(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5588038号
(P5588038)

(45)発行日　平成26年9月10日(2014.9.10)　(24)登録日　平成26年8月1日(2014.8.1)

(51)Int.Cl.		F I		
C08J 5/04	(2006.01)	C08J	5/04	CEZ
D01F 9/127	(2006.01)	D01F	9/127	
C23C 16/26	(2006.01)	C23C	16/26	
C23C 14/06	(2006.01)	C23C	14/06	F
B01J 37/00	(2006.01)	B01J	37/00	Z

請求項の数 15　外国語出願　(全 17 頁)

(21)出願番号　特願2013-68680(P2013-68680)
(22)出願日　平成25年3月28日(2013.3.28)
(62)分割の表示　特願2009-527212(P2009-527212)の分割
原出願日　平成19年8月29日(2007.8.29)
(65)公開番号　特開2013-144809(P2013-144809A)
(43)公開日　平成25年7月25日(2013.7.25)
審査請求日　平成25年4月10日(2013.4.10)
(31)優先権主張番号　0617460.1
(32)優先日　平成18年9月5日(2006.9.5)
(33)優先権主張国　英国(GB)
(31)優先権主張番号　60/824,565
(32)優先日　平成18年9月5日(2006.9.5)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　508305926
エアバス　オペレーションズ　リミティド
イギリス国，ブリストル　ビーエス９９　７エーアール，フィルトン，ニュー　フィルトン　ハウス
(74)代理人　100099759
弁理士　青木　篤
(74)代理人　100077517
弁理士　石田　敬
(74)代理人　100087413
弁理士　古賀　哲次
(74)代理人　100102990
弁理士　小林　良博
(74)代理人　100128495
弁理士　出野　知

最終頁に続く

(54)【発明の名称】複合材の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
強化材の層を成長させそして該層をマトリックスで含浸することによって各シートを製造する、２層以上の複合材シートを製造すること、
前記シートを積層してラミネート構造を形成すること、及び、
前記ラミネート構造をモールディングすること、
を含む、複合材の製造方法。
【請求項２】
含浸の間にマトリックスを加熱することをさらに含む、請求項１記載の方法。
【請求項３】
前記マトリックスをレーザービームによって加熱する、請求項２記載の方法。
【請求項４】
前記強化材の層の上にマトリックス材料の層を堆積させ、そしてマトリックス材料の層の少なくとも一部を加熱することで前記強化材の層が含浸される、請求項２又は３記載の方法。
【請求項５】
前記マトリックス材料の層は粉体である、請求項４記載の方法。
【請求項６】
前記強化材の層は毛細管作用によって含浸される、請求項１～５のいずれか１項記載の方法。

【請求項７】
前記マトリックスはポリマーである、請求項１～６のいずれか１項記載の方法。
【請求項８】
前記マトリックスは熱可塑性である、請求項１～７のいずれか１項記載の方法。
【請求項９】
前記マトリックスは熱硬化性である、請求項１～７のいずれか１項記載の方法。
【請求項１０】
前記強化材の層はカーボンファイバーを含む、請求項１～９のいずれか１項記載の方法。
【請求項１１】
前記各シートは強化材の単層のみを有する、請求項１～１０のいずれか一項記載の方法。
【請求項１２】
前記シートは重ね合わせられて、ラミネート構造を形成し、ある形状に切断され、そしてモールディングされて複合材要素を形成する、請求項１～１１のいずれか一項記載の方法。
【請求項１３】
懸濁液又は溶液中に触媒粒子を含む液体のドロップレットを表面上にスプレーすることで、前記強化材の層の成長を触媒するための触媒粒子の層を形成させることにより、前記強化材の各層は製造される、請求項１～１２のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１４】
前記液体はコロイド懸濁液中に触媒粒子を含む、請求項１３記載の方法。
【請求項１５】
前記強化材の層を幅方向および／または長さ方向に横切って充填密度が変化している強化材の各層を成長させることをさらに含む、請求項１～１４のいずれか１項記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は複合材の製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
カーボンナノチューブをベースとするナノ複合材はE.T. Thostenson and T-W. Chou, "Aligned Multi-Walled Carbon Nanotube-Reinforced Composites: Processing and Mechanical Characterization", Journal of Physics D: Applied Physics, 35(16) L77-L80 (2002) に記載されている。この論文によると、ナノ複合材の特性の改良に向けての最も重要な課題の１つはポリマーマトリックス中でのナノチューブの均一な分散体を得ることである。この論文に示された解決法はミクロスケールの２軸押出機である。
【発明の概要】
【０００３】
本発明の１つの態様は、強化材の層を成長させること、
前記層をマトリックスで含浸すること、及び、
前記強化材の層の成長の間に電磁場を印加することで前記強化材の層を整列させること、
を含む、複合材の製造方法を提供する。
【０００４】
典型的には、電磁場は垂直又は鋭角のいずれかの、ある角度でもって強化材の層に印加される。
【０００５】
強化材の層の成長は層の成長の間にプラズマを形成することで促進されうる。このことにより、より低い温度、通常、２５～５００℃で成長を行うことが可能になる。

【０００６】
本発明のさらなる態様は、強化材の層を成長させること、
前記層をマトリックスで含浸すること、及び、
前記強化材の層の成長を触媒するための触媒粒子の層であって、該層を横切って触媒粒子の充填密度が変化している、触媒粒子の層を形成させること、
を含む、複合材の製造方法を提供する。
【０００７】
本発明のさらなる態様は、強化材の層を成長させること、
前記層をマトリックスで含浸すること、及び、
懸濁液又は溶液中に触媒粒子を含む液体のドロップレットを表面上にスプレーすることで、前記強化材の層の成長を触媒するための触媒粒子の層を形成させること、
を含む、複合材の製造方法を提供する。
【０００８】
本発明のさらなる態様は、強化材の層を横切って充填密度を変化させながら、該層を成長させること、及び、
前記層をマトリックスで含浸すること、
を含む、複合材の製造方法を提供する。
【０００９】
本発明のさらなる態様は、強化材の層を成長させそして該層をマトリックスで含浸することによって各シートを製造する、２層以上の複合材シートを製造すること、
前記シートを積層してラミネート構造を形成すること、及び、
前記ラミネート構造をモールディングすること、
を含む、複合材の製造方法を提供する。
【００１０】
本発明のこの態様はシート（単層又は多層）を形成するために使用でき、該シートは従来の「プリプレグ」と同様に加工され、すなわち、シートを積層してラミネート構造を形成し、そして該ラミネート構造をモールディングして複合材要素を形成することで加工される。
【００１１】
本発明のさらなる態様は、強化材の層を成長させるための装置、
前記層に電磁場を印加するための電極、及び、
前記層にマトリックス材料を塗布し、各層をマトリックス材料で含浸するための含浸装置、
を含む、複合材を製造するための機器を提供する。
【００１２】
本発明のさらなる態様は、現場（in-situ）で強化材の層を成長させるための装置、
前記強化材の層の成長を触媒するための触媒粒子の層であって、該層を横切って触媒粒子の充填密度が変化している、触媒粒子の層を形成させるための手段、及び、
前記層にマトリックス材料を塗布し、各層をマトリックス材料で含浸するための含浸装置、
を含む、複合材を製造するための機器を提供する。
【００１３】
本発明のさらなる態様は、強化材の層を横切って充填密度を変化させながら、該層を成長させるための装置、及び、
前記層にマトリックス材料を塗布し、各層をマトリックス材料で含浸するための含浸装置、
を含む、複合材を製造するための機器を提供する。
【００１４】
本発明のさらなる態様は、強化材の層を現場（in-situ)で成長させるための装置、
懸濁液又は溶液中に触媒材料を含む液体のドロップレットを、プリンティングオリフィ

スから表面上にスプレーすることで、前記強化材の層の成長を触媒するための触媒粒子の層を形成させるためのプリンティングヘッド、及び、
前記層にマトリックス材料を塗布し、該層をマトリックス材料で含浸するための含浸装置、
を含む、複合材を製造するための機器を提供する。

【００１５】

以下の記載は本発明のすべての態様に適用される。
強化材の層はアーク放電法によって現場で成長されうる。ここで、負電極中に含まれる原料は放電により生じる高温のために昇華する。又は、強化材の層はレーザーアブレーション法によって現場で成長されうる。ここで、プロセスチャンバー中に不活性ガスをブリードしながら、高温反応器内でパルスレーザーがターゲットを蒸発させる。蒸発した材料が凝縮する際に、反応器のより低温の表面に強化材の層が発現する。放電又はレーザーアブレーションの場合に、強化材の層を構成する要素（たとえば、カーボンナノチューブ）は気相状態で形成され、層の現場での成長が基材上での要素の凝縮によって起こる。しかしながら、このようなアーク放電及びレーザーアブレーション法での問題は高体積での製造に向かないことであり、そして、高温を要求する傾向があることである。それゆえ、好ましくは、方法が、たとえば、化学気相蒸着法の一部として、強化材の成長を触媒する触媒粒子の層を形成することを含む。このことで、より低温、通常、２５～５００℃の範囲で成長を行うことが可能になる。この場合、事前に形成された要素を蓄積させることで成長させる代わりに、強化材の層を構成する要素を現場で成長させることによって層が成長する。

【００１６】

触媒粒子は水、油又はアルコール中の溶液中に維持された金属塩の沈殿によって直接的に堆積されるか、又は、コロイド懸濁液として、たとえば、プリンティングヘッドから堆積されることができる。

【００１７】

通常、方法は、レーザー又は他の熱源を用いて、含浸の間にマトリックスを加熱することをさらに含む。マトリックス材料は、通常、層として堆積され、たとえば、粉体の層として堆積され、それが現場で加熱されて強化材を含浸する。

【００１８】

含浸は通常、毛細管作用の方法によって行う。

【００１９】

マトリックスは、チタンなどの金属、又は、熱硬化性樹脂又はポリエーテルエーテルケトン（ＰＥＥＫ）などの熱可塑性材料などのポリマーであってよい。

【００２０】

強化材の層は、通常、チューブ、繊維又はプレートなどの延長構造を有する強化材要素を含む。強化材要素は中実であってもチューブ状であってもよい。たとえば、強化材要素は単層カーボンナノチューブ、多層カーボンナノチューブ、又は、非晶質カーボンの層で被覆されたカーボンナノチューブであることができる。

【００２１】

好ましくは、強化材の層は、１００を超えるアスペクト比を有する強化材要素を含む。

【００２２】

好ましくは、強化材の層は、１００ｎｍ未満の直径を有する強化材要素を含む。

【００２３】

強化材は炭化珪素又はアルミナなど、いかなる材料から形成されてもよいが、好ましくは、強化材の層はカーボンファイバーを含む。このことは、炭素－炭素結合の強度及び剛性のために好ましい。

【００２４】

本方法は２層以上の複数層が形成されるエンジニアリング構造を形成するために用いることができ、又は、単層のみの強化層を含むシート又はフィルムを形成するために用いる

こともできる。
【００２５】
以下において、本発明の態様を図面を参照しながら説明する。
【図面の簡単な説明】
【００２６】
【図１】多層の熱可塑性マトリックス複合材の製造の工程を示す。
【図２】多層の熱可塑性マトリックス複合材の製造の工程を示す。
【図３】多層の熱可塑性マトリックス複合材の製造の工程を示す。
【図４】多層の熱可塑性マトリックス複合材の製造の工程を示す。
【図５】多層の熱可塑性マトリックス複合材の製造の工程を示す。
【図６】多層の熱可塑性マトリックス複合材の製造の工程を示す。
【図７】多層の熱可塑性マトリックス複合材の製造の工程を示す。
【図８】多層の熱可塑性マトリックス複合材の製造の工程を示す。
【図９】多層の熱可塑性マトリックス複合材の製造の工程を示す。
【図１０】多層の熱可塑性マトリックス複合材の製造の工程を示す。
【図１１】薄膜熱可塑性マトリックス複合材の製造の工程を示す。
【図１２】薄膜熱可塑性マトリックス複合材の製造の工程を示す。
【図１３】薄膜熱可塑性マトリックス複合材の製造の工程を示す。
【図１４】薄膜熱硬化性マトリックス複合材の製造の工程を示す。
【図１５】薄膜熱硬化性マトリックス複合材の製造の工程を示す。
【図１６】薄膜熱硬化性マトリックス複合材の製造の工程を示す。
【図１７】薄膜熱硬化性マトリックス複合材の製造の工程を示す。
【図１８】薄膜熱硬化性マトリックス複合材の製造の工程を示す。
【図１９】薄膜熱硬化性マトリックス複合材の製造の工程を示す。
【図２０】薄膜熱硬化性マトリックス複合材の製造の工程を示す。
【発明を実施するための形態】
【００２７】
態様の詳細な説明
図１に示す機器１はプロセスチャンバー（図示せず）内に収容されている。負プラズマ源電極２及び正プラズマ源電極３は出力源４によって接続されている。レーザー５は正プラズマ源３の上方にあり、ラスタースキャニング機構（図示せず）に接続されている。ガスサプライ６は、チャンバーへの予熱されたプロセスガス、たとえば、CH_4／H_2を供給するためにオン及びオフすることができる。第二のガスサプライ７はプロセスチャンバーへの不活性ガス、たとえば、N_2を供給するためにオン及びオフすることができる。不活性ガスはマトリックス材料の融点温度又はそれよりわずかに低い温度に予熱される。電極２も同様の温度に加熱要素（図示せず）によって加熱される。
【００２８】
加熱されたホッパー８及び冷却されたインクジェットプリンティングヘッド９を輸送機構（図示せず）上に取り付けられ、この輸送機構はホッパー８及びプリンティングヘッド９を図１中、左から右（すなわち、負プラズマ源２の一端から他端）に移動させることができる。輸送機構（図示せず）は負プラズマ源２を上下に移動するために提供される。
【００２９】
図１～１０は機器の側面図であり、図面の平面から外れた第３（幅）の寸法を示していない。しかしながら、電極２、３、レーザー５、ホッパー８及びプリンティングヘッド９は機器の幅を横切って延在している。
【００３０】
図２に示す第１のプロセス工程において、ホッパー（８）はポリエーテルエーテルケトン（ＰＥＥＫ）などのポリマーの粉体で充填されている。ホッパー８は負プラズマ源２を横切って移動され、そしてホッパー８中のディスペンシングオリフィス（示していない）が開放されてポリマー粉体の層１０が堆積される。このように、源２はアディティブ層製

造プロセスのための床又はプラットフォームとして機能する。オリフィスはその後、閉止される。不活性ガスはポリマーの酸化を抑制する。レーザー５をオンにして、ラスター機構が層１０を横切ってビームを走査し、層１０を固着させる。レーザービームの加熱効果によって、ポリマー層１０が融解する。レーザービームの経路のシャッター（図示していない）を開放しそして閉止し、層１０の上を走査している際にビームを選択的に調節する。このため、層１０は所望の形状を形成するために要求される領域だけで固着する。より詳細には、所望の三次元形状によって一連のスライスを画定するコンピュータ補助設計（ＣＡＤ）モデルによってシャッターを開閉する。

【００３１】

図３に示す第２のプロセス工程において、プリンティングヘッド９を層１０を横切って移動させ、触媒粒子１１の配列を堆積させる。プリンティングヘッド９は層１０の上にコロイドドロップの配列をスプレーし、高温不活性ガス環境中でコロイドが蒸発し、コロイドドロップ中に懸濁された金属触媒粒子１１が堆積される。触媒粒子１１は、たとえば、金属であり、好ましくは、遷移金属、Ｆｅ、Ｎｉ又はＣｏ又はその合金であってよく、コロイド液体は、たとえば、アルコール、水、油又はその混合物であることができる。流体をベースとする冷却装置（図示せず）はプリンティングヘッド９及びプリント流体を含有するリザーバー（図示せず）を冷却し、流体がプリントされる前に、コロイド液体が沸騰することを防止する。プリンティングヘッド９のプリンティングオリフィス（ドロップレットのスプレーを吐出する）を層１０に十分に近くに配置し、コロイド液体が層１０に衝突する前に、悪影響を及ぼして空中に蒸発することのないようにする。

【００３２】

触媒粒子１１を図３に、例示のために層１０の長さに沿って規則的な間隔で示しているが、粒子間の間隔は長さ及び幅の範囲で本質的にランダムである。

【００３３】

各触媒粒子の直径は、通常、１ｎｍ～１μｍの範囲であり、そして触媒粒子は密に充填されていても、又は、間隔が開いていてもよい。

【００３４】

図４に示す第３のプロセス工程において、炭素質のフィード原料をガスサプライ６から導入し、出力源４をオンにし、電極２，３の間にプラズマを生成させる。これにより、電極２、３の間の電磁場の方向に整列された、ナノファイバー１２の層の現場成長が行われる。成長機構はBaker (Baker, R.T.K., Barber, M.A., Harris, P.S., Feates, F.S. & Waire, R.J. JJ Catal 26 (1972)) によって記載されているとおりである。炭素質ガスは金属触媒粒子の表面上で解離され、炭素がその表面上に吸着され、それが沈殿面に拡散することによって輸送され、触媒粒子を先端に有する炭素フィラメントを形成するということが一般に受け入れられている。この拡散が触媒のバルク中を通って起こるのか又はその表面に沿って起こるのか、そして、拡散が炭素濃縮によって起こるのか又は熱勾配によって起こるのかについての議論は継続してなされている。このように、成長プロセスが完了したときに、ナノファイバー１２の「林立」が生じ、各ナノファイバー１２の先端には触媒粒子１１を有している。

【００３５】

触媒粒子及びプラズマによって、マトリックスの融点よりも低い、比較的に低い温度でのナノファイバーの成長が可能になる。

【００３６】

ナノファイバーの直径は、通常、１ｎｍ～１μｍの範囲である。このように、「ナノファイバー」として記載しているけれども、ファイバー１２の直径は、所望ならば、１００ｎｍを超えてもよい。

【００３７】

いったん、適切な長さのナノファイバー１２が成長したら、プラズマ出力源４及びガスサプライ６をオフにし、不活性ガスをパージし、そして図５に示す第４のプロセス工程において、プラットフォーム２を下げ、ホッパー８をナノファイバー１２の層に沿って移動

させ、ポリマー粉体のさらなる層１３を堆積させる。ポリマー粉体のサイズは、通常、ナノファイバー１２の直径より３桁大きく、そしてナノファイバー１２の間隔より有意に大きい。結果として、図５に示すように、ポリマー粉体層１３はナノファイバー１２の層の上に配置される。層１３は、２０～５０μｍのポリマー粉体サイズの何倍かの厚さであり、通常、０．２～０．５ｍｍの大きさである。

【００３８】

図６に示す第５のプロセス工程において、レーザー５をオンにし、層１３を横切ってラスター機構でビームを走査し、それにより、固着された層１３’を形成させる。ラスター走査の間に、所望の形状で固着された層１３’を形成するために必要とされるとおりにシャッターを開閉する。

【００３９】

固着されていないポリマー層１３の厚さは、図６に示すように、ナノファイバー１２の層がその厚さの低部にわたってマトリックスで部分的にのみ含浸され、ナノファイバー１２の層の上部は露出されたままとなるように選択される。例として、図５に示す、固着されていない層１３の厚さは０．２～０．５ｍｍの範囲であることができ、そして図６に示す、固着された層１３’の厚さは０．１～０．２５ｍｍの範囲であることができる。このため、この場合には、固着されたマトリックス１３’の層よりも若干厚いナノファイバー１２は０．１ｍｍを超える長さを有し、アスペクト比が１００を超える。ファイバー１２の長さと、固着された層１３’の厚さとの比は図６において約２：１であるが、このことは例示の目的のみであり、実際には、もっとずっと低い程度のオーバーラップ（たとえば、１．０５：１の比）が有意な層間強化を提供するために要求される。

【００４０】

その後、レーザーをオフにし、図２～６の５つのプロセス工程を繰り返し、一連の層のナノファイバーの層を蓄積させ、ここで、次の層を堆積させる前に、各層がマトリックスで含浸される。

【００４１】

このように、第１の繰り返しにおいて、触媒粒子１４の第２の層は図７に示すように堆積される。図７において、触媒粒子１４はナノファイバー１２の配列と交互に規則的な配列で示されている。しかしながら、マトリックス粒子１４の分布は長さ及び幅の寸法の両方で本質的にランダムである。

【００４２】

図８に示すとおり、ナノファイバー１５の第２の層は、その後、触媒粒子１４によって触媒されて成長する。ナノファイバー１５の第２の層はナノファイバー１２の前の層に部分的にオーバーラップされていることに注意されたい。このことは「層間強化」とともに、「層内強化」をもたらす。図８において、垂直に延在しているナノファイバー１５で第２の層を示しているが、別の態様において、第２のプラズマ源３はプラットフォーム２に対して移動することができ、それにより、第２の層中のナノファイバーは異なる方向で整列し、たとえば、垂直から４５°の鋭角で整列される。所望ならば、ナノファイバーの各々の逐次の層について、電磁場が再指向されうる。要求される位置に、プラットフォーム２に対してプラズマ源電極３を移動させるように輸送機構（図示せず）が提供される。同様に、所望の角度の電磁場が提供されるように、プラットフォーム２を移動させ又は回転させるための機構（図示せず）も提供されうる。

【００４３】

図９に示すとおり、負プラズマ源２を再び下げ、そしてポリマー粉体の更なる層１６をナノファイバーの層１５の上に堆積させる。

【００４４】

図１０に示すとおり、その後、層１６をレーザー５によって固着させ、固着された層１６’を形成する。

【００４５】

そのプロセスを、その後、必要に応じて繰り返し、ナノファイバーの各層を、所望の二

次元形状及び寸法の断面を形成するように選択的に含浸する。いったん、構造体が形成すると、固着されていない粉体は除去され、所望の三次元形状を有する要素を残す。

【００４６】

上記の態様において、触媒粒子１１、１４のそれぞれの層はファイバーの各層に堆積される。別の態様において、図８に示す重なり合わせた形態の一連の別個のファイバーとして成長するのでなく、末端から末端へと成長する一連のファイバーの層を触媒するように触媒粒子１１の層を再使用してもよい。

【００４７】

場合により、プリンティングヘッド９を選択的に調整して、所望の形状及び／又は充填密度でコロイドドロップの各層を堆積させることもできる。これにより、異なる形状及び／又は充填密度でナノチューブの各層を成長させることができる。場合により、コロイドドロップの充填密度（及び、そのため、ナノチューブの充填密度）は、層間のみならず、層を横切る方向（幅方向及び／又は長さ方向）にも変化させることができる。

【００４８】

ホッパー８を用いてマトリックス粉体を堆積させる代わりに、マトリックス粉体の層を、ローラーにより又は基材を横切って層を広げる他のフィードシステムにより適用してもよい。

【００４９】

図１～１０に示すプロセスにおいて、バルク複合材は一連のナノチューブの層を堆積させることで形成され、ここで、各層は次の層の成長の前に含浸される。

【００５０】

図１１～１３に示す別のプロセスにおいて、単一のナノチューブの層を有するシートを形成するために同一の機器を用いることができる。

【００５１】

図１１に示すとおり、触媒粒子の層を堆積させた後に、正プラズマ源３を図示した位置に移動させることにより、基材マトリックス層１０に対して角度をもってナノチューブの層１７を成長させることができる。図１２に示すとおり、マトリックス１８の層を、その後、堆積させ、図１３に示すとおり、ナノチューブの層１７を含浸するように該層を固着させる。得られたシートを、その後、プロセスチャンバーから取出し、それを従来の「プリプレグ」と同様に使用しうる。すなわち、複数のこのようなシートを重ね合わせ、ラミネート構造を形成し、ある形状に切断し、そしてモールディングして複合材要素を形成することができる。

【００５２】

図１４～２０は、熱硬化性エポキシ樹脂マトリックス（図１～１３の機器で使用した熱可塑性マトリックスの代わりに）を用いた、複合材の製造のためのアディティブ層(additive layer)製造装置を示す。図１４～２０に示す装置は図１の装置のすべての要素を含んでいるが（ホッパー８を除く）、これらの要素は明瞭化のために図１４～２０に示していない。

【００５３】

図１４に示す第一のプロセス工程において、プラットフォーム２０を液体エポキシ樹脂２２の浴２１に浸漬させる。図１５に示すように、浴２１の表面のわずかに上方の位置にプラットフォームを持ち上げ、ここで、樹脂のマウンド２２がプラットフォーム２０によって支えられている。ドクターブレード（図示せず）をマウンド２２を横切ってワイプし、図１６に示す樹脂の均一な厚さの層２２’を残させる。その後、レーザー（図示せず）をオンにし、層２２’を横切って走査し、樹脂を所望の形状で硬化させる。

【００５４】

その後、プリンティングヘッド（図示せず）を層２２’を横切って移動させ、触媒粒子の列（図示せず）を堆積させる。炭素質原料を、その後、プロセスチャンバー内に導入し、プラズマ源（図示せず）からプラズマを層２２に対して角度をもって適用し、電磁場の方向に整列したナノファイバーの層２３の成長を生じさせる。４５°の角度を図１７で示

しているが、この角度は、必要ならば、５°まで低くすることができる。

【００５５】

いったん、適切な長さのナノファイバー２３が成長したら、プラズマ出力源及びガスサプライをオフにし、チャンバー内の不活性ガスをパージし、そしてプラットフォーム２０を図１８に示すように下げる。

【００５６】

プラットフォーム２０を、その後、図１９に示す浴１９の表面のわずかに上方の位置に持ち上げ、ここで、樹脂のマウンド２４がナノファイバーの層２３を含浸する。ドクターブレードをマウンド２３を横切ってワイプし、図２０に示す樹脂の均一な厚さの層２４’を形成させる。レーザーをオンにし、層２４’を横切って走査し、樹脂を所望の形状で硬化させる。図２０で層２４’はナノファイバーの層２３の上方に示されているが、実際には、図６に示す層１３’と同様に、層２４’は、その硬化後に、厚さの低部でマトリックスを含浸するだけになるように十分に薄くてよいことに注意されたい。これにより、ナノファイバーの次の層と部分的な重なりが生じる。

【００５７】

その後、このプロセスを繰り返し、バルク材料を形成する。

【００５８】

図１～２０は縮尺比に従っておらず、このため、種々の要素の相対寸法は示したものから有意に変更されうることに注意されたい。

【００５９】

本発明は好ましい態様を参照しながら上記に記載してきたが、添付の特許請求の範囲に規定される本発明の範囲から逸脱することなく、種々の変更及び修飾がなされうることは理解されるべきである。

（態様）

（態様１）

強化材の層を成長させること、

前記層をマトリックスで含浸すること、及び、

前記強化材の層の成長の間に前記強化材の層に対して鋭角に電磁場を印加することで前記強化材の層を整列させること、

を含む、複合材の製造方法。

（態様２）

前記層の成長の間にプラズマを形成することをさらに含む、態様１記載の方法。

（態様３）

前記強化材の層の成長を触媒する触媒粒子の層を形成することをさらに含む、態様１又は２記載の方法。

（態様４）

触媒粒子の層を横切って触媒粒子の充填密度が変化している、触媒粒子の層を形成することをさらに含む、態様３記載の方法。

（態様５）

強化材の層を成長させること、

前記層をマトリックスで含浸すること、及び、

懸濁液又は溶液中に触媒粒子を含む液体のドロップレットを表面上にスプレーすることで、前記強化材の層の成長を触媒するための触媒粒子の層を形成させること、

を含む、複合材の製造方法。

（態様６）

前記液体はコロイド懸濁液中に触媒粒子を含む、態様５記載の方法。

（態様７）

前記強化材の層を横切って充填密度が変化している強化材の層を成長させることをさらに含む、態様１～６のいずれか１項記載の方法。

（態様８）

態様１～７のいずれか１項記載の方法によって２層以上の複合材シートを製造すること、
前記シートを積層してラミネート構造を形成すること、及び、
前記ラミネート構造をモールディングすること、
を含む、態様１～７のいずれか１項記載の方法。
（態様９）
強化材の層を成長させそして該層をマトリックスで含浸することによって各シートを製造する、２層以上の複合材シートを製造すること、
前記シートを積層してラミネート構造を形成すること、及び、
前記ラミネート構造をモールディングすること、
を含む、複合材の製造方法。
（態様１０）
含浸の間にマトリックスを加熱することをさらに含む、態様１～９のいずれか１項記載の方法。
（態様１１）
前記マトリックスをレーザービームによって加熱する、態様１０記載の方法。
（態様１２）
前記強化材の層の上にマトリックス材料の層を堆積させ、そしてマトリックス材料の層の少なくとも一部を加熱することで前記強化材の層が含浸される、態様１０又は１１記載の方法。
（態様１３）
前記マトリックス材料の層は粉体である、態様１２記載の方法。
（態様１４）
前記強化材の層は毛細管作用によって含浸される、態様１～１３のいずれか１項記載の方法。
（態様１５）
前記マトリックスはポリマーである、態様１～１４のいずれか１項記載の方法。
（態様１６）
前記マトリックスは熱可塑性である、態様１～１５のいずれか１項記載の方法。
（態様１７）
前記マトリックスは熱硬化性である、態様１～１６のいずれか１項記載の方法。
（態様１８）
前記強化材の層はアスペクト比が１００を超える強化材要素を含む、態様１～１７のいずれか１項記載の方法。
（態様１９）
前記強化材の層は直径が１００ｎｍ未満である強化材要素を含む、態様１～１８のいずれか１項記載の方法。
（態様２０）
前記強化材の層はカーボンファイバーを含む、態様１～１９のいずれか１項記載の方法。
（態様２１）
態様１～２０のいずれか１項記載の方法により製造された、複合材。
（態様２２）
強化材の層を成長させるための装置、
前記層に鋭角で電磁場を印加するための電極、及び、
前記層にマトリックス材料を塗布し、各層をマトリックス材料で含浸するための含浸装置、
を含む、複合材を製造するための機器。
（態様２３）
現場（in-situ）で強化材の層を成長させるための装置、

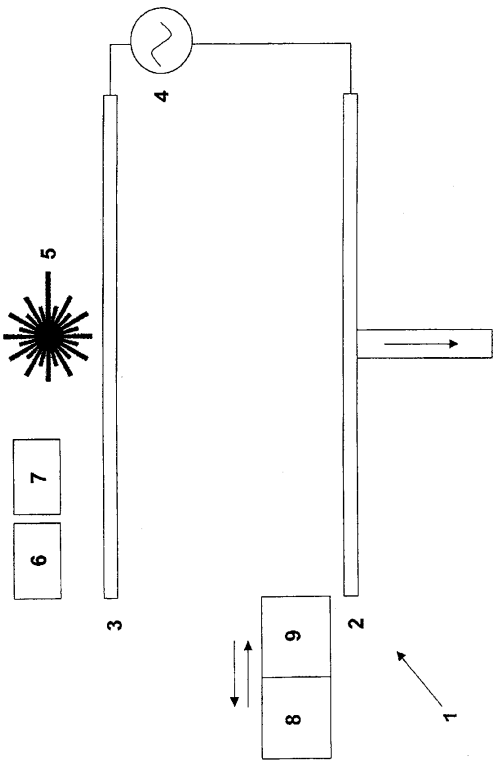
触媒粒子を含む液体のドロップレットを、プリンティングオリフィスから表面上にスプレーすることで、前記強化材の層の成長を触媒するための触媒粒子の層を形成させるためのプリンティングヘッド、及び、

前記層にマトリックス材料を塗布し、該層をマトリックス材料で含浸するための含浸装置、

を含む、複合材を製造するための機器。

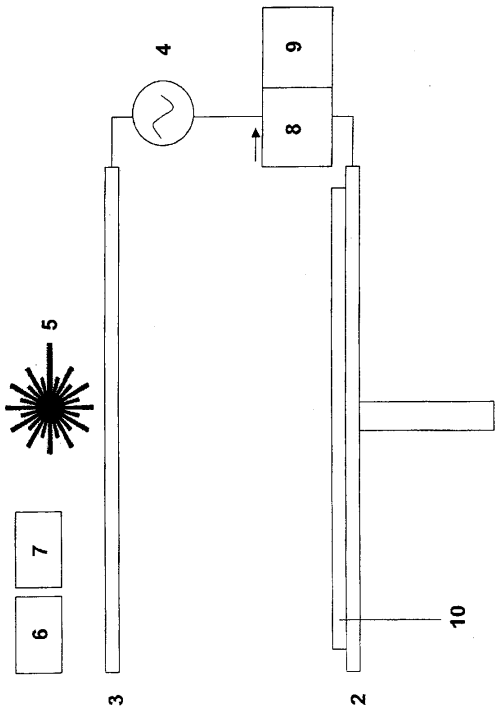
【図１】

図1



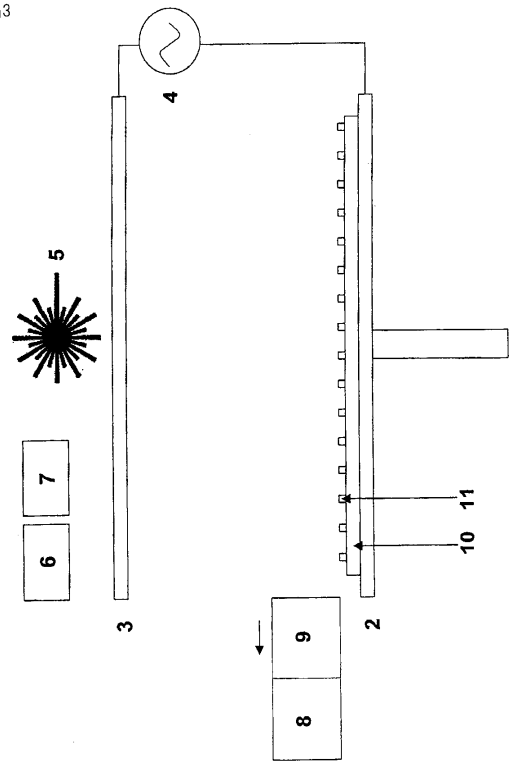
【図２】

図2



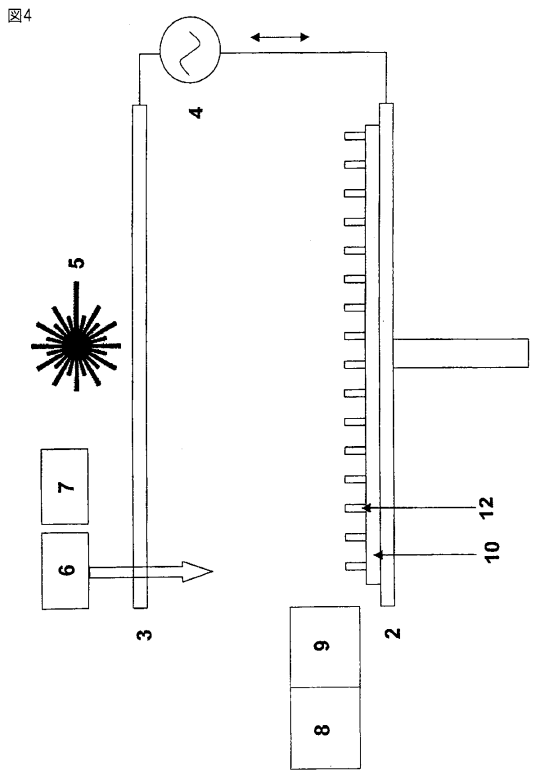
【図３】

図3



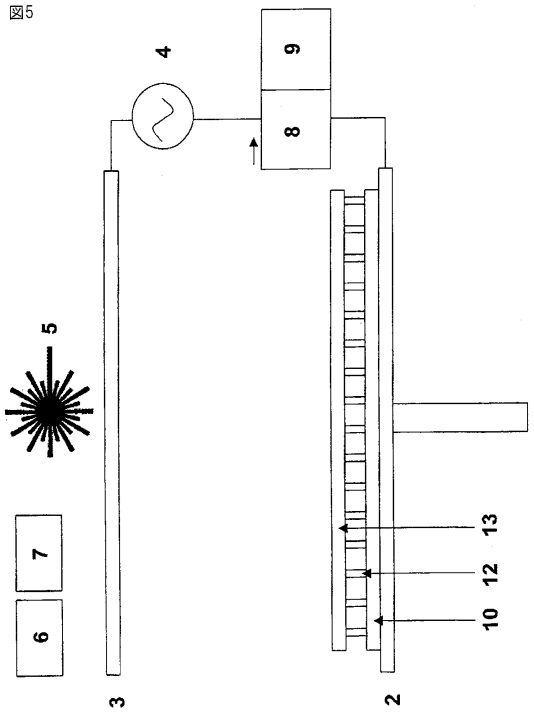
【図４】

図4



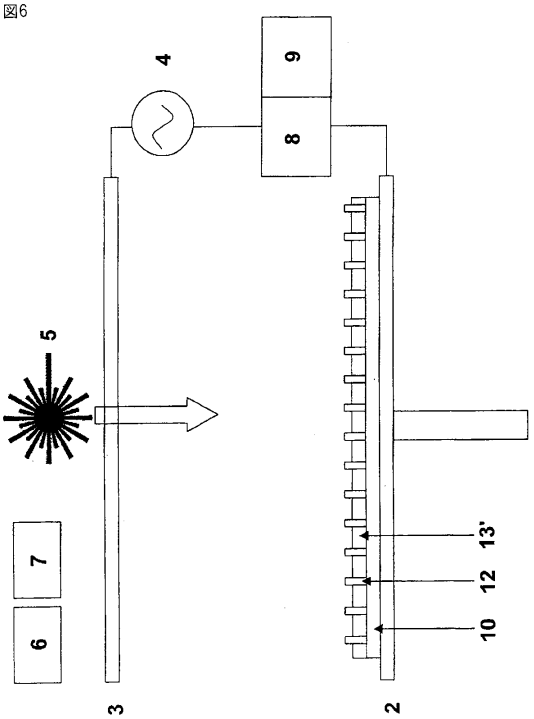
【図５】

図5



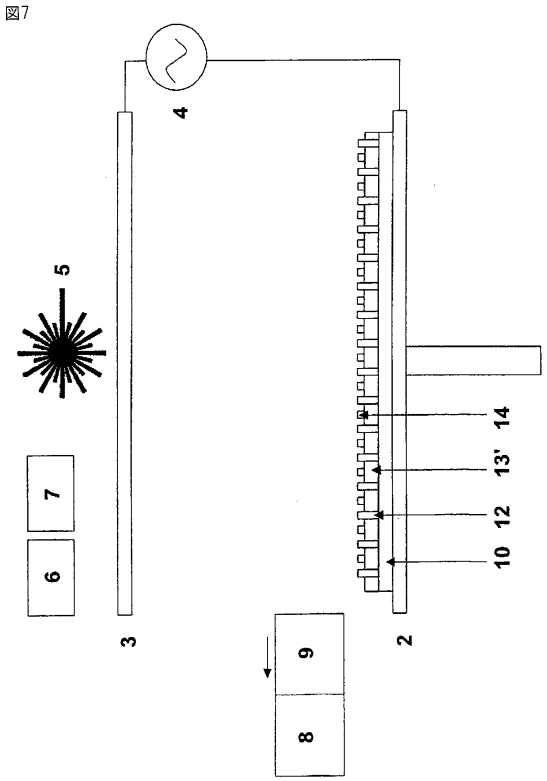
【図６】

図6



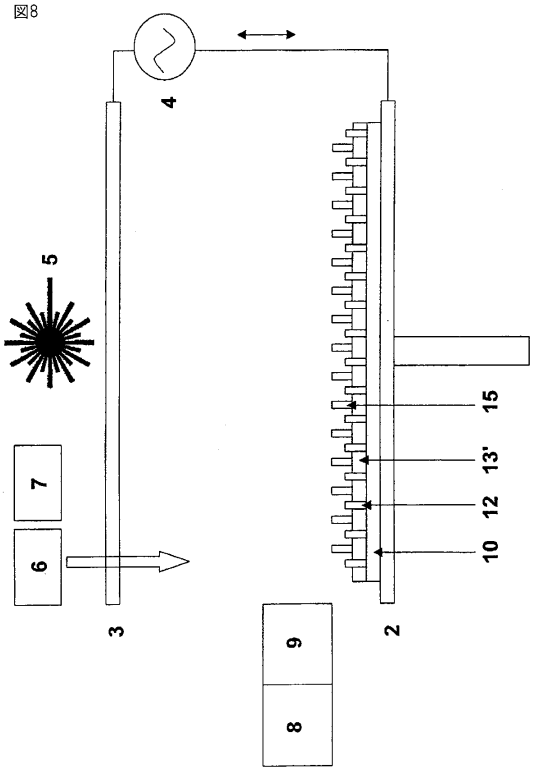
【図７】

図7



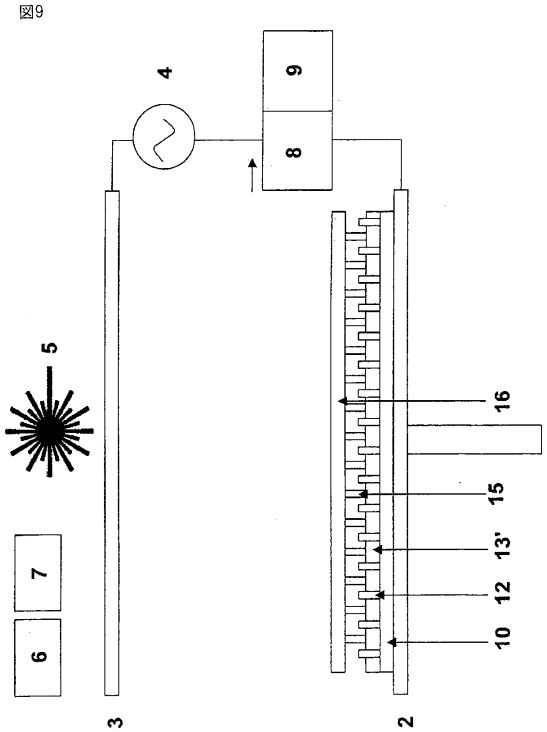
【図８】

図8



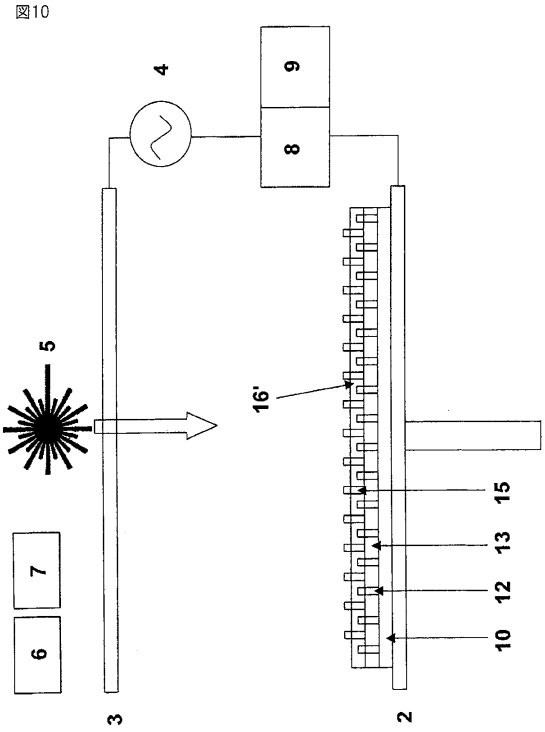
【図９】

図9



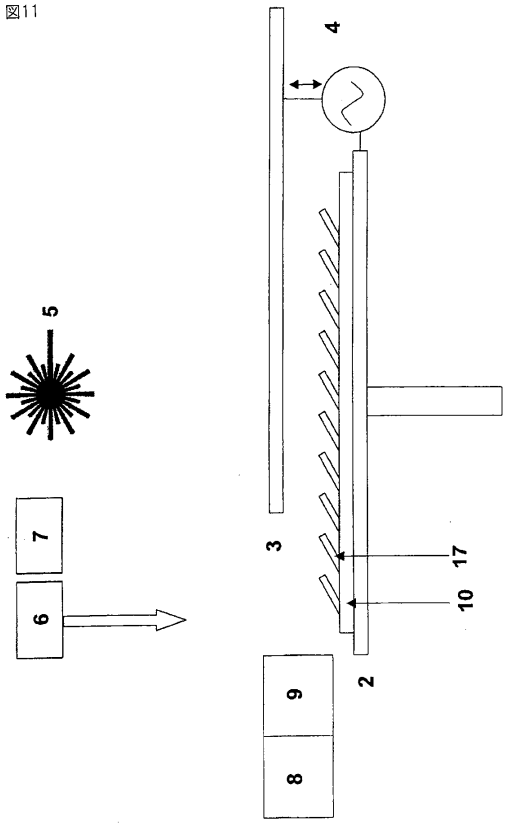
【図１０】

図10



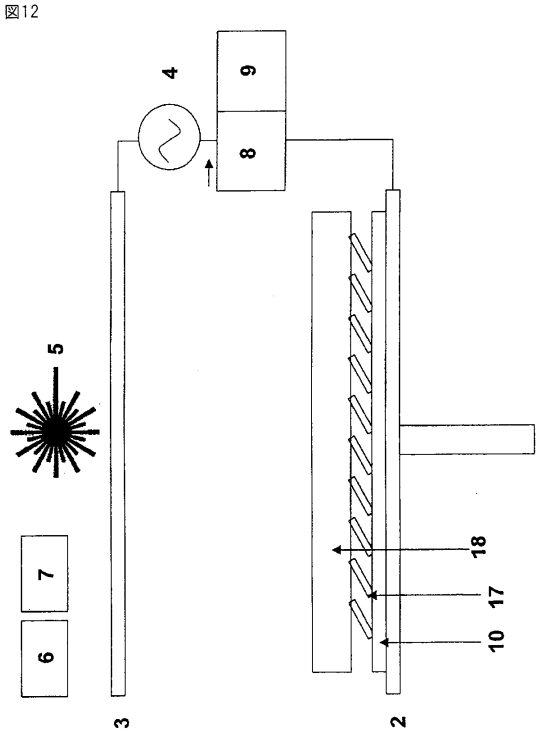
【図１１】

図11



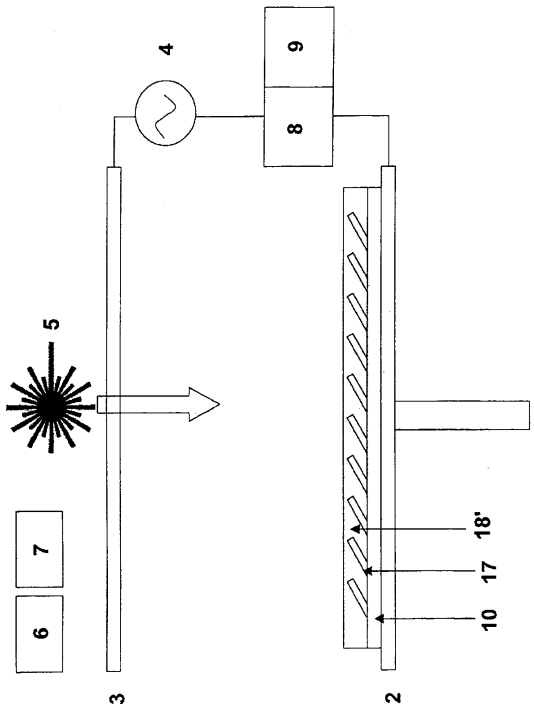
【図１２】

図12



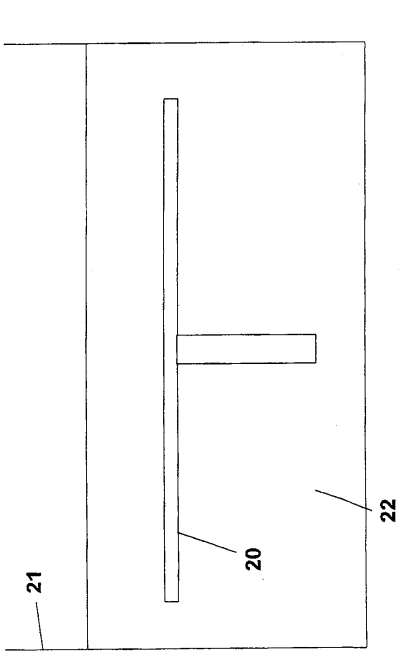
【図１３】

図13



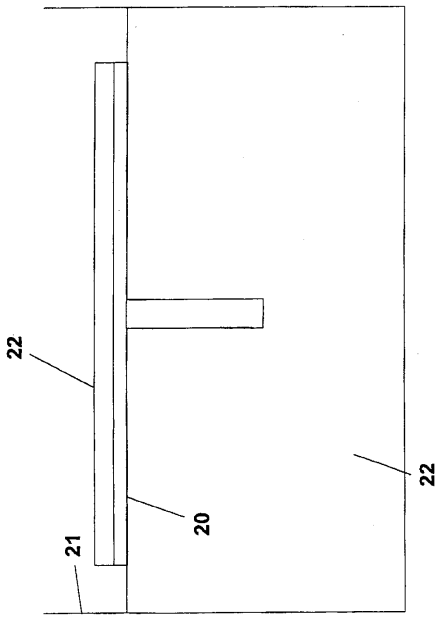
【図１４】

図14



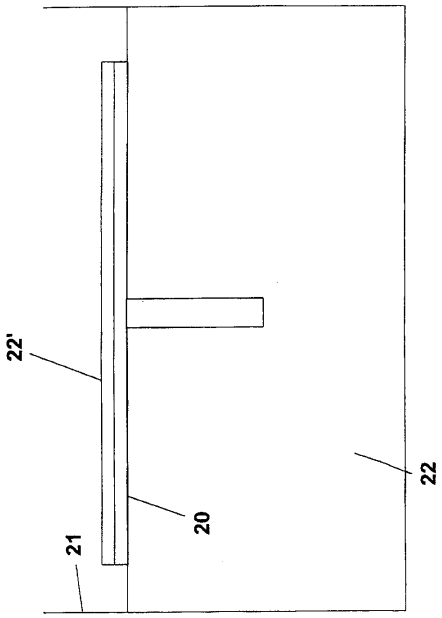
【図１５】

図15



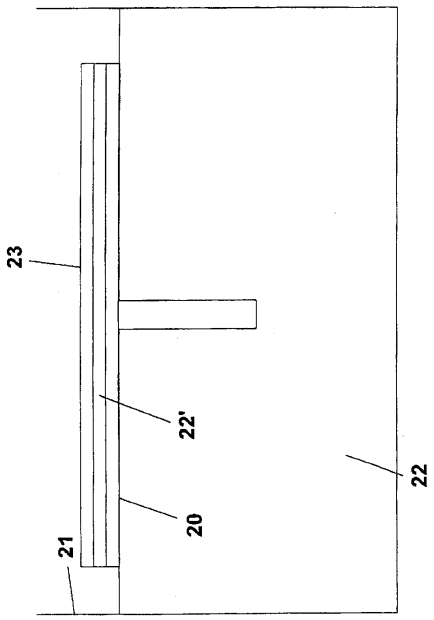
【図１６】

図16



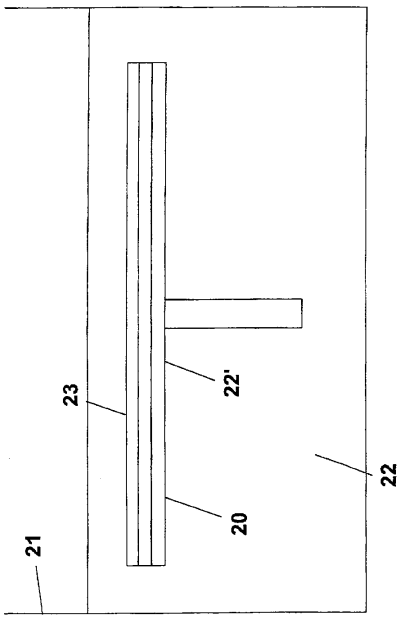
【図１７】

図17



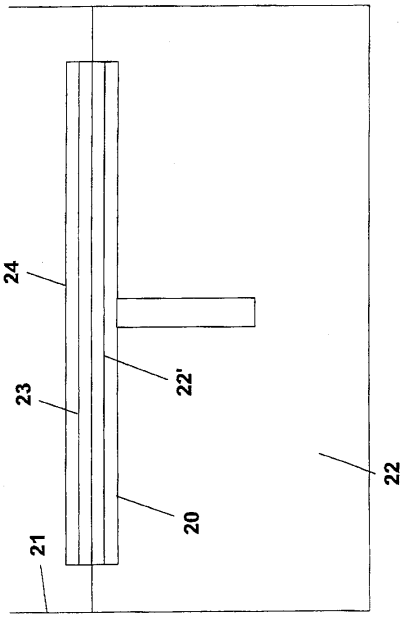
【図１８】

図18



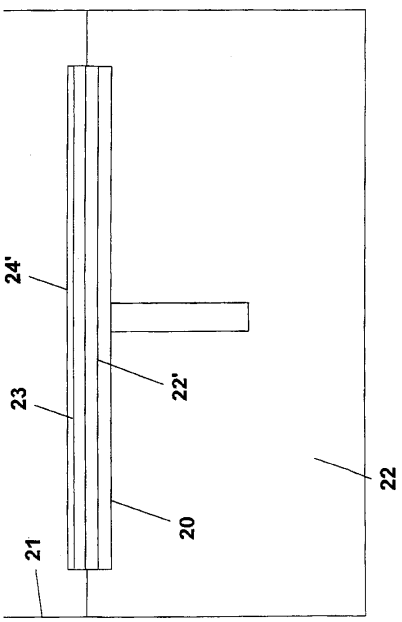
【図１９】

図19



【図２０】

図20



フロントページの続き

(74)代理人 100147212
弁理士 小林 直樹
(72)発明者 ファーマー, ベンジャミン ライオネル
イギリス国, ブリストル ビーエス９９ ７エーアール, ブリストル, ニュー フィルトン ハウス, エアバス ユーケー リミティド
(72)発明者 ジョーンズ, ダニエル マーク
イギリス国, ブリストル ビーエス９９ ７エーアール, ブリストル, ニュー フィルトン ハウス, エアバス ユーケー リミティド

審査官 増田 亮子

(56)参考文献 特開２００６－０６９１６５（ＪＰ, Ａ）
国際公開第２００５／１０２９２４（WO, Ａ1）
特表２００８－５４４９３９（ＪＰ, Ａ）
特表２００２－５１４６９４（ＪＰ, Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
Ｂ２９Ｂ １１／１６
Ｂ２９Ｂ １５／０８－１５／１４
Ｃ０８Ｊ ５／０４－５／１０、５／２４
Ｃ０８Ｊ ５／０４
Ｃ２３Ｃ １４／０６
Ｃ２３Ｃ １６／２６
Ｄ０１Ｆ ９／１２７
Ｂ２９Ｃ ４３／００－４３／５８