(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 1 月 29 日(29.01.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/012275 A1

(51) 国際特許分類:
C25D 15/00 (2006.01) *C25D 5/54* (2006.01)
C01B 31/02 (2006.01) *H01B 5/02* (2006.01)
C25D 5/48 (2006.01) *H01B 13/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/069357

(22) 国際出願日: 2014 年 7 月 22 日(22.07.2014)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2013-151956 2013 年 7 月 22 日(22.07.2013) JP

(71) 出願人: 独立行政法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関１丁目３番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 畠　賢治(HATA Kenji); 〒3058565 茨城県つくば市東１－１－１　中央第５　独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 山田　健郎(YAMADA Takeo); 〒3058565 茨城県つくば市東１－１－１　中央第５　独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). スブラマニアン　チャンドラモウリ(SUBRAMANIAM Chandramouli); 〒3058565 茨城県つくば市東１－１－１　中央第５　独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).

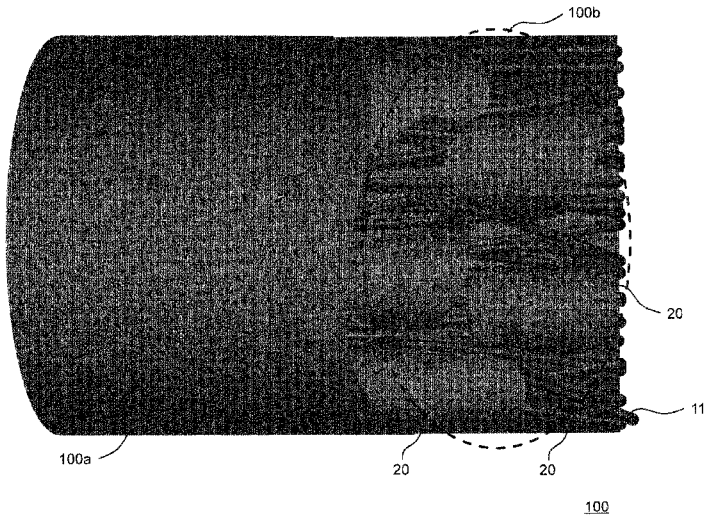
(74) 代理人: 特許業務法人高橋・林アンドパートナーズ(TAKAHASHI, HAYASHI AND PARTNER PATENT ATTORNEYS, INC.); 〒1440052 東京都大田区蒲田５－２４－２　損保ジャパン蒲田ビル９階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) **Title**: CNT METAL COMPOSITE MATERIAL, AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称 : ＣＮＴ金属複合材及びその製造方法



(57) **Abstract**: The purpose of the present invention is to provide: a CNT metal composite material which has a light weight, a high electrical conductivity and a high electrical capacity, and can have a high electrical conductivity even at a high temperature; and a method for producing the CNT metal composite material. The CNT metal composite material according to the present invention is produced by adhering a metal onto multiple CNTs, wherein the CNTs are contained in an amount of 3 to 70 wt% inclusive, a region in which the CNTs are distributed uniformly is contained in a 10,000-fold magnification of a scanning electron microscopic image of the CNT metal composite material and the region has a length of at least 1 μm, a signal coming from the metal and a signal coming from carbon are not localized in a specific region and a region in which the signal coming from the metal and the signal coming from the carbon are distributed uniformly has a length of at least 1 μm in a two-dimensional elemental analysis at a 10,000-fold magnification, and the CNT metal composite material has an allowable current density of 6×10^6 A/cm^2 or more and a volume resistivity of 1×10^{-6} to 5×10^{-3} Ω·cm inclusive.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2015/012275 A1

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

— 補正された請求の範囲及び説明書（条約第 19 条(1)）

軽量で、高電気伝導率と高電気容量を有し、さらに高温でも高い電気伝導率を有するＣＮＴ金属複合材及びその製造方法を提供すること。本発明のＣＮＴ金属複合材は、複数のＣＮＴに金属を被着してなるＣＮＴ金属複合材であって、３重量％以上７０重量％以下の前記ＣＮＴを含み、一万倍の走査型電子顕微鏡像において、前記ＣＮＴが一様に分布した領域を備え、前記領域の長さが少なくとも１μｍであり、一万倍の２次元の元素分析で、前記金属の信号と炭素の信号とが特定の領域に局在しておらず、前記金属の信号と前記炭素の信号とが一様に分布した領域の長さが少なくとも１μｍであり、且つ、許容電流密度が6×10^{6}Ａ／ｃｍ^{2}以上であり、かつ体積抵抗率が1×10^{-6}Ω・ｃｍ以上5×10^{-3}Ω・ｃｍ以下である。

明　細　書

発明の名称 ： ＣＮＴ金属複合材及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、カーボンナノチューブ（以下、ＣＮＴという）を含有する金属複合材及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 電子デバイスは常に小型化の道を歩んできた。小型化によって機能や可搬性が向上し、用途は多様化し、社会のあらゆる場面で利用されている。原子トランジスター・原子メモリーデバイスなど、デバイス本体の小型化研究が進む一方で、デバイスに電力を供給する配線については大きな変化がみられていない。デバイス小型化に伴い、回路が微細化することで電流密度は高くなり、現在では既存の導電性物質の限界に近付いている。国際半導体技術ロードマップ（ＩＴＲＳ）によれば、２０１５年にはデバイス内の電流密度は銅と金の破壊限界を超えるといわれている。しかし、高い電流容量を持つもつ炭素系材料は配線材料として電気伝導度が不十分であり、新たな材料の開発が喫緊の課題である。

[0003] そのような課題に対応するために、炭素系材料と金属とを組合せる技術が開発されている。例えば、カーボンナノチューブ（以下、ＣＮＴという）は、軽量且つ高強度で、導電性や熱伝導性に優れた炭素繊維として知られており、これに金属めっきを施す技術が検討されている。例えば、電解めっき法は多様な用途に用いられる技術であり、金属イオンを材料に用いる従来の技術の他に、めっき皮膜に様々な機能を付与する目的で、繊維や粒子を分散させる技術が報告されている。

[0004] 例えば、特許文献１には、めっき液中に分散剤とＣＮＴを添加して、めっき液中にＣＮＴを分散させることにより、金属にＣＮＴが混入しためっき皮膜を形成する方法が記載されている。

[0005] また、特許文献２には、高い強度及び電気伝導率を併有するナノカーボン／

アルミニウム複合材として、アルミニウムハロゲン化物、ＣＮＴ、炭素数１～１２のアルキル基を有する１，３－ジアルキルイミダゾリウムハロゲン化物及び／又はモノアルキルピリジニウムハロゲン化物を含有する複合材が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２００７－９３３３号公報

特許文献2：特開２００７－７０６８９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかし、上述のような従来のＣＮＴと金属イオンとの複合材は、ＣＮＴをめっき電解液に分散してめっきする方法であるため、めっき電解液中のＣＮＴの分散性が低い。また、超音波照射や撹拌により、めっき電解液にＣＮＴを分散させるため、ＣＮＴが分散時に損傷を受け、ＣＮＴの優れた特性を低減させることとなる。さらに、このような分散方法では、ＣＮＴを高濃度でめっき電解液に分散することが困難なため、高ＣＮＴ含有量の金属複合材料を得ることは難しい。

[0008] 一方、上述のようにめっき電解液にＣＮＴを分散させるのではなく、高密度のＣＮＴ集合体にめっきを施した場合、ＣＮＴ集合体の内部まで均一に、金属をめっきすることは困難であった。さらに、スケールを大きくすると、高密度のＣＮＴ集合体の内部に金属をめっきすること自体の困難性が高くなる。

[0009] このような問題解決するため、本発明者らは国際公開番号ＷＯ２０１２／０９１１３９において、複数のＣＮＴにより構成されたＣＮＴ集合体に金属を被着した複合材を報告した。図２４は、そのようなＣＮＴ金属複合材９００の模式図である。ＣＮＴ金属複合材９００は、複数のＣＮＴ１１により構成されたＣＮＴ集合体に金属粒子９２０を被着した複合材である。すなわち、

複数のＣＮＴ１１に金属粒子９２０を被着してなるＣＮＴ集合体を備えた構造を有する。ＣＮＴ金属複合材９００は、ＣＮＴ集合体の外部表面のみに金属粒子９２０が被着したものではなく、ＣＮＴ集合体の内部のＣＮＴ１１にも金属粒子９２０が被着した構造を有する。図２５はＣＮＴ金属複合材９００の内部の走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）像である。図２５に示したように、ＣＮＴ金属複合材９００の内部には、サイズが０．５μｍ以上の粒状の金属粒子９２０が観察される。

[0010] ＣＮＴ金属複合材９００は、優れた電気伝導率を有する材料であることを本発明者らは報告した。しかし、本発明者らは、さらに金属と同程度の電気伝導率を保ちながら、金属よりも大きな電流を流すことが可能なＣＮＴ金属複合材の開発を検討した。本発明は、軽量で、高電気伝導率と高電気容量を有し、さらに高温でも高い電気伝導率を有するＣＮＴ金属複合材及びその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明の一実施形態によると、複数のＣＮＴに金属を被着してなるＣＮＴ金属複合材であって、３重量％以上７０重量％以下の前記ＣＮＴを含み、一万倍の走査型電子顕微鏡像において、前記ＣＮＴが一様に分布した領域を備え、前記領域の長さが少なくとも１μｍであり、一万倍の２次元の元素分析で、前記金属の信号と炭素の信号とが特定の領域に局在しておらず、前記金属の信号と前記炭素の信号とが一様に分布した領域の長さが少なくとも１μｍであり、且つ、許容電流密度が6×10^{6}Ａ／ｃｍ^{2}以上であり、かつ体積抵抗率が1×10^{-6}Ω・ｃｍ以上5×10^{-3}Ω・ｃｍ以下であるＣＮＴ金属複合材が提供される。

[0012] 本発明の一実施形態によると、複数のＣＮＴに金属を被着してなるＣＮＴ金属複合材であって、３重量％以上７０重量％以下の前記ＣＮＴを含み、一万倍の走査型電子顕微鏡像において、前記ＣＮＴが一様に分布した領域を備え、前記領域の長さが少なくとも１μｍであり、一万倍の２次元の元素分析で、前記金属の信号と炭素の信号とが特定の領域に局在しておらず、前記金属

の信号と前記炭素の信号とが一様に分布した領域の長さが少なくとも１μｍであり、且つ、３２０Ｋから３５０Ｋの温度領域の少なくとも一部の温度領域における熱伝導率が、室温の熱伝導よりも高く、且つ、体積抵抗率が１×１０$^{-6}$Ω・ｃｍ以上５×１０$^{-3}$Ω・ｃｍ以下であるＣＮＴ金属複合材が提供される。

[0013] 本発明の一実施形態によると、複数のＣＮＴに金属を被着してなるＣＮＴ金属複合材であって、３重量％以上７０重量％以下の前記ＣＮＴを含み、一万倍の走査型電子顕微鏡像において、前記ＣＮＴが一様に分布した領域を備え、前記領域の長さが少なくとも１μｍであり、一万倍の２次元の元素分析で、前記金属の信号と炭素の信号とが特定の領域に局在しておらず、前記金属の信号と前記炭素の信号とが一様に分布した領域の長さが少なくとも１μｍであり、且つ、３２０Ｋから５００Ｋの温度領域の少なくとも一部の温度領域において抵抗率温度係数が５×１０$^{-3}$／Ｋ以下であり、且つ、体積抵抗率が１×１０$^{-6}$Ω・ｃｍ以上５×１０$^{-3}$Ω・ｃｍ以下であるＣＮＴ金属複合材が提供される。

[0014] 本発明の一実施形態によると、複数のＣＮＴに金属を被着してなるＣＮＴ金属複合材であって、３重量％以上７０重量％以下の前記ＣＮＴを含み、一万倍の走査型電子顕微鏡像において、前記ＣＮＴが一様に分布した領域を備え、前記領域の長さが少なくとも１μｍであり、一万倍の２次元の元素分析で、前記金属の信号と炭素の信号とが特定の領域に局在しておらず、前記金属の信号と前記炭素の信号とが一様に分布した領域の長さが少なくとも１μｍであり、且つ、一万倍の２次元の元素分析で、１μｍ四方の領域をマッピングした単一の金属の信号強度のヒストグラム分布が一つの極大分布値ピークを備え、且つ体積抵抗率が１×１０$^{-6}$Ω・ｃｍ以上５×１０$^{-3}$Ω・ｃｍ以下であるＣＮＴ金属複合材が提供される。

[0015] 本発明の一実施形態によると、複数のＣＮＴに金属を被着してなるＣＮＴ金属複合材であって、３重量％以上７０重量％以下の前記ＣＮＴを含み、一万倍の走査型電子顕微鏡像において、前記ＣＮＴが一様に分布した領域を備え

、前記領域の長さが少なくとも１μｍであり、一万倍の２次元の元素分析で、前記金属の信号と炭素の信号とが特定の領域に局在しておらず、前記金属の信号と前記炭素の信号とが一様に分布した領域の長さが少なくとも１μｍであり、且つ、線源としてＣｕ－Ｋα線を用いてＸ線回折分析をしたときに、前記金属に帰属される最も強度の大きいピークと前記金属の酸化物に帰属される最も強度の大きいピークとの強度比が１０以上であり、且つ、体積抵抗率が２×１０$^{-6}$Ω・ｃｍ以上５×１０$^{-3}$Ω・ｃｍ以下であるＣＮＴ金属複合材が提供される。

[0016] 前記ＣＮＴ金属複合材において、前記複数のＣＮＴの少なくとも一部が、配向している。

[0017] 前記ＣＮＴ金属複合材において、前記金属が、めっき金属である。

[0018] 前記ＣＮＴ金属複合材において、前記金属が、金、銅、銀、ニッケル、亜鉛、クロム、白金、スズ又はそれらの合金、或いは半田から選択される。

[0019] 前記ＣＮＴ金属複合材において、前記金属が、銅である。

[0020] 前記ＣＮＴ金属複合材において、前記金属は銅であり、線源としてＣｕ－Ｋα線を用いたＸ線回折分析で測定された（１１１）、（２００）、（２２０）の強度の大きさが、回折角２θが４０°以上８０°以下の範囲で（１１１）＞（２００）＞（２２０）である。

[0021] 本発明の一実施形態によると、液体窒素の吸着等温線からＢＪＨ法で求めた細孔径の分布極大が５０ｎｍ以下であるＣＮＴ集合体を準備する工程と、前記ＣＮＴ集合体を金属塩と、前記金属塩を溶解する有機溶媒とを含む電解めっき液に浸漬し、電解めっきする第１の電解めっき工程と、電解めっきされた前記ＣＮＴ集合体を水素環境下でアニールし還元する工程と、電解めっきされた前記ＣＮＴ集合体を金属塩と前記金属塩を溶解する水を含む電解めっき液に浸漬し、電解めっきする第２の電解めっき工程と、第２の電解めっき工程を施された前記ＣＮＴ集合体に６×１０^{6}Ａ／ｃｍ^{2}以上の電流を１０分以上流す工程と、を備えるＣＮＴ金属複合材の製造方法が提供される。

[0022] 前記ＣＮＴ金属複合材の製造方法において、前記有機溶媒がアセトニトリル

である。

[0023] 前記ＣＮＴ金属複合材の製造方法において、前記金属塩が銅を含む。

[0024] 前記ＣＮＴ金属複合材の製造方法において、前記還元する工程を水素雰囲気中で行う。

[0025] 前記ＣＮＴ金属複合材の製造方法において、前記還元する工程の処理温度が１００℃以上７００℃以下である。

発明の効果

[0026] 本発明によると、軽量で、高電気伝導率と高電気容量を有し、さらに高温でも高い電気伝導率を有するＣＮＴ金属複合材及びその製造方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]本発明の一実施形態に係るＣＮＴ金属複合材１００の模式図である。

[図2]本発明の一実施形態に係るＣＮＴ金属複合材１００の走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）像である。

[図3]本発明の一実施形態に係るＣＮＴ集合体１０の集散したマトリックス構造を示す模式図である。

[図4]本発明の一実施形態に係るＣＮＴ金属複合材１００の製造工程を示すフロー図である。

[図5]本発明の一実施形態に係るＣＮＴ配向集合体１０の合成装置の一例を示す模式図である。

[図6]本発明の一実施形態に係るＣＮＴ配向集合体１０の合成装置の一例を示す模式図である。

[図7]本発明の一実施形態に係るＣＮＴ金属複合材１００の製造方法を示す模式図である。

[図8]本発明の一実施例に係るアニール前のめっきされたＣＮＴ金属複合材１１０と、アニール後のＣＮＴ金属複合材１１０のＸＲＤの測定結果を示す図である。

[図9]本発明の一実施例に係るＣＮＴ金属複合材１００のＳＥＭ像である。

[図10]本発明の一実施例に係るＣＮＴ金属複合材１００の拡大したＳＥＭ像である。

[図11]本発明の一実施例に係るＥＤＸの測定結果である。

[図12]本発明の一実施例に係る銅及び炭素由来のピークをマッピングした図をラインスキャンした結果を示す図である。

[図13]比較例のＣＮＴ金属複合材９００のＳＥＭ像である。

[図14]比較例のＣＮＴ金属複合材９００について、銅及び炭素由来のピークをマッピングした図をラインスキャンした結果を示す図である。

[図15]比較例のＣＮＴ金属複合材９００について、銅及び炭素由来のピークをマッピングした図をラインスキャンした結果を示す図である。

[図16]比較例のＣＮＴ金属複合材９００について、ＳＥＭ像に銅及び炭素由来のピークをそれぞれマッピングした図である。

[図17]本発明の一実施例及び比較例のＣＮＴ金属複合材のＳＥＭ像である。

[図18]本発明の一実施例に係るＣＮＴ金属複合材の１μｍ四方の領域をマッピングしたＣｕの信号強度のヒストグラム分布を示す図である。

[図19]本発明の一実施例に係る電気伝導率に対する許容電流密度の関係をまとめた図である。

[図20]本発明の一実施例に係るＣＮＴ金属複合材１００の温度と電気伝導率との関係を示す図である。

[図21]本発明の一実施例に係るＣＮＴ金属複合材１００の温度と体積抵抗率との関係を示す図である。

[図22]本発明の一実施例に係るＣＮＴ金属複合材１００の温度と体積抵抗率との関係を示す図である。

[図23]本発明の一実施例に係るＣＮＴ金属複合材１００のエイジング時間と体積抵抗率との関係を示す図である。

[図24]比較例のＣＮＴ金属複合材９００の模式図である。

[図25]比較例のＣＮＴ金属複合材９００の内部のＳＥＭ像である。

発明を実施するための形態

[0028] 以下、図面を参照して本発明に係るＣＮＴ金属複合材及びその製造方法について説明する。本発明のＣＮＴ金属複合材及びその製造方法は、以下に示す実施の形態及び実施例の記載内容に限定して解釈されるものではない。なお、本実施の形態及び後述する実施例で参照する図面において、同一部分又は同様な機能を有する部分には同一の符号を付し、その繰り返しの説明は省略する。

[0029] 図１は、本発明の実施形態に係るＣＮＴ金属複合材１００の模式図である。図１において、ＣＮＴ金属複合材１００の外部１００ａと、ＣＮＴ金属複合材１００を劈開、切断等した内部断面１００ｂとを示す。また、図２は、ＣＮＴ金属複合材１００の走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）像である。ＣＮＴ金属複合材１００は、複数のＣＮＴ１１により構成されたＣＮＴ集合体１０（図３に示す）に金属２０を被着した複合材である。すなわち、複数のＣＮＴ１１に金属２０を被着してなるＣＮＴ集合体１０を備えた構造を有する。ＣＮＴ金属複合材１００は、ＣＮＴ集合体１０の外部表面のみに金属２０が被着したものではなく、ＣＮＴ集合体１０の内部のＣＮＴ１１にも金属２０が被着した構造を有する。

[0030] ここで、図２５と比較すると明らかなように、本発明のＣＮＴ金属複合材１００は、一万倍の走査型電子顕微鏡像において、ＣＮＴが一様に分布した領域を備える。このため、ＣＮＴ金属複合材１００においては、ＣＮＴ１１と金属２０とをＳＥＭ像において明確に区別することは困難である。このような構造を有することで、ＣＮＴ金属複合材１００が高い高電気伝導率と高電気容量を有し、さらに高温でも高い電気伝導率を有することを、本発明者らは初めて見出し、本発明を完成させた。

[0031] また、本実施形態に係るＣＮＴ金属複合材１００は、ＣＮＴが一様に分布した領域、即ち、ＣＮＴ１１が一様に分散して金属２０が被着された領域の長さが少なくとも１μｍに渡り存在することが好ましく、より好ましくは、２μｍ以上であり、さらに好ましくは５μｍ以上である。このようなＣＮＴ１１が一様に分布した大きな領域を備えることにより、本実施形態に係るＣＮ

Ｔ金属複合材１００は、高電気伝導率と高電気容量を発揮することができる。

[0032] また、本実施形態に係るＣＮＴ金属複合材１００は、ＣＮＴを３重量％以上、好ましくは５重量％以上、さらに好ましくは１０重量％以上、７０重量％以下含む。ＣＮＴ金属複合材１００は、ＣＮＴの含有率が多くなるほど、軽量且つ高強度で、電気導電性や熱伝導性に優れたＣＮＴの特性を有することとなり、好適なＣＮＴ金属複合材を製造することができる。ＣＮＴの含有率が３重量％未満であると、ＣＮＴ金属複合材はＣＮＴの優れた導電性を示さない。また、ＣＮＴの含有率が７０重量％を超えても、ＣＮＴ集合体の表面に被着する金属量が増加するのみで、ＣＮＴ金属複合材の導電性は向上しない。

[0033] また、本実施形態に係るＣＮＴ金属複合材１００は、銅を２０％体積含有率以上、さらに好ましくは２５％体積含有率以上、７０％体積含有率以下含むことが好ましい。ＣＮＴ金属複合材１００は、ＣＮＴの含有率が多くなるほど、軽量且つ高強度で、電気導電性や熱伝導性に優れたＣＮＴの特性を有することとなり、好適なＣＮＴ金属複合材を製造することができる。銅の含有率が２０％体積含有率未満であると、ＣＮＴ金属複合材は銅の優れた導電性を示さない。また、銅の含有率が７０％体積含有率を超えても、ＣＮＴ集合体の表面に被着する金属量が増加するのみで、ＣＮＴ金属複合材の導電性は向上しない。

[0034] 液体窒素の７７Ｋでの吸脱着等温線の計測し、この吸脱着等温線からBrunauer, Emmett, Tellerの方法で求めたＣＮＴ金属複合材１００のＢＥＴ比表面積は、０．１m^2／ｇ以上１００m^2／ｇ以下、好ましくは８０m^2／ｇ以下、さらに好ましくは５０m^2／ｇ以下である。このＢＥＴ比表面積が低ければ、金属とＣＮＴが一体化していて、金属とＣＮＴとの間に良好な界面が形成されていることを示す。このようなＣＮＴ金属複合材は、優れた導電性を有する。本実施形態に係るＣＮＴ金属複合材１００は、上述の範囲のＢＥＴ比表面積を有することで、優れた導電性を示す。

[0035] また、本実施形態に係るＣＮＴ金属複合材１００は、エネルギー分散型Ｘ線分析（EDX）を用いた一万倍の２次元の元素分析において、金属２０の信号と炭素（Ｃ）の信号は、特定の領域に局在しておらず、金属の信号とＣの信号とが一様に分布した領域の長さが少なくとも１μｍに渡り存在することが好ましく、より好ましくは、２μｍ以上であり、さらに好ましくは５μｍ以上である。このような金属２０の信号とＣＮＴ１１に由来する炭素（Ｃ）の信号が一様な領域は、ＣＮＴ１１が一様に分散して金属２０が被着された領域を示し、このような大きな領域を備えることにより、本実施形態に係るＣＮＴ金属複合材１００は、高電気伝導率と高電気容量を発揮することができる。

[0036] また、本実施形態に係るＣＮＴ金属複合材１００は、ＥＤＸを用いた一万倍の２次元の元素分析において、１μｍ四方の領域をマッピングした金属の信号強度のヒストグラム分布が一つの極大分布値ピークを備える。ここで言う金属とは、単一の元素を示し、例えば、合金の場合には、合金を構成する、それぞれの元素に対応して、複数のヒストグラムが存在する。その時には、合金を構成する複数の金属元素の一つのヒストグラム分布が一つの極大分布値ピークを示せばよい。例えば、本発明者らが以前に報告したＣＮＴ金属複合材９００の内部の元素分析では、複数のＣＮＴ１１に金属粒子９２０を被着した構造を有するため、１μｍ四方の領域に金属粒子９２０に起因するピークが観察されるため、金属の信号強度のヒストグラム分布が複数の極大分布ピークを有する。一方、本実施形態に係るＣＮＴ金属複合材１００は、ＣＮＴ１１が一様に分散して金属２０が被着された領域を備えるため、金属の信号強度のヒストグラム分布が一つの極大分布値ピークを示し、結果として、高電気伝導率と高電気容量を発揮することができる。

[0037] 上述したような構造を有する本実施形態に係るＣＮＴ金属複合材１００は、許容電流密度が６×１０^{6}Ａ／ｃｍ^{2}以上であり、かつ体積抵抗率が１×１０$^{-6}$Ω・ｃｍ以上５×１０$^{-3}$Ω・ｃｍ以下である。本実施形態に係るＣＮＴ金属複合材１００許容電流密度は、好ましくは１×１０^{7}Ａ／ｃｍ^{2}以上であり、

より好ましくは２×１０^{7}Ａ／ｃｍ^{2}以上である。本実施形態に係るＣＮＴ金属複合材１００は、金属２０が備える許容電流密度を凌駕する許容電流密度を実現することができる。例えば、一般的な導電材料であるＣｕやＡｕは、１０^{6}Ａ／ｃｍ^{2}以下の許容電流密度を有する。本実施形態に係るＣＮＴ金属複合材１００は、金属固有の許容電流密度の１００倍以上の許容電流密度を実現することができる。これは、ＣＮＴの理論限界（１０００×１０^{6}Ａ／ｃｍ^{2}）に近い許容電流密度であり、従来のＣＮＴ金属複合材では報告されていない、予期せぬ驚異的な許容電流密度である。なお、本実施形態に係るＣＮＴ金属複合材１００許容電流密度は、ＣＮＴの理論限界を超えることはできない。

[0038] また、本実施形態に係るＣＮＴ金属複合材１００は極めて低抵抗であって、体積抵抗率の上限として５×１０$^{-3}$Ω・ｃｍ以下であることが好ましく、より好ましくは、１×１０$^{-4}$Ω・ｃｍ以下、さらに好ましくは、５×１０$^{-5}$Ω・ｃｍ以下である。体積抵抗率は低い方が好ましいが、下限として体積抵抗率を１×１０$^{-6}$Ω・ｃｍより小さくすることはできない。したがって、本実施形態に係るＣＮＴ金属複合材１００は、高い導電性を有する優れたＣＮＴ金属複合材である。

[0039] また、本実施形態に係るＣＮＴ金属複合材１００は、３２０Ｋから３５０Ｋの温度領域の少なくとも一部の温度領域における熱伝導率が、室温の熱伝導よりも高いことを特徴とする。一般に、金属の熱伝導率は温度の上昇とともに低下する傾向にある。一方、本実施形態に係るＣＮＴ金属複合材１００は、３２０Ｋから３５０Ｋの温度領域の少なくとも一部の温度領域における熱伝導率が、室温の熱伝導よりも高くなり、従来知られている金属を含む材料とは逆の挙動を示す従来にない材料である。

[0040] また、本実施形態に係るＣＮＴ金属複合材１００は、３２０Ｋから５００Ｋの温度領域の少なくとも一部の温度領域において抵抗率温度係数が５×１０$^{-3}$／Ｋ以下であり、好ましくは４×１０$^{-3}$／Ｋ以下であり、より好ましくは３×１０$^{-3}$／Ｋ以下、より好ましくは２×１０$^{-3}$／Ｋ以下、より好ましくは１

×１０$^{-3}$／Ｋ以下である。本実施形態に係るＣＮＴ金属複合材１００の抵抗率温度係数は、３２０Ｋから５００Ｋの温度領域の少なくとも一部の温度領域において、金属固有の抵抗率温度係数も小さく、したがって、温度上昇に伴う抵抗率の上昇が有意に抑制される、これまでにない優れた導電材料である。

[0041] また、ＣＮＴ金属複合材１００は、例えば、金属として銅（Ｃｕ）をＣＮＴ集合体１０に被着させた場合、線源としてＣｕ－Ｋα線（λ=0.15418nm）を用いてＣＮＴ金属複合材１００の内部断面１００ｂのＸ線回折分析（X-ray diffraction：ＸＲＤ）をしたとき（θ－２θ法）に、金属（銅）に帰属される最も強度の大きいピークと、金属の酸化物（銅の場合、酸化銅（Ｉ）（Cu_2O）及び酸化銅（ＩＩ）（ＣｕＯ））に帰属される最も強度の大きいピークとの強度比が１０以上であることが好ましく、より好ましくは２０以上、さらに好ましくは５０以上である。金属の酸化物に起因するピークがノイズレベルと同等で、観測できず、強度比が非常に大きく、実質的に測定できない状態を含んでも良い。上限には特に制限はないが、１０万以上であると、金属の酸化物に起因するピークが非常に小さく、実質的に評価が困難である。この強度比は金属の酸化度を示し、強度比が大きければ、酸化された金属の割合が低いこと意味する。酸化銅は銅に比して導電性が著しく低いため、ＣＮＴ金属複合材１００は酸化銅が可能なかぎり少ないことが望ましい。本実施形態に係るＣＮＴ金属複合材１００は、この強度比が１０以上であることから、金属として用いた銅の酸化度が極めて低く、良好な導電性を示す。ＣＮＴ集合体１０の外周表面を金属２０が被覆し、図１に示すような、金属層を形成している場合もあるため、Ｘ線回折分析は、ＣＮＴ金属複合材１００の内部を分析するものとし、ＣＮＴ金属複合材１００を劈開、切断等して、内部断面１００ｂを分析するものとする。その際、切断、劈開してから、分析するまで、ＣＮＴ金属複合材１００をできるだけ、酸素に晒さないようにすることが好ましい。

[0042] ＣＮＴ金属複合材１００は、金属として銅（Ｃｕ）をＣＮＴ集合体１０に被

着させた場合、線源としてＣｕ－Ｋα線を用いたＸＲＤで測定された（１１１）、（２００）、（２２０）の強度の大きさは、回折角２θが４０°以上８０°以下の範囲で（１１１）＞（２００）＞（２２０）となることが好ましい。銅はこのような回折パターンを有することから、ＸＲＤで測定されたＣＮＴ金属複合材の（１１１）、（２００）、（２２０）の強度の大きさがこのような回折パターンになれば、ＣＮＴ金属複合材に酸化銅が含まれる割合が低いことを示す。したがって、上述のような回折パターンを示すＣＮＴ金属複合材１００は、酸化銅がほとんど含まれず、優れた導電性を有する。

[0043] （ＣＮＴ集合体）

ここで、本実施形態に係るＣＮＴについて説明する。本実施形態に係るＣＮＴ１１は、単層ＣＮＴ（ＳＷＮＴ）が好ましい。本実施形態に係る単層ＣＮＴとしては、比表面積が、未開口のＣＮＴが主であれば、８００ｍ^2／ｇ以上が好ましく、１０００ｍ^2／ｇ以上がより好ましい。また、開口のＣＮＴが主であれば１３００ｍ^2／ｇ以上が好ましく、１５００ｍ^2／ｇ以上がより好ましい。ＣＮＴの比表面積は、大きければ大きいほど好ましいが、理論的計算によれば、未開口のものは１３００ｍ^2／ｇ程度であり、開口したものは２６００ｍ^2／ｇ程度であると説明されている。上述のような高比表面積を有する単層ＣＮＴを含むＣＮＴ集合体は、ＣＮＴ金属複合材において金属とＣＮＴの界面密度が高く、金属とＣＮＴの特性を併せ持つ優れたＣＮＴ金属複合材１００を製造することができる。

[0044] また、本実施形態に係るＣＮＴ１１においては、炭素純度９８ｍａｓｓ％以上、および／または、金属不純物が１ｍａｓｓ％以下であることが好ましい。不純物は、ＣＮＴ金属複合材の導電性を低下させる。炭素純度９８ｍａｓｓ％以上、および／または、金属不純物が１ｍａｓｓ％以下のＣＮＴは、高い導電性を有するＣＮＴ金属複合材を製造する上で好適である。本実施形態に係るＣＮＴ１１の純度は、蛍光Ｘ線を用いた元素分析結果から得られる。炭素純度に上限はないが、製造上の都合から、９９．９９９９％以上の炭素純度を得ることは困難である。金属不純物の下限はないが、製造上の都合か

ら金属不純物を０．０００１％以下にすることは困難である。

[0045] 本実施形態に係るＣＮＴ集合体１０は、細孔径の分布極大が５０ｎｍ以下であることが好ましく、より好ましくは４０ｎｍ以下、さらに好ましくは３０ｎｍ以下が好ましい。単層ＣＮＴ間のナノサイズの細孔径は、液体窒素の７７Ｋでの吸着等温線から求めることができる。細孔径分布を求める理論式としては、細孔がシリンダ状であると仮定したＢＪＨ法（J. Amer. Chem. Soc. 誌、第73巻（1951年）、第373頁参照）を用いるのがよい。本明細書で定義する細孔径は、液体窒素の７７Ｋでの吸着等温線からＢＪＨ法で求めたものである。ＣＮＴ間の細孔径の分布極大が上述の範囲にある場合、ＣＮＴ金属複合材１００にＣＮＴ１１が高密度で存在し、ＣＮＴ１１を高充填させたＣＮＴ金属複合材１００を製造することできる。このように、ＣＮＴ１１を高充填させたＣＮＴ金属複合材１００は、高い導電性を有する優れたＣＮＴ金属複合材１００である。

[0046] また、本実施形態に係るＣＮＴ集合体１０は、ＣＮＴ１１が集散したマトリックス構造を備える。図３は、ＣＮＴ集合体１０の集散したマトリックス構造を示す模式図である。ここで、複数のＣＮＴが「集合」したＣＮＴ集合体において、ＣＮＴが「集散」するとは、一部のＣＮＴが局所的に集合したり、離れたりする、すなわち「離散」した状態を有することを意味する。便宜的に図３においては、複数のＣＮＴ１１が集合したＣＮＴ集合体１０において、集合部１５と、離散部１７とを有するものとして示した。また、図３において、集合部１５ａと集合部１５ｂとは、互いに離散している。

[0047] 本実施形態に係るＣＮＴ集合体１０は、ＣＮＴ１１が集散したマトリックス構造を備えるため、ＣＮＴ間に電気が流れる経路が形成される。このため、集散したマトリックス構造を備えるＣＮＴ集合体１０は、優れた導電性を有するＣＮＴ金属複合材１００の製造に好適である。また、ＣＮＴ集合体１０は、離散部１７において、金属２０が被着可能な空間を形成することができる。これにより、図１及び図２に示したように、ＣＮＴ金属複合材１００は、細孔径の分布極大が５０ｎｍ以下の高密度にＣＮＴが存在するＣＮＴ集合

体１０において、ＣＮＴ集合体１０の外部表面のみではなく、ＣＮＴ集合体１０の内部のＣＮＴ１１にも金属２０が被着した構造を有することが可能となり、ＣＮＴを高充填させたＣＮＴ金属複合材１００を製造することを可能にする。さらに集合部１５においては、ＣＮＴ同士が近接しているために、ＣＮＴ間を電気が流れることができ、ＣＮＴ金属複合材１００のような優れた導電性を有するＣＮＴ金属複合材を製造することができる。

[0048] 本実施形態に係るＣＮＴ金属複合材１００は、ＣＮＴ１１が集散したマトリックス構造を備えることが、優れた導電性を有するために好ましい。従来技術においては、ＣＮＴ１１が集散したマトリックス構造を備えていないため、細孔径の分布極大が５０ｎｍ以下の高密度にＣＮＴ１１が存在する条件下では、ＣＮＴ集合体１０の内部まで、金属２０をＣＮＴに被着することはできず、ＣＮＴ間に電気が流れる経路は形成されない。そのため、従来技術においては、ＣＮＴ金属複合材１００のような優れた導電性を有するＣＮＴ金属複合材を製造することは困難であった。ＣＮＴ金属複合材１００は複数のＣＮＴ１１が束になった繊維状の形態のＣＮＴを備えることが好ましい。複数のＣＮＴ１１が束になった繊維状ＣＮＴを備えると、ＣＮＴ１１同士が、連続的な構造体を形成しやすく、優れた導電性を有するＣＮＴ金属複合材の製造に好ましい。

[0049] ここで、繊維状ＣＮＴは長さが２μｍ以上、より好ましくは３μｍ以上である。このような長い繊維状ＣＮＴを備えるＣＮＴ金属複合材１００は、ＣＮＴ１１が連続的な構造体を形成しやすく、優れた導電性を有する。

[0050] ＣＮＴ金属複合材１００は、ＣＮＴ１１と金属２０が複合されたものであるが、上述したような複数のＣＮＴ１１に金属粒子９２０を被着したＣＮＴ金属複合材９００を備えるものではなく、ＣＮＴ１１が一様に分散して金属２０が被着された構造を備え、ＳＥＭ観察において、ＣＮＴ１１と金属２０とを区別することは困難である。

[0051] また、ＣＮＴ集合体１０は、ＣＮＴマトリックス構造を構成するＣＮＴの表面に金属２０を被着しているＣＮＴを備える。被着しているとは、ＣＮＴの

少なくとも一部が金属２０に接触し、ＣＮＴの少なくとも一部が金属２０を被覆し、ＣＮＴの少なくとも１部が金属２０を被せ包むように着けられ、ＣＮＴの少なくとも一部が金属２０の表面に膜を張るように着けられ、ＣＮＴの少なくとも一部が金属２０の表面に接して間挿されていること等の広い意味で解釈する。本明細書において、被着しているとは、ＣＮＴマトリックス構造を完全に覆うようにコーティングするものではなく、図１に示したような、ＣＮＴ集合体１０の外部及び内部に金属２０が少なくとも一部に連続的にＣＮＴ１１に被着したものである。図２は実施例１で製造したＣＮＴ金属複合材１００のＳＥＭ像である。図２の（ａ）は内部断面１００ｂを観察するために破断させたＣＮＴ金属複合材１００の破断面付近のＳＥＭ像である。（ｂ）は内部断面１００ｂのＳＥＭ像であり、（ｃ）は内部断面１００ｂのＳＥＭ像である。（ｄ）は内部断面１００ｂのＳＥＭ像である。図２から明らかなように、本実施形態に係るＣＮＴ金属複合材１００は、ＣＮＴ１１が一様に分散して金属２０が被着された構造を備え、ＣＮＴ１１と金属２０を区別することは困難である。したがって、本実施形態に係るＣＮＴ金属複合材１００は、ＣＮＴマトリックス構造を構成するＣＮＴ１１の表面に金属２０を被着することで、ＣＮＴ１１と金属２０との間に良好な界面ができるため、優れた導電性を有するＣＮＴ金属複合材の製造に好ましい。

[0052] 本実施形態に係るＣＮＴ金属複合材１００は、複数のＣＮＴの少なくとも一部が配向した構造を有することが好ましい。ＣＮＴ集合体１０は、配向したＣＮＴ集合体（以下、「ＣＮＴ配向集合体」という。）を材料としているため、高い配向性を有する。複数のＣＮＴ１１の少なくとも一部が配向した構造を有するＣＮＴ金属複合材１００は、ＣＮＴ１１の配向方向に良好な導電性を有する。一方、ＣＮＴをめっき電解液に分散してめっきする特許文献１や特許文献２の複合材は、ＣＮＴ金属複合材１００のようなＣＮＴの一部が配向した構造を有しないため、ＣＮＴの配向方向に対する良好な導電性を示すものではない。

[0053] （金属）

ここで、本実施形態に係るＣＮＴ金属複合材１００のめっきに用いる金属について説明する。本明細書で、めっき金属とは、めっき処理を施すことができる金属のことを意味する。ＣＮＴ金属複合材１００のめっきに用いる金属としては、金、銅、銀、ニッケル、亜鉛、クロム、白金、スズ又はそれらの合金、或いは半田から選択することができる。本実施形態に係る金属は、これらに限定されるものではないが、これらの金属は高い導電性を有するため、ＣＮＴ金属複合材１００のめっきに好適に用いることができる。特に銅は導電性が高く、貴金属に比して安価であるため、工業材料として好適である。

[0054] （基板）

本実施形態に係るＣＮＴ金属複合材１００は、基板に載置して形成することができる。本実施形態に係る基板は、ＣＮＴ集合体１０が載置可能なものであれば、特に限定されない。一般に配線や回路等が形成される基板であればよく、シリコン、シリコンカーバイド（ＳｉＣ）、サファイア、リン化ガリウム（ＧａＰ）、ヒ化ガリウム（ＧａＡｓ）ウェハー、リン化インジウム（ＩｎＰ）、窒化ガリウム（ＧａＮ）等の半導体基板、ガラス、導電性を有するＳＵＳ３０４などのステンレス鋼やＹＥＦ４２－６合金等の金属基板、ポリアリレート（ＰＡＲ）やポリエーテルスルホン（ＰＥＳ）、ポリカーボネート（ＰＣ）、ポリイミド、ポリエチレンナフタレート（ＰＥＮ）、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）等のプラスチック基板等何れであってもよい。一方、ＣＮＴ金属複合材１００が導電性を有することから、本実施形態に係る基板は、少なくともＣＮＴ金属複合材１００を載置する面は絶縁性の表面を備えることが好ましい。絶縁性の表面を備える基板にＣＮＴ金属複合材１００載置することで、ＣＮＴ金属複合材１００をパターニングして、配線や回路を形成することができる。

[0055] また、ＣＮＴ金属複合材１００は、ＣＮＴ集合体１０の位置及び／または配向を制御して基板に載置することが好ましい。先に説明したように、少なくとも一部が配向した構造を有するＣＮＴ金属複合材１００は、ＣＮＴ１１の

配向方向に良好な導電性を有する。このため、ＣＮＴ集合体１０の位置及び／または配向を制御して基板に載置することは、配線や回路に高い導電性を付与するために重要である。一方、ＣＮＴをめっき電解液に分散してめっきする従来の複合材は、ＣＮＴ金属複合材１００のようなＣＮＴの一部が配向した構造を有しないため、ＣＮＴの位置及び／または配向を制御することにより、配線や回路に高い導電性を付与することはできない。

[0056] これまでにも述べたように、本実施形態に係るＣＮＴ金属複合材１００は、高い導電性を有し、パターニングが可能であるため、導電材や配線として用いることができる。また、ＣＮＴ金属複合材１００で形成した配線を所定の間隔で配置することにより、回路を製造することができる。ＣＮＴ金属複合材１００は、高い導電性を有するため、各種回路の製造に好適である。

[0057] （製造方法）

本実施形態に係るＣＮＴ金属複合材１００の製造方法を以下に説明する。図４はＣＮＴ金属複合材１００の製造工程を示すフロー図である。ＣＮＴ金属複合材１００の製造方法は、（ａ）液体窒素の吸着等温線からＢＪＨ法で求めた細孔径の分布極大が５０ｎｍ以下であるＣＮＴ集合体１０を準備する工程と、（ｂ）ＣＮＴ集合体１０を金属塩と、金属塩を溶解する有機溶媒とを含む電解めっき液に浸漬し、電解めっきする第１の電解めっき工程と、（ｃ）電解めっきされたＣＮＴ集合体１０を水素環境下でアニールし還元する工程と、（ｄ）電解めっきされたＣＮＴ集合体１０を金属塩と金属塩を溶解する水を含む電解めっき液に浸漬し、電解めっきする第２の電解めっき工程と、（ｅ）電解めっきされたＣＮＴ集合体１０を6×10^{6}Ａ／cm^{2}以上の電流を１０分以上流す工程（エイジング工程）と、を備える。

[0058] （ａ）ＣＮＴ集合体１０を準備する工程は、ＣＮＴ１１からなるＣＮＴ配向集合体１３を製造し、剪断する工程である。（ｂ）ＣＮＴ集合体１０を電解めっき液に浸漬し、電解めっきする第１の電解めっき工程は、有機溶媒に金属塩を溶解した溶液に準備したＣＮＴ集合体１０を浸漬してＣＮＴ集合体１０の内部まで浸透させ、電解めっきを施して、ＣＮＴ集合体１０の内部まで

金属を被着させる工程である。（ｃ）電解めっきされたＣＮＴ金属複合材１１０をアニールする工程は、電解めっきされたＣＮＴ金属複合材１１０を還元ガス雰囲気中でアニールして、ＣＮＴ集合体１０に被着した酸化された金属を還元する工程である。（ｄ）第２の電解めっき工程電解めっきされたＣＮＴ集合体１０を水系溶媒に金属塩を溶解した電解めっき液に浸漬し、電解めっきする工程である。（ｅ）エイジング工程は、電解めっきされたＣＮＴ集合体１０を６×１０^{6}Ａ／ｃｍ^{2}以上の電流を１０分以上流す工程である。

[0059] ＣＮＴ集合体１０を準備する工程は、本明細書で規定した条件を満たすＣＮＴ集合体が得られる限り限定はないが、例えば特願２０１０－５４４８７１、特願２００９－１４４７１６の製造方法が例示される。ＣＮＴ金属複合材１００に用いるＣＮＴ配向集合体１３の合成装置の一例を図５に示す。この合成装置５０００は触媒層５０２０を備える基板５０１０を受容する例えば石英ガラス等からなる合成炉５０３０と、合成炉５０３０の上壁に設けられ、合成炉５０３０と連通するガス供給管５０４０と、下流側の下壁もしくは側壁に設けられ、合成炉５０３０と連通するガス排気管５０５０と、合成炉５０３０を外囲して設けられた例えば抵抗発熱コイルなどからなる加熱手段５０６０と、炉内温度を所定の温度に調整するための加熱温度調整手段と、加熱手段５０６０と加熱温度調整手段により、所定温度に加熱された合成炉５０３０内の加熱領域５０７０と、を備える。また、加熱体積が排気体積より大きくなるように、合成炉５０３０内の加熱領域５０７０に、触媒層５０２０を備える基板５０１０を保持するための基板ホルダ５０８０が設けられている。

[0060] 基板ホルダ５０８０および／または、触媒層５０２０の上方の加熱領域５０７０内には、ガス供給管５０４０から供給される原料ガスを分配・分散させ、複数の方向へ流れる原料ガス流を形成させるガス流形成手段５２１０が配置されている。ガス流形成手段５２１０は、基板５０１０の表面に対して略平行の複数の方向に原料ガスの流れを形成する。またガス流形成手段５２１０には、基板５０１０の平面に対して略垂直方向の原料ガス流を形成する複

数のガス噴出手段５２００が設けられている。

[0061] このようなガス流形成手段５２１０を用いることにより、ガス供給管５０４０から供給された原料ガスを、基板５０１０の平面と略平行な平面に展開・分散してから、基板５０１０の平面と略垂直方向から触媒と接触させることができる。

[0062] ガス噴出手段５２００と触媒層５０２０の間には、滞留時間を増加およびまたは調整するために、意図的に増加およびまたは調整された加熱体積と、ガス流形成手段５２１０と接続かつ連通された、複数枚の複数の孔を備える板状の整流板からなる乱流抑制手段５２２０から構成される滞留時間調整手段５１４０が設けられている。

[0063] 原料ガスが加熱領域５０７０内で加熱される加熱体積を増加させ、滞留時間が長くなる方向に調整すると、ＣＮＴへの炭素不純物の付着を抑制することができるため、ＣＮＴ金属複合材１００を得る上で好適である。

[0064] 乱流抑制手段５２２０は滞留時間調整手段５１４０内の原料ガスの乱流を抑制し、炭素不純物の発生を抑制することに好適であるため、ＣＮＴ金属複合材１００を得る上で好適である。

[0065] 合成装置は、ＣＮＴの原料となる炭素化合物を収容する原料ガスボンベ５０９０、触媒賦活物質を収容する触媒賦活物質ボンベ５１００、原料ガスや触媒賦活物質のキャリアガスを収容する雰囲気ガスボンベ５１１０、および触媒を還元するための還元ガスボンベ５１２０を備えており、これらのボンベからのそれぞれのガスの供給量をガスフロー装置で制御可能な炭素重量フラックス調整手段５１３０を備えている。

[0066] 係る製造方法でのＣＮＴ配向集合体１３（図７）の製造は、基板５０１０上に触媒層を製造し、その触媒から複数のＣＮＴを化学気相成長（合成）させるものである。

[0067] 図５および図６を参照しながら説明すると、先ず、ガス供給管５０４０から供給された雰囲気ガス（例えばヘリウム）が満たされた合成炉５０３０内に、触媒層５０２０（例えばアルミナ－鉄薄膜）を別工程で予め成膜した基板

５０１０（例えばシリコンウエハ）を搬入し、基板ホルダ５０８０に載置する。このとき、触媒層５０２０表面と原料ガスの流路とが概して垂直に交わるように基板５０１０を配設し、原料ガスが効率良く触媒に供給されるようにする。

[0068] 次いでガス供給管５０４０から合成炉５０３０内に還元ガス（例えば水素）を供給しながら、合成炉５０３０内を所定の温度（例えば７５０℃）に加熱し、その状態を所望の時間保持するフォーメーション工程を行う。

[0069] 次いで炭素重量フラックス調整手段５１３０を用いてガス供給管５０４０からの還元ガスおよび雰囲気ガスの供給を所望（反応条件）に応じて停止あるいは低減すると共に、原料ガス（例えばエチレン）と、雰囲気ガスと、触媒賦活物質（例えば水）とを、ガス供給管５０４０から供給する。ガス供給管５０４０から供給されたこれらのガスは、基板５０１０の平面に対して略平行方向の複数の方向に向いたガス流を形成した後に、噴出孔から基板５０１０の平面に対して略垂直方向から略均一の量で、基板５０１０上の触媒層５０２０の表面に吹きかけられる。

[0070] また、これらのガスは滞留時間調整手段５１４０によって、増加・調整された加熱体積５１５０を流れ、最適化された滞留時間を経た後に、炭素重量フラックス調整手段５１３０を用いて最適化された量で触媒層５０２０の表面に接触し、基板５０１０に被着した触媒微粒子から高速にかつ高収量で効率良くＣＮＴが成長する（成長工程）。さらには、乱流抑制手段５２２０を用いることで、これらのガスは、略等しい滞留時間で、基板５０１０上の触媒微粒子に接触する。また、触媒層５０２０に接触した後には、これらのガスは速やかにガス排気管５０５０より排気され、炭素不純物の発生は最小限に抑えられる。

[0071] ＣＮＴの生産終了後、合成炉５０３０内に残余する、原料ガス、触媒賦活物質、それらの分解物、または合成炉５０３０内に存在する炭素不純物等がＣＮＴ配向集合体１３へ付着することを抑制するために、雰囲気ガスのみを流し、ＣＮＴ配向集合体１３への不純物の接触を抑制する（炭素不純物付着抑

制工程）。

[0072] 図７はＣＮＴ金属複合材１００の製造方法を示す模式図である。このようにして、基板５０１０上の触媒層５０２０から同時に成長した複数のＣＮＴは、触媒層５０２０に直交する向きに成長して、配向し、高さが概ねそろった高比表面積、高純度のＣＮＴ集合体１０を構成する。したがって、ＣＮＴ配向集合体１３を高密度化したＣＮＴ集合体１０は高い導電性を有するＣＮＴ金属複合材１００を好適に製造することができる。

[0073] このようにして得たＣＮＴ配向集合体１３を基板５０１０に形成した触媒粒子から剥離する。次に、剥離したＣＮＴ配向集合体１３は、垂直方向に配向したＣＮＴ配向集合体１３を水平方向に配向したＣＮＴ集合体１０に変形するように、２枚のシリコン基板６０１０の間で剪断することで高密度化する。このように製造されたＣＮＴ集合体１０は、液体窒素の吸着等温線からＢＪＨ法で求めた細孔径の分布極大が５０ｎｍ以下のＣＮＴ集合体となる。このようにして準備されたＣＮＴ集合体１０を電解めっき工程に用いる。また、本実施形態に係るＣＮＴ金属複合材１００の製造方法においては、剪断する工程に代わって、垂直方向に配向したＣＮＴ配向集合体１３を基板５０１０から剥離して、シリコン基板６０１０の上に、水平方向に配向するように貼りつけてもよい。

[0074] 第１の電解めっき工程においては、まず、ＣＮＴ集合体１０を２枚のシリコン基板６０１０で挟んだ状態で、有機溶媒を溶媒として金属塩を溶解した溶液６０５０にその先端を浸す。金属イオンは表面張力と毛細管現象により、ＣＮＴ集合体１０の内部まで浸透する。本実施形態に係るＣＮＴ金属複合材１００においては、ＣＮＴ集合体１０に浸透させる金属イオン溶液６０５０は、水系溶媒よりも有機溶媒を用いることが望ましい。単にＣＮＴ集合体を高密度化するには水系溶媒を一般的に用いるが、本発明においては疎水性の高いＣＮＴ集合体１０の内部まで金属イオンを浸透させること必要であるため、有機溶媒を用いる。本実施形態においては、特に、アセトニトリルが好ましい。アセトニトリルは、無機塩の非水溶媒として用いることができるた

め、ＣＮＴ集合体１０の内部まで金属イオンを浸透させるのに好適である。また、先に説明したように、本実施形態に係る金属塩としては銅を含む塩が好適である。

[0075] 次に、ＣＮＴ集合体１０を陰極６１３０にセットして電解めっき液６１５０に浸漬し、電解めっきを施す。本発明に係る電解めっき液６１５０には、上述したとおり、疎水性の高いＣＮＴ集合体１０の内部まで金属を被着させること必要であるため、有機溶媒を溶媒として金属塩を溶解した金属イオン溶液を用いる。本実施形態においては、有機溶媒としてアセトニトリルを、金属塩として銅を含む塩を好適に用いることができる。したがって、本実施例においては、陽極６１１０に高純度の銅シートを用いる。また、電解めっき槽６１００には、陽極６１１０と陰極６１３０とを電気的に分離するために絶縁スペーサ６１７０配置されるが、絶縁スペーサ６１７０は一般にガラス繊維から形成されている。本実施形態においては、絶縁スペーサ６１７０に、ろ紙を用いるのが好ましい。ガラス繊維の絶縁スペーサを用いて電解めっきを施すと、ガラス繊維がＣＮＴ金属複合材１００に貼り付いてしまい好ましくない。

[0076] また、第１の電解めっき工程においては、ＣＮＴ集合体１０を電解めっきする平均電流密度が１０ｍＡ／ｃｍ^{2}以下であることが好ましい。平均電流密度が高いと、ＣＮＴ集合体の外側がまずめっきされ、ＣＮＴ集合体の内側まで十分にめっきされない。本実施形態に係るＣＮＴ金属複合材１００のように、ＣＮＴ集合体１０の内部のＣＮＴ１１にも金属２０が被着した構造を形成するためには、平均電流密度を低くしてめっきすることが好ましい。

[0077] 電解めっきされたＣＮＴ金属複合材１１０をアニールする。電解めっきされたＣＮＴ金属複合材１１０をアニールする工程は水素雰囲気中で行う。電解めっきされたＣＮＴ金属複合材１１０において、被着した金属は酸化しており、このままでは導電性が十分に高いものではない。電解めっきされたＣＮＴ金属複合材１１０は、水素のような還元ガス雰囲気中でアニールすることで、ＣＮＴ金属複合材１１０に被着した酸化された金属を還元することがで

きる。アニール工程の温度は、ＣＮＴ金属複合材１１０に銅をめっきした場合には、１００℃以上７００℃以下が好ましく、１５０℃以上５００℃以下がさらに好ましい。電解めっきされたＣＮＴ金属複合材１１０をこの範囲の温度でアニールすると、金属を析出させずに、かつ、金属同士を融合でき、ＣＮＴ金属複合材１００の一体性を向上させることができる。

[0078] 本実施形態に係るＣＮＴ金属複合材１００の製造方法は、アニールする工程の後に、さらに水系溶媒に金属塩を溶解した電解めっき液に浸漬して行う第２の電解めっきする工程を備える。アニールする工程の後にＣＮＴ金属複合材１１０をさらに電解めっきすることで、ＣＮＴ金属複合材１１０に被着した金属の隙間をさらなるめっきで埋めることができ、導電性が向上する。なお、この２回目の電解めっき工程に用いる水系溶媒としては、水が好ましい。水系溶媒に金属塩を溶解した電解めっき液は、金属の上に金属をめっきするのに好ましい。

[0079] 第２の電解めっき工程を行ったＣＮＴ金属複合材１１０は、６×１０^{6}Ａ／ｃｍ^{2}以上の電流を１０分以上流すエイジング工程を施す。本発明においては、ＣＮＴ金属複合材１１０に金属２０の許容電流密度を上回る大きな電流密度の電流を流すことにより、一万倍の走査型電子顕微鏡像において、ＣＮＴが一様に分散して被着された領域を備え、高電気伝導率と高電気容量を有し、さらに高温でも高い電気伝導率を有するＣＮＴ金属複合材１００を製造することが可能となることを、本発明者らは期せずして見出した。

[0080] このエイジング工程を施すことにより、小さい許容電流密度の金属粒子が、大きな許容電流密度を有する大きな金属結晶へと再構成され、ＣＮＴ１１が一様に分散した状態で被着されるものと推察される。これにより、本実施形態に係るＣＮＴ金属複合材１００は、高電気伝導率と高電気容量を有し、さらに高温でも高い電気伝導率を有すること可能となると推察される。このような金属の許容電流密度を上回る大きな電流を流すことによるＣＮＴ金属複合材のエイジングは、これまでに報告されていない処理方法である。

[0081] なお、第２の電解めっき工程を行った後に、再度、ＣＮＴ金属複合材１００

をアニールしてもよい。２回目のアニール工程も上述した１回目のアニール工程と同様に行うことができるため、詳細な説明は省略する。

実施例

[0082] 上述の実施形態で説明した本発明に係るＣＮＴ金属複合材について、具体的な例を挙げて以下に詳細に説明する。なお、以下の実施例は、一例であって本発明のＣＮＴ金属複合材及びその製造方法はこれらに限定されるものではない。

[0083] 本実施例においては、上述したＣＮＴ金属複合材１００の製造例について説明する。まず、ＣＮＴ集合体を準備する工程において、特願２０１０－５４４８７１、特願２００９－１４４７１６の製造方法でシリコン基板上にＣＮＴ配向集合体１３を合成し、触媒粒子や炭素不純物が混入しないように、ＣＮＴ配向集合体１３をシリコン基板から剥離した。剥離したＣＮＴ配向集合体１３は０．５ｍｍの厚さの新しいシリコン基板２枚で挟み、下側のシリコン基板を静止させた状態で、上側のシリコン基板を剪断して、クリップで固定した。このようにして、剪断方向に配向し準高密度化したＣＮＴ集合体１０を得た。ＣＮＴ集合体１０のＢＪＨ法で求めた細孔径の分布極大は８ｎｍであった。

[0084] 次に、アセトニトリルを溶媒とする銅イオン溶液として、２．７５ｍＭ　酢酸銅　アセトニトリル溶液を２００ｍｌ調製し、２枚のシリコン基板に挟まれたＣＮＴ集合体１０の端を浸漬し、銅イオン溶液をＣＮＴ集合体の内部まで浸透させ、高密度化した。この銅イオン溶液の浸透工程は、デシケータ中で２０分間静置して行った。

[0085] 続いて、銅イオン溶液を浸透させたＣＮＴ集合体１０に電解めっきを施した。電解めっき工程は、ポリエーテル・エーテル・ケトン（ＰＥＥＫ）樹脂の容器に電極が配設された電解めっき槽６１００（VP3 galvanostat/potentiostat/frequency response analyzer、Princeton Applied Research製）を用いて行なった。陽極６１１０には高純度の銅シート（１１ｍｍ　×　５０ｍｍ）を用い、陰極６１３０にはステンレス鋼のメッシュで支持された高密度化

したＣＮＴ集合体１０を配置した。陽極６１１０と陰極６１３０に間には、絶縁スペーサとして、ろ紙（Advantech Inc.製、１４ｍｍ　×　６０ｍｍ　×　０．２ｍｍ）を配置した。溶液６０５０には、上述の銅イオン溶液を入れ、ＣＮＴ集合体１０に均一に銅イオン溶液が浸透するように、真空デシケータ中で１０分間静置した。

[0086] 電解めっきは、１ｍＡの定電流で７２時間行い、めっきされたＣＮＴ金属複合材１１０を得た。電解めっき工程後に、めっきされたＣＮＴ金属複合材１１０をステンレス鋼のメッシュから外し、高純度のアセトニトリルで洗浄して、未反応の銅イオンを除去した。その後、めっきされたＣＮＴ金属複合材１１０を真空デシケータ中で、７０℃、１時間乾燥させた。

[0087] 乾燥後、めっきされたＣＮＴ金属複合材１１０を１５０ｓｓｃｍの定流量の水素（H_2）雰囲気下の２５０℃の加熱炉で、３時間アニールした。また、同様に、２００℃及び５００℃で３０分間アニールした場合、ＣＮＴ金属複合材１１０の体積抵抗率は、１．８×10^{-5}Ω・ｃｍであった。アニール工程によりＣＮＴ金属複合材１１０の体積抵抗率は低下した。図８にアニール前のめっきされたＣＮＴ金属複合材１１０と、アニール後のＣＮＴ金属複合材１１０のＸＲＤの測定結果を示す。本実施例において、ＸＲＤ測定には１．２ｋＷのＣｕ－Ｋα　Ｘ線源のＸ線回折装置（リガク製）を用い、θ－２θ法で測定した。Ｘ線回折分析は、ＣＮＴ金属複合材１１０を切断した内部断面で行った。アニール前のめっきされたＣＮＴ金属複合材１１０においては、酸化銅（Ｉ）（Cu_2O）に由来するピークが検出され、酸化銅に由来するピークと、銅の最も強度が強い（１１１）ピークとの強度比が０．３であった。アニール後のＣＮＴ金属複合材１１０においては、酸化銅（Ｉ）（Cu_2O）に由来するピークが回折角３９．１度において計測され（（２００）Cu_2O））、銅の最も強度が強い（１１１）ピークとの強度比が１００であった。また、ＣＮＴ金属複合材１１０においては、回折角２θが４０°以上８０°以下の範囲で（１１１）＞（２００）＞（２２０）となる高純度の銅に典型的なピークが検出された。したがって、還元条件下でのアニール工程に

よりＣＮＴ金属複合材中の酸化銅は銅に還元され、且つ、ＣＮＴ金属複合材１１０はダメージを受けずに、ＣＮＴ金属複合材１００の体積抵抗率が改善されることが明らかとなった。なお、本実施例に用いたＸ線回折装置の出力が低いため、ＣＮＴ由来の炭素は検出されなかった。

[0088] アニール後のＣＮＴ金属複合材１１０に第２の電解めっきとして、銅イオン水溶液を用いて５０μＡ／ｃｍ^{2}で３時間電解めっきを施した。第２の電解めっきを施したＣＮＴ金属複合材１１０は、上述の条件と同条件でアニールをした。この結果、ＣＮＴ金属複合材１１０の体積抵抗率は、９．８×１０$^{-5}$Ω・ｃｍまで低下し、優れた導電性を示した。ＣＮＴ金属複合材１１０においては、酸化銅（Ｉ）（Cu_2O）に由来するピークが回折角３９．１度において計測され（（２００）Cu_2O））、銅の最も強度が強い（１１１）ピークとの強度比が９０であった。

[0089] 本実施例においては、このようにして得られたＣＮＴ金属複合材１１０にエイジング工程を施した。エイジング工程は、電解めっきされたＣＮＴ集合体１０を６×１０^{6}Ａ／ｃｍ^{2}以上の電流を１０分以上流すことにより行った。エイジング工程は、ＣＮＴ１１の表面に被着した金属２０を再構成する工程であるため、加熱によって行うことも考えられる。しかし、単純な加熱では、ＣＮＴ１１の表面に被着した金属２０は、溶融した後にＣＮＴ１１と分離してしまい、ＣＮＴ１１と金属２０との間に良好な界面を保持することはできない。

[0090] このようにして得られた本実施例に係るＣＮＴ金属複合材１００のＳＥＭ像を図９に示す。図９において、（ａ）はエイジング工程前のＣＮＴ金属複合材１１０の外部表面のＳＥＭ像を示し、（ｂ）はエイジング工程後の本実施例に係るＣＮＴ金属複合材１００の外部表面のＳＥＭ像である。また、（ｃ）はＣＮＴ金属複合材１００をＣＮＴ集合体１０の配向方向と平行に割ったときの内部断面の低倍率のＳＥＭ像である。また、図１０（ａ）～（ｃ）は、破断させたＣＮＴ金属複合材１００の破断面付近のＳＥＭ像である。

[0091] エイジング工程前のＣＮＴ金属複合材１１０の外部表面に無数の金属粒子が

被着していることがわかる。一方、ＣＮＴ金属複合材１００の外部表面は、エイジング工程により平滑化されていることがわかる。また、図９（ｃ）を参照すると、ＣＮＴ金属複合材１００の内部断面において、ＣＮＴ１１が一様に分散して金属２０が被着された構造を備え、ＣＮＴ１１と金属２０を区別することは困難である。本実施例に係るＣＮＴ金属複合材１００においては、ＣＮＴ１１が一様に分散して金属２０が被着された領域の長さが少なくとも１μｍに渡り存在することが明らかである。これは、エイジング工程を施すことにより、小さい許容電流密度の金属粒子が、大きな許容電流密度を有する大きな金属結晶へと再構成され、ＣＮＴ１１が一様に分散した状態で金属２０が被着したためであると推察される。

[0092] ＣＮＴ金属複合材１００をScanning Electron Microscopy and Energy Dispersive X-ray spectroscopy（ＳＥＭ－ＥＤＡＸ）で測定した。本実施例において、ＳＥＭ像は環境制御型走査型電子顕微鏡（日立ハイテクノロジーズ製）を用いて２０ｋＶの操作電圧で撮影し、エネルギー分散型Ｘ線分析（ＥＤＸ）はＥＤＡＸアナライザ（HORIBA製）を用いてＳｉ検出器を液体窒素で冷却しながら行った。図１１にＥＤＸの測定結果を示す。図１１において、（ａ）はＣＮＴ金属複合材１００のＳＥＭ像である。（ｂ）は（ａ）のＳＥＭ像について、Ｃｕ－ＫαとＣ－Ｋαとのエネルギーマッピングした図であり、（ｃ）の左はＣｕ－Ｋαのマッピングを示し、右はＣ－Ｋαのマッピングを示す図である。この結果から、本実施例に係るＣＮＴ金属複合材１００は、ＥＤＸを用いた一万倍の元素分析において、銅の出現する信号と炭素の出現する信号が一様な領域の長さが少なくとも１μｍに渡り存在することが明らかとなった。

[0093] 次にＣＮＴ金属複合材１００における銅とＣＮＴの分布の均一性について、さらに検証した。図１２は、銅及び炭素由来のピークをマッピングした図をラインスキャンした結果を示す図である。図１２において、（ａ）はＣＮＴ金属複合材１００のＳＥＭ像であり、図中の点線はラインスキャンした軌跡を示す。（ｂ）は（ｃ）及び（ｄ）をラインスキャンした結果を示す図であ

り、（ｃ）はＣｕ－Ｋαのマッピングした図であり、（ｄ）はＣ－Ｋαのマッピングした図である。この結果は、図１４及び図１５に示す比較例のＣＮＴ金属複合材９００に対して、均一な分布を示すことが明らかである。

[0094] 図１３は、エイジング工程を実施していない比較例のＣＮＴ金属複合材９００のＳＥＭ像である。エイジング工程を実施していない比較例では、ＣＮＴ１１と銅粒子を明確に識別することができる。また、ＣＮＴ１１に対して、銅粒子の被着が不均一であることが明らかである。

[0095] 図１４及び図１５は、比較例のＣＮＴ金属複合材９００について、銅及び炭素由来のピークをマッピングした図をラインスキャンした結果を示す図である。図１４及び図１５において、（ａ）はＣＮＴ金属複合材９００のＳＥＭ像であり、図中の点線はラインスキャンした軌跡を示す。（ｂ）は（ｃ）及び（ｄ）をラインスキャンした結果を示す図であり、（ｃ）はＣｕ－Ｋαのマッピングした図であり、（ｄ）はＣ－Ｋαのマッピングした図である。この結果から明らかなように、エイジング工程を実施していない比較例のＣＮＴ金属複合材９００においては、ＣＮＴ１１に対して、銅粒子の被着が不均一であった。

[0096] 図１６は、比較例のＣＮＴ金属複合材９００について、ＳＥＭ像に銅及び炭素由来のピークをそれぞれマッピングした図である。図１６において、（ａ）はＣＮＴ金属複合材９００のＳＥＭ像であり、（ｂ）は（ａ）にＣｕ－Ｋαのマッピングをマージした図であり、（ｃ）は（ａ）にＣ－Ｋαのマッピングをマージした図である。この結果からも、エイジング工程を実施していない比較例のＣＮＴ金属複合材９００においては、ＣＮＴ１１に対して、銅粒子の被着が不均一であることがわかる。

[0097] 次に、本実施例に係るＣＮＴ金属複合材１００と、比較例のＣＮＴ金属複合材９００について、１μｍ四方の領域をマッピングしたＣｕの信号強度のヒストグラム分布について検討した。図１７は、実施例及び比較例のＣＮＴ金属複合材のＳＥＭ像であり、（ａ）はＣＮＴ金属複合材１００のＳＥＭ像であり、（ｂ）はＣＮＴ金属複合材９００のＳＥＭ像である。Ｃｕ－Ｋαのマ

ッピングについて、４００ポイントでスキャンし、輝度に対してヒストグラムを作成した。

[0098] 図１８は、図１７について、１μｍ四方の領域をマッピングしたＣｕの信号強度のヒストグラム分布を示す図である。本実施例に係るＣＮＴ金属複合材１００は、ＣＮＴ１１が一様に分散して金属２０が被着された領域を備えるため、金属の信号強度のヒストグラム分布が一つの極大分布値ピークを示したのに対して、比較例のＣＮＴ金属複合材９００においては、金属２０がＣＮＴ１１に不均一に付着しているため、極大分布値ピークが複数出現した。

[0099] 本実施例に係るＣＮＴ金属複合材１００について、許容電流密度を測定した。測定には、一端に両面間接続端子を取り付けたＴジョイントを構成した。他端の開口に真空ポンプと真空ゲージをそれぞれ接続した。測定は、１．３×１０$^{-4}$Ｐａの圧力で行った。両面間接続端子は、３Ａまでを供給可能なAgilent社製、U3606A DC power supply-Digital multimeter systemに接続した。より大きな電流には、Kikusui社製、10-105 DC power supplyを用いた。測定は、電圧を段階的に上昇させて行い、同時にシステムからの電流を記録した。各Ｉ－Ｖ相関から算出した電圧段階での抵抗は、試験片の長さと断面積から抵抗率に変換した。断面積は各段階での適用した電流密度を算出するためにも用いた。測定は５回行い、同じ結果を得た。比較例として、ワイヤーボンディングに一般に用いられるスパッタ及び電解めっきしたＣｕフィルム、Ｃｕ及びＡｕのワイヤ（直径２５μｍ）についても、同一の条件で、同様のステップで測定した。

[0100] また、本実施例に係るＣＮＴ金属複合材１００について、電気伝導率を４端子法により測定した。Ａｕをコートした電極に接続した４端子電気伝導率測定装置を用いた。図１９に、電気伝導率に対する許容電流密度の関係をまとめる。導電率と許容電流との間の逆の傾向が、高導電率を有する材料と、高い許容電流を有するナノカーボンとで明らかとなった。本実施例に係るＣＮＴ金属複合材１００はこの傾向に従わず、ナノカーボンより１０００倍高い導電率とそれらの材料より１００倍高い許容電流を示し、高い許容電流と高

い導電率のドメインにおいて、異なる点を形成した。これまでに、両方の特性を同時に向上させる材料は実現されておらず、例えば、銅の合金では導電率が減少し、ＣＮＴをドープしたり、バンドル化したりしたものは、許容電流が減少する。

[0101] 図２０は、温度と電気伝導率との関係を示す図である。本実施例に係るＣＮＴ金属複合材１００は、常温では４．７×１０^{5}　Ｓ／ｃｍであった。これは銅の５．８×１０^{5}　Ｓ／ｃｍにほぼ匹敵する。温度を上昇させた場合、ＣＮＴ金属複合材１００の電気伝導率変化は銅に比べて小さく、８０℃では銅の電気伝導度を上回り、２２７℃では銅の２倍となった。

[0102] 図２１に、温度と体積抵抗率との関係を示す。ＣＮＴ金属複合材１００は、３２０Ｋから３５０Ｋの温度領域では、室温の熱伝導よりも高くなり、Ｃｕ単体とは逆の挙動を示した。

[0103] 図２２に、温度と体積抵抗率との関係を示す。ＣＮＴ金属複合材１００の抵抗率温度係数（ＴＣＲ）は、７．５　ｘ　１０$^{-4}$／Ｋであったのに対して、Ｃｕ単体でのＴＣＲは、６．８　ｘ　１０$^{-3}$／Ｋであった。ＣＮＴ金属複合材１００は、３２０Ｋから５００Ｋの温度領域では、Ｃｕ単体に比して、温度上昇に伴う抵抗率の上昇が有意に抑制された。

[0104] 図２３にエイジング時間と体積抵抗率との関係を示す。１５０×１０^{6}Ａ／ｃｍ^{2}でのエイジング結果を示す。１２００時間まで、体積抵抗率は一定であった。この結果から、本実施例に係るＣＮＴ金属複合材１００は、大きな許容電流密度に対して、優れた耐久性を有することが明らかとなった。

符号の説明

[0105] １０：ＣＮＴ集合体、１１：ＣＮＴ、１２：繊維状ＣＮＴ、１３：ＣＮＴ配向集合体、１５：集合部、１５ａ：集合部、１５ｂ：集合部、１７：離散部、２０：金属、２５：被着膜、１００：本発明に係るＣＮＴ金属複合材、１００ａ：ＣＮＴ金属複合材の外部表面、１００ｂ：ＣＮＴ金属複合材の内部断面、１１０：めっきされたＣＮＴ集合体、１５０：基板、９００：本発明に係るＣＮＴ金属複合材、９００ａ：ＣＮＴ金属複合材の外部表面、９００

ｂ：ＣＮＴ金属複合材の内部断面、９２０：金属、５０００：本発明に係る合成装置、５０１０：基板、５０１１：基板、５０１３：凹部、５０１５：段差、５０２０：触媒層、５０２１：触媒層、５０３０：合成炉、５０４０：ガス供給管、５０５０：ガス排気管、５０６０：加熱手段、５０７０：加熱領域、５０８０：基板ホルダ、５０９０：原料ガスボンベ、５１００：触媒賦活物質ボンベ、５１１０：雰囲気ガスボンベ、５１２０：還元ガスボンベ、５１３０：炭素重量フラックス調整手段、５１４０：滞留時間調整手段、５１５０：加熱体積、５１６０：排気体積、５１７０：第２の基板、５１７１：犠牲層、５１７３：マスク、５２００：ガス噴出手段、５２１０：ガス流形成手段、５２２０：乱流抑制手段、６０１０：シリコン基板、６０５０：金属イオン溶液、６０５１：溶液６１００：電解めっき槽、６１１０：陽極、６１３０：陰極、６１５０：電解めっき液、６１７０：絶縁スペーサ

請求の範囲

[請求項1] 複数のＣＮＴに金属を被着してなるＣＮＴ金属複合材であって、
３重量％以上７０重量％以下の前記ＣＮＴを含み、
一万倍の走査型電子顕微鏡像において、前記金属が一様に分布した領域を備え、前記領域の長さが少なくとも１μｍであり、
一万倍の２次元の元素分析像で、前記金属の信号と炭素の信号とが特定の領域に局在しておらず、前記金属の信号と前記炭素の信号とが一様に分布した領域の長さが少なくとも１μｍであり、且つ、
許容電流密度が６×１０^{6}Ａ／ｃｍ^{2}以上であり、且つ、
体積抵抗率が１×１０$^{-6}$Ω・ｃｍ以上５×１０$^{-3}$Ω・ｃｍ以下であることを特徴とするＣＮＴ金属複合材。

[請求項2] 複数のＣＮＴに金属を被着してなるＣＮＴ金属複合材であって、
３重量％以上７０重量％以下の前記ＣＮＴを含み、
一万倍の走査型電子顕微鏡像において、前記ＣＮＴが一様に分布した領域を備え、前記領域の長さが少なくとも１μｍであり、
一万倍の２次元の元素分析で、前記金属の信号と炭素の信号とが特定の領域に局在しておらず、前記金属の信号と前記炭素の信号とが一様に分布した領域の長さが少なくとも１μｍであり、且つ、
３２０Ｋから３５０Ｋの温度領域の少なくとも一部の温度領域における熱伝導率が、室温の熱伝導よりも高く、且つ、
体積抵抗率が１×１０$^{-6}$Ω・ｃｍ以上５×１０$^{-3}$Ω・ｃｍ以下であることを特徴とするＣＮＴ金属複合材。

[請求項3] 複数のＣＮＴに金属を被着してなるＣＮＴ金属複合材であって、
３重量％以上７０重量％以下の前記ＣＮＴを含み、
一万倍の走査型電子顕微鏡像において、前記ＣＮＴが一様に分布した領域を備え、前記領域の長さが少なくとも１μｍであり、
一万倍の２次元の元素分析で、前記金属の信号と炭素の信号とが特定の領域に局在しておらず、前記金属の信号と前記炭素の信号とが一様

に分布した領域の長さが少なくとも１μｍであり、且つ、
３２０Ｋから５００Ｋの温度領域の少なくとも一部の温度領域において抵抗率温度係数が５×１０$^{-3}$／Ｋ以下であり、且つ、
体積抵抗率が１×１０$^{-6}$Ω・ｃｍ以上５×１０$^{-3}$Ω・ｃｍ以下であることを特徴とするＣＮＴ金属複合材。

[請求項4] 複数のＣＮＴに金属を被着してなるＣＮＴ金属複合材であって、
３重量％以上７０重量％以下の前記ＣＮＴを含み、
一万倍の走査型電子顕微鏡像において、前記ＣＮＴが一様に分布した領域を備え、前記領域の長さが少なくとも１μｍであり、
一万倍の２次元の元素分析で、前記金属の信号と炭素の信号とが特定の領域に局在しておらず、前記金属の信号と前記炭素の信号とが一様に分布した領域の長さが少なくとも１μｍであり、且つ、
一万倍の２次元の元素分析で、１μｍ四方の領域をマッピングした単一の金属の信号強度のヒストグラム分布が一つの極大分布値ピークを備え、且つ、
体積抵抗率が１×１０$^{-6}$Ω・ｃｍ以上５×１０$^{-3}$Ω・ｃｍ以下であることを特徴とするＣＮＴ金属複合材。

[請求項5] 複数のＣＮＴに金属を被着してなるＣＮＴ金属複合材であって、
３重量％以上７０重量％以下の前記ＣＮＴを含み、
一万倍の走査型電子顕微鏡像において、前記ＣＮＴが一様に分布した領域を備え、前記領域の長さが少なくとも１μｍであり、
一万倍の２次元の元素分析で、前記金属の信号と炭素の信号とが特定の領域に局在しておらず、前記金属の信号と前記炭素の信号とが一様に分布した領域の長さが少なくとも１μｍであり、且つ、
線源としてＣｕ－Ｋα線を用いてＸ線回折分析をしたときに、前記金属に帰属される最も強度の大きいピークと前記金属の酸化物に帰属される最も強度の大きいピークとの強度比が１０以上であり、且つ、体積抵抗率が２×１０$^{-6}$Ω・ｃｍ以上５×１０$^{-3}$Ω・ｃｍ以下である

ことを特徴とするＣＮＴ金属複合材。

[請求項6] 前記複数のＣＮＴの少なくとも一部が、配向していることを特徴とする請求項１に記載のＣＮＴ金属複合材。

[請求項7] 前記金属が、めっき金属であることを特徴とする請求項１に記載のＣＮＴ金属複合材。

[請求項8] 前記金属が、金、銅、銀、ニッケル、亜鉛、クロム、白金、スズ又はそれらの合金、或いは半田から選択されることを特徴とする請求項７に記載のＣＮＴ金属複合材。

[請求項9] 前記金属が、銅であることを特徴とする請求項８に記載のＣＮＴ金属複合材。

[請求項10] 前記金属は銅であり、線源としてＣｕ－Ｋα線を用いたＸ線回折分析で測定された（１１１）、（２００）、（２２０）の強度の大きさが、回折角２θが４０°以上８０°以下の範囲で（１１１）＞（２００）＞（２２０）であることを特徴とする請求項１に記載のＣＮＴ金属複合材。

[請求項11] 液体窒素の吸着等温線からＢＪＨ法で求めた細孔径の分布極大が５０ｎｍ以下であるＣＮＴ集合体を準備する工程と、

前記ＣＮＴ集合体を金属塩と、前記金属塩を溶解する有機溶媒とを含む電解めっき液に浸漬し、電解めっきする第１の電解めっき工程と、

電解めっきされた前記ＣＮＴ集合体を水素環境下でアニールし還元する工程と、

電解めっきされた前記ＣＮＴ集合体を金属塩と水を含む電解めっき液に浸漬し、電解めっきする第２の電解めっき工程と、

第２の電解めっき工程を施された前記ＣＮＴ集合体に6×10^{6}Ａ／cm^{2}以上の電流を１０分以上流す工程と、

を備えることを特徴とするＣＮＴ金属複合材の製造方法。

[請求項12] 前記有機溶媒がアセトニトリルであることを特徴とする請求項１１に記載のＣＮＴ金属複合材の製造方法。

[請求項13] 前記金属塩が銅を含むことを特徴とする請求項１１に記載のＣＮＴ金属複合材の製造方法。

[請求項14] 前記還元する工程を水素雰囲気中で行うことを特徴とする請求項１１に記載のＣＮＴ金属複合材の製造方法。

[請求項15] 前記還元する工程の処理温度が１００℃以上７００℃以下であることを特徴とする請求項１４に記載のＣＮＴ金属複合材の製造方法。

補正された請求の範囲
[2015年1月9日 (09.01.2015) 国際事務局受理]

[請求項1] （補正後）複数のＣＮＴに金属を被着してなるＣＮＴ金属複合材であって、
３重量％以上７０重量％以下の前記ＣＮＴを含み、
一万倍の走査型電子顕微鏡像において、前記金属が分布した領域を備え、前記領域の長さが少なくとも１μｍであり、
一万倍の２次元の元素分析像で、前記金属の信号と炭素の信号とが局在していない領域を備え、前記金属の信号と前記炭素の信号とが分布した領域の長さが少なくとも１μｍであり、且つ、
前記ＣＮＴ金属複合材はＣＮＴ集合体の外部表面のみに金属が被着した構造ではなく、ＣＮＴ集合体の内部にも金属が被着した構造を有し、及び／又は
走査型電子顕微鏡像と２次元の元素分析において、ＣＮＴ集合体の内部まで金属が被着し、全体に金属の層が形成され、
許容電流密度が６×１０^{6}Ａ／ｃｍ^{2}以上であり、且つ、
体積抵抗率が１×１０$^{-6}$Ω・ｃｍ以上５×１０$^{-3}$Ω・ｃｍ以下であることを特徴とするＣＮＴ金属複合材。

[請求項2] （補正後）複数のＣＮＴに金属を被着してなるＣＮＴ金属複合材であって、
３重量％以上７０重量％以下の前記ＣＮＴを含み、
一万倍の走査型電子顕微鏡像において、前記ＣＮＴが分布した領域を備え、前記領域の長さが少なくとも１μｍであり、
一万倍の２次元の元素分析で、前記金属の信号と炭素の信号とが局在していない領域を備え、前記金属の信号と前記炭素の信号とが分布した領域の長さが少なくとも１μｍであり、且つ、
前記ＣＮＴ金属複合材はＣＮＴ集合体の外部表面のみに金属が被着した構造ではなく、ＣＮＴ集合体の内部にも金属が被着した構造を有し、及び／又は

走査型電子顕微鏡像と２次元の元素分析において、ＣＮＴ集合体の内部まで金属が被着し、全体に金属の層が形成され、
３２０Ｋから３５０Ｋの温度領域の少なくとも一部の温度領域における熱伝導率が、室温の熱伝導よりも高く、且つ、
体積抵抗率が１×１０$^{-6}$Ω・ｃｍ以上５×１０$^{-3}$Ω・ｃｍ以下であることを特徴とするＣＮＴ金属複合材。

[請求項3] （補正後）複数のＣＮＴに金属を被着してなるＣＮＴ金属複合材であって、
３重量％以上７０重量％以下の前記ＣＮＴを含み、
一万倍の走査型電子顕微鏡像において、前記ＣＮＴが分布した領域を備え、前記領域の長さが少なくとも１μｍであり、
一万倍の２次元の元素分析で、前記金属の信号と炭素の信号とが局在していない領域を備え、前記金属の信号と前記炭素の信号とが分布した領域の長さが少なくとも１μｍであり、且つ、
前記ＣＮＴ金属複合材はＣＮＴ集合体の外部表面のみに金属が被着した構造ではなく、ＣＮＴ集合体の内部にも金属が被着した構造を有し、及び／又は
走査型電子顕微鏡像と２次元の元素分析において、ＣＮＴ集合体の内部まで金属が被着し、全体に金属の層が形成され、
３２０Ｋから５００Ｋの温度領域の少なくとも一部の温度領域において抵抗率温度係数が５×１０$^{-3}$／Ｋ以下であり、且つ、
体積抵抗率が１×１０$^{-6}$Ω・ｃｍ以上５×１０$^{-3}$Ω・ｃｍ以下であることを特徴とするＣＮＴ金属複合材。

[請求項4] （補正後）複数のＣＮＴに金属を被着してなるＣＮＴ金属複合材であって、
３重量％以上７０重量％以下の前記ＣＮＴを含み、
一万倍の走査型電子顕微鏡像において、前記ＣＮＴが分布した領域を備え、前記領域の長さが少なくとも１μｍであり、

一万倍の２次元の元素分析で、前記金属の信号と炭素の信号とが局在していない領域を備え、前記金属の信号と前記炭素の信号とが分布した領域の長さが少なくとも１μｍであり、且つ、
前記ＣＮＴ金属複合材はＣＮＴ集合体の外部表面のみに金属が被着した構造ではなく、ＣＮＴ集合体の内部にも金属が被着した構造を有し、及び／又は
走査型電子顕微鏡像と２次元の元素分析において、ＣＮＴ集合体の内部まで金属が被着し、全体に金属の層が形成され、
一万倍の２次元の元素分析で、１μｍ四方の領域をマッピングした単一の金属の信号強度のヒストグラム分布が一つの極大分布値ピークを備え、且つ、
体積抵抗率が１×１０$^{-6}$Ω・ｃｍ以上５×１０$^{-3}$Ω・ｃｍ以下であることを特徴とするＣＮＴ金属複合材。

[請求項5] （補正後）複数のＣＮＴに金属を被着してなるＣＮＴ金属複合材であって、
３重量％以上７０重量％以下の前記ＣＮＴを含み、
一万倍の走査型電子顕微鏡像において、前記ＣＮＴが分布した領域を備え、前記領域の長さが少なくとも１μｍであり、
一万倍の２次元の元素分析で、前記金属の信号と炭素の信号とが局在していない領域を備え、前記金属の信号と前記炭素の信号とが分布した領域の長さが少なくとも１μｍであり、且つ、
前記ＣＮＴ金属複合材はＣＮＴ集合体の外部表面のみに金属が被着した構造ではなく、ＣＮＴ集合体の内部にも金属が被着した構造を有し、及び／又は
走査型電子顕微鏡像と２次元の元素分析において、ＣＮＴ集合体の内部まで金属が被着し、全体に金属の層が形成され、
線源としてＣｕ－Ｋα線を用いてＸ線回折分析をしたときに、前記金属に帰属される最も強度の大きいピークと前記金属の酸化物に帰属さ

れる最も強度の大きいピークとの強度比が１０以上であり、且つ、体積抵抗率が２×１０$^{-6}$Ω・ｃｍ以上５×１０$^{-3}$Ω・ｃｍ以下であることを特徴とするＣＮＴ金属複合材。

[請求項6] 前記複数のＣＮＴの少なくとも一部が、配向していることを特徴とする請求項１に記載のＣＮＴ金属複合材。

[請求項7] 前記金属が、めっき金属であることを特徴とする請求項１に記載のＣＮＴ金属複合材。

[請求項8] 前記金属が、金、銅、銀、ニッケル、亜鉛、クロム、白金、スズ又はそれらの合金、或いは半田から選択されることを特徴とする請求項７に記載のＣＮＴ金属複合材。

[請求項9] 前記金属が、銅であることを特徴とする請求項８に記載のＣＮＴ金属複合材。

[請求項10] 前記金属は銅であり、線源としてＣｕ－Ｋα線を用いたＸ線回折分析で測定された（１１１）、（２００）、（２２０）の強度の大きさが、回折角２θが４０°以上８０°以下の範囲で（１１１）＞（２００）＞（２２０）であることを特徴とする請求項１に記載のＣＮＴ金属複合材。

[請求項11] （削除）

[請求項12] （削除）

[請求項13] （削除）

[請求項14] （削除）

[請求項15] （削除）

[請求項16] （追加）前記被着は、前記ＣＮＴの少なくとも１部が金属に接触し、前記ＣＮＴの少なくとも１部が金属を被覆し、前記ＣＮＴの少なくとも１部が金属をかぶせ包むように着けられ、前記ＣＮＴの少なくとも１部が金属の表面に膜を張るように着けられ、前記ＣＮＴの少なくとも１部が金属の表面に接して間挿されていることの、少なくとも１つを備えることを特徴とする請求項１に記載のＣＮＴ金属複合材。

条約第１９条（１）に基づく説明書

請求の範囲第１項は、出願当初の明細書段落［００２９］、［００３０］、［００３５］～［００３６］、［００５１］等の記載に基づいて明確にした。

請求の範囲第２項は、出願当初の明細書段落［００２９］、［００３０］、［００３５］～［００３６］、［００５１］等の記載に基づいて明確にした。

請求の範囲第３項は、出願当初の明細書段落［００２９］、［００３０］、［００３５］～［００３６］、［００５１］等の記載に基づいて明確にした。

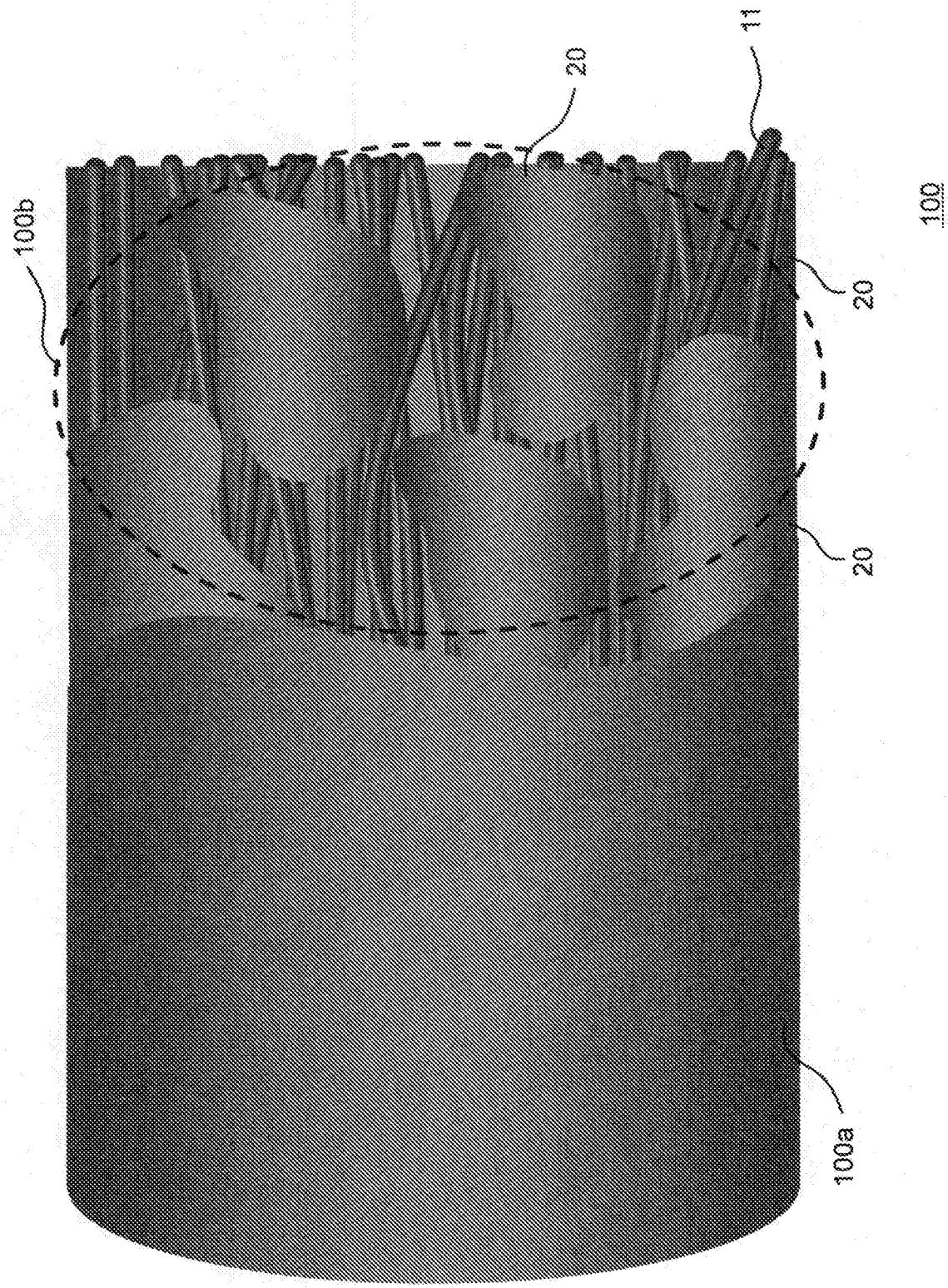
請求の範囲第４項は、出願当初の明細書段落［００２９］、［００３０］、［００３５］～［００３６］、［００５１］等の記載に基づいて明確にした。

請求の範囲第５項は、出願当初の明細書段落［００２９］、［００３０］、［００３５］～［００３６］、［００５１］等の記載に基づいて明確にした。

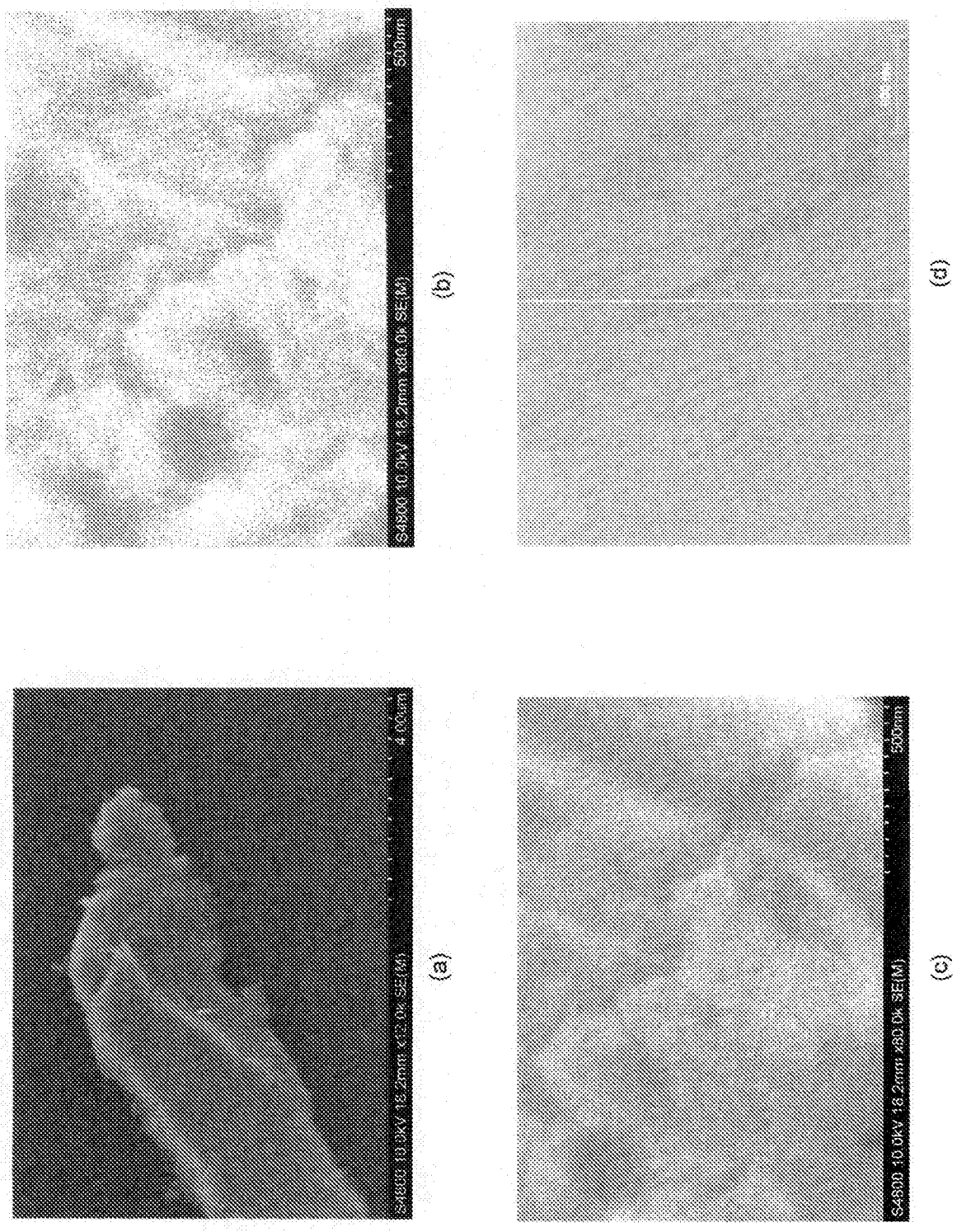
請求の範囲第１１項～第１５項を削除した。

請求の範囲第１６項を、出願当初の明細書段落［００５１］等の記載に基づいて追加した。

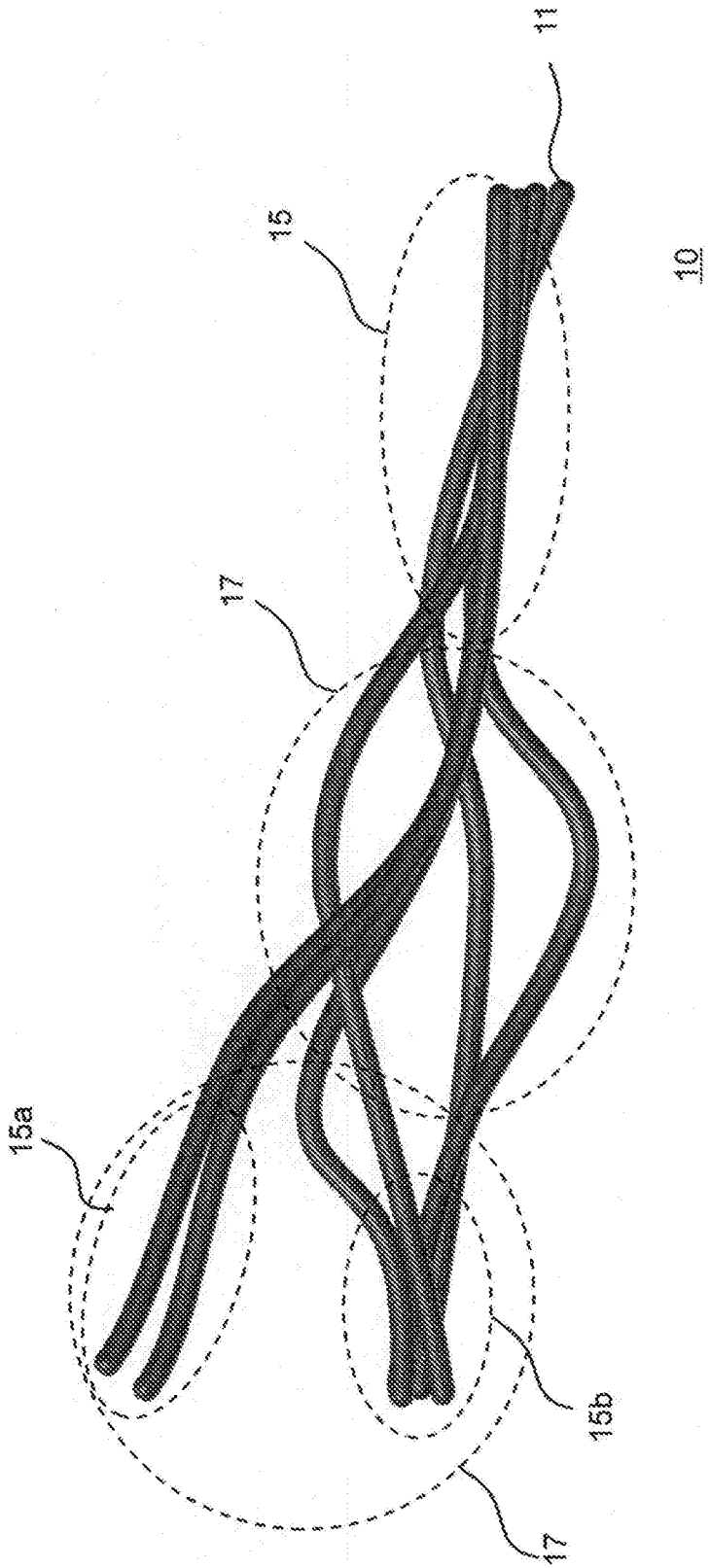
[図1]



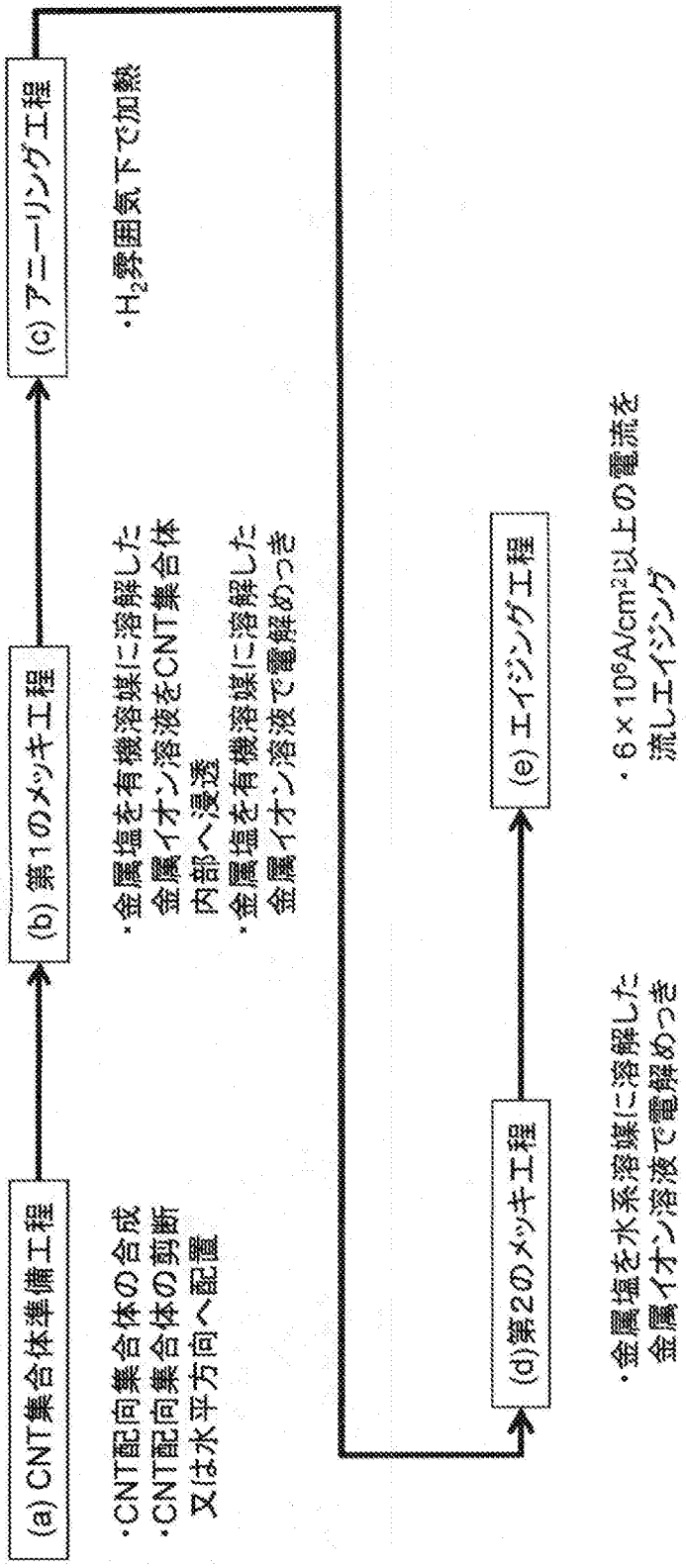
[図2]



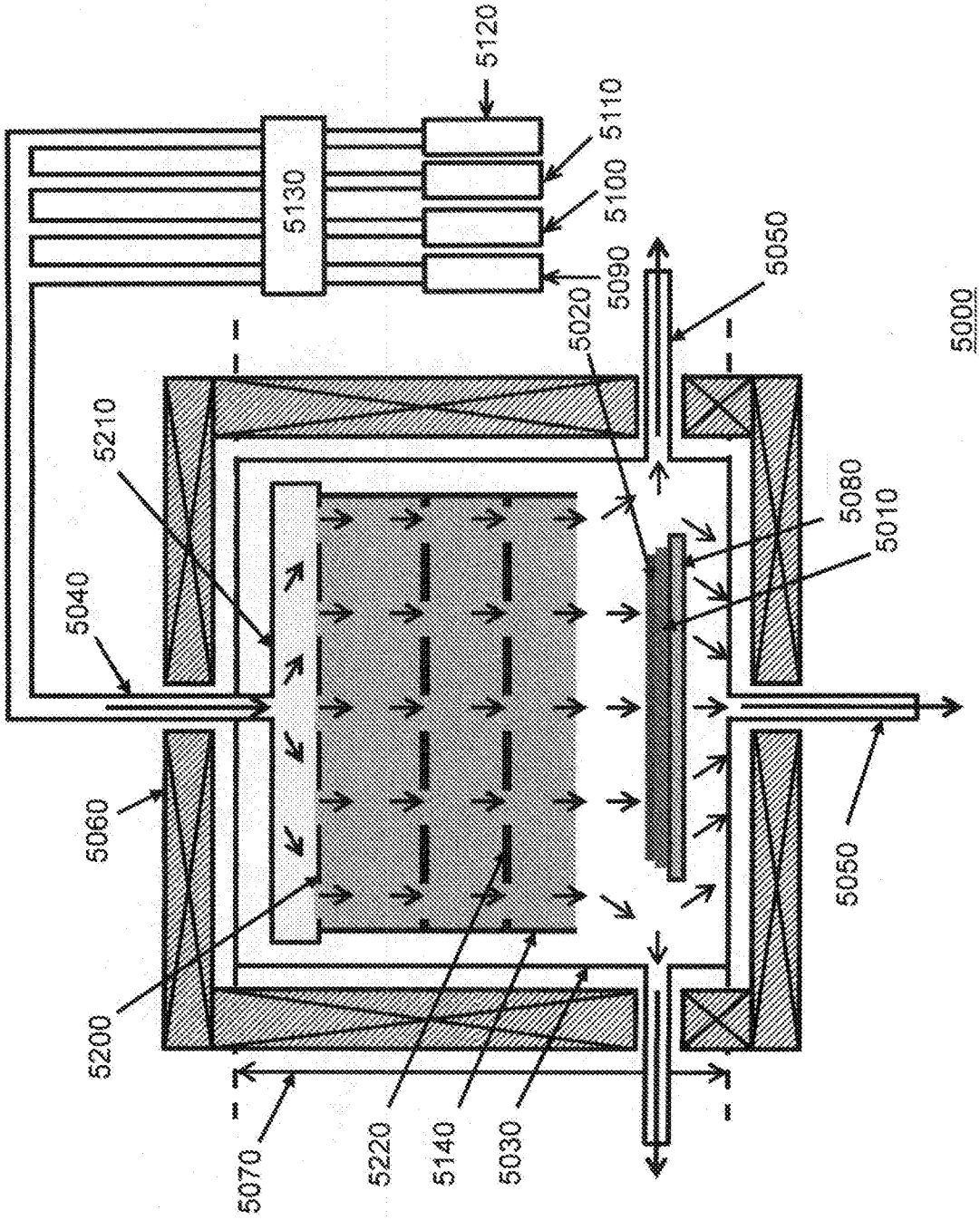
[図3]



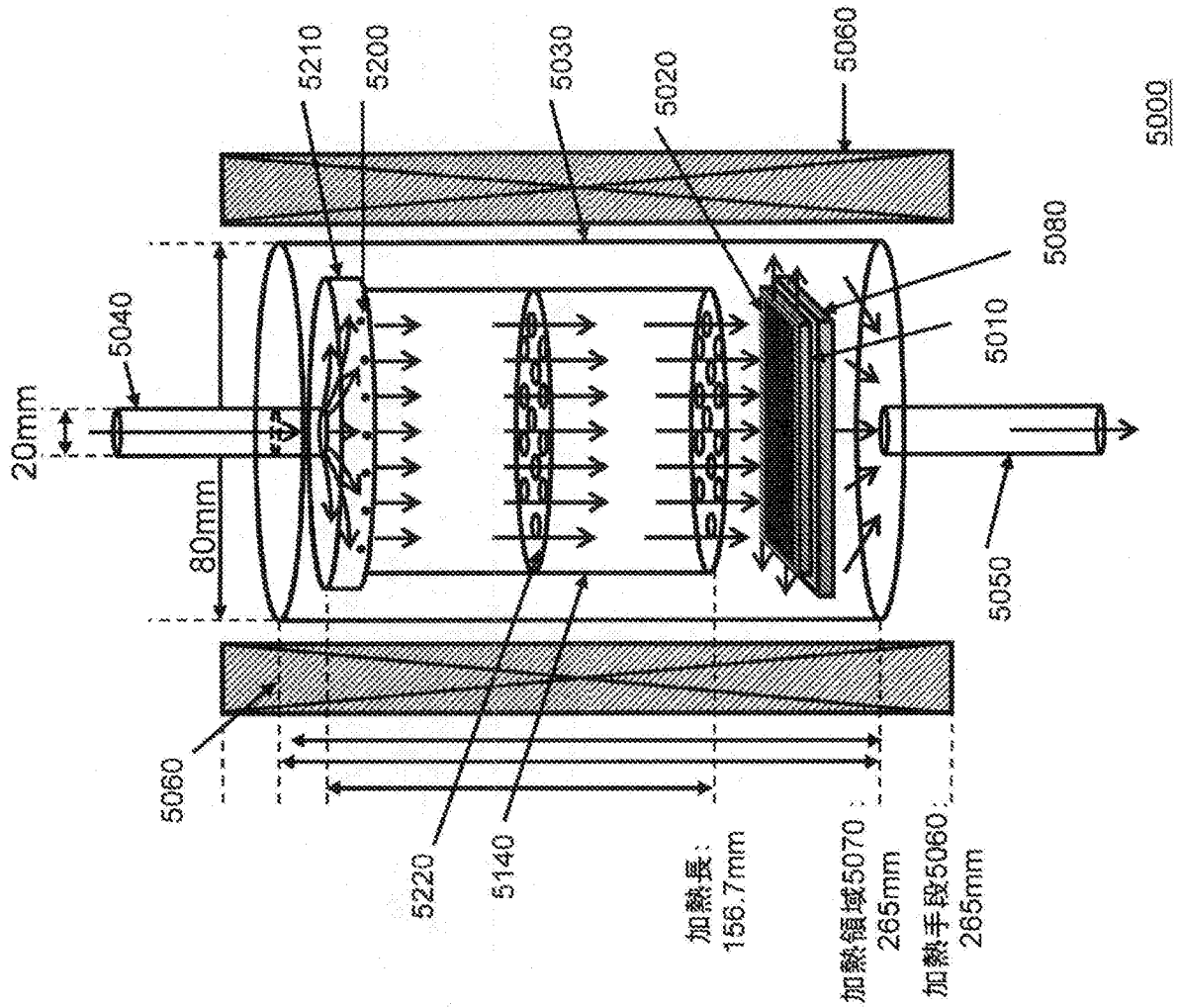
[図4]


(a) CNT集合体準備工程
・CNT配向集合体の合成
・CNT配向集合体の剪断
又は水平方向へ配置
(b) 第1のメッキ工程
・金属塩を有機溶媒に溶解した
金属イオン溶液をCNT集合体
内部へ浸透
・金属塩を有機溶媒に溶解した
金属イオン溶液で電解めっき
(c) アニーリング工程
・H_2雰囲気下で加熱
(d)第2のメッキ工程
・金属塩を水系溶媒に溶解した
金属イオン溶液で電解めっき
(e) エイジング工程
・$6 \times 10^6 A/cm^2$以上の電流を
流しエイジング

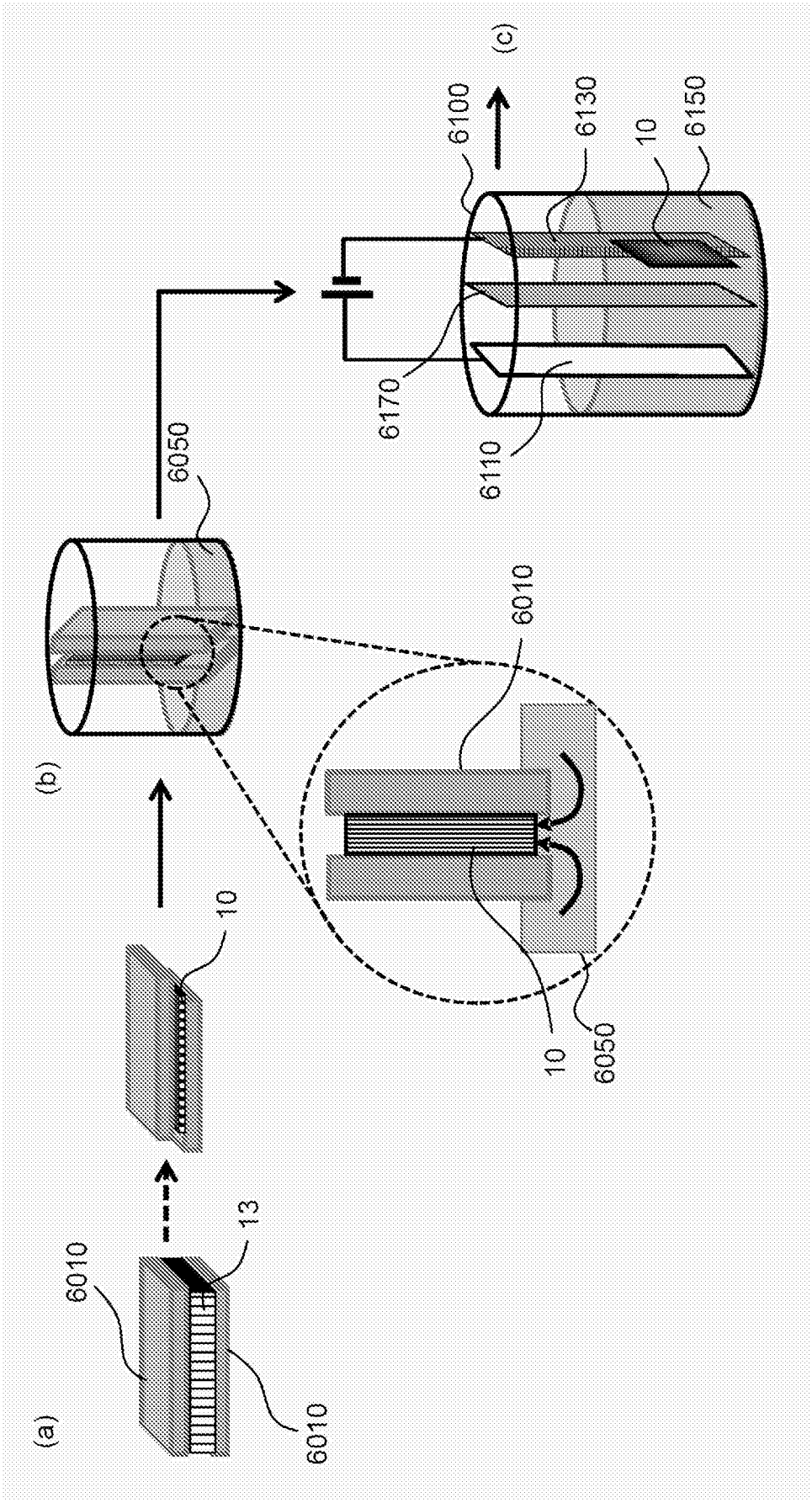
[図5]


5120
5110
5100
5130
5090
5050
5020
5000
5210
5080
5010
5040
5060
5050
5200
5070
5220
5140
5030

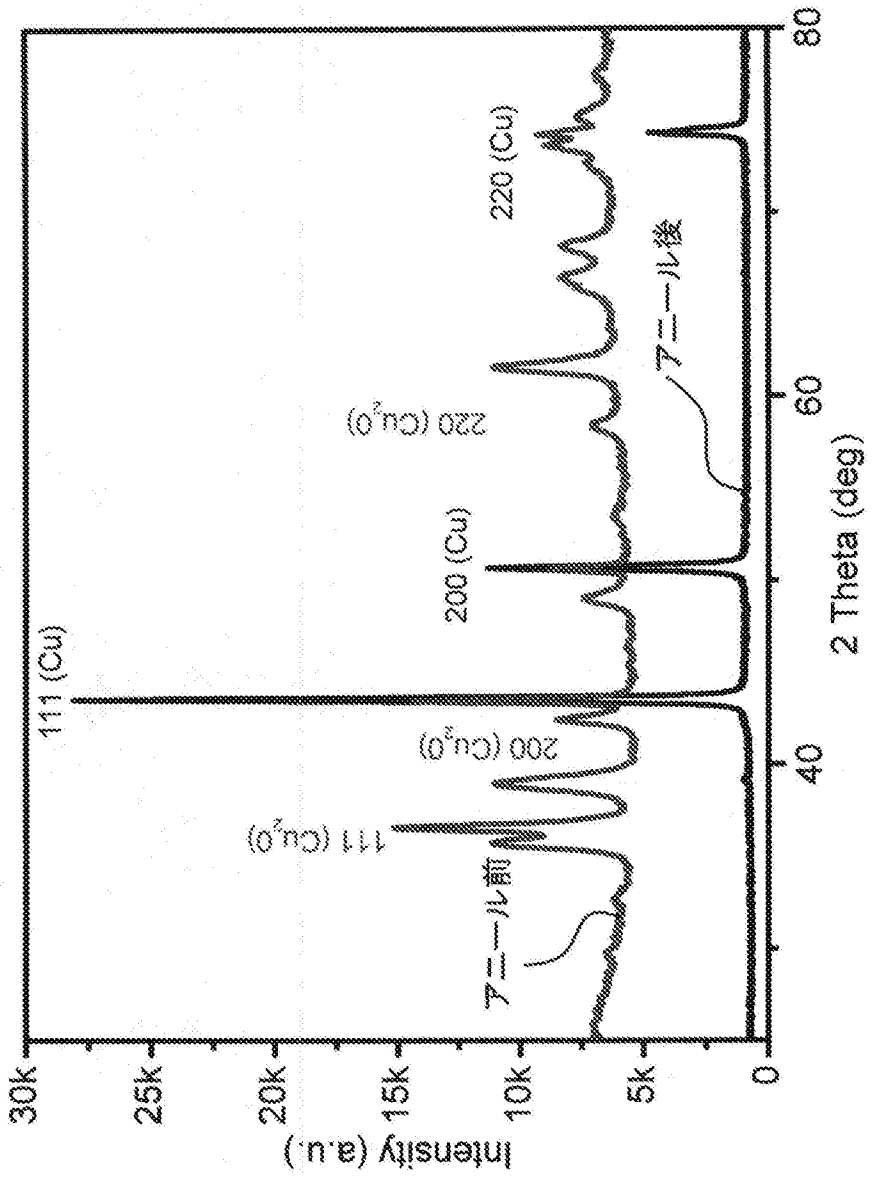
[図6]


5000
5210
5200
5030
5020
5060
5080
5010
5040
20mm
80mm
5050
5060
5220
5140
加熱長：
156.7mm
加熱領域5070：
265mm
加熱手段5060：
265mm

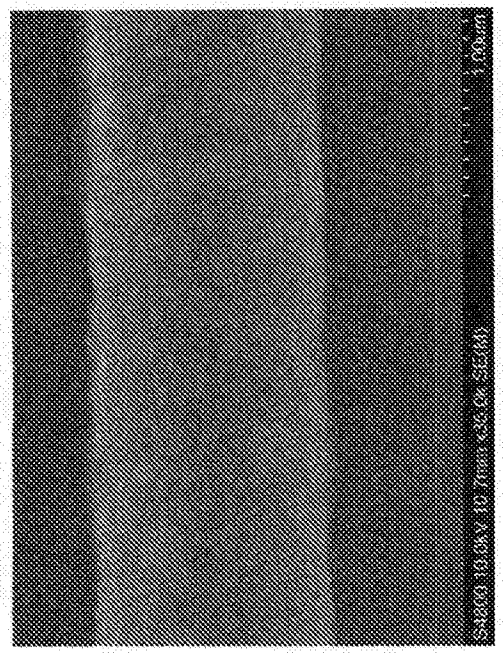
[図7]


(a)
6010
13
6010
10
(b)
6050
6010
10
6050
(c)
6100
6130
10
6150
6170
6110

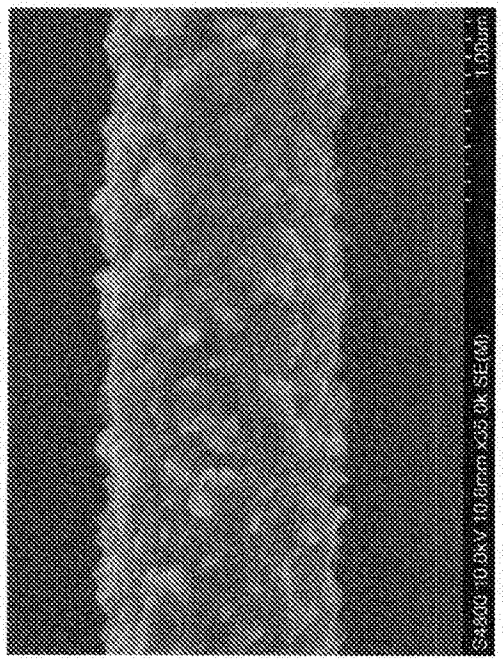
[図8]


Intensity (a.u.)
30k
25k
20k
15k
10k
5k
0
2 Theta (deg)
40
60
80
111 (Cu)
200 (Cu)
220 (Cu)
111 (Cu_2O)
200 (Cu_2O)
220 (Cu_2O)
アニール前
アニール後

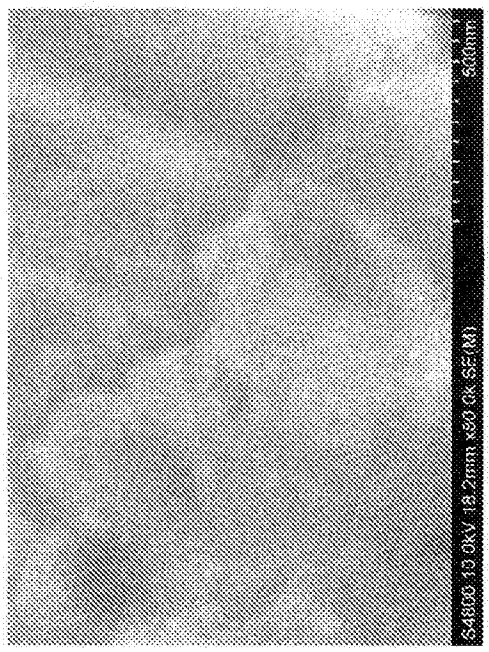
[図9]


S4800 10.0kV 10.7mm x30.0k SE(M)
100nm

(b)

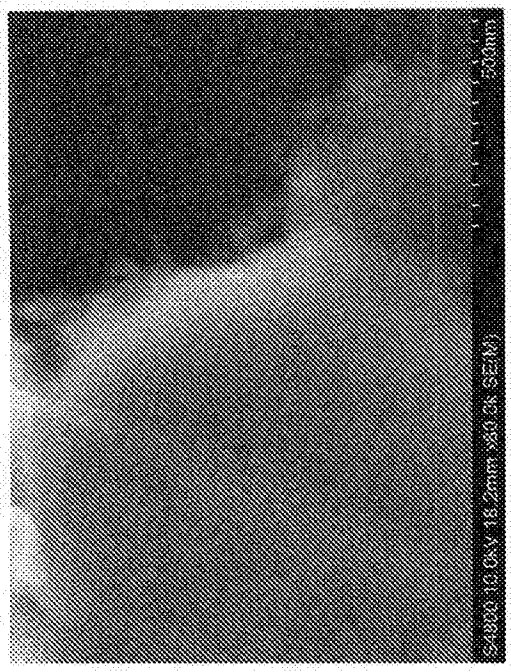

S4800 10.0kV 10.8mm x30.0k SE(M)
100nm

(a)


S4800 10.0kV 18.2mm x60.0k SE(M)
500nm

(c)

[図10]


S4800 10.0kV 18.2mm x50.0k SE(M)
200nm

(b)

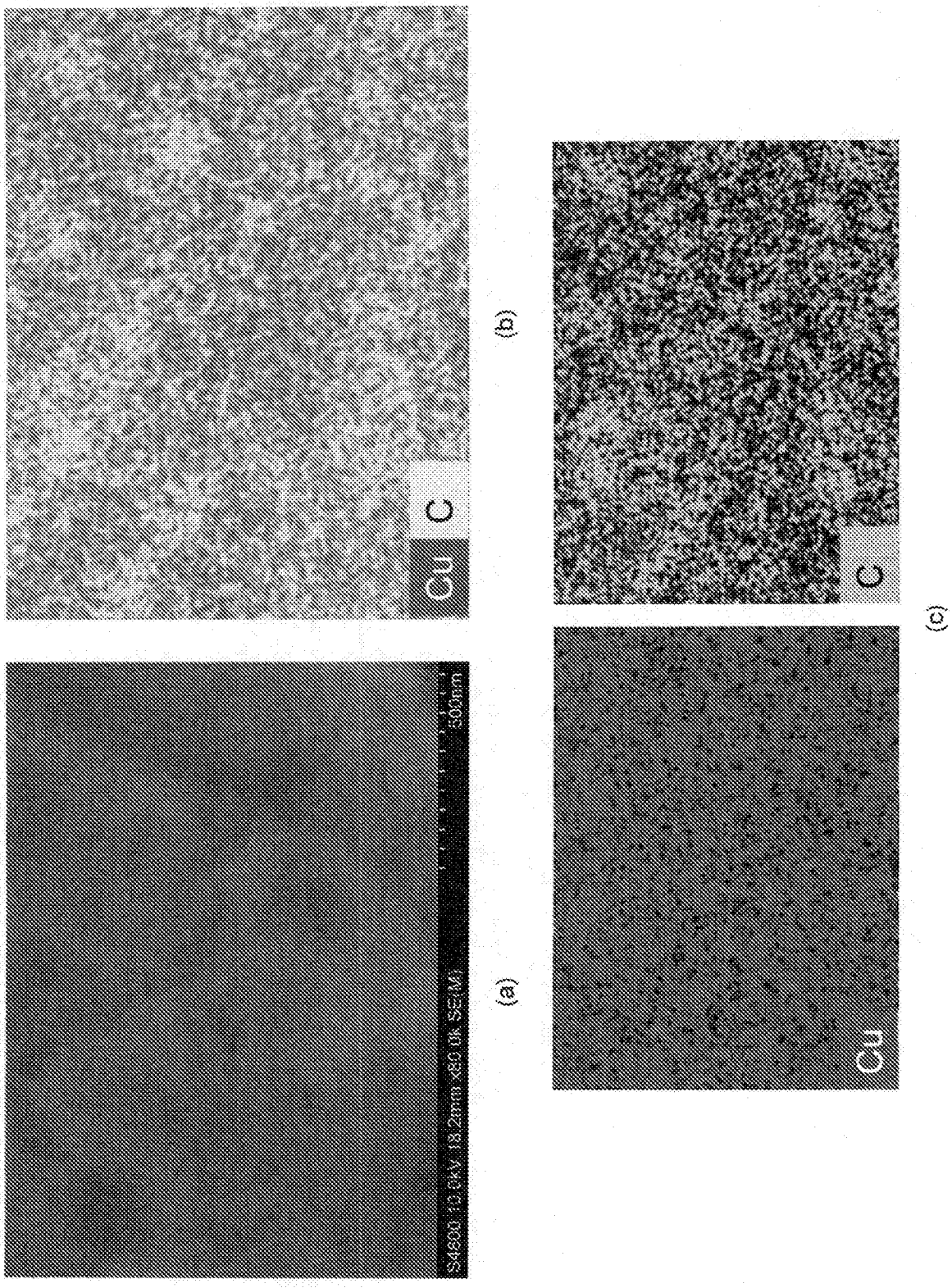

S4800 10.0kV 9.5mm x20.0k SE(M)
500nm

(a)

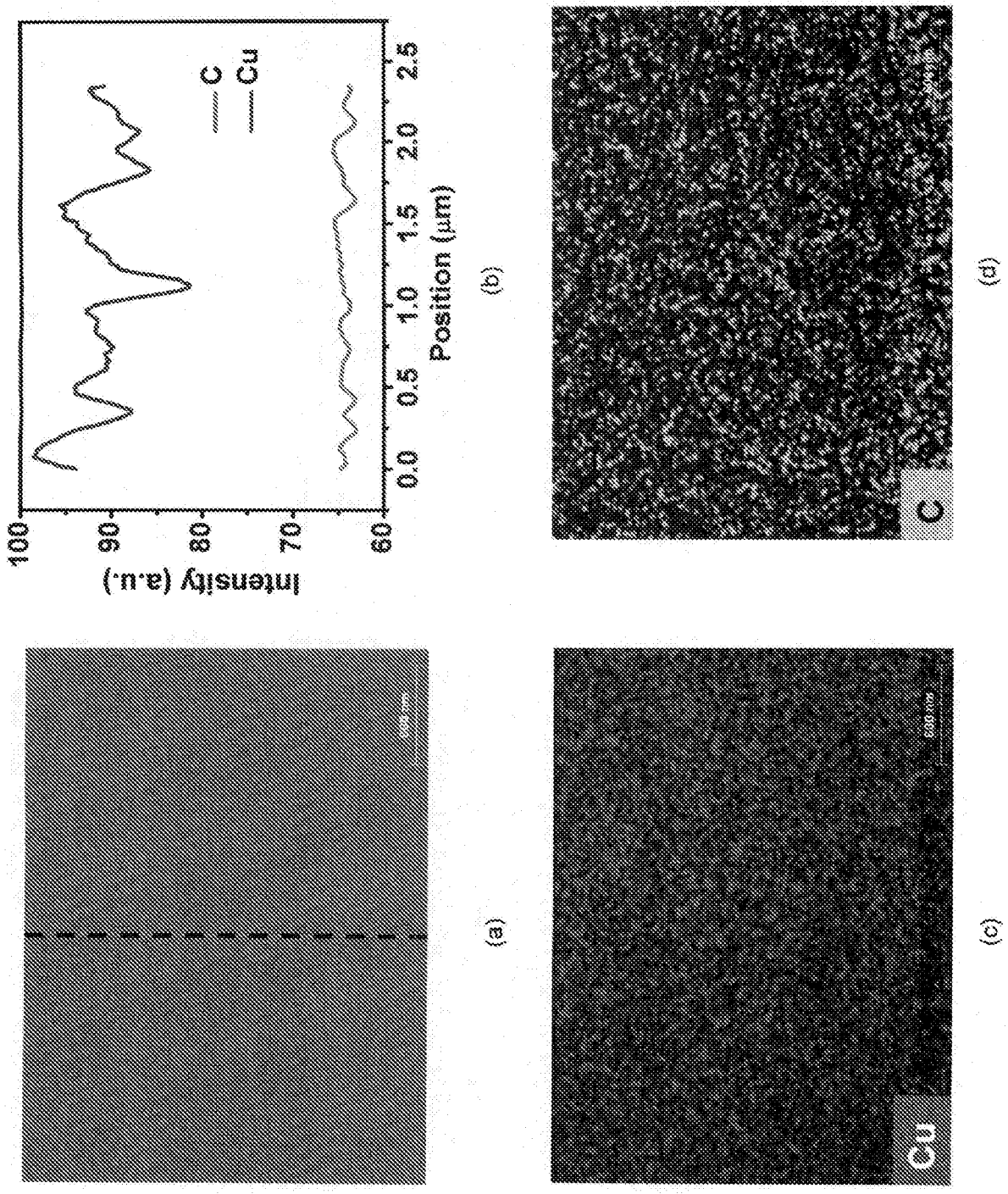

S4800 10.0kV 18.2mm x25.0k SE(M)
2.00um

(c)

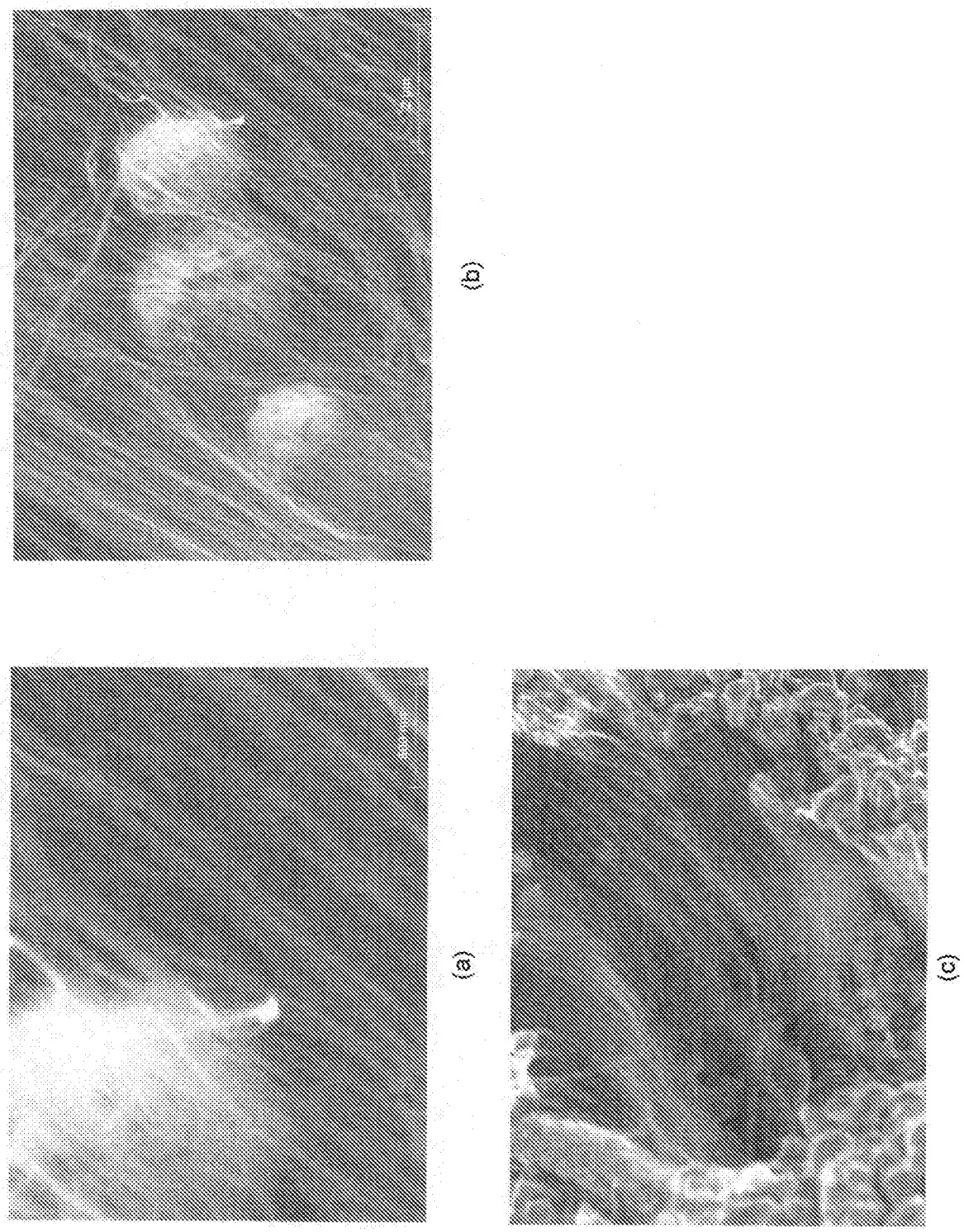
[図11]



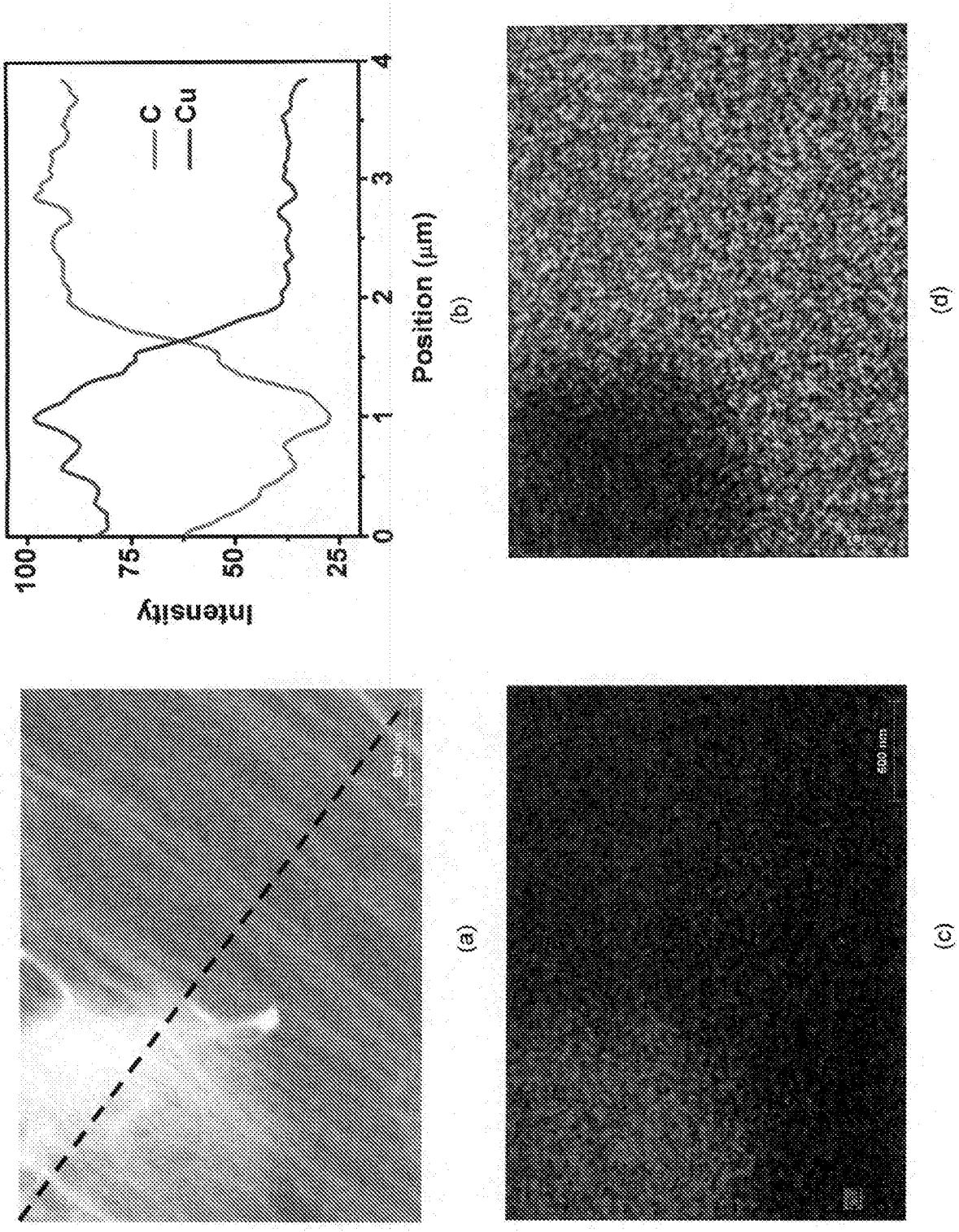
[図12]



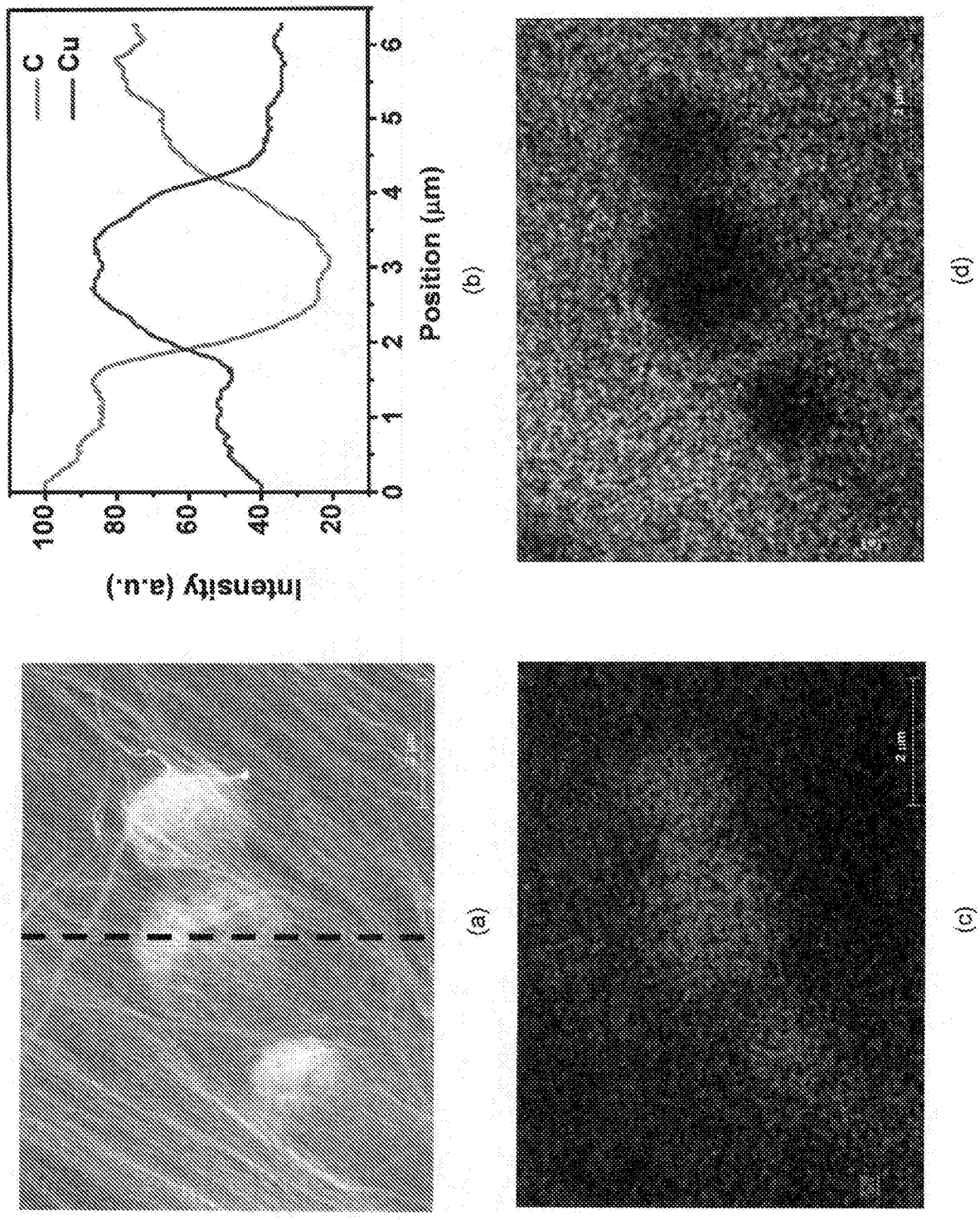
[図13]



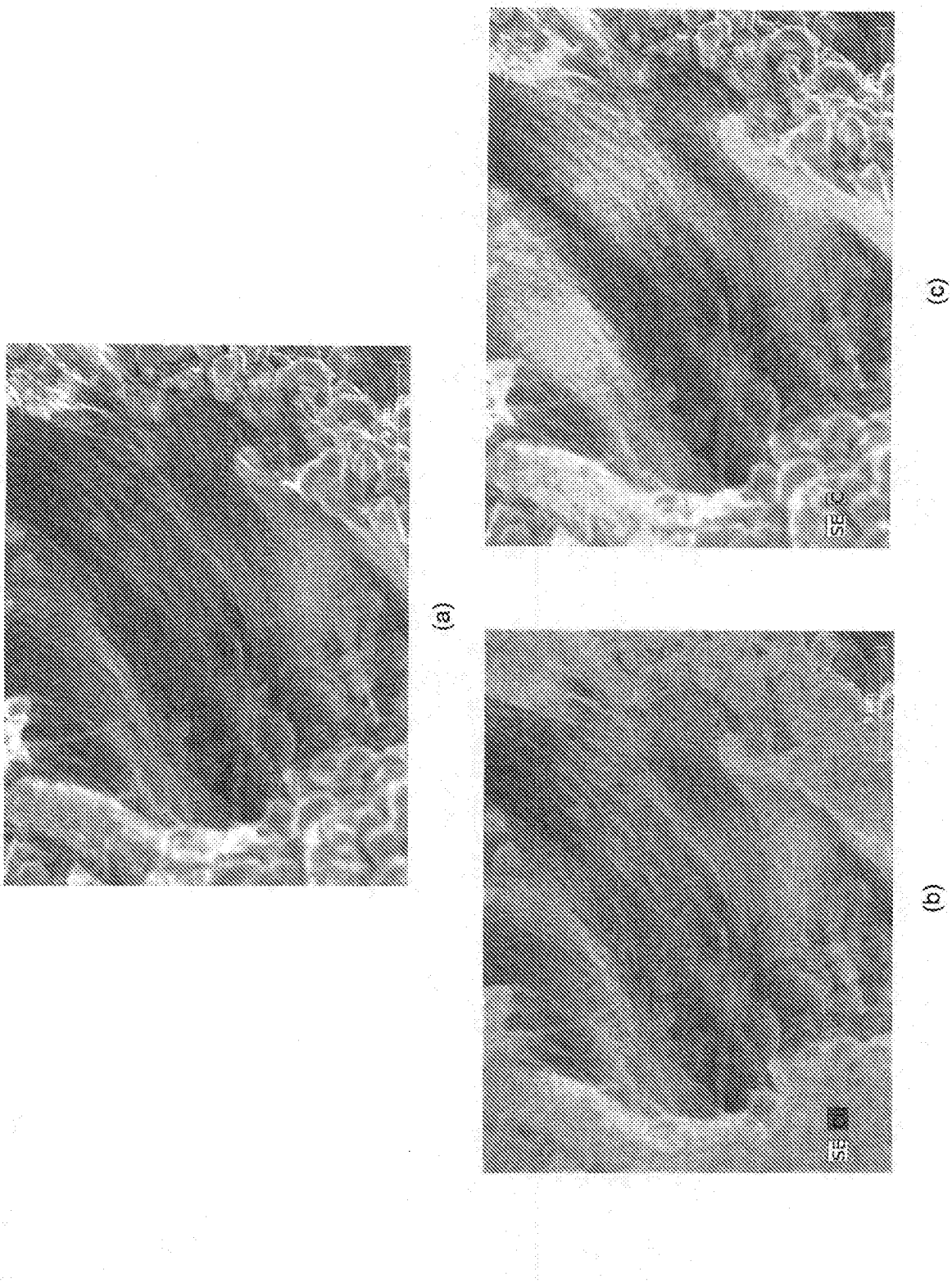
[図14]



[図15]



[図16]



[図17]

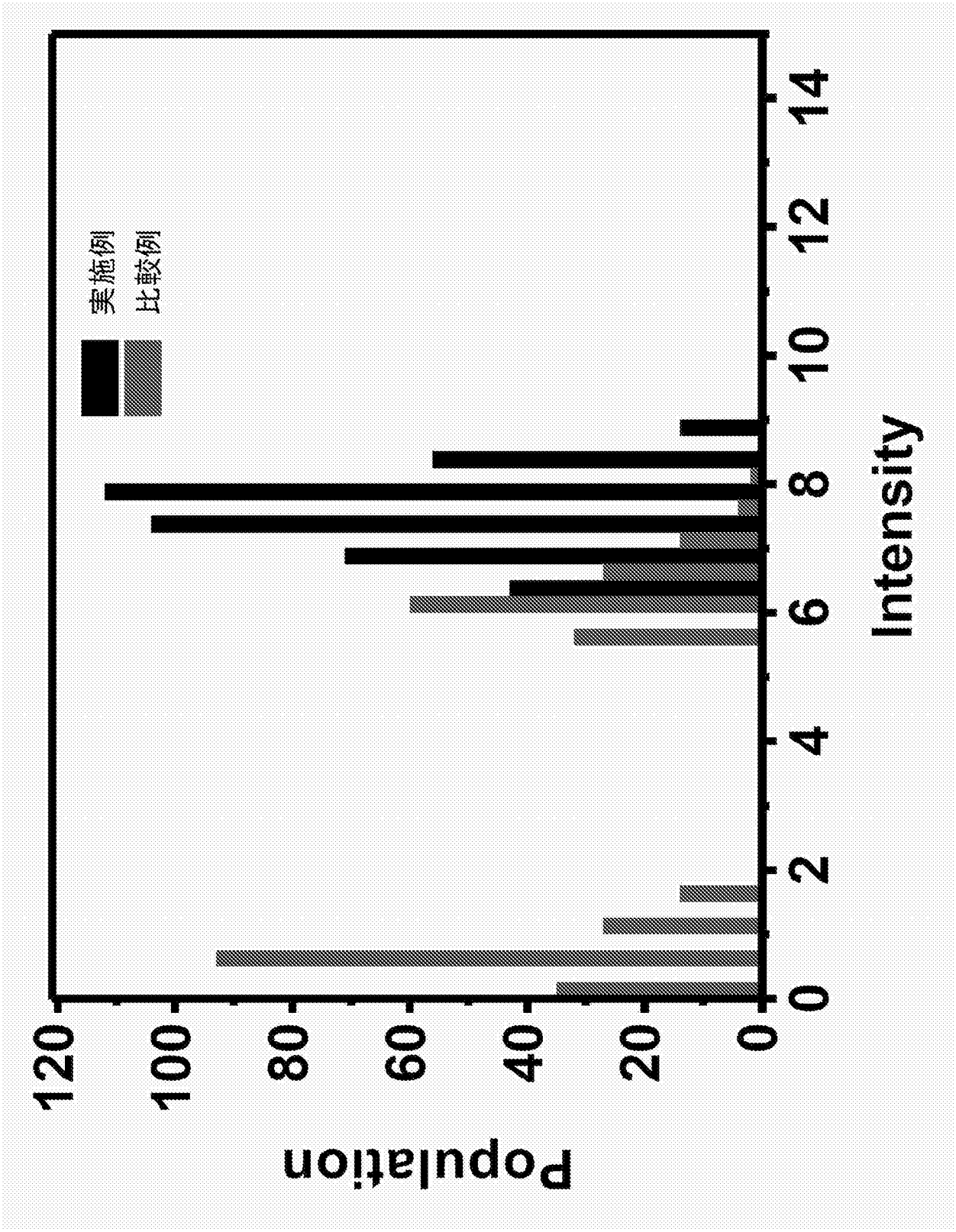


(a)

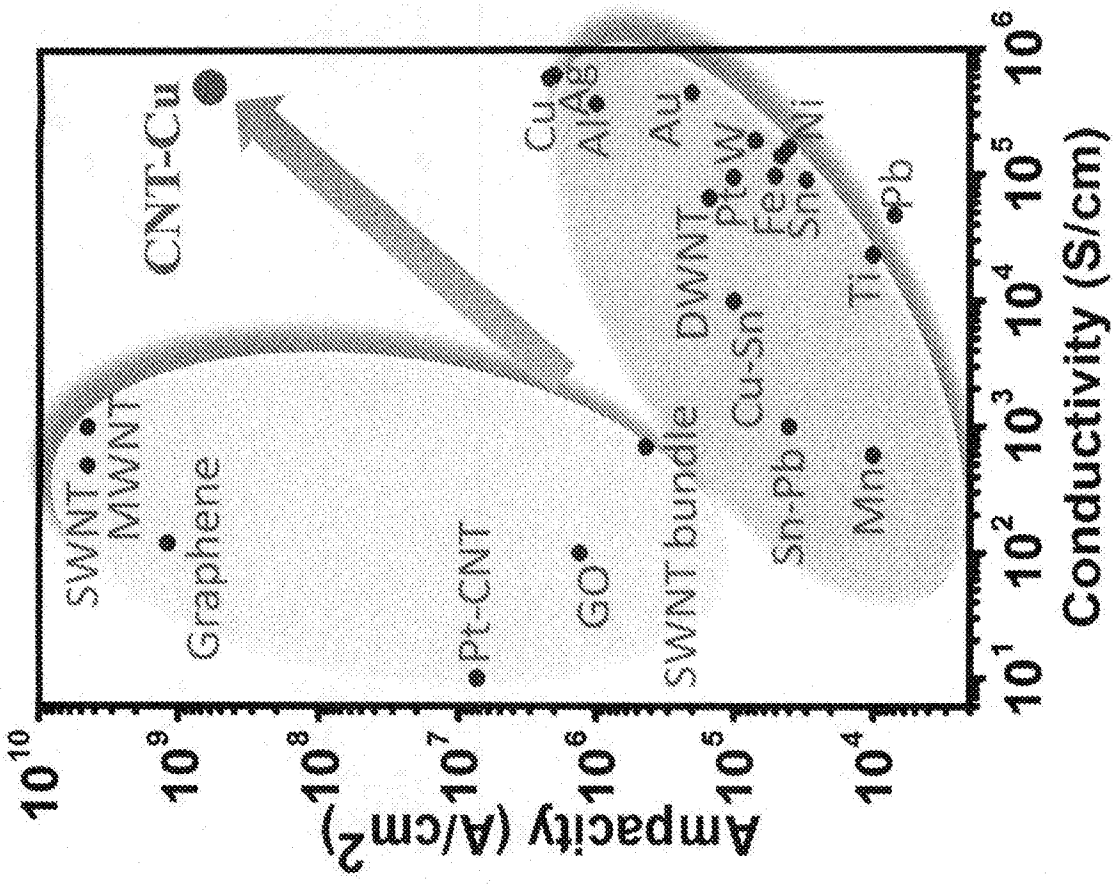


(a)

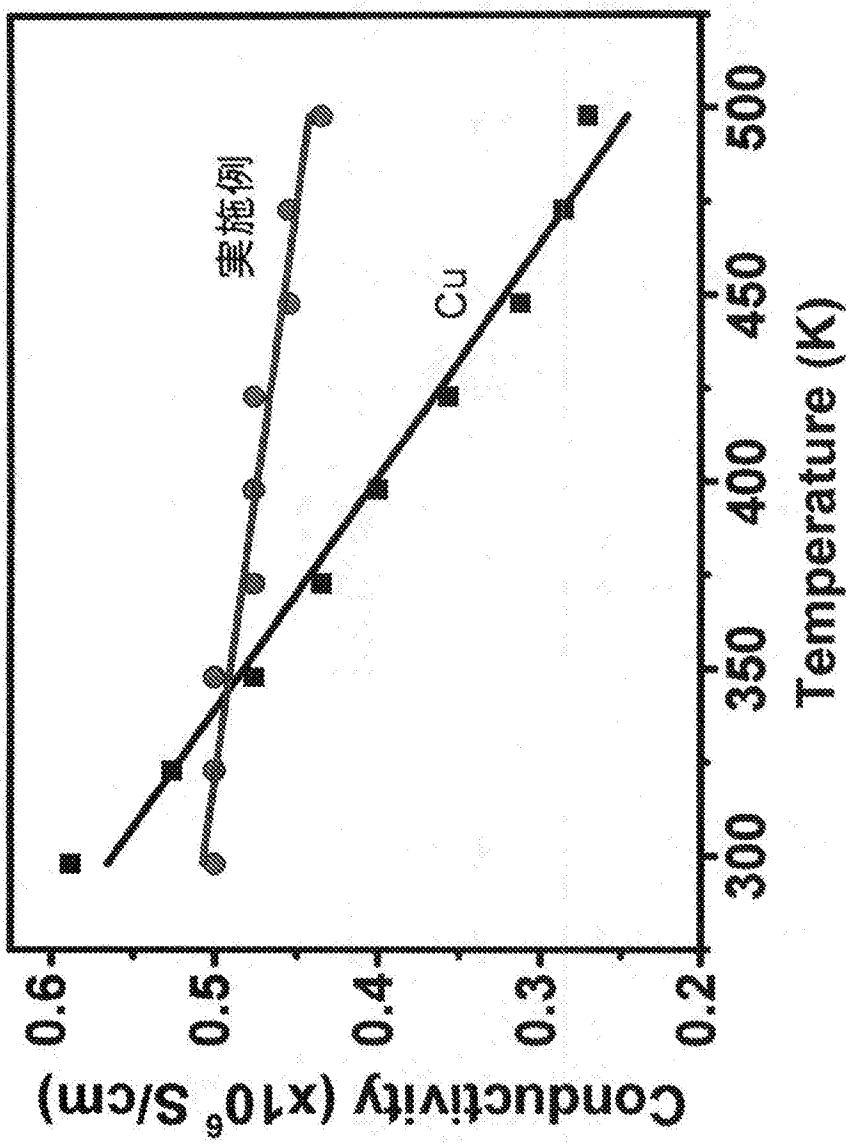
[図18]


実施例
比較例
Population
Intensity
120
100
80
60
40
20
0
0
2
4
6
8
10
12
14

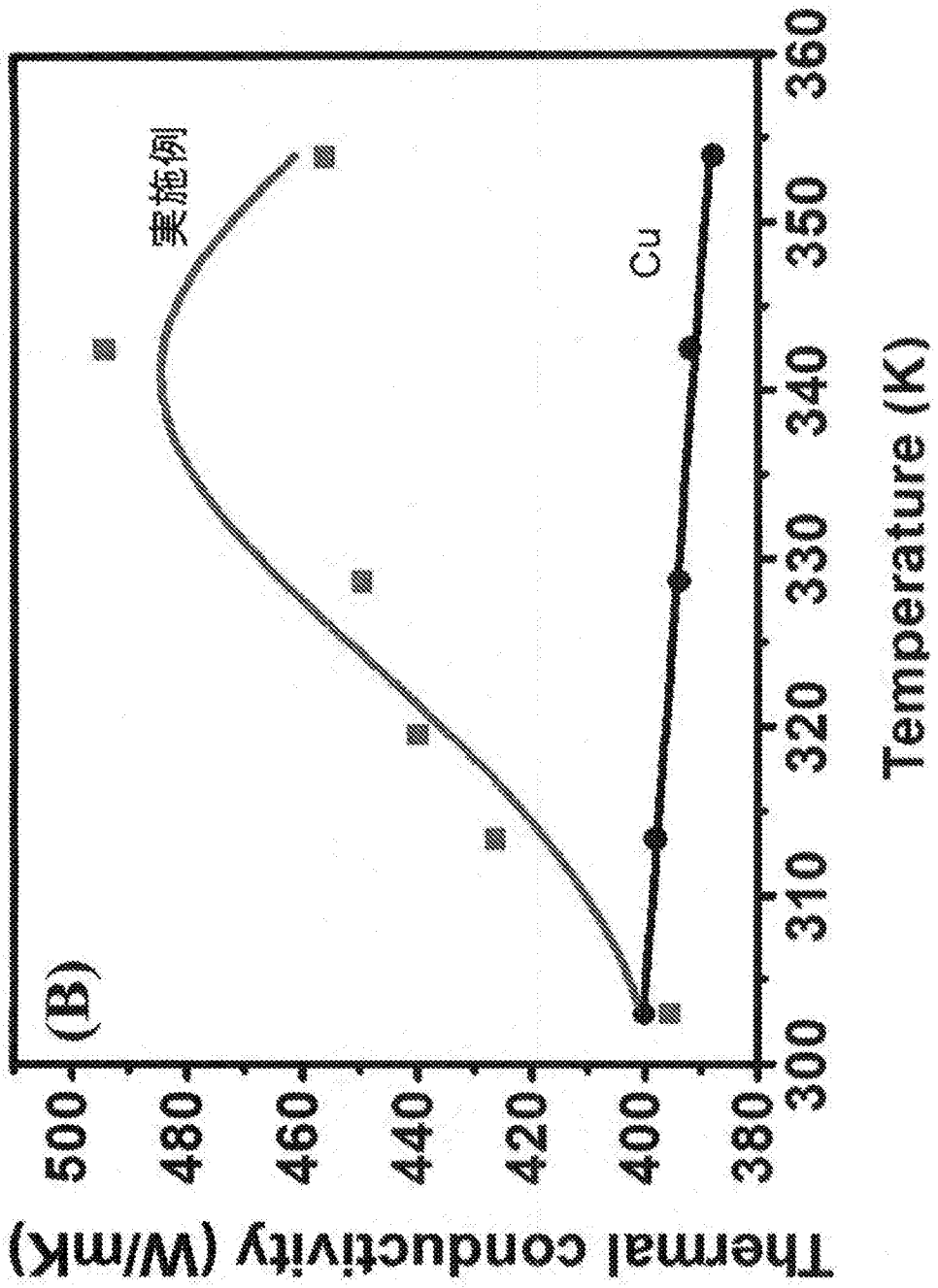
[図19]


Ampacity (A/cm²)
Conductivity (S/cm)
CNT-Cu
SWNT
MWNT
Graphene
Pt-CNT
GO
SWNT bundle
Cu
Al
Au
DWNT
Pt
W
Fe
Ni
Sn
Cu-Sn
Sn-Pb
Mn
Ti
Pb

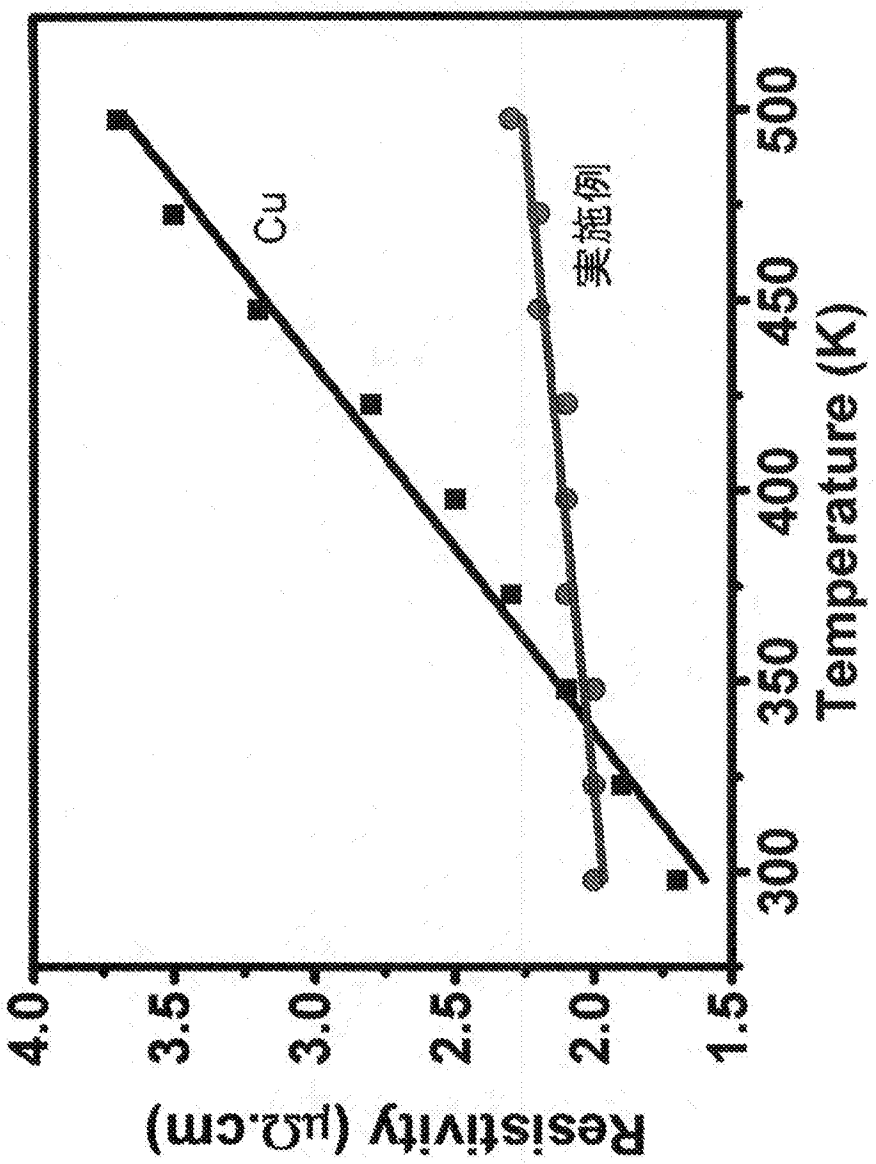
[図20]


実施例
Cu
Conductivity (x10^6 S/cm)
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
Temperature (K)
300
350
400
450
500

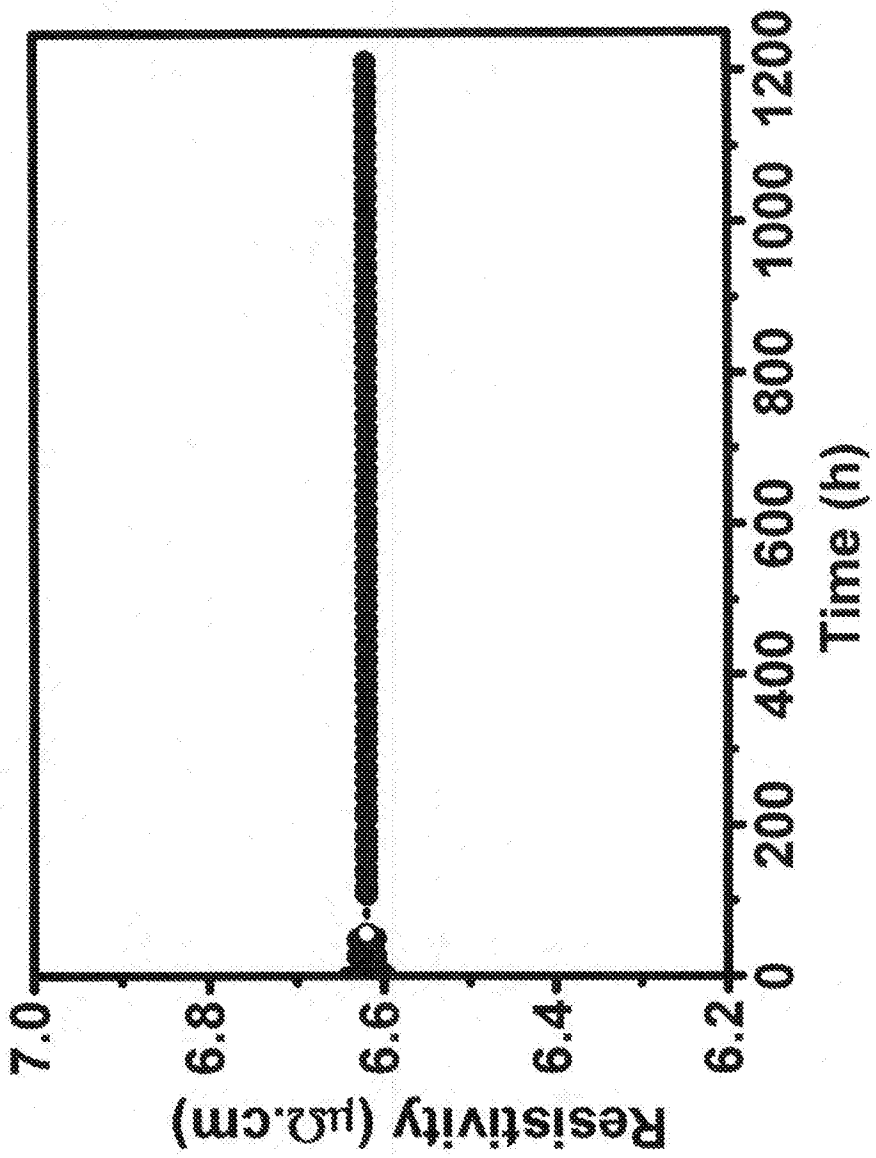
[図21]


(B)
実施例
Cu
Thermal conductivity (W/mK)
500
480
460
440
420
400
380
300
310
320
330
340
350
360
Temperature (K)

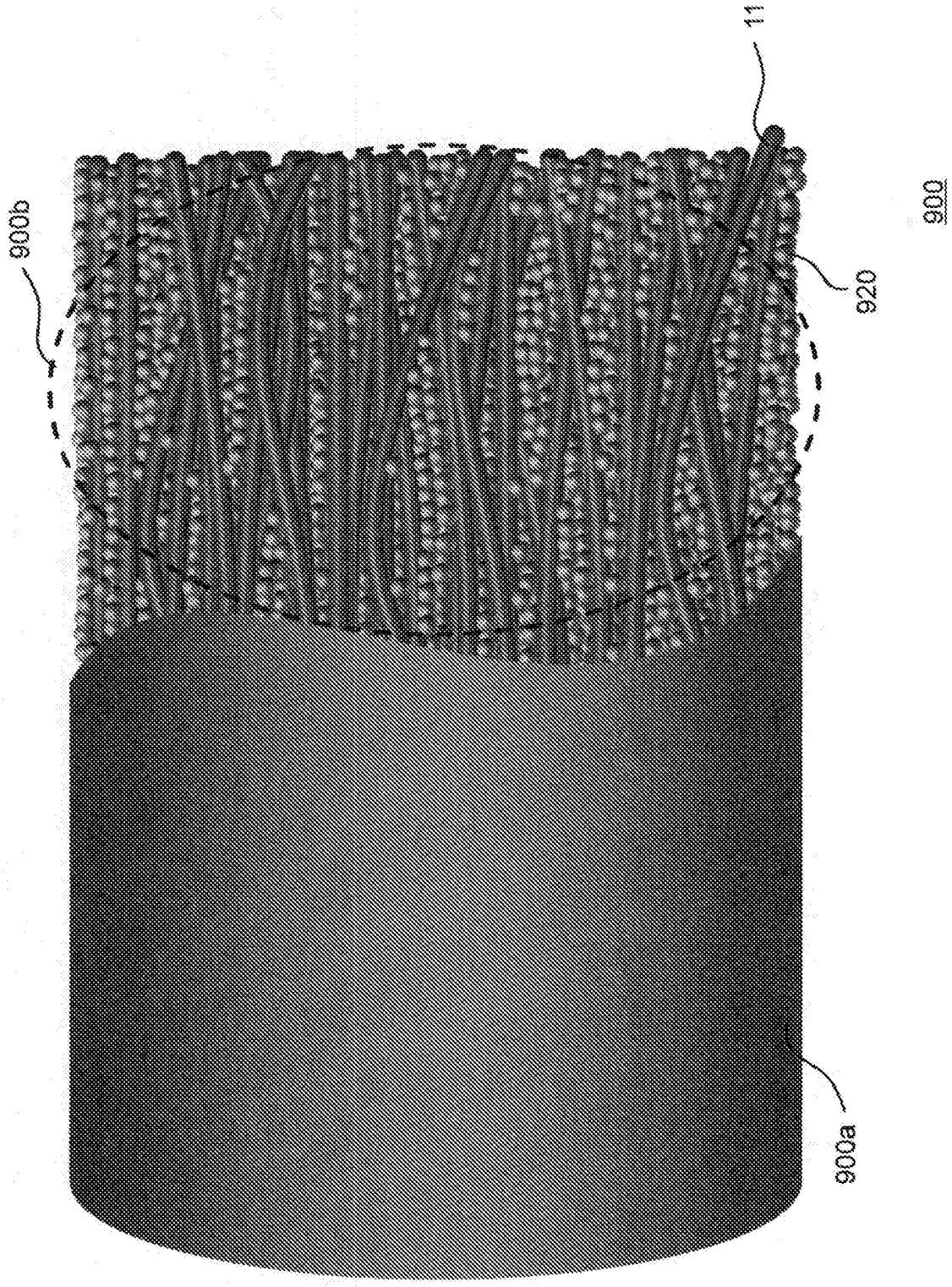
[図22]


Resistivity (μΩ.cm)
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
300
350
400
450
500
Temperature (K)
Cu
実施例

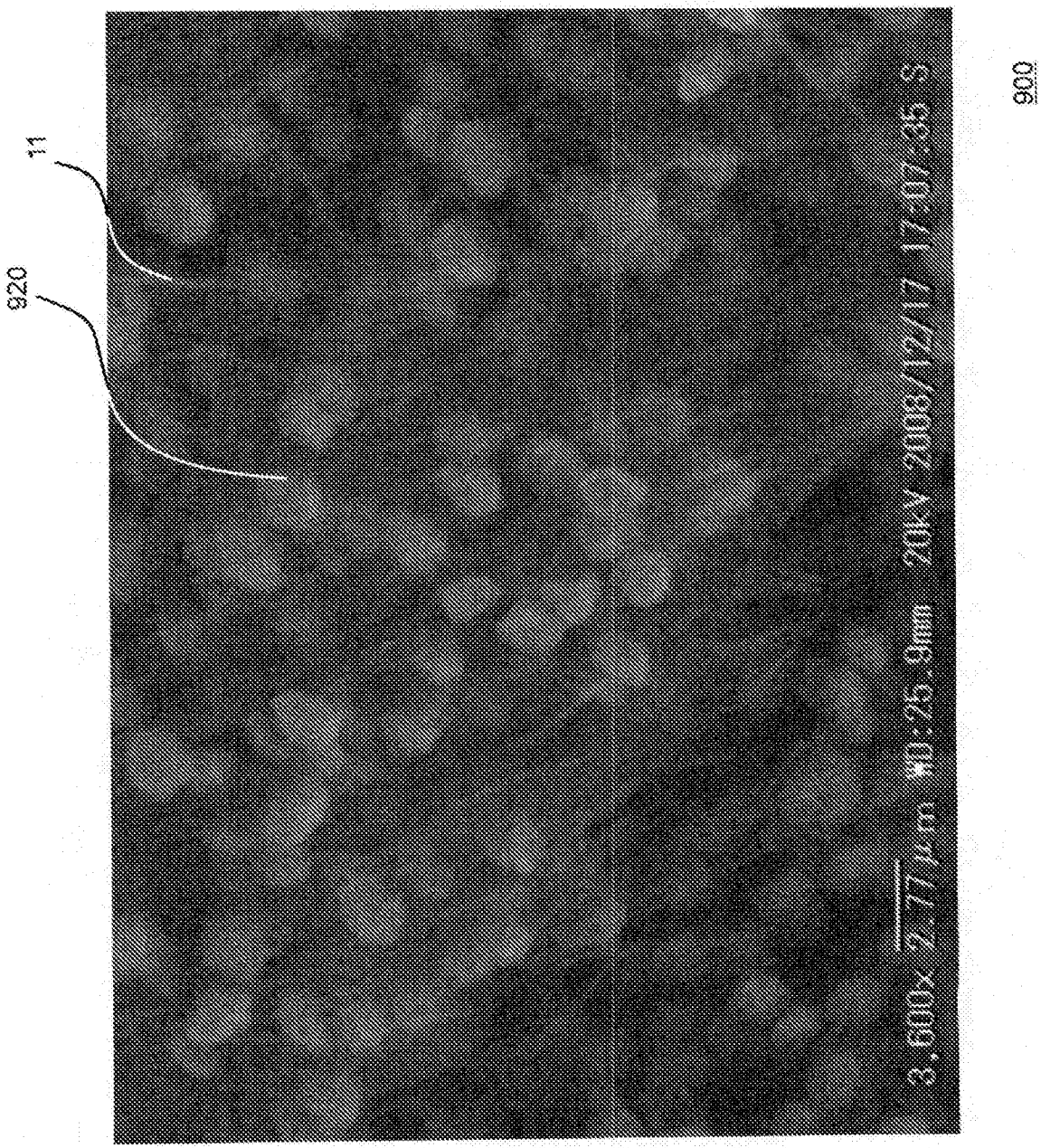
[図23]


Resistivity (μΩ.cm)
7.0
6.8
6.6
6.4
6.2
Time (h)
0
200
400
600
800
1000
1200

[図24]



[図25]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/069357

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C25D15/00(2006.01)i, *C01B31/02*(2006.01)i, *C25D5/48*(2006.01)i, *C25D5/54*(2006.01)i, *H01B5/02*(2006.01)i, *H01B13/00*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C25D15/00, C01B31/02, C25D5/48, C25D5/54, H01B5/02, H01B13/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/091139 A1 (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 05 July 2012 (05.07.2012), entire text & US 2013/0299212 A1 & EP 2660361 A1 & CN 103298981 A	1-15
A	YANG Y.l. et al., Single-walled carbon nanotube-reinforced copper composite coatings prepared by electrodeposition under ultrasonic field, Materials Letters, 2008.01.15, Vol.62 No.1, Page.47-50	1-15
A	JP 2008-56950 A (Shinshu University), 13 March 2008 (13.03.2008), entire text (Family: none)	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
06 October, 2014 (06.10.14)	21 October, 2014 (21.10.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/069357

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-320579 A (Shinko Electric Industries Co., Ltd.), 17 November 2005 (17.11.2005), entire text (Family: none)	1-15
A	JP 2005-277096 A (Japan Science and Technology Agency), 06 October 2005 (06.10.2005), entire text & WO 2005/091345 A1	1-15
A	WO 2011/148977 A1 (Yazaki Corp.), 01 December 2011 (01.12.2011), entire text & JP 2012-9427 A	1-15
A	JP 2001-225406 A (Nippon Telegraph and Telephone Corp.), 21 August 2001 (21.08.2001), entire text (Family: none)	1-15

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０６９３５７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C25D15/00(2006.01)i, C01B31/02(2006.01)i, C25D5/48(2006.01)i, C25D5/54(2006.01)i, H01B5/02(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C25D15/00, C01B31/02, C25D5/48, C25D5/54, H01B5/02, H01B13/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報　１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報　１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０１４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus(JDreamⅢ)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	WO 2012/091139 A1 (独立行政法人産業技術総合研究所) 2012.07.05, 全文 & US 2013/0299212 A1 & EP 2660361 A1 & CN 103298981 A	1-15
A	YANG Y.l.　他７名, Single-walled carbon nanotube-reinforced copper composite coatings prepared by electrodeposition under ultrasonic field, Materials Letters, 2008.01.15, Vol.62 No.1, Page.47-50	1-15

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０６．１０．２０１４	２１．１０．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｅ　５０７８
向井　佑
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４２５

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2008-56950 A (国立大学法人信州大学) 2008.03.13, 全文 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2005-320579 A (新光電気工業株式会社) 2005.11.17, 全文 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2005-277096 A (独立行政法人科学技術振興機構) 2005.10.06, 全文 & WO 2005/091345 A1	1-15
A	WO 2011/148977 A1 (矢崎総業株式会社) 2011.12.01, 全文 & JP 2012-9427 A	1-15
A	JP 2001-225406 A (日本電信電話株式会社) 2001.08.21, 全文 (ファミリーなし)	1-15