

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2015-523541

(P2015-523541A)

(43) 公表日 平成27年8月13日 (2015. 8. 13)

(51) Int. Cl.		F I			テーマコード (参考)	
<b>GO 1 N</b>	<b>27/04</b>	<b>(2006. 01)</b>	<b>GO 1 N</b>	<b>27/04</b>	<b>Z</b>	<b>2 G O 2 8</b>
<b>GO 1 R</b>	<b>27/02</b>	<b>(2006. 01)</b>	<b>GO 1 R</b>	<b>27/02</b>	<b>R</b>	<b>2 G O 6 0</b>
<b>CO 1 B</b>	<b>31/02</b>	<b>(2006. 01)</b>	<b>CO 1 B</b>	<b>31/02</b>	<b>1 O 1 F</b>	<b>4 G 1 4 6</b>

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2014-561055 (P2014-561055)	(71) 出願人	511201392
(86) (22) 出願日	平成25年3月5日 (2013. 3. 5)		アプライド ナノストラクチャード ソリ
(85) 翻訳文提出日	平成26年9月29日 (2014. 9. 29)		ューションズ リミテッド ライアビリテ
(86) 国際出願番号	PCT/US2013/029196		ィー カンパニー
(87) 国際公開番号	W02013/134312		APPLIED NANOSTRUCTU
(87) 国際公開日	平成25年9月12日 (2013. 9. 12)		RED SOLUTIONS, LLC
(31) 優先権主張番号	13/414, 669		アメリカ合衆国、メリーランド州 212
(32) 優先日	平成24年3月7日 (2012. 3. 7)		20、ボルチモア、イースタン ブール
(33) 優先権主張国	米国 (US)		バード 2323
		(74) 代理人	100129425
			弁理士 小川 護晃
		(74) 代理人	100099623
			弁理士 奥山 尚一
		(74) 代理人	100087505
			弁理士 西山 春之

最終頁に続く

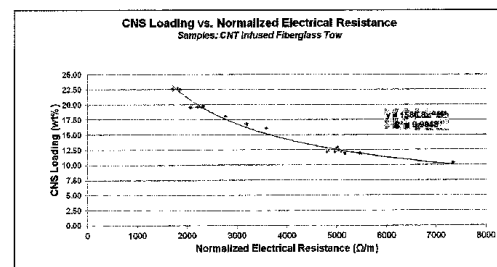
(54) 【発明の名称】 抵抗測定システム及びこれを用いる方法

(57) 【要約】

【課題】

【解決手段】カーボン・ナノ構造担持基材の製造のための品質管理システムは、カーボン・ナノ構造 (CNS) 担持基材基板の抵抗を連続的に測定するための抵抗測定モジュールを含む。

【選択図】 図 1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

カーボン・ナノ構造担持基材の製造のための品質管理システムであって、前記カーボン・ナノ構造（ＣＮＳ）担持基材の抵抗を連続的に測定するための抵抗測定モジュールを含んで構成される、システム。

**【請求項 2】**

前記抵抗測定モジュールが、電界又は誘導に基づく測定によって抵抗を測定する、請求項 1 に記載のシステム。

**【請求項 3】**

前記抵抗測定モジュールが、前記ＣＮＳ担持基材に接触する少なくとも 1 つの 2 点導電性コンタクトを含んで構成される、請求項 1 に記載のシステム。

10

**【請求項 4】**

前記ＣＮＳ担持基材が、ＣＮＳ成長モジュールから前記抵抗測定モジュールに連続的に供給され、前記ＣＮＳ成長モジュールが基材前駆物質上にＣＮＳを連続的に合成するように構成されている、請求項 1 に記載のシステム。

**【請求項 5】**

更に、フィードバック・モジュールを装備し、前記フィードバック・モジュールが、前記抵抗測定モジュールからの出力を受信するように構成され、前記フィードバック・モジュールが、任意選択的に前記ＣＮＳ成長モジュールと電子的な通信状態にあり、前記ＣＮＳ成長モジュールにおける少なくとも 1 つの成長条件の変化を知らせることが可能である、請求項 4 に記載のシステム。

20

**【請求項 6】**

前記少なくとも 1 つの成長条件が、温度、炭素供給原料ガスの分圧、不活性ガスの分圧、ライン速度、及びそれらの組み合わせから選択される、請求項 5 に記載のシステム。

**【請求項 7】**

前記フィードバック・モジュールが、データ・ログの形態で情報をオペレータに提供するように構成されている、請求項 5 に記載のシステム。

**【請求項 8】**

前記データ・ログが、品質管理のための合格／不合格基準を示す、請求項 7 に記載のシステム。

30

**【請求項 9】**

前記合格／不合格基準が、前記ＣＮＳ担持基材上のＣＮＳ担持量の測定値を含む、請求項 8 に記載のシステム。

**【請求項 10】**

4 点導電性コンタクトを備え、外側のコンタクト対が電流を送出するように構成され、内側の対が電圧を測定するように構成されている、請求項 3 に記載のシステム。

**【請求項 11】**

前記 4 点導電性コンタクトが、前記ＣＮＳ担持基材を回収マンドレルへ前進させることを可能にさせる導電性ローラを備える、請求項 10 に記載のシステム。

**【請求項 12】**

40

1 つ以上の更に別のコンタクトが、前記外側のコンタクト対間に配置され、多数の電圧測定値を取得するように構成されている、請求項 10 に記載のシステム。

**【請求項 13】**

前記 4 点導電性コンタクトが、同一直線上にある、請求項 10 に記載のシステム。

**【請求項 14】**

前記 4 点導電性コンタクトが、ジグザグに配置されている、請求項 10 に記載のシステム。

**【請求項 15】**

第 1 コンタクトと第 2 コンタクトの間の距離及び第 3 コンタクトと第 4 コンタクトの間の距離が、それぞれ、前記第 2 コンタクトと前記第 3 コンタクトとの間の距離よりも大き

50

い、請求項 10 に記載のシステム。

【請求項 16】

C N 担持基材を提供するために C N S 成長チャンバにおいて基材上にカーボン・ナノ構造 (C N S) を連続的に合成することと、

前記成長チャンバの遠位端から送出される前記 C N S 担持基材の抵抗を連続的に監視することと、

を含んで構成される、方法。

【請求項 17】

前記 C N S 担持基材の前記抵抗を連続的に監視することが、前記 C N S 担持基材に電界を印加することを含む、請求項 16 に記載の方法。

10

【請求項 18】

前記 C N S 担持基材の前記抵抗を連続的に監視することが、前記基材に電流を印加すること及び少なくとも 1 つの電圧値を測定することを含む、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 19】

閾値抵抗測定値に応じて前記 C N S 成長チャンバにおける成長条件を変更することを、更に含む、請求項 16 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、カーボン・ナノ構造担持材料 (carbon nanostructure-laden material) の製造に用いられるシステム及び方法に関し、より詳しくは、製造中におけるカーボン・ナノ構造担持材料の抵抗の測定に関する。

20

【背景技術】

【0002】

カーボン・ナノ構造 (C N S s) を組み込んだ高性能材料は、産業上ますます重要になっている。C N S s は、例えば改良された機械的強度、熱伝導率、及び導電率等の望ましい特性を複合材料に与えることができる。特に、カーボン・ナノチューブ (C N T s) の小径及び強固な個々の炭素間結合によって、ほとんどの既知の天然材料及び人工材料よりも優れた剛性、強度、及び熱伝導率が得られる。

【0003】

30

これらの特性を利用するため、常に伴う問題は、C N T s 及び他の C N S s を、好ましくは制御された秩序立った方法で様々な構造内に確実に組み込むことである。特に、C N T s の調製は規模の拡大に成功しているが、遊離した (loose) C N T s の利用は、少なくとも部分的に凝集する傾向があるために問題となっている。更に、典型的なマトリックス材料に混入する場合、C N T の担持量 (loading) はこれに伴う粘度の上昇によって著しく制限され、最終的にはマトリックス材料に配置することができる C N T s の量に上限が課される可能性がある。結果として、C N T s を予め組織化すると共に C N T 担持量の増大を可能とするための足場として様々な基材上での C N T s の調製に関心が高まっている。

【0004】

40

C N T s 等の C N S s を多種多様な基材上で合成するための手段が発達し、工業的な規模拡大が本格化し始めると、調製対象の材料の品質管理を保証するための方策を実施することが有益となる。基材の C N T 担持量を分析するための手段は存在するが、インライン使用向けに適合されたリアルタイムの定量的評価は存在しない。C N T 担持量評価方法は、例えば C N T バーンオフを用いる熱重量分析、単位長当たりの質量測定、及び走査型電子顕微鏡 (S E M) 技法の使用を含む。現在、かかる評価は「オフライン」で、すなわち材料の調製後にランダム・サンプリングによって行われている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

50

熱重量分析は、ランダム・サンプリングを用い、調製対象の基材そのものを破壊する。単位長当たりの質量測定は、基材の全長にわたる担持量の平均評価値を与えるだけであり、リアルタイムでの使用は難しく、品質基準に届かない虞れのある領域を識別することはできない。同様に、SEM技法は大規模な品質管理の保証には不適切である。これはCNS担持基材のランダム・サンプリングのみを評価するからである。これらの合成後分析の各々は、例えば長期の合成作業中に発生し得る問題を検出するには不適切である。更に、CNS被覆率が不十分な領域等の望ましくない欠陥を有する可能性のあるCNS担持材料の使用は、いくつかの下流用途の高応力条件下では破局的となることがある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

10

本発明は、カーボン・ナノ構造担持材料の製造に用いられるシステム及び方法に関し、より詳しくは、製造中のカーボン・ナノ構造担持材料の抵抗の測定に関する。

【0007】

いくつかの実施形態において、本発明は、カーボン・ナノ構造(CNS)担持基材の製造のための品質管理システムを提供する。これは、前記CNS担持基材の抵抗を連続的に測定するための抵抗測定モジュールを備える。

【0008】

いくつかの実施形態において、本発明は、CNS担持基材を提供するためにCNS成長チャンバにおいて基材上にカーボン・ナノ構造(CNSs)を連続的に合成することと、前記成長チャンバの遠位端から出たCNS担持基材の抵抗を連続的に監視することと、を含む方法を提供する。

20

【0009】

本発明の特性及び利点については、以下の様々な実施形態の記載を読むことによって、当業者には容易に明らかとなろう。

【0010】

以下の図面は本発明のいくつかの態様を示すために含まれており、排他的な実施形態として考えられるものではない。開示する主題については、形態及び機能において、当業者及び本開示の利点を有する者に想起されるような少なからぬ変形、変更、及び均等物が可能である。

【図面の簡単な説明】

30

【0011】

【図1】繊維重量の約10パーセントから約25パーセントがCNSから成る範囲におけるCNS浸出ガラス繊維トウ(tow)のカーボン・ナノ構造担持量と基材抵抗との相関を示すグラフである。

【図2】(a)は抵抗測定のための電界又は誘導に基づくデバイスを備えた抵抗測定モジュールを備えるシステムを示し、(b)は抵抗測定デバイスに接続された導電ローラを備えた抵抗測定モジュールを備えるシステムを示す。

【図3】連続CNS成長プロセスの状況において抵抗測定モジュールを備えるシステムを示す。

【図4】a)~g)は本明細書に開示する実施形態に従った、CNS担持基材の抵抗を測定するために4つの導電性ローラを用いるシステムの例示的な実施形態を示す。

40

【図5】a)~c)は本明細書に開示する実施形態に従った、導電性ローラの横方向間隔が可変である図4a)の4ローラ・システムを示す。

【図6】繊維重量の約5パーセントから約15パーセントがCNSから成る範囲におけるCNS浸出ガラス繊維トウのカーボン・ナノ構造担持量と基材抵抗との対応を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明は、カーボン・ナノ構造担持材料の製造に用いられるシステム及び方法に関し、より詳しくは、製造中のカーボン・ナノ構造担持材料の抵抗の測定に関する。特に、本明

50

細書に開示された実施形態は、CNS担持基材の品質をリアルタイムで評価するための手段を提供する。すなわち、様々な実施形態において用いられるシステム及び方法は、品質評価システムをCNS調製プロセスの一部としてインラインに統合することを可能とする。これは、CNS構造が合成されている移動中の基材の抵抗を連続的に測定する抵抗測定モジュールによって達成可能である。有利な点として、CNS調製中に連続モードにおいてリアルタイムで実行した場合、フィードバック機構が容易に組み込まれ、かかるフィードバックは、オペレータ、他の機器（CNS成長チャンバ/モジュール等）、又はそれら双方に報告することで、合成条件を変更したり、必要に応じて動作を停止したりすることができる。

#### 【0013】

かかる評価をリアルタイムで実行することは有利であるが、本明細書に開示された抵抗測定モジュールは単独型（stand alone）とすることも可能であり、他の場所で調製された大量の材料を評価するのにも有用である。これは、例えば抵抗測定モジュールを介在させた単純なスプール対スプール配置で、抵抗測定モジュール中にCNS担持基材を個別に通過させることによって容易に達成される。それゆえ、CNS担持量の評価は、必ずしも合成中のリアルタイム評価に限定されない。

#### 【0014】

本明細書に開示されたシステム及び方法は極めて用途が広く、多種多様な基材上で成長させたCNSsのCNS担持量の値を評価するために用いることができる。本明細書に開示されたシステム及び方法は、これらに限定するものではないが、炭素、ガラス、石英、セラミック、ケブラー（Kevlar）等のアラミド、玄武岩、及び金属繊維を含む繊維性の基材上のCNS成長を評価することに特に適している。金属製基材は、これらに限定するものではないが、例えばアルミニウム、銅、及びスチール等を含むことができる。繊維性基材は、これらに限定するものではないが、繊維、トウ、ヤーン、織物、テープ等を含む多数の形態をとることができる。金属製基材について一般的であり得る他の形態は、これらに限定するものではないが、板、箔、薄膜、メッシュ、ワイヤ等を含む。

#### 【0015】

理論に束縛されるものではないが、基材上のCNSsの存在は、基材の種類に関係なく基材の抵抗を変化させることができる。かかる抵抗の変化は、ガラス繊維等の非導電性基材について観察することができ、CNS担持量を増大させると前記基材は電気的に絶縁状態から導体へと変化する。すなわち、基材の抵抗はCNS担持量の増大につれて低下する。CNS担持量と抵抗との間のかかる相関は、図1に示すように実証されている。

#### 【0016】

同様の相関は炭素繊維等の導電性基材にも当てはまり、この場合、前記基材は、その上で成長させたCNSsよりもバルク導電率が大きいことがある。いくつかのそのような実施形態では、CNS担持量の増大につれて実質的には抵抗が増大し得る。基材には無関係に、基材上のCNSsの存在は抵抗値を変えることができ、従ってCNS担持量の値に対する相関についての手段を与える。

#### 【0017】

最後に、本明細書に開示された方法及びシステムは、ラインを停止することなく移動中の基材でのCNS担持量の値を捕獲する能力を有し、品質保証及び生産時間短縮の双方を達成する。データを、毎秒当たり多数回の読み取りで極めて高い捕獲速度で収集することができる。このシステム及び方法は、動作のライン速度とは無関係に、ラインが例えば100ft/分、1ft/分で移動中の場合でも、又はラインが一時的に停止中、すなわち0ft/分である場合でも利用することができる。長時間の合成作業中、本明細書に開示された方法及びシステムは、所定の作業期間中に連続的にリアルタイムで担持量の変化を検出する能力を有し、製造規模でCNS成長の一貫性を評価するための手段を提供する。

#### 【0018】

本明細書で使用される用語「ライン速度」とは、巻き取り可能な寸法の基材を、本明細書に開示されたCNS浸出プロセスを通して供給可能である速度を言う。前記ライン速度

10

20

30

40

50

は、CNSチャンバ（又は複数のCNSチャンバ）の長さを材料の滞留時間で除算することで決定される速度である。

【0019】

本明細書で使用される用語「巻き取り可能な寸法」とは、繊維、リボン、テープ、シート、メッシュ、及び、長さの限定されない少なくとも1つの寸法を有する同様の材料を言い、スプール又はマンドレルに材料を保管することができる。「巻き取り可能な寸法」の材料は、本明細書で記載されたようなCNS浸出のためのバッチ処理又は連続処理のいずれかの使用を示唆する少なくとも1つの寸法を有する。特に、市販のロービングは、例えば1オンス、1/4、1/2、1、5、10、25ポンド、及びもっと大きいスプールを得ることができる。本発明のプロセスは、1から25ポンドのスプールで容易に動作するが、もっと大きいスプールも使用可能である。更に、例えば100ポンド以上のような極めて大きい巻き取り可能な長さを2つの50ポンドのスプール等の処理し易い寸法に分割する前処理動作を組み込むことも可能である。

10

【0020】

本明細書で使用される用語「カーボン・ナノ構造」（単数ではCNS、複数ではCNSs）とは、分岐、エンタングルメント（entanglement）等のあらゆる組み合わせを含む複雑な形態においてカーボン・ナノチューブ構造の要素を含むナノ構造カーボン・ネットワークを言い、更に、浸出される基材に対して典型的な機械的、熱的、及び電気的特性を与える。

【0021】

20

本明細書で使用される用語「カーボン・ナノチューブ」（単数ではCNT、複数ではCNTs）とは、単層カーボン・ナノチューブ（SWNTs）、二層カーボン・ナノチューブ（DWNTs）、多層カーボン・ナノチューブ（MWNTs）を含むフラーレン群からなる多数の円筒形状の炭素同素体のあらゆるものを言う。CNTsは、フラーレン様構造により閉塞されるか又は開口端を有してもよい。CNTsには、他の物質を封入するものが含まれる。

【0022】

本明細書で使用される用語「カーボン・ナノ構造（CNS）担持基材」とは、カーボン・ナノ構造が浸出された任意の基材を言う。

【0023】

30

本明細書で使用される用語「浸出された」とは結合されたことを意味し、用語「浸出」とは結合処理を意味する。かかる結合は、直接共有結合、イオン結合、結合、及び/又はファン・デル・ワールス力の介在による物理吸着等が含まれる。例えば、CNSsを、抵抗を測定する基材に直接浸出することができる。

【0024】

本明細書で使用される用語「材料滞留時間」とは、本明細書に開示されたCNS浸出プロセス中に巻き取り可能な寸法の基材に沿った個別の点がCNS成長条件に露呈される時間を言う。この定義は、多数のCNS成長チャンバを用いる場合の滞留時間を含む。

【0025】

40

いくつかの実施形態において、本発明は、カーボン・ナノ構造担持基材の製造のための品質管理システムを提供し、前記品質管理システムは、カーボン・ナノ構造（CNS）担持基材の抵抗を連続的に測定するための抵抗測定モジュールを備える。いくつかの実施形態では、抵抗測定モジュールは、電界又は誘導に基づく測定によって抵抗を測定する。ここで図2（a）を参照すると、供給源220から基材205を受容するように構成された抵抗モジュール210を有するシステム200が図示されている。抵抗測定モジュール210内でデバイス240によって電界又は誘導に基づく測定により抵抗を測定した後、基材205は巻き取りスプール又はマンドレル230に送出される。供給源220は、抵抗測定が要求される基材の任意の供給源とすることができる。いくつかの実施形態では、供給源220はCNS成長チャンバである。他の実施形態では、供給源220は、基材205を抵抗測定モジュール210に送出するための別のスプール又は他の保持供給源である

50

。いくつかの実施形態では、供給源 220 は、抵抗測定が要求されるいかなる基材 205 も収容することができ、基材 205 は C N S 担持基材に必ずしも限定されない。図 2 ( a ) の構成において、デバイス 240 は、基材 205 の長さ方向と交差する既知の強度の電界又は磁界を供給して基材 205 に電流を誘導することができる。いくつかのそのような実施形態では、デバイス 240 は電流クランプを備えることができる。誘導された電流及び電圧の測定によって、オームの法則  $V = IR$  に従った抵抗の計算が可能となる。

#### 【0026】

図 2 ( b ) に示すように、いくつかの実施形態では、抵抗測定モジュール 210 は C N S 担持基材 205 に対する少なくとも 1 つの 2 点導電性コンタクト 250 を備える。使用の際、基材 205 は抵抗測定モジュール 210 に送出され、少なくとも 1 つの 2 点コンタクト 250 は、固定長の基材 205 を挟んでリアルタイム測定を行うオーム計等の抵抗測定デバイス 260 に電子的に結合されている。いくつかの実施形態では、少なくとも 2 点コンタクト間の長さはオペレータによって選択することができる。いくつかの実施形態では、抵抗測定モジュール 210 は、互いに対して移動可能な導電性コンタクト 250 を用いて構成することができるので、抵抗を測定する長さを変えることができる。いくつかのそのような実施形態では、前記長さの変更は手作業で実行可能であるが、他の実施形態では、コンピュータ支援インタフェースと連結して長さの変更を行うことができる。更に別の実施形態では、導電性コンタクト 250 間の長さは予め決めておくことができる。いくつかの実施形態では、抵抗を測定する長さは約 1 ミリメートルから約 1 メートルの範囲とすることができる。導電性コンタクト 250 間の長さが短くなると時間の関数としての抵抗測定の変動が大きくなることは、当業者には理解されるだろう。同様に、導電性コンタクト 250 間の長さが長くなると、測定している抵抗がバルク材料の平均値に近付き前記変動が小さくなり、欠陥が平均化されるようになる。従って、いくつかの実施形態では、導電性コンタクト 250 間の長さは、約 1 ミリメートルから約 10 センチメートルの間等、短く維持することが望ましい。

#### 【0027】

いくつかの実施形態においては、抵抗測定を最適化するために、垂直方向（すなわち、横方向、図 5 のローラの例を参照のこと）及び水平方向の両コンタクト間の間隔を用いて、基材がコンタクト点を通過する際の基材の張力を変更する。このため、基材が供給源 220 から巻き取りスプール又はマンドレル 230 に至って巻き取られる間に前記張力を調節することができる。

#### 【0028】

いくつかの実施形態では、導電性コンタクト 250 は基材 205 に沿って移動するように構成することができる。いくつかのそのような実施形態では、基材 205 は静止状態としてもよい。他の実施形態では、導電性コンタクト 250 は動いている基材 205 に沿って移動するように構成することができる。いくつかのそのような実施形態では、移動する導電性コンタクト 250 の方向は基材 205 の移動方向と反対にしてもよい。いくつかの実施形態では、導電性コンタクト 250 は動いている基材 205 に沿って前後に走査するように構成してもよい。いくつかの実施形態では、2 点導電性コンタクト 250 は、例えば溝に基材 205 を受容するように構成された 1 対の導電性ローラを備えることができる。

#### 【0029】

いくつかの実施形態では、図 2 ( a ) のシステム 200 は、供給源 220 と抵抗測定モジュール 210 との間の追加モジュール及び / 又は抵抗測定モジュール 210 と巻き取りスプール 230 との間の追加モジュールを備えてもよい。例えば、抵抗測定モジュールを通過する前又は通過後に、追加材料を基材 205 上に導入することができる。かかる追加材料は、これらに限定するものではないが、サイジング剤、コーティング、潤滑剤、表面活性剤、静電気防止剤、他の導電要素等を含むことができ、その正確な性質は基材 205 の特定の下流用途に依存する。いくつかの実施形態では、基材 205 もまた抵抗測定モジュール 210 を通過する前又は後に物理的変更を受けることが可能である。例えばいくつ

かの実施形態では、CNSsが実質的にCNTsを備える場合、前記CNTsを電界の方向に向けることができる。基材205の形態に応じて、抵抗測定の前又は後に他の変更を行うことが可能である。例えばトウ材料を分散させてもよく、又は分散形態で供給源を出た繊維を再び束ねてもよい。

#### 【0030】

いくつかの実施形態では、図2(a)及び図2(b)のシステム200が2つ以上の抵抗測定モジュール210を備えてもよい。例えばシステム200は2つ、3つ、又は4つの抵抗測定モジュール210を備えてもよい。かかる追加の抵抗測定モジュール210を、任意の追加の基材205の前又は後に配置して、上述のようにモジュールを変更することができる。

10

#### 【0031】

いくつかの実施形態では、CNS担持基材はCNS成長モジュールから抵抗測定モジュールへ連続的に供給され、前記CNS成長モジュール自体は基材の前駆物質上にCNSsを連続的に合成するように構成されている。ここで図3を参照すると、このような実施形態の例示的な構成が図示されている。システム300は、典型的に触媒を担持する前駆物質基材305を受容するCNS成長チャンバ310を含む。チャンバ310内でCNS合成が生じ、CNS担持基材205を遠位端で提供する。本明細書において記載したように、基材205は抵抗測定モジュール210に直接送出され、巻き取りスプール230に巻き取ることができる。CNS担持基材205を合成するためのCNS成長チャンバ310及び方法は、関連する係属中の公開された米国特許出願第2010/0276072号、第2010/0279569号、第2011/0168083号、第2011/0168089号、第2011/0171469号、第2010-0272891号において詳細に記載されている。それらの関連部分は引用により本願にも含まれるものとする。

20

#### 【0032】

以下の説明は、成長チャンバ320においてカーボン・ナノ構造(CNS)担持基材205を生成するための当業者へのガイダンスとして与える。以下に記載する基材上でのカーボン・ナノ構造の調製を説明する実施形態が、単に例示に過ぎないことは当業者には明らかであろう。前述の考察ではカーボン・ナノ構造(CNS)及びカーボン・ナノチューブ(CNT)という言葉を用いているが、これは、CNS製品の正確な性質は複雑であるものの主要な構造的要素としてカーボン・ナノチューブを有するからであると理解すべきである。

30

#### 【0033】

いくつかの実施形態において、本発明は前駆物質基材305として繊維トウ材料を用いる。本明細書に記載する前記プロセスは、トウ、ロービング、テープ、織物、メッシュ、有孔シート、中実シート(solid sheets)、及びリボンの巻き取り可能な長さに沿って均一な長さ及び分布のCNSsを連続的に生成することができる。本発明のプロセスによって、様々なマット、織布及び不織布等を機能化(functionalize)することができるが、親ロービング、トウ、ヤーン等の親材料のCNS機能化の後に、これらからそのような高次構造(higher ordered structure)を生成することも可能である。例えば、CNS浸出繊維ロービングからCNS浸出チョップド・ストランド・マットを生成することができる。本明細書において用語、「基材」とは、その基本的な構造的要素として繊維を有するあらゆる材料を言う。この用語は、繊維、フィラメント、ヤーン、トウ、テープ、織布、不織布、プライ、マット、及びメッシュを包含する。

40

#### 【0034】

CNS担持基材を有する合成物が与えられ、ここでCNSsは実質的に長さが均一である。本明細書に記載された連続プロセスにおいて、CNS成長を制御し、最終的にはCNS長を制御するために、CNS成長チャンバにおける基材の滞留時間を変更することができる。このことは成長させたCNSsの特定の特性を制御するための手段を提供する。また、CNS長は、炭素供給原料とキャリア・ガス流量の変更によっても、また、成長温度によっても制御することができる。CNS特性の追加の制御は、例えばCNSを調製する

50



ために用いる触媒のサイズを制御することによって得ることができる。例えば、1 nm 遷移金属ナノ粒子触媒を用いて、特に S W N T s を提供することができる。もっと大きい触媒を用いると、主として M W N T s を調製することができる。

#### 【0035】

更に、利用された前記 C N S 成長プロセスは、基材上に C N S s を均一に分布させた C N S 担持基材 205 を提供するために有用であると共に、予め形成した C N S s を溶剤溶液に懸濁又は分散させて手作業で基材に塗布するプロセスにおいて発生する虞れのある C N S s の束化 (bundling) 及び / 又は凝集を回避する。かかる凝集された C N S s は、基材に弱く付着する傾向があり、特徴的な C N S 特性は存在するとしても弱く現れる。いくつかの実施形態では、約 8 nm の直径及び 5 つの壁を有する C N T s を備える C N S s を想定した場合、被覆率、すなわち覆われた繊維の表面積として表される最大分布密度は、約 55 % に達し得る。この被覆率は、C N S s の内部の空間を「充填可能な」空間と見なすことによって計算される。様々な分布 / 密度値は、表面上の触媒分散を変動させることによって、並びにガス組成、プロセスのライン速度、及び反応温度を制御することによって達成できる。一般的には、所定の一連のパラメータに対して、基材表面全体で約 10 % 内の被覆率が達成できる。機械的特性を向上させるためには密度を高くし C N S s を短くすることが有用である一方、熱的及び電気的特性を向上させるためには密度を低くし C N S s を長くすることが有用であるが、密度を高くすることも有効である。長い C N S s を成長させた場合には結果として密度が低くなる。これは、温度を高くし低い触媒粒子歩留りを誘発する成長を早くした結果である。

10

20

#### 【0036】

C N S 担持基材 205 は、金属フィラメント、繊維ヤーン、繊維トウ、金属テープ、繊維ブレード、金属織物、不織繊維マット、繊維プライ、メッシュ・リボン、中実金属シート、及び有孔金属シート等を挙げることができる。金属フィラメントは、約 10 ミクロンから約 12.5 mm の範囲又はそれ以上のサイズの直径を有する高アスペクト比の繊維を含む。繊維トウは、一般的にフィラメントを密に編んだ束であり、通常は捻ってロープとなっている。

#### 【0037】

ロープは、捻ったフィラメントを密に編んだ束を含む。ロープにおける各フィラメントの直径は比較的均一である。ロープの重量は様々であり、1000 リニア・メートル当たりのグラム数で表される「テックス (tex)」、又は 10,000 ヤード当たりのポンド数で表されるデニールで記載され、典型的なテックス範囲は、通常約 4000 テックスから約 100000 テックスの間である。

30

#### 【0038】

トウは、捻っていないフィラメントをゆるく編んだ束を含む。ロープにおいてと同様に、トウのフィラメントの直径は概ね均一である。また、トウの重量も様々であり、テックス範囲は通常 2000 g から 12000 g の間である。それらは多くの場合、トウ内の数千のフィラメント数によって特徴付けられ、例えば 10 ワイヤ・ロープ、50 ワイヤ・ロープ、100 ワイヤ・ロープ等である。

#### 【0039】

金属メッシュは、模様として組み立てることができるか又は不織平坦ロープとすることができる材料である。金属テープは幅を可変でき、一般的にリボンと同様の両面構造である。本発明のプロセスは、テープの一方側又は双方側での C N S 浸出に適合する。C N S 浸出テープは、平坦な基材表面上の「カーペット」又は「フォレスト (forest)」と似ている。この場合も、本発明のプロセスを連続モードで実行してテープのスプールを機能化することができる。

40

#### 【0040】

繊維ブレードは、密に集めた繊維のロープ状構造を表す。かかる構造は、例えばロープから組み立てることができる。ブレード構造は中空部分を含むことができ、又はブレード構造は別のコア材料を中心として組み立てることができる。

50

## 【0041】

いくつかの実施形態では、多数の一次基材構造を繊維又はシート状構造にまとめることができる。これらは、上述のテープの他に、例えば織った金属メッシュ、不織繊維マット、及び繊維プライを含む。かかる高次構造は、CNSsが既に親繊維に浸出された親トウ、ロープ、フィラメント等から組み立てることができる。あるいは、かかる構造は、本明細書に記載したCNS浸出プロセスのための基材となり得る。

## 【0042】

金属基材は、例えばdブロック金属、ランタニド、アクチニド、主族金属等を含むゼロ価酸化状態の任意の金属を含むことができる。また、これらの金属のいずれも、例えば金属酸化物、金属窒化物等を含む非ゼロ価酸化状態で用いることも可能である。例示的なdブロック金属は、例えばスカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、テクネチウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、カドミウム、ハフニウム、タンタル、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、及び金等が挙げられる。例示的な主族金属は、例えばアルミニウム、ガリウム、インジウム、スズ、タリウム、鉛、及びビスマス等が挙げられる。本発明において有用な例示的な金属塩は、これらに限定するものではないが、酸化物、炭化物、窒化物、及びアセテート等が挙げられる。

## 【0043】

基材に浸出するのに有用なCNSsは、単層CNTs、二層CNTs、多層CNTs、及びそれらの混合物を含む。用いられる的確なCNTsは、CNS浸出繊維の用途に依存する。CNSsは、熱伝導率及び/又は導電率の用途のため又は絶縁体として用いることができる。いくつかの実施形態では、浸出されたCNSsは単層ナノチューブである。いくつかの実施形態では、浸出されたCNSsは多層ナノチューブである。いくつかの実施形態では、浸出されたCNSsは単層及び多層ナノチューブの組み合わせである。単層及び多層ナノチューブの特徴的な特性にはいくつかの相違があり、これがその繊維のいくつかの最終用途においてどれか一方のタイプのナノチューブの合成物を決定する。例えば単層ナノチューブは半導体性又は金属性であるが、多層ナノチューブは金属性である。

## 【0044】

CNSsは、機械的強度、低から中程度の電気抵抗、高い熱伝導率等の特徴的な特性をCNS担持基材に与える。例えばいくつかの実施形態では、CNS担持基材の電気抵抗は親基材の電気抵抗よりも低い。また、浸出されたCNSsは、軽量で有益な伝導率を与えることができる。更に、短いCNSsの使用は引張強度を高め、同時に導電率を向上させることができる。より一般的には、得られるCNS担持基材がこれらの特徴を示す度合いは、カーボン・ナノチューブによる繊維の被覆の度合い及び密度の関数である。8nm直径の5層MWNTを想定した場合、繊維の0~55%のたくさんの繊維表面積を覆うことができる(この場合もこの計算はCNTs内部の空間を充填可能と見なす)。この数は、CNSsの直径が小さくなると低くなり、CNSsの直径が大きくなると高くなる。55%の表面積被覆率は約15,000CNSs/平方ミクロンと同等である。上述のように、CNS長に依存した方法で、更に別のCNS特性を基材に与えることができる。浸出されたCNSsは、1ミクロン、2ミクロン、3ミクロン、4ミクロン、5ミクロン、6ミクロン、7ミクロン、8ミクロン、9ミクロン、10ミクロン、15ミクロン、20ミクロン、25ミクロン、30ミクロン、35ミクロン、40ミクロン、45ミクロン、50ミクロン、60ミクロン、70ミクロン、80ミクロン、90ミクロン、100ミクロン、150ミクロン、200ミクロン、250ミクロン、300ミクロン、350ミクロン、400ミクロン、450ミクロン、500ミクロン、及びこれらの間の全ての値等、約1ミクロンから約500ミクロンの間の範囲で長さが可変できる。また、CNSsの長さは、例えば約0.5ミクロン等、約1ミクロン未満でもよい。また、CNSsは、例えば510ミクロン、520ミクロン、550ミクロン、600ミクロン、700ミクロン、及びこれらの間の全ての値等、500ミクロンよりも長くてもよい。

## 【0045】

CNSsは、約1ミクロンから約10ミクロンまでの長さを有してもよい。かかるCNS長は、せん断強度を高める用途において有用である。また、CNSsは、約5ミクロンから70ミクロンの長さを有してもよい。かかるCNS長は、CNSsを繊維方向に配列した場合に引張強度を高める用途において有用である。また、CNSsは、約10ミクロンから約100ミクロンまでの長さを有してもよい。かかるCNS長は、電氣的/熱的及び機械的特性を向上させるために有用である。また、用いられた合成プロセスは、約100ミクロンから約500ミクロンまでの長さを有するCNSsを提供することができ、これも電氣的及び熱的特性を向上させるために有益である。与えられた特性は連続であること、及びかなりの引張強度の利点はもっと長いCNS長でも実現可能であることは、当業者は認識するであろう。同様に、もっと短いCNS長でも有益な電氣的特性を与えることができる。CNS長の制御は、様々なプロセス・ライン速度及び反応温度を加味して炭素供給原料及びキャリア・ガスの流量の調整によって容易に達成される。これについては更に後述する。

10

#### 【0046】

いくつかの実施形態では、CNS担持基材205の巻き取り可能な長さは、CNSsの長さが異なる様々な均一の領域を有する。例えば、引張強度及びせん断強度特性を向上させるために均一に短いCNS長を有するCNS担持基材の第1のセクションと、電氣的又は熱的特性を向上させるために均一に長いCNS長を有する同一の巻き取り可能材料の第2のセクションと、を有することが望ましい。

20

#### 【0047】

基材にCNSを浸出するための本発明のプロセスは、CNS長を均一に、かつ、連続プロセスで制御することを可能とし、巻き取り可能な基材を高い割合でCNSsによって機能化することができる。材料滞留時間を5秒から及び300秒の間とすることで、3フィート長のシステムのための連続プロセスにおけるライン速度は、約0.5ft/分から約36ft/分以上のあらゆる範囲とすることができる。選択された前記速度は、以下で更に説明するように様々なパラメータに依存する。

#### 【0048】

いくつかの実施形態では、CNS成長チャンバにおける約5秒から約300秒のCNS成長チャンバ320内における材料滞留時間によって、約1ミクロンから約10ミクロンの間の長さを有するCNSsを生成することができる。いくつかの実施形態では、CNS成長チャンバにおける約30秒から約180秒の材料滞留時間によって、約10ミクロンから約100ミクロンの間の長さを有するCNSsを生成することができる。更に別の実施形態では、約180秒から約300秒の材料滞留時間によって、約100ミクロンから約500ミクロンの間の長さを有するCNSsを生成することができる。これらの数値は近似値であること、並びに成長温度及びキャリアと炭素供給原料の流量もまた所定の材料滞留時間でCNS成長に影響を及ぼし得ることは、当業者は認識するであろう。例えば、温度を上げると通常は全体的な成長速度が高くなり、所望のCNS長のために必要な材料滞在時間が短くなる。炭素供給原料流量比(不活性物質対炭素供給原料)を大きくすることでも成長速度を高めることができるが、その影響は成長温度の変更に比べて小さい。

30

#### 【0049】

CNS担持基材205は、任意選択的にバリア・コーティングを含んでもよい。かかるバリア・コーティングは、特に難しい基材材料上でのCNS合成を容易にすることができる。例えば、CNS合成温度にそのまま耐えられない材料、又はCNS形成触媒が表面上で過度に移動し触媒粒子を不必要に凝集させる基材である。バリア・コーティングは、例えばアルコキシシラン、メチルシロキサン、アルモキサン、アルミナ・ナノ粒子、スピノ・オン・ガラス、及びガラス・ナノ粒子を含むことができる。後述するように、硬化していないバリア・コーティング材料にCNS形成触媒を加えた後、共に基材に塗布することができる。他の実施形態では、CNS形成触媒の堆積前にバリア・コーティング材料を基材に加えることができる。バリア・コーティング材料の厚さは、後のCVD成長のためにCNS形成触媒を炭素供給原料に晒すことを可能とするように十分に薄くする。いくつ

40

50

かの実施形態では、この厚さはCNS形成触媒の有効直径未満又はこれとほぼ等しい。いくつかの実施形態では、この厚さは約10nmから約100nmの範囲である。いくつかの実施形態では、この厚さは10nm未満であり、1nm、2nm、3nm、4nm、5nm、6nm、7nm、8nm、9nm、及びそれらの間のあらゆる値を含む。

#### 【0050】

理論に拘束されるものではないが、バリア・コーティングは、基材とCNSsとの間の中間層として機能し、CNS成長の場所(site CNS growth)として機能する固定されたCNS形成触媒ナノ粒子を介してCNSsを基材に機械的に浸出させるように機能する。かかる機械的浸出は、基材がCNSsを組織化するためのプラットフォームとして機能する強固なシステムを提供すると同時に、更に基材にCNSsの特性を与える。更に、バリア・コーティングを含むことの利点は、水分、酸素、及びCNS成長の促進のために用いられる温度で基材を加熱する場合のような合金、焼結等のあらゆる熱的な影響に露呈されるために受ける化学的ダメージからの直接的な保護が基材に与えられることである。

#### 【0051】

いくつかの実施形態において、本発明は、(a)巻き取り可能な寸法の基材の表面上にカーボン・ナノチューブ形成触媒を配置すること、及び(b)基材上で直接カーボン・ナノ構造を合成することによってCNS担持基材を形成すること、を含んだCNS浸出のための連続プロセスを提供する。9フィート長のシステムでは、プロセスのライン速度は約1.5ft/分から約108ft/分の間の範囲とすることができる。本明細書に記載されたプロセスによって達成されるライン速度は、短い生産時間で商業的に適切な量のCNS担持基材を形成することができる。例えば、36ft/分のライン速度では、CNS浸出繊維の量(重量で繊維に対して5%超の浸出CNSs)は、同時に5本のロービング(50ポンド/ロービング)を処理するように設計されたシステムにおいて1日あたりに生産される材料の250ポンドを超えることができる。成長ゾーンを反復させることによって、システムは一度に又は更に高速でもっと多くのロービングを生産することができる。更に、当技術分野において既知のように、CNSsの製造におけるいくつかの工程は、極めて低速であり、連続的な動作モードを妨げる。例えば、当技術分野において既知の典型的なプロセスにおいて、CNS形成触媒還元工程は、実行に1~12時間を要する。本明細書に記載されたプロセスは、このような律速工程を克服する。

#### 【0052】

本発明のプロセスを用いて達成可能なライン速度が特に注目に値するのは、当技術分野において既知のように、CNSsの製造におけるいくつかの工程は、本発明を適用しなければ極めて低速であり、このため連続的な動作モードを妨げることが考えられる場合である。例えば、当技術分野において既知の典型的なプロセスにおいて、CNS形成触媒還元工程は実行に1~12時間を要する。また、CNS成長自体もまた時間がかかり、例えばCNS成長に数十分を要し、本発明において実現される高速ライン速度を不可能にする。本明細書に記載されたプロセスは、このような律速工程を克服する。

#### 【0053】

本発明のCNS担持基材形成プロセスは、基材に対して予め形成したカーボン・ナノチューブの懸濁液を塗布しようとする場合に発生するCNSエンタングルメントを回避することができる。すなわち、予め形成したCNSsは基材に溶解しないので、CNSsが束になってもつれる(entangle)傾向がある。この結果、均一性の低い分布のCNSsが基材に弱く付着することになる。しかしながら、本発明のプロセスでは、必要に応じて、成長密度を低下させることによって基材の表面上に極めて均一なもつれたCNSマットを提供することができる。最初に、低密度で成長させたCNSを基材に浸出する。かかる実施形態では、繊維は垂直な配列を誘導するのに十分な密度まで成長せず、この結果、基材表面上にもつれたマットが生じる。これに対して、予め形成したCNSsの手作業による塗布では、基材上でのCNSマットの均一な分布及び密度は保証されない。

#### 【0054】

CNS担持基材205の生成は、少なくとも、バリア・コーティングを受容するように

基材を機能化する動作、基材にバリア・コーティング及びCNS形成触媒を塗布する動作、カーボン・ナノチューブ合成に十分な温度まで基材を加熱する動作、及び触媒担持繊維上でのCVDによる成長によってCNSsを合成する動作を含む。

#### 【0055】

バリア・コーティングを目的として基材を調製するため、基材の機能化を実行する。いくつかの実施形態では、基材の機能化は、基材表面に反応性官能基群（金属オキシ基及び／又はヒドロキシル基群）を生成するための湿式化学酸化エッチングを含む。これは、ゼロ価金属を用いて表面酸化物層を生成する場合に特に有用である。他の実施形態では、機能化はプラズマ・プロセスを含み、これは、上述のような官能基群を生成すること、及び基材の表面積を大きくすると共に濡れ特性を向上させるため基材表面を粗面化することという二重の役割を果たすことができ、そして、バリア・コーティングの堆積を含む。基材にカーボン・ナノチューブを浸出するため、バリア・コーティングでコンフォーマルに（conformally）被覆した基材上でカーボン・ナノチューブを合成する。1つの実施形態において、これは、バリア・コーティングでコンフォーマルに基材を被覆し、次いでバリア・コーティング上にCNS形成触媒を配置することによって達成される。いくつかの実施形態では、触媒堆積の前にバリア・コーティングを部分的に硬化させる。これによって、触媒を受容し触媒をバリア・コーティング内に埋め込むことができる表面を与えることができ、CNS形成触媒と基材との間の表面接触を可能にさせる。かかる実施形態では、触媒を埋め込んだ後にバリア・コーティングを完全に硬化させることができる。いくつかの実施形態では、CNS形成触媒の堆積と同時に、バリア・コーティングで基材をコンフォーマルに被覆する。一旦CNS形成触媒及びバリア・コーティングが適正な位置に収まると、バリア・コーティングを完全に硬化させることができる。

10

20

#### 【0056】

いくつかの実施形態では、触媒堆積の前にバリア・コーティングを完全に硬化させることができる。かかる実施形態では、完全に硬化させたバリア・コーティングで被覆された基材をプラズマによって処理して触媒を受容するように表面を調製する。例えば、硬化したバリア・コーティングを有するプラズマ処理済みの基材は、CNS形成触媒を堆積可能である粗面化された表面を提供することができる。従って、バリア・コーティングの表面を「粗面化する」ためのプラズマ・プロセスは、触媒堆積を容易にする。その粗さは一般的にはナノメートルの規模である。プラズマ処理プロセスでは、ナノメートル単位の深さ及び直径を有するクレター又は窪みが形成される。かかる表面の変化は、これらに限定されないが、アルゴン、ヘリウム、酸素、窒素、及び水素を含む多種多様な異なるガスの1つ以上のプラズマを用いて達成可能である。基材を連続的に処理するためには、真空を必要としない「大気」プラズマを利用しなければならない。プラズマは、2つの電極間に電圧を印加することによって生成され、これら2つの電極間でガス種を次々にイオン化する。イオン化ガスを基材に向かって流す「下流」方式で、繊維基材にプラズマ環境を適用することができる。また、繊維基材を2つの電極間に及び処理されるプラズマ環境内に送出することも可能である。

30

#### 【0057】

いくつかの実施形態では、バリア・コーティング塗布の前に前駆物質基材305をプラズマ環境で処理する。例えば、プラズマ処理済みの基材は表面エネルギーが高くなり、従ってバリア・コーティングの浸潤（wet-out）及び被覆率を向上させることができる。また、プラズマ処理は、繊維表面に粗さをもたらし、上述したものと同一方法でバリア・コーティングの良好な機械的結合を得ることができる。

40

#### 【0058】

CNS触媒は、遷移金属ナノ粒子を含むCNS形成触媒を含有する液体溶液として調製することができる。上述したように、合成されたナノチューブの直径は金属粒子の大きさに関連している。いくつかの実施形態では、CNS形成遷移金属ナノ粒子触媒の市販の分散系（dispersion）が利用可能であり、希釈せずに用いられる。他の実施形態では、触媒の市販の分散系を希釈することができる。かかる溶液を希釈するか否かは、上述のように

50

、成長させるCNSの所望の密度及び長さに応じて決定することができる。

【0059】

いくつかの実施形態では、CNS成長チャンバ320を備える本明細書に記載したシステムは、更に、抵抗測定モジュールからの出力を受信するように構成されたフィードバック・モジュールを備えてもよい。前記フィードバック・モジュールは、任意選択的にCNS成長モジュールと電子的な通信状態にあり、CNS成長モジュールにおける少なくとも1つの成長条件の変化を知らせることができる。従って、CNS担持基材205の抵抗の監視中に、観察される抵抗の変化で、基材上のCNS担持量の変化を知らせることができる。これら2つが、上述したようにまた図1に示したように相関しているからである。

【0060】

いくつかのそのような実施形態では、前記少なくとも1つの成長条件は、温度、炭素供給原料ガスの分圧、不活性ガスの分圧、ライン速度、及びそれらの組み合わせから選択される。すなわち、抵抗測定によってCNS被覆率の不足が示された場合、動作条件を変更して補償することができる。このことは、合成装置の様々な部分上に炭素質材料が蓄積してCNS成長効率に影響を及ぼすことがある長期の合成作業において特に有益である。いくつかの実施形態では、抵抗データ、従ってCNS担持量が、動作の停止を示唆することができる。いくつかの実施形態では、抵抗データは、単に上述のパラメータのいずれかの組み合わせの調節を指示することができる。

【0061】

いくつかの実施形態では、フィードバック・モジュールは、データ・ログの形態で情報をオペレータに提供するように構成されている。いくつかのそのような実施形態では、データ・ログは品質管理のための合格/不合格基準を単に示す。合格/不合格基準は、CNS担持基材上のCNS担持量の測定値を含んでもよい。いくつかの実施形態では、フィードバック・モジュールが、例えばモニタ・インタフェースを介してオペレータに直接報告を行う場合、オペレータは、変更するためのあらゆるパラメータを決定することができる。いくつかの実施形態では、フィードバック・モジュールは、電子信号によって成長チャンバ及びその制御装置に報告を行うことができる。いくつかのそのような実施形態では、前記信号は動作の停止を指示することができる。他の実施形態では、前記信号は、温度、炭素供給原料ガスの分圧、不活性ガスの分圧、ライン速度、及びそれらの組み合わせを示唆し、またそれらを増減させることができる。

【0062】

図2(b)及び図3に示す本発明のシステムは、2点導電性コンタクト250を有する抵抗測定モジュールを含むが、いくつかの実施形態では本発明のシステムは4点導電性コンタクトを備えることができ、この場合、外側のコンタクト対は電流を送出するように構成され、内側のコンタクト対は電圧を測定するように構成されている。オームの法則 $V = IR$ によって、抵抗は $R = V / I$ として求めることができる。いくつかの実施形態では、4点コンタクトは、CNS担持基材を巻き取りスプール220又は同様の回収マンドレルへと前進させることができる導電性ローラを備える。

【0063】

ここで図4のa)~g)を参照すると、4点導電性コンタクト・アレイに基材205を通すための多数の構成が図示されており、対a)/b)、c)/d)、及びe)/f)は変性したものである(degenerate)。いくつかの実施形態では、構成の的確な選択は、とりわけ、基材上の所望の張力、導電性ローラとの接触表面積、基材の可撓性等に応じて決定することができる。この点で、導電性コンタクト250の配置によって更に調節を行うことも可能である。図5のa)~c)を参照すると、いくつかの実施形態では、4点導電性コンタクトは、例えば図5a)に示すように同一直線上(co-linear)にある。他の実施形態では、図5b)及び図5c)に示すように、4点導電性コンタクトはジグザグに配置されている。ここで留意すべきは、導電性コンタクトの横方向の配置が基材上の張力を変更する際に特に有効であることである。いくつかの実施形態では、第1及び第2のコンタクト並びに第3及び第4のコンタクトの間の距離は、それぞれ、第2のコンタクトと第

10

20

30

40

50

3のコンタクトとの間の距離よりも大きい。

【0064】

本発明のシステムは、4点コンタクトよりもさらに多くのコンタクトを含んでもよい。いくつかのそのような実施形態では、1つ以上の更に別のコンタクトを外側の対の間に配置し、その追加のコンタクトは多数の電圧測定結果を取得するように構成されている。かかる冗長電圧測定は抵抗測定の精度を上げることができ、従って、CNS担持基材上のCNS担持量を査定精度に影響を及ぼす。いくつかの実施形態では、複数の測定電圧を平均して平均抵抗を得る。いくつかの実施形態では、CNS担持基材上のCNS担持量の測定は、約0.01重量パーセントから約1.0重量パーセント及びそれらの間の値を含む範囲の精度でCNS担持量の数値を与えることができる。いくつかの実施形態では、前記精度は、約0.01重量パーセントから約0.1重量パーセント及びそれらの間の値を含む範囲である。いくつかの実施形態では、前記精度は、約0.1重量パーセントから約0.5重量パーセント及びそれらの間の値を含む範囲内である。精度の正確度合いは、とりわけCNS担持量の程度に依存する。例えば較正曲線の線形部分において検出した場合、約1パーセントの精度は、48オームの抵抗の変化に対応するものとして読み取ることができる。例えばプラス又はマイナス約1オームを測定可能であると想定すると、観察されたノイズの主要因である検出の下端は、約0.01重量パーセントほどの低さである。

10

【0065】

本明細書において開示されたシステムの実施形態によれば、本発明は更に、図3に例示されているように、CNS担持基材を提供するためにCNS成長チャンバにおいて基材上にカーボン・ナノ構造(CNSs)を連続的に合成すること、及び、成長チャンバの遠位端から出たCNS担持基材の抵抗を連続的に監視することを備える方法を提供する。本発明の方法は、CNS担持基材の抵抗を連続的に監視することを含み、かかる監視は、CNS担持基材に電界を印加すること、又は基材に電流を供給すること、及び少なくとも1つの電圧を測定することを備える。

20

【0066】

いくつかの実施形態では、本発明の方法は更に、閾値抵抗測定値に応じてCNS成長チャンバにおける成長条件を変更することを備えてもよい。いくつかのそのような実施形態では、これは、合成パラメータの変更、合成の中止を含むことができ、これらはいずれも、オペレータによって又は抵抗測定モジュールからCNS成長チャンバへの信号によって達成可能である。

30

【0067】

本発明のより良い理解を容易にするため、以下に好適な実施形態の例を示す。以下の例は、本発明の範囲を限定又は規定するものとして読まれるものではない。

【0068】

実施例

この実施例は、連続CNS浸出ガラス繊維成長システムと組み合わせたインライン抵抗測定システムの検出性能を実証する。この場合、最終的な繊維形態の重量パーセントの関数としてのCNSの検出は、ガラス繊維上での6~11%重量のCNSで示される。

40

【0069】

図3は、CNS浸出繊維を生成し、繊維抵抗を連続的に監視するためのシステム300を示す。システム300は、触媒担持前駆物質基材305を受容するCNS成長チャンバ310を含む。CNS合成はチャンバ310内で行われて、その遠位端でCNS担持基材205を提供する。基材205は抵抗測定モジュール210に送出され、巻き取りスプール230に巻き取られる。

【0070】

触媒担持前駆物質基材305は、前処理で鉄ベースの触媒によって触媒作用を受けたEガラス繊維から成る。この例では、投入される触媒担持前駆物質基材305は一定のままである。

50

【0071】

触媒担持前駆物質基材 305 は、巻き取りスプール 230 によって引っ張られ、毎分 6 . 1 メートルの一定の速度で C N S 成長チャンバ 310 を通過する。C N S 成長システムを、700 ~ 800 の一定の成長温度に維持する。不活性キャリア・ガスとして窒素ガスを用い、反応ガスとしてエチレン、エタン、アセチレン、又はメタン等の炭化水素ガスを用いる。炭化水素ガス対窒素ガスの比率を 0 . 3 で一定に保持し、合計流量を毎分 1 . 5 ~ 3 リットルの間に調節する。

【0072】

流入ガスの合計流量を調節し、一定の成長温度及び基材供給速度を維持することによって、C N S 担持基材 205 は、6 から 11 パーセントの間の合計最終繊維重量の重量パーセントで表される C N S 成長量に制御される。

10

【0073】

次いで、C N S 担持基材 205 は引っ張られて 2 点抵抗測定モジュール 210 を通過する。モジュール 210 は、導電性ローラ及びベアリングを用いて、抵抗計 260 により供給された電流を送出する。抵抗計 260 は、測定された C N S 重量パーセント・データとその後の相関のために抵抗測定データを連続的に取得するデータ捕獲システム（図示せず）に接続されている。

【0074】

C N S 担持基材 205 は、引っ張られて抵抗測定モジュール 210 を通過した後、最終的に巻き取りスプール 230 に巻き取られる。

【0075】

20

図 6 に、この例の結果として収集されたデータを示す。その相関曲線は、抵抗の増加が繊維上の 1 重量パーセント C N S 当たり略 48 オームである 6 ~ 11 % の間のガラス繊維上の C N S 重量パーセント間で線形関係を実証している。この例の間に測定された約 1 オームのノイズに基づいて、C N S 浸出繊維に関して約 0 . 02 重量パーセントの測定分解能が期待される。

【0076】

上述の実施形態は単に本発明の例示に過ぎないこと及び本発明の範囲から逸脱することなく当業者によって上述の実施形態の多くの変形が考えられ得ることは理解されよう。例えば本明細書において、本発明の例示的な実施形態の完全な記載及び理解を提供するために多くの具体的な詳細事項を提供している。しかしながら、それらの詳細事項の 1 つ以上がなくとも、又は他のプロセス、材料、構成要素等でも本発明を実施可能であることを当業者は認識するであろう。

30

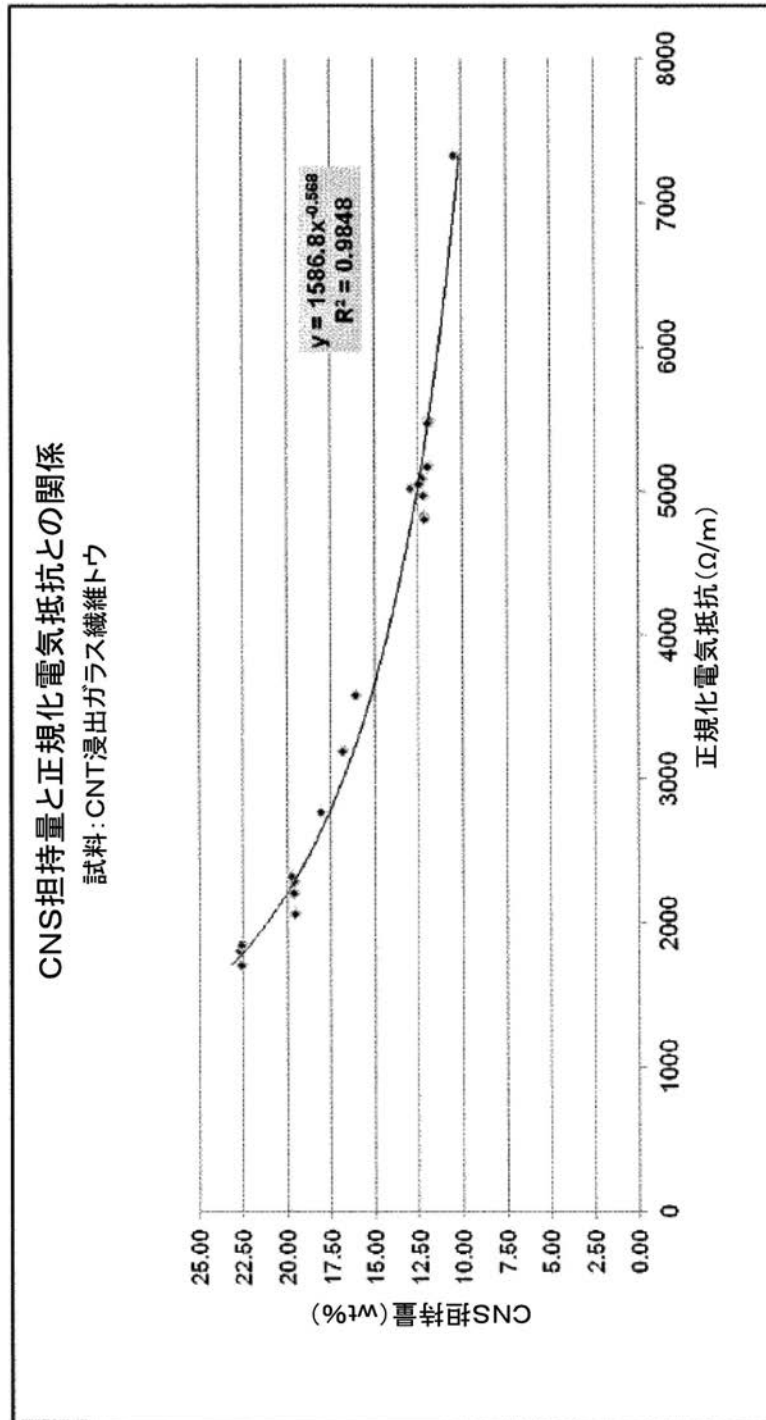
【0077】

更に、いくつかの例において、例示的な実施形態の態様を曖昧にするのを避けるために、周知の構造、材料、又は動作を詳細には示さず又は記載していない。図に示した様々な実施形態は例示であり、必ずしも一定の縮尺通りに図示していないことは理解されよう。本明細書全体において、「一実施形態」又は「実施形態」又は「いくつかの実施形態」に対する言及は、その実施形態（又は複数の実施形態）に関連付けて記載した特定の特徴、構造、材料、又は特性が、本発明の少なくとも 1 つの実施形態に含まれるが、必ずしも全ての実施形態に含まれるわけではないことを意味する。このため、本明細書全体を通して、様々な箇所で「一実施形態では」又は「実施形態では」又は「いくつかの実施形態では」という語句が出現しても、必ずしも同一の実施形態に言及するものではない。更に、特定の特徴、構造、材料、又は特性は、1 つ以上の実施形態においていずれかの適切な方法で組み合わせることができる。従って、かかる変形は以下の特許請求の範囲及びそれらの均等物の範囲内に包含することが意図される。

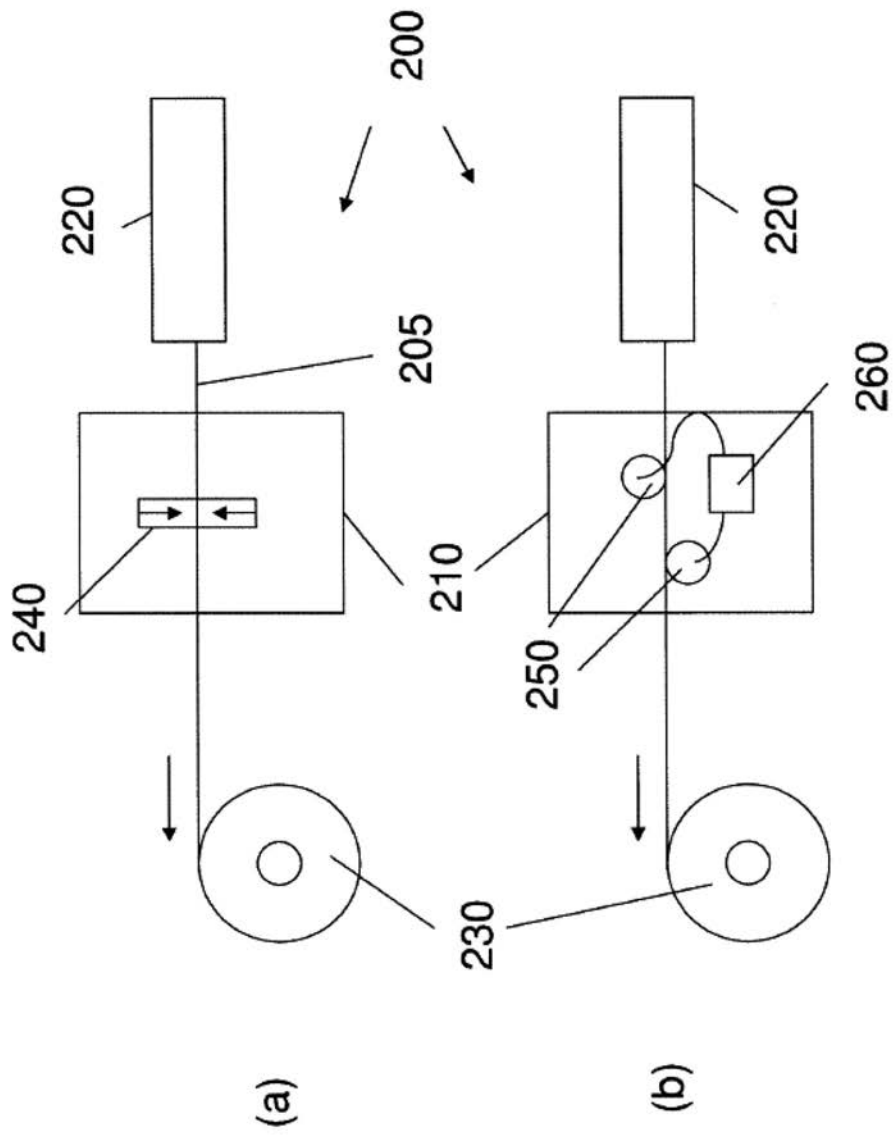
40



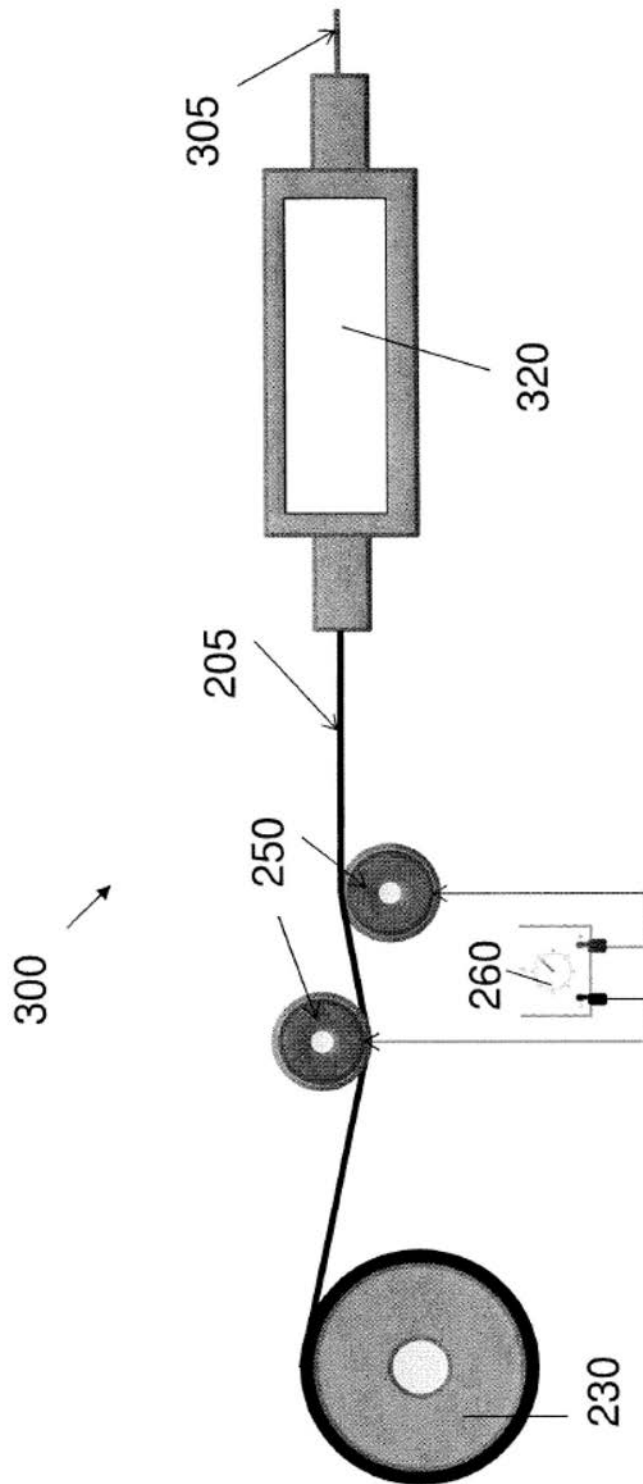
【図 1】



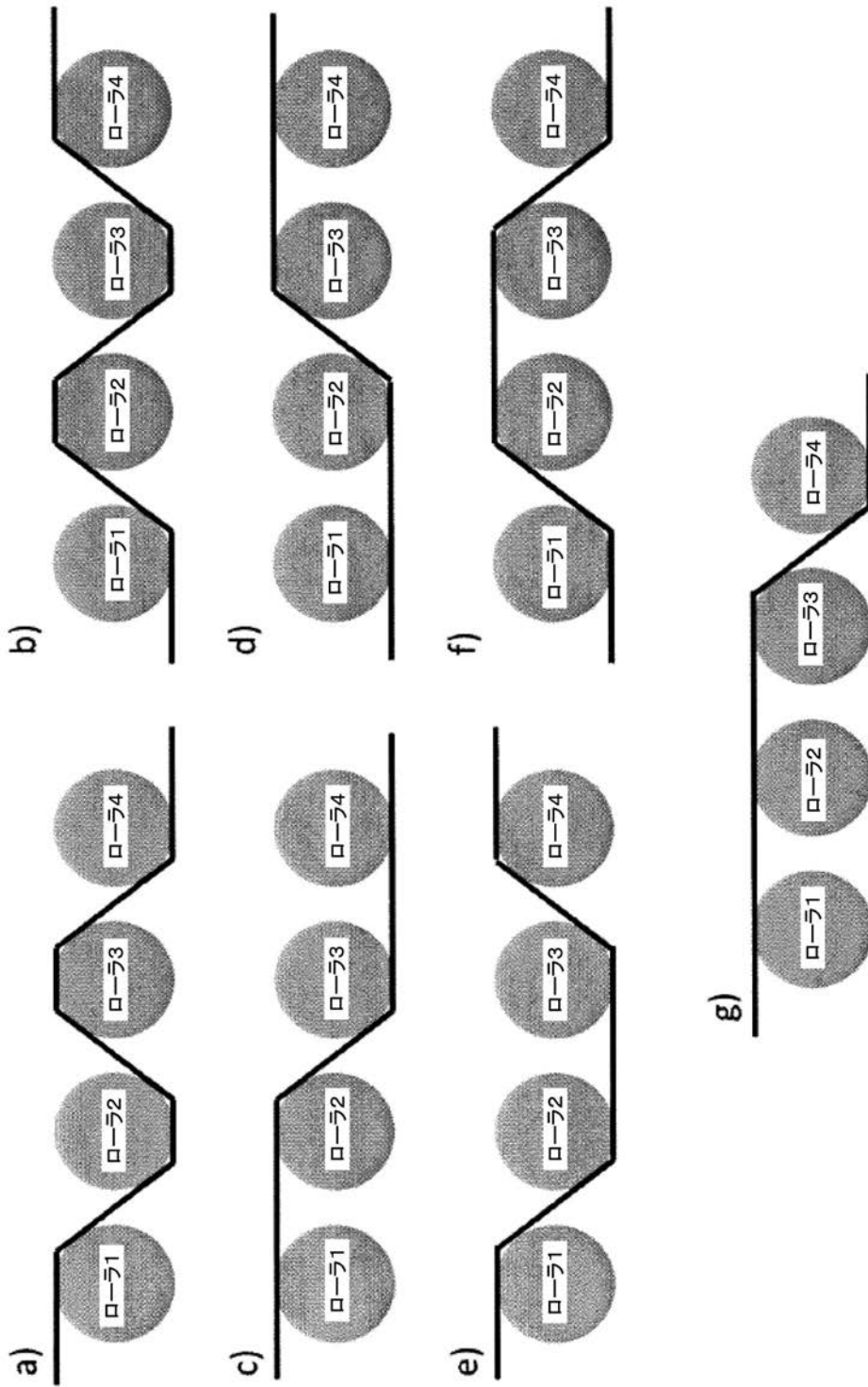
【図 2】



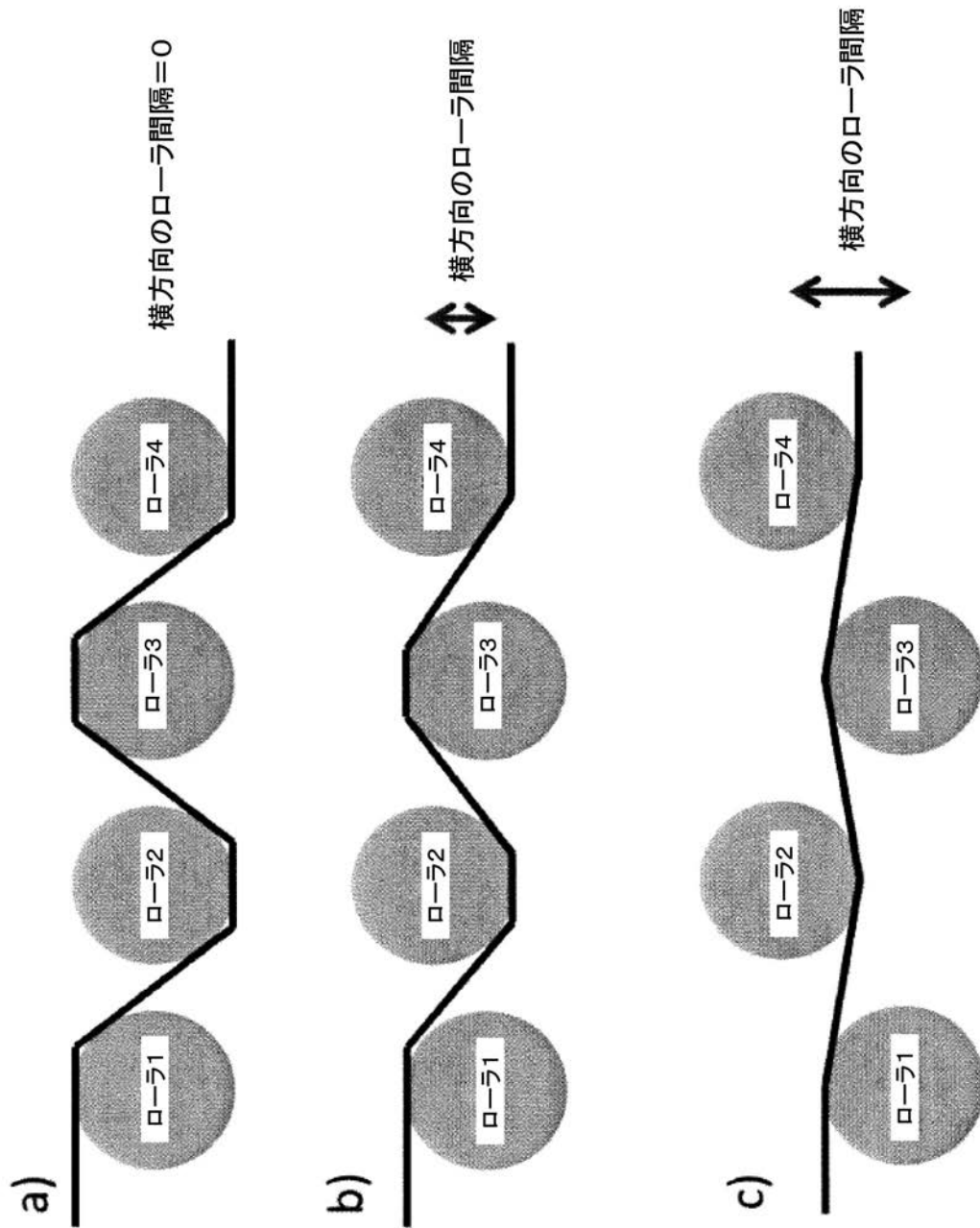
【 図 3 】



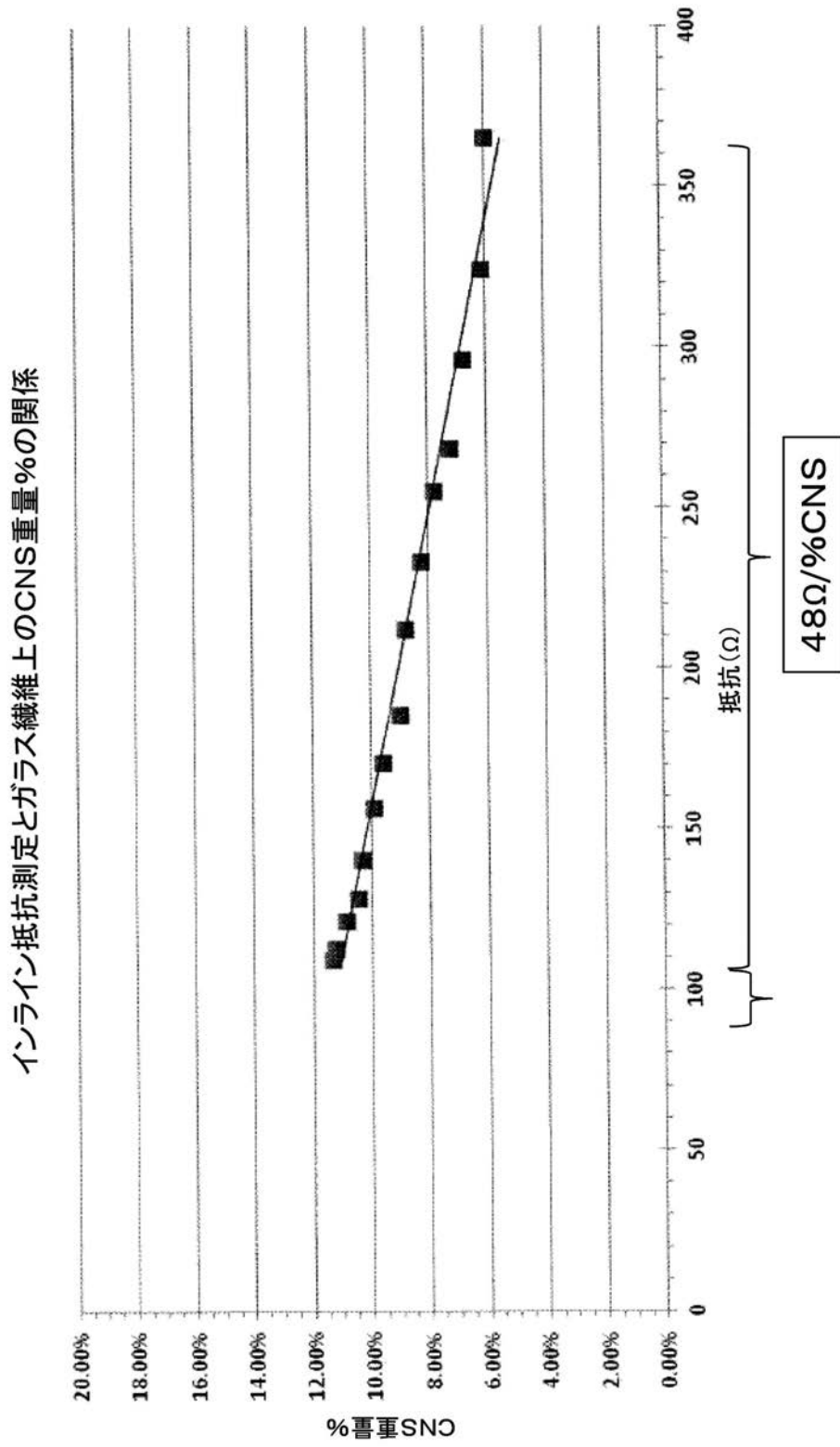
【 図 4 】



【図 5】



【図 6】



## 【 国際調査報告 】

Date of receipt: 01 May 2015 (01.05.2015) PCT/US2013/029196

PCT/US2013/029196 13.05.2013

61500320010



## PATENT COOPERATION TREATY

## PCT

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference 071226-0705	<b>FOR FURTHER ACTION</b> see Form PCT/ISA/220 as well as, where applicable, item 5 below.	
International application No. PCT/US 13/29196	International filing date (day/month/year) 05 March 2013 (05.03.2013)	(Earliest) Priority Date (day/month/year) 07 March 2012 (07.03.2012)
Applicant APPLIED NANOSTRUCTURED SOLUTIONS, LLC		

This international search report has been prepared by this International Searching Authority and is transmitted to the applicant according to Article 18. A copy is being transmitted to the International Bureau.

This international search report consists of a total of 2 sheets.

☐ It is also accompanied by a copy of each prior art document cited in this report.

## 1. Basis of the report

a. With regard to the language, the international search was carried out on the basis of:

- ☒ the international application in the language in which it was filed.  
☐ a translation of the international application into \_\_\_\_\_ which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 23.1(b)).

b. ☐ This international search report has been established taking into account the rectification of an obvious mistake authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rule 43.6bis(a)).

c. ☐ With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, see Box No. I.

2. ☐ Certain claims were found unsearchable (see Box No. II).

3. ☐ Unity of invention is lacking (see Box No. III).

4. With regard to the title,

- ☒ the text is approved as submitted by the applicant.  
☐ the text has been established by this Authority to read as follows:

5. With regard to the abstract,

- ☒ the text is approved as submitted by the applicant.  
☐ the text has been established, according to Rule 38.2, by this Authority as it appears in Box No. IV. The applicant may, within one month from the date of mailing of this international search report, submit comments to this Authority.

6. With regard to the drawings,

- a. the figure of the drawings to be published with the abstract is Figure No. 1  
☒ as suggested by the applicant.  
☐ as selected by this Authority, because the applicant failed to suggest a figure.  
☐ as selected by this Authority, because this figure better characterizes the invention.
- b. ☐ none of the figures is to be published with the abstract.

18. 5. 2015

Date of receipt: 01 May 2015 (01.05.2015) PCT/US2013/029196

PCT/US2013/029196 13.05.2013

2

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US 13/29196

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(8) - G01N 19/00 (2013.01)

USPC - 73/335.05

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)

IPC(8) - G01N 19/00 (2013.01)

USPC - 73/335.05

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
USPC: 73/204.25; 977/953,742 (search terms- See below)

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

PatBase and Google. Search terms: quality, test, standard, carbon, nanotube, nanostructure, substrate, support, continuous, ongoing, measure, monitor, resist, conduct, resistivity, support, fiber, ribbon, tape, mesh, electric, field, inductance, capacitance, feedback, feed, back, process, control, pressure, temperature, gas, beltspeed, linespeed, d

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2011/0089958 A1 (Malecki et al.) 21 April 2011 (21.04.2011) Entire document, especially para [0004], [0033], [0034], [0035], [0040], [0056], [0078], [0100]-[0109] X 1, 3 LOIS 10, 13-19	1, 3, 10 and 12-19
Y		2, 4-9 and 11
Y	US 5,891,306 A (Chase et al.) 06 April 1999 (06.04.1999) Entire document, especially cl 14 and col 2, ln 14-18; col 2, ln 66 to col 3, ln 10	2, 4-9
Y	US 2005/0150620 A1 (Hamada et al.) 14 July 2005 (14.07.2005) Entire document, especially para [0064]).	11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

\* 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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 April 2013 (14.04.2013)

Date of mailing of the international search report

13 MAY 2013

Name and mailing address of the ISA/US

Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450  
Facsimile No. 571-273-3201

Authorized officer:

Lee W. Young

PCT Helpdesk: 571-272-4300  
PCT OSP: 571-272-7774



## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, IS, JP, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

(74)代理人 100167025  
弁理士 池本 理絵

(74)代理人 100168642  
弁理士 関谷 充司

(74)代理人 100096769  
弁理士 有原 幸一

(74)代理人 100107319  
弁理士 松島 鉄男

(74)代理人 100114591  
弁理士 河村 英文

(72)発明者 マレキー, ハリー, シー.  
アメリカ合衆国、2 1 0 0 9 メリーランド州、アビンドン、メドウ パレイ ドライブ 3 3 0 4

(72)発明者 ガイグラ, ランディ, エル.  
アメリカ合衆国、2 1 2 3 4 メリーランド州、パークビル、5 番 アベニュー 2 7 0 8

(72)発明者 フライシャー, コーリー, エー.  
アメリカ合衆国、2 1 0 9 3 メリーランド州、ティモニアム、ルーター ロード 1 8 0 1

(72)発明者 リュー, ハン  
アメリカ合衆国、2 1 0 9 3 メリーランド州、ルーザービル - ティモニアム、ソルトヒル コート 2 8

(72)発明者 マレット, ブランドン, ケー.  
アメリカ合衆国、2 1 2 1 7 メリーランド州、ボルチモア、パーク アベニュー 1 6 3 1、アパート 7

(72)発明者 マークラ, サミュエル, ジェイ.  
アメリカ合衆国、2 1 9 1 1 メリーランド州、ライジング サン、プリンシピオ ロード 1 8 1 9

F ターム(参考) 2G028 BC01 CG02 HN09 HN11 HN13 JP02 LR07  
2G060 AA09 AA20 AF07 AG03 AG11 EB03 EB07 HC13 HD03 KA15  
4G146 AA07 AA11 AB06 AC19B AC20A AC20B AC26B AD15 AD20 AD22  
BA12 BB15 BC50 DA03 DA43