

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009年3月5日 (05.03.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/028682 A1

(51) 国際特許分類:
C01B 31/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2008/065579

(22) 国際出願日: 2008年8月29日 (29.08.2008)

(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2007-221960 2007年8月29日 (29.08.2007) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人物質・材料研究機構 (NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 Ibaraki (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 車 承一 (SEUNG, Il Cha) [KR/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立行政法人物質・材料研究機構内

Ibaraki (JP). 宮澤 薫一 (MIYAZAWA, Kunichi) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 金 濟德 (KIM, Jedeok) [KR/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 西澤 利夫 (NISHIZAWA, Toshio); 〒1020073 東京都千代田区九段北4丁目3番14号 九段堀江ビル6F Tokyo (JP).

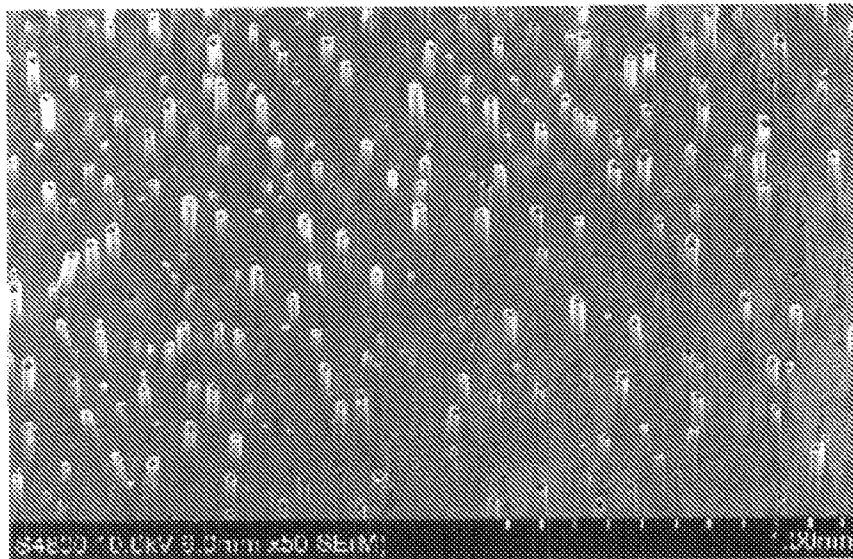
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: SUBSTRATE HAVING FULLERENE FINE WIRE AND METHOD FOR MANUFACTURE THEREOF

(54) 発明の名称: フラーレン細線付き基盤とその製造方法

[[図2]]



(57) Abstract: Disclosed is a substrate having a fullerene fine wire, which is applicable to a catalyst, a column material, a template for a chemical synthesis, an electric field radiation element, a field effect transistor, a photonic crystal and the like. The substrate having a fullerene fine wire comprises a substrate and a fullerene fine wire arranged in a vertical direction relative to the surface of the substrate.

[続葉有]

WO 2009/028682 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, 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 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE,

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

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

フラーレン細線付き基盤とその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、フラーレン細線が基盤の表面に付着したフラーレン付き基盤とその製造方法に関する。

背景技術

[0002] フラーレンから成る中空細線は、液－液界面析出法によって合成することができる。液－液界面析出法による中空フラーレン細線の合成は、特許文献1～3のように出願が既に存在する。

また、出願者らは、非特許文献1～5に示すように、 C_{60} から成る中空細線が、 C_{60} の白金誘導体である $(h^2-C_{60})Pt(PPh_3)_2$ を添加した C_{60} のトルエン溶液とイソプロピルアルコールを用いた液－液界面析出法において、自己組織的に合成できることを発見した。

[0003] 具体的には、フラーレンのピリジン飽和溶液とイソプロピルアルコールの液－液界面析出法によって合成した、中空な C_{70} 細線、中空な C_{60} －15mol% C_{70} 細線、中空な C_{60} 細線を、生成した。

フラーレン細線の配向体は、触媒、カラム材料、化学合成テンプレート、電界放射素子、電界効果トランジスタ、太陽電池、燃料電池、リチウムイオン電池、医薬品ベクター、固体電解質材料、ガスセンサー素子、フォトニック結晶、フォトニック結晶におけるフォトルミネッセンス現象を利用したレーザーなど、極めて広い応用の可能性があり、実用化された際の経済的効果は莫大なものと思われるが、しかるに、これらの効果を最も発揮しやすいと思われるフラーレン細線を基盤に垂直に配向させることは実現していなかった。

[0004] 特許文献1:特許第3785454号

特許文献2:特願2004－194174

特許文献3:特願2004－290787

非特許文献1:K. Miyazawa and T. Suga, “Transmission electron micr

oscopy investigation of tubular and capsular needlelike crystals of C60 produced by the liquid-liquid interfacial precipitation method”, J. Mater. Res., 19[11](2004)3145 – 3148.

非特許文献2:Kun'ichi Miyazawa, Jun-ichi Minato, Tetsuro Yoshii, Masahisa Fujino and Tadatomo Suga, ” Structural characterization of the fullerene nanotubes prepared by the liquid-liquid interfacial precipitation method”, J. Mater. Res., 20[3](2005)688-695.

非特許文献3:Kun'ichi Miyazawa, Jun-ichi Minato, Tetsuro Yoshii and Tadatomo Suga, “Characterization of fullerene nanotubes prepared by the liquid-liquid interfacial precipitation method”, Sci. Technol. Adv. Mater., 6[3-4](2005)388-393. Sci. Technol. Adv. Mater. 6[3-4](2005)272-277.

非特許文献4:Jun-ichi Minato, Kun'ichi Miyazawa and Tadatomo Suga, “Morphology of C60 nanotubes fabricated by the liquid-liquid interfacial precipitation method”,

非特許文献5:J. Minato and K. Miyazawa, “C60 fullerene tubes as removable templates”, J. Mater. Res., 21[2](2006)529-534.

発明の開示

[0005] 本発明は、このような実情に鑑み、フラーレン細線を基盤に対して垂直に配向したフラーレン細線付き基盤とその製造方法を提供することを目的とする。

発明1のフラーレン細線付き基盤は、表裏を貫通する孔が形成されている表裏貫通型多孔質体で構成される基盤の表面にフラーレン細線が垂直に配向されていることを特徴とする。

[0006] 発明2のフラーレン細線付き基盤は、フラーレン細線は中空構造であることを特徴とする。

[0007] 発明3のフラーレン細線付き基盤は、フラーレン細線の断面形状が六角形状を有していることを特徴とする。

[0008] 発明4のフラーレン細線付き基盤の製造方法は、フラーレンの良溶媒にフラーレン

を溶解したフラーレンの良溶媒溶液の下方から、基盤を構成する表裏貫通型多孔質体を介してフラーレンの貧溶媒を連続して注入し、前記良溶媒溶液と前記貧溶媒との間に形成される液－液界面を前記基盤の上表面から良溶媒溶液側に移動させることにより、前記液－液界面にて析出するフラーレン結晶を前記基盤の上表面から良溶媒溶液側に成長させることを特徴とする。

[0009] 発明5のフラーレン細線付き基盤の製造方法は、液－液界面の移動速度を $0.1 \mu\text{m}/\text{min} \sim 1000 \mu\text{m}/\text{min}$ の範囲とすることを特徴とする。

[0010] 発明6のフラーレン細線付き基盤の製造方法は、蛍光灯照射下でフラーレンの良溶媒溶液にフラーレンの貧溶媒を注入することを特徴とする。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図1は、上部ガラスチューブに入れた C_{60} 飽和トルエン溶液に、多孔質アルミナ膜を介して、下部ガラスチューブに入れたイソプロピルアルコールを注入する装置の模式図である。

[図2]図2は、多孔質アルミナ膜に垂直に配向成長した C_{60} 中空針状結晶を斜め上方から観察した走査電子顕微鏡 (SEM) 像である。

[図3]図3は、図2と同じ垂直配向 C_{60} 針状結晶を、アルミナ膜に垂直な方向から観察したSEM像である。

[図4]図4は、垂直配向 C_{60} 中空針状結晶を斜め上方から、高倍率で観察したSEM像である。

[図5]図5は、垂直配向 C_{60} 中空針状結晶を、アルミナ膜に垂直な方向から、高倍率で観察したSEM像である。

[図6]図6は、垂直配向 C_{60} 針状結晶のX線回折図形である。

[図7]図7は、垂直配向 C_{60} 針状結晶と、99.95%純度の C_{60} 粉末の高速フーリエ変換赤外線吸収スペクトルである。

発明を実施するための最良の形態

[0012] 前記特許文献1には、フラーレンの良溶媒溶液とフラーレンの貧溶媒を合わせることにより、フラーレンの過飽和状態を実現する液－液界面を形成してフラーレン結晶核を析出させ、そこから成長軸方向にフラーレンを密に充填して針状結晶から成るフ

ラーレン細線を成長させることを原理として用いている。

本発明はこのようなフラーレンの良溶媒溶液と貧溶媒によるフラーレン細線の析出原理を利用するものである。

[0013] 本発明は、フラーレンの良溶媒にフラーレンを溶解した、フラーレンの良溶媒溶液に、フラーレンの貧溶媒を、基盤としての多孔質体(例えば、多孔質膜等)を通して静かに注入することにより、注入した貧溶媒周囲に液-液界面を形成させ、その界面における溶媒の相互拡散により、フラーレンの過飽和状態を実現させてフラーレンの析出現象を基盤に生じさせるものであり、この点は何れの公知例にも示されていないものである。

[0014] 要するに、フラーレンの結晶核に、フラーレンが過飽和となる液-液界面からフラーレンを供給するに際し、前記液-液界面を移動させつつ連続的にフラーレンを供給することにより、フラーレン細線を連続的に成長させることができるものである。すなわち、本発明は、フラーレンの良溶媒溶液の下方から、多孔質体を介して貧溶媒を連続して注入することにより、フラーレンが過飽和となる液-液界面をフラーレン細線の成長速度に合うように多孔質体の上表面から良溶媒溶液側に徐々に移動させ、これによりフラーレン細線の先端に連続的にフラーレンを供給する。そして最終的に、多孔質体の上表面に垂直に配向した、フラーレンの針状結晶から成るフラーレン細線を合成するものである。合成されたフラーレン細線は、長さ10～500 μm 、外径5～100 μm のものとすることができ、中でも長さ50～400 μm 、外径10～50 μm のものとすることができる。

フラーレンは、 C_{60} 、 C_{70} 以上の高次フラーレン、La等の金属原子を各種のフラーレンに内包したフラーレン(例えば、 C_{82} フラーレンにLaを内包したフラーレン($\text{La}@\text{C}_{82}$ とも表す))などの金属原子内包フラーレン、フラーレンの誘導体を用いることができる。

[0015] 本発明における基盤は、多孔質体で構成され、表裏に貫通している孔が形成されていることを要する。これは、フラーレンの貧溶媒を多孔質体の孔を通してフラーレンの良溶媒溶液に注入するためである。

[0016] 多孔質体の孔のサイズは、例えば、単層カーボンナノチューブの内径程度の1nm

以上の大きさとすることができ、好ましくは、孔径1nm～200nmの範囲、より好ましくは孔径20nm～200nmの範囲のものでとすることができる。多孔質体の孔の長さは、例えば、1nm以上1000 μ m以下の長さとしてとすることができる。孔の配列は、任意の配列でも、幾何学的に整った形でも良い。孔の数は、ひとつ、もしくは、2つ以上である。

上記多孔質体の具体例としては、アルミナ膜、セラミックス膜、プラスチック膜、金属膜、ガラス膜等の各種の材質からなる膜状体を例示することができ、膜厚は1nm以上1000 μ m以下の任意の厚さにすることができる。多孔質体の材質は、フラーレンの溶媒に侵されない材質であれば、何でも用いることができる。

多孔質体の重力場に対する方向は、平行でも、鉛直でも、任意の方向を向いていても良い。

[0017] フラーレンの良溶媒は、トルエン、キシレン、二硫化炭素、ベンゼンなど、従来周知のフラーレン良溶媒であれば何ら問題なく使用できる。

また、フラーレンの貧溶媒は、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、水、酢酸など何を用いても良いが、フラーレンの良溶媒と相互に溶解度を持つものが良く、互いに接触することにより、フラーレンの析出を実現させるものであれば良い。

フラーレン細線の合成時におけるフラーレンの良溶媒溶液や貧溶媒の液温は、0℃～25℃とし、好ましくは、5℃～10℃の範囲とする。

[0018] 本発明は、上記の通り、フラーレンの良溶媒にフラーレンを溶解した、フラーレンの良溶媒溶液に貧溶媒を注入することによって、フラーレンが過飽和となる液-液界面をフラーレン細線の成長速度に合うように移動させ、これによりフラーレン細線の先端に連続的にフラーレンを供給するものである。したがって、フラーレン細線を効果的に成長させるためには、液-液界面の移動速度が所定の速度となるように貧溶媒の注入速度を適切に設定することが必要である。このような液-液界面の移動速度としては、例えば、0.1 μ m/min～1000 μ m/minが好ましいものとされ、より好ましくは50 μ m/min～200 μ m/minである。そして液-液界面の移動速度を0.1 μ m/min～1000 μ m/minとするためには、貧溶媒の注入速度を、 1×10^{-5} mL/min

n~1mL/minにすることが考慮される。後述する実施例のように、貧溶媒の注入速度を、0.02~0.05mL/minにしてもよい。

[0019] 本発明は、炭素材料に属し、フラーレン分子から成るフラーレン細線(針状結晶)を、電界、高周波等の電気的手段を使わずして、多孔質体を通じて、フラーレンの良溶媒飽和溶液にフラーレンの貧溶媒を接触させる液-液界面析出法によって、基盤に垂直にフラーレン針状結晶を配向させ、並ばせることにある。

[0020] このように基盤に垂直配向させたフラーレン細線を、垂直配向晶と呼ぶ。

垂直配向晶は、中空なもの、中空でないものの2種類が可能であるが、本発明によれば、フラーレンの配向針状結晶は、中空構造とすることができる。

フラーレンから成る中空針状結晶アレーは、中空な半導体針状結晶でもあるので、電極を付けることにより、ガスや液体の吸着をモニターするセンサーや太陽電池素子など、として用いることができる。さらに、触媒や化学薬品の物質担持、液体・ガス流路、光導波路に用いることができる。マイクロメートルサイズの大きな空間を持たせることができるので、マイクロメートルサイズの大きな粒子や物質を充填させることも可能となる。

[0021] 本発明におけるフラーレン細線は基盤に垂直に配向しているので、配列をデザインすることにより、フォトニック結晶とすることができる。また、樹脂や金属などと複合することによって、チャンネルを持った多孔質樹脂や多孔質金属を作ることができる。基盤のアルミナ膜表面に樹脂の膜を張り、C₆₀等のフラーレンから成る中空の針状結晶を固定して、さらにアルミナ膜を水酸化ナトリウムなど、適当な試薬により除去することによって、C₆₀等のフラーレンから成る自立した配向中空針状結晶の並びを得ることができる。

[0022] また、C₆₀から成る中空針状結晶アレーは、トルエンなどの有機溶媒によって溶解させることができるので、化学合成の可除去テンプレートとして使用することができる。すなわち、前記C₆₀から成る中空針状結晶アレーの内外空間を鋳型として物質を合成し、前記C₆₀から成る中空針状結晶アレーを溶解し去ることにより、配向した新規合成物質のアレーを得ることができる。また、高温に加熱することにより、導電性カーボンアレーを得ることができ、燃料電池電極材料、リチウムイオン電池電極材料、フィー

ルドエミッション素子など数多くの電子デバイス、多孔質構造生成による水素ガスなどの種々のガス貯蔵に用いることができる。

[0023] さらに、前記 C_{60} から成る中空針状結晶アレー合成方法は、 C_{60} のみならず、 C_{70} 、 C_{76} などの高次フラーレンや、 C_{82} フラーレンにLaを内包したフラーレンなどの金属原子内包フラーレンからなる中空針状結晶の合成にも使うことができる。さらには、フラーレン以外の物質の良溶媒溶液にその物質の貧溶媒溶液を用いる系においても等しく適用することができるものである。

[0024] 非特許文献2では、 C_{60} 細線の成長が可視光によって促進されることが示されている。本発明では、可視光照射下でフラーレン細線の合成を行うことにより基盤上にフラーレン細線をより効果的に成長させることができる。ここでの可視光照射は、低温恒温器に内蔵されている蛍光灯による光の照射で置き換え可能であり、可視光を発生させることができるものであれば、発光ダイオードや他の蛍光体を用いても同様の効果を発揮させることができる。

実施例

[0025] 過剰の C_{60} 粉末(昇華法、純度99.95%、MTR Ltd.)を無水トルエン(和光純薬(株)、99.5%)に加えて、30分間超音波照射することにより、 C_{60} のトルエン溶液を調製した。これを、シリンジ用のテフロン(登録商標)製多孔質フィルター(膜孔450nm、PuradiscTM; Whatman Inc., Clifton, NJ, USA)を用いてろ過し、 C_{60} 飽和トルエン溶液を得た。全試薬は、納品されたままのものを用いて、精製は行なわなかった。

[0026] 直径25mmのガラス製のフィルターろ過器を用いて、 C_{60} の垂直配向針状結晶(以下、垂直配向晶)を作製した。図1に装置の構成を示す。

フィルターろ過器の下部部分は、シリンジポンプに接続しているシリンジ(注射器)と接続しており、気温を5°Cに保った低温恒温器(SANYO MIR-153)中に設置してある。この低温恒温器内部の蛍光灯は、点灯させたままで実験した。これにより、針状結晶の成長が促進されることが期待される。

[0027] 陽極酸化アルミナ膜(多孔質アルミナ膜)(商品名Anodisc 25、膜孔径200nmと20nm、Whatman Inc)を、このろ過器の上面に取り付けた。そして、その膜の

上側(表面)に、2mLのC₆₀ 飽和トルエン溶液を注ぎ込み、高純度のイソプロピルアルコール(IPA、99.9%、和光純薬工業(株))を、0.02~0.05mL/minの注入速度で、前記膜の下側(裏面)からシリンジポンプにて前記C₆₀ 飽和トルエン溶液に注入し、垂直配向晶(フラーレン細線)を作製した。このときの界面移動速度は、およそ、100 μ m/minのオーダーである。

[0028] 作製された垂直配向晶は、同じ低温恒温器中で、5°Cで大気中乾燥した。走査電子顕微鏡(Hitachi-4800 FE-SEM)観察は、加速電圧10 kVで行なった。X線回折は、M03XHF22 (MAC Science Co., Ltd.)を用いて行い、赤外分光は、FTS-60 (Bio-Rad DigiLab Division, Cambridge, MA, USA)を用いて行なった。

[0029] 図2に示すように、多孔質アルミナ膜表面から、一様にC₆₀ の中空針状結晶が成長している様子が分かる。また、図3に示すように、多孔質アルミナ膜に垂直に配向して、C₆₀ の中空針状結晶が成長している様子が分かる。観察の結果、これらの垂直配向晶は、多孔質アルミナ膜の全面において生じていることが分かった。

[0030] 図4の高倍率図に示すように、図2、3の針状結晶は、中空な構造を持っていることが明らかである。IPAのC₆₀ 飽和トルエン溶液への注入速度が0.02 mL/minであるとき、中空針状結晶の外径は5~30 μ m、壁厚は1~3 μ m、長さは約500 μ mであった。また、注入速度が0.03mL/minであるときは、外径が50 μ mに増加した。

[0031] さらに、図5に示すように、針状結晶は、六角形の断面を持っており、中空な構造であることが分かる。断面が六角形であることは、垂直配向晶が、溶液中では、溶媒和した六方晶構造であることを意味する。

[0032] 垂直配向晶の外部表面が滑らかであるが、内部表面は粗い凹凸が生じており、しかも、ゲル状であって、内部に含まれていたゾル状の液体が流れ出て形成されたことを示唆している。このことは、図4の内壁に、成長軸方向に沿って溝が形成されている様子からも知ることができる。針状結晶の内部が柔らかいゲル状の物質でできており、その表面層が、結晶化して六方晶を形成したと判断される。表面層の結晶化は、低温恒温器内部に設置されている蛍光灯の光によってもたらされていることが考えられる。

- [0033] 垂直配向晶は、C₆₀ 飽和トルエン溶液中に、アルミナ膜孔を介して、IPAが注入されると、トルエン溶液とIPAの界面が形成され、その界面で過飽和になったC₆₀ が析出することにより、柱状晶が形成されることが考えられる。液-液界面が結晶の析出サイトとして重要な役割を果たすので、IPAの注入速度を適切に選択することが必要であり、上記の0.02～0.05mL/minの注入速度とした。
- [0034] 25mm径の多孔質アルミナ膜を用いた場合において、IPAを0.05mL/min以上の注入速度でC₆₀ 飽和トルエン溶液に注入した場合は、垂直配向晶が得られないことが分かった。これ以上の大きな注入速度になると、C₆₀ 結晶の析出は溶液中で生じて、多孔質アルミナ膜からの成長が不可能であった。
- [0035] また、垂直配向晶の直径と長さは、多孔質アルミナ膜の孔の大きさ(20nmと200nm)に関係が無いことが分かった。このことは、結晶核の析出は多孔質アルミナ膜の上表面にて生じていることを示しているものであり、膜孔内部で結晶核の析出が生じているのではないことを意味する。
- [0036] 図6のX線回折図形に示すように、垂直配向晶は面心立方晶(格子定数 $a = 1.41$ nm)で指数付けすることができる。さらに、(220)ピークが他のピークに比べて非常に強く出ていることから、垂直配向晶が単結晶であり、かつ、垂直配向晶の成長軸が、[110]軸(面心立方晶)に平行であることが分かる。
- [0037] 図7の高速フーリエ変換赤外分光分析(FT-IR)の結果では、垂直配向晶と、純粋なC₆₀ 粉末のプロファイルの特徴が良く一致しており、垂直配向晶は、溶媒がほとんど含まれていない高純度なものであることが分かる。
- [0038] 以上、本実施例では、多孔質アルミナ膜を介してC₆₀ 飽和トルエン溶液中にイソプロピルアルコールを注入することにより、C₆₀ から成る針状結晶が得られた。多孔質アルミナ膜は、膜孔径20nm～200nmのものを用いることができるが、この大きさ以外の膜孔径であっても良い。また、注入によるC₆₀ 飽和トルエン溶液とイソプロピルアルコールの液-液界面の移動速度は、 $0.1 \mu\text{m}/\text{min} \sim 1000 \mu\text{m}/\text{min}$ とすることができるが、 $50 \sim 200 \mu\text{m}/\text{min}$ がより好ましい。液温は、 $0^{\circ}\text{C} \sim 25^{\circ}\text{C}$ とし、好ましくは、 $5^{\circ}\text{C} \sim 10^{\circ}\text{C}$ の範囲である。また、合成中は、蛍光灯点灯下で合成する方法が好ましい。多孔質体表面から成長したフラーレン細線は、中空もしくは中空でない針状結

晶であり、その結晶構造は、六方晶もしくは面心立方晶である。

産業上の利用可能性

[0039] フラーレンの中空配向針状結晶は、触媒、カラム材料、化学合成テンプレート、電界放射素子、電界効果トランジスタ、太陽電池、燃料電池、リチウムイオン電池、医薬品ベクター、固体電解質材料、ガスセンサー素子、フォトニック結晶、フォトニック結晶におけるC₆₀中空針状結晶フォトルミネッセンス現象を利用したレーザーなど、極めて広い応用の可能性があり、実用化された際の経済的効果は莫大なものとなる。

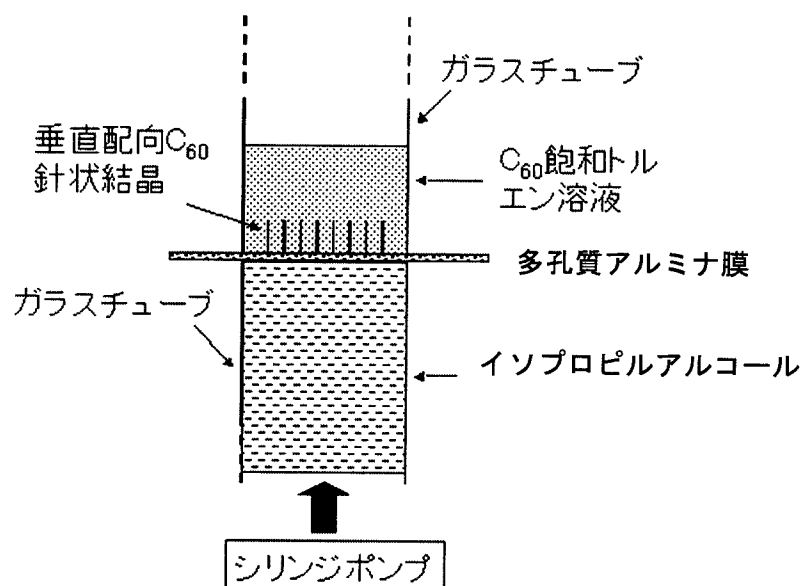
[0040] 本発明によれば、フラーレン細線は、その長さからすれば基盤から最も離れた位置にまで伸長していることになるので、期待されている各種応用分野において各種材料との接触をもっとも安定して接触でき、期待通りの効果を発揮させることが可能になる。

また本発明は、電界などの外部場による効果や種結晶の意図的な配置の手段を用いずに、多孔質体を通じるという液-液界面析出法の新たな形によって、フラーレン細線(針状結晶)を基盤に垂直に配向させることを実現させることに成功したものである。多孔質体を介して、液-液界面移動速度を制御することにより、垂直配向させたフラーレン細線(針状結晶)を得ることのみならず、界面移動速度を制御することによって、無限大の長さの中空なフラーレンナノ細線を成長させることができる可能性が提示された。

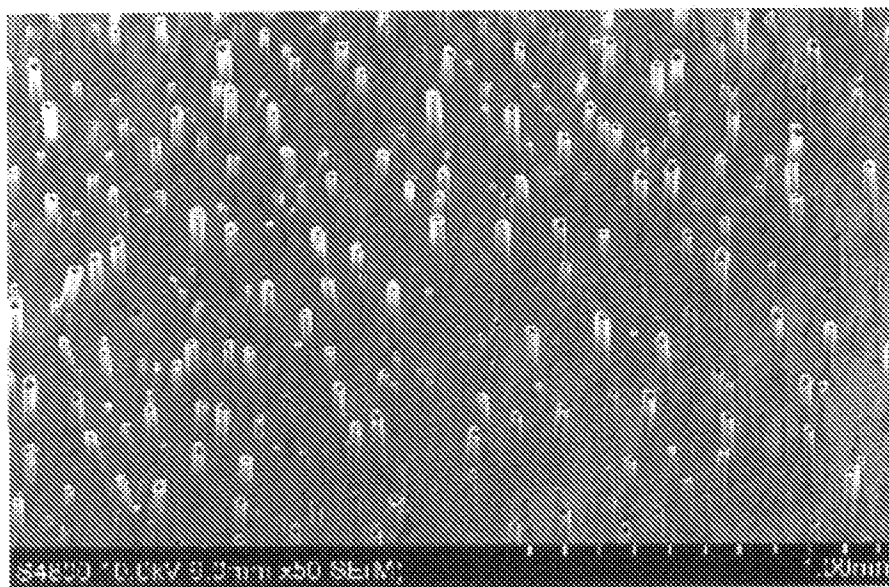
請求の範囲

- [1] 表裏を貫通する孔が形成されている表裏貫通型多孔質体で構成される基盤の表面にフラーレン細線が垂直に配向されていることを特徴とするフラーレン細線付き基盤。
- [2] フラーレン細線は中空構造であることを特徴とする請求項1に記載のフラーレン細線付き基盤。
- [3] フラーレン細線の断面形状が六角形状を有していることを特徴とする請求項2に記載のフラーレン細線付き基盤。
- [4] フラーレンの良溶媒にフラーレンを溶解したフラーレンの良溶媒溶液の下方から、基盤を構成する表裏貫通型多孔質体を介してフラーレンの貧溶媒を連続して注入し、前記良溶媒溶液と前記貧溶媒との間に形成される液－液界面を前記基盤の上表面から良溶媒溶液側に移動させることにより、前記液－液界面にて析出するフラーレン結晶を前記基盤の上表面から良溶媒溶液側に成長させることを特徴とするフラーレン細線付き基盤の製造方法。
- [5] 液－液界面の移動速度を $0.1 \mu\text{m}/\text{min} \sim 1000 \mu\text{m}/\text{min}$ の範囲とすることを特徴とする請求項4に記載のフラーレン細線付き基盤の製造方法。
- [6] 蛍光灯照射下でフラーレンの良溶媒溶液にフラーレンの貧溶媒を注入することを特徴とする請求項4または5に記載のフラーレン細線付き基盤の製造方法。

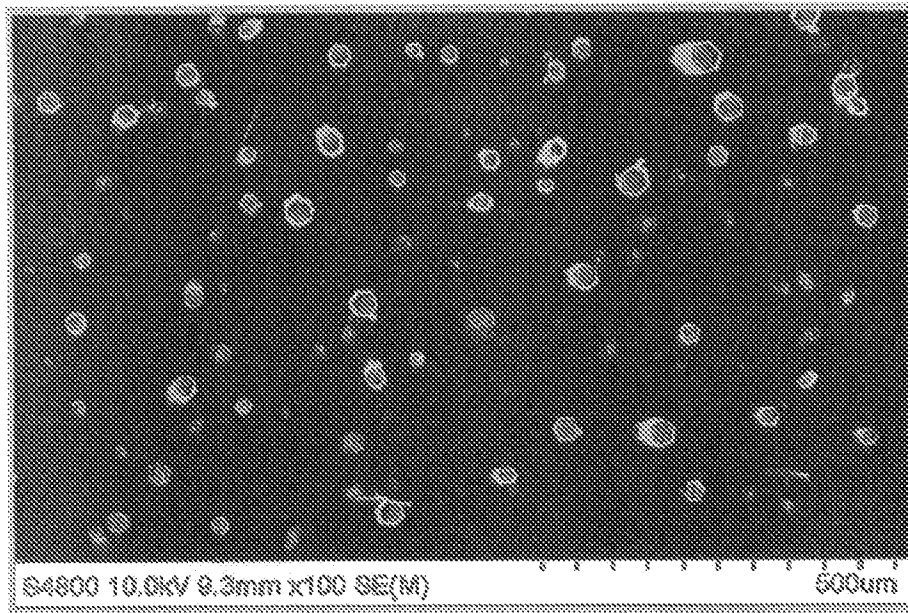
[図1]



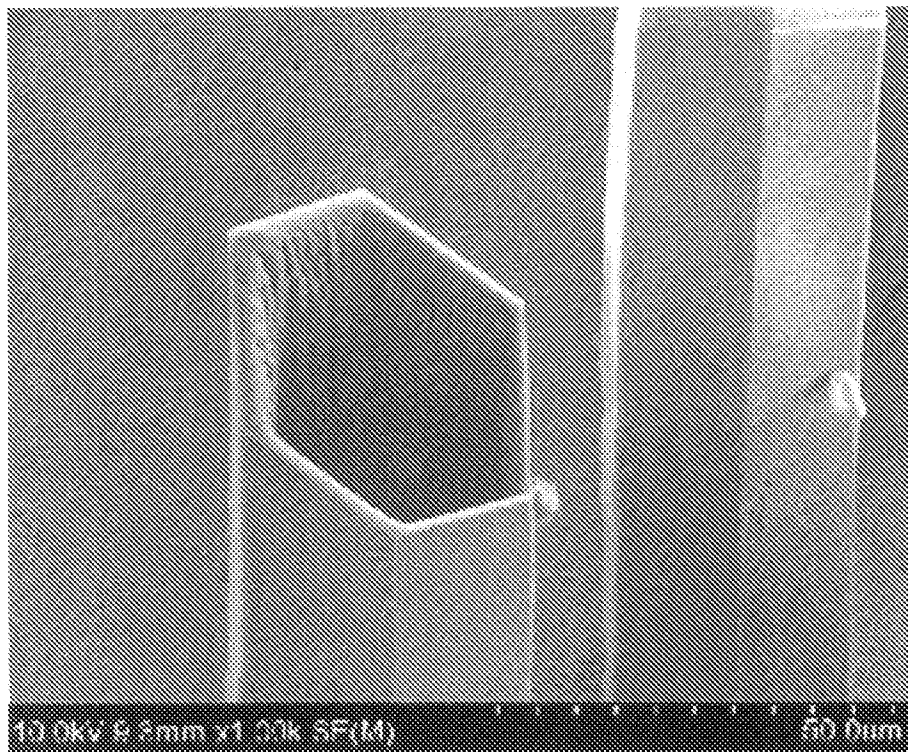
[図2]



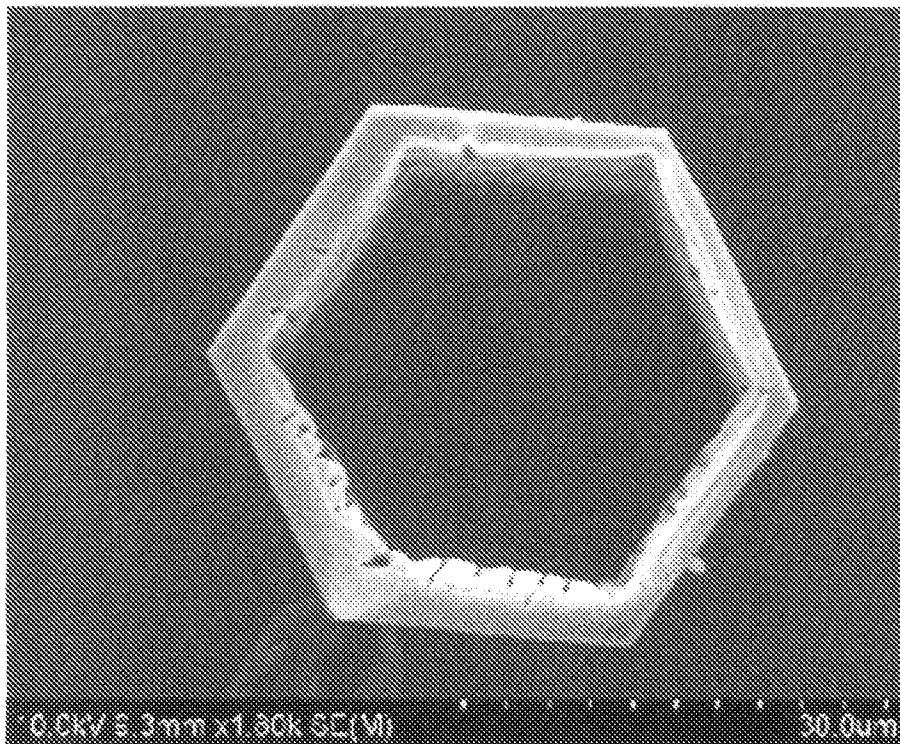
[図3]



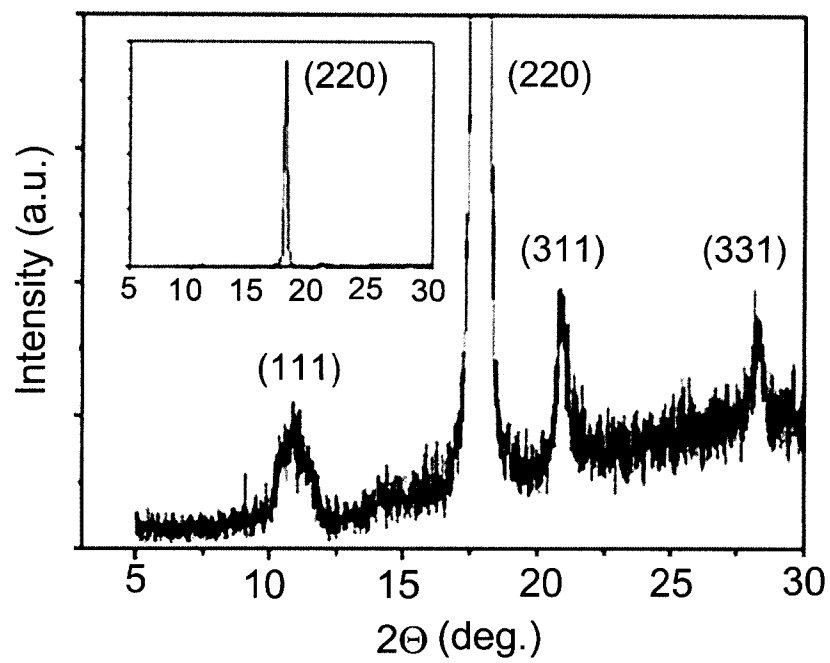
[図4]



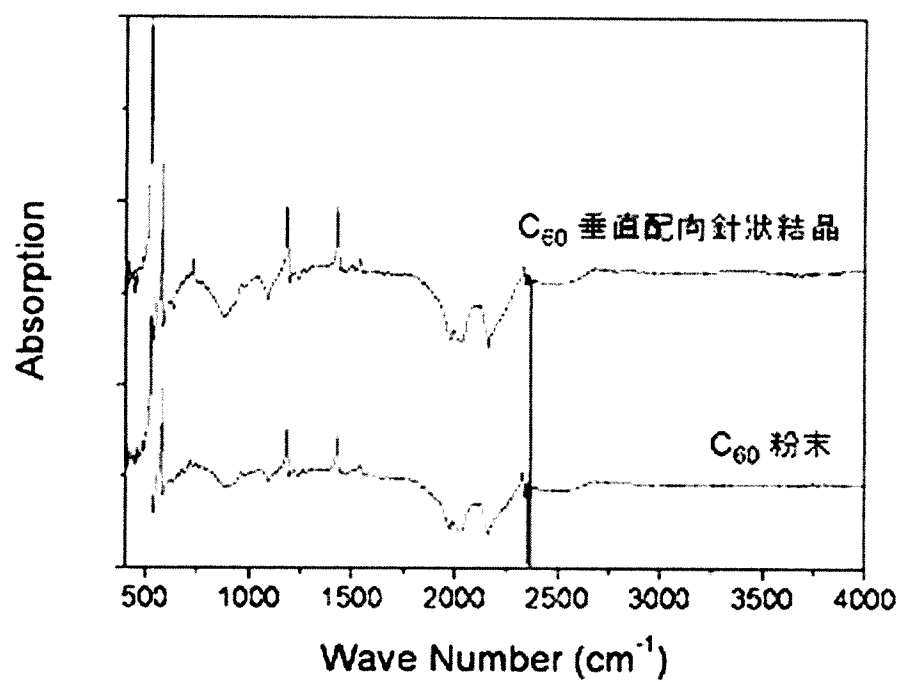
[[図5]]



[[図6]]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/065579

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B31/02 (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)

C01B31/00-31/36

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	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

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

JMEDPlus (JDreamII), JST7580 (JDreamII),
Science Citation Index Expanded (Web of Science)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-191317 A (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 02 August, 2007 (02.08.07), Full text & US 2008/0089827 A & WO 2006/004174 A1	1-6
A	JP 2006-124266 A (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 18 May, 2006 (18.05.06), Full text (Family: none)	1-6

☒ 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
11 November, 2008 (11.11.08)

Date of mailing of the international search report
18 November, 2008 (18.11.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/065579

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 2005-343739 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 15 December, 2005 (15.12.05), Full text & US 2005/0271573 A1	1-6
A	QIU, T. et al., "Self-assembled growth of C ₆₀ nanowhiskers on anodic porous alumina membranes", Appl. Phys. A, 2005.06, Vol. A 81, No. 1, pp. 35-39, ISSN: 0947-8396	1-6
A	LEE, S.-H. et al., "C ₆₀ nanowhisker synthesis using a microchannel reactor", Carbon, 2005, Vol. 43, No. 4, pp. 887-889, ISSN: 0008-6223	1-6

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

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. C01B31/00-31/36

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 0 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 8 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)

JMEDPlus(JDreamII), JST7580(JDreamII), Science Citation Index Expanded(Web of Science)

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 請求の範囲の番号
A	JP 2007-191317 A (独立行政法人物質・材料研究機構) 2007.08.02, 全文 & US 2008/0089827 A & WO 2006/004174 A1	1-6
A	JP 2006-124266 A (独立行政法人物質・材料研究機構) 2006.05.18, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2005-343739 A (日本板硝子株式会社) 2005.12.15, 全文 & US 2005/0271573 A1	1-6

☒ 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 1 . 1 1 . 2 0 0 8

国際調査報告の発送日

1 8 . 1 1 . 2 0 0 8

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)

若土 雅之

4 G

3 7 7 4

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 請求の範囲の番号
A	QIU, T. et al., "Self-assembled growth of C ₆₀ nanowhiskers on anodic porous alumina membranes", Appl. Phys. A, 2005.06, Vol. A 81, No. 1, pp. 35-39 ISSN: 0947-8396	1-6
A	LEE, S.-H. et al., "C ₆₀ nanowhisker synthesis using a microchannel reactor", Carbon, 2005, Vol. 43, No. 4, pp. 887-889 ISSN: 0008-6223	1-6