

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5587602号  
(P5587602)

(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 1
C08J 5/04 (2006.01)	C08J 5/04
D01F 9/127 (2006.01)	D01F 9/127
C23C 16/26 (2006.01)	C23C 16/26
C23C 14/06 (2006.01)	C23C 14/06
B01J 37/00 (2006.01)	B01J 37/00

請求項の数 19 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2009-527212 (P2009-527212)	(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
(86) (22) 出願日	平成19年8月29日 (2007.8.29)	(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(65) 公表番号	特表2010-502808 (P2010-502808A)	(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敬
(43) 公表日	平成22年1月28日 (2010.1.28)	(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
(86) 國際出願番号	PCT/GB2007/050510	(74) 代理人	100111903 弁理士 永坂 友康
(87) 國際公開番号	W02008/029179	(74) 代理人	100102990 弁理士 小林 良博
(87) 國際公開日	平成20年3月13日 (2008.3.13)		
審査請求日	平成22年8月4日 (2010.8.4)		
(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	英國(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)		

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。

## 【請求項 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、請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 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、請求項 1  
又は 2 記載の方法。

## 【請求項 4】

触媒粒子の層を幅方向および / または長さ方向に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、請求項 3 記載の方法。

## 【請求項 5】

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  
化材の層を成長させることをさらに含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載の方法。

## 【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 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

10

20

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、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載の方法。

**【請求項 7】**

含浸の間に前記マトリックスを加熱することをさらに含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項記載の方法。

**【請求項 8】**

前記マトリックスをレーザービームによって加熱する、請求項 7 記載の方法。

**【請求項 9】**

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 7 又は 8 記載の方法。

**【請求項 10】**

前記マトリックス材料の層は粉体である、請求項 9 記載の方法。

**【請求項 11】**

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 ~ 10 のいずれか 1 項記載の方法。

**【請求項 12】**

前記マトリックスはポリマーである、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項記載の方法。

10

**【請求項 13】**

前記マトリックスは熱可塑性である、請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項記載の方法。

**【請求項 14】**

前記マトリックスは熱硬化性である、請求項 1 ~ 1 2 のいずれか 1 項記載の方法。

**【請求項 15】**

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、請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項記載の方法。

**【請求項 16】**

前記強化材の層は直径が 100 nm 未満である強化材要素を含む、請求項 1 ~ 15 のいずれか 1 項記載の方法。

20

**【請求項 17】**

前記強化材の層はカーボンファイバーを含む、請求項 1 ~ 16 のいずれか 1 項記載の方法。

**【請求項 18】**

請求項 1 ~ 17 のいずれか 1 項記載の方法により製造された、複合材。

**【請求項 19】**

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。

30

**【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 (

40

50

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のナノチューブの均一な分散を得ることである。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。

10

**【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。

20

**【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。

30

**【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】**

40

本発明のこの態様はシート(单層又は多層)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。

50

**【 0 0 1 2 】**

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。

**【 0 0 1 3 】**

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。

10

**【 0 0 1 4 】**

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。

20

**【 0 0 1 5 】**

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す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。

30

**【 0 0 1 6 】**

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することができる。

40

**【 0 0 1 7 】**

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。

**【 0 0 1 8 】**

含浸は通常、毛細管作用の方法によって行う。

**【 0 0 1 9 】**

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つてよい。

50

## 【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<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>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<sub>2</sub>を供給するためにオン及びオフすることができる。不活

10

20

30

40

50

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。10

#### 【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。20

#### 【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。30

#### 【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。40

#### 【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ふこ50

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、 $1\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ 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、 $100\text{ nm}$ を超えてよい。10

#### 【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、不活性ガスをバージし、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、 $20 \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ のポリマー粉体サイズの何倍かの厚さであり20、通常、 $0.2 \sim 0.5\text{ mm}$ 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 $0.2 \sim 0.5\text{ mm}$ 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 $0.1 \sim 0.25\text{ mm}$ 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 $0.1\text{ mm}$ 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。30

#### 【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。40

#### 【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50

、「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。 10

#### 【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はなく、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。 20

#### 【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。 30

#### 【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り出し、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。 40

#### 【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

50

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。

10

#### 【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バージし、そしてプラットフォーム20を図18に示すように下げる。

20

#### 【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'とともに、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。

30

#### 【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。

40

(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

50

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。

10

( 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。

20

( 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。

30

( 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。

40

( 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樹脂である、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樹脂である、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。

50

( 態様 19 )

前記強化材の層は直径が 100 nm 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。

10

( 態様 23 )

現場 (in-situ) で強化材の層を成長させるための装置、

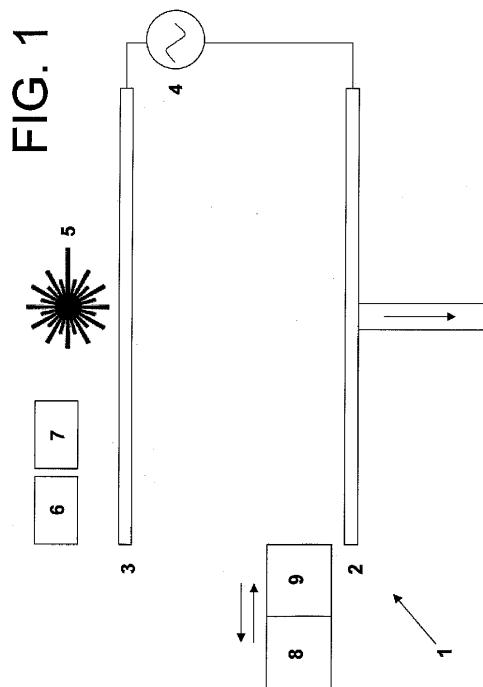
触媒粒子を含む液体のドロップレットを、プリンティングオリフィスから表面上にスプレーすることで、前記強化材の層の成長を触媒するための触媒粒子の層を形成させるためのプリンティングヘッド、及び、

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、

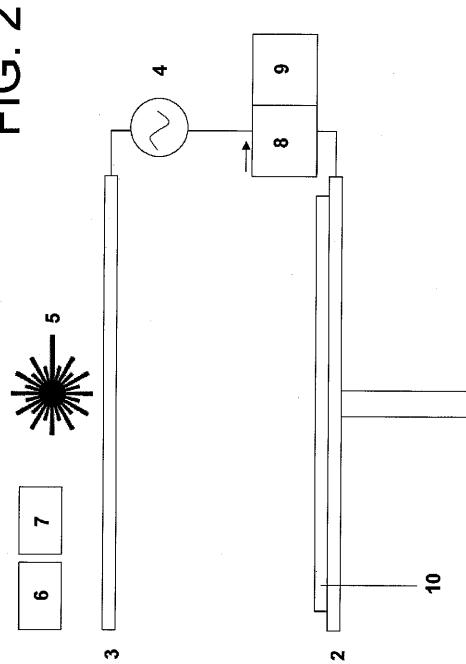
20

を含む、複合材を製造するための機器。

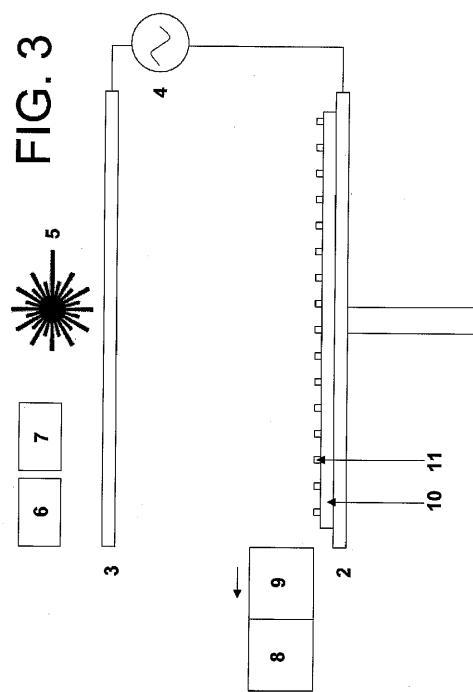
【図 1】



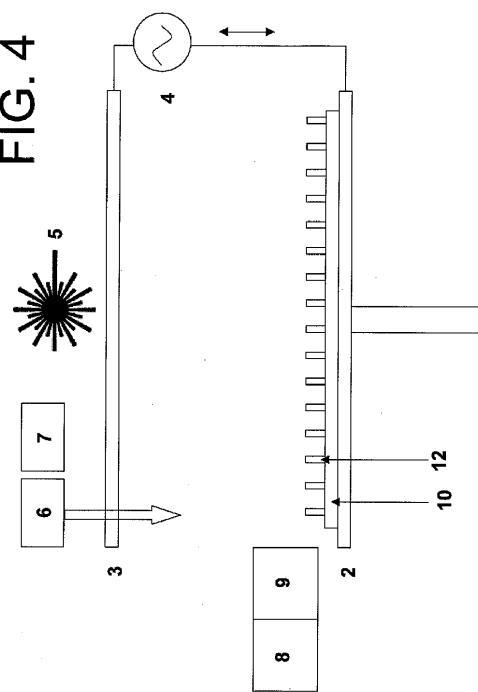
【図 2】



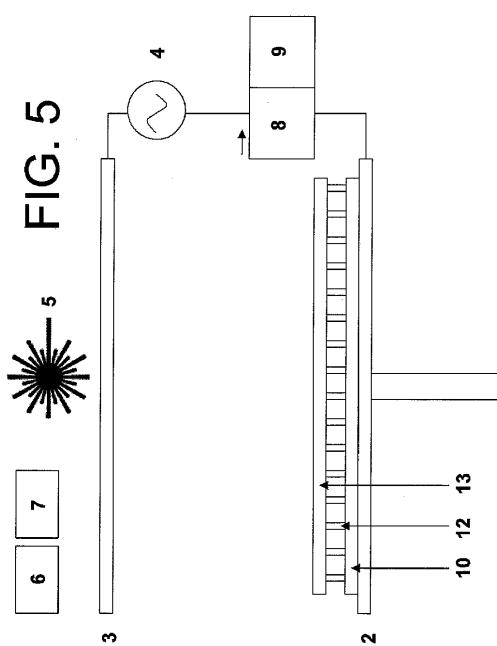
【図3】



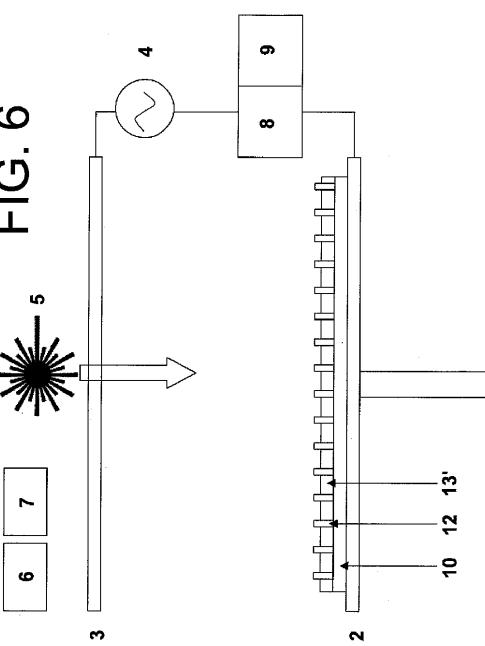
【図4】



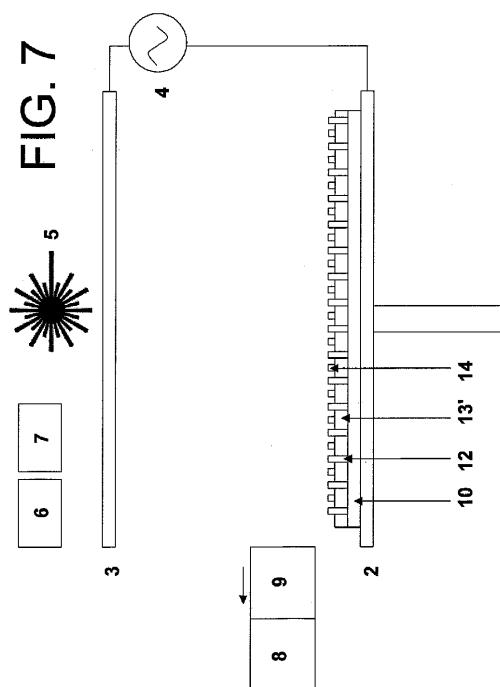
【図5】



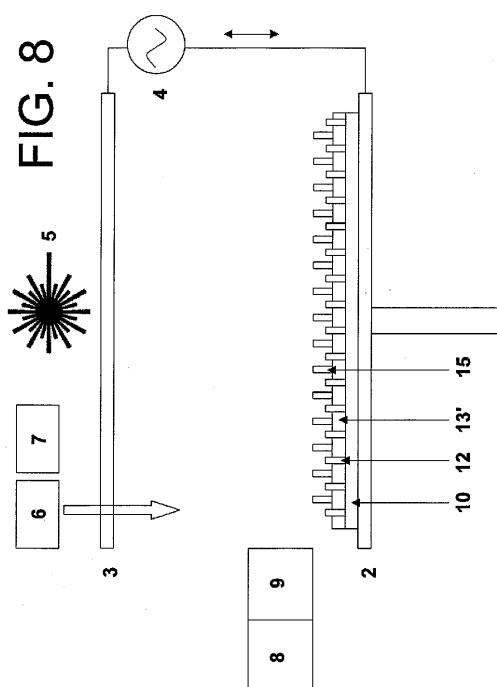
【図6】



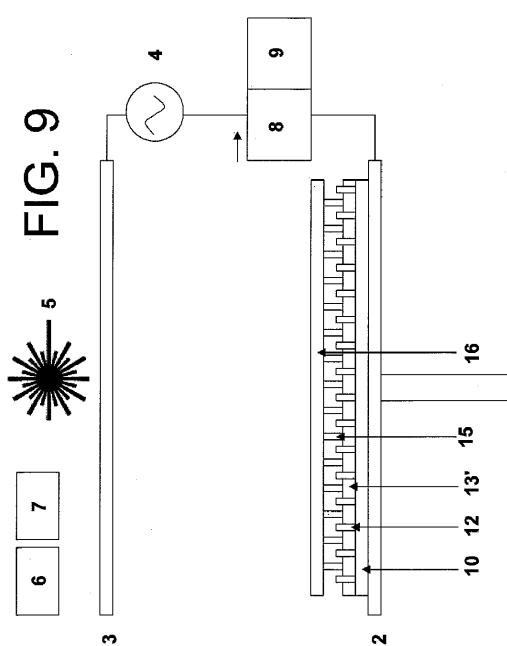
【図7】



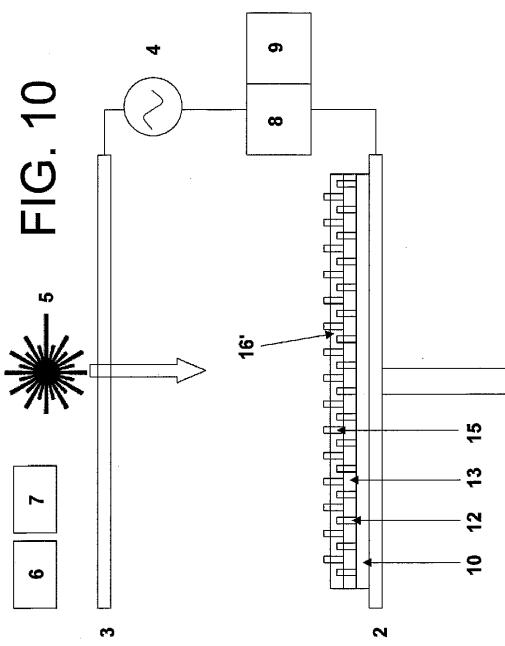
【図8】



【図9】

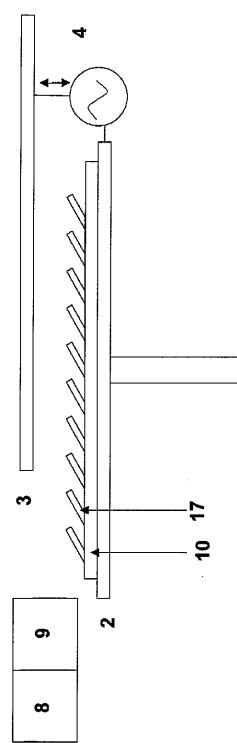
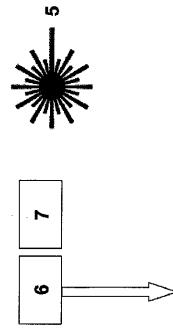


【図10】



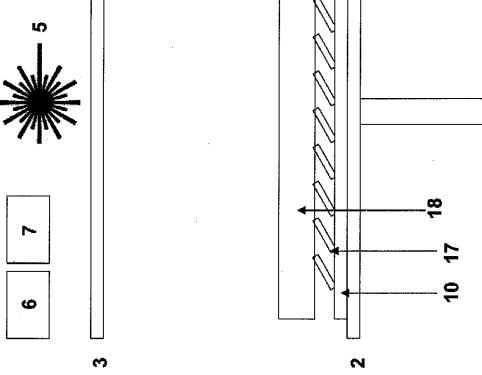
【図 1 1】

FIG. 11



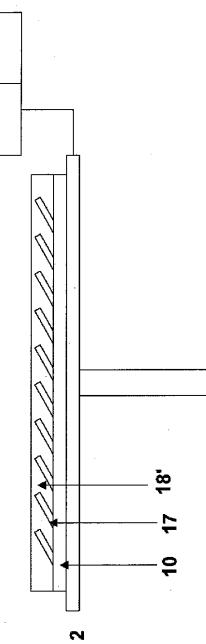
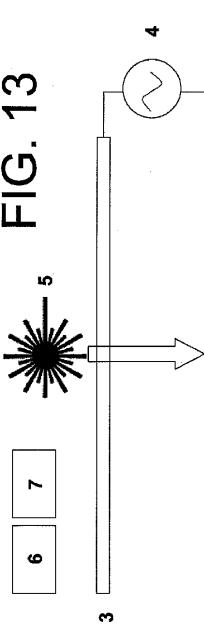
【図 1 2】

FIG. 12



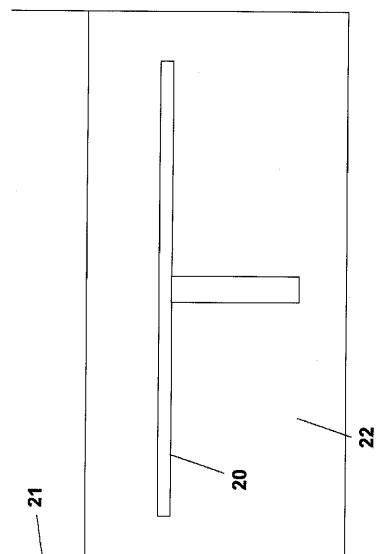
【図 1 3】

FIG. 13



【図 1 4】

FIG. 14



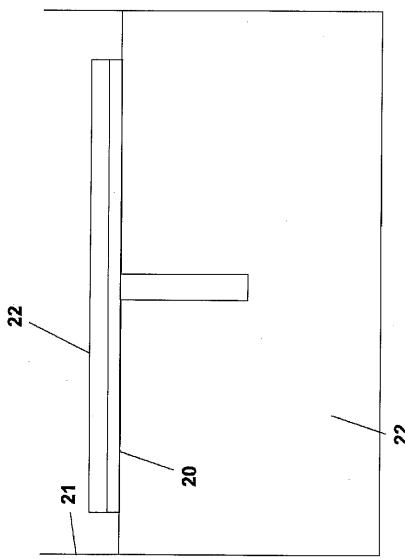
21

20

22

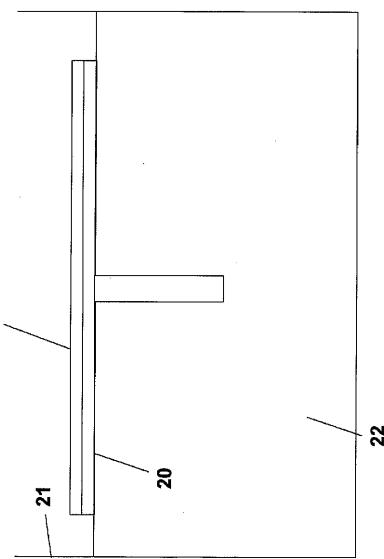
【図15】

FIG. 15



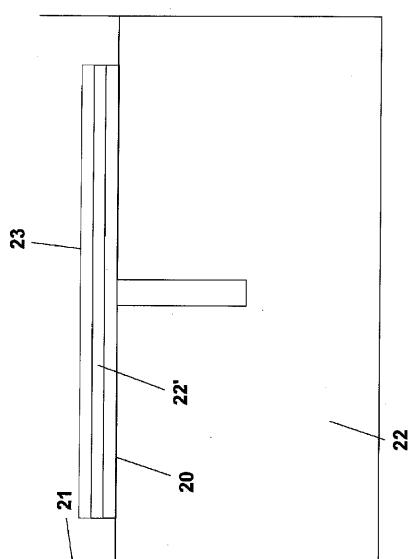
【図16】

FIG. 16



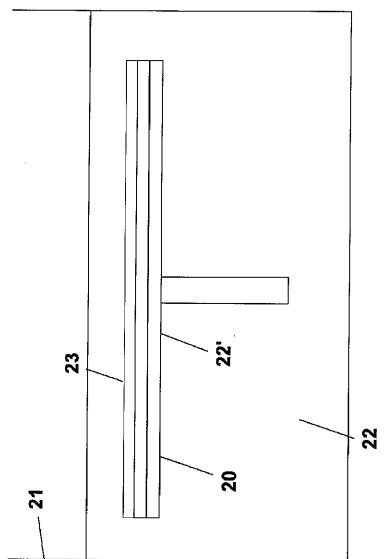
【図17】

FIG. 17



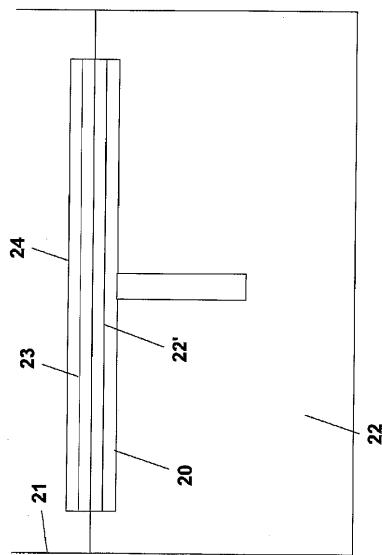
【図18】

FIG. 18



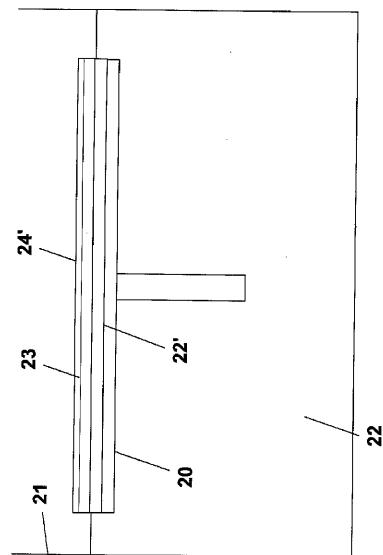
【図19】

FIG. 19



【図20】

FIG. 20



---

フロントページの続き

(74)代理人 100128495

弁理士 出野 知

(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 特表2002-514694(JP,A)

米国特許出願公開第2005/0167647(US,A1)

特開2004-030926(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

C23C 14/06

C23C 16/26

D01F 9/127