

「低炭素社会を実現する革新的カーボンナノチューブ 複合材料開発プロジェクト」

事業原簿【公開】

担当部	独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 電子・材料・ナノテクノロジー部
-----	--

— 目 次 —

・概要	0-1
・「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	0-7
・ナノテクノロジー分野の技術ロードマップ カーボンナノチューブ(CNT) (ナノマテリアル)	0-26
・事前評価書	0-28
・「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	0-30
・プロジェクト用語集	0-31
I. 事業の位置付け・必要性について	1-1
1. NEDOの関与の必要性・制度への適合性	1-1
1.1 NEDOが関与することの意義	1-1
1.2 実施の効果(費用対効果)	1-2
2. 事業の背景・目的・位置づけ	1-2
2.1 事業の背景	1-2
2.2 事業の位置づけ	1-3
II. 研究開発マネジメントについて	2-1
1. 事業の目標	2-1
2. 事業の計画内容	2-1
2.1 研究開発の内容	2-1
2.2 研究開発の実施体制	2-31
2.3 研究の運営管理	2-34
3. 情勢変化への対応	2-37
4. 評価に関する事項	2-37
III. 研究開発成果について	3-1
1. 事業全体の成果	3-1
1.1 プロジェクトの概要	3-1
1.2 研究開発の目標	3-1
1.3 研究開発内容	3-1
1.4 各研究開発項目の課題内容	3-2
1.5 各研究開発項目の成果要約	3-3
1.6 プロジェクト成果の位置づけ	3-4
2. 研究開発項目ごとの成果	3-5
2.1 研究開発項目①単層CNTの形状、物性等の制御・分離・評価技術の開発	3-5
2.1.①-(a)-1 実用化にむけてのeDIPS法単層CNT合成基盤技術	3-5
2.1.①-(a)-2 スーパーグローブ法による単層CNT形状制御合成基盤技術	3-17
2.1.①-(a)-3 炭酸ガスレーザー蒸着法を用いたCNT形状制御基盤技術開発	3-27
2.1.①-(b) 単層CNT集合体の成形加工・配列化技術	3-29
2.1.①-(c) 金属型及び半導体型の単層CNTを効率的に分離する技術	3-31

2.1.①-(d)-1	1本の単層CNTの精密計測評価技術	3-38
2.1.①-(d)-2	単層CNTフォレストの特性と単層CNTの形状の関係評価技術	3-40
2.2	研究開発項目②単層CNTを既存材料中に均一に分散する技術の開発	3-48
2.2.②-(a)	溶媒中に分散する技術の開発	3-48
2.2.②-(b)	単層CNT「網目」構造制御技術の開発	3-50
2.2.②-(c)	板状単層CNT複合材料の開発	3-59
2.2.②-(d)	ポリマーに分散する技術の開発	3-63
2.2.②-(e)	金属中に分散する技術の開発	3-68
2.3	研究開発項目③ナノ材料簡易自主安全管理技術の確立	3-75
2.3.③-(a)	自主安全管理のためのCNT等ナノ材料の安価かつ簡便な評価手法の確立	3-75
2.3.③-(a)-1	簡易で迅速な有害性評価手法の開発	3-75
2.3.③-(a)-2	安価で簡便な暴露評価手法の開発	3-83
2.3.③-(b)	CNT等ナノ材料の安価かつ簡便な自主安全管理手法の確立とケーススタディの実施	3-92
2.3.③-(c)	開発成果の活用	3-96
IV.	実用化、事業化の見通しについて	4-1
1.	研究開発項目①単層CNTの形状、物性等の制御・分離・評価技術の開発	4-1
2.	研究開発項目②単層CNTを既存材料中に均一に分散する技術の開発	4-6
3.	研究開発項目③ナノ材料簡易自主安全管理技術の確立	4-8
V.	成果資料	5-1
1.	誌上／学会発表	5-1
2.	特許出願	5-14
3.	受賞	5-14
4.	プレス発表状況	5-14
5.	その他の成果普及について	5-15

概要

最終更新日 平成 24 年 7 月 5 日

プログラム (又は施策) 名	ナノテク・部材イノベーションプログラム		
プロジェクト名	低炭素社会を実現する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	プロジェクト番号	P10024
担当推進部 /担当者	電子・材料・ナノテクノロジー部 担当者氏名 榎田 毅彦 (平成 24 年 7 月現在) 電子・材料・ナノテクノロジー部 担当者氏名 鍵谷 圭 (平成 22 年 10 月～平成 23 年 3 月)		
0. 事業の概要	<p>単層カーボンナノチューブ (以下 CNT という) は、超軽量・高強度で、熱の伝導性が極めて高く、導体、半導体、絶縁体となる等、多くの優れた特性を持つ。様々な分野の既存の素材と融合・組み合わせることにより、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。本プロジェクトでは、単層 CNT の大量・大面積合成技術の開発、融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、新材料普及の上で必要なナノ材料の簡易自主安全管理等に関する技術の開発を併せて行う。これらの融合基盤技術の成果と、研究開発動向等を踏まえて、新材料の実用化に向けた応用開発を行う。</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ている。「2020 年 CO₂ の 25%削減の達成に向けたグリーンイノベーションへの取り組み強化」の政府方針に従い、低炭素化社会を実現するという世界に通ずる社会的要請に応え、CNT と既存材料との複合研究を通じ、広く適応可能な超軽量・高強度・高機能材料等の研究開発を促進し、新産業立ち上げの実現を図る。</p>		
II. 研究開発マネジメントについて			
事業の目標	<p>◎基盤研究開発における目標(委託)</p> <p>平成 23 年度中に、研究開発目標の一部の特性あるいは機能を有する物質あるいは材料について、試用に供し得る段階まで作製し、企業、大学等の外部機関に対して試料を提供可能とするものとする。また平成 26 年度末までに単層 CNT と既存材料とを複合化し、新規な材料を開発する上で必要な基盤技術 (単層 CNT の形状、物性等の制御・分離・評価技術、単層 CNT を既存材料中に均一に分散する技術) を確立する。さらに、CNT の産業応用を進めるため、ナノ材料簡易自主安全管理技術を確立する。なお、プロジェクト終了時までに達成すべき最終目標の詳細は、下記研究開発項目①～③に示す。</p> <p>○研究開発項目①: 単層 CNT の形状、物性等の制御・分離・評価技術の開発</p> <ul style="list-style-type: none"> ・直径: 単層 CNT において制御可能範囲 0.8～3.0nm (制御分解能 0.1nm) の直径制御性。 ・長さ: 1μm 以下、1～10μm、及び 10μm 以上 5mm 以下の長さ制御。 ・表面積: 2000m²/g 以上の比表面積。 ・結晶性: ラマンスペクトルの G-band と D-band の強度比 G/D (グラファイト性の物質の結晶性を示す指標) が 300 以上。 ・純度: 金属触媒含有率 200ppm 以下。 ・配向性: 配向係数 (無配向で 0、完全配向で 1) を、0 から 0.8 (分解能 0.1) で制御。 ・集積状態: 制御密度範囲が 0.005g/cm³ から 0.1g/cm³ (精度 0.01g/cm³) の集積状態。 ・サイズが 200nm×200nm 以上 (または 8 インチウエハー相当) の板状単層 CNT。 ・位置精度 1μm 以下、厚み精度 50nm 以下の成形加工された板状単層 CNT 配列化技術。 ・位置精度 1μm 以下、厚み精度 100nm 以下の成形加工された板状単層 CNT 配列化技術。 ・金属型及び半導体型の単層 CNT を、それぞれ分離純度 95%以上、収率 80%以上で、10g/日以上以上の処理能力で分離できる技術。 ・直径及びカイラル指数評価技術に加え、長さ分布を広範囲 (100nm～10μm) にわたって、迅速に評価する手法、更には、単層 CNT 中に含まれる吸着分子、原子空孔、転位及び不純物を検出する単層 CNT の構造評価技術。 ・単層 CNT 集合体の熱・電気・機械的特性・分散性と単層 CNT 集合体を構成する単層 CNT の形状 (直径・長さ・比表面積・結晶性 (構造欠陥量)・純度・配向性・集積状態) との関係の解明。 <p>○研究開発項目②: 単層 CNT を既存材料中に均一に分散する技術の開発</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ラマン分光法で評価した単層 CNT の結晶性 (G-band と D-band の強度比 G/D) が分散前の状態よりも劣化しない条件で、水や有機溶媒中に単層 CNT を単分散させる技術。 		

事業の目標(つづき)

- ・ 収率 90%以上で、20%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。
- ・ $10^{-5} \Omega \text{cm}$ 台の体積(電気)抵抗率を有する、板状単層CNT・金属複合材料。
- ・ 直径 $0.02 \mu\text{m}$ 以下の微粒子が担持された板状単層CNT・微粒子複合材料。
- ・ 樹脂の5倍の力学強度を有する板状単層CNT・樹脂複合材料。
- ・ 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。
- ・ 導電性ゴムにおいて導電性 100 S/cm 。
- ・ 熱伝導率 1000 W/mK 以上(アルミニウムの約5倍、銅の約3倍となる)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。
- ・ 高分子系材料に対して濃度1~5%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。

○研究開発項目③: ナノ材料簡易自主安全管理技術の確立

- ・ 動物実験に依存しないCNT等ナノ材料の有害性評価手法(簡易手法)を開発。
- ・ 安価かつ簡便な自主安全性評価のために最低限必要な試験項目や試験系設定、手法確立。
- ・ CNT等ナノ材料の実環境(製造から廃棄まで)におけるばく露を迅速かつ簡便に評価するための手法確立。
- ・ CNT等ナノ材料の安価かつ簡便な自主安全性評価手法確立。
- ・ CNT等ナノ材料生産事業者の自主安全管理手法(一般手法)確立。
- ・ 具体的なナノ材料に適用した安全性管理に関する事例(ケーススタディ)報告書作成。
- ・ 国際的な機関(OECD、ISO等)の動向の把握と、研究開発成果のインプット。

◎応用研究開発における目標(助成)

単層CNTを用いた複合材料を市場に提供し、その評価を受ける。なお、プロジェクト終了時までに達成すべき最終目標の詳細は、下記研究開発項目④~⑥に示す。

○研究開発項目④: 高熱伝導率単層CNT複合金属材料の応用研究開発

- ・ 金属と単層CNTの複合化により得られる高熱伝導率複合金属材料を用い、放熱部材に応用するための技術開発を実施する。

○研究開発項目⑤: 導電性高分子複合材料の開発

- ・ 高分子材料とCNTを複合化し、本来の物性を保持しつつ、新機能を有する材料及びそれを用いたアプリケーションを開発する。

○研究開発項目⑥: 単層CNT透明導電膜の開発

- ・ IT0を代替できる透明導電膜を、単層CNTを用いて開発する。またこの部材を用いたアプリケーションに適応した仕様の透明導電膜での事業化の見通しを得る。

◎基盤研究開発における目標(委託)

CNTと同様のナノ材料である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を実施する。プロジェクト終了時までに達成すべき最終目標を研究開発項目⑦に示す。

○研究開発項目⑦: グラフェン基盤研究開発

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

事業の計画内容

主な実施事項	H22fy	H23fy	H24fy	H25fy	H26fy
① 単層CNTの形状・物性等の制御・分離・評価技術の開発					→
② 単層CNTを既存材料中に均一に分散する技術の開発					→

	③ ナノ材料簡易自主安産管理技術の確立							
	④ 高熱伝導率単層CNT複合金属材料の応用研究開発							
	⑤ 導電性高分子複合材料の開発							
	⑥ 単層CNT透明導電膜の開発							
	⑦ グラフェン基盤研究開発							
開発予算 (会計・勘定別に事業費の実績額を記載) (単位:百万円) 契約種類: ○をつける (委託(○)) (助成(○)) (共同研究(負担率()))	会計・勘定	H22fy	H23fy	H24fy	H25fy	H26fy	総額	
	一般会計 (本予算/補正)	1,500 / 0	600 / 1,840	950 / 1,265	1,743 / 0 (予定)	1,703 / 0 (予定)	6,496 / 3,105	
	特別会計							
	加速予算 (成果普及費を含む)							
	総予算額	1,500	2,440	2,215	1,743	1,703	9,601	
	(委託)	1,500	2,440	1,850	1,440	1,440	8,670	
	(助成) : 助成率 1/2			365	303	263	931	
(共同研究) : 負担率△/□								
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	・プロジェクトリーダー: 湯村 守雄 (産業技術総合研究所) ・サブプロジェクトリーダー: 中西 準子 (産業技術総合研究所) 島 賢治 (産業技術総合研究所) ・グループリーダー: 本田 史郎(東レ)、上島 貢 (日本ゼオン)、 岸本 充生 (産業技術総合研究所) ・アドバイザー: 飯島 澄男						

	<p>委託先（*委託先が管理法人の場合は参加企業数および参加企業名も記載）</p>	<p>【研究開発項目①、②、③】 委託先：技術研究組合単層CNT融合新材料研究開発機構 （東レ、帝人、日本ゼオン、住友精密工業、日本電気、産業技術総合研究所） 名古屋大学、九州大学</p> <p>共同研究先：北海道大学、大阪府立産業技術総合研究所、産業医科大学、東京大学、岡山大学、大阪大学</p> <p>【研究開発項目④、⑤、⑥】 助成先：東レ、日本ゼオン、住友精密工業、富士化学、東海ゴム工業アルプス電気</p> <p>共同研究先：産業技術総合研究所、九州大学、信州大学、諏訪東京理科大学、ペクセルテクノロジーズ</p> <p>【研究開発項目⑦】 委託先：</p>
<p>情勢変化への対応</p>	<p>平成 23 年 3 月の大震災被災により設備導入遅れ、開発遅れが発生し、平成 22 年度計画は平成 23 年度 6 月まで延期となった。</p> <p>震災による設備補修、インフラ補修などの業務が発生、また東京電力管内の電力事情から、研究開発項目②「単層CNTを既存材料中に均一分散する技術の開発」のうち、金属との複合化技術開発に用いる放電プラズマ焼結装置を産総研つくば事業所から大阪府立産業技術総合研究所に移設実施するなどにより、研究計画が数カ月遅れとなった。後半研究開発を促進し遅れをほとんど取り戻しているが、一部設備導入が遅れ次年度繰越しとなっている。</p> <p>平成 23 年度には、研究開発項目④高熱伝導率単層CNT複合金属材料の応用研究開発、研究開発項目⑤導電性複合材料の開発、研究開発項目⑥単層CNT透明導電膜の開発に関する助成事業の公募、採択を実施し、本プロジェクトの応用研究開発の加速を図った。</p> <p>平成 24 年度には、研究開発項目⑦グラフェン基盤研究開発に関する委託事業の公募、採択を実施し、CNTと同じ炭素材料であるグラフェンの基盤研究開発の強化を図った。</p>	
<p>中間評価結果への対応</p>	<p>—</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 事後評価実施予定</p>

Ⅲ. 研究開発成果
について

- 本プロジェクトの3つの研究開発項目における中間評価までの主な成果概要は以下の通りである。
- 研究開発項目①：単層CNTの形状、物性等の制御・分離・評価技術の開発
 - ・ eDIPS法による単層CNTの形状制御合成技術に関して研究開発を開始し、また高収率で長時間連続合成運転を可能とする巻取り回収装置を開発した。(①a1)
 - ・ eDIPS法の直径範囲1~2nmにおいて分解能0.1nmで直径制御合成、結晶性を示すG/D比200以上を達成した。また平成22年度に導入した反応器容量として従来の4倍の大型eDIPS合成装置を用いて、量産のための基盤技術開発を開始した。(①a1)
 - ・ スーパーグロース法による単層CNT形状制御合成技術開発において、単層CNTの様々な合成条件探索を迅速に行い、効率的な最適合成条件探索をするため、異なる炭素源・触媒賦活物質のサンプルを100個同時に試験可能な「合成条件広範囲探索装置」(コンビナトリアル合成装置)を開発した。(①a2)
 - ・ スーパーグロース法で得られる単層CNTにおいて、CNT配向係数0.13~0.85(分解能0.05)を実現し、CNT密度0.003~0.05g/cm³を分解能0.005g/cm³で、また直径制御1.3~3.0nm(分解能0.1nm)を達成した。(①a2)
 - ・ CNTの半導体型と金属型を分離する技術において収率90%以上、純度(金属97%、半導体95%)、処理量2g/dayを達成した。(①c)
 - ・ プラスチックフィルム上CNTトランジスタのチャネル部分に単層CNT薄膜を均一に塗布、印刷する技術を開発した。(①c)
 - ・ スーパーグロース法で合成した無配向で触媒の無いCNTフォレストにおいて、-190~600°Cの間で安定したエネルギー散逸性を示し、1000°Cまで衝撃や振動伝達試験に影響が無く、さらにこのエネルギー散逸性が、周波数依存性も示さず、100万回の繰り返し試験後も疲労を示さないことを確認し、これらの点でゴム等の一般的な粘弾性材料よりもはるかに優れていることを確認した。(①d2)
 - 研究開発項目②：単層CNTを既存材料中に均一に分散する技術の開発
 - ・ 結晶性の指標であるG/D比を劣化することなく、CNT収率20%、0.6g/hの処理能の分散技術を確立した。(②a)
 - ・ スーパーグロース法により合成される長尺の単層CNTを用いて、単層CNT間の発達した高度なネットワークである網目構造を構築するために、湿式ジェットミルを用いた新規分散技術の開発を行った。また、網目の構造と特性の相関を明らかにするための評価技術を開発し、これらの基盤技術を元に網目構造を有する複合材料の製造技術の開発も開始した。(②b)
 - ・ CNTと相性の良いフッ素ゴムを母材として、CNTを添加したCNT複合材料を開発し、これまで報告されたCNT複合材料において、CNT添加量が同じものの中で最も高い体積導電率である10⁻³S/cmの体積導電率を達成した。(②b)
 - ・ 熱伝導性に優れた複合材料開発においては、ピッチ系カーボンファーバーと単層CNT網目構造を融合することにより、カーボンファイバー20wt%に対して単層CNT網目を5phr添加することにより垂直方向で2W/mk、面内方向で25W/mkとチタン並みの高い熱伝導率をもつ複合材料の開発に成功した。(②b)
 - ・ 電界めっき技術によって体積抵抗率10⁻⁵Ω・cm以下の金属CNT複合材料(金属含有率90wt%)を開発した。(②c)
 - ・ スーパーグロース法で合成される単層CNTの溶媒への分散挙動を明確にすると共に、複合材料を大量に製造可能な分散基盤技術を見出した。(②d)
 - ・ スーパーグロース法で合成させる単層CNTを使用して100S/cm以上のフッ素ゴム複合材料の実現に成功した。(②d)
 - ・ CNTを用いた高熱伝導性材料を得るため、北海道大学、大阪府立産業技術総合研究所と共同で、量産性に優れたプロセスの開発を開始した。(②e)
 - ・ 放電プラズマ焼結法によって最大840W/mkの高熱伝導性金属CNT複合材料を実現した。(②e)
 - 研究開発項目③：ナノ材料簡易自主安全管理技術の確立
 - ・ 数種類の単層CNTをケーススタディとして、高い再現性を持ち、細胞への影響が少ない迅速簡便な分散液調製手順を開発し、さらに広範且つ精確な液中計測技術による評価を並行し実施することで、開発手順の堅牢性と有害性評価適用への妥当性を検証した。また、細胞(in vitro)試験を実施し、細胞培地中での単層CNTの物性パラメータによる有害性発現メカニズムに関する知見を得ると共に、評価軸として最適な生体エンドポイントを選定し、SG単層CNTの実施例を含む手順書(暫定版)にまとめ公表した。(③a1)
 - ・ CNTの作業環境計測における小型・簡便な計測器や炭素分析の有効性評価等を進め、各CNTに対する応答係数や適切な測定条件を得た。(③a2)
 - ・ 本プロジェクトで開発されたスーパーグロース法単層CNTをモデル化合物として、CNT等ナノ材料の自主管理基準濃度を設定し、その管理手順を具体的に示すケーススタディ報告書を作成し公表した。(③b)
 - ・ 諸外国の規制動向を情報提供するウェブサイトを開設し20本程度の記事を掲載した(③c)

	投稿論文	「査読付き」 11件、「その他」 10件
	特 許	「出願済」 10件 (うち国際出願 0件)
	その他の外部発表 (プレス発表等)	学会発表 107件、受賞 1件、プレス発表 4件
IV. 実用化、事業化の見通しについて	<p>委託研究において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。さらに、産総研オープンラボ、国際ナノテクフェアに出展したり、プレス発表を通じて、実用化パートナー企業との連携を模索し、TASCとパートナー企業との共同研究を通じて、すりあわせ用途を（必要があれば材料メーカー）も含めて開発し、最終的にはすりあわせCNTの製造メーカーと用途開発メーカーのB to Bの流れを形成することで事業化を推進する。</p>	
V. 基本計画に関する事項	作成時期	平成 23 年 1 月 作成
	変更履歴	<p>平成 24 年 1 月 改訂（研究開発項目④、⑤、⑥の改訂とそれに伴う改訂） 平成 24 年 3 月 改訂（研究開発項目⑦の追加とそれに伴う改訂）</p>

(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

電子・材料・ナノテクノロジー部

1. 研究開発の目的・目標・内容

(1) 研究開発の目的

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

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

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

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

また、CNTと同様のナノ材料であるグラフェンについては、世界中で研究が活発化しており、CNTと同様の分野での実用化を目指している。そこで、グラフェンの産業応用の可能性を見極めるための基盤研究開発を並行して行うこととする。

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。

(2) 研究開発の目標

(2-1) 単層CNT基盤研究開発

【最終目標】

単層CNTと既存材料とを複合化し、新規な材料を開発する上で必要な基盤技術（単層

CNTの形状、物性等の制御・分離・評価技術、単層CNTを既存材料中に均一に分散する技術)を確立する。

さらに、CNTの産業応用を進めるため、ナノ材料簡易自主安全管理技術を確立する。

なお、プロジェクト終了時まで達成すべき最終目標の詳細は、別紙研究開発項目①～③に示す。

【中間目標】

平成23年度中に、研究開発目標の一部の特性あるいは機能を有する物質あるいは材料について、試用に供し得る段階まで作製し、企業、大学等の外部機関に対して試料を提供可能とするものとする。

なお、平成24年度末までに達成すべき中間目標については、別紙研究開発項目①～③に示す。

(2-2) 単層CNT応用研究開発

【最終目標】

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。

上記研究開発の内容及び目標の詳細は、別紙の研究開発計画に示す。

(2-3) グラフェン基盤研究開発

【最終目標】

大面積かつ単結晶のグラフェンを作る技術を開発し、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。

(3) 研究開発の内容

上記目標を達成するために以下の研究開発項目について、別紙の研究開発計画に基づき実施する。

(3-1) 単層CNT基盤研究開発 [委託事業]

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

上記研究開発項目①～③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。

(3-2) 単層CNT応用研究開発 [助成事業 (助成率: 1/2)]

- ④高熱伝導率単層CNT複合金属材料の応用研究開発
- ⑤導電性高分子複合材料の開発

⑥単層CNT透明導電膜の開発

(3-3) グラフェン基盤研究開発 [委託事業]

⑦グラフェン基盤研究開発

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。

2. 研究開発の実施方式

(1) 研究開発の実施体制

本研究開発は、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。）が本研究開発の運営・管理を承継するに当たっては、その時点までの進捗状況を踏まえた研究開発内容・計画及び実施体制の妥当性について、外部有識者による審議を含めた評価を行った上で最適な研究開発体制を構築し、実施する。

基盤研究開発体制の構築にあたっては、民間企業や大学等が参画する集中研方式を軸とした効率的な体制を構築することとする。

応用研究開発の実施体制は、基盤研究開発の成果を効率的に移転できる連携体制と実用化を加速する実用化推進を考慮して構築することとし、基盤研究開発の進捗、研究成果、産業技術の動向等を踏まえ、平成23年度以降の適切な時期に、実施者を公募する。

また、単層CNT利用技術の共通基盤的な知財の蓄積、普及が効果的に行われる体制とすることにも重点をおく。

なお、研究開発ポテンシャルの最大限の活用により効率的な研究開発の推進を図る観点から、研究開発責任者（プロジェクトリーダー）を置き、その下に研究者を可能な限り結集して効率的な研究開発を実施することとする。

(2) 研究開発の運営管理

プロジェクト全体の管理・執行に責任を有するNEDOは、経済産業省及び研究開発実施者と密接な関係を維持しつつ、ナノテク・部材イノベーションプログラムの目的及び目標、並びに本研究開発の目的及び目標に照らして適切な運営管理を実施する。具体的には、必要に応じて設置される技術検討委員会等における外部有識者の意見を運営管理に反映させる他、四半期に一回程度プロジェクトリーダー等を通じてプロジェクトの進捗について報告を受けること等を行う。

本プロジェクトにおいては、産業創出などの波及効果を最大限ならしめるため、プロジェク

トの組織体制、マネジメント手法、知的財産の取扱いルール等を策定し、プロジェクトが適切に推進されていることを定期的に確認することとする。

3. 研究開発の実施期間

本研究開発の期間は、平成22年度から平成26年度までの5年間とする。ただし、この期間内において、研究開発項目毎に研究開発期間を設定する。研究開発項目①～③については、平成22年度から平成26年度までの5年間とし、研究開発項目④～⑥については、平成24年3月から平成27年2月までの約3年間とし、研究開発項目⑦については、平成24年度から平成26年度までの3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、プロジェクトの意義、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、外部有識者によるプロジェクトの中間評価を平成24年度、事後評価を平成27年度に実施する。中間評価では研究開発項目①～③を評価の対象とし、事後評価では研究開発項目①～⑦を評価の対象とする。また、中間評価結果を踏まえ、必要に応じプロジェクトの加速・縮小・中止等見直しを迅速に行う。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。

5. その他の重要事項

(1) 研究開発成果の取扱い

①成果の普及

NEDO及び実施者は、基盤研究開発で得られた研究成果について、シンポジウム等の開催を通じて普及に努めることとする。

また、得られた研究開発成果のうち、戦略的視点から重要な基盤技術に係る研究成果については、使用安全等に係る規制の動向の把握、及び国際的な機関（OECD、ISO等）の安全性評価手法の取り組みを踏まえ、国際標準化に向けた検討と提案等を行う。

②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26条の規定等に基づき、原則として、すべて委託先に帰属させることとする。

なお、国内外の研究開発動向を踏まえ、市場展開を見据えた知財戦略の構築と知財マネジメントを適切に行うこととする。

(2) 基本計画の変更

NEDOは、プロジェクトの内容の妥当性を確保するため、社会・経済状況、国内外の研究開発動向、政策動向、ナノテク・部材イノベーションプログラム基本計画の変更、評価結果、研究開発費の確保状況、当該プロジェクトの進捗状況等を総合的に勘案し、達成目標、実施期間、研究開発体制等、基本計画の見直しを弾力的に行うものとする。とくに、応用研究開発の目標及び内容については、基盤研究開発の進捗等も踏まえ、弾力的に見直しを行う。

(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2号及び第3号に基づき実施する。

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④、⑤、⑥の改訂とそれに伴う改訂。
- (3) 平成24年 4月、研究開発項目⑦の追加に伴う改訂。

(別紙) 研究開発計画

研究開発項目①「単層CNTの形状、物性等の制御・分離・評価技術の開発」

1. 研究開発の必要性

(1) 単層CNTの特性を十分に活用した、新規な機能を持つ複合材料を作るためには、用途に最適な特性、構造、形状を有する大量の単層CNTを合成し、機能を劣化させることなく様々な材料と複合化し、かつ所望の形状に成形加工しなくてはならない。

単層CNTの大量生産の技術は確立しつつあるものの、長さや直径、比表面積、純度、配向性などの構造が制御され、用途に最適な形状、物性を有する単層CNTを合成する技術は十分ではない。

また、実用的なデバイスへ応用するためには、物性を損なうことなく実用的な形状に成形加工する技術、基板上の所定の領域に設計された所望の構造と集積状態などを整えて、単層CNT材料を配置し部品を製造する技術等が必要になるが、現状これらの技術は確立していない。

単層CNTの合成においては金属的な性質を持つもの（金属型）と半導体的な性質を持つもの（半導体型）がおおよそ1：2の割合で混在して生成される。例えば導電材料の用途開発にあたっては金属型単層CNTが、トランジスタなどの用途開発にあたっては半導体型単層CNTが、それぞれ高純度で分離された状態で供給されることが必要となる。合成の過程において金属型及び半導体型の単層CNTを造り分けることは困難とされており、合成後に何らかの手法で分離を行うことが必要となる。分離の手法について実験室レベルでの報告はあるが、実用的な部材開発に必要な量を処理する手法については確立されていない。

さらに、実用化を前提として単層CNTが大量に合成される場合、品質、均質性、金属、半導体の含有率等を迅速、正確に評価し、またモニターする必要がある。また、構造制御された単層CNTの形状・構造と熱伝導、力学特性等の物性の関係性を評価する必要がある。

(2) 本研究開発の目的は上記を踏まえ、形状、物性の制御技術、成形加工、配列化の技術、金属型及び半導体型の単層CNTを効率的に分離する技術、実用的な量の合成において単層CNTの特性を迅速に計測、評価する技術等を開発し、用途によって最適な形状や物性を持つ単層CNTを効率よく合成、供給する技術を確立することにある。

2. 研究開発の具体的内容

(1) 単層CNTの形状制御技術

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。

(2) 成形加工・配列化技術

最適な物性を有する単層CNTから成る、最適な形状を有する単層CNT部品を製造するために、単層CNTの物性を損なうことなく単層CNTを成形加工、高密度化、板状化する技術、さらに任意の基材の、任意の場所にこれを配置する技術を開発する。

(3) 金属型及び半導体型の単層CNTを効率的に分離する技術

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。

(4) 単層CNTの精密計測評価技術

単層CNT材料実用化に向けて品質管理技術の確立を目指す。具体的には、単層CNT材料の特性に重要な影響をあたえる、直径、カイラル指数及び長さ分布、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広範囲に迅速に定量評価する手法を開発する。また、単層CNT集合体の電気・熱・力学・分散性等の物理化学特性と単層CNTの形状との関連を評価する手法を開発し、単層CNT集合体の機能と単層CNTの形状との関係を明らかにする。

3. 研究開発の目標

3. 1 最終目標

(1) 単層CNTの形状制御技術

平成26年度までに、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。

- ・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、単層CNTにおいて制御可能範囲0.8–3.0nmでかつ制御分解能が0.1nm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0.8–2.5nmに関しては、バンドギャップ等電気特性の均一性が重要となるため、ガウス分布を仮定した直径分布標準偏差(σ)を0.2nm以内にする技術に関しても開発する。
- ・長さ：各種用途に対応するために1 μ m以下(信頼度90%)、1–10 μ m(信頼度80%)、及び10 μ m以上5mm以下(信頼度80%)の長さ制御を達成する。ここでいう信頼度とは、各長さ範囲に入っている単層CNTの本数の全体に対する割合のことである。

- ・ 表面積： 2000m²/g 以上の比表面積を達成する。
- ・ 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（グラファイト性の物質の結晶性を示す指標）が 300 以上を達成する。
- ・ 純度：金属触媒含有率 200ppm 以下を達成する。
- ・ 配向性：配向係数（無配向で 0、完全配向で 1）を、0 から 0.8（分解能 0.1）で制御する技術を開発する。
- ・ 集積状態：成形加工性が良好な単層CNTのために、合成後の制御密度範囲が 0.005g/cm³ から 0.1g/cm³ で精度が 0.01g/cm³ の単層CNT集積状態を作成する。

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

（2）単層CNT集合体の成形加工・配列化技術

a. 板状化技術の開発

平成26年度までに、電子デバイス等を開発するのに十分な、サイズが 200mm×200mm 以上（または 8 インチウェハー相当）の板状単層CNTを開発する。板状単層CNTは、長さ 1mm 以上の単層CNTより構成され、純度 99%以上、比表面積 1000m²/g 以上、密度 0.5g/cm³ 以上、配向度 0.7 以上などの所望の用途に必要な特性を複数最適化されたものとする。

b. 配列化技術

平成26年度までに、下記の技術要素を開発する。

- ・ 成形加工された板状単層CNTにおいて、位置精度 1μm 以下、厚み精度 50nm 以下の配列化技術を確立する。
- ・ 単層CNTデバイス等の量産技術を開発するのに十分な、成形加工された複合板状単層CNTにおいて、位置精度 1μm 以下、厚み精度 100nm 以下の配列化技術を確立する。

（3）金属型及び半導体型の単層CNTを効率的に分離する技術

平成26年度までに、金属型及び半導体型の単層CNTを、それぞれ分離純度 95%以上、収率 80%以上で、10g/日以上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確立する。

（4）単層CNTの精密計測評価技術

平成26年度までに、単層CNTの構造評価技術として、直径及びカイラル指数評価技術に加え、長さ分布を広範囲（100nm－10μm）にわたって、迅速に評価する手法、更には、単層CNT中に含まれる吸着分子、原子空孔、転位及び不純物を検出する技術を開発する。

また、単層CNT集合体の機能と単層CNTの形状との関係、すなわち単層CNT集合体の熱・電気・機械的特性・分散性と単層CNT集合体を構成する単層CNTの形状（直径・長さ・比表面積・結晶性（構造欠陥量）・純度・配向性・集積状態）との関係を解明する。

3. 2 中間目標

(1) 単層CNTの形状制御技術

平成24年度までに、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1.0–3.0nmでかつ制御分解能が0.2nmの直径制御性を達成する。ただし、半導体用途に用いることに適している直径範囲1.0–2.0nmに関しては、バンドギャップ等電気特性の均一性が重要となるため、ガウス分布を仮定した直径分布標準偏差（ σ ）を0.3nm以内にする技術に関しても開発する。
- ・長さ：1 μ m以下（信頼度80%）、1–10 μ m（信頼度70%）、100 μ m以上1mm以下（信頼度70%）の長さ制御を達成する。
- ・表面積：比表面積1000m²/g。
- ・結晶性：単層CNTのラマンスペクトルのG-bandとD-bandの強度比G/Dが150以上。
- ・純度：金属触媒含有率500ppm以下。
- ・配向性：配向係数（無配向0、完全配向1）を、0.2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0.02g/cm³から0.06g/cm³で精度が0.01g/cm³の単層CNT集積状態を持つ試料の作製。

(2) 単層CNT集合体の成形加工・配列化技術

a. 板状化技術の開発

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

b. 配列化技術

平成24年度までに、下記の材料、技術を開発する。

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

(3) 金属型及び半導体型の単層CNTを効率的に分離する技術

平成24年度までに、金属型及び半導体型の単層CNTを、純度95%以上、収率80%以上で、1g/日以上以上の処理能力で分離できる技術を確立する。また、得られた分離単層CNTの電気伝導性等に影響を与えることの少ない分離技術を確立する。

(4) 単層CNTの精密計測評価技術

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

また、単層CNTの金属・半導体特性を効率的に計測できる手法を開発する。

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

研究開発項目②「単層CNTを既存材料中に均一に分散する技術の開発」

1. 研究開発の必要性

- (1) 単層CNTは、樹脂・ゴム、高分子系材料、金属などの既存材料に分散することで、既存の材料より高い導電性、熱伝導性などの特性をもつ新規複合材料とすることが期待でき、放熱用高熱伝導材料、高導電性樹脂・ゴムなどとしての実用化が想定される。単層CNTを既存材料中に分散し、より優れた特性を引き出すには、分散形態を制御することが重要となる。溶媒中に単層CNTを単分散することにより、単層CNTインクとして使用可能となり、薄膜状に成形し透明導電膜等として使用可能である。また、既存材料中に単層CNTを高充てん分散し、「網目」構造を構築すると、単層CNT間の高度なネットワークが出来ると共に、単層CNTが既存材料のすみずみまで行き届き、単層CNTの優れた特性を具備した複合材料ができる。
- (2) しかしながら単層CNTは極めて凝集しやすい性質をもち、溶液中になどに分散することが困難である。また、単層CNTは分散性が乏しいため、既存材料中に高充てん分散させ、発達したネットワークを持つ単層CNTの「網目」構造を構築することが困難である。このため、上記のような材料中に均質に分散した状態を作成することが難しく、高い導電性等の発現や、実用的な大きさの材料の作成に問題がある。
- (3) 本研究開発の目的は上記を踏まえ、溶媒、樹脂・ゴム、金属等の材料中に単層CNTを均一に分散するための手法を開発し、種々の部材開発に適用できる技術を確立することにある。

2. 研究開発の具体的内容

- (1) 溶媒中に分散する技術の開発
欠陥を導入することなく水や有機溶媒中に単層CNTを均一に分散する技術を開発する。
- (2) 単層CNT「網目」構造制御技術の開発
単層CNTの優れた特性を最大限発揮する単層CNTの「網目」を構築するために、単層CNT「網目」のつなぎ目密度、網目サイズ、長さを制御する技術と既存材料との複合化技術を開発する。また、網目構造と材料特性の評価技術を開発し、構造・特性の相関を明らかにする。
- (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する。特に、金属、樹脂・ゴム、微粒子と複合させる技術を開発する。
- (4) 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。

(5) 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。

(6) 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。

3. 研究開発の目標

3. 1 最終目標

(1) 溶媒中に分散する技術の開発

平成26年度までに、単層CNTのラマン分光法で評価した単層CNTの結晶性(G-bandとD-bandの強度比G/D)が分散前の状態よりも劣化しない条件で、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50%以上で分散する技術も確立する。

(2) 単層CNT「網目」構造制御技術の開発

平成26年度までに、収率90%以上で、20%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開発する。

(3) 板状単層CNT複合材料の開発

平成26年度までに、板状単層CNTを既存材料と複合化する技術を開発し、特に、以下の特性を達成する。

- ・配線等に用いるのに十分な、板状単層CNTで10—5Ωcm台の体積(電気)抵抗率を有する、板状単層CNT・金属複合材料を開発する。
- ・直径0.02μm以下の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5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

平成26年度までに、実際の用途展開を想定した樹脂・ゴム等に、熱伝導率を10倍以上、電気伝導率を 10^{10} (100億)倍以上改善するのに十分な量の単層CNTを樹脂・ゴム中に均一に分散する技術を確立する。特に導電性ゴムにおいて100S/cmを達成する。

(5) 金属中に分散する技術の開発

平成26年度までに、熱伝導率1000W/mK以上(アルミニウムの約5倍、銅の約3倍とな

る)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 1~5%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。

3. 2 中間目標

(1) 溶媒中に分散する技術の開発

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

(2) 単層CNT「網目」構造制御技術の開発

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

(3) 板状単層CNT複合材料の開発

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

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

(4) 樹脂・ゴムに分散する技術の開発

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

(5) 金属中に分散する技術の開発

熱伝導率 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。

研究開発項目③「ナノ材料簡易自主安全管理技術の確立」

1. 研究開発の必要性

- (1) 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物質固有の飛散特性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。
- (2) 上記を踏まえ、本プロジェクトで部材開発を行う単層CNT及び関連するナノ材料（多層CNT及びその他のナノ材料）（以下、「CNT等ナノ材料」という。）の安価かつ簡便な自主安全性評価手法を確立すること、及び、この評価手法に基づいた、事業者自らによる実施を可能とする自主安全管理手法を提示することを目的とする。

2. 研究開発の具体的内容

- (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。
- (2) CNT等ナノ材料の安価かつ簡便な自主安全管理手法の確立と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のための製造・使用時における自主安全管理手法（一般手法）を確立する。この管理手法について、事業者自らでの実施を可能とするために、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。
- (3) 開発成果の活用
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。

3. 研究開発の目標

3. 1 最終目標

- (1) 自主安全管理のためのCNT等ナノ材料の安価かつ簡便な評価手法の確立

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

(2) CNT等ナノ材料の安価かつ簡便な自主安全管理手法の確立と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の自主安全管理手法（一般手法）を確立する。
- e. 具体的なナノ材料に適用した安全性管理に関する事例（ケーススタディ）報告書を作成する。

(3) 開発成果の活用

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

3. 2 中間目標

(1) 自主安全管理のためのCNT等ナノ材料の安価かつ簡便な評価手法の確立

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

研究開発項目④「高熱伝導率単層CNT複合金属材料の応用研究開発」

1. 研究開発の必要性

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向上が実現すれば、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。近年、放熱部材の形状に依存する熱伝達性の改良は、ほぼ限界に達し、既存材料での大幅な性能向上は難しく、材料の物性値である熱伝導率の高い新しい材料の開発が求められている。

一方、単層CNTは優れた熱伝導率を有し、金属材料との複合化技術等を開発することで、新たな放熱部材が実現する可能性がある。高熱伝導率材料の応用先は広く、省エネルギーはもちろん、我が国主要産業の競争力強化に資する。

2. 研究開発の具体的内容

金属と単層CNTを複合すること金属と単層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。

3. 研究開発の最終目標（平成26年度）

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、熱伝導率 750W/mK 以上の高熱伝導率単層CNT複合金属材料を用いて、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。

研究開発項目⑤「導電性高分子複合材料の開発」

1. 研究開発の必要性

ゴムや樹脂等の既存の高分子材料に、単層CNTを複合化させることにより、従来の物性を保持しつつ、新機能を有する材料となることが明らかになってきた。これらの複合材料は、低コスト、軽量で新機能を有するアプリケーションへと発展し、新たな製品勢力となり得る。これらの材料開発を契機として製造業を中心とした我が国産業の成長に寄与する。

2. 研究開発の具体的内容

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。

3. 研究開発の最終目標（平成26年度）

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

研究開発項目⑥「単層CNT透明導電膜の開発」

1. 研究開発の必要性

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にはITO（酸化インジウムスズ）が用いられるが、レアメタルであるインジウムを使用しない新たな透明導電膜の開発が求められている。

2. 研究開発の具体的内容

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。

3. 研究開発の最終目標（平成26年度）

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

（参考）現行ITOの標準的仕様

<タッチパネル用>

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

<LCD用>

- ・表面抵抗 : 10Ω / □
- ・全光線透過率 : 80%以上

研究開発項目⑦「グラフェン基盤研究開発」

1. 研究開発の必要性

グラフェンの有する特性を十分に発揮するためには、高品質なグラフェンを作り、所望の形状に加工することが必要である。しかしながら、現時点では、グラフェンの特性を活かすための評価指標が明確ではない上に、実際に評価をすることができる質の良いグラフェンを作製する技術が確立されていない。

そこで、質の良いグラフェンの作製技術を開発し、グラフェンの産業応用可能性を評価することが必要である。

2. 研究開発の具体的内容

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。

3. 研究開発の最終目標（平成26年度）

(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成技術を開発する。

(2) (1) の技術で作製したグラフェンを、他の既存材料と比較検討した上で、グラフェン利用が有望な用途を抽出する。



ナノテクノロジー分野の技術ロードマップ【解説】 (1/46)

カーボンナノチューブ (CNT) (ナノ材料)

技術解説

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

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

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

・アーク放電法:

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

・レーザー蒸発法:

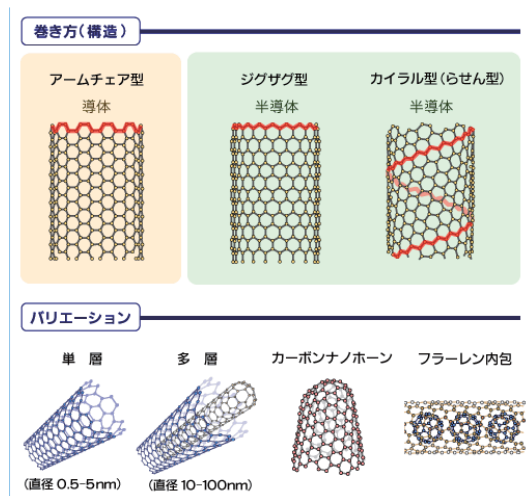
触媒を混ぜた炭素に強いレーザー光をあけると、気化した炭素と触媒が反応し単層CNTが得られる。効率はまだ良くないが純度の高い単層CNTが得られる。

・化学的気相成長法:

炭素を含むガスと金属触媒を高温度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ーパーグロース法などがある。また、大手企業、ベンチャー企業が独自の技術をベースにした量産体制を整えている。

(2) 用途に耐える品質制御

高純度化、高結晶性化などにより用途に耐えるCNT材料の開発が課題である。スーパーグロース法による高純度のCNTの生成、化学的気相成長法時にホウ素を添加することにより高い電気伝導度のCNT生成方法 ((独)物質・材料研究機構) が開発されている。

(3) 構造制御

分散化、位置、カイラリティ、伝導性などの特性制御技術の課題が考えられている。界面活性剤によるナノチューブの孤立化 (複雑化低減)、DNAラッピング等の分散化技術の開発、バンド間発光測定によるCNT構造同定、単一カイラリティの分離合成などの研究開発が行われている。

(4) 加工技術の開発

各種デバイス部品に応じた加工技術の開発が課題である。現在、ナノ粒子触媒を使用したCNT配線化技術、インクジェット技術を用いたCNT塗布加工、CNTウエハーのリソグラフィ技術を用いた微細加工などの研究開発が行われている。

(5) 安全性評価

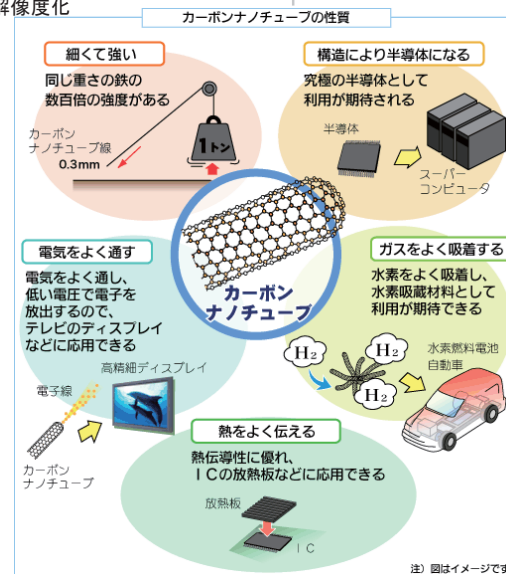
CNTの評価手法の確立、関連技術の標準化等が課題として考えられている。

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

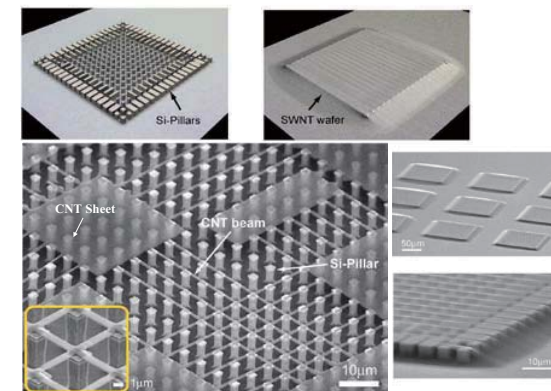
我が国の競争力

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

【参考: 平成18年度特許出願動向調査報告書 (特許庁)】



CNTの性質と応用イメージ (出典: NEDOホームページ)

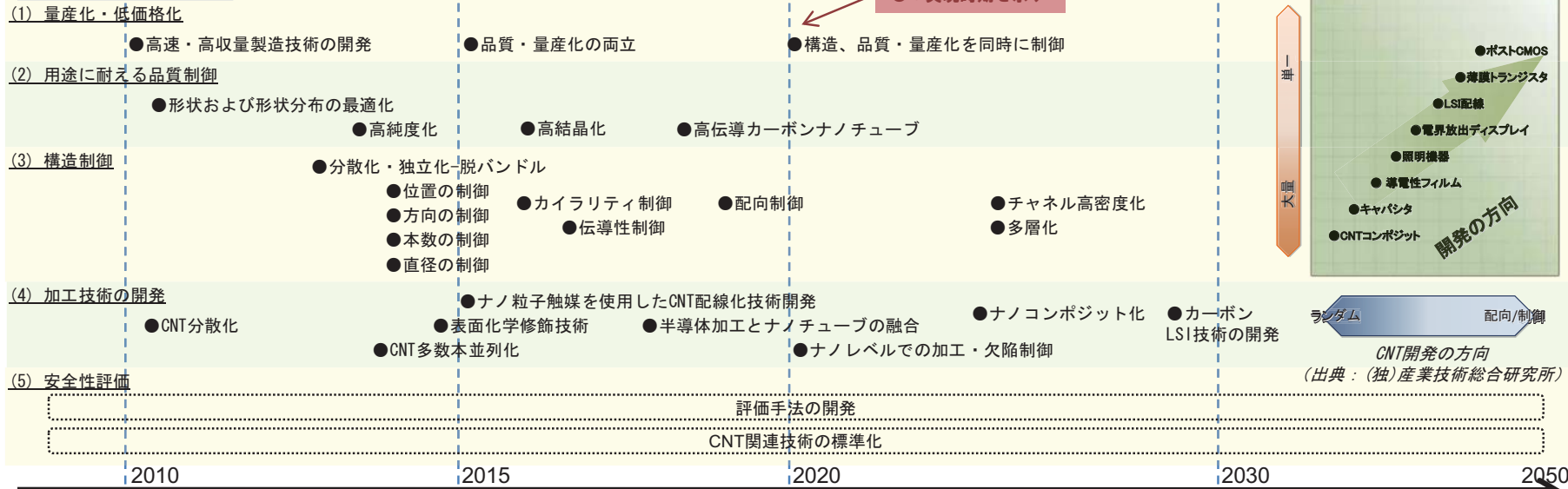


Siピラー上のCNTビーム (針) の加工 (出典: (独)産業技術総合研究所)

ナノテクノロジー分野の技術ロードマップ (2/46)

カーボンナノチューブ (CNT) (ナノマテリアル)

研究開発シナリオ



IT・情報通信

- 大規模伝導性コンポーネント
CNTの添加により高電導性の樹脂を実現
- 導電性フィルム
CNTの添加により高電導性の樹脂を実現
- Liイオン電池 (電極材料)
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
- 照明機器
CNTを電界放出源に利用した照明機器。低コスト、高輝度、長寿命を実現
- 電界放出ディスプレイ
CNTを電界放出源に利用したディスプレイ。低コスト、高輝度、長寿命を実現
- 薄膜トランジスタ
トランジスタの素材にCNTを利用し、フレキシブルなシート状のトランジスタを実現
- ポストCMOS
伸縮自在、プリント加工可能なロジックICの実現により、各種機器の小型化、携帯化を実現

環境・エネルギー

- Liイオン電池
電極の添加剤への使用により高寿命化
- スポーツ用品
CNTの分散配合により高強度化を実現
- 走査型プローブ顕微鏡
CNTの機械的強度の利点を利用し、プローブ探針に用いる
- 翹を使用しない粘着テープ
- 自動車、飛行機等の構造材
構造材に用いることにより、軽量、高強度化を実現
- ロボット部材 (人工筋肉、センサー)
CNTの高伝導性、高機械強度を利用した人工筋肉やセンサーの実現
- 宇宙エレベータ
CNT繊維を用いた超軽量、超高強度な構造材の実現により、宇宙空間と地上をつなぐエレベータの実現し、宇宙への輸送コストを大幅に減少

ライフサイエンス

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

実用化シナリオ



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に的を絞って、以下の研究開発を行う。</p> <p>①基盤研究開発</p> <ul style="list-style-type: none"> ・単層CNTの形状、物性等の制御・分離・評価技術の開発 ・単層CNTを既存材料中に均一に分散する技術の開発 ・ナノ材料簡易自主安全管理技術の確立 <p>②応用研究開発</p> <ul style="list-style-type: none"> ・高熱伝導率単層CNT複合金属材料の開発 ・導電性樹脂複合材料の開発 ・単層CNT透明導電膜の開発 <p>(2) 事業規模：総事業費 75 億円（未定）</p> <p>(3) 事業期間：平成 22 年度～26 年度（5 年間）</p>

4. 評価の検討状況	<p>(1) 事業の位置付け・必要性</p> <p>グリーン・イノベーション実現のためには、軽量・高強度、低電気抵抗、高熱伝導等の高機能材料の開発が不可欠である。CNTは、日本で発見された高機能材料であるが、とくに単層CNTは、軽量・高強度かつ高い柔軟性も併せ持ち、電気・熱伝導性が高い等の優れた特性を有するため、イノベーションと高付加価値をもたらす材料として期待されている。</p> <p>世界各国の研究開発競争が進んでおり、世界に先駆けた我が国のCNT研究成果を生かし、素材・部材開発における国際的な産業競争力を維持・向上させるとともに、新たな成長産業の創出による経済成長に貢献する上で、国・NEDOが実施する必要がある。</p> <p>(2) 研究開発目標の妥当性</p> <p><目標></p> <p>基盤研究開発では、単層CNTと既存材料とを複合化し、新規な材料を開発する上で必要な基盤技術（単層CNTの形状、物性等の制御・分離・評価技術、単層CNTを既存材料中に均一に分散する技術）の確立と、CNTの産業応用を進めるためのナノ材料簡易自主安全管理技術の確立を目標とする。</p> <p>また、応用研究開発では、単層CNTを用いた複合材料を市場に提供し、その評価を受けることを目標とする。</p> <p><妥当性></p> <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</p>
------------	--

技術」は、単層CNTを用いた複合材料を開発し、市場に出していく上で不可欠なものであり、基盤研究開発の目標として妥当と判断する。

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

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

(3) 研究開発マネジメント

基盤研究開発は、産学官連携による実施体制を構築して委託で実施する。

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

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

(4) 研究開発成果

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

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

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

(5) 実用化・事業化の見通し

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

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

(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、産官学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した。

1. パブリックコメント募集期間

平成 22 年 12 月 10 日～平成 22 年 12 月 16 日

2. パブリックコメント投稿数＜有効のもの＞

計 0 件

【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 ³ と算出された。これは、15年程度の期間を想定し、新しい情報を加味して10年以内に見直すことを条件とした時限付きの値である。本材料の作業環境中濃度を 0.03 mg/m ³ 以下に維持する、あるいは作業者が実質的に吸引する本材料の濃度を 0.03 mg/m ³ 以下にする(保護具の着用、局所排気装置の利用、作業場所の囲い込み等)措置により、肺で持続的な炎症が起こる可能性はほとんどないと考える(NEDO 研究PJ「ナノ粒子特性評価手法の研究開発」(2006~2011)より)。

サ行

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

タ行

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

ナ行

--	--

ハ行

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。

マ行

--	--

ヤ行

--	--

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。

ワ行

--	--

数字・アルファベット

--	--

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

日本で発見された単層カーボンナノチューブ（単層CNT）は、数多くのすぐれた特性を持つ新規ナノ材料で、この単層CNTを既存の材料に複合化することにより革新的な高特性を持つ新材料が創出可能であることが期待されている。しかし、単層CNT複合新材料が産業として拡大して行くには、単層CNTの本来の特性を引き出す技術、実用性のあるコスト、既存材料との複合技術面、安全面において解決しなければならない課題が多く残されている。

「2020年CO₂の25%削減の達成に向けたグリーンイノベーションへの取り組み強化」の政府方針に従い、低炭素化社会を実現するという世界に通ずる社会的要請にこたえ、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のが本プロジェクトの目的である。

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、リスクイかつ基礎的な研究開発が要求されるため、民間企業単独の実施は困難なものがある。さらに、産業・社会への波及効果が大きく、他分野への応用が期待される共通基盤技術であることから、総合的な研究開発を産官学提携のもとに推進することが必要である。

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

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

本プロジェクトは、単層CNTのすぐれた特性による新しい材料を開発するが、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る。単層CNTは様々な分野での応用が期待されており、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）

本プロジェクトの費用総額は5年間で約70億円を予定している。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の用途におけるCO₂削減ポテンシャルは、2030年度で188.3万トン/年と試算されている。

2. 事業の背景・目的・位置づけ

2. 1 事業の背景・目的

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

具体的には、直径、金属・半導体・純度・比表面積などの特性が作り分けされ、各種用

途に応じてそれぞれの要求特性を満たす最適な形状の単層CNTの合成技術の開発、並びに成型加工・分散技術、既存材料と複合する技術を開発する。さらに加えて単層CNTも含めたナノ材料の安全性評価管理技術の開発も実施する。

産業技術総合研究所の有する世界最高の単層CNT合成（スーパーグロース法、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し、これら基盤技術の上に、様々な応用製品を開発し、我が国発の単層CNT産業を創生し、単層CNT部材が支える未来の省エネルギー社会の実現を目指すものである。

2. 2 事業の位置づけ

表I-1に国内外での本プロジェクトの位置づけについて示す。スーパーグロース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の工業的量产手段である。性能的にも高比表面積・高純度であり独自の用途開発が可能となる。eDIPS法についても高結晶、広範囲な直径制御が可能な技術としてこれを利用した用途開発が期待される。

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

表I-1 国内外の研究開発の動向・世界比較概要

課題又は技術等	国内外の位置付け	優位性・特徴
スーパーグロース単層CNT量産技術	単層CNTをkg単位で製造できる実証プラントは、国内、国外を通じて、もっとも低コストな単層CNTの工業的量产手段。競合相手は、欧州（ナノシル）、日本（昭和電工）、アメリカ（ハイペリオン）の300トン/年クラスの多層CNT製造プラント（用途で差別化の必要あり）	水分添加による、従来の1000倍の成長効率の合成法（特許査定） 連続基板搬送合成技術（特許査定）
スーパーグロース単層CNT用途開発技術	スーパーグロース単層CNTは比表面積、純度、長さの特性で、他のCNTに比して優位性を有し、独自の用途が開発できる。比表面積で、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	微細加工と自己組織化により、CNTを自由自在

	クロエネルギーデバイスへの応用展開中	に配置する技術
eDIPS法による単層CNT精密制御合成技術	国内外を通じて単層CNTの結晶性、直径制御精度や直径制御範囲に最も優れたCVD合成技術。競合相手はSWeNT社（米国）やRaymor社（加国）、Thomas Swan社（英国）	高結晶性（G/D～200） 広範囲な直径制御性
単層CNT複合材料研究開発	国内に類似のプロジェクト無し。海外では米国（Nanocomp社、C3nano社）はじめ、欧州、中国、韓国で著しく開発推進しているが、実用特性の伴った部材開発には至っていない	優位な単層CNT製造技術とCNT部材化研究をしている国内一流の企業群との連携

国内外での研究開発動向を見ると、CNTと異種材料との複合化による新規高性能材料開発の要請が強い。その例として特に、本事業でも目的としている、導電ゴムでのCNT複合による導電率向上、CNTと金属複合による熱伝導性能向上に関して、その位置付けを以下に述べる。

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

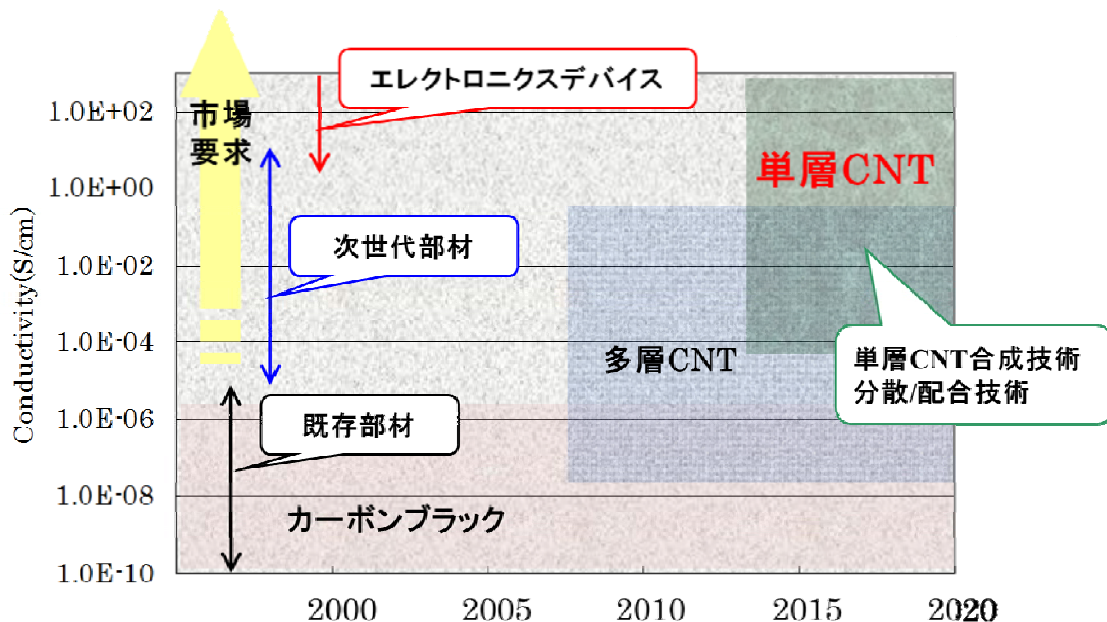


図 I -1 国内外の研究開発動向一例【導電ゴム】

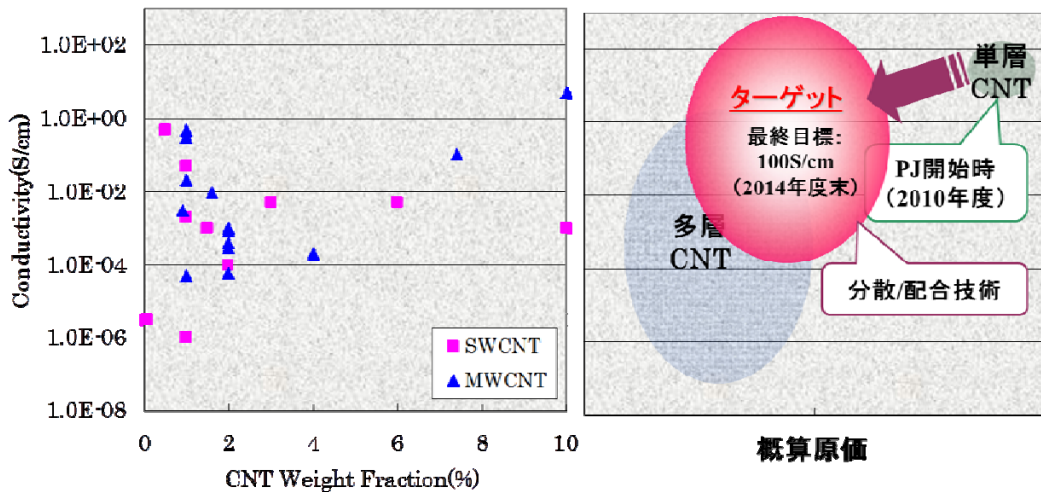


図 I - 2 ゴム/CNT 複合材料における研究開発ターゲット

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

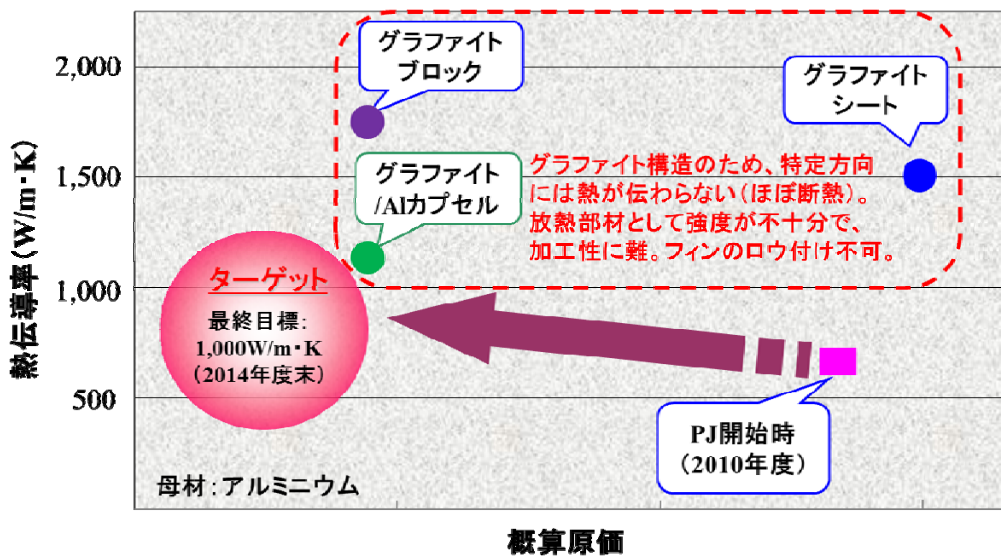


図 I - 3 CNT/金属複合材料における研究開発ターゲット

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

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

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

平成22年度から平成23年度の2年間は委託事業による共通基盤研究開発を集中的に実施し、平成24年度からは基盤研究に加えて助成事業による用途開発も実施する。平成26年度のプロジェクト最終年度後には具体的事業として企業化に結び付けることを目標に置いている。

11. 研究開発マネジメントについて

1. 事業の目標

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

具体的には、直径、金属・半導体、純度、比表面積など種々の特性が作り分けられ、各種用途に応じてそれぞれの要求特性を満たす最適な形状の単層CNTの合成技術の開発並びに、成形加工・分散技術、既存材料と複合する技術を開発する。

本研究開発は、産業技術総合研究所の有する単層CNT合成・分離・成形加工技術と民間企業の持つプラント開発技術、応用製品開発技術を有機的に組織し、製品開発の基盤となる複合基盤技術を開発し、これらの基盤技術の上に、様々な応用製品を開発し、我が国発の単層CNT産業を創成し、単層CNT部材が支える未来の省エネルギー社会の実現を目指すものである。

2. 事業の計画内容

2. 1 研究開発の内容

研究開発の期間は、平成22年度から平成26年度までの5年間とする。本事業の予算は平成22年～23年度で総額37.8億円（平成22年～26年度で総額75億円を予定）である。

研究開発項目①「単層CNTの形状、物性等の制御・分離・評価技術の開発」

(a) 「単層CNTの形状制御技術」

(a)-1 「実用化にむけての eDIPS 法単層CNT合成基盤技術開発」

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

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

産業技術総合研究所の斎藤らによって開発された eDIPS 法は従来の流動気相法の長所

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

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

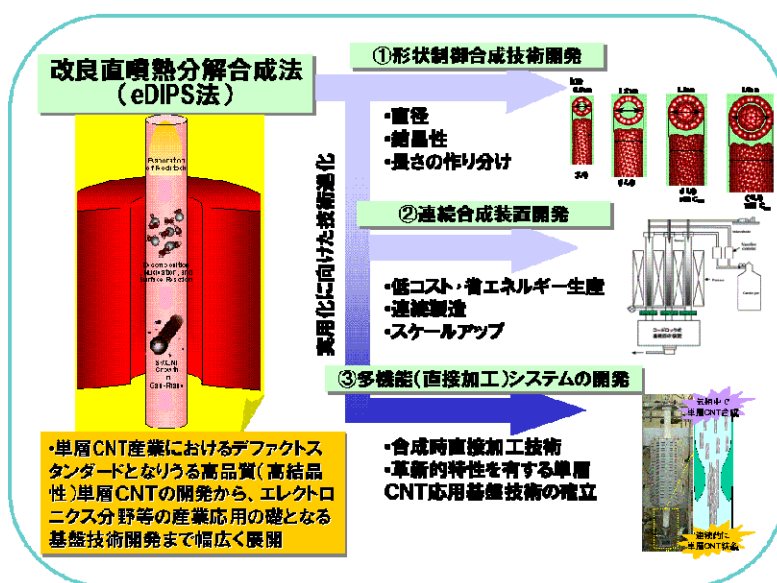


図 11-1 eDIPS 法研究開発計画スキーム

(1) eDIPS 法形状制御合成技術開発

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

(2) eDIPS 法連続合成装置開発

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

(3) eDIPS 法直接加工装置を含む多機能システムの開発

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

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

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

【最終達成目標】（平成26年度）

単層CNTにおいて、直径を0.8 nm～2.5 nmの範囲で制御分解能0.1 nmに制御するとともに、直径分布としてガウス分布を仮定した標準偏差0.2 nm以内に直径制御する。また、結晶性の指標であるラマン分光法で評価するG/D比300以上の高結晶化を達成する。さらに、単層CNT長さに関して長さ制御製造技術の指導原理を獲得するとともに、1 μm未満および1～10 μm（それぞれ信頼度90%および80%）に作り分けるもしくは分級することを達成する。

(a)-2 「スーパーグロース法による単層CNT形状制御合成基盤技術開発」

（担当機関：TASC（独立行政法人産業技術総合研究所））

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

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

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

本研究テーマでは、かかる優れた設計自由度を十分に活用することで、直径、長さ、表面積、純度、配向性、集積状態などの実用化のために不可欠な課題を解決する。

本研究テーマでは、以下の開発項目を設けることで、目標を実現するための技術を開発する。

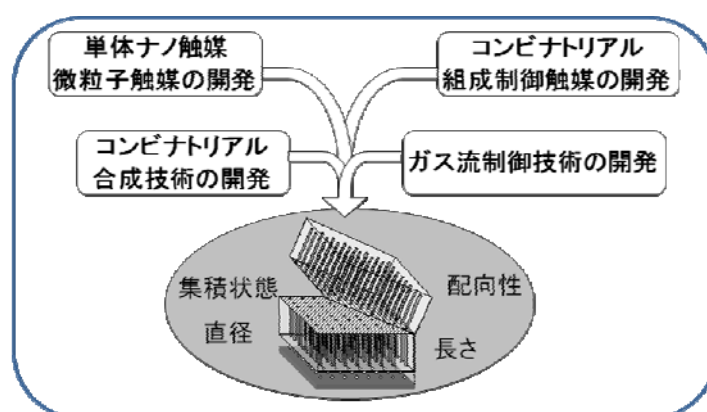


図 11-2 スーパーグロース法を用いた単層CNT形状制御

(1) コンビナトリアル合成技術の開発

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

(2) ガス流制御技術の開発

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

(3) 単体ナノ触媒微粒子の開発

アークプラズマ放電法などにより、制御された粒径を持つ単層CNT成長用触媒微粒子を合成し、基板に塗布する技術を開発する。これにより、従来の薄膜微粒子

よりも、サイズ、密度を制御できる触媒系を実現する。

(4) コンビナトリアル組成制御触媒の開発

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

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

(5) 後工程プロセスの技術開発

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

(6) 連続合成技術開発

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

また上記の合成基盤技術を用途に応じて複数組み合わせ、研究開発項目①-(d)-2による形状と機能の関係に関する知見を活用し、高強度軽量複合材料、高導電でフレキシブルな軽量複合材料、高熱伝導な複合材料等に最適な単層CNTを開発する。

【最終達成目標】（平成26年度）

スーパーグロース法を用いた単層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。

- (1) 直径：制御可能範囲2.0～3.0 nmでかつ制御分解能が0.1 nmの直径制御性を達成する。
- (2) 長さ：10 μm以上5 mm以下（信頼度80%）の長さ制御を達成する。
- (3) 表面積：2000 m²/g 以上の比表面積を達成する。
- (4) 純度：金属触媒含有率200 ppm以下を達成する。
- (5) 配向性：配向係数（無配向で0、完全配向で1）を、0から0.8（分解能0.1）で制御する技術を開発する。
- (6) 集積状態：成形加工性が良好な単層CNTのために、合成後の制御密度範囲が0.005 g/cm³から0.1 g/cm³で精度が0.01 g/cm³の単層CNTフォレスト集積状態を作成する。

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軽量な複合材料、高熱伝導な複合材料等に最適な単層CNTを開発し、その連続合成の基盤技術を確立する。

(a)-3 「炭酸ガスレーザー蒸発法を用いたCNT形状制御基盤技術開発」

(担当機関：国立大学法人名古屋大学)

本研究テーマでは極めて高結晶性で直径が精密に制御されたCNTの実現が見込まれる炭酸ガスレーザー蒸発法による超高品質なCNTの合成技術を開発する。

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

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

【最終達成目標】(平成26年度)

炭酸ガスレーザー蒸発法によって直径2.0nm、直径分布としてガウス分布を仮定した標準偏差0.2nm以内に直径制御された単層CNTを合成する技術を確立する。また、結晶性の指標であるラマン分光法で評価するG/D比300以上の高結晶化を達成する。

(b) 「成形加工・配列化技術」

(担当機関：TASC(独立行政法人産業技術総合研究所))

本研究テーマでは、スーパーグロース法で合成された、最適な物性を有する単層CNTから成る単層CNTフォレスト(研究項目①-(a)-2)を成形加工し、最適な形状を有する単層CNT部材を製造する技術を開発する。スーパーグロース法により合成され、かつ集積状態を制御された単層CNTフォレストは嵩高であり、かつ長尺の単層CNTから構成されるため、非常に優れた形状加工性を有する。本研究テーマでは、かかる優れた形状加工性を十分に活用することで、スケラビリティ、製造コスト、信頼性、均一性、再現性などの実用化のために不可欠な課題を解決する。目標を実現するために、以下の開発項目を設ける。

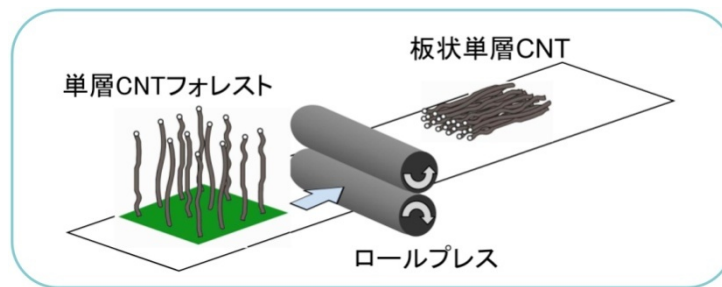


図 11-3 スーパーグロース法による成形加工・配列化技術

(1) 溶液によるジッパー効果による成形加工技術開発

連続化が可能な形で、基板の上に合成されたフォレストを、異なる所望の基板へ転写しつつ、高密度化・水平配向させ、板状に成形加工する技術を開発する。フォレストを、溶液に浸し乾燥させると、溶媒の表面張力と単層CNT間のファンデルワールス力により、単層CNTをくっつけるジッパー効果が発現し、単層CNTに損傷を与えないで、配向した単層CNTを稲穂の束のように固体状へ高密度化できる。本項目ではこの独自成形加工法を発展させることで、合成後の最適化された特性を保持し、単層CNTが配向した、板状の単層CNT部材を実現する。

(2) 網目構造を活用した成形加工技術開発

スプレーコート、加熱プレスなどの手法を用いて、均一な厚みを有する板状に成形加工する技術を開発する。材料としては、研究開発項目②-(b)で開発された、スーパーグロース法で合成された長尺単層CNTから成る、網目構造を有する単層CNTペーストを用いる。これにより、無配向ではあるが、従来の合成法とも親和性の良い板状単層CNTを実現する。

(3) フォレストからの直接薄膜引き出し技術開発

合成基板上に垂直に成長した単層CNTから、糸を撚る技術開発を経て、水平方向へ配向した板状の単層CNTシートを引き出す技術を開発する。これにより、薄膜状の板状単層CNTを実現する。

(4) 配列化技術開発

板状単層CNTを、任意の基材の、任意の場所にこれを配置する技術を開発する。具体的には、板状単層CNTをリソグラフィー（電子ビーム露光、フォトリソグラフィー）及び、エッチングにより微細加工する、一連の単層CNT用のプロセス技術と配列した単層CNTを任意基板に転写する技術を開発する。開発する配列単層CNTは、所定の位置に敷設可能で、配向方向・形状が制御され、多様かつ設計された機能を有するものとする。このような配列単層CNT構造体を、安定に再現性良く製造し、板状単層CNTをデバイスの素子として用いることが可能となる。

【最終達成目標】（平成26年度）

スーパーグロース法で合成された単層CNTフォレストの成形加工・配列化技術

に関する具体的な達成目標は下記の通りである。

板状単層CNTの開発：

- (1) サイズが200 mm×200 mm以上（または8インチウェハー相当）。
- (2) 板状単層CNTは、長さ1mm以上の単層CNTより構成され、純度99%以上、比表面積1000 m²/g 以上、密度0.5 g/cm³以上、配向度0.7以上などの所望の用途に必要な特性を複数最適化されたもの。

配列化技術：

- (1) フレキシブル集積単層CNT回路等を開発するのに十分な、成形加工された板状単層CNTにおいて、位置精度1μm以下、厚み精度50nm以下の配列化技術を確立する。
- (2) 単層CNTデバイス等の量産技術を開発するのに十分な、成形加工された異材料複合化板状単層CNT中において、位置精度1μm以下、厚み精度100nm以下の配列化技術を確立する。

(c) 「金属型及び半導体型の単層CNTを効率的に分離する技術」

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

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

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

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

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

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

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

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

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

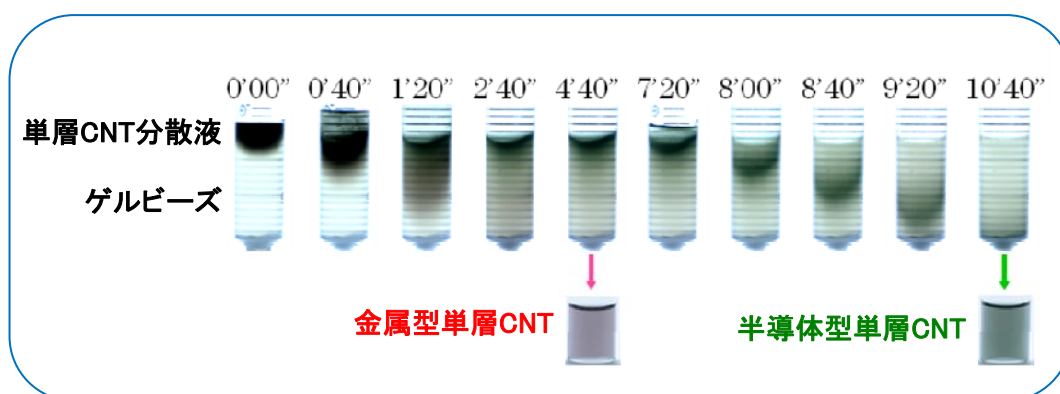


図 11-4 単層CNTのゲルカラムクロマトグラフィー分離の様子

(1) 高純度・高効率・大量・安価な金属型・半導体型単層CNT分離技術開発

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

(2) イオンを残留しない金属型・半導体型単層CNT分離技術開発

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

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

(3) 金属・半導体分離純度の短時間計測技術開発

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

(4) デバイス形状での輸送特性検証技術開発

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

【最終達成目標】（平成26年度）

平成26年度までに、金属型及び半導体型の単層CNTを、それぞれ分離純度95%以上、収率80%以上で、10g/日以上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する手法、及び生成物の純度を正確に評価する手法、分離されたそれぞれの単層CNTの実際の電気伝導性等を実証レベルで評価する技術を確立する。

(d) 「単層CNTの精密計測評価技術」

（担当機関：TASC（独立行政法人産業技術総合研究所））

本研究テーマでは、1本から集合状態にわたる単層CNTの形状を、総合的に評価する手法の開発、および物性・機能との相関を理解することを目的とした研究をおこなう。

単層CNTの大きな特徴は、直径およびカイラル指数などの構造の違いにより物性が大きく変化することである。また現在、ひとつひとつの単層CNTが集まった構造体の形状と機能の関係は明らかになっておらず、単層CNTの構造を高度に制御する技術も実現されていない。これらの課題を克服し、最終目的を達成するために、以下の開発項目を設定する。

(d)-1 「1本の単層CNTの精密計測評価技術」

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

実用化に向けて品質管理の確立を目指した以下の物性評価手法の確立を目指す。

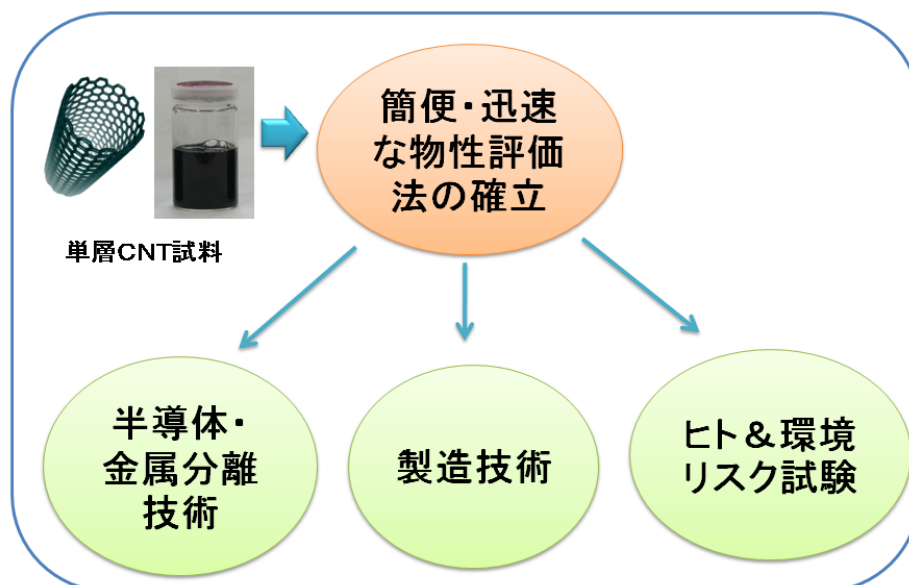


図 11-5 評価法開発と材料開発の関係

(1) 直径およびカイラル指数評価法の開発

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

(2) 純度および金属・半導体特性を効率的に計測できる手法の開発

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

(3) 長さ分布評価法の開発

アンテナ効果による赤外吸収が存在することを利用し、従来的一本一本数え上げる顕微鏡による評価にくらべ、簡便かつ迅速に試料の長さ分布を評価する方法を確立する。

これらの評価技術は本研究プロジェクトで合成された単層CNTの物性評価やナノ材料簡易自主安全管理技術に対し活用する。

【最終達成目標】 (平成26年度)

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

(d)-2 「単層CNTフォレストの特性と単層CNTの形状の関係評価技術」

本研究テーマでは、単層CNTフォレストの電気・熱・力学・分散性等の物理化学特性と、単層CNTフォレストを構成する単層CNTの形状との関連を評価する技術を開発し、単層CNTフォレストの機能と単層CNTの形状との関係を明らかにする。世界中での10年余に渡る基礎研究により、単層CNT一本の特性を評価する技術開発は大きく発展した。しかし、より実用的に重要な単層CNTフォレストの特性評価技術は、構造がよく制御された単層CNTフォレストが容易に得られなかったこともあり、確立されてない。スーパーグロース法による単層CNTフォレスト（垂直配向集合体）は、構造が非常によく制御できるため、単層CNTフォレストの機能と構造の関係を評価するモデル材料として最適である。目標を実現するために、以下の開発項目を設ける。

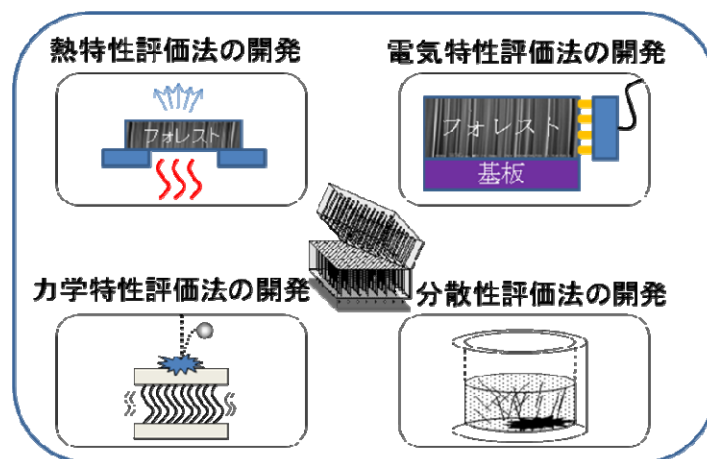


図 11-6 単層CNTフォレストの特性と、単層CNTの形状の関係

(1) 熱特性評価技術の開発

レーザーフラッシュ等の手法を適応し、単層CNTフォレストの熱伝導特性を評価する技術を開発する。

(2) 力学特性評価技術の開発

動的粘弾性測定法等の手法を適応し、単層CNTフォレストの力学特性を評価する技術を開発する。

(3) 電気特性評価技術の開発

高さ数百 μm の単層CNTフォレストの電気特性を評価するためのマイクロ4端子プローブを開発し、単層CNTフォレストの電気特性を評価する技術を開発する。

(4) 分散性評価技術の開発

光吸収等で、単層CNTフォレストを溶液中に分散した分散液の分散度を評価する技術を開発する。

これらの評価技術を活用して、研究開発項目①-(a)-2 で合成された、種々の構造をもつ単層CNTフォレストの構造と特性の関係を評価する。

【最終達成目標】（平成26年度）

また、単層CNTフォレストの機能と単層CNTの形状との関係、すなわち単層CNTフォレストの熱・電気・機械的特性・分散性と単層CNTフォレストを構成する単層CNTの形状（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）との関係を解明する。

研究開発項目②「単層CNTを既存材料中に均一に分散する技術の開発」

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

(a) 「溶媒中に分散する技術の開発」

（担当機関：TASC（独立行政法人産業技術総合研究所））

単層CNTの持つ優れた輸送特性を活かし、プリンティング電子デバイスに応用する場合、単層CNTを溶媒中に均一に分散し、インク状に加工する技術が必要となる。しかし、単層CNTは繊維状物質であるため凝集しやすく、合成された状態ですでに束状に凝集し、さらに絡み合った構造をとっている。インク状に加工するには、それをほぐして溶媒中に均一に分散する技術が必要となる。単層CNTをほぐすには、これまで強力な超音波処理が一般に用いられていたが、強力な超音波処理では単層CNTに欠陥が多数導入されてしまい、単層CNTの機械的強度や導電性を劣化させてしまう原因となっている。

本研究課題では、分散剤の精査と分散法の改良により、欠陥の導入を抑えた分散技術開発を行う。産業技術総合研究所では、多種の溶媒に対する独自の分散技術を有しており、特に、金属型・半導体型分離の前段階で必要となる、水中への単層CNTの孤立分散では、機械式ホモジナイザーと超低出力超音波処理を組み合わせた新技術で、ほとんど欠陥を導入する事無く孤立分散する技術の開発に成功している。（ラマンスペクトルにほとんどD-bandが観測されない）ここで得られる長尺・低欠陥単層CNT分散液は、高性能トランジスタや低抵抗透明導電膜の開発に大きく貢献する事が期待される。この低欠陥導入分散技術を基本とし、分散効率の改善と大量分散技術への展開を行い、産業応用可能な分散技術開発を行う。本研究課題では、具体的には以下の技術開発を行う。

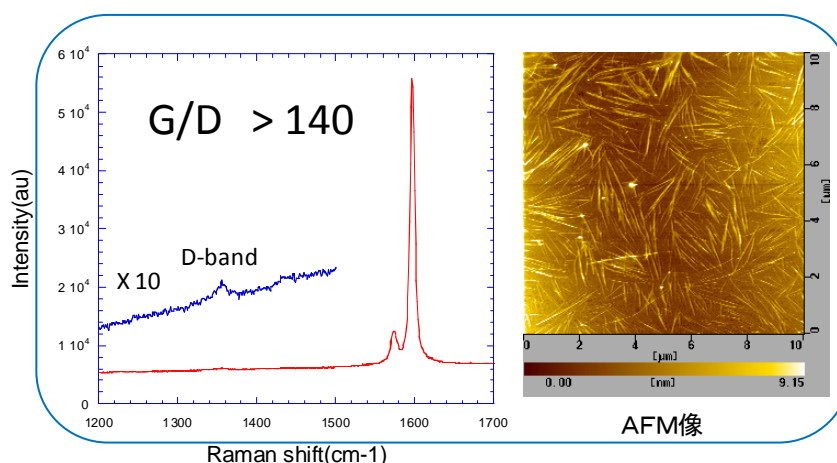


図11-7 欠陥導入を抑えて水中に孤立分散した単層CNT：ラマンスペクトル（左）とAFM像（右）

(1) 無欠陥導入単層CNT分散技術の開発

ポリマーコンポジットや導電膜等への応用では、単層CNT束の状態では、溶媒中に均一に分散する技術が必要となる。ここでは、欠陥導入の無い機械式ホモジナイザー処理により、絡み合った単層CNT束をほぐし、単層CNTに欠陥を導入することなく、均一に溶媒中に分散する技術を開発する。また、有機溶媒に分散剤を用いずに均一に分散する技術を開発する。欠陥導入については、ラマン分光法により調べる。分散された単層CNTを用いて導電膜を試作し、そのシート抵抗を調べる事により、分散技術にフィードバックする。

(2) 金属型・半導体型単層CNT分離用分散技術の開発

金属型・半導体型分離においては、分離に適した界面活性剤を用い、水中に単層CNTを一本一本ばらばらに孤立分散する必要がある。欠陥の導入を抑えた孤立分散を実現するために、機械式ホモジナイザーと超低出力超音波照射装置を組み合わせた単層CNT孤立分散技術を開発する。さらに、大量分散を実現するための分散装置を設計・制作する。分散単層CNTは実際に金属型・半導体型に分離し、その結果を分散技術にフィードバックする。

(3) 分散状態検証技術の開発

分散液中の単層CNTの分散状態を簡便な測定で、短時間で検証する技術を開発する。顕微鏡観察のような手間暇のかかる手法を用いる事無く、ラマン分光法を用いた分光学的手法により、瞬時に分散状態を把握する技術を開発し、大規模単層CNT分散システムにおけるモニターシステムを実現する。

上記開発項目のうち(1)、(2)をプロジェクト前半で重点的に実施することで早期に基盤技術を確立し、得られた結果をフィードバックし工業的量产技術の確立を目指す。

【最終達成目標】（平成26年度）

平成26年度までに、単層CNTのラマン分光法で評価した単層CNTの結晶性（G-bandとD-bandの強度比G/D）が分散前の状態よりも劣化しない条件で、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用するための分散液として一本一本孤立した状態で、収率50%以上で分散する技術も確立する。

(b) 「単層CNT「網目」構造制御技術の開発」

（担当機関：TASC（独立行政法人産業技術総合研究所））

「網目」構造構築技術では、スーパーグロース法により合成される、長尺の単層CNTを用いて、単層CNT間の発達した高度なネットワークである「網目」構造を構築する技術と、ポリマー等の既存材料との複合化（特に高充填）を行う技術開発を行う。

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

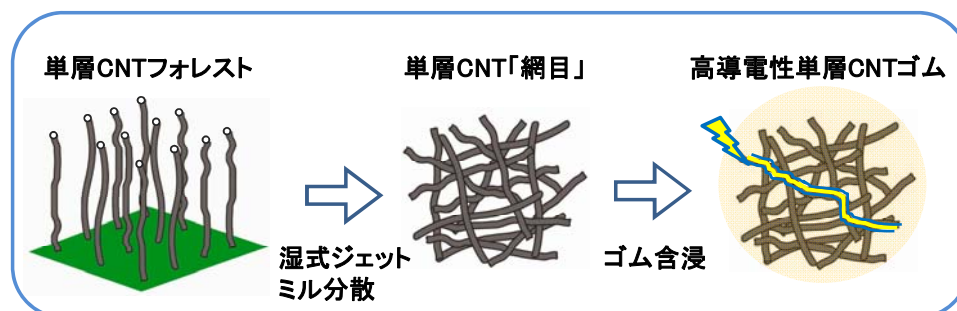


図11-8 単層CNT「網目」構造制御技術

(1) 「網目」構造構築技術の開発

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

(2) 「網目」構造制御と評価技術の開発

「網目」の構造と特性の相関を明らかにするための評価技術を開発する。具体的には、単層CNT「網目」のつなぎ目密度、「網目」サイズ、長さ等の構造と特性の関係を解明し、得られた知見を「網目」構造構築技術にフィードバックし、最適な網目

構造を実現する。

(3) 「網目」構造を有する複合材料の製造技術開発

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

(4) 3元系複合材料の製造技術開発

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

【最終達成目標】（平成26年度）

収率90%以上で、複合材全体中で20%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開発する。

(c) 「板状単層CNT複合材料の開発」

（担当機関：TASC（独立行政法人産業技術総合研究所））

スーパーグローブ法により製造される、単層CNTフォレストや板状単層CNTを既存材料と複合する技術を開発する。特に、配線等に用いるための金属との合金化、蓄電デバイス電極材料などのための微粒子の担持、高強度材料のためのポリマーとの複合化などの技術を開発する。

手法としては、単層CNTフォレストや板状単層CNT（研究開発項目①-(a)-2 及び(b)）の構造や特性を損なわないで単層CNT間に既存材料を複合するために、液相による含浸技術、気相を用いた化学合成、単層CNTの導電性を利用した電界めっきなどを検討する。目標を実現するために、以下の開発項目を設ける。

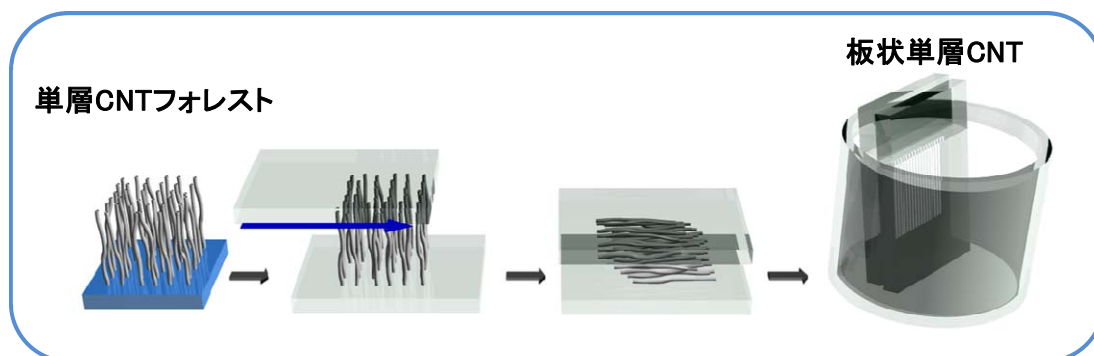


図11-9 板状単層CNT複合材料の開発

(1) 金属・板状単層CNT複合技術開発

電界メッキなどの手法を用いて、単層CNTと金属を複合する技術を開発する。これにより、銅との複合の場合、フレキシブル基板上での配列化による、配線形成

技術を開発する。

(2) 微粒子・板状単層CNT複合技術開発

蓄電デバイス電極材料などのために板状単層CNT・配列単層CNTに金属微粒子を担持させる技術を開発する。この微粒子担持板状単層CNT複合材料は、センサやエネルギーデバイスの電極などへの応用が期待される。

(3) ポリマー・板状単層CNT複合技術開発

高強度強化材料などのために、板状単層CNTとポリマーとの含浸技術を開発する。これにより、強度が大幅に改良された、高強度複合部材を実現するための基盤技術を構築する。

(4) 配列構造体複合化技術開発

配列単層CNTに気相で既存材料の含浸を行い、配列化した複合材料を製造する技術を開発する。これにより、アクチュエーター、エレクトロニクス、MEMSに資する複合部材を実現する。

【最終達成目標】（平成26年度）

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。

- (1) 配線等に用いるのに十分な、板状単層CNTを用いて、 10^{-5} Ωcm台の体積（電気）抵抗率を有する、板状単層CNT・金属複合材料を開発する。
- (2) 直径 $0.02\mu\text{m}$ 以下の金属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。
- (3) 樹脂の5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。

(d) 「樹脂・ゴムに分散する技術の開発」

（担当機関：TASC（日本ゼオン株式会社）、国立大学法人九州大学）

(d)-1 「分散剤の設計、合成技術の開発」

本研究テーマでは、CNTをポリマー、ゴム等の高分子系材料中に高度に融合させるための分散剤設計、合成技術を開発する。CNTは従来にはない高いアスペクト比、高純度、高配向性、高表面積を有することから、種々のデバイスへの応用が期待されており、CNTと既存材料の複合化技術の構築が求められている。しかしながら、CNTの持つ高い凝集力、さらに各種高分子系材料固有の特性のため、CNTの特性を維持したまま融合化することが困難であるという問題を抱えている。

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

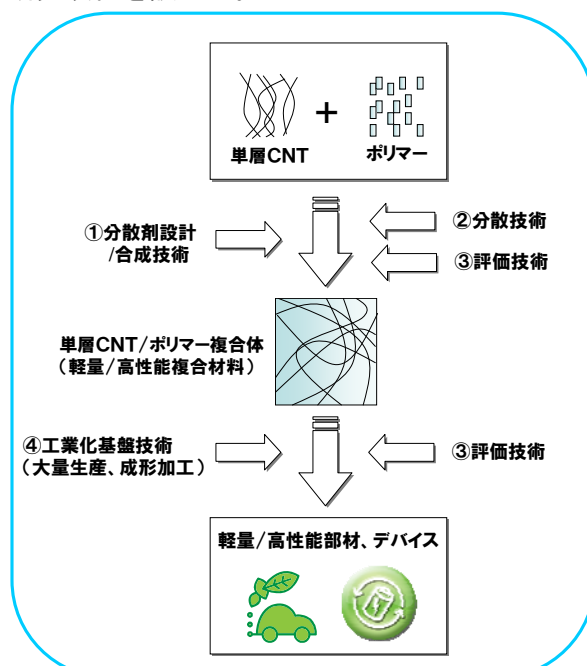
(1) 分散剤の設計、合成技術開発

各種高分子系材料とCNTを高充填、かつ高度に融合するための分散技術を開発する。具体的には、CNTと各種高分子系材料との親和性に優れた分散剤の設計、合成の基盤技術開発を行う。

これにより、高性能融合材料に好適な分散剤設計、合成技術の確立、従来にない高性能融合部材を実現する。

(d)-2「分散、工業化基盤技術の開発」

本研究テーマでは、CNTを高分子系材料中に高度に融合させるための分散技術、高分子系材料中に分散したCNTの分散状態を評価する技術、並びに工業化における基盤技術を開発する。特に、研究開発項目②-(d)-1で得られた分散剤を用いたCNTと既存材料の複合化技術を目指し、最終的には工業的量产が可能な生産技術開発を行う。目標を実現するために、以下の研究項目を設ける。



図II-10 ポリマーに分散する技術の開発

(1) 分散技術の開発

研究開発項目②-(d)-1の結果をフィードバックし、量産性に優れ、かつ単層CNTの特長を維持したまま各種高分子系材料中に均一分散可能な分散の基盤技術開発を行う。

(2) 評価技術の開発

本分野において最先端技術を有する九州大学と共同研究を行い、高分子系材料中に均一分散した単層CNTの分散状態を評価する技術を開発する。主に、各種高分

子系材料に適した評価サンプル作製法、並びに観察法を開発する。さらに東京大学は作製した複合材料の特性評価を実施した。

(3) 工業化基盤技術の開発

研究開発項目②-(d)-1、及び(2)で得られた結果をフィードバックし、複合材料の大量生産、さらに成形加工時においても単層CNTの分散性が維持可能な工業的量产技術を開発する。

上記開発項目のうち(1)、(2)をプロジェクト前半で重点的に実施することで早期に基盤技術を確立し、得られた結果をフィードバックし工業的量产技術確立を目指す。さらに、平成25年度以降、作製した高性能複合材料をユーザーに提供し、評価結果をフィードバックすることで用途開発を促進させる。

これにより、工業スケールでの高性能複合材料に係る基盤技術の確立、従来にない高性能複合部材を実現する。

【最終達成目標】（平成26年度）

用途展開を想定したポリマー、ゴム等の高分子系材料に、母材の熱伝導率10倍以上、電気伝導率 10^{10} 以上に改善するのに十分な量の単層CNTを、高分子系材料中に均一分散させる分散技術を開発する。特に、導電ゴムにおいては100 s/cmを達成する。さらに、大量生産、成形加工時においても単層CNTの分散性が維持可能な工業的量产技術を開発する。

(e) 「金属中に分散する技術の開発」

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

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

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

(1) 分散技術

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

(2) 配向技術

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

(3) 界面制御技術

真空中で、単層CNTに大きなパルス電流（2万A程度）を与え、昇温する放電プラズマ処理により、単層CNTを改質し、金属との界面を改良する技術を開発する。この放電プラズマ処理によって、単層CNTの欠陥が減少して剛性が上がり、分散性が向上すると予想される。また、単層CNT表面の僅かな汚れが清浄化されることも、単層CNTの分散性に影響すると予想される。既に、放電プラズマ処理を施した単層CNTを用いた場合、最終的に得られる複合材料の熱伝導率が向上することを確認しているが、単層CNTと金属との密着性向上による界面抵抗の減少や単層CNT同士の接触抵抗の減少により、熱伝導ネットワークが形成されやすくなることが推定される。そのため、放電プラズマ処理前後の単層CNTのSEM観察やラマン分析などの評価を行い、処理条件の最適化を図る。また、この際、単層CNTと金属との密着性向上による界面強度が十分となるよう放電プラズマ処理条件を考慮する。なお、北海道大学との共同研究により、単層CNTの分散性や界面／接触抵抗が熱伝導に及ぼす影響や界面強度が引張強度に及ぼす影響について、コンピュータによる熱特性解析等を行う。単層CNTの放電プラズマ処理技術については、共通基盤技術として、例えば、他の開発項目(d)ポリマーに分散する技術の開発において、導電性の向上などに適用する。

(4) 金属との複合化技術

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

(5) 工業化基盤技術

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

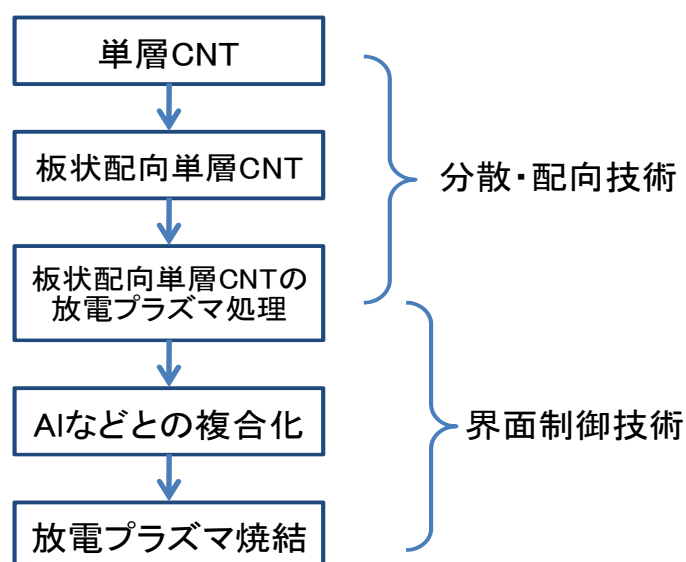


図11-11 高熱伝導性材料の製造プロセス案の一例

【最終達成目標】（平成26年度）

平成26年度までに、熱伝導率1000 W/mK以上を得られるのに十分な量の単層CNTを金属中に分散・配向する技術およびアルミニウム等の金属との界面を制御する技術等を確立し、熱伝導率：1000 W/mK以上、大きさ：300×200 mm以上の高熱伝導性材料を開発する。また同時に、高熱伝導性材料の引張強度として、単層CNTを含まないアルミニウム合金マトリックスの引張強度以上となることを目標とする。

(f) 「高分子系材料に分散する技術の開発」

（担当機関：TASC（独立行政法人産業技術総合研究所））

高い力学的特性を有する単層CNTを補強材として高分子系材料に分散させた複合材料を加工した繊維などの部材は、元の高分子系材料から作製されるものに比べて高い力学強度が期待される。本研究テーマではそのような高強度複合材料を実現するための基盤技術として、研究開発項目①で得られる様々な物性をもった単層CNTを高分子系材料に、補強効果が発現する状態（濃度や分散度合、配向性など）に分散する技術を開発する。本研究を行うにあたって、以下の開発項目(1)、(2)、(3)を設ける。

(1) 分散技術

繊維加工（紡糸）される高分子系材料といっても、その構造は多種多様であり、単層CNTとの相溶性もさまざまである。そこで本研究ではそのような相溶性の異なる各種の高分子系材料に関して、機械的および超音波分散技術を組み合わせて、高分子系材料溶液に紡糸可能な状態まで分散する技術を開発する。分散状態の評価として、高分子系材料に対する単層CNTの濃度や分散溶液中の単層CNTのサイズ、分散溶液の粘度などを採用して検討を進める。

(2) 紡糸技術

本研究における紡糸用原料は単層CNTを分散させた高分子系溶液であるため、一般的な湿式紡糸技術に関して各種製造条件、具体的には凝固条件（温度、溶媒の種類、比率）、延伸条件などの検討を行い、その結果を受けて分散溶液の粘度など、紡糸に適する分散条件に関しても併せて検討を行う。

(3) 補強効果評価と分散技術へのフィードバック

上記検討によって得られる試験系における単層CNTの補強効果を評価するには、その力学特性（引張強度、ヤング率など）、熱特性（結晶化温度、結晶化熱量など）、および熱力学特性（引張弾性率など）の検討が必須である。これら様々な試験系の特性に関して、引張試験機、示差走査熱量計、熱機械測定装置などを利用して評価し、補強効果を向上させる分散技術の開発へとつなげる。

【最終達成目標】（平成26年度）

平成26年度までに、高分子系材料に単層CNTを分散することによって補強効果を発揮するのに必要な量を見極めるとともに、その必要量の単層CNT（高分子系材料に対して濃度1%程度を想定）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ことを目標とする。

研究開発項目③「ナノ材料簡易自主安全管理技術の確立」

(a)「自主安全管理のためのCNT等ナノ材料の安価かつ簡便な評価手法の確立」

（担当機関：TASC（独立行政法人産業技術総合研究所））

本研究で開発を行う単層CNT及び関連するナノ材料（項目③では以下、「CNT等ナノ材料」という。）について、製造・取り扱い事業者が自主的に安全管理を実施するための、安価でかつ簡便な技術を構築する。具体的には、作業環境等における自主管理基準濃度を、特性の異なるCNT等ナノ材料ごとに設定するために必要な、簡易な有害性評価のフレームワーク、および、作業現場等の濃度をそれ以下に抑えるために必要な暴露濃度の簡易で迅速な予測・計測のための手法を開発する。そのため、主要な対象は、製造・加工関連施設内における作業者に対する、吸入暴露によるヒト健康影響とする。実施する研究開発は、簡易で迅速な有害性評価手法の開発（(a)-1）と、安価で簡便な暴露評価手法の開発（(a)-2）の2つに分ける。

(a)-1「簡易で迅速な有害性評価手法の開発」

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

細胞（in vitro）試験においては、細胞培養する培地にナノ材料を添加する必要がある。しかしながら、ナノ材料は、培地中で凝集・凝塊を作り（二次粒子）、細胞に直接沈降する性質をもつと同時に、分散剤にも細胞毒性を持つものが多く、ナノ材料独自の特性を反映した影響評価を行うためには、界面活性剤などの分散剤の使用を制限し、なおかつ、ナノ材料を安定的に分散させる調製方法の開発が必要となる。さらに、ナノ材料の物理化学的な一次

的な特性や、培地中での二次的な特性、すなわち、ナノ材料の粒子径や濃度、イオン濃度、および培地や添加剤に含まれるタンパク成分や無機塩類等がナノ材料の吸着により枯渇するために、細胞毒性を及ぼすことが予想される。培地中でのこれらの計測は極めて困難であるため、こうした細胞への有害性を決定する適切な指標を明らかにすることが必要である。

特異的な物理化学的特性をもつナノ材料に対する生体毒性影響の発現メカニズムは、未知の部分が多く、依然として情報が十分ではない。したがって、従来の手法による細胞の生存や分化能を見極めることはもとより、ナノ材料の影響を正しく反映する新たな評価項目（エンドポイント）の選定と、これに基づく測定が必要である。また、ナノ材料間の生体影響や、同じナノ材料に対する細胞種間の比較検討を行うための解析手法の開発も必要となる。さらに、こうしたヒトや動物に由来する細胞や組織を使った細胞（*in vitro*）試験で得られた有害性試験の結果から生体への影響を予測することへの妥当性について、その評価（*validation*）を実施することも重要である。これらの目標を実現するために、以下の開発項目を設ける。

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

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

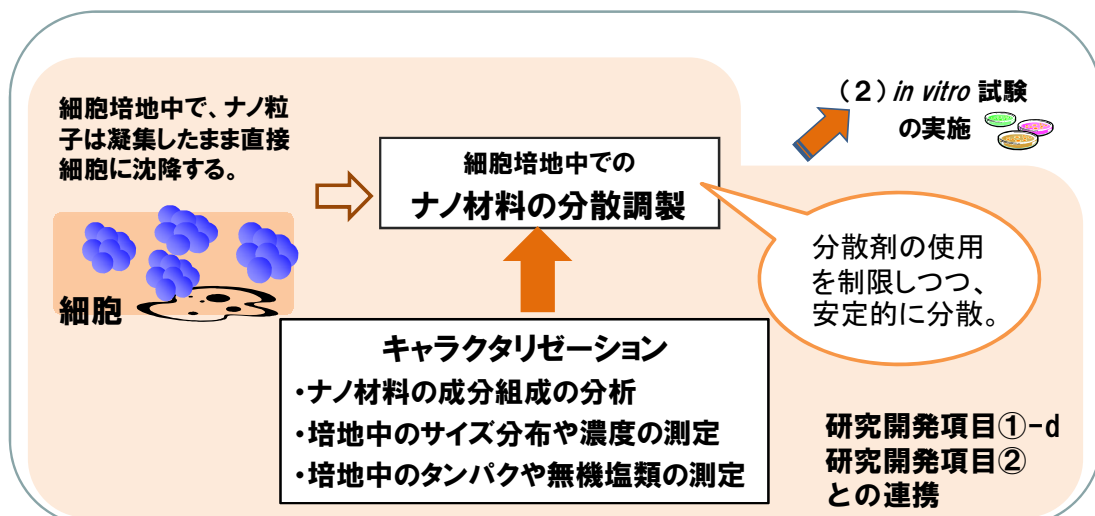


図11-12 細胞 (in vitro) 試験のためのCNT等ナノ材料の分散調製・測定技術の開発

(2) 細胞 (in vitro) 試験を活用した有害性評価手法の開発

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

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

【最終達成目標】（平成26年度）

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

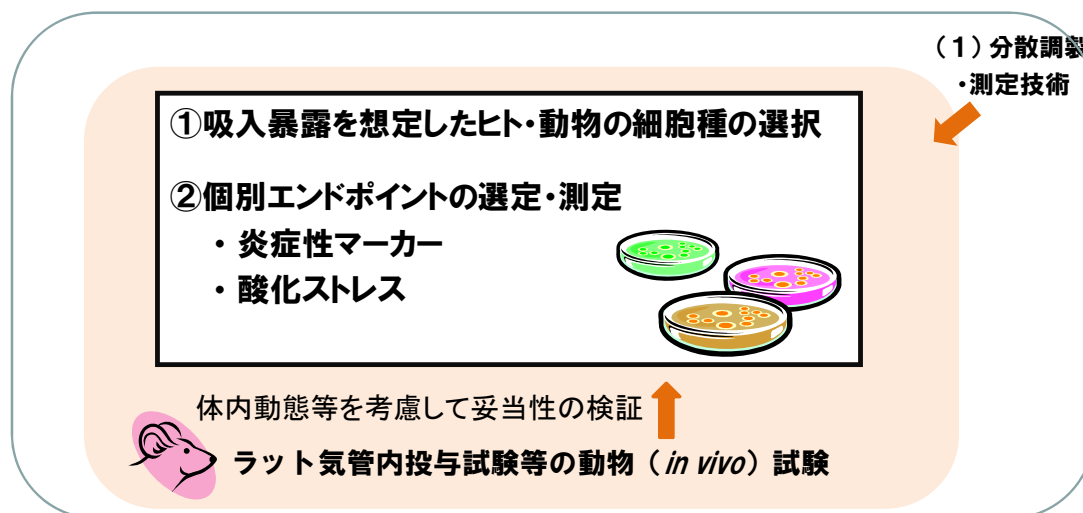


図11-13 細胞（*in vitro*）試験を活用した有害性評価手法の開発

(a)-2 「安価で簡便な暴露評価手法の開発」

CNT等ナノ材料（その加工品を含む）の実環境（製造から廃棄まで）において、研究開発項目③-(b)で設定された管理基準濃度による作業暴露管理を運用するために、CNT等ナノ材料の計測手法、および実環境での粒子飛散や暴露濃度を予測する手法を開発する。

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

(1) 簡便なCNT等ナノ材料計測手法の開発

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

比較的安価かつ簡便な既存装置である、粉じん計測に使われているデジタル粉じん計、クリーンルームで使われている光散乱式粒子計数器、ナノ領域まで測定可能な凝縮粒子計数器、カーボンに特異的な応答を示すカーボンモニターなどについて、CNT等ナノ材料の計測応答を評価し、また、走査型移動度粒径分析装置(SMPS)などの高価な装置や電子顕微鏡観察などによる詳細な計測との比較を行うことで、こ

これらの簡便な装置の有効性や適用範囲を評価し、必要に応じて補正係数・換算係数などを導出する。そして、実際にCNT等ナノ材料の製造・取り扱い時の作業環境濃度を計測するとともに、そのノウハウや、注意点も含めて、手順書としてまとめる。なお、CNT等ナノ材料の計測応答を評価するためには、それらを気中に発生させる方法が必要であるが、それについては、下記で開発する模擬排出試験系を利用する。

簡便な手法



詳細な計測



研究項目

- ・小型装置の評価&簡便な手法の開発
- ・多様な測定尺度(個数、重量、サイズ、形態など)の計測
- ・CNT等の「非球形粒子」の応答確認
- ・バックグラウンド粒子との識別手法
- ・計測手順書の作成

図11-14 簡便なCNT等ナノ材料計測手法の開発

(2) 粒子飛散および暴露濃度の予測手法の開発

CNT等ナノ材料(その加工品を含む)の実環境(製造から廃棄まで)における飛散特性(濃度、サイズ分布、形態など)を予測する模擬排出試験系として、安価かつ簡便に予測できる方法を開発する。CNT等ナノ材料の飛散や暴露が特に予想されるいくつかの実環境プロセスについて、それぞれ対応した模擬排出試験系を設計する。そして、実際に、様々なCNT等ナノ材料を対象に飛散特性の計測を行い、その結果をデータベース化するとともに、材料のタイプやプロセスごとの飛散特性を評価する。また、得られた結果から、作業環境等の濃度や暴露濃度を予測する簡易な評価ツールを作成する。

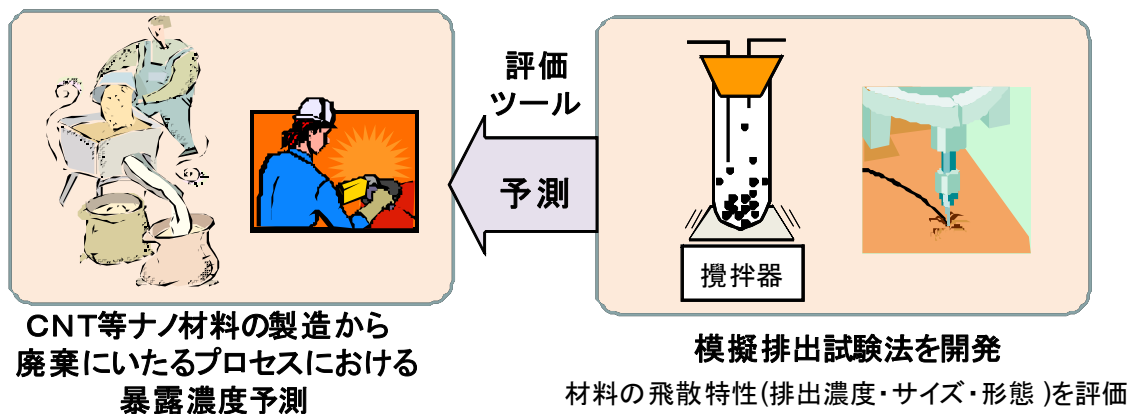


図11-15 粒子飛散および暴露濃度の予測

【最終達成目標】（平成26年度）

CNT等ナノ材料の作業環境濃度の安価で簡便な計測手法を開発し、計測の手順書としてまとめる。様々なCNT等ナノ材料の飛散特性の試験結果を蓄積しデータベース化する。また、作業環境中濃度を予測する簡易な評価ツールを作成する。

(b) 「CNT等ナノ材料の安価かつ簡便な自主安全管理手法の確立とケーススタディの実施」

（担当機関：TASC（独立行政法人産業技術総合研究所、東レ株式会社））

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

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

(1) 自主管理基準濃度の設定およびその管理のための手順の確立

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

動物（in vivo）試験に基づいて設定された、参照材料の自主管理基準濃度をベースとし、各種特性の変化したナノ材料について、それらの有害性の相対強度を、細胞（in vitro）試験の結果と、体内動態を考慮した換算手法等を組み合わせることで、それぞれの作業環境における自主管理基準濃度を設定するとともにその手順を確立する。また、暴露濃度を、設定された自主管理基準濃度以下に管理するための、作業環境中濃度の計測手法と濃度予測手法を組み合わせた手順を確立する。手法の妥当性については、産業衛生や医学的見地からの検討も必要であり、折に触れ外部の専門家との相談を通じた戦略の再検討を行う。

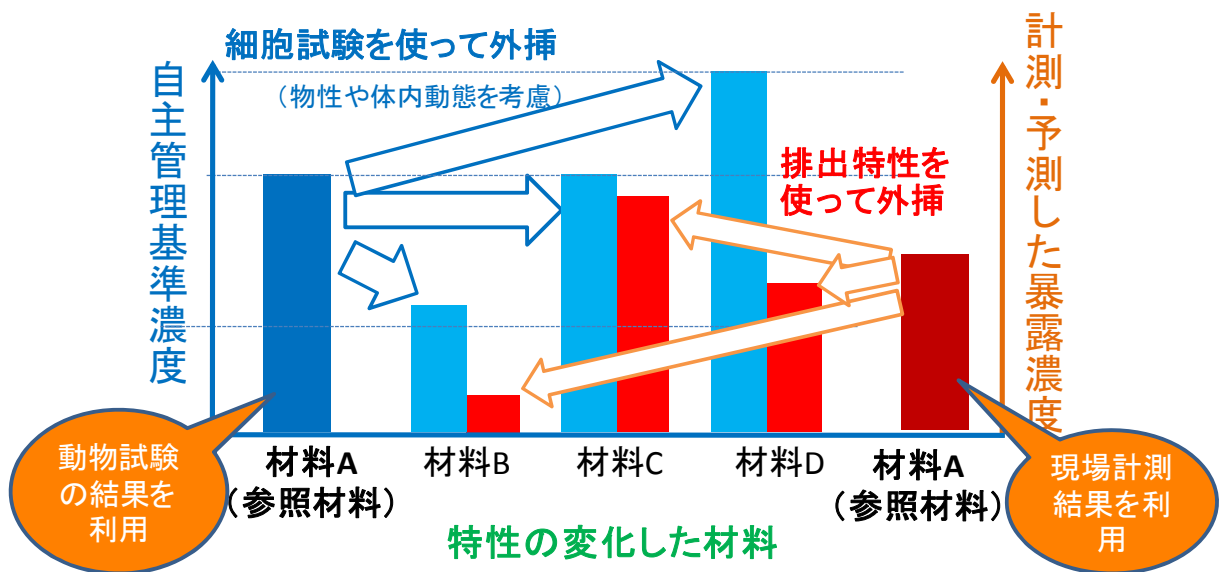


図11-16 自主安全管理フレームワークの概念図

(2) 個別材料に関するケーススタディ報告書の作成

市場に出すCNT等ナノ材料の安全性があらかじめ確保されていることを、各種関係者に説明するための、個別CNT等ナノ材料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、図のような目次からなるものを想定している。これらは、製品のMSDSに追加する、あるいは、社内外あるいは消費者とのリスクコミュニケーションに利用されることを想定している。また、これらを通して、研究開発の初期段階から商業化に至るまでの段階に応じて、適用可能なリスクの事前評価およびリスク管理の手法をまとめる。

1. 材料の基本的情報

製造方法と用途

材料のライフサイクル予測

2. 対象材料の物理化学的特性

3. 有害性評価

*in vitro*試験と*in vivo*試験を組み合わせ

作業環境での自主管理基準濃度の導出

4. 暴露評価

作業現場での暴露濃度計測の結果

モデルを用いた作業者の暴露濃度予測

5. リスク管理

作業環境におけるリスク管理策の選定

自主管理基準濃度と暴露濃度の比較

6. 結論

図11-17 ケーススタディ報告書の目次案

【最終達成目標】（平成26年度）

研究開発項目③-(a)を確立した上で、様々な特性を持つCNT等の自主管理基準濃度を設定するための手法を確立し、それに基づいた暴露管理を実施するプロセスを確立する。

研究開発項目③-(a)で確立した自主的な安全性評価手法に基づき、CNT等ナノ材料の生産事業者に適用可能な一般的な自主安全管理手法を確立する。開発した評価・管理プロセスを、本プロジェクトにおいて開発するナノ材料に適用したケーススタディ報告書を作成し、一般に公表する。

(c) 「開発成果の活用」

(担当機関：TASC（独立行政法人産業技術総合研究所）)

開発項目③-(a)や(b)で開発された技術や手法は、国内だけでなく、諸外国や国際機関において受け入れられることが必要不可欠であり、そのために、国内外への情報発信と、ISO等の国際標準化の場への情報発信を行う。また逆に、開発項目③-(a)と(b)において研究開発を行う内容も、諸外国の政策や自主的取組、および、国際機関における議論の動向とは切り離せない。そのため、情報収集を継続的に行いながら、研究開発および情報発信を戦略的に進めていく必要がある。

そこで、本テーマでは、諸外国の政策や自主的取組、および、国際機関における議論の動向を迅速に的確に把握するために、ナノ安全に関する情報収集を体系的・継続的に実施し、そこで得られた知見をデータベースとして蓄積し、原則的に公開する。これらの目標を実現するために、以下の項目を実施する。

(1)情報の収集と発信



(2)国際標準化への取組

ISO（国際標準化機構）
OECD（経済開発協力機構）



提案
インプット

(a)と(b)での開発成果

図11-18 情報の収集と発信のイメージ

(1) ナノ安全情報の収集と発信

諸外国におけるナノ材料の安全性に関わる政策的な対応や、事業者による自主的なリスク評価・管理・コミュニケーションの取り組み、国際機関（OECDやISO）における議論の動向、ナノ安全についての学術論文に関する調査を体系的・継続的に実施し、得られた知見はデータベース化し、原則的に公開する。



(2) 国際標準化への取組

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

【最終達成目標】（平成26年度）

CNT等ナノ材料の安全性に関する諸外国政府の取り組み、企業による自主的取組、および、国際機関（OECD、ISO等）の動向を、迅速・的確に把握し、最新情報の国内関係者への提供を継続する。さらに、開発項目③- (a)と(b)において開発した手法や取得したデータを用いて、国内での普及、および、国際標準化に向けた取組を行う。

2. 2 研究開発の実施体制

本プロジェクトはNEDOからの委託事業として技術研究組合単層CNT融合新材料研究開発機構（TASC）が受託し、図11-19に示す研究体制を構築し、研究を実施する。また、表11-1、2に委託先及び分担先における研究体制を記す。

独立行政法人産業技術総合研究所ナノチューブ応用研究センター副センター長をプロジェクトリーダーとして、基盤研究開発に加えて各企業からのグループリーダーにより実用化への研究開発を促進する。開発項目③ナノ安全に関してはサブプロジェクトリーダーとして独立行政法人産業技術総合研究所中西準子フェローの指導のもと検討を推進する。

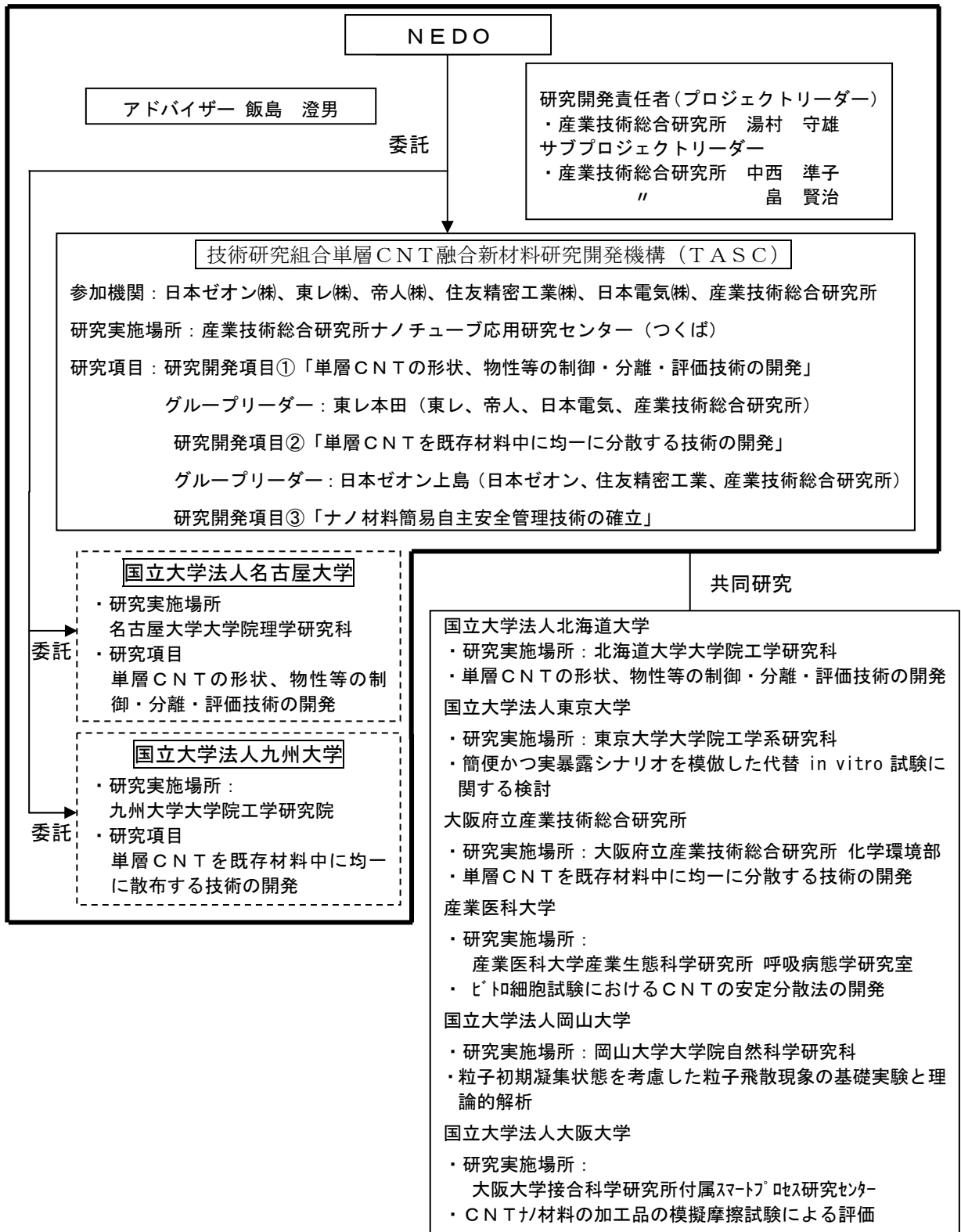


図 11-19 「低炭素社会を実現する超軽量・高強度複合材料プロジェクト」実施体制

表 11-1 実施体制

PL等	氏名	所属・役職
PL	湯村 守雄	独立行政法人産業技術総合研究所 ナノチューブ応用研究センター 副センター長
サブPL	中西 準子	独立行政法人産業技術総合研究所 フェロー
	畠 賢治	独立行政法人産業技術総合研究所ナノチューブ応用 研究センター スーパーグロースCNTチーム長
グループリ ーダー	本田 史郎	東レ株式会社 化学品研究所 ケミカル研究室長
	上島 貢	技術研究組合単層CNT融合新材料研究開発機構(日 本ゼオンから出向)
	岸本 充生	独立行政法人産業技術総合研究所安全科学研究部門 持続可能性ガバナンスグループ長

表 11-2 共同研究先における実施体制

共同研究先名	国立大学法人北海道大学		
研究実施場所及 び代表研究者	住所 北海道札幌市北区北13条西8丁目		
	氏名	所属・役職	主な担当事業内容
	▽佐々木 克彦	大学院工学研究院人間機 械システムデザイン部門 教授	研究項目②-(e)
共同研究先名	国立大学法人東京大学		
研究実施場所及 び代表研究員	住所 東京都目黒区駒場4-6-1		
	氏名	所属・役職	主な担当事業内容
	酒井 康行	生産技術研究所・教授	研究項目③-(a)-1
共同研究先名	大阪府立産業技術総合研究所		
研究実施場所及 び代表研究員	住所 大阪府和泉市あゆみ野2丁目7-1		
	氏名	所属・役職	主な担当事業内容
	▽垣辻 篤	化学環境部 化学材料系 (セラミックス分野) 主任研究員	研究項目②-(e)
共同研究先名	国立大学法人岡山大学		
研究実施場所及 び代表研究員	住所 岡山県岡山市津島中3-1-1		
	氏名	所属・役職	主な担当事業内容

	後藤 邦彰	大学院自然科学研究科・教授	研究項目③-(a)-2
共同研究先名	国立大学法人大阪大学		
研究実施場所及び代表研究員	住所 大阪府茨木市美穂ヶ丘 11 番 1 号		
	氏名	所属・役職	主な担当事業内容
	内藤 牧男	接合科学研究所附属スマートフォンプロセス研究センター 教授	研究項目③-(a)-2
共同研究先名	産業医科大学		
研究実施場所及び代表研究員	住所 北九州市八幡西区医生ヶ丘 1 番 1 号		
	氏名	所属・役職	主な担当事業内容
	森本 泰夫	産業生態科学研究所 教授	研究項目③-(a)-1

2. 3 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する。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する。その実績は表11-3、表11-4の通りとなっている。

表11-3 技術委員会・発明委員会実施実績

年	実施月日	会の名称	場所	内容	備考
平成22年	10月8日	10月度技術・発明委員会	産総研つくば 5-2	NEDO基本計画、研究員スタッフ募集	
	11月5日	11月度技術・発明委員会	産総研つくば 5-2	補正・次年度予算、科学技術会議評価	
	12月3日	12月度技術・発明委員会	産総研つくば 5-2	NEDO基本計画、研究員スタッフ募集	
平成23年	1月7日	1月度技術・発明委員会	産総研つくば 5-2	平成23研究計画、NEDO知財指針、特許出願	

	2月4日	2月度技術・発明委員会	産総研つくば 5-2	平成23研究計画、ナノ展準備、サンプル提供体制、技術経営委員会予定、知財PD活用	
	3月4日	3月度技術・発明委員会	産総研つくば 5-2	サンプル提供体制、応用研究、特許出願	
	4月8日	4月度技術・発明委員会	産総研つくば 5-2	震災対策、特許出願	
	4月28日	臨時技術委員会	産総研つくば 5-2	震災復興計画、基盤計画、応用助成	
	5月11日	5月度技術委員会	産総研つくば 4-1	技術普及活動基本骨子	
	6月28日	6月度技術・発明委員会	産総研つくば 5-1	サンプル提供体制、知財PD計画、特許出願	
	7月22日	7月度技術・発明委員会	産総研つくば 5-2	共同開発契約、知財規程他改正	
	9月8日	9月度技術・発明委員会	産総研つくば 5-1	ナノリスク評価書、特許出願	
	10月7日	10月度技術・発明委員会	産総研つくば 4-1	産総研オープンラボ、特許出願	
	11月11日	11月度技術・発明委員会	産総研つくば 4-1	TIAシンポジウム、中国情報、特許出願産総研オープンラボ、特許出願	
	12月9日	12月度技術・発明委員会	産総研つくば 4-1	NEDO技術推進委員会準備、助成事業、ナノテク展	
平成24年	1月6日	1月度技術・発明委員会	産総研つくば 4-1	次年度計画、外部発表承認体制変更	

	1月13日	NEDO技術推進委員会	NEDO 川崎		
	2月3日	2月度技術・発明委員会	産総研つくば 4-1	ナノテク展、特許出願	
	3月2日	3月度技術・発明委員会	産総研つくば 4-1	成果報告、次年度計画、特許出願	

表11-4 報告会実施実績

年	実施月日	会の名称	場所	内容	備考
平成 22年	10月8日	10月度報告会	産総研つくば 5-2	月度報告	
	11月5日	11月度報告会	産総研つくば 4-1	月度報告	
	12月3日	第1回研究開発進捗報告会	産総研つくば 5-2	1/4年進捗報告	飯島アドバイザー、九大中島教授出席
平成 23年	1月7日	1月度報告会	産総研つくば 5-2	月度報告	
	2月4日	2月度報告会	産総研つくば 5-2	月度報告	
	3月4日	第2回研究開発進捗報告会	産総研つくば 5-2	1/4年進捗報告	九大中島教授出席
	5月11日	5月度報告会	産総研つくば 4-1	月度報告	
	6月3日	第3回研究開発進捗報告会	産総研つくば 5-2	1/4年進捗報告	九大中島教授出席
	7月22日	7月度報告会	産総研つくば 5-2	月度報告	
	9月8日	9月度報告会	産総研つくば 5-2	月度報告	
	10月7日	第4回研究開発進捗報告会	産総研つくば 4-1	1/4年進捗報告	九大中島教授、松村教授、藤助

					教、名大山口助教出席
	11月11日	11月度報告会	産総研つくば 4-1	月度報告	
	12月9日	12月度報告会	産総研つくば 4-1	月度報告	
平成24年	1月6日	第5回研究開発進捗報告会	産総研つくば 4-1	1/4年進捗報告、NEDO技術推進委員会予行	名大篠原教授、山口助教出席
	1月13日	NEDO技術推進委員会	NEDO川崎	研究開発状況説明・質疑	
	2月3日	2月度報告会	産総研つくば 4-1	月度報告	次年度計画ヒアリング
	3月2日	第6回研究開発進捗報告会	産総研つくば 4-1	1/4年進捗報告	東大岩佐助教出席

3. 情勢変化への対応

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

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

4. 評価に関する事項

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

III. 研究開発成果について

1. 事業全体の成果

1.1 プロジェクトの概要

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

1.2 研究開発の目標

直径、金属・半導体、純度、比表面積など種々の特性が作り分けされ、各種用途に応じてそれぞれの要求特性を満たす最適な形状の単層CNTの合成技術の開発、並びに成形加工・分散技術、既存材料と複合する技術を開発する。本研究開発は、産業技術総合研究所の有する単層CNT合成・分離・成形加工に関する各種コア技術と、民間企業を持つプラント開発技術・応用製品開発技術を有機的に組織し、製品開発の基盤となる複合材料製造の基盤技術を開発し、更にこれらの基盤技術の上に様々な応用製品を開発し、我が国発の単層CNT産業の創成、単層CNT部材が支える未来の省エネルギー社会の実現を目指すものである。

1.3 研究開発内容

上記目標を達成するために、以下の研究開発項目を実施する。

- 研究開発項目①「単層CNTの形状、物性等の制御・分離・評価技術の開発」

単層CNT産業化や応用研究開発の基盤となる単層CNT連続合成技術および実用化に必要な特性（性能・構造・コスト等）を実現する単層CNT合成技術・分離技術およびそれらに対する評価技術の開発を行う。
- 研究開発項目②「単層CNTを既存材料中に均一に分散する技術の開発」

各種溶媒、ゴム・樹脂などの高分子材料、あるいは金属材料などの既存材料と単層CNTとの複合材料製造する技術、特に複合材料としての特性を実用的レベルまで向上させる単層CNT分散技術の開発を行う。研究開発項目②においては、多層CNTをはじめとする競合材との比較を行い、単層CNTの特長を際立たせることを常に念頭に置いて検討する。
- 研究開発項目③「ナノ材料簡易自主安全管理技術の確立」

本研究で開発を行う単層CNT及び関連するナノ材料について、製造・取り扱い事業者が自主的に安全管理を実施するための管理手法とそのための計測・予測手法等の

開発を行い、ケーススタディを実施して有効性を実証するとともに、広く国内外への情報発信と、ISO等の国際標準化の場への情報発信を行う。

1.4 各研究開発項目の課題内容

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

①単層CNTの形状、物性等の制御・分離・評価技術の開発

eDIPS法・スーパーグロース法・炭酸ガスレーザー法をコア技術とする単層CNTの各種形状制御技術(①-(a)-1~3)、スーパーグロース法で合成された単層CNTフォレストを成形加工し最適な形状を有する単層CNT部材を製造する技術(①-(b))、ゲルカラムクロマトグラフィー分離法・無担体電気泳動法をコア技術とする金属型/半導体型単層CNTの高純度高収率分離技術と単層CNTの電子デバイス応用に向けた世界最先端材料技術(①-(c))、本研究で開発する単層CNTの形状と物性・機能との相関を明らかにするための単層CNT1本から集合状態にわたる総合的な単層CNT形状評価技術(①-(d)-1~2)に関して研究開発を行う。

②単層CNTを既存材料中に均一に分散する技術の開発

単層CNTと既存材料との複合材料を製造するための基盤技術として、溶媒中に分散する技術(②-(a))、単層CNT間の発達した高度なネットワークである「網目」構造を構築する技術およびポリマー等の既存材料との複合化(特に高充填)を行う技術(②-(b))、板状の単層CNTを金属・微粒子・ポリマーと複合化する技術(②-(c))、単層CNTをポリマー、ゴム等の高分子系材料中に高度に融合させるための分散剤設計など各種分散基盤技術(②-(d))、放電プラズマ焼結をコア技術とする単層CNTをアルミなどの金属に分散・複合化した高熱伝導性材料を製造する技術(②-(e))に関して研究開発を行う。

③ナノ材料簡易自主安全管理技術の確立

単層CNT等ナノ材料の作業環境等における自主管理基準濃度を設定するために必要となる簡易な有害性評価のフレームワーク(③-(a)-1)、作業現場等の濃度をそれ以下に抑えるために必要な暴露濃度の簡易で迅速な予測・計測のための手法(③-(a)-2)、単層CNT等ナノ材料の安全性を確保するための具体的な管理手順の確立とそれらを各種関係者へ説明するための手法(③-(b))、諸外国の政策や自主的取組や国際機関における議論の動向を迅速に的確に把握するための体系的・継続的情報収集と国内外への戦略的な情報発信(③-(c))に関して研究開発や活動を実施する。

1.5 各研究開発項目の成果要約

本プロジェクトの各研究開発項目における中間評価までの主な成果概要は以下の通りである。

①単層CNTの形状、物性等の制御・分離・評価技術の開発

eDIPS法による単層CNTの形状制御合成技術に関して、高収率で長時間連続合成運転を可能とする巻取り回収装置を開発した。また、eDIPS法の直径範囲1~2nmにおいて分解能0.1nmで直径制御合成、結晶性を示すG/D比200以上を達成した。さらに平成22年度に導入した反応器容量として従来の4倍の大型eDIPS合成装置を用いて、量産のための基盤技術開発を開始した。(①-(a)-1)

スーパーグローブ法による単層CNT形状制御合成技術開発において、単層CNTの様々な合成条件探索を迅速に行い、効率的な最適合成条件探索をするため、異なる炭素源・触媒賦活物質のサンプルを100個同時に試験可能な「合成条件広範囲探索装置」(コンビナトリアル合成装置)を開発した。また、スーパーグローブ法で得られる単層CNTにおいて、CNT配向係数0.13~0.85(分解能0.05)を実現し、CNT密度0.003~0.05g/cm³を分解能0.005g/cm³で、直径制御1.3~3.0nm(分解能0.1nm)を達成した。(①-(a)-2)

単層CNTの半導体型と金属型を分離する技術において、ゲルカラムクロマトグラフィ一分離法で収率90%以上、純度(金属97%、半導体95%)、処理量2g/dayを達成した。また、プラスチックフィルム上CNTトランジスタのチャンネル部分に単層CNT薄膜を均一に塗布、印刷する技術も併せて開発した。(①-(c))

スーパーグローブ法で合成した無配向で触媒の無いCNTフォレストにおいて、-190から600°Cの間で安定したエネルギー散逸性を示し、1000°Cまで衝撃や振動伝達試験に影響が無く、さらにこのエネルギー散逸性が、周波数依存性も示さず、100万回の繰り返し試験後も疲労を示さないことを確認し、これらの点ではゴム等の一般的な粘弾性材料よりもはるかに優れていることを確認した。(①-(d)-2)

②単層CNTを既存材料中に均一に分散する技術の開発

単層CNTの溶媒への分散技術において、結晶性の指標であるG/D比を劣化することなく、CNT収率20%、0.6g/hの処理能の分散技術を確立した。(②-(a))

スーパーグローブ法で合成した単層CNTと相性の良いフッ素ゴムを母材として、単層CNT複合材料を開発し、これまで報告されているCNT添加量が同じものの中で最も高い体積導電率である10⁻³S/cmの体積導電率を達成した。さらに、ピッチ系カーボンファイバーと単層CNT網目構造を融合することにより、カーボンファイバー20wt%に対して単層CNT網目を5phr添加することにより垂直方向で2W/mk、面内方向で25W/mkとチタン並みの高い熱伝導率をもつ複合材料の開発に成功した。(②-(b))

板状単層CNTに対して電界めっきを施すことにより、体積抵抗率 $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の金属CNT複合材料（金属含有率 90wt%）を開発した。(②-(c))

スーパーグローブ法で合成される単層CNTの溶媒への分散挙動を明確にすると共に、複合材料を大量に製造可能な分散基盤技術を見出し、単層CNTとフッ素ゴムとの複合材料として導電率 100S/cm 以上を実現した。(②-(d))

放電プラズマ焼結法を用いて単層CNTとアルミニウムとの複合材料を製造し、最大 840W/mK の高熱伝導性を実現した。(②-(e))

③ナノ材料簡易自主安全管理技術の確立

数種類の単層CNTをケーススタディとして、高い再現性を持ち、細胞への影響が少ない迅速簡便な分散液調製手順を開発し、さらに広範且つ精確な液中計測技術による評価を並行して実施することで、開発手順の堅牢性と有害性評価適用への妥当性を検証した。また、細胞 (in vitro) 試験を実施し、細胞培地中での単層CNTの物性パラメータによる有害性発現メカニズムに関する知見を得ると共に、評価軸として最適な生体エンドポイントを選定し、スーパーグローブ法単層CNTの実施例を含む手順書（暫定版）にまとめ公表した。(③-(a)-1)

CNTの作業環境計測における小型・簡便な計測器や炭素分析の有効性評価等を進め、各CNTに対する応答係数や適切な測定条件を得た。(③-(a)-2)

本プロジェクトで開発されたスーパーグローブ法単層CNTをモデル化合物として、CNT等ナノ材料の自主管理基準濃度を設定し、その管理手順を具体的に示すケーススタディ報告書を作成し公表した。(③-(b))

諸外国の規制動向を情報提供するウェブサイトを開設し 20 本程度の記事を掲載した。(③-(c))

1.6 プロジェクト成果の位置づけ

上記に示した中間評価までの本プロジェクトにおける成果は、主に産業技術総合研究所や大学の有する単層CNT合成・分離・成形加工に関する各種コア技術と、民間企業の持つプラント開発技術・応用製品開発技術を有機的に組織した結果として結実したものであり、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。また、いくつかの成果に基づいて平成 24 年度から実用化のための助成事業が開始されており、本プロジェクトはそれらを含めた民間企業での研究開発をサポートする重要な基盤として位置づけられる。

今後の本プロジェクトでの成果についても、委託先において成果の普及活動を活発に行っていることから、有望なものから民間企業での単層CNTの実用化・産業化検討のための研究開発へとフェーズが移っていくことが期待できる。

2. 研究開発項目ごとの成果

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

2.1.1 ①-(a)-1 実用化にむけてのeDIPS法単層CNT合成基盤技術開発

1) 研究開発成果の概要

本研究テーマでは、これまでに次の優れた成果が得られている。

- (1) 直径範囲 1.0~2.3 nm において 0.1 nm の刻みでの精密制御合成技術を開発
- (2) ラマンスペクトルの G-band と D-band の強度比 (G/D) 200 以上を達成
- (3) eDIPS 法で単層CNT 収率約 1 g/h での連続合成達成
- (4) eDIPS 法で単層CNT 糸の連続巻取り回収 (180 m/h) に成功
- (5) eDIPS 法CNT が多層CNT・スーパーグロース法CNT 等と比較して極めて導電性が高いことを実証
- (6) eDIPS 法CNT において直径が細くなるごとに導電性が向上する傾向を確認
- (7) 他の単層CNT と比較し、eDIPS 法CNT の透明導電用途における優位性を実証
- (8) 長さ 1 μ m 以下 (信頼度 80%) 達成
- (9) eDIPS 法で 2 層CNT を選択的に合成する反応条件を開発
- (10) 高分子に対して 0.5 wt% の単層CNT を高分子溶液へ分散することに成功

2) 研究開発成果

(1) 直径範囲 1.0~2.3 nm において 0.1 nm の刻みでの精密制御合成技術を開発

平成 22 年度に導入した「多機能連続単層CNT 合成・直接加工システム装置」を用いて様々な反応条件 (炭素源濃度、触媒および助触媒の濃度) で eDIPS 法による単層CNT の合成実験を行い、単層CNT の直径制御性について検討した。トルエンを第 1 炭素源として、それに触媒と助触媒の前駆体である鉄含有化合物と硫黄含有化合物を加えた原料液を反応器に供給すると同時に、第 2 炭素源としてガス状炭化水素を添加させ、主に水素雰囲気ガス中 1200°C にて合成反応を行なった。合成された単層CNT は透過型電子顕微鏡 (TEM)、走査型電子顕微鏡 (SEM)、レーザーラマン分光法、および光吸収スペクトル法を用いて評価した。

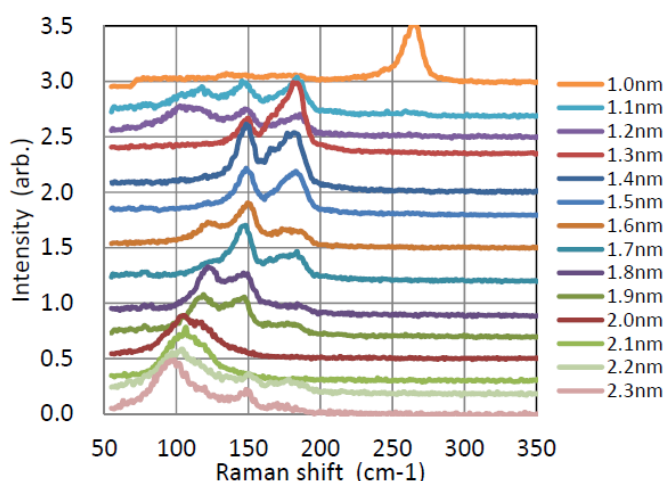


図 III-1 各種単層CNTのラマン分光スペクトルにおけるRBMピーク

各種条件下で合成された単層CNTのラマンスペクトルのRBMピークを図III-1に示す。いずれの場合もRBMピークが観測され、単層CNTが合成されていることを示唆している。ガス状炭化水素添加量が少ない場合は主に100 cm⁻¹付近に1本のRBMピークが観察され、対応する単層CNTの直径は、式 $d(\text{nm})=248/\omega$ (d は直径で、 ω はRBMのラマンシフト) で求めたところ、2.5 nmと見積もられた。ガス状炭化水素添加量を増加すると2本のRBMピークが150と180 cm⁻¹付近に観察され、しかも180 cm⁻¹付近のピーク強度は150 cm⁻¹のピークに対して強度が増す傾向が見てとれる。この2本のRBMピークは、上式よりそれぞれ直径1.67 nmと1.36 nmに対応する。一方、1000°Cで合成された単層CNTは260 cm⁻¹付近に1本のRBMピークのみが観察され、その直径は約1.0 nmに対応する。

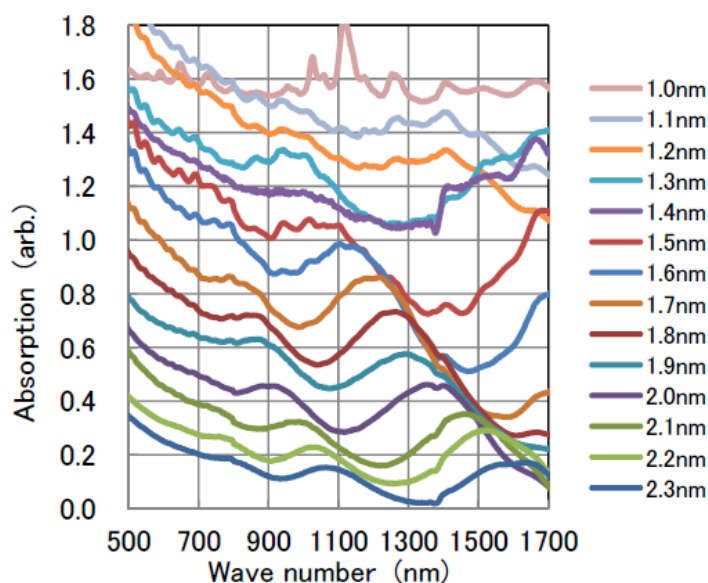


図 III-2 異なる直径の単層CNTの光吸収スペクトル

各種単層CNTの光吸収スペクトルを図 III-2 に示す。これらのスペクトルの S22 および S11 吸収から単層CNTの平均直径を求めた結果、助触媒として適切な硫黄化合物を使用した場合、直径 2.2~2.3 nm の太い単層CNTが容易に合成された。環状硫黄化合物の場合、ガス状炭化水素の添加量を変えることによって単層CNTの直径を 2.1 nm から 1.5 nm に 0.1 nm 刻みで精密に制御することができた。また直鎖硫黄化合物を用いた場合、より細い単層CNT (1.3~1.1 nm) を合成することができた。なお直径 1.0 nm の単層CNTを合成するには助触媒だけでなく合成温度を低く抑える必要があることも知見として得られた。なお、直径分布標準偏差 (σ) に関して、直径 1.0 nm の単層CNTの光吸収スペクトルからおよそ 0.2~0.3 nm 程度であることが示唆された。

以上のように、eDIPS 法において各種合成条件を最適化させることによって、合成段階で単層CNTの直径を 2.3~1.0 nm にわたり 0.1 nm 刻みの精度で制御することを達成した。

(2) ラマン分光スペクトルの G-band と D-band の強度比 (G/D) 200 以上を達成

図 III-3 に 1590 cm^{-1} 付近にある G-band と 1350 cm^{-1} 付近にある D-band を含むラマン分光スペクトルの例を示す。これらのスペクトルから G/D 比を求めたところ、直径 1.0 nm 以外の各種単層CNTはいずれも 150~210 の間にあり、高い結晶性を有することが分かった。一方、比較的低温で合成された直径 1.0 nm の単層CNTは G/D 比が 25 と低かった。今後は、より高温で結晶性が高く直径の細い単層CNTを合成する手法についても検討を進める予定である。

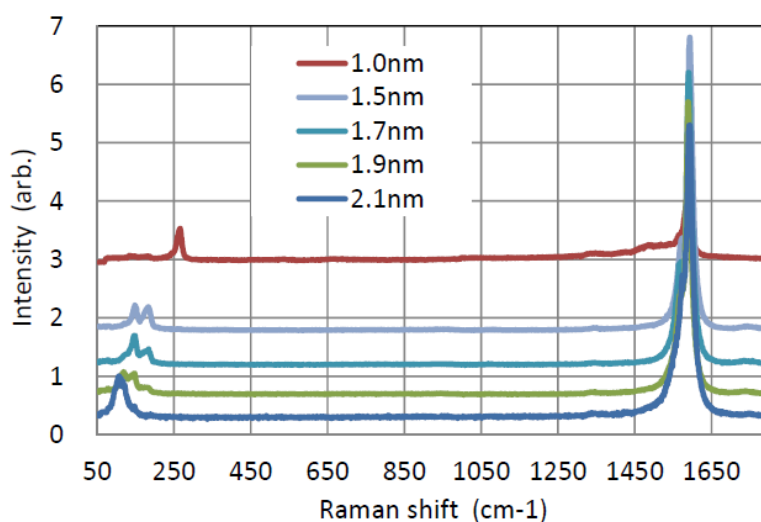


図 III-3 各種単層CNTのラマン分光スペクトル。
 1350 cm^{-1} にある D-band はほとんど観察されず高結晶であることがわかる。

(3) eDIPS 法で単層CNT収率約 1 g/h での連続合成達成

単層CNTの実用化にあたり大型化による量産化技術の開発によって単層CNTの大量供給体制の確立と、大量合成によるコストの削減を図る必要がある。平成 23 年度より eDIPS 法による単層CNTの連続合成技術の検討を行った。具体的には、従来用いた小さい内径

の反応管の代わりに内径2倍程度の反応管を用いて単層CNTの合成実験を行い、スケールアップにおける課題を抽出するとともにその対策を図った。

スケールアップ時にまず問題となったのは、反応管入口付近で起こる熱およびガスの対流である。従来の小さい反応管の場合、触媒前駆体である鉄含有化合物を含む原料液はノズルによって小さな液体微粒子に噴霧されたあと、電気炉入口付近で鉄含有化合物の熱分解で鉄微粒子が形成され、炭素源ガスおよびキャリアガスと共に反応管に入り、そこで単層CNTが合成される。しかしスケールアップした場合、当初は熱とガスの対流が顕著に起こり、鉄微粒子を含む原料ガスは上に押し戻された。その結果、大部分の触媒微粒子は反応器内に入れず、CNT収率は従来の反応結果から想定した値より大幅に低くなっていた。

熱及びガスの対流による影響を抑えるために様々な対策を検討した。適切な方法でこれらの対流を抑えることで、原料ガスはほぼ反応器内に入ることができ、単層CNTの収率は予想通りの収率に達し、4時間連続運転の実証を達成した。

eDIPS法反応装置の大量連続合成技術開発において解決すべき課題はまだ多く残されている。例えば、①高収率・長時間運転の実証、②反応器出口壁へのCNT付着の防止と連続回収方法の確立、などは今後検討していく必要がある。

(4) eDIPS法で単層CNT系の連続巻き取り回収(180 m/h)に成功

CNT単体が持つ高い機械強度や電気伝導率などの特性をマクロスコピックな構造体においても発揮させることがCNTを利用した材料を設計、作製する際に大きな課題となっている。物質の形状はその機能と密接に関連しており、成型加工の方法と発揮される性能との相関を検討していくことは新たな材料を作製する上で重要な要素の一つである。過去の不織布や多孔質体の作製に見られるように、CNTを直接加工する技術はナノ構造体の組織化に伴う物性の発現機構の探究や生産性の向上において重要な意味を持つ。

そこで本研究ではCNTの連続的かつ直接的な紡糸技術の確立を目指している。作製されたCNT細線を導線として用いることでCNTの持つ優れた電気的特性を生かした微細・軽量かつ柔軟なデバイスの開発が期待できる。

eDIPS法により合成された高い結晶性を持ち、高度に形状が制御されたCNTを連続的かつ直接紡糸するため、糸送りを行うためのローラーを有する反応容器を作製した(図 III-4(a))。この反応容器の使用によって、合成されたCNTを凝縮浴槽に直接的に導入し収縮させたのち、浴槽外において乾燥、巻き取り回収することに成功した(図 III-4(b))。現在までに一時間に180mの連続的なCNT系の巻き取り回収に成功している。SEM観察によって、作製されたCNT系内ではCNTの部分的な配向が認められることが分かったが、全体としては比較的ランダムな構造を有していた(図 III-4(c))。CNT系の電気伝導度は内部のCNT同士の接点、接面量と密接な関係があると考えられるため、圧縮成型することにより密度の向上を図った。プレス機による圧縮によって、幅およそ100 μ m、厚さおよ

その $6\mu\text{m}$ の均一な直方体型で密度が 1.5 g/cm^3 程度の非常に高密度な糸が得られた。この圧縮した糸の体積抵抗率を四端子法により評価した結果、 $6\times 10^{-6}[\Omega\text{m}]$ であった。これは過去に湿式紡糸により作製されたCNT糸と比較してトップクラスの導電性である。

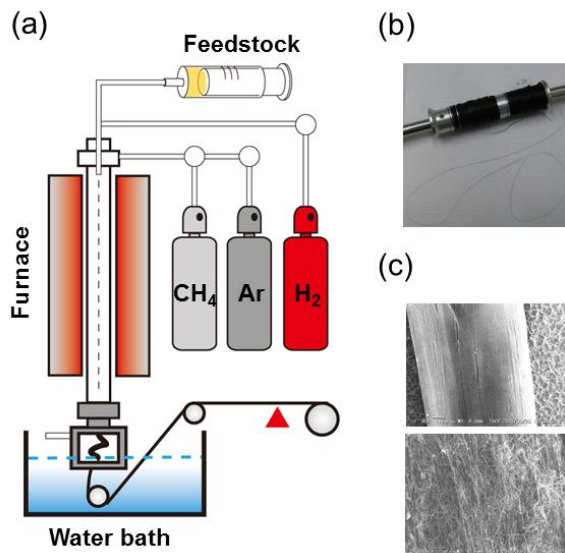


図 III-4 (a) CNT直接紡糸装置。合成したCNTを直接水浴内で収縮させ、乾燥後巻き取り回収する湿式紡糸法を採用。(b) CNT原糸。(c) CNT原糸のSEM像。部分的に配向したCNTが見られる。

今後は、eDIPS法による高度なCNT形状制御を生かしてCNT単体の性質(直径や層数など)とCNT糸の性能(電気伝導性や力学特性など)との関係を検討していく。また、紡糸方法に改良を加え凝縮浴槽中溶媒の組成を変更することで、紡糸とドープを連続的に行う方法の検討、あるいは高分子含浸による成型、高分子コートを行う方法の検討によって導電性の向上を目指す。また、延伸を伴った紡糸を行うことでCNT配向の制御を試み導電性との相関を検討する。

(5) eDIPS法CNTが多層CNT・スーパーグロース法CNT等と比較して極めて導電性が高いことを実証

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

透明導電膜用途に適するCNT選定のための評価方法として、図 III-5 に示す方法にて、体積抵抗率を測定することによって、各種CNTの導電性を比較した。エタノール中でCNTを超音波ホモジナイザーによって懸濁後、フィルター濾過した。その後、 120°C で約5時間乾燥、室温で一晩静置した後、CNTバルク膜をフィルターから剥離し、4端子法(ロレスタ-GP MCP-T610)により表面抵抗値を測定した。CNTバルク膜の厚み、面積と重さを測定後、CNTバルク膜の体積抵抗値を算出した。結果を図 III-6、図 III-7 に示す。

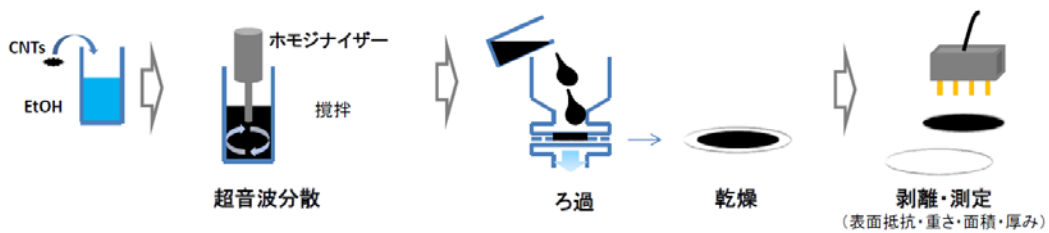


図 III-5 体積抵抗率評価の手順

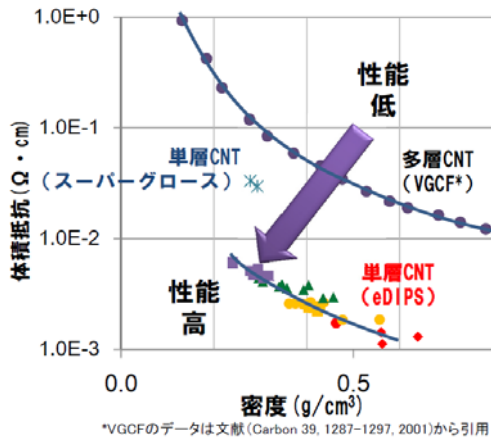


図 III-6 軽量導電体としての性能比較

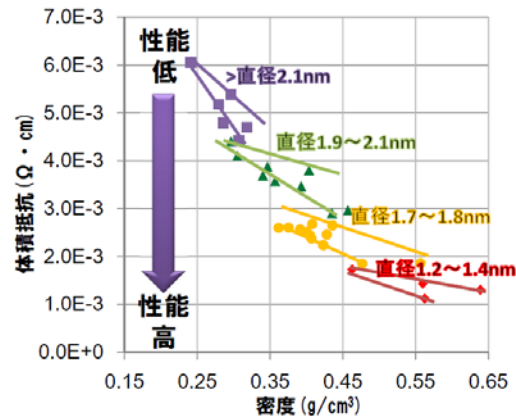


図 III-7 eDIPS-CNT 導電性能の直径依存性

eDIPS 法CNTは多層CNTと比べて非常に高い導電性を示すことが確認された。また、スーパーグロース法CNTと比べても導電性が良いことが確認された(図 III-6)。さらに、直径の異なる eDIPS 単層CNT同士を比較したところ、直径の細いCNTほど導電性が高い傾向があることを確認した(図 III-7)。

(7) 他の単層CNTと比較し、eDIPS法CNTの透明導電用途における優位性を実証

図 III-8 に示す方法にて、表面抵抗値は4端子法(ロレスタ-GP MCP-T610)、全光線透過率はヘーズメーター(NDH4000、日本電色工業株式会社、JIS K7105の方法使用)にてeDIPS法CNTと他メーカー製CNTの透明導電性を比較評価した。試験に用いるフィルムは、各種フィルムメーカーからPETフィルムを入手し、透過率と水の濡れ性のテストにおいて比較的高透過率で濡れ性の良かったフィルムを試験フィルムとして採用した。

また、分散剤としてセルロース系ポリマーを用いてCNT分散液を調製し、バーコーターを用いてPETフィルム上に塗布することによってCNTの透明導電性を評価した。

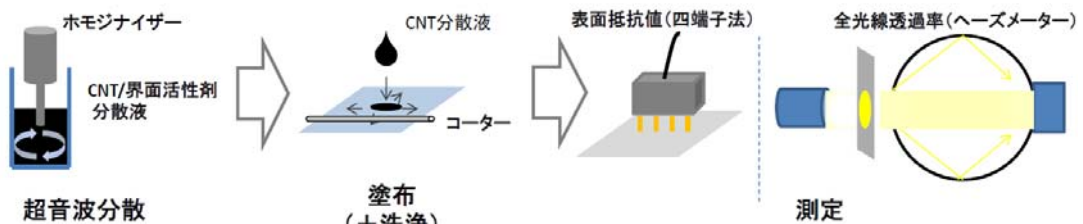


図 III-8 透明導電性評価方法

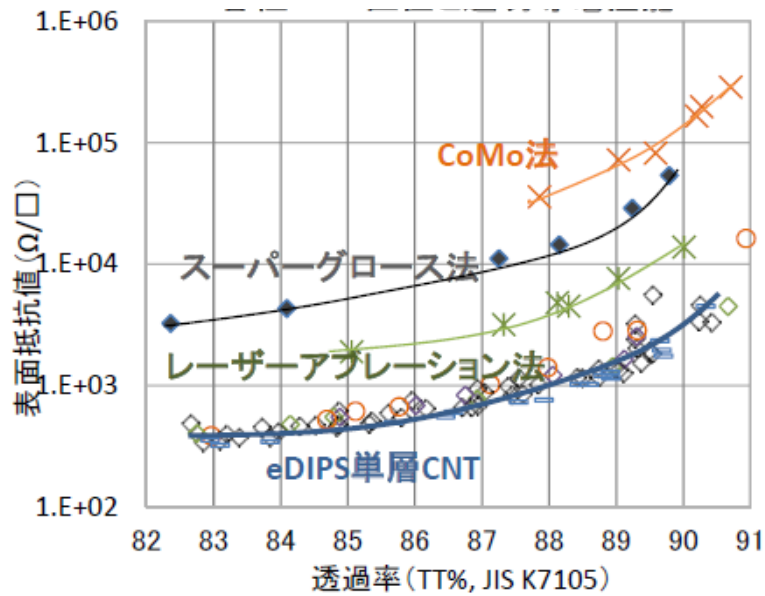


図 III-9 各種CNTの透明導電性比較

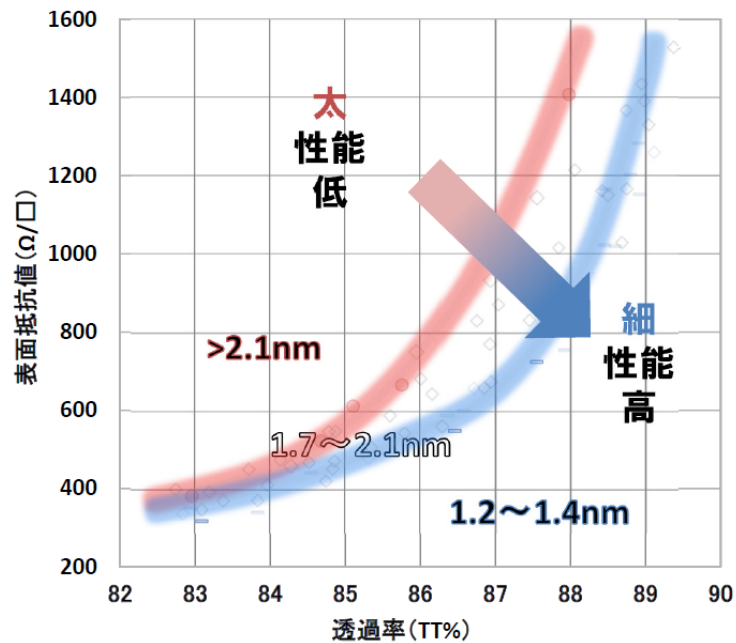


図 III-10 透明導電性能の直径依存性

透明導電性の評価結果を図 III-9、図 III-10 に示す。CoMo 触媒法、レーザーアブレーション法、スーパーグロース法で合成した単層CNTと比較しても、eDIPS法CNTを使用した透明導電フィルムは高い透明導電性能を示すことが確認できた(図 III-9)。また、体積抵抗率と同様に、透明導電性についても直径が細いCNTほど、透明導電性が良好になる傾向が確認された(図 III-10)。

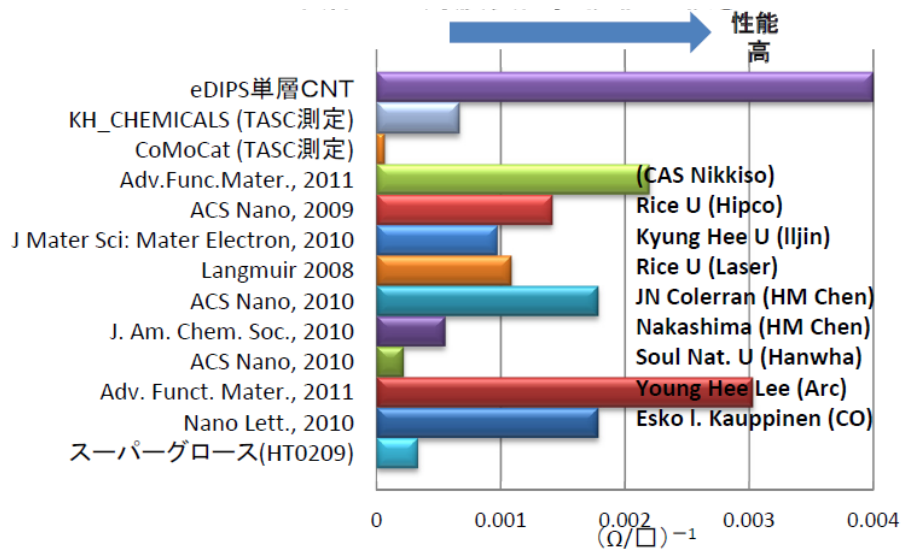


図 III-11 単層CNT薄膜の性能指標 (Figure of Merit:FOM) 比較

更に、文献記載の透明導電膜と eDIPS 法CNTの透明導電性能比較をおこなった (図 III-11)。比較は、CNTが塗布された透明導電フィルムをフィルムの透過率で除し、CNT薄膜の透過率が 89%となるときの表面抵抗値の逆数を比較することによっておこなった。その結果、eDIPS 法CNTは文献記載の単層CNTと比較しても、良好な透明導電性能を示すことが確認された。

(8) 長さ $1\mu\text{m}$ 以下 (信頼度 80%) 達成、長さが長いほど導電性が向上する傾向を確認

透明導電評価に使用した種々の直径を有するCNTの長さをAFMによって評価した。評価は、超音波分散にて調製したeDIPS法CNT分散液を、マイカ基板に塗布し、AFMで観察して孤立分散したCNTの長さを数えることによっておこなった。長さ分布と透明導電性を測定した結果を図 III-12 に示す。

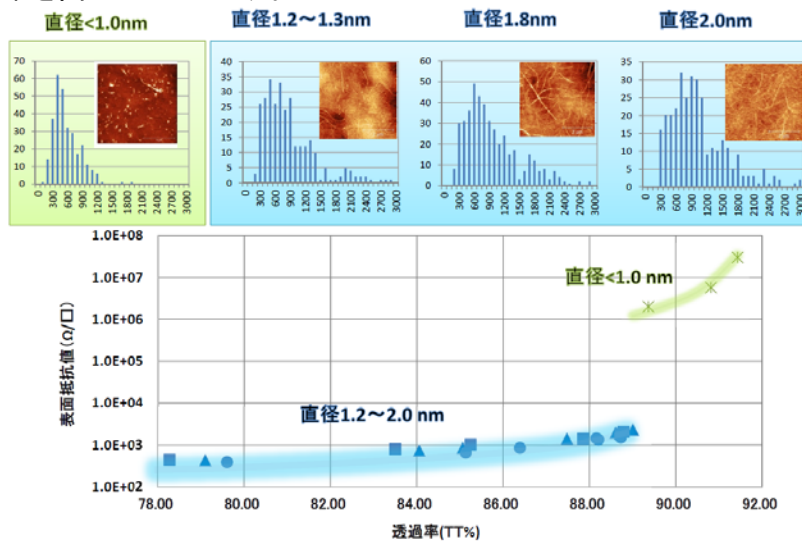


図 III-12 単層CNTの長さ評価と透明導電性能との相関

計測の結果、CNTの長さが短い場合、透明導電性が低下する傾向が示唆された。そこで、次に、直径をそろえた状態でCNTの長さと透明導電性の関連性を調べた(図 III-13)。図 III-13 に示すように、eDIPS 法 CNT コール酸ナトリウム分散液を Sephacryl 充填カラムを通すことによって、長さの異なるCNTを得ることができる。特に、今回得られた短いCNTは、長さ1 μm 以下に分布が集中しており、その信頼度は中間目標値である80%を上回る84.6%であった。

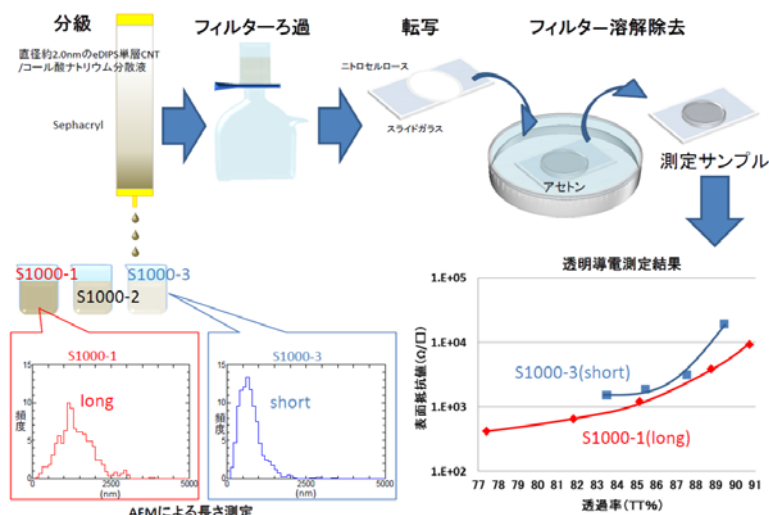


図 III-13 単層CNTの長さ評価と透明導電性能との相関

長さの異なるそれぞれのCNT分散液を濾過することによって、CNT薄膜を作製後、スライドガラスへ転写した。スライドガラスに乗った長さの異なるCNT薄膜の透明導電性を測定した結果、CNTの長さは長い方ほど高性能となることが確認できた。以上の結果から、直径が細くて長いCNTほど導電性が良いと考えられるため、今後は、より長いCNTを合成できるよう検討を進める予定である。

(9) eDIPS法で2層CNTを選択的に合成する反応条件を開発

CNTの工業的な応用に際して、構造制御大量合成法の確立が急務とされている。特に単層CNTや2層CNTは電子部品素子として有望な輸送特性と機械的強靱性を併せもつ事から、その選択的大量合成が強く望まれている。本研究ではすでに単層CNTの選択的な合成方法として確立していたeDIPS法によって単層CNTの構造制御合成技術の開発を行っており、その過程で導入する反応ガスの種類と量を制御する事で、単層CNTばかりではなく2層CNTもある程度選択的に合成する反応条件があることを見出した。具体的には、炭素源として用いる第2炭素源にメタンガス、キャリアガスとして水素とアルゴンの混合ガスを用いることによって、生成するCNT中の2層CNTの割合が飛躍的に向上(質量比で70%以上、本数比で50%以上)させることに成功した。例として図 III-14 に選択合成した単層および2層CNTの透過型電子顕微鏡(TEM)像を示す。

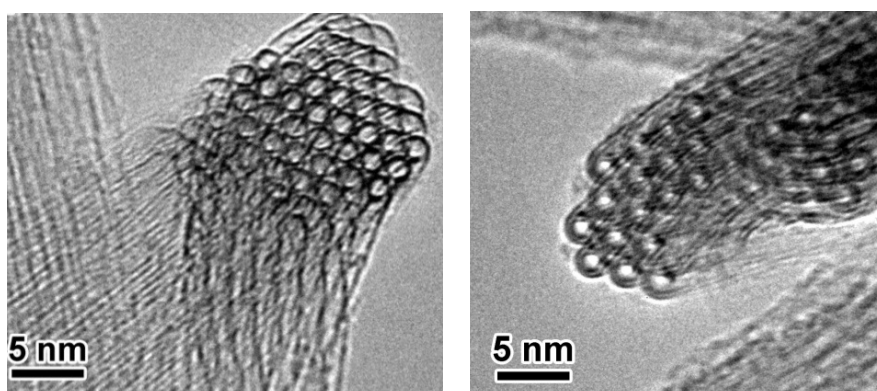


図 III-14 eDIPS 法で選択的に合成した単層 CNT（左）と 2 層 CNT の TEM 像

また、図 III-15 に炭素源であるメタンガスの流量に対する 2 層 CNT の割合をプロットした結果を示す。メタンガス流量が増加するにしたがって 2 層 CNT の割合が顕著に増加することが明らかとなった。

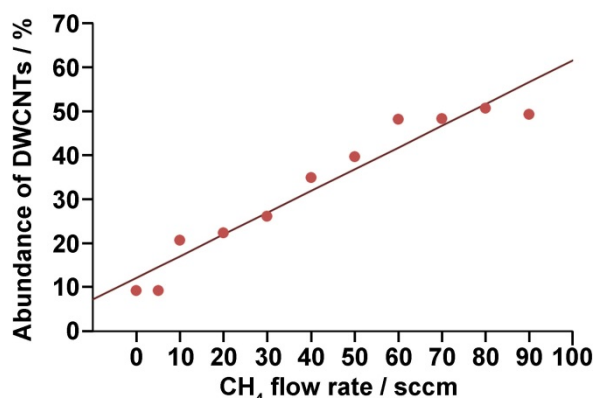


図 III-15 2 層 CNT 割合におけるメタンガス流量に対する依存性

また、極めて興味深いのはメタン流量に対する単層および 2 層 CNT の直径依存性が全く見られないことである（図 III-16）。eDIPS 法では触媒微粒子のサイズが反応場によって変化していると考えられているので、この実験結果はメタンガスが触媒表面に取り込まれる反応場がかなり限定的な範囲にとどまっており、炭素源として単層 CNT の長さを長くするために消費されるよりは、むしろ付加的なシェル（層）を形成するために消費される割合が高いことを示唆している。今後さらに検討を進め、2 層 CNT においても直径や長さなどの形状を制御できる可能性を探索するとともに、eDIPS 法における反応機構の解明に関しても解析を進める予定である。

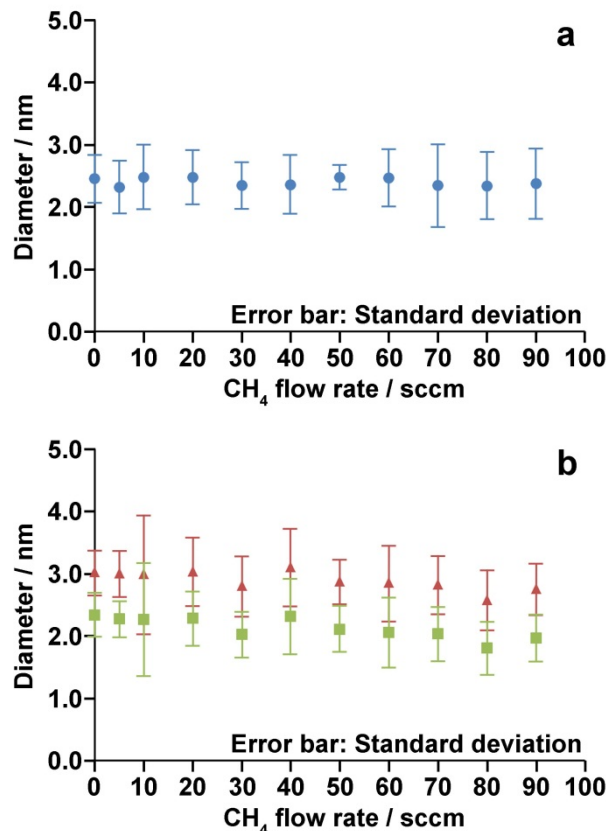


図 III-16 単層 (a) および 2 層 CNT、(b) の直径におけるメタンガス流量に対する依存性

(10) 高分子に対して 0.5 wt% の単層 CNT を高分子溶液へ分散することに成功

これまでに、CNT の優れた機械強度や熱・電気伝導特性に着目し既存の高分子材に CNT を複合することによってその特性を改善、改良する試みが数多く行われてきた。このような複合材料の作製においては CNT の分散状態が性能に大きく影響を与えるため、CNT を標的の材料中に効率的かつ適切な状態で分散する技術の確立は大きな課題である。本研究では、ポリアクリロニトリル (PAN) 系高分子などの繊維に対して効率的な CNT 分散条件を探索しその力学的特性の改善を目指している。

PAN をジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルアセトアミド (DMAc)、N-メチルピロリドン (NMP) などの各種有機溶媒に溶解させ 10~15% に濃度調製した溶液に、PAN に対して 0.1~0.5 wt% の単層 CNT を超音波照射および機械的な分散機を用いて分散させ、光学顕微鏡観察により分散状態を評価した。特に DMF および DMAc 溶液において良好な分散が確認され、PAN 溶液の濃度増加に伴って、より長時間かつ溶液全体に対する均一性を考慮した攪拌等の操作が必要であった。

これらの調製溶液を用いて湿式紡糸を行ったのち、試験糸の引張強度および SEM を用いた断面の観察を行い、凝固浴槽の有機溶媒組成、乾燥条件と糸の断面構造、密度、強度の相関を検討した。凝固、乾燥が急速な条件ほど疎な構造を与え、引張強度が低い傾向にあ

ることが明らかになった(図 III-17)。現在までの紡糸検討において、少なくとも 0.25 wt% の単層 CNT を含む糸では CNT を含まない糸との有意な強度の違いは認められなかった。

今後、より多量の単層 CNT (0.5%以上) の高分子溶液(PAN、セルロースなど)を調製する効果的な方法を検討する。具体的には溶液の粘度、体積との関係性を考慮しながら機械的操作ならびに超音波照射が効果的に作用する時間、温度などの条件を検討し、顕微鏡観察などをもとに分散状態を評価する。

紡糸については凝固、乾燥温度条件のほかエアギャップ、延伸倍率などの機械的条件と高分子溶液の化学的組成、粘度、CNT量、分散状態を変更しながらその構造および性能を評価する。具体的な評価手法として引張強度試験をはじめとする機械的試験のほか DSC による熱量測定、光学、電子顕微鏡による形状観察などを予定している。これらの結果をもとに、CNTの分散条件、状態と糸の性能との相関を検討し製糸においてより効果的な CNT 複合化方法の開発につなげる。

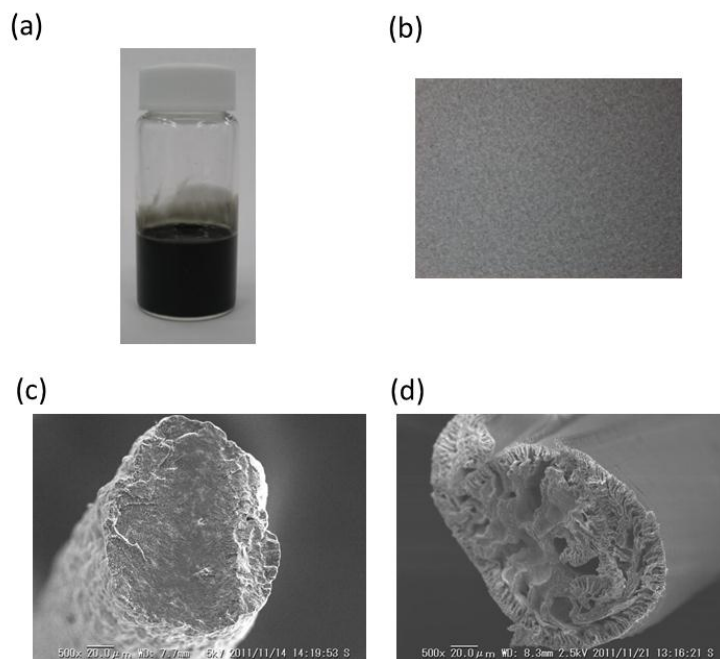


図 III-17 (a) 0.5 wt% CNT を分散した PAN 溶液 (b) 光学顕微鏡による分散状態の評価($\times 45$) CNT を分散した PAN 糸の SEM による断面観察 (c) 緩やかに凝固・乾燥した場合 (d) 急速に凝固・乾燥した場合

3) 成果のまとめと今後の展開

(成果の達成度)

基本計画に示す中間目標に対する達成度

ア. 直径: 複合材料における導電性や力学特性等を制御するため、制御可能範囲 1.0~3.0 nm でかつ制御分解能が 0.2 nm の直径制御性を達成する。ただし、半導体用途に用いることに適している直径範囲 1.0~2.0 nm に関しては、バンドギャップ等電気特性の均一性が重要となるため、ガウス分布を仮定した直径分布標準偏差 (σ) を 0.3 nm 以内にす

: eDIPS 法によって直径範囲 1.0~2.3 nm で制御分解能 0.1 nm の直径制御合成を達成、また光吸収スペクトルの解析により直径およそ 1.0 nm の単層 CNT においてガウス分布を仮定した直径分布標準偏差 (σ) は 0.2~0.3nm 程度であると評価された。

: 達成 (一部最終目標も、スーパーグロース法の直径制御範囲と併せて)

イ. 長さ: 1 μ m 以下 (信頼度 80%) の長さ制御を達成する。

: ゲルカラムクロマトグラフィー法によって長さ: 1 μ m 以下 (信頼度 84.6%) に分画

: 達成

ウ. 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。

: eDIPS 法によって高結晶性 (G/D で 150~210) の単層 CNT 合成に成功

: 達成

エ. 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経済量に対して濃度 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。

: PAN に対して 0.1~0.5 wt% の単層 CNT を超音波照射および機械的な分散機を用いて分散

: 達成

(まとめ)

(1) eDIPS 法によって反応条件を様々に検討し、単層 CNT の直径制御合成技術を開発し、透明導電用途に適する単層 CNT の探索を行うとともに、量産化に向けた基礎的知見を得た。

(2) ポリマーに eDIPS 法で合成した単層 CNT を分散する技術を開発し、繊維の湿式紡糸に関して予備的な検討を開始した。

(今後の展開)

今後、助成研究を行う企業をはじめとして様々な用途開発へのサンプルワークを積極的に行い、単層 CNT の用途開拓のために貢献する。また、eDIPS 法による形状制御技術や大量連続合成技術のための反応装置開発において解決すべき課題はまだ多く残されており、用途によっては現時点での技術で可能な形状制御性、量産性を上回る単層 CNT を必要とする可能性があるため、単層 CNT のポテンシャル性を評価しつつ、それらの研究開発を今後も引き続き検討していく。

2. 1. ①-(a)-2 スーパーグロース法による単層 CNT 形状制御合成基盤技術開発

1) 研究開発成果の概要

本研究テーマでは、これまでに次の優れた成果が得られている。

- (1) 単層CNTフォレストの直径を広範囲 (1.3~3 nm) かつ高精度 (0.1 nm 間隔) で制御する合成技術の開発
- (2) 単層CNTフォレストの長さ (高さ) を 100 μm ~2 mm で制御する合成技術の開発
- (3) 比表面積 1000 m^2/g 以上を有する単層CNTフォレストの開発
- (4) 金属触媒含有率が 500 ppm 未満の高純度単層CNTフォレストの開発
- (5) 単層CNTフォレストの配向性をほぼ無配向 (配向係数: 0.13) からほぼ完全配向 (配向係数: 0.85) までの広範囲で制御する合成技術の開発 (配向係数: 0 = 無配向、配向係数: 1 = 完全配向)
- (6) 単層CNTフォレストの密度を広範囲 (0.033~0.1 g/cm^3) で制御する合成技術の開発
- (7) 単層CNT結晶性を改善する合成技術の開発
- (8) 合成における高結晶性および収率の限界を発見
- (9) 単層CNTの合成条件広範囲検索装置の開発

2) 研究開発成果

(1) 単層CNTフォレスト内の単層CNTの直径を広範囲 (1.3~3 nm) かつ高精度 (0.1 nm 間隔) で制御する技術の開発

単層CNTの工業的応用の促進のための単層CNTフォレストの特性を向上させる方法として、単層CNTフォレストの構造 (高さ、密度等) を制御する合成法の開発を開始した。触媒微粒子のサイズと密度をアルゴンプラズマ成膜装置 (APD) を使用することで単層CNTフォレストの直径制御を達成した。具体的にこの方法は、スパッタ装置による薄膜触媒では実現不可能である、触媒微粒子のサイズと密度の独立制御を可能にするだけでなく、APDと触媒組成の調整を組み合わせることで、より広範囲 (1.3~3 nm) かつ高精度 (0.1 nm 間隔) での単層CNT直径制御を実現した。この合成技術による直径制御範囲は、単層CNTフォレストの合成だけでなく、あらゆる合成方法の中で最も広いが、収率 (高さ) は直径に直接関係するため、例えば直径が減少すると、収率も非線形的に減少するなど、合成における限界も同時に明らかにした。

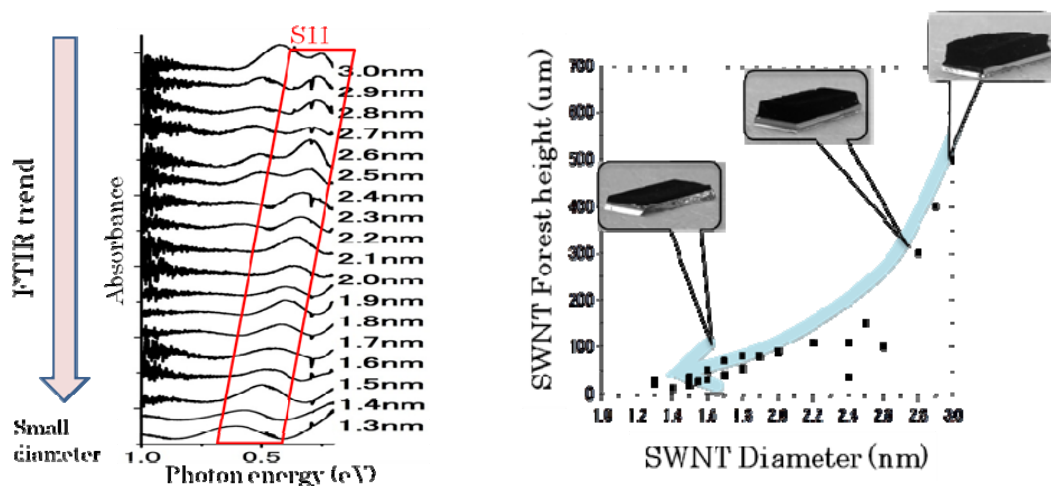


図 III-18 (左) 直径制御範囲を示す光学的吸収スペクトル；
 (右) 単層CNTフォレストの収率(高さ)と直径の関係

(2) 単層CNTフォレストの長さ(高さ)を100μm~2mmの範囲で制御する合成技術の開発

ガス流通シュミレーション、ガス流注入部の改良、合成条件の最適化を行うことにより単層CNTの長さ(高さ)の制御範囲を広げること成功した。具体的には、ガスの均一な供給はCNTフォレストの均一な成長に不可欠であることを考慮し、ガス流通シュミレーションに基づいてガスが基板上に均一に供給されるように合成装置のガス導入部を設計した。また、CNTの長さ範囲の拡大と再現性向上のために合成条件を最適化して、他のCNTフォレスト構造(直径、密度等)を維持しながら合成速度を制御することに成功した。

(3) 比表面積1000 m²/g超の単層CNTフォレストの開発

さらに前述の改善により、比表面積1000 m²/g以上の単層CNTフォレストの合成も達成した。単層CNTフォレストの理想的な比表面積は1315 m²/gであるため、比表面積1000 m²/gの実現は、追加的な処理なしに理想値の76%を達成したことを意味する。

(4) 金属触媒含有率が500ppm未満の高純度単層CNTフォレストの開発

合成条件を最適化することで、単層CNTフォレストの金属触媒含有率は、蛍光X線評価より500ppm未満になることを明らかにした。

(5) 単層CNTフォレストの配向性をほぼ無配向(配向係数:0.13)からほぼ完全配向(配向係数:0.85)までの広範囲で制御する技術の開発(配向係数:0=無配向、配向係数:1=完全配向)

CNTフォレストの配向性を、ほぼ無配向(配向係数:0.13)からほぼ完全配向(配向係数:0.85)までの広範囲、かつ配向係数0.1間隔の精度で制御することに成功した(ヘル

マンズ配向係数：1 = 完全配向、0 = 無配向)。また、配向性と活性触媒粒子の密度との（密接な）関係が配向性の制御パラメータであることも明らかにした。具体的には、活性触媒粒子の密度の増加に伴いCNT間の平均間隔が減少するため、基板からの垂直配向性が増加した。従って、CNT（活性触媒粒子）の密度で配向性は決定することから、密度制御によって配向性の高精度制御を達成し、CNTフォレストの配向性を制御する一般的な合成技術を開発した。

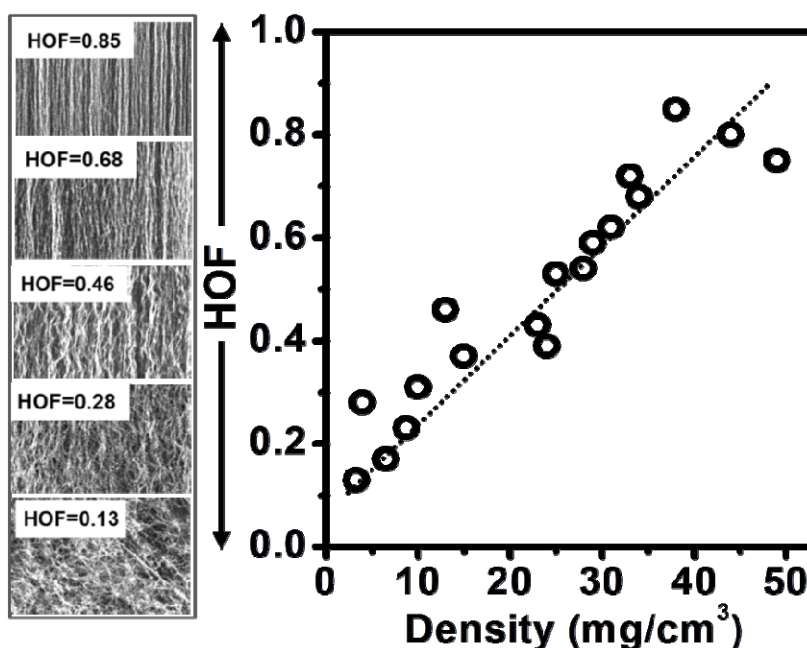


図 III-19 (左) 配向性の違いを示した走査型電子顕微鏡 (SEM) 画像；
(右) 配向係数 (HOF) と単層CNTフォレスト密度の関係

(6) 単層CNTフォレストの密度を広範囲 (0.033~0.1 g/cm³) で制御する技術の開発

触媒形成工程およびCNTフォレスト成長中の合成条件の組み合わせにより、活性触媒の密度を調整することで、CNTフォレストの密度を 3.2~100 mg/cm³ (0.0032~0.1 g/cm³) の範囲で制御することに成功した。フォレストの密度 (触媒密度) を増加させるために、触媒粒子形成工程中の全ガス流量は、既存の研究の中で最も広い制御範囲 (35~100 mg/cm³) を示した。フォレストの密度を減少させるには、Fe 蒸着後の反応性イオンエッチングによる触媒の前処理が有効であり、この処理でCNT構造も大きく変化しないことも判明した。

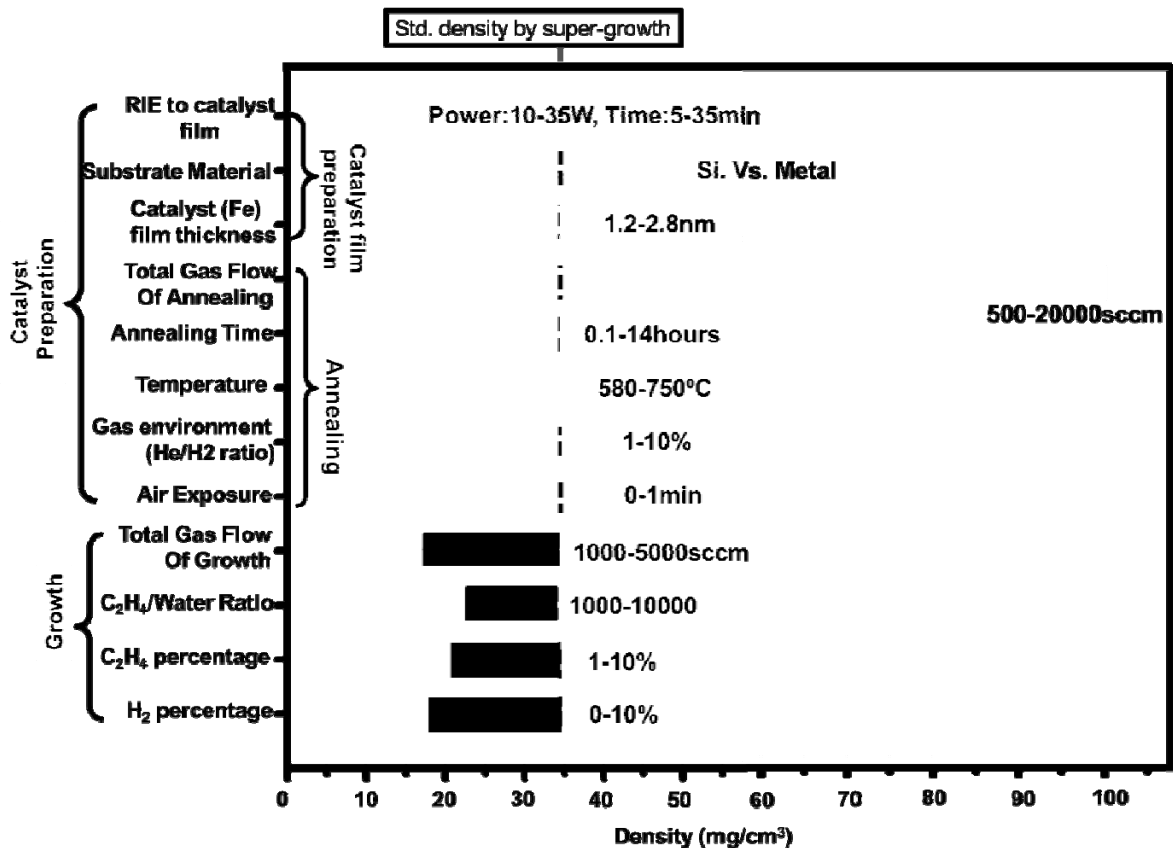


図 III-20 各合成パラメータの密度制御範囲

(7) 単層CNT結晶性を改善する合成技術の開発 (ラマン G/D 比で 10 倍)

単層CNTフォレストの結晶性の向上は、ラマン測定による G/D 比が 10 倍 (増加 G/D 値 7 から 70) したことで確認した。単層CNTの結晶性を向上させるため、3つの合成条件 (触媒賦活剤の濃度、成長温度 (700~900°C)、炭素源供給濃度 (0.1~10%)) を系統的に調整することで合成条件を最適化し、その結果CNTの結晶性を判断するラマン測定の G/D 比は標準値の 7 前後から 70 前後に増加した。さらに、より高い合成温度 (>850°C)、低い炭素源供給濃度 (0.5%) で結晶性はさらに向上することも明らかにした。

(8) 合成における高結晶性および収率の限界の発見

結晶性を向上させる最適合成条件 (低い炭素源供給濃度 (0.5%) で高い合成温度 (約 850°C)) は、高収率のための最適合成条件 (高い炭素源供給濃度 (10%) と中程度の温度 (約 750°C)) と一致しないことを認めた。具体的には、高結晶性を目指して合成条件を最適化した場合の G/D 比は約 70 で、収率(長さ)は約 10 μm であったが、高収率を目指して合成条件を最適化した場合の G/D 比は 10 未満で、収率(長さ)は約 1000 μm であった。これらの結果をさらに精査したところ、炭素源 (アセチレン、1,3-ブタジエン) および水に代わる触媒賦活剤 (CO₂) に関係なく、結晶性を向上させるためには高い温度で低い炭素源供給

濃度における合成が、それに対して収率の向上には低い温度と高い炭素源供給濃度における合成がそれぞれ望ましいことが明らかになった。さらに、触媒賦活剤と炭素源の適切な組み合わせと、収率と結晶性の両方の最適成長温度が一致する可能性があることも示唆されたが、合成環境に関わらず高収率と高結晶性の単層CNTの合成は同時に達成することは困難であることも明確にした。

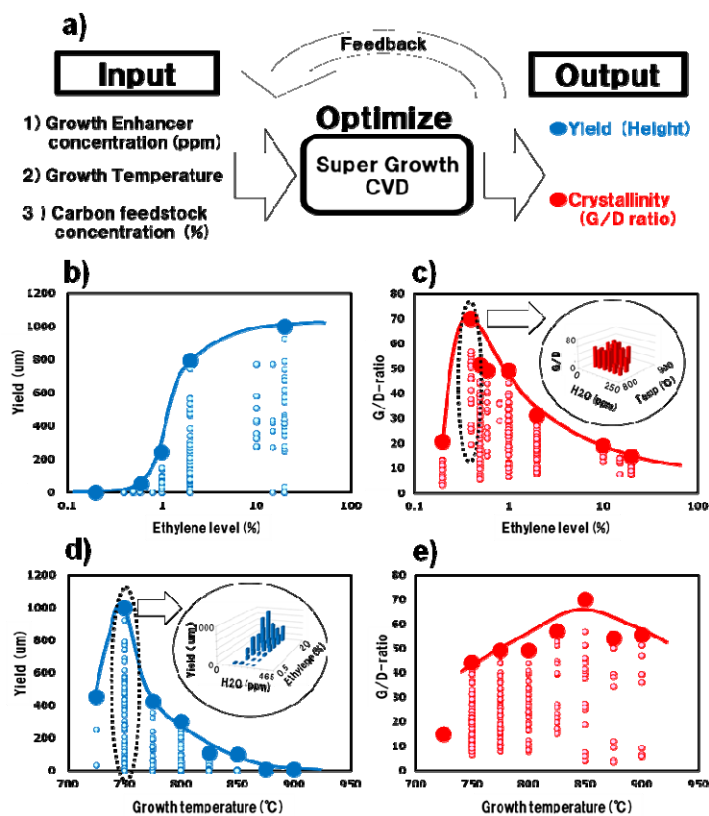


図 III-21 収率および結晶性の最適化 a) 合成条件の最適化方法の概念図； b) 合成温度と収率の関係； c) エチレン濃度と G/D 比の関係； d) 合成温度と収率の関係； e) 合成温度と G/D 比の関係

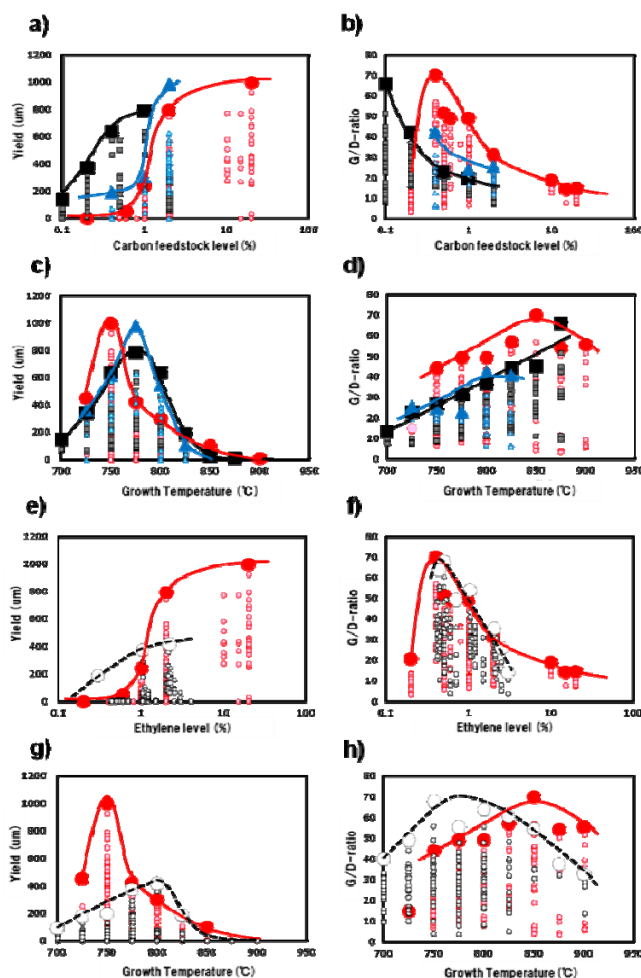


図 III-22 異なる炭素源および触媒賦活剤と収率および G/D 比の関係

異なる炭素源における炭素源供給濃度 (%) と a) 収率および b) G/D 比の関係 ; 合成温度と c) 収率および d) G/D 比の関係 (赤丸 : エチレン、黒四角 : アセチレン ; 青三角 : 1,3-ブタジエン) ; 異なる触媒賦活剤における炭素源供給濃度 (%) と e) 収率および f) G/D 比の関係 ; 合成温度と g) 収率および h) G/D 比の関係 (赤丸 : エチレン+H₂O ; 白丸 : エチレン+CO₂)

また、様々な合成温度、触媒賦活剤濃度 (H₂O、CO₂)、および炭素源 (エチレン、アセチレン、1,3-ブタジエン) を変化させて合成したすべての単層CNTにおける収率と結晶性をプロットした図 (CVD アシュビー・プロット) を作成し、これら 2 つの関連性を明らかにした。このような図は、一般的に材料またはデバイスの性能を表す目的で使用される。例えば、エネルギーデバイスの分野で有名なラゴーン・プロットの場合は、エネルギー密度と電力密度をプロットする。CVD アシュビー・プロットは、高収率と高結晶性の相互排他性を明確にした。すなわち、最高/最低の G/D 比は最短/最長のフォレストに対応し、収率が増加した場合の G/D 比は約 7 に次第に収束する。この結果は、それぞれの特性に合わせて

合成条件を調整できることを示唆しているが、この CVD 法では、複数の特性を同時に調整することは本質的に不可能であると考えている。この逆相関関係は、①CNTの成長率が高い場合、炭素原子は完全にグラフェン格子に取り込まれない、②合成プロセス中のCNT-触媒界面において、隣接するCNTとの接触に起因する応力を緩和できないという2つの基本的なメカニズムに起因すると解釈できる。多層CNTの結晶性が単層CNTよりも低いという傾向はこれらの解釈で説明できる。また、本報告の実験結果は、すべて合成時間が10分である。一般的に、成長時間が増加した場合、合成環境中への炭素曝露量が増加して炭素不純物が増加するため、フォレストの高さを増加させる手法として必ずしも賢明ではないが、G/D比を50に維持しながら合成時間を25分および40分に延長した場合、収率がそれぞれ約200 μm と約370 μm に増加することを明らかにした。

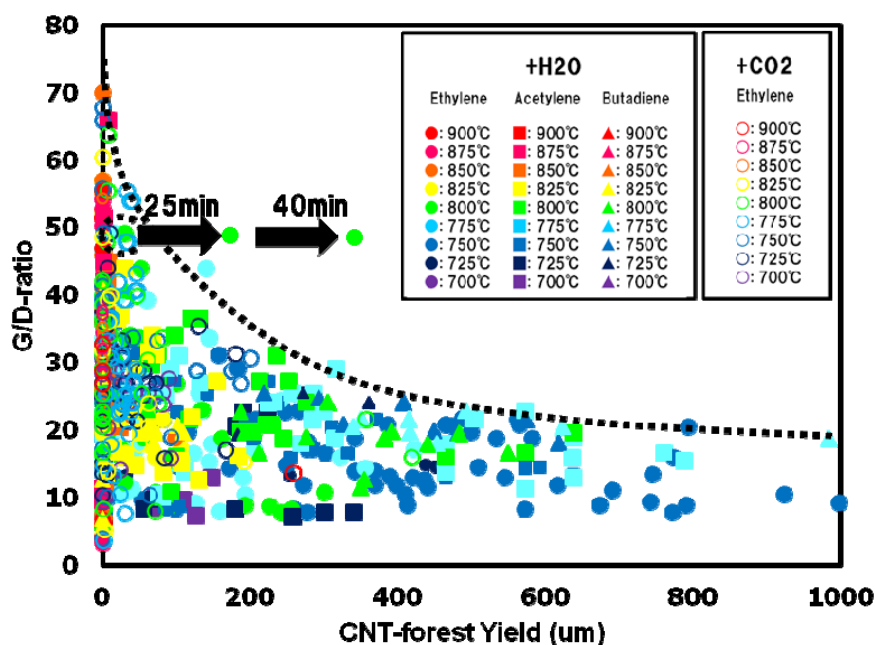


図 III-23 収率と結晶性の相互排他性
結晶性 (G/D 比) と収率の CVD アッシュビー・プロット
矢印は合成時間の延長による収率の増加分を示す

(9) 単層CNTの合成条件広範囲探索装置の開発

様々な合成条件の検索時間を短縮するため、基礎研究とプロセス最適化の観点から単層CNTフォレスト合成条件を高速、系統的、かつ総合的に調査できる全自動式の合成条件広範囲探索装置を設計した。この装置は、従来のCVD合成と類似した操作機構や合成条件を使用するため、広範囲の合成条件(総ガス流量、炭素源と触媒賦活剤濃度、合成温度等)を高速でスクリーニングすることができる。従来の合成実験とは異なり、触媒特性と合成温度を固定して、炭素源と触媒賦活剤(水蒸気)の濃度について100通りの単層CNTフォレストを単一基板表面に合成した。他の組み合わせ合成装置では基板表面の状態(触媒等)が変動するが、この装置は単一基板表面の100箇所それぞれ異なるガス流通を組み合わせ

せることを目的としている。この装置を作製するために、ガス流通シミュレーションによって基板上的ガスの混合、ガスの分布、非乱流ガス流を確認し、ガス導入部(シャワー)を設計した。シャワーはガス種別に3つのノズルで構成されており、1個のノズルは、ガスがすべてのガス排出部に均一に供給されるように、残り2個のノズルはガスを一方の軸方向で均一に供給しながら、他方の軸方向において徐々に供給量を変動させるように設計した。

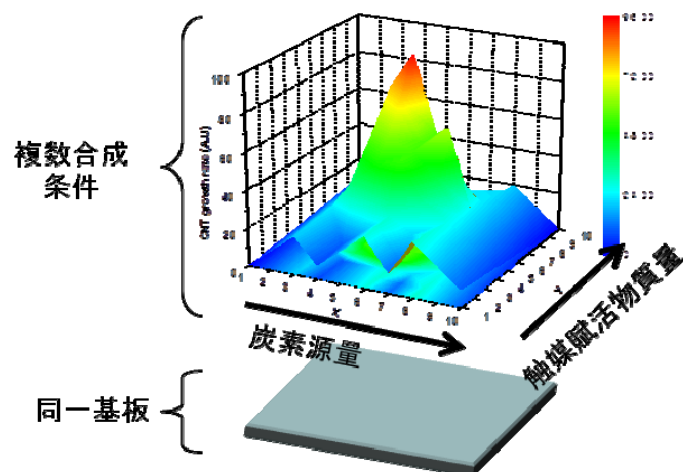


図 III-24 広範囲合成条件探索装置における基板表面上のガス流通分布の概略図

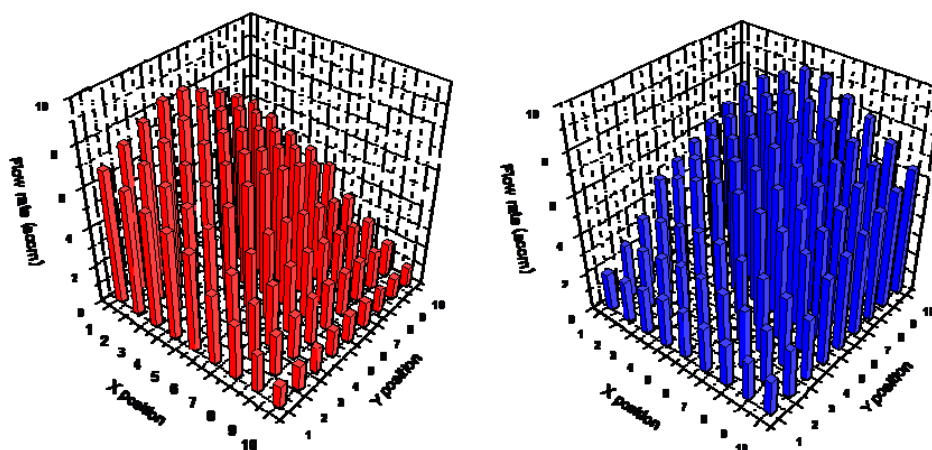


図 III-25 炭素源（赤）および触媒賦活剤（青）のガス流通分布シミュレーション

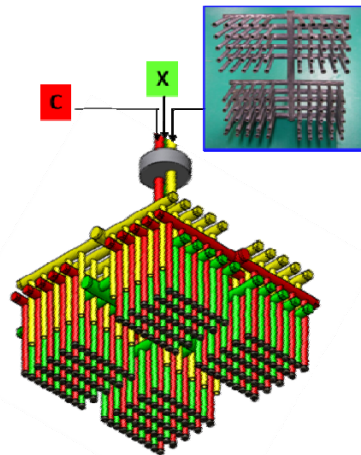


図 III-26 トリプルシャワーシステムの概略図（挿入写真：ノズル 3 個のうちの 1 個）

3) 成果のまとめと今後の展開

（成果の達成度）

基本計画に示す中間目標に対する達成度

- ア. 直径：制御範囲 2.0~3.0 nm がかつ制御分解能が 0.2 nm の直径制御を達成する。
 - ：単層 CNT フォレストの直径制御：単層 CNT フォレストの直径制御を 1.3 ~3.0 nm の範囲において 0.1 nm 間隔の精度で達成した。
 - ：達成（中間目標をクリア）
- イ. 長さ：100 μm 以上 2000 μm 以下（信頼度 70%）の長さ制御を達成する。
 - ：単層 CNT フォレストの長さ制御を 100 μm ~2000 μm の範囲（信頼度 70%）で達成した。
 - ：達成
- ウ. 比表面積：比表面積 1000 m^2/g を達成する。
 - ：比表面積 1000 m^2/g 以上の単層 CNT フォレスト合成を達成した。
 - ：達成
- エ. 純度：金属触媒含有率 500 ppm 以下を達成する。
 - ：単層 CNT フォレストの金属触媒含有率 500 ppm 以下を達成した。
 - ：達成
- オ. 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。
 - ：ほぼ無配向（HOF：0.13）からほぼ完全配向（HOF：0.85）の範囲において分解能 0.2 で配向性の制御を達成した。
 - ：達成
- カ. 集積状態：分散性が良好な CNT のために、合成後の制御密度範囲が 0.02 g/cm^3 から 0.1 g/cm^3 で精度が 0.01 g/cm^3 の CNT 集積状態を持つ試料を作製

する技術を開発する。

: 単層CNTフォレストの密度制御を $0.003\sim 0.1\text{g/cm}^3$ の範囲において 0.01g/cm^3 間隔の精度で達成した。

: 達成（中間目標をクリア）

（まとめ）

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

（今後の展開）

今後は、①-(d)-2 で評価した各特性を最適化することを目的とした単層CNTフォレストの構造制御を計画している。また、合成した単層CNTの構造を評価するためのサンプル提供も計画している。さらに、プロジェクトの最終目標を達成するため、単層CNTフォレスト構造制御における合成技術の改良も計画している。

2. 1. ①-(a)-3 炭酸ガスレーザー蒸発法を用いたCNT形状制御基盤技術開発

1) 研究開発成果の概要

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) 量産化を視野に入れた炭酸ガスレーザー蒸発法CNT製造装置の製作に成功

2) 研究開発成果

(1) 量産化を視野に入れた炭酸ガスレーザー蒸発法CNT製造装置の製作に成功

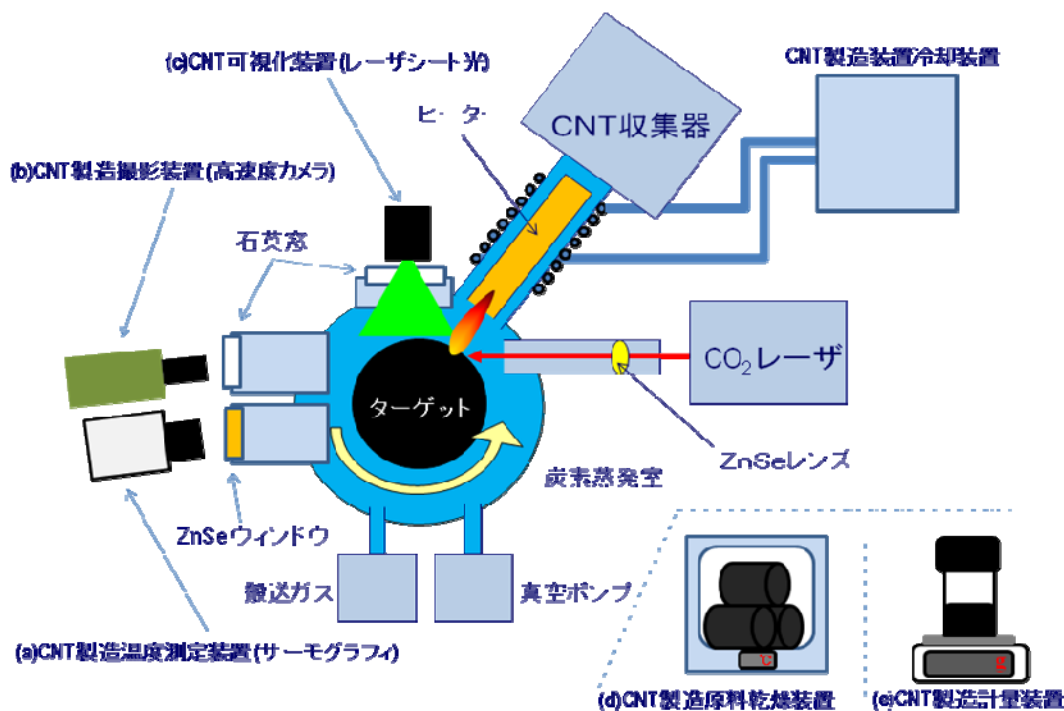


図 III-27 炭酸ガスレーザー蒸発法 CNT 製造装置の概略図

炭酸ガスレーザー蒸発法による単層 CNT 製造の特徴は、炭素の蒸発量（1kg/day、5kw レーザ装置）が通常 CVD 法に比べが優れていること、および高品質でチューブ径が大きい（～2nm）ことがあげられる。本研究ではこの特徴を活かし、既存の CNT 製造用プロトタイプ装置に平成 22 年度導入した各種測定装置を用いて CNT 製造条件についてのデータ収集を行い、量産化を視野に入れた炭酸ガスレーザー蒸発法 CNT 製造装置を製作した。

また、炭酸ガスレーザー蒸発法を用いて、CNT 直径制御と直径分布制御、CNT の結晶性指標の一つである G/D 比制御について検討した。大出力炭酸ガスレーザー蒸発法における CNT 直径制御では、CNT 製造に使用するターゲットに含まれる金属触媒種によって、CNT 直径が著しく変化することを明らかにした。特に、鉄微粒子を混ぜたターゲット（以後、鉄コンポジットと呼ぶ）を使用した場合、CNT の直径分布の中心がおよそ 2.0nm になる単層 CNT の選択的製造が可能となった。また、CNT 直径分布制御では、CNT 直径制御同様に、ターゲットに混ぜる金属触媒種による影響が顕著に現れた。特に、鉄コンポジットを CNT 製造に用いた場合、ガウス関数によるフィッティングから、CNT 直径分布が FWHM で 0.5nm である結果が得られた。また、CNT の結晶性指標の一つである G/D 比制御を検討した結果、鉄コンポジットを用いて製造した CNT の G/D 比はおよそ 100 程度であることがわかった。

3) 成果のまとめと今後の展開

(まとめ)

(1) 量産化を視野に入れた炭酸ガスレーザー蒸発法 CNT 製造装置を作製した。

(2) 炭酸ガスレーザ蒸発法におけるターゲットに混ぜる金属触媒種による直径制御と直径分布制御、CNTの結晶性指標の一つである G/D 比制御について検討し、予備検討結果を得た。

(今後の展開)

これまでの研究期間において装置製作に大部分の時間を費やしたが、今後は、作製した炭酸ガスレーザ蒸発法CNT製造装置を使った基礎データ収集を実施し、CNTの形状制御合成に関する最終目標達成につなげる。

2. 1. ①-(b) 単層CNT集合体の成形加工・配列化技術

1) 研究開発成果の概要

本研究テーマでは、これまでに次の優れた成果が得られている。

- (1) 紙抄き法によるA3サイズ単層CNT厚膜成形技術を開発
- (2) スプレーコート法による微細加工可能な板状単層CNT成膜技術の開発

2) 研究開発成果

(1) 紙抄き法によるA3サイズ単層CNT厚膜成形技術を開発

スーパーグロース法により作製した単層CNTフォレストから、研究項目②-(b)において作製した単層CNT網目分散液を用い、大面積板状成形加工技術の開発を行った。成形法としてキャスト法、紙抄き法(ろ過法)、スプレーコート法、スピンコート法、ディップコート法の各種成膜法を試みたところ、紙抄き法が大面積化に有効なことが明らかとなった。脱水・圧搾・乾燥工程の工夫により、A3サイズ(297mm×420mm)で自立性がある板状単層CNT(不織布)を成形することに成功した。その厚さは数十 μm であった。作製した板状単層CNTの物性評価・構造解析を開始し、水分除去に関する成形加工条件がその物性・構造に大きな影響を与えることが分かった。A3サイズ不織布試作品を産総研オープンラボで展示し、用途開発に興味を持った企業への試料提供を行った。今後も試料提供などの連携を予定している。

(2) スプレーコート法による微細加工可能な板状単層CNT成膜技術の開発

単層CNTデバイス作成に向けて、リソグラフィプロセスによる微細加工可能な平坦性を有する板状単層CNT成形方法の探索を行った。スプレーコート法について、その成膜条件と単層CNT網目分散液の分散状態を制御することによって、レジスト塗布が可能な平坦性・均一性を有した、厚さ数 μm の単層CNT薄膜の成形に成功した。

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

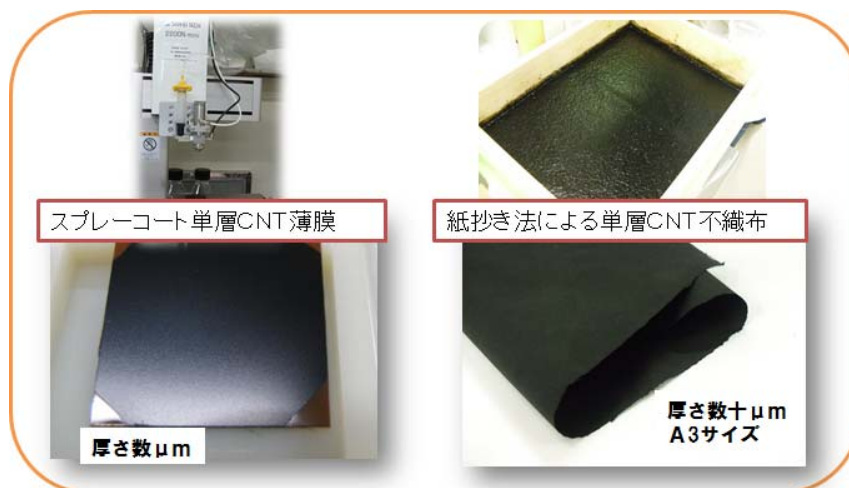


図 III-28 単層CNT集合体の板状成形加工技術

3) 成果のまとめと今後の展開

(成果の達成度)

基本計画に示す中間目標に対する達成度

ア. 板状単層CNT開発

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

: 紙抄き法によりサイズ40 mm×40 mm以上を達成するA3サイズ(297 mm×420 mm)の板状単層CNTの作製に成功した。また、得られた試料は0.4~0.6 g/cm³の密度を有した。

: 達成

イ. 板状単層CNT配列化技術の開発

成形加工された板状単層CNTにおいて、位置精度5 μm以下、厚み精度200 nm以下の配列化技術を確立する。

: スプレーコート法により、リソグラフィプロセスが適用できる板状単層CNTの作製に成功した。板状単層CNTの加工法を開発し、配列化制御達成を目指す。

: 未達

ウ. 板状単層CNT複合材料配列化技術の開発

既存材料板状単層CNT複合材料において、位置精度5 μm以下、厚み精度200nm以下の配列化技術を確立する。

：実施せず。平成 23 年度までは、実用化が早期に見込まれる板状単層 CNT 作製技術およびその配列技術に注力した。

：未達

(まとめ)

(1) 単層 CNT フォレストから作製した分散液を基に、紙抄き法、スプレーコート法を板状成形加工法として適用し、それぞれ厚み数十 μm 、数 μm の板状単層 CNT の作製に成功した。

(2) 配列化用リソグラフィプロセスを適用できる板状単層 CNT 作製について検討した。単層 CNT 分散液の網目状分散状態、スプレーコート成膜条件を適切に選択することで、レジストが塗布できる平坦性、均一性をもち、反応性イオンエッチング加工が可能な板状単層 CNT の作製に成功した。

(今後の展開)

現行方法の改善、および塗工法など新たな製造方法の検討により、平坦性・量産性に優れた板状単層 CNT の製造方法を開発し、助成事業を含んだ、板状 CNT を用いた用途開発研究に供する。用途にあわせて純度や比表面積などを向上させ、板状単層 CNT 成形加工技術の最終目標を達成する。また、板状単層 CNT を部材としてデバイス中に導入するため、成形加工・配列化の基盤技術開発を引き続き行う。さらに、異材料の機能を十分に発揮可能な、融合化板状単層 CNT の成形加工・配列化技術を確立する。そのため、異材料を十分に融合することが可能な板状単層 CNT の厚膜作成技術及び、その膜厚制御技術を開発する。これらの基盤技術により、位置精度 $5\mu\text{m}$ 以下、厚み精度 200nm 以下の配列化技術を確立し、板状単層 CNT 配列化技術の最終目標を達成する。

2. 1. ①-(c) 金属型及び半導体型の単層 CNT を効率的に分離する技術

1) 研究開発成果の概要

本研究テーマでは、これまでに次の優れた成果が得られている。

- (1) 既存技術の 1/20 以下のコストで単層 CNT を金属型と半導体型に分離
- (2) 金属型 CNT で未分離の 1/4 のシート抵抗を実現
- (3) 簡単な操作で半導体型単層 CNT の構造を精密に分離
- (4) 無担体電気泳動法による高純度 CNT の分離
- (5) プラスチックフィルム上 CNT トランジスタの高均一印刷形成

2) 研究開発成果

(1) 既存技術の 1/20 以下のコストで単層 CNT を金属型と半導体型に分離

単層 CNT の電子デバイス応用では、金属型と半導体型を分離する必要がある。しかし、

先行技術である密度勾配超遠心分離法では、高価な超遠心分離装置で 8 時間以上処理してようやく数十ミリグラムの単層 CNT を分離可能なレベルであり、大幅なスケールアップは原理的に困難であった。また、遠心チューブ内に密度勾配を形成するための特殊な薬品を使用する必要があり、その価格が高いだけでなく、分離後にその薬品を除去する必要があるため、さらに分離コストが高くなり、産業応用に適していなかった。本研究課題では、独自に開発したゲルカラムクロマトグラフィー法により、安価に大量にかつ高速に分離する技術の開発を行った。

まず、低コストの分離技術開発を目指し、新たなカラム担体の開発、分散剤の検討、分離シーケンスの最適化を行った。その結果、安価なゲル粉末をそのままカラム担体として使用することが可能である事を見だし、高価なアガロースゲルビーズを用いる事無く、高効率に金属型 CNT と半導体型 CNT を分離する事が可能となった。さらに、使用する界面活性剤を研究用高純度品から産業用の安価な製品に変更する事で、コストカットを行った。また、展開液中の Na イオン濃度を調整する事で CNT のゲルへの吸着を制御できる事を見だし、分離シーケンスに安価な NaCl 水溶液を導入する事で、半導体型 CNT の高純度化を成し遂げた。これらの成果を総合する事により、分離コストを 80% 以上削減し、CNT を除いた材料費レベルで、約 50,000 円/g となった。先行技術の超遠心分離法の材料コストが簡単な試算から 1,200,000 円/g 程度であるため、分離にかかるコストは、CNT を除いた材料費レベルで 1/24 となっている。なお、ゲルカラム分離では、密度勾配剤を使用しないため、その除去のコストも不要となり、人件費や装置の償却を含めたトータルのコストはさらに割安となる。

次に、大量かつ高速な分離を実現するため、大量分離に対応した新たなクロマトグラフィー装置 (ÅKTA pilot) を設計・導入した。最大ゲル容量 3.5 リットルの大型カラムを使用する事により、分離収率 80% 以上、分離純度 95%、87 (mg/h) の分離スループットを実現した。これは、12 時間の自動運転で、1 グラムの単層 CNT を分離する事ができる事を意味し、中間目標である 1 日あたり 1g の単層 CNT の分離を達成した。なお、ここでは②-(a) のテーマにおいて作製された単層 CNT 分散液を用いている。この成果は、2012 年春期応用物理学及び第 26 回 International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials 等において発表された。導入したシステムの様子を示す (図 III-29)。

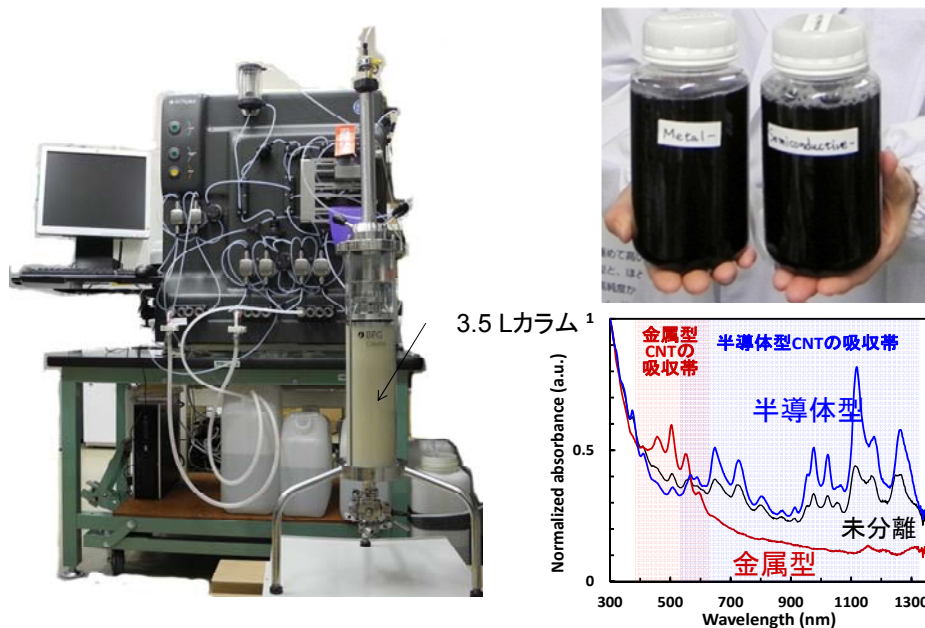


図 III-29 ゲルカラムクロマトグラフィー法による、低コスト・大量分離システム（左）、分離された金属型と半導体型の単層CNT分散液（右上）、分離された単層CNTの光学吸収スペクトル（右下）

（2）金属型CNTで未分離の1/4のシート抵抗を実現

単層CNTを薄膜状に成膜することにより、透明導電膜を作製する事ができ、希少金属であるインジウムを用いない透明電極としての応用が期待されている。しかし、未分離の単層CNTには、電気を流しにくい半導体型が2/3の割合で含まれているため、シート抵抗が安定しないという問題があった。そこで、電気特性の安定した金属型単層CNTを用いて導電膜を作製したところ、未分離の単層CNTにおいて6 k Ω /口であったシート抵抗が、1.5 k Ω /口となり、1/4のシート抵抗となる事を確認した。さらに、金属型単層CNTは、環境変化による導電率の変化が小さい事から、実使用における高い信頼性が期待できる（図 III-30）。

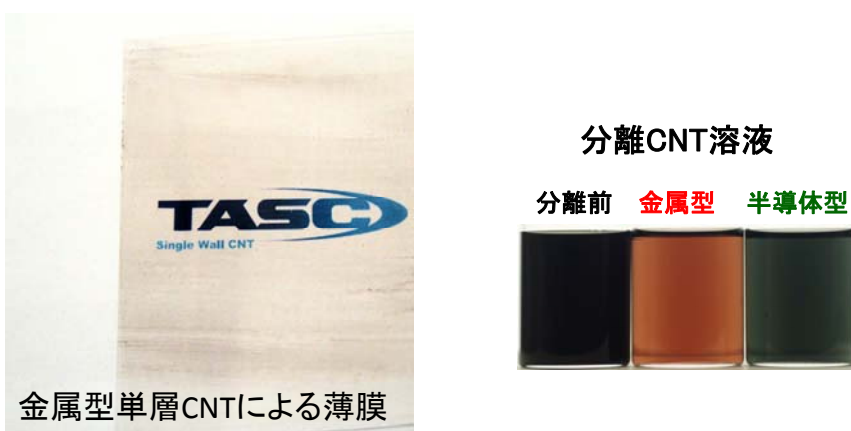


図 III-30 金属型単層CNTによる透明導電膜（左）
分離された金属型と半導体型の単層CNT分散液（右）

(3) 簡単な操作で半導体型単層CNTの構造を精密に分離

高純度に分離精製された半導体型単層CNTは、高い移動度を持つことから、電子デバイスへの応用が期待されている。しかし、実際の単層CNTは、多様な構造の単層CNTの混合物であり、それを分離して得られた半導体型CNTも多様な構造体混在している。構造が異なる半導体型CNTは、半導体の重要な物性パラメーターであるバンドギャップが異なるため、分離された半導体型単層CNTは、様々なバンドギャップをもつ半導体材料の混合物となっており、CNT本来の性能を引き出すことが困難である。そこで、ゲルクロマトグラフィー法を用いて、半導体型単層CNTを精密に構造分離する事を試みた。その結果、界面活性剤の濃度を精密に制御する事により、半導体型単層CNTとゲルとの間の相互作用を制御できる事を見いだした。その原理を応用し、SDSの濃度を高濃度から低濃度へ徐々に変化させながら、小型カラムに大量の単層CNT分散液を作用させる事で、構造選択的な吸着を生じさせ、構造分離を実現した。得られた単層CNT分散液を図に示す(図 III-31)。光学吸収スペクトルから、構造分離が実現している事がわかる。また、同スペクトルから、各半導体単層CNT分散液には金属型単層CNTがほとんど含まれておらず、半導体純度としては99.9%を達成している事がわかる。

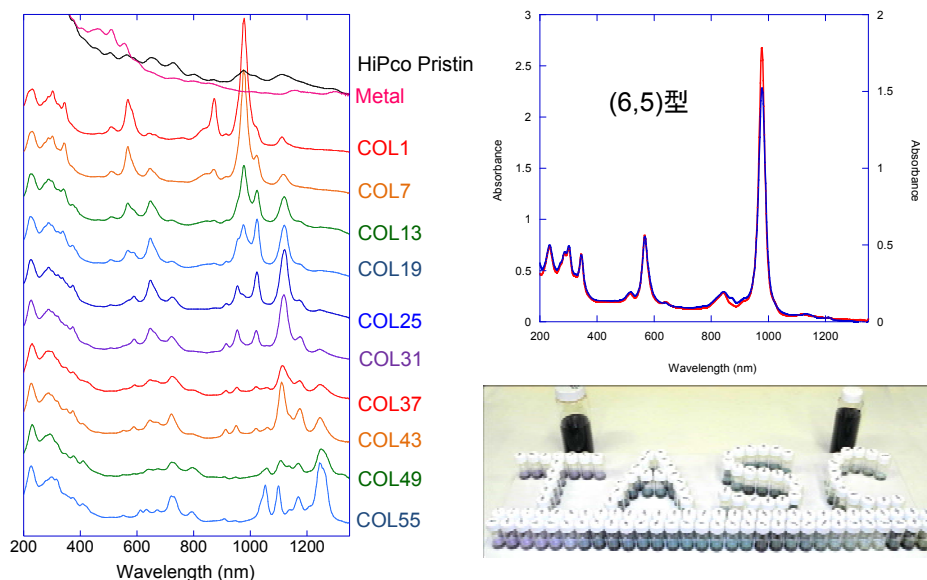


図 III-31 構造で分離された60種類の半導体型単層CNTの光吸収スペクトル(左)
(6,5)型のみを単離した分散液の光吸収スペクトル(右上)、分離液の様子(右下)

(4) 無担体電気泳動法による高純度CNTの分離

無担体電気泳動法はデバイス応用時に問題となるナトリウムなどのイオンを含む添加剤

を用いない単層CNT分離技術である。本技術の発展にあたり、分離が可能なCNTの直径範囲を調べた。CNTの直径はデバイス特性を大きく左右する重要な因子であるため、様々な直径のCNTを分離できることが望ましい。実験では、eDIPS法により精密制御合成した直径1.0 nm、1.3 nm、1.7 nmの単層CNTに対し分離試験を行った。本技術では非イオン性界面活性剤を用いてCNTを分散しており、金属型および半導体型CNTが本来持つわずかな荷電状態の違いを反映した分離が期待できる。実験の結果、各直径のCNTに対して安定的な分離が得られる事が分かった(図 III-32)。本研究により得られた成果は J. Phys. Chem. C 誌に掲載された。

本技術では単一の界面活性剤で分散したCNT分散液に対し電界を印加して金属型および半導体型のCNTに分離する方式のため、繰り返しによる純度向上が可能である。実験の結果、直径1.0 nmのCNTに対し本技術を繰り返し適用する事により、純度99%の半導体型単層CNTを得ることに成功した(図 III-32)。本研究の成果は NT11 (2011年7月11日-16日, Cambridge, UK) および2011年秋の応用物理学会において発表した。

本技術により分離したCNTのデバイス特性を評価するために、半導体型単層CNTをチャンネルとする薄膜トランジスタを作製・評価した。その結果、半導体比率向上によるオンオフ比の向上を確認した。同時にヒステリシスの抑制を確認した(図 III-32)。また、薄膜トランジスタの特性がCNT直径に依存する結果を得た。直径が小さいほどオンオフ比が向上する事を見出した。

本分離技術の大容量化に向け、無担体電気泳動装置の改良検討を行った。電極近傍に発生する気泡の影響を低減するため陽極バッファ槽を、温度変化による対流の発生を抑制するため水冷ジャケットを設け、安定的な分離を可能とした。また、回収口および自動回収機構を設けることにより、安定的な分取を可能とした。

大容量化に向け、本技術の分離機構の解明を進めた。その結果、分離層形成に関与していると見られる pH 勾配、安定した分離層の維持に寄与していると見られる比重勾配が電気泳動槽内に形成されているのを見出した。

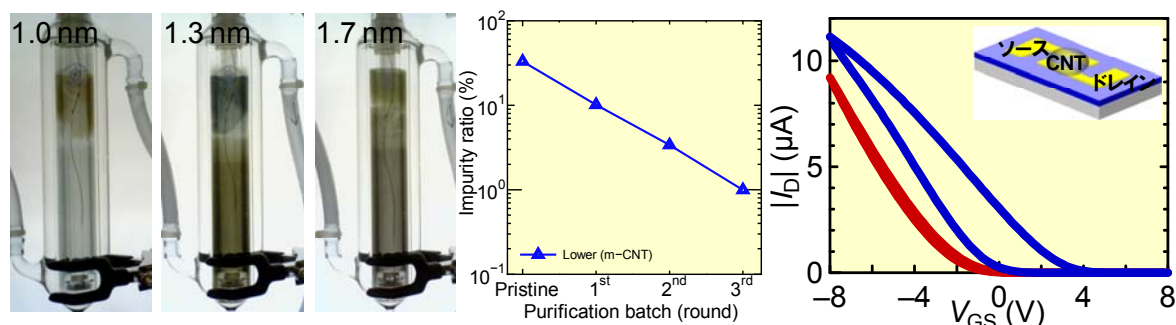


図 III-32 (左) 無担体電気泳動法による単層CNTの分離 (直径1.0nm、1.3nm、1.7nm) (中) 繰り返しによる純度向上 (右) 薄膜トランジスタにおけるヒステリシス低減 (青：従来法、赤：本手法)。

(5) プラスチックフィルム上CNTトランジスタの高均一印刷形成

半導体型単層CNTのデバイスとしての特性を評価するために、薄膜トランジスタの基

盤技術開発を行った。大面積・フレキシブル・印刷エレクトロニクスなど新市場が予想されている分野への応用を想定し、プラスチックフィルム上印刷デバイスの試作・特性評価を精力的に進めた。その結果、ナノ銀インクを用いたインクジェット印刷によるゲート・ソース・ドレイン電極形成、ポリイミドインクを用いたディスペンサ印刷によるゲート絶縁膜形成などからなるプラスチックフィルム上CNT薄膜トランジスタ印刷プロセスを確立した(図 III-33)。本研究により得られた成果は IEEE Nano 2011 (2011年8月15日-19日, Portland, Oregon, USA) において発表した。

デバイスのチャンネル部分に安定的かつ均一に単層CNT薄膜を塗布・印刷するための技術を開発した。CNT印刷面にCNT吸着層を予め形成することにより、均一性の高いCNT膜の形成に成功した。これは、印刷時のコーヒーステイン現象を抑制した、均一なCNT層の形成による。CNTインクをインクジェット法やディスペンサ法で印刷し、チャンネル形成すると、コーヒーステインと呼ばれる、インク液滴周辺部での極端な密度増大が見られる。CNTの密度が増大すると残留する金属型CNTによる短絡などでオンオフ比が低下する問題が生じる。チャンネル部分に単分子膜を形成し、積極的にCNTを吸着させる仕組みを設け、コーヒーステインの形成を抑制しCNT薄膜を均一に形成することに成功した(図 III-33)。これにより印刷トランジスタのオン電流ばらつきが30%まで向上した。これにより2次元マトリックスの選択スイッチとして必要な均一性が得られた。

界面活性剤除去工程の見直しによりデバイス的高速性が向上した。CNT分散液には界面活性剤が含まれているため、これを除去する工程が必要である。従来は熱処理と洗浄処理を組み合わせた除去工程を用いていた。この界面活性剤の除去工程を見直すことにより、トランジスタの移動度を $3.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (オンオフ比 10^3) まで向上することに成功した。この値は印刷トランジスタとしては高い値である。除去工程の見直しによりCNT間の接触抵抗が低減したと考えられる。

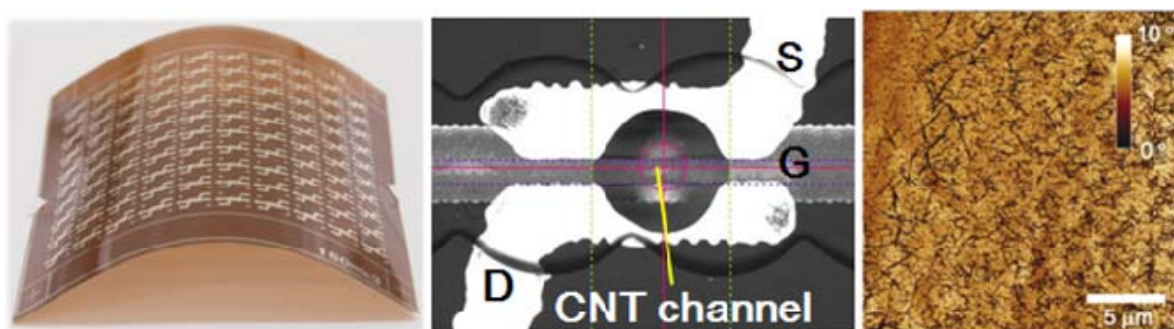


図 III-33 (左) プラスチックフィルム上印刷CNT薄膜トランジスタ
(中) デバイス部拡大画像 (右) CNT薄膜のAFM像

3) 成果のまとめと今後の展開 (成果の達成度)

基本計画に示す中間目標に対する達成度

金属型、半導体型のCNTを、純度95%以上、収率80%以上で、1g/day以上の処理能力で分離できる技術を確立する。

：ゲルカラムクロマトグラフィー法を改良し、自動分離システムを構築する事により、低コスト・大量分離を実現し、金属型、半導体型のCNTを、純度95%、収率80%以上で、2g/dayの処理能力で分離できる技術を確立した。

：達成

(まとめ)

(1) 既存技術の1/20以下のコストで単層CNTを金属型と半導体型に分離

ゲルカラムクロマトグラフィー法を改良する事により、先行技術である密度勾配超遠心分離技術の1/24の材料コストで、単層CNTを金属型と半導体型に分離する技術を開発した。分離純度95%、収率80%以上、処理量2g/dayを実現し、中間目標を達成した。

(2) 金属型CNTで未分離の1/4のシート抵抗を実現

分離した金属型単層CNTを用いた導電膜では、未分離CNTに比べ1/4のシート抵抗を実現した。

(3) 簡単な操作で半導体型単層CNTの構造を精密に分離

カラムクロマトグラフィー法において、界面活性剤濃度を精密に制御する事により、半導体型単層CNTの構造分離を実現し、高純度の(6,5)型CNTの単離に成功した。半導体純度99.9%を実現した。

(4) 無担体電気泳動法による高純度CNTの分離

無担体電気泳動法による単層CNT分離技術を発展させ、幅広い直径のCNTに対する本技術の適用可能性を確認した。また、本技術の繰り返し適用により純度99%の半導体型単層CNTを得ることに成功した。本技術により分離したCNTのデバイス特性において、半導体比率向上によるオンオフ比の向上、ヒステリシスの抑制、CNT直径に依存したデバイス特性を見出した。本技術の大容量化に向け装置改良、分離機構の解明を行った。

(5) プラスチックフィルム上CNTトランジスタの高均一印刷形成

半導体型単層CNTのデバイスとしての特性を評価するために、薄膜トランジスタの基盤技術開発を行った。大面積・フレキシブル・印刷エレクトロニクスなど新市場が予想されている分野への応用を想定し、プラスチックフィルム上印刷デバイスの試作・特性評価を精力的に進めた。デバイスのチャンネル部分に安定的かつ均一に単層CNT薄膜を塗布・印刷するための技術を開発した。CNT印刷面にCNT吸着層を予め形成することにより、均一性の高いCNT膜の形成に成功した。界面活性剤除去工程の見直しによりデバイス的高速性が向上した。

(今後の展開)

ゲルクロマトグラフィー法の分離コストの約 80%は半導体型単層CNTを溶出するための界面活性剤のコストである。したがって、効率良く半導体型CNTを溶出する安価な界面活性剤を開発する事により、分離コストの大幅な削減を目指す。②-(a)のテーマと連携する事により、低欠陥分散状態の単層CNTを金属型、半導体型に分離し、低シート抵抗の導電膜及び高性能半導体デバイス開発を目指す。

非イオン性界面活性剤を用いた無担体電気泳動法の大容量化・連続処理化に取り組み、より安定的かつ高純度で分離・分取を行える装置とする。また、大面積・フレキシブル・印刷エレクトロニクスへの応用を想定したCNT薄膜アプリケーションへ展開するためには、安定性・印刷特性・電気特性に優れたCNTインクを開発する必要がある。そのために、分散液・添加剤・印刷条件などを検討し、CNTインクの安定性・印刷特性・電気特性向上への指針を得る。

今までの基盤技術研究により得られたプラスチック上印刷薄膜トランジスタ作製技術を用いて、直径・長さ・分散条件・分離条件・印刷条件などの異なるCNTにおける移動度・オンオフ比・ばらつきなどのデバイス特性を評価し、特性向上に向けたCNT材料・印刷技術の最適化指針を得る。今までの基盤技術研究を踏まえ、分離単層CNTを用いた印刷エレクトロニクスなどの具体的な応用コンセプトを提案・試作する。

2. 1. ①-(d)-1 1本の単層CNTの精密計測評価技術

1) 研究開発成果の概要

本研究テーマでは、これまでに次の優れた成果が得られている。

- (1) 赤外吸収による単層CNT長さ評価法についての基礎開発に成功
- (2) 単層CNT直径及びカイラル指数評価システム開発
- (3) 単層CNT金属・半導体特性計測

2) 研究開発成果

- (1) 赤外吸収による単層CNT長さ評価法についての基礎開発に成功

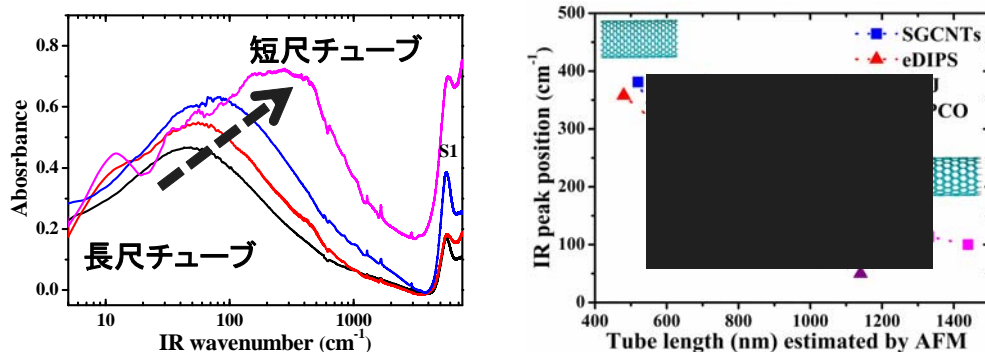


図 III-34 単層CNT薄膜の赤外吸収スペクトルのCNT長さ依存性と、その吸収ピーク位置とAFM測定から見積もったCNT長さの関係

紫外から遠赤外までの広い波長範囲にわたって多様な光物性を示す単層CNTであるが、遠赤外領域における吸収ピークの起源は未だに明らかではなかった。そこで、超音波破砕法により長さを短くした単層CNTからなる薄膜を調整し、赤外吸収スペクトルを測定したところ、その吸収ピーク位置が原子間力顕微鏡（AFM）測定から見積もったCNT長さと正の相関を示すことがわかった（図 III-34）。また、試料調整途中においてCNT直径分布は変化しておらず、化学ドーピングによる変化もないことから、この遠赤外吸収はアンテナ効果に由来すると結論付けた。本成果は学術的観点から重要であるばかりでなく、簡便なCNT長さ評価法として期待できる。

（２）単層CNT直径及びカイラル指数評価システム開発

多種類の励起レーザーを搭載した「CNTカイラル指数・直径評価装置」を構築し、半導体単層CNTについては直径0.6~2.0 nm、金属単層CNTについては直径0.6~1.7 nmの直径範囲にわたって定量測定可能な評価システムを開発した。同装置を用い、ナノ安全評価などに用いられる単層CNT試料の基礎物性データを提供した。

（３）単層CNT金属・半導体特性計測

様々な直径分布を持つ単層CNTについて、その金属半導体比をラマン分光法などで測定する手法を開発した。例えば、直径が約1.0 nmおよび約1.5 nmの単層CNTについては、それぞれ514 nmおよび860 nmの励起レーザーを用いると良いことをみいだした。また、フラーレン分子と単層CNTとの分子間相互作用は、金属性単層CNTよりも半導体性単層CNTの方が大きいことを共鳴ラマン分光法によって明らかにした。

3) 成果のまとめと今後の展開

（成果の達成度）

基本計画に示す中間目標に対する達成度

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

：ラマンおよび発光分光法により、半導体単層CNTについては直径0.6~2.0 nm、金属単層CNTについては直径0.6~1.7 nmの直径範囲にわたって定量測定可能な評価システムを開発した。

：達成

イ. 単層CNTの金属・半導体特性を効率的に計測できる手法を開発

：吸収およびラマン分光法によって単層CNTの金属・半導体比や、吸着分子に対する親和性の違いなどを効率的に計測できる手法を開発した。

：達成

(まとめ)

- (1) 単層CNTの赤外吸収の起源がアンテナ効果であることを明らかにした。
- (2) 様々な直径分布をもつ単層CNTに対応可能な直径・カイラル指数測定システムや、金属・半導体特性評価法を開発した。

(今後の展開)

赤外吸収による単層CNT長さ評価法の確立をおこなうとともに、透明導電膜製作等で用いられている単層CNT試料について測定をおこない、部材開発へ直接の貢献をおこなう。

2. 1. ①-(d)-2 単層CNTフォレストの特性と単層CNTの形状の関係 評価技術

1) 研究開発成果の概要

本研究テーマでは、これまでに次の優れた成果が得られている。

- (1) 単層CNTフォレストにおける導電率の標準的な評価技術の開発
- (2) 単層CNTフォレストにおける熱拡散率の標準的な評価技術の開発
- (3) 単層CNTフォレストにおける接着特性の標準的な評価技術の開発
- (4) 単層CNTフォレストにおける粘弾性の標準的な評価技術の開発
- (5) 単層CNTフォレストにおける分散性の標準的な評価技術の開発
- (6) バッキーペーパーの標準的な作製技術の開発
- (7) バッキーペーパーにおける熱拡散率の標準的な評価技術の開発
- (8) バッキーペーパーにおける力学強度の標準的な評価技術の開発
- (9) 密度制御により粘弾性制御が可能な温度不変の粘弾性CNT材料の開発
- (10) 高導電率の向上に必要なCNT構造を解明
- (11) 高熱伝導率の向上に必要な単層CNT構造を解明
- (12) 力学強度の向上に必要な単層CNT構造を解明
- (13) 2012年国際ナノテクノロジー総合展(東京)および2011年産総研オープンラボにおける成果発表

2) 研究開発成果

(1) 単層CNTフォレストにおける導電率の標準的な評価技術の開発

シリコン基板上に四端子プローブを作製し、簡便かつ非破壊の単層CNTフォレストの配向方向における導電率の評価技術を開発した。CNT固有の特性を解明するにはそれぞれの単層CNTについて測定することが理想的であるが、そのような実験は長時間を要し、測定中にチューブを破損する恐れがある。それに対して開発した評価方法では、単に四端

子プローブをフォレストの側面に接触するだけであり、接触時にフォレストのサイズを固定し、圧縮力(歪み)を約 20%に固定することにより、電気抵抗とシート抵抗を簡単に測定できる。この測定方法を用いて、単層CNTフォレスト間の固有導電率を比較した。

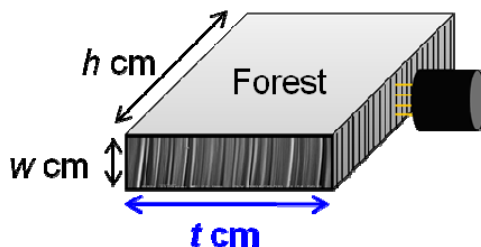


図 III-35 四端子プローブの概略図

(2) 単層CNTフォレストにおける熱拡散率の標準的な評価技術の開発

フラッシュ法による単層CNTフォレストの熱伝導性評価技術を開発した。この方法ではキセノンランプからのパルス入力単層CNTフォレストに照射されて吸収され、それにより放射された赤外線応答を反対側の末端に設置した赤外線検出器で測定する。この方法を簡便、高信頼性の評価技術として用いるために、合成した単層CNTを剥離せずにシリコン基板に接着したまま上下逆にして測定ステージに設置した。シリコンは赤外域では透明であることから赤外線信号はロスなく検出器まで到達するため、上下逆のサンプルと分離した単層CNTフォレストとの測定値の有意差は認められなかった。また、この簡便な測定法により、低密度の単層CNTフォレストの取り扱いや測定前のフォレスト構造の破損などの問題を解決した。しかし、低密度フォレストではキセノンパルス照射中に温度が上昇し、フォノン散乱が起きて、熱拡散率の測定値が減少するため、約 300 μm より低い(短い)フォレストは正確に測定できないことも判明した。

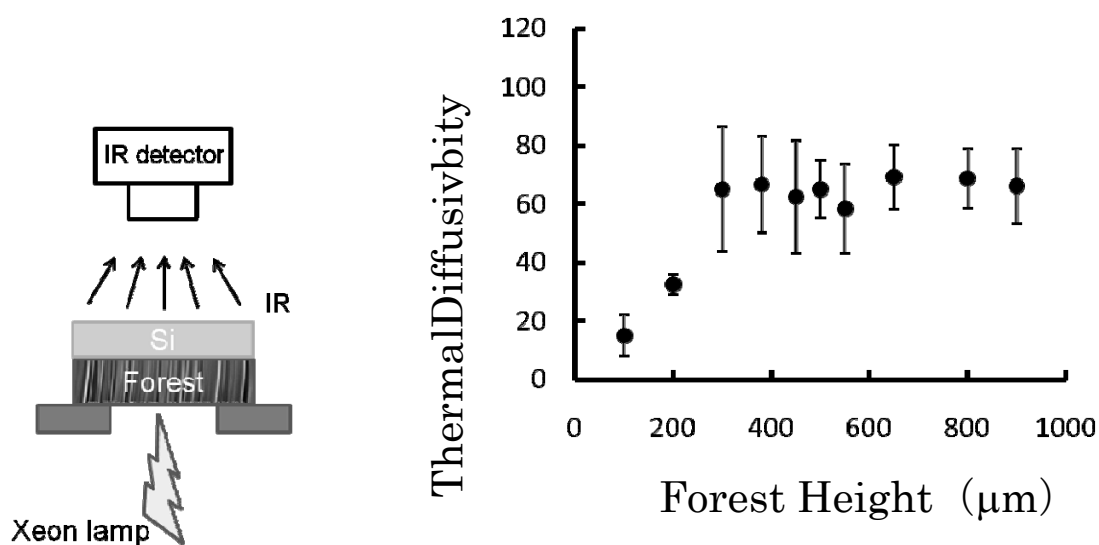


図 III-36 (左) 単層CNTフォレストの熱特性評価の概略図 (右) 再現可能かつ測定可能な熱拡散率の高さ範囲

(3) 単層CNTフォレストにおける接着特性の標準的な評価技術の開発

単層CNTフォレストの乾燥接着特性を定量的に測定する評価技術を確立した。単層CNTの高比表面積と強いファンデルワールス力のために、のりなどの感圧接着剤を、液体を使わずにCNTに置き換えることができる。引張試験機を用いたせん断方向や通常方向に対する接着特性を測定する評価基準を確立した。さらに、接着性の評価技術を標準化するため、圧縮力・歪み挙動を基に任意の高さのサンプルを測定する評価手法も確立した。

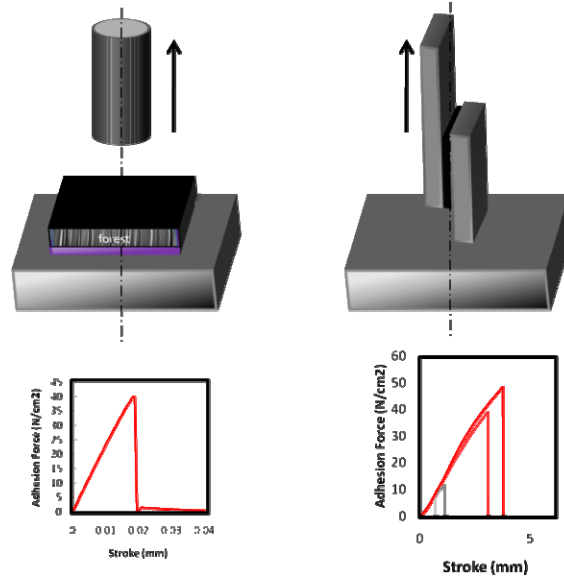


図 III-37 (上) 引張試験装置を用いた乾燥接着測定の概略図
(下) 接着強度を示す応力・ストロークのデータ例

(4) 単層CNTフォレストにおける粘弾性の標準的な評価技術の開発

TA Instruments 社製のねじれモード動的粘弾性分析装置 (DMA) を用いて粘弾性を評価した。DMA には加熱・冷却装置が搭載されており、 -140°C から 600°C までの温度における粘弾性が測定できる。動的粘弾性の評価は、チャンバー内に窒素を 100 L/分の流量で供給して動的振動試験モードで行った。このモードではサンプルに正弦波応力を加え、発生した正弦波歪みを測定する。また、正弦波の間の中位相角 δ は応力・歪みループに対応し、これらの関係から3つの重要なパラメータを導くことができる。貯蔵弾性率 G' は弾性成分で、サンプルの剛性に関係する。また、損失弾性率 G'' は粘性成分で、サンプルの機械的エネルギー散逸特性に関係し、位相差の正接 (減衰比) が材料のエネルギー散逸特性を示す。CNT材料のクリープ回復挙動は、一連の荷重/除荷試験によって測定した。この試験では、サンプルに一定せん断応力 σ_0 を急速に加え、生じた歪みを一定時間 (t_1) 測定し、サンプルを全せん断歪み γ_T (クリープ領域における最大歪み) までクリープさせて、その時点で応力を解除し、すべての可逆的変形が回復する時間 (t_2) までせん断歪みを測定した。この時点での歪み γ_p は永久非回復歪みであり、回復性歪みは $\gamma_r = \gamma_T - \gamma_p$ で算出する。 t_0 から t_1 までの間に σ_0 によって徐々に増加した歪みをクリープ領域と称し、応力解除後の領域 (t_1 から t_2 まで) がクリープ回復領域である。回復率は、回復性歪み ($\gamma_r = \gamma_T - \gamma_p$) をクリー

領域における最大歪み γ_T で除して算出した。平衡回復性コンプライアンス J (er) は、回復性歪み γ_r をクリープ領域で加えた σ_0 で除して算出した。

試験の温度範囲が広いため、サンプルをクランプの間に固定する際にのりやテープなどの従来の材料は使えなかったことから、比較的低密度のCNT材料を保持し、広範囲の温度に耐えられるように高温耐久性が高いステンレス鋼を用いたサンプルマウントを設計し、その熱膨張は試験中に補正した。

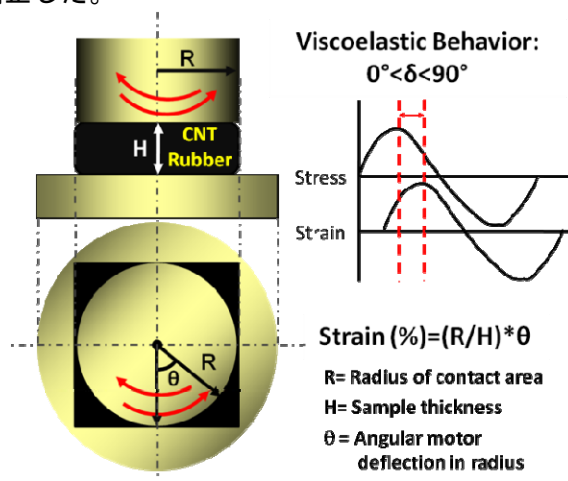


図 III-38 粘弾性挙動 (正弦波応力、正弦波歪、位相差角)

(5) 単層CNTフォレストにおける分散性の標準的な評価技術の開発

単層CNTフォレストを溶液中に分散することで分散液が調製できる。この分散液は複合材料や塗布用途として幅広い応用の可能性がある。

単層CNT分散液の分散性評価技術の開発を行った。分散液中での単層CNTの濃度は Lambert Beer 則によって決定した。これは溶質の濃度と物質固有の吸光係数 ϵ を用いて、吸光度から溶質の濃度を算出する方法である。そこで最初に系統的な測定によりスーパーグロース法で合成した単層CNTの吸光係数 ϵ_{500} (波長 500 nm における値) が 2.86×10^4 cm/g であることを明らかにした (図 III-39)。

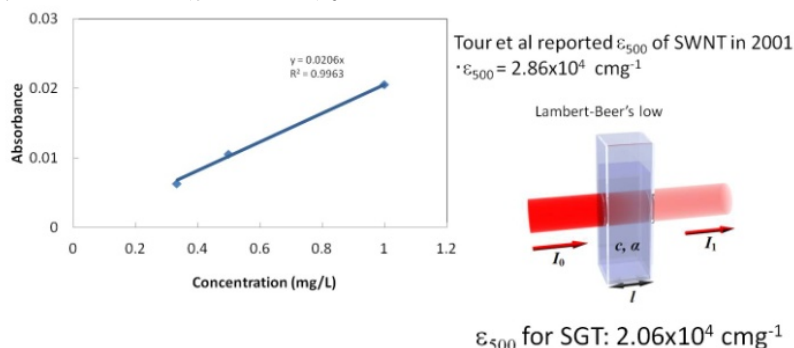


図 III-39 単層CNTの濃度と500 nmにおける吸光度の関係
直線の傾きから吸光係数 2.86×10^4 cm/g が求められる

またこの結果を基に、CNT分散液の高濃度化を目指し、水分散液においてデオキシコール酸ナトリウムを界面活性剤として使用することで5000 mg/Lの高濃度分散液の調整に成功した。

スーパーグロス法で合成した単層CNTは長尺であるため、お互いに絡み合った凝集体や単分散状態など様々な形態となる。このような形態は相転移のように完全に移行するものではなく、様々な形態のCNTが混ざり合った状態であるため、その評価には二つ以上のパラメータの組み合わせが必要となる。

そこで、分散液中でのCNT形態評価において粒径分布測定（レーザー散乱）とバンドルの解れ（ゼータ電位）の二つのパラメータを評価するために、それぞれの測定装置を購入した。特にゼータ電位測定では、一般的な測定方法であるレーザードップラー法ではなく、顕微鏡法による方法が有用であることを明らかにした。

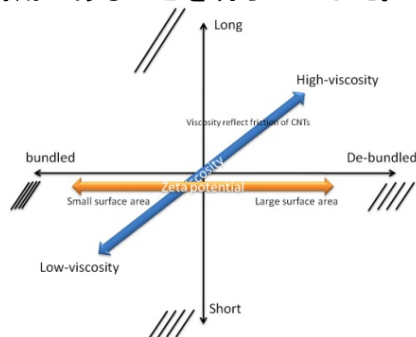


図 III-40 単層CNTの形態評価。縦軸はレーザー散乱による凝集体サイズ、横軸はバンドルの解れ具合をプロットすることにより、単層CNTの取り得る様々な形態を評価する事が出来る

(6) バッキーペーパーの標準的な作製技術の開発

単層CNTを用いたバッキーペーパーの標準的な作製および評価方法を開発した。一般的なろ過方法で作製したバッキーペーパーの特性には大きな偏差が認められた。特に、密度（CNT集積状態）と均一性の偏差が大きいため、電気、熱、力学特性に大きな偏差を認めた。これらの結果から作製工程におけるろ過工程が重要であることを導き出したが、CNT集積状態を最適化するためには乾燥工程がより重要であることも明らかにした。ろ過工程を標準化し簡略化するため、ろ紙を再利用可能な金属製微細メッシュに交換することで、CNT集積状態の誤差範囲は約20%から5%に改善した。

(7) バッキーペーパーにおける熱拡散率の標準的な評価技術の開発

バッキーペーパーの厚さが小さい（ $<100 \mu\text{m}$ ）場合は、サンプル温度が上昇し、測定値に影響を与えるため、面内および垂直方向の熱拡散率の測定にフラッシュ法を用いることはできない。この問題を解決するために、距離変動法を採用し、板状試料専用の測定装置を導入した。距離変動法はフラッシュ法と類似した手法であり、レーザーを入力源として、サンプルに連続的に衝撃を与え、サンプルを通過する熱は入射レーザーからの距離に基づいて測定する方法である。

(8) バッキーペーパーにおける力学強度の標準的な評価技術の開発

バッキーペーパーの引張強度試験では、バッキーペーパーを特定の長さの「犬の骨」の形にカットし、それを評価サンプルとした。サンプルの両端に試験装置を接続して応力・歪み曲線を測定した。評価試料の寸法はバッキーペーパーと試験装置のロードセルの寸法から決定した。

(9) 密度制御により粘弾性制御が可能な温度不変の粘弾性CNT材料の開発

ゴムの構造を模倣し、長尺CNTで無配向ネットワーク構造を形成することによって粘弾性を持つCNT材料を開発した。CNT固有の耐熱性により、シリコンゴムなどの従来の粘弾性材料の動作温度範囲をはるかに超える-196°Cから 1000°Cまでの範囲において粘弾性を示した。動的粘弾性分析 (DMA) では、-140°Cから 600°Cまでの温度 (試験装置の限度範囲) で評価した結果、温度不変の周波数安定性 (0.1~100 Hz)、変形能 (100%破壊歪み)、疲労抵抗 (1,000,000 サイクル)、クリープ回復能力 (35%の歪みで 70%回復を測定) を確認した。これらの特性は、分子運動ではなく、無配向CNTの接点におけるジッピングとアンジッピングにおける粘弾性に起因し、密度をキーパラメータとして粘弾性がさらに制御できることも明らかにした。また、ここでの密度は、アシュビーマップ [貯蔵弾性率 (弾性) 対減衰比 (エネルギー散逸能力)] における高分子発泡体から軟質ゴムまでの範囲をカバーする。



図 III-41 -190~970°Cの範囲で粘弾性とコンプライアンスを示したCNT材料

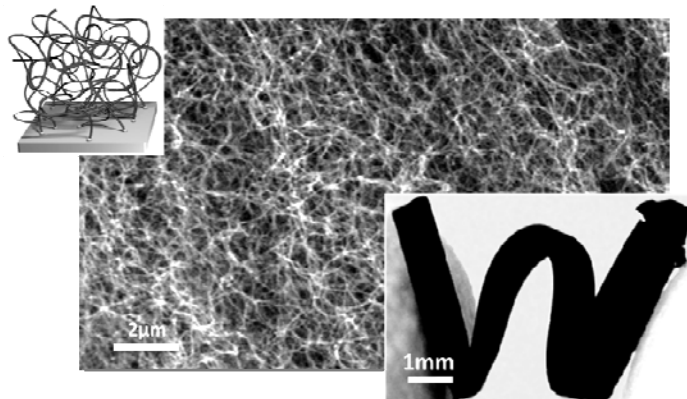


図 III-42 無配向のCNTネットワークのSEM画像
(左上) 構造のイメージ図

(右下) ネットワーク構造に起因する高コンプライアンスCNT材料の写真

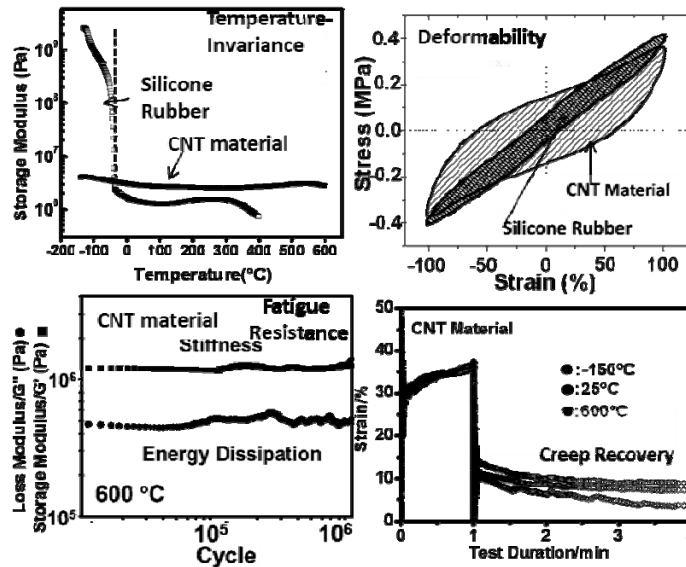


図 III-43 CNT材料とシリコンゴムの比較：
 (左上) 温度の関数としての貯蔵弾性率；(右上) 応力・歪みの関係；
 (左下) 損失弾性率の安定性；(右下) 異なる温度でのクリープ回復

一方、無配向構造 (HOF=0.13~0.19) を維持しながら、密度が $3.3\sim 54 \text{ mg/cm}^3$ の一連の粘弾性CNT材料も作製した。密度の増加に伴い、CNT材料の粘弾性を連続気泡フォーム (0.11 MPa と 0.1 MPa) からカーボンブラック天然ゴムと同等のレベル (0.12 MPa と 0.27 MPa) まで制御することに成功した。さらに、CNT材料の粘弾性は既存の粘弾性材料とは異なり、貯蔵弾性率 (弾性) と減衰比 (粘性) の両方が密度とともに増加するという特異な傾向を示し、この傾向は、CNT間の構造モデルが示唆するCNT間の短い接点の挙動に起因することを明らかにした。この特異な性質は、高粘性の硬い材料を作製する手段として有効であると考えている。

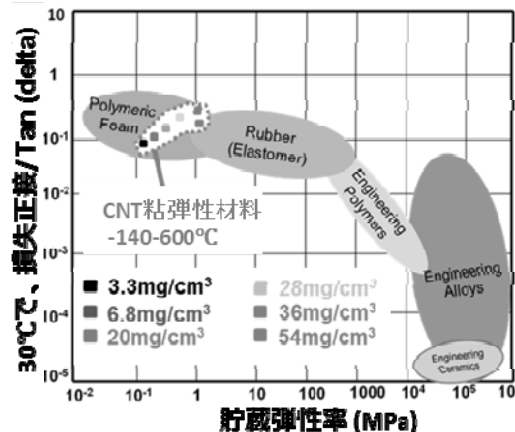


図 III-44 貯蔵弾性率と減衰比の関係 (従来材料との比較)

(10) 高導電率に必要なCNT構造を解明

①-(a)-2 における構造制御した単層CNTについて、直径、結晶性、長さ、配向性、密

度、比表面積、および純度を詳細に調査した結果、構造と各特性の関係が明らかになった。電気特性を向上させる場合、単層CNTは半導体挙動を示すため最適ではないが、導電率の向上に必要なCNT構造としては、高純度（接点間の効率的な電子輸送に必要）、長尺（CNT間の接点数の最小化に必要）、および直径の小さい多層CNTが挙げられる。多層CNTは半導体的挙動が全くないが、多層CNTは直径が大きいため、それを相殺するために直径が小さいことが必要条件となることが明らかになった。また、導電率の計算は断面積を含むため、CNTの効率的な充填が重要なファクターとなるため、直径も重要となる。



図 III-45 4つの基本特性に対応するCNT構造

(11) 高熱伝導率に必要な単層CNT構造を解明

熱伝導またはフォノン輸送において、直径および層数を増加させるとフォノン散乱が増大し、熱輸送量は減少するため、熱特性の向上には単層CNTが好ましいことを理論的に明らかにした。さらに実験結果から、熱特性を向上させるためには、高純度（単層CNT間の効率的なフォノン輸送に必要）、高結晶性（欠陥起因の散乱の削減に必要）、長尺CNT（熱を損失する接合の削減に必要）、直径の小さい単層CNTが必要であることも明らかにした。

(12) 力学強度の向上に必要な単層CNT構造を解明

力学強度に関して、①-(a)-2 で合成した構造制御した単層CNTの評価結果から、引張強度を向上させるには、高純度（単層CNT間の効率的な荷重移動に必要）、長尺（接合の弱さの低減および接合におけるCNT接触の増加に必要）、および小さい直径（単層CNTの高密度集積のため）が重要な要素であることを明らかにした。

また、比表面積については高純度の単層CNTであることが必要であることも判明した。

(13) 2012年国際ナノテクノロジー総合展（東京）と2011年産総研オープンラボにおける成果発表

温度不変の粘弾性CNT材料およびデオキシコール酸ナトリウムを界面活性剤としたC

N T濃度 0.3 wt%の高濃度分散液を 2012 年国際ナノテクノロジー総合展（東京）と 2011 年産総研オープンラボにて展示・発表し、工業的応用に向けた企業ニーズを明確にするために企業と数回の技術相談を行った。

3) 成果のまとめと今後の展開

(成果の達成度)

基本計画に示す中間目標に対する達成度

CNTフォレスト（垂直配向集合体）の機能とCNTの形状との関係を解明するために、CNTフォレストの熱・電気・力学特性・分散性とCNTフォレストを構成するCNTの形状（直径・長さ・表面積・結晶性・純度・配向性・集積状態）の関連を評価する手法を確立する。

：電気、熱、力学、バッキーペーパー特性や分散性を評価する標準評価方法を開発

：達成

(まとめ)

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

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

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

(今後の展開)

今後は、CNTフォレストの構造と特性との関連性について初期調査を完了し、さらに、①-(a)-2 と連携して、熱、電気、力学特性を5倍まで向上させる計画である。

2. 2 研究開発項目②単層CNTを既存材料中に均一に分散する技術の開発

2. 2. ②-(a) 溶媒中に分散する技術の開発

1) 研究開発成果の概要

本研究テーマでは、これまでに次の優れた成果が得られている。

欠陥をほとんど導入しない分散技術を開発

2) 研究開発成果

欠陥をほとんど導入しない分散技術を開発

単層CNTの優れた電氣的・機械的特性を活かしたまま、取り扱い性に優れたインク状材料を作製するには、単層CNTに欠陥を導入することなく溶媒中に分散する技術が必要である。そこで、超音波を用いる事無く単層CNTを効率良く分散する手法の開発を行った。その結果、機械式ホモジナイザーによる粗分散と高圧力で細孔中に分散液を押し込むことで分散する手法（ナノマイザー）を組み合わせる事で、ほとんど欠陥を導入する事無く、良好な分散液を得る事に成功した。本手法は、欠陥導入が極めて少ないだけでなく、スループットも極めて高く、0.6 g/hの効率でCNTの分散が可能である（図 III-45）。ラマンスペクトル測定から、結晶性の指標であるG/Dを見積もると、粗分散時のG/D=27が分散後G/D=55と向上し、超遠心分離処理で不純物や束状CNTを沈降除去し孤立化する事でG/D=104とさらに向上した。これは、分散により欠陥がほとんど導入されなかったため、欠陥由来のDバンドの強度がほとんど大きくならなかったのに対し、分散度が向上するにいたがい、単層CNTの1次元性が増し、CNT由来のGバンドの共鳴効果が大きくなり、強度が増したためである。

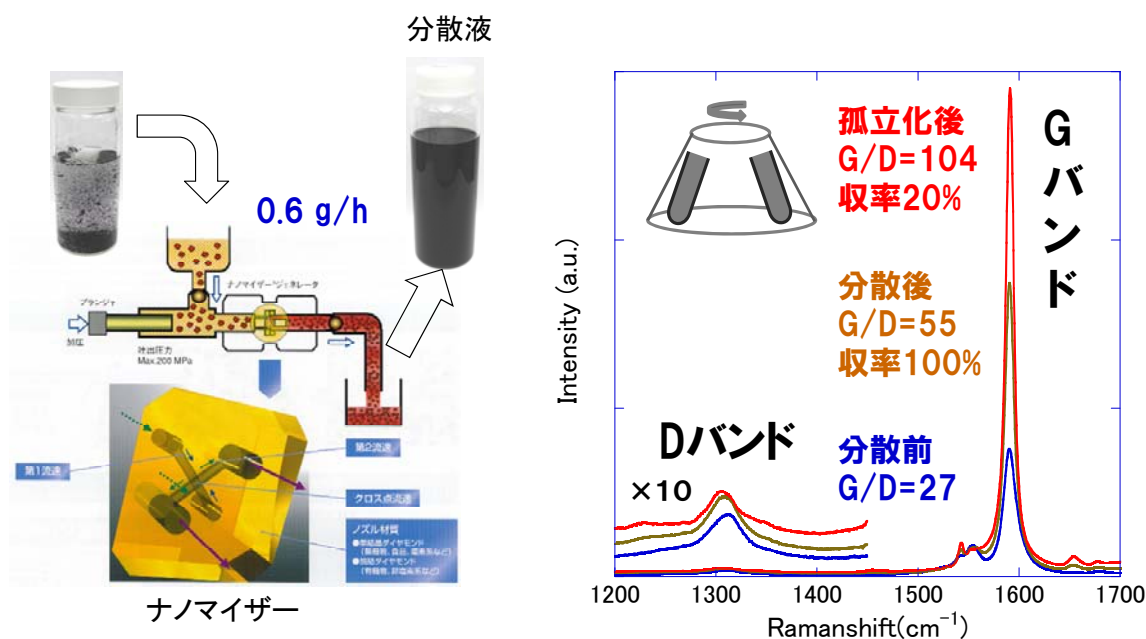


図 III-46 ナノマイザーによる分散と分散液（左）、分散前（粗分散）、ナノマイザー分散後、超遠心分離後の上澄み孤立分散液のラマンスペクトルとG/D比（右）

この分散法による孤立分散液に含まれる単層CNTの量は、原料CNTの20%に相当することから、分散収率は20%となる。以上から、中間目標を達成した。

この分散手法をeDIPS法で作製した結晶性の高い単層CNTに適用し、得られた単層CNT分散液を用いて、PET上に透明導電膜を作製したところ、シート抵抗325 Ω/□、透過

率 79.5% (基材込み) という良好な値を得た。また、同導電膜の原子間力顕微鏡 (AFM) による観察から、単層 CNT が長いまま分散されている事を確認した。

3) 成果のまとめと今後の展開

(成果の達成度)

基本計画に示す中間目標に対する達成度

CNT のラマン分光法で評価した CNT 結晶性 (G-band と D-band の強度比 G/D) が分散前の状態よりも 10% 以上劣化しない条件で、水や有機溶媒中に CNT を単分散させる技術を開発する。特に金属・半導体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。

: 機械式ホモジナイザーによる粗分散とナノマイザーによる分散を組み合わせる事により、欠陥をほとんど導入せずに分散する事に成功し、G-band と D-band の強度比 G/D が、分散前の値 27 に対して分散後は 55 となり、劣化せずにむしろ向上した。超遠心分離により、孤立成分を抽出し、収率 20% で孤立分散液を得た。これにより、中間目標値を達成した。

: 達成

(まとめ)

機械式ホモジナイザーによる粗分散でマクロに絡み合った単層 CNT をほぐした後、細孔中に分散液を高圧で注入する際に生じるズリ応力で分散する手法で、超音波を用いることなく、単層 CNT を効率良く分散する手法を確立した。ラマンスペクトルの欠陥由来の D-band 強度がほとんど増加しないことから、欠陥がほとんど導入されていない事、結晶性の指標である G/D が劣化せずに向上した事を確認した。紫外吸光度から見積もった孤立分散収率は 20% であり、中間目標を達成した。

(今後の展開)

「①-(c) 金属型及び半導体型の CNT を効率的に分離する技術」と連携し、低欠陥導入単層 CNT 分散液を提供し、低欠陥導入の金属型および半導体型分離を行うことにより、電子デバイスの高性能化を図る。また、最終目標である収率 50% を達成するため、さらに効率の良い粗分散手法の確立を目指すとともに、さらなるスループットの向上により、大量分散技術を開発する。

2. 2. ②-(b) 単層 CNT 「網目」構造制御技術の開発

1) 研究開発成果の概要

本研究テーマでは、これまでに次の優れた成果が得られている。

- (1) 機械特性と体積導電率を併せ持つ導電性ゴム
- (2) フッ素ゴムを相容化材とし、様々なゴムを母材とした高導電性ゴム
- (3) CNT充填量 0.1 wt%で 10^{-3} S/cm 以上の体積導電率のゴム材料
- (4) チタン並の熱伝導性を持つ炭素繊維/CNT/ゴムハイブリッド材料
- (5) ゼータ電位およびLDを用いたCNT網目評価技術の開発
- (6) スーパーグロース法CNTの分散状態と物性の相関の解明
- (7) 10社との技術相談および4社へのCNT試料提供

2) 研究開発成果

(1) 機械特性と体積導電率を併せ持つ導電性ゴム

スーパーグロース法による単層CNTは従来のCNTに比べて長軸方向に長く、高純度であるという特徴を有している。従来CNTを樹脂などに複合化するためには、CNTが数本から数10本連なったバンドルといわれる凝集体を超音波処理などにより処理しCNTを樹脂中に単分散させることが目指されてきた。しかし、この時CNTが長さ方向に切断されるため、CNTの特性が十分に発現されないという問題があった。そこで今回、単層CNTの持つ長尺という特徴を最大限に生かすために、特別な方法を用いて単層CNTの切断を抑えながらバンドルをほぐすことに成功した。またCNT同士の凝集を抑えながらゴム中に分散させることにより従来に比べて数10倍～数100倍の高い導電性を発現させることにも成功した。

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

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

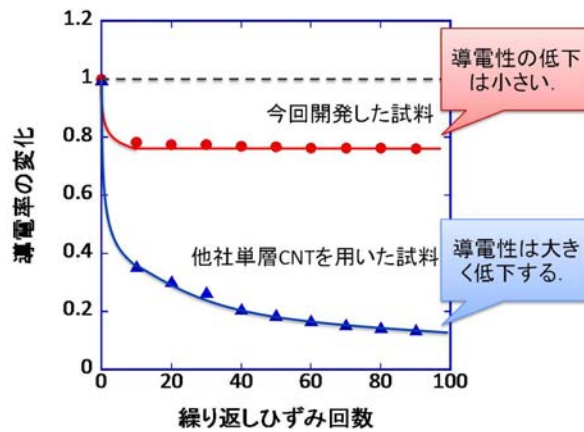


図 III-47 導電性ゴムに繰り返しひずみを与えた際の積導電率の変化(縦軸は初期の体積導電率で規格化)

(2) フッ素ゴムを相容化材とし、様々なゴムを母材とした高導電性ゴム

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

スーパーグロース法により作製した単層 CNT を成果-(1) で開発した方法を用いて、様々なゴムを母材として複合材料化 (CNT 含量=10 vol%) したところ、導電性に大きなばらつきが生じた(図 III-48)。

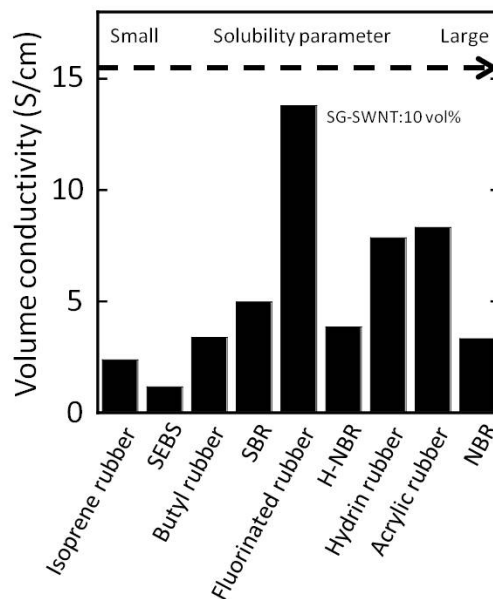


図 III-48 母材の違いによる CNT 導電性ゴム (単層 CNT 10 vol%) の体積導電率のばらつき
フッ素ゴムで最大値 15 S/cm をとり、SEBS で最小値 2.0 S/cm となった

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

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

図 III-49 に各種ゴムを 5 もしくは 10 vol% 加えた際の体積導電率の変化を示す。各バーの色の薄い順にフッ素ゴム添加量は 0, 5, 10 wt% である。母材の種類によらず、フッ素ゴムの添加量が増加するに従って体積導電率は向上しており、フッ素ゴム添加による体積導電率改善の効果がはっきりと現れている。また、ラマンマッピングとエネルギー分散型 X 線分析 (EDX) の結果から、フッ素ゴムドメインに単層CNTが集まっていることが確認された。

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

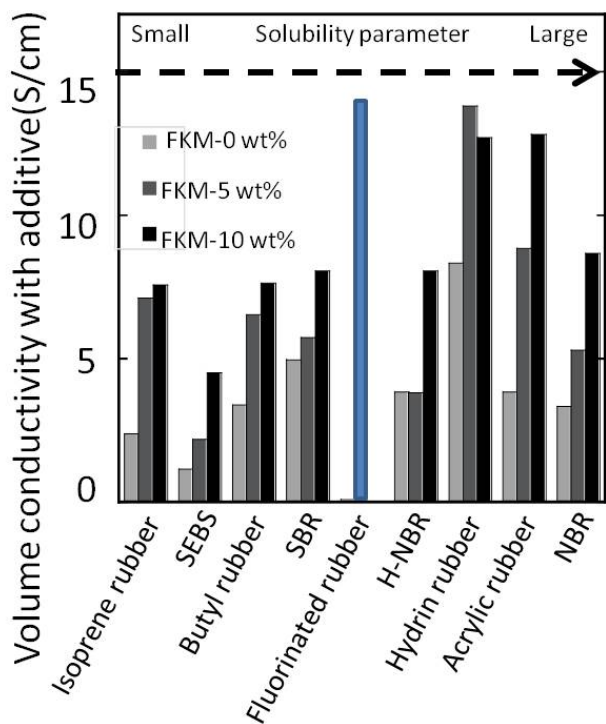


図 III-49 各母材ゴムにフッ素ゴムを 5 および 10 wt% 加えた際の体積導電率 (CNT 充填量 10 vol%)

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

今回開発した導電性ゴムは以下のようにして作製した。まずスーパーグローブ法により合成した単層CNTを有機溶媒中、あるいは界面活性剤を含む水中で $100\ \mu\text{m}$ 程度の凝集体状に分散させた。この凝集体では単層CNTが数10本凝集したバンドルと呼ばれる構造ではなく、綿状に広がった単層CNT同士が物理的に絡み合っている構造を形成している。この構造は熱力学的な効果と物理的な相互の絡み合いの効果によってお互いに結びついている。この綿状の単層CNTに有機溶媒に溶解したゴムを加え、適切な条件下で乾燥することにより単層CNTの凝集を防ぎつつ、絡み合った単層CNTが含まれる導電領域が連続する構造を実現した。この領域は単層CNTが絡み合っている構造のため導電性が高い。導電領域が連続することで導電経路が形成されるので、この導電性ゴムは高い導電性を示す。また、この複合材料ゴムには単層CNTを含まずゴムだけからなる非導電領域も含まれている。この非導電領域により、ゴム本来の性質がほとんど保たれている。このような導電領域と非導電領域が混在する構造とすることによって少ない単層CNT添加量で、高い導電性を実現し、しかもゴムの物性を保持した導電性ゴムが実現した。

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

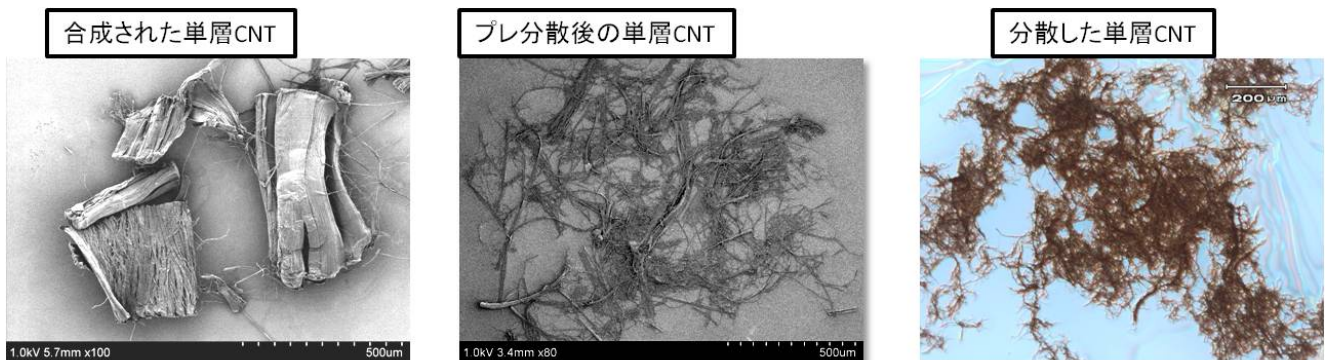


図 III-50 単層CNTの分散の様子

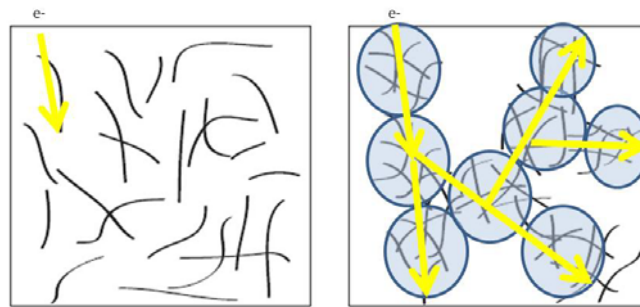


図 III-51 (左)単分散では単層CNTは独立して存在するため、材料全体では絶縁体である。
 (右)単層CNT凝集体[青枠]が連なることによって導電性を示す。また単層CNTを含まない領域があるため添加量の低減やゴムの特性の保持が可能になる。

(4) チタン並の熱伝導性を持つ炭素繊維/CNT/ゴムハイブリッド材料

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

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

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

単層CNTを用いてこれほど高い熱伝導性が発現した原因として、構造観察などの結果より、CF間に嵩高い単層CNTネットワークが入り込むことによりCFの熱伝導率を橋渡ししたためと推測される。さらに、単層CNTを加えた場合、CFが複合材料中に均一に分布しており、CNTの網目がCFの均一分散に寄与していることも明らかになった。また、単層CNTは複合材料中に均一に分布するので、面に垂直方向の熱伝導の向上ももたらした。このようにCFと単層CNTのハイブリッド化により高い熱伝導性をもつ材料の開発に成功した。

今回開発した材料では、同様のスペックをもつ複合材料に比べて、熱伝導性添加材の分散量を従来の1/2から1/3に低く抑えることができた。そのため、材料の脆化や硬化の影響が小さく、母材が本来もつゴム物性を保つことに成功した。また図 III-52 に示すように、今回開発した熱伝導性ゴムは同様の熱伝導性をもつ材料に比べて密度が低いため、軽量化も期待される。

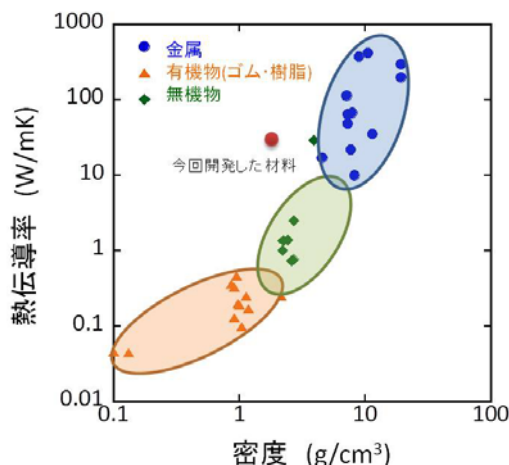


図 III-52 各物質の熱伝導率と密度の関係今回開発した材料は低密度・高電導率という特徴をもつ

(5) ゼータ電位およびLDを用いたCNT網目評価技術の開発

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

本プロジェクトではゼータ電位とレーザー回折法(LD)を用いて網目構造の解析を行った。分散剤により分散した網目のゼータ電位は単位体積あたりの比表面積に対応している。そのため、ゼータ電位を測定する事によりバンドルの解れ具合を評価可能である。単層CNTのゼータ電位は-40V~-120Vであり、-120Vではほぼバンドルは解れた状態である。一方、レーザー回折で測定したCNT凝集体サイズはMIBK中では800 μm 程度であり、分散させるにつれて100 μm 程度まで小さくなる。単層CNTが出来るだけダメージを受けずにバンドルをほぐせる場合、ゼータ電位の絶対値が大きく、LDサイズも小さくなる。この二つの評価方法を導入することにより、単層CNTの取り得るあらゆる二次構造の評価・

マッピングが可能になる(図 III-53)。

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

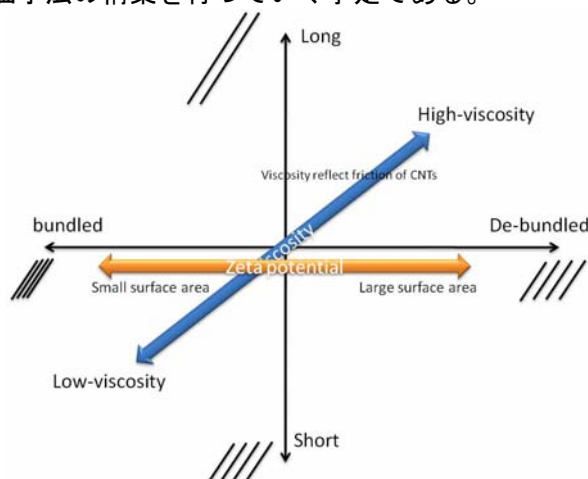


図 III-53 単層CNTの構造分類モデル。横軸はCNTのバンドルのほぐれ具合を示し、右にいくほどバンドルはほぐれている。縦軸は各々のCNTの長さを示している。この二つの軸を導入することにより、CNTの取り得る様々な二次構造を表現することが可能となる。

(6) スーパーグロース法CNTの分散状態と物性の相関の解明

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

本プロジェクトでは、15種類以上の分散機を用いて単層CNTを分散し、その分散状態と複合化した際の体積導電率の関係について評価した。

(7) 10社との技術相談および4社へのCNT試料提供

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

表 III-1 企業コンタクトリスト

No	企業名	分類	用途	技術相談	CNT提供	複合材料試料提供
1	ゴム関連A	低パーコ, 導電性ゴム	導電性ゴム材料	0	0	
2	ゴム関連B	低パーコ	タイヤ	0	0	希望
3	電気関連A	伸長-導電性	電磁波シールド	0	0	
4	化学関連A	色々	販売希望	0	-	

5	ゴム関連 C	導電性ゴム	導電性ゴム	0	0	希望
6	ゴム関連 C	熱伝導性	導電性ゴム	0	0	希望
7	ゴム関連 D	低パーコ	帯電ロール	0	0	
8	ゴム関連 E	導電性ゴム	帯電ロール	0		
9	自動車関連 A	低パーコ	静電塗装	0		
10	電気関連 B	不織布	層間補強	0	-	
11	自動車関連 B	分散液	放熱(分散液)	0	0	
12	化学関連 B	低パーコ	PC への CNT 分散			
13	電気関連 C	熱伝導	垂直方向熱伝導			
14	建築関連 A	低パーコ		0	希望	希望
15	部材関連 A	低パーコ	低充填試料	×		
16	化学関連 C	不織布	層間補強, 不織布	0		
17	繊維関連 A	低パーコ	車輛部品, 材料			
18	電気関連 D	熱伝導				
19	部材関連 B	導電性ゴム				
20	電気関連 E			0	希望	希望
21	商事 A			0	希望	希望
22	部材関連 C					
23	研究機関	導電性ゴム	充電部分			
24	電気関連 E					

3) 成果のまとめと今後の展開

(成果の達成度)

基本計画に示す中間目標に対する達成度

収率50%以上で、複合材全体中で1~15%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開発する。

: 複合材料単層CNT充填率15wt%を達成。導電性試験や構造観察により均一にCNTが充填されていることを確認した。

: 収率に関しては大型のSugino-Jett millの導入および他のプロセスの改善により大幅に改善し80%以上の収率を達成した。

: 達成

(まとめ)

②-(b)では単層CNTによる網目構造およびそれを用いた複合材料開発を行った。特にゴムを母材とした複合材料開発を行い、機械特性や熱伝導性材料を備えたCNT複合

材料を開発した。

スーパーグロース法により合成した単層CNTは網目状に分散するという特徴的な性質を持つ。この網目状の分散状態を形成、評価、複合化する技術を開発し、複合材料を企業側に公開することにより、実用化を目指している。特に、平成23年秋からスーパーグロース法CNTの供給も開始されており、着実に企業との連携が進んできている。
(今後の展開)

今後、開発したCNT導電性ゴムに関する技術はTASCを通じて各企業等との共同研究などによって実用化に向けて開発を続け、フレキシブルデバイスに限らず、電気を通し、機械耐久性を持つフレキシブルな材料を、様々な分野へ応用展開していく予定である。また企業との積極的な技術移転によってCNT複合材料の実用化を目指していく。

2. 2. ②-(c) 板状単層CNT複合材料の開発

1) 研究開発成果の概要

本研究テーマでは、これまでに次の優れた成果が得られている。

(1) 銅と同等の導電率と銅の100倍の電流容量を持つCNT/銅複合材料の開発に成功。
またその微細加工技術についても開発に成功。

(2) 板状CNTをエポキシと複合化することにより、ヤング率を5倍/引張強度2倍まで向上させたCNT/エポキシ複合材料の開発に成功。

2) 研究開発成果

(1) 銅と同等の導電率と銅の100倍の電流容量を持つCNT/銅複合材料の開発に成功

CNTの導電率を改良するため、電着によってCNTを銅と複合化する合成方法を開発した。合成プロセスでは、成長基板から分離したCNTフォレストを使用する。フォレストの液体緻密化は、CNTマトリックス全体における Cu^{2+} イオンの均一な過を促進するため、有機アセトニトリル媒体中で Cu^{2+} イオンの存在下で行った後、有機相電着を行なった。自己組織化したCNT構造(CNT固体等)はSSメッシュ上に固定して陰極として機能し、銅が陽極として機能した。使用した電解液はアセトニトリルに酢酸銅を加えた溶液である。電着は、クロノポテンシオメトリー法により、 $1\sim 5\text{ mA/cm}^2$ の定電流密度で行なった。有機相電着は、CNTの疎水性の壁を濡らして銅のシードを形成するために採用した。その後還元アニールを行い、複合材料を水素雰囲気、 250°C で3時間加熱して銅の酸化物被覆を除去した。水溶液電着によって銅のシードをさらに成長させ、CNT/銅複合材料を製造した。製造プロセスの概略図を以下に示す(図III-54)。

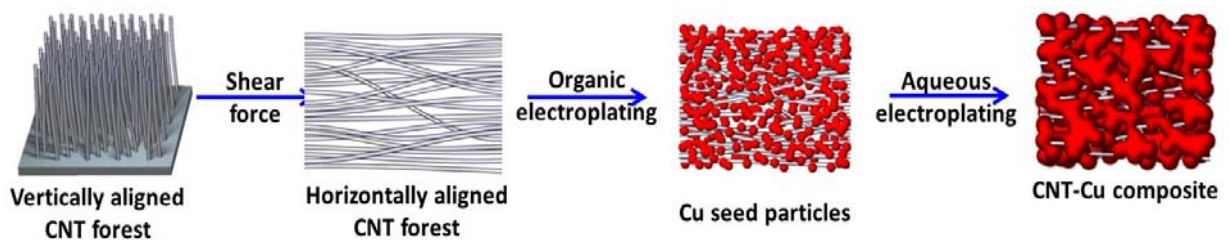


図 III-54 CNT／銅複合材料の製造における各ステージの概略図

導電率はプローブ間の変化量が最小である四端子プローブと二端子プローブを使用して測定し、この複合材料の導電率は $4.7 \times 10^5 \text{ Scm}^{-1}$ であった。熱重量分析によって複合材料中の銅とCNTの重量分率を測定した。具体的には、銅とCNTの密度をそれぞれ 8.94 g/cc と 0.5 g/cc と仮定し、銅とCNTの重量分率を占有容積比に変換した。下の最終比較図(図 III-55)で、CNT／銅複合材料はバルク密度が純銅より42%も低く、かつ銅と同等の導電率を示した。

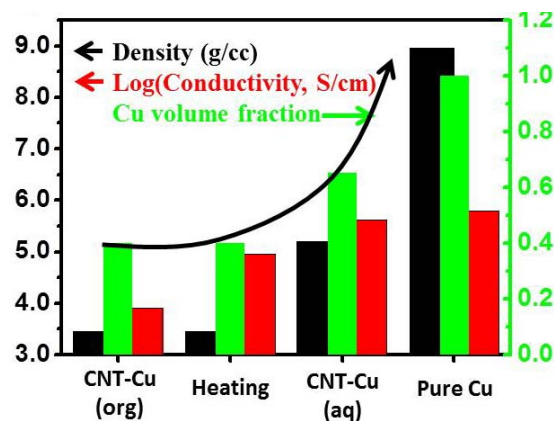


図 III-55 異なる製造段階のCNT／銅複合材と純銅の導電率、密度、および銅の占有容積比の比較

CNT／銅複合材の電流密度耐性を、 10^{-6} torr の真空中で電氣的測定が可能な装置を用いて評価した。電流密度の増加に伴う複合材料の抵抗率の変化を予測するために電流・電圧特性を評価した。CNT／銅複合材の抵抗率は、電流密度 $6.1 \times 10^8 \text{ A/cm}^2$ までは不変であったが、その後は急激に増加し、最終的に $6.8 \times 10^8 \text{ A/cm}^2$ で切断した。それに対して同等の寸法の銅および金の配線は約 10^6 A/cm^2 で切断した。試験前後における試験構造の目視検査により試験後の切断を確認した。微細パターンの形成ではCNTの薄膜を事前に準備したプロトコルに従って基板上に転写した。このようなCNT構造は従来のリソグラフィ技術でパターン形成することができる。このようにパターン形成したCNT構造は、銅の電着およびその後の複合材料形成のためのテンプレートの役割を果たした。さらに、この方法では寸法と形状の異なる複雑な回路状のパターンを単一基板上に同時に形成するこ

とができた。

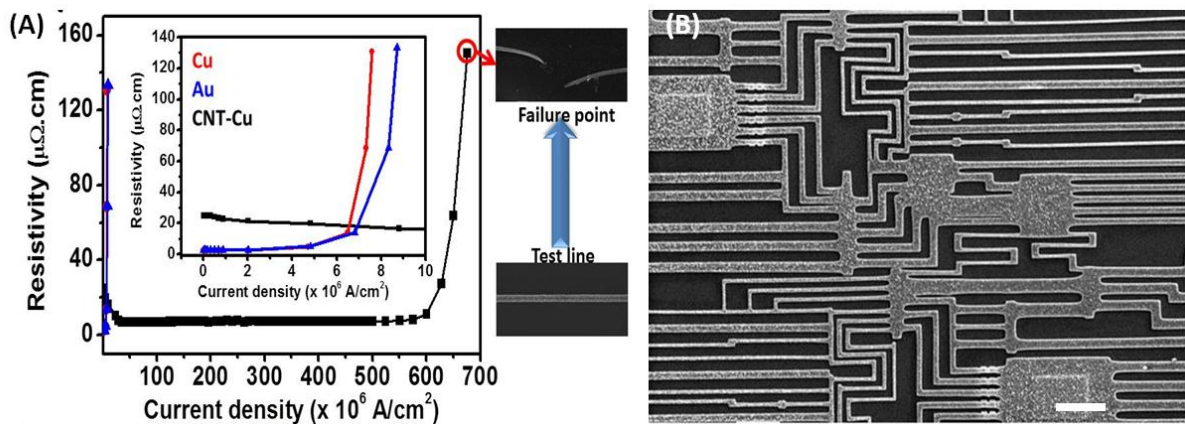


図 III-56 (A) 電流密度の変化に伴う抵抗率の変化：CNT／銅（黒い線）、銅（赤い線）、金（青い線）。見やすいように、対応する銅線と金線の挙動を挿入図に示す。CNT／銅試験構造の故障前後のSEM画像も横に示す。(B) 回路状に形成したCNT／銅複合材のSEM画像を示す。スケールバーは $10 \mu\text{m}$ に対応する。

（2）板状CNTをエポキシと複合化することにより、ヤング率を5倍／引張強度2倍まで向上させたCNT／エポキシ複合材料の開発に成功

板状単層CNTの製造技術を開発するため、単層CNTフォレストの機械的圧縮について検討した。その結果、ロールプレス法により、液相含浸が容易で、力学強度向上や電解めっきに適した単層CNT集合状態の制御が可能であることを見出した。次に、液相含浸を利用したポリマーとの複合化について検討した。その結果、板状単層CNT内部のポアを埋設するために必要なエポキシ樹脂最小量を塗布し、真空下脱泡後、加熱プレスすることで良好に含浸できることが分かった。得られた試料で引張試験を行ったところ、樹脂に対してヤング率5倍、引張強度2倍の向上を確認できた。

3) 成果のまとめと今後の展開

（成果の達成度）

基本計画に示す中間目標に対する達成度

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

ア. 30 wt%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。

：CNTに銅を複合化することによりCuと同等の伝導率を持ち、さらに銅の100倍の電流容量をもつ複合材料の開発に成功（Cu最大付着量90 wt%）。

：達成

イ. 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。

：板状単層CNTへの微粒子担持方法を検討する。

: 未達

ウ. 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。

: エポキシ樹脂に対して板状CNTを複合化することにより、ヤング率を5倍、引張強度を2倍向上させることに成功した。

: 達成

(まとめ)

(1) スーパーグローブ法単層CNTを銅などの金属と複合化し、高導電率のCNT/銅複合材を製造することに成功した。電着によりCNT/銅複合材を作製した。このCNT/銅複合材は $4.7 \times 10^5 \text{ Scm}^{-1}$ の導電率を示し、これは純銅の導電率 ($5.8 \times 10^5 \text{ Scm}^{-1}$) とほぼ同等であった。CNT/銅複合材料のバルク密度は 5.2 g/cc で、CNTの複合化により、純銅 (8.9 g/cc) に比べて42%も低くなった。CNT/銅複合材の組成は銅の約60 vol%、CNTの約40 vol%であり低密度であることが明らかになった。

また、CNT/銅複合材は純銅に比べて100倍以上の電流密度に耐えられる。銅はしばしば 10^6 A/cm^2 に近い電流密度でエレクトロマイグレーションに起因した故障を起こす。複合材料の最大電流密度は $6.1 \times 10^8 \text{ A/cm}^2$ で、これはほとんどの金属(銅、アルミ、金、銀など)の100倍以上であり、これは高導電率と高電流密度耐性の両方を示す唯一の材料である。

CNT/銅複合材をリソグラフィーでパターン形成する微細加工プロトコルの開発に成功し、微小電子デバイスの配線や回路のような任意の形状や寸法を持つ様々なパターンの形成が可能となった。CNT/銅複合材料は $1\sim 20 \mu\text{m}$ の寸法(精度 $0.3 \mu\text{m}$) でパターン形成することができる。さらに、パターンは最大で $25 \times 10^4 \mu\text{m}^2$ の面積に無欠陥で形成することができる。

(2) 機械的圧縮法により板状単層CNT製造技術、および板状単層CNTへのポリマー複合液相含浸技術を開発し、エポキシ単体に比べてヤング率を5倍、引張強度を2倍まで向上させることに成功した。

(今後の展開)

今後は、CNT/銅複合材の熱的特性を調査する予定である。銅の複合化は複合材の熱伝導率を向上させると期待され、熱界面材料としての応用につながる可能性がある。また、パターン形成したCNT/銅複合材構造の力学特性についても測定する予定である。今回の電着方法はプラチナ、パラジウム、ニッケル、スズなど、多種の金属についても応用可能である。さらに、電着はCNTマトリックス内で粒径および濃度の精密な制御を可能にするため、燃料電池の触媒に応用可能な、プラチナおよびパラジウムを含有するCNT材料を製造することが可能になる。

2. 2. ②-(d) ポリマーに分散する技術の開発

1) 研究開発成果の概要

本研究テーマでは、九州大学と共同で研究を進め、これまでに次の優れた成果が得られている。

- (1) 単層CNT分散基盤技術を開発
- (2) 複合材料を大量生産可能なCNT分散基盤技術の確立
- (3) 体積導電率 100 S/cm を超える低コスト複合材料の作製に成功

2) 研究開発成果

(1) 単層CNT分散基盤技術を開発

本研究課題では、単層CNT複合材料を得るための基盤技術である分散技術構築を目的とし研究を実施した。具体的には、単層CNTの中でも優れた特性を有し、かつ材料の低コスト化が見込めるスーパーグロース法により得られる単層CNT（以下、スーパーグロース法CNT）に注目し、①複合材料のさらなる高性能化を達成するための基盤技術開発、②新しい評価技術確立を目指し検討を行った。

①複合材料のさらなる高性能化を達成するための基盤技術開発

種々のポリマーに注目しスーパーグロース法CNTの分散特性を検討した結果、既知のCNT用の分散剤が好適に用いられることが確認された。特にスーパーグロース法CNTは、ハロゲン系原子を有するポリ塩化ビニルのような安価な材料に対しても良好な分散性を示すという新たな知見を見出した。スーパーグロース法CNTの分散特性に関しては継続して検討を行う。

また、スーパーグロース法CNTと重合法を組み合わせることにより、スーパーグロース法CNTを表面に吸着したポリマー粒子、スーパーグロース法CNTを内包したポリマー粒子の作り分けが可能であることを見出した（図 III-57 ポリマー合成技術を活用した単層CNT/ポリマー複合粒子合成）。スーパーグロース法CNTを表面に吸着したポリマー粒子は導電性粒子への応用、或いは複合材料中でのスーパーグロース法CNTパーコレーション形成向上のメリットが期待される。

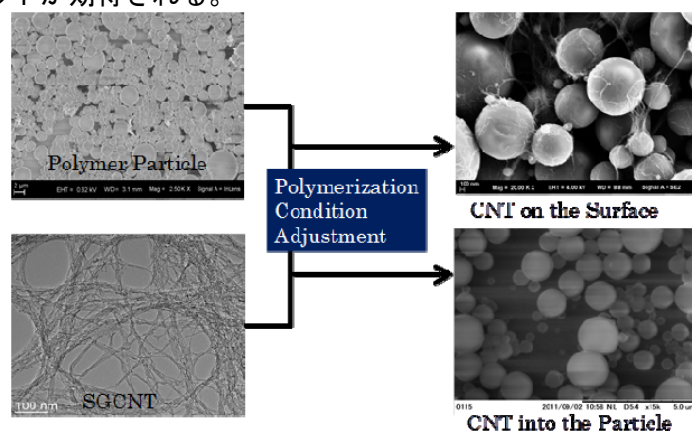


図 III-57 ポリマー合成技術を活用した単層CNT/ポリマー複合粒子合成

②新しい評価技術開発

単層CNTをコーティングしたシリカ粒子充填カラムを作製し、各種単層CNTの表面状態を測定できる体制を整えた。また、透過型電子顕微鏡の観察条件の最適化により、複合材料中の単層CNTを測定することに成功した(図 III-58)。これら技術は以降の技術開発にフィードバックする予定である。

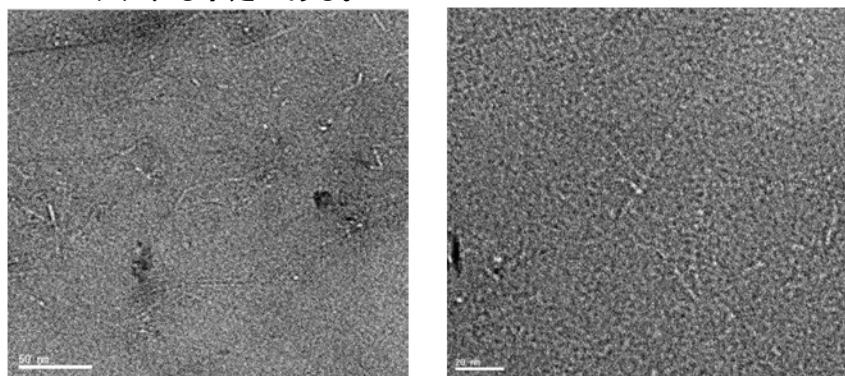


図 III-58 スーパーグロース法CNT複合材料のTEM写真

(2) 複合材料を大量生産可能なCNT分散基盤技術の確立

本研究課題では、製造プロセス負荷が小さく、かつ大量生産が可能な分散基盤技術確立を目的とし研究を実施した。本研究テーマでは、低コスト化が見込めるスーパーグロース法CNTに注目し検討を実施した。スーパーグロース法CNTの分散特性を把握するため、水、有機溶媒系への分散について検討を実施した結果、既存の単層CNTを分散させる分散剤がスーパーグロース法CNTにもそのまま適用可能であり、中でも汎用性の高い界面活性剤/水系に対して良好な分散性を示すことが確認された。ポリマー、特に合成ゴム系材料の代表的なプロセスとして、有機溶媒中でモノマーを重合しポリマーを得る製造法(溶液重合)、水中でモノマーを乳化させミセル中でモノマーを重合しポリマーを得る製造法(乳化重合)がある。スーパーグロース法CNTは水を媒体にした系で良好な分散性を示すことを考慮すると、水を媒体にしてポリマーを得る乳化重合法により得られるラテックスを活用した分散プロセスが複合材料製造最適プロセスに近いと判断し、詳細検討を行った。

ポリマーは一般的なゴム材料であるアクリロニトリル-ブタジエン系ゴム(以下、NBR)ラテックス、CNTはスーパーグロース法CNT、比較として多層CNTであるNC7000を検討に用い(図 III-59 各種CNTのTEM像)、複合材料の電気特性を比較した。

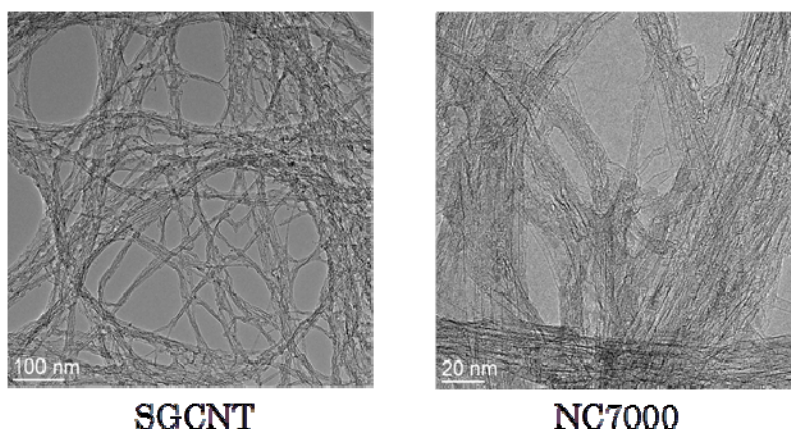


図 III-59 各種CNTのTEM像

ラテックスを介した分散プロセスは、①水／界面活性剤水溶液にCNTを分散し、CNT分散液を得るプロセス、②ラテックス溶液とCNT分散液とを混合し混合液を得るプロセス、③混合液から複合材料を回収するプロセスからなる。

超音波を用いてCNT分散液を作製するプロセスを用いて、上記プロセス全体におけるCNTへのダメージをラマン分光法により確認した。CNTに欠陥の導入された場合、 $1,350\text{ cm}^{-1}$ のDバンドのピークが大きくなる現象が見られる（G/D比が低くなる）はずであるが、検討に用いたCNT、CNT分散液、複合材料中でそれぞれ測定を実施した結果 G/D比の低下はみられず、当該分散法によりCNTはダメージを受けていないことが確認された（図 III-60）。すなわち、当該プロセスはCNTにダメージを与えない分散プロセスである。さらに、スケラブルな分散プロセス確立を目指し、CNT分散プロセスの探索を行った結果、ジェットミル分散が当該プロセスに好適に使用できることが確認された。

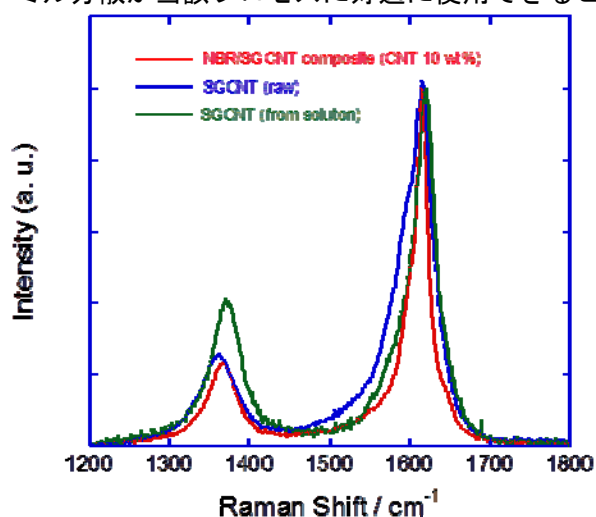


図 III-60 各プロセスにおけるCNTのラマンスペクトル

得られた複合材料を所定のサイズに成形し、複合材料成形体の体積導電率を測定した結果を以下に示す。スーパーグロース法CNTを用いた複合体は、NC7000の複合体よりも低

添加で高い体積導電率を示し、かつ繰り返し再現性も優れていることが明らかとなった。

また、得られた複合材料はスーパーグロース法CNTが高度に分散された状態でマトリックスポリマー中に存在していることが確認され、このスーパーグロース法CNT同士の高度なネットワークにより、複合材料への高い電気導電性の付与、優れた繰り返し再現性を示すと考えられる（図 III-61）。

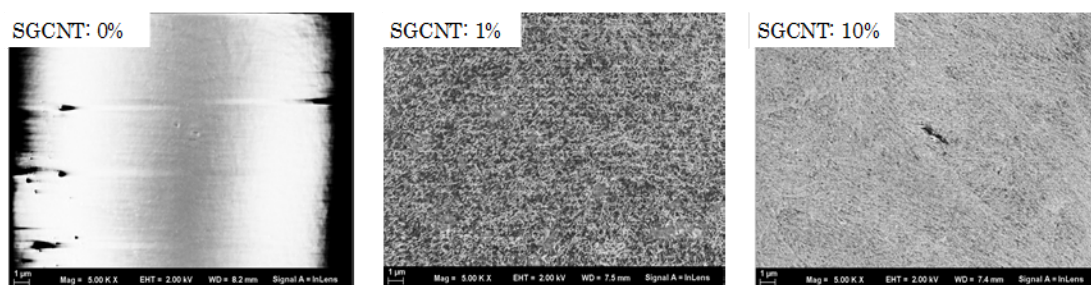


図 III-61 スーパーグロース法CNT複合材料のSEM写真

(左から、スーパーグロース法CNT：なし、スーパーグロース法CNT：1 wt%、スーパーグロース法CNT：10 wt%)

上記プロセスを用いて、NBR以外の材料(水素化アクリロニトリルブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム、アクリル系ポリマー)を用いて複合材料を作製したところ、ゴム系、樹脂系いずれのポリマーにも適用可能なことから、汎用性の高いプロセスであると判断した。

本研究により開発したプロセスは、最小の設備投資（CNT分散装置のみが特殊）で複合材料を効率的に製造できるプロセスであり、かつ一般的な合成ゴム製造設備をそのまま活用できる技術であることから、量産に好適なプロセスであると言える。次年度以降、当該基盤分散技術を活用し、複合材料のサンプル提供、大量生産に資する工業的分散技術へのブラッシュアップを実施する。

(3) 体積導電率 100 S/cm を超える低コスト複合材料の作製に成功

本研究課題では、電気導電性に優れる複合材料を具現化するための基本配合確立を目的とし研究を実施した。優れた特性の複合材料が得られるスーパーグロース法CNT、並びにマトリックスポリマーとしては高電気伝導複合材料が得られている既知のフッ素ゴムに注目し予備検討を行った。その結果、フッ素ゴム/スーパーグロース法CNT配合系では50 S/cmを超える高電気伝導複合材料は困難であると判断した。ポリマー構造、導電性添加剤の最適化検討を実施した結果、フッ素系ポリマー（フッ素ゴム）/導電性添加剤/スーパーグロース法CNTの系において、100 S/cm以上（最大145 S/cm）の導電性の高い複合材料を得ることに成功した。この優れた特性は他の単層CNT、多層CNTでは得られない特性であり、スーパーグロース法CNTを用いた場合にのみ非常に高い電気導電性を発現する（図 III-62）。

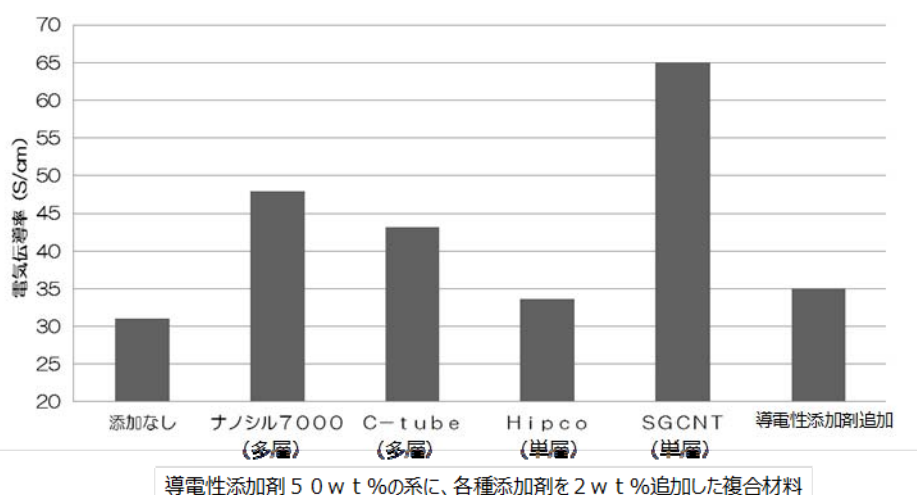


図 III-62 フッ素ゴム/導電性添加剤/各種CNT複合材料の電気伝導率

本検討で得られた複合材料は、安価な導電性添加剤を使用していることから材料コストを大幅に低減する効果もあり、現時点で電気伝導率 80 S/cm、スーパーグロース法CNT単独の複合材料の 1/3 以下のコストの成形加工可能な複合材料が得られている。しかしながら、現組成ではポリマーが持つ特性（引張、曲げ特性等）が犠牲になっているため、複合材料のプロセス検討を含め継続して検討を実施する予定している。

3) 成果のまとめと今後の展開

(成果の達成度)

基本計画に示す中間目標に対する達成度

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

：単層CNT高充填でも均一に分散する基盤技術確立

：導電ゴムで 100 S/cm 以上（最大：145 S/cm）の複合材料配合確立

(まとめ)

(1) 複合材料大量生産が見込める複合材料製造プロセス確立を目指し、ラテックスを用いた分散について技術を開発した。当該手法は、ゴム系、樹脂系いずれのポリマーにも適用可能であり、汎用性の高い技術であることが確認された。また、当該手法を構成する各種プロセスの最適化を行い、スケールアップが容易なCNTの分散、CNT分散液とラテックスの混合、複合材料回収に関する基盤技術を確立し、複合材料製造プロセス基盤技術確立を達成した。

(2) 10 S/cm 以上の導電性を示す複合材料の配合確立を目指し、複合材料中の樹脂構造、導電性添加剤等の最適化を実施した。樹脂構造、導電性添加剤の最適化検討を実施した結

果、フッ素系ポリマー（フッ素ゴム）/導電性添加剤/スーパーグロース法CNTの系において、100 S/cm 以上（最大 145 S/cm）の導電性の高い複合材料を得ることに成功した。また、本検討で得られる複合材料は、安価な導電性添加材を使用していることから、材料コストを大幅に低減する付帯効果もある。

（今後の展開）

複合材料を市場に受け入れてもらうためには、大量生産可能な複合材料製造プロセスのさらなる深耕、低コスト高性能配合の確立が必要である。いずれの課題においても分散基盤技術の確立が第一課題であるため、ポリマー構造、添加剤、単層CNT処理の最適化検討、複合材料高性能化に係る基盤技術開発を継続して実施する。具体的には、ポリマーの官能基と単層CNTの分散性、複合材料特性の関係明確化、そのメカニズム解明を実施する。それにより、高性能複合材料に最適な分散プロセスが確立され、用途開発が促進されるものと考えている。

また、本PJで開発したラテックスを用いた複合材料製造プロセスは工業プロセスとして極めて有効な技術であるが、工業生産を見据えた技術のさらなる深耕が必須である。そこで、ラテックス粒子特性と複合材料特性の関係明確化、安定性の高い分散媒の開発等を継続して行い、工業プロセスへの技術移管を早期に実現し用途開発を促進する。

2. 2. ②-(e) 金属中に分散する技術の開発

1) 研究開発成果の概要

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

（1）放電プラズマ装置を用いて、スーパーグロース法によって生成された単層CNTを熱処理し、高結晶性の単層CNTを得た（G/D 評価で従来の約5倍）。

（2）放電プラズマ装置を用いて単層CNTの熱処理を行った結果、単層CNTの直線性が増し、比表面積の減少（バンドル化）が確認され、分散性向上が得られた。

（3）放電プラズマ装置を用いて熱処理した単層CNTを用い、最高で840 W/mKの熱伝導特性を有する材料を得た（アルミニウムの約4倍、銅の約2倍）。

（4）実製品サイズの放電プラズマ焼結技術を開発し、効率よく、パワー半導体放熱板（φ350）を製作することに成功した。

（5）サンプル提供を開始し、熱異方性に関する独自の設計解析技術に基づいて、サンプル提供先の要求仕様に応じた最適な放熱構造を提案した。

（6）パワー半導体の素子を搭載するため、単層CNTを用いた高熱伝導性放熱板に金メッキを適用、サンプル提供先が要求する剥離耐久性を満足した。

（7）単層CNTと、放電プラズマ装置を用いて熱処理を行った安価な炭素繊維を併用し、

低コスト化製造技術（従来の製造コストの約 20 分の 1）の開発を進め、材料標準化に向けて調査を開始した。

2) 研究開発成果

（1）放電プラズマ装置を用い、スーパーグロース法によって生成された単層CNTを熱処理し、高結晶性の単層CNTを得た（G/D 評価で従来の約 5 倍）。

平成 22 年度に導入した放電プラズマ焼結装置を用いて、スーパーグロース法によって生成された単層CNTを熱処理し、結晶性の改良を試みた。CNTのラマン分光分析における G/D 比は、CNTの結晶性と相関があるとされるため、熱処理温度を変えて試験し、ラマン分光分析を行った。

その結果、**図 III-63** に示す、熱処理温度と G/D 比の関係が得られた。単層CNTの G/D 比は、1250°C近傍で最も高くなり、未処理の約 5 倍になった。しかし、1250°Cを超えると低下傾向を示した。一方、多層CNTの G/D 比は、全般に単層CNTと比較して高くないが、熱処理温度と共に、僅かずつではあるが、高くなる傾向を示した。これらの結果から、(3)に述べる、単層CNTの結晶性と得られる高熱伝導性材料の熱伝導特性の関係を検討した。

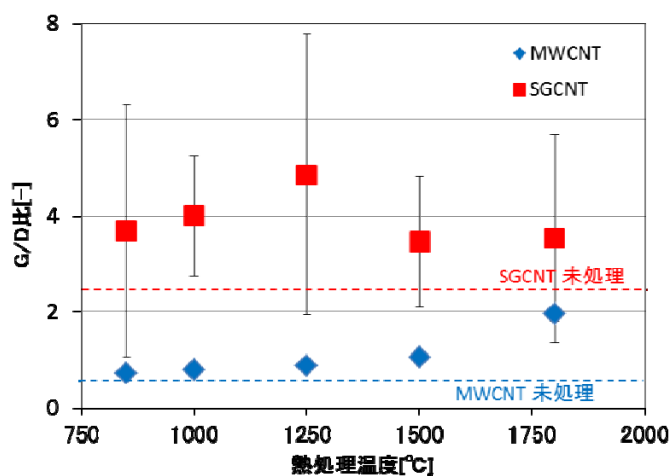


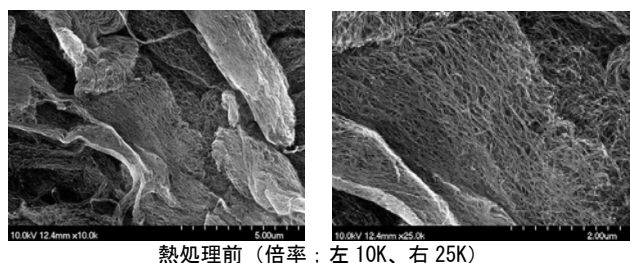
図 III-63 熱処理温度と G/D 比

（2）放電プラズマ装置を用いて単層CNTの熱処理を行った結果、単層CNTの直線性が増し、比表面積の減少(バンドル化)が確認され、分散性向上が得られた。

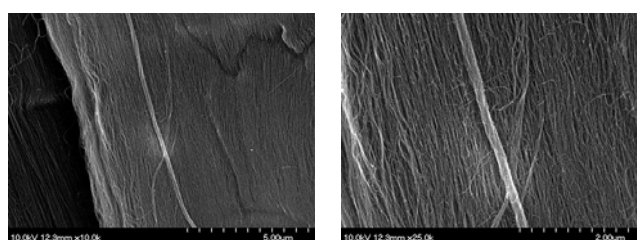
熱処理した単層CNTをFE-SEMで観察し、**図 III-64** に示すように、1000°C以上では、温度が上がるほど、直線性が増す傾向にあることを確認した。おそらく、(1)で述べた、単層CNTの高結晶化により、直性性が増加するものと考えられ、材料の熱伝導特性の向上に寄与していることが示唆される。

また、放電プラズマ熱処理時の温度毎に、単層CNTの比表面積の変化を測定した。その結果を**図 III-65** に示す。1500°Cで比表面積がもとの約半分まで減少することを確認した。

熱処理した単層CNTを水に分散した場合、熱処理前よりも分散性が上がる。このことは、バンドル化によって比表面積が減少するためではないかと考えられ、得られる材料の熱伝導特性の向上に寄与することが示唆される。



熱処理前（倍率；左 10K、右 25K）



熱処理後（倍率；左 10K、右 25K）

図 III-64 熱処理した単層CNT（FE-SEM 観察）

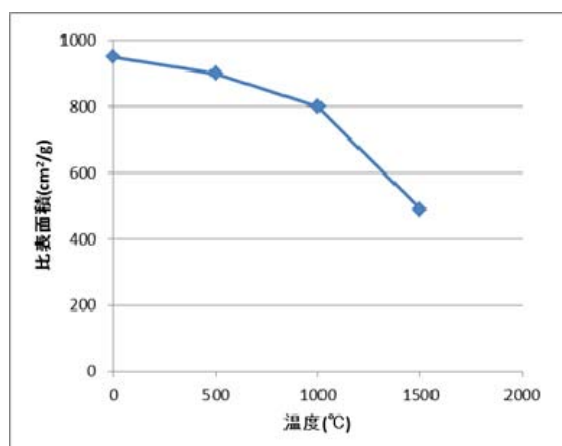


図 III-65 熱処理温度と比表面積

（3）放電プラズマ装置を用いて熱処理した単層CNTを用い、最高で 840 W/mK の熱伝導特性を有する材料を得た（アルミニウムの約 4 倍、銅の約 2 倍以上）。

これまで、単層CNTをアルミニウム粉末中に分散し、放電プラズマ焼結を用いて固化することで、効率よく、高熱伝導性の複合材料を得る手法を開発してきた。アルミニウムは、ヒートシンクや熱交換器に多用される材料であるが、アルミニウム表面の酸化被膜が強固であり、一般的な焼結法では固化できない。放電プラズマ焼結法を用い、その通電条件をうまく制御して酸化被膜を破壊すれば、単層CNTとアルミニウムを複合化し、高熱

伝導性材料とすることができる。その際、アルミニウムの融点直下の温度に保持し、溶融させることなく、原子拡散を促して、単層CNTとアルミニウムを密着させる。このことで、溶融させるための熱エネルギー（融解熱、潜熱）が不要となり、短時間で効率的に焼結ができる。また、溶融によって分散性や配向性が乱されることがなく、熱抵抗となる界面生成物も生成されない。

今回、予め、単層CNTを放電プラズマによって熱処理し、放電プラズマ焼結によって、アルミニウムとの複合材料を製作した。単層CNTの放電プラズマ熱処理温度と得られた複合材料の熱伝導特性の関係を図 III-66 に示す。多層CNTを用いた場合と比較すると、単層CNTの優位性が明らかである。最高で 840 W/mK、安定的には 750~800 W/mK の熱伝導率が得られた（従来より、僅かな単層CNTの添加が、熱伝導特性の向上に大きく寄与することが判明しており、ここでは、VGCF 含有率を 60%、添加する単層CNT含有率を 0.5% として最適分散した。なお、VGCF 含有率 60%では 620 W/mK）。放電プラズマ装置を用いた熱処理温度と熱伝導特性の関係は、1250°Cで最も高くなり、G/D 比と同様の傾向を示した。

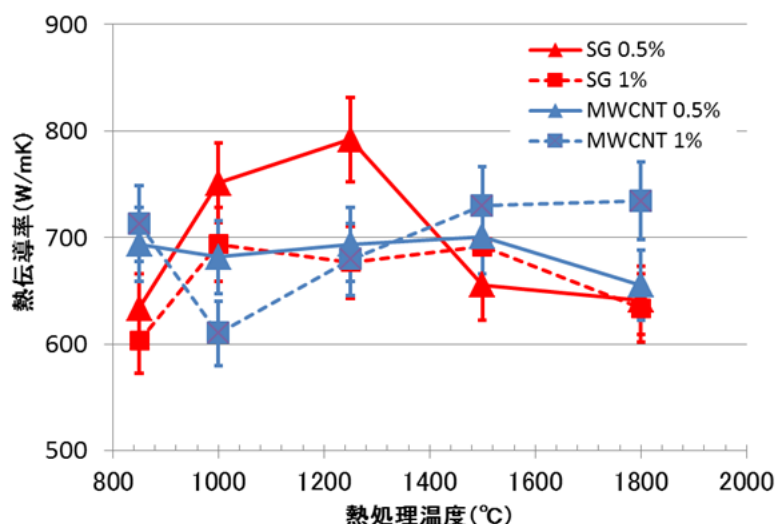


図 III-66 単層および多層CNTの放電プラズマによる熱処理温度と材料の熱伝導特性

（４）実製品サイズの放電プラズマ焼結技術を開発し、効率よく、パワー半導体放熱基板を製作することに成功した。

熱伝導性の高い材料が求められるパワー半導体基板の市場調査の結果から、一般的な放熱基板のサイズは A4 (300×200×3 t) 以上である。そのため、φ350 mm、厚さ 7 mm のサイズでの放電プラズマ焼結時の温度制御手法を確立し、高熱伝導性材料を製作することに成功した。

つまり、このサイズ全面の温度を均一に保ちつつ、融点直下まで昇温し、アルミニウムを溶融させることなく、温度を保持した。その後、ひずみが入らないよう、全面をほぼ均一な温度に保ちつつ降温し、放電プラズマ焼結する条件を求めた。大電流かつ低電圧で、全体に効率よく熱が伝わるよう、非常にシンプルな焼結型とした。熱電対を焼結型に 6 か

所配置し、放電プラズマ電極板に2か所以上配置し、制御手法の確認を行った。

このように製作した高熱伝導性材料をアルミニウムの熱伝導特性と比較した。図 III-67 に示すように、円板の下部にヒーターを張り付けて、直流安定化電源装置を用いて加熱した。そして、図 III-68 に示すように、円板の表面に、液晶感熱シートを張り付けて、温度の伝わり方を可視化した。その結果、このサイズの全面において、熱伝導特性の差異が明確化することができた。

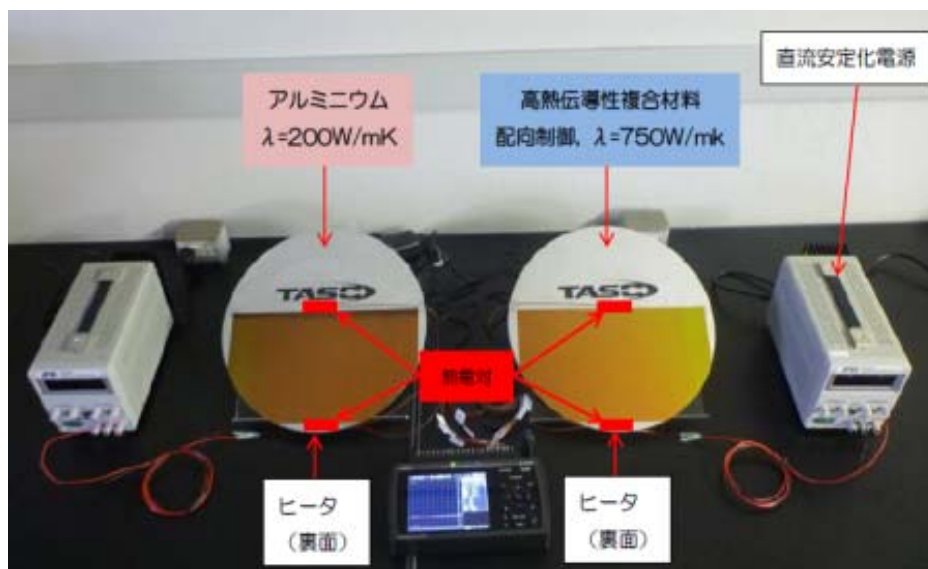
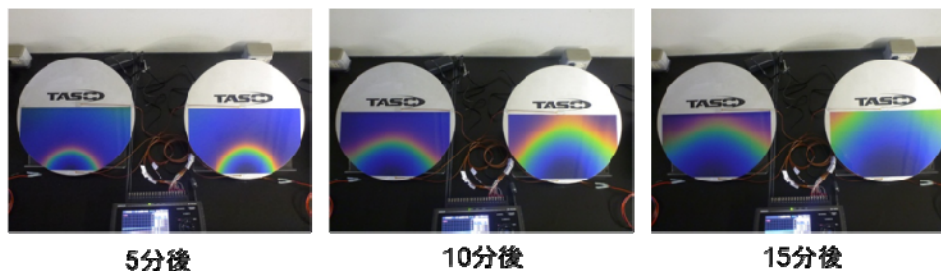


図 III-67 伝熱特性比較試験



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

図 III-68 伝熱特性比較試験の結果

(5) サンプル提供を開始し、熱異方性に関する独自の設計解析技術に基づいて、サンプル提供先の要求仕様に応じた最適な放熱構造を提案した。

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

そのため、アルミニウムや銅よりも高い熱伝導特性を有する材料の要求は非常に強く、単層CNTを金属中に分散した高熱伝導性材料のニーズは顕在化している。高熱伝導性材料を用いた放熱板の応用を検討する電機・自動車メーカーとのコンタクトを開始し、使用条件などの仕様に基づいた熱伝導解析を行った。その例を図 III-69 に示す。高熱伝導性材料は放熱性が高く、アルミニウムに比べて低温領域が広がっていることがわかる。熱異方性を生かした設計とすることが鍵で、発熱量や発熱部と冷却部の位置関係を考慮し、サンプル提供先の要求仕様に対する最適な放熱構造を提案した。

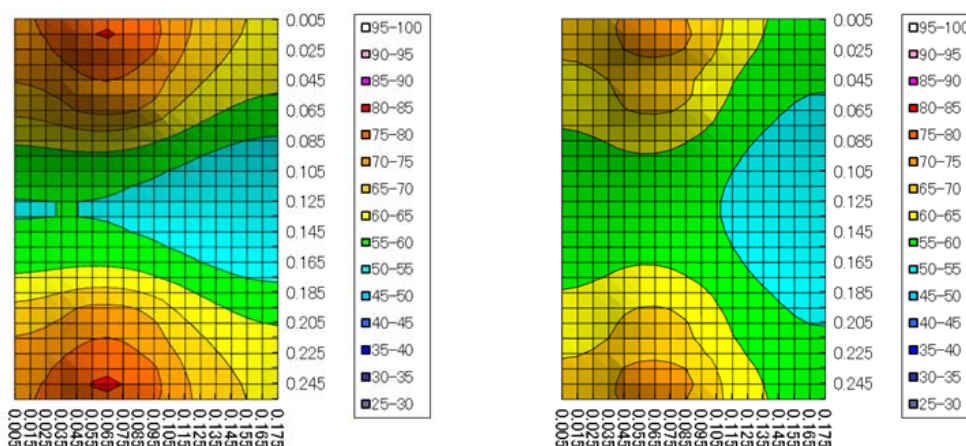


図 III-69 熱異方性解析の結果（左；アルミニウム、右；高熱伝導性材料）

（６）パワー半導体の素子を搭載するため、単層CNTを用いた高熱伝導性放熱板に金メッキを適用、サンプル提供先が要求する剥離耐久性を満足した。

高熱伝導性材料のサンプル提供先の一つにおいて、放熱基板にパワー半導体の素子を搭載する際、はんだ付けを可能とするため、表面に金メッキの適用試験を行った。その結果、均一に金メッキを施すことができ、ピール試験（金メッキ剥離試験）を実施して、サンプル提供先の剥離耐久性の評価基準を満足することを確認した。サンプル提供先によると、現在開発中の高性能素子を搭載するためには、不可欠となる試験をクリアしたことになる。



図 III-70 高熱伝導性材料に金メッキを適用

（７）単層CNTと、放電プラズマ装置を用いて熱処理を行った安価な炭素繊維を併用し、低コストでの製造技術の開発を進め、材料標準化に向けて調査を開始した。

高熱伝導性材料を広く上市するためには、コストが重要となる。そのため、単層CNT

と、放電プラズマ装置を用いて熱処理を行った安価な炭素繊維を併用することにより、従来コストの約 20 分の 1 となる製造技術の開発を進めた。特殊で高価な VGCF を代替し得ることが判明し、同時に、強度向上の傾向も認められた。このことから、航空宇宙用などの高付加価値製品以外への適用可能性が拓けた。なお、航空宇宙用材料とするには材料標準化(スペック化)し、材料の信頼性を実証する必要がある。そのため、熱伝導特性の他、強度試験法など、標準化の方法について検討を開始した。

3) 成果のまとめと今後の展開

(成果の達成度)

基本計画に示す中間目標に対する達成度

ア. 高熱伝導性材料の熱伝導率が 900 W/mK 以上となること

: 単層 CNT の放電プラズマによる熱処理条件(電流・電圧、波形など)の最適化など、熱伝導特性の向上に向けて、技術開発を推進中。

: 未達

イ. 高熱伝導性材料のサイズが 300×200 mm 以上となること

: 放電プラズマ焼結において、このサイズ全面の温度を均一に保ちつつ、融点直下まで昇温し、アルミニウムを溶融させることなく、温度を保持し、降温する制御手法を開発。

: 達成

(まとめ)

(1) 主に、パワー半導体用の高効率放熱板への適用を目的とし、単層 CNT を用いた高熱伝導材料を開発を進めた。放電プラズマによる単層 CNT の熱処理や焼結技術の開発を進め、量産化に向けた基礎的な知見を得た。

(2) 単層 CNT と安価な原材料を併用した、高熱伝導性複合材料の製造プロセスを見出すことができ、材料標準化に向けて、調査検討を開始した。

(今後の展開)

単層 CNT を用いた高熱伝導性材料の熱伝導性の向上には、単層 CNT に対する放電プラズマ熱処理が有効であるが、その熱処理温度のみが直接作用する因子とはいえないことが明らかとなった。今後、通電条件を制御し、単層 CNT の結晶性や直線性、比表面積、分散性など、同時副次的に作用する因子の探索を進める。また、製作する放熱板のサイズについても、より安定的な放電プラズマ焼結条件を確立し、量産技術および品質保証技術の開発を進める。

この高熱伝導性材料による放熱板は、内部に最適な熱伝導経路を設定することが可能であり、熱伝導の異方性を制御することもできる。今後、パワー半導体の放熱板以外にも、

様々な機器の熱拡散板やヒートパイプ代替など、広くユーザー企業とコンタクトして、サンプルワークを進め、製品化を早期に実現する。また、これまでに見出すことのできた、単層CNTと安価な原材料を併用した低コストプロセスを深耕し、材料の耐久性、強度などについても検討を重ねることで、材料の標準化を進め、製品化を推進する。

2. 3 研究開発項目③ ナノ材料簡易自主安全管理技術の確立

2. 3. ③-(a) 自主安全管理のためのCNT等ナノ材料の安価かつ簡便な評価手法の確立

2. 3. ③-(a)-1 簡易で迅速な有害性評価手法の開発

1) 研究開発成果の概要

本研究テーマでは、これまでに次の優れた成果が得られている。

(1) 有害性評価に関わる既存論文調査により、細胞 (in vitro) 試験における有害性評価軸として適切な単層CNTの物性パラメータの候補を5つに決定。

(2) 二次物性 (細胞培地中での単層CNTの長さや直径、凝集性など) を制御した単層CNTを、高分子界面活性剤を使用せずに簡易で迅速に分散調製する手法の開発に成功。

(3) 開発した分散調製方法は、高分子界面活性剤を用いた分散調製方法に比べ、より高濃度の単層CNTを含み、かつ細胞への影響が少ないことを確認。

(4) 細胞培地中の約10種類のCNTの二次物性の計測を実施し、細胞 (in vitro) 試験における単層CNTの有害性評価軸として適切な物性パラメータを評価。

(5) 開発した分散調製方法を使い、各種単層CNTを対象にした細胞 (in vitro) 試験を実施し、単層CNTの有害性評価軸として適切な生体エンドポイントや試験方法を選定。

(6) (1) から (5) に基づき、スーパーグロース法によるスーパーグロース法単層CNTを実施例とした手順書 (暫定版) の作成と公表。

2) 研究開発成果

ナノ材料については、そのサイズが小さいことや形状が繊維状など特殊であるため、化学的な特性による以外に、サイズや形状などの物理的な特性によってナノ材料特有の生体影響が惹起されるのではないかと懸念が広がっている。研究開発の効率性を上げるために、ナノ材料に対するヒト健康への安全性の検討は、研究開発プロセスの初期段階から組み込んでいくことが必要となるが、多様な物理的、化学的特性をもつナノ材料全てに対して、通常の化学物質に対して実施しているような長期間かつ高コストな動物実験を実施することは現実的ではない。また、動物実験に際しての3R原則 (代替、削減、苦痛の軽減)

に基づき、世界的にも動物実験にできるだけ依存しない培養細胞や組織を用いた細胞 (in vitro) 試験を活用した安全性評価が求められている。そこで、我々は、図 III-70 に示す研究戦略である「有害性試験のための単層CNTの分散安定化手法の開発から、簡易で迅速な自主管理支援技術の開発まで」に基づき、これまで研究を実施してきた。現在までの主な成果を以下に示す。

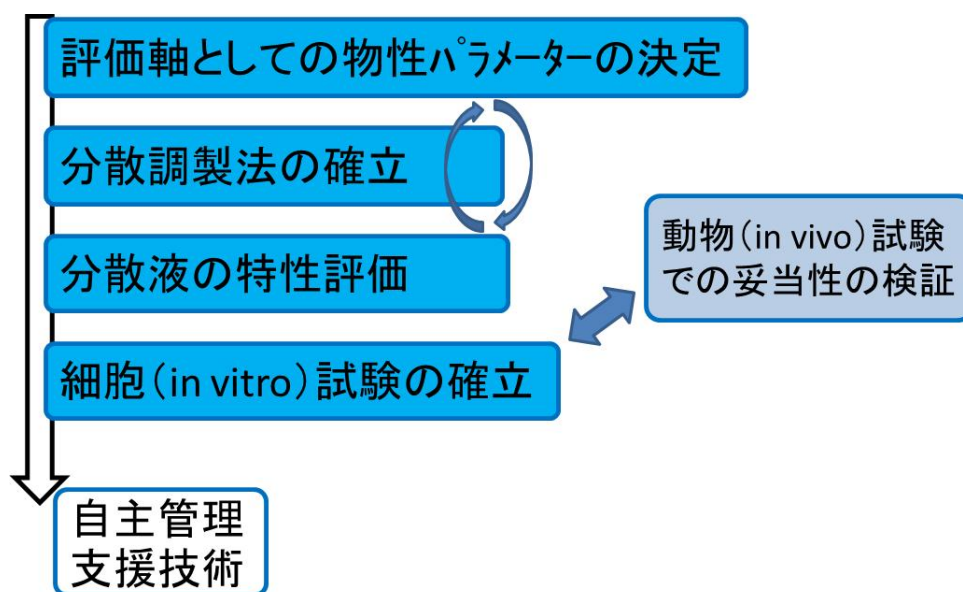


図 III-71 簡易で迅速な単層CNTの有害性評価手法の開発のための研究戦略

(1) 有害性評価軸として適切な単層CNTの物性パラメータの候補を決定

細胞 (in vitro) 試験においては、細胞培地に単層CNTを添加する必要があるが、イオン強度の高い細胞培地中では単層CNTは必ず凝集し、細胞培地中のたんぱく質や金属イオンを取り込んだ二次粒子となる。このため、有害性評価のための評価軸としての物性パラメータとしては、単層CNT固有の一次的な物理化学的特性だけでなく、単層CNTを細胞培地中に分散することで生じる二次的な特性変化を考える必要がある。すなわち単層CNTの二次粒子化による凝集体形成や、濃度変化、細胞培地のタンパク成分や無機塩類等が単層CNTに吸着し、枯渇化して細胞影響をもたらすことなどへの考慮である。ナノ材料の中でも、特に単層CNTの物性パラメータは非常に多岐にわたる。このため、全てのパラメータの細胞有害性影響評価を実施することは困難であるため、評価軸としての物性パラメータを絞り込み、決定する必要があると考えた。

本研究ではまず、ISO-TC229 で審議中の TR13014 や 2005~2011 年の有害性評価に関わる既存論文約 250 報の網羅的な調査に基づき、細胞 (in vitro) 試験における有害性評価軸として必須となるCNTの物性パラメータを選定した。この結果、CNT系を用いた有害性評価における特性評価項目としては、サイズ (口径や長さ) に関わる項目は 80%以上の

文献で評価されており、残触媒等の不純物評価についても 70%近い文献で評価が実施されている、有害性評価のために様々な分散剤が利用されている、等のトレンドを見出した。そこで有害性評価に関係すると考えられるCNTの20種類程度の物性パラメータの中から、有害性に著しく関係し評価必須と考えられる、一次粒子物性：「口径/長さ」、「残触媒濃度と種類」、「層状態」、二次粒子物性：「細胞培地中でのCNTの凝集体サイズ(状態)」、「培地分散に使用する分散剤の種類」を、細胞(in vitro)試験における有害性評価軸として適切な単層CNTの物性パラメータとして決定することができた(図III-72)。

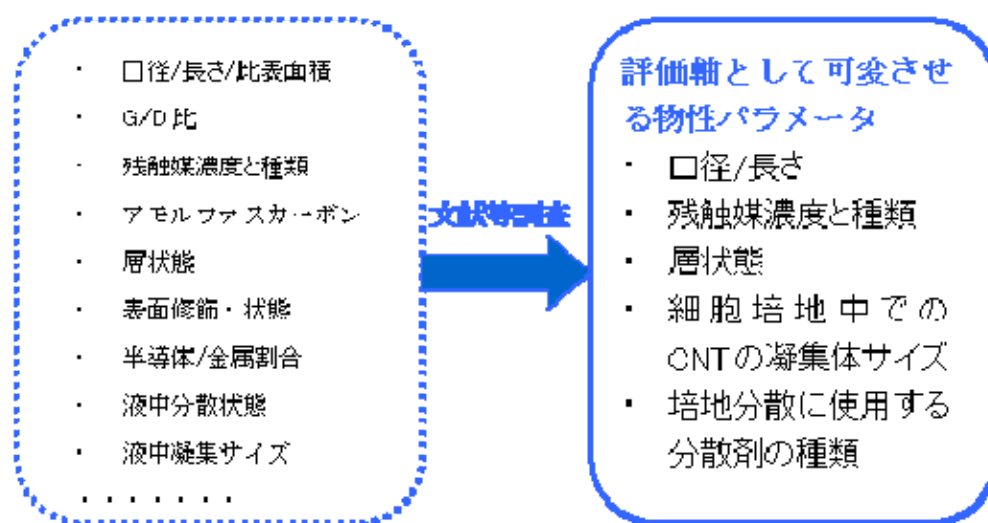


図 III-72 評価軸としての物性パラメータの決定

(2) 簡易で迅速な単層CNT分散調製方法を開発

一般的に単層CNTを含めたナノ材料は、イオン濃度の高い細胞培地中では非常に不安定であり、大きな凝集・凝塊化が進行する。この結果、沈降したナノ材料が細胞に直接堆積することになり、安定的な細胞有害性評価を実施することが困難である。このため、(1)で決定した単層CNTの二次物性を評価軸として有害性影響を議論するためには、細胞培地中で安定かつ再現性の高いナノ材料分散液調製方法の開発が必要となる。また、再現性の高い単層CNTの簡易で迅速な分散調製方法の確立と、調製した分散液の再現性・同等性評価は、事業者の自主安全管理における有害性評価において必須である。

そこで研究開発項目②グループから供給を受けたスーパーグロース法によるスーパーグロース法単層CNTと、各種市販単層CNTをケーススタディとして、評価軸として決定した物性パラメータをコントロールした分散調製手順の開発を目指した。また、単層CNT試料独自の特性を反映した有害性影響評価を行うために、細胞毒性を持つ可能性のある分散剤の使用を制限することとした。すなわち高分子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、超音波処理や遠心分離とろ過を組み合わせ、それぞれの処理条件を調整することに

より、「細胞培地中でのCNTの凝集体サイズ」等をコントロールできる分散調製方法である（図 III-73）。

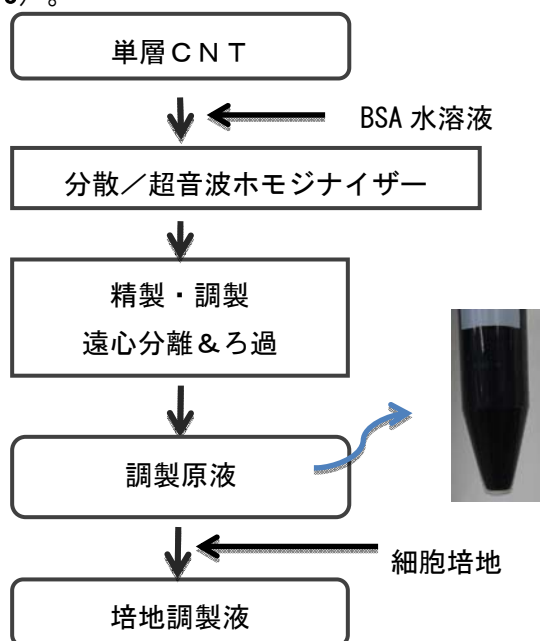


図 III-73 単層CNT試料の細胞培地中への調製方法

開発した分散調製手順をもとに数度にわたる繰り返し調製実験を行い、分散調製手順の堅牢性と、同一の手順を用いることによる調製される分散液の再現性・同等性を検討した。ここで評価に使用する液中の分散状態を表す物性は、「二次粒子径」、「二次粒子の表面電位」、「分散安定性」、「CNT濃度」、「CNT欠陥状態」、「細胞培地中での凝集体形状」、「細胞培地組成成分状態」とし、単層CNT分散液調製の再現性・同等性を効果的に計測評価する二次粒子物性に焦点を当てた。これら全ての物性を広範かつ精確に計測することで、当分散調製方法を用いることで単層CNT分散液ほぼ同じに状態にコントロールされていることを確認した。これにより、高い再現性・物性同等性を持つナノ材料分散液の調製方法を開発したことを証明することができた。細胞に影響を与える可能性のある高分子界面活性剤などの分散剤は使用せず、BSA水溶液を用いて、超音波処理や遠心分離とろ過を組み合わせた本法は、二次物性をコントロールできる画期的な成果であり、さらに事業者が自主安全管理として行う上で、迅速かつ簡便な調製方法である。今後、これらの調製方法を簡易に利用できるようにするため、手順書などとして整備していく予定である。

(3) 分散剤を用いた単層CNT試料の分散調製により開発した分散調製法の有用性を確認

本研究で開発した分散調製方法は、細胞毒性を持つ可能性のある高分子界面活性剤などの使用を制限したことに特徴を持つ。しかしながら、生体適合的とされる分散剤や生体由

来の分散剤を使用して調製したCNTの有害性評価は、国際的に実施されており、(1)におけるトレンド調査においても同様の傾向が確認されている。こうした背景から、各種の市販の高分子界面活性剤を用いた細胞 (in vitro) 試験に適用可能な安定かつ再現性の高いナノ材料分散液調製手順開発をテーマに、産業医科大学と共同研究を実施した。すなわち、「CNT分散に使用する分散剤の種類」による有害性影響を議論するための基盤技術として、トレンド調査において使用を確認した数種類の分散剤に対する培養細胞への生存率に対する影響評価を実施した。この結果、高分子界面活性剤は高濃度条件で細胞内の活性酸素種 (ROS: reactive oxygen species) の統計的有為な上昇を引き起こす可能性が示唆された。有害性評価に生体適合性分散剤等の高分子界面活性剤を使用する際にあたっては、適切な分散剤の選択や使用濃度が重要であることを提案できると考える。それと共に、本研究で開発した簡易で迅速な分散調製方法は、高分子界面活性剤を使った既存の方法に比べ、細胞への毒性影響が少ない点で優れていたことが確認された。また、開発した調製方法によって作製された分散調製液には、これらの高分子界面活性剤を使った既存の方法に比べ、高濃度のCNTを含んでいた。細胞培地中に、より高濃度のCNTを含むことは、細胞内の個々の生体パラメータを精度よく測定することにつながる。この点においても、本研究で開発した分散調製方法は、有用な方法であると言える。

(4) 有害性評価軸として適切な単層CNTの二次的物性パラメータの評価

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

本研究では、まず初めに、各種の単層CNTを細胞培地中に分散することで生じる二次的な特性変化 (特に有害性評価期間内の経時変化) に着目した網羅的な計測を実施した。すなわち、(1) 動的光散乱法による評価: 試験期間内における粒径に大きな変動がなく、希釈による粒径変化は観測されないことの確認。(2) 吸収特性・散乱特性・全炭素濃度変化の評価: 有害性試験期間内におけるCNT分散液が安定に分散されていることの確認。

(3) 電気泳動光散乱測定による評価: 細胞培地に分散されたCNT二次粒子の表面電位は全ての試料でほぼ同一にマイナス帯電しており、CNT表面は全て同じ表面状態であることの確認。(4) 流動場分離測定による評価: 細胞培地中のタンパク (BSA) が枯渇していないことの確認。(5) ICP 測定による評価: 細胞培地中の金属イオン成分の変化量が細胞有害性評価に影響のないことの確認である。これらを実施し、有害性試験に適した培地分散試料であることの妥当性を検証した。

実施例として、本研究で開発した簡易で迅速な単層CNT分散調製方法により、二次粒子の形状が異なるように調製した2種類のスーパーグロース法単層CNT分散試料の二次的な特性について評価を行った。分散調製液中のTEMによる画像解析により、2種類のスーパーグロース法単層CNTは、それぞれ幾何平均で約0.2 μ mの比較的短いもの (以下、S

G1と称する)と、幾何平均で約 $1.70\mu\text{m}$ の比較的長いもの(以下、SG2と称する)であることが分かった(低真空STEMでの追評価実施予定)。また、2種類のスーパーグロース法単層CNT分散試料における経時的な変化を相対的吸光度により測定を行った結果、共に全ての評価値についての大きな変化は観測されなかった。その他、上記の(5)までの結果を併せ、本研究で開発した単層CNT分散調製方法は、異なる二次粒子の形状を制御できる有用な手法であることを証明することができた。また、同様の調製を繰り返し行い、その都度、分散試料の二次的特性について評価を行った結果、再現性を得ることができた。これにより、分散調製方法の高い信頼性を確認することができた。

単層CNTの細胞影響評価の結果は、近年少しずつ明らかになっているが、本研究のように、適切な計測技術による特性評価を基に、細胞培地中でのCNTの凝集体サイズなど異なる物性パラメータによる細胞有害性の相違については、世界的にも未だ詳細な報告はない。このため、ナノ材料分散液調製方法の確立の証明と同時に、分散液の有害性評価適用への妥当性を確認することができたことは大きな成果と考える。今後これらの多岐にわたる各種の物性パラメータに基づく計測について、より方法を限定化・簡易化することで、調製された分散液の有害性評価適用に対する簡易的妥当性評価手法を検討していく予定である。

(5) 単層CNTの有害性評価軸として適切な生体エンドポイントおよび試験方法を選定

開発した手法により分散調製および計測した各種の単層CNT試料を用い、暴露後に惹起されると推定される呼吸器疾患 *in vitro* モデル(塵肺、肺炎、肺胞タンパク症など)として、細胞(*in vitro*)試験系としてヒトII型肺胞上皮細胞モデルのA549細胞株の細胞増殖速度、細胞死形態などの観察、炎症性マーカーとして数種類のサイトカインや酸化ストレス、アポトーシスなどの個別エンドポイントの測定、さらに網羅的な遺伝子発現解析を行った。スーパーグロース法単層CNTを実施例とした場合、細胞培地中でのCNTの凝集体サイズの違いによらず、暴露後の細胞生存や細胞増殖の強い阻害やアポトーシスは認められないことが分かった。また、細胞内ROSの上昇を引き起こすことを確認し、酸化ストレスを誘導する可能性が示唆された。数種類のサイトカインを同時に網羅的に測定した結果、上昇を誘導するサイトカインと、無影響のサイトカインの群に分類できることが分かり、前者のいくつかを炎症性マーカーの候補として絞り込むことができた。さらに、透過型電子顕微鏡(TEM)により、細胞培地中でのCNTの凝集体サイズの違いによらず、スーパーグロース法単層CNTの細胞内への取り込みを観察することができた。細胞生存や細胞増殖の強い阻害が認められないにも関わらず、細胞内への取り込みが認められたことは興味深い。これについては、後者のメカニズムの解明を併せ、今後の検証課題とする。スーパーグロース法単層CNTおよび各種市販の単層CNTにおける細胞生存や酸化ストレス、炎症サイトカイン、細胞内への取り込みによる結果について統合した生体影響メカニズムへの考察は、網羅的遺伝子発現解析など分子レベルでの検証を併せ行った。以

上の結果より、単層CNTの肺胞上皮細胞に対する生体影響パラメータとして、いくつかの適切なエンドポイントを選定することができた。これらの情報は、事業者の自主安全管理のための迅速簡便な評価手法に大変有用であると考えられる。

また、貪食機能を指標とした単層CNT暴露によるマクロファージ活性化能について、ラットマクロファージ、NR8383細胞をモデルとして細胞(in vitro)試験を実施した。開発した調製方法を使って安定分散したスーパーグロース法単層CNT試料をケーススタディとして暴露した結果、細胞生存や細胞増殖の強い阻害やアポトーシスは認められないことが分かった。また、NR8383細胞の貪食機能の阻害などは認められなかった。さらに、透過型電子顕微鏡(TEM)により細胞培地中でのCNTの凝集体サイズの違いによらず、スーパーグロース法単層CNTの細胞内への取り込みを観察することができた。

また、以上実施した細胞(in vitro)試験により、有害性評価軸として適切な試験方法を設定することができた。例えば、細胞生存や細胞増殖評価に、測定原理の異なるMTT法とLDH法を実施した際、細胞培地中での単層CNTによるアーティファクトな影響により適切な結果を得ることができないことが明らかになった。こうした方法論の検討結果は、手順書(暫定版)などにまとめることができた。事業者の自主安全管理のための迅速簡便な評価手法に役立つものと考えられる。

動物(in vivo)試験では、細胞(in vitro)試験で開発した調製方法を使って調製した二次物性の異なるスーパーグロース法単層CNT試料をケーススタディとして、気管内注入したラット肺の生化学分析や組織観察などを実施した。今後、これらの結果を、単層CNTを対象とした細胞(in vitro)試験の妥当性評価(validation)とするため、肺からの単層CNTのクリアランス速度や他臓器への移行量等の動態分析、肺胞マクロファージによる貪食能の解析、各種のエンドポイント測定や網羅的遺伝子発現解析等を実施し、細胞(in vitro)試験での結果と比較検討する。これにより、動物(in vivo)試験による妥当性評価が伴った簡易で迅速な有害性評価手法の確立という最終目標が達成できる。

(6) スーパーグロース法単層CNTを実施例とした手順書(暫定版)の作成と公表

以上、(1)から(5)に基づき、スーパーグロース法単層CNTを実施例とした手順書(暫定版)を作成し、公表することができた。

3) 成果のまとめと今後の展開

(成果の達成度)

基本計画に示す中間目標に対する達成度

中間目標：動物実験に依存しないCNT等ナノ材料の有害性評価手法(簡易手法)を開発した上で、安価かつ簡便な自主安全性評価のために最低限必要な試験項目や試験系を設定し、評価手法を確立する。

研究成果：

- ・有害性評価に関わる既存報告の網羅的な調査に基づき、細胞（in vitro）試験における有害性評価軸として必須となる単層CNTの物性パラメータを設定し、適用する計測手法項目を決定した。
- ・数種類の単層CNTをケーススタディとして、高い再現性を持ち、細胞への影響が少ない迅速簡便な分散液調製手順を開発した。
- ・調製した数種類の単層CNTについての広範且つ精確な液中計測技術による評価を並行し実施することで、当開発手順の堅牢性と有害性評価適用への妥当性を検証した。
- ・数種類の単層CNTをケーススタディとして、開発した分散調製方法を用いて、細胞（in vitro）試験を実施し、細胞培地中での単層CNTの物性パラメータによる有害性発現メカニズムに関する知見を得ると共に、評価軸として最適な生体エンドポイントのを選定した。
- ・以上の結果を、スーパーグロース法単層CNTを実施例を含む手順書（暫定版）にまとめ公表することができた。

達成度：達成

（まとめ）

数種類の単層CNTをケーススタディとして基盤研究を実施し、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方法の開発と評価手法の確立ができ、これらを手順書（暫定版）として公表することができた。

（今後の展開）

中間目標で達成した基盤技術をもとに、（１）分散調製方法の簡易化や、分散液の有害性試験への適用妥当性の検証のための計測の簡易簡略化を実施し、CNT粉体さえあれば提案した分散手順と計測手順に従うことで、誰でも同じ質（同等性）の保証された有害性評価用の分散液を随時作製できる手順書（最終版）として共通化・標準化を行う。（２）開発した分散手順と計測手順に基づいて、CNTの影響を適切に反映するエンドポイントを用いた簡易で迅速な細胞（in vitro）試験を実施し、動物（in vivo）試験による妥当性の検証を行う。これらの結果を、安価かつ簡便な自主安全性評価のための手順書（最終版）として作成し公表する。（３）研究開発項目③「ナノ材料簡易自主安全管理技術の確立」内での研究テーマ「CNT等ナノ材料の安価かつ簡便な自主安全管理手法の確立とケーススタディの実施」（開発項目③-(b)）や「開発成果の活用」（開発項目③-(c)）と密接に関与しながら、TASCで作製される新規CNT材料におけるケーススタディ報告書（仮称）などの作成やOECDやISO等の国際機関へのインプット情報作成に寄与する。

2. 3. ③-(a)-2 安価で簡便な暴露評価手法の開発

1) 研究開発成果の概要

本研究テーマは、「簡便なCNT等ナノ材料計測手法の開発」と「粒子飛散および暴露濃度の予測手法の開発」の二つに大きく分けられる。

「簡便なCNT等ナノ材料計測手法の開発」については、これまでに次の成果が得られている。

(1) 炭素分析による飛散CNTの定量について、最適な測定・分析条件を検討すると共に、分析の有効性や適用範囲を評価した。

(2) 小型・簡便な装置のCNT応答や有効性を評価し、応答係数等を得た。

(3) 電子顕微鏡観察のための飛散CNTの捕集・前処理技術を検討した。

(4) 作業環境計測で問題となるバックグラウンド粒子の除去技術として、揮発性粒子の除去を目的とした小型サーモデニューダーを設計・開発し、その有効性を評価した。

(5) 実際にCNTを取り扱う作業現場で計測を実施して、計測事例を得ると共に、開発計測技術を検証し、計測に関わる課題や注意点を抽出した。

(6) 作業環境におけるCNT計測法の手順案を作成した。

「粒子飛散および暴露濃度の予測手法の開発」については、これまでに次の成果が得られている。

(7) CNT粉体の簡易な飛散性評価手法を開発すると共に評価事例を示した。

(8) CNT複合材料の加工や磨耗時の飛散粒子の評価手法を開発すると共に評価事例を示した。

2) 研究開発成果

成果の概要を以下に示す。

(1) 炭素分析による飛散CNTの定量方法の検討

大気エアロゾルの有機炭素、元素状炭素の分析に用いられる熱分離光学補正法による飛散CNTの定量について、最適な測定・分析条件を検討すると共に、分析の有効性や適用範囲を評価した。

測定原理は以下の通りである。石英フィルターに捕集したサンプルをHe雰囲気下で段階昇温させ、有機炭素を蒸発分離し、続いて酸素存在下(2%O₂/He)で段階昇温させ、元素状炭素を燃焼・酸化させる。加熱され、蒸発・酸化した炭素成分は、触媒によりCO₂へと酸化し、さらにCO₂は触媒によりCH₄へと還元して、水素炎イオン化検出器(FID)により炭素量を測定する。有機物の一部は炭化して、元素状炭素として検出されるため、フィルターの光学特性をモニターして、炭化した有機成分が元素状炭素と同様に光を吸収すると仮定して補正を行う。CNTは元素状炭素の画分に検出される。

これまでに次の成果が得られている。

- ・光学補正の有効性評価：光学補正の問題点として、フィルター上への均一な粒子捕集が必要となる；一回に計測装置に入れられるフィルターサイズが限られ、検出限界が高くなる；光学補正の方法(反射または透過)によって値が大きく変わったり、補正が適切にされないことがある；光学補正が適切に行われないと、暴露を過小評価してしまう可能性がある、などがある。そこで、フィルター全体を折りたたんで、計測装置に入れて、光学補正を使わないで、フィルター全量の測定を行う方法が妥当と考えた。この方法は、一部、有機炭素の炭化の分、CNTの定量値は過大評価となる可能性はあるが、安全側の評価であることと、対照サンプルをとることでバックグラウンド濃度の一部として処理が可能である。フィルター上への不均一な粒子捕集の影響がなくなること、絶対量が増えるので感度が上がるというメリットもある。フィルター全体を折りたたんで、計測装置に入れることで、フィルター全量の測定が可能であることは確認した。
- ・フィルターの前処理：あらかじめ石英フィルターを 900°Cで 3 時間、空焼きすることで、石英フィルターのブランクの濃度は 1/10 程度減少し、有機炭素濃度はおよそ $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下、元素状炭素濃度はおよそ $0.1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下に減少させることができた。ただし、プラスチック製のフィルターホルダーに数日間保管した場合、有機炭素濃度はおよそ $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 程度まで増加する場合があった。
- ・温度の昇温条件：NIOSH 5040 法の条件(ヘリウム雰囲気下で 310~870°C、酸素存在下で 550~870°C)を参考に設定した。CNTの燃焼温度は、CNTの太さに依存し、単層CNTおよび細めの多層CNTは 550~775°C程度であったが、数 50 nm 以上の径の多層のCNTの場合は、870°Cまででは完全に燃焼しきらないことが確認された。その場合には、920°Cで 8 分の追加で燃焼しきることを確認した。
- ・元素状炭素量として得られたCNTの定量値は、同時に捕集したCNTの質量分析値の 5~9 割程度であった。不純物や付着水分を考慮すると、定量値はおよそ妥当であると考えられた。

(2) 小型・簡便な装置のCNT応答・有効性評価

小型・簡便な装置であるデジタル粉塵計やブラックカーボンモニターによる計測値と、フィルターで捕集したCNTの炭素分析による定量値を比較することにより、それらの計測器の様々なCNTに対する応答と有効性を評価した。図 III-74 に示すように、応答の線形性を確認すると共に、その傾きから対象CNTに対する応答係数を得た。このように応答係数が確認された装置を用いれば、CNTの許容暴露濃度との比較が可能になり、現場の作業環境管理が簡易に実施可能になる。

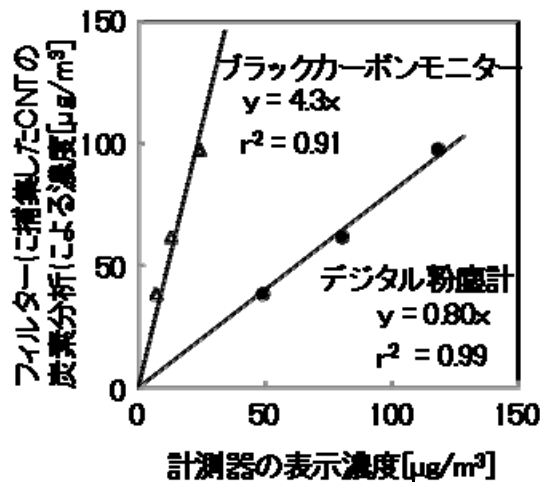


図 III-74 デジタル粉塵計およびブラックカーボンモニターのCNTに対する
 応答・有効性評価：スーパーグロース法単層CNT

(3) 電子顕微鏡観察のための飛散CNTの捕集・前処理技術の検討

飛散粒子の同定のためには、電子顕微鏡による観察が必要になるが、そのためには、粒子の捕集と前処理が重要になる。気中での個数濃度や粒子サイズの分布を把握するためには、粒子の捕集効率や、前処理による損失を考慮する必要がある。そこで以下に示すいくつかの方法を評価・検討した。

- ・ニュークリポアフィルターによる粒子捕集：走査型電子顕微鏡（SEM）観察

あらかじめ白金・パラジウム蒸着をした孔径 80 nm のニュークリポアフィルターによる粒子捕集効率を、ポリスチレンラテックス（PSL）標準粒子を用いて、粒子の大きさ、フィルターの前面流速別に評価した。孔径 80 nm は、小型ポンプで吸引可能な範囲で、より孔径が小さいものとして選定した。白金・パラジウム蒸着の有無による違いは見られなかった。凝縮粒子計数器を用いて計測した気中粒子個数濃度に対するフィルターに捕集された粒子の割合は、フィルター孔径より大きな 800 nm の粒子では、流速 0.3 cm/s のとき約 108%、流速 1 cm/s のとき約 116%、300 nm の粒子では、流速 0.3 cm/s のとき約 84%、流速 1 cm/s のとき約 94%、フィルター孔径より小さな 50 nm の粒子では、流速 0.3 cm/s のとき約 68%、流速 1 cm/s のとき約 73%であった。小さい粒子ほど、そして流速が低いほど捕集効率が低いのは、粒子のブラウン拡散による壁面へのロスが原因と考えられた。

- ・セルロース混合エステルフィルターによる粒子捕集＋フィルター溶解法：透過型電子顕微鏡（TEM）観察

この方法は、アスベストの計測に使われている方法である。フィルターの粒子捕集効率は 99%以上であり、圧力損失が少なく、流量を上げられる利点があるが、TEM 観察のためには、フィルターから TEM グリッドへ粒子を転写する必要がある。アスベストの計測では、粒子捕集後のフィルターに 30~50 nm の厚さでカーボン蒸着し、フィル

ターをアセトンで溶解して TEM グリッドに転写するが、CNTはアスベストより細いので、カーボン膜が厚いと観察が難しくなるという問題がある。そこで、10~20 nmの厚さでカーボン蒸着した場合や、カーボン蒸着なしで網目状の支持膜付きの TEM グリッドや膜厚 10 nm 以下のカーボン支持膜付きの TEM グリッドを使った場合の、粒子転写率を評価した。およそ 20 nm の厚さでカーボン蒸着した場合の多層 CNT の粒子転写率は、40~50%であり、この膜厚において、多層 CNT については、十分に観察を行うことができた。一方、カーボン蒸着なしで網目状の支持膜付きの TEM グリッドや膜厚 10 nm 以下のカーボン支持膜付きの TEM グリッドを使った場合の多層 CNT の粒子転写率は、それぞれ約 10%、4%であった。

・ニュークリポアフィルターによる粒子捕集+フィルター溶解法：TEM 観察

上記のセルロース混合エステルフィルターの代わりに、ニュークリポアフィルターを用いた場合を検討した。この方法は、SEM 用にニュークリポアフィルターを用いて捕集した試料を、TEM でも観察する場合に有用である。溶解はクロロホルムで行った。多層 CNT の粒子転写率は、50~70%であった。

・拡散による粒子捕集：TEM 観察

フィルター上に TEM グリッドを置いて、空気の流れから逸脱して自然拡散により TEM グリッド上に沈着する粒子の割合を粒径別に評価した。フィルターの前面流速 1.4 cm/s において、TEM グリッドへの面積あたりの捕集率は、300 nm の標準球形粒子で周囲のフィルターのおよそ 0.1%、50 nm の標準球形粒子で周囲のフィルターのおよそ 1%であった。この方法は、複雑な操作を必要としないという利点があるが、捕集効率(拡散しやすさ)が粒子サイズに依存するために定量化しにくいことと、絶対的な捕集効率が低いという問題がある。

(4) 揮発性のバックグラウンド粒子の除去技術の開発

CNT (およびその他のナノ材料)の作業環境計測に利用可能なほとんどのエアロゾル計測器は、CNTとそれ以外のバックグラウンド粒子を識別できず、同じようにカウントしてしまうので、バックグラウンド粒子があることで、対象とするCNTの検出限界は高くなり、また、濃度上昇が見られたときに、それがCNTの排出なのか、それ以外の粒子の排出なのかを判断することができないという問題がある。そこで、バックグラウンド粒子のうち、揮発性のバックグラウンド粒子を除去する技術として、排ガス中の揮発性化合物の影響を軽減するための前処理装置として利用されているサーモデニューダー法の利用を検討した。サーモデニューダーは、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の作業環境に最適な小型のサーモデニューダーを設計・作製し、その基礎性能を評価した(図 III-75)。実際に作製したサーモデニューダーを用いることで、バックグラウンド粒子を削減することができ、また、しばしば妨害となる燃焼等に伴い発生する揮発性粒子の寄与を抑えられることが分かった(図 III-76)。この技術は、作業環境

計測でCNT（およびその他のナノ材料）を計測する際に有効であると共に、CNT複合材料の加工時に排出する粒子が、CNTなのか、それ以外の粒子（揮発性粒子）なのかを同定する際にも有効である（下記の(8)参照）。

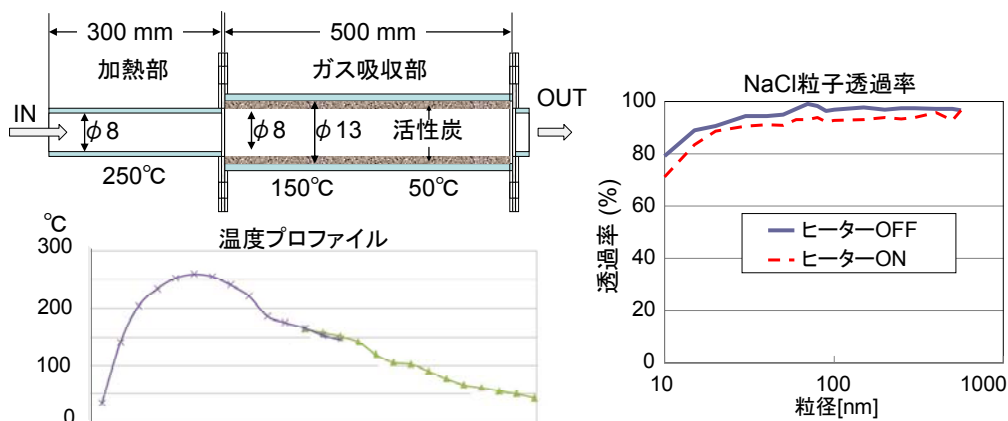


図 III-75 小型サーモデニューダーの作製および基礎性能評価

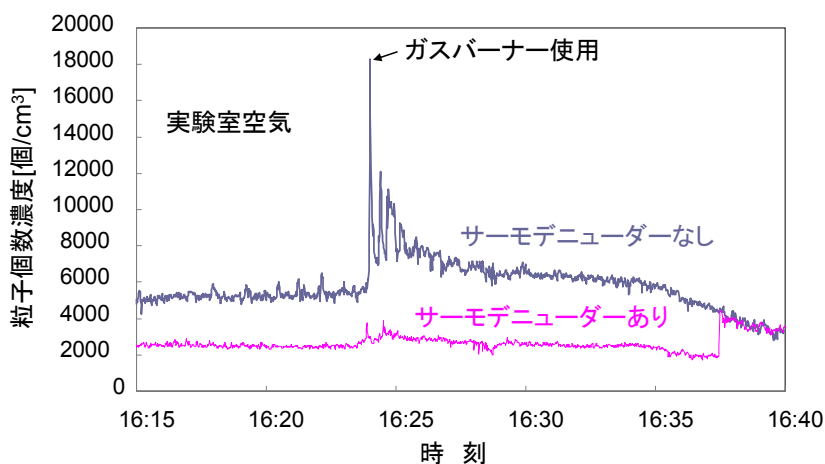


図 III-76 サーモデニューダーによる揮発性バックグラウンド粒子の削減：
サーモデニューダーのある/なしによる凝縮粒子計数器による測定値
(約 10~1000 nm の粒子の個数濃度)

(5) 実計測実施/開発計測技術の検証

実際にCNTを取り扱う作業現場で計測を実施して、計測事例を得ると共に、開発計測技術を検証し、計測に関わる課題や注意点を抽出した。

- ・炭素分析によって、飛散CNTの濃度を定量的に把握することができ、許容暴露濃度との比較が可能であることが確認された(表 III-2)。燃烧温度のプロファイルが、対象CNTの同定に有効であった。使用する導電性プラスチックフィルターホルダー等に由来すると考えられる有機炭素による妨害が一部で見られた。検出限界は、粒子捕集の流量と時間にもよるが、元素状炭素として0.6~2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度であった。

- ・デジタル粉塵計やブラックカーボンモニターなどの小型・簡便な装置は、作業環境における飛散CNTの時間的・空間的分布の把握に有効であることが実証された。フィルターに捕集したCNTの質量分析および炭素分析による定量値と整合した結果が得られ、許容暴露濃度との比較にも有用であることが分かった(表 III-2)。
- ・実際にCNTを取り扱う作業現場で飛散したCNTを捕集し、電子顕微鏡による形態観察および定量的解析を行うことができた。

表 III-2 スーパーグロース法CNT量産実証プラントの作業環境調査結果

	元素状炭素濃度 (吸入性粉塵) [μg/m ³]	粉塵計 (吸入性粉塵) [μg/m ³]	ブラックカーボン モニター [μg/m ³]
剥離工程	<1.2	<2	<4
合成工程(基板回収)	<2.3	<2	<4
部屋中央	<0.6	<1	<4

参考：許容暴露濃度 30 μg/m³ (産業技術総合研究所 2011)

(6) 作業環境におけるCNT計測法の提案

開発項目③-(b)「CNT等ナノ材料の安価かつ簡便な自主安全管理手法の確立とケーススタディの実施」で作成したケーススタディ報告書の中で、スーパーグロース法単層CNTの作業環境における計測方法について取り纏め、提案した。また、CNT全般を対象とした作業環境におけるCNT計測方法の手順書について、年内の公開に向けて、プレ版を作成した。

(7) CNT粉体の簡易な飛散性評価手法の開発および評価の実施

CNT粉体のハンドリングの際の排出・暴露を評価し、適切に管理するためには、プロセスやCNTの種類ごとに、飛散するCNTの量やサイズ、形態を把握する必要がある。そこで、図 III-77 に示すようないくつかの飛散性試験を行った。移し変え、容器開封、気流は、それぞれ現実にある落下が伴うプロセス(袋詰め、小分け、秤量、充填等)や負圧が伴うプロセス(容器開封等)、気流が伴うプロセス(局所排気、圧縮、エア吹き付け等)を直接的に反映した模擬操作である。ただし、これらは、試験に使用するCNTの量がある程度多く必要になる。攪拌は、少量の試験粉体で試験が可能であり、また、試験系が汎用品から構成され、簡易、コンパクトであり、より簡易な試験法として位置づけられる。これらの飛散試験(プロセス)間の相違を評価しつつ、粉体の飛散現象を解析した。

これまでにCNTまたはシリカ粒子を用いた試験で、次の成果が得られている。

- ・容器開封の総発塵量の変化は容器内での最大負圧で統一的に評価できる。総発塵量の粒子種類による違いが推定できる。

- ・気流による方法では、総発塵量の粒子種類による違いが推定でき、その順番は、容器開封と対応する。しかし、発生する飛散粒子の粒子径分布は、容器開封と違いがあり、大きな凝集粒子の排出が多い。
- ・攪拌を与えた時の飛散粒子径分布は開封時の飛散粒子径分布と類似している。開封時と機械的振動は同等な粒子層の分散力が加わっていると推定される。ただし、攪拌での機械的分散力と開封の気流により誘起される分散力では凝集体の崩壊過程が異なる。
- ・CNTの多くは、サブミクロンからミクロンサイズの凝集状態での排出が主である(図 III-78)。

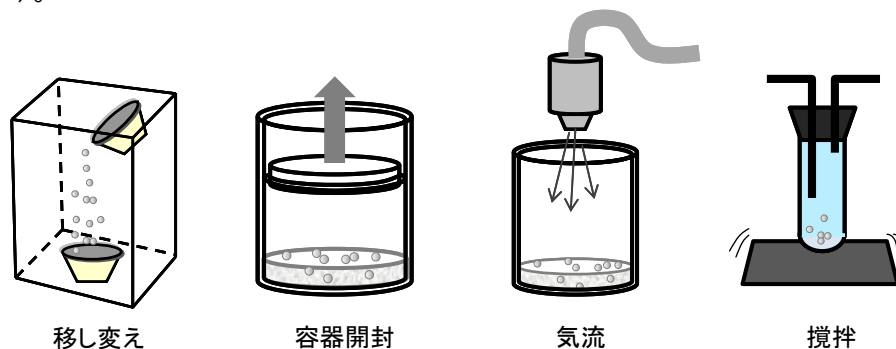


図 III-76 粉体の飛散性試験

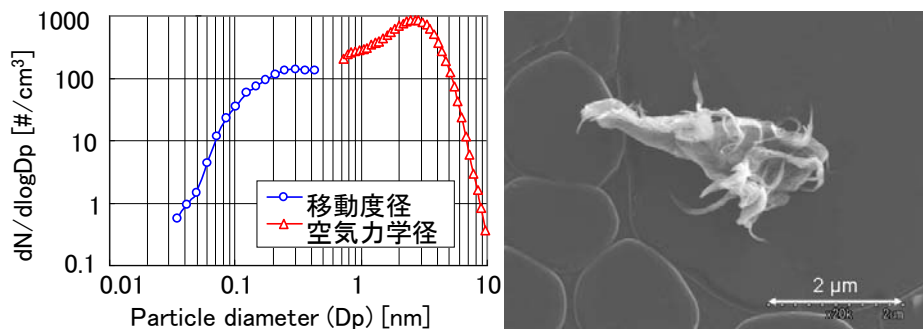


図 III-78 飛散CNTの粒子径分布と形態：Hipco 単層CNT、攪拌法

(8) CNT複合材料の加工や磨耗時の飛散粒子の評価手法の開発および評価の実施

CNT複合材料の加工や磨耗時に飛散するCNTの量やサイズ、形態を把握することを目的として、その評価手法を開発すると共に、実際に評価を進めた。

まず、図 III-79 に示すような模擬試験系を作製した。HEPA フィルターを通した清浄空気を導入し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。加工プロセスにより排出した粒子は、エアロゾル計測器で粒径別に個数濃度を計測すると共に、フィルターに捕集して、電子顕微鏡観察を行った。

CNT/ポリスチレン複合材料の切削時には、100 nm 以下の小さな粒子の個数濃度の上昇が見られた(図 III-80)。しかし、CNT含有なしのポリスチレンの場合にも、小さな粒子の個数濃度の上昇が見られた。サーモデニューダー(上記の(4)参照)を使うことで、この小

小さな粒子は 99.9%以上削減されたことから、この小さな粒子は、切削時の摩擦熱により発生したCNT以外の揮発性の粒子であると考えられた。排出粒子の電子顕微鏡写真では、複合材料の破片としてのCNTを表面に含む粒子が見られたが、CNT単独の粒子は見られなかった。

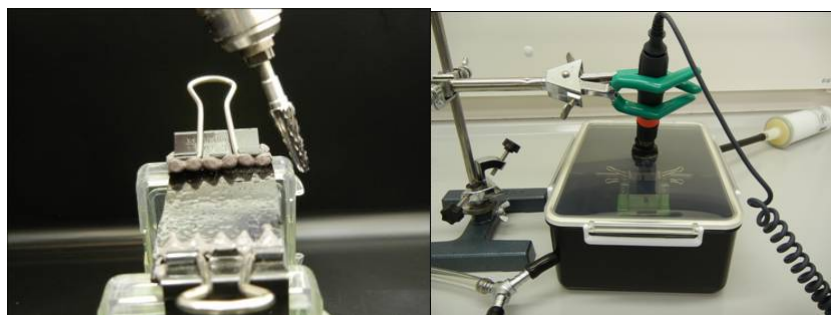


図 III-79 CNT 複合材料の切削試験

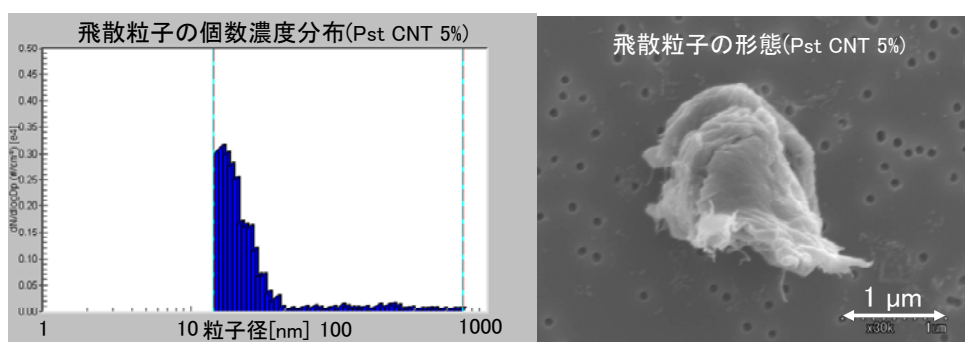


図 III-80 CNT 複合材料の切削時の飛散粒子の粒径分布と形態

また、図 III-81 に示すような摩砕ミルを応用した試験装置による加速磨耗試験も行った。円筒容器内部に設置した円弧状のヘッド部を持つロータを高速で回転させ、媒体ビーズを攪拌して、容器側面に固定した基板試料に繰り返し当てることにより、基板表面を磨耗させた。媒体ビーズとしてはジルコニアボールを用いた。本法を用いて、炭素繊維強化プラスチック (GFRP)、並びにCNT/ポリスチレン複合材料の磨耗試験を実施し、ロータ回転数、処理時間、媒体ビーズ径と充填量、投入エネルギーなどが磨耗特性に及ぼす影響を実験的に整理し、磨耗量、磨耗面の粗さ・微構造、並びに磨耗粉の形態などの評価を行った。観察結果から、複合材料の磨耗により、CNTが磨耗粉として単独で生成された状態は認められなかった。

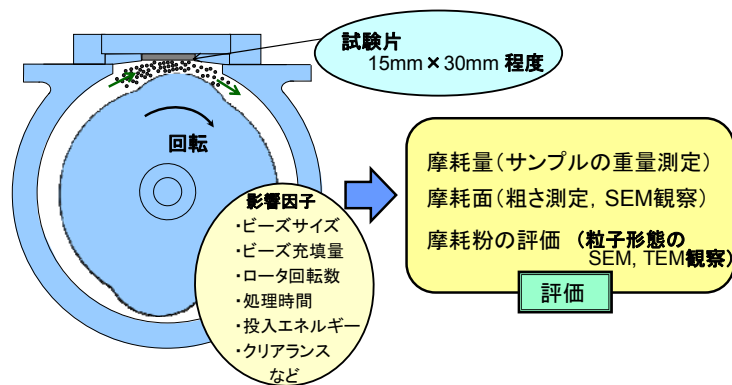


図 III-81 CNT 複合材料の摩耗試験装置

3) 成果のまとめと今後の展開

(成果の達成度)

基本計画に示す中間目標に対する達成度

中間目標：CNT 等ナノ材料の実環境（製造から廃棄まで）における暴露を迅速かつ簡便に評価するための手法を確立する。

研究成果：

- ・計測の要素技術として、炭素分析による飛散CNTの定量方法の検討、小型・簡便な装置のCNT応答・有効性評価、電子顕微鏡観察のための飛散CNTの捕集・前処理技術の検討、バックグラウンド粒子の除去技術の開発を進めると共に、実際の現場での計測事例を示し、開発技術を検証した。そして、作業環境におけるCNT計測の手順書をまとめた。
- ・CNT粉体およびCNT複合材料の使用や加工時等の飛散性評価手法を開発し、評価事例を示した。

達成度：達成

(まとめ)

計測の要素技術を開発すると共に、実際の現場での計測事例を示し、作業環境におけるCNT計測の手順書をまとめた。また、CNT粉体およびCNT複合材料の使用や加工時等の粒子飛散性評価手法を開発し、評価事例を示した。

(今後の展開)

「簡便なCNT等ナノ材料計測手法の開発」については、実際の現場での計測により抽出された課題をフィードバックしながら、計測技術の改良を進める。そして、評価事例を増やすと共に、CNT計測法の手順書の改訂を進める。提案したCNT計測法については、事業者および関連団体に対して詳細説明、技術相談、技術指導等を進めていくと共に、国内外の関連機関と連携しながら、国際化・標準化に向けて情報発信を進める。

「粒子飛散および暴露濃度の予測手法の開発」については、製品・プロセスの多様性を考慮すると共に、実際に開発が進められているものを対象に評価事例を増やす。また、得られた結果を解析して、CNT粉体およびCNT複合材料の種類や物性、プロセスごとに飛散特性を整理・類型化し、飛散特性を予測する手法を開発する。また、簡易な飛散性の評価手法を提案する。

2. 3. ③-(b) CNT等ナノ材料の安価かつ簡便な自主安全管理手法の確立とケーススタディの実施

1) 研究開発成果の概要

本研究テーマでは、これまでに次の優れた成果が得られている。

- (1) 既報文献調査による有害性情報の収集と評価戦略の構築
- (2) スーパーグロース法単層CNTをモデル化合物としたケーススタディ報告書の作成と公開

2) 研究開発成果

(1) 既報文献調査による有害性情報の収集と評価戦略の構築

日本において、現時点ではナノ材料に対する法的な管理・規制措置等の枠組みはなく、またナノ材料によりヒトの健康に有害な影響を及ぼしたという具体的な症例もない。しかし多くのナノ材料製造・取扱事業者は、それに起因するヒト健康被害や環境汚染が万が一発生した場合にかかる莫大なコストや社会的信用の失墜というリスクを懸念し、開発品を積極的に上市できないという悩みを抱えている。これらの現状から脱却するためには、事業者自らが自社の保有するナノ材料の有害性や飛散特性を科学的データに基づいて把握し、安全性を確保するために行う措置（自主安全管理手法）を社会に容認させることが必要である。これらを踏まえ、本テーマは、本プロジェクトで部材開発を行う単層CNTおよび関連ナノ材料（多層CNT及びその他のナノ材料）の自主安全管理手法を確立し、事業者自らが実施可能な安価かつ簡便な評価手法を確立することを目指し、はじめに炭素系工業ナノ材料（主にCNT）に関する既報文献調査による有害性情報の収集を行った。

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

- ① 黎明期における有害性情報（2000年～2007年の文献調査）・・・62報；2008年2月20日付「カーボンナノチューブ類の有害性情報の調査報告書」（産総研外注、JFEテクノリサーチ株式会社実施）の解析
- ② 最近の有害性情報（2008年～2010年の文献調査）・・・200報；2011年3月30日付「工業用ナノ材料のin vitro毒性試験および毒性機序の検討状況に係る調査」（本プロジェクトにて外注、株式会社東レリサーチセンター実施）

③ 最新の有害性情報（2011年以降の文献調査）・・・250報以上、本テーマにて実施

なお、文献検索は、②については「MEDLINE」「TOXCENTER」を利用し、③は前記検索エンジンに加え「SAFENANO」「ICON」も活用し、「MEDLINE」「TOXCENTER」で抽出されなかった2000年以降の文献も併せて抽出した。得られた文献の詳細解析から得られた知見の概要を以下に示す。

- ・黎明期の有害性文献は、被験物質として用いている炭素系ナノ材料（特にCNT）の物性情報に関する記載が乏しい、または純度の低い被験物質をそのまま使用している等、試験結果がナノ材料固有の影響によるものかの判断が困難である報告が散見された。
- ・2008年高木らがJ. Toxicol. Sci. 誌に発表した“多層CNTがマウス中皮腫を誘発する”報告以降、CNTの毒性研究が活性化され、研究内容を大きく分けると、i) 活性酸素生成に起因する細胞毒性、ii) 中皮腫発症による発がんの可能性に関する研究が多く報告され始めた。
- ・2010年以降は、上記に加え、CNTのドラッグデリバリーシステム（DDS）への応用を視野に入れた生体適合性の高いCNTの表面修飾に関する報告が増加している。すなわち、毒性評価を修飾CNTのスクリーニング手段として用いており、この場合の主な評価項目は、細胞生存率と活性酸素生成が主である。

ナノ材料の有害性は、一般の化学物質と異なり、その物理化学的特性が有害性に大きく寄与することが容易に想像できる。しかし得られた各文献に記載された被験物質の物性情報量は文献により大きな差が見られた。そこで当初予定していた文献の総括的な解析による有害性パラメータの抽出を中止し、まず得られた文献について物性情報に基づくランク分けを行い既報文献の差別化を行った。ランク分けの項目は図 III-82、発表年毎の論文数ごとにまとめた結果を図 III-82 および図 III-83 にそれぞれ示す。

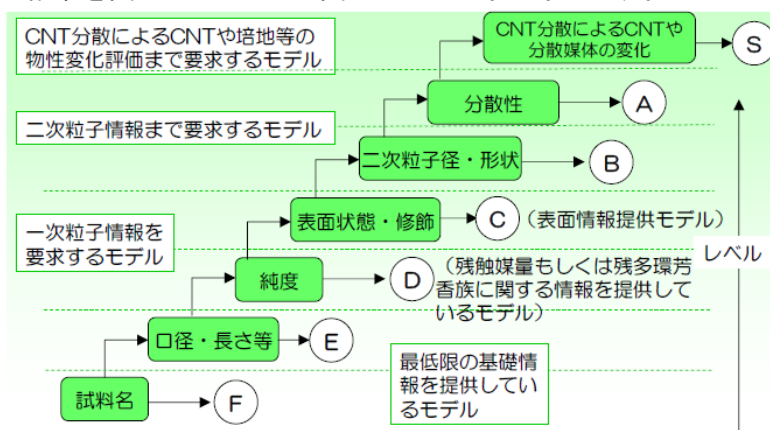


図 III-82 物性情報に基づく炭素系ナノ物質関連文献のランク分け基準

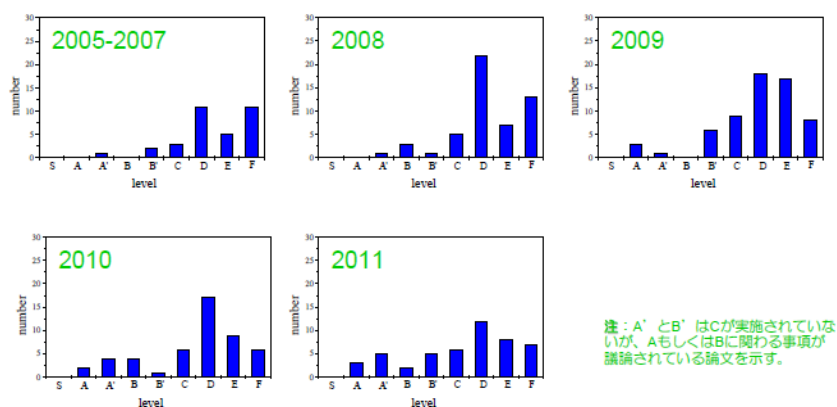


図 III-83 ランク分けされた文献数の発表年ごとの比較

図 III-83 から黎明期（2005～2007 年）の文献は、被験物質として用いた CNT の物性情報が未記載または不十分なものが多く、年を経る毎に二次粒径（ランク B）や試験系での分散状態の測定結果（ランク A）等まで記載、すなわち被験物質の物性を確認したうえで試験が実施されるようになったことがわかる。これらから、主にランク D または C 以上の文献に関する毒性評価結果をもとに、有害性評価パラメータの抽出を行い、研究開発項目③-(a)で実施する検証（有害性試験におけるエンドポイントの設定）に活用された。また有害性試験を実施するにあたり、被験物質の物性に関する必要測定項目を選定した。（選定項目は、③-(a)-1：図 III-72 に記載）

（2）スーパーグロース法単層 CNT をモデル化合物としたケーススタディ報告書の作成と公開

一般の化学物質は、「化学物質安全性データシート（MSDS）」を通じて、それを取り扱う事業者または消費者の安全性や環境保全に関する情報が提供される。しかし、ナノ材料に対する世間の不安は、MSDS に主に記載される化学物質の構成元素あるいは分子の化学的特性に起因するものではなく、物理化学的特性に起因している。すなわち、大きさが極めて小さいナノサイズであること、CNT の場合は 1 次粒子がアスベストに似た繊維状構造であること、等に対する不安であり、それらを加味した安全性情報さらには自主安全管理法を科学的根拠に基づき提供することが肝要である。そこで、TASC 実証プラントで生産され、また応用研究の目的で TASC 外へのユーザーへサンプル提供が始まったスーパーグロース法単層 CNT をモデル化合物として、MSDS の追加情報として顧客に配布するケーススタディ報告書を作成した。図 III-84 にその目次を示す。

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

図 III-84 スーパーグロース法単層CNTのケーススタディ報告書：目次

本報告書は、ユーザーがスーパーグロース法単層CNTを安全に取り扱う方法と自主安全管理法をこれまでに得られた科学的根拠データに基づき、解説、提案したものである。本報告書は3部構成から成る。「要旨」では、スーパーグロース法単層CNTの自主安全管理手法を簡潔に箇条書きで示した。「総論」では、スーパーグロース法単層CNTの安全性に関する見解をまとめた。「各論」では、「要旨」および「総論」に記載した科学的根拠データとそれに対する解説を示した。なお「各論」に用いたデータは、2006年～2011年に実施されたNEDOプロジェクト「ナノ粒子特性評価手法の研究開発(P06041)」の成果に加え、研究開発項目③-(a)-1(「2. 有害性関連情報(3) ヒト健康への影響」の項の一部)、③-(a)-2(「3. 暴露関連情報」の一部)および③-(c)(「2. 有害性関連情報(1) 環境中運命(2) 環境中の生物への影響」の項の一部)で取得したデータを用いた。

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

3) 成果のまとめと今後の展開

(成果の達成度)

基本計画に示す中間目標に対する達成度

(中間目標が設定されていないために略)

(まとめ)

炭素系ナノ材料の有害性に関する文献調査をもとに、動物実験に依存しないCNT等ナノ材料の簡易評価手法の開発戦略を立案し、研究開発項目③-(a)で設定した自主安全管理評価のために必要な試験項目や試験系を選択する上で必要な背景データの提供を行った。また、スーパーグロース法単層CNTをモデル化合物として、MSDSの追加情報として顧客に配布するケーススタディ報告書を作成し、公開した。

(今後の展開)

スーパーグロース法単層CNTをモデル化合物として研究開発項目③-(a)-1 および③-(a)-2で確立された有害性評価手法および暴露評価手法をもとに、CNT等ナノ材料生産事業者の自主安全評価ならびに自主安全管理手法の一般化に取り組み、それを確立および普及させる。具体的には以下に取り組む。(1) スーパーグロース法単層CNTのケーススタディ報告書について、研究開発項目③で新たに得られたデータや文献調査等で得られた最新の知見を反映させ、年1回のペースで改定する。(2) eDIPS-単層CNT およびTASCで保有する単層CNTと樹脂・ゴム・金属等との複合材料に関するケーススタディ報告書の作成と公開。(3) スーパーグロース法単層CNTで得られた有害性評価手法および暴露評価手法を他の新規ナノ材料に適用するために、研究開発項目③-(a)-1、③-(a)-2 および③-(c)と密接連携し、情報または必要なデータを取得し、CNT等ナノ材料の自主安全管理手法の一般化を確立する。

2. 3. ③-(c) 開発成果の活用

1) 研究開発成果の概要

本研究テーマでは、これまでに次の優れた成果が得られている。

(1) 諸外国の法規制動向や国際機関での規格策定動向などの最新情報の収集と、Nanosafety ウェブサイトやtwitter を利用した情報発信

(2) OECDのWPMNのスポンサーシッププログラムにおいて、スーパーグロース法単層CNTのプリンシパル材料への承認と、そのために必要な環境中運命および生態毒性データの作成・提供

2) 研究開発成果

(1) 諸外国の法規制動向や国際機関での規格策定動向などの最新情報の収集と、Nanosafety ウェブサイトやtwitter を利用した情報発信

本項目は、法規制動向の収集・発信の部分と、開発成果の国際機関等への発信からなる。プロジェクト前半は前者中心で後半は後者の比率が増える予定である。研究開発項目③の中の位置付けは、**図 III-85**における2つの③-(c)部分を担当している。

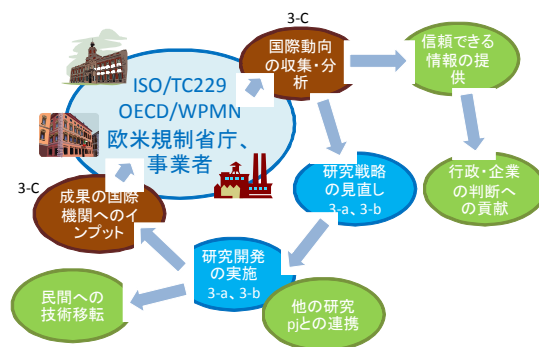


図 III-85 本テーマの位置付け（開発項目③-(c)部分）

2011年初頭に Nanosafety ウェブサイトを開設して以来、下記のとおり、19本（2012年5月時点）の記事を掲載した。主要な文書の和訳も含んでいる。

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

2012年4月 OECD環境政策委員会のナノ廃棄物に関する取組み

2011年12月 米国EPAがカーボンナノチューブ7物質にSNURを提案

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

2011年10月 欧州委員会の規制上のナノ定義のQ&A

2011年10月 欧州委員会が規制上のナノマテリアルの公式定義を発表

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

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

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

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

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

2011年4月 米国事業者団体がEPAに毒性試験枠組みを提案

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

2011年1月 米国EPAによるTSCAを使ったCNT規制の現状

2011年1月 欧州EFSAによるナノ食品のリスク評価ガイダンス案

2011年1月 GEN/ISOによるナノラベリング規格提案の帰結

2011年1月 フランスANSESがコントロールバンディングツールを発表

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

2010年11月 欧州RoHS指令改正案が欧州議会で決着



図 III-86 NanoSafety ウェブサイト (<http://www.nanosafety.jp>)

また、同時に速報として twitter (アカウントは、@Nanosafety) を利用した情報発信も同時に行っている。こちらは、約 250 件 (0.5 件/1 日) (2012 年 5 月現在) に上る。

国際標準化機構 (ISO) の TC 229 (ナノテクノロジー技術委員会) の第 3 作業部会 (健康安全環境) の国際会議と国内審議委員会分科会にプロジェクトメンバーが出席し、情報発信および収集を行っている。プロジェクト発足後、全ての会議に出席しており、回覧される文書に関係者に配布し、コメントを提出するプロセスを継続している。

(2) OECD の WPMN のスポンサーシッププログラムにおいて、スーパーグロース法単層 CNT のプリンシパル材料への承認と、そのために必要な環境中運命および生態毒性データの作成・提供

経済協力開発機構 (OECD) の工業ナノ材料作業部会 (WPMN) の SG3 (安全性試験) のスポンサーシッププログラムでは、日本国は 13 材料のうち、炭素系 3 材料 (フラーレン、多層および単層 CNT) のスポンサーとなっている。スーパーグロース法単層 CNT をプリンシパル材料の 1 つに提案し、WPMN において認められたため、これまで欠けていた、環境中運命および生態毒性に関する試験データを作成し、WPMN に提出した。表 III-3 には環境中運命試験の実施内容を示した。結果は難分解性であった。表 III-4 には生態毒性試験の結果を示した。

表 III-3 環境中運命 実施試験リスト

試験項目	OECD TG	Test grade	指標	SG-SWCNT	日機装 SWCNT	日機装 MWCNT
生分解性 (Biotic degradability)						
・易分解性 (Ready biodegradability)	301C	GLP	BOD # 分解度	●	●	●
・易分解性 (Ready biodegradability)	301F	GLP	BOD 分解度	○	○	○
・本質的分解性 (Inherent biodegradability)	302C	GLP	BOD 分解度	●	●	●
生物濃縮性:魚類 (Bioaccumulation potential)	305	GLP	BCF (濃縮倍率)	●※	●※	●※

#: 生物学的酸素要求量

※: 暴露試験のみ実施

(魚中と水中濃度の分析は未実施)

●: TASC (外注: 化学物質評価研究機構 (CERI)) 実施

○: 旧プロジェクトで (外注: CERI) 実施

表 III-4 生態毒性 実施試験リスト

実施試験項目	OECD TG	Test grade	指標	SG-SWCNT	日機装 SWCNT	日機装 MWCNT
水生生物(急性/慢性)						
・魚類急性毒性	203	GLP	96hr, LC ₅₀	> 10 mg/L	> 10 mg/L	> 10 mg/L
・魚類延長毒性	204	GLP	14day, LC ₅₀ 14day, NOEC	> 10 mg/L 10 mg/L	> 10 mg/L 10 mg/L	> 10 mg/L 3.2 mg/L
・ミジンコ急性遊泳阻害	202	GLP	48hr, EC ₅₀	> 10 mg/L	> 10 mg/L	> 10 mg/L
・ミジンコ繁殖阻害	211	GLP	21day, EC ₅₀ 21day, NOEC	> 1 mg/L 0.32 mg/L	> 1 mg/L 0.3 mg/L	> 1 mg/L 0.3 mg/L
・藻類生長阻害	201	GLP	72hr, EC ₅₀ 72hr, NOEC	> 10 mg/L 0.32 mg/L	> 10 mg/L 0.32 mg/L	> 10 mg/L 0.32 mg/L
土壌微生物窒素無機化	216	GLP	28day, EC ₅₀	> 1000 mg/kg	> 1000 mg/kg	> 1000 mg/kg
活性汚泥呼吸阻害	209	GLP	3hr, EC ₅₀	> 100 mg/L	> 100 mg/L	> 100 mg/L

注: 濃い字がTASC実施分(外注: 三菱化学メディエンス)で、
薄い字が旧プロジェクト実施分(外注: 化学物質評価研究機構)を示している。

3) 成果のまとめと今後の展開

(成果の達成度)

基本計画に示す中間目標に対する達成度

(中間目標が設定されていないために略)

(まとめ)

諸外国および国際機関における工業ナノ材料を対象とした法規制やガイドラインの策定に関する情報を収集し、ウェブサイトや twitter を利用した発信を継続している。また、国際標準化機構 (ISO) の TC 229 (ナノテクノロジー技術委員会) の第 3 作業部会 (健康安全環境) の会議に出席するとともに、回覧される文書を関係者に配布し、コメントを提出するプロセスを継続している。経済協力開発機構 (OECD) の工業ナノ材料作業部会 (WPMN) のスポンサーシッププログラムにおいて日本がスポンサーとなっている単層 CNT につい

て、スーパーグロース法単層CNTをプリンシパル材料に提案し、そのために必要なデータを作成・提供した。

（今後の展開）

国内外の動向の把握と情報発信を継続するとともに、スーパーグロース法単層CNTをモデル化合物として研究開発項目③-(a)-1 および③-(a)-2 で確立された有害性評価手法および暴露評価手法とともに、③-(b)で開発されたCNT等ナノ材料生産事業者の自主安全評価ならびに自主安全管理手法の、国内（事業者、事業者団体、省庁など）や国外（ISO やOECD、欧米の研究開発プロジェクト）への発信を行う。

IV. 実用化、事業化の見通しについて

1 研究開発項目①単層CNTの形状、物性等の制御・分離・評価技術の開発

実用化するための考え方（方針・指針・計画）：東レ株式会社

単層CNTの特性である高い導電性能を有効に生かす選択肢の一つとして、透明電極への応用が考えられる。現在、透明電極材料としては主にレアメタルを利用したITO（Indium Tin Oxide）が広く使用されており、レアメタルフリーな金属酸化物や導電性ポリマーの利用も検討されているが、単層CNTは安定性・耐久性においても非常に優れた特性をもち、印刷エレクトロニクスへの応用も可能である。また、eDIPS法によって合成された単層CNTは、CVD法によって合成されたCNTの中でも特に優れた結晶性を持つため、そのポテンシャルを伸ばすことが出来れば、独自の透明電極利用製品を開発可能だと考える。更に、eDIPS法は合成条件により種々の形状のCNTを合成することが可能な手法であり、且つ連続的な合成が可能な合成法であるため、改良により更なる特性の向上、生産性の向上も可能であると考えられる。

弊社ではCNT利用透明電極を中心に、製品を展開していく方針であり、この研究開発によって、eDIPS法CNTのポテンシャルと技術面での実用性に目処をつけた上で、製品への展開を図る。

これまで、CNTを透明電極用薄膜とした際の透明導電性能はITOの性能に、遥かに及ばない状態であったが、本PJにて、導電用途に優れた目指すべきCNTの形状の一部を明らかとすることによって、CNT薄膜の透明導電性能が飛躍的に向上した。しかしながら、実用化には、更なる性能向上が望まれる。導電用途最適CNT形状検討において、これまでの検討では、CNTの細径化に伴い導電性の向上が見られたが、細径化に伴い収率の低下も見られたため、高効率な細径CNT合成法も必要であると考えられる。

CNTの導電性を向上させるため、導電用途に最適なCNTの更なる追究を行う。そのためには、CNT合成メカニズムの解明検討を行うことによって、直径、長さ、結晶性等のCNT形状及び収率を制御するのに高効率な炭素源種の見極めを行い、形状選択的合成法の追究を行い、導電材料としての更なる高性能化と合成技術の改良を行う。また、合成以外の導電性向上検討として、CNT以外の材料との複合的な導電性向上検討を行い、導電材料としての可能性を追求する。

これまで本PJでは透明導電用途に適したCNT形状の探索（どの様な形状のCNTを用いるのが適しているかについて検討）を行い、性能向上のために目指すべき形状コントロールの方向性（直径細径化、長尺化、高結晶化）を明らかとし、eDIPS法CNTが透明導電用途CNTとして、競合する国内外の他社単層CNT、及び多層CNTと比べて非常に高性能であることを明らかとすることができた。得られた成果は展示会（国際ナノテクノロジー総合展）、国際学会（NT11）などで情報発信を行い、周辺技術に関する意見交換を行っ

てきた。

透明導電用途に適したCNTの特性（CNT薄膜の導電性、透過率）向上と低コスト化を目指す。そのためにCNT合成メカニズムをさらに明らかにしてCNTの更なる細径化、長尺化、高結晶化を目指すとともにCNT合成収率向上と品質の安定化を目指す。また、CNT以外の材料との複合的な導電性向上のための調査、検討を行う。

製品サンプルの試作を行い、事業化に必要な特性、コストの見極めを行う。その後、設備投資の見極めを行い、具体的な量産化プロセスの検討に入り生産を開始したい。

実用化するための考え方（方針・指針・計画）：帝人株式会社

eDIPS法単層CNTを実用化するには、形状が高品質に制御されたCNTの量産技術開発による低コスト化、及びそのCNTの特徴を発揮する用途開発が必須である。これまで、量産技術開発として、品質を確保するための直径の精密制御方法の検討や、低コストを達成するための連続合成方法（巻き取り方式、紡糸方式など）を改良してきた。しかしながら、量産時に見積もられるコストは未だ高水準で、ポリマーとの複合化において価値を創造するにおいても、更なる生産性の向上が必要である。

一方で、ポリマーとの複合化で特徴を生み出すためには、低配合量で機能を発揮させることが重要であるが、そのためにはCNTのポリマーまたは溶媒中への高度な分散性を達成する技術が要求される。

よって、

- ① 効率よい連続合成条件検討による生産性向上可能性の見極め
 - ② コストと特性が見合う用途探索を行うための高度な溶媒分散性の達成
- を今後基盤技術研究として実施していく。

具体的には、大型合成装置を活用したスケールアップ効果の見極めと、そのときの生産コスト概略試算を行うこと、及び有効な新規分散剤やCNTへのダメージが少ない新規の物理的分散プロセスを基礎探索することを進める。

それらの結果を元に、達成された高度な分散レベルにより発現される機能と、想定されるコスト水準に見合う応用分野のマッチングを図り、その分野においてプロジェクト終了後に取り組む製品開発へ繋げ、ターゲットや目標値の設定を行う。

実用化するための考え方（方針・指針・計画）：産業技術総合研究所

産総研で開発する形状制御されたeDIPS法単層CNT、半金分離された半導体単層CNT/金属単層CNT、板状CNT、形状制御されたスーパーグローブ法単層CNTは、以下の計画で実用化を目指す。

・形状制御されたeDIPS法単層CNTに関しては、東レの助成事業の透明導電性フィルム用途開発をサポートしながら、それ以外の用途開発を行うために、幅広く試料提供、共同

研究を行い、新しいパートナー企業を開拓する。具体的には、軽量電線を目指した共同研究の立ち上げ、信州大学繊維学部と共同で開発するスーパーセルロース繊維、理研仁科加速器センターと共同で開発するチャージストリッピングフォイルが現在進行中である。

・半金分離された半導体単層CNT/金属単層CNTに関しては、幅広に試料提供を行いながら、NECと協力して、ポリシリコン並の性能を有する塗布型薄膜トランジスタ用素材としての実用化を目指す。

・板状CNTに関しては、東レ、アルプス電気の助成事業の助成研究の目的にあわせて、最適化された構造、最適化構造を有するCNTを用いた板状CNTの開発を行う。また従来の板状CNTの課題であった、生産性、厚さ制御、均一性を解決するために、高濃度分散液を塗布する板状CNTの製造法開発を行う。

・形状制御されたスーパーグロース法単層CNTに関しては、実用化のためには、先行する多層CNTとの差別化が必要なため、以下の技術開発を行う。

- ① 造制御による高性能化・用途特化による、性能差別
- ② コスト低減によるコスト差吸収

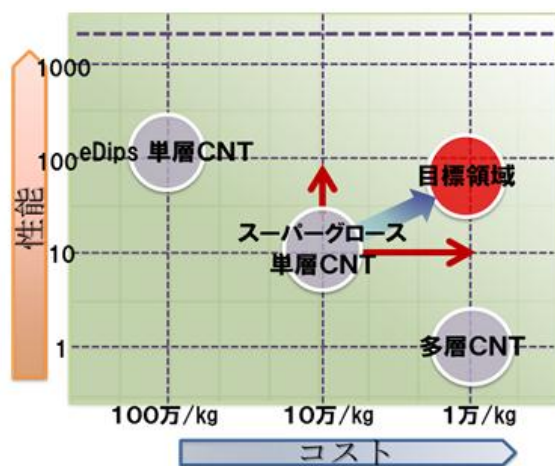


図 IV-1 CNTの性能 コスト比較図

・現状では、スーパーグロースCNTは多層CNTに対して性能が約一桁良い（導電性、熱伝導）。構造制御を行うことで、複合材料の電気伝導、熱伝導をそれぞれ従来比5倍程度の向上を目指し、最終的に、多層CNTの50倍（導電性、熱伝導性）程度の性能差を実現する。

・多層CNTは、この2~3年で世界中で300トン/年のプラントが相次いで操業を開始し、1kg/万まで販売コストが下がっている。片や、現状の合成技術では、スーパーグロース単層CNTの販売コストは10万/kgと想定される。そこで、1万/kgを目指せる合成技術の開発を行う。

以上の技術を集積し、CNT材料から用途に至る、3階層で技術を“すりあわせ”し、CNTのポテンシャルをフルに引き出し、他が追従できない競争力（特性）を有する“唯一無比”の用途を開発する。

- ・すりあわせ①：用途に構造と特性が最適化された単層CNT
- ・すりあわせ②：最適化された成形加工
- ・すりあわせ③：“すりあわせ”された用途のコア技術



図 IV-2 3階層での“すりあわせ”技術開発

最終的にはすりあわせCNTの製造メーカーと用途開発メーカーのB to Bの流れを形成する。そのためには、今後、1) 用途開発企業への試料提供、2) 有望な構造制御CNTの製造レシピの量産性検証、3) B to Bの流れの創出を行う計画である。

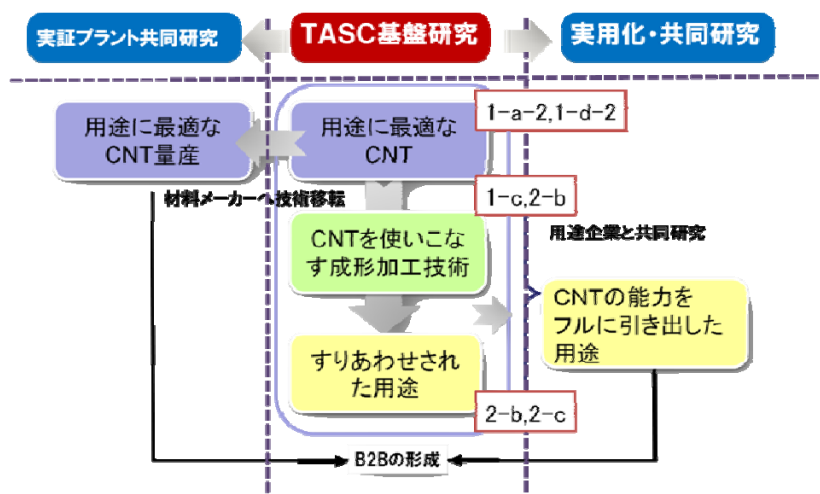


図 IV-3 すりあわせされたCNTのB to Bの流れの創出スキーム

実用化するための考え方(方針・指針・計画)：日本電気株式会社

弊社においては、大面積・フレキシブル性を実現する印刷エレクトロニクスを次世代イ

インターフェースデバイスの有力な選択肢のひとつと考えている。印刷エレクトロニクスのトランジスタ材料としては有機半導体材料が主に研究されているが、半導体型の単層CNTは安定性・電気伝導性において非常に優れた特性を持つ。弊社はCNTを用いたトランジスタ技術を印刷エレクトロニクスのコア技術として位置づけ、自社製品の差別化を図る方針である。本PJの基盤技術開発はこれに必須の金属型・半導体型CNT分離技術を目指している。この研究開発により、技術面の実用性に目処をつけた上で、サプライチェーンとビジネスモデルの確立を図る。

単層CNTの電気伝導特性は1本のCNTで $10,000\text{cm}^2/\text{Vs}$ を超える非常に大きい移動度が報告されており、シリコン半導体の特性を大幅に上回る。また単層CNTランダムネットワークからなるCNT薄膜トランジスタにおいても $300\text{cm}^2/\text{Vs}$ を超える移動度が報告されており、ポリシリコン薄膜トランジスタを上回る特性が期待できる。課題としては金属型CNTの混在によるオンオフ比劣化であったが、金属型・半導体型CNT分離技術の進展、本PJでの大量分離技術により高性能化・低コスト化への道筋ができつつある。現在のところ、数 cm^2/Vs 前後の移動度が得られており、典型的な塗布・印刷型有機半導体（典型的には $0.1\text{cm}^2/\text{Vs}$ ）に比べ高い特性を得ている。しかし、単層CNTの真のポテンシャルを最大限に発揮するためには、移動度・オンオフ比・ばらつきなどのデバイス指標が従来の塗布・印刷型有機半導体トランジスタを大幅に上回り、ポリシリコンに匹敵する特性を塗布・印刷により実現する必要がある。そのためには、材料のもつ課題（低欠陥化、長さ・直径最適化）のみならず、成膜技術・デバイス技術における課題（薄膜均一化・しきい値制御・寄生抵抗低減など）も合わせて解決する必要がある。

材料としての課題解決としては、低欠陥分散技術の開発、分散CNTの長尺化、CNT-CNT間コンタクト抵抗低減により高移動度化をめざす。また、eDIPS技術と緊密な連携により単層CNTの直径を最適化し、高オンオフ比・低寄生抵抗を両立させ、高品質なCNT材料技術を確立する。また、均一なCNT薄膜の塗布・印刷を実現するために、安定性・印刷特性・電気特性に優れたCNTインク組成を検討し、塗布・印刷技術を高度化する。

本PJでは塗布・印刷トランジスタ用CNTインクに用いる半導体型CNTの分離技術開発を精力的に行ってきた。また実デバイスでの特性評価のための基盤技術開発を行い、出力電流の均一性を高めたCNTトランジスタをプラスチックフィルム上に印刷形成する技術を開発した。得られた成果は展示会（国際ナノテクノロジー総合展）、国内外学会（NT、MRS、IEEE Nano、応用物理学会、FNTG学会）、論文（JPCC、APEX）、広報（4月18日、TASC/AIST/NEC共同）などで積極的に外部発信し、パートナー発掘を行った。

今後PJ終了まで、先に述べた印刷・塗布CNT薄膜トランジスタの特性（移動度・オンオフ比・均一性など）を向上させるための材料高品質化（低欠陥化、長尺化、直径最適化）をめざす。また、CNT薄膜としての特性を向上させるためのインク化技術、塗布・印刷技術、実デバイスでの特性評価のための基盤技術を推進する。また、分離CNTを用いた

印刷エレクトロニクスの具体的な応用コンセプトを提案・試作し、用途開発を積極的に進め、パートナー発掘・協業体制構築を行う。

PJ 終了後の実用化計画は、本 PJ 終了時の 2015 年には実用的な塗布・印刷トランジスタを作製可能な分離 CNT インク技術、塗布・印刷技術を確立する。PJ 終了後、CNT 材料や、CNT インクなどの CNT 印刷回路製造のためのサプライチェーン確立を目指し、2020 年をめどに印刷による電子機器製造を開始したい。

2 研究開発項目②単層 CNT を既存材料中に均一に分散する技術の開発

2. ②- (b) (単層 CNT 「網目」構造制御技術の開発)

産総研で開発する単層 CNT 「網目」構造を用いた複合材料、および、板状単層 CNT 複合材料は以下の計画で実用化を目指す。

プレスリリース、産総研オープンラボ、ナノテク展などを通じて企業の方からニーズの聞き取り調査を行い、スーパーグロースの特長をいかせ、事業性がある、複合材料の技術開発を行う。開発された複合材料は、プレスリリースなどを行い、企業の方に研究成果を知って頂き、技術相談→試料提供 (CNT、複合材料)→共同研究、委託研究などを通じて、TASC で開発した成果の技術移転を目指す。

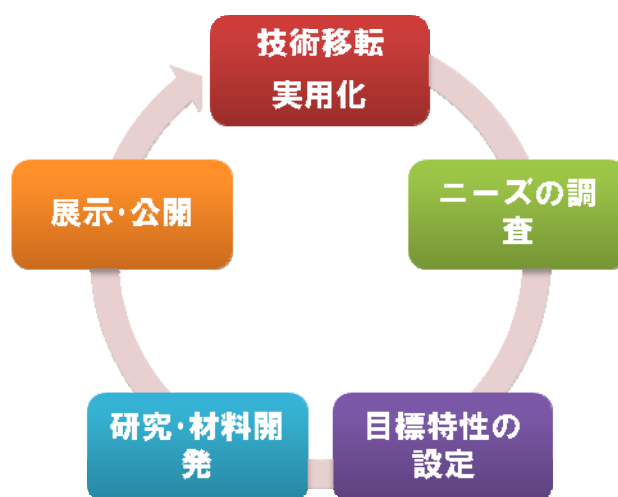


図 IV-4 産総研で開発する複合材料を実用化するための考え方

2. ②- (d) ポリマーに分散する技術の開発

実用化するための考え方 (方針・指針・計画) : 日本ゼオン株式会社

- CNT 複合材料を実用化するためには、
- ・製品ターゲット、ロードマップ明確化

- ・用途に応じたポリマー合成/配合技術開発
- ・大量（工業レベル）製造技術開発
- ・用途に応じた評価技術開発

が必須であり、そのための技術開発を継続して実施していく。特に実用化のためには、製品ターゲットの設定、市場要求の情報入手が重要であるため、サンプルワークを進める中で市場の要求を吸い上げ、適宜研究にフィードバックする形で実用化のための基盤技術開発を促進させる。これまでに、得られた成果の公開（学会での発表）、応用研究（助成事業）先への技術紹介を通じて、当該PJで開発した技術の紹介を積極的に実施してきたが、これら啓蒙活動を継続実施し、CNT複合材料を用いたキラアPLICATION創出の効率化を図る。

また、用途開発を成功させるためには、「B to B」での研究開発を実施し、開発における死の谷を克服させることが効果的である。そこで、応用研究（助成事業）と連携し、用途開発を進めていく。

具体的には、当該PJにて用途開発をサポートする基盤技術開発（「高性能配合技術開発」、「評価技術開発」）、を行い、確立した技術の紹介/技術移転、さらに少量サンプル提供を通じCNT複合材料の可能性探索を実施する。また、応用研究（助成事業）においては、助成事業採択者が有している販売チャネルを活用し、高次顧客との連携を通じ、製品ターゲットの明確化、ターゲットに最適な配合設計、評価技術開発を行い、開発スピードを向上し事業化の促進を図る。

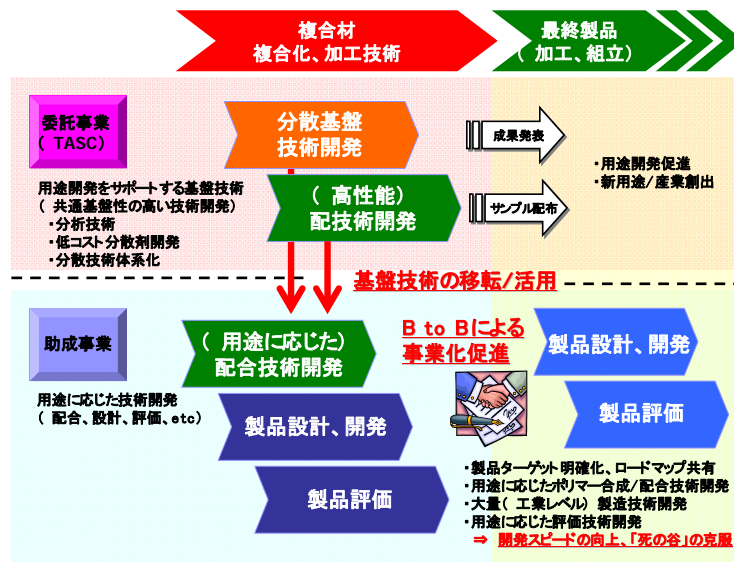


図 IV-5

2. ②-(e) 金属に分散する技術の開発

実用化するための考え方（方針・指針・計画）：住友精密工業株式会社

金属に単層CNTを分散することにより、アルミニウムの約4倍、銅の約2倍の高い熱伝導特性を有する材料が得られているが、これを放熱板あるいは熱拡散板として実用化するためには、高発熱密度となる各種パワー半導体（IGBT）やLED基板、EV用大電流基板など、適用が想定される製品に対し、熱異方性を生かした最適構造を提案できる設計解析技術が不可欠である。また、用途に応じたコストを実現するための量産製造技術と品質保証技術（耐久性検証などを含む）の確立が必須である。

そのため、これまで、米国航空宇宙学会をはじめ、日本機械学会や技術セミナー、ナノテク展での発表やサンプル提供を行い、顧客の要求を吸い上げてきた。そして、現状では困難な課題、例えば、パワー半導体の極めて高い発熱密度について、当材料の非常に高い熱伝導特性によって熱拡散を促し、顧客の要求性能を満足できるか、熱異方性解析および試験実証などを行ってきた。加えて、パワー半導体の素子を放熱板に取り付ける際の金メッキなどの表面処理、その耐剥離性等についての評価検討を実施した。

今後、委託事業において、安価な材料と単層CNTを併用した低コスト量産製造技術の開発を進めるとともに、顧客ニーズや要求スペックを把握し、製品化に向けて必須となる基盤技術開発を促進する。同時に、高熱伝導性材料の標準化を図り、広範な普及を目指す。また、応用研究（助成事業）において、高熱伝導材料の放熱板とフィンのロウ付け技術の開発を進め、放熱フィンを搭載した高性能ヒートシンクや熱交換器などの応用製品への用途展開を行っていく。

PJ終了後の実用化に関し、具体的な出口として最も明確な分野は、パワー半導体用放熱板であり、他に、LED・大型液晶の冷却板、航空宇宙用放熱板など、多種多様なヒートシンク・ヒートパイプへの適用が想定される。実用化のスケジュールとしては、2015年頃にパワー半導体放熱板の製造を開始し、2020年頃に、ヒートシンク・ヒートパイプに应用展開を予定している。

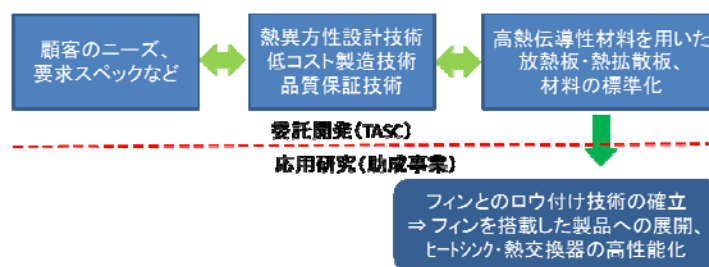


図 IV-6

3 研究開発項目③ ナノ材料簡易自主安全管理技術の確立

実用化するための考え方（方針・指針・計画）

実用化するために、事業者が、自ら実施、あるいは民間試験機関に委託することで、自社で製造するCNTや、CNTを含有する自社製品の安全性を評価することが可能になることを目指す。そのために、プロジェクトにおいて、自主的なリスク評価のための技術を開発し、手順を確立するとともに、そうした評価や試験を実施できる民間事業者（試験機関や研究機関）を育成することを目指す。暴露評価手法については、作業環境における簡易計測法については先行して、事業者団体や省庁の検討会に情報提供し、利用促進に努める。これらの方法を用いた個別材料のリスク評価書は、事業者と組んでケーススタディをいくつか公表することを通じて、事業者が材料や製品を市場に出す際に、それらが安全であると考える理由を提示するための標準的なフォーマットとなることを目指す。

実用化するための課題は、安全性を確保するための手法の開発が、研究としてだけでなく、産業技術として成立させることである。そのための条件としては、安価・簡便・迅速な手法であること、手順書に従えば再現可能であること、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、が挙げられる。これらの点を念頭に置きながら技術開発を進めている。

上記課題の最初の2点の課題を解決するために、詳細で高価な手法との間で妥当性検証(Validation)の実施、手順書やマニュアルの作成と試験機関への技術移転、ケーススタディの実施/事業者における実践を通じたフィードバックを実施する。特に3点目を克服するために、国内の他のプロジェクトとの連携や省庁の検討会への知見やデータの提供や欧米プロジェクトとの連携や国際標準化に向けたデータ/情報の提供を行う。

実用化のために、中間評価までに上記の課題を念頭に置きながら技術開発を行っている。具体的には次のとおりである。事業者/事業者団体から安全性に関する相談を、展示会を含めた様々な機会に受けることで、事業者のニーズの把握に努めた。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し、日本語での情報発信を行ってきた。国際機関（ISO や OECD）の会合に参加し、国際動向を素早く把握し、日本語での情報発信を行ってきた。また、国際機関（ISO や OECD）による規格や文書作成プロセスに対して、試験データの提供を行った。

今後、PJ 終了までに、ナノ材料を市場に出す際に、自主的な安全性評価を実施する手順とそれらを含んだ個別材料/製品のリスク評価書を準備するプロセスが確立し、それを請け負うことがビジネスとして成立することを目指す。それに備えて、CNT等ナノ材料の安全性の評価や試験を実施できる民間事業者（試験機関や研究機関）を育成する。

PJ 終了後の実用化の課題はCNT実用化（応用製品）の状況を見ながら、製品レベルのライフサイクルでのリスク評価の精度を上げるとともに、必要に応じて新たな評価手法を開発することである。また、PJ で開発した手法は主要な対象がCNTであったため、CNT以外のナノ材料への応用を行う必要がある。そして、ナノ材料の安全性確保のための約束事を定める法規制化および国際標準化の作業は国際的に今後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する必要がある。

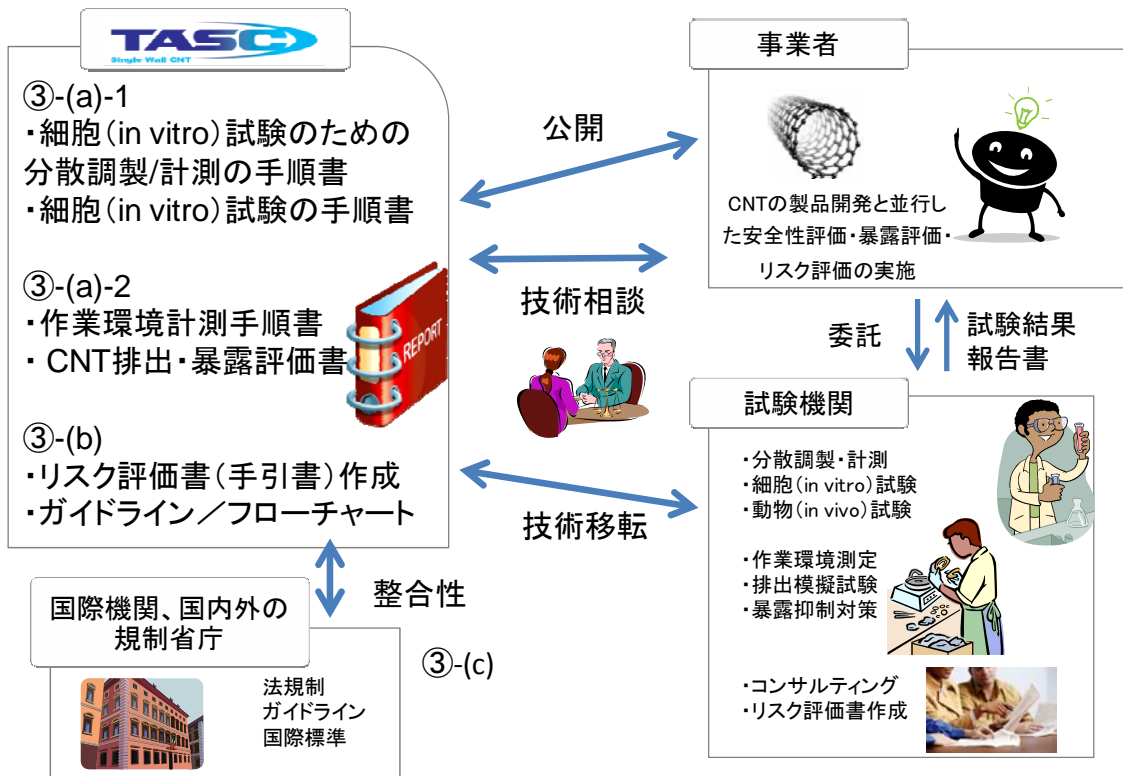


図 IV-7

V. 成果資料

1. 誌上／学会発表

(1) 誌上発表

表V-1

論文 21 報 (査読付き : 11 報、その他 : 10 報)

発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
2010年10月	Polyfile 47(560):50-55.	ナノ材料のリスク評価～材料開発従事者に求められる考え方～	岸本充生
2010年12月3日	Science (査読 : 有)	Carbon Nanotubes with Temperature Invariant Viscoelasticity from -196° C to 1000° C	Ming Xu, Don N. Futaba, Takeo Yamada, Motoo Yumura and Kenji Hata
2011年2月	ナノテクノロジー国際標準化サーキュラー (NTSC No. 16) ナノテクノロジー標準化国内審議委員会編	4. ISO/TC229第11回会合出席報告 4-5 健康・安全・環境関連／WG3.	五十嵐卓也 (共著)
2011年2月	環境管理2月号 : 51-61	工業ナノ材料の安全問題の動向 (その1)	五十嵐卓也
2011年3月	環境管理3月号 : 未定	工業ナノ材料の安全問題の動向 (その2)	五十嵐卓也
2011年3月	Nature Nanotechnology, 6, 3, 139-140, 2011 (査読 : 有)	In vitro assays: Tracking nanoparticles inside cells.	Haruhisa Kato
2011年4月	環境管理 (産業環境管理協会)	工業ナノ材料の安全性問題の動向 (その3)	五十嵐卓也
2011年5月	環境管理 (産業環境管理協会)	工業ナノ材料の安全性問題の動向 (その4)	五十嵐卓也
2011年6月	新版複合材料・技術総覧	カーボンナノチューブ／アルミニウム合金複合材料	片桐一彰、佐々木克彦、垣辻篤
2011年6月	Carbon (査読 : 有)	Growth control of single-walled, double-walled, and triple-walled carbon nanotube forests by a priori	Wei-Hung Chiang, Don Futaba, Motoo Yumura, Kenji Hata

		electrical resistance measurement of catalyst films	
2011年7月	日本機械学会（査読：有）	VGCF-AI 高熱伝導複合材料の高温強度特性	福知孝平、佐々木克彦、片桐一彰、垣辻篤
2011年7月	Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering (JSME)（査読：有）	Correlations Between Thermal Conductivity and Inelastic Deformation of Aluminum	Kohei FUKUCHI, Katsuhiko SASAKI, Terumitsu IMANISHI, Kazuaki KATAGIRI, and Atsushi KAKITSUJI
2011年7月	Carbon（査読：有）	Exposy Composite Sheets with a Large Interfacial Area from a High Surface Area-Supplying Single-Walled Carbon Nanotube Scaffold Filler	Kazufumi Kobashi, Takeo Yamada, Don Futaba, Motoo Yumura, Kenji Hata
2011年7月	Advanced Materials（査読：有）	Carbon Nanotubes with Temperature-Invariant Creep and Creep-Recovery from -190°C to 970°C	Ming Xu, Don N. Futaba, Motoo Yumura, Kenji Hata
2011年7月	Nano Letters（査読：有）	Tailoring Temperature Invariant Viscoelasticity of Carbon Nanotube Material	Ming Xu, Don N. Futaba, Motoo Yumura, Kenji Hata
2011年10月	Journal of Physical Chemistry C（査読：有）	Separation of Metallic and Semiconducting Single-Wall Carbon Nanotube Solution by Vertical Electric Field	Kazuki Ihara, Hiroyuki Endoh, Takeshi Saito, Fumiyuki Nihey
2011年10月	Carbon（査読：有）	Preparation and characterization of stable dispersions of carbon black and nanodiamond in culture medium for in vitro toxicity assessment	Haruhisa Kato, Ayako Nakamura, Shigehisa Endoh, Katsuhide Fujita
2011年10月	ぶんせき	量子ドットを利用した統計学的細胞中のナノ物質評価技術	加藤晴久
2011年11月	ぶんせき	ナノ材料の安全性・有害性試験の課題と挑戦	藤田克英
2011年12月	Polyfile出版社 大成社	カーボンナノチューブのリスク評価：到達点と課題	岸本充生
2011年12月	Nanomaterials（査読：有）	Accurate Size and Size-Distribution Determination of Nanoparticles in Aqueous Medium Using Dynamic Light Scattering and Asymmetrical Flow Field-Flow Fractionation with Multi-Angle Light Scattering. Accurate Size and Size-Distribution	Kato H. et al.

		Determination of Polystyrene Latex Nanoparticles in Aqueous Medium Using Dynamic Light Scattering and Asymmetrical Flow Field-Flow Fractionation with Multi-Angle Light Scattering	
--	--	--	--

(2) 学会発表

表V-2

学会発表 107 件 (TASC 98 件, 九州大学 9 件)

発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
2010 年 9 月 6 日	第 39 回フラレン・ナノチューブ総合シンポジウム	広い温度範囲 (-196°C-1000°C) で安定した粘弾性	徐鳴、フタバドン、山田健郎、湯村守雄、畠賢治
2010 年 12 月 3 日	2010 MRS Fall Meeting	Rubber like Viscoelastic Energy Dissipation	Ming Xu, Don N. Futaba, Takeo Yamada, Motoo Yumura, Kenji Hata
2010 年 12 月 17 日	PACIFICHEM2010	Development of matrix-free vertical electrophoresis with nonionic surfactant for the separation of metallic and semiconducting carbon nanotubes	K. Ihara, T. Saito, H. Endoh, F. Nihey
2010 年 12 月 27 日	ナノカーボン物質の基礎と応用：現状と展望に関する若手研究会	Carbon Nanotube with Temperature-Invariant Viscoelasticity from -196°C~1000°C	Xu Ming
2011 年 1 月 4 日	49th AIAA Aerospace Sciences Meeting (アメリカ航空宇宙学会 第 49 回航空宇宙科学会議)	High Thermal Conductive Composite Containing a Network of Vapor Grown Carbon Fiber and Carbon Nanotube in Aluminum Matrix	Katsuhiko Sasaki, Kohei Fukuchi, Kazuaki Katagiri, Terumitsu Imanishi, Akiyuki Shimizu and Atsushi Kakitsuji
2011 年 2 月 16 日	産業技術総合研究所・ナノテクノロジー標準化国内審議委員会 ナノテクノロジー国際標準化ワークショップ 「ナノテク用語の国際標準化とナノラベリング」	欧州連合における工業ナノ材料の規制動向	五十嵐卓也

2011年 3月8日	第40回記念フラール ン・ナノチューブ総合 シンポジウム	サイズ排除クロマトグラフィーよ る単層CNTの長さ分離	浅野 敏、田中文史、片浦弘 道
2011年 3月8日	第40回記念フラール ン・ナノチューブ総合 シンポジウム	カーボンナノチューブの-190°Cか ら970°Cの温度範囲で安定なクリ ープおよびクリープ回復	徐 鳴、二葉 ドン、湯村 守 雄、畠 賢治
2011年 3月8日	第40回記念フラール ン・ナノチューブ総合 シンポジウム	高伝導性葉脈状 SWNT 網目	小橋和文、阿多誠介、山田 健郎、二葉ドン、湯村守雄、 畠賢治
2011年 3月8日	第40回記念フラール ン・ナノチューブ総合 シンポジウム	SWCNT 分散過程における G+/G-比 変化	西山聡子、田中丈士、片浦 弘道
2011年 3月9日	第40回記念フラール ン・ナノチューブ総合 シンポジウム	Synthesis and characterization of highly conducting Carbon nanotube-Copper composite	Chandramouli Subramaniam, Takeo Yamada, Don. N. Futaba, Kenji Hata
2011年 3月9日	第40回記念フラール ン・ナノチューブ総合 シンポジウム	Cyclic purification of semiconducting and metallic carbon nanotubes using separation by Electric-field-induced Layer Formation	K. Ihara, T. Saito, F. Nihey
2011年 3月10日	第40回記念フラール ン・ナノチューブ総合 シンポジウム	遠赤外線領域における単層カーボ ンナノチューブの光学的応答	鄭淳吉、岡崎俊也
2011年 3月21日	APS March Meeting 2011	Reinforced Epoxy Nanocomposite Sheets Utilizing Large Interfacial Area from a High Surface Area Single-Walled Carbon Nanotube Scaffold	KAZUFUMI KOBASHI, HIDEKAZU NISHINO, TAKEO YAMADA, DON FUTABA, MOTOO YUMURA, KENJI HATA,
2011年 3月21日	APS March Meeting 2011	Carbon Nanotubes with Temperature Invariant Viscoelasticity from -196°C to 1000°C	MING XU
2011年 3月22日	APS March Meeting 2011	Micro-scale "air-gap" circuitry with conducting carbon nanotube-copper composite ,	CHANDRAMOULI SUBRAMANIAM
2011年 3月23日	American Physical Society March Meeting	Thin-film transistors using semiconducting carbon nanotubes	F. Nihey, K. Ihara, Y. Asada, M. Kuwahara, T.

		enriched by electric-field induced separation	Saito
2011年 3月25日	第58回応用物理学関係 連合講演会	縦型無担体電気泳動法を用いた金 属・半導体 SWCNT 分離	井原和紀、斎藤毅、二瓶史 行
2011年 3月27日	ACS March Meeting 2011	Carbon nanotubes with temperature invariant viscoelasticity from -196° C to 1000° C	Ming Xu, Don N. Futaba, Takeo Yamada, Motoo Yumura, Kenji Hata
2011年 5月18日	The Seventh International Nanotechnology Conference on Communication and Cooperation	Developing strategy for assessing and managing risk of industrial nanomaterials	Atsuo Kishimoto, Hisashi Hashimoto, Katsuhide Fujita, Isamu Ogura
2011年 5月23日	The 15th International Symposium on Field- and Flow-based Separations	Characterization of nano colloidal suspension using DLS, PFG-NMR and AFFFF methods for nano toxicity assessment	Kato H. et al.
2011年 5月25日	CNT-NMEMS-TIA 共同シ ンポジウム	ナノ材料の自主安全管理に向けて	岸本充生
2011年 6月8日	11th International Conference on the Mechanical Behavior of Materials	Aluminum Based High Thermal Conductive Composites Containing CNT and VGCF-Deformation Dependence of Thermal Conductivity	Kohei Fukuchi, Katsuhiko Sasaki, Kazuaki Katagiri, Terumitsu Imanishi, Atsushi Kakitsuji
2011年 7月6日	岡山地区高分子懇話会	スーパーグロス法による単層 CNTの網目状分散技術と用途開発	小橋和文
2011年 7月11日	NT11 International Conference on the Science and Application of Nanotubes	Effect of Carbon Sources on the Diameter of SWCNTs Synthesized by DIPS Method	Masaharu Kiyomiya, Mikau Shukla, Keita Kobayashi, Takayoshi Hirai, Yuki Kuwahara, and Takeshi Saito
2011年 7月12日	NT11 International Conference on the Science and Application of Nanotubes	Exploration of optimized SWCNT diameter for transparent conductive films	Takayoshi Hirai, Yuki Kuwahara, Keita Kobayashi, Masaharu Kiyomiya, and Takeshi Saito
2011年 7月12日	NT11 International Conference on the Science and Application of Nanotubes	The World of CNT Forests	Don N. Futaba, Shunsuke Sakurai, Kazufumi Kobashi, Ming Xu, Takeo Yamada, Motoo Yumura, Kenji Hata

2011年 7月12日	NT11 International Conference on the Science and Application of Nanotubes	Preparation of Iron Catalyst Nanoparticle for Single-Walled Carbon Nanotube Forest from Various Iron Compounds	Shunsuke Sakurai, Hidekazu Nishino, Don N. Futaba, Satoshi Yasuda, Takeo Yamada, Alan Maigne, Eiichi Nakamura, Motoo Yumura, Kenji Hata
2011年 7月12日	NT11 International Conference on the Science and Application of Nanotubes	Repeated Purification of Semiconducting and Metallic Carbon Nanotubes by Electric-field induced Layer Formation method	Kazuki Ihara, Takeshi Saito, Fumiyuki Nihey
2011年 7月13日	NT11 International Conference on the Science and Application of Nanotubes	Optical response of single-walled carbon nanotubes in far-infrared region	Soon-Kil Joung, Toshiya Okazaki
2011年 7月14日	NT11 International Conference on the Science and Application of Nanotubes	Highly Conductive, Long-Range SWNT Network Structure Made by Wet Shear Dispersion	Kazufumi Kobashi, Seisuke Ata, Takeo Yamada, Don N. Futaba, Motoo Yumura
2011年 7月14日	NT11 International Conference on the Science and Application of Nanotubes	Tailoring Temperature Invariant Viscoelasticity of Carbon Nanotube Material	Ming Xu, Don N. Futaba, Motoo Yumura, Kenji Hata
2011年 7月16日	CNT-NET (NT11 Satellite Symposia)	Highly Conductive, Long-Range SWNT Network Structure Made by Wet Shear Dispersion	Kazufumi Kobashi, Seisuke Ata, Takeo Yamada, Don N. Futaba, Motoo Yumura
2011年 7月16日	CNT-NET (NT11 Satellite Symposia)	Micro-scale 'Air-gap' Circuitry with Conducting Carbon Nanotube-Copper Composite	Chandramouli Subramaniam, Takeo Yamada, Don N. Futaba, Motoo Yumura and Kenji Hata
2011年 7月28日	CARBON 2011	Temperature Invariant Rubberlike Viscoelasticity of Carbon Nanotubes from -196°C to 1000°C	Ming Xu, Don N. Futaba, Takeo Yamada, Motoo Yumura and Kenji Hata
2011年 8月17日	IEEE Nano 2011 (11th International Conference of Nanotechnology)	Printing Technology and Advantage of Purified Semiconducting Carbon Nanotubes for Thin Film Transistor Fabrication on Plastic Films	Hideaki Numata, Kazuki Ihara, Takeshi Saito, Fumiyuki Nihey

2011年 8月30日	第72回応用物理学会学術講演会	長さ制御したCNT薄膜トランジスタのオン状態とオフ状態における伝導機構	浅田有紀, 二瓶史行, 大森滋和, 斎藤毅
2011年 8月30日	第72回応用物理学会学術講演会	電界誘起層分離手法の反復適用による半導体性SWCNTの純度向上	井原和紀, 斎藤毅, 二瓶史行
2011年 9月1日	第72回応用物理学会学術講演会	eDIPS法における二層カーボンナノチューブの選択的合成	小林慶太, 橋本裕, 片山寛, 星和明, 平井佳孝, 清宮維春, 斎藤毅
2011年 9月2日	第72回応用物理学会学術講演会	Raman分光によるSWCNT分散液の孤立度評価-II	片浦弘道, 西山聡子, 田中丈士
2011年 9月19日	International Conference on Advanced Technology in Experimental Mechanics 2011	Thermal Anisotropy of CNT/Aluminum Composites and Its Applications	Kazuya SHIMANAKA, Kohei FUKUCHI, Katsuhiko SASAKI, Kazuaki KATAGIRI, Atsushi KAKITSUJI
2011年9月	日本機械学会2011年度年次大会	Simulation of Alignment of CNT by Water Flow for Aluminum/CNT Composites	Xu Zhang, Akiyoshi Kuroda, Katsuhiko Sasaki, Kazuaki Katagiri, and Atsushi Kakitsuji
2011年9月	平成23年度第1回特定領域研究「カーボンナノチューブナノエレクトロニクス」	Far-infrared absorption of single-walled carbon nanotubes	Soon-Kil Joung, Toshiya Okazaki
2011年 9月5日	第41回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム	Origin of the far-infrared absorption of single-walled carbon nanotubes	Soon-Kil Joung, Toshiya Okazaki
2011年 9月5日	第41回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム	Low-cost metal/semiconductor separation of single-wall carbon nanotubes toward mass production	Takeshi Tanaka, Satoshi Asano and Hiromichi Kataura
2011年 9月5日	第41回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム	Diameter Control for Super-Growth SWCNT forests	Yasuaki Seki, Don Futaba, Motoo Yumura, Kenji Hata
2011年 9月5日	第41回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム	Electrical characterization of CNT forests along growth direction by micro-scale 4-probe method	Shigeki Hano, Don N. Futaba, Motoo Yumura, and Kenji Hata
2011年 9月5日	第41回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム	Tailoring Temperature Invariant Viscoelasticity of Carbon Nanotube Material	Ming Xu, Don N. Futaba, Motoo Yumura, Kenji Hata
2011年 9月6日	第41回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム	Large-scale separation of metallic and semiconducting single-wall carbon nanotubes	Satoshi Asano, Takeshi Takana and Hiromichi Kataura

		using gel column chromatography	
2011年 9月6日	第41回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム	Detection of individually-dispersed SWCNT using Raman spectroscopy	Satoko Nishiyama, Takeshi Tanaka, Hiromichi Kataura
2011年 9月6日	第41回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム	Crystallinity Improvement of SWCNT forests through the Synthesis Optimization using the Super-Growth Method and Their Properties	Hiroe Kimura, Don N. Futaba, Motoo Yumura, and Kenji Hata
2011年 9月6日	第41回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム	Control of layer number in growth of carbon nanotubes by eDIPS method	Keita Kobayashi, Masaharu Kiyomiya, Takayoshi Hirai, Takeshi Saito
2011年 9月7日	第41回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム	Multi-dimensional, multi-layer, micro-scale, circuit-like patterning of conducting CNT-Cu composite	Chandramouli Subramaniam, Takeo Yamada, Don N. Futaba, Kenji Hata
2011年 9月7日	第41回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム	Conductive yet mechanically durable CNT rubber composite through a vein-like SGT network	Seisuke Ata, Kazufumi Kobashi, Takeo Yamada, Don N. Futaba, Kanji Hata
2011年 9月7日	Particulate Systems Analysis	Size determination of Nanoparticle size material using dynamic light scattering and asymmetrical flow field flow fractionation methods	Kato H. et al.
2011年 9月14日	EUROMAT 2011	Optimization of Structural Parameters in Single-Wall Carbon Nanotube Networks for Improving Thin Film Transistors	Yuki Asada, Fumiyuki Nehey, Shigekazu Ohmori, Takeshi Saito
2011年10月	ぶんせき 2011年9号	量子ドットを利用した統計学的細胞中のナノ物質評価技術	加藤晴久
2011年 10月13日	インテレクチャルカフェ「持続可能な産業発展を支える最先端カーボン材料技術」	カーボンナノチューブのリスク評価の考え方と評価技術開発	岸本充生
2011年 10月18日	6th NANOSMAT	Development of preparation of stable carbon nanomaterials dispersion in culture medium and ultrafine nickel oxide particles, and single-wall carbon nanotubes Observation of protein corona for in vitro toxicity assessment	Kato H. et al.
2011年	日本金属学会 2011年秋	高熱伝導性 AI/VGCF 複合材料への	垣辻篤, 佐々木克彦, 伊藤

11月8日	季大会	CNT 微量添加の効果	洋平, 永井明夫, 片桐一彰
2011年 11月10日	International Conference on Environment OMICS (ICEO 2011)	Challenge for toxicity assessment of nanomaterials by gene expression analysis	Katsuhide Fujita, Yasuo Morimoto, Shigehisa Endoh, Kunio Uchida, Hiroko Fukui, Akira Ogami, Toshihiko Myojo, Isamu Tanaka, Manabu Shimada, Wei-Ning Wang, Kazuhiro Yamamoto, Masanori Horie, Hitoshi Iwahashi, Junko Nakanishi
2011年 11月10日	International Conference on Environment OMICS (ICEO 2011)	Comparison of the global gene expression of rat lung inhaled nanoparticles: C60 fullerene, ultrafine nickel oxide particles, and single-wall carbon nanotubes	Makiko Fukuda, Yasuo Morimoto, Akira Ogami, Toshihiko Myojo, Isamu Tanaka, Manabu Shimada, Wei-Ning Wang, Shigehisa Endoh, Kunio Uchida, Kazuhiro Yamamoto, Hiroko Fukui, Masanori Horie, Reiko Nagano, Hitoshi Iwahashi, Junko Nakanishi, Katsuhide Fujita
2011年 11月11日	第32回表面科学セミナー	タンパク質や界面活性剤が表面吸 着したナノ粒子の液中キャラクタ リゼーション	加藤晴久
2011年 11月15日	TRI 研究発表会	高熱伝導性複合材料の実用化研究	上野光保
2011年 11月17日	特定領域研究「カーボ ンナノチューブエレク トロニクス」研究会	薄膜トランジスタ応用に向けたカ ーボンナノチューブの制御	二瓶史行
2011年 11月28日	2011 MRS Fall Meeting	AA5.16: CVD-Synthesis of Highly-Graphitized Double-Wall Carbon Nanotubes by Enhanced Direct Injection Pyrolytic Synthesis Method	Keita Kobayashi, Masaharu Kiyomiya, Takayoshi Hirai, Motoo Yumura, Sumio Iijima, Takeshi Saito
2011年 11月30日	2011 MRS Fall Meeting	Advances in SWNT Forests: Growth, Characterization, Applications, and a Pilot Plant	Kenji Hata (Ming Xu)
2011年 12月8日	第4回化学工学会3支 部合同福井大会	容器開封作業による作業環境中へ の発塵現象の検討および発塵性評 価法の開発	松田智子, 吉田幹生, 押谷 潤, 後藤邦彰
2011年	カーボンナノチューブ	Separation of Metallic and	二瓶史行

12月12日	発見20周年記念ワークショップ(2011-CNT20)	Semiconducting Single-Wall Carbon Nanotubes by Free Solution Electrophoresis	
2011年 12月12日	カーボンナノチューブ発見20周年記念ワークショップ(2011-CNT20)	THz領域におけるSWCNTsの低温測定	鄭淳吉, 岡崎俊也
2011年 12月13日	日本金属学会・日本鉄鋼協会中国四国支部主催第43回材質制御研究会	VGCF/CNTをハイブリッド分散させたアルミニウム基高熱伝導性複合材料の開発	垣辻篤, 佐々木克彦, 伊藤洋平, 永井明夫, 片桐一彰
2011年 12月14日	微粒子科学技術研究講演会	液中分散ナノ材料の特性評価	加藤晴久
2012年 1月9日	50th AIAA Aerospace Sciences Meeting including the New Horizons Forum and Aerospace Exposition	Improvements of Thermal Conductivity of Aluminum Based Composites Containing VGCF-CNT Network by Heat Treatments of CNT	Katsuhiko Sasaki, Kazuaki Katagiri, Norio Takahashi, Akio Nagai, Yohei Ito, Atsushi Kakitsuji
2012年 1月25日	技術情報協会	カーボンナノチューブを用いた高熱伝導性材料の応用に向けて	片桐一彰
2012年 1月26日	日本熱物性学会「宇宙材料の熱物性とシステムデザイン」	カーボンナノチューブを用いた高熱伝導性材料とその応用	佐々木克彦
2012年 2月15日	nano tech 2012 国際ナノテクノロジー総合展・技術会議	カーボンナノチューブの自主安全評価手法の開発	岸本充生, 橋本尚, 橋本奈緒美, 遠藤茂寿, 小倉勇
2012年 2月15日	シンポジウム「ナノ炭素材料革命への挑戦」	ナノ炭素材料のためのリスク評価	岸本充生
2012年 2月16日	nano tech 2012 国際ナノテクノロジー総合展・技術会議	単層カーボンナノチューブとその複合材料の開発状況と応用製品開発のための試料提供について	上野光保
2012年 2月18日	平成23年度東北大学電気通信研究所共同プロジェクト研究会「プラズマナノバイオロニクス基礎研究」	カーボンナノチューブをテンプレートとした分子ナノ構造創製とカーボンナノチューブ赤外吸収の起源	岡崎俊也
2012年 3月2日	APS March Meeting 2012	Fabrication of carbon nanotube TFTs for pressure-sensing device by printing method	Hiroyuki Endoh, Fumiyuki Nihey, Hideaki Numata, Kazuki Ihara, Tsuyoshi Sekitani, Takao Someya
2012年 3月3日	第14回化学工学会学生発表会	乾式振動攪拌によるナノ粒子発塵性評価法の検討	藤原恭子, 吉田幹生, 押谷潤, 後藤邦彰
2012年 3月5日	東京大学先端科学技術研究センター、産業技	工業ナノ材料の作業環境評価のための計測について	小倉勇

	術総合研究所フロンティアセミナー 粒径別に見るエアロゾル計測～新研究領域および計測市場の創出を目指して～		
2012年 3月6日	第42回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム	Alignment Control of Carbon Nanotube Forests from Random to Nearly Perfectly Aligned by Utilizing Crowding Effect	Ming Xu, Don N. Futaba, Motoo Yumura, Kenji Hata
2012年 3月6日	第42回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム	The World of CNT Forests— Development of a User Guide for CNTs—	Don N. Futaba, Shunsuke Sakurai, Kazufumi Kobashi, Ming Xu, Takeo Yamada, Yasuaki Seki, Motoo Yumura, and Kenji Hata
2012年 3月6日	第42回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム	A generalized approach to achieve highly conductive CNT/elastomers based on solubility parameters	Seisuke Ata, Takaaki Mizuno, Kazufumi Kobashi, Takeo Yamada, Motoo Yumura and Kenji Hata
2012年 3月6日	第42回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム	The strong effect of the dispersion process on the conductivity of a SWNT-rubber composite	Howon Yoon, Motoi Yamashita, Seisuke Ata, Kazufumi Kobashi, Takeo Yamada, Don N. Futaba, Motoo Yumura, and Kenji Hata
2012年 3月6日	第42回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム	Direct spinning and electrical resistivity of CNT yarns manufactured through eDIPS method	Shun Nakano, Masaharu Kiyomiya, Takayoshi Hirai, Keita Kobayashi, Takeshi Saito
2012年 3月6日	第42回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム	Global-characterization of DWCNTs in specimen by Raman spectroscopy	Keita Kobayashi, Shigekazu Ohmori, Masaharu Kiyomiya, Takeshi Saito
2012年 3月6日	第42回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム	High-throughput metal/semiconductor separation of single-wall carbon nanotubes using gel column chromatography	Satoshi Asano, Takeshi Tanaka and Hiromichi Kataura
2012年 3月7日	第42回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム	Controlled Synthesis of Cyclic Olefin Polymer/Carbon Nanotube Composite Particles in Aqueous Solution	Hoang The Ban, Tsutomu Nagamune, Masahiro Shigeta, Mitsugu Uejima
2012年	第42回フラーレン・ナ	Fabrication of High Conducting	Masahiro Shigeta, Yui

3月8日	ノチューブ・グラフェン総合シンポジウム	NBR/SGCNT Composites Using a Wet-process	Kondo, Shoichi Toh, Hoang The Ban, Mitsugu Uejima, Tsutomu Nagamune, Syo Matsumura, Naotoshi Nakashima
2012年 3月8日	第42回フラーレン・ノチューブ・グラフェン総合シンポジウム	Polyvinylchloride as a New Dispersing Agent for Supergrowth Carbon Nanotube	Masahiro Shigeta, Tsutomu Nagamune, Yui Kondo, Tadaaki Manba, Hoang The Ban, Mitsugu Uejima, Naotoshi Nakashima
2012年 3月8日	26th International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials	Low-cost separation of metallic and semiconducting single-wall carbon nanotubes for mass production	Takeshi Takana, Satoshi Asano and Hiromichi Kataura
2012年 3月12日	51st SOT Annual Meeting	Comparison of the global gene expression of rat lung inhaled manufactured nanomaterials: ultrafine nickel oxide, C60 fullerene and carbon nanotubes	Katsuhide Fujita, Makiko fukuda, Yasuo Morimoto, Akira Ogami, Toshihiko Myojo, Isamu Tanaka, Manabu Shimada, Wei-Ning Wang, Shigehisa Endoh, Kunio Uchida, Hiroko Fukui, Mototada Shichiri, Masanori Horie, Hitoshi Iwahashi
2012年 3月14日	International Symposium on Development of Core Technologies for Green Nanoelectronics	SWNT-Cu Composite with Ampacity of 108 A/cm ² : Route to Next-Generation Electronics	Chandramouli Subramaniam, Takeo Yamada, Don N. Futaba, Kenji Hata
2012年 3月15日	第59回応用物理学関係連合講演会	電界による金属型・半導体型CNTの分離機構	二瓶史行, 佐々木扶紗子, 齋藤毅, 井原和紀
2012年 3月17日	2012年春季応用物理学会	大量生産に向けた金属・半導体単層カーボンナノチューブの低コスト分離	田中丈士, 浅野敏, 片浦弘道
2012年 3月28日	フランス CNRS セミナー	Optical Properties of single-walled carbon nanotubes and encapsulated molecules inside them	岡崎俊也
発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
2011年 5月25日	第60回高分子学会年次大会	New approach for chirality recognition of single-walled carbon nanotubes using fluorene copolymers	赤崎浩二郎, 小澤寛晃, 藤ヶ谷剛彦, 中嶋直敏

2011年 9月5日	第41回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム	カーボンナノチューブ可溶化剤の置換とその熱力学的解析	加藤雄一, 井上彩花, 新留康郎, 中嶋直敏
2011年 9月5日	第41回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム	単層カーボンナノチューブのカイラリティを認識する高分子デザイン	赤崎浩二郎, 小澤寛晃, 藤ヶ谷剛彦, 中嶋直敏
2011年 9月5日	第41回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム	Recognition and Extraction of Right- and Left-handed Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotube Enantiomers Using Fluorene-Binaphthol Chiral Copolymers	赤崎浩二郎, 小澤寛晃, 藤ヶ谷剛彦, 中嶋直敏
2011年 9月7日	第63回コロイドおよび界面化学討論会	コール酸化溶化カーボンナノチューブの可溶化剤交換反応: 1本鎖DNA (dC20) の交換	加藤雄一, 井上彩花, 新留康郎, 中嶋直敏
2011年 9月21日	3rd Asian Symposium on Advanced Materials	Design of Novel Advanced Materials Based on Soluble Carbon Nanotubes	Naotoshi Nakashima
2011年 10月20日	2011 Electrochemical meeting	Novel Concept Toward the Recognition of Single-Walled Carbon Nanotubes with a Specific Chirality	Naotoshi Nakashima
2011年 10月20日	IEEE Nanotechnology Materials and Devices Conference	Determination of Redox States of (n, m) Single-walled Carbon Nanotubes	Naotoshi Nakashima
2011年 11月30日	2011 MRS Meeting	Carbon Nanotube-based Novel Electrocatalyst for Fuel Cell	Naotoshi Nakashima

2. 特許出願

出願特許：10件（うち国際出願：0件）

3. 受賞

表V-3

受賞1件

受賞年月日	賞名	業績名	受賞者
2011年 3月9日	第7回飯島賞	広い温度範囲（-196℃— 1000℃）で安定した粘弾性	徐鳴

4. プレス発表状況

表V-4

プレス発表4件

発表年月日	媒体	発表内容	担当者
2010年 12月3日	日本経済新聞	-196℃から 1000℃までゴムのような 粘弾性を持つカーボンナノチューブ	徐鳴
	毎日新聞		
	化学工業日報		
	日刊工業新聞		
	日経産業新聞		
	NHK 水戸放送局 おはよう日本		
2011年 9月7日	日刊工業新聞	単層カーボンナノチューブを用いた 導電性ゴムを開発	阿多誠介
	化学工業日報		
	日経産業新聞		
	電波新聞		
	日経産業新聞		
2011年 10月6日	日刊工業新聞	チタン並みの熱伝導率をもつ単層カ ーボンナノチューブ／炭素繊維／ゴ ム複合材料	阿多誠介
	化学工業新聞		
	化学工業日報		
2011年 10月12日	日刊工業新聞	極少量の単層カーボンナノチューブ を添加して作った導電性樹脂	阿多誠介
	化学工業日報		

5. その他の成果普及について

表 V-5

展示会出展 4 件

開催年月日	会議名	内容
2011 年 5 月 25 日	CNT-NMEMS-TIA 共同シンポジウム	ポスター展示
2011 年 10 月 13, 14 日	産総研オープンラボ	成果物展示
2011 年 11 月 25 日	TIA-nano 公開シンポジウム	ポスター展示
2012 年 2 月 15~17 日	国際ナノテクフェア (nano tech 2012)	成果物展示