

低炭素社会を実現するナノ炭素材料
実用化プロジェクト
(事後評価)分科会
資料 7.1 事業原簿

「低炭素社会を実現するナノ炭素材料 実用化プロジェクト」

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

事業原簿【公開】

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

—目次—

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

1. 研究開発項目②-1-2、②-2、②-3-4、②-3-5 技術研究組合単層C NT融合新材料研究開発機構	5-1
1.1. 誌上/学会発表	5-1
1.2. 特許出願	5-43
1.3. 受賞	5-44
1.4. プレス発表状況	5-44
1.5. その他の成果普及について	5-47
2. TASC 以外の委託事業の成果資料	5-49
3. 研究開発項目 ①-4~11 (助成事業) の成果資料	5-51

概 要

		最終更新日	平成 29 年 9 月 1 日
プロジェクト名	低炭素社会を実現するナノ炭素材料実用化プロジェクト	プロジェクト番号	P10024
担当推進部 /担当者	材料・ナノテクノロジー部 担当者氏名 畠 康彦 (平成 29 年 9 月現在) 電子・材料・ナノテクノロジー部 担当者氏名 小久保 研 (平成 28 年 3 月～平成 29 年 3 月) 電子・材料・ナノテクノロジー部 担当者氏名 賀川 昌俊 (平成 25 年 3 月～平成 28 年 2 月)		
0. 事業の概要	<p>本プロジェクトは前半(平成 22 年度～26 年度)と後半(平成 26 年度～28 年度)に分けて実施した。前半では、技術的優位性が高いがまだ実用化に至っていない単層 CNT を対象に、必要な要素基盤技術の開発を実施した。</p> <p>本プロジェクトの後半(平成 26 年度～28 年度)では、ナノ炭素材料(単層 CNT、多層 CNT、グラフェン、フラーレン等)が新たな実用化の段階に入ってきたと捉え、ナノ炭素材料の実用化を加速するプロジェクトを実施した。また、実用化に通じる安全性、分散体評価技術を共通基盤技術として開発し、試料提供、技術移転等を通じて、実用化を目指す企業をサポートする。</p>		
I. 事業の位置付け・必要性について	<p>本プロジェクトは平成 22 年度に経済産業省からの委託事業「低炭素社会を実現する超軽量・高強度融合材料開発プロジェクト」として開始し、平成 23 年度からは NEDO 委託事業「低炭素社会を実現する革新的カーボンナノチューブ複合材料開発プロジェクト」として引き継がれ実施した。さらに、平成 26 年度からは、NEDO 委託事業「低炭素社会を実現するナノ炭素材料実用化プロジェクト」とし、プロジェクト後半の事業を実施した。</p> <p>また、「2020 年 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

◎応用研究開発における目標(助成)

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

- ① -4 「ナノ炭素材料高耐熱・高熱伝導高分子複合部材の開発」
ナノ炭素材料と高分子材料を複合化することで、高耐熱性、高熱伝導性を有する高分子複合部材を開発する。耐熱性、化学的耐久性、熱伝導率の各性能で従来製品を凌駕する特性を確認し、事業化の見通しを得る。
- ① -5 「ナノ炭素材料高強度複合材料の開発」
既存材料の機械的強度を高めるため、ナノ炭素を用いた高強度複合材料を開発し、応用製品を考慮した状態で実用に耐えうる特性を有することを確認する。
- ① -6 「ナノ炭素材料高電子移動度半導体デバイスの開発」
高電子移動度半導体デバイスを実現するため、半導体型CNTを商業的に利用可能な分離技術を開発し、装置の試作を行う。また、ナノ炭素材料が持つ高電子移動度性を十分に発揮する半導体デバイスを開発し、その効果を実証する。
- ① -7 「ナノ炭素材料軽量導線の開発」
ナノ炭素材料を用いた軽量導線を開発し、強度、導電性の各性能面で金属導線を代替できる特性を有することを確認する。
- ① -8 「ナノ炭素材料フレキシブル薄膜の開発」
高い導電性と柔軟性を合わせ持つフレキシブル薄膜を、数種類のナノ炭素材料を用いて試作し、その特性を評価することで、それぞれに最適な作製技術を開発する。作製されたフレキシブル薄膜を評価し、フレキシブル薄膜に最適なナノ炭素材料を見出す。
- ① -9 「ナノ炭素材料電磁波吸収部材の開発」
原料となるナノ炭素材料の安定、連続生産技術を開発し、用いるナノ炭素材料の電磁波シールド性、熱伝導性を利用し、実用性に優れた電磁波吸収部材を開発する。また、試作品を評価し、実用化に供することを確認する。
- ① -10 「ナノ炭素材料高密度エネルギーデバイスの開発」
ナノ炭素を二次電池等の電極へ適用することで、高いエネルギー密度、および長寿命等の特性を備えることを確認し、実用化に供する負極材等を開発する。また、合わせて量産時に必要となる周辺技術に関しても、開発を行う。
- ① -11 「ナノ炭素材料大量生産技術の開発」
上記ナノ炭素材料を利用したアプリケーションを実用化する場合に供給が必要となる、効率的な合成技術、および分散技術を開発する。また、その効果を評価することで、実用化に供することを確認する。

◎基盤研究開発における目標(委託)

委託事業で実施するナノ炭素材料の応用基盤技術開発では、応用製品で利用できるように安全性に係わる技術を確立する。また、革新的材料の開発等を目標とし、サンプル提供を実施する。さらにその結果を研究開発自体へフィードバックすることで、より応用を見据えた研究開発とし、幅広い技術の用途開拓と実用化を図る。なお今回評価対象となる平成26～28年度のプロジェクトの、終了時までには達成すべき最終目標の詳細は、下記研究開発項目②-1-2、②-2、②-3-4～5に示す。

事業の目標(つづき)

- ② - 1-2 「ナノ炭素材料及びその応用製品の排出・暴露評価技術の確立」
ナノ炭素材料、及びその応用製品の排出・暴露評価のデータ計測を行い、その評価技術を確立した上で、排出・暴露評価手引きとして策定し、普及を図る。また、応用製品に使用されるナノ炭素材料の有害性評価手法（培養試験を活用した簡易手法）のために最低限必要な試験項目や試験系を設定した上で、動物試験によるデータ補完も含めた自主安全性評価手順として、ナノ炭素材料の安全性試験総合手順書を策定し、普及を図る。これらの安全性評価手法等に基づき、具体的なナノ材料に適用した安全管理例（ケーススタディ）報告書を作成する。
安全性試験総合手順書、排出・暴露評価手引き、安全管理例（ケーススタディ）報告書を活用して技術普及を行う。また、国際的な機関（OECD、ISO等）の動向を的確に把握し、国際標準化へ向けた取り組みを行っている経済産業省の担当課など日本の窓口機関と連携し、データ提供等を行う。
- ② - 2 「ナノ炭素材料の分散体評価技術の開発」
ナノ炭素材料の分散液等分散体の評価技術として、溶液中のナノ炭素分散体のサイズ・分布、バンドル間隔、解れ等を定量的に示す指標を開発し、ナノ炭素に対して、それぞれに最適な分散体を開発する指針を策定する。分散手法や分散液等分散体の評価技術は、企業、大学等の外部機関に対して、マニュアル化して提供する。
分散液等分散体の評価技術では、各CNT分散サイズ・分布を400nm～1mmの範囲で解析し、バンドル間距離を最小0.01μmの空間精度で、またと電位を0.5mVの精度での評価技術を開発する。
また、ナノ炭素分散体中のCNT等による熱や電気伝導パスを10μmの空間精度で実空間計測できる評価手法を開発する。用途開発企業の複合材料に対し、開発された評価手法を適用することで、高機能化への開発指針を策定する。
- ② - 3-4 「ナノ炭素材料の革新的応用材料開発」
工業的に量産が可能で、大きな市場が目指せる革新的応用材料として、次の項目等を開発する。(1) 超高強度炭素繊維用分散剤を開発し、層間靱性0.4Nm以上を達成する。(2) 350°Cの耐熱性を有するナノ炭素ゴム応用材料、450°Cの耐熱性を有するナノ炭素樹脂応用材料を開発する。その生産能力は5kg/h以上とする。(3) 100°C以下の温度で、既存の銅配線と同等以上の導電性・許容電流密度・熱伝導性を有し、30%軽量のナノ炭素銅線材と配線を開発する。また、これまで両立が難しかった長尺、高品質を特徴とした、長さ500μm以上、G/D比が50以上のCNT集合体を合成し、導線等応用技術へ適用可能であることを確認する。
また、研究開発成果については、サンプル提供を実施し、その結果を研究開発へフィードバックすることで、より応用を見据えた研究開発とする。
- ② - 3-5 「ナノ炭素材料の革新的薄膜形成技術開発」
ナノ炭素材料の高品質で工業的な大面積薄膜形成技術開発等を行う。グラフェン等のナノ炭素材料の気相化学蒸着（CVD）法、塗布法、高分子焼成法等による工業的な薄膜形成技術の開発を行い、大面積ナノ炭素材料薄膜を企業、大学等の外部機関に対してサンプル提供可能とする。また、ナノ炭素材料の低欠陥化技術を開発し、グラフェンのキャリア移動度10,000cm²/Vs以上等を実現し、グラフェン薄膜の高品質化を図る。タッチパネル、電磁波遮蔽、有機EL、トランジスタ等の用途に向けた要求仕様を満たすナノ炭素材料薄膜の大面積薄膜形成技術としてロールツーロールの薄膜形成、および転写法によるA4サイズ100枚/時間相当の工業的産量基盤技術等を開発する。さらに、大面積化が可能な手法で合成するグラフェンで、デバイス等へ適用する際に、他の材料に対し有意な差となるキャリア移動度20,000cm²/Vsを実現する基礎技術を確立する。
また、研究開発成果については、サンプル提供を実施し、その結果を研究開発へフィードバックすることで、より応用を見据えた研究開発とする。

主な実施事項		H26fy	H27fy	H28fy	
事業の計画内容	①-4~11「ナノ炭素材料の実用化技術開発」	—		→	
	②-1-2「ナノ炭素材料及びその応用製品の排出・暴露評価技術の確立」	—		→	
	②-2「ナノ炭素材料の分散体評価技術の開発」	—		→	
	②-3-4「ナノ炭素材料の革新的応用材料開発」	—		→	
	②-3-5「ナノ炭素材料の革新的薄膜形成技術開発」	—		→	
会計・勘定		H26fy	H27fy	H28fy	総額
事業費推移 (会計・勘定別に NEDO が負担した実績額(評価実施年度については予算額)を記載) (単位:百万円)	一般会計	1,313			1,313
	特別会計(需給)		1,706	1,465	3,172
	総 NEDO 負担額	1,313	1,706	1,465	4,485
	(委託)	811	1067	910	2,788
	(助成) : 助成率 1/2	502	640	556	1,698
開発体制	経産省担当原課	産業技術環境局 研究開発課			
	プロジェクトリーダー	<ul style="list-style-type: none"> ・プロジェクトリーダー: 湯村 守雄 (産業技術総合研究所) ・サブプロジェクトリーダー: 本田 一匡 (産業技術総合研究所) 畠 賢治 (産業技術総合研究所) 長谷川 雅孝 (産業技術総合研究所) 			
	委託先 (* 委託先が法人の場合は参加企業数および参加企業名も記載)	<p>【研究開発項目①-4~11】 助成先: 東レ、日本ゼオン、日信工業、東洋樹脂、日本電気、住友電気工業、古河電気工業、ユーテック、パナソニック、三菱化学、昭和電工、日本触媒、GSI クレオス、名城ナノカーボン、マイクロ波化学、美津濃、戸田工業、KJ 特殊紙、帝人</p> <p>【研究開発項目②-1-2、②-2、②-3-4】 委託先: 技術研究組合単層 CNT 融合新材料研究開発機構 CNT 事業部 (東レ、帝人、日本ゼオン、住友精密工業、日本電気、産業技術総合研究所)</p> <p>共同研究先: 九州大学、北海道大学、大阪府立産業技術総合研究所、産業医科大学、京都大学、岡山大学、大阪大学</p> <p>【研究開発項目②-3-5】 委託先: 技術研究組合単層 CNT 融合新材料研究開発機構グラフェン事業部 (大日本印刷、カネカ、尾池工業、産業技術総合研究所) 中部大学、名古屋工業大学、神戸製鋼</p>			

<p>情勢変化への対応</p>	<p>我が国では国内では確保が難しい金属資源を代替でき、導電性や強度等に優れ、産業を大きく発展させる可能性があるカーボンナノチューブ（CNT）の合成と実用化の研究開発に産学官が連携して取り組んできており、研究開発のポテンシャルや産業競争力は、世界的にもトップレベルに位置づけられている。その中でも、本プロジェクトは極めて優れた特性を有するとされている単層CNTに着目し、それをを用いた複合材料の開発及び実用化検討を進めてきた。また、CNTと同じナノ炭素材料であるグラフェンは、平成22年のノーベル賞受賞以降、注目を集め、世界中で急速に研究、開発が進んでいる新素材であり、様々な材料、デバイスへの応用が期待されている。韓国、中国、英国などでも、グラフェンの基礎研究が推進されており、公的資金の投入も行われている。このため、本プロジェクトでは、平成24年度以降、グラフェン基礎研究のテーマを加え、産業応用の可能性を見極めるため検討を行ってきた。このような中、グラフェンの高品質化の目途が立ち、研究開発は新たに大面積成膜技術の検討を行った。</p> <p>一方、多層CNTは、主な用途開発が想定以上に進んでいないことが明らかになってきた。比較的製品化応用が進んでいるリチウムイオン電池への応用でも、国内企業は海外勢の追い上げにさらされている。このため、CNTの優れた性能を生かせる新しい用途開発が急務となっている。</p> <p>このような背景から本プロジェクトは、平成26年度のプロジェクト開始に当たって、検討対象に多層CNTを加え、開発材料の拡充を行い、実用化に加速のための助成事業へのシフトを行った。同じナノ炭素材料であるフラーレンも新たな応用先が見つかっており、実用化検討（助成事業）の対象に加えた。</p> <p>これらの変更に伴い、プロジェクト名称を「低炭素社会を実現する革新的カーボンナノチューブ複合材料開発プロジェクト」（平成22年度～平成25年度）から「低炭素社会を実現するナノ炭素材料実用化プロジェクト」（平成26年度～平成28年度）へ変更された。</p> <p>これを受け、研究開発項目②-2「ナノ炭素材料の分散体評価技術の開発」では、評価技術の対象を多層CNTに広げ、国内外の多層CNTの評価技術、分散技術の開発を課題とした。</p>	
<p>中間評価結果への対応</p>	<p>概ね、計画通り実施してよいとの評価。単層CNTの安全性の相対的な指標を求める簡便な in vitro 試験の開発を促進するため、in vitro 試験を評価方法として確立するためのバリデーション試験の位置づけで、動物実験を行った。</p>	
<p>評価に関する事項</p>	<p>事前評価</p>	<p>平成22年度実施 担当部 電子・材料・ナノテクノロジー部</p>
	<p>中間評価</p>	<p>平成24年度 中間評価実施</p>
	<p>事後評価</p>	<p>平成27年度 事後評価実施（H22～26年度分） 平成29年度 事後評価実施（H26～28年度分）</p>

<p>Ⅲ. 研究開発成果について</p>	<p>本プロジェクト(後半)の研究開発項目における事後評価までの主な成果概要は以下の通りである。</p> <p>(助成事業)</p> <p>① -4 「ナノ炭素材料高耐熱・高熱伝導高分子複合部材の開発」 日本ゼオンは、SGCNT とゴムの複合化で、放熱部材を目的とした高熱伝導材および高耐熱シール材を開発し実用化の目途をつけた。また日信工業は、CNT の各種複合材を開発し、高温シール材、面状発熱体、耐熱シリコンゴムの実用化に目途をつけた。</p> <p>① -5 「ナノ炭素材料高強度複合材料の開発」 ミズノは、CFRP に CNT を複合化させることで、耐衝撃性を向上させゴルフクラブシャフト等への実用化に目途を付けた。また東洋樹脂は、既存樹脂原料の高強度化を狙い、CNT 分散液の生産技術を確認すると共に、複合化原料を開発した。</p> <p>① -6 「ナノ炭素材料高電子移動度半導体デバイスの開発」 NEC は、高電子移動度半導体デバイスを実現するため、半導体型CNTを商業的に利用可能な分離技術を開発した。また、東レは塗付型 CNT の TFT 素子を開発し、また住友電工は、ウエハー上にグラフェン層を形成する技術を開発し、デバイス化への道を開いた。</p> <p>① -7 「ナノ炭素材料軽量導線の開発」 帝人は CNT 導線のための合成技術と紡糸技術を開発した。古河電工は、50m を超える紡糸技術を開発し、実用化に目途をつけた。</p> <p>① -8 「ナノ炭素材料フレキシブル薄膜の開発」 東レは、CNT を用い高い導電性と柔軟性を持つ透明導電フィルムの開発と量産技術に目途を付けた。またユーテックは、大面積 CNT 薄膜の水処理膜を開発した。</p> <p>① -9 「ナノ炭素材料電磁波吸収部材の開発」 パナソニックは、グラフェンを含む黒鉛原料を用いた電磁波シールド材の開発および原料の生産技術を確立し実用化に目途をつけた。</p> <p>① -10 「ナノ炭素材料高密度エネルギーデバイスの開発」 戸田工業は、高性能化が期待できる LiB 用負極材料として、CNT と Si の複合材料を開発した。日本ゼオンは、SGCNT を使用し高性能の有機熱電素子を開発した。また三菱化学は、フラーレンを用いた高性能有機薄膜太陽電池と量産化技術を開発した。</p> <p>① -11 「ナノ炭素材料大量生産技術の開発」 昭和電工はフラーレンの低コスト精製方法と分離技術を開発した。日本触媒は酸化グラフェンの大量生産技術を、マイクロ波化学はグラフェンの低コスト生産技術を開発した。GSI クレオス、名城ナノカーボンは、其々高品質の CNT の大量生産技術を開発した。</p> <p>(委託事業)</p> <p>②-1-2 「ナノ炭素材料及びその応用製品の排出・暴露評価技術の確立」 (a) 飛散したナノ炭素材料の計測技術を開発し、排出・暴露評価事例を集積した。有害性評価では、動物試験で培養細胞試験データを補完した。 (b) 排出暴露の手引き、安全性試験総合手順書を策定した。⑥ケーススタディ報告書では、CNT については規制動向などを加筆改訂し、剥離グラフェンについて新たに作成した。ナノ材料の培養細胞試験に関する ISO 文書を作成した。ナノ炭素材料の安全性試験総合手順書を策定したほか、開発した手法の提供で、国際標準化へ向けて経済産業省等と連携した。</p> <p>②-2 「ナノ炭素材料の分散体評価技術の開発」 (a) 溶媒中の CNT 分散体を評価する技術 (b) ロックイン式発熱解析で固体中の CNT のネットワーク構造を定量的に評価する方法を確立した。 (c) CNT 分散体に含まれる、炭素不純物や CNT の直線性等の評価手法や直線性が低くかつ短尺の CNT 破片除去手法を開発した。 (d) 商品化されている多層 CNT の分散性を評価し、特徴に応じた用途を提案した。 (e) 全塗布型トランジスタアレイを用いた CNT インク評価法を確立した。非イオン型界面活性剤で分散された高純度半導体 CNT を用いてヒステリシスを改善した。 (f) 湿式紡糸法で長さ 120m を超える連続ファイバーを作製した。 (g) ずりせん断応力下での CNT 分散体の凝集挙動とネットワーク構造の破壊回復挙動を解析し、平坦性に優れた CNT 複合材料を成膜可能とする分散体を開発した。</p>
----------------------	--

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

	投稿論文	41件
	特許	116件
	その他の外部発表 (学会発表等)	301件
IV. 実用化、事業化の見通しについて	<p>(委託事業) ②-1-2、②-2、②-3-4~5に関して</p> <p>安全性評価技術では、作業環境等における排出・暴露評価手法と迅速な培養細胞試験による有害性評価手法を構築し、さらにナノ炭素材料についてのケーススタディを実施した。成果はそれぞれ、排出・暴露評価の手引き、安全性試験総合手順書、自主安全管理のためのケーススタディ報告書としてウェブ上に公開し、学会や展示会などでの説明・配布、関連事業者・業界団体への説明、技術相談などを通して、普及活動を行った。このように、ナノ炭素材料及びその応用製品を取り扱う事業者等に対して、安全性を評価する方法や安全性情報を提示することで、ナノ炭素材料及びその応用製品の適切な安全管理と応用開発の促進を支援している。</p> <p>今後は、引き続き技術相談や情報発信を進めるとともに、意見聴取により手法の改善を行う。特に、ナノ炭素材料の複合材料の加工・使用・廃棄における飛散物に対する懸念が大きいことから、排出・暴露評価の手引きの普及を進めながら、技術相談やコンサルティングを行っていく。また、ナノ炭素材料の物性の違いによる生体影響に関し、培養細胞試験や動物試験において確認したい要望が強いことを受けて、安全性試験総合手順書等を活用しながら、事業者に対する技術普及を行っていく。</p> <p>革新的材料開発では、コストを含めた実用的な特性・性能の目途を付けるとともに、共同研究しているパートナー企業がある場合には、その実用化研究をそれぞれの目的とする用途に適したCNTを開発・試料提供することによってサポートし、それぞれの実用化を達成する。また、まだTASC内外に実用化検討を行う企業のない、産総研独自で行っている研究や、他のアカデミックな共同研究先との共同研究の場合には、それぞれの実用的性能までを一般に示すことによって、パートナー企業を開拓するとともに、試料提供も積極的に行って実用化に貢献する。</p> <p>(助成事業) ①-4~11に関して</p> <p>助成事業に関しては、実用化事業化を重点項目に置きテーマの採択を行った。その結果、平成29年1月、3月に実施した事業報告会の結果として、5年以内の事業化が見込めるものが、24事業中20事業、7年以内が3事業という高い成果が得られた。</p>	
V. 基本計画に関する事項	作成時期	平成23年1月 作成
	変更履歴	平成24年1月 改訂(研究開発項目④、⑤、⑥の改訂とそれに伴う改訂) 平成24年4月 改訂(研究開発項目⑦の追加とそれに伴う改訂) 平成25年1月 改訂(中間評価に伴う改訂) 平成26年3月 改訂(研究開発の実施内容の変更及び根拠法変更に伴う改訂) 平成27年3月 改訂(研究開発の記載明確化に伴う改訂、及び研究開発強化を目的としたナノ炭素材料の実用化に資する最終目標の追加に伴う改訂) 平成28年4月 改訂(部名変更に伴う改訂)

(ナノテク・部材イノベーションプログラム)

「低炭素社会を実現するナノ炭素材料実用化プロジェクト」基本計画

材料・ナノテクノロジー部

1. 研究開発の目的・目標・内容

(1) 研究開発の目的

① 政策的な重要性

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

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

② 我が国の状況

以下、各ナノ炭素材料の状況を説明する。

(1) 多層CNT

ナノ炭素材料のうち、特にカーボンナノチューブ（以下、「CNT」という。）は日本で発見され、そのユニークな構造と物性から、発見以来種々の興味深い機能が見いだされ、ナノテクノロジーの中心的な存在である。

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

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

(2) 単層CNT

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

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

(3) グラフェン

グラフェンは、数年前から世界中で研究が活発化しており、CNTと同様の分野での実用化を目指している。すでに、その基本的な産業応用の可能性が把握されつつあり、電子デバイスや熱伝導材など実用化に近い用途も現れている。

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

(4) フラーレン

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

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

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

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

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

③ 世界の取組状況

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

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

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

④ 本事業のねらい

本プロジェクトの前半では、国内技術が海外と比べて優位性を持っているながら、実用化に至っていない単層CNTを対象に、複合材料の開発に必要な形状、物性の制御、分離精製技術などの基盤技術の開発を行う。また、単層CNTの普及の上で必要な、CNT等のナノ炭素の簡易自主安全管理等に関する技術の開発を併せて行う。これらの基盤技術の成果と、研究開発動向等を踏まえて、単層CNT複合材料の実用化に向けた開発を行う。また、グラフェンの産業応用の可能性を見極めるための基盤研究開発を平行して行う。

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

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

(2) 研究開発の目標

① アウトプット目標

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

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

研究開発の具体的な開発目標は、別紙の研究開発計画の通りとする。

② アウトカム目標達成に向けての取組

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

③ アウトカム目標

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

(3) 研究開発の内容

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

【助成事業】

研究開発項目① ナノ炭素材料の実用化技術開発（NEDO負担率1／2）

（平成23年度から平成26年度）

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

（平成26年度から平成28年度）

実施内容として、ナノ炭素材料の実用化に資する技術開発を行う。具体的には、

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

を実施する。

【委託事業】

研究開発項目② ナノ炭素材料の応用基盤技術開発

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

実施研究開発項目は

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

とする。実施期間はそれぞれ以下の通りとする。

(平成22年度から平成25年度)

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

(平成22年度から平成26年度)

- ②-1-1 「ナノ材料簡易自主安全管理技術の確立」

(平成24年度から平成26年度)

- ②-3-3 「グラフェン基盤研究開発」

(平成26年度から平成28年度)

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

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

2. 研究開発の実施方式

(1) 研究開発の実施体制

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

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

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

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

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

(2) 研究開発の運営管理

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

① 研究開発の進捗把握・管理

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

② 技術分野における動向の把握・分析

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

3. 研究開発の実施期間

平成22年度から平成28年度までの7年間とする。

4. 評価に関する事項

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

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

事業終了後の平成29年度に本事業の事後評価を行う。

5. その他の重要事項

(1) 研究開発成果の取扱い

① 共通基盤技術に係る成果の普及

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

② 標準化施策等との連携

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

③ 知的財産権の帰属

委託研究開発の成果に関わる知的財産権については、「独立行政法人新

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

(2) 基本計画の変更

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

(3) 根拠法

本プロジェクトは、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構法第15条第1項第1号ニ、第3号に基づき実施する。

(4) その他

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

6. 基本計画の改訂履歴

- (1) 平成23年 1月、制定。
- (2) 平成24年 1月、研究開発項目の改訂とそれに伴う改訂。
- (3) 平成24年 4月、研究開発項目の追加に伴う改訂。
- (4) 平成25年 1月、中間評価に伴う改訂
- (5) 平成26年 3月、研究開発の実施内容の変更及び根拠法変更に伴う改訂。
- (6) 平成27年 3月、研究開発の記載明確化に伴う改訂、及び研究開発強化を目的としたナノ炭素材料の実用化に資する最終目標の追加に伴う改訂。
- (7) 平成28年 4月、部名変更に伴う改訂。

(別紙) 研究開発計画

研究開発項目①「ナノ炭素材料の実用化技術開発」

1. 研究開発の必要性

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

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

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

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

2. 研究開発の具体的内容

(平成23年度選定テーマ)

①-1 「高熱伝導率単層CNT複合金属材料の応用研究開発」

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

①-2 「導電性高分子複合材料の開発」

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

①-3 「単層CNT透明導電膜の開発」

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

(平成26年度選定テーマ)

①-4 「ナノ炭素材料高耐熱・高熱伝導高分子複合部材の開発」

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

①-5 「ナノ炭素材料高強度複合材料の開発」

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

①-6 「ナノ炭素材料高電子移動度半導体デバイスの開発」

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

①-7 「ナノ炭素材料軽量導線の開発」

金属導線を代替できる特性を有する軽量導線をナノ炭素材料を用いて開発する。

①-8 「ナノ炭素材料フレキシブル薄膜の開発」

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

①-9 「ナノ炭素材料電磁波吸収部材の開発」

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

①-10 「ナノ炭素材料高密度エネルギーデバイスの開発」

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

①-11 「ナノ炭素材料大量生産技術の開発」

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

3. 研究開発の最終目標

(平成23年度選定テーマの最終目標 (平成26年度))

①-1 「高熱伝導率単層CNT複合金属材料の応用研究開発」

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

①-2 「導電性高分子複合材料の開発」

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

①-3 「単層CNT透明導電膜の開発」

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

(平成26年度選定テーマの最終目標 (平成28年度))

①-4 「ナノ炭素材料高耐熱・高熱伝導高分子複合部材の開発」

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

①-5 「ナノ炭素材料高強度複合材料の開発」

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

①-6 「ナノ炭素材料高電子移動度半導体デバイスの開発」

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

①-7 「ナノ炭素材料軽量導線の開発」

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

①-8 「ナノ炭素材料フレキシブル薄膜の開発」

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

①－ 9 「ナノ炭素材料電磁波吸収部材の開発」

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

①－ 1 0 「ナノ炭素材料高密度エネルギーデバイスの開発」

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

①－ 1 1 「ナノ炭素材料大量生産技術の開発」

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

研究開発項目②「ナノ炭素材料の応用基盤技術開発」

研究開発項目②-1「ナノ炭素材料の安全性に係る技術開発」

1. 研究開発の必要性

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

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

2. 研究開発の具体的内容

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

(1) 自主安全管理のためのCNT等ナノ材料の安価かつ簡便な評価手法の確立

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

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

さらに国際的な機関(OECD、ISO等)の動向を的確に把握した上で、この研究開発の中で作成された手法について、国際標準化に向けた取組みを行う。

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

(1)において構築したCNT等ナノ材料の安価かつ簡便な自主安全性

評価手法に基づき、ナノ材料を取り扱う事業者自らが自主安全管理を実践することを支援するために、個別のナノ材料を対象にした安全管理例（ケーススタディ）を提示する。

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

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

3. 研究開発の目標

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

中間目標（平成２４年度）

(1) 自主安全管理のためのCNT等ナノ材料の安価かつ簡便な評価手法の確立

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

最終目標（平成２６年度）

- (1) 自主安全管理のためのCNT等ナノ材料の安価かつ簡便な評価手法の確立
- a. 動物実験に依存しないCNT等ナノ材料の有害性評価手法（簡易手法）を開発した上で、安価かつ簡便な自主安全性評価のために最低限必要な試験項目や試験系を設定し、評価手法を確立する。
 - b. CNT等ナノ材料の実環境（製造から廃棄まで）における暴露を迅速かつ簡便に評価するための手法を確立する。
 - c. a. 及びb. を確立した上で、CNT等ナノ材料の安価かつ簡便な自主安全性評価手法を確立する。さらに国際的な機関（OECD、ISO等）の動向を的確に把握した上で、この研究開発の中で作成された手法について、国際標準化に向けた取組みを行う。
- (2) CNT等ナノ材料の安価かつ簡便な自主安全管理のためのケーススタディの実施
- d. c. の自主安全性評価手法に基づき、CNT等ナノ材料生産事業者自らが自主安全管理を実践することを支援するために、具体的なナノ材料に適用した安全管理に関する事例（ケーススタディ）報告書を作成する。

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

最終目標(平成28年度)

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

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

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

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

１．研究開発の必要性

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

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

２．研究開発の具体的内容

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

３．研究開発の目標

最終目標（平成２８年度）

ナノ炭素材料の分散液等分散体の評価技術として、溶液中のナノ炭素分

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

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

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

研究開発項目②－３ 「ナノ炭素材料の応用材料技術開発」

1. 研究開発の必要性

単層CNT、多層CNT、半導体/金属CNT、グラフェン、フラーレン等のナノ炭素は無欠陥状態では、鋼の20倍の強度、アルミの半分の重さ、銅の10倍の熱伝導、銅の1000倍電気を流しやすく、半導体となる等、多くの優れた特性を有しており、従来にない機能や特徴を持つ新機能材料となることが期待される。

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

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

2. 研究開発の具体的内容

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

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

金属型及び半導体型が混在した単層CNT生成物から、金属型及び半導体型それぞれを効率的に、かつ物性に影響を与えることなく、高い収率で分離するための技術を開発する。また単層CNTの純度（単層CNTと不純物との比）や金属型及び半導体型の分離純度を、迅速に評価する手法や分離されたそれぞれの単層CNTの実際の電気伝導性等を実証レベルで評価する

技術を開発する。

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

(1) 樹脂・ゴムに分散する技術の開発

高分子系材料に、熱伝導性、導電性等の新規な特性、機能を付与するのに十分な量の単層CNTを、均一に分散する技術を開発する。

(2) 金属中に分散する技術の開発

アルミニウム、銅等の金属系材料に、熱伝導性や強度等の物性、機能が向上するのに十分な量の単層CNTを、均一に分散する技術を開発する。

(3) 高分子系材料に分散する技術の開発

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

②-3-3 「グラフェン基盤研究開発」(平成24年度～平成26年度)

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

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

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

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

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

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

3. 研究開発の目標

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

中間目標（平成24年度）

単層CNT合成の単層CNT形状制御に関する各研究要素に対して、具体的な達成目標は下記の通りである。

- ・ 直径：複合材料における導電性や力学特性等を制御するため、制御可能範囲1.0～3.0 nmでかつ制御分解能が0.2 nmの直径制御性を達成する。ただし、半導体用途に用いることに適している直径範囲1.0～2.0 nmに関しては、バンドギャップ等電気特性の均一性が重要となるため、ガウス分布を仮定した直径分布標準偏差(σ)を0.3 nm以内にする技術に関しても開発する。
- ・ 長さ：1 μ m以下（信頼度80%）、1～10 μ m（信頼度70%）、100 μ m以上1 mm以下（信頼度70%）の長さ制御を達成する。
- ・ 表面積：比表面積1000 m²/g。
- ・ 結晶性：単層CNTのラマンスペクトルのG-bandとD-bandの強度比G/Dが150以上。
- ・ 純度：金属触媒含有率500 ppm以下。
- ・ 配向性：配向係数（無配向0、完全配向1）を、0.2から0.8（分解能0.2）で制御する技術を開発する。
- ・ 集積状態：分散性が良好な単層CNTのために、合成後の制御密度範囲が0.02 g/cm³から0.06 g/cm³で精度が0.01 g/cm³の単層CNT集積状態を持つ試料の作製。
- ・ 金属型及び半導体型の単層CNTを、純度95%以上、収率80%以上で、1 g/日以上処理能力で分離できる技術を確立する。また、得られた分離単層CNTの電気伝導性等に影響を与えることの少ない分離技術を開発する。

最終目標（平成25年度）

単層CNTの形状制御に関する各研究要素に対して、下記の目標を達成する。

- ・ スーパーグローブ法の合成実験機で、微粒子基材を用いて、平面基材

の5倍以上の収量(面積当たり)のCNTが得られる合成技術を開発する。

- ・ スーパーグロース法の単層CNT結晶性を向上させる後工程プロセスを開発し、処理前と比較して5倍以上の電気・熱特性の向上を実現する。
- ・ デバイスとしての機能を発揮するのに十分な伝導性を有するCNTのeDIPS法による形状制御合成技術を開発する。
- ・ eDIPS法によるCNTから形成した糸の紡糸技術を確立し、100m以上のCNT糸の連続防止技術を達成する。
- ・ eDIPS法による単層CNT連続合成技術とスケールアップ技術を開発し、8時間以上の連続合成と3倍以上のスケールアップを達成する。
- ・ 炭酸ガスレーザー蒸発法による単層CNTは、上記二合成法から得られるCNTに対する優位性を明らかにし、市場評価に耐えうる応用例を少なくとも1件開発する。
- ・ 金属型及び半導体型の単層CNTを、それぞれ分離純度95%以上、収率80%以上で、10g/日以上処理能力で分離できる技術を確立する。また単層CNTの金属及び半導体分離工程において、両者の濃度をオンラインでモニターする手法、及び生成物の純度を正確に評価する手法、分離されたそれぞれの単層CNTの実際の電気伝導性等を実証レベルで評価する技術を開発する。

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

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

中間目標(平成24年度)

(1) 溶媒中に分散する技術の開発

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

(2) 単層CNT「網目」構造制御技術の開発

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

(3) 板状単層CNT複合材料の開発

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

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

(4) 樹脂・ゴムに分散する技術の開発

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

(5) 金属中に分散する技術の開発

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

(6) 高分子系材料に分散する技術の開発

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

最終目標（平成25年度）

(1) 樹脂・ゴムに分散する技術の開発

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

- ・ 導電性ゴムにおいて100S/cmを達成する。
- ・ 垂直方向の熱伝導率が20W/mK以上の高熱伝導性・単層CNT

T・ゴム複合材料を開発する。

- ・単層CNTの添加量が0.05重量%以下で、 $10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 以下の導電性を有し、かつ力学特性がマトリックスと同等な、導電性単層CNT・樹脂（ゴム）複合材料を開発する。
- ・炭素繊維の層間に適応できる、不織布板状単層CNT・エポキシ樹脂複合材料を開発し、雷対策に十分な導電性を付与する。
- ・スーパーグロース法による単層CNTを用いた複合材料の事業希望者へのサンプル提供を継続し、事業希望者の仕様に合わせた複合材料を開発する。

(2) 金属中に分散する技術の開発

- ・単層CNTを金属中に均一に分散し、パワー半導体と密着性を保持するために、熱膨張率7.5から15ppm/Kの高伝熱単層CNT・アルミニウム複合材料を開発する。
- ・配線等に用いるのに十分な、 $10^{-5} \Omega \text{ cm}$ 台の体積（電気）抵抗率と 10^7 A/cm^2 以上（銅以上）の許容電流を有する単層CNT・銅複合材料を開発する。

(3) 高分子系材料に分散する技術の開発

補強効果を発揮するのに十分な量として少なくとも高分子系材料に対して濃度1から5%程度で単層CNTを紡糸に適する高分子系材料溶液中に分散する技術を開発する。

②-3-3 「グラフェン基盤研究開発」

中間目標（平成25年度）

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

最終目標（平成26年度）

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

②-3-4 「ナノ炭素材料の革新的応用材料開発」

最終目標(平成28年度)

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

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

②-3-5 「ナノ炭素材料の革新的薄膜形成技術開発」

最終目標(平成28年度)

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

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

カーボンナノチューブ (CNT) (ナノマテリアル)

技術解説

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

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

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

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

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

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

実用化の例

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

研究開発課題

(1) 量産化・低価格化

収率、成長効率の向上による量産化、低価格化が課題である。高効率な生成法としては、(独)産業技術総合研究所で開発されたスーパーグロース法などがある。また、大手企業、ベンチャー企業が独自の技術をベースにした量産体制を整えている。

(2) 用途に耐える品質制御

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

(3) 構造制御

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

(4) 加工技術の開発

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

(5) 安全性評価

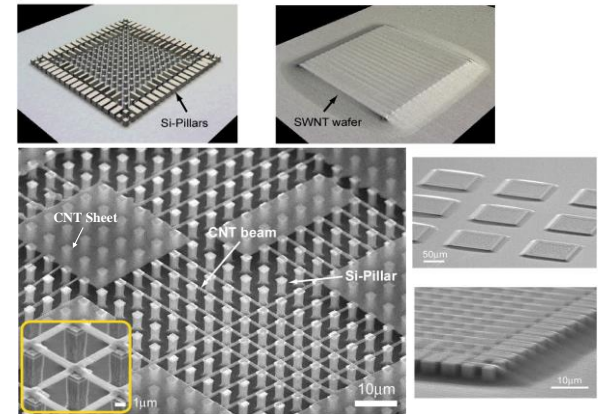
CNTの評価手法の確立、関連技術の標準化等が課題として考えられている。

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

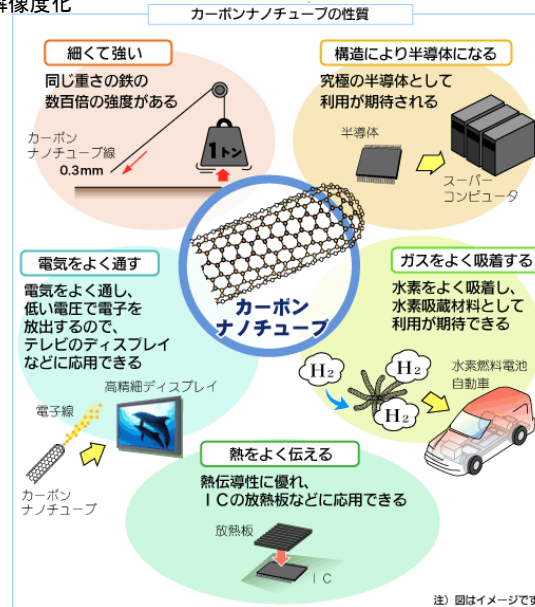
我が国の競争力

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

【参考:平成18年度特許出願動向調査報告書(特許庁)】

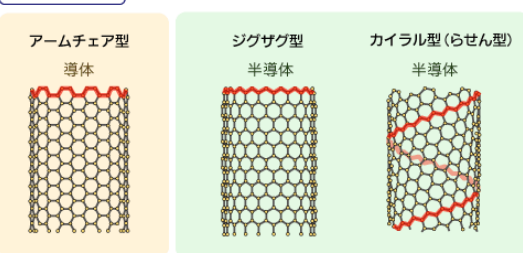


Siピラー上のCNTビーム(針)の加工
(出典:(独)産業技術総合研究所)

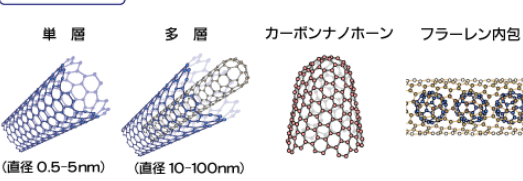


CNTの性質と応用イメージ
(出典: NEDOホームページ)

巻き方(構造)



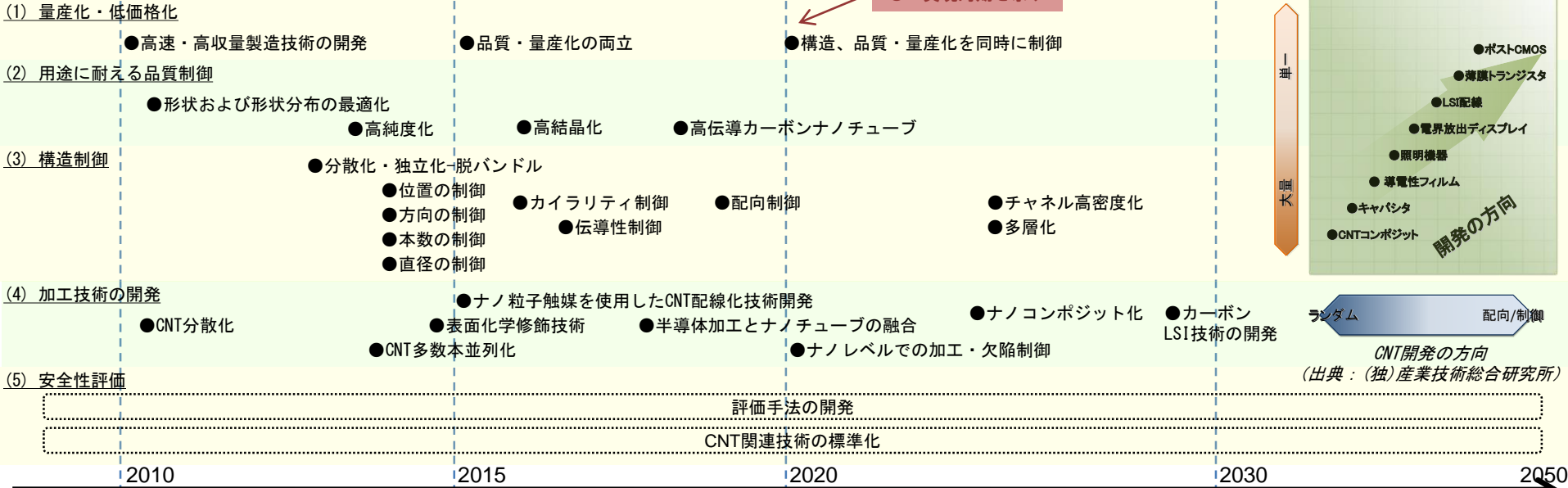
バリエーション



CNTの分類(出典: NEDOホームページ)

カーボンナノチューブ (CNT) (ナノマテリアル)

研究開発シナリオ



IT・情報通信

- 大規模伝導性コンポーネント
CNTの添加により高電導性の樹脂を実現
- 導電性フィルム
CNTの添加により高電導性の樹脂を実現
- LSI配線
CNTをLSIの配線材料として用いることにより、高電流密度耐性を実現し、LSI微細化に伴う電流密度の増加に対応。
- 照明機器
CNTを電界放出源に利用した照明機器。低コスト、高輝度、長寿命を実現
- 電界放出ディスプレイ
CNTを電界放出源に利用したディスプレイ。低コスト、高輝度、長寿命を実現
- 薄膜トランジスタ
トランジスタの素材にCNTを利用し、フレキシブルなシート状のトランジスタを実現
- ポストCMOS
伸縮自在、プリント加工可能なロジックICの実現により、各種機器の小型化、携帯化を実現

環境・エネルギー

- Liイオン電池
電極の添加剤への使用により高寿命化
- スポーツ用品
CNTの分散配合により高強度化を実現
- 走査型プローブ顕微鏡
CNTの機械的強度の利点を利用し、プローブ探針に用いる
- 糊を使用しない粘着テープ
- キャパシタ
CNTを用いて高出力かつ高エネルギー密度化を実現
- Liイオン電池 (電極材料)
電極材として用い、パワーを増大化を実現
- 燃料電池用電極触媒
触媒電極に利用することにより触媒を高効率し、高出力の燃料電池を実現
- 自動車、飛行機等の構造材
構造材に用いることにより、軽量、高強度化を実現
- 防護服・防火服
繊維材料にCNTを利用し、防護性、防火性を実現
- ロボット部材 (人工筋肉、センサー)
CNTの高伝導性、高機械強度を利用した人工筋肉やセンサーの実現
- 宇宙エレベータ
CNT繊維を用いた超軽量、超高強度な構造材の実現により、宇宙空間と地上をつなぐエレベータの実現し、宇宙への輸送コストを大幅に減少

ライフサイエンス

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

実用化シナリオ

グラフェン (ナノマテリアル)

技術解説

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

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

・剥離法

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

・化学気相成長法 (CVD) 法

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

・SiC基板の表面熱分解法

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

実用化の例

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

研究開発課題

(1) 量産化・低価格化/薄膜特性の標準評価法の確立

大面積の効率合成法の研究が日進月歩で進んでおり、薄膜特性も急激に向上している。更なる高性能伝導体としての均質成長が期待される。このため、膜質の簡略・効率的な評価方法も併せて確立しなければならない。従来では、特定の膜厚を有するSiO₂を有するSi基板での反射光評価、ラマン散乱、透過電子顕微鏡観察などによって評価されてきたが、効率的に膜質を判定できるシステムの開発が望まれる。昨今、2層グラフェンに電界をかけることでバンドギャップ制御が可能であることが分かり、2層グラフェンを制御良く作る技術が切望されている。

(2) 特性解明と制御

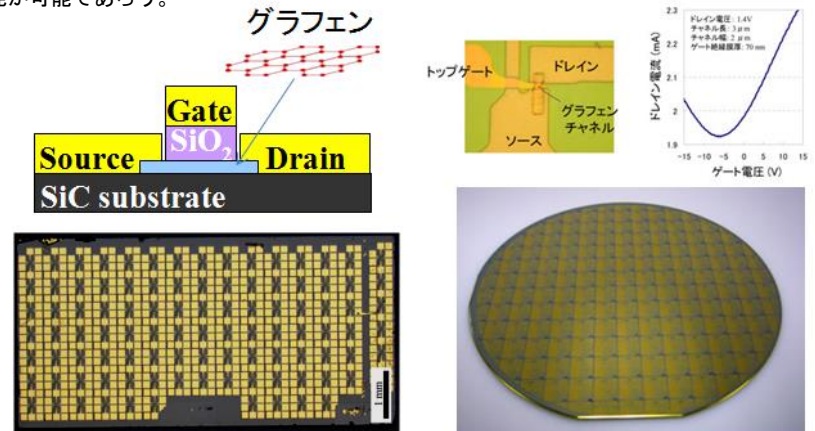
グラフェンを用いた試作素子の特性は、すでに魅力的な片鱗は見出されている。重要な問題として、更なる特性向上に加えて、特性の高い再現性と揺らぎの抑制のための基礎解明と制御技術の開発が不可欠である

(3) 加工技術の開発

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

我が国の競争力

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



SiC上グラフェンに作製したFETの模式図と試作トランジスタアレイ (出典：NIIISM, MANA)

CVD法で基板サイズに成膜したグラフェンを用いたランジスタ (出典：株式会社富士通研究所)

グラフェン (ナノマテリアル)

研究開発シナリオ

(1) 量産化・低価格化/評価

●CVD薄膜形成技術

●グラフェンonSiC形成技術

グラフェン特性評価法の確立

(2) 特性解明と品質制御

●グラフェン膜数制御形成

●高純度化

●膜質向上と量産技術

●低価格化技術

●選択配置形成

●自己組織化的ナノチャネル形成

●表面化学修飾

●有機材料等とのハイブリッド化

●ナノリボンチャネル形成

●エッジ修飾

●無欠陥グラフェン

●エッジ制御による特性制御
(磁性など)

●ナノマテリアルとのハイブリッド化

(3) 加工技術開発と大型化

●エッチング技術

●端子抵抗制御

●素子適正形状形成プロセス開発

●電流注入制御向上
(スピン、超伝導近接効果を含む)

●プロセス大型化

●環境配慮素子形成プロセス

2010

2015

2020

2030

2050

IT・情報通信

●抵抗標準
量子ホール効果を用いた簡易標準

●ナノトランジスタ集積回路
グラフェンを用いた超微細素子回路

●SiC/ハイブリッド素子
SiCハイパワー素子とグラフェン素子のハイブリッド化

●グラフェン+CMOSハイブリッド
混載デバイス

●高周波素子(数10GHz以上)
高移動度を活かした高速素子

●超高周波素子(100GHz~1THz)
高移動度を活かした超高速素子

●微小テラヘルツレーザー
組み込みpn接合を用いた発振素子

●スピントランジスタ
スピン伝導性を使ったスピン素子

●超伝導近接効果素子
超伝導近接効果を用いた素子

●金属耐腐食表面コート
金属表面のグラフェン形成による腐食防止

●グラフェンペーパー
理論的に引っ張り強度最大のシート

ライフサイエンス

●高感度ガスセンサー
2次元性を使った高感度センサー

●分子センサー
電界効果2次元膜を使ったセンサー

●テラヘルツ生体物質検出器
グラフェンテラヘルツ素子を使った検出器

実用化シナリオ

事前評価書

作成日

平成 22 年 1 2 月 9 日

1. 事業名称 (コード番号)	低炭素社会を実現する革新的カーボンナノチューブ複合材料開発プロジェクト (P10024)
2. 推進部署名	電子・材料・ナノテクノロジー部
3. 事業概要	<p>(1) 概要：</p> <p>日本で発見されたカーボンナノチューブ（CNT）は、ナノメートルレベルの直径をもつ筒状の炭素からなる新規ナノ材料である。そのユニークな構造と物性から、発見以来種々の興味深い機能が見いだされ、ナノテクノロジーの中心的な存在となっている。</p> <p>CNTは、その構造から多層CNT、単層CNTに大別されるが、単層CNTは、多層CNTに比べ、軽量、高強度で高い柔軟性を持つ、電気や熱の伝導性が極めて高い、半導体となる等、多くの優れた特性を持つ。この単層CNTは、様々な分野の既存の素材と複合させることにより、従来にない機能や特徴を持つ新機能材料となることが期待できる。</p> <p>本プロジェクトでは、国内技術が海外と比べて優位性をもっていながら、実用化に至っていない単層CNTに的を絞って、以下の研究開発を行う。</p> <p>①基盤研究開発</p> <ul style="list-style-type: none"> ・単層CNTの形状、物性等の制御・分離・評価技術の開発 ・単層CNTを既存材料中に均一に分散する技術の開発 ・ナノ材料簡易自主安全管理技術の確立 <p>②応用研究開発</p> <ul style="list-style-type: none"> ・高熱伝導率単層CNT複合金属材料の開発 ・導電性樹脂複合材料の開発 ・単層CNT透明導電膜の開発 <p>(2) 事業規模：総事業費 75 億円（未定）</p> <p>(3) 事業期間：平成 22 年度～26 年度（5 年間）</p>
4. 評価の検討状況	<p>(1) 事業の位置付け・必要性</p> <p>グリーン・イノベーション実現のためには、軽量・高強度、低電気抵抗、高熱伝導等の高機能材料の開発が不可欠である。CNTは、日本で発見された高機能材料であるが、とくに単層CNTは、軽量・高強度かつ高い柔軟性も併せ持ち、電気・熱伝導性が高い等の優れた特性を有するため、イノベーションと高付加価値をもたらす材料として期待されている。</p> <p>世界各国の研究開発競争が進んでおり、世界に先駆けた我が国のCNT研究成果を生かし、素材・部材開発における国際的な産業競争力を維持・向上させるとともに、新たな成長産業の創出による経済成長に貢献する上で、国・NEDOが実施する必要がある。</p> <p>(2) 研究開発目標の妥当性</p> <p><目標></p> <p>基盤研究開発では、単層CNTと既存材料とを複合化し、新規な材料を開発する上で必要な基盤技術（単層CNTの形状、物性等の制御・分離・評価技術、単層CNTを既存材料中に均一に分散する技術）の確立と、CNTの産業応用を進めるためのナノ材料簡易自主安全管理技術の確立を目標とする。</p> <p>また、応用研究開発では、単層CNTを用いた複合材料を市場に提供し、その評価を受けることを目標とする。</p> <p><妥当性></p>

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

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

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

(3) 研究開発マネジメント

基盤研究開発は、産学官連携による実施体制を構築して委託で実施する。

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

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

(4) 研究開発成果

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

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

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

(5) 実用化・事業化の見通し

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

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

(6) その他特記事項

特になし。

5. 総合評価

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

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

パブリックコメント募集の結果について

平成 23 年 1 月 11 日
NEDO
電子・材料・ナノテクノロジー部

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

1. パブリックコメント募集期間
平成 22 年 12 月 10 日～平成 22 年 12 月 16 日
2. パブリックコメント投稿数＜有効のもの＞
計 0 件

事前評価書

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

(3) 期間

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

4. 評価内容

(1) プロジェクトの位置付け・必要性について

1) NEDOプロジェクトとしての妥当性

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

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

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

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

2) 目的の妥当性

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

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

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

(1) プロジェクトの位置付け・必要性についての総合的評価

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

(2) プロジェクトの運営マネジメントについて

1) 成果目標の妥当性

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

2) 実施計画の想定と妥当性

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

3) 評価実施の想定と妥当性

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

4) 実施体制の想定と妥当性

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

これは、グラフェンの研究開発の進捗状況から判断して、妥当である。

5) 実用化・事業化戦略の想定と妥当性

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

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

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

(2) プロジェクトの運営マネジメントについての総合的評価

国内外で活発化しつつあるグラフェンに注目し、その産業応用の可能性を見

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

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

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

(3) 成果の実用化・事業化の見通しについて

1) プロジェクト終了後における成果の実用化・事業化可能性

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

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

2) 成果の波及効果

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

(3) 成果の実用化・事業化の見通しについての総合的評価

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

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

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

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

に対するパブリックコメント募集の結果について

平成 23 年 4 月 13 日
NEDO
電子・材料・ナノテクノロジー部

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

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

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

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

以上

【低炭素社会を実現するナノ炭素材料実用化プロジェクト用語集】

ア行

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

カ行

カイラル指数	単層 CNT の幾何構造を決定する 2 つの整数の組のこと。 (n, m)(n, m は整数)と表記される。
改良直噴熱分解合成法	Enhanced Direct Injection Pyrolytic Synthesis (eDIPS)法ともよばれる。化学気相成長(CVD)法における流動気相法に分類される、触媒担体や基板を用いずに連続的にCVDを行う方法のうちの一つ。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。
---------	---

ハ行

フォレスト	単層カーボンナノチューブ構造体: 基板上に垂直に配向した単層カーボンナノチューブの集合体
ブラックカーボンモニター	ブラックカーボンなど光吸収性粒子の質量濃度を計測する装置。ブラックカーボンが光を吸収する性質を利用し、フィルタ上に連続的に粒子を捕集しながら、そこに照射した光の減衰量を検出する事により、ブラックカーボンエアロゾルの濃度を計測する。
放電プラズマ焼結法	SPS (Spark Plasma Sintering) と略される、パルス 通電場プロセスの一つとして日本で生まれ育った純国産技術。一般的な焼結に用いられる熱的および機械的エネルギーに加え、パルス通電による電磁的エネルギーや被加工物の自己発熱および粒子間に発生する放電プラズマエネルギーなどを 複合的に焼結の駆動力としている。

ラ行

ラマン散乱(ラマン分光、ラマン解析、ラマンスペクトル)	物質に単色光を照射すると、格子振動による非弾性散乱が生じ、散乱光には照射した光とは異なる波長の光が含まれる。それをラマン散乱という。これを分光器で分光することにより、ラマンスペクトルを得る。単層 CNT では、グラフェンシート内の振動による G-band と、欠陥に由来する D-band が観測され、これらの強度比(G/D)は、単層 CNT にどの程度欠陥が入っているかの目安となる。振動エネルギーが単層 CNT の直径に反比例する振動モードや、ラマン散乱光の強度が励起光の波長に強く依存する「共鳴効果」なども単層 CNT の分析に用いられる。
流動場分離測定	対象のサイズに依存した自己拡散現象と外部から拡散と逆方向に力を与えることによりサイズ分離を行う方法。このとき外部から与える力として流れ、遠心力、熱、磁場、静電エネルギー、パルスなど多々ある。

1. 事業の位置付け・必要性について

1. NEDOが関与の必要性・制度への適合性

1. 1 NEDOが関与することの意義

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

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

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

本プロジェクトの前半では、国内技術が海外と比べて優位性を持っていながら、実用化に至っていない単層CNTを対象に、複合材料の開発に必要な形状、物性の制御、分離精製技術などの基盤技術の開発を行う。また、単層CNTの普及の上で必要な、CNT等のナノ炭素の簡易自主安全管理等に関する技術の開発を併せて行う。これらの基盤技術の成果と、研究開発動向等を踏まえて、単層CNT複合材料の実用化に向けた開発を行う。また、グラフェンの産業応用の可能性を見極めるための基盤研究開発を平行して行う。

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

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

本プロジェクトは平成22年度に経済産業省からの委託事業「低炭素社会を実現する超軽量・高強度融合材料開発プロジェクト」として開始し、平成23年度からはNEDO委託事業「低炭素社会を実現する革新的カーボンナノチューブ複合材料開発プロジェクト」として引き継がれ実施している。

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

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

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

本プロジェクト後半は、助成事業を増やし、単層CNTをはじめとしたナノ炭素材料を用いた実用化を推進する。また、実用化を加速するため、必要な基盤技術開発を行う。ナノ炭素材料は様々な分野での応用が期待されているため、研究開発が遅れることにより海外企業によりなされた場合のわが国利益損失は多大なものになると予想され、NEDOが関与して国が推進する意義は大きい。

1. 2 実施の効果（費用対効果）

本プロジェクト（後半）の費用総額は3年間で約47億円であった。出口製品としては各分野にわたることが予想され、透明導電膜、高機能（導電、熱伝導）ゴム・樹脂、高性能ヒートシンク材、印刷エレクトロニクス部材などがある。これら用途の2030年に期待される市場規模は合わせて6,700億円と見込んでいる。

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

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

高性能ヒートシンク材としての最終商品はパワー半導体放熱板、液晶・LED等の冷却板、ヒートシンク・パイプなどが考えられ、年市場規模は合計で180億円が予想されている。

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

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

これらの低炭素社会実現に向けて実用化が見込まれるCNT、およびグラフェンの用途における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

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

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

また、直径、金属・半導体・純度・比表面積などの特性が作り分けられ、各種用途に応じてそれぞれの要求特性を満たす最適な形状の単層CNTの合成技術の開発、並びに成型加工・分散技術、分散体評価技術、既存材料と複合する技術を開発する。

産業技術総合研究所の有する世界最高の単層CNT合成（スーパーグローブ法、eDIPS法）・分離・成型加工技術と民間企業の持つプラント開発技術、応用製品開発技術を有機的に組織し、製品開発の基盤となる複合技術を開発する。また、産業技術総合研究所の有するプラズマCVD原子層グラフェン成膜技術により、単結晶相当のグラフェン等を開発し、その適切な応用先を見極める。

これら基盤技術の上に、様々な応用製品を開発し、我が国発の単層CNT産業を創出し、単層CNT部材が支える未来の省エネルギー社会の実現を目指すものである。

2. 2 事業の位置づけ

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

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

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

表 I 国内外の研究開発の動向・世界比較概要

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

国内外での研究開発動向を見ると、CNT と異種材料との複合化による新規高性能材料開発の要請が強い。その例として特に、本事業でも目的としている、ゴムや樹脂の CNT 複

合による耐熱性及び強度の向上、CNTと金属複合による熱伝導性能向上に関して、その位置付けを以下に述べる。

従来自動車や石油掘削用機械などに使われているシーリング材の市場要求として、現行金属ガスケットや耐熱エラストマーがあるが、シーリング機能と耐熱性、強度、コストを両立させた素材はない。本事業ではそれらのニーズを満たすゴム／CNT複合材料を、より低コストで量産するための応用基盤技術開発を目的としている。

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

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

そこで、本プロジェクトでは前述の目的を達成するため下記 3 つの研究開発項目を実施する。オープンイノベーション施策の下、各研究開発項目の成果を共有し、かつ各企業・産総研間の緊密な連携をとることによって、開発サイクルを効率化、材料・部材・用途と川上から川下まで一貫通貫に研究開発を実施する。

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

平成 26 年度から平成 28 年度の 3 年間は委託事業による共通基盤研究開発に加えて下記 8 テーマの助成事業による用途開発も実施することで、企業による単層CNT、およびその応用材料の実用化、事業化を促進する。

- ①-4 「ナノ炭素材料高耐熱・高熱伝導高分子複合部材の開発」
- ①-5 「ナノ炭素材料高強度複合材料の開発」
- ①-6 「ナノ炭素材料高電子移動度半導体デバイスの開発」

- ①-7 「ナノ炭素材料軽量導線の開発」
- ①-8 「ナノ炭素材料フレキシブル薄膜の開発」
- ①-9 「ナノ炭素材料電磁波吸収部材の開発」
- ①-10 「ナノ炭素材料高密度エネルギーデバイスの開発」
- ①-11 「ナノ炭素材料大量生産技術の開発等」

さらに、基盤研究で開発した材料のサンプル提供を実施し、プロジェクト外の企業での開発検討を促すことで、ナノ炭素の事業化加速を支援する。

II. 研究開発マネジメントについて

1. 事業の目標

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

ナノ炭素材料のうち、特にカーボンナノチューブ（以下、「CNT」という。）は日本で発見され、そのユニークな構造と物性から、発見以来種々の興味深い機能が見いだされ、ナノテクノロジーの中心的な存在である。CNTはその構造から、多層CNT、単層CNTに大別される。多層CNTは、比較的生産が容易であることから、国内においても年数百トンレベルで生産され、Liイオン電池電極導電補助材等への実用化が推進されているが、用途が期待されたほど広がらず、かつ低コストで販売される海外の多層CNT素材との価格競争にさらされており、販売が伸び悩んでいるのが現状である。このため、CNTの優れた性能を生かせる新しい用途開発が急務となっている。また、新たな特性を有するCNTとして、近年、数層（2,3層）CNTが発表された。これらのCNTは分散性と電気的な特性を比較的両立するのが容易であるとの観点から、にわかに着目を浴びている。

一方、単層CNTは、多層CNTに比べ、軽量、高強度で高い柔軟性、電気や熱の高伝導性、半導体特性等、多くの優れた特性を持つ。この単層CNTは、様々な既存の素材と複合させることにより、従来にない機能や特徴を持つ新機能材料となることが期待されている。また、単層CNTの工業的量产が間近になり、単層CNTの実用化に対する機運が非常に高まっている。日本は単層CNTの実用化研究において、世界に対して優位性を有しているが、単層CNTの用途をさらに拡大し、実用化を促進することが不可欠である。

グラフェンは、数年前から世界中で研究が活発化しており、CNTと同様の分野での実用化を目指している。既に、その基本的な産業応用の可能性が把握されつつあり、電子デバイスや熱伝導材など実用化に近い用途も現れている。

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

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

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

本プロジェクトは「ナノテク・部材イノベーションプログラム」の一環として、新たな複合材料の開発を通じて、新たな成長産業の創出による経済成長及び低炭素社会実現への貢献を目指し、我が国産業の国際競争力の維持・強化に資することを目的とする。本プロジェクトにおいては、平成26年度より、以下の研究開発事業を実施した。

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

各研究開発事業の研究開発項目とその達成目標を以下に示す。

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

②ナノ炭素材料の応用基盤研究開発[委託事業]事業内容

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

上記目的の実現のため、本プロジェクトの前半（平成22年～平成25年）では、以下の3つの研究開発項目を実施することにより、直径、金属・半導体、純度、比表面積など種々の特性が作り分けされ、各種用途に応じてそれぞれの要求特性を満たす最適な形状の単層CNTの合成技術の開発並びに、成形加工・分散技術、既存材料と融合する技術を開発した。

【平成22年～平成25年】

研究開発項目②-1-1（旧研究開発項目③）

「ナノ材料簡易自主安全管理技術の構築」

研究開発項目②-3-1（旧研究開発項目①）

「CNTの形状、物性等の制御・分離・評価技術の開発」

研究開発項目②-3-2（旧研究開発項目②）

「CNTを既存材料中に均一に分散する技術の開発」

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

研究開発項目②-1-2

「ナノ炭素材料及びその応用製品の排出・暴露評価技術の確立」

研究開発項目②-2

「ナノ炭素材料の分散体評価技術の開発」

研究開発項目②-3-4

「ナノ炭素材料の革新的応用材料開発」

研究開発項目②-3-5

「ナノ炭素材料の革新的薄膜形成技術開発」

各研究開発項目のプロジェクト目標は下記の通りである。

②-1-2「ナノ炭素材料及びその応用製品の排出・暴露評価技術の確立」

最終目標（平成28年度）

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

安全性試験総合手順書、排出・暴露評価手引き、安全管理例（ケーススタディ）報告

書を活用して技術普及を行う。また、国際的な機関（OECD、ISO等）の動向を的確に把握し、国際標準化へ向けた取組を行っている経済産業省の担当課など日本の窓口機関と連携し、データ提供等を行う。

②-2 「ナノ炭素材料の分散体評価技術の開発」

最終目標（平成28年度）

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

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

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

②-3-4 「ナノ炭素材料の革新的応用材料開発」

最終目標（平成28年度）

工業的に量産が可能で、大きな市場が目指せる革新的応用材料として、次の項目等を開発する。（1）超高強度炭素繊維用分散剤を開発し、層間靱性0.4 Nm以上を達成する。

（2）350°Cの耐熱性を有するナノ炭素ゴム応用材料、450°Cの耐熱性を有するナノ炭素樹脂応用材料を開発する。その生産能力は5 kg/h以上とする。（3）100°C以下の温度で、既存の銅配線と同等以上の導電性・許容電流密度・熱伝導性を有し、30%軽量なナノ炭素銅線材と配線を開発する。また、これまで両立が難しかった長尺、高品質を特徴とした、長さ500 μm以上、G/D比が50以上のCNT集合体を合成し、導線等応用技術へ適用可能であることを確認する。

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

②-3-5 「ナノ炭素材料の革新的薄膜形成技術開発」

最終目標（平成28年度）

ナノ炭素材料の高品質で工業的な大面積薄膜形成技術開発を行う。グラフェン等のナノ炭素材料の気相化学蒸着（CVD）法、塗布法、高分子焼成法等による工業的な薄膜形成技術の開発を行い、大面積ナノ炭素材料薄膜を企業、大学等の外部機関に対してサンプル提供可能とする。また、ナノ炭素材料の低欠陥化技術を開発し、グラフェンのキャ

リア移動度10,000 cm²/Vs 以上等を実現し、グラフェン薄膜の高品質化を図る。タッチパネル、電磁波遮蔽、有機EL、トランジスタ等の用途に向けた要求仕様を満たすナノ炭素材料薄膜の大面積薄膜形成技術としてロールツーロールの薄膜形成、及び転写法によるA4サイズ100枚/時間相当の工業的量产基盤技術等を開発する。さらに、大面積化が可能な手法で合成するグラフェンで、デバイス等へ適用する際に、他の材料に対し有意な差となるキャリア移動度20,000 cm²/Vsを実現する基礎技術を確立する。

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

①ナノ炭素材料の実用化技術開発[助成事業]事業内容

(助成事業。1/2補助)

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

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

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

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

研究開発項目①-2 (旧研究開発項目⑤) 「導電性高分子複合材料の開発」

研究開発項目①-3 (旧研究開発項目⑥) 「単層CNT透明導電膜の開発」

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

研究開発項目①-4 「ナノ炭素材料高耐熱・高熱伝導高分子複合部材の開発」

研究開発項目①-5 「ナノ炭素材料高強度複合材料の開発」

研究開発項目①-6 「ナノ炭素材料高電子移動度半導体デバイスの開発」

研究開発項目①-7 「ナノ炭素材料軽量導線の開発」

研究開発項目①-8 「ナノ炭素材料フレキシブル薄膜の開発」

研究開発項目①-9 「ナノ炭素材料電磁波吸収部材の開発」

研究開発項目①-10 「ナノ炭素材料高密度エネルギーデバイスの開発」

研究開発項目①-11 「ナノ炭素材料大量生産技術の開発」

各研究開発項目の目標は以下のとおりである。

①-4 「ナノ炭素材料高耐熱・高熱伝導高分子複合部材の開発」

最終目標（平成28年度）

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

①-5 「ナノ炭素材料高強度複合材料の開発」

最終目標（平成28年度）

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

①-6 「ナノ炭素材料高電子移動度半導体デバイスの開発」

最終目標（平成28年度）

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

①-7 「ナノ炭素材料軽量導線の開発」

最終目標（平成28年度）

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

①-8 「ナノ炭素材料フレキシブル薄膜の開発」

最終目標（平成28年度）

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

①-9 「ナノ炭素材料電磁波吸収部材の開発」

最終目標（平成28年度）

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

①－１０「ナノ炭素材料高密度エネルギーデバイスの開発」

最終目標（平成28年度）

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

①－１１「ナノ炭素材料大量生産技術の開発」

最終目標（平成28年度）

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

2. 事業の内容

本プロジェクトでの前半では、国内技術が海外と比べて優位性を持っていながら、実用化に至っていない単層CNTを対象に、複合材料の開発に必要な形状、物性の制御、分離精製技術などの基盤技術の開発を行った。また、単層CNTの普及の上で必要な、CNT等のナノ炭素の簡易自主安全管理等に関する技術の開発を併せて行った。これらの基盤技術の成果と、研究開発動向等を踏まえて、単層CNT複合材料の実用化に向けた開発を行った。また、グラフェンの産業応用の可能性を見極めるための基盤研究開発を平行して行った。

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

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

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

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

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

上記目標を達成するために、以下の研究開発項目を実施した。

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

研究開発項目②-2「ナノ炭素材料の分散体評価技術の開発」

研究開発項目②-3-4「ナノ炭素材料の革新的応用材料開発」

研究開発項目②-3-5「ナノ炭素材料の革新的薄膜形成技術開発」

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

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

以下に、各研究開発項目の内容と、設定したテーマ、その達成目標を説明する。

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

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

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

(a) 自主安全管理支援のための排出・暴露評価技術の開発

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

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

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

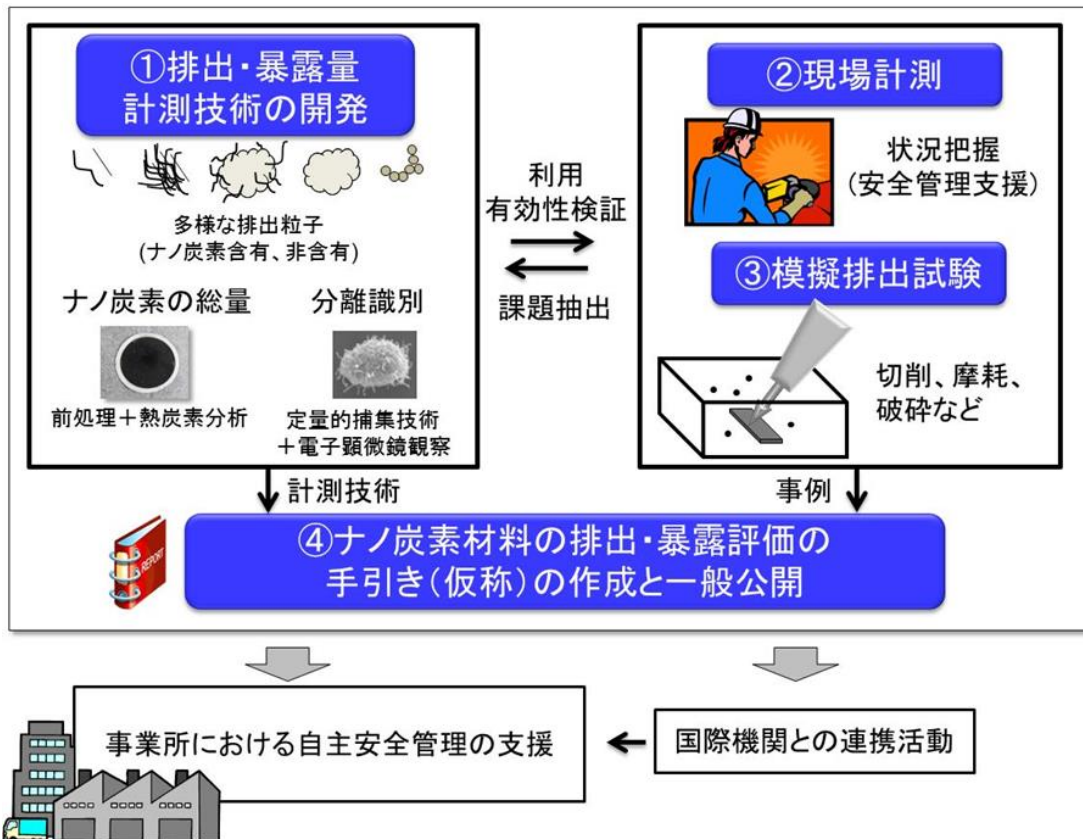


図2.1-1 自主安全管理支援のための排出・暴露評価技術の開発

①排出・暴露量を把握するための計測技術の開発

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

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

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

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

②現場計測の実施

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

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

③模擬排出試験の実施

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

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

④排出・暴露評価の手引き（仮称）の作成

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

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

ナノ炭素材料は、そのサイズが小さいことや形状が繊維状など特殊なものがあることから、化学的な特性による以外に、サイズや形状などの物理的な特性によってナノ炭素材料特有の生体影響が惹起されるのではないかと懸念が広がっている。さらに、CNTのように、その繊維状の形態から、アスベストのように中皮腫を引き起こすのではないかと懸念されている。そのため、新規のナノ炭素材料の効率的な研究開発のために、研究開発

プロセスの初期段階から安全性に関する検討を組み込んでいくことが必要となる。

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

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

①培養細胞試験のためのナノ炭素材料の分散調製・測定技術の開発

培養細胞試験においては、ナノ炭素材料を細胞培養する培地に添加する必要がある。しかし、ナノ炭素材料は、液体培地中で凝集・凝塊を作り（二次粒子）、細胞に直接沈降する性質をもつ。それを解決する手段として主に界面活性作用を持つ分散剤が用いられるが、分散剤の中にはそれ自身が細胞毒性を持つ場合も多い。したがって、ナノ炭素材料独自の特性を反映した細胞影響評価を行うためには、細胞毒性を持つ分散剤の使用を制限し、なおかつ、ナノ炭素材料を安定的に分散させる調製方法を開発することが重要である。加えて、ナノ炭素材料の物理化学的な一次的特性や培地中での二次的な特性（液中粒子径、濃度、イオン濃度等）による細胞毒性に与える影響を考慮する必要がある。培地中でのこれらの計測は極めて困難であるため、こうした細胞への有害性を決定する適切な指標を把握した上で培養細胞を用いた細胞試験による評価をすることが重要である。

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

②培養細胞試験を活用した有害性評価手法の確立

特異的な物理化学的特性をもつナノ炭素材料の生体に対する毒性発現メカニズムは、未知の部分が多く、依然として情報が十分ではない。したがって、従来の手法による細胞の生存や増殖能を見極めることはもとより、ナノ炭素材料の影響を正しく反映する新たな評価項目（エンドポイント）の選定と、これに基づく測定が必要である。また、ナノ炭素材料間の生体影響や、同じナノ炭素材料に対する細胞種間の比較検討を行うための解析手法も必要と考える。

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

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

③培養細胞試験を補完する動物試験の実施

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

これまで我々は、単層CNTおよび多層CNTを対象に、ラットを使った気管内投与試験を実施し、肺組織における炎症をエンドポイントの中心とした各種の病理観察や生

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

④「安全性試験総合手順書」（仮称）の作成

上記①②③を取りまとめた迅速な培養細胞試験による有害性評価手法（簡易手法）およびその補完としての動物試験の結果を基に、事業者のための自主安全性評価手順として、ナノ炭素材料の「安全性試験総合手順書」（仮称）を作成する。

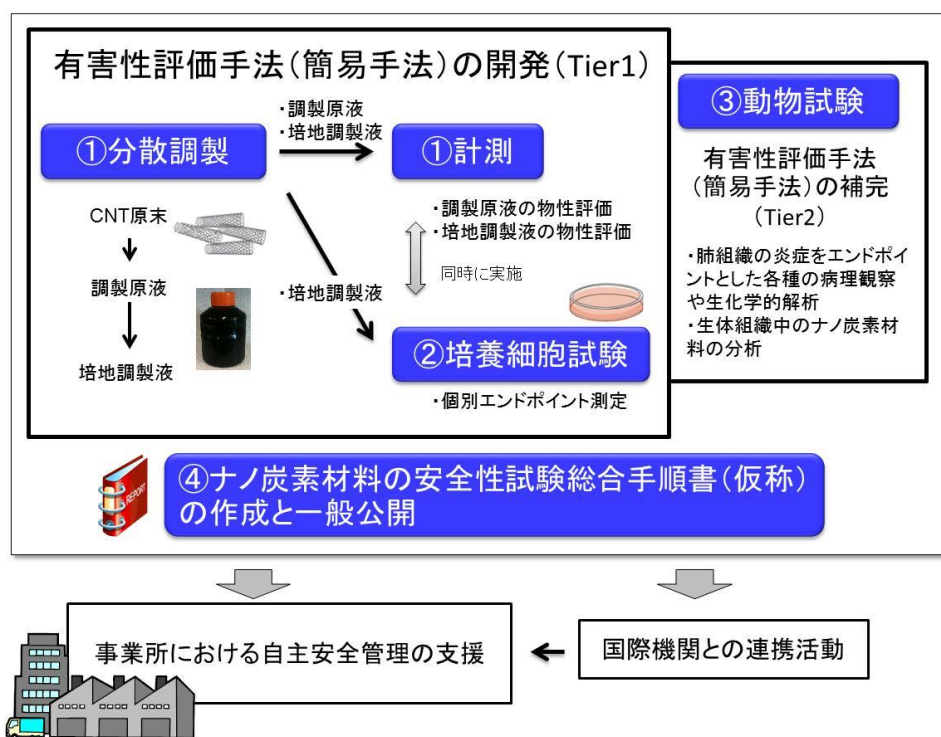


図2. 1-2 自主安全管理支援のための迅速な培養細胞試験による有害性評価手法（簡易手法）の開発

(c) 自主安全管理支援のためのケーススタディ報告書の作成と技術普及

①ケーススタディ報告書の作成

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

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

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

図2.1-3 ケーススタディ報告書の目次案

②技術普及活動

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

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

【平成26年度中間目標】

(a) 自主安全管理支援のための排出・暴露評価技術の開発

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

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

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

(c) 自主安全管理支援のためのケーススタディ報告書の作成と技術普及

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

【平成27年度中間目標】

(a) 自主安全管理支援のための排出・暴露評価技術の開発

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

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

平成26年度に引き続き、応用製品に使用されるナノ炭素材料の培養細胞試験を実施

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

(c) 自主安全管理支援のためのケーススタディ報告書の作成と技術普及

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

【最終達成目標（平成28年度）】

(a) 自主安全管理支援のための排出・暴露評価技術の開発

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

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

単層CNTを基にして分離した金属型単層CNTと半導体型単層CNTの呼吸器への炎症を中心とした有害性の評価において、平成27年度に実施した被験物質としてラットへの気管内投与試験の病理学的知見等を得る。

応用製品に使用されるナノ炭素材料の有害性評価手法（培養試験を活用した簡易手法）のために必要なナノ炭素材料の影響を反映する評価項目（エンドポイント）や試験系を設定した上で、動物試験を行うことによってデータを補完し、自主安全性評価手順として、ナノ炭素材料の「安全性試験総合手順書」（仮称）を作成する。

(c) 自主安全管理支援のためのケーススタディ報告書の作成と技術普及

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

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

2. 2 研究開発項目②-2「ナノ炭素材料の分散体評価技術の開発」

(技術研究組合単層CNT融合新材料研究開発機構(TASC)、九州大学)

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

(a)「溶媒中の分散体評価技術開発」

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

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

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

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

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

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

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

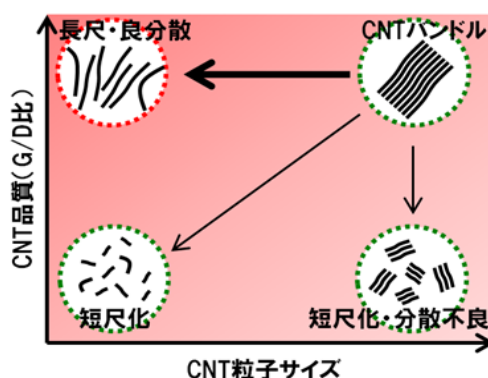


図2.2-1 CNT分散体の評価

(b) 「母材中の分散体評価技術開発」

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

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

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

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

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

な評価手法をマニュアル化し、その研究開発を根幹からサポートする。

本研究開発項目は、研究開発項目②-3-4「ナノ炭素材料の革新的応用材料開発」と連携し、当該研究開発項目で開発されたCNT複合材料中のCNT分散体の評価を行うことで、革新的物性発現のための設計指針を示す。

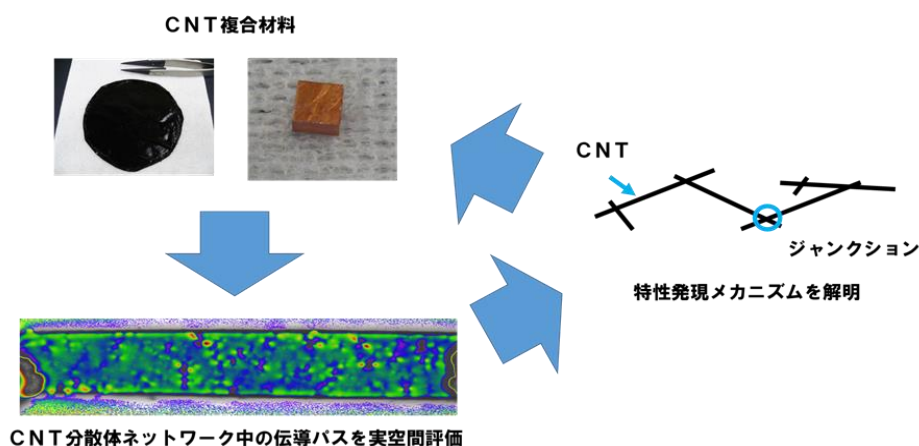


図2. 2-2 母材中のCNT分散体ネットワーク評価と特性発現メカニズム解明

(c) 「不純物等を除去したCNT分散体の評価技術開発」

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

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

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

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

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

(d) 「市販CNT分散液中のCNT分散体の評価」

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

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

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

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

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

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

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

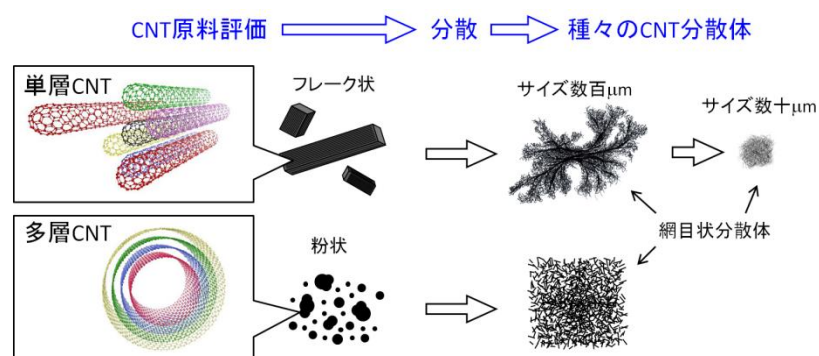


図 2.2-3 種々のCNTに最適な分散体を製造する分散手法

(e) 「高性能・半導体CNTインクの評価技術開発」

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

例えば、ゲルカラムクロマトグラフィー法を用いて、単層CNTを安価かつ大量に金属型と半導体型に分離する技術が開発されており、現状、10 g/dayの大量分離が実現している。そして、eDIPS単層CNTを分離し、得られた半導体型単層CNTを用いて薄膜型トランジスタを作製すると、その移動度は既存のポリシリコンに匹敵する $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を示すことが報告されている。また、半導体型単層CNTの印刷エレクトロニクス、フレキシブルエレクトロニクスへの応用を念頭に、プラスチックフィルム上に塗布・印刷により形成するCNT薄膜トランジスタの基盤技術も開発され、半導体型単層CNTインクを実際のデバイスで評価する基盤ができている。実際、出力電流の均一性を高めたCNTトランジスタをプラスチックフィルム上に印刷形成する技術が確立している。

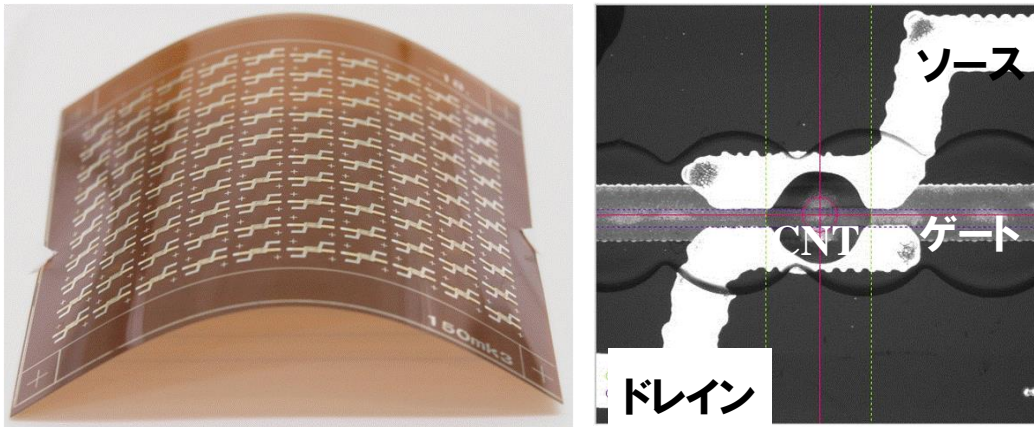


図2. 2-4 半導体型単層CNT—薄膜トランジスタ

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

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

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

(f) 「紡糸可能な分散体の評価技術開発」

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

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

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

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

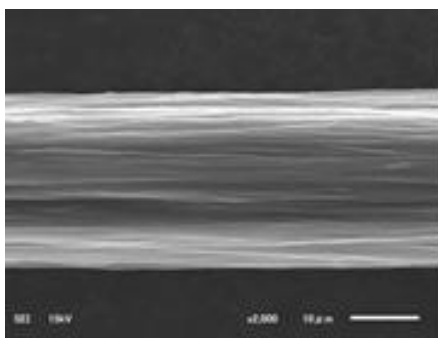


図2. 2-5 本法を用いて作製したCNTファイバーの電子顕微鏡写真

(g) 「塗布可能な分散体の評価技術開発」

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

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

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

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

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

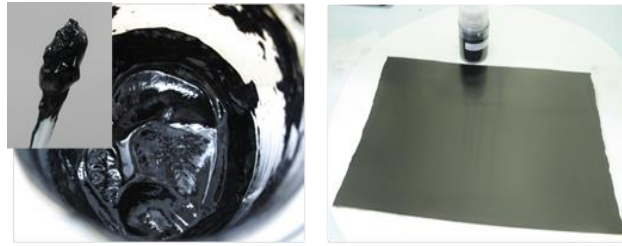


図2.2-6 (左) 塗工可能なCNTインク (右) CNT塗工膜

【平成26年度中間目標】

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

【平成27年度中間目標】

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

【最終達成目標（平成28年度）】

- (a-1) ナノ炭素材料の分散液等分散体の評価技術として、溶液中のナノ炭素分散体のサイズ・分布、バンドル間隔、解れ等を定量的に示す指標を開発し、ナノ炭素に対して、それぞれに最適な分散体を開発する指針を策定する。分散手法や分散液等分散体の評価技術は、企業、大学等の外部機関に対して、マニュアル化して提供する。
- (a-2) 分散液等分散体の評価技術では、各CNT分散サイズ・分布を400 nm～1 mmの範囲で解析し、バンドル間距離を最小0.01 μmの空間精度で、またと電位を0.5 mVの精度での評価できる手法を開発する。
- (b) 平成28年度最終目標である「ナノ炭素分散体中のCNT等による熱や電気伝導パスを10 μmの空間精度で実空間計測できる評価手法を開発する」を平成28年6月までに前倒しで達成する。さらに開発した技術を国内外の用途開発企業などで作製したCNT複合材料に適用し、各企業からのフィードバックを得ることで、本評価手法のさらなる洗練化に着手する。
- (c) CNT破片、直線性が低いCNTなどを、洗浄処理・酸化処理・遠心分離処理により除去し、複合材料の特性にこれらの要素が与える影響について明らかにする。

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

2. 3 研究開発項目②-3-4「ナノ炭素材料の革新的応用材料開発」

(技術研究組合単層CNT融合新材料研究開発機構(TASC)、北海道大学)

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

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

(a)「CNTゴム・樹脂複合材料開発」

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

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

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

28年度までに、350°Cの熱耐性CNTゴム複合材料、450°Cの熱耐性CNT樹脂複合材料を作製する。このときのCNT複合材料の生産能力は5 kg/hとする。研究開発目標の一部の特性、あるいは機能を有する物質あるいは材料について、試用に供し得る段階まで作製し、企業、大学等の外部機関に対して試料を提供し、研究開発に対するフィードバックを得、より実用的な材料開発を行う。

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

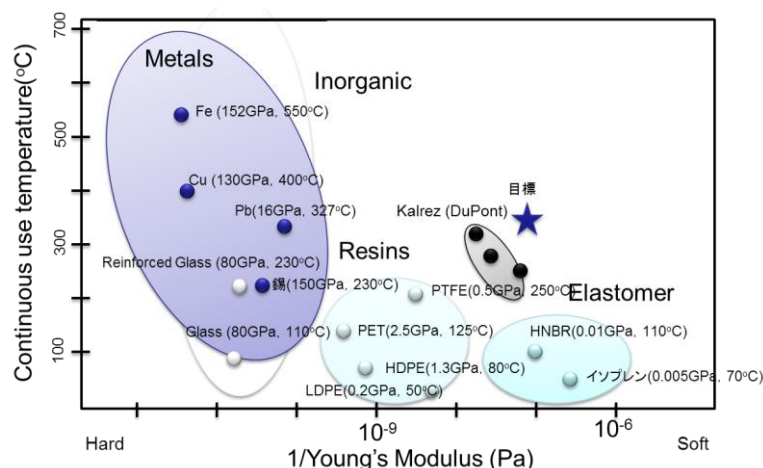


図2.3-1 各種材料の連続使用温度と、柔らかさを示したグラフ

CNTプリプレグの研究開発では、以下の技術開発を行う。

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

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

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

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

また試用に供し得る段階まで作製し、企業、大学等の外部機関に対して試料を提供する（耐熱性CNTゴム複合材料を平成26年10月から各々最大1 kg、耐熱性CNT樹脂複合材料を平成27年1月から最大400 g）。また、種々の特性評価を行った上で、エンドユーザーの重工業や、化学プラントの製造ラインに本CNT部材を適応し、保守点検期間の延長等の経済効果を見極めた上で部材、成形加工メーカーに製造技術を移転する等の用途開拓を行う。



図2.3-2 スーパーグロース単層CNTを含むパッキン

(b) 「マイクロスーパーキャパシタ開発」

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

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

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

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

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

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

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

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

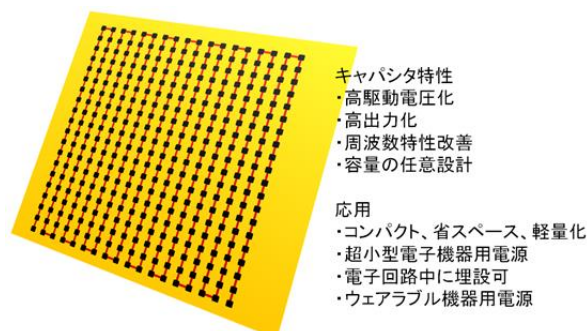


図2.3-3 マイクロスーパーキャパシタ

(c) 「CNT銅複合材料開発」

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

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

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

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

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

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

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

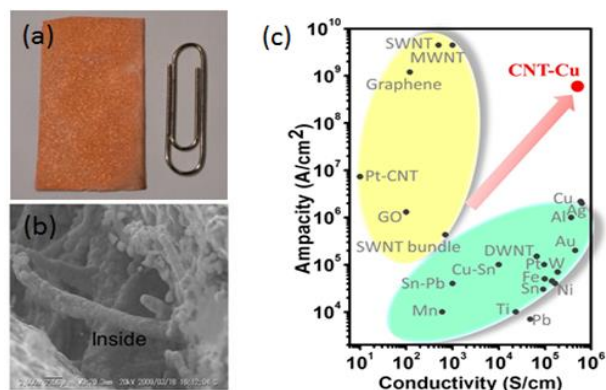


図2.3-4 (a)電界めっきで作製したCNT銅複合材料と(b)その走査型電子顕微鏡像
(c)CNT銅複合材料と様々なカーボン材料や金属の導電率と電流容量の比較

【平成26年度目標】

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

【平成27年度目標】

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

ズムを解明し、CNT濃度や量産性などのボトルネックを最適化する。

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

【最終目標(平成28年度)】

- (a-1) 超高強度炭素繊維用分散剤を開発し、層間靱性0.4 Nm以上を達成する。
- (a-2) 350°Cでの耐熱性を有するナノ炭素ゴム応用材料、450°Cでの耐熱性を有するナノ炭素樹脂応用材料を開発する。その生産能力は5 kg/h以上とする。
- (b) 100 μF の電気容量を持つマイクロスーパーキャパシタを0402サイズで実現する要素技術を確立する。
 - (c-1) 100°C以下の温度で、既存の銅配線と同等以上の導電性・許容電流密度・熱伝導性を有し、30%軽量(同体積)なナノ炭素銅線材と配線を開発する。
 - (c-2) CNT銅シート、CNT銅線材を、1か月あたり5枚以上提供できるようにする。
 - (c-3) 「長尺・高品質のCNT集合体を開発し、長さ500 μm 以上でG/D比が50以上、密度0.001 g/cm^2 以上を達成し、CNT銅複合材料への適応性を検討する。

2. 4 研究開発項目②-3-5「ナノ炭素材料の革新的薄膜形成技術開発」

技術研究組合単層CNT融合新材料研究開発機構（TASC）

グラフェン系材料の高品質で工業的な薄膜等の革新的形成技術の開発を行う。プラズマCVDによるグラフェン原子層フィルム、高分子焼成法による高品質多層グラフェン膜、液相プロセスによる剥離グラフェン・集積膜などの革新的薄膜形成技術について、具体的に下記を実施する。

②-3-5-(a)「プラズマCVDによるグラフェン原子層フィルムの開発」

②-3-5-(b)「高分子焼成法による高品質多層グラフェンの開発」

②-3-5-(c)「液相プロセスによる剥離グラフェン・集積膜の開発」

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

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

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

それぞれについて、年度ごとの目標を下記のように設ける。

【平成26年度目標】

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

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

【平成27年度目標】

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

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

【最終目標(平成28年度)】

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

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

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

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

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

2. 5 研究開発の実施体制

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

独立行政法人産業技術総合研究所ナノチューブ応用研究センター湯村守雄副センター長（平成26年当時）をプロジェクトリーダーとして、基盤研究開発に加えて各企業からのグループリーダーにより実用化への研究開発を促進した。開発項目②-1-1に関してはサブプロジェクトリーダーとして産業技術総合研究所本田一匡の指導のもと検討を推進する。研究開発項目②-3-1、②-3-2に関してはサブプロジェクトリーダーとして産業技術総合研究所畠賢治の指導のもと検討を推進した。②-3-3に関しては産業技術総合研究所長谷川雅考の指導のもと検討を推進した。

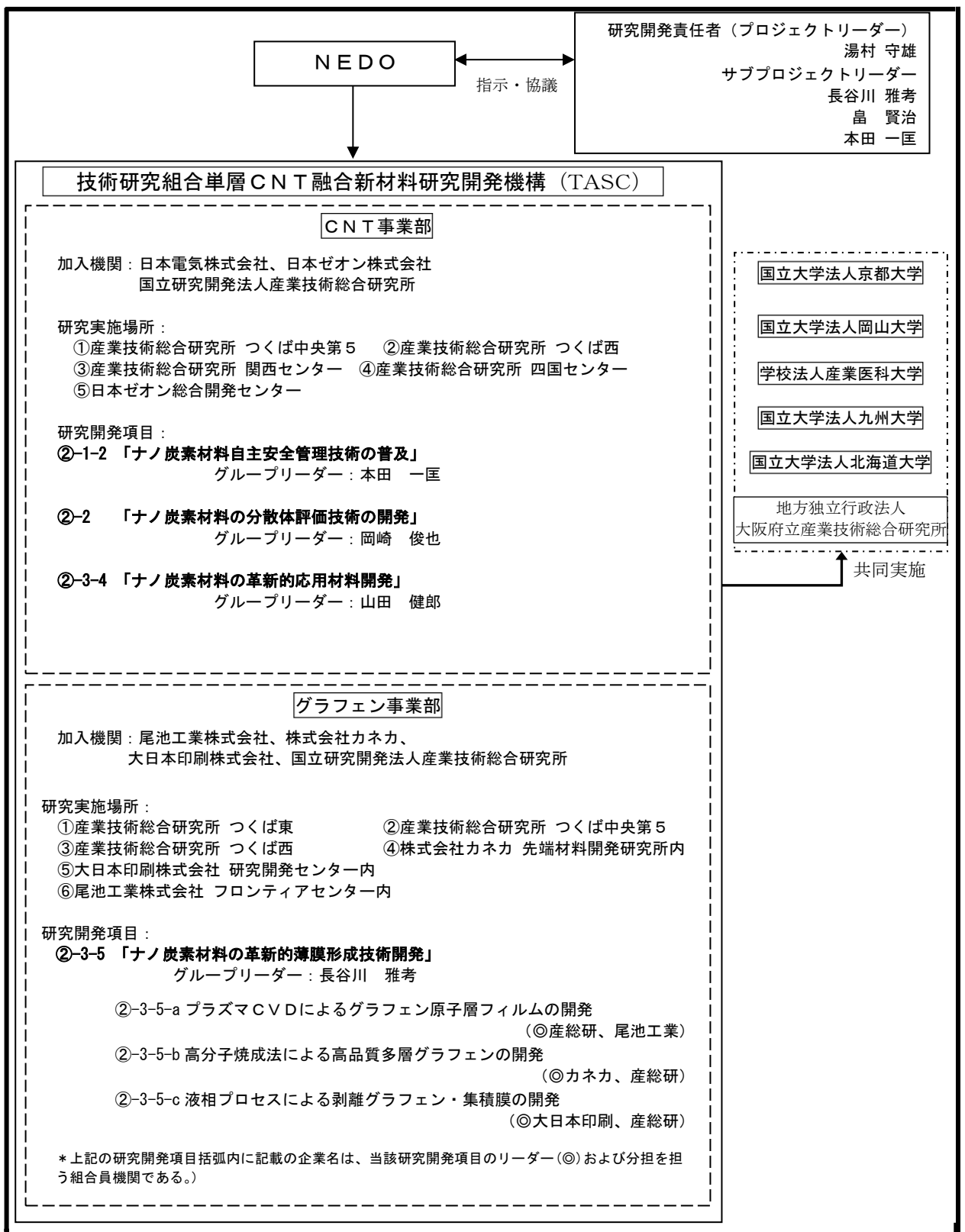


図 2.5-2 研究開発項目②実施体制

表 2.5-1 実施体制

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

表 2.5-2 共同研究先における実施体制

共同研究先名	国立大学法人岡山大学		
研究実施場所及び代表研究者	住所 岡山県岡山市津島中 3-1-1		
	氏名	所属・役職	主な担当事業内容
	後藤 邦彰	大学院自然科学研究科・教授	研究項目②-1-2
共同研究先名	学校法人産業医科大学		
研究実施場所及び代表研究員	住所 福岡県北九州市八幡西区医生ヶ丘 1 番 1 号		
	氏名	所属・役職	主な担当事業内容
	森本 泰夫	産業生態科学研究所・教授	研究項目②-1-2
共同研究先名	国立大学法人京都大学		
研究実施場所及び代表研究員	住所 京都府京都市西京区京都大学桂		
	氏名	所属・役職	主な担当事業内容
	松井 康人	環境安全保健機構附属安全科学センター・准教授	研究項目②-1-2
共同研究先名	国立大学法人九州大学		
研究実施場所及び代表研究員	住所 福岡県福岡市西区元岡 744 番地		
	氏名	所属・役職	主な担当事業内容
	中嶋 直敏	大学院工学研究院 応用化学部門・教授	研究項目②-2
共同研究先名	国立大学法人北海道大学		
研究実施場所及び代表研究員	住所 北海道札幌市北区北 13 条西 8 丁目		
	氏名	所属・役職	主な担当事業内容

	松浦 清隆	大学院工学研究院・教授	研究項目②-3-4
共同研究先名	地方独立行政法人大阪府立産業技術総合研究所		
研究実施場所及 び代表研究員	住所 大阪府和泉市あゆみ野2丁目7番1号		
	氏名	所属・役職	主な担当事業内容
	垣辻 篤	化学環境科・科長	研究項目②-3-4

2. 6 研究開発の運営管理

本プロジェクトでは、独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内に集中研究拠点を設置するとともに、各研究機関との共同研究も実施した。研究開発項目②-1-2、②-2、②-3-4、②-3-5に関しては、技術研究組合単層CNT融合新材料研究開発機構（TASC）の運営機関である技術委員会・発明委員会を定期（原則1回/月）で開催、また月度報告会は毎月開催、共同研究先の参加も含めて1/4年ごとに研究開発進捗報告会にて進捗の確認、検討事項、方向性などの協議を実施した。研究開発項目②-3-3に関しては、全研究者参加の定例ミーティング（毎週）で進捗の報告、議論を行い、研究委員会（毎月）（各参加機関の代表研究者、テーマ担当者、NEDO、METI、産総研企画）による月ごとの進捗管理、開発目標と達成度のチェックを行った。

3. 情勢変化への対応

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

我が国では国内では確保が難しい金属資源を代替でき、導電性や強度等に優れ、産業を大きく発展させる可能性があるカーボンナノチューブ（CNT）の合成と実用化の研究開発に産学官が連携して取り組んできており、研究開発のポテンシャルや産業競争力は、世界的にもトップレベルに位置づけられている。その中でも、本プロジェクトは極めて優れた特性を有するとされている単層CNTに着目し、それをを用いた複合材料の開発及び実用化検討を進めてきた。また、CNTと同じナノ炭素材料であるグラフェンは、平成22年のノーベル賞受賞以降、注目を集め、世界中で急速に研究、開発が進んでいる新素材であり、様々な材料、デバイスへの応用が期待されている。韓国、中国、英国などでも、グラフェンの基礎研究が推進されており、公的資金の投入も行われている。このため、本プロジェクトでは、平成24年度以降、グラフェン基礎研究のテーマを加え、産業応用の可能性を見極めるため検討を行ってきた。このような中、グラフェンの高品質化の目途が立ち、研究開発は新たに大面積成膜技術の検討を行った。

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

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

これらの変更に伴い、プロジェクト名称を「低炭素社会を実現する革新的カーボンナノチューブ複合材料開発プロジェクト」（平成22年度～平成25年度）から「低炭素社会を実現するナノ炭素材料実用化プロジェクト」（平成26年度～平成28年度）へ変更された。

これを受け、研究開発項目②-2「ナノ炭素材料の分散体評価技術の開発」では、評価技術の対象を多層CNTに広げ、国内外の多層CNTの評価技術、分散技術の開発を課題とした。

（参考）

【変更前のプロジェクト】

対象：単層CNT、グラフェン

① 単層CNT委託（平成22年度～26年度の5年間）

形状・物性制御等・分散技術・安全管理技術、

② 単層CNT助成（平成23年度補正～26年度の3年間）

単層CNT複合金属材料・導電性高分子複合材料・単層CNT透明導電膜

③ グラフェン委託（平成24年度～26年度の3年間）

評価に値する単結晶グラフェン作製技術

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

【変更後のプロジェクト】

対象：ナノ炭素材料（単層CNT、多層CNT、グラフェン、フラーレン）

① 助成事業（平成26年度～28年度）

公募により決定される。例として

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

を想定する。

② 委託事業（平成26年度～28年度）

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

目的

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

実施内容

プロジェクトは新たなステージに立ったという認識から、「低炭素社会を実現する革新的カーボンナノチューブ複合材料開発プロジェクト」を改名し、「低炭素社会を実現するナノ炭素材料実用化プロジェクト」とした。また、応用研究を中心とした構成とした。基盤研究は公共性が高い内容と、革新的な内容に絞って実施した。

(1) プロジェクト期間 平成22年度～28年度（7年間）

(2) 規模（平成26年度～28年度）

・事業費総額 71億円（予定）

・NEDO予算総額 46億円（予定）

(3) 各研究開発の期間

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

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

4. 評価に関する事項

4. 1 研究開発戦略検討委員会並びに技術推進委員会

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

・研究開発戦略検討委員会

開催日：平成28年11月30日

・技術推進委員会

開催日：

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

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

平成 28 年度：1 月 31 日、3 月 6 日

4. 2 プロジェクト評価

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

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

4. 3 シンポジウム等

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

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

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

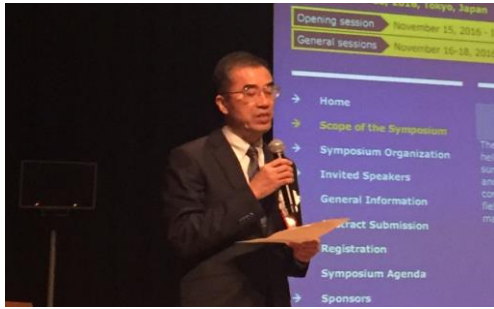


挨拶する経済産業省保坂審議官



挨拶する産総研金山副理事長

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



挨拶するNEDO佐藤理事



基調講演（飯島澄男産総研名誉フェロー）

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



講演(荒川公平ゼオンナノテクノロジー(株)社長)



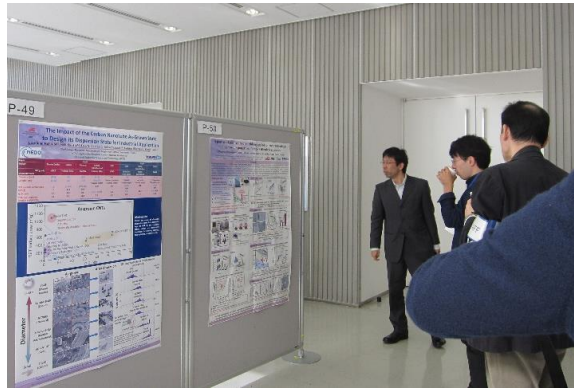
講演(畠賢治産総研ナノチューブ実用化研究センター長)

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

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



会場の様子（イイノホール）



ポスターセッションの様子（東工大蔵前会館）

5. TASC以外の委託事業の目標

5-1 ②—2 「ナノ炭素材料の分散体評価技術の開発」

(担当機関：山形大学)

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

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

5-2 ②—3—4 「ナノ炭素材料の革新的応用材料の開発」

(担当機関：スペースリンク株式会社)

1) 研究開発成果の概要

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

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

③単層 CNT キャパシタのサンプルをユーザに配布して評価を受ける。

6. 研究開発項目 ①-4～11(助成事業)の目標

6-1 ①-4 高耐熱・高熱伝導高分子複合部材

「高熱伝導高分子複合材料（放熱材料）の開発」

（助成先：日本ゼオン株式会社）

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

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

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

6-2 ①-4 高耐熱・高熱伝導高分子複合部材

「ナノ炭素材料高耐熱・高熱伝導高分子複合部材の開発」

（助成先：日本ゼオン株式会社）

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

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

具体的な目標値は下記の通りである。

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

6-3 ①-4 高耐熱・高熱伝導高分子複合部材

「界面化学制御によるCNT複合材料のイノベーションと実用化」

(助成先：日信工業株式会社)

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

6-4 ①-5 高強度複合材料

「カーボンナノチューブを活用したCFRP製スポーツ用品の開発」

(助成先：ミズノ株式会社)

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

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

6-5 ①-5 高強度複合材料

「ナノ炭素材料高強度複合材料の開発」

(助成先：東洋樹脂株式会社)

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

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

6-6 ①-6 高電子移動度半導体デバイス

「イオンを用いない金属型・半導体型CNT分離の実用化技術開発」

(助成先：日本電気株式会社)

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

6-7 ①-6 高電子移動度半導体デバイス

「半導体型単層カーボンナノチューブ半導体ポリマー複合体トランジスタの開発」

(助成先：東レ株式会社)

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

6-8 ①-6 高電子移動度半導体デバイス

「ウェーハ状大面積グラフェンを活用したテラヘルツ帯デバイスの開発」

(助成先：住友電気工業株式会社)

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

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

6-9 ①-7 軽量導線

「ナノ炭素材料軽量導線の開発」

(助成先：帝人株式会社)

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

6-10 ①-7 軽量導線

「ナノ炭素材料軽量導線の開発」

(助成先：古河電気工業株式会社)

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

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

6-11 ①-8 フレキシブル薄膜

「ナノ炭素材料の実用化技術開発／CNT透明導電膜の開発」

(助成先：東レ株式会社)

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

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

1) 研究開発成果の概要

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

2) 研究開発成果の目標

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

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

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

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

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

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

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

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

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

即ち

① 膨張・収縮が大きく、LIBのサイクル特性が良くない。

② 初回充放電の効率（初回クーロン効率）が低い。

と言う課題があり、この改良が、Si負極の実用化には、重要になる。

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

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

目標とする値は、膨張1.5倍以下で、これは既に達成をした、

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

6-15 ①-10 高密度エネルギーデバイス

「カーボンナノチューブを活用した熱電変換素子の開発」

(助成先：日本ゼオン株式会社)

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

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

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

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

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

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

ついでの評価も行う。

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

III. 研究開発成果について

1. 事業全体の成果

1.1 プロジェクトの概要

カーボンナノチューブ、グラフェン等のナノ炭素材料は、その発見、または、その後の研究の進展に日本の研究者が大きく貢献し、日本が世界トップレベルにある材料である。これら炭素材料は、非常に軽量であることから構造部材へ応用することで、高いエネルギー利用効率を期待することができる。また、電気や熱の伝導率が高く、放熱部材への応用や、導電性材料への応用で、省エネルギー効果を高めることも期待できる。資源に乏しい我が国では、無尽蔵ともいえる炭素を利用して、材料産業を活性化することが、国益に大きく貢献すると考えられる。一方、ナノ炭素材料は新しい材料であり、安全性に関する不安が、実用化を阻害する大きな要因となっている。安全性はナノ炭素材料の用途・部材ごとに大きく異なるため、企業が自社で開発している用途の安全性を自主的に評価・管理できることが望まれている。

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

また、世界の開発状況を分析するとナノ炭素材料（単層CNT、多層CNT、グラフェン等）が新たな実用化の段階に入ってきたと捉えて、本研究開発は新たなフェーズに移行した新事業として、これらナノ炭素材料の実用化を加速することにした。これにより我が国の炭素産業の活性化を目指した。また実用化に通じる安全性、分散体評価技術を共通基盤技術として開発し、試料提供、技術移転等を通じて、実用化を目指す企業をサポートした。

平成26年度から平成28年度には以下の研究開発項目を実施した。

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

安全性に関する研究開発項目として、単層CNTに特化した取り組みである簡易自主安全管理技術の確立と、多層CNT等のナノ炭素材料を包括した取り組みであるナノ炭素材料及びその応用製品の排出・暴露評価技術の確立を実施する。研究開発項目②-2で、複合材料中のナノ炭素材料分散体等の構造と機能を評価する技術を開発し、分散による機能発現のメカニズムを解明した。材料開発に関する研究開発項目は単層CNTの制御・分

離・評価技術、分散技術およびグラフェン基盤技術開発と、ナノ炭素材料全体に広げた取り組みである研究開発項目②-3-4、②-3-5で革新的応用材料の開発、革新的薄膜形成技術の開発を行った。さらに、サンプル提供を実施し、その結果を研究開発へフィードバックすることで、より応用を見据えた研究開発した。

1.2 研究開発の目標

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

1.3 研究開発内容

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

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

- (a) 自主安全管理支援のための排出・暴露評価技術の開発 (2.1.1)
- (b) 自主安全管理支援のための迅速な培養細胞試験による有害性評価手法(簡易手法)の開発 (2.1.2)
- (c) 自主安全管理支援のためのケーススタディ報告書の作成と技術普及 (2.1.3)

研究開発項目②-2「ナノ炭素材料の分散体評価技術の開発」

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

研究開発項目②-3-4「ナノ炭素材料の革新的応用材料開発」

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

研究開発項目②-3-5「ナノ炭素材料の革新的薄膜形成技術開発」

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

1.4 各研究開発項目の成果要約

各研究開発項目の成果の要約は以下の通りである。

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

本研究項目の各テーマでは、これまでに次の優れた成果が得られている。

(a)「自主安全管理支援のための排出・暴露評価技術の開発」(2.1.1)

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

今後は、引き続き技術相談や情報発信を進めるとともに、意見聴取により手法の改善を行う。特に、ナノ炭素材料の複合材料の加工・使用・廃棄における飛散物に対する懸念が大きいことから、排出・暴露評価の手引きの普及を進め、ナノ炭素材料の適切な安全管理の支援と、その応用開発の促進に貢献する。

(b)「自主安全管理支援のための迅速な培養細胞試験による有害性評価手法（簡易手法）の開発」(2.1.2)

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

ナノ炭素材料は、今後、その用途から、物理化学的特性が異なる製品が多く世の中に出されるものと考えられる。その状況を入念に調査し、必要ならば本研究成果を活用して、それぞれのナノ炭素材料に対応した安全性評価を実施し、我が国の事業者の自主安全管理と安全性情報の付加による国際競争力の強化に貢献していく。

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

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

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

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

研究開発項目②-2「ナノ炭素材料の分散体評価技術の開発」

本研究項目の各テーマでは、これまでに次の優れた成果が得られている。

(a)「溶媒中の分散体評価技術開発」(2.2.1)

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

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

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

(b)「母材中の分散体評価技術開発」(2.2.2)

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

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

(c) 「不純物等を除去したCNT分散体の評価技術開発」(2.2.3)

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

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

(d) 「市販CNT分散液中のCNT分散体の評価」(2.2.4)

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

【九州大学】(再委託先)

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

(e) 「高性能・半導体CNTインクの評価技術開発」(2.2.5)

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

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

(f) 「紡糸可能な分散体の評価技術開発」(2.2.6)

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

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

(g) 「塗布可能な分散体の評価技術開発」(2.2.7)

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

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

研究開発項目②-3-4 「単層CNTを既存材料中に分散する技術の開発」

本研究項目の各テーマでは、これまでに次の優れた成果が得られている。

(a) 「CNTゴム・樹脂複合材料開発」(2.3.1)

(1) 炭素繊維/CNTハイブリッド複合材料の開発

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

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

(2) 耐熱性ゴム・樹脂の開発

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

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

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

以上から、本研究テーマでは基本計画に示す最終目標についてすべて達成した。

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

(b) 「マイクロスーパーキャパシタ開発」(2.3.2)

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

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

(c) 「CNT銅複合材料開発」(2.3.3)

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

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

成した。

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

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

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

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

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

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

今後は産総研において基礎研究を継続する。

研究開発項目②-3-5「ナノ炭素材料の革新的薄膜形成技術開発」

本研究項目の各テーマでは、これまでに次の優れた成果が得られている。

(a) プラズマCVDによるグラフェン原子層フィルムの開発 (2.4.1)

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

(b) 高分子焼成法による高品質多層グラフェン膜の開発 (2.4.2)

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

(c) 液相プロセスによる剥離グラフェン・集積膜の開発 (2.4.3)

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

1.5 プロジェクト成果の位置づけ

上記に示した本プロジェクトの②ナノ炭素材料の応用基盤研究開発[委託事業]事業における成果は、本プロジェクト前半(平成22年度～平成25年度)の成果を受け継ぎ、ナノ炭素材料安全性評価技術、ナノ炭素材料の複合材料を他の材料と差別化するためのナノ炭素材料分散体評価技術、及び革新的材料開発した。これにより、カーボンナノチューブおよびグラフェンなどのナノ炭素材料について、その実用化を加速し、ナノ炭素材料を基盤とした産業を立ち上げに大きく貢献した。同時進行的に実施した企業による実用化技術開発は、応用基盤技術開発によって生み出された試料、技術を取り入れており、産学官連携・オープンイノベーションによる優れた成果が上がっているという意味できわめて意義深い。

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



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

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

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

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

1) 研究開発成果の概要

本研究テーマでは、これまでに次の優れた成果が得られている。

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

2) 研究開発成果

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

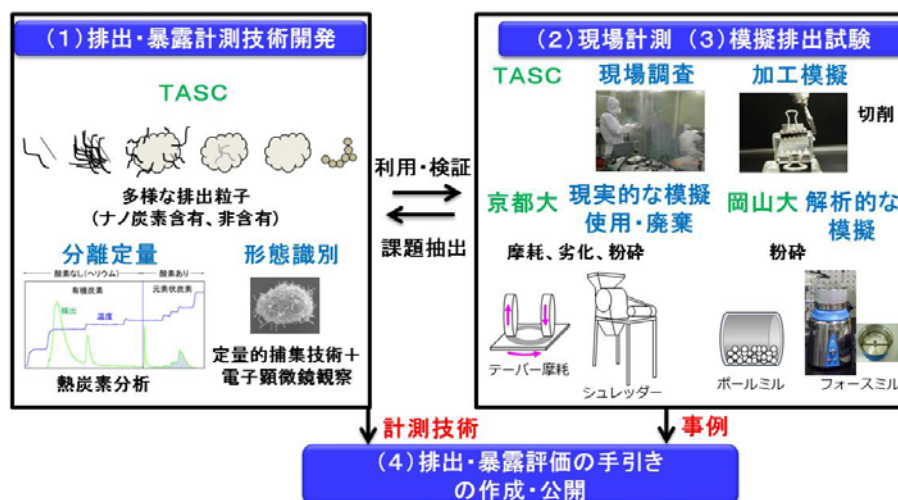


図 2.1.1-1 自主安全管理支援のための排出・暴露評価技術の開発の概要

(1) 排出・暴露計測技術開発

(熱炭素分析)

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

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

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

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

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

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

リスク評価では有用であると考えられる。

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

表 2.1.1-1 炭素分析の昇温条件

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

* スーパーグロース(SG)-CNT のとき

表 2.1.1-2 炭素分析によるCNT定量の評価

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

^a 平均 ± 標準偏差 ($n \geq 3$)^b 異なる昇温条件

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

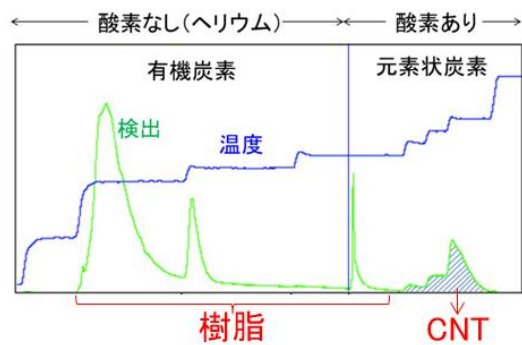


図 2.1.1-2 熱炭素分析による樹脂とCNTの分離定量

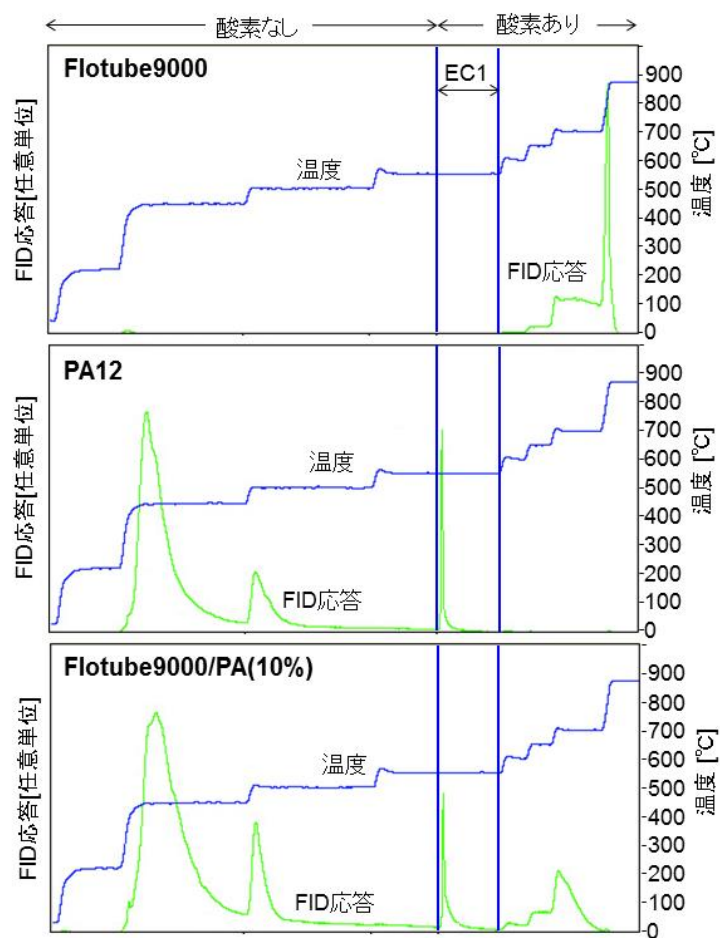


図 2.1.1-3 CNT (Flotube 9000) 粉体、PA12 及びそれらの複合材料の炭素分析のチャート

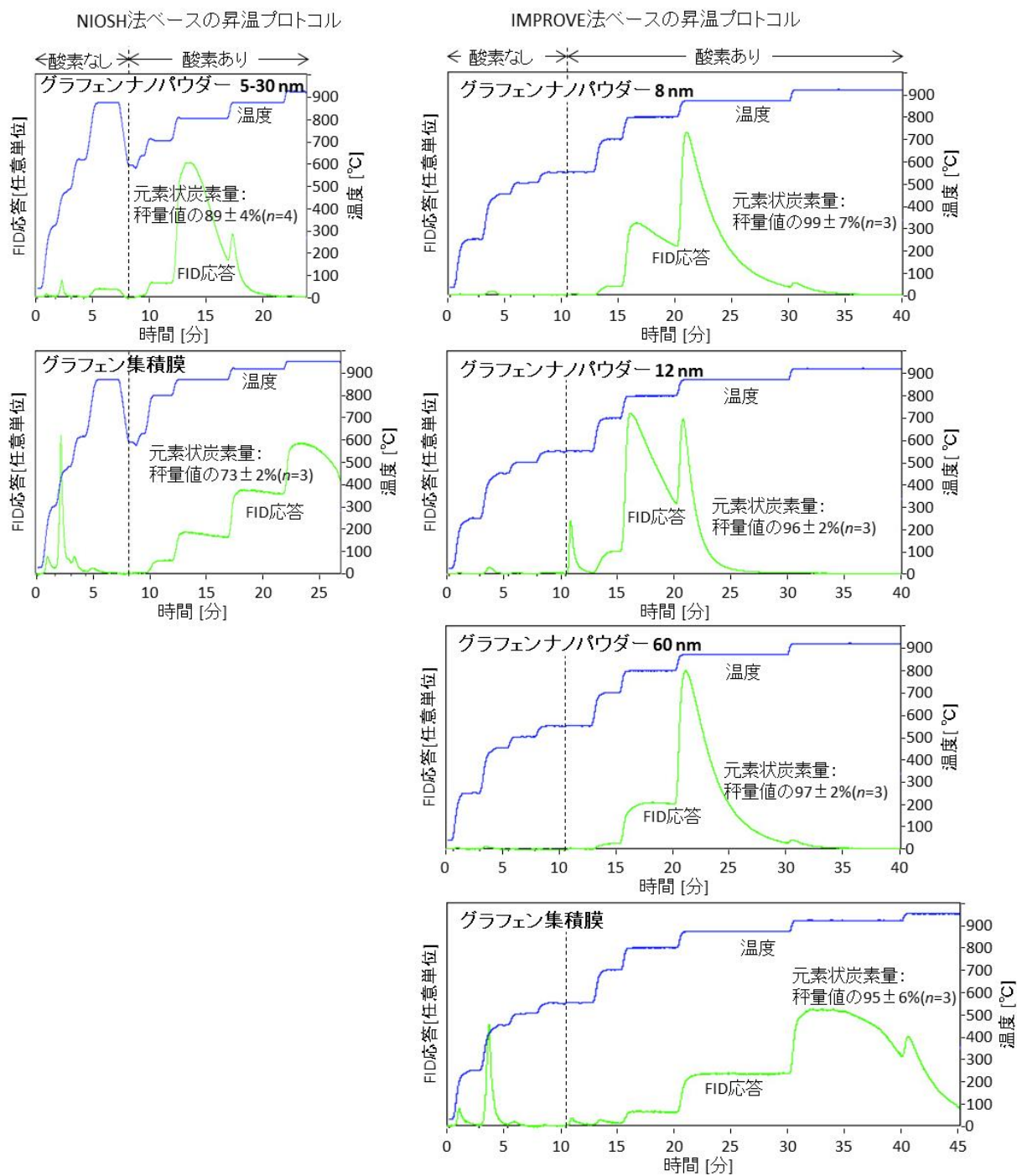


図 2.1.1-4 グラフェンの炭素分析のチャート

(走査型電子顕微鏡観察のための定量的粒子捕集技術)

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

捕集効率の点からは、より小さな孔を持つフィルタが望ましいが、孔が小さくなると圧力損失が大きくなるので、小型ポンプで吸引ができる程度の圧力損失であることを加味して、80 及び 200 nm 孔のフィルタを対象とした。ステンレス製のフィルタホルダ(25 mm フィルタ用、有効ろ過面積 3.7 cm²)を用いて、エレクトロスプレーやアトマイザーで気中に発生させたポリスチレンラテックス(P S L)球形粒子(30~800 nm)及びセラミックヒーターで気中に発生させた銀粒子(15~30 nm)により、フィルタの捕集効率を評価した。発生粒子は希釈器により凝集が起きない程度の濃度に調整し、走査型移動度粒径分析装置を用いて粒子を分級した。捕集効率は、凝縮粒子計数器を用いて計測した気中粒子個数濃度と、実際にフィルタ前面に捕集された粒子の電子顕微鏡による計数により評価した。前プロジェクト(②-1-1「ナノ材料簡易自主安全管理技術の確立」(平成 22~26 年度))で得られたデータにさらにデータを追加し、理論的な解析を加えた(Ogura et al. Surface-collection efficiency of Nuclepore filters for nanoparticles, *Aerosol Sci. Technol.* 50, 846-856, 2016)。

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

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

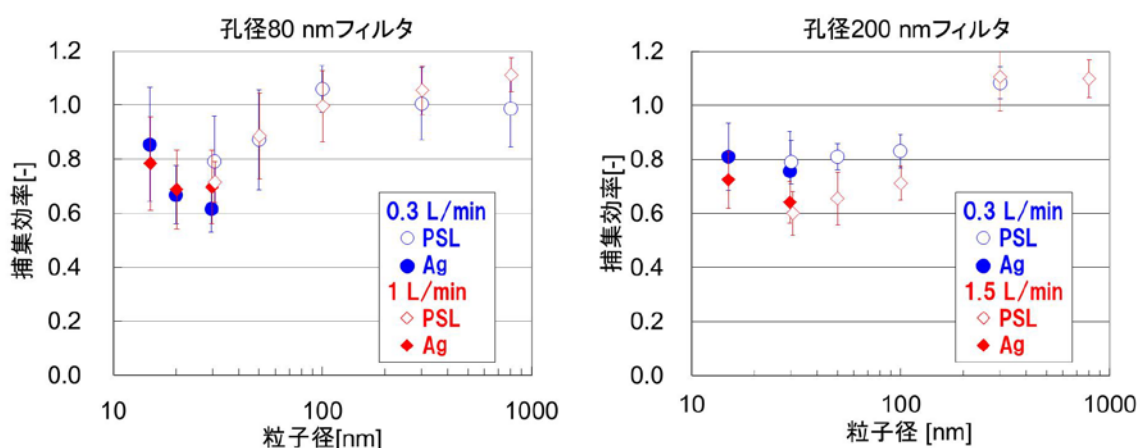


図 2.1.1-5 ニュークリポアフィルタ前面の粒子捕集効率
 フィルタ：ニュークリポアフィルタ(孔径 80 及び 200 nm、φ25 mm)
 フィルタホルダ：Pall No. 1209 (有効ろ過面積：3.7 cm²)、サポートスクリーン使用
 PSL：ポリスチレンラテックス粒子、Ag：銀粒子

(2) 現場計測

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

表 2.1.1-3 現場計測の対象施設

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

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

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

- ・ニュークリポアフィルタにより粒子を捕集し、オスミウムコーターで薄膜コーティングを施した後、電子顕微鏡観察を行った。作業に伴い母材自体の粉が飛散するような場合には、母材とCNTの混合粒子(粒子の表面にCNTが飛び出た粒子)の排出が認められた(参考: 図 2. 1. 1-7)。
- ・デジタル粉じん計やブラックカーボンモニター、光散乱式粒子計数器等の小型・簡便な装置は、作業環境における飛散粉じんの時間的・空間的分布の把握に有効であった。バックグラウンド粒子との比較のために、複数台の同一装置による発生源と対照地点との比較が有効であった(参考: 図 2. 1. 1-6)。

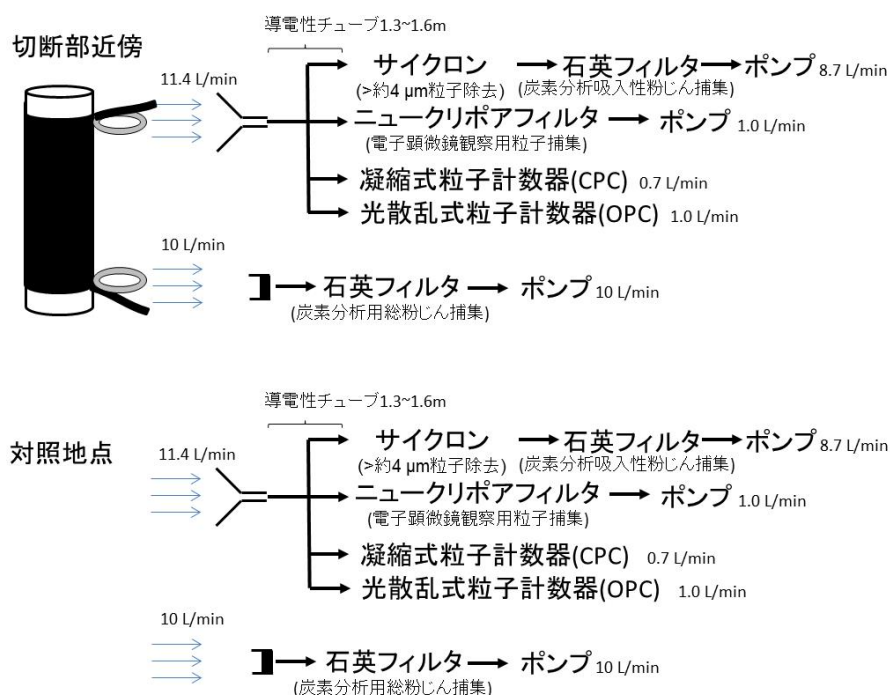


図 2. 1. 1-6 多層CNT塗布シートの切断時の測定概要

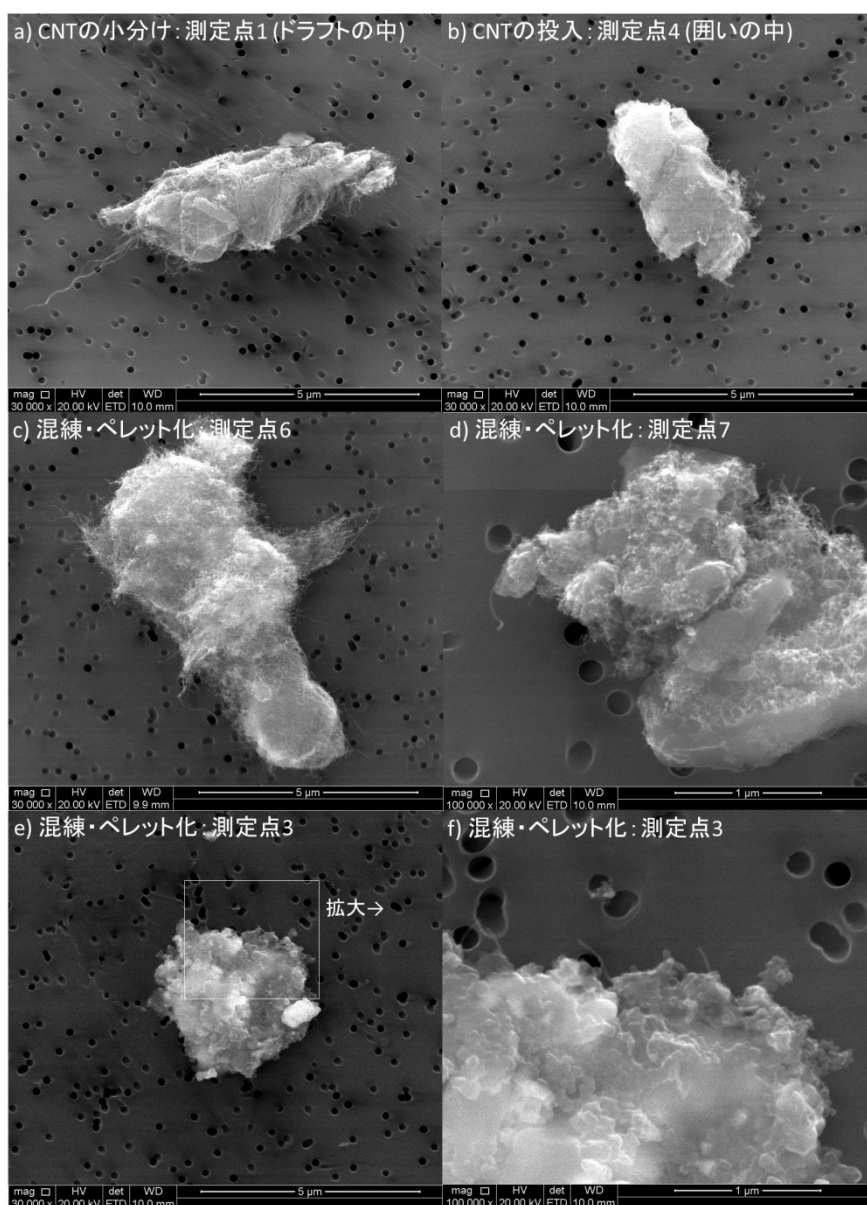


図 2.1.1-7 フィルタに捕集したエアロゾル粒子の代表的な電子顕微鏡写真
注：黒い丸はフィルタの穴

(3) 模擬排出試験

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

表 2.1.1-4 模擬排出試験の対象試料

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

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

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

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

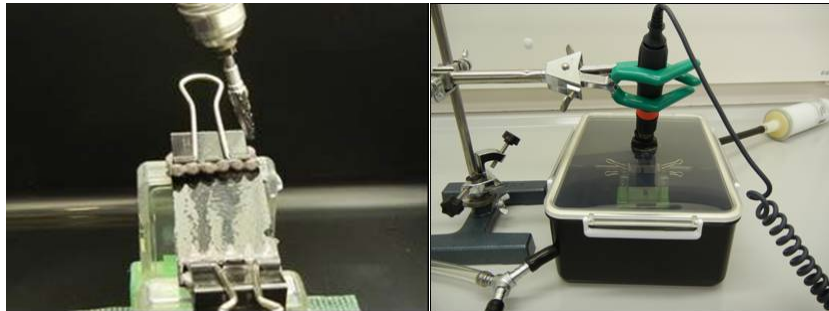


図 2. 1. 1-8 切削試験の概要

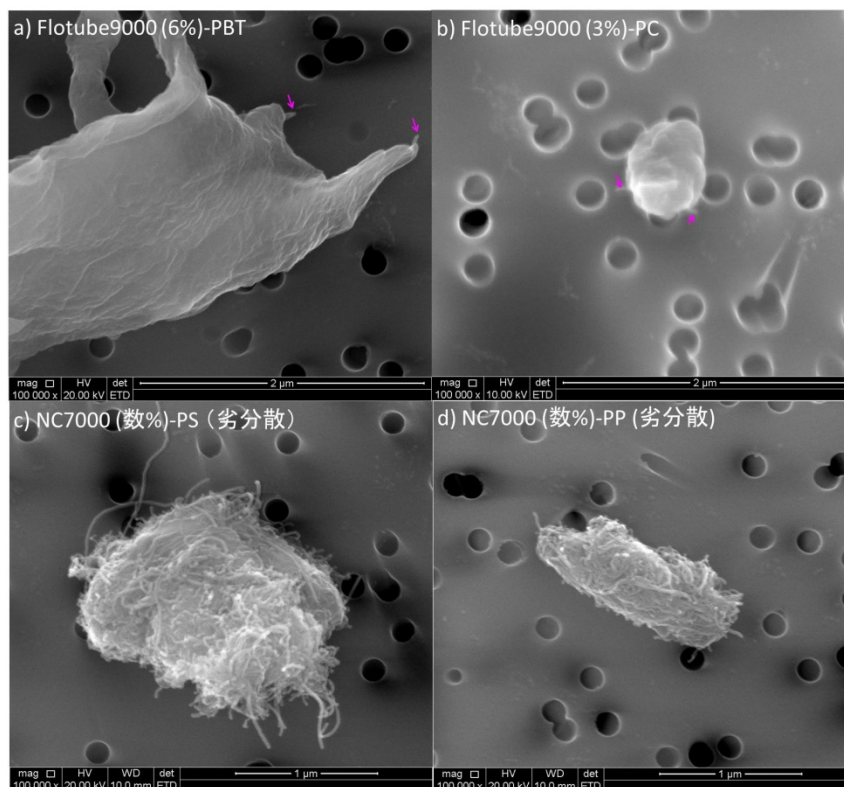
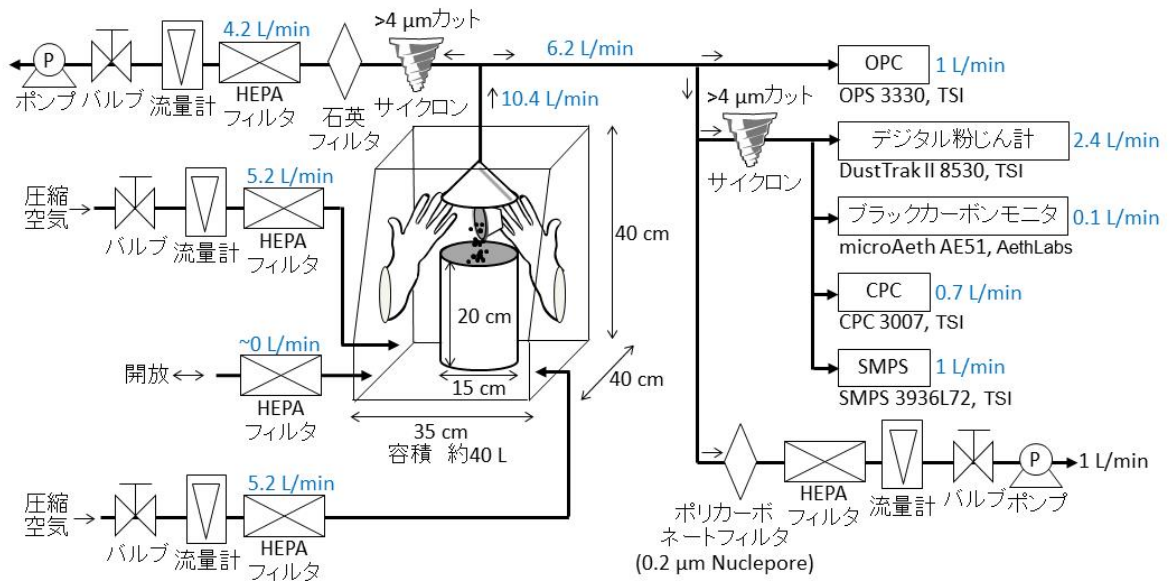


図 2. 1. 1-9 CNT 複合材料の切削による飛散粒子の電子顕微鏡写真 (SEM)

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

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



グラフェン乾燥粉末 約100 cm³



容器(小)から容器(大)



容器(大)から容器(小)

図 2. 1. 1-10 移し替え模擬操作による飛散試験の概要

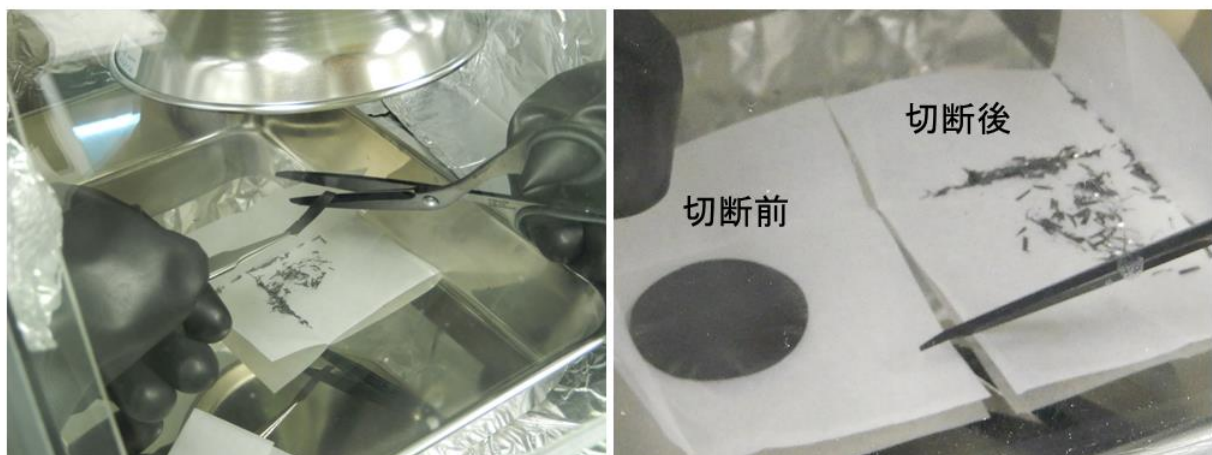
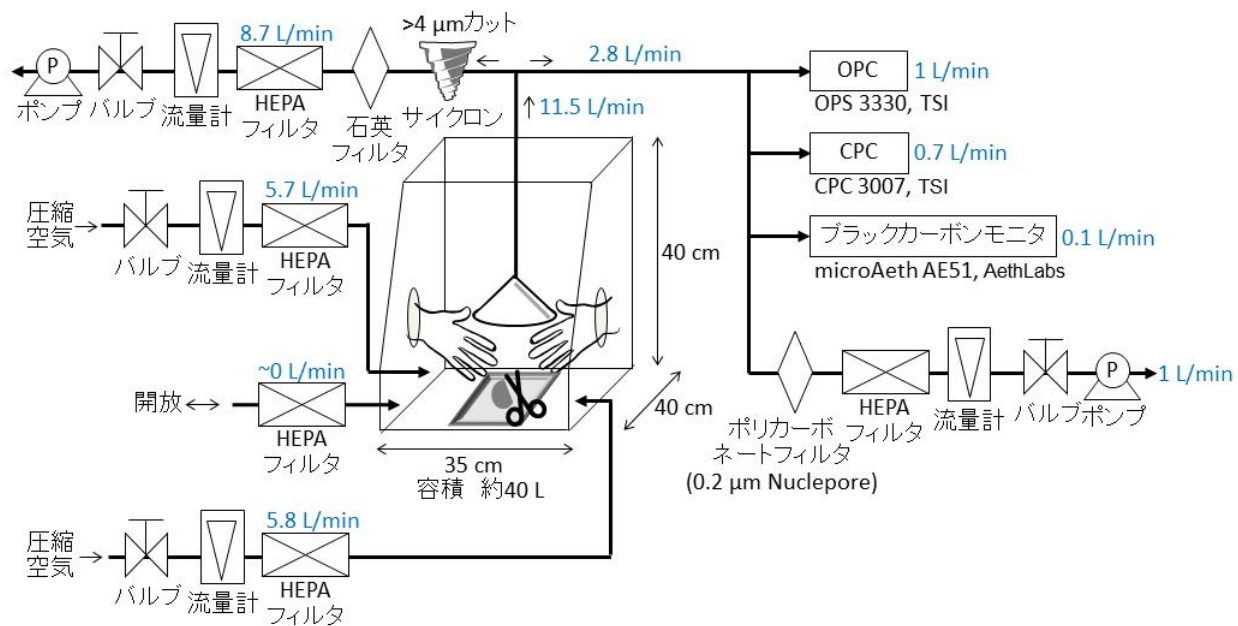


図 2.1.1-11 剥離グラフェンの集積膜の切断試験の概要

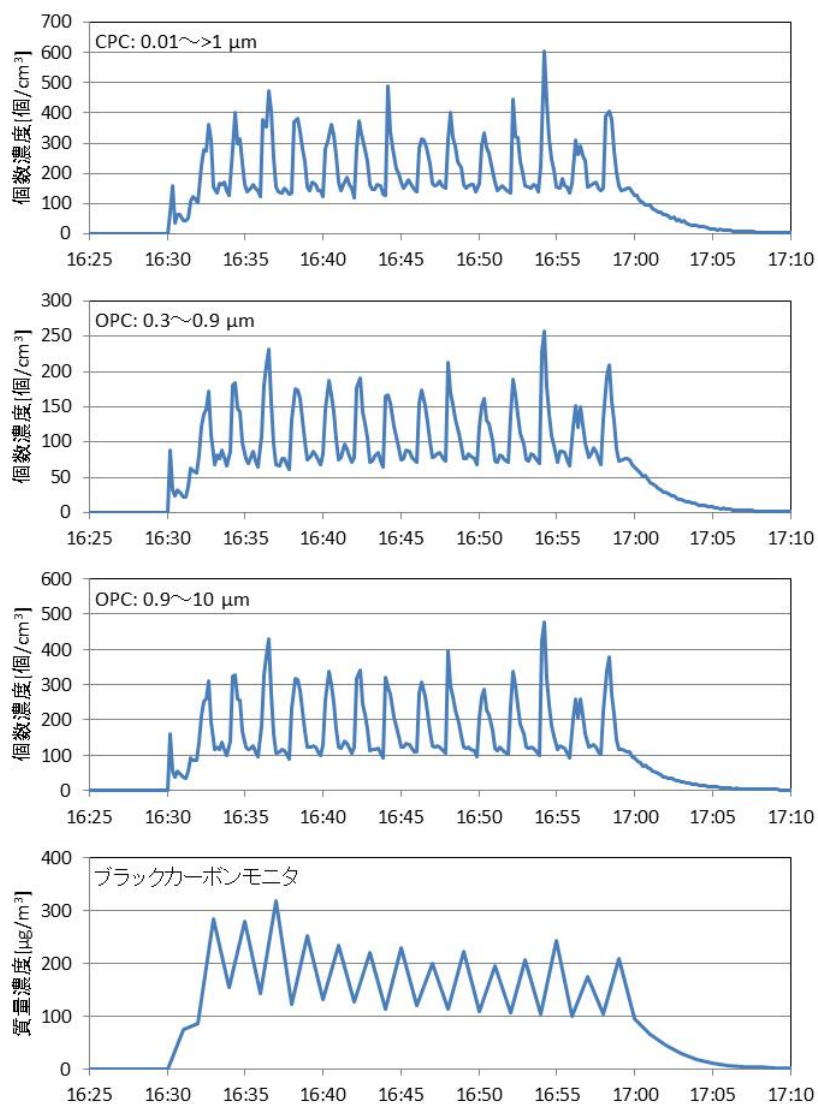


図 2.1.1-12 剥離グラフェンの移し替え模擬操作時の飛散粒子濃度の経時変化
 CPCやOPCの粒子サイズは、厳密なものではなく、およその球形相当のサイズである。
 ブラックカーボンモニタの値は時間と共に少しずつ低下しているが、高負荷による感度低下と思われる。

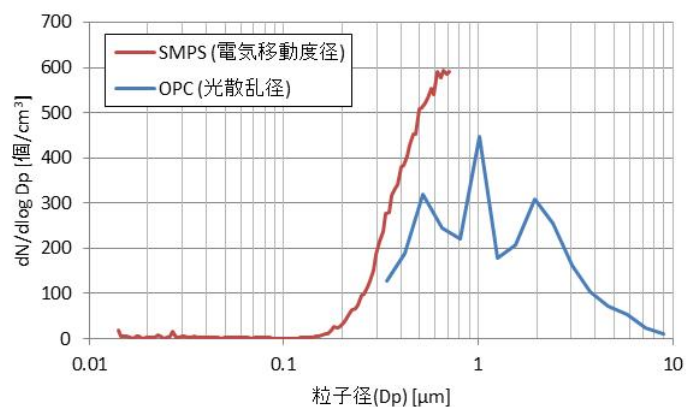


図 2.1.1-13 剥離グラフェンの移し替え模擬操作時の飛散粒子の粒径分布
移し替え操作 30 分間の平均値。粒子サイズは厳密なものではなく、およその球形相当のサイズである。

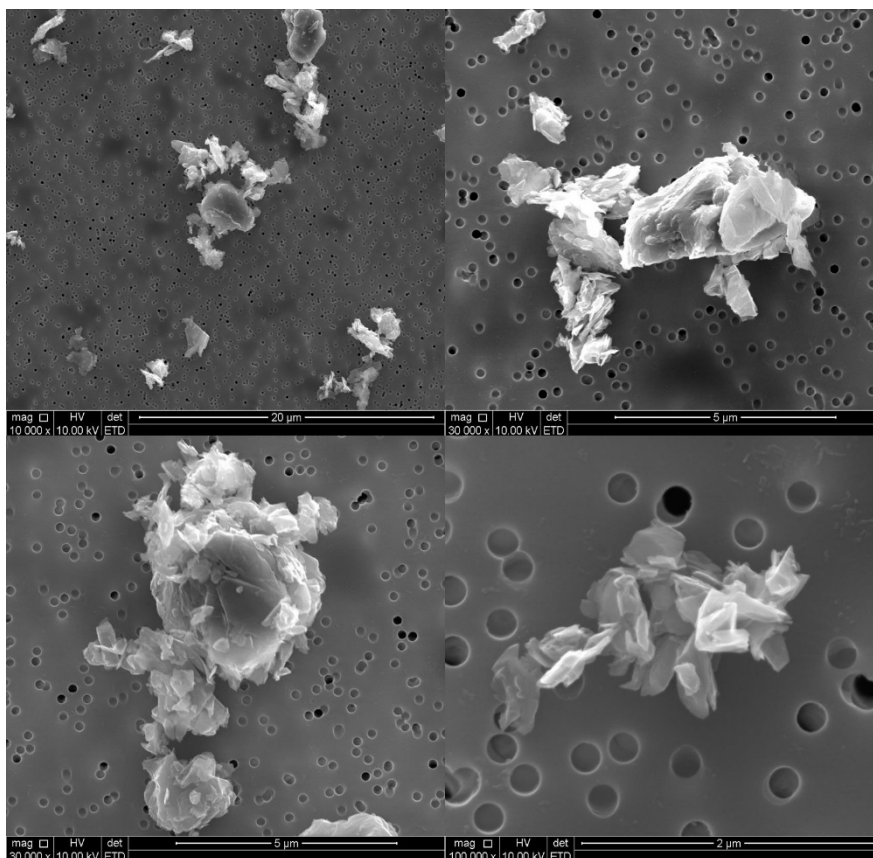


図 2.1.1-14 移し替えの模擬操作により飛散した剥離グラフェンの形態 (SEM 像)
参考：フィルタに空いた穴 (孔) の径は $0.2 \mu\text{m}$

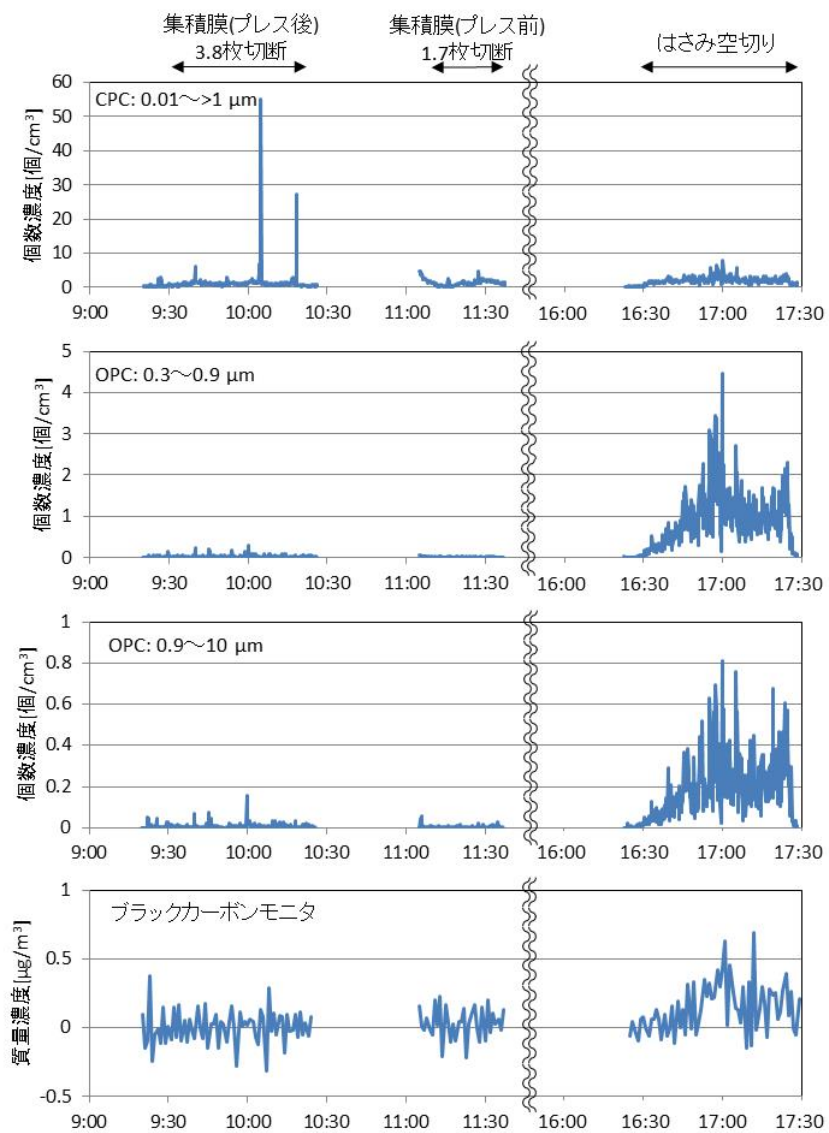


図 2.1.1-15 剥離グラフェンの集積膜の切断時の飛散粒子濃度の経時変化
 16:30 から開始。CPC や OPC の粒子サイズは、
 厳密なものではなく、およそ球形相当のサイズである。

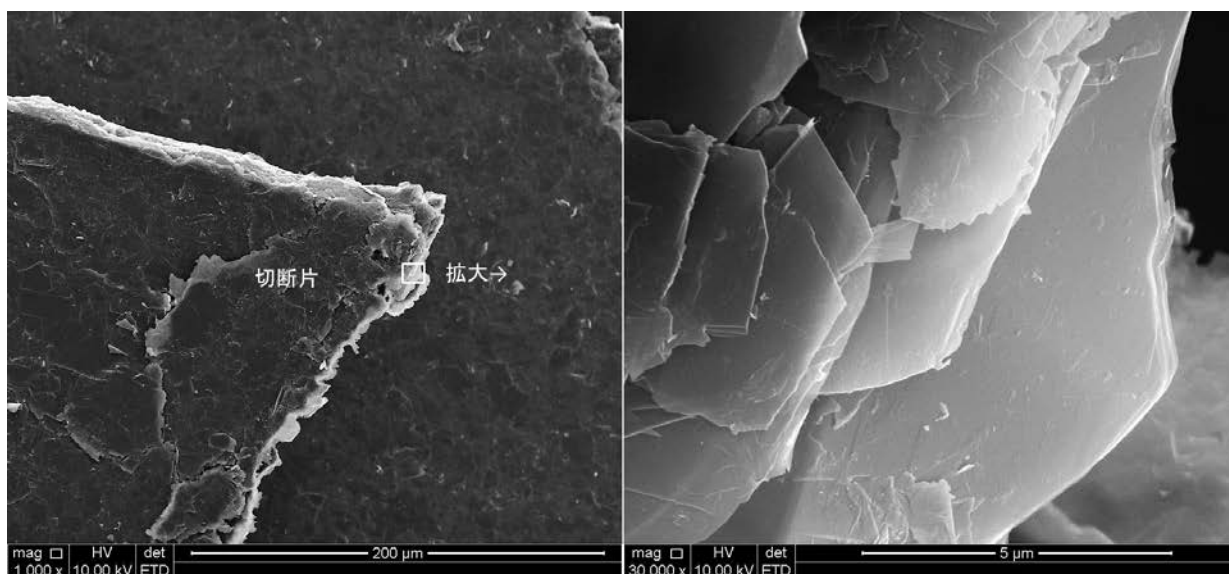


図 2. 1. 1-16 剥離グラフェンの集積膜(プレス後)の切断面 (SEM像)

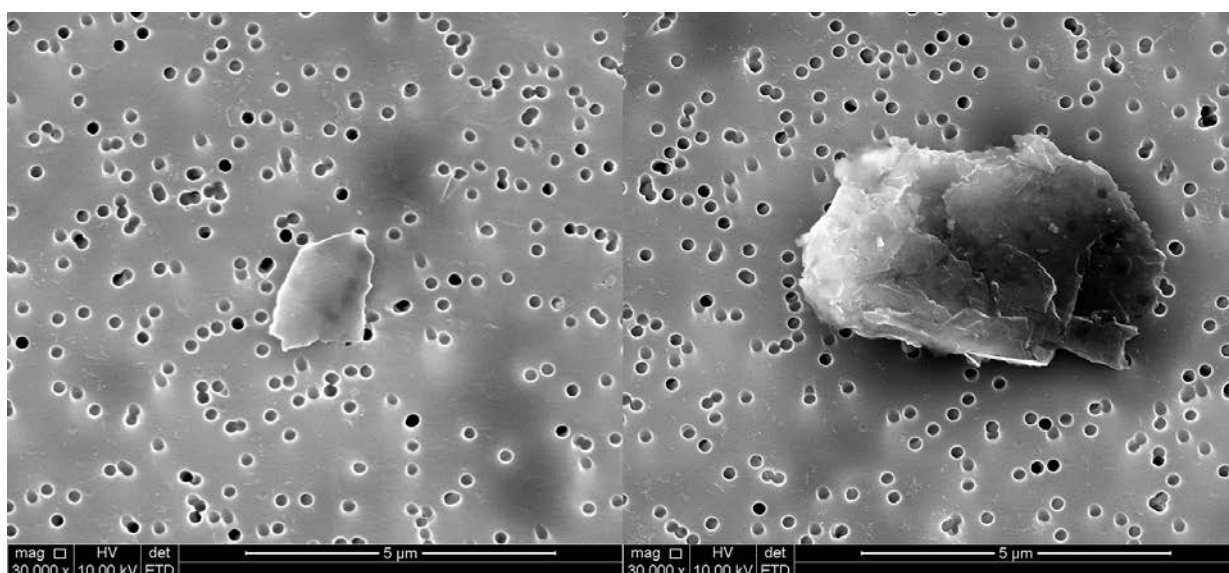
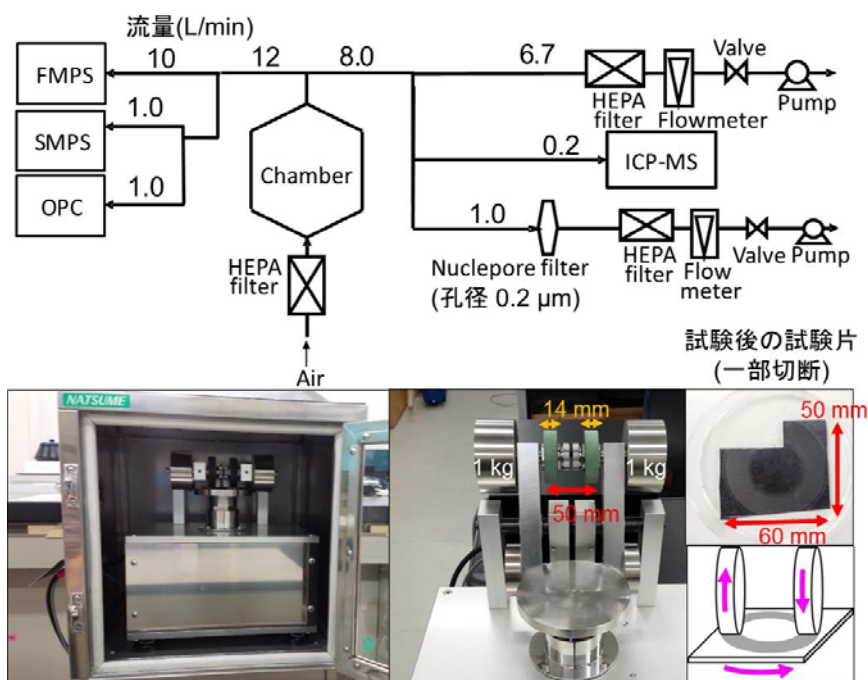


図 2. 1. 1-17 剥離グラフェンの集積膜(プレス後)の切断時に捕集した
気中粒子の形態 (SEM像)

参考：フィルタに空いた穴(孔)の径は $0.2 \mu\text{m}$

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

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



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

図 2.1.1-18 テーバー摩耗試験

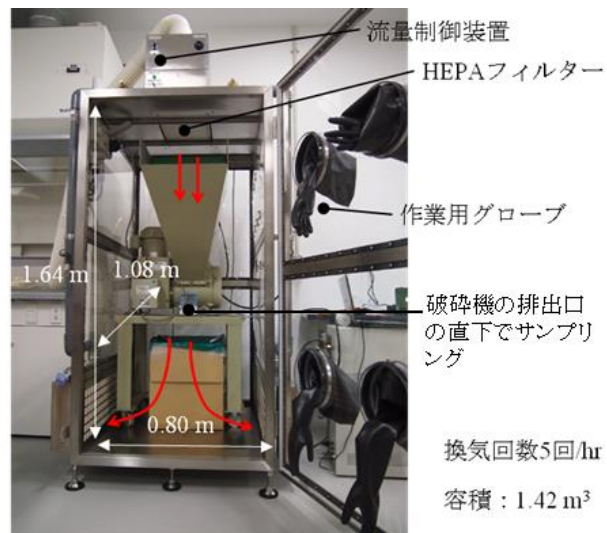
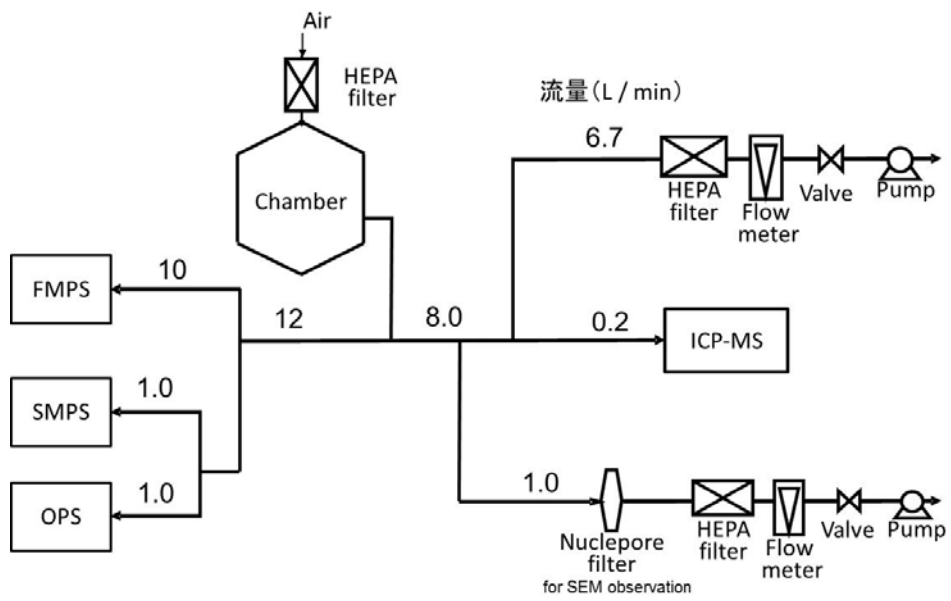


図 2.1.1-19 シュレッダーによる破砕試験

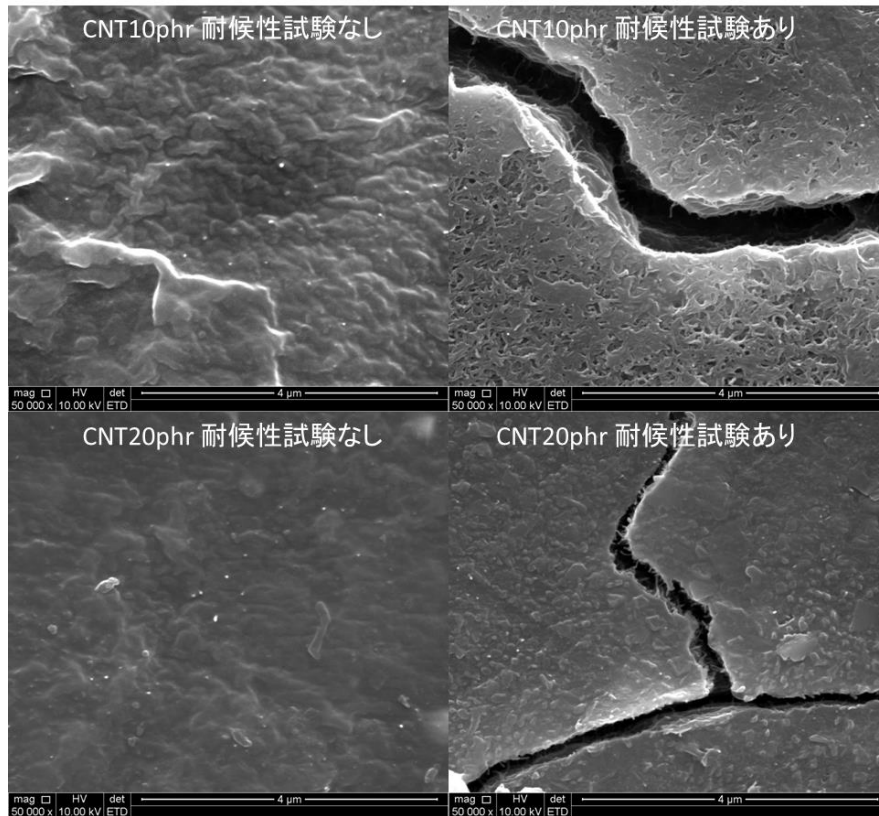


図 2. 1. 1-20 耐候性試験あり/なしの試験片表面の電子顕微鏡写真

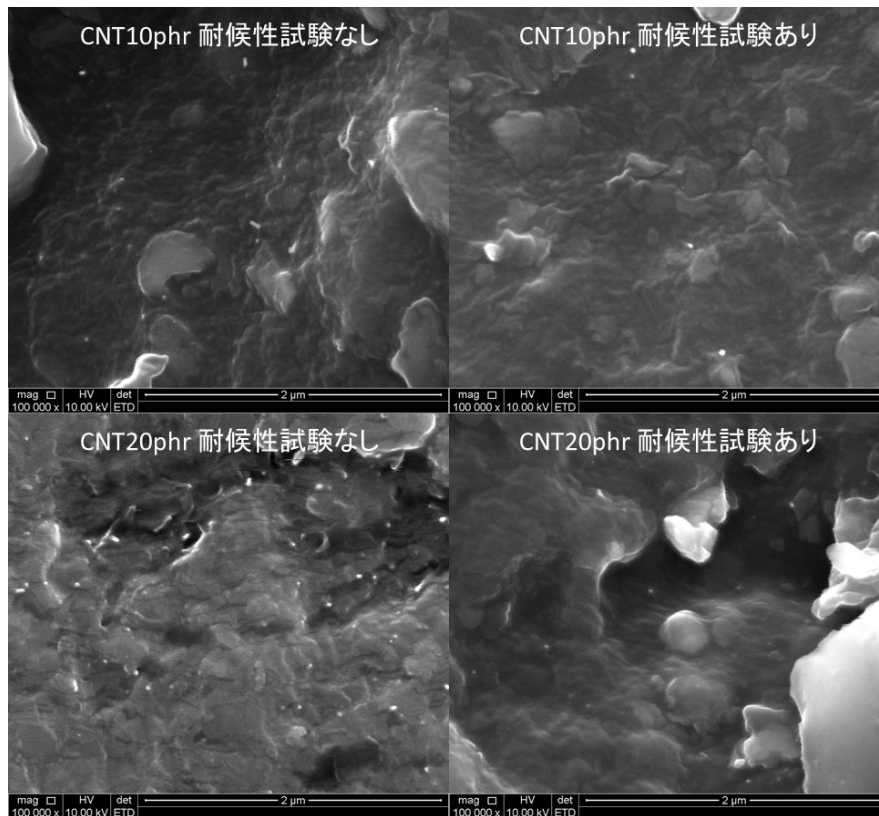


図 2. 1. 1-21 摩耗後の試験片表面の電子顕微鏡写真

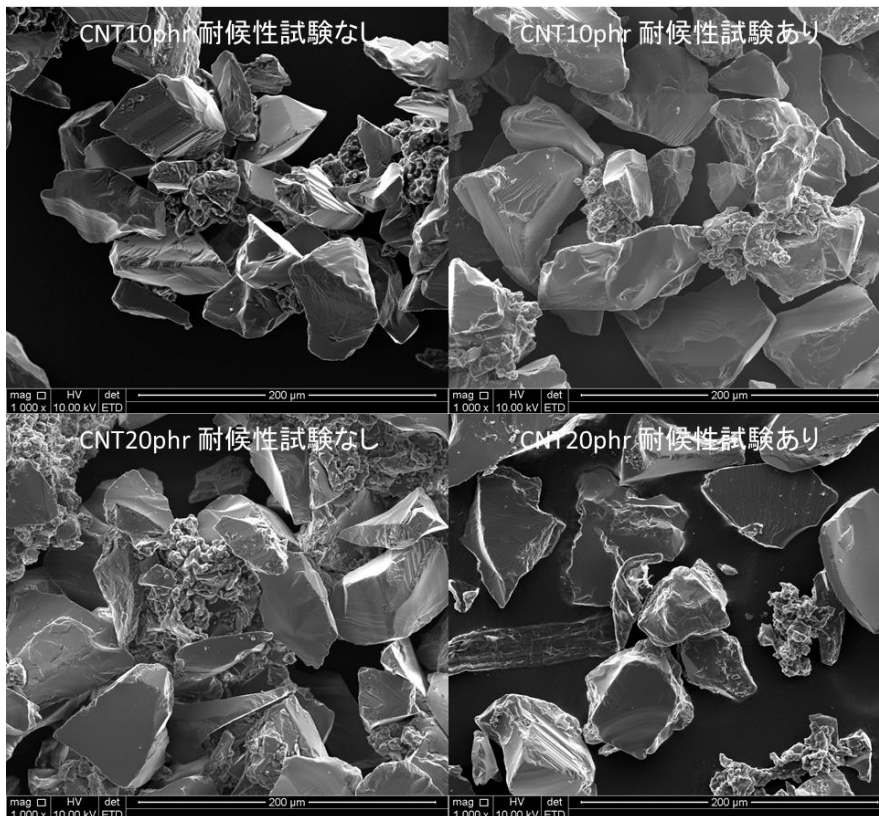


図 2.1.1-22 堆積摩耗粉の電子顕微鏡写真

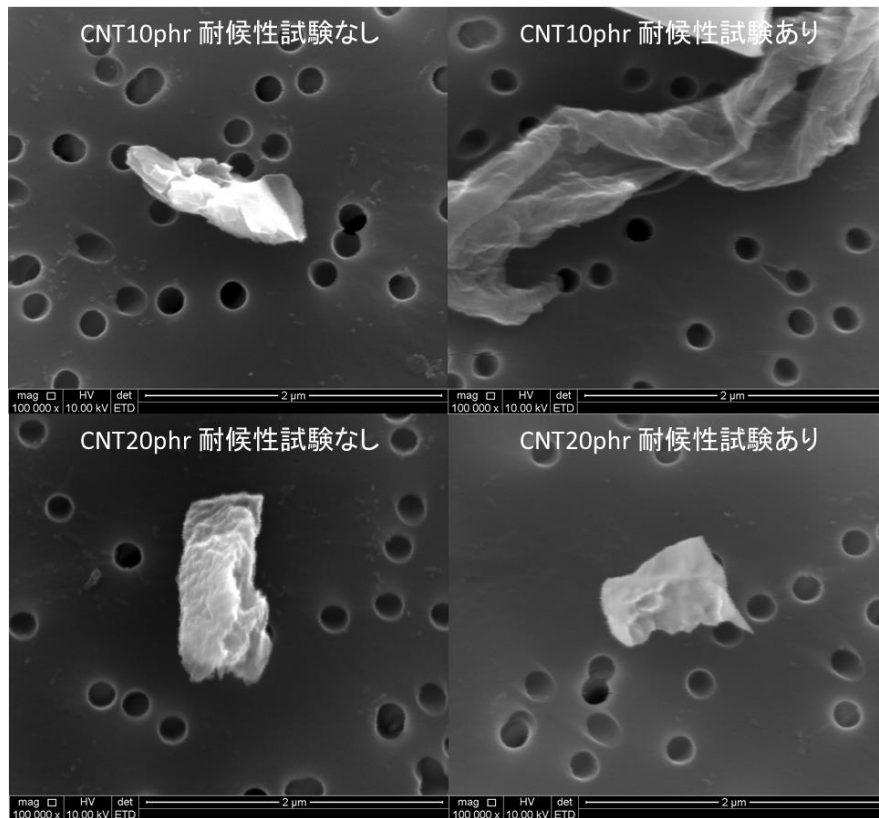


図 2.1.1-23 飛散摩耗粉の電子顕微鏡写真

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

まず、ボールミルによる粉碎試験を行った。内径 70 mm、内容量 290 ml のステンレス製小型ボールミルを用いて、複合材料のペレット(直径約 3 mm、長さ 3 mm 程度)50 個(約 15 mm³)を 2 分間粉碎した。粉碎機回転数は 230 r/min で一定とし、粉碎媒体に 2 種類のステンレス球(16 mmφを 45 個または 10 mmφを 160 個)用いることで、砕料に加わる荷重を変えて試験を行った。装置には清浄空気を導入するとともに、装置内空気を吸引し、サイクロンで吸入性粉じんの対象とならない粗大粒子を除去した後、光散乱式粒子計数器及び凝縮粒子計数器で粒子個数濃度の経時変化を測定した。

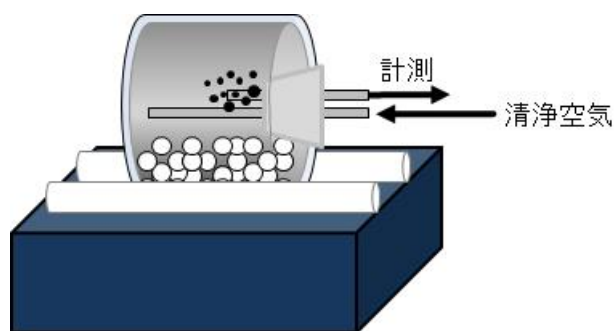
- ・ボールミルによる粉碎では、母材単体でも CNT 複合材料でも粒子径分布に大きな差はなく、発じん粒子の多くは 0.3 μm 以下であった。粒子径分布は材質とその組み合わせに依存しないが、発じん量(=発じん粒子の総体積)は、母材の種類により大きく異なり、母材が PS では CNT の有無を問わず、他試料より 100 倍程度大きな発じん量となった。母材が PP 及び PS の試料では、荷重大小共に複合材料の方が発じん量は多かった。しかし、PC に関しては、母材単体の発じん量を複合材料と比較すると、同等かそれより少なくなるといった結果が得られた。

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

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

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

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



清浄空気 計測



図 2.1.1-24 粉碎機の概要
上：ボールミル、下：フォースミル

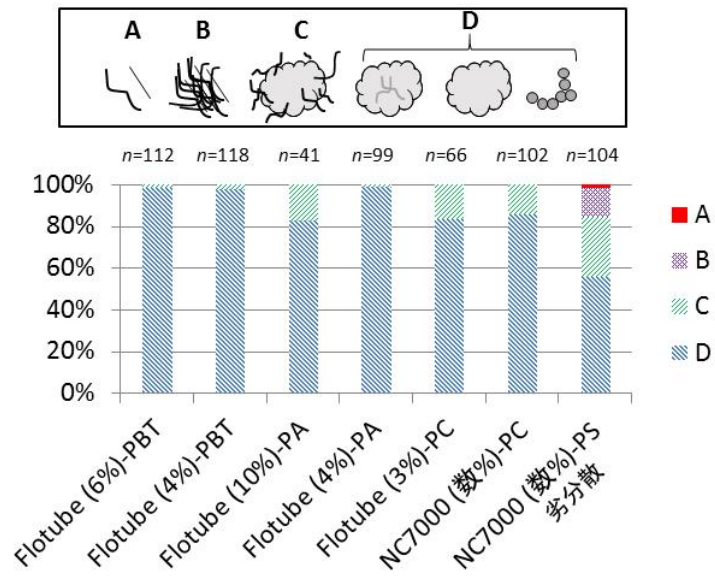


図 2.1.1-25 粉碎試験における飛散粒子の形態別割合
粉碎機回転数 18,750 r/min の時

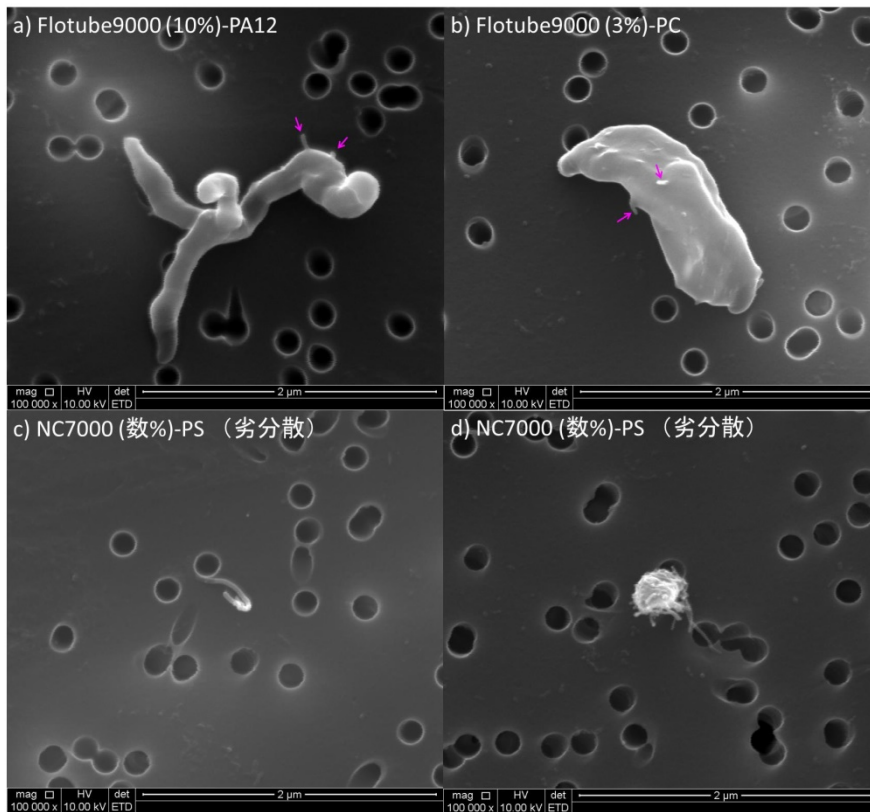


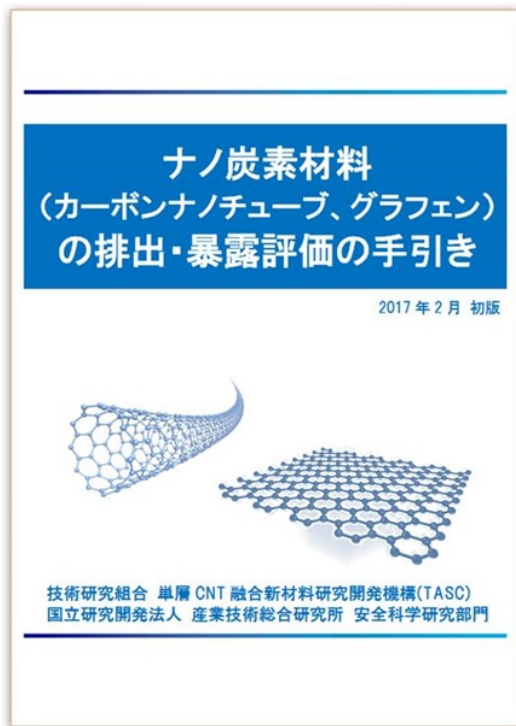
図 2.1.1-26 CNT 複合材料の破碎による飛散粒子の電子顕微鏡写真

(4) 排出・暴露評価の手引き等の作成・公開

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

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

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



目次

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

図 2.1.1-27 「ナノ炭素材料の排出・暴露評価の手引き」の表紙と目次

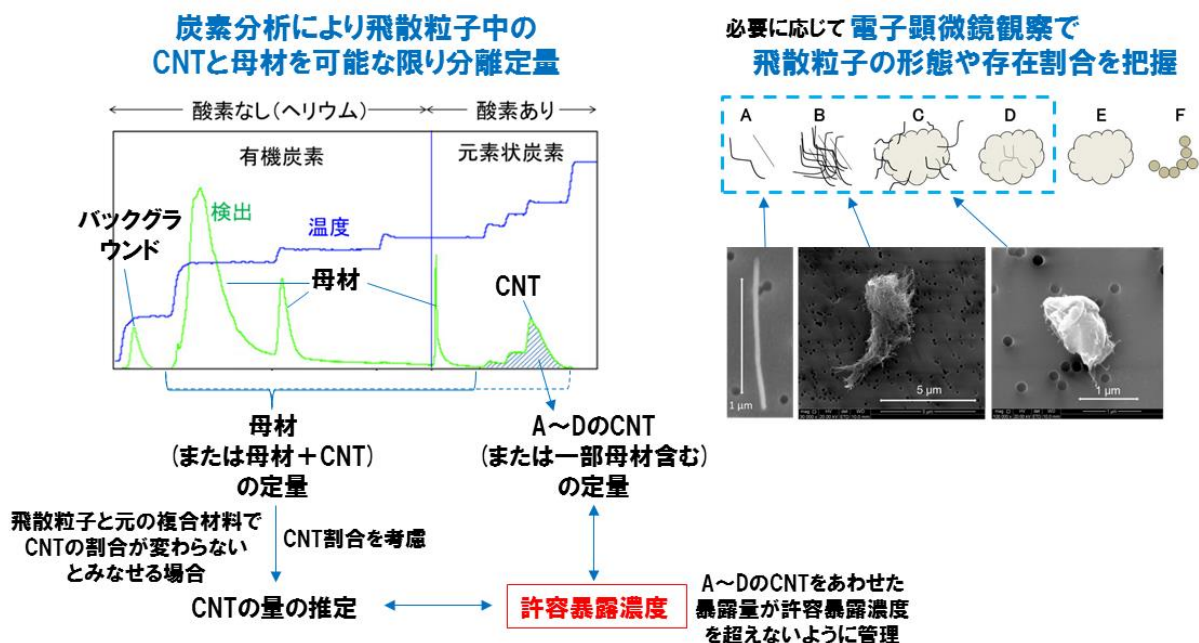


図 2. 1. 1-28 CNTと母材の混合物からなる粒子の現実的な排出・暴露管理方法の例

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

図 2. 1. 1-29 手引きに掲載した評価事例の種類番号は手引きにおける節番を表す。

3) 成果のまとめと今後の展開

(成果の達成度)

基本計画に示す最終目標に対する達成度

(最終目標) : ナノ炭素材料、及びその応用製品の排出・暴露評価のデータ計測を行い、その評価技術を確立した上で、排出・暴露評価手引きとして策定し、普及を図る。

達成状況 :

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

達成度 : 達成

(まとめ)

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

(今後の展開)

引き続き技術相談や情報発信を進めるとともに、意見聴取により手法の改善を行う。特に、ナノ炭素材料の複合材料の加工・使用・廃棄における飛散物に対する懸念が大きいことから、排出・暴露評価の手引きの普及を進め、ナノ炭素材料の適切な安全管理の支援と、その応用開発の促進に貢献する。

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

1) 研究開発成果の概要

本研究テーマでは、これまでに次の優れた成果が得られている。

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

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

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

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

2) 研究開発成果

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

「自主安全管理」として事業者は、どのようにナノ炭素材料の安全性評価を実施すればよいのであろうか。通常の化学物質の場合、安全性・有害性の判断は各種動物試験により行われるが、動物試験は多大な費用と時間が必要である。物理的、化学的特性を用途に応じて変化させた多様なナノ炭素材料それぞれに対して、長期間かつ高コストな動物実験を実施することは現実的ではない。さらに、動物実験に関する3R(代替:Replacement、削減:Reduction、苦痛の軽減:Refinement)原則に基づき、世界的にもできるだけ動物実験に依存しない簡易な培養細胞試験での安全性評価が求められている。

培養細胞試験においては、ナノ炭素材料を細胞培養する培地に添加する必要がある。しかしながら、ナノ炭素材料は、液体培地中で凝集・凝塊を作り、細胞に直接沈降する性質をもつ。それを解決する手段として主に界面活性作用を持つ分散剤が用いられるが、分散剤の中にはそれ自身が細胞毒性を持つ場合も多い。したがって、ナノ炭素材料独自の特性を反映した細胞影響評価を行うためには、分散剤の使用を制限し、なおかつ、ナノ炭素材料を安定的に分散させる調製方法を開発することが極めて重要である。加えて、ナノ炭素材料の物理化学的な特性評価（液中粒子径、濃度、イオン濃度、および培地や添加剤に含まれるタンパク成分や無機塩類等のナノ炭素材料への吸着に伴う細胞維持成分の枯渇）は、安定的に分散しているかを確認することはもとより、どのようなパラメーターが培養細胞に与えるかを把握するために、適切な評価手法を用いなければならない。ナノ炭素材料の生体に対する毒性発現メカニズムは、未知の部分が多く、依然として情報が十分ではない。したがって、従来の手法による細胞への生体影響を見極めることはもとより、ナノ炭素材料の影響を正しく反映する新たな評価項目（エンドポイント）の選定と、これに基づく測定が必要である。また、ナノ炭素材料間の生体影響や、同じナノ炭素材料に対する細胞種間の比較検討を行うための解析手法の開発、さらには、こうした培養細胞試験で得られた安全性試験の結果から生体への影響を予測することへの妥当性について、動物試験による検証を実施することも重要と考える。そこで、本研究では、図 2.1.2-1 に示す研究戦略である「有害性試験のためのナノ炭素材料の分散安定化手法の開発から、簡易で迅速な自主管理支援技術の開発まで」に基づき、これまで研究を実施した。

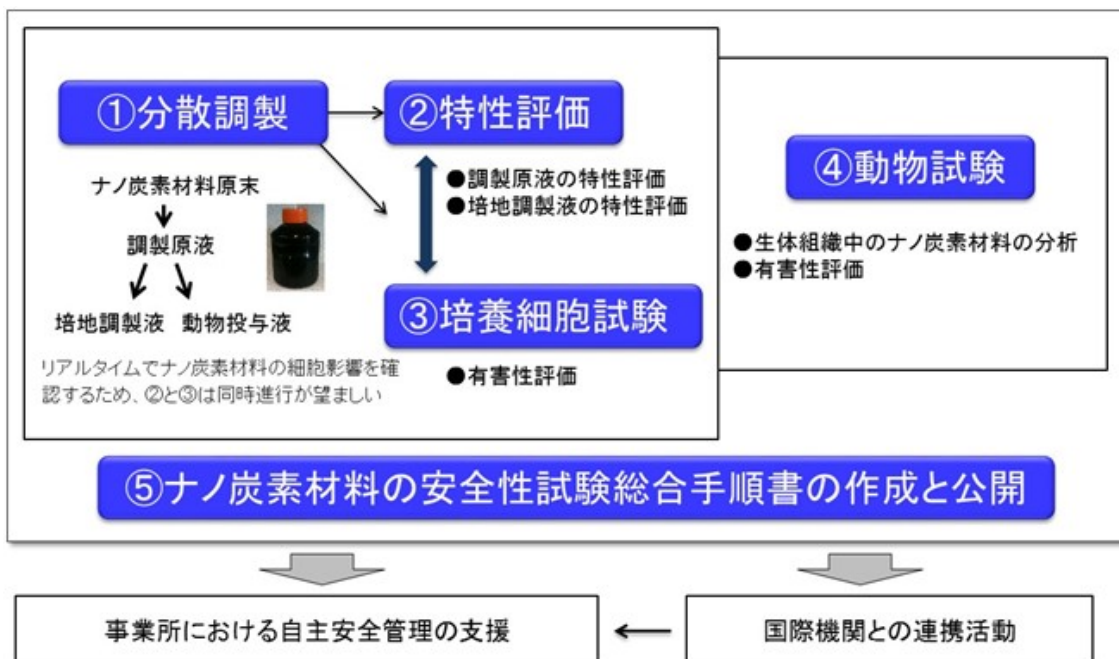


図 2.1.2-1 簡易で迅速なナノ材料の有害性評価手法の開発のための研究戦略

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

一般的にナノ炭素材料は、液中、特にイオン濃度の高い細胞培地中では非常に不安定であり、大きな凝集・凝塊化が進行する。この結果、沈降したナノ炭素材料が細胞に直接堆積することになり、安定的な細胞有害性評価を実施することが困難である（図 2.1.2-2）。さらに、①高塩濃度、血清タンパクの含有する細胞培地中では、凝集したナノ炭素材料が細胞に沈降しやすい。②毒性を有する界面活性剤などの分散剤は使用できない。といった課題がある。再現性の高いナノ炭素材料の簡易で迅速な分散調製方法の開発は、培養細胞試験による安全性評価の必須である。

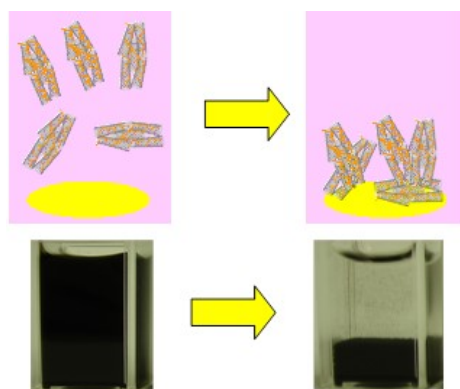


図 2.1.2-2 液中でのナノ炭素材料は不安定で沈降しやすい

前プロジェクト（②-1-1 「ナノ材料簡易自主安全管理技術の確立」（平成 22～26 年度））では、TASC 研究開発グループから供給を受けたスーパーグロース単層 CNT（以下、SG 単層 CNT）試料や、eDIPS 単層 CNT、さらに各種市販単層 CNT をケーススタディとして分散調製手法を開発した。また、事業者が自主安全管理に使用できる細胞有害性評価において、調製したナノ材料の分散安定性の再現性や経時的な二次的物性変化を把握することは重要である。そのため、細胞培地中での CNT の二次的特性や細胞培地中の組成変化などの特性評価を行いながら、調製した分散液の物性パラメーターを適切に評価する手法を確立した。本調製手法の特徴の第一は、細胞毒性を持つ可能性のある合成界面活性剤などの分散剤は使用せず、培養液中の成分であるウシ血清アルブミン（BSA : Bovine Serum Albumin）を分散剤として用いることである。第二は、超音波処理や遠心分離とろ過を組み合わせ、細胞培地中や動物試験投与調製液での CNT の凝集体サイズ等をコントロールできることである。本研究では、これら開発した分散調製および特性評価を応用し、CNT だけでなく、広範なナノ炭素材料（多層 CNT、ナノ炭素応用材料など）を対象に、その有害性評価に適用できる簡易な培養細胞試験手法の開発を行った（図 2.1.2-3、図 2.1.2-4）。

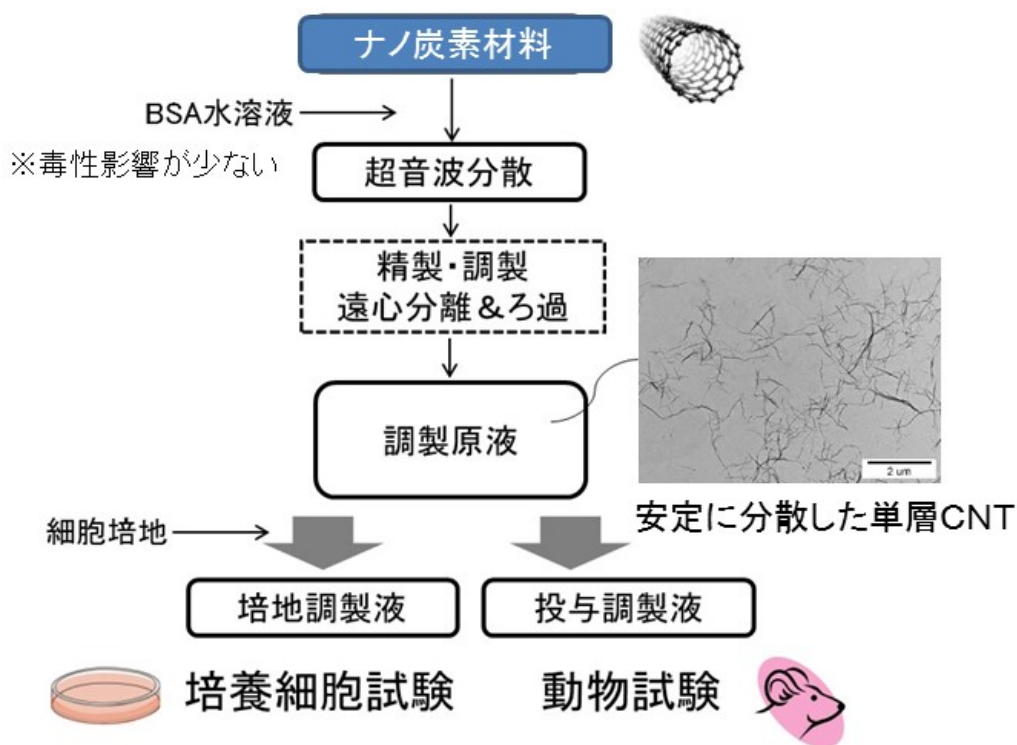


図 2.1.2-3 培養細胞および動物試験のためのナノ炭素材料の調製手順

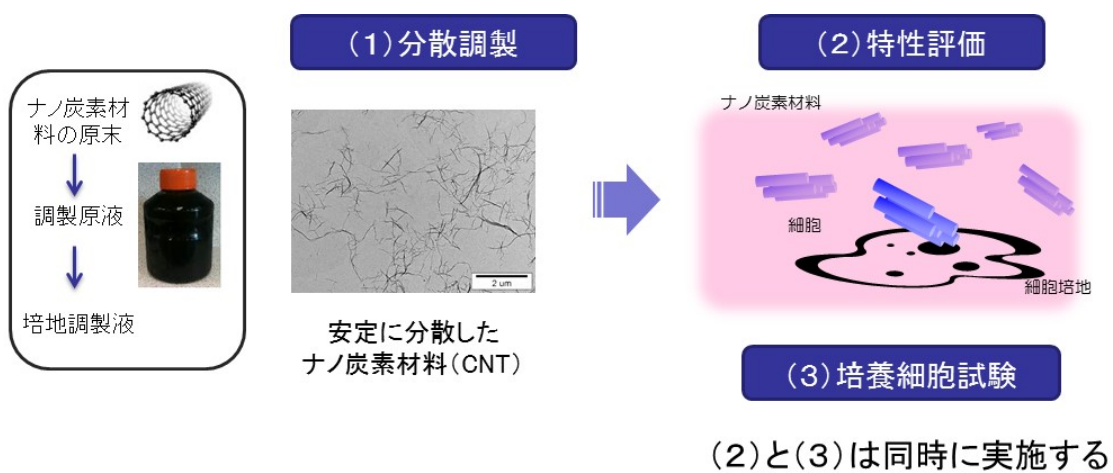


図 2.1.2-4 培養細胞試験のためのナノ炭素材料の簡易で迅速な分散調製法の開発

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

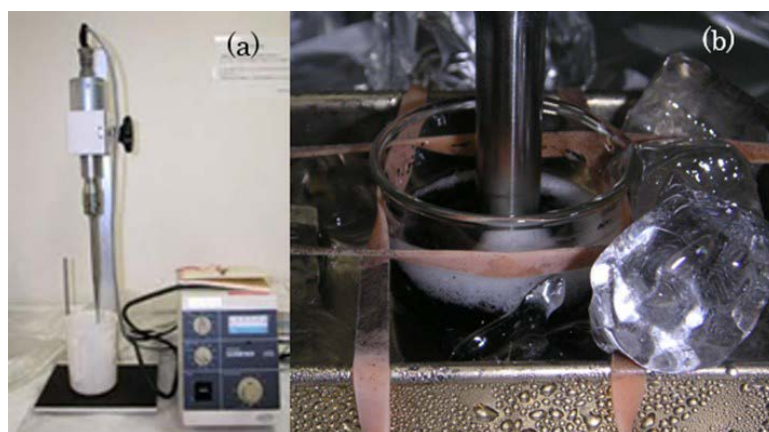


図 2.1.2-5 調製に使用した超音波ホモジナイザー (a) および分散操作 (b)

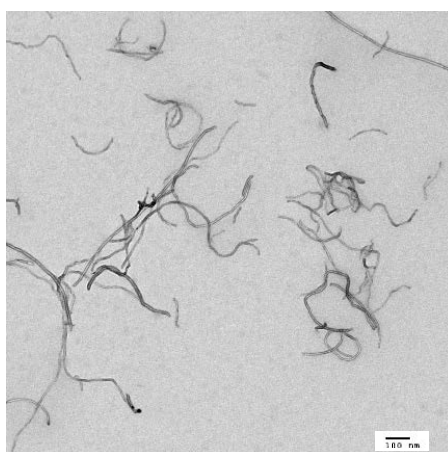


図 2.1.2-6 培養細胞試験のために調製した多層 CNT (安定に分散している)

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

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

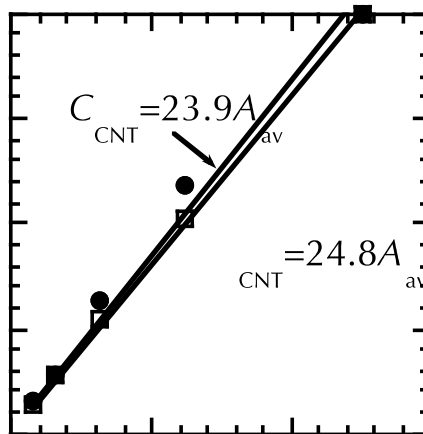


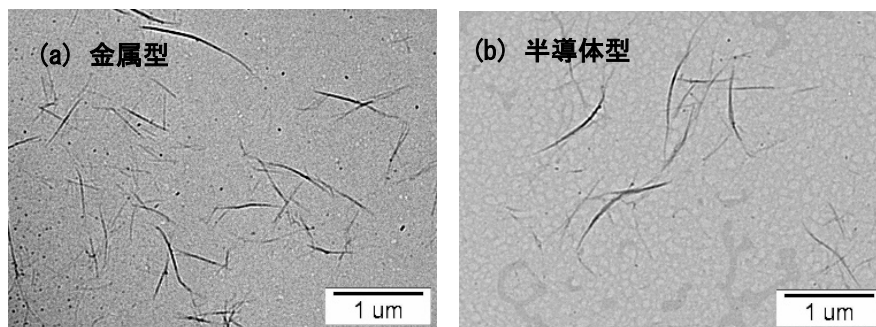
図 2.1.2-7 金属型および半導体型分離単層CNT懸濁液のCNT濃度と吸光度との関係

表 2.1.2-1 調製した懸濁液の特性

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

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

図 2.1.2-8 分散したCNTのTEM写真



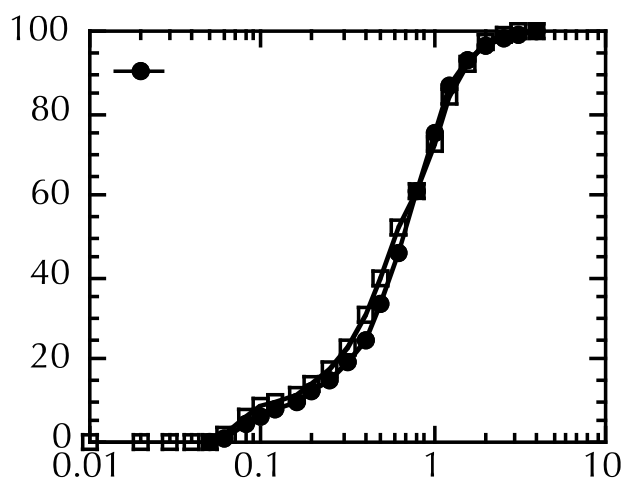


図 2.1.2-9 分散したCNTの長さ分布

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

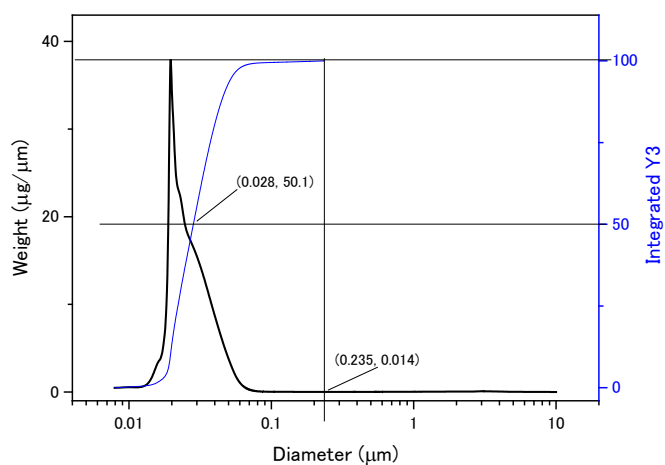


図 2.1.2-10 単層CNTの培地分散試料におけるDCSによる粒子径分布

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

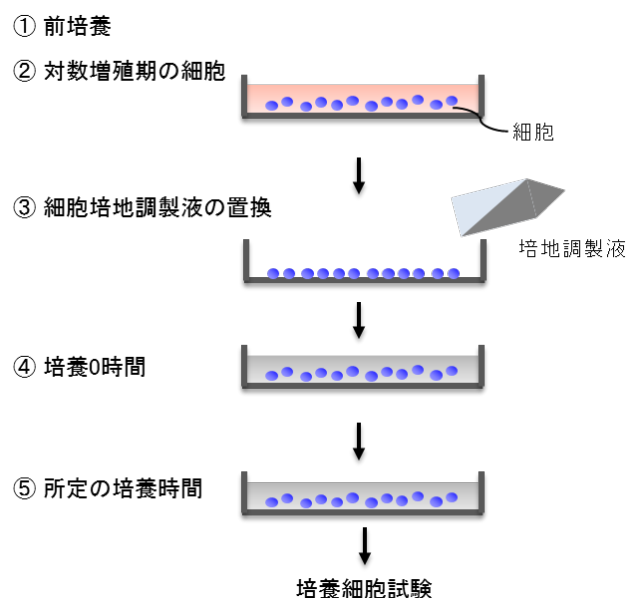


図 2. 1. 2-11 培養細胞試験法の体系図

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

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

表 2. 1. 2-2 培養細胞試験に使用した培地調製液

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

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

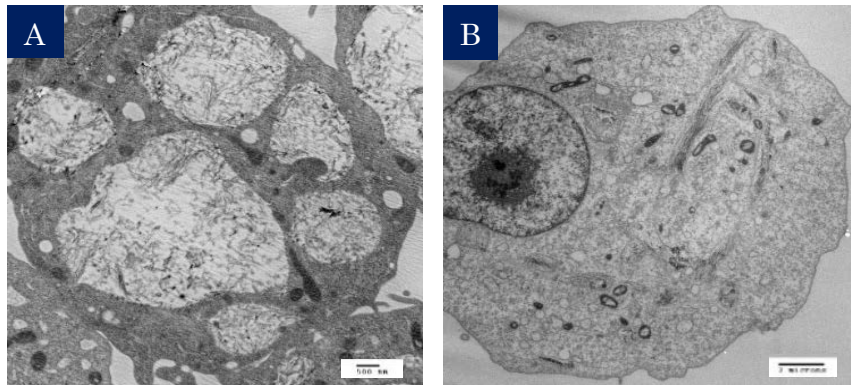


図 2.1.2-12 SG単層CNT暴露したNR8383細胞
(A: CNT-1 暴露群; B: CNT-2 暴露群)

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

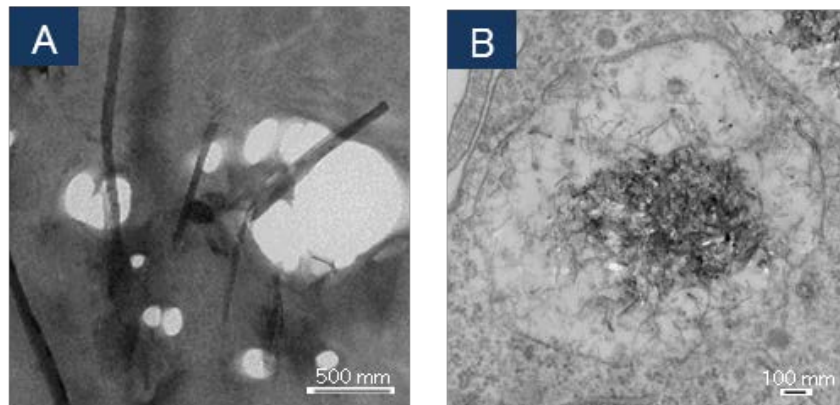


図 2.1.2-13 多層CNTを暴露したNR8383細胞
(A: 多層CNT-Aでは細胞質中に分散、B: 多層CNT-BではLysosomeに局在)

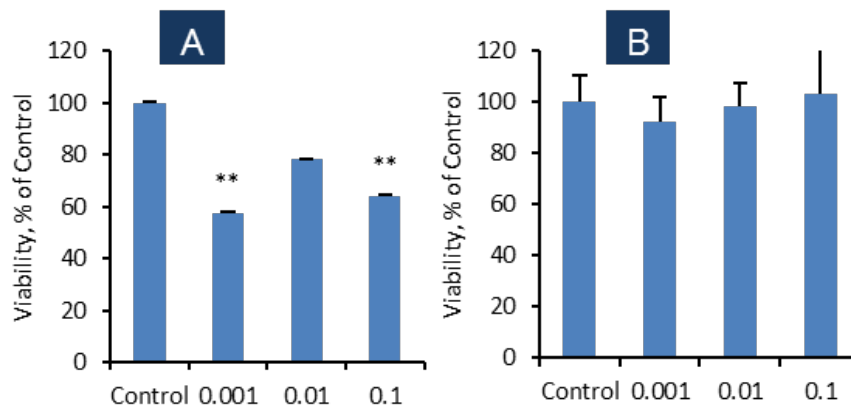


図 2.1.2-14 多層CNTを暴露したラット肺胞マクロファージの生存影響
(A:多層CNT-Aでは有意な生存影響が認められた。
B:多層CNT-Bでは有意な影響は認められない)

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

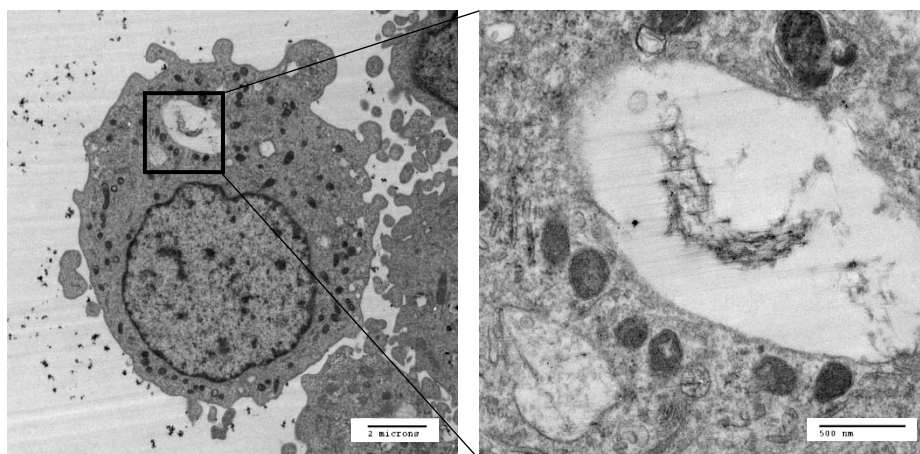


図 2.1.2-15 半導体型分離単層CNTに暴露したNR8383細胞

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

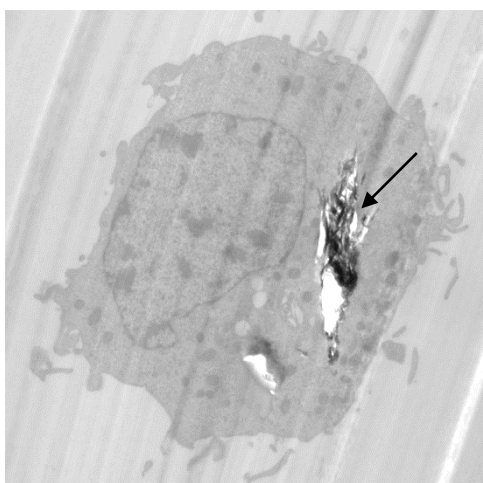


図 2.1.2-16 剥離グラフェンに暴露したNR8383細胞

(2) 動物試験によるナノ炭素材料の有害性影響評価

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

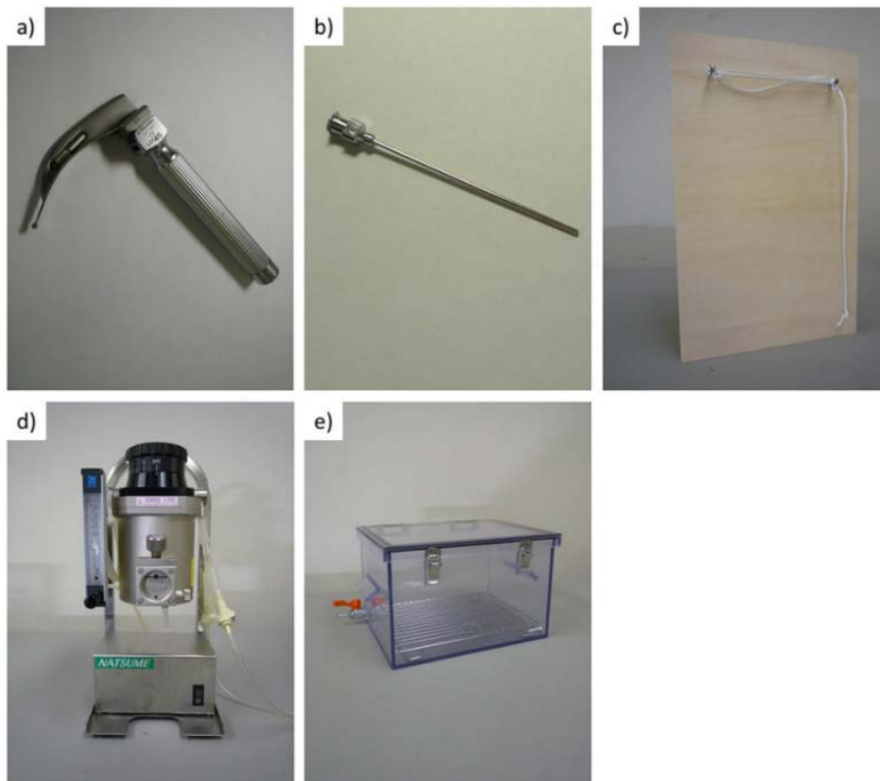
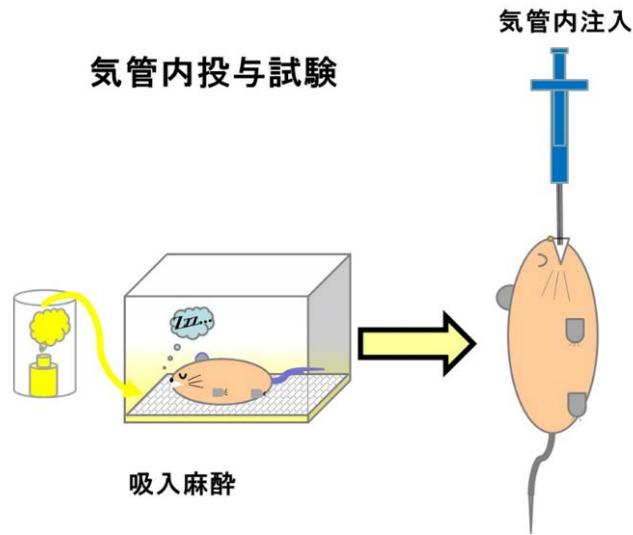


図 2.1.2-17 気管内投与の概略（上図）、および気管内投与に使用する装置（a;喉頭鏡, b;挿管チューブ, c;ボード, d;小動物実験用簡易吸入麻醉装置, e;導入麻醉用ボックス）（下図）

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

表 2.1.2-3 気管内投与液の特性評価（単層CNTおよび多層CNT）

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

NT: not tested.

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

半導体型単層CNT試料

金属型単層CNT試料



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

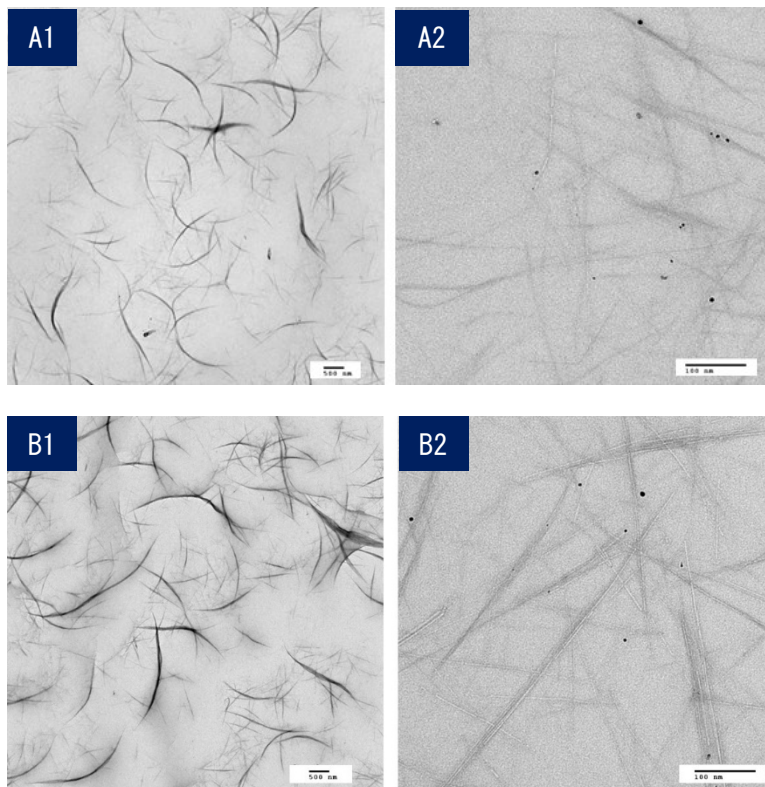


図 2.1.2-19 気管内投与試験に使用した半導体型 (A1, A2) および金属型 (B1, B2) 分離単層CNTの投与液

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

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

1: 散乱基準によるモード径

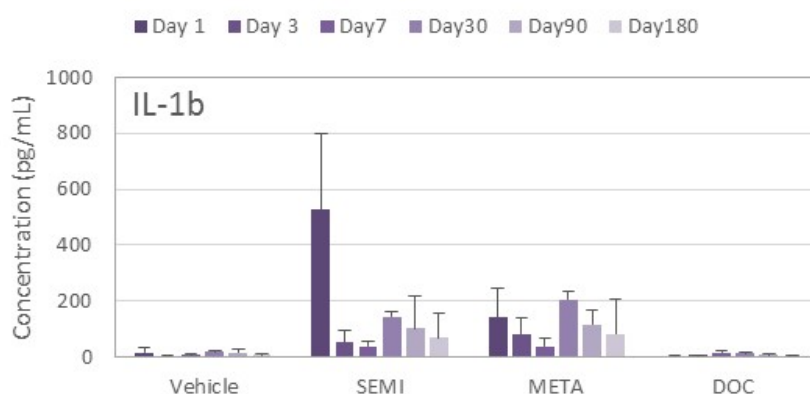


図 2.1.2-20 BALF中の炎症性サイトカイン（IL-1b）（Vehicle:陰性対照群, SEMI:半導体型単層CNT群, META:金属型分離型単層CNT群, DOC:媒体投与群）

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

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

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

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

表 2.1.2-5 復帰突然変異試験に使用した菌株

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

表 2.1.2-6 復帰突然変異試験に使用した陽性対照

代謝活性化系非存在下：-S9 処理

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

代謝活性化系存在下：+S9 処理

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

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

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

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

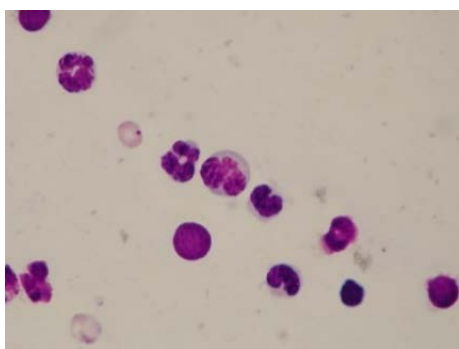


図 2.1.2-21 半導体型分離単層 CNT 投与によるマウス赤血球 (小核の出現なし)

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

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

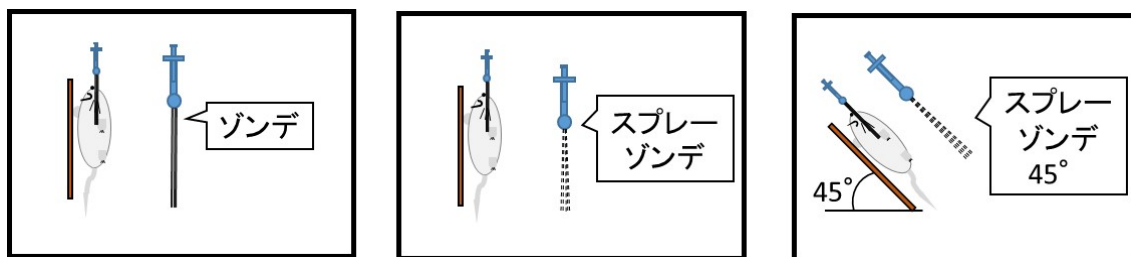


図 2.1.2-22 投与方法の異なる気管内投与方法

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

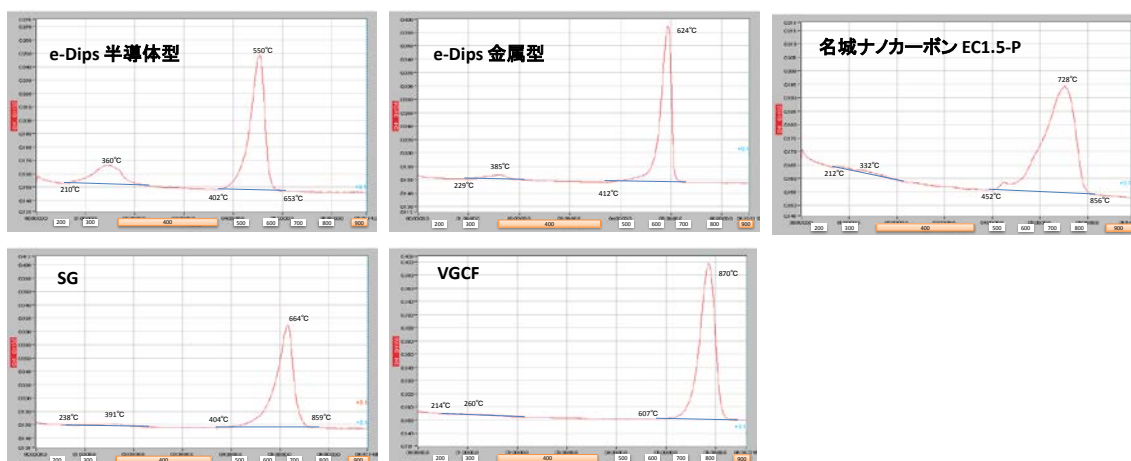


図 2.1.2-23 各種CNTの昇温・燃焼時のピーク

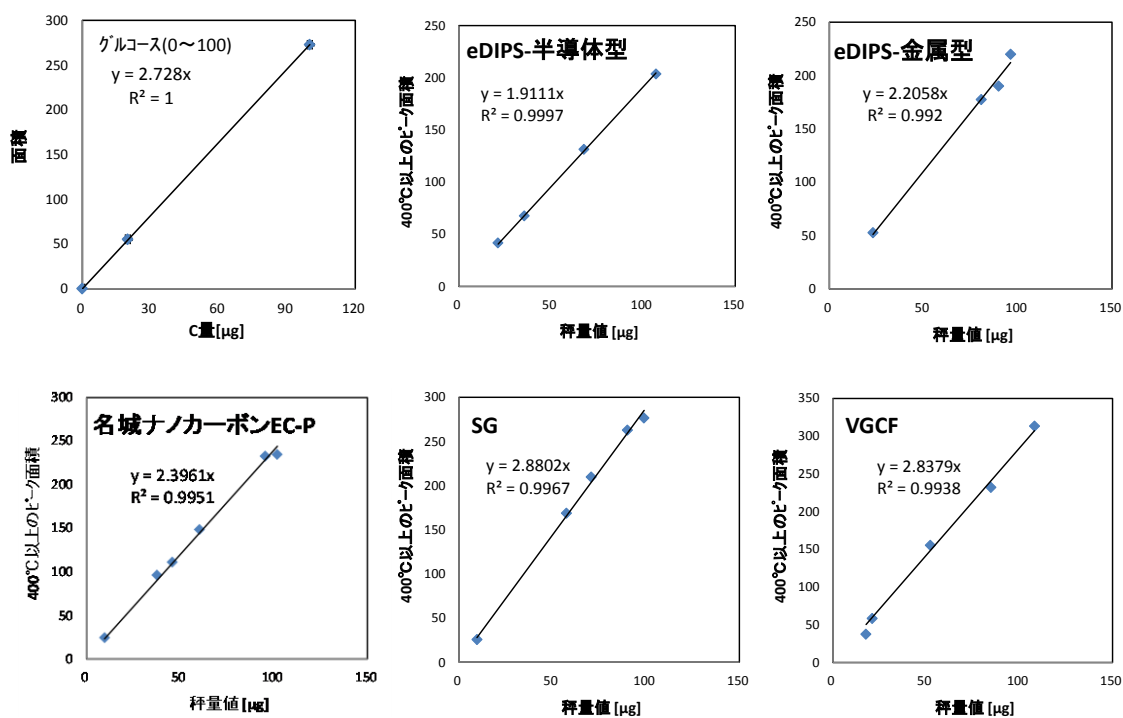


図 2.1.2-24 グルコースおよび各種CNTの検量線

(3) ナノ炭素材料の安全性試験方法の技術普及

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



図 2.1.2-25 「ナノ炭素材料の安全性試験総合手順書」の表紙

・本手順書の構成

第Ⅰ章 はじめに

第Ⅱ章 汚染・暴露防止対策

第Ⅲ章 ナノ炭素材料の分散液試料の調製

第Ⅳ章 ナノ炭素材料の分散液試料の特性評価

Ⅳ-1 ゼータ電位の評価

Ⅳ-2 動的光散乱法による粒子径および粒子径分布の評価

Ⅳ-3 微分型遠心沈降による粒子径および粒子径分布の評価

Ⅳ-4 吸光度によるナノ炭素材料濃度の評価

第Ⅴ章 動物組織中のナノ炭素材料の分析

V-1 紫外可視吸収スペクトルによる分析

V-2 炭素分析

第Ⅵ章 ナノ炭素材料の分散液試料を用いた培養細胞試験

第Ⅶ章 ナノ炭素材料の分散液試料を用いた動物試験

VII-1 気管内投与試験

VII-2 遺伝毒性試験

・本手順書の目的

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

・本手順書の概要

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

(1) ナノ炭素材料の試料調製および液中分散試料の特性評価

本手順書では、ナノ炭素材料の培養細胞試験および動物試験を実施するために、高精度の測定技術を用いた細胞培地中または投与液中に安定分散する調製技術を示す。ナノ炭素材料の原粉体の物理化学的な成分組成データを確保した後、ナノ炭素材料を細胞培地中に均一かつ安定的に分散させ、かつ細胞や動物生体組織への影響をできるだけ排除するために分散剤の使用を最小限にした調製原液の調製を行う。さらに、調製原液を細胞培地に希釈して培地調製液、あるいは媒体に希釈して動物への投与液を得る。ナノ炭素材料の調製原液または培地調製液中、投与液の二次的な特性（ナノ炭素材料の粒子径や濃度、イオン濃度、培地中のタンパクや無機塩類等の吸着）を適切に計測して、安定した分散の確認を行う。これらの試験結果により、ナノ炭素材料の安全性試験として培養細胞試験および動物試験を実施する判断とする。

(2) ナノ炭素材料安全性試験のための培養細胞試験

上記 1. で調製・特性評価した培地調製液を用いて、吸入暴露による呼吸器への健康影響を想定し、各種の関連した培養細胞による細胞の生存や分化能を見極めると共に、炎症性マーカーや、酸化ストレス、アポトーシス等のエンドポイントを選定して測定を行ない、ナノ炭素材料の有害性を評価する培養細胞試験を実施する。

(3) ナノ炭素材料安全性試験のための動物試験

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

(4) 安全性試験総合手順書の公開

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

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

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

・「ナノ炭素材料の安全性試験総合手順書」、および前プロジェクト(②-1-1 「ナノ材料簡易自主安全管理技術の確立」(平成22~26年度))で作成・公開した「安全性試験手順書」(日本語版・英語版)を基に、民間企業や公的研究機関と技術相談を行いながら、事業者による自主安全管理の支援を推進した。「安全性試験手順書」(日本語版)のダウンロード数と冊子配布数の合計は、1,900部以上であった(2016年11月時点)。

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

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

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

(4) 行政機関や事業者との連携

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

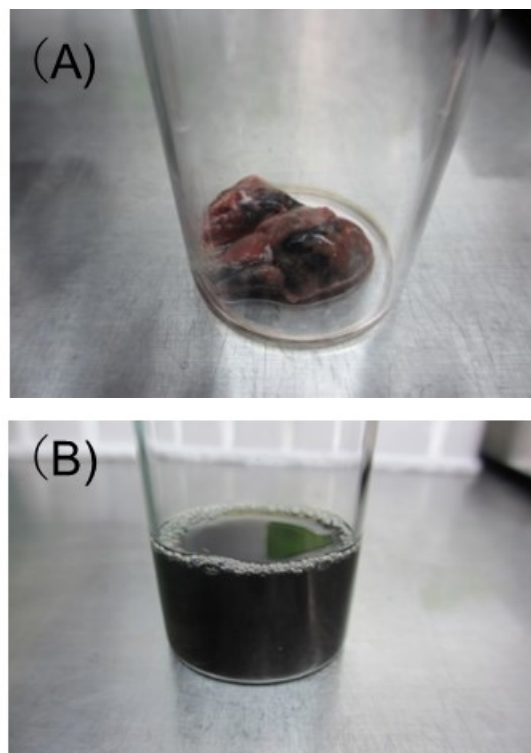


図 2.1.2-26 CNTが気管内投与されたラット肺 (A)、
および超音波-酵素分解後の肺分解液 (B)

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

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

上式を用い、濃度未知であるeDIPS-CNTの懸濁液の濃度を評価した。

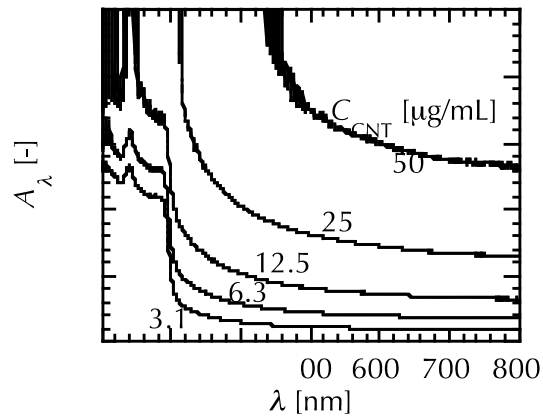


図 2.1.2-27 eDIPS-CNT 懸濁液の UV-Vis 吸光スペクトル

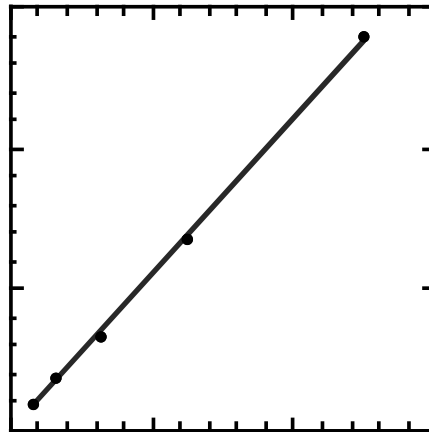


図 2.1.2-28 CNT 質量濃度と懸濁液の吸光度との関係 (検量線)

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

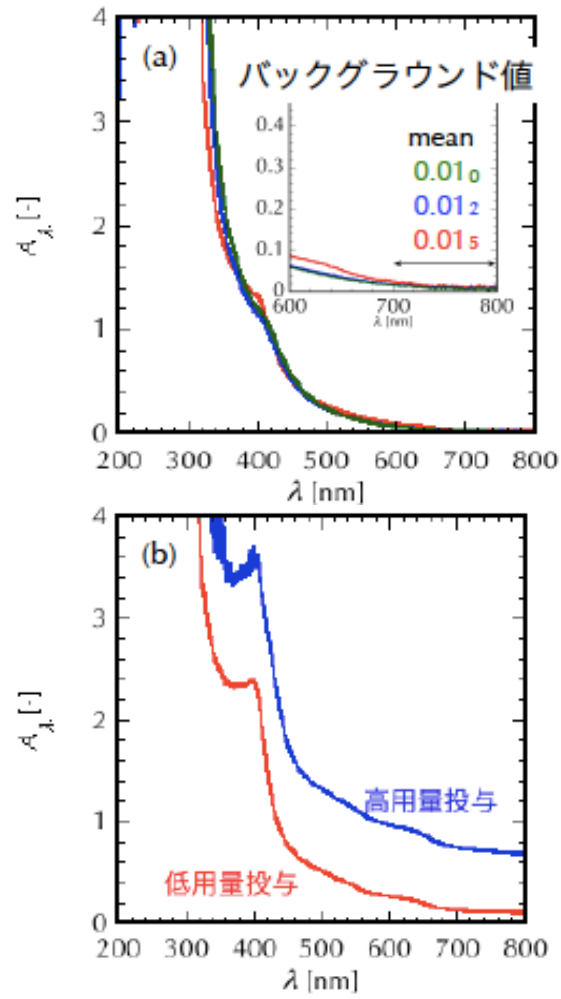


図 2.1.2-29 肺分解液の吸収スペクトル
 (a): 気管内投与していない肺; (b): 気管内投与した肺

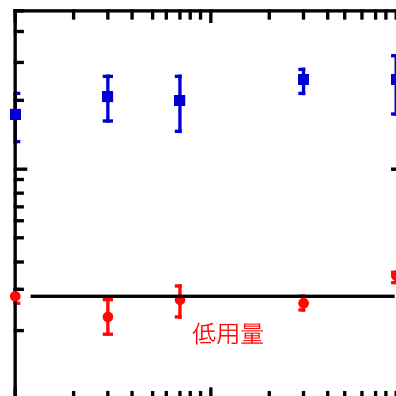


図 2.1.2-30 気管内投与後の肺内におけるCNT含有量の推定値
 (エラーバーは、標本数5での標準偏差を示す)

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

3) 成果のまとめと今後の展開 (成果の達成度)

基本計画に示す最終目標に対する達成度

(最終目標) : 応用製品に使用されるナノ炭素材料の有害性評価手法(培養試験を活用した簡易手法)のために最低限必要な試験項目や試験系を設定した上で、動物試験によるデータ補完も含めた自主安全性評価手順として、ナノ炭素材料の安全性試験総合手順書を策定し、普及を図る。

達成状況 :

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

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

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

達成度：達成

（まとめ）

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

（今後の展開）

ナノ炭素材料は、今後、その用途から、物理化学的特性が異なる製品が多く世の中に出されるものと考えられる。その状況を入念に調査し、必要ならば本研究成果を活用して、それぞれのナノ炭素材料に対応した安全性評価を実施し、我が国の事業者の自主安全管理と安全性情報の付加による国際競争力の強化に貢献していく。

2. 1. 3 「自主安全管理支援のためのケーススタディ報告書の作成と技術普及」 (②-1-2-(c))

1) 研究開発成果の概要

本研究テーマでは、これまでに次の優れた成果が得られている。

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

2) 研究開発成果

(1) SG及びeDIPS単層CNTのケーススタディ報告書作成

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

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

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

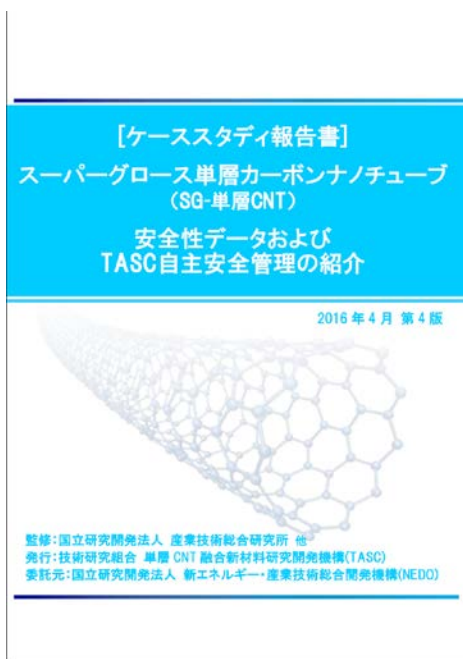


図2.1.3-1 SGケーススタディ報告書（第4版）及び eDIPSケーススタディ報告書（第4版）の表紙

目次

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

B. 疫学調査および事例	15
C. 哺乳動物等を用いた有害性試験	16
a) 呼吸器系に対する毒性	16
b) 経口投与後の毒性	18
c) 眼および皮膚に対する刺激性	18
d) 感作性	18
e) 生殖発生毒性	18
f) 遺伝毒性	19
g) 起炎症作用	19
h) 発がん性	19
D. 培養細胞を用いた有害性試験	20
a) ヒトⅡ型肺胞上皮細胞 A549 細胞株を用いた <i>in vitro</i> 毒性評価	20
b) ラットマクロファージ NR8383 細胞株を用いた <i>in vitro</i> 毒性評価	20
(4) 作業環境における許容暴露濃度	20
3. 暴露評価情報	23
(1) 計測法	23
A. エアロゾル計測器	23
B. 排出粒子の同定	25
C. 許容暴露濃度 (OEL) との比較	25
D. 対策効果の把握と日常管理	27
(2) 飛散性	27
A. 粉体取扱時の飛散性の推定	27
a) 移し替え	27
b) 攪拌・吹き込み	29
B. 本材料を含有する複合材料加工時の飛散性の推定	31
III. TASC における自主安全管理手法の紹介<参考>	32
1. 作業環境中許容暴露濃度の設定	32
2. リスク管理	32
(1) 作業環境におけるリスクの判定	32
(2) リスク対策と自主安全管理	32
3. 自主安全管理のための有害性評価および暴露評価手法の提案	34
(1) 安全性試験手順書	35
(2) 作業環境計測手続き	35
4. 国際標準化への対応	36
(1) 経済協力開発機構 (OECD) に対する取り組み	36
(2) 国際標準化機構 (ISO) に対する取り組み	37
IV. 特定の多層 CNT における有害性情報と行政当局の対応<参考>	38
1. 特定の多層 CNT を用いた発がん性試験	38
2. 国際がん研究機関 (IARC) の評価	38
3. がん原性指針	38

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

図2.1.3-2 SGケーススタディ報告書の目次

IV. 特定の多層CNTにおける有害性情報と行政当局の対応<参考>

1. 特定の多層CNTを用いた発がん性試験

げっ歯類を用いて MWNT-7 の発がん性について検討が行われている。

MWNT-7 3 mg/mouse を p53+/-マウスに単回腹腔内注射したところ 84 日後の中皮腫発現率は 87.5%に達し、3-300 μ g/mouse を単回腹腔内注射したところ投与量に対応した中皮腫の発現頻度の上昇がみられた。10 mg/kg をラットの陰嚢内に単回注射したときにも中皮腫の発生が認められている¹⁾。ラットに腹腔内注射したときにも中皮腫の発現が観察されている。また、マウスに吸入暴露した MWNT-7 の発がんプロモーション作用が報告されている。さらに、MWNT-7 を一群雌雄各 50 匹の F344 ラットに 104 週間全身吸入暴露 (0.02, 0.2, 2 mg/m³) したところ、雄では細気管支—肺胞上皮癌および腺扁平上皮癌を合わせた発生頻度が 0.2 mg/m³ 以上で、雌では細気管支—肺胞上皮癌、扁平上皮癌、腺扁平上皮癌および低分化型腺癌を合わせた発生頻度が 2 mg/m³ 群で有意に上昇した。しかし、胸膜や腹膜に中皮腫の発生増加はみられなかった。

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

2. 国際がん研究機関 (IARC) の評価

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

3. がん原性指針

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

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

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

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

●指針 3 (4) 対象物質への暴露を低減するための措置

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

(ア) 作業環境管理

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

(イ) 作業管理

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

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

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

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

エ 次の事項に係る基準を定め、これに基づき作業させること。

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

●指針 4 (3) 作業環境測定

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

ウ 作業環境測定の結果の記録を30年間保存するよう努めること。

●指針 5 労働衛生教育

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

ア 対象物質の性状および有害性

イ 対象物質等を使用する業務

ウ 対象物質による健康障害、その予防方法および応急措置

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

オ 作業環境の状態の把握

カ 保護具の種類、性能、使用方法および保守管理

キ 関係法令

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

●指針 6 労働者の把握

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

(1) 労働者の氏名

(2) 従事した業務の概要および当該業務に従事した期間

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

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

●指針 7 (3) 危険有害性等の表示および譲渡提供時の文書交付

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

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

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

4. MWNT-7 と他の CNT を同時に比較した有害性試験

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

表 17 MWNT-7 と他の CNT を同時に比較した有害性試験

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

V. CNT含有複合材料からのCNTの排出<参考>

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

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

表18 CNT含有複合材料からのCNTの排出

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

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

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

Nguyen et al. (2011); Petersen et al. (2014)	<ul style="list-style-type: none"> • Epoxy • Epoxy/MWCNT • Epoxy/SiO₂ 	紫外線, ひっかけ	〈表面〉 SEM, TEM, EDX, XPS, FTIR, AFM, Weight loss	Epoxy/MWCNT の分解は、ただの Epoxy や Epoxy/SiO ₂ より遅かった。マトリクスの分解により、ナノフィラーの表面への蓄積が見られた。SiO ₂ は飛散が観察されたが、CNT は表面で密なネットワーク構造を形成し、排出は認められなかった。ネットワーク構造の CNT は Epoxy よりひっかけに強かった。
Ging et al. (2014)	<ul style="list-style-type: none"> • Epoxy • Epoxy/MWCNT 1wt% • Epoxy/amino-MWCNT 1wt% 	紫外線、水	〈表面〉 XPS, FTIR, SEM	紫外線により、CNT が表面に露出した。
Wohlleben et al. (2011)	<ul style="list-style-type: none"> • Polyoxymethylene/MWCNT (Nanocyl NC7000) <5wt% • Hardened cement paste/MWCNT (Nanocyl NC7000) 2wt% • Hardened cement paste/ nanosized calcium silicate hydrates (CSH) 4wt% • Polyamide/SiO₂ (Aerosil R8200) 4wt% 	紫外線	〈表面〉 XPS, SIMS, SEM	Polyoxymethylene/MWCNT では、絡まった CNT が表面に露出した(必ずしも排出ではない)。Polyamide/SiO ₂ 及びセメントのナノ複合材料では、ナノフィラーは内部にとどまっていた。
Wohlleben et al. (2013)	<ul style="list-style-type: none"> • 熱可塑性ポリウレタン/MWCNT (Nanocyl NC7000) 3wt% 	紫外線、水	〈表面〉 XPS, SEM	照射時間に応じて、CNT が表面に露出した。水ありの場合は、なしの場合に比べて、3 倍の速さでポリマーが減少した。露出した絡まった状態の CNT は、水に浸すことでは排出されなかった。
Vilar et al. (2013)	<ul style="list-style-type: none"> • PA6 • PA6/MWCNT (Nanocyl NC700) 3% non-compatibilized • PA6/MWCNT (Nanocyl NC700) 3% compatibilized • PA6/SiO₂ hydrophobic • PA6/ SiO₂ hydrophilic 	紫外線、水	〈表面〉 SEM, TEM, EDX, FTIR, TGA, DSC, Weight loss	樹脂の分解は、compatibilized CNT で他より少なかった。CNT 及び SiO ₂ は、樹脂の分解により表面へ露出した。
Schlagenhaupt et al. (2015b)	<ul style="list-style-type: none"> • Epoxy/MWCNT (Baytubes C150p) 0, 0.1, and 1 wt% 	紫外線、水、摩耗 (Taber Abraser)	〈気中〉 SMPS, APS, SEM, TEM (ESP), ICP-MS, AFM, FTIR	水に漬けても、磨耗粒子の性状は変わらなかった。UV 照射によりエポキシの表面が分解し、約 2.5 μm 減衰した。劣化プロセスにより、1 μm 未満の磨耗粒子 (PM1) 中の露出 CNT 量の有意な増加は認められなかった。長期の UV 照射により、露出 CNT の割合は 0.6% から 0.4% に減少した。

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

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

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

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

1. 目的、関心事

多くの報告において、研究の目的や関心事は以下のようなものである。

- ・ フリーな状態（母材から完全に脱離した状態）でのCNT（図16のAやB）の排出の有無
- ・ CNTが露出した（突き出た）状態の粒子（図16のC）の排出の有無、露出した状態
- ・ 試料表面におけるCNTの露出、そこからの脱離の可能性
- ・ 最適な試験方法、計測方法
- ・ CNTでは気中への排出に関する研究が主であるが、TiO₂などでは液中への排出の評価もいくつかなされている。

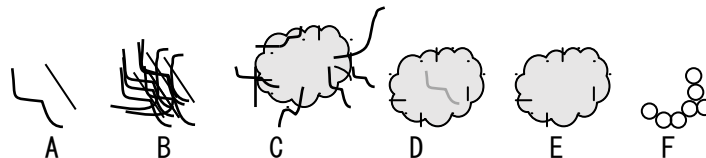


図16 CNT複合材料の摩耗等により排出されうる粒子の例

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

2. 試料のタイプ

- ・試料のタイプは大別すると以下のようなものがある。
 1. 均一分散（CNT複合材料の大半）
 2. 層状（CNT-アルミナ複合材料やCNT-カーボン複合材料の例ありエラー！ブックマークが定義されていません。エラー！ブックマークが定義されていません。）」
 3. 表面へのコーティング、ペイント（TiO₂、ZnOなどで多い）
- ・CNTに関する研究のほとんどは多層CNT（MWCNT）の均一分散を対象としたものである。MWCNTとエポキシ樹脂の複合材料を対象とした研究が多い。
- ・単層CNT（SWCNT）を対象とした研究は少ない。

3. プロセス分類の一例

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

4. 試験方法

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

5. 排出粒子の計測

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

6. 研磨や切削、摩耗などによる排出粒子

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

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

7. 劣化試験

紫外線による劣化試験が多く行われている。紫外線に弱い樹脂の場合、紫外線によって樹脂が消失することにより、CNTがサンプル表面へ露出する。ただし、CNTはそのネットワーク構造により、明らかな排出は認められていない。一方、SiO₂粒子の場合には、排出が認められている。

8. 海外の動向と総説

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

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

9. 複合材料の摩耗粒子の有害性について

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

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

耗粉による影響は、CNT添加のあり/なしで差がなく、ポリオキシメチレンの影響の大きさは、TiO₂ やカーボンブラックよりかなり低く、CEMの影響の大きさは、TiO₂ とほぼ同程度であった。また、すべてにおいて、影響の大きさは、CNT そのものより数桁低かった。

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

--- (転載おわり) ---

（２）その他材料及び応用製品のケーススタディ報告書作成

CNT以外のナノ炭素材料やその応用製品に関しても、事業者が行う自主管理基準濃度の設定及び管理手順の作成を支援するため、グラフェンについて予備調査を行い、ナノサイズのグラフェン片に関しては細胞、動物及び環境に対する有害性の懸念が高いと思われたことから、TASCにおいて製造・開発しているグラフェン系材料の一つである「剥離グラフェン」を対象としたケーススタディ報告書を作成することとした。グラフェン系材料全般について、有害性に関する研究論文がここ数年で急増していることに注目し、これらの論文情報を整理して情報提供することを第一の目標とした。2016年6月までに発表された研究論文を調査・整理するとともに、総説論文としても発表した。グラフェンの有害性は、細胞実験においては評価する細胞によって大きく異なり、凝集体が生じやすいこと、及びタンパク質、ポリエチレングリコール等の懸濁補助剤の添加により毒性が低減することが報告されているため、生物材料の選択と評価サンプルの調製には十分な検討が必要である。一方、作業環境における暴露限界については公的機関からの勧告等の報告はなされていない。なお、グラフェンは炭素原子がsp²混成軌道により結合してできた単層の六員環グラファイトシートであるが、材料としては複層のシートが使われる場合がほとんどである。従って、剥離グラフェンケーススタディ報告書でも、文献でグラフェンと記載されているものは複層シートも含めて調査対象とした。

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



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

目 次

本書について	1
目次	2
I. 総論（概要）	4
1. 序論：ナノ材料の安全性に関する見解	4
2. 有害性	4
(1) 環境への影響	5
(2) ヒト健康への影響	6
A. 吸入暴露経路	6
a) 肺における炎症	6
b) 肺での発がんの可能性	6
B. 経口暴露経路	7
C. 経皮暴露経路	7
3. 暴露	7
(1) 計測法	7
(2) 飛散性	7
II. 各論（総論に関する詳細説明およびデータ）	8
1. 基本的情報	8
(1) 製造方法、特長および用途	8
(2) 一般情報	8
(3) 物理化学的性状	8
(4) 法規制、ガイドライン等	8
2. 有害性情報	9
(1) 環境中運命	9
A. 大気中での安定性	9
B. 水中での安定性	10
a) 非生物的分解性	10
b) 生分解性	10
c) 生物濃縮性	11
(2) 環境中の生物への影響	12
A. 水生生物に対する影響	12
a) バクテリアに対する毒性	12
b) 植物プランクトンに対する毒性	13
c) 動物プランクトンに対する毒性	14
d) 線虫に対する毒性	15
e) 魚類に対する毒性	16
B. 下水処理場活性汚泥に対する影響	16
C. 土壌微生物に対する影響	17

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

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

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

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

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

NANO SAFETY Web Site

TOP

TASCによる活動・成果

手順書・手引き・ケーススタディ報告書

情報提供等

成果論文等

国際機関

ISO TC229

OECD WPMN

SAICM

WHO

米国政府

EPA

NIOSH

当Webサイトでは、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）受託研究「[低炭素社会を実現するナノ炭素材料実用化プロジェクト](#)」^①（P10024）の一環として、[技術研究組合 単層CNT融合新材料研究開発機構（TASC）](#)^②におけるカーボンナノチューブ等の安全性に関する研究成果等が発信すると共に、世界各国・各機関の工業ナノ材料に関する法規制やガイドラインについての最新動向を、TASC及び[国立研究開発法人 産業技術総合研究所 安全科学研究部門（AIST/RISS）](#)の関係者が集約・公開しております。速報は、Twitterの@nanosafetyでお知らせいたします。お問合せは、tasc3-ml@aist.go.jp まで。

新着情報 一覧へ

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

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

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

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

2016年06月10日
[2016年6月 CNTケーススタディ報告書（安全性データおよびTASC自主安全管理の紹介）の第4版公開](#)

Tweets by @Nanosafety

Nanosafety @Nanosafety

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

NANO SAFETY Web Site

TOP

TASCによる活動・成果

手順書・手引き・ケーススタディ報告書

情報提供等

成果論文等

国際機関

ISO TC229

OECD WPMN

Nanosafety Web Site > その他 > 日本

日本

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

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

表 2.1.3-1 成果普及実績 (2017年3月時点)

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

表 2.1.3-2 技術相談 (2017年2月時点)

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

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

（４）手引き及び手順書の技術や試験方法の国際標準化

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

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

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

制御されることにより、ナノ材料の有害性評価の適正化に寄与するものと期待される。評価項目として、エンドトキシン、分散安定性、金属イオン濃度、培地成分（タンパクとカルシウム）濃度を規定している。WG3（環境・安全・環境ワーキンググループ）で審議され、ISO/TS19337「ナノ物体固有の毒性を評価するインビトロ試験のためのナノ物体の作業懸濁液の特性」として承認され2016年3月に発行された。

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

出席したISO及びOECD関連の国際会議を表2.1.3-3に示す。

表 2.1.3-3 出席した国際会議（2017年2月時点）

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

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

3) 成果のまとめと今後の展開

(成果の達成度)

基本計画に示す最終目標に対する達成度

- ア. (最終目標) : ②-1-2-(a)及び②-1-2-(b)の安全性評価手法等に基づき、具体的なナノ材料に適用した安全管理例(ケーススタディ)報告書を作成する。
- イ. (最終目標) : 安全性試験総合手順書、排出・暴露評価の手引き、安全管理例(ケーススタディ)報告書を活用して技術普及を行う。
- ウ. (最終目標) : また、国際的な機関(OECD、ISO等)の動向を的確に把握し、国際標準化へ向けた取り組みを行っている経済産業省の担当課など日本の窓口機関と連携し、データ提供等を行う。

達成状況 :

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

達成度：達成

(まとめ)

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

(今後の展開)

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

IV. 実用化、事業化の見通しについて

ナノ炭素材料及びその応用製品を取り扱う事業者が、自ら実施、あるいは民間試験機関への委託により、これらの適切な安全性評価や安全管理が可能となるよう、本事業では、作業環境等における排出・暴露評価手法と迅速な培養細胞試験による有害性評価手法を構築し、さらにナノ炭素材料についてのケーススタディを実施した。成果はそれぞれ、排出・暴露評価の手引き、安全性試験総合手順書、自主安全管理のためのケーススタディ報告書としてウェブ上に公開し、学会や展示会などでの説明・配布、関連事業者・業界団体への説明、技術相談などを通して、普及活動を行った。このように、ナノ炭素材料及びその応用製品を取り扱う事業者等に対して、安全性を評価する方法や安全性情報を提示することで、ナノ炭素材料及びその応用製品の適切な安全管理と応用開発の促進を支援している。

今後は、引き続き技術相談や情報発信を進めるとともに、意見聴取により手法の改善を行う。特に、ナノ炭素材料の複合材料の加工・使用・廃棄における飛散物に対する懸念が大きいことから、排出・暴露評価の手引きの普及を進めながら、技術相談やコンサルティングを行っていく。また、ナノ炭素材料の物性の違いによる生体影響に関し、培養細胞試験や動物試験において確認したい要望が強いことを受けて、安全性試験総合手順書等を活用しながら、事業者に対する技術普及を行っていく。

開発した自主安全管理手法が国内および国際的な法規制動向や標準化の動向と矛盾しないことについても留意する必要がある。本事業期間中、欧米の法規制動向をウェブサイトや関係者へのヒアリングなどにより素早く把握するとともに、国際機関（ISOやOECD）の会合に参加して国際動向を把握し、日本語での情報発信を行ってきた。また、研究成果の

国際展開を積極的に行った。ナノ材料の安全性確保のための約束事を定める国際協調作業は今後もしばらく続くと考えられるため、情報収集および情報発信の取り組みは継続して取り組んでいく。また、経産省プロジェクトが実施するラット気管内投与試験の国内ミニラウンドロビン試験に参加し、開発したナノ炭素材料の調製評価技術を使った試料提供や分析を行うことができた。今後も、こうした行政機関との連携活動を通し、ナノ炭素材料の安全性試験を取り扱う事業者の支援に取り組んでいく。

ナノ炭素材料は、今後、その用途から、物理化学的特性が異なる製品が多く世の中に出されるものと考えられる。その状況を入念に調査し、必要ならばそれぞれに対応した作業環境計測や安全性評価を実施し、我が国の事業者の自主安全管理と安全性情報の付加による国際競争力の強化に貢献していく。

2. 2 研究開発項目②-2 「ナノ炭素材料の分散体評価技術の開発」

2. 2. 1 「溶媒中の分散体評価技術開発」 (②-2-(a))

1) 研究開発成果の概要

本研究テーマで得られた成果の概要を以下に示す。

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

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

2) 研究開発成果

(1) ポロシメータ法によるCNTバンドル間距離の評価技術を開発

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

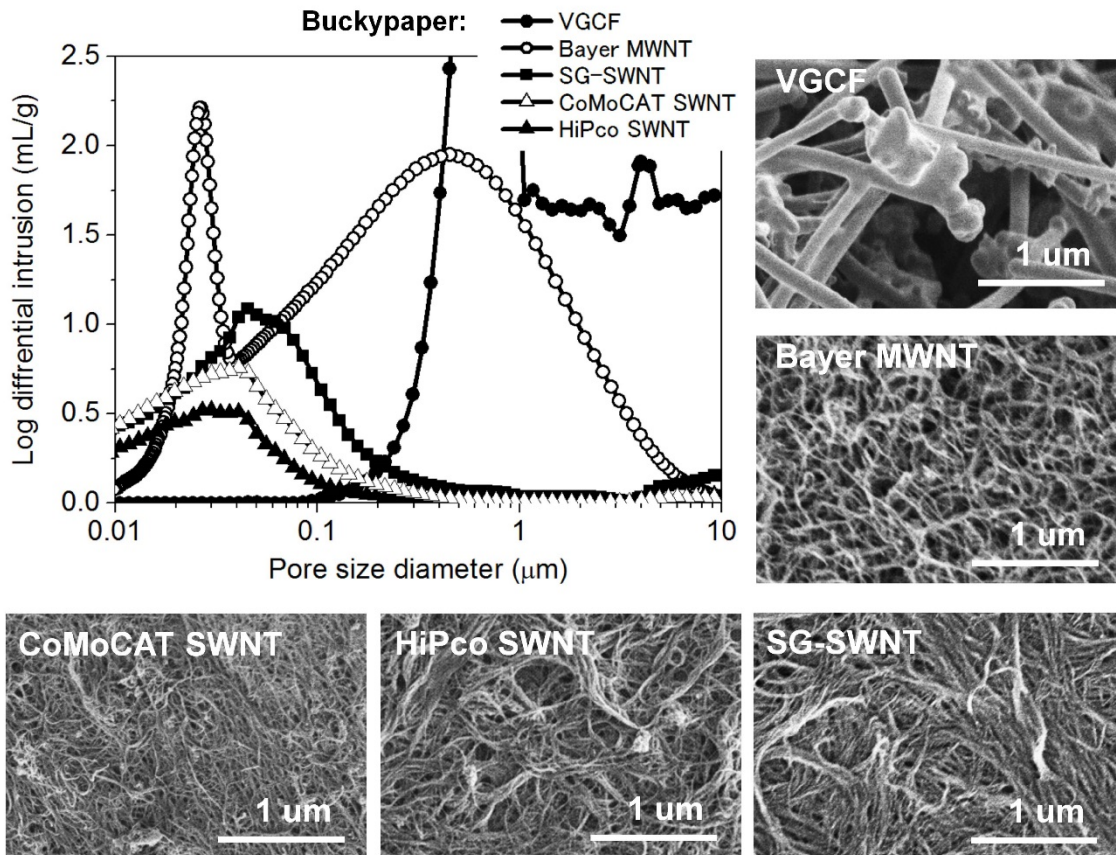


図2. 2. 1-1 種々の単層、多層CNTバッキーペーパーの細孔分布とSEM画像

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

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

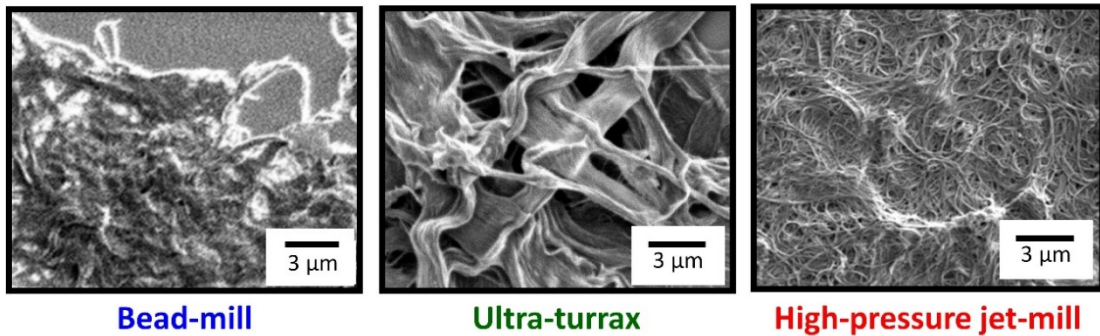
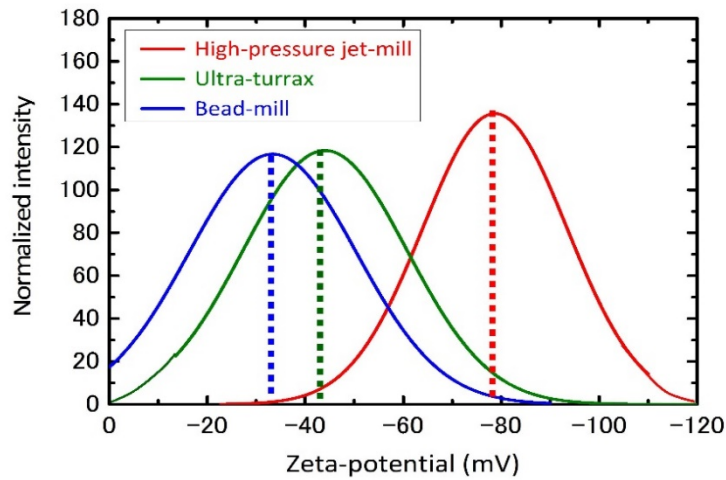


図2. 2. 1-2 種々の分散機で作製したSG-CNT分散液のゼータ電位と分散体のSEM画像

(3) 遠心沈降法による溶媒中のCNT分散体サイズの評価技術を開発

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

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

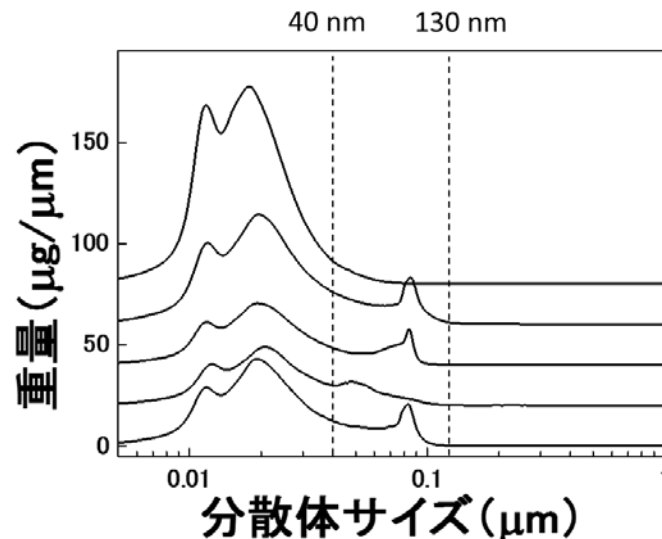


図2.2.1-3 ディスク式遠心沈降法による紡糸用SG-CNT/界面活性剤/水分散液中の分散体サイズ評価

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

IV-3 微分型遠心沈降による粒子径及び粒子径分布の評価-

序文

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

また本手順書における測定法は、微分型遠心沈降法とする。

1. 適用範囲

測定の対象は液体中に分散されたナノ炭素材料凝集体である。

2. 引用規格

この手順書では以下の規格を参照、又は引用している：

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

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

遠心沈降法

3. 用語、定義、及び記号

3.1 用語、及び定義(計測法)

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

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

3.1.2 校正物質

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

3.1.3 終末沈降速度

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

3.1.4 粒子径(ストークス径) D

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

3.1.5 粒子径分布、及びメジアン径

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

3.1.6 ディスク

DCS装置において試料を遠心沈降速度によりサイズ分離を行うチャンバー。

3.1.7 密度勾配液

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

3.2 記号

D 粒子径(ストークス径) μm

D_{50} メジアン径 μm

4 原理

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

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

ここで、 D は試料の粒径、 R は半径方向の距離、 t は時間、 ρ 、 ρ_0 はそれぞれ粒子および液体密度、 ω は角速度、 η は液体粘度である。この式より、粒子が液体表面 ($R = R_0$) から検出部 ($R = R_f$) まで移動するのに要する時間から粒径を求めることができる。

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

5. 装置

5.1. 装置の種類

本手順書は市販のDCS装置を使用することを前提としている。

5.2 妥当性確認

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

5.3 出力データ

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

6. 試薬と器具

6.1 試薬

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

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

6.2 標準物質

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

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

備考:この標準物質は測定時の校正物質としても使用する。

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

6.3 密度勾配液

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

6.4 器具

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

7. 操作

7.1 装置の設置

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

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

7.2 DCS 測定に用いる器具の洗浄

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

7.3 測定

7.3.1 技能

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

7.3.2 測定環境

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

7.3.3 DCS 装置の準備

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

7.3.4 測定と解析

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

装置の手順書に従って測定し解析する。

7.3.5 記録

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

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

8. 報告

以下の事項を報告する。：

8.1 一般

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

8.2 装置および実験・解析条件

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

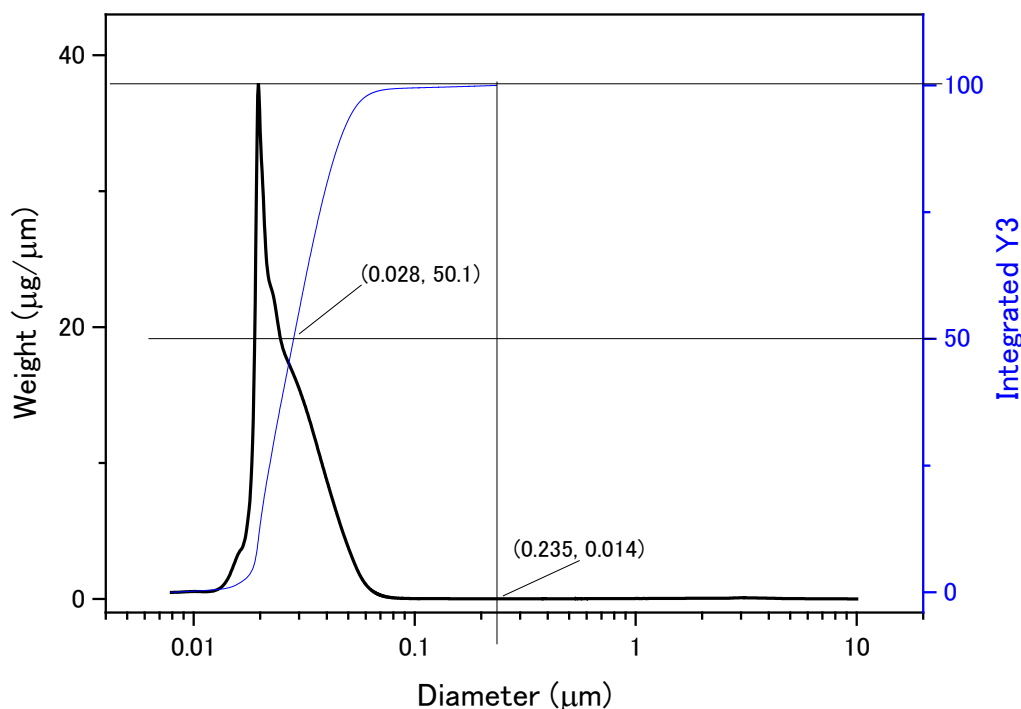
8.3 結果

- a) 質量基準粒子径分布および質量基準メジアン径

附属書 A

実施例: eDIPS単層CNT試料におけるDCS計測結果例

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



図A.1 eDIPS単層CNTの培地分散試料におけるDCSによる粒子径分布

(4) フロー型画像解析法による溶媒中のCNT分散体サイズの評価技術を開発

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

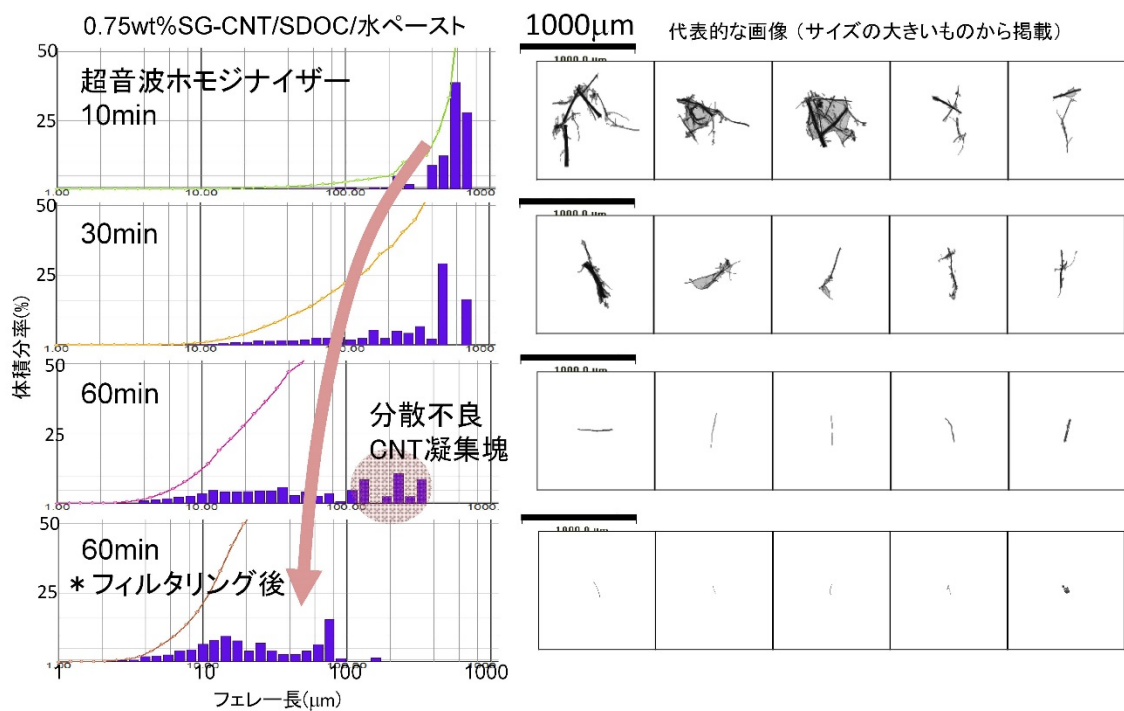


図2. 2. 1-4 0.75wt%SG-CNT/SDOC/水ペーストのフロー型画像解析法による分散体サイズ分布評価とその代表的な画像

(5) 分散液の電気特性を指標としたCNT分散形態を予測する技術を開発

分散液の電気特性を指標としてCNT分散形態を予測する技術開発に成功した。これまでCNT分散液の電気特性の報告例はあったが、分散液の電気特性とCNT分散形態の相関は明らかではなかった。そこで液導電率計と電気化学測定装置を用いて、分散時間を変化させたSG-CNT有機溶媒分散液の評価を検討した。その結果、分散時間の増大にともない分散液の導電率が上昇することを見出した(図2. 2. 1-5)。さらに、分散時間とともにCNTフレークのほぐれが進行することが顕微鏡観察から分かり、液導電率とCNT分散形態の相関を示すことができた。また、CNT有機溶媒分散液のインピーダンス評価についても検討し、液中でのCNTによる導電ネットワークのパーコレーションと分散液の電気特性の相関を明らかにした。これらの分散液の電気特性は簡便、短時間で定量的に評価できるため、分散液の工程管理を行う上で有望な指標となる。

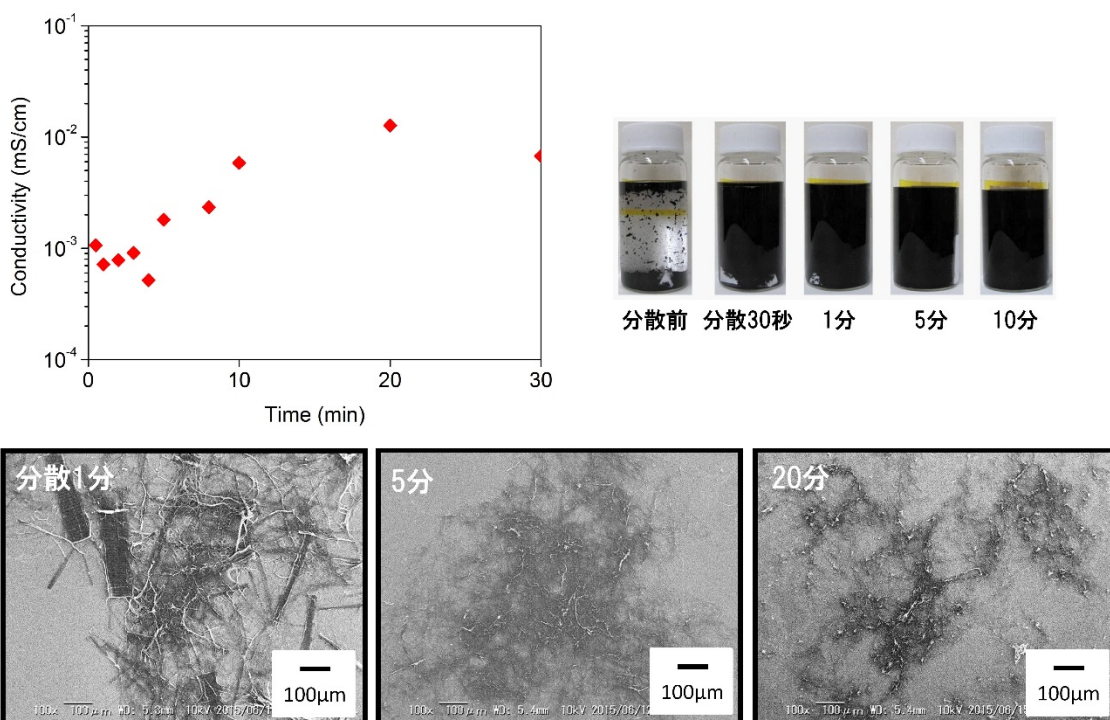


図2. 2. 1-5 超音波ホモジナイザーにより作製したSG-CNT/MIBK分散液の導電率と分散時間の関係、分散液写真、および分散体のSEM画像

(6) 分散液の粘度を指標としたCNT分散形態を予測する技術を開発

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

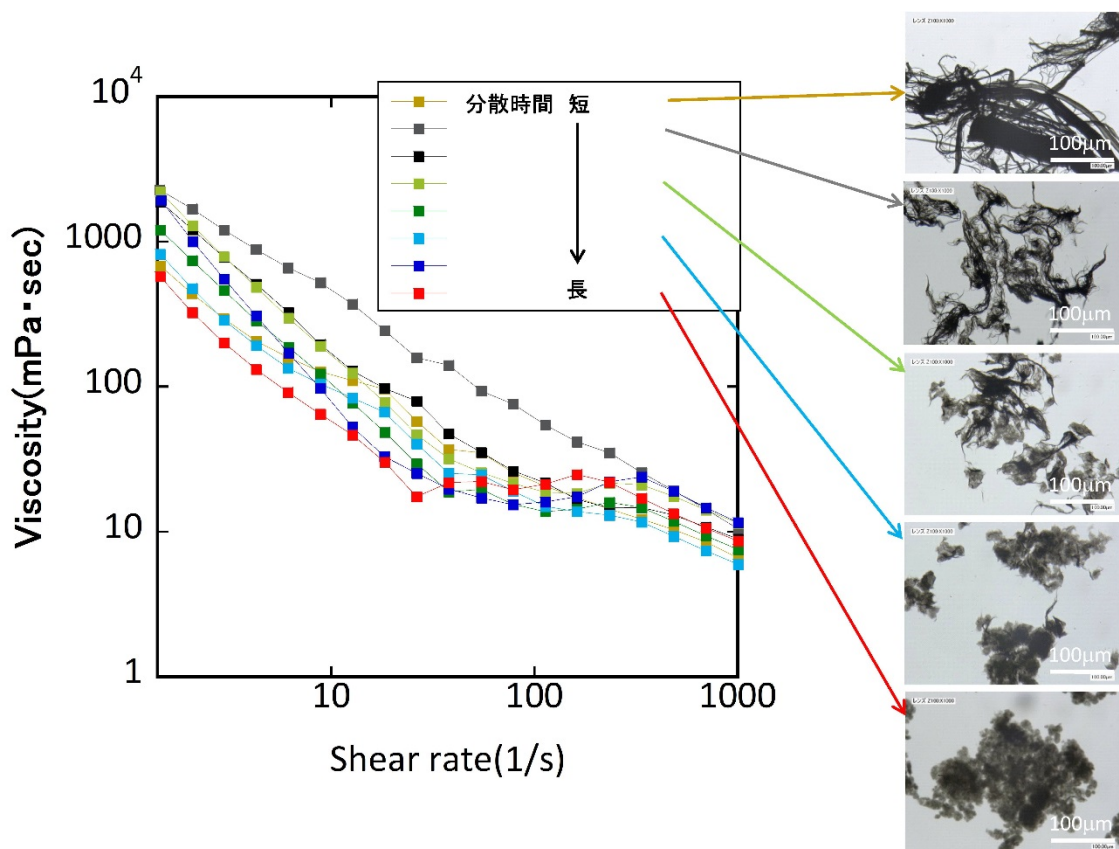


図2. 2. 1-6 分散時間を変化させたSG-CNT有機溶媒分散液の粘度と分散時間の関係、および液中の分散体のデジタル顕微鏡画像

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

二重円筒型回転粘度計マニュアル

BROOKFIELD R/S plus REOMETER Double Gap Cylinder

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

室温：25℃

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



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

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



図2 スピンドルを差し込み溶媒を投入したサンプルホルダー上部

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



図3 スピンドルを差し込んだサンプルホルダーを粘度計に装着する流れ

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

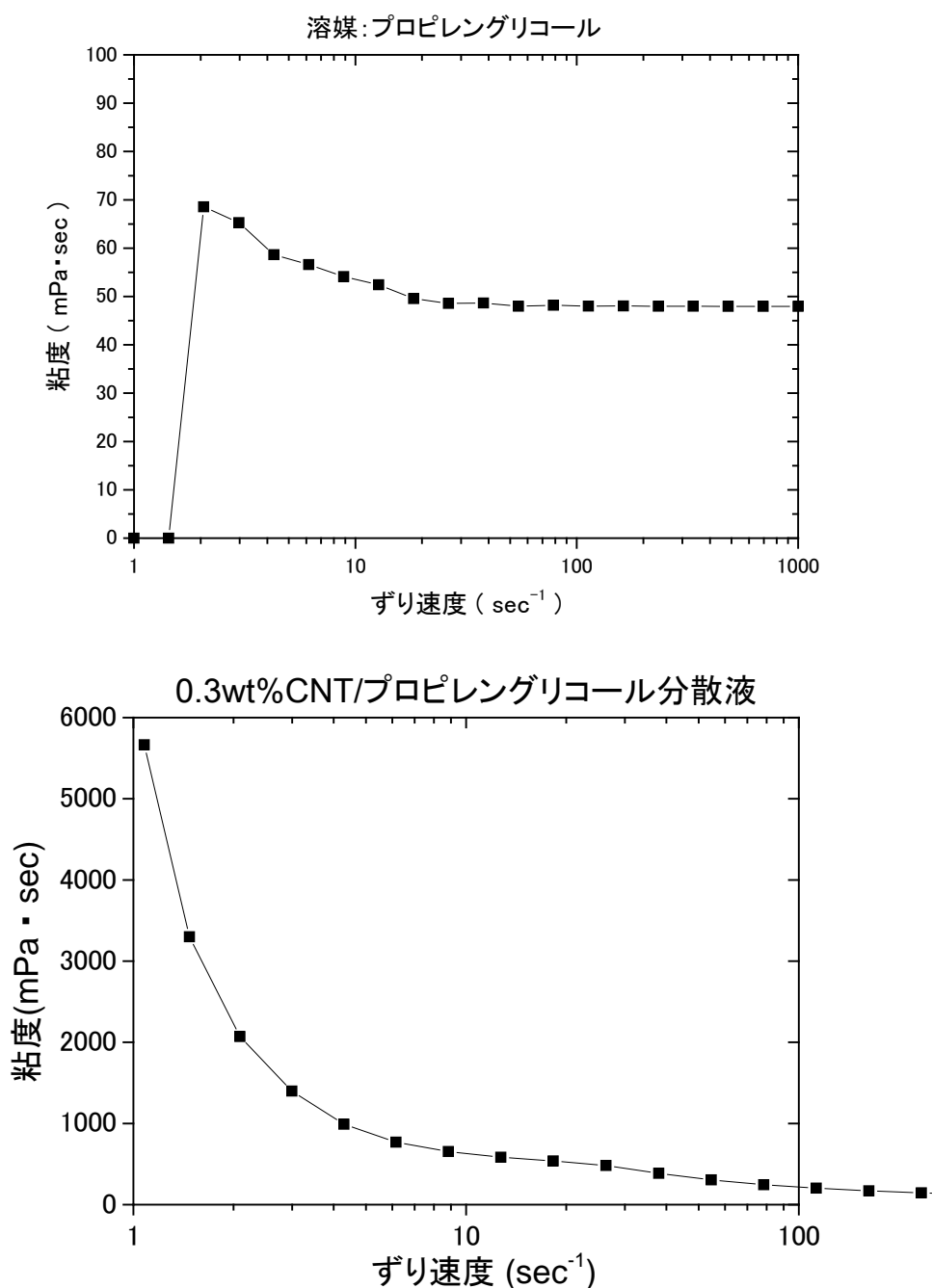
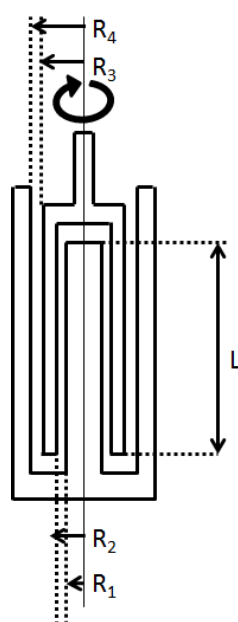


図4 ずり速度に対する試料粘度の依存性：
 プロピレングリコール溶媒（上）、0.3 wt% CNT/プロピレングリコール分散液（下）

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

表 サンプルホルダーとスピンドルのサイズ

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



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

バッキーペーパー作製マニュアル

【1. 分散液の調製】

所望の分散液を用意（CNT濃度0.05～0.3 wt%程度が望ましい）

CNT濃度0.1 wt%の場合：10～20 ml分散液をろ過

→ 直径4 cm、厚さ数十 μ m程度のバッキーペーパー

【2. 分散液のろ過】

SIBATA 製ガラスフィルター（フィルターサイズ 47 mm）を用意

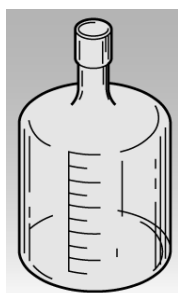
→ 溶媒受け用の「保存びん」と「ガラスフィルターベース」を接続

→ ガラスフィルターベースの上に、メンブレンフィルターを1枚のせる

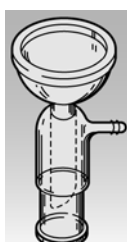
（事前に天秤（A&D社製、最小0.01 mg測定可）でメンブレンフィルター重量測定）

溶媒が有機溶媒の場合：ミリポア製 JGWP 0.2 μ m

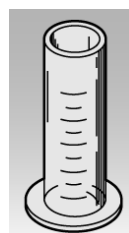
水の場合：ミリポア製 HVLP 0.45 μ m



保存びん



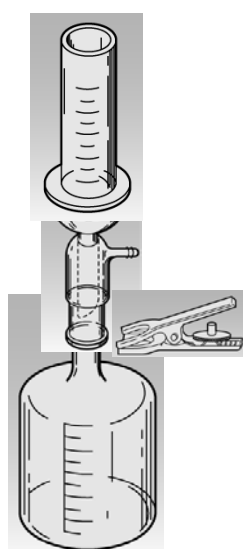
ガラスフィルターベース



ファンネル



クランプ



組み立て完成図

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



ろ過後の様子

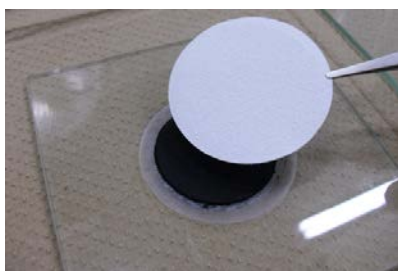


ダイアフラムポンプ

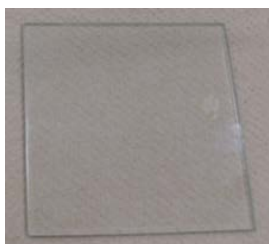
【3. バッキーペーパーの乾燥】

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

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



ろ過後、まだ濡れているバッキーペーパーにメンブレンフィルターを重ねる様子



10 cm角ガラス板



10 cm各金属板

【4. バッキーペーパー重量の測定】

バッキーペーパーの上のせたメンブレンフィルターを外す

→ 天秤（A&D社製）でメンブレンフィルターにのったバッキーペーパーを秤量

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

（7）単層CNT湿式紡糸中のCNT分散体評価法の開発

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

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

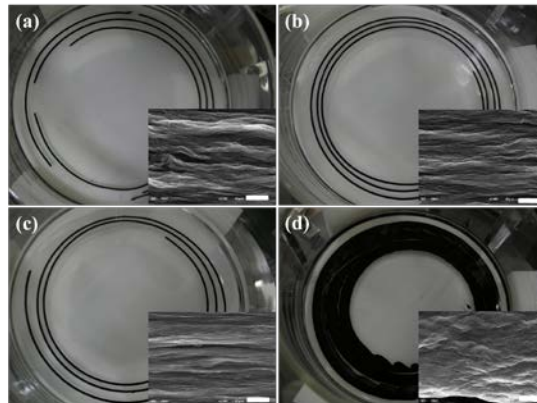


図 2.2.1-7 SG-CNT-SC 系の写真。超音波分散時間はそれぞれ (a) 10 分、(b) 15 分、(c) 30 分、(d) 60 分

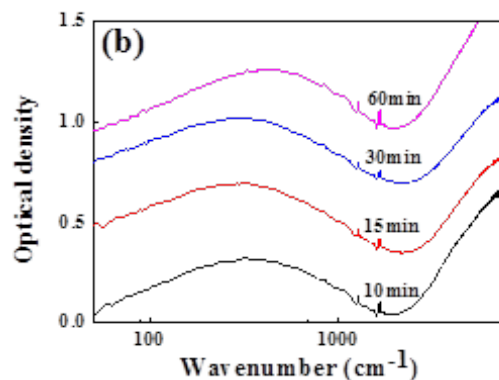


図 2.2.1-8 SG-CNT-SC 系を構成する CNT を薄膜化した試料の遠赤外スペクトル。超音波分散時間はそれぞれ (a) 10 分、(b) 15 分、(c) 30 分、(d) 60 分

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

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

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

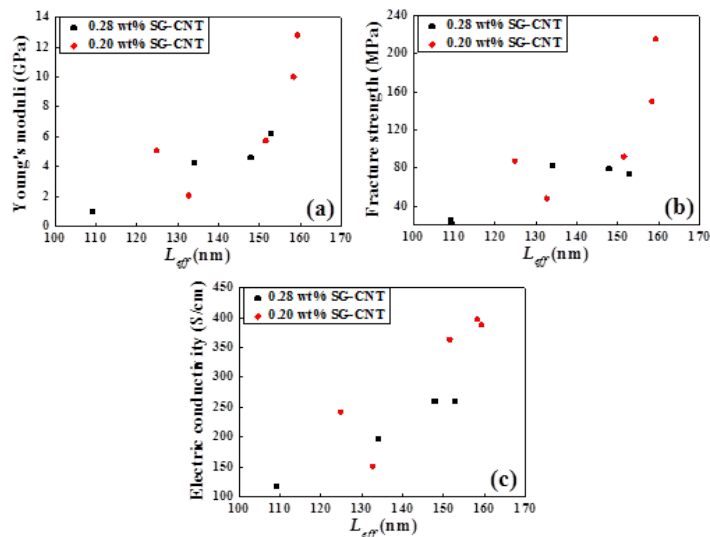


図 2.2.1-9 SG-CNT 紡糸の (a) ヤング率、(b) 破断強度、(c) 導電率と、遠赤外吸収ピーク位置から見積もった CNT 長さ (L_{eff}) の関係

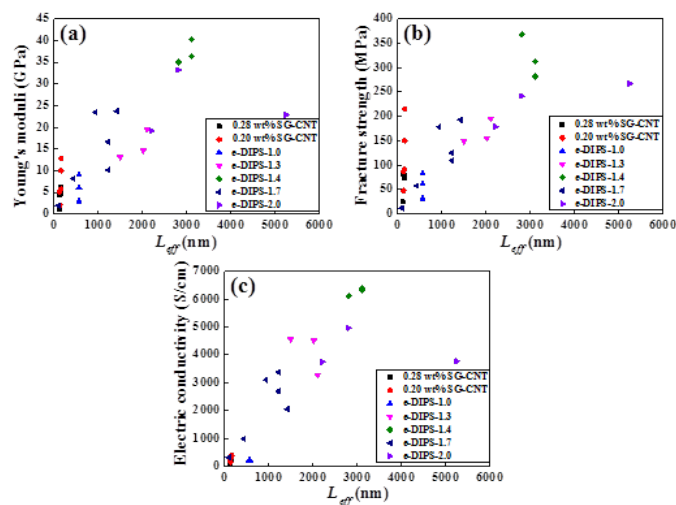


図 2.2.1-10 SG-CNT および eDIPS-CNT 紡糸の (a) ヤング率、(b) 破断強度、(c) 導電率と、遠赤外吸収ピーク位置から見積もった CNT 長さ (L_{eff}) の関係

(8) 分散液中のCNT分散体の形態を直接顕微鏡観察する技術を開発

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

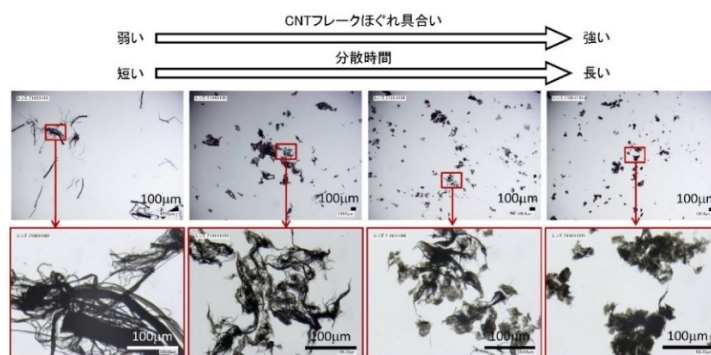


図2.2.1-11 分散時間を変化させたSG単層CNT有機溶媒分散液：デジタル顕微鏡画像による液中の分散体直接観察

3) 成果のまとめと今後の展開

(成果の達成度)

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

最終達成目標

(a-1) ナノ炭素材料の分散液等分散体の評価技術として、溶液中のナノ炭素分散体のサイズ・分布、バンドル間隔、解れ等を定量的に示す指標を開発し、ナノ炭素に対して、それぞれに最適な分散体を開発する指針を策定する。分散手法や分散液等分散体の評価技術は、企業、大学等の外部機関に対して、マニュアル化して提供する。

(a-2) 分散液等分散体の評価技術では、各CNT分散サイズ・分布を400 nm~1 mmの範囲で解析し、バンドル間距離を最小0.01 μmの空間精度で、またと電位を0.5 mVの精度での評価できる手法を開発する。

(a-1) : 達成

(a-2) : 達成

(まとめ)

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

(今後の展開)

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

2. 2. 2 「母材中の分散体評価技術開発」(②-2-(b))

1) 研究開発成果の概要

本研究テーマでは、これまでに次の優れた成果が得られている

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

これらの開発した評価法は、国内の用途開発企業などで作製したCNT複合材料等に適用し、各企業からのフィードバックを得ることで、本評価手法のさらなる洗練化をおこなった。具体的には、多層CNT樹脂複合材やCNT炭素繊維複合材など7社、1研究機関が作製した計26試料について評価をおこなった。

2) 研究開発成果

(1) 複合材料中のCNT分散状態を2 μm の分解能で可視化する評価技術を開発

CNTと樹脂やゴムなどの複合材料は、その高機能性(電気伝導性・熱伝導性・機械強度・耐熱性・耐薬品性・耐熱水性・耐候性等)を活かした様々な実用化製品群が想定されており、単層CNT実用化の為には、その特性の向上および歩留りの改善が非常に重要と考えられる。一方で、多数のCNTを添加する事によりその機能が発現しているこれらの複合材料中のCNT状態は、一般的にパーコレーションと呼ばれる理論体系で一般に理解される事が知られている。しかし、CNTが持つ多様な特性(直径・カイラリティ・長さ・表面状態・半導体金属比・形状・バンドル状態・凝集体サイズ・凝集体形状・空間配置・空間密度・配向性等)により、そのバルク物性を実験前に予測する事は困難である。そこで本研究項目では、従来は困難であった、複合材料中のCNT分散状態を、10 μm の分解能で可視化する評価技術の開発を目的として研究を行った。

一般的にCNTとの複合材料は、濃い黒色の試料として作製されるため、通常強力な評価手法となり得る各種分光手法の適用が困難である。そこで我々は、CNTが複合材料中で形成するネットワーク構造に着目し、それらCNTが形成する導電経路に電流を印加し、そこからのジュール発熱を観測する事で、直接的に内部のCNT構造を観測する手法を確立する事に成功した。そこで重要となるのは、通常発熱分布を計測するのに使われるサーマル顕微鏡では無く、「ロックイン発熱解析法」を用いたことである。



ジュール熱(交流)と背景熱(直流)の(周波数)分離

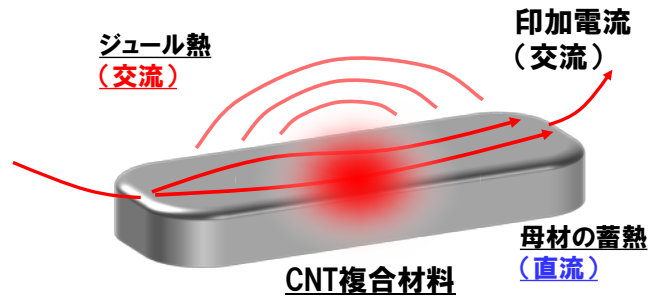


図 2.2.2-1 CNT 複合材料の典型例と、ロックイン発熱解析の測定コンセプト

通常、樹脂やゴムとの複合材料である CNT 複合材料へ電流を印加し、ジュール熱を発生させると、発生した熱が周囲の母材中へ拡散・蓄熱し、試料温度の大きな上昇が見られる。この蓄熱成分が、CNT ネットワーク構造が発するジュール熱成分と比較して非常に大きいため、一般的なサーマル顕微鏡を用いる方法では、CNT 複合材料の内部構造を観測する事は困難である。

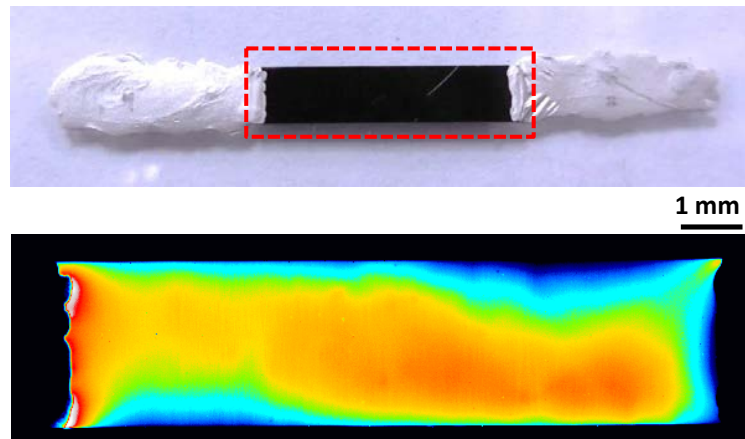


図 2.2.2-2 通常のサーマル顕微鏡での観測例

図 2.2.2-2 には、通常のサーマル顕微鏡で観察した実例を示しているが、光学顕微鏡像(上)中の赤点線で囲まれた領域が、サーマル顕微鏡像として観察されている(下)。面内構造として、一部発熱が強い領域と弱い領域、電極近傍の入力部発熱構造などが観測されているが、これらから CNT の複合材料中の分散構造を決定する事は不可能である。同一の試料を、我々のロックイン発熱解析法で観測したものを図 2.2.2-3 に示した。図中の左から 0.8 倍、4.0 倍、8.0 倍の上から赤外線像、強度像、位相像である。通常のサーマル顕微鏡では全く観測されなかった CNT 複合材料内部の、局所構造に起因する発熱分布が明瞭に観測されている。特に、強度像中の矢印で示した部分においては、試料を横断するような破

断構造が観測されており、その高抵抗面を電流が横断する際の高抵抗経路の入出力部への電界集中に起因する発熱ペアが観測されている。このような局所的な高抵抗部は、CNT濃度の偏在やネットワーク構造の接続不良に起因しており、いかにこのような局所的なCNT分布の偏在を防止し、均一なネットワーク構造を実現するかが、様々なバルク物性値を最大化する上でも重要となる。本手法では、その様な局所構造を、10分程度の短時間で、数センチから数ミクロンのマルチスケールで、かつ非破壊に観測する事が出来る。また、この手法は、試料の制限としては、導電性の有無のみが重要であり、CNTに限らずナノカーボン以外をも含む様々なナノ材料の分散状態を可視化する手法となり得る、非常に重要な評価法である。

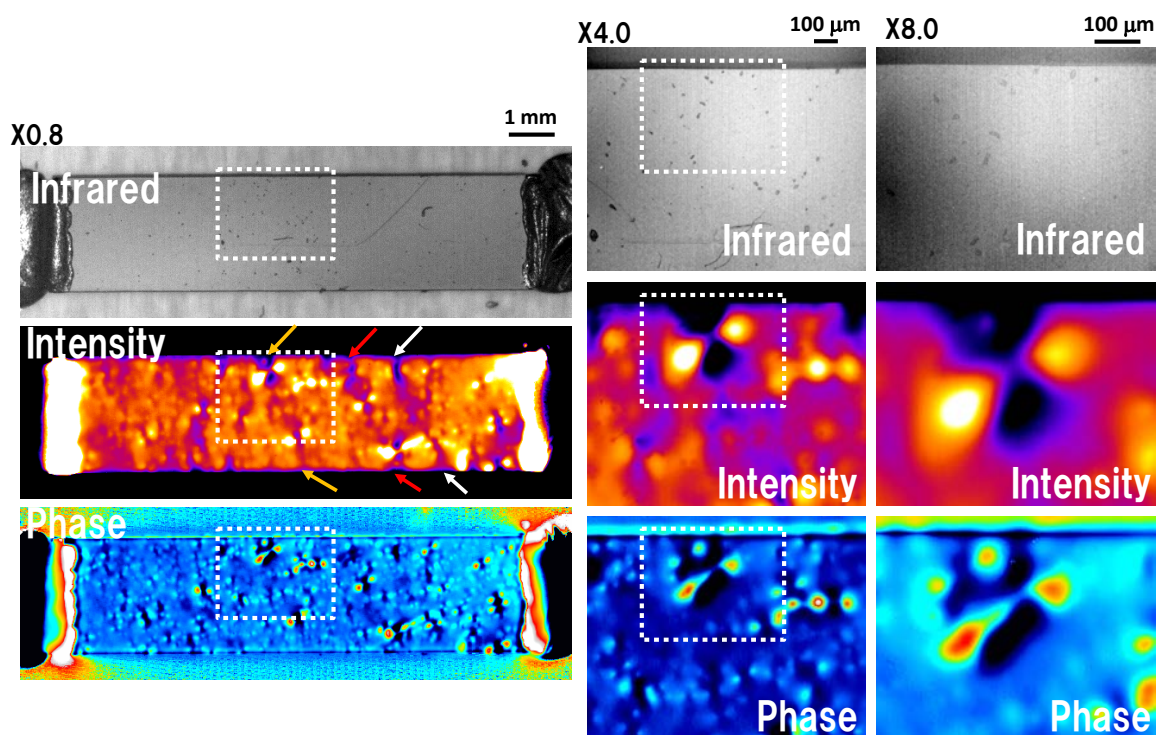


図 2.2.2-3 ロックイン発熱解析法による観測例。
左からそれぞれ、0.8倍、4.0倍、8.0での観測例である。

上記のようにCNTの複合材料中の分散状態を可視化する手法として有効なロックイン発熱解析法は、試料を薄膜化し深さ方向の情報を制限する事で、その面内の空間分解能を最大化する事が可能である。図 2.2.2-4 には、薄片化した試料の後方照射光顕像とロックイン発熱像を示している。光学顕微鏡像では、CNTの有無自体は判別可能であるが、その複雑なネットワーク構造のどの部分が電流経路として選択されるかを解析する事は不可能である。これは、その複雑な構造自体が原因の一つであるが、最も重要な点としては、画像解析からではCNT同士の接合状態を計測できない点である。その為、光学像を元にして回路シミュレーションを行っても、それぞれの接点における接合状態が不明なため、正確なバルク物性値をシミュレーションする事は出来ない。図 2.2.2-4 の右に示したロックイン発熱像

では、複雑なCNTネットワーク構造中のどの部分が電流経路として選択されたのかが一目瞭然である。またその電流経路は、CNT自体の抵抗と接合状態の抵抗を全体として最小化するように選択されており、最小2 μm の微細CNT経路の可視化に成功している。

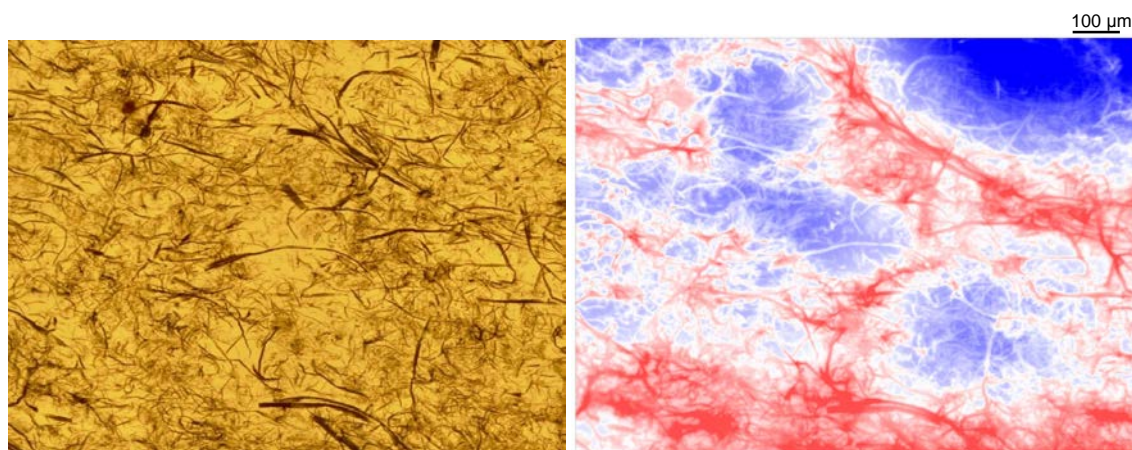


図 2. 2. 2-4 薄片化試料における光学顕微鏡像（左）とロックイン発熱像（右）

（2）複合材料中のCNT分散状態を定量評価する評価技術を開発

CNT複合材料のマルチスケールの可視化技術において、その導電性ネットワーク構造の分散状態を定量的に評価可能な事が、プロセス工程の方向性の決定やバルク物性のさらなる向上においては非常に重要となる。ロックイン発熱解析技術を用いた可視化技術は、実際の試料の実空間CNT分散状態が可視化されるため、その発熱画像の強度分布を解析する事で、簡便に複合材料中のCNT分散状態を定量評価する事が可能である。

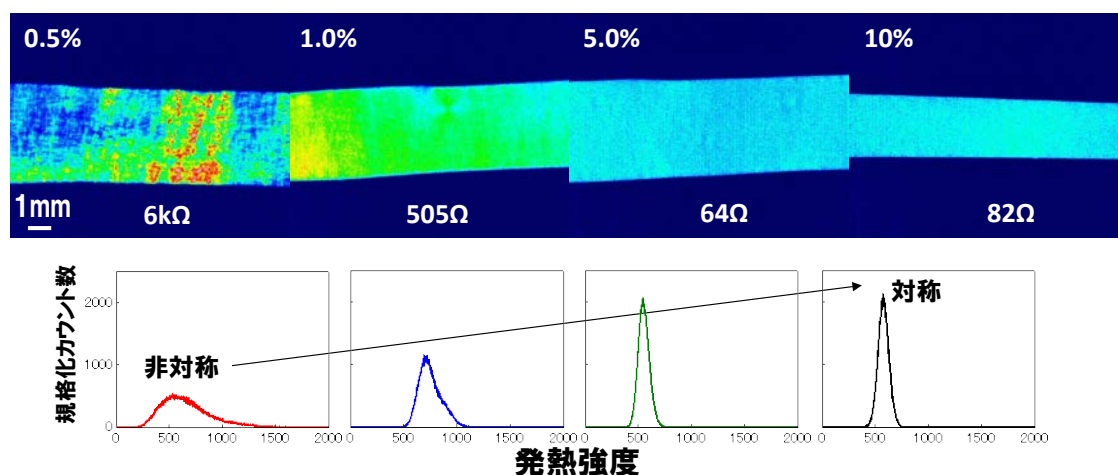


図 2. 2. 2-5 CNT濃度の異なるフッ素ゴム試料の強度像および発熱分布

図 2. 2. 2-5 に示したのは、CNTとフッ素ゴム（FKM）の複合材料において、CNT濃度を徐々に増加させていった際の、ロックイン発熱強度像である。これらから明らかなよう

に、添加するCNT濃度を増加させていく事で、単位体積当たりのCNT量が増加する為、より緻密なネットワーク構造を形成する事が可能となり、それらを反映して発熱画像も、CNT濃度の増加と共に、より均一な発熱画像が観測されている。前項で示したように、局所的なCNT濃度の不足やネットワーク構造の不良は、局所的な高抵抗部位を形成する為、バルクの抵抗値とバイアス電力で決まる平均発熱強度よりも相対的に強い発熱を示すこととなる。

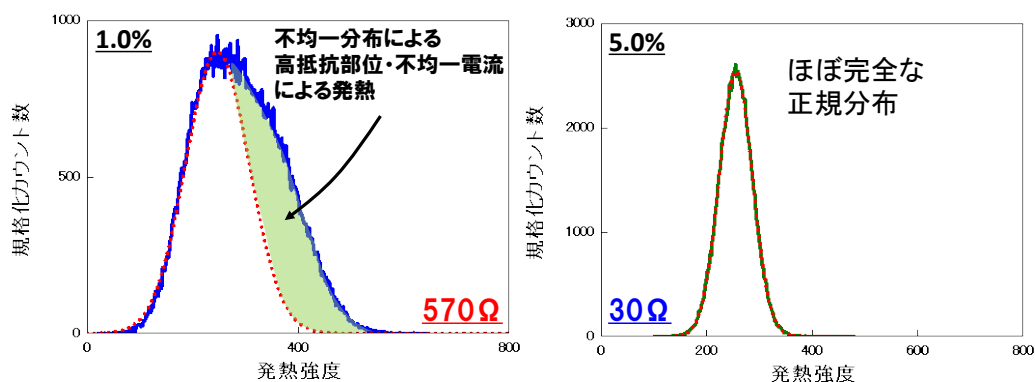


図 2. 2. 2-6 1.0%および5.0%の時の発熱強度分布の比較

図 2. 2. 2-6 に示したのは、濃度の少ない1.0%の時の発熱分布と、5%の時の発熱強度分布の比較である。均一な発熱画像が観測されていた高濃度試料においては、発熱強度分布もそれを反映して均一な発熱強度分布を示しており、図中点線で示したように、ほぼ完全な正規分布を示している。これは、すでに十分なネットワーク構造が形成されており、各局所点における発熱強度の差が、既に統計的なCNTの空間バラツキの範囲に収まっている事を示している。一方で、低濃度試料である1.0%試料においては、明らかに高濃度試料とは異なる強度分布を示しており、特に高発熱強度領域においてその差は顕著である。発熱分布を再び正規分布でフィッティングを行うと、高強度領域の分布が正規分布よりも押し上げられ、大きなテイル構造を有している事が分かる。これは、不均一分布時に予想される局所的な強い発熱構造を起因としており、これらの発熱分布の差異を定量化する事で、各複合材料中のCNTネットワーク構造を定量化する事が可能であることを示している。

図 2. 2. 2-7 に示したのは、各試料を統計解析した際の、非対称パラメータを縦軸に、横軸に標準偏差をプロットしたものである。歪度や尖度は、ある統計分布において、平均値からの正負の分布の相対的な非対称さを示しており、これらの値が大きいほど、その統計分布が非対称であることを直接的に示している。プロットから明らかのように、これらの非対称パラメータが小さいほど正規分布に近づくことを示している事から、CNT濃度変化試料中のネットワーク構造の偏りも、この非対称パラメータに含有されている。

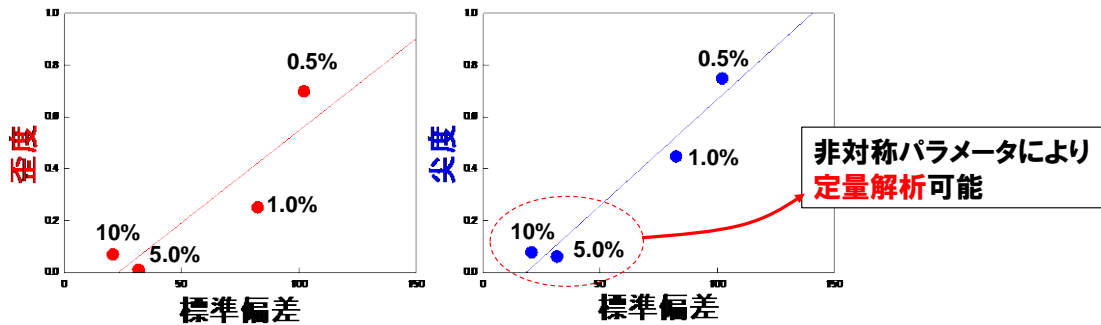


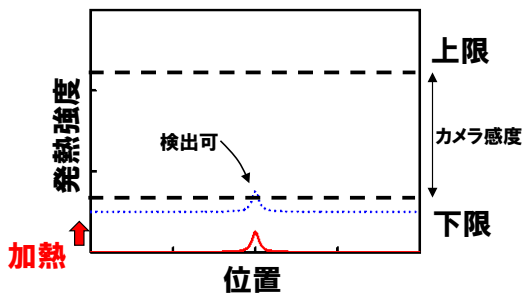
図 2.2.2-7 非対称パラメータと標準偏差を用いた、CNT分布の定量解析

この様に、ロックイン発熱解析における発熱強度分布の統計解析を行い、その分布形状を定量化する事で、実際の個別試料中の導電ネットワーク構造を定量評価する事が可能である。また、実際にはある同一濃度の試料において、プロセス条件に依存した統計解析を行い、非対称パラメータを最小にするようなプロセス条件を探索する事が、CNTを含むナノ材料の複合材料開発においては重要となる。

(3) 複合材料中のCNT分散状態を可視化する評価法の感度を最大化する技術の開発

CNT複合材料を含む導電性材料をロックイン発熱解析で可視化する際に、その分解能を決めているのは、繊維状に分散されているナノ材料と、母材の非発熱領域とのコントラスト差である。その際に特に気を付けなければいけない点は、ロックイン画像では発熱が観測されない母材領域も、実際には大きな蓄熱成分を有しており、高い実温度を有している点である。これは、半導体の故障解析でロックイン発熱解析が用いられる際とも大きく異なっており、それに伴い感度を最大化する方法も大きく異なっている。

半導体故障検査



複合材料評価

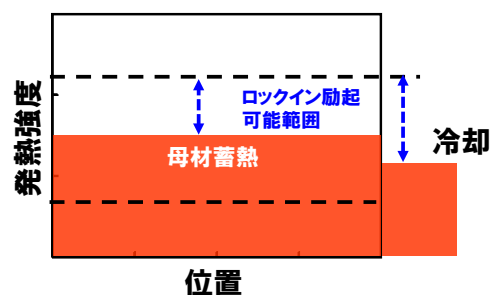
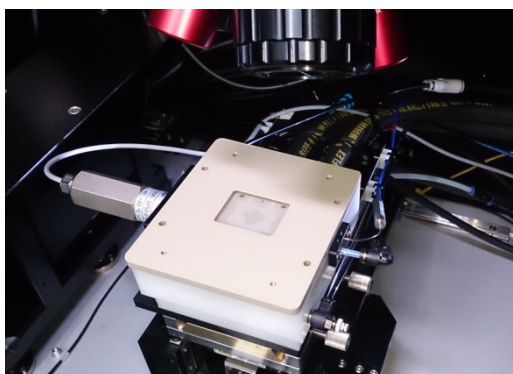


図 2.2.2-8 半導体故障検査と複合材料評価の測定原理の差異

図 2.2.2-8 に示したのは、半導体の故障検査における状況と、CNTを含めた複合材料評価を行う際のロックイン発熱の状況を示した模式図である。一般的に、半導体の故障検査においては、ある1点の微弱な発熱スポットを、カメラの感度下限を制限として検出を行って

いる。あまりに発熱が微弱な際には、発熱強度がカメラ下限を下回るため、ベースの発熱強度のかさ上げの為に、試料全体を加熱し、カメラ感度内に微小スポットからの発熱を到達させることで感度の向上を図っており、基本的には加熱すればするほど、発熱解析の分解能が向上する事になる。一方で、導電性の複合材料評価の際には、カメラ自体にはロックイン解析で除外される強い背景熱も到達しており、カメラ感度上限と背景熱の差異が、交流バイアス信号で励起されるCNTネットワーク構造の検出に用いる事が可能なカメラ感度範囲に当たる。そのため、複合材料の発熱が余りに強い場合には、交流励起可能な領域が存在しないため、ロックイン発熱画像の著しい感度の低下が見られる。



自作試料ホルダー

図 2. 2. 2-9 温度・雰囲気制御機能を備えた、開口型試料ホルダー

そのため我々は、複合材料のロックイン発熱解析法の感度を最大化させるために、独自の感度向上手法の確立および試料ステージの開発を行った。図 2. 2. 2-9 に示したのは、実際の特注試料ステージの写真である。この試料ステージは、 -20°C から 70°C までの範囲で温度制御が可能であり、窓材を有しない開口部分を備えている。特に重要な点は、マイナス温度範囲にまで冷却した際にも、開口部からの空気の侵入により結露を起こさないための乾燥ガスの導入・排気方法の確立である。温度制御にはペルチェ素子による電子制御、ガスは任意ガス雰囲気が選択可能であり、試料ステージ下部の露点計により、結露温度の制御をしつつ、ガスによる試料自体の昇温を防いでいる。

図 2. 2. 2-10 に示したのは、実際この試料ステージを用いて測定したロックイン発熱画像の温度依存性である。それぞれ、 -20°C ・ 20°C ・ 70°C での発熱強度像を示しており、明らかに温度低下に伴って、発熱画像の分解能の向上が見られている。また、マイナス温度においても結露に起因する水結晶の粒子状斑点は観測されていないため、開口試料ステージが設計通りに機能している事を示している。これら各温度の発熱強度分布を各強度におけるカウント数に対してプロットしたものを図に示している。これらの発熱強度分布も、発熱画像の分解能向上を反映し、温度の低下に伴って最大輝度・平均輝度の向上が見られている。この時の最大輝度と最小輝度の差異が、複合材料のロックイン発熱解析の最大分解能に相当

する為、我々の温度・雰囲気制御ロックイン発熱解析法により、最大感度が大幅に向上したことが分かる。

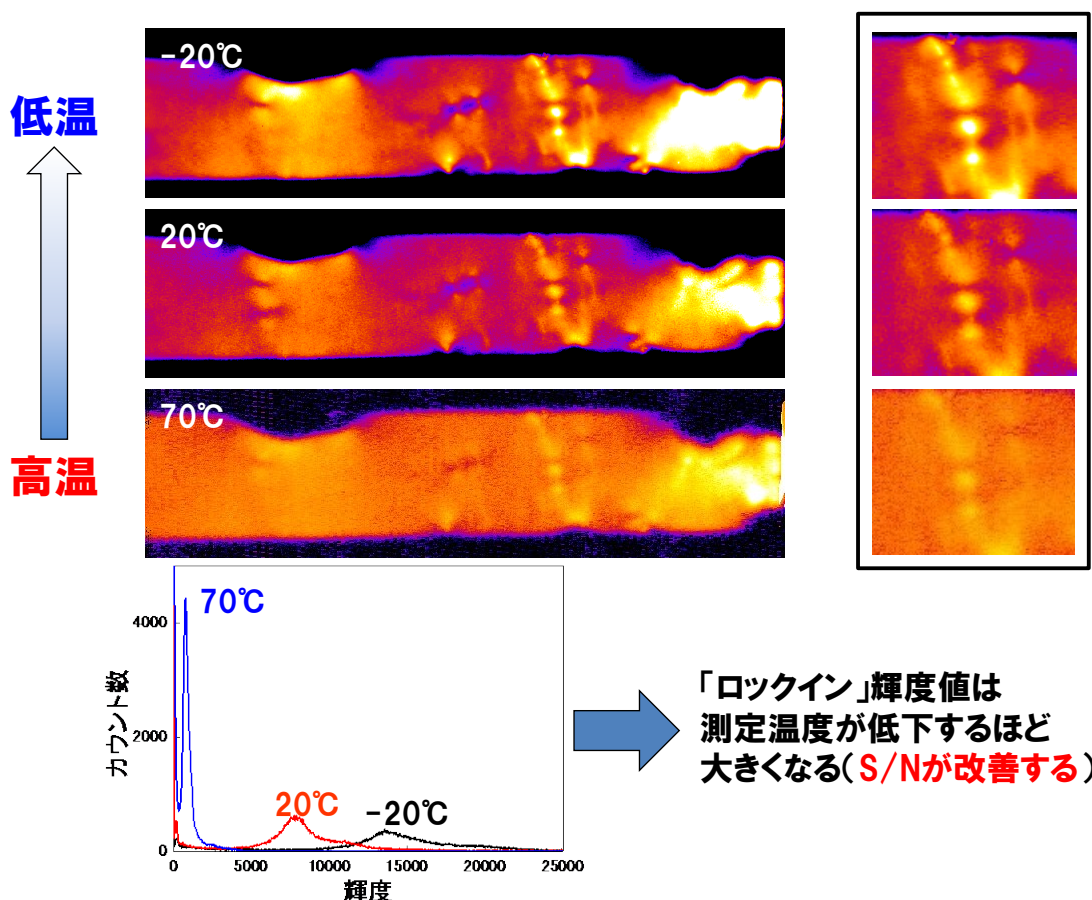


図 2.2.2-10 発熱強度像の温度依存性、およびその時の発熱輝度分布

(4) ロックイン発熱解析による破断強度を推定する技術の開発

これまで、ロックイン発熱解析法を用いたCNT複合材料における基本的なネットワーク構造可視化技術について示してきたが、これらの発熱構造が実際に複合材料の内部構造を反映しているかの証拠の一つとして、複合材料の機械強度との相関性が挙げられる。ゴムや樹脂の高分子にCNTを添加した複合材料においては、破断強度や引っ張り強度など、各種の機械特性の著しい向上が見られることが一般的である。しかし、それらの機械強度のメカニズムについては、多数の試料の繰り返し測定からの推定が必要であり、プロセス条件の最適化も容易ではないため、CNT複合材料を実用化する上での時間的な制約の大きな要因の一つとなっている。その為、ロックイン発熱解析を用いる事で、迅速にCNT複合材料中のCNTネットワーク構造を可視化し、バルク物性に寄与するネットワーク構造を特定・改善する事は、プロセス工程の最適化に要する時間を大幅に短縮し、CNT実用化に大きく寄与すると期待される。

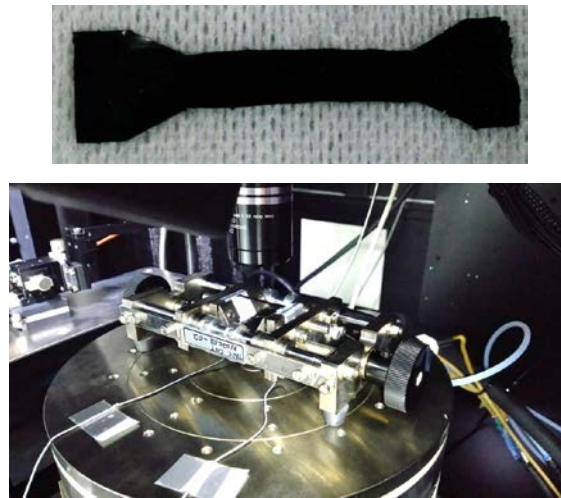


図 2.2.2-11 引っ張り試験の試験片および実験セットアップ

図 2.2.2-11 に示したのは、実際に作製した CNT 複合材料のロックイン発熱および引っ張り試験共通試験片の写真である。ISO や JIS 規格に準拠し、引っ張り試験における押え治具根元部分に応力集中が発生するのを抑制するために、ダンベル形状に加工を行っている。この試料を、図 2.2.2-11 下部に示したような簡易引っ張り試験機を用いて、引っ張り前および各歪み印加後にステップごとにロックイン発熱画像を観測し、物理強度に寄与するネットワーク構造の同定および、破断箇所との比較を行った。

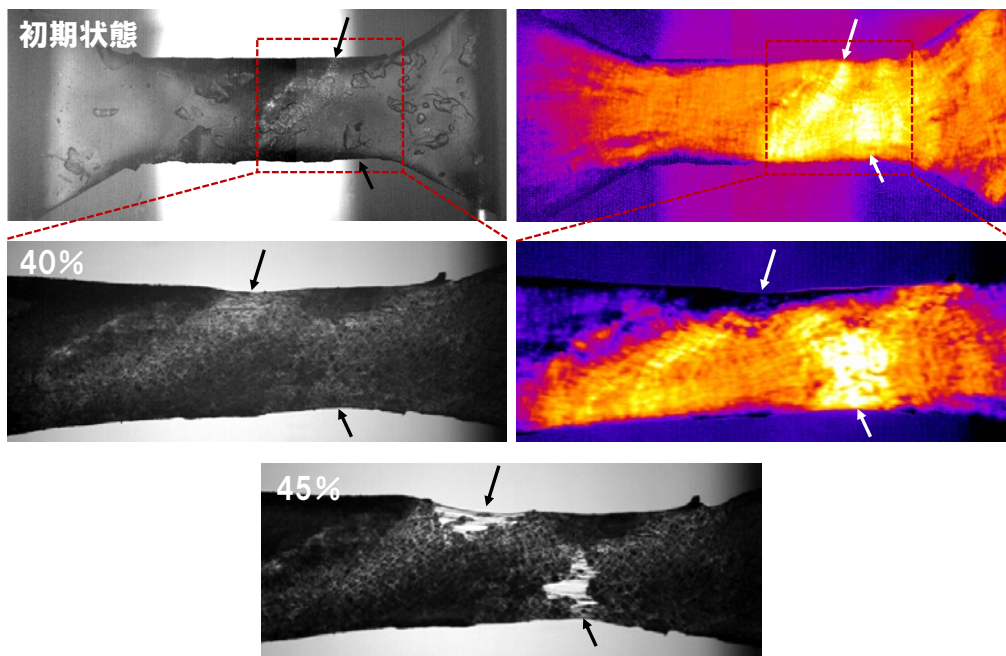


図 2.2.2-12 歪み印加前、および 40%、45% 時点での赤外線画像と強度像

図 2.2.2-12 に示しているのは、引っ張り前・40%歪み時・45%歪み印加時の、それぞれでの赤外線画像とロックイン発熱強度像である。引っ張り前の時点においても、図中の矢印で

示した部分に、局所的な強い発熱構造が観測されている。これまでの例でも示してきたように、局所的な発熱構造は、CNTネットワーク構造の局所的な不良個所を示しており、CNT濃度の過少箇所もしくはCNT同士の接合状態の不良個所である事を示唆している。

この試料に、実際に歪みを印加し引っ張り試験を行っていくと、試料全体の伸長と共に、ロックイン発熱画像にも変化が見られる。特に、初期状態において強い発熱を示していた領域が、相対的強度がさらに強くなり、一部の領域では逆に極端な強度の低下が見られる。これらは、伸長に伴いCNTネットワーク構造の局所的な破断が進展し、局所抵抗が上昇していく事に対応している。一方、極端な強度低下が見られた領域は、さらに破断が進展しており、すでにCNTネットワーク構造は破壊され、導電パスが既に失われたものと推定される。それらを裏付けるように、さらに歪みを印加し、初期の全長から45%伸長した時点で、試料に破断点が現れ、その後急速に試料全体に破断が進展した。図中に矢印で示した2点から破断が進展したが、これらの2か所は明らかに、伸長前に相対的に強い発熱構造を示していた箇所に相当しており、CNTネットワーク構造の不良個所であるという推定が確認されたことになる。これは、機械特性を測定するための引っ張り試験等を行う前に、その試料における不良個所を特定可能な事を示しており、一般的に破断後に解析する事が難しい破断面の物理構造の解析などが可能である。また、これらの結果は、これまで示してきたロックイン発熱解析法が、実際にCNT複合材料の表面では無く、内部構造の可視化技術として確立している事の大きな証拠の一つにもなっている。

(5) 射出成形体中のCNT分散体の分散状態を可視化する技術

現在の様々な成形体の普及を考える上で、簡易に多量の試料の作成が可能な射出成形は、もっとも重要な成形技術の内の一つである。CNT複合材料においても同様の事情により、CNTをフィラーとして添加した高分子材料を、高精度に計測・制御する事は、CNT複合材料の実用化にも非常に重要なポイントである。そこで、CNTとポリプロピレン（PP）を使い射出成形により作製された複合材料を、ロックイン発熱解析で測定・分析を行った。



図 2.2-13 CNTとPPの射出成形体写真

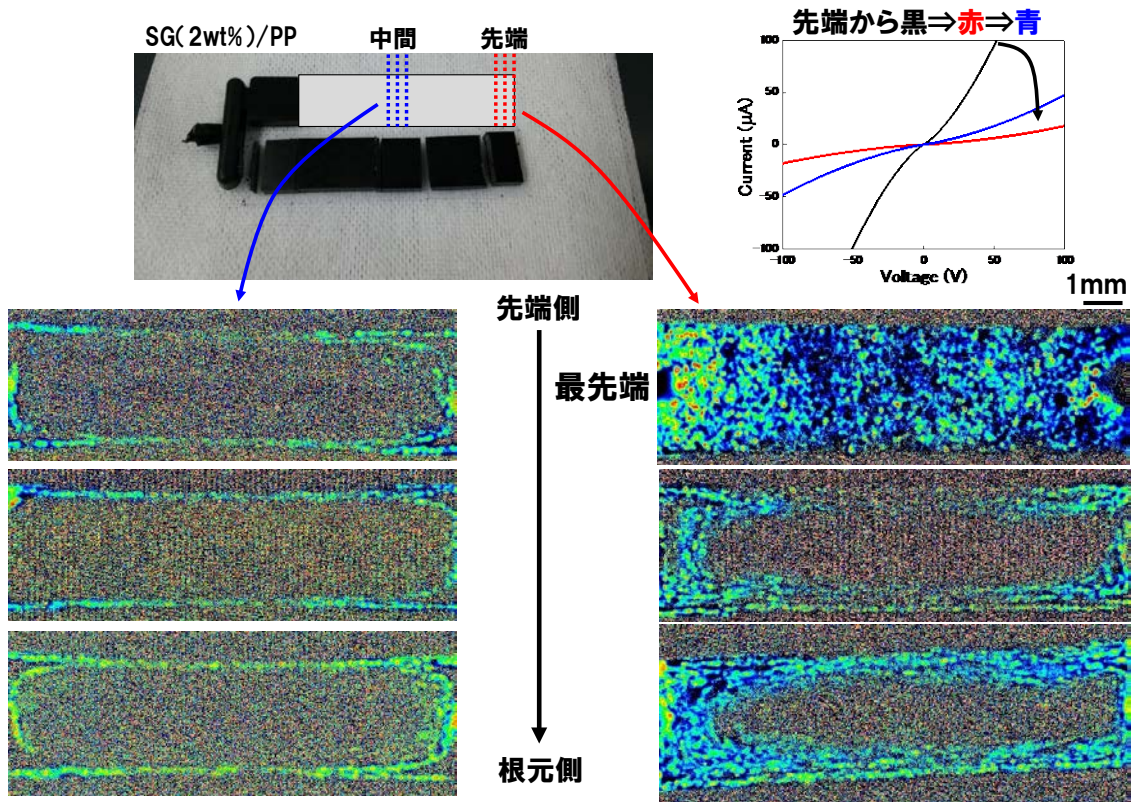


図 2. 2. 2-14 各箇所での流路断面方向の強度像および電流電圧特性

図 2. 2. 2-14 は、実際測定を行った射出成形試料の写真である。従来の CNT 複合材料同様に黒色の成形試料となっており、外観からは容易に内部構造をうかがい知ることは出来ない。この試料を、先端方向から流路に垂直に切り出し、射出方向に対して断面の構造を幾つかの場所でロックイン発熱解析を行った結果を図 2. 2. 2-15 に示す。これらの結果から明らかかなように、CNT 分布にかなり強い偏在が起きている事が示されている。最先端部には、多くの CNT が存在し、ネットワーク構造も比較的面的に形成されているが、先端から離れれば離れるほど、CNT 導電経路が試料外周にのみ観測され、中央部分が大きく抜け落ちている事が分かる。これは、射出成形が他の成形手法とは異なり、高分子の熔融流体状態を介して成形されているため、その流体状態による影響を大きく受けたものと考えられる。その確認の為に、流路方向についても断面観察を行ったが、この試料に関しても射出時の流体進行に依存した CNT 分布が観測されており、フィラーとして添加された CNT が流体高分子の流れによって、試料周辺と最先端部へと押し流されて偏在した事が分かる。ここで重要な点は、ロックイン発熱強度が観測されなかった中央部分にも相当量の CNT が存在している点である。これは試料の表面観察および赤外線像の観察からわかるように、CNT 量が大きく異なる際には、黒色の濃淡および輻射率差を反映した赤外線画像輝度として観測されるためである。そのため、射出成形体のロックイン発熱強度さは微小な CNT 濃度分布差と、ネットワーク構造の強固さに起因している事が類推される。一方で、前節の機械

強度との相関性からも明らかのように、これらネットワーク構造の差異が、射出成形体のバルク物性にも大きく影響している事が考えられ、今後は射出成形において、均一なCNT分布を実現する射出成形条件（フィード、ゲート位置、ゲート数等）を実現していく事が重要だと考えられる。

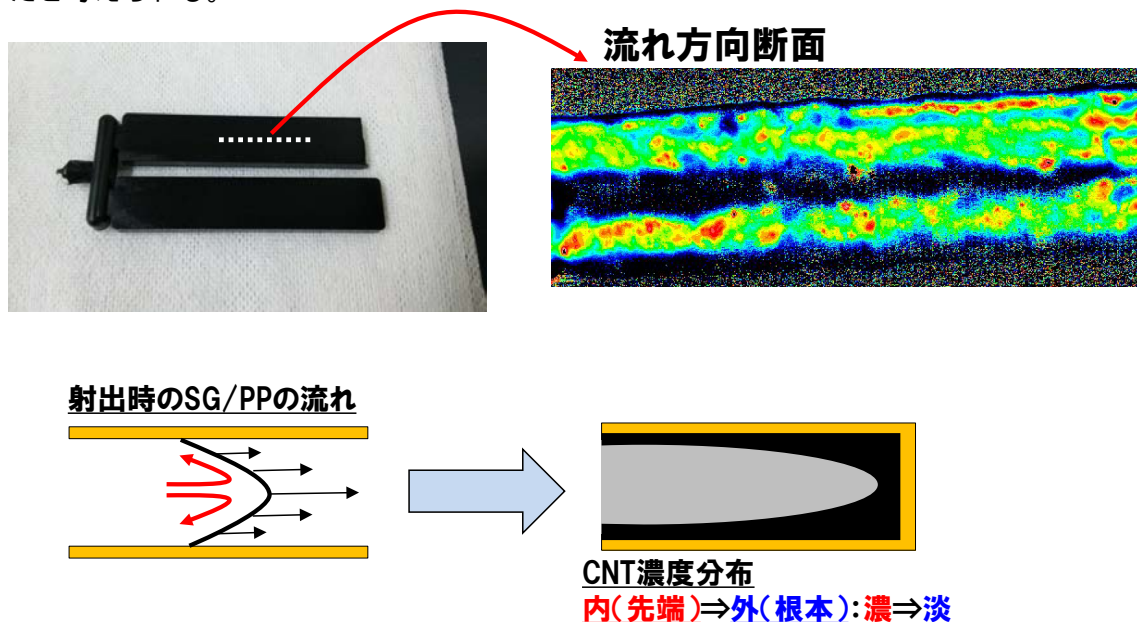


図 2.2.2-15 流路方向断面のロックイン画像、およびCNT分布の模式図

(6) 分散不良状態のCNT複合材料を観測する技術の開発

CNTの複合材料においては、その分散状態が一つの重要な物性パラメータの一つであり、その状態を正確に把握できることが、物性値向上においては重要となる。その分散状態の一つとして、分散不良状態を観測・評価できることもまた重要である。次に示すの、CNTの分散が不良で、大きな凝集状態が残ったまま作製されたCNT複合材料でのロックイン発熱解析結果である。

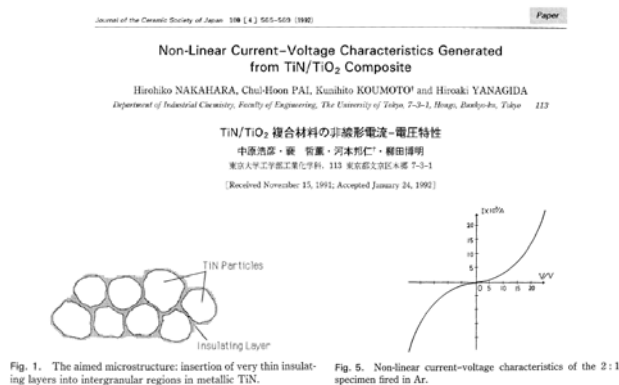


図 2.2.2-16 非線形電流電圧特性の代表例
(J. Ceramic Soc. Jpn., 100, 565 (1992)より転載)

一般的に、CNTの分散が不足していると、大きな凝集体がそのまま残り、それら凝集体間に大きな空隙が生まれ、そこへ絶縁体である高分子が侵入する為、試料全体の導電性は急速に失われ、抵抗値の急速な増大を招き、電流電圧特性に非線形特性が現れる。これら電流電圧特性の非線形依存性は、バイアス電圧に依存して、電流が非線形に増大する事で引き起こされるが、ミクロには局所的な障壁構造をバイアス電圧で乗り越える事により電流が増加する事で説明される（図 2.2.1.2-16）。従来はこのような島状構造は観測が難しいため、温度依存性などから間接的に活性化エネルギーなどを導出し、障壁高さを導出し解析する事が一般的であった。一方で、ロックイン発熱解析では、この様な島状構造を直接観測する事が可能である。

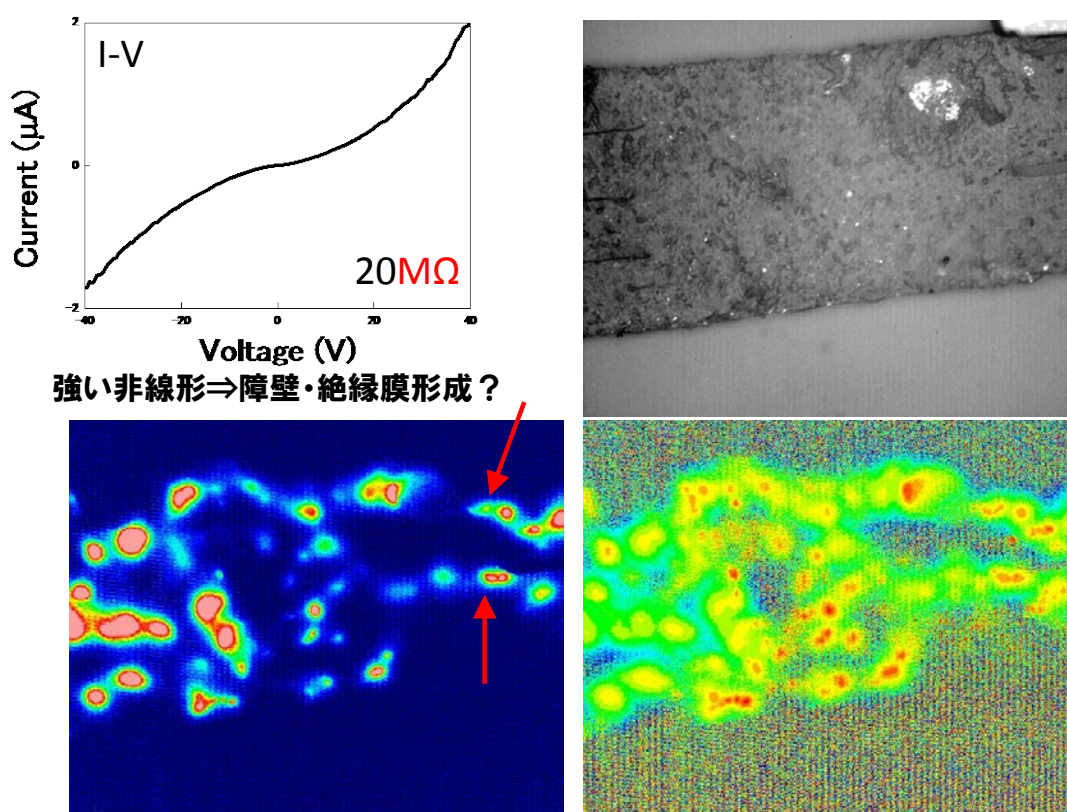


図 2.2.2-17 非線形電流電圧特性と、その時の赤外線・強度・位相像

図 2.2.2-17 に示したのは、分散不良試料のそれぞれ赤外線像・強度像・位相像と電流電圧特性である。この分散不良試料は、強度像と位相像から明らかなように、その電流分布が空間的に大きく制限されている事が分かり、ほぼ 2 つの電流経路のみがわずかに残っているだけである。また、特徴的な島状の発熱パターンが観測されており、これが CNT 凝集体とその間隙の高抵抗高分子がつくる高抵抗電流経路である事が分かる。

ロックイン発熱の可視化技術の大きな利点は、実際の試料の実空間での位置の特定が非常に容易な点である。これは、実際の不良個所の断面解析などが比較的簡便に行えることに繋がるため、本試料に関しても集束イオンビーム (FIB) を用いた断面観察を行い、その

断面SEM像が図 2.2.2-18 に示してある。この断面SEM中には、試料中を横断するように境界領域が観測されており、輝度の差からCNT含有量に差のある二つの相構造が形成されている事がハッキリと観測されている。

この様に、我々の開発したロックイン発熱解析手法を用いる事で、従来は解析が困難であった、分散不良状態の複合材料の導電経路・ネットワーク構造および導電領域と高抵抗領域の境界状態も様に特定・観察が可能である。これは、プロセスの改善および歩留りの向上を図る上でも非常に重要な解析技術の一つであると考えられる。

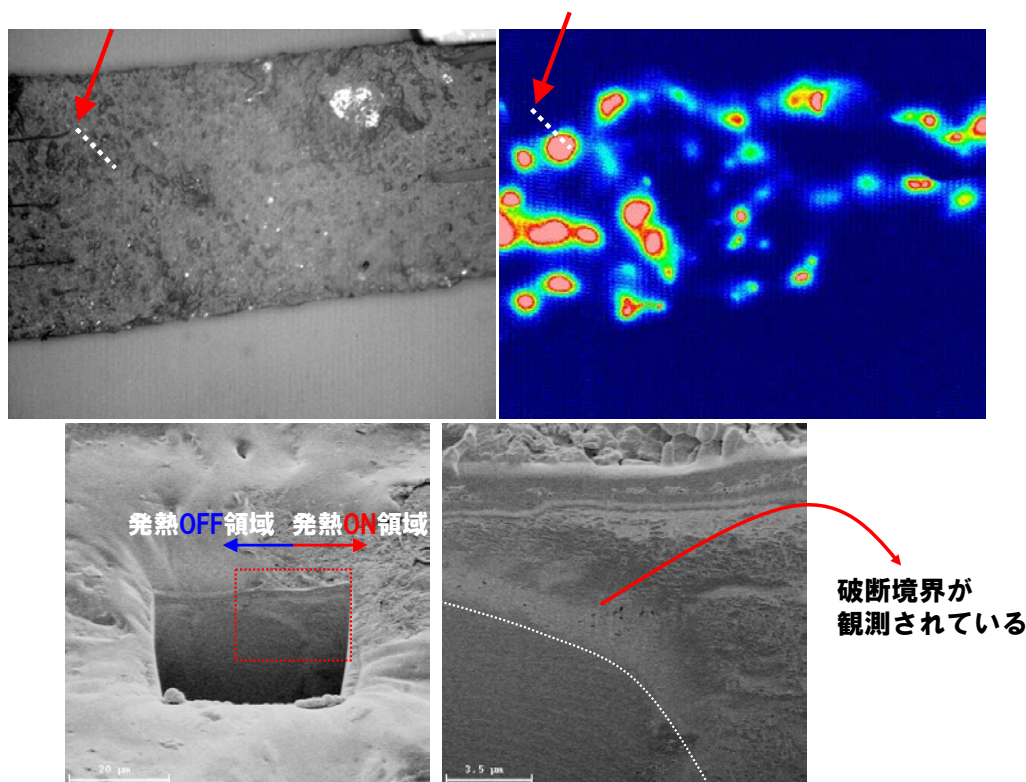


図 2.2.2-18 島状構造の導電不良個所の断面SEM画像

(12) CNT分散状態シミュレーション技術の開発

CNT分散状態を解析するには、分散後の構造を直接観察し、判断するより方法がなかった。しかしながら、その分散をコントロールするためには、その途中経過においてどのような状態を経由して最終状態に変移するのかを理解することができると、どのようにコントロールすれば、分散状態をよりよくできるのかまで、繋げて考えることができると思われる。この分散過程における途中経過を観察する手段として考えられる手法としてシミュレーションが挙げられることから、その手法の開発を行った。

CNTの分散をシミュレーションするために、その構造をシミュレーション系の中で表す必要がある。CNTを構成する炭素原子で全てを表すと1本のCNTを表すだけでも数千個以上の原子が必要となる。多数のCNTの凝集構造をシミュレーションするためには、それ

だけのCNTの本数だけ系内に取り込まなくてはならないため、原子モデルで表すとなると、事実上計算のサイズが適用範囲外になってしまう。そこで、本研究では、CNTを粗視化したモデルとして表す手法を検討し用いた。

下図に示すように、長い棒の形状のCNTを、ビーズ間をバネで繋げたモデルとして粗視化したモデルで表す。この手法は、高分子のシミュレーション時に用いるテクニックであり、今回CNTに展開した。高分子と異なり、CNTは曲げ弾性を持つことから、3体ポテンシャルである角度ポテンシャルを導入し、CNTの曲げの硬さも表すことができる。このように粗視化すれば、多くのCNTを系に取り込んで計算することができ、分散シミュレーションも実現可能となった。

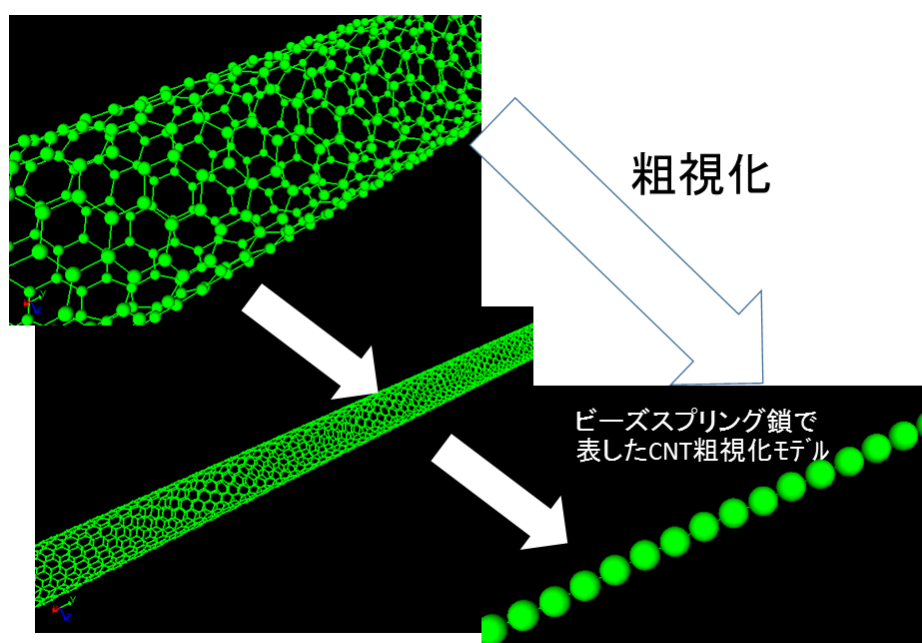


図2. 2. 2-36 CNTの粗視化モデルの構造

次に、このCNT粗視化モデルを、どのようにして分散・凝集構造のシミュレーションに適用するのかという点について、検討した。CNTの分散・凝集している平衡構造を求める計算方法と、動的な過程の計算を行うことで一時的な構造を求める方法の2つの方法が考えられる。前者の構造は、モンテカルロ法でシミュレーションすることができる。後者については、動力学計算を行い、ある程度の時間を計算することで、構造を得ることができる。本研究では、双方に対して行った。

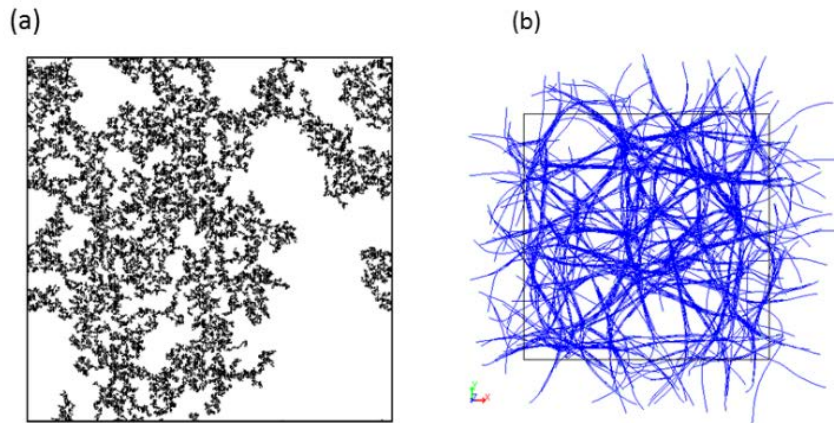


図2.2.2-37 シミュレーションによるCNT分散構造のスナップショット。
 (a)はモンテカルロ法で得られた構造、(b)は粗視化分子動力学計算で得られた構造を示す。

図2.2.2-37は、そのシミュレーションのスナップショットを示す。モンテカルロ法では、静的な平衡構造の1つを計算でき、図2.2.2-37(a)にはパーコレーションクラスター自体を表示している。一方、図2.2.2-37(b)には、ランダムにCNTが分散した構造から計算をスタートし、ある程度の時間分だけ計算した後に得られた構造である。図より、まだ細い状態ではあるがCNTバンドルが形成され、さらにそのバンドルが絡み合った構造が得られた。この構造は、顕微鏡観察で見られる構造と酷似しており、CNT分散構造を再現できている可能性が高いと考えている。

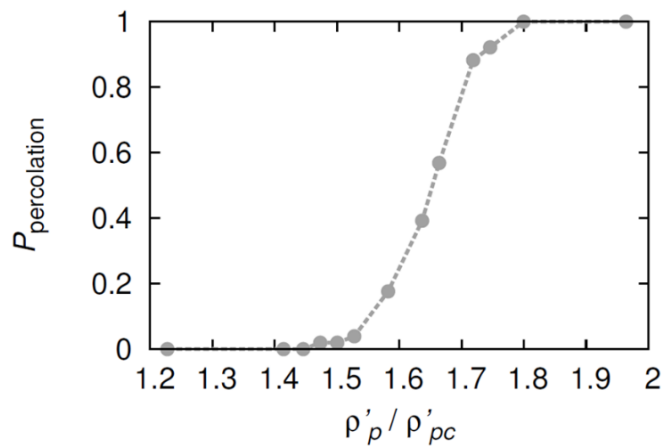


図2.2.2-38 パーコレーション解析の結果。縦軸はネットワーククラスターの出現確率を、横軸は、シミュレーションの単位の中におけるCNTの密度を表す。

まず、前者のモンテカルロ法による計算結果について説明する。静的な平衡構造の1つを求めることができることから、パーコレーションについて検討した。図2.2.2-38には、パーコレーションネットワークの生成確率を示すことで、CNT濃度に対するCNTネットワークの生成確率について検討した。結果として、シミュレーション単位で、CNTの重なりが増えてくる濃度あたりから、CNTネットワークが急激に出現する結果が得られた。現

実系の 1 つとして CNT 膜が比較対象として考えられるが、ネットワークが生成すると急速に導電性が上がることが実験的に明らかになっている。このシミュレーションの結果は、その導電性の転移のオリジンと同じパーコレーション転移について示しているものと考えられる。

次に動力学計算結果について説明する。動力学計算では CNT バンドルが観測できていた。この構造の生成は、従来の研究より zipping 過程と呼ばれており、2 つ CNT の一部が接触している状態から、1 構造をいかに壊して、均一分散した状態を得るのかという検討がなされている。そこで、動力学計算においても、強いせん断振動をかけた際に、このネットワーク構造がどのように変わるのか、検討を行った。具体的には、強いずりを歪量 0.1 から 0.5 まで正負の方向にかけることで、せん断振動を印加するシミュレーションを行った。なお、振動数は 0.001 から 1.0 Hz まで変えながらシミュレーションした。

結果として、低振動数・低歪の場合には、絡み合いをほどくことだけに寄与し、バンドルがより太くなる結果が得られた。一方、高振動数・高歪の場合には、絡み合いだけでなく、既に生成していたバンドルがほどかれ、CNT が細かく分散している構造が得られた。それらの構造については、図 2. 2. 2-39 に示す。低振動数・低歪の場合には、あまり大きなエネルギーを系には加えていない。そのため、そのエネルギーは、絡みをほどく程度にしか働かず、絡みがほどければ、その後はむしろ凝集が進み、太いバンドル生成へと進んだと考えられる。一方、高振動数・高歪を印加した場合は、CNT がバンドルを形成して安定化していた状態にまで、エネルギーを印加することで、その束をほどくにいたり、一本一本まで解繊することができたと考えられる。

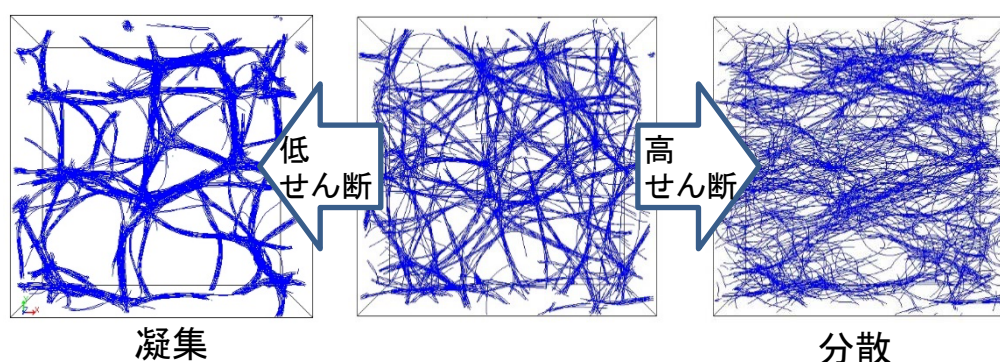


図 2. 2. 2-39 せん断振動を印加した際のスナップショット

これらのシミュレーション結果をどのように実験に展開していくのかという点であるが、本研究で開発した技術は、安定な静的構造から動的な分散構造の転移まで表すことができ、用途に合わせて展開可能な技術である。このことから、分散・凝集に関わるプロセスに対して、シミュレーションからの知見をもちいて、プロセス設計できる。さらに、静的に得られるであろう最終的な構造予測も可能であり、ある意味ゴールをわかって計算が行えるとい

うことになる。以上より、これらの手法を合わせて使うことにより、CNT分散に対して、メカニズムを深く理解し、実験的な分散技術の進展に寄与できると考えている。

3) 成果のまとめと今後の展開

(成果の達成状況)

本研究テーマに関連する基本計画およびNEDOプロジェクト実施計画書における最終目標は以下のとおりで、以上に報告したようにこれらに関してすべて達成した。

基本計画における最終目標：ナノ炭素分散体中のCNT等による熱や電気伝導パスを10 μm の空間精度で実空間計測できる評価手法を開発する。用途開発企業の複合材料に対し、開発された評価手法を適応することで、高機能化への開発指針を策定する。

実施計画書における最終目標：平成28年度最終目標である「ナノ炭素分散体中のCNT等による熱や電気伝導パスを10 μm の空間精度で実空間計測できる評価手法を開発する」を平成28年6月までに前倒しで達成する。さらに開発した技術を国内外の用途開発企業などで作製したCNT複合材料に適用し、各企業からのフィードバックを得ることで、本手法のさらなる洗練化に着手する。

達成度：大幅に達成

(まとめ)

複合材中のCNT分散およびネットワーク構造を2 μm の制度で可視化するロックイン式サーマルスコープ法を確立した。さらに用途開発企業等の作製した材料に対し適用し、作製指針を提示した。

(今後の展開)

開発した各種評価技術および情報資産については産総研のCNTアライアンス事業等に引き継ぎ、用途開発企業におけるCNT事業の創生および発展に貢献する。

2.2.3 「不純物等を除去したCNT分散体の評価技術開発」 (②-2-(c))

1) 研究開発成果の概要

本研究テーマでは、これまでに次の優れた成果が得られている。

- (1) 短尺CNT除去技術の開発と、それによるCNT部材の特性向上
- (2) 空气中酸化加熱処理による長尺単層CNTフォレストの特性向上
- (3) 単層CNT分散体における短尺CNT評価手法の開発
- (4) CNT分散体におけるCNT間の結合状態評価手法の開発
- (5) 短尺CNT除去によるCNT複合部材の特性向上とメカニズム解明

(1) 短尺CNT除去技術の開発と、それによるCNT部材の特性向上

高品質なCNTを原料CNT集合体から抽出する技術として、短尺CNTを遠心分離等により除去する技術を開発した。具体的には、超音波ホモジナイザーにより作成したスーパーグロースCNT分散液(溶媒:デオキシコール酸ナトリウム(SDOC)水溶液)について超遠心分離処理を行い、上澄み分画の除去を行った。上澄み中に存在する成分を基板に堆積させ、原子間力顕微鏡(AFM)により観察したところ、長さ100nm以下の短尺なCNTであることが示された(図2.2.3-1)。沈殿分画を用いてバッキーペーパーを作成したところ、未分離の分散液から作成したバッキーペーパーと比べて優れた電気導電性(87 S/cm vs 54 S/cm)を示した。

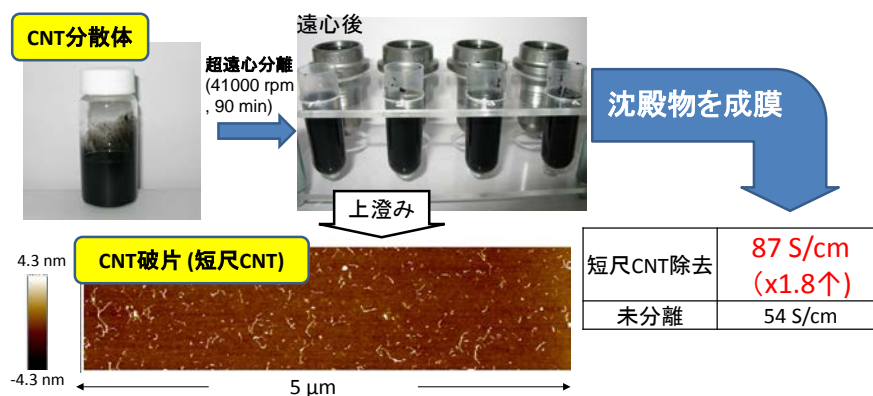


図 2.2.3-1 短尺CNT除去によるCNT部材(バッキーペーパー)の導電性向上

(2) 空气中加熱酸化処理による長尺単層CNTフォレストの特性向上

CNTに極力ダメージを与えずに原料CNT集合体から不純物炭素成分ならびに金属触媒を除去する技術として、有機溶媒による洗浄処理、空气中加熱酸化処理・酸処理等を検討した。この内、空气中加熱酸化処理について最適な条件を探索した。その結果、600°Cで加熱(乾燥空気流量2 slm, 昇温速度10°C/min, 維持時間0分)することにより、ラマンスペクトルから得られるG/D比が向上し(5.7 vs 3.4)、さらにバッキーペーパーの導電率(69 S/cm vs 50 S/cm)・熱拡散率(27 mm²/sec vs 20 mm²/sec)を向上させることに成功した。

(3) 単層CNT分散体における短尺CNT評価手法の開発

(1) で示した手法により除去した短尺CNTの評価技術を開発した。具体的には、まず濃度について紫外可視 (UV-vis) 吸収スペクトルから分析した。その結果、超遠心法で除去できる短尺CNTの量は原料の最大 5%程度であった。また、短尺CNTの長さ・層数・結晶性等をAFM・ラマン分光や透過型電子顕微鏡 (TEM) で評価する手法を開発した。特にAFMについては親水化した基板上にCNTを高密度で堆積させる手法を開発した。またTEMについては、CNTが極めて短くポーラスなメンブレン上を架橋させることが困難であるため、極薄の酸化グラフェンメンブレン上に堆積させて観察を行った。これらの評価により、ゴミの付着は原料より少ないが短く折れ曲がりの激しい単層CNTである様子が観察できた。

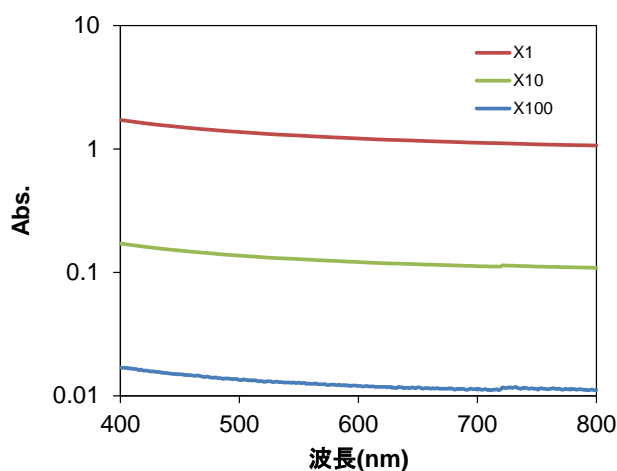


図 2. 2. 3-2 CNT分散液の超遠心処理によって得た上澄み液のUV-vis スペクトル (赤：原液、緑：10倍希釈、青：100倍希釈)

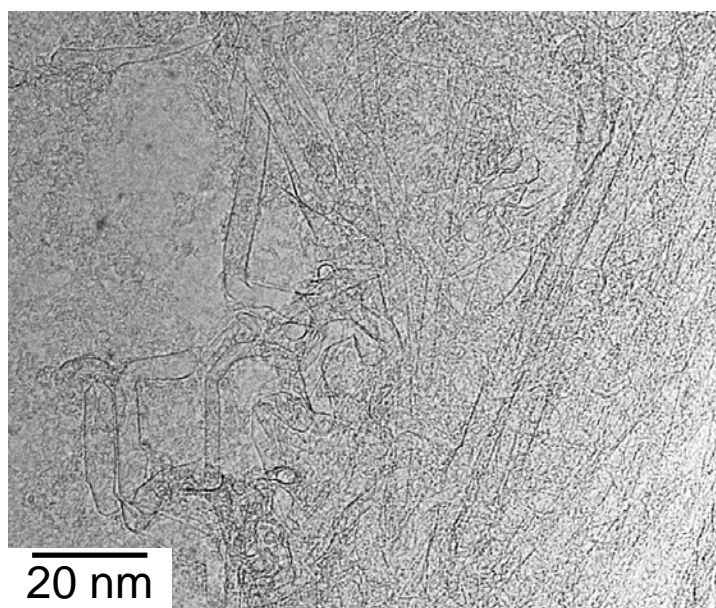


図 2. 2. 3-3 CNT分散液の超遠心処理によって得た上澄み液のTEM像

(4) CNT分散体におけるCNT間の結合状態評価手法の開発

短尺CNTの除去等の処理を施したCNT分散体、あるいはそれらから作製したCNT部材における、CNT間の結合状態を定量的に評価する技術開発を行った。具体的には、巨視的なCNT部材の充填率を重量密度測定により、および微視的なCNT間距離や空孔サイズ分布についてX線回折(XRD)などにより評価する手法を開発した。重量密度測定法として、密度ムラの少ない膜の作成に塗工法を適用し、さらに完成した膜の厚さ測定にレーザー顕微鏡、重量測定に微量精密天秤を用いることで、誤差2%以内での密度評価を可能とした。また微視的なCNT間距離については、比表面積や空孔サイズ分布についてガス吸着等温線の測定とBJH法による細孔径分布解析を行った。さらにXRDパターンを測定することにより、CNT間距離に相当する(002)回折ピークの形状を分析することで、定性的な情報が得られることを見出した。

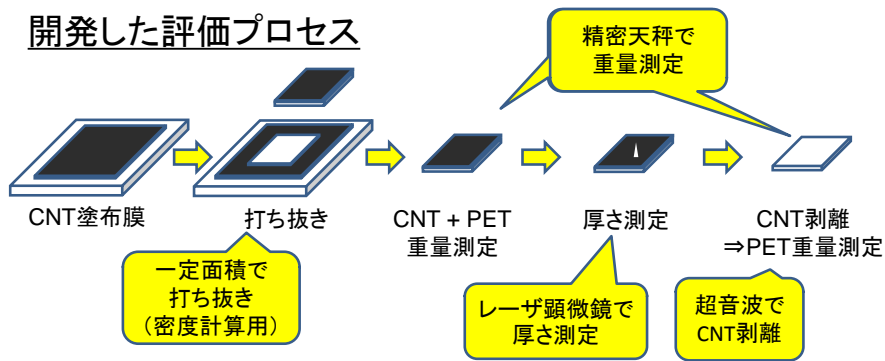


図 2.2.3-4 開発したCNT膜の重量密度評価プロセス

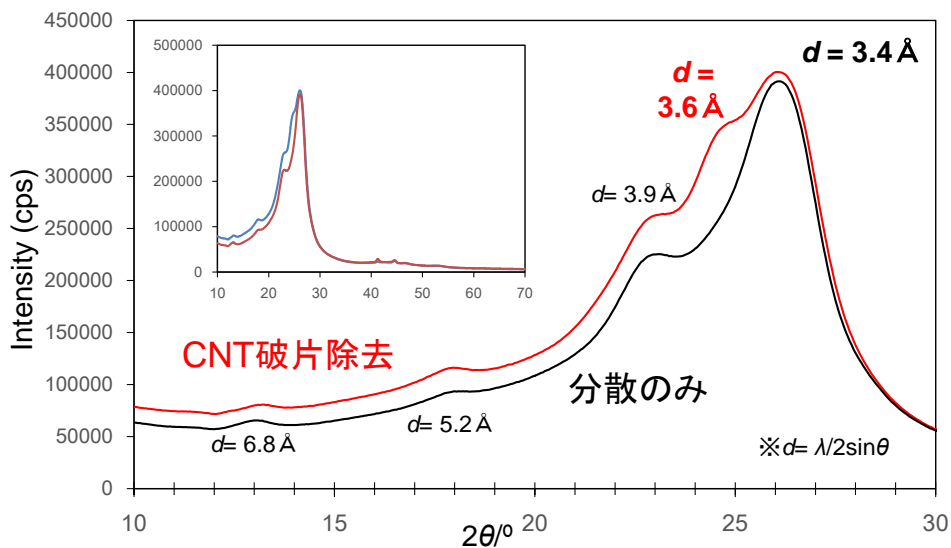


図 2.2.3-5 CNT膜のXRD(ターゲットCu ($\lambda = 1.541 \text{ \AA}$), 50 kV, 300 mA, 0.5°/min, θ 法) 解析結果 (黒: 分散のみ、赤: CNT破片除去)

(5) 短尺CNT除去によるCNT複合部材の特性向上とメカニズム解明

(4) で挙げた手法による分析の結果、短尺CNT破片を除去したCNT膜について以下のような結果が得られた。まず未除去試料と比較して、重量密度 (0.58 g/cm^3 vs 0.55 g/cm^3) や比表面積やBJH法で得られる細孔径分布には大差ないが、(002) XRDピーク形状を解析すると狭い面間隔成分に相当するピーク ($d = 3.6 \text{ \AA}$) が出現しており、微視的なCNT間距離が狭くなっていることが示された。これらの分析により、短尺CNTがCNT分散体中に少量(数%)混合していると、長尺CNT同士の結合が妨げられ、導電性などの特性に大きな影響を与えることが新たに示された。またCNT破片が除去されたCNT/ポリマー複合材料を試作し、CNT破片除去によりCNT複合材料の特性についても導電性の向上が観測された。

3) 成果のまとめと今後の展開

(成果の達成度)

NEDOプロジェクト実施計画書に示す最終目標に対する達成度

(c) CNT破片、直線性が低いCNTなどを、洗浄処理・酸化処理・遠心分離処理により除去し、複合材料の特性にこれらの要素が与える影響について明らかにする。

: 短尺CNTを遠心分離処理により除去する手法を開発し、これにより複合材料の導電性等の特性が向上することを明らかにした。

: 達成

(まとめ)

原料CNT集合体や分散処理を施したCNT分散体に含まれる、短尺CNT、炭素不純物等を分離する技術、並びにこれら不純物等を評価する技術を開発した。また不純物等の要素がCNT複合材料の特性に与える影響について明らかにした。これらにより、全ての最終目標を達成した。

(今後の展開)

開発したCNT分散体の分離技術並びに評価技術は、産総研内に立ち上がったコンソーシアム「カーボンナノチューブアライアンス」における共通基盤技術として活用される。即ちコンソーシアムで受け入れる民間企業へと技術移転され、さらに産総研と共同で研究開発を行うことで、CNT実用化を目指す。

2. 2. 4 「市販CNT分散液中のCNT分散体の評価」 (②-2-(d))

1) 研究開発成果の概要

本研究テーマで得られた成果の概要を以下に示す。

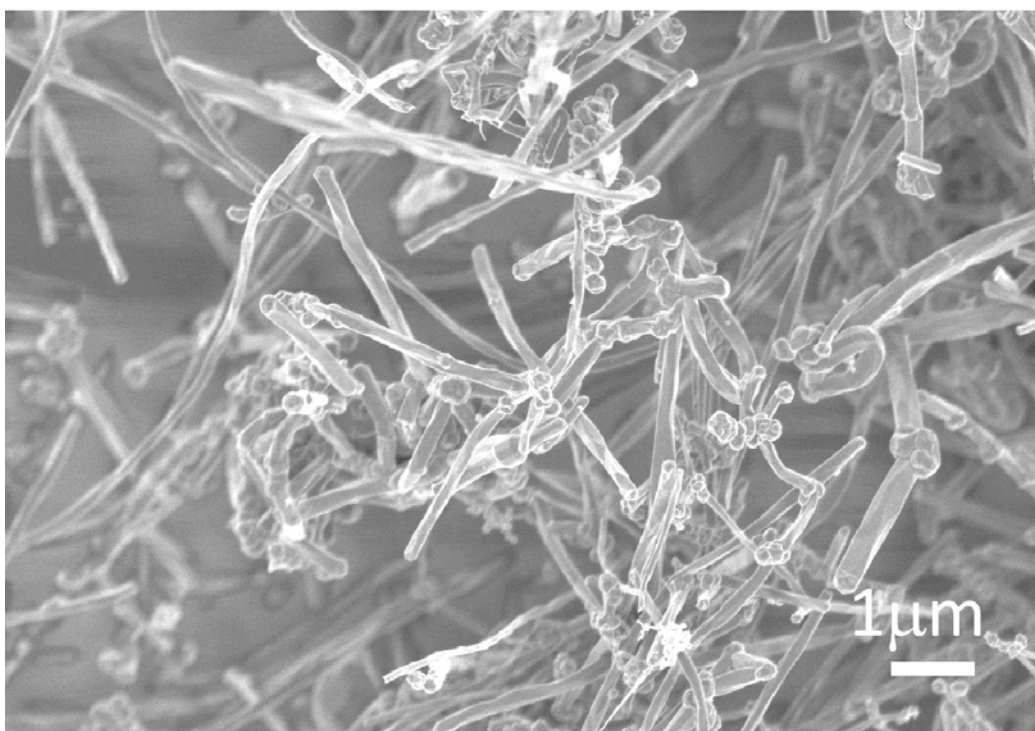
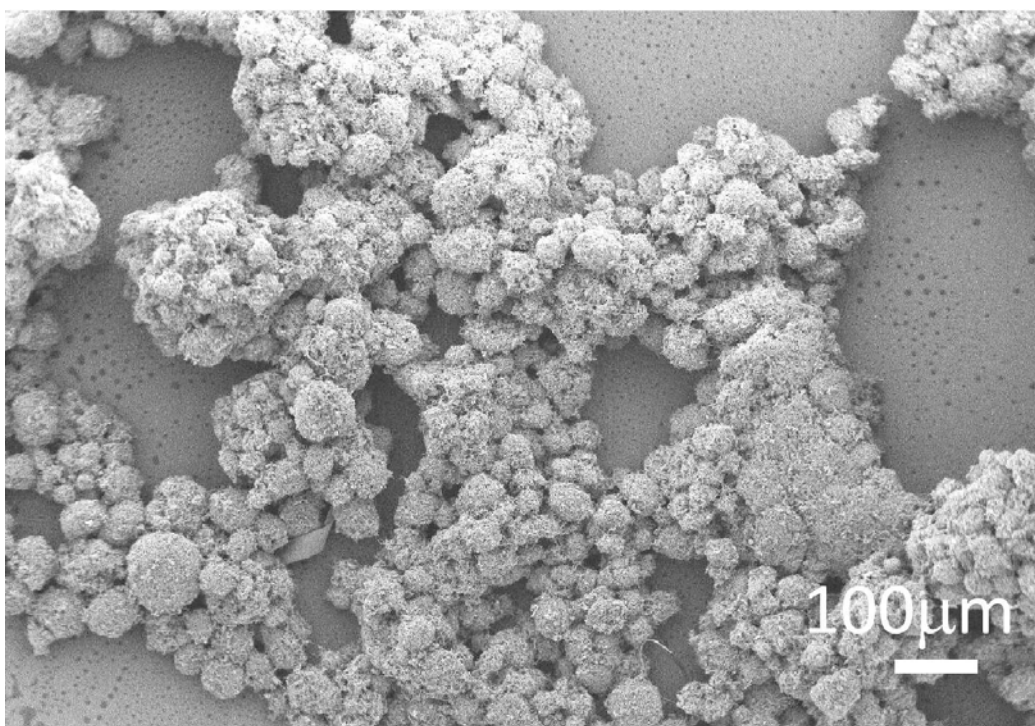
- (1) 電子顕微鏡観察による市販CNTの初期形態を評価
- (2) 市販CNTの初期特性を評価
- (3) 市販CNTの特徴に応じた用途を提案
- (4) 市販CNTの特徴に応じた分散方法を開発
- (5) 用途に適したCNT分散液中の分散体の構造を評価

日本および海外メーカーの種々のCNTの特徴を見出すことによって、それぞれに適した用途の提案を行い、用途に適したCNT分散液中の分散体の構造を評価して、CNTの用途開発を加速させた。さらに、用途開発に新規参入する企業が、迅速にCNTの性能を活用した用途開発ができるよう、種々のCNTの特徴について知見を提供した。また、企業が望む用途に応じたCNT分散方法についても知見を提供した。一方、研究開発項目②-2、②-3-4における他テーマのグループと連携し、市販CNTの初期および分散状態の評価で得られた知見を生かしながら、他テーマにCNT分散液の提供を行い、相乗効果が生まれるよう研究開発に取り組んだ。

2) 研究開発成果

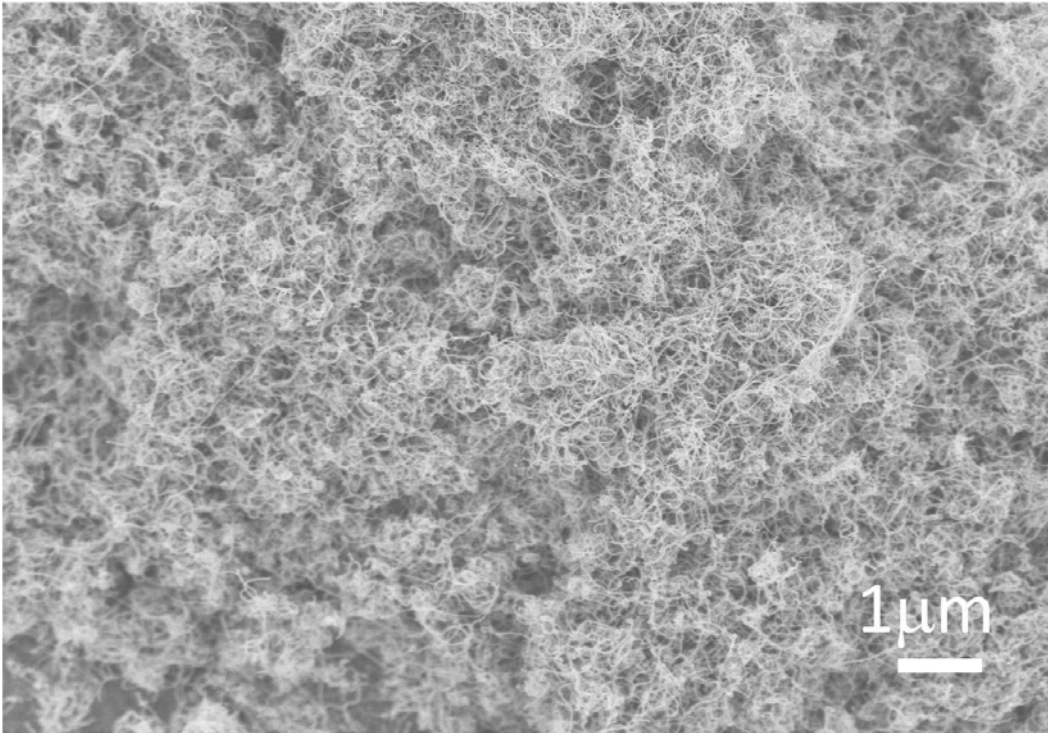
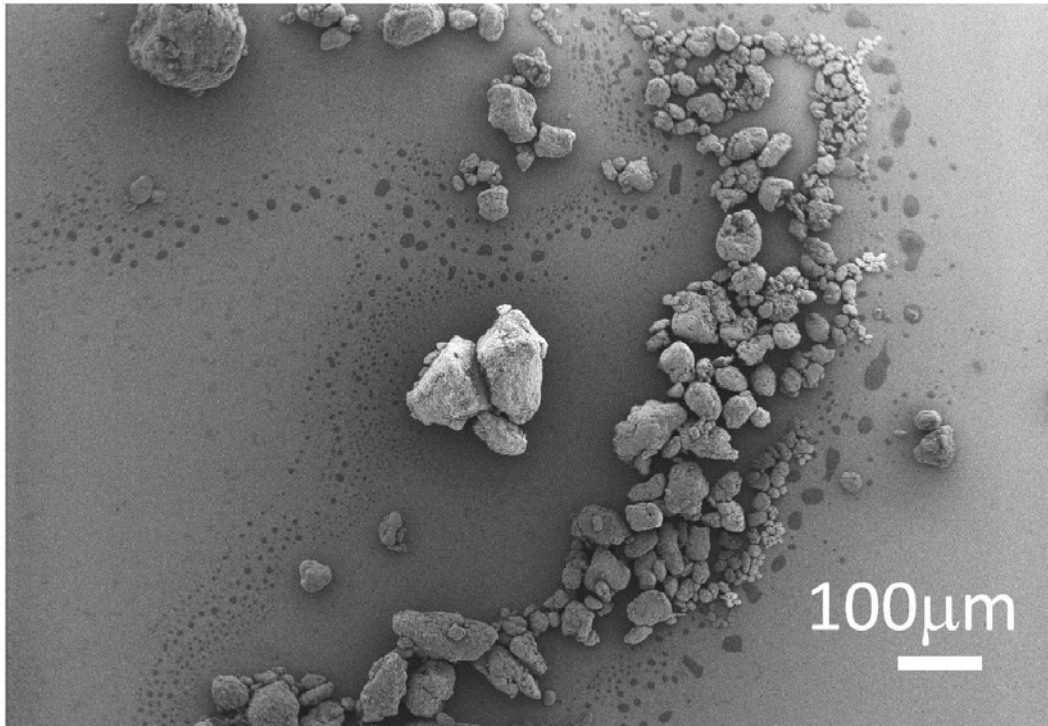
(1) 電子顕微鏡観察による市販CNT初期形態を評価

近年、様々な単層、多層CNTが市販されてきているが、それぞれ異なる初期および分散状態をとるため、CNTの特徴を見出し各用途に適したCNTを選定することが重要である。これまでCNTの初期形態に関しては、単層と多層でバンドル化の程度が異なるという報告がなされてきたが、種々のCNTの初期形態の違いについて詳細な報告はなされていなかった。そこで、走査型と透過型電子顕微鏡 (SEM、TEM) によるCNT初期形態の評価手法を検討した。まず、SEMによる低倍率 (x100) での観察により、各種CNTの粒子状、塊状、フレーク状、繊維状 (数十~数百 μm サイズ) 等の巨視的な形態を明らかにできた。SEM高倍率 (x10000) で観察すると、これらの様々な形状のCNT構造体は、CNT複数本が形成する無配向および配向集合体からなることが確認され、微視的な形態が存在することが分かった (図 2.2.4-1、2、3、4、5、6、7、8)。この無配向集合体は直径が太く短いCNTのうちVGCFとCnanoに含まれ、配向集合体は他CNTに含まれていることが確認された。



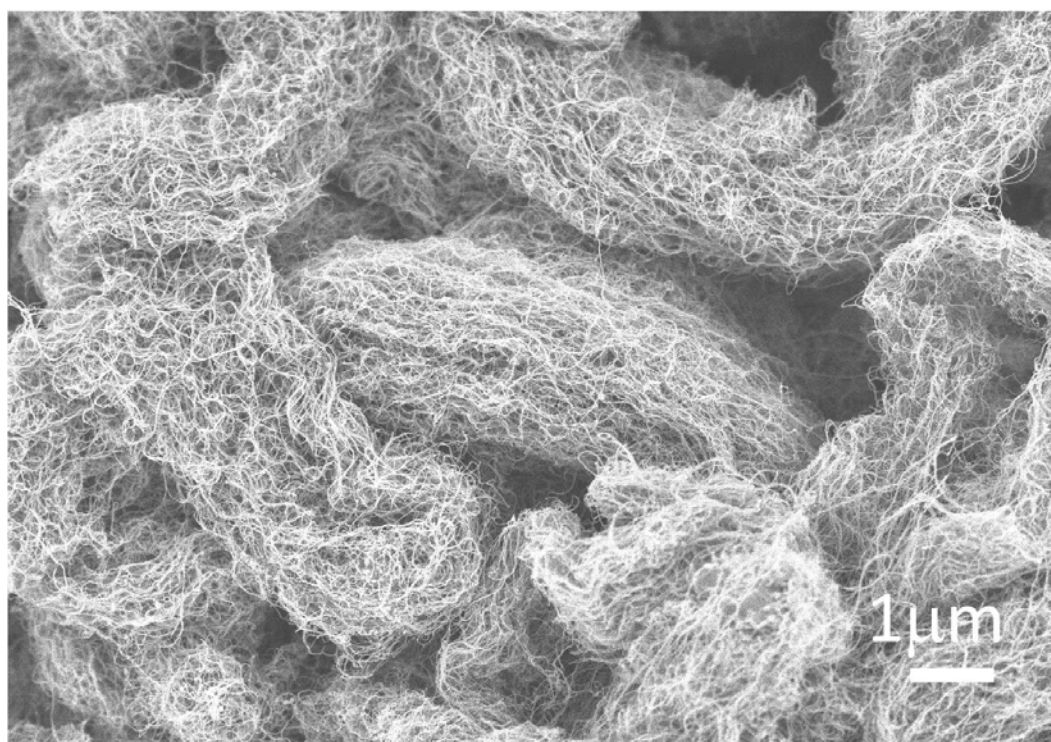
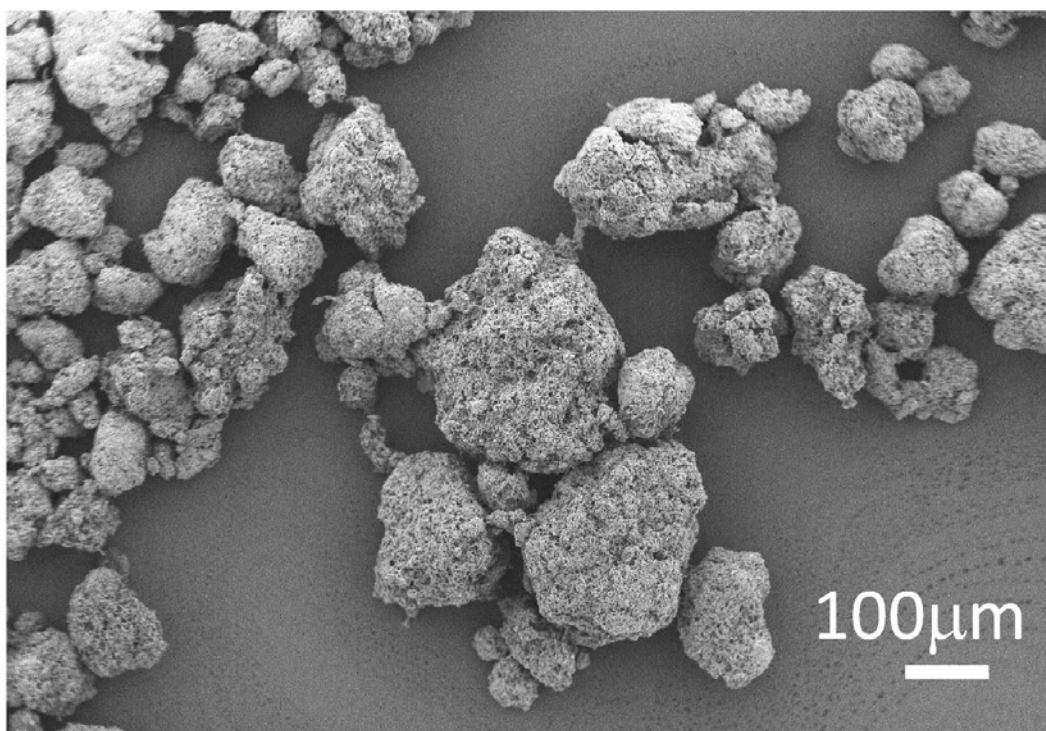
Showa Denko
VGCF

図2. 2. 4-1 CNT初期形態のSEMによる低倍率 (x100) および高倍率観察 (x10000)



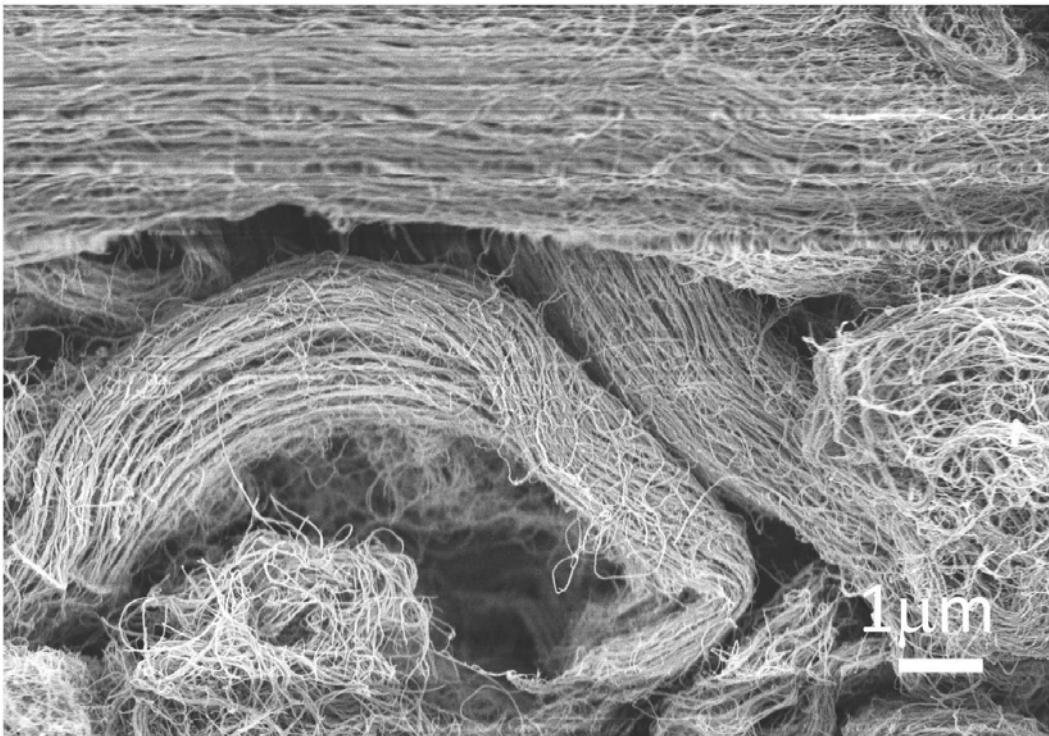
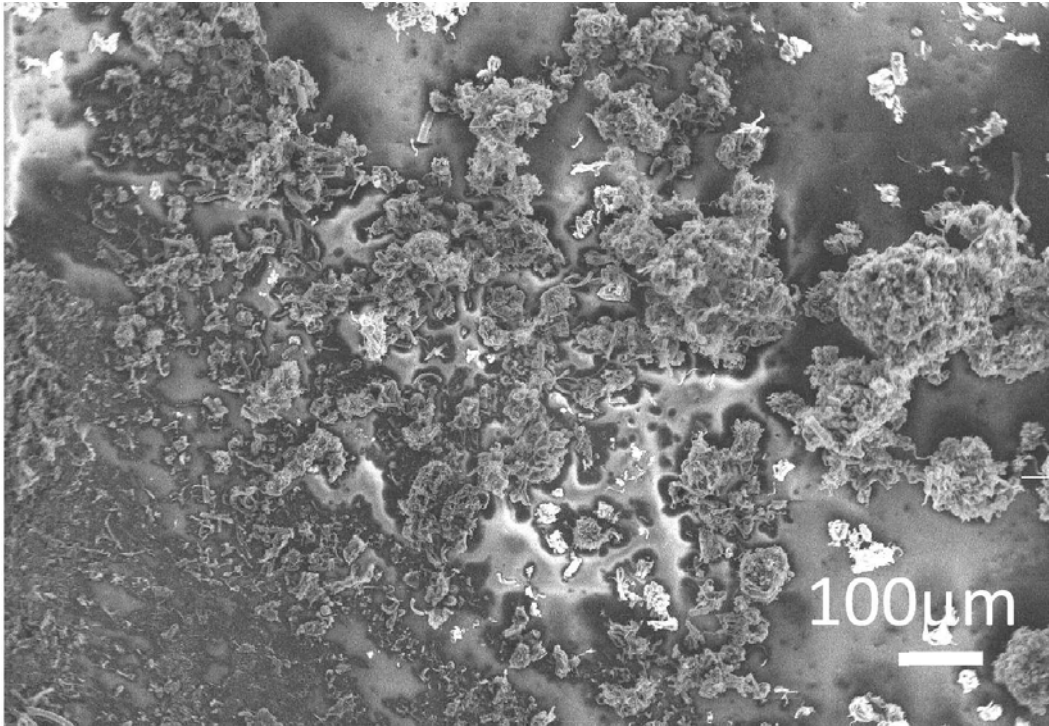
Cnano
FloTube 9000

図2. 2. 4-2 CNT初期形態のSEMによる低倍率 (x100) および高倍率観察 (x10000)



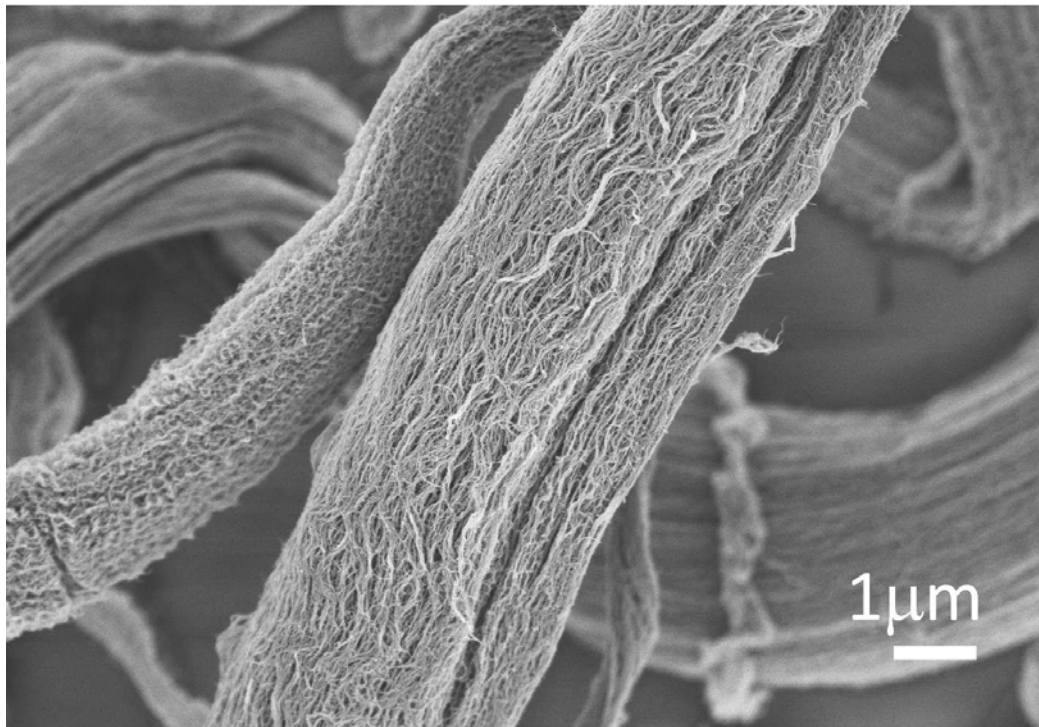
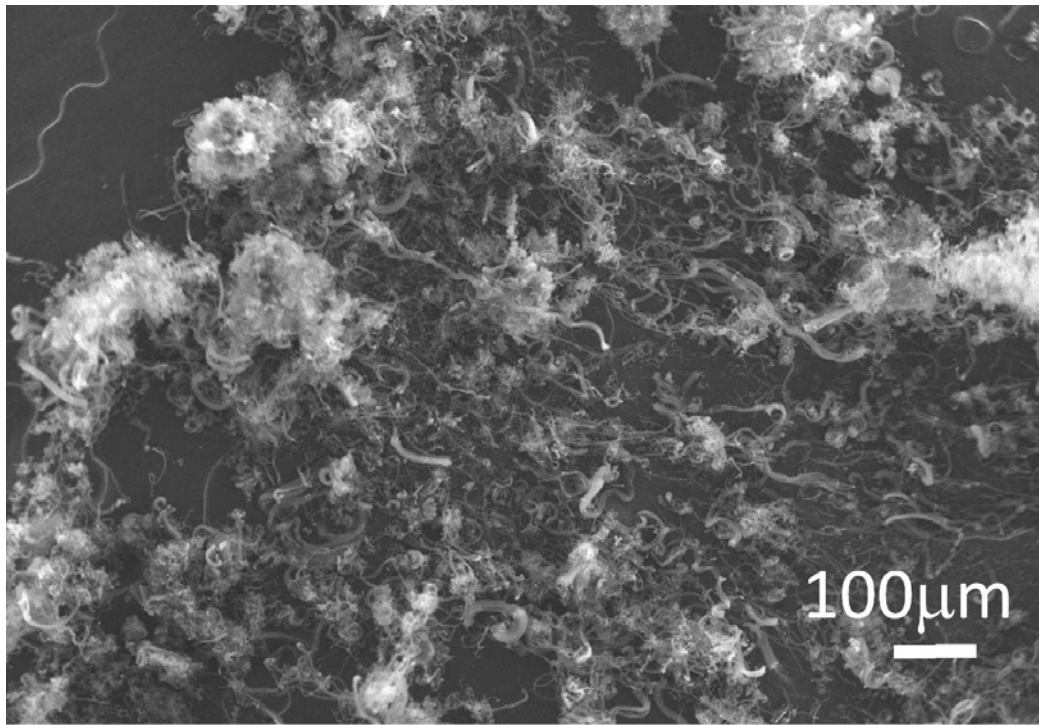
**Nanocyl
NC7000**

図2.2.4-3 CNT初期形態のSEMによる低倍率 (x100) および高倍率観察 (x10000)



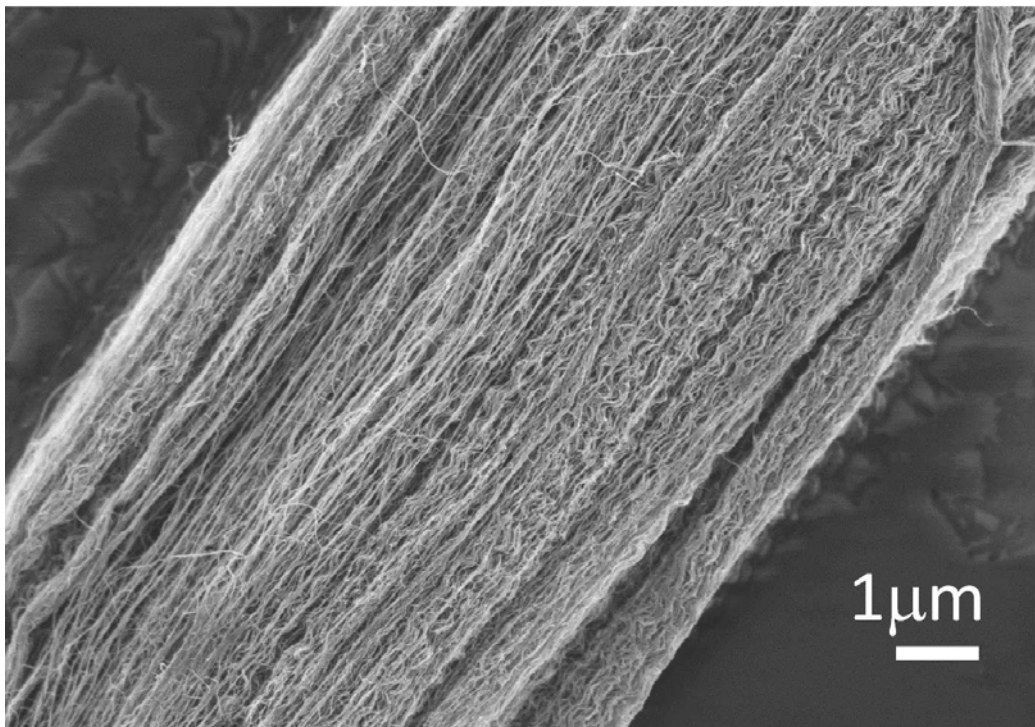
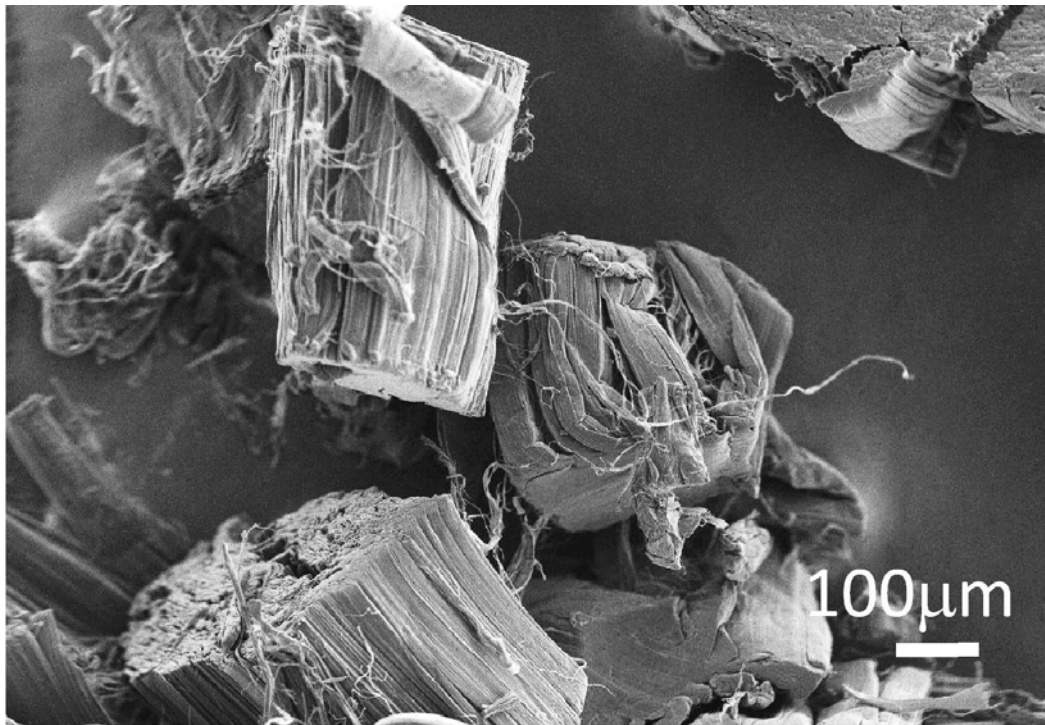
**Kumho Petrochemical
K-Nanos 100p**

図2.2.4-4 CNT初期形態のSEMによる低倍率 (x100) および高倍率観察 (x10000)



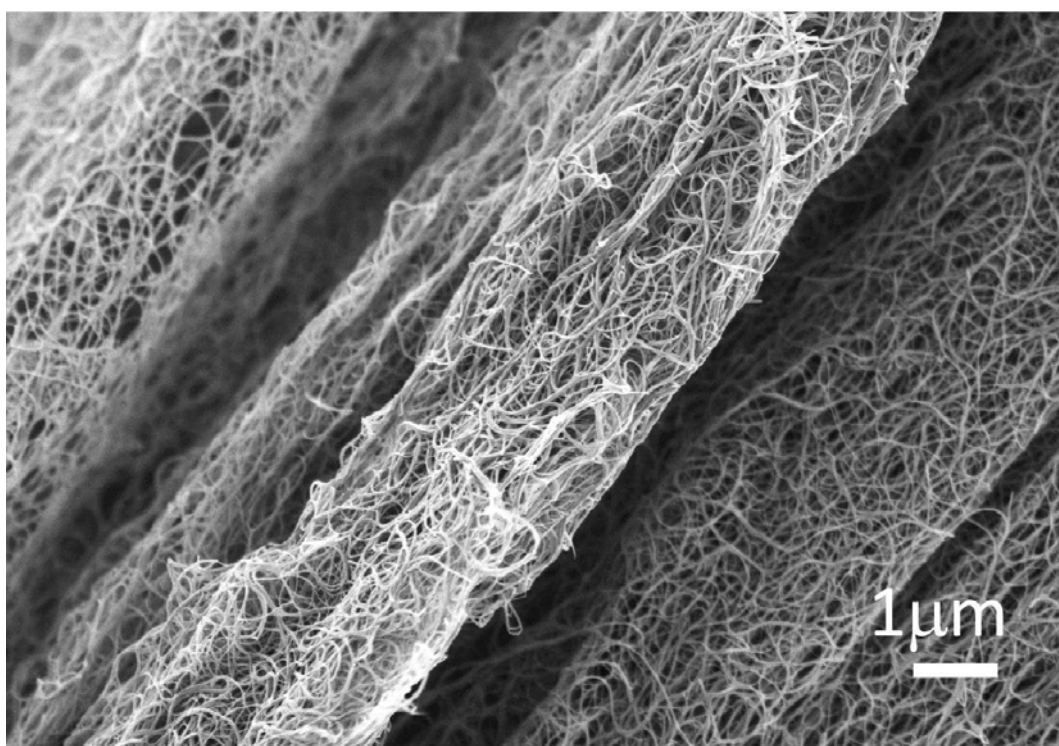
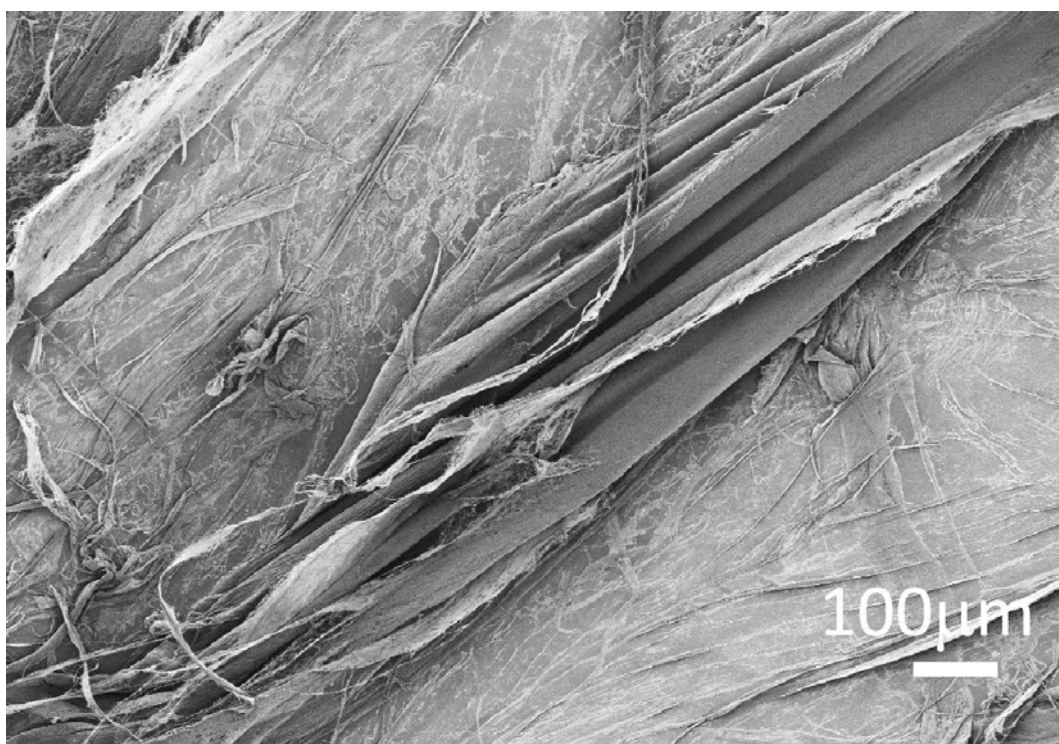
JEIO
JC142

図2.2.4-5 CNT初期形態のSEMによる低倍率 (x100) および高倍率観察 (x10000)



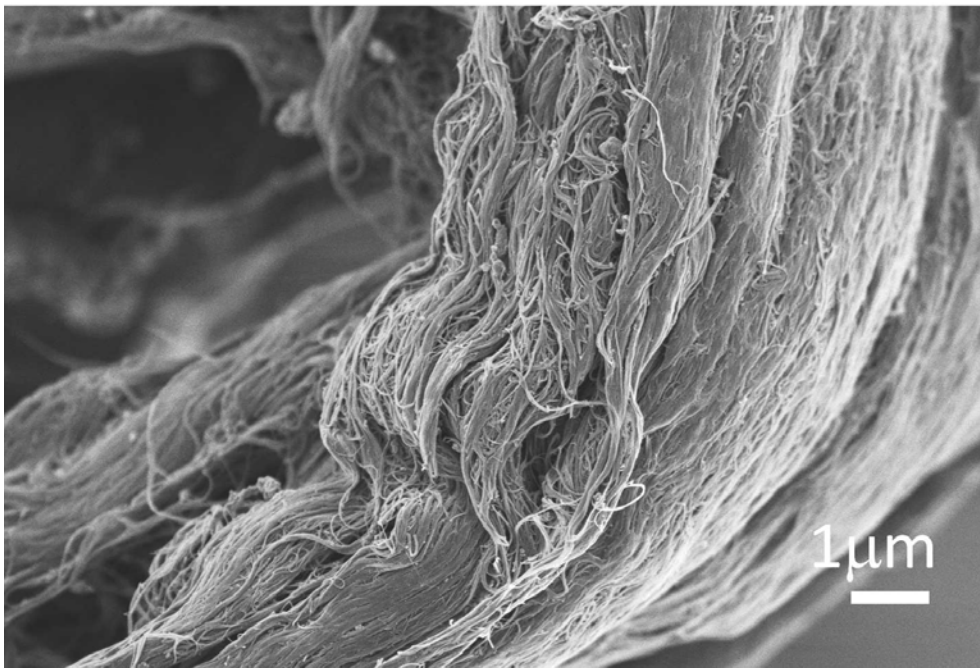
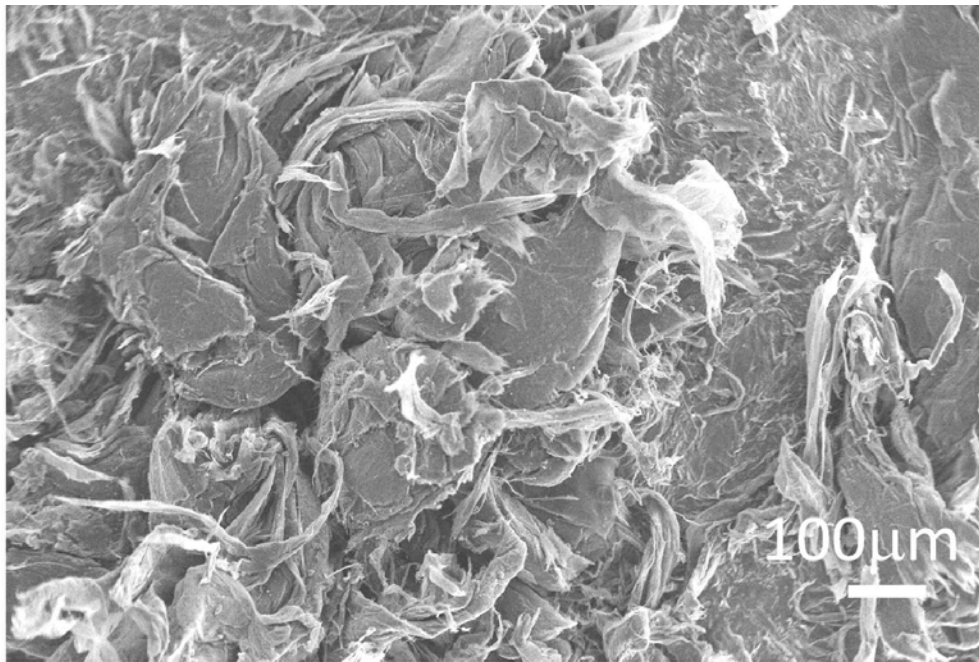
**Zeon
SG-CNT**

図2.2.4-6 CNT初期形態のSEMによる低倍率 (x100) および高倍率観察 (x10000)



**Meijo Nano Carbon
eDIPS EC2.0**

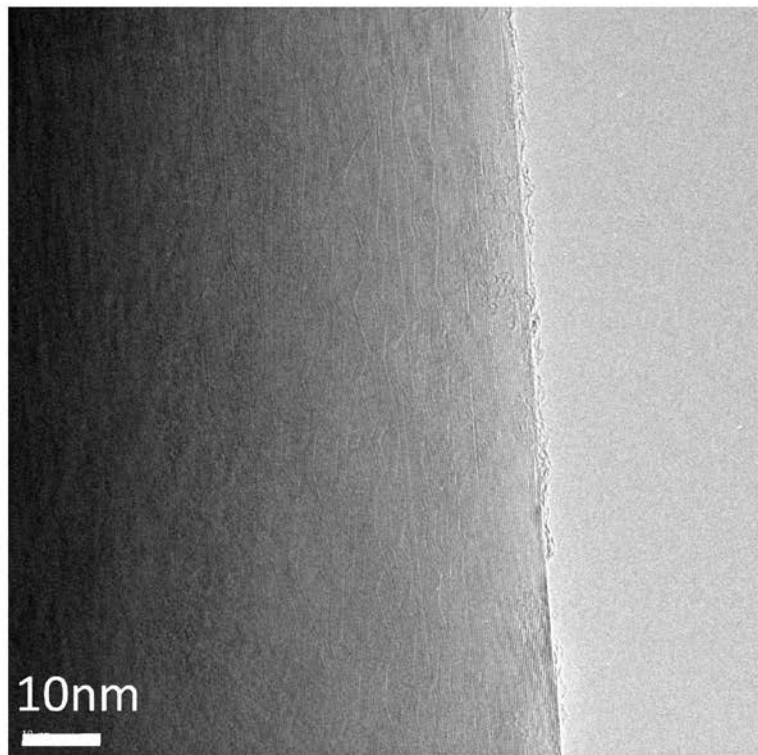
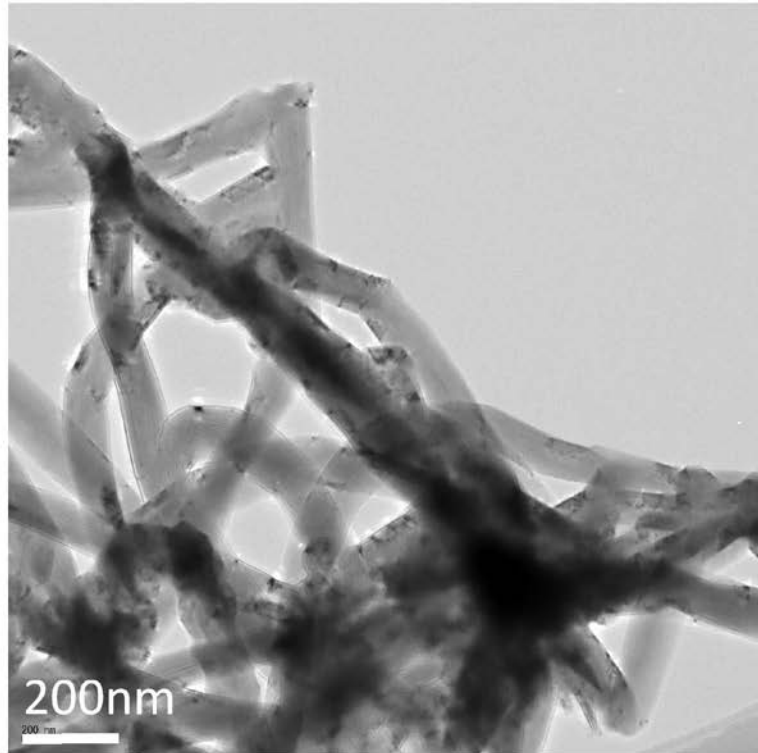
図2.2.4-7 CNT初期形態のSEMによる低倍率 (x100) および高倍率観察 (x10000)



OCSiAl Tuball

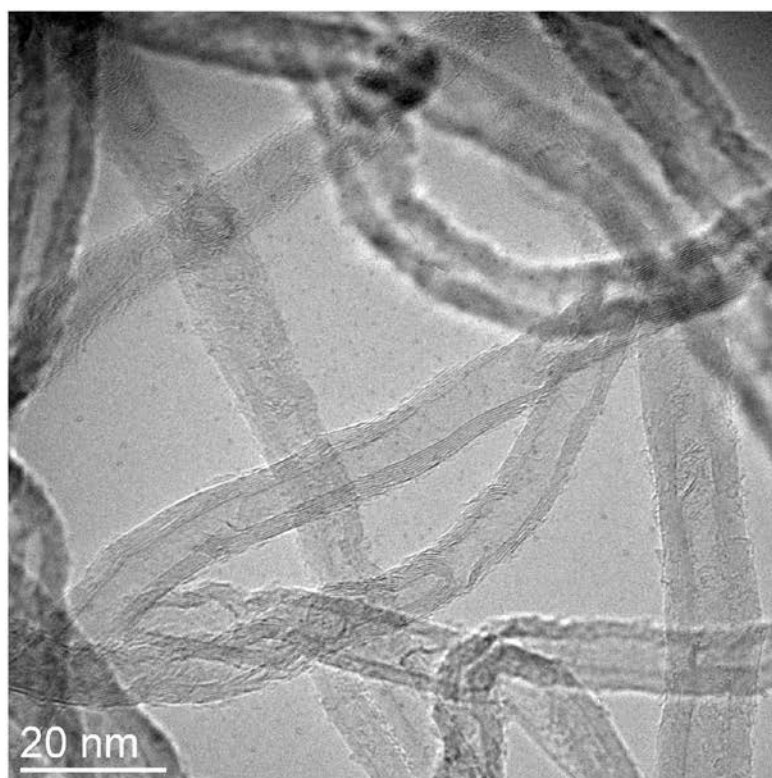
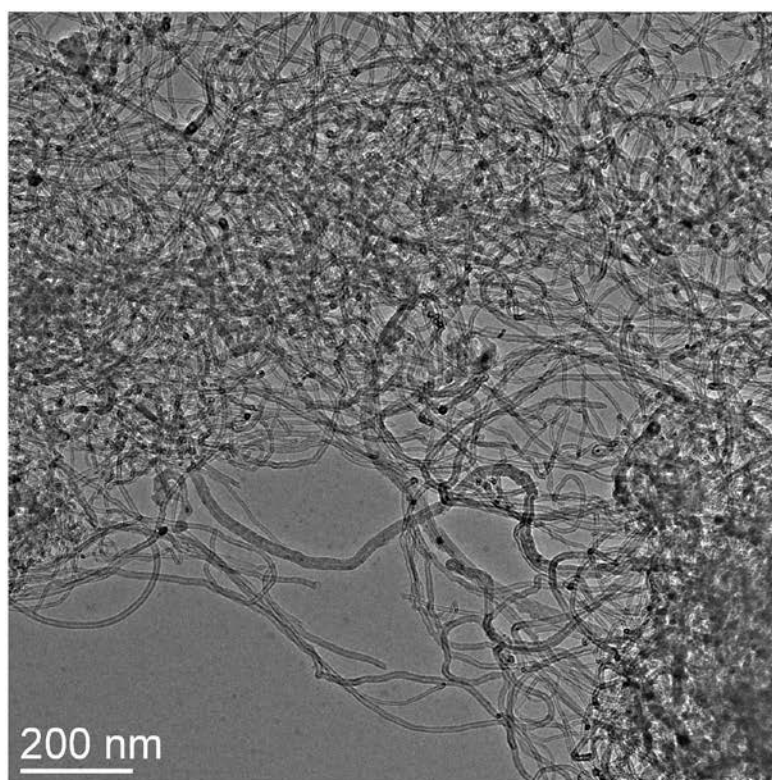
図2.2.4-8 CNT初期形態のSEMによる低倍率 (x100) および高倍率観察 (x10000)

さらにTEMによりCNT1本1本を観察すると、種々の単層、多層CNTで直径、層数の違いが確認され (図2.2.4-9、10、11、12、13、14、15、16)、これらの様々なCNT1本1本によって、その初期集合形態 (図2.2.4-1、2) が構成されていることが分かった。



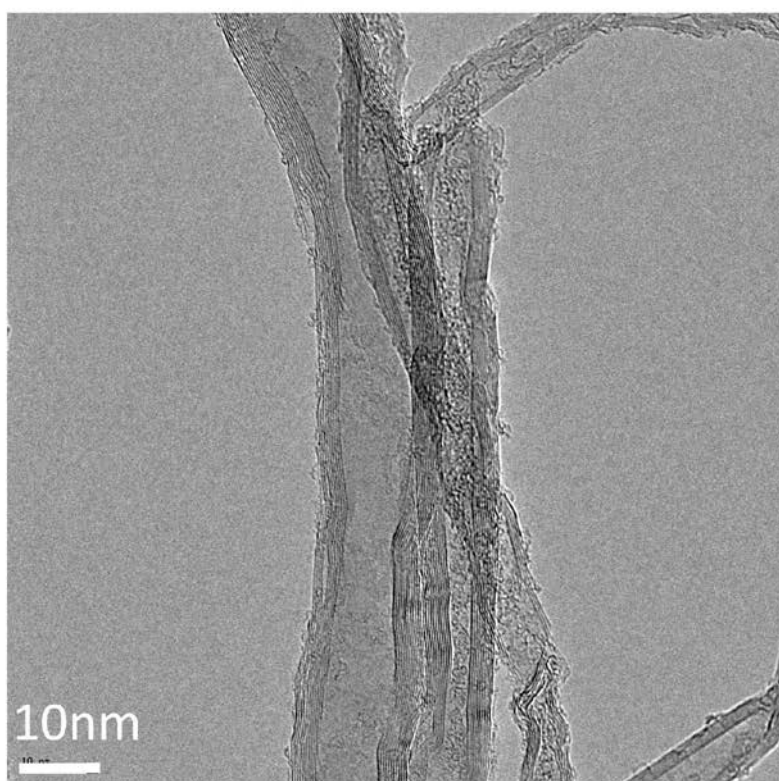
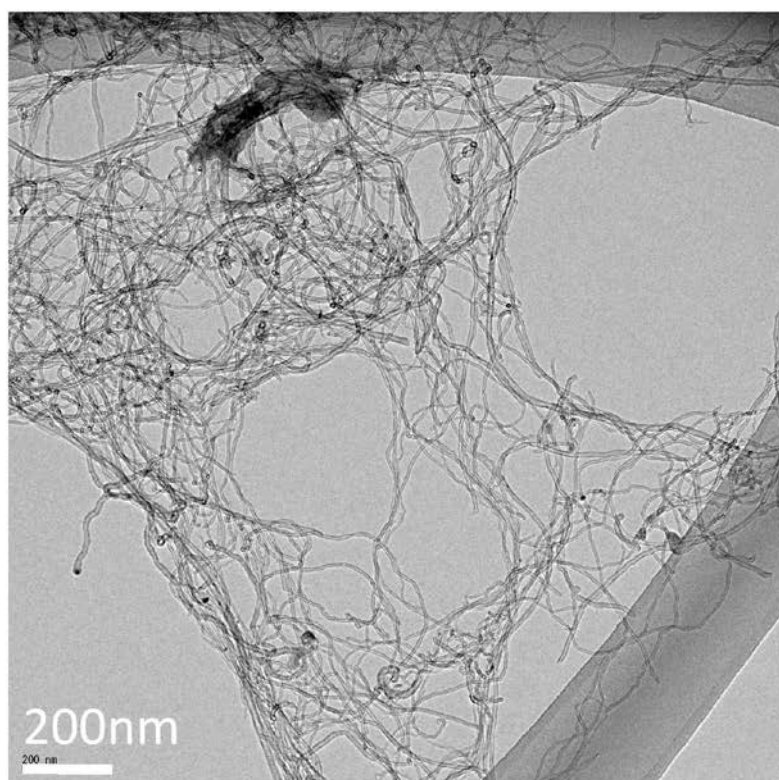
Showa Denko
VGCF

図2.2.4-9 CNT初期形態のTEM観察



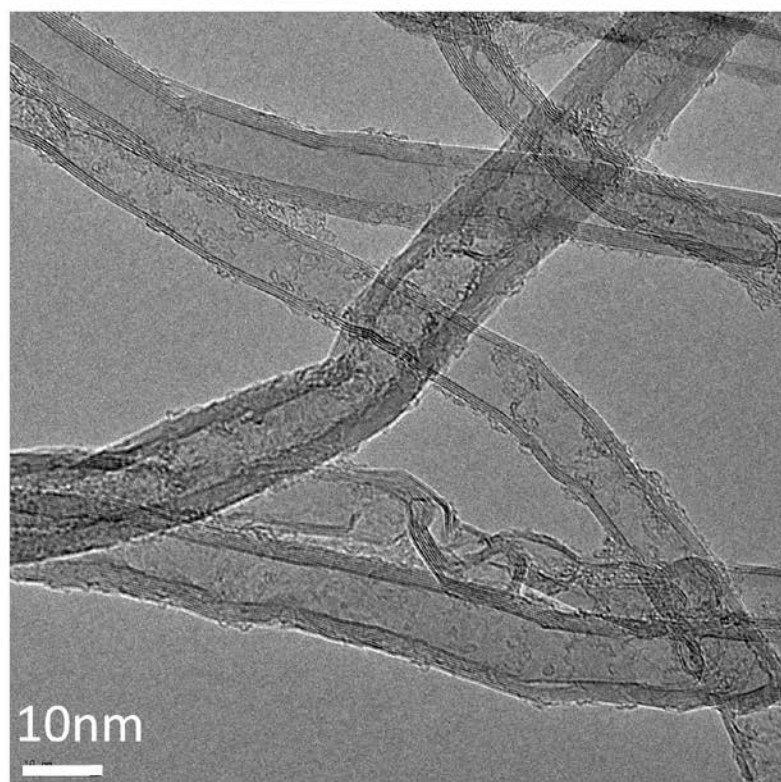
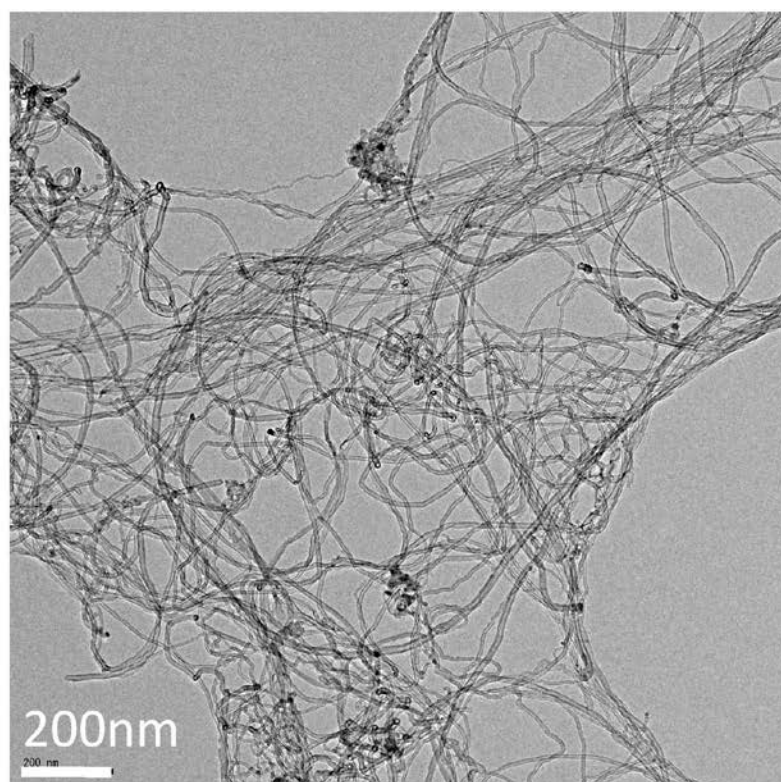
Cnano
FloTube 9000

図2.2.4-10 CNT初期形態のTEM観察



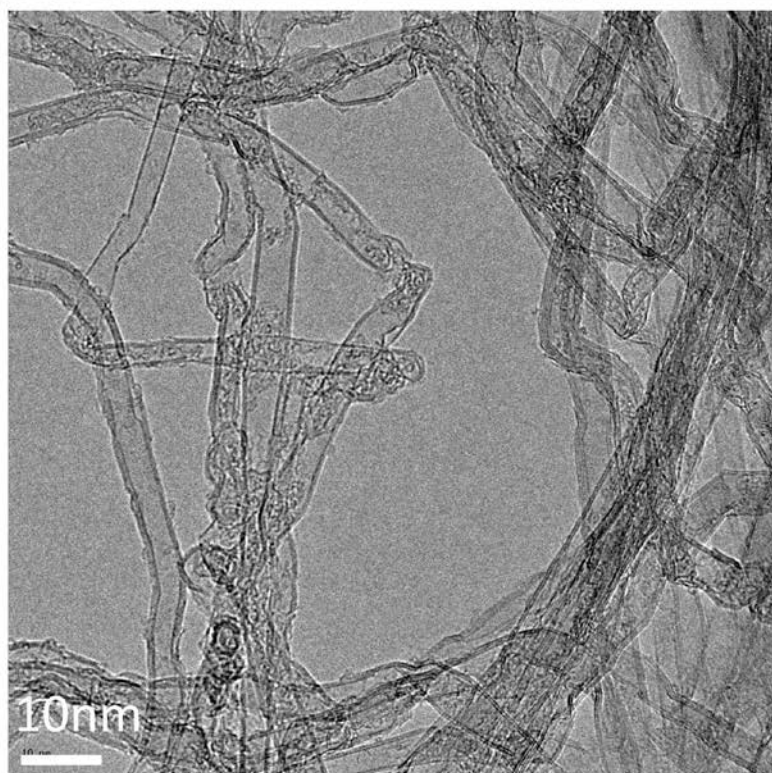
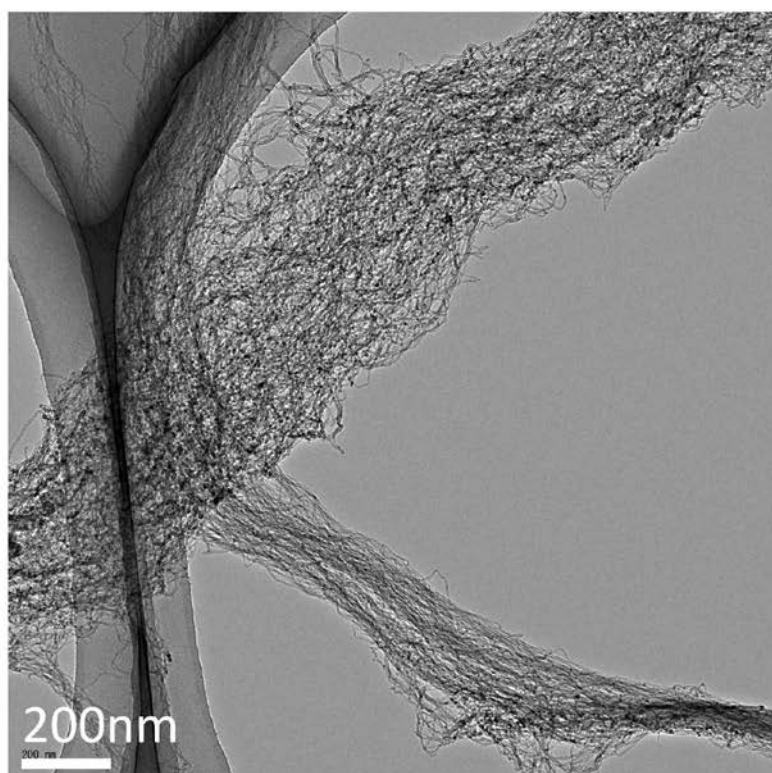
Nanocyl
NC7000

図2.2.4-11 CNT初期形態のTEM観察



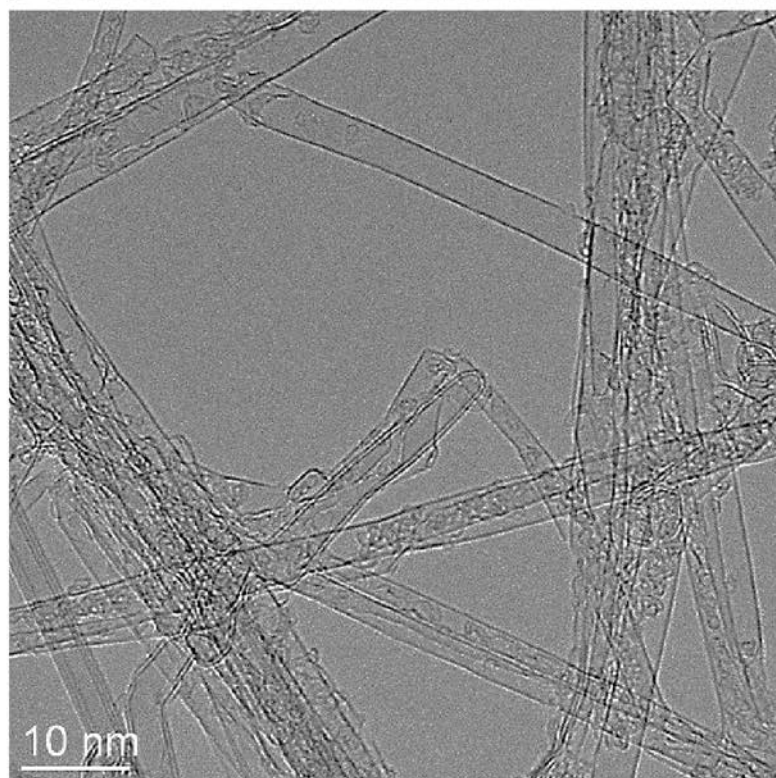
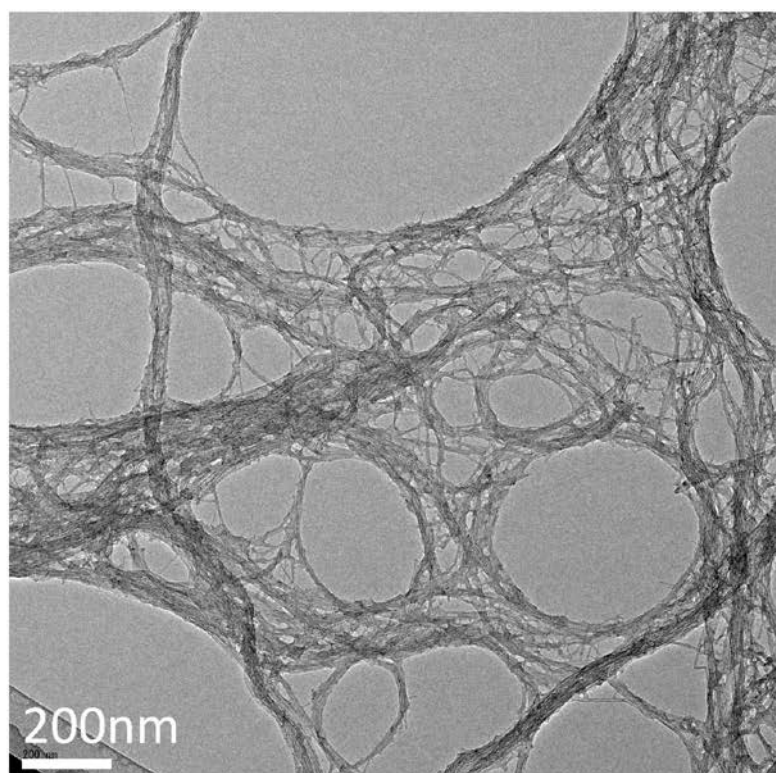
Kumho Petrochemical
K-Nanos 100p

図2.2.4-12 CNT初期形態のTEM観察



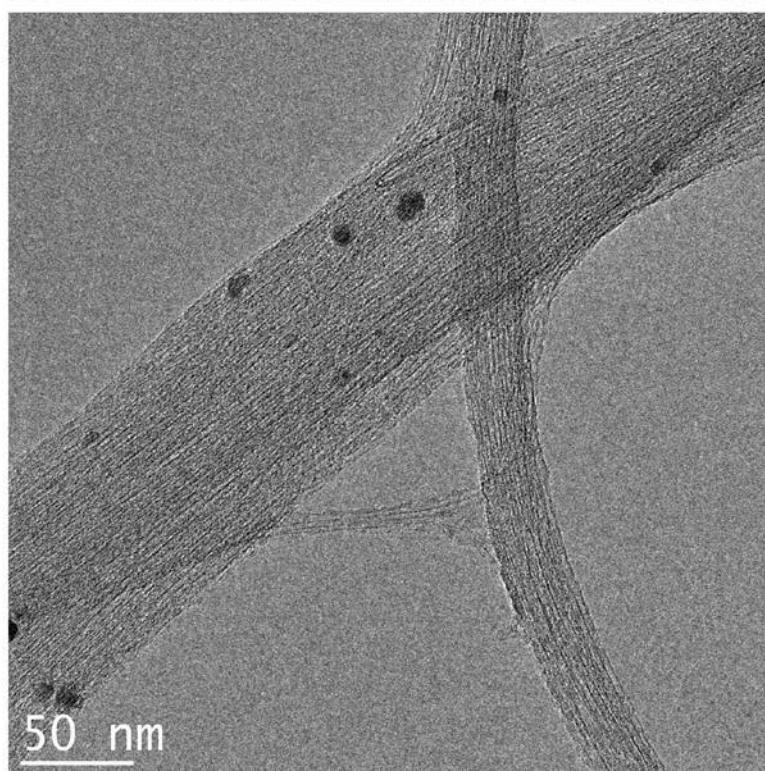
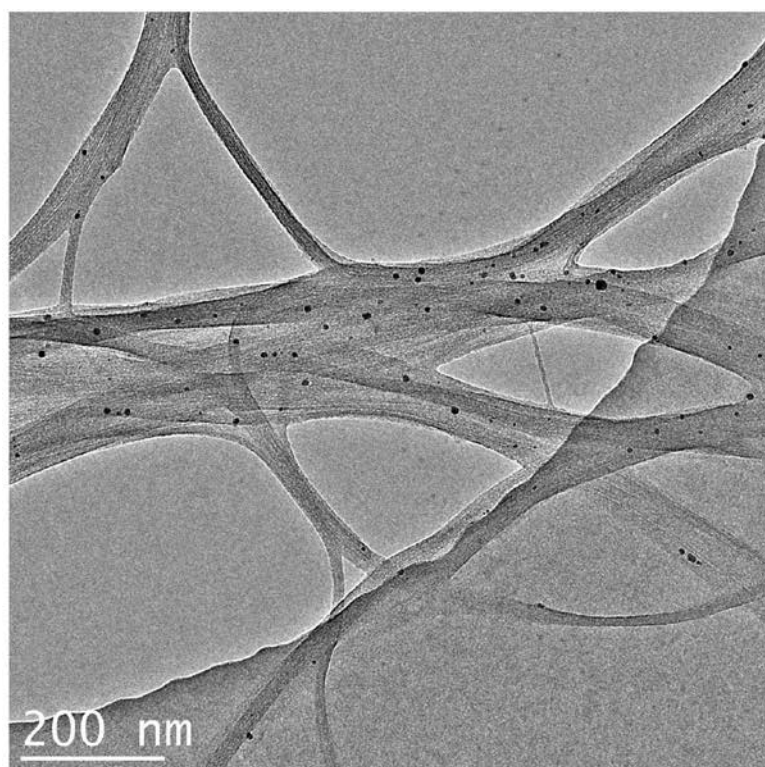
JEIO
JC142

図2.2.4-13 CNT初期形態のTEM観察



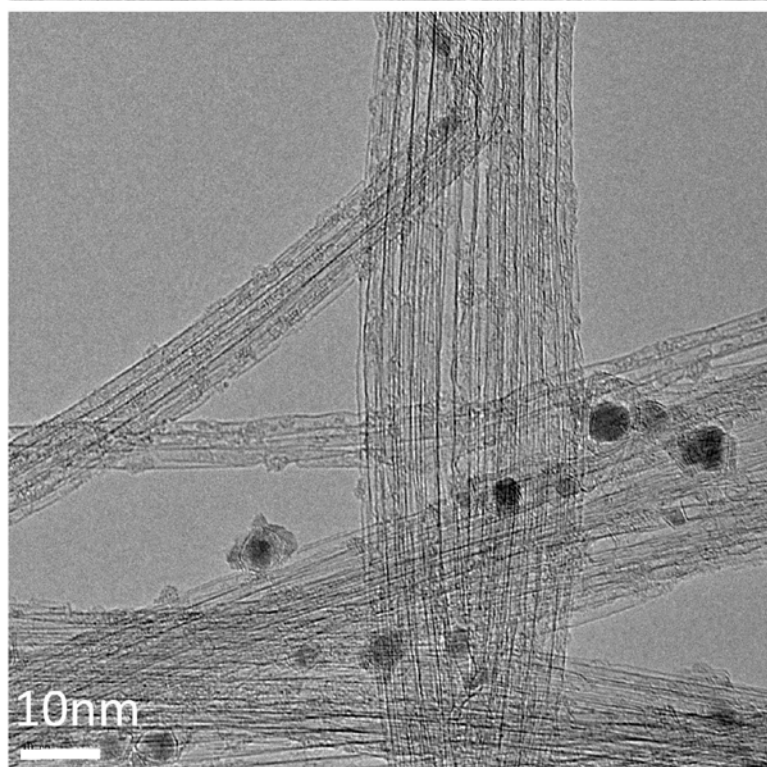
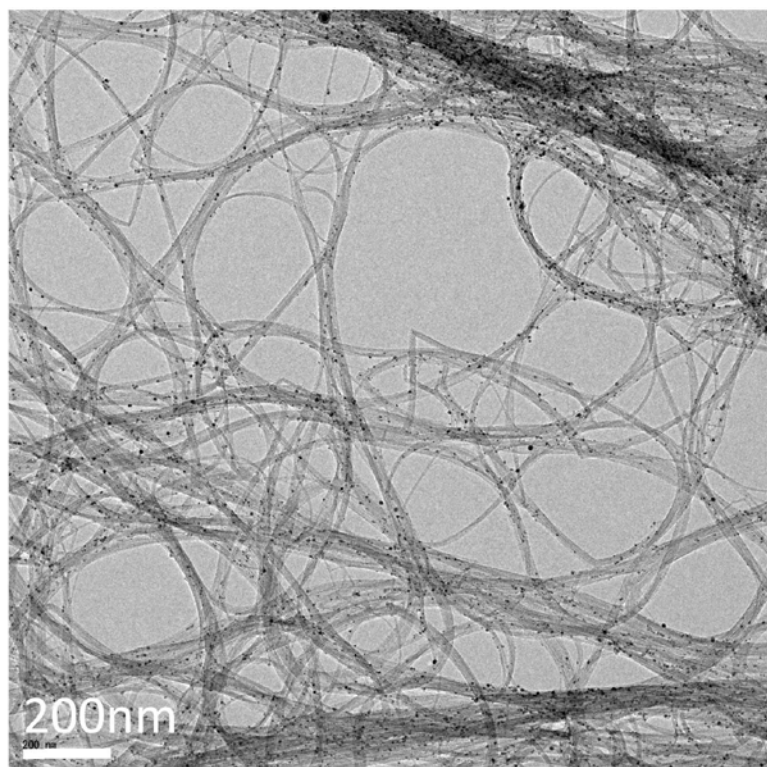
Zeon
SG-CNT

図2.2.4-14 CNT初期形態のTEM観察



Meijo Nano Carbon
eDIPS EC2.0

図2.2.4-15 CNT初期形態のTEM観察



OCSiAl
Tuball

図2.2.4-16 CNT初期形態のTEM観察

(2) 市販CNTの初期特性を評価

CNTは様々な製造方法により合成され様々な初期状態をもち、分散により得られる分散体はそれぞれ異なると考えられる。そこで、初期状態（分散前）として、顕微鏡による直径・長さ、FIRによる長さ、ガス吸着による比表面積、ラマン分光法による欠陥の度合い（結晶性）を表すG/D比、TGAによるCNTに含まれる触媒成分重量の評価を行った。また、フロー型画像解析法により分散液中のCNT分散体サイズの評価を行い、CNT長さの実行的な指標となるか検討した。これらの評価を基に、種々の市販CNTの特徴を明らかにした。

(3) 市販CNTの特徴に応じた用途を提案

市販CNTの特徴を生かせる用途について検討するため、初期状態評価で得られた実験データの中から相関のあるパラメータを抽出した。ラマン測定により得られた欠陥の度合い（結晶性）の指標となるG/D比に対して、N₂ガス吸着測定により得られたBET解析による比表面積値をプロットすると、単層CNTについてはG/D比が高い場合、比表面積が小さく、G/D比が低い場合、比表面積が大きい傾向があることが分かった（図2.2.4-17）。多層CNTは単層CNTに比べG/D比が低く比表面積が小さかった。これら各々の特徴が生かせる用途を鑑みると、Tuball、eDIPS単層CNTは欠陥が少なく（結晶性が高く）、高い機械特性、電気特性が期待できるため、CNT系、透明導電薄膜への応用が望ましいと考えられる。SG-CNT単層CNTは、Tuball、eDIPS単層CNTに比べて欠陥は多いが比表面積が大きいいため、キャパシタ、アクチュエータ、極限環境CNTゴムへの応用が有望である。一方、他の多層CNTは高い電気特性が期待でき、単層CNTに比べ分散しやすいため、静電防止、LiB電極への応用が適している。このように市販CNTの特徴に応じた用途の提案を行った。

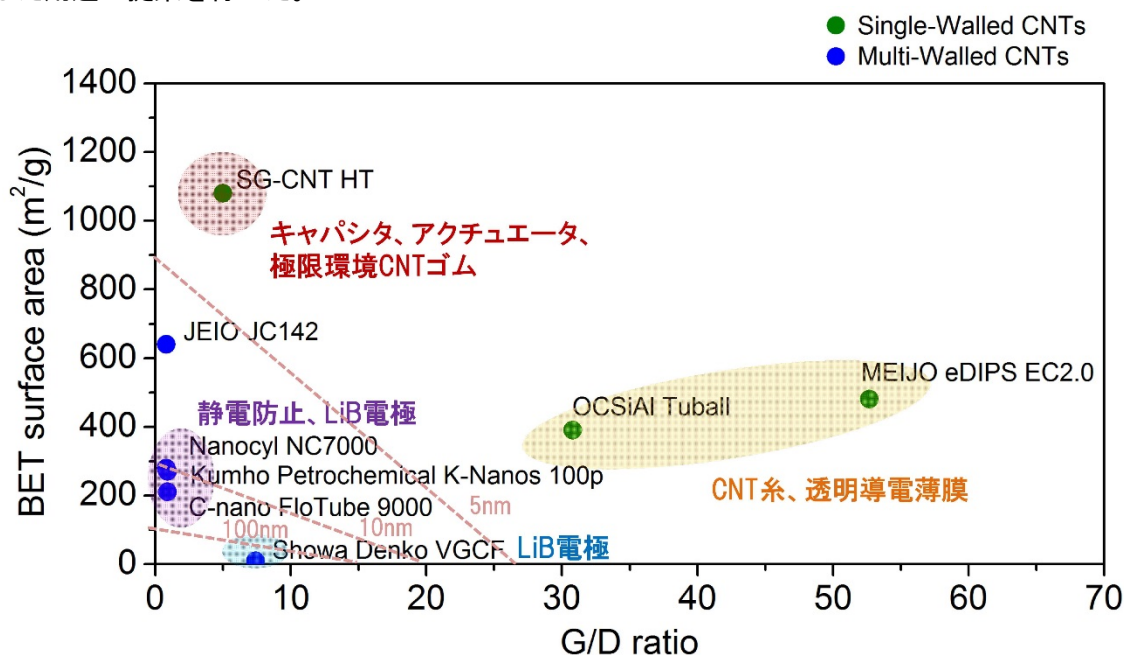


図2.2.4-17 種々のCNT初期状態におけるG/D比とBET比表面積の相関

(4) 市販CNTの特徴に応じた分散方法を開発

市販CNTにそれぞれ適した分散方法を検討するため、ナノフィラーの代表的な分散手法3種を種々のCNTについて検討した。具体的には機械応力(ビーズミル: ガラスビーズφ1.0 mm、3パス)、キャビテーション(超音波ホモジナイザー: 600 W、振幅42 μm、循環式20パス)、乱流せん断(湿式ジェットミル: 100 MPaで1パス後に120 MPaで1パス)を用いてMIBK中でCNT濃度0.1 wt%で分散を行った。CNTの初期特性が損なわれないよう、CNTの切断、表面へのダメージがあまり起こらない分散条件を選択した。その結果、機械応力により分散すると、キャビテーション、乱流せん断に比べ、いずれのCNTでも分散不良と考えられる粗大なCNT粒子が観察され、初期の配向集合体も残りやすいことが分かった。キャビテーションと乱流せん断を比べると、乱流せん断では初期の配向集合体はほとんど残らず、これらの3種の分散方法の中では、CNTの品質を保ちながら初期の配向集合体を最もほぐせる手法であることが明らかとなった(図2.2.4-18)。

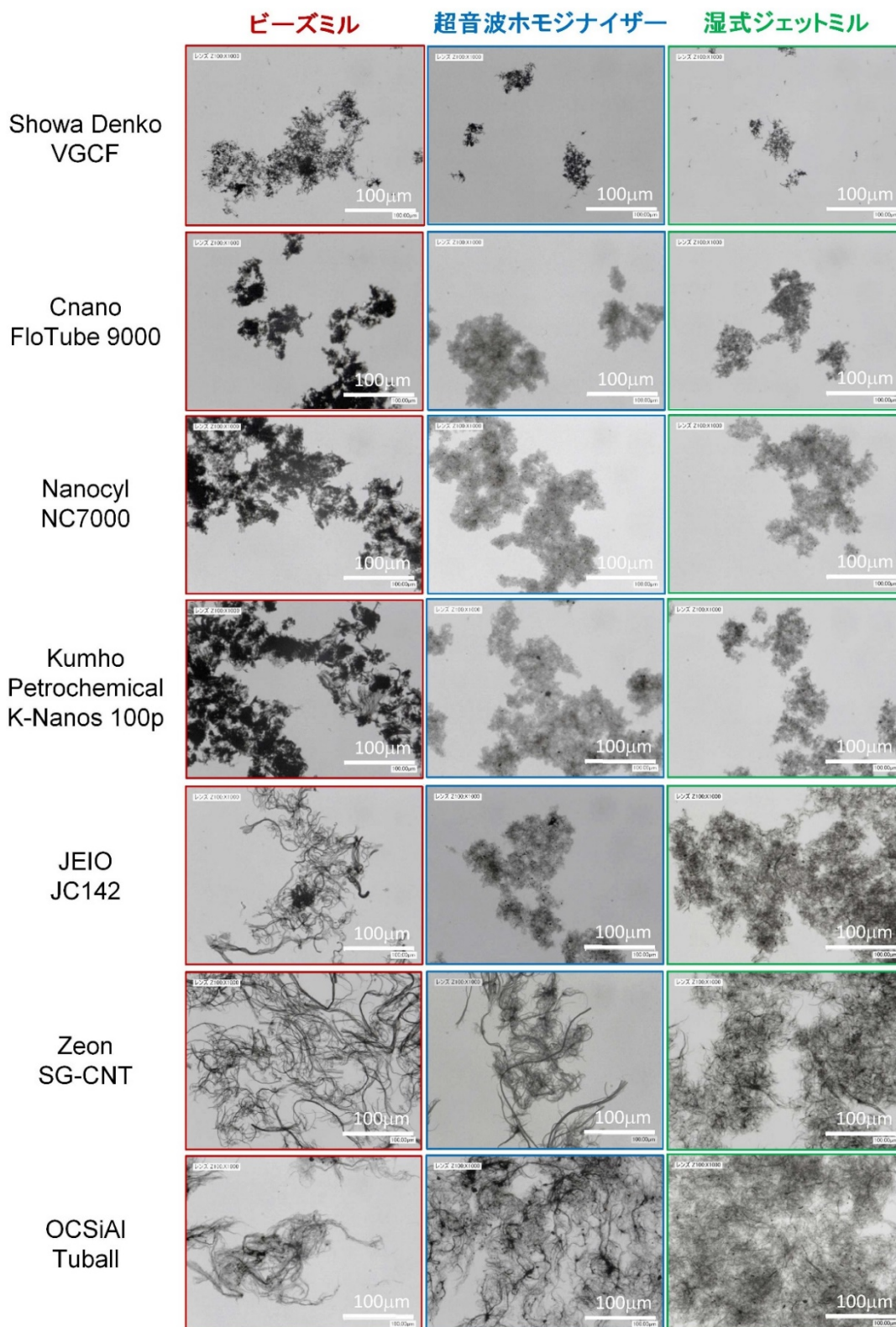


図2. 2. 4-18 種々のCNT/MIBK分散液のデジタル顕微鏡による直接観察
 (ビーズミル、超音波ホモジナイザー、湿式ジェットミルの3種の分散手法)

また、これらの種々CNT分散前後の試料についてラマン測定を行い、欠陥の度合い（結晶性）の指標となるG/D比が分散前後でほぼ変化がないことを確認できた（図 2. 2. 4-19）。

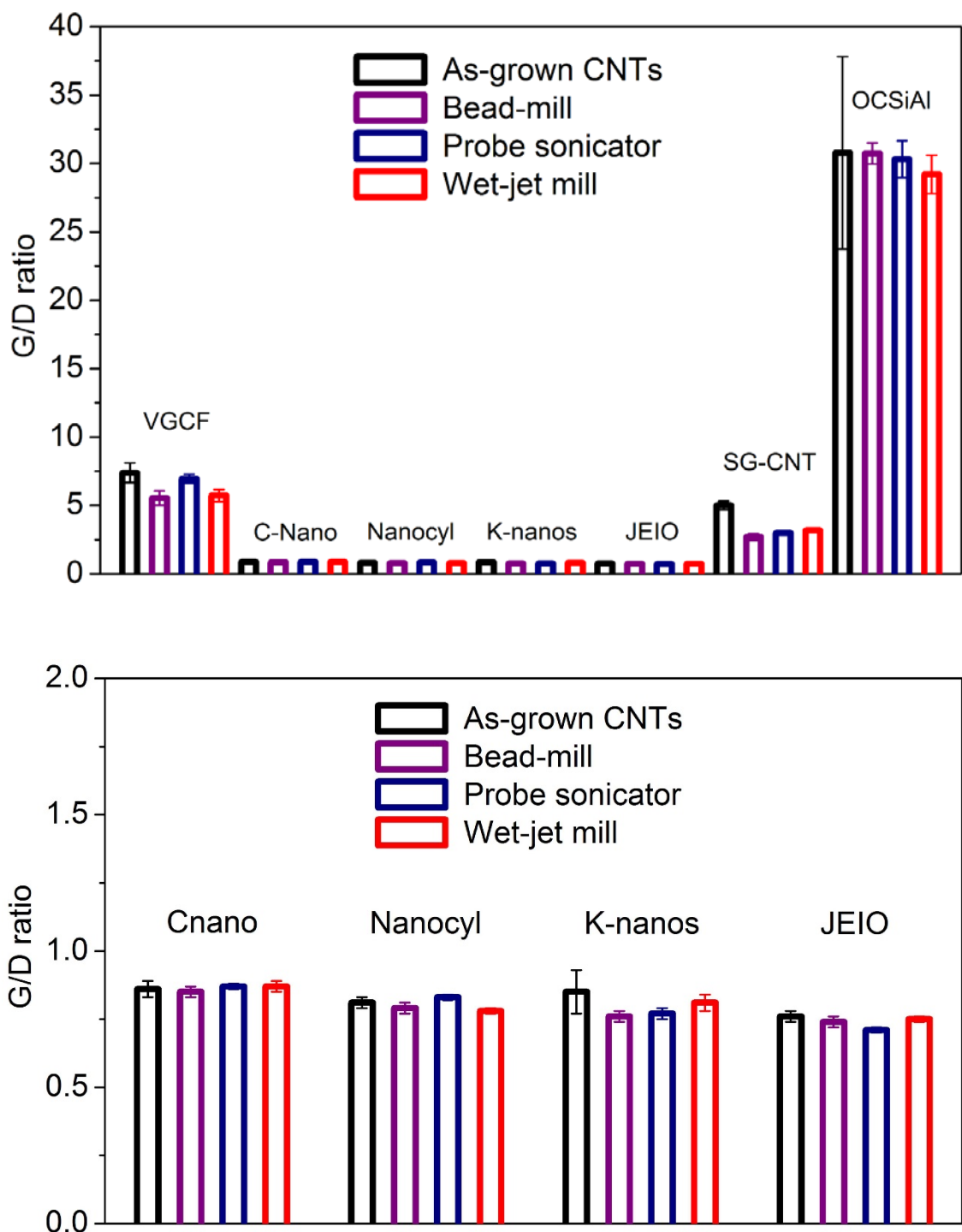


図2. 2. 4-19 種々のCNTを用いたM I B K中分散前後のラマン測定G/D比の比較

これらの3種の分散方法で得られた種々のCNT分散液に関して、分散体のサイズおよび形状の違いを検討するため、②-2-(a)で開発したフロー型画像解析法を用いて、その評価を行った(図2.2.4-20)。分散不良の粗大なCNT粒子や初期の配向集合体が残る分散液(機械応力:ビーズミル)中の分散体サイズを評価するにあたり、サイズパラメータの選定を行った。フェレー長を用いると、分散が良好な粒子状の分散体から初期の配向集合体が含まれる分散体まで、幅広い形状の分散体を比較しやすいことが分かった。

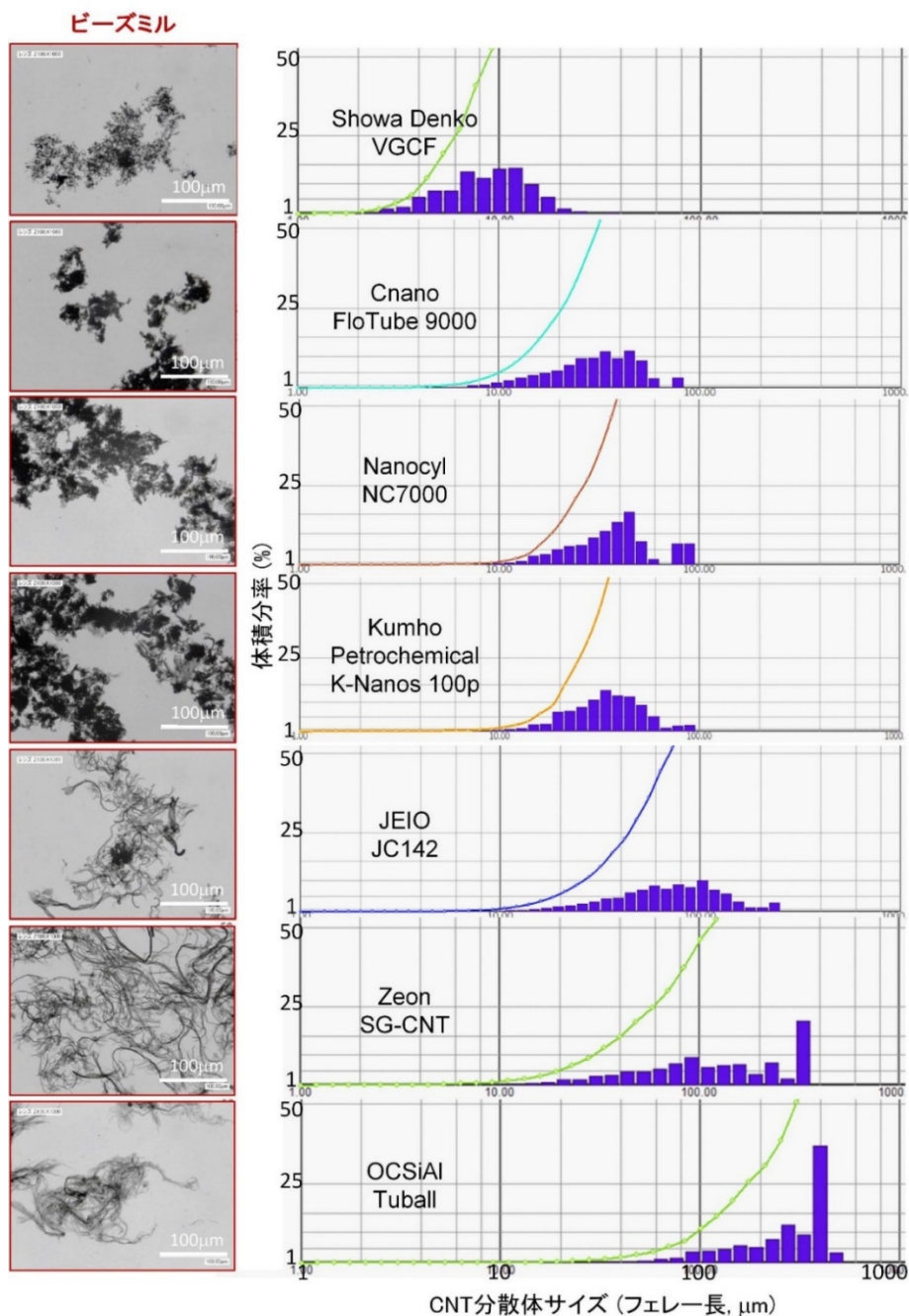


図2.2.4-20 種々のCNT/MIBK分散液(ビーズミル)のフロー型画像解析法による分散体サイズ評価

得られたフロー式の画像解析データを基にCNT分散体の形状を評価するため、形状パラメータの選定を行った結果、ISO円形度を用いて形状の丸さを定量的に評価できることが分かった（図2.2.4-21）。

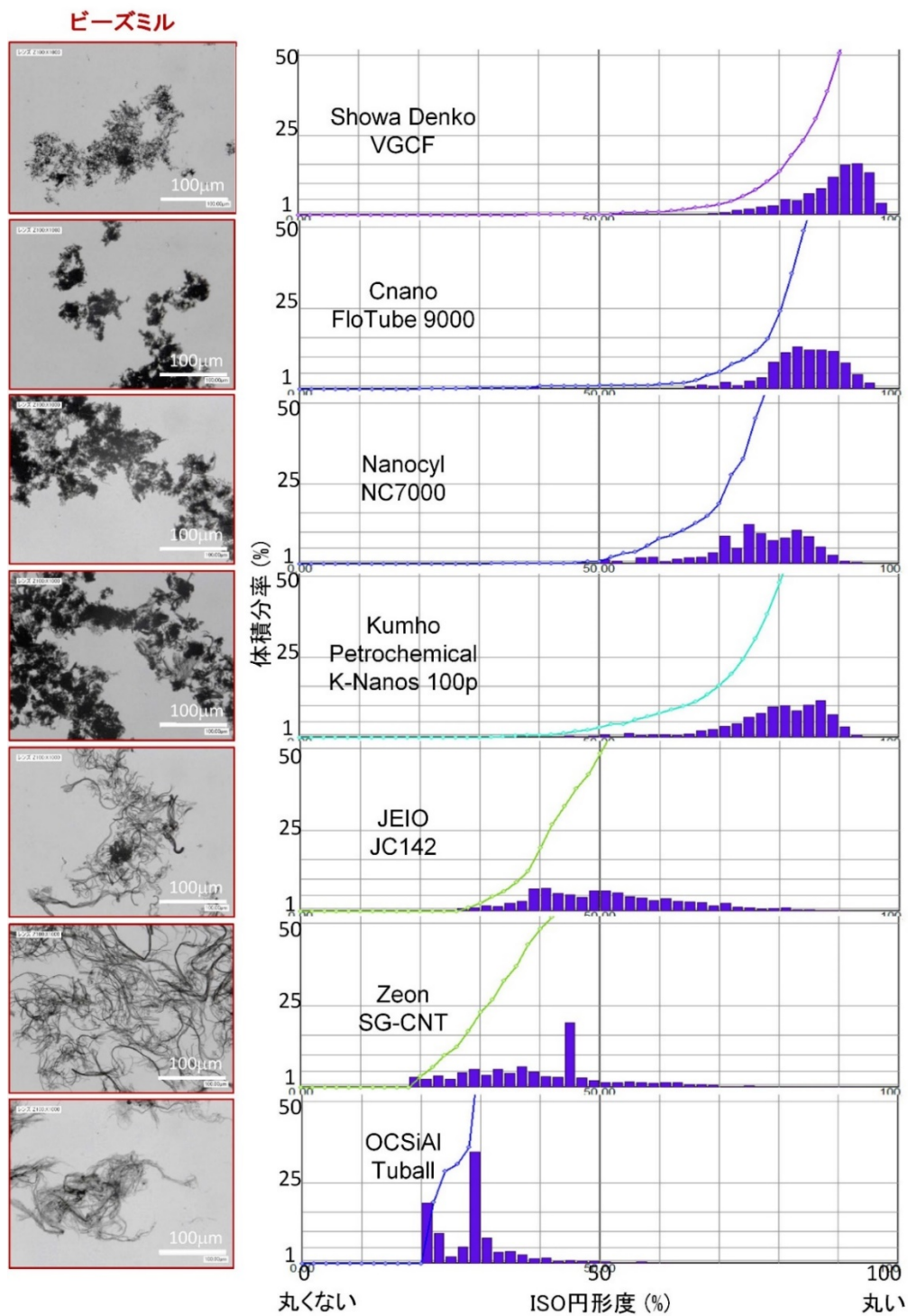


図2.2.4-21 種々のCNT/MIBK分散液（ビーズミル）のフロー型画像解析法による分散体形状（丸さ）評価

これらの種々のCNTの分散体サイズおよび形状の評価により、直径が太く短いCNTはサイズが小さく丸い分散体を形成しやすく、直径が細く長いCNTはサイズが大きく長細い分散体を形成しやすいことが分かった。この分散体サイズ・形状とCNT初期状態の相関から、初期のCNT集合状態を反映して異なる分散状態が得られることが明らかとなった。また、初期に配向集合体を形成する、直径が細く長いCNTの方が、直径が太く短いCNTより長いネットワーク構造を形成することが示唆された。

(5) 用途に適したCNT分散液中の分散体の構造を評価

種々の市販CNTの初期および分散状態の評価により得られた知見を基に、用途に適したCNT分散液中の分散体の構造評価を行った。フロー型画像解析法による分散体サイズ、顕微鏡観察による分散体形態、FIRによるCNT長さ、ラマン分光法によるCNTの欠陥の度合い（結晶性）を表すG/D比について評価した。これらの評価データに基づき、用途に適した分散体の作製条件を検討することができた。

3) 成果のまとめと今後の展開

(成果の達成度)

本研究テーマに関連するNEDOプロジェクト実施方針における最終目標は以下のとおりで、以上に報告したようにこれらに関してすべて達成した。

最終達成目標

(d-1) 日本の素材メーカーにより、商業生産されている直径3 nmの単層CNTと、直径10～15 nmの多層CNTと直径50 nmの多層CNT、結晶性の高いCNT、結晶性が低いCNTについて、用途に適した分散液中のCNT分散体構造を評価する。

(d-1) : 達成

(まとめ)

日本および海外メーカーの種々の市販CNTの初期・分散状態を評価して特徴を見出し、それぞれに適した分散方法を明らかにした。さらに、CNTの特徴に応じて、それぞれに適した用途を提案し、用途に適したCNT分散液中の分散体の構造を評価した。

(今後の展開)

用途開発企業のCNT製品開発を支援し、新規参入する企業が迅速にCNTの性能を活用した用途開発ができるよう、種々のCNTの初期・分散状態評価および分散手法に関する知見を活用してCNTの用途開発を加速させる。本プロジェクトで得られた評価・分散技術および情報資産は産総研のCNTアライアンス事業に引き継ぐ。

九州大学分担
(成果要約)

CNT可溶化後、脱着可能な可溶化剤の開発とその可溶化メカニズムの解明を目的に研究を行なった。具体的には、可逆的に「形成-分解」が可能で、半導体性CNTに対して選択分離能をもつ「超分子型可溶化剤」を分子設計、合成し、これらの分子が、半導体性CNTを99%純度、高濃度で分離でき、また、設計どおりに、可溶化分子を簡便に、かつ完全に除去することに成功した。

本研究テーマで得られた成果の概要を以下に示す。

- (1) CNT可溶化後、脱着可能な可溶化剤の開発
- (2) 上記の可溶化メカニズムの解明

2) 研究開発成果

(1) CNT可溶化後、脱着可能な可溶化剤の開発

CNT可溶化後、脱着可能な可溶化剤の開発とその可溶化メカニズムの解明を目的に研究を行なった。具体的には、可逆的に「形成-分解」が可能で、半導体性CNTに対して選択分離能をもつ「超分子型可溶化剤」を分子設計、合成し、これらの分子が、半導体性CNTを99%純度、高濃度で分離でき、また、設計どおりに、可溶化分子を簡便に、かつ完全に除去することに成功した。また、水素結合型超分子ポリマー およびフラビンの可逆性（集合体形成/モノマー への解離）と、温和な分離条件を利用して、半導体性カーボンナノチューブ（sem-SWNT）のカイラリティ選択的、かつ長く欠陥の少ない高品質チューブの分離を可能にする「脱着型可溶化剤」を開発した（図2.2.4-23、24）。

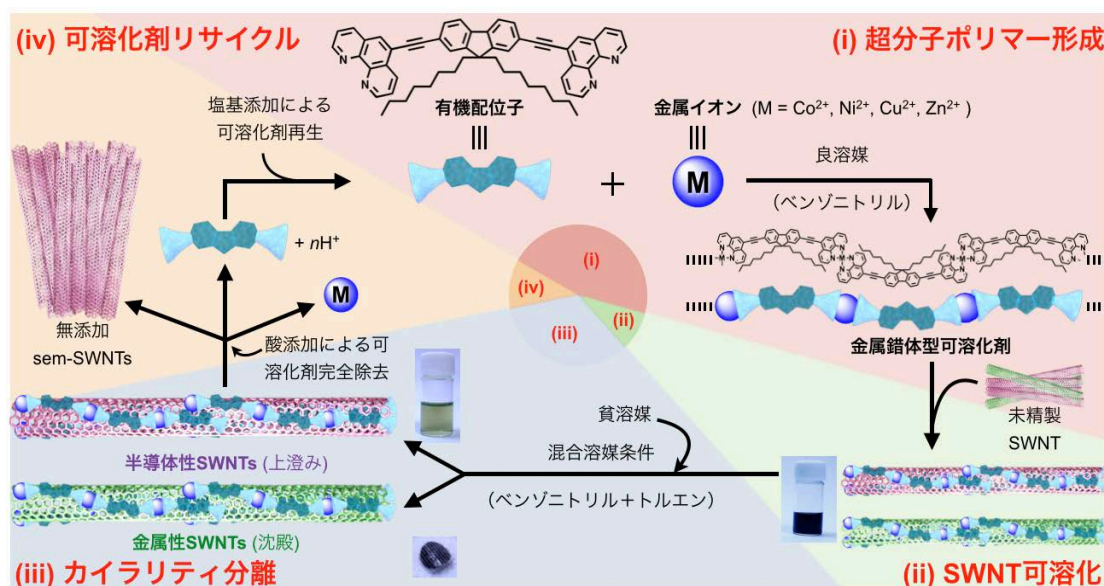


図2.2.4-23 超分子錯体を用いた分離剤を含まないsem-SWNTの分離模式図

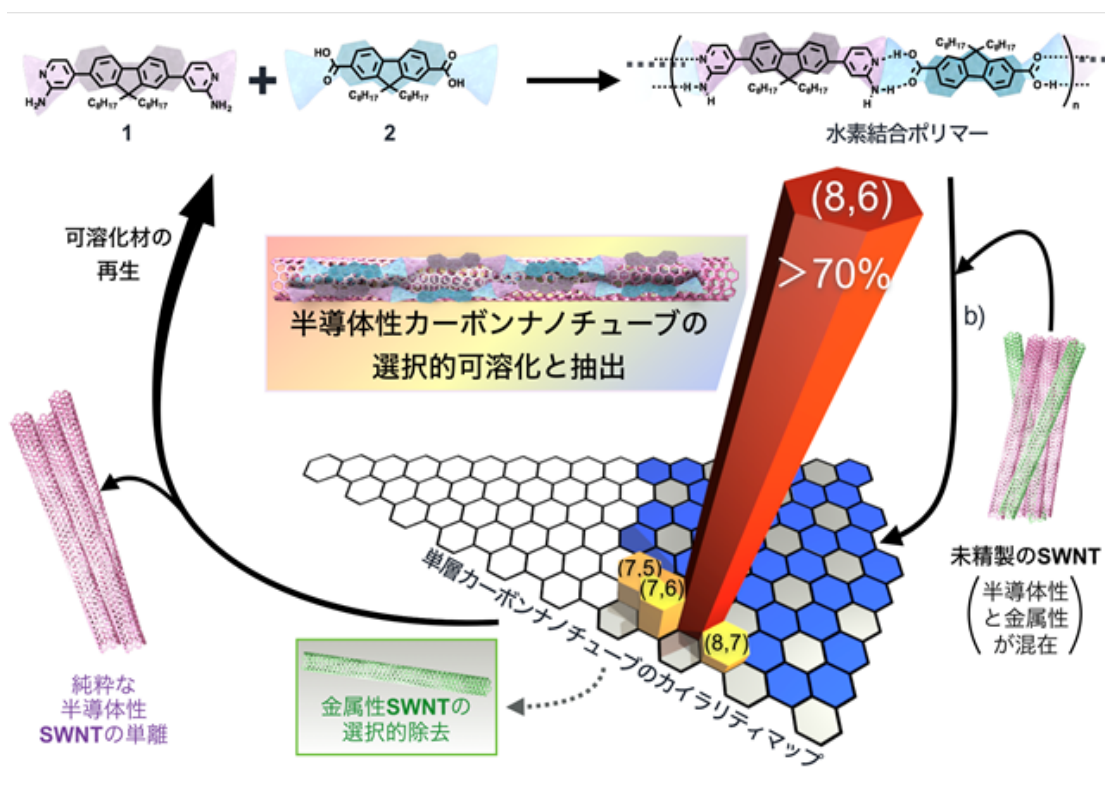


図2. 2. 4-24 水素結合型超分子を用いた分離剤を含まないsem-SWNTの分離模式図

(2) CNT可溶化後、脱着可能な可溶化剤の可溶化メカニズムの解明

上記の選択分離に対して、計算科学を導入、ならびに分離条件の精査により選択分離のメカニズムを解明した。

3) 成果のまとめと今後の展開

(成果の達成度)

本研究テーマに関連するNEDOプロジェクト実施方針における最終目標は以下のとおりで、以上に報告したようにこれらに関してすべて達成した。

(最終達成目標)

(d-2)：前年度までに開発した分散剤の化学構造を単純化して、工業的利用が可能な分散剤を開発する。

(d-2)：達成

(まとめ)

超分子ポリマーの可逆性(ポリマー形成/モノマーへの解離)を利用して、可溶化剤を含まないsem-およびmet-SWNTの高選択分離を達成した。

(今後の展開)

本可溶化分子は、SWNTの上で逐次的に超分子ポリマーを形成するという手法のため、大スケールでの高純度分離精製への展開が期待される。

4) 実用化、事業化の見通しについて

本開発の可逆的に「形成-分解」が可能で、半導体性CNTに対して選択分離能をもつ「超分子金型可溶化剤」は、SWNTの上で逐次的に超分子ポリマーを形成するという手法のため、大スケールでの高純度分離精製への展開が期待される。現在、実用化へ向けて、進行中である。

2. 2. 5 「高性能・半導体CNTインクの評価技術開発」 (②-2-(e))

1) 研究開発成果の概要

本研究テーマではこれまでに次の優れた成果が得られている。

- (1) デバイスを利用したCNTインク評価技術を確立
- (2) 界面活性剤の置換技術を確立
- (3) 段階溶出法による高純度半導体分離技術を開発
- (4) バンドギャップを制御した半導体CNTインクの評価
- (5) 付録：CNTインク使用マニュアル

2) 研究開発成果

(1) デバイスを利用したCNTインク評価技術

ナノ炭素材料は、グラフェン骨格の有するディラック電子状態に起因して、極めて有効質量の小さなキャリアを有する事から、次世代の高移動度半導体デバイス材料として期待されている。そのなかで単層CNTは、バンドギャップを持たない平面構造のグラフェンと異なり、その円筒構造に由来する周期境界条件から、直径に反比例するバンドギャップを有し、直径が1.2 nm程度の単層CNTのバンドギャップはちょうどSiやGeと同等なることから、半導体デバイス材料として特に有望である。しかしながら、単層CNTには、半導体型だけでなく、バンドギャップを持たない金属型も同時に合成されてしまうため、デバイス用材料とするには、材料中に含まれる金属型CNTを除去する必要がある。また、半導体型のバンドギャップが直径に反比例することから、直径の異なるCNTは異なったバンドギャップを持つ事になる。半導体デバイス応用において、バンドギャップはデバイス特性を大きく左右する重要な物性パラメータであるため、高性能デバイスに応用するためには、CNTの直径をそろえて、均一なバンドギャップを持つ材料とする事が必要となる。通常の合成法による単層CNTでは、様々な直径のCNTが同時に合成されるため、様々なバンドギャップのCNTが混合している状態であり、直径分離を行い、均一な直径を持つCNTを分離精製する必要がある。本研究課題では、効率的に金属型CNTを除去し、さらに半導体型CNTを直径分離することにより、デバイス材料として有効な半導体CNTインクを開発し、高性能デバイスへの応用を実証することを目指した。まず、実用的なデバイス特性が得られる半導体型単層CNTインクに必要な条件を明らかにするためのインクの評価技術を開発した。実際に印刷手法を用いて、CNTトランジスタを試作し、デバイス状態での電気特性の詳細な評価を行い、CNTトランジスタの特性向上のために必要とされるインク特性・条件を見出し、半導体型単層CNTインク技術の開発にフィードバックをかけていくことで、半導体型単層CNTインク技術の構築を図った。さらに、段階溶出法を用いて半導体型CNTを取り出すと同時に直径を分離することにより、バンドギャップのそろったCNTインクの作製を行い、そのインクを用いたデバイス特性の評価を行った。

(1)-1 印刷CNTトランジスタ作製プロセス

図 2.2.5-1 に半導体型単層CNTインクを評価するために用いた印刷CNTトランジスタの試作プロセスを示す。まず、ポリイミド基板上にインクジェットプリンタを用いてナノ銀インクによるゲート電極を形成した後に、焼結することで導体化した。次にポリマ絶縁材料をスピコートで成膜、窒素雰囲気中で加熱硬化し、ゲート絶縁膜を形成した。ゲート絶縁膜上にさらにシルセスキオキサンをスピコートし、焼結することで薄いシリカ層を形成した。このシリカ層上に、インクジェットプリンタを用いてナノ銀インクによるソース・ドレイン電極を印刷形成し、焼結した。CNTチャンネルの形成する直前に、試料基板をAPTES (3-aminopropyltriethoxysilane) 水溶液に浸漬し、シリカ層の表面をアミノ基で修飾した。次にインクディスペンサを用いて、半導体型単層CNTインクをチャンネル領域に滴下した。ウェット処理と熱処理を併用した後処理で基板上に残留した界面活性剤を除去し、印刷CNTトランジスタを作製した。プロセスの最高温度は200°Cで、ナノ銀の焼結とゲート絶縁膜の硬化に必要な温度である。

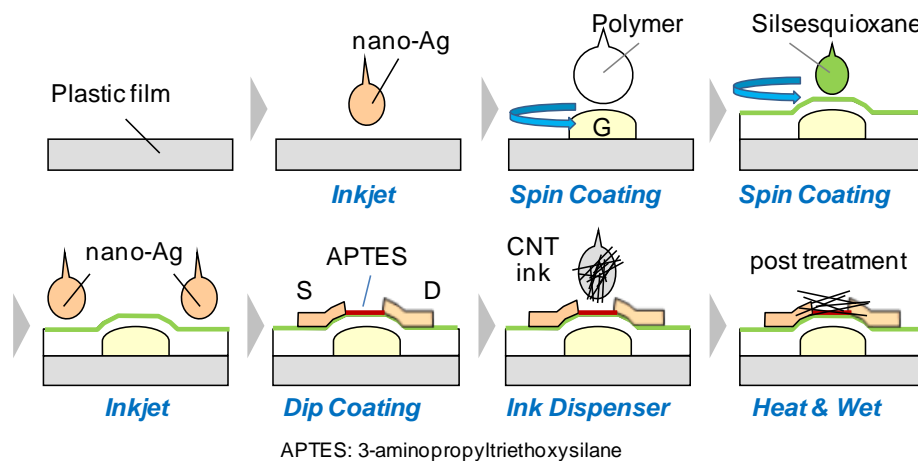


図 2.2.5-1 印刷CNTトランジスタの作製プロセス

この作製プロセスは、完全にアディティブなプロセスで構成されている。また、パターン形成時には、印刷マスク（版）を使用していない。ゲート電極、ソース・ドレイン電極のパターンは、ビットマップデータを設計し、インクジェット装置で直接印刷形成している。CNTチャンネルは、インクディスペンサに座標点などのデータを登録し、必要な場所のみにインクを滴下している。このような作製形態をとることで、デバイス作製時のリードタイムを圧縮するとともに、印刷マスクのサイズ限界に制限されずに超大面積のエレクトロニクス作製に適用可能である。この作製プロセスは印刷法でのデバイス作製の特徴を最大限に活かすものであり、フォトリソグラフィによるデバイス作製方法では不可能な大面積かつフレキシブルな電子デバイスの作製が可能となる。また、デバイス作製において、半導体型単層CNTインクのコストが懸念される点となりやすいが、必要最小限のCNTインクを滴

下して使用することで、デバイス全体に対するCNTインクコストのインパクトは小さい。

印刷などにおいて、固体表面上で液滴が乾燥する時に、液滴内部で生じる“流れ”のために、液滴中の溶質分子が外周部に凝集して析出する“コーヒーステイン”と呼ばれる現象が、しばしばみられる。この作製プロセスでは、APTES処理を行うことで、CNTを印刷する表面をアミノ基で修飾している。この結果、CNT（CNTミセル）と基板表面（アミノ基）の吸着性が向上し、液滴乾燥時の内部“流れ”が生じた際にも、“コーヒーステイン”が発生することを抑制している。この結果、CNTインク特性が適正であるときには、均一性に優れたCNTランダムネットワークを形成することができる。一部の有機トランジスタでは、性能を発揮するために、真空紫外光を利用した親撥処理などの特別な表面処理や、特殊な塗布法が必要とされる場合があるが、ここでは、非常にシンプルかつ、マクロ的な手法で、CNTのナノ材料としての性能を引き出すプロセス技術を開発した。非常にシンプルなデバイス作製工程であるので、技術展開が容易であると考えている。開発した印刷CNTの作製技術は、7th International Exhibition and Conference for the Printed Electronics Industry (LOPEC 2015)等で技術成果の発表を行うとともに、Nano Tech 2016（第15回ナノテク展）、および、International Symposium on Carbon Nanotube in Commemoration of its Quarter-Century Anniversary (CNT25)のTASC展示において、印刷CNTトランジスタを用いた圧力センサシートの動展示を行うなどをして、広く情報発信を行った。

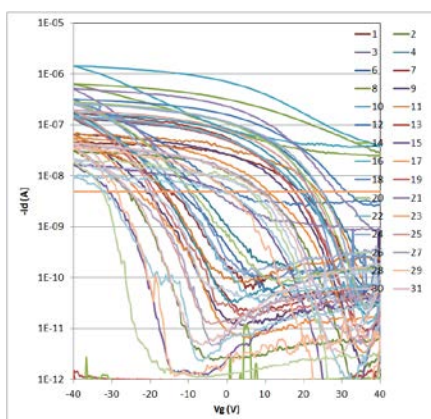
(1)-2 ゲルカラムクロマトグラフィー法の半導体型単層CNTインクによるトランジスタ特性

ゲルカラムクロマトグラフィー法（以下ゲルカラム法）は、真に大量処理が可能な唯一の金属型・半導体型CNT分離法である。ここでは、この手法による高純度半導体CNT分離技術を開発した。これまで、ゲルカラム法では、水溶性分子であるアリル化デキストランを架橋して不溶化した直径50ミクロン程度のゲル粒子（GEヘルスケア社製：セファクリル）をカラム担体として用いてきた。単層CNTとデキストランの間には、疎水性相互作用により、親和性があることが様々な研究によりわかっており、この親和性により単層CNTは表面を界面活性剤分子で覆わないと基本的にゲルに吸着される性質を持つ。一方、ドデシル硫酸ナトリウム（Sodium Dodecyl Sulfate: SDS）は、ナノカーボン材料を良く分散する界面活性剤として知られているが、金属型CNTと半導体型CNTではSDSとの親和性が異なり、金属型CNT表面に選択的にSDSが吸着し、半導体CNTにはあまり吸着しない。従って、通常的合成で得られた金属型と半導体型が混ざったCNTをSDSで分散した水溶液をゲルに作用させると、SDSで覆われた金属型CNTはデキストランとの疎水性相互作用が弱まり、ゲルに吸着されなくなるが、SDSの吸着量の少ない半導体型CNTはゲルに吸着されるという違いが生じる。ゲルカラム法では、この違いを用いて吸着クロマトグラフィーを行う。具体的には、ゲルを詰めたカラムに原料CNTのSDS分散液をチャージ

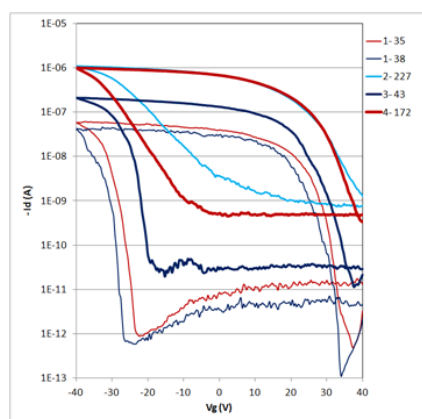
し、そこに SDS 水溶液を流すことにより、ゲルに吸着しない金属型 CNT をフロースルーとして採取し、その後、SDS とは異なり、半導体 CNT にも親和性を持つ界面活性剤水溶液を流す事により、半導体 CNT とゲルの間の疎水性相互作用を断ち切って流出させ、半導体 CNT を採取する。直径 1 nm 程度の CNT では、このプロセスは良好に機能し、分離が容易に行われる。しかし、デバイス用途では、電極との良好なコンタクトを得るため、直径が 1.2 nm 以上の太い CNT を用いる。その場合には SDS のみでは分離純度が十分でなく、それを解決するために混合界面活性剤を用いる。ベースとなるのは、SDS にコール酸ナトリウム (Sodium Cholate: SC) を混合させた混合界面活性剤である。前プロジェクトにおいて、SDS 0.5 wt%+SC 0.5 wt% の混合液が最適である事を見出している。この界面活性剤を用いる事により直径の太い CNT も分離が可能となる。溶出過程には、SC と非常に良く似た分子構造だが、CNT との相互作用が大きく異なるデオキシコール酸 (Sodium Deoxycholate: DOC) を用いる。DOC は CNT の分散能が高く、半導体 CNT をカラムから溶出できる。

ゲルカラム法で分離された半導体型単層 CNT インクを用いて作製した印刷トランジスタの伝達特性を図 2.2.5-2(a) に示す。on 電流が大きくばらき、また、大きなヒステリシスを有している。より詳細な解析を行うと、on 電流の比較的小さなトランジスタは、off オフ電流も小さく、ある程度の on/off 比が確保できている。しかし、on 電流が比較的大きなトランジスタは、off 電流も非常に大きく、on/off 比も極端に小さくなっている。また、on 電流が小さいトランジスタほどヒステリシスが大きくなる傾向が見られた。ゲルカラムクロマトグラフィー法で分離された半導体型単層 CNT インクをそのまま使用しても、実用的な特性の印刷 CNT トランジスタを得ることは困難であることがわかった。

次に、CNT チャネルをインクディスペンサで形成する代わりにパドル法で形成し、トランジスタの電気特性を評価した。APTES 処理によるアミノ基修飾までを施したデバイス基板上に、大きな CNT インク溜まり (パドル) を形成する。この CNT インクパドルを 10~60 分間保持した後に、スピン乾燥し、さらに、残留界面活性剤を除去するための後処理を施した。試作、評価を行ったトランジスタは 256 個であるが、電気特性を確認できたものは 5 個のみであり、ほとんどのデバイスはオープンであった (図 2.2.5-2(b))。また、AFM 観察では、パドル法で作製したトランジスタのチャンネル領域に、CNT がほとんど付着/析出していないことが確認されている。これらの結果から、ゲルカラムクロマトグラフィー法で分離された半導体型単層 CNT インクは、APTES 処理でアミノ基修飾された表面への吸着性が著しく低下していることがわかる。したがって、印刷法で作製したデバイスの特性が低い要因としては、CNT の吸着力が小さため、コーヒーステイン現象を抑制できずに CNT が凝集することで off 電流が増大した状態 (トランジスタ) と、界面活性剤の除去工程などで CNT が脱落したことで on 電流が減少した状態 (トランジスタ) の双方が生じていると考えられる。



(a) 印刷法で作製したトランジスタ特性



(b) パドル法で作製したトランジスタ特性

図 2. 2. 5-2 ゲルカラムクロマトグラフィーで分離された半導体型単層CNTインクを用いて作製した印刷トランジスタの伝達特性

(1)-3 陰イオン界面活性剤の影響

ゲルカラムクロマトグラフィーを用いた半金分離法では、おもにSC、SDS、DOCの3種類の陰イオン界面活性剤が使用される。それぞれの陰イオン界面活性剤が、印刷CNTトランジスタの電気特性に与える影響を調べた。はじめに、非イオン性界面活性剤のみを用いる無担体電気泳動法で半導体型単層CNTを抽出し、界面活性剤の一部をDOC、SDS、SCに置換したCNTインクを用意した。半導体型単層CNTインクの界面活性剤の一部を陰イオン界面活性剤に置換することで、作製された印刷CNTトランジスタの電気特性が劣化することが見出された。実用的なデバイス特性が得られる半導体型単層CNTインクを得るには、インク中の陰イオン界面活性剤を除去する必要があることがわかった。特にSDSは、トランジスタ特性に与える影響が大きいと考えられ、半導体型単層CNTインクに含まれるSDSの濃度は、トランジスタ特性の向上のためには、重要なパラメータとなることが示唆された。

(1)-4 ゲルカラム法による半導体型CNTの高純度分離と分散剤置換技術開発

以上の様に、半導体CNTインクに陰イオン界面活性剤が含まれると、塗布型トランジスタの特性が著しく悪化する事が明らかとなった。ゲルカラム法では、陰イオン界面活性剤の使用が単層CNTの金属・半導体分離に必須であるが、半導体の溶出過程に限って言えば、特に陰イオン界面活性剤でなくても問題無い。溶出過程で使用できる界面活性剤については、前プロジェクトで詳細に検討済みであり、すでに非イオン界面活性剤での溶出が可能である事を実証している。つまり、ゲルに吸着せずに流出してくる金属型CNTは、必ず陰イオン界面活性剤の分散液となるが、ゲルに吸着した半導体型CNTを非イオン界面活性剤で溶出すれば、極めて簡便に界面活性剤を置換できる可能性がある。そこで、溶出過程で通常のDOCを使うのではなく、非イオン界面活性剤で溶出する事により、分離と同時に陰イ

オン界面活性剤を除去する事を試みた。図 2.2.5-3 にクロマトグラムと光吸収スペクトルを示す。条件をそろえるため、濃度はどちらも 0.1%とした。溶出に通常通り DOC を用いた場合と Brij L23 (Polyoxyethylene (23) Lauryl Ether) を用いた場合を比較してある。クロマトグラムを見ると、DOC 溶出に比べ、Brij 溶出ではより短時間で半導体が溶出される事がわかる。これは大変興味深い現象である。溶出過程では、CNT の周りの SDS が DOC や Brij に置換され、その結果 CNT とゲルの間に働く疎水性相互作用が弱まって、ゲルに吸着していた CNT がゲルから離れて溶出される。したがって、Brij の方が溶出時間が早いという事は、DOC の場合は CNT 周辺が十分に DOC に置換されないという相互作用を打ち切れないのに対し、Brij ではほんの少量流れて来ただけで、すぐに疎水性相互作用を緩和できるという事を示している。その意味で、Brij の方が溶出能力に優れていると言える。DOC は生物由来の界面活性剤で、価格も高く、品質も安定しにくい、Brij は合成界面活性剤であり、価格も安いので産業応用上は Brij 溶出が好ましいと結論できる。しかし、溶出過程で界面活性剤を置換するという観点で見ると、残念ながら好ましいものではない。少量の Brij が相互作用を切ってしまうということは、まだ CNT 周辺には SDS が大量に存在している状態で半導体 CNT が溶出してしまうという事を意味しており、Brij 溶出で得られる半導体 CNT の方が SDS の含有率が高い事になる。つまり、この手法では、界面活性剤の置換はできないという事になる。

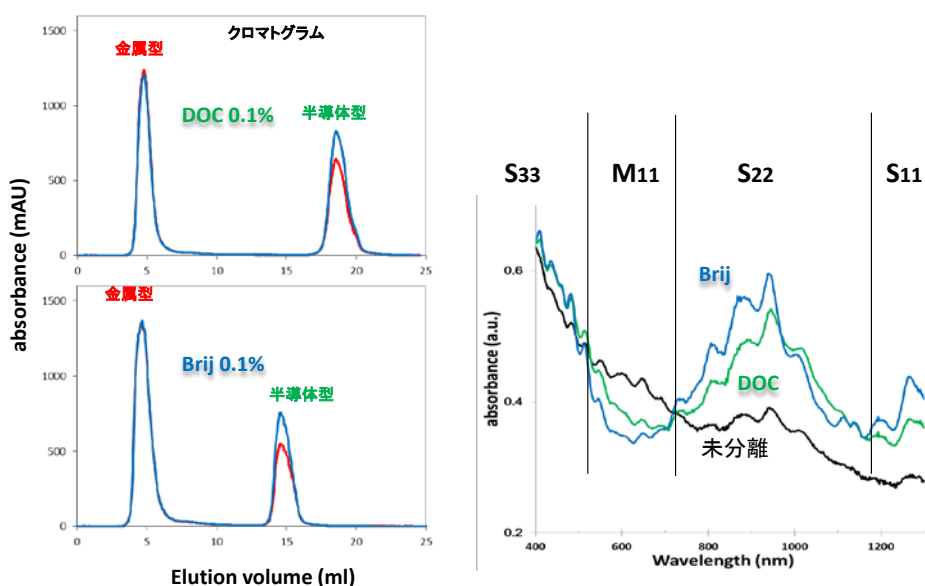


図 2.2.5-3 DOC 及び Brij 溶出のクロマトグラムと光吸収スペクトル

溶出を遅くすれば、界面活性剤の置換が期待できることから、Brij の濃度を下げて同様の試験を行った。0.01% 及び 0.001% の Brij 溶液での溶出を試みたところ、期待通り溶出は遅くなった。驚くべき事に、極めて低濃度の 0.001% の場合でも 25ml のところをピークとして溶出が可能であった。しかし、得られた半導体型 CNT 分散液を調べたところ、陰イオン

界面活性剤が大量に残留しており、完全に Brij に置換する事は出来なかった。そこで、2 段階のプロセスを試みた。極めて吸着力の強いゲルとして、Superose6 (GE ヘルスケア) を用いて、ゲルカラムで分離した半導体 CNT を再度カラムに吸着させ、それを Brij で溶出する事を試みた。結果を図 2. 2. 5-4 に示す。セファクリルから溶出された (セファクリルには吸着しない) 半導体 CNT も、Superose ゲルには吸着し、それを Brij で溶出できる事がわかる。ここでは Brij の濃度を徐々に変化させるグラディエント溶出法を用いており、半導体 CNT の溶出濃度が 0. 0005% 程度である事がわかった。この Brij 濃度は上記の試験と同様に極めて低く、やはり陰イオン界面活性剤の残留を無くすことは出来なかった。以上、クロマトグラフィーの溶出過程で単純に非イオン界面活性剤を用いただけでは、界面活性剤の置換は出来ないという結論に達した。

その一方で、光吸収スペクトルを見ると、極めて興味深い事がわかる。図 2. 2. 5-3 の光吸収スペクトルにおいて、Brij 溶出の半導体 CNT のスペクトルは、DOC 溶出の半導体 CNT よりも、金属型 CNT 由来の吸収がえぐれており、つまり、より高純度の半導体型である事がわかった。また、図 2. 2. 5-4 のスペクトルにおいても、投入した半導体型 CNT よりも、溶出された CNT の方がより金属型由来の吸収がえぐれており、高純度化が達成された事がわかる。以上、溶出過程で DOC の代わりに Brij を使う手法は、界面活性剤の置換には成功しなかったが、半導体型 CNT の高純度化を行う事が可能である事がわかった。スペクトルの変化はわずかに見えるが、この高純度化はデバイス応用には極めて重要な成果である。この成果は、2015 年 6 月 29 日～7 月 3 日に名古屋で開催された The Sixteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT15) でポスター発表し、広く周知を行った。

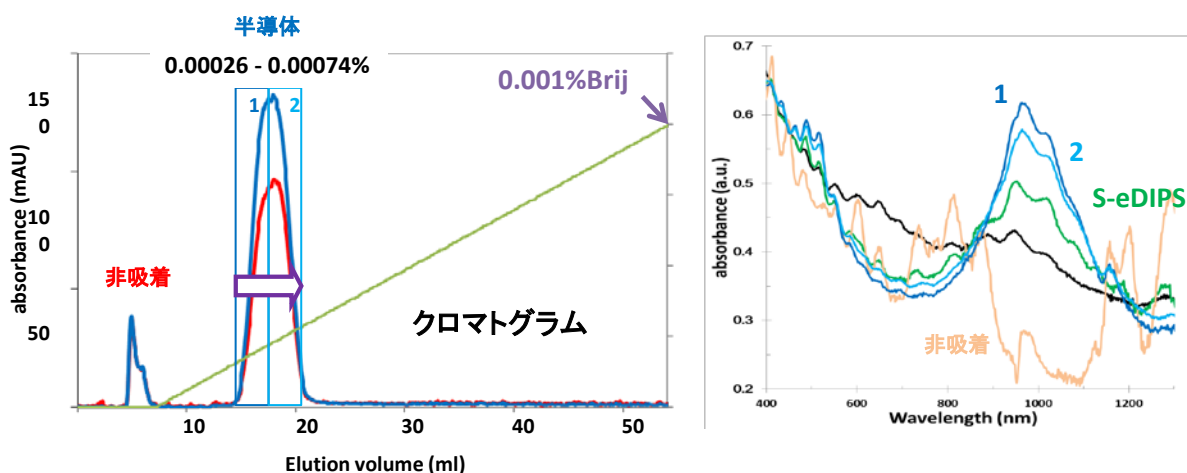


図 2. 2. 5-4 Superose6 による半導体 CNT の再分離

(2) 界面活性剤の置換技術

(2)-1 クロスフロー濾過による界面活性剤の置換処理

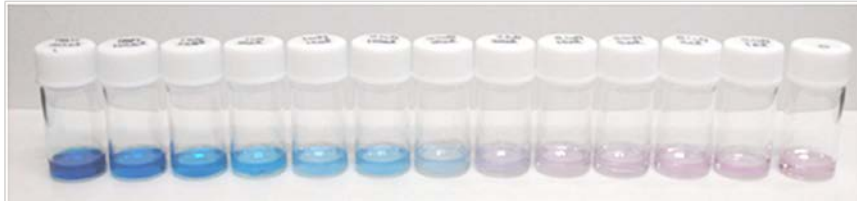
ゲルカラム法で用いられる陰イオン界面活性剤は、ゲルカラム分離のプロセスのみでは完全に置換・除去できない事が明らかになった。そこで、ゲルカラム法で得られた高純度の半導体型単層CNT分散液の陰イオン界面活性剤を非イオン性の界面活性剤に置換する技術が必要となることから、クロスフロー濾過法を利用した界面活性剤の置換技術を開発した。表 2.2.5-1 にSC、DOC、SDSと一般的な非イオン性界面活性剤の代表としてBrij L23の分子量、ミセルの会合数、ミセルの分子量の文献値をまとめた。SDSなどの陰イオン界面活性剤のミセルと、非イオン性界面活性剤のミセルの分子量の差異を利用して、クロスフロー濾過フィルターの半透膜で分画できれば、界面活性剤の置換が可能であると考えられる。

表 2.2.5-1 界面活性剤とミセルの分子量

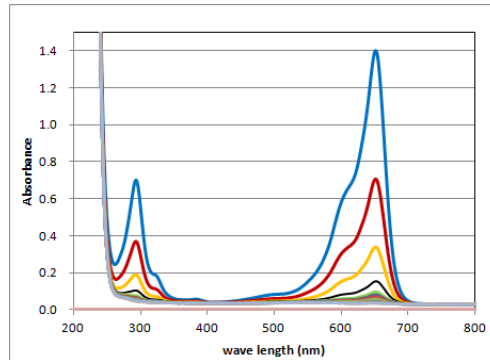
界面活性剤	分子量	会合数	ミセル分子量
SC	430.55	2	861
DOC	414.55	7	2902
SDS	288.38	62	17880
Brij L23	1225.0	40	49000

(2)-2 SDS濃度の評価

対象とする陰イオン界面活性剤のうち、SDSは、ミセルサイズが大きく最も脱離しにくいことが予想される。したがって、界面活性剤の置換処理においてSDS濃度を正確に評価することは重要である。内海らが分析化学, vol. 16, No. 11, pp. 1213-1218 (1967) に記載している方法などを参考に、SDS濃度の定量評価法を開発した。試料溶液を酸性にし、メチレンブルー(MB)と混合、試料溶液のSDSとMBの錯体を生成する。その後、SDSとMBの錯体をクロロホルムに抽出する(図 2.2.5-5(a))。このSDS-MB錯体のクロロホルム溶液の光吸収スペクトルを測定し(図 2.2.5-5(b))、651 nm 付近の吸収強度からSDS濃度を求める。



(a) SDS - MB 錯体のクロロホルム溶液



(b) SDS - MB 錯体の光吸収スペクトル

図 2. 2. 5-5 SDS 濃度の定量分析

(2)-3 CNTインクの置換処理とトランジスタ特性

ゲルカラムクロマトグラフィー法で得られた高純度の半導体型単層CNT分散液を非イオン性界面活性剤溶液で希釈し、同様にクロスフロー濾過で置換処理を行った。クロスフロー濾過で界面活性剤を置換した半導体CNTインクを用いて作製した印刷トランジスタの伝達特性を図 2. 2. 5-6 に示す。図 2. 2. 5-2(a) に示した置換処理前のCNTインクによるトランジスタと比べて、電流の均一性、on/off 比、ヒステリシスなどの特性が大幅に向上していることがわかる。

クロスフロー濾過を用いた分散剤の置換処理と置換処理による印刷CNTトランジスタの特性向上については、International IEEE Conference on Nanotechnology (IEEE NANO 2016)、17th International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT16) 等において発表し、これらの技術について広く情報発信を行った。

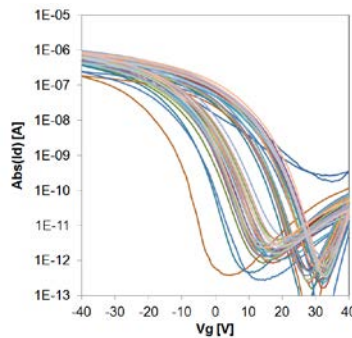


図 2. 2. 5-6 置換処理インクでのトランジスタ伝達特性

(3) 段階溶出法による高純度半導体分離技術

SDSと単層CNTの親和性の違いを利用するのが、ゲルカラム法の分離原理であるため、SDSを用いて単層CNTを水に分散する事が基本手順となる。しかし、直径が1 nm程度と細い単層CNTであれば、SDSで容易に分散し分離する事が可能であるが、デバイス作製に適している直径1.2 nm以上の単層CNTを分散・分離するのは困難である。そこで、本事業では混合界面活性剤を用いる事により、この問題を解決した。ベースとなるのは、SDSにSCを混合させた混合界面活性剤である。前プロジェクトの成果に従い、SDS 0.5 wt%+SC 0.5 wt%の混合水溶液を単層CNTの分散用溶液として用いた。この混合界面活性剤を用いる事により直径の太いCNTも分離が可能となる。一方、SCと非常に良く似た界面活性剤にDOCがある。OH基が1つ少なく、より疎水性が高い分、CNTの分散能力がSCよりも高い事が知られているが、CNTへの選択的吸着という側面から見ると、SCとは全く異なる性質を持つことが、細いCNTの単一構造分離実験で明らかとなっている。そこで、本事業では、太い半導体型CNTの分離精製にもDOCを組み合わせた溶出法が有効であると考え、SDS+SC+DOCの3種混合界面活性剤を用いた段階溶出法の開発を行った。これまでの分離では、SDS+SCの水溶液に分散したCNTをカラムにチャージし、そこに同SDS+SCの水溶液を流して金属型CNTを溶出し、その後DOCを流す事で半導体型を溶出していた。この条件では、カラムに吸着した半導体型CNTが一気に溶出されるが、この半導体溶出プロセスをSDS+SC+DOCに変更し、DOC濃度を徐々に変える事で、半導体CNTの直径分離を行うのが狙いである。

細いCNTにおける単一構造分離の結果から、DOCはCNTに直径選択的に吸着する事がわかっている。そこで、吸着過程ではSDS+SCの混合界面活性剤、溶出過程ではSDS+SC+x%DOCで、xを徐々に変えていく段階溶出法の試験を行った。界面活性剤の混合率を徐々に変化させるには、SDS+SCの水溶液Aと、SDS+SC+DOCの水溶液Bを準備し、適宜それらを混合して様々なDOC濃度の混合溶液を作製してカラムに投入する。概念図と、DOC濃度の変化を示すグラフを図2.2.5-7に示す。

全体の様子を見るには、DOC濃度を連続的に変化させて濃度勾配溶出 (gradient elution) を行う。投入したCNTの量が微量でカラム中での試料相の長さが無視できる程度であれば、次々溶媒濃度が増える濃度勾配溶出でも十分な分解能が得られる。しかし、CNTインクの開発では、成分分析ではなく分取が目的であるため、カラム全体に吸着する大量のCNTを投入する。この状態で濃度勾配溶出を行うと、カラムトップに吸着したCNTの一部が溶出したのち、その液が進む先にまだ溶出すべきCNT相があり、一方、後方からは新たな濃度の溶媒が流れてくるという状況になる。溶媒に溶出できるCNTの濃度には限界があり、さらにカラムに充てんされているゲルの均一性は完璧ではないため、流速は場所によって偏っており、カラムを濃度勾配溶液が通過する際に、コンタミが発生して溶出の分解能が低下してしまう。これを避けるためには、カラム全体が均一な溶媒で満たされるまで同一の溶媒を流し、その濃度で溶出できるCNTをすべて溶出したのち、次の濃度の溶

媒を流すという段階溶出の手法が必須となる。そのため、少量のCNTをチャージし、濃度勾配溶出でどのようなCNTがどの濃度で溶出されるかを検証したのち、一定濃度を段階的に維持する段階溶出を行うことにより、ターゲットとするCNTを選択的に高純度で溶出することが可能となる。



AKTA Pure

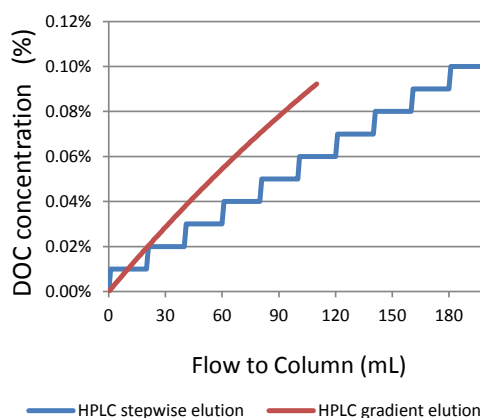
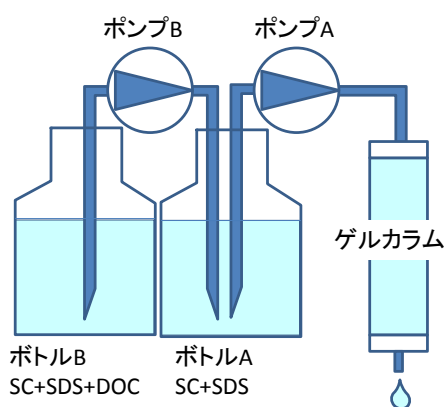


図 2.2.5-7 段階溶出の概念図 (左) と DOC 濃度の変化 (右)

(3)-1 eDIPS (TASC) の半導体CNTの段階溶出

(3)-1-1 セファクリル S200 ゲルカラムによる段階溶出

前プロジェクトで作製されたeDIPS単層CNT (Type C) を用いて段階溶出分離を行った。ゲル担体はGEヘルスケア社のセファクリル S200 を用い、SDSとSCの混合界面活性剤に徐々にDOCを加える溶出を6段で行った。結果を図 2.2.5-8 に示す。二種類の溶媒A (SDS+SC) 及び溶媒B (SDS+SC+DOC) を用意し、溶媒Aに適宜溶媒Bを加えてDOC濃度の異なる溶出液を作製しつつ段階溶出を行った。装置はGEヘルスケア社のAKTAピュアを使用した。まず、溶媒Aで金属型CNTを溶出させた後、B液の濃

度を 7, 10, 12, 14.5, 23%と変化させて混合し、最後にB液 100%で溶出を行った。7%での溶出はわずかで、溶媒Aによる溶出できなかった金属型CNTの残りを溶出させている。B液濃度を 10, 12, 14.5, 23%と変化させることにより、溶出される半導体型CNTの光吸収スペクトルが変化するのがわかる。B液濃度を上げるにしたがって、半導体型CNTの第二吸収バンド (S22 バンド) のピーク波長が長波長側に移動して行く。CNTのバンドギャップは直径に反比例することから、直径が太いCNTの方がバンドギャップが小さくなる。バンドギャップが小さいという事は、バンド間遷移の光学吸収の波長が長くなることを意味するので、B液濃度を上げると S22 バンドが長波長に移動することは、バンドギャップの小さいCNT、つまり溶出されるCNTの直径が徐々に太くなっていることがわかる。この傾向は、単一構造CNTの分離の際の段階溶出を全く同じである。これにより、段階溶出法により、直径の細い半導体CNTから順に太いCNTに向かって段階的に溶出可能であることが示された。しかしながら、スペクトルの詳細を見ると、直径の変化に順番にそぐわないものもあり、きれいな直径ソートになっていない印象もある。

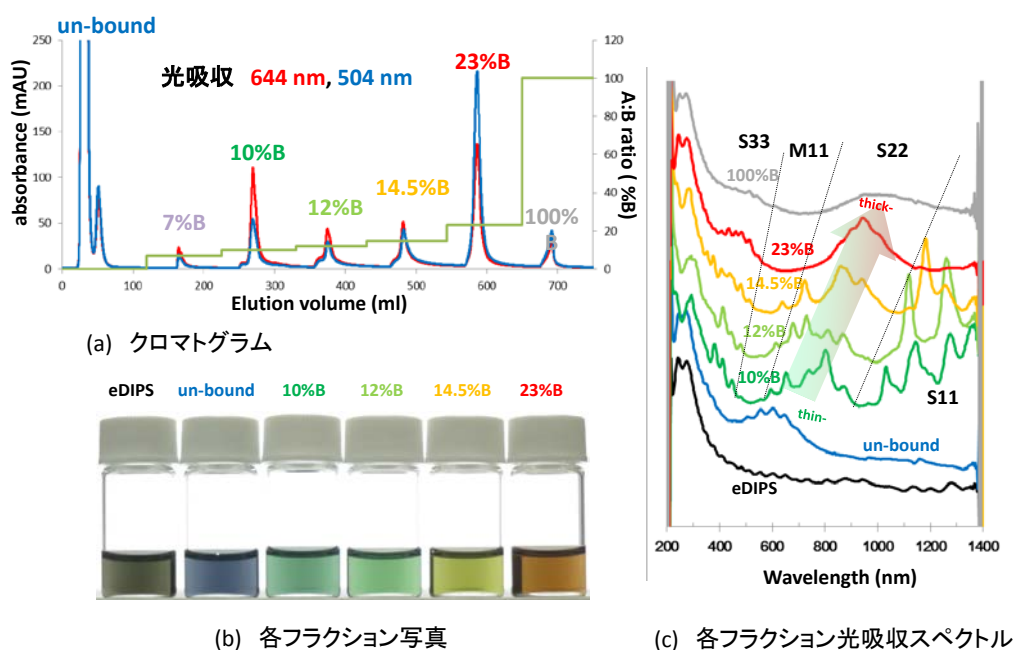


図 2.2.5-8 TASC製 eDIPS 半導体型CNT 段階溶出の結果 (S200)

(3)-1-2 セファクリル S100 ゲルカラムによる段階溶出

上述の通り、段階溶出法により直径の細い半導体CNTから太いCNTに向けて段階的に溶出可能であることを示したが、一部直径分布に乱れも観測された。そもそもセファクリルゲルは、CNT分離用のゲルではなく、サイズ排除クロマトグラフィー用のゲルである。対象とする分子サイズにより、S200 だけでなく、S100 や S500 など、さまざまな細孔径を持つゲルが販売されている。どのゲルでもCNTの分離がある程度可能であるが、細孔径が変化すると、CNTの分離の様子も変化することがこれまでの本プロジェクトの成

果でわかっている。そこで、上述の段階溶出で見られた一部の直径ソートの乱れを解消することを目的とし、細孔径の小さなセファクリル S100 で、同様な段階溶出の検証を行った。A 液と B 液の組成は同じであるが、段階溶出の B 液濃度を最適化して変更してある。B 液濃度は 9, 13, 16, 19, 23% と 100% である。クロマトグラムを見ると、どの濃度でも同様な量の CNT が溶出されており、特定の直径に偏ることなく分離ができていることがわかった。各フラクションの光吸収スペクトルを見ると、S200 の場合と同様に、S22 吸収ピークが短波長から長波長に移動しており、直径の細い半導体 CNT から直径の太い半導体 CNT に徐々に変化していることがわかった。S200 の時に比べて、S22 ピークの形がまともっており、乱れの少ないきれいな直径ソートがかかっていることがわかる。細孔径の小さな S100 の方が、やや半導体 CNT の吸着が強いことがわかっているが、同じ直径の半導体 CNT を溶出するのに、S200 の場合よりも B 液濃度を高くする必要があることがわかる。おそらく、半導体 CNT と強く結合しているため、B 液濃度の変化に対して鈍感になっており、その分安定した段階溶出が可能になっていると思われる。この成果は The Seventeenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT16) でポスター発表し、広く世界に情報発信を行った。

(3)-2 名城 eDIPS (市販品) の半導体 CNT の段階溶出

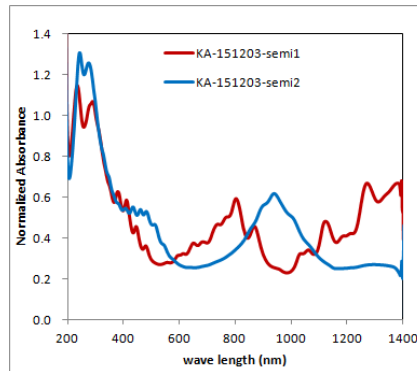
本プロジェクトで合成した eDIPS は純度が高く、そのためきれいな段階溶出が可能であったが、本プロジェクト関係者しか入手できない単層 CNT であるため、このままでは誰でも実現できる技術とは言えない。そこで、誰でも入手可能な市販 CNT で同様な段階溶出を試みた。現在、名城ナノカーボンには平均直径の異なる数種類の eDIPS 単層 CNT を市販している。ここでは、これまで金属・半導体分離で実績のある平均直径 1.5nm 程度である EC1.5 を使用した。ゲルはセファクリル S200 を使用した。基本的には上述の段階溶出とほぼ同様であるが、TASC 製の eDIPS の平均直径は約 1.3 nm であったため、一回り太い CNT が対象となっている。また、EC1.5 にはある程度二層 CNT が含まれていることも知られており、それが半導体型 CNT に紛れ込まない様な条件を探ることが望ましい。B 液濃度は 9, 13, 16, 18, 24, 100% と変化させた。クロマトグラムを見ると、24% の濃度が高く、一見均一に直径分離できていない様に思われたが、各フラクションのスペクトルの変化を見ると、非常にきれいに直径ソートがかかっていることがわかった。以上、市販の単層 CNT でも段階溶出により、半導体型 CNT の良好な直径分離が可能であることが示された。各フラクションに含まれる半導体型 CNT の平均直径は光吸収スペクトルの S22 バンドのピーク波長から簡単に見積もることが可能で、それぞれ 1.1, 1.15, 1.22, 1.42, 1.65 nm であった。非常に広範囲にわたって直径分離ができおり、この成果は、INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CARBON NANOTUBE in Commemoration of its Quarter-Century Anniversary (CNT25) でポスター発表報告し、広く世界に情報発信を行った。

(4) バンドギャップを制御した半導体CNTインクの評価技術

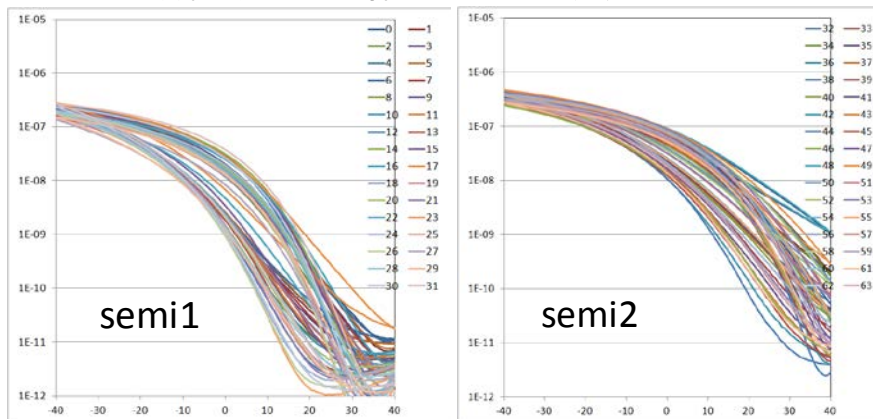
(4)-1 半導体型単層CNTインクの直径依存性

上述の通り、段階溶出法を用いることにより、高純度半導体単層CNTの分離と同時にCNTの直径分離を実現できた。単層CNTのバンドギャップは直径に反比例して変化することから、直径分離はバンドギャップ制御に他ならない。つまり、異なる平均直径の半導体型単層CNTインクはバンドギャップの異なる半導体インクとなる。バンドギャップは、半導体を特徴付ける最も基本的なパラメータであることから、バンドギャップの異なる半導体材料から作製されたトランジスタの特性は異なる事が期待される。そこでまず直径の異なる2種類の半導体型単層CNTインクを用いて、トランジスタを作製した。それぞれのインクの光吸収スペクトルを図2.2.5-9(a)に示す。semi1は、semi2に対して吸収ピークが短波長側にあり、CNTの直径分布が細いことを示している。S22バンドの吸収波長から見積もった平均直径はそれぞれ約1.2 nmおよび1.4 nmである。それぞれの分散液の陰イオン界面活性剤を非イオン性界面活性剤(Brij L23)に限外濾過フィルターにより充分置換した後に、印刷トランジスタを試作し、電気特性の評価を行った。

semi1とsemi2それぞれを用いて作製したトランジスタの伝達特性を図2.2.5-9(b), (c)に示す。どちらのインクを用いた場合にも、on電流の均一性が高く、良好な特性が得られている。界面活性剤の置換によるトランジスタ特性向上の効果が再現されている。両者の最も大きな特性の差異は閾値である。semi2を用いて作製したトランジスタは、semi1を用いたものに比べて閾値が正の方向に大きくシフトしている。閾値が正の方向にシフトする原因としては、チャネルのCNTがバンドル化し、チャネル層が厚くなることで、キャリアによる電界のスクリーニングが生じ、ゲートの効きが悪くなっていることが考えられる。太いCNTは細いCNTに比べバンドル化によるスクリーニングの影響を受けやすい事が知られており、そのためsemi2を用いたトランジスタの閾値は大きく正方向にシフトしていると考えられる。印刷トランジスタを用いた半導体CNTの評価では、こうしたCNTの特徴の差異も捉える事が出来ている。



(a) 直径分離した半導体CNTインクの光吸収スペクトル



(b) 細いCNTのトランジスタ特性 (c) 太いCNTのトランジスタ特性

図 2.2.5-9 直径分離した半導体CNTインクと印刷トランジスタ特性

(4)-2 新界面活性剤置換法の開発

(4)-1 に示した様に、直径分離した半導体型CNT分散液に含まれる陰イオン界面活性剤を非イオン界面活性剤に置換することで、良好な塗布型トランジスタ特性が得られる事がわかった。しかし、ヒステリシスの大きさやオフセットの大きさなど、実用上十分な性能とは言い難い。さらに、非イオン型界面活性剤に置換した、単層CNTインクを大学研究室に提供し、前プロジェクトで提供した半導体型CNT分散液と比較していただいたところ、本プロジェクトの半導体型CNTインクはバンドルが多く、トランジスタ特性が良く無いとの指摘を受けた。

表 2.2.5-1 に示した通り、分離に必要な陰イオン界面活性剤の中でもSDSがずば抜けてミセルサイズが大きい事が知られている。この様に、巨大なミセルを形成する場合、単層CNT間に大きなミセルが存在する事が不安定となるため、そのミセルを排除してCNT同士が凝集し、安定化するディプレッション凝集という現象が生じやすくなることが知られている。特に、ミセル濃度が高い場合にこの現象が顕著に表れる。陰イオン界面活性剤を非イオン界面活性剤に限外濾過法により置換する際には、ミセルサイズの大きなSDSはなかなか濾過膜から排出されず、一方ミセルサイズの小さなSCやDOCは速やかに排出されるため、SDSの相対濃度が高くなり、上記ディプレッション凝縮の効果により、単層

CNTが凝集しバンドル化するものと考えられる。これが、図 2.2.5-9 に示したトランジスタ特性が十分に良好でないこと、及び大学に提供したCNTインクで良好なトランジスタ特性が得られなかった理由であると考えられる。そこで、この問題を解決する新たな置換法を考案した。

まず、一番の問題となるSDSを除去する事を最優先課題とし、それを実現する条件を探査した。ただし、産業化技術とするには、大量処理ができることが基本となるため、比較的大量の分散液が処理できるAKTA Flux システム（GEヘルスケア社）を用いて置換を行った。使用する限外濾過フィルターは、数種類試験検討した結果、CNTによる目詰まりが生じにくいストレート形状のホローファイバークートリッジとした。限外濾過膜の透過分子量を100 kから750 k(NMWC)まで変化させ、界面活性剤水溶液を純水に置換する試験を行った。結果を図 2.2.5-10 に示す。SC水溶液については、0.5%水溶液をスタート溶液とし、SDSについては1.0%をスタートとした。その後それぞれの10%を純水に置換した場合の各界面活性剤濃度の変化を示している。濃度は、精密密度計により計測した。点線は、界面活性剤が完全に透過した場合の理論値であり、各色のドットが実験値を示している。ミセルサイズの小さなSCでは、100 kから500 kまでのどのカートリッジでもほぼ理論曲線通りに濃度が変化しており、これらの限外濾過膜を使用すれば、効果的にSCを除去出来る事を示している。一方、SDSの水溶液では、750 kのカートリッジでは、理論曲線通りに濃度が変化し、SDSが良好に除去出来ている事を示しているが、それ以外のカートリッジでは、濃度がなかなか下がらず、十分な濾過が出来ない事がわかった。これらの結果から、SDSとSCの混合液からSDSを効果的に除去するには、750 kの限外濾過カートリッジを使用すれば良い事がわかった。そこで、実際に単層CNTをSDS水溶液に分散した水溶液を、750 kのカートリッジで限外濾過処理を行ったところ、SDSだけでなく、単層CNTも抜けて流出してしまう事が明らかとなった。単層CNTが流出してしまえば、CNTをロスするだけでなく、限外濾過膜が目詰まりしてしまい、濾過膜の寿命も短くなってしまう。そこで、単層CNTが流出しない細孔サイズを検討したところ、500 kであれば、CNTが流出しない事がわかった。図 2.2.5-10 を見ると、750 k以外のカートリッジでは、100 kでも500 kでもSDS除去能はほとんど変わらないように見える。しかし、実際には細孔径が大きなフィルターの方が、印加圧力が低くても流出流量を確保できるため、目詰まりしにくいという利点がある。以上の検討結果から、500 kのカートリッジで限外濾過する事が最良と結論した。

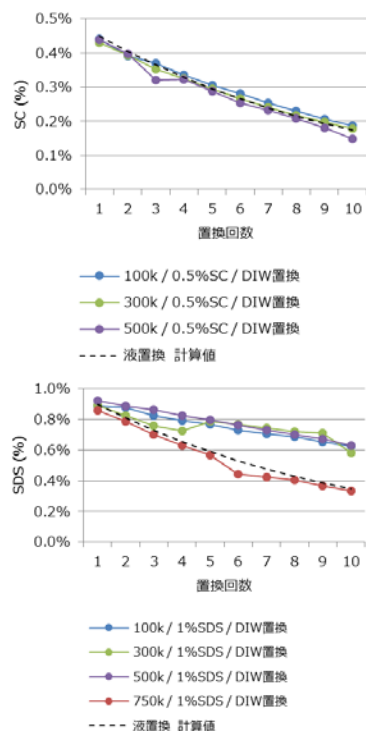


図 2.2.5-10 AKTA Flux (左) による陰イオン界面活性剤の置換効果 (右)

さて、実際の界面活性剤置換では、界面活性剤を純水に置換するのではなく、別の界面活性剤に置換する必要がある。そこで、この混合水溶液中の SDS 濃度を正確に把握する必要があるが生じた。(2)-2 に記載の SDS 濃度検出法では、他の陰イオン界面活性剤が混ざると、SDS の濃度を正しく検出できない。この問題を解決するために、SDS200 (NanoGram, SDS Assay) という試薬を用いて、溶液に含まれる SDS 濃度の滴定法を確立した。まず、SDS 単独の水溶液で検量線を作成し、SDS 濃度を最小 0.01%、最大 0.3% 程度まで検出できる事を確認した。その後、他の陰イオン界面活性剤溶液に SDS 濃度を変化させつつ添加し試薬の着色の様子を調べた。結果を図 2.2.5-11 に示す。SDS200 は他の陰イオン界面活性剤溶液によっても着色してしまうが、かろうじて SDS と区別することが可能で、SDS 濃度を 0.01% から 0.05% まで検量できることを確認した。

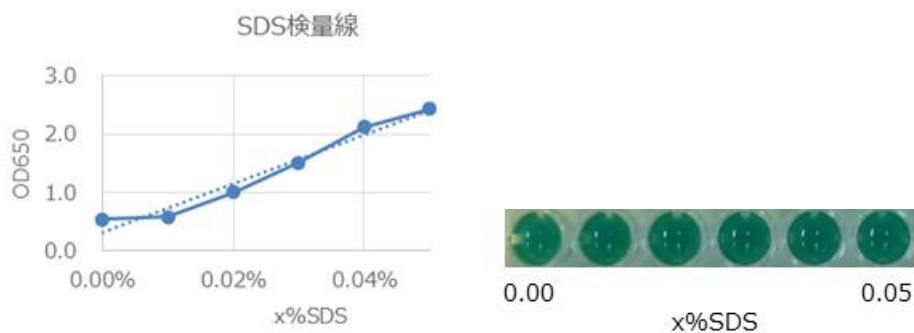


図 2.2.5-11 SDS200 による SDS 濃度の検出

さて、500 k のカートリッジでは理論通りには SDS を除去出来ない事はわかっているため、実際に SDS200 を用いて濾液を検量し、SDS 濃度の変化を調べた。結果を図 2.2.5-12 に示す。グレーの線が理論曲線であり、青線が計測された SDS 濃度である。一回の置換で 50% の液量を置換している。理論的には毎回濃度が半減するはずであるが、実際には SDS の除去が困難であるため、なかなか濃度が下がらない。しかし、7 回程度の置換作業により、SDS 濃度は 0.03% 程度まで減少し、その後ほぼ変化しなくなる。これは、SDS の検出感度の問題であり、10 回置換すれば、ほぼ SDS が除去されることがわかった。

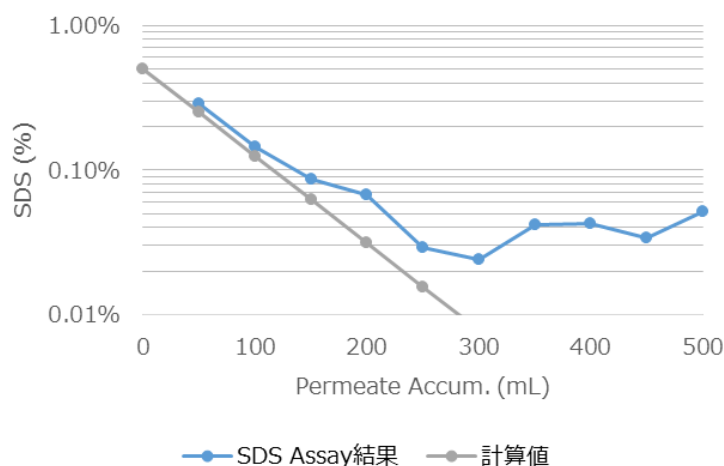


図 2.2.5-12 SDS 混合溶液からの置換結果

次に Brij に置換した。500k のカートリッジを用いて、Brij 0.1% 水溶液を用いて置換を行った。Brij の濃縮が生じるが、最終 CNT 分散液の Brij の濃縮は密度測定で容易に検出可能であるため、適正濃度になるように最後に希釈または追加の限外濾過を行えば良い。図 2.2.5-13 に密度計による Brij 濃度検量線を示す。界面活性剤分子の様に光学吸収による検量が困難な場合、非イオン界面活性剤に限らず、全ての界面活性剤の濃度は密度測定により正確に検量可能である。密度には CNT も影響するが、CNT の濃度は界面活性剤に比べて一桁以上低いため、問題にならない。

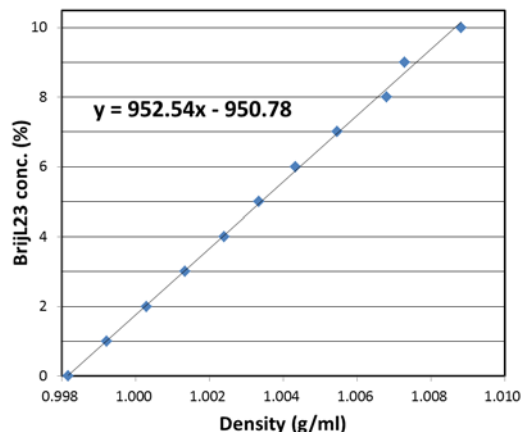


図 2.2.5-13 使用した精密密度計 (左) と Brij L23 の密度-濃度検量線

以上、新たな置換法が確立できた。そこで、直径分離された名城 e D I P S 半導体 CNT に対して、新置換法を適用し、半導体単層 CNT インクを作製した。このインクでは、分離に用いられた界面活性剤はほぼ除去され、非イオン界面活性剤である Brij に置換されたと考えられる。このインクを用いて、デバイス作製を行い、その伝達特性を調べたところ、図 2.2.5-9 (c) の伝達特性に比べてばらつきが少なく均一であるがわかった。また、オフセット値も減少しており、直径分布の均一性及び界面活性剤の置換がより高度に達成されていた。誰でも入手可能な市販の CNT を原料として、ラボレベルの CNT を越える伝達特性を得ることができた事になる。

(4)-4 非イオン界面活性剤を用いたゲルカラム法の検討

通常、ゲルカラム法では陰イオン界面活性剤を用いて CNT を分離するが、2016 年、シンガポールのグループから非イオン界面活性剤を用いてゲルカラム法で分離する手法が発表された (ACS Nano 2016, vol10, 3222)。原理は、水溶液中で CNT の表面に発生する電荷を利用するもので、あらかじめゲル分子表面を化学修飾して電荷を持たせておき、ゲルと CNT の電荷の相互作用により吸着クロマトグラフィーを行うものである。報告では、ゲル表面を負に帯電させ、正の電荷を帯びた金属型 CNT をゲルに吸着させる事で、フロースルーに半導体型を取り出している。原理的に、ゲルの化学修飾の電荷を換える事により、金属型を吸着させたり、半導体型を吸着させたりできる。この分離法の利点および欠点を検証するため、類似の分離試験を行った。結果を図 2.2.5-14 に示す。

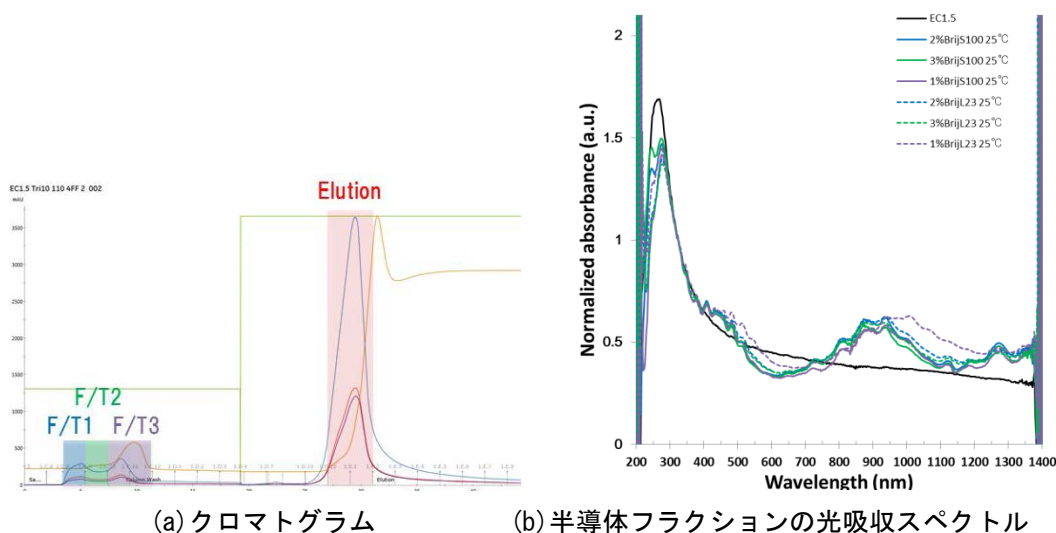


図 2.2.5-14 非イオン界面活性剤で分離した名城 e D I P S 単層 CNT の光吸収スペクトル

ここでは、界面活性剤として Brij L23 と S100 を用いた。ゲルへの化学修飾は行っていないが、pH 条件設定によっては分離が可能であった。未吸着画分を 3 つに分割してそれぞれ

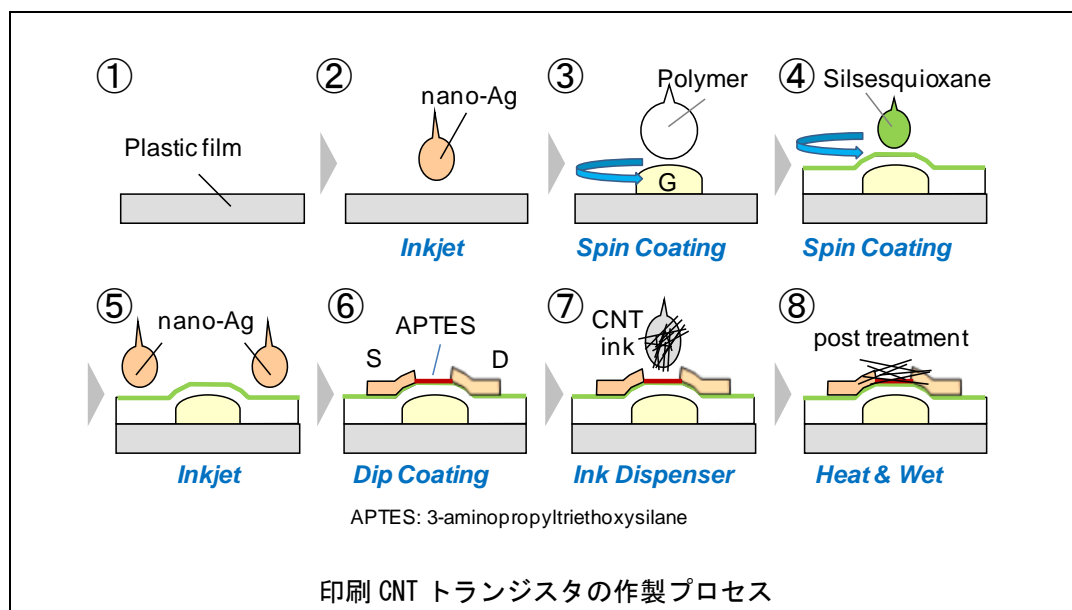
れのスペクトルを測定した。光吸収スペクトルから半導体型の純度を見積もると、かなりの高純度である事がわかる。各フラクションで直径分布にわずかな違いが見られる。この分離法と、陰イオン界面活性剤を用いる従来の方法を比較すると、以下の通りとなる。

非イオン界面活性剤ゲルカラム法の利点：非イオン界面活性剤を用いるため、分離後界面活性剤を除去または置換する必要が無い。欠点：1. 非イオン界面活性剤は一般に多くの酸素を分子中に持ち、それが超音波照射により壊れて水中の溶存酸素濃度を高める。これがCNT切断の原因となり、非イオン界面活性剤で分散されたCNTは欠陥が多く、短いものしか得られない。2. ゲルを負に帯電させた場合は、金属型が吸着し半導体型が未吸着画分となる。未吸着画分には、CNT原料に含まれるCNT以外のカーボン素材が不純物として含まれる。3. 未吸着画分に対しては、段階溶出等の分離手法が使えないため、直径分離を行う事が出来ない。4. 分離に際してはpH調整を行う必要があるため、CNTインクとして使用する場合、CNTの電荷を調整するため、プロトン濃度の再調整が必要になる。5. 収率が低い。

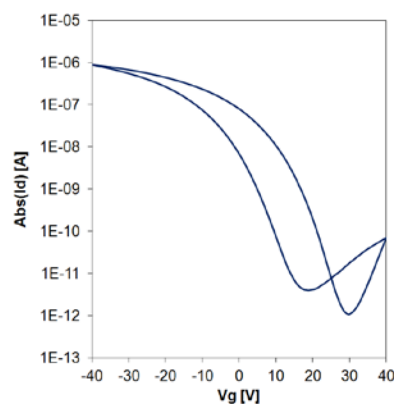
以上から、非イオン界面活性剤を用いるゲルカラム法には欠点が多い一方、唯一の利点である非イオン界面活性剤への置換が不要である点も、陰イオン界面活性剤を使う手法でも新置換法でほぼ同等のものが得られる事から、現時点では陰イオン界面活性剤で分散・分離を行い、その後非イオン界面活性剤に置換する手法の方が、優れていると結論した。

(5) 付録：半導体CNTインク使用マニュアル

本プロジェクトでのCNTインク提供に伴い、次ページに示すインク使用マニュアルを作成した。



1. 基板
ポリイミドフィルムなどの試料基板を用意する。
2. ゲート電極の形成
インクジェットプリンタを用いてナノ銀インクでゲート電極を形成、焼結して導体化する。
3. 絶縁膜の形成
ポリマ絶縁材料をスピコートし、加熱硬化して、ゲート絶縁膜を形成する。
4. シリカ層の形成
シルセスキオキサンをスピコートし、焼結することで、薄いシリカ層を形成する。スパッタ SiO₂ 膜を成膜してもよい。
5. ソース・ドレイン電極の形成
インクジェットプリンタを用いてナノ銀インクによるソース・ドレイン電極を印刷形成し、焼結する。
6. APTES 処理
試料基板を APTES (3-aminopropyltriethoxysilane) 水溶液に浸漬して、シリカ層の表面をアミノ基で修飾する。
7. CNT チャネル形成
インクディスペンサを用いて、半導体型単層 CNT インクをチャネル領域に滴下する。
8. 界面活性剤除去
ウェット処理、および、熱処理を用いて基板上に残留した界面活性剤を除去する。



3) 成果のまとめと今後の展開

(成果の達成度)

本研究テーマに関連するNEDOプロジェクト実施方針における最終目標は以下のとおりで、以上に報告したようにこれらに関してすべて達成した。

最終達成目標

(e) 高性能半導体CNTインク評価技術の普及を目指して、半導体CNTインクの使用マニュアルを作成するとともに、高性能半導体CNTインクの提供を行う。

(e) : 達成

(まとめ)

分離に用いる数種類の陰イオン界面活性剤のデバイスに与える影響について、デバイスを試作して詳細に解析した。その結果から、ターゲットとなる陰イオン界面活性剤を除去し、非イオン型に置換することによりデバイス特性が大幅に向上することを見いだした。さらに、クロスフロー濾過による効率的な界面活性剤の置換法を開発した。また、半導体分離と同時に直径分離を行うことによりバンドギャップのそろった半導体インクを作製することが可能となり、そのインクを用いたデバイス試作により、デバイス特性の向上を確認した。以上の結果を通じて、上記高性能半導体CNTインク評価技術を確立した。

(今後の展開)

本事業で得られた成果をベースに、関連企業と共同で、単層CNTデバイスの実用化を目指した研究開発を継続して行う予定である。

2. 2. 6 「紡糸可能な分散体の評価技術開発」 (②-2-(f))

1) 研究開発成果の概要

本研究テーマでは、これまでに次の優れた成果が得られている。

- (1) 様々なCNTを用いたCNT分散体による紡糸特性
 - ・CNT分散体において、CNT原料変更に伴いCNTファイバー作製成功の可否が異なることを確認
 - ・CNT原料変更に伴うCNTファイバー作製成功可否の確認および最適化
- (2) SG-CNT分散体の紡糸特性(1)
 - ・SG-CNT分散体において、SG-CNT濃度変更、超音波照射時間変更に伴いSG-CNTファイバー作製成功可否が異なることを確認
 - ・最適な濃度、超音波時間条件を確認
- (3) SG-CNT分散体の紡糸特性(2)
 - ・SG-CNT分散体において、界面活性剤変更に伴いSG-CNTファイバー作製成功の可否が異なることを確認
 - ・最適な界面活性剤の種類を確認
- (4) SG-CNT分散体の紡糸特性(3)
 - ・SG-CNT分散体において、界面活性剤濃度変更に伴い、SG-CNTファイバー作成成功の可否が異なることを確認
 - ・最適な界面活性剤濃度が存在することを確認
- (5) eDips分散体の紡糸特性(1)
 - ・eDips分散体において、eDips原料の直径変更に伴い、eDipsファイバーの特性が異なることを確認
 - ・直径1.4 nmのeDipsを用いたeDipsファイバーが機械的特性、導電特性が高いことを確認
- (6) eDips分散体の紡糸特性(2)
 - ・eDips1.7分散体において、超音波照射時間変更に伴いeDips1.7作製成功可否が異なることを確認
 - ・最適な超音波時間条件を確認
- (7) eDips分散体の紡糸特性(3)
 - ・eDips分散体において、分散方法変更および分散条件変更に伴い、eDipsファイバー作成成功の可否が異なることを確認
 - ・超音波照射による分散方法以外でも最適な分散条件が存在することを確認
- (8) 良好なCNTファイバーを得るためのCNT分散体の条件
 - ・良好な特性を有するCNTファイバーを得るための紡糸可能なCNT分散体の条件を解明し、SG-CNTファイバーの機械的特性、導電特性およびeDipsファイ

バーの機械的特性、導電特性を向上させることに成功

(9) 長尺CNTファイバーを得るためのCNT分散体

- ・長尺なファイバーを得るための紡糸可能なCNT分散体の条件を解明
- ・連続紡糸装置の導入を行い、120 m以上の連続した長尺なCNTファイバーの作製に成功

2) 研究開発成果

(1) 様々なCNTを用いたCNT分散体による紡糸特性

- ・CNT分散体において、CNT原料変更に伴いCNTファイバー作製成功の可否が異なることを確認
- ・CNT原料変更に伴うCNTファイバー作製成功可否の確認および最適化

図 2.2.6-1 に示す注入紡糸装置を用い、様々なCNT原料を用いて作製したCNT分散水溶液（CNT分散体）を有機溶媒へ注入し、紡糸成功の可否について調査を行った。調査したCNT原料は単層CNT原料6種類（①Unidym社製Hipco-purified、②名城ナノカーボン社製FH-P、③KH-chemical社製HP、④産業技術総合研究所作製eDips法CNT、⑤OCSiAl社製Tuball、⑥産業技術総合研究所作製スーパーグロース(SG)法CNT）、多層CNT原料4種類（⑦大陽日酸社製多層CNT、⑧Nanocyl社製NC3100、⑨昭和電工社製VGCF-X、⑩昭和電工社製VGCF-H）の計10種類であり、これらCNT原料を、界面活性剤コール酸ナトリウムを溶解させた水溶液に加えた後、超音波攪拌による予備分散および超音波ホモジナイザーを用いた超音波照射による本分散を行うことによりCNTを水中に分散させ、CNT分散体を得た。これらCNT分散体をイソプロピルアルコール（IPA）に注入し、紡糸成功の可否について実験を行った。表 2.2.6-1 にCNT原料変更に伴うCNTファイバー作製成功可否について示す。

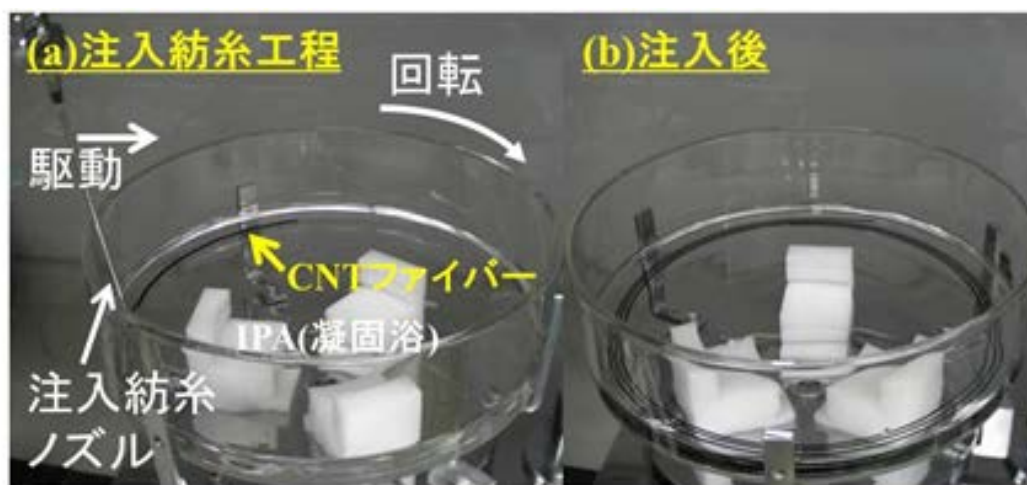


図2.2.6-1 注入紡糸装置概要 (a) CNT分散体をIPAへ注入を行う注入紡糸工程の写真、(b) 紡糸直後後のCNTファイバーの写真

結果として、原料として単層CNTを用いた場合、全てハンドリングが可能なCNTファイバーの作製に成功した。一方で原料として直径9.5 nm以上の多層CNTを用いた場合は表2.2.6-1に示すとおり、ファイバーの形状になるものの非常に脆くハンドリングが困難である事を確認した。また、直径150 nmのVGCF-Hを用いた場合にはファイバーの形状にならないことを確認した。

以上より、本湿式紡糸法は直径150 nm未満の単層CNT原料および多層CNT原料を用いた場合にのみCNTファイバーの作製が成功できることが示唆された。紡糸可能な分散体の一つのパラメータとして直径150 nm未満のCNT原料を使用すること、さらに、ハンドリング可能なCNTファイバーを作製するためには直径の小さな単層CNT原料を使用することが望ましい事が判明した。

表2.2.6-1 CNT原料変更に伴うCNTファイバー作製成功の可否

	CNT原料	グレード	平均直径 (nm)	平均長さ (μm)	炭素純度 (wt%)	紡糸成功の可否
単層 CNT	① Unidym	Hipco-purified	0.8-1.2	0.1-1		○
	② 名城ナノカーボン	FH-P	1-2.5	1-5	>90	○
	③ KH-Chemical	HP	1-1.4	5-50	>80	○
	④ 産業技術総合研究所	eDips	1.0-2.0	<10		○
	⑤ OCSiAl	Tuball	1.5±0.4	<5	<75	○
	⑥ 産業技術総合研究所	SG	2-3	>100		○
多層 CNT	⑦ 大陽日酸		5-20	150-600	99.5	○
	⑧ Nanocyl	NC3100	9.5	1.5	>95	△
	⑨ 昭和電工	VGCF-X	15	3		△
	⑩ 昭和電工	VGCF-H	150	6		×

○：IPAへ注入した際にファイバーの形状になりハンドリング可能

△：IPAへ注入した際にファイバーの形状になるものの非常に脆くハンドリングが難しい

×：IPAへ注入した際にCNT分散液が拡散してしまい、ファイバーの形状にならない

(2) SG-CNT分散体の紡糸特性(1)

- ・SG-CNT分散体において、SG-CNT濃度変更、超音波照射時間変更に伴いSG-CNTファイバー作製成功可否が異なることを確認

(1)の結果から単層CNT原料を用いたCNT分散体が紡糸に適している事が判明した事より、単層CNTであるスーパーグローブ法(SG)-CNT原料を用い、SG-CNT分散体における超音波時間変更に伴う、SG-CNTファイバー作製成功可否について調査を行った。

図2.2.6-2に界面活性剤としてコール酸ナトリウムを用い、界面活性剤濃度(1.8 wt%)、

SG-CNT濃度(0.2 wt%)を一定とし超音波照射時間のみを変更し作製したSG-CNT分散体をIPAに注入紡糸した直後のSG-CNTファイバーの写真(図2.2.6-2(a)-(d))および紡糸に用いたSG-CNT分散体の粘度(図2.2.6-2(e))に示す。

結果として超音波照射時間が60分間未満であれば、細い形状を有するファイバーとなる(図2.2.6-2(a)-(c))。一方で超音波照射時間60分間と長ければ凝集力の無い幅の広いファイバーとなる(図2.2.6-2(d))。図2.2.6-2(e)から、良好なファイバーの形状を得ることができる超音波時間60分間未満のSG-CNT分散体の粘度と、幅の広いファイバーの形状となる超音波照射時間60分間のそれとでは明らかに粘度が大きく異なることがわかる。

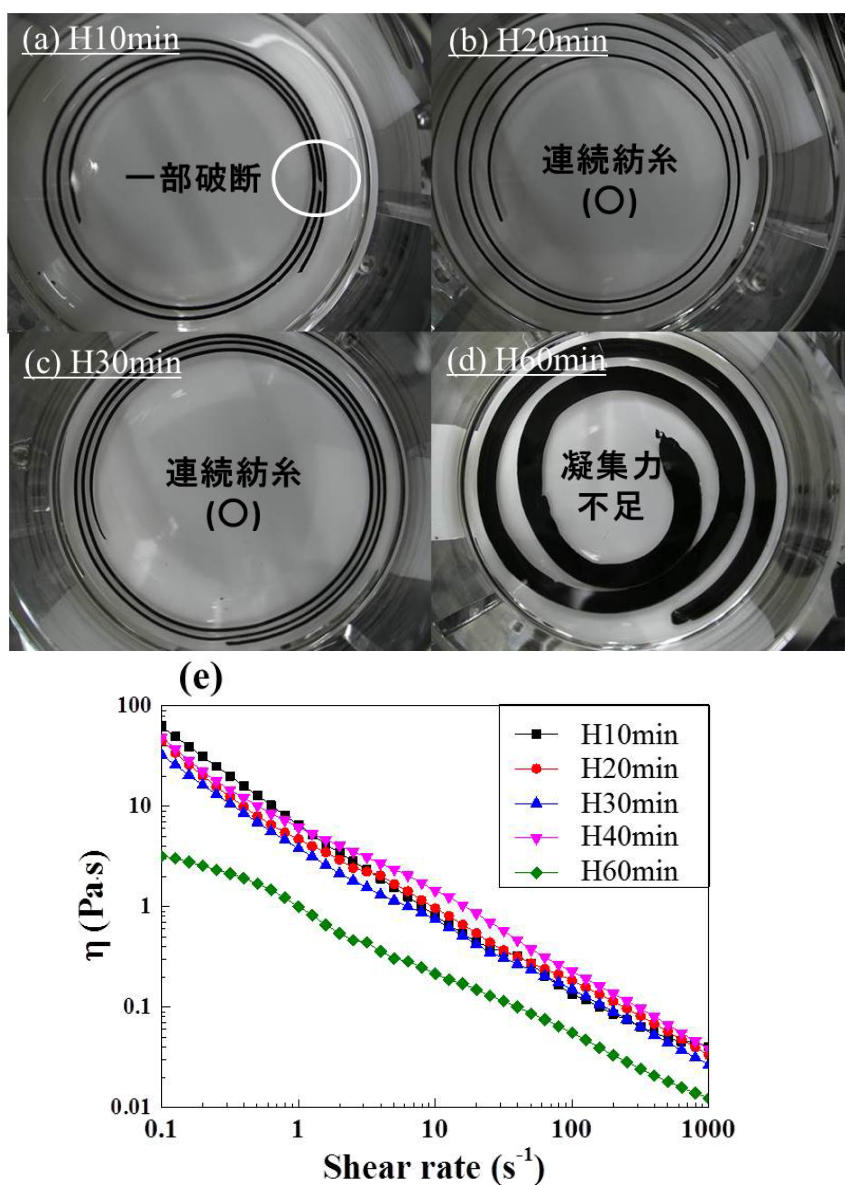


図2.2.6-2 超音波照射時間を変更したSG-CNT分散体をIPAに注入した直後のCNTファイバーの写真((a)超音波照射10分間,(b)超音波照射20分間,(c)超音波照射30分間,(d)超音波照射60分間)と(e)SG-CNT分散体の粘度特性

このように、SG-CNT分散体作製における超音波照射時間の長さが、SG-CNTファイバー紡糸成功の可否および得られる形状に大きく影響することが判明した。さらに、紡糸成功の可否は使用するSG-CNT分散体の粘度により確認できることが判明した。

図 2. 2. 6-3 に超音波照射時間を変更したSG-CNT分散体を用いて作製したSG-CNTファイバーのSEM写真を示す。良好なファイバーの形状を得ることができる超音波時間 60 分間未満(図 2. 2. 6-3(a)-(c))と超音波照射時間 60 分間(図 2. 2. 6-3(d))とは明らかに構造が異なることがわかる。

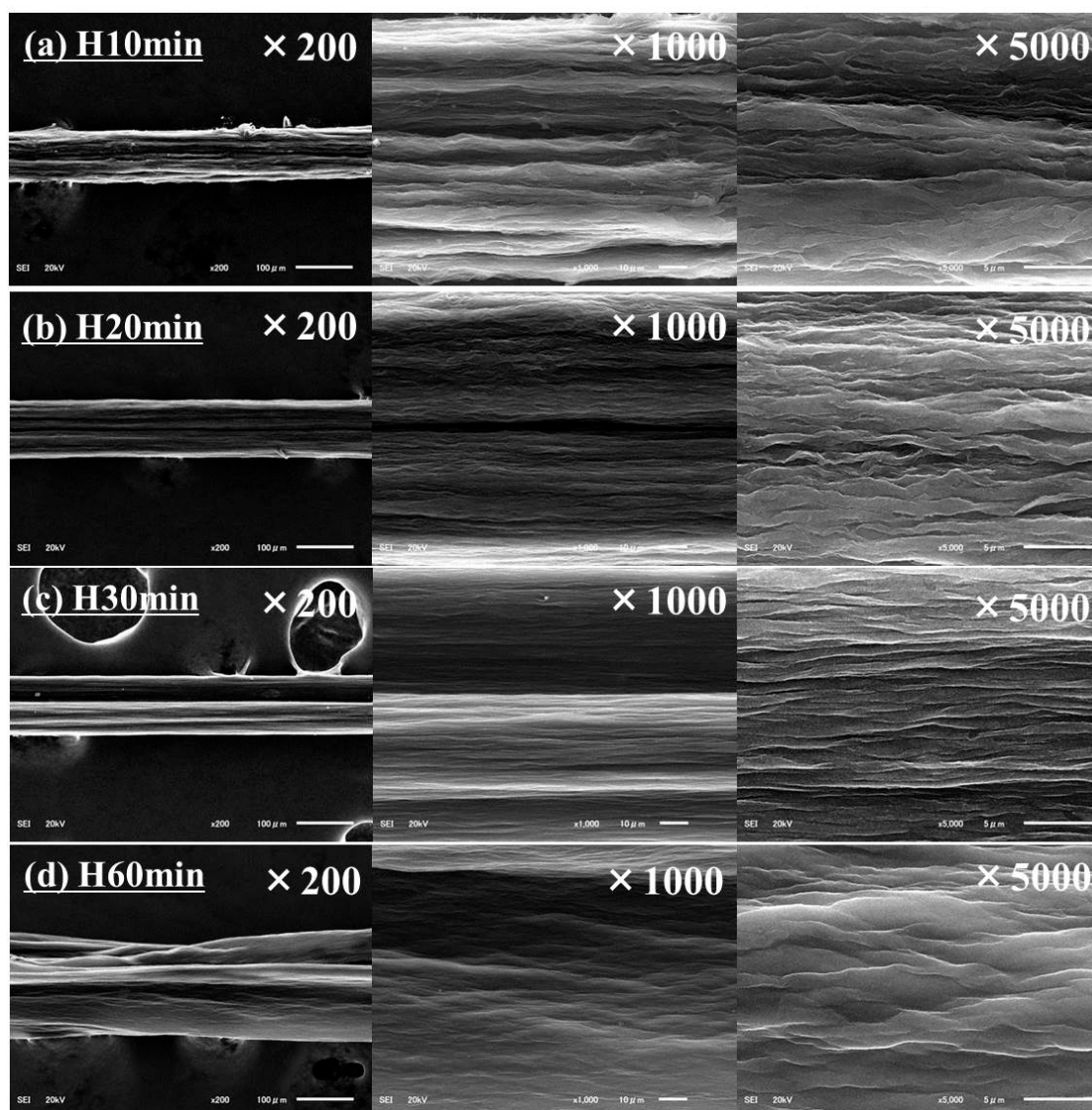


図2. 2. 6-3 超音波照射時間を変更したSG-CNT分散体を用いて作製したSG-CNTファイバーのSEM写真 ((a)H10min: 超音波照射10分間, (b)H20min: 超音波照射20分間, (c)H30min: 超音波照射30分間, (d)H60min: 超音波照射60分間)

図 2. 2. 6-4 に超音波照射時間を変更した SG-CNT 分散体を用いて作製した SG-CNT ファイバーの機械的特性および導電率を示す。

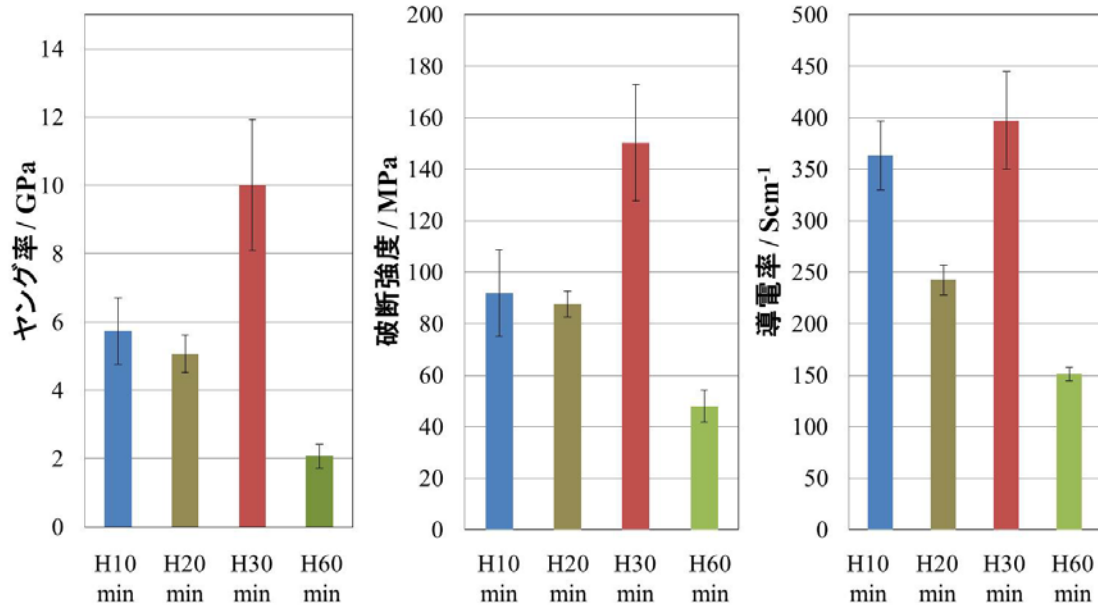


図2. 2. 6-4 超音波照射時間を変更した SG-CNT 分散体を用いて作製した SG-CNT ファイバーの機械的特性および導電率 (H10min=超音波照射10分間、H20min=超音波照射20分間、H30min=超音波照射30分間、H60min=超音波照射60分間)

SG-CNT ファイバーの機械的特性および導電特性は紡糸成功の可否と同様に、SG-CNT 分散体作製工程での超音波照射時間に影響され、機械的特性および、導電特性の優れたファイバーを作製できる超音波照射時間が存在することを確認した。

2. 2. 1. 1 の評価結果から、得られる SG-CNT ファイバーの機械的特性、導電率は、超音波照射時間の変更に伴う分散体における SG-CNT 長や集合体の存在状態に大きく影響することが判明しており、超音波照射 30 分間での SG-CNT 分散体における SG-CNT 長が、最も長いことを確認している。

以上より、紡糸可能な分散体を評価するための一つのパラメータとして SG-CNT 分散体の粘度測定が有効な手法であることが判明するとともに、良好なファイバー特性を得るための SG-CNT 分散体の条件として、SG-CNT 分散体内での SG-CNT 長が影響していることが示唆された。

(3) SG-CNT 分散体の紡糸特性(2)

- ・ SG-CNT 分散体において界面活性剤変更に伴い SG-CNT ファイバー作製成功の可否が異なることを確認
- ・ 良好な SG-CNT ファイバーを得るための最適な界面活性剤を確認

図2. 2. 6-5に界面活性剤濃度(1.8 wt%)、SG-CNT濃度(0.2 wt%)、超音波照射時間40分間と一定((g)のみ30分間)とし、界面活性剤の種類を変更し作製したSG-CNT分散体をIPAに注入紡糸した直後のSG-CNTファイバーの写真(図2. 2. 6-5(a)-(g))および紡糸に用いたSG-CNT分散体の粘度(図2. 2. 6-5(h))を示す。

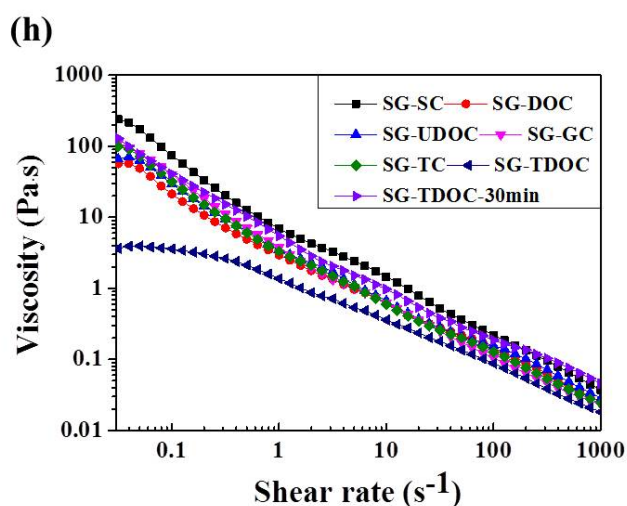
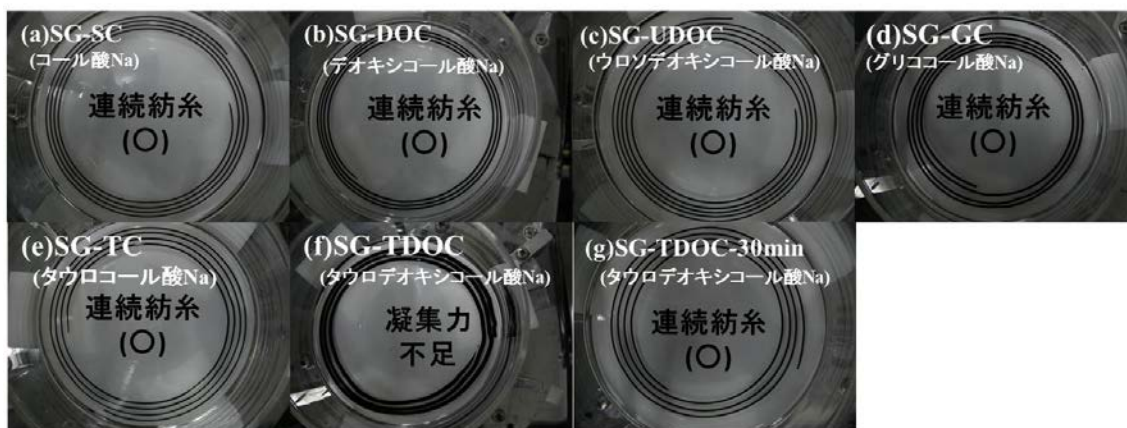


図2. 2. 6-5 界面活性剤種を変更したSG-CNT分散体をIPAに注入した直後のCNTファイバーの写真((a)SG-SC; コール酸ナトリウム, (b)SG-DOC; デオキシコール酸ナトリウム, (c)SG-UDOC; ウルソデオキシコール酸ナトリウム, (d)SG-GC; グリココール酸ナトリウム, (e)SG-TC; タウロコール酸ナトリウム, (f)SG-TDOC; タウロデオキシコール酸ナトリウム, (g)SG-TDOC-30min; タウロデオキシコール酸ナトリウム(超音波照射時間30分間), (h)SG-CNT分散体の粘度特性

結果として、タウロデオキシコール酸ナトリウム(TDOC)以外を用いて作製したSG-CNT分散体は細い連続したファイバーとなる(図2. 2. 6-5(a)-(e))。一方、TDOCを用いて作製したSG-CNT分散体は凝集力が無く幅の広いファイバーとなる(図2. 2. 6-5(f))。同様のSG-CNT濃度、界面活性剤濃度、超音波照射時間を用いて作製したSG-CNT分散体においても界面活性剤種の変更に伴い、SG-CNTファイバー紡糸成功の可否が異なることを確認した。

さらにTDOCにおいて、超音波照射時間を40分間から30分間と短縮すれば、他の界面活

性剤と同様に細く連続したファイバーとなる(図2.2.6-5(g))。界面活性剤種および超音波照射時間の変更でSG-CNTファイバー紡糸成功の可否が異なるが、使用したSG-CNT分散体の粘度により紡糸の成功の可否がわかる(図2.2.6-5(h))。TDOCは他の界面活性剤と比較し、より短時間の超音波照射で紡糸可能なSG-CNT分散体を作製できることが判明した。

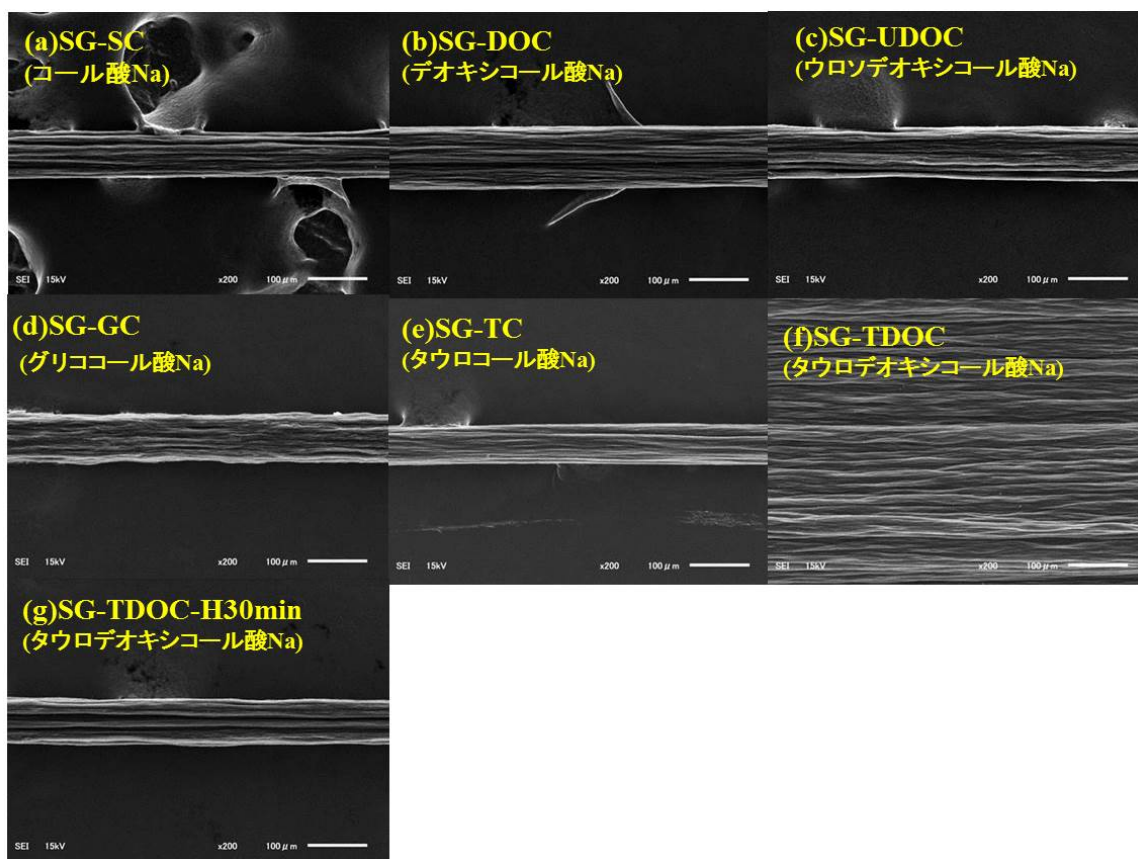


図2.2.6-6 界面活性剤種を変更したSG-CNT分散体を用いて作製したCNTファイバーのSEM写真((a)SG-SC;コール酸ナトリウム, (b)SG-DOC;デオキシコール酸ナトリウム, (c)SG-UDOC;ウルソデオキシコール酸ナトリウム, (d)SG-GC;グリココール酸ナトリウム, (e)SG-TC;タウロコール酸ナトリウム, (f)SG-TDOC;タウロデオキシコール酸ナトリウム, (g)SG-TDOC-30min;タウロデオキシコール酸ナトリウム(超音波照射時間30分間))

図2.2.6-6に界面活性剤を変更したSG-CNT分散体を用いて作製したSG-CNTファイバーのSEM写真を示す。SG-CNT分散体、界面活性剤の濃度が同等であっても界面活性剤の種類によりSG-CNTファイバーの構造が異なることがわかる。

図2.2.6-7に界面活性剤を変更したSG-CNT分散体を用いて作製したSG-CNTファイバーの機械的特性および導電率を示す。

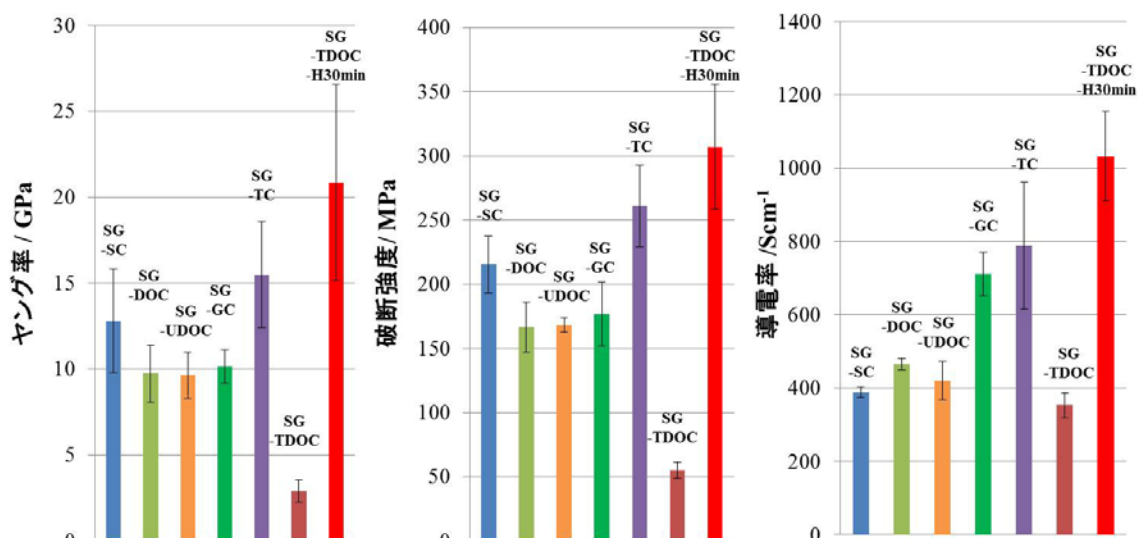


図2.2.6-7 界面活性剤を変更したSG-CNT分散体を用いて作製したSG-CNTファイバーの機械的特性および導電率 ((a) SG-SC; コール酸ナトリウム, (b) SG-DOC; デオキシコール酸ナトリウム, (c) SG-UDOC; ウルソデオキシコール酸ナトリウム, (d) SG-GC; グリココール酸ナトリウム, (e) SG-TC; タウロコール酸ナトリウム, (f) SG-TDOC; タウロデオキシコール酸ナトリウム, (g) SG-TDOC-30min; タウロデオキシコール酸ナトリウム(超音波照射時間30分間))

界面活性剤の種類により得られるSG-CNTファイバーの機械的特性、導電率は異なることを確認した。SG-TDOC-H30minファイバーの機械的特性、導電率は他の界面活性剤を用いた場合と比較し明らかに高い値を示している。

2.2.1.1の評価結果において、SG-TDOC-H30minのSG-CNT分散体内でのSG-CNT長は、他の界面活性剤種を用いて作製したSG-CNT分散体と比較し明らかに長いことを確認した。

以上より、良好な機械的特性、導電率のSG-CNTファイバーを得るためのSG-CNT分散体の条件として、SG-CNT分散体におけるSG-CNT長をできるだけ長尺な状態に維持することが挙げられ、使用する界面活性剤種が大きく影響する事を確認した。

(4) SG-CNT分散体の紡糸特性(3)

- ・ SG-CNT分散体において、界面活性剤濃度変更に伴い、SG-CNTファイバー作成成功の可否が異なることを確認
- ・ 最適な界面活性剤濃度が存在することを確認

(3)の結果より界面活性剤の種類により得られるSG-CNTファイバーの特性が大きく異なることを確認した。そこで(4)では界面活性剤種をSCとTDOCに固定し、SG-CNT濃度(0.2 wt%)および超音波照射時間を一定にし、界面活性剤濃度を変更した際のSG-CNT分散体を作製し紡糸を行い紡糸成功の可否の確認を行った。

表2.2.6-2に界面活性剤濃度を変更し作製したSG-CNT分散体の条件およびサンプル名を示す。

表2.2.6-2 作製したSG-CNT分散体の条件およびそのサンプル名

界面活性剤種 界面活性剤濃度 (wt%)	コール酸ナトリウム (SC)	タウロデオキシコール酸ナトリウム (TDOC)
0.2	—	TDOC-0.2
0.4	SC-0.4	TDOC-0.4
0.6	SC-0.6	—
0.8	SC-0.8	TDOC-0.8
1.0	SC-1.0	—
1.2	SC-1.2	TDOC-1.2
1.4	SC-1.4	—
1.6	SC-1.6	—
1.8	SC-1.8	TDOC-1.8

界面活性剤としてSCを用い、SC濃度を変更したSG-CNT分散体をIPAに注入紡糸した直後のSG-CNTファイバーの写真を図2.2.6-8(a)-(h)に、界面活性剤としてTDOCを用い、TDOC濃度を変更したSG-CNT分散体をIPAに注入紡糸した直後のSG-CNTファイバーの写真を図2.2.6-8(i)-(m)に示す。

界面活性剤としてSCを用いた場合、SC濃度が1wt%以下ではSG-CNT分散体の分散不良が生じ、連続したSG-CNTファイバーの作製に失敗する一方で、SC濃度が1wt%以上では連続したSG-CNTファイバーが作製できることを確認した。

界面活性剤としてTDOCを用いた場合、TDOC濃度が0.2 wt%以下ではSG-CNT分散体の分散不良が生じ、連続したSG-CNTファイバーの作製に失敗する一方で、TDOC濃度が0.4 wt%以上では連続したSG-CNTファイバーが作製できることを確認した。このようにTDOCを用いた場合は、SCと比較し、より低濃度で連続したSG-CNTファイバーが作製できることを確認した。



図2.2.6-8 界面活性剤濃度を変更したSG-CNT分散体をIPAに注入紡糸した直後のSG-CNTファイバーの写真((a)-(h);界面活性剤種SC, (a)0.4 wt%, (b)0.6 wt%, (c)0.8 wt%, (d)1.0 wt%, (e)1.2 wt%, (f)1.4 wt%, (g)1.6wt%, (h)1.8wt%, (i)-(m);界面活性剤種TDOC, (i)0.2 wt%, (j)0.4 wt%, (k)0.8 wt%, (l)1.2 wt%, (m)1.8 wt%)

図2.2.6-9に界面活性剤濃度を変更したSG-CNT分散体を用いて作製したSG-CNTファイバーのSEM写真を示す。

SG-CNT分散体濃度が同等であっても界面活性剤の濃度によりSG-CNTファイバーの構造が異なることがわかる。界面活性剤がSCの場合は濃度向上とともにSG-CNTファイバー内のSG-CNTバンドルが配列していることを確認した(図2.2.6-9(a)-(d))。

一方、界面活性剤がTDOCの場合は紡糸に成功したSG-TDOCファイバー内のSG-CNTバンドルの配列に大きな差は確認されなかった(図2.2.6-9(e)-(h))。

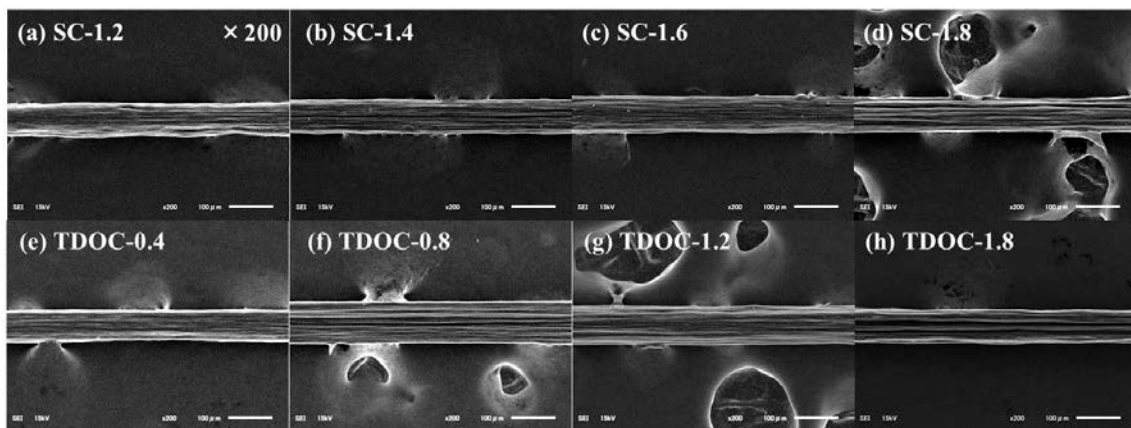


図2.2.6-9 界面活性剤濃度を変更したSG-CNT分散体を用いて作製したSG-CNTファイバーの写真((a)-(d):界面活性剤種SC, (a)1.2 wt%, (b)1.4 wt%, (c)1.6 wt%, (d)1.8 wt%, (e)-(h):界面活性剤種TDOC, (e)0.4 wt%, (f)0.8 wt%, (g)1.2 wt%, (h)1.8 wt%)

図2.2.6-10に界面活性剤をSCとし、SC濃度を変更したSG-CNT分散体を用いて作製したSG-CNTファイバーの機械的特性および導電特性について示す。SC濃度が高くなるにつれて機械的特性および導電率が高くなる傾向であることを確認した。

図2.2.6-11に界面活性剤をTDOCとし、TDOC濃度を変更したSG-CNT分散体を用いて作製したSG-CNTファイバーの機械的特性および導電特性について示す。SCと異なり、TDOCの場合は濃度による機械的特性および導電率の傾向は確認できなかった。

図2.2.6-10および図2.2.6-11から、界面活性剤としてTDOCを用い作製したSG-CNTファイバーは界面活性剤としてSCを用い作製したSG-CNTファイバーの機械的特性、導電率がより高いことを確認した。

以上より、良好な機械的特性、導電率のSG-CNTファイバーを得るためのSG-CNT分散体の条件として界面活性剤の種類とともに、濃度が大きく影響することを確認した。

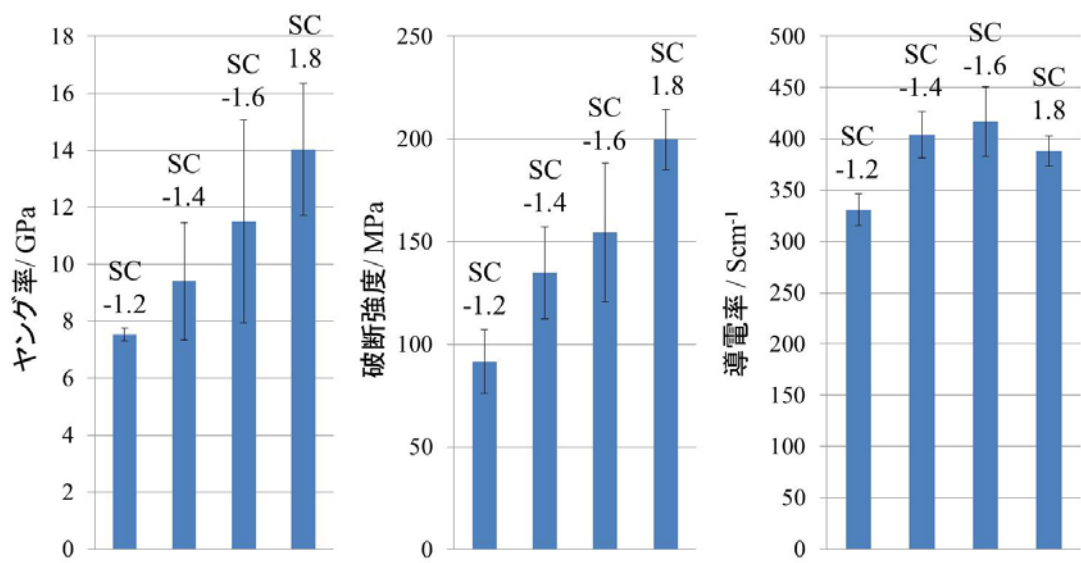


図2.2.6-10 界面活性剤をSCとし、濃度を変更したSG-CNT分散体を用いて作製したSG-CNTファイバーの機械的特性および導電率 (SC-1.2=濃度1.2 wt%、SC-1.4=濃度1.4 wt%、SC-1.6=濃度1.6 wt%、SC-1.8=濃度1.8 wt%)

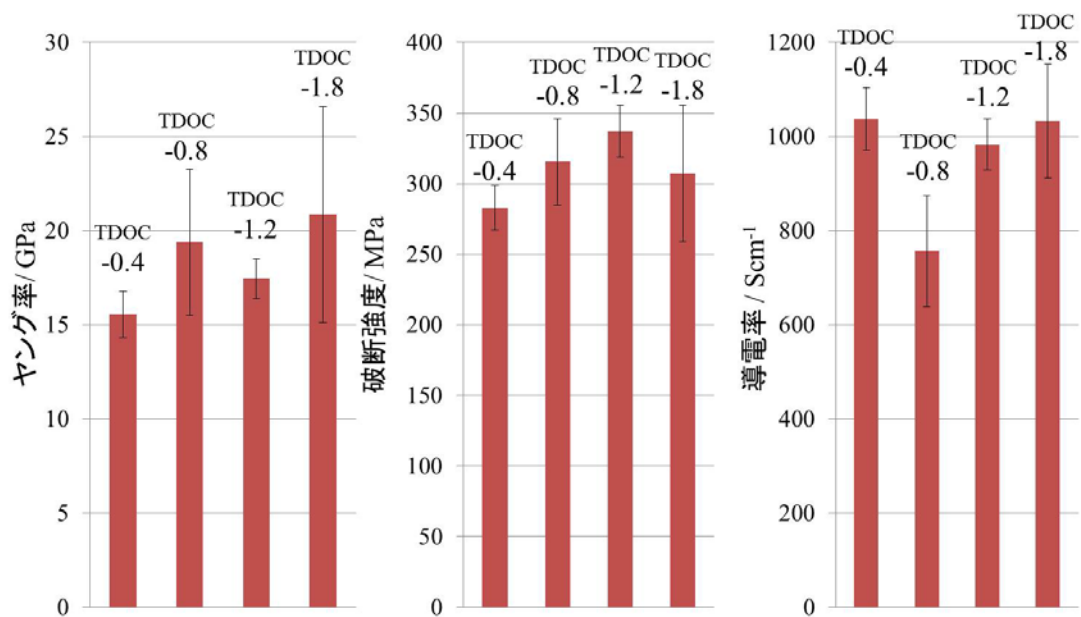


図2.2.6-11 界面活性剤をTDOCとし、濃度を変更したSG-CNT分散体を用いて作製したSG-CNTファイバーの機械的特性および導電率 (TDOC-0.4=濃度0.4 wt%、TDOC-0.8=濃度0.8 wt%、TDOC-1.2=濃度1.2 wt%、TDOC-1.8=濃度1.8 wt%)

(5) eDips分散体の紡糸特性(1)

- ・ eDips分散体において、eDips原料の直径変更に伴い、eDipsファイバーの特性が異なることを確認
- ・ 直径1.4nmのeDipsを用いたeDipsファイバーが機械的特性、導電特性が高いことを確認

e D i p s法を用いて作製する単層CNT原料は合成段階で、得られるCNT原料の直径を0.1 nm刻みの精度で制御できることが知られている。良好なe D i p sファイバーを得るためのe D i p s分散体の条件を確認するために、e D i p s原料の直径変更に伴うe D i p sファイバー作製成功の可否、および得られるe D i p sファイバーの機械的特性、導電特性の調査を行った。

界面活性剤としてSCを用い、界面活性剤濃度1.8 wt%、e D i p s濃度を0.2 wt%と固定し、直径の異なる5種類のe D i p s原料(直径1.0 nm (e D i p s 1.0)、直径1.3 nm (e D i p s 1.3)、直径1.4 nm (e D i p s 1.4)、直径1.7 nm (e D i p s 1.7)、直径2.0 nm (e D i p s 2.0))を用いて紡糸を行った。

図2.2.6-12に5種類のe D i p s原料を用い超音波を0分間(予備分散のみ)、7分間、30分間照射し、作製したe D i p s分散体をIPAに注入紡糸した直後のe D i p sファイバーの写真(図2.2.6-12(a)-(o))とe D i p s分散体の粘度(図2.2.6-12(p)-(r))に示す。

結果として、e D i p s 1.3-2.0原料を用いて作製したe D i p s分散体は超音波照射30分間以内において、全て細い連続したファイバーとなる事を確認した(図2.2.6-12(d)-(o))。一方、e D i p s 1.0原料を用い、同条件で作製すると凝集力が無く幅の広いファイバーとなる(図2.2.6-12(a)-(c))。同様のe D i p s濃度、界面活性剤濃度で作製したe D i p s分散体においてもe D i p s原料の直径によって、e D i p sファイバー紡糸成功の可否が異なることを確認した。

SG-CNT分散体と同様に、使用したe D i p s分散体の粘度により紡糸の成功の可否がわかる(図2.2.6-12(p)-(q))。紡糸に失敗したe D i p s分散体の粘度は紡糸に成功したe D i p s分散体の粘度と比較し明らかに低いことがわかる。

図2.2.1.6-13に直径の異なるe D i p s原料を用いて作製したe D i p sファイバーのSEM写真を示す。

e D i p sファイバーの形状は、e D i p s原料の直径および分散体作製の超音波時間に依存することを確認した。

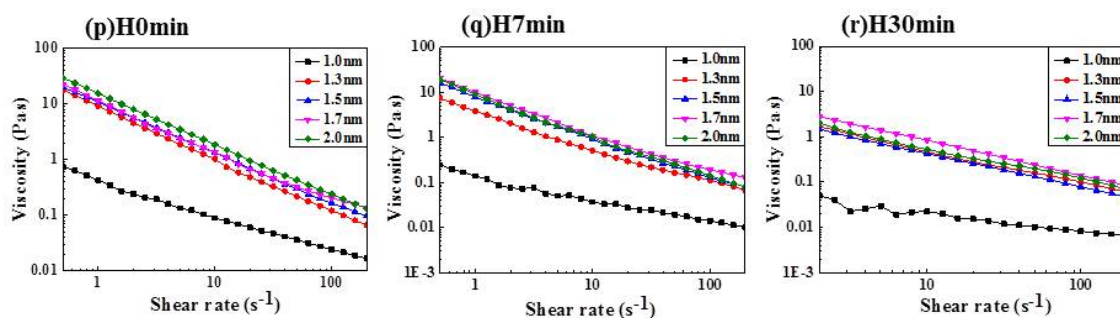


図2. 2. 6-12 直径の異なるeDips原料を用いて作製したeDips分散体をIPAに注入した直後のeDipsファイバーの写真((a-c)原料eDips1.0;超音波照射時間(a)0分間,(b)7分間,(c)30分間,(d-f)原料eDips1.3;超音波照射時間(d)0分間,(e)7分間,(f)30分間,(g-i)原料eDips1.4;超音波照射時間,(g)0分間,(h)7分間,(i)30分間,(j-l)原料eDips1.7;超音波照射時間,(j)0分間,(k)7分間,(l)30分間,(m-o)原料eDips2.0;超音波照射時間,(m)0分間,(n)7分間,(o)30分間)と各eDips分散体の粘度特性(p-r);超音波照射時間(p)0分間,(q)7分間,(r)30分間

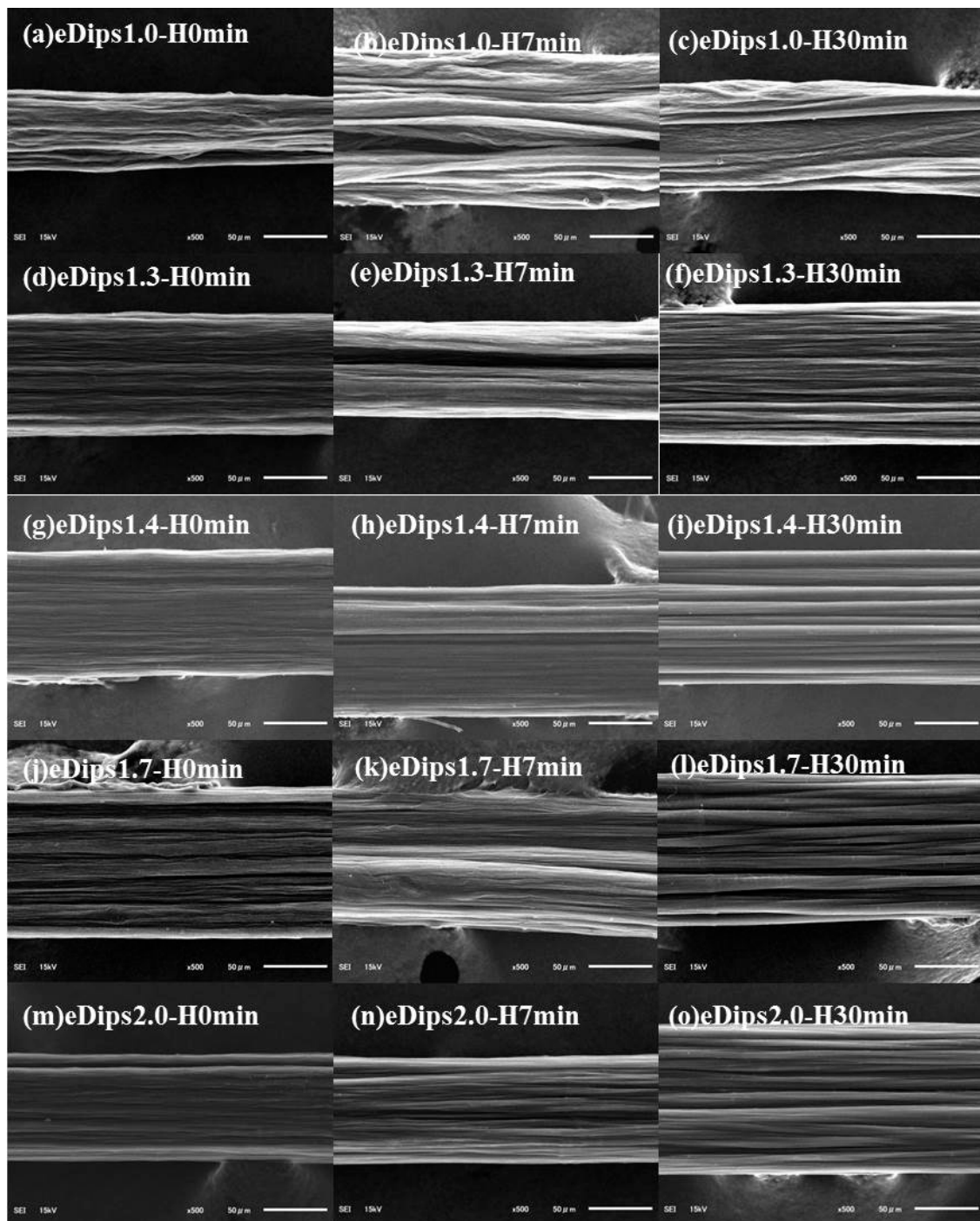


図2.2.6-13 直径の異なるeDips原料を用いて作製したeDipsファイバーのSEM写真((a-c)原料eDips1.0;超音波照射時間(a)0分間,(b)7分間,(c)30分間,(d-f)原料eDips1.3;超音波照射時間(d)0分間,(e)7分間,(f)30分間,(g-i)原料eDips1.4;超音波照射時間(g)0分間,(h)7分間,(i)30分間,(j-l)原料eDips1.7;超音波照射時間(j)0分間,(k)7分間,(l)30分間,(m-o)原料eDips2.0;超音波照射時間(m)0分間,(n)7分間,(o)30分間)と各eDips分散体の粘度特性(p-r);超音波照射時間(p)0分間,(q)7分間,(r)30分間

図2.2.6-14に e D i p s 原料の直径を変更した e D i p s 分散体を用いて作製した e D i p s ファイバーの機械的特性および導電率を示す。

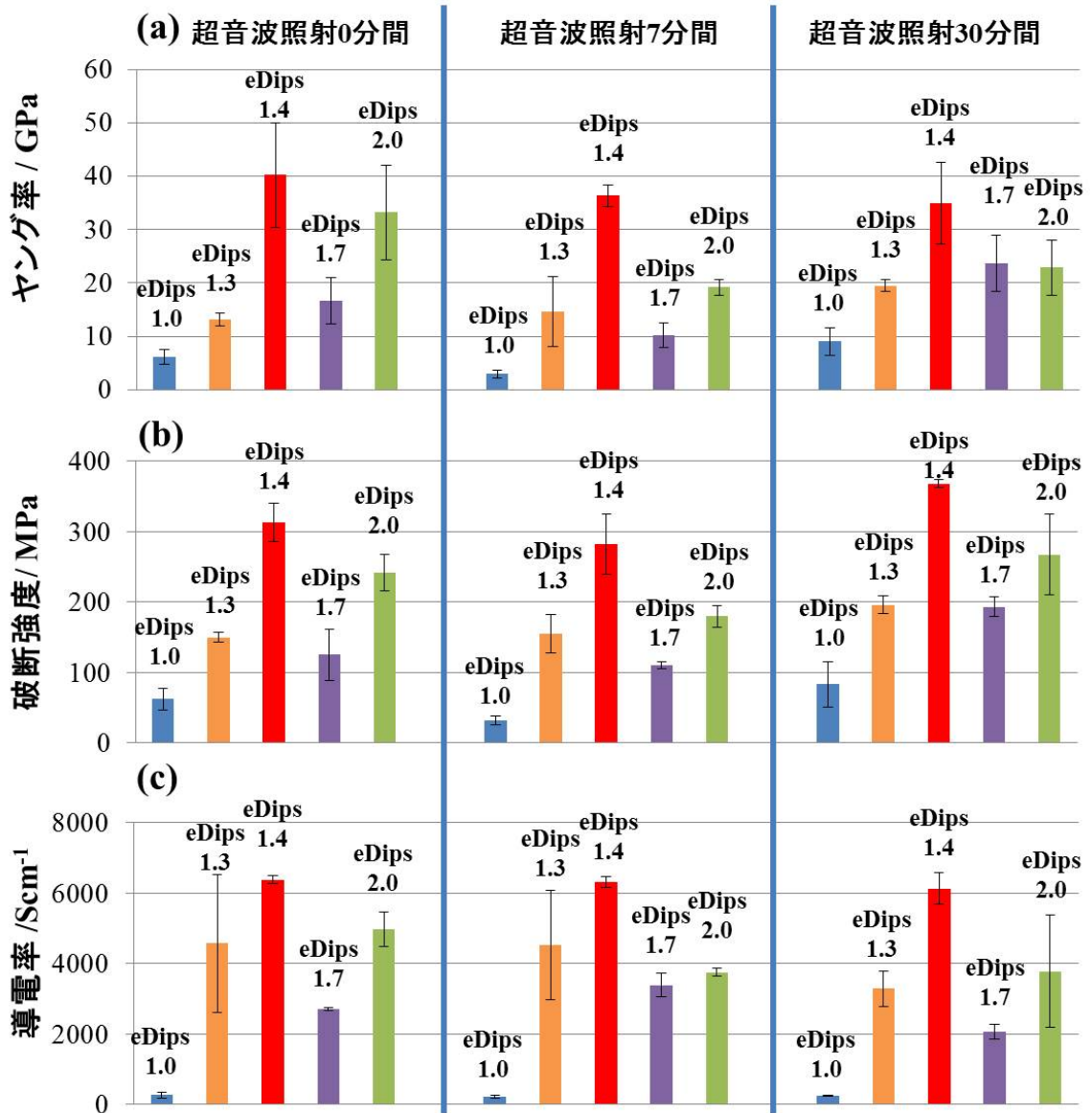


図2.2.6-14 e D i p s 原料を変更した e D i p s 分散体を用いて作製した e D i p s ファイバーの機械的特性および導電率

e D i p s ファイバーの機械的特性、導電率は、e D i p s 原料の直径および分散体作製の超音波時間に依存することを確認した。その中で、いずれの超音波照射時間においても、直径1.4 nmのe D i p s 原料(e D i p s 1.4)を用いて作製したe D i p s 1.4ファイバーが、他のe D i p s 原料と比較し、高い機械的特性、導電率を有していることを確認した。

2.2.1.1の評価結果において、e D i p s 1.4分散体内でのe D i p s 長は他のe D i p s 原料を用いて作製したe D i p s 分散体と比較し、明らかに長いことを確認した。

以上より、良好な機械的特性、導電率のe D i p s ファイバーを得るためのe D i p s 分散体の条件として、SG-CNTの場合と同様に、e D i p s 分散体におけるe D i p s 長をできるだけ長尺な状態に維持することが挙げられるとともに、e D i p s 分散体におけるe D i p s 長はe D i p s 原料に大きく影響する事を確認した。

(6) e D i p s 分散体の紡糸特性 (2)

- ・ e D i p s 1.7分散体において、超音波照射時間変更に伴いe D i p s 1.7作製成功可否が異なることを確認
- ・ 最適な超音波時間条件を確認

(5)において、直径の異なるe D i p s 原料を用いることにより、紡糸成功の可否が大きく異なることを確認した。そこで、e D i p s 原料を直径1.7 nmのe D i p s 1.7に固定し、超音波照射時間変更に伴うe D i p s 1.7ファイバー作製成功可否について調査を行った。

図2.2.6-15に界面活性剤としてSCを用い、界面活性剤濃度(1.8 wt%)、e D i p s 1.7濃度(0.2 wt%)を一定とし超音波照射時間のみを変更し作製したe D i p s 1.7分散体をIPAに注入紡糸した直後のe D i p s 1.7ファイバーの写真(図2.2.6-15(a)-(f))および紡糸に用いたe D i p s 1.7分散体の粘度(図2.2.6-15(g))に示す。

(5)で示したように比較的超音波照射時間が短いe D i p s 1.7分散体では連続したファイバーの形状になる(図2.2.6-15(a)-(d))。一方で、4時間、8時間と長い超音波照射時間においてはSG-CNT分散体の時と同様に凝集力が無く幅の広いファイバーとなる(図2.2.6-15(e)-(f))。

図2.2.6-15(g)から、良好なファイバーの形状を得ることができる超音波時間4時間未満のe D i p s 1.7分散体の粘度と、幅の広いファイバーの形状となる超音波照射時間4時間以上の分散体の粘度は明らかに異なることがわかる。

SG-CNT分散体と同様に作製における超音波照射時間の長さが、e D i p s 1.7ファイバー紡糸成功の可否および得られる形状に大きく影響することが判明した。さらに、紡糸成功の可否は使用するe D i p s 1.7分散体の粘度により確認できることが判明した。

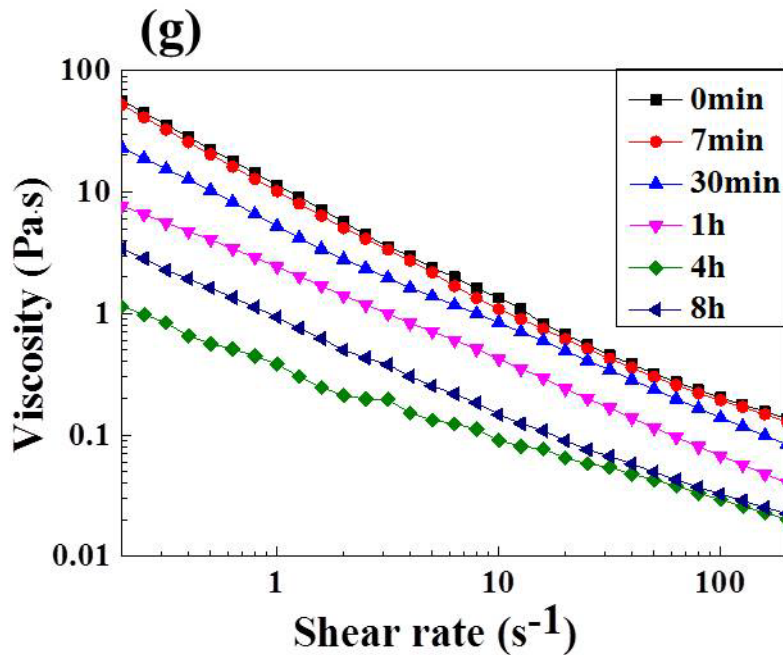


図2.2.6-15 超音波照射時間を変更したeDips1.7分散体をIPAに注入した直後のeDips1.7ファイバーの写真 ((a)H0min:超音波照射0分間(予備分散のみ), (b)H7min:超音波照射7分間, (c)H30min:超音波照射30分間, (d)H1h:超音波照射1時間, (e)H4h:超音波照射4時間, (f)H8h:超音波照射8時間) と(g) eDips1.7分散体の粘度特性

図2.2.6-16に超音波照射時間を変更したeDips1.7分散体を用いて作製したeDips1.7ファイバーのSEM写真を示す。良好なファイバーの形状を得ることができる超音波時間4時間未満(図2.2.6-16(a)-(d))と超音波照射時間4時間(図2.2.6-16(e)-(f))とでは明らかに構造が異なることがわかる。

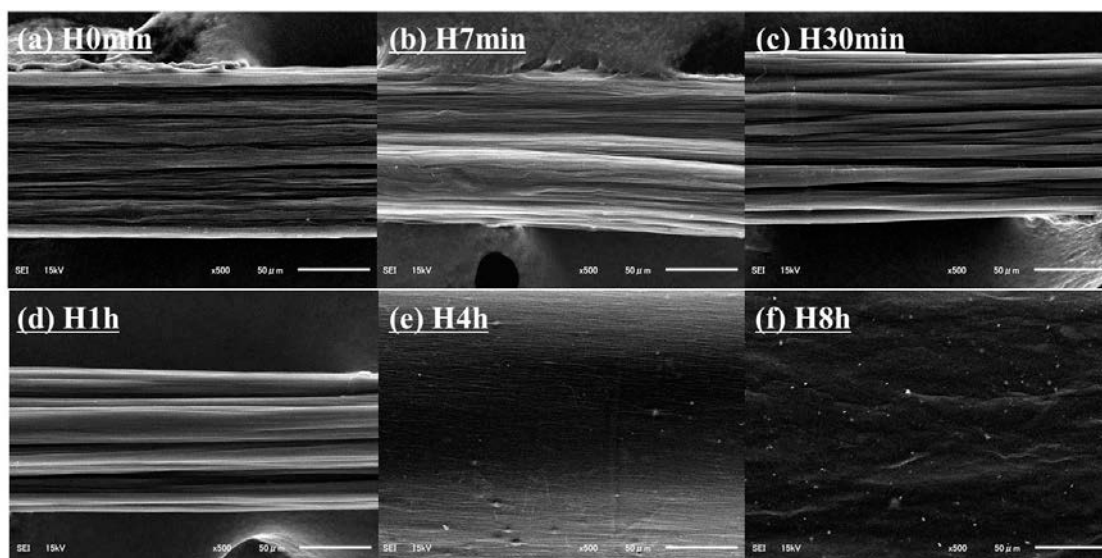


図2.2.6-16 超音波照射時間を変更したeDips1.7分散体を用いて作製したeDips1.7ファイバーのSEM写真 ((a)H0min: 超音波照射0分間(予備分散のみ), (b)H7min: 超音波照射7分間, (c)H30min: 超音波照射30分間, (d)H1h: 超音波照射1時間, (e)H4h: 超音波照射4時間, H8h: 超音波照射8時間)

図2.2.6-17に超音波照射時間を変更したeDips1.7分散体を用いて作製したeDips1.7ファイバーの機械的特性および導電率を示す。

eDips1.7ファイバーの機械的特性、導電率は、SG-CNT分散体同様、分散体作製時の超音波時間に依存することを確認した。超音波照射4時間未満においてはeDips1.7ファイバーが、良好な機械的特性、導電率を有している一方、超音波照射4時間以上では明らかに機械的特性、導電率が低下することを確認した。

2.2.1.1の評価結果において、eDips1.7分散体内でのeDips1.7長は超音波照射時間4時間以上では明らかに短尺化することを確認している。

以上より、良好な機械的特性、導電率のeDips1.7ファイバーを得るためのeDips1.7分散体の条件として、SG-CNTの場合と同様に、eDips分散体におけるeDips1.7長をできるだけ長尺な状態に維持することが挙げられる。

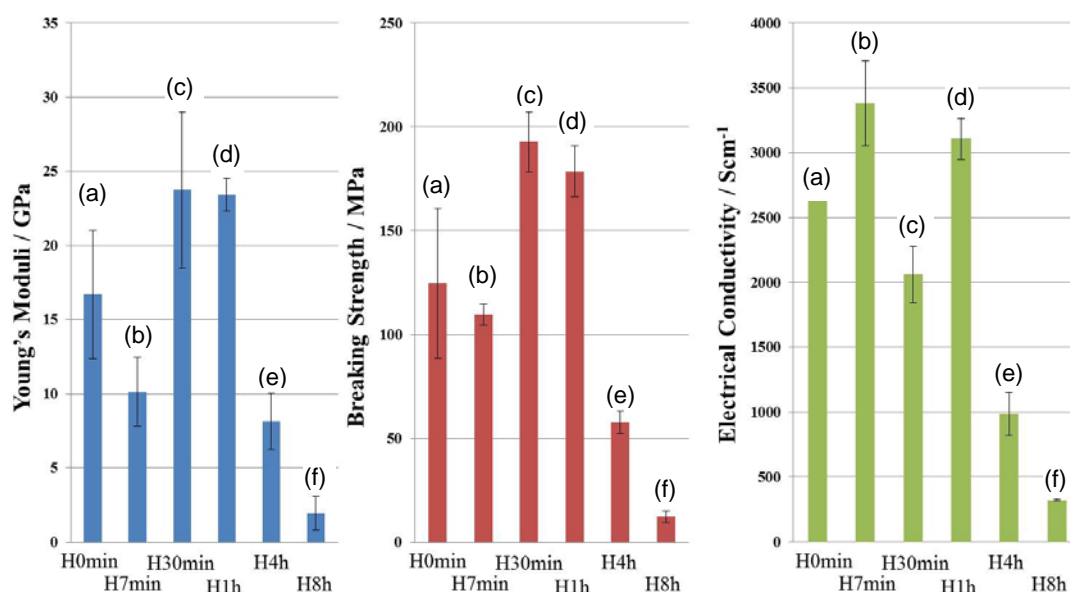


図 2.2.6-17 超音波照射時間を変更した e D i p s 1.7 分散体を用いて作製した e D i p s 1.7 ファイバーの機械的特性および導電率 ((a)H0min: 超音波照射 0 分間(予備分散のみ), (b)H7min: 超音波照射 7 分間, (c)H30min: 超音波照射 30 分間, (d)H1h: 超音波照射 1 時間, (e)H4h: 超音波照射 4 時間, H8h: 超音波照射 8 時間)

(7) e D i p s 分散体の紡糸特性 (3)

- ・ e D i p s 分散体において、分散方法変更および分散条件変更に伴い、e D i p s ファイバー作成成功の可否が異なることを確認
- ・ 超音波照射による分散方法以外でも最適な分散条件が存在することを確認

(5)、(6) ではプローブ型の超音波ホモジナイザーを用い、超音波振動による力で e D i p s を水溶液中に分散させ、e D i p s 分散体の作製および紡糸特性調査を行ってきた。(7) においては分散装置をナノヴェイタ(吉田機械興業社製)に変更し、e D i p s 分散体の作製および紡糸を行うことで、分散手法の変更に伴う e D i p s 分散体の紡糸成功の可否および紡糸特性の調査を行った。

界面活性剤として T D O C を用い、界面活性剤濃度(1.8 wt%)、e D i p s 濃度(0.2 wt%)を一定とし予備分散を行った後、ナノヴェイタを用い、e D i p s 分散体の作製を行った。

分散時に液へ加えるせん断力およびパス数をパラメータとして表 2.2.6-3 に示す 11 種類の e D i p s 分散体を作製し I P A へ注入紡糸した。

図 2.2.6-18 に表 2.2.6-3 に示した e D i p s 分散体を I P A へ注入した直後の e d i p s ファイバーの写真(図 2.2.6-18(a)-(l)) および紡糸に用いた e D i p s 分散体の粘度(図 2.2.6-18(m)-(n)) に示す。

表2.2.6-3 ナノヴェイタを用いて作製したeDips分散体の条件およびそのサンプル名

Pass数 圧力 (MPa)	1	2	3	4	5
200	V200-1	V200-2	V200-3	-	V200-5
100	V100-1	V100-2	V100-3	V100-4	V100-5
50	-	-	V50-3	-	-
25	-	-	V25-3	-	-

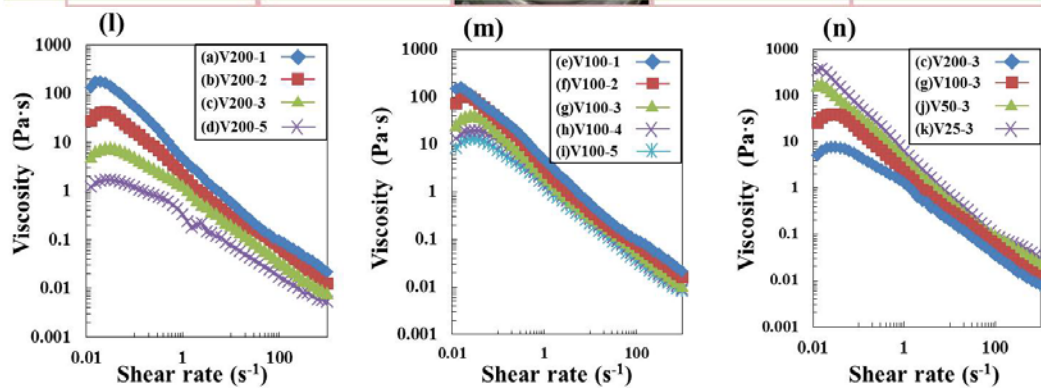


図 2.2.6-18 ナノヴェイタを用いて作製したeDips分散体をIPAへ注入した直後のeDipsファイバーの写真(図2.2.6-18(a)-(k))と各eDips分散体の粘度特性;(l)圧力を200MPaに固定した際のパス数に対する粘度特性の変化、(m)圧力を100MPaに固定した際のパス数に対する粘度特性の変化、(n)パス数を3に固定した際の圧力に対する粘度特性の変化

圧力を 200 MPa と固定した時、1 pass と 2 pass の場合は連続した細いファイバーの形状になる(図 2. 2. 6-18(a)-(b))。一方で、3 pass、5 pass とパス数を多くすると凝集力が無く幅の広いファイバーとなることを確認した(図 2. 2. 6-18(c)-(d))。また、200 MPa の圧力で作製した e D i p s 分散体の粘度はパス数を多くすることにより急激に減少していることを確認した(図 2. 2. 6-18(l))。

圧力を 100 MPa と固定した時は 4pass までは連続した細いファイバーの形状になるが 5pass では得られるファイバーの幅が広がる(図 2. 2. 6-18(e)-(i))。100MPa の圧力で作製した e D i p s 分散体の粘度は 200 MPa の時と同様にパス数を多くすることにより減少するものの緩やかに減少することを確認した(図 2. 2. 6-18(m))。

次に、パス数を 3 に固定した時は 200 MPa では凝集力不足で幅の広いファイバーとなる一方、25 MPa、50 MPa、100 MPa の場合は連続した細いファイバーの形状になる(図 2. 2. 6-18(c)、(g)、(i)、(j))。3 Pass で作製した e D i p s 分散体の粘度は圧力を高くすることにより減少することを確認した(図 2. 2. 6-18(n))

このように、ナノヴェイタを用いて作製した e D i p s 分散体は分散時の圧力およびパス数で紡糸成功の可否が変化し、超音波照射を用いて作製した e D i p s と同様に分散体の粘度により紡糸成功の可否の判断ができることを確認した。

図 2. 2. 6-19 にナノヴェイタにより分散条件を変更した e D i p s 分散体を用いて作製した e D i p s ファイバーの SEM 写真を示す。



図 2. 2. 6-19 ナノヴェイタの分散条件を変更した e D i p s 分散体を用いて作製した e D i p s ファイバーの SEM 写真

圧力を 200 MPa と固定した時、1 pass と 2 pass の場合は e D i p s ファイバー内の e D i p s バンドルが整列した構造を確認した(図 2. 2. 6-19(a)-(b))。一方で、3 pass、5 pass とパス数を多くすると e D i p s が無秩序に存在していることを確認した(図 2. 2. 6-19(c)-(d))。このように、パス数の違いにより e D i p s ファイバーの構造が変化することを確認した。

圧力が 100 MPa に固定した時も 200 MPa の時と同様に、パス数の増加とともに大きく e D i p s ファイバー内のバンドル構造が変化することを確認した。

また、パス数を 3 に固定した時、100 MPa 以下の圧力では圧力の増加とともに e D i p s ファイバー内のバンドルの整列状態が改善していくが、200 MPa では e D i p s が無秩序に存在していることを確認した。

このように、圧力、パス数の違いにより、e D i p s ファイバーの構造が大きく変化することを確認した。

図 2. 2. 6-20 にナノヴェイタの分散条件を変更した e D i p s 分散体を用いて作製した e D i p s ファイバーの機械的特性、導電率を示す。

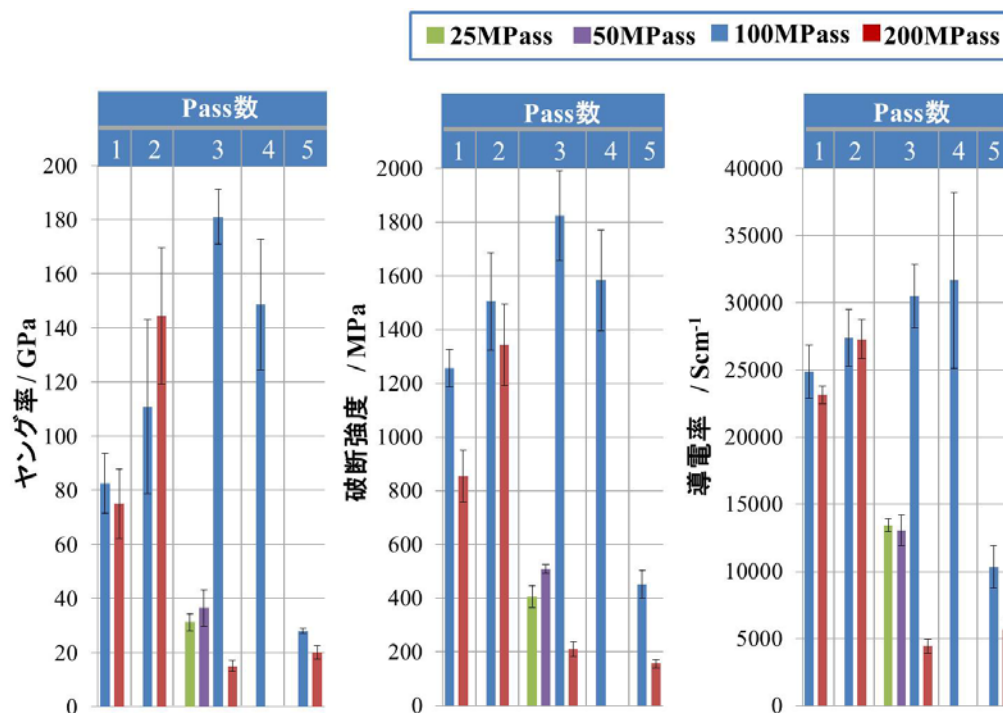


図 2. 2. 6-20 ナノヴェイタの分散条件を変更した e D i p s 分散体を用いて作製した e D i p s ファイバーの機械的特性および導電率

ナノヴェイタを用いて作製した e D i p s ファイバーの機械的特性、導電率は、超音波音波照射時間の条件と同様に分散時の条件(圧力、パス数)により大きく影響されることが考えられる。

2. 2. 2. 1 の評価結果において、ナノヴェイタを用いて作製した e D i p s 分散体における e D i p s 長は(5)や(6)で作製した e D i p s 分散体における e D i p s 長より明ら

かに長いことを確認しており、ナノヴェイタを用いて作製したeDipsファイバーの機械的特性および導電率が高い一つの要因であると考えられる。

以上より、良好な機械的特性、導電率のeDipsファイバーを得るためのeDipsの条件として、eDips分散体におけるeDips長をできるだけ長尺な状態に維持することが挙げられるとともに、圧力、パス数等、詳細に分散条件を設定できるナノヴェイタを用いる事が好ましいと考えられる。

(8) 良好なCNTファイバーを得るためのCNT分散体の条件

- ・良好な特性を有するCNTファイバーを得るための紡糸可能なCNT分散体の条件を解明し、SG-CNTファイバーの機械的特性、導電特性およびeDipsファイバーの機械的特性、導電特性を向上させることに成功

(1) から (7) の成果より、紡糸可能なCNT分散体を得るためには、CNT分散体の粘度が指標となり、良好な特性を有するCNTファイバーを得るための紡糸可能なCNT分散体の条件は、CNT分散体におけるCNT長を長く維持することであることを解明した。前記の条件のCNT分散体を作製するためには、分散時のCNTによる切断をより軽減する分散方法、分散条件、原料種、界面活性剤種の選定が必要であることを確認するとともに、2.2.2.1のCNT分散体内でのCNT長の評価結果を指標とし、良好な特性を有するCNTファイバーを得るためのCNT分散液の作製を行った。

結果として、SG-CNT分散体を用いて作製したSGファイバーの特性はプロジェクト参加初期の2014年12月の特性と比較し、機械的強度においては約3.5倍、導電率においては約5.5倍向上させることに成功した(図2.2.6-21)。

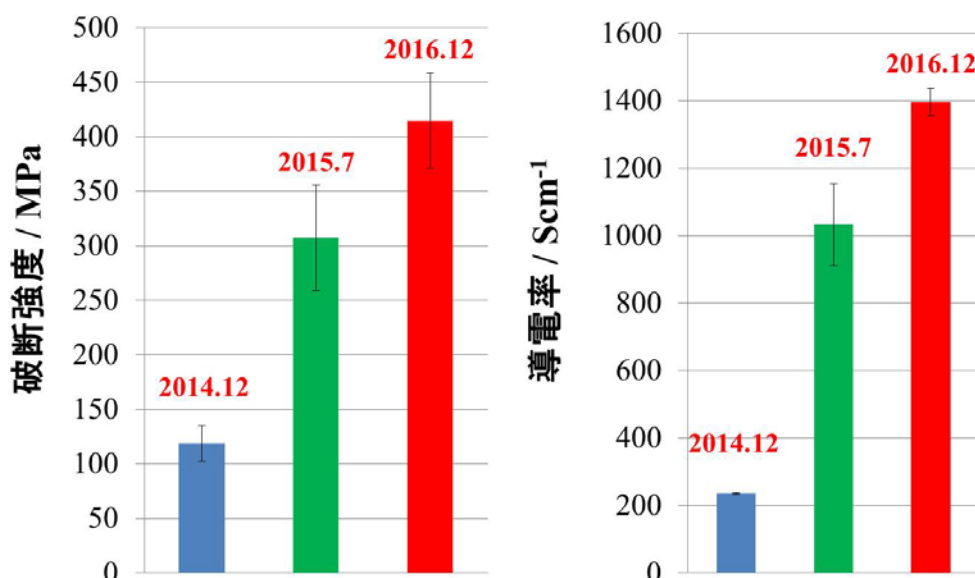


図2.2.6-21 SG-CNTファイバーの機械的特性、導電率の特性の推移 (2014.12;2014年12月時点, 2015.7;2015年7月時点, 2016.12;2016年12月時点)

また e D i p s 分散体を用いて作製した e D i p s ファイバーの特性はプロジェクト参加前の2014年3月の特性と比較し、機械的強度においては約3倍、導電率においては約2.8倍向上させることに成功した(図2. 2. 6-22)。

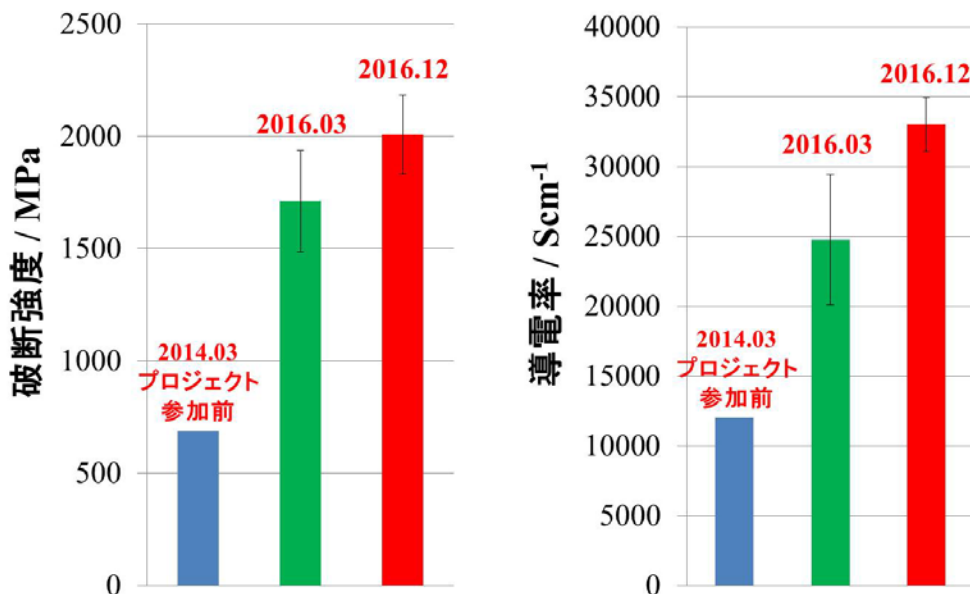


図2. 2. 6-22 e D i p s ファイバーの機械的特性、導電率の特性の推移 (2014. 03; 2014年03月時点, 2016. 03; 2016年3月時点, 2016. 12; 2016年12月時点)

以上より、良好なCNT系を得るためのCNT分散体の条件を明らかにするとともに、紡糸を実践し、結果として機械的特性、導電率を向上することに成功した。

(9) 長尺CNTファイバーを得るためのCNT分散体

- ・長尺なファイバーを得るための紡糸可能なCNT分散体の条件を解明
- ・連続紡糸装置の導入を行い、120 m以上の連続した長尺なCNTファイバーの作製に成功

様々なCNT分散体を用い、長尺なファイバーを得るための連続紡糸実験を行った。連続紡糸実験を行うために、CNT分散体を注入紡糸から浸漬、延伸、乾燥を経て、巻き取りまでを連続に行える下記に示す装置の導入を行った(図2. 2. 6-23)。



図2. 2. 6-23 CNT連続紡糸装置概要

結果として、(1) から (8) の研究成果により解明した良好な特性を有する CNT ファイバーを得るための紡糸可能な SG-CNT 分散体および eDips 分散体を用い、連続紡糸実験を行う事より、連続した長尺な CNT 分散体を得る事に成功した。SG-CNT 分散体を用いる事により 70 m を超える連続 SG-CNT ファイバー、eDips 分散体を用いる事により 120 m を超える連続 eDips ファイバーの作製に成功した (図 2.2.6-24)。

以上より、長尺なファイバーを得るための紡糸可能な CNT 分散体の条件を解明するとともに、120 m 以上の連続した長尺な CNT ファイバーの作製に成功した。

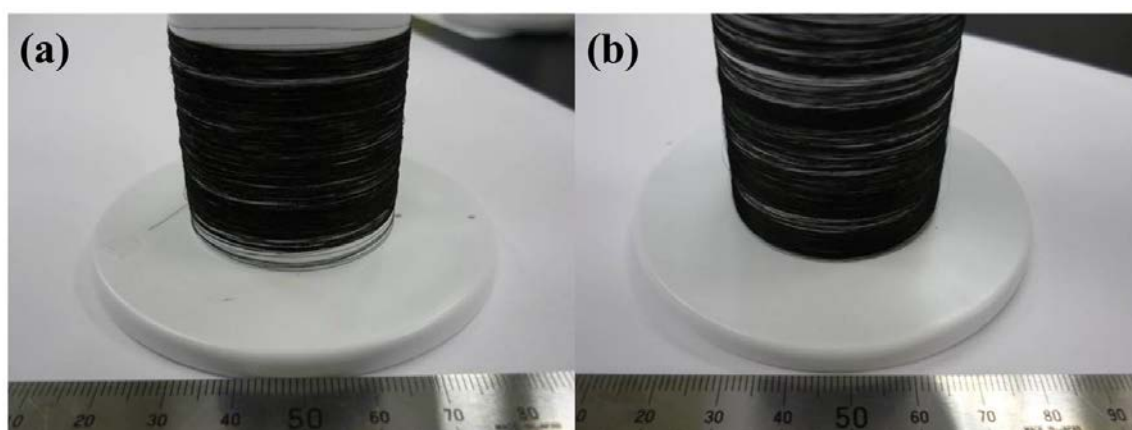


図 2.2.6-24 CNT 連続紡糸ファイバーの写真 (a) 70 m 以上の連続 SG-CNT ファイバー、
(b) 120 m 以上の連続 eDips ファイバー

3) 成果のまとめと今後の展開

(成果の達成度)

(1) NEDO プロジェクト実施計画書に示す最終目標に対する達成度

(最終目標)

(f) 長尺化のための連続紡糸を可能にする CNT 分散体の条件を解明する。: 達成

(まとめ)

最終目標である長尺な CNT ファイバーを得るために必要な CNT 分散体の条件を明らかにするとともに機械的特性および導電率の良好で長尺な連続 CNT ファイバーの開発に成功した。

(今後の展開)

本プロジェクトにて長尺な CNT ファイバーを得るために必要な CNT 分散体の条件を明らかにするとともに機械的特性および導電率の良好で長尺な連続 CNT ファイバーの開発に成功した一方、得られる CNT ファイバーの断面形状、紡糸速度等解決すべき課題はま

だ多く残されており、今後、CNTファイバーの更なる高機能化を目指し、研究開発を進めていき、CNTファイバーの用途開拓のために貢献する。

(実用化、事業化の見通しについて)

2.2.6では、紡糸可能な分散体の評価技術開発を行うため、様々な単層CNT、多層CNT原料を用い、CNT濃度、界面活性剤種、界面活性剤濃度、分散条件、分散装置を変更したCNT分散体を作製し紡糸を行い、得られるCNTファイバーの特性を評価した。

結果として、用いるCNT原料や作製条件で大きくCNTファイバーの特性が変化することを確認するとともに、CNTファイバーの機械的特性、導電特性の向上および長尺化に取り組みこれら特性向上に成功した。

一方で、現状の機械的特性は炭素繊維より低く、導電率においても電線の素材として幅広く利用されている銅と比較し一桁劣っていることより、構造材料や導線として実用化するためには機械的特性および導電率の更なる向上が必要である。

2.2.6で用いたCNTファイバーの作製方法においてはCNT原料の特性がそのまま、CNTファイバーの特性に大きく影響されることより、CNT原料自体の改善も必要となる。CNT原料の特性とともに、更なるコストダウンも実用化には必要不可欠であると思われる。

CNT原料の改善とともに、紡糸工程の更なる高機能化も必要である。特に現時点では得られるCNTファイバーの断面形状および紡糸速度が課題として挙げられる。これらの課題が解決されれば機械的特性や導電率等の特性だけでなく作製工程での効率化、コストダウンにもつながると思われる。

今後、CNT原料および紡糸工程の課題を解決することで、おのずから機械的特性、導電率が向上すると考えられ、炭素繊維の機械的強度、銅線の導電特性が得られるCNTファイバーの作製に成功すれば実用化に近づく事が考えられる。

2. 2. 7 「塗布可能な分散体の評価技術開発」 (②-2-(g))

1) 研究開発成果の概要

本研究テーマで得られた成果の概要を以下に示す。

- (1) CNTペーストの形状保持性の簡易評価技術を開発
- (2) 遠心沈降法、フロー型画像解析法による塗布可能な分散体のサイズ評価技術を開発
- (3) レオメータによる塗布可能な分散体ペーストの粘性・粘弾性を評価する技術を開発
- (4) ずりせん断応力下でのCNT分散体の凝集挙動を評価
- (5) ずりせん断応力下でのCNTネットワーク構造の破壊回復挙動を評価
- (6) CNT分散体の形態、サイズ、絡み合いと塗工性との相関を解明
- (7) 平坦性に優れたCNT/異種材料の複合材料を成膜可能なCNT分散体を開発
- (8) 塗布により得られた膜の膜厚・膜密度・表面平坦性を評価する技術

これらの塗布可能な分散体評価技術を活用して、種々のCNTペースト中の分散体評価を行い、塗布性の指標となるパラメータを明らかにした。また、用途開発企業の要望に応じて、CNT膜およびCNTポリマー複合膜の試料提供を行った。一方、研究開発項目②-2、②-3-4における他テーマのグループと連携し、塗布可能な分散体評価技術を生かしながら、CNT分散液の提供を他テーマに行い、研究開発における相乗効果が高まるよう努めた。

2) 研究開発成果

(1) CNTペーストの形状保持性の簡易評価技術を開発

CNTペーストの形状の保持性は、CNT分散体の塗布性を簡易に判断できる指標となるため、その評価手法を検討した。塗布が行いやすいSG-CNT/界面活性剤SDOC/水系で、CNT濃度に対するCNTペーストの形状保持性を調べた。0.3~1.0 wt%で作製したSG-CNTペーストを少量(0.2 g)、PET基板上に滴下し、その形状を水平方向から観察してペーストの高さの違いを評価した。CNT濃度0.3 wt%ではペーストは薄く広がり高さが1 mm以下となったのに対し、0.4 wt%ではあまり広がらず高さが5.5 mmと高くなり、さらに0.5 wt%では高さが6.0 mmとなり、より形状が保持されることが分かった。このようにCNT濃度が0.3 wt%を超えると静置状態で形状保持されるようになり、液だれを起こさず厚膜塗布が可能となることが分かった(図2.2.7-1)。これらのSG-CNTペーストの形状保持性と粘度の相関を調べるため、平行プレート型レオメータを用いて、貯蔵状態に近いずり速度 0.1 s^{-1} での粘度を測定した。その結果、CNT濃度の増加につれて粘度が増大し、0.3 wt%を超えると厚膜塗布に適した粘度となることが分かった。

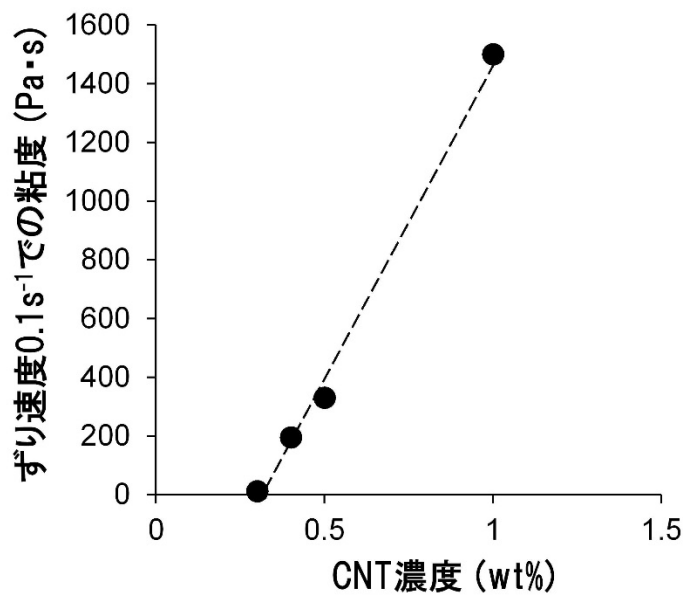
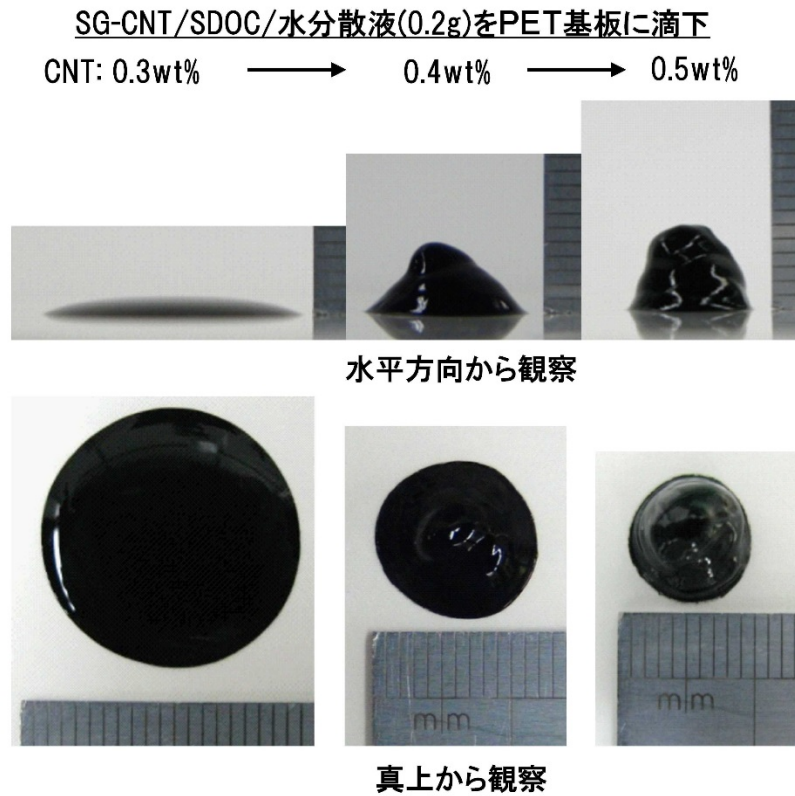


図2.2.7-1 SG-CNT/界面活性剤SDOC/水ペーストの形状保持性と粘度

(2) 遠心沈降法、フロー型画像解析法による塗布可能な分散体のサイズ評価技術を開発

塗布可能な分散体サイズの評価手法として、遠心沈降法とフロー型画像解析法による評価技術開発に成功した。具体的にはフロー型画像解析において分散液の流動条件を検討し、数千～数万の分散体の画像を撮影し、形状パラメータを用いて分散体のサイズ分布の計測手法を開発した。塗布が行いやすいSG-CNT/界面活性剤デオキシコール酸ナトリウム(SD

OC) /水系で、分散度合いの異なる試料を作製し、分散体サイズと塗布性の相関を調べた。その結果、100 μm 以上の粗大粒子が多いと塗布が困難になる傾向が観察され、CNTペーストを平坦にブレード塗工するには分散体サイズが1つの指標となることが分かった(図2.2.7-2)。ただし、100 μm 以上の粗大粒子が多い試料(超音波ホモジナイザー30min)であっても、塗工速度をより速く($>100\text{ mm/s}$)すると、塗り残しが少なくなり塗り広げることが可能であった。分散体サイズの評価手法として遠心沈降法を適用した場合には、100 nm以下と1 μm 付近にサイズが異なるピークが二つ計測されたが、この1 μm 付近のピークが存在すると塗布が困難になる傾向があった。また、分散体サイズと塗布性の相関は、SG-CNT/有機溶媒系についても同様な傾向があることが分かり、塗布できる分散体に関する知見を得ることができた。

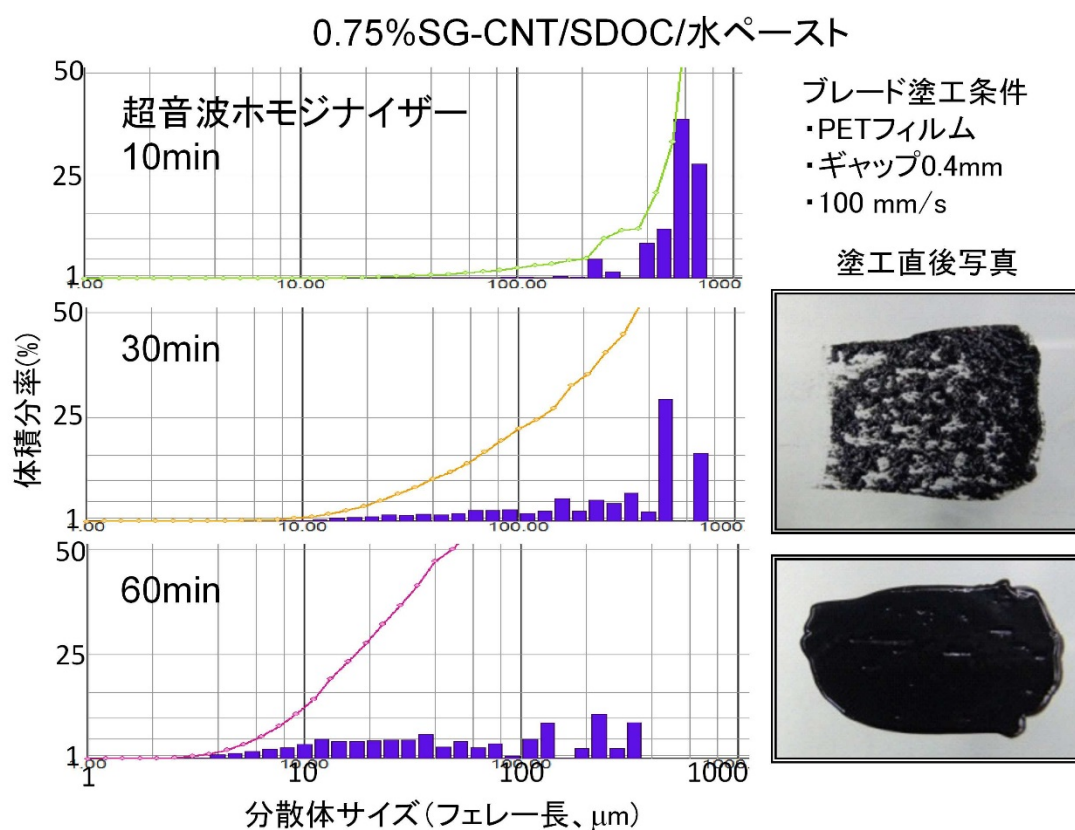


図2.2.7-2 0.75 wt% SG-CNT/SDOC/水ペーストの分散体サイズと塗工性の相関

(3) レオメータによる塗布可能な分散体ペーストの粘性・粘弾性を評価する技術を開発

塗料やインクの粘性・粘弾性は、その塗布性を判断する重要な指標であるため、パラレルプレート型レオメータを用いた、CNTペーストの粘度および動的粘弾性の評価手法を検討した。分散度合いの異なる0.5 wt% SG-CNT/MIBKペーストを用いて、粘度と塗布性の相関を調べた。フロー測定において、プレート間ギャップ1 mmでずり速度を 0.1 s^{-1} から徐々に増大させ 1000 s^{-1} にした後、徐々に 0.1 s^{-1} まで減少させた(図2.2.7-3)。その結果、

CNTフレーク（初期の配向集合体）のほぐれ具合（分散時間）によらず、いずれのSG-CNT/MIBKペーストもずり流動化 (shear-thinning) を示すことが分かった。すなわち、ずりせん断を高速でかけるほどCNTペーストは低粘度化し、塗工速度を速くすると塗工が行いやすくなることが明らかとなった。しかしながら、CNTフレークがあまりほぐれてなく、分散体サイズが大きいと均一に塗り広げることができず、海島状に塗り残しができてしまうことが分かった。また、この粘度評価で明らかとなった、ずり流動化はSG-CNT/他種有機溶媒系、ならびにSG-CNT/界面活性剤SDOC/水系でも観察された。

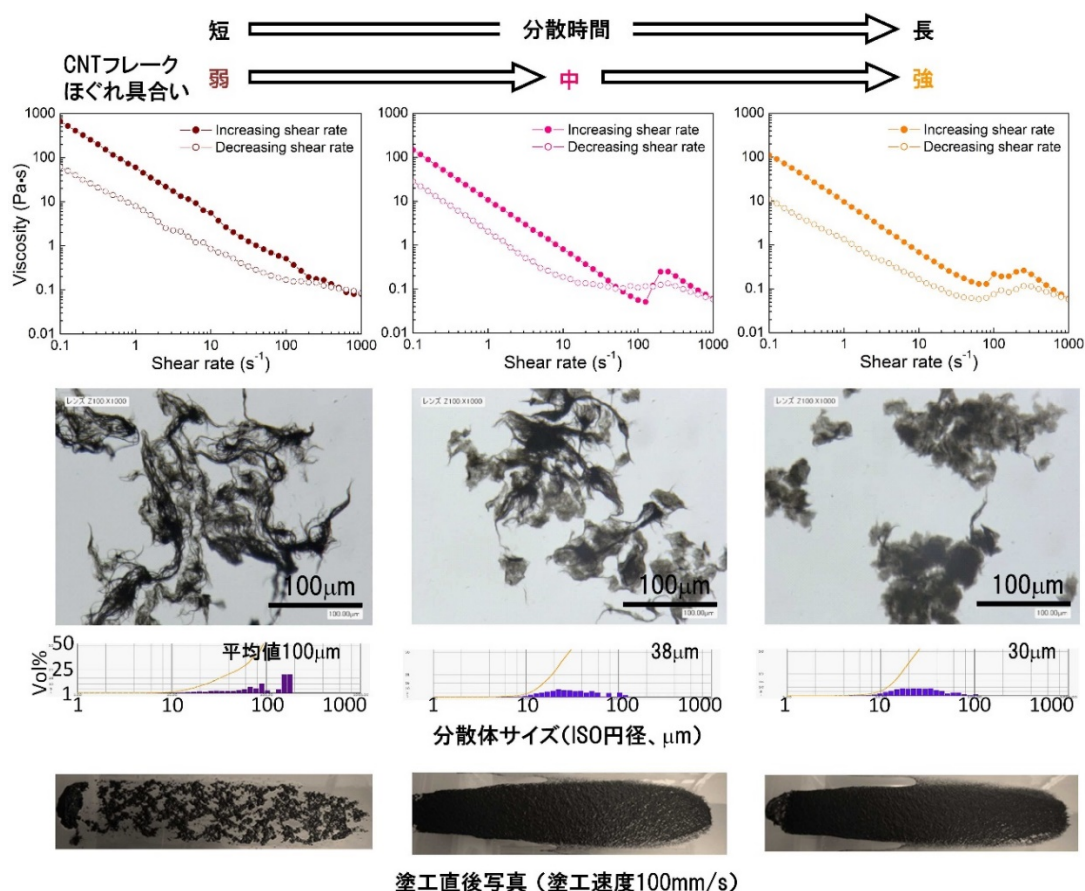


図2.2.7-3 0.5wt% SG-CNT/MIBKペーストの粘度測定、分散体形態（デジタル顕微鏡写真）、分散体サイズ（フロー型画像解析法）、およびブレード塗工膜写真

CNTペーストの動的粘弾性の評価手法として平行プレート型レオメータを用いて、分散度合いの異なる0.5wt% SG-CNT/MIBKペーストを評価した。角速度1 rad/s、プレート間ギャップ1 mmで0.1~50%までの振動ひずみを試料に与えて、貯蔵弾性率 G' 、損失弾性率 G'' 、 $\tan \delta$ (G''/G')を測定した(図2.2.7-4)。その結果、いずれの分散度合い(CNTフレークほぐれ具合)の試料でも、振動ひずみ10%付近から G' 、 G'' が減少し、振動ひずみ100%付近で G'' が G' より高くなる($\tan \delta$ 値が1より高くなる)ことが分かり、固体的な挙動から液体的な挙動への変化を観察できた。この結果はCNTペースト中のCN

Tネットワーク構造の破壊に由来するものと考えられ、CNTペーストが大変形によって液体的となり塗り広げやすくなることを示唆した。ただし、フレークがあまりほぐれてなく、分散体サイズが最も大きい試料（CNTフレークほぐれ具合弱、図 2.2.7-3、2.2.7-4）は均一な塗工が困難であった。このCNTフレークほぐれ具合弱の試料は中、強の試料に比べて $\tan \delta$ 値が低く、より固体的であるため、CNT分散体と溶媒が分離しやすいことが示唆された。一方、CNTフレークほぐれ具合中、強の試料は $\tan \delta$ 値が高く、より液体的であるため、CNT分散体と溶媒が分離せず一体となって流動しやすいと考えられる。このようにレオメータによるCNTペーストの粘性および粘弾性評価技術の開発に成功した。

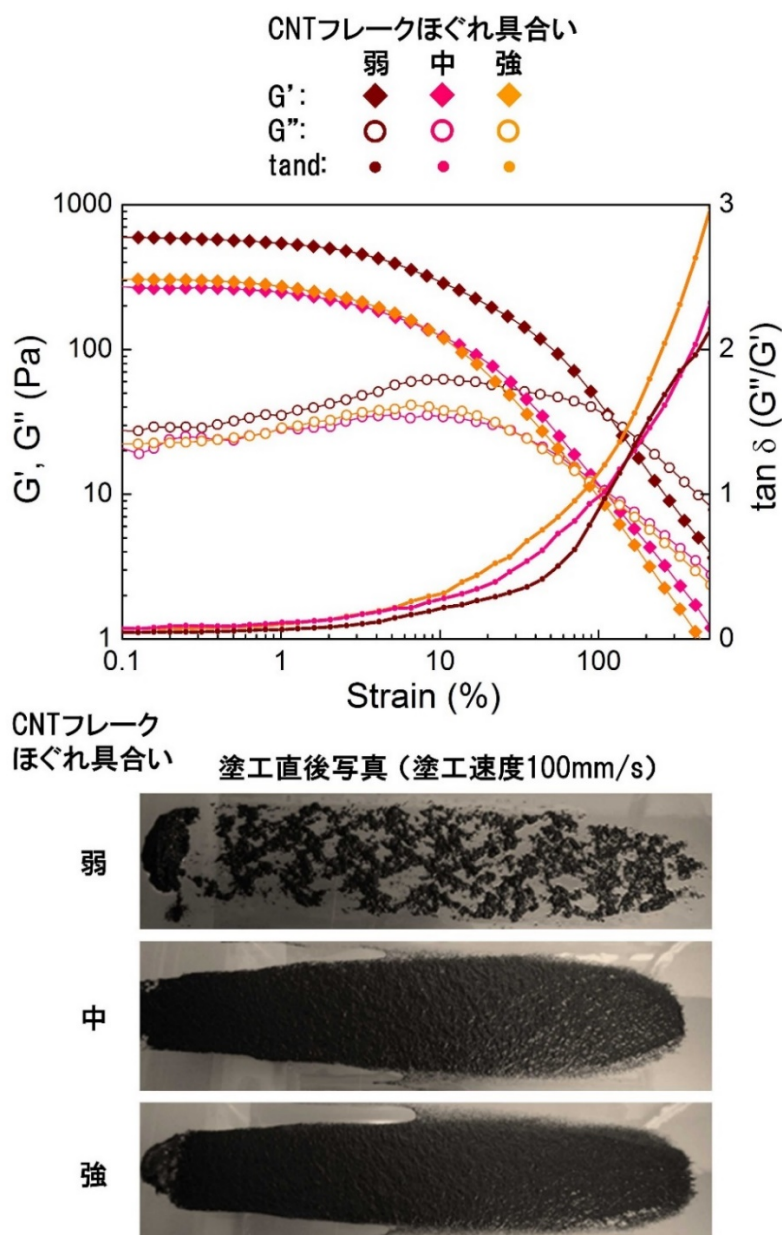


図2.2.7-4 0.5 wt% SG-CNT/MIBKペーストの動的粘弾性測定（貯蔵弾性率 G' 、損失弾性率 G'' 、 $\tan \delta$ (G''/G')) およびブレード塗工膜写真

(4) ずりせん断応力下でのCNT分散体の凝集挙動を評価

CNTペースト中の分散体の凝集挙動は、塗布性の良否を表す指標のひとつと考えられるため、光学顕微鏡を搭載した平行プレート型レオメータによる評価を検討した。0.2 wt% SG-CNT/プロピレングリコールペーストをずりせん断応力下におき（フロー測定：プレート間ギャップ 50 μm 、ずり速度 $0.1 \text{ s}^{-1} \Rightarrow 1000 \text{ s}^{-1} \Rightarrow 0.1 \text{ s}^{-1}$ ）、顕微鏡で経時観察を行った。その結果、ずり速度を 0.1 s^{-1} から徐々に上げていくと $1 \sim 30 \text{ s}^{-1}$ でCNT分散体どうしが絡み合い棒状の凝集体を形成することが分かった。さらにずり速度を上げていくと 100 s^{-1} 付近でその凝集体が消失して、ずり速度 0.1 s^{-1} で見られた均一な分散状態に戻り、 1000 s^{-1} からずり速度を下げていると、再び 30 s^{-1} 付近で棒状のCNT凝集体が観察され始めた（図 2.2.7-5）。上述したようにSG-CNTペーストはずり流動化（ずり速度の増大に伴うCNTペーストの低粘度化）を示す。ずり速度を 0.1 s^{-1} から 1000 s^{-1} に上げていく際にCNT分散体の凝集が起こる 30 s^{-1} 付近では、粘度の低下が抑制されプラトー領域が現れることが分かった。これらの結果から、ずり速度を速くすると分散体どうしの凝集は起こらず、平坦な塗工ができることが示唆された。このようにCNT分散体の凝集挙動をCNTペースト粘度とともに評価する技術開発に成功した。

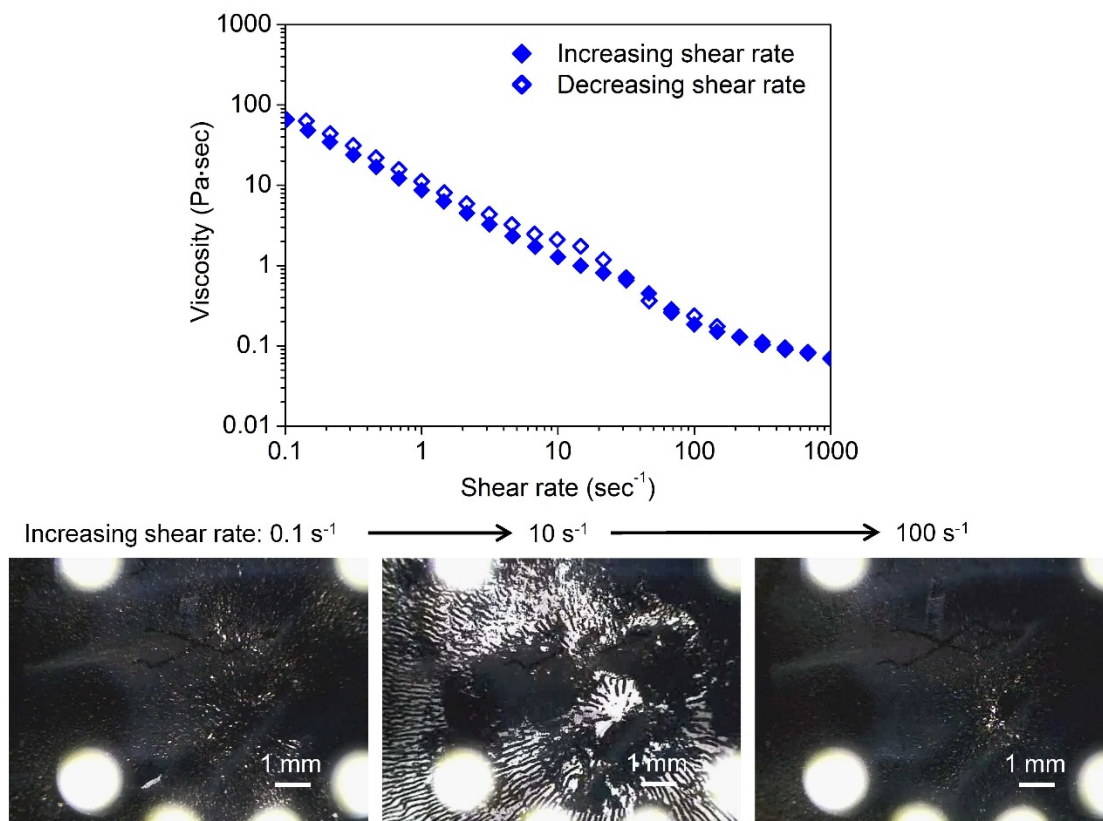


図2.2.7-5 0.2 wt% SG-CNT/プロピレングリコールペーストのずりせん断応力下でペースト粘度と分散体凝集挙動（光学顕微鏡写真）の評価

(5) ずりせん断応力下でのCNTネットワーク構造の破壊回復挙動を評価

CNTペースト塗工時には、ずりせん断のかかる流動時と流動停止時に、CNTペースト中に存在するCNTネットワーク構造の変化が伴うと考えられ、その構造評価は塗布性の良否の判断材料となる。そこで光学顕微鏡でずりせん断応力下の試料観察ができるパラレルプレート型レオメータを用いて、CNTネットワーク構造の評価を行った。ステップフロー測定により、CNTフレークがよくほぐれた0.2 wt% SG-CNT/プロピレングリコールペースト中の分散体形態とペースト粘度の変化を調べた(図2.2.7-6)。具体的には、CNTペーストの塗工条件に近く顕微鏡観察ができる測定条件となるよう、プレート間ギャップ50 μmで、ずり速度を0.1 s⁻¹(ペースト貯蔵時)で一定時間保った後に、即座に100 s⁻¹に切り替えて一定時間保ち(塗工によるペースト流動時)、0.1 s⁻¹に戻した(ペースト流動停止時)。その結果、ずり速度0.1 s⁻¹ではペースト粘度が60-70 Pa・sであったのに対し、100 s⁻¹に切り替えると瞬時に粘度が0.2 Pa・sまで低下して、0.1 s⁻¹に戻すと瞬時に粘度が60 Pa・sまで回復した。同時に顕微鏡観察すると、ずり速度0.1 s⁻¹ではCNTペースト中の分散体は静止していたが、100 s⁻¹に切り替えた瞬間に個々の分散体が一体となって流動し始め、0.1 s⁻¹に戻した瞬間に流動していた個々の分散体が即座に静止した。したがって、塗工によるペースト流動開始時にCNTネットワーク構造が破壊されるため粘度が瞬時に低下し、ペースト流動停止時にはネットワーク構造が再構築されて粘度が回復することが示唆された。このCNTネットワーク構造の破壊回復に伴うペースト粘度の急激な変化によって、CNTペーストが塗り広げやすく液だれしにくくなることが分かった。このようにCNTペースト粘度とともにCNTネットワーク構造の破壊回復挙動を評価する技術開発に成功した。

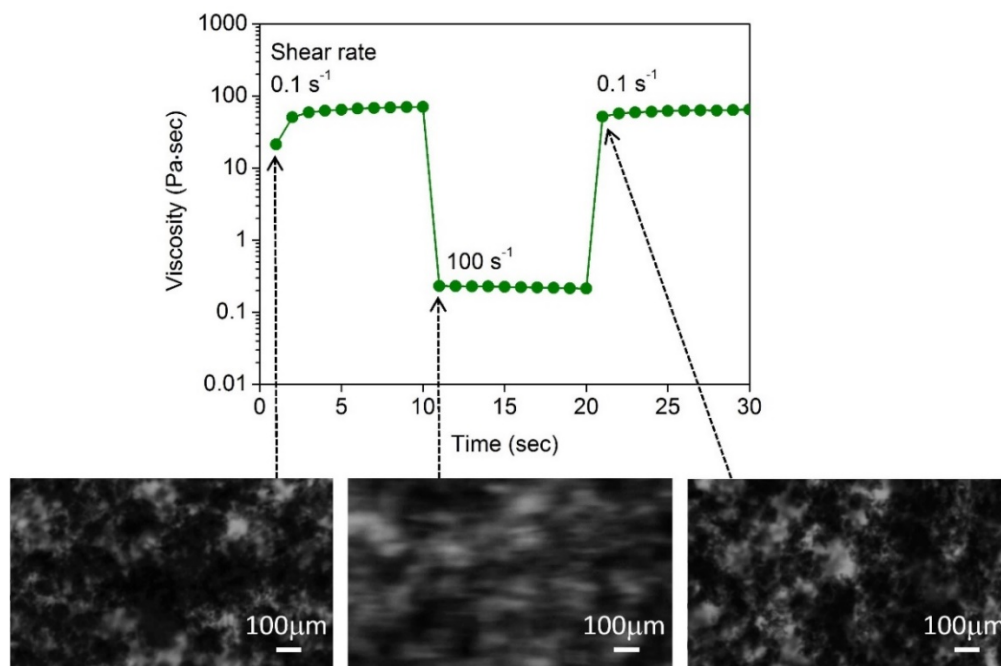


図2.2.7-6 ステップフロー測定による0.2 wt% SG-CNT/プロピレングリコールペーストのペースト粘度とCNTネットワーク構造破壊回復挙動(光学顕微鏡写真)の評価

(6) CNT分散体の形態、サイズ、絡み合いと塗工性との相関を解明

CNTペーストの塗布性の指標として、分散体の形態、サイズ、凝集しやすさ（絡み合い）と塗工性との相関を明らかにした（図 2.2.7-7）。分散度合いの異なる 0.4 wt% SG-CNT / プロピレングリコールペーストを用いて、ペースト中の分散体形態の直接観察、フロー型画像解析手法による分散体サイズ測定、平行プレート型レオメータのフロー粘度測定による分散体凝集挙動の評価を行い、ブレード塗工結果との比較を行った。その結果、プレ分散のみの試料では、CNTフレークがある程度ほぐれていて分散体サイズが大きく、CNT分散体の凝集（絡み合い）により起こると考えられる粘度のプラトー領域はほとんど観察されなかった。プレ分散後に超音波ホモジナイザーを 10 分かけた試料では、CNTフレークがよりほぐれ、分散体サイズが小さくなり、粘度のプラトー領域が観察された。プレ分散後に超音波ホモジナイザーを 60 分かけた試料では、CNTフレークがさらにほぐれ、分散体サイズがより小さくなり、粘度のプラトー領域が顕著に観察された。これらのCNTペーストのブレード塗工を行い、塗り広げられたペーストの表面を観察すると、CNTフレークがよりほぐれた試料ほど平坦な塗工が可能なことが分かった。すなわち、CNTフレーク（初期の配向集合体）がよくほぐれ網目状となった、サイズが数十 μm 程度で、互いに絡み凝集しやすい CNT 分散体が、平坦な塗工に適していることが明らかとなった。

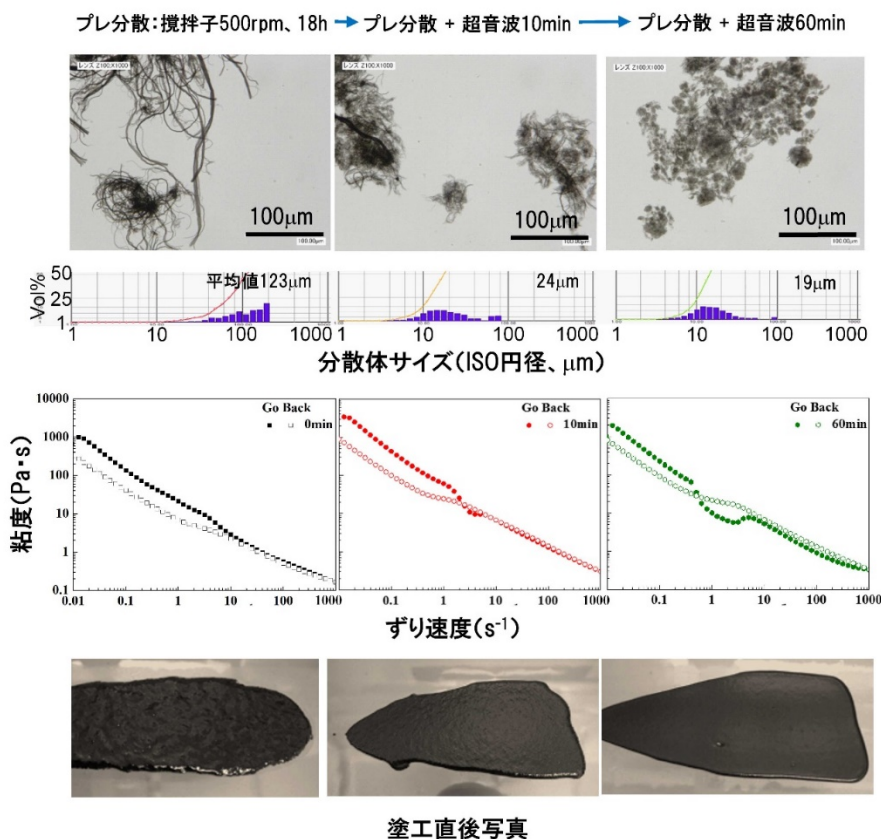


図 2.2.7-7 分散度合いの異なる 0.4 wt% SG-CNT / プロピレングリコールペースト中の CNT 分散体の形態、サイズ、絡み合いと塗工性との相関

(7) 平坦性に優れたCNT／異種材料の複合材料を成膜可能なCNT分散体を開発

CNT分散体の形態、サイズ、凝集しやすさ（絡み合い）と塗工性の相関により得られた知見を基に、異種材料と複合化したCNTペーストの塗工性を検討した。その結果、ゴム、樹脂等をバインダーとして用いると、CNT単独のペーストよりも塗工性が向上することが分かった。さらに、SG-CNTフレークのほぐれが不十分でCNT単独のペーストではブレード塗工が困難な場合であっても、フッ素ゴムをCNT/MIBKペーストに混合し複合化することで塗工が可能なことを明らかにした（図2.2.7-26）。

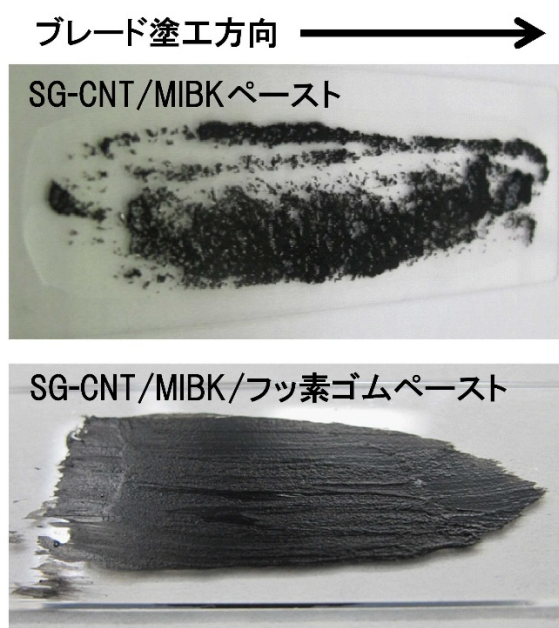


図2.2.7-26 SG-CNT/MIBKペースト、およびSG-CNT/MIBK/フッ素ゴム複合ペーストのブレード塗工直後写真

(8) 塗布により得られた膜の膜厚・膜密度・表面平坦性を評価する技術

CNT分散液・ペーストの塗布により作製したCNT膜およびCNT複合膜の膜厚・膜密度・表面平坦性を評価する手法を検討した。触針式段差計、AFM、レーザー顕微鏡、レーザー変位計等による膜評価手法の開発に取り組み、膜厚に応じた評価手法の選定を行った。

3) 成果のまとめと今後の展開

(成果の達成度)

本研究テーマに関連するNEDOプロジェクト実施計画における最終目標は以下のとおりで、以上に報告したようにこれらに関してすべて達成した。

(最終達成目標)

(g) 平坦性に優れたCNT／異種材料の複合材料を成膜可能な、CNT分散体を開発する。

(g) : 達成

(まとめ)

塗布可能な分散体の評価技術として、CNTペーストの形状保持性・粘性・粘弾性、分散体のサイズ・凝集挙動、CNTネットワーク構造の破壊回復挙動の評価手法開発に成功した。これらを活用して、平坦性に優れたCNT／異種材料の成膜を達成した。

(今後の展開)

開発した塗布可能な分散体の評価技術を活用して、用途開発企業のCNT膜およびCNT複合膜の開発を支援し、CNT膜製品の実用化を加速させる。本プロジェクトで得られた評価技術および情報資産は産総研のCNTアライアンス事業に引き継ぐ。

研究開発項目 ②-3-4 「ナノ炭素材料の革新的応用材料開発」

2. 3. 1 「CNTゴム・樹脂複合材料開発」(②-3-4-(a))

1) 研究開発成果の概要

本研究項目においては、「耐熱性ゴムの開発」「耐熱性樹脂の開発」および「炭素繊維/CNTハイブリッド複合材料」の開発を行った。プロジェクト期間中での目標は以下のとおりである。

(1) 超高強度炭素繊維用分散剤を開発し、層間靱性 0.4 Nm 以上を達成する。

(2) 350°Cでの耐熱性を有するナノ炭素ゴム応用材料、450°Cでの耐熱性を有するナノ炭素樹脂応用材料を開発する。その生産能力は5 kg/h 以上とする。

本研究プロジェクトにおいては、各々の目標値を達成することができた。以下にその詳細について説明を行う。

1. 炭素繊維/CNTハイブリッド複合材料の開発

最終目標：超高強度炭素繊維用分散剤を開発し、層間靱性 0.4 Nm 以上を達成する。

1-1. 緒言

本研究項目では、炭素繊維複合材料にカーボンナノチューブをハイブリッド化する事により、導電性および層間剥離靱性を向上させることを目的とした。層間剥離靱性の向上は、材料自体のより薄膜化を可能にするという側面から、さらなる軽量化を実現するためには不可欠な技術である。一方で、炭素繊維複合材料の導電率向上は、雷対策のために必要である。炭素繊維複合材料の導電率は、落雷時の電荷を拡散するには不十分であり、翼に落雷した場合には爆発の危険があることは知られている。そのため、ボーイング 787 に代表される炭素繊維複合材料をアルミニウム代替材料として採用した航空機においては表面に銅製のワイヤーを張り巡らせて落雷に備えている。しかし、比重 2.7 g/cm³ のアルミニウムを比重 1.6 g/cm³ の炭素繊維複合材料に置き換えるために少量であるとはいえ比重 8.9 g/cm³ の銅を埋配するのは、全体としての軽量化には効果的ではないといえる。

炭素繊維複合材料の導電率が悪い原因は炭素繊維複合材料の構造に原因がある。炭素繊維、この場合はPAN系の炭素繊維であるが、炭素繊維自体は導電性がある。しかし、この炭素繊維を束ね、結束させるためには接着剤として働く高分子材料の中間層が必要である。近年は熱可塑性樹脂の利用も増えてきてはいるが、航空機などの高信頼性が必要な用途においては熱硬化性樹脂が用いられている。具体的にはエポキシ樹脂が最も多く使われる。このエポキシは絶縁性であるために炭素繊維複合材料自体が絶縁性となる。そのため、炭素繊維複合材料に導電性を付与するためには、エポキシ層を導電性にする必要がある。またエポキシと炭素繊維の強度を比較すると圧倒的にエポキシ部の強度が弱いことから、このエポキシ層が炭素繊維複合材料の力学的な弱点となっている。

んだ場合には導電率の向上は起こりにくく、また機械強度の向上も起こりにくいことが予想されるためである。

これまで、CNTの分散は有機溶媒(一般的にはメチルイソブチルケトンやDMF等の有機溶媒がCNTの分散には使用される)中でジェットミルや超音波などの分散装置を用いて分散させることが一般的であった。ジェットミルを用い、エポキシを媒体としてCNTを分散することが出来れば最も望ましい形態であるといえる。

しかし、ジェットミルなどの手法は、分散ユニットに溶液が流れ込むことが必須であるため、粘度の高いエポキシを媒体としてCNTを分散することはできない。

そこで、CNT/エポキシ分散液を作成するために、常光社製のジェットミルの改造を行った。ジェットミルの液溜めに圧力空気により溶液を強制的に分散部に送り込む機構を取り付けることにより強制的にCNTとエポキシを分散ユニットに液送することが可能となった。これによりエポキシ中にCNTを分散することに成功した。

しかし、CNTの分散状態を評価する手法を確立しなければ、CNTの解繊度、繊維長などを評価することは出来ない。そのため、動的機械測定(DMA、TA instruments)を用いた手法によりCNTの分散状態を評価する手法を検討した。CNTを添加することにより測定範囲におけるいかなる周波数帯においてもエポキシ単体(図中黒色の点で表記)にくらべて高い貯蔵弾性率、損失弾性率を示した。とくに、貯蔵弾性率の上昇幅は大きく、エポキシ樹脂単体では貯蔵弾性率に比べて損失弾性率が大きい、つまり塑性的な特徴をもつ材料であることを意味している。一方、CNTを添加することにより貯蔵弾性率が 10^6 倍程度向上し、一方損失弾性率の向上は 10^3 程度にとどまっていることから、CNTの添加により材料自体は弾性的な特徴を有する形態に変化したことを意味している。また、SG-SWNTとNanocyl(NC7000、Nanocyl社)との比較では、SG-SWNTの方が弾性率の向上割合は大きくなった。SG-SWNTはNanocylに比べて長尺で、直径が小さく、かつアスペクト比も大きいことからより弾性率の向上割り合いが大きくなったものと考えられる。

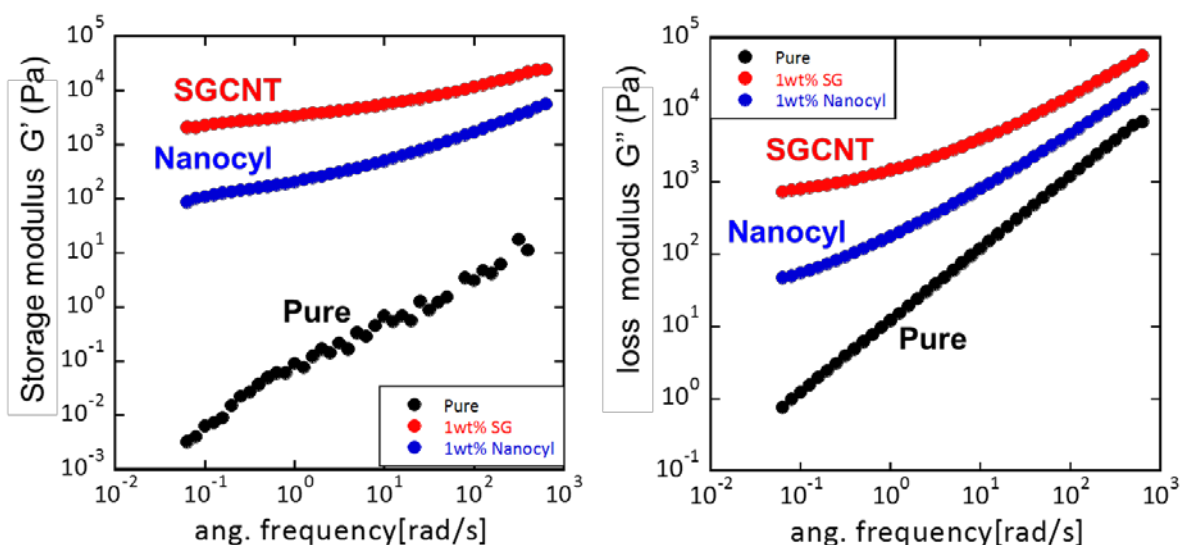


図 2.3.1-2 エポキシ単体およびCNT/エポキシ樹脂の貯蔵弾性率および損失弾性率の周波数依存性。測定はDMAを用いて行った。CNTの添加量は1 wt%、赤字で示したのがSG-SWNT、青で示したのがNanocyl-MWNTの結果。

次に、SG-SWNT、Nanocyl、CoMoCAT、およびCNTを入れていないエポキシを中間層として炭素繊維複合材料を作成し（図 2.3.1-3）、その機械強度と導電率を測定することにより、CNTの違いによる機械強度と導電率への影響を検討した。その結果、SG-SWNTでは機械強度、および導電率の向上が最も大きくなることが確認された（図 2.3.1-4）。また、SG-SWNTの次にNanocyl、CoMoCATの順となりいずれもCNT無しの場合に比べて高い値となった。このことから、CNTを添加することにより、機械特性および導電率が改善することが確認された。

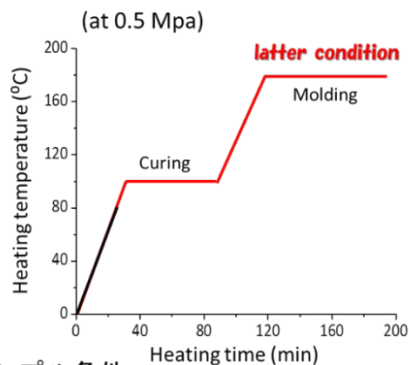
①バギングの様子



③完成試料



②硬化条件



サンプル条件

剥離試験片: 150(ノッチ50) × 25mm × 14ply

試験片数: N=2

層間塗工厚: 30μm

層間種類 Ref.: なし

Pure: Epoxy 806

Hardner W

SG: 1wt%SG/Epoxy

806・Hardner W

図 2.3.1-3 炭素繊維複合材料の作成方法

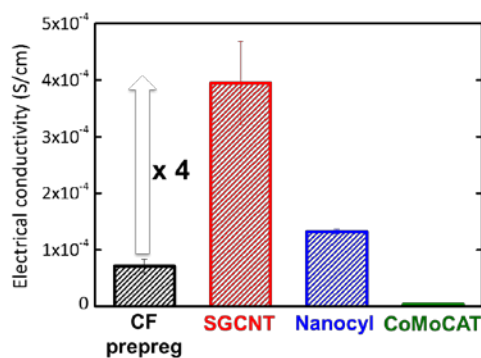
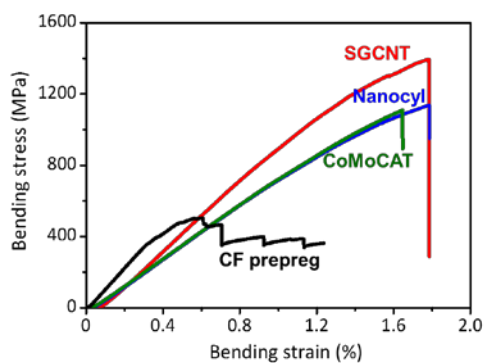


図 2.3.1-4 種々のCNTを用いた場合の曲げ試験によるS-Sカーブ(左)と導電率(右)。いずれもSG-SWNTで最も大きな効果が出ている。

しかし、このジェットミルを用いてCNTエポキシ中に分散する手法は1時間当たりの処理量が溶液量で100g程度、CNTの重量に換算すると1g程度となることから、工業的な量産段階に移行した際に対応できないことが予想された。そのため、さらに量産可能な方法でCNTエポキシ溶液を作成することを試みた。

そこで、これまでに開発してきたCNTを有機溶媒にジェットミルなどを用いて分散する技術を取り入れ、このCNT/有機溶媒分散液をエポキシと混合し、真空乾燥や熱をかけることによって有機溶剤を除去する手法を試みた。この手法は、CNTの分散状態を制御でき、またある程度の量産に対応することができる手法であった。

しかし、エポキシが熱をかけすぎると変質や硬化が促進されるなどの問題があったため熱処理を十分に行うことができなかつたため、溶媒が残留し、これがエポキシの硬化過程において発泡するなど様々な物性面への悪影響を及ぼした。このような発泡はたとえば航空機などへの応用を考えた場合には許されないことであることから、この手法を実質的に採用することは不可能であると判断し、検討を中止することにした。

そこで、次の手法として3本ロールを用いたCNTエポキシ分散実験を行った。3本ロールは高粘度媒体に種々の添加材を均一に混合するための装置であり、顔料の分散に用いられる装置である。回転比の異なる3本のロール(一般的には1:3:9の回転比、もしくはこれに準ずる値)間隙を通過する際に、せん断力によってCNTが解繊することが期待された。また、3本ロールは工業的にも確立された手法であることから、もしCNTをエポキシ中に分散することが出来れば容易に大型化、実用化する事ができる。

しかし、一般的な3本ロールでは表面が摩耗し不純物の混入が懸念されるほか、樹脂の流れ方向と剪断力の方向が一致していることから、CNTのような繊維状物質の解繊には適さないと考えられる。そこで、本研究項目では3本ロールとして、EXAKT社のM-80Sを導入して実験を行った。本装置の特長として一般的な制御因子であるギャップ間隔にくわえ、応力を制御できるという特徴がある。エポキシ99重量部に対してスーパーグロース法により合成した単層CNT(SG-SWNT)をくわえ、ギャップ間距離20 μ mで分散を行った。ロール回転数は15, 45, 135 rpmとした。作成したCNTエポキシ溶液の外観と、顕微鏡像を図2.3.1-5に示す。

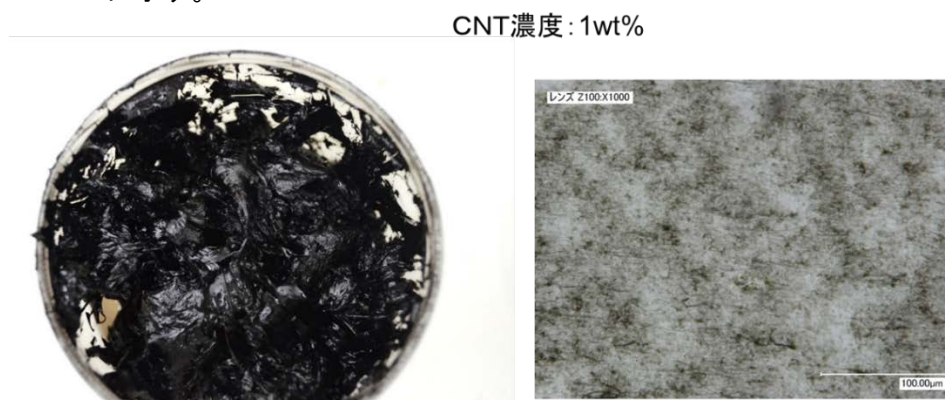


図 2.3.1-5 CNTエポキシの外観写真と、系内のCNT構造

作成したCNT/エポキシ分散液の分散性の評価は回転式動的機械特性評価装置 (ARES-2000, TA instruments) を用いて弾性率、粘度などから評価を行った。CNTの解繊が進み、かつ繊維長が保持されている場合にCNT同士はマトリクスの変形に対して絡み合い点が摩擦により増粘することから、粘度の上昇、弾性率の上昇がみられる。このような解繊度が高く、繊維長が保たれている状態は層間剥離靱性および電気伝導性の向上に適した状態であるといえる。

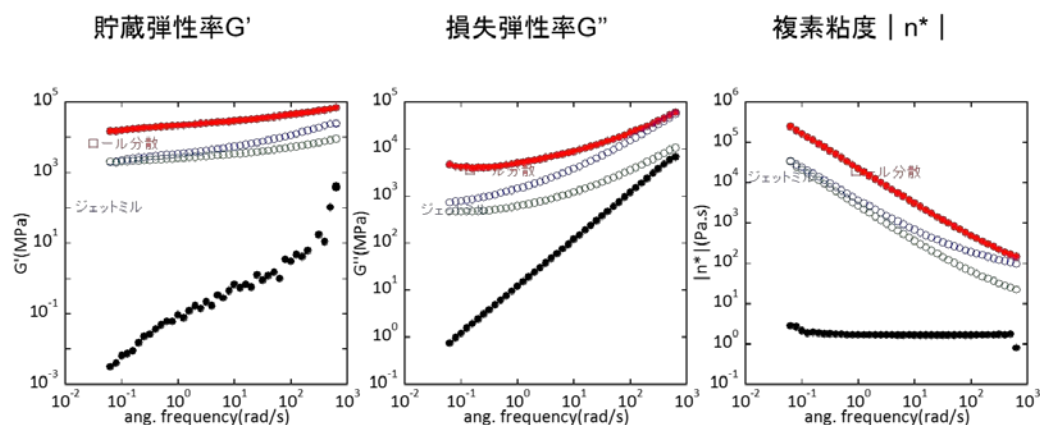


図 2.3.1-6 CNTエポキシ溶液の貯蔵弾性率、損失弾性率および複素粘度の周波数依存性。黒がエポキシ単体、緑がジェットミル、青が溶媒法、赤3本ロールで分散したものである。

貯蔵弾性率、損失弾性率、および複素粘度の周波数依存性を図 2.3.1-6 に示す。貯蔵弾性率はジェットミル分散したCNT 1 wt%により 1000 倍程度まで向上した。さらにロール分散においてはこれよりもさらに 10 倍程度貯蔵弾性率が向上しており、エポキシ単体に対する向上は 10^4 に達した。一方複素粘度については、エポキシ単体が周波数に対して一定の値を示した。これは典型的な Newton 流体であることを意味している。一方で、CNTを添加することにより粘度は周波数が大きくなるにつれて低下する非ニュートン流体としての特長を示した。このことはCNTがマトリクスの変形に対して配向し、緩和速度よりも変形速度が大きいため絡み合いが低下することにより高周波数側では粘度が低くなったと考えられる。

1-2. 複合材料の成形

1-1 で作成したCNTエポキシを用いて炭素繊維複合材料を作成した。東レ社製の炭素繊維プリプレグ (UD) を入手し、これにCNTエポキシを塗布し、さらに炭素繊維プリプレグを積層する、というように炭素繊維プリプレグとCNTエポキシを交互に積層し炭素繊維プリプレグが 14 層になるまで積層した。これをオートクレーブにより成形を行った。作成した試料の外観写真を図 2.3.1-7 に示す。

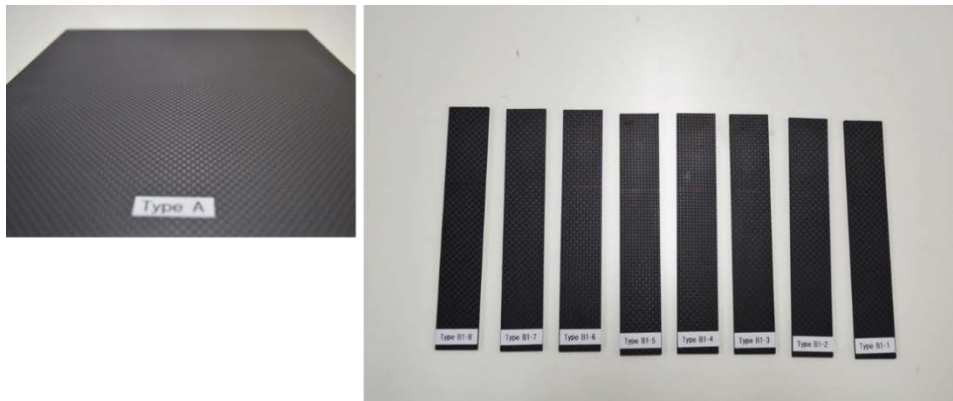


図 2.3.1-7 (左)切断直後のCNT含有炭素繊維複合材料
(右)試験用に切り出したCNT含有炭素繊維複合材料

TEMを用いて炭素繊維複合材料の界面を観察したところ、炭素繊維領域にまでCNTが拡散していることが確認された。これは、オートクレーブにより加熱した際にCNTがマイクロブラウン運動によって拡散したためであるといえる。実際に、最近のCNT研究によってCNTはマイクロブラウン運動により移動していることが動的散乱による検討により明らかにされている。

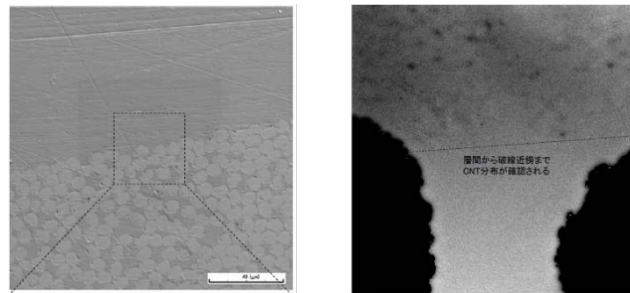


図 2.3.1-8 CNTプリプレグ界面のTEM像。
CNTが拡散して、炭素繊維領域と接していることが確認できた。

1-3. 層間剥離靱性および導電性

作製したCNT含有炭素繊維複合材料の層間剥離靱性強度および導電率の測定を行った。層間剥離靱性強度の測定は G_{IC} モードにより行った。試験結果を図 2.3.1-9 に示す。CNTを含まない系においては、層間剥離靱性強度は目標値を平均では下回っていたが、CNTを添加することにより0.4 Nmの目標値を達成した。CNTをわずか1 wt%添加することにより層間剥離靱性は約20%増加した。

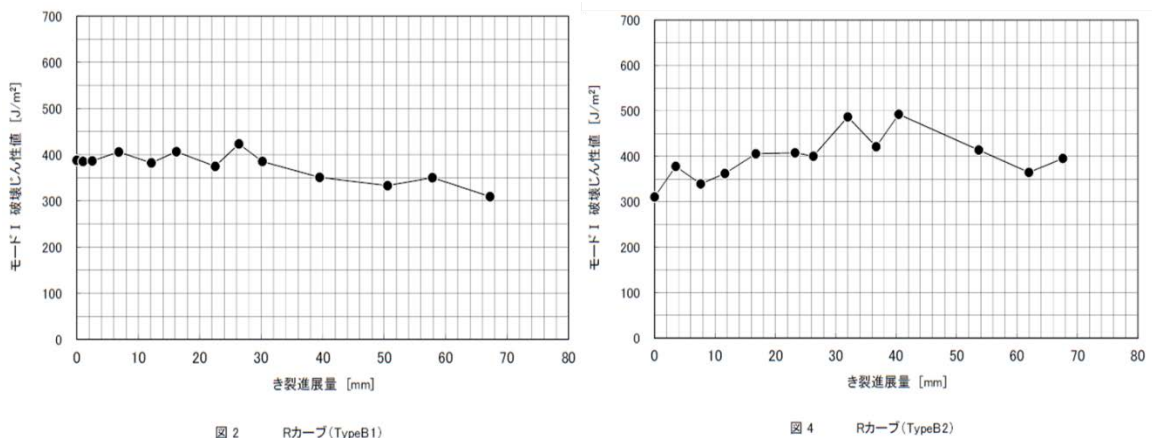


図 2.3.1-9 層間剥離靱性強度の試験結果。(左) CNTなし、(右) CNTあり。

次に導電率の測定を行った。導電率は面内、面外共に測定を行った。面内の導電率はCNTなしで約0.01 S/cmであったのが、CNTを1wt%入れることにより0.05 S/cmとなり約5倍まで改善した。さらに面外の導電率はCNTなしで 10^{-5} S/cmであったのに対して、CNTを1 wt%含む系においては導電率は0.25 S/cm程度まで改善した。

1-4. 結論

CNTをエポキシ中に良分散し、かつ量産可能な分散技術を開発することによりCNTをエポキシ中に解繊、分散する技術の開発を行った。作成したCNTエポキシ溶液を炭素繊維プリプレグ界面に添加し、これをオートクレーブで成形することで、CNTネットワークと炭素繊維が連結した。実際に導電率や機械強度を測定した結果、目標値をクリアすることに成功した。また、工程管理技術として、CNTとエポキシの粘度と弾性率の周波数依存性を評価する手法を開拓した。今後、本技術は航空機や自動車用途への用途拡大を期待している。

本研究成果は国立研究開発法人産業技術総合研究所において、来年度も引き続き、他予算での継続実施を予定している。

2. 耐熱性ゴムおよび耐熱性樹脂の開発

最終目標：350°Cでの耐熱性を有するナノ炭素ゴム応用材料、450°Cでの耐熱性を有するナノ炭素樹脂応用材料を開発する。その生産能力は5 kg/h以上とする。

2-1. 緒言

CNTは非常に広い共役電子雲を有していることからラジカルが安定化される。そのため、たとえばCNTの近辺に低分子や非共役電子系のラジカルが存在した場合にはCNTにラジカルが移動し安定化される。この現象を利用することにより、CNTへの官能基付与やグラフト重合などの技術が開発されており、CNTの表面改質技術の基礎となっている。

一方、ゴムや樹脂などの高分子材料はある温度以上になると開裂しラジカルが発生する。開裂とは、高分子の主鎖の共有結合エネルギー以上のエネルギーが何かしらの影響により印加されることにより共有結合の両端の炭素原子が電子を一つずつ分け合って分裂することである。この開裂により発生したラジカルは酸素が介在することにより移動反応等を経てその個数が増大していく。これを自動酸化反応と呼ぶ。この自動酸化反応により高分子材料は分子量の低下や、架橋部の切断が起こり、物性が低下する(図 2.3.1-10)。そのため、高分子材料の耐熱性の向上とはいかに自動酸化反応に移行する前にラジカルを補足するかにかかっている。しかし、高分子材料は軽量で、かつ成形が容易であるという特長があり、たとえば自動車分野においては、金属材料や無機材料を高分子材料に置き換えようとする試みが盛んになっている。この置き換えにおける最も懸念される点は高分子材料の耐熱性が劣る点である。また耐熱性が低いと言うことは、耐熱温度よりも低い温度における寿命にも関連しているため、その使用環境の如何に関わらず高分子材料の耐熱性は大きなトピックスになっている。高分子の耐熱性を如何にして向上させるかは、非常に重要な課題である。

この課題に対する回答の一つは、高分子の化学構造を制御することがある。たとえば電気陰性度の大きなフッ素原子を導入する、電子吸引基であるベンゼン環を導入するなどのことが考えられる。しかし、これらの材料設計にはこれまででほぼやり尽くされた感が有り、さらなる高分子材料の耐熱性向上のためには異なるアプローチが必要であるといえる。そのためのアプローチがCNTをラジカル捕捉剤として用いる手法である。

これまで高分子材料のラジカル補足材としては低分子系添加剤が主に用いられてきた。これらは一般に老化防止剤と呼ばれ多くの高分子材料に添加されている。しかし一般的な老化防止剤は200℃以上の高温ではその機能が低下するという問題があった。さらに、高温では老化防止剤自身の拡散係数が大きくなることから、老化防止剤が高分子材料表面に染み出てくるブリーディングと言った問題も起こることが知られている。そのため、200℃以上の領域で使用される高分子材料の耐熱性を添加材によって向上させることは困難であった。

そこで、本研究では新規の、熱に強いラジカル補足材料としてCNTに注目した。前述したように、CNTはラジカル補足効果があり、また非常に大きな比表面積、言い換えれば非常に大きなラジカル補足面を有している。さらに、アスペクト比が大きいためブリーディングなどの問題も起こらない。さらに言えばスーパーグロース法により合成した単層CNTは銅害(金属ナノ粒子が、高分子材料の熱分解にたいする触媒として作用する現象)の原因となる金属触媒をほとんど含有していないことから、優れたラジカル補足材として作用することが期待された。

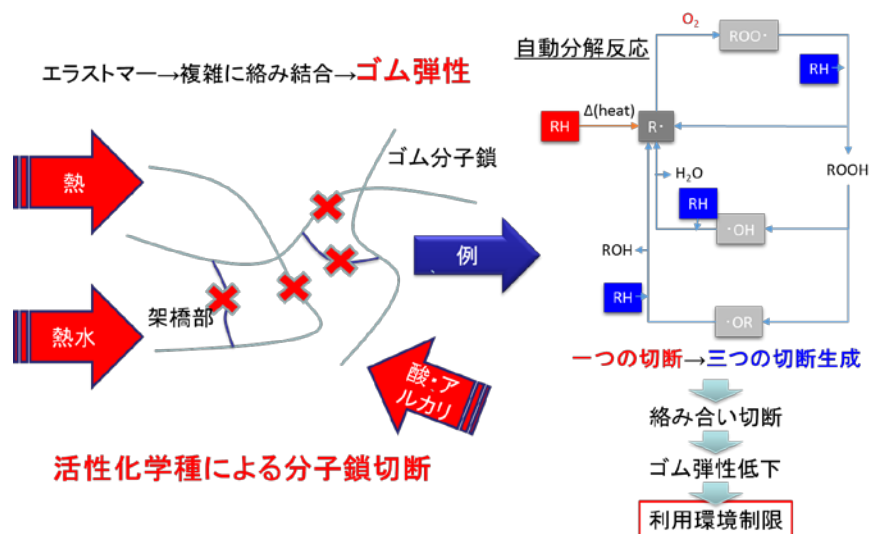


図 2.3.1-10 高分子の劣化挙動

2-2. CNTマスターバッチの量産

CNTゴム材料はCNTのマスターバッチを作成し、これを二本ロールで混練りしながら架橋開始材、架橋剤を加え、最後に金型成形することにより架橋を進展させ材料を得る。一方CNT樹脂材料はペレット状のCNTマスターバッチを射出成型することにより材料を得ることができる。すなわち、CNTゴムにしるCNT樹脂にしるマスターバッチを製造することが重要であるといえる。

本研究では量産5 kgを目標として掲げているが、前述の生産プロセスにおけるボトルネックはマスターバッチの作成となる。

CNT用いて高分子材料の耐熱性を向上させるためには、CNTを解繊・分散することが必要である。これは、CNTがバンドルを組んだままの状態ではCNTの表面をラジカル捕捉点として利用することが出来ないためである。そのため、CNTを解繊した状態で分散することが必須となる。

カーボンブラックなどの伝統的なフィラーを用いてゴム中に分散するためには、二本ロールやバンバリーミキサーなどの手法が用いられる。カーボンブラックのような0次元フィラーの場合には、せん断力を強くしていけばフィラーは分散する。しかし、CNTのような1次元フィラーの場合にはせん断力を強くしただけでは分散することは出来ない。

そのため、これまでCNTの分散は有機溶媒を用いて乱流状のせん断力でCNTを解繊分散する手法が用いられてきた。これまでTASCではCNTをジェットミルシステムを用いて解繊する最適条件の検討を行ってきた。そこで、我々はCNTを分散し、これにゴムを加え、最後に有機溶剤を除去することにより、CNTゴムのマスターバッチを作成することにした。このマスターバッチを二本ロールを用いて、架橋剤、架橋開始剤と練り合わせるによりフルコンパウンドを作成する。さらにこれを金型で成形することにより1次加硫、その後、二次加硫することによりゴム材料として完成することが出来る。この手法の模式図を図2.3.1-11に示す。

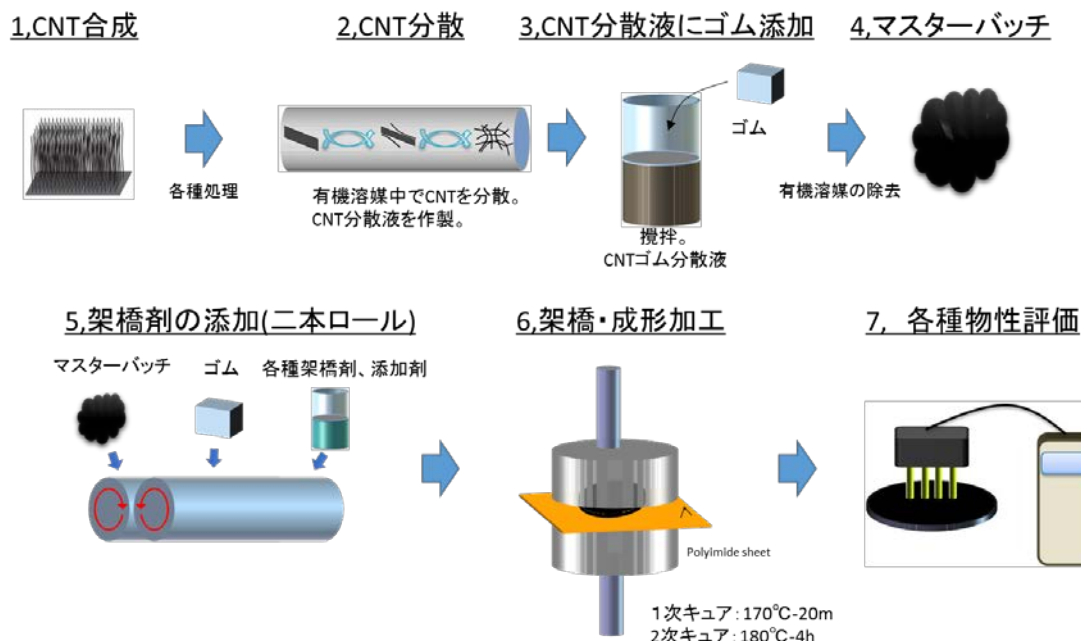


図 2. 3. 1-11 CNTゴムの製造模式図

本手法の大きな利点はマスターバッチの後の工程が現状におけるゴムの工業的な手法を踏襲している点である。すなわちマスターバッチの提供を行うことにより、CNTゴムの工業的な製造プロセスにたいする投資をする必要がない。

2-3. ゴムの耐熱性

ゴムの耐熱性はフッ素ゴム (G912、Daikin) を用いて評価を行った。耐熱性の指標として一般的には熱分解温度が採用されることが多いが、この温度以前においてゴム材料はゴム材料として必要な弾性や粘性を失っていることから、耐熱性の評価に熱分解温度の採用は無意味であるといえる。そこで、本研究では耐熱性の指標として一定温度環境下における貯蔵弾性率の変化を採用した。貯蔵弾性率は、絡み合い密度と相関していることから、劣化による高分子の変性の影響を観測するのに最も適した物性値である。A社より、280°Cにおけるシーリング材提供の相談があったことから、280°Cにおける耐熱性の評価を行った。その結果SGCNT/FKM複合材料は280°Cでも十分に貯蔵弾性率を保持し、さらに350°Cでも貯蔵弾性率の変化は20%以内で、24時間切断させることなく材料の形状を保持することが出来た。すなわち、このSGCNT/FKM材料は350°Cにおける耐熱性を有しているといえる。この結果を、他の材料の弾性率と耐熱性のマップの上に記載した物を図2.3.1-12に示す。

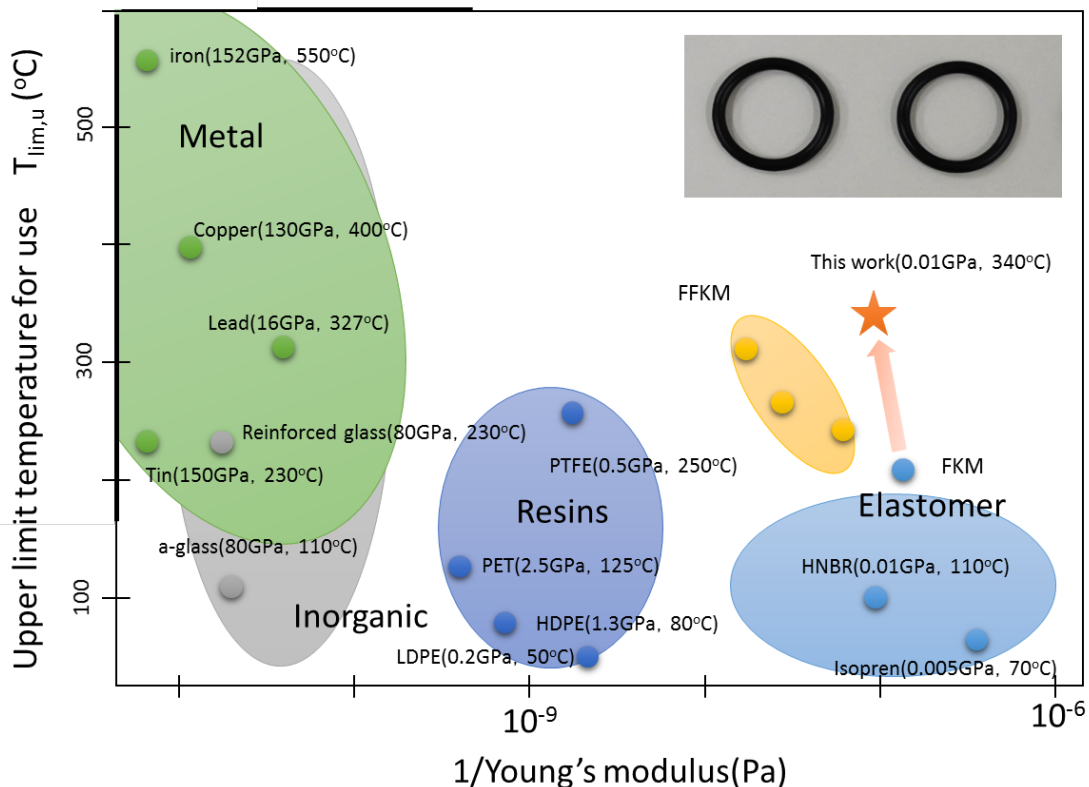


図 2.3.1-12 SGCNT (1 wt%)/FKM 複合材料の耐熱性と弾性率(★)。本材料は柔らかく、かつ使用限界温度が高いことが示された。

CNT ゴムを作成した際に、副次的に複数の利点が見つかった。本稿では、その利点について述べる。

一つ目の長所は引裂強度の向上である。図 2.3.1-13 に SG-SWNT 複合材料およびカーボンブラック (CB) 複合材料の引裂強度 (青バー) と硬度 (赤線) の変化を示す。SG-SWNT を添加することにより引裂強度は大きく向上し、とくに 10 wt% 添加した状態ではその値は 80 N/mm² にも達する。この値は CB や炭素繊維に比べて 5 倍以上高い値となっている。このような引裂強度の向上は CNT が繊維上フィラーであることと関係していると考えている。繊維状の SGCNT は、複合材料中にボイドが形成され、クラックが進展する際にその進展をアンカー効果によって抑制していると推察される。一方、CB などの 0 次元材料ではこのようなクラック進展の抑制は期待することが出来ない。

また、炭素繊維は CNT と同じ繊維上物質であるが、剛直性があるために応力集中が起こりやすく、CB よりも効果はあったものの CNT ほどの効果を得られなかった物と考察している。

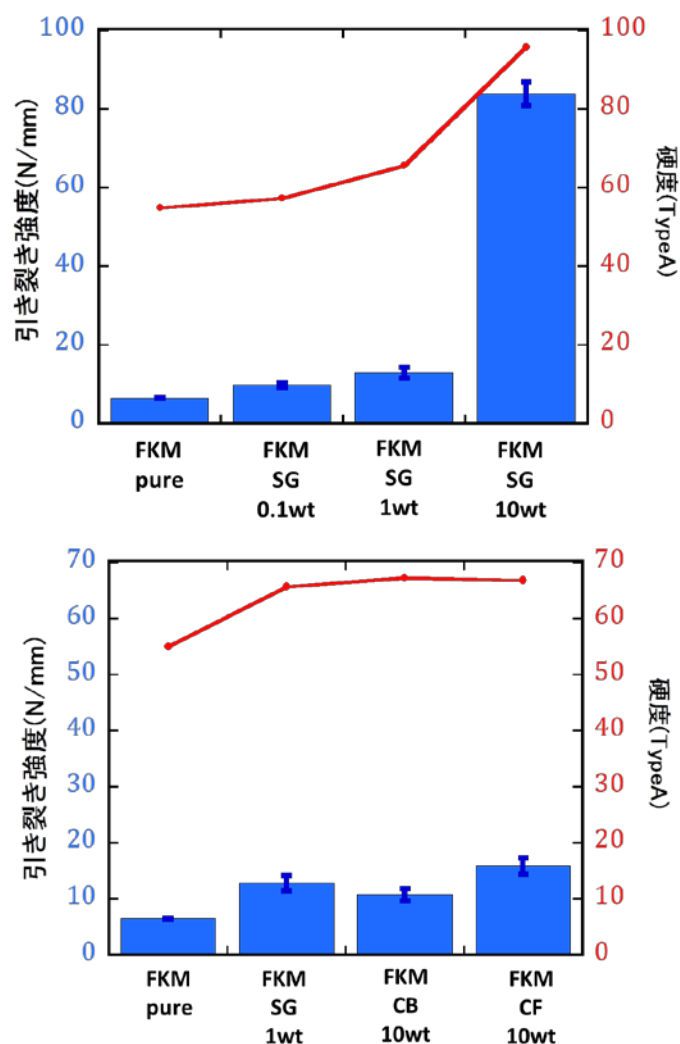
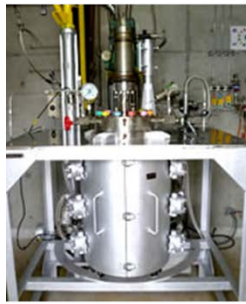


図 2.3.1-13 (上) SG-SWNT ゴムおよび(下) CBゴムの引裂強度と硬度の関係。
CNTを加えると引裂強度が大きく向上する。

もう一つの効果は、耐熱水性が向上したことである。本材料の最も強力なコンペティターはカルレッツであるが、カルレッツは FFKM であるために加水分解性を有する。一方で高温部のシーリング材料の最も大きなマーケットは発電機のシーリング材料であるため水蒸気が存在した環境での使用が想定される。そのため、FFKMの耐熱水性の不足は大きな問題となっていた。

FKM単体、FKM/SG-SWNT、およびカルレッツを 280°C、6.3 MPa の高圧水蒸気中で 3 時間保持し、保持前後の形態および物性を比較した(図 2.3.1-14, 15)



温度: 280°C
 圧力: 6.3MPa
 保持時間: 3h

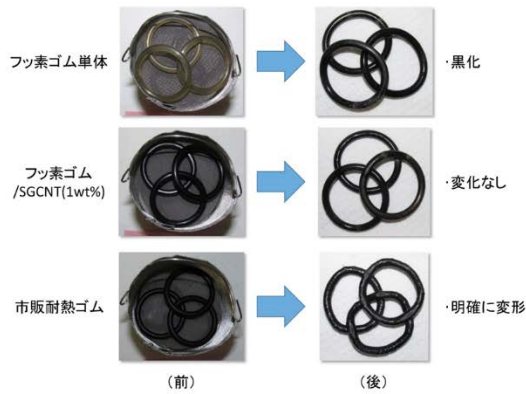


図 2.3.1-14 試験の様子と、試験前後の試料の形態変化

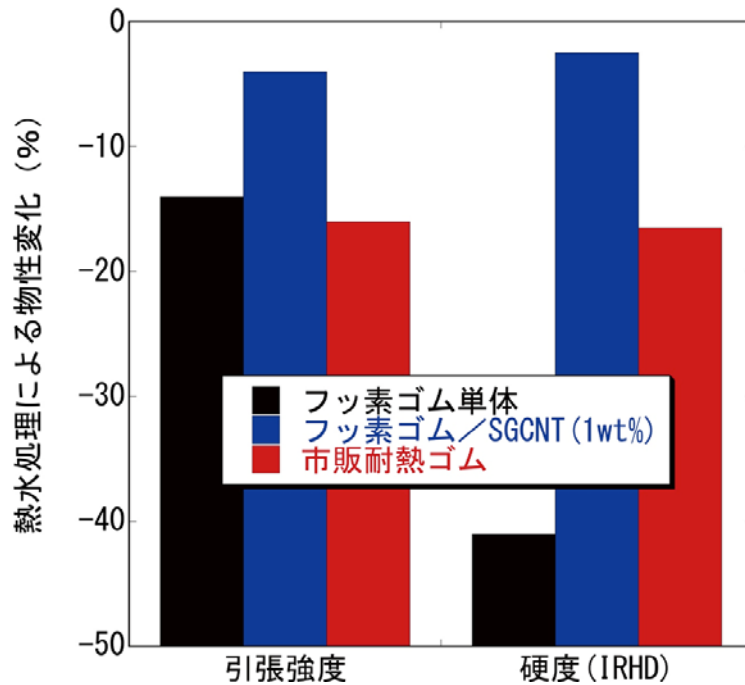


図 2.3.1-15 試験前後の物性変化。

FKM/SG-SWNT 1 wt%が最も物性変化が小さい。

まずフッ素ゴム単体では透明なゴム材料が黒く変色しており、とくに硬度について大きな変化が確認された。また市販耐熱ゴム（カルレッツ）は試験後に明確に変形しており、引張強度、硬度共に 15%以上の低下を示した。一方FKM/SG-SWNT 1 wt%複合材料は目視では変化を確認できなかった。また、物性面では引張強度、硬度共に 5%以下の変化に収まっており、SG-SWNTの添加効果を明確にしめし、かつ市販の耐熱ゴムに比べても優位な材料であることを確認した。

まとめ

CNTゴムについては、SG-SWNTについて最も顕著な効果を確認することが出来た。この原因としてSG-SWNTが大きな比表面積を有していること、欠陥数が多いこと、また銅害の原因となる触媒金属を含んでいないことがあげられる。

CNTゴムにおける量産性のボトルネックはマスターバッチの量産であり、初期においては湿式分散手法を実施し、その後大量に分散する手法を開発することで目標となる量産性を担保しつつマスターバッチを製造することに成功した。一方で有機溶媒を使用した状態では将来の量産性に課題が生じることが予想された。そこで、CNTゴムマスターバッチを二軸混練機を用いて有機溶剤を使用することなく製造するプロセスの開発を行った。これにより安価に大量に、安定的にCNTゴムマスターバッチの供給が行えるようになった。

二軸混練機については最適な条件だしを行った。耐熱性の評価においては通常 200℃で使用するフッ素ゴムを 350℃で 24 時間使用できることを確認した。

今後の課題としては成形収縮率を制御し、製品として必要な寸法安定性を達成すること、量産性における安定性を確保すること、製造における工程管理技術の確立などが挙げられる。

2-4. 樹脂の耐熱性

ゴムに限らず樹脂の耐熱性を向上することも社会的なニーズが大きい課題である。樹脂の耐熱性はスーパーエンブラが上市されてからなかなかその耐熱性の向上が行われていない。図 2.3.1-16 に樹脂の耐熱性と調査した価格をプロットする。ここで興味深い点は耐熱性はリニアスケールであるのに対して価格はログスケールである点である。すなわち、少しでも耐熱性を向上させることが出来れば、その付加価値は飛躍的に向上することを示している。

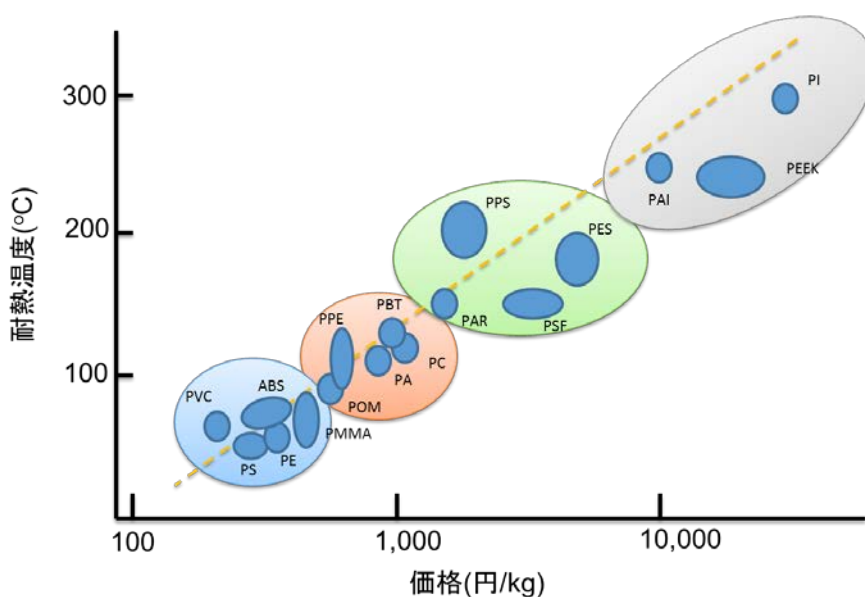


図 2.3.1-16 樹脂の耐熱性と価格

高耐熱樹脂として最も優れた特長を有するのはポリイミドやポリアクリルニトリルなどの樹脂である。これらの樹脂の特長は非常に強固な化学結合により高分子鎖を連結しており、また3次元ネットワークを構築することにより高い耐熱性を達成している。

今回は二軸混練機を用いたCNTと樹脂の混練を想定していたことから、これらの3次元ネットワークを形成する樹脂材料は不適であった。そこで、今回は二軸混練機によって混練出来る樹脂の中で最も高い耐熱性を有するポリエーテルエーテルケトンPEEKをマトリクスとして採用することとした。

PEEKはスーパーエンジニアリングプラスチックに分類されており、結晶性の高分子材料である。結晶部と非晶部のエントロピー差が非常に小さいという特長を有している。このPEEKをマトリクスとして採用したのには、もう一つ理由がある。それは樹脂の耐熱性評価と関係している。

樹脂の耐熱性評価は二つの軸で考えられている。一つは荷重たわみ温度で有り、一定荷重を印加して昇温していき変形する温度を測定する手法である。これは短期耐熱性に対応している。一方で、UR試験のように40000時間もの長期耐熱性を評価する、連続使用温度という因子もある。

PEEKは単体では荷重たわみ温度 220°C、連続使用温度 280°Cの樹脂である。しかし、このPEEKに炭素繊維(CF)やガラス繊維(GF)を添加することにより荷重たわみ温度は300°Cまで向上することが可能であり、このようなグレードも実際に販売されている。すなわちPEEKは長期耐熱性に優れ、一方で短期耐熱性に難がある樹脂であったのが、CFやGFを添加することにより長期耐熱性に難があり短期耐熱性に優れた高耐熱樹脂になる。つまり現状における課題は、PEEKの長期耐熱性を向上させることである。図2.3.1-17にこの関係を示す。

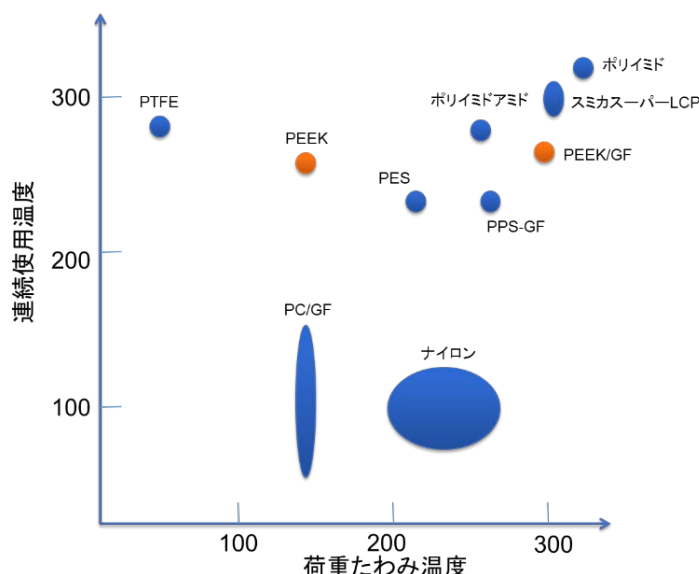


図 2.3.1-17 高分子材料の荷重たわみ温度と連続使用温度

添加剤によって高分子材料の耐熱性を向上させるためには老化防止剤などを添加し、高分子鎖が熱により開裂して発生した熱ラジカルを捕捉安定化することが求められるが、300°Cで使用可能な老化防止剤は存在しない。そこで、樹脂に対してもCNTとくにSG-SWNTを添加することにより耐熱性を向上することを試みた。

PEEKなどの高耐熱樹脂は良溶媒が存在せず、また良溶媒が存在するポリカーボネートなどの場合においても溶液結晶化などの現象が起きるために、樹脂については有機溶媒を使用し、CNTを分散するプロセスをとることが出来なかった。そこで、PEEKについても二軸混練機を用いてPEEK中にSG-SWNTを良分散することを試みた。

耐熱試験

耐熱性は二つの評価を行った。一つは物理的な評価、もう一つは化学的な評価である。物理的な評価はTMAを用いて行った。異なる加重をかけながら昇温し、変形温度の測定を行った。

その結果を図2.3.1-18に示す。CNT添加により荷重たわみ温度は向上していることが明らかになった。この効果は、CNTのラジカル捕捉性による物と言うよりも、CNTが熱に対して非常に安定であるという物理的な特長から誘起された特長であると推測している。

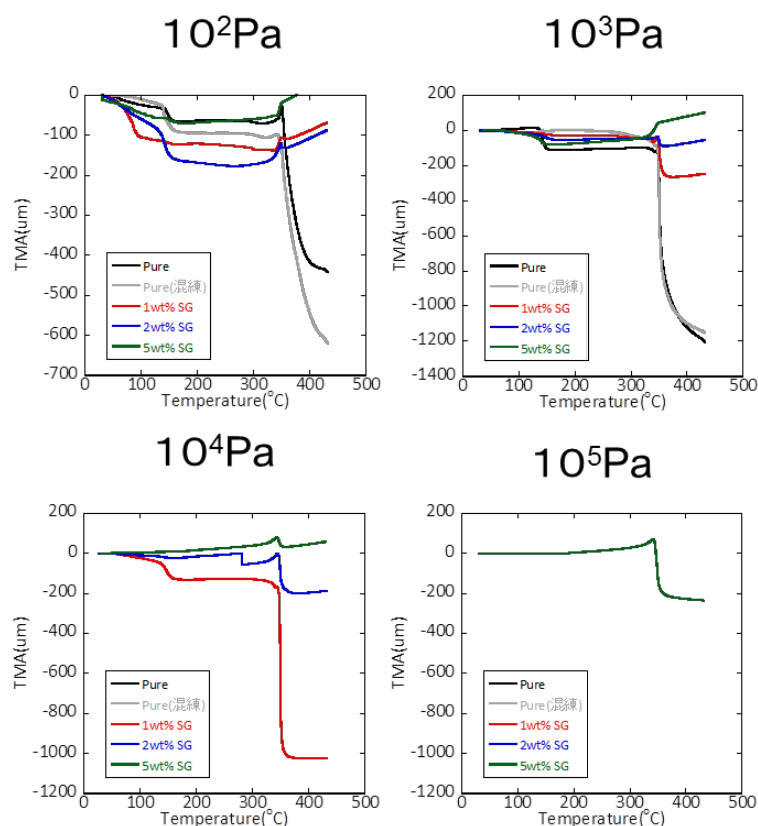
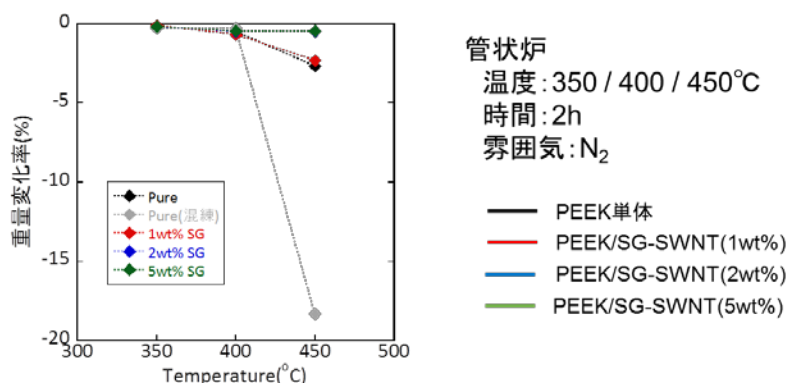


図 2.3.1-18 TMAによる荷重たわみ温度測定

化学的耐熱性の向上の評価として、重量減少を測定する方法がある。これは高温環境に試料を放置し、熱処理前後における重量変化を測定する手法である。二軸混練機を用いて作成したSGCNT/PEEK複合材料の温度と重量変化を図2.3.1-19に示す。

PEEK単体では450°Cにおける重量変化は18%であったのに対して、SGCNT 1 wt%添加した試料では2.3%、2 wt%試料、5 wt%試料では共に0.45%まで低減することが出来た。この結果は、SGCNT/PEEK複合材料では明らかにPEEKの熱分解速度を遅くすることが出来ていることを意味している。また研究目標には明記されていないが、SGCNTを添加することにより引張強度、曲げ強度ともに大きく向上することが確認できた。一方で、PEEKの結晶化度はSGCNTの添加によって若干低下することから、これら機械強度の向上はSGCNTの補強効果による物であることが推測される。この機械強度の向上も大きな意味を持っている。一般的に炭素繊維などを添加した場合には脆化してしまうが、CNTの場合にはこのような脆化現象は見られなかった。



サンプル	350°C			400°C			450°C		
	前(g)	後(g)	割合(%)	前(g)	後(g)	割合(%)	前(g)	後(g)	割合(%)
PEEK	0.2188	0.2184	-0.18	0.2149	0.2139	-0.47	0.2145	0.2089	-2.68
PEEK(混練)	0.2515	0.2508	-0.28	0.2494	0.2487	-0.28	0.201	0.1699	-18.3
1wt%SG / PEEK	0.1669	0.1667	-0.12	0.1777	0.1765	-0.68	0.194	0.1896	-2.32
2wt%SG / PEEK	0.2578	0.2573	-0.19	0.2523	0.2511	-0.48	0.2531	0.2519	-0.48
5wt%SG / PEEK	0.222	0.2216	-0.18	0.2458	0.2447	-0.45	0.2387	0.2376	-0.46

図 2.3.1-19 SGCNT/PEEKの各温度における重量変化

3. まとめ

本研究項目では以下に示す最終目標についてすべて達成した。

- (a-1) 超高強度炭素繊維用分散剤を開発し、層間靱性0.4 Nm以上を達成する。
- (a-2) 350°Cでの耐熱性を有するナノ炭素ゴム応用材料、450°Cでの耐熱性を有するナノ炭素樹脂応用材料を開発する。その生産能力は5 kg/h以上とする。

今後は、これらの成果物の実用化に向けて企業との共同研究などを通じて邁進していく予定である。

2. 3. 2 「マイクロスーパーキャパシタ開発」 (②-3-4 (b))

1) 研究開発成果の概要

本研究テーマで得られた成果の概要を以下に示す。

- (1) CNTマイクロスーパーキャパシタ集積化技術の歩留まり90%以上の達成
- (2) 作動電圧10 Vで駆動する直列接続型CNTマイクロスーパーキャパシタを開発
- (3) 高粘度CNT分散液開発による電極の厚膜化 (10 μ m以上)

(1) CNTマイクロスーパーキャパシタ集積化技術の歩留まり 90%以上の達成

電子機器の小型化、薄型化にともない、チップ型コンデンサにも小型化、高容量化が求められている。しかし現在用いられている積層セラミックコンデンサではセラミック層の厚さのために電気容量の高容量化に限界がある。一方、微細加工電極を用いたCNTスーパーキャパシタは、コンデンサと同等の容量を持ちながら体積が小さいため、モバイル電子機器の将来の高密度化実装に対応することができ、機器メーカーの要望に応えることができる。そこで本研究項目では、電子機器の小型軽薄化に資する基盤技術の開発として、CNTを用いた微細加工型マイクロスーパーキャパシタの集積化技術の歩留まり向上に取り組んだ。

マイクロスーパーキャパシタを実用化するには、工業的量产を見据えた製造プロセスで集積化する必要がある。このような観点から本研究項目では、大面積塗工成膜技術と、リソグラフィによる微細加工技術を組み合わせたプロセスで、シリコンウェハ上にCNT櫛型電極を集積化した(図 2.3.2-1)。

(1)-1 CNTマイクロスーパーキャパシタの構造と電解質孤立化

コンデンサの作動電圧と電気容量は、複数マイクロスーパーキャパシタを直列接続もしくは並列接続することで増加させることができる。つまり同一平面上に高密度に集積化することでエネルギー密度やパワー密度の向上が図れる。

平面型のマイクロスーパーキャパシタの集積度の向上には、集電体と電極を精緻に配列化させることと電解質を電極毎に孤立化させることが鍵となる。本研究項目では、集電体と電極はリソグラフィプロセスで微細加工することで精緻な配列化を実現し、電極毎に電解質を隔離するために電解質と濡れ性が乏しい材質で電解質隔離壁を形成した。図 2.3.2-1 のインセットに本研究項目で作製したCNTマイクロスーパーキャパシタの構造を示す。平面型マイクロスーパーキャパシタは、CNT電極が基板に固定されているためセパレータ設置の必要がないことが一つの特徴である。隔離壁には硫酸電解質との濡れ性が乏しい感光性エポキシ樹脂(SU8-3005, MicroChem社製)を用いた。図 2.3.2-2 にCNTマイクロスーパーキャパシタ製造プロセスフローを示す。まずはリソグラフィプロセスで金集電体とエポキシ樹脂電解質隔離壁を形成した後、塗工法でCNTを成膜する。再びリソグラフィプロセスでCNT加工用エッチングマスクを形成し、反応性イオンエッチングで電極を加工する。最後に、エ

ツチングマスクを除去し、マイクロインクジェットプリントにより電解質を滴下する。

図 2.3.2-3 に電解質滴下後のCNTマイクロスーパーキャパシタの顕微鏡図を示す。電解質が濡れ広がることなく、各電極内で孤立化できていることが分かる。

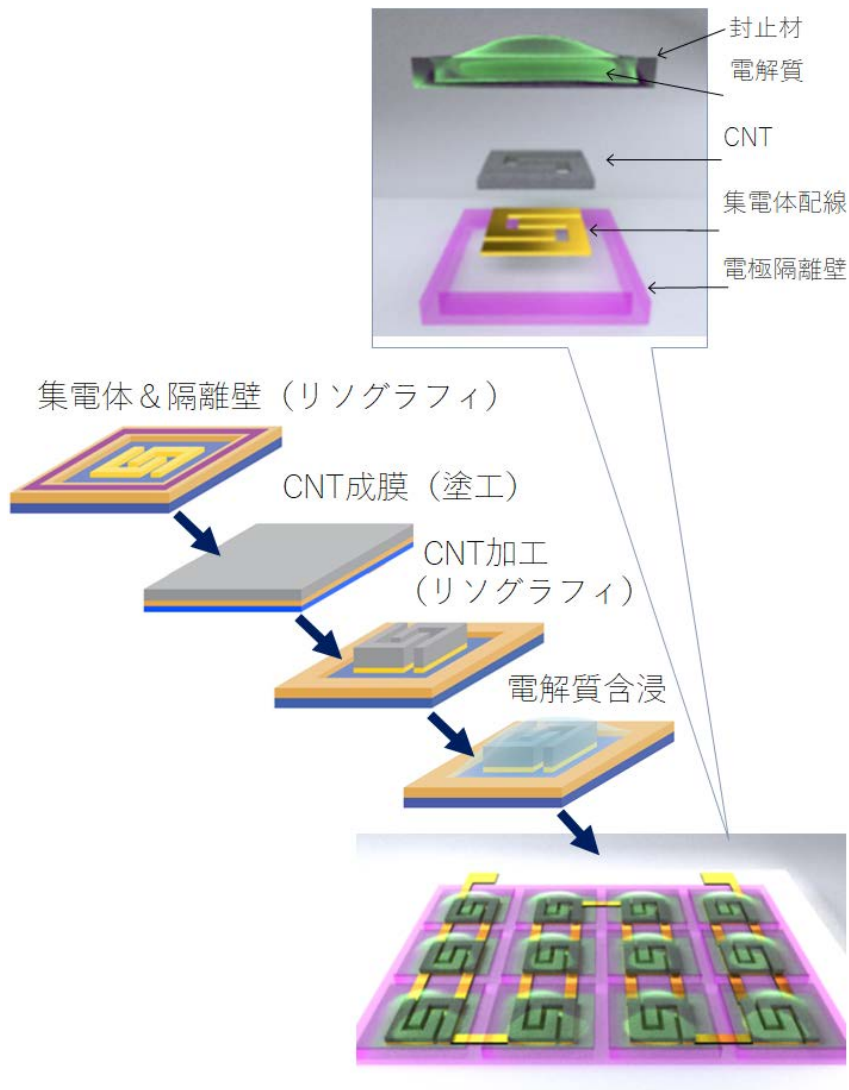


図 2.3.2-1 CNT集積化マイクロスーパーキャパシタの構造

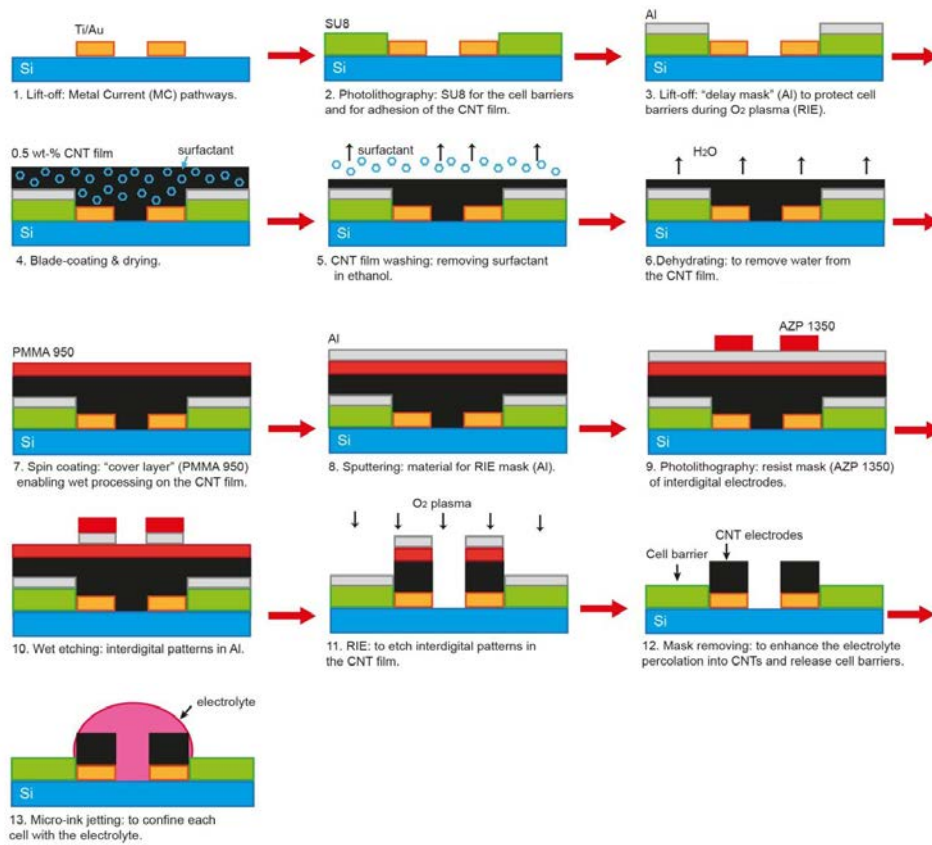


図 2. 3. 2-2 CNT 集積化マイクロスーパーキャパシタ作製プロセスフローチャート

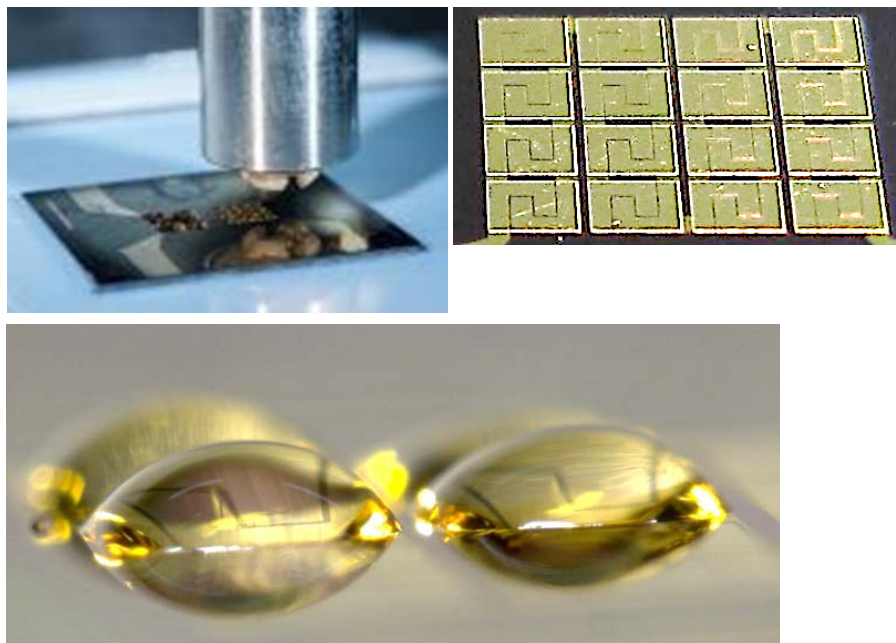


図 2. 3. 2-3 マイクロインクジェットプリントによる電解質の滴下と隔離壁を用いた孤立化の効果

(1)-2 CNT 楯型電極形成プロセス

本研究項目では、実用化を見据え、既存デバイスプロセスと整合性があり大面積化と量産性に適したプロセスでのCNTマイクロスーパーキャパシタの集積化に取り組んだ。具体的には、塗工法でのCNT成膜とリソグラフィによる微細加工を組み合わせた。図 2.3.2-4 に集電体及び隔離壁上にCNTを塗工したプロセス時の外観写真を示す。CNT電極の成膜に用いた塗工法は、簡便に短時間で大面積化できるため、量産化に適しており、汎用性が高く既存プロセスとの整合性も良い。図 2.3.2-5 に塗工成膜したCNT膜の走査型電子顕微鏡の二次電子像（SEM像）を示す。CNTバンドルが網目構造を形成したポラス構造を有することを示している。

本研究項目では、2-2-(g)塗工分散液評価と共同で、マイクロスーパーキャパシタに適した分散液ならびにCNT膜開発に取り組み、CNT電極の高純度化と比表面積向上によるキャパシタ性能向上を実現した。

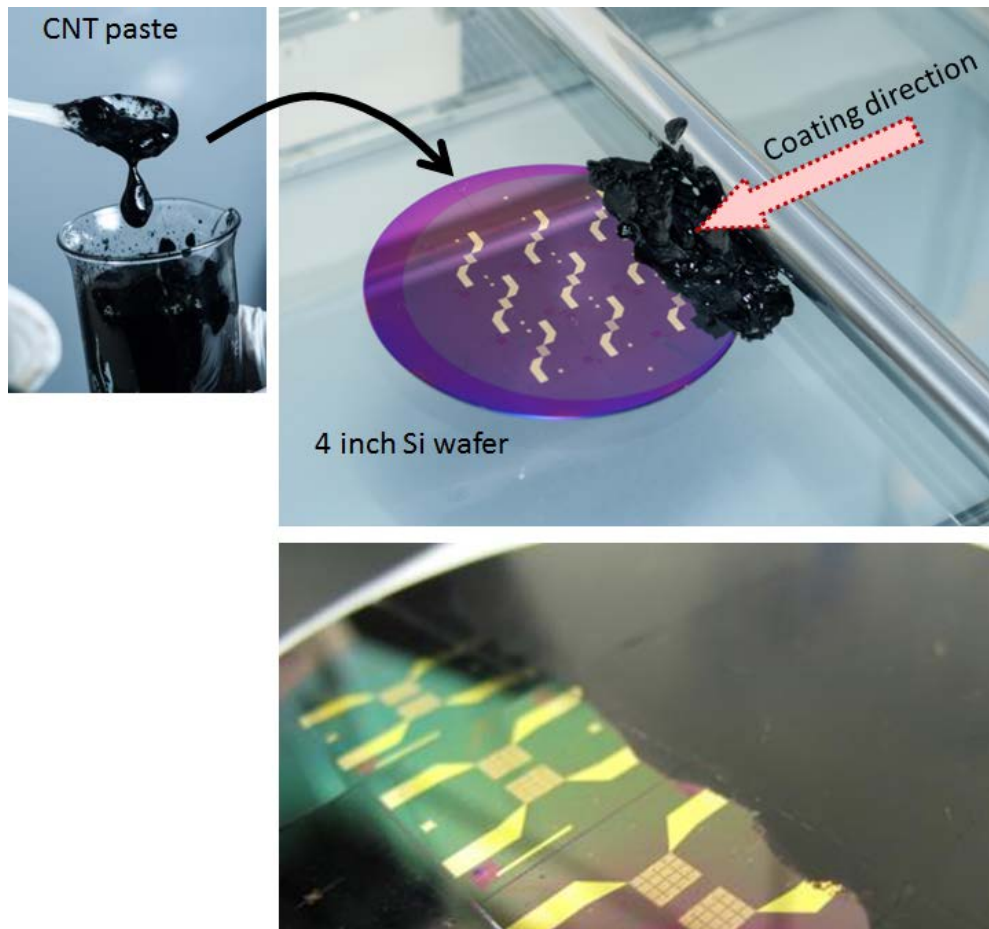


図 2.3.2-4 集電体&隔離壁上へのCNTを塗工プロセス

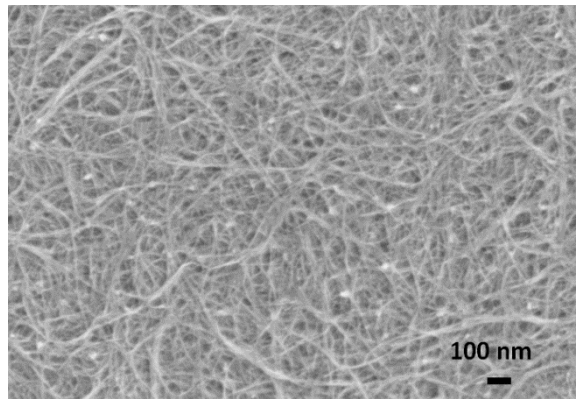


図 2.3.2-5 電極用CNT網目構造を示す走査型電子顕微鏡図

本研究項目で検討したマイクロスーパーキャパシタの製造プロセスは、エネルギー密度向上に向けた電極厚膜化を検討することを考慮し、エッチングマスクとしてはドライエッチング耐性の高いアルミニウムを用いた。アルミニウムはO₂プラズマやArプラズマによるエッチングにおいてカーボンナノチューブに対して選択性があり、且つ、低濃度のアルカリや酸に対する溶解速度が速いためプロセス後の除去が容易である。図2.3.2-6に加工したCNT楕型電極のSEM像を示す。細幅の楕型電極が高精度で加工できていることが分かる。

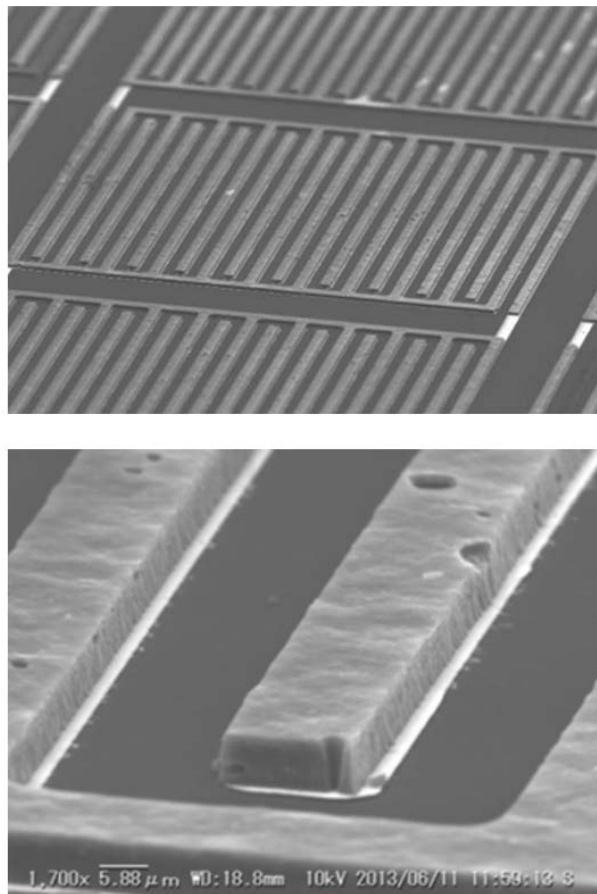


図 2.3.2-6 リソグラフィ加工したCNT楕型電極のSEM像

(1)-3 CNTマイクロスーパーキャパシタ製造歩留まり向上

本研究項目では、CNTマイクロスーパーキャパシタの安定した高集積化を実現するために歩留まり90%を目標に設定した。歩留まり改善に向けて、まずは歩留まり低下の原因を特定した。その結果、歩留まりを左右する要因はCNT電極形成工程にあり、分散液中に残留する粗大なCNT塊（直径：50～200 μm ）が歩留まりを低下させていることを明らかにした。そこでCNT塊を除去するために、CNTペーストのフィルタリングプロセスを考案した（図2.3.2-7）。

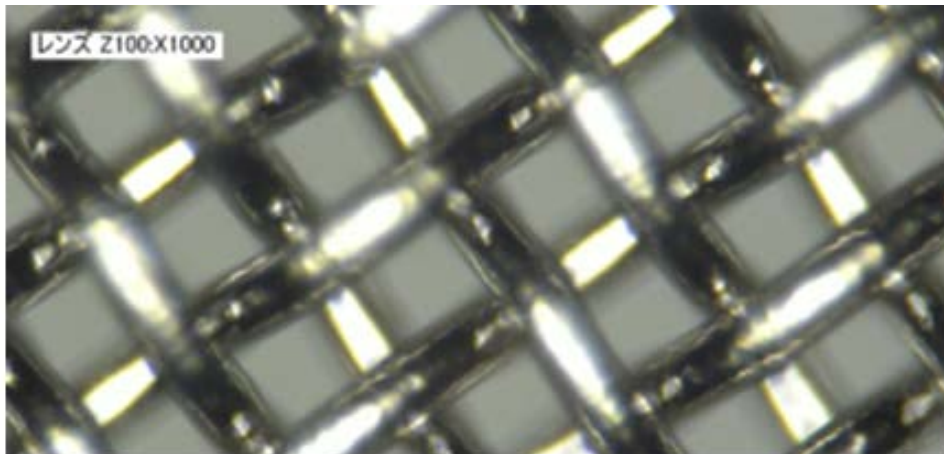
図2.3.2-7に示すように、シリンジ内にCNTペーストを充填し圧縮空気や不活性ガスで加圧することで、フィルタを通過させ、粗大なCNT塊を回収する。様々な素材、目開きサイズのフィルタを検討したが、目開き約30 μm の金属メッシュがCNT塊とCNTペーストの分離に最も効果が高かった。図2.3.2-8、9にフィルタリングのCNTペースト外観写真と金属メッシュの顕微鏡写真を示す。粗大な塊を除去したことでCNTペーストが光沢のある滑らかな外観であることが分かる。フィルタとして用いた金属メッシュは平織である。図2.3.2-10にレーザー回折法で求めたフィルタリング前後のCNT分散体サイズ分布を示す。フィルタリングにより、数10～数100 μm サイズのCNT分散体が除去できていることが分かる。この結果CNT塊を除去するができ、98%の歩留まりを達成し、平成26年度の間目標を達成した。



図2.3.2-7 CNTペースト用フィルタリングプロセス

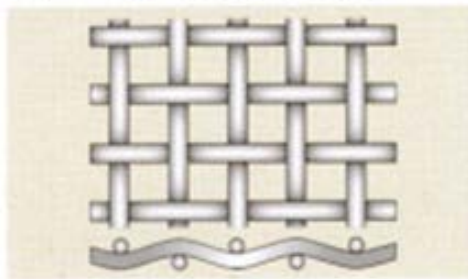


図2.3.2-8 フィルタリング後のCNTペースト



平織 Plain Weave

目開き ~30 μm



縦線と横線が一定の間隔を保ち、1本ずつ相互に交わっているもの、及びこれに類するもの。

図2.3.2-9 CNT塊のフィルタリングに用いたメッシュ形状

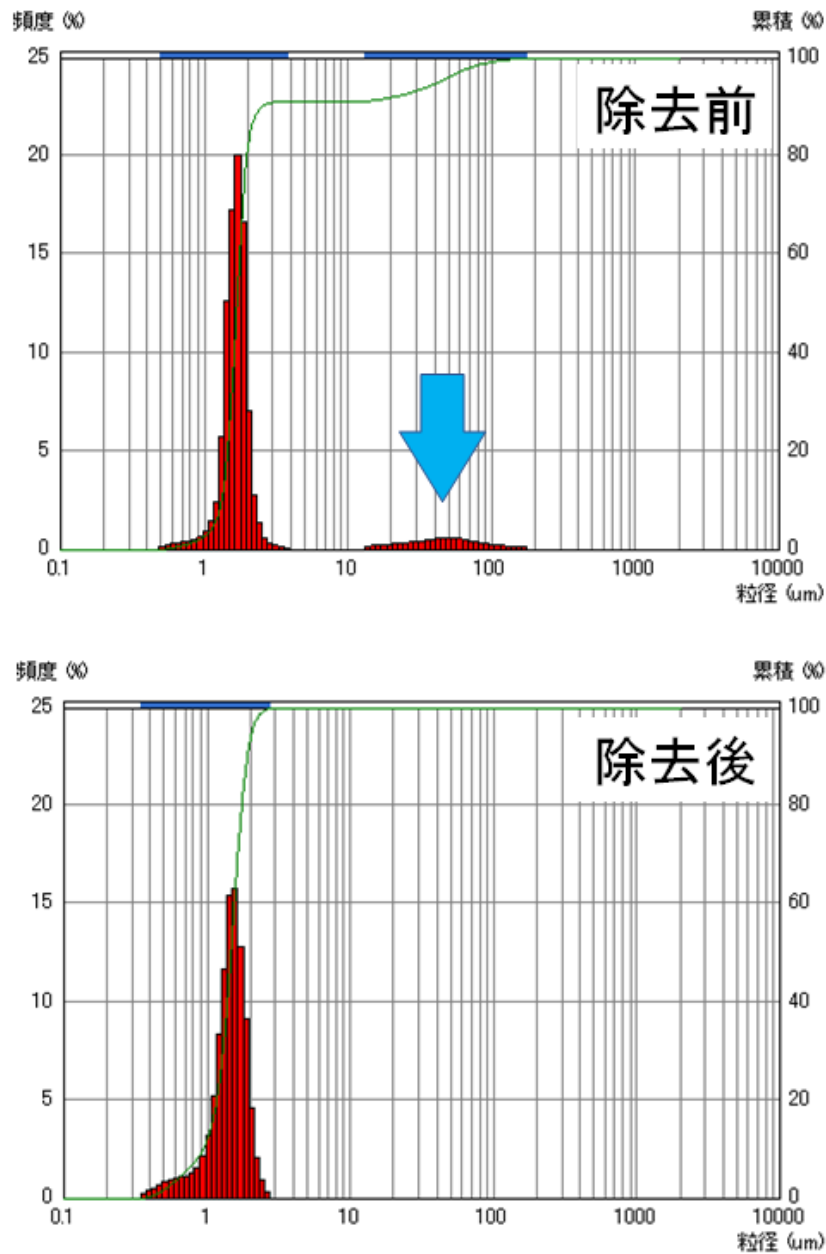


図2.3.2-10 レーザー回折法で用いたフィルタリング前後のペースト中の粒子サイズ

(2) 作動電圧10 Vで駆動する直列接続型CNTマイクロスーパーキャパシタを開発

フィルタリングによりCNT塊除去することで歩留まり 90%以上まで改善するため、CNTマイクロスーパーキャパシタの集積化度を向上することが可能である。歩留まり向上は、製造プロセスを安定化させるだけでなく、キャパシタ性能のチューニングにも重要である。尚、スーパーキャパシタについては直並列接続を組み合わせることで、作動電圧と電気容量を増減させることが可能であり、用途に応じたエネルギー密度、パワー密度の設計が可能であることが利点の1つである。

本研究項目では、上記のリソグラフィ加工で形成する平面型CNTマイクロスーパーキャパシタの利点を実証するために、10個直列接続ならびに10個並列接続したマイクロスーパーキャパシタを作製しキャパシタ性能評価を行った。作製したCNTマイクロスーパーキャパシタは、単一セル(900×700 μmサイズ)で作動電圧1V(1M硫酸電解質)、電気容量~30 μF、動作速度~10 m秒の性能を有する。図2.3.2-11は、シリコンウェハ上で1~10個のCNTマイクロスーパーキャパシタを直列接続(a)ならびに並列接続(b)したときのサイクリックボルタモグラムである。直列接続では、接続したセル数に比例して作動電圧が増加しており、10個の直列接続により作動電圧10Vを達成していることが分かる。但し、直列接続により電気容量が4分の1程度まで低下する傾向がみられた。これについては並列接続で補足することが可能であることが既に分かっている。図2.3.2-11(b)に1~10個まで並列接続したマイクロスーパーキャパシタの性能を示す。セル数に比例して電気容量が増加していることが分かる。これは直並列接続を組み合わせることで、電気容量と作動電圧のチューニングが可能であることを示している。以上より、平成26年度の間目標である10個以上の集積化による作動電圧10V以上は達成した。

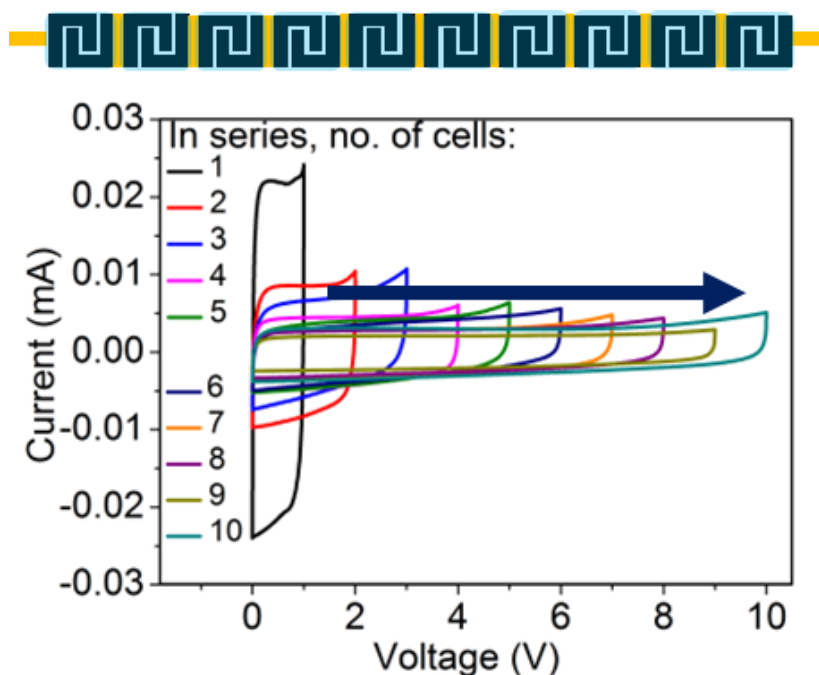


図2.3.2-11(a) 10個直列接続したCNTマイクロスーパーキャパシタのボルタモグラム

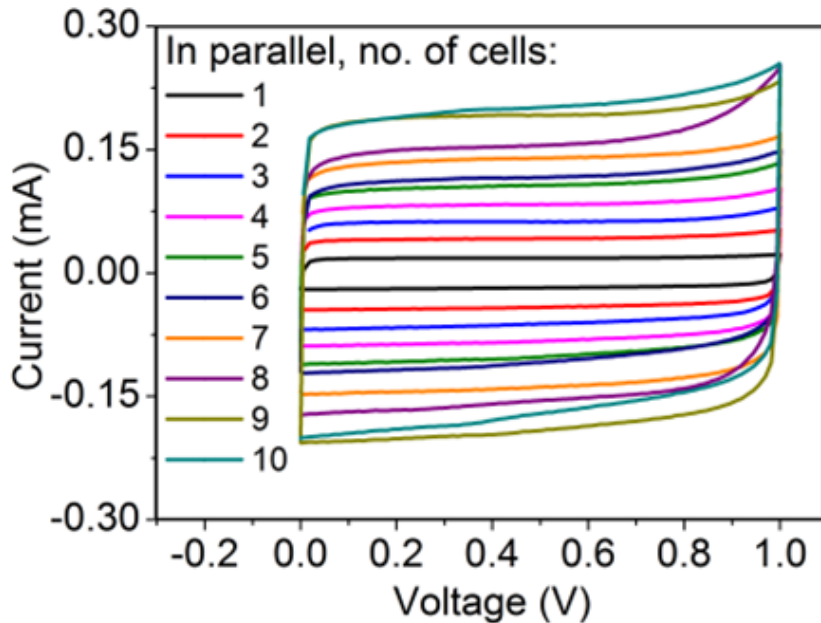


図2.3.2-11(b) 10個直列接続したCNTマイクロスーパーキャパシタのボルタモグラム

(3) 高粘度CNT分散液開発による電極の厚膜化 (10 μm 以上)

スーパーキャパシタは電気二重層を利用してイオン分子が電荷を蓄えるため、二次電池のように化学反応を伴わない。このため充放電による劣化が少なく、内部抵抗が低く急速な充放電が可能である。よってこれらの特徴を生かしたエネルギー回生やバックアップ電源等の用途で使用されるが、エネルギー密度を向上することができれば、一部のバッテリーの代替も可能である。そこで本研究テーマでは、平成27年度からCNTマイクロスーパーキャパシタのエネルギー密度向上に取り組んだ。

CNTマイクロスーパーキャパシタのエネルギー密度向上の有効な手段の一つが電極の厚膜化である。厚膜化により基板単位面積あたりに蓄えられる電荷の量を増加させることができる。平行平板型のスーパーキャパシタでは、厚膜化するとイオン拡散距離が増加し充放電速度が低下するが、平面型のマイクロスーパーキャパシタは、電極を楕形に加工することで、側壁からのイオン拡散も可能となるため、高速充放電を維持したまま厚膜化することが可能である。

そこで本研究項目では電極厚膜化による電気容量、エネルギー密度向上のために、平成27年度の間目標を10 μm 以上の厚膜化とした。従来のCNTマイクロスーパーキャパシタの電極厚さは3 μm であったが、電極の厚膜化において重要なのは、塗工プロセス中のC

N T凝集を抑制すること、溶剤乾燥中に生じるクラックを抑制することである。またこのためには長尺のCNTを切断せずに分散させた上で、分散剤や溶媒の粘度、溶媒とCNTの化学相互作用を利用してCNT凝集を防ぐことが必要である。そこで本研究項目では厚膜化に適したCNTペーストの開発に取り組んだ。

CNT再凝集が起こりにくく、溶剤の加熱乾燥中に生じるクラックを抑制するには、CNT開繊度が高く、分散液中でのCNT凝集体サイズが小さい分散液が適している。また溶媒粘度は20 Pas以上の高粘度であることが、塗工プロセスの安定化に適しており、更に、沸点が低く揮発性の高い溶剤の使用、溶媒乾燥工程での昇温・降温速度を低くすることが、クラック抑制に有効である。更にキャパシタの作動電圧や寿命特性を考慮すると、分散剤を含まない高純度なCNT電極であることが望ましい。以上より、CNT分散性が良好で高粘度で比較的沸点が低いプロピレングリコールとNMPを溶媒としたペーストを作製し、10 μm 以上厚さの電極用CNT塗工膜の作製という平成27年度の間目標を達成した(図2.3.2-12)。これらの溶媒を利用したCNTペーストからのCNT電極は、分散剤を含まず高純度であるため、作動電圧向上にも適したCNT電極である。

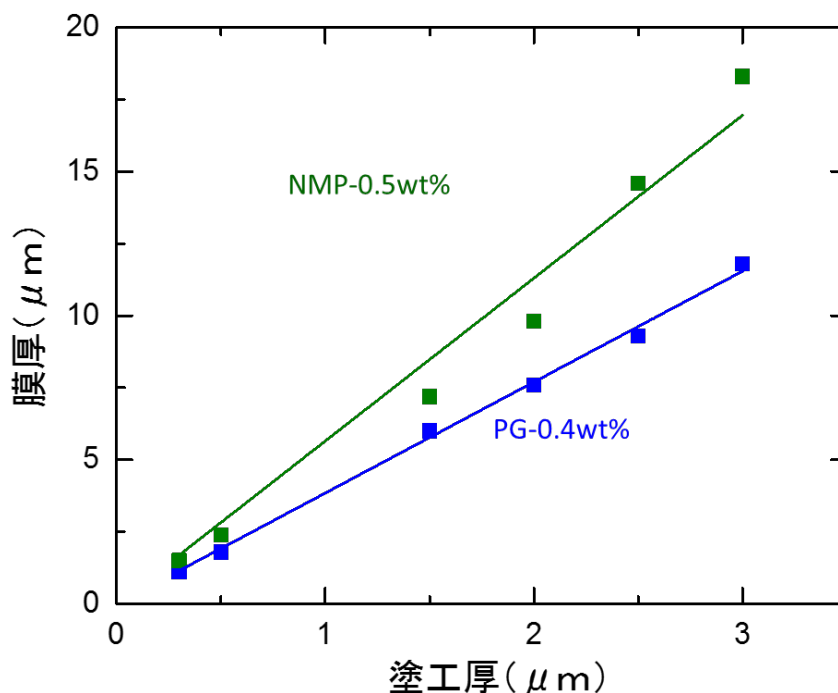


図2.3.2-12 CNTペーストの塗工厚と膜厚の関係

(中間目標)

【平成26年度目標】

マイクロスーパーキャパシタを歩留まり 90%以上で製造する技術を開発する。また、作動電圧 1 V 以上、電気容量 25 μ F 以上、動作速度 10m 秒、サイズ 1×1 mm 以下のマイクロスーパーキャパシタを 10 個以上集積化して、作動電圧 10 V 以上のキャパシタを実現する。

【平成27年度目標】

CNT 膜厚み 10 μ m 以下の微細加工 CNT 楕形電極用、10 μ m 以上厚さの電極用 CNT 塗工膜を作成する。

(最終目標)

【最終目標(平成28年度)】

100 μ F の電気容量を持つマイクロスーパーキャパシタを 0402 サイズで実現する要素技術を確立する。

2. 3. 3 「CNT銅複合材料開発」(②-3-4-(c))

1) 研究開発成果の概要

本研究テーマで得られた成果の概要を以下に示す。

- (1) 連続紡糸CNT繊維の電気めっきによる複合化
- (2) 塗工CNT膜の複合化による電気めっき法の大面積化と生産性向上
- (3) バインダレスCNT銅混合技術開発による通電焼結法でのCNT銅複合化
- (4) CNT銅複合材の押出成形加工
- (5) CNTと銅等金属材料またはセラミックスをマトリックスとした複合材料の開発
- (6) 長尺、高品質を特長としたCNT集合体の合成と銅線等応用技術への適用検討

(1) 連続紡糸CNT繊維の電気めっきによる複合化

CNT銅複合材料は、銅を代替する唯一の超軽量材料として産業界からの注目が高く、特に自動車や航空機といった輸送機器についてはモーターやワイヤーハーネスに応用することで大幅な消費エネルギー低減が期待される。しかしながら高配向単層CNTに電気めっき法で銅を析出させる従来の手法では、作製できる試料の形状やサイズが限定され、シートか微細配線のみであり、線材形成が困難であった。

そこで本研究項目では、紡糸したCNT繊維を原料とし電気めっきプロセスでワイヤー形状のCNT銅複合材を作製する方法を検討した。原料には繊維径が約50 μmの乾式紡糸により作製したCNT繊維(多層CNT)を用いた。乾式紡糸は連続プロセスが可能であるが、既存の電気めっき装置では、均一な銅析出が得られる試料の最大長さは約2 cmである。図 2.3.3-1 に電気めっきによる複合化プロセスの模式図を示す。疎水性のCNTマトリックス全体に銅を均一に析出させるには、核形成-成長の2段階電気めっきプロセスを行なうことがカギとなる。これは汎用の水系めっき液では疎水性のCNTマトリックス内部まで銅イオンを浸透させることが出来ないためである。原料であるCNTはSUSメッシュ上に固定して負極側に設置、銅を陽極側に設置した。アセトニトリルに酢酸銅を溶解させた有機系めっき液を用い、CNTマトリックス全体におけるCu²⁺イオンの均一な浸透をさせた後、クロノポテンシオメトリー法により定電流密度で電気めっきを行った。銅核形成後は、水素雰囲気下でアニールを行い銅の酸化物被覆を除去した。最後に水溶液電気めっきで銅をさらに析出させることでCNT銅複合材料を製造した。本技術の開発において特筆すべき点は、有機めっき液と水溶液めっき液による2段階めっきの採用により、銅含有50重量%以上を達成し、銅よりも40%軽量の複合材料を開発したことである。

原料として用いたCNT繊維は、乾式紡糸法を用いた多層CNT繊維であるが、CNT配向が高く、不純物濃度が小さい特徴を有し、嵩密度0.5 g/cm²と高いことから、銅との高濃度複合化に適した構造、品質を有している。図 2.3.3-2 に乾式多層CNT繊維の(a)外観、(b)顕微鏡図、(c)めっきプロセス用SUSシートへの設置の外観を示す。CNT繊維の作製

に用いた乾式紡糸法は連続プロセスであるため、電気めっき法による銅との複合化は、連続プロセスへの応用が可能な複合化技術であると言える。

CNT繊維の中心部まで銅を均一析出させるには、二段階でめっきをすることに加えて、電流印加を開始する前にCNT繊維の中心部までCNTとCNTの隙間に銅イオンを十分に浸透させることが重要である。本研究項目では真空脱泡による浸透方法と、長時間静置する方法を検討し比較した。真空脱泡はめっき液の浸透を促進する効果はあるもののCNT繊維の構造が破壊されるため銅の析出が不均一になりやすい。一方、3日間不活性ガス雰囲気中で浸漬した場合にはCNT繊維の中心部まで均一に銅を析出させることができた(図2.3.3-3)。CNT繊維内部まで銅を析出した場合のCNT銅線材の密度は 5.2 g/cm^3 であり、銅含有50重量%以上で、銅よりも40%軽量である。これにより、平成26年度の間目標である、「革新的金属複合材料として、紡糸で製造されたCNT繊維を電界めっきで複合化し、40%以上のCu充填率を達成する。」を達成した。

既存設備ではめっき用のポテンシオスタットは5チャンネルまで使用できる。このため有機系めっき液による銅シード形成工程と水溶性めっき液による本めっきについて、各々2サンプル並列で作製することができる。CNT銅複合化の各工程の所要時間は、有機めっきの浸漬時間が3日間、電流印加時間が24時間、還元処理が6時間であり、水溶性めっきはトータルで約3時間である。よって1か月あたり約10~12個のサンプルを作製できるが、プロセスの歩留まりが50~70%を考慮すると1か月あたり作製できる実際のサンプル数は約5~8個である。従って平成27年度の間目標の「電解めっきにより複合化した、長さ2cm以下のCNT銅ファイバーを1か月あたり5本以上提供できるようにする。」製造効率を達成した。

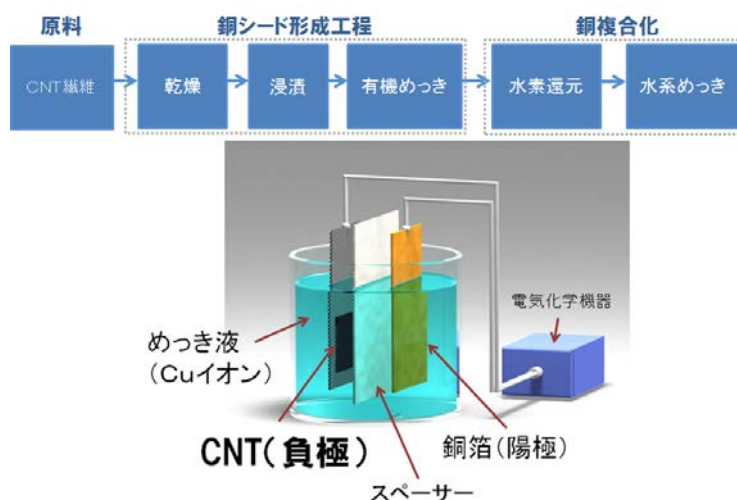


図 2.3.3-1 電気めっき法によるCNT繊維と銅の複合化プロセス模式図

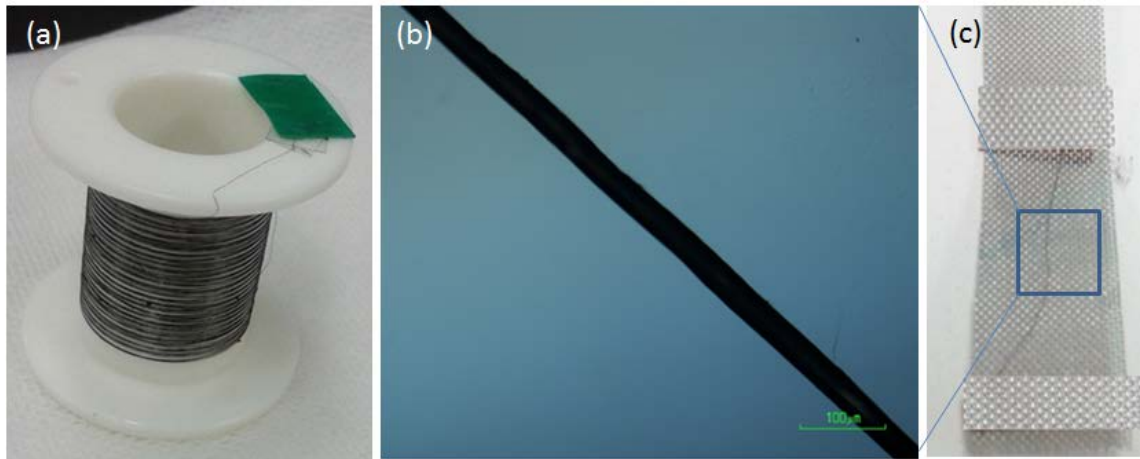


図 2.3.3-2 原料として負極側に設置した連続乾式紡糸法で作製したCNT繊維(a)ロッドに巻いたCNT繊維の外観、(b)1本のCNT繊維の光学顕微鏡図、(c)SUSメッシュ上に設置したCNT繊維

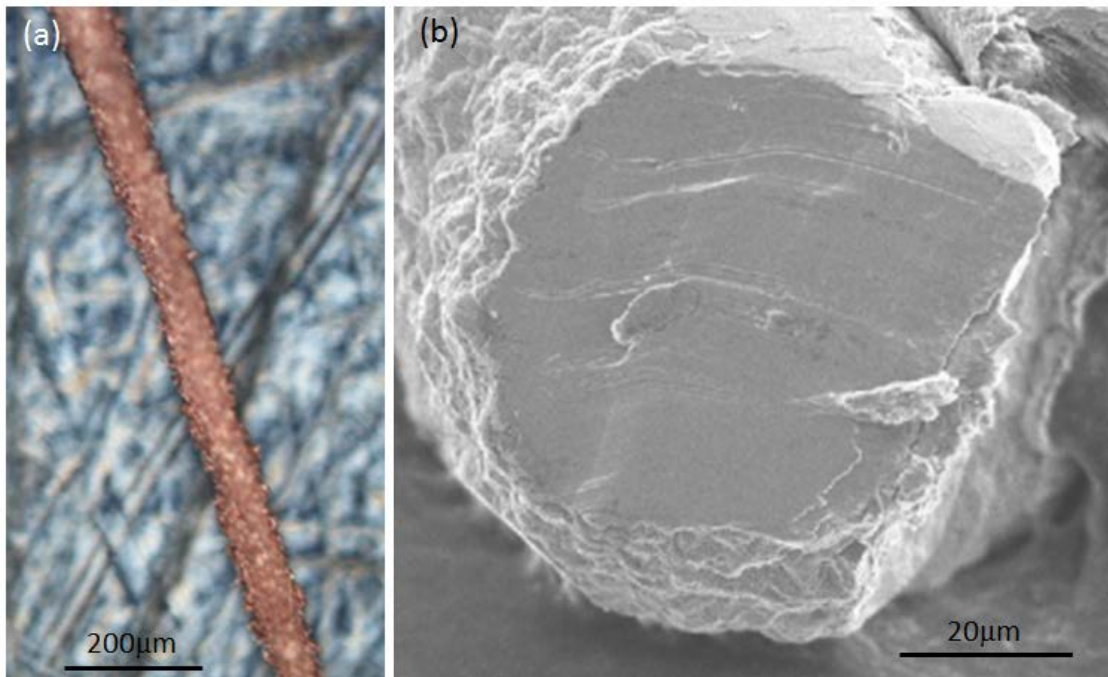


図 2.3.3-3(a) 電気めっき法により作製したCNT繊維と銅の複合材と(b)その断面走査型電子顕微鏡図

(2) 塗工CNT膜の複合化による電気めっき法の大面積化と生産性向上

CNT銅複合材料はシリコン並みに低い線膨張係数と銅よりも1桁以上高い電流容量(流すことの出来る電流密度の最大値)を有することから、熱や電流負荷の大きい環境で使用されるデバイスの配線や電極への応用が期待される。デバイス用の配線や電極として用いる場合には、電気めっきプロセスを製造ラインに適用することは十分に可能であるが、スケー

ラビリティの向上が必要である。従来の高配向単層CNTを複合化する方法では、原料とするCNT膜・シートのサイズが数センチ四方以下に限られる。そこで本研究テーマでは、サンプルサイズの大面積化とプロセスの汎用化のために塗工CNT膜の複合化を検討した。めっきプロセスはCNT繊維と同様である。

分散剤や溶媒の残留は、銅の不均一析出やCNT銅複合材の性能劣化の原因となりうる。このため塗工CNT膜を原料としたCNT銅複合材の開発には、分散剤や溶媒の残留がない高純度の塗工CNT膜が必要である。そこで本研究テーマでは 2-2-(g) 塗工分散液評価、2-3-4 (b) マイクロスーパーキャパシタ開発と共同で、分散剤を使用しない高純度塗工CNT膜の開発を行った。その結果、二段階電気めっき法により塗工CNT膜の複合化に成功した(図 2.3.3-4)。塗工CNT膜は生産性に優れるため、CNT銅複合材の生産性は複合化の工程で決まるため1か月あたり作製できるシート状サンプルはCNTファイバーと同様に約5~8個である。よって最終目標での製造効率である「1cm四方のCNT銅シートを1か月あたり5枚以上提供できるようにする。」生産効率を達成した。

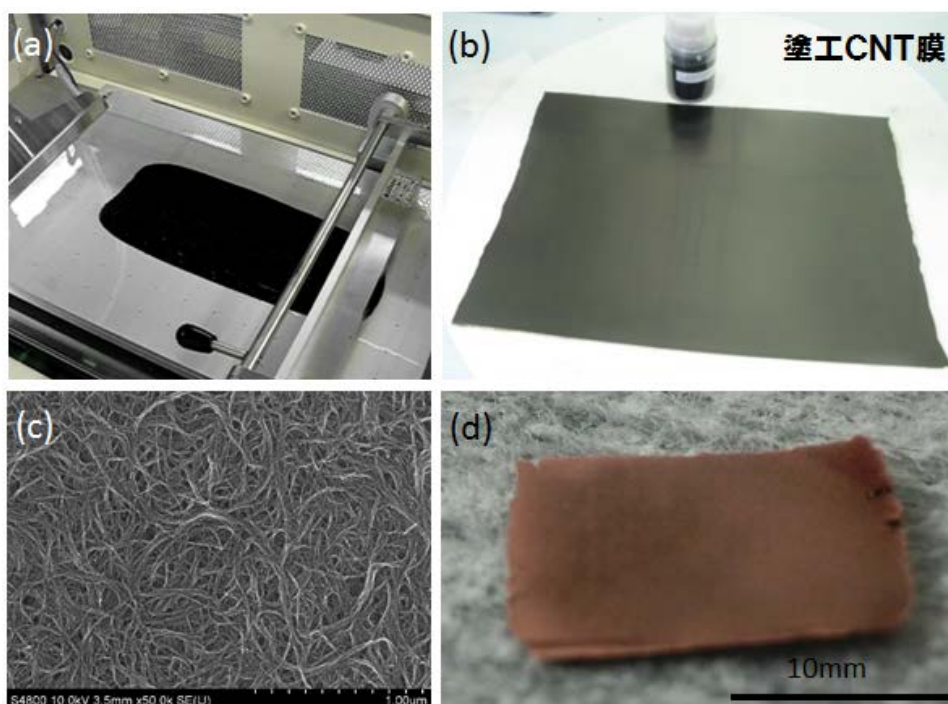


図 2.3.3-4 電気めっき法による塗工CNT膜と銅の複合化プロセス模式図

(3) バインダレスCNT銅混合技術開発による通電焼結法でのCNT銅複合化

革新的金属複合材料として、通電焼結によりCNT銅複合材料作製するプロセス法を開発した。CNTと銅の通電焼結には、CNT分散液中で銅とCNTを分離せずに混合する技術の確立が必要である。そこで、CNTの解繊度が高く、銅がイオン化せずに安定して存在できる溶媒を使用したCNT分散液を開発した。またCNT分散液と銅を混合した後、CNTと銅を分離せずに溶媒を乾燥し、焼結用のモールドに高密度充填する必要がある。そこでC

N T銅混合分散液を真空脱気し、溶媒が完全に乾燥する直前の固形ペーストの状態成形機によりC N T銅ペレットを作製する方法を開発した。このような製造プロセスで作製したC N Tと銅の分布が均一なC N T銅ペレットを用いることで、通電焼結によりC N T銅複合材料を作製することに成功し平成 26 年度の間目標である工業的量产手法での装置、プロセスの立ち上げ、C N T銅複合材の試作を達成した。

優れた電気特性を有する革新的なC N T-銅(Cu)複合材は、送電、自動車用等の莫大な需要が見込まれる。現状での試作手法は、めっき法により行っているが、市場ニーズに対応するためには、工業的な試作手法の確立が望まれている。工業的な試作手法としては、鑄造等によるマトリックスを溶融させる手法、焼結法等の固相で複合化させる手法があるが、溶融法の場合には、Cuの融点1080°C以上にする必要があり、C N Tに損傷を与える可能性が有る。C N Tの特性を最大限発揮させ、且つ工業的に優れた手法としては固相法が望ましいと考えられ、本研究開発においては、固相法の内、粉末冶金による焼結法を検討することとした。その焼結法には、H I P (Hot Isostatic Pressing; 熱間等方加圧)、H P (Hot Pressing; ホットプレス)、S P S (Spark Plasma Sintering; 放電プラズマ焼結法)等が存在するが、ほぼ全ての材料において、緻密な材料を成形可能なS P Sで試作検討を実施した。S P Sは、パルス状大電流を用いた焼結装置であり、例えばアルミニウム等の酸化被膜が強固で難焼結材料に対しても、界面生成物の発生が無く、高密度で高性能な材料創生が可能な優れた装置であると言われている。使用した装置の外観を図 2.3.3-5 および図 2.3.3-6 に示す。図 2.3.3-5 は大阪府立産業技術総合研究所所有の小型S P S装置であり、直径10 mmから直径35 mm程度までの小型試験片の焼結に使用する。図 2.3.3-6 は大型S P S装置の代表であり、直径350 mm、A 4サイズ等の大型試験片に使用する。装置構成の概略図を図 2.3.3-7 に示す。本装置は、縦一軸の加圧機構を有するS P S焼結本体と水冷却部内蔵の特殊通電機構、水冷真空チャンバー、真空・大気・アルゴンガス雰囲気制御機構、真空排気装置、特殊D Cパルス電源、冷却水制御ユニット、位置計測機構、変位量・変化率計測装置、温度計測装置、加圧力表示装置および各種インターロック安全装置とこれらを集中制御する操作制御盤などにより構成される。従来タイプの通電ホットプレス法では、商用の直流または交流電源を利用しており、この焼結法では通電により発生するジュール熱と加圧による材料の塑性流動が焼結を促進する主要な要素として働いている。なお、高周波電流による誘導加熱形もあるが焼結促進要素は同じである。これに対しS P S焼結法は、特殊電源制御装置を用いて発生させたO N - O F F直流パルス電圧を圧粉体試料に印加し、前述の焼結促進の要素の他にパルス通電初期の粉体間で発生する火花放電現象による自己発熱作用を焼結に有効活用できるように設計された通電焼結法である。このパルス電圧の印加により圧粉体試料中には、放電プラズマの発生による浄化作用、放電衝撃圧力の発生による局所的応力発生、ジュール熱による局所的高温発生、電界作用によるイオンの高速移動、パルス電圧の発生、熱拡散による高温発生部からの熱移動等の様々な現象が誘起され、従来タイプの通電焼結法では期待できなかったいくつかの有益な効果がもたらされるといわれている。また、粒子間結合を形

成しようとする部分に、積極的に高エネルギーのパルスを集中できるよう設計されていることが、SPS法の特徴の一つであり、通常の通電焼結法と大きく異なる点である。これにより、SPS法では従来タイプの通電焼結法の場合以上に粉体粒子表面は活性化され易く、従来法に比べ高品位の焼結体が得られると言われている。以上により、CNT複合材の試作には、SPS法が優れると考え、開発計画当初において主たる試験装置として選定した。



図 2.3.3-5 小型放電プラズマ焼結装置（SPS）外観
（大阪府立産業技術総合研究所保有装置）

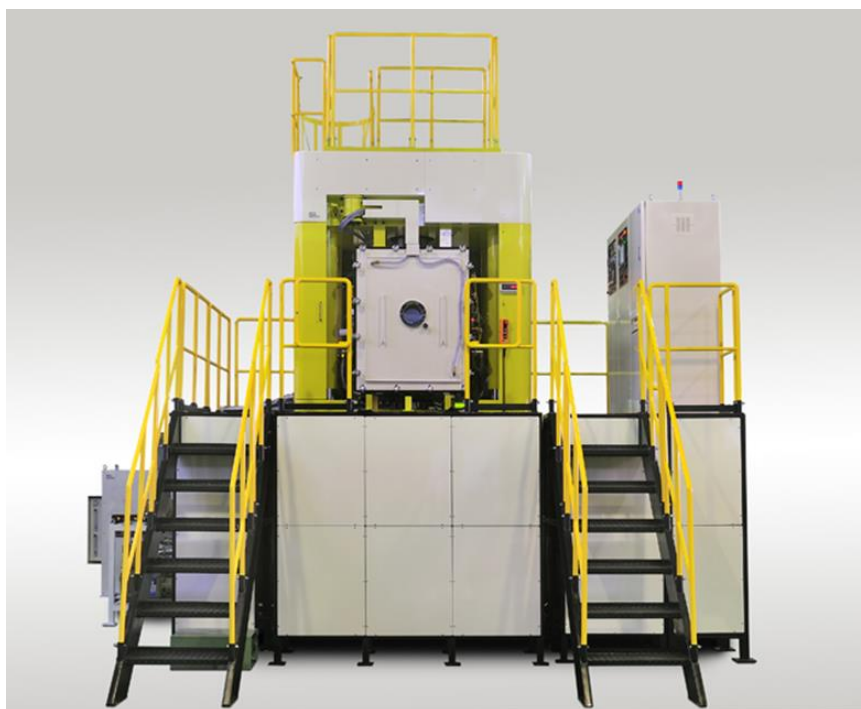


図 2.3.3-6 大型放電プラズマ焼結装置（SPS）外観（代表）

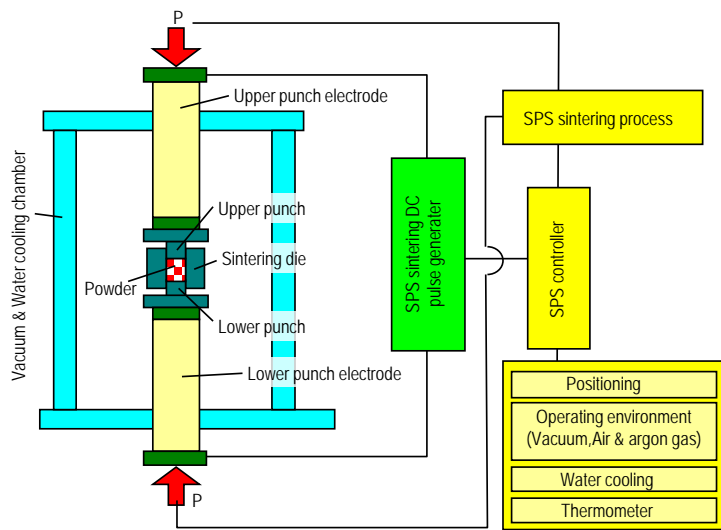


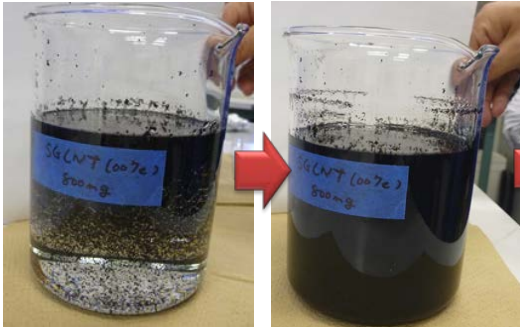
図 2.3.3-7 放電プラズマ焼結装置（SPS）構成概略図

原料に用いるCNTは、SG-CNTを適用した。CNTの分散は、専用の分散装置を用いて行った。図2.3.3-8に主要な分散装置である吉田機械興業ナノベイダーを示す。CNTの分散は、従来分散剤やバインダーを用いて、適切な分散状態を構成していたが、各種分散剤やバインダーによりCNT本来の性能が発揮できないとの報告があること、および僅かにでも分散剤等の残渣が存在すると、複合化時の加熱により残渣が気化し、ブリストア（膨れ）が発生すること等の問題がある。その問題に対処する為には、分散剤無しで、且つ最終的には完全に除去可能な溶媒のみでの分散技術の開発が必須である。本開発においては、それら課題に対処する為に、まず溶媒のみでのCNT分散技術開発を実施した。各種分散溶媒とSG-CNTの分散性を、徹底的に検討したところ、環状アルコール、多価アルコール、ジオール類、トリオール類がCNT分散に適することが明らかとなった。更に溶媒の安全性、除去性を、考量した結果、環状アルコール類が最適であることを新たに見出し、これを基にCNT分散を行うこととした。この溶媒を用いて、CNT分散プロセスの最適化検討を行った結果、図2.3.3-9に示すプロセスを確立することができた。これは、まずホモミキサーにより最適条件でプレ分散を行い、次にナノベイダーにより最適条件で本分散を行うことにより、最適な分散性、粘度等を有するCNT分散体を試作するプロセスである。これら技術は、CNT-Cu複合材開発に留まらず、TASCで実施しているCNTの塗工、紡糸等の研究開発へ一部展開した優れた技術であり、今後の応用展開も期待される。次にこの良好なCNT分散体を用いたマトリックス粉末との混合した焼結原料の試作工程を図2.3.3-10に示す。このプロセスは、まずCNT分散体とマトリックス粉末を混合し、溶媒を吸引ろ過にて除去し、原料をペレット状に成形して、最終乾燥を行う。次にその原料を焼結型への充填と進める。焼結原料の代表例を図2.3.3-11に示す。原料はペレット状の為、粉末状に比べて、非常に扱いやすい状態となっている。この焼結原料を所定の焼結型にセットして焼結の準備を行う。



図 2.3.3-8 CNT分散装置

1. プレ分散
ホモミキサー (5000rpm, 10min)



2. 本分散
ナノバイダー (100MPa, 1Pass)

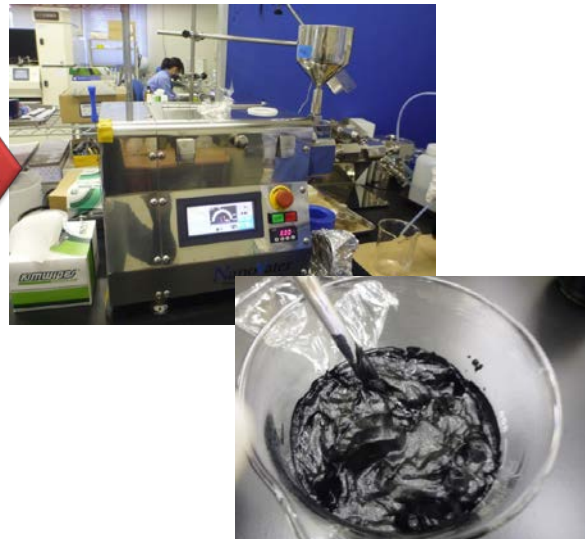


図 2.3.3-9 CNT分散プロセス

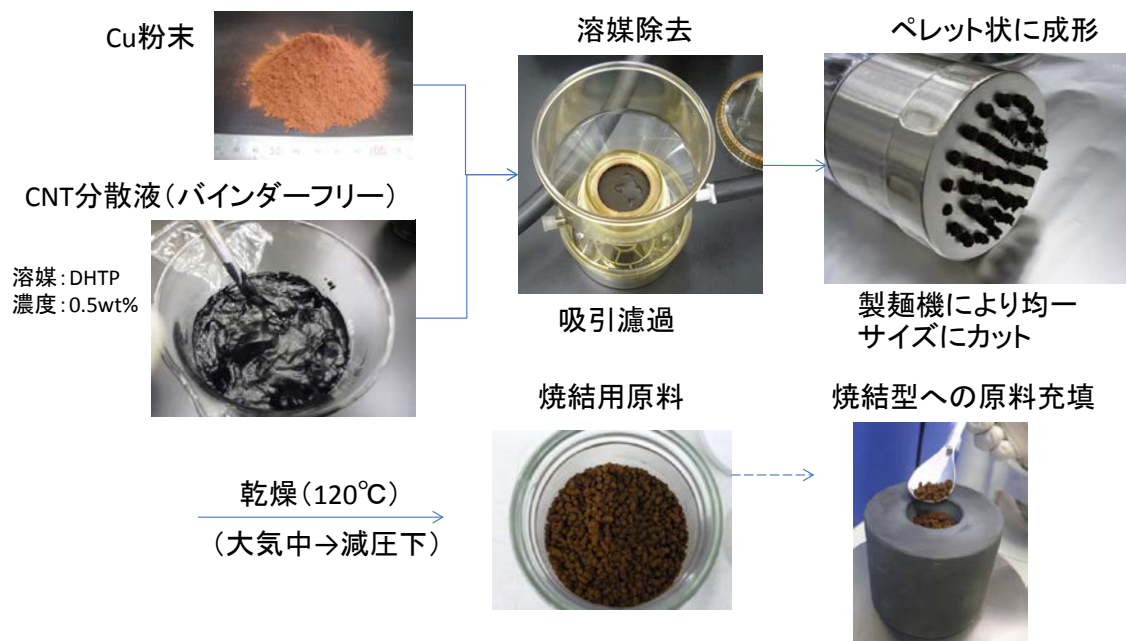


図 2.3.3-10 原料試作プロセス



図 2.3.3-11 焼結原料

使用した焼結型の代表例を図 2.3.3-12 に示す。(a)は直径 10 mm 小型サンプル用、(b)は直径 35 mm 小型サンプル用、(c)は 66×66 mm 中型サンプル用、(d)は 300×210 mm 大型サンプル用であり、いずれもグラファイト製である。大型サンプル用焼結型では、焼結時温度の均一性を考慮した構造を採用した。なお、本試験では、直径 10 mm、直径 35 mm の小型サンプルと、66×66 の中型矩形サンプルを用いて評価を行った。

次に原料を充填した焼結型を SPS チャンバー内にセットして、焼結の準備を行った。チャンバー内部の状態を図 2.3.3-13 に示す。焼結は SPS のチャンバー内で行い、焼結雰囲気

気は不活性ガス、真空等の選択が可能であるが、本試験においては、CNT、マトリックスの残留ガス成分除去、界面活性化、および焼結性を考慮し、真空雰囲気を採用した。ヒートパターン、焼結キープ温度・焼結時間は、マトリックス単体、およびCNT複合材の緻密化等特性を考慮した評価試験とその結果により、最適な条件を設定した。Cuマトリックスの場合、焼結温度は800℃～900℃の間で、各サンプル構成に応じ、適切な条件を設定した。

試作は、まず直径10 mmの小型サンプルで、複合化条件の最適化設定を行い、次に直径35 mmのサンプルで緻密性等の確認を行い、最後に中型矩形サンプルで電気特性等の評価を行った。試作したサンプルの代表を図2.3.3-14と図2.3.3-15に示す。図2.3.3-16は直径10 mmの小型サンプルを、図2.3.3-15は矩形の中型サンプルの試作例である。非常に緻密な焼結体が完成しており、CNT複合材の試作手段としては有効であることを確認することができた。以上により、平成26年度の目標「革新的金属複合材料として、焼結法HIP (Hot Isostatic Press) 法により、工業的量产可能な製造法で、CNT銅複合材料を開発するための装置・設備を立上げ、CNT銅複合材料を試作する。」を達成することができた。



(a) 小型サンプル用 (φ10 mm)



(b) 小型サンプル用 (φ35 mm)



(c) 中型サンプル用 (66×66)



(d) 大型サンプル用 (300×210)

図 2.3.3-12 焼結型(代表)

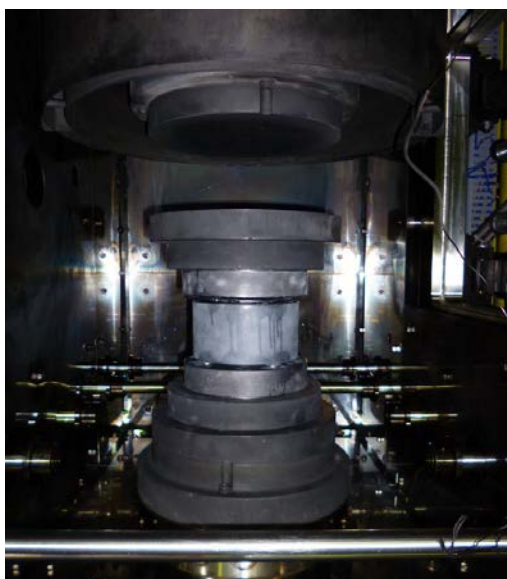


図 2.3.3-13 チャンバー内部 (代表)



図 2.3.3-14 小型サンプル (直径 10 mm)

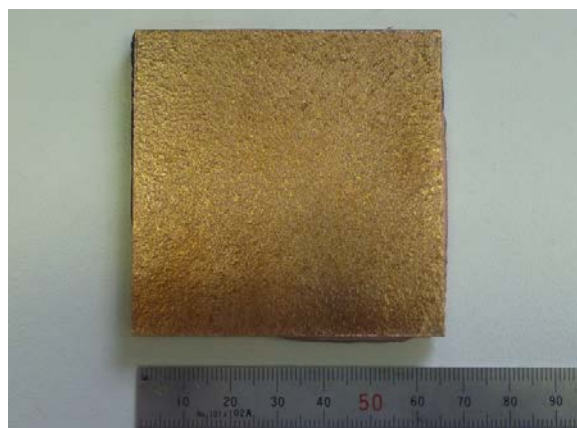


図 2.3.3-15 矩形サンプル (66×66 mm)

焼結プロセスの量産性確認として、大型SPSを用いて、最適化試験とその評価を実施した。図 2.3.3-16 に使用装置の外観を、図 2.3.3-17 にチャンバー内模式図を、図 2.3.3-18 に焼結型の外観を示す。使用装置は、バッチ式連続型SPS装置であり、焼結炉は予熱室、本焼結室、冷却室の3室から構成され、焼結プロセスはその順番で工程を進めることとなる。すなわち、原料を装填された焼結型の1バッチ目は、まず予熱室に入って予熱され、その後本焼結室へ移動し、本焼結を行う。1バッチ目が本焼結室へ移動した後に、2バッチ目が予熱室に入る。1バッチ目の本焼結が終了すると、冷却室に移動してサンプルの性能が劣化しないよう圧力を加えながら冷却を行う。1バッチ目が冷却室に移動後、2バッチ目は予熱室から本焼結室へ移動し、2バッチ目と同様に3バッチ目が予熱室に移動する。1バッチ目の冷却が完了すると、炉内から搬出され、焼結体を焼結型から取り出す。以後、この作業が繰り返し行われることとなる。本試験においては、1バッチでの各室でのプロセス条件を最適化し、その所要時間を計測することにより、バッチ式連続における生産性を確認することにより、評価を行うこととした。



図 2.3.3-16 大型SPS装置外観

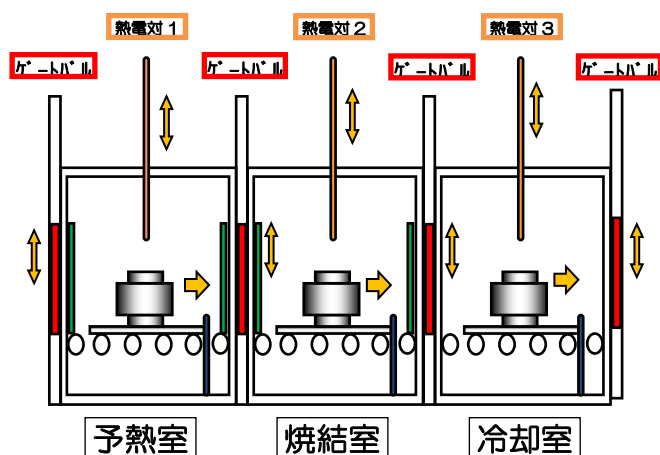


図 2.3.3-17 大型SPSチャンバー内模式図



図 2.3.3-18 焼結型代表

焼結原料は、前項までと同様、SG-CNTとアルミニウムまたは銅をマトリックスとしたCNT複合材の試作を行った。

まずアルミニウムマトリックスについて、図2.3.3-19に現状と目標とするプロセスを示す。図2.3.3-20は最適条件設定後の焼結チャートである。その結果、1サンプルの試作時間は8hrとなり、その内本焼結室での焼結時間は5hrとなった。これにより連続的に生産した場合、1日あたりの生産数量は4個以上となり、目標の3個/日の生産性を確保することが可能となった。

次に銅マトリックスについて、図2.3.3-21に現状と目標とするプロセスを示す。図2.3.3-22は最適条件設定後の焼結チャートである。銅はアルミニウムに比べ、焼結温度が高く、昇温に時間を有することが懸念されたが、条件の最適化とSPSの優れた昇温特性により、アルミニウムと同様のプロセス時間を確保することが可能となった。その結果、1サンプルの試作時間は8hrとなり、その内本焼結室での焼結時間は5hrとなった。これにより連続的に生産した場合、1日あたりの生産数量は4個以上となり、目標の3個/日の生産性を確保することが可能となった。

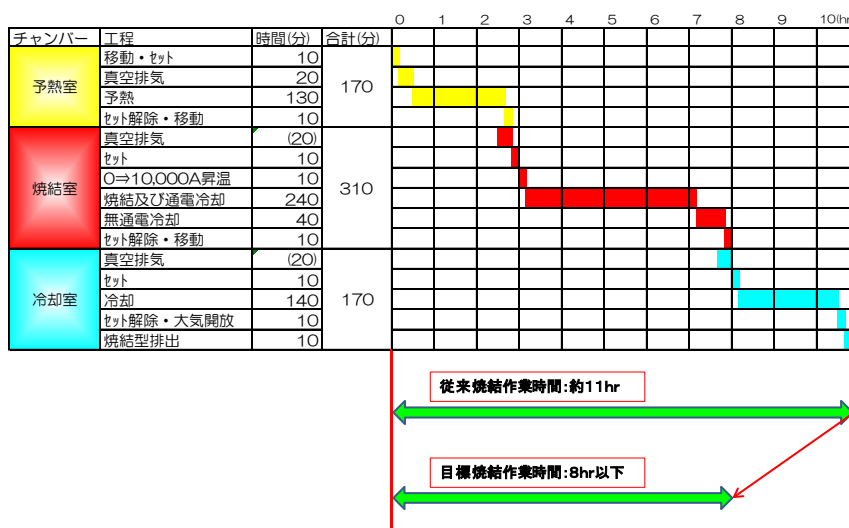


図 2.3.3-19 焼結プロセスターゲット (アルミニウムマトリックス)

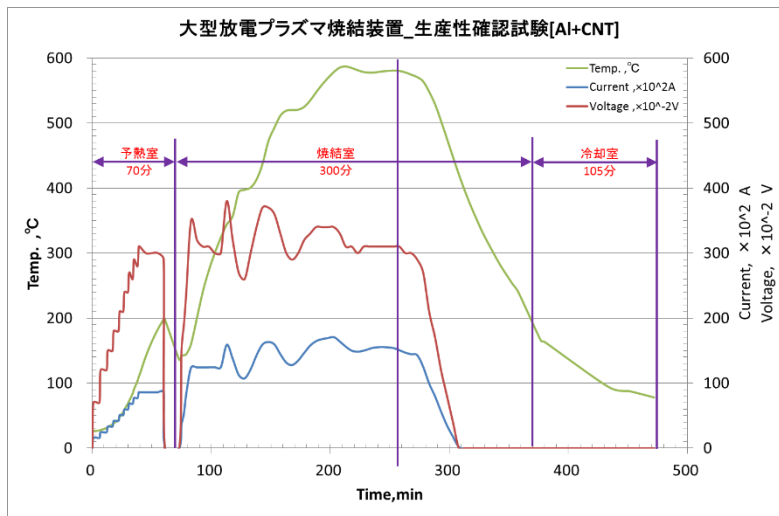


図 2.3.3-20 最適化後焼結チャート (アルミニウムマトリックス)

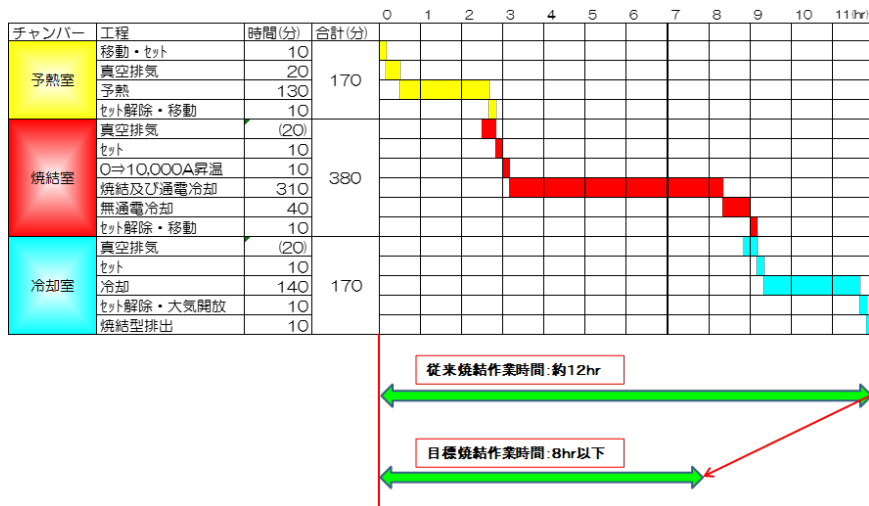


図 2.3.3-21 焼結プロセスターゲット (銅マトリックス)

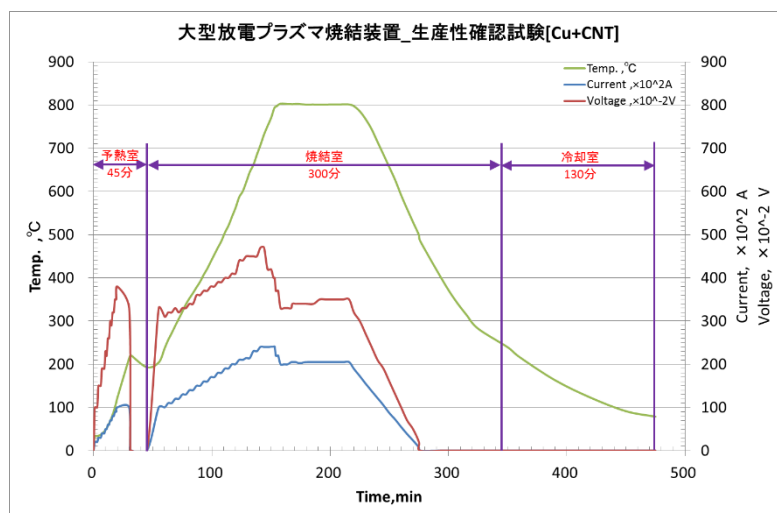


図 2.3.3-22 最適化後焼結チャート (銅マトリックス)

焼結後サンプルについて、図 2.3.3-23 にアルミニウムマトリックスを、図 2.3.3-24 に銅マトリックスの代表的なサンプルを示す。いずれのサンプルも十分に焼結が出来ており、本プロセスの有効性を確認することができた。

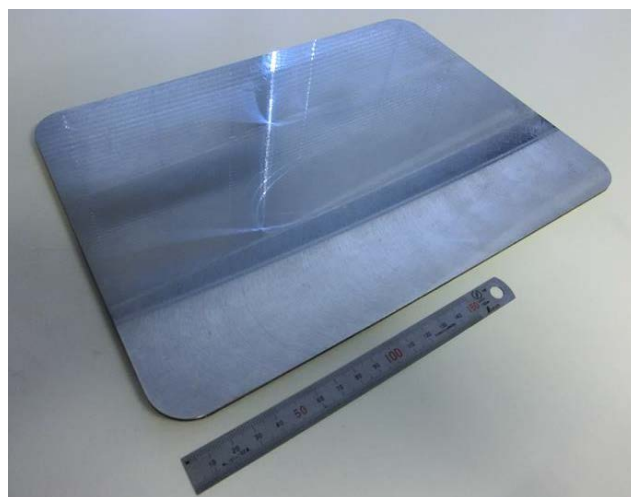


図 2.3.3-23 焼結後サンプル例(アルミニウムマトリックス)



図 2.3.3-24 焼結後サンプル例(銅マトリックス)

以上により、目標「大型放電プラズマ焼結装置（SPS）を用い、CNT複合材料の量産性確認を行う。目標は3個/日とする。」に対して、SPSにより、CNT-複合材を4個/日以上を試作するプロセスを開発し、目標を達成することができた。今後の課題としては、市場のコスト要求は当初想定よりも急速に進んでおり、一般産業用途へ本プロセスを投入する為には、本成果の更に数倍の生産性向上が必要であり、装置メーカーとも協力して、革新的な生産プロセスの構築が必要であると考えられる。

(4) CNT銅複合材の押出成形加工

CNT-銅(Cu)複合材は、最終的にワイヤーハーネス等の使用が考えられるため、線材の試作を検討した。線材の試作は、従来粉末冶金法の技術を活用し、押出加工を用いることとした。押出加工は、北海道大学の装置を用いて実施し、装置に使用制限があるため、まず実績のあるアルミニウムマトリックスを用いて成形性を確認し、その後、銅マトリックスへと進めることとした。

原料は前項と同様に、溶媒のみで分散したSG-CNTを用い、これをアルミニウム、または銅と混合を行い、乾燥・ペレット状にした原料を用いた。押出加工の装置、概要を図2.3.3-25に示す。押出方向は、図に示すように、荷重方向と成形方向が逆方向に成形される間接押出法を用いた。図2.3.3-26にアルミニウムをマトリックスとするCNT複合材の押出加工後サンプルを示す。成形は十分に可能であり、緻密な線材の試作を行うことができた。

次に銅マトリックスの押出加工試験を実施した。銅はアルミニウムと異なり、複合化温度、圧力が高い為、初回試作試験では装置の破損を発生した。これら解決の為、新たにアルミニウムをスキン層として、銅を押出加工することにより、低温・低圧で押出加工を行うことが可能となった。更に本手法では、装置の負荷を低減する為に、荷重方向と成形方向が同一の直接押出手法を採用した。今回開発した技術の概要を図2.3.3-27に示す。本手法で試作したサンプルの割断後断面を図2.3.3-28に示す。非常に緻密な組織を有するCNT複合材の線材試作が可能となった。

なお、上記での課題として、CNT含有量は1wt%迄が限界であったが、プレ成形としてSPSを用いてペレット化し、その後に押出加工を行うことにより、目標とするCNT含有量を有するCNT複合材の成型が可能となった。

以上により、平成27年度の目標である「革新的金属複合材料として、焼結法、HIP法により延伸加工が可能な機械的特性を有するCNT銅複合材料を開発し、延伸加工による線材を試作する。」は達成することができた。

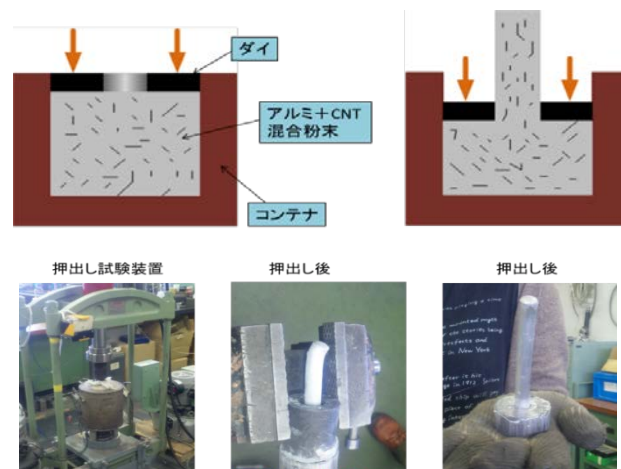


図 2.3.3-25 熱間押出試験による複合化試験（北海道大学にて実施）



図 2.3.3-26 アルミニウムマトリックスの押出加工成形サンプル

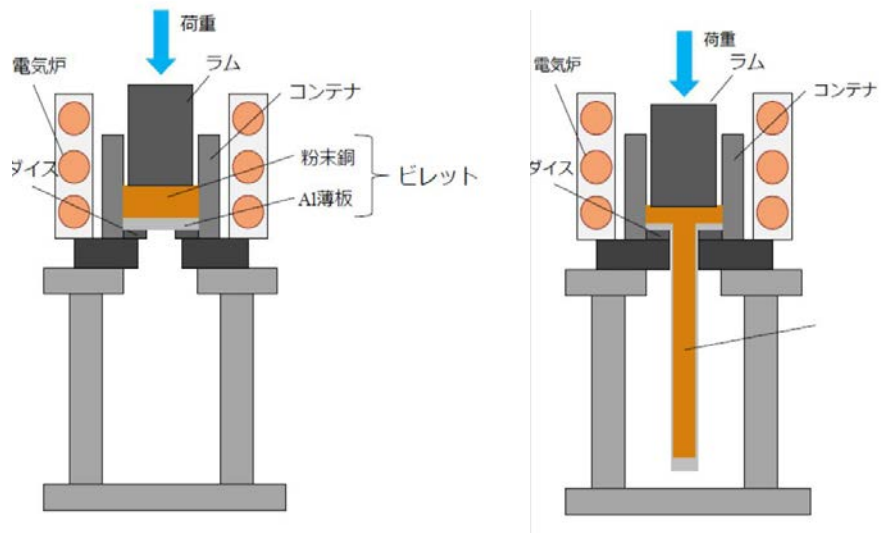


図 2.3.3-27 改良押出加工手法

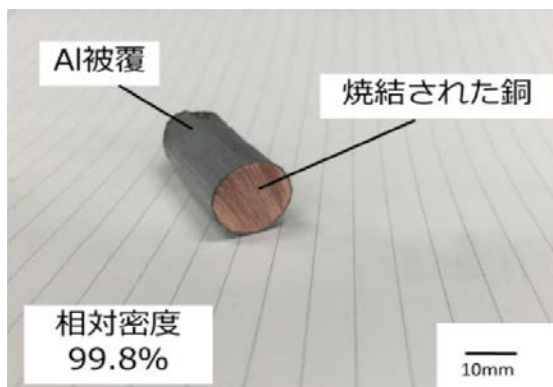


図 2.3.3-28 銅マトリックスの押出加工成形サンプル

工業的量产に適したCNT銅複合材の線形加工技術について検討するため、通電焼結に用いたのと同様のCNT銅前駆体を用いた押出成形加工法について検討した。

【実験方法（銅—炭素繊維複合材料）】

銅粉末（粉末粒径 1 μm , 21 μm , 45 μm ）、炭素繊維（ $\phi 10 \mu\text{m} \times 150 \mu\text{m}$ ）からなる混合粉末を室温、大気中で 395 MPa で加圧して圧粉体とした。その圧粉体に対し、SPS を施し焼結体とした。SPS は昇温速度 14.8°C/s、900 °C、10 MPa、1 時間保持の条件で行った。その焼結体、または未焼結の圧粉体を押出用ピレットとし、加工率 92 % の条件で熱間押出を行った。押出温度は低温、高温の 2 通りとし、低温押出は 480°C、395 MPa で、高温押出は 800°C、215 MPa で行った。混合粉末の組成は炭素繊維 0~25 vol.% とした。押出された複合材料に対し、光学顕微鏡による組織観察、レーザーフラッシュ法を用いた熱伝導率測定を行った。

【実験方法（銅—CNT 複合材料）】

TASC より提供された銅—CNT 混合粉末圧粉体に対し SPS を施し焼結体とした。SPS は昇温速度 14.8°C/s、900°C、10 MPa、1 時間保持の条件で行った。その焼結体を押出用ピレットとし、加工率 92% の条件で熱間押出を行った。熱間押出は 480°C、500 MPa の低温押出、800°C、215 MPa の高温押出の 2 条件で行った。混合粉末の組成は CNT 0.5, 1.0, 2.0 wt.% とした。押出された複合材料に対し、光学顕微鏡による組織観察、レーザーフラッシュ法を用いた熱伝導率測定を行った。

【結果（銅—炭素繊維複合材料）】

低温押出においては、ピレットの強度及びピレットとダイス間の摩擦力のため、押出ができなかった。しかし、ピレットとダイス間に純アルミニウムの薄板を設置して押出すことで、アルミニウムが潤滑剤として機能し、480 °C、395 MPa の条件下でピレットを押出すことに成功した（図 2.3.3-29）。作製された複合材料を押出方向に対し平行に切り出して（図 2.3.3-31, 32, 34）断面を観察したところ、押出方向に炭素繊維が配向していることが明らかとなった（図 2.3.3-33）。作製された複合材料の押出方向の熱伝導率は、炭素繊維をより多く含むほど上昇した。低温押出においては、使用した銅粉末径が 45 μm の場合には健全な成型体を得られたのは炭素繊維 10 vol.% までであったが、原料の銅粉末径を 1 μm に変更したことで、炭素繊維 15 vol.% まで健全な成型体を得られた。これは、より微細な銅粉末を使用することで、炭素繊維の凝集によって発生する気孔を充填できたためであると考えられる。

一方、高温押出（図 2.3.3-30）においては、炭素繊維 25 vol.% まで健全な成型体を得られた。炭素繊維 20 vol.% までは未焼結の圧粉体を押出すことで相対密度 99.0% 以上の緻密かつ熱伝導率の高い複合材料（図 2.3.3-35, 36, 37）が得られた。しかしながら、炭素繊

維 25 vol.%では相対密度が96.0%となり、熱伝導率は炭素繊維 20 vol.%の複合材料よりも低い値を示した。炭素繊維 25 vol.%の混合粉末圧粉体に対しSPSを施して焼結体とし、その焼結体を押出すことで相対密度99.0%の緻密な複合材料が得られ、熱伝導率は今回作製した複合材料の中で最高値の約 $500 \text{ WK}^{-1} \text{ m}^{-1}$ を示した（図 2.3.3-38）。

【結果（銅—CNT複合材料）】

作製された複合材料を押出方向に対し平行に切り出して断面を観察したところ（図 2.3.3-39, 40、CNT集合体の黒い針状組織が押出方向に配向している様子が観察された。一方で、幅が数十 μm 程度のCNT凝集体も多く観察された。CNT 0.5 wt.%では純銅と比較して若干の熱伝導率上昇がみられたが、CNT 1.0, 2.0 wt.%では純銅と比較して大幅な熱伝導率低下がみられた（図 2.3.3-41）。CNT 0.5, 1.0, 2.0 wt.%すべてにおいて、低温押出よりも高温押出で作製した複合材料の方が高い熱伝導率を示した。これは押出温度をより高温にすることで押出圧力が低下し、押出中のCNTの損傷を低減できたためだと考えられる。

【今後の展望】

銅—炭素繊維複合材料に微量のCNTを添加して炭素繊維同士をCNTで架橋し、より熱伝導率の高い複合材料の作製を試みる。

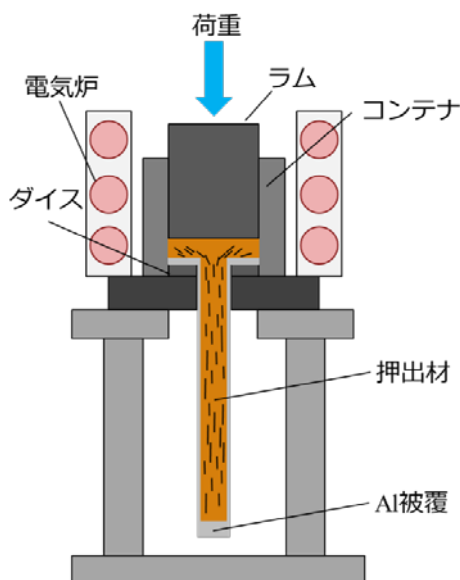


図 2.3.3-29 押出装置模式図（低温押出）

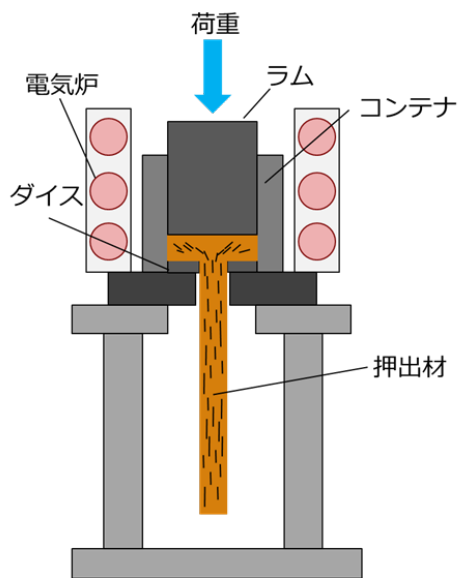


図 2. 3. 3-30 押出装置模式図 (高温押出)



図 2. 3. 3-31 低温押出後ビレット (Al 潤滑剤なし)

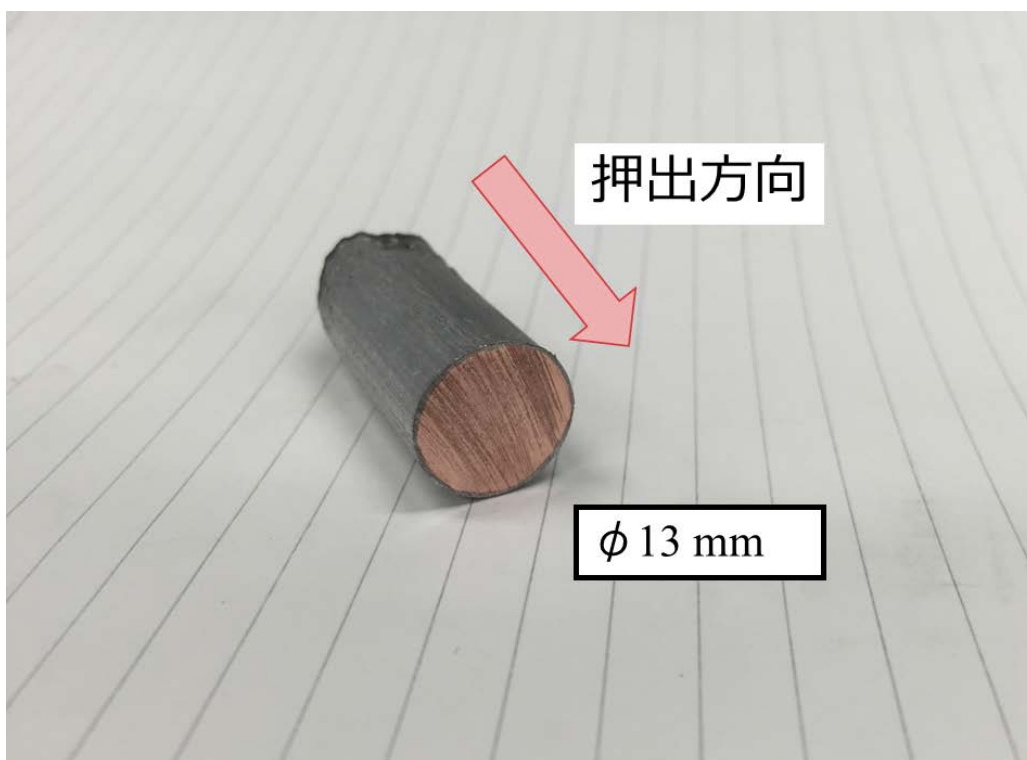


図 2. 3. 3-32 低温押出押出材 (Al 潤滑剤あり)



図 2. 3. 3-33 押出材組織写真 (低温押出, 炭素繊維 10 vol. %, 使用銅粉末径 45 μm)

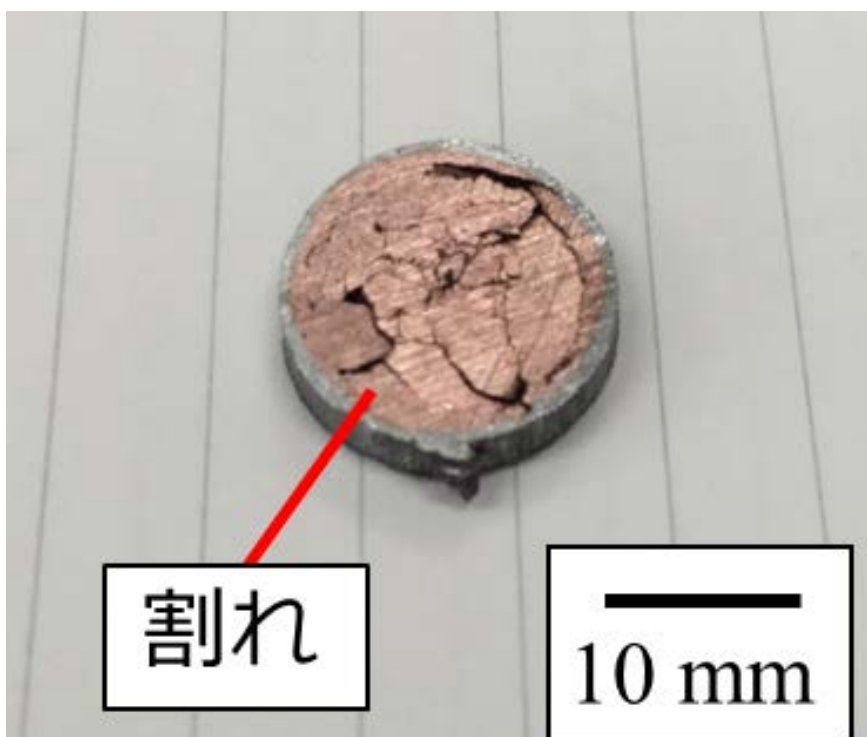


図 2.3.3-34 押出材断面写真（低温押出，炭素繊維 15 vol. %，使用銅粉末径 45 μm ）

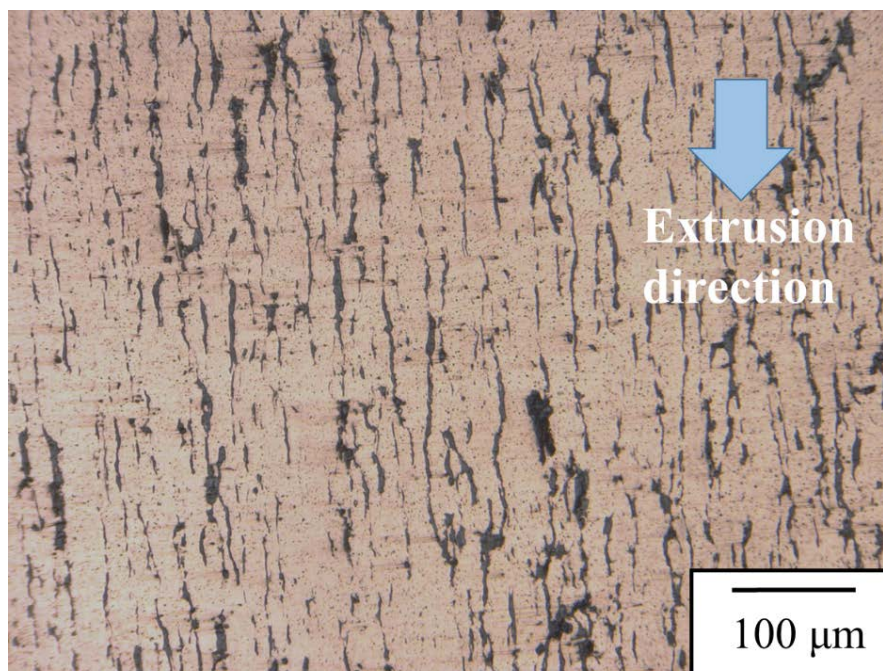


図 2.3.3-35 押出材組織写真（高温押出，炭素繊維 20 vol. %，使用銅粉末径 21 μm ）

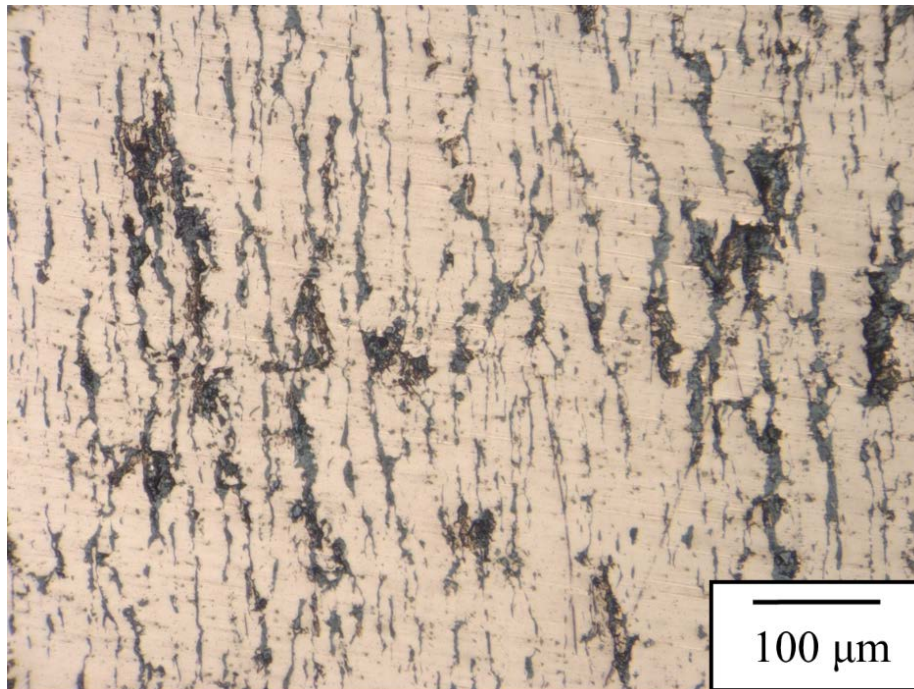


图 2.3.3-36 押出材組織写真（高温押出，炭素纖維 25 vol. %，使用銅粉末径 21 μm）

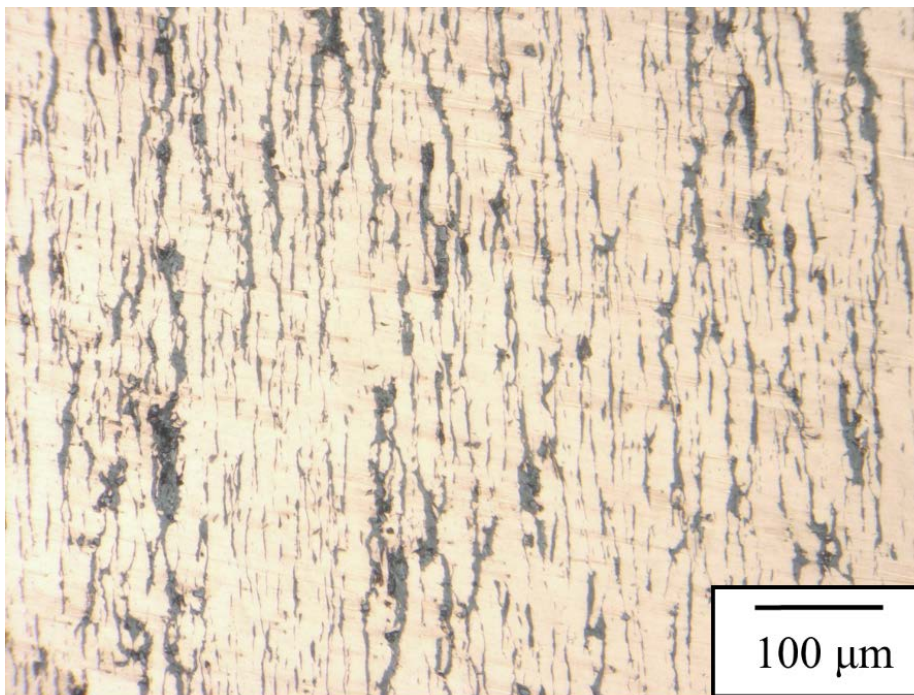


图 2.3.3-37 押出材組織写真（高温押出，炭素纖維 25 vol. %，使用銅粉末径 21 μm）
S P S 焼結体押出

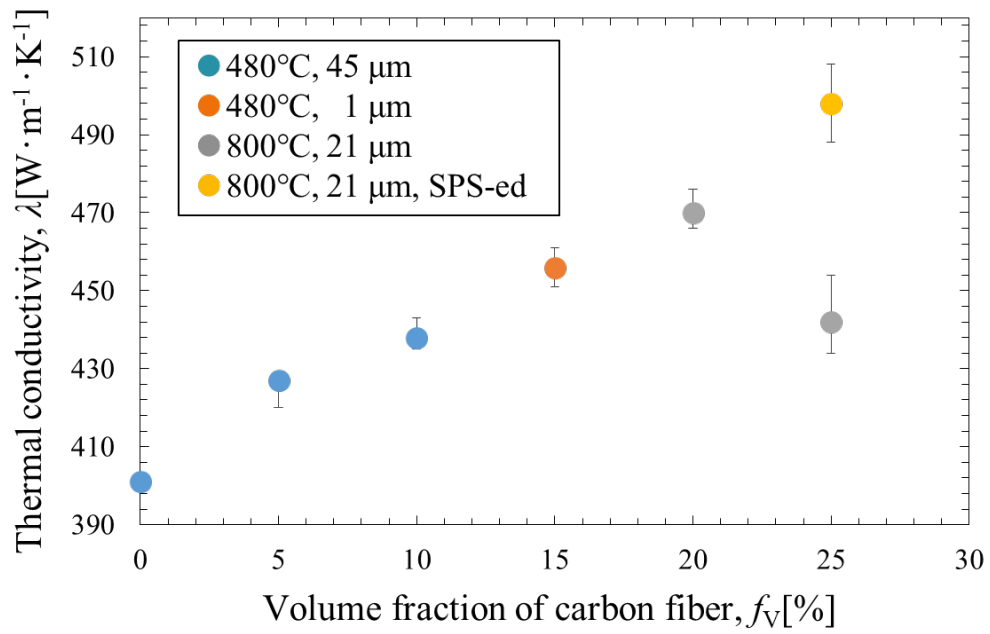


図 2.3.3-38 銅—炭素繊維複合材料 熱伝導率グラフ

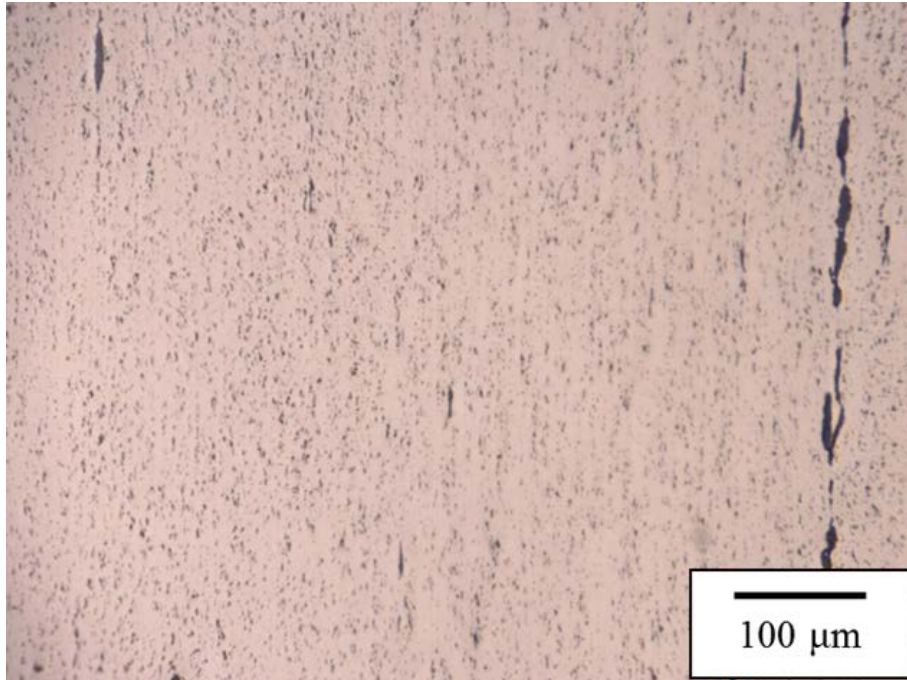


図 2.3.3-39 銅—CNT 複合材料組織写真 (CNT 1 wt.%, 低温押出)

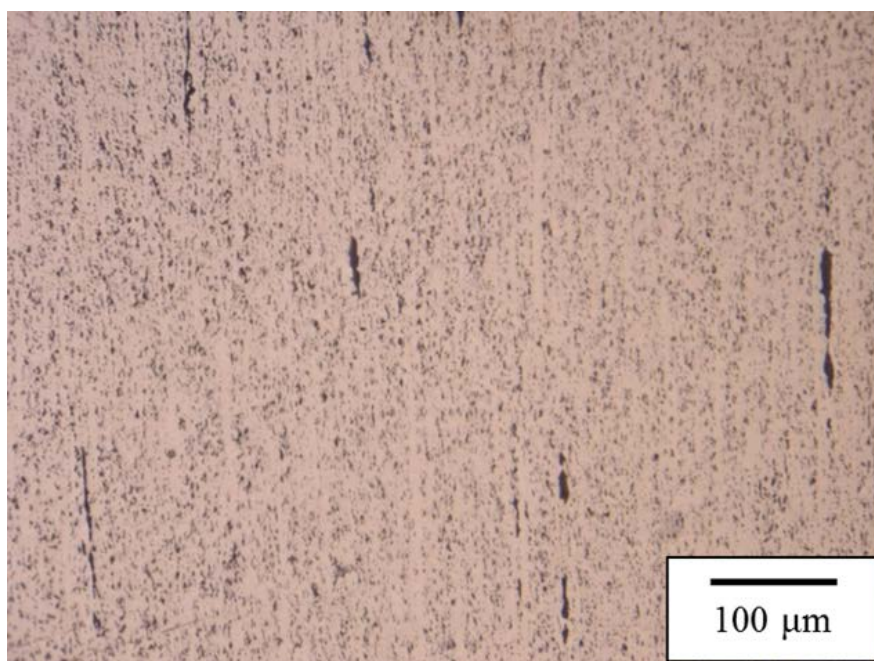


図 2.3.3-40 銅—CNT 複合材料組織写真 (CNT 1 wt. %, 低温押出)

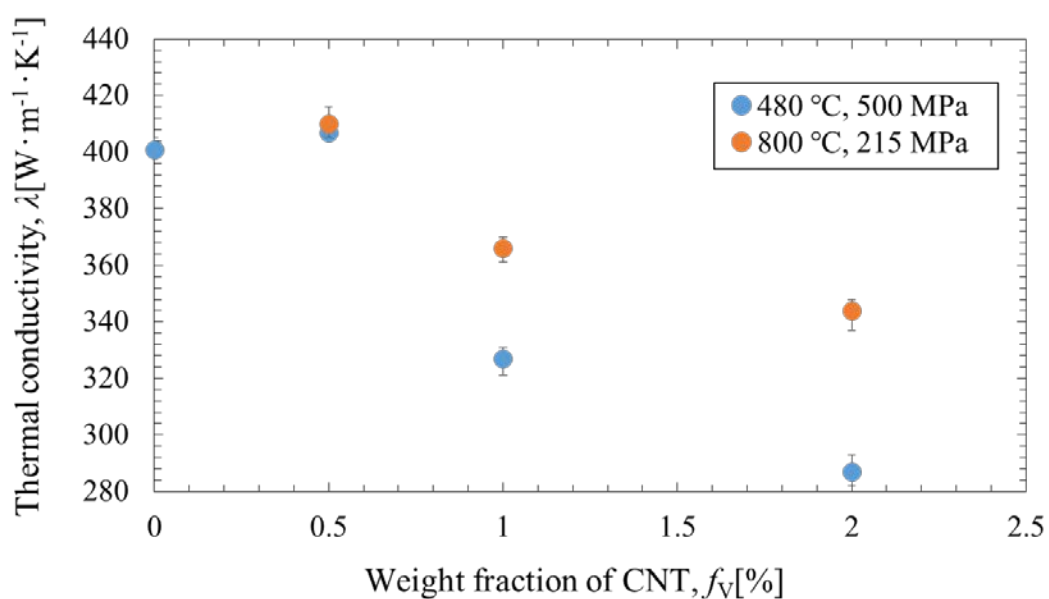


図 2.3.3-41 銅—CNT 複合材料 熱伝導率グラフ

(5) CNTと銅等金属材料またはセラミックスをマトリックスとした複合材料の開発

【成果要約】

SG法により合成された単層CNTの分散液を用いて、アルミナセラミックスをマトリックスとしたCNT複合材料を開発した。焼結雰囲気としてArガス雰囲気を導入すること

により、高圧での加圧焼結技術を用いずに比較的高密度で導電率の高いCNT/アルミナ複合セラミックスの作製に成功した。作製したCNT複合セラミックスはCNT添加量 0.5 wt%において、かさ密度 3.74 g/cm^3 、導電率 $5.7 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ を示した。

(5)-1 セラミックスとの複合化プロセスがCNTに及ぼす影響の評価

CNTの特性を十分に発揮させた複合材料の開発のためには原料に対して分散/混合処理を施すことが必要となるが、その過程でSGCNTが損傷を受け、単層CNT本来の特性が発現できないという問題が懸念される。そこで、複合材料作製の各種プロセスがCNTに及ぼす影響を評価し、CNT/セラミックス複合材料の作製に適したプロセスの検討を行った。具体的には、光学顕微鏡やSEMを用いたCNT分散状態の観察、CNTのラマンスペクトルの取得によるG/D比の評価、などを行った。

一例として、熱処理前後のSGCNTのG/D比の変化を図 2.3.3.42 に示す。今回用いたセラミックスとの複合化で想定される 1000°C 以上の温度での熱処理後のSGCNTのG/D比の値は、熱処理前のSGCNTのG/D比と比較して、増加する傾向が見られた。この結果から、SGCNTと複合化するセラミックスとの反応を考えなければ、セラミックスを焼結する温度での熱処理ではCNTの結晶性を改善する方向に働くことが確認できた。

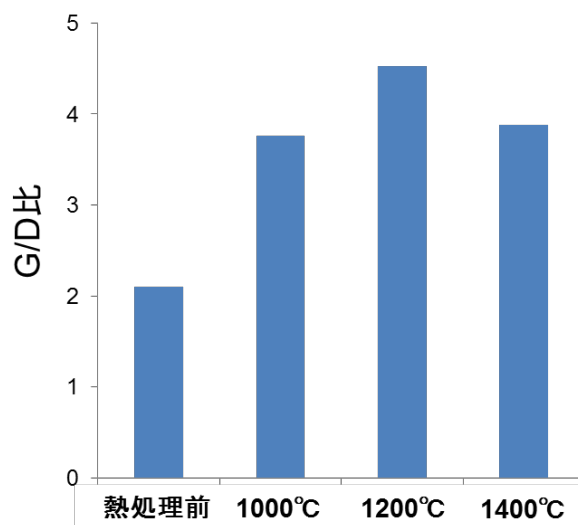


図 2.3.3-42 SGCNTの熱処理温度でのG/D比変化

(5)-2 放電プラズマ焼結(SPS)を用いて緻密なCNT/アルミナ複合セラミックスの作製達成

高品質なセラミックス基複合材料の条件の一つとして、高い相対密度を持つ緻密体であることが挙げられる。SPS法は加圧焼結法であることから緻密体の合成に有効であり、さらに直流パルス通電法を用いたハイスピード焼結が可能であることからCNTとセラミックスの反応を抑えることが可能である。緻密なCNT/セラミックス複合材料を試作するため、原料粒子径の異なる種々のアルミナ原料粉を用いてSPS法によるCNT/アルミナ複

合セラミックスの合成を試みた。表 2.3.3-1 に SPS 法で作製した CNT/アルミナ複合セラミックスの相対密度と導電率についてまとめたものを、図 2.3.3-43 に焼結後の複合セラミックスの SEM 像を示す。表 2.3.3-1 より、0.5 wt% CNT 添加の条件において、いずれの原料粉を用いた場合でも相対密度 97%以上の緻密な CNT/アルミナ複合セラミックスを得ることに成功した。また導電率については最大で 2.1×10^{-1} S/cm を示した。

表 2.3.3-1 SPS法で作製した 0.5 wt% CNT 添加/アルミナ複合セラミックスのまとめ

試料名	原料粉粒子径 (μm)	焼結後粒子径 (μm)	相対密度 (%)	導電率 (S/cm)
A-12	50	5	99	1.3×10^{-2}
160SG	0.4	1	97	1.7×10^{-1}
TM-DAR	0.1	10	98	2.1×10^{-1}

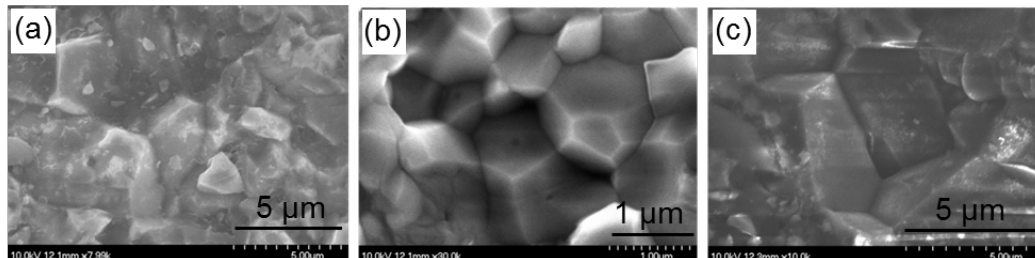


図 2.3.3-43 0.5wt% CNT 添加/アルミナ複合セラミックスの SEM 像
(a)A-12, (b)160SG, (c)TM-DAR

(5)-3 雰囲気制御炉を用いての緻密な CNT/アルミナ複合セラミックスの作製達成

SPS 法やホットプレス法などの加圧焼結法はセラミックス緻密体の作製に有効であるが、試料形状の制限や製造コストなど生産性の面で不利である。そこで、加圧焼結を用いずに雰囲気制御のみで緻密な CNT/アルミナ複合セラミックスを合成するため、雰囲気制御炉を用いての合成を試みた。原料の選択や熱処理雰囲気、熱処理温度等の焼結条件を制御することで、CNT の分解やアルミナとの反応を抑制した緻密な CNT/アルミナ複合セラミックスを得ることに成功した。表 2.3.3-2 に添加量を変えて作製した CNT/アルミナ複合セラミックスの相対密度と導電率を示す。作製した複合セラミックスは 0.5 wt% CNT 添加の条件で、相対密度 94%、導電率 5.7×10^{-2} S/cm を示した。

表 2.3.3-2 雰囲気制御炉で作製したCNT/アルミナ複合セラミックスのまとめ

CNT添加量 (wt%)	相対密度 (%)	導電率 (S/cm)
0.25	95	2.2×10^{-2}
0.5	94	5.7×10^{-2}
1.0	86	1.9×10^{-1}
1.5	79	2.9×10^{-1}

3) 成果のまとめと今後の展開

(1) 混合や焼結等のセラミックスとの複合化プロセスがCNTの結晶性に及ぼす影響やCNTの分散状態についての知見が得られ、CNT/セラミックス複合材料の作製に適したプロセスを検討した。

(2) 焼結にSPS法を用いることで、CNTを0.5 wt%添加した条件で相対密度97%以上の緻密なCNT/アルミナ複合セラミックスを得ることに成功した。また、導電率については最大で 2.1×10^{-1} S/cmを示した。

(3) CNTを0.5 wt%添加した条件で加圧焼結プロセスを用いずに雰囲気制御のみで緻密なCNT/アルミナ複合セラミックスを合成することに成功した。作製したCNT複合セラミックスは相対密度94%、導電率 5.7×10^{-2} を示した。

(今後の展開)

今回の研究で、CNTとセラミックスの複合化プロセスについて一定の知見が得られ、緻密なCNT/アルミナ複合セラミックスの合成方法について確立できたが、分散性の改善など解決すべき課題はまだ多くある。今後、分散プロセスの改善によりアルミナ複合セラミックスの更なる特性向上を試みるとともに窒化ケイ素やジルコニア等、他のセラミックス材料との複合化への展開を図る。また、用途を複合セラミックスに限定せず、SGCNTの高い比表面積を活かした他の応用用途を引き続き検討していく。

(実用化、事業化の見通しについて)

高品質な単層CNTをセラミックスに均一分散させることにより、微量添加でも高い導電性や摺動性を発現するCNT/セラミックス複合材料を開発する。単層CNTを微量添加したCNT複合材料は母材セラミックスの特性を変化させずに、高い導電性や摺動性等のCNTが持つ特性を付与できる可能性がある。例えば、CNTの持つ高い導電性と母材セラミックスの特性を活かした応用例として、優れた機械的特性や耐熱性、耐食性を持つエンジニアリングセラミックスに単層CNTを分散させて導電性を付与することで、過酷環境でも使用できる導電性電波吸収材料や、微量のCNT添加で導電性を付与することで、母材の特性を維持しつつ、放電加工技術を加工の難しいエンジニアリングセラミックスに適応、等

の用途展開が考えられる。

上記の応用例を実現するためには、CNTの添加量が微量でも導電性を十分に複合材料に発現させることが必須である。単層CNTは種々のCNTの中でも高い導電性を持つことが知られており、また、SGCNTは高い比表面積を持つことから導電性パスの形成に有利であることから、SGCNTを添加した複合セラミックスは少量添加条件での導電性の発現に有利であると予想される。

微量添加でも単層CNTの持つ優れた特性を複合材料に発現させるためには、母材中のCNTの分散状態が重要である。しかしながら、母材との混合方法や焼結条件によってはCNTの構造が損傷、破壊され優れた特性を発揮する事が出来なくなる。そのため、単層CNTの優れた特性を損なうことなく、母材セラミックスにCNTを均一分散させる技術の開発を今後の研究課題の重要な一つとして進めていく。これまでに進めてきたCNT/セラミックス複合材料に関する研究成果は学会等での発表を行うことにより技術普及に努めていく。また、得られた研究成果を用いて科学研究費補助金といった競争的外部資金を獲得しての研究の継続を目指す。更に、研究で得られた知見はセラミックス関係の企業に対して共同研究や受託研究を募り、実用化や事業化を提案することで、開発技術の普及を進めていく予定である。

(6) 長尺、高品質を特長としたCNT集合体の合成と銅線等応用技術への適用検討

(6)-1 長尺高品質CNT垂直配向体の合成技術開発

長尺高品質CNT集合体をCNT銅複合材料に応用する優位性を検討するため、高品質かつミリメートルスケールの長尺単層CNT垂直配向体（フォレスト）の合成技術開発を行った。

従来技術においては、フォレスト内のCNTにおける結晶性を高めるためには、フォレストの高さを犠牲にする必要があった。即ち、結晶性の指標であるラマン分光におけるGバンドとDバンドの強度比（G/D比）が高くなるのは、フォレストの高さが100 μm以下、特にG/D=50以上を達成するためにはほとんどの場合で10 μm以下となる条件のみであった。この現象のメカニズムについては十分に明らかにされていないが、フォレストが高くなった際に、基板に強く固定されている触媒微粒子と、そこから成長しているCNTとの間に加わっているであろう強い応力が原因の一つであると考えられた。

そこで上記の応力を緩和するために、触媒と基材の相互作用を調整する影響を調査する目的で、触媒の下地層を従来技術の酸化アルミニウムから変更し、成長するCNTの構造との影響を調査した。その中で図2.6.6-44に示したように、スパッタした金属アルミニウム薄膜の最表面を酸素プラズマで酸化処理した膜を触媒下地層として用いることで、従来技術では困難だった、高G/D比を示し、かつ長尺な単層CNTフォレストを合成できることを見出した。

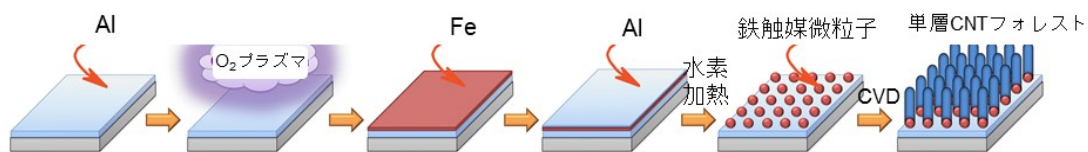


図 2.3.3-44 開発した長尺高品質CNT垂直配向体の合成プロセス

図 2.3.3-44 に示しているように、成膜した触媒下地層の上に触媒となる鉄を成膜した後、さらにキャップ層として極薄膜のアルミニウムを成膜するとより長尺なフォレストが成長できることも見出した。フォレストの高さは約1 mmに達し、基板面積当たりの重量（密度）は 0.001 g/cm^2 を超えた。また結晶性の指標となるG/D比は50以上となった（図 2.3.3-45）。

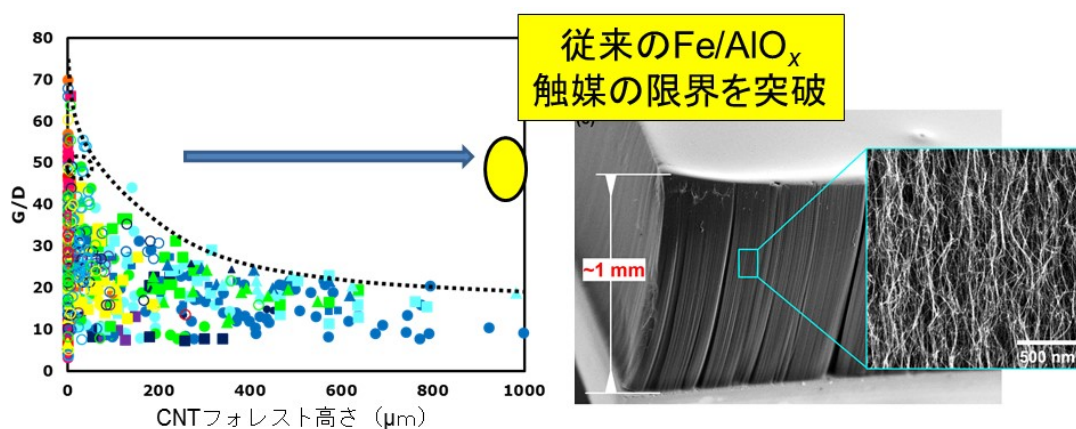


図 2.3.3-45 (左) CNT垂直配向体のG/D比とフォレスト高さ（黄色：本研究、他のプロット：従来研究）（右）本研究で合成したCNTフォレストの走査型電子顕微鏡像

さらに合成されたCNTは単層であり、直径は1.8 nm程度と、従来技術（約3 nm）より細いCNTとなることが見出された。

CNT銅複合材料に応用する優位性を検討するため、成長したCNTフォレストの導電率及び熱拡散率測定を行った。その結果、測定値は従来技術と同程度であり、これにより今回合成されたフォレストが導線等応用技術へ適用可能であることを確認した。今回の測定で得られた値は、集合体としての導電率等の値であるためCNT間の相互作用に大きく依存してしまう。本材料の優位性をより詳細に検討するためには、今後1本のCNTの物性測定、及び銅との複合化後の特性評価を併せて行うことが望まれる。

(6)-2 超長尺超高品質CNTの合成技術開発

より長尺かつ高結晶性を有するCNTについて銅複合材料への適応性を検討するため、基板に担持された触媒微粒子がCNT成長中に気相へ脱離する際に起こる'kite(凧)成長'メカニズムに基づく試料作成、並びにその高密度化検討を行った。そのために「長尺・高品質CNT銅複合材料製造装置」を導入した。

その結果、予め成膜したCNT膜を基板として用い、その上に鉄微粒子を触媒として担持

させることで、従来報告 (SiO₂ 基板) の 20 倍に相当する高密度 (2000 本/cm) で最大 5 ミリメートル以上 (平均 300 μm 程度) かつラマン分光から欠陥に起因する D バンドがほとんど観察されない (G/D 比 > 200)、超長尺かつ超高結晶な CNT 集合体 (平行配列アレイ型) の合成に成功した (図 2.3.3-46)。

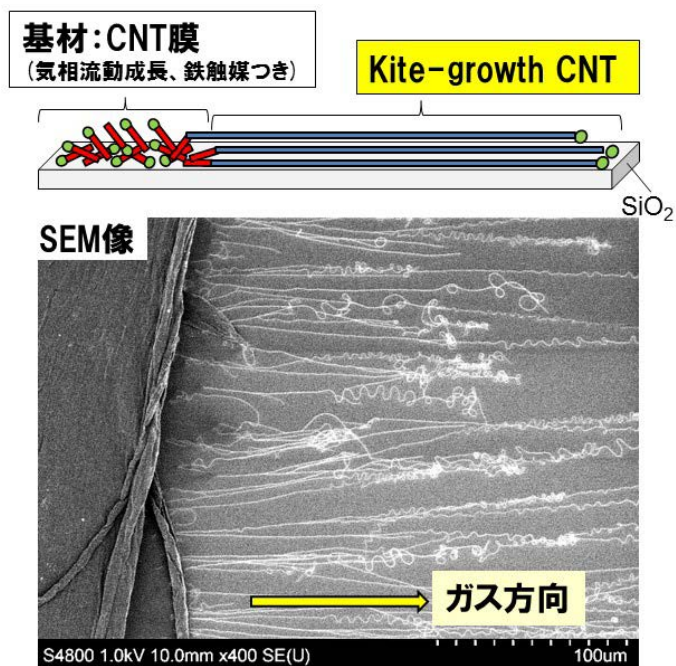


図 2.3.3-46 超長尺超高品質 CNT の合成技術概要