

(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
2013年4月4日(04.04.2013)



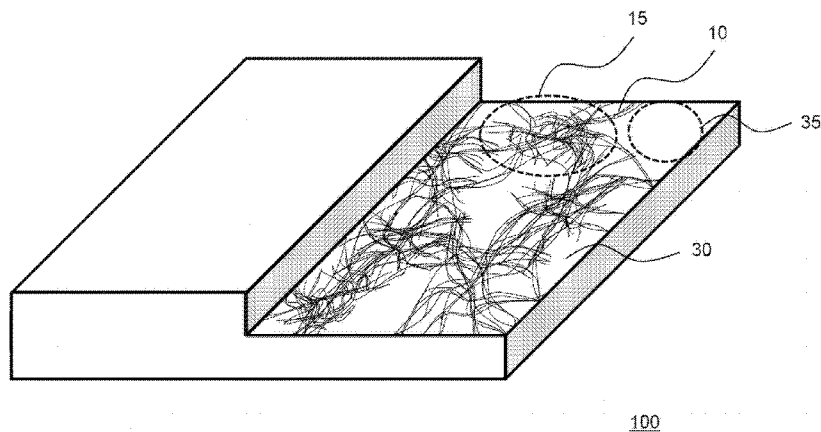
(10) 国際公開番号
WO 2013/047796 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 31/02 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01) H01B 1/24 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/075176
- (22) 国際出願日: 2012年9月28日(28.09.2012)
- (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 2011-213995 2011年9月29日(29.09.2011) 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). 阿多 誠介(ATA Seisuke); 〒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).
- (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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

[続葉有]

(54) Title: CARBON NANOTUBE COMPOSITE MATERIAL

(54) 発明の名称: カーボンナノチューブ複合材料



(57) Abstract: To provide a carbon nanotube composite material which is capable of exhibiting high conductivity with the addition of a small amount of carbon nanotubes. A carbon nanotube composite material of the present invention is obtained by dispersing carbon nanotubes in a matrix, and is characterized by being provided with a carbon nanotube group, which is configured of a plurality of carbon nanotubes, and a matrix region. This carbon nanotube composite material is also characterized in that: the blending amount of the carbon nanotubes is from 0.0001% by weight to 1.0% by weight (inclusive); and the conductivity of the carbon nanotube composite material is 10^{-7} S/cm or more.

(57) 要約: 低添加量のカーボンナノチューブで高導電性を発揮できるカーボンナノチューブ複合材料を実現する。本発明のカーボンナノチューブ複合材料は、カーボンナノチューブをマトリックス中に分散してなるカーボンナノチューブ複合材料であって、複数のカーボンナノチューブより構成されるカーボンナノチューブ群と母材領域とを備え、カーボンナノチューブの配合量が0.0001重量%以上、1.0重量%以下で、カーボンナノチューブ複合材料の導電率が 10^{-7} S/cm以上であることを特徴とするカーボンナノチューブ複合材料である。



WO 2013/047796 A1

(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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 國際調查報告 (條約第 21 條(3))

明 細 書

発明の名称：カーボンナノチューブ複合材料

技術分野

[0001] 本発明は、カーボンナノチューブをマトリックス中に分散させたカーボンナノチューブ複合材料に関する。

背景技術

[0002] ポリマフォームおよびエラストマーに導電性フィラーを配合した、カーボンナノチューブ複合材料は各種の用途、たとえば、電子商品、コンピュータ、医用機器などにおいて、電磁遮蔽および／または静電気放散をさせるためのガスケットやシールとして、広く用いられている。過去においては通常、金属やカーボンブラックなどの微粒子を使用して導電性を与えていた。

[0003] しかしながら、このような、従来の導電フィラーは、微粒子形状のものが多く、導電性をマトリックスに付与するためには、添加量を多くする必要があった。一方、導電性フィラーの添加量を多くすると、カーボンナノチューブ複合材料は、例えば剛直な材料となり、マトリックスが本来備える特性が損なわれるという問題があった。

[0004] 電子部品の小型化と、プラスチック部品の使用が進むにつれて、特に民生用電子機器では、より低添加量でマトリックスに導電を付与することが必要とされてきている。そこで、導電性に優れ、アスペクト比が高い、一次元形状のカーボンナノチューブが導電性フィラーとして着目されている。

[0005] しかしながら、カーボンナノチューブは、ファンデルワールス力により凝集しやすい。このため、カーボンナノチューブをエラストマー等のマトリックス中に配合すると、カーボンナノチューブが束状に凝集してしまい、均一に分散させることは難しい。そこで、カーボンナノチューブの凝集を解き、分散性を向上させる方法が、いくつか紹介されている（例えば、特許文献1）。

[0006] このようなカーボンナノチューブをマトリックスに均一に分散させる技術に

より、カーボンナノチューブを用いたカーボンナノチューブ複合材料が開発されてきた。例えば、中心部位から炭素繊維が三次元的（放射状）に延びているカーボンナノチューブをエラストマー中に配合すると、特定のカーボンナノチューブが、その三次元的な形状に由来し、エラストマー中で均一に分散する結果、エラストマー全体に連続的な導電路（導電パス）が形成され、導電性に優れた柔軟電極が実現されている（特許文献2）。

[0007] また、カーボンナノチューブ、イオン性液体、及びイオン性液体と混和性を有するゴムからなるカーボンナノチューブゴム組成物を含むカーボンナノチューブ複合材料は、電子回路の構成材料として用いるのに十分な導電性と通常のゴム材料にも劣らない弾性を有し、フレキシブルエレクトロニクスの実現が可能となる伸長可能なエレクトロニクスデバイスを与えることのできるカーボンナノチューブゴム、カーボンナノチューブゴムペースト、およびペーストをゴム基材とした導電性材料が開発された（非特許文献1）。しかし、これらの従来技術によるカーボンナノチューブ複合材料は、カーボンナノチューブの添加量を多くしないと導電性を付与できないという問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2007-330848号公報

特許文献2：特開2008-198425号公報

非特許文献

[0009] 非特許文献1：Tsuyoshi Sekitani et al, A Rubberlike Stretchable Active Matrix Using Elastic Conductors, SCIENCE, 2008.9.12, vol.321, p.1468-1472

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、上記の如き従来技術の問題点を解決し、低添加量のカーボンナ

ノチューブで高導電性を発揮できるカーボンナノチューブ複合材料を実現することを課題とする。

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、カーボンナノチューブをマトリックス中に分散してなるカーボンナノチューブ複合材料であって、複数のカーボンナノチューブより構成されるカーボンナノチューブ群と母材領域とを備え、カーボンナノチューブの配合量が0.0001重量%以上、1.0重量%以下で、カーボンナノチューブ複合材料の導電率が 10^{-7} S/cm 以上であることを特徴とするカーボンナノチューブ複合材料が提供される。
- [0012] 前記カーボンナノチューブ群の波長633 nmのラマン分光分析における 1560 cm^{-1} 以上 1600 cm^{-1} 以下の範囲内での最大ピーク強度と、前記母材領域の波長633 nmのラマン分光分析で 1560 cm^{-1} 以上 1600 cm^{-1} 以下の範囲内における最大ピーク強度との比が5以上であってもよい。
- [0013] また、本発明の一実施形態によると、カーボンナノチューブをマトリックス中に分散してなるカーボンナノチューブ複合材料であって、複数のカーボンナノチューブより構成されるカーボンナノチューブ群と母材領域を備え、前記カーボンナノチューブ群は、波長633 nmのラマン分光分析で 1560 cm^{-1} 以上 1600 cm^{-1} 以下の範囲内にピークを有し、前記母材領域は、波長633 nmのラマン分光分析で 1560 cm^{-1} 以上 1600 cm^{-1} 以下の範囲内にピークを有さないことを特徴とするカーボンナノチューブ複合材料が提供される。
- [0014] 前記カーボンナノチューブ複合材料が、 10^{-11} S/cm 以上よりも大きい導電率を有する。
- [0015] 前記カーボンナノチューブ複合材料において、前記カーボンナノチューブ群は、フラクタル次元が1.7以上を備える。
- [0016] 前記カーボンナノチューブ複合材料において、前記カーボンナノチューブの配合量は、前記カーボンナノチューブ複合材料全体の質量を100重量%と

した場合の0.0001重量%以上5重量%以下である。

- [0017] 前記カーボンナノチューブ複合材料が10S/cm以上の導電性を有するカーボンナノチューブを含む。
- [0018] 前記カーボンナノチューブ複合材料において、前記カーボンナノチューブの長さは、0.1 μ m以上である。
- [0019] 前記カーボンナノチューブ複合材料において、前記カーボンナノチューブの平均直径は、1nm以上30nm以下である。
- [0020] 前記カーボンナノチューブ複合材料において、前記カーボンナノチューブの蛍光X線を用いた分析による炭素純度が90重量%以上である。
- [0021] 前記カーボンナノチューブ複合材料は、波長633nmのラマン分光分析で、 $110\pm 10\text{cm}^{-1}$ 、 $190\pm 10\text{cm}^{-1}$ 及び 200cm^{-1} 以上の領域に少なくとも一つのピークが観測される。
- [0022] 前記カーボンナノチューブ複合材料において、共鳴ラマン散乱測定法による測定により得られるスペクトルで 1560cm^{-1} 以上 1600cm^{-1} 以下の範囲内の最大のピーク強度をG、 1310cm^{-1} 以上 1350cm^{-1} 以下の範囲内の最大のピーク強度をDとしたときに、G/D比が3以上である。
- [0023] 前記カーボンナノチューブ複合材料において、前記カーボンナノチューブが単層カーボンナノチューブである。
- [0024] 前記カーボンナノチューブ複合材料において、前記のマトリックスは、エラストマーである。
- [0025] 前記カーボンナノチューブ複合材料において、前記のエラストマーは、天然ゴム、エポキシ化天然ゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ニトリルゴム、クロロプレンゴム、エチレンプロピレンゴム、ブチルゴム、クロロブチルゴム、アクリルゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴム、ブタジエンゴム、エポキシ化ブタジエンゴム、エピクロルヒドリンゴム、ウレタンゴム、ポリスルフィドゴム、およびオレフィン系、ポリ塩化ビニル系、ポリエステル系、ポリウレタン系、ポリアミド系、スチレン系の熱可塑性エラストマーから選ばれる一種以上である。

[0026] 前記カーボンナノチューブ複合材料において、前記のマトリックスは、樹脂である。

[0027] 前記カーボンナノチューブ複合材料において、前記樹脂は、不飽和ポリエステル、ビニルエステル、エポキシ、フェノール（レゾール型）、ユリア・メラミン、ポリイミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、液晶ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、スチレン系樹脂、ポリオキシメチレン、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリメチレンメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンエーテル、変性ポリフェニレンエーテル、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリケトン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトンケトン、ポリアリレート、ポリエーテルニトリル、フェノール系樹脂、フェノキシ樹脂、ポリテトラフルオロエチレンから選ばれる一種以上である。

発明の効果

[0028] 本発明によると、極めて小さなパーコレーション閾値を有するカーボンナノチューブ複合材料を実現することができる。さらには、低添加量のカーボンナノチューブで高導電性を有するカーボンナノチューブ複合材料を実現することができる。また導電性を有するにもかかわらず、母材の物理特性を保持したカーボンナノチューブ複合材料を実現することができる。

図面の簡単な説明

[0029] [図1]本発明の一実施形態に係るカーボンナノチューブ複合材料100の模式図である。

[図2]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3]本発明に係るカーボンナノチューブ複合材料のパーコレーション閾値と、過去の文献で報告されたカーボンナノチューブ複合材料のパーコレーシ

ン閾値とを比較した図である。

[図4]本発明に係るカーボンナノチューブ複合材料のパーコレーション閾値と導電率の関係を示す図である。

[図5]本発明に係るカーボンナノチューブ複合材料のCNTの配合量に対するフッ素ゴム複合材料の導電率およびヤング率の変化を示す図である。

[図6]本発明の一実施形態に係るカーボンナノチューブ複合材料の製造に用いる製造装置の模式図である。

[図7]本発明の一実施形態に係るカーボンナノチューブ複合材料の製造過程を示すフローチャートである。

[図8] (a) は一実施例に係るカーボンナノチューブ複合材料200の断面の走査型電子顕微鏡像を示し、(b) は比較例1のカーボンナノチューブ複合材料900の断面の走査型電子顕微鏡像を示す。

[図9] (a) は一実施例に係るカーボンナノチューブ複合材料200の断面の光学顕微鏡像であり、(b) はそのレーザー顕微鏡像である。

[図10]一実施例に係るカーボンナノチューブ複合材料210の断面の光学顕微鏡像を示し、(a) は倍率500倍、(b) は倍率1000倍の光学顕微鏡像を示す。

[図11]一実施例に係るカーボンナノチューブ複合材料210の断面の光学顕微鏡像を示し、(a) は2000倍、(b) は倍率3000倍の光学顕微鏡像を示す。

[図12]一実施例に係るカーボンナノチューブ複合材料230の断面の光学顕微鏡像を示し、(a) は1000倍、(b) は倍率2000倍の光学顕微鏡像を示す。

[図13]一実施例に係るカーボンナノチューブ複合材料230の断面の倍率5000倍の光学顕微鏡像を示す。

[図14]一実施例に係るカーボンナノチューブ複合材料の断面の光学顕微鏡像を示し、(a) はカーボンナノチューブ複合材料230の倍率1000倍の光学顕微鏡像を示し、カーボンナノチューブ複合材料240の断面の倍率5

000倍の光学顕微鏡像を示す。

[図15]一実施例に係るカーボンナノチューブ複合材料230の断面の光学顕微鏡像を示し、(a)は倍率3000倍、(b)は倍率2000倍、(c)は倍率1000倍、(d)は倍率2000倍の光学顕微鏡像を示す。

[図16]一実施例に係るカーボンナノチューブ複合材料240の断面の光学顕微鏡像を示し、(a)は倍率2000倍、(b)は倍率1000倍、(c)は倍率3000倍、(d)は倍率1000倍の光学顕微鏡像を示す。

[図17]比較例のカーボンナノチューブ複合材料900の光学顕微鏡像を示す。

[図18]比較例のカーボンナノチューブ複合材料910の光学顕微鏡像を示す。

[図19]比較例のカーボンナノチューブ複合材料930のSEM像を示す。

[図20]一実施例に係るカーボンナノチューブ複合材料200のラマンマッピングを示す図であり、(a)はラマンマッピングを行った領域を示す光学顕微鏡像を示し、(b)は(a)の番号1、5~8の部位のラマンスペクトルを示し、(c)は(a)の番号2~4の部位のラマンスペクトルを示す。

[図21]比較例のカーボンナノチューブ複合材料900のラマンマッピングを示す図である。

[図22]一実施例に係るカーボンナノチューブ複合材料の特性を示す表である。

[図23]一実施例及び比較例のカーボンナノチューブ複合材料のフラクタル次元の解析結果を示す図である。

発明を実施するための形態

[0030] 以下、図面を参照して本発明に係るカーボンナノチューブ複合材料について説明する。本発明のカーボンナノチューブ複合材料は、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。

[0031] 従来の技術開発は導電性フィラーをできるだけ均一にマトリックスに分散させる方向で発展してきたが、本発明はそれとは大きく異なる技術思想に基づくものである。本発明に係るカーボンナノチューブ複合材料は、カーボンナノチューブ（以下、CNTという）を均一にマトリックスに分散させるのではなく、マトリックスにCNTを不均一に分散させるものである。すなわち、本発明のカーボンナノチューブ複合材料は、複数のCNTより構成されるカーボンナノチューブ群（以下、CNT群という）と、CNTがほとんど存在しない、もしくは存在したとしてもCNT群におけるCNTの密度と比較して小さいCNT密度を有する母材領域を備えることを特徴とする。また、後述するように、本明細書において、CNTが存在しないとは、波長633 nmのラマン分光分析で 1560 cm^{-1} 以上 1600 cm^{-1} 以下の範囲内で、目視においてグラフ上に顕著な変曲点、および／または、ベースライン強度に対して500%以上の突出部が確認されないことを言う。

[0032] 本発明のカーボンナノチューブ複合材料は、CNT群を構成するCNTの間に連続的な導電路が形成されることで、導電性をカーボンナノチューブ複合材料に付与することを特徴とする。ここで、CNT群内におけるCNT密度が母材領域より高くなることで、CNT群内のCNT同士の接触確率と頻度を高めることができる。そのため、少ないCNTの添加量で、CNT群は高導電性を有することができる。そのような高導電性を有するCNT群が連続的な導電路を形成するため、結果として、少ないCNTの添加量で、カーボンナノチューブ複合材料に高導電性を付与することができる。

[0033] 図1は、本発明の一実施形態に係るカーボンナノチューブ複合材料100の模式図であり、カーボンナノチューブ複合材料100の一部を切り取り、内部を露出させた図である。本発明に係るカーボンナノチューブ複合材料100においては、カーボンナノチューブ10はマトリックス30に不均一に分散している。図1に示すように、カーボンナノチューブ複合材料100の断面を光学顕微鏡で観察すると、複数のカーボンナノチューブから構成されるCNT群15と、カーボンナノチューブの存在密度が小さい母材領域35と

を観察することができる。

[0034] [CNT群]

CNT群は、複数のCNT（もしくはCNTのバンドル）とCNT（もしくはCNTのバンドル）が絡み合い離散集合したネットワーク構造（網目構造）を備えることを特徴とする。ここで、複数のCNTが「集合」したCNT群において、CNTが「離散集合」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2においては、複数のCNT10が集合したCNT群15において、集合部11と、離散部13とを有するものとして示した。また、図2において、集合部11aと集合部11bとは、互いに離散している。）カーボンナノチューブ複合材料100の中で、CNT群15は、三次元的な網目構造を備える。CNT群15が備える網目体構造は、非常に発達した、広い領域まで張り巡らされたCNT10のネットワークであり、CNT群15を構成するCNT10が連通してカーボンナノチューブ複合材料100の中に連続的な導電路が形成されることで、導電性をカーボンナノチューブ複合材料100に付与する。本明細書においてCNT群15は、光学顕微鏡による観察で、カーボンナノチューブ10の集合体が観察される領域である。

[0035] [母材領域]

本明細書において母材領域とは、光学顕微鏡による観察で、カーボンナノチューブ10の集合体が観察されない領域である。上述したように、カーボンナノチューブ複合材料100においては、カーボンナノチューブ10がマトリックス30に不均一に分散しているため、母材領域35が観察される。

[0036] 母材領域35はマトリックス30により形成された領域であるため、カーボンナノチューブ複合材料100は導電性を有するにも関わらずマトリックス30が備える物理特性を保持することができる。例えば、マトリックス30がエラストマーである場合には、エラストマーが備える力学特性や柔軟性と同等な力学特性や柔軟性を導電性カーボンナノチューブ複合材料100に付与することができる。本発明のカーボンナノチューブ複合材料100は、C

N T群15と、母材領域35を複数備えることが、本発明の効果を得るために好ましい。本発明のカーボンナノチューブ複合材料は、CNT群15が母材領域35の周縁に配設されていることが好ましい。本発明のカーボンナノチューブ複合材料は、CNT群15が母材領域35を囲むように配設されていることが好ましい。このようなCNT群15を備えると、いわば、CNT群15がシャボン玉の膜のように配置され、母材領域35を囲むとともに、CNT群15が連続的な導電路が形成されやすくなり、本発明の効果を得るのに好適である。本発明のカーボンナノチューブ複合材料100が母材領域35とCNT群15とによって形成される海島構造を備えると、上記効果がいっそう顕著になり、CNT群15が連続的な導電路を形成しやすい。この場合、CNT群15が島で、母材領域35が海、もしくは、CNT群15が海、母材領域35が島、いずれの場合でも好適に用いることができる。

[0037] [ラマンスペクトル]

CNT群15や、母材領域35に存在するカーボンナノチューブはラマン分光分析により同定し定量的に評価することが可能である。本発明に係わるカーボンナノチューブ複合材料の光学顕微鏡による観察でCNT群15と、母材領域35が観察されるものの、光学顕微鏡のみでは、母材領域35へのCNTの存在の有無は判別できない。また存在する場合にその量を定量的に評価できない。そのため、ラマン分光分析による解析はカーボンナノチューブ複合材料100の構造を規定するのに有効である。本発明のカーボンナノチューブ複合材料100に用いるカーボンナノチューブは、共鳴ラマン散乱測定法の測定により得られるスペクトルで 1560 cm^{-1} 以上 1600 cm^{-1} 以下の範囲内での最大のピーク強度をGバンド（カーボンナノチューブのグラファイト構造に起因）の強度とすると、CNT群15においては、明瞭なGバンドが観察される。ここで、ピークとは、目視においてグラフ上に顕著な変曲点、および／または、ベースライン強度に対して500%以上の突出部をいう。方や、母材領域35においては、Gバンドは観測されないか、もしくは観測されてもCNT群15のGバンドと比較して強度が小さい。すな

わち、母材領域35においては、共鳴ラマン散乱測定法の測定により得られるスペクトルで 1560 cm^{-1} 以上 1600 cm^{-1} 以下の範囲内で、ピークは観測されない、もしくは観測されてもCNT群15のピークと比較して非常に小さい。ここで、ピークが観測されないとは、ベースライン強度に対して500%以上の突出部が観察されないことをいう。ここでピークが観測されないとは、波長 633 nm のラマン分光分析で 1560 cm^{-1} 以上 1600 cm^{-1} 以下の範囲内で、目視においてグラフ上に顕著な変曲点、および／または、ベースライン強度に対して500%以上の突出部が確認されないことを言う。すなわち、本発明のカーボンナノチューブ複合材料100に用いるカーボンナノチューブは、共鳴ラマン散乱測定法の測定により得られるスペクトルで、 1560 cm^{-1} 以上 1600 cm^{-1} 以下の範囲内、CNT群15と母材領域35は異なるスペクトルを示す。

[0038] ここで、CNT群15で観測されるGバンドの最大強度と、母材領域35で観測される 1560 cm^{-1} 以上 1600 cm^{-1} 以下の範囲内でのラマンの最大強度の比は5以上、より好ましくは10以上、さらに好ましくは20以上である。このような、最大強度の比を備えるカーボンナノチューブ複合材料は、CNTがマトリックス中に不均一に分散しているため、本発明の効果を得やすい。

[0039] ラマン分光分析は波長 633 nm で測定することが好ましい。この場合様々なマトリックスを用いてもカーボンナノチューブ複合材料中のCNTを適切に評価できる。波長 532 nm での測定は、ラマンスペクトルがマトリックスの種類に依存するために、あまり適切ではない。さらにラマン分光で用いるレーザーの直径は、 500 nm 以上、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下がCNT群15と、母材領域35を観察するために適切である。

[0040] カーボンナノチューブ複合材料100は、領域サイズが $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $15\text{ }\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $20\text{ }\mu\text{m}$ のCNT群15を備える。ここで、CNT群15は、広い領域の細部まで三次元的に張り巡らされたCNTのネットワークであり、CNT群15同士もお互いに接触しているため

、各々のCNT群15の領域サイズを測定することは難しい。そこで、本発明では、CNT群15の領域サイズを規定するために、カーボンナノチューブ複合材料の破断面等の光学顕微鏡写真などで観察された2次元画像を用いる。CNT群15の領域サイズは2次元画像で観察されたCNT群15の網目構造を構成する全ての点に関し、該点と、該点に対して最も遠い位置に存在するCNT群15の点との距離の最大値と定義する。

[0041] ここで、CNT群15同士がお互いに接触し、連続的な導電路を形成するため、上記測定法で、実質的に領域サイズが無限大になるCNT群15が存在する。そのため、カーボンナノチューブ複合材料100は、1000倍の光学顕微鏡画像の300 μ m角の領域において、画像の上端と下端、および／または、左端と右端を、連続的に結ぶCNT群15を有することが好ましい。

[0042] 本発明のカーボンナノチューブ複合材料100は、配合量1.0重量%以下、好ましくは配合量0.5重量%以下で、さらに好ましくは配合量0.2重量%以下、さらに好ましくは配合量0.1重量%以下で、領域サイズが10 μ m以上、より好ましくは15 μ m以上、さらに好ましくは20 μ m以上のCNT群15を備える。

[0043] さらに、本発明のカーボンナノチューブ複合材料100は、配合量1.0重量%以下、好ましくは配合量0.5重量%以下で、さらに好ましくは配合量0.2重量%以下、さらに好ましくは配合量0.1重量%以下で、カーボンナノチューブ複合材料100の1000倍の光学顕微鏡画像の300 μ m角の領域において、画像の上端と下端、および／または、左端と右端を、連続的に結ぶCNT群15を有することが好ましい。

[0044] このような、カーボンナノチューブ複合材料100は、CNT群15の内と、CNT群15間でカーボンナノチューブ10が効率良く互いに接触して、連続的な導電路が形成されるため、パーコレーション閾値におけるカーボンナノチューブ10の添加量が低減されるとともに、少ない配合量で高い導電性を示す。

- [0045] カーボンナノチューブ複合材料100は、領域サイズが10 μ m以上、より好ましくは15 μ m以上、さらに好ましくは20 μ m以上の母材領域35を備えることが好ましい。ここで、母材領域35は、三次元的に張り巡らされたCNTのネットワークに囲まれているため、各々の母材領域35のサイズを測定することは難しい。そこで、本発明では、母材領域35の領域サイズを規定するために、カーボンナノチューブ複合材料の破断面等の光学顕微鏡写真などで観察された2次元画像を用いる。母材領域35の領域サイズは、2次元画像で観察された母材領域35を構成する全ての点に関し、該点と、該点に対して最も遠い位置に存在する母材領域35の点との距離の最大値と定義する。
- [0046] 本発明のカーボンナノチューブ複合材料100は、CNT群15によって囲まれた母材領域35を有することが好ましい。ここで、CNT群15によって囲まれた母材領域35の領域サイズが10 μ m以上、より好ましくは15 μ m以上、さらに好ましくは20 μ m以上の母材領域35を備える。
- [0047] 本発明のカーボンナノチューブ複合材料100は、配合量1.0重量%以下、好ましくは配合量0.5重量%以下で、さらに好ましくは配合量0.2重量%以下、さらに好ましくは配合量0.1重量%以下で、CNT群15によって囲まれた母材領域35を有することが好ましい。ここで、CNT群15によって囲まれた母材領域35の領域サイズが10 μ m以上、より好ましくは15 μ m以上、さらに好ましくは20 μ m以上の母材領域35を備える。
- [0048] このような母材領域35を備えると、いわば、CNT群15がシャボン玉の膜のように配置され、CNT群15が連続的な導電路が形成されやすくなるとともに、大きな母材領域35がカーボンナノチューブ複合材料100にマトリックスの物理特性を付与し、本発明の効果を得るのに好適である。
- [0049] マトリックス30により形成された母材領域35は、カーボンナノチューブ10を少量しか含まない。この結果、母材領域35は、マトリックスの物理特性を保持することができる。この母材領域35領域が上記し領域サイズで存在することで、カーボンナノチューブ複合材料100はマトリックス30が

備える物理特性を有することができる。

[0050] [パーコレーション]

パーコレーション理論 (percolation theory) とは、対象とする物質が系内でのどのように繋がっているか、その繋がり方の特徴が系の特性にどのような影響を与えるかを対象にする理論である。導電体を含む複合材料において、特定濃度 (閾値) 以上で導電体が連結し、複合材料の系全体を連なる無限大のサイズのクラスターが形成されて導電性が生じる。無限大サイズのクラスターが存在するためには、導電体の濃度 (確立) p が臨界パーコレーション濃度、あるいはパーコレーション閾値 p_c よりも大きいことが必要である。ここで、アスペクト比の大きな導電体は、パーコレーション閾値が低くなる。

[0051] パーコレーション閾値は例えば以下の方法で求めることができる。CNT濃度 p から変数 p' を引いた $(p - p')$ に対して、導電率 S の対数 $\log S$ の近似直線の残渣が最小になる時の p' をパーコレーション閾値 p_c とする。後述する実施例4、実施例5に記載の本発明のカーボンナノチューブ複合材料のパーコレーション閾値は、0.048重量%であり、従来の報告と比較して極めて小さい。図3は、過去の文献 (J. Kovacs and W. Bauhofer Composite Science and Technology 69, 1486-1498 (2009)) で報告されたカーボンナノチューブ複合材料のパーコレーション閾値と本発明のパーコレーション閾値を比較したものであるが、本発明のカーボンナノチューブ複合材料は従来のカーボンナノチューブ複合材料と比較して、極めて小さなパーコレーション閾値を有することがわかる。

[0052] 本発明のカーボンナノチューブ複合材料100のパーコレーション閾値は、配合量が0.0001重量%以上であることが好ましく、また、0.2重量%以下、さらに好ましくは0.1重量%以下、さらに好ましくは0.05重量%以下である。

[0053] [フラクタル次元]

上述したように、本発明のカーボンナノチューブ複合材料100の断面を観察すると、不均一にカーボンナノチューブ10がマトリックス30に分散し

たCNT群15が観察される。このように、平面的に不均一な形状を有するCNT群15は、フラクタル次元解析により定義することができる。本発明の実施形態に係るカーボンナノチューブ複合材料100において、CNT群15は1.7以上のフラクタル次元を備える。

[0054] 上述したパーコレーション理論において、無限大のサイズのクラスターのフラクタル次元は、二次元では $91/48$ (1.895) であることが証明されており、また三次元では2.5と考えられている。本発明に係るカーボンナノチューブ複合材料100は、断面を観察すると、アスペクト比の大きなカーボンナノチューブが効率良く互いに接触して、連続的な導電路が形成するため、導電領域のフラクタル次元が、二次元で無限大のサイズのクラスターを形成するフラクタル次元である1.895に近くなる。

[0055] 従って、本発明の実施形態に係るカーボンナノチューブ複合材料100は、アスペクト比の大きなカーボンナノチューブ10を用いることで連続的な導電路が形成されるため、カーボンナノチューブの少ない添加量で、CNT群15が1.66以上、より好ましくは1.7以上のフラクタル次元を備えて、導電性を付与することができる。

[0056] 本実施形態において、フラクタル次元解析は、カーボンナノチューブ複合材料100の断面の光学顕微鏡像を、オープンソースの画像処理ソフトウェアであるImageJと、そのフラクタル次元解析用プラグインであるFracLacを用いて行うことができる。フラクタル次元解析においては、まず解析対象の顕微鏡像を、ImageJを用いて二値化し、次にFracLac2.5 Release 1dにより二値化像のLocal Connected Fractal Dimension(LCFD)解析を行う。ここで、諸解析パラメーターは各々Minimum Bin=0、Maximum Bin=2、Bin Size for Frequency Distribution=0.0133とする。

[0057] [カーボンナノチューブ複合材料の導電性]

本発明のカーボンナノチューブ複合材料100は 10^{-11} S/cm以上、より好ましくは 10^{-10} S/cm以上、さらに好ましくは 10^{-9} S/cm以上、さらに好ましくは 10^{-7} S/cm以上、さらに好ましくは 10^{-6} S/cm以上

、さらに好ましくは 10^{-5} S/cm 以上、さらに好ましくは 10^{-4} S/cm 以上の導電性を有する。カーボンナノチューブ複合材料の導電性の上限は特にはないが、炭素の導電性である 10^5 S/cm を超えることは困難である。

[0058] [カーボンナノチューブの配合量]

本発明のカーボンナノチューブ複合材料100の好ましいカーボンナノチューブの配合量は、母材（マトリックス）の物理特性を損なわない観点から、カーボンナノチューブ複合材料全体の質量を100重量%とした場合、パーコレーション閾値よりも配合量を多くするために、0.0001重量%以上であり、また、母材（マトリックス）の物理特性を損なわない観点から、5重量%以下、より好ましくは1重量%以下、さらに好ましくは0.5重量%以下、さらに好ましくは0.2重量%以下、さらに好ましくは0.1重量%以下である。カーボンナノチューブの配合量が5%を超えると、本発明のカーボンナノチューブ複合材料のカーボンナノチューブが観測されない母材領域35が存在しなくなる。

[0059] [カーボンナノチューブ複合材料の導電性とカーボンナノチューブの配合量]

本発明のカーボンナノチューブ複合材料100は、図4に示すように、少ない配合量で、高い導電性を有する。一般的に、少ない配合量で、高い導電性を有する導電性複合材料を製造することは極めて困難である。図4には、本発明の製造方法により製造されたカーボンナノチューブ複合材料100のパーコレーション閾値の配合量と、パーコレーション閾値での導電性を示す。△や、○の点は、過去の文献で報告された、単層カーボンナノチューブと多層カーボンナノチューブの他の事例である。図から明らかなように、本発明の製造方法により製造されたカーボンナノチューブ複合材料100は、他の事例に比較して非常に小さな配向量でパーコレーション閾値を示すとともに、パーコレーション閾値における導電性が他の事例と比較して極めて高いというの特長がある。

[0060] 本発明のカーボンナノチューブ複合材料100は、好ましくは配合量1重量

%以下で導電性 10^{-7} S/cm 以上、より好ましくは配合量 1 重量%以下で導電性 10^{-4} S/cm 以上、配合量 0.5 重量%以下で導電性 10^{-7} S/cm 以上、より好ましくは配合量 0.5 重量%以下で導電性 10^{-4} S/cm 以上、さらに好ましくは配合量 0.2 重量%以下で導電性 10^{-7} S/cm 以上、さらに好ましくは配合量 0.2 重量%以下で導電性 10^{-4} S/cm 以上、さらに好ましくは配合量 0.1 重量%以下で導電性 10^{-7} S/cm 以上、さらに好ましくは配合量 0.05 重量%以下で導電性 10^{-7} S/cm 以上を有する。

[0061] このように、少ない配合量で、高い導電性を有する導電性複合材料は本発明ではじめて得られた物である。

[0062] [母材の物理特性の保持]

本発明のカーボンナノチューブ複合材料 100 は、パーコレーション閾値が低く、また薄い材料領域を有するために、導電性を有する配合量において、母材の物理特性を保持するという特長がある。図 5 は CNT の配合量に対するフッ素ゴム複合材料の導電率およびヤング率の変化を示している。CNT 複合材料の導電率は CNT 配合量 2×10^{-2} 重量%程度から増加し始めるが、ヤング率は CNT 配合量 10 重量%付近から増加し始める。これは 2×10^{-2} 重量%から 10 重量%の間では導電性を持ちながらゴム本来の柔らかいという特徴が失われていないことを意味している。

[0063] これは、従来技術で製造された、導電性複合材料が、導電性を付与させる量のフィラーを母材に配合すると、母材が堅くなるなど、母材の物理特性が損なわれることとは大きくことなる、本発明ではじめて得られた効果である。

[0064] [カーボンナノチューブの導電性]

本発明のカーボンナノチューブ複合材料に用いるカーボンナノチューブの導電率は 1 S/cm 以上、より好ましくは 10 S/cm 以上、さらに好ましくは 50 S/cm 以上である。このような導電率を有するカーボンナノチューブは、高導電性のカーボンナノチューブ複合材料を得るために好ましい。カーボンナノチューブの導電性の上限は特にないが、炭素の導電性である 10^5

S / c m を超えることは困難である。

[0065] [カーボンナノチューブの特性]

本発明のカーボンナノチューブ複合材料に用いるカーボンナノチューブの特性は、カーボンナノチューブ複合材料からカーボンナノチューブのみを抽出し、例えばバッキペーパーにして評価することができる。抽出は、溶媒を用いてマトリックスを溶解するなどの公知の手段を適宜用いることができる。本発明のカーボンナノチューブ複合材料に用いるカーボンナノチューブの長さは、0.1 μm 以上、より好ましくは0.5 μm 以上、さらに好ましくは1 μm 以上である。このようなカーボンナノチューブは、アスペクト比が大きく、効率良く互いに接触するため、少ないカーボンナノチューブの添加量で連続的な導電路を形成することができる。

[0066] 本発明のカーボンナノチューブ複合材料に用いるカーボンナノチューブの平均直径は、1 nm 以上30 nm 以下の範囲であり、好ましくは1 nm 以上10 nm 以下の範囲である。平均直径が小さすぎると、凝集性が強すぎて分散しない。逆に平均直径が大きすぎると、カーボンナノチューブ同士の接触抵抗が増加するため、高導電性を有する導電路の形成が阻害される。なお、本発明のカーボンナノチューブ複合材料に用いるカーボンナノチューブの平均直径は、マトリックスに分散させる前のカーボンナノチューブ配向集合体の透過電子顕微鏡（以下、TEM という）画像から一本一本のカーボンナノチューブの外径、すなわち直径を計測してヒストグラムを作成し、このヒストグラムから求める。

[0067] 本発明のカーボンナノチューブ複合材料に用いるカーボンナノチューブの蛍光X線を用いた分析による炭素純度が90重量%以上であることが好ましく、より好ましくは95重量%以上であり、更に好ましくは98重量%以上である。このような高純度のカーボンナノチューブは導電路形成に寄与が少ない不純物の量が少ないため、少ない添加量で高導電性を得るのに好適である。なお、炭素純度とは、カーボンナノチューブの重量の何パーセントが炭素で構成されているかを示し、本発明のカーボンナノチューブ複合材料に用い

るカーボンナノチューブの炭素純度は、蛍光X線による元素分析から求める。

[0068] [共鳴ラマン散乱測定 of G/D 比]

本発明のカーボンナノチューブ複合材料に用いるカーボンナノチューブは、共鳴ラマン散乱測定法の測定により得られるスペクトルで 1560 cm^{-1} 以上 1600 cm^{-1} 以下の範囲内での最大のピーク強度を G、 1310 cm^{-1} 以上 1350 cm^{-1} 以下の範囲内での最大のピーク強度を D としたときに、G/D 比が 3 以上あることが好ましい。

[0069] [RBM におけるラマンスペクトル]

波長 633 nm のラマン分光分析で、 $110 \pm 10\text{ cm}^{-1}$ 、 $190 \pm 10\text{ cm}^{-1}$ 、かつ 200 cm^{-1} 以上の領域に少なくとも一つのピークが観測されるカーボンナノチューブを含むカーボンナノチューブ複合材料は、本発明の効果を得るのに好適である。カーボンナノチューブの構造は、ラマン分光分析法により評価が可能である。ラマン分光分析法で使用するレーザー波長は種々あるが、ここでは 532 nm および 633 nm の波長を利用する。ラマンスペクトルの 350 cm^{-1} 以下の領域はラジアルブリージングモード（以下、RBM という）と呼ばれ、この領域に観測されるピークは、カーボンナノチューブの直径と相関がある。

[0070] 本発明に係わるカーボンナノチューブは、波長 633 nm のラマン分光分析で、 $110 \pm 10\text{ cm}^{-1}$ 、 $190 \pm 10\text{ cm}^{-1}$ 、及び 200 cm^{-1} 以上の領域に少なくとも一つのピークが観測されるため、大きく異なる複数の直径を有するカーボンナノチューブから構成される。そのため、カーボンナノチューブのバンドルを形成および保持する相互作用が比較的弱い。そのため、カーボンナノチューブをマトリックス中に容易に分散させることができ、少ないカーボンナノチューブの配合量で、高い導電性を有するカーボンナノチューブ複合材料を得ることができる。

[0071] 本発明のカーボンナノチューブ複合材料に用いるカーボンナノチューブは、グラフェンシートの欠陥が少ないほど品質がよく、導電性が向上するため、

好ましい。このグラフェンシートの欠陥は、ラマン分光分析法により評価が可能である。ラマン分光分析法で使用するレーザー波長は種々あるが、ここでは532 nmおよび633 nmの波長を利用する。ラマンスペクトルにおいて、 1590 cm^{-1} 付近に見られるラマンシフトはグラファイト由来のGバンドと呼ばれ、 1350 cm^{-1} 付近に見られるラマンシフトはアモルファスカーボンやグラファイトの欠陥に由来するDバンドと呼ばれる。カーボンナノチューブの品質を測定するために、ラマン分光分析によるGバンドとDバンドの高さ比（G/D比）が用いられる。このG/D比が高いカーボンナノチューブほど、グラファイト化度が高く、高品質である。ここでラマンG/D比を評価するときは、波長532 nmを用いる。G/D比は高いほど良いが、3以上であれば導電性材料に含まれるカーボンナノチューブは十分に導電性が高く、高電気導電性のカーボンナノチューブ複合材料を得るのに好ましい。G/D比は、好ましくは4以上200以下であり、さらに好ましくは5以上150以下である。また、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。そこで少なくとも3カ所、別の場所をラマン分光分析し、その相加平均をとるものとする。

[0072] [単層カーボンナノチューブ]

本発明のカーボンナノチューブ複合材料に用いるカーボンナノチューブは、単層カーボンナノチューブが好ましい。単層カーボンナノチューブは、多層カーボンナノチューブと比較して、密度が低いため、重量当たりのカーボンナノチューブの長さが長くなり、少ない添加量で高導電性を得るのに好ましい。

[0073] [マトリックス]

本発明のカーボンナノチューブ複合材料に用いるマトリックスは、エラストマーが好ましい。エラストマーは、優れた変形能を有するため好ましい。本発明のカーボンナノチューブ複合材料に適用可能なエラストマーとしては、柔軟性、導電性、耐久性の点で、例えば、エラストマーとしては、天然ゴム（NR）、エポキシ化天然ゴム（ENR）、スチレン-ブタジエンゴム（S

BR)、ニトリルゴム(NBR)、クロロプレンゴム(CR)、エチレンプロピレンゴム(EPR, EPDM)、ブチルゴム(IIR)、クロロブチルゴム(CIIR)、アクリルゴム(ACM)、シリコーンゴム(Q)、フッ素ゴム(FKM)、ブタジエンゴム(BR)、エポキシ化ブタジエンゴム(EBR)、エピクロルヒドリンゴム(CO, CEO)、ウレタンゴム(U)、ポリスルフィドゴム(T)などのエラストマー類、オレフィン系(TPO)、ポリ塩化ビニル系(TPVC)、ポリエステル系(TPEE)、ポリウレタン系(TPU)、ポリアミド系(TPEA)、スチレン系(SBS)等の熱可塑性エラストマーから選ばれる一種以上が挙げられる。また、これらの共重合体、変性体、および2種類以上の混合物などであってもよい。特に、エラストマーの混練の際にフリーラジカルを生成しやすい極性の高いエラストマー、例えば、天然ゴム(NR)、ニトリルゴム(NBR)等が好ましい、本発明のカーボンナノチューブ複合材料に用いるエラストマーは、上記の群より選ばれる一種以上を架橋しても良い。

[0074] また、本発明のカーボンナノチューブ複合材料に用いるマトリックスとしては、樹脂を用いてもよい。本発明のカーボンナノチューブ複合材料に適用可能な樹脂としては、熱硬化性樹脂および熱可塑性樹脂のどちらも使用することができる。熱硬化性樹脂としては、例えば、不飽和ポリエステル、ビニルエステル、エポキシ、フェノール(レゾール型)、ユリア・メラミン、ポリイミド等や、これらの共重合体、変性体、および、2種類以上ブレンドした樹脂などを使用することができる。また、更に耐衝撃性向上のために、上記熱硬化性樹脂にエラストマーもしくはゴム成分を添加した樹脂であってもよい。熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリトリメチレンテレフタレート(PTT)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、液晶ポリエステル等のポリエステルや、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリブチレン等のポリオレフィンや、スチレン系樹脂の他や、ポリオキシメチレン(POM)、ポリアミド(PA)、ポリカーボネート(PC)、ポリ

メチレンメタクリレート（PMMA）、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、ポリフェニレンエーテル（PPE）、変性PPE、ポリイミド（PI）、ポリアミドイミド（PAI）、ポリエーテルイミド（PEI）、ポリスルホン（PSU）、ポリエーテルスルホン、ポリケトン（PK）、ポリエーテルケトン（PEK）、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、ポリエーテルケトンケトン（PEKK）、ポリアリレート（PAR）、ポリエーテルニトリル（PEN）、フェノール系樹脂、フェノキシ樹脂、ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素系樹脂であってもよい。

[0075] 本発明のカーボンナノチューブ複合材料に用いるマトリックスとしては、特にフッ素樹脂や、フッ素ゴムが好ましい。フッ素樹脂とCNTとの親和性が高く、CNTを良好に分散させることができるためである。フッ素樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレンポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ペルフルオロアルコキシフッ素樹脂、四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン共重合体、エチレン・四フッ化エチレン共重合体、エチレン・クロロトリフルオロエチレン共重合体のいずれか、もしくはこれらの混合物、いずれも好適に用いることができる。

[0076] 架橋剤としては、上記のエラストマーの種類に応じて異なるが、例えば、イソシアネート基含有架橋剤（イソシアネート、ブロックイソシアネート等）、硫黄含有架橋剤（硫黄等）、過酸化物架橋剤（パーオキサイド等）、ヒドロシリル基含有架橋剤（ヒドロシリル硬化剤）、メラミン等の尿素樹脂、エポキシ硬化剤、ポリアミン硬化剤や、紫外線や電子線等のエネルギーによってラジカルを発生する光架橋剤等が挙げられる。これらは単独または二種以上で用いてもよい。

[0077] なお、本発明のカーボンナノチューブ複合材料には、上述の成分以外に、例えば、イオン導電剤（界面活性剤、アンモニウム塩、無機塩）、可塑剤、オイル、架橋剤、架橋促進剤、老化防止剤、難燃剤、着色剤等を適宜用いてもよい。

[0078] [カーボンナノチューブ複合材料の用途]

本発明のカーボンナノチューブ複合材料は高導電性を備え、マトリックスの本来もっている特性が損なわれないため、静電防止材等に用いることができる。

[0079] [製造方法]

以下に、本発明のカーボンナノチューブ複合材料の製造方法について説明する。本発明のカーボンナノチューブ複合材料は、上述の特性を有するカーボンナノチューブをマトリックス中に分散させて得る。

[カーボンナノチューブの製造]

本発明のカーボンナノチューブ複合材料に用いるカーボンナノチューブは、図6に示す製造装置500を用いた、化学気相成長法により製造することができる。本製造方法においては、原料ガスを含む第1ガスと、触媒賦活物質を含む第2ガスとを別々のガス供給管から供給し、加熱領域内の別々の配管により構成されたガス流路を流すことにより、触媒層の近傍に到達する前に原料ガスと触媒賦活物質とが混合して反応することなく供給し、触媒層の近傍で第1ガスと第2ガスとを混合して反応させて触媒層に接触させることができるため、非常に高効率で、通常は10分程度で失活してしまう成長を長時間連続的に行うことができるため、非常に長尺で、高純度の単層カーボンナノチューブを合成することができ、本発明の複合材料を得るために好適である。

[0080] まず、触媒層503（例えばアルミナー鉄薄膜）が予め成膜した基材501（例えばシリコンウエハ）が基材ホルダ505に載置され、合成炉510内には、第1ガス供給管541から第1ガス流路545を介して供給された雰囲気ガス（例えばヘリウム）が満たされている。触媒層503表面と第1ガス流路545および第2ガス流路547とは概して垂直に交わるように基材501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。

[0081] 次に第1ガス供給管541から第1ガス流路545を介して合成炉510内に還元ガス（例えば水素）を供給しながら、合成炉510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。

- [0082] この還元ガスにより、触媒層503が還元され、様々なサイズを有する微粒子になり、カーボンナノチューブの触媒として好適な状態に調整される。
- [0083] 次に第1ガス流路545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、原料ガスと触媒賦活物質の各々を、合成炉510内に配設された互いに異なる配管から触媒層503の近傍のガス混合領域580に供給する。すなわち、原料ガス(例えばエチレン)と、雰囲気ガスを含む第1ガスを、第1ガス供給管541から第1ガス流路545を介して合成炉510内に供給し、触媒賦活物質(例えば水)を含む第2ガスを第2ガス供給管543から第2ガス流路547を介して合成炉510内に供給する。第1ガス流路545および第2ガス流路547から供給されたこれらのガスは、基材1の触媒層503表面に対して略平行方向に向いたガス流を形成した後に、触媒層503の近傍のガス混合領域580で混合し、所定量で、基材501上の触媒層503表面に供給される。
- [0084] ここで、第1ガス流路545を通過する間に第1ガスに含まれる原料ガスは分解反応が進み、カーボンナノチューブの製造に好適な状態となる。また、第2ガス流路547から供給されることで、原料ガスとは反応せずに所定量の触媒賦活物質がガス混合領域580に供給される。このように最適化された第1ガスと第2ガスをガス混合領域580で混合して触媒層503に接触させるため、非常に高効率で、通常は10分程度で失活してしまう成長を長時間連続的に行うことができる。そのため、非常に長尺で、高純度の単層カーボンナノチューブから構成されるカーボンナノチューブ集合体を、基材501に被着した触媒層から高速にかつ高収量で効率良く製造できる。
- [0085] カーボンナノチューブの生産終了後、合成炉510内に残余する、第1ガスに含まれる原料ガス、第2ガスに含まれる触媒賦活物質、それらの分解物、または合成炉510内に存在する炭素不純物等がカーボンナノチューブ集合体へ付着することを抑制するために、第1ガス流路545から雰囲気ガスのみを流す。

[0086] 冷却ガス環境下でカーボンナノチューブ集合体、触媒、および基材501を、好ましくは400℃以下、より好ましくは200℃以下に冷却する。冷却ガスとしては、第2ガス供給管43から供給する不活性ガスが好ましく、特に安全性、経済性、およびパージ性などの点から窒素が好ましい。このようにして、本発明のカーボンナノチューブ複合材料に用いるカーボンナノチューブを製造することができる。

[0087] [基材（基板）]

基材501（基板）とは、その表面にカーボンナノチューブを成長させる触媒を担持することのできる部材であり、最低限400℃以上の高温でも形状を維持できるものであれば適宜のものを用いることができる。

[0088] 基材501の形態としては、平板等の平面状の形態が、本発明の効果を用いて、大量のカーボンナノチューブを製造するために好ましい。

[0089] [触媒]

触媒層503を形成する触媒としては、これまでのカーボンナノチューブの製造に実績のあるものであれば適宜のものを用いることができるが、具体的には、鉄、ニッケル、コバルト、モリブデン、およびこれらの塩化物並びに合金や、これらがさらにアミニウム、アルミナ、チタニア、窒化チタン、酸化シリコンと複合化、または重層化したものでもよい。

[0090] 触媒の存在量は、これまでのカーボンナノチューブ製造に実績のある範囲内であればよいが、例えば鉄やニッケルの金属薄膜を用いる場合、その厚さは、0.1nm以上100nm以下が好ましく、0.5nm以上5nm以下がより好ましく、0.8nm以上2nm以下が特に好ましい。

[0091] [還元ガス]

還元ガスは、触媒の還元、触媒のカーボンナノチューブの成長に適合した状態の微粒子化促進、および触媒の活性向上の少なくとも一つの効果を持つガスである。還元ガスとしては、これまでのカーボンナノチューブの製造に実績のある、例えば水素、アンモニア、水、およびそれらの混合ガス等を適用することができる。

[0092] 〔不活性ガス（雰囲気ガス）〕

化学気相成長の雰囲気ガス（キャリアガス）としては、カーボンナノチューブの成長温度で不活性であり、成長するカーボンナノチューブと反応しないガスであればよく、これまでのカーボンナノチューブの製造に実績のある不活性ガスが好ましく、窒素、ヘリウム、アルゴン、水素、およびこれらの混合ガスが好適である。

[0093] 〔原料（原料ガス）〕

カーボンナノチューブの製造に用いる原料としては、これまでのカーボンナノチューブの製造に実績のあるものであれば、適宜な物質を用いることができる。原料ガスとしては、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、プロピレン、エチレン、ブタジエン、ポリアセチレン、アセチレンなどの炭化水素が好適である。

[0094] 〔触媒賦活物質の添加〕

カーボンナノチューブの成長工程において、触媒賦活物質を添加する。触媒賦活物質の添加により、触媒の寿命を延長し、且つ活性を高め、結果としてカーボンナノチューブの生産効率向上や高純度化を推進することができる。触媒賦活物質としては、酸素もしくは、硫黄などの酸化力を有する物質であり、且つ成長温度でカーボンナノチューブに多大なダメージを与えない物質であればよく、水、酸素、二酸化炭素、一酸化炭素、エーテル類、アルコール類が好ましいが、特に、極めて容易に入手できる水が好適である。

[0095] 〔触媒賦活物質および原料の条件〕

成長工程において触媒賦活物質と原料とを用いてカーボンナノチューブを製造する際には、（１）原料は炭素を含み酸素を含まず、（２）触媒賦活物質は酸素を含むことが、カーボンナノチューブを高効率で製造するのに好ましい。上述したように、原料ガスを含む第１ガスは第１ガス流路５４５を介して合成炉５１０内に供給し、触媒賦活物質（例えば水）を含む第２ガスは第２ガス流路５４７を介して合成炉５１０内に供給する。これにより、第１ガス流路５４５を通過する間に原料ガスは分解反応が進み、カーボンナノチュ

ープの製造に好適な状態となる。また、第2ガス流路547から供給されることで、原料ガスとは反応せずに所定量の触媒賦活物質がガス混合領域580に供給される。このように最適化された第1ガスおよび第2ガスがガス混合領域580で混合して触媒層503に接触させることにより、非常に高効率で、通常は10分程度で失活してしまう成長を長時間連続的に行うことができる。そのため、非常に長尺で、高純度の単層カーボンナノチューブを合成することができ、本発明の複合材料を得るために好適である。

[0096] [反応温度]

カーボンナノチューブを成長させる反応温度は、好ましくは400℃以上1000℃以下とする。400℃未満では触媒賦活物質の効果が発現せず、1000℃を超えると触媒賦活物質がカーボンナノチューブと反応してしまう。

[0097] [カーボンナノチューブの分散]

次に、得られたカーボンナノチューブ集合体を用いたカーボンナノチューブ複合材料の製造方法について図7を参照して説明する。カーボンナノチューブ集合体を基材501から物理的、化学的あるいは機械的な方法を用いて剥離する(S101)。剥離方法としては、例えば電場、磁場、遠心力、および表面張力を用いて剥離する方法、基材501から機械的に直接剥ぎ取る方法、圧力や熱を用いて基板から剥離する方法などが適用可能である。また、カーボンナノチューブ集合体をカッターブレードなどの薄い刃物を使用して基材501から剥ぎ取る方法や、真空ポンプを用いてカーボンナノチューブ集合体を吸引し、基材501から剥ぎ取る方法が好ましい。

[0098] 剥離したカーボンナノチューブ集合体に乾燥工程を実施する(S101)。乾燥工程を実施することで分散性が高まり、本発明に係わるカーボンナノチューブ複合材料を製造するために好適である。本発明のカーボンナノチューブ複合材料に用いるカーボンナノチューブ集合体を構成するカーボンナノチューブは大気中に保存、搬送時に、カーボンナノチューブの間に容易に大気中の水分を吸着する。このように水分が吸着した状態では、水の表面張力に

より、カーボンナノチューブ同士がくっついているため、カーボンナノチューブが非常にほどけにくくなり、マトリックス中での良好な分散性が得られない。そこで、分散工程の前にカーボンナノチューブの乾燥工程を実施することで、カーボンナノチューブに含まれる水分を除去し、分散媒への分散性を高めることができる。乾燥工程には、例えば、加熱乾燥や真空乾燥を用いることができ、加熱真空乾燥を好適に用いる。

[0099] 剥離したカーボンナノチューブ集合体を分級工程により分級すると好ましい（S103）。分級工程は、カーボンナノチューブ集合体の大きさを所定の範囲にすることで、均一なサイズのカーボンナノチューブ集合体を得る工程である。基材501から剥離したカーボンナノチューブ集合体は、サイズの大きな塊状の合成品も含まれる。これらのサイズの大きな塊状のカーボンナノチューブ集合体は分散性が異なるため、安定した分散液の作成を阻害する。そこで、網、フィルター、メッシュ等を通じた、大きな塊状のカーボンナノチューブ集合体を除外したカーボンナノチューブ集合体だけを以後の工程に用いると、安定したカーボンナノチューブ分散液を得る上で好適である。

[0100] 分級したカーボンナノチューブ集合体は、次の分散工程の前にプレ分散工程を実施することが好ましい（S105）。プレ分散工程とは、溶媒中にカーボンナノチューブ集合体を攪拌して分散させる工程である。本発明のカーボンナノチューブ複合材料に用いるカーボンナノチューブは、後述するように、ジェットミルを用いた分散方法が好ましいが、プレ分散工程を実施することにより、ジェットミルにカーボンナノチューブが詰まるのを防止するとともに、カーボンナノチューブの分散性を高めることができる。プレ分散工程には、攪拌子を用いることが好ましい。

[0101] プレ分散工程を施したカーボンナノチューブ集合体の分散液に分散工程を施す（S107）。カーボンナノチューブ集合体の分散液への分散工程には、剪断応力によりカーボンナノチューブを分散させる方法が好ましく、ジェットミルを用いるのが好ましい。特に、湿式ジェットミルを好適に用いること

ができる。湿式ジェットミルは、溶媒中の混合物を高速流として、耐圧容器内に密閉状態で配置されたノズルから圧送するものである。耐圧容器内で対向流同士の衝突、容器壁との衝突、高速流によって生じる乱流、剪断流などによりカーボンナノチューブを分散させる。湿式ジェットミルとして、例えば、株式会社常光のナノジェットパル（JN10、JN100、JN1000）を用いた場合、分散工程における処理圧力は、10MPa以上150MPa以下の範囲内の値が好ましい。

[0102] このように分散させたカーボンナノチューブ分散液は、カーボンナノチューブの優れた電気的特性や熱伝導性、機械的性質を維持しつつ、分散性が高く、安定した分散液を提供することができる。

[0103] 次に、マトリックスを溶媒に溶解させたマトリックス溶液を準備し、カーボンナノチューブ分散液に添加して、十分に攪拌し、マトリックス中にカーボンナノチューブを分散させる（S109）。上述したように、本発明のカーボンナノチューブ複合材料においては、カーボンナノチューブ複合材料全体の質量を100重量%とした場合、0.0001重量%以上5重量%以下、より好ましくは、0.005重量%以上2重量%以下となるように、カーボンナノチューブ分散液とマトリックス溶液とを混合する。

[0104] 十分に混合した溶液をシャーレ等の型に流しこみ、室温で乾燥させることにより、カーボンナノチューブ複合材料を固化させる（S111）。

[0105] 固化したカーボンナノチューブ複合材料を真空乾燥炉に入れて乾燥させて、溶媒を除去する（S113）。ここで、乾燥温度は、カーボンナノチューブ複合材料から溶媒を十分に除去可能で、且つ、マトリックスが劣化しない温度とする。従って、カーボンナノチューブ複合材料に用いるマトリックスにより変更可能であるが、例えば、80℃程度であれば、溶媒を十分に除去し、且つ、マトリックスを劣化させることはない。

[0106] [溶媒]

本発明のカーボンナノチューブ複合材料に用いるカーボンナノチューブの分散媒及びマトリックスの溶解に用いる溶媒としては、マトリックスを溶解可

能な有機溶媒であればよく、用いるマトリックスにより適宜選択することができる。例えば、トルエン、キシレン、アセトン、四塩化炭素等を用いることができる。特に、本発明のカーボンナノチューブ複合材料に用いる溶媒として、フッ素ゴム及びシリコンゴムを含む多くのゴムが可溶であり、カーボンナノチューブの良溶媒であるメチルイソブチルケトン（以下、MIBKという）が好ましい。

[0107] 分散剤をカーボンナノチューブ分散液に添加してもよい。分散剤は、カーボンナノチューブの分散能や分散安定化能等を向上させるのに役立つ。

[0108] このようにして、低添加量のカーボンナノチューブで高導電性を発揮できる本発明のカーボンナノチューブ複合材料を製造することができる。

実施例

[0109] （実施例1）

〔カーボンナノチューブ集合体の製造〕

上述した図6の製造装置500を用いてカーボンナノチューブ集合体を製造した。本実施例において、縦型合成炉510としては、円筒等の石英管を用いた。中心部の水平位置から20mm下流に石英からなる基材ホルダ505を設けた。合成炉510を外囲して設けられた抵抗発熱コイルからなる加熱手段530と加熱温度調整手段を設け、所定温度に加熱された合成炉510内の加熱領域31を規定した。

[0110] 直径78mmの円筒状で扁平な中空構造をなす耐熱合金インコネル600からなるガス流形成手段521を、第1ガス供給管541の合成炉510内の端部に連通して接続するように設けた。第1ガス供給管541はガス流形成手段521の中心に連通して接続した。ガス流形成手段521は基材501の触媒層の表面に対して、略平行な同一面内に配設し、基材501の中心が、ガス流形成手段521の中心と一致するように配設された。本実施例においては、ガス流形成手段521は中空構造を有する円柱状の形状で、寸法は、一例としては、上端直径22mm×下端直径78mmの円筒形であり、径：32mmの4本の配管557を接続した。また、第1ガス供給管541の

中心と一致するように配設された第2ガス供給管543は、ガス流形成手段521およびの中心と一致するように延伸し、の中心と一致して、径：13mmの出口が配設された。

[0111] ガス流形成手段521の配管555および配管557の接続部と対向する触媒層の表面との距離は150mmとした。

[0112] ここで、意図的にガス流形成手段521と触媒表面の間に150mmの距離を設け、第1ガス流路545および第2ガス流路547の加熱体積を増加させ、その加熱体積を設けた。第1ガス流路545は、ガス流形成手段521と接続され、乱流防止手段523を備える。第1ガス流路545は、耐熱合金インコネル600からなるハニカム構造のように配設された $\phi 32$ mmの4本の配管555を備え、第2ガス流路547は、4本の配管555の中心と一致するように配設された $\phi 13$ mmの配管557を備える。

[0113] 第1炭素重量フラックス調整手段571はカーボンナノチューブの原料となる炭素化合物となる原料ガスボンベ561、原料ガスや触媒賦活物質のキャリアガスである雰囲気ガスボンベ563、ならびに触媒を還元するための還元ガスボンベ565をそれぞれガスフロー装置に接続して構成し、それぞれ供給量を独立に制御しながら、第1ガス供給管541に供給することで、原料ガスの供給量を制御した。また、第2炭素重量フラックス調整手段573は、触媒賦活物質ボンベ567をガスフロー装置に接続して構成し、第2ガス供給管543に供給することで、触媒賦活物質の供給量を制御した。

[0114] 基材1としては、触媒である Al_2O_3 を30nm、Feを1.8nmスパッタリングした厚さ500nmの熱酸化膜付きSi基材（縦40mm×横40mm）を用いた。

[0115] 基材501を合成炉502の加熱領域531の中心の水平位置から20mm下流に設置された基板ホルダ508上に搬入した。基板は水平方向になるように設置した。これにより、基板上の触媒と混合ガスの流路が概して垂直に交わり、原料ガスが効率良く触媒に供給される。

[0116] 次いで、還元ガスとしてHe：200sccm、 H_2 ：1800sccmの混

合ガス（全流量：2000 s c c m）を第1ガス流路545から供給しながら、炉内圧力を 1.02×10^5 Paとした合成炉510内を、加熱手段530を用いて合成炉510内の温度を室温から15分かけて830°Cまで上昇させた。さらに触媒賦活物質として水：80 s c c mを第2ガス供給管543から供給しながら、830°Cに保持した状態で3分間触媒付き基材を熱した。これにより、鉄触媒層は還元されて単層カーボンナノチューブの成長に適合した状態の微粒子化が促進され、サイズの異なるナノメートルサイズの触媒微粒子がアルミナ層上に多数形成された。

[0117] 次いで、炉内圧力を 1.02×10^5 Pa（大気圧）とした合成炉510の温度を830°Cとし、第1ガス流路545から雰囲気ガスHe：総流量比89%（1850 s c c m）、原料ガスである C_2H_4 ：総流量比7%（150 s c c m）を、第2ガス供給管543から触媒賦活物質として H_2O 含有He（相対湿度23%）：総流量比4%（80 s c c m）を10分間供給した。

[0118] これにより、単層カーボンナノチューブが各触媒微粒子から成長し、配向した単層カーボンナノチューブの集合体を得られた。このようにして、触媒賦活物質含有環境下で、カーボンナノチューブを基材1上より成長させた。

[0119] 成長工程の後、3分間、雰囲気ガス（総流量4000 s c c m）のみを第1ガス流路545から供給し、残余の原料ガス、発生した炭素不純物、触媒賦活剤を排除した。

[0120] その後、基板を400°C以下に冷却した後、合成炉510内から基板を取り出すことにより、一連の単層カーボンナノチューブ集合体の製造工程を完了させた。

[0121] [実施例1で製造されるカーボンナノチューブの特性]

カーボンナノチューブ集合体の特性は、製造条件の詳細に依存するが、実施例1の製造条件では、典型値として、長さが100 μ m、平均直径が3.0 nmである。

[0122] [カーボンナノチューブ集合体のラマンスペクトル評価]

実施例1により得られたカーボンナノチューブ集合体のラマンスペクトルを

計測した。鋭いGバンドピークが 1590 cm^{-1} 近傍で観察され、これより本発明のカーボンナノチューブ集合体を構成するカーボンナノチューブにグラファイト結晶構造が存在することが分かる。

[0123] また欠陥構造などに由来するDバンドピークが 1340 cm^{-1} 近傍で観察されているため、カーボンナノチューブに有意な欠陥が含まれていることを示している。複数の単層カーボンナノチューブに起因するRBMモードが低波長側($100\sim300\text{ cm}^{-1}$)に観察されたことから、このグラファイト層が単層カーボンナノチューブであることが分かる。G/D比は8.6であった。

[0124] [カーボンナノチューブ集合体の純度]

カーボンナノチューブ集合体の炭素純度は、蛍光X線を用いた元素分析結果より求めた。基板から剥離したカーボンナノチューブ集合体を蛍光X線によって元素分析したところ、炭素の重量パーセントは99.98%、鉄の重量パーセントは0.013%であり、その他の元素は計測されなかった。この結果から、炭素純度は99.98%と計測された。

[0125] [カーボンナノチューブの分散]

得られたカーボンナノチューブ集合体は、真空ポンプを用いて配向したカーボンナノチューブ集合体を吸引し基材501から剥離して、フィルターに付着したカーボンナノチューブ集合体を回収した。その際、配向したカーボンナノチューブ集合体は分散して、塊状のカーボンナノチューブ集合体を得た。

[0126] 次に、目開き0.8mmの網の一方にカーボンナノチューブ集合体を置き、網を介して掃除機で吸引し、通過したものを回収して、カーボンナノチューブ集合体から、サイズの大きな塊状のカーボンナノチューブ集合体を取り除き、分級を行った(分級工程)。

[0127] カーボンナノチューブ集合体はカール・フィッシャー反応法(三菱化学アナリテック製電量滴定方式微量水分測定装置CA-200型)で測定した。カーボンナノチューブ集合体を所定の条件(真空下、 200°C に1時間保持)

で乾燥後、乾燥窒素ガス気流中のグローブボックス内で、真空を解除してカーボンナノチューブ集合体を約30mg取り出し、水分計のガラスポートに移した。ガラスポートは、気化装置に移動し、そこで150℃×2分間加熱され、その間に気化した水分は窒素ガスで運ばれて隣のカール・フィッシャー反応によりヨウ素と反応させた。その時消費されたヨウ素と等しい量のヨウ素を発生させるために要した電気量により、水分量を検知した。この方法により、乾燥前のカーボンナノチューブ集合体は、0.8重量%の水分を含有していた。乾燥後のカーボンナノチューブ集合体は、0.3重量%の水分に減少した。

[0128] 分級したカーボンナノチューブ集合体を100mg正確に計量し、100mlフラスコ（3つ口：真空用、温度調節用）に投入して、真空下で200℃に達してから24時間保持し、乾燥させた。乾燥が終了後、加熱・真空処理状態のまま、分散媒MIBK（メチルイソブチルケトン）（シグマアルドリッチジャパン社製）を20ml注入しカーボンナノチューブ集合体が大気に触れることを防いだ（乾燥工程）。

[0129] さらに、MIBK（シグマアルドリッチジャパン社製）を追加して300mlとした。そのビーカーに攪拌子を入れて、ビーカーをアルミ箔で封印し、MIBKが揮発しないようにして、600RPMで、24時間スターラーで常温攪拌した。

[0130] 分散工程には、湿式ジェットミル（常光社製ナノジェットパル（登録商標）JN10）を用い、200μmの流路を60MPaの圧力で通過させてカーボンナノチューブ集合体をMIBKに分散させ、重量濃度0.033重量%のカーボンナノチューブ分散液を得た。

[0131] その分散液を更に常温で24時間、スターラーで攪拌した。この時、溶液を70℃まで昇温し、MIBKを揮発させ150ml程度とした。この時のカーボンナノチューブの重量濃度は、0.075重量%程度となった（分散工程）。このようにして、本発明に係わるカーボンナノチューブ分散液を得た。

[0132] 本実施例においては、マトリックスとしてフッ素ゴム（ダイキン工業社製、Daiel-G912）を用いた。カーボンナノチューブ複合材料全体の質量を100重量%とした場合、カーボンナノチューブ含量が1%となるように、カーボンナノチューブ分散液150mlをフッ素ゴム溶液50mlに添加し、スターラーを用い、約300rpm条件下で、室温で16時間攪拌し全量が50ml程度になるまで濃縮した。

[0133] 十分に混合した溶液をシャーレ等の型に流しこみ、室温で12時間乾燥させることにより、カーボンナノチューブ複合材料を固化させた。

[0134] 固化したカーボンナノチューブ複合材料を80℃の真空乾燥炉に入れて、24時間で乾燥させ溶媒を除去した。このようにして、実施例1のカーボンナノチューブ複合材料200を得た（試料の形状は直径77mm、厚さ約300 μ mの円形のシート状である。）

[0135] （実施例2）

実施例2として、実施例1と同様の製造方法を用いて、カーボンナノチューブ含量が0.25%となるように調製したカーボンナノチューブ複合材料210を得た。

[0136] （実施例3）

実施例3として、実施例1と同様の製造方法を用いて、カーボンナノチューブ含量が0.01重量%となるように調製したカーボンナノチューブ複合材料220を得た。

[0137] （実施例4）

実施例4として、実施例1と同様の製造方法を用いて、カーボンナノチューブ含量が0.048重量%となるように調製したカーボンナノチューブ複合材料230を得た。このときのカーボンナノチューブ含量0.048重量%は、パーコレーション閾値に相当しており、この時のカーボンナノチューブ複合材料の体積導電率は0.12S/cmである。

[0138] （実施例5）

実施例1と同様の製造方法によるカーボンナノチューブ集合体を50mg正

確に計量し、100mlフラスコ（3つ口：真空用、温度調節用）に投入して、真空下で200℃に達してから24時間保持し、乾燥させた。乾燥が終了した後、加熱・真空処理状態のまま、純水を100ml、デオキシコール酸ナトリウム10mgを注入し、カーボンナノチューブ集合体が大気に触れることを防いだ。分散工程には、湿式ジェットミル（常光社製ナノジェットパール（登録商標）JN10）を用い、200 μ mの流路を60MPaの圧力で通過させてカーボンナノチューブ集合体を純水に分散させ、重量濃度0.033重量%のカーボンナノチューブ分散液を得た。その分散液を更に常温で24時間、スターラーで攪拌した。この時、溶液を70℃まで昇温し、水を揮発させ150ml程度とした。この時のカーボンナノチューブの重量濃度は、0.075重量%程度となった（分散工程）。このようにして、カーボンナノチューブ分散液を得た。本実施例においては、マトリックスとしてフッ素ゴムラテックス（ダイキン工業社製）を用いた。カーボンナノチューブ複合材料全体の質量を100重量%とした場合、カーボンナノチューブ含量が0.013重量%となるように、カーボンナノチューブ分散液150mlをフッ素ゴム溶液50mlに添加し、スターラーを用い、約300rpm条件下で、室温で16時間攪拌し全量が50ml程度になるまで濃縮した。

[0139] 十分に混合した溶液をシャーレ等の型に流しこみ、室温で12時間乾燥させることにより、カーボンナノチューブ複合材料を固化させた。固化したカーボンナノチューブ複合材料を80℃の真空乾燥炉に入れて、24時間で乾燥させ溶媒を除去した。このようにして、実施例5のカーボンナノチューブ複合材料240を得た（試料の形状は直径77mm、厚さ約300 μ mの円形のシート状である。）

[0140] （実施例6）

実施例6として、マトリックスとしてPolystyrene(SPJ, PSジャパン製)を用い、実施例1の方法と同様に、カーボンナノチューブ含量が0.1重量%となるように調製したカーボンナノチューブ複合材料250を得た。

[0141] （実施例7）

実施例7として、マトリックスとしてPMMA(スミペックス, 住友化学製)を用い、実施例1の方法と同様に、カーボンナノチューブ含量が0.1重量%となるように調製したカーボンナノチューブ複合材料260を得た。

[0142] (実施例8)

実施例8として、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合合成樹脂(ABS樹脂)(東レ社製)を用い、実施例1の製造方法と同様に、カーボンナノチューブ含量が0.1重量%となるように調製したカーボンナノチューブ複合材料270を得た。

[0143] (実施例9)

実施例9として、マトリックスとしてアクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合合成樹脂(ABS樹脂)(東レ社製)を用い、実施例1の方法と同様に、カーボンナノチューブ含量が1%となるように調製したカーボンナノチューブ複合材料280を得た。

[0144] (実施例10)

実施例10として、ポリカーボネート(PC)(帝人化成社製)を用い、実施例1の方法と同様に、カーボンナノチューブ含量が1重量%となるように調製したカーボンナノチューブ複合材料290を得た。

[0145] (実施例11)

実施例11として、マトリックスとしてエポキシ樹脂であるアデレンカEP-4500およびアデカハードナーEH(ADEKA社製)を用い、実施例1の方法と同様に、カーボンナノチューブ含量が1重量%となるように調製したカーボンナノチューブ複合材料300を得た。

[0146] (比較例1)

本製造法によるカーボンナノチューブ集合体を50mg正確に計量し、100mlフラスコ(3つ口:真空用、温度調節用)に投入して、真空下で200°Cに達してから24時間保持し、乾燥させた。乾燥が終了後、加熱・真空処理状態のまま、分散媒MIBK(メチルイソブチルケトン)(シグマアルドリッチジャパン社製)を100ml注入しカーボンナノチューブ集合体が

大気に触れることを防いだ。これにフッ素ゴム（ダイキン工業社製、Daiel-G 912）950mgを追加して300mlとした。そのビーカーに攪拌子を入れて、ビーカーをアルミ箔で封印し、MIBKが揮発しないようにして、600RPMで、24時間スターラーで常温攪拌した。その後、80℃で保持し溶媒を完全に揮発させた。これらを80℃で12時間予備乾燥した。次に成形物のカーボンナノチューブ含量が1%となるように、この予備乾燥試料1000mgとフッ素ゴム4000mgを微量型高せん断成形加工機に投入し、ギャップならびに内部帰還型スクリー内径をそれぞれ1~2mm、2.5φに設定し、180℃に加熱溶融して混練（スクリー回転数：100rpm、混練時間10分）した後、Tダイから押出した。続いて熱プレスにより均一なフィルム（厚さ200μm）とし、これを比較例1のカーボンナノチューブ複合材料900を得た。

[0147]（比較例2）

比較例2として、比較例1と同様の製造方法を用いて、カーボンナノチューブ含量が0.025%となるように調製したカーボンナノチューブ複合材料910を得た。

[0148]（比較例3）

比較例3として、HiPco（High-pressure carbon monoxide process）法により合成した単層カーボンナノチューブ（Unidym社製）を用い、実施例1の方法と同様に、カーボンナノチューブ含量が1%となるように調製したカーボンナノチューブ複合材料930を得た。

[0149]〔HiPco法によるカーボンナノチューブの特性〕

HiPco法により合成したカーボンナノチューブ集合体（以下、HiPcoという）の特性は、典型値として、長さが1μm以下、平均直径が0.8~1.2nmである。

[0150]〔HiPcoのラマンスペクトル評価〕

HiPcoのラマンスペクトルは、鋭いGバンドピークが1590cm⁻¹近傍で観察され、カーボンナノチューブにグラファイト結晶構造が存在するこ

と分かる。また欠陥構造などに由来するDバンドピークが 1340 cm^{-1} 近傍で観察されているため、カーボンナノチューブに有意な欠陥が含まれていることを示している。複数の単層カーボンナノチューブに起因するRBMモードが低波長側($100\sim300\text{ cm}^{-1}$)に観察されたことから、このグラファイト層が単層カーボンナノチューブであることが分かる。G/D比は12.1であった。

[0151] [カーボンナノチューブ集合体の純度]

蛍光X線を用いた元素分析結果より求めたHiPcoの炭素純度は、炭素の重量パーセントは70%と実施例に用いたカーボンナノチューブに比して低いものであった。

[0152] [顕微鏡像]

図8は実施例1のカーボンナノチューブ複合材料200の断面の走査型電子顕微鏡像(以下、SEM像という)である。

[0153] 図9(a)は実施例1のカーボンナノチューブ複合材料200の断面の光学顕微鏡像であり、図9(b)はレーザー顕微鏡像である。図10および図11は実施例2のカーボンナノチューブ複合材料210の断面の光学顕微鏡像を示し、図10(a)は倍率500倍、図10(b)は倍率1000倍、図11(a)は倍率2000倍、図11(b)は倍率3000倍をそれぞれ示す。また、図12および図13は実施例3のカーボンナノチューブ複合材料220の断面の光学顕微鏡像を示し、図12(a)は倍率1000倍、図12(b)は倍率2000倍、図13は倍率5000倍をそれぞれ示す。なお、図12および図13において観察される黒色の粒状の物質は、実施例3のカーボンナノチューブ複合材料220を黒色に着色した際の黒色素である。図14(a)は実施例4のカーボンナノチューブ複合材料230の断面の光学顕微鏡像であり、図14(b)は実施例5のカーボンナノチューブ複合材料240の断面の光学顕微鏡像である。また、図15は実施例4のカーボンナノチューブ複合材料230の断面の光学顕微鏡像を示し、図15(a)は倍率3000倍、図15(b)は倍率2000倍、図15(c)は倍率1

000倍、図15(d)は倍率2000倍をそれぞれ示す。図16は実施例5のカーボンナノチューブ複合材料240の断面の光学顕微鏡像を示し、図16(a)は倍率2000倍、図16(b)は倍率1000倍、図16(c)は倍率3000倍、図16(d)は倍率1000倍をそれぞれ示す。図は示さないが、実施例6～11においても同様の結果が観察された。

[0154] 図17は比較例1のカーボンナノチューブ複合材料900の光学顕微鏡像を示す。図18は比較例2のカーボンナノチューブ複合材料910の光学顕微鏡像を示す。また、図19は比較例3のカーボンナノチューブ複合材料930のSEM像を示す。

[0155] それぞれ黒く見える部分は、複数のカーボンナノチューブから構成されるCNT群15を示し、白く見える部分は母材領域35を示す。図から明らかなように、実施例1～5（実施例6～11も同様）のカーボンナノチューブ複合材料においては、カーボンナノチューブ10がマトリックス30に不均一に分散し、複数のCNT10からなるCNT群15と、カーボンナノチューブ10が少なくとも顕微鏡で観察されない母材領域35がそれぞれ複数存在し、母材領域35とCNT群15とによって形成される海島構造を備えることが分かる。本実施例1～11においては、図2に示したように、複数のCNT10が集合したCNT群15において、集合部11と、離散部13とを有し、集合部11aと集合部11bとは、互いに離散した構造を有する。また、それぞれの実施例1～11において、母材領域35を囲い込むCNT群15が存在し、CNT群15が母材領域35の周縁に配設されている。また、カーボンナノチューブ複合材料は20 μ mのサイズの母材領域35とCNT群15を備える。CNT群15が連続的な導電路が形成するため、優れた導電性が付与される。

[0156] 本実施例1～11に係るカーボンナノチューブ複合材料においては、1000倍の光学顕微鏡画像の300 μ m角の領域において、画像の上端と下端、および／または、左端と右端を、連続的に結ぶCNT群15を有する。また、本実施例1～11に係るカーボンナノチューブ複合材料は、配合量1.0

重量%以下で、CNT群15によって囲まれた母材領域35を有し、CNT群15によって囲まれた母材領域35の領域サイズが $10\mu\text{m}$ 以上である。

[0157] 一方、図17および図18を参照すると、比較例1及び比較例2のカーボンナノチューブ複合材料においては、実施例のカーボンナノチューブ複合材料に比してカーボンナノチューブが均一に分散し、明確なCNT群15と、母材領域35は観察されない。また、図19に示した比較例3のカーボンナノチューブ複合材料930においても、実施例のカーボンナノチューブ複合材料に比してカーボンナノチューブが均一に分散し、明確なCNT群15と、母材領域35は観察されない。

[0158] [ラマンマッピング]

図20は、本実施1のカーボンナノチューブ複合材料200のラマンマッピングを示す図である。(顕微ラマンAlmega XR, スポット径=数マイクロメートル) 波長 633nm で測定したラマンスペクトルは、RBM及びG/D比について、カーボンナノチューブ複合材料中のマトリックスに依存せずに、カーボンナノチューブ複合材料中のカーボンナノチューブを評価することが可能な優れた指標となることが示された。波長 532nm での測定では、ラマンスペクトルはカーボンナノチューブ複合材料に用いるマトリックスの種類に依存した。図20(a)はラマンマッピングを行った領域を示す光学顕微鏡像である。図20(a)に付した番号1、5~8はCNT群15を示し、番号2~4は母材領域35を示す。図20(b)は図20(a)の番号1、5~8の部位のラマンスペクトルを示し、図20(c)は図20(a)の番号2~4の部位のラマンスペクトルを示す。図から明らかなように、光学顕微鏡像でCNT群15として認識される部位は、ラマンスペクトルにおいて波長 633nm のラマン分光分析で 1560cm^{-1} 以上 1600cm^{-1} 以下の範囲内でピーク(目視においてグラフ上に顕著な変曲点、および/または、ベースライン強度に対して500%以上の突出部)を示した。一方、光学顕微鏡像で母材領域35として認識される部位は、波長 633nm のラマン分光分析で 1560cm^{-1} 以上 1600cm^{-1} 以下の範囲内で有意なピーク

クは検出されなかった。ここで、本発明に係るカーボンナノチューブ複合材料において、波長633 nmのラマン分光分析で 1560 cm^{-1} 以上 1600 cm^{-1} 以下の範囲内でピークを有さない（検出されない）とは、図20（c）に示すように、目視においてグラフ上に顕著な変曲点、および／または、ベースライン強度に対して500%以上の突出部が確認されないことを言う。

[0159] すなわち、CNT群15の波長633 nmのラマン分光分析で 1560 cm^{-1} 以上 1600 cm^{-1} 以下の範囲内での最大ピーク強度と、母材領域35の波長633 nmのラマン分光分析で 1560 cm^{-1} 以上 1600 cm^{-1} 以下の範囲内での最大ピーク強度との比は測定限界を凌駕する。測定限界は、ラマンスペクトルのノイズレベル、及びバックグラウンドにより異なるが、本測定では1000程度と推察される。図示しないが、実施例2～11においても同様の結果が得られた。この結果から、実施例のカーボンナノチューブ複合材料では、カーボンナノチューブ10がマトリックス30に不均一に分散していることが分かった。

[0160] 比較例1のカーボンナノチューブ複合材料900は、図21に示すように、測定した10点すべてにおいて、波長633 nmのラマン分光分析で 1560 cm^{-1} 以上 1600 cm^{-1} 以下の範囲内で同様なピークが観測され、カーボンナノチューブがマトリックスに均一に分散していることを示している。

[0161] ここで、実施例1～11、及び、比較例1～3のカーボンナノチューブ複合材料の体積導電率を四端子法で測定した結果を図22に示す。同じマトリックス、カーボンナノチューブとカーボンナノチューブ添加量で得た実施例1及び実施例2と比較例1および2のカーボンナノチューブ複合材料の体積導電率を比較すると、 10^{12} 乗の違いがある。

[0162] 実施例3、4、5、6、7、8においては、配合量は0.1重量%以下であり、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上の領域サイズを有する。また、実施例3、4、5、6、7、8においては、カーボンナノチューブ複合材料100の1000倍の光学顕微鏡画像の $300\text{ }\mu\text{m}$ 角の領域において、画像の上端と下端、および／ま

たは、左端と右端を、連続的に結ぶCNT群15を有する。

[0163] [フラクタル次元解析]

図23はカーボンナノチューブ複合材料のフラクタル次元の解析結果を示す図である。フラクタル次元解析には、オープンソースの画像処理ソフトウェアであるImageJと、そのフラクタル次元解析用プラグインであるFracLac Ver. 2.5を用いた。この結果から、実施例1のカーボンナノチューブ複合材料200においては、CNT群15が平均で1.831以上のフラクタル次元を備えていることが示された。したがって、このようなフラクタル次元を備えるカーボンナノチューブ複合材料200は、カーボンナノチューブ群が効率良く互いに接触して、連続的な導電路が形成して、優れた導電性を付与することができる。同様に測定した、実施例2から11、及び比較例1から3のフラクタル次元を図22に示す。実施例のフラクタル次元が、1.7以上であるのに対して、比較例のフラクタル次元は、1.6台であり、連続的な導電路の形成率が低いことが推察される。

[0164] [ラマンスペクトル]

上述した実施例及び比較例のカーボンナノチューブ複合材料の波長633nmでのラマン分光分析を行った。実施例1から11のカーボンナノチューブ複合材料は、波長633nmのラマン分光分析で、 $110 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 、 $190 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 、及び $135 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 、 $250 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 、 $280 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ にピークを有していて、広い波長範囲に渡ってピークを有する。しかしながら、比較例3のカーボンナノチューブ複合材料は、 $110 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 、 $190 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 、及び 200 cm^{-1} 以上の領域に少なくとも一つのピークを有していない。同一の添加量、製造方法である、実施例1と、比較例3の体積導電率を比較すると、実施例1のカーボンナノチューブ複合材料は比較例3のカーボンナノチューブ複合材料より4桁高い導電率を示す。このことより、波長633nmのラマン分光分析で、 $110 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 、 $190 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 、及び 200 cm^{-1} 以上の領域に少なくとも一つのピークが観測されるカーボンナノチューブ複合材料が高い導電性を有すること

が分かる。

[0165] [G/D比]

実施例1から11、比較例1から3について、G/D比を図22にまとめた。実施例のカーボンナノチューブ複合材料は、G/D比が3以上である。

[0166] [カーボンナノチューブの導電性]

実施例1から6のカーボンナノチューブ複合材料を溶媒に晒してマトリックスを取り除いて、カーボンナノチューブのみを抽出し、厚さ100 μ mのバッキペーパーにして四端子法により導電性を評価した。導電性は、実施例1が60S/cm、実施例2が58S/cm、実施例3が62S/cm、実施例4が58S/cm、実施例5が52S/cm、実施例6が57S/cmとなった。

符号の説明

- [0167] 10 カーボンナノチューブ、15：CNT群、30 マトリックス、35：母材領域、100 カーボンナノチューブ複合材料、200 カーボンナノチューブ複合材料、210 カーボンナノチューブ複合材料、220 カーボンナノチューブ複合材料、230 カーボンナノチューブ複合材料、240 カーボンナノチューブ複合材料、250 カーボンナノチューブ複合材料、260 カーボンナノチューブ複合材料、270 カーボンナノチューブ複合材料、280 カーボンナノチューブ複合材料、290 カーボンナノチューブ複合材料、300 カーボンナノチューブ複合材料、500 製造装置、501 基材、503 触媒層、505 基材ホルダ、510 合成炉、521 ガス流形成手段、530 加熱手段、531 加熱領域、541 第1ガス供給管、543 第2ガス供給管、545 第1ガス流路、547 第2ガス流路、550 ガス排気管、555 配管、557 配管、561 原料ガスポンペ、563 雰囲気ガスポンペ、565 還元ガスポンペ、567 触媒賦活物質ポンペ、571 第1炭素重量フラックス調整手段、573 第2炭素重量フラックス調整手段、580 ガス混合領域、600 レーザー顕微鏡、650 治具、900 カーボンナノチューブ

ブ複合材料、 9 1 0 カarbonナノチューブ複合材料、 9 3 0 カarbonナ
ノチューブ複合材料

請求の範囲

- [請求項1] カーボンナノチューブをマトリックス中に分散してなるカーボンナノチューブ複合材料であって、
複数のカーボンナノチューブより構成されるカーボンナノチューブ群と母材領域とを備え、
カーボンナノチューブの配合量が0.0001重量%以上、1.0重量%以下で、カーボンナノチューブ複合材料の導電率が 10^{-7} S/cm 以上であることを特徴とするカーボンナノチューブ複合材料。
- [請求項2] 前記カーボンナノチューブ群の波長633 nmのラマン分光分析における 1560 cm^{-1} 以上 1600 cm^{-1} 以下の範囲内での最大ピーク強度と、前記母材領域の波長633 nmのラマン分光分析で 1560 cm^{-1} 以上 1600 cm^{-1} 以下の範囲内における最大ピーク強度との比が5以上であることを特徴とする請求項1に記載のカーボンナノチューブ複合材料。
- [請求項3] カーボンナノチューブをマトリックス中に分散してなるカーボンナノチューブ複合材料であって、
複数のカーボンナノチューブより構成されるカーボンナノチューブ群と母材領域を備え、前記カーボンナノチューブ群は、波長633 nmのラマン分光分析で 1560 cm^{-1} 以上 1600 cm^{-1} 以下の範囲内にピークを有し、
前記母材領域は、波長633 nmのラマン分光分析で 1560 cm^{-1} 以上 1600 cm^{-1} 以下の範囲内にピークを有さないことを特徴とするカーボンナノチューブ複合材料。
- [請求項4] 前記カーボンナノチューブ複合材料が、 10^{-11} S/cm 以上よりも大きい導電率を有することを特徴とする請求項3に記載のカーボンナノチューブ複合材料。
- [請求項5] 前記カーボンナノチューブ群は、フラクタル次元が1.7以上を備えることを特徴とする請求項1に記載のカーボンナノチューブ複合材料

- 。
- [請求項6] 前記カーボンナノチューブの配合量は、前記カーボンナノチューブ複合材料全体の質量を100重量%とした場合の0.0001重量%以上5重量%以下であることを特徴とする請求項3に記載のカーボンナノチューブ複合材料。
- [請求項7] 前記カーボンナノチューブ複合材料が10S/cm以上の導電性を有するカーボンナノチューブを含むことを特徴とする請求項1に記載のカーボンナノチューブ複合材料。
- [請求項8] 前記カーボンナノチューブの長さは、0.1 μ m以上であることを特徴とする請求項1に記載のカーボンナノチューブ複合材料。
- [請求項9] 前記カーボンナノチューブの平均直径は、1nm以上30nm以下であることを特徴とする請求項1に記載のカーボンナノチューブ複合材料。
- [請求項10] 前記カーボンナノチューブの蛍光X線を用いた分析による炭素純度が90重量%以上であることを特徴とする請求項1に記載のカーボンナノチューブ複合材料。
- [請求項11] 前記カーボンナノチューブ複合材料は、波長633nmのラマン分光分析で、 $110 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 、 $190 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 及び 200 cm^{-1} 以上の領域に少なくとも一つのピークが観測されることを特徴とする請求項1に記載のカーボンナノチューブ複合材料。
- [請求項12] 共鳴ラマン散乱測定法の測定により得られるスペクトルで 1560 cm^{-1} 以上 1600 cm^{-1} 以下の範囲内での最大のピーク強度をG、 1310 cm^{-1} 以上 1350 cm^{-1} 以下の範囲内での最大のピーク強度をDとしたときに、G/D比が3以上であることを特徴とする請求項1に記載のカーボンナノチューブ複合材料。
- [請求項13] 前記カーボンナノチューブが単層カーボンナノチューブであることを特徴とする請求項1に記載のカーボンナノチューブ複合材料。
- [請求項14] 前記のマトリックスは、エラストマーであることを特徴とする請求項

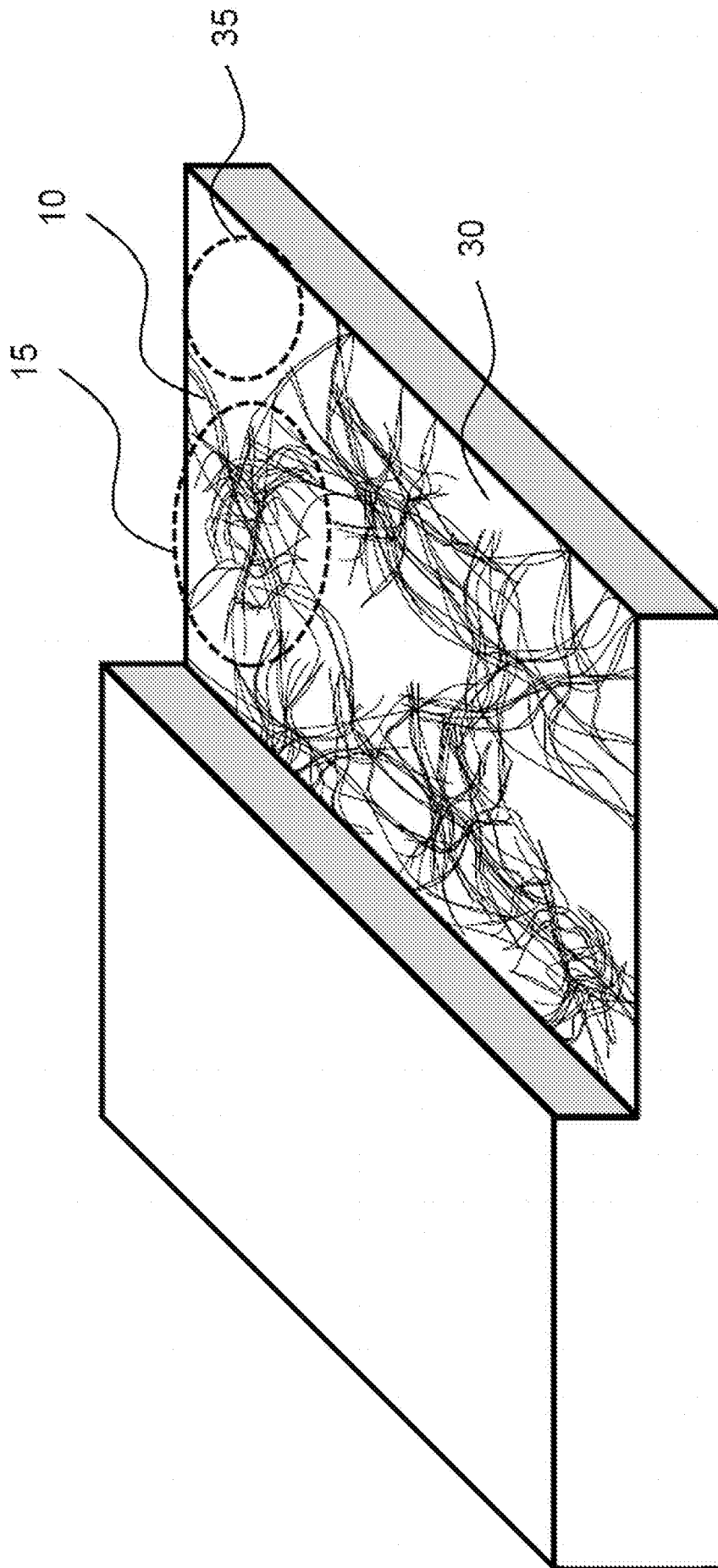
1に記載のカーボンナノチューブ複合材料。

[請求項15] 前記のエラストマーは、天然ゴム、エポキシ化天然ゴム、スチレンー
ブタジエンゴム、ニトリルゴム、クロロプレンゴム、エチレンプロピ
レンゴム、ブチルゴム、クロロブチルゴム、アクリルゴム、シリコー
ンゴム、フッ素ゴム、ブタジエンゴム、エポキシ化ブタジエンゴム、
エピクロルヒドリンゴム、ウレタンゴム、ポリスルフィドゴム、およ
びオレフィン系、ポリ塩化ビニル系、ポリエステル系、ポリウレタン
系、ポリアミド系、スチレン系の熱可塑性エラストマーから選ばれる
一種以上であることを特徴とする請求項14に記載のカーボンナノチ
ューブ複合材料。

[請求項16] 前記のマトリックスは、樹脂であることを特徴とする請求項1に記載
のカーボンナノチューブ複合材料。

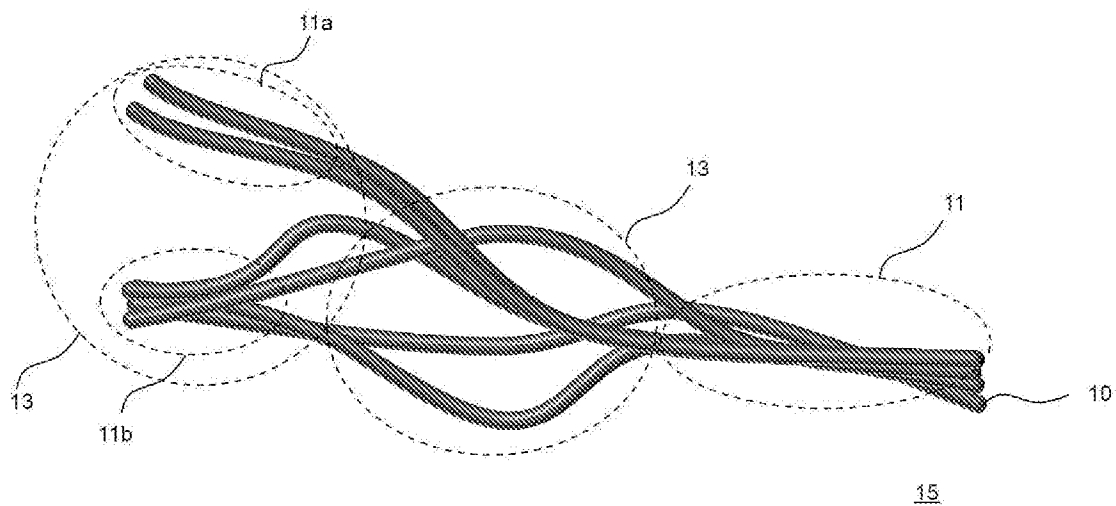
[請求項17] 前記樹脂は、不飽和ポリエステル、ビニルエステル、エポキシ、フェ
ノール（レゾール型）、ユリア・メラミン、ポリイミド、ポリエチレ
ンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリトリメチレン
テレフタレート、ポリエチレンナフタレート、液晶ポリエステル、ポ
リエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、スチレン系樹脂、ポリ
オキシメチレン、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリメチレンメタ
クリレート、ポリ塩化ビニル、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェ
ニレンエーテル、変性ポリフェニレンエーテル、ポリイミド、ポリア
ミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスル
ホン、ポリケトン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケト
ン、ポリエーテルケトンケトン、ポリアリレート、ポリエーテルニト
リル、フェノール系樹脂、フェノキシ樹脂、ポリテトラフルオロエチ
レンから選ばれる一種以上であることを特徴とする請求項16に記載
のカーボンナノチューブ複合材料。

[図1]

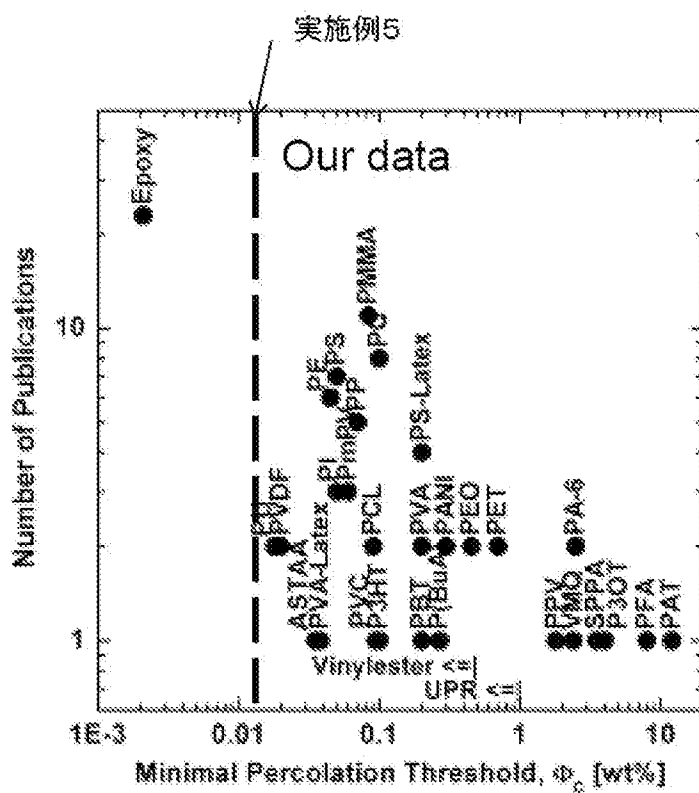


100

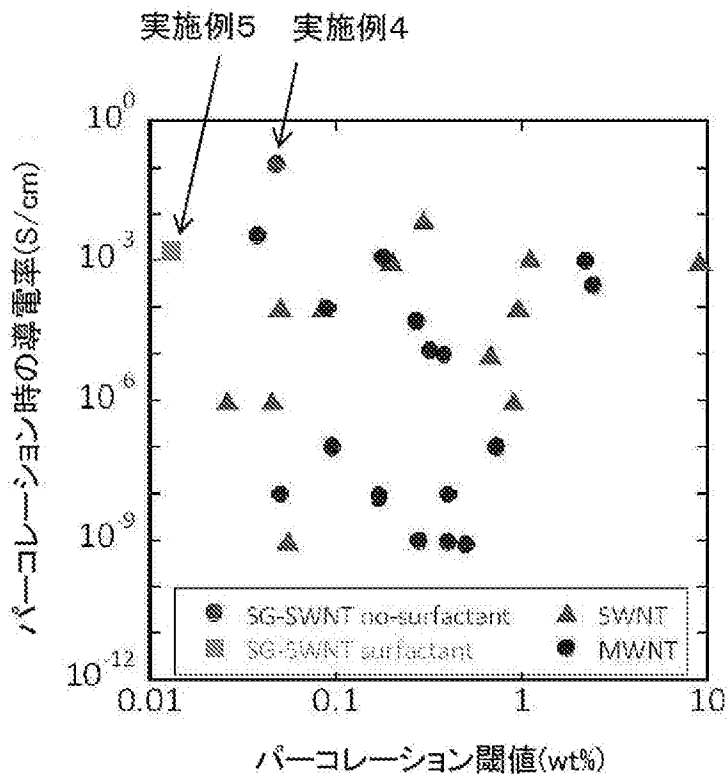
[図2]



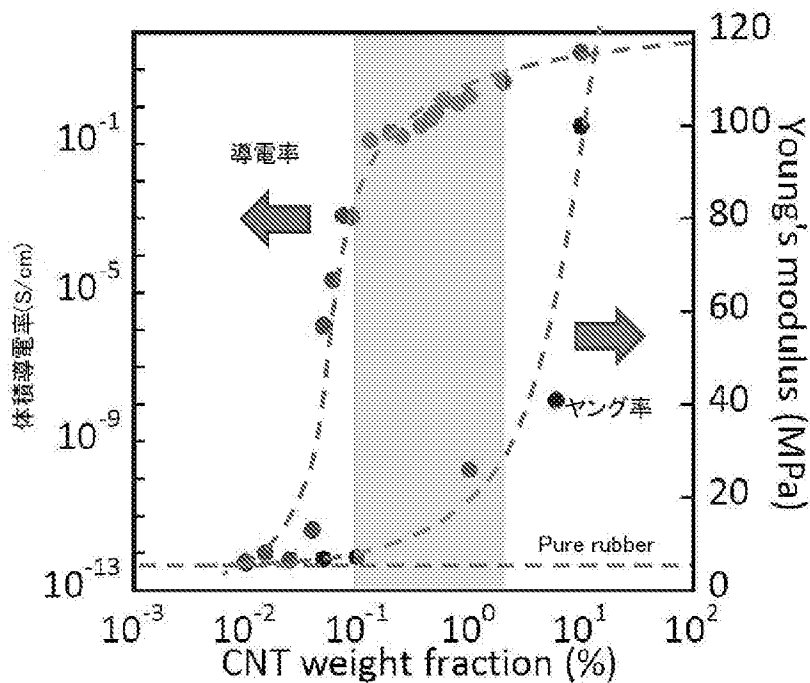
[図3]



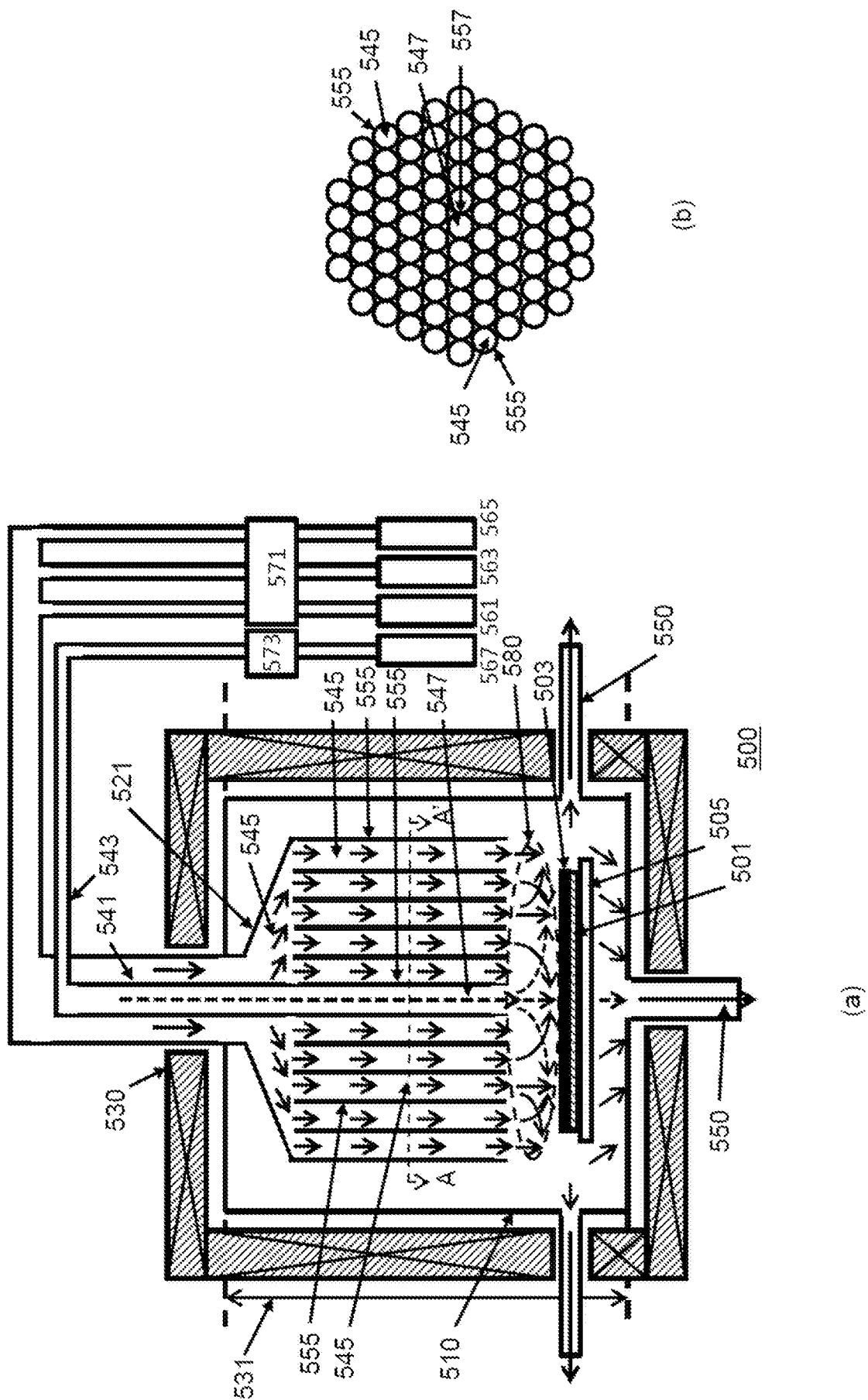
[図4]



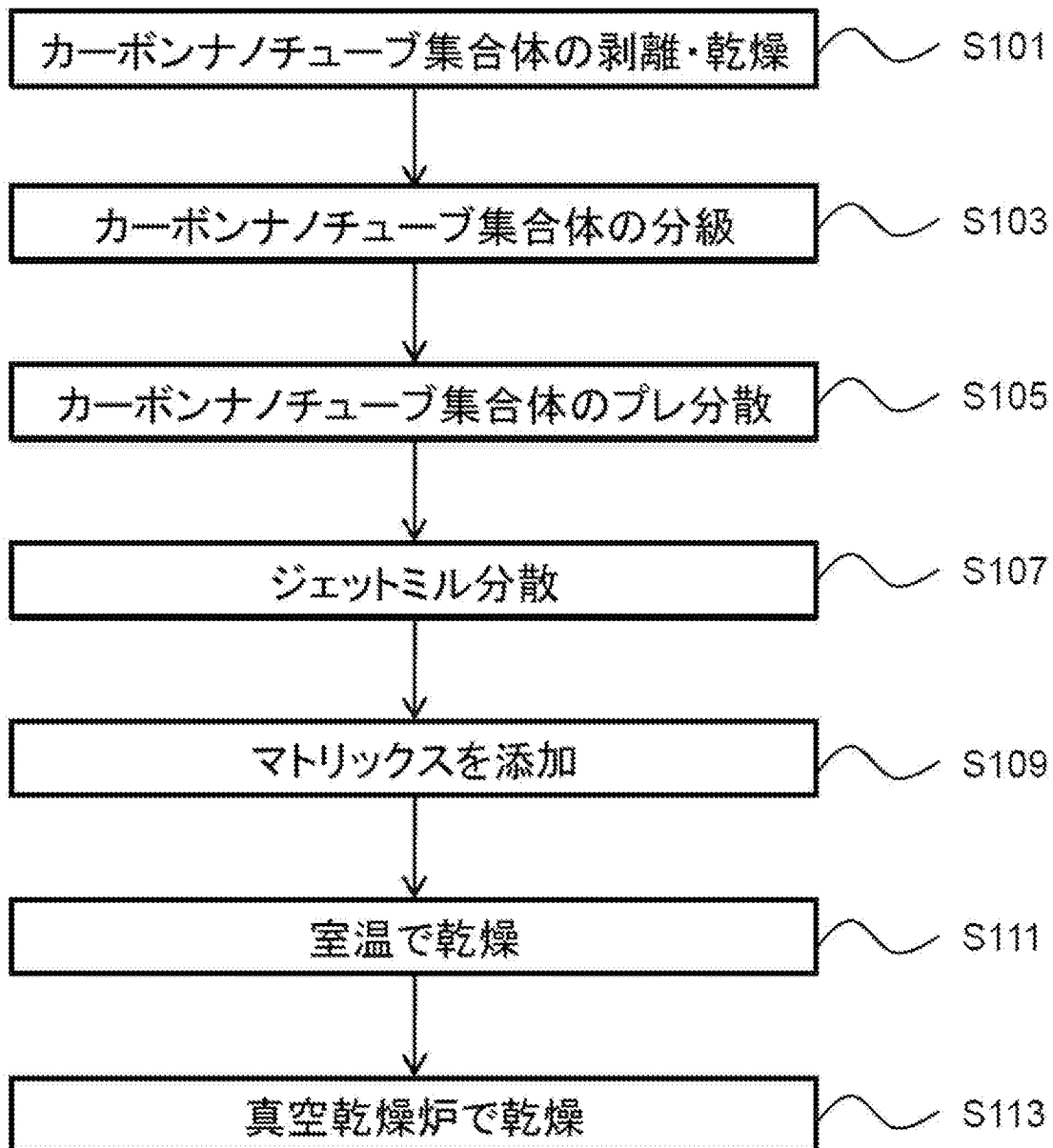
[図5]



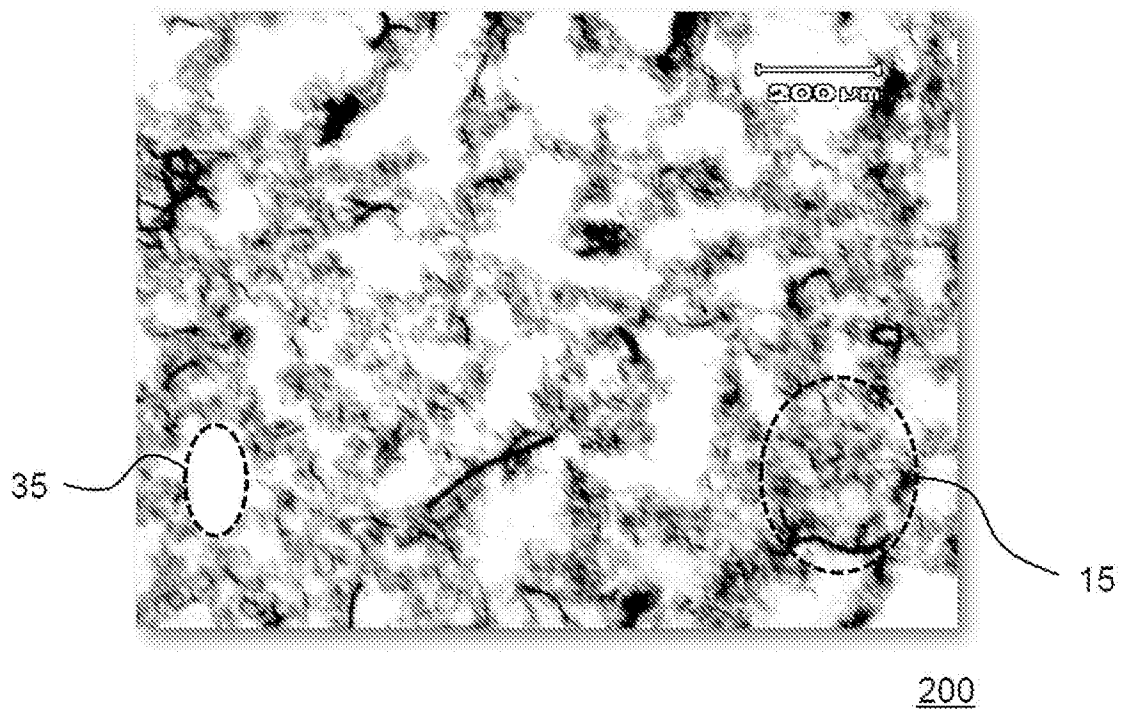
[図6]



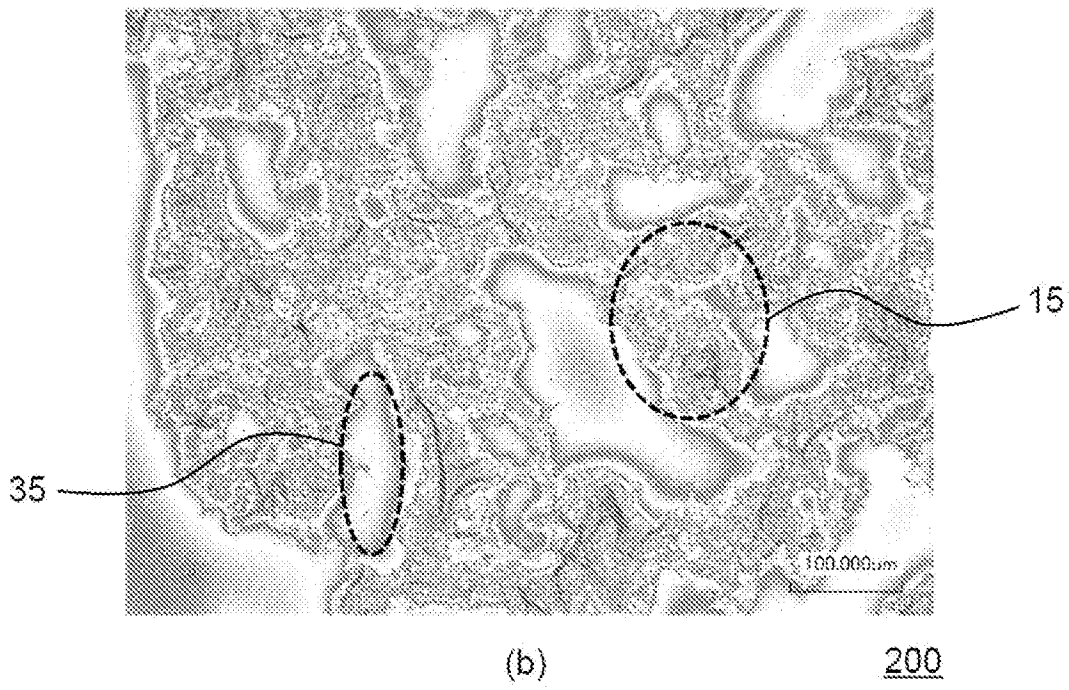
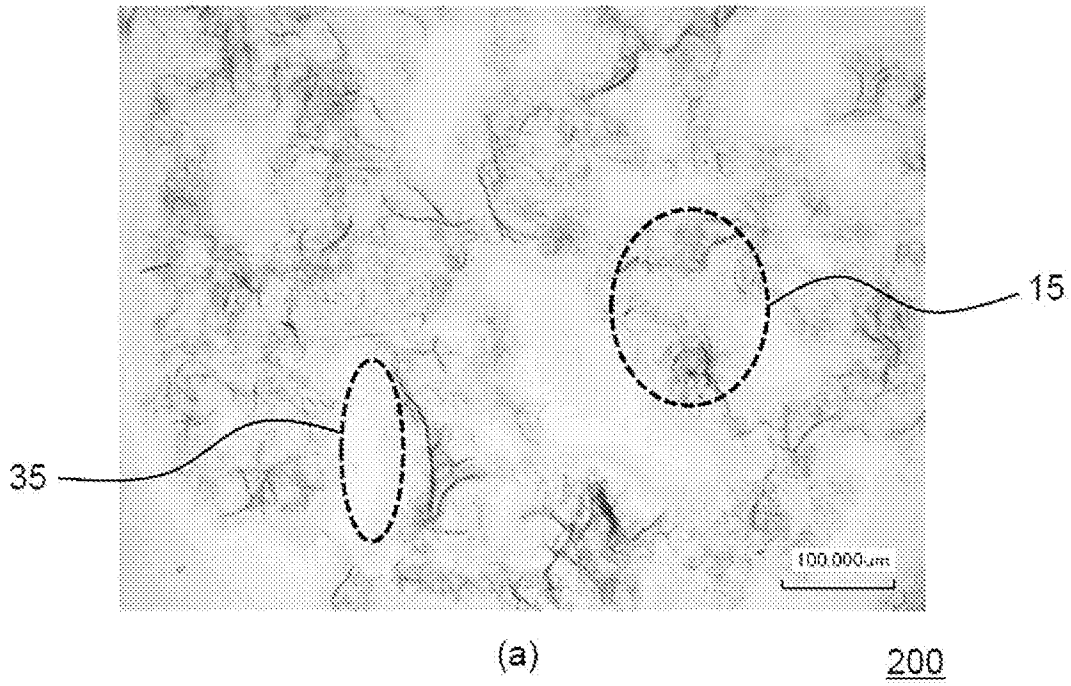
[図7]



[図8]

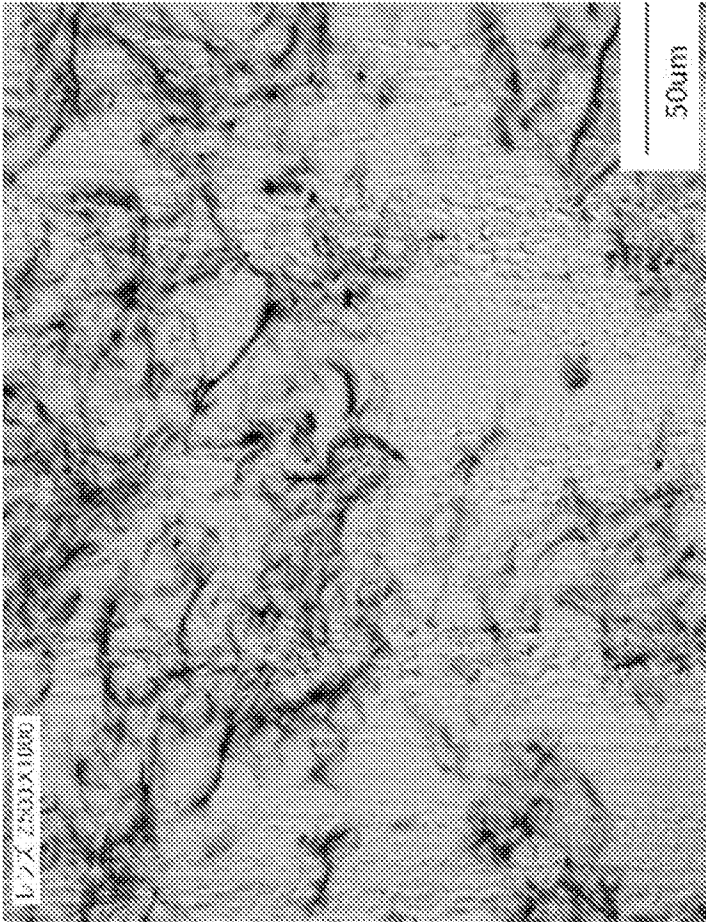


[図9]

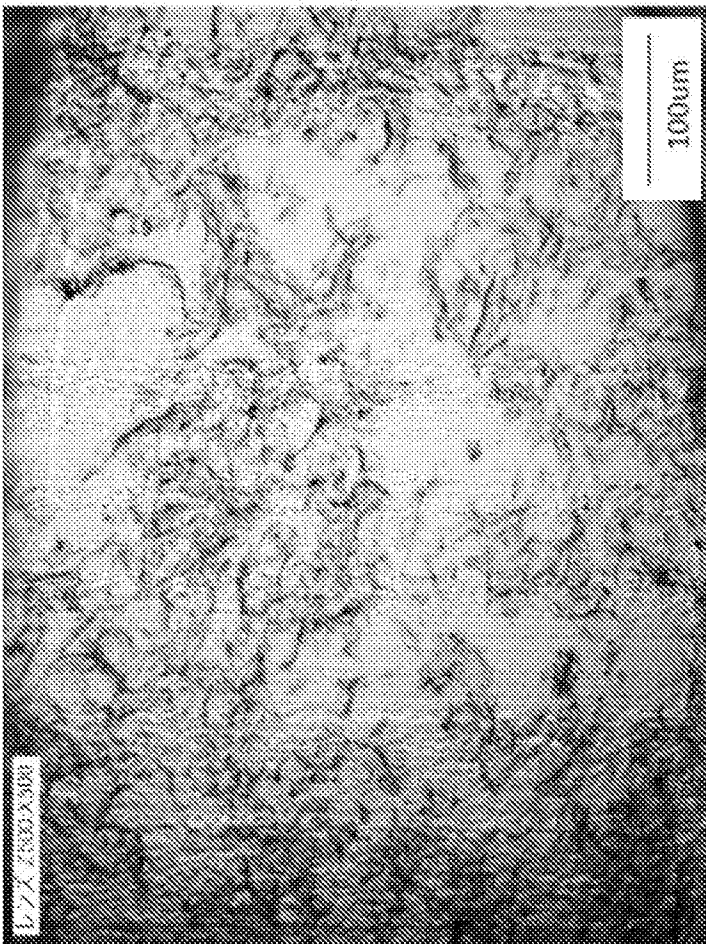


[図10]

x1000

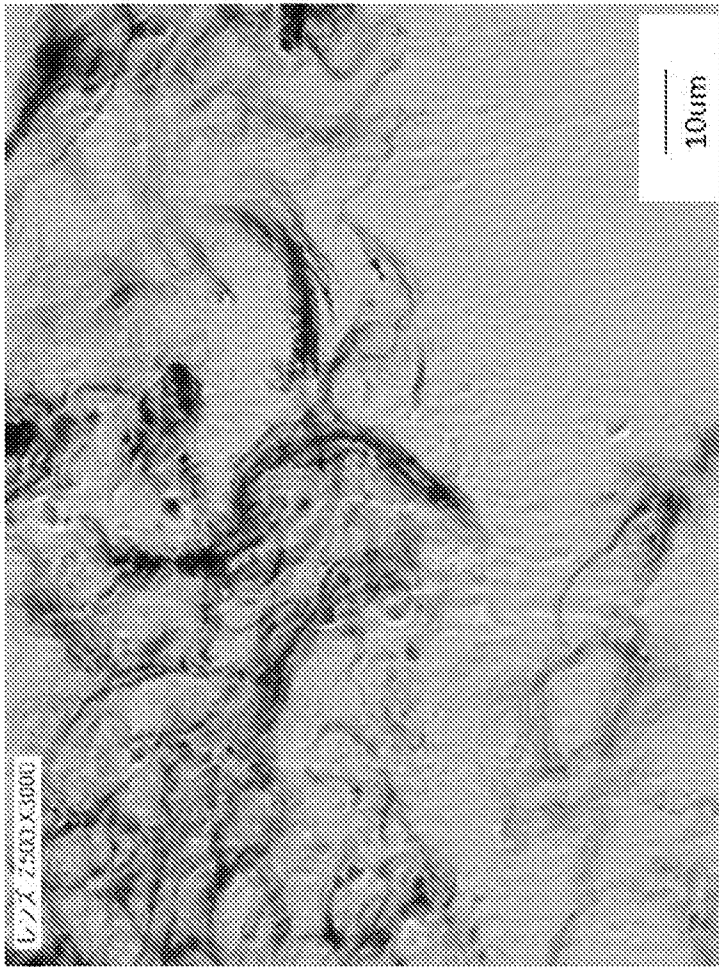


x500

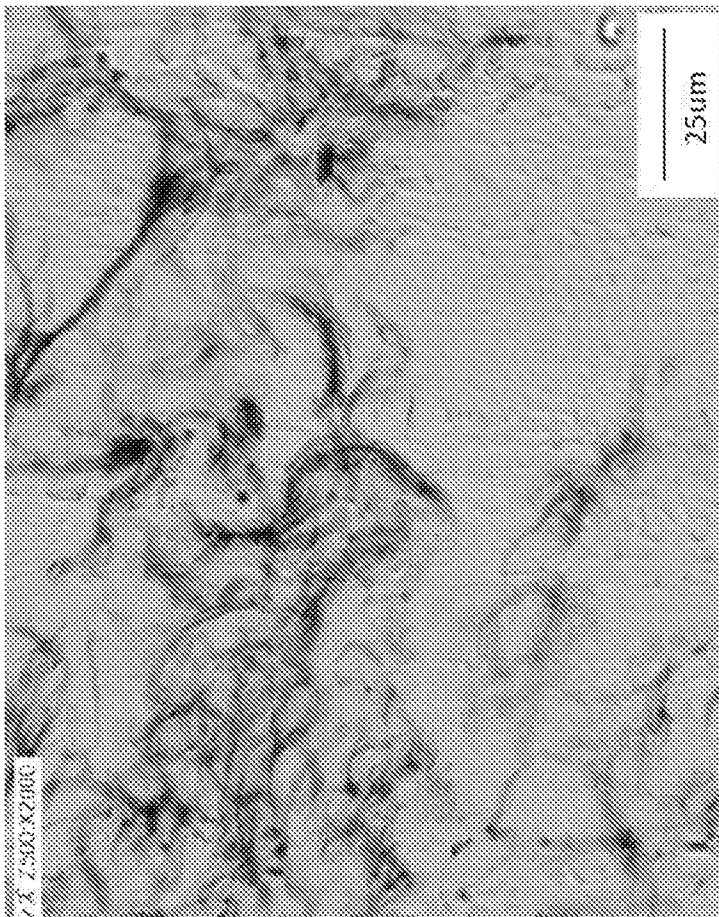


[図11]

x3000



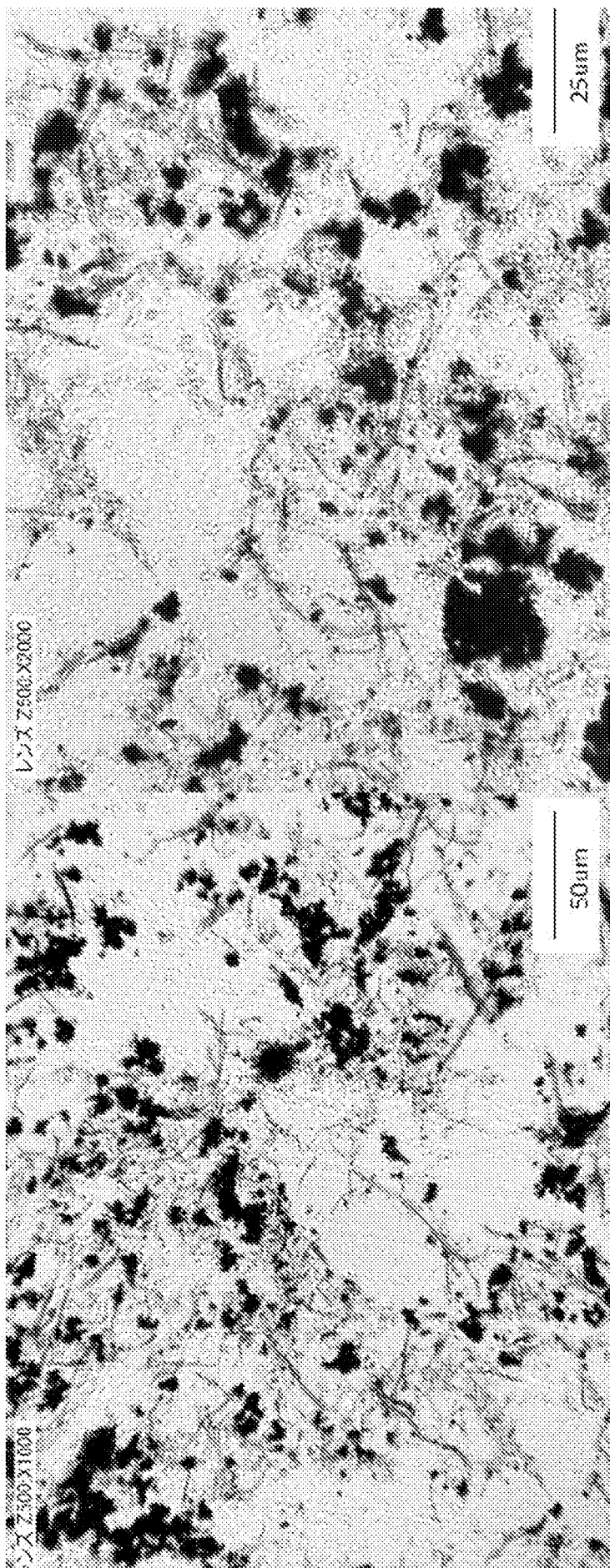
x2000



[図12]

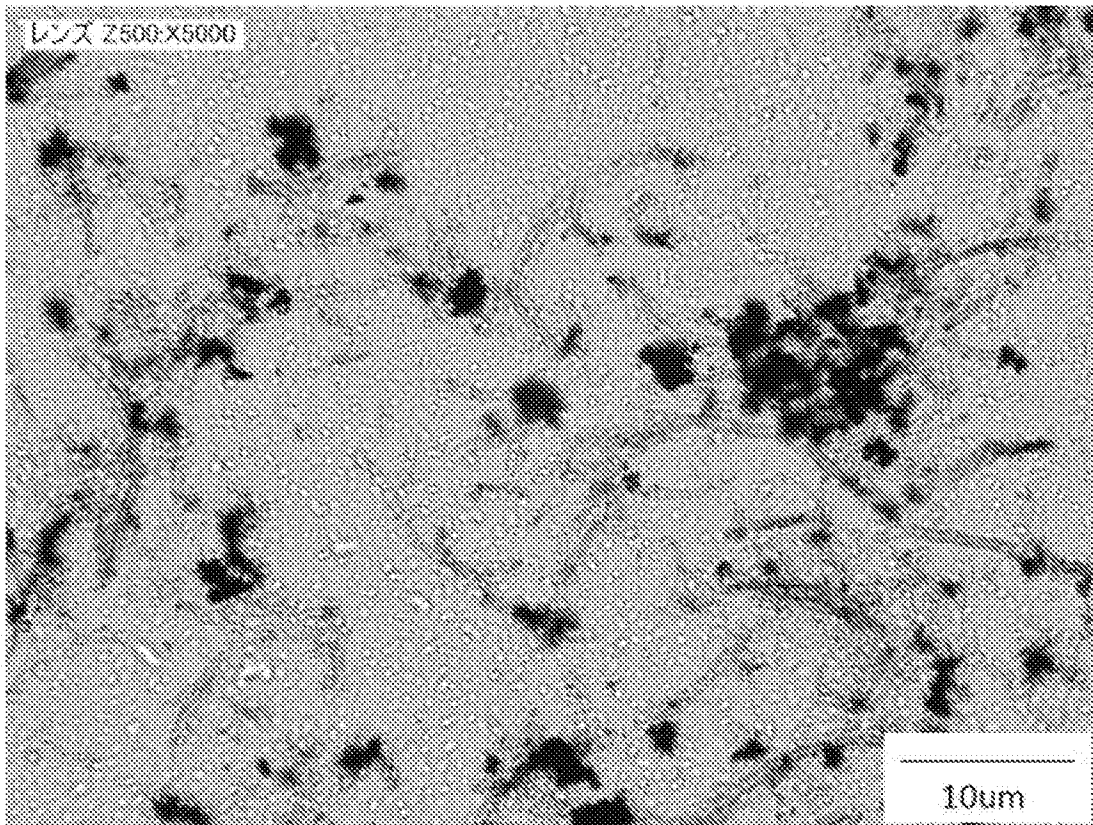
x2000

x1000

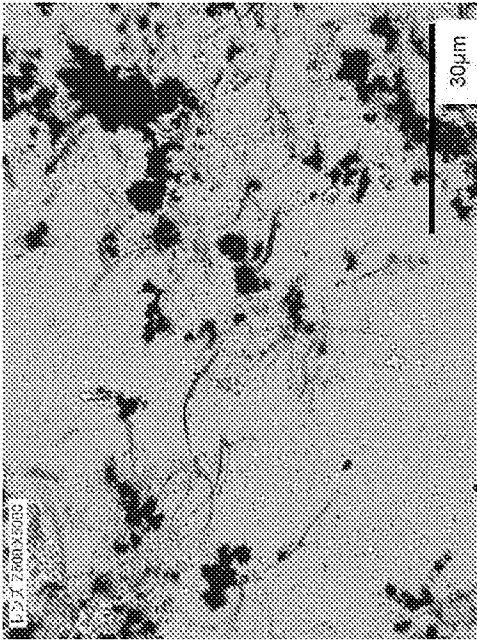


[図13]

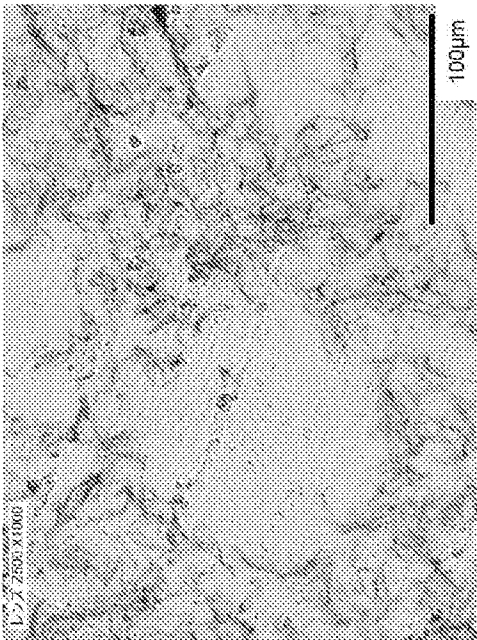
x5000



[図14]

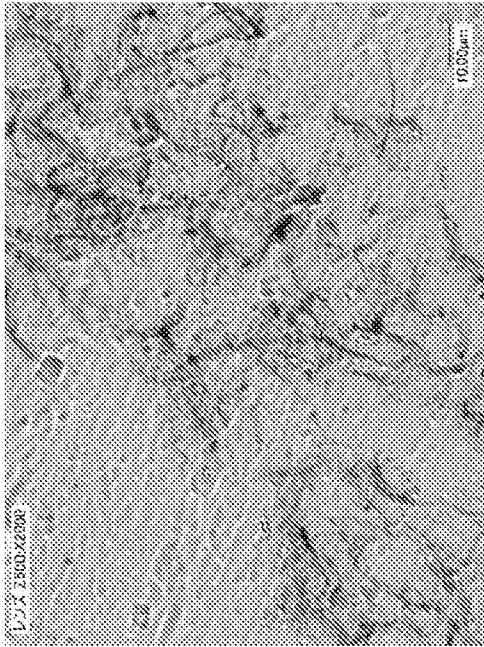


(b)

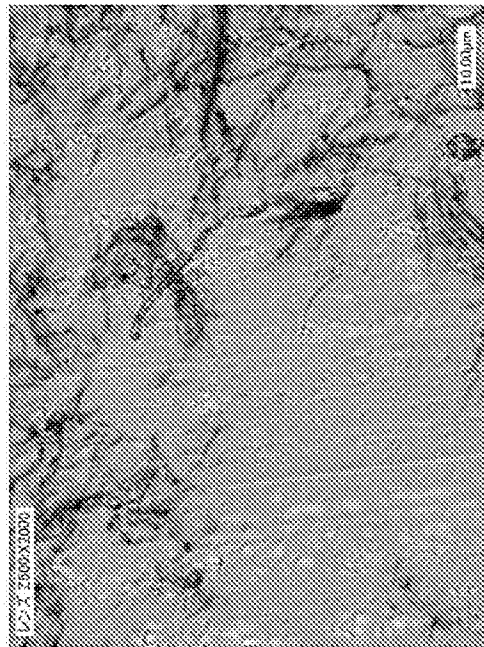


(a)

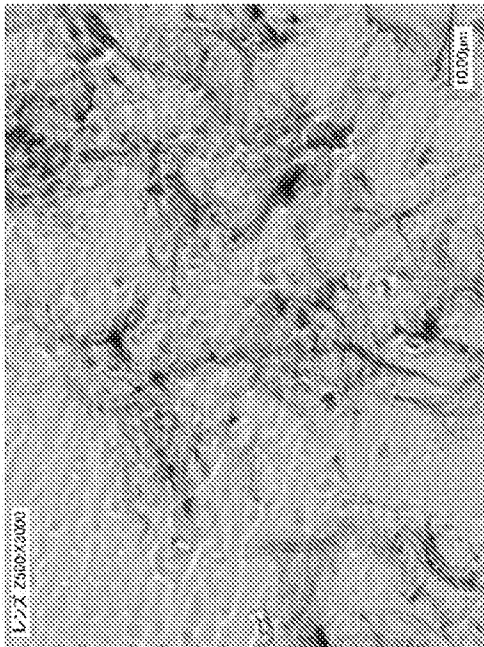
[図15]



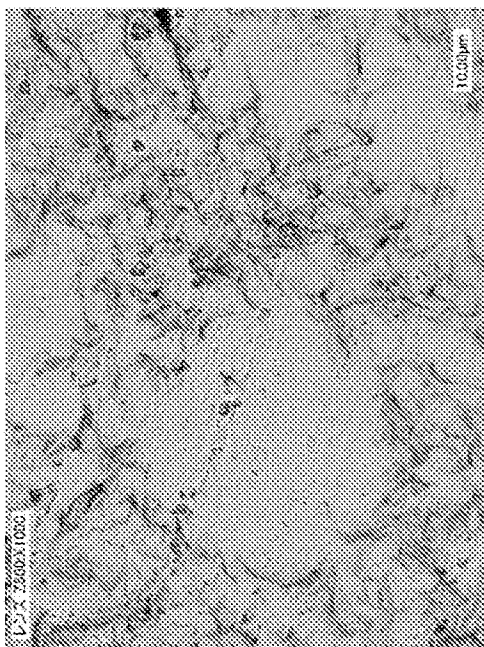
(a)



(b)

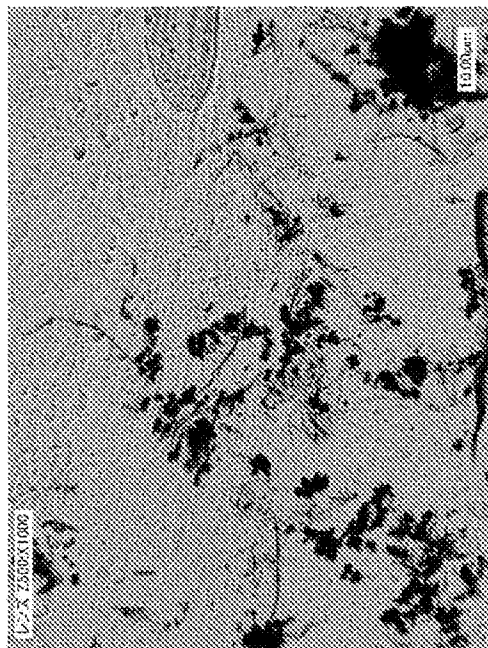


(c)

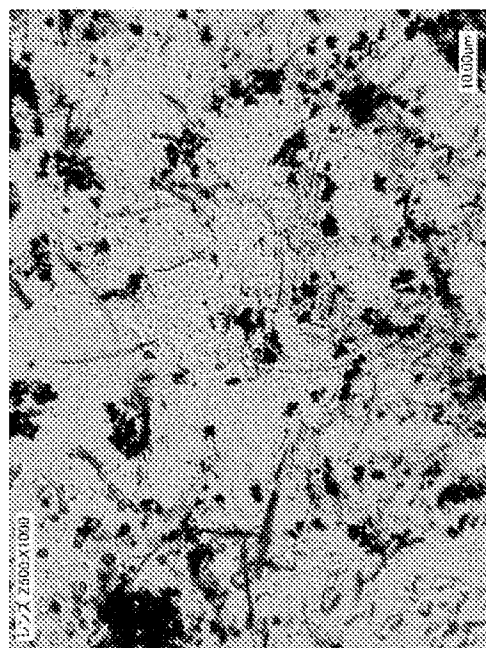


(d)

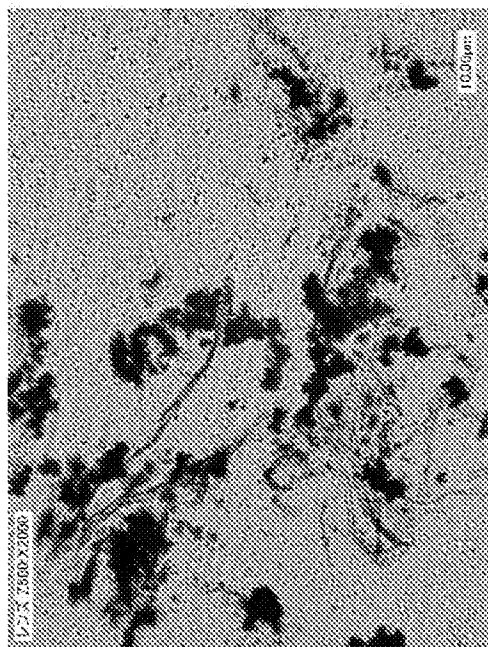
[図16]



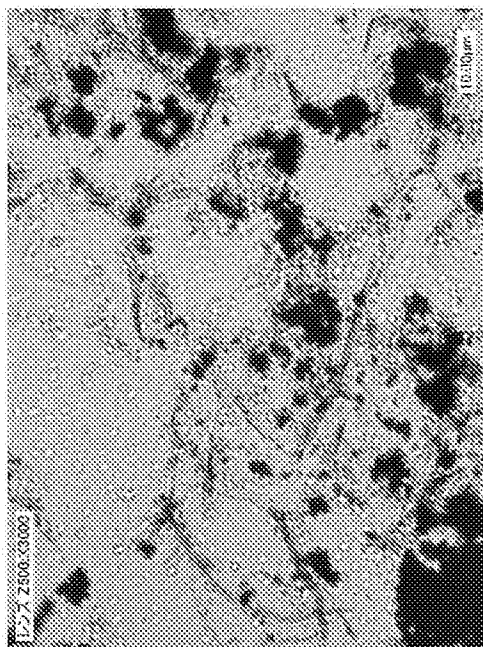
(a)



(b)

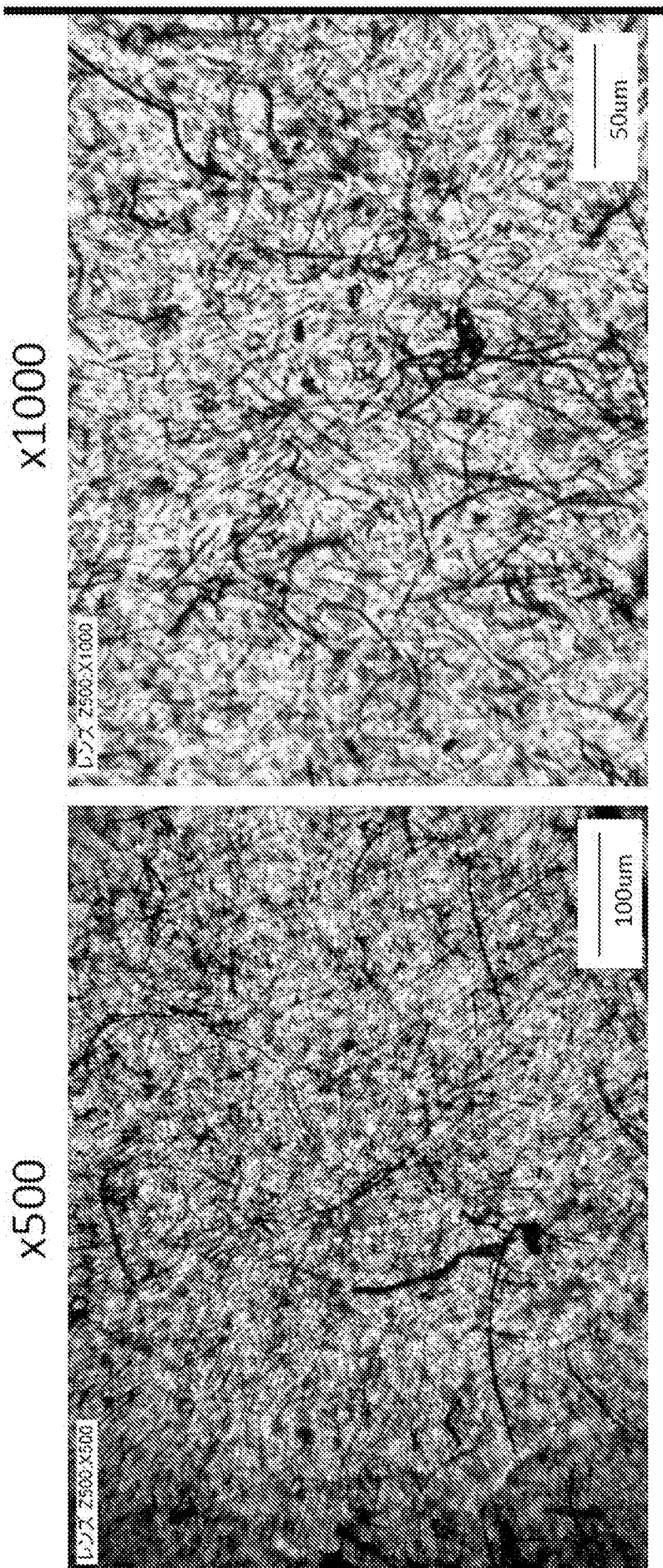


(c)



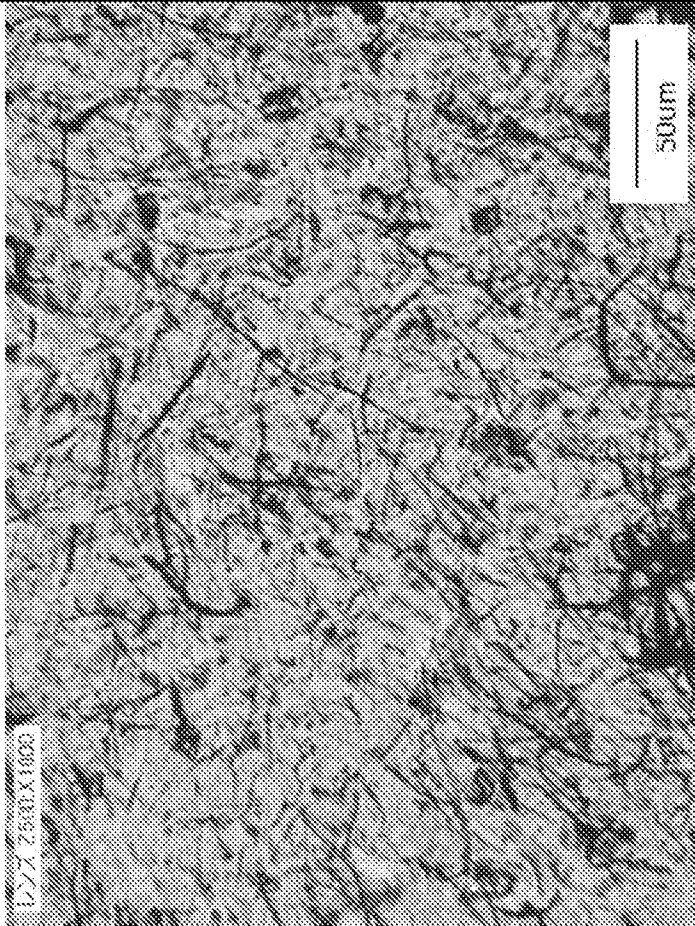
(d)

[図17]

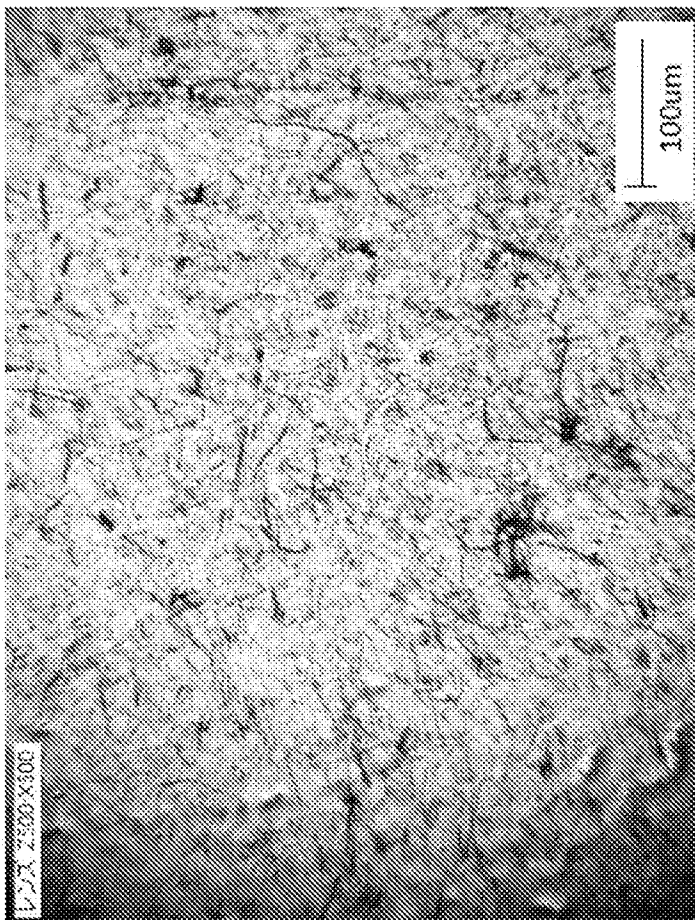


[図18]

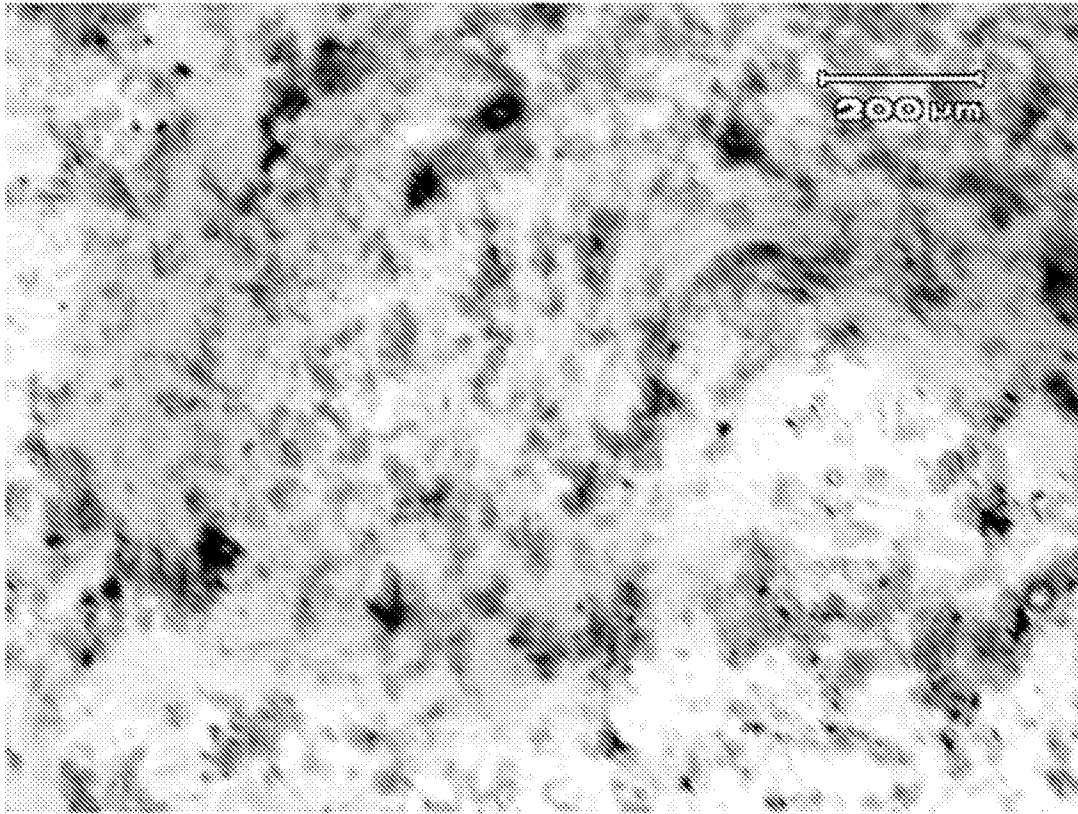
x1000



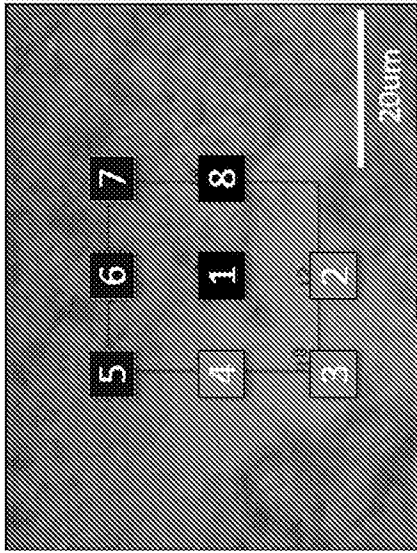
x500



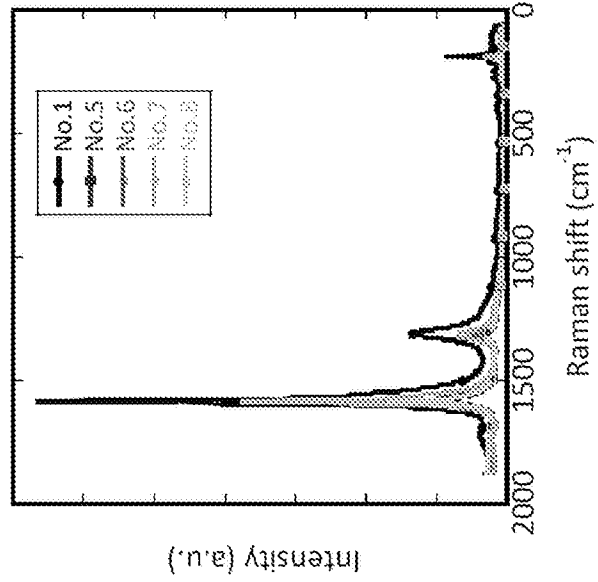
[図19]

930

[ 20]

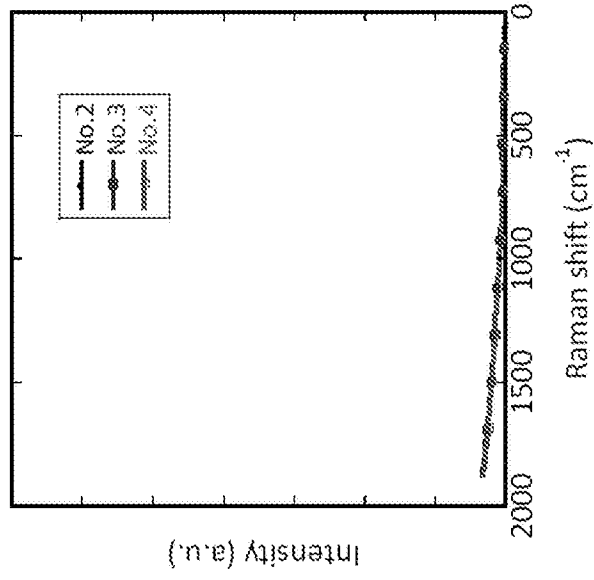


(a)



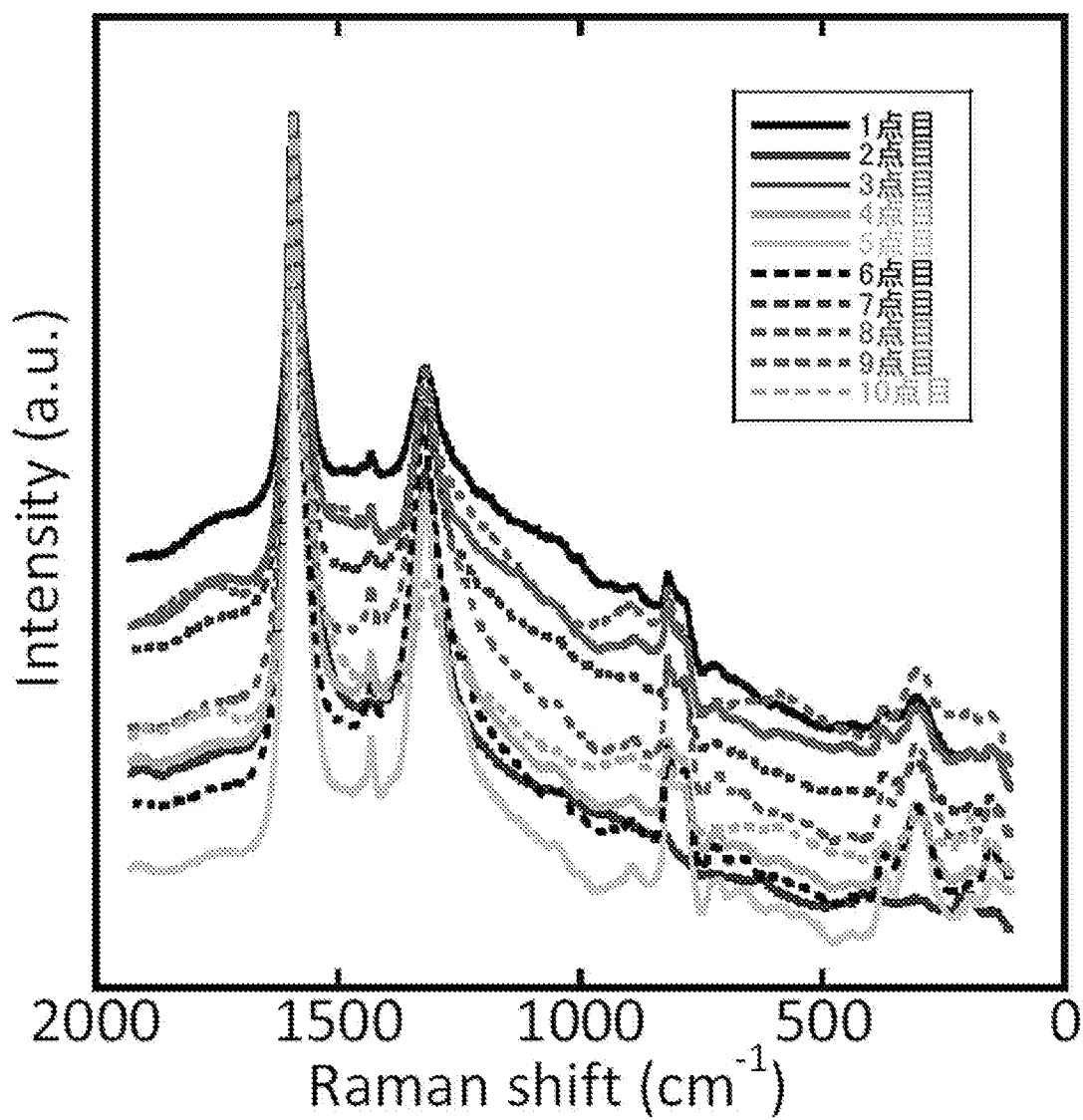
(b)

(a)

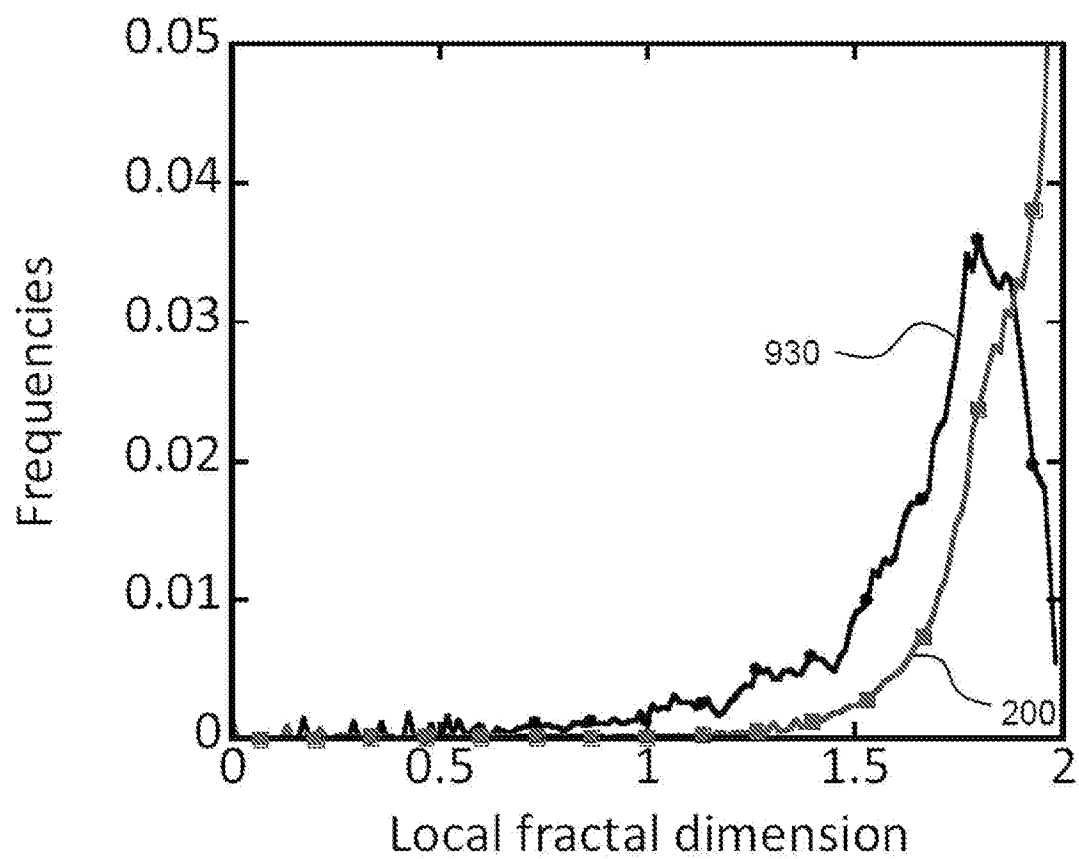


(c)

[図21]



[圖23]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/075176

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B31/02(2006.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, H01B1/24(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)

C01B31/02, B82Y30/00, C08K3/04, C08L101/00, H01B1/24

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

Science Direct, JSTPlus (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	NING LI, et al., Electromagnetic Interference (EMI) Shielding of Single-Walled Carbon Nanotube Epoxy Composites, NANO LETTERS, 2006, Vol.6, No.6, pp.1141-1145	1-13, 16, 17
X	M.B.BRYNING, et al., Very Low Conductivity Threshold in Bulk Isotropic Single-Walled Carbon Nanotube-Epoxy Composites, Advanced Materials, Volume 17, Issue 9,, 2005.05, pp. 1186-1191	1-13, 16, 17

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
18 October, 2012 (18.10.12)

Date of mailing of the international search report
30 October, 2012 (30.10.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/075176

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2006-505483 A (Carbon Nanotechnologies, Inc.), 16 February 2006 (16.02.2006), paragraph [0103]; table 1 & US 2004/0150312 A1 & EP 1463685 A & WO 2004/048263 A1 & KR 10-2005-0072056 A & AU 2003291133 A	1-13, 16, 17
X	WO 2010/102763 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG), 16 September 2010 (16.09.2010), example 1; table 1; page 7, line 22 to page 8, line 7 & JP 2012-520356 A1 & EP 2406311 A & WO 2010/102763 A1 & DE 102009012674 A & CN 102421838 A & TW 201039361 A & KR 10-2011-0134910 A	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/075176

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The search, which has been carried on the assumption that claims 1 and 2 are deemed to be "firstly set forth invention ("main invention")", revealed that the technical feature of the invention of claim 1 is not novel, since the technical feature is disclosed in four documents which are indicated on the next page and thereafter.

Therefore, the above-said technical feature cannot be considered to be a "special technical feature" within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence.

(Continued to extra sheet)

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/075176

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

Consequently, it is not considered that there is a technical relationship involving one or more of the same or corresponding special technical features between the main invention and the inventions of other claims.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C01B31/02(2006.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, H01B1/24(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. C01B31/02, B82Y30/00, C08K3/04, C08L101/00, H01B1/24

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	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012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)

Science Direct, JSTPlus(JDreamII)

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
X	NING LI, et al., Electromagnetic Interference (EMI) Shielding of Single-Walled Carbon Nanotube Epoxy Composites, NANO LETTERS, 2006, Vol.6, No.6, pp.1141-1145	1-13, 16, 17
X	M.B.BRYNING, et al., Very Low Conductivity Threshold in Bulk Isotropic Single-Walled Carbon Nanotube-Epoxy Composites, Advanced Materials, Volume 17, Issue 9,, 2005.05, pp.1186-1191	1-13, 16, 17

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

18.10.2012

国際調査報告の発送日

30.10.2012

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)

吉田 直裕

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

4G

3028

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
X	JP 2006-505483 A (カーボン ナノテクノロジーズ インコーポレ ーテッド) 2006.02.16, [0103], [表 1] & US 2004/0150312 A1 & EP 1463685 A & WO 2004/048263 A1 & KR 10-2005-0072056 A & AU 2003291133 A	1-13, 16, 17
X	WO 2010/102763 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG) 2010.09.16, example 1, Table 1, 第 7 頁第 2 行~第 8 頁第 7 行 & JP 2012-520356 A1 & EP 2406311 A & WO 2010/102763 A1 & DE 102009012674 A & CN 102421838 A & TW 201039361 A & KR 10-2011-0134910 A	1-15

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、

2. 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

3. 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1、2を「最初に記載されている発明（主発明）」として調査した結果、請求項1に係る発明の技術的特徴は、次頁以降に示した4つの提示文献に開示されているから新規でないことが明らかとなった。よって、上記技術的特徴は、PCT規則13.2の第2文の意味において「特別な技術的特徴」と認められない。

したがって、これら主発明と、他の請求項に係る発明の間に一又は二以上の同一又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係が存在すると認められない。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。