

(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 2016/002716 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 31/02 (2006.01) *B82Y 40/00* (2011.01)
B01J 27/128 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/068682
- (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 2014-136148 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).

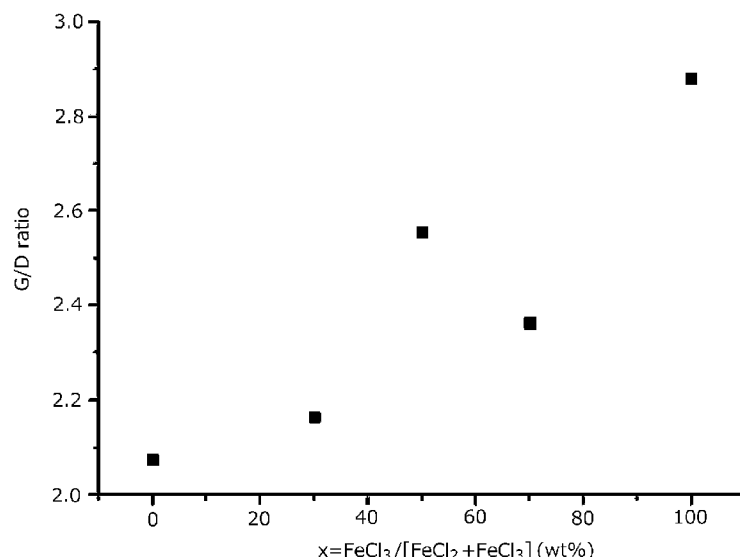
(74) 代理人: 大城 重信, 外(OSHIRO Shigenobu et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋 1-8-4 虎ノ門・米山ビル 2 階 Tokyo (JP).

(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.

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING CARBON NANOTUBES

(54) 発明の名称: カーボンナノチューブの製造方法



(57) Abstract: Provided is a method for manufacturing carbon nanotubes with which it is possible to easily modify the manufacturing conditions, easily obtain carbon nanotubes having a diameter, length, crystallinity, density, and form suitable for various applications, and improve spinnability for the purpose of processing the carbon nanotubes into uni-directionally oriented carbon nanotube sheets. This method for manufacturing carbon nanotubes comprises producing, by a chemical vapor deposition process using a mixture of ferrous chloride and ferric chloride as a catalyst, a multitude of carbon nanotubes perpendicularly oriented on a substrate, wherein the size and density of the catalyst deposited onto the substrate are controlled by controlling the mixture ratio of ferrous chloride and ferric chloride.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2016/002716 A1



(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), ユーラシア (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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

製造条件を容易に変更可能であり、様々な用途に最適な直径、長さ、結晶性、密度、形態のカーボンナノチューブを容易に得ることができるとともに、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を向上可能なカーボンナノチューブの製造方法を提供すること。塩化第 1 鉄及び塩化第 2 鉄の混合物を触媒として化学気相成長法により基板上に垂直配向した多数のカーボンナノチューブを生成するカーボンナノチューブの製造方法であって、塩化第 1 鉄及び塩化第 2 鉄を混合比率を制御することにより、基板上に蒸着される触媒のサイズや密度を制御すること。

明 細 書

発明の名称：カーボンナノチューブの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、カーボンナノチューブの製造方法に係り、特に、基板上に垂直配向した多数のカーボンナノチューブを生成するカーボンナノチューブの製造方法に関する。

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。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2009-196873号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1に示すように、塩化第1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。

[0006] そこで、本発明は、製造条件を容易に変更可能であり、様々な用途に最適な直径、長さ、結晶性、密度、形態のカーボンナノチューブを容易に得ることができるとともに、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を向上可能なカーボンナノチューブの製造方法、及び、前記製造方法で製造されたカーボンナノチューブを用いたカーボンナノチューブアレイ、カーボンナノチューブシート及びカーボンナノチューブシートと他の材料との複合材料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

[0007] 本発明に係るカーボンナノチューブの製造方法は、塩化鉄を触媒として化学気相成長法により基板上に垂直配向した多数のカーボンナノチューブを生成するカーボンナノチューブの製造方法であって、前記触媒が、塩化第1鉄及び塩化第2鉄の混合物であり、前記塩化第1鉄及び塩化第2鉄の混合比率を制御することにより、基板上に蒸着される触媒のサイズや密度を制御することにより、前記課題を解決するものである。

[0008] また、本発明に係るカーボンナノチューブシートの製造方法は、カーボンナノチューブが一方向に配向されたカーボンナノチューブシートの製造方法

であって、塩化第1鉄及び塩化第2鉄の混合物を触媒として化学気相成長法により基板上に垂直配向した多数のカーボンナノチューブを生成し、前記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により、前記課題を解決するものである。

発明の効果

[0009] 本請求項1に係るカーボンナノチューブの製造方法によれば、塩化第1鉄及び塩化第2鉄の混合比率を制御することにより、基板上に蒸着される触媒のサイズや密度を制御することにより、基板上に垂直配向して生成される多数のカーボンナノチューブの直径、長さ、結晶性、密度、形態等を制御することができるため、塩化第1鉄及び塩化第2鉄の混合比率を変更するという簡単な制御で、様々な用途に最適なカーボンナノチューブを生成することが可能となる。

[0010] 本請求項2に記載の構成によれば、混合比率を、重量で塩化第2鉄が30%乃至80%の範囲とすることにより、さらに最適なカーボンナノチューブを生成することが可能となる。

なお、塩化第2鉄が30%未満の場合は、結晶性が低く多数のカーボンナノチューブが波打ち状となり絡まって生成されてしまい、また、塩化第2鉄が80%を超える場合は、多数のカーボンナノチューブの直径が大きくなり、密度が高くかつ不均一に生成されてしまい、いずれも利用性、加工性の低いものとなる。

本請求項3に記載の構成によれば、混合比率の制御によって、カーボンナノチューブの直径あるいは長さを制御することによって、本請求項4に記載の構成によれば、混合比率の制御によって、カーボンナノチューブの結晶性を制御することによって、また、本請求項5に記載の構成によれば、混合比率の制御によって、カーボンナノチューブの密度あるいは形態を制御することによって、それぞれ、様々な用途に応じた最適なカーボンナノチューブを生成することが可能となる。

[0011] 本請求項6に係るカーボンナノチューブシートの製造方法によれば、塩化

第1鉄及び塩化第2鉄の混合物を触媒として化学気相成長法により基板上に垂直配向した多数のカーボンナノチューブを生成することにより、紡績性に優れたカーボンナノチューブを得ることができ、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により、カーボンナノチューブ・樹脂複合材料とした際に極めて高い強度を有する一方向配向性のカーボンナノチューブシートを得ることが可能となる。

本請求項7に記載の構成によれば、混合比率を、重量で塩化第2鉄が30%乃至80%の範囲とすることにより、さらに最適なカーボンナノチューブシートを生成することが可能となる。

本請求項8乃至請求項10に係る発明によれば、前述の製造方法で製造された様々な用途に最適なカーボンナノチューブを用いることで、様々な用途に最適なアレイ、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

[0012] [図1]塩化第1鉄及び塩化第2鉄の混合比率（重量比）とカーボンナノチューブの結晶化率の関係のグラフ。

[図2]塩化第1鉄及び塩化第2鉄の混合比率（重量比）とカーボンナノチューブの長さ及び直径の関係のグラフ。

[図3]塩化第1鉄及び塩化第2鉄の混合比率（重量比）と生成されたカーボンナノチューブの参考写真。

[図4]カーボンナノチューブの真直性と生成されるカーボンナノチューブシートとの関係の参考図。

[図5]カーボンナノチューブの密度と生成されるカーボンナノチューブシートとの関係の参考図。

発明を実施するための形態

[0013] まず、本発明の原理について説明する。

前述した公知のカーボンナノチューブの製造方法では、具体的には触媒として塩化第1鉄（ FeCl_2 ）が使用されているもののみ開示されており、塩化第2鉄（ FeCl_3 ）を使用してもよい旨が明細書中にのみ示唆されている

。

また、塩化第1鉄と塩化第2鉄を混合して使用することについては記載も示唆も一切ない。

発明者は、塩化第1鉄と塩化第2鉄を所定の比率で混合した場合に生成されるカーボンナノチューブについて、直径、長さ、結晶性、密度、形態等が変化する可能性について着想し、所定の条件を設定して検証した。

[0014] 生成されるカーボンナノチューブの真直性に影響する結晶性については、ラマン分光法測定により評価することができる。

より具体的には、カーボンナノチューブのラマンスペクトルにおいて、 1350 cm^{-1} 付近に現れるピークをD-band、 1600 cm^{-1} 付近に現れるピークをG-bandと呼び、D-bandに対するG-bandのピーク強度比（G/D比）を用いて、結晶性の評価ができる。すなわち、G/D比が高いものほど、結晶性が良いことを意味する。

図1に示すように、塩化第2鉄が増加すると、生成されるカーボンナノチューブ結晶性も向上する傾向にあることがわかった。

生成されるカーボンナノチューブの長さ及び直径については、図2に示すように、塩化第2鉄が0%すなわち塩化第1鉄のみの場合に最大値となり、塩化第2鉄が30%の時に最小値となる傾向があることがわかった。

また、生成されるカーボンナノチューブの長さについては、塩化第2鉄が50%の時に極大となり、70%、100%と漸減し、生成されるカーボンナノチューブの直径については、塩化第2鉄が増加するに従って漸増する傾向にあることがわかった。

[0015] 生成されたカーボンナノチューブの走査型電子顕微鏡による写真を、図3に示す。

塩化第2鉄が0%の場合、真直性が極めて低く、多数のカーボンナノチューブが絡み合ったような状態で生成されている。

塩化第2鉄が30%の場合、真直性はやや増している。

塩化第2鉄が50%及び70%の場合、真直性は充分であり、また、多数

のカーボンナノチューブの直径も適度に細く、均等な密度で生成している。

塩化第2鉄が100%の場合、真直性は充分であるものの、多数のカーボンナノチューブの直径が太く、それぞれが干渉しあって密度が非常にばらついている。

[0016] これらの結果は、塩化鉄を触媒として化学気相成長法により基板上に垂直配向した多数のカーボンナノチューブを生成する際に、塩化第1鉄及び塩化第2鉄の混合比率に応じて、基板上に蒸着される触媒のサイズや密度が変化することにより、カーボンナノチューブの生成過程が変化して生じるものである。

すなわち、基板の後側に塩化第1鉄及び塩化第2鉄を混合して熱化学蒸着（CVD）装置に入れ、減圧でカーボンナノチューブの生成を行うに際し、熱処理中に触媒が蒸発し基板上に蒸着するが、その際に制御した比率で混合された二つの触媒が化学反応により、基板上に相違な状態で蒸着される。

その結果、塩化第1鉄及び塩化第2鉄の混合比率に応じて、生成されるカーボンナノチューブの、直径、長さ、結晶性、密度、形態等を変化させることができる。

[0017] そこで本発明は、塩化第1鉄及び塩化第2鉄の混合比率を制御することにより、基板上に蒸着される触媒のサイズや密度を制御し、基板上に垂直配向して生成される多数のカーボンナノチューブの直径、長さ、結晶性、密度、形態等を制御することによって、塩化第1鉄及び塩化第2鉄の混合比率を変更するという簡単な制御で、様々な用途に最適なカーボンナノチューブを生成することを可能とするものである。

具体的には、前述した公知例の化学気相成長法によるカーボンナノチューブの製造方法等と同様のステップを採用し、必要とする形態のカーボンナノチューブに応じ、所定の混合比率の塩化第1鉄及び塩化第2鉄の混合物を、反応管内に触媒として載置するものである。

[0018] カーボンナノチューブ・樹脂複合材料に用いるカーボンナノチューブシートは、前述のように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。）の端部からカーボンナノチューブを引くことによりシート状に成形される。

すなわち、個々のカーボンナノチューブが連続的に引き出されて繊維状に連なり、引き出された方向に配向し、カーボンナノチューブアレイの幅に相当するカーボンナノチューブシートが得られる。

[0019] この時、カーボンナノチューブの直径、長さ、結晶性、密度、形態等が、シート状とするための加工性（紡績性）に大きく影響する。

例えば、図4 aに示すように、カーボンナノチューブアレイに個々のカーボンナノチューブが均等に最適な形状で生成している場合、端部のカーボンナノチューブを引き出すことで、順次隣のカーボンナノチューブが連続的に引き出されて均一な繊維状に連なり、一方向に配向したカーボンナノチューブシートが得られる。

[0020] 一方、図4 bに示すように、生成したカーボンナノチューブが波打ちし、絡まっているような場合、端部のカーボンナノチューブを引き出した際に、隣のカーボンナノチューブが同時に引き出されたり、全く引き出されなかったりする。

このことで、非常に不均一なカーボンナノチューブシートしか得られず、カーボンナノチューブ・樹脂複合材料に用いた際に、その強度や均一性を充分に得ることが困難である。

この、カーボンナノチューブの波打ちに関しては、カーボンナノチューブアレイを製造する際に、触媒の塩化第2鉄の混合比率を30%以上とすることで、実用的なカーボンナノチューブシートを得るのに支障がないものとすることができる。

[0021] また、カーボンナノチューブシートに加工する上で、カーボンナノチューブアレイ上の多数のカーボンナノチューブの密度や均一性も重要な要素となる。

例えば、カーボンナノチューブアレイ上の多数のカーボンナノチューブの密度が高い場合、図5 aに示すように、端部のカーボンナノチューブを引き

出すことで、順次隣のカーボンナノチューブが連続的に引き出されるが、複数のカーボンナノチューブが同時に引き出されたり、カーボンナノチューブアレイの幅方向でも隣接するカーボンナノチューブが束になったりし、密度が均一でないカーボンナノチューブシートとなる。

[0022] カーボンナノチューブアレイに個々のカーボンナノチューブが均等に最適な密度で生成している場合、図5bに示すように、端部のカーボンナノチューブを引き出すことで、順次隣のカーボンナノチューブが連続的に引き出されて繊維状に連なり、カーボンナノチューブアレイの幅方向にも均等で、一方向に配向した均一な密度のカーボンナノチューブシートが得られる。

また、カーボンナノチューブアレイ上の多数のカーボンナノチューブの密度が低い場合、図5cに示すように、隣接するカーボンナノチューブが連なることができず途中で分断し、カーボンナノチューブシートを得ることが困難となる。

この、カーボンナノチューブの密度や均一性に関しては、カーボンナノチューブアレイを製造する際に、触媒の塩化第2鉄の混合比率を80%以下とすることで、実用的なカーボンナノチューブシートを得るのに支障がない密度とすることができる。

産業上の利用可能性

[0023] 以上のように、本発明によれば、塩化第1鉄及び塩化第2鉄の混合比率を変更するという簡単な制御で、様々な用途に最適なカーボンナノチューブを生成することが可能となるとともに、カーボンナノチューブ・樹脂複合材料とした際に極めて高い強度を有する一方向配向性のカーボンナノチューブシートを得ることが可能となる。

なお、生成されたカーボンナノチューブは、カーボンナノチューブ・樹脂複合材料以外の用途に応用するものであってもよく、その際には、塩化第1鉄及び塩化第2鉄の混合比率を制御することによって、用途に応じた最適な直径、長さ、結晶性、密度、形態等のカーボンナノチューブを生成することができる。

また、化学気相成長法は公知のものでよく、塩化第 1 鉄及び塩化第 2 鉄の混合物を触媒として用いれば、他の条件等は適宜設定すればよい。

請求の範囲

- [請求項1] 塩化鉄を触媒として化学気相成長法により基板上に垂直配向した多数のカーボンナノチューブを生成するカーボンナノチューブの製造方法であって、
- 前記触媒が、塩化第1鉄及び塩化第2鉄の混合物であり、
- 前記塩化第1鉄及び塩化第2鉄の混合比率を制御することにより、基板上に蒸着される触媒のサイズや密度を制御することを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。
- [請求項2] 前記混合比率を、重量で塩化第2鉄が30%乃至80%の範囲と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製造方法。
- [請求項3] 前記混合比率の制御によって、カーボンナノチューブの直径あるいは長さを制御す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製造方法。
- [請求項4] 前記混合比率の制御によって、カーボンナノチューブの結晶性を制御す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製造方法。
- [請求項5] 前記混合比率の制御によって、カーボンナノチューブの密度あるいは形態を制御す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製造方法。
- [請求項6] カーボンナノチューブが一方向に配向されたカーボンナノチューブ繊維の製造方法であって、
- 塩化第1鉄及び塩化第2鉄の混合物を触媒として化学気相成長法により基板上に垂直配向した多数のカーボンナノチューブを生成し、
- 前記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を特徴とするカーボンナノチューブシートの製造方法。
- [請求項7] 前記塩化第1鉄及び塩化第2鉄の混合物の混合比率が、重量で塩化

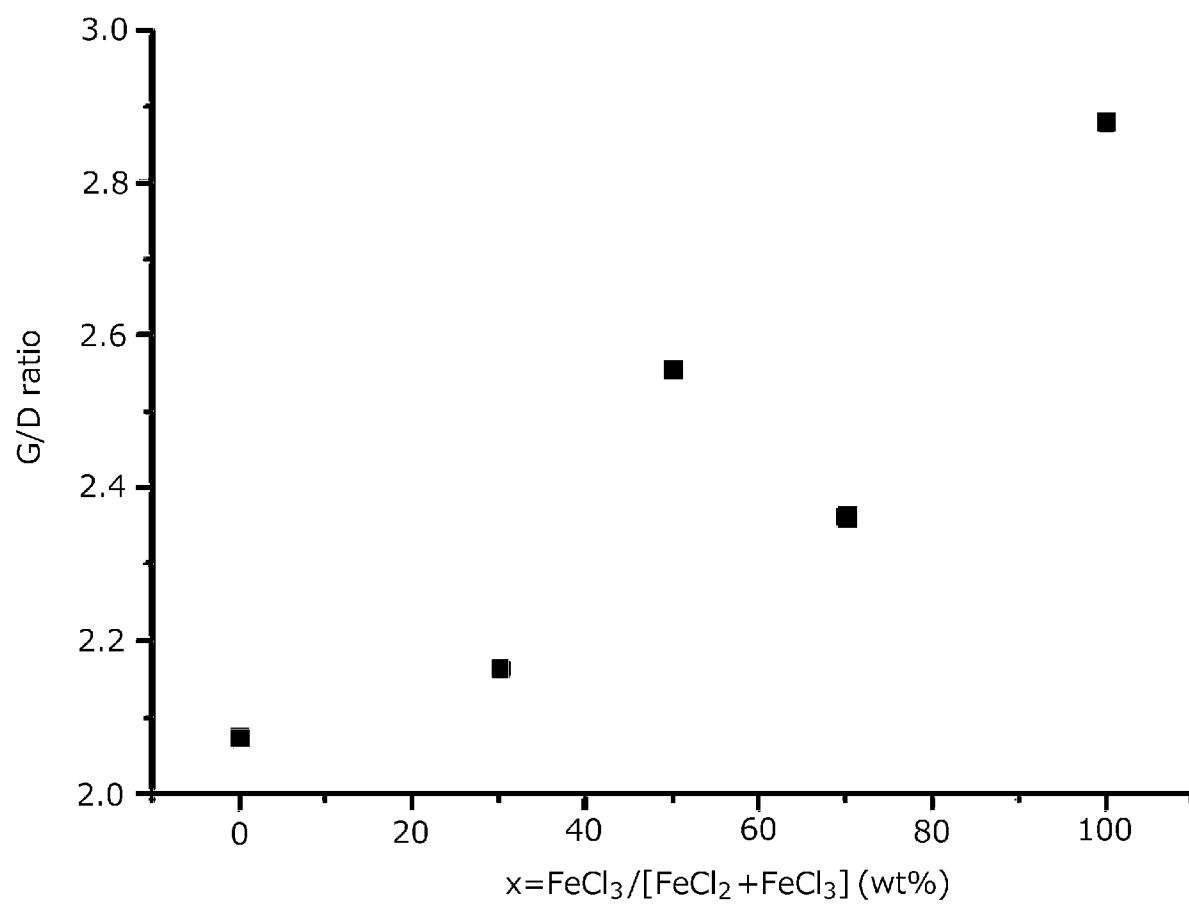
第2鉄を30%乃至80%の範囲とすることを特徴とする請求項6に記載のカーボンナノチューブシートの製造方法。

[請求項8] 請求項1乃至請求項7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。

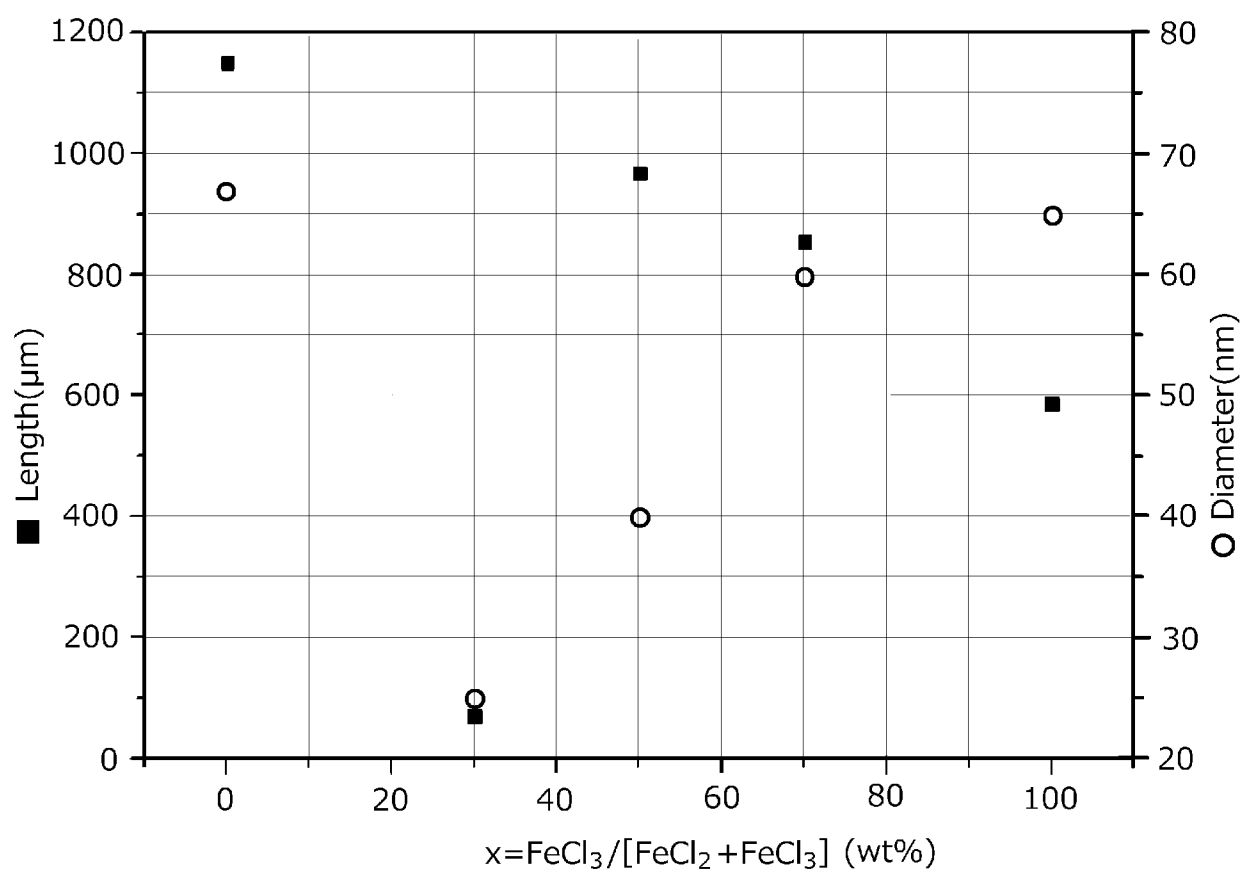
[請求項9] 請求項8に記載のカーボンナノチューブアレイからシート状に成型することを特徴とするカーボンナノチューブシート。

[請求項10] 請求項9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。

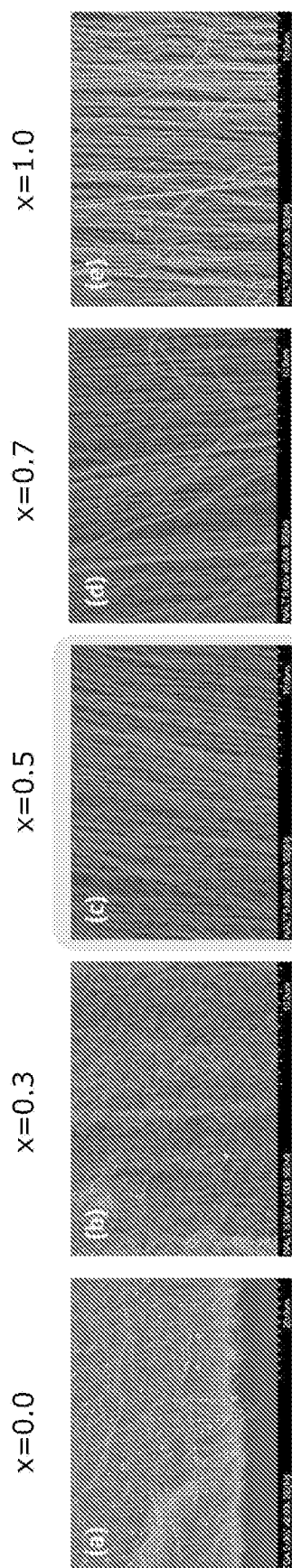
[図1]



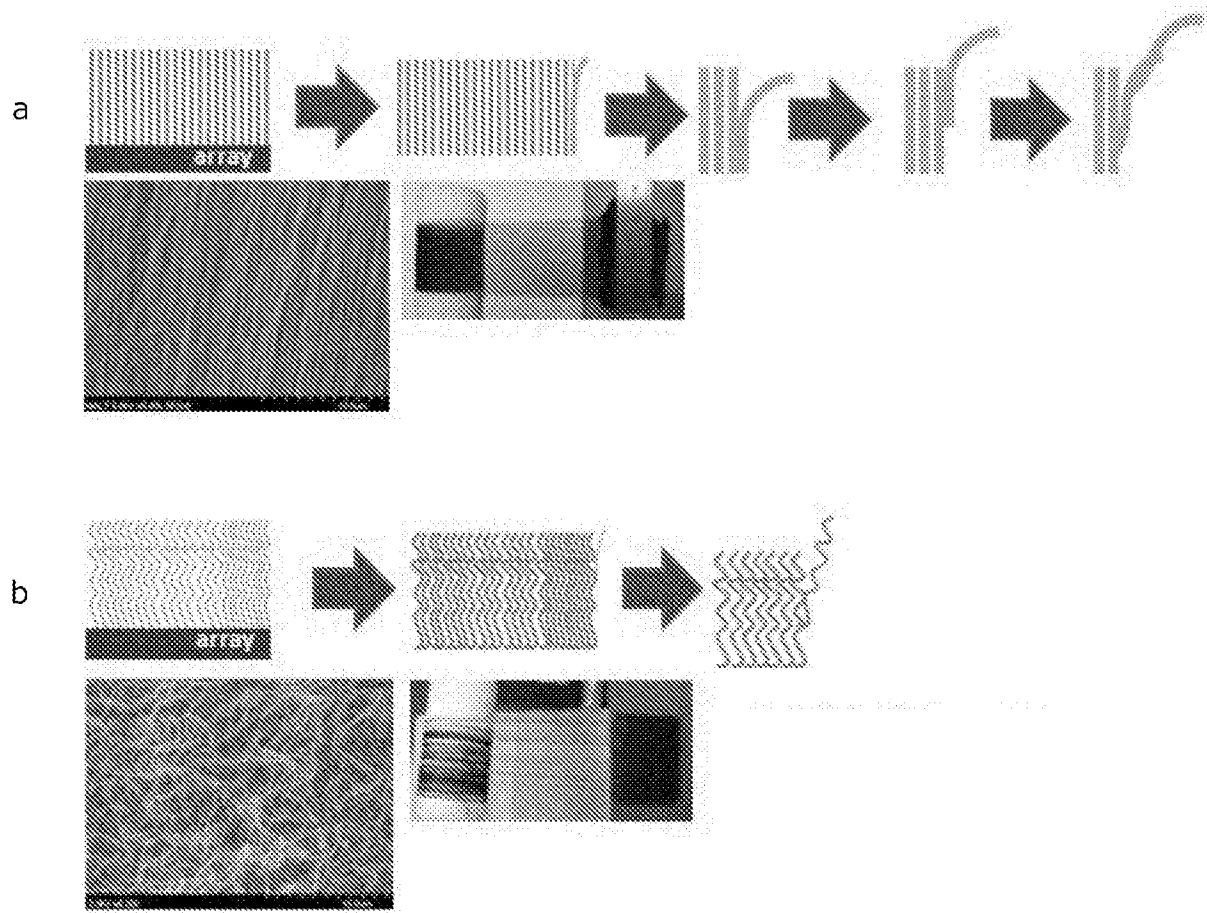
[図2]



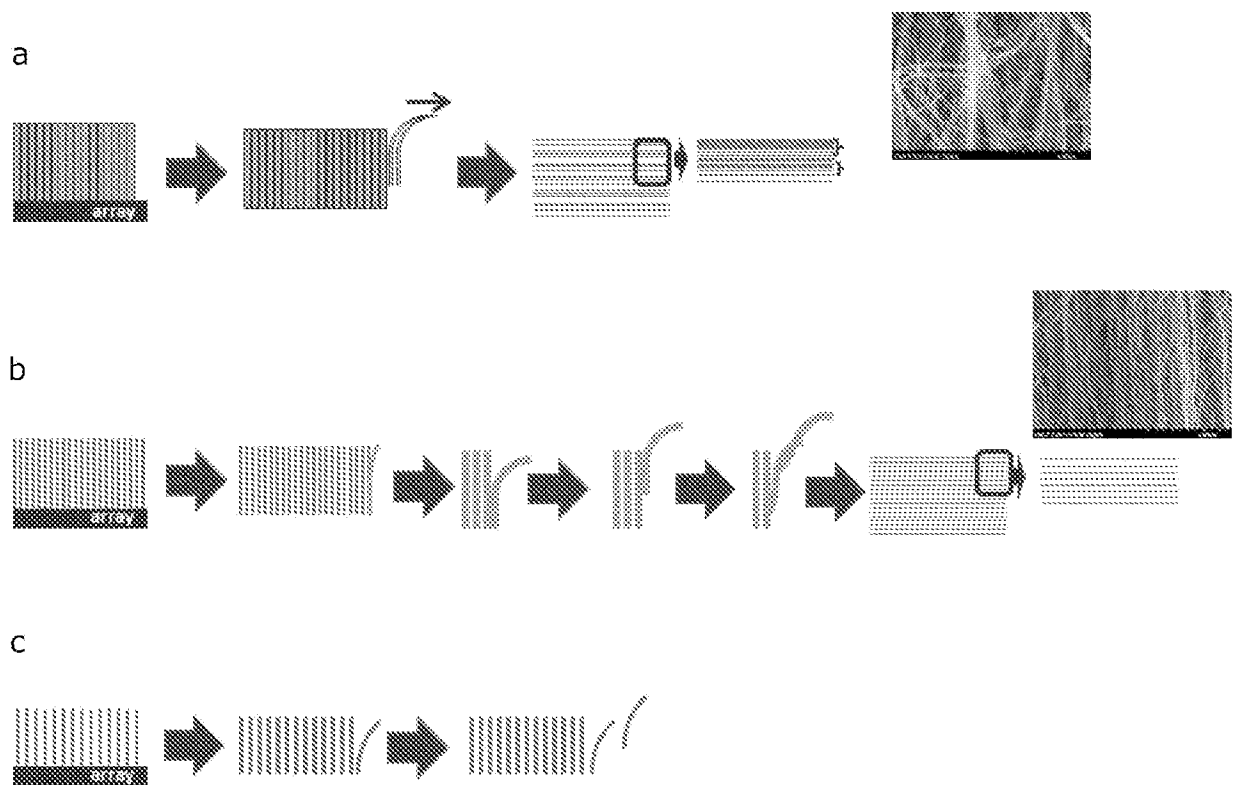
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/068682

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B31/02(2006.01)i, B01J27/128(2006.01)i, B82Y40/00(2011.01)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)

C01B31/02, B01J27/128, B82Y40/00

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	WO 2012/153816 A1 (National University Corporation Shizuoka University), 15 November 2012 (15.11.2012), paragraphs [0024] to [0036] & US 2014/0199230 A1 & EP 2708506 A1 & CN 103582609 A	1, 3-6, 8 9, 10 2, 7
Y	JP 2009-051725 A (Hong Fu Jin Precision Industry (Shenzhen) Co., Ltd.), 12 March 2009 (12.03.2009), claim 4 & US 2009/0053515 A1 & CN 101372614 A	9, 10

☒ 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
16 September 2015 (16.09.15)

Date of mailing of the international search report
06 October 2015 (06.10.15)

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/JP2015/068682

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-296338 A (National University Corporation Shizuoka University), 11 December 2008 (11.12.2008), paragraph [0027] (Family: none)	1-10
A	Kazuyuki KAKIHATA, "Netsu CVD-ho o Mochiita Choshaku Taso Carbon Nanotube no Sakusei", Dai 68 Kai Extended Abstracts; the Japan Society of Applied Physics, vol.3, 2007, 7P-T-7	1-10
A	US 2005/0207964 A1 (Kim Dojin), 22 September 2005 (22.09.2005), paragraphs [0079] to [0089] (Family: none)	1-10

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, B01J27/128(2006.01)i, B82Y40/00(2011.01)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. C01B31/02, B01J27/128, B82Y40/00

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）

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 Y A	WO 2012/153816 A1（国立大学法人静岡大学）2012.11.15, 段落 0024-0036 & US 2014/0199230 A1 & EP 2708506 A1 & CN 103582609 A	1, 3-6, 8 9, 10 2, 7
Y	JP 2009-051725 A（鴻富錦精密工業（深▲セン▼）有限公司）2009.03.12, 請求項 4 & US 2009/0053515 A1 & CN 101372614 A	9, 10
A	JP 2008-296338 A（国立大学法人静岡大学）2008.12.11, 段落 0027（ファミリーなし）	1-10

☒ 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 6 . 0 9 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 6 . 1 0 . 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）

塩谷 領大

4 G

4 6 6 5

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
A	柿畑知行, 熱CVD法を用いた長尺多層カーボンナノチューブの作製, 第 68回応用物理学会学術講演会講演予稿集 Vol. 3, 2007, 7P-T-7	1-10
A	US 2005/0207964 A1 (Kim Dojin) 2005.09.22, 段落 0079-0089 (ファミリーなし)	1-10