

(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
2020年2月13日(13.02.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/031883 A1

(51) 国際特許分類:

C01B 21/064 (2006.01) *C08L 27/12* (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01) *C08L 101/00* (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01) *C08L 101/04* (2006.01)
C08K 3/38 (2006.01) *C22C 32/00* (2006.01)
C08K 7/04 (2006.01) *C22C 47/00* (2006.01)
C08K 7/22 (2006.01)

(71) 出願人: 日立金属株式会社(HITACHI METALS, LTD.) [JP/JP]; 〒1088224 東京都港区港南一丁目2番70号 Tokyo (JP). テクナ・プラズマ・システムズ・インコーポレーテッド(TEKNA PLASMA SYSTEMS INC.) [CA/CA]; J1L2T9 ケベック シャーブルック インダストリアル プールバード 2935 Quebec (CA).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2019/030442

(22) 国際出願日:

2019年8月2日(02.08.2019)

(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 2018-149832 2018年8月9日(09.08.2018) JP

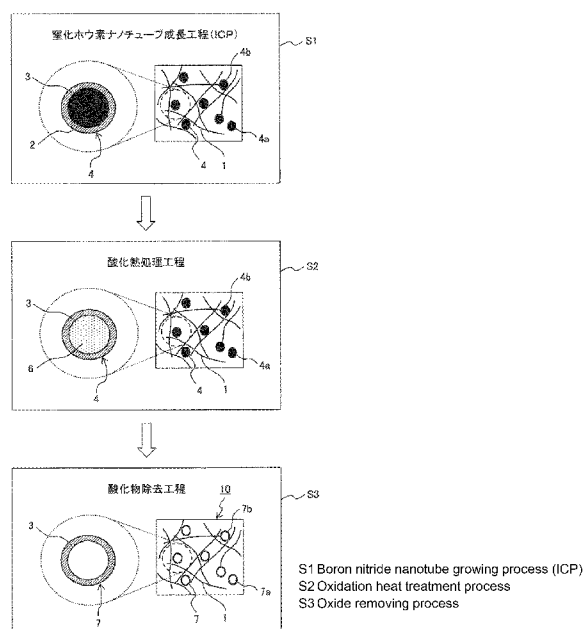
(72) 発明者: 岡井 誠(OKAI Makoto); 〒1088224 東京都港区港南一丁目2番70号 日立金属株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: ポレール特許業務法人(POLAIRE I.P.C.); 〒1030025 東京都中央区日本橋茅場町二丁目13番11号 Tokyo (JP).

(54) **Title:** BORON NITRIDE NANOTUBE MATERIAL, BORON NITRIDE NANOTUBE COMPOSITE MATERIAL, AND METHOD FOR PRODUCING BORON NITRIDE NANOTUBE MATERIAL

(54) 発明の名称: 窒化ホウ素ナノチューブ材料、窒化ホウ素ナノチューブ複合材料、及び窒化ホウ素ナノチューブ材料の製造方法

図 1



(57) **Abstract:** Provided are: a BNNT material in which BNNT is dispersed and bundling is minimized, and a BNNT composite material using the same; and a method for producing a BNNT material. This boron nitride nanotube material (10) is characterized by including boron nitride nanotubes (1), and boron nitride fullerene hollow particles (7), wherein

(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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, 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, ST, 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:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))
- 一 補正された請求の範囲及び説明書 (条約第19条(1))

the boron nitride fullerene hollow particles (7) are dispersed between the boron nitride nanotubes (1).

(57) 要約: B N N Tを分散させてバンドル化を最小限に抑えたB N N T材料とそれを用いたB N N T複合材料及びB N N T材料の製造方法を提供する。本発明の窒化ホウ素ナノチューブ材料(10)は、窒化ホウ素ナノチューブ(1)と、窒化ホウ素フラーレン中空粒子(7)とを含み、窒化ホウ素フラーレン中空粒子(7)が前記窒化ホウ素ナノチューブ(1)の間に分散されていることを特徴とする。

明 細 書

発明の名称：

窒化ホウ素ナノチューブ材料、窒化ホウ素ナノチューブ複合材料、及び窒化ホウ素ナノチューブ材料の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、窒化ホウ素ナノチューブ材料、窒化ホウ素ナノチューブ複合材料、及び窒化ホウ素ナノチューブ材料の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、微小繊維状物質として窒化ホウ素ナノチューブが注目されている。窒化ホウ素ナノチューブ（以下、「BNNT」とも称する。）とは、窒素（N）原子とホウ素（B）原子とが交互に結合したシートが筒状体を形成したナノチューブ（NT）である。BNNTは、炭素（C）原子が結合したシートの筒状体であるカーボンナノチューブ（以下、「CNT」と称する。）と同等の機械的特性を有するとされている。さらに、セラミック材料であるBNNTは、熱伝導率が高いだけでなく、熱安定性が高いという特長がある。BNNTは、CNTよりもバンドギャップが大きく、電気絶縁材料である。また、BNNTはCNTよりも分子修飾しやすく、さらにBNNTとアルミニウム（Al）との反応性が低いため、金属マトリックス複合体（MMC）を形成するためにアルミニウム母材に組み込むことができる。

[0003] 従来のBNNTに関する技術として、例えば以下の特許文献1及び非特許文献1がある。これらの文献では、BNNTを高周波誘導プラズマ（inductively-coupled plasma、以下「ICP」と称する。）によって成長させることで、小径のBNNTを大量に製造することができるとされている。

[0004] ところで、CNTやBNNT等の微小繊維状物質は、ファンデルワールス引力により束ねられバンドル化することが良く知られている。ファンデルワールス引力は、比較的微弱な引力ではあるが、BNNTのような微小繊維状

物質の場合は、接触面積が大きく、その形態から微小繊維状物質同士が引き寄せられて接触するため、太い束状（バンドル状）になりやすい。しかしながら、例えばMMCの中のBNNTを最大限に活用し、機械強度等の特性が複合材料の全体的な特性を最大限に引出すためには、それぞれのナノチューブを束状ではなく、むしろ空間的に分離され均一に分散された状態とすることが必要である。しかしながら、上記特許文献1や非特許文献1では、このバンドル化の抑制については何ら検討されていない。

[0005] 非特許文献2には、BNNTに、芳香族系分散材を加えてバンドル化を抑制する技術が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特表2016-521240号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：Keun Su Kim, Christopher T. Kingston, Amy Hrdina, Michael B. Jakubinek, Jingwen Guan, Mark Plunkett and Benoit Simard, Hydrogen-Catalyzed, Pilot-Scale Production of Small-Diameter Boron Nitride Nanotubes and Their Macroscopic Assemblies, Acsnano, 2014, vol. 8 No. 6 6211-6220.

非特許文献2：J. Nanoscience and Nanotechnology, vol. 14, pp. 3028-3033 (2014)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 上述した非特許文献2のように分散剤を使用する場合、分散剤がB N N T表面に吸着してB N N T材料にカーボン等のコンタミが混入する恐れがある。バンドル化したB N N Tを分散させる手段として、非特許文献2のように分散剤を用いる他に、長時間の遠心分離等が考えられるが、プロセスコストがかさむ。したがって、B N N Tの合成段階の出来るだけ早い製造過程でB N N Tのバンドル化を防ぐことが重要となる。

[0009] 本発明は、上記事情に鑑み、B N N Tを分散させてバンドル化を最小限に抑えたB N N T材料と、B N N T材料の製造方法、及びB N N T材料を用いたB N N T複合材料を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 上記目的を達成するための本発明の一態様は、窒化ホウ素ナノチューブと、窒化ホウ素フラーレン中空粒子とを含み、前記窒化ホウ素フラーレン中空粒子が前記窒化ホウ素ナノチューブの間に分散されていることを特徴とする窒化ホウ素ナノチューブ材料である。

[0011] また、本発明の他の態様は、母材と、窒化ホウ素ナノチューブと、窒化ホウ素フラーレン中空粒子とを含み、前記窒化ホウ素ナノチューブと前記窒化ホウ素フラーレン中空粒子とが前記母材に分散されていることを特徴とする窒化ホウ素ナノチューブ複合材料である。

[0012] また、本発明の他の態様は、（a）窒化ホウ素ナノチューブと、ホウ素粒子の表面に窒化ホウ素フラーレンが形成された窒化ホウ素フラーレン粒子とを含み、前記窒化ホウ素フラーレン粒子が前記窒化ホウ素ナノチューブの間に分散されている第1の生成物を得る工程と、（b）前記（a）の工程で得られた前記第1の生成物に含まれる前記窒化ホウ素フラーレン粒子からホウ素成分を除去して窒化ホウ素フラーレン中空粒子を生成し、前記窒化ホウ素フラーレン中空粒子が窒化ホウ素ナノチューブの間に分散されている第2の生成物を得る工程と、を有することを特徴とする窒化ホウ素ナノチューブ材料の製造方法である。

[0013] 本発明のより具体的な構成は、発明を実施するための形態に記載される。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、B N N T が分散し、バンドル化が最小限に抑制された B N N T 材料と、B N N T 材料の製造方法、及び B N N T 材料を用いた B N N T 複合材料を提供することができる。

[0015] 上記した以外の課題、構成および効果は、以下の実施形態の説明により明らかにされる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明の B N N T 材料と、その製造方法の一例を示すフロー図

[図2] B N N T 成長工程によって得られた生成物の低倍率の透過型電子顕微鏡写真

[図3] B N N T 成長工程によって得られた生成物に含まれる B N N T の高倍率の透過型電子顕微鏡写真

[図4] B N N T 成長工程によって得られた生成物に含まれるホウ素粒子の高倍率の透過型電子顕微鏡写真

[図5A]高純度化工程前（ホウ素成分除去前）の B N N T 材料の低倍率の透過型電子顕微鏡写真

[図5B]高純度化工程後（ホウ素成分除去後）の B N N T 材料の低倍率の透過型電子顕微鏡写真

[図6]本発明の B N N T 材料の高倍率の透過型電子顕微鏡写真

[図7] B N N T だけとした B N N T 材料の高倍率の透過型電子顕微鏡写真

[図8]実施例 1 の A F M による高さ分布測定結果を示すグラフ

[図9]比較例 1 の A F M による高さ分布測定結果を示すグラフ

[図10]比較例 2 の A F M による高さ分布測定結果を示すグラフ

[図11]本発明の B N N T 材料を用いて作製したアルミ複合材料の走査型電子顕微鏡写真

[図12]本発明の B N N T 材料を用いて作製した樹脂複合材料の劈開した表面の走査型電子顕微鏡写真

[図13] I C P 装置の一例を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明の実施形態について図面を参照しながら説明する。

[0018] 図1は本発明のBNNT材料と、その製造方法の一例を示すフロー図である。図1に示すように、本発明のBNNT材料の製造方法は、ICP装置によりBNNTを成長させるBNNT成長工程(S1)、酸化熱処理工程(S2)及び酸化物除去工程(S3)を有している。図1では、各工程における生成物の模式図も併記している。以下、本発明のBNNT材料と、その製造方法の過程を図面と共に説明する。

[0019] 始めに、BNNT成長工程(S1)について説明する。図13はICP装置の一例を示す模式図である。図13に示すように、ICP装置20は、プラズマを発生するプラズマトーチ21と、BNNT原料とプラズマとを反応させる反応容器22と、BNNT材料を回収するサイクロン23と、BNNT材料以外(未反応の原料等)を回収するフィルター24を備えている。BNNT成長工程(S1)では、まずICP装置20の反応容器22の内部をプラズマガスでパージする。次に、プラズマトーチ21によって反応容器22内にプラズマを発生させる。プラズマガスとしては、特に限定は無いが、アルゴン(Ar)、ヘリウム(He)、水素(H₂)、窒素(N₂)又はこれらの混合ガスが好ましい。

[0020] プラズマ生成中に、中心ガス、シースガス、原料ガス及び粉末キャリアガスの全ガス流がトーチに供給される。シースガスの主な目的は、プラズマを安定化させることである。シースガスとして、アルゴン、窒素及び水素の混合ガスを用いることが好ましい。原料粉末は、六方晶窒化ホウ素(h-BN)粉末を用いることが好ましい。h-BN粉末は、例えば、フィーダ(図1には示していない)によって供給量を制御し、キャリアガス(Ar等)によってプラズマトーチに供給することができる。h-BN粉末の平均粒径は、1~20 μ m(1 μ m以上20 μ m以下)が好ましい。1 μ m未満であると、h-BN粉末供給時にフィーダに付着し、供給量が不安定になったり、キャリアライン(供給ライン)の詰まりを起こす可能性がある。一方、20 μ

mより大きいと、プラズマによる分解が不完全となる恐れがあり、全体の効率を低下させる可能性がある。

[0021] B N N T 成長工程 (S 1) では、図 1 の模式図に示すように、上述した h- B N 粉末及び窒素ガスの化学反応から、繊維状の B N N T 1 及びホウ素粒子 2 が形成される。そして、ホウ素粒子 2 は、拡大図に示すように、表面に窒化ホウ素フラーレン 3 を生成した生成物、すなわち窒化ホウ素フラーレン粒子 (以下、B N フラーレン粒子とも称する。) 4 となる。窒化ホウ素フラーレンとは、B 原子と N 原子が交互に結合したグラフェン構造を有し、球状又は長球状に閉じた構造を有するものを意味する。そして、この単体の B N フラーレン粒子 4 を B N N T 1 の間に分散して混在させている (ばらばらに存在させる)。これにより B N N T のバンドル化を抑制することができ、B N N T 1 が分散し易くなる。即ち、B N N T 材料は、数本から数十本の B N N T が束になって、いわゆるバンドル化して存在しており、バンドルは他のバンドルと複雑に絡み合っているのが一般的である。しかしながら、B N フラーレン粒子 4 が B N N T 1 の表面に、ファンデルワールス引力で付着することにより、上記 B N フラーレン粒子 4 を、バンドル内の B N N T 1 の間に適宜介在させることになる。この B N フラーレン粒子 4 が物理的な立体障害となって B N N T のバンドル化を防ぎ、B N N T が分散し易くなり、B N N T のバンドル化を低減することができる。このように B N N T 材料の合成段階の早い製造過程でバンドル化を抑制できるので、結果的にバンドル化が最小限に抑制された B N N T 材料を得ることができる。

[0022] また、本発明では、B N フラーレン粒子 4 を核として B N フラーレン 3 の表面から B N N T が成長し延出した成長体を有する生成物 (以下、「成長体付き B N フラーレン粒子 4 b」と称する。) を形成してもよい。この場合、B N フラーレン粒子 4 は、成長体を有しない B N フラーレン粒子 4 a (以下、単に「B N フラーレン粒子」あるいは、特に区別して呼びたいときに「単体の B N フラーレン粒子」と称することがある。) と、成長体付き B N フラーレン粒子 4 b とを含む態様がある。この態様では、成長体付き B N フラー

レン粒子 4 b を、単体の BN フラーレン粒子 4 a と共に BNNT 1 の間に分散して混在させて（ばらばらに存在させて）いてもよい。単体の BN フラーレン粒子 4 a と共に成長体付き BN フラーレン粒子 4 b もバンドル内の BNNT 1 の間に介在することにより、これらが物理的な立体障害となって、BNNT が分散し易くなり、BNNT のバンドル化を低減することができる。

[0023] また、本発明では、BN フラーレン粒子 4 a および成長体付き BN フラーレン粒子 4 b が生成されるにあたり、BNNT を一部の BN フラーレン粒子だけから成長させ、他の BN フラーレン粒子は BNNT を成長させないことで、多数の BN フラーレン粒子 4 a と少数の成長体付き BN フラーレン粒子 4 b との混合物に形成して、これらを BNNT 1 の間に分散して混在させることもできる。なお、成長体付き BN フラーレン粒子 4 b によるバンドル化の低減効果は単体の BN フラーレン粒子 4 a ほどではないと推察されるので、成長体付き BN フラーレン粒子 4 b の数は少ない方がよいと考えている。

[0024] ここで、BNNT 1 や BN フラーレン粒子 4 a を形成するためには、プラズマトーチに印加する電力（プラズマパワー）を調整する。即ち、プラズマの 2700℃（窒化ホウ素の融点に相当）より高温の領域を出来るだけ長くするようにプラズマパワーを調整する。また、後述する BN フラーレン中空粒子の分散度は、この段階の BN フラーレン粒子の分散度に由来するところが多い。従って、この段階で BN フラーレン粒子を BNNT 間に一様に分散させることが重要である。その為には BNNT 成長工程で、例えば、全ガス流が乱流になることなく、層流になる条件を選定し、BN フラーレン粒子が、ある程度揃った大きさで、一定量以上に形成されることが望ましい。

[0025] 図 2 は、BNNT 成長工程によって得られた生成物の低倍率の透過型電子顕微鏡（Transmission Electron Microscope ; TEM）写真である。図 2 に示すように、BNNT 101 と、BN フラーレン粒子 102 を有している。図 2 は低倍率のため図示されていないが、BN フラーレン粒子 102 の中には、単体の BN フラーレン粒子と成長体付き BN フラーレン粒子とを含んでいる。BNNT 101 は、細く見える生

成物 101a と太く見える生成物 101b が混在しているが、太く見える生成物 101b はファンデルワールス引力によりバンドル化した BNNT である（例えば、後述する図 7 を参照）。本発明の BNNT 材料は、上述したように、BN フラーレン粒子の存在によりバンドル化が抑制されていることが分かる。なお、図 2 では、BN フラーレン粒子 102 の平均粒子径は 5 nm ～ 100 nm であった。

[0026] BN フラーレン粒子 4（単体の BN フラーレン粒子 4a および成長体付き BN フラーレン粒子 4b を含む。以下同様。）の平均粒子径は、100 nm より大きくすると、BNNT を分散させる効果が低減する。また、BN フラーレン粒子の平均粒子径は、小さくするほど、少量で BNNT を分散させる効果が得られるが、5 nm よりも小さくすることは困難である。したがって、BN フラーレン粒子の平均粒径は、5 nm 以上 100 nm 以下の範囲が好ましく、5 nm 以上 30 nm 以下の範囲がより好ましい。このようにすることにより、BNNT が分散しバンドル化が最小限に抑制された BNNT 材料を得ることができる。なお、BN フラーレン粒子の平均粒径は、ICP の成長条件（原料ガスの流量及び原料の供給速度）により制御することが可能である。また、後述する BN フラーレン中空粒子（単体の BN フラーレン中空粒子 7a および成長体付き BN フラーレン中空粒子 7b を含む。以下同様。）の平均粒径についても、同様に、5 nm 以上 100 nm 以下の範囲が好ましく、5 nm 以上 30 nm 以下の範囲がより好ましい。

[0027] 図 3 は、BNNT 成長工程によって得られた生成物に含まれる BNNT の高倍率の透過型電子顕微鏡写真である。図 3 では、BNNT は、2 層の BNNT 201 と 3 層の BNNT 202 が含まれていた。

[0028] 本発明により製造した BNNT 材料を観察した結果、2 層以上 4 層以下の BNNT が全体の 60% 程度であり、それ以外に、単層及び 5 層以上の BNNT が含まれていた。なお、BNNT の層の数は、2 層以上 5 層以下にすることが好ましく、BNNT の層の数を少なくするほど、少量の添加で複合材料の引張強さやヤング率等の機械的強度を向上させることができる。BNフ

ラーレン粒子および後述するBNフラーレン中空粒子も多層構造を有しており、これらについても、BNNTと同様に、2層以上5層以下にすることが好ましい。層の数は、ICPの成長条件（例えば、プラズマ領域の長さ）を変更することによって増減することが出来る。

[0029] また、図3の顕微鏡写真では、BNNTの平均直径は4nm以上6nm以下の範囲であった。BNNTは、平均直径を50nmより大きくすると、BNフラーレン粒子に対して大きくなり過ぎて剛性が増し、分散効果が低減する。また、平均直径は、小さいほど少量で高い分散効果が得られるが、1nmよりも小さいBNNTを作製することは物理的にも困難である。従って、BNNTは、1nm以上50nm以下の平均直径に成長させることが好ましい。より好ましくは1nm以上25nm以下であり、さらに好ましくは1nm以上10nm以下である。BNNTの平均直径は、ICPの成長条件（プラズマガスの流量及び原料の供給速度）により制御することが可能である。

[0030] BNフラーレン粒子の平均粒子径及びBNNTの平均直径は、走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope: SEM）又はTEMの観察写真で多数のBNフラーレン粒子の粒子径、及びBNNTの直径を直接測長し（例えば30個）、これら測長値の算術平均により得ることができる。

[0031] 図4は、BNNT成長工程によって得られた生成物に含まれるBNフラーレン粒子の高倍率の透過型電子顕微鏡写真である。図4に示すように、ホウ素粒子301の表面は多層構造のBNフラーレン302に覆われており、さらに、BNフラーレン302の表面には、N、B及びH（水素）を含むアモルファス成分303が付着している。BNフラーレンは、電子線回折によって同定することが可能である。また、アモルファス成分は、エネルギー分散型X線分析（Energy Dispersive X-ray spectrometry: EDX）によって同定することが可能である。

[0032] このBNNT材料において、BNフラーレン粒子とBNNTの比表面積の比率を1:10～10:1の範囲内で、ほぼ同程度とすることが望ましい。

BNフラーレン粒子の比表面積に対するBNNTの比表面積は、10倍より大きいと、BNNTが分散しにくくなる。また、0.1倍より小さいと、BNNT材料に対するBNNTの量が十分ではなくなる。したがって、BNNTの比表面積は、BNフラーレン粒子の比表面積の0.1倍以上10倍以下にすることが好ましい。このようにすることにより、BNフラーレン粒子がBNNTの間に分散してバンドル化が最小限に抑制されたBNNT材料を得やすい。尚、BNNTの比表面積はおよそ $200 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲とすることが好ましいが、比表面積の制御が困難な場合は、BNNTに対するBNフラーレン粒子の量を制御して代えることができる。

[0033] なお、上記の好ましい範囲は、BNNT材料において、BNフラーレン粒子の比表面積を、BNフラーレン中空粒子の比表面積に置き換えて適用することができる。即ち、以下で述べる酸化熱処理工程後のホウ素成分が除去されたBNフラーレン中空粒子を用いて測定するものである。また、BNNT及びBNフラーレン中空粒子の比表面積は、BET (Brunauer-Emmett-Teller) 法のような、ガス吸着法により測定（例えば、装置はMicrotracBEL社のBELSORP-max II）することができる。

[0034] 次に、酸化熱処理工程（S2）について説明する。酸化熱処理工程（S2）では、BNNT成長工程（S1）で得られた第1の生成物（以下、「第1の生成物」と称する。）に含まれるBNフラーレン粒子4のホウ素粒子2を酸化させて酸化ホウ素（ B_2O_3 ）にする。酸化処理は、大気中、 450°C 以上 1000°C 以下の温度により、3時間以上の熱処理とすることが好ましい。加熱温度が高いほど、この熱処理時間は短くすることが出来る。なお、加熱温度が 450°C 未満ではホウ素粒子が酸化され難いし、処理時間が長くなるため好ましくない。一方、 1000°C を超えるとBNNTが燃焼してしまい収率が低下するため好ましくない。より好ましくは 500°C 以上 900°C 以下、さらに好ましくは 600°C 以上 900°C 以下であり、最も好ましくは 700°C 以上 900°C 以下である。 800°C の場合で、処理時間は3時間あ

ればホウ素粒子を酸化させて酸化ホウ素 (B_2O_3) にするのに十分である。このような熱処理をすることにより、ホウ素粒子 2 を酸化ホウ素粒子 6 にすると共に、BN フラーレン粒子 4 の表面に付着したアモルファス成分 (N、H) を酸化させて消失させることができる。その結果、BNNT 材料の純度を高めることができる。また、この酸化熱処理工程では、成長体付き BN フラーレン粒子 4 b についても、同様にホウ素粒子を酸化ホウ素粒子にすることができる。

[0035] 次に、酸化物除去工程 (S3) について説明する。酸化物除去工程 (S3) では、酸化処理工程 (S2) で生成した酸化ホウ素 (B_2O_3) を、例えば洗浄液によって溶解して除去し、BN フラーレン 3 を外層とし、BNNT の成長体を有しない BN フラーレン中空粒子 7 (以下、「BN フラーレン中空粒子」と称する。) を形成する。これによって、BNNT 1 の間に、少なくともこの BN フラーレン中空粒子 7 が分散された第 2 の生成物を得る。第 2 の生成物は、より高純度化されており、上記 BN フラーレン中空粒子 7 をバンドル内の BNNT 1 の間に適宜介在させることにより、BNNT 1 が分散し易くなり、バンドル化が最小限に抑制された高純度の BNNT 材料とすることができる。なお、BN フラーレン中空粒子 7 によってバンドル化を低減することができるメカニズムや効果は、上述した BN フラーレン粒子 4 のそれと同様であるので説明は省略する。

[0036] また、BNNT 成長工程にて形成した生成物が、BN フラーレン粒子 4 a と成長体付き BN フラーレン粒子 4 b の混合物の場合には、成長体付き BN フラーレン粒子 4 b に含まれる酸化ホウ素 (B_2O_3) も同様に除去し、中空状の粒子の表面から BNNT が成長し延出した、成長体を有する BN フラーレン中空粒子 7 b (以下、「成長体付き BN フラーレン中空粒子」と称する。) を分散させて含ませることもできる。この場合は、単体の BN フラーレン中空粒子 7 a と、成長体付き BN フラーレン中空粒子 7 b とが混合した、高純度の BNNT 材料 10 を得ることもできる。尚、洗浄液としては、 B_2O_3 を溶解できる物であれば特に限定は無いが、エタノール、メタノール又は水

が好ましい。また、ここで超音波洗浄処理を用いることにより、洗浄除去と共にBNフラーレン中空粒子の分散度をある程度改善することができる。以下、酸化熱処理工程（S2）及び酸化物除去工程（S3）を合わせて「高純度化工程」とも称する。

[0037] 図5Aは、高純度化工程前（BNNT成長工程後）の第1の生成物の低倍率の透過型電子顕微鏡写真であり、図5Bは、高純度化工程後の第2の生成物の低倍率の透過型電子顕微鏡写真である。第1の生成物のBNフラーレン粒子と第2の生成物のBNフラーレン中空粒子は、共にBNNTの間に分散されていることが分かる。そして、図5A及び図5Bの比較から分かるように、酸化熱処理工程（S2）及び酸化物除去工程（S3）後は、BNフラーレン粒子からホウ素成分が除去され、ホウ素粒子の表面を覆うBNフラーレンのみが残り、BNフラーレン中空粒子401を形成している。なお、ホウ素成分を完全に除去することは困難である為、図5Bのように空洞部分が確認できればBNフラーレン中空粒子とみなすものとする。

[0038] 以上の高純度化工程により、N及びHを含むアモルファス成分も燃焼除去されるため、最終的には、上述したようにBNNTとBNフラーレン中空粒子とが混合したBNNT材料、あるいはBNNTとBNフラーレン中空粒子及び成長体付きBNフラーレン中空粒子とが混合したBNNT材料を得ることができる。

[0039] 図6は、本発明の高分散化されたBNNT材料を示す高倍率の透過型電子顕微鏡写真である。高分散化されたBNNT材料では、BNフラーレン粒子から形成されたBNフラーレン中空粒子502がBNNT501と接触し、その間に介在していることにより、バンドル化が抑制されていることが分かる。図7は、BNNTだけとした従来のBNNT材料の高倍率の透過型電子顕微鏡写真である。複数のBNNTが重なり合いバンドルとバンドルの絡み合いが生じていることが分かる。図7に示すBNNT材料は、BNNT材料からBNフラーレン中空粒子を除去して作製した物である。BNNT材料からのBNフラーレン中空粒子の除去は、例えば、遠心分離法等の分離技術を

利用することが可能である。

[0040] 本発明のBNNT材料と、その製造方法では、上述した通り、BNNTの成長工程において、少なくともBNフラーレン粒子を形成し、高純度化工程においてBNフラーレン粒子からBNフラーレン中空粒子を形成する。そして、少なくともBNフラーレン中空粒子をBNNT材料中に残すようにする。このようにすることで、BNフラーレン中空粒子が多数のBNNTの間に分散されて、BNNTが分散し易くなりバンドル化が抑制された、つまり高分散化されたBNNT材料を得ることができる。なお、上述してきたように成長体付きBNフラーレン粒子も形成し、この成長体付きBNフラーレン粒子から成長体付きBNフラーレン中空粒子を形成し、これをBNフラーレン中空粒子と共にBNNTの中に分散混合させてBNNT材料を得ることもできる。

[0041] また、上述した説明の中で、BNNTの比表面積は、BNフラーレン粒子の比表面積の0.1倍以上10倍以下となすこと、BNフラーレン粒子及び成長体付きBNフラーレン粒子の平均粒子径は5nm以上100nm以下が好ましいこと、BNNTおよびBNフラーレン粒子が2層以上5層以下の多層構造を有していること、及びBNNTの平均直径が1nm以上50nm以下であることが好ましいこと等を述べた。これらの形態は、BNNT成長工程～高純度化工程において基本的に維持されるので、これらの要件は、高純度化工程後に得られる最終のBNNT材料でも備えている要件である。したがって、上述したBNフラーレン粒子はBNフラーレン中空粒子に、成長体付きBNフラーレン粒子は成長体付きBNフラーレン中空粒子にそのまま置き換えることが出来るので、その説明は省略する。

[0042] なお、これまでBNNT成長工程をICPを用いた場合について説明したが、ICPに代えて、レーザー気化、熱分解および直流プラズマを用いることもできる。

実施例

[0043] [実施例1および比較例1～2のBNNT材料の作製と評価]

本実施例では、本発明のBNNT材料（実施例1の試料）と、比較として、本発明のBNNT材料からBNフラーレン中空粒子を除いて作製したBNNT（比較例1の試料）を作製した。また、BNNT合成後にBNフラーレン中空粒子を添加してBNNTのバンドル化を抑制できるか否かを確認するため、BNNTとBNフラーレン中空粒子を別々に用意して混合して作製したBNNT材料（比較例2の試料）を作製した。以上の実施例1、比較例1、比較例2について、バンドル化の程度を評価した。

[0044] 実施例1のBNNT材料は、以下の要領で作製した。プラズマ方式としては、小型プラズマ装置（TEKNA Plasma Systems inc. 製、型式：TekNano-15）を用いた。まず始めに、反応容器内をアルゴンガスでパージした。次に、中央領域にアルゴンガス（流速：10 L/min）を流し、アルゴン（30 L/min）と水素（2.5 L/min）の混合ガスを流すことにより、プラズマを閉じ込める管の外周にシースガスを流す。窒素ガスは、トーチノズル（10 L/min）と反応容器を取り囲むポーラスウォール（47 L/min）の両方を通して流される。プラズマ着火から数分後、反応容器とサイクロンの間に設置した熱電対の温度が一定温度になったところで、原材料であるh-BNの粉末（5 μ m）をプラズマトーチの上部に設置したフィーダから、アルゴン（2.5 L/min）をキャリアガスとして連続供給した。供給速度は、0.5 g/min、運転時間は2 hrで、反応チャンバ内の圧力は1 atmとした。

[0045] BNNTの成長（BNNT成長工程（S1））が終了した後、装置を分解して、プラズマトーチ、リアクタ、サイクロン及びフィルター部に付着した生成物を回収した。次に、回収した生成物を大気中、800℃で3時間の酸化処理（酸化熱処理工程（S2））した後、エタノールを用いて洗浄し、酸化ホウ素等のホウ素成分を除去（酸化物除去工程（S3））して実施例1の試料を得た。得られたBNフラーレン中空粒子は、大部分が5～50 nmの粒径範囲にあり平均粒子径は30 nmであった。また、BNNTは、層の数が2～4層のものが全体の60%程度を占め、それらの直径は4～6 nmの

範囲にあった。

[0046] 上述した実施例1の試料を1時間の遠心分離処理を行い、BNフラーレン中空粒子を除いた生成物を比較例1の試料とした。この試料では、図7に示すように複数のBNNTが重なり合いバンドルとバンドルの絡み合いが増していることが確認された。

[0047] 次に、実施例1の試料にBNフラーレン中空粒子を混合した生成物を比較例2の試料とした。この試料では、BNNTは、既にお互いがファンデルワールス引力によりある程度のバンドルを形成しているため、これにBNフラーレン中空粒子を混合しても、そのバンドルをほぐすことができず、分散させる効果がないことが確認された。

[0048] また、実施例1及び比較例1について、バンドル化の程度を評価した。具体的には、実施例1及び比較例1の試料を0.1質量%含有するエタノール溶液を調製し、これをシリコンウエハの上にそれぞれ滴下して、エタノールが完全に蒸発した後、サンプルを分析した。このサンプルを原子力間顕微鏡 (Atomic Force Microscope; AFM) を用いて高さ分布を測定した。BNNTがバンドル化しないで分散している場合、高さ分布は、BNNTの直径近傍を中心としたピークを持つ分布になる。これに対して、バンドル化している場合、複数のBNNTに対応する高さを示すため、高さ分布は直径よりも大きな値となる。

[0049] 図8は、実施例1のAFMによる高さ分布測定結果を示すグラフである。AFM測定は、コンタクトモードで行った。図8に示すように、透過型電子顕微鏡で測定したBNNTの平均直径6nm付近を中心に分布していることから、BNフラーレン中空粒子がBNNTの間に分散していることによりBNNTが孤立化して分散していることがわかる。なお、BNフラーレン中空粒子はBNNT材料の中に分散して混在しているが、図8ではBNNT材料に含まれるBNフラーレン中空粒子の測定結果は現れていない。これは、AFM測定時にBNNTはファンデルワールス力でしっかり固定されているので測定可能であるが、BNフラーレン中空粒子はAFM探針の接触で動いて

しまい、ノイズとなって測定ができないためである。

[0050] 図9は、比較例1のAFMによる高さ分布測定結果を示すグラフである。図9に示すように、比較例1の試料は、透過型電子顕微鏡で測定したBNNTの平均直径6nmよりもかなり大きい17nm付近を中心に分布していることから、BNNTがバンドル化していることがわかる。

[0051] 図10は、比較例2のAFMによる高さ分布測定結果を示すグラフである。図10に示すように、比較例2の試料も比較例1の試料と同様に、透過型電子顕微鏡で測定したBNNTの平均直径6nmよりもかなり大きい17nm付近を中心に分布していることから、BNNTがバンドル化していることがわかる。

[0052] 実施例1及び比較例1の結果から、BNフラーレン中空粒子を含んでいない状態ではBNNTのバンドル化を抑制できないことがわかった。また、実施例1及び比較例2の結果から、BNNTの合成後にBNフラーレン中空粒子を混合してもBNNTのバンドル化を抑制できないことがわかった。すなわち、BNNTの合成段階の初期でBNフラーレンを同時に生成させ分散させることにより、BNNTが分散してバンドル化が抑制された高分散BNNT材料が得られることがわかった。

[0053] [実施例2のBNNT複合材料の作製と評価]

実施例1の試料を用いて、母材をアルミニウムとするBNNT複合材料を作製した。本発明のバンドル化が抑制され、高分散化されたBNNT材料を用いて、金属複合材料や樹脂複合材料などの各種のBNNT複合材料を作製することが可能である。本実施例では、BNNT複合材料として、BNNTとアルミニウムの複合材料（BNNT／Al複合材料）と、BNNTとフッ素樹脂の複合材料（BNNT／フッ素樹脂複合材料）を作製した。

[0054] BNNT／Al複合材料は、上記実施例1のBNNT材料をアルミニウム溶湯中に投入し、これを凝固させて作製した。BNNT材料の含有量は5質量%である。図11は、本発明のBNNT材料を用いて作製したBNNT／Al複合材料の表面の走査型電子顕微鏡写真である。図11に示すように、

B N N T 9 0 1 はアルミニウム母材の内部に潜り込んで表面がアルミナに覆われて、太く見える。

[0055] アルミニウムに B N N T 材料を混合していない試料と、上記した B N N T / A I 複合材料の試料をそれぞれ用意し、引張圧縮試験機テクノグラフ（ミネベアミツミ株式会社製、型式：T G I - 1 0 k N）を用いて引張強さを測定した。その結果、B N N T 材料を混合していない試料が 1 6 5 M P a であったのに対し、B N N T / A I 複合材料は 3 5 0 M P a となり、高強度化することを確認できた。なお、金属複合材料の母材は、アルミニウムの他にチタン、ニッケル、鉄またはこれらの合金を用いることができる。

[0056] [実施例 3 の B N N T 複合材料の作製と評価]

次に、母材をフッ素含有樹脂とする B N N T とフッ素樹脂の複合材料を作製した。

B N N T / フッ素樹脂複合材料は、フッ素含有樹脂の有機溶液と、上記実施例 1 の B N N T 材料の有機溶液を混合し、その後、有機溶媒を乾燥除去することにより作製した。B N N T 材料の含有量は 5 質量%である。

[0057] 図 1 2 は、本発明の B N N T 材料を用いて作製した B N N T / フッ素樹脂複合材料の表面の走査型電子顕微鏡写真である。図 1 2 は、作製した B N N T / フッ素樹脂複合材料を液体窒素中で凍結後、劈開した表面を走査型電子顕微鏡で観察したものである。図 1 2 に示すように、B N N T / フッ素樹脂複合材料中の B N N T 1 0 0 1 は、樹脂劈開表面から飛び出して見える。

[0058] フッ素含有樹脂に B N N T 材料を混合していない試料と、上記した B N N T / フッ素樹脂複合材料の試料をそれぞれ用意し、熱膨張測定装置（N E T Z S C H 製、型式：D I L 4 0 2）を用いて熱膨張率を測定した。その結果、B N N T / フッ素樹脂複合材料の試料の熱膨張率は、B N N T 材料を含まない試料よりも 3 0 % 低くなった。本発明の B N N T 材料を用いた樹脂複合材料は、バンドル化を抑制したことによって、熱膨張率の低減など B N N T 材料の特性を十分に発揮できることが確認できた。なお、樹脂複合材料の母材は、フッ素樹脂の他に熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、塩素、ヨウ素または

臭素含有樹脂またはそれらの任意の混合物を用いることができる。

[0059] 以上、説明したように、本発明によれば、BNフラーレン中空粒子がBNNTの間に分散されることにより、BNNTが分散してバンドル化が抑制されたBNNT材料と、BNNT材料の製造方法、およびBNNT材料を用いた高強度の複合材料や低熱膨張の複合材料を提供できることが実証された。

[0060] なお、本発明は上記した実施例に限定されるものではなく、様々な変形例が含まれる。例えば、上記した実施例は本発明を分かり易く説明するために詳細に説明したものであり、必ずしも説明した全ての構成を備えるものに限定されるものではない。また、ある実施例の構成の一部を他の実施例の構成に置き換えることが可能であり、ある実施例の構成に他の実施例の構成を加えることも可能である。また、各実施例の構成の一部について、他の構成の追加や削除または置換をすることが可能である。

符号の説明

[0061] 1, 101, 101a, 101b, 501…窒化ホウ素ナノチューブ、2, 301…ホウ素粒子、3, 302…窒化ホウ素フラーレン、4, 102…窒化ホウ素フラーレン粒子、4a…窒化ホウ素フラーレン粒子、4b…成長体付き窒化ホウ素フラーレン粒子、7…窒化ホウ素フラーレン中空粒子、7a…窒化ホウ素フラーレン中空粒子、7b…成長体付き窒化ホウ素フラーレン中空粒子、401, 502…窒化ホウ素フラーレン中空粒子、10…窒化ホウ素ナノチューブ材料、20…ICP装置、21…プラズマトーチ、22…反応容器、23…サイクロン、24…フィルター、201…2層窒化ホウ素ナノチューブ、202…3層窒化ホウ素ナノチューブ、303…アモルファス成分、601…窒化ホウ素ナノチューブのバンドル、901…BNNT／アルミニウム複合材料中の窒化ホウ素ナノチューブ、1001…BNNT／フッ素樹脂複合材料中の窒化ホウ素ナノチューブ。

請求の範囲

- [請求項1] 窒化ホウ素ナノチューブと、窒化ホウ素フラーレン中空粒子とを含み、
- 前記窒化ホウ素フラーレン中空粒子が前記窒化ホウ素ナノチューブの間に分散されていることを特徴とする窒化ホウ素ナノチューブ材料。
- [請求項2] 前記窒化ホウ素ナノチューブは、前記窒化ホウ素フラーレン中空粒子と接触しているものを含んでいることを特徴とする請求項1に記載の窒化ホウ素ナノチューブ材料。
- [請求項3] 前記窒化ホウ素フラーレン中空粒子は、窒化ホウ素フラーレン中空粒子の表面から窒化ホウ素ナノチューブが成長した成長体付き窒化ホウ素フラーレン中空粒子を含んでいることを特徴とする請求項1または2に記載の窒化ホウ素ナノチューブ材料。
- [請求項4] 前記窒化ホウ素ナノチューブおよび前記窒化ホウ素フラーレン中空粒子が、2層以上5層以下の多層構造を有することを特徴とする請求項1から3のいずれか1項に記載の窒化ホウ素ナノチューブ材料。
- [請求項5] 前記窒化ホウ素フラーレン中空粒子の平均粒子径が、5 nm以上100 nm以下であることを特徴とする請求項1から4のいずれか1項に記載の窒化ホウ素ナノチューブ材料。
- [請求項6] 前記窒化ホウ素ナノチューブの平均直径が、1 nm以上50 nm以下であることを特徴とする請求項1から5のいずれか1項に記載の窒化ホウ素ナノチューブ材料。
- [請求項7] 前記窒化ホウ素ナノチューブは、前記窒化ホウ素フラーレン中空粒子の比表面積の0.1倍以上10倍以下の比表面積を有することを特徴とする請求項1から6のいずれかに記載の窒化ホウ素ナノチューブ材料。
- [請求項8] 母材と、窒化ホウ素ナノチューブと、窒化ホウ素フラーレン中空粒子とを含み、

前記窒化ホウ素ナノチューブと前記窒化ホウ素フラーレン中空粒子とが前記母材に分散されていることを特徴とする窒化ホウ素ナノチューブ複合材料。

[請求項9] 前記窒化ホウ素ナノチューブは、前記窒化ホウ素フラーレン中空粒子と接触していることを特徴とする請求項8に記載の窒化ホウ素ナノチューブ複合材料。

[請求項10] 前記母材が、アルミニウム、チタン、ニッケル、鉄またはこれらの合金であることを特徴とする請求項8または9に記載の窒化ホウ素ナノチューブ複合材料。

[請求項11] 前記母材が、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂またはフッ素含有樹脂であることを特徴とする請求項8または9に記載の窒化ホウ素ナノチューブ複合材料。

[請求項12] (a) 窒化ホウ素ナノチューブと、ホウ素粒子の表面に窒化ホウ素フラーレンが形成された窒化ホウ素フラーレン粒子とを含み、前記窒化ホウ素フラーレン粒子が前記窒化ホウ素ナノチューブの間に分散されている第1の生成物を得る工程と、

(b) 前記(a)の工程で得られた前記第1の生成物に含まれる前記窒化ホウ素フラーレン粒子からホウ素成分を除去して窒化ホウ素フラーレン中空粒子を生成し、前記窒化ホウ素フラーレン中空粒子が前記窒化ホウ素ナノチューブの間に分散されている第2の生成物を得る工程と、を有することを特徴とする窒化ホウ素ナノチューブ材料の製造方法。

[請求項13] 前記第1の生成物は、前記窒化ホウ素フラーレン粒子の表面から前記窒化ホウ素ナノチューブが成長した、成長体付き窒化ホウ素フラーレン粒子を含んでおり、

前記第2の生成物は、前記成長体付き窒化ホウ素フラーレン粒子からホウ素成分を除去して成長体付き窒化ホウ素フラーレン中空粒子を生成し、前記窒化ホウ素ナノチューブの中に、前記成長体付き窒化ホ

ウ素フラーレン中空粒子を含む構成を有する窒化ホウ素ナノチューブ材料を作製することを特徴とする請求項 1 2 に記載の窒化ホウ素ナノチューブ材料の製造方法。

[請求項14] 前記 (b) の工程が、前記第 2 の生成物を熱処理して前記ホウ素粒子を酸化ホウ素とする酸化熱処理工程と、

前記酸化熱処理工程後の前記第 2 の生成物から前記酸化ホウ素を除去する酸化物除去工程と、を有することを特徴とする請求項 1 2 または 1 3 に記載の窒化ホウ素ナノチューブ材料の製造方法。

[請求項15] 前記 (a) の工程における第 1 の生成物が気相合成法を用いて得られることを特徴とする請求項 1 2 から 1 4 のいずれか 1 項に記載の窒化ホウ素ナノチューブ材料の製造方法。

[請求項16] 前記気相合成法は、レーザー気化、熱分解、直流プラズマまたは高周波誘導プラズマから選択されることを特徴とする請求項 1 5 に記載の窒化ホウ素ナノチューブ材料の製造方法。

[請求項17] 前記酸化熱処理工程において、前記熱処理を 4 5 0℃以上 1 0 0 0℃以下の温度で行うことを特徴とする請求項 1 4 に記載の窒化ホウ素ナノチューブ材料の製造方法。

[請求項18] 前記酸化物除去工程において、前記酸化ホウ素を、エタノール、メタノール又は水により洗浄除去することを特徴とする請求項 1 4 に記載の窒化ホウ素ナノチューブ材料の製造方法。

[請求項19] 前記窒化ホウ素フラーレン粒子、前記窒化ホウ素フラーレン中空粒子及び前記窒化ホウ素ナノチューブを、2 層以上 5 層以下からなる多層構造にすることを特徴とする請求項 1 2 から 1 8 のいずれか 1 項に記載の窒化ホウ素ナノチューブ材料の製造方法。

[請求項20] 前記窒化ホウ素フラーレン中空粒子の平均粒子径を、5 n m 以上 1 0 0 n m 以下に生成させることを特徴とする請求項 1 2 から 1 9 のいずれか 1 項に記載の窒化ホウ素ナノチューブ材料の製造方法。

[請求項21] 前記窒化ホウ素ナノチューブを、平均直径 1 n m 以上 5 0 n m 以下

に成長させることを特徴とする請求項 12 から 20 のいずれか 1 項に記載の窒化ホウ素ナノチューブ材料の製造方法。

[請求項22] 前記窒化ホウ素ナノチューブを、前記窒化ホウ素フラーレン中空粒子の比表面積の 0.1 倍以上 10 倍以下の比表面積に成長させることを特徴とする請求項 12 から 21 のいずれか 1 項に記載の窒化ホウ素ナノチューブ材料の製造方法。

補正された請求の範囲
[2019年12月6日 (06.12.2019) 国際事務局受理]

[請求項1] (補正後)

窒化ホウ素ナノチューブと、窒化ホウ素フラーレン中空粒子とを含み、

前記窒化ホウ素フラーレン中空粒子が、前記窒化ホウ素ナノチューブの間に分散され、前記窒化ホウ素ナノチューブの間に前記窒化ホウ素フラーレン中空粒子が接触して介在している窒化ホウ素ナノチューブを含んでいることを特徴とする窒化ホウ素ナノチューブ材料。

[請求項2] (削除)

[請求項3] (補正後)

前記窒化ホウ素フラーレン中空粒子は、窒化ホウ素フラーレン中空粒子の表面から窒化ホウ素ナノチューブが成長した成長体付き窒化ホウ素フラーレン中空粒子を含んでいることを特徴とする請求項1に記載の窒化ホウ素ナノチューブ材料。

[請求項4] (補正後)

前記窒化ホウ素ナノチューブおよび前記窒化ホウ素フラーレン中空粒子が、2層以上5層以下の多層構造を有することを特徴とする請求項1または3に記載の窒化ホウ素ナノチューブ材料。

[請求項5] (補正後)

前記窒化ホウ素フラーレン中空粒子の平均粒子径が、5 nm以上100 nm以下であることを特徴とする請求項1、3および4のいずれか1項に記載の窒化ホウ素ナノチューブ材料。

[請求項6] (補正後)

前記窒化ホウ素ナノチューブの平均直径が、1 nm以上50 nm以下であることを特徴とする請求項1および請求項3から5のいずれか1項に記載の窒化ホウ素ナノチューブ材料。

[請求項7] (補正後)

前記窒化ホウ素ナノチューブは、前記窒化ホウ素フラーレン中空粒

子の比表面積の0.1倍以上10倍以下の比表面積を有することを特徴とする請求項1および請求項3から6のいずれかに記載の窒化ホウ素ナノチューブ材料。

[請求項8] (補正後)

母材と、窒化ホウ素ナノチューブと、窒化ホウ素フラーレン中空粒子とを含み、

前記窒化ホウ素フラーレン中空粒子が、前記窒化ホウ素ナノチューブの間に分散され、前記窒化ホウ素ナノチューブの間に前記窒化ホウ素フラーレン中空粒子が接触して介在している窒化ホウ素ナノチューブ材料が前記母材に分散されていることを特徴とする窒化ホウ素ナノチューブ複合材料。

[請求項9] (削除)

[請求項10] (補正後)

前記母材が、アルミニウム、チタン、ニッケル、鉄またはこれらの合金であることを特徴とする請求項8に記載の窒化ホウ素ナノチューブ複合材料。

[請求項11] (補正後)

前記母材が、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂またはフッ素含有樹脂であることを特徴とする請求項8に記載の窒化ホウ素ナノチューブ複合材料。

[請求項12] (補正後)

(a) 窒化ホウ素ナノチューブと、ホウ素粒子の表面に窒化ホウ素フラーレンが形成された窒化ホウ素フラーレン粒子とを含み、前記窒化ホウ素フラーレン粒子が前記窒化ホウ素ナノチューブの間に分散されている第1の生成物を得る工程と、

(b) 前記(a)の工程で得られた前記第1の生成物に含まれる前記窒化ホウ素フラーレン粒子からホウ素成分を除去して窒化ホウ素フラーレン中空粒子を生成し、前記窒化ホウ素フラーレン中空粒子が、

前記窒化ホウ素ナノチューブの間に分散され、前記窒化ホウ素ナノチューブの間に接触して介在している第2の生成物を得る工程と、を有することを特徴とする窒化ホウ素ナノチューブ材料の製造方法。

[請求項13] 前記第1の生成物は、前記窒化ホウ素フラーレン粒子の表面から前記窒化ホウ素ナノチューブが成長した、成長体付き窒化ホウ素フラーレン粒子を含んでおり、

前記第2の生成物は、前記成長体付き窒化ホウ素フラーレン粒子からホウ素成分を除去して成長体付き窒化ホウ素フラーレン中空粒子を生成し、前記窒化ホウ素ナノチューブの中に、前記成長体付き窒化ホウ素フラーレン中空粒子を含む構成を有する窒化ホウ素ナノチューブ材料を作製することを特徴とする請求項12に記載の窒化ホウ素ナノチューブ材料の製造方法。

[請求項14] 前記(b)の工程が、前記第2の生成物を熱処理して前記ホウ素粒子を酸化ホウ素とする酸化熱処理工程と、

前記酸化熱処理工程後の前記第2の生成物から前記酸化ホウ素を除去する酸化物除去工程と、を有することを特徴とする請求項12または13に記載の窒化ホウ素ナノチューブ材料の製造方法。

[請求項15] 前記(a)の工程における第1の生成物が気相合成法を用いて得られることを特徴とする請求項12から14のいずれか1項に記載の窒化ホウ素ナノチューブ材料の製造方法。

[請求項16] 前記気相合成法は、レーザー気化、熱分解、直流プラズマまたは高周波誘導プラズマから選択して用いることを特徴とする請求項15に記載の窒化ホウ素ナノチューブ材料の製造方法。

[請求項17] 前記酸化熱処理工程において、前記熱処理を450℃以上1000℃以下の温度で行うことを特徴とする請求項14に記載の窒化ホウ素ナノチューブ材料の製造方法。

[請求項18] 前記酸化物除去工程において、前記酸化ホウ素を、エタノール、メタノール又は水により洗浄除去することを特徴とする請求項14に記

載の窒化ホウ素ナノチューブ材料の製造方法。

- [請求項19] 前記窒化ホウ素フラーレン粒子、前記窒化ホウ素フラーレン中空粒子及び前記窒化ホウ素ナノチューブを、2層以上5層以下からなる多層構造にすることを特徴とする請求項12から18のいずれか1項に記載の窒化ホウ素ナノチューブ材料の製造方法。
- [請求項20] 前記窒化ホウ素フラーレン中空粒子の平均粒子径を、5 nm以上100 nm以下に生成させることを特徴とする請求項12から19のいずれか1項に記載の窒化ホウ素ナノチューブ材料の製造方法。
- [請求項21] 前記窒化ホウ素ナノチューブを、平均直径1 nm以上50 nm以下に成長させることを特徴とする請求項12から20のいずれか1項に記載の窒化ホウ素ナノチューブ材料の製造方法。
- [請求項22] 前記窒化ホウ素ナノチューブを、前記窒化ホウ素フラーレン中空粒子の比表面積の0.1倍以上10倍以下の比表面積に成長させることを特徴とする請求項12から21のいずれか1項に記載の窒化ホウ素ナノチューブ材料の製造方法。

条約第19条（1）に基づく説明書

請求の範囲第1項は、補正前の請求の範囲第1項に対して補正前の請求の範囲第2項の限定事項を加え、明細書段落0021の記載に基づき、「前記窒化ホウ素ナノチューブの間に前記窒化ホウ素フラーレン中空粒子が接触して介在している」という記載にしたものである。

請求の範囲第8項は、補正前の請求の範囲第8項に対して補正前の請求の範囲第9項の限定事項を加え、明細書段落0021の記載に基づき、「前記窒化ホウ素ナノチューブの間に前記窒化ホウ素フラーレン中空粒子が接触して介在している」という記載にしたものである。

請求項の範囲第12項は、補正前の請求の範囲第2項および明細書段落0021の記載に基づき、「前記窒化ホウ素フラーレン中空粒子が前記窒化ホウ素ナノチューブの間に接触して介在している」という記載にしたものである。

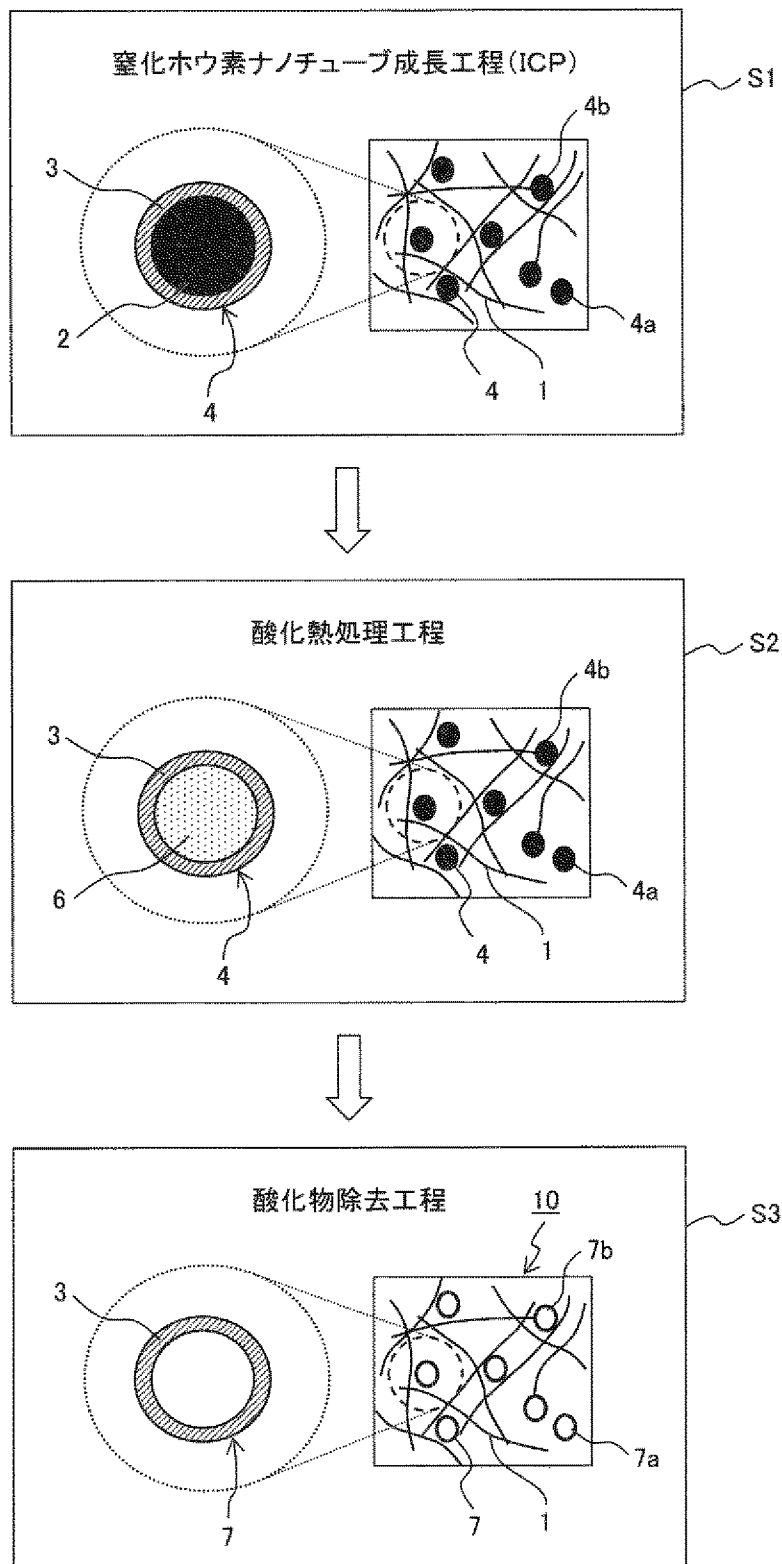
上記補正にともない、補正前の請求の範囲第2項および第9項を削除し、第3項から第7項、第10項および第11項の引用項を補正した。

請求の範囲第13項～第22項は、現状のままである。

以 上

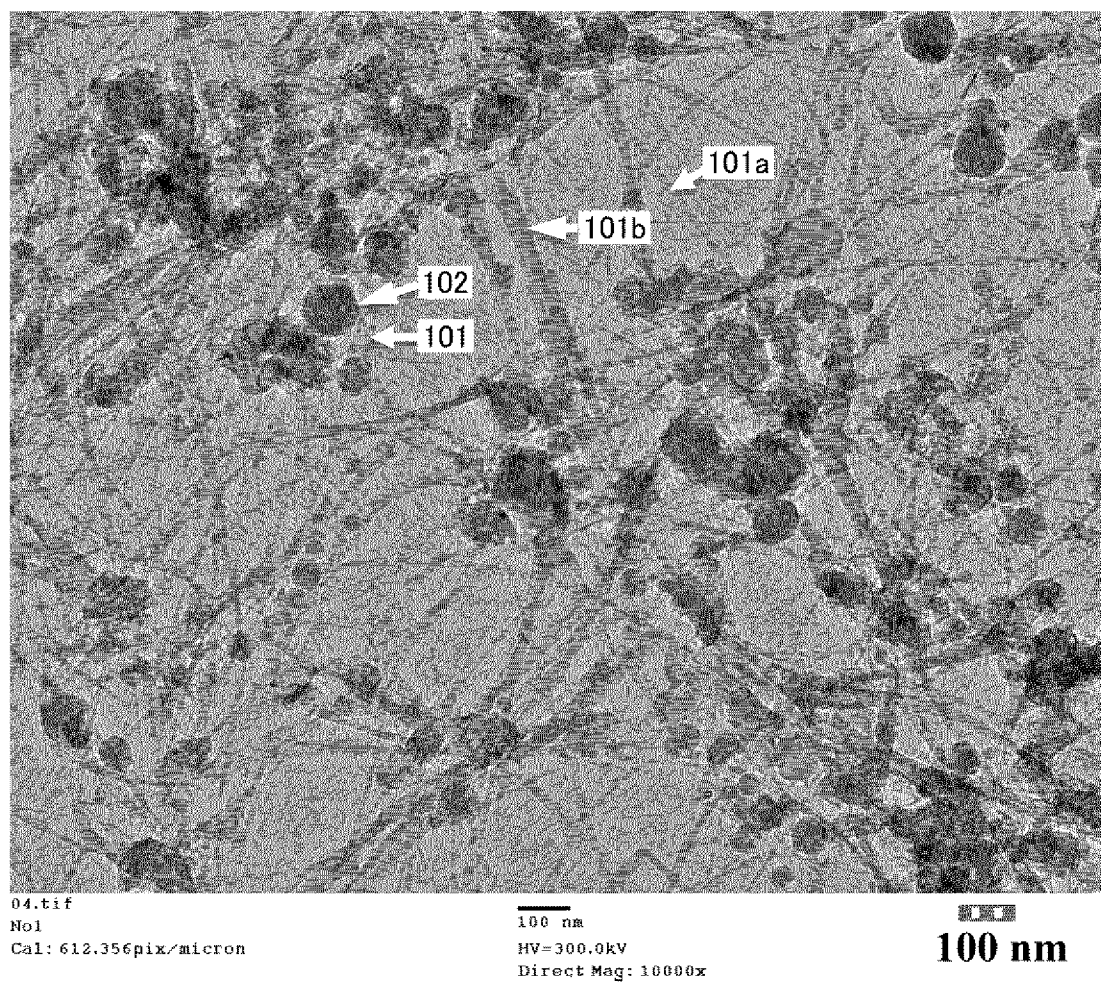
[図1]

図 1



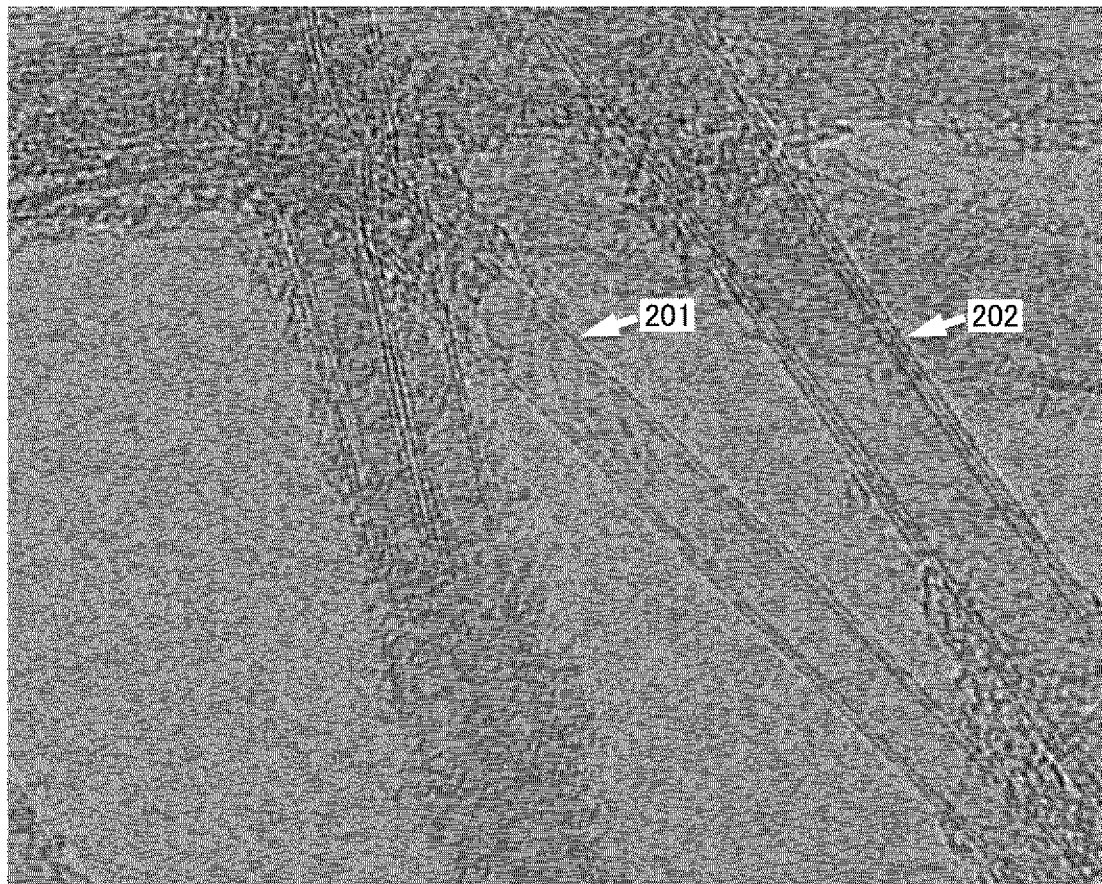
[図2]

図 2



[図3]

図 3



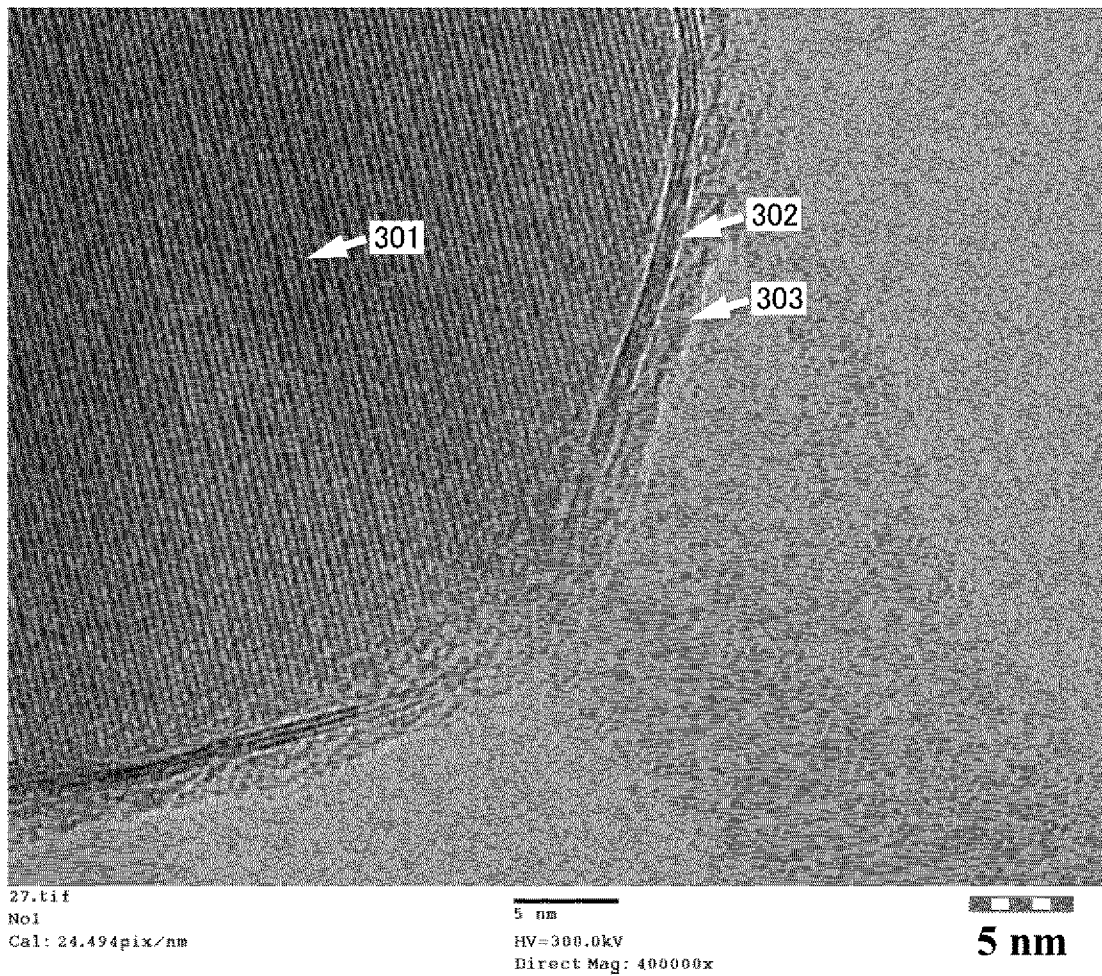
49.tif
No1
Cal: 24.494pix/nm

5 nm
HV=300.0kV
Direct Mag: 400000x

5 nm

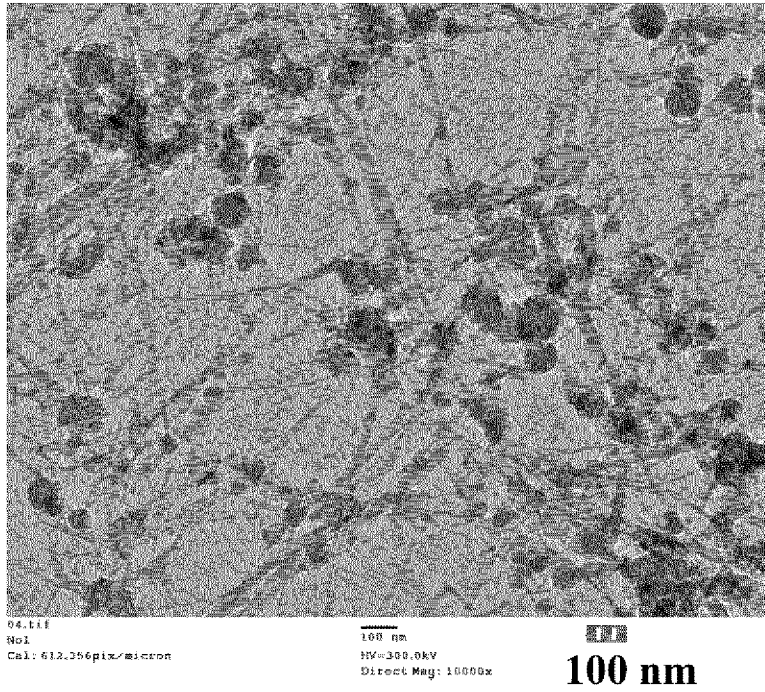
[図4]

図 4



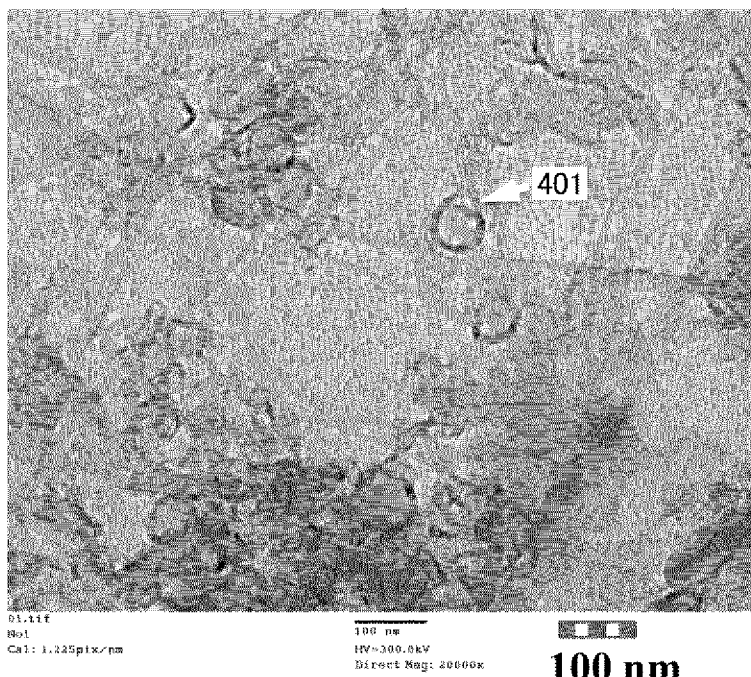
[図5A]

図 5A



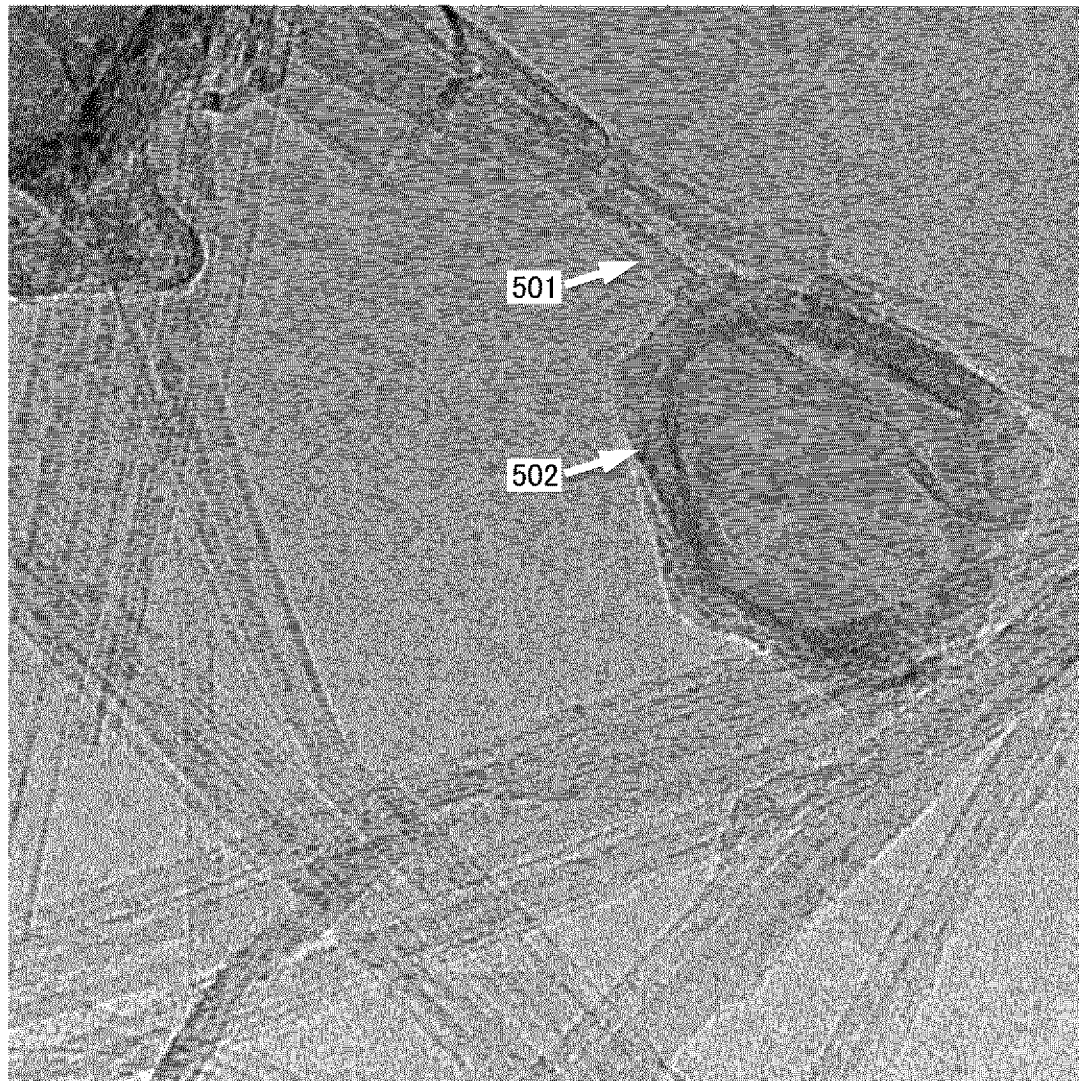
[図5B]

図 5B



[図6]

図 6



22.tif

Print Mag: 1010000x @ 7.0 in



20 nm

20 nm

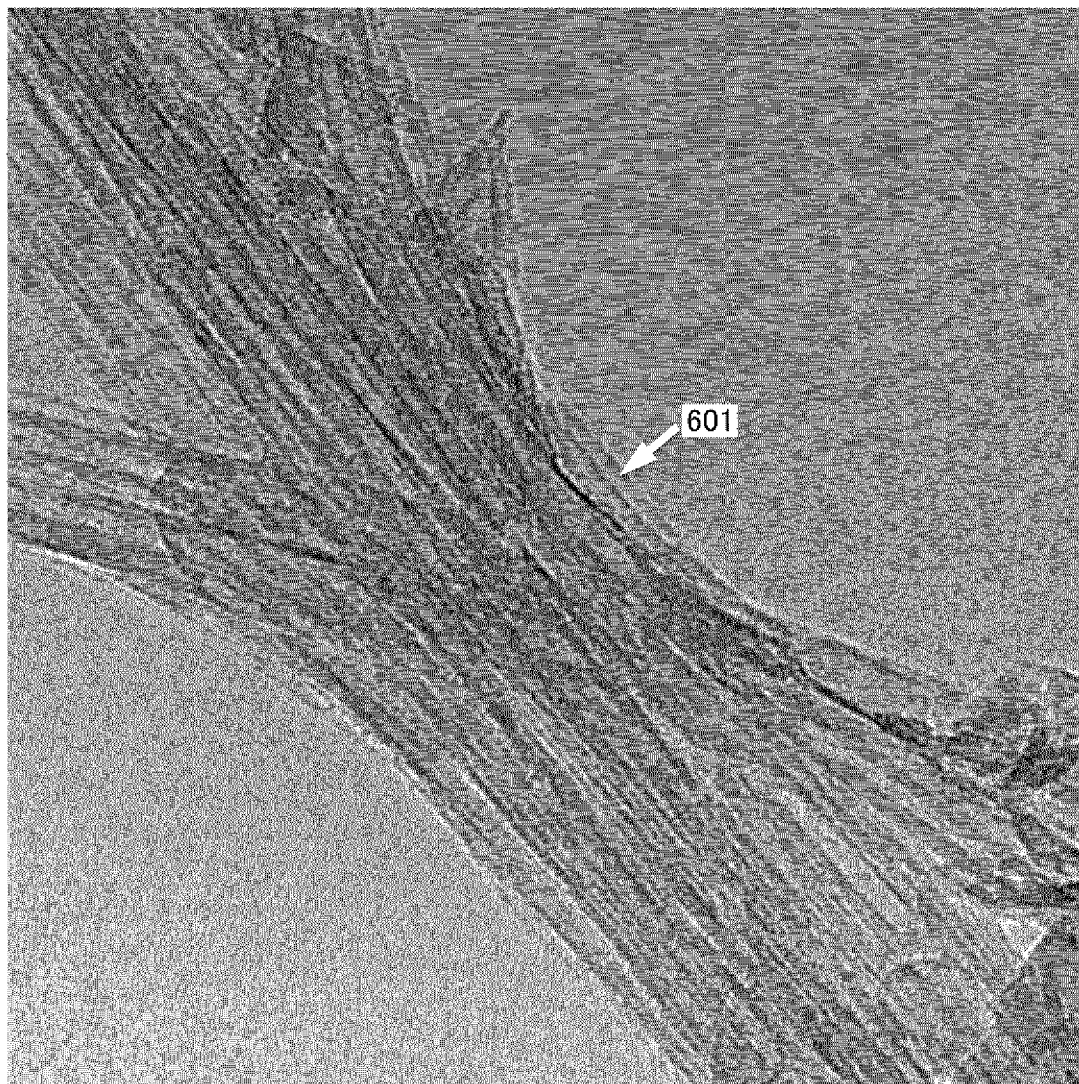
HV=200.0kV

Direct Mag: 100000x

AMT Camera System

[図7]

図 7



20.tif

Print Mag: 1010000x @ 7.0 in



20 nm

20 nm

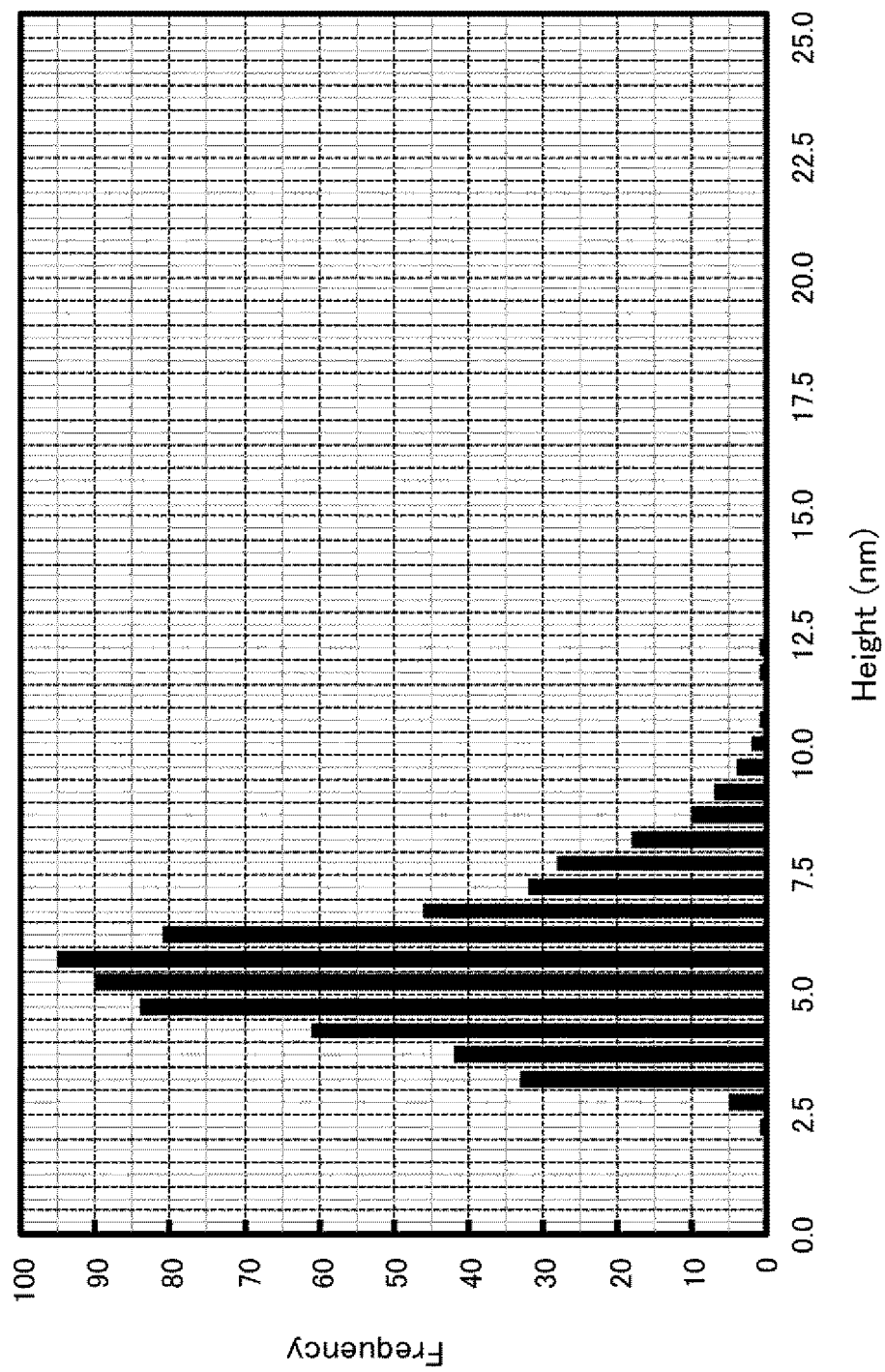
HV=200.0kV

Direct Mag: 100000x

AMT Camera System

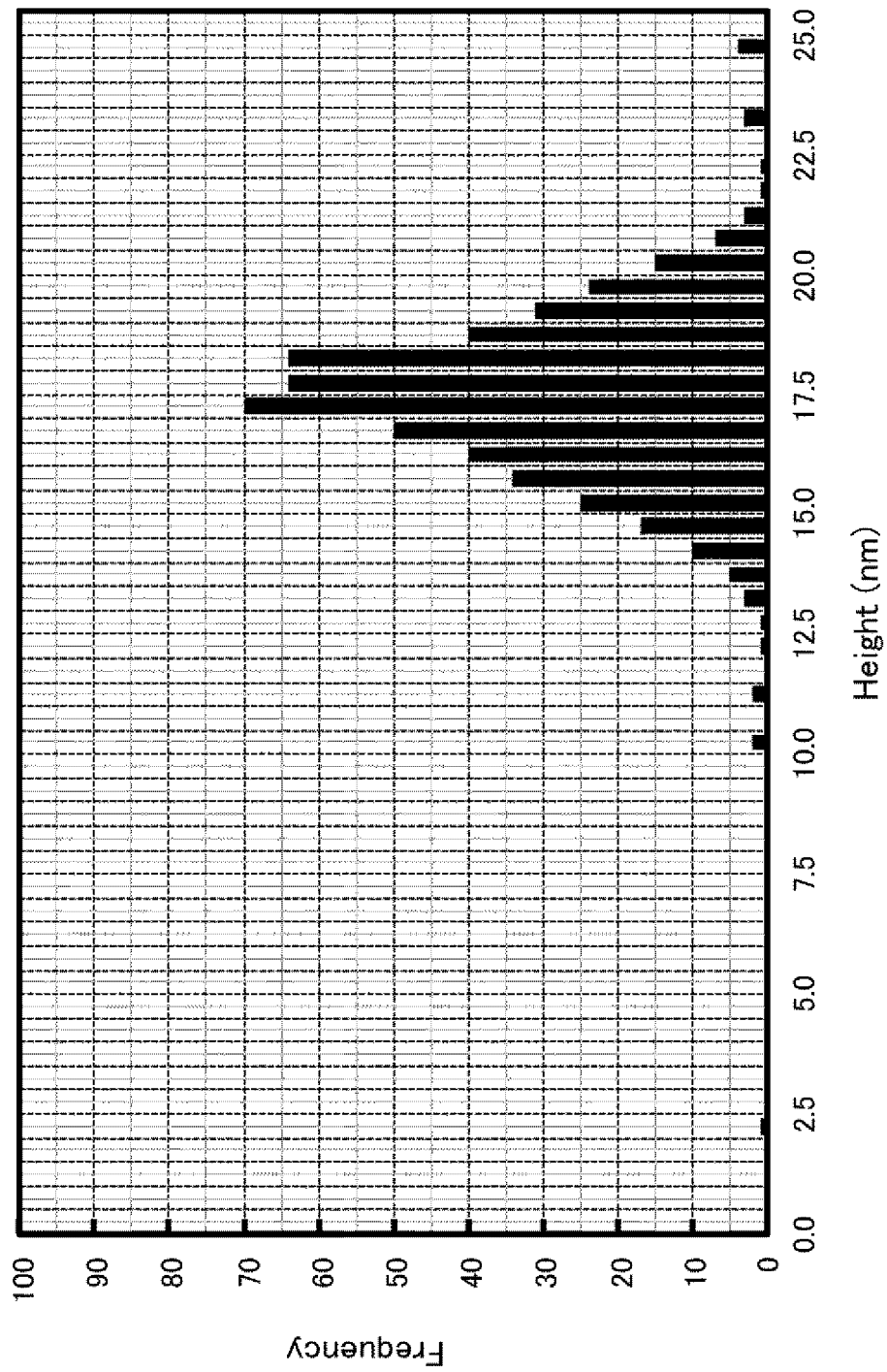
[図8]

[図8]



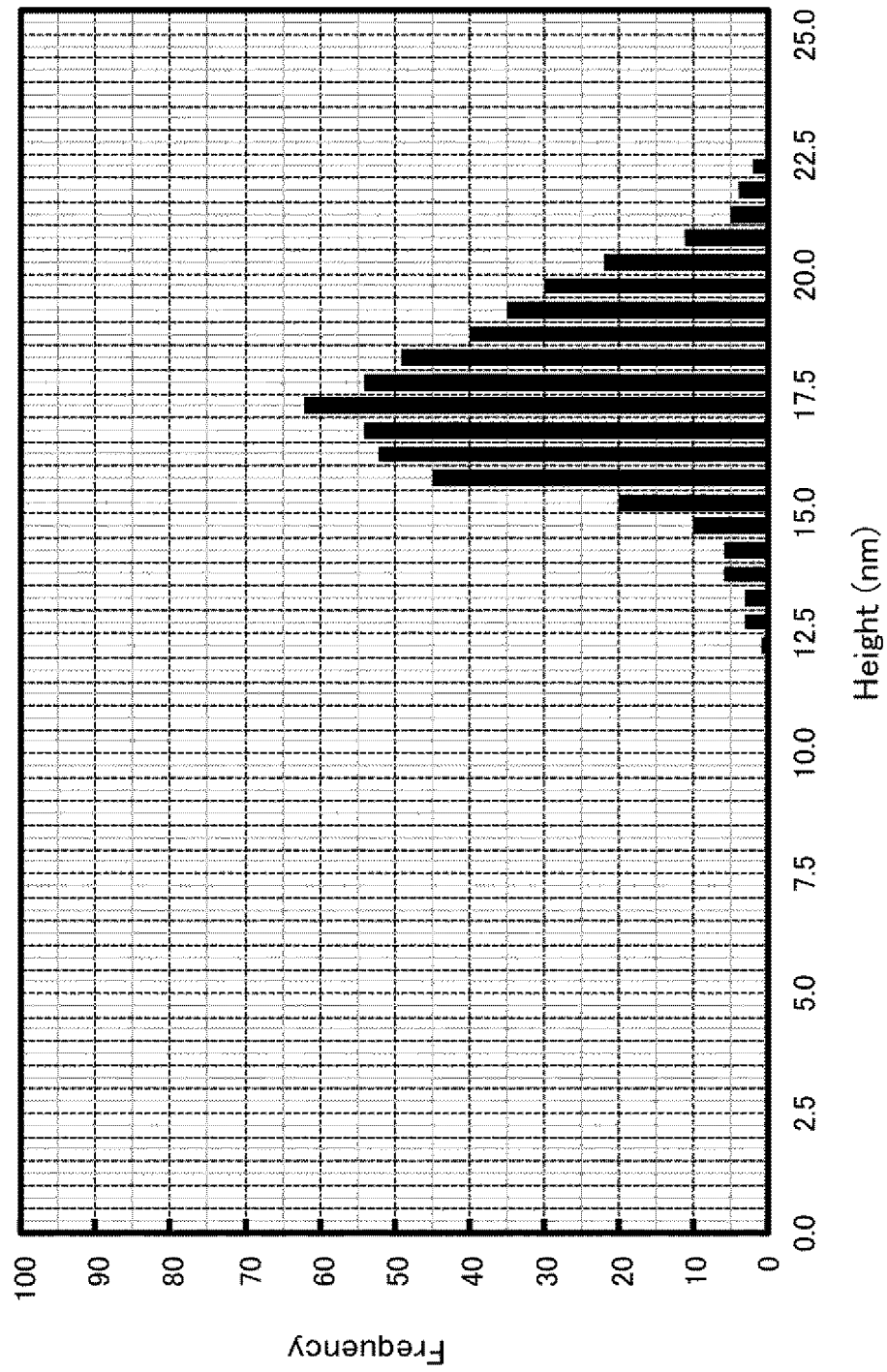
[図9]

図 9



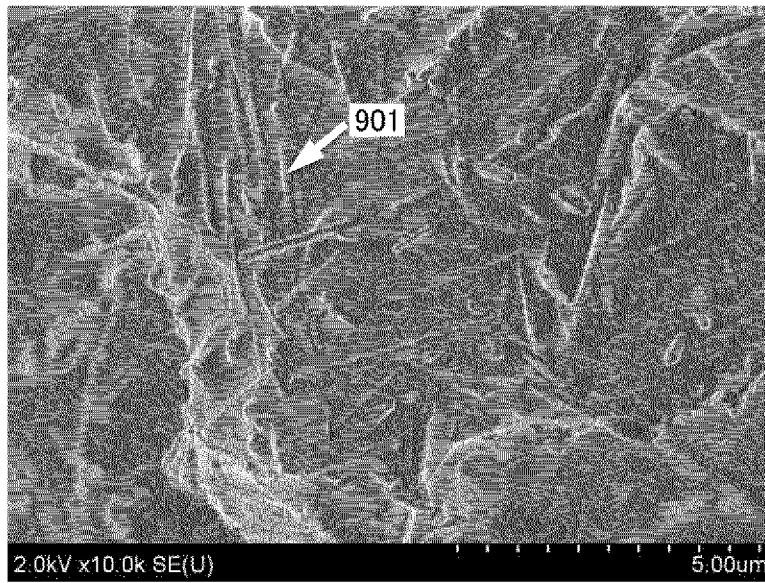
[図10]

図 10



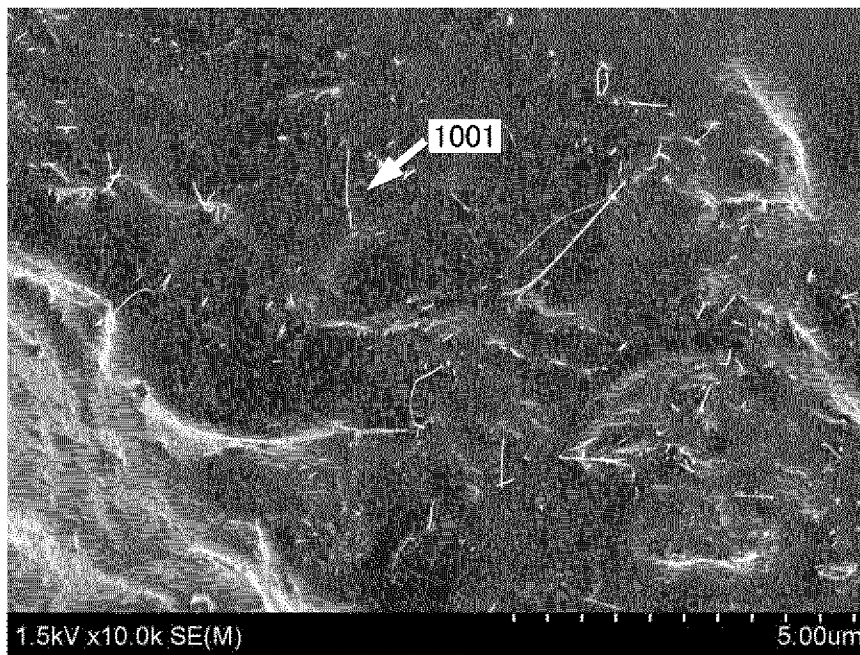
[図11]

図 11



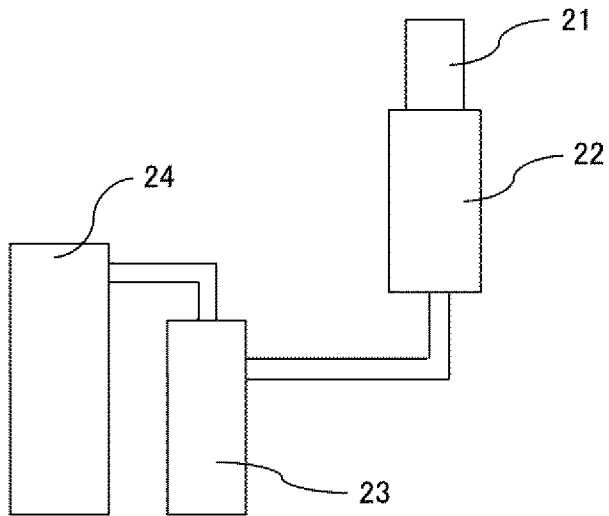
[図12]

図 12



[図13]

図 13

20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/030442

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C01B21/064 (2006.01) i, B82Y30/00 (2011.01) i, B82Y40/00 (2011.01) i, C08K3/38 (2006.01) i, C08K7/04 (2006.01) i, C08K7/22 (2006.01) i, C08L27/12 (2006.01) i, C08L101/00 (2006.01) i, C08L101/04 (2006.01) i, C22C32/00 (2006.01) i, C22C47/00 (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)

Int.Cl. C01B21/064, B82Y30/00, B82Y40/00, C08K3/38, C08K7/04, C08K7/22, C08L27/12, C08L101/00, C08L101/04, C22C32/00, C22C47/00

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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

JSTPlus/JSTChina/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	KIM, Keun-Su et al., "Hydrogen-Catalyzed, Pilot-Scale Production of Small-Diameter Boron Nitride Nanotubes and Their Macroscopic Assemblies", ACSNANO, 2014, vol. 8/no. 6, pp. 6211-6220, Supporting Information, RESULIS AND DISCUSSION, CONCLUSIONS, METHODS, Supporting Information, S2, S5, S8	1-7, 12-22 8-11
Y	JP 2017-513805 A (BNNT, LLC) 01 June 2017, claims, paragraph [0091] & US 2017/0044016 A1, claims, paragraph [0104] & WO 2015/164777 A1 & CA 2945977 A1 & KR 10-2016-0143835 A	8-11

☒ 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
26 September 2019 (26.09.2019)

Date of mailing of the international search report
08 October 2019 (08.10.2019)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/030442

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2015-501200 A (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES) 15 January 2015, claims, paragraph [0045] & US 2014/0302579 A1, claims, paragraph [0057] & WO 2013/050595 A1 & FR 2980982 A1	8-11
A	KR 10-2018-0074226 A (KOREAN INST SCI AND TECH) 03 July 2018, entire text (Family: none)	1-22

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int.Cl. C01B21/064(2006.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, B82Y40/00(2011.01)i, C08K3/38(2006.01)i, C08K7/04(2006.01)i, C08K7/22(2006.01)i, C08L27/12(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, C08L101/04(2006.01)i, C22C32/00(2006.01)i, C22C47/00(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. C01B21/064, B82Y30/00, B82Y40/00, C08K3/38, C08K7/04, C08K7/22, C08L27/12, C08L101/00, C08L101/04, C22C32/00, C22C47/00			
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 1971-2019年 日本国実用新案登録公報 1996-2019年 日本国登録実用新案公報 1994-2019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/JSTChina/JST7580 (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	
X Y	KIM Keun Su et al., Hydrogen-Catalyzed, Pilot-Scale Production of Small-Diameter Boron Nitride Nanotubes and Their Macroscopic Assemblies, ACSNANO, 2014, Vol.8/No.6, pp.6211-6220 と Supporting Information, RESULTS AND DISCUSSION, CONCLUSIONS, METHODS 及び Supporting Information の S2 と S5 と S8	1-7, 12-22 8-11	
Y	JP 2017-513805 A (ビイエヌエヌティ・エルエルシイ) 2017.06.01, 特許請求の範囲, 段落 0091 & US 2017/0044016 A1, Claims, [0104]	8-11	
☒ 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 26.09.2019		国際調査報告の発送日 08.10.2019	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 青木 千歌子	4G 9351
		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 請求項の番号
Y	& WO 2015/164777 A1 & CA 2945977 A1 & KR 10-2016-0143835 A JP 2015-501200 A (コミッサリア ア レネルジー アトミック エ オ ゼネルジ ザルタナテイヴ) 2015. 01. 15, 特許請求の範囲, 段落 0045 & US 2014/0302579 A1, Claims, [0057] & WO 2013/050595 A1 & FR 2980982 A1	8-11
A	KR 10-2018-0074226 A (KOREAN INST SCI AND TECH) 2018. 07. 03, 全文 (ファミリーなし)	1-22