



BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(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, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

と反応容器10の内壁を結ぶ空間に単層カーボンナノチューブのネット状堆積物を生成させる。次いで、反応容器10の雰囲気をも、 O_2 , Arの混合ガスに切り替え、加熱機構14で反応容器10内を昇温すると、ネット状堆積物に含まれているカーボンナノ粒子、アモルファスカーボン等の不純物炭素がネット状堆積物からガス化・除去される。同じ反応容器10を用いた単層カーボンナノチューブの生成、精製が可能で、高純度の単層カーボンナノチューブが容易に作製される。

明 細 書

単層カーボンナノチューブの製造方法及び装置

5 技術分野

本発明は、電子材料、水素吸蔵材料、ナノ構造材料等の機能性材料としての展開が期待される単層カーボンナノチューブを作製し、その場精製する方法及び装置に関する。

10 背景技術

カーボンナノチューブは、結晶学的構造及び直径に応じて電気的特性が半導体的又は金属的に変わることから高機能材料として注目されている。カーボンナノチューブには、筒状に巻かれたグラフェンシートが等間隔で2層以上重なった多層カーボンナノチューブ(MWNTs)と、1層だけの単層カーボンナノチューブ(SWNTs)がある。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に比較して小さな直径に由来する量子効果が期待され、物性的な興味をもたれている。

カーボンナノチューブの作製にはアーク放電、レーザ蒸発法、CVD 法等があり、量産化には CVD 法、結晶性向上にはアーク放電が適している。直流アーク放電で単層カーボンナノチューブを作製する場合、金属触媒を混合したグラファイト棒を陽極に用い、アーク熱でグラファイト棒を蒸発させる。蒸発したグラファイトは、電極の周りから容器の内部全体にわたって蜘蛛の巣状に張り巡らされたネット状煤として生成される。このネット状煤に単層カーボンナノチューブが含まれている。

本発明者等は、単層カーボンナノチューブを含むネット状煤が大量にできる作製条件を種々調査・検討し、Ni-Y触媒を含む陽極及び炭素棒陰極を30度の鋭角で配置させることが有効であることを報告した(「材料」第50巻第7号第357～360頁)。

堆積したネット状煤に含まれる単層カーボンナノチューブの割合が必ずしも高

くないので、ネット状煤を精製して単層カーボンナノチューブの純度を上げる必要がある。しかし、単層カーボンナノチューブ自体の機械的・化学的強度が十分でないため精製が容易でない。不十分な機械的・化学的強度は、Ni-Y 触媒を用いて合成された単層カーボンナノチューブが結晶性に劣ることに原因があるものと考えられる。アーク放電法による単層カーボンナノチューブの作製に S 添加 Fe 系金属触媒を使用した場合でも、触媒が S を含んでいるため単層カーボンナノチューブの機械的・化学的強度が低く精製が容易でない。

単層カーボンナノチューブの機械的・化学的強度に触媒が与える影響を種々調査・検討した結果、触媒として Fe 単体が有効であることを見出した。すなわち、
10 H₂, Ar の混合ガス雰囲気中で Fe 単体（触媒）をグラファイト棒に配合した陽極と陰極の間でアーク放電させると、陽極から蒸発したカーボンが陰極と真空チャンバ内壁を結ぶ空間に単層カーボンナノチューブを含むネット状析出物として堆積する（先願・特願 2002-080729 号）。

アーク放電雰囲気 H₂, Ar の混合ガスを使用すると、ネット状堆積物へのア
15 モルファスカーボンやカーボンナノ粒子の混入が軽減され、単層カーボンナノチューブの割合が高くなる。Fe 単体触媒の使用により、単層カーボンナノチューブの結晶性、機械的・化学的強度が向上する。しかし、依然としてアモルファスカーボン、カーボンナノ粒子、Fe 粒子（触媒）が混入していることに変わりなく、後続する工程で単層カーボンナノチューブの精製が必要になる。

20

発明の開示

本発明は、アーク放電によって生成した単層カーボンナノチューブを別の場所に移動させることなく同じ反応容器内で精製することにより、低い機械的・化学的強度に起因する問題を克服し、純度の高い単層カーボンナノチューブを高生産
25 性で製造することを目的とする。

本発明に従った製造方法では、少なくとも陽極側のグラファイト棒に Fe 触媒を配合した二本の電極を筒状反応容器の内部で管軸直交方向に対向させ、反応容器に H₂, X（不活性ガス）の混合ガスを送り込みながら電極間にアーク放電を発生させ、少なくとも陽極から蒸発したカーボンを混合ガスの流れに乗せて電極

と反応容器壁との間にネット状の単層カーボンナノチューブとして堆積させる。

ネット状堆積物の堆積に応じグラファイト電極をプレチャンバ側に相対移動させると、反応容器の管軸方向に沿った所定長さ域に極長のネット状堆積物が生成する。

- 5 なかでも、グラファイト棒に Fe 触媒を配合した 2 本の電極間に交流アーク放電を発生させて両極からカーボンを蒸発させると、単層カーボンナノチューブを含まない陰極堆積物がなくなり、直流アーク放電に比較して蒸発炭素量に対する単層カーボンナノチューブの生成割合が高くなる。

- 10 所定長さ域にネット状堆積物を生成させた後、アーク放電を中止し、反応容器の雰囲気ガスを H_2 , X の混合ガスから O_2 , X の混合ガスに切り替える。そして、 O_2 , X の混合ガスを送り込みながら反応容器全体を加熱することにより、単層カーボンナノチューブのネット状堆積物からカーボンナノ粒子、アモルファスカーボン等の不純物炭素がガス化して除去される。併せて、Fe 粒子（触媒）の表面が酸化される。不純物炭素が除去された単層カーボンナノチューブのネット状堆積物を反応容器から取り出し、塩酸処理によって酸化された Fe 触媒を除去すると、純度の高い単層カーボンナノチューブが得られる。

- 20 不活性ガス X としては、He, Ne, Ar, Kr, Xe 等の希ガスや N_2 を使用できる。希ガスの中でも重い希ガスほど好結果が得られ、 N_2 を用いた場合でも同様な単層カーボンナノチューブのネット状堆積物が生成する。以下の説明では、不活性ガス X の代表として Ar を用いた例で説明する。

- 25 この方法に使用する装置は、基端がプレチャンバに接続され、先端に排気管が開口している水平方向に延びた筒状反応容器と、該反応容器内で管軸直交方向に対向させた少なくとも陽極側が Fe 触媒配合カーボンから作製された一対のグラファイト電極と、該グラファイト電極が接続された放電電源と、反応容器の周囲に配置された加熱機構とを備えている。プレチャンバには、アーク放電中に H_2 , Ar の混合ガスを、アーク放電終了後に加熱機構をオンした状態で O_2 , Ar の混合ガスを排気管に向けて流すガス供給管が開口している。加熱酸化で不純物炭素が除去されたネット状堆積物は、反応容器内の排気管側に配置されている捕集装置で捕集される。交流電源を使用する場合、共に Fe 触媒配合カーボンから作製

された一対のグラファイト電極が使用される。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明に従った単層カーボンナノチューブ製造装置の概略平面図

5 図 2 は、作製直後の単層カーボンナノチューブのネット状堆積物を示す SEM 写真

図 3 は、加熱処理直後の単層カーボンナノチューブのネット状堆積物を示す SEM 写真

10 図 4 は、塩酸処理した単層カーボンナノチューブのネット状堆積物を示す SEM 写真

図 5 は、塩酸処理後で Fe 微粒子が消失した単層カーボンナノチューブのネット状堆積物を示す TEM 写真

15 図 6 は、得られた単層カーボンナノチューブのラマンスペクトルを示すグラフ

発明を実施するための最良の形態

本発明では、アーク放電でグラファイト電極から炭素を蒸発させ単層カーボンナノチューブを堆積させる反応装置を使用する。直流アーク放電、交流アーク放電の何れも採用可能であるが、直流アーク放電による場合、Fe 触媒配合カーボンから作製されたグラファイト電極を陽極に、Fe 触媒を含まないグラファイト電極を陰極に使用し、陽極から炭素を蒸発させる。その他は交流アーク放電による場合と同様であるので、以下では交流アーク放電による炭素の蒸発、単層カーボンナノチューブの生成を説明する。

25 反応装置は、石英管等の筒状反応容器 10 をプレチャンバ 11 に接続している (図 1)。プレチャンバ 11 の一側が真空ポンプ 12 に接続され、H₂、Ar の混合ガスを送り込むガス供給管 13 が開口している。ガス供給管 13 には、反応容器 10 の雰囲気圧を調節する圧力制御装置 19 が組み込まれている。プレチャンバ 11 から真空ポンプ 12 に至る管路には、真空バルブ 12a が設けられている。

反応容器 10 は、操作性を向上するためプレチャンバ 11 から水平方向に延在

させることが好ましい。反応容器 10 の周囲には単層カーボンナノチューブのネット状堆積物を加熱する抵抗加熱器、輻射加熱器等の加熱機構 14 が配置され、プレチャンバ 11 と反対側に排気管 15 が開口している。排気管 15 は排気ポンプ 16 に接続されており、途中に設けた流量調整弁 17 で排気管 15 を流れる H_2 ,
5 Ar の混合ガスの流量、ひいては反応容器 10 内の混合ガス流量が調整される。排気管 15 内に熱電対 18 を挿し込んでおくと、反応容器 10 の雰囲気温度を測定できる。

反応容器 10 内に、交流電源 21 にリード線 22R, 22L で接続された二本のグラファイト電極 20R, 20L が管軸直交方向に対向配置されている。グラファイト電極 20R, 20L は、送り装置 23 によって反応容器 10 内を管軸直交方向に移動可能になっている。グラファイト電極 20R, 20L はカーボンに Fe 触媒を配合して成形することにより用意される。Fe 触媒としては、Fe の酸化物や炭化物等から製造された粒径 $1\mu m$ 以下の微粒状 Fe 単体触媒が単層カーボンナノチューブの機械的・化学的強度、収率を向上させる上で好ましい。グラファイト電極
10 ト電極 20R, 20L は、送り装置 23 によって反応容器 10 内を管軸直交方向に移動可能になっている。グラファイト電極 20R, 20L はカーボンに Fe 触媒を配合して成形することにより用意される。Fe 触媒としては、Fe の酸化物や炭化物等から製造された粒径 $1\mu m$ 以下の微粒状 Fe 単体触媒が単層カーボンナノチューブの機械的・化学的強度、収率を向上させる上で好ましい。グラファイト電極
15 20R, 20L に含まれている Fe 微粒子は、アーク放電によって蒸発すると 10nm 以下の超微粒子になる。

反応容器 10 内の雰囲気は、真空ポンプ 12 で真空度： $13\sim 1.3\times 10^{-3}Pa$ 程度まで真空吸引した後、ガス供給管 13 から H_2 , Ar の混合ガスを送り込むことにより、 $1.3\sim 6.7\times 10^4Pa$ 程度の雰囲気圧に維持される。雰囲気調整後、加熱機構
20 14 がオフの状態グラファイト電極 20R, 20L 間に 20~30V の交流電圧を印加すると交流アーク放電 A が発生し、グラファイト電極 20R, 20L から炭素が蒸発する。

交流アーク放電による炭素蒸発であるため、二本のグラファイト電極 20R, 20L は同じ条件下で消費される。発生した炭素蒸気は、混合ガスの流れ F に乗って排気管 15 側に送られ、ネット状堆積物としてグラファイト電極 20R, 20L
25 と反応容器 10 の内壁とを結ぶ空間に堆積する。堆積の進行に応じグラファイト電極 20R, 20L を管軸方向 D に沿って後退（図 1 では左方向）させると、管軸方向 D に延びる所定域で極長のネット状堆積物が反応容器 10 内に溜まる。

所定量のネット状堆積物が生成した後、アーク放電を終了し、反応容器 10 を

排気ポンプ 16 で真空吸引し、ガス供給管 13 から反応容器 10 に送り込まれるガスを H_2 , Ar の混合ガスから O_2 , Ar の混合ガスに切り替える。反応容器 10 内の酸素分圧が $2.0 \sim 4.0 \times 10^4 Pa$ に達した段階で加熱機構 14 をオンし、流量 $4.0 \sim 6.0 \times 10^3 SCCM$ で O_2 , Ar の混合ガスを送り込んで反応容器 10 の酸素分圧を
5 $2.0 \sim 4.0 \times 10^4 Pa$ に維持し、引き続き O_2 , Ar の混合ガスを供給しながらネット状堆積物を $380 \sim 440^\circ C$ に加熱する。

O_2 , Ar の混合ガス雰囲気中での加熱により、ネット状堆積物に混入しているカーボンナノ粒子、アモルファスカーボン等の不純物は、 CO , CO_2 等に酸化され、ガス化してネット状堆積物から除去され、Fe 微粒子（触媒）が酸化される。
10 ネット状堆積物は、混合ガスの流れ F に乗ってグラファイト電極 20R, 20L から離れ、排気管 15 に向けて浮遊する。反応容器 10 内をネット状堆積物が浮遊流動する時間を 30～120 分に設定するとき、不純物炭素の酸化除去が十分に進行する。

不純物炭素が除去されたネット状堆積物は、反応容器 10 内の排気管 15 側から反応容器 10 に若干入った内部に配置されている捕集装置 25 で捕集される。
15 捕集装置 25 は、不純物炭素除去のために加熱されたネット状堆積物を冷却すると共に、捕集効率を向上させるため、冷却水 W を循環させる冷却機構を内蔵している。ネット状堆積物を捕集した後、反応容器 10 を開放し、反応容器 10 から捕集装置 25 を取り出すことにより単層カーボンナノチューブネット状堆積物
20 が回収される。

反応容器 10 から取り出されたネット状堆積物に含まれている Fe 触媒は、 O_2 , Ar の混合ガス雰囲気中での加熱処理によって酸化されているので、塩酸処理によってネット状堆積物から容易に除去される。その結果、高純度の単層カーボンナノチューブが得られる。この方法は、長さ 20～30cm にもわたる長いネット
25 状に連なった単層カーボンナノチューブの作製を可能にする。該単層カーボンナノチューブをシート状、糸状等に成形するとき、機械的強度の高い単層カーボンナノチューブ材料が提供される。

実施例

粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の Fe 微粒子を触媒に使用し、グラファイトに Fe 微粒子を 1.0 重量%配合して加熱加圧することにより直径 6mm, 長さ 20mm のグラファイト電極 20R, 20L を用意した。グラファイト電極 20R, 20L の先端間距離を 1.5mm に設定し、内径 65mm の石英製反応容器 10 内にグラファイト電極 20R, 5 20L をセットした。

反応容器 10 を真空ポンプ 12 で真空排気した後、ガス供給管 13 から H_2 : $\text{Ar}=2:3$ (体積比) の混合ガスを反応容器 10 に送り込み、反応容器 10 の雰囲気圧を $1.3 \times 10^4 \text{Pa}$ に維持した。

グラファイト電極 20R, 20L 間に 27V の交流電圧を印加するとアーク放電が 10 発生し、グラファイト電極 20R, 20L から炭素が蒸発し始めた。交流アーク放電の進行に伴い、グラファイト電極 20R, 20L と反応容器 10 の内壁を結ぶ空間にネット状堆積物が堆積した。グラファイト電極 20R, 20L を 1.3mm/分の速度でプレチャンバ 11 に向けて移動させながら交流アーク放電を 1 分間継続させたところ、質量 14mg のネット状堆積物が生成した。

15 グラファイト電極 20R, 20L の移動に代え、グラファイト電極 20R, 20L を固定し、反応容器 10 を管軸方向 D に移動させた場合でも、管軸方向 D に沿った所定長さ域にネット状堆積物が反応容器 10 内に生成する。

次いで、グラファイト電極 20R, 20L への電力投入を中止し、反応容器 10 を真空引きした後、ガス供給管 13 から O_2 : $\text{Ar}=3:7$ (体積比) の混合ガスを反応容器 10 に送り込み、反応容器 10 の酸素分圧を $3 \times 10^4 \text{Pa}$ に維持した。該酸素分圧が維持される条件下で O_2 , Ar の混合ガスを反応容器 10 に送り込みながら、加熱機構 14 により反応容器 10 の雰囲気温度を上げ、 400°C に 30 分保持した。 20

ネット状堆積物は O_2 , Ar の混合ガス雰囲気中での加熱処理で 11mg に減量したが、ネット状堆積物に含まれていたカーボンナノ粒子、アモルファスカーボン等の不純物炭素が大幅に除去された。不純物炭素の除去は、加熱処理前のネット状堆積物 (SEM 写真: 図 2) で観察されていたコントラストの弱いアモルファスカーボンが加熱処理後のネット状堆積物 (SEM 写真: 図 3) で消失していることによっても確認される。 25

加熱処理されたネット状堆積物を捕集装置 25 で捕集し、走査型電子顕微鏡で観察したところ、単層カーボンナノチューブのバンドルが形成されていることが確認された（図 3）。また、ネット状堆積物に混入している Fe 微粒子は、加熱処理によって酸化鉄になり相互に結合し大粒径化し、コントラストの強い粒子として観察された。

加熱処理後のネット状堆積物に塩酸を添加すると、塩酸が直ちに黄変した。塩酸の黄変は酸化鉄がネット状堆積物から塩酸に溶出した結果であり、単層カーボンナノチューブを容易に精製できることを意味する。塩酸処理後に、4mg の単層カーボンナノチューブが回収された。

- 10 精製された単層カーボンナノチューブには、Fe 微粒子の混入が検出されなかった（SEM 写真：図 4）。Fe 微粒子のない単層カーボンナノチューブのネット状堆積物は、透過型電子顕微鏡でも観察された（TEM 写真：図 5）。ラマン測定の結果（図 6）では、精製の前後でもともと弱かった 1340cm^{-1} 近傍にある D バンドの強度が更に弱くなり、 1590cm^{-1} 近傍にある G バンドの強度が強くなっていた。G バンドのピークにも、通常の単層カーボンナノチューブと同様なスプリッチングが検出された。

- 15 D バンド、G バンドの強度変化は、精製によってアモルファスカーボンが除去され、単層カーボンナノチューブの存在比が著しく上昇したことを意味する。極微細な直径に対応するラジアルブリージングモードは、図 6 の挿入図にみられるように、精製前後で若干の分布に違いがあるものの何れもピークが検出された。

- 20 得られた単層カーボンナノチューブは、結晶性、電気伝導度が高く、機械的・化学的強度にも優れていた。実際、網状の単層カーボンナノチューブから取り出した紐を引張試験に供したところ、断面積 0.1mm^2 程度の紐でも 100g を超える荷重に耐えた。

産業上の利用可能性

以上に説明したように、交流アーク放電で生成した単層カーボンナノチューブのネット状堆積物をそのまま O_2 、Ar の混合ガス雰囲気中で加熱処理することに

- より、ネット状堆積物に含まれているカーボンナノ粒子、アモルファスカーボン等の不純物炭素がガス化して除去され、純度の高い単層カーボンナノチューブが得られる。雰囲気を H_2 , Ar の混合ガスから O_2 , Ar の混合ガスに切り替えた単層カーボンナノチューブ作製用反応容器でネット状堆積物を加熱処理できる
- 5 ため、機械的・化学的強度が低いことに由来する精製の困難性が克服され、純度の高い単層カーボンナノチューブが高生産性で製造される。

請求の範囲

1. 少なくとも陽極側のグラファイト棒に **Fe** 触媒を配合した 2 本の電極を筒状反応容器の内部で管軸直交方向に対向させ、反応容器に **H₂**, **X** (ただし、**X** は不活性ガス) の混合ガスを送り込みながら電極間にアーク放電を発生させ、少なくとも陽極から蒸発したカーボンを混合ガスの流れに乗せて電極と反応容器の内壁との間にネット状の単層カーボンナノチューブとして堆積させ、アーク放電終了後に **O₂**, **X** の混合ガスを送り込みながら反応容器全体を加熱することにより単層カーボンナノチューブのネット状堆積物から不純物炭素を除去することを特徴とする単層カーボンナノチューブの製造方法。
2. **Fe** 触媒を配合したグラファイト棒から作製された一対の電極間に交流アーク放電を発生させる請求項 1 記載の製造方法。
3. 基端がプレチャンバに接続され、先端に排気管が開口している筒状反応容器と、該反応容器内で管軸直交方向に対向させた少なくとも陽極側が **Fe** 触媒配合カーボンから作製された一対のグラファイト電極と、該グラファイト電極が接続された放電電源と、反応容器の周囲に配置された加熱機構と、アーク放電中に **H₂**, **X** (ただし、**X** は不活性ガス) の混合ガスを、アーク放電終了後に加熱機構をオンした状態で **O₂**, **X** の混合ガスを排気管に向けて流すプレチャンバに開口したガス供給管と、排気管側の反応容器内に配置された捕集装置を備えていることを特徴とする単層カーボンナノチューブの製造装置。

FIG. 1

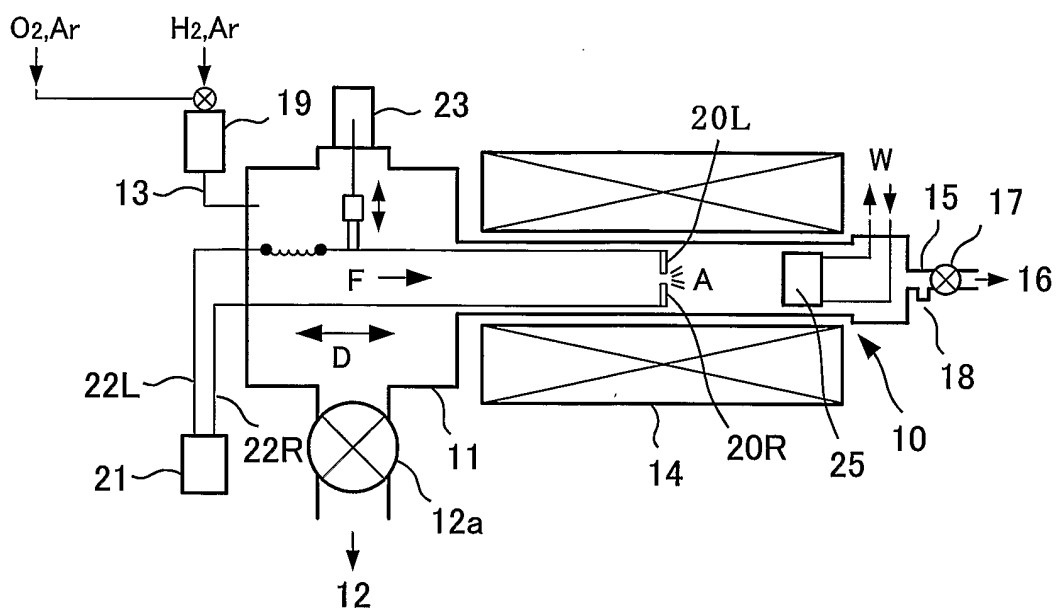
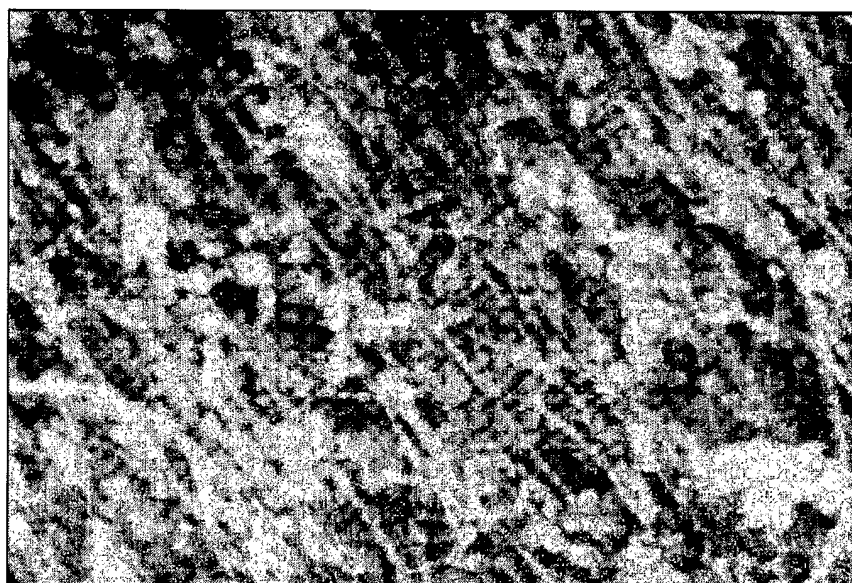


FIG.2



100nm

FIG.3

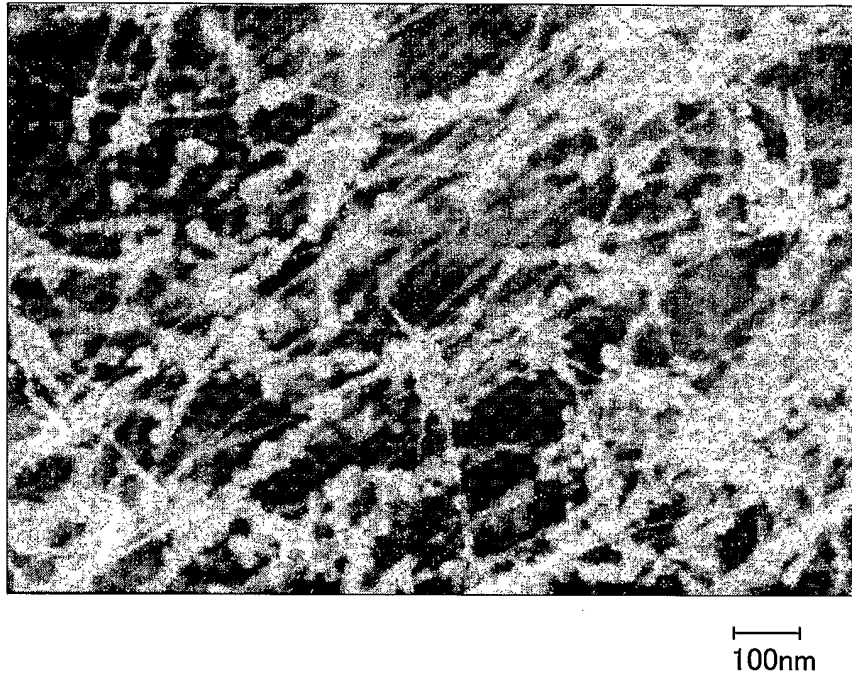


FIG.4

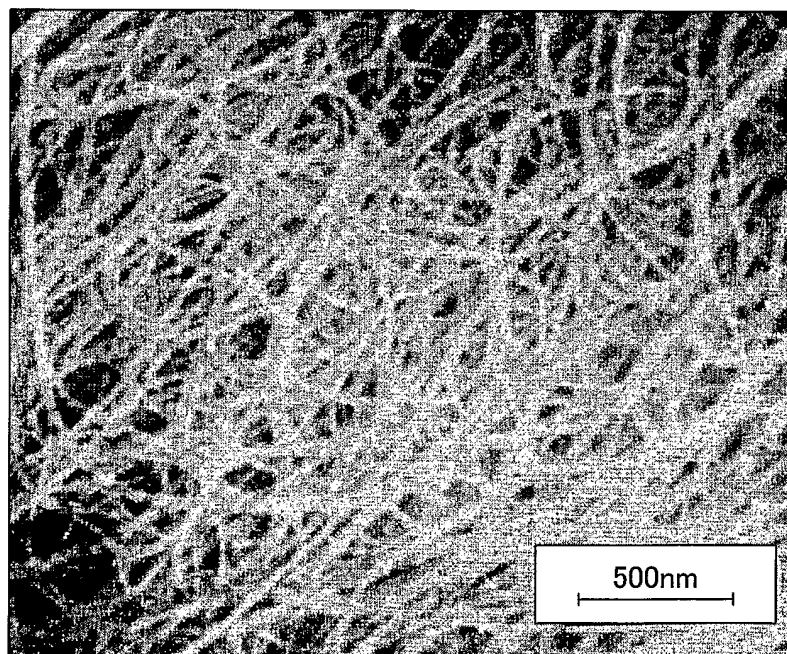


FIG.5

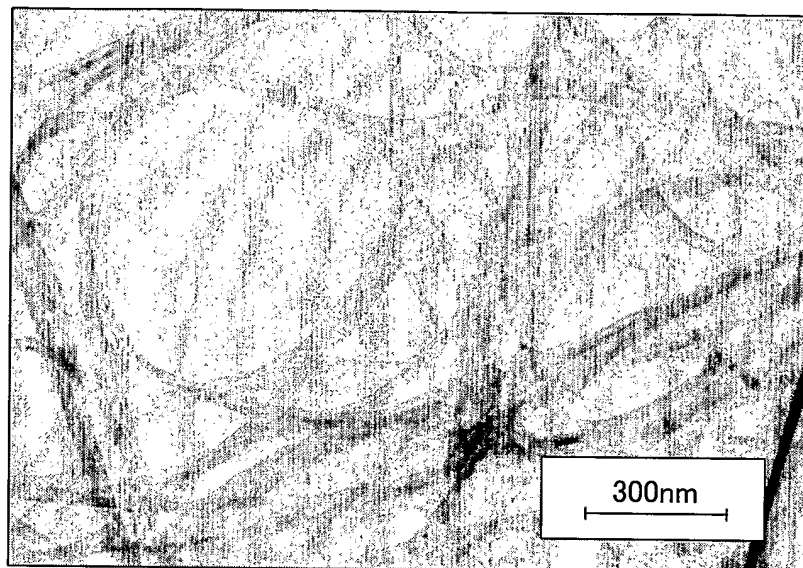
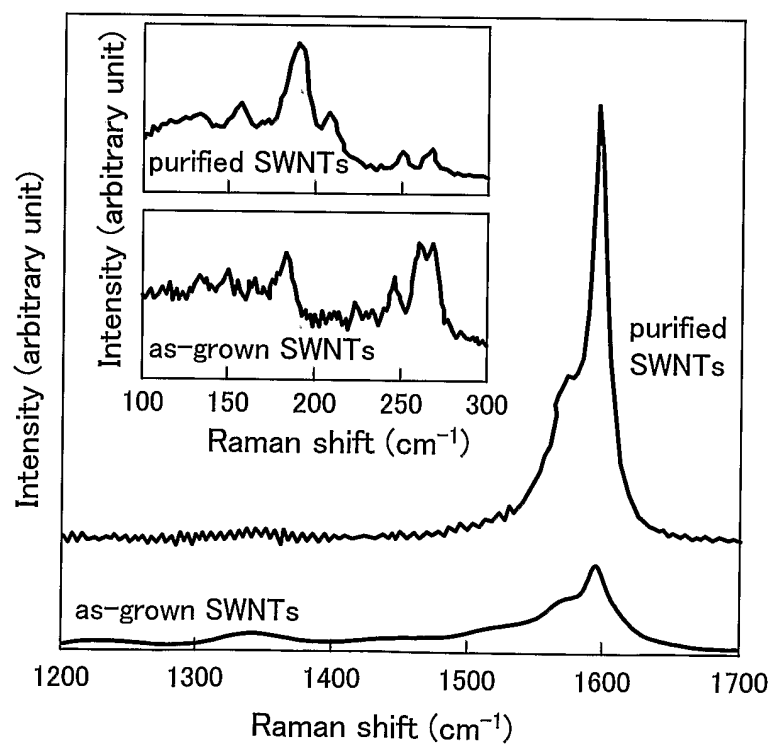


FIG.6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/002491

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C01B31/02

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.Cl⁷ C01B31/02

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

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

JOIS, WPI/L, SCIENCE DIRECT, WEB OF SCIENCE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	X. ZHAO et al., Macroscopic net of single-walled carbon nanotubes, Dai 24 Kai Fullerene Nanotube Sogo Symposium, 08 January, 2003, (08.01.03), Vol.24th, page 42	1-3
Y	S.GAJEWSKI et al., Purification of single walled carbon nanotubes by thermal gas phase oxidation, DIAMOND AND RELATED MATERIALS, MARCH-JULY 2003, Vol.12, pages 816 to 820	1-3
Y	JP 11-263609 A (Futaba Corp.), 28 September, 1999 (28.09.99), Full text & US 6149775 A	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

11 May, 2004 (11.05.04)

Date of mailing of the international search report

25 May, 2004 (25.05.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/002491

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	HISASHI KAJIURA et al., High-quality single-walled carbon nanotubes from arc-produced soot, CHEM.PHYS.LETT., 2002, Vol.364, pages 586 to 592	1-3
A	SUMIO IIJIMA et al., Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter, NATURE, 1993, Vol.363, pages 603 to 605	1-3
A	X.K. WANG et al., Carbon nanotubes synthesized in a hydrogen arc discharge, APPL.PHYS.LETT., 1995, Vol.66, No.18, pages 2430 to 2432	1-3
A	JP 08-091816 A (NEC Corp.), 09 April, 1996 (09.04.96), Full text (Family: none)	1-3
A	JP 06-322615 A (NEC Corp.), 22 November, 1994 (22.11.94), Full text (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C01B31/02

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. Cl⁷ C01B31/02

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	1971-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004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)

JOIS, WPI/L, SCIENCE DIRECT, WEB OF SCIENCE

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 請求の範囲の番号
Y	X. ZHAO, et al., Macroscopic net of single-walled carbon nanotubes, 第24回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 2003.01.08, Vol.24th, p.42	1-3
Y	S. GAJEWSKI, et al., Purification of single walled carbon nanotubes by thermal gas phase oxidation, DIAMOND AND RELATED MATERIALS, MARCH-JULY 2003, Vol.12, p.816-820	1-3

☒ 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

11.05.2004

国際調査報告の発送日

25.5.2004

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)

吉田 直裕

4G

3028

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 請求の範囲の番号
Y	JP 11-263609 A (双葉電子工業株式会社) 1999. 09. 28, 全文, & US 6149775 A	2
A	HISASHI KAJIURA, et al., High-quality single-walled carbon nanotubes from arc-produced soot, CHEM. PHYS. LETT., 2002, Vol. 364, p. 586-592	1-3
A	SUMIO IIJIMA, et al., Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter, NATURE, 1993, Vol. 363, p. 603-605	1-3
A	X. K. WANG, et al., Carbon nanotubes synthesized in a hydrogen arc discharge, APPL. PHYS. LETT., 1995, Vol. 66, No. 18, p. 2430-2432	1-3
A	JP 08-091816 A (日本電気株式会社) 1996. 04. 09, 全文, (ファミリーなし)	1-3
A	JP 06-322615 A (日本電気株式会社) 1994. 11. 22, 全文, (ファミリーなし)	1-3