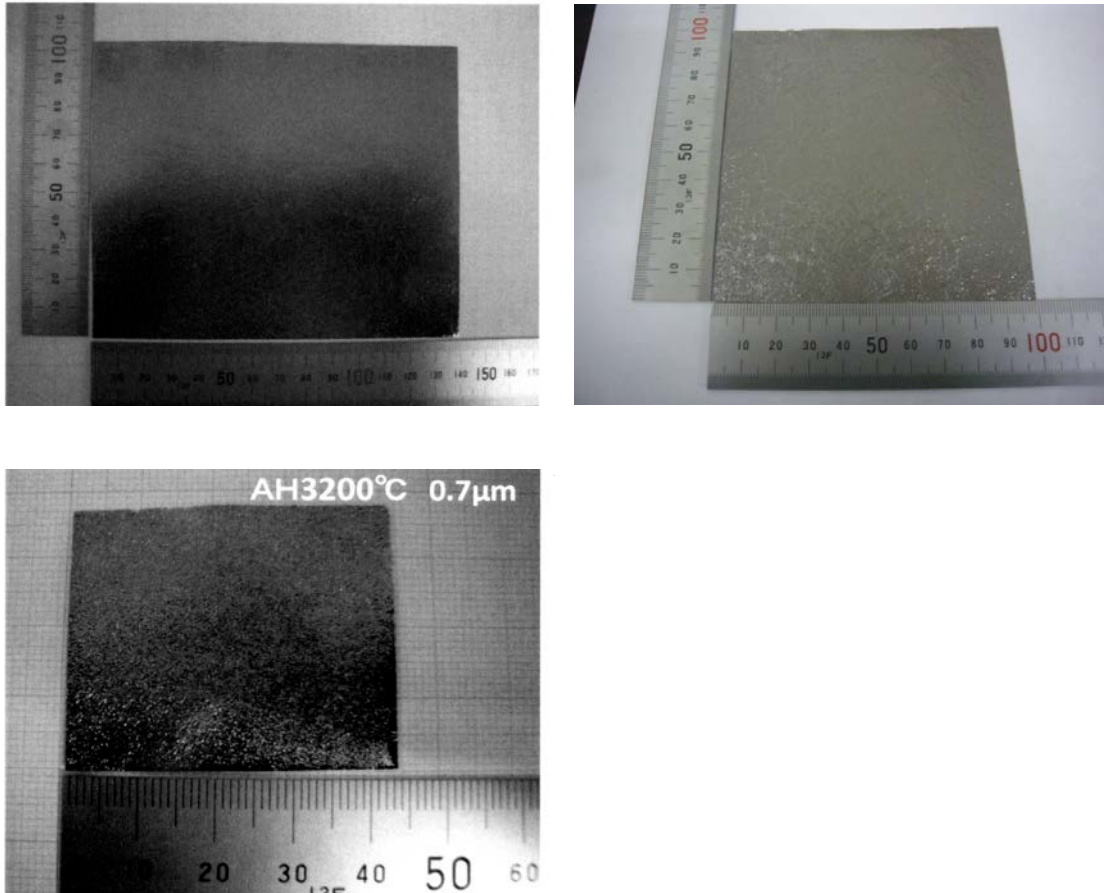


図2.4.2-28 本研究開発の面積目標を満足する試料の例。(1)厚さ $2.3\mu\text{m}$ 、面積A5サイズ以上、(2)厚さ $1.4\mu\text{m}$ 、面積 $10\times 10\text{cm}^2$ 以上、(3)厚さ $0.7\mu\text{m}$ 、面積 $2\times 2\text{cm}^2$ 以上

#### 2-4-2-3-5 平坦化技術の開発

##### (1) 高温プレスグラファイト化

発生する多層グラフェンのシワに対して膜が平坦である事が要求される用途がある。そのため高温でプレスしながらグラファイト化する手法を検討した。高温で圧力を加えながらグラファイト化する場合の問題点は多層グラフェンの基板への張り付きである。作製する多層グラフェンは極めて薄いため、一度基板に張り付くと剥離出来ず多層グラフェンの破損に至ってしまう。また、極めて薄いために均一なプレスが出来ない事も課題である。予備実験において幾つかの基板を検討したが、基板は最終的に $2800^\circ\text{C}$ 以上の高温に耐える必要がありその材質は限定される。そのため耐熱性があり平坦で、しかも張り付きを防止できる様な基板を見つける事はできなかった。

そのため、グラファイトシートの表面を粗化し、そのグラファイトシート上で高温プレスグラファイトを行なう事を検討した。図2.4.2-29にはその概念図を示す。基本的な考えはグラファイトシート上に形成した粗化層を剥離剤として使用と言う事である。また、図2.4.2-30には粗化されたグラファイトシートの写真を示す。

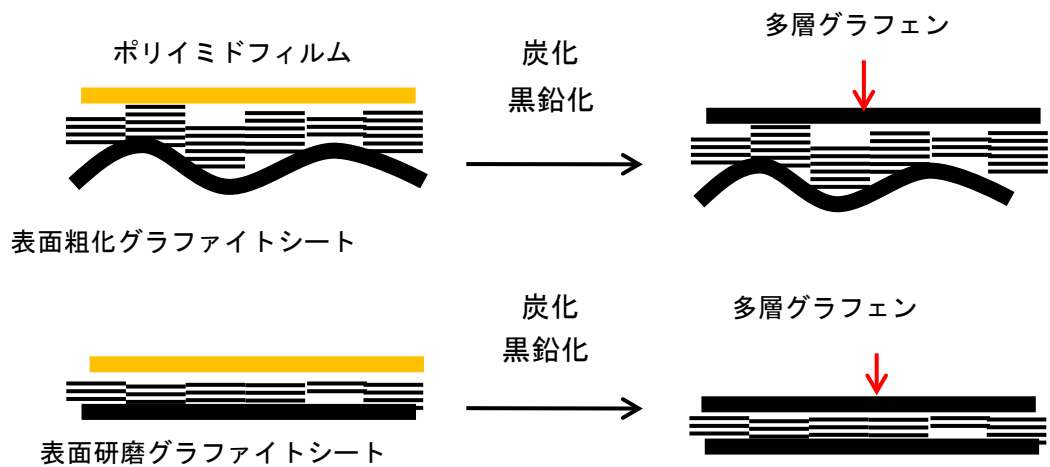


図2. 4. 2-29 高温プレスグラファイト化に用いた基板の概念図



図2. 4. 2-30 表面が粗化されたグラファイトシートの写真

この様な基板を用いて高温プレスによるグラファイト化を行なった。ここでは処理温度2900℃、圧力を100 kgf、および250 kgfとした場合の結果について記載する。得られた多層グラフェン試料の写真を図2. 4. 2-31に示す。この様な基板を使用する事により、見かけ上平坦な多層グラフェン膜を得る事が出来た。図2. 4. 2-31 (c)、(d)はそれぞれの圧力条件で得られた多層グラフェンの表面写真である。この写真に示す様に得られた多層グラフェン表面は見かけ上平坦ではあるが、詳しく観察すると押しつぶされたシワが存在する事、黒点状の異物が存在する事が分かった。



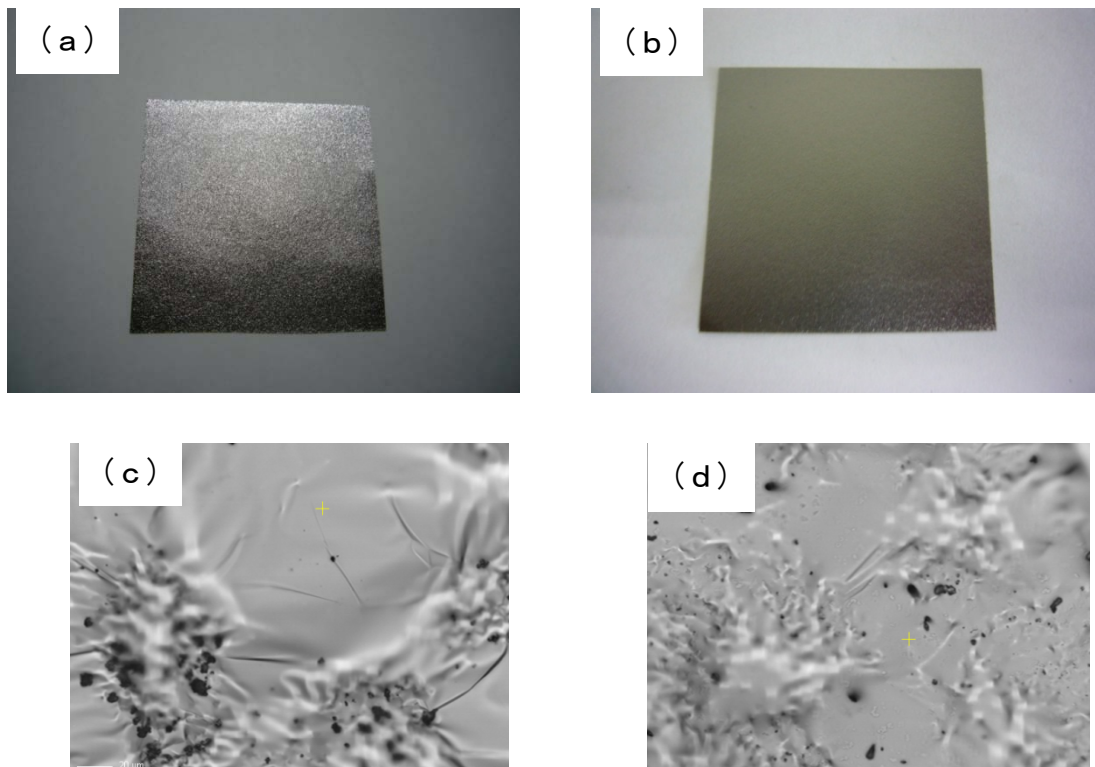


図2. 4. 2-31 (a) 100 kgf、2900°Cでグラファイト化した試料の外観、(b) 250 kgf、2900°Cでグラファイト化した試料の外観、(c) 100 kgf、2900°Cでグラファイト化した試料の表面写真、(d) 250 kgf、2900°Cでグラファイト化した試料の表面写真。

そのため黒点異物の分析を行なった。図2. 4. 2-32はレーザーラマンによる異物の分析を行なった結果である。(a)に示した部分(多層グラフェン部分)のラマンスペクトル(d)は得られた多層グラフェンが極めて良質なグラファイトであることを示している。一方、(b)に示した異物(黒点状)の部分のラマンスペクトル(e)には $1400\text{ cm}^{-1}$ 付近にアモルファス炭素に基づく吸収が認められる。このラマンスペクトルはグラファイト基板の粗化物(c)のスペクトル(f)と完全に一致しており、異物が付着したグラファイトである事が分かった。

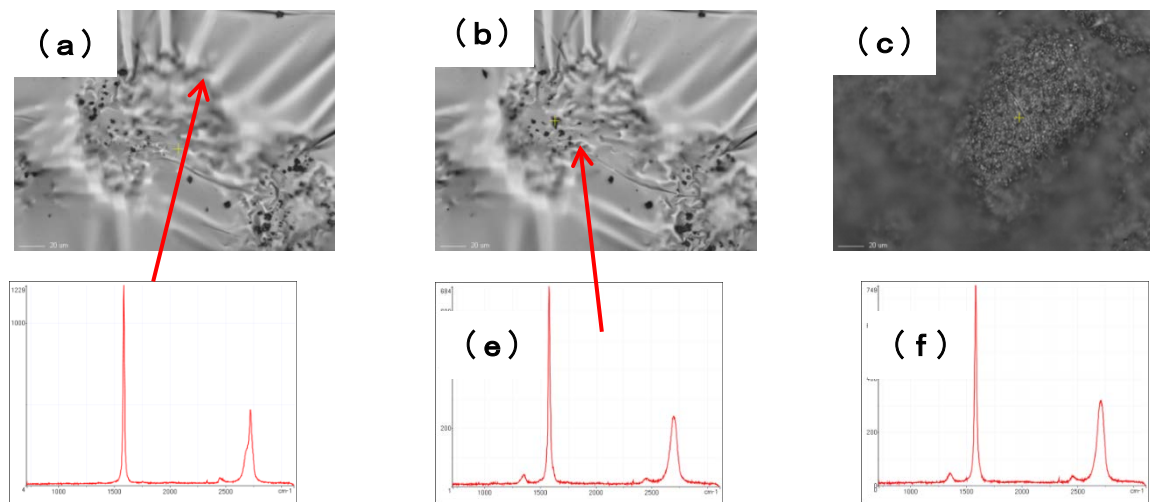


図2.4.2-32 プレス後の多層グラフェンの顕微鏡写真。(a)多層グラフェン、(b)異物、(c)基板上の表面素化成分。プレス後の多層グラフェンのラマンスペクトル。(d)多層グラフェン、(e)異物、(f)基板上のグラファイト。

表2.4.2-4 高温プレスグラファイト化で得られた多層グラフェンの表面粗度 (Ra) と電気伝導度。

プレス圧力 (Kgf)	Ra (μm)	比抵抗	電気伝導度	F値
0 <sup>1)</sup>	15.2	5.66E-05	1.77E+04	0.98
100	5.28	5.47E-05	1.83E+04	0.98
250	5.41	5.41E-05	1.81E+04	0.98

表2.4.2-4には高温プレスグラファイト化で得られた多層グラフェンの表面粗度 (Ra) と電気伝導度の値を示す。圧力を加えずにグラファイト化した試料ではRa値が15.2 μmであったのに対して、圧力を加えてグラファイト化する事により、多層グラフェンの平坦性が向上し、Raが5 μm程度の試料を作製する事が出来た。高温プレスした多層グラフェンの電気伝導度値は、プレスしない多層グラフェンの電気伝導度値と変わりなく、高温プレスが電気物性に悪影響はない事が確認された。この方法により、見かけ上フラットな多層グラフェン膜を作製する事が出来る。ただし、この方法で得られる平坦化表面はあくまでシワが押しつぶされたものであり、シワの発生が防止される訳ではない。また、表面異物として表面粗化に用いた粉末状異物が存在する事は避けられないと言う課題もある。一方で、この方法は量産に適する方法でもあり、30枚程度なら一度に作製する事が可能である。従って、この方法は目的(用途)によっては適した製造法となると考えられる。



## (2) 高温プレス処理による平坦化

次に、作製された多層グラフェンを超高温でのプレス処理によって平坦化する事を検討した。基板として表面研磨したC I P材を用い、2900°Cでプレス処理した。実験方法の概略を図 2. 4. 2-33 に示した。実験条件は、①基板に表面研磨したC I P材を使用、②2900°Cまで 30 kgf の荷重下で処理、③2900°Cで 10 分間プレス、この時の荷重は 50 kgf、④1000°C以下まで 30 kgf で保持、⑤その後室温まで冷却して試料を取り出す、である。

図 2. 4. 2-34 は高温プレス処理による平坦化実験の結果である。(a)は膜厚 2.7  $\mu\text{m}$  の多層グラフェン (H T T=2900°C) を 2900°C、100 kgf でプレスしたものであり、膜厚に変化はなかった。(b)は膜厚 1.2  $\mu\text{m}$  の多層グラフェン (H T T=2900°C) を研磨C I P材に挟み 2900°C、50 kgf で 10 分間プレス、その後さらに 30 kgf でプレスした後の試料であり、膜厚は 1.1  $\mu\text{m}$  となった。いずれもプレス前の試料の表面粗度 (R a) は 16  $\mu\text{m}$  である。プレス処理後の試料の表面粗度 (R a) を測定した結果を表 2. 4. 2-5 に示す。いずれの試料でも高温プレス処理によってR a 値を 4~6  $\mu\text{m}$  程度まで小さくする事が出来た。ただし、この方法ではプレス処理条件によって、基板への張り付きやグラファイト膜の破損が起きる事があり、その事がこの方法の課題である。図 2. 4. 2-34 に示した試料の写真が部分的に破損しているのはそのためである。

図 2. 4. 2-35 には高温プレス処理による平坦化実験の結果得られた、多層グラフェンの表面写真を示す。(a)は 2.7  $\mu\text{m}$  厚の多層グラフェンプレス処理前の表面顕微鏡写真 ( $\times 20$  倍)、(b)は 2900°C、50 kgf でプレス後の表面写真、(c)は 1.1  $\mu\text{m}$  厚の多層グラフェンのプレス処理前の表面顕微鏡写真 ( $\times 20$ )、(d)は 2900°C、50 kgf でプレス後の表面写真である。この写真から高温プレス処理によって見かけ上表面粗度 (R a) 値が改善された試料が得られるものの、それらはシワが上からつぶされた結果であり、シワが伸びて得られた結果では無い事が分かった。

すなわち、超高温プレスによりR aは改善され、R a 値を 5  $\mu\text{m}$  程度にする事ができる。しかしながら、これは、シワがつぶれるだけであり、この様な方法ではプレス処理により多層グラフェンが基板の張り付き破損する事が課題である。



図2. 4. 2-33 超高温プレス処理による平坦化実験の概要

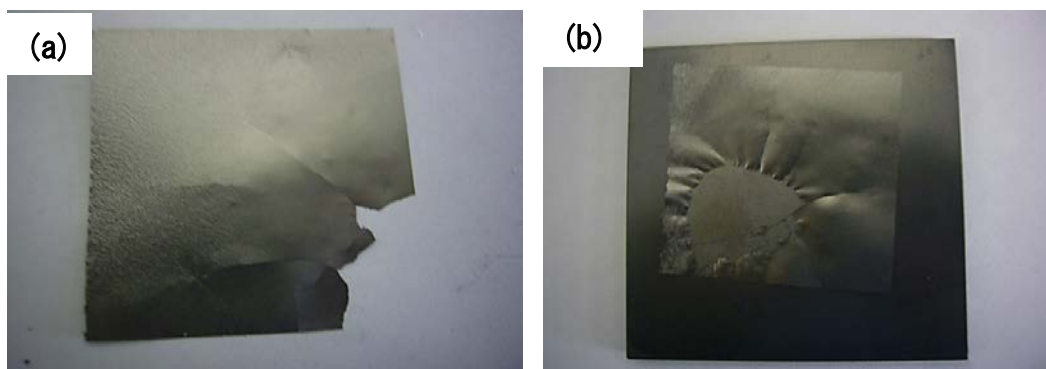


図 2.4.2-34 高温プレス処理による平坦化実験の結果。(a)2900°C、100 kgf でプレス処理試料、(b)2900°C、50 kgf で10 分間プレス後、さらに 30 kgf でプレス処理試料。

表 2.4.2-5 プレス処理後の試料の表面粗度 (Ra)

膜厚	プレス温度 (°C)	プレス圧力 (Kgf)	Ra (μm)
2.7	2900	50	4.61
1.1	2900	50	5.73

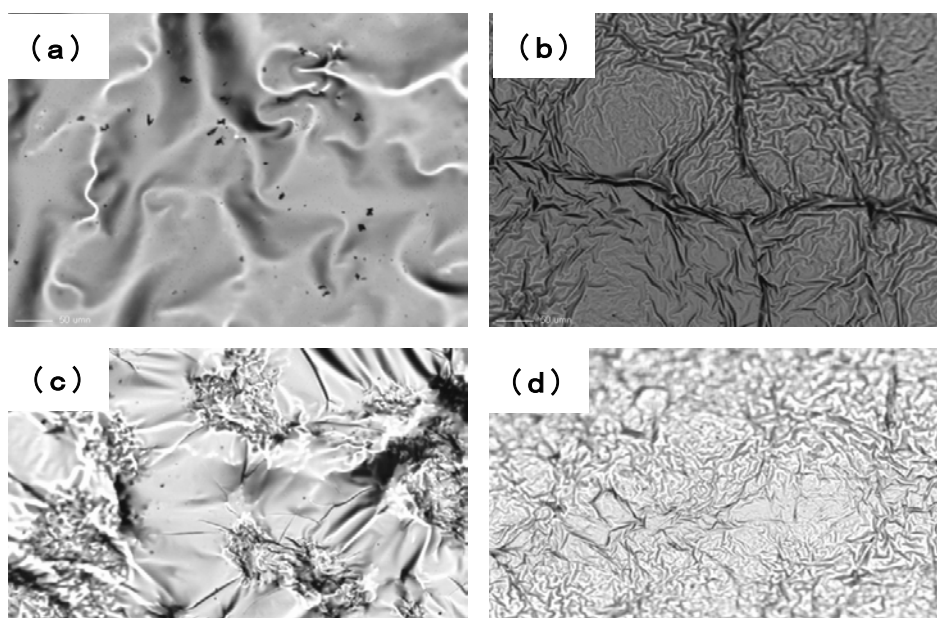


図 2.4.2-35 (a)2.7 μm 厚の多層グラフェン表面顕微鏡写真 (×20 倍) プレス処理前、(b)2900°C、50 kgf でプレス後、(c)1.1 μm 厚の多層グラフェン表面顕微鏡写真 (×20) プレス前、(d)2900°C、50 kgf でプレス後

### (3) 表面研磨による平坦化

厚さ 30  $\mu\text{m}$  のグラファイトシートを用い、バフ研磨（手研磨）による多層グラフェンの表面平坦化、薄層化の検討を行った。実験は精密研磨用バフと 0.5  $\mu\text{m}$  アルミナ粉末使用して行なった。その結果を図 2.4.2-36 に示す。それぞれ、研磨時間 0 分、5 分、12 分後の写真であり、上段は倍率 200 倍、下段は倍率 1000 倍の写真である。この結果からバフ研磨によってシワの凸部分が削られ、平坦化している事が分かった。

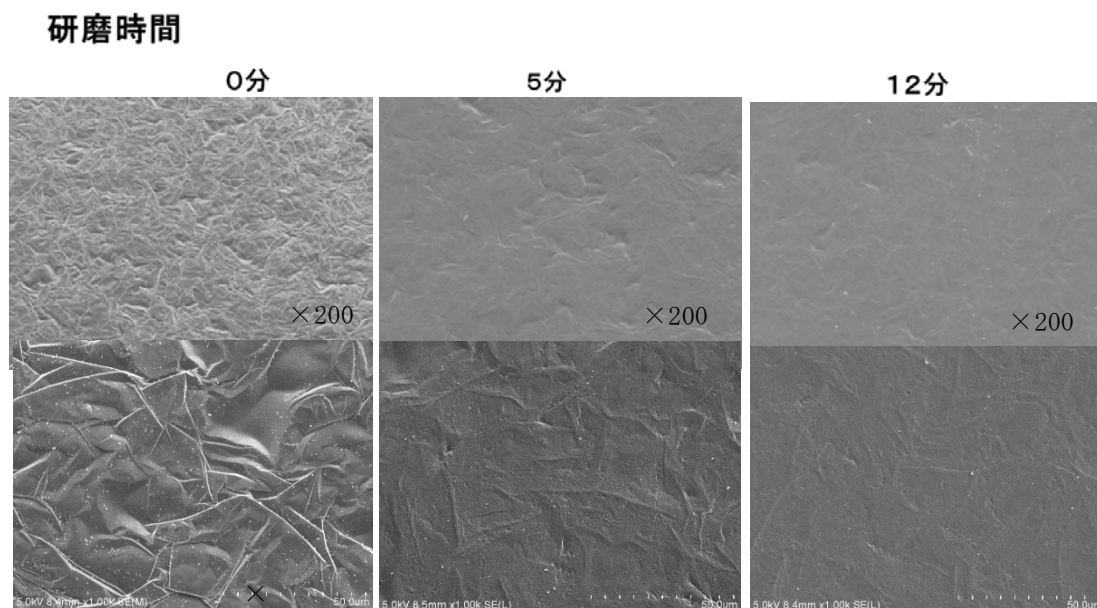


図 2.4.2-36 5  $\mu\text{m}$  アルミナ粉末使用して行なったバフ研磨の結果。それぞれ研磨時間 0 分、5 分、12 分後の表面写真。

図 2.4.2-37 にはダイヤモンドスラリーを用い、回転速度 100 rpm で 10 分間表面研磨した結果を示す。研磨実験では用いたダイヤモンドスラリーの平均粒径を 1.0  $\mu\text{m}$   $\rightarrow$  0.25  $\mu\text{m}$   $\rightarrow$  0.1  $\mu\text{m}$  と変化させた。ダイヤモンドスラリーを用いた研磨ではシワの凸部分の削り取りが顕著となり、その結果凹凸が平坦化している事が分かった。ただし、研磨前のラマンスペクトル(b)と研磨後のラマンスペクトル(d)の比較から、(d)には 1400  $\text{cm}^{-1}$  付近に新たなアモルファス炭素に基づく吸収が出現しており、研磨によって削る事によりグラファイトの破壊が起きている事が分かった。

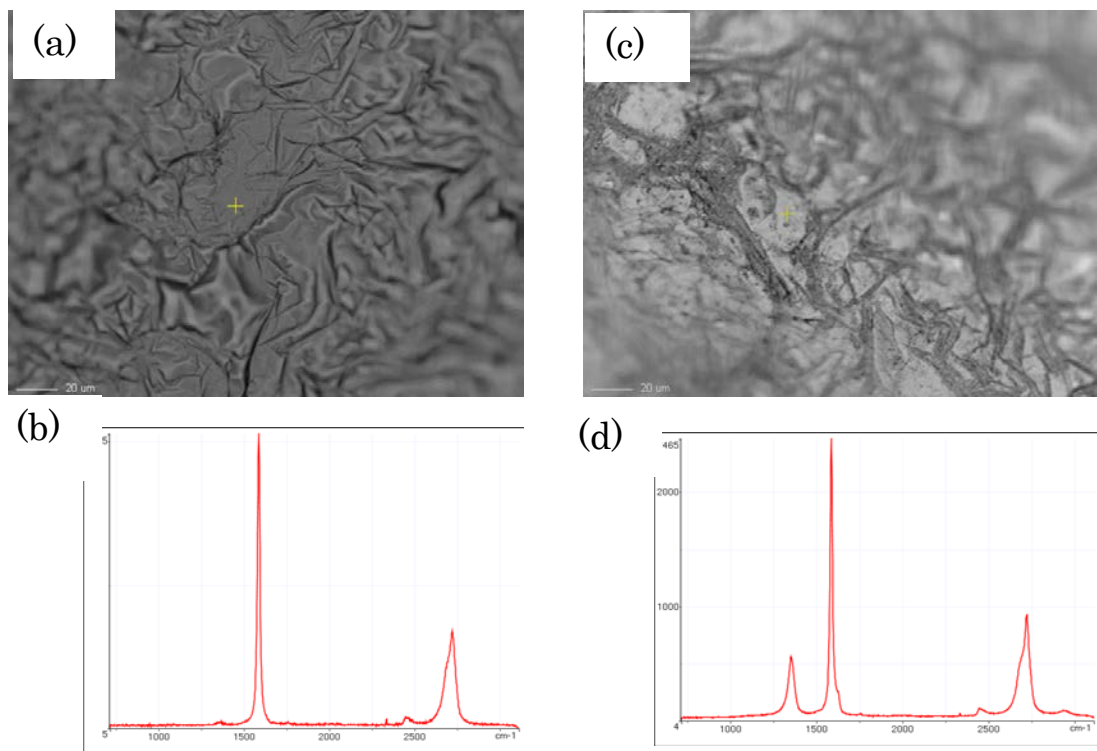


図 2.4.2-37 ダイヤモンドスラリーによる表面研磨実験結果。(a) 研磨前の表面写真、(b) 表面ラマンスペクトル、(c) 研磨後の表面写真、(d) 研磨後の表面ラマンスペクトル。

以上の検討は手研磨による結果であるが、次に機械を用いた精密研磨を検討した。シリカ粉末およびダイヤモンドスラリーを用いた機械研磨の結果を図 2.4.2-38 に示す。(a) は厚さ  $30 \mu\text{m}$  のグラファイトシートを粒径  $0.04 \mu\text{m}$  のシリカ粉末を用いて機械研磨した試料であり、(b) は同じく厚さ  $30 \mu\text{m}$  のグラファイトシートをダイヤモンドスラリー（粒径  $1.0 \mu\text{m} \rightarrow 0.25 \mu\text{m} \rightarrow 0.1 \mu\text{m}$ ）を用いて順に 10 分間機械研磨した試料である。(c) (d) は同じ研磨実験を厚さ  $4.8 \mu\text{m}$  のグラファイトシート用いて行なったもので、(c) は  $0.04 \mu\text{m}$  のシリカ粉末を用いて機械研磨した試料、(d) は同じくダイヤモンドスラリー（粒径  $1.0 \mu\text{m} \rightarrow 0.25 \mu\text{m} \rightarrow 0.1 \mu\text{m}$ ）を用いてそれぞれのダイヤモンドスラリーで 10 分間機械研磨した試料の写真である。

この様な機械研磨によって表面を平滑にする事ができるが、検討の結果、その様な手法を用いる事が可能な厚さは  $5 \mu\text{m}$  までであり、それよりも薄い試料については研磨によって試料が破損した。



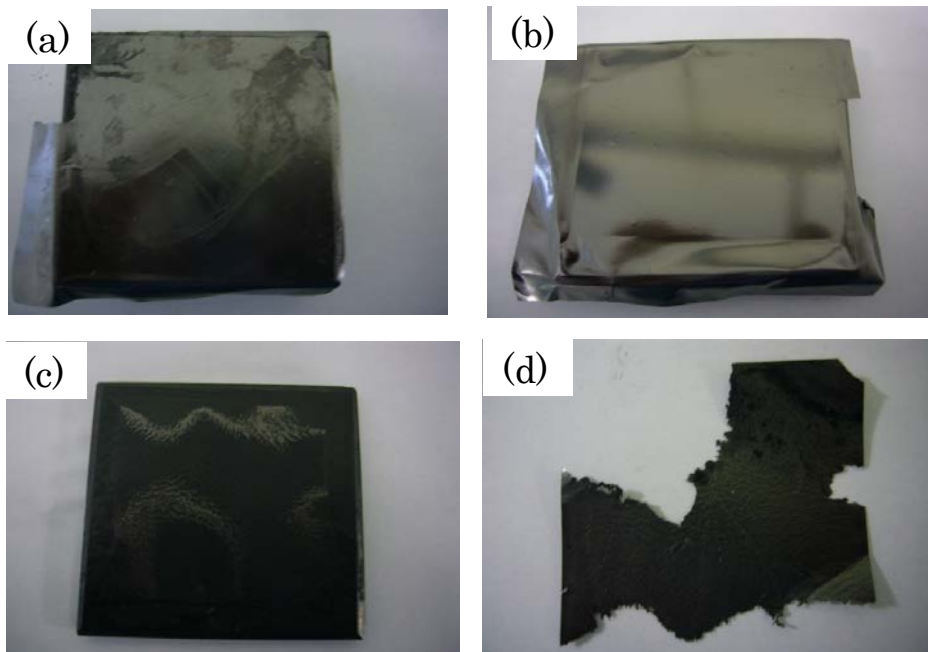


図 2.4.2-38 (a)厚さ 30  $\mu\text{m}$  のグラファイトシートを粒径 0.04  $\mu\text{m}$  のシリカ粉末を用いて機械研磨した試料、(b)同じく、ダイヤモンドスラリー(粒径 1.0  $\mu\text{m}$ →0.25  $\mu\text{m}$ →0.1  $\mu\text{m}$ )を用いて順に 10 分間機械研磨した試料、(c)厚さ 4.8  $\mu\text{m}$  のグラファイトシートを粒径 0.04  $\mu\text{m}$  のシリカ粉末を用いて機械研磨した試料、(d)同じく、ダイヤモンドスラリー(粒径 1.0  $\mu\text{m}$ →0.25  $\mu\text{m}$ →0.1  $\mu\text{m}$ )を用いて 10 分間機械研磨した試料。

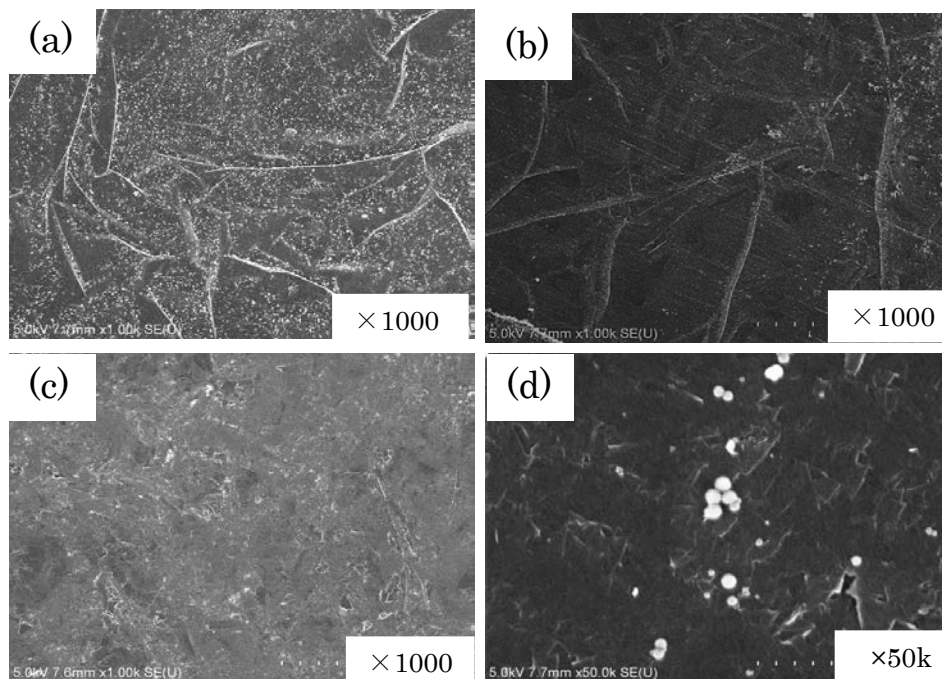


図 2.4.2-39 (a)厚さ 30  $\mu\text{m}$  グラファイト膜の表面、(b)機械研磨を行なったグラファイト膜の表面、(c)手研磨を行なったグラファイト膜の表面、(d)機械研磨したグラファイト膜の表面拡大写真

図 2.4.2-39 には機械研磨、手研磨を行なった試料の表面写真を示す。また、表 2.4.2-6 には研磨によって得られたグラファイトの表面粗度の測定結果を示す。この様な研磨による方法で表面を平滑化する事が出来、機械研磨の場合にはRa値で1.32 μmの値を得る事が出来た。しかしながらこの様な研磨法には二つの問題点がある。一つは、生じるグラファイトの粉末（炭素）の存在は避けられない事である。また、もう一つの問題は、この方法が適用可能な厚さの下限は現時点では5 μm程度であって、3 μm以下の多層グラフェンに適用する事は難しいと言う点である。もしも、3 μm以下の厚さの多層グラフェンへも適用できれば、目的（用途）によっては有望な手法であると考えられる。今後、3 μm以下の多層グラフェンの研磨法について検討したい。

表 2.4.2-6 研磨によって得られたグラファイトの表面粗度

条件	Ra
研磨前	7.31
手研磨後	2.90
機械研磨後	1.32

## 2. 4. 2-3-6 鏡面試料作成技術の開発

### (1) 鏡面試料開発の目的と成果の概要

高分子薄膜の炭素化・グラファイト化の工程においてはフィルム全体に皺が生じ、特に厚さ3 μm以下のグラファイト膜の場合にはその作製過程で多数の皺が発生する。そのため皺の発生を抑制し、単純にプレスや研磨によって平坦化するのではなく、製造プロセスの改良で鏡面試料を作製する技術の開発を行なった。

多層グラフェンの製造過程におけるシワは主に熱分解過程と炭化過程における収縮、グラファイト化過程における試料の伸張によって起きる。そのため、平成26年度には平坦性に優れた鏡面グラッシーカーボンや、適度な凹凸と平滑性を併せ持つ基板に挟み込み、その炭素化、グラファイト化過程でシワ発生を防止する事を検討した。また基板上に形成したポリイミド膜を基板ごと焼成することを検討した。この様な方法で熱分解・炭素化過程とグラファイト化過程で起こる皺の改善、防止の手法に取り組み、厚さ1 μm、面積1×1 cm<sup>2</sup>の大きさで、2800℃処理において皺のほとんど無い（鏡面）試料の作製に成功した。

平成27年度はこの技術をさらに高度化し、適用厚さ範囲の拡大、面積の拡大、さらなる平坦性の追求を行った。その結果、基板、荷重、挟み込み材、枠、昇温プログラムなど様々な手法を適切に組み合わせることにより、厚さ1~3 μm、面積2×2 cm<sup>2</sup>、2800℃処理において皺のほとんど無い（鏡面）試料の作製に成功した。

平成28年度は大面積化に取り組み4×4cm<sup>2</sup>の大きさの鏡面試料の製造方法を確立した。

## (2) シワ発生の機構と鏡面試料作製

多層グラフェン膜の製造プロセスとシワ発生の機構を図 2. 4. 2-40 に示した。シワの発生は主に熱分解・炭素化過程と、グラファイト化過程で起こる。熱分解・炭素化過程におけるシワの発生は、質量減少や配向構造形成に伴う収縮が主たる原因であり、これを抑制するには原料高分子の分子構造の工夫や、熱処理過程中に応力を付加する事によって、変形の程度や様式を適切に制御することが重要である。

炭素化過程では高分子フィルムから酸素、窒素、水素などが脱離するため、シワはフィルムの収縮により発生する。我々は炭素化過程やグラファイト過程におけるシワ防止の手法を広範囲に検討した。その結果最適な製造手法と最適プロセスの開発でシワの大幅な低減に成功した。図 2. 4. 2-41 は開発された手法に従って作製された多層グラフェン試料の鏡面写真である。現在、この様な鏡面試料が作製可能な面積には制限があるが、基本的にはさらに大面積の鏡面試料の作製も可能であると考えている。

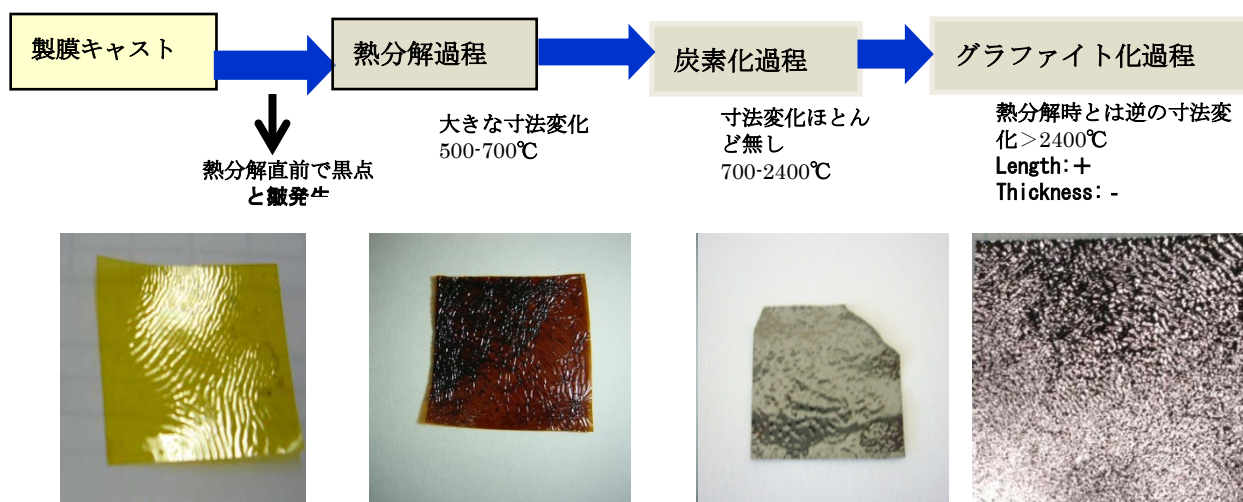


図 2. 4. 2-40 高分子焼成法とシワ発生の関係



図 2. 4. 2-41 鏡面多層グラフェンの例



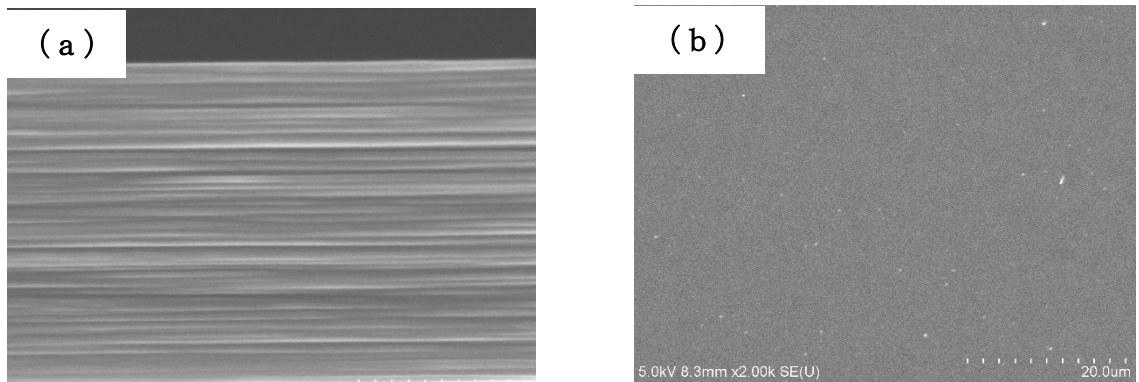


図 2. 4. 2-42 (a)2900°Cで作製した鏡面多層グラフェンのSEM断面写真。  
(b)SEM表面写真。

図 2. 4. 2-42 (a)は鏡面多層グラフェンの断面SEM写真であり、(b)は表面SEM写真である。断面にはきれいな層構造が形成されており、高配向性の鏡面多層グラフェンが得られる事が分かった。

## 2. 4. 2-3-7 ピンホール低減の取り組み

### (1) ピンホール発生について

薄いポリイミド膜 (3  $\mu\text{m}$ 以下) を炭化すると小さな穴あき (ピンホール) が発生する事がある。ピンホール発生を防止する事は、薄い多層グラフェン (特に1  $\mu\text{m}$ 以下) の作製には極めて重要な技術であると認識し、ピンホール削減に取り組んだ。まずピンホール発生が多層グラフェン作製のどの段階で発生するかを確かめた。その結果、ピンホールの発生はグラファイト化の過程ではほとんど起こらず、従って発生するピンホールは、原料高分子膜の段階ですでに存在するピンホールと熱分解・炭素化の過程で発生するピンホールに分けられる。発生したピンホールの例を、図2. 4. 2-43に示す。

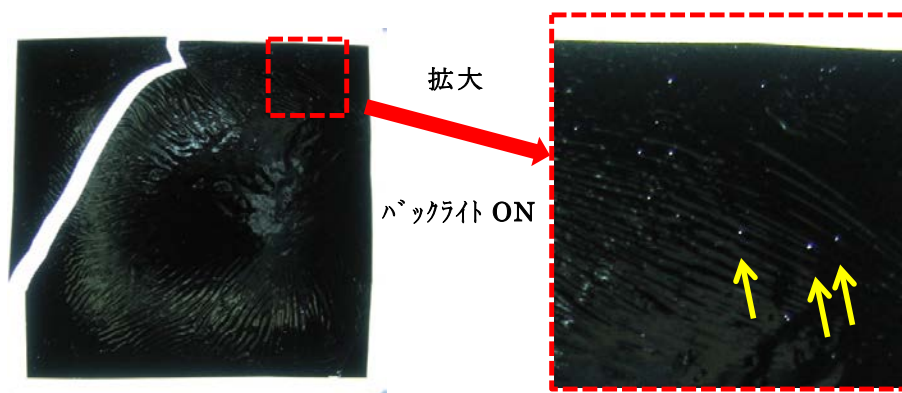


図 2. 4. 2-43 多層グラフェンに発生するピンホールの例。矢印 (黄色) がピンホールである。

## (2) ピンホール低減の取り組み

ピンホール発生を理由を推測し、炉の空焼きや二重黒鉛容器で防止できないかを検討した。検討結果を表2.4.2-7に示す。この表に示す様に、空焼き条件、窒素置換条件、二重容器の効果を種々検討したが、これらの検討ではピンホール低減効果は認められなかった。

次に熱分解・炭素化時の窒素置換条件、窒素流量等をさらに検討した。検討結果を表2.4.2-8にまとめた。その結果は以下の様にまとめる事が出来る。

- (1) ①、③、⑦の結果から窒素流量の違いについては、加熱中の窒素流量が多い方が、ピンホールは少ないと考えられる。
- (2) ⑤、⑥の結果から、隙間を開けて窒素流路を確保すると、ある程度ピンホールを減らす事ができる。
- (3) ⑤、⑧の結果から、黒鉛容器を肉厚にする事でピンホールを減らす効果が期待できる。
- (4) ①～⑧の結果から、窒素置換→昇温の窒素置換手順を比較したがピンホール低減効果は見られなかった。

この様な結果を基に、いろいろな条件下での実験を行い、ピンホール発生を防ぎながら炭素化する事が可能となった。

表2.4.2-7 炉の空焼き条件と、二重容器でのピンホール発生状況

空焼き条件			焼成条件			ピンホール発生
温度	雰囲気	黒鉛容器	温度	雰囲気	容器二重	
80℃	真空	○	950℃	N <sub>2</sub>	○	多数
80℃	真空	×			×	多数
150℃	真空	○			○	多数
950℃	N <sub>2</sub>	○			○	多数
950℃	真空	×			×	多数
950℃	空気	×			×	多数
無し					×	多数

表2.4.2-8 高温処理炉角型炉と超高温処理タンマン炉の性能比較

加熱炉形状	加熱ゾーン (mm)	最高温度 (°C)	メリット	デメリット
角型	200×140×150	2900°C	大型サンプル作製可	高温度3000°C以上不可
タンマン炉	φ50×250	3200°C	高温焼成可	大面積サンプル焼成不可

## 2. 4. 2-3-8 高品質化の取り組み

### (1) 3200°C処理による高品質化

多層グラフェンの電気物性、熱物性を向上させ、高品質化を実現するためには超高温（3000°C以上）でのグラファイト化処理が必要である。高温熱処理炉としては大面積試料の焼成に適した角型炉と超高温での処理が可能なタンマン炉がある。表2. 4. 2-44には角型高温熱処理炉とタンマン型超高温熱処理炉の性能を比較して示す。角型炉の最高処理温度は2900°Cである。図2. 4. 2-44には3200°Cでの超高温処理を実現するためのタンマン炉を示す。この炉は内部に円筒型の黒鉛製ヒーターが橋渡しされており、このヒーターに直接直流大電流を印加して加熱する。試料は円筒型ヒーターの中央内部に置かれて加熱される。

現在、市販装置で3200°Cでの加熱が可能な炉はこの様なタンマン炉型の炉に限られる。この様な炉では3200°Cでの熱処理が可能であり、短時間（5分程度）であれば3300°Cでの処理も可能である。しかし、一方で試料は円筒型ヒーターの内部に置く必要があるために、当然処理できる試料の大きさは制限される。本研究で用いたタンマン炉の加熱ゾーンの大きさはΦ50×250 mmである。



図2. 4. 2-44 超高温（3200°C）での熱処理が可能なタンマン炉

ここでは超高温処理による高品質化の予備検討結果を示す。高品質化の目安として電気伝導度の値を用いた（電気伝導度特性の詳細は2. 4. 2-5-2を参照）。目標とする電気伝導度を実現するための超高温処理の影響を明らかにする目的で3種類のポリイミド膜（A、B、C）、および厚さ（2.7 μm、1.8 μm、1.0 μm、0.9 μm）の異なる3種類の多層グラフェンを作製し、これらの多層グラフェンに対し3200°C、5分処理を3回繰り返す事による高品質化を検討した。Aは市販（カネカ）のポリイミド膜、BはPMDA/ODA型のポリイミド、Cは新組成の自作ポリイミドである。

ただし、この予備検討での試料の大きさは $20 \times 20 \text{mm}^2$ 程度である。3200°C処理を行なう前（2900°C処理）の試料と3200°C処理した後の試料の表面状態の変化を図2. 4. 2-45に示した。この様な検討によって、2900°Cで作製した多層グラフェンは3200°C処理によっても厚さの変化はほとんどない事、また、2900°Cで処理した多層グラフェンを3200°Cで再処理する事により表面のシワが低減される傾向がある事が分かった。

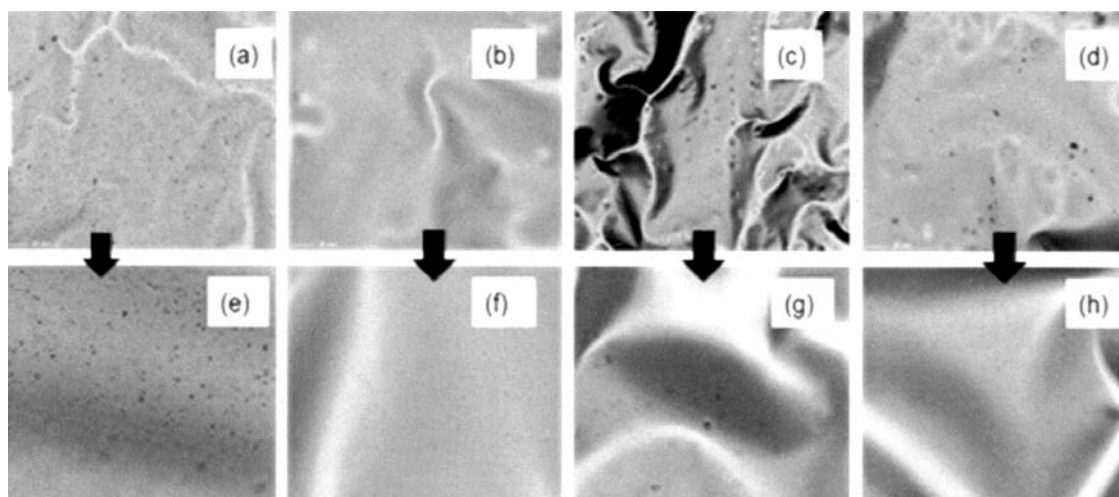


図2. 4. 2-45 2900°C処理した多層グラフェン表面 (a) (b) (c) (d) と3200°C処理した各種多層グラフェン表面 (e) (f) (g) (h) の比較。(a) (e) はポリイミドAより作製、(b) (f) はポリイミドBより作製、(c) (g) はポリイミドC (膜厚 $1.0 \mu\text{m}$ )、(d) (h) はポリイミドC (膜厚 $0.9 \mu\text{m}$ ) より作製

電気伝導度の測定結果を表2. 4. 2-9に、低温比抵抗測定と残留抵抗率比の測定結果を表2. 4. 2-10に示す。電気伝導度の測定値から、3200°C、3回のグラファイト化処理によって、室温において $24000 \sim 25000 \text{ S/cm}$ に及ぶ高い電気伝導度が実現できる事が分かった。この電気伝導度の値は本研究開発プロジェクトにおける電気伝導度の目標値を達成するものである。また、残留抵抗率比は $3.33 \sim 3.71$ となった。残留抵抗値比は、その大きさが大きいほど歪や結晶不整少ない優れたグラファイト結晶である事が知られており、この結果から、この様な超高温（3200°C）処理によって極めて高品質の多層グラフェンが得られる事が証明された。

表2.4.2-9 3200℃処理した多層グラフェンの電気伝導度

高分子	HTT(℃)	膜厚(μm)	伝導度(S/cm)
A	3200℃、3回	2.8	25000
B	3200℃、3回	1.8	24800
C	3200℃、3回	1.0	24000
C	3200℃、3回	0.9	23800

表2.4.2-10 3200℃処理した多層グラフェンの残留抵抗比

高分子	HTT条件	膜厚(μm)	比抵抗(Ω/cm)		残留抵抗率比 $\rho_{300K}/\rho_{5K}$
			300K	5K	
A	3200℃、3回	2.8	4.12E-05	1.11E-05	3.71
B	3200℃、3回	1.8	4.11E-05	1.23E-05	3.34
C	3200℃、3回	1.0	4.19E-05	1.20E-05	3.49
C	3200℃、3回	0.9	4.06E-05	1.22E-05	3.33

## (2) 3300℃処理による高品質化

タンマン型炉では短時間(5分程度)であれば3300℃での超高温処理も可能である。そのため、3300℃処理による高品質化を試みた。表2.4.2-11には3300℃(5分間)の処理結果を示す。例えば、2.7 μm厚さの多層グラフェンでは25700 S/cmの高い電気伝導度が得られ、3300℃での熱処理が高品質化には極めて有効である事が明らかになった。

表2.4.2-11 3300℃(5分間)処理による高品質化結果

高分子	HTT条件	膜厚(μm)	電気伝導度(S/cm)	比抵抗(Ω/cm)		残留抵抗率比 $\rho_{300K}/\rho_{5K}$
				300K	5K	
A	3300℃、5分	3.6	25000	4.00E-05	1.10E-05	3.64
B	3300℃、5分	2.7	25700	3.91E-05	1.14E-05	3.43
C	3300℃、5分	1.4	23000	4.30E-05	1.26E-05	3.41
C	3300℃、5分	0.9	23200	4.31E-05	1.28E-05	3.37



## 2. 4. 2-3-9 BBLを用いた高品質多層グラフェンの製造

これまでは多層グラフェン膜作製の高分子原料として、主にPMDA/ODA型芳香族ポリイミドを用いた高品質多層グラフェンの製造プロセスの開発について述べてきた。ここでは、ポリイミド以外的高分子原料を用いた高品質多層グラフェンの製造プロセスについて記載する。特に、2.4.2-2-6および2.4.2-2-7で説明した、BBLおよびPBOからの高分子薄膜について、炭素化および黒鉛化反応を進める熱処理過程での変化について詳述する。

BBL膜についての成膜から炭素化、黒鉛化（多層グラフェン）に至る工程のフロー図を図2.4.2-46に示す。

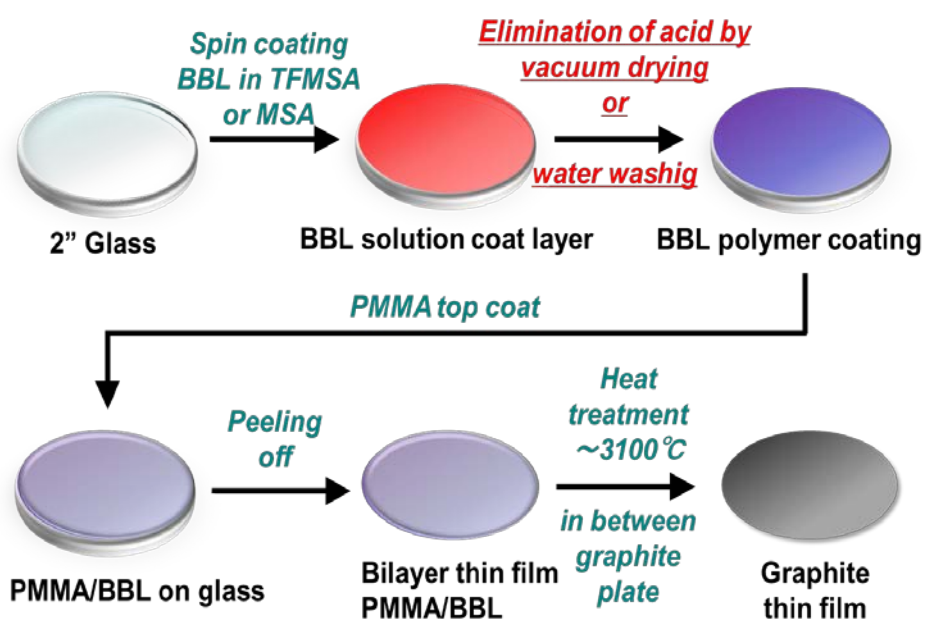


図2.4.2-46 BBL溶液のスピンコート成膜から、加熱乾燥または水洗による脱溶媒、剥離を経て炭素化処理、黒鉛化処理までのフロー図

BBLについては酸溶液のスピンコートの後、減圧加熱乾燥または水浸によって脱溶媒を行い、PMMA支持膜をスピンコートして基板からの剥離を行った。BBLは耐熱性高分子としても知られており、この工程により作製したPMMA支持膜付二層膜の熱処理を行った場合、PMMAは300°C付近から熱分解によって除去されるのに対し、BBL自体は600°C以上まで質量、色調とも変化しない。それ以上の温度で熱分解し炭素化が進むが、1000°Cで約80%の炭素化収率を示し、寸法安定性も高い。BBL/TFMSA溶液から減圧加熱乾燥によって作成した薄膜の3000°C処理までの外観の変化の様子を図2.4.2-3-9-2に示す。後述するように、この場合の多層グラフェン膜はポリイミド等を原料とした場合と同様に、炭素六角網面が膜表面に対して平行に積層した組織を有している。また、BBL/MSA溶液をスピンコートし、水への浸漬によって脱溶媒したBBL薄膜の炭素化・黒鉛

化による外観の変化を図2. 4. 2-47に示す。この作成工程の場合は、高温処理によって発達した炭素六角網面は膜表面に対して垂直となる優先配向を示した。これらの異なる優先配向を持った組織の形成を反映して、水平配向組織の生成においては、前駆体フィルムの外形寸法と3000°C処理後の多層グラフェンのそれはほぼ同じであり、膜厚はおよそ1/2となった。一方、垂直配向組織の形成においては、前駆体フィルムの膜厚が3000°C処理フィルムにおいても保たれ、外形寸法は約1/2に縮小することが分かった。

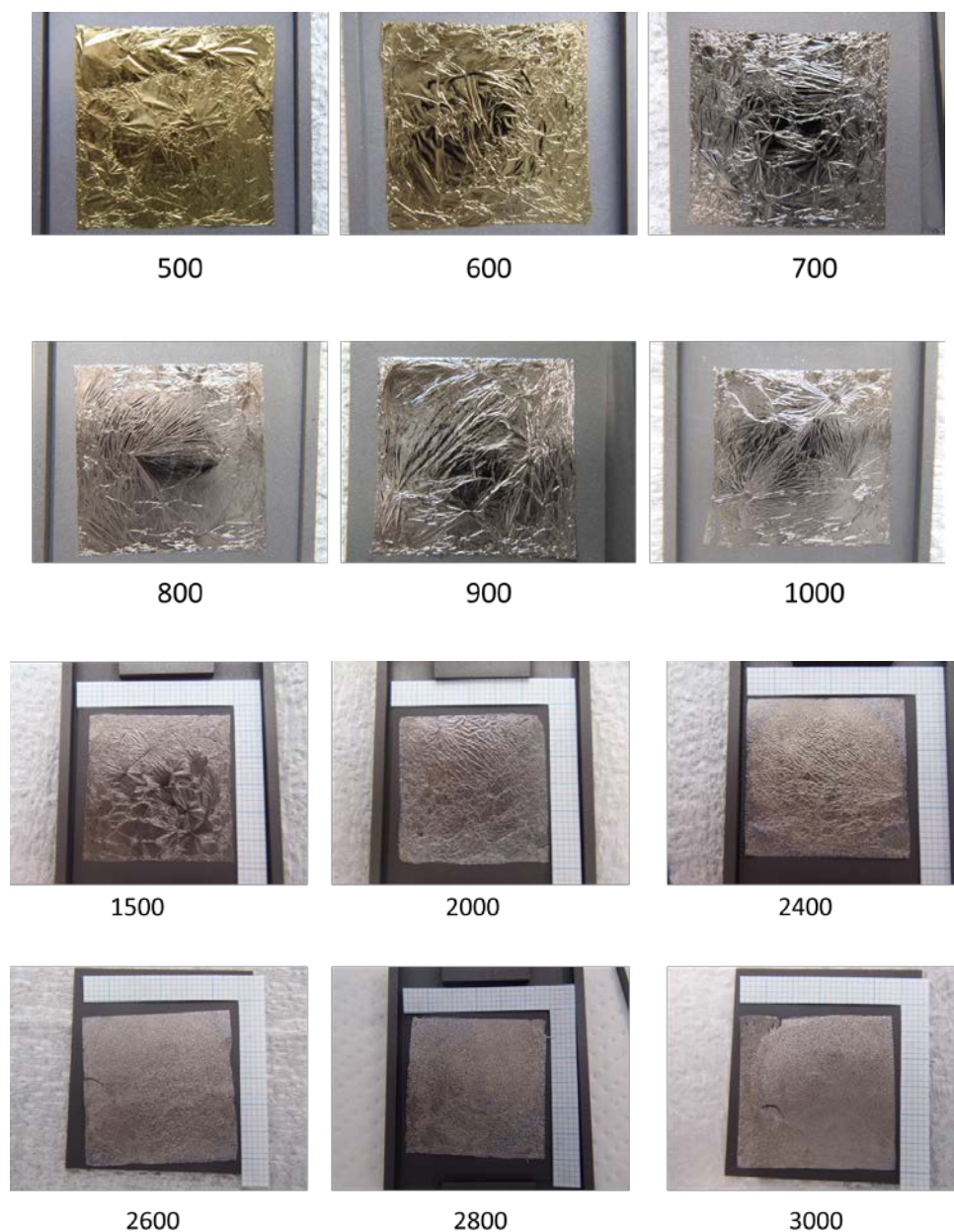


図2. 4. 2-47 BBL/TFMSA溶液のスピンコートから減圧加熱乾燥で作成したBBL薄膜(30×30 mm<sup>2</sup>)の熱処理に伴う色調と外観の変化



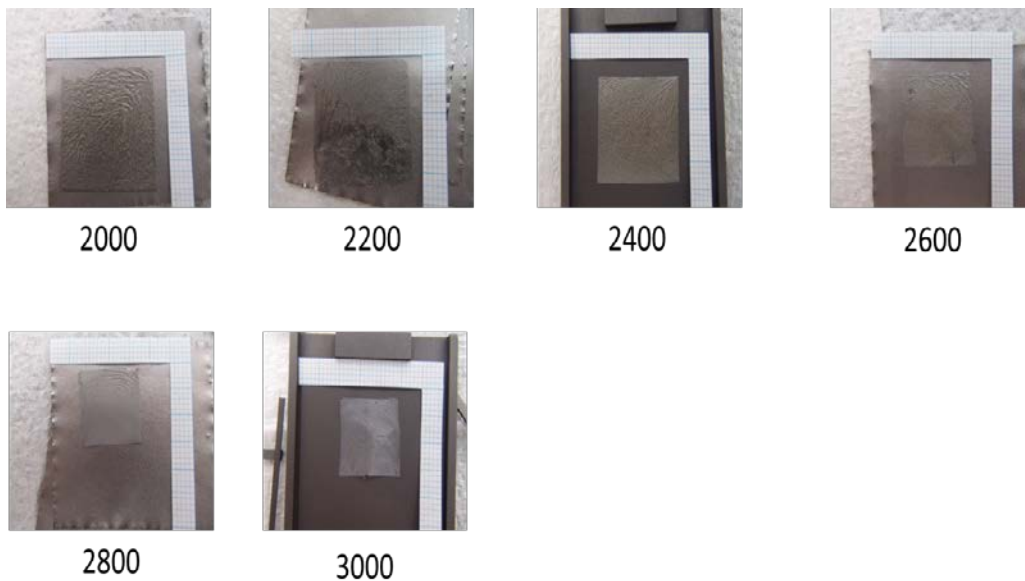


図2.4.2-48 BBL/MSA溶液のスピンコートで作成したBBL薄膜(水浸脱溶媒)の高温処理に伴う色調と外観の変化。

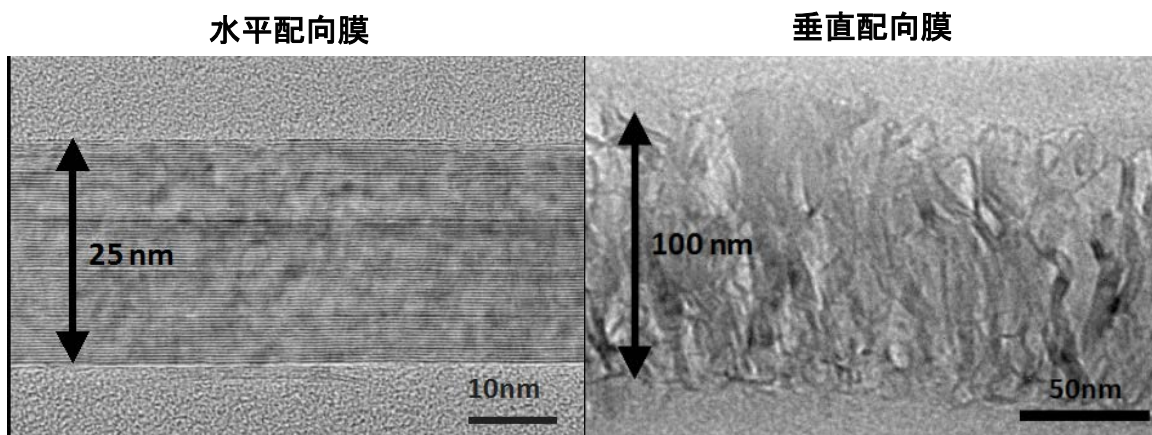


図2.4.2-49 BBLポリマーの高温処理(3000°C)によって作製した多層グラフェン膜の断面TEM観察。酸溶液の脱溶媒工程により水平配向(減圧加熱乾燥)と垂直配向(水浸)を作り分けることができる。

#### 2.4.2-3-10 PBOを用いた高品質多層グラフェンの製造

図2.4.2-50に、ポリベンゾオキサジン(PBO)の場合の高分子膜から熱処理までの工程の模式図を示す。2.4.2-2-7で記述したように、PBO原料から高結晶性の多層グラフェン膜を作成するには基板上で開環重合と炭素化までを進行させる必要がある。このため、色調の変化は図2.4.2-50に示した通り、開環重合の段階で橙黄色を呈し、剥離前の炭素化(600°C)の段階で黒色となる。この状態から、水浸することにより炭素膜はガラス基板から浮き上がるように剥離するが、膜の折れ曲がりや割れが起きやすく、ハンドリングは容易ではなかった。適切な治具などの制作により生産性を向上できると考えられる。1000°C

以上での色調及び外観の変化はBBLからの水平配向組織形成の場合（図2.4.2-46）とほぼ同様であった。

また、剥離した炭素化膜のその後の熱処理過程での外観変化はBBLからの水平組織膜の生成と同様であり、断面組織も高配向した水平配向組織が確認された。PBOの場合、主として1,4-ジオキサンを溶媒として用いたが、THFやその他の汎用の溶媒を使用できることがBBLポリマーに対する利点となりうる。また、2.4.2-2-6で記述したようにベンゾオキサジン環を含む誘導体は合成が比較的容易で、豊富なバリエーションが既に知られているので、前駆体としてはさらなる改良の可能性があると思われる。

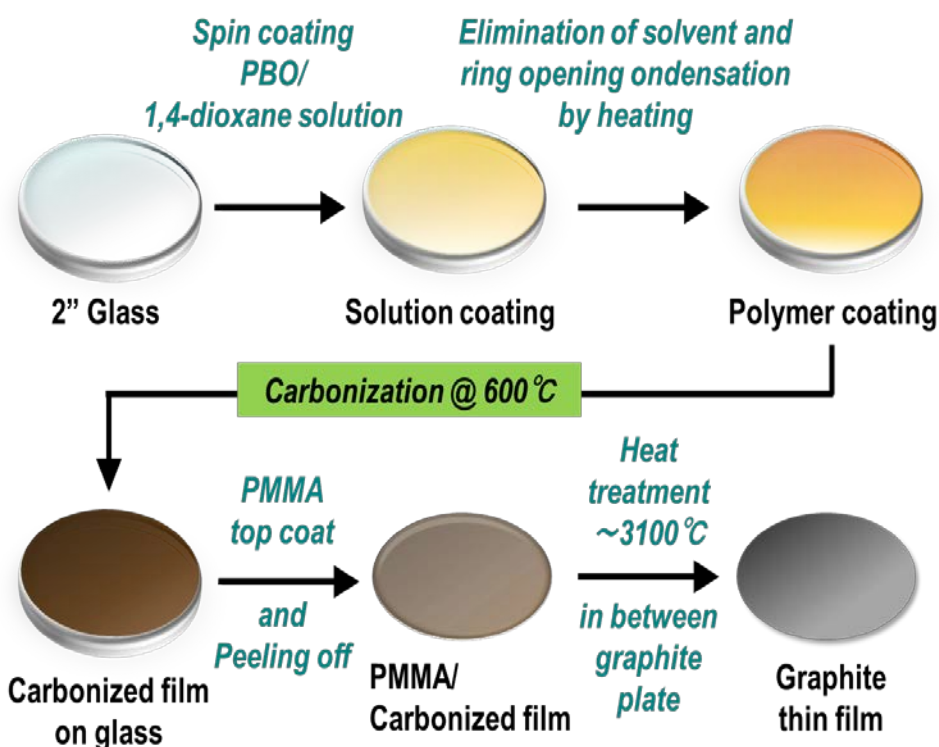


図2.4.2-50 PBO/1,4-ジオキサン溶液のスピコート成膜から、開環重合、炭素化処理を経て剥離、黒鉛化処理までの模式図

#### 2.4.2-3-11 BBLおよびPBOの炭素化・グラファイト化過程

次に、BBLおよびPBOからの炭素化・黒鉛化過程での構造発達をラマン散乱スペクトルとX線回折図形により示す。図2.4.2-51は、BBLポリマーからの水平配向組織形成過程のラマン散乱スペクトル変化を示している。

HTT=1500°C程度までの処理温度で、多くの低温処理炭素材料と同様にGバンドとDバンドが重なったスペクトルが観察されているが、HTT=1800°CまでにG-D間の谷が深くなり、2Dバンドが明瞭に観察されるように変化する。この温度領域ではすでにヘテロ原子の放出はほぼ終了していることから、熱分解による変化ではなく結晶構造変化ととらえることが出来る。ただし、X線回折図形やTEM明視野像の観察よりも、ラマン散乱

によってより鋭敏に変化が観察される。HTT=2000°CまでにDバンドの減少と2Dの増強が見られ、Gバンドの半値幅の減少も明瞭である。同様の傾向がHTT=2200°C付近まで続き、この温度で2D強度が最大となる。HTT=2400°Cでは2D強度が減少しており、その半値幅も増加していることから複合バンドに変化していると考えられる。HTT=2600°Cでは2Dバンドは非対称化し、3次元規則性を持った黒鉛結晶の特徴を示すようになり、HTT=2800°C以上ではDバンドが消失する。これらの変化は、HTT=2400°C付近での2Dバンドの形状の鈍化がいわゆる pre-graphitization に相当し、HTT=2600°Cでの明確な黒鉛結晶性の出現、HTT=2800°Cでのa-b面結晶子サイズの粗大化と考えられる。HTT=2800°C以上では、結晶子サイズが顕微ラマン分光のプローブサイズより大きくなり、もはや結晶エッジの影響を受けていないことを示している。また、PBOからの薄膜もこのBBL薄膜の熱処理変化と類似した変化を示し、HTT=2600°C以上で黒鉛結晶性の発現が観察された。すなわち、高配向の平行配向組織に特有の黒鉛結晶構造発達であると考えられる。

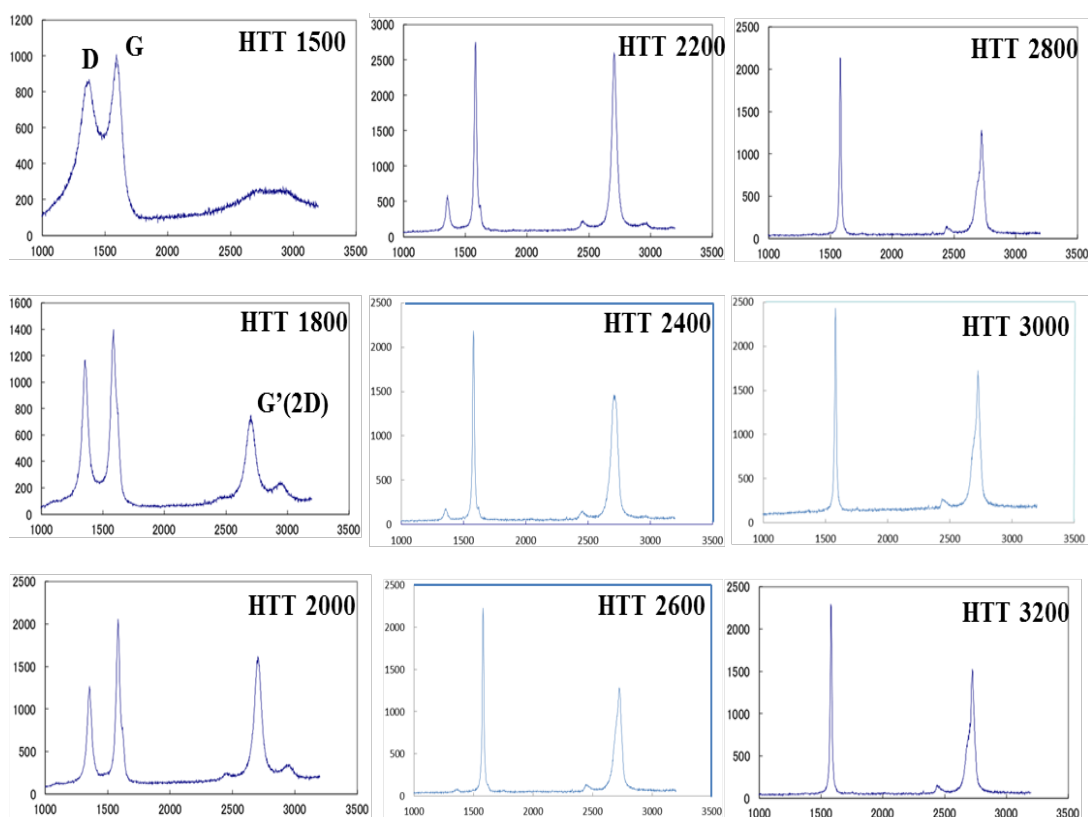


図2.4.2-51 加熱脱溶媒したBBLポリマー膜の熱処理過程におけるラマン散乱スペクトルの変化（水平配向組織の形成）。

一方、BBLからの垂直配向組織の形成の場合は熱処理温度に対するラマン散乱スペクトルの変化は大きく異なる様子が観察された。図2.4.2-52には垂直配向多層グラフェン膜形成過程におけるラマンスペクトルの変化を示す。

水浸・脱溶媒したBBLポリマーの場合、HTT=1500°C付近のラマン散乱スペクトルは、GバンドとDバンドとも半値幅の狭い鋭いピーク形状を持ち、G-D間の谷も深い。このことから、先述の平行組織膜のHTT=1500°Cよりも結晶化の程度が高い傾向を示している。HTT=1800°Cでは両ピークの半値幅はさらに狭く、2Dも観察され始めることから結晶化度がさらに向上していると考えられるが、一方でDバンド強度は増大しGバンドを超えるようになってきていることから、結晶端の影響を強く現している事が分かる。その後の熱処理によってもDバンドは最高処理温度のHTT=3200°Cにおいても消失することではなく、2Dバンドの強度も著しく強いことから、垂直配向組織に特有の表面構造がラマン散乱スペクトルにも反映されていると考えられる。

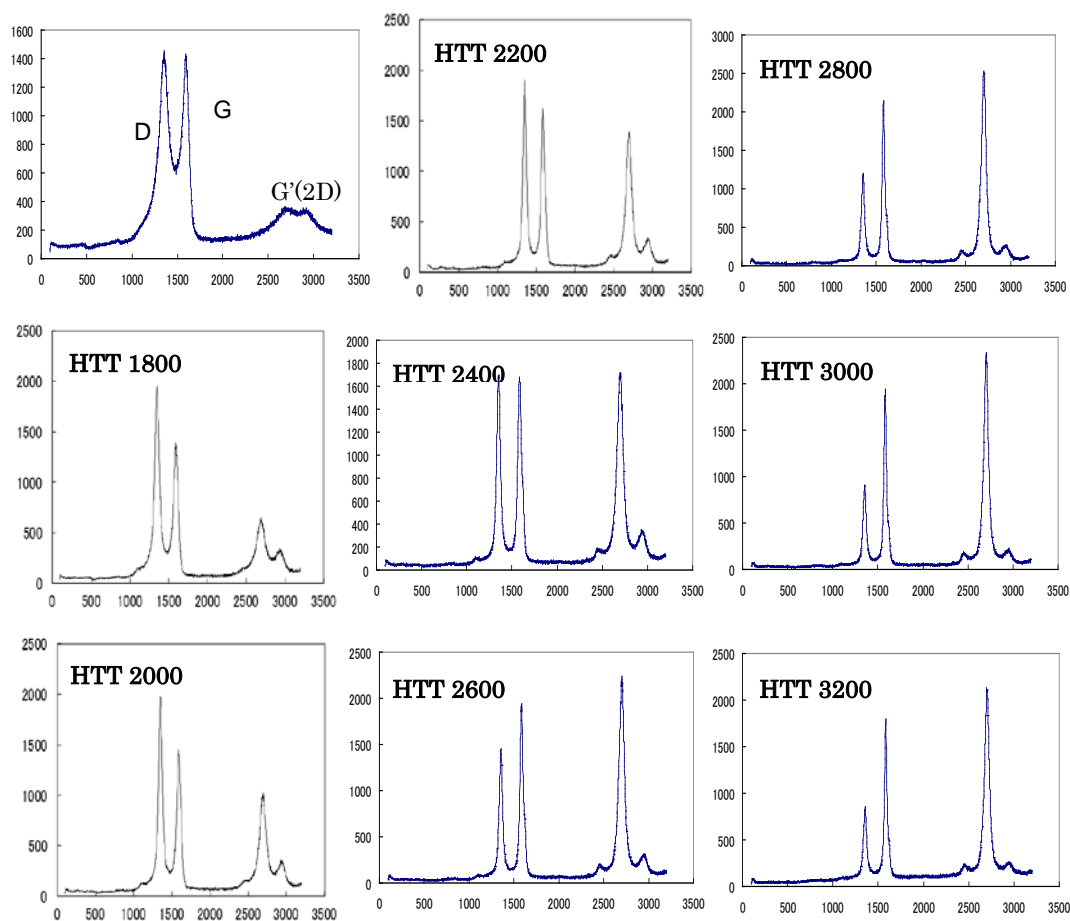


図2.4.2-52 水浸・脱溶媒したBBLポリマー膜の熱処理過程におけるラマン散乱スペクトルの変化（垂直配向組織の形成）。



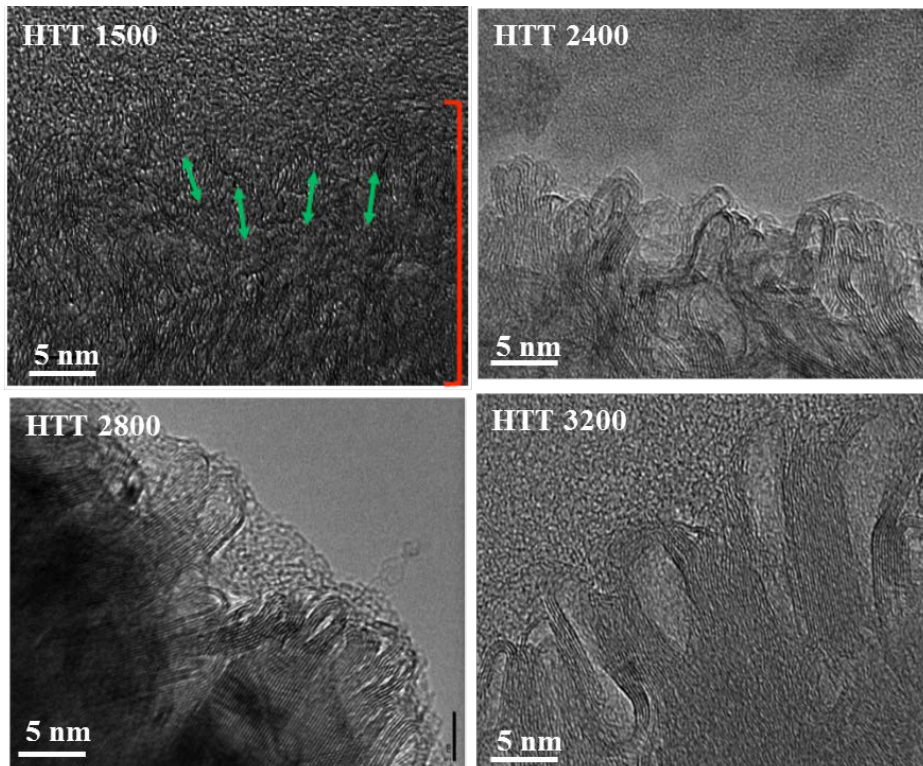


図2. 4. 2-53 水浸・脱溶媒BBLポリマー膜の熱処理によって生成した垂直配向組織の表層部の断面TEM像。

図2. 4. 2-53は、水浸脱溶媒BBLポリマー膜の熱処理によって生成した垂直配向組織を持つ多層グラフェン膜の表層部の断面TEM観察像を示している。炭素網面がフィルム表面に対して垂直に配向しているため、表面には黒鉛結晶端面が位置する。しかし、そのほとんどの部分はループ構造を持ち、数層の湾曲したループとして表面に露出していること、その構造は最高処理温度HTT=3200°Cでも保持されていることが明らかとなった。このことは層状構造のエッジ面が、開放的に端面を露出するよりループ構造を形成する方がより安定になることを示している。また、その多くの箇所が多角形的な屈曲も観察され、六角網面の欠陥構造が含まれることを示唆している。このような表面状態が、高温処理試料においてもラマンDバンドと2Dバンドが強調されていることの起源となっていると考えられる。

ラマン散乱スペクトルは表面構造に敏感な分光法であり、バルク全体の結晶性評価としてX線回折測定を検討した。サンプルはミリメートルからセンチメートルの外形寸法があるが、膜厚が数10 nmからミクロン程度の薄膜であるので、シリコン無反射試料板に貼り付けて反射法での回折測定を行った。また、透過法回折測定を行うために専用のアルミホルダーを作製し、測定用窓を覆うように試料を配置し銀ペーストで固定した。X線源はCu管球である。図2. 4. 2-54にPBO前駆体より調製した多層グラフェンについて、反射法による004回折線と透過法による110回折線の熱処理温度による変化を示す。

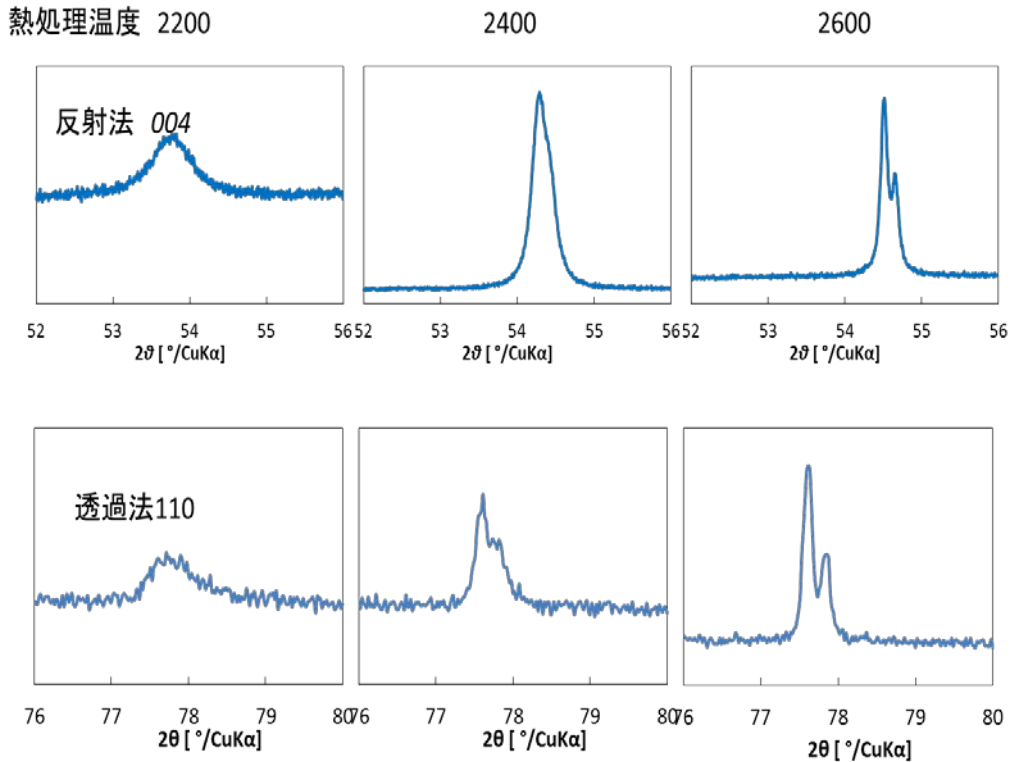


図2.4.2-54 水浸脱溶媒BBLポリマー膜の熱処理によって生成した垂直配向組織の表層部の断面TEM像。

反射法による004回折線と透過法による110回折線の両者とも、2200°C処理程度から観察が可能になるが、これより低い処理温度では観察されない。2400、2600°Cと熱処理温度の上昇につれてそれぞれの回折線の半値幅は減少し、結晶子サイズが増大している様子を反映しており、2600°CではCuK $\alpha_1$ とCuK $\alpha_2$ の分離が明瞭に観察され、極めて黒鉛化性が高いことを示している。反射法の004回折線を用いて、BBL、PBOおよび比較としてのポリイミドを原料としたHTT=2800~3100°Cの多層グラフェン膜について、c軸方向の結晶子サイズ(Lc(004))と膜厚の関係をfundamental parameter(FP)法により求めたところ、膜厚がおおよそ50~200 nmの間では膜厚とLc(004)がほぼ同程度であることが分かった。より膜厚の大きい試料について、200~250 nmのLc(004)が算出されたが、通常のシェラー式による解析限界を超えた粗大結晶であることから、FP法においても正確な結晶サイズを反映していない可能性がある。黒鉛積層におけるc軸方向の結晶子サイズとして200 nmを超える大きさの正確な評価手法は、現在学術的にも確立されておらず分析限界を超えていると考えられる。

ところで、黒鉛フィルムや多層グラフェン膜において、積層する炭素網面がフィルム表面に対して平行となる配向を持つ場合、優先配向の完全性の高い場合には黒鉛結晶の00/線のみが観察され、 $h, k \neq 0$ となる回折線は観察されない。実際に、本研究で作製した平行配向組織の多層グラフェンでも基本的には00/線のみが観察された。一方、透過配置では

$h, k \neq 0, l = 0$ となる回折線のみが観察されるはずであるが、配向の乱れを含むと考えられる薄膜については $101$ 回折線が観察された。2800°C処理試料においては、この現象はBBLおよびPBOのいずれを前駆体とした場合にも膜厚が200 nmより薄い場合に多く観察された。この観察結果については、実際に薄膜試料内部の結晶子の配向乱れである可能性と、フィルム状の試片のマクロな皺に由来する可能性が考えられる。上述の結晶子サイズについての検討結果を合わせて考えると、膜厚200 nm以下のフィルムの場合、厚さ方向では単結晶と見做すことができることから、フィルム試片のマクロな皺によって三次元性を反映した $101$ 回折線が観察されたと考えられる。

X線回折法による結晶性と配向性、c軸方向の結晶子サイズなどの評価について説明したが、フィルムの面内方向の結晶性は、黒鉛結晶の異方性とも関連して高温処理では著しく発達するため、顕微的手法などにより評価する必要がある。図2. 4. 2-55はスピコートによるPBOポリマーの高温処理によって調製した水平配向多層グラフェンの表面の電子チャンネリングコントラスト（ECC）像である。

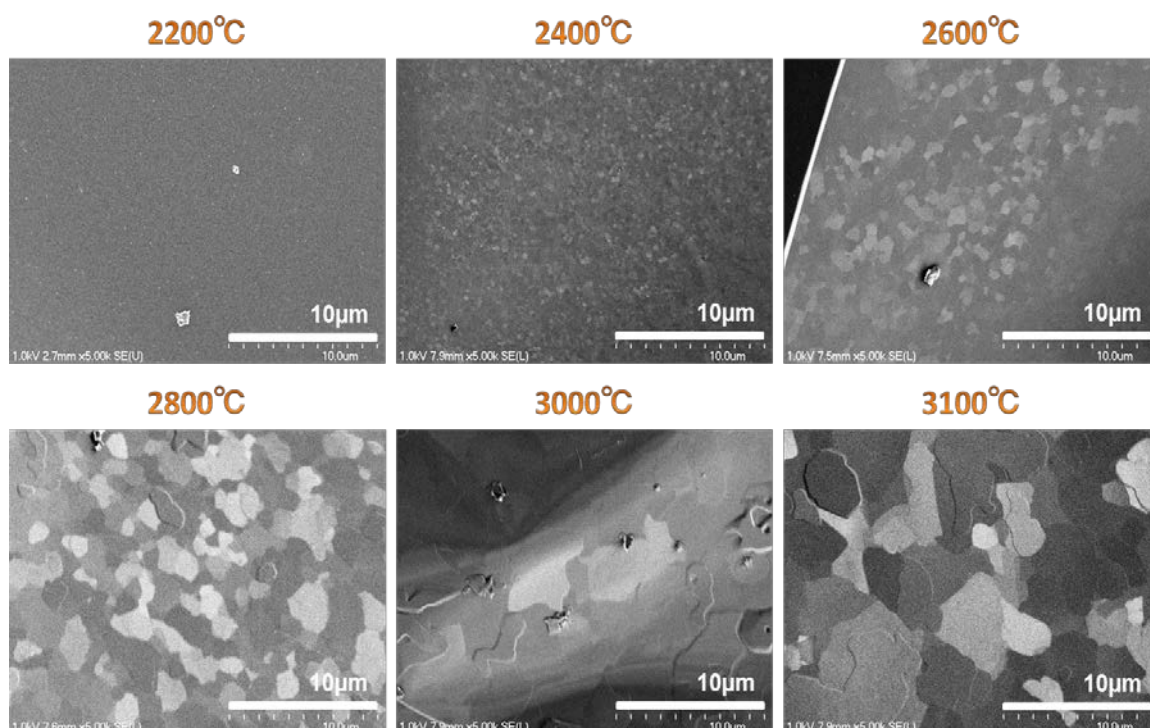


図2. 4. 2-55 PBOポリマーの高温処理によって調製した水平配向多層グラフェンの表面の電子チャンネリングコントラスト（ECC）像。

2600°C以上の高温処理で明瞭に観察される、モザイク状のコントラストが個々の結晶子を反映している。2600°Cでは約1  $\mu\text{m}$ 、2800°Cで2~3  $\mu\text{m}$ 、3000°Cで約5  $\mu\text{m}$ 、3100°Cで7~10  $\mu\text{m}$ の結晶子が観察された。2400°Cでも微細なECC像が観察されているが、その大きさは1  $\mu\text{m}$ 以下であり、2200°C以下の熱処理温度ではECC像は観察されない。このよ



うなa-b面の結晶子サイズの熱処理温度に対する発達は後述する輸送特性に大きく影響していると考えられる。

ここでは、主にBBLおよびPBO高分子を用い、その溶液を基板上にスピコートし得られるポリマー薄膜を熱処理することによって、膜厚が30~300 nm 程度の多層グラフェン膜が作製できることを示した。また、ポリマー溶液に用いる酸溶媒の種類を変えることによって、生成する多層グラフェン膜中の炭素網面の配向性を、多層グラフェン膜に対して優先的に垂直方向に変化させ得ることを見出した。さらに、作製したポリマー薄膜の状態（膜厚、配向）を精密に評価し、膜厚が100 nm~1  $\mu$ mとなる多層グラフェン膜を安定して製造するために制御すべき条件を明らかにすることが出来た。

## 2. 4. 2-4 多層グラフェンの物性

### 2. 4. 2-4-1 はじめに

グラファイト結晶は層状構造を持つ典型的な2次元異方性結晶であるため、グラファイト結晶の電気伝導度や熱伝導度などの輸送特性は顕著な異方性を示す。本研究開発プロジェクトにおいてはプロジェクトの目標（2.4.2-1）で述べた様に、「最高品質のグラファイト結晶の物性を多層グラフェンで実現する事」をその目標としている。現在までに単結晶グラファイトは作製されておらず、単結晶グラファイトの物性は知られていない。最高品質のグラファイトと呼ばれる結晶とは、比較的大きなドメイン構造（数 $\mu$ m）からなる多結晶グラファイトである。そのため、過去に報告されたグラファイト結晶における電気伝導度、熱伝導度、キャリア移動度の最高値をその目標とした。具体的には、電気伝導度値：25000 S/cm、熱伝導度値：2000 W/mK、キャリア移動度値10000  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  以上である。この設定した目標値の中でキャリア移動度の目標値のみに“以上”と言う記載を入れた。

この事について追加説明を行なう。設定したグラファイト結晶の電気伝導度値と熱伝導度値の値は、数多くの文献値の中の最高値に相当する。従って、本研究開発においてはそのような電気伝導度値や熱伝導度値が実現できる事を具体的に示す事、がその目標となる。これに対して、キャリア移動度の目標値は10000  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  以上とした。グラファイト結晶において過去に報告されたキャリア移動度最高値は14000  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  であり必ずしも報告された最高値ではない。しかしながら、電気伝導度や熱伝導度に関する報告に比べてキャリア移動度に関する報告例は少なく、また、キャリア移動度の最高値は極めて小さな領域で測定された結果であるという問題がある。一方で、本研究開発の様に、工業的材料として意味のある大面積多層グラフェンフィルムの製造技術の確立を目指す場合の目標においては、フィルム全体が高いキャリア移動度を持つ事が非常に重要である。10000  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  以上という目標値はこの様な「工業材料として魅力ある多層グラフェンを作製する」という観点から設定したものである。

## 2. 4. 2-4-2 電気伝導度特性

### (1) 目標と成果の概要

室温におけるグラファイト電気伝導度特性と、電気伝導度の温度依存性は多層グラフェンフィルムの品質評価の重要な指標である。我々はすでに4端子法、およびファン・デル・ポー法による多層グラフェン膜の電気伝導度特性、およびその温度依存性の測定技術を確立してきたが、本研究開発による目標を、厚さ2~3  $\mu\text{m}$ 、1~2  $\mu\text{m}$ 、0.1~1  $\mu\text{m}$  のそれぞれの多層グラフェンフィルムにおいて、a-b 面方向の電気伝導度の値として25000 S/cm を達成する事とした。「はじめに」の項で述べた通り、25000 S/cm という値は従来知られた最高品質のグラファイト結晶の値に相当する極めて高い目標値である。電気伝導特性における成果の概要は以下の通りである。

平成26年度には3300°Cの超高温での熱処理を行う事により、厚さ2~3  $\mu\text{m}$ 、および1~2  $\mu\text{m}$  の多層グラフェンで目標の25000 S/cm を達成した。

平成27年度には高品質グラファイトである事の重要な証拠となる電気物性の温度依存性測定を実施し、その結果から得られた多層グラフェンが極めて優れた品質を有する事を明らかにした。

平成28年度にはさらなる高品質化の取り組みを行い、膜厚1  $\mu\text{m}$  以下の多層グラフェンについても電気伝導度25000 S/cm を達成した。

### (2) 電気伝導度、残留抵抗率測定方法

多層グラフェンの a-b 面方向の電気伝導度の測定は、多層グラフェンの品質を評価する上で良い指標と成る。本研究開発では多層グラフェンの電気伝導度の測定を4端子法、およびファン・デル・ポー法によって行った。これら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。ファン・デル・ポー測定法の詳細は文献（文献：（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）P170）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点に電極を形成し測定を行うことが出来る事であり、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。本発明においてはほぼ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。また、必要に応じて短冊状の試料を用いて4端子法によっても行った。測定は（株）東洋テクニカ製、比抵抗/DC & ACホール測定システム、ResiTest 8300 を用いて行った。

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は小さくなる。高品質多層グラフェン同士をさらに詳細に評価するにはその電気伝導度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。これは残留抵抗値の比が結晶内部の乱れを反映するからである。

電気抵抗 ( $\rho$ ) は格子の熱振動 ( $\rho_p$ ) と格子の周期性の乱れ ( $\rho_d$ ) 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出来る事になる。図 2. 4. 2-56 には本研究開発で用いた低温電気物性測定装置の写真を示した。本装置では 5K までの冷却が可能で、 $\sigma_{300K} / \sigma_{5K}$  の残留抵抗率比を測定する事が出来る。



図2. 4. 2-56 低温電気物性測定装置

### (3) 電気伝導度、残留抵抗率測定結果

多層グラフェンの a-b 面方向の電気伝導度の測定は、作製した数多くの多層グラフェン試料について実施したが、ここでは一例として、3300°C の極高温（我々の技術で到達し得る最高温度。ただし炉の劣化を伴うので処理時間は短時間（5 分）に限定される）で処理した多層グラフェンの電気伝導度特性について記載する。測定は 4 端子法、およびファン・デル・ポール法で行った。表 2. 4. 2-12 には 3300°C 処理した多層グラフェンの原料ポリイミドの厚さ、作製した多層グラフェン厚さ、多層グラフェン厚さと原料ポリイミドの厚さの比、シワによる距離補正の結果を示す。この結果から、原料ポリイミドが薄く、得られる多層グラフェン（MLG と表記）が薄い物ほど膜厚減少率が大きくなる事が分かる。

表2.4.2-12 3300°C処理した多層グラフェンの、原料厚さ、多層グラフェン厚さ、多層グラフェン厚さと原料PIの厚さの比、シワによる距離補正

試料 No	PI膜厚 (μm)	MLG膜厚 (μm)	MLG膜厚/PI膜厚 (%)	シワによる距離補正(倍)
A	2.75	0.9	33	1.10
B	4.2	1.4	33	1.10
C	7.5	2.7	36	1.07
D	7.5	3.6	51	1.06

図2.4.2-57には3300°C処理した多層グラフェンの実際の表面のシワの状況を示す。4端子法による測定結果は測定される電極間距離に比例する。従って、得られた電気伝導度の値は、電極間距離を正確に測定しその値によって補正する必要がある。我々は試料の断面SEM測定を行い、シワを考慮した正確な電極間距離を算出し、シワを考慮した距離と電極間が直線（全くシワが無い）であると仮定した場合の距離とを比較する事で補正を行なった。その結果を表2.4.2-13に示した。電極間距離はそれぞれの試料で異なるが、1.1倍～1.07倍の補正が必要である事が分かった。

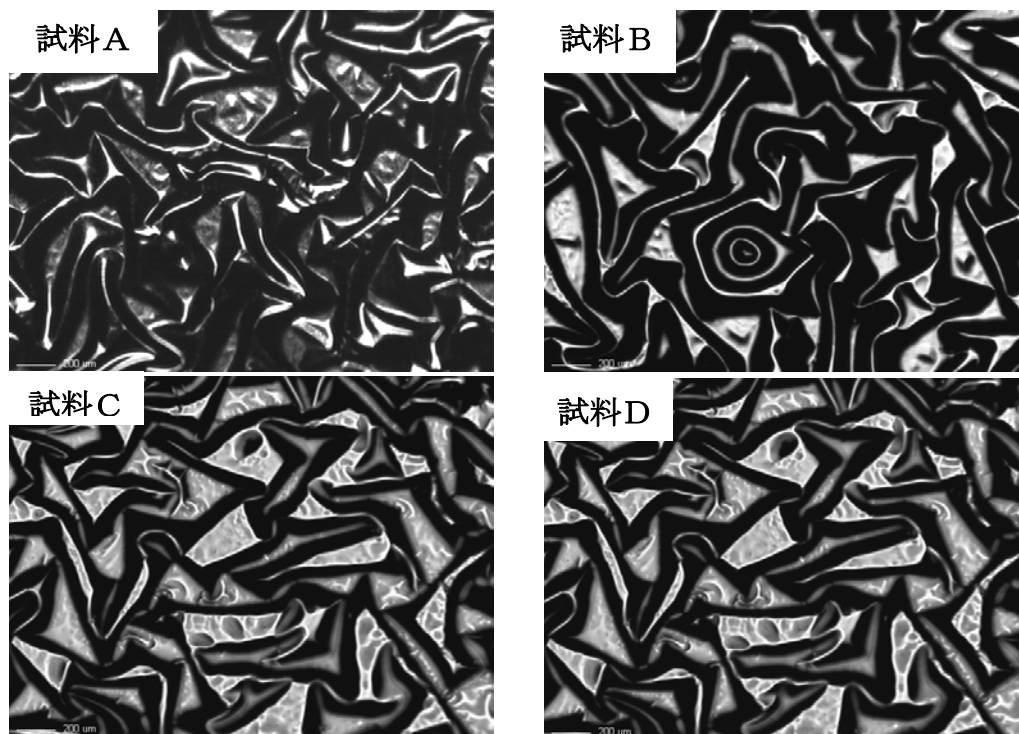


図2.4.2-57 3300°C処理したそれぞれの多層グラフェンの表面SEM写真。

表2. 4. 2-13 3300°C処理した多層グラフェンにおける電気伝導度。電極間距離が直線と仮定した場合とシワによる距離補正を行なった場合、および残留抵抗値率比。

	電気伝導度 (S/cm)	シワ補正を 考慮した電 気伝導度	$\rho_{300K}$ $\times 10^{-5}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$\rho_{5k}$ $\times 10^{-5}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	残留 抵抗率比
A	23200	25520	4. 31	1. 28	3. 37
B	23000	25300	4. 30	1. 26	3. 41
C	25700	27500	3. 91	1. 14	3. 43
C	25000	26500	4. 00	1. 10	3. 64

表2. 4. 2-14には3300°C処理した多層グラフェンにおける電極間距離が直線と仮定した時の電気伝導度、シワによる距離補正を行なった場合の電気伝導度、残留抵抗値率比を示す。試料C、Dでは電極間距離の補正を行なわなくても、25000 S/cmを越える電気伝導度値が実現されており、シワによる距離補正を行なうとその値は27500~26500 S/cmとなった。一方、試料A、Bでは電極間補正を行なわない場合にはその電気伝導度値は23000~23200 S/cmであったが、電極間距離の補正を行なう事によりその値は、25300~25520 S/cmになった。また、それぞれの試料の残留抵抗率比は3.37~3.64であり、これらの多層グラフェン試料が極めて高品質なグラファイト構造を持つ事が分かった。

図2. 4. 2-58には3300°C処理したそれぞれの多層グラフェンの断面SEM写真を示す。この結果からそれぞれの試料はいずれも非常にきれいなグラファイト層から構成されている事が分かった。この事は電気伝導度の値や残留抵抗率比の値が極めて大きい事と良く一致する。

以上の結果から、本研究開発の手法で開発された多層グラフェンのa-b面方向の電気伝導度の値は、従来知られた最高品質のグラファイト結晶の電気伝導度値である25000 S/cmを越える値であると結論した。

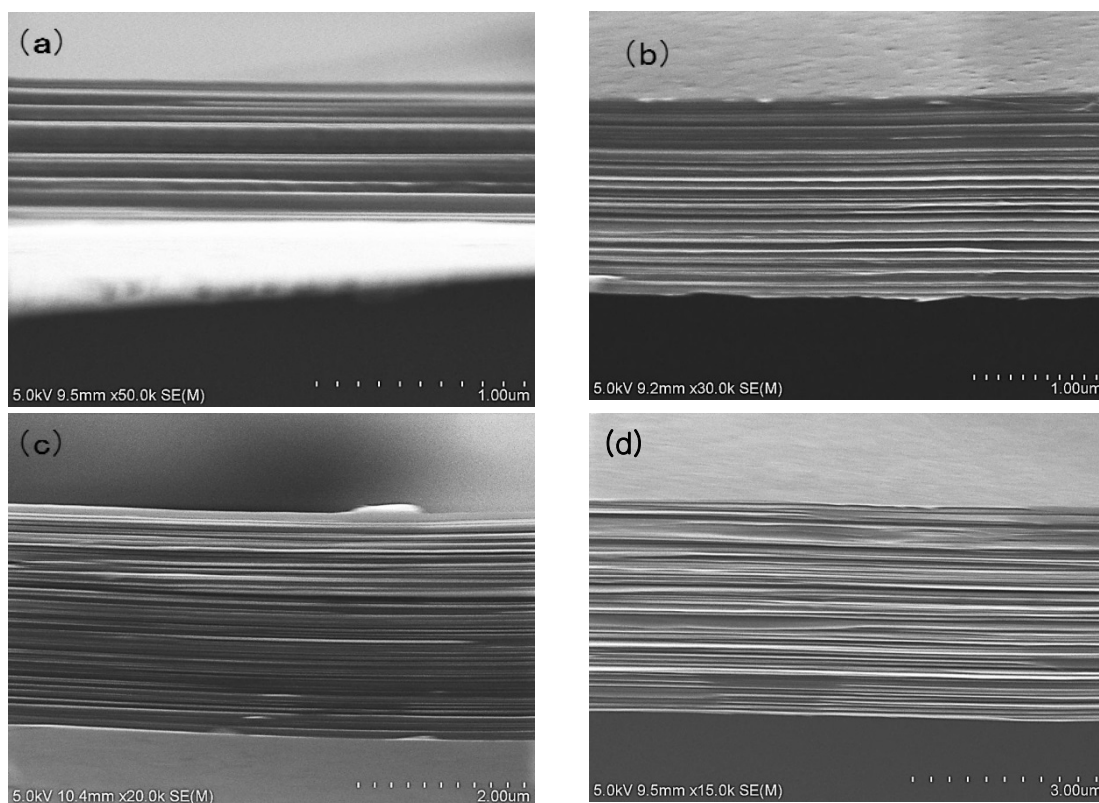


図2.4.2-58 3300°C処理した多層グラフェンの断面SEM写真。

## 2. 4. 2-4-3 キャリア移動度特性

### (1) 目標と成果の概要

キャリア移動度特性は多層グラフェンの最も魅力ある物性の一つであり、特に電気・電子特性を利用した応用展開を図る上で鍵となる重要な物性である。本技術開発においては、面方向のキャリア移動度特性に関して  $10,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  以上の特性を達成する事を目標とした。

高品質グラファイトにおける a-b 面方向のキャリア移動度特性は、①移動度が極めて大きく、その値は  $10000 \sim 14000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  である、②高品質グラファイトでは電子とホールがほぼ同数存在する (2キャリア系と呼ばれる)、という特徴がある。一般的なキャリア移動度測定方法は半導体におけるキャリア移動度測定法であるため、電子またはホールの何れかが多数キャリアであり、市販のキャリア移動度測定装置を用いて比較的簡単にその値を算出することができる。しかし、この測定方法は高品質グラファイトの様に電子とホールがほぼ同数存在し、しかもその値が極めて高い場合には適用できない事が知られている。高品質多層グラフェンのキャリア移動度を正確に測定するためには、精密な磁気抵抗効果の測定とコンピュータによる数値解析手法による計算が必要となる。そのため、本研究開発においては以下の様な取り組みを行い、多層グラフェンのキャリア移動度の測定を行った。以下に成果の概要について記載する。



平成26年度には、新たな数値解析手法を導入し、この方法を用いる事で2キャリア系において正確なキャリア移動度の測定が可能である事を検証した。

平成27年度には、精密な磁気抵抗効果測定装置を導入し、キャリア移動度測定を行い10,000 cm<sup>2</sup>/Vsの特性を達成した。

平成28年度には、多層グラフェンの高品質化による更なるキャリア移動度の向上、に取り組んだ。その結果、面積目標を達成した多層グラフェンの全領域でキャリア移動度目標値を達成できた。また並行して、多層グラフェンのイオンビーム加速器用途としての耐久性とキャリア移動度の相関を得ることで目標の妥当性を評価した。これらにより目標が多層グラフェンのデバイス作製において妥当である事を示した。

## (2) キャリア移動度特性の測定

図2.4.2-59には本技術開発で導入した磁気抵抗測定装置を示す。装置はLake Shore社製DSPガウスメータ、475型磁気抵抗測定装置である。また、(d)は測定用試料の写真である。実際の測定条件を表2.4.2-14に示した。

先に述べた様に、高品質グラファイトでは電子とホール数はほぼ同程度の数になる。従って、1キャリアモデルではキャリア移動度を求める事は出来ない。高品質グラファイトの移動度測定のため、文献(Matsumoto R, et al., *TANSO*, 2006, 209, 174-178)に記載の方法に従って計算を行い、キャリア移動度特性を算出した。

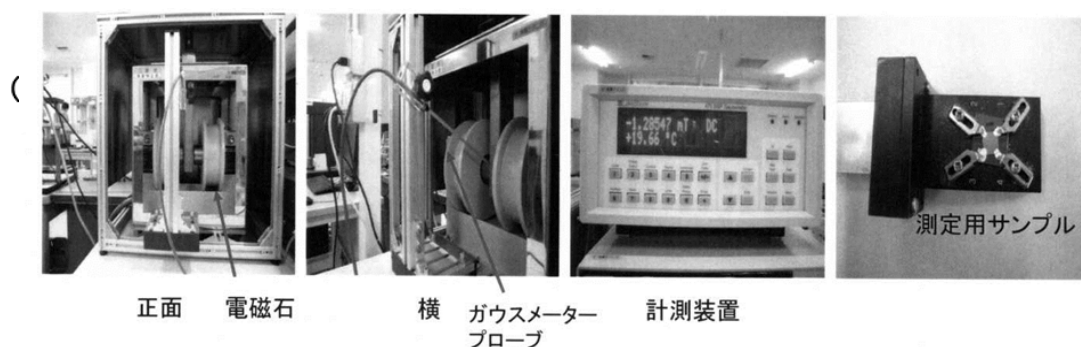


図 2.4.2-59 本技術開発で導入した磁気抵抗測定装置。装置はLake Shore社製、DSPガウスメータ、475型磁気抵抗測定装置である。(a)(b)はそれぞれ装置の正面、側面写真、(c)は測定装置、(d)は測定用試料。

表 2.4.2-14 磁気抵抗測定条件

### 磁気抵抗測定装置

Lake Shore社製  
DSPガウスメータ 475型

磁気抵抗測定条件	測定温度	300K
	開始点	0mT
	終了点	300mT
	ステップ	100mT
	印加電流	1.0e-02A



以下に用いた計算方法について述べる。

(キャリア移動度算出の方法)

この方法では、仮定1としてグラファイトのキャリア移動度は同じとする(式1)。

$$\bullet \mu_e = \mu_h \quad -(1)$$

次に、以下の式2~4に測定で得られた電気特性の数字を代入するという手法で計算を行う。

$$\bullet \sigma = e\mu(n_e + n_h) \quad -(2)$$

$$\bullet R_H = -\frac{1}{e} \cdot \frac{n_e - n_h}{(n_e + n_h)^2} \quad -(3)$$

$$\bullet \frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\mu^2 4n_e n_h}{(n_e + n_h)^2} \cdot B^2 \quad -(4)$$

実際の計算のために東京工芸大学 松本教授が開発されたNewton法による移動度解析ソフトを用いた。このソフトを用いて、電気特性測定により得られた電気伝導度、ホール係数、磁気抵抗率比の値を入力し、初期値として移動度 10000 cm<sup>2</sup>/Vs、ホール電子のキャリア濃度を 1 × 10<sup>18</sup>/cm<sup>3</sup>と入力した。その後、すべての値が正しくなる様に数値計算を繰り返すことにより、移動度、キャリア濃度を算出した。

図 2.4.2-60 には用いたソフトウェアの初期値と測定値入力後のコンピュータ画面を示す。また、図 2.4.2-61 には磁気抵抗測定結果の一例を示す。ここに示す様に、磁場が高くなるに従って磁気抵抗は増加し、この値からキャリア移動度を上記のNewton法によって算出する事ができた。

### (3) キャリア移動度特性測定結果

各種多層グラフェンの磁気抵抗特性を測定し、その結果から算出したキャリア移動度特性の値を、表 2.4.2-15 にまとめて示した。用いた原料ポリイミドの種類は、それぞれ組成の異なる3種類(a、b、c)のポリイミドであり、また、作製した多層グラフェンの厚さは、それぞれ 1.5 μm、0.8 μm、1.0 μm、2.7 μm 等である。これらの因子が移動度特性に与える影響については次項で述べるが、表 2.4.2-15 に示す様に 3200°C以上の温度で処理する事により、多くの試料で本研究開発の目標値である 10000 cm<sup>2</sup>/Vs 以上のキャリア移動度を実現する事が出来た。また、得られたキャリア移動度の最高値は 12200 cm<sup>2</sup>/Vs (a: 2.7 μm) であった。この事から、本研究開発におけるキャリア移動度目標値(10000 cm<sup>2</sup>/Vs 以上)を達成出来たと結論した。電子キャリア濃度とホールキャリア濃度については、やや電子キャリア濃度が高く出る傾向にあったが、ほぼ同程度の値となり、高品質グラファイトの特徴と良く一致していた。

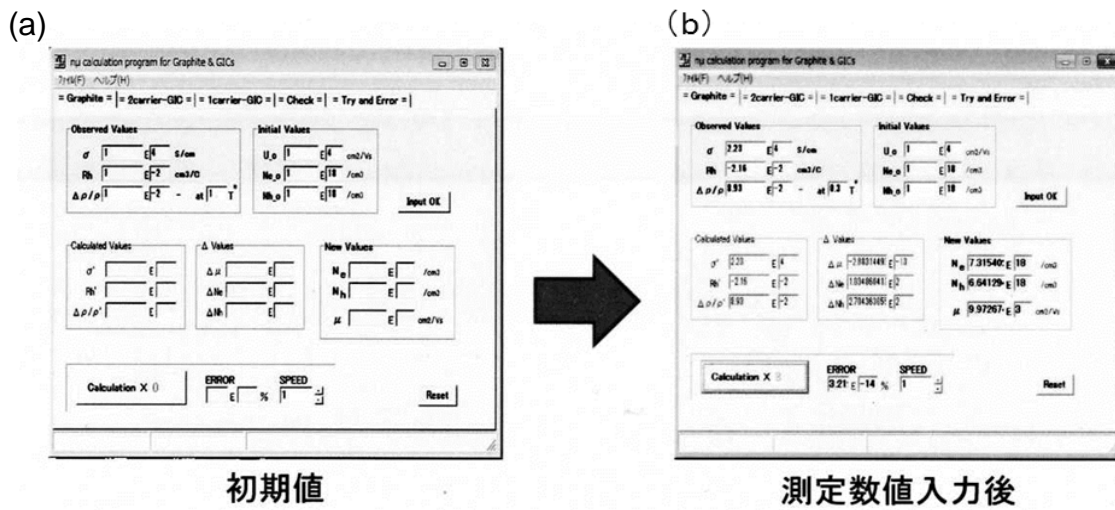
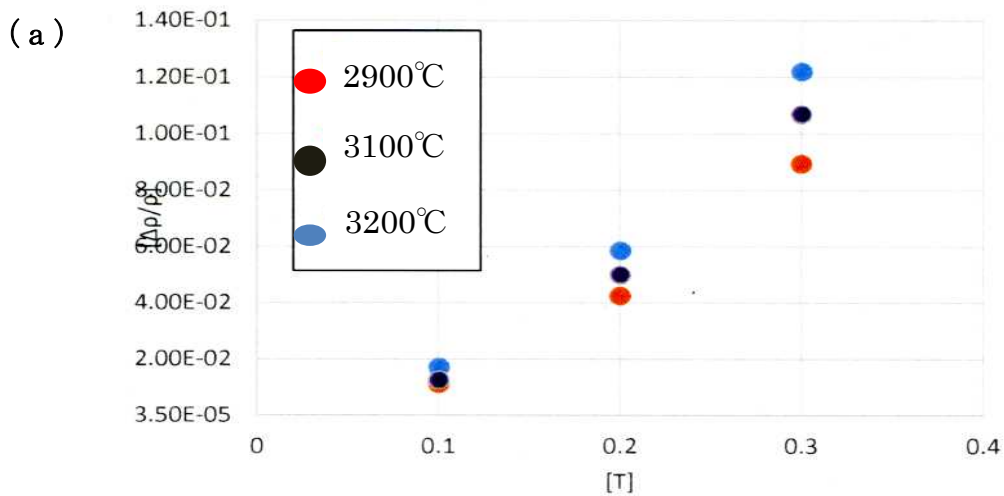


図 2.4.2-60 Newton 法によるキャリア移動度算出ソフトの画面。  
 (a) 初期値のコンピュータ画面、(b) 測定値入力後のコンピュータ画面



(b)

原料高分子	厚み (μm)	HTT (°C)	磁場 (T)		
			0.1	0.2	0.3
PMDA/ ODA	1.5	2900	1.71E-02	5.85E-02	1.22E-01
	1.4	3100	1.12E-02	4.24E-02	8.93E-02
	1.4	3200	1.25E-02	4.99E-02	1.07E-01

図 2.4.2-61 (a) 磁気抵抗測定結果の測定例、(b) 測定結果の例

表 2.4.2-15 各種多層グラフェンのキャリア移動度測定結果

高分子	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	HTT ( $^{\circ}\text{C}$ )	処理 回数	電子キャリア濃度 $N_e$ [ $1/\text{cm}^3$ ]	ホールキャリア濃度 $N_h$ [ $1/\text{cm}^3$ ]	移動度 $\mu$ [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]
b	1.5	2900	1	7.10E+18	5.76E+18	9.50E+03
	1.5	3100	1	7.32E+18	6.64E+18	9.97E+03
	1.4	3200	1	9.12E+18	7.64E+18	1.09E+04
	1.4	3300	1	7.06E+18	5.98E+18	1.17E+04
	2.3	2900	1	6.75E+18	5.54E+18	9.30E+03
c	0.8	2900	1	6.84E+18	5.61E+18	9.42E+04
	1.0	3200	1	6.90E+18	5.81E+18	1.16E+04
	1.0	3200	2	6.97E+18	5.99E+18	1.18E+04
	1.0	3200	3	6.98E+18	5.90E+18	1.20E+04
	0.8	3300	1	6.90E+18	5.80E+18	1.16E+04
	1.0	3300	1	7.18E+18	5.99E+18	1.16E+04
	0.9	3300	1	6.95E+18	5.87E+18	1.17E+04
a	2.6	2900	1	7.46E+18	6.03E+18	9.51E+03
	2.7	3200	1	7.26E+18	6.03E+18	1.19E+04
	2.7	3200	2	7.25E+18	6.05E+18	1.22E+04
	2.7	3200	3	7.32E+18	6.14E+18	1.21E+04
	2.7	3300	1	8.68E+18	5.74E+18	1.17E+04

#### (4) キャリア移動度特性へ影響する因子

多層グラフェンのキャリア移動度はどのような因子によって決定されているのか、について考察した。表 2.4.2-16 には最高処理温度の影響をまとめた。キャリア移動度特性に及ぼす最高処理温度の影響は非常に大きく、処理温度が高いほど移動度、キャリア濃度が高くなる。それぞれの多層グラフェン試料において  $10000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  以上の特性を実現するためには、 $2900^{\circ}\text{C}$  では不足で、 $3200^{\circ}\text{C}$  以上の処理温度が必要である。ただし、表 2.4.2-15 に示したように、処理温度を  $3200^{\circ}\text{C}$  から  $3300^{\circ}\text{C}$  へ変えてもキャリア移動度特性の向上効果はほとんど観察されなかった。電気伝導特性とは異なり、 $3300^{\circ}\text{C}$  で起こるグラファイトの分解による表面へのグラファイトの析出・沈殿などの要因であると考えられる。

表 2.4.2-16 キャリア移動度特性に及ぼす最高処理温度の影響

高分子	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	HTT ( $^{\circ}\text{C}$ )	処理 回数	電子キャリア濃度 $N_e$ [ $1/\text{cm}^3$ ]	ホールキャリア濃度 $N_h$ [ $1/\text{cm}^3$ ]	移動度 $\mu$ [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]
b	1.5	2900	1	7.10E+18	5.76E+18	9.50E+03
	1.4	3200	1	9.12E+18	7.64E+18	1.09E+04
c	0.8	2900	1	6.84E+18	5.61E+18	9.42E+04
	1.0	3200	1	6.90E+18	5.81E+18	1.16E+04
a	2.6	2900	1	7.46E+18	6.03E+18	9.51E+03
	2.7	3200	1	7.26E+18	6.03E+18	1.19E+04

3300 $^{\circ}\text{C}$ 処理の効果がほとんど見られ無かったことから、3200 $^{\circ}\text{C}$ での繰り返し処理の効果を検討した。表 2.4.2-17 には繰り返し熱処理を行った多層グラフェンのキャリア移動度特性を示す。繰り返し熱処理により、わずかにキャリア移動度特性の向上が認められたが、処理回数の影響はそれほど大きくなかった。

表 2.4.2-17 3200 $^{\circ}\text{C}$ での繰り返し熱処理を行った多層グラフェンのキャリア移動度

高分子	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	HTT ( $^{\circ}\text{C}$ )	処理 回数	電子キャリア濃度 $N_e$ [ $1/\text{cm}^3$ ]	ホールキャリア濃度 $N_h$ [ $1/\text{cm}^3$ ]	移動度 $\mu$ [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]
c	1.0	3200	1	6.90E+18	5.81E+18	1.16E+04
	1.0	3200	2	6.97E+18	5.99E+18	1.18E+04
	1.0	3200	3	6.98E+18	5.90E+18	1.20E+04
a	2.7	3200	1	7.26E+18	6.03E+18	1.19E+04
	2.7	3200	2	7.25E+18	6.05E+18	1.22E+04
	2.7	3200	3	7.32E+18	6.14E+18	1.21E+04

表 2.4.2-18 には多層グラフェンの厚さと移動度の関係を示した。厚さ 0.7  $\mu\text{m}$ 、1.4  $\mu\text{m}$ 、2.4  $\mu\text{m}$  の 3 種類の多層グラフェンのキャリア移動度、および結晶粒径の大きさを比較した。熱処理温度が高く成るに従い結晶粒径は大きくなり、結晶粒径の成長に従いキャリア移動度も大きくなる。しかしながら、この表に示す様に厚さの影響はあまり無いと考えられる。さらに、原料ポリイミドの種類による影響を検討したが、原料ポリイミドの種類による違いはほとんど観察されなかった。すなわち、キャリア移動度特性に与える最も大きな影響を与えるのは処理温度であり、処理温度の影響が大きい理由は、結晶粒径成長にあると考えられる。

表 2.4.2-18 同じ原料を用いた場合の多層グラフェンの厚さとキャリア移動度、結晶粒径の関係

処理温度 (°C)	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	結晶粒径 ( $\mu\text{m}$ )	移動度@0.3T ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )
2900	0.7	1.21	8.63E+03
3200	0.7	—	1.10E+04
2900	1.4	1.62	9.50E+03
3200	1.4	3.63	1.09E+04
2900	2.4	1.23	9.30E+03
3200	2.4	3.42	1.13E+04

### (5) キャリア移動度特性とドメインサイズ

高いキャリア移動度特性を得るためにはグラファイト化処理温度を高くする事が最も効果が大きく、処理温度はグラファイトの結晶性の向上（結晶粒径（ドメイン）の成長）に繋がっている。グラファイトを始めとする炭素材料の結晶性の評価は残留抵抗率比によって評価される事が多い。そのため、幾つかの試料について残留低効率比を測定した。測定結果を表 2.4.2-19 に示した。これは厚さの異なる同じポリイミド原料を 2900°C~3200°C の温度で処理して得られる多層グラフェンの測定結果である。残留低効率比は 3100°C 処理試料で 2.5 倍、3200°C 処理試料で 2.8~2.9 倍であった。次に原料の種類、および厚さの異なる試料を 3300°C でグラファイト化した試料についても残留抵抗値比を測定した。その結果、残留抵抗値比は 3.64~3.37 倍に増加する事が分かった。この様な結果から、処理温度が高くなる事が結晶性の向上に直接繋がっており、それがキャリア移動度の向上に寄与していると考えられる。そこで結晶性の向上とは具体的に何が向上している事を意味するのかを検討した。

SEMチャネリングコントラスト法を用いて多層グラフェン（グラファイト）の結晶粒径（ドメインサイズ）の測定を行った。その結果を図 2.4.2-62 に示した。

表 2.4.2-19 3100~3200℃処理して得られた厚さの異なる多層グラフェンの残留抵抗率比

Run	処理条件	厚み (μm)	残留抵抗率比
1	2900 °C, 10 min 3100 °C, 60 min	1.8	2.52
2	3100 °C, 60 min	2.1	2.55
3	2900 °C, 10 min 3100 °C, 60 min 3200 °C, 10 min	2.1	2.96
4	3100 °C, 60 min 3200 °C, 10 min	2.1	2.85

表 2.4.2-20 3300℃処理して得られた厚さの異なる多層グラフェンの残留低効率比 ( $\rho_{300K} / \rho_{5.0K}$ )

処理温度(°C)	厚み(μm)	残留抵抗率比
3300	0.9	3.37
3300	1.4	3.41
3300	2.7	3.43
3300	3.6	3.64

粘着テープを用いて多層グラフェン試料の表面を剥離して測定したものであり、SEM 写真の倍率はいずれも 5000 倍である。また、多層グラフェンの作製温度は 2900℃、および 2900℃処理試料をさらに 3200℃処理したものである。この測定結果から、グラファイト化の温度が高くなると顕著にドメインサイズが大きくなる事が分かる。この事から多層グラフェンにおける結晶性の向上とは、ドメインサイズの成長を意味していると考えられる。またドメインサイズの大きさは、厚さ 2.4 μm、1.4 μm の試料には差が無いが、0.7 μm の試料ではやや小さくなっている。この差が厚さによるものであるかどうかについては、さらなる検討が必要である。

さらに、詳しくキャリア移動度と結晶粒径の関係、結晶粒径の大きさと原料との関係、試料厚さとの関係を検討した。原料ポリイミドの種類、厚さを変えて 3300℃での多層グラフェン作製を行い、そのドメインサイズ観察を行なった。結果を図 2.4.2-63 に示す。

この結果から、いずれの多層グラフェン試料においても、3300℃の熱処理で結晶粒径はさらに大きくなる事が分かった。図 2.4.2-62 の写真倍率は 5000 倍であるのに対して、図 2.4.2-63 の倍率は 2000 倍であり、3300℃処理によりドメインサイズがさらに大きくなっている事は明らかである。得られた結果を表 2.4.2-21 にまとめて示した。結晶粒径の大きさはチャネリングコントラスト法の測定結果より結晶流粒の大きさを読み取り、その平均を算出したものである。この結果を以下にまとめた。

(1) 処理温度が移動度と結晶粒径に大きな影響を与える。処理温度が 2900℃→3200℃→

3300°Cと高くなるに従い、結晶粒径はおよそ2倍になり、キャリア移動度が向上する。

(2) 2900°C、3200°C、3300°Cで作製した多層グラフェンの断面SEM写真を測定したが、グラファイト層の乱れの違いは確認できなかった。この事からも結晶粒界がキャリア移動度に影響していると推測される。

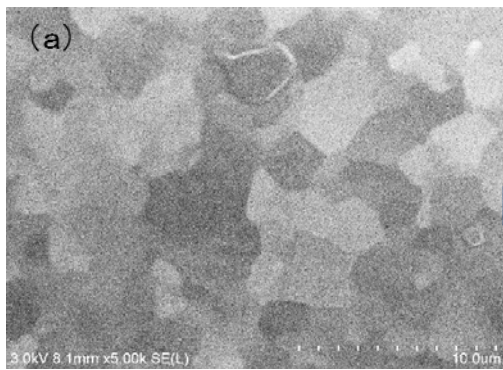
(3) キャリア移動度は処理温度が2900°Cから3200°Cに高くなる事で約1.2倍向上するが、3200°Cから3300°Cとなる事では1.05倍程度の向上に止まっていた。

(4) キャリア移動度特性が頭打ちになる理由は明確ではないが、3300°Cの超高温ではグラファイトの昇華、蒸発・分解が始まる極限の温度でもある。従って、ドメインサイズの成長と並行して昇華、蒸発・分解等の反応も起きていると考えられる。これらの反応はグラファイト結晶の結晶性の向上にはマイナスの要因となる。

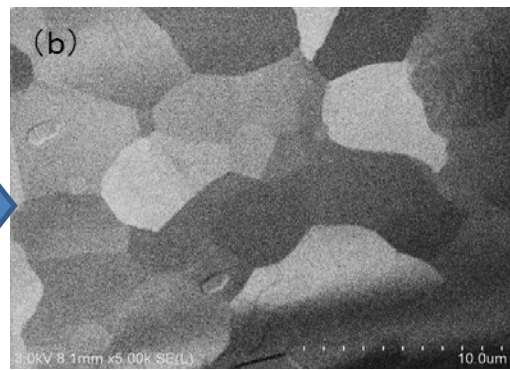
(5) 原料となるポリイミドの種類による結晶粒径の大きさやキャリア移動度の大きさに与える影響は小さい。

(6) 膜厚が薄いと粒径が小さくなる傾向がある。理由は明確ではないが、今後さらに薄い多層グラフェンを開発する際にはこの事は重要になると考えられる。

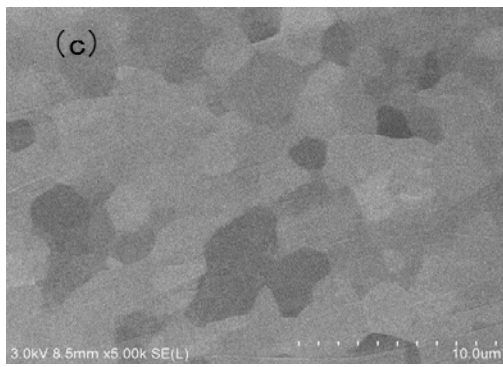




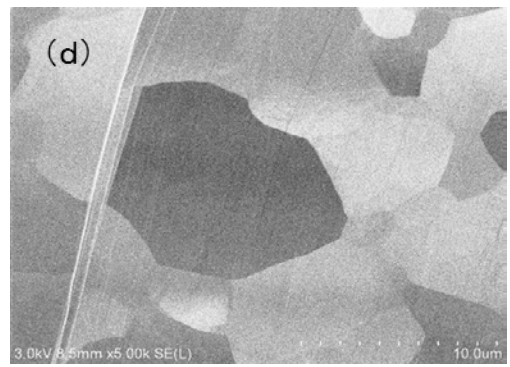
2900°C、グラファイト化  
膜厚：0.7 μm



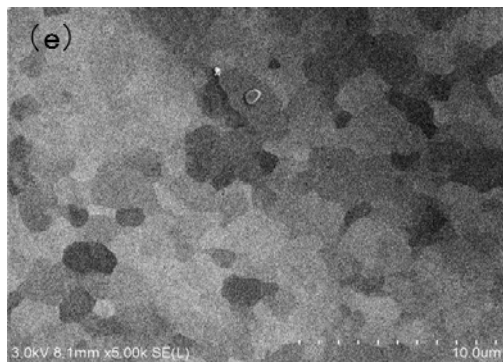
2900°C-3200°Cグラファイト化  
膜厚：0.7 μm



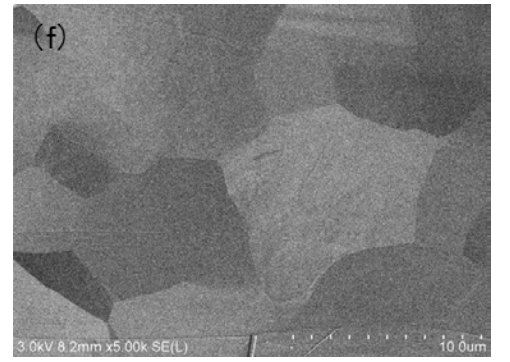
2900°C、グラファイト化  
膜厚：1.4 μm



2900°C-3200°C、グラファイト化  
膜厚：1.4 μm

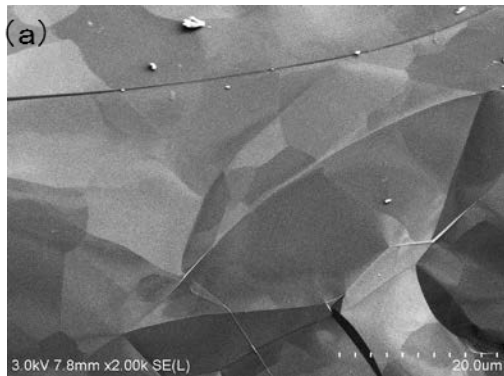


2900°C、グラファイト化  
膜厚：2.4 μm

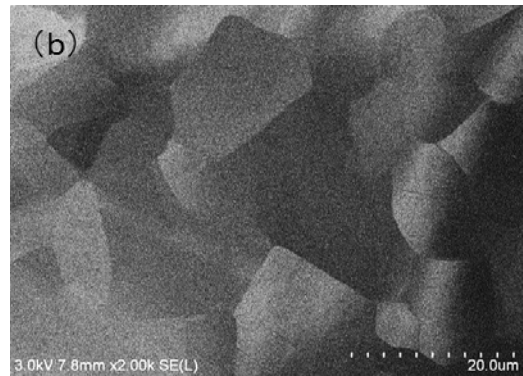


2900°C-3200°C、グラファイト化  
膜厚：2.4 μm

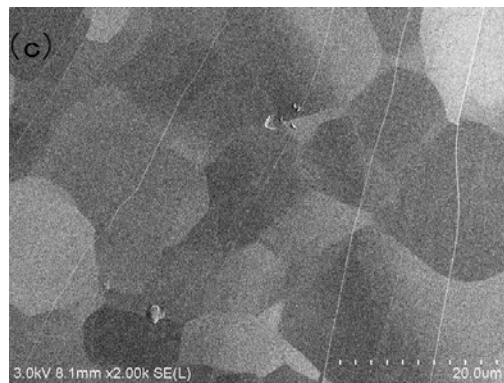
図 2.4.2-62 2900°C、および 3200°Cで作製した多層グラフェンのドメイン（チャネリングコントラスト法）。いずれも粘着テープを用いて試料表面を剥離して測定。測定倍率はいずれも5000倍。



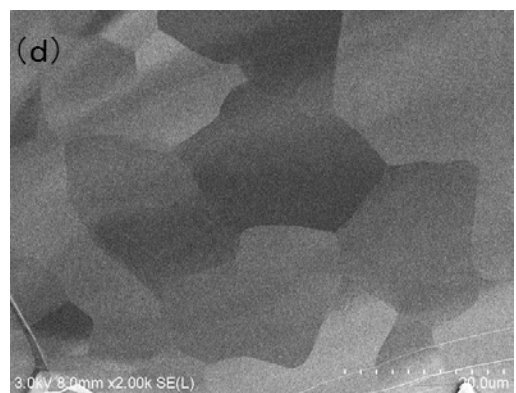
2900°C - 3300°C、グラファイト化  
膜厚 : 0.8  $\mu\text{m}$



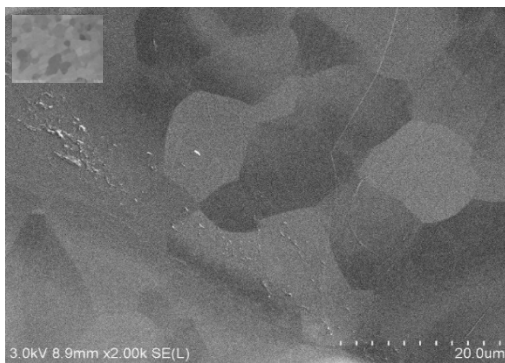
2900°C - 3300°C、グラファイト化  
膜厚 : 1.5  $\mu\text{m}$



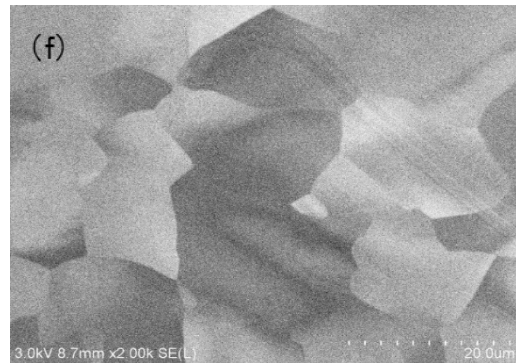
2900°C - 3300°C、グラファイト化  
膜厚 : 2.1  $\mu\text{m}$  原料AH



2900°C - 3300°C、グラファイト化  
膜厚 : 3.6  $\mu\text{m}$ 、原料AH



3300°C、グラファイト化、  
膜厚 : 1.0  $\mu\text{m}$ 、



3300°C黒鉛化  
膜厚 : 0.9  $\mu\text{m}$

図 2.4.2-63 3300°Cで作製した多層グラフェンのドメイン (チャネリングコントラスト法)。いずれも粘着テープを用いて試料の表面を剥離して測定。測定倍率はいずれも 2000 倍。

表 2.4.2-21 結晶粒径の測定結果とキャリア移動度

高分子	処理温度(°C)	膜厚(μm)	結晶粒径(μm)	移動度(cm <sup>2</sup> /Vs)
PMDA/ODA	2900	0.7	2.43	8.63E+03
	3200	0.7	3.37	1.10E+04
	2900	1.4	1.62	9.50E+03
	3200	1.4	3.63	1.09E+04
	2900	2.4	1.23	9.30E+03
	3200	2.4	3.42	1.13E+04
	3300	2.1	8.49	1.17E+04
	3300	3.6	7.86	1.16E+04
PDA(50)	3300	1.0	7.27	1.16E+04
PDA(75)	3300	0.9	8.77	1.17E+04
PMDA/ODA	3300	0.8	4.99	1.15E+04
	3300	1.5	8.31	1.14E+04
	3300	2.6	8.61	1.18E+04

#### (5) キャリア移動度特性のバラツキ

本プロジェクトの目標は工業材料としての多層グラフェンを開発する事である。そのためには、試料全体で高いキャリア移動度特性が実現でき、試料のどの部分でも同じ特性である事が要求される。そこで工業的に使用可能な最高温度である 3200°C 処理して、複数個所のキャリア移動度特性を測定した。作製した試料の写真を図 2.4.2-64 に示す。2 種類の試料のランダムに選んだ 10 個所のキャリア移動度を測定した。その結果、キャリア移動度の特性は極めて均一で（誤差：2~3%以内）、厚さ 0.7 μm の多層グラフェン(a)の平均移動度特性は 11000 cm<sup>2</sup>/Vs、厚さ 1.4 μm の多層グラフェン(b)の平均特性は 115000 cm<sup>2</sup>/Vs であった。これらの面積・厚さの試料で 3200°C の処理により、10000 cm<sup>2</sup>/Vs 以上のキャリア移動度特性が実現できた。

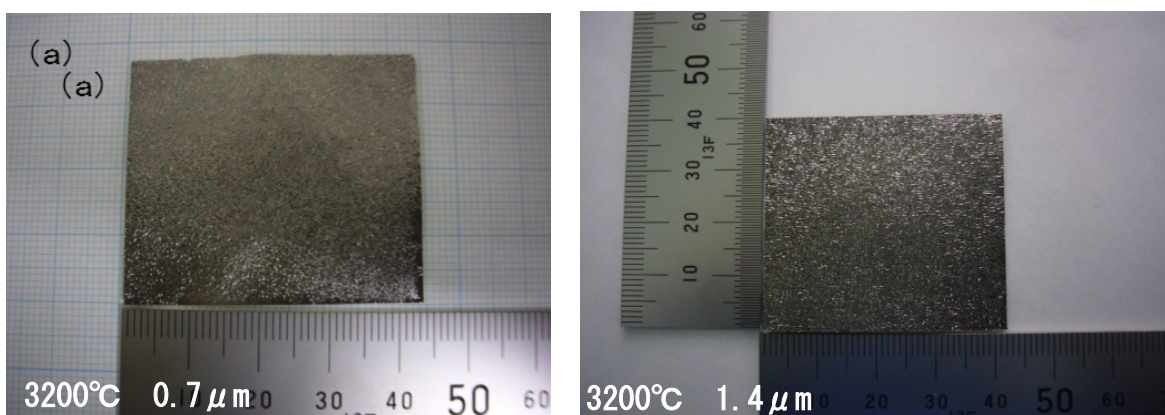


図 2.4.2-64 キャリア移動度特性と特性分布評価のために作製した多層グラフェン。(a)厚さ  $0.7 \mu\text{m}$  の多層グラフェン (面積:  $3.8 \times 4.3 \text{ cm}^2$ )、(b)厚さ  $1.4 \mu\text{m}$  の多層グラフェン (面積:  $4.0 \times 4.5 \text{ cm}^2$ )、いずれも  $\text{HTT} = 3200^\circ\text{C}$  で作製。

さらに我々は、工業的な観点から  $3000^\circ\text{C}$  処理でも  $10000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  以上の特性が実現できる様な条件を探索した。 $2.3 \mu\text{m}$  の厚さの多層グラフェンを  $3000^\circ\text{C}$  で作製し、キャリア移動度特性を測定した。その結果を表 2.4.2-22 に示す。この様な厚さ範囲の試料では  $3000^\circ\text{C}$  の処理 (2 回) により  $10000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  以上のキャリア移動度特性を実現できる事が分かった。

表 2.4.2-22  $3000^\circ\text{C}$  処理によるキャリア移動度特性

高分子	厚み ( $\mu\text{m}$ )	HTT ( $^\circ\text{C}$ )	処理回数	比抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	移動度 ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )
PMDA/ ODA	2.3	3000	1	$4.71\text{E}-05$	$9.90\text{E}+03$
	2.3	3000	2	$4.22\text{E}-05$	$1.05\text{E}+04$

以上の結果から本研究開発のキャリア移動度 (面積目標含む) 目標を達成出来たと結論した。さらに、得られた多層グラフェン試料をイオンビーム加速器用の荷電変換膜などとして試料提供した。従来、使用されてきた製品に比べて高い耐久性と優れた性能が確認され、目標 (キャリア移動度  $10,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  以上) の妥当性が確認された。

#### (6) 大面積試料のキャリア移動度特性

以上述べた様に、キャリア移動度については各厚さで本プロジェクトの目標である移動度特性  $1000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  を (小面積試料で) 達成する事ができた。しかしながら、本プロジェクトでは工業材料としての多層グラフェンの開発を目標としており、そのためにはさらに大面積の試料全体で目標のキャリア移動度特性値を満足する必要がある。

ここでは本プロジェクトで目標とした大面積試料全体でキャリア移動度特性を達成する事、を目標に検討を行った。プロジェクトの面積目標は  $A5$  以上 (厚さ:  $2 \sim 3 \mu\text{m}$ )、 $10 \times 10 \text{ cm}^2$  以上 (厚さ:  $1 \sim 2 \mu\text{m}$ )、 $2 \times 2 \text{ cm}^2$  以上 (厚さ:  $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ ) である。すでに述べた



様に超高温炉の形状（タンマン型である事）と焼成能力の関係で高温（3200℃）で大面積グラファイトを作製する事が難しい事が課題である。一方で上記の様に、キャリア移動度特性目標達成には3200℃での熱処理が好ましい事が分かっている。そのため図2.4.2-65に示すような大面積試料をタンマン炉で焼成するための工夫を行った。これは2900℃程度で作製した多層グラフェンを円筒状に巻きつけ、タンマン炉の円筒状ヒーターの中に置き、その状態で3200℃処理を行なうものである。焼成は黒鉛フェルトを芯として、その周りにグラファイト膜で挟んだ多層グラフェン膜を巻きつけて行なった。

図2.4.2-66にはタンマン炉で3200℃処理した多層グラフェンの写真を示す。(a)は厚さ2.6 μm、(b)は厚さ1.6 μmの多層グラフェンである。3200℃熱処理後の多層グラフェンはこれらの図に示す様に円筒状に巻かれた状態にある。この様な状態の多層グラフェンに対して、さらに2900℃で平坦化処理を行なった。平坦化処理後の試料を(c)、(d)に示す。この様な平坦化処理により目標の面積の多層グラフェンを得る事が出来た。なお、0.1 μm～1 μmの範囲の多層グラフェンについては、その面積目標が2×2 cm<sup>2</sup>であるので、この様な処理を行なう必要はない。

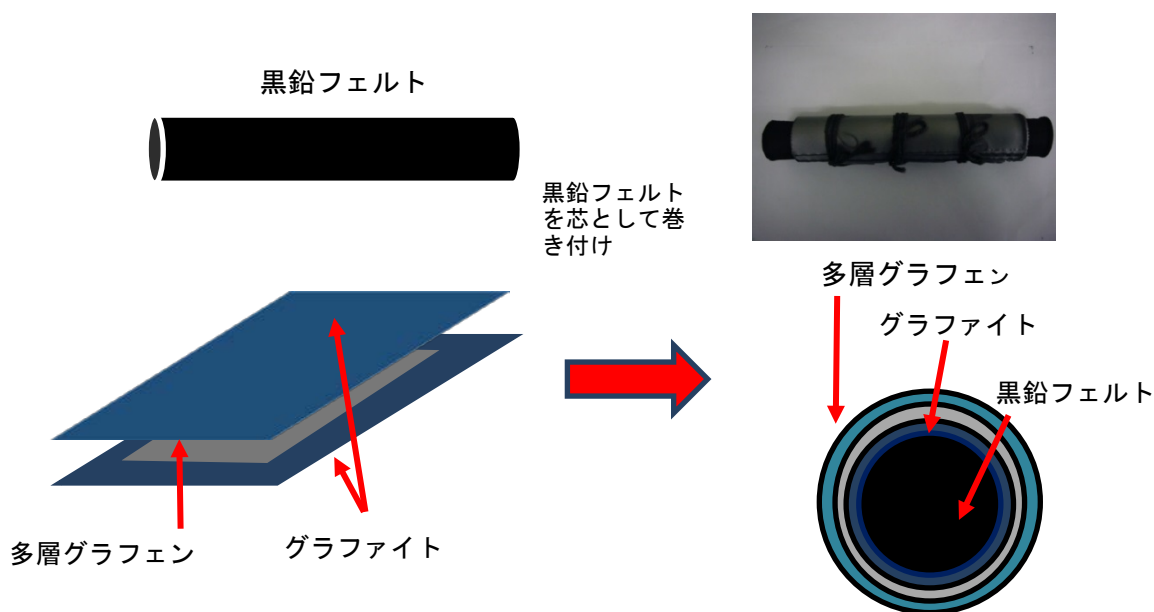


図2.4.2-65 大面積多層グラフェンをタンマン炉焼成するための工夫

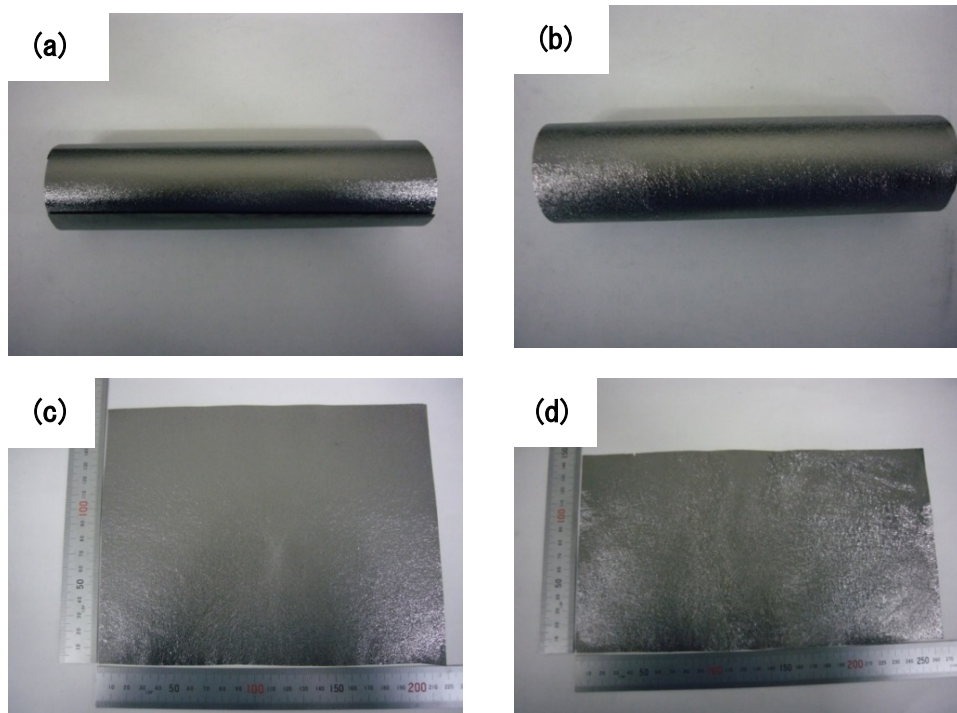


図2.4.2-66 タンマン炉で3200°C処理した多層グラフェン。(a)厚さ2.6  $\mu\text{m}$ 、(b)厚さ1.6  $\mu\text{m}$ 、(c)平坦化処理後の試料(a)、(d)平坦化処理後の試料(b)

表 2.4.2-23 には 3200°C で処理した大面積多層グラフェンのキャリア移動度特性、比抵抗値を示す。キャリア移動度特性は 3200°C で 20 分間処理した多層グラフェンについては、厚さ 2.6  $\mu\text{m}$ 、厚さ 1.6  $\mu\text{m}$  のいずれの多層グラフェンでも目標値である 10000  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  を上回る特性を実現する事が出来た。

表2.4.2-23 3200°C、5分処理した大面積多層グラフェンのキャリア移動度特性

膜厚 [ $\mu\text{m}$ ]	最高処理温度 [°C]	比抵抗値 [ $\Omega\text{cm}$ ]	電気伝導度 [S/cm]	電子キャリア 濃度 Ne[1/cm <sup>3</sup> ]	ホールキャリア 濃度 Nh[1/cm <sup>3</sup> ]	移動度 $\mu$ [cm <sup>2</sup> /Vs]
2.6	3200、5分 2900°C	4.59E-05	2.18E+04	7.40E+18	6.00E+18	1.01E+04
2.6	3200°C、20分 2900°C	4.38E-05	2.28E+04	7.47E+18	6.10E+18	1.05E+04
1.6	3200°C、5分 2900°C	4.57E-05	2.19E+04	7.69E+18	6.33E+18	9.74E+03
1.5	3200°C、20分 2900°C	4.69E-05	2.13E+04	7.10E+18	5.87E+18	1.02E+04

表 2.4.2-24 には 3200°C で 20 分間処理した厚さ 2.6  $\mu\text{m}$  の多層グラフェン膜の任意の複数個所のキャリア移動度特性を示す。また、表 2.4.2-25 には 3200°C で 20 分間処理した、

厚さ 1.5  $\mu\text{m}$  の多層グラフェン膜の複数個所のキャリア移動度特性を示す。この検討の結果、いずれの試料においてもキャリア移動度特性は測定個所によらず極めて均一である事が分かった。すなわち、大面積多層グラフェン試料において、そのすべての領域で極めて均一なキャリア移動度特性を実現する事ができた。この様な実験結果から、本研究開発プロジェクトにおける面積目標とキャリア移動度特性は両立して達成出来たと結論した。

表2.4.2-24 3200°C処理した大面積多層グラフェン（厚さ2.6  $\mu\text{m}$ ）の複数測定個所でのキャリア移動度特性

膜厚 [ $\mu\text{m}$ ]	測定 箇所	最高処理温度 [°C]	比抵抗値 [ $\Omega\text{cm}$ ]	電気伝導度 [S/cm]	電子キャリア 濃度 Ne[1/cm <sup>3</sup> ]	ホールキャリア 濃度 Nh[1/cm <sup>3</sup> ]	移動度 $\mu$ [cm <sup>2</sup> /Vs]
2.6	①	3200°C、20分 2900°C	4.35E-05	2.30E+04	7.53E+18	6.09E+18	1.05E+04
2.6	②	3200°C、20分 2900°C	4.32E-05	2.31E+04	7.62E+18	6.18E+18	1.05E+04
2.6	③	3200°C、20分 2900°C	4.43E-05	2.26E+04	7.47E+18	6.04E+18	1.04E+04
平均		3200°C、20分 2900°C	4.37E-05	2.29E+04	7.54E+18	6.10E+18	1.05E+04

表2.4.2-25 3200°C処理した大面積多層グラフェン（厚さ1.5  $\mu\text{m}$ ）の複数測定個所でのキャリア移動度特性

膜厚 [ $\mu\text{m}$ ]	測定 箇所	最高処理温度 [°C]	比抵抗値 [ $\Omega\text{cm}$ ]	電気伝導度 [S/cm]	電子キャリア 濃度 Ne[1/cm <sup>3</sup> ]	ホールキャリア 濃度 Nh[1/cm <sup>3</sup> ]	移動度 $\mu$ [cm <sup>2</sup> /Vs]
1.5	①	3200°C、20分 2900°C	4.59E-05	2.18E+04	7.39E+18	6.04E+18	1.01E+04
1.5	②	3200°C、20分 2900°C	4.55E-05	2.20E+04	7.60E+18	6.22E+18	9.93E+03
1.5	③	3200°C、20分 2900°C	4.60E-05	2.17E+04	7.29E+18	5.92E+18	1.02E+04
平均		3200°C、20分 2900°C	4.58E-05	2.18E+04	7.43E+18	6.06E+18	1.01E+04



## 2. 4. 2-4-4 熱伝導度特性

### (1) 熱伝導度特性目標と検討結果

グラファイトの a-b 面方向の熱伝導度は極めて高く、従来、理想的な（理論計算上の）グラファイトの熱伝導度は 1950 W/mK と報告されている。（文献 1 : P. G. Klemens, et al., Carbon 32, 735(1994)、文献 2 : P. G. Klemens, et al., J. Wide Bandgap Materials, 7(4), 332(2000)）これに対して我々は本研究開発プロジェクトにおける熱伝導度の目標値を 2000 W/mK に設定した。理論値を超える様な値を設定した理由は、すでに先のプロジェクト（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/ナノ炭素材料の応用基盤技術開発/グラフェン基盤研究開発/高性能フレキシブルグラフェン部材研究開発）において、周期加熱法、およびレーザーフラッシュ法によって熱拡散率測定を行った結果、いくつかの多層グラフェンにおいて熱伝導度 2000 W/mK を実現する可能性を示す事が出来たためである。しかしながら、この目標値は理想的なグラファイトの理論値を超える様な極めて挑戦的な値である事は明らかである。また、以下にのべる様に、極めて薄くて熱拡散率の大きな試料の測定技術が、まだ世の中に存在しない事も大きな課題であった。従って、本研究開発における熱伝導度の目標は、多層グラフェンにおいて理論値を超える様な高熱伝導度特性を実現できる可能性を示す事にある。

その様な背景から、まず本プロジェクトにおいては、薄くて高い熱伝導特性を持つ材料の精密な測定技術の確立を目指した。そのため平成26年度には、大気圧下と真空下での比較測定や熱損失が無視できない場合の測定値の補正法を検討し、熱物性測定値の精度を向上させた。

平成27年度には、表面熱損失の影響を小さくするために真空下での測定が可能になるように改良した熱拡散率測定装置を用いて、0.1  $\mu\text{m}$ ~3.0  $\mu\text{m}$  の範囲の厚さの試料の熱拡散率測定を行った。この検討によって、0.9  $\mu\text{m}$  以上の厚さの高品質多層グラフェンにおいては目標の熱拡散率 (2000 W/mK) が達成された。しかしながら、この時点で 0.5  $\mu\text{m}$  より薄い多層グラフェンでは目的の熱拡散率値は未達成であった。これは測定法の問題のみでなく多層グラフェンの本質的問題である可能性もある。さらに、現在の技術ではこの様な超薄膜の比熱容量や密度を正確に測定する事が不可能であり、熱拡散率から正確な熱伝導度を算出出来ない、と言う課題も明らかになった。

平成28年度には、前年の検討を踏まえ 0.5  $\mu\text{m}$  以下の試料についてさらに精密な熱拡散率測定を行った。その結果 0.5  $\mu\text{m}$  以下の厚さの多層グラフェンについても、熱拡散率の値で  $1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$  を越える値が測定された。この値は、少なくとも 0.5  $\mu\text{m}$  以下の厚さの多層グラフェンについても目標とする熱伝導度の値に極めて近い数値が達成された事を意味する。

### (2) 周期加熱法による熱拡散率測定

市販の熱拡散率測定装置は、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。そのため、産業技術総合研究所において新たに熱物性測定技術開発に取り組んだ。ここではまず、周期加熱放射測温法の測定技術の概要とその結果について記載する。周期加熱法は原理的にはその測定値が試料の厚さには依存しないと考えられる方法である。

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。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 3 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(2)式となる。

$$T_r = \bar{T}_r \sin\left(2\pi ft - \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha}} r\right) + \bar{T}_r \quad (2)$$

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、(3)式で表される位相  $\theta$  のずれが生じる。

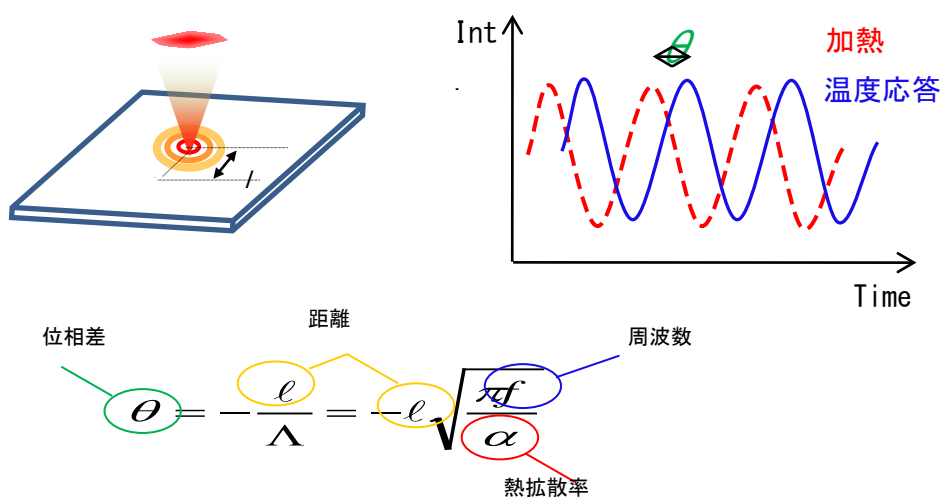


図 2.4.2-67 周期加熱法の原理

$$\theta = -\sqrt{\frac{\pi f}{\alpha}} r \quad (3)$$

(3)式より $\theta$ を測定すれば、熱拡散率 $\alpha$ 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 $\alpha$ を算出する。図2.4.2-67には周期加熱法の原理を示す。

図2.4.2-68には多層グラフェンの熱拡散率測定の様子を示す。1辺が数cm程度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ーで点状加熱した。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。

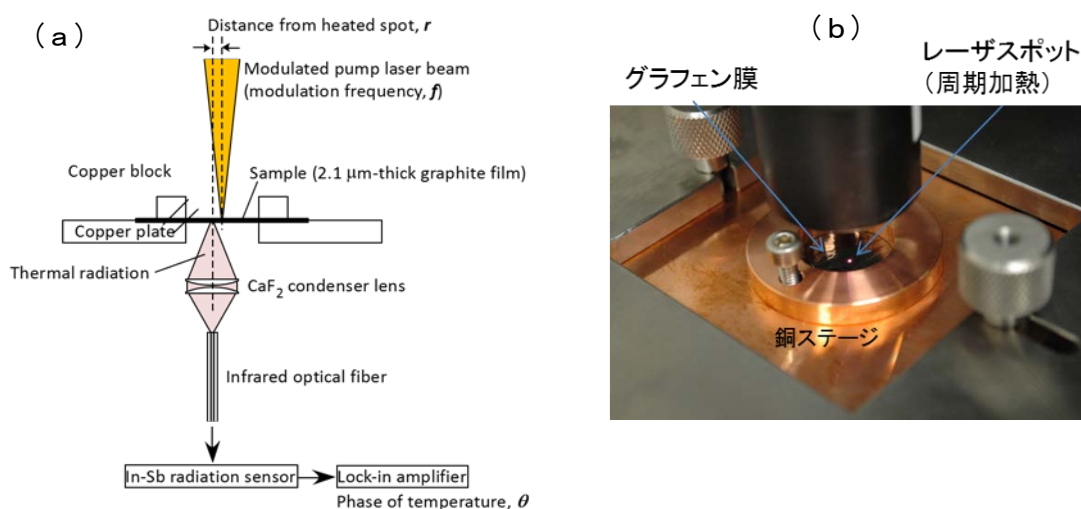


図2.4.2-68 (a) 周期加熱法測温の構成図、(b) 装置中の多層グラフェン

図2.4.2-68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の一例である。横軸は加熱点からの距離、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。また周波数が高くなるほど傾きが急峻になる。式(3)を用いてこのデータの熱拡散率を解析した結果、測定された拡散率には周波数依存性が見られたが、周波数が高いほど一定値となった。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事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。幾つかの試料で得られた熱拡散率は、 $1.0\sim 1.1 \times 10^{-3}\ \text{m}^2/\text{s}$  (標準偏差  $0.03 \times 10^{-3}\ \text{m}^2/\text{s}$ ) であった。一方で、試料によりデータばらつきや周波数依存性はまちまちであり、計測技術面からは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、安定化することが必要である事が分かった。

### (3) 周期加熱法による熱拡散率測定装置の改良と測定

先の検討からより確実な結果を得るためには、周波数依存性、距離依存性が健全な範囲

のデータを選択する必要がある、縦軸 $\theta$ 、横軸 $l$ または $\sqrt{f}$ のプロットで直線性がある領域の傾きから熱拡散率を算出する事が必要である事が分かった。また、測定時の懸念事項として、試料温度が上昇（光照射が連続的）する、試料が小さいと端の影響が出る、熱損失の影響が考えられる。しかしながら、これらを生データから判断するのはほぼ不可能であり、測定距離・周波数依存性と算出された熱拡散率の傾向から判断するしかない。

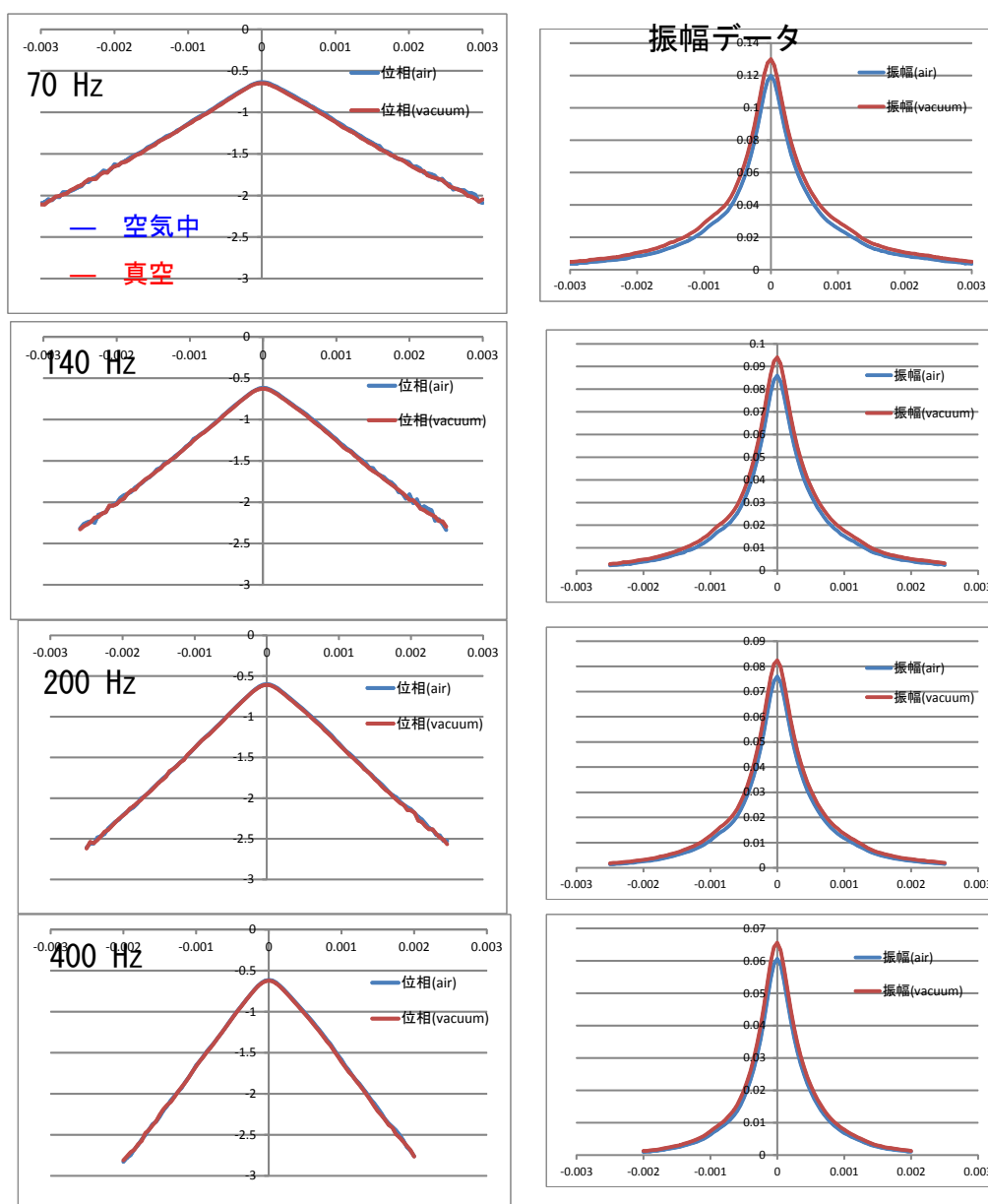


図 2.4.2-69 2800°Cで作製した多層グラフェンの真空中、大気中での熱拡散率測定データ

そこで、外界への熱伝達の遮断を改良する方法として、真空中で測定を行える様に装置改良する事とした。これは、高熱伝導率（熱拡散率）になると大気への熱移動の影響があるとの考察による。すなわち、温度上昇は小、温度分布は均質化し、輻射の影響は小さく

なる方向であり、さらに、熱伝導率の差 ( $N_2: 0.03 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) との差が開くほど、大気への熱浸透は無視できる方向であり、さらに薄くなることで、(表面積/体積)が増えることによると考えられる事による。ただし、改良の目的が、サンプル周囲の大気の熱容量を下げる事にあるのでロータリー程度の真空度でよいと言う事になる。 $(10^5 \text{ Pa} \Rightarrow < 10 \text{ Pa})$  この様な考察から、小型ロータリーポンプ (到達圧力  $9.3 \text{ Pa}$ ) を使用して真空中で測定が出来るように装置を改良した。改良量した装置の真空度は未測定であるが、小型ロータリーポンプを使用している事か到達真空度は  $100 \text{ Pa}$  オーダーと推定した。この真空度は大気圧の  $1/100$  となり、空気への熱損失は無視できる事になる。 $2800^\circ\text{C}$  で作製した多層グラフェンの熱拡散率測定結果を図 2.4.2-69 に示す。測定は  $70 \sim 400 \text{ Hz}$ 、加熱は  $50 \sim 120 \text{ mW}$ 、大気圧で測定後、そのまま真空引きし同一の加熱設定で測定したものである。その結果真空中と大気中での熱伝導率に及ぼす影響は極めて小さい事が分かった。

図 2.4.2-70 には熱拡散率測定結果を示す。大気中での測定結果に比べて真空中での測定の方がやや大きな熱拡散率を示したが、その差異はあまり大きくなかった。また、真空中、大気中いずれの測定においても依然として周波数の依存性は存在していることが分かった、従って多層グラフェンにおいて測定周波数の違いにより熱拡散率の値に違いがでる理由は大気中への熱拡散では無いと判断できる。

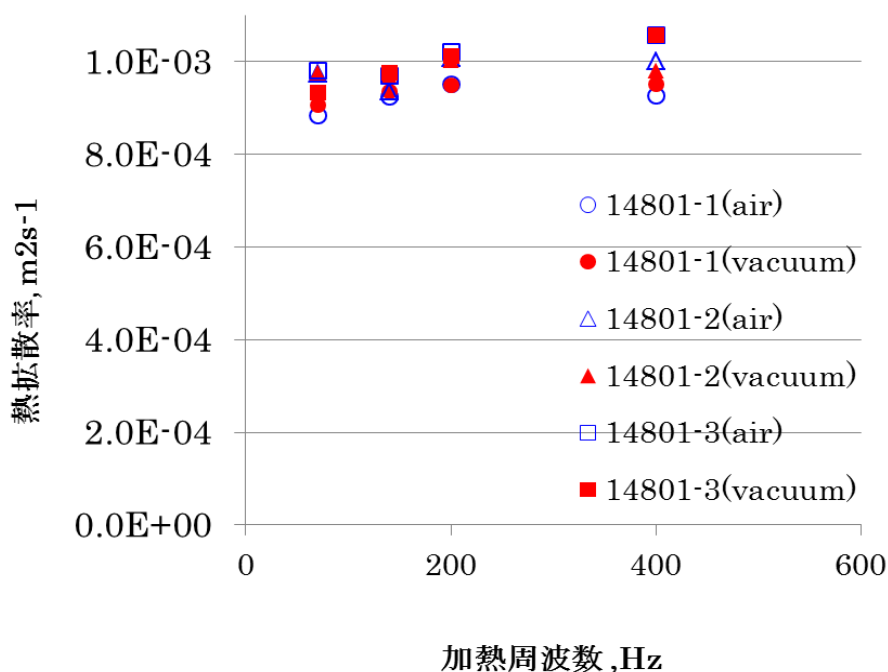


図 2.4.2-70 大気中、および真空中における熱拡散率測定結果

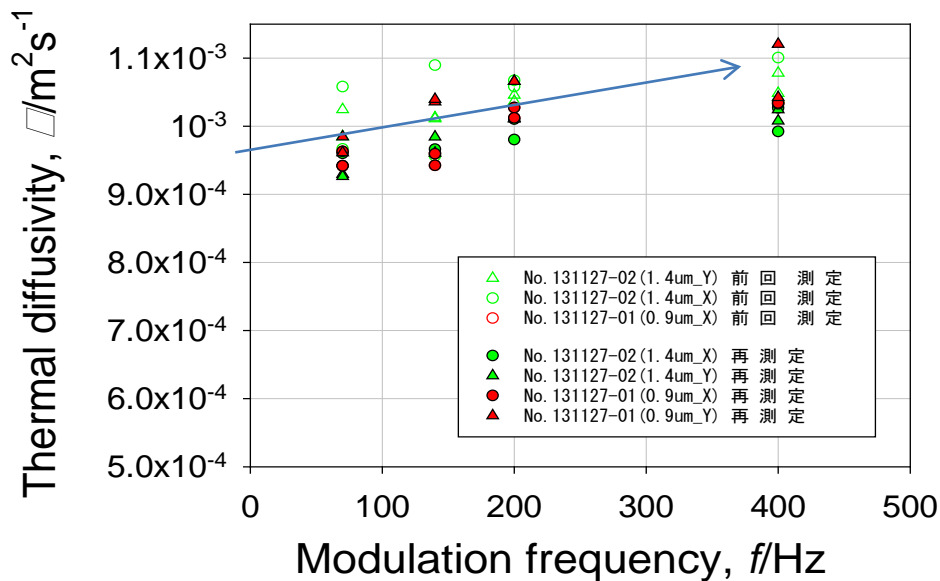


図 2.4.2-71 および真空中における各種多層グラフェンの熱拡散率測定結果

図 2.4.2-71 には真空中における各種多層グラフェンの熱拡散率測定結果を示す。この結果は熱拡散率の測定結果として  $1.0 \sim 1.1 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{S}$  程度の熱拡散率値が再現性良く観察される事を示している。

ここで測定された熱拡散率はシワの多い試料であり、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。後述する様に、シワにより測定距離は平均 5~7%増加する。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、実際に測定された熱拡散率である  $1.1 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$  は  $1.2 \sim 1.3 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$  であることが推定される。

#### (4) パルス加熱法による熱拡散率の測定

周期加熱法と並行してパルス加熱法を検討した。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。レーザフラッシュ法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レーザー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し、試料の厚さ方向の熱拡散率を求める手法であり、一般的に厚さ数 mm 程度の試料の測定に用いられる。

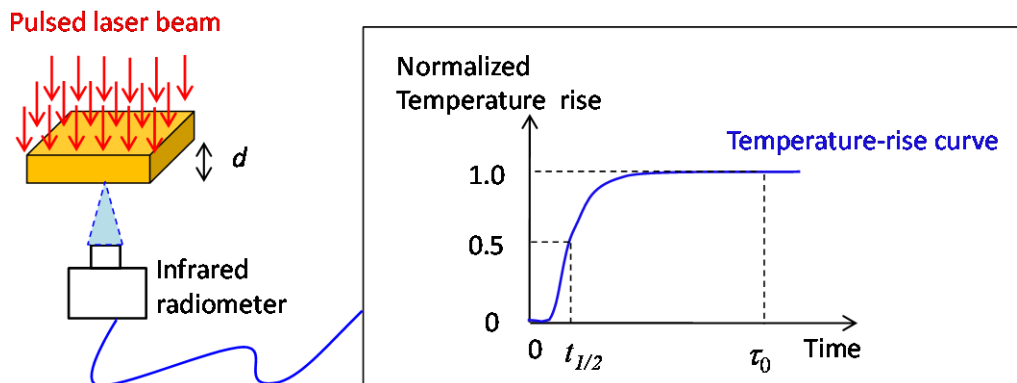


図2.4.2-72 (レーザ)フラッシュ法の原理

図2.4.2-72には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  $\tau_0$ ）を求め、次式から熱拡散率  $\alpha$  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。

$$\alpha = d^2 / \tau_0 = 0.1388 \times (d^2 / t_{1/2})$$

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、 $1.0 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s} \sim 1.0 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$  である。一方、推測されているグラフェンの熱伝導率  $2000 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  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。従って、 $1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$  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・確実性について確認する必要がある。そのため、グラフェンシートを積み重ねたグラファイト板および市販の高配向性グラファイト（HOPG）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 程度であり、本研究で用いた測定装置ではハーフタイムの下限は 2 ms 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 2 ms で測定する場合の試料厚さは、前述の式から、約 4.2 mm 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 4.2 mm 以上である必要がある。



図 2. 4. 2-73 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 2-3 mm 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試料で測定した。



図2. 4. 2-73 測定したグラファイト板

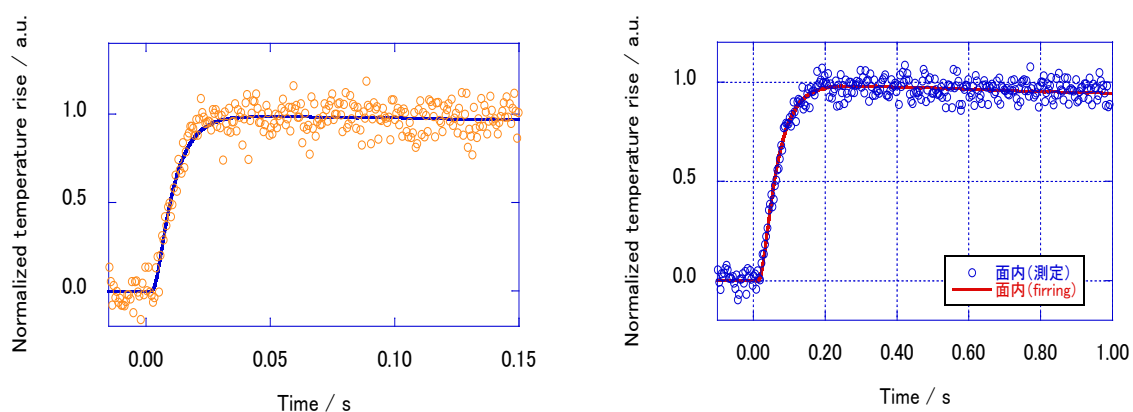


図2. 4. 2-74 グラファイト板の温度上昇曲線。(a)厚さ方向、(b)面内方向

図 2. 4. 2-74 に観測された温度上昇曲線を示す。温度上昇曲線は一般的な材料と同等に良好な信号である。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ため、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、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。すなわち多層グラフェンを積み重ねて作製したブロックの熱拡散率は HOPG の測定値を 1.2 倍以上回る事が分かった。

### (5) パルス加熱法の改善と多層グラフェン熱拡散率の測定

パルス加熱法は前述のように試料の厚さ方向の熱拡散率測定に用いられる。この方法を面内方向へ応用するための検討を行った。図2.4.2-75にはレーザーフラッシュ法を面内方向の熱拡散率測定に用いるための原理を示す。今回用いた装置はその仕様上、ハーフタイムを  $t_{1/2} \geq 2\text{ms}$  とする必要がある。その様な要件から、必要な試料の厚さを見積もった。その結果、熱拡散率  $1.2 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$  (2000 W/m·K 相当) の場合 :  $d \geq 4.2 \text{ mm}$ 、熱拡散率  $1.0 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$  (100 W/m·K 相当) の場合 :  $d \geq 1.2 \text{ mm}$ 、熱拡散率  $5.0 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$  (50 W/m·K 相当) の場合 :  $d = 0.8 \text{ mm}$  と計算された。

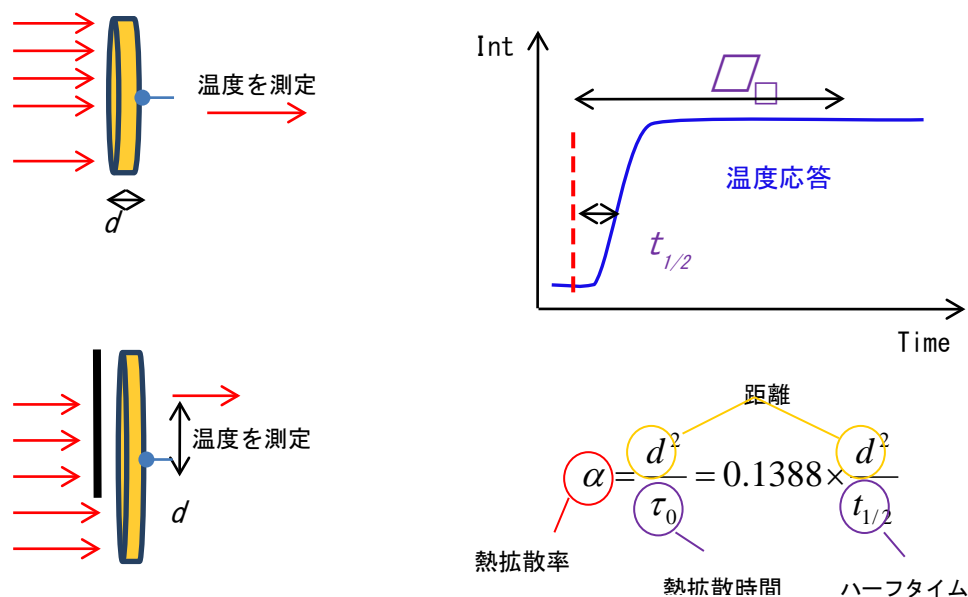


図2.4.2-75 レーザーフラッシュ法を面内方向の熱拡散測定に用いるための原理

この計算からより薄い試料の測定のために、試料のハンドリングを考慮した測定方法を検討した。その結果透明基板に挟んで測定する方法を考案した。具体的には

- パルス加熱側 : 石英 厚さ 1.0 mm
- 検出器側 :  $\text{CaF}_2$  厚さ 2.0 mm である。

この方法で約  $5 \times 35 \text{ mm}$  短冊 (20 mm 厚) のテスト測定を行った。その結果、温度上昇曲線には熱損失・歪みがあり、温度上昇曲線の形と歪みは距離に依存する事、熱拡散率の測定結果は  $9.6 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$  であった。こ検出信号がブロードであったが、これは透明基板への熱損失の問題、あるいは検出器の焦点の問題であろうと考えた。

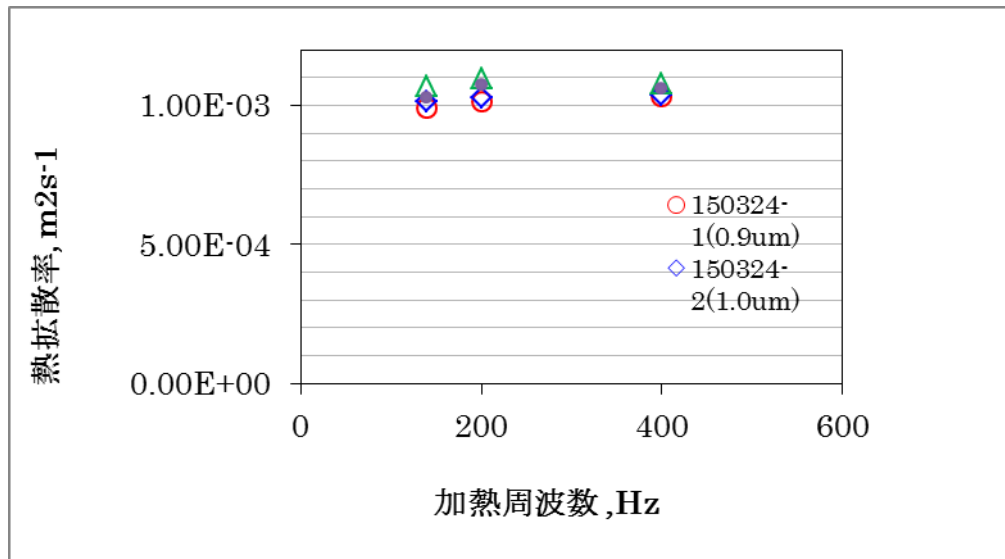


図 2.4.2-76 厚さ 0.9  $\mu\text{m}$ 、1.0  $\mu\text{m}$  の多層グラフェンの熱拡散率測定結果

次に、より明確な信号を得るために、高さを調整した透明基板の試料ホルダを試行した。さらに、試料の厚さを制御をおこない、レーザ照射位置と検出器の位置関係の最適条件を検討した。その結果±約 5 mm 範囲の位置で妥当な信号を確認する事ができた。この様なレーザーフラッシュ法による高熱伝導性薄膜の膜面方向の熱拡散率測定は従来例がなく、新しい方法として今後展開して行く予定である。

#### (6) 厚さ 0.9 $\mu\text{m}$ ~3 $\mu\text{m}$ の多層グラフェンの熱拡散率

厚さ 3  $\mu\text{m}$ ~0.9  $\mu\text{m}$  の範囲の多層グラフェンの熱伝導度を周期加熱法およびパルス加熱法によって測定した。測定結果は測定方法により異なり、周期加熱方式では測定装置により、 $1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ ~ $1.2 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$  の範囲にばらついていた。図 2.4.2-76 には厚さ 0.9  $\mu\text{m}$ 、1.0  $\mu\text{m}$  の多層グラフェンの熱拡散率測定結果を示す。この範囲の熱拡散率においても  $1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$  を越える高い熱拡散率の値が得られた。また、測定においては異なる周波数依存性も観察された。図 2.4.2-77 には 200 Hz で測定した場合の各種厚さの多層グラフェンの熱拡散率を示す。測定結果は、厚さ 1  $\mu\text{m}$ 、4 点 : 0.9、1.0、1.8、2.8  $\mu\text{m}$  であり、一部は 3200°C 焼成 × 3 回の処理試料である。どのサンプルも熱拡散率の値は  $1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$  を越えており、厚さ 2.8  $\mu\text{m}$  サンプルについては  $1.1 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$  となった。

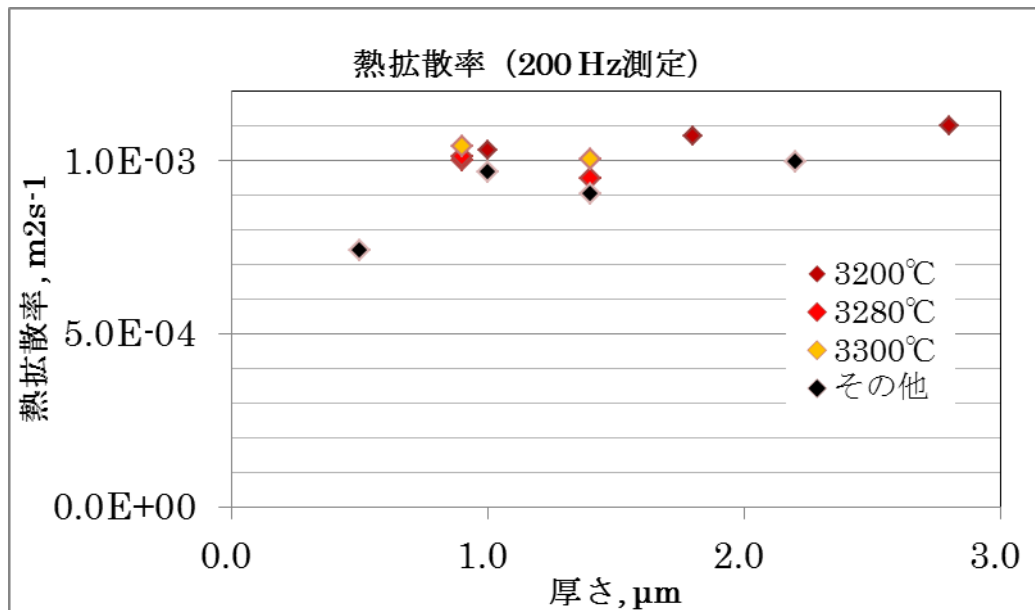


図 2.4.2-77 周波数 200 Hz で測定した厚さの異なる多層グラフェンの熱拡散率の値

この結果は 200 Hz の場合の結果であるが、さらに、一般的に周波数が高くなるに従い熱拡散率の値は大きくなる傾向にある。これは本測定において、試料が薄い事による放熱の影響があるためと考えられる。また、すでに述べた様に試料のシワにより距離を短く見積もっている事の影響も考えられる。図 2.4.2-78 には各種多層グラフェンの表面シワを示す。シワの影響を見積もるために SEM を用いて断面測定を行いシワの無い状態と比較した結果、測定距離は平均 5~7% 程度増加する事が分かった。この事を考慮すると測定値は  $1.05 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s} \sim 1.26 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$  の範囲となる。

一方、(5) で述べた様に多層グラフェンを積層したブロックのパルス加熱法により測定では熱拡散率の値は  $1.2 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$  であった。この試料では薄い事による放熱の影響や試料のシワによる影響は無いと考えられ、薄い多層グラフェンの放熱の影響を見積もる場合の参考となる。

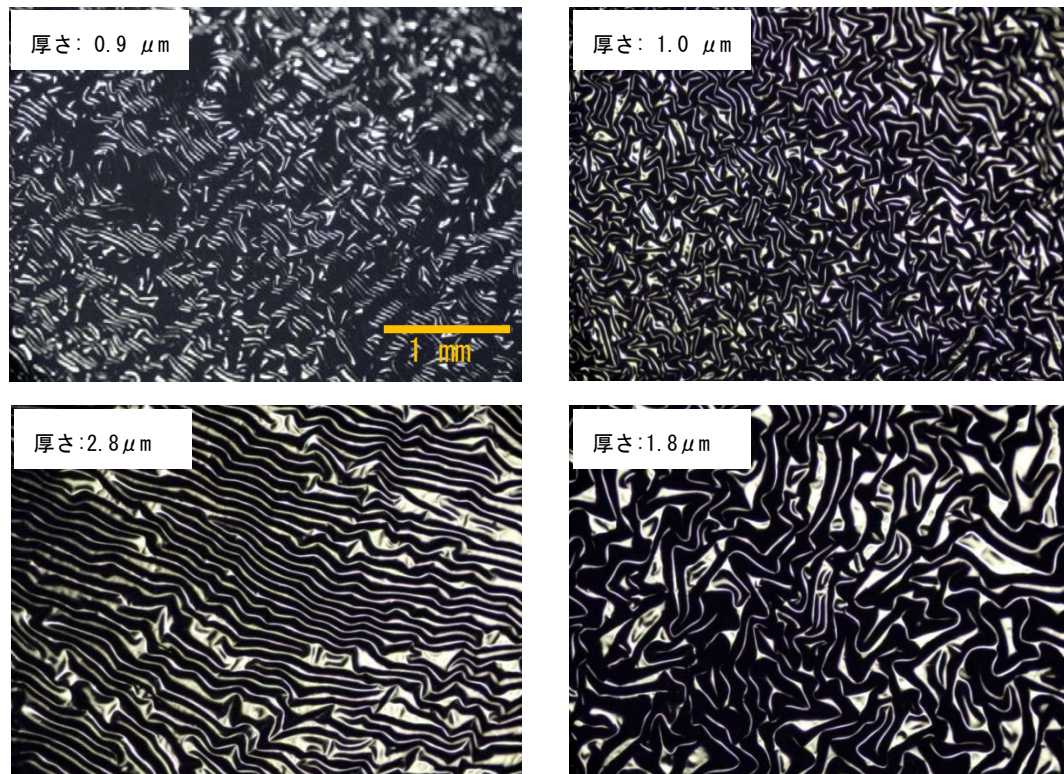


図2.4.2-78 厚さの異なる多層グラフェンの表面シワ

さらに、熱拡散率から熱伝導率を計算するには、測定される物質の密度と比熱容量を計算する必要がある。しかしながら、きわめて薄い多層グラフェンの密度と比熱容量を正確に測定する事は極めて難しい。その測定に取り組んだが、測定誤差が大きく熱伝導度の算出に与える影響が大きすぎると結論した。そのため、本研究開発では密度と比熱容量の値として一般的に知られているHOPGの測定値を用いる事とした。計算に用いた値は比熱容量: $7.4 \times 10^2$  [J/(kg·K)]、密度: $2.25 \times 10^3$  [kg/m<sup>3</sup>]である。ここで使用した比熱容量値は室温での値であるが、比熱容量値は使用温度によっても大きく異なり温度が高くなるとその値が増加する事が知られている。したがって、ここで用いた値は熱拡散率から熱伝導度を計算するための値としては厳しく評価した値である。

以上述べた、①周期加熱法の場合の放熱（多層グラフェンが薄い事による）の影響、②放熱が影響していると考えられる周波数の影響、③多層グラフェンのシワによる周期加熱における距離の影響、④パルス加熱によるブロック測定結果を考慮し、さらに厳しく見積もった比熱容量と密度の値を用いたとしても、熱拡散率の値として $1.2 \times 10^{-3}$  m<sup>2</sup>/sが達成されたとすると、その熱伝導率は2000 W/mKとなる。以上の議論から、0.9~3 μmの範囲の厚さの多層グラフェンについて、面方向の熱伝導度2000 W/mK以上を達成できたと結論した。なお、厚さ方向の熱伝導度5 W/mKの目標に対しては、パルス加熱法による厚さ方向の測定から5~7 W/mKの値が達成されている。



## 2. 4. 2-4-5 厚さ 0.5 $\mu\text{m}$ 以下の多層グラフェンの電気・熱物性

BBLとPBOから作製される膜厚が1  $\mu\text{m}$ 以下の多層グラフェンについて、2.4.2-3-9、2.4.2-3-10、2.4.2-3-11においてその作製と結晶性評価を記述した。それらの項で述べた様に、外形寸法としてはcmのオーダーであっても膜厚が数10～数100 nmという超薄膜であるために、フィルム自体の皺の影響がみられる可能性があり、物性の面からも十分に見極めておく必要がある。高結晶性および高配向性の黒鉛フィルムの品質の指標としては電気伝導度や磁気抵抗率による評価が知られており、ここでは電気伝導度(抵抗率)を四端子法によって評価した結果と熱拡散率の評価結果について、特に厚さ0.5  $\mu\text{m}$ 以下の多層グラフェンを中心に述べる。なお、熱拡散率は周期加熱法によって評価したものである。

図2.4.2-79はBBLおよびPBO前駆体から調製した水平配向組織多層グラフェンの直流四端子法による室温電気伝導度の熱処理温度依存性を示している。BBLの場合において、高温処理で試料ごとのばらつきが大きく現れているが、100 nm前後の薄膜を試片として用いたために、200 nm前後のPBO原料膜の場合より皺の影響を受けたと考えられる。どちらの前駆体によっても、室温電気伝導度は熱処理温度に伴って単調増加しており、製造技術の項目で示した結晶成長の様子を反映している。すなわち、より高温処理で結晶成長が進んだ試料で電気伝導度が大きくなり、3000 $^{\circ}\text{C}$ 処理では20000 S/cmを超える高い室温電気伝導度が観察された。

ここで示した多層グラフェンの電気伝導性は黒鉛結晶の性質を反映しており、そのバンド構造はバンドギャップの無い半金属であり、2キャリアモデルで記述される。しかし、そのような理想的なバンド構造は高配向性黒鉛フィルムにおいても黒鉛化度の最も進んだ場合に相当する事が知られており、乱層構造炭素から前黒鉛化段階(pre-graphitization)を経て黒鉛構造に至る間に大きく変化し、その様子は試料の電気伝導度(あるいは電気抵抗率)の測定温度依存性に現れる事も知られている。

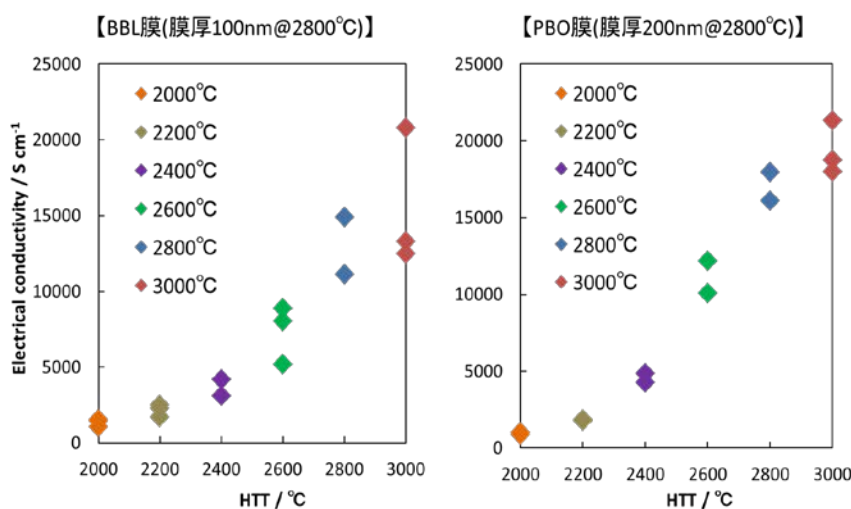


図2.4.2-79 BBLおよびPBOから調製した水平配向組織多層グラフェンの直流四端子法による室温電気伝導度の熱処理温度依存性

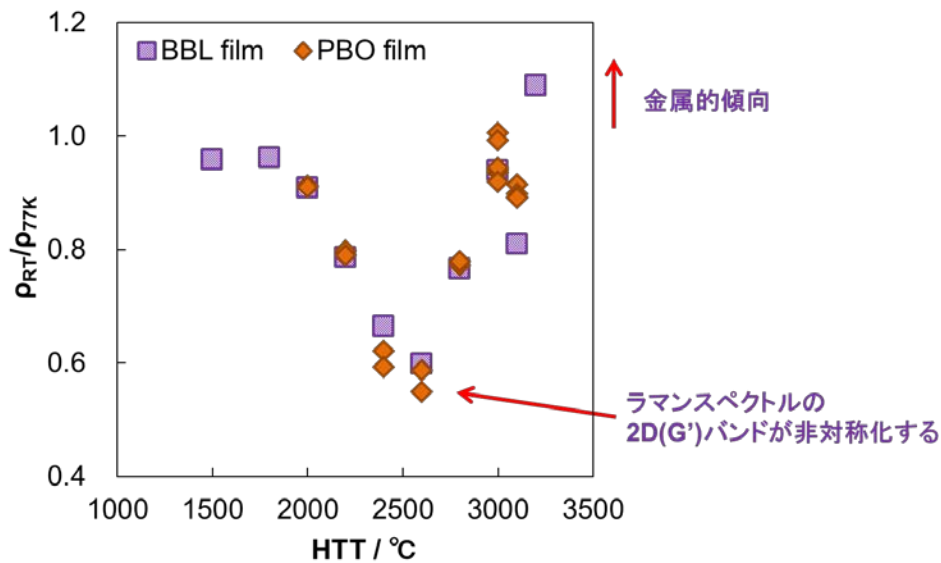


図2.4.2-80 BBLおよびPBOから調製した水平配向組織多層グラフェンの室温と液体窒素温度での電気抵抗率比の熱処理温度依存性。

図2.4.2-80は熱処理温度の異なる多層グラフェン試料の室温抵抗率と液体窒素温度(77K)の抵抗率の比( $\rho_{RT}/\rho_{77K}$ )を熱処理温度に対してプロットした図である。室温と液体ヘリウム温度(4.2K)の抵抗率の比は残留抵抗率比(RRR: residual resistivity ratio)として黒鉛材料の品質の指標として知られているが、室温と77Kの抵抗率比もフィルム試料の品質を反映する指標となり得る事がカプトンからの高配向高結晶性黒鉛フィルムにおける研究などで明らかにされている。図2.4.2-80から明らかとなっており、 $\rho_{RT}/\rho_{77K}$ は熱処理温度に対して2600°C付近に極小を持つ特異な変化を示しており、その挙動はBBLおよびPBO原料の水平配向組織で完全に合致している。極小値を示す2600°C処理試料は、ラマン散乱スペクトルで2Dバンドが非対称化し、黒鉛の特徴を示す温度に相当している。またラマン散乱ではその直前の2400°C試料で2Dバンドの強度低下と半値幅の増加が観察されており、SEM観察ではECC像が観察可能となる温度でもある。従って、2400-2600°Cの間で3次元規則性を持つ微細な黒鉛結晶が発生し、それ以上の高温処理で $\rho_{RT}/\rho_{77K}$ 比が上昇してゆく過程は黒鉛結晶の成長を反映していると考えられる。なお、電気抵抗率の測定温度依存性が真に金属的になる(半金属的バンド構造の完成)には3000°C以上の高温処理が必要な事も示された。



多層グラフェンの応用として、TIMや微小部分の熱拡散は最も期待される分野であり、そのために熱拡散率を周期加熱法によって評価した。図 2.4.2-81 はHTT=2800°Cで約200 nmの膜厚となる条件で作製したPBO前駆体膜について、熱拡散率の熱処理温度依存性を示した図であるが、熱処理温度に対して単調に増加する傾向が示された。先述の電気伝導率は、結晶成長と共にキャリアの散乱要因となる結晶粒界や欠陥が減少することによって向上すると考えられている。熱拡散率については、その伝導機構はフォノンによることが知られているが、やはり結晶性の向上に強く依存していることが明らかとなった。

図2.4.2-82は、PBO膜の成膜条件の選択により、最終生成物である多層グラフェンの膜厚を広い範囲で制御した試料について熱拡散率をプロットした図である。色の異なるプロットは熱処理温度を反映しており、膜厚200 nmの試料は図2.4.2-81の各点を含んで広い範囲の熱拡散率を示している。X線回折で200 nm 以下の場合に配向度の乱れが示唆されたことをうけて、1 μm 程度の範囲まで比較を行ったが、膜厚と熱拡散率の相関は顕著ではない事が示された。200 nmと比較して厚膜の方が若干大きな熱拡散率を示し、560 nm 試料 (HTT=3100°C) で $1 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$  のオーダーに達した。BBLおよびPBO原料とした場合の最も良好な電気伝導率と熱拡散率を示した。結果を表2.4.2-26にまとめて示した。

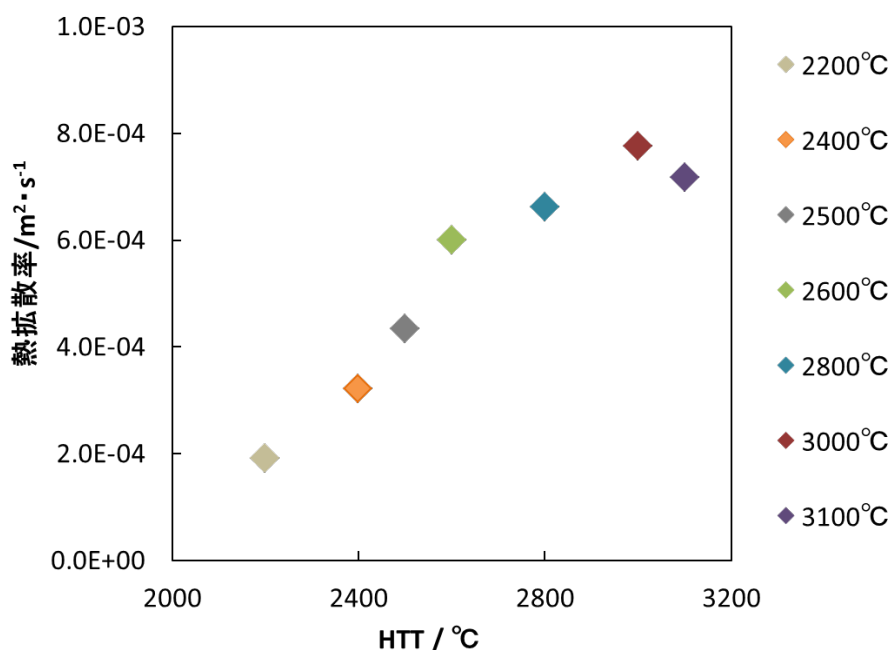


図2.4.2-81 PBOから調製した水平配向組織多層グラフェンの熱拡散率の熱処理温度依存性

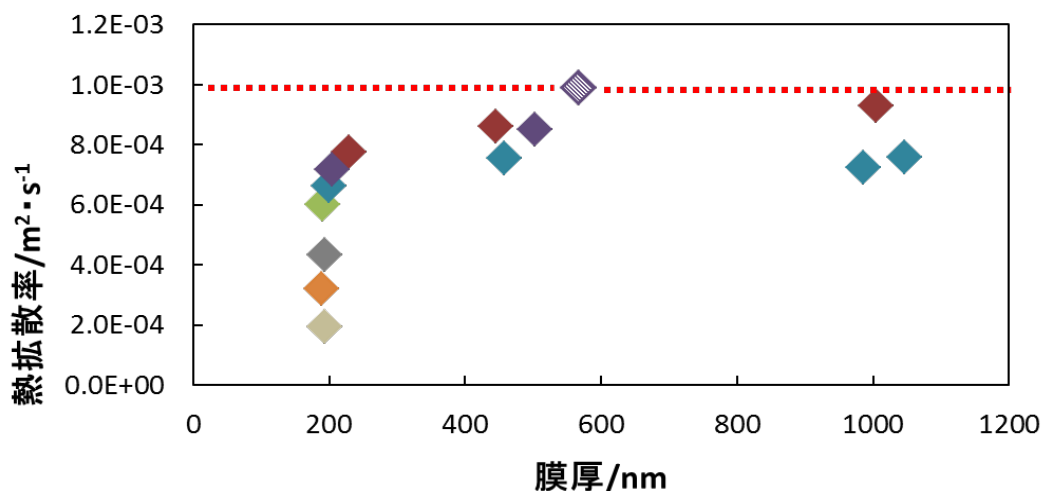


図2.4.2-82 PBOから調製した膜厚の異なる水平配向組織多層グラフェンの熱拡散率 (200 nmのプロットは異なる熱処理温度を含む)

表2.4.2-26 BBLおよびPBOから調製した水平配向組織多層グラフェンの室温電気伝導度と熱拡散率

◎ BBL膜

膜厚 <sup>※</sup>	$\rho$ [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]	$\sigma$ [S/cm]	$\rho$ AVE [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]	$\sigma$ AVE [S/cm]	熱拡散率 <sup>※2</sup> [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]
447nm (253~484nm)	4.06E-05 (2.30~4.40E-05)	24608 (22727~43478)			9.24.E-04

◎ PBO膜

膜厚 <sup>※</sup>	$\rho$ [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]	$\sigma$ [S/cm]	$\rho$ AVE [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]	$\sigma$ AVE [S/cm]	熱拡散率 <sup>※2</sup> [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]
566nm (509~637nm)	3.66E-05 (3.29~4.12E-05)	27311 (24267~30369)	3.99E-05	25308	1.02.E-03
	4.60E-05 (4.13~5.17E-05)	21758 (19333~24194)			
	3.72E-05 (3.35~4.19E-05)	26855 (23861~29862)			

2.4.2-6 プロジェクト終了後の実用化への取り組み

本プロジェクトでは、(株)カネカで事業化(製造・販売)しているグラファイトフィルムの製造技術(10  $\mu\text{m}$ ~50  $\mu\text{m}$ )を高度化し、従来非常に困難であると考えられてきた3  $\mu\text{m}$ ~0.1  $\mu\text{m}$ の厚さの高品質多層グラフェン(グラファイト超薄膜)の製造技術を開発した。

この様な厚さでは、多層グラフェンの究極の特性が大面積フィルムとして実現でき、それによって幅広い応用展開が可能であると考えられる。その応用展開についても積極的に取り組んだ。本研究開発の成果である高品質多層グラフェンは、非常に優れた熱伝導特性、電気伝導特性、キャリア移動度特性、機械的特性を有し、これらの特性は従来小さな鱗片状としてしか得られていなかった最高品質のグラファイト結晶に相当する。この様な特性を兼ね備え、しかも大面積である工業材料は現在世の中に存在していない。そのため産業界に大きなインパクトを与える新素材となり、新たな用途への展開が可能となると考える。我々は、その様な新規市場において唯一のサプライヤーとして圧倒的な存在感を示す事が出来るだろうと考えている。

本研究で開発した高品質多層グラフェンはその厚さによって本プロジェクト終了後の実用化への取り組み目標が異なる。

2~3  $\mu\text{m}$  の厚さの多層グラフェンは目標特性（面積を含む）の達成のみでなく、プロジェクト期間中に事業化を意識した製造プロセスを開発してきた。その一部は加速器用途としてすでに実用化を進めているが、さらに明確な用途が明らかになり、販売先や販売量が確定されれば、プロジェクト終了後1~2年を目処に、更なる量産化を見据えた事業化を行なう。

1~2  $\mu\text{m}$  の厚さの多層グラフェンについてはプロジェクト期間中に目標特性を確実に実現するサンプル作製方法の開発を行なった。プロジェクト終了後、応用開発と並行して、開発された製造方法をさらに改良し、量産化を意識した製造プロセスを構築する。

0.1  $\mu\text{m}$ ~1  $\mu\text{m}$  の厚さの多層グラフェンは、目標特性の達成がプロジェクト期間中の目標であり、それを達成する事が出来た。この範囲の厚さの多層グラフェンについては、実際に事業化を行うには、まだ、試料品質の安定化、試料取り扱い方法の検討、確実な量産体制の構築、販売先の確保、などの多くの課題があると考えられ、これらの課題解決が本プロジェクト終了後のテーマとなる。これらが明確になれば、今までに積み上げられた技術力を結集し、早急な量産化・事業化を行いたい。

現在、多層グラフェンの機能材料特性、熱特性、電気・電子特性を生かした用途開発を進行中であり、具体的な例として、加速器分野における荷電変換膜としての実用化を推進中である。層間熱接合材料（TIM）の分野では、本年3月以降の事業化を目標に、市場開発、量産を見据えた製造体制を構築する予定である。機械的応用に関しては、大学等の協力を得て推進中である。プロジェクト終了後も研究開発を継続し実用化を目指す。

本プロジェクトで開発された多層グラフェンについて新たな用途を調査し有望な用途を抽出する。

## 2. 4. 2-7 まとめと結論

研究開発項目2.4.2「高分子焼成法による高品質多層グラフェン膜の開発」において得られた成果を以下にまとめる。

(1) ポリイミドの炭素化・グラファイト化の製造プロセスの検討・解明によって、目標に掲げた3種類の厚さ領域においてその製造プロセスを開発し、それぞれの面積目標を達成した。

(2) 目標の厚さの多層グラフェン作製のために、その原料となる芳香族ポリイミド薄膜の作製法の開発に取り組みその製造技術を確立した。

(3) 上記ポリイミドに加えて、BBL、ポリベンゾオキサジン高分子を用いて0.1~1  $\mu\text{m}$ の範囲の多層グラフェンの作製技術の開発を行なった。BBLでは製膜法の違いによりグラファイトa-b面を膜面に対して水平方向にも垂直方向にも配向させる事が出来、その配向性を制御している因子を解明した。また、ポリベンゾオキサジンではスピンコート法により1  $\mu\text{m}$ 以下の高分子膜の膜厚を制御し、0.5  $\mu\text{m}$ 以下の多層グラフェンを製造する技術を開発した。

(4) 応用展開のために炭素化・グラファイト化過程で発生する皺の低減に取り組み、試料の大きさに限定されるものの鏡面試料作製に成功した。

(5) 高品質化の取り組みによって、3種類の厚さと面積を持つ多層グラフェンにおいて、目標電気伝導度値25000 S/cmを達成した。この値はグラファイト結晶の最高値に相当する。

(6) 高品質化の取り組みによって、3種類の厚さと面積を持つ多層グラフェンにおいて、目標キャリア移動度値10000  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上を達成した。

(7) 超薄膜・高熱伝導素材の熱拡散率の測定技術を確立した。高品質化の取り組みによって3  $\mu\text{m}$ ~0.6  $\mu\text{m}$ の範囲の多層グラフェンにおいて熱伝導度目標値2000 W/mKを達成した。0.1  $\mu\text{m}$ ~1  $\mu\text{m}$ の範囲の厚さの多層グラフェンでは1900~2000 W/mKの熱伝導度が達成された。

(8) 複数枚積層した多層グラフェンの熱拡散率測定から、膜厚方向の熱伝導度目標値5W/mKを達成した。

(9) 多層グラフェンのTIMとしての熱抵抗特性を測定した。その結果、多層グラフェンにおいて極めて優れた熱抵抗値が実現できる事を発見した。高耐熱特性の新しい高性能TIMと成り得る。

(10) 多層グラフェンの微細加工を行い、その耐電流密度特性を測定した。その結果、多層グラフェンの耐電流密度特性は銅と同等である事を証明した。新たな配線材料としての展開を検討する。

(11) 多層グラフェンの加速器分野への用途展開を検討した。現在、ビームセンサー、荷電変換膜等への実用化を展開中である。

(12) 多層グラフェンの機械的特性を生かした応用展開を検討した。

### 2. 4. 3 「液相プロセスによる剥離グラフェン・集積膜の開発」

フレキシブル基材上のグラフェン集積膜において導電率や熱伝導率を増大させるには、黒鉛から高い導電性のグラフェン薄片を剥離形成する手法の開発と、グラフェン集積膜（または基材から剥離して自立膜とした場合はシート）における薄片間の接触抵抗低減が必要である。また、絶縁性で高い熱伝導率の集積膜を得るには、グラフェンと無機ナノシートの複合集積膜（またはシート）において、薄片間の接触（熱）抵抗低減と電気絶縁性発現が必要であり、そのための課題は以下の通りである。

- ・ 高い導電性グラフェンの剥離形成手法の開発
- ・ 高い導電性グラフェン集積膜の形成手法の開発
- ・ 電気絶縁性の無機ナノシートを剥離形成する手法の開発
- ・ グラフェンと無機ナノシートの複合化による電気絶縁性で高い熱伝導性の集積膜を得る手法の開発

これらの課題解決のため、本研究開発項目では、上記各課題を項目として研究開発に取り組んだ。

#### 2. 4. 3-1 高い導電性グラフェンの剥離形成手法の開発

##### ○黒鉛の剥離により形成したグラフェン薄片の導電率測定

安価な黒鉛を出発原料とし、剥離によりグラフェンを作製する方法としては、酸化グラフェンを経由する方法や、超音波分散等により直接剥離する方法が知られているが、酸化グラフェンを経由する方法は還元処理が必要であり、危険な化学薬品が 1000°C 以上の高熱を必要とする、また超音波分散による直接剥離では、得られた薄片を集積した膜は、CVD や高分子焼成により得られる膜 (>1 万 S/cm) に比較して導電率が非常に劣る (~数十 S/cm)。この原因を探るため、本項目では剥離して得られる薄片の導電率を測定することを目的とする。

既に我々は、フッ素溶媒を用いた新規な剥離方法を開発した。具体的には、黒鉛と液状分散剤を混合し、ミキサーミル（ボールミルの一種。レッチェ社製。）により分散剥離する系において、フッ素溶媒を添加すると剥離が効率的に進行することを見出した。フッ素溶媒は黒鉛や液状分散剤と非相溶であり、液状分散剤が希釈されないので、高粘度のままミキサーミルの容器中に入れたボールが分散剤に当たり、分散剤と共存する黒鉛が剥離するのに都合の良い衝撃が与えられると考えている。分散処理後にフッ素溶媒を除去して、分散剤の良溶媒を添加すると、グラフェンの分散液が得られる。また、分散液から濾過成膜により集積膜が得られる。図 2. 4. 3-1 に、本手法のフロー図を示す。集積膜の導電率は 100 S/cm 以上が得られている。

●実験一方法

ミキサーミル容器 + 粉碎ボール(Φ10mm 数~十数個)

グラファイト : 0.1~0.5重量部  
分散剤 : 1~10重量部  
フッ素溶媒 : 100~2000重量部

ミキサーミル処理

剥離



→ フッ素溶媒除去

分散剤の良溶媒添加

インキ化

壁面・ボールに残ったグラフェンを良溶媒に分散



集積  
(濾過)

濾過成膜



図2.4.3-1 フッ素溶媒を用いた液相剥離のフロー図

グラフェン分散液から、グラフェン薄片の導電率を測定するには、薄片を単離して平坦な基板上に配置し、その薄片に微細な電極を4本配置する必要がある。電極を配置するスペース確保のため、薄片の面方向サイズは $2\ \mu\text{m}$ 以上必要である。

まずフッ素溶媒を用いた剥離分散系において、薄片の面方向サイズを調べるために、分散液を濾過した集積膜に対して、洗浄した熱酸化Si基板を押付けた後に剥がすことで、Si基板上に転写された薄片を観察した。具体的には、黒鉛として日本黒鉛(株)製ACB-100を、分散剤としてDBS(ドデシルベンゼンスルホン酸)、フッ素溶媒としてNovec7200(3M社製)ヒドロフルオロエーテル)を使用し、ミキサーミル処理後にフッ素溶媒を除去後に水を添加して得られた分散液を使用した。水を多めに添加して希釈した分散液を使用することで、薄片が比較的密集しないことを狙った。図2.4.3-2にAFM((株)島津製作所製、ナノサーチ顕微鏡SFT-3500における走査型顕微鏡(STM)の機能の内、コンタクトモードでの測定(Atomic Force Microscope)の測定結果を示す。一片の長さは $10\ \mu\text{m}$ である。

図のAFM(偏差)像より、凝集は防げたが、薄片の面方向サイズが $1\ \mu\text{m}$ 以下と小さいことが確認された。そこで、薄片の面方向サイズ拡大のために、ミキサーミルの処理条件を緩和し、得られる分散液の中に含まれる粗大粒子をふるいにより除去することを試みた(フロー図:図2.4.3-3)。

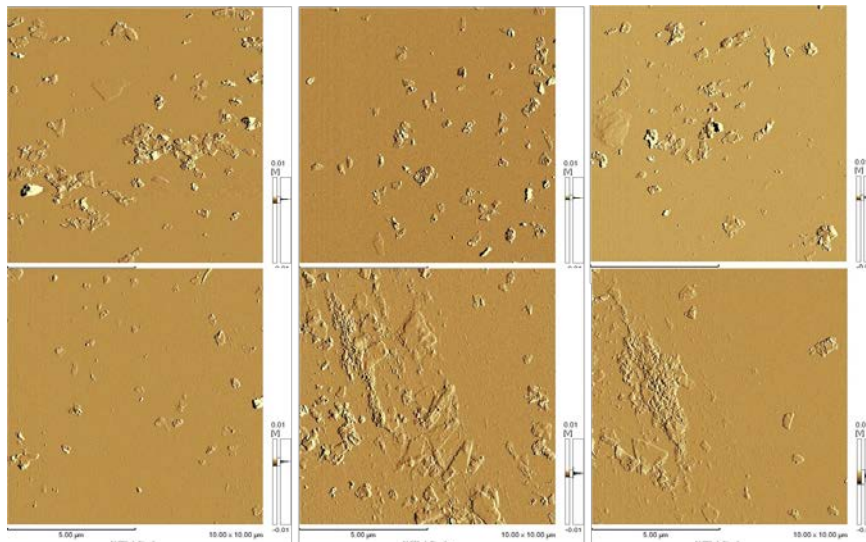


図2.4.3-2 熱酸化Si基板に配置したグラフェン薄片的AFM（偏差）像

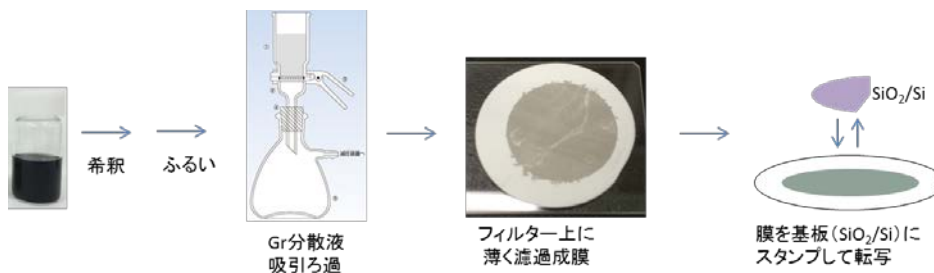


図2.4.3-3 グラフェン薄片的の作製フロー図

ふるいは、目開き  $20 \mu\text{m}$  のものを使用した。濾過成膜したフィルター上に熱酸化Si基板をスタンプして転写されたグラフェン薄片の一例を図2.4.3-4に示す。面方向サイズが  $2 \mu\text{m}$  以上の薄片が凝集せずに得られることが確認された。この作製フローにより、面方向サイズが  $2 \mu\text{m}$  以上だけでなく、厚みが比較的薄い薄片を得た。その薄片のAFM像を図2.4.3-5に、AFMから薄片の厚みを求めた結果を表2.4.3-1に示す。平均で  $17.4 \text{ nm}$  の厚みであった。この薄片に白金の電極を4本配置した。作製方法は以下の通りである。レジストを全面にスピコートし、電子線を描画・現像後、白金をスパッタ成膜し、リフトオフにより白金電極をパターンニング形成した。得られた白金電極付きの薄片の走査型電子顕微鏡（SEM）像を図2.4.3-6に示す。続いて導電率の測定を、van der Pauw法により実施した。得られた導電率は、 $6220 \text{ S/cm}$ （平均膜厚  $17.4 \text{ nm}$ 、標準偏差  $3.88 \text{ nm}$ ）であった。他の薄片についても同様に白金電極を形成し、導電率の測定を行い、 $4360 \text{ S/cm}$ （平均膜厚  $29.2 \text{ nm}$ 、標準偏差  $16.1 \text{ nm}$ ）、 $2180 \text{ S/cm}$ （平均膜厚  $31.4 \text{ nm}$ 、標準偏差  $14.6 \text{ nm}$ ）を得た。どの薄片も  $2000 \text{ S/cm}$  を超えており、平成26年度目標「黒鉛を原料とし、量産可能な剥離法で剥離したグラフェン薄片の導電率が  $2000 \text{ S/cm}$  以上であることを確認する。」を達成した。



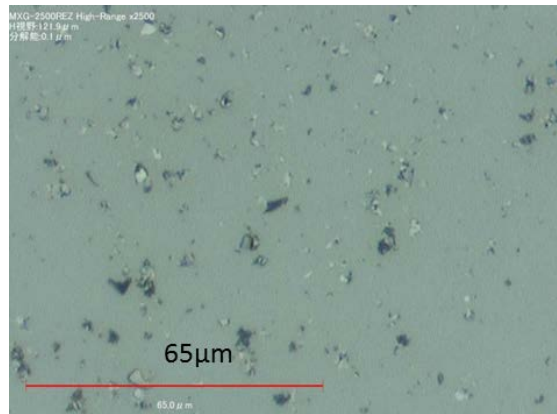


図 2.4.3-4 グラフェン薄片を転写した基板 ( $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ) のデジタルマイクロスコープ像

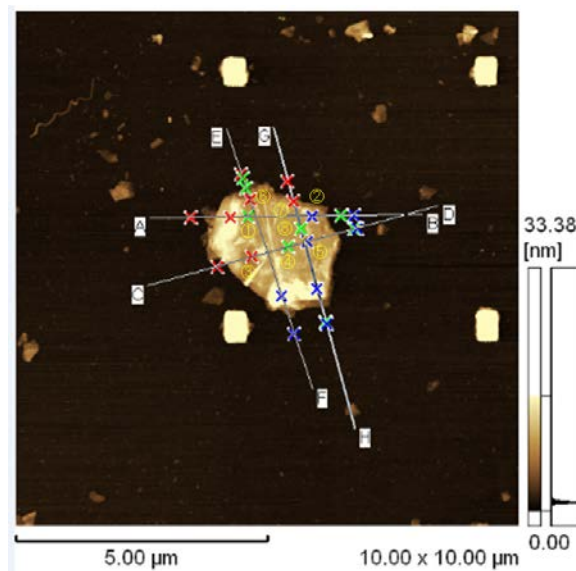


図 2.4.3-5 基板 ( $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ) 上のグラフェン薄片の A F M 像

表 2.4.3-1 図 2.4.3-5 の薄片厚み測定結果

2304-3-1	
1	15.87
2	26.00
3	14.64
4	16.49
5	18.31
6	16.02
7	13.35
8	18.54
平均値	17.40
標準偏差	3.88
(単位: nm)	

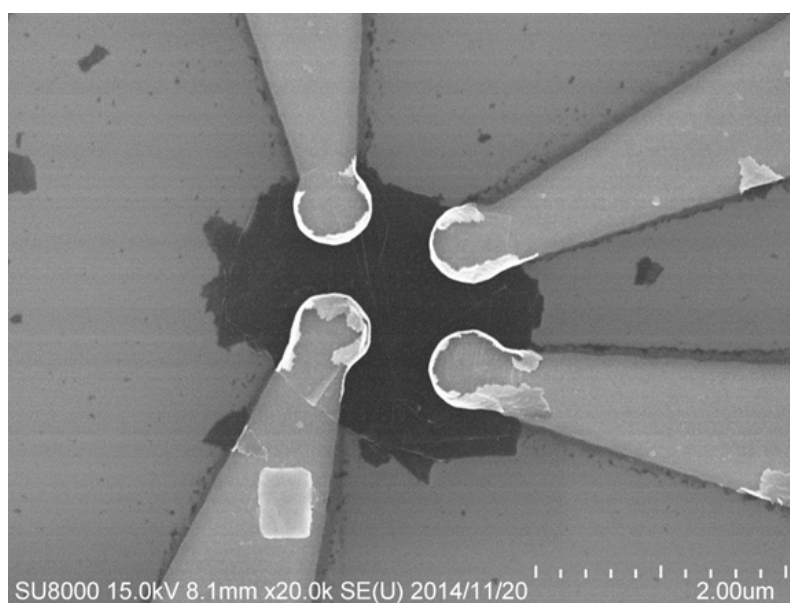


図 2.4.3-6 基板 ( $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ) 上のグラフェン薄片のSEM像 (電極作製後)

次に、グラフェン薄片において更に高い導電率を得るべく、表面がなるべく平坦な薄片を選定し、白金電極を形成して導電率を測定した。薄片のAFM像を図 2.4.3-7 に、電極作製後のSEM像を図 2.4.3-8 に示す。また、この薄片を含めた合計 9 個の薄片について同様にAFM測定により厚みを測定し、van der Pauw 法によって導電率の測定を行った。結果を表 2.4.3-2 に示す。導電率に数値が無い薄片は導電率が測定できておらず、恐らく電極に断線を生じたためと考えられる。残りの 7 個の薄片については、ほぼ 1 万 S/cm 以上の導電率が得られた。図 2.4.3-5 の薄片では 1 万 S/cm に達していなかったが、恐らく薄片が平坦なほど、電極と薄片との 4 ヶ所の接触部分における高低差が小さくなり、導電率測定の際に厚み方向の影響を受けにくくなったためと考えられる。黒鉛は面内方向の導電率は高いが、厚み方向の導電率は低いので、黒鉛を剥離して形成されるグラフェンについても同様のことが言えると考えられる。以上より、平成 27 年度目標「黒鉛を原料とした剥離グラフェンにおいて剥離法を改良し、グラフェン薄片の導電率 10,000 S/cm を達成し、安価な剥離グラフェンによる高品質薄膜の成膜に先鞭をつける。」を達成した。

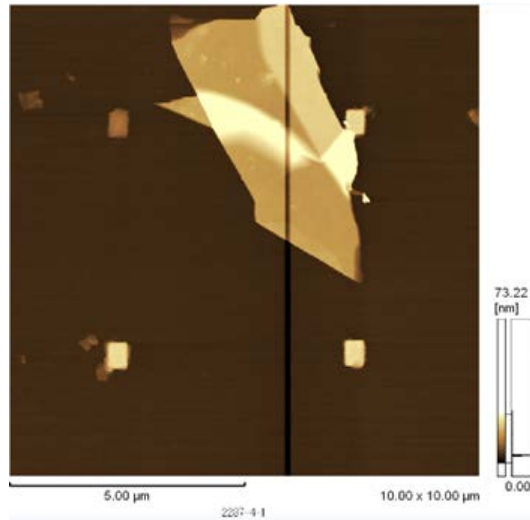


図 2.4.3-7 基板 (SiO<sub>2</sub>/Si) 上のグラフェン薄片の A F M 像

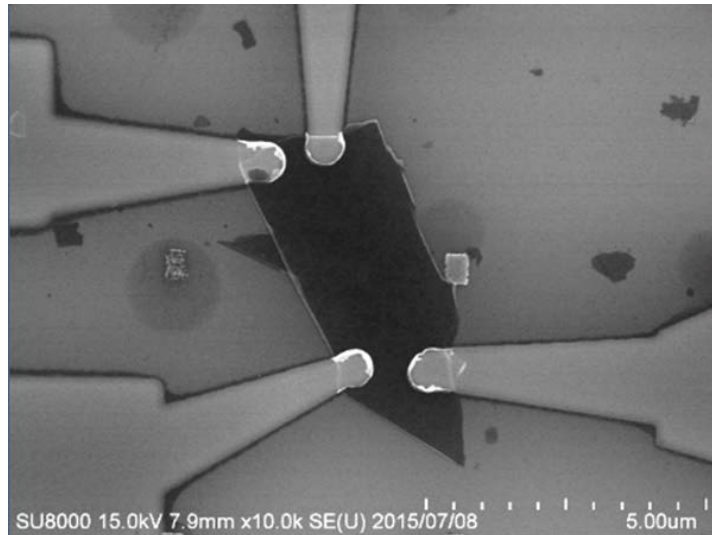


図 2.4.3-8 基板 (SiO<sub>2</sub>/Si) 上のグラフェン薄片の S E M 像 (電極作製後)

表 2.4.3-2 図 2.4.3-8 の薄片を含めた厚みと導電率の測定結果

試料No.	2287-1-1	2287-1-2	2287-1-3	2287-2-1	2287-2-2	2287-3-1	2287-3-2	2287-4-1	2287-4-2
導電率 (S/cm)	×	11485	26760	×	11485	9998	12573	15463	19278
厚さ(nm)	16	15	32	15	29	20	13	34	28
厚さの偏差(nm)	3	6	9	2	6	6	2	2	5

## 2.4.3-2 高い導電性グラフェン集積膜の形成手法の開発

### ○グラフェン集積膜の形成

我々は、2.4.3-1で述べた様に、フッ素溶媒を用いた新規で高い導電率の集積膜を作製可能な剥離方法を開発した。具体的には、黒鉛と液状分散剤を混合し、ミキサーミル（ボールミルの一種。レッチェ社製。）により分散剥離する系において、分散処理後にフッ素溶媒を除去して、分散剤の良溶媒を添加すると、グラフェンの分散液が得られる。また、分散液から濾過成膜により集積膜が得られる（図2.4.3-1のフロー図を参照）。集積膜の導電率は100 S/cm以上が得られている。一例として、集積膜のSEM像を図2.4.3-9に示す。表面像より、複数のグラフェン薄片が集積して膜を形成していることが確認される。そして、断面像からはグラフェン薄片が一方方向（画面では集積膜を縦に配置したので縦方向）にほぼ揃って配置されていることが確認される。

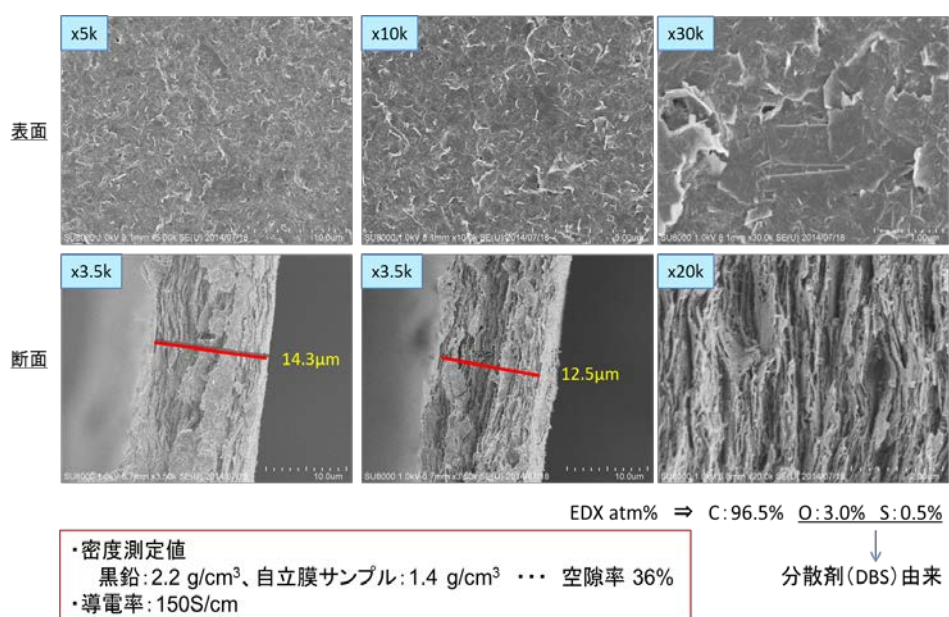
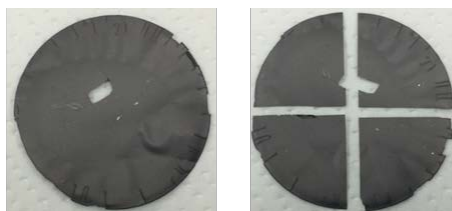


図 2.4.3-9 グラフェン薄片集積膜のSEM像

この集積膜の重量と面積と厚みから密度を算出すると、 $1.4 \text{ g/cm}^3$ が得られた。黒鉛の真密度が  $2.2 \text{ g/cm}^3$ なので、空隙率は36%と算出された。導電率増大のためには空隙率の低減が必要と考えられる。そのため、プレス処理実験を行った。プレス機は油圧式の小型機を用い、圧力は50 MPaで10分間圧力を保持した。グラフェン集積膜を2枚のPETフィルムで挟んでプレスしたところ、両方のPETフィルムに集積膜が付着してしまった。そこで集積膜を4分割し、重ねて厚みを厚くした上でプレス処理を行った。結果を図2.4.3-10に示す。2枚のPETフィルムにグラフェンが付着したが、厚み方向における集積膜の中心部が付着せずに得られた。この部分について表面抵抗と厚みを測定し、導電率を算出したところ、 $250 \text{ S/cm}$ を得た。（表面抵抗の測定装置：(株)三菱アナリテック製、ロレスタ）更に重量と面積を測定して算出した密度は、 $1.64 \text{ g/cm}^3$ であった。空隙率は25%と算出された。このプレス処理を、市販の黒鉛シートであるGrafoil（巴工業(株)製、型番TG-411）

について行くと、密度は $1.05 \Rightarrow 2.1 \text{ g/cm}^3$ と空隙率5%まで圧縮が可能であった。参考までに、導電率は $670 \Rightarrow 1350 \text{ S/cm}$ へ増大した。そのため、フッ素溶媒を用いた剥離法により作製したグラフェン集積膜において、プレス処理では圧縮しきれない空隙が存在すると考えられる。



4枚を重ねて、PETフィルム間でプレスした。



	プレス前	プレス後
膜厚 $\mu\text{m}$	30 (x4枚)	59
表面抵抗 $\Omega/\text{sq}$	5	0.66
導電率 $\text{S/cm}$	67	253
密度 $\text{g/cm}^3$	-	1.64

図 2.4.3-10 グラフェン薄片集積膜のプレス処理

#### ○メンブレンフィルター（濾紙）の孔径の影響

グラフェン分散液を濾過成膜する際に使用するメンブレンフィルター（濾紙）において、孔径の影響を調べた。これまでは孔径 $0.025 \mu\text{m}$ のNC（ニトロセルロース）フィルターを使用していたが、孔径 $0.22 \mu\text{m}$ のフィルターも合わせて濾過成膜を行った。また、フィルターのサイズを $47 \text{ mm}$ から $120 \text{ mm}$ へ拡大した。結果を図 2.4.3-11 に示す。孔径 $0.025 \mu\text{m}$ では白い点の様な模様が見える。更に拡大した図を図 2.4.3-12 に示す。白い点は、下地のフィルターと確認できた。これは濾過の際に分散液が凝集し、複数の凝集物が堆積したために下地が見えたかと推定される。 $47 \text{ mm}$ のフィルターを使用していた際は、集積膜に厚みがあるために下地が見えなかったと考えられる。今回、分散液の液量を変更せずにフィルターサイズを拡大したために、この現象が確認できた。一方、孔径 $0.22 \mu\text{m}$ のフィルターでは白い点は確認できていない。これは濾過時間が短いためと考えられる。



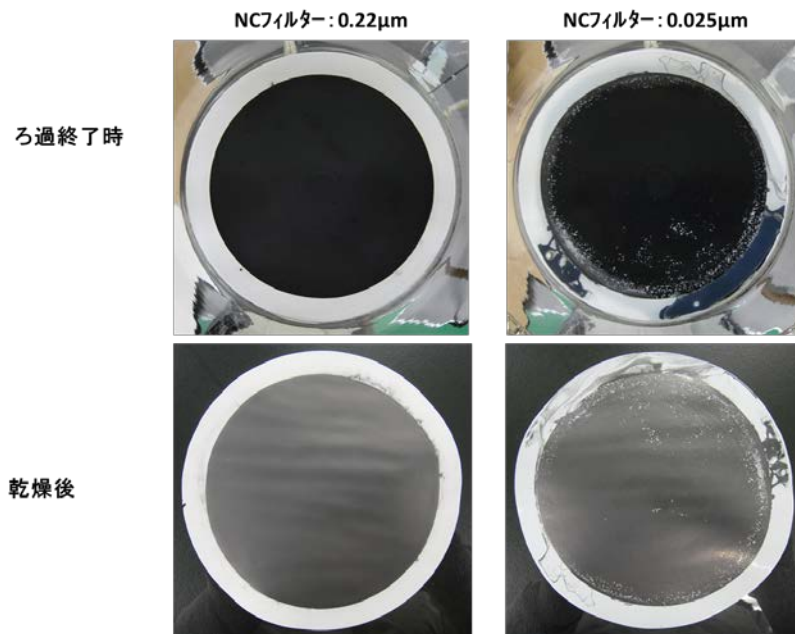


図 2.4.3-11 グラフェン集積膜(メンブレンフィルターの孔径の影響)

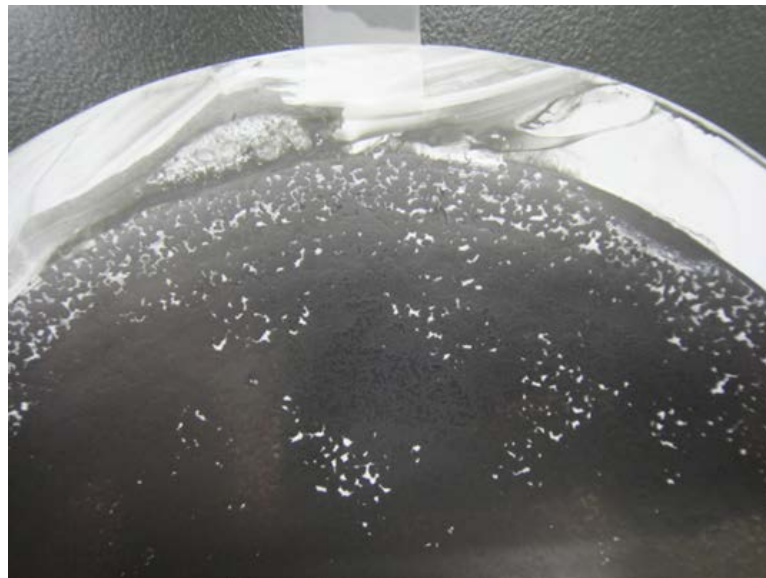


図 2.4.3-12 グラフェン集積膜 (孔径 0.025  $\mu\text{m}$ ) の拡大図

孔径の異なるフィルターで、一定量の分散液がフィルターを通過する時間を調べた結果を図 2.4.3-13 に示す。孔径 0.025  $\mu\text{m}$  の通過時間は、孔径 0.22  $\mu\text{m}$  の 10 倍以上であることが判明した。この時間差により、濾過中に分散液が凝集を生じるか否かの差が生まれると考えられる。尚、孔径 0.8  $\mu\text{m}$  でも通過時間を調べたが、孔径 0.22  $\mu\text{m}$  と同様であったことから、孔径 0.22  $\mu\text{m}$  以上であれば短時間で分散液を通過させるのに十分な大きさと言える。

図 2.4.3-14 に、フィルター孔径  $0.22\ \mu\text{m}$  と  $0.025\ \mu\text{m}$  で作製した集積膜の表面 SEM 像を示す。孔径  $0.22\ \mu\text{m}$  に比べて、孔径  $0.025\ \mu\text{m}$  の方が小さいサイズの薄片が見られる。使用した分散液は同じなので、孔径  $0.025\ \mu\text{m}$  の方が、濾過に時間がかかった分だけ小さい薄片が最後に堆積したと考えられる。

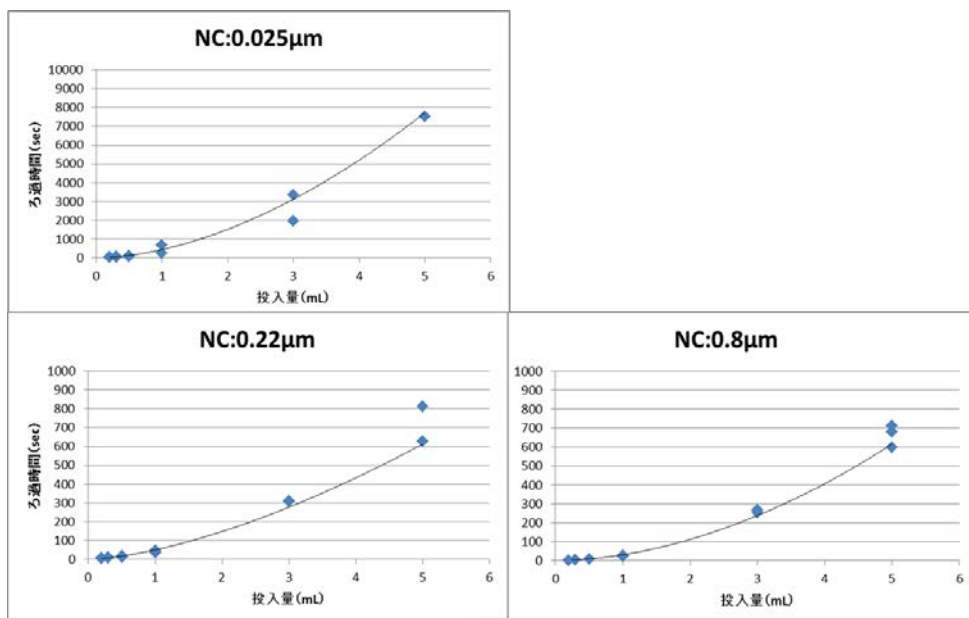


図 2.4.3-13 フィルター孔径によるグラフェン分散液の通過時間の影響

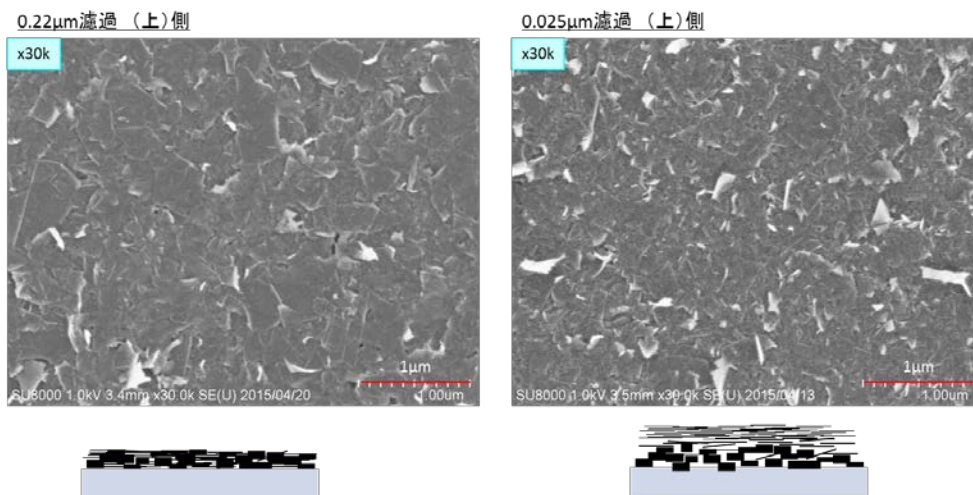


図 2.4.3-14 フィルター孔径の異なるグラフェン集積膜の表面 SEM 像



### ○メンブレンフィルターの孔径を拡大した集積膜のプレス処理

孔径  $0.22 \mu\text{m}$  のメンブレンフィルターで濾過成膜したグラフェン集積膜について、プレス処理を実施した。結果を図 2.4.3-15 に示す。プレス後の密度は  $1.9 \text{ g/cm}^3$  に向上した。ただし、導電率は  $156 \text{ S/cm}$  とそれほど増大しなかった。原因として、集積膜を洗浄する工程の順番に問題があったと推定される。つまり洗浄後に集積膜を重ねてプレスするのではなく、比較的ウェットな状態で集積膜を重ねてプレスする方が、薄片間の接触面積が増大し、接触抵抗の低減に寄与すると考えられる。以降のプレス処理の際は、この考え方に基づいて実験を行った。

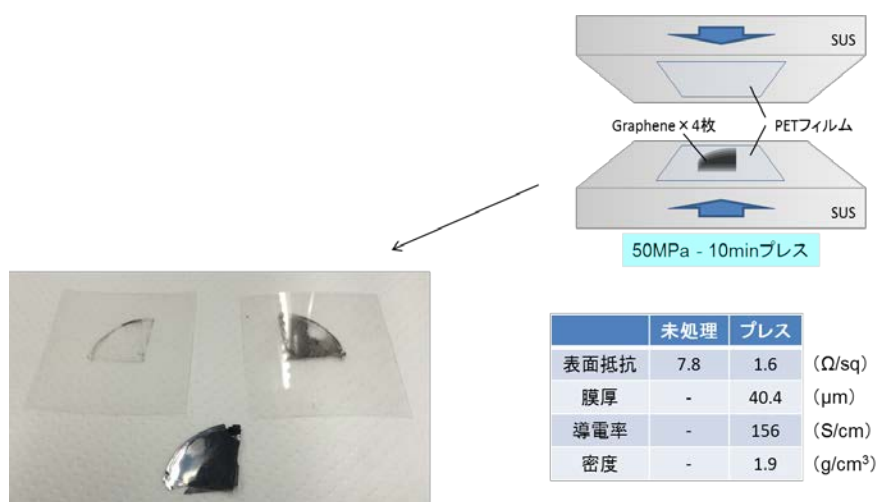


図 2.4.3-15 メンブレンフィルターの孔径を拡大した集積膜のプレス処理

### ○導電率向上実験

導電率向上の考え方として、薄片間の接触抵抗低減が挙げられる。方針として、薄片の面方向サイズを拡大することで、薄片間の接触点を少なくすることを考えた。この具体策として、分散処理条件を緩和することを試みた。ミキサーミル処理において、 $20 \text{ Hz}$  を  $10 \text{ Hz}$  へ変更した。分散剤は、リン酸エステル系の界面活性剤(日本乳化剤(株)製 Antox EHD-PNA)へ変更した。従来使用していた DBS では、分散条件を緩和して得られる粗大粒子を含めた分散液から集積膜を作製する場合、自立膜を形成し難く、リン酸エステル系分散剤では自立膜を形成し易かったことが選定理由の一つである。リン原子があるので、DBS の S 原子と同様に分散剤の残存をトレース可能なことも選定理由に挙げられる。 $10 \text{ Hz}$   $30 \text{ 分}$  処理して得られた分散液の粒度分布を、DBS の  $20 \text{ Hz}$  処理の粒度分布とあわせて図 2.4.3-16 に示す。

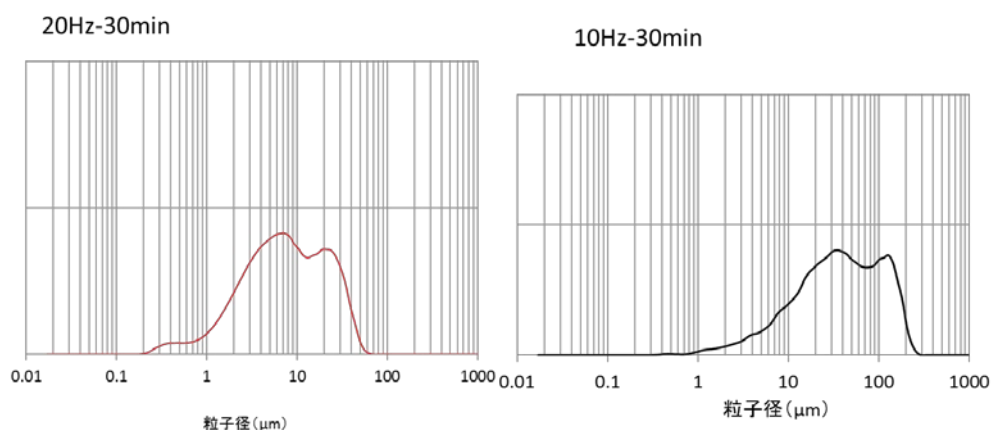


図 2.4.3-16 ミキサーミル処理条件の異なるグラフェン分散液の粒度分布

10 Hz 処理の方が大きいサイズの薄片が多く存在することが示された。尚、粒度分布測定はレーザー回折式の測定法（島津製作所、SALD-2300）であり、粒子は球形であることを前提とした装置である。本報告では薄片状粒子を用いているが、粒子が分散液中で回転していると考え、薄片の面方向サイズが粒度分布測定で得られる粒子径と捉えている。薄片の A F M測定等で得られる面方向サイズは、この考えを支持していた。続いて分散液から集積膜を作製した。4 枚重ねてプレス処理をした結果を図 2.4.3-17 に示す。表面抵抗と膜厚を測定し、算出された導電率は 600 S/cm と、飛躍的に向上した。図 2.4.3-17 には集積膜の断面と表面の S E M像を合わせて示した。S E M像からは 20 Hz 処理の集積膜と変わらず、複数のグラフェン薄片が一定方向に配列して折り重なっている状態が確認された。しかし 20 Hz 処理には見られなかった数十  $\mu\text{m}$  の巨大な薄片が存在しており、薄片の面方向サイズ拡大が導電率増大に効果的であることが確認された。

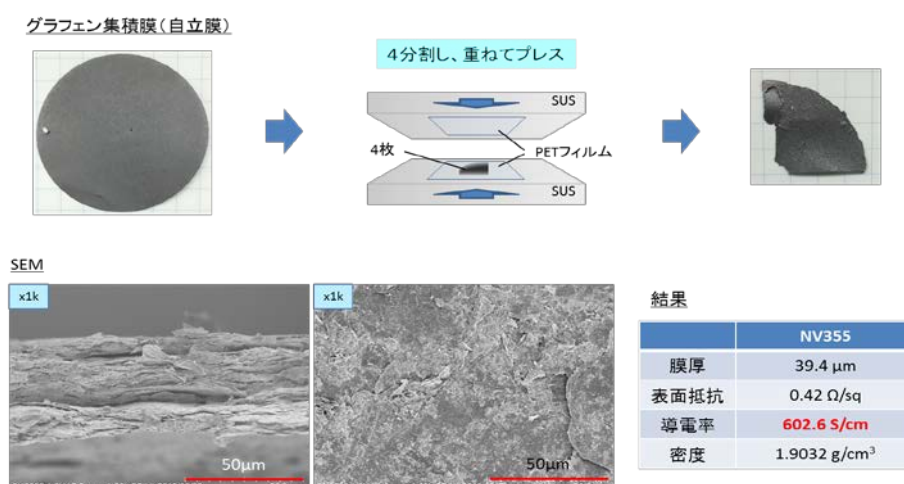


図 2.4.3-17 粗大薄片を含むグラフェン集積膜のプレス処理

○プレス処理におけるグラフェン集積膜への貼り付き低減

プレス処理において、グラフェン集積膜の表裏にPETフィルムを接触させているが、グラフェン薄片の一部がPETフィルムへ貼り付いてしまう問題点がある。そこで種々の離形フィルムを実験した。結果を図2.4.3-18に示す。PETにフッ素系離型剤（ダイキン工業（株）製、ダイフリー）を塗布したものは、むしろ貼り付いてしまった。シリコンゴムは、プレス時にゴムが伸びてしまい、集積膜が細かく破断した。シリコン系の離形処理を施した市販のPETフィルムを用いると、PETフィルムへの貼り付きがほとんど無く、良好にプレス処理が行われた。以降のプレス処理には、この離形処理付きPETフィルムを使用した。業（株）製、ダイフリー）を塗布したものは、むしろ貼り付いてしまった。シリコンゴムは、プレス時にゴムが伸びてしまい、集積膜が細かく破断した。シリコン系の離形処理を施した市販のPETフィルムを用いると、PETフィルムへの貼り付きがほとんど無く、良好にプレス処理が行われた。以降のプレス処理には、この離形処理付きPETフィルムを使用した。



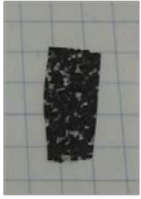



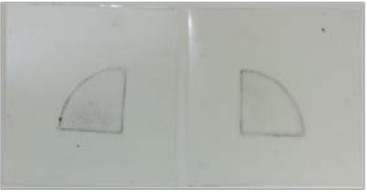

	プレス前	プレス後(離形フィルム側)		プレス後(集積膜)
PET+離型剤				—
シリコンゴム				—
離形処理 PETフィルム				

図 2.4.3-18 プレス処理における離形フィルムの影響

### ○100 cm<sup>2</sup> 濾過成膜手法の開発

100 cm<sup>2</sup> の大面積で集積膜を作製するため、直径 12 cm 以上の吸引ろ過機を探したが、見つからなかったため、加圧ろ過機を用いて、ろ過成膜実験を行った。直径 12 cm の加圧ろ過機で吸引ろ過を行い、100 cm<sup>2</sup> のグラフェン集積膜を作製した（図 2.4.3-19 参照）。導電率の分布を把握するために、表面抵抗と膜厚の面内分布を測定し、導電率の分布を算出した。結果を集積膜の写真と合わせて図 2.4.3-20 に示す。導電率は 86~110 S/cm と面内のばらつきは±12%以内に収まった。続いてのプレス処理は、ロールプレス機を用いて行った。面プレスでは大面積を均一にプレスするのが困難なことが理由である。ロールプレスでは、回転する 2 本の金型ロールの間にグラフェン集積膜を通し、ロール間ギャップを調整して圧力を制御する。そのため、圧力のかかる部分は線状となり、面内にかかる圧力は比較的一定となる。ロールプレス前後の集積膜を図 2.4.3-21 に、表面抵抗と膜厚の面内分布を測定し、算出した導電率の分布の結果を図 2.4.3-22 に示す。図 2.4.3-21 より、プレス後のグラフェン集積膜は、皺が多少入ってしまったが、黒色というよりは黒地に銀色の金属光沢を帯びていることが確認された。これは面プレスからロールプレスへ変更したことで、集積膜表面がより平滑になったためと考えられる。また、図 2.4.3-22 より、面内すべてにおいて、導電率が 500 S/cm を超えていることが確認された（676~810 S/cm）。以上より、平成 27 年度目標の「グラフェン集積膜において 10×10 cm の面積で 500 S/cm を達成する」を達成した。

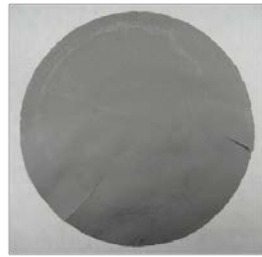


← φ120mm加圧ろ過器の下に  
吸引ろ過のビンをセット



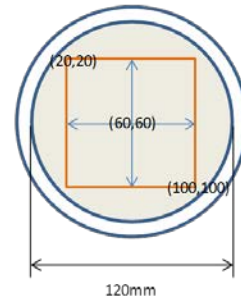
サポートスクリーン上にフィルターをセット

図 2.4.3-19 加圧濾過器と吸引ろ過ビンの組合せ



100cm<sup>2</sup>グラフェン集積膜

測定位置



		20	40	60	80	100
20	シート抵抗 (Ω/□)		1.539E+00	1.524E+00	1.393E+00	
	厚み (μm)		71.19	69.13	83.69	
	導電率 (S/cm)		91.3	94.9	85.8	
40	シート抵抗 (Ω/□)	1.508E+00	1.411E+00	1.397E+00	1.411E+00	1.354E+00
	厚み (μm)	70.55	67.21	72.50	70.95	82.35
	導電率 (S/cm)	94.0	105.4	98.7	99.9	89.7
60	シート抵抗 (Ω/□)	1.463E+00	1.405E+00	1.484E+00	1.424E+00	1.235E+00
	厚み (μm)	69.88	70.36	67.47	77.85	73.45
	導電率 (S/cm)	97.8	101.2	99.9	90.2	110.2
80	シート抵抗 (Ω/□)	1.141E+00	1.440E+00	1.394E+00	1.359E+00	1.200E+00
	厚み (μm)	91.83	70.58	72.14	76.17	86.79
	導電率 (S/cm)	95.4	98.4	99.4	96.6	96.0
100	シート抵抗 (Ω/□)		1.215E+00	1.243E+00	1.266E+00	
	厚み (μm)		83.17	81.77	77.56	
	導電率 (S/cm)		99.0	98.4	101.8	

導電率Ave. 97.3 S/cm  
厚みAve. 75.55 μm

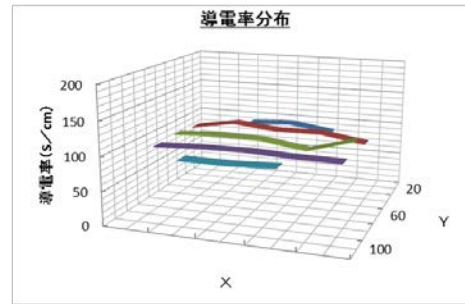


図 2.4.3-20 100 cm<sup>2</sup>グラフェン集積膜 (プレス前) の導電率面内分布

プレス前



プレス後



図 2.4.3-21 100 cm<sup>2</sup>グラフェン集積膜



		20	40	60	80	100
20	シート抵抗 (Ω/□)		5.085E-01	5.769E-01	5.257E-01	
	厚み (μm)		24.39	25.63	26.12	
	導電率 (S/cm)		806.5	676.2	728.2	
40	シート抵抗 (Ω/□)	5.017E-01	5.040E-01	5.289E-01	5.506E-01	5.941E-01
	厚み (μm)	24.70	24.83	26.09	25.80	24.37
	導電率 (S/cm)	806.9	799.2	724.8	704.0	690.7
60	シート抵抗 (Ω/□)	4.958E-01	5.221E-01	5.244E-01	5.180E-01	4.999E-01
	厚み (μm)	25.47	25.60	25.77	26.07	24.70
	導電率 (S/cm)	791.7	748.1	740.1	740.4	809.7
80	シート抵抗 (Ω/□)	4.908E-01	4.963E-01	5.302E-01	5.185E-01	5.212E-01
	厚み (μm)	25.17	25.69	25.89	25.88	24.08
	導電率 (S/cm)	809.4	784.3	728.4	745.2	796.9
100	シート抵抗 (Ω/□)		5.117E-01	5.398E-01	5.253E-01	
	厚み (μm)		25.51	26.25	25.55	
	導電率 (S/cm)		766.2	705.6	745.0	
導電率Ave.					754.6 S/cm	
厚みAve.					25.41 μm	

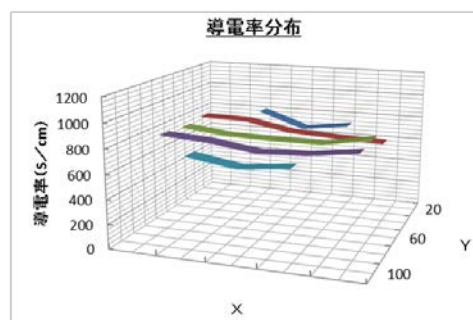


図 2.4.3-22 100 cm<sup>2</sup> グラフェン集積膜 (プレス後) の導電率面内分布

## 2. 4. 3-3 電気絶縁性の無機ナノシートを剥離形成する手法の開発

### ○六方晶窒化ホウ素の剥離手法の開発

これまで、原料として黒鉛を用いてフッ素溶媒を用いたミキサーミル処理による剥離分散処理を行ってきた。ここで原料を他の層状化合物に変更し、同様の剥離分散処理で薄片が得られるか実験を行った。具体的には、六方晶窒化ホウ素 (以下 BN) を用いた。BN は電気絶縁性で放熱性を有する材料である。

手順は以下の通りである。まず BN と液状分散剤を混合し、フッ素溶媒を添加してミキサーミル処理を行った。分散処理後にフッ素溶媒を除去して、分散剤の良溶媒を添加した。BN はデンカ (株) 製「デンカボロンナイトライド (グレード GP)」を用いた。液状分散剤として、DBS (ドデシルベンゼンスルホン酸) を使用し、BN/DBS 比は 1/25 (重量比) とした。良溶媒は水を使用した。良溶媒の添加処理まで行くと、白色の分散液が得られた。この分散液を濾過成膜し、集積膜を得た。ミキサーミルの周波数を変化させて実験を行った結果を図 2.4.3-23 に示す。集積膜は白色であったが、15 Hz 以上では黄色味の着色を生じた。図 2.4.3-23 には分散液の粒度分布を示した。原料の平均粒子径は 8 μm なので、5Hz では原料とほぼ同じ粒度分布であった。15 Hz と 20 Hz では 0.1 μm 付近にピークがあり、10 Hz では原料付近のピークと 0.1 μm 付近のピークの 2 本得られた。薄片の厚みを測定するために、AFM 測定を行った。試料は集積膜に熱酸化 Si ウエハを押付けてから剥がすことにより Si ウエハへ薄片を転写させることで作製した。結果を図 2.4.3-24 と表 2.4.3-3 に示す。図 2.4.3-24 の AFM 像より、薄片が形成されており、ミキサーミル処理によって黒鉛と同様に BN でも剥離が行われることが確認された。表 2.4.3-3 より、厚みが 10 nm 以下の薄片を得るには、ミキサー処理条件を 15 Hz 以上にする必要があり、その場合、面方向サイズは平均 0.1 μm とかなり小さくなってしまふことが確認された。

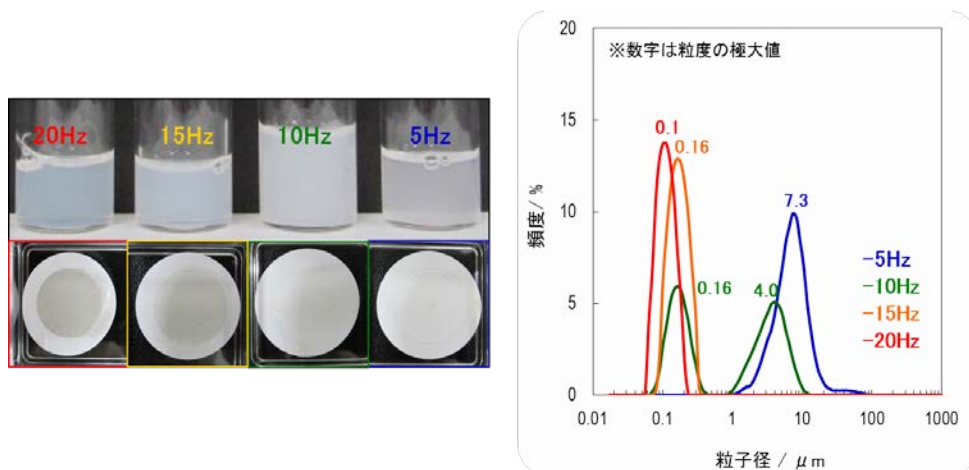


図 2. 4. 3-23 ミキサーミル処理条件変更によるBNの剥離分散への影響

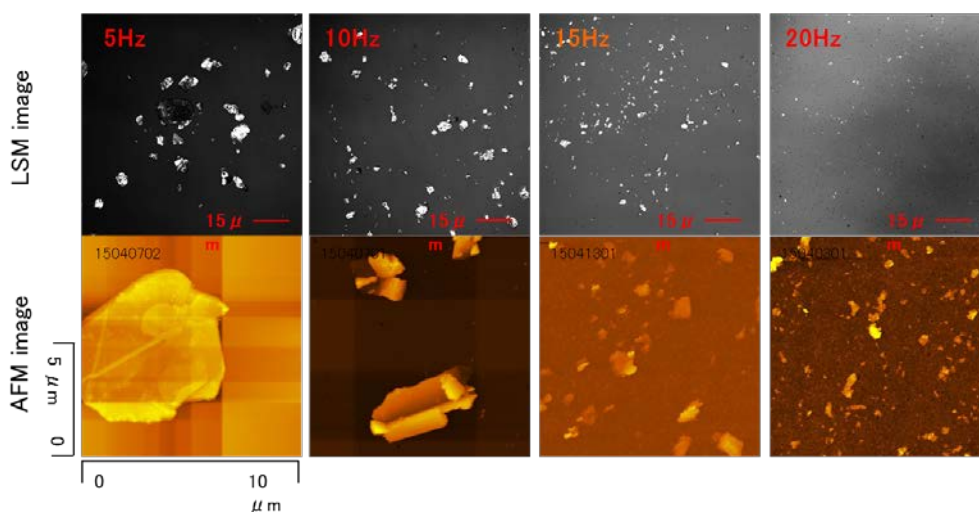


図 2. 4. 3-24 BN薄片のAFM像

表 2. 4. 3-3 ミキサーミル処理条件変更によるBN薄片の形状への影響

周波数/Hz	粒子径/ $\mu\text{m}$	厚さ/nm	平均/nm
5	7.3	190~683	398
10	4	20~335	154
	0.16	7.5~45	23.5
15	0.16	8.8~43.5	22.8
20	0.1	6.3~13.3	10.1



次に、BNの原料を大サイズ品へ変更することを試みた。用いたBNはデンカ（株）製「デンカボロンナイトライド（グレードXGP）」である（平均粒径：28  $\mu\text{m}$ ）。今回はBN/DBS比を2/3（重量比）に設定した。それぞれの原料でミキサーミル処理を行い、得られた分散液の粒度分布を図2.4.3-25に示す。原料の平均粒径（D50）はGPが約10  $\mu\text{m}$ 、XGPが約50  $\mu\text{m}$ と大きく異なった。どちらも出荷時より凝集しているためか、粒度分布測定値は高めめの値であった。分散液では、GPの平均粒径が約1  $\mu\text{m}$ 、XGPが約0.9  $\mu\text{m}$ とほぼ変わらない値を得た。これらの分散液から濾過成膜により集積膜を作製した。どちらも濾紙から剥離することができ、自立膜を得ることができた。多少灰色に着色していたが、透明な膜であった。これらの自立膜写真を、断面と表面のSEM像とともに図2.4.3-26に示す。どちらも複数のBN薄片が一定方向に配向して集積膜を形成していることが確認できた。尚、図2.4.3-9に見られる様に、グラフェン集積膜では薄片間に隙間が空いている様に見えるが、図2.4.3-26では詰まっている様に見える。これは原料/分散剤の配合比が異なるためと推定される。図2.4.3-26の方が原料割合が多く、集積膜の作製過程で分散剤は除去されるが、除去の過程で隙間が形成されると考えられる。

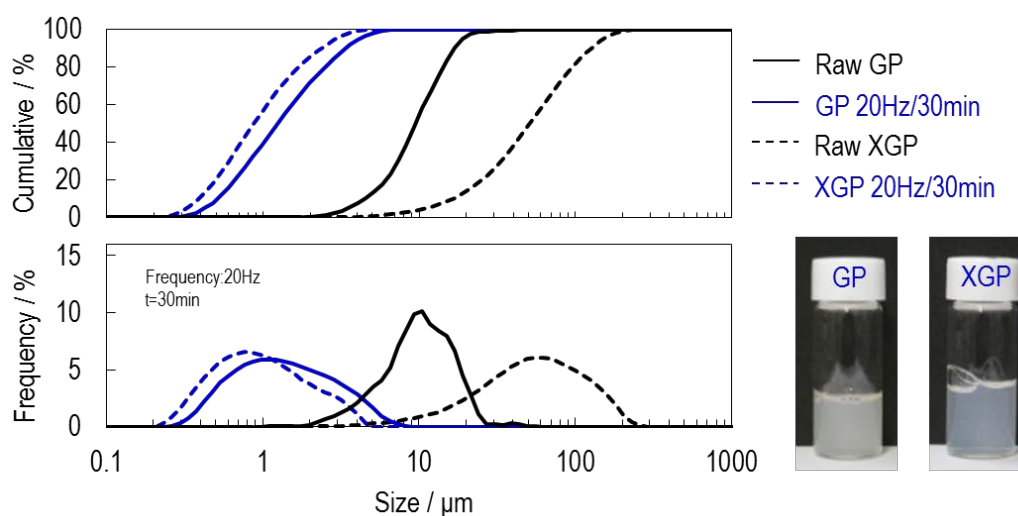


図 2.4.3-25 原料BNのサイズ変更による粒度分布への影響

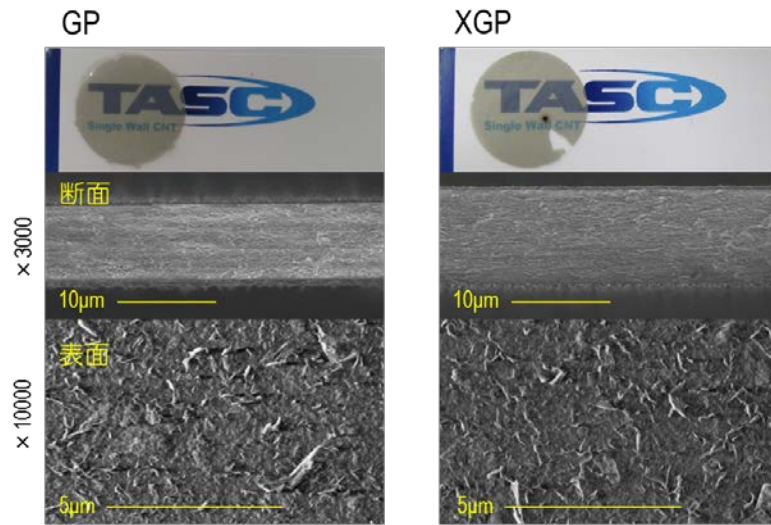


図 2.4.3-26 原料BNのサイズ変更によるSEM像への影響

集積膜から熱酸化 Si ウエハへ薄片を転写し、AFM観察を行った。結果を図 2.4.3-27 に示す。図中の数値は、記載の場所においてAFMによる厚み測定を行った結果を示している。面方向サイズが  $1 \mu\text{m}$  以上で、厚みが  $10\sim 20 \text{ nm}$  の薄片が得られることが確認された。以上の知見を元に条件を変更し、得られた薄片の中で、面方向の面積が  $0.3 \times 0.5 = 0.15 \mu\text{m}^2$ 、厚みが  $9 \text{ nm}$  以下の薄片の存在を確認した (図 2.4.3-28)。この結果より、平成 27 年度目標「体積抵抗率が  $10^{13} \Omega\text{cm}$  以上の無機材料を量産可能な方法で剥離して形成した無機ナノシートにおいて、面方向の面積が  $0.1 \mu\text{m}^2$  以上、厚みが  $10 \text{ nm}$  以下のサイズであることを確認する。」を達成した。尚、六方晶窒化ホウ素の体積抵抗率は  $10^{13} \Omega\text{cm}$  以上である。実際にBN集積膜の体積抵抗率を測定し、 $10^{14} \Omega\text{cm}$  であった (測定装置：(株)三菱アナリテック製、ハイレスタ)。

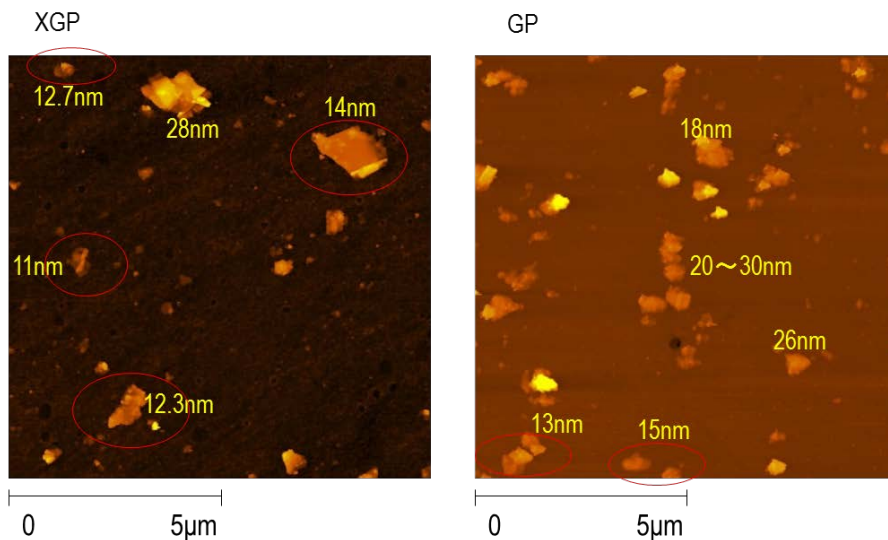


図 2.4.3-27 原料BNのサイズ変更によるAFM像への影響

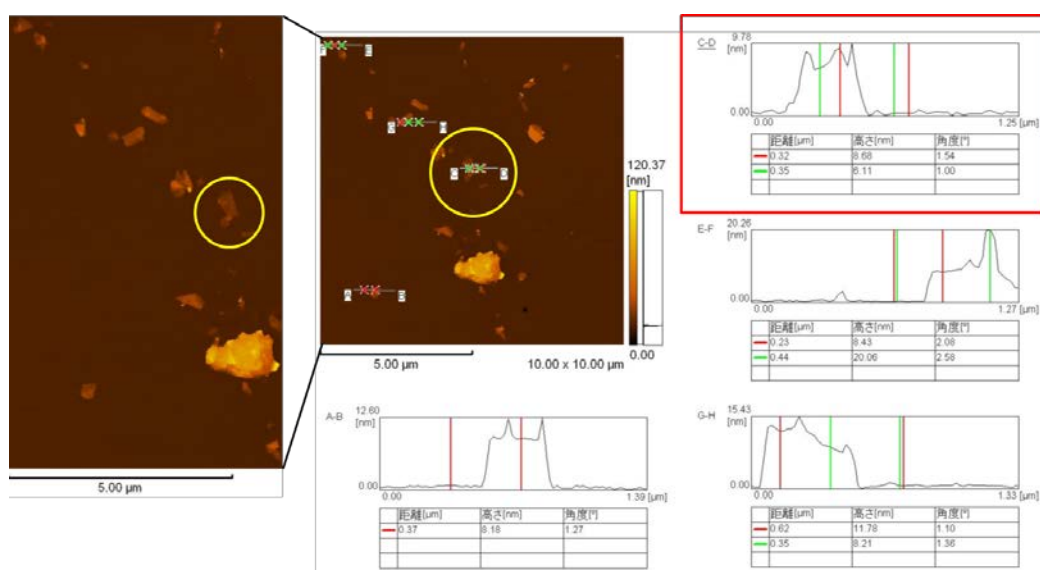


図 2.4.3-28 ミキサーミルの剥離処理により得られたBNのAFM像

### ○集積膜の熱伝導率測定

図 2.4.3-26 に見られる様に、BN集積膜は濾過成膜後にフィルターから剥離して自立膜を形成することができる。自立した集積膜に対しては熱拡散率の測定が可能である。熱拡散率と熱伝導率は以下の関係がある。

$$\text{熱伝導率} = \text{熱拡散率} \times \text{比熱} \times \text{密度}$$

図 2.4.3-26 のGP原料の集積膜において、面内方向の熱拡散率測定を実施した。測定はベテル社のサーモウエーブアナライザTAと同様の原理で実施した（レーザーを用いた周期加熱と同期させた温度測定）。測定された熱拡散率は  $9.0 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  で、集積膜の重量と面積と厚みから密度は  $2.15 \text{ g/cm}^3$  が得られ、算出された熱伝導率は  $15 \text{ W/mK}$  であった。

### 2.4.3-4 グラフェンと無機ナノシートの複合化による電気絶縁性で高い熱伝導性の集積膜を得る手法の開発

BN分散液の濾過成膜により、自立可能な集積膜が作製できることを上述してきた。次に、熱伝導率が高く、電気絶縁性の集積膜を得るために、BN集積膜にグラフェンを少量添加し、絶縁性を維持したまま熱伝導率を向上できるか実験を行った。用いた材料は以下の通りである。原料BNはデンカ製のGPグレード、原料黒鉛は日本黒鉛製ACB-100、分散剤はリン酸エステル (AntoxEHD-PNA)、フッ素溶剤はNovec7200、分散剤の良溶媒は水を使用した。実験手順は以下の通りである。まずBN分散液とグラフェン分散液をミキサーミル処理 (10 Hz) によりそれぞれ作製した。次に2液の分散液を混合し、BN/グラフェン複合分散液を得て、濾過成膜により複合集積膜を作製した。分散液の代表例を図 2.4.3-29 に、集積膜の導電率と熱拡散率を図 2.4.3-30 にそれぞれ示す。まず集積膜の写真を見ると、グラフェンの添加割合の増加とともに黒色化していくことが確認された。ここでグラフェ

ン未添加の集積膜が白色であり、図 2. 4. 3-26 の様な着色が見られなかった。これはミキサーミル処理条件が 10 Hz と比較的穏やかで、分散剤に DBS（酸性）でなくリン酸エステル系（中性）を使用したためと考えられる。他の中性の界面活性剤を使用した際も、作製した集積膜は白色であった。続いて導電率に着目すると、グラフェン（ACB-100）の添加量が 1wt% で 10-7S/cm 以上と絶縁性を保持できなくなった。一方、熱拡散率はグラフェン 1 wt% 添加ではほとんど上昇しなかった。つまりこの系ではグラフェンの少量添加により BN の絶縁性を維持したまま熱拡散率を増大することはできないという結論を得た。

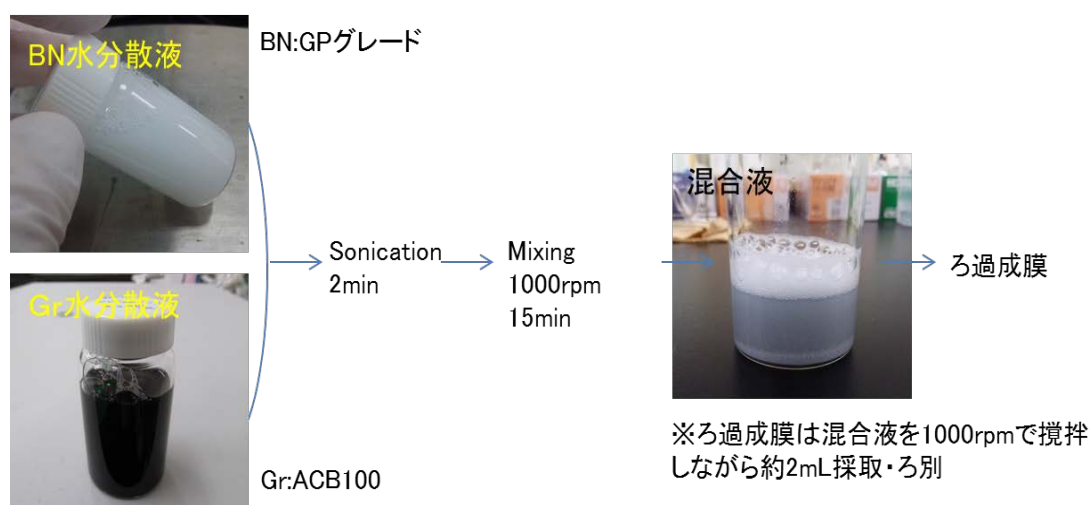


図 2. 4. 3-29 BNとグラフェン分散液の混合による複合化

図 2. 4. 3-30 におけるグラフェン未添加の集積膜において、熱拡散率は  $3.0 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$  で、算出される熱伝導率は 53W/mK であった。つまり、グラフェンを添加しなくても、BN 単体で 50 W/mK の熱伝導率を有する集積膜を作製できることを確認した。尚、グラフェン 0.1 wt% 添加した複合膜では、絶縁性を維持し、熱伝導率は 56 W/mK であった。以上より、平成 28 年度目標「剥離して形成したグラフェンと、剥離して形成した無機ナノシートの複合集積膜において、面方向の熱伝導率 50 W/mK 以上、体積抵抗率  $10^{13} \Omega \text{ cm}$  以上の集積膜を得る。」を達成した。

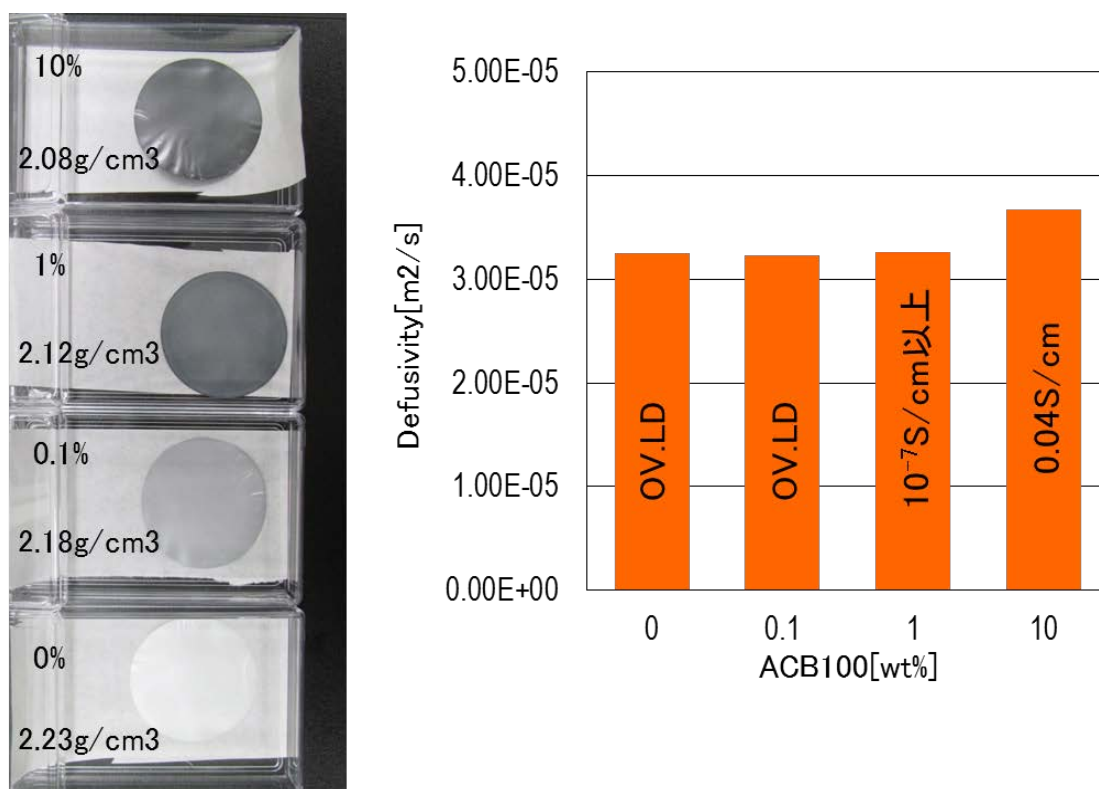


図 2.4.3-30 BNとグラフェン複合化集積膜の導電率と熱拡散率

#### 2. 4. 3-5 高い導電性グラフェンの剥離形成手法の開発（レーザーによるグラフェン薄片からのダメージの除去）

図 2.4.3-31 に示すように、TASC内で開発したフッ素溶媒中で黒鉛から剥離したグラフェン薄片のラマンスペクトルに示すように、Dバンドのピークは低く、欠陥が多く入っていないことを示している。そこで、黒鉛より剥離して作成したグラフェン薄片に人為的な欠陥の導入を試みた。欠陥の導入にはアルゴンイオンミリング装置を用いてアルゴンイオンを照射した。アルゴンイオンの照射条件は、加速電圧 1.0 kV、入射角度 60°、照射時間 10 秒とした。グラフェン薄片は熱酸化シリコン基板上に保持して処理を行った。図 2.4.3-32 に示アルゴンイオン照射後のグラフェン薄片のラマンスペクトルを示した。図にあるようにアルゴンイオンの照射によってDバンドのピークが明確に出現すると共にDバンド、Gバンドのピークがブロードになっている。これらのことは、アルゴンイオンの衝突によって欠陥が導入されると共に、アモルファス化が若干進行していることを示唆している。

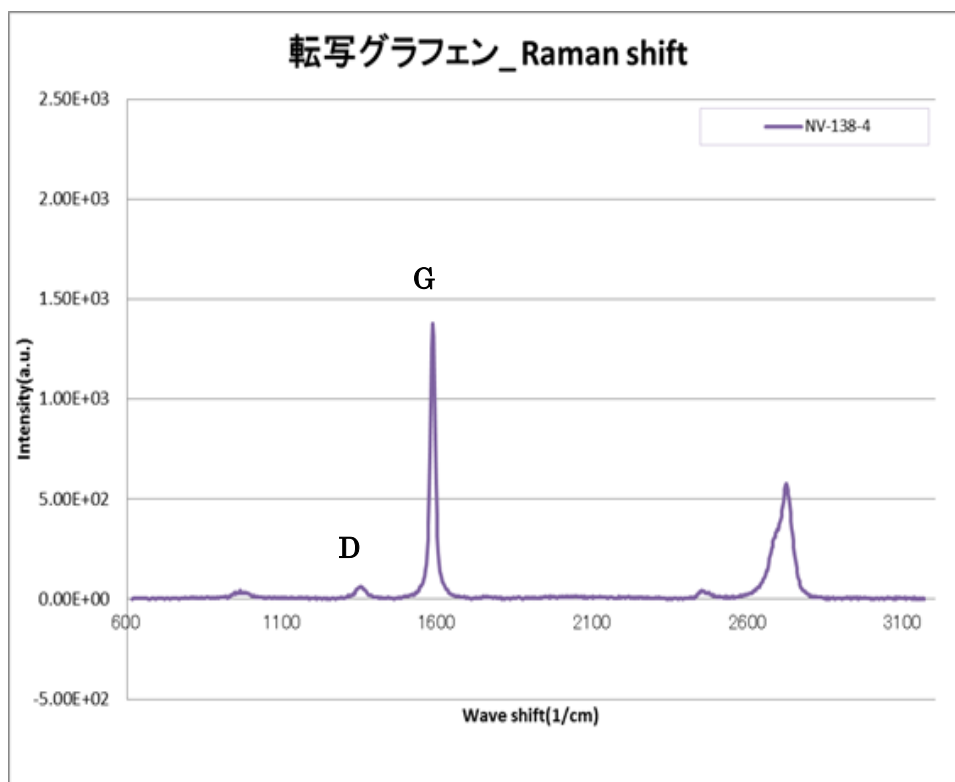


図 2. 4. 3-31 フッ素溶媒中で黒鉛より剥離したグラフェン薄片のラマンスペクトル

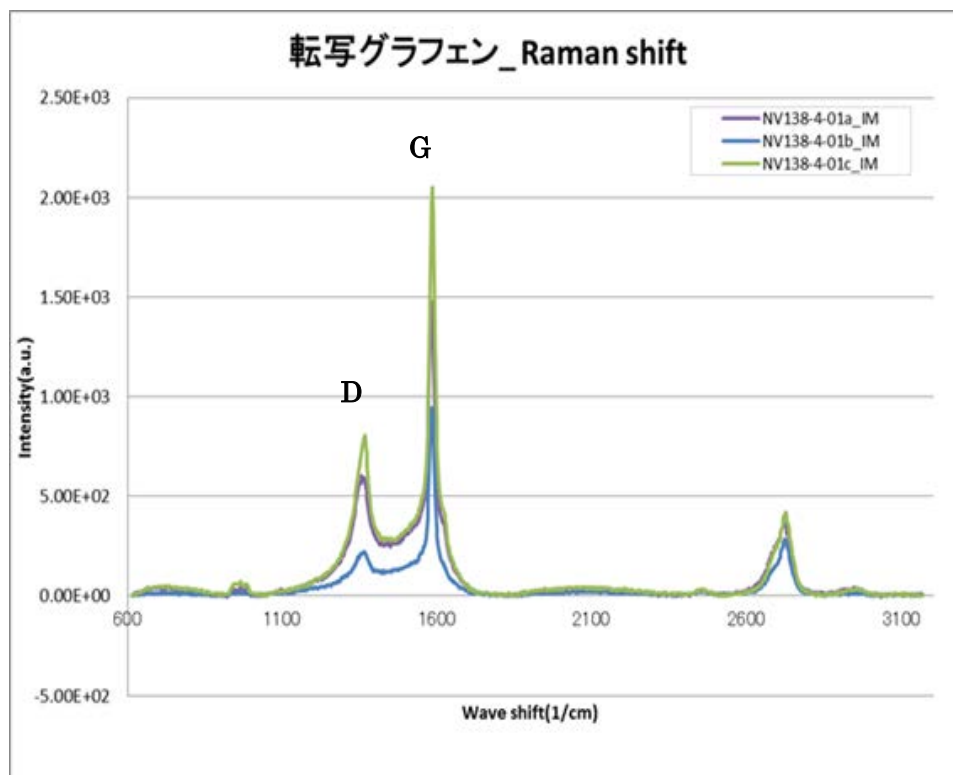


図 2. 4. 3-32 アルゴンイオンを照射したグラフェン薄片のラマンスペクトル

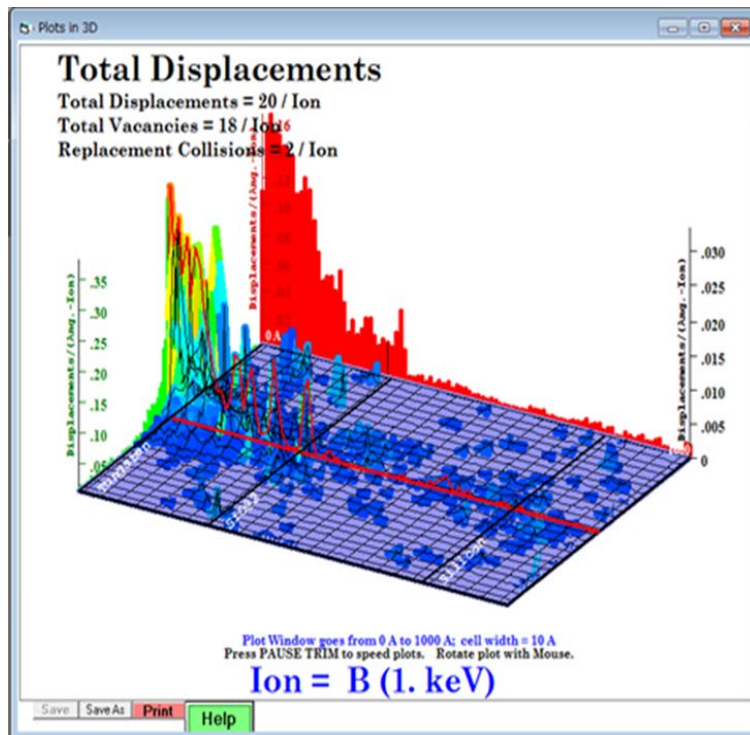
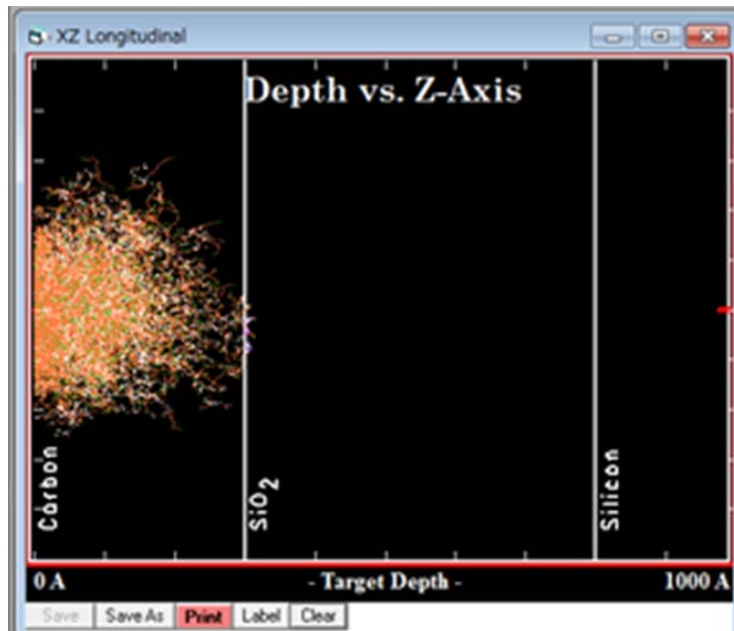


アルゴンイオン照射によるグラフェン（グラファイト）薄片に対する影響を2体衝突シミュレーションソフトウェア（SRIM；<http://www.srim.org/>）を用いて行った。その結果を図2.4.3-33に示した。ここではカーボンの厚みを、AFMで計測したグラフェン薄片の実際の厚さのレベルである30nmとし加速電圧1.0 kV、入射角度60°で計算を行った。図に示すようにアルゴンイオンは十分に、グラファイトの内部まで突入していることが分かる。このようにアルゴンイオンの衝突によって、ラマンで観測されているような典型的なグラフェンの欠陥やアモルファス層が誘起されていると考えられる。

次に、このようにしてアルゴンイオン照射によって導入された欠陥を、レーザー照射によって除去ができるのかを検討した。アルゴンイオンを照射した熱酸化シリコン基板上のグラフェン薄片に、ナノ秒Nd:YAGパルスレーザーの第二高調波である、532 nmの光を繰り返し周波数10 Hzで10分間、真空（ $9 \times 10^{-6}$  Torr）中で照射し、レーザー照射のグラフェン薄片への影響をラマン分光によって評価した。図2.4.3-34に典型的なレーザー照射前後の3つの剥離グラフェン検体のラマンスペクトルを示した。図に示すように、明確にDバンドのピーク高さの減少とアモルファス成分に起因していると考えられるブロードな成分が低下していることがよく分かる。今回照射したレーザー強度は、グラフェンのレーザーThinningが起る閾値近傍の強度であることから、レーザー照射の前後で観測されたラマンスペクトル形状の変化はアモルファス層がレーザーにより剥離されるのか、あるいはレーザーの熱的な影響によって結晶性が向上してDバンドとして観測される欠陥密度が低下していると考えられる。そこで、アルゴンイオン照射およびレーザーの照射前後で複数のグラフェン薄片の厚みの変化を調べ、その結果を表2.4.3-4にまとめた。アルゴンイオンおよびレーザーの照射前後で、グラフェン薄片の厚みはほとんど変化しておらず、レーザーによりアモルファス層が剥離する現象は起きていないと思われる。したがって、レーザー照射によりレーザーの熱的な影響によって結晶性が向上してDバンドとして観測される欠陥密度が低下していると結論される。

このように剥離グラフェンに導入される欠陥を除去するプロセスとしてパルスレーザー照射は有効な手法と考えられるが、多量の剥片を処理するための工業用プロセスとして活用するためには更なる検討が必要である。





カーボン(30nm)、SiO<sub>2</sub>(50nm)、Si(30nm)、Arイオン、加速電圧(1.0kV) 傾斜角度(60°)、カーボンの密度(2.253g/cm<sup>3</sup>)

図 2.4.3-33 アルゴンイオン照射のシミュレーション結果

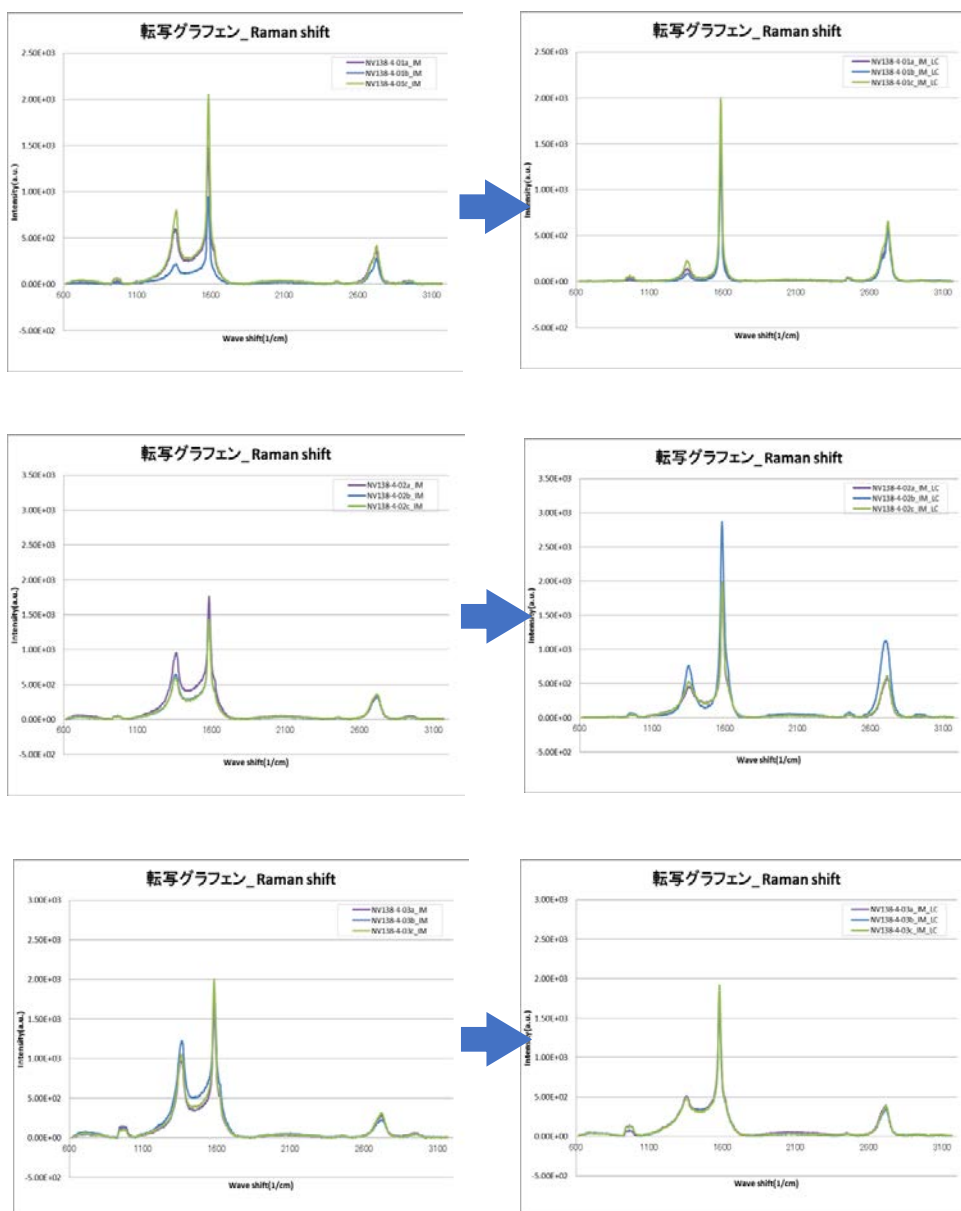


図 2.4.3-34 アルゴンイオン照射後（左）およびレーザー照射後（右）のグラフェン薄片的ラマンスペクトル

表 2.4.3-4 アルゴンイオンおよびレーザーの照射前後のグラフェン薄片的厚さ

サンプル	A+イオン照射条件 /レーザー照射条件	イオン照射前 (nm)	イオン照射後 (nm)	レーザー照射後 (nm)
A	1.0 kV 60° 10 sec / 60 mJ/cm <sup>2</sup> 10 min 532 nm	44	44	48
B		17	19	19
C		9	10	10
D		14	15	14
E		10	11	11

## 高導電性グラフェン集積膜の形成手法の確立

### (グラフェン集積膜へのレーザー照射)

グラフェン薄片にレーザーを照射することによって薄片に存在する欠陥を除去することができる。そこで、剥離グラフェンの剥片から作成した集積膜にレーザーを照射することにより、その導電率が向上できないかを検討した。図2.4.3-35にレーザー照射装置の写真を、また、図2.4.3-36にレーザー照射容器の概観とレーザーのビームプロファイルを示した。



図 2. 4. 3-35 レーザー照射装置の写真

ビームプロファイル

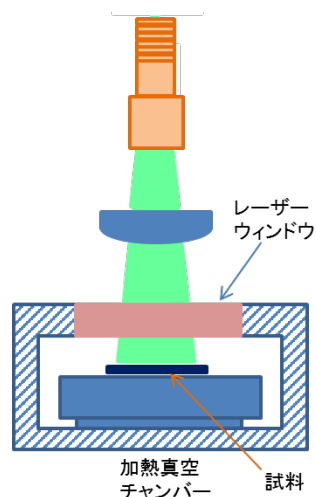
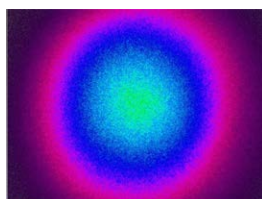


図 2. 4. 3-36 レーザー照射容器の概観 (右) とレーザーのビームプロファイル (左)

ナノ秒Nd:YAGパルスレーザー光（20 Hz）を光ファイバーバンドルおよびレンズを介して、真空（ $5 \times 10^{-4}$  Torr）容器内に設置したグラフェン集積膜に照射した。図2.4.3-37にレーザー波長355 nm、出力  $30 \text{ mJ/cm}^2$  で10分間照射した集積膜の表面のSEM写真を示した。

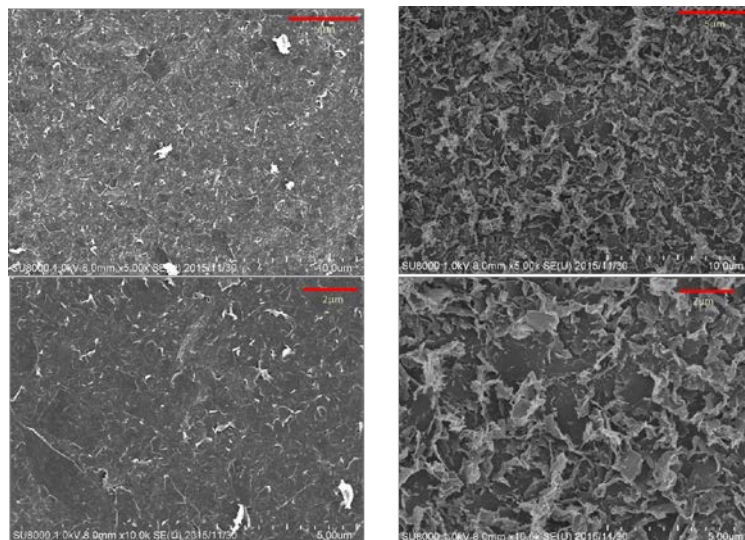


図 2.4.3-37 レーザー（355nm、 $30 \text{ mJ/cm}^2$ 、10分）照射前（左）照射後、（右）の集積膜表面のSEM写真

写真にあるように、紫外光のパルスレーザーを照射する場合、レーザー出力が大きくなると最表面のグラフェン薄片が剥離して表面が荒くなる現象が観測され、その表面抵抗は  $3.4 \Omega/\text{sq}$  から  $3.2 \Omega/\text{sq}$  に若干低下する傾向にあった。一方、レーザー（355 nm）強度を  $3 \text{ mJ/cm}^2$  で10分間照射すると、図2.4.3-38にあるように、表面が荒れることはなくなり、その導電率を集積膜の厚さとレーザーを照射した表面の表面抵抗から求めると  $150 \text{ S/cm}$  から  $220 \text{ S/cm}$  に向上した。一方、レーザー（355 nm）強度を  $3 \text{ mJ/cm}^2$  で30秒間照射すると図2.4.3-39にあるように集積膜を構成する剥片のエッジ部に析出物が出現していることが分かった。そこで、照射時間を変化させて、照射中のレーザー照射容器の圧力変化を測定するとともに、集積膜の表面の観察を行った。その結果を図2.4.3-40および-41に示した。析出部の密度は30秒照射したときが最も高く、その後減少している。これは、レーザー照射時の圧力変化の経時変化と非常によく対応していた。剥離グラフェンの集積膜はTASCによって開発されたフッ素溶媒を用いた手法で得られた分散液を濾過製膜することによって作製している。剥離時には、溶媒の中に分散剤を少量加えており、剥離グラフェン上に残存していた分散剤がレーザー照射により気化しており、短い照射時間では分散剤が完全に気化せずに表面に残存し、それがSEMにより観察されたものと考えられる。表2.4.3-5にレーザー（355 nm）照射前後の集積膜の導電率を示した。導電率は表面抵抗と集積膜の厚さから算出した。これらの結果から、分散剤が消失するに従い、導電率は高くなり、10分照射後には、集積膜の表面から裏面に渡って分散剤が消失して、レーザー照射の裏面に於いても同程度まで導電率が向上していることが分かる。



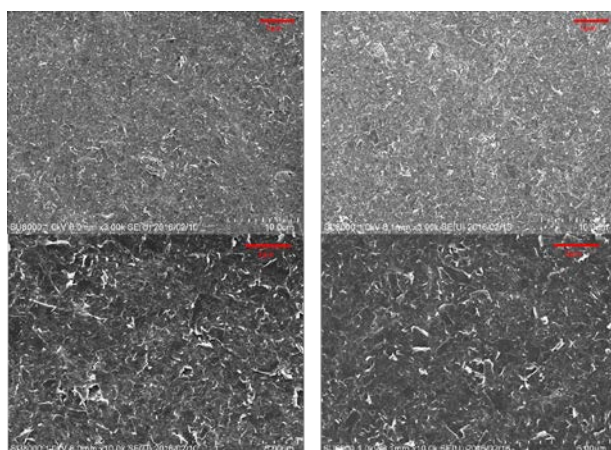


図 2.4.3-38 レーザー (355 nm、3 mJ/cm<sup>2</sup>、10 分) 照射前  
(左) 照射後、(右) の集積膜表面のSEM写真

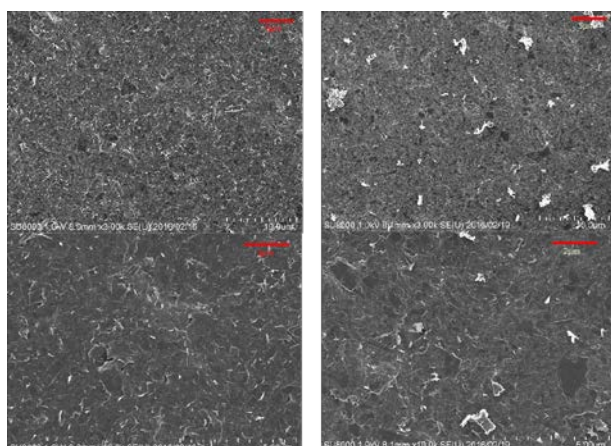


図 2.4.3-39 レーザー (355nm、3mJ/cm<sup>2</sup>、30 秒) 照射前  
(左) 照射後、(右) の集積膜表面のSEM写真

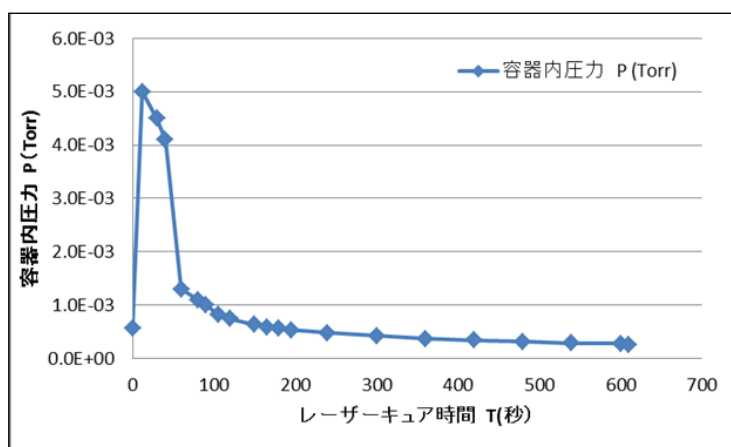


図 2.4.3-40 レーザー (355 nm、3 mJ/cm<sup>2</sup>) 照射中の容器の圧力変化

表 2. 4. 3-5 レーザー（355 nm）照射前後の集積膜の導電率

照射強度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	照射時間 (分)	照射前の導電率 (S/cm)	照射後の導電率 (S/cm)	表面抵抗測定面
3	0.5	1 5 9	1 3 0	レーザー照射面
3	2	1 5 5	1 6 3	レーザー照射面
3	1 0	1 5 1	2 2 0	レーザー照射面
3	1 0	1 8 8	1 9 1	レーザー照射面
3	1 0	1 8 8	2 1 3	レーザー照射裏面

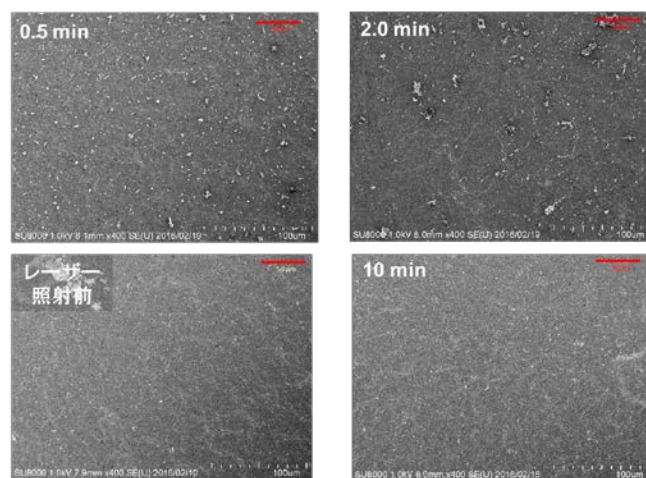


図 2. 4. 3-41 レーザー（355 nm、3 mJ/cm<sup>2</sup>）照射前および 30 秒、2 分、10 分間照射後の集積膜の表面の SEM 写真。照射後（右）の集積膜表面の SEM 写真

次に、様々な波長で、照射強度を変化させて集積膜にレーザーを10分間照射して、導電率をレーザー照射前後で測定して、その変化率を求めて図にプロットした。その結果を図 2. 4. 3-42 に示した。基本的にどのレーザー波長とも、レーザー強度が大きくなると導電率の増加がみられる。しかしながら355 nmの紫外レーザー光の場合は、レーザー強度が大きくなると、上述したように、表面のグラフェン薄片が、アブレーション現象により剥離してしまい、導電率が低下してしまう。一方、532 nmの可視光や1064 nmの赤外レーザーでは、このような表面のダメージは入りにくく、特に赤外レーザーの場合が、導電率の変化量も50%まで増加しており、その効果は高い。また、40 mJ/cm<sup>2</sup>のレーザー強度で532 nmの光を照射した場合には、30秒程度の短時間の照射でも集積膜の表面抵抗はレーザーを照射した表面も裏面も24%程度高くなった。一方、355 nmの光の場合には、30秒程度のレーザー照射では、集積膜の表面抵抗はレーザーを照射した表面も裏面も高くなることはなかった。このように紫外レーザー光の効果は、極めて限定的であった。以上のように熱的效果が高い532 nmや1064 nmのレーザー程、短時間のレーザー照射の効果が高くなることが明らかとなった。

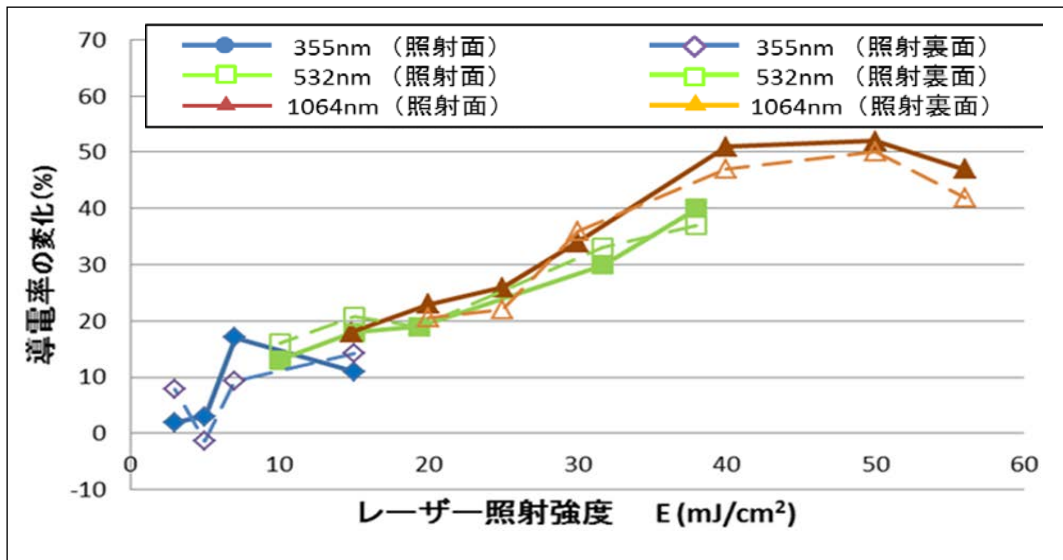


図 2. 4. 3-42 レーザーを 10 分間照射した後の集積膜の導電率の変化



## 2. 5 TASC以外の委託事業の成果

### 2. 5-1 ②—2「ナノ炭素材料の分散体評価技術の開発」

(担当機関：山形大学)

#### (1) 新奇顕微鏡技術の開発

市販の全反射蛍光顕微鏡（ニコン製白色TIRF）を基に光学系を構築した。グラフェン分散液に色素を添加した溶液を観察サンプルとして、ガラス表面に滴下して用いる。白色TIRFでは、白色光をアパチャーに通すことで入射光の形状を対物レンズ型全反射に適するように調整しているのであるが、そのような光線には光軸に平行でない成分が僅かではあるが含まれる。この光線は全反射されず分散液中に透過するので、色素の励起光として使用する。さらに、新奇技術では、色素濃度を濃度消光が起きるより高くしておくことで、励起光の侵入深度を抑える。結果的に、ガラス界面から数百 $\mu\text{m}$ の領域だけに存在する色素を励起することに成功し、これをグラフェン観察用の照明として用いると単層グラフェンが明確に、かつ、透けて見えることに成功した。



図 2.5.1-1 基となる白色TIRF顕微鏡.

#### (2) 積層構造の観察

局所的に励起した色素からの発光強度は、単層グラフェンに識別可能なコントラストを与えるほど弱い、透けて見えるほど強い。よって、前後に積層している様子が直接観察でき、層数やネットワーク構造が評価できた。

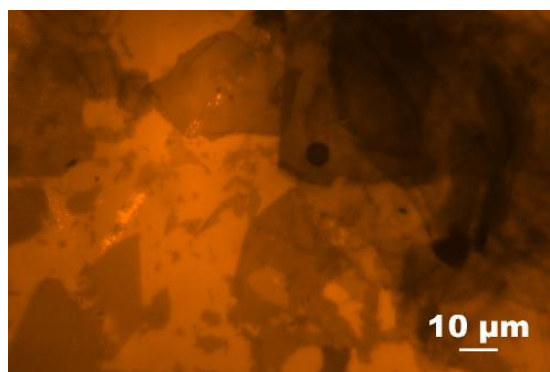


図 2.5.1-2 グラフェンが重なった積層構造.

### (3) ダイナミクスの観察

液体中でグラフェン片が動く様子をリアルタイムで観察できた。

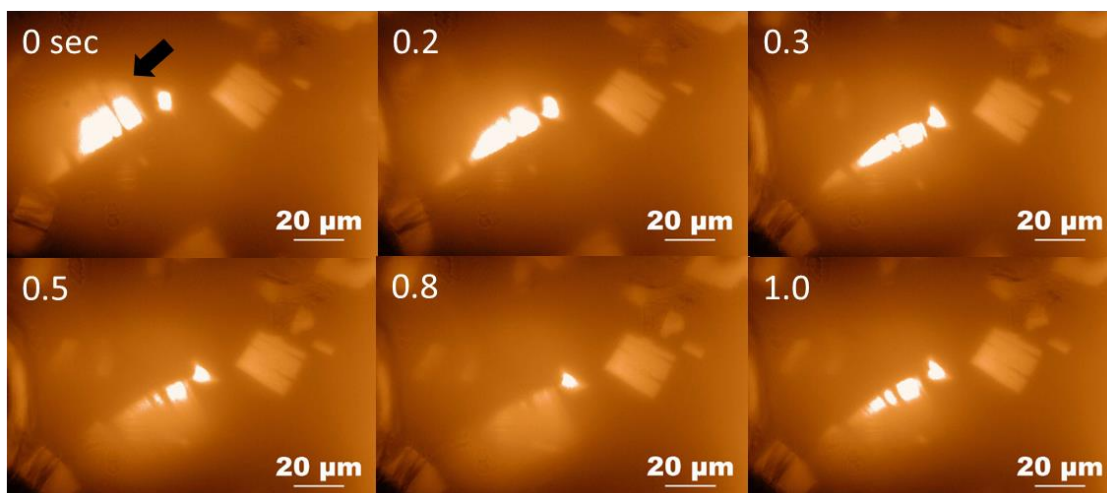


図 2.5.1-3 矢印で示したグラフェン片が回転している様子. 左上の数字は時間 (秒).

### (4) 異なる波長による観察

異なる発光を用いて、任意の波長でグラフェンを可視化できた。



図 2.5.1-4 色素として、(左) H33342、(中) フルオレセイン、(右) ローダミン b を用いたグラフェン水分散液の顕微鏡像.

## 2.5-2 ②-3-4 「ナノ炭素材料の革新的応用材料の開発」

(担当機関：スペースリンク株式会社)

### 研究開発成果

- ① 単層 CNT キャパシタ研究の結果、飛躍的に性能を高めた。エネルギー密度はカーボンナノチューブだけで $\sim 120\text{Wh/L}$  (定電圧充電で) が実現出来た。
- ② ナノ粒子を利用した単層 CNT キャパシタ電極を試作し、 $180\text{Wh/L}$  を実現した。
- ③ キャパシタを試作してサンプル配布した。22 社にデータを提出し、その中から 7 社へ単層 CNT キャパシタのサンプルを配布した。その結果、数社と量産に関する検討を開始し事業化の活動を実施している。
- ④ 国際ナノテクノロジー展 2017 にて単層 CNT キャパシタを展示した。エネルギー密度が大きく出ていることに驚きがあった。軽量で、高密度、低コスト、安全な電池が欲しいとの声が多かった。カーボンナノチューブで多くのユーザの要望を実現出来るものと考えられる。

表 2.5.2-1 成果

項目	内容	成果	達成度
エネルギー密度	安定して $40\text{Wh/L}$ 以上	単層 CNT で $60\sim 120\text{Wh/L}$ ナノ粒子 (LTO など)	◎
サンプル製作と配布	単層 CNT キャパシタの素子を 5 社程度 モジュールを 3 社程度 配布した。	22 社からサンプル、データの依頼があり、内 7 社へサンプル配布を行った。データ配布は 22 社へ行った。	◎

サンプルの概略性能	単層カーボンナノチューブキャパシタ (ラミネート型)
静電容量	$\sim 260\text{F}$
パワー密度	$\leq 19\text{ kW/L}$ (理論値)
エネルギー密度	$\approx 73\text{ Wh/L}$
作動電圧	最大 $3.2\text{V}$
セル外形	$50 * 100\text{ mm}$



図 2.5.2-1 開発したキャパシタ外観と性能

(1) CNT キャパシタの開発

開発した CNT キャパシタの外観を図に示す。この CNT キャパシタの性能をラゴーン図に示す。リチウムなどの金属を使わずに、CNT だけでこの性能を発揮出来ることが確認された。CNT だけで鉛電池を超えてニッケル水素電池に迫る事が可能となった。従来のキャパシタの大幅な小型化 (5 分の一) が可能となるのでアプリケーションが展開され、多くの分野で利用される。

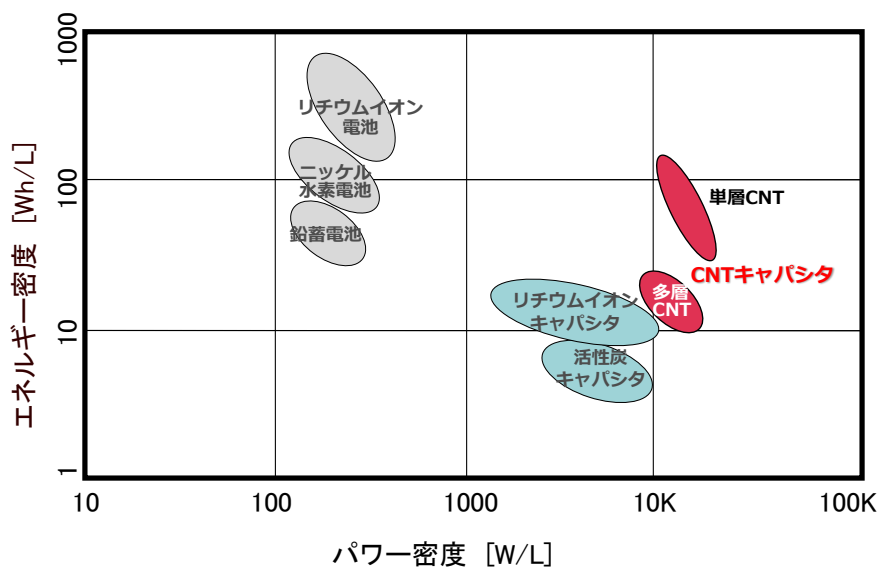


図 2.5.2-2 ラゴーン図

(2) CNT キャパシタの性能

試験装置内部で容量を計算し 226F となった。  
 電極は 5 v 10 cm 厚みは 0.8 ミリ 電解液は EMI-BF4

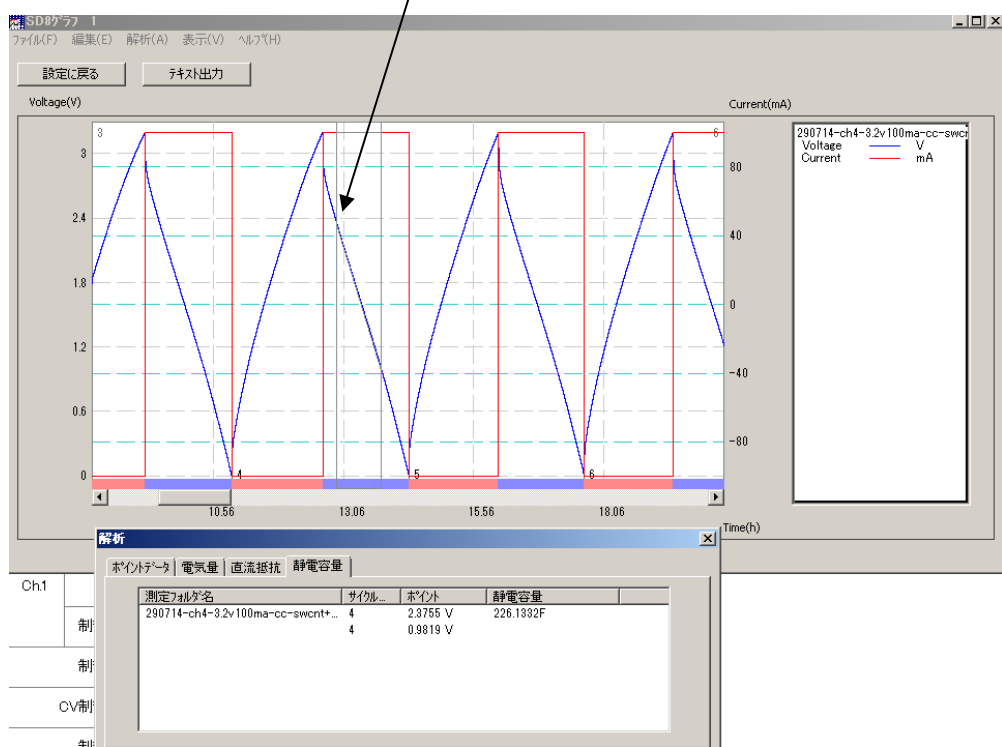


図 2.5.2-3 充放電波のサイクル波形

上記結果から容量計算を行う。(20層、5 × 10cmのモジュール) これは定電流法で測定したので、定電圧法で2倍程度まで上昇する。

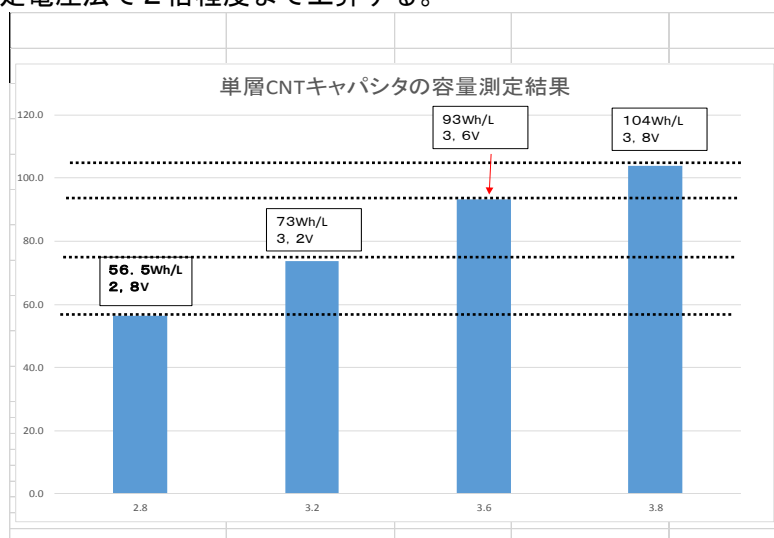


図 2.5.2-4 容量測定結果

## 2. 6 研究開発項目 ①-4～11（助成事業）の成果

### 2.6-1 ①-4 高耐熱・高熱伝導高分子複合部材

#### 「高熱伝導高分子複合材料（放熱材料）の開発」

（助成先：日本ゼオン株式会社）

助成事業を通じて、最終的に顧客先で実装しても現行品と比べて熱性能で優位性のある熱伝導シートを作製することが出来た。

これまでの検討した通り、今回のシート作製の前提となるのは下記のプロセスである（図1参照）。

（プロセス1）SGCNT、黒鉛、ゴムを混練しする。

（プロセス2）上記混練物を圧延し1次シートにする。

（プロセス3）上記1次シートを積層し、ブロック体を製造する。

（プロセス4）上記ブロック体を90°回転させ、薄くスライスすることで熱伝導シートを得る。

このプロセスの中において

①変換効率

②厚み方向熱伝導率の目標実現

③硬度の目標実現

の3点を開発のポイントとした。

その結果、各項目において、下記のコア技術を見出した。

①の変換効率に関しては、カンナ法によるスライス方法

②の厚み方向熱伝導率に関しては、膨張化黒鉛とカーボンナノチューブの組み合わせ方法

③の硬度の目標実現に関しては、液状ゴムをカーボンナノチューブにより制御する方法。

得られた熱伝導シートの圧力ごとの熱抵抗を下記に示した（図2）

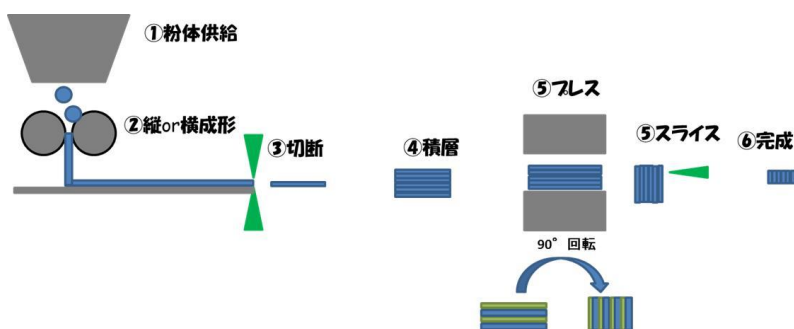


図 2. 6. 1-1 製造方法

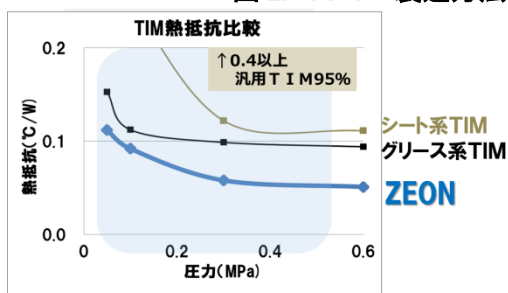


図 2. 6. 1-2 熱抵抗

## 2.6-2 ①-4 高耐熱・高熱伝導高分子複合部材

### 「ナノ炭素材料高耐熱・高熱伝導高分子複合部材の開発」

(助成先：日本ゼオン株式会社)

#### 研究開発成果

目標に掲げた4項目全てを満たす材料を開発した。

実用化のために、材料設計だけでなく、量産適合性の高いプロセス設計も行い、実用化可能なコストで最終製品を作る技術を完成させた。

A. 高温耐性：230℃の高温環境下に於いても熱劣化の少ないゴム材料であることを確認した(230℃72時間後の強度変化が20%以下)。

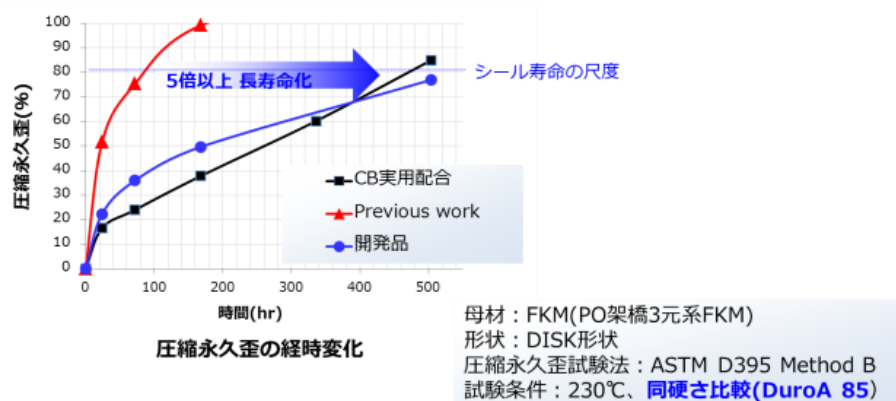
B. 低温耐性：-10℃以上の低温特性を付与することが出来ることを確認した。低温特性に優れるゴム種を選択することで-35℃など更に低温特性に優れる設計も可能である。

C. 高圧耐性：ゴムを50%伸張させた際の応力(50%モジュラス)が従来のカーボンブラック配合に比べて2倍以上となり高圧耐性に優れることを確認した。

D. 長期シール性：圧縮永久歪が230℃336時間後でも50%以下にできることを確認した。

その他：量産プロセス：開発した材料は、CNTの分散～混練、最終成形品の成形加工まで量産化に必要なプロセスで実施できることを確認した。コスト試算を実施し、実用化できると判断した。

### SGCNT/FKM開発品の圧縮永久歪経時変化@230℃



圧縮永久歪が悪化するメカニズムを解明することで  
高硬度配合系でも長期シール性に優れるSGCNT/FKMを開発しました

図 2.6.2-1 開発品の特性 (高温耐久)



## SGCNT/FKM開発品の強度特性

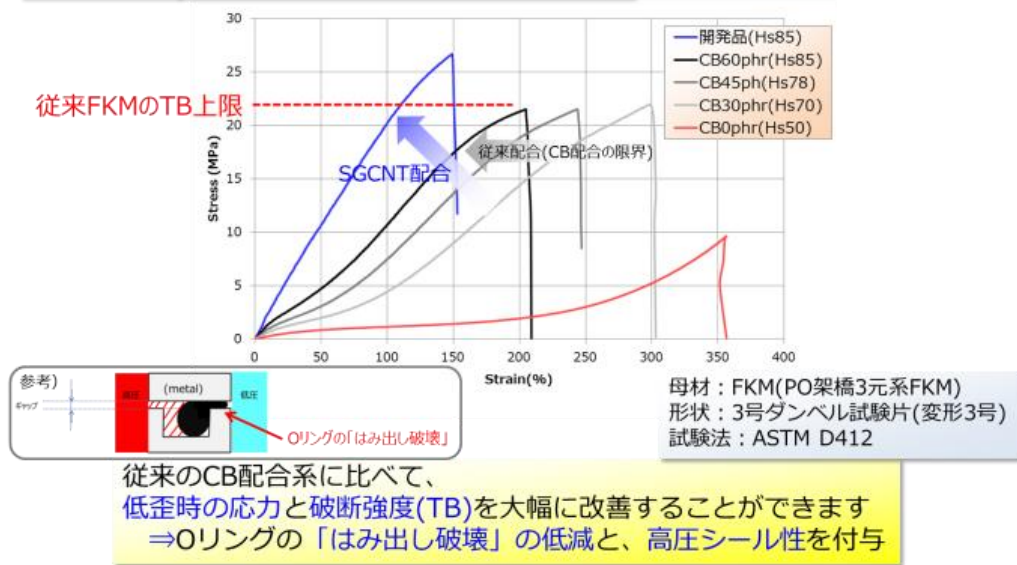


図 2.6.2-2 開発品の特性（強度）

## 2.6-3 ①-4 高耐熱・高熱伝導高分子複合部材

### 「界面化学制御によるCNT複合材料のイノベーションと実用化」

(助成先：日信工業株式会社)

#### (1) 界面化学制御技術の確立

CNTとゴムの形成する界面相を強固なものとするため、カップリング剤処理を活用し、界面化学制御技術法を最適化した。電気抵抗値測定と活性化エネルギーを求めることで界面の接着性を評価する指標を確立した。

#### (2) 資源開発用シール材の開発

資源開発現場での作業時間はセンサー各種で用いられているシール材の寿命で決定される。耐久性向上を開発目標とし、ラボ試験において現行品の6.2倍の耐久性を示す長寿命シール材の開発に成功した。

#### (3) 面状発熱体の開発

ニクロム線が不要なゴムヒーターは、柔軟性や施工性に優れ、凍結防止用途への適用拡大が見込まれる。界面化学制御技術を用い安定した発熱特性を示すゴム発熱体の開発を進めた。発熱温度70℃に対し、発熱ムラ±10%以内に収めるゴム発熱体の開発に成功した。

#### (4) 耐熱シリコンゴムの開発

シリコンゴムは低温性、防振性能等に優れるが力学強度が著しく低く限定分野での使用となっている。自動車部品への適用を目指し、力学強度と耐熱性の向上を主眼として開発を進めた。CNT種、添加量の最適化、界面化学制御技術を組み合わせ、現行品と比べ開発品は約1.3倍強度が向上し、200℃環境下での疲労性が約20倍以上向上した。

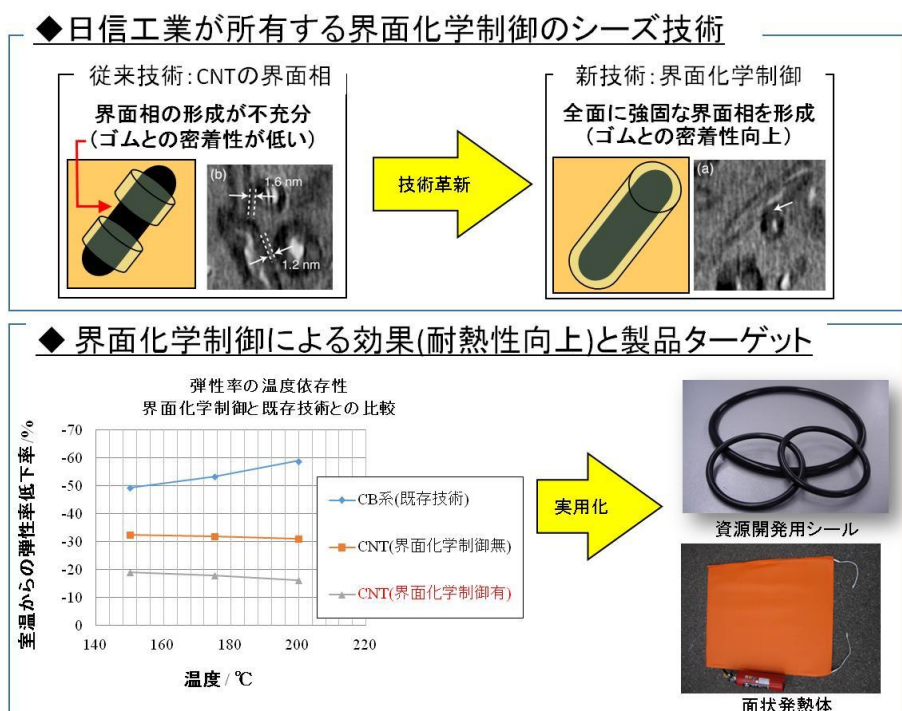


図 2.6-3-1 界面化学制御技術と製品ターゲットの概要

2.6-4 ①-5 高強度複合材料

「カーボンナノチューブを活用したCFRP製スポーツ用品の開発」

(助成先：ミズノ株式会社)

(1) CFRP基本物性の検証、製品設計（ゴルフシャフト）の検証

CFRP平板, ゴルフシャフト共に曲げ強度は向上しない一方、衝撃強度の向上を確認した。

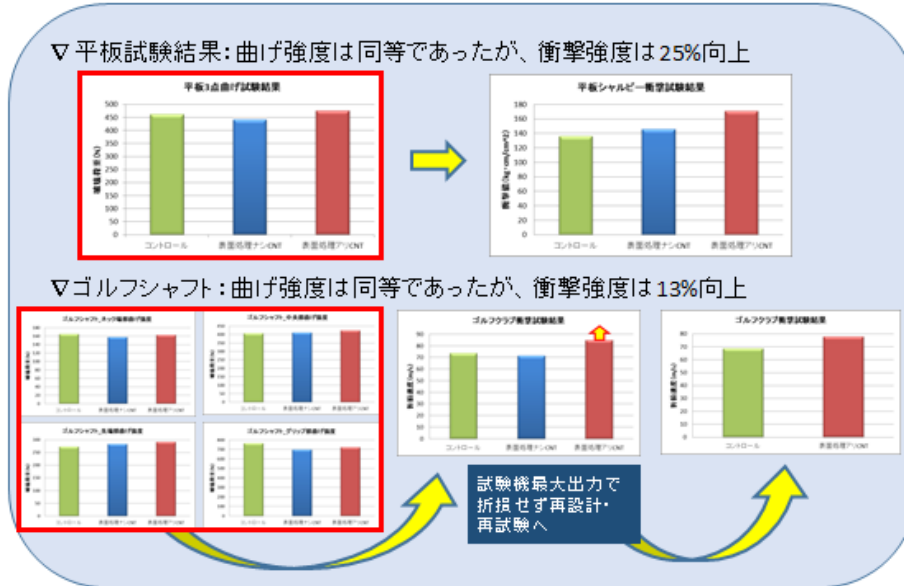


図 2.6.4-1 成果の概要

(2) 機械特性向上メカニズムの解明

親和性の高い官能基の導入によりCNTが炭素繊維とマトリックス樹脂の界面に分布し、結合したことによって繰返しの衝撃疲労強度の向上に繋がったものと考察。

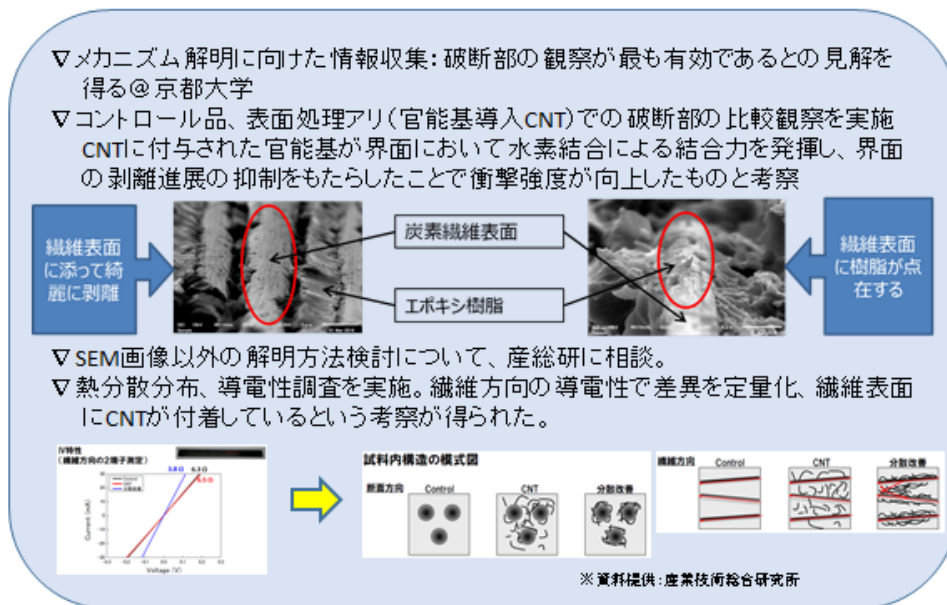


図 2.6.4-2 特性向上のメカニズム

## 2.6-5 ①-5 高強度複合材料

### 「ナノ炭素材料高強度複合材料の開発」

(助成先：東洋樹脂株式会社)

#### (1) キャビテーションプラズマ (CP) 処理による CNT 分散液の高速作製技術の確立

キャビテーション分散装置と液中プラズマ親水化技術を融合させた CP 処理技術によって、分散性が良好な CNT 分散液の高速作製を実現する事ができた。

少量での基礎実験 (処理量：200mL/回) において、材料投入順や処理時間などの処理工程、アンモニア水などの表面修飾剤や安定剤の検討を行い、分散性の優れた CNT 分散液 (濃度 2wt%) を 30min という短時間で作製できる技術を確立した。

#### (2) CP 処理による CNT 分散液の大量作製技術の確立 (高速処理化の実現)

PA6/CNT コンポジットを作製する二軸押出機による液添コンパウンド工程では、大量の CNT 分散液を安定的に供給する必要がある。これに対応するため最大容量 10L の大型 CP 処理装置を導入し、基礎実験で得たデータを基に 30min の処理時間で 6L の CNT 分散液 (CNT 処理量 ~120g、濃度 ~2wt%) を作製する事に成功した。

#### (3) 高強度 PA6/CNT コンポジット樹脂の開発

CP 処理で作製した CNT 分散液を使用した PA6 との液添コンパウンド工程により高強度 PA6/CNT コンポジット樹脂の開発を行った。

PA6 に対する CNT の添加率や分散液作製時に使用した安定剤の影響など検討を進め、現時点における PA6/CNT コンポジット樹脂の機械物性は、CNT 0.1wt% の添加率で引張強さおよび曲げ強さ約 28% 向上を実現した。一方で衝撃強さが低下する結果となり、今後取り組むべき課題となった。(向上率は何も添加していない PA6 (Blank サンプル) の機械物性測定値と比較したものである。)

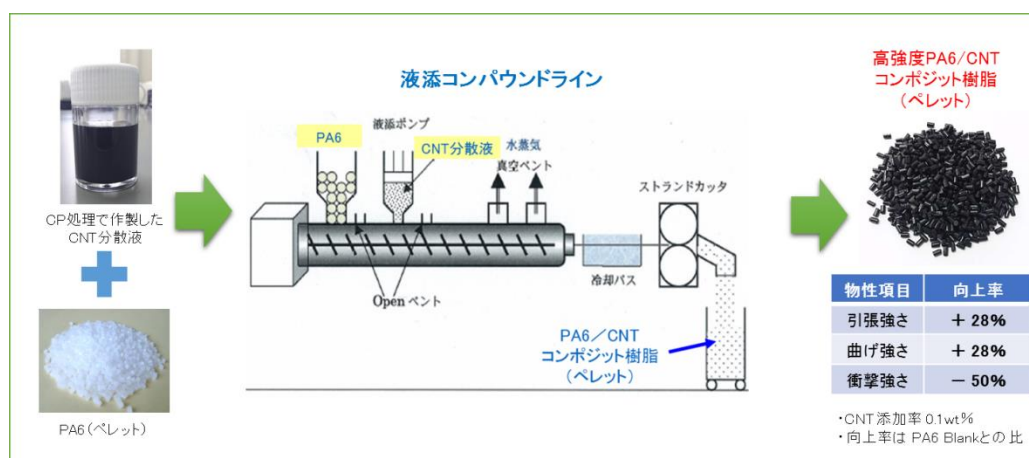


図 2.6.5-1 液添コンパウンド工程と物性向上結果

## 2.6-6 ①-6 高電子移動度半導体デバイス

### 「イオンを用いない金属型・半導体型CNT分離の実用化技術開発」

(助成先：日本電気株式会社)

(1) 分離技術 (大量のCNT分散液を分離可能な無担体電気泳動技術の開発)

電界誘起層形成法 (ELF法) は、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、上下方向に電界を印加することにより金属型・半導体型CNTに分離する技術である。従来は縦型の電気泳動槽を使用し、無担体電気泳動によるバッチ処理を行っていた。本プロジェクトではこの方式を変更し、縦型フリーフロー電気泳動方式を採用し、連続分離処理を実現した。この方法においては電気泳動槽内の分散液は静的に配置せず、分離槽の側面から所定の速度で液体を注入、他方から回収することで水平方向の流れを形成し、それに対して垂直方向の電界を印加する事で分離処理を行う。分離槽の容量は従来の100mLから5Lに大型化した。これにより処理量は150mL/日となり、処理量10L/月レベルでの分離に成功した。

(2) 分散技術 (分離CNTの高純度化・長尺化を実現する不純物除去・分散技術の開発)

CNTの長尺化の方法として、長尺のCNTの抽出をサイズ排除クロマトグラフィーを用いて行った。標準的なCNT分散液のCNT長は平均300~400nmであったが、これをクロマトグラフィーによる分離を行う事で、平均780nmのCNTの抽出に成功した。本方法により1μmレベルの長尺CNTが得られる事が明らかとなった。

分散化条件の見直しにより高度に単分散化された分散液を得ることが可能となった。得られた標準的な分離サンプルについてラマン散乱分光法を用いて純度評価を行った結果、金属的CNT由来のラマンピークが観測できない程度となり、99%レベルの高純度を達成した。

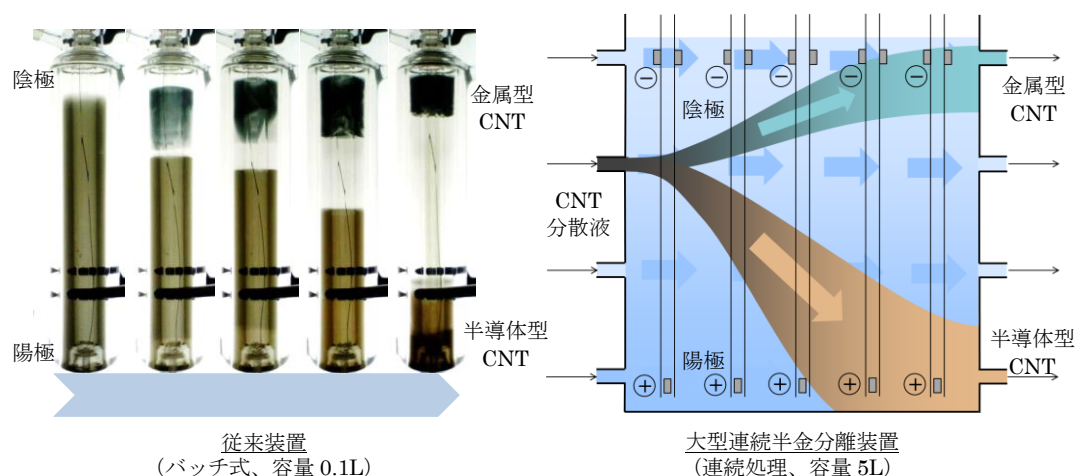


図 2.6-6-1 従来の半金分離装置と新しく開発した大型連続半金分離装置の模式図



## 2.6-7 ①-6 高電子移動度半導体デバイス

### 「半導体型単層カーボンナノチューブ-半導体ポリマー複合体トランジスタの開発」 (助成先：東レ株式会社)

#### (1) 半導体単層CNTの分離精製技術の向上

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おいて、分散条件とゲルカラム分離時の温度条件を検討し、半導体純度を低下させることなく、分離収率が向上することを見出した(収率15→25%)。また、カラムサイズ/ゲル充填条件の検討を行い、収量増加を達成した(100→200mg/batch)。

#### (2) 単層CNTを用いた塗布型TFET素子技術の確立

高精度インクジェット装置を用いたCNT塗布技術により、性能バラツキ $\leq 5\%$ の目処を得、塗布型電極材料として当社感光性導電ペースト(RAYBRID<sup>®</sup>)を適用することにより、TFET素子性能は現行のAu蒸着電極同等性能を達成し、フレキシブル基板上で現行ガラス基板比80%の性能を達成した。これにより、フレキシブル基板を用いた印刷による低コストプロセス技術確率に向けた目処を得ることが出来た。

さらに、半導体純度の高い単層CNTにより強く相互作用する新しい半導体ポリマーを見出し、より小さいエネルギーで単層CNTを均一分散することで、大幅な特性向上(移動度 $81\text{cm}^2/\text{Vs}$ )を実現した。この性能により、通信距離の長いICタグであるUHF帯RFIDとしての基本性能が確認できた。これは、IoTのキーテクノロジーとなる、様々な高機能デバイスを、塗布により安価に製造できる可能性を世界で初めて示したものである。

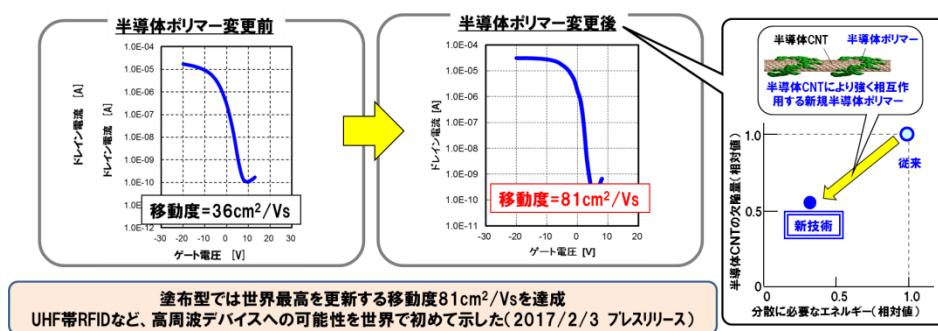


図 2.6.7-1 本開発品の特性

#### (3) バイオセンサー応用を目指したCNT-TFETセンサー技術の開発

センサープラットフォームの開発においては、実ターゲット(BNP:心筋マーカー)を用いたCNT複合体機能化の基本技術を確立し、さらに基板状態・CNT塗布密度・素子数/サイズを最適化することで、 $200\text{pM}$ の高感度検出を達成した。この技術は、高価な大型装置が不要となる、ディスプレイザブルなバイオセンサーのベース技術となる。

## 2.6-8 ①-6 高電子移動度半導体デバイス

### 「ウェーハ状大面積グラフェンを活用したテラヘルツ帯デバイスの開発」

(助成先：住友電気工業株式会社)

#### (1) グラフェン層数分布の改善

ウェハ上で均一なデバイス特性を得るためには、グラフェン総数がウェハ上で均一であることが重要である。我々はSiC単結晶基板上に、スパッタによりアモルファスSiCを堆積し、そのアモルファスSiC層のみをグラフェン化する技術を開発した。この新技術により、同一層数をもつグラフェンの大きさは実用上十分な $75\mu\text{m}$ 径相当であることを確認した(図2.6-8-1)。また、単一層占有面積比を93%に改善した。

#### (2) 4インチグラフェンの実現

将来の量産性を想定する場合、基板サイズは少なくとも4インチは必要と考えられる。我々は、大型炉を設計し4インチ基板上全面にグラフェンを生成することに成功した。また、炉内で基板が均一な熱分布とするため、熱流体解析のシミュレーション技術を開発した。

#### (3) グラフェントランジスタ(GFET)の設計技術・プロセス要素技術の開発

GFETはその双極性のため電流飽和特性が小さく、この改善が課題である。この物理的メカニズムを探るためデバイスシミュレーション技術を開発し、デュアルゲート構造を考案した。この構造を試作し、ドレインコンダクタンスの改善を確認した(図2.6-8-2)。また、オーミック電極形成前にUVオゾン処理を施すことで、オーミック接触抵抗を低減し、寄生抵抗 $2\Omega\text{mm}$ を実現した。

#### (4) GFETの高周波特性の改善

上記の新開発技術を結集することで、ゲート長 $100\text{nm}$ 換算でカットオフ周波数 $32\text{GHz}$ を達成した。

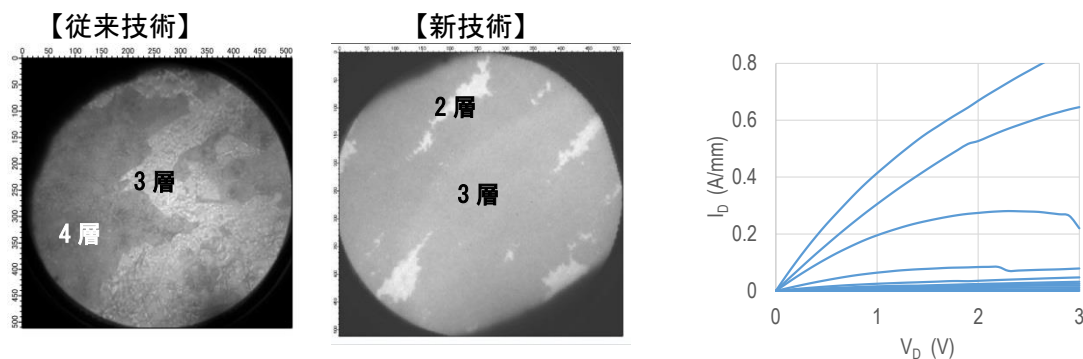


図 2.6-8-1 同一層数サイズの改善 ( $75\mu\text{m}$  径)

図 2.6-8-2 デュアルゲート GFET の特性



## 2.6-9 ①-7 軽量導線

### 「ナノ炭素材料軽量導線の開発」

(助成先：帝人株式会社)

#### (5) (1) eDIPS法による高品質CNT合成と紡糸用ドープの作成

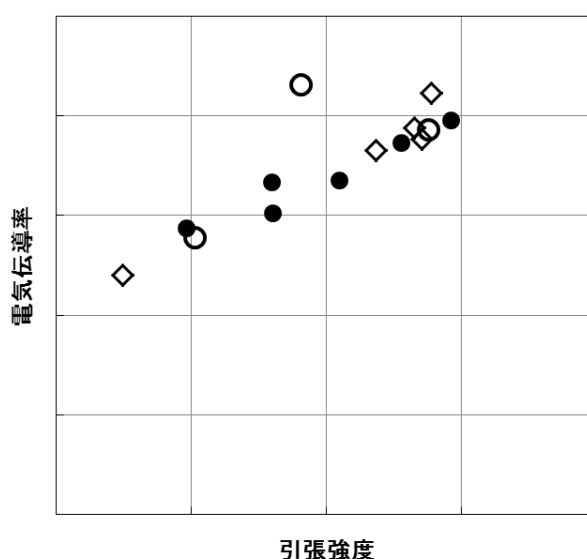
eDIPS法CNT合成装置を用いて導線開発に必要なCNTを合成した。合成したCNTは、ラマン分光測定においてG/D比が100以上と高品質であることを確認した。CNTに含まれる触媒金属微粒子は、酸化と酸洗浄処理によって除去した。精製されたCNTは強酸に混ぜることにより湿式紡糸ドープを作成し、マイクロスコープで観察した。eDIPS法CNTが強酸に均一に分散する紡糸ドープ作成条件を見出した。

#### (2) 湿式紡糸法によるCNT導線の開発

CNT紡糸ドープを耐圧シリンジに移し、湿式紡糸法により紡糸実験を行い、紡糸ドープの作成条件および紡糸条件による影響を調べた。本開発では、設計された各種の紡糸口金を使用することで、織度（糸の太さ）の違うCNT導線を作製することができた。

作製されたCNT導線の機械特性（引張強度と引張弾性率）および電気伝導率は紡糸ドープの調製条件及び紡糸条件に大きく依存した。下図のように引張強度と電気伝導率との間に直線的相関関係が見られたことは、CNTが規則正しくコンパクトに配向することは高い導電性の発現にとって重要であることを示唆した。今回得られたCNT導線は引張強度が銅の約2～3倍に、比電気伝導率が銅と同じオーダーに達していた。

以上のように本プロジェクトでは、高い引張強度と良い電気伝導率を有するナノ炭素材料軽量導線を開発した。



## 2.6-10 ①-7 軽量導線

### 「ナノ炭素材料軽量導線の開発」

(助成先：古河電気工業株式会社)

#### (1) 長尺化

浮遊触媒法で合成した CNT を直接紡糸し、線材化するための技術開発を行った。巻き取り機の作製及び実験条件検討によって、CNT を合成しながら連続的に紡糸・線材化することが可能となり、連続巻き取りした CNT 糸の長さとして、最終目標であった 50m を大きく上回る 150m の CNT 線材を作製した。

#### (2) 高導電化

高導電化のための CNT の設計として G/D 比 100 以上、2 層及び 3 層の含有率が 80% 以上の CNT を合成することを目的に、シミュレーションを用いた炉内状況把握を進め、重点的に改善すべき合成条件を探索した。その結果、上記の特性を有した CNT を合成し、これを用いた CNT 線の体積抵抗率が  $10^{-6} \Omega \text{ cm}$  台であることを確認した。

#### (3) 絶縁皮膜

CNT 線材の絶縁被覆を実施した(図 2.8-10-1)。最小破壊電圧は 120V 以上であり目標値をクリアした。また、JIS 試験及び JASO 試験を実施し、電気試験、摩耗試験、燃焼試験について規格をクリアした。



図 2.6.10-1 被覆 CNT 電線

#### (4) 接続

CNT 線材を電線として利用するために必須である接続処理を検討した。端子間の I/V 直線性を評価した結果、決定係数  $R^2$  は 1.0 であり、目標の 0.9 をクリアした。

#### (5) ユーザ評価

##### 1) 屈曲試験

A 社にて屈曲試験を実施した。荷重 500gf、曲げ  $R2.5\text{mm}$ 、曲げ速度約 1 回/秒の条件で試験した結果、破断までの屈曲回数は 5,000~14,000 であり、高い耐屈曲性を示した。

##### 2) モータ試作

B 社にて CNT 電線を巻線に用いた小型モータの評価を実施した。逆起電力定数を測定した結果、 $0.00047\text{N} \cdot \text{m}/\text{A}$  であり、同じ径の銅電線に比べて 10%程度低い値であった。

## 2.6-11 ①-8 フレキシブル薄膜

### 「ナノ炭素材料の実用化技術開発／CNT透明導電膜の開発」

(助成先：東レ株式会社)

<研究開発成果>

#### (1) CNT透明導電フィルム性能向上／高品質なCNT製造技術開発

導電性を向上させるため、グラファイト化度の高いCNTを得る必要があり、高性能な触媒を調製することで、高品質で高純度なCNTの製造方法を確立した。また、高品質な単層CNTと2層CNTとの比較を行った結果、直径が細く、単層CNTよりも2層CNTの割合が高い方が高性能であることを見出した。

#### (2) CNT透明導電フィルム性能向上／CNT分散処方改良

CNT分散における分散剤の性能向上(CNTの高分散化)のため、よりマイルドな分散条件の探索を検討した。その結果、CNT分散液作製において水溶性高分子分散剤を選択し、分散条件を最適化することで、当初目標に掲げた要求特性(透過率:90%以上(基材込み)、表面抵抗値:300Ω/□)に到達した。

#### (3) CNT量産技術検討／高品質CNTの量産化技術開発

量産化のため、連続合成適用可能な方法を開発することによって、2層CNTの製造方法の開発を行った。ラボ製造CNT対比で収量向上が可能となり、またCNT製造後の精製工程プロセス見直しにより精製時間を短縮でき、コストの大幅な低減に目処を得た。

#### (4) CNT量産技術検討／CNT分散液の量産処方の技術開発

マイルド分散技術の量産処方の開発を行い、CNTへのエネルギー照射を小さくし、長尺CNTの高分散化を目指した。その結果、CNTを長尺化して分散することが可能となり、表面抵抗値は、従来の分散処方と比較して下げることができた。また、サンプル供給可能な透明導電フィルムの試作を行い、500 mmの広幅フィルムへ200 mの長尺塗工に成功した。

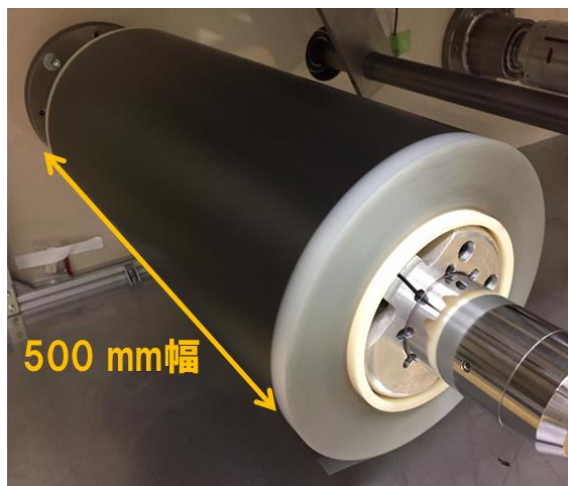


図2.6.11-1 2層CNT透明導電フィルム実機塗工試作

## 2.6-12 ①-8 フレキシブル薄膜

### 「ナノ炭素材料フレキシブル薄膜の開発」

(助成先：株式会社ユーテック)

CNT の中空部分を利用した分離膜は、図 1 に示すように、基板の上に触媒層を成膜した後、熱 CVD 法により DWCNT を垂直成長させ、その DWCNT Forest の間隙を気相重合法でコーティングされる高分子で埋設することにより液体の漏出を防ぎ、CNT 中空部分のみに液体を通過させることで実現させた。

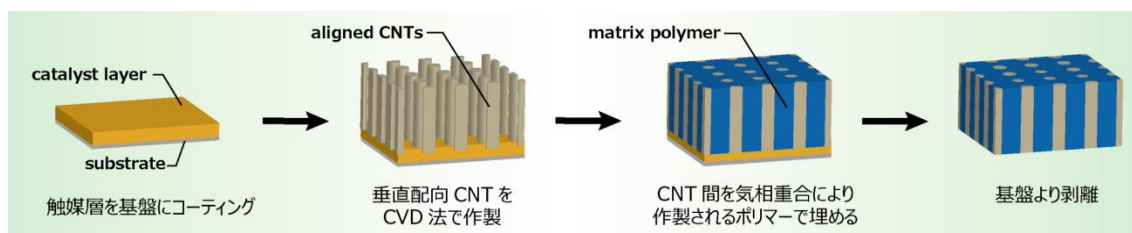


図 2.6.12-1 高分子気相重合による CNT 間隙埋設の概念図

乾式垂直成長 DWCNT 合成技術は、岡山大学が CNT 線材用途向けに確立している熱 CVD 方式を、本事業の水処理膜向けに応用した。水処理膜用に適した合成条件の開発を行った結果、触媒の成膜条件や、ユーテック製熱 CVD 装置による CNT の合成条件を最適化することにより、CNT の長さ=13 $\mu$ m、平均外径=3.7nm で、約 3/4 以上の DWCNT から成る Array の合成に成功した。

次に、本事業では、DWCNT Forest フィルムの間隙を埋設するマトリクス成分として、気相重合法によりコーティングされるパリレンを用いて試作を行った。気相重合法でパリレンをコーティングした後、従来の論文では、CNT 間の埋設材料、及び CNT の Cap の切削・除去は集束イオンビーム (FIB) やレーザー、或いはイオンミリングで行っていたが、本事業において、新たにポリッシングによる CNT 間の埋設材料、及び CNT の Cap の切削・除去方法を開発し、工程の短縮のみならず、容易に大面積基板に展開できる可能性を見出した。本事業により製作した 20 x 20 mm の大きさで、CNT 間で水の漏出のないフレキシブルな VA DWCNT Array 膜の写真を図 2.6.12-2 に示す。

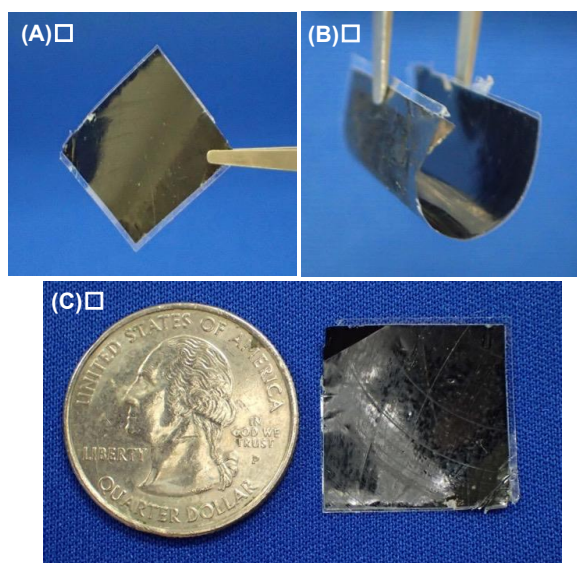


図 2.6.12-2 本事業において開発した 20 x 20 mm VA DWCNT Array 膜の写真。(A) 膜全体、(B) 柔軟性を示した写真、(C) 米国 25 セント硬貨との大きさ比較写真。

上記の手法により、埋設材料としてパリレンを用いたフレキシブル CNT 分離膜の作製に成功し、デッドエンド方式による電解質水溶液のろ過実験を行った結果、透水量（水透過流束： $J=1.72\text{L/m}^2/\text{h}$ ）と脱塩性能（脱塩率： $\text{Rejection}=41.4\%$ ）が確認され、分離膜としての機能を有しているということを実証した。

さらに、本事業により開発・製作した大面積基板に対応した CNT 合成用の熱 CVD 装置を下図に示す。この装置で作製したフレキシブルな  $\Phi 8\text{inch}$  垂直成長 DWCNT 高分子複合膜の写真を図 2.6.12-4 に示す。



図 2.6.12-3 大面積基板対応  
CNT 合成用熱 CVD 装置



図 2.6.12-4  $\Phi 8\text{inch}$  フレキシブル垂直成長 DWCNT 高分子複合膜



## 2.6-13 ①-9 電磁波吸収部材

### 「グラファイト/グラフェンパウダーを活用した機能性複合材料の実用化」

(助成先：パナソニック株式会社)

#### (1) グラファイト/グラフェンパウダーの安定生産技術確立

目標を、グラファイト/グラフェンパウダー製造装置の100時間連続稼働と月1トンの生産とし、下図の装置を用いて達成した。その後も検討を続け、安定した生産を行っている。

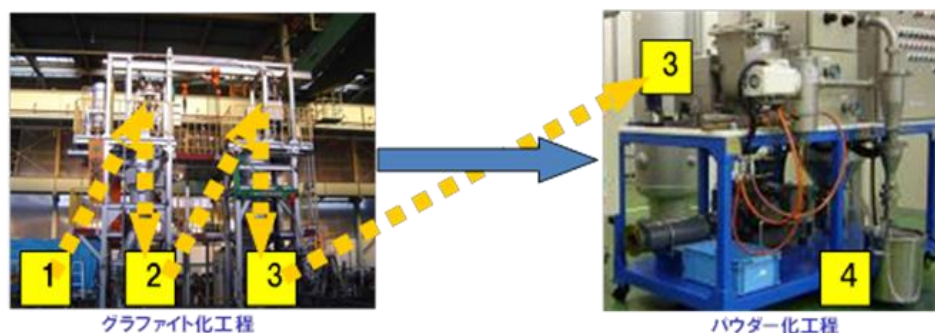


図 2.6.13-1 グラファイト/グラフェンパウダー製造装置

#### (2) 複合材料の生産技術確立

複合材料の母材選定、混練技術の確立と仕様決定、複合材料の品質安定化と設備仕様決定に取り組んだ。現在、衝突防止システムのレーダー波長(76GHz)と、その1/2波長(38GHz)、その1/4波長(19GHz)で、-10dB以上の電波吸収をさせるため、研究開発を続けている。

下図2.6-13-2に評価データを示す。このように、狙いの周波数に近づきつつある。

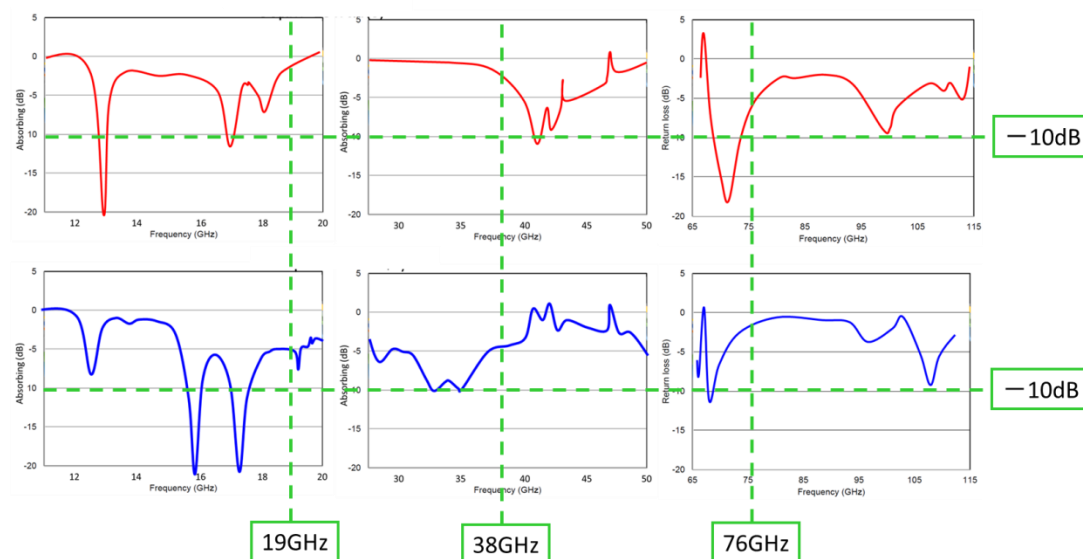


図 2.6.13-2 レーダー電波吸収データ

## 2.6-14 ①-10 高密度エネルギーデバイス

### 「カーボンナノチューブを活用した メタン直接改質法による LIB 用マリモ状 MWCNT-Si 負極材料の実用化研究開発」 (助成先：戸田工業株式会社)

#### (1) マリモ状 MWCNT-Si 複合材料の実証

メタン直接改質法 (DMR) によりマリモ状 MWCNT-Si 複合材料を合成することが出来た。その代表的な写真と反応概略を下記にしめす。

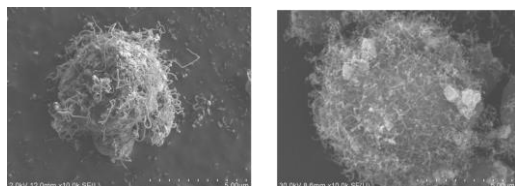


図 2.6.14-1 LIB 用マリモ状 MWCNT-Si 負極材料

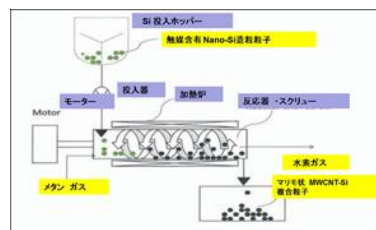


図 2.6.14-2 DMR 法反応器概略図

この粒子は、ナノ Si 粒子と触媒とを複合化して造粒した二次粒子をメタンガスと直接反応し、二次粒子の内外を MWCNT で修飾できることを見出した。

#### (2) 充放電特性の向上

マリモ状 MWCNT-Si 複合材料は、良好な充放電特性・サイクル特性を示す。

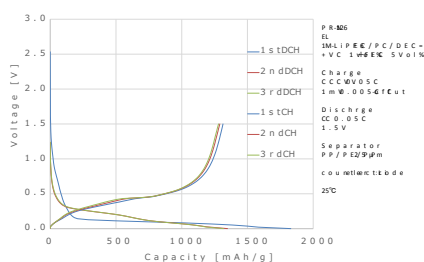


図 2.6.14-3 充放電特性

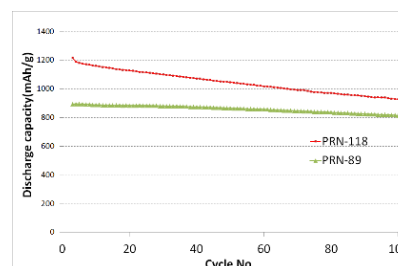


図 2.6.14-4 サイクル特性

#### (3) 初回クーロン効率の改善の開発

初回クーロン効率は、原理的な電極での実験を 28 年度以降進めてきて多サイクル充放電処理で、83%を達成 (処理なしでは 50-70%) した。現在新たな処理方法を開発中で、イオン性液体に添加剤を加えた電解液で処理した粒子を使用することで、添加剤のない系で 83%のクーロン効率を示す粒子 (電極) を開発した。さらなる効率向上を目指す。

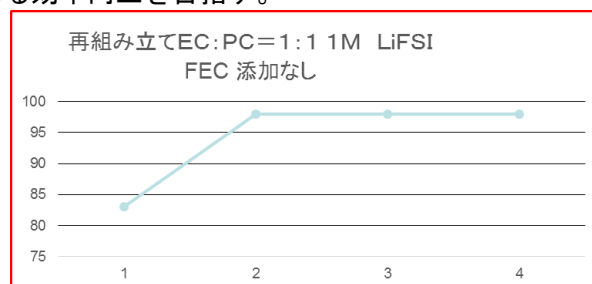


図 2.6.14-5 電解処理電極 (イオン性液体) を EC/PC 系にした場合のクーロン効率



## 2.6-15 ①-10 高密度エネルギーデバイス

### 「カーボンナノチューブを活用した熱電変換素子の開発」

(助成先：日本ゼオン株式会社)

#### (1) SGCNT 分散プロセスの開発

導電性を落とすことなく界面活性剤フリーで分散性に優れた複合材料系を開発した



図 2.6.15-1 開発した材料外観

#### (2) p 型/n 型有機熱電素子技術の開発

設定した数値目標を達成した。また、ドーピング技術によってゼーベック係数や導電率の安定性や均一性が増し、実用化の際に再現性のよいモジュールを提供できる。

表 2.6.15-1 目標と成果

研究課題	現行	目標	成果		結果
			n	p	
無次元性能指数 ZT	0.42	0.5 以上	n	0.75	○ 達成
			p	0.78	
耐熱性	—	80°Cにおける 30 日後の 発電電圧維持率 50%	n	90%	○ 達成
			p	96%	

#### (3) 発電モジュールの開発

25 cm 角サイズでフレキシブル  $V_{oc}$  0.4V/ $I_{sc}$  4 mA、 $P_{max}$  400  $\mu$ W の発電モジュールを作製 (HP100°C上に設置、自然放熱)。有機熱電素子の自然放熱による発電素子では、類を見ない発電力を出せている。モジュールを作製するための、①オンデマンドパターン成膜プロセス、②リフロープロセスを導入した素子連結プロセスを開発。低コストでモジュール化する方策にめどを付けた。また、有機熱電変換素子で効率よく稼働する昇圧回路の開発に成功した。(昇圧最少電圧  $V_{oc}$ : 0.1 V、電力変換効率  $P_{max}$  比 70 %以上) これまで動かせなかった、IoT 系の回路を稼働させる道筋を示せた。

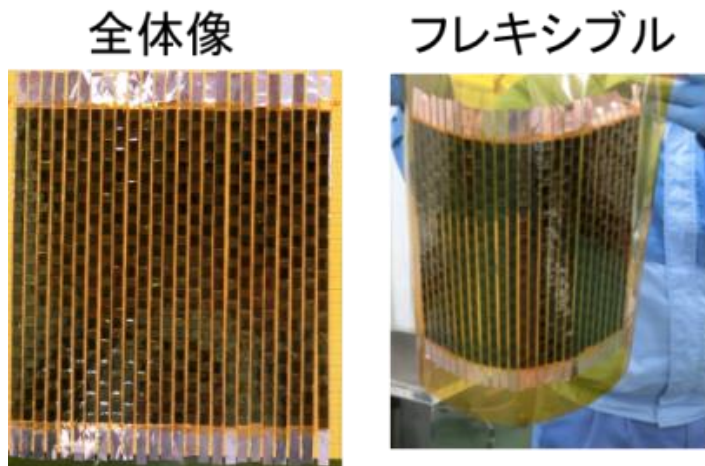


図 2.6.15-2  
モジュール外観

## 2.6-16 ①-10 高密度エネルギーデバイス 「ナノ炭素材料を用いる有機薄膜太陽電池デバイスの開発」

(助成先：三菱化学株式会社)

### (1) 活性層に用いるフラーレン材料の検討

有機薄膜太陽電池活性層のn型半導体として各種フラーレン材料を検討した結果、PCBMが最適であった。[60]PCBMと[70]PCBMの比率及び特定の不純物組成が太陽電池特性に及ぼす影響を調べ、これらを最適化した改良PCBMを用いた結果、実寸大のシースルーフレキシブルモジュールで定格効率5.8%を達成した。さらにフラーレン化合物の量産検討を行い、カラム精製工程の改善で数10kg/年の製造が可能となった。また、カラム精製への負荷が大きいC70化合物を使用せず2種類のC60化合物で代替できる可能性があることも見出した。

### (2) 耐久性および意匠性に優れた封止構造の開発と量産技術確立

PCBM系素子の劣化機構を検討し、最適な封止材料及び封止プロセスを検討した。その結果、改良PCBM系のモジュールで透過率12%、ヘイズ5%の優れた透明性と65℃85%の条件で600時間以上の耐久性を達成した。また600kWh以上の累積日射に対する耐久性も確認できた。この構成で最大500mm×1000mmのモジュール量産試作を行ったところ、効率分布は6%±0.3%であった。試作モジュールはJIS C 8992の太陽電池安全性規格を満たすことが確認された。

### (3) 設置形態の検討およびユーザー評価

フィルム型太陽電池の窓周りへの設置方法を実証検討した(図2.6-16-1)。(a)の窓に糊貼りするタイプは、市販ウィンドウフィルムと比べ、ガラスに対する熱割れ危険性は同等以下であった。又、(b)の吊り下げタイプは、(a)に比べより簡易に設置ができ、ガラス熱割れの危険性も低減可能な事が分かった。設置先のX社からも、本施工形態の有用性が確認され良好な評価を頂いた。

(a) ウィンドウフィルムタイプ(社内実証)



(b) 吊り下げタイプ(X社内設置)



図 2.6-16-1 窓周りへのモジュール設置検討

## 2.6-17 ①-11 大量生産技術

### 「高効率CNT合成技術の開発」

(助成先：日本ゼオン株式会社)

#### (1) 高効率CNT合成基盤技術開発

小型合成炉において、ビーズ合成基盤技術の開発を行い、収量 $28\text{mg}/\text{cm}^2$ 、炭素変換効率32%を達成した。また、この基盤技術を水平展開し、大型連続合成炉においても $12\text{mg}/\text{cm}^2$ の高効率合成を成し得た。

#### (2) 触媒成膜基盤技術開発

ビーズ基材上に均一に触媒を成膜する方法を見出し、専用の小型塗工装置を開発した。当該装置の条件最適化を実施することで、高品質の単層CNTの合成を成し得る触媒基材をつくることができた。

#### (3) 回収・洗浄基盤技術開発

ビーズ基材上からCNTを剥離・回収する方法として振とう剥離及びサイクロン方式による分離回収プロセスを確立した。また、ビーズ基材の洗浄法に関しては、基材の再利用性を担保することを目標に、純水洗浄及び焼成処理プロセスを確立した。

表 2.6-17-1 研究開発項目とその目標並びに達成状況

	テーマ	最終目標	成果	達成度
技術評価	①高効率CNT合成基盤技術開発	収量 $10\text{mg}/\text{cm}^2$ 以上及び炭素変換効率30%以上	小型合成炉において最大 $28\text{mg}/\text{cm}^2$ 、炭素変換効率32%達成	◎
	②触媒成膜基盤技術開発	ビーズ基材上への触媒成膜技術確立	ビーズ基材上に、高品質のCNT合成達成	○
	③回収・洗浄基盤技術開発	ビーズ基材のCNT回収・洗浄技術確立	回収・洗浄プロセスを確立し、基材再利用性確認	○
	④助成期間後の技術課題と対策	量産機詳細仕様決定及び搬送機設計		
事業化評価	⑤市場と市場の中での位置づけ	現行合成法の10倍以上の収量	連続合成炉で約12倍	○
	⑥今後の取組と実用化の計画	H31年度生産開始	H31年度生産開始見込み	○

◎ 十分達成 ○ 達成 △ 達成見込み ×未達

## 2.6-18 ①-11 大量生産技術

### 「ナノ炭素材料大量生産技術の開発（フラーレン分離）」

（助成先：昭和電工株式会社）

#### （１）活性炭カラムの最適化

混合フラーレンから C60 フラーレン単体を分離するためには、活性炭カラムを用いる手法が一般的であるが、そのカラム条件の最適化は特に工業的な量を生産する面では十分ではなかった。本検討では①溶媒種類、②原料溶液中フラーレン濃度、③展開速度を最適化し、大幅な生産効率向上に成功した。実証スケールカラムを用いたテストでは分離生産効率を従来条件に比べて顕著に向上させることが出来た。

また、フラーレンの活性炭への吸着平衡モデルを作成し、カラムシミュレーションを行った。その結果、各フラーレンの破過点は実験値とほぼ一致し、カラムの挙動予測に使用可能であることが分かった。

#### （２）高次フラーレン分離削減方法確立

活性炭カラムの分離生産効率を向上させるためには原料となる混合フラーレン中の高次フラーレンの含有割合を少なくすることが有効である。そこで、簡便に低コストで高次フラーレンを削減する方法として、①GPC法、②錯形成法、③活性炭平衡吸着法、④晶析法を検討した。その結果、晶析法が高次フラーレンの削減率とプロセスコストのバランスが良いことが分かった。また、大型スケールでの実証試験も実施し、その有効性を確認した。

#### （３）分離実証

晶析法によって高次フラーレンを削減した混合フラーレンを原料に用いて、実証スケールでの活性炭カラム試験を行った。その結果、生産効率は従来条件より大幅に向上出来ることを確認出来た。

#### （４）フラーレン混合物の分離

フラーレン誘導体の原料として制御した組成のフラーレン混合物を、混合フラーレンから得る検討を実施した。その結果、活性炭カラムの層高を高くすることにより分離が向上し、効率的に所望のフラーレン混合物が得られた。

2.6-19 ①-11 大量生産技術  
「酸化グラフェン大量生産技術の確立」

(助成先：株式会社日本触媒)

(1) 使用原料の最適化

原料として用いる黒鉛の粒径が各工程の処理効率に及ぼす影響を検討し、スケールアップ試作を進めるにあたって好適な黒鉛粒径を把握した。また、十分に剥離したGOを得るために必要な酸化剤(過マンガン酸カリウム)の投入量も確定した。

(2) 処理方法・条件の検討

外部機関での危険性評価試験の実施や反応熱量計を用いた発熱挙動データの収集を進め、それらの結果に基づいて安全かつ効率的に酸化反応を進行させられる操作方法を確立した。また、反応系内に存在する7価マンガン濃度(爆発成分)をモニタリング(定量)できる手法についても確立した。更に、発熱が抑制できプロセスの効率性に優れた反応停止(クエンチ)の方法も確立した。

(3) ベンチスケール製造実証

GOは反応性が高いとの文献報告があったため、事前に製品の安全性に関して試験を行った。その結果、GOの乾燥粉体は爆発性を発現し得ることが確認されたため、スケールアップ試作においては還元型酸化グラフェン(r-GO)を最終製品とすることにした。

スケールアップ試作の実施が可能と考えられる複数の設備を調査し、最終的には酸化、クエンチ、還元の各工程に数百Lサイズの反応器(耐蝕仕様)を用い、精製工程を遠心濾過機、乾燥工程を棚段式乾燥機で処理する設備を選定し、ベンチスケールのr-GO製造試作を行った(表2.6-19-1の設備B)。いずれの工程も問題なく円滑に進行し、ほぼ予定収量通りのr-GO(4.35kg)を取得することに成功した。

表 2.6-19-1 ベンチスケール製造実証の結果まとめ

	設備A		設備B	
	設備・操作	結果	設備・操作	結果
酸化	セバラ釜(油浴)	油浴の冷却手段がなく、伝熱効率も低い。予定の2倍近い時間を要した。	クローズ釜(温水JK)	ラボ工程をほぼ再現。
クエンチ	セバラ釜(水浴)	ラボ工程をほぼ再現。	クローズ釜(チラーJK)	ラボ工程をほぼ再現。
還元	同上	ラボ工程をほぼ再現。	クローズ釜(温水JK)	ラボ工程をほぼ再現。
ろ過・水洗	単板式ろ過器	ろ過器内で手動リスラリー可能。想定通りに終了。	遠心ろ過機	リスラリーはクエンチ・還元用の釜に移送して実施。ほぼ想定通りに終了。
乾燥	棚段式真空乾燥機	能力不足で、結露発生。終点まで想定の5倍以上の時間を要した。	棚段式真空乾燥機	問題なし。ほぼ想定通りの時間で終点に到達。
品質	—	収量：2.72 kg 分析結果：ラボ品同等	—	収量：4.35 kg 分析結果：ラボ品同等

## 2.6-20 ①-11 大量生産技術

### 「高濃度カーボンナノチューブ分散液の作製及び量産化技術の構築」

(助成先：KJ特殊紙株式会社)

#### (1) CNT分散液の高濃度化

分散剤の種類・配合、分散時のせん断力、CNT・分散剤の投入タイミング等を検討した結果、多層CNTでCNT濃度10%、単層CNTでCNT濃度1.2%の高濃度分散液を作製することができた。

また、さらなる高導電性分散液の開発として、多層CNTとマルチレイヤーのグラフェンである「グラフェンナノプレートレット」(GNPs)との混合分散も検討し、多層CNT10%+GNPs5%の分散液も作製することができた。

#### (2) CNT分散メカニズムの解明

各種分析手法の組み合わせによる分散液のキャラクタリゼーション、モデル実験及び分子シミュレーションにより、CNTの分散メカニズムにアプローチした結果、特定の分散剤を2種類以上組み合わせるKJ特殊紙の分散剤配合では、それらの相乗効果でCNT間の静電反発が大きくなり、CNT間距離が長くなることによって、高濃度でも良好な分散性の得られることが明らかとなった。(図参照)

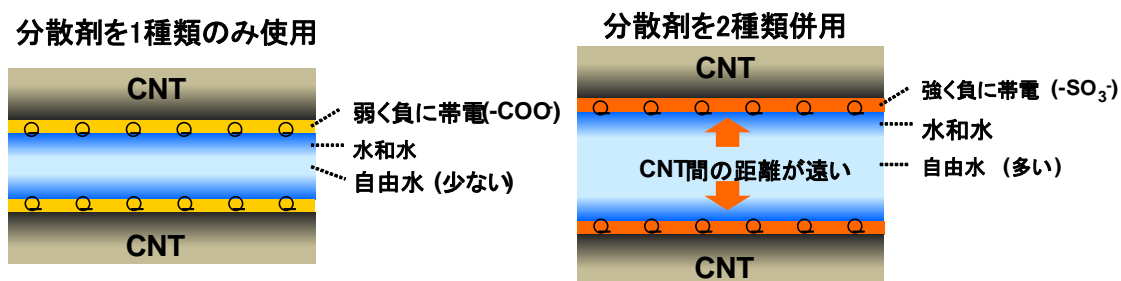


図 2.6.20-1 KJ特殊紙の分散剤配合によるCNT分散メカニズム

#### (3) CNT高濃度分散液の量産化

大型分散装置と粉体定量供給装置の組み合わせ、特殊な冷却回路の設置、配管の材質・太さ・長さの適正化、温度・圧力のモニタリング等を検討した結果、目標とする物性のCNT高濃度分散液を量産できるようになった。



2.6-21 ①-11 大量生産技術

「カーボンナノチューブ超高分散材料の大量生産技術の開発」

(助成先：株式会社 GSI クレオス)

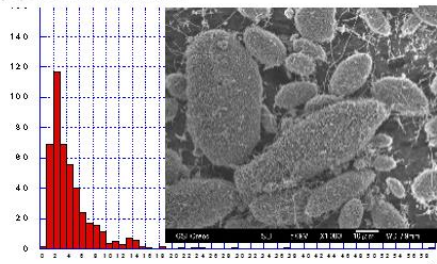
表 2.6.21-1 最終目標と成果

	テーマ	最終目標	成果	達成度
技術評価	①量産装置の選定	適切な量産装置(複数法)の選定と購入	選定と購入を実施	◎
	②量産装置によるほぐし品作製	ほぐし品を量産機で得る 中央値 $\geq 2.5 \mu\text{m}$ 、AR $\geq 30$ 生産量100kg/時目標	ほぐし品を量産機で得た 中央値=2.57、AR=32.1 生産量100kg/時可能	◎
	③ほぐし品の評価	複数の手法によりほぐし品の状態を評価	本報告書で述べる様々な方法で評価を実施	◎
	④ほぐし品充填複合材料評価	熱硬化樹脂(含む塗膜)、熱可塑樹脂で評価	CFRP 層間破壊靱性20%向上 塗料 硬度50%向上 熱可塑 衝撃強度5%向上	◎

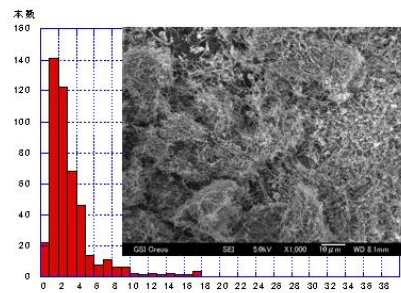
GSI Creos

量産装置によるほぐし品の作製 および ほぐし品そのものの評価-1 SEM, 線長測定

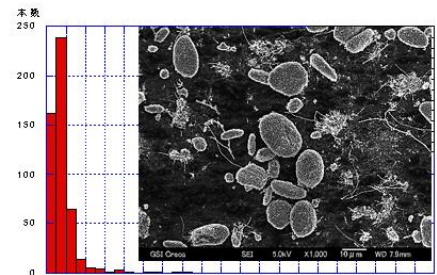
(1)SEM,線長測定



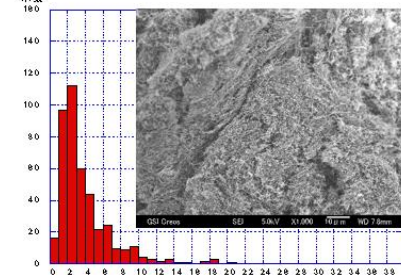
1. 元材料の外観と線長ヒストグラム



2. 量産法によるほぐし品外観と線長ヒストグラム



3. 従来法による解砕品外観と線長ヒストグラム



4. 事前検討時のほぐし品外観と線長ヒストグラム

量産法でも事前検討と同等のほぐし品、および目標値アスペクト比 $>2.5$ を得た。

図 2.6.21-1 従来法、本開発品のほぐし状態とヒストグラ

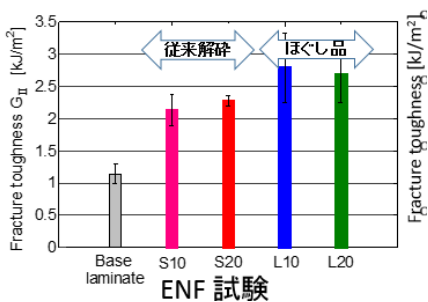


図 2.6.21-2 CFRP(エポキシ樹脂)に充填時の ENF 試験結果

表 2.6.21-2 塗料に添加時の硬度比較

種類	ヌープ硬さ (Hk)
従来品	35.4
本開発品	60.8

アイゾット衝撃試験

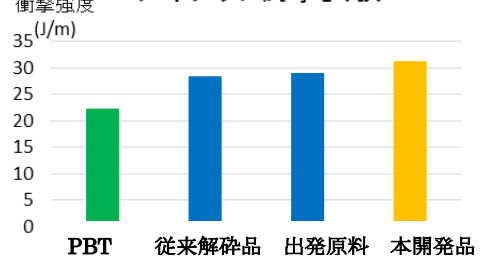


図 2.6.21-3 PBTに充填時の衝撃試験



2.6-22 ①-11 大量生産技術  
「ナノ炭素材料大量生産技術の開発」  
(助成先：株式会社名城ナノカーボン)

- (1) MEIJO eDIPS 単層 CNT の 24 時間連続運転を可能にする合成技術の開発  
圧力センサ、酸素の濃度計による制御と切替バルブ・バイパス排気管を組み込んだ装置開発を行い、連続、長時間運転を可能し、30 時間の連続運転が可能となった。
- (2) MEIJO eDIPS 単層 CNT の水素使用量を循環運転により 1/2 以下とする合成技術の開発  
水素循環機構の設計と開発を行い、排気ガスを循環させ、水素使用量を 1/2 以下とする eDIPS 法 CNT 合成が可能となった。
- (3) MEIJO eDIPS 単層 CNT 合成装置の熱流体シミュレーションによる  $\phi 300\text{mm}$  以上の大型化の条件探索  
装置断面積を 4 倍～100 倍までスケールアップした (CaseC2～CaseC5) 際の反応管内の温度分布、濃度分布が現状と比べて望ましい条件となるか把握することを目的とした解析を実施し、大型化が可能であることを見出した。
- (4) MEIJO eDIPS 単層 CNT の 24 時間連続で水素使用量を 1/2 以下とする循環運転による合成技術の開発  
水素循環と連続合成が可能な装置構成について、反応ゾーンを従前より大きくした装置設定をし、排ガスのタール分除去、ブロワ供給で 1 台の中で循環を進める装置についての開発を行った。24 時間運転以上の連続運転が可能となり、しかも水素使用量を 1/2 とする合成手法を開発した。

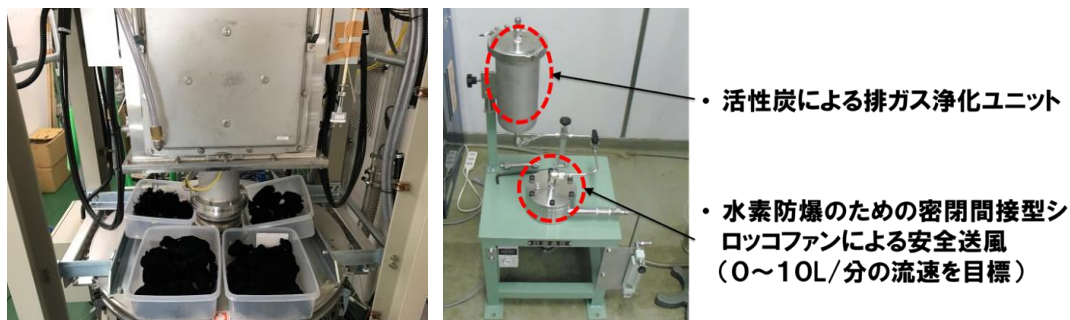


図 2.6-22-1 開発した単層 CNT 合成装置

## 2.6-23 ①-11 大量生産技術

### 「フラーレン類生産性向上技術開発と実証試験」

(助成先：昭和電気株式会社)

#### (1) 原料・燃料の最適化による主原料原単位の向上

燃焼法フラーレンの合成は比較的高価な炭化水素を原料かつ燃料(熱源)として使用しているため、原料原単位が非常に悪く、コストアップの一要因となっている。そこで、原料と燃料を分離し比較的安価な燃料を熱源として用い、生成した火炎中に原料炭化水素を後添加する熱分解によるフラーレンの合成を検討した。その結果、ラボ実験機において、主原料使用量が従来の1/2以下となる合成条件を見出した。

#### (2) 実証炉の開発

従来の燃焼法によるフラーレンの合成法では反応温度が原料と支燃剤の混合比(当量比)で決られる為、高原料濃度(高当量比)条件では反応温度が低下するので煤中のフラーレン含有率が低下し、生成効率が低下するという課題があった。そこで、燃焼反応装置でありながら反応温度を独立に制御できる従来にない温度制御機構を備え、さらに、収率低下要因の重合反応を抑制できる急冷構造を併せ持った新規燃焼反応炉を設計、開発した。

#### (3) フラーレン生成シミュレーション技術の開発

これまで、フラーレン類の生成シミュレーションは一部の大学等で検討がなされていたものの実験値とのかい離が大きく、精度の高いフラーレン生成モデルは事実上存在しなかった。従来は半経験的な手法により熱力学定数を算出しており、特に不安定中間体や大きな分子への適用は不適切であると考えられた。そこで、高精度量子化学計算により数百種に及ぶ化学種について熱力学定数を計算し直し、より信頼性の高いモデルを構築した。さらに、反応速度パラメータ、化学反応メカニズムについても改良を加えた結果、実機のデータをほぼ再現できる反応モデルを見出した。

さらに、本反応モデルを用いた実証炉でのシミュレーションで、高当量比領域でも煤中のフラーレン含有率が低下せず、従来の2倍以上、生産性が向上することを確認した。

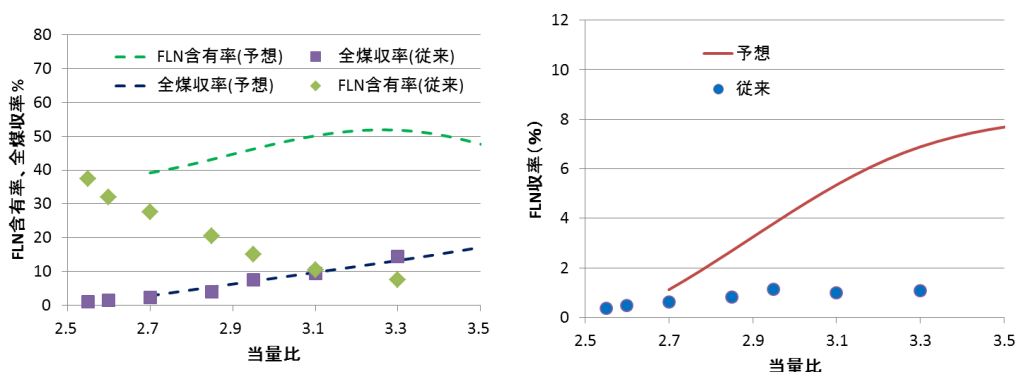


図 2.6-23-1 実証炉シミュレーション結果

## 2.6-24 ①-11 大量生産技術

### 「ナノ炭素材料大量生産技術の開発」

(助成先：マイクロ波化学株式会社)

#### (1) 定量的評価法の導入

ユーザーが要求するグラフェンの仕様を調査・確定し、仕様を満たす定量的評価方法を確立する。AFMによる形状解析をメインとし、XRDによる組成分析、TEM、SEM、ラマン、BETを補助分析とすることを決定した。

#### (2) マイクロ波による黒鉛剥離機構の確認

純度の高いグラファイトを用いて、マイクロ波照射条件を変えて生成粒子の粒径、厚みをAFM測定した。その結果、黒鉛がマイクロ波を吸収して温度上昇する熱間剥離機構であると推定した。

#### (3) マイクロ波による電子材料に適したナノ炭素材料の生産技術の開発

(a) 層数が10層以下 (b) 製造コスト5000円/kg以下 (c) 1回の生産で1kg以上を生産できる技術開発を行う。ラボレベルではあるが、10層以下の粒子がメインになる技術はみえてきた。

#### (4) マイクロ波によるコンパウンド用途、放熱材料用途に適したナノ炭素材料の生産技術の開発

(a) 層数が20層以下 (b) 製造コスト2000円/kg以下 (c) 1回の生産で1kg以上を生産できる技術開発を行う。ラボレベルではあるが、ほぼ安定して生産できる。

#### (5) マイクロ波による乾燥技術の開発及び乾燥状態のナノ炭素材料の評価技術の開発

溶媒分散体から乾燥熱による再凝集のない、あるいは少ない粉体状の積層グラフェンを安定して生産する技術および乾燥集合粉体の凝集評価技術の開発を目指す。ラボレベルでは薄層乾燥により目標を達成した。量産化技術の開発中。

#### (6) ユーザー評価

コンパウンド用途及び放熱材料用途及び電子材料用途にて評価継続中。これらのうち何かのメーカーと共同で、新たに中国市場を探索し、市場拡大を図っている。

#### IV. 実用化、事業化の見通しについて

##### 1. 研究開発項目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」

ナノ炭素材料及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、これらの適切な安全性評価や安全管理が可能となるよう、本事業では、作業環境等における排出・暴露評価手法と迅速な培養細胞試験による有害性評価手法を構築し、さらにナノ炭素材料についてのケーススタディを実施した。成果はそれぞれ、排出・暴露評価の手引き、安全性試験総合手順書、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。このように、ナノ炭素材料及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、ナノ炭素材料及びその応用製品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、ナノ炭素材料の複合材料の加工・使用・廃棄における飛散物に対する懸念が大きいことから、排出・暴露評価の手引きの普及を進めながら、技術相談やコンサルティングを行っていく。また、ナノ炭素材料の物性の違いによる生体影響に関し、培養細胞試験や動物試験において確認したい要望が強いことを受けて、安全性試験総合手順書等を活用しながら、事業者に対する技術普及を行っていく。

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。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、経産省プロジェクトが実施するラット気管内投与試験の国内ミニラウンドロビン試験に参加し、開発したナノ炭素材料の調製評価技術を使った試料提供や分析を行うことができた。今後も、こうした行政機関との連携活動を通し、ナノ炭素材料の安全性試験を取り扱う事業者の支援に取り組んでいく。

ナノ炭素材料は、今後、その用途から、物理化学的特性が異なる製品が多く世の中に出されるものと考えられる。その状況を入念に調査し、必要ならばそれぞれに対応した作業環境計測や安全性評価を実施し、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②-2 「ナノ炭素材料の分散体評価技術の開発」

### 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の大規模な半金分離技術の開発やCNT半導体トランジスタ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。

本委託事業に引き続き平成26年度にCNT実用化にむけた本助成事業「ナノ炭素材料軽量導線の開発」を行った。委託事業で開発したeDIPS法のCNT量産基盤技術を用いた高品質のCNTを合成し、それを湿式紡糸することによりCNT軽量導線を開発した。本助成事業により開発された軽量導線は当時公表されている他社・研究機関の物より高い導電性を示すことを確認した。しかし実用化の目安である銅導線に比べまだ十分ではなかった。

ナノ炭素材料軽量導線の事業化には、多くの課題を解決する必要がある。例えば、用途によっては、委託事業で開発したeDIPS法CNT量産基盤技術を更に大量合成プロセスとすることや効率的な導線加工プロセスを開発することを、力学特性や導電性を損なうことなく行うことが必要である。今後は、市場のニーズを把握しつつ軽量導線用途以外にも応用を視野に入れて、コスト・性能の観点から展開可能な用途探索を考慮したい。

### 2. 2. 東レ株式会社（透明導電膜）

東レ株式会社は、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。

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。また、東レ株式会社においては、プロジェクト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の実用化を目指した。

実用化するために、

- 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）確立を達成した。

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、性能向上のために目指すべきCNT特性改良の方向性を明確にした。

技術研究組合TASCで得られた知見を利用し、東レ株式会社でも大型装置を導入してのCNT透明電極製造スケールアップ化検討を進めた。実用化のためのCNT合成プロセス、CNT分散プロセス、及びCNT分散液塗布プロセスに関する課題抽出を行い、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を独自発展させた。その結果、東レ株式会社にて開発した直径の細い2層CNTが透明電極に最も適していることが確認され、本プロジェクトで目標として掲げた複合材としての性能、スケールアップ化と供給体制の確立、低コスト化を達成できた。現在顧客求評のためのサンプルワークを継続中である。求評による複合材料としての課題達成後の上市を見込んでいる。

### 2. 3. 東レ株式会社（半金分離）

東レでは、単層CNTと半導体ポリマーの複合体化により、導電性を阻害することなく単層CNTを単一かつ均一に分散できることを見出している。この技術を半導体純度>95%の半導体CNTに適用し、塗布型TFEでは世界最高レベルの高特性を実現している。

実用化に向けては、高純度半導体CNTの分離精製収量の向上が必要である。そこで本助成事業では、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において、分散条件とゲルカラム分離時の温度条件を検討し、半導体純度を低下させることなく、分離収率が向上することを見出した（収率 15→25%）。また、カラムサイズ/ゲル充填条件の検討を行い、収量増加を達成した（100→200 mg/batch）。

東レは、本助成事業の成果である、高純度半導体CNTの分離精製技術を活用し、レジの自動化などの小売・流通や医療・介護など様々な場面での使用が期待されるディスプレイなICやセンサーなどへの展開を検討している。今後、回路/システム設計、連続塗布プロセス技術の構築、顧客での実証を進め、早期の事業化を目指す。

### 2. 4. 日本ゼオン株式会社

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、これまで鋭意検討を進めてきた。当社がこれまで実施してきた事業を立ち上げの実施事項、並びに今後の課題として、3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。本件に関しては、NEDOキャパシタ開発プロジェクトの成果を活用し、当社徳山工場にSGCNTの量産工場を2015年度に建設し、稼働を開始し、安定供給のための体制を構築した。

もう1つは、本事業で確立した複合材料の生産技術は、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。これらに対しては、本事業を通じてプロセル開発を進め、高分子材料の特性に依存しない製造プロセスの目処付けを行うことができた。この後は、スケールアップの際の課題を抽出すると共に、ロバスト性の高いプロセスに深化させる必要があるため、当社研究開発課題として今後開発を進める予定としている。

最後の1つは、具体的な顧客との、①製品ターゲット、ロードマップ明確化、②用途に応じた要求特性の把握、③用途に応じた評価技術構築、を行う必要がある。これらに関しては、当社が有している販売チャンネルを活用し、高次顧客との連携を通じ、製品ターゲットの明確化、ターゲットに最適な配合設計、評価技術開発を行い、顧客と連携しながら開発を進める予定としている。

上記対応を計画的に進め、本事業の最終目標であるSGCNTを配合した高機能材料の実用化を早期に具現化するための活動を今後も積極的に行い、SGCNTを核材料とした国内産業創出に貢献していく。

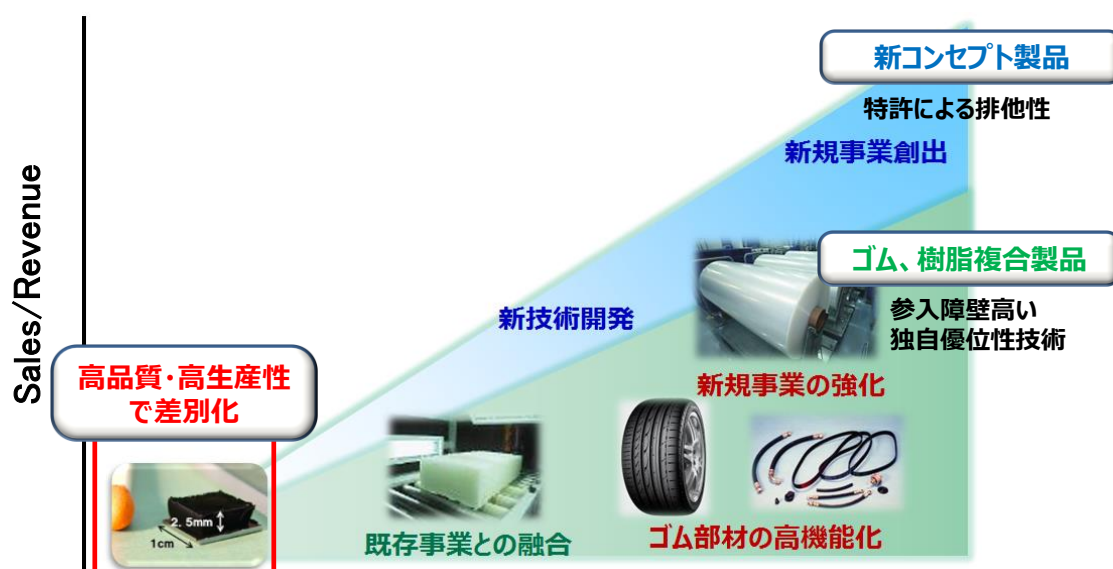


図 4. 2-1 SGCNT の事業化戦略



## 2. 5. 日本電気株式会社

日本電気株式会社は、ICT（情報通信技術）を活用し人が豊かに生きるための安全・安心・効率・公平といった社会価値を創造する社会ソリューション事業に注力している。そのなかでも、センサー技術はヒトやモノの動きを把握する中核として重要な役割を担っている。印刷技術を駆使してデバイスを製造する印刷エレクトロニクスは、フレキシブル・低コスト・大面積などの特長を持ち、商品管理などへの活用が期待されているシート型圧力センサーなど、アンビエントなセンシングデバイスの製造に適した技術として注目されている。印刷エレクトロニクスは印刷配線などパッシブなデバイスから印刷トランジスタが搭載されたアクティブなデバイスへと高機能されつつあり、そこで用いられるトランジスタ材料として、安定性・電気伝導性に優れた半導体CNTインクが有力な候補のひとつとなっている。

本事業においては、半導体CNTインクの実用化に必要な、高性能半導体CNTインクの評価技術の開発を行ってきた。CNTを金属型、半導体型に分離する技術のひとつであり、産総研で開発されたゲルカラムクロマトグラフィー法は、半導体型・金属型CNTを大量に分離可能な技術である。この方法で分離された半導体型CNT分散液を用いて、実用的なデバイス特性を発揮するCNTインクを得るための検討を行った。本事業で行ってきた分散液評価技術の開発により、界面活性剤が半導体CNTインクに与える影響が明らかとなっていった。ゲルカラムクロマトグラフィー法による半導体型単層CNT分散液には、分散剤として陰イオン界面活性剤を用いており、これが印刷特性やデバイス特性の劣化要因となっている事が明らかとなった。また、これを非イオン性界面活性剤に置換する技術を開発し、これにより印刷特性・デバイス特性が向上する事が明らかとなった。

本事業において、分散剤が与える影響に関する知見が得られた。この知見を活用し、今後は非イオン性界面活性剤を用いた半導体型・金属型CNT分離技術を確立し、これを発展させ、大量生産技術を確立し、量産型半導体CNTインクの品質向上を行っていくこととした。これにより競合CNTインクに対する事業的・技術的優位性を確保し、半導体型CNT分散液の早期の国内ライセンス生産をめざす。また、半導体CNTインクの優位性を活かした印刷エレクトロニクス応用製品の創成をめざす。

### 3. 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」

#### 3.1. 住友精密工業株式会社

##### 「CNT銅複合材開発」

平成 26 年度から平成 27 年度において、住友精密工業株式会社が担当する T A S C 大阪分室では、前契約での開発成果と資産等を活用し、②-3-4「ナノ炭素材料の革新的応用材料開発」(c)「CNT銅複合材料開発」の内、粉末冶金法による Cu-CNT 複合材をはじめ、金属基材またはセラミックス基材と CNT との複合材料試作を行い、焼結法に優れた大型 S P S (Spark Plasma Sintering ; 放電プラズマ焼結法)、または S P S と押出加工の組合せ等により、CNT 銅複合材料を中心に金属基材等と CNT との複合材料試作や工業的製造法の検討を実施した。しかしながら、市場における高性能化・低コスト化の要求は、当初想定以上に厳しい状況であり、更に高性能且つ低コストの材料開発が必要であることが明らかとなったため、引き続き自社研究にて、課題解決に取り組んでいる。

事業化の計画として、2030 年度の次世代航空機エンジン用部品等、自社アイテムを中心に製品展開を図るべく、周辺技術動向を見極めながら、高性能化・低コスト化への課題解決に取り組み中である。

#### 4. 研究開発項目②-3-5「ナノ炭素材料の革新的薄膜形成技術開発」

研究開発項目②-3-5「ナノ炭素材料の革新的薄膜形成技術開発」では、グラフェンの特長を生かした工業用途への展開を想定して、「プラズマCVDによるグラフェン原子層フィルム」、「高分子焼成法による高品質多層グラフェン膜」、「高分子焼成法による高品質多層グラフェン膜」の開発に取り組み、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. 「プラズマCVDによるグラフェン原子層フィルム」

(国立研究開発法人産業技術総合研究所)

本プロジェクトで得たプラズマCVD法による大面積・高速・高品質グラフェン合成の成果を普及するためベンチャー企業を設立し、原子層グラフェンの実用化を目指す。プラズマCVD法は、従来の熱CVD法に比べ高スループットで高品質なグラフェンの製造が可能である。本研究成果を利用し、用途に即した製品群を開発し、市場導入を図る。

##### 事業の概要

従来、グラフェン合成は熱CVD法を用いて行われているが、製造のスループットがたいへん小さい。このため製造のコストが大きく、工業材料として普及する価格設定の見通しが立たない状況にある。一方、本研究で開発したプラズマCVD法は、たいへん高スループットなグラフェン合成法であり、これにより大幅なコスト低減が見込まれる優れた手法であり、かつ高品質グラフェンによる大面積透明導電性フレキシブルシートの製造と供給が可能である。これにより大面積・高品質フレキシブルグラフェンを工業材料として利用し、様々な製品の提供が可能となる。

実用化する製品として、大面積透明導電性グラフェンフレキシブルシート、グラフェンヒータ、グラフェンデバイス（タッチパネル、有機EL、各種センサー）、などを検討中である。

##### 設立時の事業形態

産総研からグラフェン合成装置、転写装置等の貸与を受け、大面積フレキシブルグラフェン透明導電フィルム、及び低抵抗高品質グラフェンを製造し、販売することを想定している。さらにこれらを利用した実用化製品開発に関して企業、国公立研究機関、大学等と共同研究を実施し、並行して顧客のニーズ調査と販売網の開拓を行う。

##### 発展計画

設立後の数年間は、企業との共同研究および公的資金を基本とした開発を実施し、技術的価値を高める。上記顧客ニーズ調査のまとめにしたがい、有望な5、6社程度を絞って市場へ投入するための集中的な製品開発ステージへ移行する。適切な時期に外部資本の導入を行い、産総研外に生産拠点を確保し、本格的なグラフェン製品の製造と販売を開始する。

## 4.2. 「プラズマCVDによる厚膜グラフェン」

(尾池工業株式会社)

### 研究成果

CVDプロセスを鋭意検討し、数十層の多層グラフェンが基板に平行に成長した後、サブミクロンの間隔を空けて、垂直に成長した厚膜グラフェンを作成した。そして、分光特性を評価し、光の反射が非常に低いことを明らかとした。この特性は、可視領域の波長において世界中で最も黒い物質としてギネス記録に認定されているカーボンナノチューブフォレストと同等であった。

### 用途に関して

原子層グラフェンと異なり、非常に黒い外観を持つ。黒い物質は、時計などの装飾、建築物や車の内外装、漆器など、様々な製品に高級感を与えるために使用される。また、望遠鏡の内側や紫外可視光を使ったセンサーのノイズ除去としても有用である。

### 事業化までの課題

#### (1) 膜耐久性

カーボンナノチューブ同様にグラフェン表面に接触してしまうと、基材から剥離することや、厚膜グラフェン内部で凝集破壊を起こすことがある。製造時の不良増加が懸念される。

#### (2) 赤外領域の更なる低反射化

カーボンナノチューブと異なり赤外領域の反射はやや高いので、赤外センサーなどの用途拡大に向けて場合によってはその領域の反射率を下げる必要がある。

#### (3) サンプルサイズの拡大

現在使われている黒材料は、カーボンブラックなどの顔料を分散させたインクのため、低価格である。CVDプロセスを用いるため、価格を下げるには、数インチサイズから数メートルサイズへ一度に成膜できる面積を拡大し、低コスト化を行う必要がある。

### 事業化までのプロセス

上記の早期課題解決 → 顧客への宣伝とサンプルワーク → 顧客の製品へ合わせたカスタマイズ → プレ生産 → 量産設備の導入検討 → 立ち上げ → 事業化

#### 4.3. 「高分子焼成法による高品質多層グラフェン膜」

(株式会社カネカ)

本プロジェクトでは、高分子焼成法によって従来難しいと考えられてきた $3\ \mu\text{m}\sim 0.1\ \mu\text{m}$ の厚さの高品質多層グラフェンの製造技術を開発した。この範囲の厚さでは多層グラフェンの究極の特性が実現でき、開発された高品質多層グラフェンは非常に優れた熱伝導特性、電気伝導特性、キャリア移動度特性、機械的特性を持っている。これらの特性は、従来小さな鱗片状としてしか得られていなかった最高品質のグラファイト結晶に相当し、このような物性をもった大面積素材は世の中に存在していなかった。そのため産業界に大きなインパクトを与える材料となり、全く新しい用途展開が可能となると考えている。

##### 用途別の取り組み

現在、多層グラフェンの機能材料特性、熱特性、機械特性、電気・電子特性を生かした用途開発を進めている。具体例としては、加速器分野における荷電変換膜としての応用がある。現在、高エネルギー加速器研究所（KEK）、原研、理研等の協力を得て開発を進めている。プロジェクト終了後には世界の加速器への展開・事業化を行う。

本多層グラフェンは層間熱接合材料（TIM）として極めて優れた特性を持っており、市場開発、量産を見据えた製造体制を構築し、早急な事業化を目指す。また、極めて優れた熱伝導特性を生かした、TIM以外の熱制御材料としても市場開発を推進する。

MEMS振動板に代表される機械的応用、および半導体の微細配線用途に関しては、現在大学等の協力を得て推進中である。プロジェクト終了後もこれらの研究開発を継続し実用化を目指す。

##### 厚さ別の取り組み

開発高品質多層グラフェンは、厚さによって異なる事業化の取り組みを行なう。 $2\sim 3\ \mu\text{m}$ の厚さの多層グラフェンは本プロジェクトにおいて目標特性の達成のみでなく事業化を意識した製造プロセスを開発した。その一部は加速器用途としてすでに実用化を進めているが、販売先や販売量が確定されれば、プロジェクト終了後1~2年を目処に、更なる量産化を見据え、その事業化を行なう。

$1\sim 2\ \mu\text{m}$ の厚さの多層グラフェンは、プロジェクト期間中に目標特性を確実に実現する作製方法の開発を行なった。プロジェクト終了後、応用開発と並行して開発された製造方法をさらに改良し、量産化製造プロセスを確立して事業化につなげる。

$0.1\ \mu\text{m}\sim 1\ \mu\text{m}$ の厚さの多層グラフェンは、目標特性の達成がプロジェクト期間中の目標であり、達成する事が出来たが、まだ品質の安定化、試料取り扱い方法の検討、量産技術確立などの課題が残されている。そのため、これらの課題解決をプロジェクト終了後の開発テーマとして取り組む。また、この範囲の厚さについては、新たな応用展開が期待され併せて深掘りした技術調査を行ない有望な用途を抽出する。

#### 4.4. 「液相プロセスによる剥離グラフェン・集積膜」

(大日本印刷株式会社)

本プロジェクトにおいて、黒鉛を剥離して得られるグラフェンの集積膜をバインダーレスで作製する独自技術を開発した。この集積膜は比較的安価に製造でき、製造に酸が不要なため安全に製造できるメリットを有する。また集積膜を得るための経時安定性の高いペーストを開発した。更にはグラフェンだけでなく適用材料は種々の無機層状材料に及び、フレキシブルな種々のセラミックシートの開発に成功した。こちらについても対応するペーストを開発した。セラミックシートの成果として、世界最高レベルの放熱性能を有する電気絶縁性シートを開発した。フレキシブルで絶縁性のシートとしては従来の10倍の放熱性能である。その他にも、半導体の性能を有するMoS<sub>2</sub>、WS<sub>2</sub>、絶縁性の合成マイカ、タルク等、適用可能な材料は広範囲に及ぶ。

大日本印刷株式会社では、これらの成果を元に、市場性の望める集積膜やペーストの開発を実用化のための方針である。たとえば近年パワーデバイスの需要が高まっており、この電子回路には高熱を発生する半導体が含まれ、絶縁性放熱シートが有望な市場として注目されている。この市場が候補となり得ると考えている。

今後は市場を精査し、一定の市場が見込める製品ターゲットを設定した上で開発に取り組む。開発課題として、製品に要求される種々の性能、耐久性等を満足する基本仕様の確立が挙げられる。この課題がクリアされ、採算が見合えば、量産に向けた開発へとステージを上げていく。

## 5. 技術普及活動

### 試料提供による実用化の推進

本プロジェクトでは、カーボンナノチューブの実用化を促進する目的で、企業や各研究機関に 39 件の試料提供を実施した。

試料提供した試料の種類と用途（CNTのどのような特性に期待するのか）を表1にまとめた。

表 4.5-1 試料提供と試料の種類、用途、使用目的

利用したいCNTの特性 (使用目的)		導電性付与					半 導 体	強 度 向 上	耐 久 性	光 吸 収 性	伝 熱 性	耐 熱 性 向 上	合 計
		透 明 導 電	電 池 電 極	電 磁 波 遮 蔽	帯 電 防 止	導 電 体							
試 料 の 種 類	CNT分散液	2	2	1	1		4	1	2				13
	CNTファイバー							1					1
	高濃度インク					2			1	1			4
	CNTコート材料								3	2			5
	ゴム複合材料								3		1	8	12
	樹脂複合材料			1					2				2
	炭素繊維複合材料							1					1
	銅複合材料					1							1
	合計	2	2	2	1	3	4	3	10	3	1	8	39
用 途	電気製品・部品	2			1	1			1	1	1	1	8
	電子機器・部品			2			3					3	8
	ゴム部品								1			1	2
	加工機器部品							1					1
	電池		2			1			1				4
	繊維製品							1					1
	光学部品								3	2			5
	センサー					1	1						2
	構造材料							1					1
	ポンプ等輸液部品								1			3	4
	原子力								3				3
	合計	2	2	2	1	3	4	3	10	3	1	8	39

カーボンナノチューブへの期待は大きく、試料提供件数は3年間で39件となった。

表1で試料の使用目的、即ち利用したいカーボンナノチューブの特性について整理した。その結果、使用目的は導電性、半導体特性、強度向上、耐久性向上、光吸収性、高伝熱性、耐熱向上と多岐に及んだ。従来材料と複合化して従来にはない特性を発現させる、ゴムや樹脂製品の耐久性、耐熱性を向上させる等提供先の期待も多岐に及んだ。

次に提供先での用途についても整理した。用途も、センサーであったり、ポンプのシール材であったり、光学材料等多種多様であった。



提供先の、産業分野は自動車、工作機械、電気・電子機器、精密機器、資源開発、産業機械、航空宇宙、原子力等の多くの製造産業があり、カーボンナノチューブの存在は産業界にかなり広まったものと推察される。

#### 試料提供の結果

試料提供後、報告があり本プロジェクト終了後も、何等かの研究を継続している案件を表2に示した。

表 4.5-2 プロジェクト終了後も研究が継続している案件

利用したいCNTの特性 (使用目的)	導電性付与					半 導 体 特 性	強 度 向 上	耐 久 性	光 吸 収 性	伝 熱 性	耐 熱 性 向 上	合 計
	透 明 導 電	電 池 電 極	電 磁 波 遮 蔽	帯 電 防 止	導 電 体							
電気製品・部品	1			1				1	1	1		5
電子機器・部品			2			3					3	8
ゴム部品								1			1	2
加工機器部品												0
電池		1			1							2
繊維製品							1					1
光学部品								3	2			5
センサー					1	1						2
構造材料							1					1
ポンプ等輸液部品								1			3	4
原子力								3				3
合計	1	1	2	1	2	4	2	9	3	1	7	33

試料提供にあたっては提供先について次のような条件をもって選定した。

- ・ 研究目的として評価する。
- ・ 将来実用化を前提に検討する。(論文作成目的には提供しない。大学には企業との連携)
- ・ 提供先は研究開発能力を持つ。
  - 研究所あるいは開発部門を持つ。
- ・ 求めている物性がCNTの特性で改善できる可能性が高い。(特性以上を期待には非対応)
- ・ 試料提供するために新たな検討を必要としない。(試料作製の研究をTASCはしない)
- ・ 日本国内に生産あるいは研究拠点を持つ。
- ・ 上場企業(責任をもって評価する能力を判断)。

更に、試料を使用した結果、目標としたものが得られたのか否かについて、できる範囲で報告を義務づけた。

その結果、試料提供件数的には以前より減少したが、事業化した案件、新規プロジェクトとしてアライアンスを組み継続研究している案件を含め、終了後も何らかの形で実用化への取り組みを継続している案件は39件中32件とかなり高い確率となっている。

継続案件も試料提供と同じく使用目的、用途についてそれぞれ広範囲にわたっていると見ると、カーボンナノチューブの種々の特性が実用化に向けて発現していると推察される。

以上

## 6. さらなる実用化をめざして

本プロジェクトが終了するに伴い、本プロジェクトで開発してきたCNT技術をよりいっそうの実用化をめざして、以下の活動が産総研に於いて実施されている

### 6. 1 日本ゼオン-産総研 カーボンナノチューブ実用化連携研究ラボ（冠ラボ）

本連携研究ラボでは、産総研が開発したCNTの合成法「スーパーグロース法（SG法）」の実証プラントなどの基盤研究設備と研究員を活用して、SG法をベースとした高効率合成法、ならびに次世代合成法によるCNTの量産化に係る研究開発を推進し、CNTの各種工業材料としての展開を見据えた、より一層のコストダウンおよび生産量向上を目指している（図1）。これにより、産総研が推進する評価技術・リスク評価・新規用途開発などの広くCNT産業の振興に努める研究の促進も期待される。



図 4.6-1 日本ゼオン-産総研 カーボンナノチューブ実用化連携研究ラボの研究内容

### 6. 2 カーボンナノチューブアライアンス

産総研に「カーボンナノチューブアライアンス」を設置した。

カーボンナノチューブアライアンスでは、産総研のCNT研究者がアライアンスを組み一団となり、一緒になって研究開発、技術営業、広報活動、研究橋渡しを行い、これらの活動により、CNT事業者の課題を解決し、実用化を支援する。

カーボンナノチューブアライアンスでは、CNT事業者のニーズが高い、①ナノ安全、②評価技術、③プロセス技術について、技術相談から共同研究までのメニューを提供している。

それらの中の代表的な活動として、「日本ゼオン・サンアロー・産総研CNT複合材料研究拠点」（図2）が上げられる。

日本ゼオン・サンアロー・産総研CNT複合材料研究拠点について

本CNT複合材料研究拠点は、CNTを用いた新しい複合材料を創製するとともに、特長を探索し新しい用途を提案します。製造チームは二軸混練、射出成形などの工業的プロセスを用いて、CNT/ゴム・樹脂各種マスターバッチや高耐熱性CNT/樹脂材などの成形体の生産技術開発や製品開発に取り組みます。産総研と民間企業が一体となり、日本発のCNT産業を創出します。



図3 CNT複合材料研究拠点での製造プロセスの流れ

図 4.6-2 CNT複合材料研究拠点での製造プロセスの流れ

## 7. TASC以外の委託事業の実用化・事業化見通し

### 7-1 ②—2 「ナノ炭素材料の分散体評価技術の開発」

(担当機関：山形大学)

#### (1) 現在の状況

顕微鏡本体および主要部品は全て既製品である。装置に関する論文は既に発表しており、顕微鏡そのものは誰でも構築することができる状況にある。

実際に見ているのはグラフェンからの発光ではなく、グラフェンによって変調された色素からの発光である。そのため、形状観察や相対的な積層構造評価は可能であるが、定量的な観察（コントラストとグラフェン物性の関係）は複雑で不明なところが多い。

#### (2) 今後の方針

コントラストはグラフェンと色素の相互作用に依存するので、コントラストとグラフェン物性の関係がわかれば形状以外の情報が得られる。また、このコントラスト機構では観察対象はグラフェンである必要はなく、色素と相互作用する他の物質でも観察可能と思われる。今後は、新奇顕微鏡技術を液体に浮遊している様々な物質の観察に展開していく。そうすることで、異分野を含めた（特に顕微鏡需要の多いバイオ分野）大きな市場に参入できる。

### 7-2 ②—3—4 「ナノ炭素材料の革新的応用材料の開発」

(担当機関：スペースリンク株式会社)

#### (1) ユーザ配布

単層 CNT キャパシタは下表のように、他のキャパシタに比較して圧倒的な優位性を持つ。また、二次電池の領域をカバーする可能性もある、ユーザ22社に対して各種の試験データを1式提出した。サンプルは下記の会社に提出した。その結果、投資会社から投資を受けることが出来、さらに総合商社と量産体制の構築を検討する段階に入ることができた。

項目	弊社 単層CNTキャパシタ	弊社 多層CNTキャパシタ	リチウムイオン キャパシタ	活性炭キャパシタ	リチウムイオン 蓄電池	鉛蓄電池
エネルギー密度 Wh/L	73~	35~	~20	~10	~220	~80
パワー密度 W/L	19K程度	10K程度	900程度	10K程度	500程度	500
充放電 サイクル劣化	1万サイクル 2%程度	1万サイクル 2%程度	1万サイクル 5%程度	1万サイクルで 50%程度	数千サイクル 50%	500サイクル 50%
内部抵抗	低抵抗	低抵抗	低抵抗	低抵抗	高抵抗	高抵抗
低温特性	-20℃ 20℃比約40%	-20℃ 20℃比約40%	抵抗がやや上昇	低抵抗	大幅な抵抗上昇	抵抗が上昇
高温特性	80℃ 20℃比103%	80℃ 20℃比103%	70℃ 25℃比100%	使用温度範囲が 狭い	使用温度範囲が 狭い	使用温度範囲が 狭い
安全性	○	○	○	○	△	○
大電流 急速充放電	○	○	○	○	△	×
対象市場	小~大容量市場	小~大容量市場	小~中容量市場	小~中容量市場	小~大容量市場	~大容量市場

### ゼオンナノテクノロジー殿

単層CNTキャパシタのメーカーであり、応用製品を広めたいと考えている。配布済み

### キャパシタ製造会社 2社

キャパシタ製造を専門に行っているので新製品として事業化できないか検討。

### 総合商社 2社

回生電力の利用にキャパシタを利用することを研究中。

### 宇宙科学研究所殿

宇宙開発にこのキャパシタを利用することを考えている。例えば、人工衛星の電池など。配布済み

### 部品材料製造会社

新事業としてCNTキャパシタやそのアプリケーションを製造販売することを検討中。

### 自動車会社 2社

電気自動車の電池として利用を検討。

図 7.2-1 各種電池比較およびユーザ評価状況

#### (2) 取り組み内容と見通し

サンプル配布を行うことで、ユーザ殿と交流することが出来、商品として量産する検討を総合商社殿と行っている。また複数の投資会社から投資を受けることが出来、今後も追加投資の可能性もある。資金とユーザが具体化してきたので事業化の可能性が高まってきている。

#### (3) 今後の方針

CNT キャパシタの量産化、事業化を進める。

キャパシタメーカー、CNT メーカー、ユーザとの連携体制が出来てきたので、今後進展させる。

## 8. 研究開発項目 ①-4～11（助成事業）の実用化・事業化見通し

### 8-1 ①-4 高耐熱・高熱伝導高分子複合部材

#### 「高熱伝導高分子複合材料（放熱材料）の開発」

（助成先：日本ゼオン株式会社）

#### （1） 状況

市場コンセプト、製品コンセプトを検証するため、サンプルを顧客に配布しフィードバックを得ている。並行し茨城にパイロットプラントを建設し量産化技術を検討中である。最短で2018年度の上市をもくろむ。

#### （2） 取り組み内容と見通し

顧客フィードバックをもとに放熱材料の性能値の仕様目標を定め、最初の製品化に向け量産化技術を検討中であり、2018年度には製品化する計画で進めている。

#### （3） 今後の方針

現状評価が進んでいる顧客への上市を果たす中で、さらなる市場拡大のために製品グレードを増やすことも視野に進めていく。

年度	H29年度	H30年度	H31年度	H32年度	H33年度
製品設計	■				
設備投資	■				
生産		■			
販売		■			
収益発生				■	

図 8.1-1 事業化計画案

### 8-2 ①-4 高耐熱・高熱伝導高分子複合部材

#### 「ナノ炭素材料高耐熱・高熱伝導高分子複合部材の開発」

（助成先：日本ゼオン株式会社）

#### （1） 状況

28年度の終了時点で、要求を満たす基本的な材料設計とプロセス設計を完成させた。

最終製品である0リングでの実用化を図るために、金型設計および最終実用配合の最適化、成形条件の最適化を実施している状況である。

#### （2） 取り組み内容と見通し

産総研内に加工メーカーと共同で実用化のための開発を実施している。

量産化と安定品質化に向けたプロセス検討と、0リング製品作製に至るプロセスの委託

先候補の選定、規格等の品質設計を行っている。

新しい原料（CNT）を用いた新しい市場での実用化となるため、新規に評価設備を導入する必要があるなどの課題を見出した。

(3) 今後の方針

2019 年末までに、当該設計に基づいた O リングを製品化すると共に、当該技術を活用したシール材を 1 社以上採用させる計画である。

### 8-3 ①-4 高耐熱・高熱伝導高分子複合部材

#### 「界面化学制御による CNT 複合材料のイノベーションと実用化」

（助成先：日信工業株式会社）

(1) 状況

以下、平成 28 年度終了時点での状況となる。

- ・資源開発用シールは、ラボでの部品評価まで完了。
- ・面状発熱体は、発熱ムラ±10%以内を示す材料開発まで完了。
- ・耐熱シリコンゴムは、高強度、高耐久性を示す材料開発まで完了。

(2) 取り組み内容と見通し

- ・資源開発用シール材は、早期実用化を目指し平成 29 年より資源開発現場での実証試験を進める。ラボ試験結果より開発品は現行品と比較して約 6.2 倍の耐久性を示しており、実使用環境においても耐久性向上が示唆される。
- ・面状発熱体は、新規機構のため工業規格の取得が必須となる。規格取得には約 3 年間（平成 31 年まで）要する。また凍結防止用途、融雪用途等へ適用可能となるよう発熱体の構造および設計の最適化を進める。順次ユーザー評価を行う予定。
- ・耐熱シリコンゴムは、自動車部品への適用を目指し、部品形状試作を進め現行品との性能比較を進める。車載への搭載については、各種評価、生産ライン構築等の準備期間が必要で約 5 年は必要との見込みである。

(3) 今後の方針

- ・資源開発用シール材は、平成 29 年から試験販売開始、平成 30 年まで複数の現場で実証試験を進める予定である。並行して生産準備を進め、平成 31 年の本格上市を目指す。
- ・面状発熱体は、平成 31 年までに工業規格取得を進める。並行して生産ライン構築、生産準備を進め、平成 32 年より上市を目指す。
- ・耐熱シリコンゴムは、平成 30 年より車載向け評価用ゴム部品として試作販売を開始し、平成 34 年より本格上市を目指す。



#### 8-4 ①-5 高強度複合材料

##### 「カーボンナノチューブを活用したCFRP製スポーツ用品の開発」

(助成先：ミズノ株式会社)

###### (1) 状況

28年度の終了時点で表面処理加工を施したCNTの有効性について検証を行い、機械特性の優位性を明らかにした。そのメカニズムに関しても、様々な外部機関の情報を収集した上で解析を実施し、一部仮説段階ではあるものの概ねメカニズムの解明に繋がる考察が得られた状況である

###### (2) 取り組み内容と見通し

当初の予定通り、ゴルフクラブ用軽量シャフトの開発を進めており、現時点では量産準備段階に到達しており、2018年春の発売に向けて事業化を進めている。今後の課題としては、量産レベルでの品質安定性、再現性の確認が挙げられ、製造ロット毎の材料における機械特性についてデータを蓄積し、標準化に向けたデータベースを蓄積して行く。

###### (3) 今後の方針

ゴルフシャフトでの効果を基に、現在、野球用バットおよびラケットにおける最適設計の検証を進めている。両種目商品に関してはコスト課題が大きな課題となるが、費用対効果の観点も踏まえ、CNT技術の水平展開を図って行く。また、スポーツ領域以外におけるニーズの抽出および具体的な検証についても、必要に応じて取り組んで行く計画である。

#### 8-5 ①-5 高強度複合材料

##### 「ナノ炭素材料高強度複合材料の開発」

(助成先：東洋樹脂株式会社)

###### (1) 状況

28年度の終了時点で、CP処理によるCNT分散液高速作製については目標のCNT処理量100g/h以上および濃度2wt以上を達成する事ができた。

また、作製したPA6/CNTコンポジット樹脂の機械物性については、CNT 0.1wt%という低添加率で引張強さおよび曲げ強さを約28%向上させる事ができた。しかし、引張強さにおいては目標の50%向上に至れておらず、また衝撃強さが低下する結果も得られており、実用化に向けては物性向上度に課題を残している状況である。

###### (2) 取り組み内容と見通し

本事業で開発している高強度PA6/CNTコンポジット樹脂を実用化させるには、前述の引張強さの更なる向上および衝撃強さの低下改善が最優先課題と考える。そのため、現在も継続してCP処理および液添コンパウンドの両工程の条件最適化に取り組んでいる。

計画として30年度までを目途に目標物性値を有した高強度PA6/CNTコンポジット樹脂を開発し、かつサンプルワークなどを並行して進め、その後設備投資など量産化に向けた

体制を整えていく。

(3) 今後の方針

まずは機械物性目標値(引張強さ:50%向上、衝撃強さ:維持)を達成した高強度 PA6/CNT コンポジット樹脂の開発を最優先で取り組んでいき、サンプルワーク、量産化へと繋げていく。

将来的には PA6 以外の熱可塑性樹脂への応用や、熱伝導性や導電性など機械物性以外の機能付与開発にも取り組んでいき、応用展開を図っていく。

表 8.5-1 実用化に向けた計画

	平成29年度	平成30年度	平成31年度	平成32年度	平成33年度
サンプルの出荷	→				
追加研究	→				
設備投資			→		
用途開発	→				
販売開拓	→				
他樹脂への応用展開		→			
製品等の生産			→		
製品等の販売			→		

8-6 ①-6 高電子移動度半導体デバイス

「イオンを用いない金属型・半導体型CNT分離の実用化技術開発」

(助成先：日本電気株式会社)

(1) 状況

28年度の終了時点で大型連続半金分離装置のプロトタイプを開発し、実用的レベルの性能を有する半導体CNTインクを製造するための技術的な目途がたった。

(2) 取り組み内容と見通し

現在、本方式による半導体CNTインクを用いた印刷エレクトロニクス製品の研究開発を進めている。また、半導体CNTインクの品質をさらに向上させるための研究開発を継続している。大型連続分離装置に関しては高度化・操作性向上などの改良を検討している。

(3) 今後の方針

金属型・半導体型CNTインクに関しては、ライセンスを含め、これを製品として市場に投入し、自社の応用製品にも取り込んでいく。現在のところ、市場として見込まれる印刷エレクトロニクスは研究開発段階にあり、素材・印刷・製造受託・デバイスメーカーの研究開発部門からの需要が期待できる。

8-7 ①-6 高電子移動度半導体デバイス

## 「半導体型単層カーボンナノチューブ-半導体ポリマー複合体トランジスタの開発」

(助成先：東レ株式会社)

H28年度の終了時点では、高純度半導体CNTの分離精製技術の向上により、スケールアップに向けた基本技術に目処を得ることができ、顧客評価/開発加速化が可能となった。また、半導体純度の高い単層CNTにより強く相互作用する新しい半導体ポリマーを見出し、より小さいエネルギーで単層CNTを均一分散できるようになり、TFET特性の大幅向上(移動度 $81\text{ cm}^2/\text{Vs}$ )を実現した。加えて、塗布型電極検討やフレキシブル基板でのTFET形成に取り組み、塗布型TFET素子化の基本技術を確立した。

東レは、本助成事業の成果である、高純度半導体CNTの分離精製技術、及び塗布型TFET素子技術を活用し、レジの自動化などの小売・流通や医療・介護など様々な場面での使用が期待されるディスプレイなICやセンサーなどへの展開を検討している。

今後、回路/システム設計、連続塗布プロセス技術の構築、顧客での実証を進め、早期の事業化を目指す。

### 8-8 ①-6 高電子移動度半導体デバイス

#### 「ウェーハ状大面積グラフェンを活用したテラヘルツ帯デバイスの開発」

(助成先：住友電気工業株式会社)

##### (1) 状況

28年度の終了時点で、同一層数サイズ $75\mu\text{m}$ 以上、同一層占有面積比90%以上のグラフェンを実現しさらに4インチ基板上全面にグラフェンを生成する技術を開発した。

グラフェントランジスタ開発については、トランジスタ特性を予想し、特性改善構造を設計するためデバイスシミュレーション技術を開発した。あわせて、トランジスタプロセス要素技術として、絶縁膜成膜技術、オーミック電極形成技術を開発した。さらに、高周波特性改善の重要技術である、デュアルゲート構造トランジスタを試作し、実際にドレインコンダクタンス特性が改善することを確認した。

現状の高周波特性は、ゲート長 $100\text{ nm}$ 換算でカットオフ周波数 $32\text{ GHz}$ である。

##### (2) 取り組み内容と見通し

均一なグラフェン成膜技術には目途を得て、個々のプロセス技術にも大きな進展があったが、デバイスの高周波特性は目標未達となった。その要因は、ゲート絶縁膜中のキャリアトラップによる相互コンダクタンスの悪化、ゲート電極とオーミック電極間のアクセス抵抗大、および、SiC基板表面に低抵抗層が存在し電流変調特性が悪化、などと推定している。

これらの対策として、ゲート絶縁膜種類の検討や最適成膜方法の模索、電極間隔の短縮、および基板表面の低温水素処理や水素インターカレーション技術の開発を進めている。

これらの対策によって、テラヘルツ帯動作可能な高周波特性を達成できる見通しである。

##### (3) 今後の方針

上記の、グラフェントランジスタの高周波特性改善に取り組む。あわせて4インチグラフェンの均一性改善技術の開発を行う。その後、回路・実装技術開発を進め、グラフェントランジスタの有効性を実証すると共に、テラヘルツ帯無線通信の潜在需要を創出していく。

#### 8-9 ①-7 軽量導線

##### 「ナノ炭素材料軽量導線の開発」

(助成先：帝人株式会社)

###### (1) 状況

本プロジェクトの終了時点で、高品質 e D I P S 法 CNT を用いて湿式紡糸法により実用レベルの軽量導線を開発し、CNT 導線の作成技術 (CNT の精製・分散条件と紡糸条件) を基本的に確立した。

###### (2) 取り組み内容と見通し

開発した CNT 導線の比電気伝導率は銅導線と同じオーダーに達したが、高いコストは、自動車など一般用途への展開を困難にしている。本開発の成果を事業化するには、更なる導電性能の向上と抜本的コスト削減の2つの課題を解決する必要がある。

###### (3) 今後の方針

上記課題の解決策の検討と軽量導線市場のニーズを把握しつつその用途以外にも応用を視野に入れて、コスト・性能の観点から展開可能な用途探索を考慮していきたい。

#### 8-10 ①-7 軽量導線

##### 「ナノ炭素材料軽量導線の開発」

(助成先：古河電気工業株式会社)

###### (1) 状況

本プロジェクトで得られた成果をもとに、平成 29 年度から実用化に不可欠な高導電化と長尺化が両立したプロセス開発のさらなる効率化を目指して、NEDO の「超先端材料超高速開発基盤技術プロジェクト (以下、超超 PJ)」に応募し採択されて、CNT 電線の実用化に向けた開発を加速している。

###### (2) 取り組み内容と見通し

超超 PJ では、今年度から5年間の計画で実施機関である技術研究組合に参加して高導電化のシミュレーション技術開発を中心に、解析技術開発、プロセス技術開発を産総研のカーボンナノチューブ研究部門との連携で進めている。自社の取り組みに加え、超超 PJ により CNT 電線の早期実用化を目指す。

###### (3) 今後の方針

CNT 電線を実用化するために、CNT 線材の高導電化、長尺化、絶縁被覆、接続にわたる技術確立を進め、さらに当社の事業部門との連携で電子部品メーカーや自動車メーカーなどの想定顧客のニーズや要求仕様を、サンプルワークなどによって吸い上げて、製品開発にフィードバックし、事業化する。

#### 8-11 ①-8 フレキシブル薄膜

##### 「ナノ炭素材料の実用化技術開発／CNT透明導電膜の開発」

(助成先：東レ株式会社)

##### (1) 状況

28年度の終了時点で、透明導電特性として以下を達成した。

透過率：90%以上（基材込み）

表面抵抗値：300Ω/□以下

更に、サンプル供給可能な透明導電フィルムの試作を行い、量産化に向けた透明導電フィルムの試作で500mmの広幅フィルムへ200mの長尺塗工に成功した。また、恒温恒湿器を用いた透明導電フィルムの特性試験も併せて行うことによって顧客要求特性を満たす技術開発を進めている状況である。

##### (2) 取り組み内容と見通し

タッチパネルの中でも易成型透明導電フィルムとして、デモ試作品を作製し、自動車メーカーTier1, Tier2へ向けたサンプルワークを実施し、上市に向けた検討を進める。上市時の金額、量規模については未定。

##### (3) 今後の方針

フレキシブルな易成型透明導電フィルムとしてサンプルワークを継続していくとともに、透明面状発熱体などの新規用途開拓を行っていく計画である。

#### 8-12 ①-8 フレキシブル薄膜

##### 「ナノ炭素材料フレキシブル薄膜の開発」

(助成先：株式会社ユーテック)

##### (1) 成果のまとめ

本事業での研究開発において、CVD+高分子気相重合による全気相反応プロセスで、フレキシブルな大面積ナノカーボンコンポジット膜の製造技術を確立させたことにより、CNTを一様に分散させるという従来からの大きな課題を完全に解決させたと同時に、CNTを均一に配向させることにも成功した。

また、CNTの中空構造を利用したことにより、分画がシャープであり、細孔径を均一に制御可能、すなわち高選択性を有するフレキシブルな物質分離膜を実現させることに成功したといえ、河川水や地下水に含有する有機溶剤や農薬といった有害物を除去する為の上水高度処理膜として適用可能であると共に、水処理用途のみならず、高付加価値が求められる医薬品や化粧品といったバイオテクノロジー分野における高度分離膜への適用も期待

される。

さらに、ナノカーボンコンポジット材料として、ヒートシンク等の応用分野への展開も十分に可能である。

#### (2) 今後の展開

現在、乾式垂直成長 CNT 合成用熱 CVD 装置は、国外からの輸入品が主流であるが、本事業において、大面積で CNT の垂直成長を成功させることができ、輸入品と比較して、ハード・プロセスの操作・制御性を向上させることができたと考えている。また、日本国内においては、国外メーカーに対し、製品価格、並びにアフターサービスの面で非常に優位であり、今後、シェアを拡大させると共に、企業化への見通しが得られた。

また、CNT の中空を利用した物質分離膜の研究開発は、既往文献の直径が 1 mm 程度であり、また、膜の柔軟性にも難点があり、本事業での成果が世界でもトップレベルの技術であるといえる。

さらに、ナノカーボンコンポジット材料として、物質分離膜以外の分野や市場への展開も十分に期待でき、企業化に向けて、見通しは非常に明るい。

### 8-13 ①-9 電磁波吸収部材

「グラファイト/グラフェンパウダーを活用した機能性複合材料の実用化」

(助成先：パナソニック株式会社)

#### (1) 状況

自動車衝突防止システムは、2020 年のオリンピックイヤーでの広範囲な実用化に向けて急速に普及が進められている。プロジェクト終了時点では、20GHz で-12dB、73GHz で-16dB の性能を実現していたが、現時点では、複合材料の生産条件を変えることで吸収周波数を変える条件が揃いつつある。

#### (2) 取り組み内容と見通し

前項で述べた通り、衝突防止システムで用いられるレーダー波長 (76GHz) と、その 1/2 波長 (38GHz)、その 1/4 波長 (19GHz) で、-10dB 以上吸収する生産条件を確立することが課題である。その生産条件は見えつつある。

#### (4) 今後の方針

当初計画の通り、サンプル提供を開始している。自動車衝突防止システムの広範囲な実用化に間に合うように、完成させる計画である。

### 8-14 ①-10 高密度エネルギーデバイス

「カーボンナノチューブを活用した メタン直接改質法による LIB 用マリモ状 MWCNT-Si 負極材料の実用化研究開発」 (助成先：戸田工業株式会社)

#### (1) 状況

28 年度の終了時点では、マリモ状 MWCNT-Si 複合材料は、課題目標達成が不十分であった。

即ち、体積膨張に関しては、1.5 倍以下を達成したが、初期クーロン効率は70%前後と数ポイントの改善に留まった。但し2回目以降は99-100%の値を示した状況である。

(2) 取り組み内容と見通し

その後の取り組みで、電解液に添加剤を加えた系で電解処理を3回程度繰り返すことで電極での初回充放電クーロン効率が83%と改善が見られた(20ポイント近い改善)。これを、粉体に直接処理することを再度検討中(コンパクトな設備とイオン性絵北+添加剤の系)で更にクーロン効率の改善を進める。

また新たに安全性の向上が求められていて、表面処理などの実験を開始している。マリモ状 MECNT-Si 複合材料の安全性に関する課題を見出した。また全固体電池への応用における課題抽出及び、年末にかけて最適化の開発が始まる。

(3) 今後の方針

現在、自動車会社2社にサンプル提供して、課題の抽出を図ると共に、採用に向け開発を進める。

## 8-15 ①-10 高密度エネルギーデバイス

### 「カーボンナノチューブを活用した熱電変換素子の開発」

(助成先：日本ゼオン株式会社)

(1) 状況

28年度の終了時点で、発電モジュール、専用昇圧回路、温度センサ/無線ユニットを連結し、無線での温度センシングシステムの稼働に成功した。

(2) 取り組み内容と見通し

本開発で下記のような技術的課題を見出した。

- ・長期安定性：検証が不十分。材料・モジュール部材の信頼性試験を実施
- ・熱マネイジメント：モジュールの大型化と高密化で温度差が低下
- ・昇圧回路の効率向上：現状電力変換効率5%。根本的な改善が必要

また、本無線センシングシステムを、どのような応用商品にどのようにビジネス化するか具体的にしていくことが必要である

(3) 今後の方針

具体的な応用商品をパートナー企業と連携して一つ作り出す。現在連携先と商品像が決まりつつあるので、実システムでの検証を行う予定(2017-2018)

材料の基本特性向上と、長期安定性については評価系も含めて継続する計画である。



## 8-16 ①-10 高密度エネルギーデバイス

### 「ナノ炭素材料を用いる有機薄膜太陽電池デバイスの開発」

(助成先：三菱化学株式会社)

#### (1) 状況

28年度の終了時点で、実寸試作品のユーザー評価まで実行し、ビル等建築物の窓周りに設置可能な新しいタイプの太陽電池の可能性を見出した。一方、市場での普及に重要となる、再生可能エネルギーの使用に関する社会動向・政策方針については、ゼロエネルギービル(ZEB)の推進が、50%省エネ(ZEB READY)も対象となり、必ずしも創エネが必要な状況には至っておらず、当面は経済採算性を更に高める開発が重要な状況である。

#### (2) 取り組み内容と見通し

ナノ炭素材料の量産化技術については、原料精製法を改善し、大幅な生産性向上を達成したが、コストダウンに向け更なる改善が必要である。また、製品外観(色調、透明性等)の向上や、経済採算性の向上(更なる効率向上、部材コストダウン)を図る必要がある。

#### (3) 今後の方針

更なる効率向上と耐久性向上を図ると共に、ZEB市場の動向などに注目して事業化検討を行っていく。また、建築関係以外の新規用途(移動体、農業、IoT等)可能性も探索し、用途に適した製品設計を行う計画である。

## 8-17 ①-11 大量生産技術

### 「高効率CNT合成技術の開発」

(助成先：日本ゼオン株式会社)

#### (1) 状況

28年度の終了時点で、ビーズ基材上に均一に触媒を成膜する技術を開発し、大型連続合成炉において、収量 $12\text{mg}/\text{cm}^2$ 、且つ高品位の単層CNT合成を成し得た。また、ビーズ基材上からCNTを剥離・回収するプロセスを確立した。加えて、基材の再利用が可能な洗浄プロセスも開発した。

#### (2) 取り組み内容と見通し

本年度から、高効率合成CNTの量産化に向けた検討を開始した。具体的には、CNT合成に係る全ての工程(合成工程、触媒成膜工程、剥離回収工程、洗浄工程)において、パイロット設備(量産試作機)の設計を開始した。来年度頭には全てのパイロット設備が稼働する予定である。

#### (3) 今後の方針

平成31年度内の本格生産開始を目標に、来年度からパイロット設備の運用、量産機設計を進める。また、サンプルワークも開始し、製品設計を行う計画である。

## 8-18 ①-11 大量生産技術

### 「ナノ炭素材料大量生産技術の開発（フラーレン分離）」

（助成先：昭和電工株式会社）

#### （1）状況

28年度の終了時点でほぼ技術的な課題はクリアしたため、需要状況を睨みながらパイロット設備や生産設備の導入時期を見極めている状況である。

#### （2）取り組み内容と見通し

現在は、29年度内にフラーレン分離のためのパイロット設備を導入するために、場所の選定および装置の設計等の作業を進めている。

#### （3）今後の方針

30年度にはパイロット生産を開始し、顧客の需要に合わせて31年度には生産設備の導入し、生産を開始する計画である。

## 8-19 ①-11 大量生産技術

### 「酸化グラフェン大量生産技術の確立」

（助成先：株式会社日本触媒）

#### （1）状況

2016年度の終了時点で、1バッチあたりkgオーダーのr-GO合成取得に成功した。また、当該成果についてプレスリリースおよび展示会出展を通じて外部発表し、潜在顧客へのサンプルワークを本格的に開始できる状況となった。

#### （2）取り組み内容と見通し

サンプルワークを通じて、新規需要の開拓を進めていく。また、実験検討によって、更なる高品質化（高表面積化）の可能性を見出している。

#### （3）今後の方針

今後は、より一層の高品質化と低コスト化の両立が可能な製造条件を確立し、スケールアップ試作による実証を進める予定である。また、サンプルワークは継続的に行い、潜在顧客の事業化見通しに対応できるよう、早期の企業化を目指していく。

## 8-20 ①-11 大量生産技術

### 「高濃度カーボンナノチューブ分散液の作製及び量産化技術の構築」

(助成先：KJ特殊紙株式会社)

#### (1) 状況

平成28年6月にCNT分散液「KJカーボンナノリキッド」とCNT塗工液「KJカーボンナノコート」を販売開始し、平成28年度は有償サンプル等で約120万円の売上を得た。

#### (2) 課題

- ・ 出口製品の販売が増えない。
- ・ 数量が出ないため設備の稼働率が上がらずコスト高となる。

#### (3) 今後の方針

- ・ 出口製品の販売権を獲得し、販売拡大→分散液数量拡大→稼働率UP→コスト低減→販売拡大、の好循環を目指す。
- ・ 生産効率化でコスト低減を目指す（分散効率UP検討、安価原料の使用等）。
- ・ 展示会等で広くPRし、顧客・品種を拡大する。

## 8-21 ①-11 大量生産技術

### 「カーボンナノチューブ超高分散材料の大量生産技術の開発」

(助成先：株式会社 GSI クレオス)

#### (1) 状況

28年度の終了時点(29年3月末)で、各機関、顧客での評価は以下の通り。

表 8.21-1 ユーザ評価状況

No	ユーザー	試料種	ユーザー評価、コメント	対応、今後の展開
1	塗料顧客 A	溶剤 MB (多数)	性能向上が顕著で驚き、満足している。 新年度に N 数を増やし、ほぐし品に切り替える。CNT 充填率の下限を試したい	当社 MB 製造方法の最適化 供給体制整備
2	大学 B CFRP	エポキシ MB(多数)	ENF, DCB については、より性能向上が確認できれば、航空機用途に適用可能	MB 製造方法の最適化を検討
3	顧客 C CFRP	エポキシ MB(多数)	耐衝撃性能向上に驚き、満足。 採用に向け評価数を増やし性能の安定性を確認する必要あり。CNT 充填率の下限を試したい。	MB 製造方法の最適化を検討
4	顧客 D 熱可塑性樹脂	CNT 分散ペ レット	機械的特性の向上を確認。 新年度以降、評価数を増やし、性能安定性を検証した上で、順次ほぐし品に切り替えたい。	ほぐし+コンパウンド製法の最適化 供給体制整備
5	顧客 E 熱可塑性樹脂	ほぐし品	機械的特性の向上を確認。 今後、評価数を増やし、充填量の下限を試す。その上で好適な用途を開拓	ほぐし+コンパウンド製法の最適化 供給体制整備

#### (2) 取り組み内容と見通し

上表各企業とも、CNT の充填による性能発現の安定性を確認する為に、n 数を増やす、また評価期間を伸ばして評価中。

特に No. 3 については、同用途の複数顧客へ開発品を中心に試料を提供した。

いずれの顧客でも、本開発品を充填した新規品、もしくは改良品を早期に製品化したい意向が強い。

#### (3) 今後の方針

国内外いずれの顧客でも、本開発品による性能発現には満足するが、製品化、あるいは改良品を出すためには、より一層のコストダウンが必要、という認識は共通している。

顧客により、性能重視、コスト重視の比重は異なっているが、今後以下の作業を行う。

① 当社側の製造をより高効率にする事によるコストダウン

② CNT 添加量の下限値を試し、性能発現との相関を確認する

① 開発品の分散性、ほぐし程度を発展させ、更なる性能向上を目指す

前述通り、顧客により「性能」と「コスト」重視の比重は異なっており、先行して性能重視の顧客での製品化を早期に実現していく方針である。

## 8-22 ①-11 大量生産技術

### 「ナノ炭素材料大量生産技術の開発」

(助成先：株式会社名城ナノカーボン)

#### (1) 状況

量産化へ向けた大きな要素技術となる、長時間運転と水素使用量の削減について目途がたった。開発前から 1/10 以下となる生産コストが十分狙える段階に入ってきた。

#### (2) 取り組み内容と見通し

更なるコストダウンへ向け、時間当たりの収量を向上させることを目指す。

#### (3) 今後の方針

軽量導電材としての用途開発を進め、航空宇宙分野での用途開拓を進めていく。

## 8-23 ①-11 大量生産技術

### 「フラーレン類生産性向上技術開発と実証試験」

(助成先：昭和電工株式会社)

#### (1) 状況

28 年度の終了時点で、当初の技術開発目標については、ほぼ達成可能な見通しとなった。市場からのコストダウン要求は一段と厳しくなったが、一部の用途については、今回の技術開発が顕現すれば顧客要求に対応できる目途が立った。他用途については、さらにコストダウンのための技術開発が必要な状況である。

#### (2) 取り組み内容と見通し

本プロジェクトによりコストダウンの技術開発には目途が立ったが、同時にスケールアップ時の課題、装置設備に対する耐久性の確認等の技術課題も抽出された。一方、市場については、いまだ本格的立ち上がりは進んでいないが、今回のコストダウンの結果を基に、市場開拓を実施し、用途開発を進めることで、実用化につながる見通しである。

#### (3) 今後の方針

一部の用途については、本検討の結果、コスト見通しが得られたので、前倒しで市場開拓を行う。今後、さらにスケールアップ検討や、安定運転技術を確立することで、量産化技術の開発を進め、市場の立ち上がりに合わせて生産機を導入し（5年後）、本プロジェクトで得られた成果を顕現させる計画である。

## 8-24 ①-11 大量生産技術

### 「ナノ炭素材料大量生産技術の開発」

(助成先：マイクロ波化学株式会社)

(1) 28年度の終了時点で、化学メーカー1社にサンプル供試して一次評価を合格し継続評価中であったが、その後、市場開拓に励んだ結果、新たに2社にサンプル供試して評価中である。また、中国市場に進出すべく調査を開始した。

(2) 取り組み内容と見通し

- ① A社 一次評価（粒子サイズが主）は合格のようであり、次は1kg程度のサンプルを要求される可能性大。乾燥粉体での供給であり、乾燥のスケールアップ（機器準備）が必要である。
- ② B社 一次評価（粒子サイズと分布）は合格のようである（詳細不明、口頭連絡）。溶媒分散体での供給であり、乾燥設備は不要である。
- ③ その他 中国マーケットに参入すべく、調査開始。9月末には、サンプル供試予定。
- ④ また、プリンタブルの商品開発に着手。

(3) 今後の方針

国内および中国市場に参入したい。

そのためには、各種特性データ（コンパウンド製品の、強度、伸度、導電性、放熱特性等、電気電子用途の、導電性等）が必要であり、サンプル供試先企業数社と共同でデータ収集する枠組みをつくった。

なお、サンプルは図8.24-1にみられるように、比較的粒径がそろい質が向上している。

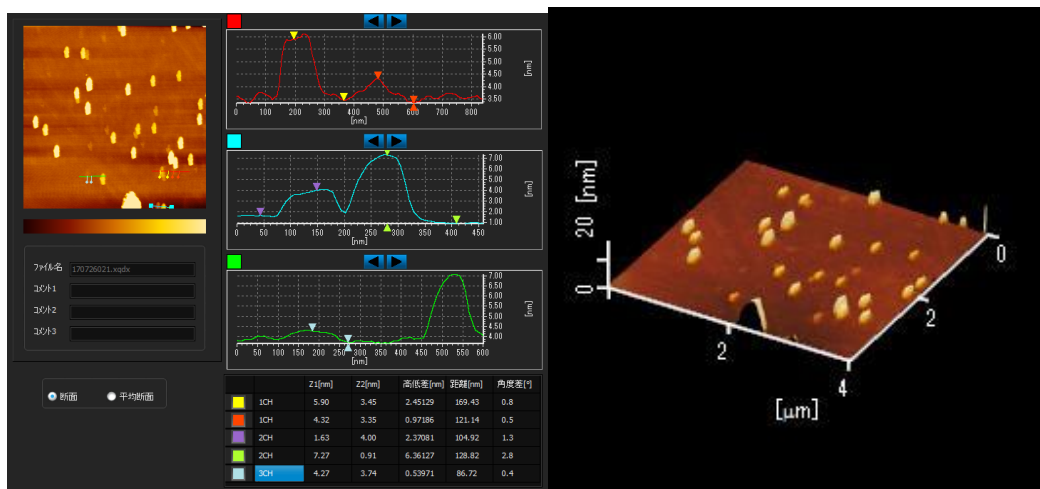


図 8.24-1 マイクロ波化学が調製した最近の積層グラフェン

## V. 成果資料

### 1. 誌上／学会発表

#### (1) 誌上発表

表V-1

平成 26 年度 2 件

発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
2014 年 6 月 10 日	Carbon 77 (2014) 323-328	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
2014 年 10 月 20 日	Carbon 82 (2015) 60-66	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

平成 27 年度 12 件

発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
2015 年 5 月 26 日	IOP Publishing Journal of Physics: Conference Series 617: 012014	Quantitative measurement of carbon nanotubes released from their composites by thermal carbon analysis	Isamu Ogura, Masahiro Shigeta, Mari Kotake, Mitsugu Uejima, Kazumasa Honda
2015 年 11 月 24 日	Regulatory Toxicology and Pharmacology 74(2016), 42-63	A review of toxicity studies of single-walled carbon nanotubes in laboratory animals	江馬眞、蒲生昌志、本田一匡
2015 年 7 月 13 日	Journal of Biomimetics, Biomaterials and Biomedical Engineering vol. 24 (2015) 1-13	Effects of various carbon nanotube suspensions on A549, THP-1, and peritoneal macrophage cells	堀江祐範、加藤晴久、遠藤茂寿、中村文子、丸順子、藤田克英



2015 年 4 月 5 日	Chemistry Letters 2015, 44, 566-567	Separation of Semiconducting Single- Walled Carbon Nanotubes Using a Flavin Compound	Yuichi Kato, Masashi Fukuzawa, Fumiyuki Toshimitsu, Naotoshi Nakashima
2015 年 12 月 14 日	Scientific Reports 2015, 5, art. no. 18066.	Facile Isolation of Adsorbent-Free Long and Highly-Pure Chirality- Selected Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes Using A Hydrogen- bonding Supramolecular Polymer	Fumiyuki Toshimitsu, Naotoshi Nakashima
2016 年 3 月 24 日	Chemistry A European Journal Vol.22, Issue 14 March 24, 2016, 4774- 4779	Thermodynamics for the Formation of Double- stranded DNA-Single-walled Carbon Nanotube Hybrids	Tomohiro Shiraki, Akiko Tsuduki, Fumiyuki Toshimitsu, Naotoshi Nakashima
2015 年 4 月 18 日	e-Journal of Surface Science and Nanotechnology vol. 13 (2015) 179-184	In Situ Photoluminescence Spectroelectrochemistry for Determination of Electronic States of Single-Walled Carbon Nanotubes	Tomohiro Shiraki, Naotoshi Nakashima
2015 年 7 月 28 日	Polymer Chemistry 2015, 6, 5103-5109.	Strong Main-Chain Length- Dependence for the $\beta$ -Phase Formation of Oligofluorenes	Tomohiro Shiraki, Shoichiro Shindome, Fumiyuki Toshimitsu, Tsuyohiko Fujigaya, Naotoshi Nakashima

2015 年 10 月 28 日	Journal of Physical Chemistry C, 2015, in press.	Determination of Precise Redox Properties of Oxygen- Doped Single-Walled Carbon Nanotubes Based on in Situ Photoluminescence Electrochemistry	Tomonari Shiraishi, Gergely Juhász, Tomohiro Shiraki, Naoto Akizuki, Yuhei Miyauchi, Kazunari Matsuda, Naotoshi Nakashima
2015 年 10 月 21 日	Royal Society of Chemistry Nanoscale, 2015, 7, 19534- 19539	Size Reduction of 3D- polymer-coated Single- walled Carbon Nanotubes by Ultracentrifugation	Yusuke Tsutsumi, Tsuyohiko Fujigaya, Naotoshi Nakashima
2015 年 12 月 22 日	Chemistry Letters 2015, 45, 274-276	Requirement for the Formation of Cross-linked Polymer on Single-walled Carbon Nanotubes Using Vinyl Monomers	Yusuke Tsutsumi, Tsuyohiko Fujigaya, Naotoshi Nakashima
2015 年 10 月 21 日	Carbon 96 (2016) 1008- 1013	High growth rate chemical vapor deposition of graphene under low pressure by RF plasma assistance	加藤隆一、南聡 史、古賀義紀、長 谷川雅考

平成 28 年度 15 件

発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
2016 年 6 月 11 日	Carbon 107 (2016) 433-439	Highly pure millimeter- tall sub-2-nanometer diameter single-walled carbon nanotube forest	Guohai Chena, Shunsuke Sakurai, Motoo Yumura, Kenji Hata, Don N. Futaba
2016 年 12 月 15 日	American Chemical Society Journal of the American Chemical Society 138 巻,	Unexpected Efficient Synthesis of Millimeter- Scale Single-Wall Carbon Nanotube Forests Using a Sputtered MgO Catalyst	Takashi Tsuji, Kenji Hata, Don Futaba, Shunsuke Sakurai

	51号, 16608-16611	Underlayer Enabled by a Simple Treatment Process	
2017年 1月9日	Cambridge University Press MRS Advances	Synthesis of sub-millimeter tall SWNT forests on a MgO single crystal catalyst support	Takashi Tsuji, Kenji Hata, Don N. Futaba, Shunsuke Sakurai
2016年 7月4日	Carbon 108 (2016) 106-111	Examining the structural contribution to the electrical character of SWCNT forest by a height dependent study	Takayuki Watanabe, Hiroe Kimura, Shigeki Hano, Shunsuke Sakurai, Motoo Yumura, Kenji Hata, Don N. Futaba
2016年 8月12日	日本金属学会誌 第 80巻, 第10号, (2016) 640-645	熱間押出法による炭素繊維配向制御 Al 基複合材料の作製およびその熱伝導率評価	徳永透子、高橋晃一、大野宗一、佐々木克彦、今西輝光、松浦清隆
2016年 6月20日	Taylor & Francis Aerosol Science and Technology 50, 846-856	Surface collection efficiency of Nuclepore filters for nanoparticles	Isamu Ogura, Mari Kotake, Hiromu Sakurai, Kazumasa Honda
2016年 6月15日	Toxicology Letters 257 (2016) 23-37	Pulmonary and pleural inflammation after intratracheal instillation of short single-walled and multi-walled carbon nanotubes	Katsuhide Fujita, Makiko Fukuda, Shigehisa Endoh, Junko Maru, Haruhisa Kato, Ayako Nakamura, Naohide Shinohara, Kanao Uchino, Kazumasa Honda
2016年 5月9日	Physical Review B 93, 195409 (2016)	Temperature dependence of plasmon resonance in single-walled carbon nanotubes	Takahiro Morimoto, Masao Ichida, Yuka Ikemoto, Toshiya Okazaki
2016年 4月19日	The Japan Society of Applied	Wet spinning of continuous polymer-free carbon-	向健、安積欣志、武学麗、森本崇宏、岡

	physics Applied Physics Express 9, 055101 (2016)	nanotube fibers with high electrical conductivity and strength	崎俊也、斎藤毅、湯 村守雄
2016年 8月30日	日本塗装技術協会 塗装工学 51巻8 号 252-262	カーボンナノチューブの網目 状分散技術	小橋和文、阿多誠 介、山田健郎、フタ バ N. ドン、岡崎俊 也、畠賢治
2016年 8月22日	アメリカ化学会 THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY 120, 20419	Relationship between Mechanical and Electrical Properties of Continuous Polymer-Free Carbon Nanotube Fibers by Wet- Spinning Method and Nanotube-Length Estimated by Far-Infrared Spectroscopy	武学麗、森本崇宏、 向健、安積欣志、岡 崎俊也
2016年 7月20日	Carbon 108 (2016) 351-355	Effects of outgassing on graphene synthesis by plasma treatment	Yuki Okigawa, Ryuichi Kato, Takatoshi Yamada, Masatou Ishihara, Masataka Hasegawa
2016年 10月1日	シンセシオロジー Vol.9 No.3 (2016) 124-138	プラズマを用いたグラフェン の高品質高速大面積CVD合 成	長谷川雅考、津川和 夫、加藤隆一、古賀 義紀、石原正統、山 田貴壽、沖川侑揮
2017年 1月12日	MRS Advances, DOI:doi.org/10.15 57/adv.2017.16	Optical properties of vertically aligned graphene sheets	山田貴壽、比佐允、 長谷川雅考
2017年 2月14日	Japanese Journal of Applied Physics 56 (2017) 030307-1-4	Strain analysis of plasma CVD graphene for roll-to- roll production by scanning transmission electron microscopy and Raman spectroscopy	Ryuichi Kato, Yoshinori Koga, Kiyoto Matuishi, Masataka Hasegawa

(2) 学会発表

表V-2

平成 26 年度 28 件

発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
2014 年 11 月 28 日	日本学術振興会将来加工技術第 136 委員会 将来加工技術第 136 委員会創設 50 周年記念シンポジウム	高品質カーボンナノチューブ 大量合成と期待される応用展望	湯村守雄
2014 年 11 月 16 日	産業技術総合研究所 第 47 回産総研サイエンスカフェ	カーボンナノチューブ – “新しい炭”で拓く未来材料 –	桜井俊介
2015 年 2 月 20 日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第 4 回ナノカーボン実用化推進研究会	カーボンナノチューブ/ゴム 複合材料開発の現状と今後の展開	阿多誠介
2014 年 7 月 4 日	日本毒性学会 第 41 回日本毒性学会学術年会	単層カーボンナノチューブ SWCNT の肺内含有量の新規測定法-超音波を利用した肺組織の分解と吸光度による SWCNT 含有量の測定	丸順子、遠藤茂寿、藤田克英、橋本尚
2015 年 2 月 3 日	産総研ライフサイエンス分野研究企画室 第 14 回 LS-BT 合同研究発表会	ナノ炭素材料の安全性評価のための支援技術の開発と普及	藤田克英、遠藤茂寿、丸順子、加藤晴久、篠原直秀、内野加奈子、福田真紀子、本田一匡
2014 年 7 月 4 日	日本毒性学会 第 41 回日本毒性学会学術年会	in vitro 試験に用いる安定な SWCNT 懸濁液の調製方法	丸順子、遠藤茂寿、藤田克英、橋本尚

2014年 11月18日	CEA, MINATEC The Fourth International Conference on Safe Production and Use of Nanomaterials (NANOSAFE2014)	QUANTITATIVE MEASUREMENT OF CARBON NANOTUBES RELEASED FROM THEIR COMPOSITES BY THERMAL CARBON ANALYSIS	Isamu Ogura, Masahiro Shigeta, Mari Kotake, Mitsugu Uejima, Kazumasa Honda
2015年 3月13日	Elsevier 4th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials	Investigation of pores among carbon nanotube bundles by porosimetry	小橋和文
2015年 1月30日	日本学術振興会 プラズマ材料科学 第153委員会 プラズマ材料科学 第153委員会 第 119回研究会	カーボンナノチューブの実用 化研究	岡崎俊也
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
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
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
2014年 9月2日	GRAPCHINA 2014	Graphene Synthesis by Using Plasma Technique and Its	長谷川雅考、加藤 隆一、沖川侑揮、

		Transparent Conductive Film Applications (招待講演)	石原正統、山田貴壽
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
2014年 9月17日	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
2014年 9月17日	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
2014年 9月19日	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
2014年 9月19日	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
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
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
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
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



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
2014年 10月30日	(一社) 研究産 業・産業技術振興 協会 平成26年度 第 3回先導技術研究 会	グラフェンの開発動向と課題 (依頼講演)	長谷川雅考
2014年 11月18日	PLASMA 2014	グラフェンのプラズマプロセ ス合成 (Synthesis of Graphene by Plasma Process) (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
2014年 11月19日	第28回ダイヤモ ンドシンポジウム	フレキシブル基材へのグラフ 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
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
2015年 3月12日	第62回応用物理 学会春季学術講演 会	量産に向けたプラズマ CVD グ ラフェンの成長初期過程観察	加藤隆一、南聡 史、沖川侑揮、 石原正統、山田貴 壽、長谷川雅考

平成27年度 85件

発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
2015年 7月2日	NT15: The 16th International Conference on the Science and Application of Nanotubes	Lithographically patternable and lightweight CNT-Cu composite interconnects showing longer lifetime and comparable conductivity to pure Cu	Atsuko Sekiguchi, Chandramouli Subramaniam, Takeo Yamada, Don N. Futaba, Motoo Yumura,

			Kenji Hata
2015年 7月2日	NT15: The 16th International Conference on the Science and Application of Nanotubes	Developing reliable and stable CNT micro-supercapacitors on flexible substrates	Atsuko Sekiguchi, Fumiaki Tanaka, Karolina Laszczyk, Kazufumi Kobashi, Shunsuke Sakurai, Takeo Yamada, Don N. Futaba, Kenji Hata
2015年 6月28日	MSIN15: The 9th International Workshop on Metrology, Standardization and Industrial Quality of Nanotubes	Evaluation of performance uniformity for energy device circuit made from micro-scale CNT supercapacitors	Karolina Laszczyk, Kazufumi Kobashi, Shunsuke Sakurai, Atsuko Sekiguchi, Takeo Yamada, Don Futaba, Kenji Hata
2016年 2月21日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第50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 charging-discharging phenomena of electrical double layer capacitors	Karolina U. Laszczyk, Atsuko Sekiguchi, Kazufumi Kobashi, Takeo Yamada, Kenji Hata
2016年 3月5日	Executive chair: Xiaodan Mei 2nd Word Congress of Smart Materials	Towards industrialization of on chip integration of micro-supercapacitors: influence of different CNT suspensions on the reproducibility and yield.	Karolina U. Laszczyk, Kobashi Kazufumi, Atsuko Sekiguchi, Takeo Yamada, Don N.

			Futaba, Kenji Hata
2015年 9月8日	フラーレン・ナノ チューブ・グラフ ェン学会 第49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	On-chip monolithic integration of microsupercapacitors with tunable performance	Karolina U. Laszczyk, Kobashi Kazufumi, Shunsuke Sakurai, Atsuko Sekiguchi, Takeo Yamada, Don N. Futaba, Kenji Hata
2015年 12月2日	Transducer Research Foundation The 15th International Conference on Micro and Nanotechnology for Power Generation and Energy Conversion Applications	Sub-Millimeter Arbitrary Arrangements of Monolithically Integrated Micro-scale Electric Double Layer Capacitors	Karolina U. Laszczyk, Kobashi Kazufumi, Shunsuke Sakurai, Atsuko Sekiguchi, Takeo Yamada, Don N. Futaba, Kenji Hata
2016年 2月20日	フラーレン・ナノ チューブ・グラフ ェン学会 第50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	Production and electrical properties of CNT-Cu composite wires	Rajyashree Sundaram, Atsuko Sekiguchi, Takeo Yamada, Kenji Hata
2015年 7月2日	NT15: The 16th International Conference on the Science and Application of	High-thermal-resistance CNT/rubber composite derived from radical scavenging effect of CNT	Seisuke Ata, Ayumi Nishizawa, Takaaki Mizuno, Shigeki Tomonoh, Takeo Yamada,

	Nanotubes		Kenji Hata
2016年 3月14日	米国毒性学会 (SOT) 2016年会	Effects of fiber size of single-walled carbon nanotubes on pulmonary toxicity	Katsuhide Fujita, Makiko Fukuda, Shigehisa Endoh, Junko Maru, Haruhisa Kato, Ayako Nakamura, Naohide Shinohara, Kanao Uchino, Kazumasa Honda
2015年 5月13日	Pre-N15 Workshop of carbon nanotubes and graphene at UTokyo	How do we design soluble carbon nanotubes and use them?-past, present and future-	Naotoshi Nakashima
2015年 6月29日	NT15: The 16th International Conference on the Science and Application of Nanotubes	Purify and release of semiconducting-single- walled carbon nanotubes using dynamic formation of hydrogen-bond polymers	Fumiyuki Toshimitsu
2016年 2月20日	フラーレン・ナノ チューブ・グラフ ェン学会 第50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	Polymer Length effect on Selective Separation of Semiconducting Single- Walled Carbon Nanotubes	Fumiyuki Toshimitsu, Naotoshi Nakashima
2015年 6月29日	NT15: The 16th International Conference on the Science and Application of Nanotubes	Chain length dependence of oligofluorenes for selective sorting of semiconducting single- walled carbon nanotubes	Naotoshi Nakashima

2016 年 3 月 26 日	日本化学会 第 96 春季年会 (2016)	Design and Creation of Carbon Nanotube-based Next- Generation Nanomaterials	Naotoshi Nakashima
2015 年 5 月 26 日	227th ECS Meeting	SWNT-Sorting with a Removable Solubilizer Based on Dynamic Supramolecular Coordination Chemistry	Naotoshi Nakashima, Fumiyuki Toshimitsu
2015 年 6 月 28 日	MSIN15: The 9th International Workshop on Metrology, Standardization and Industrial Quality of Nanotubes	Efficient semiconducting single-walled carbon nanotube sorting with a removable solubilizer based on dynamic supramolecular chemistry	Naotoshi Nakashima, Fumiyuki Toshimitsu
2015 年 10 月 14 日	228th ECS Meeting	Isolation of Adsorbent-Free Long Semiconducting Single- Walled Carbon Nanotubes Using a Hydrogen-Bonding Supramolecular Polymer	Naotoshi Nakashima, Fumiyuki Toshimitsu
2015 年 6 月 12 日	The 2nd Symposium of Korea-Japan Joint Project for Carbon Nanotube Electro-Optical Study	Effect of Temperature on Solubilization of Single- walled Carbon Nanotubes Using Riboflavin	Wataru Ishimaru
2015 年 6 月 12 日	The 2nd Symposium of Korea-Japan Joint Project for Carbon Nanotube Electro-Optical Study	Effect of Temperature on Solubilization of Single- walled Carbon Nanotubes Using Riboflavin	Wataru Ishimaru, Fumiyuki Toshimitsu, Naotoshi Nakashima
2015 年 6 月 12 日	The 2nd Symposium of Korea-Japan Joint Project for Carbon Nanotube	Preparation of individual carbon nanotube/cross- linked polymer hybrids for biological applications	Yusuke Tsutsumi

	Electro-Optical Study		
2015年 7月2日	NT15: The 16th International Conference on the Science and Application of Nanotubes	Preparation of carbon nanotube/ultrathin cross-linked polymer hybrids by using the interior of surfactant micelle on carbon nanotubes	Yusuke Tsutsumi, Tsuyohiko Fujigaya, Naotoshi Nakashima
2015年 8月30日	日本繊維機械学会 ナノファイバー研究会（第19回）研究例会 「炭素繊維とカーボンナノファイバーの最新動向	長尺単層 CNT を用いたゴム、樹脂複合材料の開発	阿多誠介
2015年 11月13日	日本ゴム協会 関東支部秋期ゴム技術講習会	カーボンナノチューブとゴム複合材料の開発と現状について	阿多誠介
2016年 1月22日	日本化学会 炭素材料学会1月セミナー	長尺の単層 CNT を用いたゴム複合材料開発の現状	阿多誠介
2015年 11月2、3日	成型加工学会 第15回成型加工シンポジア	CNTにより補強された炭素繊維複合材料開発 Development of CNT reinforced CFRP to increase electrical and mechanical properties	阿多誠介、西澤あゆみ、友納茂樹、山田健郎、畠賢治
2015年 9月10日	日本分析化学会 第64年会	リボフラビンによる単層カーボンナノチューブの温度可変型可溶化メカニズムの解析	石丸航、利光史行、中嶋直敏
2015年 5月25日	アメリカ電気化学会 第227回アメリカ電気化学会	Evaluation of Nanocarbon Material Dispersions	岡崎俊也
2015年 5月26日	アメリカ電気化学会	Aggregation state of carbon nanotubes in solution	岡崎俊也

	第 227 回アメリカ電気化学会		
2016 年 2 月 15 日	埼玉県産業労働部 産業支援課先端産業担当 第 8 回ナノカーボン先端技術交流会	如何にしてカーボンナノチューブを使いこなすか	岡崎俊也
2016 年 2 月 19 日	ナノテクノロジービジネス推進協議会テクノロジー委員会ナノカーボンWG、国立研究開発法人産業技術総合研究所ナノチューブ実用化研究センター 第 6 回ナノカーボン実用化推進研究会	カーボンナノチューブ実用化のための基盤評価技術開発	岡崎俊也
2016 年 1 月 28 日	nanotech 実行委員会 nanotech2016 ナノテクノロジービジネス推進協議会 (NBCI) 産業活性・NBCI の産官学ネットワーク	カーボンナノチューブ産業振興に貢献する産総研の共通基盤技術と技術経営戦略	畠賢治
2015 年 9 月 6 日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会サテライトシンポジウム ナノカーボンバイオシンポジウム	CNT の安全性支援技術の開発・評価・普及	藤田克英
2015 年 6 月 29 日	NT15: The 16th International Conference on the	A Sweet Spot for Highly Efficient Growth of Vertically Aligned Single-	二葉ドン



	Science and Application of Nanotubes	Walled Carbon Nanotube Forests Enabling Their Unique Structures and Properties	
2016年 1月28日	nanotech 実行委員会 nanotech2016 カンファレンス・セミナー-NEDO のナノ炭素材料開発 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO)	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ー ナノカーボンの産業化を目指して	湯村守雄
2015年 9月24日	情報機構 情報機構セミナー	カーボンナノチューブ (CNT) 樹脂・ゴム複合材料の開発の 現状とポイント	阿多誠介
2015年 9月7日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第49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 durable fluorinated rubber and CNT composite	阿多誠介、西澤あゆみ、水野貴瑛、 臼田永一、友納茂樹、 山田健郎、畠賢治
2015年 11月26、27日	高分子学会 第24回ポリマー材料フォーラム	長尺の単層 CNT を添加することにより耐熱性を 100°C 向上させたフッ素ゴム材料	阿多誠介、西澤あゆみ、水野貴瑛、 臼田永一、友納茂樹、 山田健郎、畠賢治
2015年 5月28日	高分子学会 第64回高分子学会年次大会	長尺の単層カーボンナノチューブを用いた高耐熱性複合材料の開発	阿多誠介、友納茂樹、 山田健郎、畠賢治、 臼田永一、西澤あゆみ、 水野貴瑛
2015年 9月10日	化学工学会 第47回秋季大会	粒子複合材料の粉碎過程での微粒子発塵挙動の検討	岡山千紘、吉田幹生、 押谷潤、後藤邦彰、 小倉勇

2015年 11月22日	日本リスク研究学会 第28回年次大会	ナノ材料使用工場における浮遊粒子状物質の曝露量評価に関する研究	加藤伸之、長屋太樹、小倉勇、米田稔、松井康人
2015年 7月1日	日本毒性学会 第42回日本毒性学会学術年会	超音波を利用した脾臓の酵素分解と吸光度による単層カーボンナノチューブ含有量の測定	丸順子、遠藤茂寿、藤田克英
2015年 9月10日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第5回ナノカーボン実用化推進研究会	最新ナノ規制動向	五十嵐卓也
2016年 2月19日	ナノテクノロジービジネス推進協議会テクノロジー委員会ナノカーボンWG、国立研究開発法人産業技術総合研究所ナノチューブ実用化研究センター 第6回ナノカーボン実用化推進研究会	最新ナノ規制動向 ～安衛法・TSCA・OECD 吸入 TG～	五十嵐卓也
2015年 7月2日	NT15: The 16th International Conference on the Science and Application of Nanotubes	Electrical and mechanical properties of polymer-free carbon nanotube fibers based on various carbon nanotube dispersed solutions by wet spinning	向健、安積欣志、森本崇宏、岡崎俊也、斎藤毅、畠賢治、湯村守雄
2015年 10月14日	87th Annual Meeting The Society of Rheology	Strong shear thinning with a fast response in a viscoplastic suspension of long and single-walled carbon nanotubes	桜井俊介、鎌田文典、二葉ドン、畠賢治

2015年 12月3日	日本表面科学会、 日本真空学会 第35回表面科学学 術講演会	単層CNTスーパーグローブス法 の開発と実用化への展開	山田健郎、畠賢治
2015年 6月30日	NT15: The 16th International Conference on the Science and Application of Nanotubes	Differences in Dispersibility of Diverse CNTs Based on the Individual Tube and Assembly Structures	小橋和文
2015年 6月28日	MSIN15: The 9th International Workshop on Metrology, Standardization and Industrial Quality of Nanotubes	Threshold Control of Printed CNT Transistors by Polymer Cap Containing Phthalocyanine Pigment	沼田秀昭、浅野 敏、佐々木扶紗 子、斎藤毅、二瓶 史行、片浦弘道
2015年 7月28、29 日	IEEE IEEE NANO 2015	Threshold Shift by Polymeric Cover Layer Containing Phthalocyanine Pigment on Printed CNT Transistors	沼田秀昭、浅野 敏、佐々木扶紗 子、斎藤毅、二瓶 史行、片浦弘道
2016年1月 26日	九州大学先導物質 化学研究所 先導物質化学研究 所 講演会 ~高 分子シミュレーシ ョンの最前線~	高分子材料中での相転移と臨 界現象の分子MCシミュレーシ ョン	乗添祐樹
2015年 9月17日	日本物理学会 2015年秋季大会	Percolation phenomena inside polymer films	乗添祐樹、森田裕 史
2015年 12月18日	ソフトマター研究 会 第5回ソフトマタ ー研究会	高分子薄膜中での標識鎖のパ ーコレーション現象	乗添祐樹、森田裕 史

2015年 6月30日	NT15: The 16th International Conference on the Science and Application of Nanotubes	Characterization of carbon nanotube aggregates in liquids for making yarns	森本崇宏、向健、安積欣志、岡崎俊也
2015年 9月8日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第49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	Solubilization of Single-Walled Carbon Nanotubes Using Riboflavin and Analysis of Temperature Dependent Solubilization Behavior	石丸航、利光史行、中嶋直敏
2015年 6月29日	NT15: The 16th International Conference on the Science and Application of Nanotubes	Improvement of the purity of separated semiconducting single-wall carbon nanotubes using a polymeric surfactant	浅野敏、田中文士、片浦弘道
2015年 9月7日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第49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 stable carbon nanotube/ultrathin cross-linked polymer hybrids for biomedical applications	堤優介、藤ヶ谷剛彦、中嶋直敏
2015年 9月9日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第49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 performance micro-supercapacitors with carbon nanotubes and flexible components	田中文昭、関口貴子、Karolina U. Laszczyk、小橋和文、桜井俊介、Don N. Futaba、山田健郎、畠賢治
2015年 9月29日	Organizing Committee of SSDM2015	Micro-supercapacitors with carbon nanotubes and flexible components	田中文昭、関口貴子、Karolina U. Laszczyk、小橋和

	2015 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2015)		文、桜井俊介、 Don N. Futaba、 山田健郎、畠賢治
2015年 9月14日	欧州毒性学会 (Eurotox) 第51回欧州毒性学 会	Development and dissemination of hazard assessment of carbon nanotubes by in vitro cell- based assay for voluntary safety management	藤田克英、遠藤茂 寿、加藤晴久、篠 原直秀、本田一匡
2016年 3月28日	EMN Meeting on Carbon NanoStructures 2016	Towards Realizing a SWCNT Industry from Fundamental Science	二葉ドン
2016年 2月20日	フラーレン・ナノ チューブ・グラフ ェン学会 第50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	Mechanical and electrical properties of continuous polymer-free carbon nanotube fibers	武学麗、森本崇 宏、向健、安積欣 志、岡崎俊也
2015年 6月30日	日本毒性学会 第42回日本毒性学 会学術年会	単層カーボンナノチューブに おけ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
2015年 5月29日	高分子学会 第64回高分子学会 年次大会	フラーレンを修飾したカルバ ゾール-フルオレン共重合体に よる半導体性単層カーボンナ ノチューブの選択的可溶化お よび複合化	利光史行、中嶋直 敏

2015年 7月3日	The 22nd International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices	Synthesis of Flexible Graphene Transparent Conductive Films by Using Plasma Technique (招待講 演)	長谷川雅考、加藤 隆一、南聡史、石 原正統、山田貴 壽、沖川侑揮
2015年 7月13日	Carbon 2015	Highly crystalized graphite thin film	曾根田靖、吉澤徳 子
2015年 7月15日	Carbon2015	High Quality Graphite Thin Film by Pyrolysis of Polymer Film	村上睦明、立花正 満、多々見篤
2015年 7月15日	Carbon 2015	TEM and EELS characterization of ultrathin carbon films with perpendicular/parallel orientation	吉澤徳子、曾根田 靖、児玉昌也
2015年 7月27日	MRS Proceedings2014 MRS Fall Meeting	Improvement 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
2015年 8月18日	15th International Meeting on Information and Display	Deposition of graphene on flexible web using roll-to- roll microwave plasma CVD	山田貴壽、嶋田那 由太、植草和輝、 長谷川雅考
2015年 8月19日	The 15th International Meeting Information Display (IMID 2015) (招待講演)	Graphene Transparent Conductive Films Toward Large Area Flexible Devices	長谷川雅考、加藤 隆一、沖川侑 揮、南聡史、石原 正統、山田貴壽
2015年 9月9日	表面技術協会 第 132回講演大会	プラズマCVD法によるグラ フェン合成と酸処理による高 品質化	石原正統、小笠原 梢、加藤隆一、沖 川侑揮、長谷川雅 考

2015年 9月9日	表面技術協会 第 132回講演大会	グラフェンの耐屈曲性に及ぼ す層数の影響	川田和則、徳丸朋 子、石原正統、長 谷川雅考
2015年 9月14日	第76回応用物理学 会秋季学術講演会	量産に向けたプラズマ CVD グ ラフェンの成長初期過程観察	加藤隆一、南聡 史、長谷川雅考
2015年 10月15日	Graphene Canada 2015 International Conference (招待 講演)	Development of graphene and related materials in TASC	長谷川雅考
2015年 10月29日	GRAPCHINA 2015 (招待講演)	Synthesis of Graphene Transparent Conductive Films Toward Large Area Flexible Devices	長谷川雅考、加藤 隆一、沖川侑 揮、南聡史、石原 正統、山田貴壽、 水谷亘
2015年 11月16日	第7回ナノカーボ ン先端技術交流会 (主催：埼玉 県産業労働部)	多層グラフェンの特性とその 応用	村上睦明
2015年 11月29日	2015 MRS Fall Meeting	Angle-dependent optical properties of CVD graphene films for flexible optoelectronic applications	山田貴壽、嶋田那 由太、比佐允、石 原正統、長谷川雅 考
2015年 12月3日	2015年真空・表面 科学合同講演会(日 本真空学会第56 回真空に関する連 合講演会)(招待講 演)	透明導電膜への応用のための グラフェンのプラズマ合成	長谷川雅考
2015年 12月10日	EMN Hong Kong Meeting 2015 (招 待講演)	Graphene synthesis by plasma process towards high-throughput production	長谷川雅考、加藤 隆一、沖川侑 揮、南聡史、石原 正統、山田貴壽、 水谷亘
2015年 12月15日	Pacific Chem 2015	Mechanical flexibility and electrical conductivity of	石原正統、沖川侑 揮、山田貴壽、長



		graphene films synthesized by plasma treatment	谷川雅考
2015年 12月16日	Pacific Chem 2015	Electrical characterization of graphene films synthesized by plasma treatment under a low carbon concentration	沖川侑揮、加藤隆一、石原正統、山田貴壽、長谷川雅考
2015年 12月16日	日本真空学会2015年12月研究例会（招待講演）	カーボン系新材料の最前線	長谷川雅考、加藤隆一、沖川侑揮、南聡史、石原正統、山田貴壽、水谷亘
2016年 2月18日	ナノ技術応用分科会 カーボン系ナノ材料講演会 一般社団法人 生産技術振興協会アライアンス委員会 (大阪大学)	多層グラフェンの作製とその応用	村上睦明
2016年 3月20日	第63回応用物理学会春季学術講演会	プラズマCVDのグラフェン合成におけるガス残渣の影響	沖川侑揮、加藤隆一、山田貴壽、石原正統、長谷川雅考

平成28年度 102件

発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
2016年 11月16日	CNT25 symposium organizing committee INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CARBON NANOTUBE in Commemoration of its Quarter-Century Anniversary (CNT25)	Blade coating of single walled carbon nanotube films with high specific surface area using surfactant free polyhydric alcohol CNT dispersion	A. Sekiguchi, K. Kobashi, F. Tanaka, K. Laszczyk, T. Yamada, K. Hata

2016年8月9日	NT16: The 17th International Conference on the Science and Application of Nanotubes and low-dimensional materials	Micro-supercapacitor with High Areal Energy Density of Blade-coated Porous Single-walled Carbon Nanotube Electrodes.	Atsuko Sekiguchi, Kazufumi Kobashi, Fumiaki Tanaka, Karolina Laszczyk, Takeo Yamada, Kenji Hata
2016年9月8日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第51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 CVD: Past, Present, and Future	Don Futaba
2016年8月9日	NT16: The 17th International Conference on the Science and Application of Nanotubes and low-dimensional materials	High performance micro-supercapacitors with thick carbon nanotube film electrodes on a thin polymer substrate.	Fumiaki Tanaka, Atsuko Sekiguchi, Karolina U. Laszczyk, Kazufumi Kobashi, Takeo Yamada, Kenji Hata
2016年8月13日	CNTFA16: The 4th Carbon Nanotube Thin Film Electronics and Applications Satellite	High performance micro-supercapacitors with thick carbon nanotube film electrodes on a thin polymer substrate.	Fumiaki Tanaka, Atsuko Sekiguchi, Karolina U. Laszczyk, Kazufumi Kobashi, Takeo Yamada, Kenji Hata
2016年11月16日	CNT25 symposium organizing committee	Thick single-walled carbon nanotube electrodes for high areal energy density	Fumiaki Tanaka, Atsuko Sekiguchi,

	INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CARBON NANOTUBE in Commemoration of its Quarter-Century Anniversary (CNT25)	micro-supercapacitors.	Karolina U. Laszczyk, Kazufumi Kobashi, Takeo Yamada, Kenji Hata
2016年 11月8,9日	The Nanosafety Platform (PNS), the French Alternative Energies and Atomic Energy Commission (CEA) 他 The Fifth International Conference NANOSAFE 2016	Airborne particles released by crushing CNT composites	Isamu Ogura, Chihiro Okayama, Mari Kotake, Keisuke Ata, Yasuto Matsui, Kuniaki Gotoh
2016年 11月8,9日	The Nanosafety Platform (PNS), the French Alternative Energies and Atomic Energy Commission (CEA) 他 The Fifth International Conference NANOSAFE 2016	Quantitative measurement of carbon nanotubes released from their composites by thermal carbon analysis	Isamu Ogura, Mari Kotake, Seisuke Ata, Kazumasa Honda
2016年 11月16日	CNT25 symposium organizing committee INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CARBON NANOTUBE	The rule governing the design of micro-supercapacitor electrodes to enhance the operational speed	K. U. Laszczyk, A. Sekiguchi, D. Futaba, T. Yamada, K. Hata

	in Commemoration of its Quarter-Century Anniversary (CNT25)		
2017 年 3 月 14 日	米国毒性学会 (SOT) 2017 年会	In vitro toxicity evaluation of multi-walled carbon nanotubes	Katsuhide Fujita, Makiko Fukuda, Shigehisa Endoh, Junko Maru, Haruhisa Kato, Ayako Nakamura, Naohide Shinohara, Kanako Uchino, Kazumasa Honda
2016 年 9 月 6 日	EUROTOX2016	Effects of SWCNTs and MWCNTs on pulmonary and pleural inflammation	Katsuhide Fujita, Makiko Fukuda, Shigehisa Endoh, Junko Maru, Naohide Shinohara, Kanako Uchino, Kazumasa Honda
2016 年 8 月 13 日	MSIN16: The 10th International Workshop on Metrology, Standardization and Industrial Quality of Nanotube	The Impact of the Carbon Nanotube As-Grown State on the Ability to Design its Dispersion State	Kazufumi Kobashi, Seisuke Ata, Don N. Futaba, Takeo Yamada, Toshiya Okazaki, Kenji Hata
2016 年 8 月 9 日	NT16: The 17th International Conference on the Science and	Green, Scalable, Binderless Fabrication of Single-Wall Carbon Nanotube Nonwoven Fabric	Kazufumi Kobashi, Seisuke Ata, Takeo Yamada, Don N.

	Application of Nanotubes and low-dimensional materials	Based on an Ancient Japanese Paper Process	Futaba, Toshiya Okazaki, Kenji Hata
2016年 8月8日	NT16: The 17th International Conference on the Science and Application of Nanotubes and low-dimensional materials	Electrical and mechanical properties of single-walled carbon nanotube fibers based on various carbon nanotube dispersed solutions by wet spinning	Ken Mukai, Kinji Asaka, Xueli Wu, Takahiro Morimoto, Toshiya Okazaki, Takeshi Saito, Kenji Hata, Motoo Yumura
2016年 8月9日	NT16: The 17th International Conference on the Science and Application of Nanotubes and low-dimensional materials	How we can accelerate the development of CNT processes and applications by the guidance of rational and new characterization tools? Accelerating the development of CNT processing and applications guided by rational and new characterization tools	kenji Hata
2016年 8月13日	CNTFA16: The 4th Carbon Nanotube Thin Film Electronics and Applications Satellite	Fabrication of CNT films and the rational CNT applications made from them	kenji Hata
2017年 3月3日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第52回 フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シン	Evaluation of dispersion states of nanomaterials by disc centrifuge sedimentation technique	Naoko Tajima, Takahiro Morimoto, Yuichi Kato, Kazufumi Kobashi, Takeo Yamada,

	ポジウム		Toshiya Okazaki
2016年 11月8,9日	The Nanosafety Platform (PNS), the French Alternative Energies and Atomic Energy Commission (CEA) 他 The Fifth International Conference NANOSAFE 2016	DYNAMICS OF NANOMATERIAL RELEASED FROM POLYMER COMPOSITE IN PELLETIZING PROCESS	Nobuyuki Kato, Isamu Ogura, Yasuto Matsui, Minoru Yoneda
2016年8月 11日	NT16: The 17th International Conference on the Science and Application of Nanotubes and low-dimensional materials	Fabrication and electrical properties of CNT-Cu composite wires	Rajyashree Sundaram, Atsuko Sekiguchi, Takeo Yamada, Kenji Hata
2016年 9月8日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第51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	Effect of internal structure on the electrical performance of MWCNT-Cu wires	Rajyashree Sundaram, Atsuko Sekiguchi, Takeo Yamada, Kenji Hata
2016年 11月16日	CNT25 symposium organizing committee INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CARBON NANOTUBE in Commemoration of its Quarter-Century	Effect of internal Cu filling on the electrical conductivity and ampacity of multiwall carbon nanotube-Cu wires	Rajyashree Sundaram, Atsuko Sekiguchi, Takeo Yamada, Kenji Hata

	Anniversary (CNT25)		
2016 年 5 月 25 日	高分子学会 第 65 回高分子学会 年次大会	Improve on thermal durability of polymers by single walled carbon nanotubes	Seisuke Ata, Ayumi Nishizawa, Takaaki Mizuno, Eiichi Usuda, Shigeki Tomonoh, Takeo Yamada, Kenji Hata
2016 年 11 月 8, 9 日	The Nanosafety Platform (PNS), the French Alternative Energies and Atomic Energy Commission (CEA) 他 The Fifth International Conference NANOSAFE 2016	An exposure assessment method for products containing carbon nanotubes inside a test chamber	Taiki Nagaya, Nobuyuki Kato, Isamu Ogura, Kuniaki Gotoh, Minoru Yoneda, Yasuto Matsui
2016 年 8 月 8 日	NT16: The 17th International Conference on the Science and Application of Nanotubes and low- dimensional materials	Efficient synthesis of millimeter-tall SWNT forests on a MgO catalyst support enabled by a simple pretreatment process	Takashi Tsuji, Maho Yamada, Don Futaba, kenji Hata, Shunsuke Sakurai
2017 年 3 月 2 日	フラーレン・ナノチ ューブ・グラフェン 学会 第 52 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 study of electrical property evaluation of CNTdispersed liquid through CNT type and density dependences	Takayuki Watanabe, Kazufumi Kobashi, Takahiro Morimoto, Toshiya Okazaki



2016年 11月8,9日	The Nanosafety Platform (PNS), the French Alternative Energies and Atomic Energy Commission (CEA) 他 The Fifth International Conference NANOSAFE 2016	Development of an abrasion method for the exposure assessment of products containing nanomaterials	Tomonori Ishibashi, Nobuyuki Kato, Isamu Ogura, Kuniaki Gotoh, Minoru Yoneda, Yasuto Matsui
2016年 9月5日	ナノテクノロジービジネス推進協議会、産業技術総合研究所 ナノチューブ実用化研究センター 第7回ナノカーボン実用化推進研究会	CNTの飛散・暴露評価	小倉勇
2017年 1月27日	産業技術総合研究所 安全科学研究部門 平成28年度産総研エネルギー・環境シンポジウムシリーズ 安全科学研究部門講演会 水素社会に向けての評価研究～安全で持続可能な社会に向けて～	ナノ炭素材料の排出暴露評価：自主安全管理を支援	小倉勇
2016年 9月5日	ナノテクノロジービジネス推進協議会、産業技術総合研究所 ナノチューブ実用化研究センター 第7回ナノカーボン実用化推進研究会	市販CNTの粉・分散体評価技術	小橋和文

2016年 9月15日	高分子学会 第65回高分子討論 会	カーボンナノチューブの網目 状分散技術	小橋和文
2016年 11月27日	Materials Research Society 2016 MRS Fall Meeting	Catalyst engineering for an efficient and structure-controlled synthesis of single-walled carbon nanotubes	桜井俊介
2016年 6月15日	プラスチック成形加 工学会 第27回年次大会	プラスチックフィルム上への CNT トランジスタの印刷作製 と圧力センサ応用	沼田秀昭
2016年 6月9日	ナノテクノロジービ ジネス推進協議会 (NBCI) 第3回ナノカーボン WG シーズ発表会	ナノ炭素材料実用化のための 自主安全管理支援	藤田克英
2017年 1月27日	産業技術総合研究所 安全科学研究部門 平成28年度産総研 エネルギー・環境シ ンポジウムシリーズ 安全科学研究部門講 演会 水素社会に向 けての評価研究～安 全で持続可能な社会 に向けて～	ナノ炭素材料の安全性評価： 支援技術の開発と普及	藤田克英
2017年 2月22日	内閣府 ナノテクノ ロジー・材料基盤技 術分科会	NEDO プロジェクトにおけるナ ノ安全性評価の取組	藤田克英
2016年 7月28日	化学工業会エレクト ロニクス部会 シンポジウム「エレ クトロニクスと特殊 溶媒めっき技術の進 展」	非水溶液及び水溶液めっきを 用いたカーボンナノチューブ 銅複合材料の作製	山田健郎

2016年 11月9日	埼玉県 第10回ナノカーボン 先端技術交流会	カーボンナノチューブアライ アンスについて	山田健郎
2017年 2月28日	ナノテクノロジービ ジネス推進協議会ナ ノカーボン実用化推 進研究会 第8回ナノカーボン 実用化推進研究会	ナノ炭素材料の革新的応用材 料開発 -CNT 複合材料とその 用途の開発-	山田健郎
2016年 11月16日	CNT25 symposium organizing committee INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CARBON NANOTUBE in Commemoration of its Quarter- Century Anniversary (CNT25)	Development and Application of High Thermal Durable Carbon Nanotubes and Polymer Composites	阿多誠介、水野貴 瑛、臼田永一、友 納茂樹、山田健 郎、畠賢治
2016年 6月15日	プラスチック成形加 工学会 第27回年次大会	耐熱性と強度を両立した CNT/PEEK 複合材料 High thermal durable and high strength CNT PEEK composite	阿多誠介、水野貴 瑛、友納茂樹、山 田健郎、畠賢治
2016年 12月15日	高分子学会 The 11th SPSJ International Polymer Conference (IPC2016)	High thermal stable and high strength carbon nanotube and PEEK composite for automobiles	阿多誠介、友納茂 樹、山田健郎、 畠賢治
2016年 9月14日	高分子学会 第65回高分子討論 会	カーボンナノチューブの構造 と溶解度パラメータ解析 および制御、各種用途開発に 向けて	阿多誠介、友納茂 樹、山田健郎、畠 賢治
2016年 6月10日	株式会社堀場製作所 HORIBA ParticleFest	カーボンナノチューブ分析の 視点	岡崎俊也

	Workshop 2016		
2016年 8月13日	MSIN16: The 10th International Workshop on Metrology, Standardization and Industrial Quality of Nanotube	Characterization Methods for Carbon Nanotube Dispersions in Solvents and Polymer Matrices	岡崎俊也
2016年 9月14日	高分子学会 第65回高分子討論会	カーボンナノチューブ(CNT)品質評価法とCNT近赤外蛍光プローブの開発	岡崎俊也
2016年 10月26日	プラスチック成形加工学会 第24回秋季大会	カーボンナノチューブ分散体を評価する	岡崎俊也
2017年 2月28日	ナノテクノロジービジネス推進協議会 ナノカーボン実用化推進研究会 第8回ナノカーボン実用化推進研究会	ナノ炭素材料の分散体評価技術の開発	岡崎俊也
2016年 7月1日	日本毒性学会 第43回日本毒性学会学術年会	分光学的手法によるラット肺中のカーボンナノチューブ含有量の評価	丸順子、遠藤茂寿、藤田克英
2016年 11月16日	CNT25 symposium organizing committee INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CARBON NANOTUBE in Commemoration of its Quarter-Century Anniversary (CNT25)	Electrical and mechanical properties of single-walled carbon nanotube fibers based on various carbon nanotube dispersed solutions by wet spinning	向健、安積欣志、武学麗、森本崇宏、岡崎俊也、斎藤毅、畠賢治、湯村守雄

2016年 7月29日	AGH	Fabrication of carbon fiber orientated Cu-based composites by hot extrusion and evaluation of their thermal conductivity	紺谷博人、徳永透子、大野宗一、松浦清隆
2016年 9月21日	日本金属学会 2016年秋期（第159回）講演大会	粉末冶金法を用いた炭素繊維配向 Cu 基複合材料の作製および熱伝導率評価	紺谷博人、徳永透子、大野宗一、松浦清隆
2017年 3月15日	日本金属学会 2017年春期講演大会	熱間押出法による炭素繊維配向制御 Al 基複合材料の作製およびその熱伝導率評価	紺谷博人、徳永透子、大野宗一、松浦清隆
2016年 11月16日	CNT25 symposium organizing committee INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CARBON NANOTUBE in Commemoration of its Quarter- Century Anniversary (CNT25)	Invariance of the crystallinity of vertically-aligned single-walled carbon nanotubes synthesized at temperature higher than 1000 °C	桜井俊介、山田真保、フタバドン、畠賢治
2016年 9月7日	2016 ICFPE Organizing Committee The International Conference on Flexible and Printed Electronics	Coating process of thick and uniform single-walled carbon nanotubes film utilizing stable and highly-concentrated suspension of the long nanotubes	桜井俊介、鎌田文典、フタバドン、畠賢治
2016年 7月4日	ICC16 committee the 16th International Congress on Catalysis (ICC 16)	Highly Efficient Synthesis of Vertically-Aligned Single-Walled Carbon Nanotube Array at High Temperature from Iron Catalyst Nanoparticle	桜井俊介、山田真保、フタバドン、畠賢治

		Array Enhanced by Carbon Monoxide	
2016年 10月27日	技術情報協会 カーボンナノチューブの分散技術と最新 応用事例	カーボンナノチューブの網目 状分散技術と用途開発	小橋和文
2016年 11月4日	Energy Materials Nanotechnology (EMN) conference committee EMN Phuket meeting	The Impact of As-Grown Carbon Nanotube Assembly Structure to Design its Dispersion State for Advanced Composites	小橋和文、阿多誠 介、フタバドン、 山田健郎、岡崎俊 也、畠賢治
2016年 11月16日	CNT25 symposium organizing committee INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CARBON NANOTUBE in Commemoration of its Quarter- Century Anniversary (CNT25)	The Impact of the Carbon Nanotube As-Grown State to Design its Dispersion State for Industrial Application	小橋和文、阿多誠 介、フタバドン、 山田健郎、岡崎俊 也、畠賢治
2016年8月 31日	日本エアロゾル学会 第33回エアロゾル 科学・技術研究討論 会	SEMによる定量評価のための 粒子捕集技術：ニュークリポ アフィルタ表面へのナノサイ ズ粒子の捕集効率	小倉勇、小竹真 理、桜井博、本田 一匡
2016年 8月31日	日本エアロゾル学会 第33回エアロゾル 科学・技術研究討論 会	カーボンナノチューブ複合材 料の摩耗粉じんの計測	小倉勇、小竹真 理、本田一匡
2016年 9月18日	The 16th International Conference Metal Forming 2016	Fabrication of Cu-C composite containing unidirectionally oriented graphite fibers using hot extrusion process	松浦清隆、紺谷博 人、徳永透子、大 野宗一
2016年	ニューダイヤモンド	高純度半導体型 CNT を用いた	沼田秀昭

6月17日	フォーラム ニューダイヤモンド フォーラム 平成28 年度第1回研究会	印刷トランジスタとセンサ応 用	
2016年 8月13日	MSIN16: The 10th International Workshop on Metrology, Standardization and Industrial Quality of Nanotube	Influence of the Surfactant of Semiconducting Carbon Nanotube Ink on Printed Transistors	沼田秀昭、浅野 敏、斎藤毅、二瓶 史行、片浦弘道
2016年 8月22日	IEEE IEEE NANO 2016	Adhesion Property of Carbon Nanotube Micelles for High-quality Printed Transistors	沼田秀昭、浅野 敏、佐々木扶紗 子、斎藤毅、二瓶 史行、片浦弘道
2016年 8月9日	NT16: The 17th International Conference on the Science and Application of Nanotubes and low- dimensional materials	Exchanging Surfactants of Semiconducting Carbon Nanotube Ink by Cross-Flow Filtration for Printed Electronics Application	沼田秀昭、浅野 敏、斎藤毅、二瓶 史行、片浦弘道
2016年 11月16日	CNT25 symposium organizing committee INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CARBON NANOTUBE in Commemoration of its Quarter- Century Anniversary (CNT25)	Characteristics improvement of printed CNT transistors using nonionic surfactant	沼田秀昭、浅野 敏、斎藤毅、二瓶 史行、片浦弘道
2016年 6月15日	プラスチック成形加 工学会	高分子薄膜中のパーコレシ ョン現象	乗添祐樹、森田裕 史



	第 27 回年次大会		
2016 年 11 月 16 日	CNT25 symposium organizing committee INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CARBON NANOTUBE in Commemoration of its Quarter- Century Anniversary (CNT25)	Real space imaging of CNT network structures by the lock-in thermography technique	森本崇宏
2017 年 3 月 2 日	フラーレン・ナノチ ューブ・グラフェン 学会 第 52 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	Lock-in thermography technique for visualization of CNT network structures	森本崇宏、阿多誠 介、山田健郎、岡 崎俊也
2017 年 3 月 15 日	応用物理学会 第 64 回応用物理学 会春季学術講演会	ロックイン発熱解析法を用い た導電性複合材料の内部構造 評価	森本崇宏、阿多誠 介、山田健郎、岡 崎俊也
2016 年 7 月 1 日	日本毒性学会 第 43 回日本毒性学 会学術年会	気管内投与試験における投与 法の違いによる肺炎症の検討	森本泰夫、和泉弘 人、吉浦由貴子、 藤嶋けい、藤田克 英、丸順子、遠藤 茂寿、本田一匡
2016 年 8 月 8 日	NT16: The 17th International Conference on the Science and Application of Nanotubes and low- dimensional materials	Purity Improvement of Semiconducting CNT Ink Using Multi-Step Elution Chromatography	浅野敏、沼田秀 昭、田中丈士、片 浦弘道
2016 年 8 月 13 日	MSIN16: The 10th International	Improving Purity of Semiconducting CNT Ink	浅野敏、沼田秀 昭、田中丈士、片

	Workshop on Metrology, Standardization and Industrial Quality of Nanotube	Using Multi-Step Elution Chromatography	浦弘道
2016年 11月16日	CNT25 symposium organizing committee INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CARBON NANOTUBE in Commemoration of its Quarter-Century Anniversary (CNT25)	Multi-step elution chromatography improves the purity of semiconducting CNT ink and makes diameter sorting	浅野敏、沼田秀昭、田中文士、片浦弘道
2016年 5月27日	高分子学会 第65回高分子学会 年次大会	フラビン誘導体による単層カーボンナノチューブの半導体性選択的可溶化のメカニズム解析	中嶋直敏
2016年 5月27日	高分子学会 第65回高分子学会 年次大会	半導体性単層カーボンナノチューブの選択的可溶化におけるフラビン誘導体の化学構造依存性	中嶋直敏
2016年 9月7日	フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 第51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	Mechanically durable and stretchable micro-supercapacitors with elastomeric components harmonized with wearable field-effect transistors	田中文昭、関口貴子、Karolina U. Laszczyk、小橋和文、桜井俊介、Don N. Futaba、山田健郎、畠賢治
2016年 9月28日	Organizing Committee of SSDM2016 Chair: Toshihiko Kanayama (AIST)	High performance ultrathin micro-supercapacitors	田中文昭、関口貴子、Karolina U. Laszczyk、小橋和文、山田健郎、畠賢治

	2016 International Conference on Solid State Devices and Materials		
2017年 3月14日	応用物理学会 第64回応用物理学会春季学術講演会	交流インピーダンスによるCNT分散液の電気特性評価	渡邊敬之、小橋和文、森本崇宏、岡崎俊也
2016年 6月29日	日本毒性学会 第43回日本毒性学会学術年会	細胞試験による多様な多層カーボンナノチューブの有害性評価	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、藤田克英
2016年 7月13日	NEDO 第2回ナノ炭素材料安全性ワークショップ	ナノ材料の安全性評価と国際標準化への取り組み	堀江祐範
2016年 10月7日	日本規格協会 標準化と品質管理全国大会2016	NEDOプロジェクトにおけるナノ材料安全性評価手法の標準化への取組み	堀江祐範、小久保研(NEDO)
2017年 2月28日	ナノテクノロジービジネス推進協議会 ナノカーボン実用化推進研究会 第8回ナノカーボン実用化推進研究会	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---ナノ材料簡易自主安全管理技術の構築に向けて(仮題)	本田一匡
2016年 6月15日	JACI 先端化学・材料技術部会 高選択性反応分科会 現地講演	スーパーグロース単層ナノチューブの用途開発状況について	友納茂樹
2016年 12月1日	Materials Research Society 2016 MRS Fall Meeting	Our Efforts on the Industrial Application of Single Wall Carbon Nanotubes	友納茂樹

2017年 5月31日～ 6月2日	韓日中産業保健学術 集談会 The 27th Japan- Korea-China conference on Occupational Health	Effect of different injection tube on the pulmonary inflammation following intratracheal instillation nanomaterials for hazard estimation	Yasuo Morimoto, Hiroto Izumi, Yukiko Yoshiura, Yuri Fujisawa, Kazuhiro Yatera, Katsuhide Fijita, Junko Maru, Shigehisa Endoh, Kazumasa Honda
2016年 4月20日	Graphene 2016 (招 待講演)	Development of graphene and related materials in TASC and AIST	長谷川雅考
2016年 7月11日	Carbon 2016	Graphitization of polymer thin films by spin coating	Yasushi Soneda, Noriko Yoshizawa, Masaya Kodama
2016年 7月29日	2016年度 第3回C PC研究会	TASC グラフェン事業部でのグ ラフェン研究開発 (依頼講 演)	長谷川雅考
2016年 8月13日	Seventeenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes and low- dimensional materials (NT16)	Effect of outgas on graphene synthesis by plasma treatment	Yuki Okigawa, Ryuichi Kato, Masatou Ishihara, Takatoshi Yamada, Masataka Hasegawa
2016年 9月1日	表面技術協会第134 回講演大会	CVD グラフェンの電気伝導性 に及ぼすトリフルオロメタン スルホンイミドの影響	川田和則、石原正 統、長谷川雅考
2016年 9月4日	International conference on diamond and carbon materials	Mechanical flexibility and electrical conductivity of transparent CVD graphene on plastic substrates	Masatou Ishihara, Kazunori Kawada, Yuki Okigawa,

			Takatoshi Yamada, Masataka Hasegawa
2016年 9月25日	Recent Progress in Graphene/2D Research	Field emission characteristics of vertically aligned graphene sheets synthesized by surface wave plasma CVD	Takatoshi Yamada, Masataka Hasegawa
2016年 10月2日	Pacific rim meeting on electrochemical and solid-state science 2016	Chemical etching and transfer for fabrication of transparent graphene electrodes	Masatou Ishihara, Yuki Okigawa, Takatoshi Yamada, Masataka Hasegawa
2016年 11月8日	ITRI (台湾) Graphene Workshop 2016 (招待講演)	Development of graphene and related materials in TASC and AIST	長谷川雅考
2016年 11月16日	第30回ダイヤモンド シンポジウム	垂直配向グラフェンからの電 界電子放出	山田貴壽、長谷川 雅考
2016年 11月16日	第30回ダイヤモンド シンポジウム	垂直配向グラフェンの光学特 性評価	比佐允、山田貴 壽、長谷川雅考
2016年 11月17日	The International Nuclear Target Development Society 2016	Preparation of multi-layer graphene sheets and their applications for particle accelerators	Atsushi Tatami, Masamitsu Tachibana, Mutsuaki Murakami
2016年 11月30日	2016 MRS Fall Meeting	Optical properties of vertically arranged graphene sheets	Takatoshi Yamada, Makoto Hisa, Masataka Hasegawa
2016年 12月22日	国立研究開発法人理 化学研究所 加速器セミナー	Preparation of multi-layer graphene sheets and their applications for particle accelerators	多々見篤

2017年 1月17日	化学系学協会北海道 支部2017年冬季研 究発表会	シリコン熱酸化膜へのグラフ ェン転写におけるアミノシラ ンバインダーの効果	小笠原梢、石原正 統、長谷川雅考
2017年 2月28日	第8回ナノカーボン 実用化推進研究会	「ナノ炭素材料の革新的薄膜 形成技術開発」 - グラフェ ン研究開発（招待講演）	長谷川雅考

(2) 文献

平成26年度 2件

発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
2015年 1月5日	日本保安用品協会 セイフティダイジェ スト	作業現場におけるナノマテ リアルの安全対策	本田一匡
2014年 9月1日	化学と工業	解説「熱設計の技術」	村上睦明

平成27年度 3件

2015年 5月14日	高分子学会 高分子 vol. 64(2015) No. 5 P262	微量カーボンナノチューブで 実現する導電性樹脂	阿多誠介、畠賢治
2015年 7月23、24 日	トヨタ技術会 トヨタ技術会『技術 者の一日』社外技術 展示	軽量・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、友納茂 樹、山田健郎、畠 賢治
2015年 12月1日	厚生労働省安全衛生 部化学物質評価室 化学物質による労働 者の健康障害防止措 置に係る検討会 <a href="http://www.mhlw.go.jp/stf/shingi2/0000107177.html">http://www.mhlw.go.jp/stf/shingi2/0000107177.html</a> 資 料3-5	カーボンナノチューブ等ナノ 材料含有コンポジットやコー ティングからのナノ材料の排 出	小倉勇

平成 28 年度 6 件

発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
2016 年 9 月 16 日	NTS カーボンナノチューブ・グラフェンの応用研究最前線	CNT 含有耐熱ゴム材開発	阿多誠介
2016 年 12 月 5 日	社団法人日本保安用品協会 セイフティダイジェスト	カーボンナノチューブの有害性評価支援	藤田克英
2016 年 12 月 22 日	株式会社シーエムシー出版 高熱伝導性樹脂の設計・開発	単層カーボンナノチューブの複合化によるゴムの熱伝導性向上	阿多誠介
2017 年 1 月 23 日	技術情報協会 高耐熱・高放熱部材の性能向上と熱対策技術	長尺単層 CNT を用いたゴム、樹脂複合材料の開発と熱伝導、耐熱性の向上	阿多誠介
2016 年 4 月 1 日	東京都立産業技術研究センター 広報誌「TIRINEWS」2016 年 4 月号	TIRI NEWS [EYE] 第 12 回グラフェン	長谷川雅考、村上睦明
2017 年 4 月 27 日	(株)シー・エム・シー ポリイミドの機能向上技術と応用展開	ポリイミドからのグラファイト作製と応用	村上睦明

## 2. 特許出願

- ・国内出願：44 件（平成 26 年度 16 件、平成 27 年度 10 件、平成 28 年度 16 件、平成 29 年度 2 件）
- ・ P T C 出願：4 件（平成 26 年度 1 件、平成 27 年度 2 件、平成 28 年度 1 件）
- ・設定登録：2 件



### 3. 受賞

表V-3

平成 27 年度 1 件

受賞年月日	賞名	業績名	受賞者
2015 年 10 月 1 日	第 49 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 第 12 回飯島奨励賞	On-chip monolithic integration of microsupercapacitors with tunable performance	Karolina U. Laszczyk

平成 28 年度 4 件

受賞年月日	賞名	業績名	受賞者
2016 年 4 月 6 日	第 45 回日本産業技術 大賞 審査委員会特別 賞	スーパーグロースカーボン ナノチューブ量産技術完成	日本ゼオン株式 会社、国立研究 開発法人産業技 術総合研究所
2016 年 4 月 20 日	平成 28 年度科学技術 分野の文部科学大臣表 彰開発部門	スーパーグロース法単層カ ーボンナノチューブの量産 技術開発	畠賢治、湯村守 雄、Futaba N. Don、荒川公平、 上島貢
2016 年 6 月 15 日	平成 28 年度全国発明 表彰 21 世紀発明奨励 賞	超高効率な単層カーボンナ ノチューブ合成法の発明	畠賢治、湯村守 雄、Futaba N. Don、飯島澄男
2016 年 8 月 26 日	内閣府 産官学連携功労者選考 委員会特別賞	カーボンナノチューブ研究 開発に於ける産官学連携	湯村守雄、畠賢 治、友納茂樹、 上野光保、荒川 公平

### 4. プレス発表状況

表V-4

・プレス発表

平成 27 年度 2 件

発表年月日	報道内容
2016 年 1 月 25 日	世界最高水準の耐環境特性ゴム材料を開発
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 28 年 2 件

発表年月日	報道内容
2016 年 11 月 7 日	スーパーエンジニアリングプラスチック「PEEK/SGCNT 複合材料」を開発 —単層 CNT 添加で世界最高水準の耐熱性と機械強度を達成—
2017 年 2 月 15 日	ナノ炭素材料の安全性試験総合手順書を公表 —自主安全管理を支援し、CNT、グラフェンの普及拡大に貢献—

・新聞報道

平成 26 年度 1 件

発表年月日	発表媒体	発表タイトル
2014 年 10 月 20 日	日刊工業新聞	CNT の製品化支援 TASC 加工方法など 助言

平成 27 年度 8 件

発表年月日	発表媒体	発表タイトル
2016 年 1 月 25 日	(WEB) マイナビニュース <a href="http://news.mynavi.jp/news/2016/01/25/575/">http://news.mynavi.jp/news/2016/01/25/575/</a>	産総研と TASC、熱/熱水/酸/アルカリなどに強い耐環境特性ゴム材料を開発
2016 年 1 月 25 日	(WEB) BIGLOBE ニュース <a href="http://news.biglobe.ne.jp/it/0125/mnn_160125_4229854610.html">http://news.biglobe.ne.jp/it/0125/mnn_160125_4229854610.html</a>	産総研と TASC、熱/熱水/酸/アルカリなどに強い耐環境特性ゴム材料を開発
2016 年 1 月 26 日	化学工業日報	最強のフッ素ゴム開発
2016 年 1 月 26 日	(WEB) 化学工業日報 <a href="http://www.kagakugyonyippo.com/headline/2016/01/26-23346.html">http://www.kagakugyonyippo.com/headline/2016/01/26-23346.html</a>	TASC-産総研 耐環境特性優れるゴム 単層 CNT を複合化
2016 年 2 月 10 日	日刊自動車新聞	NEDO など高耐熱ゴム材を開発

2015年8月3日	日経産業新聞 朝刊 11面	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
2015年8月3日	化学工業日報 朝刊 1 面	多層グラフェン製品化 TASC、カネカ など ビームセンサー向け
2015年8月3日	原子力産業新聞 朝 刊 5面	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

平成 28 年度 18 件

発表年月日	発表媒体	発表タイトル
2016年11月7日	(WEB) ASCII.jp <a href="http://ascii.jp/element/000/001/263/1263316/">http://ascii.jp/element/000/001/263/1263316/</a>	産総研、耐熱性と強度に優れたスーパーエンジニアリングプラスチックを開発
2016年11月7日	(WEB) Yahoo!ニュース(アスキー) <a href="http://headlines.yahoo.co.jp/hl?a=20161107-00000019-ascii-sci">http://headlines.yahoo.co.jp/hl?a=20161107-00000019-ascii-sci</a>	産総研、耐熱性と強度に優れたスーパーエンジニアリングプラスチックを開発
2016年11月8日	日刊工業新聞 朝刊 29面	CNT入りスーパーエンブラ 耐熱性 450°Cに
2016年11月8日	化学工業日報 朝刊 1 面	CNT用い金属代替樹脂 最高水準の耐熱性・強度
2016年11月8日	(WEB) ライブドアニュース <a href="http://news.livedoor.com/article/detail/12254485/">http://news.livedoor.com/article/detail/12254485/</a>	TASCと産総研、新しいスーパーエンジニアリングプラスチックを開発
2016年11月8日	(WEB) マイナビニュース <a href="http://news.mynavi.jp/news/2016/11/08/262/">http://news.mynavi.jp/news/2016/11/08/262/</a>	TASCと産総研、新しいスーパーエンジニアリングプラスチックを開発
2016年11月8日	(WEB) excite. ニュース <a href="http://www.excite.c">http://www.excite.c</a>	TASCと産総研、新しいスーパーエンジニアリングプラスチックを開発

	<a href="http://o.jp/News/it_biz/20161108/Cobs_540953.html">o.jp/News/it_biz/20161108/Cobs_540953.html</a>	
2016年11月8日	(WEB) Infoseek ニュース <a href="http://news.infoseek.co.jp/article/mynavi_1540953/">http://news.infoseek.co.jp/article/mynavi_1540953/</a>	TASC と産総研、新しいスーパーエンジニアリングプラスチックを開発
2016年11月9日	化学工業日報 朝刊 7面	CNT 発見 25 周年 事業化を徹底支援 NEDO
2016年11月15日	日刊自動車新聞 朝刊 3面	高耐熱のスーパーエンブラ 自動車用部材向け複合材料
2016年11月17日	日刊工業新聞 朝刊 28面	産業化戦略に軸足 CNT 発見から 25 年 量産法が確立
2016年11月17日	交通毎日新聞 朝刊 1面	高性能複合材料を開発 耐熱性と強度世界最高水準 自動車用など期待
2016年11月18日	科学新聞	カーボンナノチューブ発見から 25 年 量産化実現からさらなる製品応用へ
2016年12月1日	投資経済 (雑誌) 134 巻 12 号, P48-50	業界レポート 新市場形成の期待かかる新素材グラフェン
2017年2月16日	日刊工業新聞 朝刊 28面	ナノ炭素材料 安全性試験の手順書を配布
2017年2月16日	化学工業日報 朝刊 6面	ナノ炭素材料 安全性試験総合手順書を公表
2017年2月16日	EE Times Japan <a href="http://eetimes.jp/eetimes/articles/1702/16/news054.html">http://eetimes.jp/eetimes/articles/1702/16/news054.html</a>	ナノ炭素材料 安全性試験総合手順書を公表
2017年2月16日	日刊工業新聞 <a href="https://www.nikkan.co.jp/articles/view/00417428">https://www.nikkan.co.jp/articles/view/00417428</a>	ナノ炭素材料 安全性試験総合手順書を公表

5. その他の成果普及について

表V-5

展示会出展

平成 26 年度 3 件

発表年月日	会議名	発表内容
2014 年 9 月 3 日	TIA-nano 公開シンポジウム	ポスター展示
2015 年 1 月 28 日～1 月 30 日	nano tech 2015	成果物展示
2015 年 2 月 12. 13 日	NEDO FORUM	成果物展示

平成 27 年度 3 件

発表年月日	会議名	発表内容
2015 年 6 月 29 日～7 月 3 日	NT15: The 16th International Conference on the Science and Application of Nanotubes	成果物展示
2015 年 9 月 17 日	TIA-nano 公開シンポジウム	ポスター展示
2016 年 1 月 27 日～1 月 29 日	nano tech 2016	成果物展示

平成 28 年度 4 件

発表年月日	会議名	発表内容
2016 年 8 月 23 日～8 月 25 日	IEEE NANO 2016: 16th INTERNATIONAL CONFERENCE ON NANOTECHNOLOGY	成果物展示
2016 年 10 月 11 日	TIA-nano 公開シンポジウム	ポスター展示
2016 年 11 月 15～18 日	2016-CNT25	成果物展示
2017 年 2 月 15 日～17 日	nano tech 2017	成果物展示

以上

## 2. TASC以外の委託事業の成果資料

### 2-1 ②—2「ナノ炭素材料の分散体評価技術の開発」

(担当機関：山形大学)

#### (1) 特許

なし

#### (2) 論文

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、ページ番号	発表年月日
1	Yutaka Matsuno, Yu-uya Sato, Hikaru Sato, Masahito Sano	山形 大学	Direct Observations of Graphene Dispersed in Solution by Twilight Fluorescence Microscopy	The Journal of Physical Chemistry Letters, 8巻, ページ 2425.	2017年 5月16日

#### (3) 外部発表

番号	発表者	所属	タイトル	会議名、媒体名	発表年月日
1	松野豊・佐野正 人	山形大学	Direct Observation of Graphene Dispersed in Solution by FRET-TIRF microscopy	The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015	2015年 12月18日
2	松野豊・佐藤雄 哉・佐藤光・佐 野正人	山形大学	溶液中に漂うグラフェン の直接観察	第51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	2016年 9月7日
3	佐藤光・松野 豊・佐藤雄哉・ 佐野正人	山形大学	液中グラフェン観察を可 能にする顕微鏡のコント ラスト機構	第51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	2016年 9月7日
4	松野豊・佐藤雄 哉・佐藤光・佐 野正人	山形大学	溶液中に分散した酸化グ ラフェンを直接観察でき る顕微鏡の開発	第77回応用物理学 会秋季学術講演会	2016年 9月13日
5	松野豊・佐藤雄 哉・佐藤光・佐 野正人	山形大学	液中分散状態にあるナノ カーボンを直接観察でき る顕微鏡の開発	第65回高分子討論 会	2016年 9月14日
6	佐藤光・松野	山形大学	液中に分散したグラフェ	2016高分子学会	2016年

	豊・佐藤雄哉・ 佐野正人		ンの観察を可能にするト ワイライト顕微鏡の開発	東北支部研究発表会	11月10日
7	佐藤光・佐野正 人	山形大学	溶液分散した酸化グラフ ェン単一片の還元反応の トワイライト顕微鏡によ る追跡	第52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	2017年 2月28日
8	佐藤光・佐野正 人	山形大学	反応溶液中に漂う酸化グ ラフェン単一片の可視化	第64回応用物理学 会春季学術講演会	2017年 3月14日
9	佐藤光・佐野正 人	山形大学	新奇顕微鏡による反応溶 液中に分散したグラフェ ン単一片の可視化	日本化学会第97春 季年会	2017年 3月18日
10	佐藤光・佐野正 人	山形大学	溶中分散した酸化グラフ ェン単一片の還元反応	第66回高分子学会 年次大会	2017年 5月29日

## 2-2 ②—3—4 「ナノ炭素材料の革新的応用材料の開発」

(担当機関：スペースリンク株式会社)

(1) 特許 なし

(2) 論文 なし

(3) 外部発表 なし



### 3. 研究開発項目 ①-4～11（助成事業）の成果資料

#### 3-1 ①-4 高耐熱・高熱伝導高分子複合部材 「高熱伝導高分子複合材料（放熱材料）の開発」 （助成先：日本ゼオン株式会社）

(1) 特許 9件

(2) 論文 なし

(3) 外部発表

番号	発表者	所属	タイトル	会議名、媒体名	発表年月日
1	熊本拓朗	日本ゼオン	ZEONANOTM-SG101 含 有熱界面材料	第8回ナノカーボン実 用化推進研究会	2017年2月 28日
2	熊本拓朗	日本ゼオン	ZEONANOTM-SG101 含 有熱界面材料	プラスチック成型加工 学会	2017年6月 15日

#### 3-2 ①-4 高耐熱・高熱伝導高分子複合部材 「ナノ炭素材料高耐熱・高熱伝導高分子複合部材の開発」 （助成先：日本ゼオン株式会社）

(1) 特許 2件

(2) 論文 なし

(3) 外部発表

番号	発表者	所属	タイトル	会議名、媒体名	発表年月日
1	阿多誠介	産総研	CNT とゴム複合材料 の実用化に向けた課 題の改善	成形加工学会シンポジ ア	2016年10月 26日
2	金指安奈	日本ゼオン	SGCNT/フッ素ゴム複 合体のシール性評価 について	成形加工学会年次大会	2017年6月 15日
3	小松正明、阿 多誠介	産総研	高温でも形状を維持 できる強靱で安全性 の高いOリングを開 発	産総研プレスリリース	2017年6月8 日

### 3-4 ①-5 高強度複合材料

#### 「カーボンナノチューブを活用したCFRP製スポーツ用品の開発」

(助成先：ミズノ株式会社)

#### (3) 外部発表

番号	発表者	所属	タイトル	会議名、媒体名	発表年月日
1	松井泰志	研究開発部 素材研究開発課	CNT 利用による CFRP 製スポーツ品衝撃特 性の向上	グラフェンコンソーシ アム第 12 回研究講演会 プログラム	2016 年 10 月 12 日
2	同上	同上	CNT 利用による CFRP 製スポーツ品衝撃特 性の向上	第 9 回ナノカーボン先 端技術交流会	2016 年 11 月 9 日
3	同上	同上	CNT 利用による CFRP 製スポーツ品衝撃特 性の向上	第 9 回ナノカーボン実 用化推進研究会	2017 年 9 月 15 日

### 3-6 ①-6 高電子移動度半導体デバイス

#### 「イオンを用いない金属型・半導体型CNT分離の実用化技術開発」

(助成先：日本電気株式会社)

(1) 特許 5 件

(2) 論文 なし

#### (3) 外部発表

番号	発表者	所属	タイトル	会議名、媒体名	発表年月日
	佐々木扶紗子 二瓶史行 桑原有紀 斎藤毅 遠藤浩幸 萬伸一	TASC NEC TASC TASC NEC NEC	Metallic/semiconducting separation by electric- field-induced layer formation method applied to purified SWCNTs	NT15 Sixteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes and low- dimensional materials (会期：平成 27 年 6 月 29 日～7 月 3 日)	平成 27 年 6 月 29 日
	佐々木扶紗子 二瓶史行 桑原有紀 斎藤毅 遠藤浩幸	TASC NEC TASC TASC NEC NEC	Metallic/Semiconducting Separation by Electric- Field-Induced Layer Formation Method Applied to SWCNTs Purified for	第 49 回 FNTG シンポ (会 期：平成 27 年 9 月 7 日～ 9 月 9 日)	平成 27 年 9 月 7 日

	萬伸一		Removal of Catalysts		
	佐々木扶紗子 二瓶史行 桑原有紀 遠藤浩幸 萬伸一 齋藤毅	TASC NEC TASC NEC NEC TASC	Acceleration of separation velocity in electric-field-induced layer formation method by adjusting surfactant concentration	第 50 回 FNTG シンポ (会期: 平成 28 年 2 月 19 日 ~2 月 22 日)	平成 28 年 2 月 21 日
	桑原有紀 佐々木扶紗子 二瓶史行 遠藤浩幸 萬伸一 齋藤毅	TASC TASC NEC NEC NEC TASC	Quantifying the purity of semiconducting/metallic fractions in ELF separation of SWCNTs	第 50 回 FNTG シンポ (会期: 平成 28 年 2 月 19 日 ~2 月 22 日)	平成 28 年 2 月 22 日
	佐々木扶紗子 二瓶史行 桑原有紀 齋藤毅	TASC NEC TASC TASC	Metallic/semiconducting separation of SWCNT/H2O dispersion by electric-field-induced layer formation methods	NT16: Seventeenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes and low-dimensional materials	平成 28 年 8 月 7 日
	二瓶史行 遠藤慶 蒲江 殿内規之 佐々木扶紗子 桑原有紀 齋藤毅 遠藤浩幸	NEC 大阪大学 早稲田大学 NEC TASC TASC TASC NEC	Controlled n-type doping of carbon nanotube thin-film transistors with salt and crown ether	第 51 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 28 年 9 月 7 日
	二瓶史行 遠藤慶 蒲江 殿内規之 佐々木扶紗子 桑原有紀 齋藤毅 遠藤浩幸	NEC 大阪大学 早稲田大学 NEC TASC TASC TASC NEC	Negative-type doping of carbon nanotube thin-film transistors with salt and crown ether	CNT25: International Symposium On Carbon Nanotube in Commemoration of its Quarter-Century Anniversary	平成 28 年 11 月 15 日
	佐々木扶紗子 二瓶史行 桑原有紀 齋藤毅	TASC NEC TASC TASC	Metallic/semiconducting Separation of SWCNT by Electric-field-induced Layer Formation method	CNT25: International Symposium On Carbon Nanotube in Commemoration of its Quarter-Century Anniversary	平成 28 年 11 月 15 日
	二瓶史行 佐々木扶紗子 桑原有紀 齋藤毅 遠藤浩幸	TASC NEC TASC TASC NEC	Large-scale continuous separation of metallic / semiconducting carbon nanotubes by electric-field-induced layer formation method	第 52 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 29 年 3 月 1 日
	桑原有紀 佐々木扶紗子 二瓶史行 齋藤毅	TASC TASC NEC TASC	Time-dependent change of the semiconducting-CNT ink evaluated from the performance of CNT-TFTs	第 52 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 29 年 3 月 1 日
	桑原有紀 佐々木扶紗子	TASC TASC	電界誘起層形成法により分離した半導体 CNT の TFT	第 64 回応用物理学会春季学術講演会	平成 29 年 3 月 14 日

二瓶史行 斎藤毅	NEC TASS	特性におけるCNT長さ依存 性評価		
-------------	-------------	----------------------	--	--

### 3-7 ①-6 高電子移動度半導体デバイス

「半導体型単層カーボンナノチューブ-半導体ポリマー複合体トランジスタの開発」  
(助成先：東レ株式会社)

(1) 特許 3件

(2) 外部発表

番号	発表者	所属	タイトル	会議名、媒体名	発表年月日
1	清水	東レ	Printed Thin Film Transistors using semi-conductive single-wall carbon nanotube-polymer complex	日本化学会 第95春季年会	2015/3/26
2	清水	東レ	半導体型単層カーボンナノチューブ複合体を用いた塗布型 TFT 整流素子	応用物理学会第76 回秋期学術講演会	2015/9/16
3	清水	東レ	半導体カーボンナノチューブ薄膜トランジスタ	nanotech 展 2016	2016/1/27 ~ 29
4	村瀬	東レ	プレスリリース： 塗布型カーボンナノチューブ半導体で世界最高レベルの移動度を達成	日経産業新聞	2016/2/23
5	清水	東レ	Printed Thin Film Transistors using highly semiconductor enriched single-wall carbon nanotube-polymer complex	日本化学会 第96春季年会	2016/3/25
6	清水	東レ	半導体型単層カーボンナノチューブ複合体を用いた塗布型薄膜トランジスタ	応用物理学会 第77回秋季学術講演会	2016/9/15
7	磯貝	東レ	半導体カーボンナノチューブを用いた塗布型薄膜トランジスタ	nanotech 展 2017	2017/2/15 ~ 17
8	村瀬	東レ	プレスリリース： 塗布型半導体カーボンナノチューブで世界最高の移動度を達成	化学工業日報、電 波新聞、石油化学 新聞、株式新聞、 日経新聞、他	2017/2/2

9	清水	東レ	半導体カーボンナノチューブを用いた塗布型薄膜トランジスタ	応用物理学会 第64回春季学術講演会	2017/3/14
---	----	----	------------------------------	-----------------------	-----------

### 3-8 ①-6 高電子移動度半導体デバイス

「ウェーハ状大面積グラフェンを活用したテラヘルツ帯デバイスの開発」

(助成先：住友電気工業株式会社)

(1) 特許 17件

(2) 論文

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、ページ番号	発表年月日
1	Sai Jiao	東北大学	High Quality Graphene Formation on 3C-SiC/4H-AIN/Si Heterostructure	Materials Science Forum, Vol. 806, pp. 89-93, 2015	2015年

(3) 外部発表

番号	発表者	所属	タイトル	会議名、媒体名	発表年月日
1	末光真希	東北大学	Recent progress in epitaxial graphene on bulk and thin film SiC crystals	Int. Symposium on Emerging Functional Materials	2015.11.6
2	末光真希	東北大学	Growth of Epitaxial Graphene on Si Substrate via 3C-SiC Interlayer	EMN 2D Materials Meeting	2016.5.20
3	末光真希	東北大学	Recent progress in the epitaxial graphene formation on 3C-SiC/Si substrates	Int. Symposium on Graphene Devices	2016.7.12
4	三橋史典	住友電工	Extremely uniform epitaxial growth of graphene from sputtered SiC films on SiC substrates	MRS Fall meeting	2016.11.28

3-10 ①-7 軽量導線

「ナノ炭素材料軽量導線の開発」

(助成先：古河電気工業株式会社)

(1) 特許 6件

(2) 論文

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、ページ番号	発表年月日
1	笠原 甫 1)、平岩 徹也 1)、三好 一富 2)、渡邊 雅重 2)、山下 智 2)、大久保 典雄 2)	1)古河 AS 株式会社 2)古河電気工業株式会社	カーボンナノチューブ電線の開発と課題—軽量・高強度・低抵抗の次世代電線—	自動車技術 Vol. 69, No. 11, 2015.	2015/11
2	笠原 甫 1)、平岩 徹也 1)、山下 智 2)、會澤 英樹 2)、大久保 典雄 2)	1)古河 AS 株式会社 2)古河電気工業株式会社	カーボンナノチューブ及びその複合材料による自動車配線の軽量化	MATERIAL STAGE Vol. 16, No. 8 2016	2016/11/10

(3) 外部発表

番号	発表者	所属	タイトル	会議名、媒体名	発表年月日
1	古河電気工業株式会社		カーボンナノチューブ電線 信大、古河電工と共同開発 実用化へ研究 銅の代替材料に期待	信濃毎日新聞朝刊 p6	2015/8/5
2	古河電気工業株式会社		小型モーター試作に成功 カーボンナノチューブ活用	鉄鋼新聞 p4	2017/2/22
3	古河電気工		CNT 電線 モーター	化学工業日報 p1	2017/2/22

	業株式会社		用巻線で実証 まず 競技用 EV		
4	古河電気工業株式会社 信州大学 産業技術総合研究所		カーボンのみで構成された超軽量電線で世界トップレベルの導電率を達成	nano tech 2017 第16回 国際ナノテクノロジー 総合展・技術会議	2017/2/15- 17

### 3-11 ①-8 フレキシブル薄膜

#### 「ナノ炭素材料の実用化技術開発／CNT透明導電膜の開発」

(助成先：東レ株式会社)

(1) 特許 8件

(2) 論文

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、ページ番号	発表年月日
1	西野秀和	東レ株式会社 化成品研究所	高純度2層CNT透明導電PETフィルム開発	カーボンナノチューブ・グラフェン応用研究最前線、 p. 194	2016年 9月

(3) 外部発表

番号	発表者	所属	タイトル	会議名、媒体名	発表年月日
1	西野秀和	東レ株式会社 化成品研究所	2層CNTの純度分析と高純度化	日本化学会 第95春期年会	2015年 3月
2	本田史郎	東レ株式会社 化成品研究所	カーボンナノチューブとその用途展開	新材料新技術研究会	2016年 1月
3	平井孝佳	東レ株式会社 化成品研究所	13Cラベル化炭素源を用いた気相流動法によるCNT成長メカニズム解明検討	日本化学会 第96春期年会	2016年 3月
4	今津直樹	東レ株式会社 化成品研究所	Double-walled carbon nanotube	第65回 高分子討論会	2016年 9月



			transparent conductive film for next generation flexible device		
5	西野秀和	東レ株式会社 化成製品研究所	Development for industrial applications of the single-walled and double-walled carbon nanotubes	CNT25	2016年 11月
6	宮浦健志	東レ株式会社 化成製品研究所	Purity Analysis and Purification of Double-walled Carbon Nanotubes	第52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	2017年 3月

3-12 ①-8 フレキシブル薄膜  
「ナノ炭素材料フレキシブル薄膜の開発」  
(助成先：株式会社ユーテック)

1) 特許 2件

2) 論文

発表者	Hidetoshi Matsumoto <sup>a, **</sup> , Shuji Tsuruoka <sup>b, *</sup> , Yasuhiko Hayashi <sup>c, d</sup> , Koji Abe <sup>e</sup> , Kenjiro Hata <sup>e</sup> , Shaoling Zhang <sup>a</sup> , Yoshitaka Saito <sup>a</sup> , Motohiro Aiba <sup>a</sup> , Tomoharu Tokunaga <sup>f</sup> , Toru Iijima <sup>g</sup> , Takuma Hayashi <sup>g</sup> , Hirotaka Inoue <sup>c</sup> , Gehan A. J. Amaratunga <sup>g, h</sup>
所属	a Tokyo Institute of Technology b Shinshu University c Okayama University d Tokyo Institute of Technology e YOUTEC Co., Ltd. f Nagoya University g University of Cambridge h Sri Lanka Institute of Nanotechnology (SLINTEC)
タイトル	Water transport phenomena through membranes consisting of vertically-aligned double-walled carbon nanotube array
発表誌名、ページ番号	Carbon 120 (2017) 358-365
発表年月日	2017年5月8日

3-14 ①-10 高密度エネルギーデバイス

「カーボンナノチューブを活用した メタン直接改質法による LIB 用マリモ状 MWCNT-Si 負極材料の実用化研究開発」 (助成先：戸田工業株式会社)

(1) 特許 2 件

(2) 論文

なし

(3) 外部発表

番号	発表者	所属	タイトル	会議名、媒体名	発表年月日
	山根一馬、 笹川貴子 荻須謙二他	戸田工業 北見工業 大学	マリモ状多層 CNT-Si 複合材料の粉体 における充放電処理とその特性	電池討論会 2015	2015/11 /11-13
	K. Ogisu 、 K. Yamane et al.	TODA KOGYO CORP.	P1-0185 First Lithiation/Delithiation treatment On Agglomerated Nano-Si Particles Modified by MWCNT and its Characterisation	IMLB2016	2016/6/20

3-15 ①-10 高密度エネルギーデバイス

「カーボンナノチューブを活用した熱電変換素子の開発」  
(助成先：日本ゼオン株式会社)

(1) 特許 8 件

(2) 論文(抜粋)

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、ページ番号	発表年月日
1	K. Oshima, Y. Shiraishi, and N. Toshima	TUSY	Development of Ethenetetrathiolate Hybrid Thermoelectric Materials Consisting of Cellulose Acetate and Semiconductor Nanomaterials	Jpn. J. Appl. Phys. , 55 (2S), 02BB02/1- 02BB07/5 (2016)	

2	K. Oshima, H. Asano, Y. Shiraishi, and N. Toshima	TUSY	Dispersion of Carbon Nanotubes by Poly(Ni-ethenetetrathiolate) for Organic Thermoelectric Hybrid Materials	Jpn. J. Appl. Phys., 55(2S),	
3	K. Oshima, Shiraishi, and N. Toshima, etc	TUSY	Hybrid-type Organic Thermoelectric Materials Containing Nanoparticles as a Carrier Transport Promoter	J. Electronic Mater	
4	K. Oshima, Y. Shiraishi, and N. Toshima, etc		Improvement of stability of n-type super growth CNTs by hybridization with polymer for organic hybrid thermoelectrics	Synthetic Metals, published on line (2016), 2016.12.019	
5	K. Oshima, Y. Shiraishi, and N. Toshima, etc		Improvement of stability of n-type super growth CNTs by hybridization with polymer for organic hybrid thermoelectrics	Synthetic Metals, 225, 81-85 (2017)	

(3) 外部発表（国内のみ：抜粋）

番号	発表者	所属	タイトル	会議名、媒体名	発表年月日
	大島啓佑, 白石幸英, 戸嶋直樹, ら	TUSY	CNTとnPETTとを含有する有機熱電フィルムの熱電特性における溶媒処理効果	日本化学会第96春季年会	2016年3月24日
	大島啓佑, 白石幸英, 戸嶋直樹, ら	TUSY	有機ハイブリッド熱電材料におけるPdナノ粒子によるCNTの分散化	日本化学会第96春季年会	2016年3月24日
	大島啓佑, 白石幸英, 戸嶋直樹, ら	TUSY	高分子錯体/カーボンナノチューブ/耐熱性高分子から成る有機・無機ハイブリッド熱電変換材料	第13回日本熱電学会学術講演会	2016年9月6日

	岡本 和也, 阿武 宏明	TUSY	AC 法による有機熱電材料膜の面内熱伝導率評価,	第 13 回 日本熱電学会 学術講演会	2016 年 9 月 6 日
	岡本 和也, 阿武 宏明	TUSY	有機熱電材料膜における熱伝導率の異方性評価	平成 28 年度秋季大会 (第 118 回講演大会)	2016 年 11 月 10 日
	大島啓佑, 白石幸英, 戸 嶋直樹, ら	TUSY	キャリア移動を促進する導電性ナノ粒子を用いた有機ハイブリッド熱電材料の開発	日本化学会秋季事業 第 5 回 CSJ 化学フェスタ 2016	2016 年 11 月 14 日
	大島啓佑, 白石幸英, 戸 嶋直樹, ら	TUSY	パラジウムナノ粒子担持カーボンナノチューブを用いた有機/無機ハイブリッド熱電変換材料の開発	日本化学会第 97 春季年 会	2017 年 3 月 16 日

### 3-17 ①-11 大量生産技術

#### 「高効率CNT合成技術の開発」

(助成先：日本ゼオン株式会社)

(1) 特許 1 件

### 3-19 ①-11 大量生産技術

#### 「酸化グラフェン大量生産技術の確立」

(助成先：株式会社日本触媒)

(1) 特許 6 件

(2) 論文 該当なし。

(3) 外部発表

番号	発表者	所属	タイトル	会議名、媒体名	発表年月日
1	株式会社日 本触媒		酸化グラフェン系材 料の量産試作に成功	プレスリリース (NEDO、 岡山大と共同リリース)	2017 年 2 月 9 日
2	株式会社日		2 次元ナノカーボン	nano tech 2017 (NEDO ブ	2017 年 2 月

	本触媒		材料 酸化グラフェ ンの大量合成に目途	ース)	15~17日
3	株式会社日 本触媒		酸化グラフェン	新機能性材料展 2017 (自社ブース)	2017年2月 15~17日

### 3-20 ①-11 大量生産技術

「高濃度カーボンナノチューブ分散液の作製及び量産化技術の構築」

(助成先：KJ特殊紙株式会社)

#### (3) 外部発表

番号	発表者	所属	タイトル	会議名、媒体名	発表年月日
1			三菱製紙、カーボン ナノチューブを液体 に均一分散	日経産業新聞	2016/1/7

### 3-21 ①-11 大量生産技術

「カーボンナノチューブ超高分散材料の大量生産技術の開発」

(助成先：株式会社 GSI クレオス)

#### (3) 外部発表

番号	発表者	所属	タイトル	会議名、媒体名	発表年月日
1	柳澤 隆	ナノテクノロジー 開発室	Carbon Nanotubes Dispersed Coating System and its Applications	IWAM(International Workshop on Advanced Materials)	2017年2月 21日
2	柳澤 隆	ナノテクノロジー 開発室	カップ積層型 CNT とそ の展開	ナノカーボン実用化推 進研究会	2017年2月 28日
3	柳澤 隆	ナノテクノロジー 開発室	Cup Stacked Carbon Nano Tubes and its applications	NACE International Tokyo Japan Section 創立 10 周年記念技術交 流会	2017年8月 18日

## 2. 分科会公開資料

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。

「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①-4～11、②-1-2、②-2、②-3-4～5  
(事後評価)

プロジェクトの概要  
(2014年度～2016年度 3年間)

NEDO 材料・ナノテクノロジー部

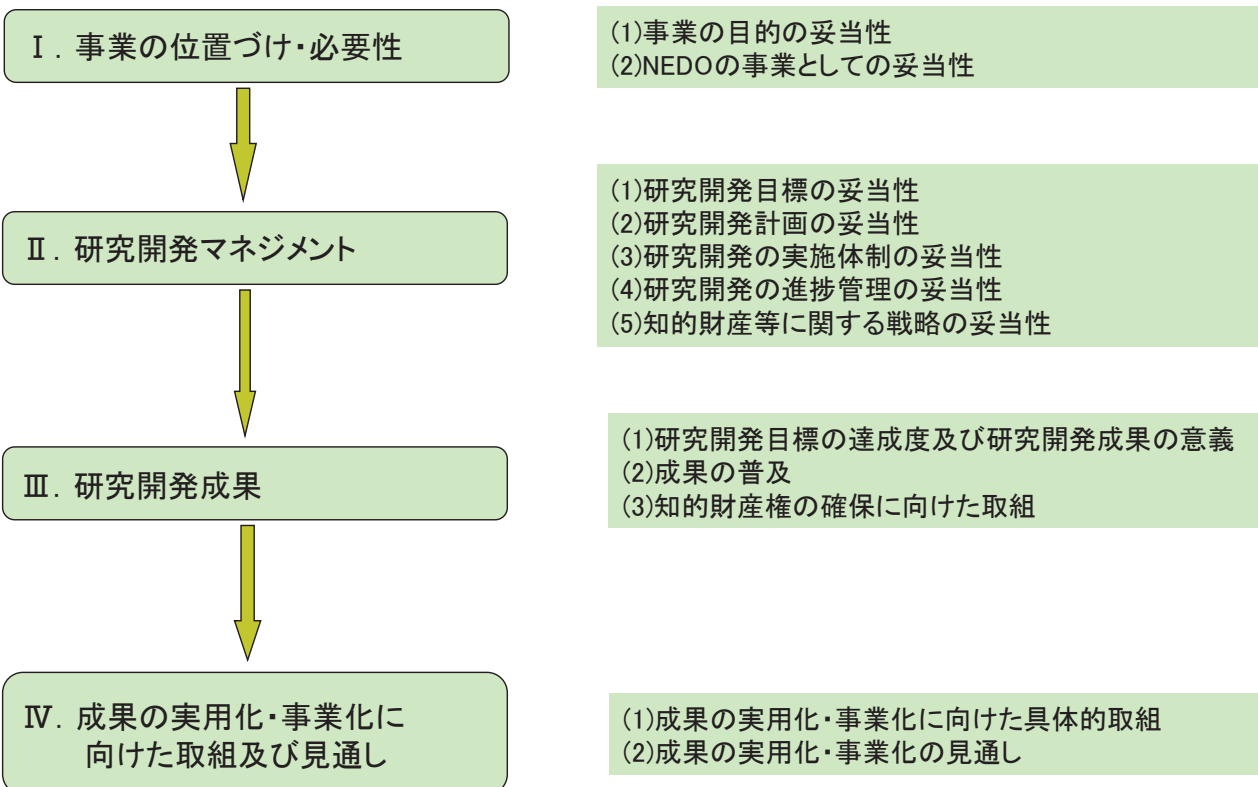
2017年 10月17日

複製を禁ず

1

発表内容

公開



2



# I.事業の位置付け・必要性

3

## 1. 事業の位置付け・必要性 (1)事業の目的の妥当性

公開

### ◆政策的位置付け

■ ナノテク・部材イノベーションプログラム(平成20～23年)  
ナノテクノロジーや高機能部材の革新を先導することで、幅広い産業の付加価値の増大を図ることの重要性を指摘。

■ 産構審産業技術分科会基本問題小委員会報告(平成22年)  
グリーン材料・プロセスの革新的技術として「カーボンナノチューブ等ナノ融合材料の実用化」を例示。

■ 科学技術イノベーション総合戦略2015(内閣府 平成27年)  
「超スマート社会」において幅広い分野でのビジネス創出の可能性を秘める、ナノテクノロジーを含めた共通基盤的な技術の先導的推進を図ることの重要性を指摘。

4

◆国内外の研究開発の動向と比較

●関連する国内外の研究開発動向とその中での位置付け

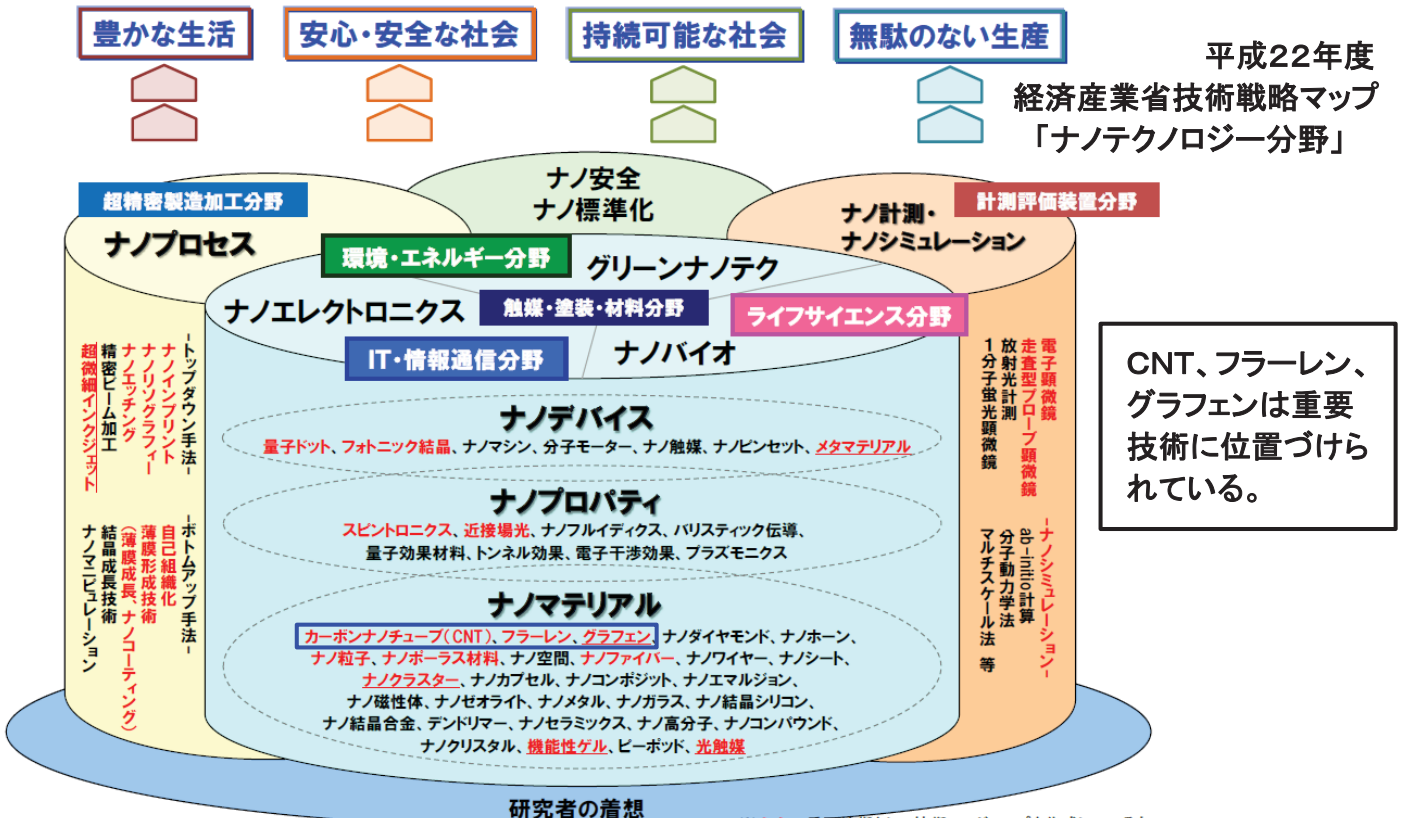
- 米国においてはナノテク国家戦略に基づきDOD/DOEがCNT、グラフェンを含むナノ材料全般の研究を実施。
- 欧州においてはGraphene Flagshipと称するグラフェン研究に1400億の投資がなされている。
- 我が国では日本初の素材であるCNTを中心に研究開発を支援。

●海外の競合技術に対する位置付け・優位性

- ナノ炭素分野の我が国の論文シェアは33%で世界トップ(2000~2014累計)。出願特許数もトップではあるが中国、米国とほぼ同等(2000~2012累計)。
- しかしながら、近年、論文、特許シェアとも海外勢が伸びている。

◆技術戦略上の位置付け

ナノテクノロジー分野の技術マップ (1/1)



※赤字=重要技術として技術ロードマップを作成しているもの  
下線のものは2010版で追加したもの

◆NEDOが関与する意義

ナノ炭素材料の技術の開発は、

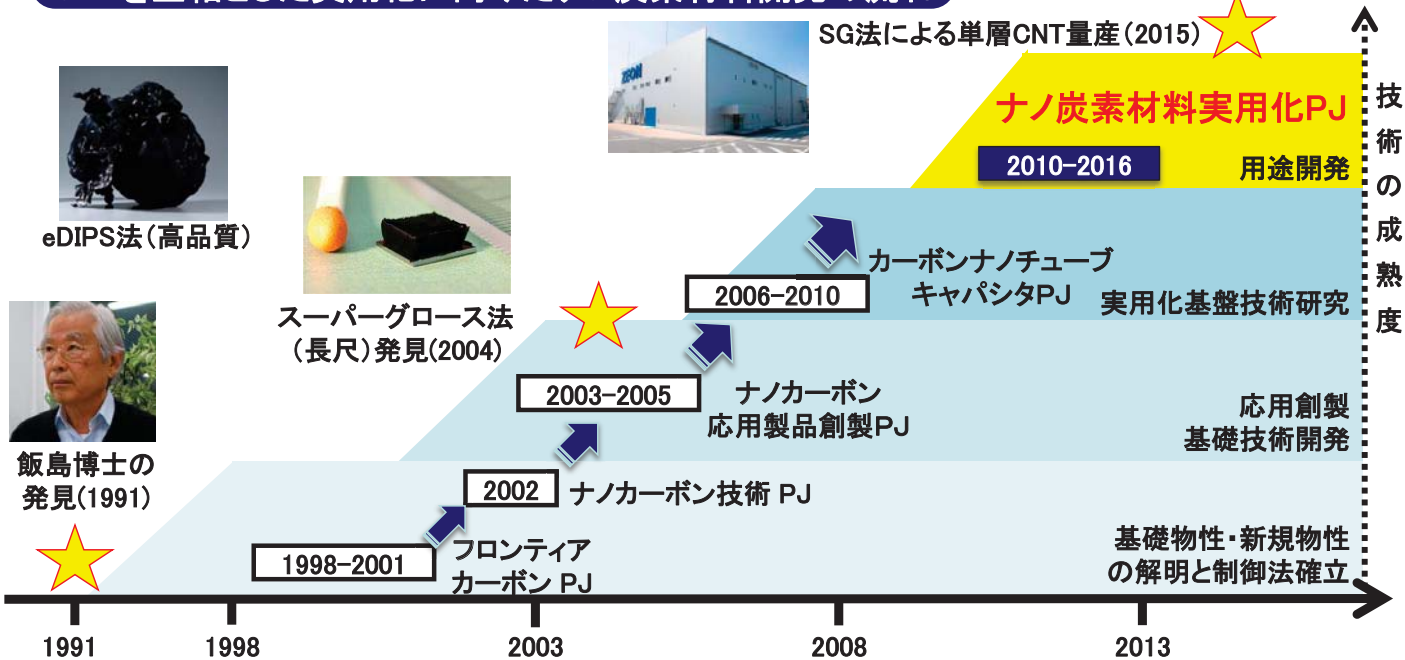
- 高い導電性や強度等の特徴を活かして我が国素材産業の競争力強化に貢献。
- 上記特性を活かした部材の導入をエネルギー、移動体分野等へ展開。
- 資源制約の少ない材料の有効利用の観点からも重要性が高い。
- しかしながら、量産や分散等の基盤技術が確立されておらず、研究開発の難易度が高い。
- このため開発リスクが高く、企業活動のみでは開発、導入が進まない。



NEDOがもつこれまでの知識、実績を活かして推進すべき事業

- ナノ炭素材料の、超軽量・高強度・高機能材料の実用化を促進し、新産業の創出を図ることにより、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。
- 1998年から19年間にわたり、NEDOはナノ炭素材料の技術開発を推進。2014～16年度の実用化PJ(後期)にてNEDOプロジェクトを終了する。

CNTを主軸とした実用化に向けたナノ炭素材料開発の流れ



◆実施の効果（費用対効果）

プロジェクト事業費 45億円

市場効果

本事業の成果であるナノ炭素材料や  
それを含有する複合材料の出荷額

658億円（平成32年度）

1730億円（平成42年度）

CO2削減量

42万t/年（平成32年度）（原油換算16.15万kl/年）

179万t/年（平成42年度）（原油換算66.54万kl/年）

9

公開

## II. 研究開発マネジメントについて

## ◆助成事業の目標

各テーマの目標値は、実用化に必要な性能および量産化技術をベースとしている



研究開発項目	目標
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
①-5 「ナノ炭素材料高強度複合材料の開発」	ナノ炭素を用いた高強度複合材料を開発する
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。
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。
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、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」	ナノ炭素材料の用途開拓を促進するため、効率的な合成技術、および分散技術を開発する

11

## ◆委託事業の目標と根拠



テーマ	目標	根拠
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」	<ul style="list-style-type: none"> <li>排出・暴露評価技術の確立、評価手引書の策定</li> <li>有害性評価のための試験方法を設定し、試験手順書を策定</li> <li>安全管理例報告書を作成し、国際標準化に向け活動を進める</li> </ul>	合成や材料応用の実用化が進む中、開発企業への簡便な安全性評価法の普及を図る
②-2 「ナノ炭素材料の分散体評価技術の開発」	<ul style="list-style-type: none"> <li>分散液体の評価指針を策定しマニュアル化する</li> <li>分散体のCNTの、サイズ：400nm～1mm、空間精度：0.01 μm、ζ電位0.5mV、の評価技術確立</li> <li>複合化材料の熱や電気伝導度パスを、10 μm精度で評価する手法開発</li> </ul>	重要な原料である分散体の評価指針、評価方法や複合材料中の評価方法を開発企業に提供する
②-3-4 「ナノ炭素材料の革新的応用材料開発」	<ul style="list-style-type: none"> <li>超高強度炭素繊維用分散剤の開発</li> <li>350℃耐熱性ゴム応用材料、450℃耐熱性樹脂応用材料の開発</li> <li>100℃以下で銅と同等以上特性で30%軽量の複合配線の開発</li> <li>500 μm以上、G/D比50以上のCNT集合体の応用評価</li> </ul>	CNTの特長を活かし大きな市場を目指せる用途および材料の応用基盤技術開発
②-3-5 「ナノ炭素材料の革新的薄膜形成技術開発」	<ul style="list-style-type: none"> <li>移動度が10,000cm<sup>2</sup>/Vs以上のグラフェン薄膜形成技術の開発</li> <li>ロールツーロール式の薄膜形成及び転写法で、A4サイズ100枚/時の量産基盤技術の開発</li> <li>移動度、20,000cm<sup>2</sup>/Vsを実現する基盤技術開発</li> </ul>	タッチパネル、有機EL、トランジスタ等への応用が期待できるグラフェンの高品質形成技術の開発

## 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)

平成23年度	平成24年度	平成25年度	平成26年度	平成27年度	平成28年度	平成29年度
			502百万円	640百万円	556百万円	
				◆ 事後評価		事後評価
						◆
<div style="border: 1px solid red; padding: 5px;"> <p>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」(日本ゼオン、日信工業)</p> <p>①-5「ナノ炭素材料高強度複合材料の開発」(ミズノ、東洋樹脂)</p> <p>①-6「ナノ炭素材料高電子移動度半導体デバイスの開発」(日本電気、東レ、住友電気工業)</p> <p>①-7「ナノ炭素材料軽量導線の開発」(帝人、古河電気工業)</p> <p>①-8「ナノ炭素材料フレキシブル薄膜の開発」(東レ、ユーテック)</p> <p>①-9「ナノ炭素材料電磁波吸収部材の開発」(パナソニック)</p> <p>①-10「ナノ炭素材料高密度エネルギーデバイスの開発」(戸田工業、三菱化学)</p> <p>①-11「ナノ炭素材料大量生産技術の開発」(日本ゼオン、昭和電工、GSIクレオス、日本触媒、KJ特殊紙、名城ナノカーボン、マイクロ波化学)</p> </div>						

13

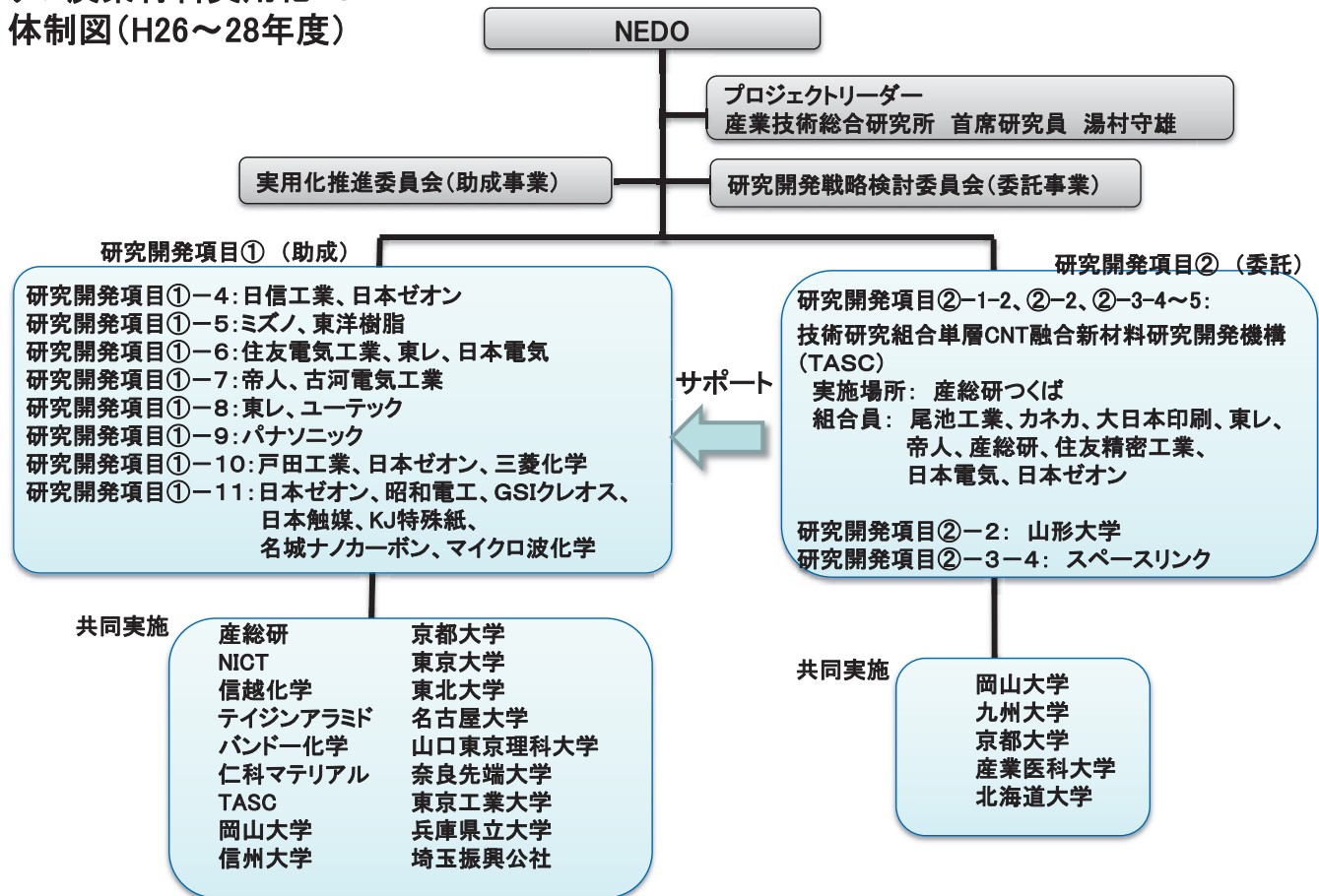
## 研究開発項目② ナノ炭素材料の応用基盤技術開発(委託事業)

平成22年度	平成23年度	平成24年度	平成25年度	平成26年度	平成27年度	平成28年度	平成29年度
				811百万円	1,067百万円	910百万円	
					◆ 事後評価		
	中間評価 ★						
							◆
<div style="border: 1px solid red; padding: 5px;"> <p>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」 TASC</p> <p>②-2 「ナノ炭素材料の分散体評価技術の開発」 TASC、山形大学</p> <p>②-3-4 「ナノ炭素材料の革新的応用材料開発」 TASC、スペースリンク</p> <p>②-3-5 「ナノ炭素材料の革新的薄膜形成技術開発」 TASC</p> </div>							

14



ナノ炭素材料実用化PJ  
体制図 (H26～28年度)



◆ 研究開発の進捗管理

(全体進捗管理)

- ・実用化推進委員会(助成事業)、研究開発戦略検討委員会(委託事業)を2回/年程度開催し、進捗、方針の確認を行う

(委託事業)

- ・技術委員会または研究員会の開催 (毎月)  
月ごとの進捗状況管理および研究運営・管理を実施

(助成事業)

- ・四半期毎に、予算状況と開発目標と状況、達成度をチェックし、翌四半期計画を見直す。



**◆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**





- ・共通基盤技術(日本の企業が皆で利用する技術)は、積極的に権利化し、日本の企業に広く技術移転を実施(オープンイノベーション)。
- ・共通基盤技術の内、社会基盤である安全関連技術は公開。
- ・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する(障害となる特許の出願を抑える)ための、特許を出願。

**● 上記戦略に基づく特許取得**

- ・基本特許を取得  
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。
- ・応用開発の特許は、各社(助成事業等)で取得。

## Ⅲ.研究開発成果 (委託事業)

研究計画

研究開発項目	26年度	27年度	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	 <p>ナノ炭素材料や応用製品を対象に、排出・暴露量や安全性を簡便に把握できる自主安全管理支援技術を開発する。</p>		
②-2 ナノ炭素材料の分散体評価技術の開発	 <p>CNT分散液(体)の評価技術を開発し、用途開発企業の生産管理に役立てる。</p>		
②-3-4 ナノ炭素材料の革新的応用材料開発	 <p>革新的機能を有するCNT複合材料を開発し、CNTの用途を広げる。</p>		
②-3-5 ナノ炭素材料の革新的薄膜形成技術開発	 <p>グラフェンの産業応用の可能性を実証するための革新的薄膜形成技術の基盤研究開発を行い、実用化を加速する。</p>		

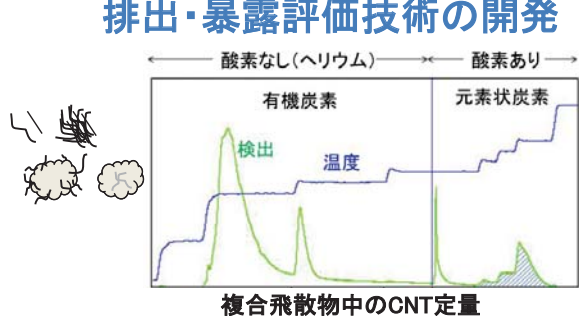
②-1-2 ナノ炭素材料及びその応用製品の排出・暴露評価技術の確立

◎:大きく上回って達成、○:達成、△:一部達成 ×:未達

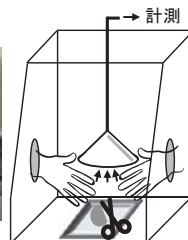
テーマ	最終目標	進捗状況	達成度
②-1-2 ナノ炭素材料及びその応用製品の排出・暴露評価技術の確立	ナノ炭素材料、及びその応用製品の排出・暴露評価のデータ計測を行い、その評価技術を確立した上で、排出・暴露評価手引きとして策定し、普及を図る。	排出・暴露評価技術を確立すると共に、現場調査(6施設12工程)及び模擬排出試験(30材料以上)により事例を集積した。排出・暴露評価の手引きを公開し、普及活動を行った。	○
	応用製品に使用されるナノ炭素材料の有害性評価手法(培養試験を活用した簡易手法)のために最低限必要な試験項目や試験系を設定した上で、自主安全性評価手順として、動物試験によるデータ補完も含めた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。	応用製品に使用されるナノ炭素材料の呼吸器への培養細胞試験系を設定し、金属型および半導体型CNTの動物試験により培養細胞試験を補完した。安全性試験総合手順書の公開、普及活動を行った。	○
	開発した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。	ケーススタディ報告書を作成・公開した。OEC D、ISOの会議に参加し動向を把握するとともに、経産省と連携し本事業の成果を提供した。	○
	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り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。		○

# 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

## 排出・暴露評価技術の開発

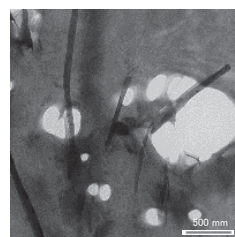
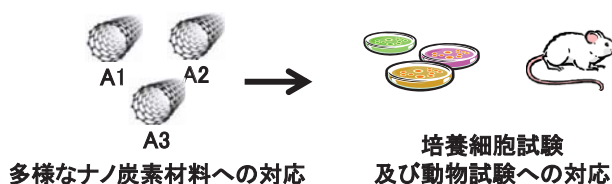


現場調査・模擬試験



排出・暴露評価の手引き

## 簡易有害性評価手法の開発



細胞質中の多層CNT



安全性試験総合手順書

## 安全性情報の提供 国際機関との連携



Nanosafetyウェブサイト



安全性試験試料液の国際規格



ケーススタディ報告書

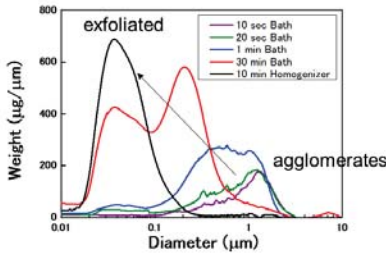
# ②-2 ナノ炭素材料の分散体評価技術の開発

◎:大きく上回って達成、○:達成、△:一部達成 ×:未達

研究開発項目	最終目標	成果	達成状況
②-2 「ナノ炭素材料の分散体評価技術の開発」	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。	ディスク型遠心沈降法および回転粘度計測定法などが有効であることを確立。マニュアル化し、提供した。	○
	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0.01µmの空間精度で、またζ電位を0.5 mVの精度での評価技術を開発する。	ディスク型遠心沈降法、フロー型画像解析法、ポロシメータおよび画像解析ζ電位測定により目標を達成した。	○
	ナノ炭素分散体中のCNT等による熱や電気伝導パスを10µm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。	複合材中のCNT構造を2µmの空間精度で可視化するロックイン発熱解析法を確立した。企業等の材料に適用し、作製指針を提示した。	◎

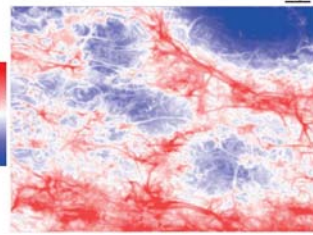
# ナノ炭素材料の分散体評価技術の開発

## 溶媒中の分散体評価技術開発



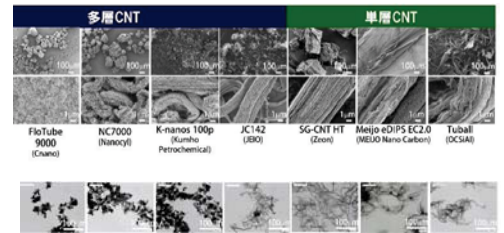
微分型遠心沈降法が溶媒中のCNT分散体サイズ分布計測に有効なことを確立

## 母材中の分散体評価技術開発



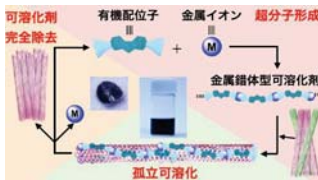
ロックイン式サーマルスコープ法による、母材中のCNT分散状態評価技術を開発

## 市販CNTの分散体評価



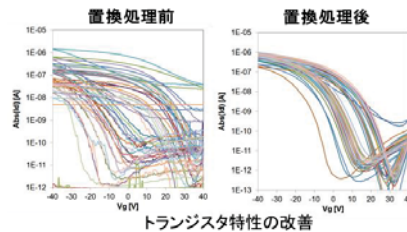
市販の単層多層CNTについて、様々な評価法を用い、系統的に物性を比較

## 種々のCNTの分散体開発



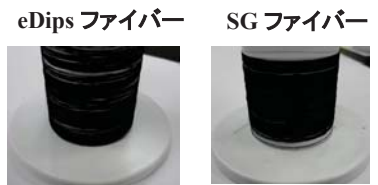
超分子錯体化学や超分子型水素結合ポリマーなどを利用することにより、可溶化剤を除去できる半導体CNT分離法を確立

## 高性能・半導体CNTインク評価



陰イオン界面活性剤を除去し、非イオン型に置換することによりデバイス特性向上

## 紡糸可能な分散体の評価



長尺化可能なCNT分散体の条件を解明

## ②-3-4 ナノ炭素材料の革新的応用材料開発

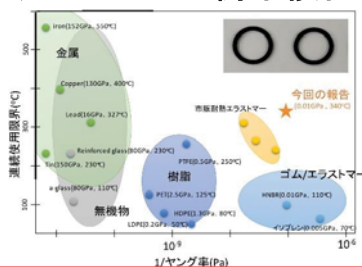
◎:大きく上回って達成、○:達成、△:一部達成 ×:未達

テーマ	最終目標	成果	達成度
②-3-4 「ナノ炭素材料の革新的応用材料開発」	超高強度炭素繊維用分散剤を開発し、層間靱性0.4 Nm以上を達成する。	・層間靱性0.4Nmを達成した。	○
	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5 kg/h以上とする。	・350℃の耐熱性を有するCNTゴム複合材料の開発した。 ・450℃の耐熱性を有するCNT樹脂複合材料の開発した。 ・ゴム、樹脂複合材料共に5kg/h以上の生産能力達成した。	◎
	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500 µm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。	・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%軽量なナノ炭素銅配線の開発した。 ・長尺、高品質を特徴とした、長さ500 µm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した。	○



# ナノ炭素材料の革新的応用材料開発

## (a) CNTゴム・樹脂複合材料開発

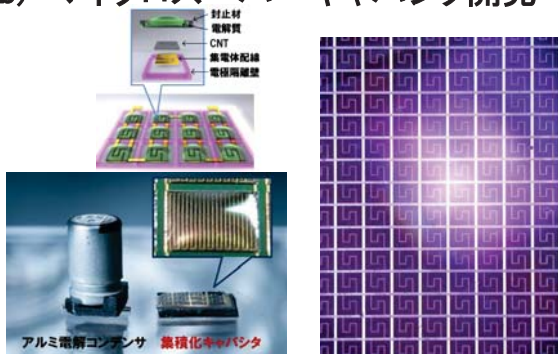


高耐熱CNT/熱ゴム複合材料及びCNT/樹脂複合材料の開発に成功

導電性炭素繊維複合材料の開発に成功

実用化共同研究開始

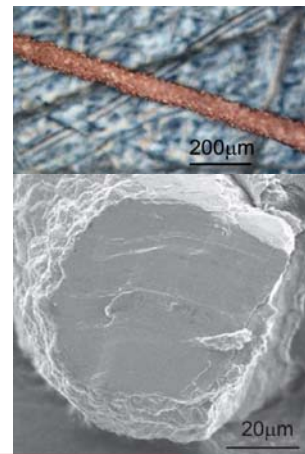
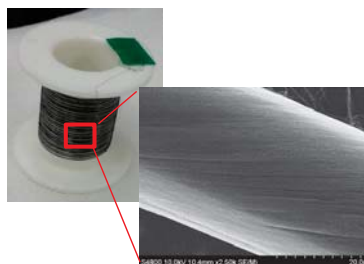
## (b) マイクロスーパーキャパシタ開発



高歩留まり、高容量集積化マイクロキャパシタの開発に成功

要素技術の実用化共同研究開始

## (c) CNT銅複合材料開発



既存CNT線材へのCNT銅複合化成功

25

## ②-3-5 ナノ炭素材料の革新的薄膜形成技術開発

◎:大きく上回って達成、○:達成、△:一部達成 ×:未達

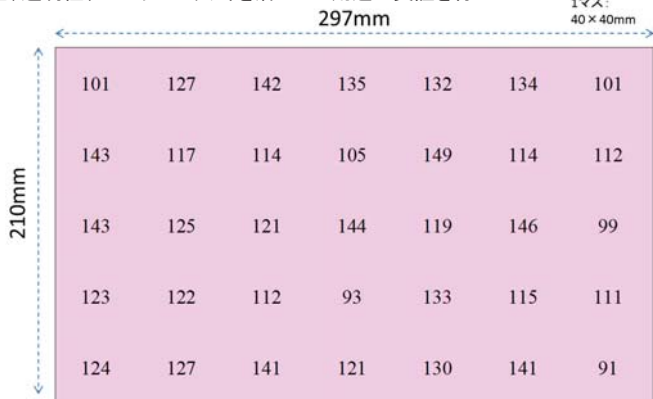
テーマ	最終目標	成果	達成度
②-3-5 「ナノ炭素材料の革新的薄膜形成技術開発」	<ul style="list-style-type: none"> <li>・高品質で工業的な大面積薄膜形成技術の開発</li> <li>・気相化学蒸着(CVD)法、塗布法、高分子焼成法等による工業的な薄膜形成技術の開発</li> <li>・外部機関へのサンプル提供、またその結果を研究開発へフィードバック</li> <li>・低欠陥化技術を開発し、グラフェンの移動度10,000 cm<sup>2</sup>/Vs以上等を実現。さらにキャリア移動度20,000 cm<sup>2</sup>/Vsを実現する基礎技術の確立</li> <li>・ロールツーロールの薄膜形成、及び転写法によるA4サイズ100枚/時間相当の工業的量产基盤技術等の開発</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・目標をすべて達成。</li> <li>・高品質グラフェンの、他を圧倒する超高スループット製造技術を確立。</li> <li>・成果普及のためのベンチャー企業を創出。</li> <li>・究極の物性(電気伝導度、熱伝導度、キャリア移動度)を有する多層グラフェン(厚さ: 3µm~0.1µm)を開発。</li> <li>・加速器分野ではより市場の大きい荷電変換膜として新たな用途展開を推進中。</li> <li>・大面積・大量生産が可能な塗布成膜技術を開発。既存のカーボン最高性能製品を圧倒する導電率を達成。</li> </ul>	◎

# ナノ炭素材料の革新的薄膜形成技術開発

研究開発項目②-3-5

## 1. プラズマCVD原子層グラフェン膜

独自開発のプラズマ処理技術による原子層グラフェンの大面積で高スループットな合成法を確立。高品質な転写と安定したドーピングによる導電性向上。導電性、透明性、フレキシビリティを活かした用途の実証を行った。



A4サイズのグラフェン透明導電フィルム(透過率94%以上、平均シート抵抗123Ω以下(ドーピングあり))

## 2. 高分子焼成多層グラフェン膜

高分子膜の高温処理により厚さ0.1~3μmの高品質多層グラフェン膜を開発。熱や電気の輸送に適する。耐熱性に優れた高性能層間熱接合材(TIM)や微細配線材料としての展開を検討。(電気伝導度25000S/cm、熱伝導率2000W/mK、移動度10000cm<sup>2</sup>/Vs)

多層グラフェンTIMの熱抵抗特性、市販TIMとの比較

TIM	熱抵抗値(°C・cm <sup>2</sup> /W)					
	ブランク	多層グラフェン(厚さ)		市販品(例)		
		0.4μm	0.7μm	グリース	シート	
耐熱性	○	○	○	×	×	
荷重	10N	1.35	0.079	0.107	0.22	2.34
	20N	1.01	0.071	0.086	0.21	2.30
	50N	0.73	0.067	0.074	0.18	1.93

優れた熱接合特性により、層間の低熱抵抗接続が可能となる

## 3. 液相剥離グラフェン分散液・集積膜

独自の安全・安価・高収率な黒鉛剥離法による分散ペーストおよびフレキシブル集積膜を開発。剥離法を層状化合物へ適用し、分散ペーストや集積膜を作製。特長: バインダーレスでフレキシブル⇒高い導電性・熱伝導性。剥離グラフェン集積膜 ⇒ 導電用途、放熱用途等、六方晶窒化ホウ素集積膜 ⇒ 絶縁放熱用途等へ展開



剥離グラフェンのフレキシブル集積膜

導電率: 2000S/cm  
熱伝導率: 400W/mK

熱伝導率: 50W/mK  
絶縁破壊電圧: 39kV/mm



六方晶窒化ホウ素のフレキシブル集積膜

27

## 試料提供による実用化の推進(CNT) プロジェクト期間中

利用したいCNTの特性 (使用目的)	導電性付与					半導体	強度向上	耐久性	光吸収性	伝熱性	耐熱性向上	合計
	透明導電	電池電極	電磁波遮蔽	帯電防止	導電体							
試料の種類	CNT分散液	2	2	1	1		4	1	2			13
	CNTファイバー							1				1
	高濃度インク					2			1	1		4
	CNTコート材料								3	2		5
	ゴム複合材料								3		1	8
	樹脂複合材料			1					2			2
	炭素繊維複合材料						1					1
	銅複合材料					1						1
合計	2	2	2	1	3	4	3	10	3	1	8	39
用途	電気製品・部品	2			1	1			1	1	1	8
	電子機器・部品			2			3					8
	ゴム部品								1			2
	加工機器部品							1				1
	電池		2			1			1			4
	繊維製品							1				1
	光学部品								3	2		5
	センサー					1	1					2
	構造材料							1				1
	ポンプ等輸液部品								1			3
	原子力								3			3
	合計	2	2	2	1	3	4	3	10	3	1	8

プロジェクト終了後も、33件の試料提供を継続

## ◆ 成果発表等(委託事業 TASC)

	平成26年度	平成27年度	平成28年度	計
論文	2	12	17	31
研究発表・講演	28	85	102	215
受賞実績	0	1	4	5
新聞・雑誌等への掲載	1	8	18	27
展示会への出展	3	3	4	10

29

## ◆ 特許出願 (委託事業 TASC)

	平成26年度	平成27年度	平成28年度	平成29年度	計
特許出願 (うち外国出願)	17 (1)	12 (2)	17 (1)	2	48件 (4件)

※平成29年度10月1日現在

30



TASC以外の委託事業(H26~28年度)の成果

◎:大きく上回って達成、○:達成、△:一部達成 ×:未達

研究開発項目	実施者/予算	目標	成果	結果
②-2 「ナノ炭素材料の分散体評価技術の開発」	山形大学 25百万円	分散液中のグラフェンを直接観察できる顕微鏡技術の開発	分散液に添加する色素と入射光を改良し、単層グラフェンを識別できる全反射蛍光顕微鏡を開発した  論文:1件 外部発表:10件	○
②-3-4 「ナノ炭素材料の革新的応用材料開発」	スペースリンク 86百万円	CNTを用いた40Wh/L以上の高容量電気2重層キャパシタの開発とサンプルのユーザ評価推進	CNT分散体の凝集を抑える事で、60Wh/L以上の容量を実現、またサンプルを7社に提供、評価中	○

3. 研究開発成果 (2) 成果の普及

成果発信に関する取り組み

カーボンナノチューブ発見25周年記念シンポジウム

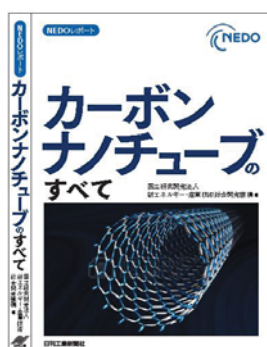
- 日程: 2016年11月15日(イノホール)  
2016年11月16日~18日(東工大蔵前会館)

第8回ナノカーボン実用化推進研究会

- 日程: 2017年2月28日(火)
- 場所: 東京大学 伊藤記念謝恩ホール

「NEDOレポート カーボンナノチューブのすべて」刊行

- 発売日: 2016年12月刊行
- 出版元: 日刊工業新聞社(本展示会にて展示中)



「nano tech 2017」における成果展示

- 日程: 2017年2月15日~17日
- NEDOブース(4B-01) ナノ炭素A1~A13



NEDOブース

## IV. 成果の実用化、事業化に向けた取組及び見通しについて (委託事業)

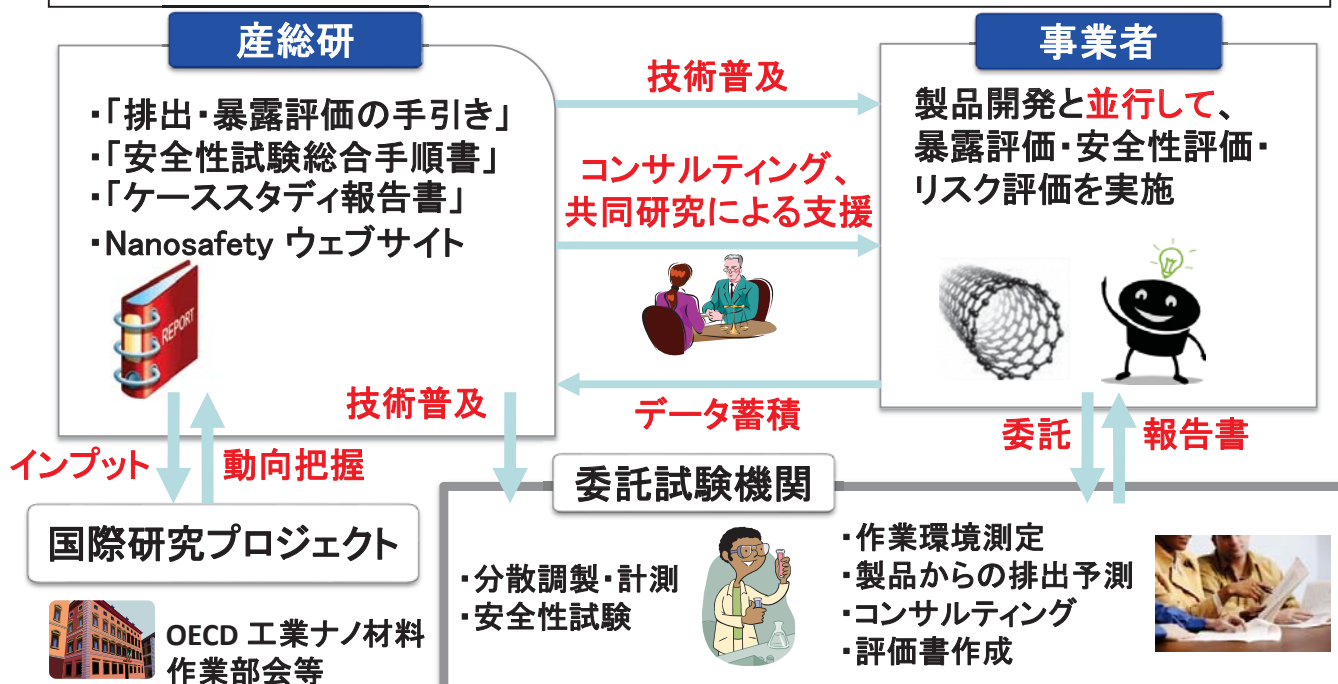
33

### 4. 成果の実用化・事業化に向けての取組及び見通し (1) 成果の実用化・事業化に向けた具体的取組

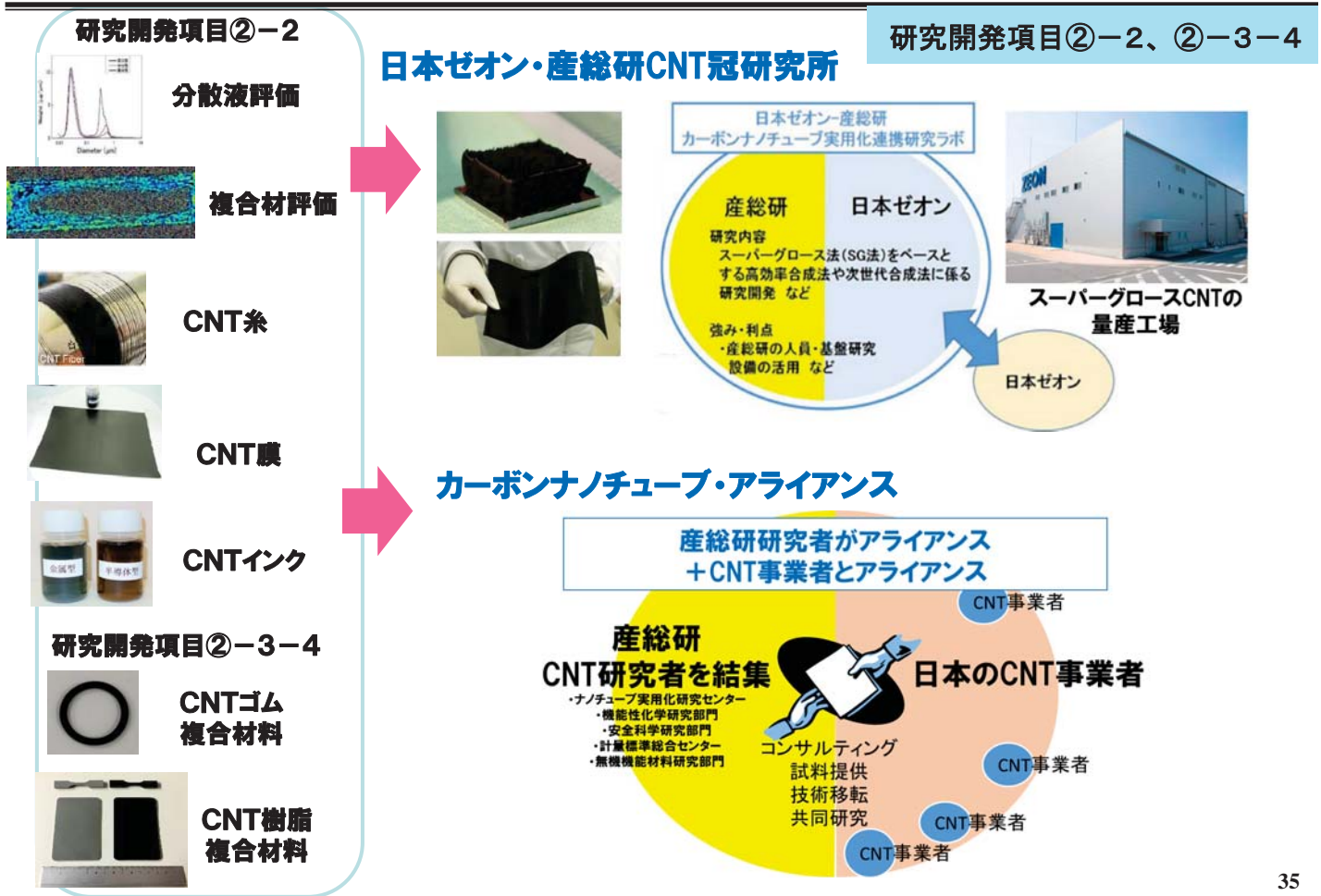
公開

#### 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

- ・手引き、手順書、ケーススタディ報告書の普及活動により、ナノ炭素材料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



34



②-3-5 ナノ炭素材料の革新的薄膜形成技術開発

# 株式会社エアメンブレン



- ・ 創立：平成29年7月12日
- ・ 事業内容：グラフェンおよび二次元材料の合成、研究開発、製品販売及び技術・用途開発コンサルタント
- ・ 産総研技術移転ベンチャー認定を申請中

## 研究開発項目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」

発表者:サブテーマリーダー 藤田 克英

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  
(再委託先:産業医科大学、京都大学、岡山大学)

1

### 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

## 成果目標とサブテーマの構成

### 目標

ナノ炭素材料やその応用製品を対象に、排出・暴露量や安全性を評価できる**自主安全管理支援技術を開発**し、排出・暴露評価の手引き、安全性試験総合手順書、ケーススタディ報告書を通して、事業者へ評価技術や事例の普及を図る

### 実施体制

#### (a)排出・暴露評価技術の開発

飛散ナノ炭素の計測技術  
現場調査・模擬排出試験

TASC(産総研)  
京都大学  
岡山大学

#### (b)簡易有害性評価手法の開発

細胞試験および動物試験の  
試料調製技術・実験設計手順

TASC(産総研)  
産業医科大学

(c)自主安全管理支援のための  
ケーススタディ報告書作成と技術普及  
内外への技術普及活動

TASC(産総研)

2



## 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

## 最終目標に対する達成度(1)

テーマ	最終目標	進捗状況	達成度
②-1-2(a)	・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。	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ナノ炭素材料及びその応用製品を取り扱う現場において飛散したナノ炭素材料を評価する技術を確立した。</li> <li>・現場調査(6施設12工程)及び切削、摩耗、粉砕による模擬排出試験(30材料以上)を実施して、事例を集積し、排出・暴露特性を明らかにした。</li> <li>・上記の成果をとりまとめた「排出・暴露評価の手引き」を策定・公開し、普及活動を行った。</li> </ul>	○ ○ ○

◎:大きく上回って達成、○:達成、△:一部達成 ×:未達

事業原簿 p.3-40

(次葉へ続く)

3

## 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

## 最終目標に対する達成度(2)

テーマ	最終目標	進捗状況	達成度
②-1-2(b)	・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。	<ul style="list-style-type: none"> <li>・金属型および半導体型-単層CNTや多層CNT、剥離グラフェンを被験材料として、呼吸器への評価項目や試験系を設定し、培養細胞試験系を設定した。</li> <li>・金属型および半導体型-単層CNTの動物試験を実施し、病理学的知見等を取得し、培養細胞試験を補完した。</li> <li>・上記の成果をとりまとめた「安全性試験総合手順書」を策定・公開し、普及活動を行った。</li> </ul>	○ ○ ○

◎:大きく上回って達成、○:達成、△:一部達成 ×:未達

事業原簿 p.3-67~3-68

(次葉へ続く)

4

## 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

## 最終目標に対する達成度 (3)

テーマ	最終目標	進捗状況	達成度
②-1-2 (c)	・(a),(b)で開発した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。	・単層CNT (SG及びeDIPS) のケーススタディ報告書を改訂し公開するとともに、グラフェンのケーススタディ報告書を新たに作成・公開し、普及活動を行った。	○
	・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り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。	・国際的な機関(OECD、ISO等)の会議に参加し、動向をNanoSafety Webサイトで紹介した。また、本事業における活動をOECDの会議で紹介するとともに、安全性試験のための試料調製に係る評価手法をISO化した。	○

◎:大きく上回って達成、○:達成、△:一部達成 ×:未達

事業原簿 p.3-95~3-97

5

## 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

## 自主安全管理技術の必要性

## ◆背景◆

- ・ 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、安全に最大限の注意を払っていることをエビデンス付で関係者に示す必要がある。

備えるべき要件:簡易、迅速、安価

6

## 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

## 研究開発のターゲット

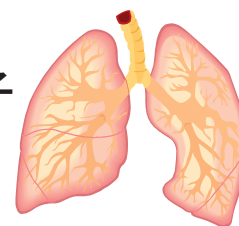
## ◆対象: 製造加工現場の作業員

ナノ炭素材料のライフサイクルにおいて、最も高い暴露の状況が想定されること



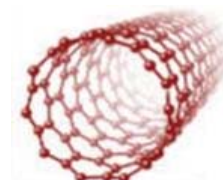
## ◆経路: 吸入(肺への影響)

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: ナノ炭素材料

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

## 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

## プロジェクトの経緯

- ・ナノ材料が社会に受け入れられるには、技術開発と並行して安全性を確保することが求められる。
- ・多様なバリエーションがあり、作業環境も多様である。



事業者自らが、取り扱うナノ材料の有害性と作業環境の安全を確認することが必要。



## 簡易自主安全管理技術

H22-26年度

NEDO「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」  
研究開発項目③「ナノ材料簡易自主安全管理技術の構築」



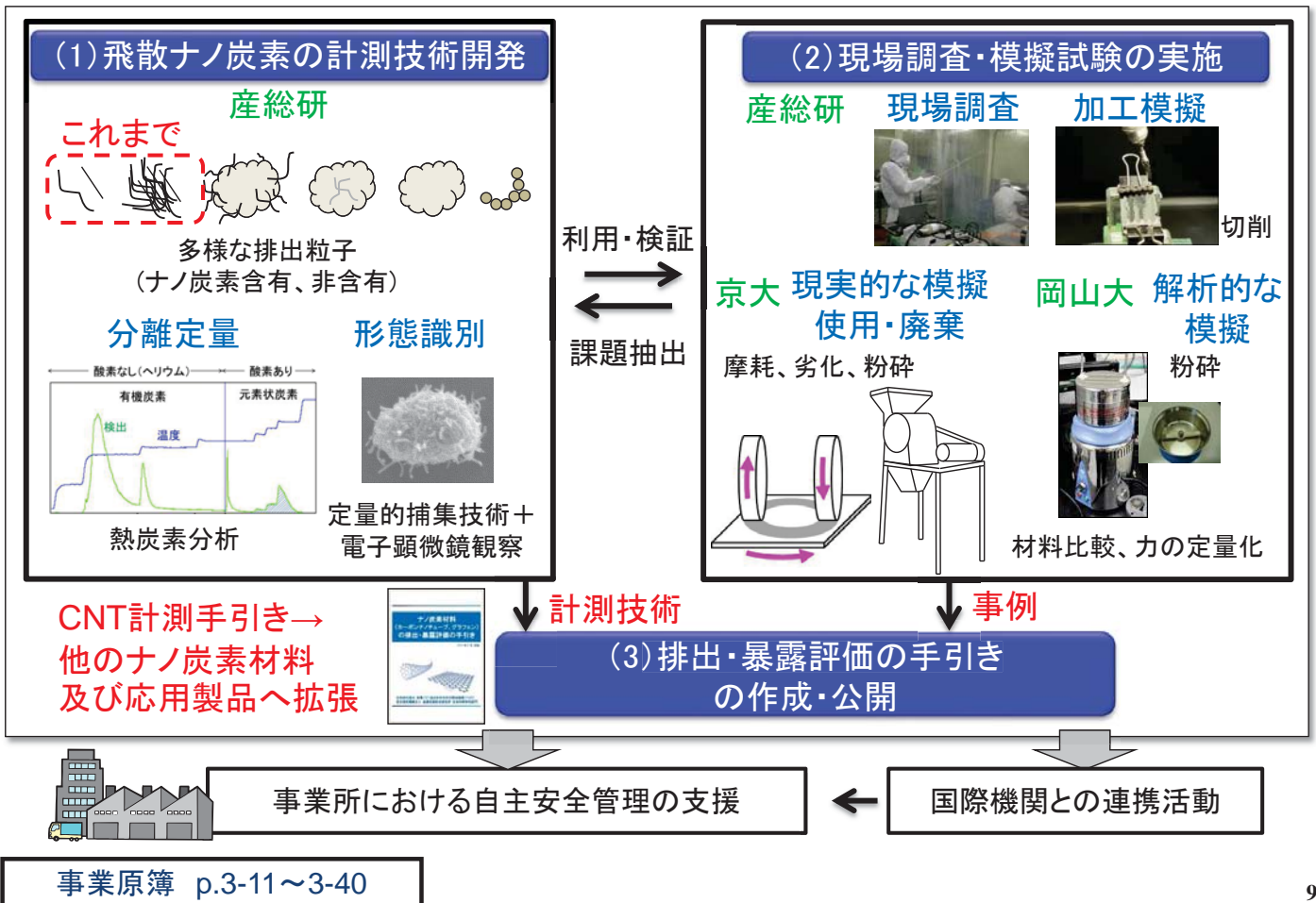
- ・単層CNT自体が対象
- ・簡易な培養細胞試験が主体

H26-28年度

NEDO「低炭素化社会を実現するナノ炭素材料実用化プロジェクト」  
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」

- ・CNTを利用した応用製品へ対象を拡張(②-1-2(a))
- ・動物試験を行いたい事業者へも対応(②-1-2(b))
- ・剥離グラフェンのケーススタディ報告書を新たに執筆(②-1-2(c))

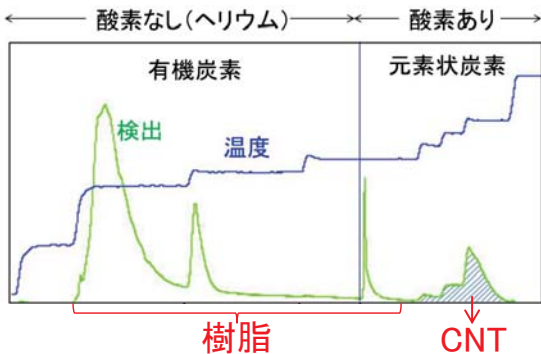




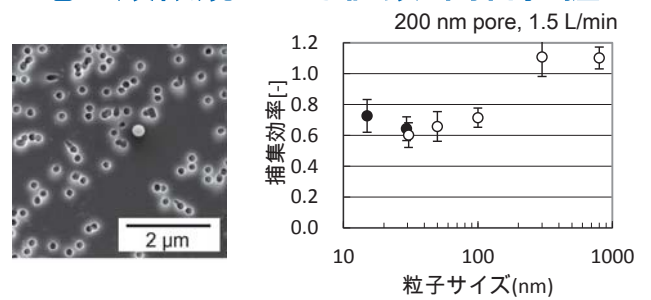
**(1) 飛散ナノ炭素の計測技術開発**

**熱炭素分析による複合飛散物中のCNT質量の定量**

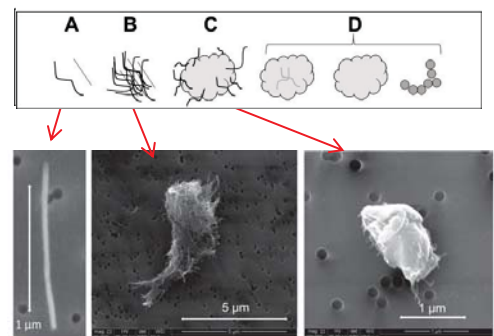
樹脂の種類、CNTの種類・含有量による計測の可否を評価。最適な条件を検討。



**定量的捕集技術の開発 電子顕微鏡による個数・割合把握**



ニュークリポフィルタの捕集効率



飛散粒子の個数・割合把握

- ・母材成分共存下における飛散CNT質量の定量法として、10種以上の材料を対象に熱炭素分析の有用性を評価し、最適条件を取得。
- ・電子顕微鏡観察のための定量的捕集技術として、ニュークリポフィルタの捕集効率を評価し、最適条件を取得。CNT及びCNT含有粒子の個数定量や割合把握に適用。

(2) 現場調査・模擬試験の実施

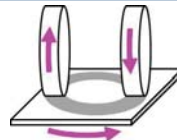
>30材料



産総研 現場調査 6施設 12工程



産総研 加工模擬 切削試験



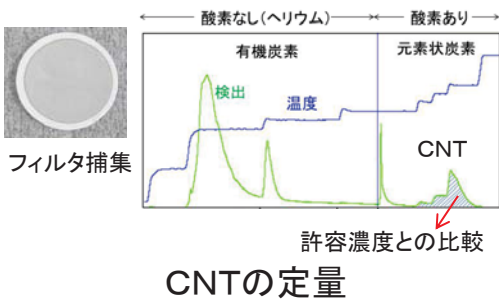
京都大 使用模擬 摩耗試験+劣化試験 (UV、熱)



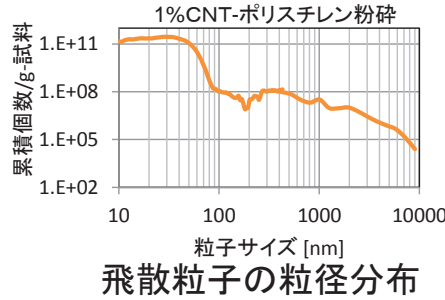
京都大 廃棄模擬 破碎試験



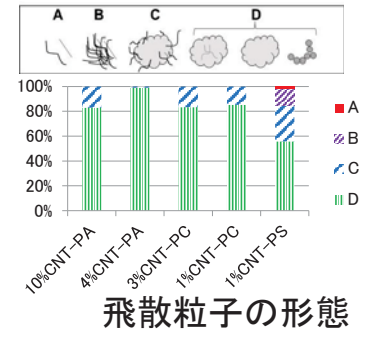
岡山大 解析的な模擬 破碎試験



CNTの定量



飛散粒子の粒径分布



飛散粒子の形態

6施設12工程について現場調査、30種以上の材料について模擬排出試験を実施し、飛散粒子の濃度・サイズ・形態などのデータを取得。計測技術の有用性を検証すると共に、評価事例を集積し、排出・暴露特性を明らかにした。

事業原簿 p.3-19~3-37

(3) 手引きの作成・技術普及

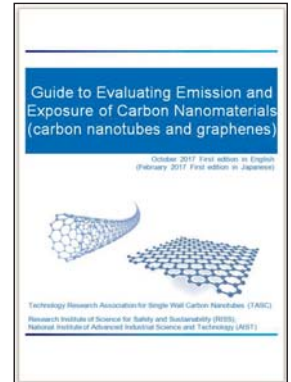
■ 取り扱うナノ炭素材料の排出暴露管理を自主的に行う際に事業者が参照できる「排出・暴露評価の手引き」を無償で公開(2017.2)

「CNTの作業環境計測の手引き」(2013年発行)を改訂し、対象を拡大

CNT粉体→複合材料、グラフェン

計測手法の説明や現実的な計測・管理方法の提案に加えて、事業者が利用しやすいように、評価事例を収載。

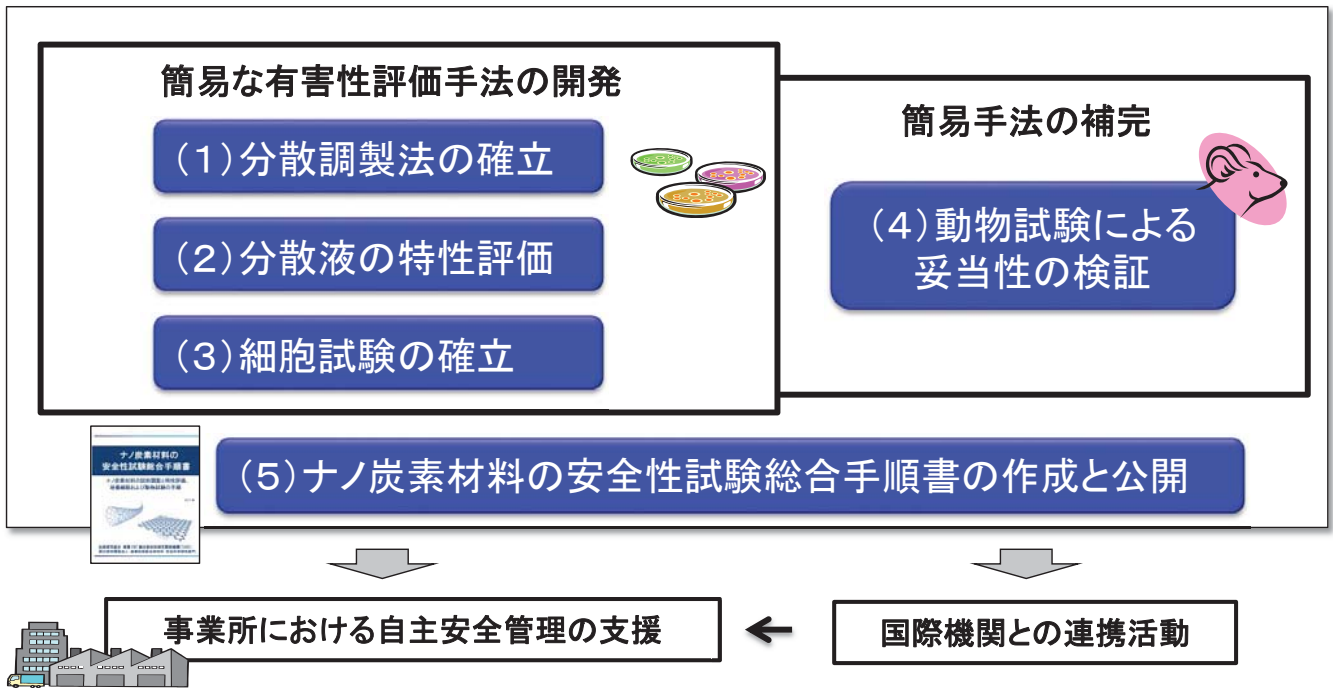
■ 英語版を、近日中に公開予定



事業者の自主安全管理(排出暴露管理)を支援

事業原簿 p.3-38~3-39

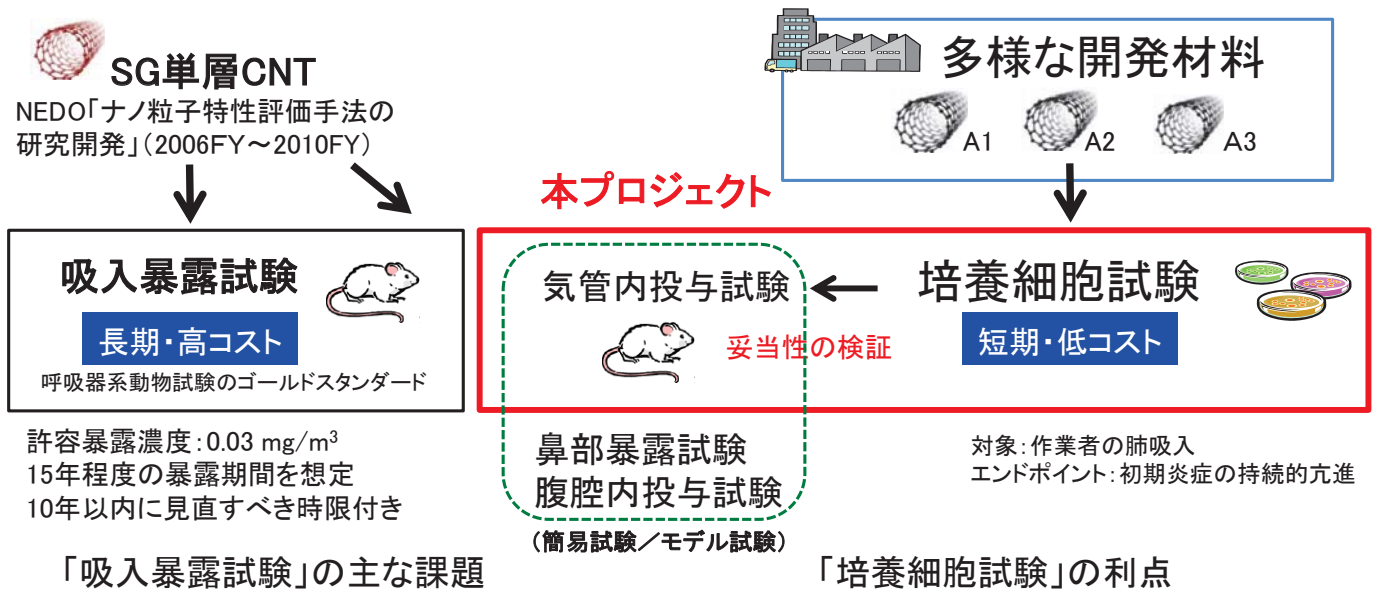
## 簡易有害性評価手法の開発の概要



事業原簿 p.3-41~3-42

13

## 有害性評価における培養細胞試験の位置付け



・試験期間やコストの点から、多様な開発材料の有害性評価はできない

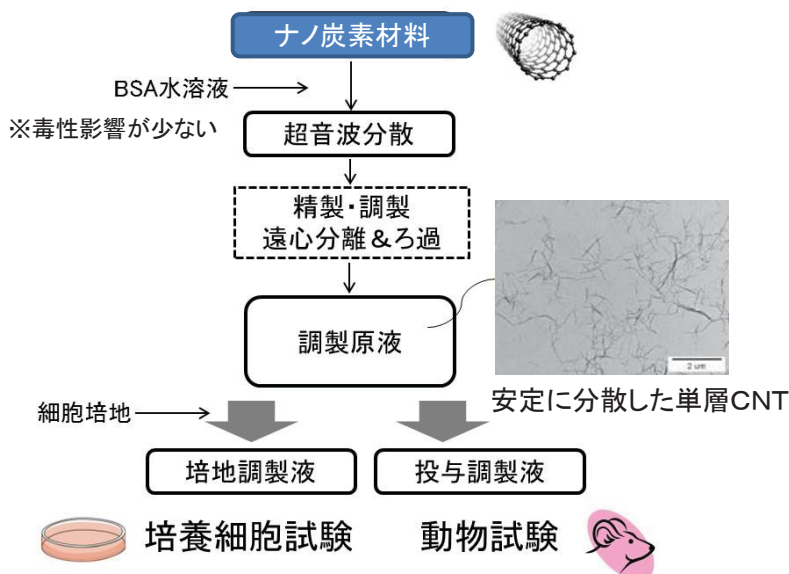
・動物試験より、迅速に結果が得られる  
・動物愛護の潮流(EUでは化粧品の安全性試験に動物利用を完全禁止)  
・OECD工業ナノ材料部会でも培養細胞試験の可能性を検討中

事業原簿 p.3-41~3-42

14



## (1) 分散調製法の確立



### 課題

- ①高塩濃度、血清タンパクの含有する細胞培地中では、凝集したナノ炭素材料が細胞に沈降しやすい。
- ②毒性を有する界面活性剤などの分散剤は使用できない。

超音波照射時間と遠心分離の条件を制御することで、調製原液中でのナノ炭素材料の長さや凝集サイズを再現性高く、変化させることができた。

高い再現性を持つ簡易で迅速な分散調製方法を開発

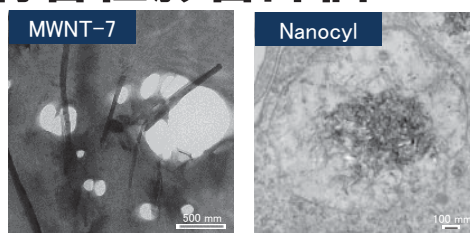
事業原簿 p.3-43~3-47

15

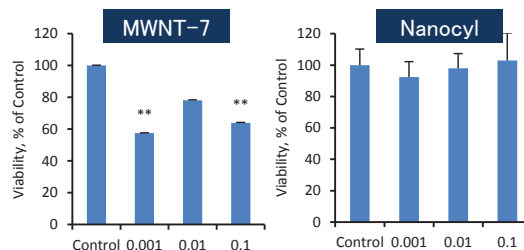
## (2) 培養細胞試験による有害性影響評価

開発した分散調製方法を使い、各種CNTに対し、ラット肺胞マクロファージ(NR8383)による細胞試験を実施。

- (1) 単層CNTは、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、強い生存影響を及ぼさない。
- (2) 半導体型および金属型・単層CNTは、細胞内に取り込まれ、強い生存影響を及ぼさない。
- (3) 多層CNTは、種類により、細胞内への取り込まれ方や生存影響が異なる(右図)。
- (4) 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、CNTの種類や長さなどの物理的性状に依存する。



多層CNTを暴露したラット肺胞マクロファージのTEM画像 (MWNT-7: 細胞質中に分散、Nanocyl: Lysosomeに局在)



多層CNTを暴露したラット肺胞マクロファージの生存影響 (MWNT-7: 有意な細胞生存影響が認められた。Nanocyl: 有意な影響が認められなかった。)

開発した分散調製・計測・細胞試験手法は、単層CNTや、多層CNT、ナノ炭素応用材料に適用でき、迅速な培養細胞試験による簡易手法を確立することができた。

事業原簿 p.3-48~3-51

16

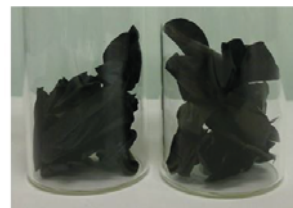
### (3) 動物試験による有害性影響評価

#### ■ 気管内投与試験

半導体型および金属型-単層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180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。

⇒両投与群で一般状態の異常は観察されず、また、投与直後を除いて肺組織への影響の差異はなかった。

半導体型単層CNT試料 金属型単層CNT試料

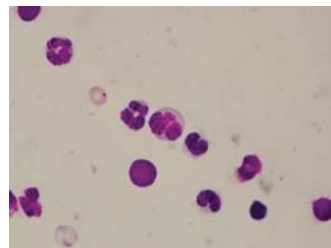


気管内投与試験に使用した半導体型および金属型-単層CNT

#### ■ 遺伝毒性試験

半導体型および金属型-単層CNT、剥離グラフェンを対象材料として、Ames試験とマウス小核試験からなる遺伝毒性試験を実施。

⇒いずれの投与群においても、遺伝子突然変異誘発性や染色体損傷誘発性は観察されなかった。



半導体型-単層CNT投与によるマウス赤血球(小核の出現なし)

ナノ炭素応用材料およびグラフェンをケーススタディとした動物試験を実施し、培養細胞試験による有害性評価を補完した。

事業原簿 p.3-52~3-60

17

### (4) 事業者の自主安全管理の支援

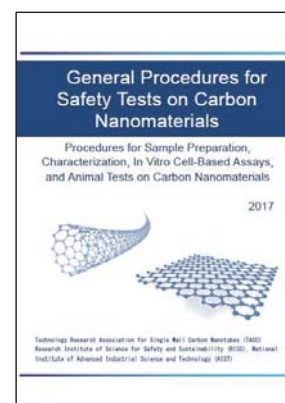
■事業者が、取り扱うCNTの安全性評価と管理を自主的に行う際に参照できる「**ナノ炭素材料の安全性試験総合手順書**」を無償で公開(2017.2)。

計測手法や手順の説明に加えて、事業者が利用しやすいように、単層CNTや多層CNT、剥離グラフェン、ナノ炭素応用材料をケーススタディとして具体的な実施例を収載。

■英語版を無償で公開(2017.10)

自主安全管理や、国際機関との連携や国際標準化活動等に役立てる。

(次葉へ続く)



事業原簿 p.3-61~3-63

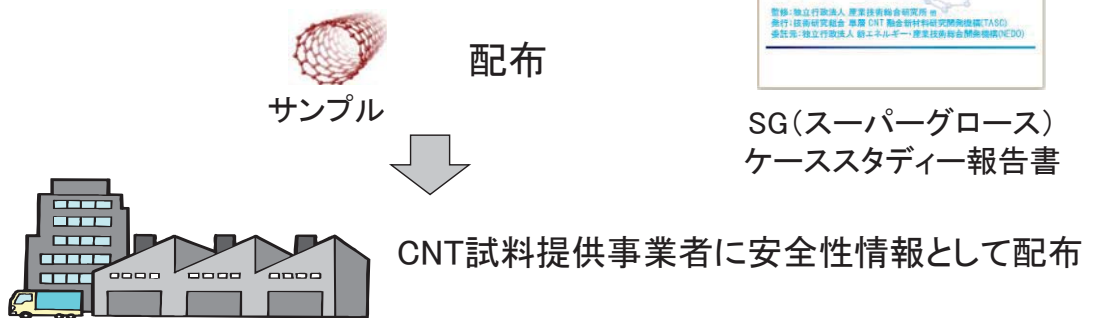
18

■ 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」の公開

1. SG(第4版: 2016年6月)
2. eDIPS(第4版: 2016年6月)
3. 剥離グラフェン(初版: 2017年2月)



SG(スーパーグロース) ケーススタディー報告書



事業原簿 p.3-69~3-97

(1) 単層CNTのケーススタディ報告書

TASCにおける安全管理の“**ケーススタディ報告書**(SG第4版およびeDIPS第4版)”を作成し、公開(2016年6月)。CNT等のサンプル提供先に配布。

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」

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
3. 暴露評価情報

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
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
4. 国際標準化への対応

TASC  
管理例



SG第3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(前期成果)。

事業原簿 p.3-69~3-86

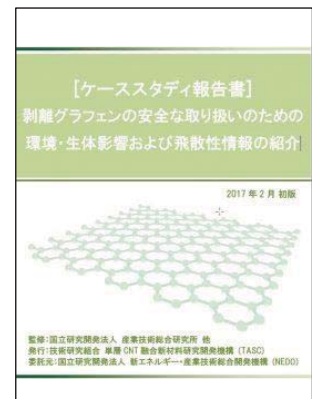
## (2) グラフェンのケーススタディ報告書

### ■単層CNTに続き、実施対象としてTASCで材料化を進めている剥離グラフェンを選定

- ・ グラフェン関連物質に関しては、細胞、動物および環境に対する影響を試験した論文がここ数年増加してきた。
- ・ **遺伝毒性には要注意**。酸化グラフェンの動物試験で報告(Liu, et al., 2013)
- ・ この評価がグラフェン材料全体に援用されると、ISO/TS12901によるコントロールバンディングにおける推奨使用環境が安全側に設定されて厳しくなる可能性がある。

### ■本事業では文献情報を中心に初版を作成し、公開(2017年2月)。遺伝毒性試験及び飛散性試験の結果を追加した。

- ・ ただし、動物試験を用いた詳細な毒性評価は、サイズ、厚み、表面処理等が影響するため、最終製品のスペックが決定されてから実施するのがよい。



事業原簿 p.3-87~3-89

21

## (3) 成果普及

### 行政機関との連携

#### ■経産省プロジェクトへの協力

「ナノ材料気管内試験法等の国際標準化に関する調査」(平成28~29年度)における気管内投与試験の国内ミニラウンドロビン試験に協力し、本プロジェクトで確立したCNT調製や、生体中のCNT分析を実施。

### 自主安全管理支援に資する情報発信

一部前期の成果

#### ■Nanosafety website

TASCの成果や、ナノ炭素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体系的に提供



事業原簿 p.3-64~3-66、p.3-90~3-91

<http://www.nanosafety.jp>

22



## (4) 国際機関との連携および標準化活動

■日本が提案・主導した**ISO技術仕様書**、ISO/TS 19337の発行(2016/3/23)  
 “Characteristics of working suspensions of nano-objects for in vitro assays to evaluate inherent nano-object toxicity”  
 「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」

ナノ材料固有の毒性を評価するin vitro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**であり、ナノ材料の有害性評価の適正化に寄与するもの。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。

■**OECD工業ナノ材料部会**が各国の活動報告を年1回とりまとめる調査(Tour de Table)に対し、TS 19337の発行、ケーススタディ報告書の改訂など本事業の活動内容を経済産業省を通じて回答し、掲載が認められた(2016/9)。

【参考】WPMNが実施したスポンサーシッププログラムの報告書「ドシエ」の要約版が一般公開された。日本は、多層CNT、単層CNT、フラーレンを担当。単層CNTでは、SG-CNTについてTASCが実施した環境中生物への影響試験の結果が掲載されている(2016/7/7)。

事業原簿 p.3-93~3-95

23

## 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

### 成果普及実績

#### ■成果物のダウンロードおよび冊子配布数

・排出・暴露評価の手引き	350以上
・安全性試験総合手順書	450以上
・ケーススタディ報告書(SG第4版)	300以上
・ケーススタディ報告書(eDIPS第4版)	150以上
・ケーススタディ報告書(グラフェン)	150以上
・作業環境計測の手引き	1,900以上
・安全性試験手順書	2,200以上
・ケーススタディ報告書(SG第1-3版)	400以上
・ケーススタディ報告書(eDIPS第1-3版)	150以上



前期  
成果



#### ■論文等: 14件

※実績の数値は2017年9月時点

#### ■ナノテクノロジービジネス推進協議会NBCIの活動(ナノカーボンWG)への協力・情報提供

事業原簿 p.3-67、p.3-90~3-92

24

## 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

## 今後の展開\_成果の実用化・事業化(1)

手引き、手順書、ケーススタディ報告書の普及活動等により、事業者におけるナノ炭素材料の適切な安全管理と応用開発の促進を支援

- 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ケーススタディ報告書が利用され、認可に貢献(前期成果)
- 技術相談による事業者の安全管理支援: 43件
- 暴露評価: 現場調査(作業環境計測): 6件
- 暴露評価: 模擬排出試験による製品評価: 5件
- 有害性評価: 技術コンサルティング: 1件(平成29年度開始)
- 有害性評価: 共同研究: 2件(平成29年度開始)
- NBCIの活動(ナノ材料安全分科会)への協力・情報提供

事業原簿 p.3-92~3-93

※実績の数値は2017年9月時点

25

## 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

## 今後の展開\_成果の実用化・事業化(2)

- 経産省プロジェクト「ナノ材料気管内試験法等の国際標準化に関する調査」(平成28~29年度)における気管内投与試験の国内ミニラウンドロビン試験において、本プロジェクトで確立したCNT調製法や生体中のCNT分析法を利用
- NEDO「非可食性植物由来化学品製造プロセス技術開発/ナノセルロース安全性評価手法の開発」(平成29~31年度)において、本プロジェクトで確立した技術を応用
- 暴露の国際標準化文書 ISO/TC229 WG3/PG29 “Evaluation of methods for assessing the release of nanomaterials from commercial, nanomaterial containing polymer composites”の作成に貢献

事業原簿 p.3-64~3-66、p.3-96~3-97

26

## 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材料用化プロジェクト**  
**(研究開発項目①-4～11、②-1-2、②-2、②-3-4～5)」(事後評価)分科会**  
**議事録**

日 時：平成 29 年 10 月 17 日（火） 10：00～16：30

場 所：WTC コンファレンスセンター Room A(港区浜松町世界貿易センタービル 3階)

**出席者（敬称略、順不同）**

＜分科会委員＞

分科会長	近藤 勝義	大阪大学 接合科学研究所 教授
分科会長代理	齋藤 弥八	名古屋大学 大学院工学研究科 応用物理学専攻 教授
委員	吾郷 浩樹	九州大学 グローバルイノベーションセンター 教授
委員	井上 翼	静岡大学工学部 電子物質科学科 教授
委員	大野 雄高	名古屋大学 未来材料・システム研究所 教授
委員	小野 真理子	独立行政法人労働者健康安全機構 労働安全衛生総合研究所 作業環境研究グループ 部長
委員	小柳 潤	東京理科大学 基礎工学部 材料工学科 准教授

＜推進部署＞

吉木 政行	NEDO 材料・ナノテクノロジー部 部長
多井 豊	NEDO 材料・ナノテクノロジー部 主任研究員
畠 康彦	NEDO 材料・ナノテクノロジー部 主査

＜実施者＞

湯村 守雄 (PL)	(独)産総研 ナノチューブ実用化研究センター	首席研究員
畠 賢治	(独)産総研 ナノチューブ実用化研究センター	研究センター長
岡崎 俊也	(独)産総研 ナノチューブ実用化研究センター	副研究センター長
長谷川 雅考	(独)産総研 ナノ材料研究部門 炭素系薄膜材料グループ	研究グループ長
藤田 克英	(独)産総研 安全科学研究部門 リスク評価戦略グループ	主任研究員
山田 健郎	(独)産総研 ナノチューブ実用化研究センター CNT 用途チーム	研究チーム長
小倉 勇	(独)産総研 安全科学研究部門 排出暴露解析グループ	主任研究員
南條 弘	(独)産総研 東北センター	SIC 上席イノベーションコーディネーター
佐々木 毅	(独)産総研 ナノ材料研究部門	研究部門長
荒川 公平	日本ゼオン(株)	特別経営技監
片浦 弘道	(独)産総研 ナノ材料研究部門	首席研究員

＜評価事務局＞

保坂 尚子	NEDO 評価部 部長
原 浩昭	NEDO 評価部 主査
中井 岳	NEDO 評価部 主任

## 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. 評価の実施方法について
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 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」

### (非公開セッション)

6. 2 ②-2 「ナノ炭素材料の分散体評価技術の開発」
6. 3 ②-3-4 「ナノ炭素材料の革新的応用材料開発」
6. 4 ②-3-5 「ナノ炭素材料の革新的薄膜形成技術開発」
6. 5 ①-4～1 1 (助成) 「ナノ炭素材料の実用化技術開発」  
全体説明  
日本ゼオン(株)  
東レ(株)
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)

### 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

評価事務局より資料 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」の内 6.2～6.5 及び議題 7「全体を通しての質疑」は非公開とした。

### 4. 評価の実施方法について

評価の手順を評価事務局より資料 4-1～4-5 に基づき説明した。

### 5. プロジェクトの概要説明

#### (1) 事業の位置付け・必要性、研究開発マネジメント

推進部署より資料5-1に基づき説明が行われた。

#### (2) 研究開発成果、成果の実用化・事業化に向けた取組及び見通し

実施者より資料5-1に基づき説明が行われた。

上記 (1) と (2) の内容に対し質疑応答が行われた。

**【近藤分科会長】** ご説明有難うございました。技術の詳細につきましては議題 6 で扱いますので、議題 5 におきましては主に先ほどご説明がありました事業の位置付け、必要性、マネジメントについて議論したいと思います。ただいまのご説明につきましてご意見ご質問等ございましたら宜しくお願い致します。

**【齋藤分科会長代理】** 前半のお話で、プロジェクトの市場効果が平成 32 年度 (2020 年度) は 658 億、平成 42 年度 (2030 年度) は 1,730 億というような見積りがされておりますが、これはどういう根拠に基づいているのでしょうか。

**【梶主査】** これは NEDO がプロジェクトで始めようとしているテーマが成功したあかつきの製品を想定しまして、それがどのぐらい売れるだろうかという調査を委託した結果です。例えば銅線のケーブルが CNT (カーボンナノチューブ) のケーブルになります、あるいはトランジスタにグラフェンがどんどん使われていきますというようなことをいろいろ想定しまして、合算した数字です。内訳としては、平成 42 年で言えば CNT は 660 億円、グラフェンが 1,000 億円、フラーレンが 70 億円ぐらいのものになるというように見ております。

**【齋藤分科会長代理】** これはフラーレンも入っているのでしょうか。

**【梶主査】** はい。

**【齋藤分科会長代理】** それから、海外の動向で、NEDO の場合は今回のこのプロジェクトに関しては 45 億円ということですね。

**【梶主査】** はい。

**【齋藤分科会長代理】** 関連する国からの支出もあると思うのですが、その辺との関係はどうでしょうか。

**【梶主査】** 今回の平成 26 年～28 年という 3 年間で 45 億円ということです。ですので、19 年間あわせるともっと大きな数字にはなります。

【湯村 PL】 前期とあわせて7年間で100億円です。ただし、助成事業が約半分です。

【齋藤分科会長代理】 助成事業ですか。

【湯村 PL】 はい、このプロジェクトは助成事業で進めておりまして、半分が助成事業に対する支出となっております。

【齋藤分科会長代理】 それに対してヨーロッパではグラフェンがフラグシップですか、グラフェンだけで1,400億円ですか。

【島主査】 はい。

【齋藤分科会長代理】 これはすべてヨーロッパのEUからの公的機関からの支出ですか。

【島主査】 多分そうだと思います。

【湯村 PL】 そうです。

【齋藤分科会長代理】 あと、中国とか韓国が論文の数が増えてきていますね。

【湯村 PL】 はい、増えています。非常に増えています。

【齋藤分科会長代理】 中国、韓国のこの分野に対する投資、これはどんな具合ですか。それに対して今回のNEDOはどのような位置付けになっているのでしょうか。

【湯村 PL】 金額的にいえば、中国やヨーロッパなどのここ数年の投資には負けていなかったと思います。この19年間継続して投資したというのは非常に大きいですし、特に19年前はまだカーボンナノチューブ、これが産業にどう使われるか、まだはっきりしていない中でプロジェクトが始まり、公的資金を投入されました。当時としては世界的に見て決して小さくはなかったと思います。あの当時で年間10億ぐらいの予算が投入されたというのは非常に大きいと思いますし、それによって今のプロジェクトの中心になっている若い研究者、中堅研究者が平成10年(1998年)のプロジェクトのスタート以降カーボンナノチューブに参加しまして、今はリーダーとして中堅研究者として活躍していることを考えれば、単に金額だけに代えられない大きな研究所の資産が形成されていると思います。

【近藤分科会長】 ほかに如何でしょうか。お願いします。

【井上委員】 開発題目の一番初めに低炭素社会という言葉が入っておりますが、先ほどのCO<sub>2</sub>削減のところのページで、政府方針では平成32年(2020年)にCO<sub>2</sub>の25%削減を掲げているということで、このプロジェクトが始まったようなことが書かれています。この平成32年度の42万t/年というのはパーセントで言うとどのくらいに相当するのでしょうか。

【島主査】 まず、平成42年(2030年)のCO<sub>2</sub>の削減量を179万tと見ています。パーセントというのは何に対するパーセントでしょう。

【井上委員】 詳しくないのですが、恐らくある年を基準にして、そこからどのくらいかということではないかと思うのですが。

【湯村 PL】 このプロジェクトは素材ですので、素材からどれだけCO<sub>2</sub>が削減、省エネされるかというのは直接的な効果というのは、なかなか見込みにくいところあります。ただ、今回成果としました300℃以上で使える高耐熱ゴムや450℃で使える樹脂、これらは自動車部品、内燃機関、それらのシーリング部品として軽量化やメンテナンスの容易さ、等での非常に大きな省エネ、省作業、そういうプロセスのメンテナンスを簡単にすることができると考えます。それというのは簡単に数字で表される、単純に数字で表される以上の省エネ効果、社会に対する利便性が提供されるものと考えております。

【島主査】 多分平成42年(2030年)の全体の削減量に対する割合を多分お尋ねになっていると思うのですが、その数字はちょっと今把握しておりません。申しわけありません。

【井上委員】 分かりました。



【近藤分科会長】 ほかは如何でしょうか。どうぞ。

【齋藤分科会長代理】 助成事業と委託事業の関係がちょっと私には良く分からないのですが、目標テーマによっては似ているようなものもあるわけですが、この2つの間の関係ですね、相乗効果とか、その辺どのようにマネージ、一方の成果が片方のほうにフィードバックされるのでしょうか。

【湯村 PL】 そういうのもありますし、助成事業は公募いたしましたので、独自の技術での実用化を目指した助成事業もありました。委託事業から派生した技術移転して、それらの成果を用いて助成事業で実用化を進めるといえるものもあります。

【島主査】 助成事業は先ほど挙げました7つの研究テーマに対して公募して、各社が提案してきます。ですので、同じテーマでも2社なり3社なりと、各社のアプローチにより狙うところが多少違っていれば、おもしろければ、実用性の可能性があると判断すれば複数の企業が採用されるというのが助成事業の枠組みです。

【湯村 PL】 この表をご覧ください。助成事業全体の中で赤く示しているところが何らかの共同研究、技術移転によって助成事業と委託事業が一緒になったものです。

【齋藤分科会長代理】 赤が委託事業と関連。

【湯村 PL】 共同もしくは技術移転を行った結果です。それ以外は独自に提案されてきて、公募の中から選びました。このナノカーボン技術プロジェクトの成果として期待できるものを採用し、実施しました。

【齋藤分科会長代理】 午後の詳細な報告のときに発表があるのかも分かりませんが、それぞれの助成事業の成果で、実用化あるいは事業化に対してどのステージまでいったかというようなことは、今回ここではお話しされませんでしたけれども、多分午後あるんですね。

【島主査】 はい、助成事業で言えばその上に書いてあります実用化推進委員会を今年の1月、3月に開きました。全テーマの最終目標に対する状況評価して、事業化に対する状況の評価させてもらいました。その結果を報告致します。

【湯村 PL】 典型的な例として、トランジスタ、東レと日本電気、それから日本ゼオンのゴムもご紹介いたしました。今回、助成事業で発表して頂く東レと日本ゼオンに直接この成果をお話し頂きます。

【近藤分科会長】 ほか如何でしょうか。どうぞ。

【小野委員】 2点お尋ねします。先ほどCO<sub>2</sub>削減量については単にこれだけでは評価できないとのお答えでしたが、それは勿論分かりますが、やはりNEDOのお金を使っている事業ですから、纏めて頂くときに、この面だけでは評価できないけれども、トータルとしてこういう効果があったという表現で報告書を纏めて頂く方法もあると思います。先ほど何%の削減に寄与しているのかというご質問がありましたけれども、どうしても評価のときには数値目標という話になってしまうこともありがちです。それは私としては納得いかない部分も分かるのですが、何らかのそういう説明が求められるということは仕方がないかなと思いますので、報告書の時点ではお願いできると良いかと思えます。

【島主査】 参考補助資料として、そのCO<sub>2</sub>の削減効果というのは全部内訳があります。それは何がどのくらい普及したときに何万トンという、そういう内訳がありますので、それは委員の方々にはその資料を。

【小野委員】 分かりました。あと、出荷額について一応こういう目標値とか推測値とか予想値が出されているのですが、この研究や、その後の追跡評価みたいなどころでどこまで追いかけていくという予定は、NEDOの方になるかもしれませんが、おありでしょうか。

【島主査】 はい、助成事業に関しては終了した翌年から5年間事業化状況の調査が継続してあります。その中でどうですかという話を聞いていきますので、追跡調査をしていきます。

【近藤分科会長】 ほか如何でしょうか。

【吾郷委員】 先ほどの質問とも関連するのですが、あと3年後に658億円の出荷があるというのがなかなか想像できないのですけれども、今現在、例えば平成29年度とか30年度だどどという感じで、それがどういう商品が出て、その658億円までいくのかというところを少し説明して頂きたい。

【島主査】 658億円というのはちょっとまだそこまで達していないと思います。というのと、もう一つは、まだことしの2月に終わったプロジェクトですので、事業化の状況というのは、まだ多分皆さんの計画でもそこまで進んでいませんので、もう少し先を見た評価をしていきたいと思っています。ですので、平成32年の658億円はちょっと高すぎたのかもかもしれません。

【吾郷委員】 となると、どれくらいまで本当は予想されるのですか。

【島主査】 これは4年前ぐらいの試算になります。

【吾郷委員】 先ほど湯村さんがおっしゃったように将来の投資なので重要だと思いますけれども。

【湯村 PL】 将来のそのような市場規模につきましては常に技術の現状と市場の現状を見ながら、再度見直すことが必要だと考えています。堅実な需要見通しのもとに投資がされると思います。現在、日本ゼオンなり東レなり各企業がこの後で複合材やそのほかの幾つかの共同研究あります。これはすべて民間が100%お金を出して商品化のための研究をやっています。それだけ民間が自社の資金を用いて、公的資金も助成金もなしに自社の製品開発をやるとするのは、それなりの市場規模を見込んでやっております。その市場規模はどれくらいかというのは本当のところは秘密です。それは簡単には明かせないと言いますか、もし、これこれの製品で、これこれの市場規模があるということが明らかになれば、もう他国はそこに向かってしゃかりきに人も予算も投入して追いついてきます。そういう面で、午後のセッションでも幾つか出てきますが、具体的な事業内容、売上というのは明かせないところはあります。

先ほど NEDO 島主査から紹介した数字というのは4年前にシンクタンクに調査依頼したものです。かなりアバウトなものであります。今回、私たちが想定しているいろいろな実用化というのは、100%民間資金で、しかも経営陣が関与した形で投資が決められております。それだけでかなりの事業としてもものになるものが幾つかあるのだということをご理解頂ければと思います。

【大野委員】 民間の資金というお話がありましたけれども、既にいろいろな企業がこの事業をもとにして自社資金を投入していると思いますが、もし可能でしたら、大体総額でどれくらいが既に投入されているのか、お話し頂けますか。

【湯村 PL】 それは島主査から答えることは可能ですか。

【島研究センター長】 私は全体のことは分からないのですが、ナノチューブのことに言えれば、この先ほどの湯村 PL から紹介したカーボンナノチューブ・アライアンス・コンソーシアムは民間が産総研に投入している純資金が2.5億円/1年間、今年ですね。それ以外に民間が使っているお金は多分1.5億円ぐらいで、4億円以上は使っています。先ほどの冠研究所というのも、1年間1億円、民間資金が投入されています。なので、タスクというのが年間何億円のプロジェクトでしたけれども、タスクを終わった後の方がお金はいっぱいあるという状況です。それぐらいの規模感で動いています。

【近藤分科会長】 最後に1点私からお願いがございます。今 CO<sub>2</sub>削減の話がありましたので、資

料を補助的にまとめられる際、分かりやすい比較を出して頂きたいですね。例えばトータルに対してパーセントも結構なのですが、例えば素材産業ですと、セメントや製鉄系ですと主たる CO<sub>2</sub> 排出分野というのがありますので、その数字がこれぐらいで、今回製造の観点から言うところだと、あと利用の観点で言うと例えば移動体に対してこれぐらいの効果があるとか、何か分野毎というのを大きな枠で結構ですから、そういう比較を出して頂くと分かりやすいかと思います。

【島主査】 CO<sub>2</sub>削減というのはかなりターゲットを絞ってどうなるだろうという予測をしましたので、例えば9品目にこのぐらいの割合で普及した場合にはこのぐらいのCO<sub>2</sub>削減効果というようになります。なので、例えば業界全体はこうで、それに対してこうだというよりは、この例えば自動車用のケーブルが例えばCNTに変わったときに、軽量とあれを組み合わせただけになります、というような試算結果の積上げという形にはなると思います。勿論それに加えてCO<sub>2</sub>の削減全体目標で、例えば自動車がどのぐらいのことを狙っているのかというのを合わせて書いて、その比較ができるようには致します。

【近藤分科会長】 結構です。そういった何か相対的なメジャーになるものが数字であれば分かり良いと思いますので、そこはお任せしたいと思います。それでは、ちょうど時間になりましたので、ここで質疑応答を終わりたいと思います。どうも有難うございました。

## 6. プロジェクトの詳細説明

### 6-1 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」

実施者より資料6-1に基づき説明が行われ、その内容に対し質疑応答が行われた。

【近藤分科会長】 どうも有難うございました。ただいまのご説明につきましてご意見ご質問等お願い致します。

【齋藤分科会長代理】 いろいろな種類のナノチューブについて毒性試験をされたということで、大変有意義だと思います。お聞きしたいのは、金属、半導体、シングルナノチューブに分けて調べられたとありますが、差はあるのですか。

【藤田主任研究員】 結論的に言いますと、差はありませんでした。

【齋藤分科会長代理】 それから、多層ナノチューブといっても非常にサイズ、形態、大きさが違いますね。太いものもあれば細いものもある。多層ナノチューブの場合どんなサンプルを分類して試験されたのでしょうか。

【藤田主任研究員】 4種類について多層CNTについては調べました。先ほどありましたとおり、特性はすべて太さあるいは長さが異なるのですけれども、今回は我々の調製の技術を使いまして、どのようなパラメータが培養細胞の特に炎症に関わるエンドポイントに関わってくるかということで、長さを大体統一した形で調製をして、また濃度も同じような形で培養細胞の試験を行いました。

結論を言いますと、太さ、あるいは凝集体のバンドルというものだけではなかなかパターンが読めないというのが率直なところで、太いから何か細胞が落ちて酸化ストレスがあるとかそういうものではなくて、いろいろなパターンがあって、率直に言うとはよく分からないというのが実情です。

【齋藤分科会長代理】 太さとかあるいは欠陥の密度ですね、多層ナノチューブの、そういうものをいろいろ調べられたけれども、何が一番効くかというのは分からないということですか。

【藤田主任研究員】 実際にはまだちょっとよく分からないところがあります。

【齋藤分科会長代理】 あと、ナノチューブをつくるときに、金属触媒を使いますね。金属触媒の影響はどのように考えていますか。

【藤田主任研究員】 まず、細胞試験についてですが、金属触媒の影響は余り無いのではないかとというのが我々の結論になります。どうしてかと言いますと、同じ CNT の中で金属のあるものと無いものを振り分けて作ることは製造の側から非常に難しいのですが、ほぼ似たようなもので触媒の量が多い場合と少ない場合をやりました。その結果、細胞の試験においては、例えば生存率が非常に下がったとか、酸化ストレスやサイトカインなどが上がったとかということが無かったので、細胞試験に関しましては触媒の影響は余り無いのではないかとというのが結論です。ただし、動物の試験については、これの比較試験というのはなかなか難しいので、そこのところは分からないということで、我々も分からないし、国内外の試験の結果からも、まだまだその結論というのは出されていないのが現状です。

【小野委員】 まず、タイトルの方に安全性というのが全くない中で、サブテーマとして安全性をおやりになったことに何か意図はございますか。

【藤田主任研究員】 先生のご質問というのは、その意味では安全性というのは有害性、いわゆるハザードの話でしょうか。

【小野委員】 そうです。

【藤田主任研究員】 なぜ安全性のテーマと入っていないのに、ハザードというようになっているのかということですが、これについては前プロジェクトのところでは、全体のところで安全性と排出の暴露と有害性がセットになっておりまして、それを比較的継続したという形にもなっております。ただ、今回のところは特に排出暴露の材料が CNT からいわゆる複合材料に、全体のプロジェクトとしてそちらの方に重きを置いたので、むしろそれに関しては排出暴露の方が重要なのではないかとということで、こちらの順番を最初に検討・開発致しました。有害性については継続して、そのような材料も絡みますので、有害性を残して続けたという形になるかと思えます。

【小野委員】 分かりました。それで、分散がやはり重要になるというのは勿論なのですが、作った分散液というのはビトロ (in vitro : 試験管での試験) とビボ (in vivo : マウス等の生体内での試験) と両方で共通して使用できる、気管内投与に使用できるものですね。

【藤田主任研究員】 はい、そうです。気管内投与なので、液中に分散させて、それを直接ラットの気管に投与するという形になります。我々としては動物試験、培養細胞試験にも共通してできると考えています。ここで重要なのは、通常の開発で使われている分散とは違いまして、培養細胞試験、また動物試験、それぞれに毒性をそのものが有しているような、界面活性剤の分散性が使えないので、簡単な BSA (Bovine Serum Albumin : アルブミン ウシ血清由来製品) というような水溶液です。牛の胎児の血清を使います。それは動物試験でも培養細胞試験でも使えたということで、これについては国際的に両方で使え、なおかつ界面活性剤を使っていない分散液の調製というのは余り無いので、我々の開発したものはかなり良いものができたと考えております。

【小野委員】 その辺につきましては特許取得とか、あるいは規格化というか、そういうことは進めていますか。

【藤田主任研究員】 まず、特許については、最初にありました通りに、安全性についてはできるだけオープンにしようという戦略がありましたので、特許はとりませんでした。規格化につきましては、こちらですね、これが ISO の技術書として TS (Technical Specification : 技術仕様) ですが、ナノ物体固有の特性の情報を与え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ということで標準化文章をつくりました。これについては、先ほどの分散方法を主体としたときに、特にそこで何が重要になるのかということを書きました。例えば分散の安定性であるとか、金属のイオン濃度であるとか、培地の成分、これはCNT等に、培地の成分のタンパクとかカルシウムが吸着してしまう現象があるので、このようなところも非常に気を付けなければならない、というような文章を世界で初めてこのISOの技術仕様書にすることができました。これについては我々の分散方法や調製方法で開発して得られた知見を盛り込むことができました。

【小野委員】 あと、ビボ (in vivo) の方は、経産省のプロジェクトでずっとおやりになっている気管内投与があると思うのですが、基本的にはビボの方はそちらのプロジェクトで行い、こちらの方は基本的にはビトロ (in vitro) が中心で、文章の中ではビボで補完するという書き方になっていると思います。一般的にはビボの分をビトロで補完するというような、毒性のイメージとしてはそういうイメージなのですけれども、書き方が通常と逆になっているのは、このプロジェクトではどちらかというとビトロが中心という理解で宜しいですか。

【藤田主任研究員】 はい、そのとおりです。

【小野委員】 最後にもう1点、暴露評価の方なのですが、11のスライドの中で飛散の割合を形状で見ているという図があります。棒グラフです。11ページ、これです。これの右の棒グラフなのですけれども、これは製品を摩耗とかしたときに、左側のAというのは中に入っているCNTが摩耗とかで出てきて、B、Cぐらいになると樹脂に埋もれたものが出てきて、Dは樹脂だけが出てきているという図と理解して宜しいですか。

【藤田主任研究員】 はい。

【小野委員】 では、それはその製品ごとに量で示されたデータがあつて、その割合も示されているということで丁寧にまだ内容を見ていないのですが、そういう評価になっていると理解で宜しいですか。

【藤田主任研究員】 はい。

【近藤分科会長】 有難うございました。ほか如何でしょうか。先生、どうぞ。

【吾郷委員】 吸入暴露試験は長期高コストで今回されなかったということですが、やはり20年後30年後にどうなるかということは多分ナノチューブを扱う方にとっては関心のあるところだと思うのですが、その点に関してはどのような考えでしょうか。

【藤田主任研究員】 吸入暴露試験については説明がありました通り、前NEDOプロジェクトでは、これは非常に短期間ではありますけれども、吸入暴露試験を行いました。実際には紛体を同じ濃度で継続的に暴露噴霧をするという技術は非常に難しいものでありまして、またそれを制御する、またそれを計測する技術というのは非常に難しいものになりますので、現実的にはそれを事業者に貸して、あるいは委託の試験企業でということなのですけれども、現実には委託試験企業でこれを持っている機関というのはございません。実際には日本バイオアッセイ研究センターしか持っておりませんので、それは現実的ではないだろうと思います。そこで気管内投与試験という液中にCNT等を分散させてその後の肺への影響を見るというのが現実的ではないかと考えます。

これにつきましては、先ほどのご質問の一つにありましたとおりに、経済産業省の方でこれを何とかして規格化をしながら現実に対応した動物試験ができるのではないかとということで、現在、数社の事業者と同じサンプルを使って気管内投与を調べ、その影響はどうかという国内のミニラウンドロビン試験を実施しております。

ここについて、やはり何かのCNTの調製試料が必要になりますので、そこに我々が今回

のプロジェクトで開発した調製液とかを提供することによって、きちっと分散したものを各事業者に渡して、その気管内投与試験の結果を比較検討して、最終的にはこれを標準化に持っていこうと、そこの川上の部分について我々は貢献することができました。

【吾郷委員】 分かりました。ということは、一応マニュアルに従ってちゃんとプロテクトすれば、多分 20 年後 30 年後問題がないと考えてよろしい。

【藤田主任研究員】 そうですね。気管内投与試験については、長期のものになりますと吸入暴露試験と同じように 2 年間の観察になりますので、そこで長期の影響評価ができるのではないかというのがこのプロジェクトの先にある部分になりますので、そこで長期の影響評価がなされるというのが現実的な国内外での対応になっております。

【吾郷委員】 分かりました。

【近藤分科会長】 如何でしょうか。

【大野委員】 今回のプロジェクトでは製造加工の現場でどういう排出、暴露が行われるかというところを中心にされたと思うのですが、製品をユーザーに出して、ユーザーのところでやはりナノチューブ、ナノカーボン材料が出てくる、あるいはそれを廃棄するところでも出てくる可能性があると思います。そのようなところでの排出あるいは暴露の可能性の調査、あるいはその廃棄のときの指針などについて、ある程度製造したところが責任を持ってやらないといけないのかなと思うのですけれども。そういった指針あるいは手順といったところは今後ご検討なさる予定なのでしょうか。

【藤田主任研究員】 これは全体に関わる話なのですが、プロジェクトが終わった後ではどうするかという話になると思います。プロジェクトの当初では、こうした形で現場調査とか、あるいは有害性も含めて CNT の現実の事業者は余り出てこなかったのですけれども、プロジェクトの後半になってきますと、世の中に出て行くという事業者が非常に多くなりました。それに対して個別に産総研の中の技術コンサルティングや共同研究や技術調査などのシステムを使いながら、対応しているという状況になります。それは事業者が製造する CNT のナノ炭素材料の製品がかなり多様になってきておりますので、一概に一つのもので括れないということがあります。そこについては事業者への個別の対応とした形で今実施している最中です。

【小倉主任研究員】 暴露の方を担当しました産総研の小倉です。少しだけ補足させて下さい。製造加工の現場がメインでやっていたのですが、このプロジェクトの中で使用時の摩耗ですとか、UV（紫外線）による劣化ですとか、あと廃棄時の破碎、粉碎というところも一部対象にしていました。工場では無いのですけれども、サンプル、部材を作っている企業から試料を提供して頂いて、それを同じような摩耗の模擬試験や粉碎試験を、ここに書かれている真ん中とか右上のところか、それが摩耗試験や粉碎試験になるのですが、そういうことも一応行っております。

【近藤分科会長】 ほかに如何でしょうか。どうぞ。

【小野委員】 廃棄、これは物理的な力を加えてという方なのですけれども、論文的には燃やすとき、廃棄物処理の際に燃やすときに樹脂は燃えるけれども CNT が実は残っていて、CNT の排出が起こる可能性があるという報告があったり、あとは生産現場ですと大量に外に、もとの CNT が出てきて、それが何らかの拍子で排水にいくのではないかと、排水中の CNT はどうすべきか、という話があるのですが、今後のプロジェクトというか将来的にさらに量産化されたときにはその辺も検討なさるといふ理解で宜しいでしょうか。

【藤田主任研究員】 個別のところ、まずは技術相談みたいな形で、実際にどのような事例

があるのか、調査しながら今後進めていきたいと思っております。

【近藤分科会長】 私から1点だけ。これまでに報告書とか手引書というのがいろいろと配布されているということですが、それを受けられた方から何かフィードバックというのはありますか、質問等含めて。

【藤田主任研究員】 最後のところに示しましたような暴露評価または有害性で今技術コンサルティングや共同研究進めております。報告書や手順手引を非常によく読んで頂いている企業からの問い合わせが多く、ものを残してそれを無償で公開したことの貢献というのは非常に大きかったのではないかと我々は考えております。

【近藤分科会長】 有難うございました。それでは、ほかにも質問あろうかと思いますが、ちょうど時間がまいりましたので、これで終わりたいと思います。

(非公開セッション)

#### 6. プロジェクトの詳細説明

省略

#### 7. 全体を通しての質疑

省略

(公開セッション)

#### 8. まとめ・講評

【近藤分科会長】 それでは、議題8のまとめ・講評としたいと思います。それでは、まず、小柳委員の方から順次講評をお願いしたいと思います。

【小柳委員】 かなりの確率で最初設定した目標がクリアされていて、本当に素晴らしいと思います。今は事業化で、CNTを添加することでコスト増になり、費用対効果が余りうまくいっていないという状況のものもあるかもしれないのですが、これからブラッシュアップされ、どんどん良くなっていくでしょうから、値段も安くなって行って本当にテクノロジーの発達に繋がるのではないかなというように感じます。特に私はグラフェンの開発のところがすごく印象的でして、ハイスループットと、あと液相、剥離プロセス、その辺が本当に感動しました。

また、CNTの糸ですね、2ギガパスカルの強度に達しているというのにはすごく驚いて、炭素繊維が一番強いのは10ギガパスカルとかありますけれども、このペースだったらいざれ追いついて抜かすのではないかなと思って、宇宙エレベータのケーブルですか、そういうのにも繋がっていくとうれしいですね。

それと、事業化とかそういうフェーズなので余り関係ないのかもしれませんが、さっきMI (Materials Integration) の話もちよっと出ましたけれども、もう少し計算機の支援があっても良いのではないかなと私は感じました。

あと、これは申し上げる必要は無いのかもしれませんが、この報告書がこんなに立派で、これを作っている間にもう少し進められるかもしれない、余りこういうのをたくさん要求しない方が良いのではないかなと個人的に思いました。

【小野委員】 目標設定に対して着実に進んでいるということに感銘を受けましたし、あと実用化に対してやはり時間がかかるというのはその通りで、20年近く前からナノマテリアルの話



が出てきて、なかなか良い用途が無いねという話をずっとしていたのですけれども、やっぱりいろいろな技術とか考え方がまとまってきて前に進み始めているという実感があります。進み始めると異常なスピードで進んでいくということもあると思いますし、横から参入してくる各国もあると思いますので、その辺で日本は品質にこだわりすぎると言われることもあります。その低品質・低価格と高品質低価格でいけるかとか、進めば進むほど次の問題が出てくるという、問題というか課題が出てくるということはあると思います。そちらの方は専門家の方にお任せするとして、先ほど CNT の有害性のお話が出まして、中西準子先生の  $30\mu\text{g}/\text{m}^3$  という濃度で環境中の CNT をコントロールしましょうとありましたが、それは環境ではなく、許容濃度ですから個人暴露を管理しましょうというお話がありました。あの数値も一応 15 年で見直しということですので、あと 10 年ぐらいはあるかと思いますが、それまでにまた CNT 自体が変わっていくということもあると思います。ただ、目安としてはあの値は良い数字かなと思っております。アメリカの NIOSH (米国立労働安全衛生研究所) のように  $1\mu\text{g}/\text{m}^3$  という数字 (EPA(米国環境保護庁)としてはその REL(推奨暴露限界値)で暴露が不合理なリスクを与えないと決定する事はできないので採用しないとしている。) になりますと、多分工場の方もそれは無理です、絶対実用化できませんという数字だと思います。少なくともその 30 は維持しできるように管理して頂くということが重要なと思います。

あと、問題は、ナノではなくてミクロンサイズですね、やはり  $5\mu$  から下の粉塵はすべて毒ですというふうに私どもは申し上げます。ですから、ナノが出るかどうかということだけではなくて、いろいろな粉塵、CNT だけではなくて例えば絶縁とかいろいろなところで結晶性シリカさらに毒性が高いですけれども、そういうものを使っているケースもあるかもしれません。太陽電池の方でそういうお話を聞いたのですけれども、トータルでやはり安全ということのをこれからも考えて。何かあったらそれでポシャるということがあると思いますので、そういうことには十分気をつけて、さらに進んで頂きたいと思います。

あと、ナノテク展のときとかに NEDO のこのグループのいろいろな企業の方とお話をしていくと、やはり測っていただいた数字が自分たちの健康とどう繋がるのか、企業の中でのリスクコミュニケーション、そうしたことも重要で、気持ち良く働いて頂くためには、そういうことも必要かなと思いました。そのツールを誰が作っていくのか、私どもであるべきなのかもしれませんが、そういう面でも実用化、事業化のときには十分ご注意頂きたいというように考えました。

**【大野委員】** 今回のプロジェクトはこれまでにナノカーボンで 20 年弱投資をしてこられた中で最終的な集大成の形として実用化を目指すというところのプロジェクトであり、その結果として得られています実用化に至った部材が幾つか事例として出されていて、全体としては非常に成功に終わっているのではないかなと思います。特に、産総研でこれまでに実現されたスーパーグロースのナノチューブのちょうどまいところをちゃんと実用化に結びつけていくというプロジェクトの立てつけで非常に成功しているのではないかなと思います。また、グラフェンにつきましてもやはり実用化というところを一番重要に思われていて、ロール to ロールの高速で作るという基本的な技術ですけれども、実用化としては非常に重要な技術を開発しました。性能と高速製造を同時に実現されていて、素晴らしい成果がやはり出ているのではないかなと思います。

ただ、今回実用化に至った事例というのはナノカーボンの可能性のごく一部のところか

などと思います。特にエレクトロニクスの部分はようやく半導体のナノチューブが高純度に分離できているというところですので、これからこのエレクトロニクスの部分、どうやってナノカーボンを実用化に結びつけるか、今後そういったところも是非継続してご検討されると良いのかなと思います。

**【井上委員】** まず、委託事業の方についてなのですが、全体的に非常に研究開発成果が優れていると思いました。特に CNT・PEEK (Poly Ether Ether Ketone) 材の複合材料や、分散状態の評価手法、またグラフェンのロール to ロールの合成など、世界的に見ても技術レベルは非常に高いということに感銘を受けました。

また、排出、暴露評価技術の評価につきましても、非常に重要かつ効果的な情報が提供されていると感じました。ただし、委託事業を受けられた今回の TASC (Technology Research Association for Single Wall Carbon Nanotubes : 単層 CNT 融合新材料研究開発機構) の皆さんは、このナノカーボン分野の日本のみならず世界的なリーディングリサーチャーという位置付けだと私は思うのですが、今回は主に TASC の取組の中では単層カーボンナノチューブの情報が非常に多かったように思いました。一方で、世界的なユーザーとしては多層カーボンナノチューブの方もそれなりにあると思いますし、海外のカーボンナノチューブの製造とか流通とかではマルチとかいろいろなタイプのカーボンナノチューブがありますので、国内の CNT のみならず、いろいろなタイプのカーボンナノチューブを使われる企業というのは日本国内にまだ多くあります。そういった企業に今回のような情報がシングルウォールのみならずいろいろなタイプの、つまり製造者が替わればカーボンナノチューブというのは全く別の化学物質になりますので、情報が与えられると良いなと思いました。すなわち、今回は主に特定の製品に関するこのタイプこのタイプといったような情報がありましたが、今後は例えばユニバーサルな情報と申しますか、カーボンナノチューブの製造者によらずこういうタイプ、こういうものがこういうふうな状況になるというような、評価法や、安全性ですとか分散性など、そういった開発指針が得られると良いなと感じました。

一方、助成事業の方なのですが、参加企業の多くが CNT を使ってもコストパフォーマンスの折り合いがつくものを大分見つけ出されているように感じました。そういうところはすばらしいと思いました。それというのは、これまでのカーボンナノチューブそのものの製造に関して、コストダウンに関する長い取組が功を奏していることを感じましたので、今後より大きな期待ができると思っております。

**【吾郷委員】** ナノカーボンの実用化を目指しながら、安全性、分析、それから合成加工、応用開発まで広い範囲で研究をなされていて、とてもよいマネジメントがなされていたと考えます。特に実用化がどんどん見えてきていて、とてもすばらしいと思います。それから、テーマに関しましては、先ほどお話ありましたように、カーボンナノチューブかなり占めていて、もうちょっとグラフェンも、タイミングもあるかもしれないですが、入ったほうが良かったのかなという気もしました。

それから、材料開発はご存じのように長期間にわたる研究開発が必要なので、19年にもわたる長期的な支援はすばらしいとも思いました。ぜひ今後も NEDO からサポートを継続して、さらに研究開発を続けてもらったらと思います。

あと1点だけ、希望を言わせていただきますと。大学への運営費交付金というのが減ってきてまして、サイエンスにおける日本のプレゼンスはどんどん低下しています。ですので、今日も質問させてもらったのですが、すばらしい成果があるので、できれば論文も是非出してもらって、日本のステータスというのですか、が見えるようにして頂けたらと思います。も

もちろん企業と共同研究されていますので容易ではないということは分かりますけれども、そちらも評価してもらいたいと思います。

**【齋藤分科会長代理】** カーボンナノチューブのような比較的新しい材料ですが、でもこれが世に広く認知されてもう 25 年以上たっています。こういう新材料は性能に優れていますが、実際にものにするというのは非常に難しいということは私も良く知っておりまして、既存の競合技術といかに戦っていくかということがあります。このプロジェクトも以前からのプロジェクトから数えますともう随分たっているわけで、着実に基礎から実用のレベルまでいっているという印象を受けました。

今日の報告を頂いたいろいろな個々のテーマについても、概ね目標を達成されていると感じました。ナノチューブとかグラフェンを中心にした工業製品、これを応用した製品を実用・事業化していくためには国内だけではなくて、国際的にも競争していかなくてはならないわけですが、その場合多分国際標準というのが重要になってくると思います。特に今回のプロジェクトでナノリスクについても考慮されて進められているので、とりあえずはスーパーグロース法 (Super Growth method) のものでも DIPS 法 (Direct injection pyrolytic synthesis) のものでも良いのですが、こういうものはこういう性能、安全性があるということをしっかり示されれば、それがスタンダードになっていくと思いますので、是非これからも応用を目指した研究をしていって頂きたいと思います。

**【近藤分科会長】** まず、本日の評価委員会の開催に向けましてご準備いただきました湯村 PL はじめ関係者の皆様のご尽力にまずお礼申し上げたいと思います。そのおかげで非常に素晴らしい内容を分かりやすくご説明いただいたと思います。私を含め全委員もその内容に基づいて適切な質疑応答をさせて頂けたと思っております。

また、この事業に参画頂きました企業におかれまして、このタイトルにあります実用化・事業化に向けた課題も非常にクリアにされた上での取組であったというように私ども理解しております。したがって、この事業の大きな目的であります新しい産業を創出するという観点からは、それに本当に直結するような事業成果を今日ご紹介頂けたと思っております。これは産総研をはじめ、皆様のもともとの基礎研究の成果がこの実用化に直結していることを示しているものだと思っております。それは非常にうれしく思っております。

他方、きょう幾つかのアイテム、アプリケーションをご紹介頂いたわけでございまして、恐らく世界的にも優れたトップデータのご紹介だったと思います。言い換えますと、そこに答えがあるということを示されていますので、やはり後発部隊はそこを目指してくるわけですので、要はフロンティアとしてのアドバンテージを生かして、できるだけ早く実用化・事業化に結びつけて頂きたいと強く願っております。

それでは、推進部長並びに湯村 PL から一言ございましたらお願いしたいと思います。

**【吉木部長】** きょうは 1 日有難うございました。いろいろ我々のプロジェクトもこのプロジェクトに限らず、CNT 関連で 19 年間投資して参りましたので、このところ事業化というのがポツポツ出てきております。我々としても記者会見なり、そういうリリースなりさせて頂いて、この成功例をどんどん広げていくことをやっていきたいと思っておりますので、今後ともフォローをしていきます。皆様にもいろいろご意見頂くこともあろうかと思っておりますので、今後ともどうぞ宜しくお願い致します。

**【湯村 PL】** 本日は長時間にわたりご審査いただき、有難うございました。ナノチューブのプロジェクトは 1998 年から 19 年間経産省、NEDO のプロジェクトとして続いてまいりました。

昨年度で終わりました、公的な支援でのプロジェクトはナノカーボンという形ではありませんが、民間資金を導入した新たな形態の実用化、これこそが本当の実用化だと考えており、これが今日ご紹介しました中にありますようにいろいろな動きがあります。ベンチャーもそうですし、CNT アライアンス、そして冠研究所、産総研の中でそういう民間資金を導入しながら新たなそういった動きがありますし、個々の参加頂いた企業の中で自社事業としての実用化も進んでおります。そして、助成事業の中でも幾つかの有望なものが出ております。公的なプロジェクトとしては昨年度で終わりましたが、実用化に向かっては、これから様々な展開が始まっていくと思います。ここ数年のうちにそれらの成果が皆さんにも見ていただけるものだと思っております。ぜひご期待ください。本日は有難うございました。

**【近藤分科会長】** どうも有難うございました。それでは、以上をもちまして議題8を終了します。

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 5-1 プロジェクトの概要説明資料（公開）
- 資料 5-2 プロジェクトの詳細説明資料（公開）
- 資料 6 プロジェクトの詳細説明資料（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

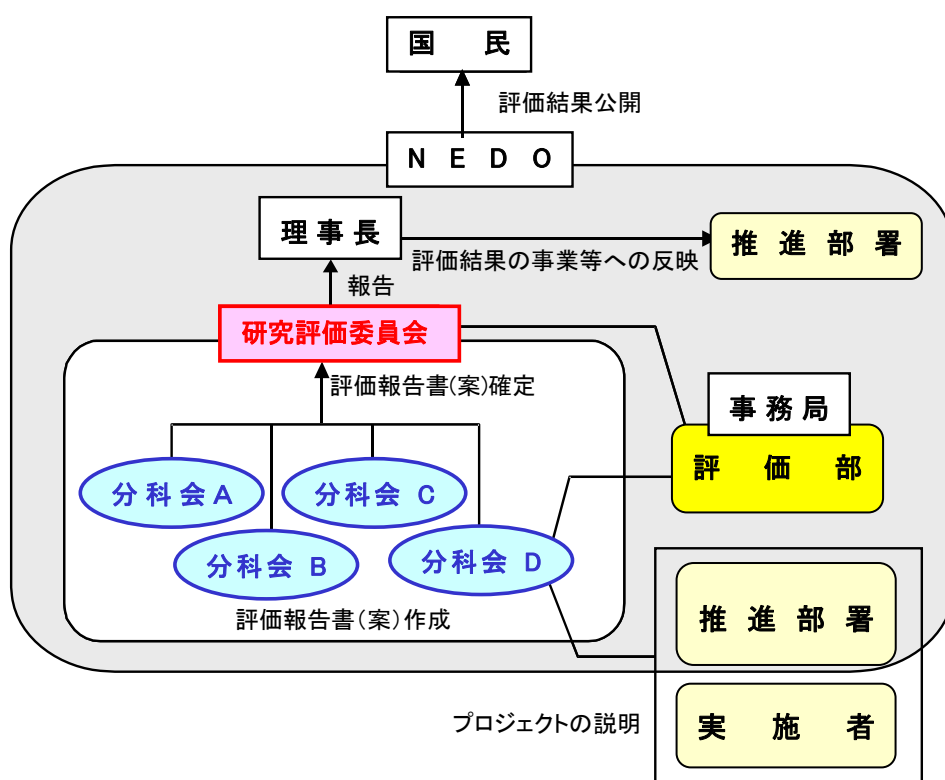
以上

## 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)における研究評価では、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。分科会委員は、以下のような観点から選定する。

- 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①-4～11、②-1-2、②-2、②-3-4～5）」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及び実施者側等との議論を行った。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組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  
①-4～11、②-1-2、②-2、②-3-4～5）」  
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) 事業の目的の妥当性

- ・ 内外の技術動向、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、国際貢献可能性等の観点から、事業の目的は妥当か。
- ・ 上位の施策・制度の目標達成のために寄与しているか。

(2) NEDOの事業としての妥当性

- ・ 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た事業か。
- ・ 当該事業を実施することによりもたらされると期待される効果は、投じた研究開発費との比較において十分であるか。

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、適切な目標であったか。

(2) 研究開発計画の妥当性

- ・ 開発スケジュール（実績）及び研究開発費（研究開発項目の配分を含む）は妥当であったか。
- ・ 目標達成に必要な要素技術の開発は網羅されていたか。

(3) 研究開発の実施体制の妥当性

- ・ 実施者は技術力及び事業化能力を発揮したか。
- ・ 指揮命令系統及び責任体制は、有効に機能したか。

(4) 研究開発の進捗管理の妥当性

- ・ 研究開発の進捗状況を常に把握し、遅れが生じた場合に適切に対応したか。
- ・ 社会・経済の情勢変化、政策・技術の動向等を常に把握し、それらの影響を検討し、必要に応じて適切に対応したか。

(5) 知的財産等に関する戦略の妥当性

- ・ 知的財産に関する戦略は、明確かつ妥当か。
- ・ 知的財産に関する取扱（実施者間の情報管理、秘密保持及び出願・活用ルールを含む）を整備し、かつ適切に運用したか。

### 3. 研究開発成果について

#### (1) 研究開発目標の達成度及び研究開発成果の意義

- ・ 成果は、最終目標を達成したか。
- ・ 最終目標未達成の場合、達成できなかった原因を明らかにして、最終目標達成までの課題及び課題解決の方針を明確にしている等、研究開発成果として肯定的に評価できるか。
- ・ 投入された研究開発費に見合った成果を得たか。
- ・ 成果は、競合技術と比較して優位性があるか。
- ・ 世界初、世界最高水準、新たな技術領域の開拓、汎用性等の顕著な成果がある場合、積極的に評価する。
- ・ 設定された目標以外の技術成果がある場合、積極的に評価する。
- ・ 成果が将来における市場の大幅な拡大又は市場の創造につながると期待できる場合、積極的に評価する。

#### (2) 成果の普及

- ・ 論文等の対外的な発表を、実用化・事業化の戦略に沿って適切に行ったか。
- ・ 成果の活用・実用化の担い手・ユーザーに向けて、成果を普及させる取組を実用化・事業化の戦略に沿って適切に行ったか。
- ・ 一般に向けて、情報を発信したか。

#### (3) 知的財産権等の確保に向けた取組

- ・ 知的財産権の出願・審査請求・登録等を、実用化・事業化の戦略に沿って国内外で適切に行ったか。

### 4. 成果の実用化・事業化に向けた取組及び見通しについて

#### 「実用化・事業化」の考え方

「実用化」は、当該研究開発によるナノ炭素材料の製造技術においては適用開始されることであり、またナノ炭素材料を活用した各種製品の開発に於いては試作品が顧客へ提供開始されることである。さらに「事業化」は、当該研究開発による製造技術の適用や製品の販売により、企業活動(売り上げ等)に貢献することをいう。

#### (1) 成果の実用化・事業化に向けた戦略

- ・ 成果の実用化・事業化の戦略は、明確かつ妥当か。
- ・ 想定する市場の規模・成長性等から、経済効果等を期待できるか。

#### (2) 成果の実用化・事業化に向けた具体的取組

- ・ 実用化・事業化に取り組む者が明確か。
- ・ 実用化・事業化の計画及びマイルストーンは明確か。

(3) 成果の実用化・事業化の見通し

- ・ 産業技術としての適用可能性は明確か。
- ・ 実用化・事業化に向けての課題とその解決方針は明確か。
- ・ 想定する製品・サービス等は、市場ニーズ・ユーザーニーズに合致しているか。
- ・ 競合する製品・サービス等と比較して性能面・コスト面等で優位を確保する見通しはあるか。
- ・ 量産化技術を確立する見通しはあるか。
- ・ 顕著な波及効果（技術的・経済的・社会的効果、人材育成等）を期待できる場合、積極的に評価する。

## 「プロジェクト」の事後評価に係る標準的評価項目・基準

※「プロジェクト」の特徴に応じて、評価基準を見直すことができる。

「実用化・事業化」の定義を「プロジェクト」毎に定める。以下に例示する。

### 「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)に貢献することをいう。

なお、「プロジェクト」が基礎的・基盤的研究開発に該当する場合は、以下のとおりとする。

- ・「実用化・事業化」を「実用化」に変更する。
- ・「4. 成果の実用化に向けた取組及び見通しについて」は該当するものを選択する。
- ・「実用化」の定義を「プロジェクト」毎に定める。以下に例示する。

### 「実用化」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)が開始されることをいう。

## 1. 事業の位置付け・必要性について

### (1) 事業の目的の妥当性

- ・内外の技術動向、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、国際貢献可能性等の観点から、事業の目的は妥当か。
- ・上位の施策・制度の目標達成のために寄与しているか。

### (2) NEDO の事業としての妥当性

- ・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た事業か。
- ・当該事業を実施することによりもたらされると期待される効果は、投じた研究開発費との比較において十分であるか。

## 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、適切な目標であったか。

### (2) 研究開発計画の妥当性

- ・開発スケジュール(実績)及び研究開発費(研究開発項目の配分を含む)は妥当であったか。
- ・目標達成に必要な要素技術の開発は網羅されていたか。

### (3) 研究開発の実施体制の妥当性

- ・実施者は技術力及び事業化能力を発揮したか。

- ・指揮命令系統及び責任体制は、有効に機能したか。
- ・目標達成及び効率的実施のために実施者間の連携が必要な場合、実施者間の連携は有効に機能したか。【該当しない場合、この条項を削除】
- ・目標達成及び効率的実施のために実施者間の競争が必要な場合、競争の仕組みは有効に機能したか。【該当しない場合、この条項を削除】
- ・大学または公的研究機関が企業の開発を支援する体制となっている場合、その体制は企業の取組に貢献したか。【該当しない場合、この条項を削除】

#### (4) 研究開発の進捗管理の妥当性

- ・研究開発の進捗状況を常に把握し、遅れが生じた場合に適切に対応したか。
- ・社会・経済の情勢変化、政策・技術の動向等を常に把握し、それらの影響を検討し、必要に応じて適切に対応したか。

#### (5) 知的財産等に関する戦略の妥当性

- ・知的財産に関する戦略は、明確かつ妥当か。
- ・知的財産に関する取扱(実施者間の情報管理、秘密保持及び出願・活用ルールを含む)を整備し、かつ適切に運用したか。
- ・国際標準化に関する事項を計画している場合、その戦略及び計画は妥当か。【該当しない場合、この条項を削除】

### 3. 研究開発成果について

#### (1) 研究開発目標の達成度及び研究開発成果の意義

- ・成果は、最終目標を達成したか。
- ・最終目標未達成の場合、達成できなかった原因を明らかにして、最終目標達成までの課題及び課題解決の方針を明確にしている等、研究開発成果として肯定的に評価できるか。
- ・投入された研究開発費に見合った成果を得たか。
- ・成果は、競合技術と比較して優位性があるか。
- ・世界初、世界最高水準、新たな技術領域の開拓、汎用性等の顕著な成果がある場合、積極的に評価する。
- ・設定された目標以外の技術成果がある場合、積極的に評価する。
- ・成果が将来における市場の大幅な拡大又は市場の創造につながると期待できる場合、積極的に評価する。

#### (2) 成果の普及

- ・論文等の対外的な発表を、実用化・事業化の戦略に沿って適切に行ったか。
- ・成果の活用・実用化の担い手・ユーザーに向けて、成果を普及させる取組を実用化・事業化の戦略に沿って適切に行ったか。
- ・一般に向けて、情報を発信したか。

#### (3) 知的財産権等の確保に向けた取組

- ・知的財産権の出願・審査請求・登録等を、実用化・事業化の戦略に沿って国内外に適切に行ったか。
- ・国際標準化に関する事項を計画している場合、国際標準化に向けた見通しはあるか。【該当しない場合、



この条項を削除】

4. 成果の実用化・事業化に向けた取組及び見通しについて【基礎的・基盤的研究開発の場合を除く】

(1) 成果の実用化・事業化に向けた戦略

- ・成果の実用化・事業化の戦略は、明確かつ妥当か。
- ・想定する市場の規模・成長性等から、経済効果等を期待できるか。

(2) 成果の実用化・事業化に向けた具体的取組

- ・実用化・事業化に取り組む者が明確か。
- ・実用化・事業化の計画及びマイルストーンは明確か。

(3) 成果の実用化・事業化の見通し

- ・産業技術として適用可能性は明確か。
- ・実用化・事業化に向けての課題とその解決方針は明確か。
- ・想定する製品・サービス等は、市場ニーズ・ユーザーニーズに合致しているか。
- ・競合する製品・サービス等と比較して性能面・コスト面等で優位を確保する見通しはあるか。
- ・量産化技術を確立する見通しはあるか。
- ・顕著な波及効果(技術的・経済的・社会的効果、人材育成等)を期待できる場合、積極的に評価する。

4. 成果の実用化に向けた取組及び見通しについて【基礎的・基盤的研究開発の場合】

(1) 成果の実用化に向けた戦略

- ・成果の実用化の戦略は、明確かつ妥当か。

(2) 成果の実用化に向けた具体的取組

- ・実用化に向けて、引き続き、誰がどのように研究開発に取り組むのか明確にしているか。
- ・想定する製品・サービス等に基づき、課題及びマイルストーンを明確にしているか。

(3) 成果の実用化の見通し

- ・想定する製品・サービス等に基づき、市場・技術動向等を把握しているか。
- ・顕著な波及効果(技術的・経済的・社会的効果、人材育成等)を期待できる場合、積極的に評価する。

【基礎的・基盤的研究開発の場合のうち、知的基盤・標準整備等を目標としている場合】

(1) 成果の実用化に向けた戦略

- ・整備した知的基盤・標準の維持管理・活用推進等の計画は、明確かつ妥当か。

(2) 成果の実用化に向けた具体的取組

- ・知的基盤・標準を供給・維持するための体制を整備しているか、又は、整備の見通しはあるか。
- ・実用化に向けて、引き続き研究開発が必要な場合、誰がどのように取り組むのか明確にしているか。

【該当しない場合、この条項を削除】

(3) 成果の実用化の見通し

- ・整備した知的基盤について、利用されているか。
- ・顕著な波及効果(技術的・経済的・社会的効果、人材育成等)を期待できる場合、積極的に評価する。

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 保坂 尚子  
担当 原 浩昭

\* 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](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  
ミューザ川崎セントラルタワー20F  
TEL 044-520-5161 FAX 044-520-5162