(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
2008 年5 月2 日 (02.05.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/050794 A1

(51) 国際特許分類:
C01B 31/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/070708

(22) 国際出願日: 2007 年10 月24 日 (24.10.2007)

(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 2006-289934
2006 年10 月25 日 (25.10.2006) JP
特願 2006-290379
2006 年10 月25 日 (25.10.2006) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社クラレ (KURARAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒7108622 岡山県倉敷市酒津１６２１番地 Okayama (JP).

(72) 発明者; および

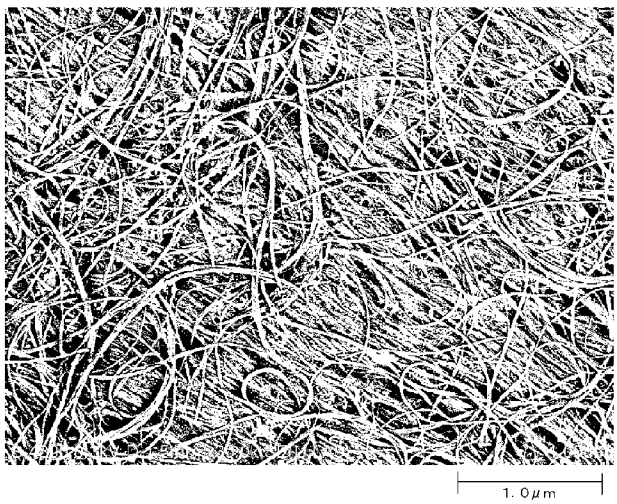
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 北野 高広 (KITANO, Takahiro) [JP/JP]; 〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘４１番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP). 大串 眞康 (OGUSHI, Masayasu) [JP/JP]; 〒9592691 新潟県胎内市倉敷町２番２８号 株式会社クラレ内 Niigata (JP).

(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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK,

[続葉有]

(54) Title: TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM, TRANSPARENT ELECTRODE SUBSTRATE AND METHOD FOR PRODUCING LIQUID CRYSTAL ALIGNMENT FILM BY USING THE SAME, AND CARBON NANOTUBE AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 透明導電膜、透明電極基板およびこれを用いた液晶配向膜の製造方法並びにカーボンナノチューブおよびその製造方法



(57) Abstract: Disclosed is a transparent conductive film whose main component is composed of a single-walled carbon nanotube in a bundled state. This transparent conductive film is characterized in that a rope-like shape as an assembly of the bundles can be observed by a scanning electron microscope. Also disclosed is a method for producing a liquid crystal alignment film, wherein a transparent electrode substrate using the transparent conductive film as an electrode layer is used. A transparent electrode substrate having high wettability can be obtained by this invention, and the method for producing an alignment film enables to obtain a uniform alignment film without deteriorating electrical characteristics.

(57) 要約: 【課題】 本発明は、透明導電膜の主成分が単層カーボンナノチューブであって、該単層カーボンナノチューブがバンドル状態で存在しており、走査型電子顕微鏡観察にてバンドルの集合状態であるロープ形状が確認できることを特徴とする透明導電膜、および、これを電極層とする透明電極基板を用いる液晶配向膜の製造方法

[続葉有]

WO 2008/050794 A1

SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, 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, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, 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

である。本発明により、濡れ性の高い透明電極基板が得られ、さらに、電気的特性を下げることなく均一な配向膜が得られる配向膜の製造方法が提供される。

明 細 書

透明導電膜、透明電極基板およびこれを用いた液晶配向膜の製造方法並びにカーボンナノチューブおよびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は透明導電膜に関するものであり、より詳しくはカーボンナノチューブおよびその製造方法並びにカーボンナノチューブを用いた透明電極基板に関する。

背景技術

[0002] 近年、電子手帳、携帯電話、ビデオカメラ、コンピューターのディスプレイ、液晶テレビなどに液晶表示素子が広く使用されている。

液晶表示素子としては、透明電極基板上にポリアミック酸や、ポリイミドからなる液晶配向膜を形成した2枚の基板間に正の誘電異方性を有するネマチック液晶層を挟持してサンドイッチ構造のセルとした、液晶分子の長軸が一方の基板から他方の基板に向かって90° ねじれた構造を有する、いわゆるTN(Twisted Nematic)型液晶表示素子、該TN型よりコントラスト、視角依存性の点で優れるSTN(Super Twisted Nematic)型液晶表示素子が知られている。

[0003] 透明電極基板の電極として用いられる材料はインジウム錫酸化物などの金属酸化物が主流である。透明電極基板上に液晶配向膜を形成する方法としてはポリアミック酸や、溶剤に可溶なポリイミドなどの溶液を凸版印刷法、フレキソ印刷法などにより印刷し、焼成した後、ナイロンやレーヨンなどの布(ラビング材)で一方向に擦ることで形成される方法が主流である。この配向処理方法は通常「ラビング法」と呼ばれており、一定方向の微細な凹凸に沿って液晶分子を配列させることで液晶の配向を制御する。

[0004] ポリアミック酸を用いる場合は良好な印刷性が得られるものの電気的特性が低い。

一方、ポリイミド溶液を用いる場合は良好な電気的特性が得られるが、印刷性が悪く、均一な膜を得ることが困難である。ポリイミドの溶解性の観点からアミド系溶剤を用いることが多いが、アミド系溶媒は一般に表面張力が高く、これが印刷性の悪い原因となっている。

[0005] 従来は、これを解決するために脂肪族環状構造を有する酸無水物のオリゴマーと、芳香族環がエーテル結合等で結合した化合物のオリゴマーの混合物を用いることで溶解性を向上させる方法（特許文献1）、N，Nージメチルアセトアミドを溶媒として濡れ性を改善する方法（特許文献2）、表面張力の低い溶剤を加える（特許文献3）方法が提案されている。

[0006] いずれの方法も電極基板への濡れ性を向上させる方法としては優れた方法であるが、特許文献1および2に開示されている方法は、上述のポリアミック酸の場合同様にポリアミック酸を用いているため電気的特性が低下する可能性があり、特許文献3に開示されている方法は、ハロゲン系溶媒を用いるため環境への負荷が大きい。このため、電気的特性を下げることなく均一な配向膜が得られる配向膜の作製方法が望まれていた。

[0007] 一方、透明導電膜としては単層カーボンナノチューブを用いた透明導電膜が従来知られていた。

単層カーボンナノチューブの製造方法としては大別すると化学蒸発法、レーザー蒸発法、アーク放電法に分けられる。化学気相蒸着法とは反応炉内で炭素の原料となる気体を分解し単層カーボンナノチューブを製造する方法であり（特許文献4）、純度の高い単層カーボンナノチューブを製造できるが、反応温度が低く他方に比べ欠陥が多く含まれる可能性がある。レーザー蒸発法とは金属触媒と炭素を含むターゲットにレーザービームを照射することによって炭素を蒸発させレーザー蒸発装置中で製造する方法であり（特許文献5）、純度が高く欠損の少ない単層カーボンナノチューブを製造できるがスケールアップが困難である。アーク放電法とは炭素質材料にアーク電圧を印加して、アーク放電を生じさせ、カーボン材料を蒸発することによってカーボンナノチューブを製造する方法であり（特許文献6）、欠損が少なく簡便に作製可能であるが、副生成物が多く、触媒金属や単層カーボンナノチューブ以外の炭素質材料が副生成物として含まれる。また容易にスケールアップが可能である。このため部材として利用するためには精製工程が必要である。

[0008] したがって欠損の少ない単層カーボンナノチューブを大量に使用する用途に関してはアーク放電法による単層カーボンナノチューブの製造方法を採用することが望ま

しいが、その中には精製工程が必要である。

[0009] 単層カーボンナノチューブの精製法に関しては数多くの発明がなされており、大別すると機械的精製法、電磁的精製法、化学的精製法に分けられる。機械的精製方法とは粉砕(特許文献7)、超音波照射(特許文献8)、クロマトグラフィー(特許文献8)、ろ過(特許文献9)等による精製方法である。電磁的精製法とは電気泳動(特許文献10)、磁場印加(特許文献11)等に代表される電磁気学的精製方法である。機械的精製方法や電磁気的精製方法はその工程のみでは純度が上がらないことが多く、以下に述べる化学的精製方法と組み合わせることが一般的である。化学的精製方法とは乾式酸化あるいは湿式酸化による精製方法である。乾式酸化とは気層酸化のことであり、酸素、水蒸気、二酸化炭素等の酸化性ガスまたは酸化性ガスと窒素、アルゴン等の不活性ガスとの混合ガス中600～1000℃に加熱する方法である(特許文献12)。湿式酸化とは硝酸、硫酸、過マンガン酸カリウム、クロロスルホン酸、これらの混合物等の酸化性液体中で処理する精製法である(特許文献13、14)。

[0010] 乾式酸化は高い反応温度が必要であり、固体と気体の反応であるため均一性がないため最適の時間、温度の制御が困難である。

[0011] これらの欠点を解決した方式が湿式酸化であり、均一に反応させることができる。実用的規模での精製方法としては湿式酸化と内圧型循環ろ過の組み合わせが開示されている(特許文献5、非特許文献1)。

しかしながらこの中で開示されている湿式酸化の条件はレーザー蒸発法によって作製した単層カーボンナノチューブに対するものであり、具体的には2～3M硝酸水溶液(約20%硝酸水溶液)にて反応させる条件である。同様の酸化条件では酸化力が弱すぎてアーク放電法によって作製した単層カーボンナノチューブを精製することはできなかった。

[0012] アーク放電法によって作製した単層カーボンナノチューブの湿式酸化の条件としては硫酸と硝酸の混合溶媒にて反応させる方法が開示されている(特許文献15)がこの条件では酸化力が強すぎて殆どの単層カーボンナノチューブが分解され収率が低下する。また濃硝酸(70%)中、110～170℃で20時間反応させる条件も開示されている(特許文献16)。この条件を行うためには加圧容器が必要であり、スケール

アップが困難である。

[0013] 特許文献14の湿式酸化の条件にて特許文献2の精製方法を用いることも考えられるが、この場合濃硝酸溶液をそのまま遠心分離にかける工程が生じ、スケールアップは安全面から見ても実際には困難であり、産業上利用できるとは言い難い。さらに特許文献5、特許文献14いずれの技術を用いたとしても遠心分離とそれに続くデカンテーションの工程を複数回繰り返す必要があり複雑な工程である。特に遠心分離後の固体残渣を回収する必要があるので作業時間が長くなる。

[0014] 特許文献1:特開2002－88241号公報

特許文献2:特開2006－53380号公報

特許文献3:特開2006－154158号公報

特許文献4:特開2001－020071 公報

特許文献5:特表2002－515847 公報

特許文献6:特開2006－036575 公報

特許文献7:特表2004－507436 公報

特許文献8:特開平06－228824 公報

特許文献9:特開2003－286014 公報

特許文献10:特開2000－072422 公報

特許文献11:特開2006－069850 公報

特許文献12:特開平07－048110 公報

特許文献13:特開平08－012310 公報

特許文献14:特開平08－198611 公報

特許文献15:特開2004－168570 公報

特許文献16:特開2003－054921 公報

非特許文献1:Appl. Phys. A 67, 29－37(1998)A. G. Rinzler等

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0015] 従って、本発明の課題は、電気的特性を下げることなく均一な配向膜が得られる配向膜の製造方法を提供することおよびアーク放電法によって作製されたカーボンナノ

チューブ、特に単層カーボンナノチューブの製造方法であって実用的規模で安全に行うことのできる製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0016] 本発明者らは、濡れ性の高い透明電極基板を用いることによって上述の課題が解決できることを見出した。さらに濡れ性の高い透明電極基板を得る具体的方法としてはカーボンナノチューブを主成分とする薄膜層を用いることで透明性、導電性を有し、かつ、膜状態でのカーボンナノチューブの形状を制御することで濡れ性を高くできることを見出し、さらに検討を重ねた結果、本発明を完成させた。

[0017] 即ち本発明は、透明導電膜の主成分が単層カーボンナノチューブであって、該単層カーボンナノチューブがバンドル状態で存在しており、走査型電子顕微鏡観察にてバンドルの集合状態であるロープ形状が確認できることを特徴とする透明導電膜である。

[0018] また本発明は、前記単層カーボンナノチューブが、波長532nmのレーザーを照射して検出されるラマン強度分布特性において、ラマンシフトが1340±40カイザーである範囲にラマン散乱光の強度に第1の吸収を有すると共に、ラマンシフトが1590±20カイザーである範囲にラマン散乱光の強度に第2の吸収を有し、前記第1の吸収強度をID、第2の吸収強度をIGとしたときに式(1)

$$0 < ID/IG \leqq 0.03 \qquad (1)$$

を満たすことが好ましく、透明導電膜に対するN－メチル－2－ピロリドンの静的接触角が0° 以上5° 以下であることが好ましいものである。

[0019] また、本発明の導電膜は、前記単層カーボンナノチューブは導電層においてバンドル状態で存在し、そして、1．5μmを越えた長さのバンドルの数が1．5μm以下の長さのバンドルの数よりも多いことが好ましい。

[0020] また、本発明の導電膜は、COOM(Mは金属元素)基を有する単層カーボンナノチューブを含む導電層を、基材上に有していてもよい。また、スルホン酸基を有する高分子と単層カーボンナノチューブとを含む導電層を、基材上に有しているか、または、スルホン酸基を有する高分子層および単層カーボンナノチューブを含む導電層を、基材上に有していてもよい。

[0021] また本発明は、上記の透明導電膜を用いた透明電極板である。該透明電極板は、透明導電膜の膜厚が10nm以上500nm以下であることが好ましい。

さらに本発明は、該透明電極板を用いた液晶配向膜の製造方法である。

[0022] さらに、本発明者らは、鋭意検討した結果、アーク放電法によって得られた粗カーボンナノチューブを精製するにあたり最適な酸処理条件を見出し、さらに検討を重ねた結果、上記課題を解決し得るカーボンナノチューブの製造方法を完成するに至った。

[0023] 即ち本発明は、カーボンナノチューブの製造方法であって、以下の工程1～4を記載された順序で含むことを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法である。

工程1:アーク放電法によって粗カーボンナノチューブを得る工程

工程2:粗カーボンナノチューブを、水を含む溶媒にて湿潤させる工程

工程3:粗カーボンナノチューブを、硝酸を含む水溶液にて酸処理する工程であって、反応温度が60℃以上90℃以下かつ反応時間が24時間以上72時間以下である工程

工程4:前工程で得られた反応液を内圧型循環ろ過することによって精製カーボンナノチューブの分散液を得る工程

ここで、前記工程1においてアーク放電法によって得られる粗カーボンナノチューブが、全カーボンナノチューブに対して単層カーボンナノチューブを90%以上含むものであることが好ましい。

[0024] 本発明における前記工程3においては、硝酸を含む水溶液が50%以上65%以下の硝酸水溶液であることが好ましく、また、同前記工程3において硝酸を含む水溶液が水、濃硝酸および濃硫酸から成り、それぞれの硝酸を含む水溶液全体に対する体積比率をa(vol%)、b(vol%)、c(vol%)としたときに式(2)および式(3);

$0.20 \leqq \{a/(a+b+c)\} \leqq 0.40$ (2)

$0.20 \leqq \{b/(b+c)\} \leqq 0.30$ (3)

を満たすことが好ましく、前記工程4においては、孔径0.1μm以上で1μm以下の中空糸膜を用いることが好ましい。

[0025] また、本発明における前記工程3と工程4の間に、下記の工程5、工程6および/ま

たは工程7を含むことが好ましい。

工程5:前工程で得られた反応液を冷却し、中和する工程

工程6:前工程で得られた反応液に分散剤を加える工程

工程7:前工程で得られた反応液に超音波を照射する工程

[0026] さらに本発明は、波長532nmのレーザーを照射して検出されるラマン強度分布特性において、ラマンシフトが1340±40カイザーである範囲にラマン散乱光の強度に第1の吸収を有すると共に、ラマンシフトが1590±20カイザーである範囲にラマン散乱光の強度に第2の吸収を有し、前記第1の吸収強度をID、第2の吸収強度をIGとしたときに式(1)

$0 < ID/IG \leqq 0.03$ (1)

を満たすことを特徴とする上記の製造方法によって得られる単層カーボンナノチューブである。

発明の効果

[0027] 本発明による透明電極基板は濡れ性の高い透明電極を有しているため、液晶配向膜を形成するための材料を均一に塗工することができる。このため液晶表示素子の作製に際し有利に利用することができる。また、本発明のカーボンナノチューブの製造方法は、安価な原料であるアーク放電法による粗カーボンナノチューブを利用することが可能であり、かつ高純度の精製品を大量に得ることができるためカーボンナノチューブを用いた光学部材や電子部材を作製するにあたり有利に利用することができる。

図面の簡単な説明

[0028] [図1]粗単層カーボンナノチューブのラマン測定の結果を示す図である。

[図2]精製後の単層カーボンナノチューブに対しラマン測定した結果(実施例1)を示す図である。

[図3]粗単層カーボンナノチューブのSEM写真である。

[図4]精製後の単層カーボンナノチューブのSEM写真(実施例1)である。

[図5]精製後の単層カーボンナノチューブに対するラマン測定の結果(実施例2)を示す図である。

[図6]精製後の単層カーボンナノチューブのSEM写真(実施例2)である。

[図7]実施例3によるカーボンナノチューブを用いた透明電極基板の走査型電子顕微鏡写真である。

[図8]比較例2によるカーボンナノチューブを用いた透明電極基板の走査型電子顕微鏡写真である。

発明を実施するための最良の形態

[0029] 本発明は透明導電膜の主成分が単層カーボンナノチューブであって、該単層カーボンナノチューブがバンドル状態で存在しており、走査型電子顕微鏡観察にてバンドルの集合状態であるロープ形状が確認できることを特徴とする透明導電膜である。単層カーボンナノチューブは側壁を構成するベンゼン環の相互作用によって数本が束状に集まったいわゆるバンドル状態で存在することが一般的である。そして、1．5μmを越えた長さのバンドルの数が1．5μm以下の長さのバンドルの数よりも多いものであるのが好ましい。更に好ましくは、長さが2．5μm以上のバンドルの数が、長さが1．5μm以下のバンドルの数よりも多いものである。

[0030] バンドルの長さを測定する方法としては、単層カーボンナノチューブを走査型顕微鏡で観察し、その長さを測定する方法が挙げられる。尚、この方法に限定されるものではない。測定するバンドルの本数には格別な制限は無いが、正確な統計値を得るためには、50本以上のバンドルを測定することが好ましい。更には100本以上の測定がより好ましい。

[0031] 従来、カーボンナノチューブを用いた透明導電膜については、次のように報告されている。例えばL. Huらの報告(Nano Lett. , Vol. 4, No. 12, 2004 2513－2517)、Zhuangchun Wuらの報告(Science Vol. 305, 2004 1273－1276)、M. Kaempgenらの報告(Applied Surface Science Vol. 252, 2005 425－429)では、いずれも単層カーボンナノチューブがバンドル状態で存在しているが、バンドル同士が更に集まった形状は確認できない。上記報告ではバンドルの太さは10nm程度であるため、これらの単層カーボンナノチューブを積層して透明導電膜を作製しても表面の凹凸が小さいので濡れ性を向上させることはできない。

[0032] 本発明では、単層カーボンナノチューブのバンドルが更に数本集まってロープ形状

を構成していることが必要である。ロープ形状を構成することによって太さを20～100nmとし、表面の凹凸が大きくなり、これによって濡れ性を向上させることができる。

[0033] バンドル状態とバンドルが集合したロープ状態とは、走査型電子顕微鏡観察によって判別することができる。例えば、図7ではバンドルは1本の繊維状に見え、バンドルが数本集まったロープ状態も確認することができる。

[0034] 本発明による透明導電膜は走査型電子顕微鏡観察にてバンドルの集合状態であるロープ形状が確認できることが必要であるが、存在する全てのバンドルがロープ状態になっている必要はなく、5万倍の走査型電子顕微鏡観察においてロープ状態を確認できる部分が1箇所以上あればよい。

[0035] ロープ状態を作る方法としては特に制限はないが、単層カーボンナノチューブあるいはそのバンドルに対し機械的せん断力を加える方法が好ましく、具体的には単層カーボンナノチューブを液体中に分散させた状態でビーズミル処理や内圧型循環ろ過処理、特に中空糸膜によるクロスフローろ過処理を行う方法などが挙げられる。

[0036] 本発明による透明導電膜は、主成分が単層カーボンナノチューブであれば例えば界面活性剤などのその他の成分があっても良い。本発明において主成分が単層カーボンナノチューブであるとは、具体的には透明導電膜を走査型電子顕微鏡観察した場合に、カーボンナノチューブあるいはそのバンドル、バンドルが集まったロープ形状の存在が確認できる程度の単層カーボンナノチューブが含まれている状態のことである。また、本発明の効果を損なわない範囲において、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂、分散剤、導電性高分子、顔料などを含むことが可能である。

[0037] 本発明による透明導電膜に用いる基材は透明なシートまたはフィルムなどであれば特に制限はなく、アクリル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリスチレン、スチレン－アクリル共重合体、塩化ビニル系樹脂、ポリオレフィン、ABS（アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン共重合体）、シクロオレフィン系樹脂、セルロース樹脂、ガラスなどが挙げられる。また、必要に応じて基材と導電層間あるいは基材に対して導電層とは反対面上にハードコート層、防汚層、防眩層、反射防止層、粘着層などを積層したものを用いることも可能である。

[0038] 本発明に用いる透明導電膜は、用いる用途によっても異なるが、表面抵抗率が1Ω

／□以上10000Ω／□以下かつ、全光線透過率が40％以上であることが好ましい。

[0039] 本発明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であれば特に制限はなく、化学修飾、物理修飾したものであっても良い。また単層カーボンナノチューブの製法についても特に制限はなく、化学蒸発法、レーザー蒸発法、アーク放電法など公知の製法を用いることができる。特に結晶性と生産性の観点からアーク放電法によって作製された単層カーボンナノチューブを用いることが好ましい。

[0040] また、一般に単層カーボンナノチューブは製造時にアモルファスカーボンや触媒として用いた金属粒子などの不純物を含むことが多いが、本発明において用いる単層カーボンナノチューブは純度が高い程より好ましい。

[0041] カーボンナノチューブの精製方法としては、硝酸や硫酸などを用いた液相酸処理や、酸素や空気雰囲気中での気相酸化処理あるいはこれらの組み合わせなどが挙げられる。

[0042] 単層カーボンナノチューブの純度はラマン測定によって測定することが可能であり、本発明による透明導電膜は、単層カーボンナノチューブが波長532nmのレーザーを照射して検出されるラマン強度分布特性において、ラマンシフトが1340±40カイザーである範囲にラマン散乱光の強度に第1の吸収を有すると共に、ラマンシフトが1590±20カイザーである範囲にラマン散乱光の強度に第2の吸収を有し、前記第1の吸収強度をID、第2の吸収強度をIGとしたときに式(1)

$$0 < ID/IG \leqq 0.03 \qquad (1)$$

を満たすことがより好ましい。

[0043] 式(1)において、ID／IGの値が小さいほど単層カーボンナノチューブの純度が高いことを表している。本発明においては、ID／IGの値は0．03以下であることが好ましく、0．02以下であることがより好ましい。ID／IGの値が0．03より大きい場合は純度が低く透明性が低下する可能性がある。本発明に用いる透明導電膜は用いる用途によっても異なるが、透明導電膜の膜厚が10nm以上500nm以下であることが好ましい。透明導電膜の膜厚が10nm以下の場合は導電性が不足することがあり、500nm以上の場合は透明性が不足することがある。

[0044] 基材上に導電層を形成する方法としては、カーボンナノチューブを溶媒中に分散させた後、基材上に塗工し、溶剤を加熱によって除去する方法が好ましい。

カーボンナノチューブを溶媒中に分散させる方法としては公知の分散法であれば特に制限はないが、例えば水酸基、カルボキシル基、アミノ基などの極性基を有する化合物を分散剤としてカーボンナノチューブの表面を修飾する方法や、ロールミル、ビーズミル、ボールミル、超音波照射など機械的せん断力を用いて分散させる方法が挙げられる。

[0045] 溶媒は一般的に塗料に用いられるものであれば特に制限はないが、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系化合物;酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、酢酸メトキシエチルなどのエステル系化合物;ジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、フェニルセロソルブ、ジオキサン等のエーテル系化合物;トルエン、キシレンなどの芳香族化合物;ペンタン、ヘキサンなどの脂肪族化合物;塩化メチレン、クロロベンゼン、クロロホルムなどのハロゲン系炭化水素;メタノール、エタノール、ノルマルプロパノール、イソプロパノールなどのアルコール化合物、水などを挙げることができる。

[0046] カーボンナノチューブの溶媒に対する比率は、総重量を100wt%とした時に0．01wt%以上10wt%以下が好ましく0．1wt%以上1wt%以下がより好ましい。また必要に応じてアクリル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリスチレン、スチレン－アクリル共重合体、塩化ビニル系樹脂、ポリオレフィン、ABS（アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン共重合体）、シクロオレフィン系樹脂、酢酸ビニル、ブチラール、エポキシ、光硬化性樹脂、熱硬化性樹脂等の樹脂を本発明の効果を損なわない範囲で加えることも可能である。

[0047] 基材上に塗工する方法は公知の方法であれば特に制限はないが、含浸法、ロールを用いた塗工法、ダイコート、基材に噴霧するようなスプレー法、カーテンフローコートなどが挙げられる。また、通常金属酸化物の導電フィルムを用いたときに導電膜を所望の形状に加工する必要がある場合は、一旦全面に透明導電膜を形成した後、不要な部分を除去するエッチングと呼ばれる工程が必要であるが、本発明において

用いる塗工法の場合は、凸版印刷、凹版印刷、グラビア印刷などの方法によって所望の形状に印刷するだけで目的とするパターンを形成することが可能である。

[0048] 溶剤を加熱によって除去する工程は公知の方法であれば特に制限はないが、加熱炉、遠赤外炉などが挙げられる。

[0049] また本発明は、透明導電膜に対するN－メチル－2－ピロリドンの静的接触角が0°以上5°以下である透明導電膜を提供する。N－メチル－2－ピロリドンは、配向膜を製造する際に用いるポリイミドを溶解する際に一般的に用いられている有機溶剤であり、N－メチル－2－ピロリドンに対する濡れ性の高い基材を用いることによって透明電極層上に均一なポリイミド薄膜を形成することができる。

[0050] 本発明において静的接触角とは、N－メチル－2－ピロリドンを基材に滴下した後、平衡状態における基材と液滴の接点の接線と基材との角度をいう。静的接触角が小さいほど濡れ性が高いことを表し、本発明においては透明電極層に対するN－メチル－2－ピロリドンの静的接触角が0°以上5°以下である透明導電膜である。静的接触角が5°以上の場合は濡れ性が低く、透明電極層上にポリイミド溶液を塗布した場合もはじきやピンホールが発生し、均一な膜が得られない可能性がある。

[0051] 具体的には、透明導電膜の主成分が単層カーボンナノチューブであって、該単層カーボンナノチューブがバンドル状態で存在しており、走査型電子顕微鏡観察にてバンドルの集合状態であるロープ形状が確認できるものである。それにより、透明導電膜表面が微細凹凸形状を有することで濡れ性が高くなる。

[0052] 本発明の透明導電膜においては、カルボキシル基を有する単層カーボンナノチューブを含む導電層を有していてもよい。カルボキシル基を有する単層カーボンナノチューブは、特に、単層カーボンナノチューブが硝酸あるいは硝酸と硫酸との混酸による湿式酸化で得られたものである。カルボキシル基は、COOM（MはK，Na等の金属元素）で表される基である。

[0053] 単層カーボンナノチューブにカルボキシル基（COOM基）が含まれているか否かは、単層カーボンナノチューブ分散液にカルボキシル基とイオン結合可能な多価金属イオンを添加した時の、カーボンナノチューブの凝集の有無で確認できる（Langmuir（2001）17、7172参照）。カルボキシル基とイオン結合可能な多価金属イオンの具

体例としては塩化カルシウム、塩化銅などが挙げられる。そして、単層カーボンナノチューブ分散液にカルボキシル基とイオン結合可能な多価金属イオンを添加した時に、カーボンナノチューブの凝集が起きた場合、単層カーボンナノチューブにカルボキシル基(COOM基)が有ると判断できる。ここで、金属元素Mとしては、Li, Na, K等のアルカリ金属、Be, Mg, Ca等のアルカリ土類金属、Al, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pd等の遷移金属が挙げられる。但し、これ等の中でも、1価の金属元素が好ましく、Li, Na, K等のアルカリ金属がより好ましい。中でも、Na, Kが特に好ましい。例えば、導電性が特に求められる用途の場合にはCOONaが好ましく、高温耐熱性が特に求められる用途の場合にはCOOKが好ましい。

[0054] 本発明の透明導電膜においては、スルホン酸基を有する高分子と単層カーボンナノチューブとを含む導電層を、基材上に有していてもよいし、スルホン酸基を有する高分子層および単層カーボンナノチューブを含む導電層を、基材上に有していてもよい。

[0055] 本発明で用いられるスルホン酸基を有する高分子としては、好ましくは、スルホン酸基を有するフッ素系樹脂である。フッ素系樹脂としては、例えばポリテトラフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン・エチレン共重合体、ポリビニリデンフルオロライド、ポリクロロトリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン・エチレン共重合体などが挙げられる。もちろん、これは好ましい具体例に過ぎず、これ以外のものであっても良い。

[0056] また、ポリスチレンスルホン酸共重合体も好ましい高分子である。

[0057] その他にも、例えばポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリスルフィド、ポリフェニレン、ポリフェニレンオキシド、ポリイミド、ポリベンゾイミダゾール、ポリアミド、およびこれらの共重合体等を用いることもできる。勿論、これ等の樹脂はスルホン酸基を有するものである。

[0058] 特に、溶媒への溶解性の観点から、スルホン酸基を有するフッ素系樹脂やポリスチレンスルホン酸共重合体であることがより好ましい。

[0059] 導電層は、例えばカーボンナノチューブおよびスルホン酸基を有する高分子を溶媒中に分散させた溶液を、基材（基板）上に塗布し、溶剤を乾燥（加熱）によって除去することで構成される。

[0060] 次に、単層カーボンナノチューブを含む導電層とスルホン酸基を有する高分子層とが基材上に設けられた透明導電膜、特に、基材上に単層カーボンナノチューブを含む導電層が設けられ、この上にスルホン酸基を有する高分子層が設けられた透明導電膜の場合を説明する。

[0061] 本例の透明導電膜の基材、単層カーボンナノチューブ、スルホン酸基を有する高分子は、各々、上述のものを用いることができる。また、塗布方法としても上述した方法を用いることができる。なお、上記した例では基材上に設けられた層は、基本的には、導電層のみであった。しかしながら、本例では、単層カーボンナノチューブを含む導電層と、スルホン酸基を有する高分子層との二層が少なくとも設けられている。このような複数層を積層形成する方法としては、下層（単層カーボンナノチューブを含む導電層）を塗布した後で上層（スルホン酸基を有する高分子層）を塗布しても良いが、下層と上層とが同時に形成される重層塗布方法が用いられても良い。

[0062] 本発明は、上記の透明導電膜を用いた透明電極基板を提供する。

本発明による透明電極基板は本発明による透明導電膜を用いたものであれば特に制限はなく、基材表面全面が電極で覆われているものであってもよいし、パターニングされたものであってもよい。パターニングされた透明電極の場合は、一旦基板表面全体に透明導電膜を配置した後、一部除去する方法であってもよいし、パターン印刷によって透明電極を配置する方法であってもよい。また基板と透明電極間にカラーフィルター層や誘電体層などがあってもよい。透明電極板に用いられる透明導電膜の膜厚は、10nm以上500nm以下であることが好ましい。透明導電膜の膜厚が10nm以下の場合は導電性が不足することがあり、500nm以上の場合は透明性が不足することがある。

[0063] 本発明は、本発明による透明電極基板を用いた液晶配向膜の製造方法を提供する。

本発明による配向膜の製造方法は、本発明による透明電極基板を用いるものであ

れば特に制限はないが、本発明による透明電極基板上にポリイミド溶液あるいはポリイミド前駆体の溶液を塗布する方法が好ましい。配向膜の膜厚は、少なくとも透明導電層の凹凸の段差よりも厚いことが好ましく、具体的には100nm以上10μm以下が好ましい。

さらに、必要に応じて加熱し、ポリイミド前駆体からポリイミド膜を作製したり、溶剤を除去したりすることができる。加熱する温度は、用いる基材が変形しない範囲が好ましい。

液晶を配向させる方法としては公知の方法であれば特に制限はないが、ポリイミド膜表面を物理的に擦る方法や、活性エネルギー線を照射する方法などが挙げられる。

[0064] 本発明はカーボンナノチューブの製造方法であって、以下の工程1～4を記載された順序で含むことを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法である。

工程1:アーク放電法によって粗カーボンナノチューブを得る工程

工程2:粗カーボンナノチューブを、水を含む溶媒にて湿潤させる工程

工程3:粗カーボンナノチューブを、硝酸を含む水溶液にて酸処理する工程であって、反応温度が60℃以上90℃以下かつ反応時間が24時間以上72時間以下である工程

工程4:前工程で得られた反応液を内圧型循環ろ過することによって精製カーボンナノチューブの分散液を得る工程

[0065] 以下、本発明によるカーボンナノチューブの製造方法の各工程について説明する。

工程1はアーク放電法によって粗カーボンナノチューブを得る工程である。本発明による製造方法に供する粗カーボンナノチューブはアーク放電法によって得られた粗カーボンナノチューブであることが必要である。アーク放電法以外で作製されたカーボンナノチューブは不純物の量や欠陥の数が異なるため、純度が向上できなかったり、収率が低かったりする可能性がある。アーク放電法とは炭素質材料にアーク電圧を印加して、アーク放電を生じさせ、カーボン材料を蒸発することによって粗カーボンナノチューブを製造する方法であり、ニッケルや鉄などの金属触媒を含む方法であ

っても良い。

[0066] 本発明に用いる粗カーボンナノチューブはアーク放電法によって得られたものであれば特に制限はなく、単層カーボンナノチューブ、複層カーボンナノチューブ、多層カーボンナノチューブなど種々のカーボンナノチューブに適用することが可能であるが、単層カーボンナノチューブの精製法として特に有用である。精製された単層カーボンナノチューブを得ようとする場合、アーク放電法によって得られる粗カーボンナノチューブ中の単層カーボンナノチューブは、全カーボンナノチューブ(単層カーボンナノチューブ＋複層カーボンナノチューブ)の90%以上であることが好ましく、95%以上であることがより好ましい。単層カーボンナノチューブの割合は、透過型電子顕微鏡観察により求めることができる。

[0067] 工程2は、粗カーボンナノチューブを、水を含む溶媒にて湿潤させる工程である。

本発明による製造方法では工程3において酸を用いる工程が含まれている。一般に炭素材料と強酸を接触させると発火する危険性があり、これを防ぐために粗カーボンナノチューブを、水を含む溶媒にて湿潤させる工程が必要である。工程2に用いる溶媒は少なくとも水を含むものであれば特に制限はないが、実質的に発火を防ぎ、かつ強酸と相溶性が良い溶媒であることが好ましい。具体的には、水、メタノール、エタノール、プロパノール、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトン、アセトニトリルなどが挙げられる。

[0068] 工程3は、粗カーボンナノチューブを、硝酸を含む水溶液にて酸処理する工程であって、反応温度が60℃以上90℃以下かつ反応時間が24時間以上72時間以下である工程である。工程3はカーボンナノチューブと不純物の物理的結合を解離させるために必要な工程であり、ある程度のアモルファスカーボンを分解する工程も兼ねている。

工程3において酸処理に用いる水溶液とは工程2で用いた水を含む溶媒を含むものとし、硝酸を含むものであれば特に制限はなく、具体的には硝酸のみ、硫酸、過酸化水素水、塩酸などとの混合酸が挙げられる。

[0069] 本発明において硝酸のみを利用する場合は、30%以上70%以下の硝酸水溶液が好ましく50%以上65%以下の硝酸水溶液がより好ましい。硝酸水溶液の濃度が3

0%より小さい場合は反応速度が遅く、70%以上の場合は取り扱い時の危険性が高くなる。

[0070] また、硝酸と硫酸の混合酸も本発明において好ましく利用することができる。具体的には工程3において硝酸を含む水溶液が水、69%硝酸および98%硫酸から成り、それぞれの硝酸を含む水溶液全体に対する体積比率をa(vol%)、b(vol%)、c(vol%)としたときに式(4)および式(5);

$0.10 \leqq \{a/(a+b+c)\} \leqq 0.50$ (4)

$0.20 \leqq \{b/(b+c)\} \leqq 0.80$ (5)

を満たすことがこのましく、式(2)および式(3);

$0.20 \leqq \{a/(a+b+c)\} \leqq 0.40$ (2)

$0.20 \leqq \{b/(b+c)\} \leqq 0.30$ (3)

を満たすことがより好ましい。

{a/(a+b+c)}の値が0.1より小さい場合は、酸化力が強すぎてカーボンナノチューブが分解される危険性があり、0.5より大きい場合は、酸化力が弱すぎて反応速度が遅くなる。{b/(b+c)}の値が0.20より小さい場合や、0.8より大きい場合は、酸化力が弱すぎて反応速度が遅くなる危険性がある。

[0071] 工程4は、前工程で得られた反応液をろ過することによって精製カーボンナノチューブの分散液を得る工程である。酸処理を行ったカーボンナノチューブの反応液は直径20nm程度の不純物の粒子とカーボンナノチューブのバンドルが分離された状態で溶液中に分散あるいは沈殿している。このため、不純物よりも大きく、かつカーボンナノチューブのバンドルよりも小さい孔径のフィルターを用いて濾過することによって不純物を取り除くことができる。

ろ過方法としては公知の内圧型循環ろ過方法であれば制限はなく、中空糸膜を用いたクロスフローろ過が好ましい。内圧型循環ろ過を行うことによりカーボンナノチューブのバンドルにせん断応力が加えられると、前記バンドルが撚り合わされて、ループ状のカーボンナノチューブが形成される。

[0072] 本発明によるカーボンナノチューブの製造方法は、上述の工程1～4を含むものであれば特に制限はないが、工程3と工程4の間に更に以下に記す工程5～7を含むこ

とがより好ましい。

[0073] 工程5は、前工程で得られた反応液を冷却し、中和する工程であり、この工程を加えることによって反応液中でのカーボンナノチューブや不純物の分散性が向上し、ろ過効率を上げることができる。さらに安全に次工程を行うことができる。

工程5において用いる中和剤としてはアルカリ性を示す化合物であれば特に制限はないが、水酸化ナトリウムや炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムなどが好ましく、中和熱を抑える観点からは炭酸ナトリウムまたは炭酸水素ナトリウムがより好ましい。

[0074] 工程6は、前工程で得られた反応液に分散剤を加える工程であり、この工程を加えることによって反応液中でのカーボンナノチューブや不純物の分散性が向上し、ろ過効率を上げることができる。

分散剤としては公知の化合物であれば特に制限はないが、中でも分散性の観点からアルキルベンジル基を含む化合物よりなることが好ましい。アルキルベンジル基に含まれるアルキル基は小さすぎると分散能力が低く、大きすぎると水溶性が低下するので、アルキル基に含まれる炭素の数は5個以上15個以下が好ましく、8個以上12個以下がより好ましい。

[0075] また、分散剤としてはノニオン系あるいはアニオン系分散剤が好ましい。具体的にはポリエチレングリコールモノオクチルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノドデシルフェニルエーテル、オクチルベンゼンスルホン酸塩、ノニルベンゼンスルホン酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸塩、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、モノイソプロピルナフタレンスルホン酸塩、ジイソプロピルナフタレンスルホン酸塩、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸塩、ジブチルナフタレンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物塩等が挙げられる。中でもドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムが好ましく、直鎖型ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムがより好ましい。

[0076] 工程7は、前工程で得られた反応液に超音波を照射する工程であり、この工程を加えることによって反応液中でのカーボンナノチューブや不純物の分散性が向上し、ろ過効率を上げることができる。超音波を照射する方法としては公知の方法であれば特に制限は無く、バス型超音波照射機やチップ型超音波照射機を用いることが可能

であり、より短時間で処理する観点からはチップ型超音波照射機を用いることがより好ましい。

[0077] 本発明において、工程3と工程4の間に工程5～7のうち少なくとも2つの工程を含む場合は、工程5、工程6、工程7の順番で含むことが好ましい。

[0078] 本発明によるカーボンナノチューブの製造方法は、上述の工程1～4を含むものであれば特に制限はないが、工程4の後にさらに工程8を含むことがより好ましい。

工程8は、精製されたカーボンナノチューブの分散液に凝集剤を加えることによって、カーボンナノチューブを凝集させ、取り出す工程である。

この工程を行うことによって、精製したカーボンナノチューブを固体状態で取り出すことができる。凝集剤としては分散液中での分散安定性を低下させる化合物であれば特に制限は無いが、例えば、ソルベントショックによって分散安定性を低下させる方法や、カーボンナノチューブの酸処理で発生したカルボキシル基を利用して塩を形成させる方法などが挙げられる。

[0079] ソルベントショックを利用した凝集剤としては水溶性の有機溶剤であれば特に制限はないが、メタノール、エタノール、プロパノール、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトン、アセトニトリルなどが挙げられる。中でもプロパノールが好ましく、イソプロピルアルコールが最も好ましい。有機溶剤の添加量はカーボンナノチューブの分散液に対し50～200容量%が好ましく70～150容量%がより好ましい。

[0080] カーボンナノチューブのカルボキシル基を利用して塩を形成させる凝集剤としては多価陽イオンを含む塩であれば特に制限はなく、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛等のハロゲン化物、水酸化物、硫酸塩、アンモニウム塩などが挙げられる。具体的には塩化マグネシウム、塩化アルミニウム、塩化カルシウム、硫酸鉄、塩化コバルト、塩化ニッケル、硫酸銅、塩化亜鉛が挙げられ、中でもよりイオン化傾向の小さい銅塩が好ましく、硫酸銅がより好ましい。

[0081] 精製したカーボンナノチューブの純度はラマンスペクトル測定によって確認することができる。具体的には、カーボンナノチューブを構成する主成分であるグラフェンシート由来の吸収強度とそれ以外の炭素材料を表す成分由来の吸収の強度比によってカーボンナノチューブの純度を確認することができる。

例えば、アーク放電によって作製されたカーボンナノチューブを波長532nmのレーザーを照射して測定した場合、ラマンシフトが1340±40カイザーである範囲にラマン散乱光の強度に第1の吸収を有すると共に、ラマンシフトが1590±20カイザーである範囲にラマン散乱光の強度に第2の吸収を有する。ここで、第1の吸収はグラフェンシート由来の吸収であり、第2の吸収は炭素原子のSP3軌道由来の吸収といわれている。即ち、第1の吸収強度に対し第2の吸収強度が小さい方が、カーボンナノチューブの純度が高くなる。

[0082] 本発明の製造方法によって得られた単層カーボンナノチューブは、波長532nmのレーザーを照射して検出されるラマン強度分布特性において、ラマンシフトが1340±40カイザーである範囲にラマン散乱光の強度に第1の吸収を有すると共に、ラマンシフトが1590±20カイザーである範囲にラマン散乱光の強度に第2の吸収を有し、前記第1の吸収の強度をID、第2の吸収の強度をIGとしたときに式(1)

$0 < ID/IG \leqq 0.03$ (1)

を満たすことが好ましく、式(6)

$0 < ID/IG \leqq 0.02$ (6)

を満たすことがより好ましい。

ID／IGの値が0．03より大きい場合は、単層カーボンナノチューブの純度が低い可能性がある。

[0083] 本発明の製造方法によって得られたカーボンナノチューブは欠陥が少なく、かつ不純物も少ないため水素吸蔵材料や、透明導電材料として好適である。

実施例

[0084] 以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0085] ＜実施例1＞

5Lセパラブルフラスコにアーク放電法によって得られた粗単層カーボンナノチューブ（Carbolex社製）30g、蒸留水300mlを投入し、粗単層カーボンナノチューブを完全に蒸留水にて湿潤させた。この粗カーボンナノチューブを透過型電子顕微鏡にて観察したところ、複層カーボンナノチューブは認められなかった。

メカニカルスターラーにて攪拌しつつ、69%硝酸(和光純薬工業社製)2700mlを滴下した後、85℃にて48時間攪拌した。

反応液を室温まで冷却後、攪拌しつつ反応液のpHが10になるまで炭酸ナトリウム(和光純薬工業社製)を紛体状態で投入した。この時点での粗単層カーボンナノチューブに対する回収率は51%であった。

pHが10になった反応液にドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(ソフト型)(東京化成工業株式会社製)を固形分換算で6g投入後、コーン型超音波照射機(装置名ULTRASONIC HOMOGENIZER MODEL UH－600SR、エスエムテー社製)にて超音波を5分間照射した。

反応液を13000rpmにて1時間遠心分離を行った(製品名CR26H 日立工機株式会社製)。上澄み液を回収し粗精製液とした。この時点での未精製の単層カーボンナノチューブに対する回収率は20%であった。

[0086] 粗精製液を2Lのポリエチレン製タンクに投入し、クロスフローろ過に供した。使用した中空糸膜モジュールは孔径200nm、膜面積5800cm^2(SPECTRUM社製)であり、洗浄液は0.005M水酸化ナトリウム水溶液に0.2wt%になるようにドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(ソフト型))を加えた弱アルカリ性水溶液である。粗精製液を20.0Lの洗浄液で洗浄することによって精製単層カーボンナノチューブの分散液を得た。

精製単層カーボンナノチューブの分散液300mlを取り出し、イソプロピルアルコール300mlを投入し精製単層カーボンナノチューブを凝集させ、20000rpmにて10分間遠心分離を行った(製品名CR26H 日立工機株式会社製)。残渣を回収し、ラマン測定を行った(波長532nm、装置名:HoloLab5000株式会社島津製作所製)。ID／IGは0.016であった。この時点での未精製の単層カーボンナノチューブに対する回収率は8%であった。

[0087] アーク放電法によって作製した未精製の単層カーボンナノチューブに対するラマン測定の結果(図1、ID／IG＝0.059)、走査型電子顕微鏡(以下、SEMと略称する。)写真(図3)と、精製後の単層カーボンナノチューブに対するラマン測定の結果(図2)、SEM写真(図4)を比較することによって、高純度の単層カーボンナノチューブ

が得られていることが分かった。

[0088] ＜実施例2＞

実施例1において69％硝酸（和光純薬工業社製）2700mlを滴下した工程を、水（420ml）、69％硝酸（和光純薬工業社製）420ml、97％硫酸（和光純薬工業社製）1260mlを順次滴下した工程に変更した以外は実施例と同様の操作を行った。

ここで、水、濃硝酸および濃硫酸の硝酸を含む水溶液全体に対する体積比率をa（vol％）、b（vol％）、c（vol％）とすると、{a／（a＋b＋c）}＝0．30、0．20≦{b／（b＋c）}＝0．25である。ラマン測定の結果、ID／IGは0．010であった（図5）。SEM写真を図6に記す。

[0089] 実施例1および2の結果より、本発明によればアーク放電法によって得られた粗単層カーボンナノチューブを用いて実用的規模で安全に高純度の単層カーボンナノチューブを製造することができることがわかる。また、図4および図6からロープ状のカーボンナノチューブが得られていることがわかる。

[0090] ＜実施例3＞

粗精製液を、300mlのフラスコに投入し、孔径200nm、膜面積105cm^2の中空糸膜モジュール（製品名ミディクロス・クロスフローモジュール　SPECTRUM社製）を用いてクロスフローろ過する他は、実施例1と同様にして精製単層カーボンナノチューブの分散液を得た。

[0091] 精製単層カーボンナノチューブの分散液300mlに対し、イソプロピルアルコール300mlを投入し精製単層カーボンナノチューブを凝集させ、20000rpmにて10分間遠心分離を行った（製品名CR26H　日立工機株式会社製）。残渣を回収し、ラマン測定を行った（波長532nm、装置名：HoloLab5000株式会社島津製作所製）。ID／IGは0．016であった。

残渣を回収し、300mlの蒸留水に投入後コーン型超音波照射機（装置名ULTRA SONIC HOMOGENIZER MODEL UH－600SR、エスエムテー社製）にて超音波を5分間照射し、精製カーボンナノチューブの水分散液を得た。

得られた精製カーボンナノチューブの水分散液を125μm厚ポリエステルフィルム（商品名　コスモシャインA4100　東洋紡社製）にスプレーコートし、透明電極基板を

得た。

[0092] 得られた透明電極基板に対するN－メチル－2－ピロリドンの接触角は0° であった(

装置名:エルマ ゴニオメータ式 接触角測定器 エルマ光学株式会社製)。

表面抵抗率を4端子2探針法(装置名ロレスターFP、ダイアインスツルメンツ社製)にて測定したところ170Ω/□、全光線透過率を測定したところ(装置名:直読ヘーズコンピュータ、スガ試験機社製)60．5%であった。

[0093] 実施例3で得られた透明電極基板表面の走査型電子顕微鏡写真を図7に記す。

図7から分かるようにカーボンナノチューブはバンドル状態で存在し、バンドルの集合状態であるロープ形状が図7中央部など確認できる。

[0094] ＜比較例1＞

ポリエステルフィルム上にITO膜を積層した透明電極基板(商品名 300RK(CL) 東洋紡社製)に対するN－メチル－2－ピロリドンの接触角は11° であった(装置名:エルマ ゴニオメータ式 接触角測定器 エルマ光学株式会社製)。

表面抵抗率を4端子2探針法(装置名ロレスターFP、ダイアインスツルメンツ社製)にて測定したところ250Ω/□、全光線透過率を測定したところ(装置名:直読ヘーズコンピュータ、スガ試験機社製)88．5%であった。

[0095] ＜比較例2＞

化学蒸発法によって作製した単層カーボンナノチューブ(CNI社製)10mgを0．5%のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(ソフト型)水溶液10gに投入後コーン型超音波照射機(装置名ULTRASONIC HOMOGENIZER MODEL UH－600SR、エスエムテー社製)にて超音波を5分間照射し、3000rpmにて20分間遠心分離を行った(製品名CR26H 日立工機株式会社製)後、上澄み液を回収し、精製カーボンナノチューブの水分散液を得た。

得られた分散液を実施例3と同様にスプレーコートし、透明電極基板を得た。

[0096] 得られた透明電極基板に対するN－メチル－2－ピロリドンの接触角は10° であった(装置名:エルマ ゴニオメータ式 接触角測定器 エルマ光学株式会社製)。

表面抵抗率を4端子2探針法(装置名ロレスターFP、ダイアインスツルメンツ社製)

にて測定したところ1500Ω/□、全光線透過率を測定したところ(装置名:直読ヘーズコンピュータ、スガ試験機社製)65.0%であった。

比較例2で得られた透明電極基板表面の走査型電子顕微鏡写真を図8に記す。図8から分かるようにカーボンナノチューブはバンドル状態で存在するが、バンドルの集合状態であるロープ形状は確認できない。

[0097] 上記の、実施例3並びに比較例1および2の結果から、カーボンナノチューブを用い、かつSEM観察にてバンドルの集合状態であるロープ形状が確認できる透明電極基板の方が濡れ性の高いことが分かる。したがって、配向膜を作製するに際し、実施例3で得られる透明電極基板の方が比較例1および2で得られる透明電極基板に比べ、はじきやピンホールのない均一な膜が得られることがわかる。

[0098] <参考例>

実施例1で得られた単層カーボンナノチューブの水分散液をPETフィルム(商品名コスモシャインA4100:東洋紡社製)上にスプレーコートし、導電層を形成した。

得られた透明導電膜の全光線透過率を測定(スガ試験機社製の直読ヘーズコンピュータで測定)した処、全光線透過率は80%であり、また、表面抵抗を測定(ダイアインスツルメンツ社製のロレスターFPで測定)した処、560Ω/□であった。

<実施例4>

参考例で得られた透明導電膜の上に、パーフルオロスルホン酸/PTFE共重合体(スルホン酸基が約1ミリ当量/g:デュポン社製ナフィオン(商品名))のn-プロピルアルコール溶液(固形分濃度約1質量%)を固形分膜厚が約100nmになるようバーコートした。全光線透過率および表面抵抗に変化は無かった。

そして、このものを、80℃で3日間保存した後表面抵抗を測定して、高温耐久性試験を行った処、高温試験後の表面抵抗は、604Ω/□であり、表面抵抗変化率は108%であった。

なお、参考例の高温試験後の表面抵抗は、2800Ω/□であり、表面抵抗変化率は483%であった。

[0099] <実施例5>

実施例1によって作製した単層カーボンナノチューブの水分散液に、パーフルオロ

スルホン酸／PTFE共重合体（スルホン酸基が約1ミリ当量／g：デュポン社製ナフィオン（商品名））が単層カーボンナノチューブと同量になるようにパーフルオロスルホン酸／PTFE共重合体のn－プロピルアルコール溶液を加えた。

この単層カーボンナノチューブおよびデュポン社製ナフィオン（商品名）を含有する溶液を、PETフィルム（東洋紡社製のコスモシャインA4100（商品名））上にスプレーコートし、導電層を形成した。

[0100] このようにして得られた透明導電膜の表面抵抗を測定した処、820Ω／□であり、また、全光線透過率を測定した処、75％であった。

そして、このものを、上記と同様にして高温耐久性試験を行った処、高温試験後の表面抵抗は902Ω／□であり、表面抵抗変化率は110％であった。

[0101] ＜実施例6＞

アーク放電法によって作製された単層カーボンナノチューブを63％硝酸にて85℃で2日間反応させた。この後、濾過によって、カルボキシル基含有単層カーボンナノチューブを回収した。

得られた2mgのカルボキシル基含有単層カーボンナノチューブ、50mgのオクチルフェノールポリエチレングリコールエーテル（東京化成工業社製）、10gの0．05M水酸化ナトリウム水溶液を混合した。そして、1分間に亘って超音波を照射（エスエムテー社製のULTRASONIC HOMOGENIZER MODEL UH－600SRにより超音波照射）し、カルボン酸ナトリウム基（－COONa）含有単層カーボンナノチューブ分散液を得た。

[0102] 得られた分散液を、PETフィルム（東洋紡社製のコスモシャインA4100（商品名））上にスプレーコートした。この後、メタノールによってオクチルフェノールポリエチレングリコールエーテルを除去し、透明導電膜を得た。

このようにして得られた透明導電膜の表面抵抗を測定した処、350Ω／□であり、また、全光線透過率を測定した処、81．5％であった。

そして、このものを、上記と同様にして高温耐久性試験を行った処、高温試験後の表面抵抗は420Ω／□であり、表面抵抗変化率は120％であった。

請求の範囲

[1] 透明導電膜の主成分が単層カーボンナノチューブであって、該単層カーボンナノチューブがバンドル状態で存在しており、走査型電子顕微鏡観察にてバンドルの集合状態であるロープ形状が確認できることを特徴とする透明導電膜。

[2] 前記単層カーボンナノチューブが、波長532nmのレーザーを照射して検出されるラマン強度分布特性において、ラマンシフトが1340±40カイザーである範囲にラマン散乱光の強度に第1の吸収を有すると共に、ラマンシフトが1590±20カイザーである範囲にラマン散乱光の強度に第2の吸収を有し、前記第1の吸収強度をID、第2の吸収強度をIGとしたときに式(1)

$0 < ID/IG \leqq 0.03$ (1)

を満たすことを特徴とする請求項1に記載の透明導電膜。

[3] 透明導電膜に対するN－メチル－2－ピロリドンの静的接触角が0° 以上5° 以下である請求項1または2に記載の透明導電膜。

[4] 前記単層カーボンナノチューブは、導電層においてバンドル状態で存在し、そして、1．5μmを越えた長さのバンドルの数が1．5μm以下の長さのバンドルの数よりも多いことを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の透明導電膜。

[5] COOM(Mは金属元素)基を有する単層カーボンナノチューブを含む導電層を、基材上に有することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の透明導電膜。

[6] スルホン酸基を有する高分子と単層カーボンナノチューブとを含む導電層を、基材上に有することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の透明導電膜。

[7] スルホン酸基を有する高分子層および単層カーボンナノチューブを含む導電層を、基材上に有することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の透明導電膜。

[8] 請求項1～7のいずれか1項に記載の透明導電膜を用いた透明電極基板。

[9] 透明導電膜の膜厚が10nm以上500nm以下であることを特徴とする請求項8に記載の透明電極基板。

[10] 請求項8に記載の透明電極基板を用いた液晶配向膜の製造方法。

[11] カーボンナノチューブの製造方法であって、以下の工程1～4を記載された順序で

含むことを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

工程1:アーク放電法によって粗カーボンナノチューブを得る工程

工程2:粗カーボンナノチューブを、水を含む溶媒にて湿潤させる工程

工程3:粗カーボンナノチューブを、硝酸を含む水溶液にて酸処理する工程であって、反応温度が60℃以上90℃以下かつ反応時間が24時間以上72時間以下である工程

工程4:前工程で得られた反応液を、内圧型循環ろ過をすることによって精製カーボンナノチューブの分散液を得る工程

[12] 工程1においてアーク放電法によって得られる粗カーボンナノチューブが、全カーボンナノチューブに対して単層カーボンナノチューブを90%以上含むものであることを特徴とする請求項11に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

[13] 工程3において硝酸を含む水溶液が50%以上65%以下の硝酸水溶液であることを特徴とする請求項11または12に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

[14] 工程3において硝酸を含む水溶液が水、濃硝酸および濃硫酸から成り、それぞれの硝酸を含む水溶液全体に対する体積比率をa(vol%)、b(vol%)、c(vol%)としたときに式(2)および式(3);

$0.20 \leqq \{a/(a+b+c)\} \leqq 0.40$ (2)

$0.20 \leqq \{b/(b+c)\} \leqq 0.30$ (3)

を満たすことを特徴とする請求項11または12に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

[15] 工程4において、孔径0.1μm以上で1μm以下の中空糸膜を用いることを特徴とする請求項11または12に記載の透明導電膜の製造方法。

[16] 工程3と工程4の間に下記の工程5を含むことを特徴とする請求項11～15のいずれか1項に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

工程5:前工程で得られた反応液を冷却し、中和する工程

[17] 工程5において炭酸ナトリウムまたは炭酸水素ナトリウムを用いて中和す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の製造方法。

[18] 工程3と工程4の間に下記の工程6を含むことを特徴とする請求項11～17のいず

れか1項に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

工程6:前工程で得られた反応液に分散剤を加える工程

[19] 工程6において用いる分散剤がアルキルベンジル基を含む化合物よりなることを特徴とする請求項18に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

[20] 工程6において用いる分散剤がドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムよりなることを特徴とする請求項18に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

[21] 工程3と工程4の間に下記の工程7を含むことを特徴とする請求項11～19のいずれか1項に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

工程7:前工程で得られた反応液に超音波を照射する工程

[22] 工程7においてチップ型超音波照射機を用いることを特徴とする請求項21に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

[23] 工程4の後に下記の工程8を含むことを特徴とする請求項11～22のいずれか1項に記載のカーボンナノチューブの製造方法。;

工程8:精製カーボンナノチューブの分散液に凝集剤を加えることによってカーボンナノチューブを凝集し取り出す工程;

[24] 工程8において用いる凝集剤がイソプロピルアルコールであることを特徴とする請求項23に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

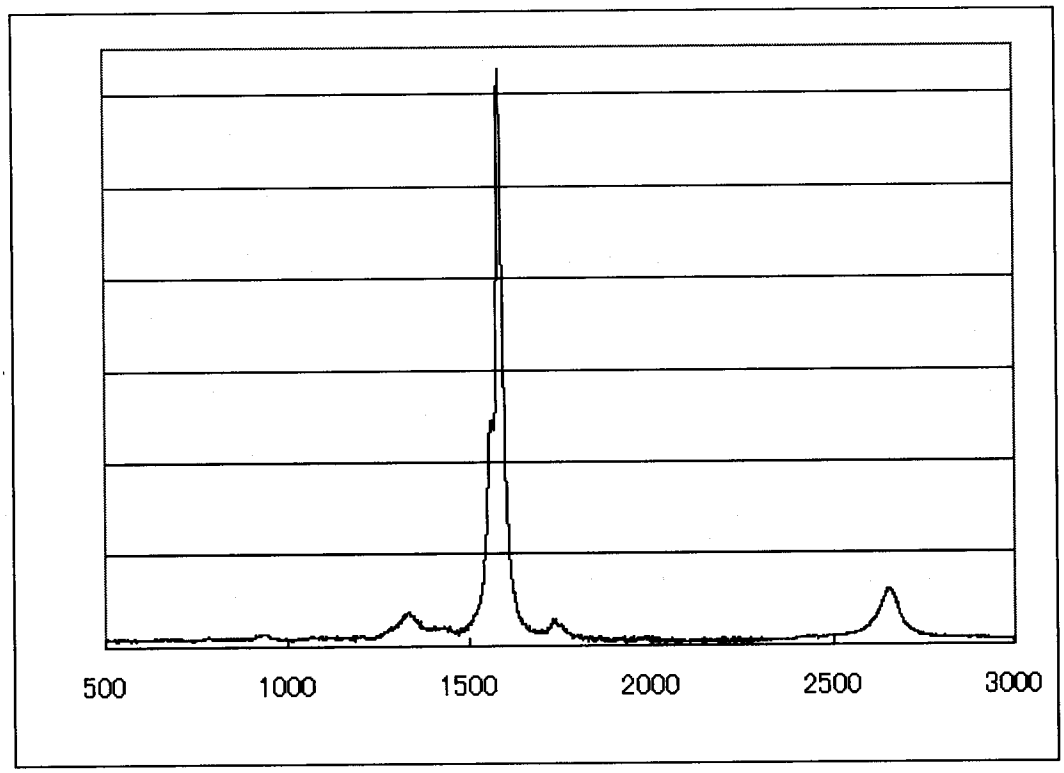
[25] 工程8において用いる凝集剤が多価陽イオンを含む塩であることを特徴とする請求項23に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

[26] 波長532nmのレーザーを照射して検出されるラマン強度分布特性において、ラマンシフトが1340±40カイザーである範囲にラマン散乱光の強度に第1の吸収を有すると共に、ラマンシフトが1590±20カイザーである範囲にラマン散乱光の強度に第2の吸収を有し、前記第1の吸収強度をID、第2の吸収強度をIGとしたときに式(1)

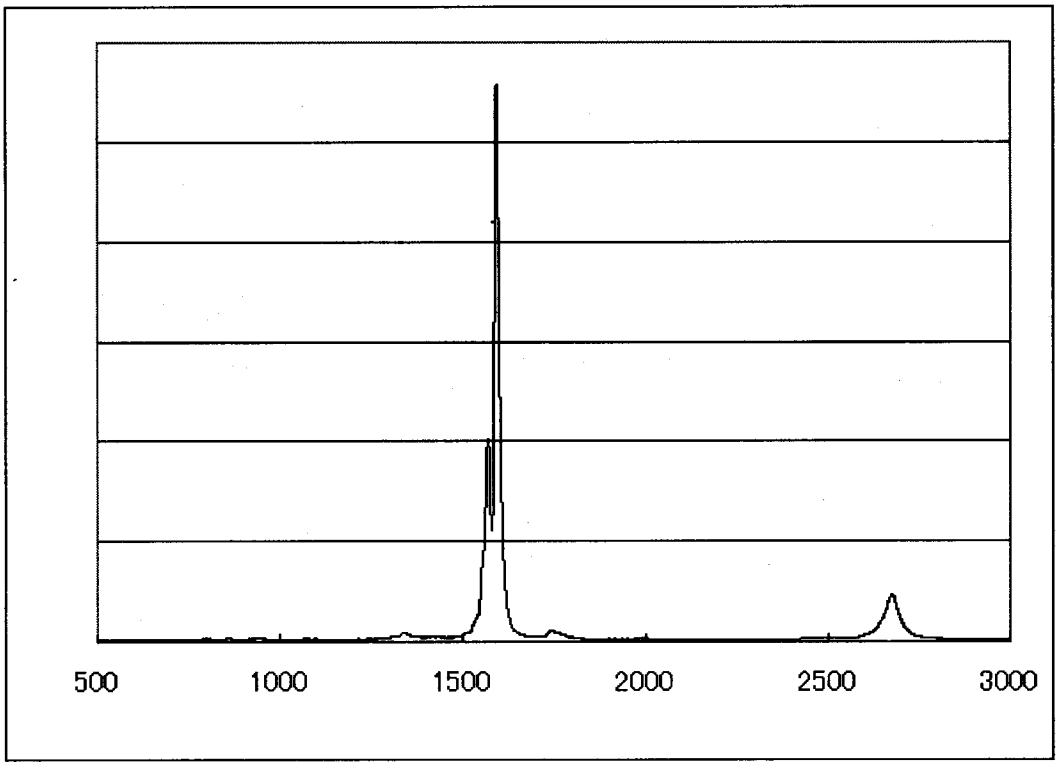
$$0 < ID/IG \leqq 0.03 \qquad (1)$$

を満たすことを特徴とする請求項11～27のいずれか1項に記載の製造方法によって得られる単層カーボンナノチューブ。

[図1]



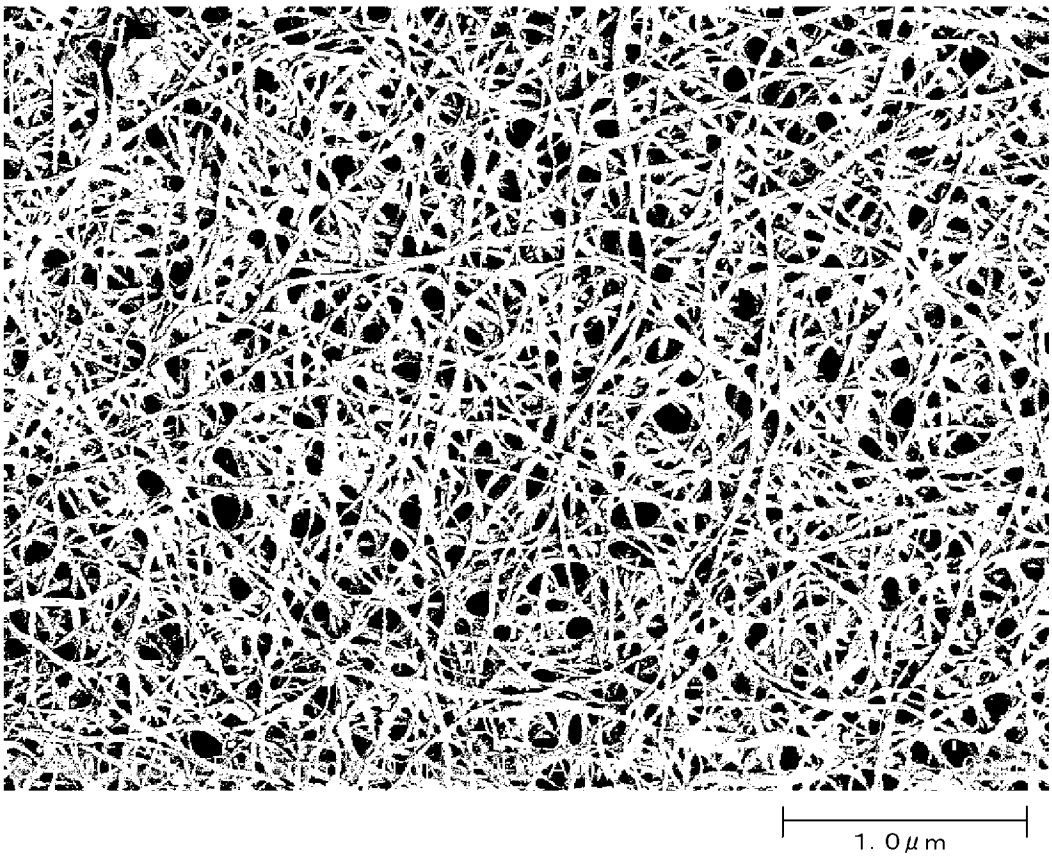
[図2]



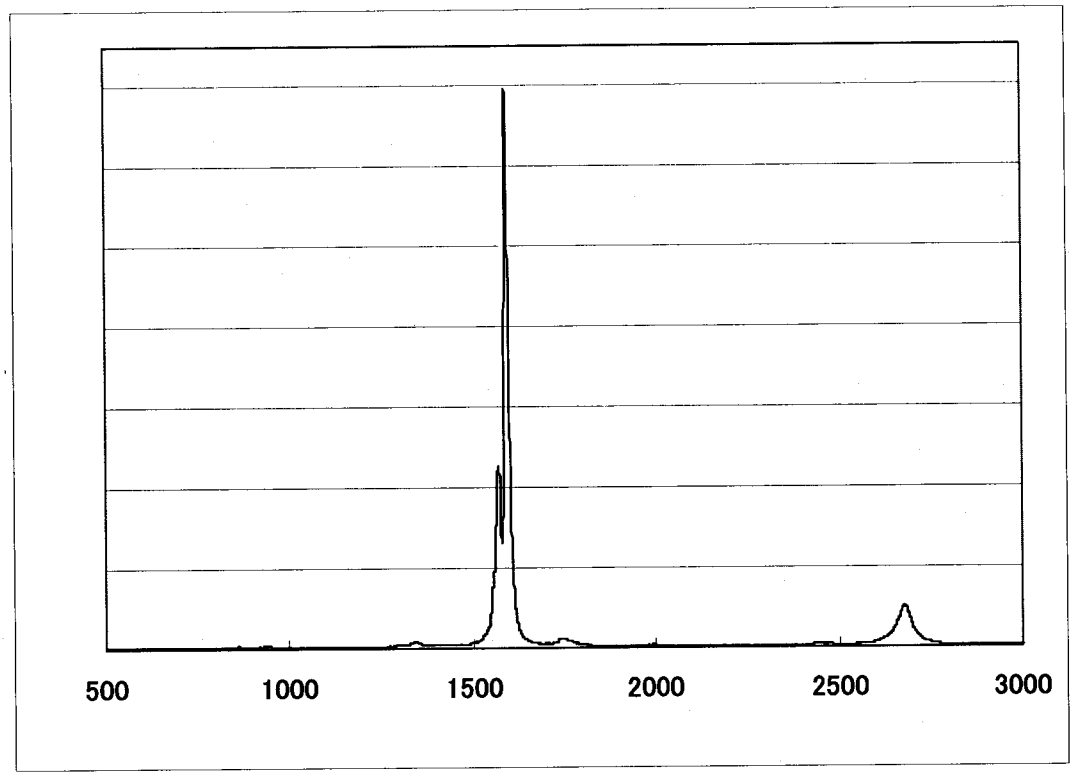
[図3]



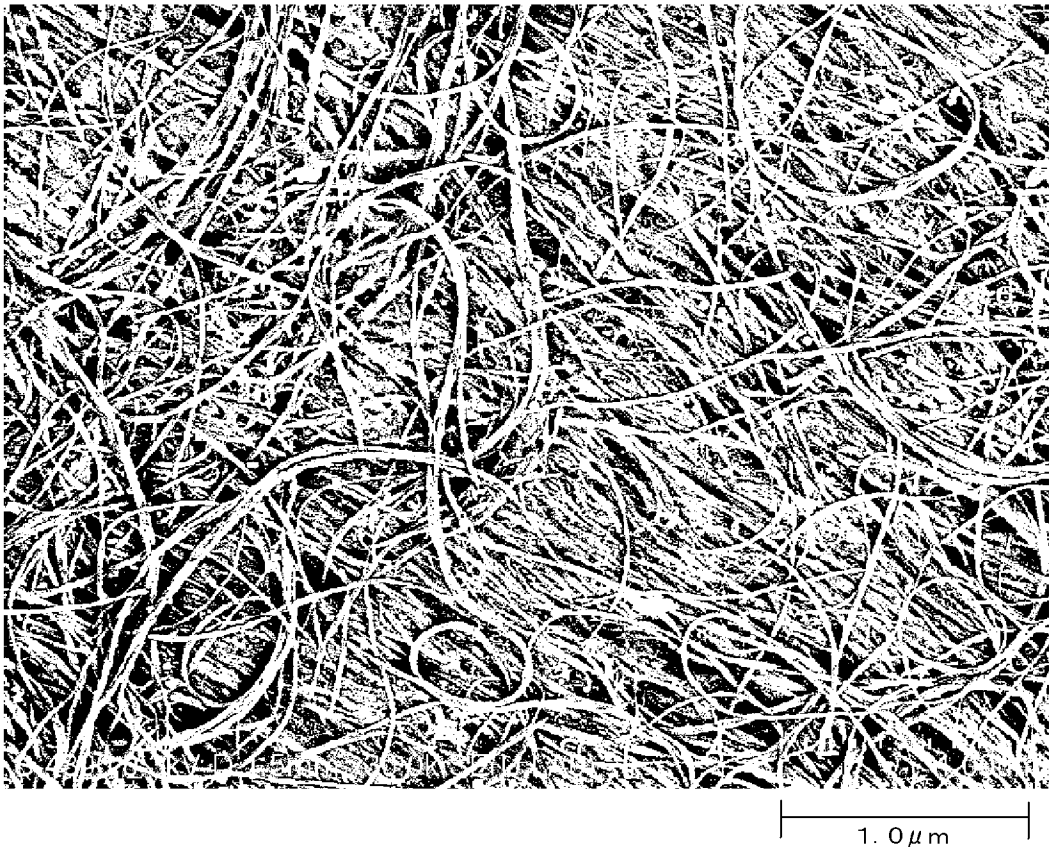
[図4]



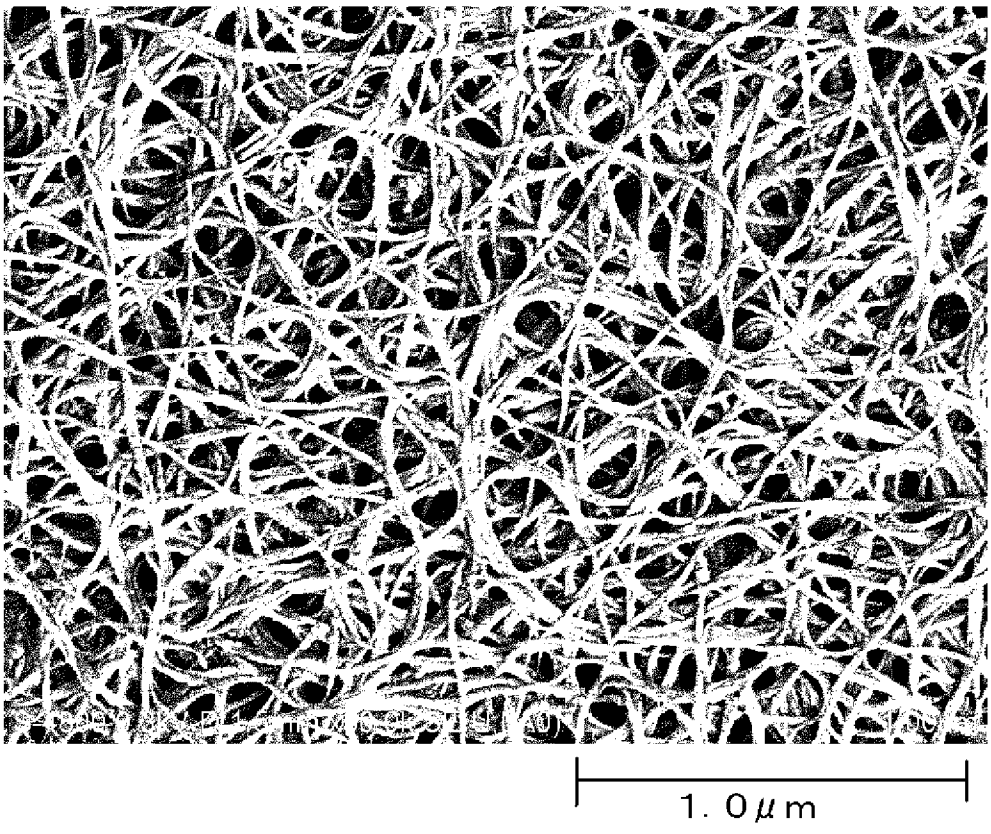
[図5]



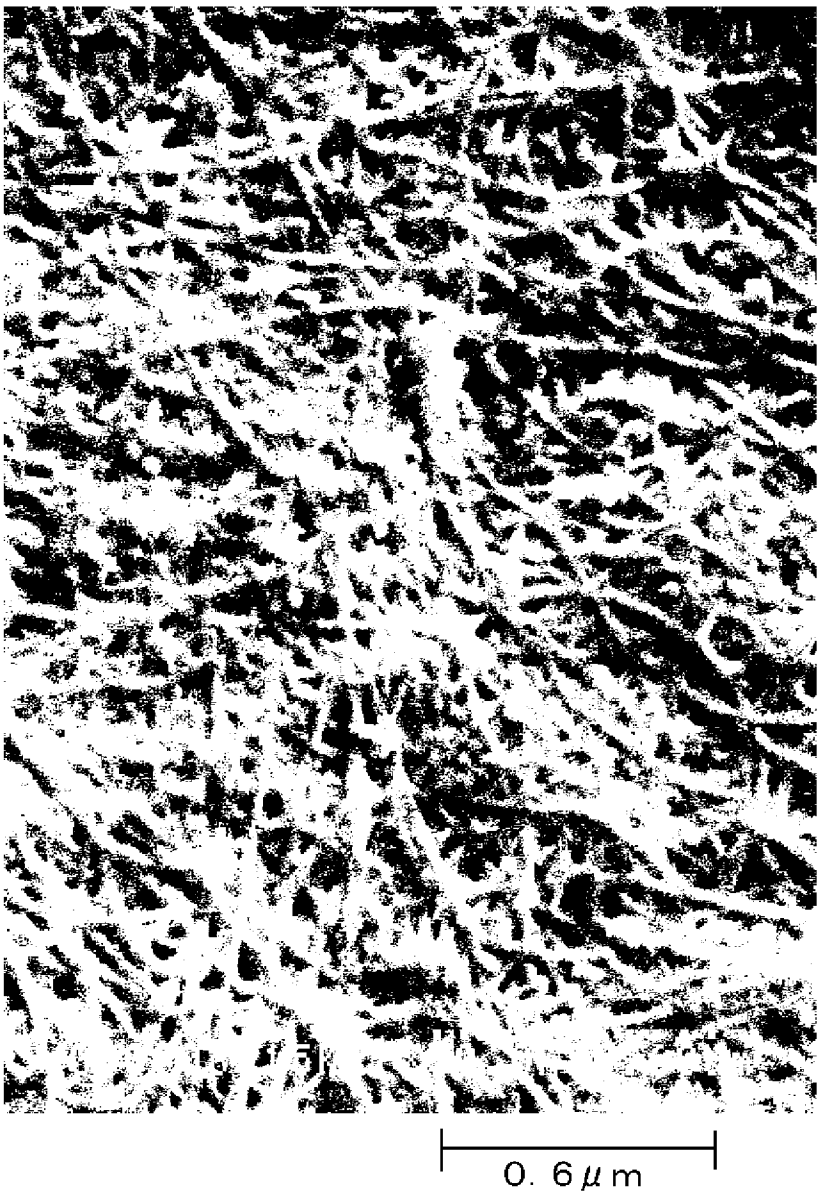
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/070708

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C01B31/02(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

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 1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2002-515847 A (William Marsh Rice University), 28 May, 2002 (28.05.02), Claims; page 40, line 4 to page 42, line 1; page 91, lines 10 to 20; Figs. 3, 15, 16 & WO 1998/039250 A1 & US 2002/0090331 A1 & EP 1375460 A2	1,4-10 2,11-26 3
X Y	JP 2001-520615 A (William Marsh Rice University), 30 October, 2001 (30.10.01), Claims; page 10, lines 6 to 24; example 1; Fig. 2 & WO 1997/009272 A1 & US 6183714 B1 & EP 1209123 A2	1,4-10 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	Date of mailing of the international search report
28 December, 2007 (28.12.07)	22 January, 2008 (22.01.08)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/070708

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2003-512286 A (William Marsh Rice University), 02 April, 2003 (02.04.03), Claims; Par. Nos. [0011], [0014], [0043] to [0048], [0089]; Figs. 4, 15 & WO 2001/030694 A1 & US 6790425 B1	1,4-10 2
X Y	WO 2005/102924 A1 (Japan Science and Technology Agency), 03 November, 2005 (03.11.05), Claims; Par. Nos. [0063] to [0072], [0127]; Fig. 16 & EP 1777195 A1	1,4-10 2
Y	JP 2006-36575 A (Meijo University), 09 February, 2006 (09.02.06), Claims; Par. Nos. [0034] to [0044]; Figs. 2, 4 to 13, 25 to 30 (Family: none)	2,26
Y	JP 2005-505481 A (The Penn State Research Foundation), 24 February, 2005 (24.02.05), Par. No. [0007] & WO 2002/083556 A2 & US 2003/0031620 A1	11-26

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/070708

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 "special technical feature" of the invention of claims 1-10 is a transparent conductive film, while the "special technical feature" of the invention of claims 11-26 is a method for producing a carbon nanotube. Since there is no technical relationship between these inventions involving one or more of the same or corresponding special technical features, these inventions are not considered so linked as to form a single general inventive concept.

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

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, 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.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００７／０７０７０８

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

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

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	１９７１－２００７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００７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）

WPI, Science Direct

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
X Y A	JP 2002-515847 A (ウィリアム・マーシュ・ライス・ユニバーシティ) 2002.05.28, 特許請求の範囲, 第40頁第4行-第42頁第1行, 第91頁第10-20行, 図3,15,16 & WO 1998/039250 A1 & US 2002/0090331 A1 & EP 1375460 A2	1,4-10 2,11-26 3
X Y	JP 2001-520615 A (ウィリアム・マーシュ・ライス・ユニバーシティ) 2001.10.30, 特許請求の範囲, 第10頁第6-24行, 実施例1, 図2 & WO 1997/009272 A1 & US 6183714 B1 & EP 1209123 A2	1,4-10 2

☑　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	国際調査報告の発送日
２８．１２．２００７	２２．０１．２００８

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）　４Ｇ　２９２７
横山　敏志
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
X Y	JP 2003-512286 A（ウィリアム・マーシュ・ライス・ユニバーシティ）2003.04.02, 特許請求の範囲, [0011], [0014], [0043]-[0048], [0089], 図4,15 & WO 2001/030694 A1 & US 6790425 B1	1,4-10 2
X Y	WO 2005/102924 A1（独立行政法人科学技術振興機構）2005.11.03, 特許請求の範囲, [0063]-[0072], [0127], 図16 & EP 1777195 A1	1,4-10 2
Y	JP 2006-36575 A（学校法人 名城大学）2006.02.09, 特許請求の範囲, [0034]-[0044], 図2,4-13,25-30（ファミリーなし）	2,26
Y	JP 2005-505481 A（ザ ペン ステート リサーチ ファウンデーション）2005.02.24, [0007] & WO 2002/083556 A2 & US 2003/0031620 A1	11-26

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００７／０７０７０８

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．☐ 請求の範囲＿＿＿＿＿＿＿＿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．☐ 請求の範囲＿＿＿＿＿＿＿＿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．☐ 請求の範囲＿＿＿＿＿＿＿＿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の国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-10に係る発明の「特別な技術的特徴」は透明導電膜に関するのに対して、請求の範囲11-26に係る発明の「特別な技術的特徴」はカーボンナノチューブの製造に関するものである。これらの発明は、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にないから、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとは認められない。

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の範囲について作成した。

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の範囲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ので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲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ので、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の範囲について作成した。

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。