

(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
2016年10月6日(06.10.2016)



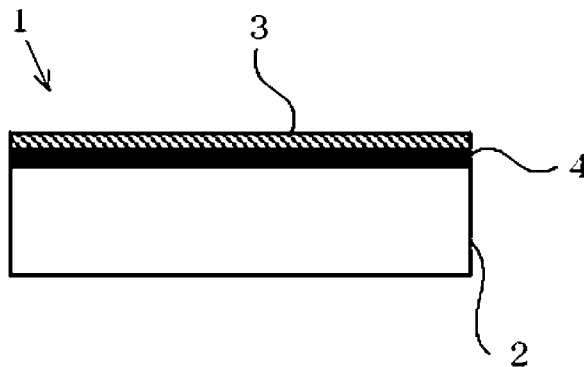
(10) 国際公開番号
WO 2016/158286 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 31/02 (2006.01) *B01J 37/025* (2006.01)
B01J 21/16 (2006.01) *C03C 10/12* (2006.01)
B01J 32/00 (2006.01) *C03C 17/36* (2006.01)
B01J 33/00 (2006.01) *C23C 14/06* (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/057554
- (22) 国際出願日: 2016年3月10日(10.03.2016)
- (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 2015-068166 2015年3月30日(30.03.2015) JP
特願 2015-217263 2015年11月5日(05.11.2015) JP
- (71) 出願人: 日本電気硝子株式会社(NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐二丁目7番1号 Shiga (JP).
- (72) 発明者: 土谷 武史(TSUCHIYA Takeshi); 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐二丁目7番1号 日本電気硝子株式会社内 Shiga (JP). 佐々木 博(SASAKI Hiroshi); 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐二丁目7番1号 日本電気硝子株式会社内 Shiga (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, 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, KN, KP, KR, 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, 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))

(54) Title: BASE MATERIAL FOR CARBON NANOTUBE PRODUCTION AND METHOD FOR PRODUCING CARBON NANOTUBES

(54) 発明の名称: カーボンナノチューブ製造用基材およびカーボンナノチューブ製造方法

[図1]



(57) Abstract: This base material for carbon nanotube production is designed to be used as a base material for growing carbon nanotubes, wherein the base material for carbon nanotube production is characterized in that a catalytic metal thin film layer is provided on the surface of a glass-ceramic base material. In this base material for carbon nanotube production, the glass-ceramic base material preferably contains an alkali metal oxide and is also provided with an elution-preventing film layer for preventing the elution of alkali metal ions between the glass-ceramic base material surface and the catalytic metal thin film layer.

(57) 要約: 本発明のカーボンナノチューブ製造用基材は、カーボンナノチューブの成長用基材として用いられるカーボンナノチューブ製造用基材であって、結晶化ガラス基材の表面に触媒金属薄膜層を備えて成ることを特徴とする。本発明のカーボンナノチューブ製造用基材では、結晶化ガラス基材は、アルカリ金属酸化物を含み、結晶化ガラス基材表面と触媒金属薄膜層との間にアルカリ金属イオンの溶出を防止する溶出防止膜層をさらに備えることが好ましい。



WO 2016/158286 A1

明 細 書

発明の名称：

カーボンナノチューブ製造用基材およびカーボンナノチューブ製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、カーボンナノチューブ製造用基材およびカーボンナノチューブ製造方法に関し、より具体的には、化学蒸着法（CVD法）を用いたカーボンナノチューブの製造に用いられるカーボンナノチューブ製造用基材、およびカーボンナノチューブ製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、カーボンナノチューブは、化学的、力学的に非常に安定な構造を有し、且つ軽量であることから優れた構造材料として注目されている。また、カーボンナノチューブは、その電気的特性から、半導体や、電子機器、光学機器、電池等の用途においてもその有用性が確認されている。

[0003] このようなカーボンナノチューブを大量に製造（成長）する方法としては、化学蒸着法（CVD法）が知られている。例えば、特許文献1には、熱CVD法を用いてカーボンナノチューブを製造する方法が開示されている。具体的には、触媒金属を蒸着した成長用基材を加熱し、炭化水素ガスを基板上で分解させることによって、該基板上にカーボンナノチューブを成長させるという方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2003-171108号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1に開示される手法を用いて、配向性の良い高品質なカーボンナノチューブを製造するためには、処理温度域（例えば、特許文献1では600～1100℃）において基板が変形し難いことが重要である。そのため、

当該手法に用いられる基板は、石英、結晶性アルミナ、結晶シリコン等の高温雰囲気下において変形し難い材料に限られていた。

[0006] しかしながら、これらの基板材料は高価な上に、現在の技術では大面積化することが困難である。したがって、従来の技術では、カーボンナノチューブの生産性を向上することが困難であった。

[0007] 本発明は、このような事情を考慮してなされたものであり、低コスト且つ高い効率でカーボンナノチューブを製造可能とする、カーボンナノチューブ製造用基材およびカーボンナノチューブ製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明のカーボンナノチューブ製造用基材は、カーボンナノチューブの成長用基材として用いられるカーボンナノチューブ製造用基材であって、結晶化ガラス基材の表面に触媒金属薄膜層を備えて成ることを特徴とする。

[0009] 本発明のカーボンナノチューブ製造用基材では、結晶化ガラス基材は、アルカリ金属酸化物を含み、結晶化ガラス基材表面と触媒金属薄膜層との間にアルカリ金属イオンの溶出を防止する溶出防止膜層をさらに備えることが好ましい。

[0010] 本発明のカーボンナノチューブ製造用基材では、溶出防止膜層が、 SiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 TiO_2 、 TiN 、 Al_2O_3 の群から選択される少なくとも1種の材料を含むことが好ましい。

[0011] 本発明のカーボンナノチューブ製造用基材では、溶出防止膜層が、結晶性金属酸化物を含むことが好ましい。

[0012] 本発明のカーボンナノチューブ製造用基材では、溶出防止膜層が、質量%で SiO_2 を60～96%、 Al_2O_3 を4～40%含有する組成を有することが好ましい。

[0013] 本発明のカーボンナノチューブ製造用基材では、溶出防止膜層の厚さが、50～800nmであり、結晶化ガラス基材は、主面の表面積が、15000mm²以上である板状を成し、結晶化ガラス基材の厚さが、0.2～5.0

mmであることが好ましい。

[0014] 本発明のカーボンナノチューブ製造用基材では、結晶化ガラス基材の30～380℃における熱膨張係数が $-1 \sim 12 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ であり、且つ結晶化ガラス基材の30～750℃における熱膨張係数が $-1 \sim 15 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ であることが好ましい。

[0015] 本発明のカーボンナノチューブ製造用基材では、結晶化ガラス基材が、組成として質量%で、 SiO_2 55～75%、 Al_2O_3 20.5～27%、 Li_2O 2%以上、 TiO_2 1.5～3%、 $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$ 3.8～5%、 SnO_2 0.1～0.5%、 V_2O_5 0～1%を含有することが好ましい。

[0016] 本発明のカーボンナノチューブ製造用基材では、触媒金属薄膜層が、Fe、Co、Ni、Pt、Mo、Pdの群から選択される少なくとも1種の金属を含むことが好ましい。

[0017] 本発明のカーボンナノチューブ製造用基材は、カーボンナノチューブの成長用基材として用いられるカーボンナノチューブ製造用基材であって、アルカリ金属酸化物を含む結晶化ガラス基材の表面にアルカリ金属イオンの溶出を防止する溶出防止膜層を設けて成ることを特徴とする。

[0018] 本発明のカーボンナノチューブの製造方法は、結晶化ガラス基材に触媒金属薄膜層を形成して成長用基材を得る触媒膜形成ステップと、600℃超の温度雰囲気下で成長用基材上に炭素原料を含むガスを流通させてカーボンナノチューブを成長させる成長ステップとを備えることを特徴とする。

[0019] 本発明のカーボンナノチューブの製造方法では、結晶化ガラス基材は、組成としてアルカリ金属酸化物を含み、結晶化ガラス基材表面にアルカリ金属酸化物の溶出防止膜層を形成する溶出防止膜形成ステップをさらに含み、溶出膜形成ステップの後に触媒膜形成ステップを行うことが好ましい。

発明の効果

[0020] 本発明では、触媒金属膜層を形成する基材として安価でありながら高い耐熱性を有し、且つ容易に大面積の板状に成形可能な結晶化ガラス基材を用い

るため、カーボンナノチューブを低コスト且つ高い効率で製造できる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]本発明のカーボンナノチューブ製造用基材の構成を示す図である。

発明を実施するための形態

[0022] 以下、本発明の実施形態のカーボンナノチューブ製造用基材およびカーボンナノチューブ製造方法について説明する。なお、以下では“カーボンナノチューブ”を“CNT”とも称する。

[0023] 図1は、本発明の実施形態に係るカーボンナノチューブ製造用基材1（以下、CNT製造用基材1とも称する）の構成を示す図である。図1に示す通り、CNT製造用基材1は、結晶化ガラス基材2と、触媒金属薄膜層3とを備える。

[0024] 結晶化ガラス基材2は、例えば、アルカリ金属酸化物を含む $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系の結晶化ガラスである。より詳細には、結晶化ガラス基材2は、組成として質量%で、 SiO_2 55～75%、 Al_2O_3 20.5～27%、 Li_2O 2%以上、 TiO_2 1.5～3%、 $\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$ 3.8～5%、 SnO_2 0.1～0.5%、 V_2O_5 0～1%を含有し、主結晶として β -スポジューメン固溶体を含有するガラス基材である。このような組成であれば、比較的低コストで大面積のCNT製造用基材1を構成可能であり、尚且つ、CNTの製造過程の高温の熱処理においても変形し難い。したがって、配向性の良いCNTを低コストで効率よく製造可能である。なお、結晶化ガラス基材2を着色させたい場合には V_2O_5 を0.005%以上含有させることが好ましい。

[0025] 結晶化ガラス基材2は、30～380℃における熱膨張係数が $-1\sim 12\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ であることが好ましく、30～750℃における熱膨張係数が $-1\sim 15\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ であることがさらに好ましい。このような熱膨張係数であれば、CNTの製造過程の高温の熱処理においても変形し難いため、配向性の良いCNTを得られる。

[0026] 結晶化ガラス基材2の形状は任意に定めて良いが、例えば矩形、円形、楕

円形の板状であれば加工や取り回しが容易であり好ましい。また、結晶化ガラス基材2の主面の表面積は、 15000 mm^2 以上であることが好ましく、 $80000\sim150000\text{ mm}^2$ であることがさらに好ましい。このような表面積であれば従来の基板に比べてCNTを効率良く生産可能である。また、結晶化ガラス基材2の厚さは、 $0.2\sim5.0\text{ mm}$ であることが好ましい。結晶化ガラス基材2の厚さが 0.2 mm より小さいと、CNT製造用基材1が撓み易くなるため、CNTの製造工程で取り回しが悪くなったり、CNTの配向性が低下したりする場合がある。また、結晶化ガラス基材2の厚さが 5.0 mm より大きいと、CNTの生産過程におけるCNT製造用基材1の膨張量（或いは収縮量）が大きくなるため、CNTの配向性等の品質が低下する場合がある。

[0027] 触媒金属薄膜層3は、CNTの製造時において炭化水素ガスと反応する触媒層である。触媒金属薄膜層3は、Fe、Co、Ni、Pt、Mo、Pdの群から選択される1種から、或いはこれらの合金から成る膜層であることが好ましい。触媒金属薄膜層3の厚みは、例えば、 $5\sim80\text{ nm}$ 程度が好ましい。触媒金属薄膜層3の厚みが 5 nm より小さいと、CNTの成長に必要な炭化水素ガスとの反応が十分に起こり難くなったり、触媒金属薄膜層3が剥離し易くなる場合がある。触媒金属薄膜層3の厚みが 80 nm より大きいと、成膜コストが高くなる。

[0028] CNT製造用基材1は、結晶化ガラス基材2表面と触媒金属薄膜層3との間にアルカリ金属イオンの溶出を防止する溶出防止膜層4をさらに備える構成としても良い。このような構成とすれば、結晶化ガラス基材2からアルカリ金属イオンが溶出してCNTの成長が阻害されることを防止できる。

[0029] 溶出防止膜層4は、例えば、 SiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 TiO_2 、TiN、 Al_2O_3 の群から選択される少なくとも1種の材料を含む膜層であることが好ましい。より詳細には、溶出防止膜層4は、例えば、結晶性を持つ ZrO_2 を有する膜層であることが特に好ましい。このような膜層によれば、アルカリ金属イオンの溶出防止性能を飛躍的に向上できる。結晶性を持つZr

O₂は、不規則な配列を持つアモルファス構造を持つ膜と比較して緻密であるため、このような効果が得られるものと推察される。

[0030] 溶出防止膜層4の他の例としては、組成として質量%でSiO₂を60～96%、Al₂O₃を4～40%含有する組成を有する膜層が挙げられる。SiO₂膜層にAl₂O₃を適量添加することによってアルカリ金属イオンの溶出防止性能を飛躍的に向上できるとともに、Al₂O₃等の金属成分のみから成る膜層に比べて高い機械的耐久性および化学的耐久性を得ることができる。

[0031] なお、溶出防止膜層4の厚さは、例えば50～800nmであることが好ましく、より好ましくは80～250nmである。

[0032] なお、上記溶出防止膜層4の組成や構成は一例であり、アルカリ金属イオンの透過を抑制可能であれば任意の組成および構成を採用して良い。また、結晶化ガラス基材2がアルカリ金属酸化物を含有しない場合や、結晶化ガラス基材2からのアルカリ金属イオンの溶出量が少ない場合には、CNT製造用基材1に溶出防止膜層4を設けない構成として良い。

[0033] 触媒金属薄膜層3や溶出防止膜層4を成膜する方法としては、スパッタ法が好適である。スパッタ法を用いることにより均質且つ薄厚で触媒金属薄膜層3や溶出防止膜層4を成膜できる。なお、CNT製造用基材1に溶出防止膜層4を設ける場合には、結晶化ガラス基材2に溶出防止膜層4を成膜した後に触媒金属薄膜層3を成膜する。

[0034] 以下、上述したCNT製造用基材1を用いてCNTを製造する方法について説明する。

[0035] 先ず、上述のようにして結晶化ガラス基材2に触媒金属薄膜層3を形成してCNT製造用基材1を得る。次いで、600℃超の温度雰囲気下でCNT製造用基材1上に炭素原料を含む原料ガスを所定の成長時間流通させてCNTを該基板上に成長させる。原料ガスは、例えば炭化水素ガス等である。CNTの成長雰囲気温度は、好ましくは750～1500℃、より好ましくは800～1200℃、さらに好ましくは850～1100℃、900～1000℃である。CNTの成長雰囲気温度が600℃以下であると、原料ガス

の分解効率が低下し、CNTの成長速度が低下し易くなる。成長雰囲気温度が高すぎるとCNT製造用基材1が変形し易くなり、CNTの品位が低下し易くなる。CNTの成長時間は成長雰囲気温度等に応じて任意に設定して良いが、例えば、5～40分である。この程度の時間であれば、800℃以上の高温雰囲気下であってもCNT製造用基材1が変形し難く、CNTの品位低下を抑制できる。

[0036] 以上に説明した本発明の実施形態に係るカーボンナノチューブ製造用基材1、およびこれを用いたカーボンナノチューブの製造方法によれば、安価でありながら高い耐熱性を有し、且つ容易に大面積の板状に成形可能な結晶化ガラス基材2を用いてカーボンナノチューブ製造用基材1が構成されるため、低コスト且つ高い効率でカーボンナノチューブを製造可能である。

[0037] なお、上記結晶化ガラス基材2の形状は一例であり、例えば、筐状、シート状、ペレット状、ワイヤー状等任意の形状であっても良い。

[0038] また、触媒金属薄膜層3や溶出防止膜層4を成膜する方法としては、上記手法に限らず任意の成膜方法を用いて良い。例えば、蒸着法を用いて触媒金属薄膜層3や溶出防止膜層4を成膜しても良い。

実施例

[0039] 以下、実施例に基づいて、本発明を詳細に説明する。表1は、本発明の実施例（No. 1～3）および比較例（No. 4）を示している。

[0040] 先ず、実施例の基材として $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系の結晶化ガラス基材、および比較例の基材として $\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系の非晶質ガラス基材を準備した。

[0041] 結晶化ガラス基材を準備する際は、組成として質量%で SiO_2 65.6%、 Al_2O_3 22.2%、 Li_2O 3.7%、 Na_2O 0.4%、 K_2O 0.3%、 MgO 0.7%、 BaO 1.2%、 TiO_2 2%、 ZrO_2 2.2%、 P_2O_5 1.4%、 SnO_2 0.3%を含有するガラスとなるようガラス原料を調合および溶融し、得られた溶融ガラスをロールアウト法を用いて板状に成形した。次いで、得られた板状ガラスを加熱し、主結晶として β -スポジ

ユメン固溶体を析出させることにより結晶化ガラス基材を得た。

[0042] 非晶質ガラス基材を準備する際は、組成として質量%で、 SiO_2 81%、 B_2O_3 13%、 $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ 4%、 Al_2O_3 2%を含有するガラスとなるようガラス原料を調合および溶融し、得られた溶融ガラスをフロート法を用いて板状に成形することにより非晶質ガラス基材を得た。

[0043] 上記のようにして得られた結晶化ガラス基材の主表面に、表1に示したNo. 1およびNo. 2の試料については同表に示す膜材料をスパッタリング法を用いて成膜することにより、溶出防止膜層を形成した。また、得られた溶出防止膜層の結晶性をリガク社製のX線解析装置SmartLabを用いて測定した。詳細には、当該装置で結晶性を示すピークを測定し、回折ピークを観測できた場合は結晶性ありとし、回折ピークが観測できない場合は結晶性無しとした。

[0044] 次いで、触媒金属薄膜層としてFeをスパッタリング法を用いて各ガラス基材の表面に成膜して表1の各試料を得た。

[0045] 上記のようにして得られた各試料をカーボンナノチューブ製造用基材として用いてCNTを製造し、生成されたカーボンナノチューブの数密度を評価した。

[0046] 数密度とは、基板表面に垂直配向に成長したCNTの単位面積当たりの本数である。上記製造方法で成長したCNTを排除し、基板表面を電子顕微鏡写真で観察した。垂直配向に成長している基板は、緻密に成長しているため、数密度が増え、品質や生産性を評価する指標となる。

[0047] [表1]

No.	1	2	3	4
基材	結晶化ガラス	結晶化ガラス	結晶化ガラス	非晶質ガラス
溶出防止膜の主材料	ZrO_2	SiO_2	無し	無し
溶出防止膜の結晶性	有り	無し	-	-
数密度 ($\times 10^9 / \text{cm}^2$)	5	3	1	0

[0048] No. 1の実施例においては、アルカリ溶出防止膜として結晶性のあるZ

r O_2 膜を有するため $5 \times 10^9 / \text{cm}^2$ の数密度を得られた。また、No. 2の実施例では、アモルファス構造を持つ Si O_2 膜を有するため $3 \times 10^9 / \text{cm}^2$ の数密度を得られた。結晶性があることで、アルカリイオン拡散性が抑止され、数密度が成長したと考えられる。

[0049] 一方で、比較例においては、CNT成長工程で基板が変形損傷したためCNTが成長せず、数密度が測定できなかった。

産業上の利用可能性

[0050] 本発明のカーボンナノチューブ製造用基材およびカーボンナノチューブ製造方法は、構造材料、半導体、電子機器、光学機器、電池等に用いられるカーボンナノチューブを効率良く製造可能とするための基板および方法等として有用である。

符号の説明

- [0051] 1 カーボンナノチューブ製造用基材（CNT製造用基材）
2 結晶化ガラス基材
3 触媒金属薄膜層
4 溶出防止膜層

請求の範囲

- [請求項1] カーボンナノチューブの成長用基材として用いられるカーボンナノチューブ製造用基材であって、
- 結晶化ガラス基材の表面に触媒金属薄膜層を備えて成るカーボンナノチューブ製造用基材。
- [請求項2] 前記結晶化ガラス基材は、アルカリ金属酸化物を含み、
- 前記結晶化ガラス基材表面と前記触媒金属薄膜層との間にアルカリ金属イオンの溶出を防止する溶出防止膜層をさらに備える、請求項1に記載のカーボンナノチューブ製造用基材。
- [請求項3] 前記溶出防止膜層が、 SiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 TiO_2 、 TiN 、 Al_2O_3 の群から選択される少なくとも1種の材料を含むことを特徴とする、請求項2に記載のカーボンナノチューブ製造用基材。
- [請求項4] 前記溶出防止膜層が、結晶性金属化合物を含むことを特徴とする、請求項2または3に記載のカーボンナノチューブ製造用基材。
- [請求項5] 前記溶出防止膜層が、質量%で SiO_2 を60～96%、 Al_2O_3 を4～40%含有する組成を有することを特徴とする、請求項2～4の何れか1項に記載のカーボンナノチューブ製造用基材。
- [請求項6] 前記溶出防止膜層の厚さが、50～800nmであり、
- 前記結晶化ガラス基材は、主面の表面積が、15000mm²以上である板状を成し、
- 前記結晶化ガラス基材の厚さが、0.2～5.0mmであることを特徴とする、請求項2～5の何れか1項に記載のカーボンナノチューブ製造用基材。
- [請求項7] 前記結晶化ガラス基材の30～380℃における熱膨張係数が $-1 \sim -12 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ であり、且つ
- 前記結晶化ガラス基材の30～750℃における熱膨張係数が $-1 \sim -15 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ であることを特徴とする、請求項1～6の何れ

か1項に記載のカーボンナノチューブ製造用基材。

[請求項8] 前記結晶化ガラス基材が、組成として質量%で、 SiO_2 55～75%、 Al_2O_3 20.5～27%、 Li_2O 2%以上、 TiO_2 1.5～3%、 $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$ 3.8～5%、 SnO_2 0.1～0.5%、 V_2O_5 0～1%を含有することを特徴とする、請求項1～7の何れか1項に記載のカーボンナノチューブ製造用基材。

[請求項9] 前記触媒金属薄膜層が、Fe、Co、Ni、Pt、Mo、Pdの群から選択される少なくとも1種の金属を含むことを特徴とする、請求項1～8の何れか1項に記載のカーボンナノチューブ製造用基材。

[請求項10] カーボンナノチューブの成長用基材として用いられるカーボンナノチューブ製造用基材であって、

アルカリ金属酸化物を含む結晶化ガラス基材の表面にアルカリ金属イオンの溶出を防止する溶出防止膜層を設けて成るカーボンナノチューブ製造用基材。

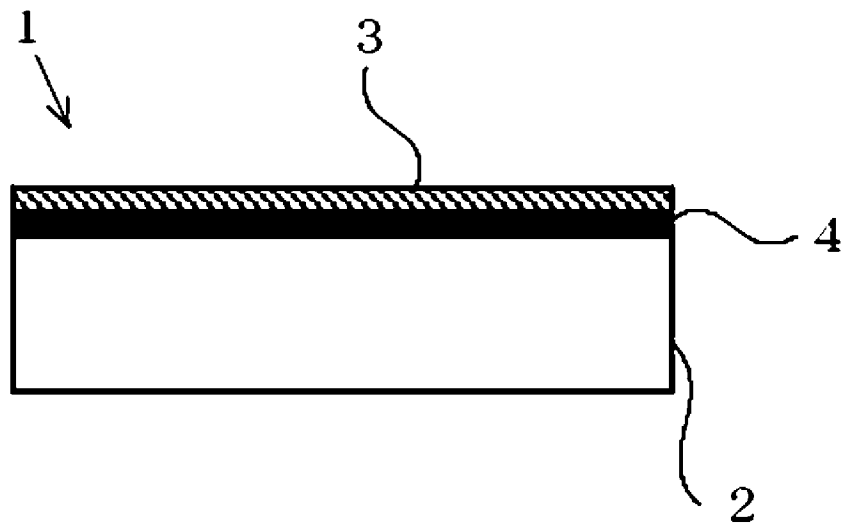
[請求項11] 結晶化ガラス基材に触媒金属薄膜層を形成して成長用基材を得る触媒膜形成ステップと、

600℃超の温度雰囲気下で前記成長用基材上に炭素原料を含むガスを流通させてカーボンナノチューブを成長させる成長ステップとを備えることを特徴とする、カーボンナノチューブの製造方法。

[請求項12] 前記結晶化ガラス基材は、組成としてアルカリ金属酸化物を含み、前記結晶化ガラス基材表面に前記アルカリ金属酸化物の溶出防止膜層を形成する溶出防止膜形成ステップをさらに含み、

前記溶出膜形成ステップの後に前記触媒膜形成ステップを行うことを特徴とする、請求項11に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/057554

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B31/02(2006.01)i, B01J21/16(2006.01)i, B01J32/00(2006.01)i, B01J33/00(2006.01)i, B01J35/02(2006.01)i, B01J37/025(2006.01)i, C03C10/12(2006.01)i, C03C17/36(2006.01)i, C23C14/06(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B31/00-31/36, B01J21/00-38/74, C03C10/12, C03C15/00-23/00, C23C14/00-14/58

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2005-272284 A (Nagoya University), 06 October 2005 (06.10.2005), abstract; claims; paragraphs [0008] to [0015], [0023] to [0024] (Family: none)	1-3, 9-12 4-8
X A	JP 2012-176856 A (Tokyo Electron Ltd.), 13 September 2012 (13.09.2012), claims; paragraphs [0009], [0023], [0030], [0055] to [0057]; fig. 5A (Family: none)	1-3, 9-12 4-8

☒ 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
30 March 2016 (30.03.16)

Date of mailing of the international search report
12 April 2016 (12.04.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/057554

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2013-540683 A (Applied Nanostructured Solutions, LLC), 07 November 2013 (07.11.2013), claims; paragraphs [0005] to [0011], [0022] to [0026], [0038] to [0067] & US 2012/0064332 A1 claims; paragraphs [0005] to [0011], [0025] to [0026] to [0031], [0038] to [0074] & WO 2012/037042 A1 & EP 2616189 A & AU 2011302314 A & CA 2808242 A	1, 9-10
X	JP 2002-542136 A (Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization), 10 December 2002 (10.12.2002), claims; paragraphs [0020] to [0024] & US 6808746 B1 claims; columns 4 to 5 & WO 2000/063115 A1 & EP 1183210 A & DE 60043887 D	1, 9-10
X	JP 2003-510462 A (Electrovac Fabrikation Elektrotechnischer Spezialartikel GmbH), 18 March 2003 (18.03.2003), claims; paragraphs [0004] to [0014], [0017] to [0021], [0044] to [0047] & JP 4718742 B & US 2002/0102353 A1 claims; paragraphs [0025], [0033] to [0039] & WO 2001/023303 A1 & EP 1227999 A & DE 50002017 D	1, 9-10
A	JP 2010-192245 A (NEC Corp.), 02 September 2010 (02.09.2010), entire text (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C01B31/02(2006.01)i, B01J21/16(2006.01)i, B01J32/00(2006.01)i, B01J33/00(2006.01)i,
B01J35/02(2006.01)i, B01J37/025(2006.01)i, C03C10/12(2006.01)i, C03C17/36(2006.01)i,
C23C14/06(2006.01)n

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. C01B31/00-31/36, B01J21/00-38/74, C03C10/12, C03C15/00-23/00, C23C14/00-14/58

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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)

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
X A	JP 2005-272284 A (国立大学法人名古屋大学) 2005.10.06, [要約]、 [特許請求の範囲]、[0008]~[0015]、[0023]~[0024] (ファミリーなし)	1-3, 9-12 4-8
X A	JP 2012-176856 A (東京エレクトロン株式会社) 2012.09.13, [特許 請求の範囲]、[0009]、[0023]、[0030]、[0055]~ [0057]、[図5A] (ファミリーなし)	1-3, 9-12 4-8

☒ 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

30.03.2016

国際調査報告の発送日

12.04.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

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)

廣野 知子

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

4G

9266

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
X	JP 2013-540683 A (アプライド ナノストラクチャード ソリューションズ リミテッド ライアビリティー カンパニー) 2013. 11. 07, [特許請求の範囲]、[0005]～[0011]、[0022]～[0026]、[0038]～[0067] & US 2012/0064332 A1, Claims, [0005]～[0011]、[0025]～[0026]～[0031]、[0038]～[0074] & WO 2012/037042 A1 & EP 2616189 A & AU 2011302314 A & CA 2808242 A	1, 9-10
X	JP 2002-542136 A (コモンウエルス サイエнтиフィック アンド インダストリアル リサーチ オーガナイゼーション) 2002. 12. 10, [特許請求の範囲]、[0020]～[0024] & US 6808746 B1, Claims, 第4欄～第5欄 & WO 2000/063115 A1 & EP 1183210 A & DE 60043887 D	1, 9-10
X	JP 2003-510462 A (エレクトロファック, ファブリカツィオーン エレクトロテクニチャー スペツィアラルティクテル ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング) 2003. 03. 18, [特許請求の範囲]、[0004]～[0014]、[0017]～[0021]、[0044]～[0047] & JP 4718742 B & US 2002/0102353 A1, Claims, [0025], [0033]～[0039] & WO 2001/023303 A1 & EP 1227999 A & DE 50002017 D	1, 9-10
A	JP 2010-192245 A (日本電気株式会社) 2010. 09. 02, 全文 (ファミリーなし)	1-12