

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2009年1月8日 (08.01.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/005082 A1

(51) 国際特許分類:

C22C 47/14 (2006.01) C22C 49/06 (2006.01)
C01B 31/02 (2006.01) C22C 49/14 (2006.01)
C22C 1/05 (2006.01) C22C 101/10 (2006.01)
C22C 21/00 (2006.01)

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友精密工業株式会社 (SUMITOMO PRECISION PRODUCTS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6600891 兵庫県尼崎市扶桑町1番10号 Hyogo (JP). 大阪府 (OSAKA PREFECTURAL GOVERNMENT) [JP/JP]; 〒5400008 大阪府大阪市中央区大手前2丁目1番22号 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2008/061956

(22) 国際出願日: 2008年7月2日 (02.07.2008)

(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2007-177453 2007年7月5日 (05.07.2007) JP

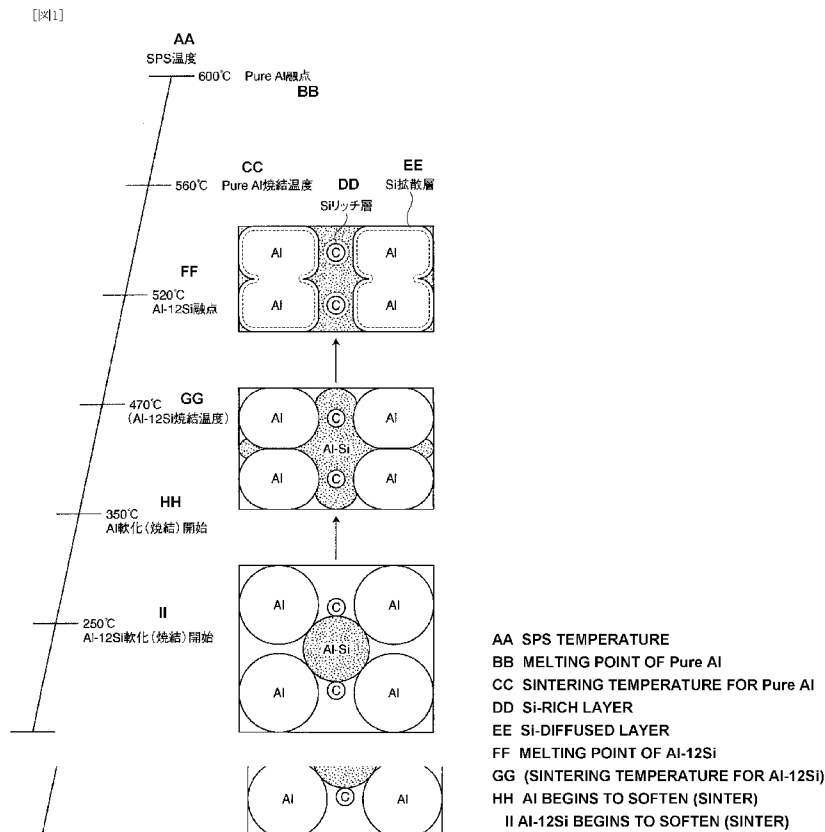
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 今西輝光 (IMANISHI, Terumitsu) [JP/JP]; 〒6600891 兵庫県尼崎市扶桑町1番10号 住友精密工業株式会社内 Hyogo (JP). 片桐一彰 (KATAGIRI, Kazuaki) [JP/JP]; 〒6600891 兵庫県尼崎市扶桑町1番10号 住友精密工業株式会社内 Hyogo (JP). 清水昭之 (SHIMIZU, Akiyuki) [JP/JP];

[続葉有]

(54) Title: HIGHLY THERMALLY CONDUCTIVE COMPOSITE MATERIAL

(54) 発明の名称: 高熱伝導性複合材料



(57) Abstract: The object is to improve the thermal conductivity of an aluminum composite material containing a fibrous carbon material. For achieving the object, a spark-plasma-sintered material is produced, which comprises a metal powder matrix such as one comprising an aluminum powder and a fibrous carbon material contained in the metal powder matrix. In the production of the spark-plasma-sintered material, the aluminum powder matrix is mixed with an Al alloy powder (e.g., an Al-12Si powder) having a melting point lower than the sintering temperature for the matrix. During the sintering of the aluminum powder, the Al alloy powder is molten to improve the thermal conductivity between the aluminum powder particles or between the aluminum powder particle and the fibrous carbon material.

(57) 要約: 繊維状炭素材料含有アルミニウム複合材料の熱伝導性を高める。こ

れを実現するために、アルミニウム等の金属マトリックス粉末に繊維状炭素材料が配合された放電プラズマ焼結体を作製する。

[続葉有]

WO 2009/005082 A1



〒6600891 兵庫県尼崎市扶桑町 1 番 1 0 号 住友精密工業株式会社内 Hyogo (JP). 佐藤 豊弘 (SATO, Toyohiro) [JP/JP]; 〒6600891 兵庫県尼崎市扶桑町 1 番 1 0 号 住友精密工業株式会社内 Hyogo (JP). 仲摩 信人 (NAKAMA, Nobuhito) [JP/JP]; 〒6600891 兵庫県尼崎市扶桑町 1 番 1 0 号 住友精密工業株式会社内 Hyogo (JP). 垣辻 篤 (KAKITSUJI, Atsushi) [JP/JP]; 〒5941157 大阪府和泉市あゆみ野 2 丁目 7 番 1 号 大阪府立産業技術総合研究所内 Osaka (JP). 佐々木 克彦 (SASAKI, Katsuhiko) [JP/JP]; 〒0030000 北海道札幌市白石区中央 3 丁目 4 番 2 号ー 1 6 Hokkaido (JP).

(74) 代理人: 柳 館 隆彦 (YANAGIDATE, Takahiko); 〒5410048 大阪府大阪市中央区瓦町 4 丁目 6 番 1 5 号 大生特許事務所 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE,

DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, 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

その作製の際に、マトリックス母材であるアルミニウム粉末に、その母材の焼結温度より融点が高い A l - 1 2 S i 粉末等の A l 合金粉末を配合する。アルミニウム粉末の焼結過程で A l 合金粉末が溶融し、アルミニウム粉末粒子間、アルミニウム粉末粒子と繊維状炭素材料との間の熱伝導性が向上する。

明 細 書

高熱伝導性複合材料

技術分野

[0001] 本発明は、金属材料からなるマトリックス中に気相成長炭素繊維(VGCF)などの繊維状炭素材料を混合することにより、マトリックスが本来有する様々な特徴に加えて、優れた熱伝導性、電気伝導性、機械的特性等を付与された高機能の高熱伝導性複合材料に関する。

背景技術

[0002] 繊維状炭素材料としては、カーボンナノチューブ(CNT)と気相成長炭素繊維(VGCF)がよく知られている。カーボンナノチューブも気相成長炭素繊維も共にグラフェンにより構成された極細のチューブ状構成物であり、以下に説明するごとく、積層構造及びこれに伴う繊維径の違いによって区別されている。

[0003] グラフェンとは、6個の炭素原子が二次元的に規則的に配列して構成されたハニカム構造のネットであって、炭素六角網面とも呼ばれ、このグラフェンが規則性をもって積層したものはグラファイトと呼ばれる。このグラフェンにより構成された単層又は多層で且つ極細のチューブ状構成物が繊維状炭素材料であり、カーボンナノチューブも気相成長炭素繊維も含んでいる。

[0004] すなわち、カーボンナノチューブは、グラフェンが円筒形状に丸まったシームレスのチューブであり、単層のものと同心円状に積層した複数層のものがある。単層のものは単層ナノチューブと呼ばれ、複数層のものは多層ナノチューブと呼ばれている。

[0005] また、気相成長炭素繊維は、グラフェンが円筒形状に丸まった単層又は複数層のグラフェンチューブ、すなわちカーボンナノチューブを芯部に有しており、その芯部を多重に且つ多角形状に取り囲むようにグラファイトがグラフェンチューブの径方向に積層されたものであり、その構造から超多層カーボンナノチューブとも呼ばれる。

[0006] 換言すれば、気相成長炭素繊維の中心部に存在する単層又は多層のカーボンチューブがカーボンナノチューブである。

[0007] このような繊維状炭素材料を金属やセラミックス、更にはこれらの混合物に含有させ

て金属やセラミックスの特徴を生かしつつ、繊維状炭素材料により熱伝導性、電気伝導性、機械的特性の向上を図った複合材料は多々提案されており、その一つが特許文献1に記載されたCNT含有アルミニウム複合材料である。

[0008] 特許文献1:国際公開WO2005/040067パンフレット

[0009] この複合材料は、本発明者らが先に開発したものであり、アルミニウム粉末の放電プラズマ焼結体をマトリックスとし、このマトリックス中にカーボンナノチューブを混合したものである。アルミニウムは熱伝導性が高く、高熱伝導性複合材料のマトリックスとして好適である。しかし、複合材料製造プロセスでアルミニウムを溶融させると、そのアルミニウムがカーボンナノチューブと反応してAl-Cを生成し、材料強度を著しく低下させる。このため、アルミニウムは粉末焼結法によりマトリックスとするのが好適とされている。

[0010] 粉末焼結法では、溶融点以下での固相拡散により粉末粒子同士が接合されるため、Al-Cが生成される危険がない。しかし、製造された粉末焼結体は若干の気孔を含み、熱伝導性を低下させる原因になる。この問題を解決するのが放電プラズマ焼結法である。

[0011] 放電プラズマ焼結法は、パルス通電法あるいはパルス通電加圧焼結法とも呼ばれ、粉末粒子間に発生する高温プラズマを利用することにより、隣接する粉末粒子間の密着性を高め、焼結体中の気孔率を限りなく0に近づけると共に、粒子表面の酸化物を消失させ、マトリックス自体の熱伝導性の向上及びマトリックスと繊維状炭素材料との間の熱伝導性の向上に寄与する。

[0012] マトリックス中に伝熱促進材料として含有される繊維状炭素材料については、カーボンナノチューブよりも直径が大きい気相成長炭素繊維を組み合わせる方が熱伝導性がより向上することが、最近の研究から分かってきた。気相成長炭素繊維は、カーボンナノチューブより太くて長いために、特定方向への配向が容易であり、配向方向における熱伝導性の向上効果が特に大きいのである。

[0013] しかしながら、アルミニウム粉末の放電プラズマ焼結体をマトリックスに用い、そのマトリックス中に気相成長炭素繊維を配向させて含有させた複合材料であっても、高い熱伝導性を確保するためには、気相成長炭素繊維の含有量を相当多くする必要がある。

ある。例えばマトリックスであるアルミニウム粉末の放電プラズマ焼結体単体の熱伝導率は約200W/mKである。これを2倍の約400W/mKにするためには50体積%もの気相成長炭素繊維が必要となる。

- [0014] 繊維状炭素材料は高価であるため、その使用量の増加は複合材料のコスト上昇に直接影響するので、少量の繊維状炭素材料で熱伝導性を効率的に向上させることが可能な技術の開発が待たれている。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0015] 本発明の目的は、繊維状炭素材料の含有による熱伝導性改善効果を効果的に高めることができる高熱伝導性複合材料を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0016] 上記目的を達成するために、本発明者らは繊維状炭素材料含有アルミニウム複合材料におけるマトリックスに着目した。そのマトリックスとしてアルミニウム粉末の放電プラズマ焼結体が有効なことは前述したとおりである。しかしながら、放電プラズマ焼結体とは言え、隣接する粉末粒子間及び粉末粒子と繊維状炭素材料との間が完全に接合しているわけではない。すなわち、放電プラズマ焼結体の気孔率は0ではない。
- [0017] このような状況下で、本発明者は、放電プラズマ焼結体における粉末粒子間、及び粉末粒子と繊維状炭素材料との間に残る僅かの空間を小さくする点に熱伝導性の改善余地があると考え、この空間に第3の材料を充填することを企画し、マトリックス形成材料であるアルミニウム粉末にAl-Si合金を混合して放電プラズマ焼結を行い、作製された繊維状炭素材料含有アルミニウム複合材料の諸特性を調査した。その結果、以下の事実が判明した。
- [0018] 繊維状炭素材料を含まないマトリックス単体の場合は、アルミニウム粉末にAl-Si合金粉末を配合することにより、放電プラズマ焼結体の熱伝導性は若干低下する。ところが、そのマトリックスに繊維状炭素材料が配合されている場合は、アルミニウム粉末へのAl-Si合金粉末の配合により、熱伝導性が向上する。これは、マトリックスの母材であるアルミニウムの焼結温度よりAl-Si合金の融点の方が低く、母材金属粉

末が焼結される過程でAl-Si合金粉末が溶融し、隣接する母材粉末粒子間及び母材粉末粒子と繊維状炭素材料との間に充填され、複合材料の気孔率が低下するためと考えられる。

[0019] 更に、Al-Si合金は、アルミニウムと比べて繊維状炭素材料との濡れ性が良好であり、これも熱伝導率の向上に寄与すると考えられる。

[0020] 本発明の高熱伝導性複合材料は、かかる知見を基礎として完成されたものであり、金属マトリックスと繊維状炭素材料との混合物からなる高热伝導性複合材料において、前記金属マトリックスが、焼結原料粉末と、原料粉末金属と同系統で且つ原料粉末の焼結温度より融点が高い合金からなる金属粉末助剤との混合粉末を原料とする金属粉末焼結体であることを特徴とする。

[0021] 本発明の高熱伝導性複合材料においては、金属マトリックスを形成するための焼結原料粉末が、原料粉末金属と同系統で且つ原料粉末の焼結温度より融点が高い合金からなる金属粉末助剤を含むため、原料粉末の焼結過程で、これに配合された低融点の金属粉末助剤が溶融し、隣接する原料粉末粒子間、及び原料粉末粒子と繊維状炭素材料との間に充填され、気孔率が低下することにより、熱伝導性が向上する。

[0022] 本発明の高熱伝導性複合材料で重要な金属粉末助剤については、その融点が重要であり、これに組み合わされる焼結原料粉末の焼結温度と比べて30℃以上低いことが好ましく、50℃以上低いことが特に好ましい。この温度差が小さすぎると、金属粉末助剤の溶融や広がり、濡れ性が不十分となり、微細気孔が残る危険性がある。金属粉末助剤となる合金については、合金元素量に応じて融点が複雑に変化するため、所望の融点が得られるように合金元素量が選択される。温度差の上限については特に制限はないが、余りに温度差が大きいと、溶融した助剤の流動による偏在等が問題になることがある。また、助剤合金の融点を下げるための合金元素量が多くなる場合があり、合金元素が複合材料の熱伝導性等に悪影響を及ぼす危険性が生じる。これらのために、焼結温度と融点との温度差は150℃以下が好ましい。

[0023] マトリックスを形成する焼結原料粉末としては、例えばアルミニウム及びアルミニウム合金、チタニウム及びチタニウム合金、銅及び銅合金、ニッケル及びニッケル合金等

を挙げることができるが、熱伝導性、機械的強度、焼成性等の点から純Al粉末、又は3003などのAl合金粉末が好ましい。アルミニウムに組み合わせる金属粉末助剤は、原料粉末の焼結温度より融点が高いAl合金(Al-Si合金、Al-Mg合金など)であり、繊維状炭素材料に対する濡れ性等の点からAl-Si合金が好ましく、Al-10Si合金、Al-12Si合金が特に好ましい。なお、原料粉末金属と同系統とは、原料粉末金属が純金属の場合は助剤合金の母元素が原料粉末金属と同一を意味し、原料粉末金属が合金の場合は助剤合金の母元素が原料粉末金属の母元素と同一を意味する。

[0024] Al-Siを助剤合金として用いる場合、助剤合金中におけるSi元素の添加量は、前述した焼結温度と融点との温度差との関係から1~18重量%が好ましく、9~15重量%が特に好ましい。Si元素の添加量が少なすぎる場合は、主に濡れ性が改善されないために微小気孔が残留し、反対に多すぎる場合は、融点が高くなりすぎる。

[0025] Al-Siを助剤合金として用いる場合の、金属マトリックスにおける金属粉末助剤の配合比は重量比で5~20%が好ましく、10~20%が特に好ましい。金属粉末助剤の配合量が少ない場合は、熱伝導性を高める効果が不十分であり、その配合が多すぎる場合は溶融によるAl-Cが生成するなどの二次弊害が発生し、マトリックスの機械的特性や熱伝導性に悪影響を与える。

[0026] Al-Mgを助剤合金として用いる場合、助剤合金中におけるMg元素の添加量は、前述した焼結温度と融点との温度差との関係から1~50重量%が好ましく、8~50重量%が特に好ましい。Mg元素の添加量が少なすぎる場合も多すぎる場合も融点が高くなりすぎる。

[0027] Al-Mgを助剤合金として用いる場合の、金属マトリックスにおける金属粉末助剤の配合比は重量比で0.5~20%が好ましく、1~20%が特に好ましい。金属粉末助剤の配合量が少ない場合は、熱伝導性を高める効果が不十分であり、その配合が多すぎる場合は溶融によるAl-Cが生成するなどの二次弊害が発生し、マトリックスの機械的特性や熱伝導性に悪影響を与える。Al-Siの場合に比して相対的に助剤量が少ないのは、助剤合金における合金元素量が相対的に多いからである。

[0028] 高熱伝導性複合材料における繊維状炭素材料は、熱伝導性を確保するために相

応の含有量を確保する必要がある。ただし、含有量が多すぎると、マトリックスが本来保有する優れた加工性、延性等の特徴が十分に得られなくなる。いずれの場合も複合材料としてのメリットが十分に得られなくなる。この観点から、繊維状炭素材料の含有比は、体積比で1～65%が好ましく、5～60%が特に好ましい。

[0029] 繊維状炭素材料の種類は特に問わないが、単層又は多層のグラフェンにより構成された極細のチューブ状構成体が、熱伝導性の点から好ましい。この極細のチューブ状構成体は、前述したとおり、カーボンナノチューブ及び気相成長炭素繊維の両方を含み、これらを単独、或いは混合して使用することができるが、太くて長く真直性も高い気相成長炭素繊維が好ましく、これを特定方向に配向させて使用するのが特に好ましい。

[0030] 繊維状炭素材料の製造方法は特に問わない。アーク放電法、レーザー蒸発法、熱分解法、化学気相成長法等のいずれでもよいが、気相成長炭素繊維は化学気相成長法により製造される。気相成長炭素繊維を表すVGCFはVapor Growth Carbon Fiber の略である。

[0031] 複合材料における繊維状炭素材料の含有形態については、繊維状炭素材料をマトリックス中の全体に均一に分散させることができる。また、シート状にしてマトリックス層と交互に重ね合わせて積層体を構成することができる。積層体を構成することにより、繊維状炭素材料が基材中に集中して存在することになり、マトリックス中の全体に繊維状炭素材料が均一に分散した分散型の場合と比較して、同一含有量の場合、繊維状炭素材料の特性をより効果的に発現させることができ、その結果として繊維状炭素材料の使用量を少なくすることができる。

[0032] 繊維状炭素材料は又、マトリックス中で配向させることができる。配向の形態としては2種類あり、一つは繊維状炭素材料が特定の一方向に配向する1次元配向であり、今一つは特定の平面に平行な方向に配向し、その平面内では複数方向に配向するかランダムな2次元配向である。無配向は繊維状炭素材料が3次元でランダムな方向を向く3次元ランダムの形態である。繊維状炭素材料により構成されたシートは、その表面に平行な方向への配向が容易であり、同一方向への配向も容易である。繊維状炭素材料の配向により、配向方向における熱伝導性をより向上させることができる。

。

- [0033] 金属粉末を原料とした放電プラズマ焼結体は、塑性加工を施すことが可能である。塑性加工、例えば圧延による繰返し応力により、粉末境界や結晶粒界にある繊維状炭素材料が配向し、さらに転位集積によっても、自己組織化が進む。ただし、塑性加工により、熱伝導性は低下することがある。

発明の効果

- [0034] 本発明の高熱伝導性複合材料は、耐食性や放熱性にすぐれたアルミニウム及びアルミニウム合金、チタニウム及びチタニウム合金、銅及び銅合金、ニッケル及びニッケル合金などの金属をマトリックスとすることで、これらの材料自体が本来的に有する腐食性や高温環境下での優れた耐久性を生かすことができる。これに繊維状炭素材料を配合一体化することにより、繊維状炭素材料自体が有する優れた電気伝導、熱伝導特性、及び強度とを合併させ、所要特性の増強、相乗効果、或いは新たな機能を発揮させることができる。金属粉末焼結体からなるマトリックスが、焼結原料粉末と、原料粉末金属と同系統で且つ原料粉末の焼結温度より融点が高い合金からなる金属粉末助剤との混合粉末を原料とする金属粉末焼結体であることにより、熱伝導機能を特に効果的に発現させることができる。また、繊維状炭素材料の使用量の抑制により、経済性を高めることもできる。

発明を実施するための最良の形態

- [0035] 以下に本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。
- [0036] 本実施形態では、アルミニウム粉末の放電プラズマ焼結体中に、繊維状炭素材料からなるシートが所定間隔で配列された繊維積層型の炭素材料含有アルミニウム複合材料が製造される。
- [0037] この方法では、まず、繊維層となる繊維状炭素材料の一次元配向シートを作製する。すなわち、気相成長炭素繊維がシート表面に平行な一方向に一次元配向した繊維シートを作製する。この繊維シートは、気相成長過程で自然に製造されたものを使用することができる。そのシート製造法を詳しく説明する。
- [0038] 気相成長炭素繊維は、触媒を用いて基板表面から多数本を同時に気相成長させることにより製造される。その結果、基板上に多数本の繊維が二次元的に密集した形

態で、気相成長炭素繊維は製造される。二次元的に密集した多数本の繊維は、製造過程でのガス流れにより一方向に倒れている場合が多く、密集繊維を基板から分離するだけで、一方向に配向した繊維シートが得られる。これはそのまま繊維シートとして用いることができるし、これを軽く押圧して使用することもできる。倒れてなければ、一方向にローラ等で押し倒すことにより、一方向に一次元配向した繊維シートが得られる。

[0039] この他、気相成長炭素繊維の分散液に磁場や電場を印加することでも製造可能である。また、分散液を注射器のような射出機に入れておいて一方向に何列も押し出す方法、立て板に分散液を流す方法、分散液中に板を浸漬しゆつくりと引き上げる方法といった物理的な方法によっても、気相成長炭素繊維がシート面に平行な一方向へ一次元配向した繊維シートを作製することができる。

[0040] シートに形成する前、或いはシートに形成した後に、繊維状炭素材料に放電プラズマ処理を施すことができ、それが繊維状炭素材料の延伸作用、表面活性化、粉体物の拡散等に有効なことは後で詳しく説明する。

[0041] 気相成長炭素繊維の一次元配向シートが作製されると、そのシートの両面又は片面に純アルミニウム粉末とAl-12Si合金粉末との混合粉末を付着させる。混合粉末が付着した繊維シートを所定枚数重ねて加圧し、放電プラズマ焼結することにより、繊維積層構造の繊維状炭素材料含有アルミニウム複合材料が製造される。

[0042] 気相成長炭素繊維が同一方向に配向したシートを積層するとき、その配向方向を揃えることが重要である。放電プラズマ焼結加工、その後の塑性加工、繊維状炭素材料に対する事前の放電プラズマ処理等については後で説明する。

[0043] 放電プラズマ焼結(処理)する工程は、ダイとパンチの間に、前記積層体を装填し、上下のパンチで加圧しながら直流パルス電流を流すことにより、ダイ、パンチ、および被処理材にジュール熱が発生し、焼結原料粉末を焼結する方法であり、パルス電流を流すことで粉末粒子間、気相成長炭素繊維の間に放電プラズマが発生し、粉末と気相成長炭素繊維表面の不純物などが消失して活性化されるなど等の作用により焼結が円滑に進行する。

[0044] 気相成長炭素繊維のみに施す放電プラズマ処理条件は、特に限定されるものでな

いが、例えば温度は200～1400℃、時間1～2時間程度、圧力は0～10MPaの範囲から適宜選定することができる。放電プラズマ処理を、放電プラズマ焼結工程前に行うことにより、繊維状炭素材料の延伸作用、表面活性化、粉体物の拡散等の作用効果が生じ、後の放電プラズマ焼結の円滑な進行とともに、焼結体に付与する熱伝導性、導電性が向上する。

- [0045] 積層体に対する放電プラズマ焼結は、焼結原料粉末である純アルミニウム粉末の通常の焼結温度より低温で処理することが好ましい。また、焼結時は特に高い圧力を必要とせず、比較的低压、低温処理となるように条件設定することが好ましい。
- [0046] 積層体に対する放電プラズマ焼結では、混合粉末のうち、焼結原料粉末である純アルミニウム粉末が焼結される。純アルミニウム粉末に配合された金属粉末助剤は、焼結過程で熔融し、アルミニウム粉末粒子間、アルミニウム粉末と気相成長炭素繊維間に充填される。このプロセスは後で図面を参照して詳細に説明する。
- [0047] 積層体に対する放電プラズマ焼結は、まず低压下で低温のプラズマ放電を行い、その後高压下で低温の放電プラズマ焼結を行う2工程とすることも好ましい。該焼結後の析出硬化、各種熱処理による相変態を利用することも可能である。なお、圧力と温度の高低は、前記2工程間で相対的なものであり、両工程間で高低の差異を設定できればよい。
- [0048] 得られた放電プラズマ焼結体を塑性変形する工程は、公知のプレス成形のほか、冷間圧延、温間圧延、熱間圧延のいずれの圧延方法であってもよい。例えば、金属焼結体の金属種や混合するセラミックス種や繊維状炭素材料量に応じて最適な圧延方法を選定する。また、複数パスの圧延を施す際に、例えば冷間圧延、温間圧延を組み合わせることも可能である。
- [0049] 冷間圧延は、得られたブロック状、板状、線状の焼結体をそのまま圧延するもので、所要の圧下率で1パスから複数パスを繰り返して所要の厚みの板材、薄板、線材に加工することができる。1回の圧下率や総圧下率ならびに圧延ロール径などは、金属種や混合するセラミックス種や繊維状炭素材料量に応じて、圧延材料にクラックなどが生じないように適宜選定される。
- [0050] 温間又は熱間によるプレス成形や圧延は、必要とする形態と材質に応じて適宜選

定でき、例えば金属焼結体の性状に応じて冷間圧延が容易でないかあるいは圧延効率を向上させる目的で採用することが可能で、金属焼結体の金属種や混合するセラミックス種や繊維状炭素材料量に応じて、1回の圧下率や総圧下率ならびにパス回数、圧延ロール径などを考慮し、材料の加熱温度を適宜選定するものである。

[0051] プレス成形や圧延後の焼鈍工程は、必要に応じて施すものであり、例えば前述のとおり、金属種や混合するセラミックス種や繊維状炭素材料量に応じて最適な圧延方法や組合せ、圧延条件が選定されるが、さらに圧延金属材料の残留応力を減少させて圧延効果を一層向上させたり、所要の特性を容易に得る目的など、選定した圧延方法や組合せ、圧延条件等に応じて、焼鈍の時期、温度条件、回数等が適宜選定される。

[0052] 塑性変形あるいは塑性変形と焼鈍処理されたこの発明の複合材料は、さらに機械加工することが容易であり、目的の用途や形態に応じた種々形状に加工でき、さらには加工した金属材料同士や異材質とをろう材、又は放電プラズマによる圧着等で接合加工することも可能である。

[0053] 以上は、一次元配向型複合材料の製造例であり、その製造のために繊維積層構造を採用したが、無配向型複合材料を製造する場合は、繊維積層構造を採用する必要はなく、繊維分散構造の複合材料を製造すればよい。

[0054] 繊維分散構造の無配向型複合材料の製造では、焼結原料粉末である純アルミニウム粉末と、金属粉末助剤であるAl-12Si粉末と、繊維状炭素材料である気相成長炭素繊維とをブレンダーにより所定比率で十分に混合する。混合後、この混合物を放電プラズマ焼結する。焼結法や、その後の塑性加工等については、繊維分散構造の無配向型複合材料の製造の場合と同じである。

[0055] 図1は、純アルミニウム粉末とAl-12Si粉末の混合粉末を原料とする放電プラズマ焼結体中に、繊維状炭素材料が含有した炭素材料含有アルミニウム複合材料の製造プロセスを示す模式図である。図中及び以下に記載の焼結温度及び融点は、いずれも焼結型に挿入した熱電対による検出温度である。

[0056] 繊維積層構造の配向型複合材料の場合であれ、繊維分散構造の無配向型複合材料の場合であれ、焼結前は、純アルミニウム粉末にAl-12Si粉末が配合されたマ

トリックス粉末中に、繊維状炭素材料が含有している(図1中の下段図)。焼結原料粉末である純アルミニウムの融点は 600°C 、焼結温度は 560°C である。一方、金属粉末助剤であるAl-12Siの融点は、純アルミニウムの焼結温度より低い 520°C であり、焼結温度はそれより更に低い 470°C である。

[0057] 放電プラズマ焼結においては、加圧状態で放電プラズマ加熱が始まる。加圧により、純アルミニウム粉末、Al-12Si粉末及び繊維状炭素材料の充填密度が上がる。この状態で加熱温度がAl-12Siの軟化温度(250°C)に達すると、Al-12Si粉末粒子が軟化変形し、純アルミニウム粉末間、及び純アルミニウム粉末と繊維状炭素材料との間に侵入し、隙間を充填し始める(図1中の中段図)。

[0058] 加熱温度がAl-12Siの融点に達すると、隙間はAl-12Siにより完全充填される。この状態で加熱温度が純アルミニウムの焼結温度に達することにより、純アルミニウム粉末同士が固相拡散接合により一体化される。一体化した純アルミニウムと繊維状炭素材料との間はAl-12Siにより完全充填される(図1中の上段図)。界面には図中に斜線で示すSi拡散層が形成される。

[0059] かくして、アルミニウム焼結体をマトリックスとする繊維状炭素材料含有複合材料が製造される。製造された複合材料においては、純アルミニウムと繊維状炭素材料との間がAl-12Siにより完全充填され、焼結性が向上する(気孔率が0に近づく)ことにより、熱伝導性が向上する。

[0060] Al-12Si粉末が使用されない場合、マトリックス粒子である純アルミニウムは溶融しておらず、繊維状炭素材料との密着性がよくない。仮に溶融しても、繊維状炭素材料を構成するカーボンとの濡れ性がよくない。これに対し、Al-12Si粉末を使用した場合、Al-12Siは溶融する。また、溶融Al-12Si中のSi元素の影響により、繊維状炭素材料を構成するカーボン表面にはSiリッチ層が形成され、純アルミニウム表面にはSi拡散層が形成される。この結果、熱は(カーボン) - (Siリッチ層) - (Al-12Si) - (Si拡散層) - (Al)の経路を伝わる。ここで、Al-12SiはカーボンよりSiとの濡れ性が良好であるため、Siリッチ層の形成により、カーボンとの間の熱伝導性が改善される。また、Al-12Siと純アルミニウムとの濡れ性は、Si拡散層の有無に関係なく良好である。これらのために、純アルミニウムと繊維状炭素材料との間の熱伝導性は

非常に良好となる。

- [0061] ただし、Siは一方で熱を乱反射させるおそれがある。このため、多量のSiは回避すべきであり、この点からもAl-Si粉末におけるSi含有量、Al-Si粉末量が制限されることになる。

実施例 1

- [0062] 繊維分散構造の無配向型複合材料において、Al-12Si粉末含有の有効性を調査した。マトリックス母材としては平均粒径が $35\mu\text{m}$ の純アルミニウム粉末を用いた。これに平均粒径が $40\mu\text{m}$ のAl-12Si粉末を配合して、その熱伝導性、機械的特性に及ぼす影響を調査した。繊維状炭素材料としては、太さが $1\sim 50\mu\text{m}$ (平均 $10\mu\text{m}$)で長さが約 $2\sim 3\text{mm}$ の気相成長炭素繊維を用いた。
- [0063] 純アルミニウム粉末、Al-12Si粉末及び気相成長炭素繊維を混練機で十分に混練した後、混練材を放電プラズマ焼結装置のダイ内に装填し、 $560^{\circ}\text{C}\times 60$ 分間の条件で放電プラズマ焼結した。その際、昇温速度は $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ とし、 30MPa の圧力を付加し続けた。
- [0064] 得られた繊維分散構造の無配向型複合材料の熱特性及び気孔率を調査した。熱特性評価試験片は直径 10mm 、厚さ 3mm の円板である。測定装置はアルバック理工社製TC-7000を使用し、これにより熱拡散率と比熱を求め、熱伝導率に換算した。密度及び気孔率はアルキメデス法により測定した。
- [0065] 熱伝導性率、気孔率の調査結果を図2に示す。マトリックスにおけるAl-12Siの配合比は重量%で0、10、20%とした。複合材料における気相成長炭素繊維の含有率は体積%で0、30、60%とした。
- [0066] 気相成長炭素繊維が含まれない場合、AlマトリックスへのAl-12Siの配合により、熱伝導性率は若干低下する。気相成長炭素繊維が含まれない場合は、焼結性の低下、密着性の低下という問題がなく、Si拡散層による熱の乱反射が顕著化したためと考えられる。これに対し、マトリックスに気相成長炭素繊維が含有されている場合は、AlマトリックスへのAl-12Siの配合により、熱伝導性率が向上する。これは、気相成長炭素繊維が含まれた場合は、焼結性の低下、密着性の低下という問題があり、これが、Al-12Siの配合により解消されたためと考えられる。

- [0067] 気孔率は、Al-12Siの配合がない場合、気相成長炭素繊維が60体積%含有されると、顕著な増大がみられる。これが機械的特性に悪影響を与えることは十分に予想される。Al-12Siが配合されると、気相成長炭素繊維が60体積%含有されていても、気孔率の増加はなく、ほぼ0である。
- [0068] この実験から、繊維状炭素材料含有下では、AlマトリックスへのAl-12Siの配合が熱伝導率の向上、機械的特性の向上に有効なことが明らかである。
- [0069] 図3は、前記繊維分散構造の無配向型複合材料において、Al-12Siが10%配合された場合と配合されなかった場合の両方について、気相成長炭素繊維の含有量と熱伝導率との関係を示したグラフである。
- [0070] 気相成長炭素繊維の含有量が0又は微量の場合は、Al-12Siの配合により熱伝導率が低下する。しかし、気相成長炭素繊維の含有量が10%を超えるところから、Al-12Siの配合により熱伝導率が上昇し、その上昇率は気相成長炭素繊維の含有量が多いほど顕著となる。

実施例 2

- [0071] 繊維積層構造の一次元配向型複合材料において、Al-12Si粉末の有効性を調査した。マトリックスの母材粉末として、平均粒子径が $35\mu\text{m}$ の純アルミニウム粉末を用意し、助剤粉末として平均粒径が $40\mu\text{m}$ のAl-12Si粉末を用意した。そして、マトリックス粉末として、純アルミニウム粉末のみ、純アルミニウム粉末にAl-12Si粉末を10重量%配合した混合粉末の2種類を準備した。
- [0072] 繊維状炭素材料としては、気相成長炭素繊維の配向シートを用意した。気相成長炭素繊維の配向シートは、太さが $1\sim 50\mu\text{m}$ (平均 $10\mu\text{m}$)で長さが約 $2\sim 3\text{mm}$ の気相成長炭素繊維の密集体であり、その繊維の方向を表面に平行で且つ同一の方向に配向させた厚みが $100\mu\text{m}$ オーダーの繊維配向シートである。このような配向シートが気相成過程で自然に製造されることは前述したとおりである。
- [0073] 繊維配向シートから直径が 10mm の円形シートを多数打ち抜いた後、それらの円形シートの上にマトリックス粉末を載せながら、円形シートを重ね合わせることで、直径 $10\text{mm}\times$ 高さ 20mm の円柱状積層体を作製した。
- [0074] このとき、円形の配向シート間に挟むマトリックス粉末量の調整により、気相成長炭

素繊維の体積含有量を0～60%の範囲内で様々に変更した。すなわち、マトリックス粉末量を多くすることにより、気相成長炭素繊維含有量は低下し、円柱状積層体における繊維配向シートの積層枚数も減少する。反対に、マトリックス粉末量を少なくすることにより、気相成長炭素繊維の含有量は増大し、円柱状積層体における配向シートの積層枚数は増加する。その結果として、円柱状積層体における円形配向シートの積層枚数は約100～250枚の範囲内で変化した。円形配向シートを重ねる際には、そのなかの気相成長炭素繊維の配向方向が同一方向を向くように注意を払った。

[0075] 作製された種々の円柱状積層体を放電プラズマ焼結装置のダイ内に装填し、高さ方向に加圧した。これによりダイ内の円柱状積層体10は高さ約15mmまで圧縮された。この状態でダイ内の円柱状積層体を560℃×60分間の条件で放電プラズマ焼結した。その際、昇温速度は20℃/minとし、30MPaの圧力を付加し続けた。その結果、円柱状のアルミニウム粉末焼結体の中に中心線に直角な炭素繊維層が中心線方向に所定間隔で幾層にも積層された円柱状の繊維状炭素材料含有アルミニウム複合材料が製造された。

[0076] 製造された複合材料の模式図を図5(a) (b)に示す。製造された円柱形状の複合材料10では、円板状のマトリックス粉末焼結層12と繊維状炭素材料層11とが交互に積層されている。複合材料10の直径は10mm、高さは加圧焼結過程での収縮により約11～12mmになっていた。繊維状炭素材料層11における繊維は、気相成長炭素繊維1が層表面に平行(複合材料の中心線に直角)で、且つ同じ方向に配向している。

[0077] 繊維配向方向の熱伝導率を測定するために、円柱形状の複合材料10の繊維配向方向中央部から、複合材料10の中心線に直角な方向の円盤状の試験片20を採取した。試験片20の直径は10mm、厚みは2～3mmであり、試験片20の中心線は、複合材料10の中心線に直角で、且つ繊維状炭素材料層11における気相成長炭素繊維1の配向方向に一致している。すなわち、各試験片20では、その中心線に直角な繊維状炭素材料層11が、当該炭素材料層11に直角な方向に所定間隔で積層されており、各炭素材料層11における気相成長炭素繊維1の配向方向は、試験片20

の中心線方向に一致しているのである。

[0078] 製造された複合材料のそれぞれについて、採取された試験片により中心線方向、すなわち気相成長炭素繊維配向方向の熱伝導率を測定した。熱伝導率の測定結果を図4示す。

[0079] 気相成長炭素繊維の含有量が0又は微量の場合は、Al-12Siの配合により熱伝導率が低下する。しかし、気相成長炭素繊維の含有量が10%を超えるところから、Al-12Siの配合により熱伝導率が上昇し、その上昇率は気相成長炭素繊維の含有量が多いほど顕著となる傾向がみられる。この傾向は、実施例1（繊維分散構造の無配向型複合材料）の場合より顕著である。

[0080] 具体的に説明すると、純アルミニウム粉末単体の放電プラズマ焼結体の熱伝導率は約200W/mKである。気相成長炭素繊維が約40体積%含有されることにより、熱伝導率は2倍に上昇する。また、60体積%含有されることにより、熱伝導率は2.5倍の500W/mKに上昇する。これに対し、純アルミニウム粉末にAl-12Si粉末が配合されていると、気相成長炭素繊維の含有量が30体積%以下で熱伝導率は2倍に達し、30~40体積%で2.5倍の500W/mKに達する。同じ熱伝導率を確保する場合、純アルミニウム粉末へのAl-12Si粉末の配合により、気相成長炭素繊維の使用量は3/4~1/2に低減される。

[0081] このように、繊維状炭素材料含有アルミニウム複合材料を製造する際に、マトリックスの母材金属粉末に少量のAl-12Si粉末を加えて製造を行うことにより、繊維状炭素材料を増量せずとも熱伝導性を向上させることができ、同じ熱伝導性を確保する場合は繊維状炭素材料の使用量を節減することができる。

図面の簡単な説明

[0082] [図1]純アルミニウム粉末とAl-12Si粉末の混合粉末を原料とする放電プラズマ焼結体中に、繊維状炭素材料が含有した炭素材料含有アルミニウム複合材料の製造プロセスを示す模式図である。

[図2]繊維分散構造の無配向型複合材料において、Al-12Si粉末配合の有効性を、繊維状炭素材料の含有量をパラメータとして示すグラフである。

[図3]繊維分散構造の無配向型複合材料において、Al-12Siが配合された場合と

配合されなかった場合の両方について、気相成長炭素繊維の含有量と熱伝導性率との関係を示すグラフである。

[図4]繊維積層構造の一次元配向型複合材料において、Al-12Siが配合された場合と配合されなかった場合の両方について、気相成長炭素繊維の含有量と熱伝導性率との関係を示すグラフである。

[図5]実施例で作製した複合材料及び複合材料から採取する試験片の各形状を示す模式図であり、(a)は平面図、(b)立面図である。

符号の説明

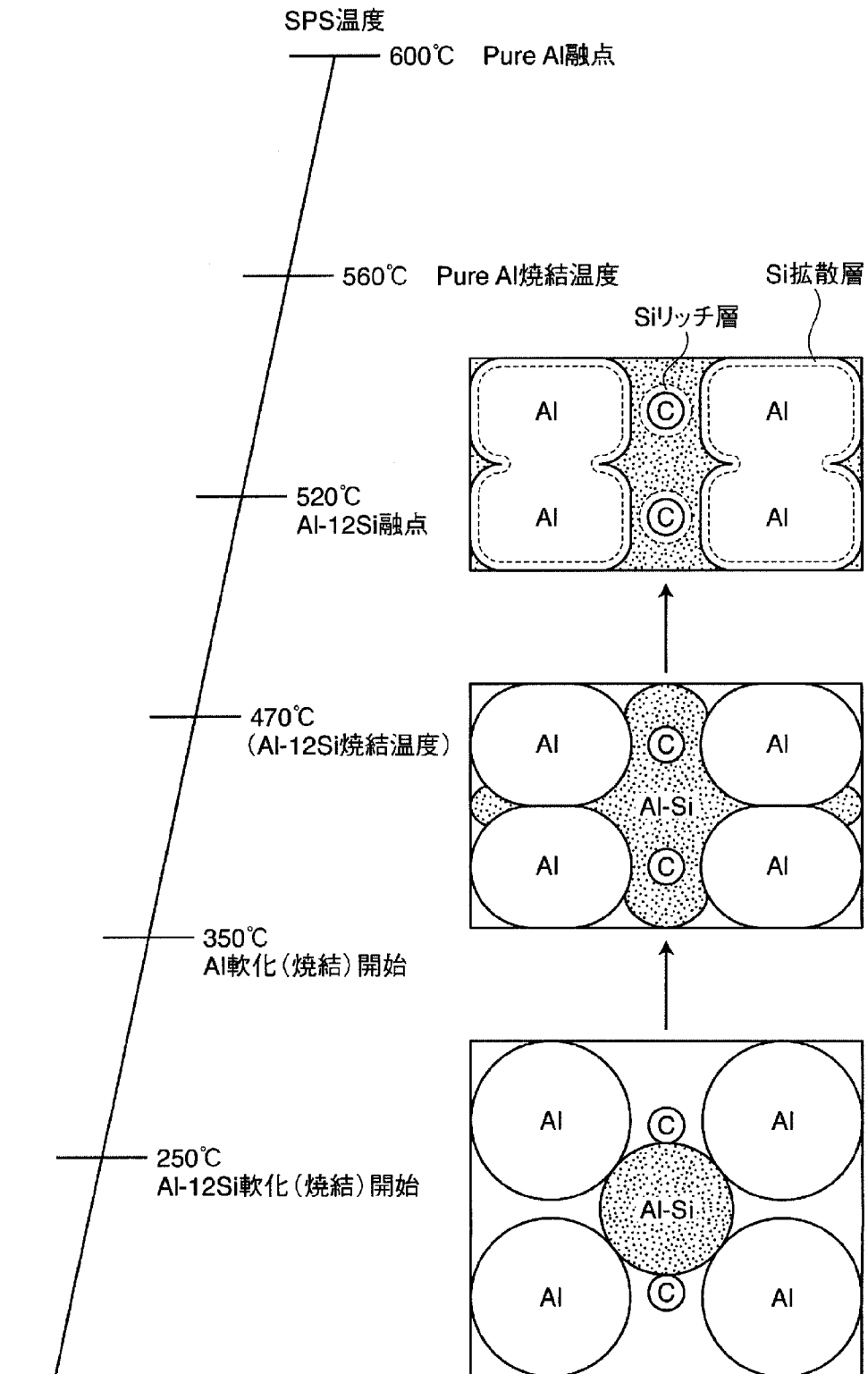
- [0083]
- 1 気相成長炭素繊維(繊維状炭素材料)
 - 10 複合材料
 - 11 繊維状炭素材料層
 - 12 マトリックス粉末焼結層
 - 20 試験片

請求の範囲

- [1] 金属マトリックスと繊維状炭素材料との混合物からなる高熱伝導性複合材料において、前記金属マトリックスが、焼結原料粉末と、原料粉末金属と同系統で且つ原料粉末の焼結温度より融点が高い合金からなる金属粉末助剤との混合粉末を原料とする金属粉末焼結体であることを特徴とする高熱伝導性複合材料。
- [2] 請求項1に記載の高熱伝導性複合材料において、金属粉末助剤は、その融点が焼結原料粉末の焼結温度より30℃以上低くなるように合金元素量が調整された合金である高熱伝導性複合材料。
- [3] 請求項1に記載の高熱伝導性複合材料において、焼結原料粉末は純Al又はAl合金からなり、金属粉末助剤は原料粉末の焼結温度より融点が高いAl合金である高熱伝導性複合材料。
- [4] 請求項3に記載の高熱伝導性複合材料において、金属粉末助剤であるAl合金はAl-Si合金である高熱伝導性複合材料。
- [5] 請求項4に記載の高熱伝導性複合材料において、金属粉末助剤であるAl-Si合金におけるSi量が1～18重量%である高熱伝導性複合材料。
- [6] 請求項4に記載の高熱伝導性複合材料において、金属マトリックスにおける金属粉末助剤の配合比が重量比で5～20%である高熱伝導性複合材料。
- [7] 請求項3に記載の高熱伝導性複合材料において、金属粉末助剤であるAl合金はAl-Mg合金である高熱伝導性複合材料。
- [8] 請求項7に記載の高熱伝導性複合材料において、金属粉末助剤であるAl-Mg合金におけるMg量が1～50重量%である高熱伝導性複合材料。
- [9] 請求項7に記載の高熱伝導性複合材料において、金属マトリックスにおける金属粉末助剤の配合比が重量比で0.5～20%である高熱伝導性複合材料。
- [10] 請求項1に記載の高熱伝導性複合材料において、繊維状炭素材料の含有比が体積比で1～65%である高熱伝導性複合材料。
- [11] 請求項1に記載の高熱伝導性複合材料において、繊維状炭素材料は、単層又は多層のグラフェンにより構成された極細のチューブ状構成体である高熱伝導性複合材料。

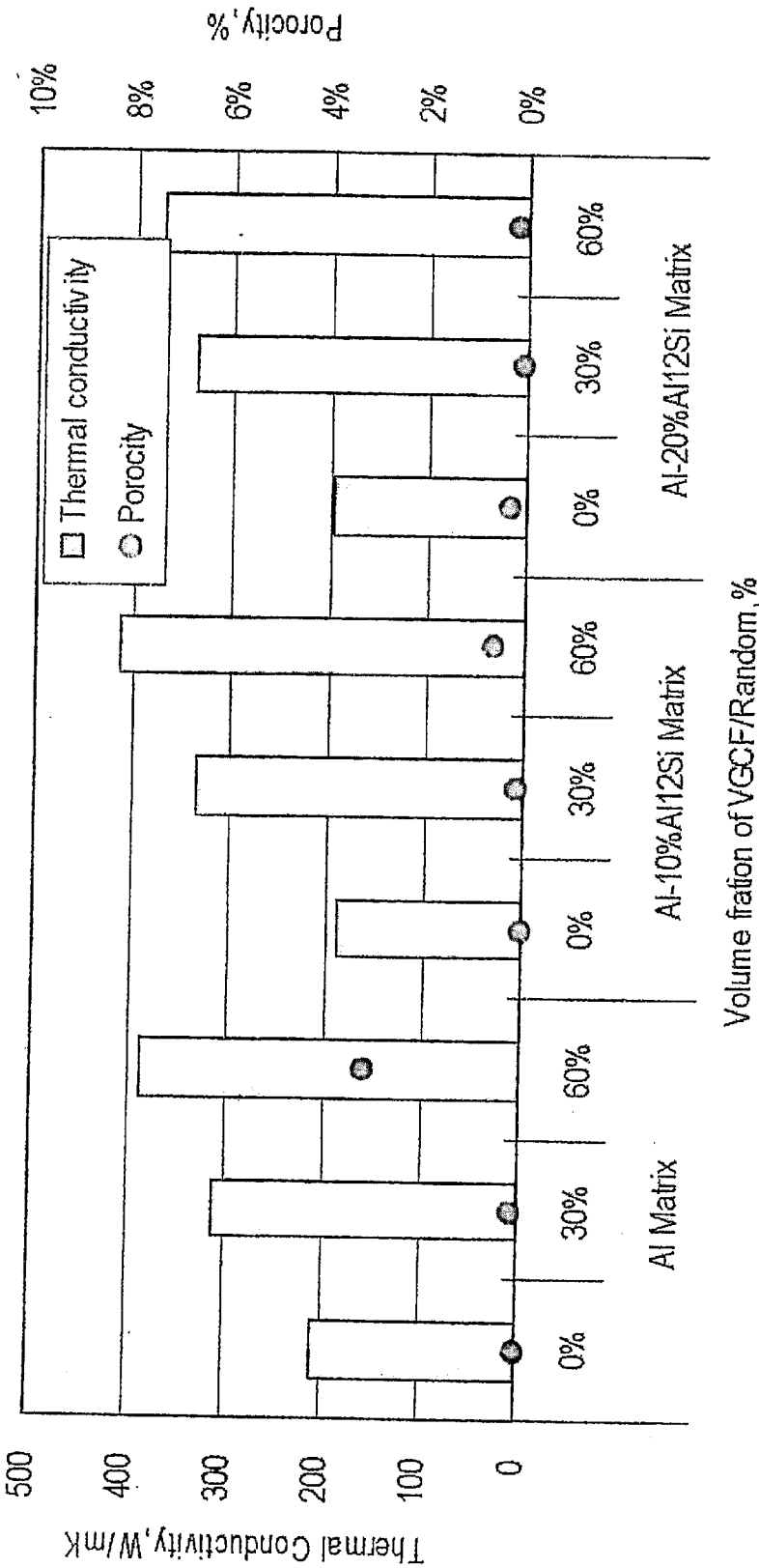
- [12] 請求項11に記載の高熱伝導性複合材料において、チューブ状構成体は、VGCF又はCNT若しくは両者の混合物である高熱伝導性複合材料。

[図1]

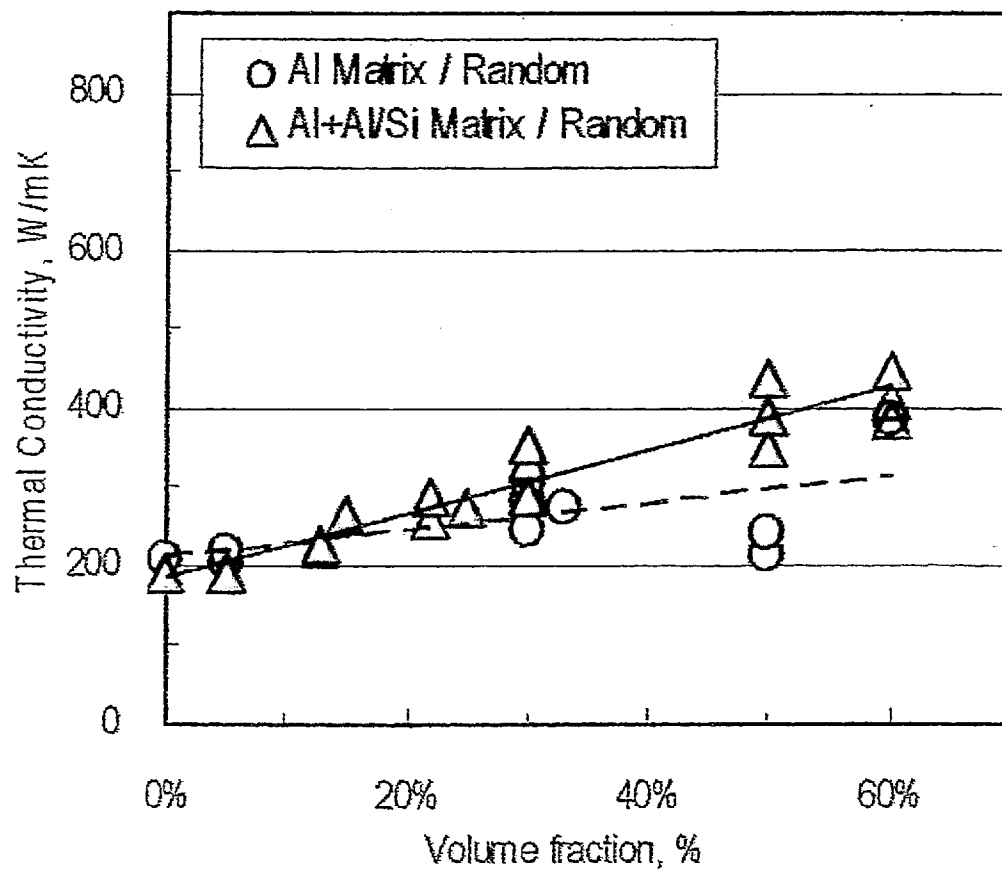


[図2]

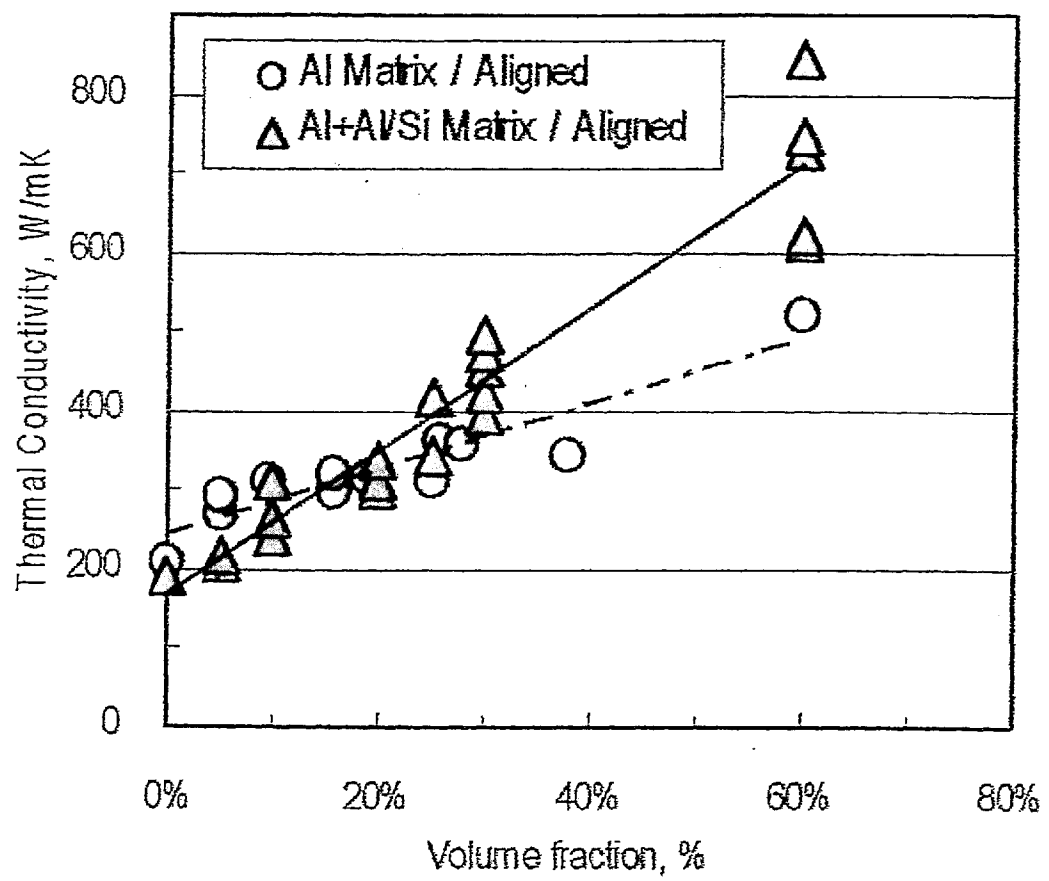
IMA-0414NC (13/15)



[図3]

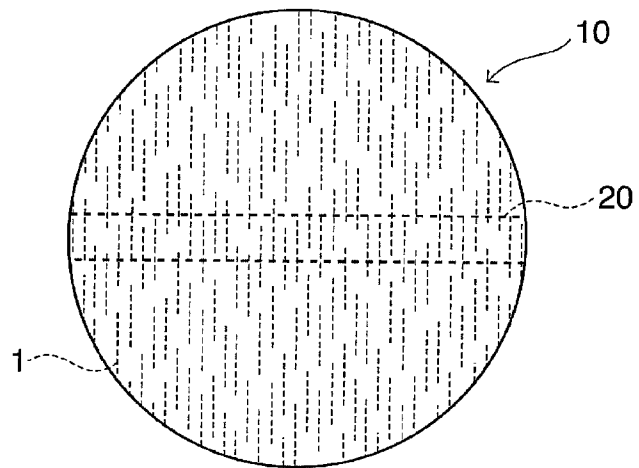


[図4]

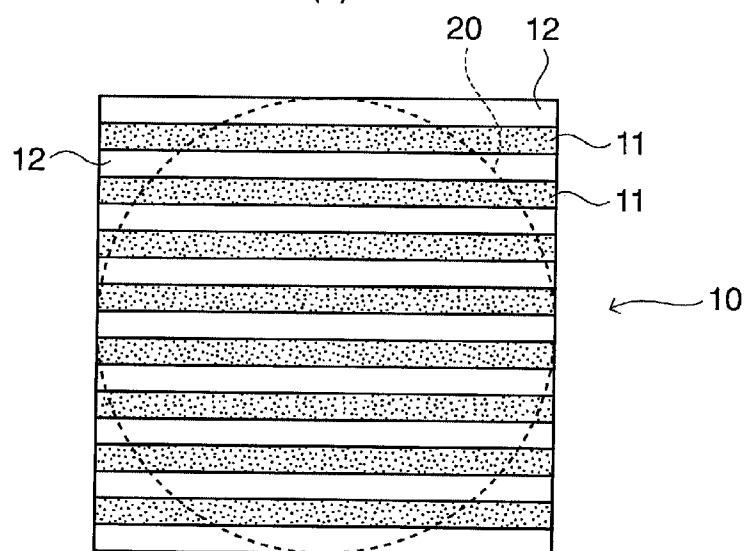


[図5]

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/061956

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C47/14(2006.01)i, C01B31/02(2006.01)i, C22C1/05(2006.01)i, C22C21/00(2006.01)i, C22C49/06(2006.01)i, C22C49/14(2006.01)i, C22C101/10(2006.01)n

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)

C22C47/14, C01B31/02, C22C1/05, C22C21/00, C22C49/06, C22C49/14, C22C101/10

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	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

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	WO 2006/120803 A1 (Sumitomo Precision Products Co., Ltd.), 16 November, 2006 (16.11.06), Claims; examples (Family: none)	1-12
Y	JP 9-157773 A (Hitachi Metals, Ltd.), 17 June, 1997 (17.06.97), Claims; Par. No. [0006] (Family: none)	1-12

☒ 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
10 September, 2008 (10.09.08)

Date of mailing of the international search report
22 September, 2008 (22.09.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/061956

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 3-177505 A (Daido Steel Co., Ltd.), 01 August, 1991 (01.08.91), Claims; page 1, lower right column, line 16 to page 2, upper left column, line 7; page 3, upper left column, lines 14 to 18; page 3, upper right column, lines 15 to 17 (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C22C47/14(2006.01)i, C01B31/02(2006.01)i, C22C1/05(2006.01)i, C22C21/00(2006.01)i,
C22C49/06(2006.01)i, C22C49/14(2006.01)i, C22C101/10(2006.01)n

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（I P C））

Int.Cl. C22C47/14, C01B31/02, C22C1/05, C22C21/00, C22C49/06, C22C49/14, C22C101/10

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 8 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	WO 2006/120803 A1（住友精密工業株式会社）2006.11.16, 請求の範囲, 実施例（ファミリーなし）	1 - 1 2
Y	JP 9-157773 A（日立金属株式会社）1997.06.17, 特許請求の範囲, 【0006】（ファミリーなし）	1 - 1 2
Y	JP 3-177505 A（大同特殊鋼株式会社）1991.08.01, 特許請求の範囲, 第1頁右下欄第16行-第2頁左上欄第7行, 第3頁左上欄第14 -18行, 第3頁右上欄第15-17行（ファミリーなし）	1 - 1 2

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 0 . 0 9 . 2 0 0 8

国際調査報告の発送日

2 2 . 0 9 . 2 0 0 8

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / 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）

井上 猛

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

4 K

9 2 6 9