

(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
2011 年 6 月 30 日(30.06.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/077784 A1

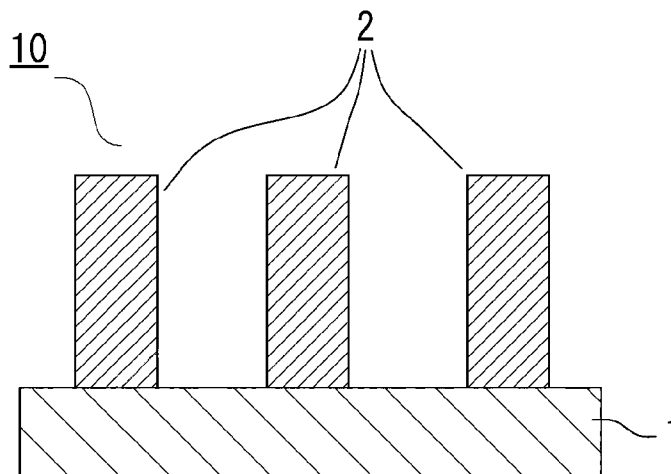
- (51) 国際特許分類:
C01B 31/02 (2006.01) C09J 7/02 (2006.01)
C09J 1/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/064895
- (22) 国際出願日: 2010 年 9 月 1 日(01.09.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-293881 2009 年 12 月 25 日(25.12.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日東電工株式会社 (NITTO DENKO CORPORATION) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 前野 洋平 (MAENO, Youhei) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 靱井 孝文 (MOMII, Takafumi); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満 6 丁目 1 番 2 号 千代田ビル別館 7 階 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, 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, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, 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 (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: CARBON NANOTUBE COMPOSITE STRUCTURE AND ADHESIVE MEMBER

(54) 発明の名称: カーボンナノチューブ複合構造体および粘着部材

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a carbon nanotube composite structure, which comprises a plurality of carbon nanotube columnar structures on a base and is capable of exhibiting excellent thermal conductivity and excellent electrical conductivity, while having excellent flexibility that enables folding at 180°. Also disclosed is an adhesive member which comprises the carbon nanotube composite structure. The carbon nanotube composite structure comprises a plurality of carbon nanotube columnar structures on a base, and is characterized in that the base has a Young's modulus of 90-130 GPa.

(57) 要約: 基材上に複数のカーボンナノチューブ柱状構造体を備えたカーボンナノチューブ複合構造体であって、180°に折り曲げが可能である優れた柔軟性を有するとともに、優れた熱伝導率および優れた導電率を発現できる、カーボンナノチューブ複合構造体を提供する。また、そのようなカーボンナノチューブ複合構造体を含む粘着部材を提供する。本発明のカーボンナノチューブ複合構造体は、基材上に複数のカーボンナノチューブ柱状構造体を備えたカーボンナノチューブ複合構造体であって、該基材のヤング率が90~130GPaである。



WO 2011/077784 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：カーボンナノチューブ複合構造体および粘着部材 技術分野

[0001] 本発明は、カーボンナノチューブ複合構造体に関する。詳細には、本発明は、基材上に複数のカーボンナノチューブ柱状構造体を備えたカーボンナノチューブ複合構造体に関する。本発明は、また、該カーボンナノチューブ複合構造体を含む粘着部材に関する。

背景技術

[0002] カーボンナノチューブについては、その優れた熱的特性や電気的特性などから、様々な機能性材料への展開が期待されている。このため、カーボンナノチューブに関し、生産性、用途等、種々の検討がなされている。カーボンナノチューブを機能性材料として実用化させていくためには、例えば、複数のカーボンナノチューブ柱状構造体からなるカーボンナノチューブ集合体とし、その集合体の特性を向上させていくことが挙げられる。

[0003] カーボンナノチューブ集合体の用途としては、例えば、粘着剤が挙げられる（特許文献１、特許文献２）。産業用途の粘着剤としては、種々の材料が使われているが、そのほとんどは柔軟にバルク設計された粘弾性体である。粘弾性体は、そのモジュラスの低さから被着体にぬれて馴染み、接着力を発揮する。一方、カーボンナノチューブは、その直径がナノサイズであるため、被着体の表面凹凸に追従し、ファンデルワールス力によって接着力を発揮することが明らかとなっている。

[0004] 複数のカーボンナノチューブ柱状構造体からなるカーボンナノチューブ集合体を基材上に備えたカーボンナノチューブ複合構造体は、粘着部材等の様々な用途に適用することが可能である。

[0005] カーボンナノチューブ複合構造体は、一般に、基材上にて化学蒸着気相法（ＣＶＤ法）によりカーボンナノチューブを成長形成させて製造される。化学蒸着気相法（ＣＶＤ法）によるカーボンナノチューブの成長形成は一般に

400～800℃あたり的高温下で行われる。このため、基材としては、高温下でも高い耐久性を示すシリコン基板が代表的に用いられている。

- [0006] しかし、シリコン基板は高価であるという問題がある。また、シリコン基板は硬直であるため、柔軟性（例えば、180°に折り曲げが可能であるなど）が求められる用途に適用し難いという問題がある。さらに、シリコン基板はカーボンナノチューブに比べて熱伝導率や導電率が大きく劣るため、カーボンナノチューブの有する優れた熱伝導率や導電率を活かす用途に適用しようとする場合には、複数のカーボンナノチューブ柱状構造体からなるカーボンナノチューブ集合体を、シリコン基板から別の基材に転写する必要がある、製造コストが高くなるという問題がある。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：米国特許出願公開第2004/0071870号
特許文献2：米国特許出願公開第2006/0068195号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] 本発明の目的は、基材上に複数のカーボンナノチューブ柱状構造体を備えたカーボンナノチューブ複合構造体であって、180°に折り曲げが可能である優れた柔軟性を有するとともに、優れた熱伝導率および優れた導電率を発現できる、カーボンナノチューブ複合構造体を提供することにある。また、そのようなカーボンナノチューブ複合構造体を含む粘着部材を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明のカーボンナノチューブ複合構造体は、基材上に複数のカーボンナノチューブ柱状構造体を備えたカーボンナノチューブ複合構造体であって、該基材のヤング率が90～130GPaである。
- [0010] 好ましい実施形態においては、上記基材の熱伝導率が100W/mK以上

である。

[0011] 好ましい実施形態においては、上記基材の導電率が $1.0 \times 10^7 \text{ m}^{-1} \cdot \Omega$ $^{-1}$ 以上である。

[0012] 好ましい実施形態においては、上記基材が、銅、または銅を 50 重量%以上含む銅合金のいずれかからなる。

[0013] 好ましい実施形態においては、上記カーボンナノチューブ柱状構造体の先端の 25℃における対ガラスせん断接着力が 15 N/cm^2 以上である。

[0014] 本発明の別の実施形態においては、粘着部材を提供する。本発明の粘着部材は、本発明のカーボンナノチューブ複合構造体を含む。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、基材上に複数のカーボンナノチューブ柱状構造体を備えたカーボンナノチューブ複合構造体であって、 180° に折り曲げが可能である優れた柔軟性を有するとともに、優れた熱伝導率および優れた導電率を発現できる、カーボンナノチューブ複合構造体を提供することができる。また、そのようなカーボンナノチューブ複合構造体を含む粘着部材を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1] 本発明の好ましい実施形態におけるカーボンナノチューブ複合構造体の概略断面図である。

[図2] 本発明の好ましい実施形態におけるカーボンナノチューブ集合体製造装置の概略断面図である。

[図3] ヤング率測定方法を示す概略断面図である。

[図4] 体積抵抗率測定装置の概略断面図である。

符号の説明

[0017]	1	基材
	2	カーボンナノチューブ柱状構造体
	10	カーボンナノチューブ複合構造体

発明を実施するための形態

- [0018] 図1は、本発明の好ましい実施形態における代表的なカーボンナノチューブ複合構造体の概略断面図（各構成部分を明示するために縮尺は正確に記載されていない）を示す。カーボンナノチューブ複合構造体10は、基材1と、複数のカーボンナノチューブ柱状構造体2を備える。
- [0019] 本発明のカーボンナノチューブ複合構造体は、基材のヤング率が90～130 GPaであり、好ましくは95～130 GPaであり、より好ましくは100～130 GPaである。
- 本発明のカーボンナノチューブ複合構造体において、上記ヤング率が130 GPa以下であれば、180°に折り曲げても割れが発生しないほどの優れた柔軟性を有することができる。
- [0020] 本発明のカーボンナノチューブ複合構造体において、カーボンナノチューブ柱状構造体の先端の25℃における対ガラスせん断接着力は、好ましくは15 N/cm²以上、より好ましくは15～200 N/cm²、さらに好ましくは20～200 N/cm²、特に好ましくは25～200 N/cm²、最も好ましくは30～200 N/cm²である。カーボンナノチューブ柱状構造体の先端の25℃における対ガラスせん断接着力が上記範囲内にあることにより、本発明のカーボンナノチューブ複合構造体を粘着部材として用いた場合に、非常に優れた粘着特性を示し得る。
- [0021] カーボンナノチューブ柱状構造体は、単層であっても多層であってもよい。また、カーボンナノチューブ柱状構造体の直径、比表面積、密度は、任意の適切な値に設定され得る。
- [0022] カーボンナノチューブ柱状構造体の形状としては、その横断面が任意の適切な形状を有していれば良い。例えば、その横断面が、略円形、楕円形、n角形（nは3以上の整数）等が挙げられる。
- [0023] カーボンナノチューブ柱状構造体の長さは、任意の適切な長さに設定され得る。カーボンナノチューブ柱状構造体の長さは、好ましくは300～10000 μmであり、より好ましくは400～5000 μmであり、さらに好

ましくは500～3000 μ mである。カーボンナノチューブ柱状構造体の長さが上記範囲内にあることにより、本発明のカーボンナノチューブ複合構造体を粘着部材として用いた場合に、非常に優れた粘着特性を示し得る。

[0024] 本発明のカーボンナノチューブ複合構造体が備えるカーボンナノチューブ柱状構造体は、その層数分布の分布幅、該層数分布の最頻値、該最頻値の相対頻度は、任意の適切な値を取り得る。ここで、層数分布の分布幅とは、カーボンナノチューブ柱状構造体の層数の最大層数と最小層数との差をいう。これらの層数や層数分布は、任意の適切な装置によって測定すれば良い。好ましくは、走査型電子顕微鏡（SEM）や透過電子顕微鏡（TEM）によって測定される。例えば、20本以上のカーボンナノチューブ柱状構造体をSEMあるいはTEMによって測定すれば良い。

[0025] 本発明のカーボンナノチューブ複合構造体が備えるカーボンナノチューブ柱状構造体は、例えば、下記の第1の好ましい実施形態または第2の好ましい実施形態を取り得る。

[0026] <カーボンナノチューブ柱状構造体の第1の好ましい実施形態>

本発明のカーボンナノチューブ複合構造体が備えるカーボンナノチューブ柱状構造体の第1の好ましい実施形態は、層数分布の分布幅が好ましくは10層以上であり、該層数分布の最頻値の相対頻度が好ましくは25%以下である。上記層数分布の分布幅は、より好ましくは10～30層、さらに好ましくは10～25層、特に好ましくは10～20層である。上記層数分布における最大層数は、好ましくは5～30層、より好ましくは10～30層、さらに好ましくは15～30層、特に好ましくは15～25層であり、上記層数分布における最小層数は、好ましくは1～10層、より好ましくは1～5層である。上記層数分布の最頻値の相対頻度は、より好ましくは1～25%、さらに好ましくは5～25%、特に好ましくは10～25%、最も好ましくは15～25%である。上記層数分布の最頻値は、好ましくは2～10層に存在し、より好ましくは3～10層に存在する。本発明のカーボンナノチューブ複合構造体が備えるカーボンナノチューブ柱状構造体が上記のよう

な実施形態をとることにより、本発明のカーボンナノチューブ複合構造体を粘着部材として用いた場合に、非常に優れた粘着特性を示し得る。

[0027] <カーボンナノチューブ柱状構造体の第2の好ましい実施形態>

本発明のカーボンナノチューブ複合構造体が備えるカーボンナノチューブ柱状構造体の第2の好ましい実施形態は、層数分布の最頻値が好ましくは層数10層以下に存在し、該最頻値の相対頻度が好ましくは30%以上である。上記層数分布の最頻値は、より好ましくは9層以下に存在し、さらに好ましくは1～9層に存在し、特に好ましくは2～8層に存在し、最も好ましくは3～8層に存在する。上記層数分布における最大層数は、好ましくは1～20層、より好ましくは2～15層、さらに好ましくは3～10層である。上記層数分布における最小層数は、好ましくは1～10層、より好ましくは1～5層である。上記層数分布の最頻値の相対頻度は、より好ましくは30～100%、さらに好ましくは30～90%、特に好ましくは30～80%、最も好ましくは30～70%である。上記層数分布の最頻値は、好ましくは1～10層に存在し、より好ましくは2～8層に存在し、さらに好ましくは2～6層に存在する。本発明のカーボンナノチューブ複合構造体が備えるカーボンナノチューブ柱状構造体が上記のような実施形態をとることにより、本発明のカーボンナノチューブ複合構造体を粘着部材として用いた場合に、非常に優れた粘着特性を示し得る。

[0028] 本発明のカーボンナノチューブ複合構造体に含まれる基材は、好ましくは、無機材料、銅、および銅を50重量%以上含む銅合金のいずれかからなる。本発明のカーボンナノチューブ複合構造体に含まれる基材は、より好ましくは、銅、または銅を50重量%以上含む銅合金のいずれかからなる。本発明のカーボンナノチューブ複合構造体に含まれる基材が無機材料、銅、および銅を50重量%以上含む銅合金のいずれかからなることにより、より優れた柔軟性を有するとともに、より優れた熱伝導率およびより優れた導電率を発現できる、カーボンナノチューブ複合構造体を提供することができる。

[0029] 上記無機材料としては、例えば、グラファイトが挙げられる。

- [0030] 上記銅を50重量%以上含む銅合金としては、銅を50重量%以上含むものであれば、本発明の効果を発現できる範囲内で任意の適切な他の金属を含み得る。このような他の金属としては、例えば、ニッケル、鉄、クロム、亜鉛、錫、シリコン、マンガン、マグネシウム、チタン、ジルコニウム、銀、コバルトなどが挙げられる。上記銅合金の具体例としては、例えば、黄銅、白銅、青銅、洋白、コバル合金などが挙げられる。
- [0031] 本発明のカーボンナノチューブ複合構造体に含まれる基材は、熱伝導率が、好ましくは 100 W/mK 以上であり、より好ましくは $150\sim5000\text{ W/mK}$ であり、さらに好ましくは $200\sim4000\text{ W/mK}$ であり、特に好ましくは $300\sim3000\text{ W/mK}$ である。本発明のカーボンナノチューブ複合構造体に含まれる基材の熱伝導率が上記範囲内にあることにより、より優れた熱伝導率を発現できるカーボンナノチューブ複合構造体を提供することができる。
- [0032] 本発明のカーボンナノチューブ複合構造体に含まれる基材は、導電率が、好ましくは $1.0\times10^7\text{ m}^{-1}\cdot\Omega^{-1}$ 以上であり、より好ましくは $1.0\times10^7\sim50\times10^7\text{ m}^{-1}\cdot\Omega^{-1}$ であり、さらに好ましくは $1.0\times10^7\sim20\times10^7\text{ m}^{-1}\cdot\Omega^{-1}$ であり、特に好ましくは $1.0\times10^7\sim10\times10^7\text{ m}^{-1}\cdot\Omega^{-1}$ である。本発明のカーボンナノチューブ複合構造体に含まれる基材の導電率が上記範囲内にあることにより、より優れた導電率を発現できるカーボンナノチューブ複合構造体を提供することができる。
- [0033] 本発明のカーボンナノチューブ複合構造体に含まれる基材の厚みは、目的に応じて、任意の適切な厚みを採用し得る。好ましくは $200\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $0.01\sim200\mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $0.1\sim100\mu\text{m}$ であり、特に好ましくは $1\sim100\mu\text{m}$ である。上記基材の厚みを上記範囲内とすることにより、より優れた柔軟性を有するカーボンナノチューブ複合構造体を提供することができる。
- [0034] 本発明のカーボンナノチューブ複合構造体は、好ましくは、基材の表面にAl膜を蒸着後に空気中で 700°C 以上の温度で加熱して Al_2O_3 膜を形成

し、該 Al_2O_3 膜上に触媒層を形成し、化学蒸着気相法（Chemical Vapor Deposition：CVD法）によって該触媒層上にカーボンナノチューブを成長させて得られる。

[0035] 本発明のカーボンナノチューブ複合構造体を製造する際に用い得る装置としては、任意の適切な装置を採用し得る。例えば、熱CVD装置としては、図2に示すような、筒型の反応容器を抵抗加熱式の電气管状炉で囲んで構成されたホットウォール型などが挙げられる。その場合、反応容器としては、例えば、耐熱性の石英管などが好ましく用いられる。

[0036] Al_2O_3 膜の形成方法としては、基材の表面に Al_2O_3 膜をスパッタして形成する。

[0037] 本発明のカーボンナノチューブ複合構造体において、 Al_2O_3 膜の膜厚は、好ましくは50nm以下、より好ましくは0.01～30nm、さらに好ましくは0.1～20nm、特に好ましくは1～15nmである。

[0038] 上記 Al_2O_3 膜の膜厚を上記範囲内とすることによって、 Al_2O_3 膜上に触媒の微粒子が均一に形成されて均一な触媒層となるため、得られるカーボンナノチューブ複合構造体における、複数のカーボンナノチューブ柱状構造体と基材との密着力を、より十分に発現することができる。

[0039] 上記 Al_2O_3 膜上に触媒層を形成する方法としては、任意の適切な方法を採用し得る。例えば、金属触媒をEB（電子ビーム）、スパッタなどにより蒸着する方法、金属触媒微粒子の懸濁液を基板上に塗布する方法などが挙げられる。

[0040] 本発明のカーボンナノチューブ複合構造体を製造する際において用い得る触媒（触媒層の材料）としては、任意の適切な触媒を用い得る。例えば、鉄、コバルト、ニッケル、金、白金、銀、銅などの金属触媒が挙げられる。

[0041] 上記触媒層の厚みは、好ましくは0.01～20nm、より好ましくは0.1～10nm、さらに好ましくは0.1～5nm、特に好ましくは1～3nmである。上記触媒層の厚みが上記範囲内にあることによって、複数のカーボンナノチューブ柱状構造体と基材との密着力を、より十分に発現するこ

とができる。

- [0042] 本発明のカーボンナノチューブ複合構造体を製造する際において用い得る、カーボンナノチューブの原料となる炭素源としては、任意の適切な炭素源を用い得る。例えば、メタン、エチレン、アセチレン、ベンゼンなどの炭化水素；メタノール、エタノールなどのアルコール；などが挙げられる。
- [0043] 本発明のカーボンナノチューブ複合構造体は、粘着部材とすることができる。本発明の粘着部材は、本発明のカーボンナノチューブ複合構造体を含む。粘着部材としては、例えば、粘着シート、粘着フィルムが挙げられる。
- [0044] 本発明の粘着部材は、本発明のカーボンナノチューブ複合構造体が任意の適切な基板に固定されたものであっても良いし、本発明のカーボンナノチューブ複合構造体をそのまま用いるものであっても良い。
- [0045] 本発明の粘着部材が基板を有する場合、該基板としては、石英ガラス、シリコン（シリコンウェハなど）、エンジニアリングプラスチック、スーパーエンジニアリングプラスチックなどが挙げられる。エンジニアリングプラスチックおよびスーパーエンジニアリングプラスチックの具体例としては、ポリイミド、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、アセチルセルロース、ポリカーボネート、ポリプロピレン、ポリアミドが挙げられる。分子量などの諸物性は、本発明の目的を達成し得る範囲において、任意の適切な物性を採用し得る。
- [0046] 本発明の粘着部材が基板を有する場合、該基板の厚みは、目的に応じて、任意の適切な値に設定され得る。例えば、好ましくは $1 \sim 10000 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $5 \sim 5000 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $10 \sim 1000 \mu\text{m}$ である。
- [0047] 上記基板の表面は、隣接する層との密着性、保持性などを高めるために、慣用の表面処理、例えば、クロム酸処理、オゾン暴露、火炎暴露、高圧電撃暴露、イオン化放射線処理などの化学的または物理的処理、下塗剤（例えば、上記粘着性物質）によるコーティング処理が施されていてもよい。
- [0048] 上記基板は単層であってても良いし、多層体であってても良い。

- [0049] 本発明のカーボンナノチューブ複合構造体を基板に固定する場合、その方法としては、任意の適切な方法を採用し得る。例えば、基板に接着層を設けて固定してもよい。また、基板が熱硬化性樹脂の場合は硬化処理を行って固定すれば良い。また、基板が熱可塑性樹脂や金属などの場合は、熔融した状態で圧着させた後に室温まで冷却して固定すれば良い。

実施例

- [0050] 以下、実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例には限定されない。なお、特に明記しない限り、実施例における部および%は重量（質量）基準である。

- [0051] <<ヤング率の測定>>

図3に示すような両端支持の板状試料（ $d \times b \times L$ mm）の中央部に荷重（ P N）をかけたときに生じるたわみ（ h mm）を差動トランスにて検出し、ヤング率 E （ N/m^2 ）を下記式から算出した。

$$E = (1/4) (L^3 / (d^3 \cdot b)) (P/h) \times 10^6$$

- [0052] <<180° 曲げの評価>>

得られたカーボンナノチューブ複合構造体を180°に折り曲げたときに割れが生じるかどうかを確認した。

○：割れが生じずに折り曲げができた。

×：割れが生じた。

- [0053] <<熱伝導率の評価>>

（株）リガク社製の「LE/TCM-FA8510B」装置を用い、レーザーフラッシュ法にて、測定項目として熱拡散率（ $t_{1/2}$ 法）および比熱（外挿法）を採用し、測定温度25℃での基材の熱伝導率を測定した。

- [0054] <<導電性の評価>>

導電性の評価として、体積抵抗率を測定した。図4に示す装置を用い、垂直方向の体積抵抗率を測定した。すなわち、基材を10 mmφ、厚み35 μmに切り出し、該基材の両末端を導電性のゴム電極（Ag含有、体積抵抗率 $=5.07 \times 10^{-3} \Omega \cdot cm$ ）で挟み込み、上側のゴム電極上にSUSの重り

(65 g) を載置し、電圧 (1.0 V) をかけ、電流量から体積抵抗率 (ρ_V) を求めた (体積抵抗率 ρ_V ($\Omega \text{ cm}$) = [電圧 (V) / 電流 (A)] × [面積 (cm^2) / 厚み (cm)])。測定した体積抵抗率 (ρ_V) の逆数を導電性とした。

[0055] <<対ガラスせん断接着力の測定方法>>

ガラス (MATSUMAMI スライドガラス 27 mm × 56 mm) に、 1 cm^2 単位面積に切り出したカーボンナノチューブ複合構造体における複数のカーボンナノチューブ柱状構造体の先端が接触するように載置し、5 kg のローラーを一往復させてカーボンナノチューブの先端をガラスに圧着した。その後、30 分間放置した。引張り試験機 (Instron Tensile Tester) で引張速度 50 mm/min にて、25°C にてせん断試験を行い、得られたピークを対ガラスせん断接着力とした。

[0056] [実施例 1]

銅基材 (日鉱金属社製、JTCS、厚み 35 μm) 上に、真空蒸着装置 (JEOL 製、JEE-4X Vacuum Evaporator) により、 Al_2O_3 膜 (厚み 10 nm) を形成した。この Al_2O_3 膜上に、スパッタ装置 (ULVAC 製、RFS-200) にてさらに Fe 薄膜 (厚み 1 nm) を蒸着させて触媒層を形成した。

次に、触媒層付銅基材をカットして、30 mm ϕ の石英管内に載置し、水分 350 ppm に保ったヘリウム/水素 (120/80 sccm) 混合ガスを石英管内に 30 分間流して、管内を置換した。その後、電气管状炉を用いて管内を 765°C まで 35 分間で段階的に昇温させ、765°C にて安定させた。765°C にて 10 分間放置後、温度を保持したまま、ヘリウム/水素/エチレン (105/80/15 sccm、水分率 350 ppm) 混合ガスを管内に充填させ、30 分間放置してカーボンナノチューブを基材上に成長させ、カーボンナノチューブ複合構造体 (1) を得た。

得られたカーボンナノチューブ複合構造体 (1) 中のカーボンナノチューブ柱状構造体 (1) は、長さが 710 μm 、層数分布の最頻値が層数 2 層に

存在し、該最頻値の相対頻度が62%であった。

結果を表1にまとめた。

[0057] 〔実施例2〕

黄銅基材（日鉱金属社製、C2680、厚み35 μ m、銅：亜鉛＝66：34（重量比））とした以外は実施例1と同様に行い、カーボンナノチューブ複合構造体（2）を得た。

得られたカーボンナノチューブ複合構造体（2）中のカーボンナノチューブ柱状構造体（2）は、長さが700 μ m、層数分布の最頻値が層数2層に存在し、該最頻値の相対頻度が60%であった。

結果を表1にまとめた。

[0058] 〔実施例3〕

Al₂O₃膜上に、スパッタ装置（ULVAC製、RFS-200）にてさらにFe薄膜（厚み0.35nm）を蒸着させて触媒層を形成した以外は実施例1と同様に行い、カーボンナノチューブ複合構造体（3）を得た。

得られたカーボンナノチューブ複合構造体（3）中のカーボンナノチューブ柱状構造体（3）は、長さが720 μ m、層数分布の最頻値が層数1層に存在し、該最頻値の相対頻度が63%であった。

結果を表1にまとめた。

[0059] 〔実施例4〕

Al₂O₃膜上に、スパッタ装置（ULVAC製、RFS-200）にてさらにFe薄膜（厚み2.0nm）を蒸着させて触媒層を形成した以外は実施例1と同様に行い、カーボンナノチューブ複合構造体（4）を得た。

得られたカーボンナノチューブ複合構造体（4）中のカーボンナノチューブ柱状構造体（4）は、長さが710 μ m、層数分布の最頻値が層数3層に存在し、該最頻値の相対頻度が65%であった。

結果を表1にまとめた。

[0060] 〔比較例1〕

基材をシリコン基板（エレクトロニクス エンド製、厚み525 μ m）と

した以外は実施例 1 と同様に行い、カーボンナノチューブ複合構造体（C 1）を得た。

得られたカーボンナノチューブ複合構造体（C 1）中のカーボンナノチューブ柱状構造体（C 1）は、長さが $720\ \mu\text{m}$ 、層数分布の最頻値が層数 2 層に存在し、該最頻値の相対頻度が 62%であった。

結果を表 1 にまとめた。

[0061] 〔比較例 2〕

基材を SUS 304（森松工業社製、厚み $35\ \mu\text{m}$ ）とした以外は実施例 1 と同様に行い、カーボンナノチューブ複合構造体（C 2）を得た。

得られたカーボンナノチューブ複合構造体（C 2）中のカーボンナノチューブ柱状構造体（C 2）は、長さが $680\ \mu\text{m}$ 、層数分布の最頻値が層数 2 層に存在し、該最頻値の相対頻度が 65%であった。

結果を表 1 にまとめた。

[0062] 〔比較例 3〕

基材を SUS 329 J 4 L（森松工業社製、厚み $35\ \mu\text{m}$ ）とした以外は実施例 1 と同様に行い、カーボンナノチューブ複合構造体（C 3）を得た。

得られたカーボンナノチューブ複合構造体（C 3）中のカーボンナノチューブ柱状構造体（C 3）は、長さが $700\ \mu\text{m}$ 、層数分布の最頻値が層数 2 層に存在し、該最頻値の相対頻度が 66%であった。

結果を表 1 にまとめた。

[0063]

[表1]

	基材	カーボンナノチューブ柱状構造体の長さ (μm)	基材のヤング率 (GPa)	180° 曲げ	熱伝導率 (W/mK)	導電率 ($\text{m}^{-1}\Omega^{-1}$)	対ガラスせん断接着力 (N/cm^2)
実施例 1	銅	710	117	○	401	59.6×10^6	35
実施例 2	黄銅	700	103	○	121	12.0×10^6	31
実施例 3	銅	720	117	○	401	59.6×10^6	33
実施例 4	銅	710	117	○	402	59.6×10^6	36
比較例 1	シリコン基板	720	0.51	×	148	0.252	25
比較例 2	SUS304	680	197	×	16.7	1.39×10^6	25
比較例 3	SUS329J4L	700	200	×	20.9	1.26×10^6	24

[0064] 表1の結果が示すように、本発明のカーボンナノチューブ複合構造体は、180°に折り曲げが可能である優れた柔軟性を有するとともに、優れた熱

伝導率および優れた導電率を発現できることが判る。また、本発明のカーボンナノチューブ複合構造体は、対ガラスせん断接着力も十分に発現できており、粘着部材として非常に有効であることも判る。

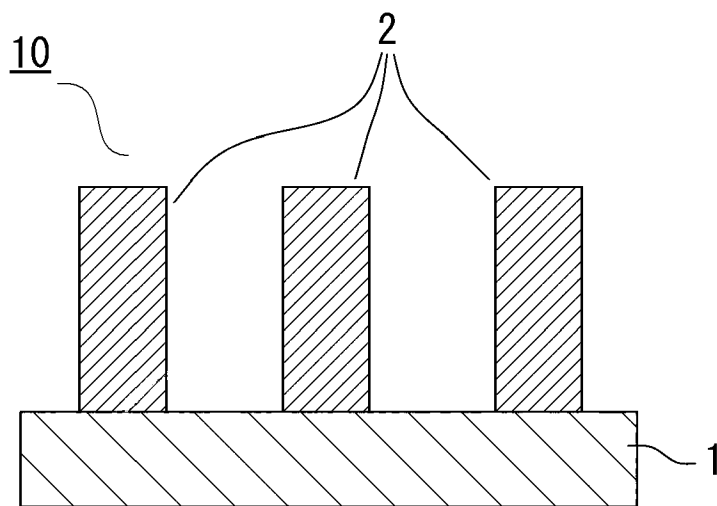
産業上の利用可能性

[0065] 本発明のカーボンナノチューブ複合構造体は、粘着シート、粘着フィルムなどの粘着部材に好適に用いることができる。

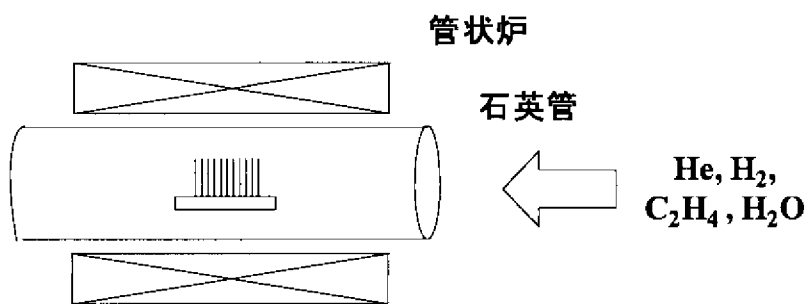
請求の範囲

- [請求項1] 基材上に複数のカーボンナノチューブ柱状構造体を備えたカーボンナノチューブ複合構造体であって、
 該基材のヤング率が $90 \sim 130 \text{ GPa}$ である、
 カーボンナノチューブ複合構造体。
- [請求項2] 前記基材の熱伝導率が 100 W/mK 以上である、請求項1に記載のカーボンナノチューブ複合構造体。
- [請求項3] 前記基材の導電率が $1.0 \times 10^7 \text{ m}^{-1} \cdot \Omega^{-1}$ 以上である、請求項1または2に記載のカーボンナノチューブ複合構造体。
- [請求項4] 前記基材が、銅、または銅を50重量%以上含む銅合金のいずれかからなる、請求項1から3までのいずれかに記載のカーボンナノチューブ複合構造体。
- [請求項5] 前記カーボンナノチューブ柱状構造体の先端の 25°C における対ガラスせん断接着力が 15 N/cm^2 以上である、請求項1から4までのいずれかに記載のカーボンナノチューブ複合構造体。
- [請求項6] 請求項1から5までのいずれかに記載のカーボンナノチューブ複合構造体を含む、粘着部材。

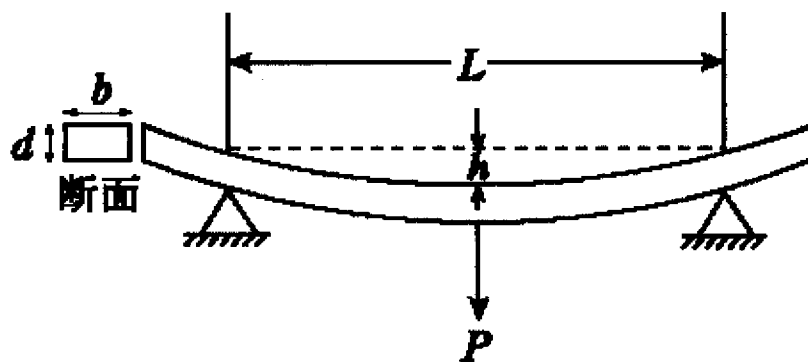
[図1]



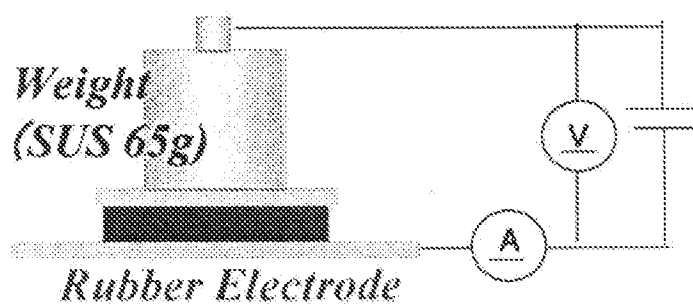
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/064895

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B31/02(2006.01)i, C09J1/00(2006.01)i, C09J7/02(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)

C01B31/02, C09J1/00, C09J7/02

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 1996-2010

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

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	JP 2009-078956 A (Panasonic Corp.), 16 April 2009 (16.04.2009), example 6 (Family: none)	1-5 6
X Y	JP 2008-192695 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 21 August 2008 (21.08.2008), example 1 (Family: none)	1-5 6
X Y	JP 2008-201594 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 04 September 2008 (04.09.2008), examples (Family: none)	1-5 6

☒ 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 November, 2010 (10.11.10)Date of mailing of the international search report
07 December, 2010 (07.12.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/064895

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2004-211213 A (Kaneka Corp.), 29 July 2004 (29.07.2004), example 1 (Family: none)	1, 5 6 2-4
X Y A	WO 2009/014788 A2 (THE BOEING CO.), 29 January 2009 (29.01.2009), claim 6 & US 2008/0286564 A1 & JP 2010-527302 A	1, 5 6 2-4
Y A	WO 2009/128342 A1 (Nitto Denko Corp.), 22 October 2009 (22.10.2009), claim 24; examples & JP 4528359 B1	6 1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/064895

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/064895

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

Compositions specified in claim 1 are described in the following document 1 cited in this international search report, the invention in claim 1 cannot be considered to be novel in the light of the invention described in the document 1 and does not have a special technical feature.

As a result of judging special technical features with respect to claims dependent on claim 1, the inventions in claim 1, claim 2 referring to claim 1 (hereinafter referred to as "claim 2-1"), claim 3 referring to claim 2-1 (hereinafter referred to as "claim 3-2-1"), claim 4 referring to claim 3-2-1 (hereinafter referred to as "claim 4-3-2-1"), claim 5 referring to claim 4-3-2-1 (hereinafter referred to as "claim 5-4-3-2-1") and claim 6 referring to claim 5-4-3-2-1 are classified into main invention, and the inventions in other claims are classified into different inventions.

Document 1: JP 2009-078956 A (Panasonic Corp.), 16 April 2009 (16.04.2009), (Family: none)

Document 2: JP 2008-192695 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 21 August 2008 (21.08.2008), (Family: none)

Document 3: JP 2008-201594 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 04 September 2008 (04.09.2008), (Family: none)

Document 4: JP 2004-211213 A (Kaneka Corp.), 29 July 2004 (29.07.2004), (Family: none)

Document 5: WO 2009/014788 A2 (THE BOEING CO.), 29 January 2009 (29.01.2009), & US 2008/0286564 A1 & JP 2010-527302 A

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, C09J1/00(2006.01)i, C09J7/02(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. C01B31/02, C09J1/00, C09J7/02

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 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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	JP 2009-078956 A (パナソニック株式会社) 2009.04.16, 実施例 6 (ファミリーなし)	1-5 6
X Y	JP 2008-192695 A (松下電器産業株式会社) 2008.08.21, 実施例 1 (ファミリーなし)	1-5 6
X Y	JP 2008-201594 A (松下電器産業株式会社) 2008.09.04, 実施例 (ファミリーなし)	1-5 6

☒ 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 . 1 1 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

0 7 . 1 2 . 2 0 1 0

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)

壺内 信吾

4 G

3 7 7 3

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
X Y A	JP 2004-211213 A (鐘淵化学工業株式会社) 2004.07.29, 実施例 1 (ファミリーなし)	1, 5 6 2-4
X Y A	WO 2009/014788 A2 (THE BOEING COMPANY) 2009.01.29, CLAIM 6 & US 2008/0286564 A1 & JP 2010-527302 A	1, 5 6 2-4
Y A	WO 2009/128342 A1 (日東電工株式会社) 2009.10.22, 請求項 24、実施 例 & JP 4528359 B1	6 1-5

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T 規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

特別ページ参照

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

下記の国際調査報告で引用した文献1には、請求項1に規定される組成物が記載されており、請求項1に係る発明は、文献1に記載された発明に対して新規性が認められず、特別な技術的特徴を有しない。

そこで、請求項1の従属請求項について特別な技術的特徴を判断すると、請求項1、請求項1を引用する請求項2(以下、「請求項2-1」という。)、請求項2-1を引用する請求項3(以下、「請求項3-2-1」という。)、請求項3-2-1を引用する請求項4(以下、「請求項4-3-2-1」という。)、請求項4-3-2-1を引用する請求項5(以下、「請求項5-4-3-2-1」という。)、及び、請求項5-4-3-2-1を引用する請求項6に係る発明が主発明に区分され、それ以外の請求項に係る発明は別発明に区分される。

文献1：JP 2009-078956 A (パナソニック株式会社) 2009.04.16 (ファミリーなし)

文献2：JP 2008-192695 A (松下電器産業株式会社) 2008.08.21 (ファミリーなし)

文献3：JP 2008-201594 A (松下電器産業株式会社) 2008.09.04 (ファミリーなし)

文献4：JP 2004-211213 A (鐘淵化学工業株式会社) 2004.07.29 (ファミリーなし)

文献5：WO 2009/014788 A2 (THE BOEING COMPANY) 2009.01.29

& US 2008/0286564 A1 & JP 2010-527302 A