

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5037518号
(P5037518)

(45) 発行日 平成24年9月26日 (2012. 9. 26)

(24) 登録日 平成24年7月13日 (2012. 7. 13)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 J 5/24 (2006. 01)

C O 8 J 5/24 C F C

B 8 2 B 3/00 (2006. 01)

B 8 2 B 3/00

C O 1 B 31/02 (2006. 01)

C O 1 B 31/02 1 O 1 F

請求項の数 22 (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願2008-543368 (P2008-543368)
 (86) (22) 出願日 平成18年11月27日 (2006. 11. 27)
 (65) 公表番号 特表2009-517531 (P2009-517531A)
 (43) 公表日 平成21年4月30日 (2009. 4. 30)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2006/045418
 (87) 国際公開番号 W02008/054409
 (87) 国際公開日 平成20年5月8日 (2008. 5. 8)
 審査請求日 平成21年11月25日 (2009. 11. 25)
 (31) 優先権主張番号 60/740, 461
 (32) 優先日 平成17年11月28日 (2005. 11. 28)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 11/523, 731
 (32) 優先日 平成18年9月19日 (2006. 9. 19)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 508158355
 ユニバーシティ オブ ハワイ
 アメリカ合衆国 ハワイ 96822 ホ
 ノルル スイート 280 ウッドローン
 ドライブ 2800 オフィス オブ
 テクノロジー トランスファー アンド
 エコノミック デベロップメント
 (73) 特許権者 508158366
 レンセラー ポリテクニク インスティ
 チュート
 アメリカ合衆国 ニューヨーク 1218
 0-3590 トロイ ジェイ ビルディ
 ング 8 ス ストリート 110 オフィ
 ス オブ ザ テクノロジー コマーシャ
 ライゼーション

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 三次元強化多機能性ナノ複合体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

マトリクス材料と、

繊維織布と、該繊維織布によって定められる表面から垂直に外側に延びる、該繊維織布に連結するカーボンナノチューブとを含む、前記マトリクス中に配置される強化材と、を含む、三次元強化複合積層体。

【請求項 2】

前記マトリクスが、ビスフェノール A のジグリシジルエーテル及びアルキルグリシジルエーテルをベースとした高温エポキシ、K i O N C E R A C E T (登録商標) をベースとしたセラミック、又はポリエステルを含む、請求項 1 に記載の複合積層体。

【請求項 3】

前記マトリクス中に分散されるナノ粒子又はカーボンナノチューブをさらに含む、請求項 1 又は 2 に記載の複合積層体。

【請求項 4】

前記繊維織布が、平織の幾何学的形状を有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の複合積層体。

【請求項 5】

前記繊維織布が、S i C、C 又はガラス - 繊維クロスから成る、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の複合積層体。

【請求項 6】

10

20

前記繊維織布が、C又はガラス - 繊維クロスから成り、且つ該繊維クロスの少なくとも表面上にSiC層をさらに含む、請求項5に記載の複合積層体。

【請求項7】

隣接する層のカーボンナノチューブが、機械的にインターロックされる、請求項1～6のいずれか一項に記載の複合積層体。

【請求項8】

前記カーボンナノチューブが、比較可能な2次元強化複合体と比べて、層間破壊靱性、硬度、機械ダンピング、熱伝導性、及び導電性の少なくとも1つの改良を提供する、請求項1～7のいずれか一項に記載の複合積層体。

【請求項9】

前記カーボンナノチューブが多層カーボンナノチューブである、請求項1～8のいずれか一項に記載の複合積層体。

【請求項10】

繊維織布と、
前記繊維織布に連結するカーボンナノチューブと、
を含み、前記カーボンナノチューブが前記繊維織布によって定められる表面に垂直に延びる、布強化材。

【請求項11】

前記繊維織布に連結するカーボンナノチューブを含む複数の繊維織布をさらに含み、該カーボンナノチューブが前記繊維織布によって定められる表面に垂直に延び、隣接する繊維織布からの該カーボンナノチューブが相互に機械的にインターロックされる、請求項10に記載の布強化材。

【請求項12】

前記繊維織布が、前記繊維織布の少なくとも表面にSiCを含む、請求項10又は11に記載の布強化材。

【請求項13】

前記繊維織布がSiC繊維を含む、請求項12に記載の布強化材。

【請求項14】

前記繊維織布が、SiCでコーティングされる炭素又はガラスを含む、請求項12に記載の布強化材。

【請求項15】

繊維織布を準備すること、
カーボンナノチューブが該繊維織布によって定められる表面から垂直に延び、三次元繊維予備成形体を形成するように前記繊維織布の表面上にカーボンナノチューブを成長させること、

前記三次元繊維予備成形体をマトリクス材料で浸透させることであって、三次元複合層を形成すること、

前記カーボンナノチューブが該層間に配置されるように、複数の三次元複合層を組み立てること、及び

組み立てた層を硬化すること、

を含む、三次元強化複合積層体を製造する方法。

【請求項16】

前記繊維織布が、SiC、C又はガラス - 繊維クロスから成る、請求項15に記載の方法。

【請求項17】

前記カーボンナノチューブが、ナノチューブ前駆体溶液の化学蒸着によって前記繊維織布の表面上で成長する、請求項15又は16に記載の方法。

【請求項18】

前記前駆体溶液が、少なくともフェロセン及びキシレンの溶液を含む、請求項17に記載の方法。

【請求項 19】

カーボンナノチューブが、前記繊維織布の両面において成長する、請求項 15 ~ 18 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 20】

隣接する層の前記カーボンナノチューブが、機械的にインターロックされる、請求項 15 ~ 19 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 21】

前記マトリクスが、ビスフェノール A のジグリシジルエーテル及びアルキルグリシジルエーテルをベースとした高温エポキシ、K I O N C E R A C E T (登録商標) をベースとしたセラミック、又はポリエステルを含む、請求項 15 ~ 20 のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項 22】

前記層が、ハンドレイアップ成形又は樹脂トランスファー成形によって組み立てられる、請求項 15 ~ 21 のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の或る特定の実施の形態は、複合材料、詳細には、カーボンナノチューブで厚さ方向 (through-the-thickness) にわたって強化される繊維織物複合体に関する。

【0002】

20

[関連出願の相互参照]

本願は、2005 年 11 月 28 日付で出願された米国特許仮出願第 60 / 740,461 号 (参照により本明細書にその全体が援用される) の米国特許法第 119 条 (e) 項に基づく優先権の利益を主張するものである。

【0003】

[連邦政府による資金提供を受けた研究開発の記載]

本発明は、ONR (海軍研究局) により与えられた契約番号 N00014-00-1-0692 及び契約番号 N00014-05-1-05086、並びに NSF (国立科学財団) により与えられた契約番号 NSEC0117792 に基づく政府支援によって行われたものである。政府は、本発明に関して或る種の権利を有している。

30

【0004】

[共同研究契約]

本発明は、ハワイ大学とレンセラー工科大学との共同研究の範囲内で行われた活動の結果としてなされたものである。

【0005】

複合材料は、多数の所望特性を有する材料に対して増大しつつある需要を満たすために開発されている。複合体は、それぞれ独自に特有な所望特性を有する 2 つ以上の別々の材料を組み合わせ、その成分単独では存在し得ないか又は同程度の特性を有する新たな材料を形成する材料系である。複合材料は概して、少なくとも 2 つの相 (強化材及びマトリクス) を有する。強化材は、マトリクス中に包埋される材料である。一般的に、強化材料及びマトリクス材料は、金属、セラミックス又はポリマーの任意の組合せを含む。複合体の有用性及び多用性により、複合体は、航空用構造部品及び航海用構造部品からスポーツ用品に至るまで多種多様な用途に使用されている。

40

【0006】

特筆すべき研究は、一次元及び二次元 (1-D、2-D) で強化される複合材料を対象としている。1-D 及び 2-D 連続繊維強化複合体 (CFRC) は、複合材料の長さ及び / 又は幅に実質的に及ぶ長繊維を使用している。或る特定の CFRC では、これらの繊維は、小さい直径のフィラメントを織って、繊維が 0° / 90° 及び ±45° 等の所定の配向に延在する布とした、一方向性テープ又は一方向性繊維クロスの状態をとり得る。これにより、複合体は特定の負荷条件のために、印加応力の大部分が伝搬する位置に比較的強

50

い繊維を設けるように構成される。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、1-D及び2-DのCFRCの本来の弱点は、それらの層間特性及び層内特性である。層間及び層内とは、一般的に複合体の厚さ方向に積層する繊維平面間又は繊維平面内に起こるプロセスを表す。1-D及び2-DのCFRCが、繊維の面外に強化材を有さないことから、面外変形に対する抵抗性がほとんどない。結果として、これらのCFRCには、様々な負荷条件下における比較的小さい印加圧力レベルで低い層間破壊靱性及び層剥離等の層間破損が起こるおそれがある。

10

【0008】

この弱点を軽減するために、2-D面内及び繊維平面と直交する2-Dの両方を通る繊維を有する3-D複合体構築物を調査されている。しかしながら、編組みされるか又は厚さ方向に縫合される繊維を使用するこれらの3-D強化複合体を開発する試みは、複合的な成果を得ている。3-D編組強化材を有する複合積層体の研究は、損傷耐性の改善を見出しているが、編組強化材及び2-D面内繊維と非垂直配向の編組繊維が、低い面内強度をもたらすことも確認されている。低い面内強度は、3-D編組複合体の利用可能性を、特定の用途及び幾何学的形状に限定する。縫合の場合、面外強化繊維は、2-D強化繊維と直交することがあるが、縫合複合体の面内機械的性能は、縫合パターンに完全に左右されるものである。実際には、縫合により、複合体の引張り疲労寿命が短くなることが見出されており、縫合積層体は、非縫合積層体の強度よりもおよそ20～25%低い張力強度及び圧縮強度を有すると報告されている。

20

【0009】

これらの欠点に対処するために、現在、カーボンナノチューブを厚さ方向強化材として使用する複合体系が開発されている。カーボンナノチューブ(CNT)は準一方向性で略単結晶性(アキシャル)且つ中空の黒鉛炭素構造体である。低密度を加味した高アスペクト比、小さいサイズ及び優れた機械特性の組合せ、並びに高導電性は、これらの材料を3-D強化複合体における強化材としての良好な候補とする。種々の研究により、強化されていない相当物に比べ、カーボンナノチューブ(CNT)強化ナノ複合体の面内機械特性に大幅な改善が報告されている。しかしながら、ナノチューブの配向及びそれらの分散が制御されていないことは、依然として主要な課題であり、事実、構造的応用におけるそれらの用法を制限している。

30

【0010】

現在の3-D強化複合体の設計におけるこれらの欠点は、2-D連続繊維強化複合体の厚さ方向強化材のための系及び方法の改良、及び下記の他の改良の必要性を示している。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明の一実施の形態は、三次元強化複合積層体を提供する。当該積層体は、ポリマー及びセラミックスから選択されるようなマトリクスと；繊維織布と、繊維織布によって定められる表面から外側に延びる、繊維織布に連結するカーボンナノチューブとを含む、実質的にマトリクス中に配置される強化材とを含む。

40

【0012】

別の実施の形態は、繊維織布と、繊維織布に連結するカーボンナノチューブとを含む布強化材、及び当該布強化材を製造する方法を含む。ナノチューブは繊維織布に実質的に垂直に延びる。複数のこのような布強化材を互いに結合すると、改良された強化材構造体を提供することができる。

【0013】

別の実施の形態では、三次元強化複合積層体を製造する方法が提供される。第1の工程において、当該方法は、二次元繊維織布を準備することを含む。第2の工程では、当該方法は、三次元繊維予備成形体を形成するように、繊維織布の表面上におけるナノチューブ

50

前駆体溶液の化学蒸着等によって、繊維織布の表面上にカーボンナノチューブを成長させることを含む。第3の工程では、当該方法は、三次元繊維予備成形体にマトリクス材料を実質的に浸透させ、三次元複合層を形成することを含む。第4の工程では、当該方法は、複数の三次元複合層を組み立て、ナノチューブを実質的に層間に配置させることを含む。第5の工程では、当該方法は、組み立てた層を所定温度で硬化することを含む。

【0014】

本発明の一実施の形態は、SiC繊維及びSiC繊維織布上におけるカーボンナノチューブの成長に関する。別の実施の形態は、非SiC繊維及び非SiC繊維織布、例えば、炭素又はガラスの繊維及び繊維クロス上におけるカーボンナノチューブの成長に関する。この実施の形態では、SiCコーティングが、非SiC繊維又は非SiC繊維クロス上に塗布される。カーボンナノチューブは、SiCコーティング上において成長することができる。したがって、本発明の実施の形態は、繊維織布が繊維織布の少なくとも表面にSiCを含む布強化材に関する。

10

【0015】

これらのまた他の目的及び利点は、添付の図面と併せて以下の説明からさらに明らかとなる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

全体を通じて同様の数字が同様の部位を示す図面を参照する。図1は、積層型3-Dナノ複合体100の一実施形態を示す。3-Dナノ複合体100は、強化用3-D強化材102と、周囲マトリクス104とを含む。

20

【0017】

一実施形態において、3-D強化材102は、2-D繊維織布110におよそ垂直に配向され、且つ2-D繊維織布110と相互接続されるカーボンナノチューブ(CNT)106を含む。以下でより詳細に記載されるように、隣接する層112上の厚さ方向ナノチューブ106の少なくとも一部は機械的にインターロックされ、ナノ複合体100に対する離層抵抗が改良される。またナノチューブ106の特有の特性により、3-Dナノ複合体100に、導電性及び熱伝導性、熱膨張、並びに機械ダンピングを含む厚さ方向特性がもたらされ、比較可能な2-D強化複合体よりも改良される。有益には、3-D強化材、及び特に厚さ方向ナノチューブ106によってもたらされる特性の改善により、3-Dナノ複合体100は、同時にナノ複合体厚さ方向にわたる熱負荷及び機械的負荷に耐えるか、又は機械的若しくは熱負荷に耐えるといった多機能性を同時に実現するように構成することができ、この間、厚さ方向伝導性を利用してナノ複合体100中の破損状態をモニタリングする。3-D連続繊維強化ナノ複合体100及び3-D強化材102のこれらの利点及び他の利点を以下でより詳細に説明する。

30

【0018】

カーボンナノチューブは、開発されている炭素の比較的新しい構成である。単層カーボンナノチューブ(SWNT)は、グラフェンと呼ばれるグラファイトの単原子厚層を継ぎ目のない円筒へと巻くように概念化したものである。大半のSWNTは、約1ナノメートル(nm)に近い直径を有し、何千倍も大きくし得るチューブ長を有する。例えば、最大でセンチメートルの桁の長さを有するSWNTが作られている。多層カーボンナノチューブ(MWNT)は、チューブ形状を形成するようにカーボンナノチューブ上にさらに巻かれたグラファイトの多層から成る。

40

【0019】

カーボンナノチューブは、種々の優れた特性、例えば、機械特性、電気特性、及び熱特性を有する。ナノチューブの製造及び精製において近年行われてきた発展から、ナノチューブを複合材料中の強化材料として検討することが実用的なものとなった。それらの機械特性に対して、ナノチューブは、数十GPaという桁の異常な強度、及び約1TPaの桁の弾性率を示す。さらに、ナノチューブは、高引張応力で塑性変形を起こし、或る程度永久変形をもたらし得る。約5%の歪みで開始するこの変形は、チューブが破壊前に受ける

50

最大歪みを増大させることができる。これらの機械特性は、CNTを強化材料の優れた候補とする。さらに、カーボンナノチューブは、固体状、即ち約 $1.3 \sim 1.4 \text{ g/cm}^3$ の比較的低い密度を有する。このことは、CNTに特定の非常に高い強度を与え、またCNTを複合材料の使用に非常に適したものとし、この複合材料は、重量が重要な設計要件である用途で頻繁に使用される。ナノチューブはまた、高い熱伝導性及び導電性を有するように設計され得る。以下の実施例についてより詳細に説明されるように、2-D繊維強化材と併せた厚さ方向強化材としてのCNTの使用は、二次元強化相当物よりも優れた機械特性、熱特性、及び電気特性を有する3-Dナノ複合体100を提供する。

【0020】

一実施形態において、3-D強化材及び3-Dナノ複合体100を製造する方法200を図2A～図2Dに概略的に示す。第1の工程202では、2-D繊維クロス110を準備する。第2の工程204では、カーボンナノチューブ106を2-D繊維クロス110の表面上において成長させ、繊維クロス110の平面に実質的に垂直に配向させて、3-D繊維予備成形体302を形成する。第3の工程206では、3-D繊維予備成形体302をポリマーマトリクス103で湿潤させ、個別の層112を形成する。第4の工程210では、非限定的な実施形態においてハンドレイアップ成形又は樹脂トランスファー成形等の一般に理解されている積層組立技法(laminate assembly techniques)を用いて、3-Dナノ複合体100を層112から形成する。

【0021】

図3A及び図3Bは、2-D繊維クロス110上におけるCNT106の成長の一実施形態を示す。一実施形態において、繊維クロス110は、SiC、C及びガラスの2-D平織繊維クロス110から成っていてもよい。代替的な実施形態では、繊維クロス110は、サテン織り繊維クロスから成っていてもよい。さらなる実施形態では、サテン織り布が、5本又は8本の通糸から成る朱子織布から成っていてもよい。さらなる実施形態では、SiCのコーティングを有する非SiC繊維(例えば、C及びガラス-繊維クロス)も使用することができる。

【0022】

種々の織目を有する2-D繊維クロス110の使用はまた、3-D強化材102及びナノ複合積層体100の厚さ方向におけるCNT106のアライメントの程度に対する制御の測定を可能にする。例えば、2-D繊維クロスに実質的に垂直なCNTアライメントの程度は、通糸(weave-harness)数が増大するにつれて、クロスの波打ちが少なくなり且つ平坦な領域が増えるため増大する。したがって、より多くのCNTが、繊維クロス110の平面に実質的に垂直にアライメントされる。反対に、繊維クロス110に対して実質的に垂直なCNTアライメントの程度は、通糸数が減少するにつれて、クロスの波打ちが増え且つ平坦な領域が少なくなるため減少する。有益には、厚さ方向CNT強化材のアライメントを変えると、得られるナノ複合体100の厚さ方向特性に影響を与えるため、ナノ複合体100中の強化繊維の材料及び割合をおよそ一定に維持しつつ、繊維組織(weave)の変化により、ナノ複合体100の厚さ方向特性が調整される。

【0023】

ナノチューブ106を成長させる際に基板として使用される2-D SiC繊維クロス110を、およそ炉304の中央に置く。一実施形態において、2-D SiC繊維クロス110は、およそ1インチの幅を有し、長さは最大でおよそ8インチまでの様々な値をとる。一実施形態では、与えられたままの状態の2-D SiC繊維クロス110は、およそ $16 \mu\text{m}$ の平均直径を有するフィラメントから加工されたものである。図3A及び図3Bに示されるように、2-D SiC繊維クロス110は、鉛直(図3A)又は水平(図3B)のいずれにも配向することができる。鉛直に配向させた場合、CNT106は2-D繊維クロス110の両側に成長するのに対し、水平に配向させた場合には、CNT106は2-D繊維クロス110の片側にのみ成長する。CNT106が両側において成長した2-D SiC繊維クロス110は、多層3-Dナノ複合体100の作製用に3-D繊維予備成形体302として使用することができる一方、CNT106が片側において成

10

20

30

40

50

長したクロスは、二層 3 - D ナノ複合体 1 0 0 における 3 - D 繊維予備成形体 3 0 2 として利用することができる。

【 0 0 2 4 】

好ましい実施形態において、Andrews 他, 「アライメントされたカーボンナノチューブの連続生産：商品化に迫る工程 (Continuous Production of Aligned Carbon Nanotubes: A Step Closer to Commercial Realization)」, Chem. Phys. Lett., 303, 467-474 (1999) (参照により本明細書中にその全体が援用される) に基づく化学蒸着 (CVD) によって、ナノチューブは 2 - D 繊維クロス 1 1 0 上で成長する。およそ 2 インチの内径を有する石英管 3 0 6 は、反応チャンバ 3 0 6 としての使用のために水平型炉 3 0 4 内に収容される。フェロセンは触媒前駆体として使用され、キシレンは炭素源として使用される。理由は、この組合せは、2 - D 繊維クロス 1 1 0 のような基板表面に実質的に垂直にアライメントされるナノチューブを生成することが知られているからである。フェロセン粉末は、1 0 m l のキシレンに対して約 0 . 1 m g フェロセンの比率でキシレンに溶解し、褐色前駆体溶液 3 1 0 を生成する。炉 3 0 4 を加熱しておよそ 8 0 0 °C に保持し、フェロセン / キシレン前駆体溶液 3 1 0 をシリンジポンプを介して炉 3 0 4 内に約 0 . 1 ~ 0 . 5 m l / 分の一定速度で注入する。アルゴンガスを約 4 0 s . c . c . m で流し、約 1 5 0 ~ 2 0 0 °C の範囲に事前加熱した鋼鉄製ポンプ (図示せず) に溶液を移し、2 - D SiC 繊維クロス 1 1 0 を含有する炉 3 0 4 に入れる前に前駆体溶液 3 1 0 を蒸発させる。およそ 8 0 0 °C で、前駆体溶液 3 1 0 は、2 - D SiC 繊維クロス 1 1 0 の表面に付着する溶解炭素を含有する小さい Fe 粒子に分解する。ナノチューブは、Fe 粒子から析出する炭素から、炭素クラスタとして成長する。一実施形態において、ナノチューブ 1 0 6 の長さは、CVD 反応時間を約 1 0 分 ~ 1 時間に調節することによって数十 ~ 数百マイクロメートルの範囲の種々の値をとる。1 つの好ましい実施形態では、長さが約 1 ~ 5 0 0 μm、より好ましくは約 6 0 μm であり、約 1 0 ~ 1 0 0 n m、より好ましくは約 3 0 ~ 5 0 n m の範囲の直径を有するナノチューブが、4 0 分成長後に成長し、これは以下でより詳細に説明されるように機械的にインターロックするのに十分な長さを示す。

【 0 0 2 5 】

1 つの利点として、上記の CVD ナノチューブ成長から、大きい面積を有する 3 - D 繊維予備成形体 3 0 2 が容易に作製される。さらに、3 - D 繊維予備成形体 3 0 2 のサイズは炉チャンバのサイズによって限定されるに過ぎず、任意のサイズの 3 - D 繊維予備成形体 3 0 2 が作製される。例えば、一実施形態において、この方法を用いておよそ 1 3 c m × 4 c m の寸法を有する 3 - D 繊維予備成形体 3 0 2 が作製されるが、これよりも大きいまたは小さいサイズの予備成形体 3 0 2 も可能である。

【 0 0 2 6 】

さらなる利点として、2 - D SiC 繊維クロス 1 1 0 の表面上におけるナノチューブ成長は、2 - D 織布 (woven fabric) 1 1 0 の平面に実質的に垂直にアライメントされ、繊維クロス 1 1 0 の表面をおよそ均一に被覆する。図 4 A ~ 図 4 D は、繊維クロス 1 1 0 の表面上におけるナノチューブの成長前後の 2 - D SiC 繊維クロス 1 1 0 の平面 (top-down) 顕微鏡写真及び断面顕微鏡写真を示す。図 4 A は、個々のフィラメント 4 0 0 が識別できる与えられた状態の繊維クロス 1 1 0 を示す。図 4 B は、CNT 1 0 6 が 2 - D 繊維クロス 1 1 0 の表面上で成長している 3 - D 繊維予備成形体 3 0 2 の低倍率の平面図を示す。図 4 B に示されるように、CNT 1 0 6 は、CVD プロセス完了後に 2 - D 繊維クロスの表面全体を実質的に被覆し、図 4 A と比べて繊維クロスに粗い外観を与える。図 4 C は、図 4 B よりおよそ 1 0 倍に拡大された図 4 B の高倍率図を示し、さらに 2 - D SiC 繊維クロス 1 1 0 の表面上で成長される CNT 1 0 6 を示す。繊維クロス 1 1 0 の表面上に露出しているフィラメント 4 0 0 は全て、CNT 1 0 6 によって被覆されるため、この図は、CNT 1 0 6 がフィラメント 4 0 0 上におよそ均一に成長することをはっきりと示す。図 4 D は、2 - D 繊維クロス 1 1 0 のフィラメント 4 0 0 上で成長する CNT の側面図を示し、2 - D 繊維クロス 1 1 0 上で成長する CNT が、線形配列で繊維クロス 1 1 0 の平面に実質的に垂直にアライメントされることを示す。

【 0 0 2 7 】

一実施形態において、3 D - ナノ複合体は、図 2 について上記のように形成される 3 D - 繊維予備成形体 3 0 2 から加工される。複数の 3 - D 繊維予備成形体 3 0 2 を積み重ねて、マトリクス材料又はマトリクス材料前駆体を浸透させ、その後硬化させる。代替的な実施形態では、マトリクス材料は本願で示されるように多種多様なものであってもよい。一実施形態では、3 - D 繊維予備成形体 3 0 2 はポリマーで浸透させてもよい。1 つの非限定的な実施形態では、ポリマーは、ビスフェノール A (D G E B P A) のジグリシジルエーテル及びアルキルグリシジルエーテル (A E) をベースとした高温エポキシを含んでもよい。別の非限定的な実施形態では、ポリマーは、K i O N C E R A S E T (登録商標) 等のプレセラミック (pre-ceramic) ポリマーを含み得る。好ましくは、マトリクスの粘度は実質的に、3 - D 繊維予備成形体 (fibers preforms) 3 0 2 をこのマトリクスポリマーで略浸透させるのに十分低く設計される。

10

【 0 0 2 8 】

好ましい実施形態では、3 - D 繊維予備成形体 3 0 2 は、およそ 1 0 分間の D G E B P A - A E エポキシ樹脂浴中に浸漬され、3 - D 繊維予備成形体 3 0 2 へのエポキシの浸透を可能にする。続いて、浸透された層 1 1 2 を個々に積み重ね、ハンドロール (hand rolled) し、余分な樹脂を実質的に除去し、且つ従来の湿潤レイアッププロセス及び / 又はプレプレグハンドレイアッププロセスの場合に一般的に理解されるような圧密化 (compaction: コンパクション) を得る。次の工程では、続いて積み重ねた積層構造体を最大 1 5 0 のオートクレーブで 1 時間硬化させて、コアの役割を果たす厚さ方向ナノチューブ 1 0 6 を有する 3 - D ナノ複合体 1 0 0 を得た。

20

【 0 0 2 9 】

一実施形態において、片側において成長する C N T を有する 2 つの S i C クロスが、高温エポキシマトリクスを強化する、マトリクス、S i C 繊維クロス及び C N T の重量分率をそれぞれ 3 5 %、6 3 % 及び 2 % で有する 2 つの層状サンドイッチ複合体構造体を形成し得る。

【 0 0 3 0 】

さらなる代替的な実施形態では、3 - D ナノ複合体 1 0 0 の分散強化をもたらすために、3 - D 繊維予備成形体 3 0 2 への浸透前にナノ材料がポリマーに投入されてもよい。一実施形態では、ナノ材料は、「ナノスケール強化材を有するポリマーマトリクス複合体 (Polymer Matrix Composites With Nano-Scale Reinforcements)」と題される同時係属中の出願、並びに 2 0 0 5 年 1 2 月 1 2 日付で出願された米国特許仮出願第 6 0 / 7 5 3 , 0 0 6 号、2 0 0 5 年 1 2 月 2 0 日付で出願された同第 6 0 / 7 5 3 , 1 5 5 号、及び 2 0 0 5 年 1 2 月 2 2 日付で提出された「超強化 C N T / エポキシ樹脂 (SUPER PERFORMING CNT/EPOXY RESIN)」と題される同第 6 0 / 7 5 3 , 4 9 6 号 (それぞれ参照により本明細書にその全体が援用される) に開示されているような、ナノ粒子又は C N T を含み得る。一実施形態において、低重量分率のナノ粒子、例えば T i O ₂、S i C、Y₂O₃、Z n O 及び C、又は S W N T を含むカーボンナノチューブは、磁気攪拌技法を用いてマトリクスポリマー中に実質的に均質に分布される。好ましくは、これらのナノ材料は、それらが実質的に繊維織布から分離するようにマトリクス中に分散される。

30

40

【 0 0 3 1 】

さらなる代替的な実施形態では、ナノ材料強化材の分散度及び効力を調整することができる。調整因子としては、種々のナノチューブ直径 / 長さ、ナノ粒子サイズ、及びナノチューブ又はナノ粒子の重量パーセンテージが含まれるが、これらに限定されない。有益には、離散したナノチューブ又はナノ粒子強化材をマトリクス中に加えることによって、3 - D ナノ複合体の特性がさらに調整されるため、必要であればナノ複合体 1 0 0 を特定の用途の要求を満たすように適応させるようにする。

【 0 0 3 2 】

さらなる実施形態では、2 - D 繊維クロスへの C N T の付着 (adhesion) 特性も、得られる 3 - D ナノ複合体 1 0 0 の特性を変えるために、アニール技法を用いて変えることが

50

できる。一実施形態において、CNT繊維界面の付着強度は、3-D繊維予備成形体302をおよそ1～6時間、アルゴン雰囲気中でおよそ950の加熱処理にけることによって増強し得る。非限定的な例では、およそ6時間の950の加熱処理によって、SiC繊維上のCNTナノチューブの付着強度が、約0.1～0.3MPaからおよそ0.5MPaへと2倍近く増大することが観測された。このため、高温アニールは、ナノチューブとSiC繊維との間の付着強度を高め、したがってナノ複合体100の特性に影響を与えるのに任意に使用され得るさらなるプロセス工程である。

【実施例】

【0033】

以下の実施例において、3-Dナノ複合体100の実施形態を通じて達成され得る特性の改良を示すために、3-Dナノ複合体及びそれらの2-D相当物に関して試験を行う。とりわけ、面内及び層間機械特性、機械ダンピング、熱弾性応答、並びに熱伝導性及び導電性を試験する。試験される3-Dナノ複合体100は、SiC繊維クロスの平面に実質的に垂直にCVD成長したMWCNTを有する、SiC平織繊維クロスの3-D繊維予備成形体302と、DGEBA-AEのマトリクスとを使用した上記で形成される積層体である。ナノ複合体はさらに、それぞれおよそ35%、63%及び2%のマトリクス、SiC繊維クロス及びCNTの重量分率を有する。3-Dナノ複合体100の性能に対する厚さ方向CNTの影響を評価するために、MWCNT強化材を含まない2-Dベースライン複合体を同様に形成した。

【0034】

また、SiCの層でコーティングされる非SiC繊維（例えば、炭素及びガラス-繊維クロス）を含む基板上におけるカーボンナノチューブの成長を調べる研究を提示する。コーティングは、上記のCVD堆積技法を用いたCNTの成長のために炭素繊維が好適な基板として機能するように、炭素繊維の表面上に設けられる。炭素クロス上におけるCNTのCVD成長に対するSiCコーティングの影響を評価するために、コーティングされていない炭素繊維、及びコーティングされている炭素繊維を試験する。

【0035】

（実施例1～実施例4）層間破壊

実施例1～実施例4は、複合体の離層抵抗を高める、同様の2-D相当物を越える3-Dナノ複合体の使用の利点を示す。積層複合体で最も一般的に観測される損傷形態の1つは、隣接する層の分離又は層剥離である。積層複合体における層剥離は、低速衝突、疲労負荷、負荷経路における偏心性を含む多くの事象の1つから、又は不連続部と隣接する領域において応力発生因子として働く穴、縁部若しくは層端部（ply drops）等の幾何学的及び構造学的不連続性によって起こるおそれがある。主な航空用構造部品及び航海用構造部品における積層繊維強化複合材料の使用が増すにつれて、離層欠損は重大な問題となる。このため、2つの異なる負荷モード、モードIすなわち開口モード、及びモードIIすなわち滑りモードについて層間破壊靱性を求めるために、層間破壊靱性試験を行う。

【0036】

ASTM規格D 5528-94aである「一方向性繊維強化ポリマーマトリクス複合体のモードI層間破壊靱性のための試験法（Test Method for Mode I Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional Fiber-Reinforced Polymer Matrix Composites）」に準拠してモードI破壊靱性試験を行う。この試験の検体の幾何学的形状である二重片持ち梁（double cantilever beam）500（DCB）を図5Aに示す。DCB検体500は、およそ120mmの長さL及びおよそ20mmの幅Wを有する四角形梁である。約12.5μm厚さのTeflon（商標）フィルムの挿入によって長さ a_0 の初期亀裂502を層112の間に入れる。層112を、Instron 4206試験機を用いて印加力Fによって引き裂き、負荷及び変位を記録する。検体のアームの根元における曲げ破壊を回避するために、シート金属タブ（図示せず）を検体の両側に接着接合する。亀裂502をモニタリングして、亀裂502がDCB検体500の長さLに沿って伝播し始める限界力 F_c 及び変位 δ_c を求める。モードI破壊靱性 G_{Ic} は、式（1）：

10

20

30

40

50

【 0 0 3 7 】

【 数 1 】

$$G_{IC} = \frac{nP_c \delta_c}{2wa_o} \quad (1)$$

【 0 0 3 8 】

(式中、 n は $\log a_o$ に対する $\log (\delta_c / P_c)$ のプロットの勾配である) を用いて計算される。

【 0 0 3 9 】

「高性能複合材料の実験による特性決定 (Experimental Characterization of Advanced composite Materials)」(第3版)におけるAdams他の方法に従いモードⅡ層間破壊靱性試験を行う。図5Bに示される端面切欠き曲げ (end notched flexure) (ENF) 検体506を用いて試験を行う。ENF検体506は、上記のDCB検体500と同じ寸法及び亀裂長を有する。ENF検体に曲げ負荷をかけ、ENF検体506に力 F によって長さのおよそ中央で圧縮負荷をかけると共に、検体506の端部を固定することによって層112間にずれが生じる。Instron 4206試験機を用いて試験を行い、負荷及び変位を記録する。亀裂502をモニタリングして、亀裂502がDCB検体506の長さ L に沿って伝播し始める限界力 F_c 及び変位 δ_c を求める。破壊靱性 G_{IIC} は、式(2)(Adams他(2003年)):

【 0 0 4 0 】

【 数 2 】

$$G_{IC} = \frac{9a^2 F_c C}{2WL^3 [1 + 1.5(2a/L)^3]} \quad (2)$$

【 0 0 4 1 】

(式中、 F_c は、負荷 - 変位応答における非線形性の開始点における負荷であり、 C は負荷 - 変位応答の線形部に従うもの (compliance) である) を用いて計算される。式2を用いて、3-Dナノ複合体及び比較可能な2-D複合体の両方について G_{IIC} ヲ計算し、結果を以下の表1に提示する。2-Dベースライン複合体と3-Dナノ複合体との比較目的で使用されるため、式2は補正值 (compliance) ではないことに留意されたい。

【 0 0 4 2 】

式1及び式2を用いて、3-Dナノ複合体及び比較可能な2-D複合体の両方について G_{IC} 及び G_{IIC} を計算する。3つの被検体の平均値を以下の表1に提示する。

【 0 0 4 3 】

【 表 1 】

表1 - 2-Dベースライン複合体及び3-Dナノ複合体の G_{IC}

実施例	材料	モード	G_{IC} (kJ/m^2)	ベースラインに対する%変化
1C	2-Dベースライン複合体	I	0.95	該当なし
2	3-Dナノ複合体	I	4.26	450
3C	2-Dベースライン複合体	II	91×10^{-3}	該当なし
4	3-Dナノ複合体	II	140×10^{-3}	54

【 0 0 4 4 】

表1に示されるように、厚さ方向CNTを加えることによって、3-Dナノ複合体のモードⅡ及びモードⅢの層間破壊靱性は2-Dベースライン複合体よりも著しく改良される。それぞれモードⅡ試験の負荷 - たわみ応答510及びモードⅢ試験の負荷 - たわみ応答512を各材料について定性的に試験すると(図5C及び図5D)、同一印加負荷に

対する 3 - D ナノ複合体のたわみが、2 - D ベースライン複合体よりも少ないことが観測される。これは、3 D ナノ複合体の層間破壊靱性が 2 - D ベースライン複合体よりも優れていることを示す。この結論は、 G_{IC} 及び G_{IIC} 測定値によって定量的に裏付けられる。モード I において、3 - D ナノ複合体は、2 - D ベースライン複合体について測定されたもの（およそ 0.95 kJ/m^2 ）と比べて、およそ 4.26 kJ/m^2 の G_{IC} を示す。このような結果は、3 - D ナノ複合体のモード I 破壊靱性が 2 - D ベースライン複合体よりも 4 倍超改良されることを示す。モード II において、3 - D ナノ複合体は、およそ 91 J/m^2 の 2 - D ベースライン複合体の値と比べて、およそ 140 J/m^2 の G_{IIC} を示す。このような結果は、3 - D ナノ複合体のモード II 破壊靱性が 2 - D ベースライン複合体よりも 50 % 超改良されることを示す。

10

【0045】

また、3 - D ナノ複合体の改良された靱性が厚さ方向ナノチューブ 106 によってもたらされるものであることは、2 - D ベースライン複合体（図 6 A）及び 3 - D ナノ複合体（図 6 B）の隣接する層間の 2 つの複合体の破面の SEM 顕微鏡写真から見出され得る。2 - D ベースライン複合体は、マトリクス 103 中の比較的滑らかな破面 600 を示す。対照的に、図 6 B 及び差し込み図に示されるように、3 - D ナノ複合体 100 は、マトリクス 103 中に包埋される破面 602 から外側に延びる複数のナノチューブ 106 を示す。この結果、隣接する層からのナノチューブ 106 は、ナノ複合体の加工時にインターロックされ、隣接する層の 3 - D 繊維予備成形体間に機械的相互接続をもたらす。このようなインターロックにより、離層抵抗が増大し、モード I 負荷及びモード II 負荷の両方における層間靱性を高める。

20

【0046】

(実施例 5 及び実施例 6)

面内機械特性決定

実施例 5 及び実施例 6 は、2 - D ベースライン複合体及び 3 - D ナノ複合体の面内機械特性に対する CNT の影響を示す。2 つの複合体系の面内引張り強度、弾性率、及び曲げ靱性は、「非強化プラスチック及び強化プラスチック並びに絶縁材料の曲げ特性に関する標準的試験法 (Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials)」という題名の ASTM 規格 D 790 - 00 に基づく 3 点面内曲げ負荷によって測定する。3 つの被検体の平均値を、2 - D ベースライン複合体に対する 3 - D ナノ複合体の特性値のパーセント変化（括弧内）と共に表 2 に記録する。

30

【0047】

【表 2】

表 2 - 2-D ベースライン複合体及び 3-D ナノ複合体の G_{IC}

実施例	材料	曲げ強度 (MPa)	曲げ弾性率 (GPa)	曲げ靱性 (Nm/m)
5 C	2-D ベースライン複合体	62.1 ± 2.1	23.1 ± 0.3	5.8
6	3-D ナノ複合体	150.1 ± 1.4 (240%)	24.3 ± 0.2 (105%)	30.4 (524%)

40

【0048】

実施例 5 及び実施例 6 は、厚さ方向 CNT が、厚さ方向強化材を他の複合体系に加えたときに観測されるような機械特性の低減でなく、それらの 2 - D 相当物よりも著しく改良された面内機械特性をもたらすことを示す。曲げ強度は、約 62.1 MPa からおよそ 150.1 MPa へと 2 倍超増大する。同様に、曲げ靱性は、およそ 5.8 Nm/m からおよそ 30.4 Nm/m へと 5 倍超増大する。曲げ弾性率は、 23.1 GPa から 24.3 GPa へとおよそ 5 % 増大するのみでほとんど変化しないことが分かる。

【0049】

(実施例 7 及び実施例 8)

圧入硬度及び弾性率

50

実施例 7 及び実施例 8 は、3 - D ナノ複合体の特性である空間的均一性を示す。厚さ方向強化材の導入に関する問題は、強化材によって生じる性質の均一性である。即ち、強化材は、局在的機械特性の空間的ばらつきを引き起こす可能性がある。これらのばらつきは、比較的大量の複合体を試料として平均特性値を得るマクロスケール試験では見られない。したがって、複合体の厚さ方向にわたって硬度及び種々の値を測定するために、ナノインデンテーションを行う。

【 0 0 5 0 】

2 - D ベースライン複合体及び 3 - D ナノ複合体のナノインデンテーションは、MTS Nano Indenter (商標) XP (MTS Nano Instruments, Oak Ridge, Tennessee) を用いて行う。Nano Indenter (商標) の製品データシートに概説される手順に従ってナノインデンテーションを実施する。試料を切断し、およそ $0.5 \mu\text{m}$ 粒度を用いて平らに研磨する。安定させるために試料を、エポキシを用いてアルミニウムスタブに据える。圧入試験において、ナノ複合体の領域を選択し、ハードチップを試料に既定の負荷で所定時間圧入し、残存くぼみ面積を求める。負荷及び変位を試験の間絶えず記録する。硬度は、くぼみ面積で除した印加負荷に比例する。負荷の増大は、1 秒当たりその時点における負荷のおよそ 5 % で保持される。最大圧入負荷をおよそ $0.115 \sim 2.5 \mu\text{N}$ の範囲にわたって変化させると、厚さ方向深さにおける最大およそ $1 \mu\text{m}$ の測定値を得た。各深さについて 10 回の圧入を実施し、平均結果を記録する。これらの試験の結果は、図 7 A 及び図 7 B に示され、エラーバーは平均値の 1 つの標準偏差を示すものである。

【 0 0 5 1 】

実施例 7 及び実施例 8 は、3 - D ナノ複合体の硬度及び弾性率の空間的ばらつきが 2 - D ベースライン複合体に相当することを示す。図 7 A 及び図 7 B に示されるように、3 - D ナノ複合体の弾性率及び硬度は、2 - D ベースライン複合体とおよそ同じ傾向にあり、これは、ナノ複合体における厚さ方向特性の空間的ばらつきがベースラインに相当することを示す。さらに、試験された深さの範囲を超えると、3 D ナノ複合体の弾性率は、2 - D ベースライン複合体の弾性率よりもわずかに (およそ 12 ~ 30 %) 上がる。この結果はさらに、3 - D ナノ複合体の弾性率が、2 - D ベースライン複合体の弾性率よりもわずかに大きいことを示す面内試験の結果を強化するものである。

【 0 0 5 2 】

(実施例 9 及び実施例 10) 機械ダンピング

実施例 9 及び実施例 10 は、2 - D ベースライン複合体及び 3 - D ナノ複合体の機械ダンピング特性に対する厚さ方向 CNT の影響を示す。機械ダンピングとは、繰返し負荷を受けることによる振動エネルギーの散逸である。したがって、構造においてより良好なダンピングは、印加負荷によって負う振幅を減らして、系の疲労寿命を改善することができる。CNT が高い頻度で変形を受けることから、CNT は構造学的ダンピング用途の強力な候補に適する。

【 0 0 5 3 】

3 - D ナノ複合体 100 の自然振動及びダンピングは、測定され、且つ 2 - D 複合体相当物の自然振動及びダンピングと比較される。ダンピング用検体 800 は概ね、図 8 A に示されるような 1 つの端面の所定位置に固定される四角形の梁である。ダンピング用検体 800 は、それぞれおよそ $21.65 \text{ mm} \times 1.25 \text{ mm} \times 25.4 \text{ mm}$ の長さ L、幅 W 及び厚さ T を有する。ダンピング用検体 800 の自由端を初めに、所定の距離移動させ、その後離すと、ダンピング用検体 800 の自由振動が起こる。ダンピング用検体 800 の自由端の変位を、レーザー変位センサ 802 を用いてモニタリングし、レーザー変位制御装置 804 によって記録し、ダイナミック信号分析機 806 によって周波数帯に変換する。

【 0 0 5 4 】

例示用振幅 - 周波数曲線を図 7 B に示す。この曲線から、自然振動周波数 f_n 及びダンピング率 ζ は、式 3 及び 4 :

【 0 0 5 5 】

【 数 3 】

$$\zeta = \frac{f_2 - f_1}{2f_m} = \frac{\Delta f}{2f_m} \quad (3) \quad f_n = \frac{1}{\sqrt{1 - 2\zeta^2}} f_m \quad (4)$$

【 0 0 5 6 】

(式中 f_m は、測定振幅 (A) が最大のときの周波数であり、 f_1 及び f_2 は、振幅がその最大値の 0 . 7 0 7 倍であるときの 2 つの周波数であり、 Δf は、半値幅とも呼ばれる f_2 と f_1 との差であり、 ζ が 1 よりも著しく小さい場合、 f_n は f_m と略等しい) を用いて計算される。ダンピング係数 C は、式 (5)

10

【 0 0 5 7 】

【 数 4 】

$$C = (4\pi M)(f_n \zeta) \quad (5)$$

【 0 0 5 8 】

を用いて計算され得る。ダンピング率は、共鳴周波数であっても振動を示し得る、限界ダンピング C_c に対する実際のダンピング C の比率を示す。したがって、ダンピング係数が 1 に近いほど、構造が有するダンピング度は大きくなる。3 つの試験の平均結果を以下の表 3 に記録する。

20

【 0 0 5 9 】

【 表 3 】

表 3 - 2-D ベースライン複合体及び 3-D ナノ複合体の機械ダンピング特性

実施例	材料	f_m (H z)	ζ ($\times 10^{-3}$)	f_n (H z)	正規化ダンピング、 $C / (4\pi M) = \zeta f_n$
3 C	2-D ベースライン複合体	7 5 3 . 8	9 . 5	7 5 3 . 9	7 . 1 6 2
4	3-D ナノ複合体	5 9 8 . 2	7 3 . 1 (7 7 0 %)	6 0 1 . 4	4 3 . 9 6 3 (6 1 3 %)

30

【 0 0 6 0 】

表 3 に示されるように、厚さ方向ナノチューブを 3 - D ナノ複合体に加えることによって、2 - D ベースライン複合体よりも極めて大きい機械ダンピングが与えられる。とりわけ、3 - D ナノ複合体は、0 . 0 0 9 5 から 0 . 0 7 3 1 へのダンピング率の 7 倍を超える増大、及び正規化ダンピング係数の 6 倍を超える増大をもたらす。これらの結果は、構造的ダンピングが望まれる用途に 3 - D ナノ複合体を使用する利点を示す。

【 0 0 6 1 】

(実施例 1 1 及び実施例 1 2) 熱伝導性

実施例 1 1 及び実施例 1 2 は、2 - D ベースライン複合体及び 3 - D ナノ複合体の厚さ方向熱伝導性に対する CNT の効果を示す。熱伝導性 K は、熱が伝導により材料を通り移動する速度の尺度を与える材料特性である。およそ一定断面積を有する熱伝導性試験試料 9 0 0 (図 9 A) における一次元定常状態伝導について、熱伝導性は、式 6 :

40

【 0 0 6 2 】

【数 5】

$$K = \left(\frac{Q}{A} \right) \left(\frac{\Delta T}{\Delta L} \right) \quad (6)$$

【0063】

(式中、Qは、試験試料900の断面Aを通過する熱量であり、距離ΔLにわたって温度差(ΔT = T₁ - T₂)が生じる)から求めることができる。

10

【0064】

試験は、Anter Corporation製Unit herm(商標)Model 2022熱伝導性測定システムを用い、ASTM規格E1530(「防護型熱流計による試験法(Guarded Heat Flow Meter Test Method)」)に準拠して行われる。試験中、試料を、それぞれ異なる温度の2つの研磨表面(図示せず)(下面が校正熱流トランスデューサの一部である)の間に均一な圧縮負荷で保持する。熱Qは、上面から試料900を通して下面へと流れ、試料の軸方向性温度勾配を確立する。熱平衡に達した後、試料900にわたるΔTを、試料900の両側の高伝導性金属表面層で温度センサによって測定し、熱流を熱流トランスデューサで測定する。次に、温度勾配ΔT、試料厚さΔL及び試料断面積Aを用いて、式6から熱伝導性を計算する。

20

【0065】

図9Bは、およそ8、75及び125の温度における2-Dベースライン複合体及び3-Dナノ複合体の熱伝導性を示す。データは、10付近の温度におけるおよそ30%以上からおよそ125の温度におけるおよそ50%以上までの、精査される全温度範囲にわたり、2-Dベースライン複合体と比べて3-Dナノ複合体の熱伝導性の確実な改良を示している。

【0066】

(実施例13及び実施例14)熱膨張

実施例13及び実施例14は、2-Dベースライン複合体及び3-Dナノ複合体の厚さ方向熱膨張に対するCNTの効果を示す。複合体の熱弾性挙動は、特に厳しい温度変化の下でのそれらの寸法安定性及び耐性の主な役割を果たす。とりわけ、複合体が寸法上制約される場合、大きい寸法変化は、大きい熱応力を引き起こす可能性があり、それにより、複合体の亀裂及び早期破損がもたらされることがある。例えば、低温膨張は、形状変化を引き起こしやく、且つ宇宙光学において使用されるもの、例えば宇宙望遠鏡及び衛星放送受信アンテナ等の厳しい耐性下で作用する構造にとって特に重要である。

30

【0067】

複合体検体の厚さ方向熱弾性寸法安定性を特性決定するために、2-Dベースライン複合体及び3-Dナノ複合体の熱膨張係数(CTE)を測定及び比較する。厚さ方向の測定は、ASTM規格E289-04(「鑑賞法による剛性固体の線熱膨張のための標準的試験法(Standard Test Method for Linear thermal Expansion of Rigid Solids with Interferometry)」)に基づくMichelsonレーザ干渉計測定システムによって行われ、真空下で実施される。検体をおよそ150に加熱し、それらの寸法が安定するまでその温度に保持する。検体の寸法の測定は、検体温度が、少なくとも1つの全温度サイクルでおよそ150から0までの温度間で繰り返されるように行われる。さらに、検体厚さ変化及び温度を試験の間絶えず記録する。各複合材料における3つのCTE測定値の平均を以下の表4に示す。

40

【0068】

【表 4】

表 4 - 2-D ベースライン複合体及び 3-D ナノ複合体の熱膨張係数

実施例	材料の種類	0° を超え 150℃ までの 平均 CTE (p. p. m/° C)	ベースラインに対する % 変 化
7 C	2-D ベースライン複合体	123.9 ± 0.4	該当なし
8	3-D ナノ複合体	47.3 ± 0.3	-62%

【0069】

実施例 13 及び実施例 14 は、厚さ方向ナノチューブ強化材によって複合体にもたらされる改良された寸法安定性を示す。平均 CTE は、2-D ベースライン複合体における約 123.9 p. p. m/ から 3-D ナノ複合体における約 47.3 p. p. m/ までおよそ 62% 減少する。これらの結果は、厚さ方向にナノチューブを有することによって、温度変化による 3-D 複合体の寸法の変化度を 2-D ベースライン複合体に比べて大幅に低減させることを示す。

10

【0070】

(実施例 15 及び実施例 16) 導電性

実施例 15 及び実施例 16 は、2-D ベースライン複合体及び 3-D ナノ複合体の厚さ方向導電性に対する CNT の効果を示す。導電性 σ は、材料が電流を伝導させることのできる性能の尺度である。長さ L 、断面積 A 及び抵抗 R の物体について、導電性は、式 7 から計算される。

20

【0071】

【数 6】

$$\sigma = \frac{L}{RA} \quad (7)$$

【0072】

導電性試験検体 1000 の抵抗が検体の多数の所定位置で測定される二探触子測定法 (図 10) を用いて、その導電性を求める。図 10 に示すように、試験検体 1000 の上面及び下面を研磨し、金属 1002 を所定位置に堆積させて電気接触を形成することによって、試験を実施する。各複合体の 3 つの試験の平均を以下の表 5 に記録する。

30

【0073】

【表 5】

表 5 - 2-D ベースライン複合体及び 3-D ナノ複合体の厚さ方向導電性

実施例	材料の種類	導電性 (S / cm)
7 C	2-D ベースライン複合体	0.075 E - 6
8	3-D ナノ複合体	0.408

40

【0074】

表 5 に示すように、3-D ナノ複合体の平均導電性は、2-D 複合体のものよりも極めて大きい。とりわけ、3-D ナノ複合体の導電性はおよそ 0.408 S / cm であったのに対し、2-D ベースライン複合体の導電性はおよそ 0.075 e - 6 S / cm であり、これは百万倍を超える増大であった。言い換えると、2-D ベースライン複合体は実質的に厚さ方向にわたって非導電性であるが、3-D ナノ複合体は実質的に導電性である。こ

50

これらの結果から、CNTが及ぼし得る、3-Dナノ複合体における厚さ方向導電性に対する重要且つ有益な影響が示される。

【0075】

厚さ方向における3-Dナノ複合体の比較的高い導電性はさらに、ナノ複合体の可能性を広げる。一実施形態において、3-Dナノ複合体は、3-Dナノ複合体における亀裂の発生及び亀裂の成長をモニタリングしてナノ複合体の「健康(health)」の相対測定結果を得るセンサとして機能するように構成することができる。健康モニタリング性能を有する3-Dナノ複合体の実施形態では、電気接続部は、図5に関して上記したようなDCB及びENF検体等、切込みのある複合体に沿って取り付けられる。検体は負荷をかけられ、得られる亀裂成長は、DCB負荷及びENF負荷の分野において一般的に理解されるような光学的技法、機械的技法、及び亀裂ゲージ(crack gauge)技法の任意の組合せを用いて測定される。このため、導電性の並行する連続測定では、亀裂成長及び層剥離の関数である導電性を得る。この較正により、当該技術分野において展開される(deploy)3-Dナノ複合体の導電性を測定して、複合体中の任意の亀裂の度合いを求めることができる。

10

【0076】

有益には、この健康モニタリング性能は、3-Dナノ複合体の使用の安全性を著しく改良する。導電性によって亀裂の度合いをモニタリングすることは非破壊的であり、技術者が、複合体を損傷及び破壊することなく亀裂の度合いを確認することができる。さらに、この方法で亀裂をモニタリングすることは、内層面の亀裂、並びに裸眼又は光学顕微鏡では識別することができない微細な亀裂を検知することができるため、光学的見地からも優れている。さらに、3-Dナノ複合材料は、亀裂の度合いのリアルタイム測定を提供するように構成される健康モニタリングによって運用中に展開され、技術者が、安全許容範囲内であるが、損傷を受けた3-Dナノ複合体を配置させることができる。

20

【0077】

(実施例17)モデリング

実施例17は、個々のCNTの熱機械的挙動の分析且つ有限要素モデリングを示す。以下で詳細に記載される分析法及び計算法は、上記実施例に記載のナノ複合体検体の実験による結果を実証することができる。

【0078】

カーボンナノチューブの機械的挙動及び熱弾性挙動は、図11A及び図11Bに示されるようにカイラル角(chirality angles)の関数として試験される。漸近的均質化法(Asymptotic Homogenization Method)(AHM)は、数値的アプローチとして分析研究及び有限元素分析(FEA)に利用される。個々のCNTの熱機械的挙動を試験する。SWNTを形成するグラフェンシートの周期性セルは、図11Aに記載されるように考えられる。

30

【0079】

AHMを用いて、実質的に単層ナノチューブの全弾性効果特性及び全熱弾性効果特性に関する単純な作用式を導く(Kalamkarov、「マトリクス充填されたカーボン単層ナノチューブの機械特性モデリング(Mechanical Properties Modeling of Carbon Single-Walled Nanotubes Filled with Matrix)」J. of Comp. Mater、発行許諾済み(2005年近刊)。これらの結果に基づき、単層ナノチューブのYoungの弾性率は、以下で式8に示すように、チューブ半径が減少させ且つチューブの有効層厚さを増大させるにつれて実質的に増大する。

40

【0080】

【数7】

$$E_{SWNT} = \frac{\pi}{6\sqrt{3}} \left(\frac{\delta E}{l} \right) \quad (8)$$

50

【 0 0 8 1 】

(式中、 δ 、 l 及び E は、周期性セル(図11A)を形成する直径、長さ及びC-C結合のヤング率をそれぞれ示す。)これらの分析モデリングを、有限要素モデリングから得られたものと比較すると、優れた一致が得られた(Ghasemi-Nejhad及びAskari、マトリクス充填されたカーボン単層ナノチューブの機械特性モデリング:有限元素法(Mechanical Properties Modeling of Carbon Single-Walled Nanotubes Filled with Matrix: A Finite Element Method))J. Comput. and Theor. Nanosci. 2, 298-318 (2005)。

【 0 0 8 2 】

Veedu他「カーボン単層ナノチューブ材料特性のキラリティ依存性:軸方向性ヤング率(Chirality Dependence of Carbon Single-Walled Nanotube Material properties: Axial Young's Modulus)」J. Nanosci. & Nanotech. (発行許諾済み(2005年))及びAskari他、「カーボン単層ナノチューブ材料特性キラリティ依存性:軸方向性熱膨張率(Chirality Dependence of Carbon Single-Walled Nanotube Material properties: Axial Coefficient of Thermal Expansion)」J. Nanosci. & Nanotech. (発行許諾済み(2005年))に記載されているように、AHM及びFEAの両方を用いたCNTの熱機械特性のキラリティ依存性も試験した。この検査の結果は図11Bに示される。これらの結果に基づき、AHMは実質的に、カーボンSWNTの軸方向性ヤング率のキラリティ依存性を示さない。しかしながら、体積の平均化及び均質化技法に起因し得るこの結果はこの方法で実施され、モデルは、弾性率の構造パラメータ依存性を発見するのに成功した。ジグザグ構造、アームチェア構造及びキラル構造等の種々の構造を有するカーボンネットワークの有限要素分析では、そのキラリティ角に対するSWNTの軸方向性ヤング率の依存性がわずかに示される(図11B)。有限要素分析はさらに、ジグザグSWNTが、最大軸方向性弾性率を有し、アームチェアナノチューブが最低弾性率を有することを示す。キラルSWNTはこれらの2つの範囲内にあり、キラリティが増大するにつれ、ジグザグ形状からアームチェア形状まで弾性率は減少傾向を示す。

【 0 0 8 3 】

有益には、これらの結果は、3-Dナノ複合体の有効特性の予測を可能にする。さらに、3-Dナノ複合体の特性に対するCNT繊維界面の付着強度の効果が予測され得る。

【 0 0 8 4 】

(実施例18及び実施例19)SiCコーティングされた繊維クロス

実施例18及び実施例19は、CVDによるCNT成長用基板として使用される非SiC繊維クロス上のSiCコーティングの効果を検査する。コーティングされていないガラス繊維クロス及びコーティングされた炭素繊維クロスの両方上におけるCNTの成長を行い、成長に対するSiCコーティングの影響を評価するために試験する。

【 0 0 8 5 】

SiCコーティングは、プレセラミックポリマーを用いて得られる。プレセラミックポリマーは有機金属ポリマーから成っていてもよく、これは熱分解工程後、セラミック材料へと変換される。例えば、プレセラミックポリマーのKION CERASET(登録商標)ファミリーは、熱分解中に使用されるガス環境及びパラメータに応じてSiC、SiN及び炭化ケイ素(silicon carboxide)をもたらす得る液状組成物である。以下の実施例では、炭素繊維クロスは、KION CERASET(登録商標)の層によってコーティングされ、不活性窒素環境において熱分解され、炭素繊維クロスの表面の実質的に全体にSiCのコーティングをもたらす。一実施形態では、繊維クロス中のフィラメント直径はおよそ16ミクロンであり、SiCコーティングの厚さは、およそ10~20ミクロン範囲内の繊維直径に近い。

【 0 0 8 6 】

SiCコーティングは以下のように炭素繊維クロス上に設けられる。第1の工程では、ポリマー組成物を繊維クロスに塗布する。プレセラミックポリマー組成物は、KION CERASET(登録商標)を、組成物の全重量に基づき、およそ2重量%の過酸化ジクミル(フリーラジカル開始剤)と混合することによって調製したものである。一方、炭素

繊維クロスは、アルミニウムプレート等の成型型(tooling)表面上に置かれる。組成物の調製後に、組成物を刷毛塗りによって繊維クロスに塗布し、繊維織布上のコーティングの均一性、湿潤性及び厚さを制御する。しかしながら、噴霧及び浸漬が挙げられるが、これらに限定されない当該技術分野において既知の代替的なコーティング方法を使用して、代替的な実施形態において繊維クロスをプレセラミック組成物でコーティングし得ることが理解され得る。

【 0 0 8 7 】

第2の工程では、硬化操作及び熱分解操作によってプレセラミックポリマーをセラミックに変える。以下に説明されるように、形成されるセラミックはSiCを含むが、プレセラミックポリマーを熱分解し、当業者によって討論される下記の前駆体を変性させることによって他のセラミックを得ることも理解され得る。処理された炭素繊維クロスを含む成型型表面を機械式熱対流炉内に入れ、製造業者による硬化サイクルに従って硬化操作を行う。およそ大気圧下で実施されるこのような硬化操作の一実施形態を図12Aに示す。硬化の第1の工程において、処理されたクロスをおよそ室温(22℃)からおよそ200℃の目的温度まで加熱する。加熱は、およそ2.9℃/分の一定加熱速度でおよそ大気圧において約1時間行う。およそ200℃の目的温度に達したら、およそ1時間この温度を保持する。目的温度における加熱処理後、繊維クロスをおよそ200℃からおよそ75℃にまでおよそ1時間当たり約2.1℃/分の速度で冷却される。実質的に、炉の電源を切り、自然対流によっておよそ室温まで繊維クロスを冷却させる。この硬化は実質的に、ビニル架橋メカニズムによってプレセラミックポリマー組成物を固体状の架橋されたポリマーに変換させる。

【 0 0 8 8 】

硬化プロセスに続き、炭素繊維クロスを熱分解し、架橋されたポリマーをSiCに変換する。炭素繊維クロスを熱対流炉から取り出し、窒素がおよそ150℃/分の速度で流れる窒素環境を有する管状炉内に入れた。熱分解のための熱処理は図12Bに示される。繊維クロス試料をおよそ室温から約100℃にまでおよそ2℃/分の加熱速度で加熱し、約100℃でおよそ2時間保持し、約100℃から700℃にまでおよそ10℃/分の速度で加熱し、約700℃でおよそ1時間保持し、およそ700℃からおよそ1000℃にまで約5℃/分の速度で加熱し、約1000℃でおよそ1時間保持する。次に、炉を窒素ガス流の下で約1000℃からおよそ250℃にまでおよそ3℃/分の速度で冷却する。その後、繊維クロスは自然対流によって室温から冷却させ、管状炉から取り出す。この手順後、炭素繊維クロスは、およそ10~20µmの範囲の厚さを有する表面上にSiCの層を有する。

【 0 0 8 9 】

上記のCVD法によるCNTの成長は、コーティングされていないガラス繊維クロス及び炭素繊維クロス、並びにコーティングされた炭素繊維クロス上の両方を行うことによって、SiCコーティングの影響を評価する(図13A~図13D、並びに図14A及び図14B)。繊維クロスをおよそ50mmの内径を有する二段階管状石英反応器に入れる。およそ100mlのキシレン(Fisher Scientific)に溶解されるおよそ1グラムのフェロセン(98%、Sigma Aldrich)を含む前駆体溶液を連続的に二段階管状石英反応器に、シリンジポンプを用いて供給する。液状供給物は毛細管を通り、石英炉に入る前におよそ180℃に事前加熱される。この温度では、毛細管を出た前駆体溶液は直ちに蒸発し、およそ10%の水素と混合されるアルゴンガスの流れによって炉の反応帯域に追いやられる。炉の温度、フェロセン-キシレン供給速度、合計反応時間、及びアルゴンスweepガス流量を約770℃、約0.125℃/分、およそ1時間及びおよそ60℃/分にそれぞれ調節し、繊維及びそれらのクロス上でアライメントされたMWCNTを成長させる。およそ1時間の反応時間の後、事前加熱器及び炉を流動アルゴンガス環境下で室温まで冷却させる。

【 0 0 9 0 】

図13A及び図13Bは、上記のCVDによるCNT成長プロセスを受けた後のガラス

10

20

30

40

50

繊維クロスの走査電子顕微鏡写真を示し、図 1 3 C 及び図 1 3 D は、炭素繊維クロスについての同様のものを示す。低倍率（図 1 3 A 及び図 1 3 C）及び高倍率（図 1 3 B 及び図 1 3 D）の両方において繊維クロスを調べると、実質的にナノチューブ成長が観測されない裸繊維クロスが存在する。対照的に、コーティングされた炭素繊維は、図 1 4 A の平面顕微鏡写真に示されるような有意な CNT 成長を示す。SiC 繊維上の CNT 成長と同様に、SiC コーティングされた炭素繊維上の CNT 成長では、実質的に繊維クロス表面をおよそ均一に被覆するナノチューブが示され、繊維クロスに粗い外観を与える。図 1 4 B の高倍率平面図でさらに示されるように、CNT は同様に、2 - D 織布に実質的に垂直にアライメントされる。これらの結果は、上記のように 3 - D ナノ複合体において、SiC コーティングされた非 SiC 繊維クロスを SiC 繊維クロスの代わりに使用することができるとを示す。

10

【0091】

本明細書中に提示される実施形態に関するさらなる詳細は、Veedu 他、「カーボンナノチューブフォレストを含む強化層を用いた多機能性複合体 (Multifunctional composites using reinforced laminae with carbon-nanotube forests)」Nature Materials, Vol. 5, June 2006（参照により本明細書にその全体が援用される）に記載されている。

【0092】

以上の説明は、本発明の教示の新規な特徴を示し、記載し且つ指摘しているが、例示される装置の詳細形態及びその使用における種々の省略、置換及び変更が、本発明の教示の範囲を逸脱することなく当業者によってなされ得ることは理解されるであろう。したがって、本発明の教示の範囲は、以上の説明によって限定されるものではなく、添付の特許請求の範囲によって規定されるものである。

20

【図面の簡単な説明】

【0093】

【図 1】3 - D ナノ複合積層体の一実施形態の図である。

【図 2】図 2 A ~ 図 2 D。図 1 の 3 - D ナノ複合積層体を製造する方法の一実施形態の概略図の 1 つである。

【図 3 A】カーボンナノチューブが成長する基板として使用される場合に選ばれ得る 2 - D 繊維クロスの配向の 2 つの実施形態のうちの一実施形態の図である。

【図 3 B】カーボンナノチューブが成長する基板として使用される場合に選ばれ得る 2 - D 繊維クロスの配向の 2 つの実施形態のうちの一実施形態の図である。

30

【図 4】2 - D 繊維織物上に成長するカーボンナノチューブの一実施形態の走査電子顕微鏡写真である。（A）与えられた 2 - D 繊維クロスの低倍率の平面図、（B）繊維クロスがカーボンナノチューブで被覆されていることを示す 2 - D 繊維クロスの低倍率の平面図、（C）（B）の高倍率図、（D）カーボンナノチューブが繊維クロスの平面におおよそ垂直に配向されることを示す（B）の厚さ方向の図である。

【図 5 A】層間破壊靱性の測定用機械的試験検体の一実施形態の概略図である（モード I 破壊靱性に関する二重片持ち梁（DCB）試験）。

【図 5 B】層間破壊靱性の測定用機械的試験検体の一実施形態の概略図である（モード I 破壊靱性に関する端面切欠き曲げ試験）。

40

【図 5 C】カーボンナノチューブの厚さ方向強化材によって層間破壊靱性が改良されたことを示す 2 - D ベースライン及び 3 - D ナノ複合体の対応する試験結果である（（A）の負荷 - たわみ応答）。

【図 5 D】カーボンナノチューブの厚さ方向強化材による層間破壊靱性が改良されたことを示す 2 - D ベースライン及び 3 - D ナノ複合体の対応する試験結果である（（B）の負荷 - たわみ応答）。

【図 6 A】カーボンナノチューブ強化材を 3 - D ナノ複合体中に厚さ方向にわたって含むときの破面の外観の違いを示す、2 - D ベースライン複合体の一実施形態の破面の走査電子顕微鏡写真である。

【図 6 B】カーボンナノチューブ強化材を 3 - D ナノ複合体中に厚さ方向にわたって含む

50

ときの破面の外観の違いを示す、3-D ナノ複合体の一実施形態の破面の走査電子顕微鏡写真である。

【図7A】カーボンナノチューブの厚さ方向強化材によって面内弾性率特性が改良されたことを示す2-D ベースライン及び3-D ナノ複合体の実施形態の面内弾性率の値を示す図である。

【図7B】カーボンナノチューブの厚さ方向強化材によって硬度特性が改良されたことを示す2-D ベースライン及び3-D ナノ複合体の実施形態の硬度の値を示す図である。

【図8A】機械ダンピング試験用の試験形態を示す図である。

【図8B】機械ダンピング試験に関する例示データを示す図である。

【図9A】厚さ方向熱伝導性試験用の試験形態を示す図である。

10

【図9B】カーボンナノチューブの厚さ方向強化材によって厚さ方向熱伝導性が改良されたことを示す、2-D ベースライン及び3-D ナノ複合体の実施形態に関する、温度の関数である厚さ方向熱伝導性の実験測定値を示す図である。

【図10】厚さ方向導電性測定用の試験試料の一実施形態である。

【図11A】カイラル角の関数であるカーボンナノチューブの機械的挙動及び熱弾性挙動の分析且つ有限要素モデリングの或る特定の実施形態を示す図であり、漸近的均質化 (Harmonization) 法 (AHM) に利用される周期性セルを示す図である。

【図11B】AHM及び有限要素モデリングを用いたカイラル角の関数としてのSWNTの比較を示す図である。

【図12A】SiCを非SiC繊維クロス上に堆積させるのに利用されるプレセラミックポリマーの硬化に関する加熱計画の一実施形態を示す図である。

20

【図12B】SiCを非SiC繊維クロス上に堆積させるのに利用されるプレセラミックポリマーの熱分解に関する加熱計画の一実施形態を示す図である。

【図13A】SiCコーティングを有さないCNTのCVD成長基板として使用される非SiC繊維(ガラス繊維)クロスの平面図を示す走査電子顕微鏡写真である。

【図13B】SiCコーティングを有さないCNTのCVD成長基板として使用される非SiC繊維(ガラス繊維)クロスの平面図を示す走査電子顕微鏡写真である。

【図13C】SiCコーティングを有さないCNTのCVD成長基板として使用される非SiC繊維(炭素繊維)クロスの平面図を示す走査電子顕微鏡写真である。

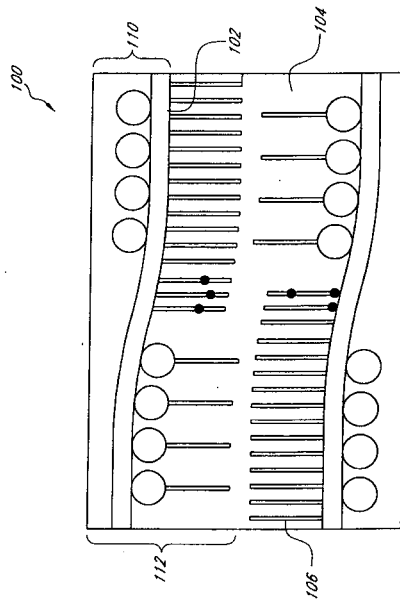
【図13D】SiCコーティングを有さないCNTのCVD成長基板として使用される非SiC繊維(炭素繊維)クロスの平面図を示す走査電子顕微鏡写真である。

30

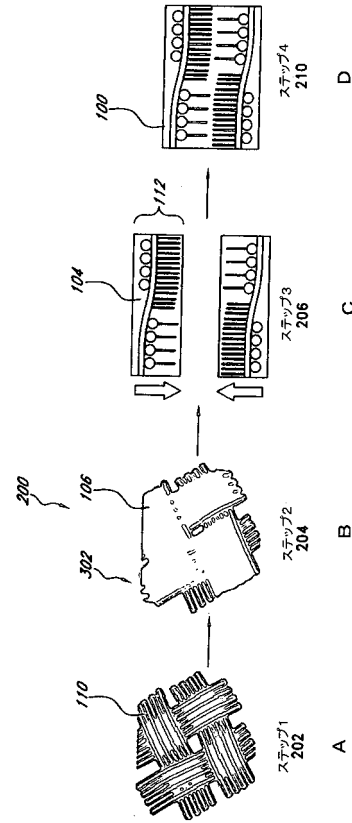
【図14A】SiCコーティングを有するCNTのCVD成長基板として使用される非SiC繊維クロスの平面図を示す走査電子顕微鏡写真である。

【図14B】SiCコーティングを有するCNTのCVD成長基板として使用される非SiC繊維クロスの平面図を示す走査電子顕微鏡写真である。

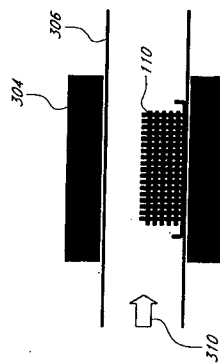
【図 1】



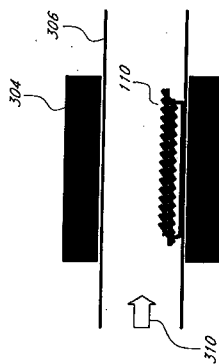
【図 2】



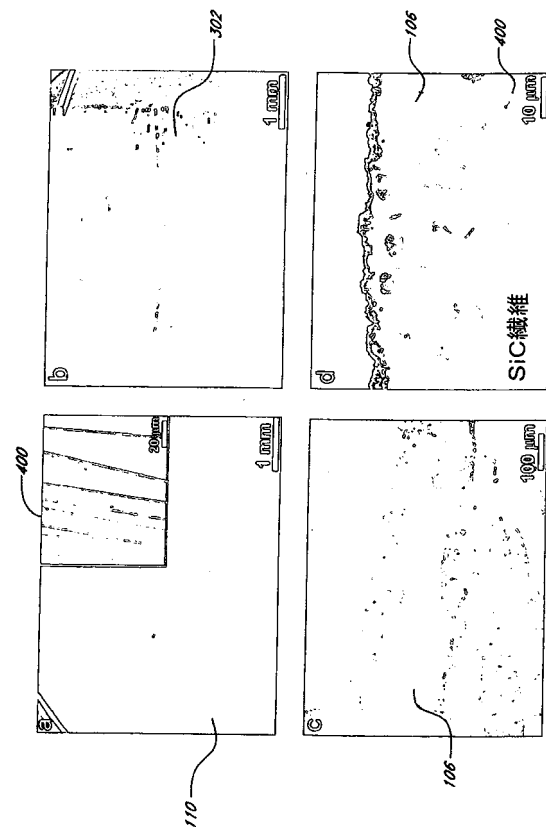
【図 3 A】



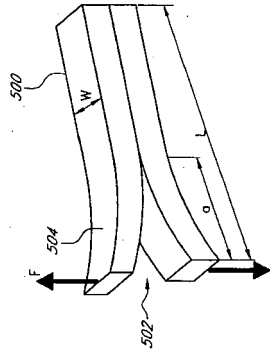
【図 3 B】



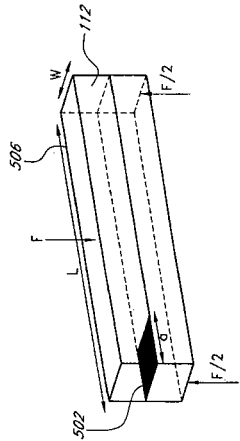
【図 4】



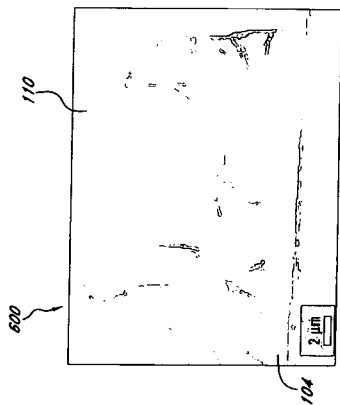
【図 5 A】



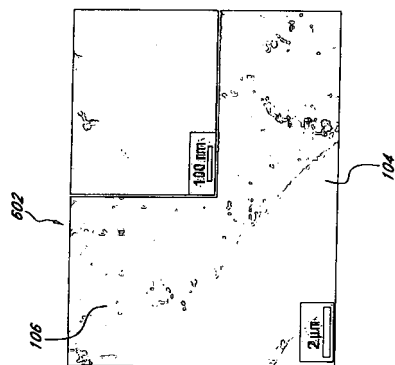
【図 5 B】



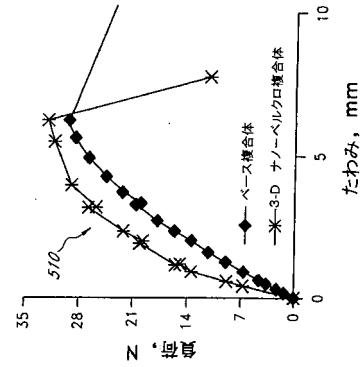
【図 6 A】



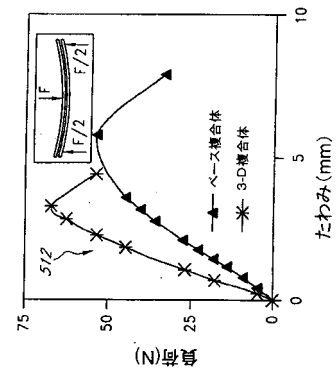
【図 6 B】



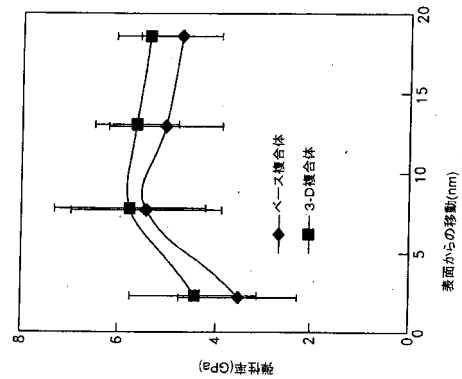
【図 5 C】



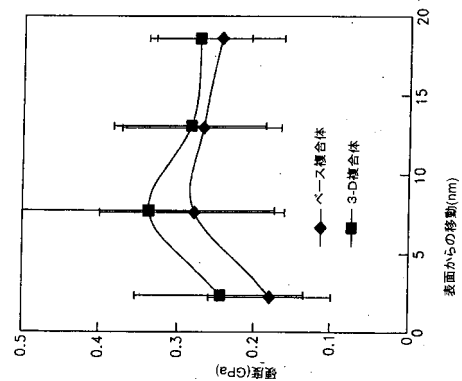
【図 5 D】



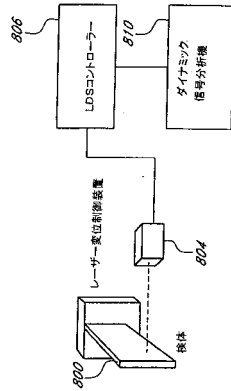
【図 7 A】



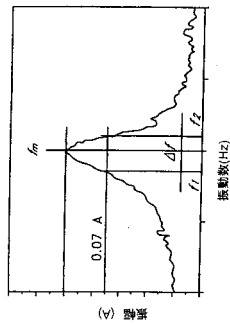
【図 7 B】



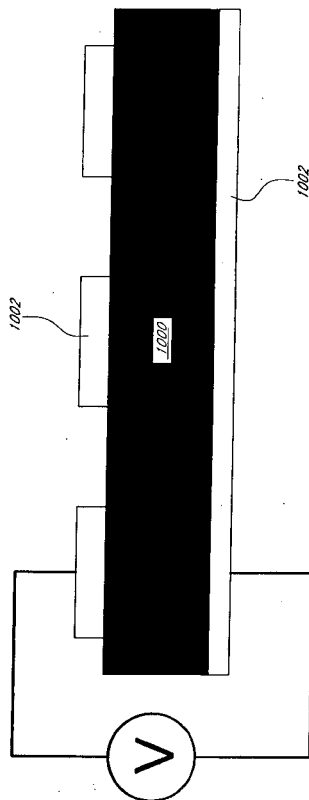
【図 8 A】



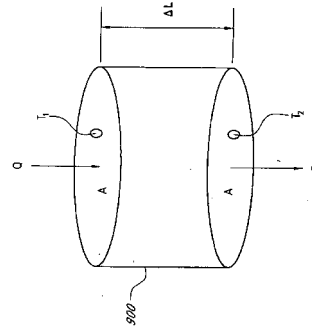
【図 8 B】



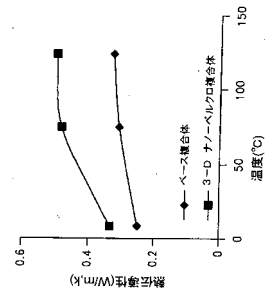
【図 10】



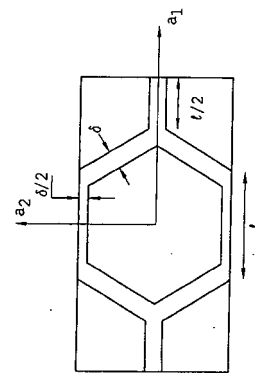
【図 9 A】



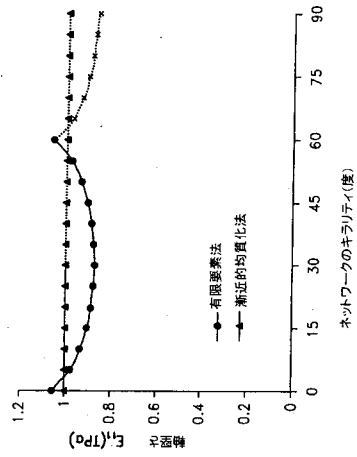
【図 9 B】



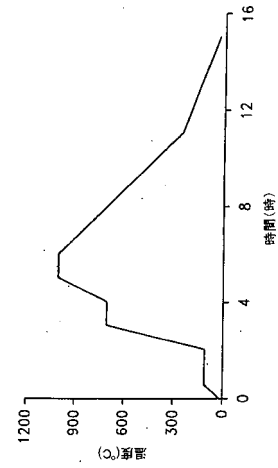
【図 11 A】



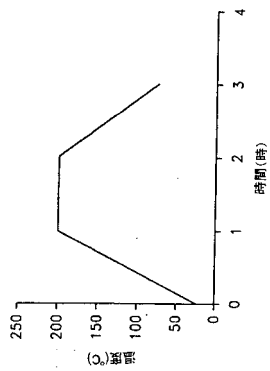
【図 1 1 B】



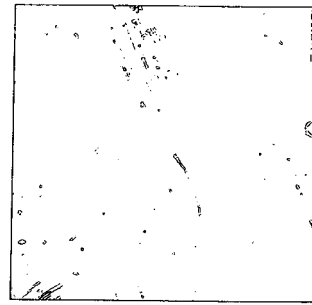
【図 1 2 B】



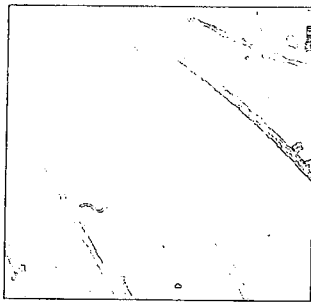
【図 1 2 A】



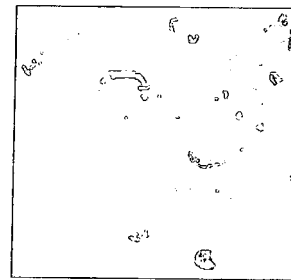
【図 1 3 A】



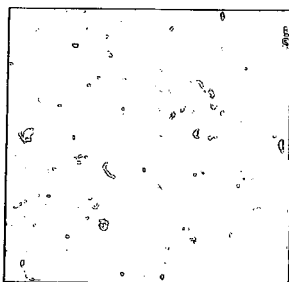
【図 1 3 B】



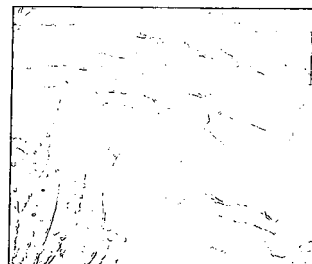
【図 1 3 D】



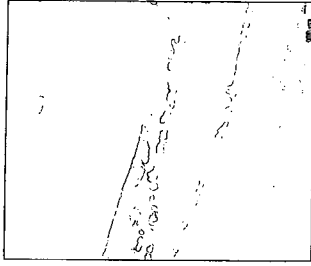
【図 1 3 C】



【図 1 4 A】



【図 14 B】



フロントページの続き

- (74)代理人 100100549
弁理士 川口 嘉之
- (74)代理人 100090516
弁理士 松倉 秀実
- (74)代理人 100106622
弁理士 和久田 純一
- (74)代理人 100089244
弁理士 遠山 勉
- (74)代理人 100126505
弁理士 佐貫 伸一
- (74)代理人 100131392
弁理士 丹羽 武司
- (72)発明者 ネジャド, モハンマド ナギ ガセミ
アメリカ合衆国 ハワイ 9 6 8 2 2 ホノルル ホームズ 3 0 2 ドール ストリート 2 5
4 0
- (72)発明者 ヴィーデウ, ヴィノド ピー .
アメリカ合衆国 ハワイ 9 6 8 2 2 ホノルル ホームズ 3 0 2 ドール ストリート 2 5
4 0
- (72)発明者 カオ, アニュアン
アメリカ合衆国 ハワイ 9 6 8 2 2 ホノルル ホームズ 3 0 2 ドール ストリート 2 5
4 0
- (72)発明者 アジャヤン, プリッケル
アメリカ合衆国 ニューヨーク 1 2 0 6 5 クリフトン パーク オールド コーチ ロード
1 0 9
- (72)発明者 アスカリ, ダヴード
アメリカ合衆国 ハワイ 9 6 8 2 6 ホノルル デート ストリート ナンバー 3 2 3 2 5 6
3

審査官 岡▲崎▼ 忠

- (56)参考文献 国際公開第 2 0 0 4 / 0 2 5 0 0 3 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 0 5 / 0 7 5 3 4 1 (W O , A 1)
特開平 0 9 - 0 6 7 9 4 6 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08J 5/00-5/24
B82B 3/00
C01B 31/00-31/36