

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第 3 部門第 1 区分  
 【発行日】平成 20 年 1 月 24 日 (2008.1.24)

【公開番号】特開 2006-188389 (P2006-188389A)  
 【公開日】平成 18 年 7 月 20 日 (2006.7.20)  
 【年通号数】公開・登録公報 2006-028  
 【出願番号】特願 2005-1490 (P2005-1490)  
 【国際特許分類】

**C 0 1 B 31/02 (2006.01)**

**B 8 2 B 3/00 (2006.01)**

【F I】

C 0 1 B 31/02 1 0 1 F

B 8 2 B 3/00

【手続補正書】  
 【提出日】平成 19 年 11 月 29 日 (2007.11.29)  
 【手続補正 1】  
 【補正対象書類名】特許請求の範囲  
 【補正対象項目名】全文  
 【補正方法】変更  
 【補正の内容】  
 【特許請求の範囲】  
 【請求項 1】

下記の工程 ( 1 ) および ( 2 ) を含む高純度 2 層 ~ 5 層カーボンナノチューブの製造方法。

( 1 ) 担体上に担持した金属触媒と、酸素含有炭化水素、または酸素含有化合物と炭素含有化合物の混合物を、温度 6 0 0 ~ 9 5 0 で接触させて単層 ~ 5 層カーボンナノチューブを主成分とするカーボンナノチューブを生成する工程。

( 2 ) 上記工程で生成した単層 ~ 5 層カーボンナノチューブを、酸化性ガス存在下、温度 3 0 0 ~ 9 0 0 、かつ単層カーボンナノチューブを除去するのに十分な温度で加熱して、単層カーボンナノチューブを除去する工程。

【請求項 2】

前記金属触媒に、前記酸素含有炭化水素、または酸素含有化合物と炭素含有化合物の混合物を接触させるときの圧力が 1 0 0 0 P a 以下であり、かつ前記酸素含有炭化水素の分圧、または酸素含有化合物と炭素含有化合物の混合物の分圧が 1 P a 以上 1 0 0 P a 以下である請求項 1 に記載の高純度 2 層 ~ 5 層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 3】

前記担体が、ケイ素を主成分とするメソポーラス材料である請求項 1 または 2 に記載の高純度 2 層 ~ 5 層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 4】

前記担体が、M C M - 4 1 構造を有するメソポーラス材料である請求項 3 に記載の高純度 2 層 ~ 5 層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 5】

前記担体が、ゼオライトである請求項 1 または 2 に記載の高純度 2 層 ~ 5 層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 6】

前記酸化性ガスが、酸素、オゾン、過酸化水素、一酸化炭素、水蒸気からなる群から選ばれる少なくとも一つである請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の高純度 2 層 ~ 5 層カーボンナノチューブの製造方法。

## 【請求項 7】

前記酸化性ガスが、オゾンおよび過酸化水素から選ばれると共に、温度 300 ~ 600 で加熱する請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の高純度 2 層 ~ 5 層カーボンナノチューブの製造方法。

## 【請求項 8】

前記酸化性ガスが、酸素および一酸化炭素から選ばれると共に、温度 400 ~ 800 で加熱する請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の高純度 2 層 ~ 5 層カーボンナノチューブの製造方法。

## 【請求項 9】

前記酸化性ガスが、水蒸気であり、温度 700 ~ 900 で加熱する請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の高純度 2 層 ~ 5 層カーボンナノチューブの製造方法。

## 【請求項 10】

前記酸素含有炭化水素が、アルコール、エーテル、ケトンからなる群から選ばれる少なくとも一つである請求項 1 から 9 のいずれか 1 項に記載の高純度 2 層 ~ 5 層カーボンナノチューブの製造方法。

## 【請求項 11】

前記アルコールが、メタノール、エタノール、プロパノールからなる群から選ばれる少なくとも一つである請求項 10 に記載の高純度 2 層 ~ 5 層カーボンナノチューブの製造方法。

## 【請求項 12】

前記酸素含有化合物が、酸素、オゾン、過酸化水素、一酸化炭素、水からなる群から選ばれる少なくとも一つである請求項 1 から 9 のいずれか 1 項に記載の高純度 2 層 ~ 5 層カーボンナノチューブの製造方法。

## 【請求項 13】

前記炭素含有化合物が、メタン、エタン、エチレン、アセチレン、プロパン、プロピレン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼンからなる群から選ばれる少なくとも一つである請求項 1 から 9 のいずれか 1 項に記載の高純度 2 層 ~ 5 層カーボンナノチューブの製造方法。

## 【請求項 14】

前記金属触媒が、鉄、コバルト、ニッケル、モリブデン、マンガンからなる群から選ばれる少なくとも一つである請求項 1 から 13 のいずれか 1 項に記載の高純度 2 層 ~ 5 層カーボンナノチューブの製造方法。

## 【請求項 15】

製造したカーボンナノチューブを、透過型電子顕微鏡で観測し、任意に選択した 100 本中、50 本以上が 2 層 ~ 5 層カーボンナノチューブである請求項 1 から 14 のいずれか 1 項に記載の高純度 2 層 ~ 5 層カーボンナノチューブの製造方法。

## 【請求項 16】

製造したカーボンナノチューブを、透過型電子顕微鏡で観測し、任意に選択した 100 本の 2 層 ~ 5 層カーボンナノチューブ中、80 本以上がその内径が 0.5 から 3.0 nm の範囲内にある請求項 1 から 15 のいずれか 1 項に記載の高純度 2 層 ~ 5 層カーボンナノチューブの製造方法。

## 【請求項 17】

前記担体を、基板の上に膜状に配置し、該基板に対して、2 層 ~ 5 層カーボンナノチューブを、実質的に垂直方向に配向成長させる請求項 1 から 16 のいずれか 1 項に記載の高純度 2 層 ~ 5 層カーボンナノチューブの製造方法。

## 【請求項 18】

下記の要件 (1) ~ (4) を満たす高純度 2 層 ~ 5 層カーボンナノチューブ含有組成物。

(1) 透過型電子顕微鏡で観測し、任意に選択した 100 本のカーボンナノチューブ中、50 本以上が 2 層 ~ 5 層カーボンナノチューブであること。

(2) 透過型電子顕微鏡で観測し、任意に選択した2層～5層カーボンナノチューブ中の屈曲部間距離の平均が100nm以上であること。

(3) 共鳴ラマン散乱測定により、 $1560 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ の範囲内で最大のピーク強度をG、 $1310 \sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ の範囲内で最大のピーク強度をDとしたとき、G/Dの比が10以上であること。

(4) 元素分析による金属含有率が1重量%以下であること。

【請求項19】

さらに、下記の要件(5)、(6)を満たす請求項18に記載の高純度2層～5層カーボンナノチューブ含有組成物。

(5) 透過型電子顕微鏡で観測し、任意に選択した100本のカーボンナノチューブ中、50本以上が3層～5層カーボンナノチューブであること。

(6) 透過型電子顕微鏡で任意に選択した3層～5層カーボンナノチューブ中の屈曲部間距離の平均が100nm以上であること。

【請求項20】

請求項18または19に記載の高純度2層～5層カーボンナノチューブ含有組成物を含む電子放出材料。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0009】

上記目的を達成する本発明の製造方法は、触媒化学気相成長法によるカーボンナノチューブの製造方法であって、担体上に金属触媒を担持し、この金属触媒と酸素含有炭化水素を、温度600～950 で接触させることにより、単層～5層カーボンナノチューブを主成分とするカーボンナノチューブを生成する工程と、生成した単層～5層カーボンナノチューブを酸化性ガス存在下、温度300～900 、かつ単層カーボンナノチューブを除去するのに十分な温度で加熱して、単層カーボンナノチューブを除去する工程から成る高純度2層～5層カーボンナノチューブの製造方法である。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0013】

本発明の高純度2層～5層カーボンナノチューブの製造方法は、下記の工程(1)および(2)を満たすものである。

(1) 担体上に担持した金属触媒と、酸素含有炭化水素、または酸素含有化合物と炭素含有化合物の混合物を、温度600～950 で接触させて単層～5層カーボンナノチューブを主成分とするカーボンナノチューブを生成する工程。

(2) 上記工程で生成した単層～5層カーボンナノチューブを、酸化性ガス存在下、温度300～900 、かつ単層カーボンナノチューブを除去するのに十分な温度で加熱して、単層カーボンナノチューブを除去する工程。