(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
2017 年 10 月 5 日(05.10.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/170351 A1

(51) 国際特許分類:
B01J 31/22 (2006.01) *C01B 32/158* (2017.01)
B01J 35/12 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/012298

(22) 国際出願日: 2017 年 3 月 27 日(27.03.2017)

(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 2016-070430 2016 年 3 月 31 日(31.03.2016) JP

(71) 出願人: アイシン精機株式会社(AISIN SEIKI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4488650 愛知県刈谷市朝日町２丁目１番地 Aichi (JP).

(72) 発明者: 井波 新之助(INAMI Shinnosuke); 〒4488650 愛知県刈谷市朝日町２丁目１番地 アイシン精機株式会社内 Aichi (JP). 謝 剛(SYA Go); 〒4488650 愛知県刈谷市朝日町２丁目１番地 アイシン精機株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人プロスペック特許事務所(PROSPEC PATENT FIRM); 〒4530801 愛知県名古屋市中村区太閤三丁目１番１８号 名古屋ＫＳビル１２階 Aichi (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, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

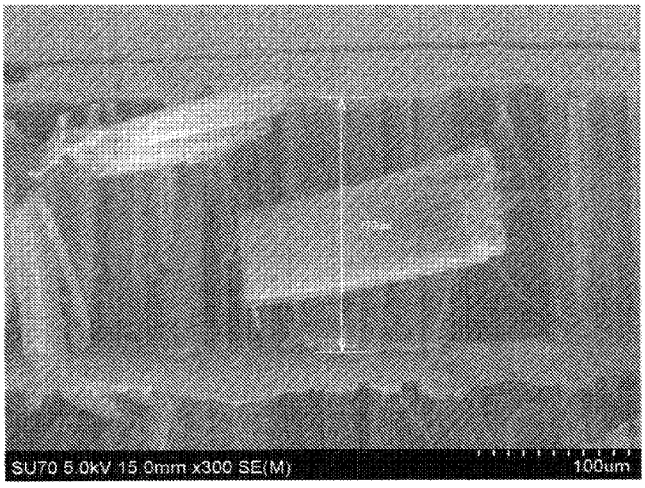
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,

[続葉有]

(54) **Title**: ORIENTED CARBON NANOTUBE GROWTH CATALYST-CONTAINING COATING LIQUID AND METHOD FOR MANUFACTURING ORIENTED CARBON NANOTUBE

(54) 発明の名称 : 配向性カーボンナノチューブ成長触媒含有塗布液及び配向性カーボンナノチューブの製造方法

[図1B]



(57) **Abstract**: Provided is an oriented carbon nanotube growth catalyst-containing coating liquid capable of, even when applied on a buffer layer provided on a current collector substrate of an electrical storage device, preventing corrosion of the buffer layer. The oriented carbon nanotube growth catalyst-containing coating liquid contains: water as a solvent; a metal salt of a catalyst metal; a chelating agent capable of forming a chelate bond with the catalyst metal; and a pH adjuster. The pH of the carbon nanotube growth catalyst-containing coating liquid is adjusted to 4-7 by the pH adjuster.

(57) 要約: 蓄電デバイスの集電体基板上に設けられるバッファ層に塗布した場合においても、バッファ層の腐食を防止し得る配向性カーボンナノチューブ成長触媒含有塗布液を提供する。配向性カーボンナノチューブ成長触媒含有塗布液は、溶媒としての水と、触媒金属の金属塩と、触媒金属とキレート結合し得るキレート剤と、ｐＨ調整剤と、を含む。そして、カーボンナノチューブ成長触媒含有塗布液のｐＨは、ｐＨ調整剤によって、４以上且つ７以下に調整されている。

WO 2017/170351 A1

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:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

配向性カーボンナノチューブ成長触媒含有塗布液及び配向性カーボンナノチューブの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、配向性カーボンナノチューブ成長触媒含有塗布液及び配向性カーボンナノチューブの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 基板上にカーボンナノチューブを形成するためには、まず、基板上に、カーボンナノチューブの形成に用いられる触媒金属を担持する。次いで、触媒金属が担持された基板を加熱するとともに、基板上に炭素源を供給する。すると、供給された炭素源が熱分解して炭素を生成し、生成した炭素が触媒金属上でカーボンナノチューブとして成長する。このようにして、基板上にカーボンナノチューブが形成される。

[0003] 基板上に担持された触媒金属が大きすぎる場合、カーボンナノチューブを形成することができない。また、基板上に不均一に触媒金属が担持されている場合、基板表面に均一にカーボンナノチューブを形成することができない。このため、触媒金属は、ナノオーダーレベルに微粒子化され、且つ、均一に基板表面に担持されていることが、好ましい。

[0004] 基板上にナノオーダーレベルの触媒金属微粒子を均一に担持する方法の一つとして、触媒前駆体である触媒金属が含まれた溶液（以下、配向性カーボンナノチューブ成長触媒含有塗布液、又はＣＮＴ成長触媒含有塗布液という場合もある）を基板上に塗布する方法が採用され得る。例えば、特許文献１は、ＣＮＴ成長触媒含有塗布液を基板に塗布する塗布工程と、基板上に塗布されたＣＮＴ成長触媒含有塗布液の溶媒成分を酸性雰囲気下で酸化分解して除去するとともに、基板上に触媒金属の酸化物の微粒子を形成させる酸化物微粒子形成工程と、不活性ガス或いは還元作用を有するガス雰囲気中で基板

を加熱して触媒金属の酸化物の微粒子を還元することにより、触媒金属の微粒子を活性化させる触媒活性化工程と、を含む、触媒金属微粒子の形成方法を開示する。また、特許文献２は、アルミニウムを含む金属有機化合物及び／又は金属塩、並びにそれらの縮合重合反応を抑制するための安定剤を有機溶剤に溶解してなる触媒担持膜コーティング剤を基板上に塗布して、触媒担持膜を設ける工程と、鉄（触媒金属）を含む金属有機化合物及び／又は金属塩、並びにそれらの縮合重合反応を抑制するための安定剤を有機溶剤に溶解してなる触媒生成膜コーティング剤（ＣＮＴ成長触媒含有塗布液）を触媒担持膜上に塗布して、触媒生成膜を設ける工程と、ＣＶＤ法により基板上にＣＮＴ（カーボンナノチューブ）配向集合体を成長させる工程と、を含む、カーボンナノチューブ配向集合体の製造方法を開示する。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第２００４／０７１６５４号

特許文献2：国際公開第２０１１／１０８４９２号

発明の概要

[0006] （発明が解決しようとする課題）

カーボンナノチューブは、蓄電デバイスの電極に利用することができる。この場合、集電体基板上に電極としてのカーボンナノチューブを形成するために、集電体基板上に触媒金属を担持する必要がある。しかし、集電体基板の材質として好ましく用いられる銅は、触媒金属との反応性（相互拡散性、固溶性）が高い。それ故に、集電体基板上に触媒金属を直接担持させた場合、触媒金属が集電体基板と化学反応してしまう。従って、集電体基板上に直接触媒金属を担持することができない。この場合、集電体基板上に、触媒金属との反応性が低く、且つ、導電性の高い膜が成膜される。この膜を、バッファ層と呼ぶ。そして、このバッファ層上に、触媒金属が担持される。バッファ層の材質として、アルミニウムが好ましく用いられる。

[0007] また、特許文献１に記載のＣＮＴ成長触媒含有塗布液の液性は強酸性であ

る。このような強酸性溶液をアルミニウムからなるバッファ層に塗布してバッファ層上に触媒金属を担持させようとした場合、ＣＮＴ成長触媒含有塗布液によってバッファ層が腐食する。同様に、特許文献２に記載のＣＮＴ成長触媒含有塗布液をアルミニウムからなるバッファ層に塗布した場合においても、条件によってはバッファ層が腐食する。このようにバッファ層が腐食した場合、集電体基板上に、高配向性の緻密なカーボンナノチューブを形成することができない。また、バッファ層の導電性が低下し、電極の内部抵抗が増加するといった不具合も発生する。

[0008] 本発明は、蓄電デバイスの集電体基板上に設けられるバッファ層に塗布した場合においても、バッファ層の腐食を防止し得る配向性カーボンナノチューブ成長触媒含有塗布液、及び、そのような配向性カーボンナノチューブ成長触媒含有塗布液を用いて蓄電デバイスの集電体基板上に形成される配向性カーボンナノチューブの製造方法を提供することを目的とする。

[0009]（課題を解決するための手段）

本発明は、表面にアルミニウムを有する基板に塗布する配向性カーボンナノチューブ成長触媒含有塗布液であって、溶媒としての水と、カーボンナノチューブの形成に用いられる触媒金属の金属塩と、触媒金属とキレート結合し得るキレート剤と、ｐＨ調整剤と、を含み、ｐＨ調整剤によって、ｐＨが４以上且つ７以下に調整されている、配向性カーボンナノチューブ成長触媒含有塗布液を提供する。

[0010] 本発明に係るＣＮＴ成長触媒含有塗布液のｐＨは、ｐＨ調整剤によって４以上且つ７以下に調整されている。ＣＮＴ成長触媒含有塗布液のｐＨが４以上である場合、それをアルミニウムからなるバッファ層を有する基板（表面にアルミニウムを有する基板）のバッファ層に塗布した際におけるバッファ層の腐食を防止することができる。すなわち、本発明によれば、蓄電デバイスの集電体基板上に設けられるバッファ層に塗布した場合においても、バッファ層の腐食を防止し得る配向性カーボンナノチューブ成長触媒含有塗布液を提供することができる。

[0011] ここで、ＣＮＴ成長触媒含有塗布液のｐＨが４以上である場合、それが塗布されたバッファ層の腐食を防止し得るものの、ＣＮＴ成長触媒含有塗布液中の水酸化イオンの増加に伴い触媒金属イオンの加水分解反応が起こって塗布液中で触媒金属が水酸化物イオンと結合し、触媒金属の水酸化物が生成される。触媒金属の水酸化物は固体であるので塗布液内で沈殿する。沈殿した触媒金属の水酸化物粒子は大きいので、このような粒子からカーボンナノチューブを形成することができない。また、触媒金属が塗布液中で沈殿することにより、塗布液内での触媒金属の均一分散性が損なわれる。均一分散性が損なわれたＣＮＴ成長触媒含有塗布液を用いた場合、バッファ層に均一にカーボンナノチューブを形成することができない。

[0012] この点に関し、本発明に係るＣＮＴ成長触媒含有塗布液中には、触媒金属とキレート結合し得るキレート剤が含まれている。従って、触媒金属は、塗布液中で、キレート剤とキレート結合する。このように、ＣＮＴ成長触媒含有塗布液中で触媒金属をキレート剤とキレート結合させて、ＣＮＴ成長触媒含有塗布液中で触媒金属を水酸化物イオンからガードすることにより、ＣＮＴ成長触媒含有塗布液中での触媒金属イオンの加水分解反応による触媒金属と水酸化物イオンとの結合を抑制することができる。

[0013] 一方、ＣＮＴ成長触媒含有塗布液のｐＨが７よりも大きい場合、いくら触媒金属が塗布液中でキレート剤とキレート結合していても、いくらかの触媒金属イオンが塗布液中の水酸化物イオンと結合して水酸化物を形成してしまう。この点に関し、本発明においては、ＣＮＴ成長触媒含有塗布液のｐＨは７以下となるように、ｐＨ調整剤でＣＮＴ成長触媒含有塗布液のｐＨが調整される。よって、触媒金属の水酸化物の形成がより防止され、それにより塗布液中での触媒金属の沈殿をより効果的に防ぐことができる。また、このようにして触媒金属の沈殿が防止されることにより、ＣＮＴ成長触媒含有塗布液の長期的な保存が可能にされる。さらに、本発明に係るＣＮＴ成長触媒含有塗布液は水溶性であり、有機溶剤を使用していないので、取り扱いが容易である。

[0014] 本発明に係る配向性カーボンナノチューブ成長触媒含有塗布液は、界面活性剤をさらに含むとよい。これによれば、界面活性剤によって、ＣＮＴ成長触媒含有塗布液と、それが塗布されるバッファ層との濡れ性をより向上させることができる。よって、バッファ層にＣＮＴ成長触媒含有塗布液を均一に塗布することができ、その結果、より一層、バッファ層に均一に触媒金属を担持することができる。

[0015] また、本発明に係る配向性カーボンナノチューブ成長触媒含有塗布液においては、触媒金属の金属塩を構成する触媒金属以外の成分、具体的には、溶媒としての水、触媒金属の金属塩のアニオン、キレート剤、ｐＨ調整剤、及び界面活性剤は、カーボンナノチューブの成長開始温度以下の温度で気体に分解され又は蒸発する物質により構成されているとよい。つまり、本発明に係る配向性カーボンナノチューブ成長触媒含有塗布液を構成する成分のうち、触媒金属の金属塩を構成する触媒金属以外の成分が、カーボンナノチューブの成長開始温度以下の温度でガス化する物質により構成されているとよい。ここで、カーボンナノチューブの成長開始温度とは、本発明に係る配向性カーボンナノチューブ成長触媒含有塗布液を用いてバッファ層（表面にアルミニウムを有する基板）上に担持した触媒金属上でカーボンナノチューブが成長を開始するために必要な温度の下限温度を言う。

[0016] バッファ層にカーボンナノチューブを形成させるために、ＣＮＴ成長触媒含有塗布液をバッファ層に塗布した後に、カーボンナノチューブの形成工程が実施される。このカーボンナノチューブの形成工程としてＣＶＤ工程が好ましく実施される。ＣＶＤ工程では、カーボンナノチューブをバッファ層上で成長させるために、ＣＮＴ成長触媒含有塗布液が塗布されたバッファ層及びその雰囲気が加熱される。加熱温度がカーボンナノチューブの成長開始温度以上の温度に達したときに炭素源がバッファ層上に供給されることにより、カーボンナノチューブの成長が開始される。ここで、本発明においては、バッファ層に塗布されたＣＮＴ成長触媒含有塗布液中の成分のうち、金属塩を構成する触媒金属以外の成分（水、触媒金属の金属塩のアニオン、キレー

ト剤、ｐＨ調整剤、及び界面活性剤）が上記成長開始温度以下の温度で気体に分解され又は蒸発する物質により構成されているので、ＣＶＤ工程におけるバッファ層の昇温過程で、触媒金属以外の成分が気体に分解され又は蒸発してバッファ層上から除去される。その結果、カーボンナノチューブの成長が開始される時点においてはバッファ層に触媒金属のみが担持される状態が実現される。よって、カーボンナノチューブの形成時にバッファ層上に触媒金属以外の余分な残渣が存在することに起因して、カーボンナノチューブの形成が阻害されることを効果的に防止することができるとともに、不純物の残留による製品（例えば蓄電デバイス）の性能への悪影響を回避できる。

[0017] この場合において、配向性カーボンナノチューブ成長触媒含有塗布液中の成分のうち触媒金属の金属塩を構成する触媒金属以外の成分（水、触媒金属の金属塩のアニオン、キレート剤、ｐＨ調整剤、及び界面活性剤）は、５００℃以下の温度で気体に分解され又は蒸発する物質であるのがよい。カーボンナノチューブ形成工程におけるカーボンナノチューブの成長開始温度は一般的に５００℃以上である。従って、本発明によれば、カーボンナノチューブの成長の開始時に、確実に、触媒金属以外の成分をバッファ層から除去することができる。

[0018] また、キレート剤は、ＥＤＴＡ（エチレンジアミン－Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎ－四酢酸）、ＮＴＡ（ニトリロ三酢酸）、ＣｙＤＴＡ（トランス－１，２－ジアミノシクロヘキサン－Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎ－四酢酸）、ＤＴＰＡ（ジエチレントリアミン五酢酸）、ＥＤＴＡ－ＯＨ（ヒドロキシエチレンジアミン三酢酸）、ＧＥＤＴＡ（グリコールエーテルジアミン四酢酸）、ＴＴＨＡ（トリエチレンテトラミン六酢酸）、乳酸、クエン酸、リンゴ酸、からなる群より選択される少なくとも一つであるのが良い。これらのキレート剤は、水溶性であり、カーボンナノチューブの成長開始温度以下の温度で気体に分解され又は蒸発し、且つ、ＣＮＴ成長触媒含有塗布液のｐＨが４以上である場合にも触媒金属とキレート結合し得る。さらに、これらのキレート剤は、水に溶解した場合にアルカリ性を呈しない。従って、触媒金属の水酸化物の生成を防止

又は抑制することができる。

[0019] また、ｐＨ調整剤は、炭酸アンモニウム、アンモニア、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、からなる群より選択される少なくとも一つであるのがよい。これらのｐＨ調整剤は、水溶性であり、カーボンナノチューブの成長開始温度以下の温度で気体に分解され又は蒸発する。さらに、これらのｐＨ調整剤は、水に溶解した場合に強アルカリ性を呈しない。従って、触媒金属の水酸化物の生成を防止又は抑制することができる。

[0020] また、界面活性剤は、塩化ベンザルコニウム、塩化ベンゼトニウム、塩化セチルピリジニウム、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド、塩化ラウリルトリメチルアンモニウム、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、からなる群より選択される少なくとも一つであるのがよい。これらの界面活性剤は、水溶性であり、カーボンナノチューブの成長開始温度以下の温度で気体に分解され又は蒸発する。さらに、これらの界面活性剤はカチオン性界面活性剤又は非イオン性界面活性剤であるため、界面活性剤が触媒金属と結合して沈殿することが防止される。

[0021] また、本発明は、蓄電デバイスの集電体基板に形成される配向性カーボンナノチューブの製造方法であって、集電体基板上に形成されたバッファ層上に、溶媒としての水と、カーボンナノチューブの形成に用いられる触媒金属の金属塩と、触媒金属とキレート結合し得るキレート剤と、ｐＨ調整剤と、界面活性剤を含み、ｐＨ調整剤によって、ｐＨが４以上且つ７以下に調整され、且つ、金属塩を構成する触媒金属以外の成分（水、触媒金属の金属塩のアニオン、キレート剤、ｐＨ調整剤、及び界面活性剤）が、カーボンナノチューブの成長開始温度以下の温度で気体に分解され又は蒸発する物質により構成されている配向性カーボンナノチューブ成長触媒含有塗布液を塗布する

塗布工程と、バッファ層上に塗布された配向性カーボンナノチューブ成長触媒含有塗布液を乾燥させる乾燥工程と、乾燥工程の後に、バッファ層をカーボンナノチューブの成長開始温度以上の温度に加熱するとともに、炭素源をバッファ層上に供給することにより、バッファ層上にカーボンナノチューブを形成させるカーボンナノチューブ形成工程と、を含む、配向性カーボンナノチューブの製造方法を提供する。この場合において、配向性カーボンナノチューブ成長触媒含有塗布液中の成分のうち、金属塩を構成する触媒金属以外の成分（水、触媒金属の金属塩のアニオン、キレート剤、ｐＨ調整剤、及び界面活性剤）が５００℃以下の温度で気体に分解され又は蒸発する物質により構成されているとよい。そして、カーボンナノチューブ形成工程では、バッファ層が５００℃以上の温度に加熱されるとよい。また、カーボンナノチューブ形成工程は、ＣＶＤ工程であるのがよい。また、バッファ層は、アルミニウム薄膜であるのがよい。

[0022] 本発明に係るカーボンナノチューブの製造方法によれば、塗布工程にて、蓄電デバイスの集電体基板上に形成されたバッファ層上にＣＮＴ成長触媒含有塗布液が塗布される。塗布されるＣＮＴ成長触媒含有塗布液中の成分のうち、金属塩を構成する触媒金属以外の成分（水、触媒金属の金属塩のアニオン、キレート剤、ｐＨ調整剤、及び界面活性剤）は、カーボンナノチューブの成長開始温度以下の温度で気体に分解され又は蒸発する物質により構成されている。また、その後のカーボンナノチューブ形成工程では、バッファ層が、カーボンナノチューブの成長開始温度以上の温度に加熱される。そのため、カーボンナノチューブ形成工程におけるバッファ層の昇温過程で、バッファ層上に塗布されたＣＮＴ成長触媒含有塗布液中の成分のうち触媒金属以外の成分がバッファ層上から除去される。その結果、カーボンナノチューブの成長が開始される時点においてはバッファ層に触媒金属のみが担持される状態が実現される。よって、カーボンナノチューブの形成時にバッファ層上に触媒金属以外の余分な残渣が存在することに起因して、カーボンナノチューブの形成が阻害されることを効果的に防止することができるとともに、不

純物の残留による製品性能への悪影響を回避できる。さらに、本発明によれば、カーボンナノチューブの形成工程（ＣＶＤ工程）における昇温過程（昇温工程）で、キレート剤及びｐＨ調整剤が分解又は蒸発する。このため、ＣＮＴ成長触媒含有塗布液をバッファ層上に塗布した後に、キレート剤及びｐＨ調整剤を熱分解又は蒸発させる熱処理工程を独自に設けることなく、カーボンナノチューブ形成工程（ＣＶＤ工程）を実施することができる。このように、カーボンナノチューブ形成工程（ＣＶＤ工程）前の熱処理工程を省略することによって、カーボンナノチューブの製造工程が簡素化される。その結果、カーボンナノチューブの製造コストを低減することができる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1A]図１Ａは、実施例１に係るサンプルのバッファ層及びバッファ層上に形成されたカーボンナノチューブを示すＳＥＭ画像である。

[図1B]図１Ｂは、実施例１に係るサンプルのバッファ層及びバッファ層上に形成されたカーボンナノチューブを示すＳＥＭ画像である。

[図2A]図２Ａは、実施例２に係るサンプルのバッファ層及びバッファ層上に形成されたカーボンナノチューブを示すＳＥＭ画像である。

[図2B]図２Ｂは、実施例２に係るサンプルのバッファ層及びバッファ層上に形成されたカーボンナノチューブを示すＳＥＭ画像である。

[図3]図３は、実施例３に係るサンプルのバッファ層及びバッファ層上に形成されたカーボンナノチューブを示すＳＥＭ画像である。

[図4A]図４Ａは、実施例４に係るサンプルのバッファ層及びバッファ層上に形成されたカーボンナノチューブを示すＳＥＭ画像である。

[図4B]図４Ｂは、実施例４に係るサンプルのバッファ層及びバッファ層上に形成されたカーボンナノチューブを示すＳＥＭ画像である。

[図5]図５は、比較例１０にて作製したサンプルのバッファ層を表面から撮像したＳＥＭ画像である。

[図6]図６は、比較例１２にて作製したサンプルのバッファ層を表面から撮像したＳＥＭ画像である。

[図7]図７は、比較例１にて作製したサンプルのバッファ層を表面から撮像したＳＥＭ画像である。

[図8]図８は、比較例２にて作製したサンプルのバッファ層を表面から撮像したＳＥＭ画像である。

[図9]図９は、比較例４にて作製したサンプルのバッファ層を表面から撮像したＳＥＭ画像である。

[図10]図１０は、比較例９にて作製したサンプルのバッファ層を表面から撮像したＳＥＭ画像である。

[図11]図１１は、比較例１１にて作製したサンプルのバッファ層を表面から撮像したＳＥＭ画像である。

発明を実施するための形態

[0024] 本実施形態に係る配向性カーボンナノチューブ成長触媒含有塗布液（ＣＮＴ成長触媒含有塗布液）は、カーボンナノチューブを形成する際に用いられる。この配向性カーボンナノチューブ成長触媒含有塗布液は、表面にアルミニウムを有する基板に塗布される。具体的には、本実施形態に係るＣＮＴ成長触媒含有塗布液は、蓄電デバイスの集電体基板上に形成されたアルミニウム製のバッファ層上に、カーボンナノチューブの形成のための触媒金属を担持させるために、バッファ層に塗布される。

[0025] 蓄電デバイスは、電気エネルギーを蓄積することができる装置である。蓄電デバイスとして、充放電可能な二次電池を例示することができる。また、二次電池として、リチウムイオン二次電池等を例示することができる。

[0026] 集電体基板は、蓄電デバイス内で得られた電気エネルギーを集約する機能を有する基板状部材である。この集電体基板は、一般的には、導電性の高い銅により構成される。集電体基板は、正極集電体基板と負極集電体基板を有する。正極集電体基板には正電荷が集約され、負極集電体基板には負電荷が集約される。正極集電体基板は、タブ端子等を介して蓄電デバイスの正極端子に接続され、負極集電体基板は、タブ端子等を介して蓄電デバイスの負極端子に接続される。

[0027] バッファ層は、集電体基板上に設けられる。このバッファ層は、導電性が高く、且つ、カーボンナノチューブを形成するための触媒金属との反応性が低い材質により、構成される。本実施形態では、バッファ層の材質はアルミニウムである。集電体基板上へのバッファ層の形成方法として、スパッタリングが例示できる。そして、集電体基板上に形成されたバッファ層に、本実施形態に係るＣＮＴ成長触媒含有塗布液が塗布される。

[0028] 本実施形態に係るＣＮＴ成長触媒含有塗布液（以下、単に塗布液という場合もある）は、溶媒としての水と、触媒金属の金属塩と、触媒金属とキレート結合し得るキレート剤と、ｐＨ調整剤と、界面活性剤とを含む水溶液である。

[0029] 触媒金属は、カーボンナノチューブの形成に用いられる。触媒金属は、カーボンナノチューブを成長させるための触媒機能を有する遷移金属であり、特に、鉄、コバルト、ニッケルが好ましい。また、触媒金属の金属塩は、カーボンナノチューブを成長させるための触媒機能を有する遷移金属の化合物であり、特に、鉄化合物、コバルト化合物、ニッケル化合物であるのが好ましい。また、触媒金属の金属塩のアニオンは、後述するカーボンナノチューブの成長開始温度以下の温度で気体に分解され又は蒸発する物質により構成される。このような特性を有する触媒金属の金属塩は、硝酸塩、酢酸塩、塩化物塩、クエン酸塩、乳酸塩からなる群より選択される少なくとも一つであるのがよい。

[0030] キレート剤は、ＣＮＴ成長触媒含有塗布液中で触媒金属とキレート結合することができる機能を有する物質であり、カルボン酸系のキレート剤、ヒドロキシ酸系のキレート剤を例示できる。また、キレート剤は、水に可溶であり、且つ、後述するカーボンナノチューブの成長開始温度以下の温度で気体に分解され又は蒸発する物質により構成される。さらに、キレート剤は、水に溶解した場合にアルカリ性を呈しないものであるのがよい。キレート剤がアルカリ性であると、触媒金属とキレート結合する前に、キレート剤から生じた水酸化物イオンが触媒金属イオンと結合して触媒金属の水酸化物を形成

する虞があるからである。さらに、キレート剤は、ＣＮＴ成長触媒含有塗布液のｐＨが４以上であるときにも、十分に触媒金属とキレート結合することができるものであるのがよい。後述するように、本実施形態のＣＮＴ成長触媒含有塗布液のｐＨは４以上且つ７以下であるので、その領域でキレート剤が触媒金属とキレート結合しなければ、キレート剤としての役割を果たさないからである。以上より、キレート剤は、以下の特性を有するものであるのがよい。

・水溶性であること

・カーボンナノチューブの成長開始温度以下の温度で気体に分解され又は蒸発する物質により構成されていること

・水に溶解した場合にアルカリ性を呈しないこと

・ＣＮＴ成長触媒含有塗布液のｐＨが４以上である場合にも触媒金属とキレート結合し得ること

[0031] 上記した特性を有するキレート剤は、ＥＤＴＡ（エチレンジアミン－Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎ－四酢酸）、ＮＴＡ（ニトリロ三酢酸）、ＣｙＤＴＡ（トランス－１，２－ジアミノシクロヘキサン－Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎ－四酢酸）、ＤＴＰＡ（ジエチレントリアミン五酢酸）、ＥＤＴＡ－ＯＨ（ヒドロキシエチレンジアミン三酢酸）、ＧＥＤＴＡ（グリコールエーテルジアミン四酢酸）、ＴＴＨＡ（トリエチレンテトラミン六酢酸）、乳酸、クエン酸、リンゴ酸、からなる群より選択される少なくとも一つであるのがよい。

[0032] ｐＨ調整剤は、ｐＨが高められるようにＣＮＴ成長触媒含有塗布液のｐＨを調整することができる機能を有する物質である。ｐＨ調整剤として、無機アルカリ、アミン類、アルカノールアミン類を例示できる。また、ｐＨ調整剤は、水に可溶であり、後述するカーボンナノチューブの成長開始温度以下の温度で気体に分解され又は蒸発する物質により構成される。さらに、ｐＨ調整剤は、水に溶解した場合に強アルカリ性を呈しないものがよい。ｐＨ調整剤が強アルカリ性であると、ｐＨ調整剤をＣＮＴ成長触媒含有塗布液に混合した直後に、塗布液中で局所的にｐＨが高い領域が生じ、ｐＨ調整剤から

生じた水酸化物イオンが触媒金属と結合して触媒金属の水酸化物を形成する虞があるからである。以上より、ｐＨ調整剤は、以下の特性を有するものであるのがよい。

・水溶性であること

・カーボンナノチューブの成長開始温度以下の温度で気体に分解され又は蒸発する物質により構成されていること

・水に溶解した場合に強アルカリ性（例えば、ｐＨ１２以上）を呈しないこと

[0033] 上記した特性を有するｐＨ調整剤は、炭酸アンモニウム、アンモニア、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、からなる群より選択される少なくとも一つであるのがよい。

[0034] 界面活性剤は、バッファ層へのＣＮＴ成長触媒含有塗布液の濡れ性を向上させることができる機能を有する物質である。また、界面活性剤は、水溶性のカチオン性界面活性剤又は非イオン性界面活性剤であるのが良く、アニオン性界面活性剤はＣＮＴ成長触媒含有塗布液中で触媒金属と結合して沈殿するので良くない。また、界面活性剤は、後述するカーボンナノチューブの成長開始温度以下の温度で気体に分解され又は蒸発する物質により構成される。以上より、界面活性剤は、以下の特性を有するものであるのがよい。

・水溶性であること

・カチオン性又は非イオン性であること

・カーボンナノチューブの成長開始温度以下の温度で気体に分解され又は蒸発する物質により構成されていること

[0035] 上記した特性を有する界面活性剤は、塩化ベンザルコニウム、塩化ベンゼトニウム、塩化セチルピリジニウム、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド、塩化ラウリルトリメチルアンモニウム、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレ

ンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、からなる群より選択される少なくとも一つであるのがよい。

[0036] 触媒金属の金属塩の添加量は、水１Ｌに対して５ｍｏｌ～２００ｍｏｌ程度であるのがよい。好ましくは、触媒金属の金属塩の添加量は、１０ｍｏｌ／Ｌ～１００ｍｏｌ／Ｌであるのがよい。また、キレート剤の添加量は、ＣＮＴ成長触媒含有塗布液中の触媒金属が全てキレート結合することができる量以上の量であるのがよい。また、界面活性剤の添加量は、ＣＮＴ成長触媒含有塗布液とバッファ層との濡れ性に関する相性に基づいて適宜決定することができる。

[0037] 上記組成のＣＮＴ成長触媒含有塗布液においては、そのｐＨが、ｐＨ調整剤により４以上且つ７以下に調整される。言い換えれば、ｐＨ調整剤の添加量は、ＣＮＴ成長触媒含有塗布液のｐＨが、４以上であり且つ７以下であるように、調整される。

[0038] 本実施形態に係るＣＮＴ成長触媒含有塗布液のｐＨは４以上であり、その液性は強酸性ではない。よって、これをアルミニウムからなるバッファ層に塗布した場合であってもバッファ層は腐食されない。

[0039] ただし、ＣＮＴ成長触媒含有塗布液のｐＨが４以上である場合、それが塗布されたバッファ層の腐食を防止し得るものの、ＣＮＴ成長触媒含有塗布液中の水酸化物イオンの増加に伴い触媒金属イオンの加水分解反応が起こり、触媒金属イオンが水酸化物イオンと結合して触媒金属の水酸化物が生成される可能性が高まる。触媒金属の水酸化物は固体であるので塗布液内で沈殿する。沈殿した触媒金属の水酸化物粒子は大きいので、このような粒子からカーボンナノチューブを形成することができない。また、触媒金属が塗布液中で水酸化物として沈殿することにより、塗布液内での触媒金属の均一分散性が損なわれる。均一分散性が損なわれたＣＮＴ成長触媒含有塗布液を用いた場合、バッファ層に均一にカーボンナノチューブを形成することができない。

[0040] この点に関し、本実施形態に係るＣＮＴ成長触媒含有塗布液中には、触媒

金属とキレート結合し得るキレート剤が含まれている。従って、触媒金属は、塗布液中で、キレート剤とキレート結合する。ＣＮＴ成長触媒含有塗布液中で触媒金属をキレート剤とキレート結合させることにより、触媒金属イオンが水酸化物イオンと結合することが阻害される。このように、ＣＮＴ成長触媒含有塗布液中で触媒金属をキレート剤とキレート結合させて、触媒金属を塗布液中の水酸化物イオンからガードすることにより、ＣＮＴ成長触媒含有塗布液中での触媒金属イオンの加水分解反応を抑制することができる。

[0041] 一方、ＣＮＴ成長触媒含有塗布液のｐＨが７よりも大きい場合、いくら触媒金属が塗布液中でキレート剤とキレート結合していても、いくらかの触媒金属イオンが塗布液中の水酸化物イオンと結合して水酸化物を形成してしまう。この点に関し、本実施形態に係るＣＮＴ成長触媒含有塗布液のｐＨは、ｐＨ調整剤により４以上且つ７以下となるように調整されている。よって、触媒金属の水酸化物の形成がより防止され、それによる塗布液中での触媒金属の沈殿をより効果的に防ぐことができる。また、このようにして触媒金属の沈殿が防止されることにより、ＣＮＴ成長触媒含有塗布液の長期的な保存が可能にされる。また、本実施形態に係るＣＮＴ成長触媒含有塗布液は水溶性であり、有機溶剤を使用していないので、取り扱いが容易である。

[0042] 次に、本実施形態に係るＣＮＴ成長触媒含有塗布液を用いて蓄電デバイスの集電体基板に形成される配向性カーボンナノチューブの製造方法について説明する。本実施形態に係る配向性カーボンナノチューブの製造方法は、塗布工程と、乾燥工程と、カーボンナノチューブ形成工程を含む。

[0043] 塗布工程では、上記組成のＣＮＴ成長触媒含有塗布液が、蓄電デバイスの集電体基板上に形成されたバッファ層に塗布される。塗布方法としては、スピンコート、スプレー噴霧、ディップコーティング、が例示され得るが、この中で、ディップコーティングが、簡単で且つバッファ層上に均一にＣＮＴ成長触媒含有塗布液を塗布することができるために、好ましい。

[0044] 乾燥工程では、バッファ層上に塗布されたＣＮＴ成長触媒含有塗布液の溶媒としての水が、バッファ層上から除去される。この乾燥工程にて、バッフ

ァ層を加熱するなどの措置を施してもよいが、大気中で自然乾燥させてもよい。

[0045] カーボンナノチューブ形成工程では、バッファ層上に配向性カーボンナノチューブが形成される。このカーボンナノチューブ形成工程は、本実施形態ではＣＶＤ工程（ＣＣＶＤ工程）である。本実施形態において、ＣＶＤ工程は、昇温工程と、ＣＮＴ成長工程を含む。昇温工程では、乾燥工程を経たバッファ層が形成された集電体基板をＣＶＤ装置のチャンバー内に投入し、チャンバー内の温度、すなわち集電体基板（バッファ層）の温度を、カーボンナノチューブの成長開始温度以上の所定温度（目標温度）、例えば８５０℃程度にまで昇温する。ここで、カーボンナノチューブの成長開始温度とは、触媒金属に炭素が接触したときに、触媒金属からカーボンナノチューブが形成されて成長を開始するために必要な温度の下限温度である。一般的に、カーボンナノチューブの成長開始温度は、５００℃程度である。よって、ＣＶＤ工程（昇温工程）では、集電体基板（バッファ層）の温度が、７００℃以上の温度にまで加熱されるのがよい。

[0046] ＣＮＴ成長工程は、昇温工程における昇温完了後に実施される。ＣＮＴ成長工程では、集電体基板（バッファ層）の温度をカーボンナノチューブの成長開始温度以上の所定温度（目標温度）に維持するとともに、チャンバー内に所定の流量の原料ガス（炭素源）をキャリアガスとともに導入する。これにより、バッファ層上に炭素源が供給される。バッファ層上に供給された炭素源は、触媒金属上で熱分解する。この熱分解により生成した炭素が触媒金属に接触して触媒金属に固溶される。そして、触媒金属中での固溶飽和濃度を超えると、触媒金属からカーボンナノチューブが形成されるとともに配向成長する。

[0047] 上記したように、ＣＶＤ工程においては、集電体基板（バッファ層）の温度が、カーボンナノチューブの成長開始温度以上の温度、例えば８５０℃前後にまで加熱（昇温）される。また、上記したように、乾燥工程を経てバッファ層上に塗布されているＣＮＴ成長触媒含有塗布液の成分のうち触媒金属

以外の成分（触媒金属の金属塩のアニオン、キレート剤、ｐＨ調整剤、及び界面活性剤）は、カーボンナノチューブの成長開始温度以下の温度で気体に分解され又は蒸発する物質により構成される。従って、ＣＶＤ工程の昇温工程（昇温過程）で、ＣＮＴ成長触媒含有塗布液の成分のうち触媒金属以外の成分が、気体に分解され又は蒸発する。

[0048] ＣＶＤ工程の昇温工程で、ＣＮＴ成長触媒含有塗布液の成分のうち触媒金属塩のアニオン、ｐＨ調整剤、及び界面活性剤は、気体に分解され又は蒸発することにより、これらの成分がバッファ層から除去される。また、キレート剤は、ＣＮＴ成長触媒含有塗布液中で触媒金属とキレート結合して錯体を構成している。この錯体は、ＣＶＤ工程の昇温工程で分解されるとともにキレート剤のみが気体に分解され又は蒸発することによりバッファ層から除去される。

[0049] その結果、ＣＶＤ工程にてカーボンナノチューブの成長が開始される時点、すなわちＣＮＴ成長工程の開始時点においては、バッファ層にキレート剤、ｐＨ調整剤、界面活性剤、及び金属塩のアニオンが残らない状態が実現される。よって、カーボンナノチューブの形成時にバッファ層上に触媒金属以外の余分な残渣が存在することに起因して、カーボンナノチューブの形成が阻害されることを効果的に防止することができる。そのため、バッファ層上に、高密度、且つ、基板に対して垂直方向に配向した高配向性のカーボンナノチューブを形成することができる。また、このように形成したカーボンナノチューブを製品（例えば蓄電デバイス）に適用した場合、残渣が不純物として混入することによる製品性能への悪影響を回避できる。

[0050] また、上記したように、本実施形態に係るＣＮＴ成長触媒含有塗布液中の触媒金属は、キレート剤とキレート結合しているので、水酸化物（固形物、沈殿物）を形成することなく、常に、塗布液中に均一に存在している。そのため、塗布・乾燥工程において、バッファ層上に、ナノレベルの大きさで且つ大きさの揃った触媒金属を均一に担持することができる。従って、バッファ層上に、高密度、且つ、基板に対して垂直方向に配向した高配向性のカー

ボンナノチューブを均一に形成させることができる。

[0051] また、本実施形態に係るカーボンナノチューブの製造方法によれば、ＣＶＤ工程の昇温工程において、キレート剤、ｐＨ調整剤、界面活性剤、及び金属塩のアニオンが分解又は蒸発する。このため、塗布工程を実施した後に、キレート剤、ｐＨ調整剤、界面活性剤及び金属塩のアニオンを熱分解又は蒸発させる熱処理工程を独自に設けることなく、ＣＶＤ工程を実施することができる。従って、ＣＶＤ工程前の熱処理工程を省略することにより、カーボンナノチューブの製造コストを低減することができる。

[0052] （実施例１）

実施例１に係るカーボンナノチューブの製造方法は、バッファ層形成工程、ＣＮＴ成長触媒含有塗布液作製工程、塗布工程、乾燥工程、及びＣＶＤ工程（カーボンナノチューブ形成工程）を含む。

[0053] １．バッファ層形成工程

集電体基板としての銅メッシュ箔（厚さ：１８μｍ、孔径：３００μｍ、開口率：１０％）上に、スパッタリングにより、厚さ５０ｎｍのアルミニウム薄膜からなるバッファ層を形成した。

[0054] ２．ＣＮＴ成長触媒含有塗布液作製工程

溶媒としての水５０ｇに、触媒金属（鉄）の金属塩として１ｇの硝酸鉄九水和物を、界面活性剤として０．０２ｇのヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミドを、キレート剤として０．８ｇのＮＨ４－ＥＤＴＡ（エチレンジアミン四酢酸アンモニウム）を、それぞれ添加し、これらを溶解して中間処理液を作製した。この中間処理液のｐＨは０．８であった。また、中間処理液に、ｐＨ調整剤として固体の炭酸アンモニウムを添加して溶解し、ｐＨ６のＣＮＴ成長触媒含有塗布液を作製した。

[0055] ３．塗布工程

次いで、ディップコーティングによりバッファ層にＣＮＴ成長触媒含有塗布液を塗布した（塗布工程）。この場合において、バッファ層が形成された銅メッシュ箔をＣＮＴ成長触媒含有塗布液に浸漬し、次いで、ディップコー

ターを用いて、引き上げ速度１０ｍｍ／ｓｅｃ．で銅メッシュ箔をＣＮＴ成長触媒含有塗布液から引き上げた。

[0056] ４．乾燥工程

続いて、ＣＮＴ成長触媒含有塗布液が塗布されたバッファ層が形成されている銅メッシュ箔を、大気中で１０分間、自然乾燥させた（乾燥工程）。

[0057] ５．ＣＶＤ工程

次に、乾燥工程を経たバッファ層が形成されている銅メッシュ箔をＣＶＤ装置のチャンバー内に投入し、ＣＶＤ法により、バッファ層上にカーボンナノチューブを形成させた（ＣＶＤ工程）。この場合において、まず、銅メッシュ箔をチャンバー内に投入した後に、チャンバー内の温度（すなわち銅メッシュ箔（集電体基板）及びバッファ層の温度）を、昇温速度１００℃／ｍｉｎ．で９５０℃まで昇温した（昇温工程）。昇温完了後、チャンバー内の温度を９５０℃に維持するとともに、炭素源であるアセチレンガス（流量：４ＳＬＭ（Ｓｔａｎｄａｒｄ　ｌｉｔｅｒ／ｍｉｎ．））をキャリアガスとしての窒素ガス（流量：１７ＳＬＭ）とともにチャンバー内に導入してバッファ層上に炭素源を供給した。これにより、バッファ層上にカーボンナノチューブを形成させた（ＣＮＴ形成工程）。チャンバー内の加熱温度（９５０℃）の維持及び炭素源の供給を３５分間継続した後、炭素源の供給及び雰囲気温度の加熱を停止し、チャンバー内の温度を自然放冷させた。その後、チャンバー内から冷却された銅メッシュ箔を取り出した。このようにして、銅メッシュ箔に形成されたバッファ層及びバッファ層上に形成されたカーボンナノチューブからなる実施例１に係るサンプルを作製した。なお、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミドの熱分解温度は２３７℃である。また、ＮＨ４－ＥＤＴＡの熱分解温度は２４７℃である。また、炭酸アンモニウムの熱分解温度は５８℃である。

[0058] （実施例２）

ＣＮＴ成長触媒含有塗布液作製工程にて、キレート剤として０．７４ｇの乳酸を用いること以外は、実施例１と同様な材料及び方法により、実施例２

に係るサンプルを作製した。なお、乳酸の沸点は１２２℃である。

[0059] （実施例３）

ＣＮＴ成長触媒含有塗布液作製工程にて、キレート剤として１．０５ｇのクエン酸を添加すること以外は、実施例１と同様な材料及び方法により、実施例３に係るサンプルを作製した。なお、クエン酸の熱分解温度は１７５℃である。

[0060] （実施例４）

ＣＮＴ成長触媒含有塗布液作製工程にて、界面活性剤として０．０２ｇのポリオキシエチレン（１０）オクチルフェニルエーテルを添加すること以外は、実施例１と同様な材料及び方法により、実施例４に係るサンプルを作製した。なお、ポリオキシエチレン（１０）オクチルフェニルエーテルの沸点は２７０℃である。

[0061] （比較例１）

ＣＮＴ成長触媒含有塗布液作製工程にて、ｐＨ調整剤を添加しないこと以外は、実施例１と同様な材料及び方法により、比較例１に係るサンプルを作製した。なお、比較例１にて作製したＣＮＴ成長触媒含有塗布液のｐＨは、０．９であった。

[0062] （比較例２）

ＣＮＴ成長触媒含有塗布液作製工程にて、キレート剤を添加しないこと以外は、実施例１と同様な材料及び方法により、比較例２に係るサンプルを作製した。なお、比較例２にて作製したＣＮＴ成長触媒含有塗布液のｐＨは、６であった。

[0063] （比較例３）

ＣＮＴ成長触媒含有塗布液作製工程にて、キレート剤として０．８４ｇのトリエタノールアミンを添加すること、及び、ｐＨ調整剤を添加しないこと以外は、実施例１と同様な材料及び方法により、比較例３に係るサンプルを作製した。なお、比較例３にて作製したＣＮＴ成長触媒含有塗布液のｐＨは、２であった。

[0064]（比較例４）

ＣＮＴ成長触媒含有塗布液作製工程にて、キレート剤として０．８６ｇのアセチルアセトンを添加すること、及び、ｐＨ調整剤を添加しないこと以外は、実施例１と同様な材料及び方法により、比較例４に係るサンプルを作製した。なお、比較例４にて作製したＣＮＴ成長触媒含有塗布液のｐＨは、０．８であった。

[0065]（比較例５）

ＣＮＴ成長触媒含有塗布液作製工程にて、キレート剤として０．８６ｇのアセチルアセトンを添加すること、及び、ｐＨ調整剤（炭酸アンモニウム）によってＣＮＴ成長触媒含有塗布液のｐＨを２に調整すること以外は、実施例１と同様な材料及び方法により、比較例５に係るサンプルを作製した。

[0066]（比較例６）

ＣＮＴ成長触媒含有塗布液作製工程にて、ｐＨ調整剤として固体の水酸化ナトリウムを添加してＣＮＴ成長触媒含有塗布液のｐＨを１．４に調整すること以外は、実施例１と同様な材料及び方法により、比較例６に係るサンプルを作製した。

[0067]（比較例７）

ＣＮＴ成長触媒含有塗布液作製工程にて、溶媒として２０ｇの水を用い、ｐＨ調整剤として、ｐＨ１２．５の水酸化ナトリウム水溶液を添加してＣＮＴ成長触媒含有塗布液のｐＨを６に調整すること以外は、実施例１と同様な材料及び方法により、比較例７に係るサンプルを作製した。

[0068]（比較例８）

ＣＮＴ成長触媒含有塗布液作製工程にて、ｐＨ調整剤としての水酸化ナトリウムを２０ｇの水に溶解して作製したｐＨ１２．５の水酸化ナトリウム水溶液中に、１ｇの硝酸鉄九水和物（触媒金属の金属塩）、０．８ｇのＥＤＴＡ－ＮＨ４（キレート剤）、０．０２ｇのヘキサデジルトリメチルアンモニウムブロミド（界面活性剤）を添加して、ｐＨ６のＣＮＴ成長触媒含有塗布液を作製したこと以外は、実施例１と同様な材料及び方法により、比較例８

に係るサンプルを作製した。

[0069] （比較例９）

ＣＮＴ成長触媒含有塗布液作製工程にて、ｐＨ調整剤として炭酸アンモニウムを添加してＣＮＴ成長触媒含有塗布液のｐＨを３に調整すること以外は、実施例１と同様な材料及び方法により、比較例９に係るサンプルを作製した。

[0070] （比較例１０）

ＣＮＴ成長触媒含有塗布液作製工程にて、ｐＨ調整剤として０．２５ｇの硝酸ナトリウムを添加してＣＮＴ成長触媒含有塗布液のｐＨを１に調整すること以外は、実施例１と同様な材料及び方法により、比較例１０に係るサンプルを作製した。

[0071] （比較例１１）

ＣＮＴ成長触媒含有塗布液作製工程にて、ｐＨ調整剤（炭酸アンモニウム）の添加によりＣＮＴ成長触媒含有塗布液のｐＨを８に調整したこと以外は、実施例１と同様な材料及び方法により、比較例１１に係るサンプルを作製した。

[0072] （比較例１２）

ＣＮＴ成長触媒含有塗布液作製工程にて、ｐＨ調整剤として、ｐＨ１２．５の水酸化ナトリウム水溶液を添加して、ＣＮＴ成長触媒含有塗布液のｐＨを７に調整したこと以外は、実施例１と同様な材料及び方法により、比較例１２に係るサンプルを作製した。

[0073] 表１に、各例に係るサンプルの作製に用いたＣＮＴ成長触媒含有塗布液の成分及び量、作製したＣＮＴ成長触媒含有塗布液の初期ｐＨ値を、示す。

[表1]

	溶媒(量)	金属塩		キレート剤		界面活性剤		pH調整剤		初期pH
		物質名	添加量	物質名	添加量	物質名	添加量	物質名	添加量	
実施例1	水(50g)	硝酸鉄	1g	EDTA-NH4	0.8g	ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド	0.02g	炭酸アンモニウム	-	6
実施例2	水(50g)	硝酸鉄	1g	乳酸	0.74g	ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド	0.02g	炭酸アンモニウム	-	6
実施例3	水(50g)	硝酸鉄	1g	クエン酸	1.05g	ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド	0.02g	炭酸アンモニウム	-	6
実施例4	水(50g)	硝酸鉄	1g	EDTA-NH4	0.8g	ポリオキシエチレン(10)オクチルフェニルエーテル	0.02g	炭酸アンモニウム	-	6
比較例1	水(50g)	硝酸鉄	1g	EDTA-NH4	0.8g	ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド	0.02g	無し	-	0.9
比較例2	水(50g)	硝酸鉄	1g	無し	-	ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド	0.02g	炭酸アンモニウム	-	6
比較例3	水(50g)	硝酸鉄	1g	トリエタノールアミン	0.84g	ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド	0.02g	無し	-	2
比較例4	水(50g)	硝酸鉄	1g	アセチルアセトン	0.86g	ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド	0.02g	無し	-	0.8
比較例5	水(50g)	硝酸鉄	1g	アセチルアセトン	0.86g	ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド	0.02g	炭酸アンモニウム	-	2
比較例6	水(50g)	硝酸鉄	1g	EDTA-NH4	0.8g	ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド	0.02g	NaOH(s)	-	1.4
比較例7	水(20g)	硝酸鉄	1g	EDTA-NH4	0.8g	ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド	0.02g	NaOH水溶液(pH12.5)	-	6
比較例8	水(20g)	硝酸鉄	1g	EDTA-NH4	0.8g	ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド	0.02g	NaOH水溶液(pH12.5)	-	6
比較例9	水(50g)	硝酸鉄	1g	EDTA-NH4	0.8g	ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド	0.02g	炭酸アンモニウム	-	3
比較例10	水(50g)	硝酸鉄	1g	EDTA-NH4	0.8g	ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド	0.02g	硝酸ナトリウム	0.25g	1
比較例11	水(50g)	硝酸鉄	1g	EDTA-NH4	-	ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド	0.02g	炭酸アンモニウム	-	8
比較例12	水(50g)	硝酸鉄	1g	EDTA-NH4	0.8g	ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド	0.02g	NaOH(pH12.5)	-	7

[0074] ＜評価１．ＣＮＴ成長触媒含有塗布液の安定性の評価＞

各例のＣＮＴ成長触媒含有塗布液作製工程にて作製したＣＮＴ成長触媒含有塗布液を、常温雰囲気にて所定時間放置し、放置後のｐＨ値、及び塗布液中の沈殿物の有無を目視確認した。なお、実施例１～４においては、２４時間放置したＣＮＴ成長触媒含有塗布液、４８時間放置したＣＮＴ成長触媒含有塗布液、７２時間放置したＣＮＴ成長触媒含有塗布液のそれぞれについて、ｐＨ値及び沈殿の有無を確認した。また、比較例９においては、２４時間

放置したＣＮＴ成長触媒含有塗布液のｐＨ値及び沈殿の有無を確認し、その他の比較例においては、０時間放置した（すなわち放置しない）ＣＮＴ成長触媒含有塗布液のｐＨ値及び沈殿の有無を確認した。

[0075] ＜評価２．バッファ層の腐食の有無の評価＞

実施例１～４、比較例１，４，９のＣＮＴ成長触媒含有塗布液作製工程にて作製したＣＮＴ成長触媒含有塗布液が塗布されたバッファ層を有する銅メッシュ箔（集電体基板）を、常温雰囲気にて放置した。放置直後、放置開始から２４時間経過時、放置開始から７２時間経過時のそれぞれの時点において、バッファ層の腐食の有無を目視確認した。なお、実施例１～４においては、作製後２４時間放置したＣＮＴ成長触媒含有塗布液、４８時間放置したＣＮＴ成長触媒含有塗布液、７２時間放置したＣＮＴ成長触媒含有塗布液、をそれぞれ塗布したバッファ層を有する銅メッシュ箔（集電体基板）をそれぞれ用意した。そして、用意した銅メッシュ箔をそれぞれ放置し、放置直後、放置から２４時間経過時、放置から７２時間経過時のそれぞれの時点におけるバッファ層の腐食の有無を確認した。

[0076] ＜評価３．カーボンナノチューブの形成状態の評価＞

実施例１～４、比較例１，２，４，８～１２にて作製したサンプルのバッファ層の表面をＳＥＭにより観察して、バッファ層上へのカーボンナノチューブの成長量（高さ）、カーボンナノチューブの形成状態の均一性を評価した。なお、実施例１～４においては、作製後２４時間放置したＣＮＴ成長触媒含有塗布液をバッファ層に塗布し、その後基板（銅メッシュ箔）を放置することなく（溶媒を蒸発させたら直ちに）、ＣＶＤ工程を実施することによりカーボンナノチューブを形成した場合、及び、作製後７２時間放置したＣＮＴ成長触媒含有塗布液をバッファ層に塗布し、その後基板を放置することなく、ＣＶＤ工程を実施することによりカーボンナノチューブを形成した場合のそれぞれについて、カーボンナノチューブの形成状態を評価した。また、比較例１、４においては、作製直後のＣＮＴ成長触媒含有塗布液をバッファ層に塗布し、その後基板を２４時間放置した後（乾燥後）、ＣＶＤ工程を

実施した場合について、カーボンナノチューブの形成状態を評価した。また、比較例２においては、作製直後のＣＮＴ成長触媒含有塗布液をバッファ層に塗布し、その後基板を放置することなく、ＣＶＤ工程を実施した場合について、カーボンナノチューブの形成状態を評価した。また、比較例９においては、作製後２４時間放置したＣＮＴ成長触媒含有バッファ層に塗布し、その後基板を２４時間放置した後、ＣＶＤ工程を実施した場合について、カーボンナノチューブの形成状態を評価した。また、比較例８、１０、１１、１２においては、作製直後のＣＮＴ成長触媒含有塗布液をバッファ層に塗布し、その後基板を放置することなく、ＣＶＤ工程を実施した場合について、カーボンナノチューブの形成状態を評価した。

[0077] 表２に、上記評価１，２，３の評価結果を示す。

[表2]

	CNT成長触媒含有溶液の安定性評価			バッファ層の腐食の有無の評価			カーボンナノチューブの形成状態評価	
	放置時間(Hr)	沈殿の有無	pH値	放置時間(Hr)			CNT成長量	均一性
				0	24	72		
実施例1	24	無し	6.1	無し	無し	無し	173μm	均一
	48	無し	6.2	無し	無し	無し		
	72	無し	6.2	無し	無し	無し	170μm	均一
実施例2	24	無し	6.1	無し	無し	無し	138μm	均一
	48	無し	6.1	無し	無し	無し		
	72	無し	6.1	無し	無し	無し	133μm	均一
実施例3	24	無し	6.1	無し	無し	無し	102μm	均一
	48	無し	6.3	無し	無し	無し		
	72	無し	6.2	無し	無し	無し	58μm	均一
実施例4	24	無し	6.1	無し	無し	無し	104μm	均一
	48	無し	6.2	無し	無し	無し		
	72	無し	6.2	無し	無し	無し	90μm	均一
比較例1	0	無し	0.9	無し	有り	有り	-	不均一
比較例2	0	有り	6	-	-	-	-	不均一
比較例3	0	有り	2	-	-	-	-	-
比較例4	0	無し	0.8	無し	有り	有り	-	不均一
比較例5	0	有り	2	-	-	-	-	-
比較例6	0	有り	1	-	-	-	-	-
比較例7	0	有り	1.4	-	-	-	-	-
比較例8	0	有り	12.5	-	-	-	成長せず	-
比較例9	24	無し	3	無し	有り	有り	-	不均一
比較例10	0	無し	1	-	-	-	成長せず	-
比較例11	0	有り	7	-	-	-	-	不均一
比較例12	0	有り	7	-	-	-	成長せず	-

[0078] 表２中の「ＣＮＴ成長触媒含有塗布液の安定性評価」の評価結果からわかるように、実施例１～４にて作製したＣＮＴ成長触媒含有塗布液については、作製後７２時間放置しても塗布液中に沈殿物が生ずることなく、且つ、塗布液のｐＨもほとんど変化しない。この理由は以下のように推察することができる。すなわち、各実施例に係るＣＮＴ成長触媒含有塗布液のｐＨは７以

下（具体的にはｐＨ＝６）であって塗布液中の水酸化物イオンが少ない。また、各実施例に係るＣＮＴ成長触媒含有塗布液中で触媒金属（鉄）がキレート剤と安定的にキレート結合しているために、塗布液中で触媒金属がキレート剤によって水酸化物イオンからガードされている。加えて、キレート剤は水に溶解したときに水酸化物イオンを生じるものではない（つまり、水に溶解したときにアルカリ性を呈しない）。さらに、ｐＨ調整剤は強アルカリ性でないので、ｐＨ調整剤をＣＮＴ成長触媒含有塗布液中に混合した直後に、塗布液中で局所的にｐＨが高い領域が生じることが抑制される。よって、ｐＨ調整剤自体の存在が触媒金属の水酸化物の形成に寄与しない。以上のことから、触媒金属イオンが水酸化物イオンと結合して触媒金属の水酸化物が形成されることが十分に防止され、それ故に、触媒金属の水酸化物が塗布液中に沈殿することが防止されていると考えられる。このように、実施例１～４に係るＣＮＴ成長触媒含有塗布液は、作製してから少なくとも３日間は、沈殿物を生じることなく保存できることがわかる。

[0079] これに対し、比較例２，３，５，６，７，８，１１，１２にて作製したＣＮＴ成長触媒含有塗布液については、それらを放置した直後に、すなわち放置時間０時間で塗布液中に沈殿物が生じる。これらの比較例に係るＣＮＴ成長触媒含有塗布液中に沈殿物が生じる理由は、次のように考えられる。

[0080] 比較例２に係るＣＮＴ成長触媒含有塗布液にはキレート剤が含まれていないため、塗布液中で触媒金属がキレート剤に保護されていない。そのため、塗布液中で触媒金属イオンが水酸化物イオンと結合して水酸化物を形成する。こうして形成された触媒金属の水酸化物が塗布液中に沈殿したと考えられる。また、比較例３に係るＣＮＴ成長触媒含有塗布液のキレート剤はトリエタノールアミンであり、水に溶解するとアルカリ性を呈する。従って、塗布液中で触媒金属イオンがキレート剤とキレート結合する前にキレート剤から生じる水酸化イオンと結合して水酸化物を形成する。こうして形成された触媒金属の水酸化物が塗布液中に沈殿したと考えられる。また、比較例５（及び比較例４）に係るＣＮＴ成長触媒含有塗布液のキレート剤はアセチルアセ

トンであり、触媒金属とキレート結合するためのキレート剤としての機能が弱い。そのため、ｐＨ調整剤で塗布液のｐＨを比較例４に示すｐＨ（０．８）から比較例５に示すｐＨ（２）までわずかに上げただけで、触媒金属イオンが水酸化物イオンと結合して水酸化物を形成してしまう。つまり、比較例５（及び比較例４）にてキレート剤として用いたアセチルアセトンは、本実施形態のＣＮＴ成長触媒含有塗布液のｐＨの範囲（４～７）においてはキレート剤として機能しないため、塗布液中で触媒金属の水酸化物が形成される。こうして形成された触媒金属の水酸化物が塗布液中に沈殿したと考えられる。また、比較例６，７，８，１２に係るＣＮＴ成長触媒含有塗布液のｐＨ調整剤は強アルカリである水酸化ナトリウムであるので、塗布液中で触媒金属イオンがｐＨ調整剤の水酸化物イオンと結合して水酸化物を形成する。こうして形成された触媒金属の水酸化物が塗布液中に沈殿したと考えられる。また、比較例１１に係るＣＮＴ成長触媒含有塗布液は、そのｐＨが８であり、塗布液中の水酸化物イオンが多いため、塗布液中にキレート剤が含まれているにも関わらず、塗布液中で触媒金属イオンが水酸化物イオンと結合して水酸化物を形成する。こうして形成された触媒金属の水酸化物が塗布液中に沈殿したと考えられる。

[0081] また、表２中の「バッファ層の腐食の有無の評価」の評価結果からわかるように、実施例１～４にて作製したＣＮＴ成長触媒含有塗布液が塗布されたバッファ層は、ＣＮＴ成長触媒含有塗布液が塗布されてから７２時間経過しても腐食しない。よって、実施例１～４にて作製したＣＮＴ成長触媒含有塗布液が塗布されたバッファ層は、塗布から７２時間は、保管しておくことができる。各実施例に係るＣＮＴ成長触媒含有塗布液が塗布されたバッファ層が腐食しない理由は、各実施例に係るＣＮＴ成長触媒含有塗布液のｐＨが４以上（具体的にはｐＨ＝６）であるためと考えられる。

[0082] これに対し、比較例１，４，９にて作製したＣＮＴ成長触媒含有塗布液が塗布されたバッファ層は、ＣＮＴ成長触媒含有塗布液が塗布されてから２４時間経過した時点で腐食する。なお、比較例１，４，９に係るＣＮＴ成長触

媒含有塗布液のｐＨは３以下であり、その液性は比較的強い酸性である。そのため、バッファ層（アルミニウム薄膜）が腐食したと考えられる。また、この結果から、ＣＮＴ成長触媒含有塗布液のｐＨが４以上であれば、それをバッファ層（アルミニウム薄膜）に塗布しても、バッファ層が腐食しないことがわかる。

[0083] さらに、表２中の「カーボンナノチューブの形成状態評価」の評価結果からわかるように、実施例１～４にて作製したサンプルのバッファ層には、十分な長さのカーボンナノチューブが均一に成長している。この理由は以下のように推察される。すなわち、各実施例に係るＣＮＴ成長触媒含有塗布液を構成する成分のうち、触媒金属以外の成分は、ＣＶＤ工程におけるカーボンナノチューブの成長開始温度以下の温度で気体に分解され又は蒸発する物質により構成される。従って、ＣＶＤ工程の昇温工程で、塗布液の成分のうち触媒金属以外の成分がバッファ層から除去され、カーボンナノチューブの成長開始の時点では、バッファ層上には触媒金属のみが担持されている。このため、塗布液の残渣がバッファ層上に存在することに起因したカーボンナノチューブの成長の阻害が防止される。また、上記したように各実施例に係るＣＮＴ成長触媒含有塗布液中には、触媒金属がキレート化された状態で均一分散している。従って、このように触媒金属が均一分散したＣＮＴ成長触媒含有塗布液がバッファ層に塗布されることにより、そのバッファ層から形成されるカーボンナノチューブも均一に形成される。

[0084] 図１Ａ及び図１Ｂは、実施例１に係るサンプルのバッファ層及びバッファ層上に形成されたカーボンナノチューブを示すＳＥＭ画像であり、図２Ａ及び図２Ｂは、実施例２に係るサンプルのバッファ層及びバッファ層上に形成されたカーボンナノチューブを示すＳＥＭ画像であり、図３は、実施例３に係るサンプルのバッファ層及びバッファ層上に形成されたカーボンナノチューブを示すＳＥＭ画像であり、図４Ａ及び図４Ｂは、実施例４に係るサンプルのバッファ層及びバッファ層上に形成されたカーボンナノチューブを示すＳＥＭ画像である。なお、図１Ａ、図２Ａ、図４Ａは、ＣＮＴ成長触媒含有

塗布液を放置せずにバッファ層に塗布し、その後にＣＶＤ工程を実施した場合における、カーボンナノチューブのＳＥＭ画像であり、図１Ｂ、図２Ｂ、図４Ｂは、ＣＮＴ成長触媒含有塗布液を３日間放置した後にバッファ層に塗布し、その後にＣＶＤ工程を実施した場合における、カーボンナノチューブのＳＥＭ画像である。これらの図からもわかるように、十分な長さのカーボンナノチューブが均一にバッファ層上に形成され、且つ、配向成長している。

[0085] 一方、比較例８，１０，１２にて作製したサンプルのバッファ層には、カーボンナノチューブが形成されていない。図５は、比較例１０にて作製したサンプルのバッファ層を表面から撮像したＳＥＭ画像であり、図６は、比較例１２にて作製したサンプルのバッファ層を表面から撮像したＳＥＭ画像である。図５に示すように、比較例１０にて作製したサンプルにはカーボンナノチューブが全く形成されていない。また、図６に示すように、比較例１２にて作製したサンプルのバッファ層には、わずかにカーボンナノチューブらしきものが散見されるが、実質的にカーボンナノチューブが形成されていないといえる。

[0086] また、比較例１，２，４，９，１１にて作製したサンプルのバッファ層には、カーボンナノチューブが形成されているものの、バッファ層上に均一には形成されていない。図７は、比較例１にて作製したサンプルのバッファ層を表面から撮像したＳＥＭ画像である。図８は、比較例２にて作製したサンプルのバッファ層を表面から撮像したＳＥＭ画像である。図９は、比較例４にて作製したサンプルのバッファ層を表面から撮像したＳＥＭ画像である。図１０は、比較例９にて作製したサンプルのバッファ層を表面から撮像したＳＥＭ画像である。図１１は、比較例１１にて作製したサンプルのバッファ層を表面から撮像したＳＥＭ画像である。これらの図からわかるように、比較例１，２，４，９，１１にて作製したサンプルのバッファ層には、部分的にカーボンナノチューブが形成されているが、その形成状態は不均一である。

[0087] なお、比較例８，１０，１２に係るＣＮＴ成長触媒含有塗布液に用いられるｐＨ調整剤にはナトリウムが含まれている。このため、ＣＶＤ工程の昇温工程を経た場合であってもｐＨ調整剤中のナトリウムが残渣としてバッファ層に残り、こうしてバッファ層上に残ったナトリウムが、ＣＶＤ工程におけるカーボンナノチューブの形成を阻害したと考えられる。また、比較例２，１１に係るＣＮＴ成長触媒含有塗布液中には、触媒金属の水酸化物が沈殿している。このため、塗布液中に触媒金属が均一分散していない。よって、そのような塗布液を塗布したバッファ層にも触媒金属が均一分散せず、それ故に、カーボンナノチューブの形成状態が不均一であると考えられる。

[0088] 本発明は、上記実施例に限定されるべきものではない。例えば、上記実施例では、触媒金属として鉄を用いているが、カーボンナノチューブの形成のための触媒金属であれば、それ以外の金属でもよい。また、上記実施例では、ＣＮＴ成長触媒含有塗布液のｐＨが６である例を示しているが、ＣＮＴ成長触媒含有塗布液のｐＨは、４以上であり且つ７以下であればよい。また、ＣＮＴ成長触媒含有塗布液の成分のうち、触媒金属の金属塩のアニオン、キレート剤、界面活性剤、ｐＨ調整剤は、カーボンナノチューブの成長開始温度以下の温度で気体に分解され又は蒸発する物質により構成されていれば、上記実施例で示した物質以外の物質を用いてもよい。このように、本発明は、その趣旨を逸脱しない限りにおいて、変形可能である。

請求の範囲

[請求項1] 表面にアルミニウムを有する基板に塗布する配向性カーボンナノチューブ成長触媒含有塗布液であって、

溶媒としての水と、

カーボンナノチューブの形成に用いられる触媒金属の金属塩と、

前記触媒金属とキレート結合し得るキレート剤と、

ｐＨ調整剤と、

を含み、

前記ｐＨ調整剤によって、ｐＨが４以上且つ７以下に調整されている、

配向性カーボンナノチューブ成長触媒含有塗布液。

[請求項2] 請求項１に記載の配向性カーボンナノチューブ成長触媒含有塗布液において、

界面活性剤をさらに含む、

配向性カーボンナノチューブ成長触媒含有塗布液。

[請求項3] 請求項２に記載の配向性カーボンナノチューブ成長触媒含有塗布液において、

前記金属塩を構成する前記触媒金属以外の成分が、カーボンナノチューブの成長開始温度以下の温度で気体に分解され又は蒸発する物質により構成されている、

配向性カーボンナノチューブ成長触媒含有塗布液。

[請求項4] 請求項３に記載の配向性カーボンナノチューブ成長触媒含有塗布液において、

前記金属塩を構成する前記触媒金属以外の成分が５００℃以下の温度で気体に分解され又は蒸発する物質により構成されている、

配向性カーボンナノチューブ成長触媒含有塗布液。

[請求項5] 請求項２に記載の配向性カーボンナノチューブ成長触媒含有塗布液において、前記界面活性剤は、塩化ベンザルコニウム、塩化ベンゼト

ニウム、塩化セチルピリジニウム、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド、塩化ラウリルトリメチルアンモニウム、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、からなる群より選択される少なくとも一つである、配向性カーボンナノチューブ成長触媒含有塗布液。

[請求項6] 請求項１乃至５のいずれか１項に記載の配向性カーボンナノチューブ成長触媒含有塗布液において、前記キレート剤は、ＥＤＴＡ（エチレンジアミン－Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎ－四酢酸）、ＮＴＡ（ニトリロ三酢酸）、ＣｙＤＴＡ（トランス－１，２－ジアミノシクロヘキサン－Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎ－四酢酸）、ＤＴＰＡ（ジエチレントリアミン五酢酸）、ＥＤＴＡ－ＯＨ（ヒドロキシエチレンジアミン三酢酸）、ＧＥＤＴＡ（グリコールエーテルジアミン四酢酸）、ＴＴＨＡ（トリエチレンテトラミン六酢酸）、乳酸、クエン酸、リンゴ酸、からなる群より選択される少なくとも一つである、配向性カーボンナノチューブ成長触媒含有塗布液。

[請求項7] 請求項１乃至６のいずれか１項に記載の配向性カーボンナノチューブ成長触媒含有塗布液において、前記ｐＨ調整剤は、炭酸アンモニウム、アンモニア、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、からなる群より選択される少なくとも一つである、配向性カーボンナノチューブ成長触媒含有塗布液。

[請求項8] 蓄電デバイスの集電体基板に形成される配向性カーボンナノチューブの製造方法であって、

前記集電体基板上に形成されたバッファ層上に、溶媒としての水と、カーボンナノチューブの形成に用いられる触媒金属の金属塩と、前記触媒金属とキレート結合し得るキレート剤と、ｐＨ調整剤と、界面

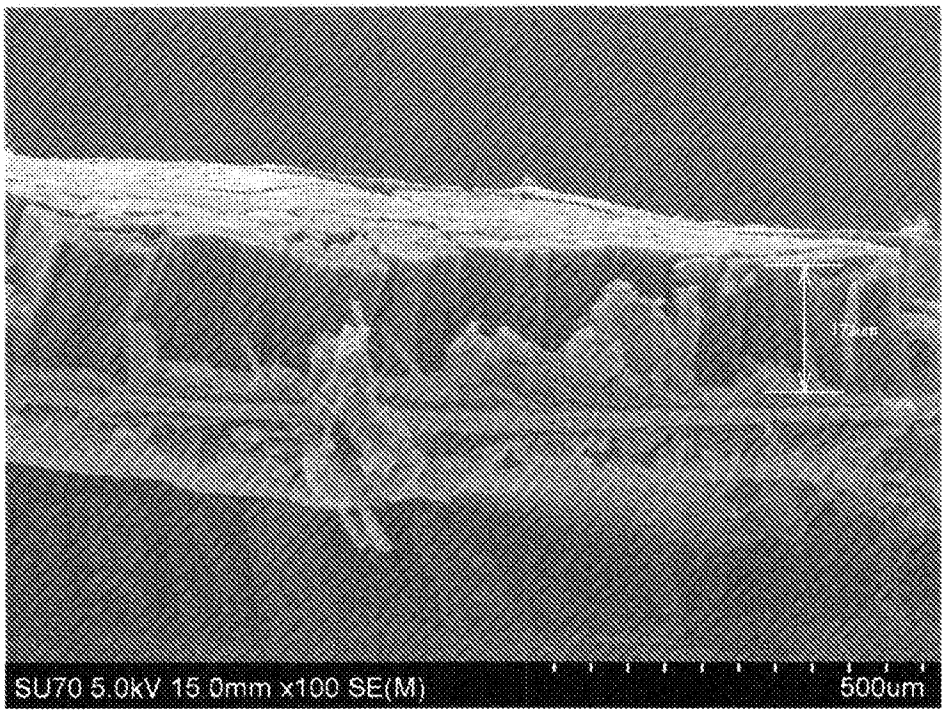
活性剤を含み、前記ｐＨ調整剤によって、ｐＨが４以上且つ７以下に調整され、且つ、前記金属塩を構成する前記触媒金属以外の成分が、カーボンナノチューブの成長開始温度以下の温度で気体に分解され又は蒸発する物質により構成されている配向性カーボンナノチューブ成長触媒含有塗布液を塗布する塗布工程と、

前記バッファ層上に塗布された前記配向性カーボンナノチューブ成長触媒含有塗布液を乾燥させる乾燥工程と、

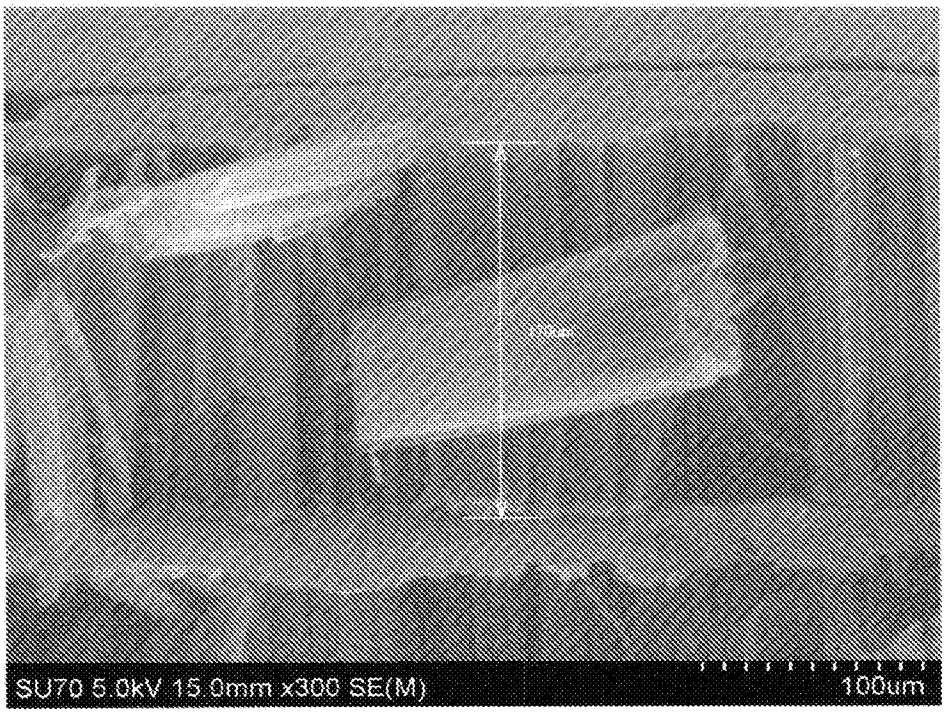
前記乾燥工程の後に、前記バッファ層を前記成長開始温度以上の温度に加熱するとともに、炭素源を前記バッファ層上に供給することにより、前記バッファ層上にカーボンナノチューブを形成させるカーボンナノチューブ形成工程と、

を含む、配向性カーボンナノチューブの製造方法。

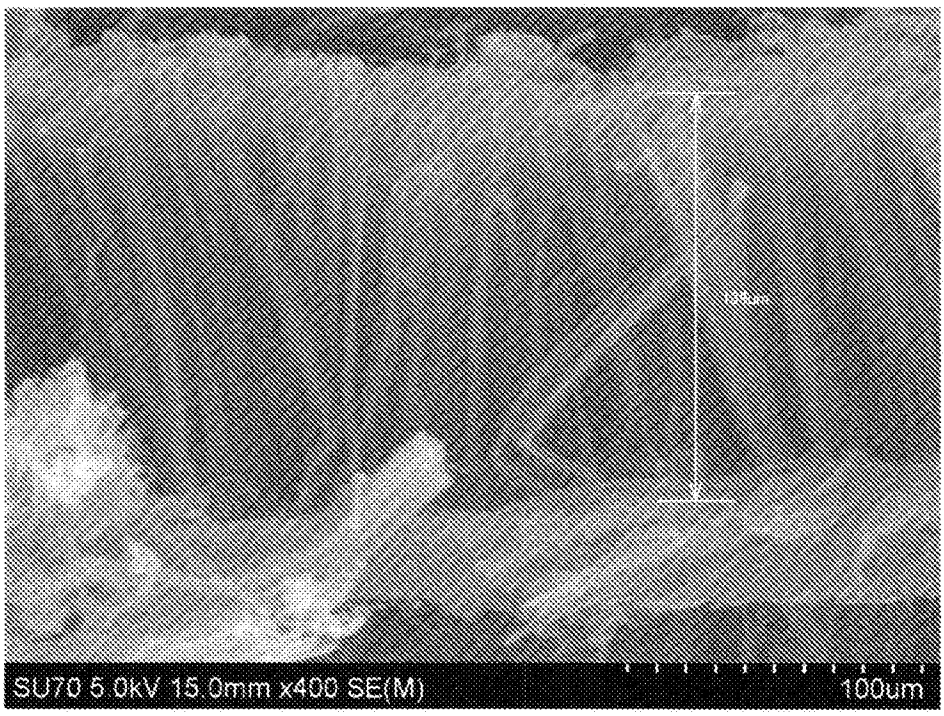
[図1A]


SU70 5.0kV 15.0mm x100 SE(M)
500um

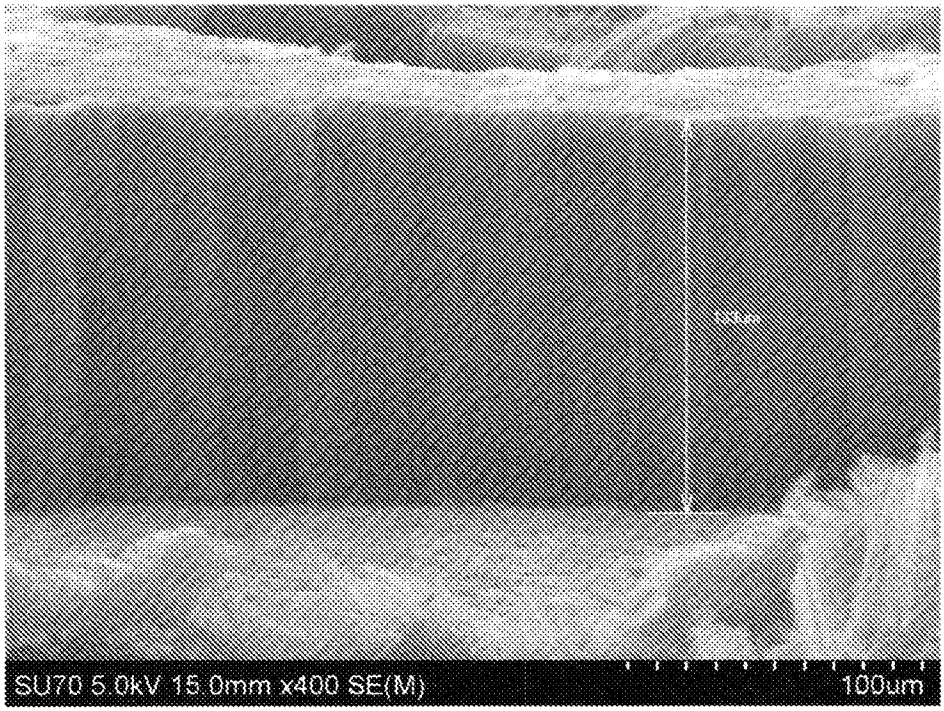
[図1B]


SU70 5.0kV 15.0mm x300 SE(M)
100um

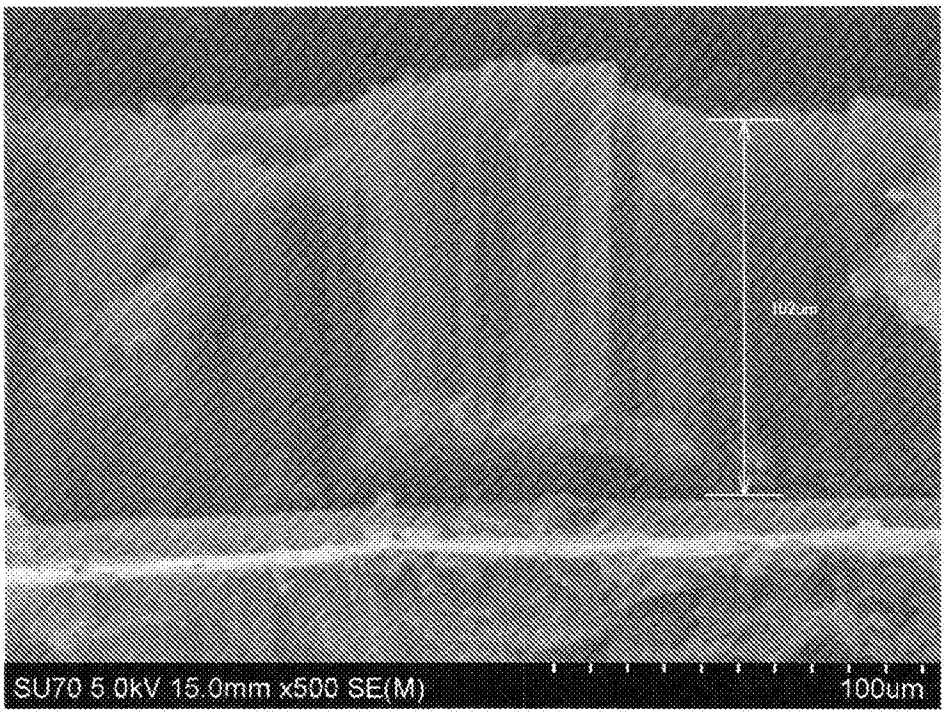
[図2A]


SU70 5.0kV 15.0mm x400 SE(M)
100um

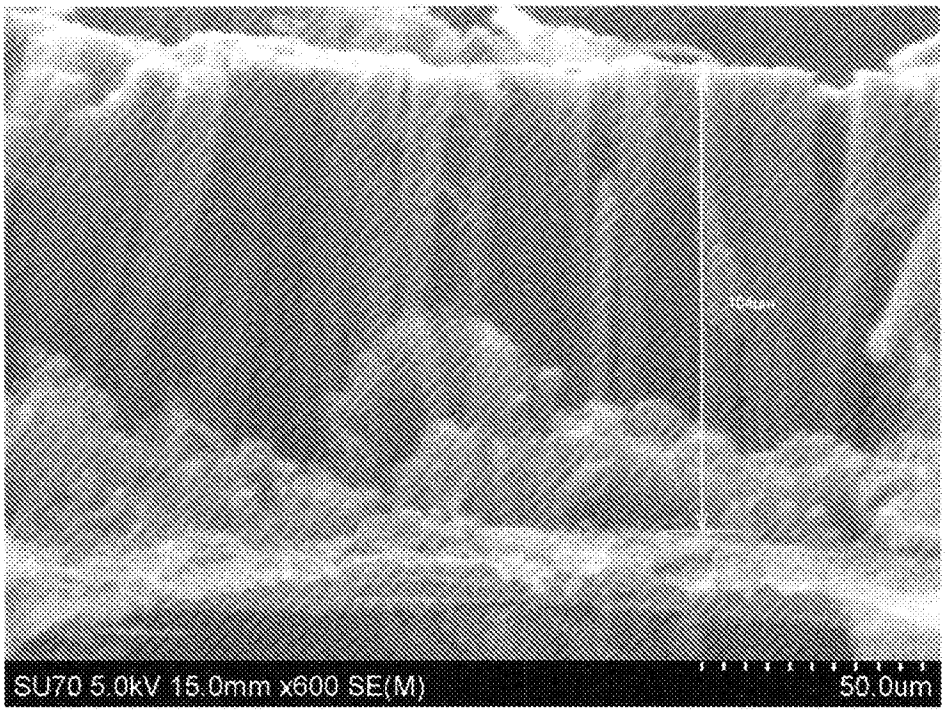
[図2B]


SU70 5.0kV 15.0mm x400 SE(M)
100um

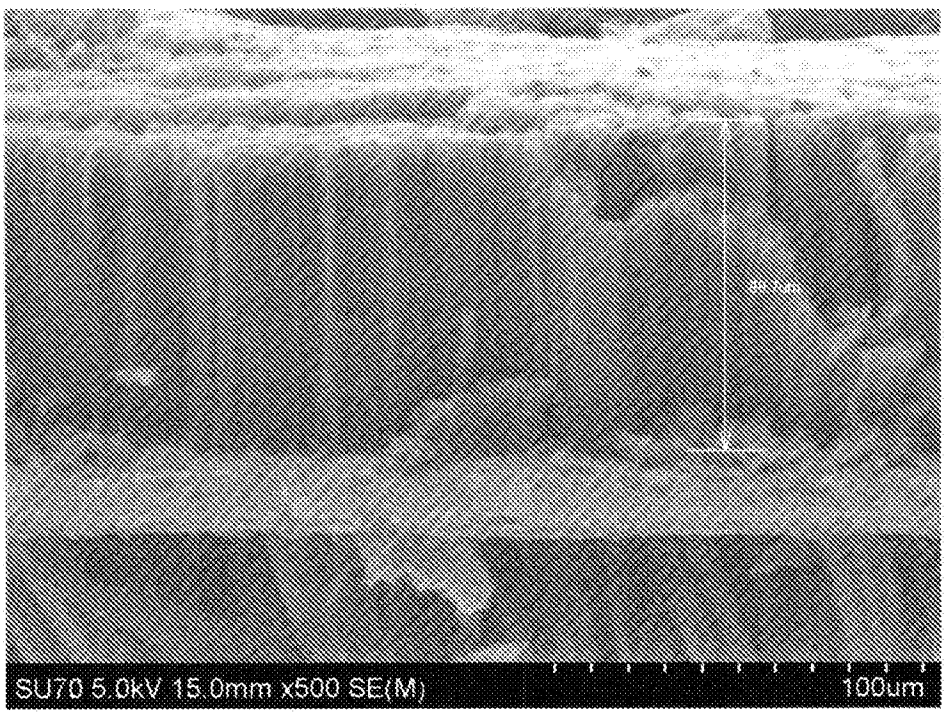
[図3]


SU70 5.0kV 15.0mm x500 SE(M)
100um

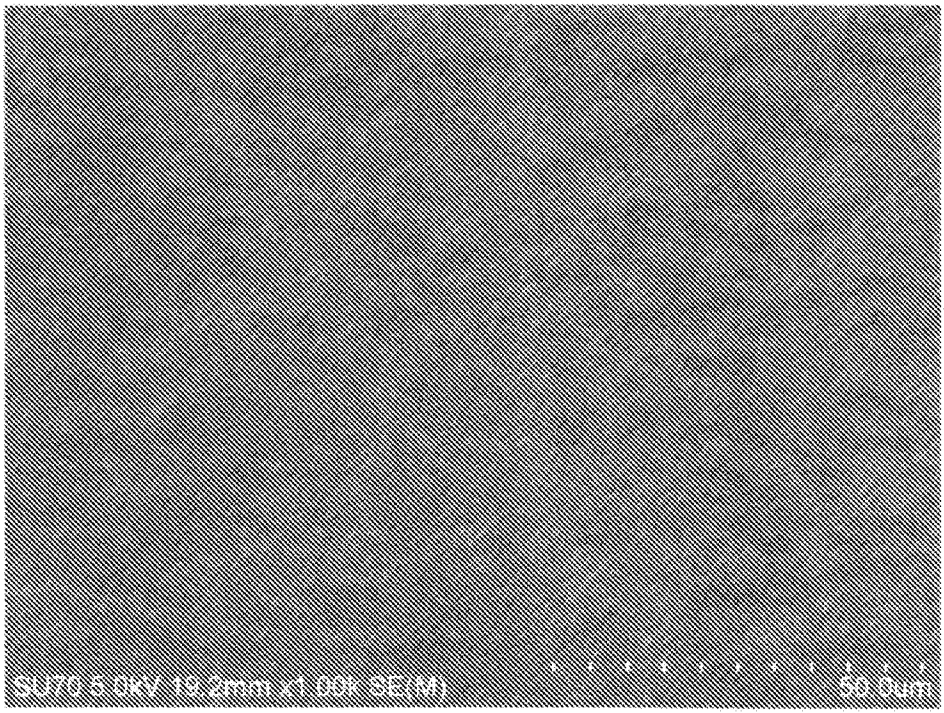
[図4A]


SU70 5.0kV 15.0mm x600 SE(M)
50.0um

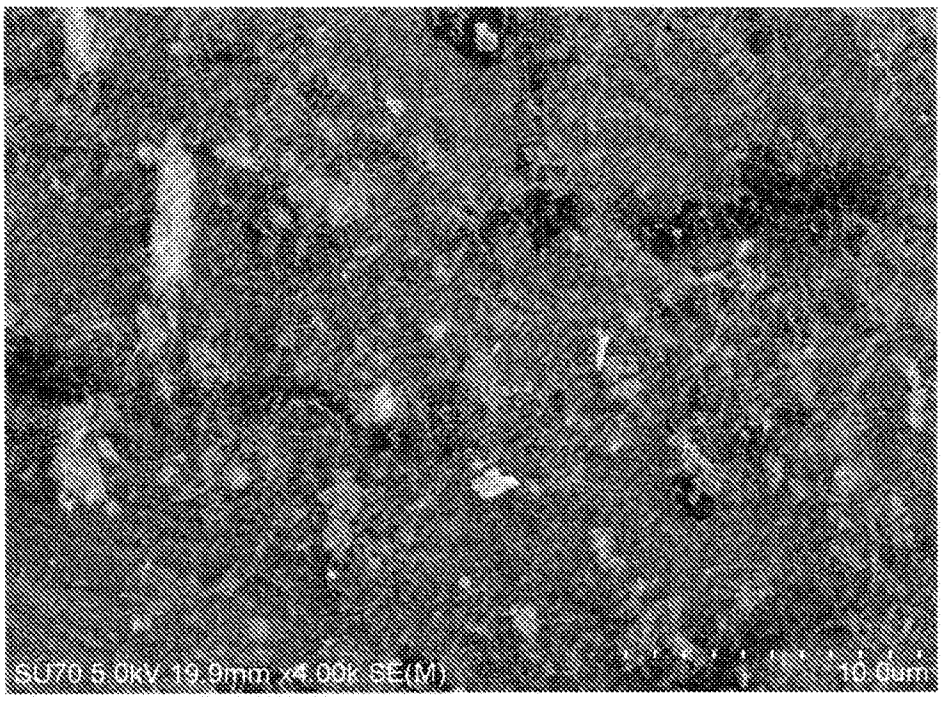
[図4B]


SU70 5.0kV 15.0mm x500 SE(M)
100um

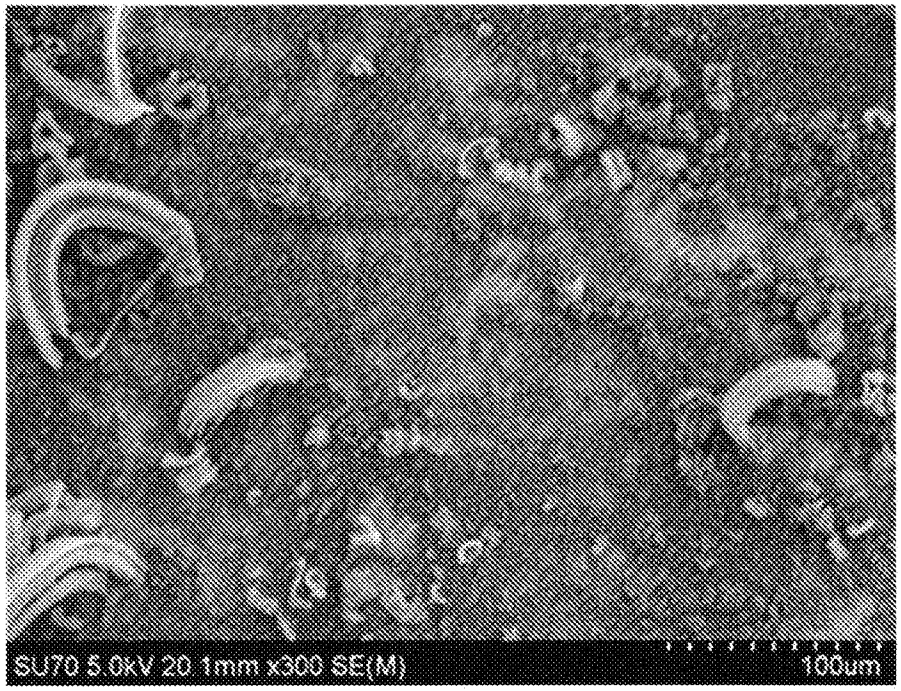
[図5]


SU70 5.0kV 19.2mm x1.00k SE(M)
50.0um

[図6]

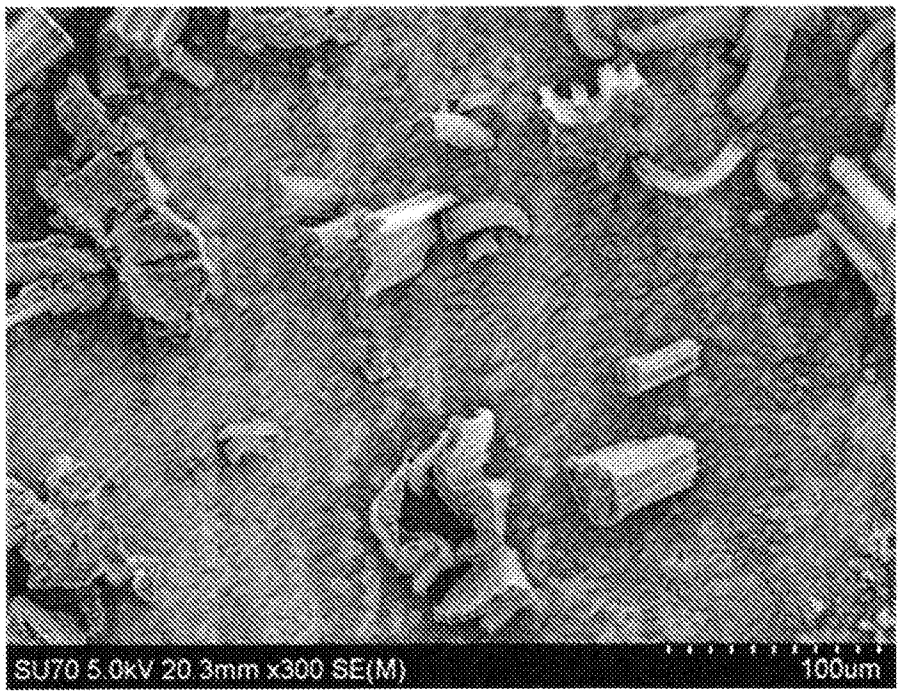

SU70 5.0kV 19.9mm x4.99k SE(M)
10.0um

[図7]

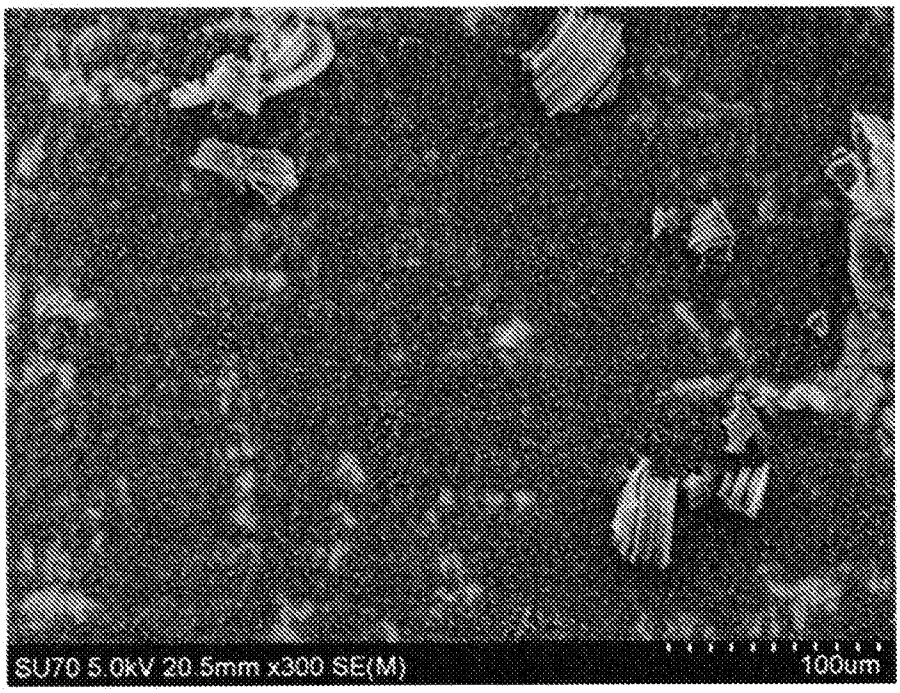

SU70 5.0kV 20.1mm x300 SE(M)
100um

[図8]

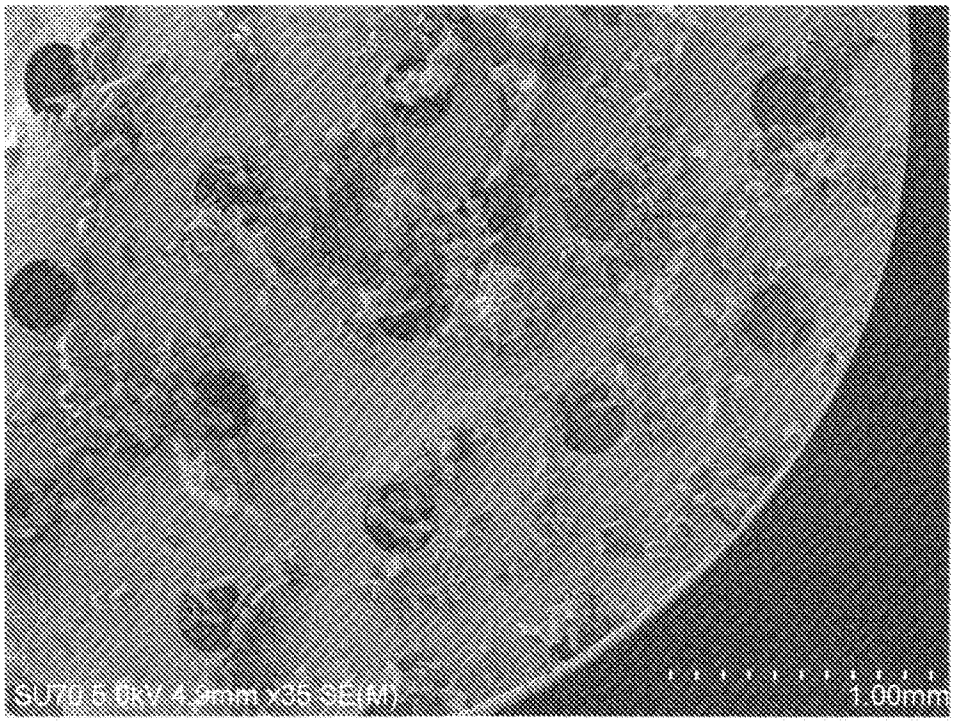
[図9]



[図10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/012298

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01J31/22(2006.01)i, *B01J35/12*(2006.01)i, *C01B32/158*(2017.01)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)
B01J31/22, B01J35/12, C01B32/158

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 1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2017 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/REGISTRY(STN), WPIDS/WPIX(STN), JSTPlus(JDreamIII), JST7580(JDreamIII), JSTChina(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/099195 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 02 July 2015 (02.07.2015), (Family: none)	1-8
A	WO 2011/108492 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 09 September 2011 (09.09.2011), & US 2012/0321544 A1 & EP 2543632 A1	1-8
A	JP 2015-533638 A (Hanwha Chemical Corp.), 26 November 2015 (26.11.2015), & US 2015/0224479 A1 & EP 2897727 A4	1-8
A	WO 2004/071654 A1 (Bussan IP Inc.), 26 August 2004 (26.08.2004), & US 2006/0083674 A1	1-8

☐ 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	Date of mailing of the international search report
14 June 2017 (14.06.17)	27 June 2017 (27.06.17)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０１２２９８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01J31/22(2006.01)i, B01J35/12(2006.01)i, C01B32/158(2017.01)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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01J31/22, B01J35/12, C01B32/158

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１７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）

CAplus/REGISTRY (STN), WPIDS/WPIX (STN), JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII)

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
A	WO 2015/099195 A1 (日本ゼオン株式会社) 2015.07.02, (ファミリーなし)	1-8
A	WO 2011/108492 A1 (日本ゼオン株式会社) 2011.09.09, & US 2012/0321544 A1 & EP 2543632 A1	1-8
A	JP 2015-533638 A (ハンワ　ケミカル　コーポレイション) 2015.11.26, & US 2015/0224479 A1 & EP 2897727 A4	1-8

☑　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	国際調査報告の発送日
１４．０６．２０１７	２７．０６．２０１７

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
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）　４Ｇ　４０３４
延平　修一
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	WO 2004/071654 A1（株式会社物産ＩＰ）2004.08.26, & US 2006/0083674 A1	1-8