

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2019-511995

(P2019-511995A)

(43) 公表日 令和1年5月9日 (2019.5.9)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 1 B 32/16 (2017.01)	C O 1 B 32/16	4 G O 7 5
B O 1 J 19/12 (2006.01)	B O 1 J 19/12	C 4 G 1 4 6
C O 1 B 32/162 (2017.01)	C O 1 B 32/162	4 G 1 6 9
B O 1 J 37/08 (2006.01)	B O 1 J 37/08	
B O 1 J 23/745 (2006.01)	B O 1 J 23/745	M
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 19 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2018-561194 (P2018-561194)
 (86) (22) 出願日 平成29年2月12日 (2017.2.12)
 (85) 翻訳文提出日 平成30年8月29日 (2018.8.29)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2017/017583
 (87) 国際公開番号 W02017/142819
 (87) 国際公開日 平成29年8月24日 (2017.8.24)
 (31) 優先権主張番号 15/043, 952
 (32) 優先日 平成28年2月15日 (2016.2.15)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 518291855
 ラウプシャー, ブライアン
 アメリカ合衆国, ワシントン州 98516,
 オリンピア, ジョン ル ロード エヌイー 4422
 (74) 代理人 100079108
 弁理士 稲葉 良幸
 (74) 代理人 100109346
 弁理士 大貫 敏史
 (74) 代理人 100117189
 弁理士 江口 昭彦
 (74) 代理人 100134120
 弁理士 内藤 和彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 遊離原子ナノチューブの成長

(57) 【要約】

長く高品質のナノチューブを連続的に成長させることができる、遊離原子ナノチューブの成長技術が開示される。本特許出願は、2013年9月25日に出願された特許出願第14037034号のTrekkling Atom Nanotube Growthの部分継続出願である。本発明は、原子供給原料がナノチューブの周囲のガス環境中由来ではないため、化学蒸着技術からの逸脱に相当する。この技術は、化学蒸着成長技術において、カーボンナノチューブの成長が止まる以下の問題を緩和する。1) 触媒粒子の表面上に蓄積する物質は、主として非晶質炭素である可能性がある、2) 小サイズの触媒粒子が減少し、大サイズの触媒粒子が大きくなるという、オストヴァルト成長の影響、3) カーボンナノチューブの成長に使用される基板内に拡散すること、及び触媒粒子が小さくなりすぎると、成長が止まることなどの、いくつかの触媒材料の影響。

【選択図】 図1

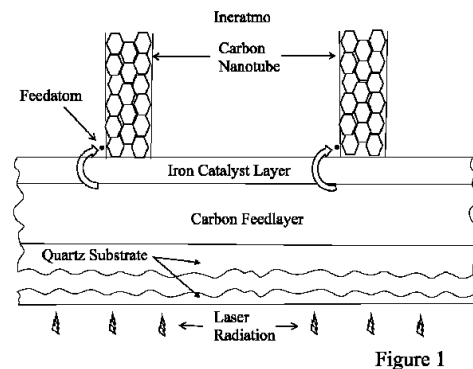


Figure 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ナノチューブの成長のための装置であって、マイグレートするように供給原子を遊離できる E m r a d 電磁放射線を放射することができる E m r a d 電磁放射線源と、裏側から前側へと E m r a d 電磁放射線を送達することができる基板と、前記 E m r a d 電磁放射線を吸収することができる、前記基板の前側上の供給層と、E m r a d 電磁放射線を吸収することによってマイグレートするように遊離され得る、前記供給層中の供給原子と、供給原子でナノチューブを成長させることができる、前記供給層の前側上の触媒層と、前記供給層の前側に隣接した環境である I n e r a t m o 不活性雰囲気と、を含む、装置。

【請求項 2】

前記触媒層が、C a t p a r 触媒粒子に置き換えられている、請求項 1 に記載のナノチューブの成長のための装置。

【請求項 3】

前記 E m r a d 電磁放射線源が、裏側ではなく前側から前記基板アセンブリに照射する、請求項 1 に記載のナノチューブの成長のための装置。

【請求項 4】

供給リザーバが、前記供給層に取って代わる、請求項 1 に記載のナノチューブの成長のための装置。

【請求項 5】

前記基板から分離した前記 E m r a d 電磁放射線源が、レーザ、発光ダイオードランプ、蛍光灯、または白熱ランプからなる群から選択される、請求項 1 に記載のナノチューブの成長のための装置。

【請求項 6】

前記基板の一部として製造された前記 E m r a d 電磁放射線源が、発光ダイオード、またはレーザからなる群から選択され、追加のエネルギー増幅には、前記基板の一部として製造された光増幅器を備える、請求項 1 に記載のナノチューブの成長のための装置。

【請求項 7】

前記供給原子が、炭素、ケイ素、ホウ素及び窒素、アルミニウム及び窒素、またはガリウム及び窒素からなる、ナノチューブを形成することができる材料の群から選択される、請求項 1 に記載のナノチューブの成長のための装置。

【請求項 8】

前記触媒層が、鉄、ニッケル、コバルト、銅、金、銀、プラチナ、パラジウム、マンガン、クロム、スズ、マグネシウム、アルミニウム、イットリウム、バナジウム、モリブデン、レニウム、及びこれらの金属の合金類の群から選択される材料を含む、請求項 1 に記載のナノチューブの成長のための装置。

【請求項 9】

ナノチューブの成長のためのブロードチップシステムであって、請求項 1 に記載のブロードチップ基板アセンブリと、前記ブロードチップ基板アセンブリが組み込まれたブロードチップアセンブリと、前記ブロードチップアセンブリが取り付けられた関節付きアームと、前記関節付きアームが取り付けられたモーションステージと、を備える、ブロードチップシステム。

【請求項 10】

C a t p a r 触媒粒子が、前記触媒層に取って代わる、請求項 9 に記載のナノチューブの成長のためのブロードチップシステム。

【請求項 11】

前記 E m r a d 電磁放射線源が、裏側ではなく前側から前記基板アセンブリに照射する、請求項 9 に記載のナノチューブの成長のためのブロードチップシステム。

【請求項 12】

供給リザーバが、前記供給層に取って代わる、請求項 9 に記載のナノチューブの成長のためのブロードチップシステム。

10

20

30

40

50

【請求項 13】

前記基板から分離した、前記 E m r a d 電磁放射線源が、レーザ、発光ダイオードランプ、蛍光ランプ、または白熱ランプからなる群から選択される、請求項 9 に記載のナノチューブの成長のためのブロードチップシステム。

【請求項 14】

前記基板の一部として製造された前記 E m r a d 電磁放射線源が、発光ダイオード、またはレーザからなる群から選択され、追加のエネルギー増幅には、前記基板の一部として製造された光増幅器を備える、請求項 9 に記載のナノチューブの成長のためのブロードチップシステム。

【請求項 15】

前記供給原子が、炭素、ケイ素、ホウ素及び窒素、アルミニウム及び窒素、またはガリウム及び窒素からなる、ナノチューブを形成することができる材料の群から選択される、請求項 9 に記載のナノチューブの成長のためのブロードチップシステム。

【請求項 16】

前記触媒層が、鉄、ニッケル、コバルト、銅、金、銀、プラチナ、パラジウム、マンガン、クロム、スズ、マグネシウム、アルミニウム、イットリウム、バナジウム、モリブデン、レニウム、及びこれらの金属の合金類の群から選択される材料を含む、請求項 9 に記載のナノチューブの成長のためのブロードチップシステム。

【請求項 17】

ナノチューブの成長方法であって、1) 基板を調製するステップであって、所望の粗度及び外形を有するように前記基板の表面を改質することを含む、調製するステップと、2) 前記基板上に供給層を置くステップと、3) 前記供給層の前記表面上に触媒の薄膜を置くことによって、基板アセンブリを仕上げるステップと、4) アニールングによって前記触媒薄膜から C a t p a r 触媒粒子を形成するステップと、5) 反応チャンバ内に前記アセンブリを設置し、前記チャンバを密封するステップと、6) 前記反応チャンバ内の雰囲気を I n e r a t m o 不活性雰囲気に置き換えるステップと、7) 前記基板アセンブリの温度及び前記 I n e r a t m o 不活性雰囲気の圧力を調整するステップと、8) 成長部位または C a t p a r 触媒粒子へマイグレートさせるために供給原子にエネルギー付与するための前記 E m r a d 電磁放射線源を起動するステップと、9) 前記 N T 成長結果を得るための時間間隔でシステムを操作するステップと、を含む、方法。

【請求項 18】

ステップ 4 が、除かれた、請求項 17 に記載のナノチューブの成長方法。

【請求項 19】

ナノチューブの成長方法であって、1) ブロードチップ基板アセンブリの基板を調製するステップであって、適切なサイジング、ならびに所望の粗度及び外形を有するように前記基板の表面を改質することを含む、調製するステップと、2) 前記ブロードチップ基板上に供給層を置くステップと、3) 前記供給層の前記表面上に触媒の薄膜を置くことによって、前記ブロードチップ基板アセンブリを仕上げるステップと、4) 前記触媒薄膜から C a t p a r 触媒粒子を形成するステップと、5) ブロードチップアセンブリ内に前記ブロードチップ基板を設置するステップと、6) 前記ブロードチップアセンブリを関節付きアームに取り付け、7) 前記関節付きアームをモーションステージに取り付けることによって、ブロードチップシステム構造を仕上げ、8) ナノチューブのパターンが反応チャンバ内で堆積される標的表面を設置し、9) 導線の接続及び前記チャンバの密封を含む、前記反応チャンバ内に前記ブロードチップシステムを組み込むステップと、10) 前記反応チャンバ内の雰囲気を I n e r a t m o 不活性雰囲気に置き換えるステップと、11) 前記ブロードチップ基板アセンブリの温度及び前記 I n e r a t m o 不活性雰囲気の圧力を調整するステップと、12) 成長、及び前記標的基板に所望のパターンを堆積させる動作を開始させるために、自動の N T 成長及びモーション制御システムを開始するステップと、を含む、方法。

【請求項 20】

ステップ４が、除かれた、請求項１９に記載のナノチューブの成長方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本特許出願は、２０１３年９月２５日に出願された特許出願第１４０３７０３４号のＴrekking Atom Nanotube Growth (TREKANG)の部分継続出願である。Trekking Atom Nanotube Growthの特許出願は、それ自体が２０１２年１０月２９日に出願された特許出願第１３６９４０８８号のProximate Atom Nanotube Growth (PANG)の部分継続出願である。無関係な概念及び考察を排除するため、この遊離原子ナノチューブの成長の特許出願を補助するために必要な文章及び図面のみを、先行するPANG及びTREKANGの出願からこの明細書に保持した。本発明について記載する新しい文章は、明細書に組み込まれた。

10

【０００２】

１．技術分野

本発明は、ナノチューブ（NT）の成長に関する。本発明は、先行する特許出願であるTREKANGの原理を使用して設計及び実施される一連の実験に由来する。本発明は、Wavide導波路が存在しないという点で、TREKANGの概念を大幅に簡略化したものに相当する。Wavide導波路は、成長を刺激するエネルギーをCatpar触媒粒子付近の供給層に送達するために考えられた。本実験は、Wavide導波路が不必要であることを証明する。NTの成長は、供給層中の供給原子にエネルギー付与することで、NTの成長部位またはCatpar触媒粒子ヘマイグレートすることによって行われる。簡単に言うと、化学反応器の雰囲気はIneratio不活性雰囲気であるため、これは、化学蒸着（CVD）技術ではない。その代わりに、基板上に堆積した供給層から原子を遊離するために、レーザまたは発光ダイオード（LED）ランプの形態で、近紫外（近UV）または紫外（UV）Emrad電磁放射線源を使用する。これらの遊離原子は、NTが成長する成長部位またはCatpar触媒粒子ヘマイグレートする。現在の状況は、カーボンナノチューブ（CNT）の例を考察することによって示すことができる。

20

【０００３】

30

２．カーボンナノチューブの成長における問題

人工のCNTは、様々な手段で作成される。最もよく使われる技術の１つである化学蒸着（CVD）を考察する。基本的には、CVDプロセスは、反応チャンバ内の雰囲気成分として浸炭性ガスを含む。これらのガス分子のいくらかがチャンバ内のCatpar触媒粒子と反応し、温度、ガス分圧、及び多くの他のパラメータが正しい場合、ガス分子からの炭素原子が、Catpar触媒粒子の表面上に移行し、CNTがCatpar触媒粒子から成長する。一般的に、CVDプロセスは、半導体超小型回路製造を含む多くの他の努力により、何十年にもわたり極めて有用であると証明されているため、本プロセスは、とても普及している。しかし、本技術をCNTの成長のために使用する場合には、欠点が存在する。

40

【０００４】

第１の欠点は、CNTの初期成長が非常に急速であるが、成長が、すぐにのろのろと減速し、本目的及び出願において、止まることである。突破固体は、ゆっくりではあるが目立って成長し続けることができるが、第２の問題が出現する。既に形成されたCNTは、熱い浸炭性ガスの環境に浸漬される。反応が、CNTの表面上で継続し、高度に構造化した炭素格子内に欠陥を作成する。これらの欠陥は、CNTの物理的性質を劇的に低下させる。この環境下での成長が続けば続くほど、CNTの損傷が多くなる。したがって、有意な量の長い（CNTが１センチメートル、BNNTが多センチメートル）高qCNTの製造は不可能である。１０年以上にわたり、研究者たちは、長い高qCNTを製造するためのCVDパラメータの「正しい設定」を発見しようと試みてきたが成功しなかった。

50

【 0 0 0 5 】

CVDプロセス中のCNTの成長の劇的な減速の原因には、以下が含まれると、現在では理解されている。

【 0 0 0 6 】

1) Catpar 触媒粒子の表面上に蓄積する材料は、非晶質炭素である可能性がある。本コーティングにより、Catpar 触媒粒子の表面積が減少し、それによって、成長CNTとの結合に適切な炭素原子が、Catpar 触媒粒子を通過するか、またはその表面上をマイグレートして、CNT成長場所まで行く機会が減少する。このようにして、CNTの成長が減速または終了する。

【 0 0 0 7 】

2) オストヴァルト成長の影響で、小から大へと物質移動することによって、小サイズのCatpar 触媒粒子が減少し、大サイズのCatpar 触媒粒子が増加する傾向がある。これは概念的に、小粒子がより大きな粒子より熱力学的に不安定だからである。この熱力学的駆動プロセスは、系の表面エネルギーを最小化しようとする。Catpar 触媒粒子が大き過ぎたり、小さ過ぎたりすると、CNTの成長が停止する（または最初の位置で開始しない）ため、Catpar 触媒粒子のサイズは重要である。

【 0 0 0 8 】

3) CNTを成長させる基板は、多くの様々な物質であり得るが、最も一般的な基板は、一つには半導体産業における何十年もの経験から、ケイ素である。ケイ素は、触媒元素に対して不透過性であると考えられていたが、CNT製造においては、少なくともいくつかの触媒材料が、ケイ素層内に拡散できるということが見出された。このようにして、Catpar 触媒粒子の有効サイズが小さくなり、CNTの成長を支持できなくなる可能性がある。他の基板は、触媒材料に対しても同様に多孔質であり得る。

【 背景技術 】

【 0 0 0 9 】

3. 先行技術の説明

米国特許第7,045,108号は、基板上でのCNTの成長、及びその後これらのCNTを、連続的な束で基板から引き出すことについて記載している。要約では、以下の通り述べている。長いカーボンナノチューブヤーンの製造方法であって、(1)平坦で滑らかな基板を提供するステップと、(2)基板上に触媒を堆積させるステップと、(3)ファーンズ内に触媒を付与した基板を配置するステップと、(4)所定の温度までファーンズを加熱するステップと、(5)ファーンズ内に炭素含有ガスと保護ガスとの混合物を供給するステップと、(6)触媒のローカル温度とファーンズ温度との差が少なくとも50 になるように制御するステップと、(7)炭素含有ガスの分圧が0.2未満になるように制御するステップと、(8)カーボンナノチューブアレイが基板上に形成されるように、基板上に多数のカーボンナノチューブを成長させるステップと、(9)カーボンナノチューブヤーンが形成されるように、カーボンナノチューブアレイからカーボンナノチューブの束を引き出すステップと、を含む。

【 0 0 1 0 】

先行するパラグラフに記載されている技術は、一般的で有用なCNTの「フォレスト成長」、及びフォレストからCNTの束を引き出すことの代表例である。CNTの成長の減速の原因を緩和するための任意の技術については議論しない。

【 0 0 1 1 】

米国特許第8,206,674号は、窒化ホウ素ナノチューブ(BNNT)の成長技術について記載している。要約から、窒化ホウ素ナノチューブは、(a)ホウ素蒸気の供給源を作成することと、(b)ホウ素蒸気と窒素ガスとの混合物が、表面の核生成部位に存在するように、ホウ素蒸気と窒素ガスとを混合することであって、窒素ガスが、例えば、約2気圧超から最大250気圧までの、大気圧より高い圧力で提供される、混合することと、(c)核形成部位に形成された窒化ホウ素ナノチューブを収穫することと、を含むプロセスによって調製される。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 2 】

上記の技術は、窒素雰囲気中へのホウ素のレーザアブレーションを使用して、センチメートル長の B N N T を形成する。成長は、アブレーションクレータの周囲のでこぼこの点で発生し、窒素フローの方向に成長が流れる。触媒材料は、存在する必要がない。本技術では、成長を制御すること、または C N T を成長させるためにこのレーザアブレーション技術を使用することはできない。

【 0 0 1 3 】

米国特許第 8 , 1 7 3 , 2 1 1 号は、C V D による C N T の連続的な成長プロセスについて記載している。要約から、炭素ナノ粒子の製造方法であって、炭素ナノ粒子形成が可能な条件下にて、遷移金属を生成するために分解できる遷移金属化合物を基板粒子上に提供
10
するステップと、ガス状の炭素供給源を基板粒子と接触させるステップと、前述の接触ステップの前、途中、後に、遷移金属化合物を分解し、基板粒子上に遷移金属を生成するステップと、遷移金属によって触媒された炭素供給源の分解によって炭素ナノ粒子を形成するステップと、形成された炭素ナノ粒子を収集するステップと、を含む。

【 0 0 1 4 】

先行するパラグラフに記載されている技術は、触媒を反応器の浸炭性ガスフロー中に分散させる技術である。最大約 0 . 5 mm 長の C N T を製造する。C N T は煙として出現し、連続的に引き出され得る。しかし、この技術では、長い高 q C N T に成長させることは
20
できなかった。

【 0 0 1 5 】

米国特許第 8 , 9 2 6 , 9 3 4 号は、レーザアシスト C V D による C N T の成長プロセスについて記載している。要約から、カーボンナノチューブのアレイを成長させる方法であって、(a) 基板を提供するステップと、(b) 基板上に触媒フィルムを形成するステップであって、触媒フィルムは炭素質の材料を含む、形成するステップと、(c) キャリアガスと触媒フィルムを通過して流れる炭素供給源ガスとの混合物を導入するステップと、(d) 所定の反応温度まで触媒を局所的に加熱するために、触媒フィルム上にレーザビームの焦点を合わせるステップと、(e) 基板からカーボンナノチューブのアレイを成長させるステップと、を含む。
30

【 0 0 1 6 】

先行するパラグラフに記載されている技術は、レーザを使用して、前駆体ガス中の炭素結合の割れを促進する温度まで触媒を加熱する、C V D 系レーザアシスト成長プロセスである。レーザをヒータとして使用することは、従来の C V D システムからの段階的なステップであり、前述の C V D による成長の多くの欠点を保持する。この技術では、長い高 q C N T に成長させることはできなかった。
40

【 発明の概要 】

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 7 】

本発明は、遊離原子が、N T の成長部位または C a t p a r 触媒粒子ヘマイグレートできるように、供給原子を遊離することによって、N T を成長させるための技術である。簡単に言うと、これは非 C V D プロセスである。熱い浸炭性ガスはない。図 1 に示す一実施形態は、基板の前側に供給原子の供給層と、供給層の前側にわたる触媒層と、を備えた基板を製造することである。基板の底部への E m r a d 電磁放射線入射は、供給原料層を伝搬し、N T が成長する成長部位または C a t p a r 触媒粒子ヘマイグレートする供給原子を遊離する。遊離原子は、成長 N T 中に組み込まれる。E m r a d 電磁放射線及び基板の性質のパラメータを使用して、供給原子を遊離し、N T が成長するための適切なエネルギーを備えた成長部位または C a t p a r 触媒粒子ヘマイグレートすることを確実にできる。
40

【 0 0 1 8 】

本発明が基礎となる実験によって達成される C N T 成長のケースを考察する (図 1 参照) 。近紫外レーザ (E m r a d 電磁放射線源) を使用して、裏側から石英基板に照射した
50

。光子 (E m r a d 電磁放射線) は、基板を通して伝搬し、ほとんどが基板の前側にある非晶質炭素原子の層 (供給層) に吸収される。光子を吸収する炭素原子 (供給原子) が、非晶質炭素から遊離され、炭素原子のいくつかは、成長 C N T に組み込まれる C N T 成長部位へマイグレートする。これが、本発明の基礎である。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 9 】

【図 1】 N T が触媒層から直接的に成長する本発明の実施形態を概略的に示す。

【図 2】 N T が C a t p a r 触媒粒子から直接的に成長する本発明の最良のモードの実施形態を概略的に示す。

【図 3】 N T が C a t p a r 触媒粒子から直接的に成長し、供給層が、補充トンネルによって補充された供給リザーバで置き換えられた本発明の実施形態を概略的に示す。

【図 4】現時点において実施されるほとんどの実験の基本的な実験の構成を概略的に示す。

【図 5】本発明のブロードチップアセンブリの実施形態を概略的に示す。

【図 6】本発明のブロードチップ基板アセンブリの実施形態の一部の詳細図を概略的に示す。

【図 7】本発明に従って、作動中の関節付きアームとモーションステージに取り付けられたブロードチップアセンブリを概略的に示す。

【図 8】 C N T が連続的に成長する基板アセンブリヘレーザがエネルギーを送達する、本発明の工業用途の実施形態を概略的に示す。

【図 9】 T R E K A N G 特許出願の移動チップを概略的に示す。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 0 】

1 . 定義

B N N T - 本明細書で使用する場合、窒化ホウ素ナノチューブを意味する。

【 0 0 2 1 】

ブロードチップシステム - 本明細書で使用する場合、モーションステージに取り付けられた関節付きアームに取り付けられたブロードチップアセンブリを備えた、 N T 成長システムを意味する。このシステムは、ブロードチップ基板アセンブリから N T を成長させ、隣接した「標的表面」上に N T を堆積させる。隣接した標的表面に対するブロードチップアセンブリの動作により、 N T をパターン化して三次元に堆積させることが可能である。ブロードチップは、移動チップと類似しているが、多くの触媒粒子より大きい。それらのサイズ故に、 E m r a d 電磁放射線は、供給層へエネルギーを送達するために、プラズモンの代わりに使用される。図 5、 6、及び 7 を参照されたい。

【 0 0 2 2 】

ブロードチップアセンブリ - 本明細書で使用する場合、ブロードチップシステム内で使用するために、 E m r a d 電磁放射線源と結合させ、関節付きアームに取り付けるようにパッケージ化された、ブロードチップ基板アセンブリを備えたサブシステムを意味する。図 5 及び 7 を参照されたい。

【 0 0 2 3 】

ブロードチップ基板アセンブリ - 本明細書で使用する場合、ブロードチップアセンブリに組み込まれ、ブロードチップシステム内で使用するように構成された、基板アセンブリサブシステムを意味する。図 5 及び 6 を参照されたい。

【 0 0 2 4 】

C a t p a r 触媒粒子 - 本明細書で使用する場合、サイズ、形状、及び元素成分が、ナノチューブを成長させるために適切な多量の触媒材料を意味する。触媒粒子。この触媒は、 1 つ以上の元素成分を含有し得る。

【 0 0 2 5 】

C N T - 本明細書で使用する場合、カーボンナノチューブを意味する。

【 0 0 2 6 】

E m r a d 電磁放射線 - 本明細書で使用する場合、記載された技術内で C N T の成長を刺激するために適切な波長で生成される電磁放射線を意味する。

【 0 0 2 7 】

供給原子 - 本明細書で使用する場合、ナノチューブの化学成分である原子または分子を意味する。ナノチューブの原子供給原料。

【 0 0 2 8 】

供給層 - 本明細書で使用する場合、触媒材料などの他の成分を含み得る、ナノチューブ供給原料原子（供給原子）の層を意味する。

【 0 0 2 9 】

供給リザーバ - 本明細書で使用する場合、触媒材料などの他の成分を含有し得る、ナノチューブ供給原料原子（供給原子）のリザーバを意味する。

10

【 0 0 3 0 】

成長部位 - 本明細書で使用する場合、表面からナノチューブが成長する触媒層上の位置を意味する。成長部位でナノチューブが成長する場合、触媒層はアニーリングされておらず、C a t p a r 触媒粒子は形成されない。

【 0 0 3 1 】

高 q - 本明細書で使用する場合、ほぼ欠陥がないことを意味する。高品質。高 q N T は、ほぼ初期状態の完璧な欠陥のないナノチューブである。したがって、その引張り強度及び電気的性質は最大である。

【 0 0 3 2 】

20

I n e r a t m o 不活性雰囲気 - 本明細書で使用する場合、C N T 成長チャンバ内の不活性ガス状雰囲気を意味する。不活性雰囲気。基板の両側が分離されている場合、基板のナノチューブ成長側（前側）の雰囲気を意味する。この「不活性」雰囲気は、一般に不活性ガスで構成されている。しかし、N T、C a t p a r 触媒粒子、及び/または遊離炭素と反応させるために導入されたガスを含む他のガスの分圧が、成長プロセス中に雰囲気内に導入される場合、I n t e r a t m o という用語は依然として適用される。

【 0 0 3 3 】

遊離 - 本明細書で使用する場合、供給原子が E m r a d 電磁放射線を吸収し、供給層または供給リザーバ内の他の原子との化学結合を破壊し、それによって、自由にマイグレートできるようになるプロセスまたはプロセスを意味する。

30

【 0 0 3 4 】

マイグレート - 本明細書で使用する場合、エネルギー付与後に、供給原子が、供給層または供給リザーバから、成長部位または C a t p a r 触媒粒子に移動するプロセスまたはプロセス（複数）を意味する。マイグレートは、成長部位及び C a t p a r 触媒粒子へのトレッキングを包含するトレックの一般形である。

【 0 0 3 5 】

N T - 本明細書で使用する場合、ナノチューブを意味する。

【 0 0 3 6 】

プラズモン - 本明細書で使用する場合、プラズマ振動の量子を意味する。これは、エキシトン - ポラリトン、及び表面プラズモンポラリトンなどのすべての種類のプラズモン及びポラリトンを含む。本発明との関係においては、正しい条件下で、電磁エネルギーは、表面上にて、媒体を通してエネルギーが伝搬できるプラズモンに形質転換できる。

40

【 0 0 3 7 】

補充トンネル - 本明細書で使用する場合、ナノチューブの成長のための供給原子、触媒材料、及び/または他の材料の補充を容易にする、基板または W a v i d e 導波路内の補充トンネルまたは他の構造を意味する。図 3 は、想像上の補充トンネルを示す。

【 0 0 3 8 】

基板アセンブリ - 本明細書で使用する場合、基板と、基板の前側に堆積した供給層と、供給層の前側に配置された、触媒層または C a t p a r 触媒粒子のいずれかの 2 つの触媒構造のうちの 1 つと、を含むサブシステムを意味する。

50

【0039】

移動チップ - 本明細書で使用する場合、移動するマイクロまたはナノスケールのプラットフォームまたはチップを意味する。ナノチューブは、移動可能なプラットフォームである移動チップの末端に付着しているC a t p a r触媒粒子から成長する。プラットフォームまたはチップは、ナノスケールナノチューブ成長システムの移動を促進する、カンチレバーまたは他の支持構造の一部である。このようにして、ナノチューブは、垂直、水平、または構造化されたナノチューブ成長を行うことができる角度で成長できる。移動チップは、カンチレバーへ取り付けられた原子間力顕微鏡のセンシングチップと類似している。図9は、移動チップを示す。あるいは、移動チップは、静止し得、ナノチューブの成長が堆積する標的表面または容積は、可動性であり得る。

10

【0040】

トレック - 本明細書で使用する場合、エネルギー付与後に、供給原子が、供給層または供給リザーバから、C a t p a r触媒粒子に移動するプロセスまたはプロセス（複数）を意味する。トレッキングは、トレックの動詞形である。

【0041】

W a v i d e導波路 - 本明細書で使用する場合、E m r a d電磁放射線またはプラズモンの形態で、エネルギーを移送する、基板を通る導波路を意味する。

【0042】

2. 本発明の最良のモード

図2は、本発明に従って、遊離原子ナノチューブの成長の発明者によって検討された最良のモードを示す。図2の実施形態は、炭素供給層の前側に配置された、C a t p a r触媒粒子のアレイを有する。供給層は、石英基板の前側に位置している。レーザー放射線の形態のE m r a d電磁放射線は、基板アセンブリの前側から入射する。レーザー光子により、供給層からいくらかの炭素供給原子が遊離し、これらの遊離原子のうちのいくらかは、C a t p a r触媒粒子へマイグレートする。C a t p a r触媒粒子では、炭素原子のうちのいくらかが、成長C N T中に組み込まれる。

20

【0043】

3. 本発明の働き

反応チャンバ中で、図1に示されるシステムが、C N Tを成長させる。レーザー放射線の形態でE m r a d電磁放射線が基板の底部に入射すると、E m r a d電磁放射線を透過する基板を通過して伝搬する。E m r a d電磁放射線は、供給層へと伝搬する。E m r a d電磁放射線エネルギーのすべてまたは大部分は、供給層中に吸収される。このエネルギーは、供給層中の炭素供給原子のうちのいくらかを、非常に薄い鉄触媒層を通過して、C N Tが成長する成長部位へとマイグレートする（矢印で示す）ために遊離させる。理想的には、供給原子は、C a t p a r触媒粒子からC N T成長の一部となるために最適なエネルギーを備えた成長部位へと移送される。C N Tの成長が起きている化学反応器中の雰囲気は、I n e r a t m o不活性雰囲気である。

30

【0044】

N T成長プロセスを駆動するために必要なエネルギーを備えた供給原子のターゲッティングにより、C V Dよりもはるかに低い温度での成長を可能にする。本発明によって可能となった、C N T成長中の低温の基板により、C a t p a r触媒粒子の表面上への非晶質炭素の付着などの不必要で無関係な化学反応を低減または排除し、それによって、成長が継続し得る時間が増加する。

40

【0045】

i n t e r a t m o環境はまた、C a t p a r触媒粒子上への非晶質炭素の付着を低減または排除する。加えて、C V Dの熱い炭素ガス環境が排除されるため、I n e r a t m o不活性雰囲気により、C N Tの表面上での不必要な化学反応による成長中のC N Tへの損傷を、低減または排除する。

【0046】

オストヴァルト成長、小さいC a t p a r触媒粒子が一般に触媒原子を失い大きいC a

50

t p a r 触媒粒子になる熱力学的プロセス。オストヴァルト成長が起こるにつれて、C a t p a r 触媒粒子がC N T 成長を維持するためには大き過ぎ、または小さ過ぎになるため、C N T の成長が止まるC a t p a r 触媒粒子がより多くなる。本発明で可能な低温合成により、オストヴァルト成長の速度を低下する。

【0047】

図3は、供給層の代わりにC a t p a r 触媒粒子と基板との間に位置する供給リザーバを備える、本発明の供給リザーバの実施形態を示す。供給リザーバが大きいほど、より多くの供給原子がN T の成長に使用できる。これらの供給リザーバまたは供給リザーバ内に収容された供給原子の量のサイジングにより、所与の成長の実行から得られるN T の長さを調整することを含む、N T の成長を調整することが可能になる。

10

【0048】

図3中の供給リザーバのうちの1つは、N T の成長のために、供給原子、触媒材料、及び/または他の材料を補充するための、基板を通る補充トンネルを示す。これは、補充トンネルが、N T の成長のために別のリザーバから、供給原子、触媒材料、及び/または他の材料の補充を促進する、供給リザーバの実施形態の一つのバリエーションを表す。このリザーバは、ほとんどの場合、N T が成長している基板から外れている。このようにして、特に製造環境での工業スケールでの成長の場合、連続的なN T の成長が達成され得る。

【0049】

供給層及び供給リザーバの両方は、供給原子のみを含有することに限定されない。N T の成長にメリットがあると判明した触媒または他の材料を、供給層または供給リザーバ中の供給原子に加えることができる。これらの材料は、成長プロセスの異なる段階で遊離するように、供給層または供給リザーバ中に、層状に、または他の方法で供給原子とともに配置される。

20

【0050】

図9は、移動チップ上に存在するC a t p a r 触媒粒子を含む、T R E K A N G 特許出願の移動チップの実施形態を示す。この場合、移動チップは、移動中にN T を成長させることができ、三次元でN T の成長が可能である。このような能力により、N T を隣接した標的表面上にパターンで堆積させることが可能になる。本発明の次の実施形態は、移動チップと類似している。

【0051】

30

本発明の別の実施形態は、図5、6、及び7に示すブロードチップシステムである。ブロードチップシステムは、協働して三次元動作を容易にする、ブロードチップアセンブリ、ブロードチップ基板アセンブリ、関節付きアーム、及びモーションステージを備える。T R E K A N G 出願の移動チップの直接的類似において、ブロードチップシステムは、大きい移動チップである。ブロードチップ基板アセンブリのスケールは、数十～数千の成長部位またはC a t p a r 触媒粒子である（移動チップの場合は、1つのC a t p a r 触媒粒子である）。ブロードチップ基板アセンブリは、とても大きく、プラズモンは、その供給層または供給リザーバへエネルギーを結合させる必要がない。移動チップと同様に、ブロードチップアセンブリは、ブロードチップシステムがブロードチップ基板アセンブリから成長するナノチューブを堆積する隣接した標的表面に対して、三次元動作を容易にする、関節付きアーム及びモーションステージ上に取り付けられる。ブロードチップ基板アセンブリからのナノチューブの成長にエネルギー付与するE m r a d 電磁放射線は、ブロードチップ基板アセンブリの裏側から伝搬してよく、ブロードチップ基板アセンブリ中に組み込まれてよく、またはブロードチップ基板アセンブリ上の透明な隣接した標的表面を通り前側から伝搬してよい。実際、三次元成長パターンは、ブロードチップ基板アセンブリ上のE m r a d 電磁放射線強度、E m r a d 電磁放射線パターンを操作することによって、及びE m r a d 電磁放射線源を起動または停止することによって、制御され得る。

40

【0052】

4. 本発明の実施方法

基板アセンブリについての考察

50

基板アセンブリは、前側が、供給原子の厚い供給層（約150nm）及び触媒の薄層（約3nm）でコーティングされることにより作成される。他のコーティング技術も同様に使用可能である。一般的な基板の必要条件としては、1）コーティング技術プロセスで使えることと、2）様々な種類の供給原子及び触媒によりコーティングできることと、3）供給原子及び触媒の溶解物が基板中に比較的不透過であることと、4）あり得るアニーリング工程中及びNTの成長中に遭遇する任意の温度に耐えられることと、が挙げられる。Emrad電磁放射線が裏側から基板上に入射する場合、基板はEmrad電磁放射線に対して透過的であればならない。

【0053】

実験に使用される基板は、平坦で滑らかであったが、基板は、触媒を濃縮するように輪郭形成され、Catpar触媒粒子を配置され得る。Catpar触媒粒子の形成にアニーリングをしない場合であっても、荒面仕上げした、または輪郭形成された基板は、他の滑らかな触媒層に、不規則な形態でより多くの成長部位を作成する。基板アセンブリ特性を使用して、供給層または供給リザーバへ送達するエネルギー量を調整することができる。これらの特性としては、基板外形、厚み、及び透明性などの材料特性が挙げられる。

10

【0054】

ケイ素（Si）、窒化ホウ素（BN）、窒化アルミニウム（AlN）、及び窒化ガリウム（GaN）などの他のナノチューブを、本発明によって成長させることができる。供給層組成物は、適切な供給原子を提供するために変性される必要がある。Emrad電磁放射線波長帯が、供給原子がマイグレートするようにエネルギー付与することが必要である。異なる波長帯の2つのEmrad電磁放射線源を使用して、2種の供給原子にエネルギー付与をすることができる。

20

【0055】

このナノチューブ成長技術は、鉄、ニッケル、コバルト、銅、金、銀、プラチナ、パラジウム、マンガン、クロム、スズ、マグネシウム、アルミニウム、イットリウム、バナジウム、モリブデン、レニウム、及びこれらの金属の合金類などのすべての金属触媒と協働すると見込まれる。

【0056】

Emrad電磁放射線についての考察

Emrad電磁放射線は、レーザ、LED、蛍光灯、または白熱ランプによって生成され得る。一般に、Emrad電磁放射線源は、基板の外部にある。しかし、LEDまたはナノレーザの場合には、これらの源は、基板の一部として製造され得る。また、光増幅器は、Emrad電磁放射線源を増幅させるために、切り離して、または基板の一部として製造されてよい。

30

【0057】

Emrad電磁放射線源の必要条件としては、供給層によって吸収される波長または波長帯を有することと、一度吸収されると、吸収性供給原子が自由にマイグレートするように、吸収性供給原子へ十分なエネルギーを付与することと、が挙げられる。次いで、これらの遊離原子は、成長部位またはCatpar触媒粒子にてNTを形成する。このEmrad電磁放射線の波長は、できる限り短くなるべきであり、かつさらに実験を実施するために必要なレーザ出力、コスト、及び安全性などの他の条件を満たすべきである。405nm波長のレーザ及び365nmLEDランプを、実験に選択した。

40

【0058】

本発明の特性は、NTの成長をEmrad電磁放射線を止めることによって一時停止または停止させることができることである。これにより、NTの長さ、または多段成長シナリオ中の異なる段のNTの成長を正確に開始及び終了するための方法の微調整ができるようになる。

【0059】

Ineratmo不活性雰囲気についての考察

Ineratmo不活性雰囲気は、雰囲気ガスからの無関係な反応を緩和する。本発明

50

では、NTの成長のための供給原子は、雰囲気ガスに由来しないため、雰囲気構成ガス、圧力、及び温度を、NTの成長を最適化するために調整することができる。Inera t m o不活性雰囲気構成成分、温度、及び圧力の制御を容易にするために、Inera t m o不活性雰囲気ガスを、循環、濾過、交換、監視、及び/または変化させてよく、それによって、反応チャンバ中の最適な雰囲気を維持する。最後には、成長を継続し、NT特性を変化し、NTを官能化させるために必要に応じて、Inera t m o不活性雰囲気を成長プロセス中に変更することができる。

【0060】

その他の考察

NTの成長及び官能化を測定及び制御するために、リアルタイム診断測定を用いてよい。これらの診断としては、NTの成長速度及び構造と、触媒温度、圧力、及び組成物と、供給原子移送と、Inera t m o不活性雰囲気組成物、温度、及び圧力と、が挙げられる。

【0061】

遊離原子ナノチューブの成長技術は、原子の集合体を成長させるために改造でき、それによって、正確に制御された方法で、分子、構造、形状、及び機構を形成する。これらの集合体形成プロセスでは、集合体の形成を促進するための触媒を必要とすることもあるし、必要としないこともある。

【実施例】

【0062】

5. 実験実施例

Trekking Atom Nanotube Growth (TREKANG)の特許出願で請求される原理に基づいた原理証明実験が実施され、かつ継続している。実験結果は、本特許出願である遊離原子ナノチューブの成長 (Free Atom Nanotube Growth, FANG) の出願の基礎となる。

【0063】

基本的な原理証明実験セットを開発し、実行した。TREKANGの概念を大幅に簡略化したところは、Wavide導波路が存在しないという点である。Wavide導波路は、成長を刺激するエネルギーをCatpar触媒粒子付近の供給層に送達するために考えられた。本実験は、Wavide導波路が不必要であることを証明する。ナノチューブが成長できるパラメータ空間を決定するためのさらなる実験は、継続している。

【0064】

図1は、ほとんどの実験の実験構成を図解したものである。直径2インチの6mm厚の石英ディスクを、基板として使用した。140nmの炭素層を、基板の前面上へスパッタリングし、炭素供給原子を備えた供給層を形成した。スパッタリングされた炭素は、非晶質炭素層を形成する。炭素供給層の前側に、2~3nmの鉄層を、スパッタリングした。鉄は、カーボンナノチューブの成長のための触媒である。鉄層は、基板、ならびにその炭素及び鉄層から構成される基板アセンブリを仕上げる。図の底部から侵入し、石英基板を横切るEmrad電磁放射線は、炭素層中にほとんど吸収される。ほとんどの実験では、Emrad電磁放射線源は、405nmの近紫外レーザーである。他の実験では、365nmのUVEDランプを使用した。化学反応器チャンバ中の雰囲気である、Inera t m o不活性雰囲気は、アルゴンガスで構成される。図1はまた、カーボンナノチューブが、Catpar触媒粒子形成なしで成長したという、予想外の特性を示す。解像度を制限するために、走査型電子顕微鏡画像は、鉄層の表面から成長するカーボンナノチューブを示す。

【0065】

図2は、発明者によって考えられた本発明の最良のモードである別の実験構成を図解したものである。図1と図2の1つの差は、触媒層をアニーリングしてCatpar触媒粒子を形成することである。第2の差は、ほとんどの実験で使用するレーザー放射線であるEmrad電磁放射線が、基板アセンブリの前側から入射することである。カーボンナノチ

10

20

30

40

50

ューブは、実験のうちのいくつかでは、C a t p a r 触媒粒子から成長した。前側が E m r a d 電磁放射線源に向く場合、アセンブリの挿入や抽出がよりシンプルであるため、ほとんどの実験では、基板アセンブリの前側から放射線入射を実施した。しかし、実験では、E m r a d 電磁放射線が石英基板のいずれかの側から照射される場合でも、N T の成長を示した。

【0066】

図4は、基本的な実験構成を概略的に示す。基板は、レーザまたはランプに面する前側または裏側のいずれかで、基板マウント上へ取り付けることができる。基板マウントへ取り付けられたヒータ及び熱電対は、図4には図示されていない。

【0067】

最適な温度、圧力、放射線照射、放射線波長、炭素層厚み、及び鉄層厚みは、決定していない。カーボンナノチューブは、周囲温度、及び200 にて、50～200トールの範囲のアルゴンガス圧力にて、数～数十ミリワット毎平方センチメートルの放射照度にて、405及び365nmの波長の放射線にて、基板で成長させた。実験は、N T 成長パラメータ空間を画するために継続している。

【0068】

6. 本発明の使用方法

研究用実験室では、遊離原子ナノチューブの成長技術によって、研究者たちは、大量の長い高q N T を成長させることができるようになり、それによって、N T 及びこれらの材料を使用して形成した巨視的な集合体の性質の研究が活気づくだろう。C N T の場合、これらの性質としては、非常に高い引張り強度、高熱伝導率、いくつかのカイラリティでは、低伝導率、及び非常に高い電流密度を維持する能力、ならびに他のカイラリティでは、半導電性が挙げられる。B N N T の場合、興味深い性質としては、高引張り強度、高熱伝導率、低電気伝導率、及びホウ素の存在下での中性子吸収が挙げられる。実際、長い高q N T によって、現在利用可能なN T では不可能な性質及び用途が明らかになる場合がある。さらに、長い高q ナノチューブを使用して、1) 高強度の構造体、2) 高伝導率のコンダクタ、ワイヤ、マイクロスケール及びナノスケールの集積回路、マイクロスケール及びナノスケールのトランジスタ、ダイオード、ゲート、スイッチ、抵抗器、コンデンサ、単一センサ、ならびにアレイ、3) レシーバ、レクテナ、または電磁放射線放射構造体、4) 生物学的成長を促進または阻害する表面形状、5) 特別な光学特性、反射特定、干渉特性、または回折特性を備えた表面、6) 化学反応を促進または阻害する表面、7) 強度、硬度、可撓性、密度、多孔性などを含む特定の材料特性を備えた構造体、ならびに8) 電気刺激(電界放出)下での電子などの粒子を放出する表面、を構成することができる。

【0069】

F A N G のナノチューブ成長法には、1) 所望の粗度及び外形を有するようにその表面を改質することを含む、基板を調製するステップと、2) 基板上に供給層を置くステップと、3) 供給層の表面上に触媒の薄膜を置くことによって、基板アセンブリを仕上げるステップと、4) アニールングによって触媒薄膜からC a t p a r 触媒粒子を形成するステップと、5) 反応チャンバ内にアセンブリを設置し、チャンバを密封するステップと、6) 反応チャンバ内の雰囲気をI n e r a t m o 不活性雰囲気に置き換えるステップと、7) 基板アセンブリの温度及びI n e r a t m o 不活性雰囲気の圧力を調整するステップと、8) 成長部位またはC a t p a r 触媒粒子へマイグレートさせるために供給原子にエネルギー付与するためにE m r a d 電磁放射線源を起動するステップと、9) 所望のN T 成長結果を得るための時間間隔でシステムを操作するステップと、を含む。

【0070】

F A N G ブロードチップシステムの観点から、ナノチューブの成長には、1) 適切なサイジング、ならびに所望の粗度及び外形を有するようにその表面を改質することを含む、ブロードチップ基板アセンブリの基板を調製するステップと、2) ブロードチップ基板上に供給層を置くステップと、3) 供給層の表面上に触媒の薄膜を置くことによって、ブロードチップ基板アセンブリを仕上げるステップと、4) 触媒薄膜からC a t p a r 触媒粒

10

20

30

40

50

子を形成するステップと、5)ブロードチップアセンブリ内にブロードチップ基板を設置するステップと、6)ブロードチップアセンブリを関節付きアームに取り付け、7)関節付きアームをモーションステージに取り付けることによって、ブロードチップシステム構造を仕上げし、8)ナノチューブのパターンが反応チャンバ内で堆積する標的表面を設置し、9)導線を接続するステップと、チャンバを密封するステップと、を含む、反応チャンバ内にブロードチップシステムを設置するステップと、10)反応チャンバ内の雰囲気をInertatmo不活性雰囲気に置き換えるステップと、11)ブロードチップ基板アセンブリの温度及びInertatmo不活性雰囲気の圧力を調整するステップと、12)成長と、標的表面上に所望のパターンを堆積させる動作とを開始するために、自動のNT成長及びモーション制御システムを開始するステップと、を含む。

10

【0071】

研究者が、NTの成長にCatpar触媒粒子を使用したくない場合は、ステップ4を、先出の両手順から省略することができる。

【0072】

発明者は、本発明を、莫大な量の長い高q NTを作成する工業プロセスへ転換することを構想している。図8は、このビジョンを概略的に示す。図8は、反応チャンバの内側の側面図を示す。各々がCatpar触媒粒子を備えた基板からなる5つのアセンブリを、レーザの上方に配置した。中間に、レーザからの光子を基板の裏側へ移送するレンズがある。5つの基板の前面の上方は、「引き出しバーハースター」である。NTの成長が一度進行すると、バーが降下してNT成長面に付着し、次いで、成長の歩調に合わせて上昇する。NTを収穫する準備が整ったら、工業レーザが基板アセンブリレベルの上方でNTを切断する。次いで、バーは、収穫したNTを反応チャンバの外の処理場所へ移送する。別のバーが中に移動し、成長するNTの上部を捕捉し、処理が継続する。

20

【0073】

図7は、このブロードチップシステムの場合の、遊離原子ナノチューブの成長技術の工業プロセスの別の実施形態を上から見下ろした図である。関節付きアームが取り付けられ、次いで、モーションステージへ取り付けられたブロードチップアセンブリは、三次元でブロードチップアセンブリを動かす。加えて、垂直にNTを効率的に堆積させるために、ブロードチップアセンブリはまた、2軸で回転する。図面上の2つの上昇したプラットフォーム及び傾斜面は、垂直NT及びNTブリッジ構造体の特徴を助長する。表面上に堆積した様々な形態のNTのパターンは、発明者によって構想された通り、このシステムの潜在能力を示す。

30

【0074】

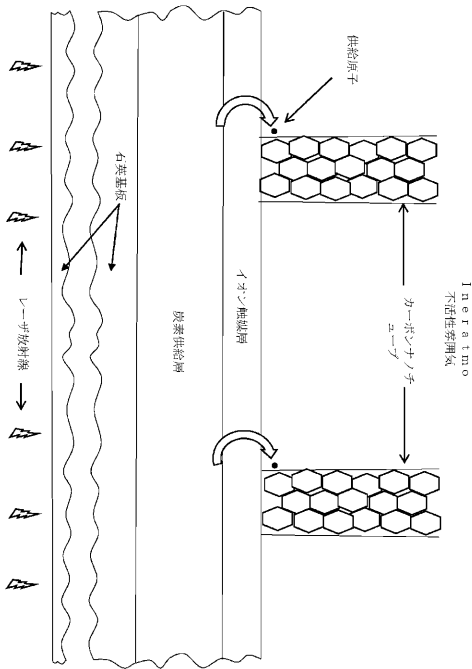
長い高q NTの工業スケールの製造を達成することは、これらの材料が、ますます豊富になり、安価になることを意味する。CNTの場合、これらのすばらしい引張り強度及び電気的性質により、既存の商品を製造する新しい方法が開発され、優れた材料特性を使用して、新しい製品が発明されるだろう。引張り強度が場合により、すべての既存の材料より1桁以上上回るCNTの高強度材料は、地球上の生活に革命を起こすだろう。加えて、パターン化された成長技術により、ナノメートルスケールの長さで作成されたCNT電気部品によって、より小さく低電力の集積回路が可能になり、人間社会を変化させるだろう。メリットの最も極端な例は、高強度CNTによって、スペースエレベーターが可能になり、それによって、高度な地球観測、宇宙系太陽エネルギー、小惑星探掘、惑星防衛、及び月や太陽系の惑星の植民地化の形態で、人類に宇宙資源が解放され得る。

40

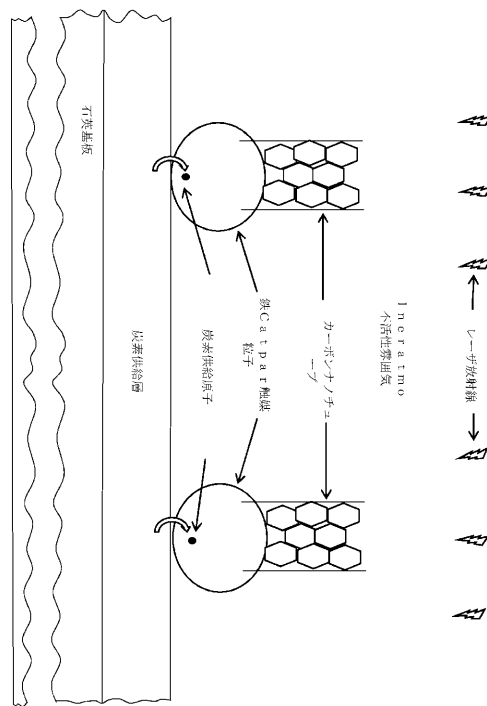
【0075】

当業者によって、本発明は、図面に関して記載した特定の好ましい実施形態に限定されず、添付の特許請求の範囲及びそれらと等価であるものに記載の通り、本発明の範囲を逸脱することなく変更することが可能であると理解されよう。

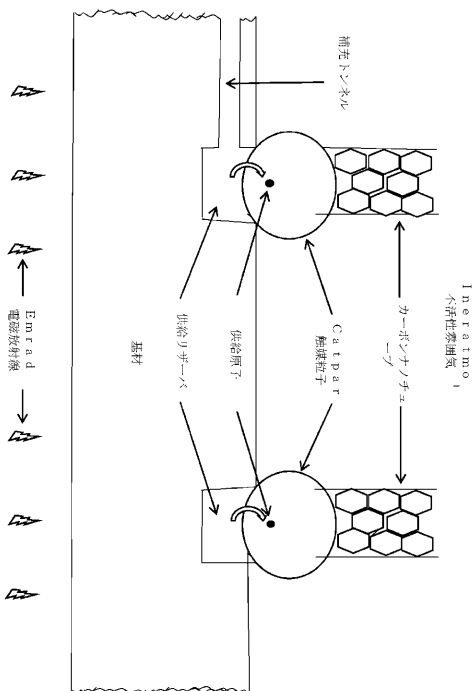
【図 1】



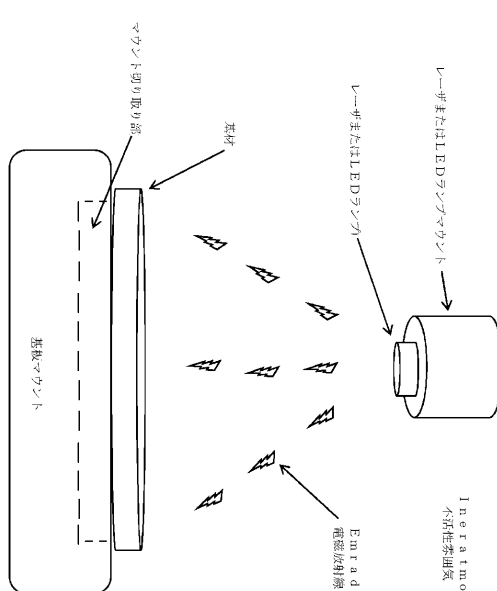
【図 2】



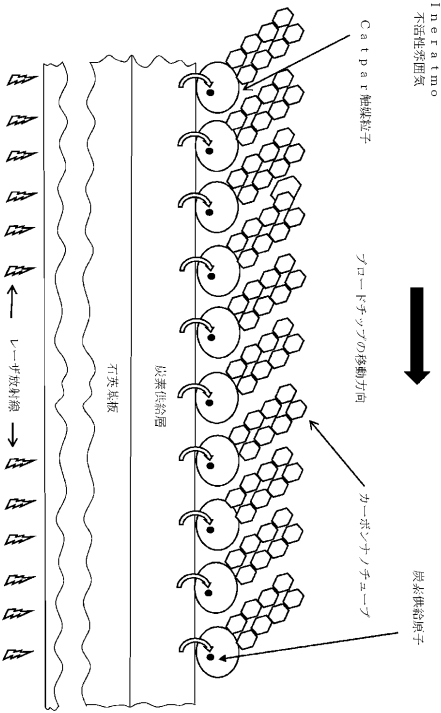
【図 3】



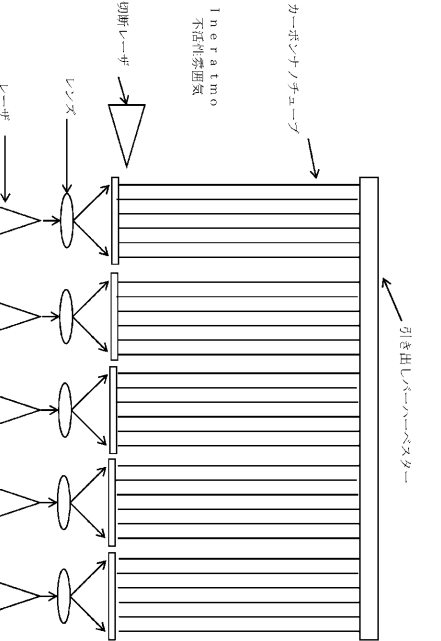
【図 4】



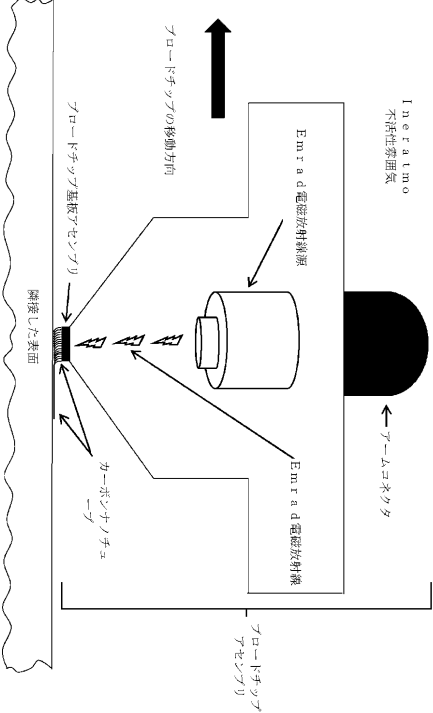
【図6】



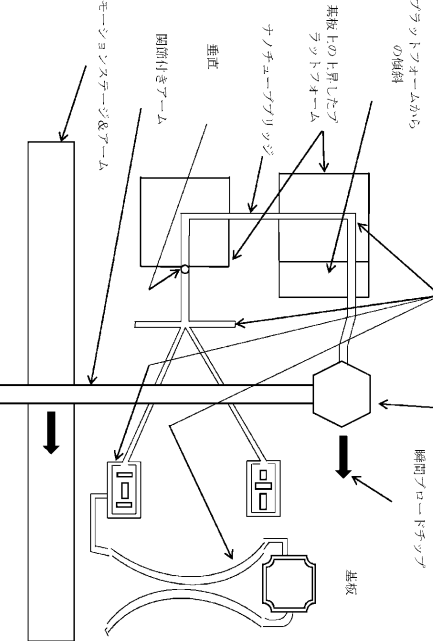
【図8】



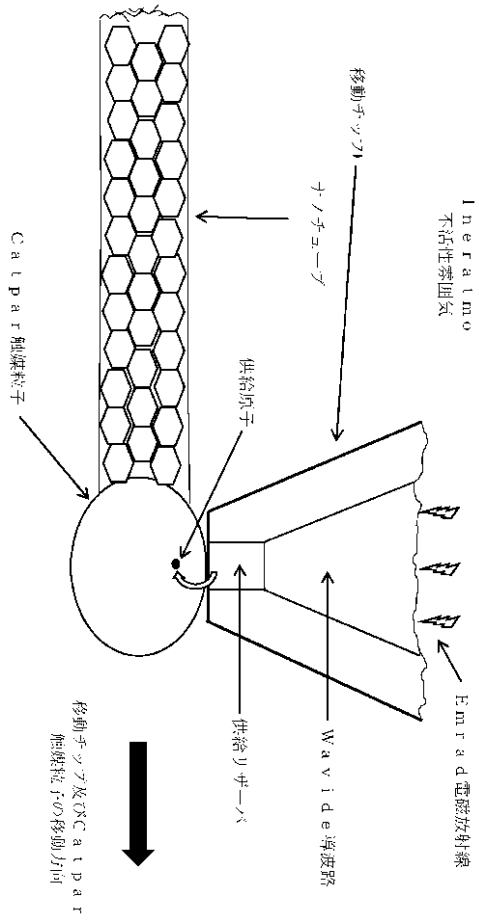
【図5】



【図7】



【図 9】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US2017/017583

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(8) - C01B 32/16; C01B 32/15; C01B 32/158; C01B 32/164 (2017.01)

CPC - C01B 31/0226; C01B 31/02; C01B 31/0206; C01B 31/022; C01B 31/024 (2017.02)

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)

See Search History document

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

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

See Search History document

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2014/0120029 A1 (LAUBSCHER) 01 May 2014 (01.05.2014) entire document	1, 2, 4-7, 9, 10, 12-15, 17-20
Y		3, 8, 11, 16
Y	US 2011/0162957 A1 (WARDLE et al) 07 July 2011 (07.07.2011) entire document	3, 8, 11, 16

☐ 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

24 March 2017

Date of mailing of the international search report

13 APR 2017

Name and mailing address of the ISA/US

Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents
P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450

Facsimile No. 571-273-8300

Authorized officer

Blaine R. Copenheaver

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

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
B 8 2 Y 40/00 (2011.01) B 8 2 Y 40/00

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, 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

(72)発明者 ラウブシャー, ブライアン
 アメリカ合衆国, ワシントン州 9 8 5 1 6, オリンピア, ジョン ル ロード エヌイー 4 4
 2 2

Fターム(参考) 4G075 AA22 BB02 BC01 CA02 CA36 CA38 CA54 CA62 DA02 EB31
 FB02 FB06
 4G146 AA11 BC02 BC15 BC23 BC27 BC28 BC42 BC43 CB29 DA03
 DA21 DA23 DA47
 4G169 AA02 AA08 BB02A BC10A BC16A BC22A BC31A BC32A BC33A BC44A
 BC54A BC58A BC59A BC62A BC64A BC66A BC66B BC67A BC68A BC72A
 BC75A CB81 DA05 EA02X EA07 EB18X FA01 FB29