

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5443756号
(P5443756)

(45) 発行日 平成26年3月19日(2014.3.19)

(24) 登録日 平成25年12月27日(2013.12.27)

(51) Int.Cl. F I
C O 1 B 31/02 (2006.01) C O 1 B 31/02 I O 1 F

請求項の数 20 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2008-519331 (P2008-519331)	(73) 特許権者	508001604
(86) (22) 出願日	平成18年6月8日(2006.6.8)		ザ ボード オブ リージェンツ オブ
(65) 公表番号	特表2008-544939 (P2008-544939A)		ザ ユニバーシティ オブ オクラホマ
(43) 公表日	平成20年12月11日(2008.12.11)		アメリカ合衆国 オクラホマ 73072
(86) 国際出願番号	PCT/US2006/022603		-7264, ノーマン, ワン パート
(87) 国際公開番号	W02007/055744		ナース プレイス, スイート 1510
(87) 国際公開日	平成19年5月18日(2007.5.18)	(73) 特許権者	505404079
審査請求日	平成21年5月25日(2009.5.25)		レサスコ, ダニエル イー,
(31) 優先権主張番号	60/694,545		アメリカ合衆国 オクラホマ 73072
(32) 優先日	平成17年6月28日(2005.6.28)		, ノーマン, ウィロウ レーン 72
(33) 優先権主張国	米国 (US)		2

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブを成長および収集するための方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

カーボンナノチューブ構造であって、

触媒表面を有する触媒平坦基板と、

ランダム配向カーボンナノチューブを含む第一カーボンナノチューブ層；および

垂直配向カーボンナノチューブを含む第二カーボンナノチューブ層と

を含んでおり、

該第一ナノチューブ層は、該第二ナノチューブ層の外部クラストとして配置されるため、
 該第二ナノチューブ層は、該第一ナノチューブ層と該平坦基板の該触媒表面の間に位置
 している、カーボンナノチューブ構造。

【請求項 2】

前記カーボンナノチューブ構造の前記カーボンナノチューブの少なくとも70%は、単
 層カーボンナノチューブである、請求項1に記載のカーボンナノチューブ構造。

【請求項 3】

前記触媒表面は、第V I I I族金属、第V I b族金属、第V b族金属、およびR eから
 なる群から選択される金属を少なくとも一つ以上含む触媒アイランドを含む、請求項1～
 請求項2のいずれか一項に記載のカーボンナノチューブ構造。

【請求項 4】

前記基板の表面上の触媒アイランドは、30nm～100nmの平均距離で分離される
 、請求項1～請求項3のいずれか一項に記載のカーボンナノチューブ構造。

10

20

【請求項 5】

カーボンナノチューブの二層組成物の形成方法であって、
平坦基板を提供するステップと、

該平坦基板に触媒前駆体溶液を適用するステップであって、該触媒前駆体溶液は、シリケート類、シラン類および有機シラン類からなる群より選択される表面湿潤剤を含む、ステップと、

該触媒前駆体溶液を乾燥させて、該基板上に触媒組成物を形成するステップと、

該触媒組成物を有する該平坦基板を反応器内に配置するステップと、

加熱した炭素含有ガスまたはガス化した液体に該平坦基板上的該触媒組成物を曝すステップであって、加熱した炭素含有ガスまたはガス化した液体に該平坦基板上的該触媒組成物を曝す該ステップは、カーボンナノチューブの第一の層をまず成長させ、ここで、該カーボンナノチューブの第一の層は、該平坦基板上的ランダム配向のカーボンナノチューブの水平層であり、次いで、カーボンナノチューブの第二の層を成長させ、該第二の層が垂直方向に成長し、ここで、垂直配向の該カーボンナノチューブの第二の層の成長は、該ランダム配向のカーボンナノチューブの第一の水平層を持ち上げ、その結果、該垂直配向の該カーボンナノチューブの第二の層が、該平坦基板と該ランダム配向のカーボンナノチューブの第一の水平層との間に配置される、ステップとを包含する、方法。

10

【請求項 6】

前記平坦基板から前記カーボンナノチューブを取り除くステップをさらに含む、請求項 5 に記載の方法。

20

【請求項 7】

前記反応器で前記平坦基板上的触媒組成物を前記炭素含有ガスに曝す前に、前記平坦基板を焼成および還元するステップを含む、請求項 5 または請求項 6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】

前記触媒前駆体溶液は、第 V I I I 族、第 V I b 族および第 V b 族の金属、ならびにレニウムからなる群の少なくとも一つの金属を含む、請求項 5 ~ 請求項 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

前記炭素含有ガスまたはガス化された液体は、700 ~ 1000 の温度に加熱される、請求項 5 ~ 請求項 8 のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項 10】

前記触媒前駆体溶液が、触媒金属、表面湿潤剤および触媒安定剤を含み、そして前記方法が、該溶液を前記基板に適用した後に、該触媒前駆体溶液を乾燥させるステップをさらに包含する、請求項 5 ~ 請求項 9 のいずれかに記載の方法。

【請求項 11】

前記カーボンナノチューブの二層組成物の前記カーボンナノチューブの少なくとも 70 % は、単層カーボンナノチューブである、請求項 5 ~ 請求項 10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

前記表面湿潤剤は、ケイ酸、シラン類、ポリシロキサン、ポリカルボシラン、有機シラザン、ポリシラザン、アルコキシド由来シロキサン、アルキルシクロシロキサン、アルキルアルコキシシラン、ポリアルキルシロキサン、アミノアルキルアルコキシシラン、およびアルキルオルトケイ酸からなる群から選択される、請求項 5 ~ 請求項 11 のいずれか一項に記載の方法。

40

【請求項 13】

前記触媒安定剤は、ケイ酸、シラン類、ポリシロキサン、ポリカルボシラン、有機シラザン、ポリシラザン、アルコキシド由来シロキサン、アルキルシクロシロキサン、アルキルアルコキシシラン、ポリアルキルシロキサン、アミノアルキルアルコキシシラン、またはアルキルオルトケイ酸、オルガノチタネート；有機アルミノキシ化合物、有機ジルコネ

50

ートおよび有機マグネシウム化合物からなる群から選択される、請求項 5 ~ 請求項 1 2 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 4】

前記表面湿潤剤および前記触媒安定剤は同じである、請求項 5 ~ 請求項 1 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 5】

前記触媒前駆体溶液は、前記平坦基板上で乾燥することにより、該基板上に触媒アイランドが形成され、該触媒アイランドは 3 0 n m ~ 1 0 0 n m の平均距離で分離される、請求項 5 ~ 請求項 1 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 6】

単層カーボンナノチューブが前記垂直配向のカーボンナノチューブの第二の層の 6 0 % ~ 9 9 % を構成する、請求項 5 ~ 請求項 1 1 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 7】

前記垂直配向のカーボンナノチューブの第二の層は、同じ長さである、請求項 5 ~ 請求項 1 1 および請求項 1 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 8】

前記触媒組成物溶液が前記平坦基板上で乾燥されるときに触媒アイランドがその上に形成され、該触媒アイランドは 3 0 n m ~ 1 0 0 n m の平均距離で分離される、請求項 5 ~ 請求項 1 4 および請求項 1 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 9】

前記平坦基板上の前記触媒組成物は、前記触媒安定剤または湿潤剤の分解産物と少なくとも一部分が混合されたままの金属種を含む、請求項 5 ~ 請求項 1 4、請求項 1 6 および請求項 1 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 2 0】

前記炭素含有ガスは、ヘリウム、アルゴンまたは水素、ガス化液体およびこれらの混合物からなる群より選択される希釈ガスを含む、請求項 5 ~ 請求項 1 4、請求項 1 6 および請求項 1 8 ~ 1 9 のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

(関連出願の引用)

本出願は、3 5 U . S . C . § 1 1 9 (e) にしたがって、2 0 0 5 年 6 月 2 8 日に
出願された、米国仮特許出願第 6 0 / 6 9 4 , 5 4 5 号の利益を主張し、上記出願は、その全体が参照により明示的に本明細書中に援用される。

【0 0 0 2】

本発明は、カーボンナノチューブ生成のための触媒およびその使用方法、より特定的には、しかし、制限するものではないが、単層カーボンナノチューブの分野、および重合体およびカーボンナノチューブを含む生産物の生成方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 3】

カーボンナノチューブ (C N T) は、最初は多層同心チューブまたは多層カーボンナノチューブ (M W N T) として発見され、その後遷移金属触媒の存在下で単層カーボンナノチューブ (S W N T) として発見された、フルフラーレンキャップを用いたグラファイトシートのシームレスチューブである。カーボンナノチューブは、ナノサイズの電子デバイス、高強度材料、電界放出、走査プローブ顕微鏡用の先端およびガス貯蔵を含む有望な応用があることを示している。

【0 0 0 4】

一般的に、単層カーボンナノチューブは、同じくらいの直径の多層カーボンナノチューブより、欠損が少なく、従って、より強固で伝導性が高いため、多層カーボンチューブより好まれる。M W N T は不飽和炭素バランス間の架橋形成により偶発的な欠損に耐えるこ

10

20

30

40

50

とができるが、SWNTは欠損を補うための隣接した層を持たないため、欠損はMWNTよりSWNTで起こりにくい。

【0005】

特にSWNTは、多数の潜在的な応用に開かれた特別な化学的および物理的特性を示す。

【0006】

しかし、特に、特定の用途に必要な量および形態におけるCNTおよびSWNTの利用可能性には、まだ問題がある。高品質SWNTの生産のためには、大規模なプロセスがさらに必要とされ、多様な技術に対する応用のためには、SWNTの適切な形態がさらに必要とされる。本発明が対象とするのは、これらの必要性を満たすことである。

10

【0007】

特許文献1、特許文献2、特許文献3（米国シリアル番号第09/988,847号）および特許文献4（米国シリアル番号第10/118,834号）を含む、触媒およびカーボンナノチューブの生成方法に関する先の米国特許および米国出願は、参照により明示的にその全体が本明細書に援用される。

【特許文献1】米国特許第6,333,016号明細書

【特許文献2】米国特許第6,413,487号明細書

【特許文献3】米国特許出願公開第2002/0165091号明細書

【特許文献4】米国特許出願公開第2003/0091496号明細書

【発明の開示】

20

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、少量の触媒金属、例えば、コバルトおよびモリブデンなどが配置されたシリコンウェハなどの平坦な表面（平坦基板）上に、CNT含有フィルム、好ましくは、SWNT含有フィルムを生成する方法に関する。

【0009】

本明細書で生成されるカーボンナノチューブ重合体フィルム組成物は、例えば、電界放出体、電子的な伝導性を有する重合体フィルムが生産のために有用または必要である、任意の製品または材料における、重合体のフィルターなどに使用される。平坦な表面上でのCNT成長は、異なる手段（これに制限されないが、実施例のような剥離せん断、音波破碎および平坦な表面の化学腐食を含む）によって、平坦な表面から取り除かれ、結果として任意のCNT用途に使用され得る高純度のCNTが得られる。平坦な表面のCNT材料はまた、センサー、相互接続子、電界放出デバイスおよび他のデバイスなどの用途にも使用され得る。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明の平坦基板は、完全に平坦である表面（平面）、または凸面および凹面および一つ以上のトレンチを有する表面を含む湾曲を有する表面であり得る、連続（非粒子状）表面を有する基板を含む。これらは、基板の肉眼的スケールに対してはいくぶんの荒さを示す可能性もある。

40

【0011】

本明細書に記述される平坦基板または触媒の支持材料としての使用を意図する平坦な表面を有する材料は、（これに制限されないが） SiO_2 、 Si 、有機金属ケイ酸、 Si_2 層を含むまたは含まないpまたはnドープSiウェハ、 Si_3N_4 、 Al_2O_3 、 MgO 、石英、ガラス、酸化ケイ素表面、炭化ケイ素、 ZnO 、 $GaAs$ 、 GaP 、 GaN 、 Ge および InP のウェハおよびシート、鉄、スチール、ステンレススチールおよびモリブデンなどの金属シート、およびアルミナ、マグネシアおよびチタニアなどのセラミックを含むまたはから構成され得る。

【0012】

本発明で使用される触媒材料は、ある実施形態において、平坦基板（例えば、シリコン

50

ウェハ)の上に特定の濃度の異なる金属溶液を付着させることにより調製される。例えば、Co/Mo触媒は、選択した組成物の二元金属触媒を得るために、様々なシリコンウェハを硝酸コバルトとヘプタモリブデン酸アンモニウム(または塩化モリブデン)の水溶性溶液と含浸させることにより調製され得る(米国特許第6,333,016号を参照。これは、参照により本明細書にその全体が援用される)。総金属負荷は、好ましくは、0.001~1000mg/sq cmである。金属の付着後、触媒平坦基板を、好ましくは、最初に室温で気中において、次に、例えば、100~120のオーブンで乾燥させ、最後に400~600の気流で焼成する。

【0013】

カーボンナノチューブは、充填層反応器、構造触媒反応器または移動床反応器(例えば、実施例6で例としてより詳細を説明するシステムなどの輸送メカニズムで実施される触媒基板を有する)などの当該分野で周知の異なる反応器でこれらの触媒基板上で生成されてよい。

10

【0014】

触媒平坦基板は、触媒平坦基板が反応条件に曝される前に、任意で事前還元(例えば、500または例えば、最大反応温度の温度でH₂に曝す)されてよい。炭素含有ガス(例えば、CO)に曝す前に、触媒平坦基板は、反応温度(600~1050)になるまで不活性ガス(例えば、He)中で加熱される。続いて、炭素含有ガス(例えば、CO)またはガス化液体(例えば、エタノール)が導入される。好ましくは、1~600分の範囲の任意の反応期間後、CNTを有する触媒平坦基板は、室温などの低温に冷却される。

20

【0015】

連続または半連続システムにおいて、例えば、触媒平坦基板がカーボンナノチューブ生産ユニットで後に使用するために保管される大量の触媒平坦基板の前処理のためなどの触媒平坦基板の前処理は、別の反応器で実施されてよい。

【0016】

本発明のある実施形態において、触媒平坦基板は、700~950の好適な温度範囲で、COの不均化(CおよびCO₂への分解)によりSWNTを選択的に生成する(米国シリアル番号第10/118,834号を参照。これは、その全体が参照により明示的に本明細書に援用される)。

30

【0017】

本発明の平坦基板に触媒塗布を適用するために使用される触媒前駆体溶液は、好ましくは、第VII族、第Vb族、第V族またはレニウムまたは少なくともそれらの金属2つを有する混合物の少なくとも一つを含む。代替として、触媒前駆体溶液は、レニウム(Re)およびCo、Ni、Ru、Rh、Pd、Ir、Feおよび/またはPtなどの少なくとも一つの第VII族金属を含んでよい。Re/第VII族の触媒は、Cr、WまたはMoなどの第Vb族金属、および/またはNbなどの第V族金属を含む。好ましくは、触媒前駆体溶液は、第VII族金属と、例えば、CoおよびMoなどの第Vb族金属を含む。

【0018】

本明細書で使用されるように、語句「炭素含有ガスの有効量」は、ガス炭素種(反応温度に加熱する前は液体であってよい)が、本明細書で記述するもののように、高温で触媒平坦基板上に炭素の付着を生じるのに十分な量で存在し、結果的にその上にCNTの形成を生じることを意味する。

40

【0019】

本明細書の他の箇所に記述されるように、本明細書に記述される触媒平坦基板は、平坦支持材料上に付着した触媒金属組成物を含む。

【0020】

触媒材料中の第VII族金属対第Vb族金属および/またはReおよび/または第V族金属の比率は、収率および/または本明細書の他の箇所に記述されるようにSWN

50

Tの選択的生産に影響する可能性がある。Co(または他の第VII族金属)と第VIb族または他の金属のモル比は、好ましくは、約1:20~約20:1、より好ましくは約1:10~約10:1、さらに好ましくは1:5~約5:1、および1:9、1:8、1:7、1:6、1:5、1:4、1:3、1:2、1:1、2:1、3:1、4:1、5:1、6:1、7:1、8:1および9:1をさらに含み、比率は包括的である。一般的に、Re金属が存在するときの濃度は、触媒前駆体溶液およびSWNTの選択的生産に使用される触媒組成物において、第VII族金属(例えば、Co)の濃度を超える。

【0021】

触媒前駆体溶液は、好ましくは、本明細書で記述されるように平坦な表面を有する限り、上述のようにシリコンウェハまたは当該分野で周知の他の平面材料および本明細書で記述されるような他の支持などの平面支持材料(基板)上に堆積される。好ましくは、触媒前駆体溶液は、平坦基板に液体前駆体(触媒溶液)の形状で適用される。

10

【0022】

本明細書で使用されてよい適切な炭素含有ガスおよびガス化液体の例は、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ヘキサン、エチレンおよびプロピレンなどの飽和および不飽和双方の脂肪族炭化水素、一酸化炭素、ケトン、アルデヒドおよびエタノールおよびメタノールを含むアルコールなどの酸素化炭化水素、トルエン、ベンゼンおよびナフタレンなどの芳香族炭化水素および例えば、一酸化炭素およびメタンなどの前述の混合物を含む。炭素含有ガスは、任意で、ヘリウム、アルゴンまたは水素などの希釈ガス、または水蒸気などのガス化液体と混合されてよい。

20

【0023】

触媒に使用される適切な反応温度は、約600と1200の間、より好ましくは約650と1000の間、さらに好ましくは750と900の間である。

【0024】

ある実施形態において、SWNTは、触媒平坦基板上に生成された総CNT産物の少なくとも50%を含んでよい。さらに、SWNTは、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%、97.5%、98%または99%の総CNT産物を含んでよい。

【0025】

代替的な実施形態において、MWNTは、少なくとも、総CNT産物の50%を含んでよい。さらに、MWNTは、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%、97.5%、98%または99%の総CNT産物を含んでよい。

30

【0026】

代替的な実施形態において、二層CNTは、少なくとも、総CNT産物の50%を含んでよい。さらに、二層CNTは、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%、97.5%、98%または99%の総CNT産物を含んでよい。

【0027】

その他の実施形態において、CNT産物は、SWNT、二層CNTおよびMWNTの混合物を含んでよい。

【0028】

本発明は、以下の実施例でその局面がより完全に理解され、明らかになるように好適な実施形態と共に記述されるが、これらの特定の実施形態に本発明を制限するものではない。逆に、本発明の範囲内に含まれる全ての代替、修正および等価物をカバーするものである。従って、好適な実施形態を含む以下の実施例は、本発明の実施を例示する役目を果たしており、示される詳細は例示的なものであって、本発明の好適な実施形態の例示的記述のみを目的としているに過ぎず、形成手順ならびに本発明の原理および概念的側面について、最も有用かつ理解容易であると信じられる記述を提供することを目的として提示されている。

40

【実施例】

【0029】

50

(実施例 1 . S W N T の成長および収集)

(1) 触媒前駆体溶液 (触媒組成物の調製のため)

コバルト塩溶液 : 総重量が 23 . 75 g になるように 0 . 3100 g の硝酸コバルトをイソプロパノールなどの溶媒に溶解し、Co 濃度 0 . 0442 mmol / g を得る。

【 0030 】

モリブデン塩溶液 : 1 g DI (脱イオン化) 水をフード下で 0 . 9058 g の塩化モリブデンに添加し、全ての塩化モリブデンが溶解するようによく攪拌し、茶色の溶液をつくる。イソプロパノールなどの溶媒で 25 g に希釈し、Mo 濃度 0 . 1326 mmol / g を得る。

【 0031 】

等しい重量の Co および Mo を混合し、5 % のテトラエチルオルソケイ酸などの湿潤剤または以下に記述する他の溶媒を添加する。その他の触媒金属は、第 V I I I 族、第 V I b 族、第 V b 族および Re のものを含み、上述のように使用される。触媒金属成分を溶解するために使用されてよい溶媒は、これに制限されないが、金属前駆体の溶解度および湿潤剤の安定性によるが、メタノール、エタノール、イソプロパノール、その他のアルコール、アセトン、その他の有機溶媒、酸類および水を含む。

【 0032 】

その他の湿潤剤は、これに制限されないが、ポリシロキサン、ポリカルボシラン、有機シラザン、ポリシラザン、アルコキシド由来シロキサン、アルキルシクロシロキサン、アルキルアルコキシシラン、ポリアルキルシロキサン、アミノアルキルアルコキシシランおよびアルキルオルトケイ酸を含む、ケイ酸類、シラン類および有機シランを含む。

【 0033 】

触媒安定剤が含まれてよく、これに制限されないが、ポリシロキサン、ポリカルボシラン、有機シラザン、ポリシラザン、アルコキシド由来シロキサン、アルキルシクロシロキサン、アルキルアルコキシシラン、ポリアルキルシロキサン、アミノアルキルアルコキシシランまたはアルキルオルトケイ酸だけでなくチタニウムアルコキシドまたはチタノキサンなどのオルガノチタネート、有機アルミノキシ化合物、有機ジルコンおよび有機マグネシウム化合物 (Mg アルコキシドを含む) を含むケイ酸類、シラン類および有機シラン類を含む群から選択されてよい。

【 0034 】

触媒前駆体溶液 (例えば、Co、Mo) は、調製され直ちに使用されるか、または調製され、後で使用するために保存されてよい。

【 0035 】

(2) シリコンウェハ上への触媒前駆体溶液 (例えば、Co / Mo) の堆積

(平坦基板) - D S D (滴下 - 散布 - 乾燥) プロセス

本実施例の沈着プロセスは、少量の触媒前駆体溶液を平坦基板に滴下することを含む。溶液 (塗布) は、その上に均一の層を形成するために基板上に散布され、急速に乾燥させて触媒平坦基板上に触媒組成物を形成する。

【 0036 】

代替として、触媒前駆体溶液を散布、塗布、スピン塗布、滴下、スクリーン印刷または当該分野に知られる他の方法で基板移動可能支持システムに適用してもよい。また、乾燥プロセスは、室温で平坦基板を放置して、外気より高相対湿度および低空気循環を保持するために覆いをしてゆっくり行われてよい。

【 0037 】

(3) 触媒平坦基板の予備熱処理

そして生成された Co / Mo シリコンウェハ (触媒平坦基板) を 10 分間、100 のオーブンでさらに乾燥させ、それから 500 で空気中において (または 15 分間 400 ~ 600 でマッフルにおいて) 焼成した。

【 0038 】

焼成された触媒平坦基板は、ガス流の方向に平行に、直径が 1 インチの石英反応器に設

10

20

30

40

50

置され、40分で室温から500の加熱ランプを用いて500で1,000標準cc/分(sccm)の純H₂で還元し、さらに5分間その温度を保持した。次に、反応器への供給を純Heに変更し、温度を10/分の速度で750に上げた。焼成は、乾燥後直ちに行われるか、または乾燥した触媒平坦基板を数日、保存場所で放置した後に行われてよい。焼成温度は、300~650で変動してよく、焼成時間は、1~30分で変動してよい。

【0039】

代替として、還元温度は、400~850の間で変動してよく、還元時間は、1~30分の間で変動し得る。加熱プロセスは、1~100/分のランプ(ramp)を使用するかまたは予備加熱ゾーン上のサンプルを導入するかのいずれかであり得る。

10

【0040】

(4) 触媒平坦基板上でのSWNTの生成

a) 還元触媒平坦基板は、750で1,000sccmフローの純COに曝した。反応は、15psiの純CO下で30分間続いた。

b) 反応後、システムをHeのフロー下で30分間同じ温度に保ち、最終的にHe下で室温に冷却した。

【0041】

COガスの速度は、層流から乱流流動領域で1cm/分から10m/分(標準条件)の間で変動してよい。フローパターンは、バッフルまたはトレンチを使用して変更されてよい。代替として、供給原料は、メタン、エタン、エチレン、エタノールまたは本明細書に記述されるような他の材料から選択されてよい。また、水、酸素または水素などの共供給原料ガスも使用されてよい。

20

【0042】

(5) 触媒平坦基板から他の媒体へのSWNTの移行

a) ステップ4後、ポリジメチルシロキサン(PDMS)前重合体(Sylgard-184)と架橋剤をSWNT/触媒平坦基板の表面に堆積させた。PDMSと架橋剤の重量比は、10:1であった。

b) 重合体フィルムを用いたウェハ(すなわち、SWNT/触媒平坦基板)は、それから、乾燥のために60で2時間、オープンに入れられた。冷却した後、SWNTを含む得られた重合体フィルムは、シリコンウェハ(触媒平坦基板)から剥離された。Siウェハ表面と重合体表面の双方のラマン特性は、重合体へのSWNTの移行が事実上(実質的に)完了したことを示した。

30

【0043】

その上にSWNTを有する触媒平坦基板へ適応されてよい重合体の例は、これに制限されないが、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリアクリルアミド、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリウレタン、テフロン(登録商標)、サラン、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、ポリアクリレート、ポリグアールガム(polyguar gum)、ポリエステルおよびナイロンなどのポリアミドだけでなく、例えば、ナノチューブを有する触媒平坦基板(例えば、実施例に示されるように)に適用される前重合体の架橋によりインサイチュ形成された重合体を含む。

40

【0044】

同様に、媒体の移行は、重合体の代わりに金属であってよい。この場合、金属フィルムがスッパツタリングまたは蒸発などの異なる方法によりCNTに適用されてよい。金属フィルムは、例えば、電気接触、表面特性の変更、熱伝導および流体動的性質の変更のために他の金属に後に溶接されてよい。

【0045】

触媒平坦基板から移行媒体へのCNTの移行には、2つの形態が採用可能である。第一に、SWNTは、触媒平坦基板へ適用されるマトリックスに完全に埋込まれ、第二に、移行媒体はCNT構造の一部のみをカバーし、移行後、CNTの一部が曝露されたままにな

50

る。以下に示す概略は、ブラシ様構造を示す。しかし、原理は、この特定の構造に限られず、CNTの一部が曝露されたままになる他の構造にも適用される。

【0046】

(実施例2)

(A) 二次元アレイを形成する触媒平坦基板上のSWNTの成長

触媒平坦基板上のSWNT密度へのガス圧の影響

SWNTを異なるCO圧力下、750 で30分間、Co-Mo/Siウエハ表面上で成長させた。触媒平坦基板(ウエハ)は、実施例1で記述した方法に従って調製された。

【0047】

得られたCNT構造は、走査電子顕微鏡(SEM)により観察され、図1および2に図示される。図1Aは、低圧(15psig)でのSWNTの成長を示し、高圧(80psig)で得られた高SWNT密度を示す図2Aより低密度のSWNTを示す。対応するラマンスペクトル(図1Bおよび2B)は、明らかにSWNTの存在、つまり、強い呼吸モードバンド($200 \sim 300 \text{ cm}^{-1}$)で、SWNTの特徴、sp²構成での規則正しく配列した炭素の鋭いGバンド(1590 cm^{-1})特徴、および低Dバンド(1350 cm^{-1})、sp³構成での不規則配列の炭素の特徴を示している。

10

【0048】

(B) 触媒平坦基板上のSWNT密度へのCo/Mo濃度の影響

SWNTをCo/Mo触媒金属の異なる負荷を有する2つの表面で、CO(P=15psig)下、750 で30分間成長させた。

20

【0049】

図1において、Siウエハ上のCo/Mo金属負荷は、 16 mg/sq cm であった。その上のSWNT成長は、図1Aに示すように低密度であった。

【0050】

図3において、Siウエハ上のCo/Mo金属負荷は、 32 mg/sq cm であった。その上のSWNT成長は、図3Aに示すように高密度であった。

【0051】

(A)の結果について、ラマン分析(図1Bおよび3B)は、強い呼吸モードバンド($200 \sim 300 \text{ cm}^{-1}$)で、SWNTの特徴、規則正しく配列した炭素の鋭いGバンド(1590 cm^{-1})の特徴、および低Dバンド(1350 cm^{-1})、不規則配列の炭素の特徴と共に、SWNTの存在を明らかに示している。

30

【0052】

(実施例3)

(A) 触媒平坦基板から移行媒体へのSWNTの移行

本発明のある実施形態において、SWNTが、その上に触媒材料を有する触媒平坦基板上に形成された後、それらは、SWNTを有する触媒平坦基板上に堆積された重合体フィルムまたは他の材料(例えば、金属、セラミック、不規則なフィルム、エラストマーまたは炭素)を含む移行媒体に移行される(実施例1のステップ5を参照)。移行媒体は、SWNTの密着を強化するための接着材料を有してよい。移行プロセスの概略図を図4に示す。図4は、その上の触媒表面20を有する平坦基板10および触媒表面20上に存在するSWNT量30を示す。移行媒体40(例えば、重合体材料)は、平坦基板10の触媒表面20およびSWNT量30上に適用され(図4B)、移行媒体40は、(必要なら)硬化されることにより、SWNT量30の大部分の移行および密着または包括を生じる。そこに移行された移行媒体40およびSWNT量30は、触媒表面20から取り除かれてよい(図4C)。大部分のSWNT量30がそこから取り除かれた後、触媒表面20にSWNTの残留量50が残っている。

40

【0053】

(B) 移行を示すSiウエハおよび重合体表面の特徴:

図5A~5Cは、SWNT量が移行された後に得られた対応するラマンスペクトルを用いた、異なるステージを示す。図5Aは、移行前のSWNT量30のラマンスペクトルを

50

示す。このスペクトルは、高品質のSWNTの明らかな特性評価、つまり、強いGバンド、低Dバンドおよび明らかな呼吸モードバンドを示す。図5Bは、SWNT含有Siウエハにフィルムが形成され、剥離された後の重合体材料40上のSWNTのラマンスペクトルを示す。ラマンスペクトルは、大部分のSWNT量30が重合体材料40に移行されたことを示す。SWNTの全ての特徴が、重合体材料40上に明らかなに見られる。図5Cは、少量のSWNT残留が触媒表面20上に残留しているラマンスペクトルを示す。Siウエハの表面上のSWNT量の内部較正において、Siバンドおよび炭素の相対強度（例えば、 1590 cm^{-1} でのGバンド）に注目する。

【0054】

（実施例4）

（A）SWNT形成の形態における触媒負荷の影響：

Si基板上の垂直方向SWNTの生成

実施例1に記述される調製方法に従い、異なる金属濃度（0.001～3.8重量%）の触媒前駆体溶液は、Co：Moが1：3の一定のモル比を保ちながら、CoおよびMoの塩をイソプロパノールに溶解することにより調製された。次のステップは、実施例1のそれと同じである。平坦基板に生成されたSWNTは、ラマン分光分析、電子顕微鏡（SEMおよびTEM）およびプローブ顕微鏡（例えば、AFM）により特徴付けされた。

【0055】

図6A～Cは、得られたSWNT形成の形態において触媒負荷の顕著な効果を示す。この再現可能な傾向は、触媒養鶏の濃度が平坦基板上のSWNT成長のタイプに影響を与えることを明らかに示す。SEM画像は、垂直に配列された長さがおおよそ40ミクロンのSWNT（V-SWNTフォレスト）が、0.19重量%全金属（Co-Mo）濃度の触媒前駆体溶液と含浸した基板に成長したことを明らかに示す（図6B）。逆に、0.38重量%（図6A）および0.02重量%（図6C）の触媒前駆体溶液と含浸したウエハ上に、ランダムなSWNTの2次元ネットワーク（グラス）が反応後に観察された。高金属濃度（0.38重量%）のサンプルは、低金属濃度（0.02重量%）のものより高ナノチューブ密度を生じたが、いずれも本実施例で使用された条件下で垂直成長を生じなかった。結果は、垂直成長を生じる金属の最適表面濃度が存在することを示す。さらに、高濃度（0.38重量%）の触媒前駆体溶液を用いた「SWNTグラス」成長は低濃度（0.02重量%）の触媒前駆体溶液を用いたものより適度に高い密度が観察された。高い（最大3.8重量%）または低い（0.001重量%）負荷を有する他の濃度が研究されたが、いずれも垂直に配向したSWNTを生じなかった。実際、非常に高濃度（3.8重量%）は、炭素繊維および多層カーボンナノチューブの形成を生じたが、低濃度の触媒（0.001重量%）は、ほぼ、ばらついた薄いバンドルのSWNTを生じた。

【0056】

（B）構造分析

SEMで観察された「フォレスト」および「グラス」形成を作るナノチューブの構造特徴は、さらに、ラマン分光分析およびTEM（図7）により評価された。ラマン分光分析は、DおよびGバンドの相対強度に基づくSWNT品質評価のためによく知られた方法である。TEMは、基板（つまり、SWNT、MWNT、非結晶またはナノファイバー）に堆積された炭素種の性質の直接特定を提供する。生成されたV-SWNTフォレストのラマンスペクトル（図7Bに示すように）は、2つのレーザー励起（633nmおよび488nm）を用いて得た。非常に低いD/G比は、低濃度の欠損ナノチューブまたは不規則な炭素種（例えば、ナノファイバー）を有する高品質のSWNTと一致する。同時に、径方向呼吸モードバンド（RBM）の周波数は、式 $R_{B M} = 234 / d_{S W N T} + 10 [\text{cm}^{-1}]$ によると、ナノチューブ直径に反比例することは周知である。3つの異なるレーザーを用いて得たV-SWNTサンプルのスペクトルは、RBMバンドが直径範囲0.8～1.9nmに対応する広い周波数の範囲（ $130\text{ cm}^{-1} \sim 300\text{ cm}^{-1}$ ）をカバーすることを示した。これは、広表面積シリカで支持されるCo-Mo触媒を使用した方法により一般的に得られるものより非常に広範な分布である。また、直径の広域の分布

10

20

30

40

50

は、CoMoCAT材料におけるGバンドの G^- および G^+ の鋭い線およびより明白な分離と対照に、 G^- および G^+ の特徴とGバンドの広域なベースの集束に反映する。精製しない基板から直接得たV-SWNTのTEM観察は、ラマンスペクトル(図7B)と一致する、異なる直径のナノチューブの存在を示す(図7A)。同時に、TEMは、他の形態の炭素から解放された、調製V-SWNTの純度の証拠を十分示す。

【0057】

平坦基板上金属負荷とSWNT形成の形態結果との間の関係を調査するために、表面の3次元プロファイルを提供する強力な手段である、原子力顕微鏡(AFM)を使用した。ナノチューブの成長前に触媒表面の形態を調査することにより、V-SWNTフォレストを生じる粒子の最適な分布を同定することができた。本分析は、SWNT形成の高倍率のSEM画像と3つの異なる金属負荷における焼成された触媒/基板のAFM画像を対比する図8に示される。図8a1のAFM画像は、低金属濃度(0.02重量%)で含浸した溶液から発生した触媒粒子は小さく低密度である。本金属分布から、同じく、2次元SWNTガラスの低密度形成が得られた(図8a2)。中間金属濃度(0.19重量%)の場合、図8b1のAFMは、比較的均一なサイズのナノ粒子の高密度を立証する。これらの粒子間の平均距離は、約60~70nmであった。TEM/EDXA分析だけでなく角度分解XPS分析も、添加された全てのCoおよびMoが表面に曝露されたままではないことを示すことに留意しなければならない。むしろ、これらの一部は、加熱処理中、触媒安定剤および湿潤剤の分解から生じたケイ酸産物の層に埋込まれた。図8b2のSEM画像は、分布はV-SWNTフォレストの形成の促進に効果を示すことを示す。興味深いことに、ナノチューブバンドルの密度は、成長前にAFMにより観察された触媒粒子の密度とほぼ同じであり、基本的に全ての触媒粒子はナノチューブの形成に有効であることを示唆する。逆に、図8c2に示すように、0.38重量%金属濃度の場合、いくつかのより大きい合金粒子が平坦な表面に形成され、SWNT核生成に適切でないより大きなコバルトクラスターを生じたが、SWNTに成長するのに最適なサイズのCoクラスターの僅か一部が大きなものの中に残留した。従って、厚層のSWNTガラスが図8c1に示すように成長した。

【0058】

考慮するべき別の観察において、V-SWNTの炭素堆積が表面に垂直に直接に観察され、SWNTバンドルのランダムなネットワークがフォレスト上に明らかである一方、異なる角度での観察は、図8b1に見られる規則正しく配置された構造を示すことが観察された。この場合において、根成長メカニズムが有効であることは間違いない。従って、フォレスト上で観察されたナノチューブの一部は反応の第一段階で形成されたが、規則正しい(垂直方向)成長は、一見、第一段階で形成された2次元クラスタの存在により制限されたようだが、後に生じるだけである。最初に、ランダムに配列されたSWNTの層がルーズなネットワークから密なネットワーク(図9を参照)に成長する。このネットワークの密度は、触媒の表面濃度に依存する。触媒の低濃度は、むしろ、ルーズな構造が形成されるだけである。逆に、適切な触媒密度を持つ領域において、密度の高いナノチューブアレイが、むしろ一体構造を構成するクラスタ(ランダム方向のカーボンナノチューブの水平層)を形成する。このクラスタは、後に、底から成長したナノチューブにより持ち上げられる(図8b1を参照)。これが、なぜ個別のナノチューブが完全に垂直でなく、全てのナノチューブが同じ長さを有する必要性がないのに、全体的なフォレストが滑らかな上表面を有するかの理由である。

【0059】

(実施例5):

平坦基板上の垂直方向SWNTパターンの生成

実施例4で記述した均一な触媒フィルム上の均一なナノチューブ成長に加え、平坦基板上のSWNT成長への触媒粒子の分布効果をさらに立証するために、パターンニングされたナノチューブフィルムが異なる2つの方法で調製された。一方の方法において、パターンは自然に生じ、他方においてパターンは調製された。自然なパターンは、濡れた薄い触媒

10

20

30

40

50

フィルムが急速乾燥速度で乾燥されたときに形成された。本方法は、Si基板上に分布された触媒の個別の円形の小滴を生じた。逆に、調節パターンは、ゆっくり乾燥させ、外気中で焼成させて調製された、前に形成された均一な触媒フィルム上にマスクの使用およびAu-Pdのフィルムのスッパッタリングにより行われた。本方法において、Au-Pd合金により覆われた触媒の一部は、選択的に不活性化され、これらの領域にはナノチューブの成長は生じなかった。結果として、ナノチューブフォレストは、残る活性触媒の領域からのみ成長した。触媒/ウェハ上に生成されたSWNTは、ラマン分光分析、電子顕微鏡(SEMおよびTEM)およびプローブ顕微鏡(AFM)により特徴付けされた。

【0060】

自然パターンの場合において、外気中での急速乾燥は、様々な濃度の触媒をもつ微視的円形部を生じた。手動プロセスにおいては、TEMグリッドが前の堆積Co-Mo触媒を保護するためにマスクとして使用された。グリッドでカバーされなかった表面の一部は、表面にスパットされたAu/Pdフィルムにより不活性化された。2つの方法により得られたV-SWNTのパターン成長結果を図10に示す。図10a1は、急速乾燥方法によりパターンニングされた基板上的火山状のSWNTアレイを示す。高倍率でのこれらの火山の一つの横断画像(図10A2)は、これらが中央部に2次元のランダム配置(「グラス」)をもつリングの端近くに垂直方向のSWNTを有することを示す。画像(図10a2)は、TEMグリッドにより定義された活性触媒部に成長した水平V-SWNTバーを示す。端からグリッドと表面の間のスペースへのAu-Pdの拡散により、端部に触媒の濃度勾配が存在する。結果として、この領域のフォレストは、上に基板に付着したガラスに連続的に伸びるクラストを有する外側に屈曲する。

【0061】

(実施例6)。

平坦基板上的カーボンナノチューブの連続的生成システム

代替の実施形態において、SWNTは、図11および12の実施例に示す連続的プロセスで平坦基板100(本明細書の他の箇所で定義されるように)上に成長させ得る。平坦基板100は、連続的に双方向に移動可能なコンベアベルトなどの運搬部品110に適用され得る。触媒前駆体溶液120は、スプレーメカニズム130またはスロットダイ、ロッド、グラビア、ナイフ、オーバーロールおよび逆ロールの使用を含む他の方法により触媒平坦基板100を形成することにより平坦基板100に適用され得る。実施例に示されるように、加熱炉140、150および160は、運搬部品110が、経時的に、触媒的により活性させるように触媒平坦基板100を焼成および還元し、様々な温度でナノチューブの成長を生じるために、触媒平坦基板100を反応ゾーン170に運搬できるように配置されてよい。例えば、インレット180から、空気が、加熱炉140で触媒平坦基板100を焼成するために反応ゾーン170に投入されてよく、H₂が、加熱炉150で焼成された触媒平坦基板100を還元するために反応ゾーン170にインレット190から投入されてよい。COまたはエタノールなどの炭素含有ガスは、それから、加熱炉160でナノチューブ生成の触媒プロセスのために炭素含有ガスを供給するためのインレット200から反応ゾーン170に投入されてよい。SWNT含有触媒平坦基板210がその上のSWNT220と加熱炉160を離れるとき、SWNT220は、例えば、ブレード230、またはこれに制限されないが、ベルトをタンクに通し、チューブの剥離を促進するために音波破碎を使用してナノチューブをせん断場(ガスまたは液体)に曝すかまたはナノチューブ被覆されたベルト/ウェブ/プレートを粘着性材料と接触させることを含む、示されていない他の方法で、そこから収集され得る。ガラスは、例えば、アウトレット185、195および205を介して(再利用またはそこから副産物を取り除くために)反応ゾーン170から取り除くまたは再利用されてよい。SWNT220から収集された触媒平坦基板100は、それから、例えば、再利用ユニット240に通ることにより運搬部品110から外されるが、単に、触媒組成物120をそこから取り除いてよい。新しい平坦基板100を運搬部品110に適用するか、新しい触媒前駆体溶液120を運搬部品110に残っている平坦基板100に適用してよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 2 】

代替として、SWNT含有触媒平坦基板210は、そこに埋込まれたCNTを有する移行媒体（例えば、重合体フィルム）を生成するために、本明細書の他の箇所で記述されるプロセスで使用されてよい（実施例1～3を参照）。

【 0 0 6 3 】

平坦基板100上の触媒前駆体溶液120は、例えば、スプレーの後またはスプレーの代わりに、印刷、フォトリソグラフィまたはレーザー書き込みを介してパターンングされてよい。触媒前駆体溶液120の調製および条件づけは、オフラインで行われてよい。

【 0 0 6 4 】

図12に示すのは、運搬部品110aに配置または固定された複数の平坦基板100aを含む図11の実施形態に類似する、本発明の代替版である。上述の触媒前駆体溶液120aは、例えば、スプレーメカニズム130a、または他の適切な方法（平坦基板100aが運搬部品110aに適用される前または後）により、平坦基板100aに適用されてよい。運搬部品110aは、触媒平坦基板100aを焼成するためにインレット180aを介して空気を受け取る反応ゾーン170aの加熱炉140aに触媒平坦基板100aを移行し、次に触媒平坦基板110dを還元するためにインレット190aから還元ガスを受け取る加熱炉150aに移行し、次にSWNT220aを有するSWNT含有触媒平坦基板210aを形成するために、触媒平坦基板100aにSWNTまたはCNTの形成を生じるように反応ゾーン170aおよびインレット200aから他の箇所に記述するように炭素含有ガスを受け取る加熱炉160aに移行する。SWNT220aは、それから、ブレード230aまたは本明細書の他の箇所で記述するように他の方法により取り除かれる。触媒平坦基板100aは、運搬部品110a上に残され、再利用または除去または交換される前にSWNTを形成するために1回以上さらに使用される。運搬部品110a上に残された触媒平坦基板100aは、最終的に、触媒前駆体溶液120aを除去するために処置または洗浄され、運搬部品110a上に残されるか、またはそこから完全に除去し、手動または自動的に新しい平坦基板100aと交換される。

【 0 0 6 5 】

使用される連続的なベルトの別の代替は、ロール法（巻き戻しおよび巻き返し）またはコンベアベルトに乗った平坦基板またはプレートの連続供給を含む。

【 0 0 6 6 】

別の実施形態において、SWNT含有触媒平坦基板210または210aからSWNTを放出する前に、焼還ステップの実施を含んでよい。さらに、例えば、放射線またはプラズマによるSWNT放出前に機能付加ステップを実施してよい。本プロセスで得られた産物は、SWNT自体または平坦基板に付着したSWNTのいずれかである。

【 0 0 6 7 】

（実施例7）

液体中のSWNTの除去

触媒平坦基板上に生成されたSWNTが液体媒体に移行されなければならないとき、中間ステップを避けるため、触媒平坦基板から液体に直接移行するのが便利である。液体媒体への移行は、V-SWNT含有シリコンウェハを界面活性剤に浸すことにより達成されてよい。簡単な実験として、2cm×1cmのSWNT含有シリコンウェハの破片を7mlの1.3mmol/l NaDDBS溶液の入ったバイアルに設置する。他の界面活性剤が使用されてもよい。サンプルを1分間、浴槽音波処理器で音波処理した後、V-SWNTフィルムは剥離され、シリコウエハの破片は界面活性剤溶液から取り除かれる。液体媒体中のナノチューブの良好な分散が必要とされる場合、ウェハが界面活性剤溶液から取り除かれた後にナノチューブバンドルを破壊するために、ホーン音波処理が使用されてよい。ウェハの破片がまだ内部にある界面活性剤溶液のホーン音波処理は、基板の粒子でサンプルを汚染する結果となる。

【 0 0 6 8 】

類似した実験が、コレイン酸ナトリウム、NaDDBS、CTABおよびSDSを含む

他の界面活性剤、イソプロパノール、クロロフォルム、ジクロロベンゼン、THFおよび異なるアミン類を含む他の溶媒を使用して実行された。使用される他の界面活性剤は、これに制限されないが、サーフィノールCT324、エアロゾールOS、Dowfax 2A1、Dowfax 8390、サーフィノールCT131、トリトンX-100、Ceralution F、Tween 80、CTATおよびサーフィノールL24-7を含む。多糖類（例えば、カルボキシメチルセルロースナトリウム）などの他の化合物は、表面の湿潤性を変更するため、または液体媒体中のSWNT分散性を強化するために「界面活性剤」として使用されてもよい。界面活性剤溶液の代替として、使用されてよい他の溶媒は、これに制限されないが、アルコール類、ケトン類、アルデヒド類、エーテル類、エステル類、アルカン類、芳香族炭化水素およびその組み合わせを含む。場合によって、浴槽音波処理は、平坦基板からV-SWNTフィルムを取り除くのに必要としなく、V-SWNTフィルムは、溶液に浸された後、またはV-SWNTフィルム上に液体を流すだけで、自然に剥がれるかもしれない。他の場合において、攪拌または穏やかな攪拌が浴槽音波処理の代替として使用されてよい。V-SWNTを液体媒体に移行する他の方法は、液体フィルムをV-SWNT材料の上に適用する、液体を凍結するために温度を下げる、V-SWNTを含む凍結液体を機械的に除去する、およびV-SWNTを含む凍結液体をさらなる液体と混合することを含む。代替として、非垂直方向SWNTまたはMWNTを含む他のCNTがこれらの方法を使用して懸濁されてよい。

10

【0069】

（実施例8）。

20

真空/空気中のSWNTの除去

平坦基板上に生成されたナノチューブは、軟らかいヘラまたはブレードで表面を掻く、または平坦基板からフィルムを剥がすなどのいくつかの簡単な方法を使用して、空気中で直接接触平坦基板から除去されてよい（図13を参照）。一般的に、ナノチューブフィルムの厚さが増すと、ナノチューブの材料を除去するのが簡単であることが観察された。触媒基板から剥離された後のナノチューブを成長させるために使用された触媒基板のXPS分析およびV-SWNT材料のTEMとEDXA分析は、触媒金属（CoおよびMo）のほとんどが、触媒平坦基板上に残留したが、ナノチューブ材料は、金属の不純物を含まず（図14を参照）、従って、実質的に、CNTの除去中に平坦基板から触媒材料を剥離しないことを示す。

30

【0070】

代替として、振動または乱流のガス流が平坦基板からナノチューブ材料の分離を誘発するために使用されてよい。記述される方法は、空気中、他のガスまたは真空のいずれかで使用されてよい。記述される方法は、周囲温度でサンプルを用いて、またはサンプルが周囲温度以上に加熱または周囲温度以下に冷却された後に実行されてよい。

【0071】

（実施例9）：

ランダム配向したナノチューブのクラスト形成による平坦基板上に成長中のSWNTの垂直配列

本実施例において、シリコン平坦基板上に支持されたCo-Mo触媒上の垂直方向の単層カーボンナノチューブ（またはV-SWNT）の成長を説明する。V-SWNT成長の経時的発展は、走査電子顕微鏡（SEM）および共鳴ラマン分光分析により観察された。明確な誘導期間が、薄い層またはランダム配向SWNTの2次元ナノチューブクラストが基板に形成中に同定された。このクラストの形成の後、高さが構造全体を一つに維持するナノチューブクラストにより制御される垂直ナノチューブ「フォレスト」の計画された成長が続く。結果として、全てのSWNTは、実質的に配列した状態で成長するように強いられる。熟成SWNTフォレストサンプルの角度分解X線吸収端近傍構造（XANES）分析が得られた。C(1s)-to-*およびC(1s)-to-*移行の強度は、入射角の関数として定量化された。当事者が完璧に垂直なナノチューブを予想する論理方程式からの入射角を用いた強度の実験変動の有意な偏差が、低入射角で観察された。偏差

40

50

は、基板の上面に平行なナノチューブフォレストの上面のナノチューブのクラストの存在と完全に一致する。さらに、平坦基板上の異なる形態のSWNT成長のいくつかの実施例は、SWNTフォレストの得られたトポロジーでのナノチューブクラスト構造の効果を示す。

【0072】

(a) Siウェハに支持されたCoおよびMoの触媒は、実施例1で記述されるように調製された。前処理後、ウェハは、ガス流の方向に平行して配向され、石英反応器に設置され、SWNT成長が上述のように実施された。

【0073】

(b) 触媒/ウェハ(触媒平坦基板)上で生成されたSWNTは、ラマン分光分析、電子顕微鏡(SEMおよびTEM)および角度分解X線端近傍構造分光分析(XANES)により特徴付けされた。角度分析C K-端XANESスペクトルは、Lawrence Berkeley National Laboratory(LBNL)で、偏向磁石ビームライン9.3.2の高度光源(ALS)で、全電子収量(TEY)モードを用いてUHV下で取られた。XANESデータは、 θ がサンプル正常とX線ビームの電気ベクトル間の角度を示す、 $\theta = 10^\circ$ (「グランス幾何学構造」)から $\theta = 80^\circ$ (「垂直幾何学構造」)の範囲の様々な角度で収集された。

【0074】

(c) XANES特徴の結果: 図15は、 θ がサンプル正常とX線ビームの電界ベクトル間の角度を示す、SWNTフォレストにおける異なる入射角でのXANES強度の変化を示す。XANESスペクトルの前端と後端は、それぞれ0と1に基準化された。いくつかの特徴的なピークが、それぞれの一連のXANESスペクトルで同定された。SWNTフォレストのC K-端XANESスペクトルは、他者により報告されるように、石墨のそれとかなり似ている。スペクトルは、 285.4 eV 近くでの鋭いC-C π^* 遷移、 291.5 eV 近くでの鋭いC-C σ^* 結合遷移および 292 から 298 eV の2つの他の π^* 遷移および 301 から 309 eV の広範(σ)な遷移により特徴付けされる。これらの共振の位置および幅は、C-C単一結合の典型である。 $287 - 290 \text{ eV}$ 部の2つの小さなピークは、SWNTフォレストがプロセスされている間に導入された酸素化表面機能性に充てられる。これらは、 $\pi^* \text{ C} = \text{O}$ および $\pi^* \text{ C} - \text{O}$ 共振に対応する。O
utkaと共同研究者により提案された方法に従い、XANESスペクトルは、炭素の励起端に対応するアークタンジェントステップである一連のガウス分布および背景に適合された。

【0075】

SWNTの局所構造および質感の存在は、SWNTフォレストのXANESの角度依存性に観察される。ナノチューブのフォレストにおいて、ナノフォレストは、上向きに突起すると予測される。シンクロトロン光は、水平方向に直線的に偏光されるため、 π^* 遷移の強度は、偏光ベクトルに関して π^* 軌道の方向に敏感である。従って、ナノチューブ被験物の π^* 軌道が入射光子ビームに関して部分的に方位付けされる場合、入ってくる光子に関する被験物の回転は、測定可能な角度依存性を示す。垂直な入射光で、電界Eは、 π^* 軌道と同じ平断面にあり、従って、 π^* 共振ピークは、グランス角度と反対に、この角度で最も高い。逆に、Eが表面に対して垂直な場合、電界は、管軸に沿って(zに沿って)横たわり、 π^* 軌道の面に垂直であり、 π^* 共振の強度は、最小限である。特に、X線ビーム入射の角度の増加に伴う π^* 共振の強度の増加がある。 π^* 励起XAS強度への局所寄与は、局所正常とEのスカラー積の平方に比例する。明らかに、 π^* 共振強度は、入射角の正弦二乗関数に比例する。 π^* 励起対入射角のプロットは、図16の下方パネルに示すように正弦二乗依存を示す。

【0076】

しかし、 π^* 軌道に対するC-C π^* 軌道直交は、逆のトレンドを示す。 π^* 軌道は、図16の上方パネルに示すように、2つの垂直要素の組み合わせとみなされ、一つは、管軸方向($\pi^* //$)に平行で、もう一つは、円周方向に沿う(管軸 $\pi^* \perp$ にも垂直)。2

10

20

30

40

50

91.5 eVでの * 励起 XAS 強度への局所寄与は、2つの要素と電気偏光ベクトルの平方スカラー積の合計に比例する。全体の管円周における全ての * 寄与を計算することによる簡単な計算を用いて、291.5 eVでの * 結合共振の強度は、 $(1 + \cos 2\theta)$ に比例することが分った。励起の強度は、図16に示すように入射角に関してコサイン平方依存を有する。チューブのランダムに散在する配列のため、入射角を持つ強度の共振が系統変動のようにみえないSWNTブッキーペーパーの観察からかなり異なる。実験データからの適合データの注目すべき偏差が、低角度で、* と * の双方において観察された。上述のメカニズムを考慮すると、V-SWNTの上部の基板と平行して配向されたナノチューブを有するクラストの存在を判断することは明白である。このクラストの存在は、2次元ネットワークの表面に平行して配向されたフォレスト上のSWNTを示す図17のSEM画像によりさらに支持される。

10

【0077】

(d) V-SWNT成長の経時的発展

V-SWNT構造の形成メカニズムを調査するために、成長プロセスの各段階でシステムを検査した。V-SWNTの形態は、異なる反応期間後、SEMにより観察された。結果は、図18に示すシリーズで要約される。炭素沈着のない基板から始まり、短いSWNTバンドルが、30秒後に、おそらくCo-Mo粒子の幾何学および組成差により、触媒的に優先的スポットで発展した。しかし、この段階で、SWNTの連続的フィルムは、まだ形成されていない。次の30秒後、SWNTに成長できるキャップを有核できるほとんど全ての粒子が活性化された。次に、SWNTは成長し、従ってキャップを持ち上げる。結果として(60秒後)、ランダムに配向されたSWNTの薄い層が編み込まれる。3分で、下に非常に短い配列されたSWNTバンドルを有する均一したクラストが鮮明に見られる。SWNTバンドルのもつれは、異なる成長速度によるものであり、ランダムな配向は、この段階で停止するようである。代わりに、個々のバンドルの成長速度は、クラストにより課される制御により平均化される。従って、(10分および30分)、肉眼的に均一なSWNTの成長および配向が同ときに生じる。

20

【0078】

SEMに加え、共鳴ラマン分光分析が、時間をかけて発展したV-SWNTサンプルで実行された。図19は、0.5分、3分および10分の時間点で生成されたV-SWNTのラマンスペクトルを示す。特徴は、V-SWNTに典型的な 1590 cm^{-1} でのGバンド、 1340 cm^{-1} でのDバンドおよび $150\sim 300\text{ cm}^{-1}$ での半径呼吸モードを含む。 520 cm^{-1} でのピークは、強度がV-SWNTの高さとSWNTにより覆われた領域により判断されるレーザーの焦点面からの距離に依存するシリコン上の非弾性散乱の特徴である。図19において、3つのスペクトルがSiバンドに基準化され、V-SWNT量は、Gバンドのサイズにより推定されてよい。Gバンドの強度は、時間とともに増加することが明らかに示されている。興味深いことに、初期(0.5分)の間に形成されたクラストと10分後に形成されたV-SWNTのGバンドの形状は、異なる。基準化後のインセットに見られるように、V-SWNTサンプルは、クラストに対応するG-とG+のより鋭い線とより明確な分離とは対照に、集束G-とG+および広範なピークのベースを示す。

30

40

【0079】

本実施例のデータは、(1)V-SWNTフォレストの成長には、もつれたランダム配向されたSWNTバンドルからなる薄い層(クラスト)が、最初に垂直配向されたSWNTの成長のためのガイド面として形成される、非常に重要なステップ(誘発期間として言及される)を必要とする、および(2)ナノチューブクラストが形成された後、下のSWNTの後の成長は、クラストにより制限され、よって、全てのナノチューブが実質的に同じ長さになることを示す。

【0080】

本明細書に記述される様々な組成物、成分、要素および部品の構造および操作、または本明細書に記述される方法のステップあるいはステップのシーケンスにおける変更が、本

50

発明の範囲から逸脱することなくなされてよい。

【図面の簡単な説明】

【0081】

【図1】図1は、(A)平坦基板上的カーボンナノチューブ成長のマイクログラフ、および(B)(A)のカーボンナノチューブのラマンスペクトルを示す。

【図2】図2は、(A)平坦基板上的カーボンナノチューブ成長のマイクログラフ、および(B)(A)のカーボンナノチューブのラマンスペクトルを示す。

【図3】図3は、(A)平坦基板上的カーボンナノチューブ成長のマイクログラフ、および(B)(A)のカーボンナノチューブのラマンスペクトルを示す。

【図4】図4は、平坦な表面からのナノチューブの重合体移行のステップ(A、B、C)を示す概略図である。

10

【図5】図5は、平坦な表面からのナノチューブの重合体移行の3ステージにおけるナノチューブのラマンスペクトルを示す。

【図6】図6は、異なる濃度の触媒溶液((a)0.38、(b)0.19%、(c)0.02%)を用いたシリコンウェハ上に生成されたSWNTのSEMイメージを示す。濃度は、総金属重量である。これらの負荷は、(a)16マイクログラム/cm²、(b)8マイクログラム/cm²、および(c)0.8マイクログラム/cm²の金属面積負荷に対応する。

【図7】図7は、VSWNTの構造特性である。(a)純化せずにシリコンウェハを取り除いたVSWNT材料のTEMイメージ、(b)波長633nm(実線)および488nm(点線)の波長の励起レーザーを用いてそのまま生成されたVSWNTのラマンスペクトル。

20

【図8】図8は、異なる濃度((a)0.02%重量、(b)0.19%重量、(c)0.38%重量)の触媒溶液を用いた対応するシリコンウェハのAFM画像(右側)とSWNTのSEM画像(左側)の逐次比較を示す。濃度(%重量)は、総金属重量を示す。AFM画像は、シリコンウェハが500のオープンで焼成された後に得た。SEM画像の全スケールバーは500nmで、AFM3-D平方の幅は、パネルa2(5μm)を除き1μmである。

【図9】図9は、提案されるV-SWNTの3次構造の成長メカニズムを図示した概略図を示す。左から右に、第一次構造の単一チューブ、第二次構造のバンドル、および2D(xy)ガラスまたは1D(z)フォレストの第三次構造である。

30

【図10】図10は、急速乾燥プロセス(a)およびグリッドマスクされたスパッタ塗布(b)によりパターンニングされたSWNTの従卒配列のSEM像を示す。画像は、低倍率(1)および高倍率(2)で撮られた。

【図11】図11は、カーボンナノチューブの成長および平坦な表面からの収集の連続的プロセスの図式的説明である。

【図12】図12は、カーボンナノチューブの成長および平坦な表面からの収集の代替的な連続的プロセスの図式的説明である。

【図13】図13は、平坦な表面から直接空気中に分離されたときのV-SWNTのSEM画像を示す。(A)平坦な表面に付着したV-SWNTのSEM画像；(B)平坦な表面から分離されたV-SWNTのSEM画像。

40

【図14】図14は、金属不純物の不在を示すV-SWNTのTEM画像を示す。

【図15】図15は、V-SWNTの上面に関して、異なる入射角でのV-SWNTのXANESスペクトルを示す。

【図16】図16は、実験および適用データの*および*ピーク強度を用いたグラフを示す。

【図17】図17は、SEMによる典型的なV-SWNTサンプルの上面図(A)および側面図(B)のSEMマイクログラフを示す。

【図18】図18は、一連の反応時間に対して得たV-SWNTのSEM画像を示す。これらの画像のスケールバーは、0、30、60秒および3分に対して1μm、10分に対

50

して 2 μm 、および 30 分に対して 5 μm である。

【図 19】 図 19 は、下から上への一連の反応時間 (0 . 5 分、3 分、および 10 分) に対して得た V - SWNT のラマンスペクトルを示す。これらの 3 曲線は、 520 cm^{-1} で S i バンドに関して基準化される。インセットは、G バンドに関して基準化されたとき、それぞれ 0 . 5 分 (実線) および 10 分 (点線) に対して得た V - SWNT の G バンドである。

【 図 4 】

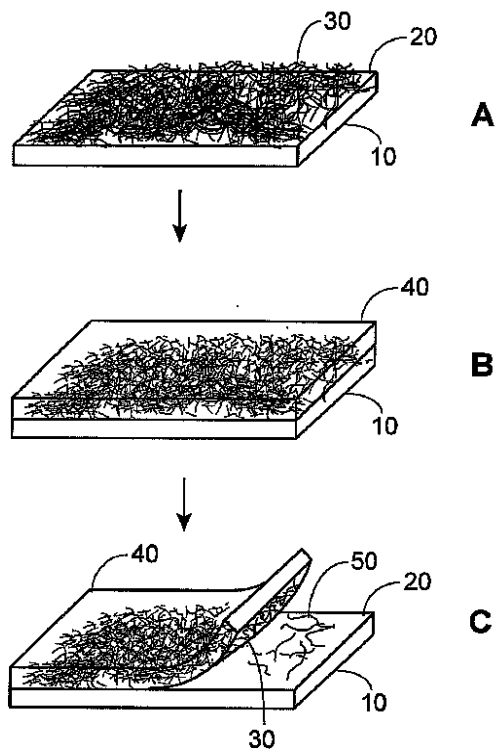


Figure 4

【 図 6 】

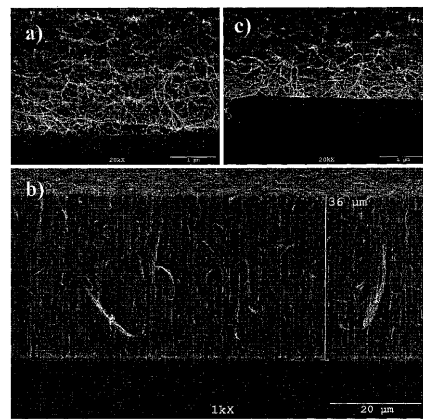


Figure 6

【 8 】

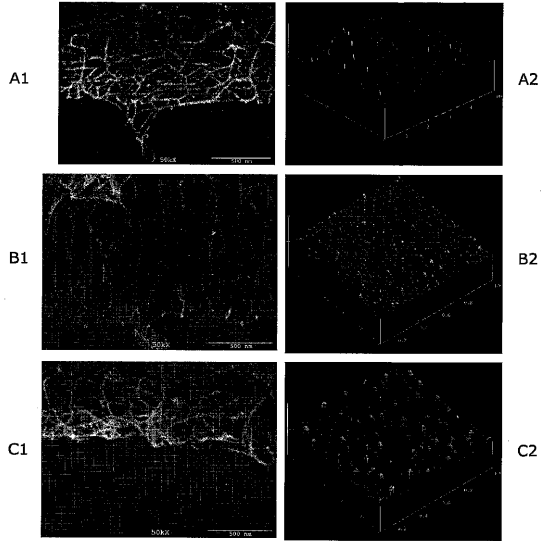


Figure 8

【 10 】

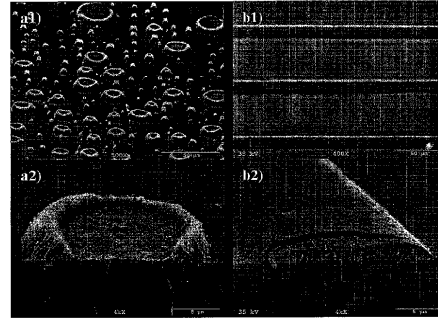


Figure 10

【 11 】

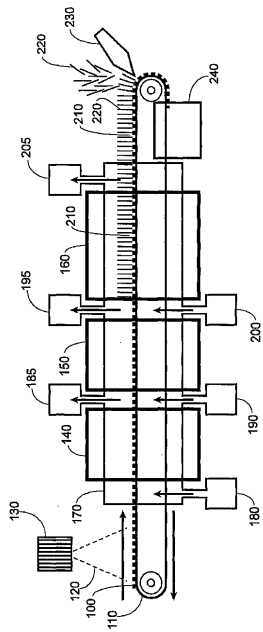


Figure 11

【 12 】

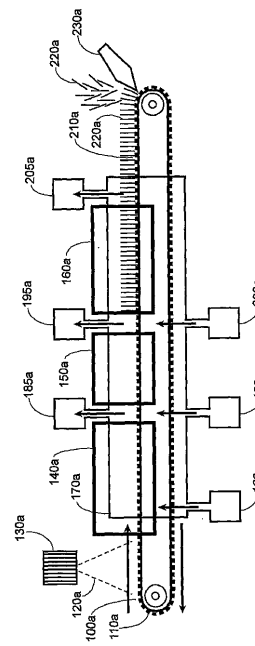


Figure 12

【 13 】

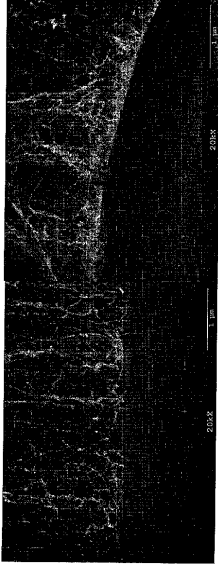


Figure 13

【 14 】

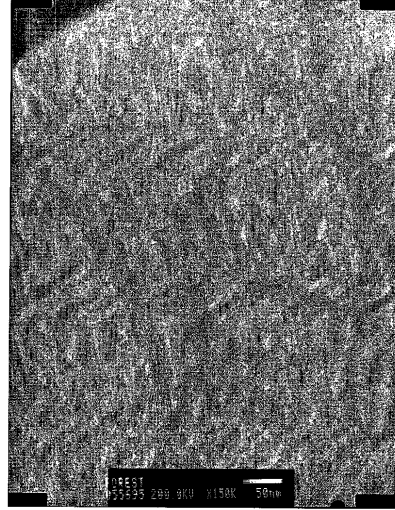


Figure 14

【 17 】

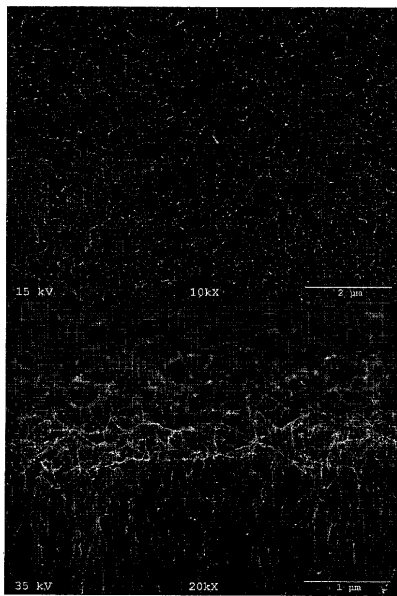


Figure 17

【 18 】

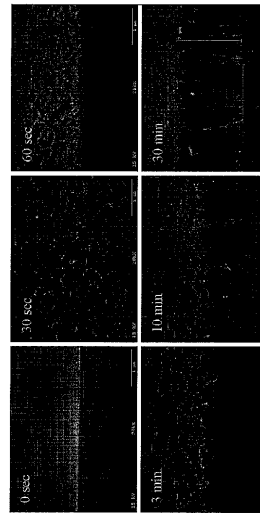
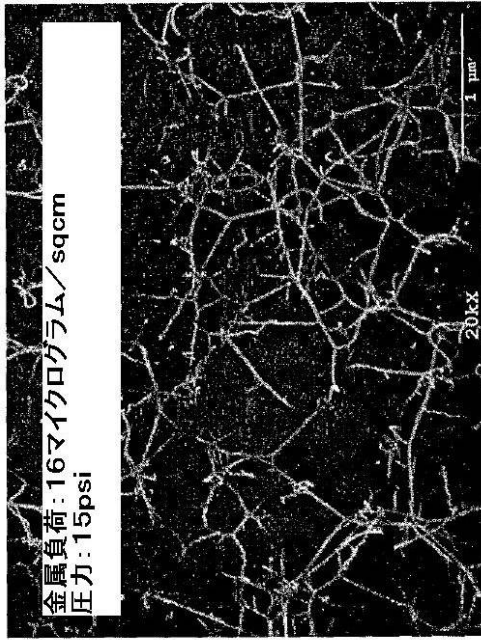
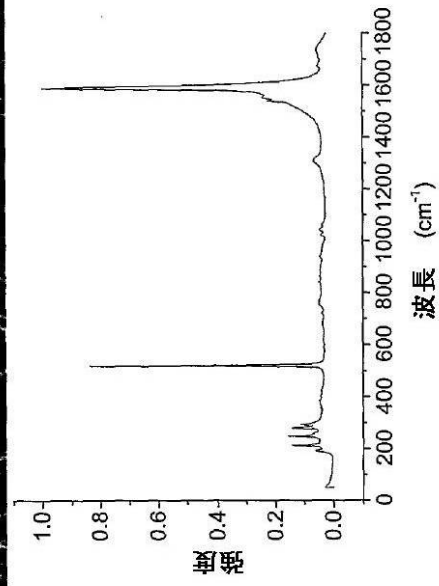


Figure 18

【 図 1 】



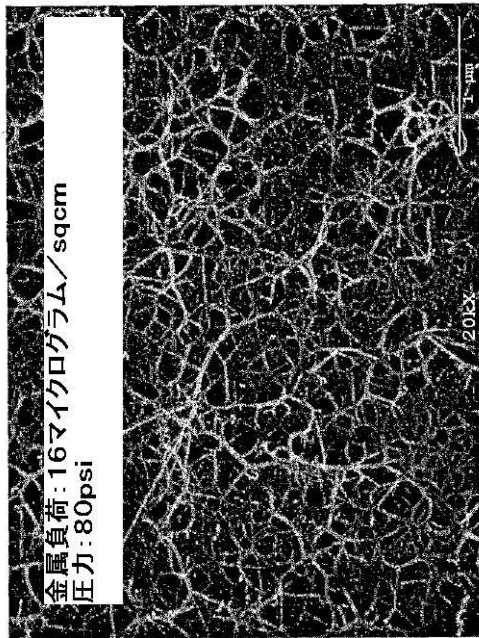
A



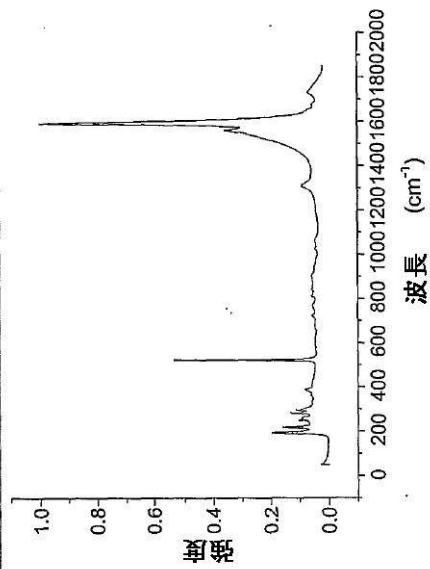
B

Figure 1

【 図 2 】



A



B

Figure 2

【図3】

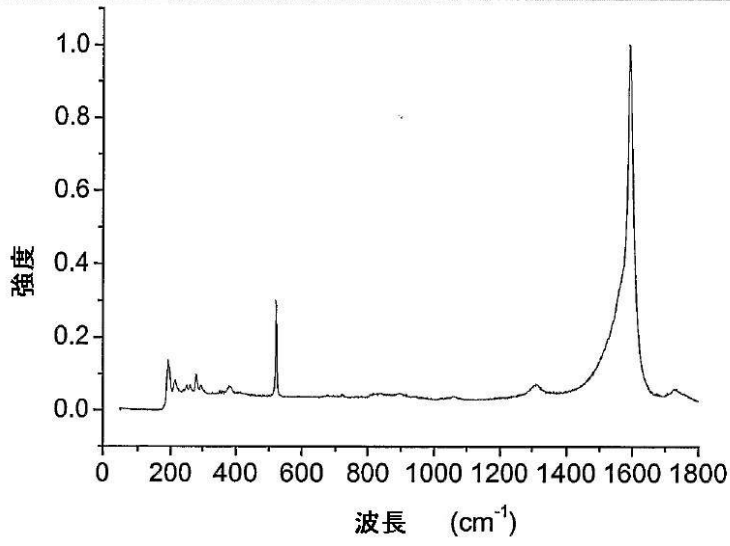
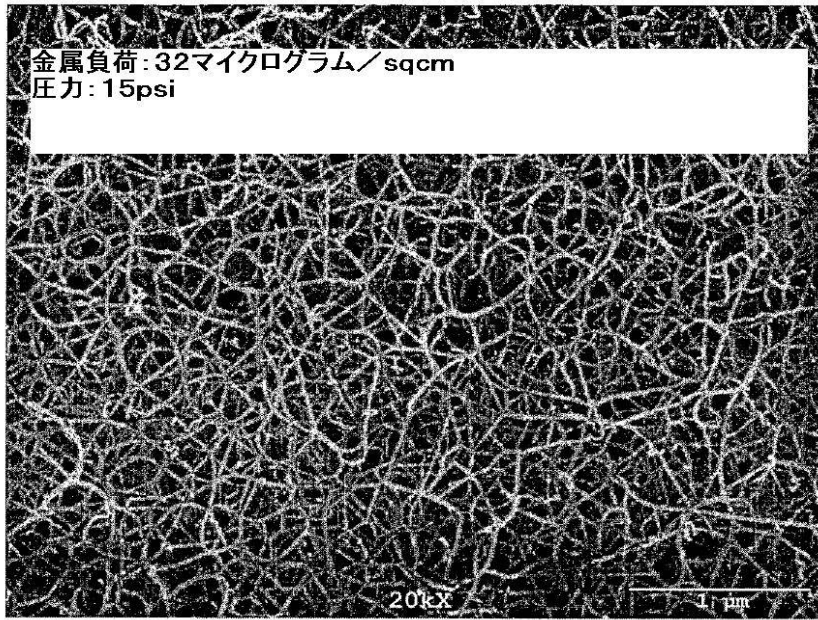


Figure 3

【 図 5 】

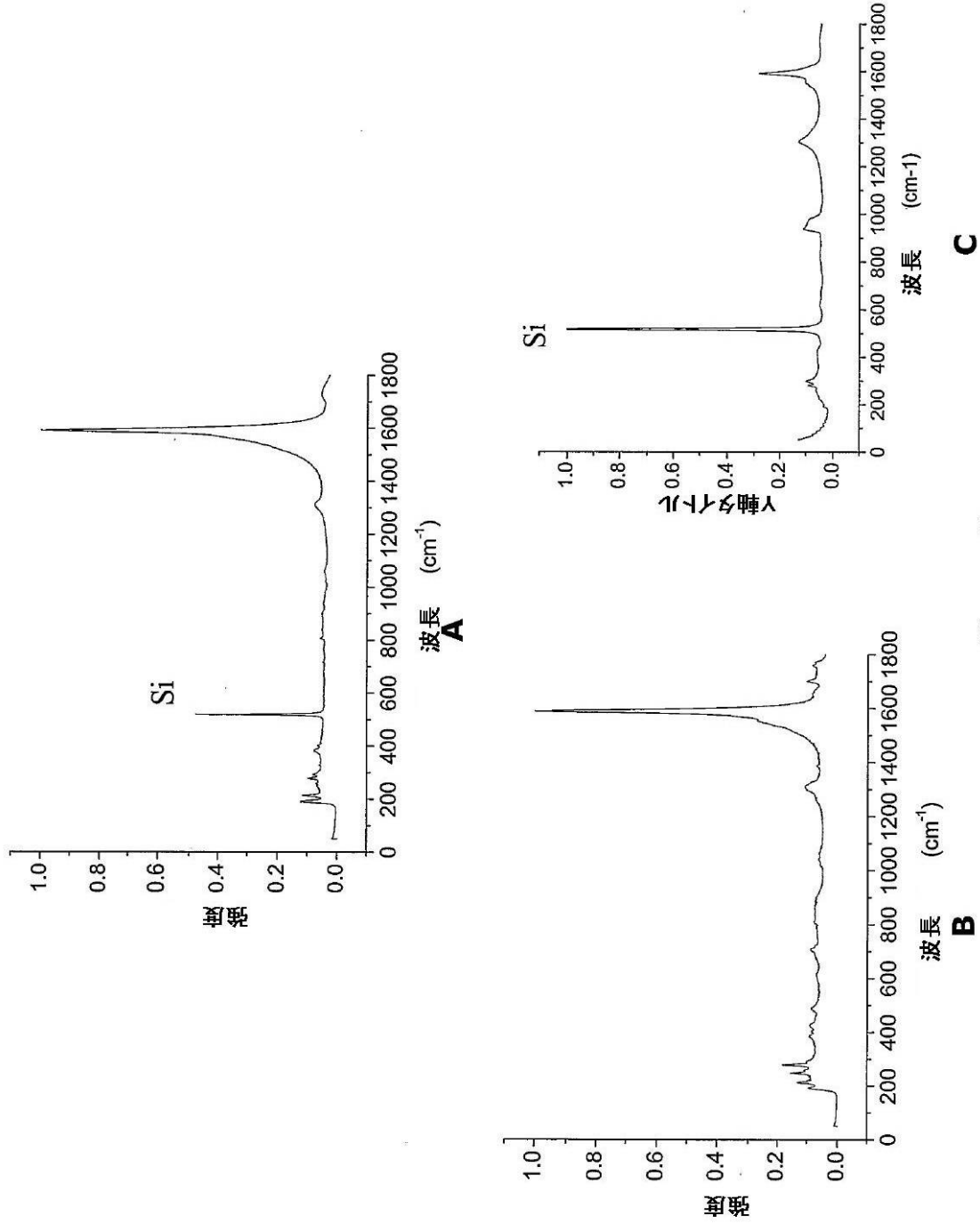


Figure 5

【 図 7 】

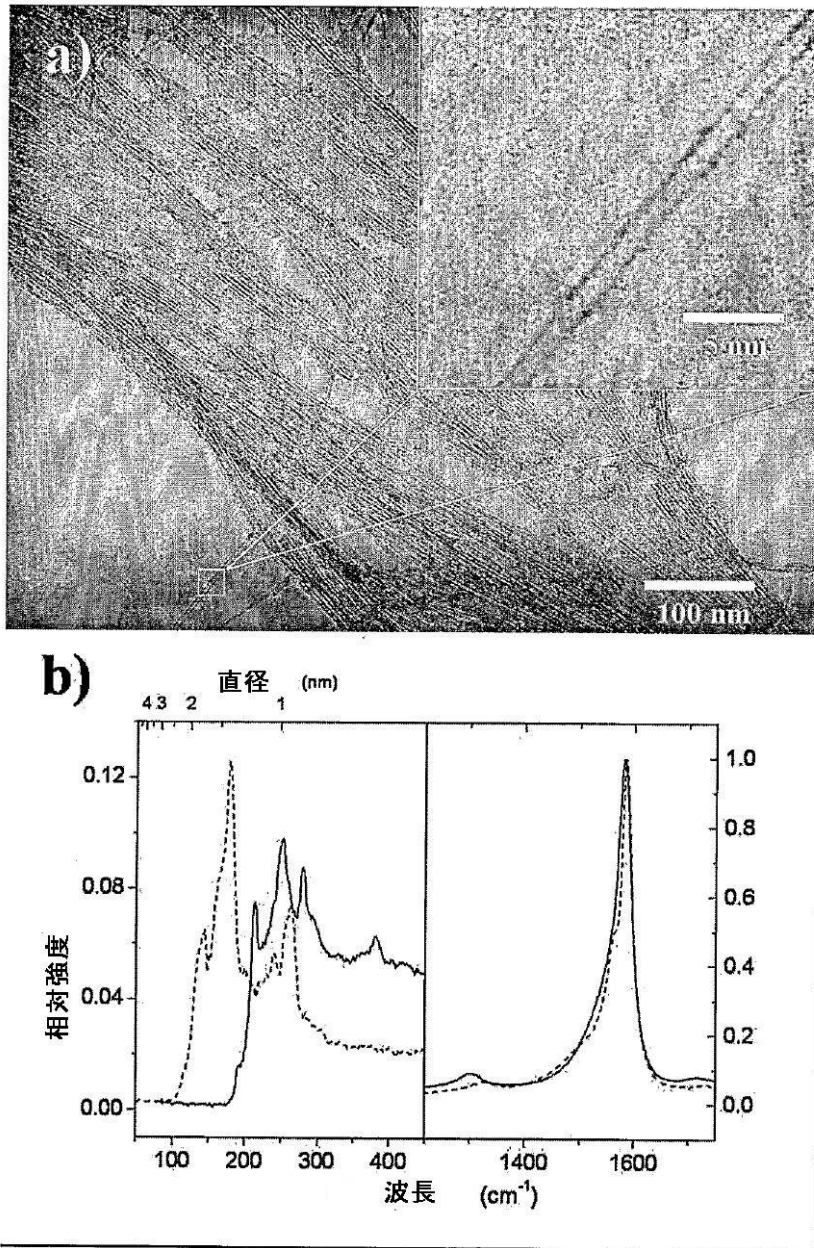


Figure 7

【図9】

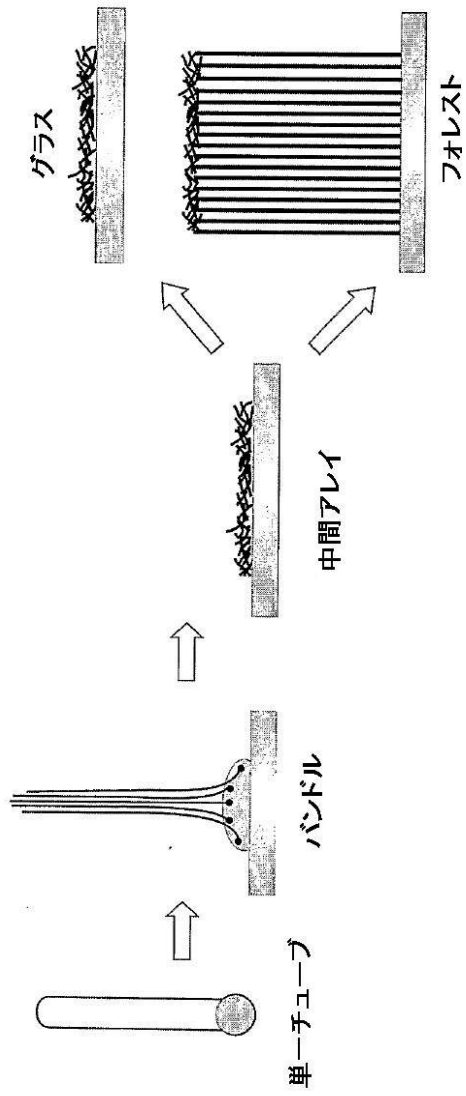


Figure 9

【 図 15 】

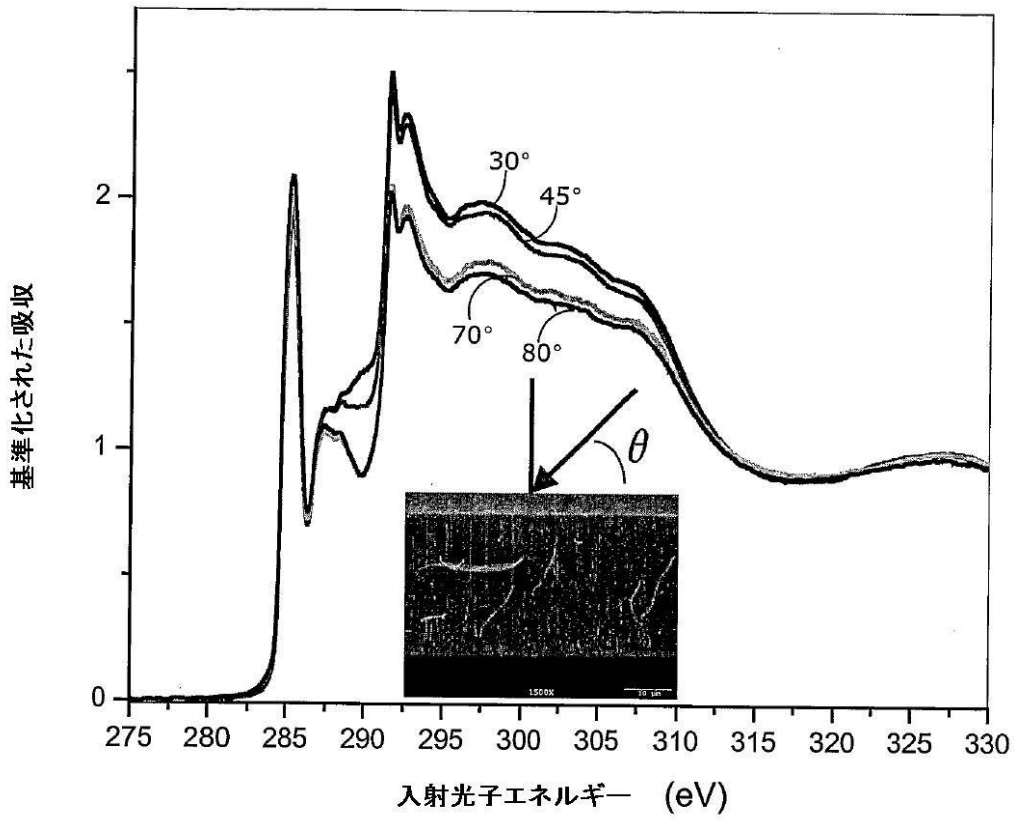


Figure 15

【 図 16 】

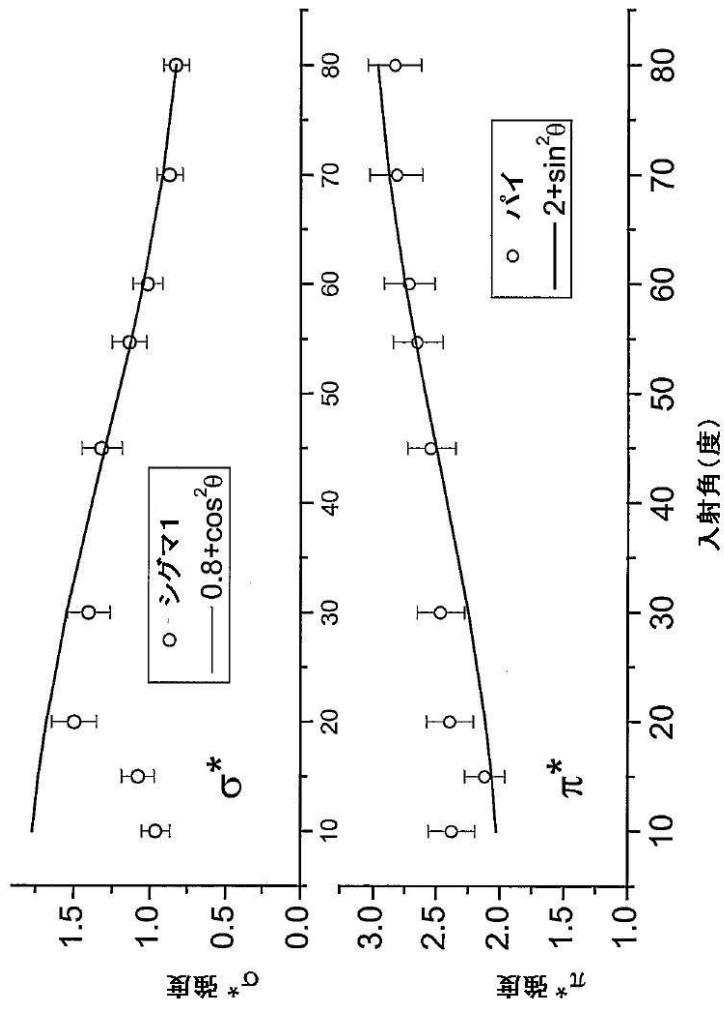


Figure 16

【図19】

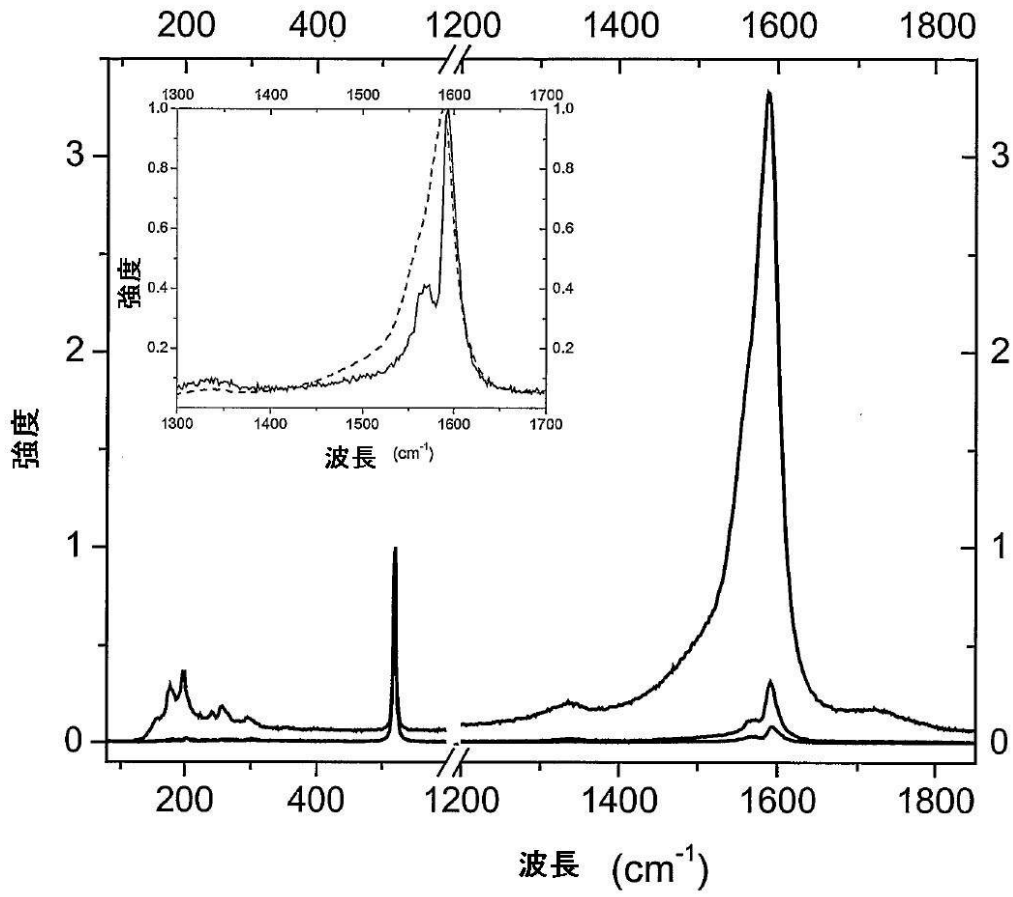


Figure 19

フロントページの続き

(73)特許権者 508000375

バルザノ, リアンドロ

アメリカ合衆国 オクラホマ 73071, ノーマン, 12ティーエイチ アベニュー エス
イー 401, ナンバー 171

(73)特許権者 508000386

チャン, リアン

アメリカ合衆国 オクラホマ 73072, ノーマン, ウォザック ドライブ 409, ナ
ンバーイー

(74)代理人 100078282

弁理士 山本 秀策

(74)代理人 100062409

弁理士 安村 高明

(74)代理人 100113413

弁理士 森下 夏樹

(72)発明者 レサスコ, ダニエル イー.

アメリカ合衆国 オクラホマ 73072, ノーマン, ウィロー レーン 722

(72)発明者 バルザノ, リアンドロ

アメリカ合衆国 オクラホマ 73071, ノーマン, 12ティーエイチ アベニュー エス
イー 401, ナンバー 171

(72)発明者 チャン, リアン

アメリカ合衆国 オクラホマ 73072, ノーマン, ウォザック ドライブ 409, ナ
ンバーイー

審査官 森坂 英昭

(56)参考文献 特表2003-535794(JP,A)

特表2002-526361(JP,A)

特表2007-516919(JP,A)

特表2006-525129(JP,A)

特表2007-504086(JP,A)

特開2003-238125(JP,A)

特開2001-234341(JP,A)

特開2005-067916(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 31/00 - 31/36