

第3章 フラーレン、単層カーボンナノチューブ、複層カーボンナノチューブの用途・生産量、開発動向調査

フルーレン、単層カーボンナノチューブおよび複層カーボンナノチューブは、イノベーションを引き起こす新規ナノマテリアルとして大きな注目を集めており、多くの企業・研究機関でさまざまな用途に対する開発研究がなされている。しかしながら、これまで述べてきたように人の健康に対する不安も払拭されていない。そのため、これらナノマテリアルの生産および開発動向は、毎年のように大きく揺れ動いていると考えられる。従って、昨年度に引き続き、主要な企業に対するヒアリング調査を実施した。

今回は、まず俯瞰的な視点から、特許および新聞情報から各物質に関して生産および開発を行っている企業の洗い出しを行い、解析を実施した。またその結果を踏まえて主要な企業を抽出し、それらに対してヒアリングを実施し、現在の生産および開発状況の洗い出しを行った。

3-1. 調査方法

特許・新聞情報による俯瞰的調査

本節では、新聞及び特許情報を利用してフルーレンやカーボンナノチューブ(SWCNT、MWCNT)の主な国内生産企業・利用企業を洗い出し、さらに利用企業の場合に大方どのような用途に用いられているかを把握した。本節での結果は、このような俯瞰自体を目的とするとともに、次節におけるヒアリング先の選定にも利用した。

(1) 新聞情報から取得されたフルーレン・CNT 生産/利用企業

新聞及びプレスリリース記事情報をもとにフルーレンやCNTの生産及び利用企業の抽出を行った。手順は以下の通りである。

- ① 新聞・プレスリリース記事のキーワード検索
- ② 記事内容の生産・利用分類
- ③ 生産・利用企業名の抽出

以下に方法と結果の詳細をまとめる。

① 新聞・プレスリリース記事のキーワード検索

対象とした新聞・プレスリリース記事の検索条件を下表にまとめる。

表 3-1 新聞記事の検索条件

| 検索条件名 | 条件値 |
|-------|------------------------------------|
| 新聞名 | 日経、日経産業、朝日、毎日、読売、産経、日刊工業、日刊産業、化学工業 |

| | |
|----------|--|
| 期間 | 2006/1/1～2008/11/11 |
| 利用データベース | 日経テレコン (記事検索、ニュース/プレスリリース検索) |
| 検索範囲 | タイトル + 本文 |
| 検索キーワード | “カーボンナノチューブ” or “フラーレン” (プレスリリース検索の場合は、“CNT”、“SWCNT”、“MWCNT” でも検索) |

上記の検索条件で検索した新聞・プレスリリース記事の件数を下表にまとめる。

表 3-2 新聞情報の検索件数

| キーワード名 | 合計 | 2006年 | 2007年 | 2008年 |
|--------------|------|-------|-------|-------|
| “カーボンナノチューブ” | 859 | 318 | 264 | 277 |
| “フラーレン” | 253 | 102 | 88 | 63 |
| 合計(重複除く) | 1031 | 399 | 323 | 309 |

表 3-3 プレスリリース記事の検索件数

| キーワード名 | 合計 | 2003年 | 2004年 | 2005年 | 2006年 | 2007年 | 2008年 |
|------------------|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| “カーボン ナノチューブ” | 115 | 14 | 14 | 15 | 17 | 25 | 30 |
| “CNT” | 47 | 14 | 8 | 5 | 7 | 5 | 8 |
| “SWCNT” | 8 | 0 | 1 | 0 | 2 | 2 | 3 |
| “MWCNT” | 3 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 |
| “フラーレン” | 64 | 5 | 7 | 16 | 16 | 12 | 8 |
| 合計(重複除く) | 177 | 26 | 22 | 29 | 32 | 33 | 35 |

② 記事内容の生産・利用分類

①で収集した新聞記事及びプレスリリース記事に対して、そのタイトルを参照し、その記事がカーボンナノチューブ、フラーレンの生産に関する記事なのか、利用に関する記事なのか、あるいはそれ以外なのかを判別し、記事の分類を行った。なお、検索で見つかった全ての記事を分類することが目的ではなく、主要な生産・利用企業を見つけることが目的であることから、タイトルだけで判別できる記事のみを生産・利用関連記事として分類した。

下表にカーボンナノチューブあるいはフラーレンの生産、利用に関する記事数をまとめる。

表 3-4 新聞記事の生産・利用分類結果

| 分類 | 合計 | 2006年 | 2007年 | 2008年 |
|----------|-----|-------|-------|-------|
| 生産に関する記事 | 62 | 318 | 264 | 277 |
| 利用に関する記事 | 46 | 102 | 88 | 63 |
| 合計 | 108 | 399 | 323 | 309 |

表 3-5 プレスリリース記事の生産・利用分類結果

| キーワード名 | 合計 | 2003年 | 2004年 | 2005年 | 2006年 | 2007年 | 2008年 |
|----------|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 生産に関する記事 | 16 | 1 | 2 | 2 | 3 | 2 | 6 |
| 利用に関する記事 | 80 | 9 | 6 | 18 | 15 | 15 | 17 |
| 合計 | 96 | 10 | 8 | 20 | 18 | 17 | 23 |

表 3-2 から 3-5 を俯瞰すると、フラーレンあるいはカーボンナノチューブに対する新聞あるいはプレスリリースの数が減少傾向であることが分かる。特にフラーレンにはその傾向が高く、話題性に富む展開用途がなかなか見出せていない可能性が高いことが伺える。一方でカーボンナノチューブはそれほど極端な減少はしていない。尤も記事の中身が、機能性であるかハザードであるかをよく調べる必要がある。

③ 生産・利用企業名の抽出

②で分類したカーボンナノチューブ・フラーレンの生産及び利用関連記事の本文を参照し、その企業名と物質名を抽出した。また利用企業の場合はその用途も抽出した。下表に新聞記事、プレスリリースそれぞれから抽出した結果をまとめる。また新聞記事とプレスリリースの結果をまとめたものも示す。

表 3-6 新聞記事から抽出した生産企業名

| 生産企業名 | 生産物質 |
|-----------------------|-------------------|
| 日新電機 | CNT |
| サイエンスラボラトリーズ、株式会社 ATR | フラーレン、SWCNT、MWCNT |
| 豊田通商、バイエル | MWCNT |
| 本荘ケミカル | フラーレン、SWCNT、MWCNT |
| フロンティアカーボン | フラーレン |
| 三菱商事 | フラーレン |

| | |
|-------------------------------|-------|
| 物材機構 | フラーレン |
| 日機装、産総研 | SWCNT |
| ナノカーボンテクノロジーズ、保土谷化学 | MWCNT |
| 三井物産、カーボン・ナノテク・リサーチ・インスティテュート | MWCNT |

表 3-7 新聞記事から抽出した利用企業名

| 利用企業名 | 利用物質 | 用途 |
|---------------------------|-----------|-------------|
| ヨネックス | フラーレン、CNT | ラケット、ゴルフクラブ |
| キャスコ | フラーレン | ゴルフボール |
| フロンティアカーボン | フラーレン | 工業製品 |
| 赤坂CSクリニック | フラーレン | 化粧品 |
| 三菱商事 聖マリアンナ医科大 | フラーレン | 薬品 |
| マルマン | フラーレン、CNT | ゴルフクラブ |
| ビタミン C60 バイオリサーチ(三菱商事子会社) | フラーレン | 化粧品 |
| 竹中製作所 | CNT | 表面処理 |

表 3-8 プレスリリースから抽出した生産企業名

| 生産企業名 | 生産物質 |
|---------------------------|-------|
| 産総研 | SWCNT |
| 豊田通商、バイエル | MWCNT |
| NEC | CNT |
| 住友商事、米 CNI 社 | SWCNT |
| IP トレーディング、イデアルスター | フラーレン |
| GSI クレオス | CNT |
| ビタミン C60 バイオリサーチ(三菱商事子会社) | フラーレン |
| フロンティアカーボン(三菱商事子会社) | フラーレン |

表 3-9 プレスリリースから抽出した利用企業名

| 利用企業名 | 利用物質 | 用途 |
|----------|-----------|-------------|
| ヨネックス | フラーレン、CNT | ラケット、ゴルフクラブ |
| 横浜ゴム | フラーレン | ゴルフクラブ |
| ドクターシーラボ | フラーレン | 化粧品 |
| キャスコ | フラーレン | ゴルフボール |

| | | |
|---------------------------|-----------|--------------|
| シアン | フラーレン | 化粧品 |
| SRI スポーツ | CNT | ラケット |
| マルマン | フラーレン、CNT | ゴルフクラブ |
| 三菱商事、聖マリアンナ医科大 | フラーレン | 薬品 |
| アメアスポーツジャパン | フラーレン | ゴルフクラブ |
| ミズノ | CNT | ラケット、ゴルフクラブ |
| タキロン | CNT | 制電樹脂プレート |
| ビタミン C60 バイオリサーチ(三菱商事子会社) | フラーレン | 化粧品 |
| 三菱化学 | フラーレン | 建築・土木用ケミカル資材 |

表 3-10 新聞・プレスリリース記事から抽出した生産企業名のまとめ

| 生産企業名 | 生産物質 |
|-------------------------------|-------------------|
| サイエンスラボラトリーズ、株式会社 ATR | フラーレン、SWCNT、MWCNT |
| 本荘ケミカル | フラーレン、SWCNT、MWCNT |
| フロンティアカーボン(三菱商事子会社) | フラーレン |
| 三菱商事 | フラーレン |
| 物材機構 | フラーレン |
| IP トレーディング、イデアルスター | フラーレン |
| ビタミン C60 バイオリサーチ(三菱商事子会社) | フラーレン |
| 住友商事、米 CNI 社 | SWCNT |
| 日機装、産総研 | SWCNT |
| ナノカーボンテクノロジーズ、保土谷化学 | MWCNT |
| 三井物産、カーボン・ナノテク・リサーチ・インスティテュート | MWCNT |
| 豊田通商、バイエル | MWCNT |
| NEC | CNT |
| GSI クレオス | CNT |
| 日新電機 | CNT |

表 3-11 新聞・プレスリリースから抽出した利用企業名のまとめ

| 利用企業名 | 利用物質 | 用途 |
|--------------------|-----------|-------------|
| ヨネックス | フラーレン、CNT | ラケット、ゴルフクラブ |
| マルマン | フラーレン、CNT | ゴルフクラブ |
| ビタミン C60 バイオリサーチ(三 | フラーレン | 化粧品 |

| | | |
|----------------|-------|--------------|
| 菱商事子会社) | | |
| ドクターシーラボ | フラーレン | 化粧品 |
| シアン | フラーレン | 化粧品 |
| 赤坂 CS クリニック | フラーレン | 化粧品 |
| アメアスポーツジャパン | フラーレン | ゴルフクラブ |
| キャスコ | フラーレン | ゴルフボール |
| フロンティアカーボン | フラーレン | 工業製品 |
| 三菱商事、聖マリアンナ医科大 | フラーレン | 薬品 |
| 横浜ゴム | フラーレン | ゴルフクラブ |
| 三菱化学 | フラーレン | 建築・土木用ケミカル資材 |
| 竹中製作所 | CNT | 表面処理 |
| SRI スポーツ | CNT | ラケット |

これら情報からは、フラーレンは圧倒的に化粧品とスポーツ用品に、カーボンナノチューブはスポーツ用品に用途展開されていることがわかる。またフラーレンが薬品用途に展開されていることも示されている。

(2) 特許情報から取得されたフラーレン・CNT 生産/利用企業

特許情報をもとにフラーレンや CNT の生産及び利用企業の抽出を行った。手順は以下の通りである。

- ① 特許のキーワード検索
- ② IPC コードによる特許内容の生産・利用分類
- ③ 生産・利用企業名の抽出

以下に方法と結果の詳細をまとめる。

① 特許のキーワード検索

対象とした特許の検索条件を下表にまとめる。

表 3-12 特許検索の検索条件

| 検索条件名 | 条件値 |
|----------|--|
| 期間 | 2005/1/1～2008/10/31 |
| 利用データベース | (独)工業所有権情報・研修館 公報テキスト検索 |
| 検索範囲 | タイトル + 要約・請求項 |
| 検索キーワード | “カーボンナノチューブ”、“SWCNT”、“MWCNT” or “フラーレン” |

上記の検索条件で検索した特許件数を下表にまとめる。

表 3-13 特許情報の検索件数

| キーワード名 | 合計 | 2005 年 | 2006 年 | 2007 年 | 2008 年 |
|------------------|------|--------|--------|--------|--------|
| “カーボン ナノチューブ” | 2409 | 741 | 770 | 652 | 246 |
| “SWCNT” | 259 | 69 | 73 | 80 | 37 |
| “MWCNT” | 137 | 41 | 42 | 40 | 14 |
| “フラーレン” | 868 | 326 | 251 | 208 | 83 |

表 2-13 の結果からも、新聞・プレスリリース情報同様に、特許数が減少傾向であることが示されている。

② IPC コードによる特許内容の生産・利用分類

①で収集した特許に対し IPC コードをもとにその特許技術がカーボンナノチューブやフラーレンの生産に関連するものなのか、利用に関連するものなのかを機械的に判別した。

カーボンナノチューブ及びフラーレンの生産に関わる特許の第一 IPC コードは一般的に以下のコード“C01B31/02”が付与されることが多い。よってこのコードが第一 IPC に付与されている特許を生産に関わる特許とし、それ以外の IPC コードが付与されている特許を利用に関わる特許と判定した。

| IPC コード | IPC 分野 |
|---------|---|
| C | 化学;冶金 |
| C01 | 無機化学(セラミック製品を製造するための無機化合物粉末の処理 C04B35/00;発酵によるかまたは酵素を使用した元素または二酸化炭素以外の無機化合物の製造 C12P3/00;混合物,例. 鉱石,からの金属化合物,すなわち単体金属を取得するための冶金的方法における中間体化合物の取得 C21B, C22B;電気分解または電気泳動による非金属元素または無機化合物の製造 C25B) |
| C01B | 非金属元素;その化合物 |
| C01B31 | 炭素;その化合物(21/00;23/00が優先;過炭酸塩 15/10;カーボンブラック C09C1/48;ガスカーボ |

| | |
|-----------|---|
| | ンの製造 C10B) [3] |
| C01B31/02 | 炭素の製造(超高压, 例. ダイヤモンド生成のための, を用いることによるもの B01J3/06; 結晶成長によるもの C30B); 精製 |

また利用に関わる特許についてはその用途を大まかに知るために IPC コードによる分野の分類を行った。本検索対象特許の中で多かった分野を以下に示す。

| IPC コード | IPC 分野 |
|---------|--------------------|
| H01 | 基本的電気素子 |
| C08 | 有機高分子化合物 |
| G01 | 測定 |
| B01 | 物理的または化学的方法または装置一般 |
| B82 | ナノ技術 |
| G02 | 光学 |
| A61 | 医学または獣医学 |
| G03 | 写真 |

これらの分類基準をもとに特許を生産と利用に分類した結果を下表に示す。

表 3-14 生産に関わる特許の件数

| キーワード名 | 合計 | 2005 年 | 2006 年 | 2007 年 | 2008 年 |
|------------------|-----|--------|--------|--------|--------|
| “カーボン ナノチューブ” | 429 | 121 | 137 | 135 | 36 |
| “SWCNT” | 92 | 22 | 27 | 32 | 11 |
| “MWCNT” | 28 | 5 | 9 | 12 | 2 |
| “フラーレン” | 134 | 65 | 29 | 31 | 9 |

表 3-15 利用に関わる特許の件数

| キーワード名 | 合計 | 2005 年 | 2006 年 | 2007 年 | 2008 年 |
|------------------|------|--------|--------|--------|--------|
| “カーボン ナノチューブ” | 1980 | 620 | 633 | 517 | 210 |
| “SWCNT” | 167 | 47 | 46 | 48 | 26 |
| “MWCNT” | 109 | 36 | 33 | 28 | 12 |
| “フラーレン” | 734 | 261 | 222 | 177 | 74 |

新聞・プレスリリースでは生産に関わる件数の方が多かったのに対し、特許では利用に関する特許数のほうが圧倒的に多いことが示されている。あらたな生産方法は、生産量や質などでは発表に値する成果が出ているが、特許化は難しいのかもしれない。また全般的にやはり減少傾向である。

③ 生産・利用企業の抽出

②で分類したカーボンナノチューブ・フラーレンの生産及び利用関連特許に対し、その出願企業を集計した。なお利用企業についてはその大まかな用途を知るために前述の IPC コードをもとに大まかな分類を行った。

表 3-16 CNT の生産に関わると思われる特許出願数の多い企業

| 生産企業名 | 特許数 |
|-------------------------------|-----|
| 東レ株式会社 | 32 |
| 独立行政法人産業技術総合研究所 | 24 |
| 独立行政法人物質・材料研究機構 | 14 |
| トヨタ自動車株式会社 | 12 |
| ソニー株式会社 | 12 |
| 国立大学法人名古屋大学 | 12 |
| 学校法人 名城大学 | 12 |
| 日本電気株式会社 | 12 |
| 日立造船株式会社 | 10 |
| 独立行政法人科学技術振興機構 | 10 |
| 富士通株式会社 | 10 |
| 日本電信電話株式会社 | 10 |
| 三星エスディアイ株式会社 | 10 |
| ウィリアム・マーシュ・ライス・ユニバーシティ | 9 |
| 株式会社アルバック | 9 |
| 鴻富錦精密工業有限公司 | 9 |
| ツインファ ユニバーシティ | 9 |
| 三星電子株式会社 | 8 |
| 本田技研工業株式会社 | 7 |
| Samsung Electronics Co., Ltd. | 7 |
| 積水化学工業株式会社 | 7 |
| 日機装株式会社 | 6 |
| 国立大学法人 名古屋工業大学 | 6 |

| | |
|-------------|---|
| 富士ゼロックス株式会社 | 6 |
| 国立大学法人信州大学 | 5 |
| 帝人株式会社 | 5 |
| 国立大学法人 東京大学 | 5 |

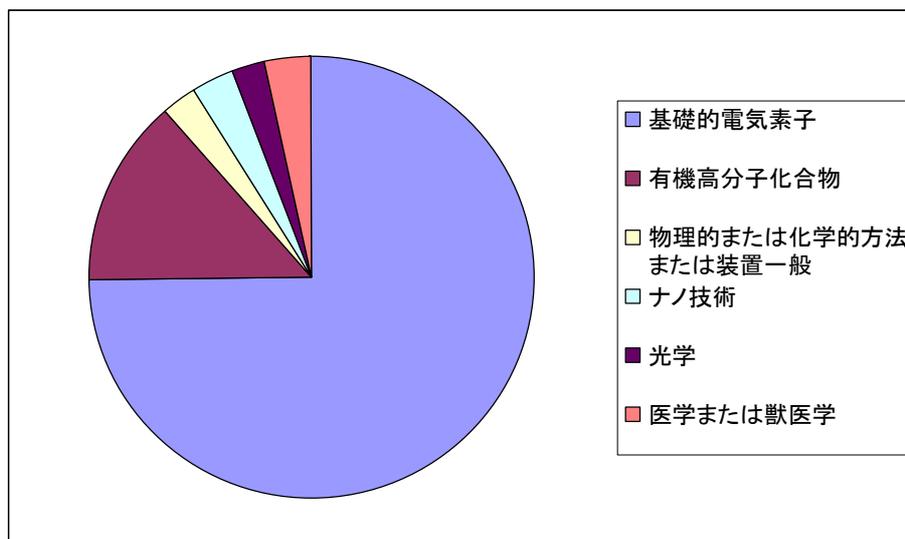
表 3-17 CNT の利用に関わると思われる特許出願数の多い企業

| 利用企業名 | 特許数 | 用途分野 |
|--------------------------------------|-----|--------------------|
| 三星エスディアイ株式会社 | 81 | 基礎的電気素子 |
| ソニー株式会社 | 36 | |
| 松下電器産業株式会社 | 32 | |
| 三菱電機株式会社 | 27 | |
| 富士通株式会社 | 26 | |
| トヨタ自動車株式会社 | 19 | |
| 株式会社 日立ディスプレイズ | 18 | |
| 日産自動車株式会社 | 18 | |
| 株式会社東芝 | 15 | |
| 日立マクセル株式会社 | 14 | |
| 独立行政法人産業技術総合研究所 | 13 | |
| 独立行政法人物質・材料研究機構 | 13 | |
| キヤノン株式会社 | 12 | |
| 日本電信電話株式会社 | 11 | |
| 三洋電機株式会社 | 11 | |
| 株式会社日立製作所 | 11 | |
| 三星電子株式会社 | 11 | |
| ソナック株式会社 | 11 | |
| 東レ株式会社 | 11 | |
| ゼネラル・エレクトリック・カンパニー | 24 | 有機高分子化合物 |
| イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー | 13 | |
| E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY | 13 | |
| 旭化成ケミカルズ株式会社 | 11 | |
| 三菱レイヨン株式会社 | 10 | |
| トヨタ自動車株式会社 | 7 | 物理的または化学的方法または装置一般 |
| 日産自動車株式会社 | 6 | |
| キヤノン株式会社 | 7 | ナノ技術 |

| | | |
|-----------------------|---|----------|
| 独立行政法人産業技術総合研究所 | 6 | 光学 |
| 富士通株式会社 | 4 | |
| 株式会社東芝 | 4 | |
| シャープ株式会社 | 4 | |
| セイコープレジジョン株式会社 | 4 | |
| ボストン サイエнтиフィック リミテッド | 6 | 医学または獣医学 |
| 株式会社ホムズ技研 | 5 | |
| 株式会社東芝 | 4 | |
| テルモ株式会社 | 3 | |

図 3-1 は表 3-17 の結果から見積もった特許数比率による CNT の現在および将来用途展開の方向性である。図から圧倒的に電気素子としての性質を利用した用途展開が行われていることが分かる。

図 3-1 : 表 3-17 の特許数比率



同様の分析をフラーレンに関しても行った。

表 3-18 フラーレンの生産に関わると思われる特許出願数の多い企業

| 生産企業名 | 特許数 |
|--------------------------|-----|
| フロンティアカーボン株式会社 | 28 |
| 株式会社イデアルスター | 18 |
| 三菱化学株式会社 | 11 |
| 独立行政法人物質・材料研究機構 | 10 |
| 独立行政法人科学技術振興機構 | 5 |
| ティーディーエイ リサーチ インコーポレイテッド | 5 |
| 独立行政法人産業技術総合研究所 | 4 |
| 日本電気株式会社 | 4 |
| 日本板硝子株式会社 | 4 |
| 関西熱化学株式会社 | 4 |

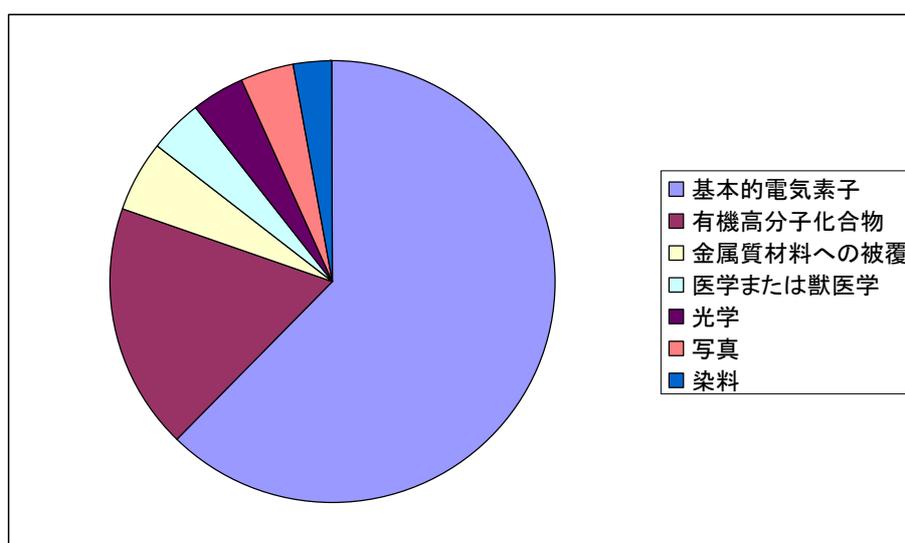
表 3-19 フラーレンの利用に関わると思われる特許出願数の多い企業

| 利用企業名 | 特許数 | 用途の分野 |
|-------------------------------|-----|---------|
| 三星エスディアイ株式会社 | 34 | 基本的電気素子 |
| 松下電器産業株式会社 | 15 | |
| 独立行政法人産業技術総合研究所 | 10 | |
| 三菱化学株式会社 | 10 | |
| ソニー株式会社 | 9 | |
| 三星電子株式会社 | 8 | |
| Samsung Electronics Co., Ltd. | 8 | |
| セイコーエプソン株式会社 | 7 | |
| 大日本印刷株式会社 | 7 | |
| シャープ株式会社 | 7 | |
| 松下電工株式会社 | 5 | |
| 日産自動車株式会社 | 5 | |
| 三洋電機株式会社 | 5 | |
| フロンティアカーボン株式会社 | 7 | |
| 株式会社ブリヂストン | 7 | |
| 三菱化学株式会社 | 6 | |
| 信越化学工業株式会社 | 4 | |
| 独立行政法人科学技術振興機構 | 4 | |

| | | |
|--------------------|---|-----------|
| 帝人株式会社 | 4 | |
| 東海ゴム工業株式会社 | 3 | |
| 東レ株式会社 | 3 | |
| ビタミンC60バイオリサーチ株式会社 | 8 | 医学または獣医学 |
| フロンティアカーボン株式会社 | 3 | 染料 |
| 富士写真フイルム株式会社 | 3 | |
| 信越化学工業株式会社 | 4 | 写真 |
| 東京応化工業株式会社 | 4 | |
| シャープ株式会社 | 4 | 光学 |
| 株式会社東芝 | 4 | |
| 株式会社イデアルスター | 5 | 金属質材料への被覆 |
| フロンティアカーボン株式会社 | 3 | |
| 三菱化学株式会社 | 3 | |

図 3-2 は表 3-19 の結果から見積もった特許数比率によるフラーレンの現在および将来用途展開の方向性である。図から CNT 同様に電気素子としての性質を利用した用途展開が行われていることが分かるが、一方で高分子との複合材料としての用途展開や医学または獣医学への展開も多く行われていることがわかり、有機的あるいは生化学的な特性に注目されていることが分かる。

図 3-2：表 2-19 の特許数比率



(3) 俯瞰的調査のまとめ

本節では新聞・プレスリリース記事と特許情報をもとにカーボンナノチューブ、フラーレンの生産及び利用企業の洗い出しを行った。新聞・プレスリリースをもとにした結果は実際に既に生産や利用を行っている企業であり、特許をもとにした結果は今後実用化を期待される企業である。

また用途別の特許数特許から想定される CNT およびフラーレンの用途展開の解析を行った。

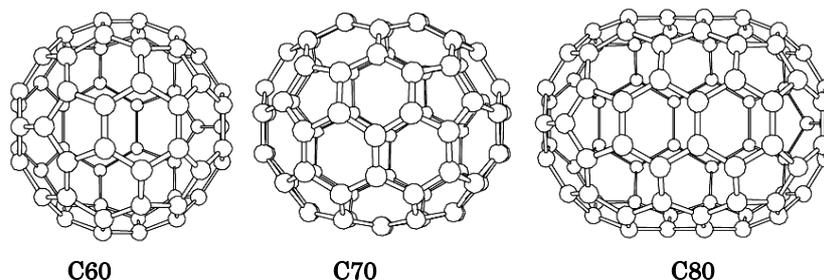
次説のヒアリングではこの調査結果も一つの材料としてヒアリング先の選定に利用した。

3-2. ヒアリング調査

3-1 項の結果を受け、代表的な生産企業と利用企業に現状に関するヒアリングを行い、詳細な状況の把握を行った。以下にフラーレン、単層カーボンナノチューブ、複層カーボンナノチューブに関するヒアリング結果を示す。

(1) フラーレン

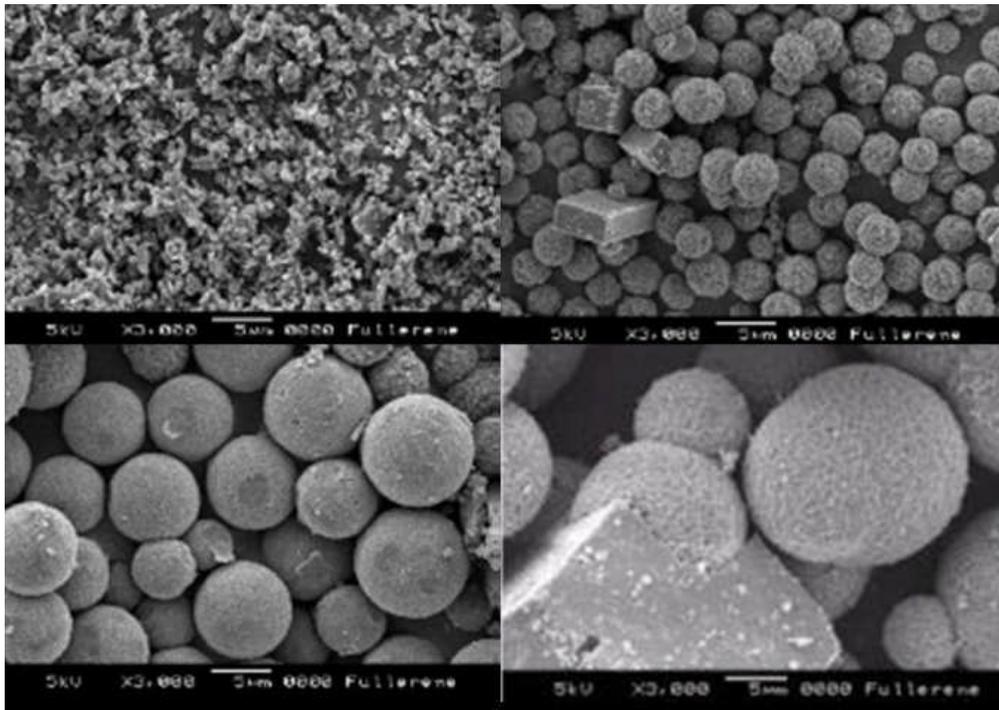
フラーレンは一般的には C₆₀ のように記述され、炭素 60 個からなる籠状のナノマテリアルとして捉えられているが、実生産ではそれ以外にも下図で示したような C70、あるいはさらに高次のフラーレンの混合物である（齋藤理一郎氏のデータより引用）。製法には燃焼法やアーク放電があるが、大量生産可能な製法は燃焼法であり、炭化水素原料を燃焼しその煤を抽出分離することでフラーレン混合物を生産している。



これらは微妙にその物性値が異なるとされており、例えば村山英樹（電子材料、2003）によれば、下表のように評価されている。

| | C60 | C70 |
|------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 分子量 | 720 | |
| 密度(g/cm ³) | 1.729(5k, 計算値) | 1.693(室温) |
| 融点(°C) | 1180 | ----- |
| 昇華熱(kcal/mol) | 38~40 | 43~45 |
| 蒸気圧(torr) | 1.9×10^{-5} (430°C) | 1.4×10^{-5} (430°C) |
| | 5×10^{-4} (500°C) | 2×10^{-4} (500°C) |
| | 1×10^{-3} (600°C) | 7×10^{-3} (600°C) |
| 熱容量(定圧)(J/kmol) | 500(室温) | 680(室温) |
| 熱伝導率(W/mK) | 0.4(室温) | |

出荷形態としてはこのフラーレン混合物の他、単離手法を経た純品としての C60、C70 など様々な様態で販売されている。製品は精製等の液相工程を経て、晶析プロセスで仕上げられるために、写真のような凝集体となって出荷されている。そのサイズ・形状は晶析工程で制御できるために様々な形態に調整できる。



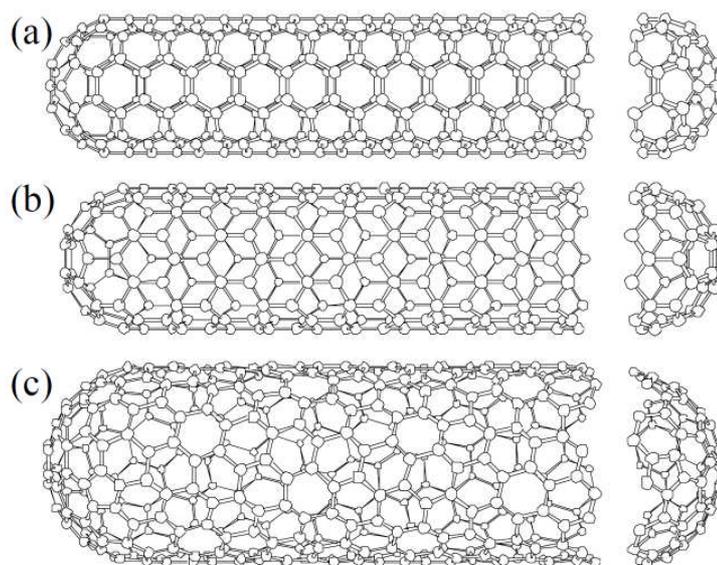
ナノテクノロジービジネス推進協議会(NBCI)でのフロンティアカーボン株式会社プレゼン資料より(2008/12/25)

一方研究開発では、フラーレンに種々の置換基を修飾したものも検討されており、ナノマテリアルというよりは、フラーレン自体もベンゼンのように有機化学での基材あるいはまたひとつの置換基という取り扱いをされているように思われる。主な生産および開発状況は、以下の表のようにまとめられる。

| | |
|------------|---|
| | C60まとめ |
| 製品物性・形状 | C60、C70などの単体のほか、混合物や誘導体。 誘導体には表面に酸素や水素、水酸基がついたものの1群と、より分子量の高い置換基がついたものがある。 |
| 生産量 | 日本:約2t/年 世界:約3t/年 (注:平成20年度ナノマテリアル安全対策調査報告書(東レリサーチセンター)に従う) |
| 主要用途および使用量 | スポーツ用品 エンジンオイルの添加剤 化粧品(350品目以上) 用途に応じて、少量添加することで、効果を発揮することが確認されている。 |
| 主な機能 | 強い電子受容性、効果的なラジカル補足能、光活性機能、耐熱性向上、低熱伝導性、抗酸化作用 |
| 将来的用途と規模 | 将来的用途 有機太陽電池、燃料電池、プロトン伝導膜、潤滑剤、有機EL、誘導体を用いた医薬品 規模 微量添加の機能材料であるため、それほどは伸びないと思われる。 |
| 安全性に対する配慮 | 生産現場では、労働安全衛生法粉塵則に則り、通達に上げられた部分を取り込んだ自主管理を実施している。またNEDOプロジェクトへの積極的な参画により各種安全性データを取得・取得中である。粒子自体は通常1μm以上の凝集体となっている。化粧品用途では、独自にOECDのガイドラインに従った安全性試験を実施し、安全性に問題ないことが確認されている。また皮膚透過性では、真皮までには到達しないことが確認されている。 |

(2) 単層カーボンナノチューブ

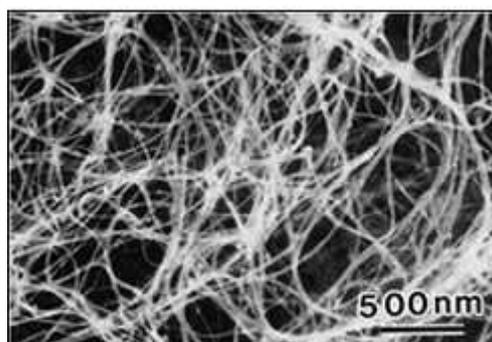
単層カーボンナノチューブはグラファイトが筒状になったものであり、モデル的には右図のように表される。巻き方によってアームチェア型、ジグザグ型、カイラル型と分けることができ、各々導体、半導体、半導体、と、電気的性質が異なる（齋藤理一郎氏のデータより引用）。これらの存在比率は製法に依存する。



(a):アームチェア型、(b):ジグザグ型、(c)カイラル型

現在の主な製法はアーク放電法、レーザーアブレーション法、化学気相成長法、HiPco (**High Pressure CO Disproportionation**) 法、直噴熱分解法などがある。

右図はアーク放電法で作成されている市販単層カーボンナノチューブの SEM 写真である。通常はこのように絡み合った形となっている。また市販品は通常は表面処理は行っていない。



SEM写真

単層カーボンナノチューブは、直径が 1nm 程度であり光散乱能がなく、かつ長さが 5~10 μ m という高い L/D 比を持つことから、単なる導電性の付与だけでなく、透明

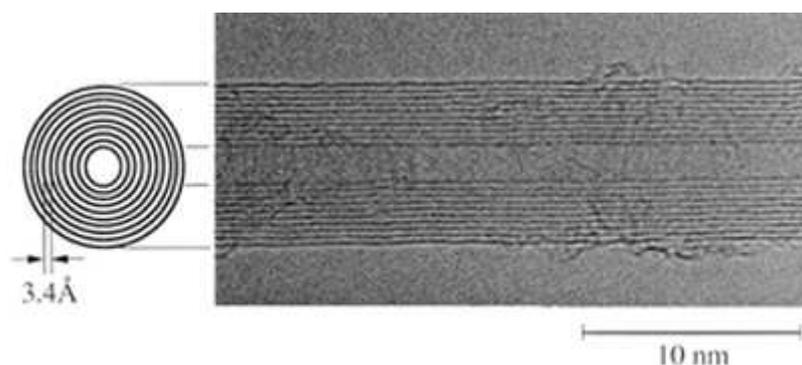
電極用途への応用なども考えられている。また高い生物親和性を持つことから、細胞培養容器の基盤などとしても市販されている。しかしながら現状、1～30万円/gと非常に単価が高いことが普及へのネックとなっている。

主な生産および開発状況は、以下の表のようにまとめられる。

| | |
|------------|--|
| | SWCNTまとめ |
| 製品物性・形状 | <p>$\phi=1\text{nm}$, $\text{length}=5\sim 10\mu\text{m}$ 結晶性が高く、表面欠陥が少ないものを、特に表面処理など行わずにそのまま出荷している。 ニーズがあれば精製した高純度品を出荷。</p> |
| 生産量 | <p>日本:$>1\text{Kg}/\text{年}$、自社で研究用に自作している企業も多いと考えられる。 また$0.1\text{t}/\text{年}$で輸入されている。</p> |
| 主要用途および使用量 | 細胞培養用の容器の基盤 |
| 主な機能 | 高い生物親和性 |
| 将来的用途と規模 | <p>将来的用途 透明電極、半導体素子など 透明電極→フィルムデバイス→アプリケーションという流れ</p> <p>規模 微量添加の機能材料であるため、国内生産は 数Kg/年でそれほどは伸びないと思われる。 高すぎる価格(1~30万円/g)もネックとなっている。</p> |
| 安全性に対する配慮 | 生産現場では、通達に従った粉塵対策を行っている。 |
| 備考 | 現在 韓国での研究開発が盛ん。これを考慮すると2~3年で局面が変わる可能性はある。 |

(3) 複層カーボンナノチューブ

複層カーボンナノチューブは、単層カーボンナノチューブが幾重にも重なったような形状をした、棒状のナノマテリアルである。細いものでは特に2層のものがあるが、一般には10層以上であり、太いものでは100nm以上と、ナノマテリアルの定義限界までに太い市販品も存在する。



University of California at Berkeley の以下の HP より

<http://socrates.berkeley.edu/~tyuz/research/nanomotor.php>

製造方法は化学気相成長法が主である。合成された複層カーボンナノチューブは凝集構造をなしており、個別に分散する技術もまた、差別化技術とされている。

非常に剛直で硬く、高電気伝導性、高熱伝導性を示すことが知られている。現状これらの物性値のうち多く利用されているのは電気伝導性であり、リチウム2次電池の電極への添加剤することで長寿命化や高電流特性の向上を図ったり、あるいは電子材料運搬用のトレイに分散することで、静電気による半導体の破損を回避する目的に使用されている。これらの目的に使用する量は、全体量の数wtパーセントである。カーボンブラックなどの場合に10wt%以上の量が必要となるために、材料強度の低下が生じたりあるいは脱離による環境汚染が懸念されるのとは異なることもメリットとしてあげられることがある。

さらに研究開発分野としては、アルミやセラミックスとの複合化による、軽量・高強度構造体の開発が、検討されている。

このように適用製品が量販品であることから、近年日欧で相次いで量産計画が発表されている。下に1月26日付のBayerの発表記事を示す。またベルギーのNanocylは15Kg/dayの製造能力を持つとされており（平成18年度特許出願技術動向調査報告書より）、数年後には2000t/年も視野に入りつつある。

2009/1/26 Bayer

Bayer builds world's largest production plant for carbon nanotubes in Chempark Leverkusen

Bayer MaterialScience has begun work on the construction of a new facility for the production of carbon nanotubes (CNTs) in Chempark Leverkusen. The new plant will have a capacity of 200 tons/year, making it the largest of its kind in the world. The company is to invest around EUR 22 million in the planning, development and construction of the plant, which will create 20 new jobs. "We are investing in a key technology of the future that will open up a broad range of new applications for us. We intend to utilize this opportunity to the full. At the same time, the construction of the new CNT facility is a declaration of faith in Leverkusen and the State of North Rhine-Westphalia as an industrial location," said Dr. Wolfgang Plischke, the member of the Bayer AG Board of Management responsible for innovation, technology and the environment, at a press conference to mark the start of construction. Current forecasts predict that the global market for carbon nanotubes will grow by 25 percent a year. In ten years, annual sales of these products are expected to reach US-Dollar 2 billion.

しかしながらカーボンブラックと比較するとやはり高価であること、また安全性に懸念が示されていることから、将来像を正確に見積もることは困難である。

主な生産および開発状況は、以下の表のようにまとめられる。

| | |
|------------|--|
| | MWCNTまとめ |
| 製品物性・形状 | 大別して、①φ～150nm, L=～10um、②φ50～80nm, L=～10um、③φ15～20nm, L=3～10um の3種類が代表的に生産されている。 企業により、これら全てを視野に入れている企業と、1種類に特化している企業がある。 表面処理は特に実施せずに出荷している。 純度は80～85%程度から、99.5%以上まで、種々ばらついている。 |
| 生産量 | 日本:①及び②は各々100t/年、③は現状は試験生産であるが将来的には400t/年 世界:①及び②併せて現状500t/年程度、③は200t/年程度。 |
| 主要用途および使用量 | リチウムイオン負極及び正極への添加剤(主に①) 電子材料トレイ・キャリア(②の一部と③) |
| 主な機能 | リチウムイオン電池の長寿命化、および高電流特性の向上、強度向上 CFやCBでは15～20wt%の添加が必要であるために、成形性が落ちたり成形物の強度の低下、さらにCBの場合には製品からの脱落などが生じる。MWCNTを用いることで、数wt%の天下で同レベルの導電性を得ることができ、また強度低下を防ぐことができる。 |
| 将来的用途と規模 | 熱伝導性(パソコン放熱板)、電磁波吸収機能(携帯電話)、強化構造体(軽量化材料) 電気自動車が普及すれば200～300t/年の規模となる。 欧州では樹脂だけでなく金属やセラミックスとのコンパウンドを視野に入れ、1000t/年の計画も発表されている。 但し、まだ価格が高い(～10万/Kg)ことがネックとなっている。 置き換え対象としては、主にCBであるため、ユーザー側としては、現状の約1/5が本格採用のひとつの目安。 置き換えが進んだ場合、電池分野で2000t/年程度の需要が見込まれる。 |
| 安全性に対する配慮 | 厚生労働省のガイドラインに従った操業を実施 NIOSHあるいはNEDO/産総研への積極的なサンプル提供を実施 |
| 備考 | 欧州・韓国で積極的な実用化研究開発が検討されている。 欧州ではEPAにも認可された模様。 |

(4) カーボン材料使用企業の動向

(ア) フラーレンの使用企業

フルーレンを使用している企業のフルーレンに対する認識は、ナノマテリアルというよりも機能性のある有機化学の置換基の1種というのがより近いと思われる。コストのこともあり、大量に使用するものではなく、ごく微量で発現する機能に着目した開発研究が実施されている。

(イ) 単層カーボンナノチューブの使用企業

単層カーボンナノチューブは、多くの研究機関や企業においてその潜在的な機能に関する研究が実施されている。しかしながら、この場合市販品を購入するのではなく、自社内で独自に試作しての検討が行われている可能性が高く、どのような研究が行われているかが明らかになる前に研究が終了している場合が多くあると考えられる。一方でコストの問題もあり、本格的な製品化までにはまだしばらく時間がかかると思われる。

(ウ) 複層カーボンナノチューブ

複層カーボンナノチューブは、上記2種のナノマテリアルと比較してカーボン系ナノマテリアルとしては安価である。そのため、既に多くのリチウムイオン2次電池や電子材料搬送用のトレイなどに多く使用されている。しかしながら、性能比較される材料が非常に安価なカーボンブラックであり、ある程度の性能で現状のニーズを満たせると判断している企業が比較的多いと思われる。さらに近年ナノサイズのカーボンブラックも市場に出てきたことから、複層カーボンナノチューブが本格的に多くの製品に適用されるようになるためには、今後さらに量産化が進み、費用対効果が明らかに有利であることがあきらかになること、さらには安全性に対する懸念が完全に払拭されることが必要である。

3-3. 3章まとめ

新聞・プレスリリース情報や特許情報から、フラーレン、単層カーボンナノチューブ、及び複層カーボンナノチューブがスポーツ用品から電子材料、工業資材、化粧品、医薬品まで、非常に多岐に渡って適用が試みられていることが明らかとなった。また特許数も4年間の累計で3600件以上も出願されており、最低3件以上の特許を出願している企業・研究機関も40団体以上に上り、非常に期待されている次世代素材という位置づけにあることが明らかである。

しかしながら一方で、特許の出願件数自体はここ4年間停滞かあるいは減少傾向にあることも明らかとなった。このように特許出願数が減少している場合その背景には、

① 研究・開発段階がひと段落し、製品化のための本格的な取り組みが始まっている

② 素材の可能性について大体見極めが付き、製品化できる分野が絞られてきた

の大きめに二つに分類される場合が多い。以下ヒアリングの結果も踏まえて各材料の現状に関してまとめる。

(1) フラーレン

ヒアリングの結果では、フラーレンの場合はほぼ後者に相当すると考えることができる。実用製品は、性能面もさることながら常にコストを考慮しなくてはならない。フラーレンの場合、複合材料製品の性能向上のための添加剤という位置づけでは、ナノカーボンブラックという競合品も現れてきており、コスト面で極めて厳しい状況にある可能性が高い。一方で高機能な化合物としての特徴は広く認識されつつあり、ラジカル補足機能などを持つベース化合物として種々の誘導体が合成され、化粧品・医療分野や有機太陽電池などの機能材料への適用が試みられている。従ってまだ本格的な製品化への模索時期であり、現状の生産量や流通量を定量的に確定することは非常に困難であり、今回は平成19年度の東レリサーチ殿の調査結果を踏襲するに留めた。

(2) 単層カーボンナノチューブ

単層カーボンナノチューブの場合も後者に相当すると考えることができるが、この場合はさらにコストが高いことが影響し、製品化できる分野の見通しも現状まだ確立せずに研究段階で模索しているのが一般的な状況とも考えることができる。フラーレンのように単層カーボンナノチューブでなければ発揮できない機能・特性が今後明らかになり、かつコストの問題が克服できれば局面も大きく展開する可能性がある。現状は単層カーボンナノチューブを製品化して販売するケースと、その製造装置を実験機器として販売しているケースの両方が混在しており、両者ともに研究開発段階とみなすことができる。このようなことを背景として、日本国内で把握できる生産量は極めて微々たる物であった。

(3) 複層カーボンナノチューブ

最も製品化への期待が高く、かつ量産化体制も整いつつあるのが、この複層カーボンナノチューブである。特に電気伝導性を活かした電子材料トレイ・キャリアや高強度化を目

指したアルミやプラスチックとの複合材料への展開は大きな市場が見込まれている。その流れを受けて、欧州や韓国では積極的な実用化研究および生産設備の量産化の取り組みがなされており、数年後には 2000 t/年も視野に入りつつある。複層カーボンナノチューブの製品化のもうひとつの大きな柱であるリチウム電池などの電極への添加に関しても、性能が向上することが広く認識されており、有望な分野である。但しこの分野はコスト的な制限がありかつ競合材料も多いために、今後費用対効果が明らかに有利になることが証明される必要があると考えられる。また、このように生産量が大幅に増加していること、形状がアスベストと類似していること、危険性が指摘されている研究例が多く発表されていることなど、安全性に対する懸念が常に付きまとっているのが現状である。環境・ヒト健康に対する影響に関して、国際的に標準化された研究が最も望まれるナノマテリアルのひとつであると考えられる。