

(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
2016 年 1 月 7 日(07.01.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/002715 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 31/02 (2006.01) *B82B 1/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/068681
- (22) 国際出願日: 2015 年 6 月 29 日(29.06.2015)
- (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 2014-136147 2014 年 7 月 1 日(01.07.2014) JP
- (71) 出願人: 国立研究開発法人宇宙航空研究開発機構(JAPAN AEROSPACE EXPLORATION AGENCY) [JP/JP]; 〒1828522 東京都調布市深大寺東町七丁目 4 番地 1 Tokyo (JP). 国立大学法人静岡大学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION SHIZUOKA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒4228529 静岡県静岡市駿河区大谷 8 3 6 Shizuoka (JP). JNC 株式会社(JNC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008105 東京都千代田区大手町 2 丁目 2 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 文 淑英(MOON Sookyoung); 〒1828522 東京都調布市深大寺東町 7-4 4-1 国立研究開発法人宇宙航空研究開発機構内 Tokyo (JP). 小笠原 俊夫(OGASAWARA Toshio); 〒1828522 東京都調布市深大寺東町 7-4 4-1 国立研究開発法人宇宙航空研究開発機構内 Tokyo (JP). 井上

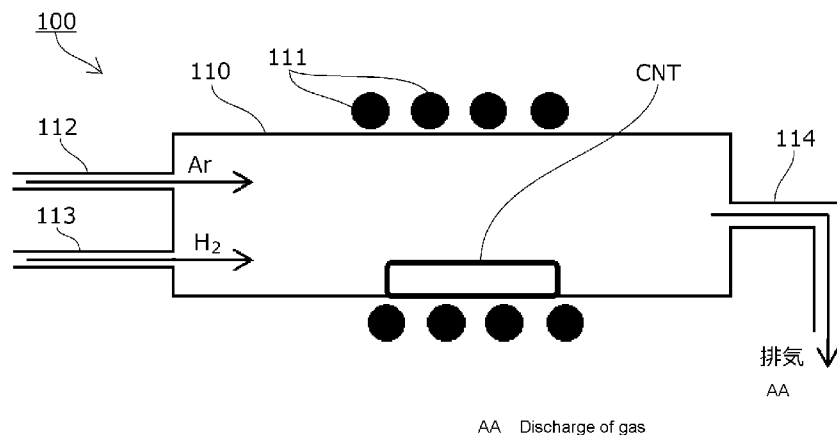
翼(INOUE Yoku); 〒4328561 静岡県浜松市中区城北 3 丁目 5-1 国立大学法人静岡大学大学院総合科学技術研究科工学専攻内 Shizuoka (JP). 中西 太宇人(NAKANISHI Tauto); 〒2908551 千葉県市原市五井海岸 5 番地の 1 JNC 石油化学株式会社市原研究所内 Chiba (JP).

- (74) 代理人: 大城 重信, 外(OSHIRO Shigenobu et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋 1-8-4 虎ノ門・米山ビル 2 階 Tokyo (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, 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), ユーロピア (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,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR TREATING SURFACE OF CARBON NANOTUBE

(54) 発明の名称: カーボンナノチューブの表面処理方法



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a method for treating the surface of a carbon nanotube, whereby it becomes possible to control a surface treatment process accurately in a simple constitution even for a carbon nanotube having any form, and it also becomes possible to increase the strength, interface intensity and spinnability of a carbon nanotube. A method for treating the surface of a carbon nanotube, said method comprising heating the carbon nanotube for a predetermined period of time in an atmosphere containing an inert gas and a hydrogen gas in a mixed state.

(57) 要約: 簡単な構成で、いかなる形態のカーボンナノチューブであっても、表面処理プロセスを正確に制御可能であり、カーボンナノチューブの強度を高め、界面強度を高め、紡績性を向上することが可能なカーボンナノチューブの表面処理方法を提供すること。カーボンナノチューブの表面処理方法であって、不活性ガスと水素ガスを混合した雰囲気中で、所定の時間熱処理を行うこと。



WO 2016/002715 A1



MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 添付公開書類:
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称：カーボンナノチューブの表面処理方法

技術分野

[0001] 本発明はカーボンナノチューブの表面処理方法に係り、カーボンナノチューブの強度や複合材とした際の界面強度を向上する表面処理方法に関する。

背景技術

[0002] カーボンナノチューブは、機械的強度が高い、軽い、電気伝導特性が良い、熱特性が良い、電界電子放出特性が良い等の特性を有することから、走査プローブ顕微鏡（SPM）の探針、電界放出ディスプレイ（FED）、の冷陰極、導電性樹脂、高強度樹脂、耐腐食性樹脂、耐摩耗性樹脂、高度潤滑性樹脂、二次電池や燃料電池の電極、LSIの層間配線材料、バイオセンサーなど、様々な技術への応用が注目されている。

特に、超軽量性高性能カーボンナノチューブ・樹脂複合材（CNTRP）は将来の輸送システムを始めとする構造材料全てにおいて炭素繊維強化複合材（CFRP）に代わる次世代構造用材料として期待されている。

[0003] 従来のカーボンナノチューブ・樹脂複合材料は粉末状のカーボンナノチューブを樹脂内に分散する方法で作られてきたが、この方法ではカーボンナノチューブの配向性が一様ではなく、炭素繊維強化複合材に匹敵するような力学特性の大幅向上はない。

カーボンナノチューブの優れた特性を生かすためには一方向配向性のカーボンナノチューブシートを製造して複合材を制作する必要がある。

しかしながら、一方向配向カーボンナノチューブシートの製造技術はまだ世界でも低い達成率を示す技術であり、カーボンナノチューブ合成条件とシート状に成形するためのカーボンナノチューブの紡績性との相関関係等はまだ明確化していない。

また、カーボンナノチューブ・樹脂複合材料を製造した際、より高い強度を実現するためには、カーボンナノチューブと樹脂との界面強度を高める必

要がある。

この界面強度は、カーボンナノチューブの表面特性等が影響する。

[0004] 特許文献1に示すように、塩化第1鉄（または塩化第2鉄）を触媒として利用して垂直配向した多数のカーボンナノチューブを生成する方法が知られている。

このような垂直配向した多数のカーボンナノチューブから一方向配向カーボンナノチューブシートの製造をすることが考えられる。

その際には、カーボンナノチューブの直径、長さ、結晶性、密度、形態等が一方向配向カーボンナノチューブシートに加工するための紡績性に影響するが、その紡績性を制御し、向上する技術は知られていない。

また、界面強度を高めるために、カーボンナノチューブの表面特性等を制御する技術は知られていない。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2009-196873号公報

特許文献2：特開2006-213569号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] カーボンナノチューブは、化学気相蒸着法により合成する際に生成過程で表面損傷が存在することが多く、また、特許文献1に示す方法のように、触媒を使用して生成されるカーボンナノチューブでは、表面層に不純物が存在しやすい。

このような損傷や不純物の存在は、界面強度の低下のみならず、カーボンナノチューブ自体の強度が得られないという問題がある。

このため、生成したカーボンナノチューブに対して表面処理を行うことが知られている。

[0007] 一般的に、カーボンナノチューブの表面処理技術として、強酸を用いた化

学プロセス法が知られている。

しかしながら、強酸性の液体を用いることから表面処理プロセスの正確な制御が困難であり、逆に表面層にも欠陥が発生することもあり、複合材の強度向上のために界面強度を高める用途に使用することは困難であった。

[0008] また、特許文献2に示すように、カーボンナノチューブ（カーボンナノファイバー）の表面層にスパッタエッチングすることで表面層を清浄化することが知られており、これにより、カーボンナノチューブの界面強度を高めることが考えられる。

しかしながら、工程は複雑であり、電源等の設備やその制御のための複雑な構成も必要となる。

また、特許文献1に示すような、触媒として塩化鉄を使用して製造した垂直配向した多数のカーボンナノチューブの表面処理を行う場合、異なる処理装置を別途必要とする上、密に生成されている全てのカーボンナノチューブの表面層に均等にスパッタエッチングを行うことは極めて困難である。

さらに、特許文献1に示す方法で得られるカーボンナノチューブは、触媒として塩化鉄を使用し表面層に不純物が存在することがあり、特許文献2に示すような方法では、その不純物を充分に取り除くことが困難である。

[0009] そこで、本発明は、簡単な構成で、いかなる形態のカーボンナノチューブであっても、表面処理プロセスを正確に制御可能であり、カーボンナノチューブの強度を高め、界面強度を高め、紡績性を向上することが可能なカーボンナノチューブの表面処理方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明に係るカーボンナノチューブの表面処理方法は、不活性ガスと水素ガスを混合した雰囲気中で、所定の時間熱処理を行うことにより、前記課題を解決するものである。

発明の効果

[0011] 本発明に係るカーボンナノチューブの表面処理方法によれば、不活性ガスと水素ガスを混合した雰囲気中で、所定の時間熱処理を行うことにより、不

活性ガスと水素ガスを混合した気体を使用するドライな環境で表面処理を行うことが可能であり、設備やハンドリングが容易となる。

また、水素ガスを活性剤として使用するため、表面層のカーボンナノチューブの炭素自体の凹凸や欠損を処理可能であるとともに、表面層の炭素以外の不純物を除去することが可能であり、塩化鉄等の触媒を使用して生成したカーボンナノチューブの表面層に存在する不純物を取り除くことも可能となる。

さらに、水素ガスの供給のオンオフのみで表面処理プロセスを容易に正確に制御可能であり、カーボンナノチューブを正確に所望の表面特性とすることができる。

さらに、垂直配向した多数のカーボンナノチューブを有するカーボンナノチューブアレイ等の、多数のカーボンナノチューブが密に生成されている対象であっても、気体を使用するため、個々のカーボンナノチューブに均等に表面処理を行うことが可能であり、後処理でカーボンナノチューブの紡績性を向上することが可能となる。

[0012] 本請求項 2 に記載の構成によれば、熱処理温度が 600℃乃至 800℃の間の所定温度で、水素ガス濃度及び熱処理時間の一方または両方を制御することにより、表面処理プロセスを正確にきめ細かく制御可能となる。

熱処理温度が 600℃未満の場合、水素ガスとカーボンナノチューブの表面層との反応が充分に行われず、表面処理に長時間かかる。

また、熱処理温度が 800℃を超えると、水素ガスとカーボンナノチューブの表面層との反応速度が早く、水素ガス濃度あるいは熱処理時間の制御による正確な表面処理プロセスの制御が難しくなるとともに、カーボンナノチューブの表面層以外にダメージが加わるおそれがある。

本請求項 3 に記載の構成によれば、水素ガス濃度が体積で 10%乃至 30%であることにより、さらに表面処理プロセスを正確にきめ細かく制御可能となる。

水素ガス濃度が 10%未満の場合、水素ガスとカーボンナノチューブの表

面層との反応が充分に行われず、表面処理に長時間かかるとともに、カーボンナノチューブの表面層の結晶性が低下する。

水素ガス濃度が30%を超えると、水素ガスとカーボンナノチューブの表面層との反応速度が早すぎ、正確な表面処理プロセスの制御が難しくなる。

[0013] 本請求項4に記載の構成によれば、熱処理時間が10分乃至60分であることにより、さらに表面処理プロセスを正確にきめ細かく制御可能となる。

熱処理時間が10分未満の場合、全てのカーボンナノチューブの表面層で均一な反応とならない場合があるとともに、カーボンナノチューブの結晶性も向上しない。

熱処理時間が60分を超えると、カーボンナノチューブの結晶性が低下し、表面特性が悪化するとともに、反応が表面層から奥のほうまで進み、カーボンナノチューブ自体の特性が悪化する。

本請求項5に記載の構成によれば、水素ガス濃度及び熱処理時間の一方または両方を制御することで、カーボンナノチューブの界面強度を制御することにより、カーボンナノチューブの紡績性を向上させることができるとともに、カーボンナノチューブ・樹脂複合材料を製造した際、より高い強度を実現することができる。

本請求項6に記載の構成によれば、水素ガス濃度及び熱処理時間の一方または両方を制御することで、カーボンナノチューブの表面損傷を除去することにより、カーボンナノチューブ自体の強度を向上させることができる。

本請求項7乃至請求項9に係る発明によれば、強度が高く、界面強度が高く、紡績性が向上されたカーボンナノチューブを用いることで、簡単な構成で、超軽量、超高強度のアレイ、シート及び複合材料とすることができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明の方法を実施する処理装置の説明図。

[図2]垂直配向した多数のカーボンナノチューブを生成した基板（カーボンナノチューブアレイ）の参考写真。

[図3]カーボンナノチューブアレイの表面処理前後の断面の走査顕微鏡写真。

[図4]水素濃度の異なるカーボンナノチューブアレイの断面の走査顕微鏡写真。

[図5]水素濃度の異なるカーボンナノチューブの結晶化率の関係のグラフ。

[図6]熱処理時間の異なるカーボンナノチューブアレイの断面の走査顕微鏡写真。

[図7]熱処理時間の異なるカーボンナノチューブを使用したカーボンナノチューブ・樹脂複合材料の断面の走査顕微鏡写真。

符号の説明

- [0015] 1 0 0 . . . 表面処理装置
1 1 0 . . . 反応管
1 1 1 . . . ヒータ
1 1 2 . . . 不活性ガス供給管
1 1 3 . . . 活性ガス供給管
1 1 4 . . . 排気管
C N T . . . カーボンナノチューブ

発明を実施するための形態

- [0016] 本発明のカーボンナノチューブの表面処理方法は、不活性ガスと水素ガスを混合した雰囲気中で、所定の時間熱処理を行うものであり、簡単な構成で、いかなる形態のカーボンナノチューブであっても、表面処理プロセスを正確に制御可能であり、カーボンナノチューブの強度を高め、界面強度を高め、紡績性を向上することが可能なものであれば、その具体的な実施態様はいかなるものであっても良い。

- [0017] 本発明の一実施形態に係るカーボンナノチューブの表面処理方法について説明する。

カーボンナノチューブの表面処理をする表面処理装置100は、図1に概略的に示すように、不活性ガス供給管112、活性ガス供給管113及び排気管114を有し、内部に処理対象のカーボンナノチューブCNTを載置可能な反応管110と、反応管110内を加熱するヒータ111を有している

。

まず、反応管 110 内にカーボンナノチューブ CNT をセットした後、不活性ガス供給管 112 から不活性ガスであるアルゴンを供給して反応管 110 内を不活性雰囲気にする。

[0018] ヒータ 111 で反応管 110 内を設定温度まで昇温後、活性ガスである水素が所定濃度となるように、不活性ガス供給管 112 からアルゴン、活性ガス供給管 113 から水素をそれぞれ所定の流量で供給する。

設定温度を保ち、水素濃度を制御しながらアルゴンと水素の供給を継続し、所定の反応時間後、水素の供給を遮断して反応を終了させ、ヒータ 111 の作動を止めて、アルゴンを供給しながら室温まで冷却する。

このようにして表面処理する際に、水素濃度や反応時間を制御することで、カーボンナノチューブの形態、表面特性等を様々に制御することが可能となる。

[0019] 次に、図 2 に示すような、前述の特許文献 1 で知られた方法により得られた、垂直配向した多数のカーボンナノチューブを生成した基板（以下、「カーボンナノチューブアレイ」という。）に対して、本発明の表面処理方法を適用した結果について説明する。

本発明による表面処理前後のカーボンナノチューブアレイの断面の走査顕微鏡写真を図 3 に示す。

表面処理によって、カーボンナノチューブの表面損傷や不純物が除去されるとともに結晶化が向上する。

[0020] 本発明の表面処理を同一の熱処理時間、異なる水素濃度で実施したカーボンナノチューブアレイの断面の走査顕微鏡写真を図 4、水素濃度の異なるカーボンナノチューブの結晶化率の関係のグラフを図 5 に示す。

水素濃度 10%、25% でそれぞれ表面処理したカーボンナノチューブアレイ（図 4 c、d）では、未処理のもの（図 4 a）と比較して結晶性も向上している。

また、それぞれの拡大写真の矢印で示す部分のように、隣接するカーボン

ナノチューブ同士が束状となっている箇所が多く見られることから、隣接するカーボンナノチューブの表面同士でファンデルワールス力が働くレベルまで表面特性が改善された、すなわち、界面強度が向上したことがわかる。

[0021] なお、水素濃度 2.5% で表面処理したカーボンナノチューブアレイ（図 4 b）では、未処理のもの（図 4 a）と比較して、拡大写真の矢印で示す部分のように、表面特性は改善するものの、結晶性は別途の測定の結果むしろ低下していた。

また、水素濃度 30% を超える領域で表面処理したカーボンナノチューブアレイ（図示せず）では、さらなる状態の変化はほとんど見られなかった。

[0022] これらの結果から、水素ガス濃度を制御することで、カーボンナノチューブの表面特性を制御でき界面強度を制御することができるとともに、結晶性を制御し表面損傷を制御できることがわかる。

また、水素ガス濃度が 10% 未満の場合、水素ガスとカーボンナノチューブの表面層との反応が充分に行われず、カーボンナノチューブの表面層の結晶性が低下し、むしろ結晶性が悪化することがわかった。

さらに、水素ガス濃度が 30% を超えると、水素ガスとカーボンナノチューブの表面層との反応速度が早すぎ、熱処理時間を制御しても正確な表面処理プロセスの制御が難しくなることがわかった。

[0023] 本発明の表面処理を水素濃度 10%、異なる熱処理時間で実施したカーボンナノチューブアレイの断面の走査顕微鏡写真を図 6 に示す（前述の図 4 に示すものとは、同じ条件で生成されたカーボンナノチューブアレイである）。

表面処理を施さないカーボンナノチューブアレイ（図 6 a）と比較して、熱処理時間 10 分、20 分、30 分、60 分でそれぞれ表面処理したカーボンナノチューブアレイ（図 6 b、c、d、e）では、カーボンナノチューブの結晶性も向上している。

また、それぞれの拡大写真のように、隣接するカーボンナノチューブ同士が束状となっている箇所が増加し、隣接するカーボンナノチューブの表面同

士でファンデルワールス力が働くレベルまで表面特性が改善されたことがわかる。

[0024] また、それぞれの熱処理時間で表面処理したカーボンナノチューブアレイの表面特性、真直性、結晶性等が異なり、水素ガスの供給のオンオフのみで熱処理時間を容易に正確に制御可能であることから、用途に応じた所望の表面特性のカーボンナノチューブを得られることがわかった。

これらの結果から、熱処理時間を制御することで、カーボンナノチューブの表面特性を制御でき界面強度を制御することができるとともに、結晶性を制御し表面損傷を除去し、真直性を制御できることがわかる。

[0025] また、熱処理時間が10分未満の場合、全てのカーボンナノチューブの表面層で均一な反応とならない場合があるとともに、カーボンナノチューブの結晶性も向上しないことがわかった。

さらに、熱処理時間が60分を超えると、カーボンナノチューブの結晶性が低下し、表面特性が悪化するとともに、反応が表面層から奥のほうまで進み、カーボンナノチューブ自体の特性が悪化することがわかった。

[0026] 本発明の表面処理を異なる熱処理時間で実施したカーボンナノチューブそれを使用したカーボンナノチューブ・樹脂複合材料の断面の走査顕微鏡写真を図7に示す。

本実施形態でカーボンナノチューブ・樹脂複合材料に使用したカーボンナノチューブは、カーボンナノチューブアレイとして生成された多数のカーボンナノチューブを、端部から一方向に引いてシート状に成形することでカーボンナノチューブシートに加工されたものであり、カーボンナノチューブの表面処理はカーボンナノチューブアレイの状態で行ったものである。

またカーボンナノチューブ・樹脂複合材料に使用した樹脂はエポキシ樹脂である。

カーボンナノチューブの真直性、表面特性は、カーボンナノチューブシートに加工する際の紡績性に影響するとともに、カーボンナノチューブとエポキシ樹脂との反応性はカーボンナノチューブ・樹脂複合材料とした際界面強

度及び、複合材の強度に大きな影響を与える。

[0027] 表面処理を施さないカーボンナノチューブを使用したカーボンナノチューブ・樹脂複合材料の断面（図 7 a）は、カーボンナノチューブが離脱した空洞部分（白い部分）が多く見られる。

これは、カーボンナノチューブの界面強度が低いことによりカーボンナノチューブとエポキシ樹脂の結合力が小さく、カーボンナノチューブ・樹脂複合材料としての強度も低くなることを示している。

熱処理時間 10 分、30 分、60 分でそれぞれ表面処理したカーボンナノチューブを使用したカーボンナノチューブ・樹脂複合材料の断面（図 7 b、c、d）は、カーボンナノチューブが離脱した空洞部分（白い部分）が少なくなっており、カーボンナノチューブの界面強度が高いことによりカーボンナノチューブとエポキシ樹脂の結合力が大きく、カーボンナノチューブ・樹脂複合材料としての強度も高くなることがわかる。

特に、熱処理時間 30 分で表面処理したカーボンナノチューブを使用したカーボンナノチューブ・樹脂複合材料の断面（図 7 c）で見られるような、端部が扇状に大きく広がった部分（矢印で示す）は、カーボンナノチューブとエポキシ樹脂の結合力が極めて大きいことを示している。

産業上の利用可能性

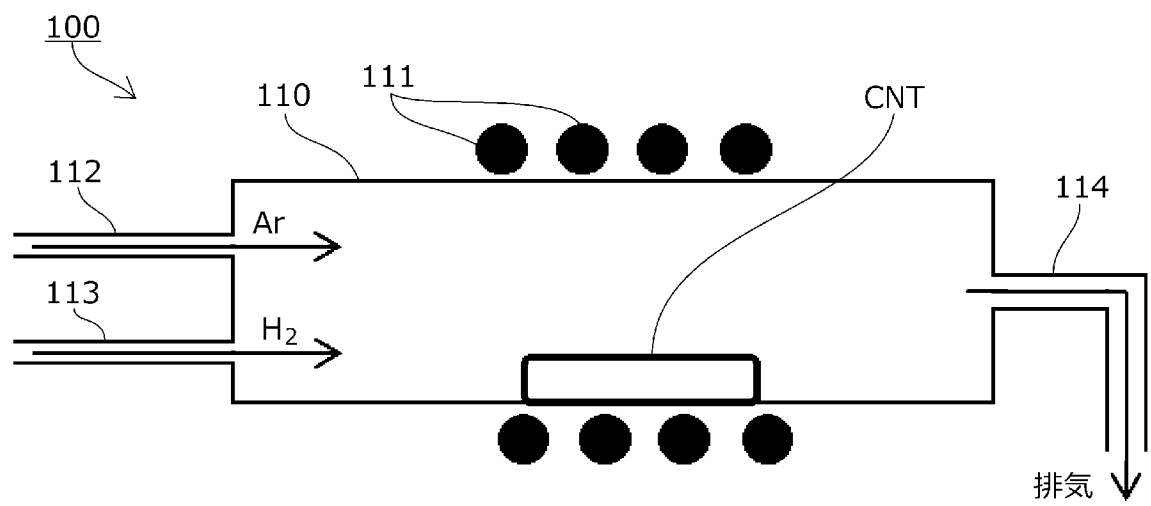
[0028] 以上のように、本発明によれば、不活性ガスと水素ガスを混合した雰囲気中で、所定の時間熱処理を行うこと、カーボンナノチューブの表面特性を変化させることができるため、カーボンナノチューブの強度を高め、界面強度を高め、紡績性を向上することが可能である。

また、この技術で最適に表面処理されたカーボンナノチューブを使用してアレイ、シート及び他の材料との複合材料とすることで、様々な用途の超軽量、超高強度の複合材への応用が可能となる。

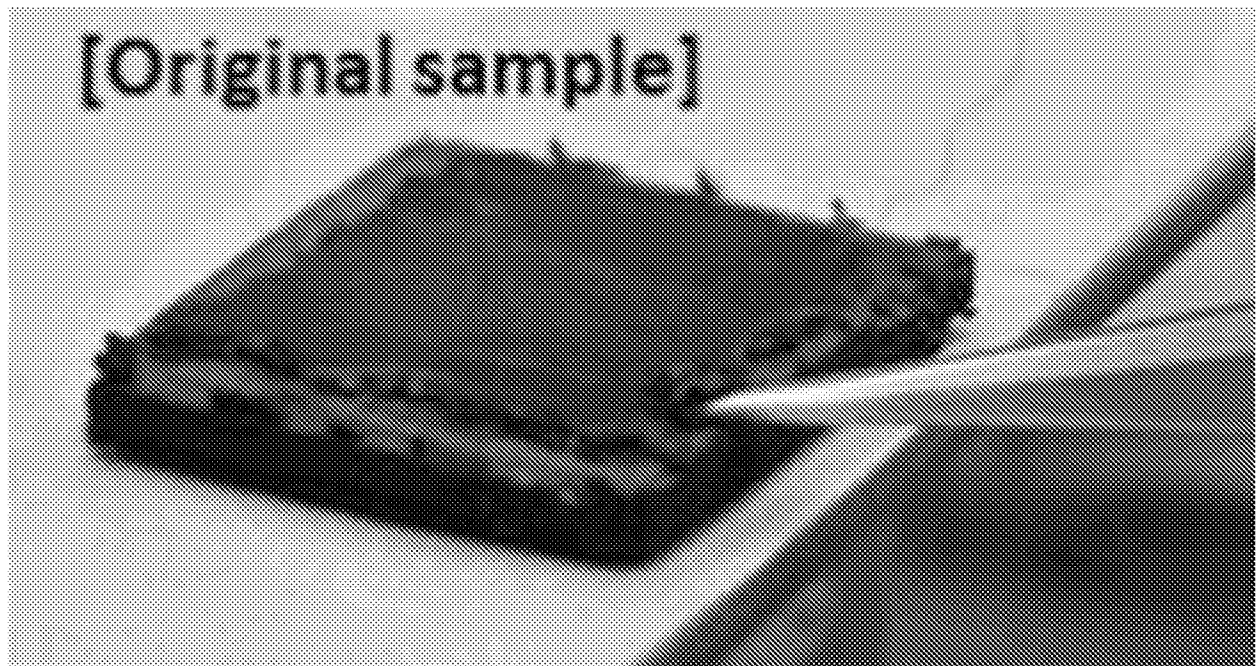
請求の範囲

- [請求項1] カーボンナノチューブの表面処理方法であって、
 不活性ガスと水素ガスを混合した雰囲気中で、所定の時間熱処理を行うことを特徴とするカーボンナノチューブの表面処理方法。
- [請求項2] 前記熱処理温度が、600℃乃至800℃の間の所定温度であり、
 前記水素ガス濃度及び熱処理時間の一方または両方を制御す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の表面処理方法。
- [請求項3] 前記水素ガス濃度が、体積で10%乃至30%であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のカーボンナノチューブの表面処理方法。
- [請求項4] 前記熱処理時間が、10分乃至60分であることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれかに記載のカーボンナノチューブの表面処理方法。
- [請求項5] 前記水素ガス濃度及び熱処理時間の一方または両方を制御することで、カーボンナノチューブの界面強度を制御することを特徴とする請求項2乃至請求項4のいずれかに記載のカーボンナノチューブの表面処理方法。
- [請求項6] 前記水素ガス濃度及び熱処理時間の一方または両方を制御することで、カーボンナノチューブの表面損傷を除去することを特徴とする請求項2乃至請求項5のいずれかに記載のカーボンナノチューブの表面処理方法。
- [請求項7] 請求項1乃至請求項6のいずれかに記載の製造方法により製造されたカーボンナノチューブアレイ。
- [請求項8] 請求項7に記載のカーボンナノチューブアレイからシート状に成型することを特徴とするカーボンナノチューブシート。
- [請求項9] 請求項8に記載のカーボンナノチューブシートと他の材料とが複合された複合材料。

[図1]

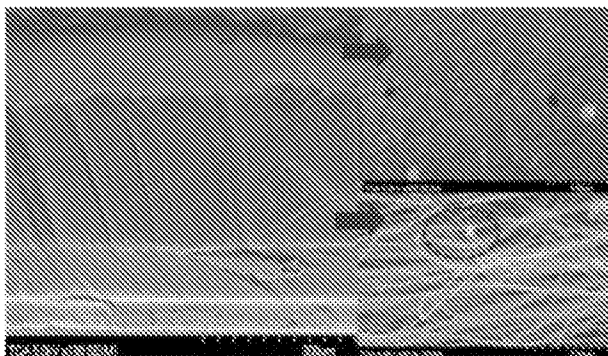


[図2]

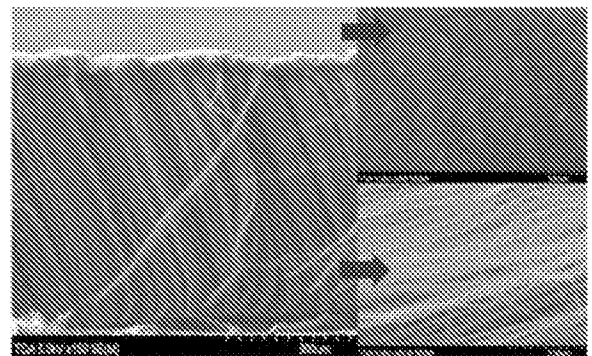


[図3]

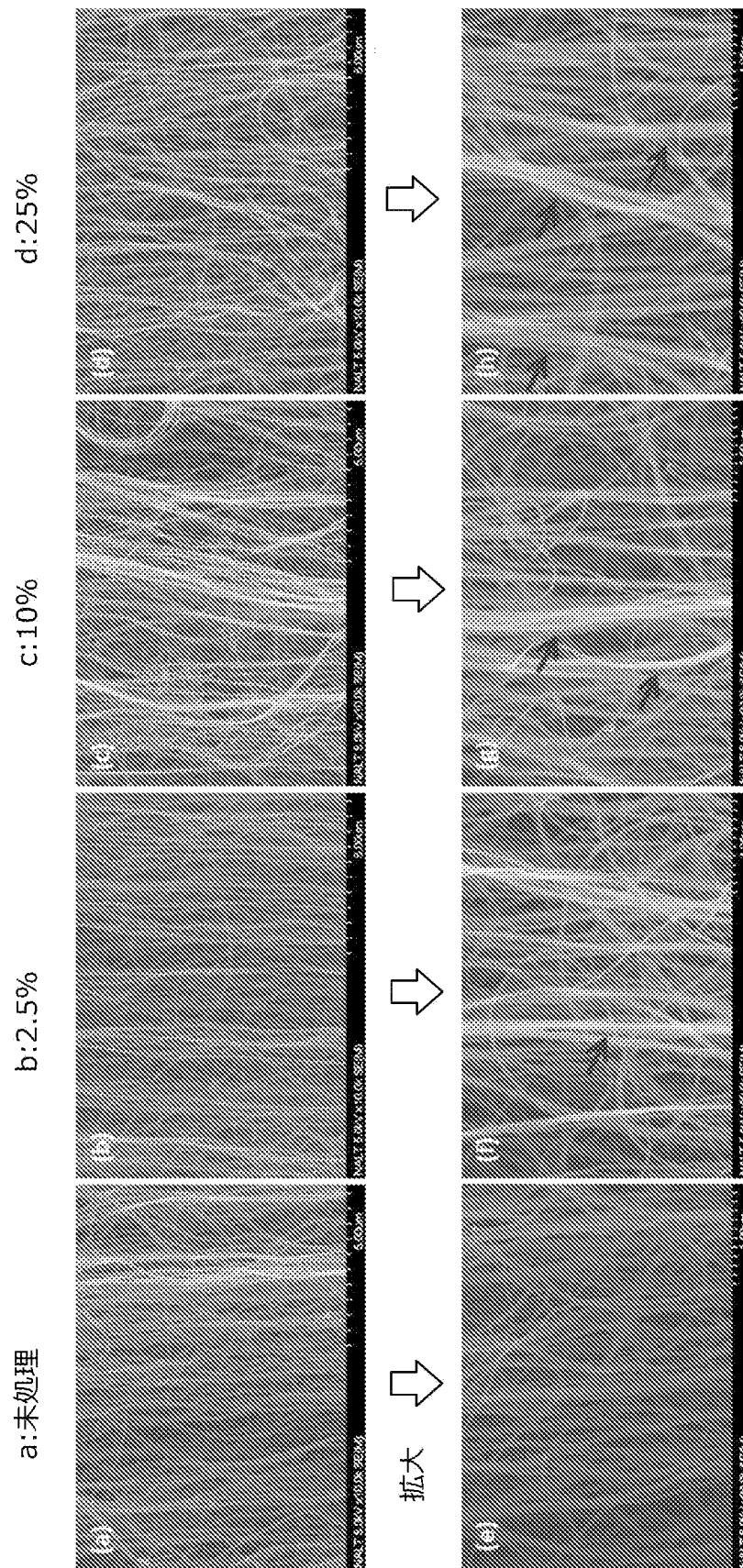
a: 処理前



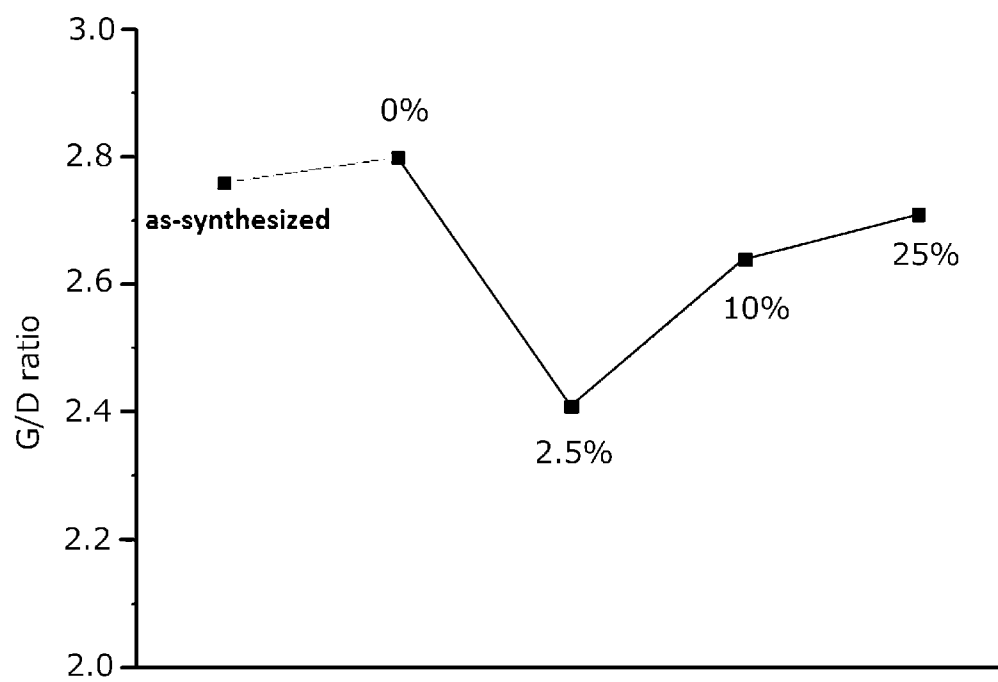
b: 処理後



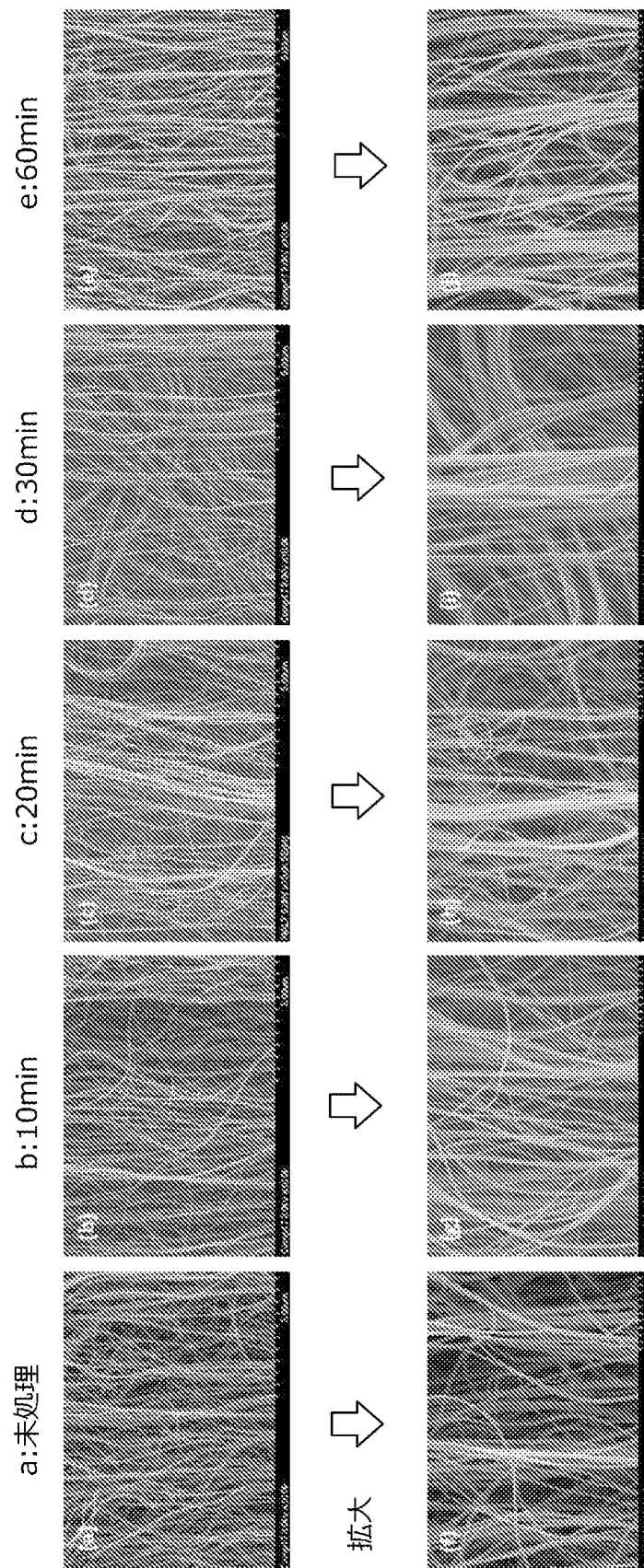
[図4]



[図5]

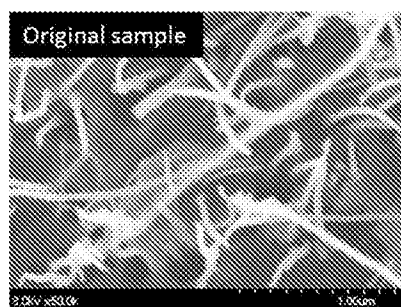


[図6]

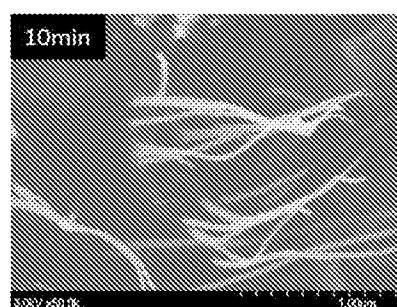


[図7]

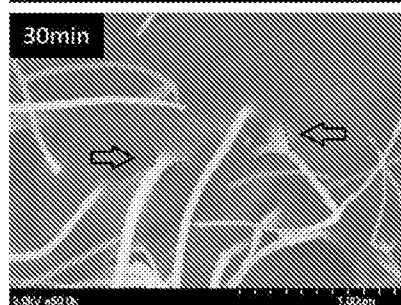
a:未処理



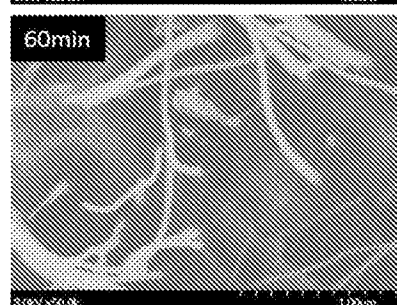
b:10min



c:30min



d:60min



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/068681

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B31/02(2006.01) i, B82B1/00(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B31/00-31/36, B82B1/00-3/00

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

JSTPlus/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 2013-234116 A (Tsinghua University), 21 November 2013 (21.11.2013), paragraphs [0015], [0038] to [0041], [0045], [0047]; examples 2 to 7; fig. 1, 9, 10 to 14, 17 to 18, 20 to 22, 28 & US 2013/0295320 A1 & CN 103382023 A & TW 201345830 A	1-9
X	WO 2010/092787 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 19 August 2010 (19.08.2010), claims; paragraphs [0033] to [0039], [0064], [0066], [0069] to [0071], [0074] to [0075] & US 2011/0308462 A1 & WO 2010/092787 A1 & EP 2397441 A1 & CN 102307808 A & KR 10-2011-0116028 A	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
27 August 2015 (27.08.15)

Date of mailing of the international search report
08 September 2015 (08.09.15)

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/JP2015/068681

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-146409 A (Lee, Cheol-Jin), 29 May 2001 (29.05.2001), claims; paragraph [0023]; fig. 1 to 5 & EP 1092680 A1 & KR 10-2001-0049397 A & CN 1292354 A	7-9
X	WO 2005/102923 A1 (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 03 November 2005 (03.11.2005), claims; paragraph [0012]; examples 1 to 7; fig. 1 to 2, 6 & US 2007/0224107 A1 & WO 2005/102923 A1 & EP 1739058 A1 & CA 2557611 A & CN 1946635 A & KR 10-2007-0001281 A & KR 10-1110409 B1 & TW 200540111 A	7-9
X	JP 2005-75725 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 24 March 2005 (24.03.2005), claims; examples; fig. 1A to 1B, 2A, 4, 5A to 5B & US 2005/0046322 A1 & EP 1511058 A1 & DE 602004007440 D & KR 10-2005-0024674 A & CN 1590291 A	7-9
A	JP 2014-101233 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 05 June 2014 (05.06.2014), entire text (Family: none)	1-9
A	JP 2014-101401 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 05 June 2014 (05.06.2014), entire text (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C01B31/02(2006.01)i, B82B1/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C01B31/00-31/36, B82B1/00-3/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	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 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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/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 2013-234116 A (ツインファ ユニバーシティ) 2013. 11. 21, 【0 0 1 5】、【0 0 3 8】～【0 0 4 1】、【0 0 4 5】、【0 0 4 7】、実施例 2 ～実施例 7, 【図 1】、【図 9】、【図 1 0】～【図 1 4】、【図 1 7】～【図 1 8】、【図 2 0】～【図 2 2】、【図 2 8】 & US 2013/0295320 A1 & CN 103382023 A & TW 201345830 A	1 - 9
X	WO 2010/092787 A1 (日本ゼオン株式会社) 2010. 08. 19, 【特許請求の範囲】、【0 0 3 3】～【0 0 3 9】、【0 0 6 4】、【0 0 6 6】、【0 0 6 9】～【0 0 7 1】、【0 0 7 4】～【0 0 7 5】 & US 2011/0308462	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

2 7 . 0 8 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 8 . 0 9 . 2 0 1 5

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 1 0 0 - 8 9 1 5
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

9 2 6 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

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
	A1 & WO 2010/092787 A1 & EP 2397441 A1 & CN 102307808 A & KR 10-2011-0116028 A	
X	JP 2001-146409 A (李 鉄真) 2001.05.29, 【特許請求の範囲】、【0023】、【図1】～【図5】 & EP 1092680 A1 & KR 10-2001-0049397 A & CN 1292354 A	7-9
X	WO 2005/102923 A1 (住友電気工業株式会社) 2005.11.03, 特許請求の範囲、[0012]、実施例1～実施例7、[図1]～[図2]、[図6] & US 2007/0224107 A1 & WO 2005/102923 A1 & EP 1739058 A1 & CA 2557611 A & CN 1946635 A & KR 10-2007-0001281 A & KR 10-1110409 B1 & TW 200540111 A	7-9
X	JP 2005-75725 A (三星エスディアイ株式会社) 2005.03.24, 【特許請求の範囲】、実施例、【図1A】～【図1B】、【図2A】、【図4】、【図5A】～【図5B】 & US 2005/0046322 A1 & EP 1511058 A1 & DE 602004007440 D & KR 10-2005-0024674 A & CN 1590291 A	7-9
A	JP 2014-101233 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2014.06.05, 全文 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2014-101401 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2014.06.05, 全文 (ファミリーなし)	1-9