

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年10月18日 (18.10.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/116706 A1

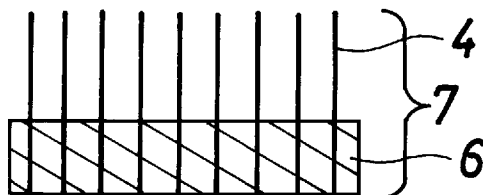
- (51) 国際特許分類:
H01B 1/24 (2006.01) H01B 13/00 (2006.01)
C01B 31/02 (2006.01) H01G 9/058 (2006.01)
H01B 5/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/056298
- (22) 国際出願日: 2007年3月27日 (27.03.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2006-084478 2006年3月27日 (27.03.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日立造船株式会社 (HITACHI ZOSEN CORPORATION) [JP/JP]; 〒5598559 大阪府大阪市住之江区南港北1丁目7番89号 Osaka (JP). 利昌工業株式会社 (RISHO KOGYO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5300003 大阪府大阪市北区堂島2丁目1番9号 Osaka (JP). 財団法人地球環境産業技術研究機構 (RESEARCH INSTITUTE OF INNOVATIVE TECHNOLOGY FOR THE EARTH) [JP/JP]; 〒6190292 京都府木津川市木津川台9丁目2番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 塩崎 秀喜 (SH-IOZAKI, Hideki) [JP/JP]; 〒5598559 大阪府大阪市住之江区南港北1丁目7番89号 日立造船株式会社内 Osaka (JP). 北村 暁晴 (KITAMURA, Takaharu) [JP/JP]; 〒5598559 大阪府大阪市住之江区南港北1丁

- 目7番89号 日立造船株式会社内 Osaka (JP). 吉川研次 (YOSHIKAWA, Kenji) [JP/JP]; 〒5598559 大阪府大阪市住之江区南港北1丁目7番89号 日立造船株式会社内 Osaka (JP). 白石 哲也 (SHIRAISHI, Tetsuya) [JP/JP]; 〒6610012 兵庫県尼崎市南塚口町4丁目2番37号 利昌工業株式会社内 Hyogo (JP). 西畑武 (NISHIHATA, Takeshi) [JP/JP]; 〒6610012 兵庫県尼崎市南塚口町4丁目2番37号 利昌工業株式会社内 Hyogo (JP). 下村 昭 (SHIMOMURA, Akira) [JP/JP]; 〒6610012 兵庫県尼崎市南塚口町4丁目2番37号 利昌工業株式会社内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 日比 紀彦, 外 (HIBI, Norihiko et al.); 〒5420086 大阪府大阪市中央区西心斎橋1丁目13番18号 イナバビル3階 キシモト特許事務所内 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, 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, 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,

[続葉有]

(54) Title: CONDUCTIVE MATERIAL EMPLOYING CARBON NANOTUBE, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR UTILIZING THE SAME

(54) 発明の名称: カーボンナノチューブを用いた導電性材料、その製造方法、およびそれを利用した電気二重層キャパシタ



(57) Abstract: A conductive material employing carbon nanotubes which is of a thinner type, retains high conductivity, is excellent in strength and reliability of carbon nanotube retention, has an excellent production efficiency and suitability for mass-production, and is advantageous in cost; and a process for producing the conductive material. The conductive material employing carbon nanotubes is obtained by transferring carbon nanotubes (4) grown from catalyst particles as nuclei on a substrate (3) to an epoxy resin composition layer so that the carbon nanotubes pierce the resin composition layer in a direction substantially perpendicular to the surfaces thereof and extend to the opposite surface thereof.

(57) 要約: 本発明は、より薄型で高い導電性を保持し、強度およびカーボンナノチューブ保持の信頼性に優れ、かつ、生産効率に優れ大量生産に向いており、コスト的に有利である、カーボンナノチューブを用いた導電性材料およびその製造方法を提供する。本発明によるカーボンナノチューブを用いた導電性材料は、基板3上の触媒粒子を核として成長させたカーボンナノチューブ4が、エポキシ樹脂組成物層に転写され、その表面に対し実質上垂直方向に突き刺さり、同樹脂組成物層を貫通してなる。

WO 2007/116706 A1



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

— 補正書・説明書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

カーボンナノチューブを用いた導電性材料、その製造方法、およびそれを利用した電気二重層キャパシタ

技術分野

[0001] 本発明はカーボンナノチューブを用いた導電性材料およびその製造方法に関するものである。本発明による導電性材料は、例えば、大容量の電気を蓄えることが可能な電気二重層キャパシタの主構成部材である分極性電極として適用できる。

[0002] 特許請求の範囲および明細書全体を通して、「カーボンナノチューブ」とは、ブラシ毛状の複数本のカーボンナノチューブを意味する。

背景技術

[0003] カーボンナノチューブは、炭素原子からなる六員環が連続して形成されるグラファイトシートが丸まった、通常穴径ナノ(1ナノは10億分の1)メートルサイズの極微細な筒(チューブ)状の物質であり、非常にアスペクト比の大きい材料である。カーボンナノチューブは化学的安定性、高強度、幅広い電気特性を持つなど様々なユニークな特性を持つことから、新しい炭素材料として産業上への応用が期待されている。

[0004] その応用の一つとして、電気二重層キャパシタの構成部材である分極性電極への応用が挙げられている。電気二重層キャパシタを用いたエネルギー回生システムは、寿命が半永久的であり、環境負荷物質を殆ど含まない上、瞬時充放電特性に優れている。近年、地球環境問題における二酸化炭素排出量抑制技術が重要な課題となっており、無駄に排出していた電気を蓄電・再利用するため、上記回生システムの開発が盛んに行われている。

[0005] 本発明者らは、先に、基板上に成長させたカーボンナノチューブを導電性フィルムや導電性接着剤層にその表面に対し実質上垂直方向に転写することで得られるカーボンナノチューブ導電性材料、その製造方法およびそれを用いた電極を提案した(特許文献1、特許文献2参照)。

[0006] 電気二重層キャパシタを用いたエネルギー回生システムの用途は、多方面に広がる傾向にあり、そのためには、より安価で大量生産性に富み、より厳しい条件、例えば

、高温環境下での使用に耐えるものが求められる。

[0007] また、エネルギー回生システムの形状としては、他の電子部品、回路等と同様に短小軽薄であることが求められ、より効率の良い大容量の電気二重層キャパシタが望まれている。電気二重層キャパシタに充電される電気容量は、もちろん大きい方が優れているが、電気二重層キャパシタの電気容量は、次式[I]で示されるように、作動電圧が高いほどより大容量となり有利である。

[0008]
$$E = 1/2CV^2 \quad \dots\dots [I]$$

一般に、電気二重層キャパシタにおいては、有機電解液を用いた方がより高電圧での作動が可能であるが、最近では構成材料の進歩により、有機電解質系電気二重層キャパシタよりもさらに高電圧での使用が可能となってきている。作動電圧の測定法は後述する。

[0009] また、電気二重層キャパシタの大容量化には、更なる構成部品の薄型化、分極性電極の低抵抗化も必要とされる。構成部品の薄型化は、電気二重層キャパシタの小型化・薄型化を可能にし、分極性電極の低抵抗化は、電気二重層キャパシタ自身の導電性向上、ひいては大容量化へつなげることができる。

[0010] カーボンナノチューブは、その高導電性・堅牢性・高いアスペクト比等の性質から、電子放出型の電子源としての有効性が注目され、多数の検討がなされている。例えば、垂直配向性をもたせたカーボンナノチューブをパターン形成された導電性バインダーの表面へ転写する工程で電界放出型冷陰極を製造する方法(特許文献3参照)や、垂直配向性を持ったカーボンナノチューブを種々の特性を持った機能性シートに転写し固定化させ、配向性を保ちつつ、取り扱い上の利便性を高めることを目的とした三層構造のシートとする方法(特許文献4参照)や、カーボンナノチューブの成長を支持できる第一の基体上に整列したカーボンナノチューブ層を合成し、同層の上面にポリマーフィルムからなる第二の基体の層を適用し、第一の基体を除去し、第二の基体上に支持され、整列したカーボンナノチューブフィルムを提供する方法(特許文献5参照)が提案されている。

特許文献1:特開2004-30926号公報

特許文献2:特開2004-127737号公報

特許文献3:特開2004-281388号公報

特許文献4:特開2005-7861号公報

特許文献5:特表2003-500325号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0011] 特許文献1に記載のカーボンナノチューブ導電性材料は、図3に示すように、基板上の触媒粒子を核として成長させたブラシ毛状カーボンナノチューブ(51)を導電性フィルム(52)上に実質上垂直に転写したものであるが、導電性フィルム(52)はポリエチレン層(54)を添加してなるので、耐熱性や強度に劣る。そのため、周囲温度がポリエチレンの熔融温度以上に達した場合には、導電性フィルム(52)に実質上垂直に突き刺す形で転写されたカーボンナノチューブ(51)は、垂直配向を維持できなくなり、ひどい場合には、脱落してしまう恐れがある。
- [0012] また、ポリエチレンベースの導電性フィルムや多孔性フィルム、さらに特許文献5のポリマーフィルムは強度に劣るため、図4に示すように、導電性フィルム(52)とこれに積層された補強層(55)からなる多層フィルム(56)を用いることもある。しかし、この場合にはフィルムの全厚はどうしても大きくならざるを得なくなる。
- [0013] さらに、カーボンナノチューブの転写工程では、転写前の導電性フィルムを一旦軟化温度以上に昇温し、その状態で転写、保持しておき、その後、カーボンナノチューブを導電性フィルムに保持するためにその後軟化温度以下に冷却する必要がある、これら一連の工程には長時間を要し、生産性が劣る原因になっていた。しかも、カーボンナノチューブの転写が確実に行えず、基板上に成長させたカーボンナノチューブが残ってしまったり、逆に導電性フィルムのポリエチレン層が熔融し剥離してしまうという現象が見られた。
- [0014] 特許文献2に記載のカーボンナノチューブ導電性材料は、図5に示すように、触媒粒子を核として成長させたカーボンナノチューブ(63)を、基材(61)に積層された導電性接着剤層(62)に転写するものである。しかし、接着剤としてはポリ塩化ビニル樹脂等の熱可塑性樹脂が好適とされているが、この導電性材料も前記特許文献1のものと同様に、耐熱性や熔融温度以上の高温時でのカーボンナノチューブの保持に対

する信頼性に劣り、加えて、カーボンナノチューブの転写工程には、確実にカーボンナノチューブを保持するためには長時間(例えば10~30分)を要し、生産性は依然として劣る。

- [0015] この導電性材料を電気二重層キャパシタの分極性電極として使用する場合、転写されたカーボンナノチューブは、単に該接着剤層表面で接着されたものであるため、特許文献1の導電性材料と同等に温度変化等の外的要因によってカーボンナノチューブが脱着する恐れがあり、信頼性に劣る。
- [0016] さらに、導電性接着剤層は強度に劣るため、カーボンナノチューブが転写された導電性材料としては、無機または有機合成樹脂からなるフィルム、シート、薄板等の支持体を張り合わせる必要があり、導電性材料としての厚みが大きくならざるを得なかった。
- [0017] また、特許文献2による導電性材料を、電気二重層キャパシタ用の分極性電極として用いた場合の作動電圧は、反応電流が比較的低電圧領域で発生することから、電解液の持つ高電圧領域での使用に耐えられるものではなかった。従って、大容量電気二重層キャパシタ用の分極性電極として特性面で満足できないものとなっていた。
- [0018] 特許文献3には、基板上にパターン化した導電性バインダー層を表面に配向性カーボンナノチューブを接着させる工程と、必要に応じて導電性バインダー層を硬化させる工程と、導電性バインダー層に接着した配向性カーボンナノチューブ部分のみを残して基板を剥離する工程とからなる電解放出型冷陰極を製造する方法が記載されている。また、可逆的接着性表面を有する可撓性基板への配向性カーボンナノチューブの転写を行うための方法、および、電極上への配向性カーボンナノチューブの固定化方法が記載されている。
- [0019] しかしながら、この方法における導電性バインダーおよび可逆的接着性表面を有する可撓性基板に関する特性上の記載は殆どなされておらず、さらに、いずれの場合においても、転写されるカーボンナノチューブは、単に表面粘着または表面接着されたものであり、完全にかつ高い信頼性を保つように固定することを目的としたものではない。また、上記転写工程はアルゴン雰囲気中で加熱下に行われ、その後冷却を要するので、生産効率は特許文献1と同様に劣る。

[0020] 特許文献4は、図6に示すように、配向性カーボンナノチューブの移送時における汚染防止や利便性の向上を企図した三層構造の機能性シートを提案したものである。配向性カーボンナノチューブ膜(71)の両面に配置される2枚の機能性シート(72)(73)は、カーボンナノチューブ膜(71)を固定化している。カーボンナノチューブ膜(71)の固定化とは、機能性シート(72)(73)表面と配向性カーボンナノチューブ膜(71)表面が接触・接着することを意味すると記載されている。このため、特許文献4によって得られた導電性材料を電極として使用する場合には、前述の特許文献と同様に、カーボンナノチューブの配向の乱れや脱落の恐れがあり、該導電性材料はカーボンナノチューブ保持の信頼性に劣り、使用できないことがある。

[0021] このため、特許文献4によって得られた導電性材料を電極として使用する場合には、前述の特許文献と同様に、カーボンナノチューブの配向の乱れや脱落の恐れがあり、該導電性材料はカーボンナノチューブ保持の信頼性に劣り、使用できないことがある。これは、片面の機能性シートを剥離して、もう片面の機能性シートを硬化することでカーボンナノチューブ膜を固定化し、そのまま使用する場合も同様であり、カーボンナノチューブ膜は機能性シート表面との接着だけで保持されているので、この導電性材料は、電極としての使用を想定した場合やはりカーボンナノチューブ保持の信頼性に劣る。

[0022] 従って、本発明の目的は、前記特許文献における諸問題を解決すべく、より薄型で高い導電性を保持し、強度およびカーボンナノチューブ保持の信頼性に優れ、かつ、生産効率に優れ大量生産に向いており、コスト的に有利である、カーボンナノチューブを用いた導電性材料およびその製造方法を提供することにある。また、本発明は、該導電性材料が、より薄型で高い導電性を保持することができ、高電圧領域において作動が確保されることから、該導電性材料を分極性電極として用いた大容量電気二重層キャパシタ提供することをも目的とする。

課題を解決するための手段

[0023] 本発明者らは、上記問題を解決すべく研究を重ねた結果、より薄型で高い導電性、強度、カーボンナノチューブ保持の信頼性を保持し、大量生産性に優れ、コスト的にも有利な、カーボンナノチューブを用いた導電性材料を製造するために、予め形

成されたエポキシ樹脂組成物層の表面に対して、カーボンナノチューブが同樹脂組成物層を貫通するようにカーボンナノチューブを転写してなる導電性材料およびその製造方法を見出した。

- [0024] また、該導電性材料を分極性電極として用いた場合、低抵抗化と高い作動電圧が確保されることで大容量の電気二重層キャパシタとなりうることを見出した。
- [0025] すなわち、本発明は、基板上の触媒粒子を核として成長させたカーボンナノチューブが、エポキシ樹脂組成物層に転写され、その表面に対し実質上垂直方向に突き刺さり、同樹脂組成物層を貫通してなることを特徴とする、カーボンナノチューブを用いた導電性材料を提供するものである。
- [0026] 本発明におけるカーボンナノチューブは、エポキシ樹脂組成物層に転写され、その表面に対して実質上垂直に突き刺さり、かつ、同樹脂組成物層を貫通させた状態を保持する。カーボンナノチューブはエポキシ樹脂組成物層を貫通することで同樹脂組成物層に確実に保持され、カーボンナノチューブ保持の信頼性は、従来技術に比べて大きく向上する。
- [0027] 基板上に実質上垂直配向されたカーボンナノチューブは、公知の方法で作製できる。例えば、シリコン基板の少なくとも片面上に、ニッケル、コバルト、鉄などの金属の錯体を含む溶液をスプレーや刷毛で塗布した後、加熱し、皮膜を形成し、あるいは上記金属もしくはその化合物の粒子をクラスター銃で基板に打ち付けて皮膜を形成する。この皮膜を好ましくは不活性ガス雰囲気中で好ましくは、700～800℃で、好ましくは1～30分間加熱し、皮膜から触媒粒子を形成する。得られた粒子状に好ましくは、アセチレンガスを用いて一般的な化学蒸着法(CVD法)を施すことにより、直径10～38nm、長さ1～300 μm、カーボンナノチューブ同士の間隔10～1000nmのカーボンナノチューブが多層構造で基板上に起毛される。
- [0028] カーボンナノチューブは多層構造のものであることが好ましく、その外径は10～30 nmであることが好ましい。このようなカーボンナノチューブを分極性電極として用いて構成した電気二重層キャパシタは、良好な充放電特性を示す。
- [0029] カーボンナノチューブが転写されるべきエポキシ樹脂組成物層は、さらに、a) 分子内にエポキシ基を3個以上もつ多官能エポキシ樹脂、b) フェノキシ樹脂、c) 合成ゴム

またはその誘導体、およびd)ポリアミド樹脂またはその誘導体のうちの少なくとも1種類を含むことが好ましい。

- [0030] エポキシ樹脂組成物は、上記成分a)～d)の少なくとも1種類を含むことで、適度な弾性を得られるので、カーボンナノチューブがエポキシ樹脂組成物層に転写されやすく、かつ、エポキシ樹脂組成物層を貫通した状態で保持される。
- [0031] エポキシ樹脂組成物層は、さらに、導電性フィラーを含むことが好ましい。導電性フィラーの添加により、カーボンナノチューブ間の電気的な接合性が向上することで、導電性が改善し、得られた導電性材料の内部抵抗を低減させることが可能である。
- [0032] 本発明は、また、カーボンナノチューブを用いた導電性材料を製造する方法を提供する。本発明による方法は、基板上の触媒粒子を核として成長させたカーボンナノチューブをエポキシ樹脂組成物層に転写し、その表面に対し実質上垂直方向に突き刺し、同樹脂組成物層を貫通させるに当たり、転写前に上記エポキシ樹脂組成物層を50℃以上200℃以下に加熱することを特徴とするカーボンナノチューブを用いた導電性材料の製造方法である。
- [0033] 本発明による導電性材料の製造方法において、上記エポキシ樹脂組成物層は、上記加熱前の段階ではBステージ状態(半硬化状態)であることが好ましい。
- [0034] エポキシ樹脂組成物層は、上記成分a)～d)の少なくとも1種類を含むことで、カーボンナノチューブが転写されるのに適度な弾性を持つようになり、カーボンナノチューブが同樹脂組成物層を容易に貫通することができる。
- [0035] また、同樹脂組成物層が上記の条件で加熱される場合、カーボンナノチューブを同樹脂組成物層に貫通した状態で確実に保持することができる。加えて、同樹脂組成物層およびこれを形成するための基材の厚みを極めて薄くすることができるために、同樹脂組成物層へのカーボンナノチューブの転写を行った後には、基材を直ちに剥離して、目的とする導電性材料を得ることができる。したがって、転写後に強制冷却工程は不要である。
- [0036] さらに、同樹脂組成物層をBステージ状態で上記加熱を行うことにより、カーボンナノチューブを同樹脂組成物層に確実に貫通した状態で保持することができる請求項5に記載の発明による効果を一段と高めることができる。

[0037] 本発明は、上記の導電性材料を分極性電極として用いたことを特徴とする電気二重層キャパシタを提供する。上記の導電性材料を分極性電極に用いることで、低抵抗化と高い作動電圧が確保されることで大容量の電気二重層キャパシタが実現できる。

[0038] また、本発明は、上記の導電性材料を分極性電極として用いてかつ、電解液としてイオン性液体を用いることで、さらに高い作動電圧が確保された大容量の電気二重層キャパシタが実現できる。

[0039] 電気二重層キャパシタの作動電圧は、サイクリックボルタメトリー法によって測定される反応電流を元に導き出される電位窓により決定される。電位窓は、反応電流の発生しない電圧領域の範囲であり、この範囲が大きいほど高い作動電圧が確保されることとなり、大容量化が実現できる。反応電流の発生は、一旦電気二重層キャパシタに充電した電気が外部にロスすることであり、すなわち反応電流の発生する電圧領域では、電気二重層キャパシタを作動させることが困難であることを意味する。

発明の効果

[0040] 請求項1に記載の発明によれば、本発明による導電性材料は、カーボンナノチューブがエポキシ樹脂組成物層を貫通する構造とすることで、強度とカーボンナノチューブ保持の信頼性に優れ、より薄型でかつ導電性が高く、作動電圧が高くて高電圧領域において作動が確保され、生産効率に優れ大量生産に向いており、コスト的にも有利である。

[0041] また、カーボンナノチューブはエポキシ樹脂組成物層を貫通するので、エポキシ樹脂組成物層が基材上に形成されている場合には、基材表面と直接接触することとなる。したがって、エポキシ樹脂組成物層とその基材とからなる積層体にカーボンナノチューブを起毛させてなる導電性材料を集電電極として用いる場合は、カーボンナノチューブの持つ高い導電性が電極自体の導電性に対して相乗効果を発現させることができ、低抵抗の電極を形成することができる。

[0042] 請求項2に記載の発明によれば、エポキシ樹脂組成物層がさらに特定の成分a)～d)の少なくとも1種類を含むことで、請求項1に記載の発明による上記効果に加え、エポキシ樹脂組成物層は適度な弾性を有し、従ってカーボンナノチューブがエポキ

シ樹脂組成物層に転写されやすく、かつ、エポキシ樹脂組成物層を貫通した状態で保持される。

[0043] 請求項3および4に記載の発明によれば、エポキシ樹脂組成物層がさらに導電性ファイバーを含むことで、請求項1および2に記載の発明による上記効果に加え、カーボンナノチューブ間の電気的な接合性が向上することで、導電性が改善し、導電性材料として内部抵抗を低減させることが可能である。

[0044] 請求項5に記載の発明によれば、転写前に上記エポキシ樹脂組成物層を特定の温度範囲に加熱しておくことで、同樹脂組成物層は転写に適度な柔軟性をもち、転写されたカーボンナノチューブは同樹脂組成物層を貫通した状態に保持することができる。

[0045] 請求項6に記載の発明によれば、上記加熱前の同樹脂組成物層がBステージ状態であることにより、カーボンナノチューブを同樹脂組成物層に確実に貫通した状態で保持することができる請求項5に記載の発明による効果を一段と高めることができる。

[0046] 請求項7に記載の発明によれば、本発明による導電性材料を電気二重層キャパシタの電極として使用することで、より薄型でかつ、作動電圧が高く高電圧領域において作動が確保され、大容量の電気二重層キャパシタ用材料を提供することができる。

[0047] 請求項8に記載の発明によれば、請求項7に記載の発明による上記効果を一段と高めることができる。

発明を実施するための最良の形態

[0048] 以下に、本発明の実施の形態について説明する。

[0049] まず、カーボンナノチューブの形成について説明をする。

[0050] 基板上に触媒粒子を形成し、触媒粒子を核として高温雰囲気中で原料ガスからカーボンナノチューブを成長させる。基板は触媒粒子を支持するものであればよく、触媒粒子がぬれにくいものが好ましく、シリコン基板であってよい。触媒粒子は、ニッケル、コバルト、鉄などの金属粒子であってよい。これらの金属またはその錯体等の化合物の溶液をスプレーや刷毛で基板に塗布し、皮膜を形成する。皮膜の厚さは、好ましくは1～100nmである。この皮膜を好ましくは、不活性ガス雰囲気中で好ましくは700～800℃で、好ましくは1～30分間加熱し、触媒粒子を形成する。

- [0051] カーボンナノチューブの原料ガスとしては、アセチレン、メタン、エチレン等の脂肪族炭化水素が使用でき、とりわけアセチレンガスが好ましい。アセチレンの場合、CVD法により、多層構造で太さ12～60nmのカーボンナノチューブが触媒粒子を核として基板上にブラシ状に形成される。カーボンナノチューブの形成温度は、好ましくは650～800℃である。
- [0052] つぎに、エポキシ樹脂組成物について、説明をする。
- [0053] 本発明で用いられるエポキシ樹脂は分子内にグリシジル基を2個以上有するものであればよい。エポキシ樹脂の例としては、ジグリシジルエーテル型、ジグリシジルエステル型、グリシジリアミン型、線状脂肪族エポキサイド型、脂環族エポキサイド型等を挙げることができる。これらは1種類を使用してもよいし2以上の組み合わせを使用してもよい。
- [0054] また、エポキシ樹脂は、公知の手法による変性がなされたものであってもよい。
- [0055] エポキシ樹脂は、室温において液状、半固形、固形いずれであってもよいが、エポキシ樹脂組成物は、取り扱いやすくするために、単独または混合の有機溶剤や反応性希釈剤を含むことが好ましい。反応性希釈剤としては、1官能、2官能、多官能等種々のものが適宜使用できる。有機溶剤としては、メタノール、アセトン、メチルエチルケトン、トルエン、メチルセロソルブ、ジメチルフォルムアミド等が適宜使用できる。
- [0056] エポキシ樹脂組成物は硬化剤を含むが、硬化剤としては、例えば脂肪族、脂環族、芳香族等のポリアミン；ポリアミドアミン；変成ポリアミン；ヘキサヒドロ無水フタル酸、ドデセニル無水コハク酸、無水トリメリット酸等の酸無水物；2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾールおよびその誘導体；ジシアンジアミドまたはその誘導体；セバチン酸ジヒドラジド等の有機酸ジヒドラジド；3-(3, 4-ジクロロフェニル)-1, 1ジメチル尿素等の尿素誘導体；フッ化ホウ素-モノエチルアミン錯体やフェノール樹脂、アミノ樹脂、ポリイソシアネート化合物、ジアミノジフェニルスルホン等を挙げることができる。硬化剤は、使用されるエポキシ樹脂と重付加反応、付加重合反応して架橋硬化するものであれば、いずれも使用することができ、特に限定されることは無い。硬化剤は、1種類を使用してもよいし2以上の組み合わせを使用してもよい。

- [0057] エポキシ樹脂組成物には、他の熱硬化性樹脂や熱可塑性樹脂をブレンドすることも可能である。また、必要な特性を付与させるために、有機、無機の添加剤、フィラーを添加することが好ましい。
- [0058] エポキシ樹脂組成物層は、さらに、a) 分子内にエポキシ基を3個以上もつ多官能エポキシ樹脂、b) フェノキシ樹脂、c) 合成ゴムまたはその誘導体、およびd) ポリアミド樹脂またはその誘導体のうちの少なくとも1種類を含むことが好ましい。
- [0059] a) 分子内にエポキシ基を3個以上もつ多官能エポキシ樹脂としては、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、トリグリシジル-p-アミノフェノール、トリグリシジルイソシアヌレート、テトラグリシジルメタキシレンジアミン、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、テトラグリシジル-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン等の多官能エポキシ樹脂を挙げることができる。これらの多官能エポキシ樹脂のうち、フェノールノボラック型エポキシ樹脂またはクレゾールノボラック型エポキシ樹脂を使用することが、エポキシ樹脂組成物層の耐熱性およびカーボンナノチューブの転写のしやすさ等から好ましい。また、上記多官能エポキシ樹脂をエポキシ樹脂組成物に添加する場合には、同樹脂組成物100重量部に対して5~50重量部添加することが好ましい。この添加量が5重量部より少ないか50重量部より多いと、同樹脂組成物層を貫通する形でのカーボンナノチューブの転写が困難になる。
- [0060] b) フェノキシ樹脂は、線状エポキシ樹脂のうち、一般的に分子量が30000以上のものであって、熱可塑性樹脂的な特性を持つ。本発明においては、基本構造がビスフェノールA型、ビスフェノールF型のいずれのものも使用することができる。また、臭素、リン等による難燃化変性、その他の官能基による変性がなされているものも使用することができる。このような変性体の例としては、東都化成社の「フェノート」等が挙げられる。フェノキシ樹脂を同樹脂組成物100重量部に対し5~45重量部添加することにより、適度な剛性、柔軟性が付与されるため、エポキシ樹脂組成物層を貫通する形でのカーボンナノチューブの転写が可能となる。この添加量が5重量部より少なくおよび50重量部より多くなると、同樹脂組成物層を貫通する形でのカーボンナノチューブの転写ができない。
- [0061] c) 合成ゴムは、スチレンブタジエンゴム、ポリイソプレンゴム、アクリロニトリルブタジ

エンゴム、エピクロルヒドリンゴム等であってよい。合成ゴムの誘導体は、合成ゴムの水素化、カルボキシル化等の変性による誘導体であってよい。中高ニトリル型、高ニトリル型のアクリロニトリルブタジエンゴム、カルボキシル化アクリロニトリルブタジエンゴムは、カーボンナノチューブを転写するにあたってエポキシ樹脂組成物層が適切な柔軟性、剛性を得られることから好ましい。その一例としては、日本ゼオン社製「Nipol」等が挙げられる。合成ゴムまたはその誘導体をエポキシ樹脂組成物に添加することにより、エポキシ樹脂組成物層に柔軟性、剛性が付与されるため、同樹脂組成物層を貫通する形でのカーボンナノチューブの転写が可能となる。

[0062] また、これらの合成ゴムをエポキシ樹脂に変性させた、いわゆるゴム変性エポキシ樹脂を使用することも可能である。

[0063] 合成ゴムまたはその誘導体の添加量は、エポキシ樹脂組成物100重量部に対し5～50重量部である。添加量が5重量部以下であると、同樹脂組成物にカーボンナノチューブを転写することが困難となり、50重量部以上になると転写されたカーボンナノチューブが同樹脂組成物層に保持することが困難となる。

[0064] 合成ゴムまたはその誘導体には、ゴム自体の強度、接着性等を向上させるために適当な加硫剤、例えば、フェノール樹脂およびその誘導体等を併用することもできる。フェノール樹脂およびその誘導体は、合成ゴムまたはその誘導体100重量部に対して5～20重量部添加することが好ましい。

[0065] d) ポリアミド樹脂は、基本構造が6-ナイロン、6, 6-ナイロン等のいずれのものであってもよく、それらの共重合体であってもよい。その一例として、東レ社製の共重合ナイロン「アミラン」のCM4000、CM8000が挙げられる。また、日本化薬社製の「カヤフレックス」等の分子構造内にポリアミド基を持つエラストマーや合成樹脂等も使用することができる。ポリアミド樹脂またはその誘導体は、粉状微粒子、室温において液状、固形のいずれの形状のものであってもよく、有機溶媒等適度な溶媒に溶解・分散させた形で添加することができる。

[0066] ポリアミド樹脂またはその誘導体の添加により、カーボンナノチューブの転写時においての適度な柔軟性と保持性を同樹脂組成物層に付与することができる。

[0067] ポリアミド樹脂またはその誘導体の添加量は、エポキシ樹脂組成物100重量部に

対して好ましくは5～60重量部である。この添加量が5重量部以下であると、樹脂組成物層の柔軟性が不足し、60重量部よりも多くなると、転写されたカーボンナノチューブが同樹脂組成物層に保持することが困難となる。

- [0068] 本発明による導電性材料にさらに導電性を付与するためには、エポキシ樹脂組成物に導電性フィラーを含めることが好ましい。導電性フィラーとしてはカーボンナノチューブ片、カーボンナノホーン片、カーボンナノコイル片、導電性炭素繊維、黒鉛、カーボンブラック等の炭素系導電性片または炭素系導電性粉末が例示される。これらは、導電性材料の電気二重層キャパシタへの使用の際、電解液等への影響が無く、さらに電極自体の低抵抗化を達成することができる。
- [0069] つぎに、カーボンナノチューブの転写について、説明をする。
- [0070] まず、金属箔等の無機材料や耐熱フィルムからなる基材の表面に、エポキシ樹脂組成物をコーター、ドクターブレード等で塗工することにより、エポキシ樹脂組成物層を形成する。金属箔としては、銅箔、ステンレス箔、アルミニウム箔が入手のしやすさや経済性等の面から好ましい。耐熱性フィルムはポリエチレンテレフタレートフィルムであることが好ましい。
- [0071] エポキシ樹脂組成物層の厚みは、好ましくは0.1～1000 μm であり、さらに好ましくは、10～200 μm である。同樹脂組成物層の厚みが0.1 μm よりも小さいと、カーボンナノチューブを確実に保持することができず、1000 μm よりも大きいと同樹脂組成物層を形成することが著しく困難となり、生産性に劣る。
- [0072] エポキシ樹脂組成物層へのカーボンナノチューブの転写工程は、基材表面へのエポキシ樹脂組成物の塗工後、溶剤を蒸発させ同樹脂組成物を乾燥させた段階で行われる。
- [0073] また、適当な離型性をもった金属箔や耐熱フィルム等からなる基材にエポキシ樹脂組成物を塗工し、乾燥後、同樹脂組成物と基材からなる積層体から同樹脂組成物層を剥離することで、エポキシ樹脂組成物フィルムを形成し、これにカーボンナノチューブを転写することもできる。
- [0074] 基板に成長させたカーボンナノチューブを先端から、エポキシ樹脂組成物層に押し付けることにより、同樹脂組成物層に植え付ける。その後、カーボンナノチューブを同

樹脂組成物層に残して基板だけをカーボンナノチューブから剥離する。

- [0075] こうして基板からエポキシ樹脂組成物層へのカーボンナノチューブの転写を完了し、ブラシ状カーボンナノチューブを用いた導電性材料を得る。ブラシ状カーボンナノチューブは、エポキシ樹脂組成物層を貫通している状態となり、エポキシ樹脂組成物層に確実に転写されることとなる。
- [0076] 転写を行う際のエポキシ樹脂組成物層は、好ましくは50℃以上200℃以下であり、より好ましくは60～160℃である。この加熱は好ましくは遠赤外線または電磁誘導加熱方式で行われる。加熱時間は例えば1～20分、好ましくは3～10分であってよい。この温度範囲の条件下でカーボンナノチューブの転写を行うことにより、同樹脂組成物層は転写に適度な柔軟性をもつ温度に加熱され、転写されたカーボンナノチューブは同樹脂組成物層を貫通した状態となり、同時に転写が終了した後もカーボンナノチューブを確実に貫通状態に保持することができる。エポキシ樹脂組成物層の温度が、50℃以下であると、カーボンナノチューブが貫通した状態で転写することができず、200℃以上であると、カーボンナノチューブを転写させたときに、垂直に配向した状態に維持することが困難になる。
- [0077] また、同樹脂組成物層は、上記加熱前の段階において、Bステージ状態であることが好ましい。Bステージ状態にしておくことで、カーボンナノチューブは同樹脂組成物層により確実に貫通させることができる。
- [0078] エポキシ樹脂組成物層にカーボンナノチューブを転写した後、エポキシ樹脂組成物層を、必要に応じて、加熱等により硬化させる。これにより、カーボンナノチューブを同樹脂組成物層に貫通した状態で確実に固定させることができる。
- [0079] カーボンナノチューブはエポキシ樹脂組成物層表面に対し、実質上垂直に突き刺さっており、これを貫通して反対側の面まで達した状態になっている。
- [0080] 最後に、カーボンナノチューブを用いた電気二重層キャパシタについて、説明をする。
- [0081] 本発明による導電性材料を分極性電極として用いて電気二重層キャパシタを構成するには、例えば、一方の電極のカーボンナノチューブと他方の電極のカーボンナノチューブとを非接触状に互いに向き合わせ、カーボンナノチューブに電解液を含浸

させ、これら全体を容器内に配置する。

実施例

[0082] 次に、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。

[0083] [実施例1]

(第1工程)

図1aにおいて、まず、ポリエチレンテレフタレートフィルムからなる基材(1)上にビスフェノールA型固形エポキシ樹脂(旭化成社製、「AER-6051」)、硬化剤としてのジシアンジアミド、多官能エポキシ樹脂としてフェノールノボラック変性エポキシ樹脂(大日本インキ化学社製、「エピクロンN-770」、希釈用有機溶媒であるメチルエチルケトンからなるエポキシ樹脂組成物をドクターブレードで厚み $10\mu\text{m}$ となるように塗工し、 150°C で3分間加熱することで、有機溶剤を蒸発させてBステージ状態のエポキシ樹脂組成物層(2)を形成した。

[0084] (第2工程)

図1bにおいて、CVD法により、シリコン基板(3)上に触媒粒子を核として直径 10nm 、長さ $200\mu\text{m}$ 、カーボンナノチューブ同士の間隔 100nm のカーボンナノチューブ(4)を成長させ、カーボンナノチューブ付き基板(5)を作製した。

[0085] (第3工程)

図1cにおいて、カーボンナノチューブ付き基板(5)およびエポキシ樹脂組成物層(2)を遠赤外線では 130°C に加熱し、同樹脂組成物層(2)の表面にカーボンナノチューブ付き基板(5)をカーボンナノチューブ先端から押し付け、図1dに示すように、先端部をエポキシ樹脂組成物層(2)内に差し込んで同樹脂組成物層(2)を貫通させた。カーボンナノチューブ先端部は基材(1)に当接している。

[0086] (第4工程)

次いで、図1eに示すように、カーボンナノチューブ(4)をエポキシ樹脂組成物層(2)に残すように、シリコン基板(3)をカーボンナノチューブ(4)から機械的に剥離した。こうして、基板からエポキシ樹脂組成物層へのカーボンナノチューブの転写を完了した。シリコン基板(3)にはカーボンナノチューブ(4)は残存せず、シリコン基板(3)からエ

ポキシ樹脂組成物層(2) へのカーボンナノチューブ転写は問題なく行うことができていた。

[0087] (第5工程)

得られたカーボンナノチューブ埋込みエポキシ樹脂組成物層付き基材(1) をオーブン中で温度150℃で加熱してエポキシ樹脂組成物層(2) を硬化させた。

[0088] (第6工程)

硬化後、基材(1) をエポキシ樹脂硬化物層(6) から機械的に剥離して、図1fに示すように、エポキシ樹脂硬化物層(6) にカーボンナノチューブ(4) を植え付けた導電性材料(7) を得た。カーボンナノチューブ(4) はエポキシ樹脂硬化物層(6) 表面に対し、実質上垂直に突き刺さっており、同樹脂硬化物層(6)を貫通して反対側の面まで達した状態になっていることが確認された。

[0089] [実施例2]

(第1工程)

図2において、実施例1の第1工程で用いたエポキシ樹脂組成物に導電性フィラーとして、導電性炭素繊維をエポキシ樹脂組成物100重量部に対し10重量部添加し、得られた混合物を厚さ25 μ mのアルミニウム箔(8) に塗工して、エポキシ樹脂組成物層(2) を形成した以外は、実施例1の第1工程と同じ操作を行った。

[0090] (第2工程～第5工程)

第2工程～第5工程では、実施例1の対応する工程と同様の操作を行った。カーボンナノチューブ(4) はエポキシ樹脂組成物層(2) に対して実質上垂直に突き刺さっており、同樹脂組成物層(2) を貫通している状態が確認された。実施例1と同様に、シリコン基板にはカーボンナノチューブはなく、シリコン基板からエポキシ樹脂組成物層(2) へのカーボンナノチューブ転写は問題なく行うことができていた。

[0091] (第6工程)

硬化後、アルミニウム箔(8) をエポキシ樹脂硬化物層から機械的に剥離して、エポキシ樹脂硬化物層にカーボンナノチューブ植え付けた導電性材料を得た。カーボンナノチューブ(4) はエポキシ樹脂硬化物層の表面に対し、実質上垂直に突き刺さっており、これを貫通して反対側の面まで達した状態になっていることが確認された。

[0092] [実施例3]

実施例1および実施例2にて得られた導電性材料を分極性電極とし、電解液には、イオン性液体である四フッ化硼酸N, N-ジエチル-N-メチル-N-(2-メトキシエチル)アンモニウム塩(電位窓が5.5Vまで有するもの)を用いて、電気二重層キャパシタを作製した。

[0093] 前記電気二重層キャパシタの正極・負極間に電圧を印加し、サイクリックボルタメトリーにより、反応電流を測定した。その結果、3.5Vまでの電位窓領域において、反応電流は認められず、電気二重層キャパシタとして高い電圧領域での作動が可能であることがわかった。

[0094] [比較例1]

(第1工程)

ポリエチレンテレフタレートフィルムからなる基材上に熱可塑性樹脂(ポリ塩化ビニル)をバインダーとした導電性接着剤を厚み10 μ mとなるように塗工し、有機溶剤を蒸発させて塗工層を乾燥させ、導電性接着剤層を形成した。

[0095] (第2工程)

実施例1の第2工程と同様の操作を行い、カーボンナノチューブ付き基板を作製した。

[0096] (第3工程)

上記カーボンナノチューブ付き基板を、上記導電性接着剤層に常温でカーボンナノチューブ先端から押し付けて先端部を導電性接着剤内に差し込んだ。その後、導電性接着剤層が十分に硬化するまでに10分間を要した。

[0097] (第4工程)

次いで、カーボンナノチューブを導電性接着剤層に残すように、シリコン基板をカーボンナノチューブから機械的に剥離した。こうして、基板からエポキシ樹脂組成物層へのカーボンナノチューブの転写を完了した。しかし、基板にはカーボンナノチューブが一部残っており、転写が良好に進んでいなかった。

[0098] (第5工程)

カーボンナノチューブ転写導電性接着剤層付き基材から基材を機械的に剥離しよ

うとしたが、導電性接着剤層に破れが生じた。また、カーボンナノチューブは導電性接着剤層に実質上垂直に突き刺さっていたが、これを貫通して反対側の面まで達した状態になっていなかった。

産業上の利用可能性

[0099] 本発明による導電性材料は、例えば、大容量の電気を蓄えることが可能な電気二重層キャパシタの主構成部材である分極性電極として適用できる。

図面の簡単な説明

[0100] [図1a]図1aは実施例1の第1工程を概略的に示す断面図である。
[図1b]図1bは実施例1の第2工程を概略的に示す断面図である。
[図1c]図1cは実施例1の第3工程を概略的に示す断面図である。
[図1d]図1dは実施例1の第3工程を概略的に示す断面図である。
[図1e]図1eは実施例1の第4工程を概略的に示す断面図である。
[図1f]図1fは実施例1の第6工程を概略的に示す断面図である。
[図2]図2は実施例2の第1工程を概略的に示す断面図である。
[図3]図3は特許文献1に記載のカーボンナノチューブ導電性材料の断面図である。
[図4]図4は特許文献1に記載のカーボンナノチューブ導電性材料の断面図である。
[図5]図5は特許文献2に記載のカーボンナノチューブ導電性材料の断面図である。
[図6]図6は特許文献4に記載のカーボンナノチューブ導電性材料の断面図である。

符号の説明

- [0101] (1) 基材
(2) エポキシ樹脂組成物層
(3) シリコン基板
(4) カーボンナノチューブ
(5) カーボンナノチューブ付き基板
(6) エポキシ樹脂硬化物層
(7) 導電性材料
(8) アルミニウム箔

請求の範囲

- [1] 基板上の触媒粒子を核として成長させたカーボンナノチューブが、エポキシ樹脂組成物層に転写され、その表面に対し実質上垂直方向に突き刺さり、同樹脂組成物層を貫通してなることを特徴とする、カーボンナノチューブを用いた導電性材料。
- [2] エポキシ樹脂組成物層が、さらに、a) 分子内にエポキシ基を3個以上もつ多官能エポキシ樹脂、b) フェノキシ樹脂、c) 合成ゴムまたはその誘導体、およびd) ポリアミド樹脂またはその誘導体のうちの少なくとも1種類を含むことを特徴とする請求項1に記載のカーボンナノチューブを用いた導電性材料。
- [3] エポキシ樹脂組成物層が、さらに、導電性フィラーを含むことを特徴とする請求項1に記載のカーボンナノチューブを用いた導電性材料。
- [4] エポキシ樹脂組成物層が、さらに、導電性フィラーを含むことを特徴とする請求項2に記載のカーボンナノチューブを用いた導電性材料。
- [5] 請求項1～4のいずれかに記載の導電性材料を製造する方法であって、基板上の触媒粒子を核として成長させたカーボンナノチューブをエポキシ樹脂組成物層に転写し、その表面に対し実質上垂直方向に突き刺し、同樹脂組成物層を貫通させるに当たり、転写前に同樹脂組成物層を50℃以上200℃以下に加熱することを特徴とするカーボンナノチューブを用いた導電性材料の製造方法。
- [6] 加熱前のエポキシ樹脂組成物層がBステージ状態であることを特徴とする請求項5に記載の製造方法。
- [7] 請求項1～4のいずれかに記載の導電性材料を分極性電極として用いたことを特徴とする電気二重層キャパシタ。
- [8] 請求項1～4のいずれかに記載の導電性材料を分極性電極とし、電解液をイオン性液体としたことを特徴とする電気二重層キャパシタ。

補正書の請求の範囲

[2007年8月30日 (30. 08. 2007) 国際事務局受理]

請求の範囲

[1]

基板上の触媒粒子を核として成長させたカーボンナノチューブが、エポキシ樹脂組成物と、a) 分子内にエポキシ基を3個以上もつ多官能エポキシ樹脂、b) フェノキシ樹脂、c) 合成ゴムまたはその誘導体、およびd) ポリアミド樹脂またはその誘導体のうちの少なくとも1種類とを含むエポキシ樹脂組成物層に転写され、その表面に対し実質上垂直方向に突き刺さり、同樹脂組成物層を貫通してなることを特徴とする、カーボンナノチューブを用いた導電性材料。

[2]

エポキシ樹脂組成物層が、エポキシ樹脂組成物と、a) エポキシ樹脂組成物100重量部に対し5～50重量部の、分子内にエポキシ基を3個以上もつ多官能エポキシ樹脂、b) エポキシ樹脂組成物100重量部に対し5～45重量部のフェノキシ樹脂、c) エポキシ樹脂組成物100重量部に対し5～50重量部の合成ゴムまたはその誘導体、およびd) エポキシ樹脂組成物100重量部に対し5～60重量部のポリアミド樹脂またはその誘導体のうちの少なくとも1種類とからなることを特徴とする請求項1に記載のカーボンナノチューブを用いた導電性材料。

[3]

エポキシ樹脂組成物層が、さらに、導電性フィラーを含むことを特徴とする請求項1に記載のカーボンナノチューブを用いた導電性材料。

[4]

エポキシ樹脂組成物層が、さらに、導電性フィラーを含むことを特徴とする請求項2に記載のカーボンナノチューブを用いた導電性材料。

[5]

請求項1～4のいずれかに記載の導電性材料を製造する方法であって、基板上の触媒粒子を核として成長させたカーボンナノチューブを B ステージ状態のエポキシ樹脂組成物層に転写し、その表面に対し実質上垂直方向に突き刺し、同樹脂組成物層を貫通させるに当たり、転写前に同樹脂組成物層を50℃以上200℃以下に加熱することを特徴とするカーボンナノチューブを用いた導電性材料の製造方法。

[6]

削除

[7]

請求項1～4のいずれかに記載の導電性材料を分極性電極として用いたことを特徴とする電気二重層キャパシタ。

[8]

請求項1～4のいずれかに記載の導電性材料を分極性電極とし、電解液をイオン性液体としたことを特徴とする電気二重層キャパシタ。

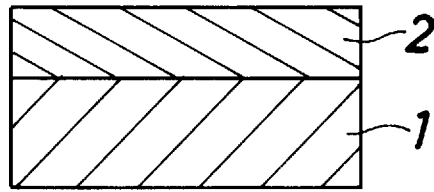
第19条(1)に基づく説明書

請求の範囲第1項は、元の請求項1に元の請求項2を組み込んだものである。

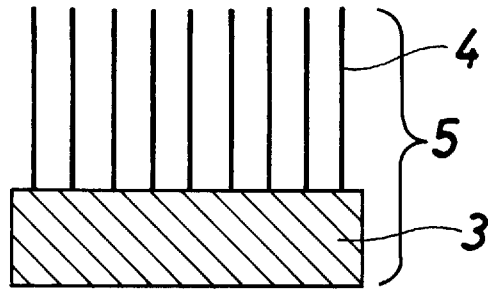
請求の範囲第2項は、元の請求項2における各成分の割合を明細書の段落[0059]、[0060]、[0063]、[0067]の記載に基づいて規定したものである。

請求の範囲第5項は、元の請求項5に元の請求項6を組み込んだものである。

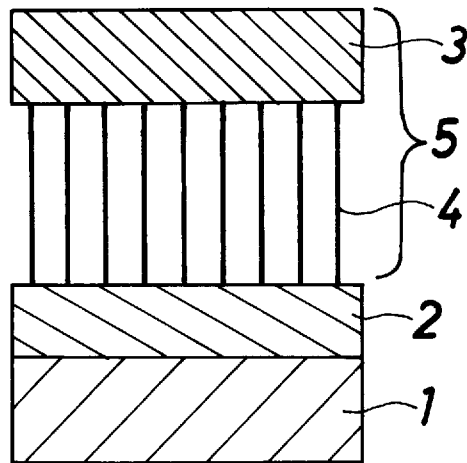
[図1a]



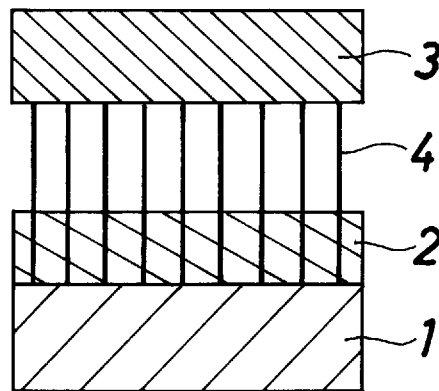
[図1b]



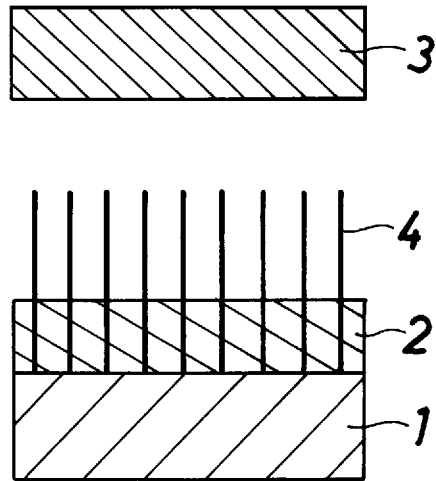
[図1c]



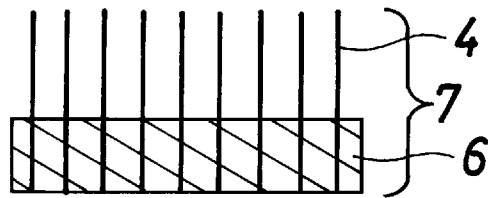
[図1d]



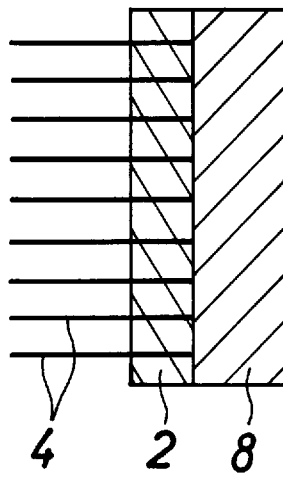
[図1e]



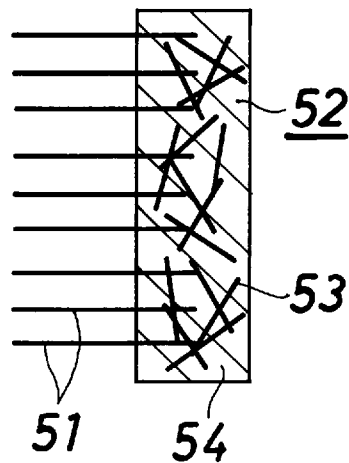
[図1f]



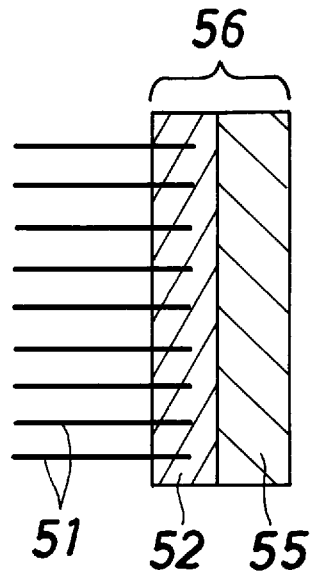
[図2]



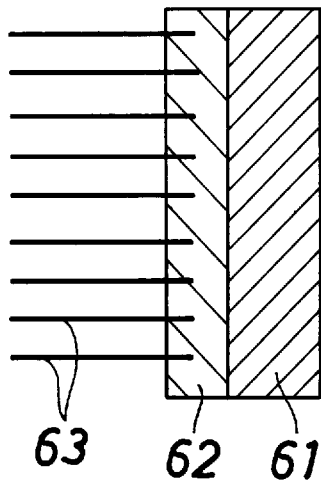
[図3]



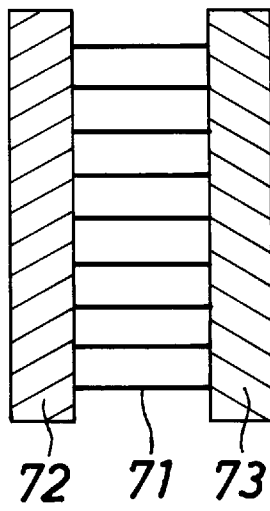
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/056298

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B1/24(2006.01)i, C01B31/02(2006.01)i, H01B5/16(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, H01G9/058(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)
H01B1/24, C01B31/02, H01B5/16, H01B13/00, H01G9/058

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-7861 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 13 January, 2005 (13.01.05), Full text; Fig. 1 (Family: none)	1-8
Y	JP 2003-109691 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 11 April, 2003 (11.04.03), Full text; Figs. 1 to 3 (Family: none)	1-8
Y	WO 03/073440 A1 (Hitachi Zosen Corp.), 04 September, 2003 (04.09.03), Description, pages 1 to 7; Figs. 1 to 2 & JP 2004-30926 A & EP 1489630 A1 & US 2005/0081983 A1	2-8

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
25 June, 2007 (25.06.07)

Date of mailing of the international search report
03 July, 2007 (03.07.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/056298

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 2005-290241 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 20 October, 2005 (20.10.05), Claims; Par. No. [0001] (Family: none)	2-8
A	JP 61-287215 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 17 December, 1986 (17.12.86), (Family: none)	1-8
A	JP 3421549 B2 (Toshiba Corp.), 18 April, 2003 (18.04.03), & US 6097138 A	1-8
A	JP 2006-8473 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 12 January, 2006 (12.01.06), (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01B1/24(2006.01)i, C01B31/02(2006.01)i, H01B5/16(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, H01G9/058(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. H01B1/24, C01B31/02, H01B5/16, H01B13/00, H01G9/058

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)

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
Y	JP 2005-7861 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2005.01.13, 全文, 【図1】 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2003-109691 A (日立化成工業株式会社) 2003.04.11, 全文, 【図1】 ~ 【図3】 (ファミリーなし)	1-8
Y	WO 03/073440 A1 (日立造船株式会社) 2003.09.04, 明細書 第1 ~7頁, Fig.1~2 & JP 2004-30926 A & EP 1489630 A1 & US 2005/0081983 A1	2-8

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
25.06.2007

国際調査報告の発送日
03.07.2007

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)	4 X	8 4 1 4
小川 進		
電話番号 03-3581-1101 内線 3477		

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
Y	JP 2005-290241 A (住友電気工業株式会社) 2005. 10. 20, 特許請求の範囲, 【0001】 (ファミリーなし)	2-8
A	JP 61-287215 A (松下電器産業株式会社) 1986. 12. 17 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 3421549 B2 (株式会社東芝) 2003. 04. 18 & US 6097138 A	1-8
A	JP 2006-8473 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2006. 01. 12 (ファミリーなし)	1-8