

(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
2020年12月30日(30.12.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/261735 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 38/06 (2006.01) *C01B 32/05* (2017.01)
C04B 35/524 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/017255
- (22) 国際出願日: 2020年4月21日(21.04.2020)
- (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 2019-121941 2019年6月28日(28.06.2019) JP
- (71) 出願人: 三菱鉛筆株式会社
(**MITSUBISHI PENCIL COMPANY, LIMITED**)
[JP/JP]; 〒1408537 東京都品川区東大井 5
- 2 3 - 3 7 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 山田 邦生 (**YAMADA, Kunitaka**);
〒3758501 群馬県藤岡市立石 1 0 9 1 番地
三菱鉛筆株式会社 群馬工場内 Gunma (JP).
小山 隆雄(**KOYAMA, Takao**); 〒3758501 群馬
県藤岡市立石 1 0 9 1 番地 三菱鉛筆株式
会社 群馬工場内 Gunma (JP).
- (74) 代理人: 青木 篤, 外 (**AOKI, Atsushi et al.**);
〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目 5
番 1 号 虎ノ門 3 7 森ビル 青和特許
法律事務所 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, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, 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,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, 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:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: GLASSY CARBON COMPACT

(54) 発明の名称: ガラス状炭素成形体

(57) Abstract: A glassy carbon compact according to the present invention has a maximum inscribed sphere diameter of 5 mm or greater, comprises pores having diameters of 500 nm or less dispersed throughout the glassy carbon compact, and has a density of 1.1 g/cm³ or greater.

(57) 要約: 本発明のガラス状炭素成形体は、最大内接球直径が5 mm以上であり、ガラス状炭素成形体中に分散している直径500 nm以下の気孔を有し、かつ密度が1.1 g/cm³以上である、ガラス状炭素成形体である。



WO 2020/261735 A1

明 細 書

発明の名称： ガラス状炭素成形体

技術分野

[0001] 本発明は、厚みを必要とする様々な用途に展開可能なガラス状炭素成形体、及びガラス状炭素成形体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、硬化性樹脂を炭化焼成して得られ、ガラス状の非常に均質、緻密な構造を有するガラス状炭素（アモルファス炭素）が広く用いられている。このような炭素材料は、一般の炭素材料の特長である導電性、化学的安定性、耐熱性、高純度等の性質に加え、構成粒子の脱落がない、不浸透性という優れた特長を有する。これらの特長を生かしたガラス状炭素は、治具、容器、半導体製造装置用部材等に利用されている。

[0003] 特許文献1では、骨格材料としてアモルファス炭素成分を含み、その組織中に炭素粉末を重量比で0～50%含み、且つ、かさ密度が0.3～1.3 g/cm³であることを特徴とする炭素質多孔体が開示されている。

[0004] 特許文献2では、骨格材料としてアモルファス炭素を含み、かさ密度が0.3～1.0 g/cm³であり、且つ、その表面部における空隙の割合が中心部よりも小さいことを特徴とする炭素質多孔体が開示されている。

[0005] 特許文献3では、硬化性樹脂を硬化させ、得られた硬化樹脂を焼成してガラス状炭素材料を製造する方法であって、前記硬化性樹脂を硬化させる前に、前記硬化性樹脂に熱可塑性フェノール樹脂を溶解させることを特徴とするガラス状炭素材料の製造方法が開示されている。

[0006] 特許文献4では、硬化前の初期縮合物の状態で20重量%以上の水を含むことのできる熱硬化性樹脂を不活性雰囲気中で800℃以上の温度で炭化焼成してガラス状カーボン材料を製造する方法において、この熱硬化性樹脂が、所定の組成及び粘度を有する、ガラス状カーボン材料の製造方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2003-128475号公報
特許文献2：特開2003-165784号公報
特許文献3：特開平10-152310号公報
特許文献4：特公昭63-44684号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] 近年、寸法が大きく、かつ機械的強度が大きいガラス状炭素成形体、例えば板状の場合には、厚さが厚く、かつ機械的強度が大きいガラス状炭素成形体に対するニーズが存在している。しかしながら、従来の方法によって大きいガラス状炭素成形体を製造する場合には、炭素化の際に割れが生じること、及び得られるガラス状炭素成形体の強度が小さいこと等の問題があった。
- [0009] したがって、寸法が大きく、かつ機械的強度が大きいガラス状炭素成形体を提供する必要性が存在する。

課題を解決するための手段

- [0010] 本発明者らは、鋭意検討したところ、以下の手段により上記課題を解決できることを見出して、本発明を完成させた。すなわち、本発明は、下記のとおりである：

〈態様1〉ガラス状炭素成形体であって、最大内接球直径が5mm以上であり、前記ガラス状炭素成形体中に分散している直径500nm以下の気孔を有し、かつ密度が 1.1 g/cm^3 以上である、ガラス状炭素成形体。

〈態様2〉音響インピーダンスが、 $2\sim 6\text{ Mrayl}$ である、態様1に記載のガラス状炭素成形体。

〈態様3〉前記気孔の直径が、0nm超300nm以下の範囲内である、態様1又は2に記載のガラス状炭素成形体。

〈態様4〉前記ガラス状炭素成形体中に分散している、炭素質粉体を更に含

有している、態様１～３のいずれか一項に記載のガラス状炭素成形体。

〈態様５〉 J I S K 7 0 7 4 に準拠する曲げ強さが 5 0 ～ 2 5 0 M P a である、態様１～４のいずれか一項に記載のガラス状炭素成形体。

〈態様６〉 J I S K 7 0 7 4 に準拠する曲げ弾性率が 1 0 ～ 3 5 G P a である、態様１～５のいずれか一項に記載のガラス状炭素成形体。

〈態様７〉 硬化性樹脂、消失性物質、及び溶媒を混合することによりこれらを相溶させて、前駆体組成物を作製すること、並びに

前記前駆体組成物を非酸化雰囲気下で熱処理して、前記硬化性樹脂を炭素化させて前記ガラス状炭素成形体の本体を形成し、かつ前記消失性物質を消失させて、前記ガラス状炭素成形体の前記気孔を形成することを含む、態様１～６のいずれか一項に記載のガラス状炭素成形体の製造方法。

〈態様８〉 前記消失性物質の含有率が、前記前駆体組成物の固形分の重量を基準として、 0 重量％超 3 0 重量％以下である、態様７に記載のガラス状炭素成形体の製造方法。

〈態様９〉 前記消失性物質の熱分解温度が、 3 0 0 ℃～ 5 0 0 ℃である、態様７又は８に記載のガラス状炭素成形体の製造方法。

〈態様１０〉 前記前駆体組成物に、炭素質粉体を更に含有させる、態様７～９のいずれか一項に記載のガラス状炭素成形体の製造方法。

〈態様１１〉 前記溶媒の沸点が 1 5 0 ℃以上である、態様７～１０のいずれか一項に記載のガラス状炭素成形体の製造方法。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、寸法が大きく、かつ機械的強度が大きいガラス状炭素成形体を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0012] 《ガラス状炭素成形体》

本発明のガラス状炭素成形体は、最大内接球直径が 5 m m 以上であり、ガラス状炭素成形体中に分散している直径 5 0 0 n m 以下の気孔を有し、かつ

密度が 1.1 g/cm^3 以上である、ガラス状炭素成形体である。

[0013] 上記の構成によれば、大きい寸法であるにもかかわらず、直径 500 nm 以下の気孔の存在及び高い密度によって、大きい機械的強度を有するガラス状炭素成形体であることができる。

[0014] ここで、本明細書において、「ガラス状炭素成形体」とは、例えばガラス状炭素が、成形体の 50 体積%以上、 60 体積%以上、 70 体積%以上、 80 体積%以上、又は 90 体積%以上であり、かつ 100 体積%以下、 98 体積%以下、又は 95 体積%以下を占めていることを意味するものである。また、好ましくは、ガラス状炭素成形体は、 90 体積%以上、 95 体積%以上、又は 98 体積%以上が、ガラス状炭素、及びガラス状炭素中に分散している炭素質粉体から構成されている。

[0015] ガラス状炭素成形体の最大内接球直径が大きいことは、このガラス状炭素成形体の寸法が大きいことを意味しており、その値は、 5 mm 以上、 7 mm 以上、 10 mm 以上、 13 mm 以上、 15 mm 以上、 18 mm 以上、又は 20 mm 以上であることができ、また 100 mm 以下、 90 mm 以下、 80 mm 以下、 70 mm 以下、 60 mm 以下、 50 mm 以下、 40 mm 以下、 35 mm 以下、 30 mm 以下、又は 25 mm 以下であることができる。

[0016] ガラス状炭素成形体の密度は、 1.1 g/cm^3 以上、又は 1.2 g/cm^3 以上であってよく、また 1.8 g/cm^3 以下、 1.7 g/cm^3 以下、 1.6 g/cm^3 以下、 1.5 g/cm^3 以下、 1.4 g/cm^3 以下、又は 1.3 g/cm^3 以下であってよい。この密度は、JIS Z 8807に準拠して測定した密度であってよい。

[0017] 本発明のガラス状炭素成形体は、炭素ブロック、炭素板等の形態であってよい。特に、本発明のガラス状炭素成形体が炭素板である場合には、上記の最大内接球直径は、炭素板における最も厚い部分の厚さである。

[0018] 本発明のガラス状炭素成形体の音響インピーダンスは、 2 Mrayl 以上、又は 3 Mrayl 以上であることが、ガラス状炭素成形体の機械的強度を高める観点から好ましい。また 6 Mrayl 以下、 5 Mrayl 以下、又は

4 M r a y l 以下であることができる。

[0019] 上記の音響インピーダンスは、以下の式（１）により求められるものである。

$$\text{音響インピーダンス (Z : M r a y l)} = \text{密度 } (\rho : \text{g} / \text{cm}^3) \times \text{音速 (C : m} / \text{s e c)} / 10^3 \quad (1)$$

[0020] ここで、上記の音速は、例えば J I S Z 2353-2003 に準拠して測定した音速であってよい。

[0021] 上記の音響インピーダンスは、例えば以下で言及するガラス状炭素成形体の製造方法において、炭素質粉体の種類及び含有量、消失性物質の種類及び含有量を調節することにより調節することができる。

[0022] 本発明のガラス状炭素成形体の気孔の直径は、0 n m 超、1 n m 以上、3 n m 以上、5 n m 以上、8 n m 以上、10 n m 以上、15 n m 以上、20 n m 以上、30 n m 以上、40 n m 以上、50 n m 以上、60 n m 以上、70 n m 以上、80 n m 以上、又は90 n m 以上であることが、炭素化過程で発生する熱分解ガスの脱ガスを容易とし、製造を容易にする観点から好ましく、また500 n m 以下、450 n m 以下、400 n m 以下、350 n m 以下、300 n m 以下、250 n m 以下、220 n m 以下、200 n m 以下、180 n m 以下、150 n m 以下、130 n m 以下、又は110 n m 以下であることが、ガラス状炭素成形体の密度を過剰に低くせず、その結果、良好な機械的強度を確保する観点から好ましい。この気孔の直径は、例えば走査型電子顕微鏡（S E M）による画像解析法、X線C T法、又はガス吸着法等により測定した平均の直径であってよい。

[0023] 上記の構成を有するガラス状炭素成形体の J I S K 7074 に準拠する曲げ強さは、50 M P a 以上、60 M P a 以上、70 M P a 以上、80 M P a 以上、90 M P a 以上、100 M P a 以上、又は110 M P a 以上であることができる。また、この曲げ強さは、250 M P a 以下、240 M P a 以下、230 M P a 以下、220 M P a 以下、210 M P a 以下、200 M P a 以下、190 M P a 以下、180 M P a 以下、160 M P a 以下、15

0 MPa 以下、140 MPa 以下、又は130 MPa 以下であることができる。

[0024] ここで、曲げ強さは、JIS K 7074に準拠して測定するものである。具体的には、両端を単純支持された試験片の1点に荷重（3点曲げ）を加え、所定の試験速度で試験片をたわませて得られた破壊時加重又は最大荷重を用いて、以下の式で求められる曲げ弾性率 σ_b （MPa）を言うものである。

$$\sigma_b = (3 P_b L) / (2 b h^2)$$

式中、Lは支点間距離（mm）、bは試験片の幅（mm）、hは試験片の厚さ（mm）、 P_b は破壊時加重又は最大荷重（N）を意味する。ここで、試験片を任意の大きさに切り分けて測定を行うことができることに留意されたい。

[0025] 上記の構成を有するガラス状炭素成形体のJIS K 7074に準拠する曲げ弾性率は、10 GPa 以上、11 GPa 以上、12 GPa 以上、13 GPa 以上、14 GPa 以上、15 GPa 以上、16 GPa 以上、又は17 GPa 以上であることができる。また、この曲げ弾性率は、35 GPa 以下、33 GPa 以下、30 GPa 以下、29 GPa 以下、又は28 GPa 以下であることができる。

[0026] ここで、曲げ弾性率は、JIS K 7074に準拠して測定するものである。具体的には、両端を単純支持された試験片の1点に荷重（3点曲げ）を加え、所定の試験速度で試験片をたわませて荷重－たわみ曲線を記録し、荷重－たわみ曲線の直線部の初期の勾配を用いて、以下の式で求められる曲げ弾性率 E_b （MPa）を言うものである。

$$E_b = (1 / 4) \times (L^3 / b h^3) \times (P / \delta)$$

式中、Lは支点間距離（mm）、bは試験片の幅（mm）、hは試験片の厚さ（mm）、 P / δ は、荷重－たわみ曲線の直線部の勾配（N/mm）を意味する。ここで、試験片を任意の大きさに切り分けて測定を行うことができることに留意されたい。

[0027] 本発明のガラス状炭素成形体は、ガラス状炭素中に分散している、炭素質粉体を更に含有してよい。

[0028] 以下では、本発明のガラス状炭素成形体の各構成要素について説明する。

[0029] 〈ガラス状炭素〉

ガラス状炭素は、例えば硬化性樹脂、消失性物質、及び溶媒を含有している前駆体組成物を炭素化させることにより得ることができる。詳細には、ガラス状炭素成形体の製造方法に関して説明する。

[0030] 〈炭素質粉体〉

炭素質粉体は、ガラス状炭素中に分散している炭素粒子であってよい。

[0031] 炭素粒子としては、例えば非晶質炭素粉末、グラフェン、カーボンナノチューブ、黒鉛、及びカーボンブラック等が挙げられる。これらは単独で使用してもよく、また組み合わせて使用してもよい。

[0032] 炭素粒子の形状は、特に限定されず、例えば扁平状、アレイ状、球状等の形状であってよい。

[0033] 炭素粒子の平均粒子径は、10 nm以上、20 nm以上、30 nm以上、50 nm以上、70 nm以上、100 nm以上、200 nm以上、300 nm以上、500 nm以上、700 nm以上、1 μm以上、2 μm以上、又は3 μm以上であることができ、また20 μm以下、18 μm以下、15 μm以下、13 μm以下、10 μm以下、又は7 μm以下であることができる。ここで、本明細書において、平均粒子径は、レーザー回折法において体積基準により算出されたメジアン径（D50）を意味するものである。炭素粒子の平均粒子径が10 nm以上であることにより、分散を容易とし、かつ増粘を抑制し、その結果、型への充填及び脱泡処理を容易にすることができる。また、炭素粒子の平均粒子径が20 μm以下であることにより、炭素粒子の沈降を抑制し、その結果、分散を容易にすることができる。

[0034] ガラス状炭素成形体中の炭素質粉体の含有率は、ガラス状炭素成形体全体の重量を基準として、50重量%以下、45重量%以下、40重量%以下、35重量%以下、30重量%以下、25重量%以下、20重量%以下、又は

15重量%以下であることができ、また、5重量%以上、7重量%以上、又は10重量%以上であることができる。炭素質粉体の含有量が50重量%以下であることにより、ガラス状炭素成形体の成形をより容易に行うことができる。また、炭素質粉体の含有量が5重量%以上であることにより、ガラス状炭素成形体の良好な機械的性質を確保することができる。

[0035] 《ガラス状炭素成形体の製造方法》

ガラス状炭素成形体を製造する本発明の方法は、以下を含む：

硬化性樹脂、消失性物質、及び溶媒を混合することによりこれらを相溶させて、前駆体組成物を作製すること、並びに

前駆体組成物を非酸化雰囲気下で熱処理して、硬化性樹脂を炭素化させてガラス状炭素成形体の本体を形成し、かつ消失性物質を消失させて、ガラス状炭素成形体の前記気孔を形成すること。

[0036] 従来、最大内接球直径が5 mm以上であるガラス状炭素成形体を製造しようとした場合には、硬化の段階や炭素化の初期段階において、大量の低分子量物質が生成することにより、体積が大きく収縮し、かつこの低分子量物質からなるガスが内部に蓄積されるため、クラックが発生しやすいという問題があった。作製しようとするガラス状炭素成形体の最大内接球直径が大きくなればなるほど、成形体の表面から遠い（深い）場所で発生するガスが多くなり、それによって、体積の収縮及びガスの発生量が大きくなり、その結果、炭素化の段階において炭素前駆体に加わる応力が大きくなり、クラック等が発生しやすくなる。

[0037] これに対し、本発明者らは、上記の方法により、最大内接球直径が5 mm以上であるガラス状炭素成形体を製造できることを見出した。具体的には、硬化性樹脂、消失性物質及び溶媒が相溶していることにより、炭素化の段階において、炭素前駆体の内部からガスを逃がすことができるパスを、炭素前駆体全体に偏りなく形成でき、その結果、ガスの蓄積に伴う応力を良好に抑制することができるため、クラックを生じさせることなく、上記のガラス状炭素成形体を製造できる。

[0038] 上記のようにして製造したガラス状炭素成形体の密度は、 1.1 g/cm^3 以上、又は 1.2 g/cm^3 以上であることができ、また 1.8 g/cm^3 以下、 1.7 g/cm^3 以下、 1.6 g/cm^3 以下、 1.5 g/cm^3 以下、 1.4 g/cm^3 以下、又は 1.3 g/cm^3 以下であることができる。

[0039] 本発明の方法は、前駆体組成物を型に投入して硬化させることにより、前駆体組成物を成形することを更に含んでもよい。

[0040] 〈前駆体組成物の作製〉

前駆体組成物の作製は、硬化性樹脂、消失性物質、及び溶媒を混合することによりこれらを相溶させて行う。

[0041] 混合は、ディスパー等の公知の攪拌手段で行うことができる。

[0042] 前駆体組成物には、炭素質粉体を更に添加させてもよい。炭素質粉体の添加は、硬化性樹脂、消失性物質、及び溶媒とともに行ってもよく、又はこれらを混合させた後に行ってもよい。

[0043] 〈前駆体組成物の成形〉

前駆体組成物の成形は、前駆体組成物を型に投入して硬化させることにより行うことができる。

[0044] 〈前駆体組成物の熱処理〉

前駆体組成物の熱処理は、前駆体組成物を非酸化雰囲気下で熱処理して、硬化性樹脂を炭素化させてガラス状炭素成形体の本体を形成し、かつ消失性物質を消失させて、ガラス状炭素成形体の前記気孔を形成することである。

[0045] 熱処理は、例えば 800°C 以上、 850°C 以上、又は 900°C 以上であり、かつ 3000°C 以下、 2800°C 以下、 2500°C 以下、 2200°C 以下、 2000°C 以下、 1800°C 以下、 1600°C 以下、 1500°C 以下、 1400°C 以下、 1300°C 以下、 1200°C 以下、 1150°C 以下、 1100°C 以下、 1050°C 以下、又は 1000°C 以下の温度まで昇温させて行うことができる。

[0046] 以下では、ガラス状炭素成形体を製造する本発明の方法において用いる物について説明する。

[0047] (硬化性樹脂)

硬化性樹脂は、概して、3次元架橋して硬化する樹脂である。特に、本発明の硬化性樹脂は、非酸化雰囲気下で1000℃まで加熱したときに熱分解することなく炭素化可能であり、かつ炭素化収率が40%以上である硬化性樹脂を用いることが好ましい。

[0048] かかる硬化性樹脂としては、例えばフラン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、フラン-フェノール系樹脂、フェノール変性フラン共縮合物、メラミン樹脂、尿素樹脂、フラン-尿素系樹脂などの硬化前駆体を一種又は二種以上用いることができる。

[0049] (硬化剤)

例えば、硬化性樹脂として、フラン樹脂、フェノール-フラン系樹脂、フラン-尿素系樹脂を用いる場合においては、硬化剤としては、例えばパラトルエンスルホン酸等の有機スルホン酸系硬化剤を用いることができる。

[0050] (消失性物質)

消失性物質は、所与の熱分解温度で、熱分解により消失することができる物質、特に有機物である。

[0051] この熱分解温度は、昇温速度10℃/min、窒素雰囲気下でのTG測定により求めることができる。具体的には、各測定温度Tに於ける重量減少率W(%)において、各温度での dW/dT を求めプロットしたときの dW/dT のピーク温度を物質の熱分解温度とすることができる。

[0052] 消失性物質の熱分解温度は、上記の硬化性樹脂が炭素化する温度よりも低い温度であることが好ましく、例えば500℃以下、480℃以下、450℃以下、又は420℃以下であることが好ましい。熱分解温度が上記の温度であることにより、硬化性樹脂の炭化温度域において発生する、低分子量物質から成るガスを抜くためのパスを良好に構築することができる。

[0053] また、この熱分解温度は、300℃以上、320℃以上、350℃以上、又は380℃以上であることが好ましい。熱分解温度が300℃以上であることにより、炭素化の初期温度において大量の低分子量物質を生じること

よる、前駆体組成物の急激な収縮を抑制し、その結果、上記のパスが閉じることを抑制することができる。

[0054] 消失性物質としては、例えばポリビニルブチラール（PVB）、ポリビニルピロリドン、及びポリエチレングリコール等を用いることができる。

[0055] 特に、消失性物質としてポリエチレングリコールを用いる場合には、消失性物質の分子量は、400以上、600以上、800以上、1000以上、3000以上、5000以上、8000以上、10000以上、12000以上、14000以上、又は17000以上であり、かつ100000以下、90000以下、80000以下、70000以下、60000以下、50000以下、45000以下、40000以下、35000以下、30000以下、又は25000以下であることが、熱分解温度を上記の範囲内とする観点から好ましい。なお、分子量が異なる消失性物質を混合させて用いる場合には、各成分の含有率で重みづけした分子量の加重平均が、上記の範囲内にあってよい。

[0056] 消失性物質の含有率は、前駆体組成物の固形分の重量を基準として、0重量%超、1重量%以上、2重量%以上、3重量%以上、又は4重量%以上であることが、上記のパスを良好に形成する観点から好ましく、また10重量%以下、9重量%以下、8重量%以下、7重量%以下、6重量%以下、又は5重量%以下であることが、ガラス状炭素成形体の機械的強度を良好にする観点から好ましい。ここで、「前駆体組成物の固形分の重量」は、硬化性樹脂及び消失性物質の合計重量を意味するものである。

[0057] （溶媒）

本発明の溶媒は、硬化性樹脂及び消失性物質と相溶することができる溶媒である。ここで、本明細書において、「相溶」とは、硬化前でかつ炭素質粉体の添加前の前駆体組成物を光学顕微鏡で100倍以上に拡大して観察したときに、未溶解物が確認できない状態を意味するものである。

[0058] 溶媒の沸点は、150℃以上であることが、消失性物質との相溶状態を長く維持し、その結果、良好にパスを形成する観点から好ましい。この沸点は

、150℃以上、160℃以上、170℃以上、180℃以上、190℃以上、又は200℃以上であってよく、また300℃以下、280℃以下、又は250℃以下であってよい。

[0059] 溶媒としては、例えばベンジルアルコール等のアルコール、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、ジメチルスルホキシド（DMSO）、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン（DMI）、N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）、N,N-ジメチルアセトアミド（DMAC）等の非プロトン系極性溶媒、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、分子量600以下のポリエチレングリコール等のグリコール系溶媒、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール（ソルフィット）等のグリコールエーテル等が挙げられる。これらを一種又は二種以上混合して用いても良い。

[0060] 上記の溶解度パラメータの条件を満足する硬化性樹脂／熱分解性有機物／溶媒の組合せとしては、例えば以下の組合せを採用することができる：

フラン樹脂／ポリエチレングリコール／ベンジルアルコール＋テトラエチレングリコール、フラン樹脂／ポリエチレングリコール／ベンジルアルコール＋トリエチレングリコール、フラン樹脂／ポリエチレングリコール／ベンジルアルコール＋ジエチレングリコール、フラン樹脂／ポリビニルピロリドン／ベンジルアルコール＋テトラエチレングリコール、フェノール樹脂／ポリエチレングリコール＋PVB／テトラエチレングリコール＋ベンジルアルコール、フラン樹脂／ポリエチレングリコール／NMP。

これらは一例で、均一な相溶状態の組合せで有れば採用することができる。

実施例

[0061] 実施例及び比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明は、これらに限定されるものではない。

[0062] 《実施例1》

硬化性樹脂としてのフラン樹脂（VF303、日立化成社、）120重量部、消失性物質としての分子量11000のポリエチレングリコール（PE

G) (熱分解温度 426℃) 14 重量部、並びに溶媒としてのベンジルアルコール (BA) (沸点 205℃) 26 重量部及びテトラエチレングリコール (TEG) (沸点 328℃) 40 重量部を配合し、ディスパー等で良く攪拌して均一な溶液を得た。消失性物質の含有率は、前駆体組成物の固形分の重量を基準として、10 重量%であった。

[0063] 得られた溶液に、硬化剤としてのパラトルエンスルホン酸 (PTS) 2 重量部を添加し、更に攪拌して均一化したものを減圧脱泡処理して、前駆体組成物を得た。この前駆体組成物を、直径 100 mm 厚さ 25 mm の型に充填して硬化させた。硬化させた前駆体組成物を型から外し、窒素ガス雰囲気下で、1000℃の温度まで熱処理して直径 80 mm 厚さ 20 mm のガラス状炭素成形体を得た。

[0064] 得られたガラス状炭素成形体は、SEM による画像解析法により測定した気孔の直径が 50 nm 程度、曲げ強さが 80 MPa、曲げ弾性率が 19 GPa、音響インピーダンスが 4.5 Mrayl であるガラス状炭素成形体であった。

[0065] 《実施例 2》

硬化性樹脂として、フラン樹脂 (VF303、日立化成社、) を 126 重量部、熱分解性有機物としての分子量 20000 のポリエチレングリコール (熱分解温度 426℃、) 10 重量部、溶媒としてのソルフィット (沸点 174℃) 20 重量部及びトリエチレングリコール (TrEG) (沸点 287℃) 30 重量部を配合し、ディスパー等で良く攪拌して均一溶液を得た。消失性物質の含有率は、前駆体組成物の固形分の重量を基準として、7 重量%であった。

[0066] 得られた溶液に、黒鉛 (鱗片状黒鉛、日本黒鉛社、平均粒子径 5 μm) を 14 重量部添加してビーズミル等で均一に分散した。得られた分散液に、硬化剤としてのパラトルエンスルホン酸 1 重量部を添加し、更に攪拌して均一化したものを減圧脱泡処理して、前駆体組成物を得た。この前駆体組成物を、直径 100 mm 厚さ 30 mm の型に充填して硬化させた。硬化させた前駆

体組成物を型から外し、窒素ガス雰囲気下で、1400℃の温度まで熱処理して、直径80mm厚さ25mmのガラス状炭素成形体を得た。

[0067] 得られたガラス状炭素成形体は、SEMによる画像解析法により測定した気孔の直径が50nm程度、曲げ強さが96MPa、曲げ弾性率が17.5GPa、音響インピーダンスが4.4Mraylであるガラス状炭素成形体であった。

[0068] 《実施例3》

硬化性樹脂としてのフラン樹脂（VF303、日立化成社）80重量部、熱分解性有機物としての分子量20000のポリエチレングリコール（熱分解温度426℃）2重量部及び分子量600のポリエチレングリコール（熱分解温度390℃）2重量部、溶媒としてのベンジルアルコール（沸点205℃）10重量部及びジエチレングリコール（DEG）（沸点244℃）10重量部を配合し、ディスパー等で良く攪拌して均一な溶液を得た。

[0069] 得られた溶液に非晶質炭素粉末（平均粒子径10μm）を80重量部添加して、これをビーズミルやディスパー等で均一に分散させた。得られた分散液に硬化剤としてのパラトルエンスルホン酸を3重量部添加し、更に攪拌して均一化したものを減圧脱泡処理して、前駆体組成物を得た。この前駆体組成物を、直径100mm厚さ30mmの型に充填して硬化させた。硬化させた前駆体組成物を型から外し、窒素ガス雰囲気下で、1000℃の温度まで熱処理して直径80mm厚さ25mmのガラス状炭素成形体を得た。

[0070] 得られたガラス状炭素成形体は、SEMによる画像解析法により測定した気孔の直径が50nm程度、曲げ強さが115MPa、曲げ弾性率が24GPa、音響インピーダンスが5.3Mraylだった。

[0071] 《比較例1》

硬化性樹脂としてのフラン樹脂（VF303、日立化成社）120重量部、溶媒としてのベンジルアルコール（沸点205℃）26重量部及びテトラエチレングリコール（沸点328℃）40重量部を配合し、ディスパー等で良く攪拌して均一な溶液を得た。

[0072] 得られた溶液に、硬化剤としてのパラトルエンスルホン酸 1 重量部を添加し、更に攪拌して均一化したものを減圧脱泡処理して、前駆体組成物を得た。この前駆体組成物を、直径 100 mm 厚さ 30 mm の型に充填して硬化させた。硬化させた前駆体組成物を型から外し、窒素ガス雰囲気下で、1400℃の温度まで熱処理したところ、大きなクラックと内部に細かなクラックが入り、ガラス状炭素成形体が得られなかった。この為、細孔径、曲げ強さ、曲げ弾性率、及び音響インピーダンスの測定はできなかった。

[0073] 《比較例 2》

硬化性樹脂としてのフラン樹脂（VF303、日立化成社）70 重量部、熱分解性有機物としてのポリメチルメタクリレート（PMMA）（粒子径 5 μm 、熱分解温度 400℃）20 重量部、及び炭素質紛体としての黒鉛（鱗片状黒鉛、日本黒鉛社、平均粒子径 5 μm ）10 重量部を添加してビーズミルやディスパー等で均一に分散させた。

[0074] 得られた分散液に、硬化剤としてのパラトルエンスルホン酸を 1 重量部添加し、更に攪拌して均一化したものを減圧脱泡処理して、前駆体組成物を得た。この前駆体組成物を、直径 100 mm 厚さ 30 mm の型に充填して硬化させた。硬化させた前駆体組成物を型から外し、窒素ガス雰囲気下で、1000℃の温度まで熱処理したところ、炭化物にクラックが入り、ガラス状炭素成形体は得られなかった。この為、曲げ強さ、曲げ弾性率、及び音響インピーダンスの測定はできなかった。

[0075] 《比較例 3》

硬化性樹脂としてのフラン樹脂（VF303、日立化成社）126 重量部、溶媒としてのソルフィット（沸点 174℃）20 重量部及びトリエチレングリコール（沸点 287℃）30 重量部を配合し、ディスパー等で良く攪拌して均一な溶液を得た。

[0076] 得られた溶液に、炭素質紛体としての黒鉛（鱗片状黒鉛、日本黒鉛社、平均粒子径 5 μm ）を 10 重量部添加してビーズミルやディスパーなどで均一に分散させた。得られた分散液に、硬化剤としてのパラトルエンスルホン酸

1 重量部を添加し、更に攪拌して均一化したものを減圧脱泡処理して、前駆体組成物を得た。この前駆体組成物を、直径100mm厚さ30mmの型に充填して硬化させた。硬化させた前駆体組成物を型から外し、窒素ガス雰囲気下で、1000℃の温度まで熱処理したところ、炭化物にクラックが入り、ガラス状炭素成形体は得られなかった。この為、曲げ強さ、曲げ弾性率、及び音響インピーダンスの測定はできなかった。

[0077] 実施例及び比較例の各構成及び評価結果を表1に示す。なお、表1の「溶液状態」においては、硬化前であつ炭素質粉体の添加前の前駆体組成物を光学顕微鏡で100倍以上に拡大して観察したときに、未溶解物が確認できない場合には、「相溶」と記載しており、そうではない場合には、「非相溶」と記載している。

[0078]

[表1]

表 1

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
硬化性樹脂	種類	フラン樹脂	フラン樹脂	フラン樹脂	フラン樹脂	フラン樹脂	フラン樹脂
	重量 (重量部)	120	126	80	120	70	126
消失性物質	種類	PEG	PEG	PEG	—	PMMA	—
	重量 (重量部)	14	10	4	—	20	—
溶媒	種類	BA	ソルフィット	BA	BA	—	ソルフィット
		TEG	TrEG	DEG	TEG	—	TrEG
	重量 (重量部)	66	50	20	66	—	50
溶液状態		相溶	相溶	相溶	相溶	非相溶	相溶
炭素質 紛体	種類	—	黒鉛粉	非晶質炭素粉	—	黒鉛粉	黒鉛粉
	重量 (重量部)	—	14	80	—	10	10
硬化剤	種類	PTS	PTS	PTS	PTS	PTS	PTS
	重量 (重量部)	2	1	3	1	1	1
型充填時の厚さ (mm)		25	30	30	30	30	30
炭素板の厚さ (mm)		20	25	25	割れ	割れ	割れ
音響インピーダンス (Mrayl)		4.5	4.4	5.3	—	—	—
密度(g/cm ³)		1.25	1.18	1.34	—	—	—
音速(m/sec)		3636	3741	4018	—	—	—
気孔の直径(nm)		約50	約50	約50	—	—	—
曲げ強さ(MPa)		80	96	115	—	—	—
曲げ弾性率(GPa)		19	17.5	24	—	—	—

[0079] 硬化性樹脂、消失性物質、及び溶媒が相溶している前駆体組成物を用いた実施例 1～3 では、厚さ 20～25 mm のガラス状炭素成形体が作製できた。

[0080] これに対し、消失性物質を含有していない前駆体組成物を用いた比較例 1 及び 3、並びに溶媒を含有していない前駆体組成物を用いた比較例 2 では、厚さ 20 mm 以上のガラス状炭素成形体が作製できなかった。

請求の範囲

- [請求項1] ガラス状炭素成形体であって、最大内接球直径が5 mm以上であり、前記ガラス状炭素成形体中に分散している直径500 nm以下の気孔を有し、かつ密度が 1.1 g/cm^3 以上である、ガラス状炭素成形体。
- [請求項2] 音響インピーダンスが、2～6 Mraylである、請求項1に記載のガラス状炭素成形体。
- [請求項3] 前記気孔の直径が、0 nm超300 nm以下の範囲内である、請求項1又は2に記載のガラス状炭素成形体。
- [請求項4] 前記ガラス状炭素成形体中に分散している、炭素質紛体を更に含有している、請求項1～3のいずれか一項に記載のガラス状炭素成形体。
- [請求項5] JIS K 7074に準拠する曲げ強さが50～250 MPaである、請求項1～4のいずれか一項に記載のガラス状炭素成形体。
- [請求項6] JIS K 7074に準拠する曲げ弾性率が10～35 GPaである、請求項1～5のいずれか一項に記載のガラス状炭素成形体。
- [請求項7] 硬化性樹脂、消失性物質、及び溶媒を混合することによりこれらを相溶させて、前駆体組成物を作製すること、並びに
前記前駆体組成物を非酸化雰囲気下で熱処理して、前記硬化性樹脂を炭素化させて前記ガラス状炭素成形体の本体を形成し、かつ前記消失性物質を消失させて、前記ガラス状炭素成形体の前記気孔を形成すること
を含む、請求項1～6のいずれか一項に記載のガラス状炭素成形体の製造方法。
- [請求項8] 前記消失性物質の含有率が、前記前駆体組成物の固形分の重量を基準として、0重量%超30重量%以下である、請求項7に記載のガラス状炭素成形体の製造方法。
- [請求項9] 前記消失性物質の熱分解温度が、300℃～500℃である、請求

項 7 又は 8 に記載のガラス状炭素成形体の製造方法。

[請求項10] 前記前駆体組成物に、炭素質粉体を更に含有させる、請求項 7 ～ 9 のいずれか一項に記載のガラス状炭素成形体の製造方法。

[請求項11] 前記溶媒の沸点が 1 5 0 °C 以上である、請求項 7 ～ 1 0 のいずれか一項に記載のガラス状炭素成形体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/017255

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C04B38/06(2006.01)i, C04B35/524(2006.01)i, C01B32/05(2017.01)i
FI: C04B35/524, C01B32/05, C04B38/06B

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)

Int.Cl. C04B38/00-C04B38/10, C04B35/00-C04B35/84, C01B32/05

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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 10-172738 A (TOKAI CARBON KK) 26.06.1998 (1998-06-26), claims, paragraph [0023], table 1	1, 3-8, 11 2, 9, 10
Y	JP 2016-21737 A (MITSUBISHI PENCIL CO., LTD.) 04.02.2016 (2016-02-04), paragraph [0015]	2
Y	JP 2003-128475 A (MITSUBISHI PENCIL CO., LTD.) 08.05.2003 (2003-05-08), paragraph [0006]	10
X Y	JP 11-71105 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 16.03.1999 (1999-03-16), claims, paragraph [0020], table 1	1, 4-6 2
Y	WO 2014/148303 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 25.09.2014 (2014-09-25), claims, paragraphs [0082], [0083]	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
02.07.2020

Date of mailing of the international search report
14.07.2020

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

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/017255

JP 10-172738 A	26.06.1998	(Family: none)
JP 2016-21737 A	04.02.2016	US 2017/0125005 A1 paragraph [0048]
JP 2003-128475 A	08.05.2003	US 2003/0077450 A1 paragraph [0008]
JP 11-71105 A	16.03.1999	(Family: none)
WO 2014/148303 A1	25.09.2014	US 2016/0046491 A1 claims, paragraphs [0103], [0104]

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C04B 38/06(2006.01)i; C04B 35/524(2006.01)i; C01B 32/05(2017.01)i FI: C04B35/524; C01B32/05; C04B38/06 B										
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（IPC）） C04B38/00-C04B38/10; C04B35/00-C04B35/84; C01B32/05 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020年</td> </tr> </table> 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）			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2020年	日本国実用新案登録公報	1996-2020年	日本国登録実用新案公報	1994-2020年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2020年									
日本国実用新案登録公報	1996-2020年									
日本国登録実用新案公報	1994-2020年									
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 10-172738 A（東海カーボン株式会社）26.06.1998（1998-06-26） 特許請求の範囲、[0023]，表1	1,3-8,11								
Y		2,9,10								
Y	JP 2016-21737 A（三菱鉛筆株式会社）04.02.2016（2016-02-04） [0015]	2								
Y	JP 2003-128475 A（三菱鉛筆株式会社）08.05.2003（2003-05-08） [0006]	10								
X	JP 11-71105 A（日立化成工業株式会社）16.03.1999（1999-03-16） 特許請求の範囲、[0020]，表1	1,4-6								
Y		2								
Y	WO 2014/148303 A1（東レ株式会社）25.09.2014（2014-09-25） 請求の範囲，[0082] - [0083]	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、一般的な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抵触するものではなく、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 02.07.2020		国際調査報告の発送日 14.07.2020								
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 小川 武 4T 9270 電話番号 03-3581-1101 内線 3465								

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/017255

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	10-172738	A	26.06.1998	(ファミリーなし)	
JP	2016-21737	A	04.02.2016	US 2017/0125005 A1	
				[0 0 4 8]	
JP	2003-128475	A	08.05.2003	US 2003/0077450 A1	
				[0 0 0 8]	
JP	11-71105	A	16.03.1999	(ファミリーなし)	
WO	2014/148303	A1	25.09.2014	US 2016/0046491 A1	
				特許請求の範囲, [0 1 0	
				3] - [0 1 0 4]	