

(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
2018年7月5日(05.07.2018)



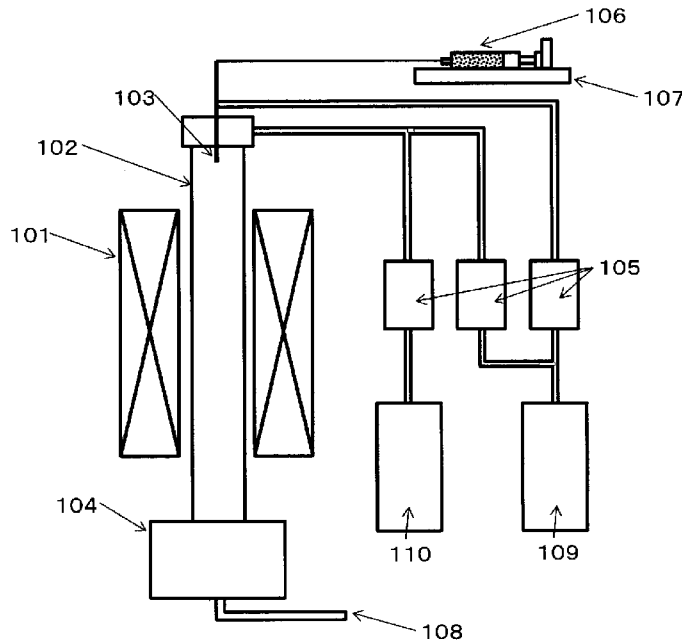
(10) 国際公開番号
WO 2018/123796 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 32/162 (2017.01) *C01B 32/159* (2017.01)
B82B 1/00 (2006.01) *H01B 1/04* (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01) *H01B 13/00* (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/045896
- (22) 国際出願日: 2017年12月21日(21.12.2017)
- (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 2016-250941 2016年12月26日(26.12.2016) JP
 特願 2017-159910 2017年8月23日(23.08.2017) JP
- (71) 出願人: 東レ株式会社(TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 宮浦健志 (MIYAURA, Kenshi); 〒4558502 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社 名古屋事業場内 Aichi (JP).
 西野秀和(NISHINO, Hidekazu); 〒4558502 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社 名古屋事業場内 Aichi (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBE-CONTAINING COMPOSITION

(54) 発明の名称: 単層カーボンナノチューブ含有組成物の製造方法

【図1】



(57) Abstract: The present invention provides a method for producing a carbon nanotube-containing composition, wherein a catalyst carbon source solution containing a carbon compound, an iron compound and a sulfur compound is introduced into a reaction tube in a mixed carrier gas of hydrogen and an inert gas. According to the present invention, the molar concentration of carbon atoms in the carbon compound is from 0.16 mmol/L to 0.53 mmol/L (inclusive) based on the mixed carrier gas in a standard state; the ratio of the number of sulfur atoms in the sulfur compound to the number of iron



WO 2018/123796 A1

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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.

- (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, ST, 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 :

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

atoms in the iron compound is 0.7-2.4; the hydrogen concentration in the mixed carrier gas is from 50% by volume to 90% by volume (inclusive) in a standard state; and the carbon compound contains an aromatic compound. According to the present invention, single-walled carbon nanotubes having high crystallinity are able to be obtained highly efficiently.

(57) 要約 : 水素と不活性ガスの混合キャリアガス中で炭素化合物、鉄化合物、および硫黄化合物を含む触媒炭素源溶液を反応管に導入するカーボンナノチューブ含有組成物の製造方法であって、標準状態の混合キャリアガスを基準として、炭素化合物中の炭素原子モル濃度が 0.16 mmol/L 以上 0.53 mmol/L 以下、鉄化合物中の鉄原子数に対する硫黄化合物中の硫黄原子数比が $0.7 \sim 2.4$ 、混合キャリアガス中の水素濃度が標準状態で 50 体積%以上 90 体積%以下、かつ、前記炭素化合物が芳香族化合物を含むカーボンナノチューブ含有組成物の製造方法。本発明によれば、結晶性の高い単層カーボンナノチューブを高効率に得ることができる。

明 細 書

発明の名称：単層カーボンナノチューブ含有組成物の製造方法 技術分野

[0001] 本発明は単層カーボンナノチューブ含有組成物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] カーボンナノチューブの構造は、グラフェンと呼ばれる炭素六角網面がナノメートルオーダーの直径の円筒に巻かれた中空の管（チューブ）である。カーボンナノチューブは、円筒構造を構成するグラフェンの層数により、単層カーボンナノチューブ、二層カーボンナノチューブ、多層カーボンナノチューブに分けられる。またグラフェンの巻き方によって、カーボンナノチューブは金属的にも半導体的にもなるなど興味深い電気的特性や機械的特性を持ち得る。カーボンナノチューブの直径、層数および長さを制御することにより、性能向上および応用性の広がりも期待されている。

[0003] しかしながら、実際のカーボンナノチューブは層数や構造が異なる混合物として得られるため、その優れた特性を活かすにはカーボンナノチューブの作り分け技術が必要となる。特性の違いとして、単層カーボンナノチューブでは電荷が何の散乱も受けることなく移動できるバリスティック伝導であるのに対し、多層カーボンナノチューブでは複数の層を電流が流れ、層間で電荷の散乱が生じる拡散伝導である。単層カーボンナノチューブは、極めて破断しにくい柔軟性を持ちながら、ダイヤモンドを越える熱伝導性や強靱な機械的特性を有するなど、二層カーボンナノチューブや多層カーボンナノチューブより優れた特性を有する。よって単層カーボンナノチューブは、これらの特性を利用して導電性インクや半導体デバイス、静電防止剤、キャパシタ導電部材等の用途に対して今後の応用が期待されている次世代のナノカーボン材料である。

[0004] また、半導体単層カーボンナノチューブは直径に反比例してバンドギャップを有するため、金属単層カーボンナノチューブと化学的手法を用いて分離

することができる。このようにして分離された半導体単層カーボンナノチューブは、その柔軟性を活かして透明で折り曲げることができる優れた半導体デバイス等への応用が期待される。さらに、その直径が細いほど半導体性が高くなるため、直径の細い単層カーボンナノチューブは、より高性能な半導体材料であると見込まれる。また、デバイス等への応用ではカーボンナノチューブの結晶性が重要となる。カーボンナノチューブの電気伝導はカーボンナノチューブ表面でのキャリアの移動に起因するが、これは構造欠陥や不純物により散乱され、電気抵抗が高くなる。そのため、デバイスへの応用には結晶性の高いカーボンナノチューブが必要となる。

[0005] 単層カーボンナノチューブの高効率な合成法であるCVD法（Chemical vapor deposition法）は、使用される触媒の観点から大きく二種類に分類される。触媒を担持させた基板や担体からカーボンナノチューブを成長させる担持触媒法と、気相中に流動させた触媒からカーボンナノチューブを成長させる気相流動法である。特に気相流動法は、連続的に原料を投入でき、連続的に単層カーボンナノチューブを得ることができる手法として優れている。例えば特許文献1には、炭素源としてトルエンを用い、水素ガス、フェロセンおよびチオフェンを1～50 m/sで供給する単層カーボンナノチューブの製造方法が開示されている。また、原料として芳香族化合物と脂肪族化合物などの複数の炭素化合物を用いた単層カーボンナノチューブの製造方法が知られている（特許文献2～4）。また、単一の炭素源を用い、炭素源の供給量を向上させた製造方法が知られている（特許文献5）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開2006/064760号

特許文献2：特開2013-35750号公報

特許文献3：特開2015-48263号公報

特許文献4：特開2006-213590号公報

特許文献5：特開2007-246316号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかし特許文献1～5に記載されるカーボンナノチューブの合成方法では、得られる単層カーボンナノチューブの収量が少なく、実用化に至っていない。特に、特許文献2～4に開示された製造方法では、供給する気相中の炭素源濃度が低く、単層カーボンナノチューブの収量が低いという課題がある。また、特許文献5に開示される製造方法では、カーボンナノチューブの収率は低く、こちらも効率的な製造方法とは言い難い。さらに特許文献1～5に記載される製造方法では、キャリアガスとして水素ガスのみを用いる場合が多く、安全面やコスト面の課題があった。

[0008] 本発明では、上記のような事情に鑑みなされたものであり、高結晶な単層カーボンナノチューブを高効率に得ることができるカーボンナノチューブ含有組成物の製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、下記の本発明に至った。

水素と不活性ガスの混合キャリアガス中で炭素化合物、鉄化合物、および硫黄化合物を含む触媒炭素源溶液を反応管に導入するカーボンナノチューブ含有組成物の製造方法であって、標準状態の混合キャリアガスを基準として、炭素化合物中の炭素原子モル濃度が 0.16 mmol/L 以上 0.53 mmol/L 以下、鉄化合物中の鉄原子数に対する硫黄化合物中の硫黄原子数比が $0.7\sim 2.4$ 、混合キャリアガス中の水素濃度が標準状態で 50 体積%以上 90 体積%以下、かつ、前記炭素化合物が芳香族化合物を含むカーボンナノチューブ含有組成物の製造方法。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、結晶性の高い単層カーボンナノチューブを高効率に得る

ことができる。

図面の簡単な説明

[0011]

[図1]図1は本発明の実施例で使用した単層カーボンナノチューブ含有組成物を合成するための装置の概略図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明を実施するための形態を詳細に説明する。なお、以下の実施形態により、本発明が限定されるものではない。

[0013] 本発明は、水素と不活性ガスの混合キャリアガス中で炭素化合物、鉄化合物、および硫黄化合物を含む触媒炭素源溶液を反応管に導入するカーボンナノチューブ含有組成物の製造方法であって、標準状態の混合キャリアガスを基準として、炭素化合物中の炭素原子モル濃度が 0.16 mmol/L 以上 0.53 mmol/L 以下、鉄化合物中の鉄原子数に対して硫黄化合物中の硫黄原子数比が $0.7\sim 2.4$ 、混合キャリアガス中の水素濃度が標準状態で 50 体積%以上 90 体積%以下、かつ、前記炭素化合物が芳香族化合物を含むカーボンナノチューブ含有組成物の製造方法である。

[0014] 本発明の製造方法では、炭素源として芳香族化合物を含む炭素化合物を用いる。反応管に炭素化合物を供給し始めた時点合成開始とする。反応管は、加熱炉によって、高温に加熱されており、供給された炭素化合物は、高温で分解してカーボンナノチューブ含有組成物となる。炭素化合物としては、炭素源となり得るものであれば良いが、常温で液体、かつ高温でも比較的分解しにくい芳香族化合物が好ましい。芳香族化合物としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、トリメチルベンゼン、ナフタレンなどを使用することができる。これらの中でも、特にベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレンが好ましく、ベンゼンが最も好ましい。また、原料炭化水素として、ヘテロ原子を含む芳香族化合物を用いることもできるが、ヘテロ原子を含まない芳香族炭化水素化合物がより好ましい。

[0015] 前記鉄化合物は、反応管内で分解して、鉄粒子となることにより、カーボンナノチューブ含有組成物製造の触媒として作用する。鉄粒子の好ましい形状としては、球状または楕円球のナノ粒子である。ナノ粒子の特性から、相転移温度等が変動するためカーボンナノチューブ成長時の高温では特定の形状もしくは流動的に形状を変えながらカーボンナノチューブ含有組成物合成の触媒となる。鉄化合物由来の鉄粒子を起点としてカーボンナノチューブ含有組成物が成長する。このとき鉄粒子中に溶解した炭素原子が析出することによってカーボンナノチューブ含有組成物が成長するので、鉄粒子中に溶解する炭素原子の量やその析出の度合いが、得られるカーボンナノチューブの直径、層数および長さに影響を与える。このように鉄粒子からカーボンナノチューブ含有組成物が成長するため、鉄粒子のサイズは数ナノメートルから数十ナノメートルが好ましく、数ナノメートルから十ナノメートルが最も好ましい。

[0016] 鉄化合物として、フェロセンまたはフェロセン誘導体を用いると、カーボンナノチューブ含有組成物を連続的に高純度で製造することができるので好ましい。フェロセンまたはフェロセン誘導体のような有機金属化合物を加熱炉内で熱分解することにより、触媒としての鉄粒子を効率的に生成できる。フェロセンまたはフェロセン誘導体が好ましい理由は、フェロセン骨格を有する分子の鉄原子周辺の骨格の分解速度と分解に伴う鉄粒子の形成速度とが本発明で設定したキャリアガスの混合比率および好ましい温度範囲内で適度に好ましくなっているためと考えられる。フェロセン誘導体としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、アセチル基、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、エポキシ基等の置換基を有するフェロセンが使用できる。フェニル基、アニシル基、フェノール基や、ヘテロ原子を含むヘテロ環化合物を置換基として有するフェロセンも使用可能である。また鉄化合物の純度が高いほどカーボンナノチューブ含有組成物製造時の副反応を抑制できるため好ましい。

[0017] 硫黄化合物は、カーボンナノチューブ含有組成物の合成を促進する助触媒

として作用する。硫黄化合物は、触媒としての鉄粒子と相互作用して、カーボンナノチューブ含有組成物の成長を促進および制御することができる。硫黄化合物がカーボンナノチューブ含有組成物の成長メカニズムにおいて必要な理由は明確ではないが、硫黄原子が鉄粒子触媒中に不均一に混ざることによって、鉄粒子中またはその表面に硫黄原子が局在し、鉄粒子触媒上から成長するカーボンナノチューブの直径や方向性を定めていると推定される。本発明において、反応管に導入される鉄化合物と硫黄化合物の比率は、鉄化合物中の鉄原子数に対する硫黄化合物中の硫黄原子数比が0.7~2.4であり、さらに好ましくは0.7~1.8、最も好ましくは1.0~1.8である。この原子数比になるように鉄化合物と硫黄化合物の比率を調整することで、硫黄原子が鉄粒子中に溶解できる炭素量を制御し、平均直径の細いカーボンナノチューブ含有組成物を得ることができる。使用可能な硫黄化合物としては、チオフェン、エタンチオール、プロパンチオール、ブタンチオール、チオフェノール等の含硫黄化合物を挙げることができ、より好ましくはチオフェンである。

[0018] 本発明の製造方法では、水素と不活性ガスの混合キャリアガスが用いられる。不活性ガスとしては、窒素ガス、ヘリウム、アルゴンなどが用いられる。一般に、水素は、鉄を還元することによって、鉄粒子表面を活性化すると考えられている。しかし、水素は、鉄粒子表面に吸着する性質も持ち合わせているため、混合キャリアガス中の水素量が余りにも多い場合、鉄粒子表面の水素吸着量が多すぎて、鉄粒子の触媒能が低下してしまう恐れがある。そのため、活性化に必要な水素量は確保しつつ、反応を阻害しない程度に不活性ガスで水素を薄めることが好ましい。水素と不活性ガスとの混合キャリアガス中でカーボンナノチューブ含有組成物を製造することで、鉄粒子の触媒能を保ちつつ単層カーボンナノチューブを成長させ続けることが可能である。また、水素は、炭素化合物の熱分解を促進する一方、C-H結合の熱分解を元に戻す働きもするため、使用する炭素化合物に合わせて水素濃度を調整することが好ましい。混合キャリアガスに含まれる水素の量を適切な範囲に

することで、結晶性が高く高純度の単層カーボンナノチューブ含有組成物を収率良く得ることができる。

[0019] また水素と不活性ガスの熱伝導率の違いから、水素と不活性ガスの比率は、鉄粒子の活性化や炭素化合物の分解の進行に影響する。そのため、混合キャリアガス中の水素濃度を調整することで反応の制御が可能である。不活性ガスとして窒素ガスを用いる場合、安価であるため製造コストを抑えることができるため好ましい。ただし、窒素ガス、ヘリウム、アルゴンなどは、それぞれ熱伝導率が異なるため、カーボンナノチューブ含有組成物の製造条件に合わせて不活性ガスの種類と水素濃度を選択するのが好ましい。

[0020] 混合キャリアガス中の水素濃度は、標準状態で50体積%以上90体積%以下であることが好ましい。本発明において、標準状態とは、0℃、1 atmを意味する。特に不活性ガスとして窒素ガスを用いる場合は、この範囲が好ましい。さらに好ましくは60体積%以上90体積%以下であり、最も好ましくは、60体積%以上80体積%以下である。また不活性ガスとしてアルゴンを用いる場合は、窒素ガスより熱伝導率が低いため、混合キャリアガス中の水素濃度が標準状態で55体積%以上90体積%以下であることが好ましい。不活性ガスとしてヘリウムを用いる場合は、水素同様に熱伝導率が高いため、混合キャリアガス中の水素濃度は反応に寄与する濃度以上であれば良く、50体積%以上が好ましい。

[0021] 炭素化合物、鉄化合物および硫黄化合物は、混合して触媒炭素源溶液として、まとめて反応管に導入することが好ましい。導入の方法としては、例えば、触媒炭素源溶液を、噴霧等によって反応管に供給することができる。噴霧する方法としては、触媒炭素源溶液を、キャリアガスと共に二流体ノズルに供給して噴霧する方法を挙げることができる。予め混合して導入することによって、炭素化合物、鉄化合物および硫黄化合物の比率を一定に保ったまま反応管内に導入することができる。そのためには、炭素化合物が、常温、常圧で液体状態であると、扱いやすさの点で好ましい。例えば炭素化合物が液体状態であると、鉄化合物や硫黄化合物が固体であった場合でも、液体状

態の炭素化合物に溶解させることによって、触媒炭素源溶液を得ることができるとは。炭素化合物が常温、常圧で固体の場合は、炭素化合物を加熱溶融させて鉄化合物および硫黄化合物と混合してもかまわない。また、炭素化合物、鉄化合物および硫黄化合物を別々に合成装置に導入したい理由がある場合は、合成装置内で、炭素化合物、鉄化合物および硫黄化合物の比率が一定に保たれるように混合する機構を内部に設けたうえで、合成を行うと良い。炭素化合物が固体の場合には、溶融させて供給するか、昇華させて供給すると良い。また、炭素化合物、鉄化合物および硫黄化合物は、それぞれの分解温度および分解速度が異なるため、反応管の加熱の方法が異なる場合は、分解温度や分解速度が変わるため、比率を微調整することが好ましい場合もある。

[0022] 本発明の製造方法では、所望のカーボンナノチューブを得るため、標準状態（0℃、1 a t m）の混合キャリアガスを基準として、炭素化合物中の炭素原子モル濃度が0.16 mmol/L以上0.53 mmol/L以下になるように、キャリアガス中における炭素化合物濃度を制御する。炭素化合物濃度が高すぎる場合、炭素化合物の分解が過剰に進行し、アモルファスカーボンと呼ばれる非晶質炭素が生成しやすい。アモルファスカーボンが不純物として単層カーボンナノチューブの表面や内部に付着することで、単層カーボンナノチューブの純度が低下する原因となる。さらに触媒となる鉄粒子がアモルファスカーボンによって被覆されることで、単層カーボンナノチューブの成長が妨げられ、収量低下の要因となる。また混合キャリアガスを基準とした炭素原子モル濃度が所定濃度より大きいと、特許文献3に記載されているように二層カーボンナノチューブが成長し、単層カーボンナノチューブ成長の選択性が低下することが知られている。一方でキャリアガス中における炭素化合物濃度が低すぎる場合、カーボンナノチューブの成長源となる炭素原子不足となるため、収量が低下してしまう。この場合、たとえキャリアガス流量を上げることにより単位時間当たりの炭素化合物密度を高くしても、加熱炉を通過する時間、すなわち反応時間が短くなり、カーボンナノチュ

ープの成長が低くなる。これにより得られるカーボンナノチューブの結晶性が低下したり、長さが短くなったりする。これらの理由から高純度の単層カーボンナノチューブを得るためには、標準状態の混合キャリアガスを基準として、炭素化合物中の炭素原子モル濃度が 0.16 mmol/L 以上 0.53 mmol/L 以下である必要があり、より好ましくは 0.20 mmol/L 以上 0.50 mmol/L 以下、最も好ましくは 0.25 mmol/L 以上 0.50 mmol/L 以下である。

[0023] 炭素化合物は、芳香族化合物を含むことが好ましい。カーボンナノチューブ含有組成物は、合成温度が高温であるほど収量が向上する。炭素化合物として鎖式飽和炭化水素や鎖式不飽和炭化水素を用いた場合は、比較的低温でも反応するため、合成温度を高温にしたときに、過剰に分解し、副反応が生成しやすいという欠点がある。一方、炭素化合物として芳香族化合物を用いた場合、高温での反応において副生物を抑制できるので、カーボンナノチューブ含有組成物の収量向上の点で好ましい。また、炭素源として2種類以上の炭素化合物を用いた場合、反応の複雑化により副反応が起こり、得られるカーボンナノチューブ含有組成物の収量が低下してしまう可能性がある。炭素源として1種類の炭素化合物のみを用いることは、副反応を抑制しながら合成温度を高温にすることができ、大量生産に向いているという点で好ましい。

[0024] 芳香族化合物は、メチル基、エチル基、エチレン基等の置換基が存在する化合物であっても良い。好ましい芳香族化合物の例としては、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等が挙げられ、より好ましくはベンゼンである。

[0025] 混合キャリアガスの線速度は、 500 cm/分 以上 1500 cm/分 以下であることが好ましい。混合キャリアガスの線速度は、合成時の熱伝導とそれに起因した炭素化合物の分解挙動に影響を与える。合成温度が比較的高いときは、炭素化合物の分解が過剰になる可能性があるため、混合キャリアガスの線速度を速く調整し、反応時間が短くなるように調整することが好まし

い。一方で合成温度が比較的低いときは、炭素化合物の分解を促進させるため、混合キャリアガスの線速度を遅めに調整し、反応時間を長くして炭素化合物の分解を調整することが好ましい。また混合キャリアガスの組成によって混合キャリアガスの熱伝導率が大きくなる場合は線速度を速くし、熱伝導が小さくなる場合は線速度が遅くなるように調整することが好ましい。線速度が速すぎる場合には、反応時間が短くカーボンナノチューブ含有組成物の収量が低くなる。また、線速度があまりにも遅い場合には、合成領域での混合キャリアガスの対流の影響が支配的となってしまう。よって、混合キャリアガスの線速度が500cm/分以上1500cm/分以下であることが好ましい。線速度の下限は、より好ましくは600cm/分以上、最も好ましくは700cm/分以上である。また、線速度の上限は、より好ましくは1400cm/分以下であり、最も好ましくは1300cm/分以下である。

[0026] カーボンナノチューブ含有組成物は、合成温度が高いほど収量が増加することが知られている。一方で合成温度が高温すぎる場合は、炭素化合物、鉄化合物および硫黄化合物の分解が過剰に進行する。そのため、副反応が進行しやすくなり、収量の減少や均一性（直径分布、層数割合、結晶性など）の低下が起こる。ここで、カーボンナノチューブ含有組成物の合成温度とは、加熱された反応管の温度を指すものとする。反応管温度は、例えば電気炉で加熱する場合、電気炉に熱電対を差し込み、熱電対先端を反応管表面から約1mmの距離に設置することによって測定すると良い。カーボンナノチューブ含有組成物の合成温度範囲としては、反応管の温度が1100℃以上1500℃以下であることが好ましい。反応管の温度の下限は、さらに好ましくは1150℃以上であり、最も好ましくは1200℃以上である。反応管の温度の上限は、さらに好ましくは1450℃以下であり、最も好ましくは1400℃以下である。

[0027] 本発明の製造方法によれば、平均直径が2.0nm以下、単層カーボンナノチューブの比率が70%以上、かつ、G/D比が50以上のカーボンナノチューブ含有組成物を合成することができる。ここで、カーボンナノチューブ

ブ含有組成物の平均直径は、透過電子顕微鏡でカーボンナノチューブを100本観測し、最小二乗平均により算出した平均直径を指す。また、単層カーボンナノチューブの比率が70%以上とは、カーボンナノチューブを100本観測したとき、70本以上が単層カーボンナノチューブであることをいう。直径および層数は、透過電子顕微鏡でカーボンナノチューブを30万倍以上の倍率で観測し、1視野中3本以上のカーボンナノチューブの直径と層数が判断できる視野を35視野以上観察し、それぞれの視野にあるカーボンナノチューブの層数と直径を数えることによって算出した。

[0028] そして、G/D比とは、ラマンスペクトルにおいて 1590 cm^{-1} 付近に見られるグラファイト由来のGバンドと、 1350 cm^{-1} 付近に見られるアモルファスカーボンやグラファイトの欠陥に由来のDバンドのピーク高さの比をいう。G/D比が高いカーボンナノチューブほど結晶性が高く、高品質である。

実施例

[0029] [カーボンナノチューブ含有組成物の合成]

図1に示す縦型のカーボンナノチューブ製造装置を使用して、以下の実施例に示すカーボンナノチューブ含有組成物を製造した。

[0030] 図1に示す合成装置は、電気炉101、反応管102、触媒炭素源溶液噴霧二流体ノズル103、マイクロフィーダー107、マスフローコントローラー105、回収容器104および排ガス管108によって構成される。反応管102は、カーボンナノチューブを合成するための反応管であり、内径52mm、外径60mm、長さ1500mm、有効加熱長さ1100mmのムライト製縦型反応管である。電気炉101は、反応管102の外周に設けられ、通電により発熱し、発生した熱によって反応管102を加熱する。触媒炭素源溶液噴霧二流体ノズル103は、炭素化合物、鉄化合物および硫黄化合物を混合した触媒炭素源溶液106を、反応管102中に霧状に噴出する装置である。マイクロフィーダー107は、触媒炭素源溶液噴霧二流体ノズル103に供給される触媒炭素源溶液106の供給量を調整する。マスフ

ローコントローラー105は、キャリアガスとなる不活性ガスおよび水素ガスの流量を調整する。不活性ガスは、不活性ガスポンベ109から、水素ガスは、水素ガスポンベ110から、それぞれ供給される。回収容器104は、反応管102の下部に設けられ、反応管102内で合成されたカーボンナノチューブ含有組成物を回収する。合成後のキャリアガスは、排ガス管108から排出される。

[0031] [高分解能透過型電子顕微鏡観察]

カーボンナノチューブ含有組成物1mgをエタノール1mLに入れて、10分間超音波バスを用いて分散処理を行った。分散した試料を観察用グリッド上に数滴滴下し、乾燥させた。このように試料が塗布されたグリッドを透過型電子顕微鏡（日本電子社製JEM-2100）に設置し、測定倍率30万倍、加速電圧100kVで測定を行った。得られたカーボンナノチューブ観察像100本からその直径と層数を計測した。

[0032] [ラマン分光分析法による結晶性評価]

ラマン分光計（ホリバ ジョバンイボン製 INF-300）に粉末試料を設置し、励起波長532nmのレーザーを用いて測定した。得られたラマンスペクトルにおいて 1590 cm^{-1} 付近に見られるグラファイト由来のGバンドと、 1350 cm^{-1} 付近に見られるアモルファスカーボンやグラファイトの欠陥に由来のDバンドのピーク高さの比をG/D比とした。G/D比が高いカーボンナノチューブ含有組成物ほど結晶性が高い。粉末のラマン分光分析法はサンプリングによってばらつくことがあるため、少なくとも3カ所以上測定し、その相加平均をとりG/D比を算出した。

[0033] [実施例1]

図1に示す縦型のカーボンナノチューブ製造装置を使用してカーボンナノチューブ含有組成物を製造した。反応管の加熱領域の電気炉設定温度を 1290°C とし、キャリアガスとして窒素ガス 13 L/分 および水素ガス 13 L/分 の合計 26 L/分 を供給して反応管内をキャリアガス置換した。ここに、重量換算でベンゼン：フェロセン：チオフェン=75：5：2.5の比率

で混合した触媒炭素源溶液を145 mg/分で供給し、30分間カーボンナノチューブ含有組成物の合成を行った。標準状態(0°C、1 atm)の混合キャリアガスを基準とした、炭素化合物中の炭素原子モル濃度は、0.39 mmol/Lであった。触媒炭素源溶液中に含まれる鉄原子数に対する硫黄原子数比は1.1であった。合成終了後、十分に放冷した後、回収容器からカーボンナノチューブ含有組成物を取り出した。得られたカーボンナノチューブ含有組成物の平均直径は1.4 nmであり、カーボンナノチューブ含有組成物中の単層カーボンナノチューブ比率は96%であった。

[0034] [実施例2]

ベンゼン：フェロセン：チオフェン=75：3：1.5の比率で混合した触媒炭素源溶液を用いた以外は実施例1と同様にカーボンナノチューブ含有組成物を製造した。この時の標準状態の混合キャリアガスを基準とした炭素化合物中の炭素原子モル濃度は0.40 mmol/Lであった。触媒炭素源溶液中に含まれる鉄原子数に対する硫黄原子数比は1.1であった。得られたカーボンナノチューブ含有組成物の平均直径は1.3 nmであり、カーボンナノチューブ含有組成物中の単層カーボンナノチューブ比率は74%であった。

[0035] [実施例3]

ベンゼン：フェロセン：チオフェン=75：8：4の比率で混合した触媒炭素源溶液を用いた以外は実施例1と同様にカーボンナノチューブ含有組成物を製造した。この時の標準状態の混合キャリアガスを基準とした炭素化合物中の炭素原子モル濃度は0.38 mmol/Lであった。触媒炭素源溶液中に含まれる鉄原子数に対する硫黄原子数比は1.1であった。得られたカーボンナノチューブ含有組成物の平均直径は1.3 nmであり、カーボンナノチューブ含有組成物中の単層カーボンナノチューブ比率は88%であった。

[0036] [実施例4]

キャリアガスを窒素ガス9 L/分および水素ガス9 L/分の合計18 L/

分とし、触媒炭素源溶液を101mg/分で供給した以外は実施例1と同様にカーボンナノチューブ含有組成物を製造した。この時の標準状態の混合キャリアガスを基準とした炭素化合物中の炭素原子モル濃度は0.39mmol/Lであった。得られたカーボンナノチューブ含有組成物の平均直径は1.4nmであり、カーボンナノチューブ含有組成物中の単層カーボンナノチューブ比率は90%であった。

[0037] [実施例5]

炭素化合物としてトルエンを用いた以外は実施例1と同様にカーボンナノチューブ含有組成物を製造した。この時の標準状態の混合キャリアガスを基準とした炭素化合物中の炭素原子モル濃度は0.38mmol/Lであった。触媒炭素源溶液中に含まれる鉄原子数に対する硫黄原子数比は1.1であった。得られたカーボンナノチューブ含有組成物の平均直径は1.4nmであり、カーボンナノチューブ含有組成物中の単層カーボンナノチューブ比率は90%であった。

[0038] [実施例6]

キャリアガスを窒素ガス10.4L/分および水素ガス15.6L/分の合計26L/分とした以外は実施例1と同様にカーボンナノチューブ含有組成物を製造した。この時の標準状態の混合キャリアガスを基準とした炭素化合物中の炭素原子モル濃度は0.38mmol/Lであった。得られたカーボンナノチューブ含有組成物の平均直径は1.5nmであり、カーボンナノチューブ含有組成物中の単層カーボンナノチューブ比率は91%であった。

[0039] [実施例7]

キャリアガスを窒素ガス7.8L/分および水素ガス18.2L/分の合計26L/分とした以外は実施例1と同様にカーボンナノチューブ含有組成物を製造した。この時の標準状態の混合キャリアガスを基準とした炭素化合物中の炭素原子モル濃度は0.38mmol/Lであった。得られたカーボンナノチューブ含有組成物の平均直径は1.5nmであり、カーボンナノチューブ含有組成物中の単層カーボンナノチューブ比率は95%であった。

[0040] [実施例 8]

キャリアガスを窒素ガス 5.2 L/分および水素ガス 20.8 L/分の合計 26 L/分とした以外は実施例 1 と同様にカーボンナノチューブ含有組成物を製造した。この時の標準状態の混合キャリアガスを基準とした炭素化合物中の炭素原子モル濃度は 0.37 mmol/L であった。得られたカーボンナノチューブ含有組成物の平均直径は 1.5 nm であり、カーボンナノチューブ含有組成物中の単層カーボンナノチューブ比率は 95% であった。

[0041] [実施例 9]

ベンゼン：フェロセン：チオフェン = 75 : 5 : 3.75 の比率で混合した触媒炭素源溶液を用いた以外は実施例 7 と同様にカーボンナノチューブ含有組成物を製造した。この時の標準状態の混合キャリアガスを基準とした炭素化合物中の炭素原子モル濃度は 0.37 mmol/L であった。また、触媒炭素源溶液中に含まれる鉄原子数に対する硫黄原子数比は 1.7 であった。得られたカーボンナノチューブ含有組成物の平均直径は 1.5 nm であり、カーボンナノチューブ含有組成物中の単層カーボンナノチューブ比率は 89% であった。

[0042] [実施例 10]

ベンゼン：フェロセン：チオフェン = 75 : 5 : 5 の比率で混合した触媒炭素源溶液を用いた以外は実施例 7 と同様にカーボンナノチューブ含有組成物を製造した。この時の標準状態の混合キャリアガスを基準とした炭素化合物中の炭素原子モル濃度は 0.37 mmol/L であった。また、触媒炭素源溶液中に含まれる鉄原子数に対する硫黄原子数比は 2.2 であった。得られたカーボンナノチューブ含有組成物の平均直径は 1.4 nm であり、カーボンナノチューブ含有組成物中の単層カーボンナノチューブ比率は 82% であった。

[0043] [比較例 1]

ベンゼン：フェロセン：チオフェン = 75 : 5 : 1.5 の比率で混合した触媒炭素源溶液を用いた以外は実施例 1 と同様にカーボンナノチューブ含有

組成物を製造した。この時の標準状態の混合キャリアガスを基準とした炭素化合物中の炭素原子モル濃度は 0.4 mmol/L であった。触媒炭素源溶液中に含まれる鉄原子数に対する硫黄原子数比は 0.66 であった。得られたカーボンナノチューブ含有組成物の平均直径は 2.1 nm であり、カーボンナノチューブ含有組成物中の単層カーボンナノチューブ比率は 93% であった。

[0044] [比較例 2]

ベンゼン：フェロセン：チオフェン= $75:5:0.5$ の比率で混合した触媒炭素源溶液を用いた以外は実施例 1 と同様にカーボンナノチューブ含有組成物を製造した。この時の標準状態の混合キャリアガスを基準とした炭素化合物中の炭素原子モル濃度は 0.40 mmol/L であった。触媒炭素源溶液中に含まれる鉄原子数に対する硫黄原子数比は 0.22 であった。得られたカーボンナノチューブ含有組成物の平均直径は 2.1 nm であり、カーボンナノチューブ含有組成物中の単層カーボンナノチューブ比率は 92% であった。

[0045] [比較例 3]

ベンゼン：フェロセン：チオフェン= $75:5:0.5$ の比率で混合した触媒炭素源溶液を 73 mg/分 で供給した以外は実施例 1 と同様にカーボンナノチューブ含有組成物を製造した。この時の標準状態の混合キャリアガスを基準とした炭素化合物中の炭素原子モル濃度は 0.20 mmol/L であった。触媒炭素源溶液中に含まれる鉄原子数に対する硫黄原子数比は 0.22 であった。得られたカーボンナノチューブ含有組成物の平均直径は 2.2 nm であり、カーボンナノチューブ含有組成物中の単層カーボンナノチューブ比率は 90% であった。

[0046] [比較例 4]

ベンゼン：フェロセン：チオフェン= $75:5:0.5$ の比率で混合した触媒炭素源溶液を 381 mg/分 で供給した以外は実施例 1 と同様にカーボンナノチューブ含有組成物を製造した。この時の標準状態の混合キャリアガ

スを基準とした炭素化合物中の炭素原子モル濃度は 1.05 mmol/L であった。触媒炭素源溶液中に含まれる鉄原子数に対する硫黄原子数比は 0.22 であった。得られたカーボンナノチューブ含有組成物の平均直径は 2.2 nm であり、カーボンナノチューブ含有組成物中の単層カーボンナノチューブ比率は 22% であった。

[0047] [比較例5]

炭素化合物としてデカリンを用いた以外は実施例1と同様にカーボンナノチューブ含有組成物を製造した。この時の標準状態の混合キャリアガスを基準とした炭素化合物中の炭素原子モル濃度は 0.35 mmol/L であった。触媒炭素源溶液中に含まれる鉄原子数に対する硫黄原子数比は 1.1 であった。得られたカーボンナノチューブ含有組成物の平均直径は 1.4 nm であり、カーボンナノチューブ含有組成物中の単層カーボンナノチューブ比率は 82% であった。しかし、カーボンナノチューブ含有組成物の結晶性を示すG/D比が 9 であったため、欠陥もしくは炭素副生物が多いカーボンナノチューブ含有組成物が得られたと考えられる。

[0048] 本発明の製造方法では、高結晶な単層カーボンナノチューブを高効率かつ高収量で製造することができる。この発明により得られる単層カーボンナノチューブは、その特性を利用して、導電性インクや半導体デバイス、静電防止剤、キャパシタ導電部材等各種の技術分野において、幅広い応用が期待される。

[0049]

[表1]

	キャリアヤガス			触媒炭素源溶液					CNT物性		
	水素流量 (L/min)	窒素流量 (L/min)	線速 (cm/min)	炭素化合物/ 鉄化合物/ 硫黄化合物 (重量比)	炭素化合物	触媒炭素源 溶液導入力 (mg/min)	炭素化合物 中の炭素原 子モル濃度 (mmol/L)	鉄原子数に 対する硫黄 化合物の硫 黄原子数比	カーボンナ ノチューブ 平均直径 (nm)	単層カーボ ンチューブ 比率 (%)	G/D比 (@532nm)
実施例1	13	13	1224	75/5/2.5	ベンゼン	145	0.39	1.1	1.4	96	99
実施例2	13	13	1224	75/3/1.5	ベンゼン	143	0.40	1.1	1.3	74	60
実施例3	13	13	1224	75/8/4	ベンゼン	148	0.38	1.1	1.3	88	97
実施例4	9	9	848	75/5/2.5	ベンゼン	101	0.39	1.1	1.4	90	58
実施例5	13	13	1224	75/5/2.5	トルエン	144	0.38	1.1	1.4	90	57
実施例6	15.6	10.4	1224	75/5/2.5	ベンゼン	148	0.38	1.1	1.5	91	110
実施例7	18.2	7.8	1224	75/5/2.5	ベンゼン	148	0.38	1.1	1.5	95	96
実施例8	20.8	5.2	1224	75/5/2.5	ベンゼン	147	0.37	1.1	1.5	95	89
実施例9	18.2	7.8	1224	75/5/3.75	ベンゼン	144	0.37	1.7	1.5	89	96
実施例10	18.2	7.8	1224	75/5/5	ベンゼン	144	0.37	2.2	1.4	82	83
比較例1	13	13	1224	75/5/1.5	ベンゼン	145	0.40	0.66	2.1	93	76
比較例2	13	13	1224	75/5/0.5	ベンゼン	146	0.40	0.22	2.1	92	83
比較例3	13	13	1224	75/5/0.5	ベンゼン	73	0.20	0.22	2.2	90	83
比較例4	13	13	1224	75/5/0.5	ベンゼン	381	1.05	0.22	2.2	22	110
比較例5	13	13	1224	75/5/2.5	デカリン	145	0.35	1.1	1.4	82	9

【表1】

符号の説明

[0050] 101 副気炉

102 反応管

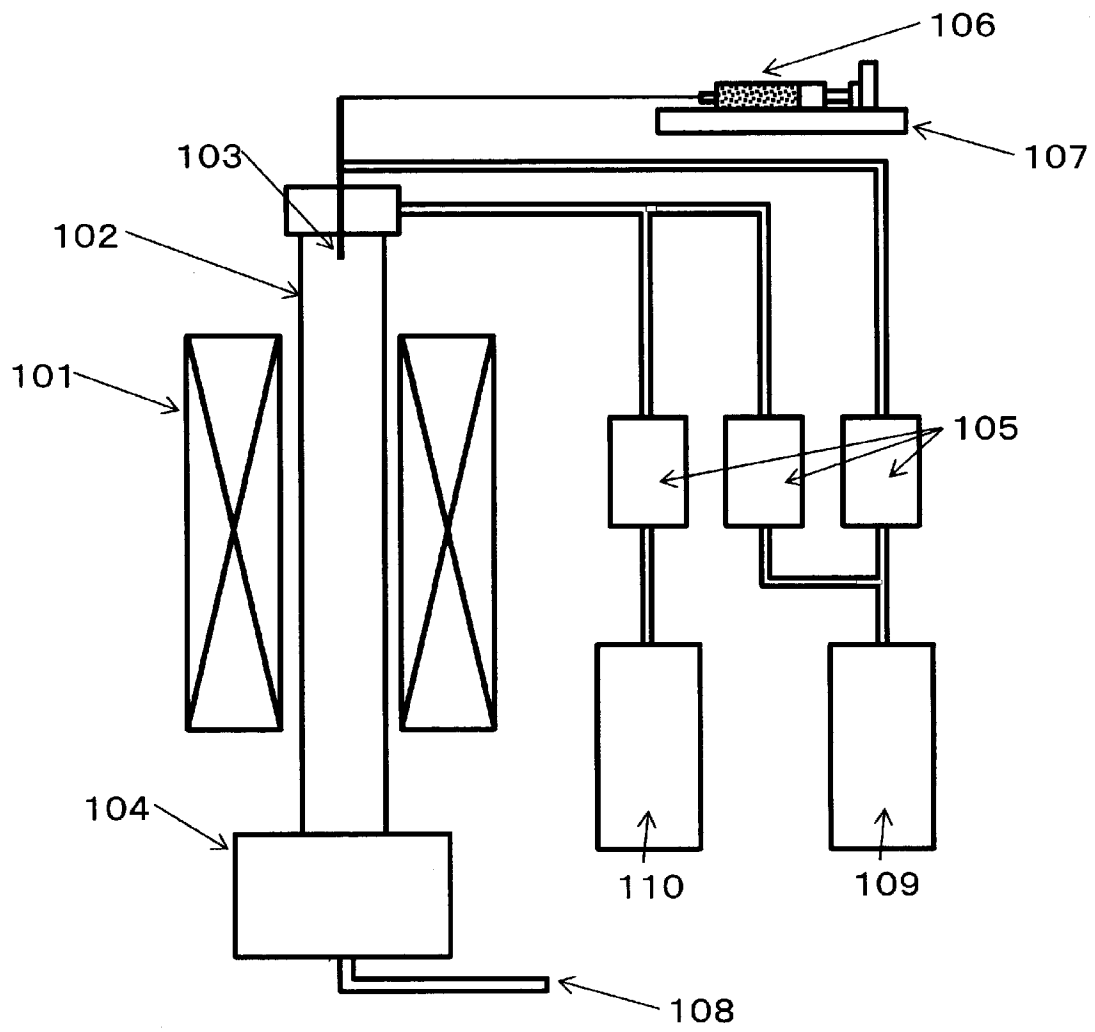
- 103 触媒炭素源溶液噴霧二流体ノズル
- 104 回収容器
- 105 マスフローコントローラー
- 106 触媒炭素源溶液
- 107 マイクロフィーダー
- 108 排ガス管
- 109 不活性ガスポンペ
- 110 水素ガスポンペ

請求の範囲

- [請求項1] 水素と不活性ガスの混合キャリアガス中で炭素化合物、鉄化合物、および硫黄化合物を含む触媒炭素源溶液を反応管に導入するカーボンナノチューブ含有組成物の製造方法であって、標準状態の混合キャリアガスを基準として、炭素化合物中の炭素原子モル濃度が 0.16 mmol/L 以上 0.53 mmol/L 以下、鉄化合物中の鉄原子数に対する硫黄化合物中の硫黄原子数比が $0.7 \sim 2.4$ 、混合キャリアガス中の水素濃度が標準状態で 50 体積%以上 90 体積%以下、かつ、前記炭素化合物が芳香族化合物を含むカーボンナノチューブ含有組成物の製造方法。
- [請求項2] 混合キャリアガスの線速度が 500 cm/分 以上 1500 cm/分 以下である請求項1に記載のカーボンナノチューブ含有組成物の製造方法。
- [請求項3] 反応管の温度が 1100°C 以上 1500°C 以下である請求項1または2に記載のカーボンナノチューブ含有組成物の製造方法。
- [請求項4] 不活性ガスが窒素、ヘリウム、およびアルゴンから選ばれる少なくとも1種を含む請求項1～3のいずれかに記載のカーボンナノチューブ含有組成物の製造方法。
- [請求項5] 鉄化合物がフェロセンまたはフェロセン誘導体である請求項1～4のいずれかに記載のカーボンナノチューブ含有組成物の製造方法。
- [請求項6] 硫黄化合物がチオフェン、エタンチオール、プロパンチオール、ブタンチオール、およびチオフェノールから選ばれる少なくとも1種を含む請求項1～5のいずれかに記載のカーボンナノチューブ含有組成物の製造方法。

[図1]

【図1】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/045896

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C01B32/162(2017.01)i, B82B1/00(2006.01)i, B82Y30/00(2011.01)i,
B82Y40/00(2011.01)i, C01B32/159(2017.01)i, H01B1/04(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)

Int.Cl. C01B32/00-32/991, B82B1/00, B82Y30/00, B82Y40/00, H01B1/04, H01B13/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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

CAPLUS/REGISTRY (STN), JSTPLUS (JDREAMIII), JST7580 (JDREAMIII), JSTCHINA (JDREAMIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2015-48263 A (TEIJIN LTD.) 16 March 2015, paragraphs [0020], [0076]-[0078], [0096], tables 1, 3 (Family: none)	1-6
Y	JP 2006-213590 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 17 August 2006, paragraph [0020] (Family: none)	1-6
Y	JP 2007-246316 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 27 September 2007, paragraph [0050] (Family: none)	1-6
Y	JP 2014-94869 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 22 May 2014, paragraph [0046] (Family: none)	2

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
23 February 2018 (23.02.2018)

Date of mailing of the international search report
06 March 2018 (06.03.2018)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C01B32/162(2017.01)i, B82B1/00(2006.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, B82Y40/00(2011.01)i, C01B32/159(2017.01)i, H01B1/04(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. C01B32/00-32/991, B82B1/00, B82Y30/00, B82Y40/00, H01B1/04, 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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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）

CAplus/REGISTRY (STN), JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (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
Y	JP 2015-48263 A (帝人株式会社) 2015.03.16, [0020]、[0076] - [0078]、[0096]、表1, 3 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 2006-213590 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2006.08.17, [0020] (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 2007-246316 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2007.09.27, [0050] (ファミリーなし)	1-6

☑ 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

23.02.2018

国際調査報告の発送日

06.03.2018

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁（ISA/J P）
 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）

小野 久子

4G

4035

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

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
Y	JP 2014-94869 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2014. 05. 22, [0046] (ファミリーなし)	2