(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 12 月 27 日(27.12.2013)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2013/191049 A1

(51) 国際特許分類:
G01N 1/06 (2006.01) *G01N 1/28* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/066187

(22) 国際出願日: 2013 年 6 月 12 日(12.06.2013)

(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 2012-139454 2012 年 6 月 21 日(21.06.2012) JP

(71) 出願人: 日東電工株式会社(NITTO DENKO CORPORATION) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積１丁目１番２号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 前野　洋平(MAENO, Youhei); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積１丁目１番２号　日東電工株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 籾井　孝文(MOMII, Takafumi); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満６丁目１番２号　千代田ビル別館７階 Osaka (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, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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.

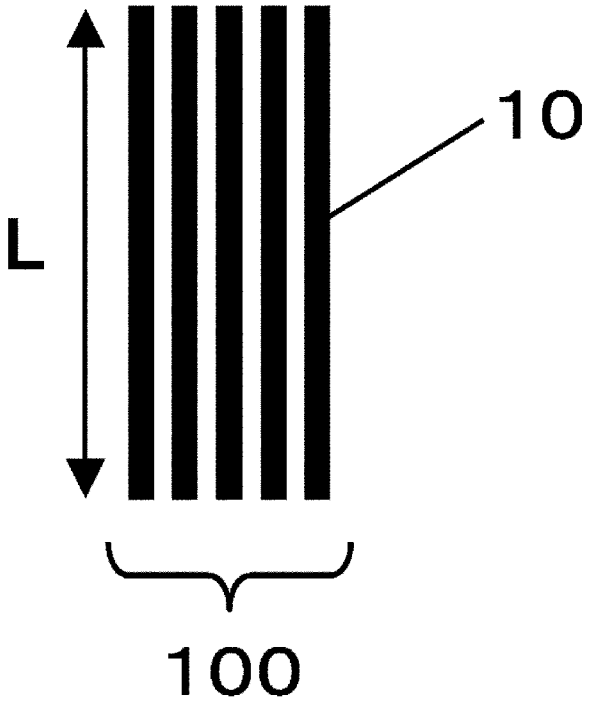
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,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

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: DROPLET CUTTING METHOD AND DROPLET CROSS-SECTION ANALYSIS METHOD

(54) 発明の名称 : 液滴の切削方法および液滴断面の分析方法



(57) **Abstract**: Provided is a droplet cutting method whereby droplets can be readily cut and the cross-sections thereof exposed. Also provided is a droplet cross-section analysis method whereby cross-sections cut and exposed using this kind of cutting method are analyzed. This droplet cutting method is a method for cutting droplets and exposing the cross-sections thereof. Droplets are placed on the surface of a carbon nanotube aggregate comprising a plurality of carbon nanotubes, cooled to cooling temperature of no more than a temperature at which the droplets solidify, and cut. This droplet cross-section analysis method is used to analyze cross-sections cut and exposed using this droplet cutting method.

(57) 要約: 液滴を容易に切削して断面を露出させることができる液滴の切削方法を提供する。また、そのような切削方法により切削されて露出した断面を分析する液滴断面の分析方法を提供する。 本発明の液滴の切削方法は、液滴を切削して断面を露出させる方法であって、複数のカーボンナノチューブを備えるカーボンナノチューブ集合体の表面に液滴を載置し、該液滴が固化する温度以下の冷却温度に冷却し、該液滴を切削する。本発明の液滴断面の分析方法は、本発明の液滴の切削方法により切削されて露出した断面を分析する。

WO 2013/191049 A1

明　細　書

発明の名称 ： 液滴の切削方法および液滴断面の分析方法

技術分野

[0001] 本発明は、液滴の切削方法に関する。詳細には、液滴を容易に切削して断面を露出させることができる液滴の切削方法に関する。また、本発明は、このような切削方法により切削されて露出した断面を分析する液滴断面の分析方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、各種製品や材料の微細化に伴い、ナノレベルでの構造制御が要求されている。このため、ナノレベルでの構造分析が必要とされている。

[0003] 特に最近、ナノレベルでの構造制御としては、表面構造の制御だけでなく、内部構造の制御も行われることが多い。このため、ナノレベルでの構造分析としては、表面構造の分析だけでなく、内部構造の分析も必要となってきている。

[0004] 微細な試料の内部構造の分析を行うために、該試料の断面を露出させて観察を行うことが行われている。微細な試料の断面を露出させる方法としては、古くより、研磨加工が採用されているが、最近、容易かつ正確に断面を露出させる手段として、集束イオンビーム（ＦＩＢ）加工が多く採用されてきている。

[0005] ＦＩＢ加工を利用し、該ＦＩＢ加工とＳＥＭ（走査型電子顕微鏡）分析を組み合わせることで、微細な試料の内部構造を３次元的に分析する手法も提案されている（例えば、特許文献１参照）。この手法においては、断続的にＦＩＢ加工とＳＥＭ分析を繰り返し行い、得られる画像を立体的に再構築することにより、３次元的な構造分析が行われる。

[0006] ナノレベルでの内部構造の分析対象としては、構造を固定した状態で断面の露出を行うことが必要であるため、従来、固体成分あるいは粘性液状成分に制限されている。例えば、粘着剤などの粘性液状成分を主成分として含む

材料についてＦＩＢ加工を行う場合には、高真空化で蒸発するなどして構造が変化することを抑制するため、液体窒素などにより低温に冷却して行われる。

[0007] しかし、エマルションなど、粘性の低い液状成分を主成分とする液体試料については、従来のＦＩＢ加工の手法においては、構造を固定した状態で断面の露出を行うことが非常に困難である。特に、このような液体試料の断面の露出を行う場合には、液滴状態において構造が固定される必要があるが、液滴を十分に固定してＦＩＢ加工を行うことは、これまで実現できていない。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開平１１－２１３９３５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明の課題は、液滴を容易に切削して断面を露出させることができる液滴の切削方法を提供すること、および、そのような切削方法により切削されて露出した断面を分析する液滴断面の分析方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明の液滴の切削方法は、

液滴を切削して断面を露出させる方法であって、

複数のカーボンナノチューブを備えるカーボンナノチューブ集合体の表面に液滴を載置し、該液滴が固化する温度以下の冷却温度に冷却し、該液滴を切削する。

[0011] 好ましい実施形態においては、上記液滴の前記表面に対する接触角が１１０度以上である。

[0012] 好ましい実施形態においては、上記切削を集束イオンビーム加工によって行う。

[0013] 好ましい実施形態においては、上記冷却温度がー１００℃以下である。

[0014] 好ましい実施形態においては、上記カーボンナノチューブが複数層を有し、該カーボンナノチューブの層数分布の分布幅が１０層以上であり、該層数分布の最頻値の相対頻度が２５％以下である。

[0015] 好ましい実施形態においては、上記カーボンナノチューブが複数層を有し、該カーボンナノチューブの層数分布の最頻値が層数１０層以下に存在し、該最頻値の相対頻度が３０％以上である。

[0016] 本発明の液滴断面の分析方法は、本発明の液滴の切削方法により切削されて露出した断面を分析する。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、液滴を容易に切削して断面を露出させることができる液滴の切削方法を提供することができる。また、本発明によれば、そのような切削方法により切削されて露出した断面を分析する液滴断面の分析方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]本発明の好ましい実施形態において用いるカーボンナノチューブ集合体の一例の概略断面図である。

[図2]カーボンナノチューブ集合体の製造装置の概略断面図である。

[図3]実施例１においてカーボンナノチューブ集合体の表面に液滴が載置された状態を該表面の上方から示す走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）による写真図である。

[図4]実施例１において集束イオンビーム（ＦＩＢ）加工にて切削して露出した断面の状態を示す走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）による写真図である。

発明を実施するための形態

[0019] ≪液滴の切削方法≫

本発明の液滴の切削方法は、液滴を切削して断面を露出させる方法であって、複数のカーボンナノチューブを備えるカーボンナノチューブ集合体の表面に液滴を載置し、該液滴が固化する温度以下の冷却温度に冷却し、該液滴

を切削する。

[0020] 切削対象となる液滴としては、冷却によって固化する液滴であれば、任意の適切な液滴を採用し得る。ここにいう固化とは、本発明の液滴の切削方法で用いるカーボンナノチューブ集合体の表面に載置された状態で構造が固定される状態を意味する。このような液滴としては、例えば、水滴、エマルションの液滴、その他の単一成分系液体からなる液滴、その他の複数成分系液体からなる液滴などが挙げられるが、これら以外の液滴であっても、冷却によって固化する液滴であれば、任意の適切な液滴を採用し得る。また、切削対象となる液滴は、粘性の高い液滴であっても良いし、粘性の低い液滴であっても良い。

[0021] 切削対象となる液滴の大きさは、任意の適切な大きさを採用し得る。本発明の液滴の切削方法が、特に、微細な試料の構造分析を主たる目的の一つとしていることから、切削対象となる液滴の大きさは、その液滴の粒径（真球状でない場合は最大粒径）として、好ましくは０．０１μｍ～１００００μｍであり、より好ましくは０．０５μｍ～５０００μｍであり、さらに好ましくは０．１μｍ～１０００μｍであり、特に好ましくは０．５μｍ～５００μｍであり、最も好ましくは１μｍ～１００μｍである。

[0022] 液滴をカーボンナノチューブ集合体の表面に載置する方法としては、カーボンナノチューブ集合体の表面に確実に液滴を形成できる方法であれば、任意の適切な方法を採用し得る。なお、液滴は、カーボンナノチューブ集合体のどの表面に載置しても良いが、本発明の効果をより効果的に発現させるためには、好ましくは、長さ方向の一端から形成されている表面に載置する。

[0023] 液滴の冷却方法としては、冷却によって液滴が固化する方法であれば、任意の適切な方法を採用し得る。このような冷却方法としては、例えば、液体窒素を用いた瞬間凍結、クライオストリームを用いた瞬間凍結などが挙げられる。

[0024] 液滴の冷却温度としては、液滴が固化する温度以下であれば、液滴の種類に応じて、任意の適切な冷却温度を採用し得る。このような冷却温度として

は、正確かつ容易に切削を行うために、好ましくはー１００℃以下であり、より好ましくはー１２０℃以下であり、さらに好ましくはー１５０℃以下である。

[0025] 切削の方法としては、正確に断面を露出できる方法であれば、任意の適切な方法を採用し得る。本発明の液滴の切削方法が、特に、微細な試料の構造分析を主たる目的の一つとしていることから、切削の方法としては、好ましくは、集束イオンビーム（ＦＩＢ）加工が挙げられる。集束イオンビーム（ＦＩＢ）加工を行う際の条件は、切削対象となる液滴の種類や大きさ等に応じて、任意の適切な条件を採用し得る。切削は、切削対象となる液滴のみを切削しても良いし、切削対象となる液滴とともに該液滴を載置しているカーボンナノチューブ集合体の少なくとも一部を共に切削しても良い。

[0026] 本発明の液滴の切削方法においては、特定のカーボンナノチューブ集合体の表面に液滴を載置することにより、該カーボンナノチューブ集合体が有する優れたロータス効果（超撥水効果）によって、載置された該液滴が良好な球体状態を維持できる。このような良好な球体状態を示す指標として、カーボンナノチューブ集合体の表面に対する液滴の接触角が挙げられる。本発明においては、このような接触角が、好ましくは１１０度以上であり、より好ましくは１１５度以上であり、さらに好ましくは１２０度以上であり、特に好ましくは１２５度以上であり、最も好ましくは１３０度以上である。

[0027] 本発明の液滴の切削方法においては、特定のカーボンナノチューブ集合体の表面に液滴を載置することにより、該カーボンナノチューブ集合体が有する優れた粘着特性によって、低温化、高真空化においても、液滴がカーボンナノチューブ集合体の表面に良好に固定される。このため、集束イオンビーム（ＦＩＢ）加工による切削を容易に行うことができる。

[0028] 本発明の液滴の切削方法で用いるカーボンナノチューブ集合体は、優れた導電性を発現し得るので、チャージアップを効果的に低減できる。

[0029] 本発明の液滴の切削方法においては、カーボンナノチューブ集合体が任意の適切な基材上に設けられていても良い。カーボンナノチューブ集合体が任

意の適切な基材上に設けられている場合、カーボンナノチューブ集合体を該基材に固定する方法としては、任意の適切な方法を採用し得る。このような固定方法としては、例えば、ペーストなどを用いて接着する方法、両面テープなどを用いて粘着固定する方法、カーボンナノチューブ集合体の製造に使用した基板を軸状基材として用いる方法などが挙げられる。

[0030] ≪カーボンナノチューブ集合体≫

本発明の液滴の切削方法で用いるカーボンナノチューブ集合体は、複数のカーボンナノチューブを備える。図１は、本発明の好ましい実施形態において用いるカーボンナノチューブ集合体の一例の概略断面図である。図１において、カーボンナノチューブ集合体１００は、複数のカーボンナノチューブ１０を備える。図１において、複数のカーボンナノチューブ１０は、それぞれ、長さＬの方向に配向している。

[0031] 本発明の液滴の切削方法で用いるカーボンナノチューブ集合体の長さは、好ましくは１μｍ～１００００μｍであり、より好ましくは５μｍ～５０００μｍであり、さらに好ましくは１０μｍ～３０００μｍであり、特に好ましくは３０μｍ～２０００μｍであり、最も好ましくは５０μｍ～２０００μｍである。本発明の液滴の切削方法で用いるカーボンナノチューブ集合体の長さが上記範囲内に収まることにより、一層優れたロータス効果（超撥水効果）を発現でき、一層優れた粘着特性を発現でき、よって、その表面に液滴を載置した場合に、液滴を非常に容易に切削して断面を露出させることができる。

[0032] 本発明の液滴の切削方法で用いるカーボンナノチューブ集合体の直径は、好ましくは０．１ｎｍ～２０００ｎｍであり、より好ましくは０．３ｎｍ～２０００ｎｍであり、さらに好ましくは１ｎｍ～１０００ｎｍであり、特に好ましくは２ｎｍ～５００ｎｍである。本発明の液滴の切削方法で用いるカーボンナノチューブ集合体の直径が上記範囲内に収まることにより、一層優れたロータス効果（超撥水効果）を発現でき、一層優れた粘着特性を発現でき、よって、その表面に液滴を載置した場合に、液滴を非常に容易に切削し

て断面を露出させることができる。

[0033] 本発明の液滴の切削方法で用いるカーボンナノチューブ集合体が備えるカーボンナノチューブの形状としては、その横断面が任意の適切な形状を有していれば良い。例えば、その横断面が、略円形、楕円形、ｎ角形（ｎは３以上の整数）等が挙げられる。

[0034] 本発明の液滴の切削方法で用いるカーボンナノチューブ集合体が備えるカーボンナノチューブの比表面積、密度は、任意の適切な値に設定され得る。

[0035] 本発明の液滴の切削方法で用いるカーボンナノチューブ集合体は、下記のような２つの好ましい実施形態を採り得る。

[0036] ＜第１の好ましい実施形態＞

本発明の液滴の切削方法で用いるカーボンナノチューブ集合体の好ましい実施形態の１つ（以下、第１の好ましい実施形態と称することがある）は、複数のカーボンナノチューブを備え、該カーボンナノチューブが複数層を有し、該カーボンナノチューブの層数分布の分布幅が１０層以上であり、該層数分布の最頻値の相対頻度が２５％以下である。

[0037] 上記カーボンナノチューブの層数分布の分布幅は１０層以上であり、好ましくは１０層～３０層であり、より好ましくは１０層～２５層であり、さらに好ましくは１０層～２０層である。

[0038] 上記カーボンナノチューブの層数分布の「分布幅」とは、カーボンナノチューブの層数の最大層数と最小層数との差をいう。

[0039] 上記カーボンナノチューブの層数分布の分布幅が上記範囲内にあることにより、該カーボンナノチューブは優れた機械的特性および高い比表面積を兼ね備えることができ、さらには、該カーボンナノチューブは優れた粘着特性を示すカーボンナノチューブ集合体となり得る。したがって、このようなカーボンナノチューブ集合体の表面に液滴を載置した場合に、液滴を非常に容易に切削して断面を露出させることができる。

[0040] 上記カーボンナノチューブの層数、層数分布は、任意の適切な装置によって測定すれば良い。好ましくは、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）や透過電子顕

微鏡（ＴＥＭ）によって測定される。例えば、カーボンナノチューブ集合体から少なくとも１０本、好ましくは２０本以上のカーボンナノチューブを取り出してＳＥＭあるいはＴＥＭによって測定し、層数および層数分布を評価すれば良い。

[0041] 上記カーボンナノチューブの層数の最大層数は、好ましくは５層～３０層であり、より好ましくは１０層～３０層であり、さらに好ましくは１５層～３０層であり、特に好ましくは１５層～２５層である。

[0042] 上記カーボンナノチューブの層数の最小層数は、好ましくは１層～１０層であり、より好ましくは１層～５層である。

[0043] 上記カーボンナノチューブの層数の最大層数と最小層数が上記範囲内にあることにより、該カーボンナノチューブは一層優れた機械的特性および高い比表面積を兼ね備えることができ、さらには、該カーボンナノチューブは一層優れた粘着特性を示すカーボンナノチューブ集合体となり得る。したがって、このようなカーボンナノチューブ集合体の表面に液滴を載置した場合に、液滴を非常に容易に切削して断面を露出させることができる。

[0044] 上記層数分布の最頻値の相対頻度は、２５％以下であり、好ましくは１％～２５％であり、より好ましくは５％～２５％であり、さらに好ましくは１０％～２５％であり、特に好ましくは１５％～２５％である。上記層数分布の最頻値の相対頻度が上記範囲内にあることにより、該カーボンナノチューブは優れた機械的特性および高い比表面積を兼ね備えることができ、さらには、該カーボンナノチューブは優れた粘着特性を示すカーボンナノチューブ集合体となり得る。したがって、このようなカーボンナノチューブ集合体の表面に液滴を載置した場合に、液滴を非常に容易に切削して断面を露出させることができる。

[0045] 上記層数分布の最頻値は、好ましくは層数２層から層数１０層に存在し、さらに好ましくは層数３層から層数１０層に存在する。上記層数分布の最頻値が上記範囲内にあることにより、該カーボンナノチューブは優れた機械的特性および高い比表面積を兼ね備えることができ、さらには、該カーボンナ

ノチューブは優れた粘着特性を示すカーボンナノチューブ集合体となり得る。したがって、このようなカーボンナノチューブ集合体の表面に液滴を載置した場合に、液滴を非常に容易に切削して断面を露出させることができる。

[0046] ＜第２の好ましい実施形態＞

本発明の液滴の切削方法で用いるカーボンナノチューブ集合体の好ましい実施形態の別の１つ（以下、第２の好ましい実施形態と称することがある）は、複数のカーボンナノチューブを備え、該カーボンナノチューブが複数層を有し、該カーボンナノチューブの層数分布の最頻値が層数１０層以下に存在し、該最頻値の相対頻度が３０％以上である。

[0047] 上記カーボンナノチューブの層数分布の分布幅は、好ましくは９層以下であり、より好ましくは１層～９層であり、さらに好ましくは２層～８層であり、特に好ましくは３層～８層である。

[0048] 上記カーボンナノチューブの層数分布の「分布幅」とは、カーボンナノチューブの層数の最大層数と最小層数との差をいう。

[0049] 上記カーボンナノチューブの層数分布の分布幅が上記範囲内にあることにより、該カーボンナノチューブは優れた機械的特性および高い比表面積を兼ね備えることができ、さらには、該カーボンナノチューブは優れた粘着特性を示すカーボンナノチューブ集合体となり得る。したがって、このようなカーボンナノチューブ集合体の表面に液滴を載置した場合に、液滴を非常に容易に切削して断面を露出させることができる。

[0050] 上記カーボンナノチューブの層数、層数分布は、任意の適切な装置によって測定すれば良い。好ましくは、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）や透過電子顕微鏡（ＴＥＭ）によって測定される。例えば、カーボンナノチューブ集合体から少なくとも１０本、好ましくは２０本以上のカーボンナノチューブを取り出してＳＥＭあるいはＴＥＭによって測定し、層数および層数分布を評価すれば良い。

[0051] 上記カーボンナノチューブの層数の最大層数は、好ましくは１層～２０層であり、より好ましくは２層～１５層であり、さらに好ましくは３層～１０

層である。

[0052] 上記カーボンナノチューブの層数の最小層数は、好ましくは１層～１０層であり、より好ましくは１層～５層である。

[0053] 上記カーボンナノチューブの層数の最大層数と最小層数が上記範囲内にあることにより、該カーボンナノチューブは一層優れた機械的特性および高い比表面積を兼ね備えることができ、さらには、該カーボンナノチューブは一層優れた粘着特性を示すカーボンナノチューブ集合体となり得る。したがって、このようなカーボンナノチューブ集合体の表面に液滴を載置した場合に、液滴を非常に容易に切削して断面を露出させることができる。

[0054] 上記層数分布の最頻値の相対頻度は、３０％以上であり、好ましくは３０％～１００％であり、より好ましくは３０％～９０％であり、さらに好ましくは３０％～８０％であり、特に好ましくは３０％～７０％である。上記層数分布の最頻値の相対頻度が上記範囲内にあることにより、該カーボンナノチューブは優れた機械的特性および高い比表面積を兼ね備えることができ、さらには、該カーボンナノチューブは優れた粘着特性を示すカーボンナノチューブ集合体となり得る。したがって、このようなカーボンナノチューブ集合体の表面に液滴を載置した場合に、液滴を非常に容易に切削して断面を露出させることができる。

[0055] 上記層数分布の最頻値は、層数１０層以下に存在し、好ましくは層数１層から層数１０層に存在し、より好ましくは層数２層から層数８層に存在し、さらに好ましくは層数２層から層数６層に存在する。本発明において、上記層数分布の最頻値が上記範囲内にあることにより、該カーボンナノチューブは優れた機械的特性および高い比表面積を兼ね備えることができ、さらには、該カーボンナノチューブは優れた粘着特性を示すカーボンナノチューブ集合体となり得る。したがって、このようなカーボンナノチューブ集合体の表面に液滴を載置した場合に、液滴を非常に容易に切削して断面を露出させることができる。

[0056] ≪カーボンナノチューブ集合体の製造方法≫

本発明の液滴の切削方法で用いるカーボンナノチューブ集合体の製造方法としては、任意の適切な方法を採用し得る。

[0057] 本発明の液滴の切削方法で用いるカーボンナノチューブ集合体の製造方法としては、例えば、平滑な基板の上に触媒層を構成し、熱、プラズマなどにより触媒を活性化させた状態で炭素源を充填し、カーボンナノチューブを成長させる、化学気相成長法（Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｖａｐｏｒ　Ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ：ＣＶＤ法）によって、基板からほぼ垂直に配向したカーボンナノチューブ集合体を製造する方法が挙げられる。この場合、例えば、基板を取り除けば、長さ方向に配向しているカーボンナノチューブ集合体が得られる。

[0058] 上記基板としては、任意の適切な基板を採用し得る。例えば、平滑性を有し、カーボンナノチューブの製造に耐え得る高温耐熱性を有する材料が挙げられる。このような材料としては、例えば、石英ガラス、シリコン（シリコンウェハなど）、アルミニウムなどの金属板などが挙げられる。

[0059] 本発明の液滴の切削方法で用いるカーボンナノチューブ集合体を製造するための装置としては、任意の適切な装置を採用し得る。例えば、熱ＣＶＤ装置としては、図２に示すような、筒型の反応容器を抵抗加熱式の電気管状炉で囲んで構成されたホットウォール型などが挙げられる。その場合、反応容器としては、例えば、耐熱性の石英管などが好ましく用いられる。

[0060] 本発明の液滴の切削方法で用いるカーボンナノチューブ集合体の製造に用い得る触媒（触媒層の材料）としては、任意の適切な触媒を用い得る。例えば、鉄、コバルト、ニッケル、金、白金、銀、銅などの金属触媒が挙げられる。

[0061] 本発明の液滴の切削方法で用いるカーボンナノチューブ集合体を製造する際、必要に応じて、基板と触媒層の中間にアルミナ／親水性膜を設けても良い。

[0062] アルミナ／親水性膜の作製方法としては、任意の適切な方法を採用し得る。例えば、基板の上にSiO_2膜を作製し、Ａｌを蒸着後、４５０℃まで昇温

して酸化させることにより得られる。このような作製方法によれば、Al_2O_3が親水性のSiO_2膜と相互作用し、Al_2O_3を直接蒸着したものよりも粒子径の異なるAl_2O_3面が形成される。基板の上に、親水性膜を作製することを行わずに、Ａｌを蒸着後に４５０℃まで昇温して酸化させても、粒子径の異なるAl_2O_3面が形成され難いおそれがある。また、基板の上に、親水性膜を作製し、Al_2O_3を直接蒸着しても、粒子径の異なるAl_2O_3面が形成され難いおそれがある。

[0063] 本発明の液滴の切削方法で用いるカーボンナノチューブ集合体の製造に用い得る触媒層の厚みは、微粒子を形成させるため、好ましくは０．０１ｎｍ～２０ｎｍであり、より好ましくは０．１ｎｍ～１０ｎｍである。本発明の液滴の切削方法で用いるカーボンナノチューブ集合体の製造に用い得る触媒層の厚みが上記範囲内にあることによって、該カーボンナノチューブ集合体は優れた機械的特性および高い比表面積を兼ね備えることができ、さらには、該カーボンナノチューブ集合体は優れた粘着特性を示し得る。したがって、このようなカーボンナノチューブ集合体の表面に液滴を載置した場合に、液滴を非常に容易に切削して断面を露出させることができる。

[0064] 触媒層の形成方法は、任意の適切な方法を採用し得る。例えば、金属触媒をＥＢ（電子ビーム）、スパッタなどにより蒸着する方法、金属触媒微粒子の懸濁液を基板上に塗布する方法などが挙げられる。

[0065] 触媒層は、その形成後に、フォトリソグラフィ加工によって、任意の適切な直径のパターンに加工しても良い。このようなフォトリソグラフィ加工により、最終的に、所望の直径を有するカーボンナノチューブ集合体を製造することができる。

[0066] 本発明の液滴の切削方法で用いるカーボンナノチューブ集合体の製造に用い得る炭素源としては、任意の適切な炭素源を用い得る。例えば、メタン、エチレン、アセチレン、ベンゼンなどの炭化水素；メタノール、エタノールなどのアルコール；などが挙げられる。

[0067] 本発明の液滴の切削方法で用いるカーボンナノチューブ集合体の製造にお

ける製造温度としては、任意の適切な温度を採用し得る。たとえば、本発明の効果を十分に発現し得る触媒粒子を形成させるため、好ましくは４００℃～１０００℃であり、より好ましくは５００℃～９００℃であり、さらに好ましくは６００℃～８００℃である。

[0068] ≪液滴断面の分析方法≫

本発明の液滴断面の分析方法は、本発明の液滴の切削方法により切削されて露出した断面を分析する。

[0069] 本発明の液滴断面の分析方法は、好ましくは、本発明の液滴の切削方法により切削されて露出した断面を、ＳＥＭ（走査型電子顕微鏡）によって分析する。このように、断面加工とＳＥＭ（走査型電子顕微鏡）分析を組み合わせ、断続的に断面加工とＳＥＭ分析を繰り返し行い、得られる画像を立体的に再構築することにより、従来は非常に困難であった液滴断面の３次元的な構造分析を行うことが可能となる。

[0070] 本発明の液滴断面の分析方法は、好ましくは、集束イオンビーム（ＦＩＢ）加工とＳＥＭ（走査型電子顕微鏡）分析を組み合わせたＦＩＢ－ＳＥＭ装置を用いた分析方法である。本発明の液滴断面の分析方法がＦＩＢ－ＳＥＭ装置を用いた分析方法である場合、集束イオンビーム（ＦＩＢ）加工を行う際に本発明の液滴の切削方法を用いる。ＦＩＢ－ＳＥＭ装置としては、任意の適切なＦＩＢ－ＳＥＭ装置を採用し得る。ＦＩＢ－ＳＥＭ装置による分析条件としては、任意の適切な分析条件を採用し得る。

実施例

[0071] 以下、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、各種評価や測定は、以下の方法により行った。

[0072] ＜カーボンナノチューブ集合体の長さおよび直径の測定＞

カーボンナノチューブ集合体の長さおよび直径は、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）によって測定した。

[0073] ＜カーボンナノチューブ集合体におけるカーボンナノチューブの層数・層数分布の評価＞

カーボンナノチューブ集合体におけるカーボンナノチューブの層数および層数分布は、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）および／または透過電子顕微鏡（ＴＥＭ）によって測定した。得られたカーボンナノチューブ集合体の中から少なくとも１０本以上、好ましくは２０本以上のカーボンナノチューブをＳＥＭおよび／またはＴＥＭにより観察し、各カーボンナノチューブの層数を調べ、層数分布を作成した。

[0074] ＜接触角の測定＞

１μｌ以上、４μｌ以下の水を固体表面に落とし、いわゆる「θ／２法」として一般によく知られている測定方法に従い、液滴の左右の端点と頂点を結ぶ直線の固体表面に対する角度から接触角を求めた。「θ／２法」によれば、分度器のような目盛があれば直読でも接触角を測定できる。また、コンピュータを用いた解析によっても、計算が簡易であるので、短時間の処理によって接触角を測定できる。

[0075] ＜ＦＩＢ加工の際の液滴の球体状態の評価＞

下記の基準により、ＦＩＢ加工の際の液滴の球体状態を評価した。

○：接触角が１３０度以上

△：接触角が１１０度以上１３０度未満

×：接触角が１１０度未満

[0076] ＜ＦＩＢ加工の方法＞

ＳＥＭ試料台にカーボンナノチューブ集合体を貼り付け、液体窒素に浸漬して冷却した。その後、水の液滴をカーボンナノチューブ集合体上で瞬間凍結させて固定し、大気非暴露の状態で、ＦＩＢ－ＳＥＭ複合装置に移し、冷却状態を保持したままＦＩＢ加工を行い、水滴の断面を作製した。

[0077] ＜ＦＩＢ加工によって得られた断面のＳＥＭ分析の方法＞

ＦＩＢ－ＳＥＭ複合装置により、冷却状態を保持したままＦＩＢ加工によって得られた水滴の断面をＳＥＭによって分析した。

[0078] ＜液滴の固定状態の評価＞

ＦＩＢ加工により水滴の断面を作製する際、カーボンナノチューブ集合体

上で水滴が固定された状態で断面が形成された場合を固定状態が良好である（○）と評価し、そうでない場合を固定状態が不良である（×）と評価した。

[0079] ＜ＦＩＢ加工によって得られた断面の状態の評価＞

水滴の内部を試料台の影響なしで観察可能であるかどうかを確認した。カーボンナノチューブ集合体の超撥水効果により水滴が円形を保っており、凍結の際に応力による変形などが見られず、液滴本来の内部形態が観察できている場合を、断面の状態が良好である（○）と評価し、そうでない場合を断面の状態が不良である（×）と評価した。

[0080] ［実施例１］

基板としてのシリコンウェハ（シリコンテクノロジー製）上に、スパッタ装置（ＵＬＶＡＣ製、ＲＦＳ－２００）により、Ａｌ薄膜（厚み５ｎｍ）を形成した。このＡｌ薄膜上に、さらにスパッタ装置（ＵＬＶＡＣ製、ＲＦＳ－２００）にてＦｅ薄膜（厚み０．３５ｎｍ）を蒸着した。

その後、この基板を３０ｍｍφの石英管内に載置し、水分６００ｐｐｍに保ったヘリウム／水素（９０／５０ｓｃｃｍ）混合ガスを石英管内に３０分間流して、管内を置換した。その後、電気管状炉を用いて管内を７６５℃まで昇温させ、７６５℃にて安定させた。７６５℃にて温度を保持したまま、ヘリウム／水素／エチレン（８５／５０／５ｓｃｃｍ、水分率６００ｐｐｍ）混合ガスを管内に充填させ、４分間放置してカーボンナノチューブを基板上に成長させ、カーボンナノチューブが長さ方向に配向しているカーボンナノチューブ集合体（１）を得た。

カーボンナノチューブ集合体（１）の長さは５０μｍであった。

カーボンナノチューブ集合体（１）が備えるカーボンナノチューブの層数分布において、最頻値は１層に存在し、相対頻度は６１％であった。

得られたカーボンナノチューブ集合体（１）を、分析装置の試料台に圧着して固定し、ＦＩＢ加工のための液滴を載置する試料テーブルとした。この試料テーブルを用いて、ＦＩＢ加工、ＦＩＢ加工によって得られた断面のＳ

ＥＭ分析を行った。

評価結果を表１に示す。

また、カーボンナノチューブ集合体の表面に液滴が載置された状態を該表面の上方から示す走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）による写真図を図３に、ＦＩＢ加工にて切削して露出した断面の状態を示す走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）による写真図を図４に示す。

[0081] ［実施例２］

基板としてのシリコンウェハ（シリコンテクノロジー製）上に、スパッタ装置（ＵＬＶＡＣ製、ＲＦＳ－２００）により、アルミナ薄膜（厚み２０ｎｍ）を形成した。このアルミナ薄膜上に、さらにスパッタ装置（ＵＬＶＡＣ製、ＲＦＳ－２００）にてＦｅ薄膜（厚み１ｎｍ）を蒸着した。

その後、この基板を３０ｍｍφの石英管内に載置し、水分６００ｐｐｍに保ったヘリウム／水素（９０／５０ｓｃｃｍ）混合ガスを石英管内に３０分間流して、管内を置換した。その後、電気管状炉を用いて管内を７６５℃まで昇温させ、７６５℃にて安定させた。７６５℃にて温度を保持したまま、ヘリウム／水素／エチレン（８５／５０／５ｓｃｃｍ、水分率６００ｐｐｍ）混合ガスを管内に充填させ、１０分間放置してカーボンナノチューブを基板上に成長させ、カーボンナノチューブが長さ方向に配向しているカーボンナノチューブ集合体（２）を得た。

カーボンナノチューブ集合体（２）の長さは２００μｍであった。

カーボンナノチューブ集合体（２）が備えるカーボンナノチューブの層数分布において、最頻値は２層に存在し、相対頻度は７５％であった。

得られたカーボンナノチューブ集合体（２）を、そのまま、ＦＩＢ加工のための液滴を載置する試料テーブルとした。この試料テーブルを用いて、ＦＩＢ加工、ＦＩＢ加工によって得られた断面のＳＥＭ分析を行った。

評価結果を表１に示す。

[0082] ［実施例３］

基板としてのシリコンウェハ（シリコンテクノロジー製）上に、スパッタ

装置（ＵＬＶＡＣ製、ＲＦＳ－２００）により、ＡＩ薄膜（厚み５ｎｍ）を形成した。このＡＩ薄膜上に、さらにスパッタ装置（ＵＬＶＡＣ製、ＲＦＳ－２００）にてＦｅ薄膜（厚み２ｎｍ）を蒸着した。

その後、この基板を３０ｍｍφの石英管内に載置し、水分６００ｐｐｍに保ったヘリウム／水素（９０／５０ｓｃｃｍ）混合ガスを石英管内に３０分間流して、管内を置換した。その後、電気管状炉を用いて管内を７６５℃まで昇温させ、７６５℃にて安定させた。７６５℃にて温度を保持したまま、ヘリウム／水素／エチレン（８５／５０／５ｓｃｃｍ、水分率６００ｐｐｍ）混合ガスを管内に充填させ、２０分間放置してカーボンナノチューブを基板上に成長させ、カーボンナノチューブが長さ方向に配向しているカーボンナノチューブ集合体（３）を得た。

カーボンナノチューブ集合体（３）の長さは５００μｍであった。

カーボンナノチューブ集合体（３）が備えるカーボンナノチューブの層数分布において、最頻値は３層に存在し、相対頻度は７２％であった。

得られたカーボンナノチューブ集合体（３）を、そのまま、ＦＩＢ加工のための液滴を載置する試料テーブルとした。この試料テーブルを用いて、ＦＩＢ加工、ＦＩＢ加工によって得られた断面のＳＥＭ分析を行った。

評価結果を表１に示す。

[0083] ［実施例４］

シリコン基板（ＫＳＴ製、熱酸化膜付ウェハ、厚み１０００μｍ）上に、真空蒸着装置（ＪＥＯＬ製、ＪＥＥ－４Ｘ　Ｖａｃｕｕｍ　Ｅｖａｐｏｒａｔｏｒ）により、ＡＩ薄膜（厚み１０ｎｍ）を形成した後、４５０℃で１時間酸化処理を施した。このようにして、シリコン基板上にAl_2O_3膜を形成した。このAl_2O_3膜上に、さらにスパッタ装置（ＵＬＶＡＣ製、ＲＦＳ－２００）にてＦｅ薄膜（厚み２ｎｍ）を蒸着させて触媒層を形成した。

その後、この基板を３０ｍｍφの石英管内に載置し、水分３５０ｐｐｍに保ったヘリウム／水素（１２０／８０ｓｃｃｍ）混合ガスを石英管内に３０分間流して、管内を置換した。その後、電気管状炉を用いて管内を７６５℃

まで昇温させ、７６５℃にて安定させた。７６５℃にて温度を保持したまま、ヘリウム／水素／エチレン（１０５／８０／１５ｓｃｃｍ、水分率３５０ｐｐｍ）混合ガスを管内に充填させ、６０分間放置してカーボンナノチューブを基板上に成長させ、カーボンナノチューブが長さ方向に配向しているカーボンナノチューブ集合体（４）を得た。

カーボンナノチューブ集合体（４）の長さは１０００μｍであった。

カーボンナノチューブ集合体（４）が備えるカーボンナノチューブの層数分布において、層数分布の分布幅は１７層（４層～２０層）であり、最頻値は４層と８層に存在し、相対頻度はそれぞれ２０％と２０％であった。

得られたカーボンナノチューブ集合体（４）を、そのまま、ＦＩＢ加工のための液滴を載置する試料テーブルとした。この試料テーブルを用いて、ＦＩＢ加工、ＦＩＢ加工によって得られた断面のＳＥＭ分析を行った。

評価結果を表１に示す。

[0084] ［比較例１］

導電性カーボン両面テープ（７３１：日新ＥＭ株式会社製）を、そのまま、ＦＩＢ加工のための液滴を載置する試料テーブルとした。この試料テーブルを用いて、ＦＩＢ加工、ＦＩＢ加工によって得られた断面のＳＥＭ分析を行った。

評価結果を表１に示す。

[0085]

［表1］

		CNT集合体長さ（μm）	接触角（度）	液滴の球体状態	液滴の固定状態	FIB加工によって得られた断面の状態
実施例1	SW-61	50	135.5	○	○	○
実施例2	DW-75	200	138.8	○	○	○
実施例3	TW-72	500	140.0	○	○	○
実施例4	Broad	1000	138.1	○	○	○
比較例1	導電性カーボン両面テープ	—	107.1	△	×	×

［0086］ 表1に示すように、本発明の液滴の切削方法および本発明の液滴断面の分

析方法によれば、ＦＩＢ加工のための液滴を載置する試料テーブルのカーボンナノチューブ集合体の表面において、液滴が良好な球体状態を維持できており、液滴が表面に良好に固定されており、ＦＩＢ加工によって得られた断面の状態が優れており、したがって、液滴を容易に切削して断面を露出させることができ、その露出した断面を容易に分析することが可能であることが判る。

産業上の利用可能性

[0087] 本発明の液滴の切削方法および本発明の液滴断面の分析方法は、例えば、エマルション、スラリーなど粒子分散液の液中における粒子分散状態を観察する際に利用可能である。

符号の説明

[0088] １００ カーボンナノチューブ集合体

１０ カーボンナノチューブ

請求の範囲

[請求項1] 液滴を切削して断面を露出させる方法であって、

複数のカーボンナノチューブを備えるカーボンナノチューブ集合体の表面に液滴を載置し、該液滴が固化する温度以下の冷却温度に冷却し、該液滴を切削する、

液滴の切削方法。

[請求項2] 前記液滴の前記表面に対する接触角が１１０度以上である、請求項１に記載の液滴の切削方法。

[請求項3] 前記切削を集束イオンビーム加工によって行う、請求項１に記載の液滴の切削方法。

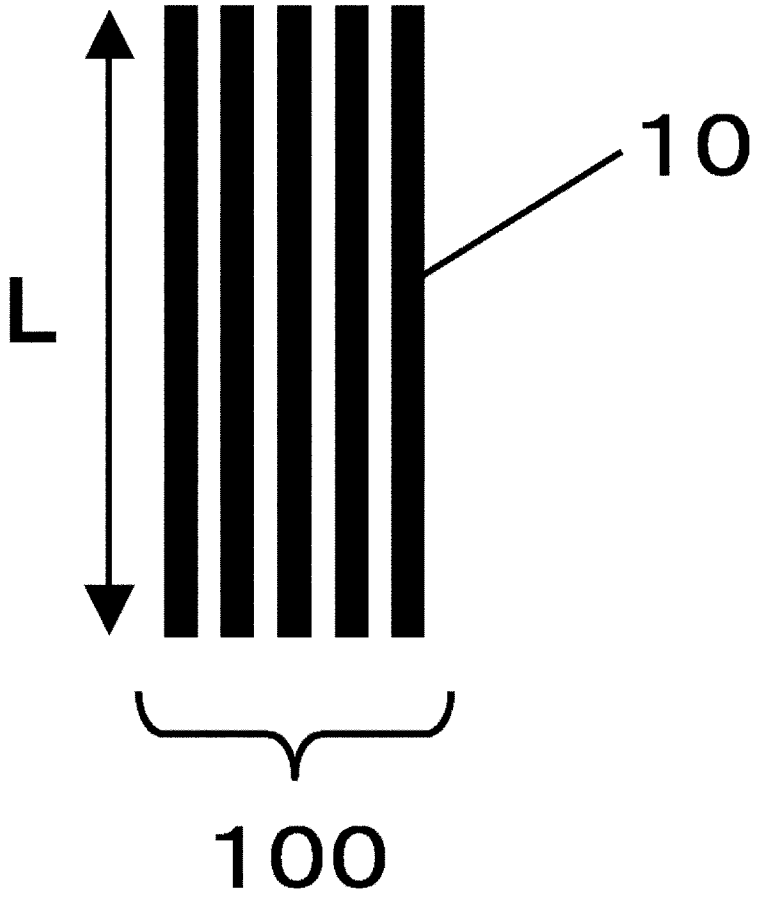
[請求項4] 前記冷却温度がー１００℃以下である、請求項１に記載の液滴の切削方法。

[請求項5] 前記カーボンナノチューブが複数層を有し、該カーボンナノチューブの層数分布の分布幅が１０層以上であり、該層数分布の最頻値の相対頻度が２５％以下である、請求項１に記載の液滴の切削方法。

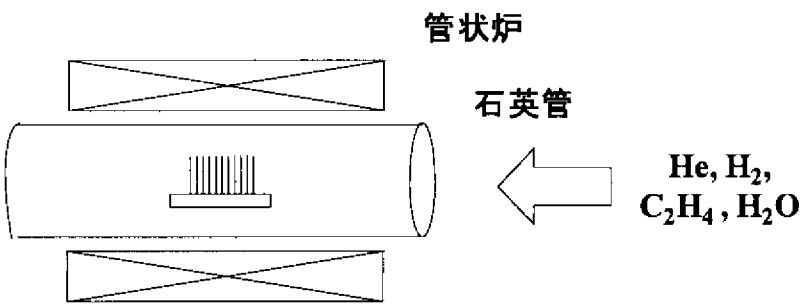
[請求項6] 前記カーボンナノチューブが複数層を有し、該カーボンナノチューブの層数分布の最頻値が層数１０層以下に存在し、該最頻値の相対頻度が３０％以上である、請求項１に記載の液滴の切削方法。

[請求項7] 請求項１に記載の液滴の切削方法により切削されて露出した断面を分析する、液滴断面の分析方法。

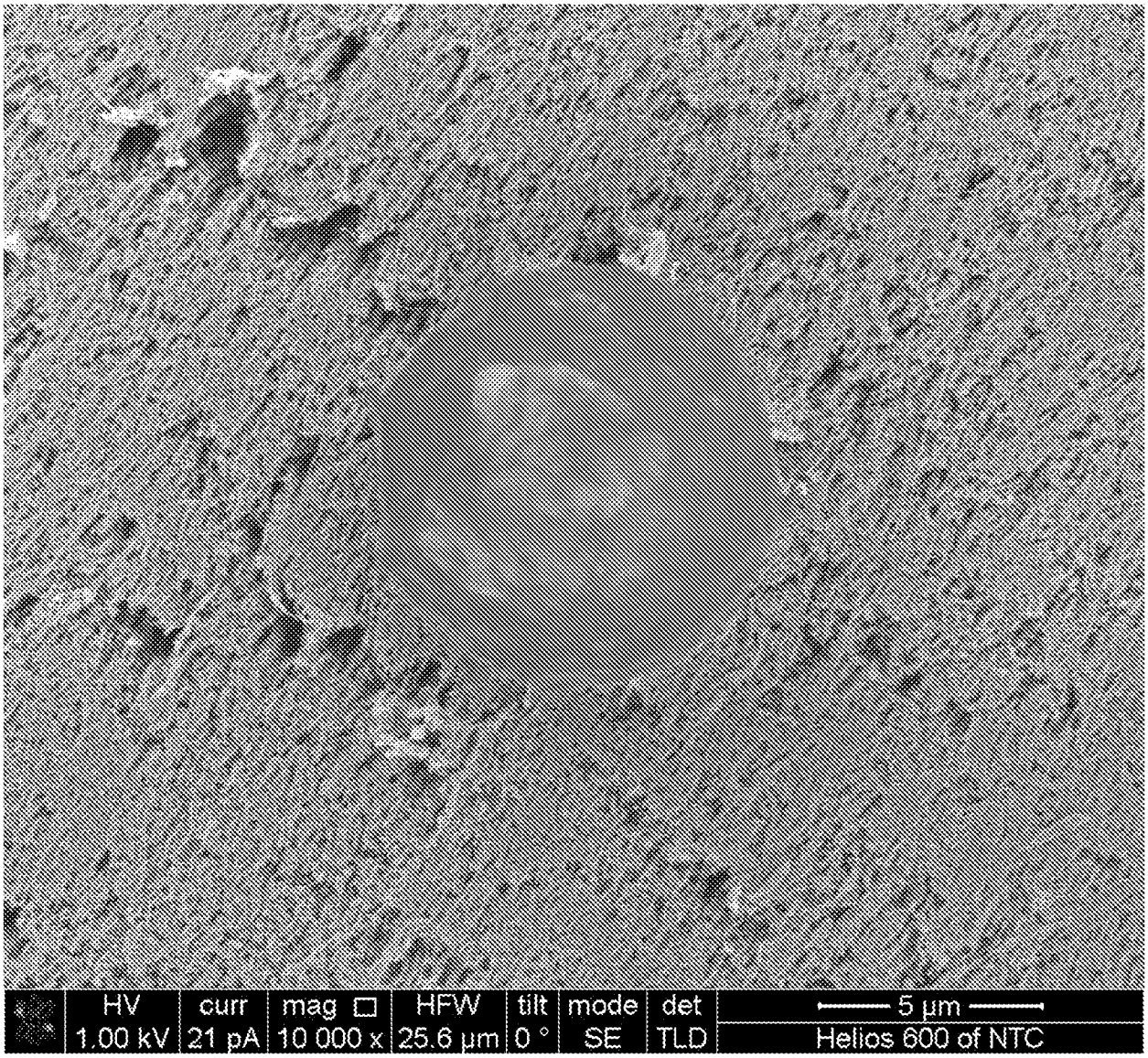
[図1]



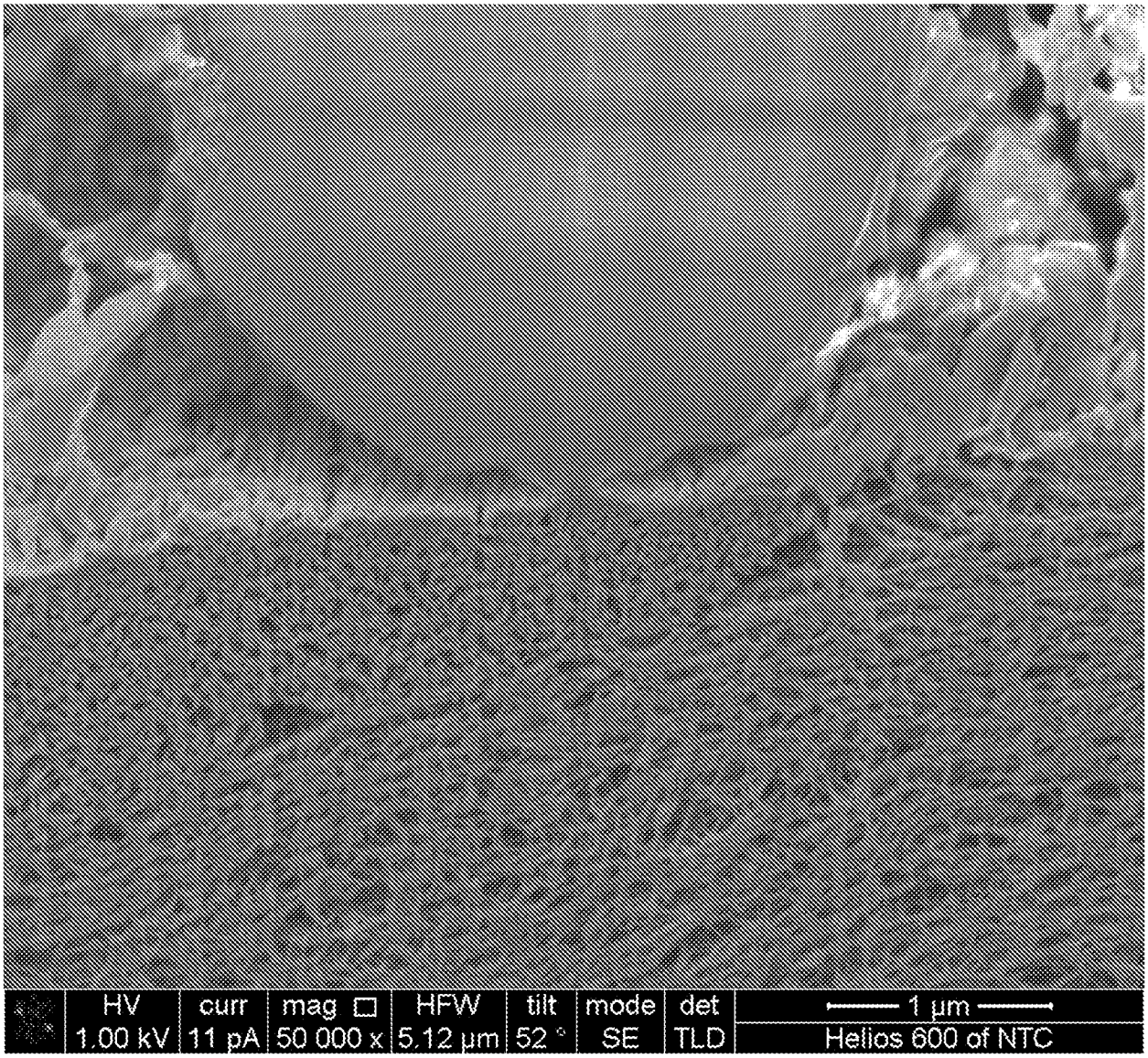
[図2]



[図3]


HV
1.00 kV
curr
21 pA
mag
10 000 x
HFW
25.6 µm
tilt
0 °
mode
SE
det
TLD
5 µm
Helios 600 of NTC

[図4]


HV
1.00 kV
curr
11 pA
mag
50 000 x
HFW
5.12 µm
tilt
52 °
mode
SE
det
TLD
1 µm
Helios 600 of NTC

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/066187

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G01N1/06(2006.01)i, *G01N1/28*(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)
G01N1/00-1/44

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 1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2010-8141 A (Canon Inc.), 14 January 2010 (14.01.2010), paragraphs [0027] to [0137] (Family: none)	1,3-7 2
Y A	JP 2011-228285 A (Beijing Funate Innovation Technology Co., Ltd.), 10 November 2011 (10.11.2011), paragraph [0034] & US 2011/0253669 A1 & CN 101887829 A	1,3-7 2
A	Makoto WATANABE, Yoichi MURAKAMI, Masayuki KADOWAKI, Erik EINARSSON, Shigeo MARUYAMA, "Super water repellency of vertically aligned single-walled carbon nanotube films", National Heat Transfer Symposium of Japan Koen Ronbunshu (CD-ROM), 2006, 43rd, F132	1-7

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

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
16 July, 2013 (16.07.13)	30 July, 2013 (30.07.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/066187

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 62-85840 A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 20 April 1987 (20.04.1987), page 3, upper left column, lines 10 to 12 & US 4749868 A & DE 3634505 A1	1-7

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０６６１８７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G01N1/06(2006.01)i, G01N1/28(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.　G01N1/00-1/44

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	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３年

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

JSTPlus(JDreamIII)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y A	JP 2010-8141 A (キヤノン株式会社) 2010.01.14, 【００２７】－【０１３７】, (ファミリーなし)	1, 3-7 2
Y A	JP 2011-228285 A (北京富納特創新科技有限公司) 2011.11.10, 【００３４】 & US 2011/0253669 A1 & CN 101887829 A	1, 3-7 2
A	渡辺誠, 村上陽一, 門脇政幸, エリック　エイナルソン, 丸山茂夫, 垂直配向単層カーボンナノチューブ膜の超撥水性, 日本伝熱シンポジウム講演論文集(CD-ROM), 2006, 43rd, F132	1-7

☑　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 １６．０７．２０１３	国際調査報告の発送日 ３０．０７．２０１３
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）　２Ｊ　５２６１ 萩田　裕介 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２５２

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 62-85840 A (呉羽化学工業株式会社) 1987.04.20, 第３頁左上欄第１０行－第１２行 & US 4749868 A & DE 3634505 A1	1-7