

(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
2018年6月14日(14.06.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/105559 A1

(51) 国際特許分類:

C01B 32/158 (2017.01) *H01B 1/04* (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01) *H01G 11/36* (2013.01)
B82Y 40/00 (2011.01) *H01J 9/02* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/043491

(22) 国際出願日: 2017年12月4日(04.12.2017)

(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 2016-236704 2016年12月6日(06.12.2016) JP

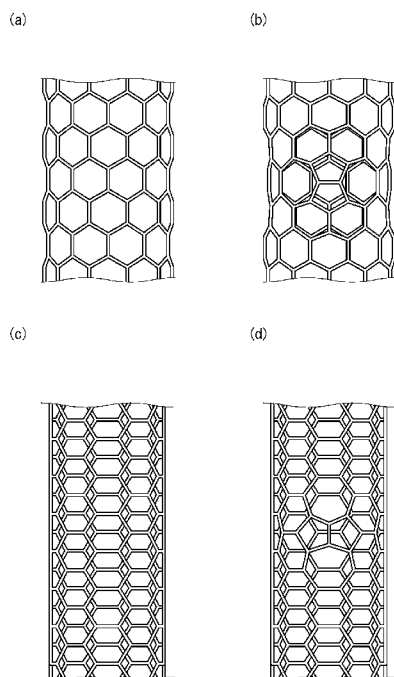
(71) 出願人: 国立大学法人東北大学 (TOHOKU UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 Miyagi (JP). ステラケミファ株式会社 (STELLA CHEMIFA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5410044 大阪府大阪市中央区伏見町四丁目1番1号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 田路 和幸 (TOHJI Kazuyuki); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国

立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 佐藤 義倫 (SATO Yoshinori); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 尾本 洋次 (OMOTO Yoji); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 佐藤 良憲 (SATO Yoshinori); 〒5950075 大阪府泉大津市臨海町1丁目41番地 ステラケミファ株式会社泉工場内 Osaka (JP). 石丸 慧 (ISHIMARU Akira); 〒5950075 大阪府泉大津市臨海町1丁目41番地 ステラケミファ株式会社泉工場内 Osaka (JP). 松下 浩典 (MATSUSHITA Hironori); 〒5950075 大阪府泉大津市臨海町1丁目41番地 ステラケミファ株式会社泉工場内 Osaka (JP). 山本 雅士 (YAMAMOTO Masashi); 〒5950075 大阪府泉大津市臨海町1丁目41番地 ステラケミファ株式会社泉工場内 Osaka (JP). 西田 哲郎 (NISHIDA Tetsuo); 〒5950075 大阪府泉大津市臨海町1丁目41番地 ステラケミファ株式会社泉工場内 Osaka (JP).

(54) Title: CARBON MATERIAL, PRODUCTION METHOD THEREFOR, AND ELECTRON-RELEASING MATERIAL

(54) 発明の名称: 炭素材料、その製造方法及び電子放出材料



(57) Abstract: Provided are a carbon material having excellent conductivity, a production method therefor, and an electron-releasing material. The carbon material according to the present invention has a carbon six-membered ring network, the carbon material being characterized in that a carbon five-membered ring structure and a carbon seven-membered ring structure, which are rearranged structures, are each integrated into the carbon six-membered ring network.

(57) 要約: 電気伝導性に優れた炭素材料、その製造方法及び電子放出材料を提供する。本発明にかかる炭素材料は、炭素六員環ネットワークを有する炭素材料であって、前記炭素六員環ネットワーク中に、再配列構造である炭素五員環構造と炭素七員環構造がそれぞれ組み込まれていることを特徴とする。



(74) 代理人: 小山 靖(KOYAMA Yasushi); 〒5410041
大阪府大阪市中央区北浜 1 - 3 - 1 4 西
川三井ビル 3 階 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, 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).

規則4.17に規定する申立て:

— 発明者である旨の申立て (規則 4.17(iv))

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

— 補正された請求の範囲及び説明書 (条約第19条(1))

明 細 書

発明の名称：炭素材料、その製造方法及び電子放出材料

技術分野

[0001] 本発明は、炭素材料、その製造方法及び電子放出材料に関し、より詳細には導電性に優れ、電界電子放出型ディスプレイ（F E D）のエミッタや電界効果トランジスタ、陰極線管、電子銃等の電子デバイスへの応用が可能な炭素材料、その製造方法及び電子放出材料に関する。

背景技術

[0002] 単層カーボンナノチューブ（single-walled carbon nanotubes、以下「S W C N T」という場合がある。）は炭素原子のみから構成される中空円筒状の炭素材料であり、その特徴的な構造ゆえに優れた機械特性や電気伝導性を示す。また、S W C N Tは巻き方（カイラリティ）によって金属型にも半導体型にもなるという特異な性質を備えている。特に、その優れた電気伝導性を活かしてナノ配線や超軽量電線、その他電子デバイスへの応用が期待されているが、未だ実現には至っていない。

[0003] その原因の一つとして、S W C N Tの合成過程、精製過程又は表面の化学修飾過程等で、その炭素骨格に構造上の欠陥が導入されることが挙げられる。構造上の欠陥は、S W C N Tの電気伝導性をはじめとする幾つかの特性の低下又は変化を招来するためである。その結果、構造欠陥を有しないS W C N Tの研究・開発が進められているが、その合成は困難であるという問題がある。尚、ここでいう構造上の欠陥とは、導入された官能基、S T W(Stone-Thrower-Wales)欠陥、炭素原子以外の原子（例えば、水素原子や酸素原子、窒素原子、金属原子等）が存在することによる欠陥、空孔欠陥等を意味する。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：S.Iijima、Nature Vol.354、p.56(1991)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は前記問題点に鑑みなされたものであり、その目的は、電気伝導性に優れた炭素材料、その製造方法及び電子放出材料を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本願発明者等は、SWCNT等の炭素材料を実用化するにあたって、空孔欠陥が発生するのを防止するのではなく、当該空孔欠陥を積極的に利用することで、電気伝導性等の特性の制御が可能になることを見出し、本願発明を完成させるに至った。

[0007] すなわち、本発明の炭素材料は、前記の課題を解決する為に、炭素六員環ネットワークを有する炭素材料であって、前記炭素六員環ネットワーク中に、再配列構造である炭素五員環構造と炭素七員環構造がそれぞれ組み込まれているものであることを特徴とする。

[0008] 前記の構成に於いて、前記炭素六員環ネットワークを有する炭素材料がカーボンナノチューブであり、前記再配列構造である炭素五員環構造と炭素七員環構造が、前記カーボンナノチューブの少なくとも側面にそれぞれ組み込まれていることが好ましい。

[0009] 前記の構成に於いては、前記カーボンナノチューブが、ジグザグ型単層カーボンナノチューブ、アームチェア型単層カーボンナノチューブ又はキラル型単層カーボンナノチューブであることが好ましい。

[0010] 前記の構成に於いては、前記炭素六員環ネットワークを有する炭素材料がグラフェンであることが好ましい。

[0011] 本発明に係る炭素材料の製造方法は、前記の課題を解決する為に、炭素六員環ネットワークを有する炭素材料に、フッ素含有ガスを含む処理ガスを接触させて、当該炭素材料の表面にフッ素基を導入するフッ素化処理工程と、前記フッ素化処理工程後の炭素材料を、温度400℃～1500℃の条件下でアニール処理することにより、前記フッ素基を脱離させて炭素六員環構造に空孔を生じさせ、再配列構造である炭素五員環構造と炭素七員環構造をそ

れぞれ導入するアニール処理工程とを含むことを特徴とする。

[0012] 前記の構成に於いては、前記炭素六員環ネットワークを有する炭素材料としてカーボンナノチューブを用い、前記アニール処理により、前記再配列構造である炭素五員環構造と炭素七員環構造を、前記カーボンナノチューブの側面にそれぞれ導入することが好ましい。

[0013] 前記の構成に於いては、前記カーボンナノチューブとして、ジグザグ型単層カーボンナノチューブ、アームチェア型単層カーボンナノチューブ又はキラル型単層カーボンナノチューブを用いることが好ましい。

[0014] 前記の構成に於いては、前記炭素六員環ネットワークを有する炭素材料としてグラフェンを用いたことが好ましい。

発明の効果

[0015] 本発明の炭素材料によれば、これを構成する炭素六員環ネットワーク中には、炭素五員環構造及び炭素七員環構造がそれぞれ組み込まれている。そして、炭素五員環構造及び炭素七員環構造は、本来、空孔欠陥が生じていた部分の炭素原子を再配列させた構造である。そのため、前記構成の炭素材料は、空孔欠陥を有する炭素材料と比較して、電気伝導性の向上を図ることができる。

[0016] また、本発明の炭素材料の製造方法によれば、炭素六員環ネットワークを有する炭素材料にフッ素含有ガスを含む処理ガスを接触させることにより、炭素材料の表面にフッ素基を導入してフッ素化処理を行う。次いで、アニール処理を行うことでフッ素基を脱離させ、炭素六員環ネットワークに空孔欠陥を生じさせた後に、当該空孔欠陥部分の炭素原子を再配列させる。これにより、炭素六員環ネットワーク中に再配列構造である炭素五員環構造及び炭素七員環構造が導入され、電気伝導性に優れた炭素材料の製造が可能になる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]単層カーボンナノチューブの構造を概略的に表す部分拡大図であって、同図（a）は単層カーボンナノチューブがジグザグ型である場合を表し、同

図（b）は当該ジグザグ型の単層カーボンナノチューブに再配列構造が導入された場合を表し、同図（c）は単層カーボンナノチューブがアームチェア型である場合を表し、同図（d）は当該アームチェア型の単層カーボンナノチューブに再配列構造が導入された場合を表す。

[図2]本発明の実施の一形態に係る炭素材料の製造方法を説明するための説明図である。

発明を実施するための形態

[0018] （炭素材料）

本発明の実施の一形態に係る炭素材料について、以下に説明する。

本実施の形態の炭素材料は、炭素六員環ネットワークを有し、さらに炭素六員環ネットワークに再配列構造である炭素五員環構造と炭素七員環構造がそれぞれ組み込まれた構造を有する。炭素骨格である炭素六員環ネットワーク中に、炭素五員環構造及び炭素七員環構造が組み込まれることにより、当該炭素材料の電気伝導性の向上が図れる。

[0019] 本発明において「炭素六員環ネットワーク」とは、炭素原子のみで構成される六員環構造（ハニカム構造）を一単位として、当該六員環構造がネットワーク状に結合した炭素骨格を意味する。「炭素六員環ネットワーク」は水素原子及び置換基を含まない骨組みであって、全て炭素原子からなる。また、本発明において「再配列構造」とは、炭素六員環ネットワークに存在していた空孔欠陥部分において、炭素原子を再配列させたことにより形成される構造を意味し、より具体的には炭素五員環構造及び炭素七員環構造をいう。さらに、前記「空孔欠陥」とは、炭素六員環ネットワークにおいて、当該ネットワークを構成する炭素原子の一部が存在せず、構造上の欠陥として空孔が生じた状態を意味する。

[0020] 前記炭素材料としては、炭素原子からなる炭素六員環ネットワークを備えるものであれば特に限定されず、例えば、活性炭、カーボンナノコイル、グラファイト、カーボンブラック、ダイヤモンドライクカーボン、炭素繊維、グラフェン、非晶質カーボン、フラーレン、カーボンナノチューブ等が挙げ

られる。さらに、このような炭素材料の基本構造を有する類縁体も本発明にかかる炭素材料に含まれる。これらの炭素材料のうち本実施の形態においては、カーボンナノチューブやグラフェン等が好ましい。尚、フラーレンは、炭素六員環構造の他に炭素五員環構造を本来的に有するものであるが、当該炭素五員環構造は炭素六員環ネットワークに存在していた空孔欠陥部分の炭素原子を再配列させたことにより形成されるものではない。従って、本発明にいう再配列構造である炭素五員環構造とは異なる。

[0021] 炭素材料がカーボンナノチューブである場合、再配列構造である炭素五員環構造及び炭素七員環構造は、当該カーボンナノチューブの少なくとも側面に組み込まれる。カーボンナノチューブの側面に再配列構造である炭素五員環構造及び炭素七員環構造を組み込むことにより、カーボンナノチューブの電気伝導性の向上が図れる。

[0022] 前記カーボンナノチューブとしては、六角網目のチューブ（グラフェンシート）が1枚の構造である単層カーボンナノチューブ（SWCNT: Single Wall Carbon Nanotube）や、多層のグラフェンシートから構成されている多層カーボンナノチューブ（MWCNT: Multi Wall Carbon Nanotube）、フラーレンチューブ、バッキーチューブ、グラファイトフィブリルが挙げられる。

[0023] さらに、単層カーボンナノチューブとしては、六員環構造の配列の観点から、ジグザグ型（金属型）単層カーボンナノチューブ、アームチェア型（半導体型）単層カーボンナノチューブ、キラル型単層カーボンナノチューブが挙げられる。

[0024] 単層カーボンナノチューブがジグザグ型（金属型）である場合、再配列構造が導入される前の単層カーボンナノチューブは、図1（a）に示すような炭素六員環ネットワークの構造となっている。このジグザグ型単層カーボンナノチューブの炭素六員環ネットワークに、再配列構造である炭素五員環構造及び炭素七員環構造が導入されると、図1（b）に示す様な構造となる。また、単層カーボンナノチューブがアームチェア型（半導体型）である場合

、再配列構造が導入される前の単層カーボンナノチューブは、図1(c)に示すような炭素六員環ネットワークの構造となっている。このアームチェア型単層カーボンナノチューブの炭素六員環ネットワークに、再配列構造である炭素五員環構造及び炭素七員環構造が導入されると、図1(d)に示す様な構造となる。尚、図1は、単層カーボンナノチューブの構造を概略的に表す部分拡大図であって、同図(a)は単層カーボンナノチューブがジグザグ型である場合を表し、同図(b)は当該ジグザグ型の単層カーボンナノチューブに再配列構造が導入された場合を表し、同図(c)は単層カーボンナノチューブがアームチェア型である場合を表し、同図(d)は当該アームチェア型の単層カーボンナノチューブに再配列構造が導入された場合を表す。

[0025] 単層カーボンナノチューブは、その末端の一方又は両方が開放された構造であってもよく、あるいは閉鎖された構造であってもよい。閉鎖された構造である場合には、単層カーボンナノチューブの末端に炭素五員環構造が組み込まれる。この場合、その先端形状は炭素五員環構造の数や配置位置に応じて適宜変更可能である。尚、単層カーボンナノチューブの末端を閉鎖した構造とするために導入される炭素五員環構造は、空孔欠陥部分の炭素原子を再配列させて形成されるものではない。従って、本発明にいう再配列構造である炭素五員環構造とは異なる。

[0026] (炭素材料の製造方法)

次に、本実施の形態に係る炭素材料の製造方法について、図2に基づき以下に説明する。図2は、前記炭素材料の製造方法を説明するための説明図である。

[0027] 図2に示すように、本実施の形態の炭素材料の製造方法は、炭素材料のフッ素化処理工程と、フッ素化処理後の炭素材料をアニール処理するアニール処理工程とを少なくとも有する。

[0028] 前記フッ素化処理工程は、炭素材料に少なくともフッ素含有ガスを含む処理ガスを接触させることにより、気相中でその表面をフッ素化処理する工程である。例えば、図2に示すように、炭素材料が単層カーボンナノチューブ

11である場合、本工程は単層カーボンナノチューブ11の表面に炭素-フッ素結合によるフッ素基12を導入するものである。本工程は、例えば、炭素六角網面のエッジ部分に水酸基、カルボニル基又はカルボキシル基等の含酸素官能基を付与する酸化処理とは異なり、炭素材料にダメージを与えたり分解させる等の構造欠陥を生じさせることなく、その表面をフッ素化することができる。

[0029] 前記処理ガスとしては、全体積に対し0.01~100vol%、好ましくは0.1~80vol%、より好ましくは1~50vol%のフッ素含有ガスを含むものが用いられる。フッ素含有ガスの濃度を0.01vol%以上にすることにより、炭素材料表面のフッ素化が不十分となるのを防止することができる。

[0030] 前記フッ素含有ガスとはフッ素原子を含む気体を意味し、本実施の形態に於いてはフッ素原子を含むものであれば特に限定されない。前記フッ素含有ガスとしては、例えば、フッ素(F_2)、フッ化水素(HF)、三フッ化塩素(ClF_3)、四フッ化硫黄(SF_4)、三フッ化ホウ素(BF_3)、三フッ化窒素(NF_3)、フッ化カルボニル(COF_2)等が挙げられる。これらは単独で、又は二種以上を混合して用いてもよい。

[0031] 前記処理ガスには不活性ガスが含まれていてもよい。不活性ガスとしては特に限定されないが、フッ素含有ガスと反応して炭素材料のフッ素化処理に悪影響を与えるもの、炭素材料と反応して悪影響を与えるもの、及び当該悪影響を与える不純物を含むものは好ましくない。具体的には、例えば、窒素、アルゴン、ヘリウム、ネオン、クリプトン、キセノン等が挙げられる。これらは単独で、又は2種以上を混合して用いることができる。また、不活性ガスの純度としては特に限定されないが、当該悪影響を与える不純物については100ppm以下であることが好ましく、10ppm以下であることがより好ましく、1ppm以下であることが特に好ましい。

[0032] 尚、前記処理ガス中には酸素原子を含むガスを含まないことが好ましい。酸素原子を含むガスを含有させることにより、炭素材料の表面に水酸基やカ

ルボキシル基等が導入され、炭素材料に大きなダメージを与える場合があるからである。尚、酸素原子を含むガスとは、酸素ガスや硝酸ガスを意味する。

[0033] 処理ガスの接触方法としては特に限定されず、例えば、処理ガスのフロー下で、又は密閉状態にした容器内の、当該処理ガスの雰囲気下で、炭素材料に接触させることにより行うことができる。

[0034] 前記フッ素化処理を行う際の処理温度は特に限定されないが、好ましくは 0°C ～ 1500°C の範囲内であり、より好ましくは 0°C ～ 800°C 、さらに好ましくは 0°C ～ 600°C である。処理温度を 0°C 以上にするにより、フッ素化処理の促進が図られる。その一方、処理温度を 1500°C 以下にすることにより、炭素材料表面へのフッ素基の導入に伴って発生する炭素骨格への欠陥が過度に増大するのを抑制し、炭素骨格の過度の破壊及び炭素材料の機械的強度が減少するのを防止することができる。さらに、炭素材料に熱変形が生じるのを防止し、歩留まりの低下を抑制することができる。

[0035] 前記フッ素化処理の処理時間（反応時間）は特に限定されないが、1秒～24時間の範囲内であり、好ましくは1秒～12時間、より好ましくは1秒～9時間である。処理時間を1秒以上にするにより、炭素材料表面のフッ素化を十分なものにすることができる。その一方、処理時間を24時間以下にすることにより、製造時間の長期化による製造効率の低下を防止することができる。

[0036] フッ素化処理を行う際の圧力条件としては特に限定されず、常圧下、加圧下又は減圧下で行うことができる。経済上・安全上の観点からは、常圧下で行うのが好ましい。フッ素化処理を行うための反応容器としては特に限定されず、固定床、流動床等の従来公知のものを採用することができる。

[0037] 炭素材料に対する処理ガスの接触方法としては特に限定されず、例えば、当該処理ガスのフロー下で接触させることができる。

[0038] 前記アニール処理工程は、フッ素化処理工程後の炭素材料を所定の温度で加熱する工程である。例えば、図2に示す単層カーボンナノチューブ11の

場合、先ず、当該単層カーボンナノチューブ 11 の表面に導入されたフッ素基 12 を脱離させて炭素六員環構造に空孔欠陥 13 を生じさせる。その後、空孔欠陥 13 における炭素原子を再配列させ、炭素五員環構造 14 及び炭素七員環構造 15 を導入する。

[0039] アニール処理を行う際の処理温度は 400℃～1500℃の範囲内であり、好ましくは 600℃～1500℃、より好ましくは 800℃～1500℃である。アニール処理の温度を 400℃以上にすることにより、フッ素基を十分に脱離させ、再配列構造の生成を促進することができる。その一方、アニール処理の温度を 1500℃以下にすることにより、炭素六員環ネットワークに新たな構造上の欠陥が過度に導入されるのを抑制し、炭素骨格の過度の破壊及び炭素材料の機械的強度が減少するのを防止することができる。さらに、炭素材料に熱変形が生じるのを防止し、歩留まりの低下を抑制することができる。

[0040] 前記アニール処理を行う際の処理時間は特に限定されないが、1秒～24時間の範囲内であり、好ましくは1秒～12時間、より好ましくは1秒～9時間である。処理時間を1秒以上にすることにより、フッ素基を十分に脱離させ、再配列構造の生成を促進することが可能になる。その一方、処理時間を24時間以下にすることにより、炭素材料の劣化を防止することができる。

[0041] 前記アニール処理を行う際の圧力条件としては特に限定されないが、大気圧に対し減圧下又は高真空下で行うことが好ましい。圧力条件を大気圧よりも減圧下にするにより、フッ素基の脱離による空孔欠陥の生成を促進することができる。尚、大気圧とは、大気の標準状態近傍における圧力（標準大気圧）のことを意味し、大気の標準状態とは、約 25℃近傍の温度、絶対圧で 101 kPa 近傍の大気圧条件のことを意味する。さらに、前記「大気圧」には標準大気圧に対し僅かに陽圧又は陰圧の場合も含む。

[0042] また、アニール処理工程は、炭素材料からフッ素基を脱離させて空孔欠陥を生じさせる段階と、その後、炭素原子を再配列させて再配列構造を導入す

る段階とで、それぞれ処理条件を異ならせてもよい。

[0043] また、アニール処理工程後の炭素材料について、電気伝導性の向上の観点からはフッ素基が残存していないことが望ましいが、例えば、当該炭素材料の溶媒への分散性の向上等の機能を付与したい場合には、電気伝導性への影響を及ぼさない範囲でフッ素基が残存していてもよい。

[0044] 以上より、本実施の形態の製造方法であると、炭素六員環ネットワーク中に、再配列構造である五員環構造及び七員環構造が組み込まれた炭素材料を製造することができる。これにより、本実施の形態においては、空孔欠陥を有する従来の炭素材料と比較して、電気伝導性に優れた炭素材料を製造することができる。

[0045] 尚、炭素材料の電気伝導性は、例えば、大気圧下における電気伝導率（S／m）に対して減圧下での電気伝導率（S／m）が10%以上向上していることが好ましく、好ましくは20%以上、より好ましくは40%以上である。

[0046] （電子放出材料）

本実施の形態の炭素材料は、例えば、電子放出材料として利用可能である。電子放出材料は電界電子放出型ディスプレイ（FED）のエミッタ、電界効果トランジスタ、陰極線管、電子銃等に適用することができる。

[0047] （その他）

本実施の形態においては、フッ素化処理工程後にアニール処理工程を行う態様について説明した。但し、本発明はこの態様に限定されるものではなく、例えば、フッ素化処理とアニール処理を1つの工程中に同時に行ってもよい。これにより、炭素材料の製造時間の短縮化が図れる。尚、フッ素化処理とアニール処理を同時に行う場合の処理条件については、前述の通りである。

実施例

[0048] （実施例1）

P T F E（ポリテトラフルオロエチレン）容器（容量5 mL）に、アーム

チェア型（半導体型）の単層カーボンナノチューブ10mgを導入し、本容器を電解研磨されたSUS316L製チャンバー（容量30mL）に設置した。単層カーボンナノチューブとしては、両端が閉鎖された構造のものを用いた。更に、チャンバー内を、窒素ガスの気流（20mL/min）下で、4℃/minの昇温速度で250℃まで昇温した後、温度250℃で1時間の恒温処理を行った。

[0049] 次に、チャンバー内を処理ガスに真空置換し、流量25mL/minで処理ガスを流して、フッ素化処理をした。フッ素化処理の処理時間は4時間とした。また、処理ガスとしては、フッ素（F₂）ガスと窒素ガスの混合ガスを用いた。さらに、フッ素ガスの濃度は処理ガスの全体積に対し20vol%とした。フッ素化処理後、チャンバー内を窒素ガスに真空置換し、窒素気流（20mL/min）の下、室温まで放冷し、その後、チャンバーからフッ素化処理後の単層カーボンナノチューブを取り出した。

[0050] 次に、アルミナ容器にフッ素化処理後の単層カーボンナノチューブを入れ、本容器を電気管状炉内に設置して真空アニール処理を行った。すなわち、電気管状炉内を 1.0×10^{-5} Paまで真空引きし、当該圧力条件下で、昇温速度3.5℃/minにて、450℃まで昇温させた。昇温後、450℃で1時間の恒温処理を行った。この450℃までの昇温と、450℃・1時間での高温処理とにより、単層カーボンナノチューブからフッ素基を脱離させ、空孔欠陥を生成させた。続いて、前記圧力条件下で、昇温速度2.5℃/minにて、1200℃まで昇温させた。昇温後、温度1200℃で3時間の恒温処理を行った。この1200℃までの昇温と、1200℃・3時間での高温処理とにより、単層カーボンナノチューブに生成させた空孔欠陥における炭素原子を再配列させて再配列構造を導入した。その後、電気管状炉内を室温まで放冷した後、チャンバー内を窒素ガスに置換し、本実施例に係る単層カーボンナノチューブを製造した。

[0051] （比較例1）

本比較例においては、アームチェア型（半導体型）の単層カーボンナノチ

ューブに対し、フッ素化処理を行わず真空アニール処理のみを行った。それ以外は、実施例 1 と同様にして本比較例に係る単層カーボンナノチューブを製造した。尚、単層カーボンナノチューブとしては、両端が閉鎖された構造のものをを用いた。

[0052] (元素分析)

処理前の単層カーボンナノチューブ、並びに実施例 1 及び比較例 1 に係る単層カーボンナノチューブのそれぞれについて、X 線光電子分光法 (Thermo Fisher Scientific 社製、商品名: K-Alpha) を用いて元素分析を行った。

[0053] (電気伝導性の評価)

[0054] <大気下での導電率測定>

処理前の単層カーボンナノチューブ、並びに実施例 1 及び比較例 1 に係る単層カーボンナノチューブのそれぞれについて、5 mg を 50 mL のエタノール中に入れ、15 分間の超音波処理を実施して分散液を調製した。その後、分散液を減圧濾過し、縦 1 cm × 横 1 cm × 厚さ 0.5 mm の薄膜サンプルを作製した。

[0055] 続いて、それぞれの薄膜サンプルの四隅に金電極が当接するように取り付け、さらに各金電極からリード線を試料ホルダーに取り付けた。そして、4 端子法により各薄膜サンプルの比抵抗を測定し、電気伝導率を算出した。測定は、大気圧下、気温 25℃、相対湿度 35% の条件で行った。測定の結果を下記表 1 に示す。

[0056] <真空下における導電率測定>

また、前記薄膜サンプルの減圧下での導電率について、4 端子法により測定を行った。すなわち、各薄膜サンプルの四隅に金電極が当接するように取り付け、さらに各金電極からリード線を試料ホルダーに取り付けた。続いて、各薄膜サンプルを備えた試料ホルダーをそれぞれチャンバー内に入れ、ロータリーポンプでチャンバー内を 1.0×10^{-5} Pa まで真空引きした。その後、チャンバー内を減圧条件下で 300℃ にて加熱処理し、薄膜サンプル

に吸着している酸素原子を除去した。続いて、減圧条件下でチャンバー内を室温まで冷却し、4端子法により各薄膜サンプルの比抵抗を測定し、電気伝導率を算出した。測定は、圧力 1.0×10^{-5} Pa の下、気温 25°C 、相対湿度 35% の条件で行った。測定の結果を下記表 1 に示す。

[0057] [表1]

	大気圧下		減圧下	
	比抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	電気伝導率 (S/m)	比抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	電気伝導率 (S/m)
処理前	0.049	2041	0.070	1429
実施例 1	0.070	1429	0.048	2083
比較例 1	0.050	2000	0.071	1408

[0058] (結果)

表 1 から分かる通り、処理前及び比較例 1 の単層カーボンナノチューブの場合、大気圧下における比抵抗は減圧下における比抵抗と比べ小さい値となっており、大気圧下での導電率が高いことがわかる。一方、本実施例の単層カーボンナノチューブでは、大気圧下における比抵抗が減圧下における比抵抗よりも高い値となっており、減圧下において電気伝導率が 45% 以上向上していることが確認された。

[0059] また、元素分析の結果、処理前、実施例 1 及び比較例 1 の各単層カーボンナノチューブのいずれにおいてもフッ素原子は検出されなかった（フッ素原子の原子組成百分率 $0 \text{ at } \%$ ）。このうち、実施例 1 に係る単層カーボンナノチューブについては、大気圧下の比抵抗と減圧下の比抵抗の値の変化がフッ素基の存在によるものではないことが確認された。その結果、実施例 1 の単層カーボンナノチューブにおいては、再配列構造である炭素五員環構造と炭素七員環構造が導入されていることが示された。

請求の範囲

- [請求項1] 炭素六員環ネットワークを有する炭素材料であって、
前記炭素六員環ネットワーク中に、再配列構造である炭素五員環構造と炭素七員環構造がそれぞれ組み込まれている炭素材料。
- [請求項2] 前記炭素六員環ネットワークを有する炭素材料がカーボンナノチューブであり、
前記再配列構造である炭素五員環構造と炭素七員環構造が、前記カーボンナノチューブの少なくとも側面にそれぞれ組み込まれている請求項1に記載の炭素材料。
- [請求項3] 前記カーボンナノチューブが、ジグザグ型単層カーボンナノチューブ、アームチェア型単層カーボンナノチューブ又はキラル型単層カーボンナノチューブである請求項2に記載の炭素材料。
- [請求項4] 前記炭素六員環ネットワークを有する炭素材料がグラフェンである請求項1に記載の炭素材料。
- [請求項5] 炭素六員環ネットワークを有する炭素材料に、フッ素含有ガスを含む処理ガスを接触させて、当該炭素材料の表面にフッ素基を導入するフッ素化処理工程と、
前記フッ素化処理工程後の炭素材料を、温度400℃～1500℃の条件下でアニール処理することにより、前記フッ素基を脱離させて炭素六員環構造に空孔を生じさせ、再配列構造である炭素五員環構造と炭素七員環構造をそれぞれ導入するアニール処理工程とを含む炭素材料の製造方法。
- [請求項6] 前記炭素六員環ネットワークを有する炭素材料としてカーボンナノチューブを用い、
前記アニール処理により、前記再配列構造である炭素五員環構造と炭素七員環構造を、前記カーボンナノチューブの側面にそれぞれ導入する請求項5に記載の炭素材料の製造方法。
- [請求項7] 前記カーボンナノチューブとして、ジグザグ型単層カーボンナノチ

ューブ、アームチェア型単層カーボンナノチューブ又はキラル型単層カーボンナノチューブを用いる請求項 6 に記載の炭素材料の製造方法。

[請求項8] 前記炭素六員環ネットワークを有する炭素材料としてグラフェンを用いた請求項 5 に記載の炭素材料の製造方法。

[請求項9] 請求項 1 ～ 4 の何れか 1 項に記載の炭素材料を含む電子放出材料。

補正された請求の範囲
[2018年4月17日(17.04.2018)国際事務局受理]

- [請求項 1] 炭素六員環ネットワークを有する炭素材料であって、
前記炭素六員環ネットワーク中に、再配列構造である炭素五員環構造と炭素七員環構造がそれぞれ組み込まれている炭素材料。
- [請求項 2] 前記炭素六員環ネットワークを有する炭素材料がカーボンナノチューブであり、
前記再配列構造である炭素五員環構造と炭素七員環構造が、前記カーボンナノチューブの少なくとも側面にそれぞれ組み込まれている請求項 1 に記載の炭素材料。
- [請求項 3] 前記カーボンナノチューブが、ジグザグ型単層カーボンナノチューブ、アームチェア型単層カーボンナノチューブ又はキラル型単層カーボンナノチューブである請求項 2 に記載の炭素材料。
- [請求項 4] 前記炭素六員環ネットワークを有する炭素材料がグラフェンである請求項 1 に記載の炭素材料。
- [請求項 5] (追加) 前記炭素材料の表面には、炭素-フッ素結合によるフッ素基が存在する請求項 1 に記載の炭素材料。
- [請求項 6] (補正後) 炭素六員環ネットワークを有する炭素材料に、フッ素含有ガスを含む処理ガスを接触させて、当該炭素材料の表面にフッ素基を導入するフッ素化処理工程と、
前記フッ素化処理工程後の炭素材料を、温度 400℃～1500℃の条件下でアニール処理することにより、前記フッ素基を脱離させて炭素六員環構造に空孔を生じさせ、再配列構造である炭素五員環構造と炭素七員環構造をそれぞれ導入するアニール処理工程とを含む炭素材料の製造方法。
- [請求項 7] (補正後) 前記炭素六員環ネットワークを有する炭素材料としてカーボンナノチューブを用い、

前記アニール処理により、前記再配列構造である炭素五員環構造と炭素七員環構造を、前記カーボンナノチューブの側面にそれぞれ導入する請求項 6 に記載の炭素材料の製造方法。

[請求項 8] (補正後) 前記カーボンナノチューブとして、ジグザグ型単層カーボンナノチューブ、アームチェア型単層カーボンナノチューブ又はキラル型単層カーボンナノチューブを用いる請求項 7 に記載の炭素材料の製造方法。

[請求項 9] (補正後) 前記炭素六員環ネットワークを有する炭素材料としてグラフェンを用いた請求項 6 に記載の炭素材料の製造方法。

[請求項 10] (補正後) 請求項 1 ～ 5 の何れか 1 項に記載の炭素材料を含む電子放出材料。

条約第 19 条（1）に基づく説明書

請求の範囲第 1 項乃至第 4 項は変更しない。新たな請求の範囲第 5 項を追加する。

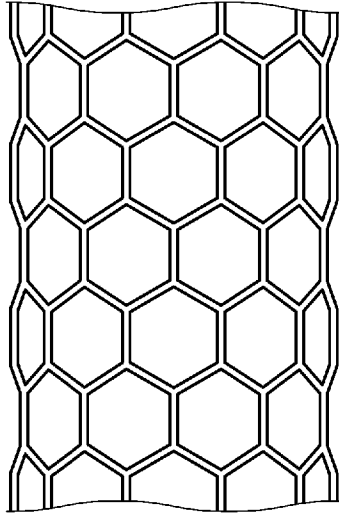
請求の範囲第 6 項乃至第 10 項を補正する。

（i）補正の根拠：請求の範囲第 5 項は、炭素材料の表面に炭素－フッ素結合によるフッ素基が存在することを特徴とするものである。この補正の根拠は、出願時の明細書の段落〔0028〕及び〔0043〕の開示によるものである。

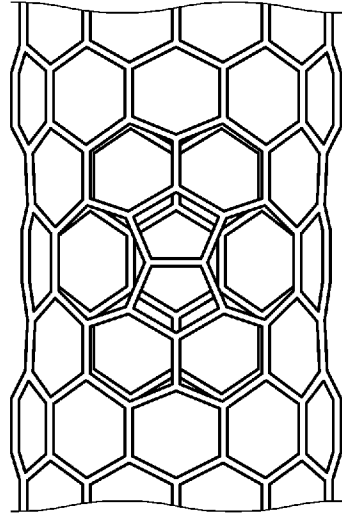
（ii）補正の根拠：請求の範囲第 6 項乃至第 10 項は、それぞれ出願時の請求の範囲第 5 項乃至第 9 項に示されている。

[図1]

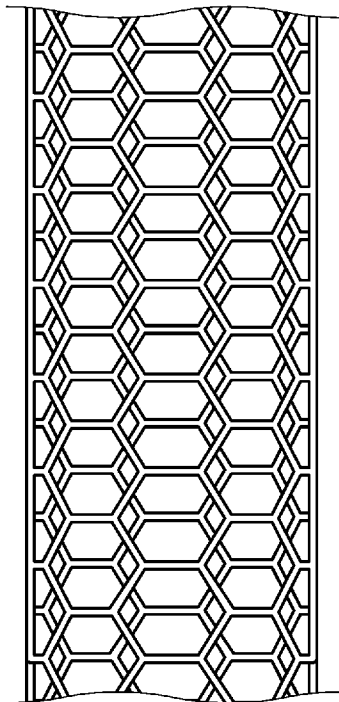
(a)



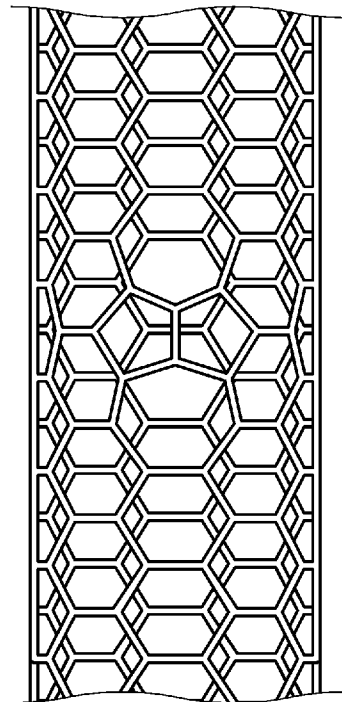
(b)



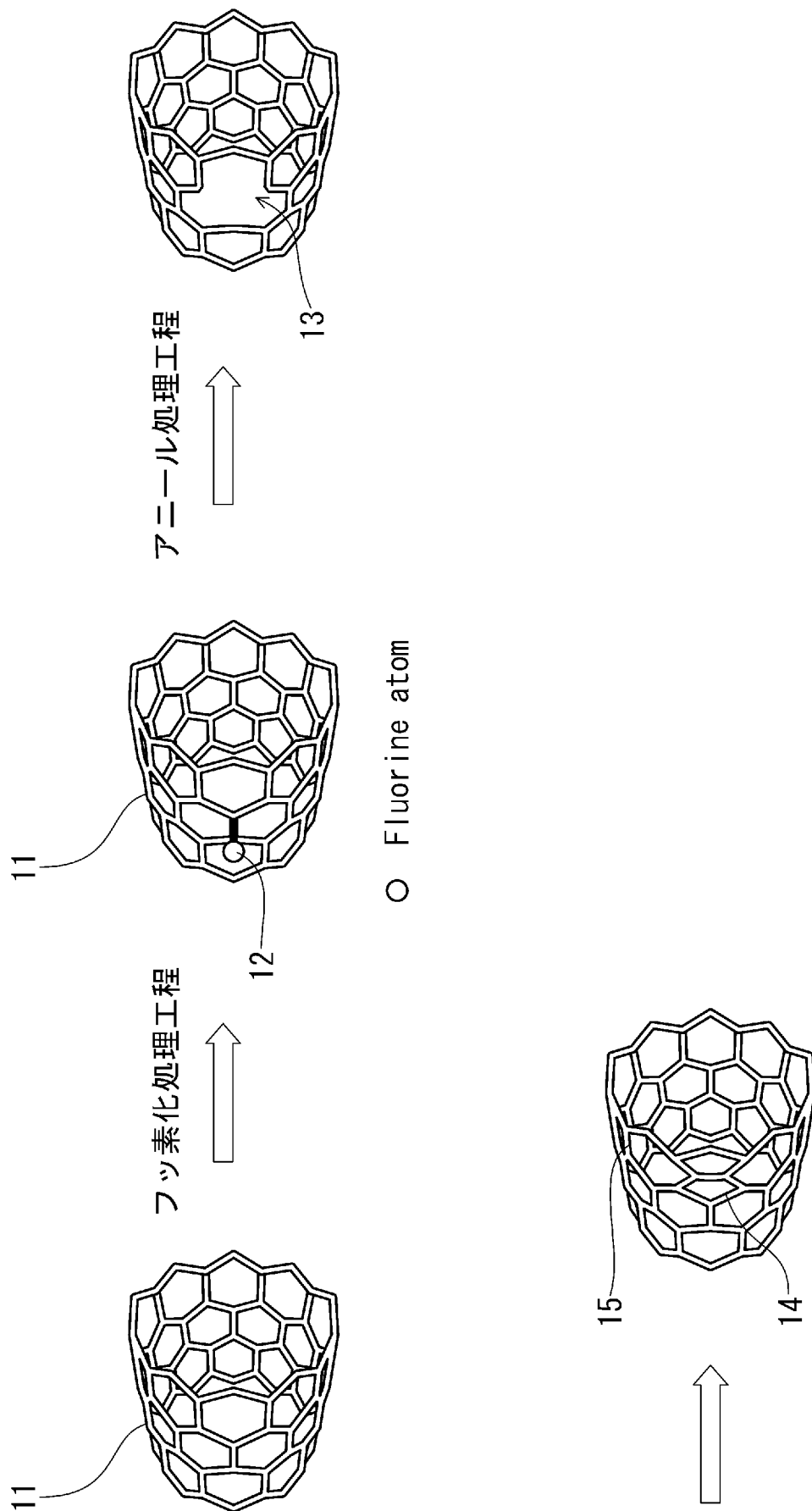
(c)



(d)



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/043491

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C01B32/158(2017.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, B82Y40/00(2011.01)i,
H01B1/04(2006.01)i, H01G11/36(2013.01)i, H01J9/02(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)

Int.Cl. C01B32/00-32/991, B82Y30/00, B82Y40/00, H01B1/04, H01G11/36, H01J9/02

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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

JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2014-533973 A (PALTI, Yoram) 18 December 2014, paragraph [0006], fig. 1, 2 & WO 2013/041950 A1 & CA 2848636 A	1-2, 4
X	溝口 則幸, Ston-wales 欠陥をもつアームチェア炭素ナノチューブの HOMO-LUMO ギャップのチューブ長依存性, ケモインフォマティクス討論会予稿集, 06 November 2011, p. 6, ("HOMO-LUMO gaps of armchair carbon nanotubes with Stone-Wales defect"), non-official translation (MIZOGUCHI, Noriyuki, Proceeding of panel discussion on cheminformatics)	1-4, 9
A	JP 2013-75783 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP.) 25 April 2013, entire text (Family: none)	1-9



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
29 January 2018 (29.01.2018)

Date of mailing of the international search report
20 February 2018 (20.02.2018)

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/JP2017/043491

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2016-113364 A (TOHOKU UNIVERSITY) 23 June 2016, entire text & US 2016/0167968 A1 & KR 10-2016-0073286 A	1-9
A	JP 2013-529176 A (THE UNIVERSITY OF MANCHESTER) 18 July 2013, entire text & US 2011/0303121 A1 & CN 103003197 A & KR 10-2013-0133123 A & WO 2011/154748 A1	1-9
A	WO 2010/07 4000 A1 (TOHOKU UNIVERSITY) 01 July 2010, entire text & JP 10-7 4000 A1 & US 2011/0253945 A1 & WO 2010/074000 A1 & EP 2377814 A1 & CN 102264640 A	1-9
A	JP 2004-352608 A (SAMSUNG CORNING CO., LTD.) 16 December 2004, entire text & KR 10-0657351 B1	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C01B32/158(2017.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, B82Y40/00(2011.01)i, H01B1/04(2006.01)i, H01G11/36(2013.01)i, H01J9/02(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. C01B32/00-32/991, B82Y30/00, B82Y40/00, H01B1/04, H01G11/36, H01J9/02

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

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

JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (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	JP 2014-533973 A (パルティ、ヨーラム) 2014. 12. 18, [0006]、[図1]、[図2] & WO 2013/041950 A1 & CA 2848636 A	1-2、4
X	溝口 則幸, Ston-wales 欠陥をもつアームチェア炭素ナノチューブの HOMO-LUMO ギャップのチューブ長依存性, ケモインフォマティクス討論会予稿集, 2011. 11. 06, P 6	1-4、9
A	JP 2013-75783 A (三菱マテリアル株式会社) 2013. 04. 25, 全文 (ファミリーなし)	1-9

☑ 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

29. 01. 2018

国際調査報告の発送日

20. 02. 2018

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)

廣野 知子

4 G

9266

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
A	JP 2016-113364 A (国立大学法人東北大学) 2016.06.23, 全文 & US 2016/0167968 A1 & KR 10-2016-0073286 A	1-9
A	JP 2013-529176 A (ザ・ユニバーシティ・オブ・マンチェスター) 2013.07.18, 全文 & US 2011/0303121 A1 & CN 103003197 A & KR 10-2013-0133123 A & WO 2011/154748 A1	1-9
A	WO 2010/074000 A1 (国立大学法人東北大学) 2010.07.01, 全文 & JP 10-74000 A1 & US 2011/0253945 A1 & WO 2010/074000 A1 & EP 2377814 A1 & CN 102264640 A	1-9
A	JP 2004-352608 A (三星コーニング株式会社) 2004.12.16, 全文 & KR 10-0657351 B1	1-9