

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-2123
(P2014-2123A)

(43) 公開日 平成26年1月9日(2014.1.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
GO 1 N 1/28 (2006.01)	GO 1 N 1/28 F	2 G 0 5 2
	GO 1 N 1/28 G	
	GO 1 N 1/28 K	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2012-139454 (P2012-139454)	(71) 出願人	000003964
(22) 出願日	平成24年6月21日 (2012.6.21)		日東電工株式会社
			大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
		(74) 代理人	100122471
			弁理士 初井 孝文
		(74) 代理人	100121636
			弁理士 吉田 昌靖
		(72) 発明者	前野 洋平
			大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内
		Fターム(参考)	2G052 AD06 AD26 AD32 AD52 EB05 EB13 EC14 EC18 EC22 GA35

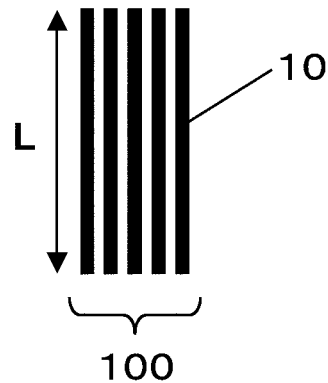
(54) 【発明の名称】 液滴の切削方法および液滴断面の分析方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 液滴を容易に切削して断面を露出させることができる液滴の切削方法および、該切削方法により切削されて露出した断面を分析する液滴断面の分析方法を提供する。

【解決手段】 複数のカーボンナノチューブを備えるカーボンナノチューブ集合体の表面に液滴を載置し、液滴が固化する温度以下の冷却温度に冷却し、液滴を切削する。液滴断面の分析方法は、上記液滴の切削方法により切削されて露出した断面を分析する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

液滴を切削して断面を露出させる方法であって、
複数のカーボンナノチューブを備えるカーボンナノチューブ集合体の表面に液滴を載置し、該液滴が固化する温度以下の冷却温度に冷却し、該液滴を切削する、
液滴の切削方法。

【請求項 2】

前記液滴の前記表面に対する接触角が 110 度以上である、請求項 1 に記載の液滴の切削方法。

【請求項 3】

前記切削を集束イオンビーム加工によって行う、請求項 1 または 2 に記載の液滴の切削方法。

【請求項 4】

前記冷却温度が -100 以下である、請求項 1 から 3 までのいずれかに記載の液滴の切削方法。

【請求項 5】

前記カーボンナノチューブが複数層を有し、該カーボンナノチューブの層数分布の分布幅が 10 層以上であり、該層数分布の最頻値の相対頻度が 25% 以下である、請求項 1 から 4 までのいずれかに記載の液滴の切削方法。

【請求項 6】

前記カーボンナノチューブが複数層を有し、該カーボンナノチューブの層数分布の最頻値が層数 10 層以下に存在し、該最頻値の相対頻度が 30% 以上である、請求項 1 から 4 までのいずれかに記載の液滴の切削方法。

【請求項 7】

請求項 1 から 6 までのいずれかに記載の液滴の切削方法により切削されて露出した断面を分析する、液滴断面の分析方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、液滴の切削方法に関する。詳細には、液滴を容易に切削して断面を露出させることができる液滴の切削方法に関する。また、本発明は、このような切削方法により切削されて露出した断面を分析する液滴断面の分析方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

近年、各種製品や材料の微細化に伴い、ナノレベルでの構造制御が要求されている。このため、ナノレベルでの構造分析が必要とされている。

【0003】

特に最近、ナノレベルでの構造制御としては、表面構造の制御だけでなく、内部構造の制御も行われることが多い。このため、ナノレベルでの構造分析としては、表面構造の分析だけでなく、内部構造の分析も必要となってきた。

【0004】

微細な試料の内部構造の分析を行うために、該試料の断面を露出させて観察を行うことが行われている。微細な試料の断面を露出させる方法としては、古くより、研磨加工が採用されているが、最近、容易かつ正確に断面を露出させる手段として、集束イオンビーム (FIB) 加工が多く採用されてきている。

【0005】

FIB 加工を利用し、該 FIB 加工と SEM (走査型電子顕微鏡) 分析を組み合わせることで、微細な試料の内部構造を 3 次元的に分析する手法も提案されている (例えば、特許文献 1 参照)。この手法においては、断続的に FIB 加工と SEM 分析を繰り返し行い

10

20

30

40

50

、得られる画像を立体的に再構築することにより、3次元的な構造分析が行われる。

【0006】

ナノレベルでの内部構造の分析対象としては、構造を固定した状態で断面の露出を行うことが必要であるため、従来、固体成分あるいは粘性液状成分に制限されている。例えば、粘着剤などの粘性液状成分を主成分として含む材料についてFIB加工を行う場合には、高真空化で蒸発するなどして構造が変化することを抑制するため、液体窒素などにより低温に冷却して行われる。

【0007】

しかし、エマルションなど、粘性の低い液状成分を主成分とする液体試料については、従来のFIB加工の手法においては、構造を固定した状態で断面の露出を行うことが非常に困難である。特に、このような液体試料の断面の露出を行う場合には、液滴状態において構造が固定される必要があるが、液滴を十分に固定してFIB加工を行うことは、これまで実現できていない。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開平11-213935号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の課題は、液滴を容易に切削して断面を露出させることができる液滴の切削方法を提供すること、および、そのような切削方法により切削されて露出した断面を分析する液滴断面の分析方法を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の液滴の切削方法は、液滴を切削して断面を露出させる方法であって、複数のカーボンナノチューブを備えるカーボンナノチューブ集合体の表面に液滴を載置し、該液滴が固化する温度以下の冷却温度に冷却し、該液滴を切削する。

【0011】

好ましい実施形態においては、上記液滴の前記表面に対する接触角が110度以上である。

30

【0012】

好ましい実施形態においては、上記切削を集束イオンビーム加工によって行う。

【0013】

好ましい実施形態においては、上記冷却温度が-100以下である。

【0014】

好ましい実施形態においては、上記カーボンナノチューブが複数層を有し、該カーボンナノチューブの層数分布の分布幅が10層以上であり、該層数分布の最頻値の相対頻度が25%以下である。

40

【0015】

好ましい実施形態においては、上記カーボンナノチューブが複数層を有し、該カーボンナノチューブの層数分布の最頻値が層数10層以下に存在し、該最頻値の相対頻度が30%以上である。

【0016】

本発明の液滴断面の分析方法は、本発明の液滴の切削方法により切削されて露出した断面を分析する。

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、液滴を容易に切削して断面を露出させることができる液滴の切削方法

50

を提供することができる。また、本発明によれば、そのような切削方法により切削されて露出した断面を分析する液滴断面の分析方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】本発明の好ましい実施形態において用いるカーボンナノチューブ集合体の一例の概略断面図である。

【図2】カーボンナノチューブ集合体の製造装置の概略断面図である。

【図3】実施例1においてカーボンナノチューブ集合体の表面に液滴が載置された状態を該表面の上方から示す走査型電子顕微鏡（SEM）による写真図である。

【図4】実施例1において集束イオンビーム（FIB）加工にて切削して露出した断面の状態を示す走査型電子顕微鏡（SEM）による写真図である。

10

【発明を実施するための形態】

【0019】

液滴の切削方法

本発明の液滴の切削方法は、液滴を切削して断面を露出させる方法であって、複数のカーボンナノチューブを備えるカーボンナノチューブ集合体の表面に液滴を載置し、該液滴が固化する温度以下の冷却温度に冷却し、該液滴を切削する。

【0020】

切削対象となる液滴としては、冷却によって固化する液滴であれば、任意の適切な液滴を採用し得る。ここにいう固化とは、本発明の液滴の切削方法で用いるカーボンナノチューブ集合体の表面に載置された状態で構造が固定される状態を意味する。このような液滴としては、例えば、水滴、エマルションの液滴、その他の単一成分系液体からなる液滴、その他の複数成分系液体からなる液滴などが挙げられるが、これら以外の液滴であっても、冷却によって固化する液滴であれば、任意の適切な液滴を採用し得る。また、切削対象となる液滴は、粘性の高い液滴であっても良いし、粘性の低い液滴であっても良い。

20

【0021】

切削対象となる液滴の大きさは、任意の適切な大きさを採用し得る。本発明の液滴の切削方法が、特に、微細な試料の構造分析を主たる目的の一つとしていることから、切削対象となる液滴の大きさは、その液滴の粒径（真球状でない場合は最大粒径）として、好ましくは $0.01\mu\text{m} \sim 10000\mu\text{m}$ であり、より好ましくは $0.05\mu\text{m} \sim 5000\mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $0.1\mu\text{m} \sim 1000\mu\text{m}$ であり、特に好ましくは $0.5\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$ であり、最も好ましくは $1\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ である。

30

【0022】

液滴をカーボンナノチューブ集合体の表面に載置する方法としては、カーボンナノチューブ集合体の表面に確実に液滴を形成できる方法であれば、任意の適切な方法を採用し得る。なお、液滴は、カーボンナノチューブ集合体のどの表面に載置しても良いが、本発明の効果をより効果的に発現させるためには、好ましくは、長さ方向の一端から形成されている表面に載置する。

【0023】

液滴の冷却方法としては、冷却によって液滴が固化する方法であれば、任意の適切な方法を採用し得る。このような冷却方法としては、例えば、液体窒素を用いた瞬間凍結、クライオストリームを用いた瞬間凍結などが挙げられる。

40

【0024】

液滴の冷却温度としては、液滴が固化する温度以下であれば、液滴の種類に応じて、任意の適切な冷却温度を採用し得る。このような冷却温度としては、正確かつ容易に切削を行うために、好ましくは -100 以下であり、より好ましくは -120 以下であり、さらに好ましくは -150 以下である。

【0025】

切削の方法としては、正確に断面を露出できる方法であれば、任意の適切な方法を採用し得る。本発明の液滴の切削方法が、特に、微細な試料の構造分析を主たる目的の一つと

50

していることから、切削の方法としては、好ましくは、集束イオンビーム（FIB）加工が挙げられる。集束イオンビーム（FIB）加工を行う際の条件は、切削対象となる液滴の種類や大きさ等に応じて、任意の適切な条件を採用し得る。切削は、切削対象となる液滴のみを切削しても良いし、切削対象となる液滴とともに該液滴を載置しているカーボンナノチューブ集合体の少なくとも一部を共に切削しても良い。

【0026】

本発明の液滴の切削方法においては、特定のカーボンナノチューブ集合体の表面に液滴を載置することにより、該カーボンナノチューブ集合体が有する優れたロータス効果（超撥水効果）によって、載置された該液滴が良好な球体状態を維持できる。このような良好な球体状態を示す指標として、カーボンナノチューブ集合体の表面に対する液滴の接触角が挙げられる。本発明においては、このような接触角が、好ましくは110度以上であり、より好ましくは115度以上であり、さらに好ましくは120度以上であり、特に好ましくは125度以上であり、最も好ましくは130度以上である。

10

【0027】

本発明の液滴の切削方法においては、特定のカーボンナノチューブ集合体の表面に液滴を載置することにより、該カーボンナノチューブ集合体が有する優れた粘着特性によって、低温化、高真空化においても、液滴がカーボンナノチューブ集合体の表面に良好に固定される。このため、集束イオンビーム（FIB）加工による切削を容易に行うことができる。

20

【0028】

本発明の液滴の切削方法で用いるカーボンナノチューブ集合体は、優れた導電性を発現し得るので、チャージアップを効果的に低減できる。

【0029】

本発明の液滴の切削方法においては、カーボンナノチューブ集合体が任意の適切な基材上に設けられていても良い。カーボンナノチューブ集合体が任意の適切な基材上に設けられている場合、カーボンナノチューブ集合体を該基材に固定する方法としては、任意の適切な方法を採用し得る。このような固定方法としては、例えば、ペーストなどを用いて接着する方法、両面テープなどを用いて粘着固定する方法、カーボンナノチューブ集合体の製造に使用した基板を軸状基材として用いる方法などが挙げられる。

30

【0030】

カーボンナノチューブ集合体

本発明の液滴の切削方法で用いるカーボンナノチューブ集合体は、複数のカーボンナノチューブを備える。図1は、本発明の好ましい実施形態において用いるカーボンナノチューブ集合体の一例の概略断面図である。図1において、カーボンナノチューブ集合体100は、複数のカーボンナノチューブ10を備える。図1において、複数のカーボンナノチューブ10は、それぞれ、長さLの方向に配向している。

【0031】

本発明の液滴の切削方法で用いるカーボンナノチューブ集合体の長さは、好ましくは1 μm ~10000 μm であり、より好ましくは5 μm ~5000 μm であり、さらに好ましくは10 μm ~3000 μm であり、特に好ましくは30 μm ~2000 μm であり、最も好ましくは50 μm ~2000 μm である。本発明の液滴の切削方法で用いるカーボンナノチューブ集合体の長さが上記範囲内に収まることにより、一層優れたロータス効果（超撥水効果）を発現でき、一層優れた粘着特性を発現でき、よって、その表面に液滴を載置した場合に、液滴を非常に容易に切削して断面を露出させることができる。

40

【0032】

本発明の液滴の切削方法で用いるカーボンナノチューブ集合体の直径は、好ましくは0.1nm~2000nmであり、より好ましくは0.3nm~2000nmであり、さらに好ましくは1nm~1000nmであり、特に好ましくは2nm~500nmである。本発明の液滴の切削方法で用いるカーボンナノチューブ集合体の直径が上記範囲内に収まることにより、一層優れたロータス効果（超撥水効果）を発現でき、一層優れた粘着特性

50

を発現でき、よって、その表面に液滴を載置した場合に、液滴を非常に容易に切削して断面を露出させることができる。

【0033】

本発明の液滴の切削方法で用いるカーボンナノチューブ集合体が備えるカーボンナノチューブの形状としては、その横断面が任意の適切な形状を有していれば良い。例えば、その横断面が、略円形、楕円形、 n 角形 (n は3以上の整数)等が挙げられる。

【0034】

本発明の液滴の切削方法で用いるカーボンナノチューブ集合体が備えるカーボンナノチューブの比表面積、密度は、任意の適切な値に設定され得る。

【0035】

本発明の液滴の切削方法で用いるカーボンナノチューブ集合体は、下記のような2つの好ましい実施形態を採り得る。

【0036】

<第1の好ましい実施形態>

本発明の液滴の切削方法で用いるカーボンナノチューブ集合体の好ましい実施形態の1つ(以下、第1の好ましい実施形態と称することがある)は、複数のカーボンナノチューブを備え、該カーボンナノチューブが複数層を有し、該カーボンナノチューブの層数分布の分布幅が10層以上であり、該層数分布の最頻値の相対頻度が25%以下である。

【0037】

上記カーボンナノチューブの層数分布の分布幅は10層以上であり、好ましくは10層~30層であり、より好ましくは10層~25層であり、さらに好ましくは10層~20層である。

【0038】

上記カーボンナノチューブの層数分布の「分布幅」とは、カーボンナノチューブの層数の最大層数と最小層数との差をいう。

【0039】

上記カーボンナノチューブの層数分布の分布幅が上記範囲内にあることにより、該カーボンナノチューブは優れた機械的特性および高い比表面積を兼ね備えることができ、さらには、該カーボンナノチューブは優れた粘着特性を示すカーボンナノチューブ集合体となり得る。したがって、このようなカーボンナノチューブ集合体の表面に液滴を載置した場合に、液滴を非常に容易に切削して断面を露出させることができる。

【0040】

上記カーボンナノチューブの層数、層数分布は、任意の適切な装置によって測定すれば良い。好ましくは、走査型電子顕微鏡(SEM)や透過電子顕微鏡(TEM)によって測定される。例えば、カーボンナノチューブ集合体から少なくとも10本、好ましくは20本以上のカーボンナノチューブを取り出してSEMあるいはTEMによって測定し、層数および層数分布を評価すれば良い。

【0041】

上記カーボンナノチューブの層数の最大層数は、好ましくは5層~30層であり、より好ましくは10層~30層であり、さらに好ましくは15層~30層であり、特に好ましくは15層~25層である。

【0042】

上記カーボンナノチューブの層数の最小層数は、好ましくは1層~10層であり、より好ましくは1層~5層である。

【0043】

上記カーボンナノチューブの層数の最大層数と最小層数が上記範囲内にあることにより、該カーボンナノチューブは一層優れた機械的特性および高い比表面積を兼ね備えることができ、さらには、該カーボンナノチューブは一層優れた粘着特性を示すカーボンナノチューブ集合体となり得る。したがって、このようなカーボンナノチューブ集合体の表面に液滴を載置した場合に、液滴を非常に容易に切削して断面を露出させることができる。

10

20

30

40

50

【0044】

上記層数分布の最頻値の相対頻度は、25%以下であり、好ましくは1%~25%であり、より好ましくは5%~25%であり、さらに好ましくは10%~25%であり、特に好ましくは15%~25%である。上記層数分布の最頻値の相対頻度が上記範囲内にあることにより、該カーボンナノチューブは優れた機械的特性および高い比表面積を兼ね備えることができ、さらには、該カーボンナノチューブは優れた粘着特性を示すカーボンナノチューブ集合体となり得る。したがって、このようなカーボンナノチューブ集合体の表面に液滴を載置した場合に、液滴を非常に容易に切削して断面を露出させることができる。

【0045】

上記層数分布の最頻値は、好ましくは層数2層から層数10層に存在し、さらに好ましくは層数3層から層数10層に存在する。上記層数分布の最頻値が上記範囲内にあることにより、該カーボンナノチューブは優れた機械的特性および高い比表面積を兼ね備えることができ、さらには、該カーボンナノチューブは優れた粘着特性を示すカーボンナノチューブ集合体となり得る。したがって、このようなカーボンナノチューブ集合体の表面に液滴を載置した場合に、液滴を非常に容易に切削して断面を露出させることができる。

10

【0046】

<第2の好ましい実施形態>

本発明の液滴の切削方法で用いるカーボンナノチューブ集合体の好ましい実施形態の別の1つ(以下、第2の好ましい実施形態と称することがある)は、複数のカーボンナノチューブを備え、該カーボンナノチューブが複数層を有し、該カーボンナノチューブの層数分布の最頻値が層数10層以下に存在し、該最頻値の相対頻度が30%以上である。

20

【0047】

上記カーボンナノチューブの層数分布の分布幅は、好ましくは9層以下であり、より好ましくは1層~9層であり、さらに好ましくは2層~8層であり、特に好ましくは3層~8層である。

【0048】

上記カーボンナノチューブの層数分布の「分布幅」とは、カーボンナノチューブの層数の最大層数と最小層数との差をいう。

【0049】

上記カーボンナノチューブの層数分布の分布幅が上記範囲内にあることにより、該カーボンナノチューブは優れた機械的特性および高い比表面積を兼ね備えることができ、さらには、該カーボンナノチューブは優れた粘着特性を示すカーボンナノチューブ集合体となり得る。したがって、このようなカーボンナノチューブ集合体の表面に液滴を載置した場合に、液滴を非常に容易に切削して断面を露出させることができる。

30

【0050】

上記カーボンナノチューブの層数、層数分布は、任意の適切な装置によって測定すれば良い。好ましくは、走査型電子顕微鏡(SEM)や透過電子顕微鏡(TEM)によって測定される。例えば、カーボンナノチューブ集合体から少なくとも10本、好ましくは20本以上のカーボンナノチューブを取り出してSEMあるいはTEMによって測定し、層数および層数分布を評価すれば良い。

40

【0051】

上記カーボンナノチューブの層数の最大層数は、好ましくは1層~20層であり、より好ましくは2層~15層であり、さらに好ましくは3層~10層である。

【0052】

上記カーボンナノチューブの層数の最小層数は、好ましくは1層~10層であり、より好ましくは1層~5層である。

【0053】

上記カーボンナノチューブの層数の最大層数と最小層数が上記範囲内にあることにより、該カーボンナノチューブは一層優れた機械的特性および高い比表面積を兼ね備えることができ、さらには、該カーボンナノチューブは一層優れた粘着特性を示すカーボンナノチ

50

ューブ集合体となり得る。したがって、このようなカーボンナノチューブ集合体の表面に液滴を載置した場合に、液滴を非常に容易に切削して断面を露出させることができる。

【0054】

上記層数分布の最頻値の相対頻度は、30%以上であり、好ましくは30%~100%であり、より好ましくは30%~90%であり、さらに好ましくは30%~80%であり、特に好ましくは30%~70%である。上記層数分布の最頻値の相対頻度が上記範囲内にあることにより、該カーボンナノチューブは優れた機械的特性および高い比表面積を兼ね備えることができ、さらには、該カーボンナノチューブは優れた粘着特性を示すカーボンナノチューブ集合体となり得る。したがって、このようなカーボンナノチューブ集合体の表面に液滴を載置した場合に、液滴を非常に容易に切削して断面を露出させることができる。

10

【0055】

上記層数分布の最頻値は、層数10層以下に存在し、好ましくは層数1層から層数10層に存在し、より好ましくは層数2層から層数8層に存在し、さらに好ましくは層数2層から層数6層に存在する。本発明において、上記層数分布の最頻値が上記範囲内にあることにより、該カーボンナノチューブは優れた機械的特性および高い比表面積を兼ね備えることができ、さらには、該カーボンナノチューブは優れた粘着特性を示すカーボンナノチューブ集合体となり得る。したがって、このようなカーボンナノチューブ集合体の表面に液滴を載置した場合に、液滴を非常に容易に切削して断面を露出させることができる。

20

【0056】

カーボンナノチューブ集合体の製造方法

本発明の液滴の切削方法で用いるカーボンナノチューブ集合体の製造方法としては、任意の適切な方法を採用し得る。

【0057】

本発明の液滴の切削方法で用いるカーボンナノチューブ集合体の製造方法としては、例えば、平滑な基板の上に触媒層を構成し、熱、プラズマなどにより触媒を活性化させた状態で炭素源を充填し、カーボンナノチューブを成長させる、化学気相成長法(Chemical Vapor Deposition: CVD法)によって、基板からほぼ垂直に配向したカーボンナノチューブ集合体を製造する方法が挙げられる。この場合、例えば、基板を取り除けば、長さ方向に配向しているカーボンナノチューブ集合体を得られる。

30

【0058】

上記基板としては、任意の適切な基板を採用し得る。例えば、平滑性を有し、カーボンナノチューブの製造に耐え得る高温耐熱性を有する材料が挙げられる。このような材料としては、例えば、石英ガラス、シリコン(シリコンウェハなど)、アルミニウムなどの金属板などが挙げられる。

【0059】

本発明の液滴の切削方法で用いるカーボンナノチューブ集合体を製造するための装置としては、任意の適切な装置を採用し得る。例えば、熱CVD装置としては、図2に示すような、筒型の反応容器を抵抗加熱式の電气管状炉で囲んで構成されたホットウォール型などが挙げられる。その場合、反応容器としては、例えば、耐熱性の石英管などが好ましく用いられる。

40

【0060】

本発明の液滴の切削方法で用いるカーボンナノチューブ集合体の製造に用い得る触媒(触媒層の材料)としては、任意の適切な触媒を用い得る。例えば、鉄、コバルト、ニッケル、金、白金、銀、銅などの金属触媒が挙げられる。

【0061】

本発明の液滴の切削方法で用いるカーボンナノチューブ集合体を製造する際、必要に応じて、基板と触媒層の中間にアルミナ/親水性膜を設けても良い。

【0062】

アルミナ/親水性膜の作製方法としては、任意の適切な方法を採用し得る。例えば、基

50

板の上に SiO_2 膜を作製し、 Al を蒸着後、 450 まで昇温して酸化させることにより得られる。このような作製方法によれば、 Al_2O_3 が親水性の SiO_2 膜と相互作用し、 Al_2O_3 を直接蒸着したものよりも粒子径の異なる Al_2O_3 面が形成される。基板の上に、親水性膜を作製することを行わずに、 Al を蒸着後に 450 まで昇温して酸化させても、粒子径の異なる Al_2O_3 面が形成され難いおそれがある。また、基板の上に、親水性膜を作製し、 Al_2O_3 を直接蒸着しても、粒子径の異なる Al_2O_3 面が形成され難いおそれがある。

【0063】

本発明の液滴の切削方法で用いるカーボンナノチューブ集合体の製造に用い得る触媒層の厚みは、微粒子を形成させるため、好ましくは $0.01\text{nm} \sim 20\text{nm}$ であり、より好ましくは $0.1\text{nm} \sim 10\text{nm}$ である。本発明の液滴の切削方法で用いるカーボンナノチューブ集合体の製造に用い得る触媒層の厚みが上記範囲内にあることによって、該カーボンナノチューブ集合体は優れた機械的特性および高い比表面積を兼ね備えることができ、さらには、該カーボンナノチューブ集合体は優れた粘着特性を示し得る。したがって、このようなカーボンナノチューブ集合体の表面に液滴を載置した場合に、液滴を非常に容易に切削して断面を露出させることができる。

10

【0064】

触媒層の形成方法は、任意の適切な方法を採用し得る。例えば、金属触媒をEB（電子ビーム）、スパッタなどにより蒸着する方法、金属触媒微粒子の懸濁液を基板上に塗布する方法などが挙げられる。

20

【0065】

触媒層は、その形成後に、フォトリソグラフィ加工によって、任意の適切な直径のパターンに加工しても良い。このようなフォトリソグラフィ加工により、最終的に、所望の直径を有するカーボンナノチューブ集合体を製造することができる。

【0066】

本発明の液滴の切削方法で用いるカーボンナノチューブ集合体の製造に用い得る炭素源としては、任意の適切な炭素源を用い得る。例えば、メタン、エチレン、アセチレン、ベンゼンなどの炭化水素；メタノール、エタノールなどのアルコール；などが挙げられる。

【0067】

本発明の液滴の切削方法で用いるカーボンナノチューブ集合体の製造における製造温度としては、任意の適切な温度を採用し得る。たとえば、本発明の効果を十分に発現し得る触媒粒子を形成させるため、好ましくは $400 \sim 1000$ であり、より好ましくは $500 \sim 900$ であり、さらに好ましくは $600 \sim 800$ である。

30

【0068】

液滴断面の分析方法

本発明の液滴断面の分析方法は、本発明の液滴の切削方法により切削されて露出した断面を分析する。

【0069】

本発明の液滴断面の分析方法は、好ましくは、本発明の液滴の切削方法により切削されて露出した断面を、SEM（走査型電子顕微鏡）によって分析する。このように、断面加工とSEM（走査型電子顕微鏡）分析を組み合わせ、断続的に断面加工とSEM分析を繰り返すことにより、得られる画像を立体的に再構築することにより、従来は非常に困難であった液滴断面の3次元的な構造分析を行うことが可能となる。

40

【0070】

本発明の液滴断面の分析方法は、好ましくは、集束イオンビーム（FIB）加工とSEM（走査型電子顕微鏡）分析を組み合わせたFIB-SEM装置を用いた分析方法である。本発明の液滴断面の分析方法がFIB-SEM装置を用いた分析方法である場合、集束イオンビーム（FIB）加工を行う際に本発明の液滴の切削方法を用いる。FIB-SEM装置としては、任意の適切なFIB-SEM装置を採用し得る。FIB-SEM装置による分析条件としては、任意の適切な分析条件を採用し得る。

50

【実施例】

【0071】

以下、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、各種評価や測定は、以下の方法により行った。

【0072】

<カーボンナノチューブ集合体の長さおよび直径の測定>

カーボンナノチューブ集合体の長さおよび直径は、走査型電子顕微鏡（SEM）によって測定した。

【0073】

<カーボンナノチューブ集合体におけるカーボンナノチューブの層数・層数分布の評価> 10

カーボンナノチューブ集合体におけるカーボンナノチューブの層数および層数分布は、走査型電子顕微鏡（SEM）および/または透過電子顕微鏡（TEM）によって測定した。得られたカーボンナノチューブ集合体の中から少なくとも10本以上、好ましくは20本以上のカーボンナノチューブをSEMおよび/またはTEMにより観察し、各カーボンナノチューブの層数を調べ、層数分布を作成した。

【0074】

<接触角の測定>

1 μ l以上、4 μ l以下の水を固体表面に落とし、いわゆる「 $\theta/2$ 法」として一般によく知られている測定方法に従い、液滴の左右の端点と頂点を結ぶ直線の固体表面に対する角度から接触角を求めた。「 $\theta/2$ 法」によれば、分度器のような目盛があれば直読でも接触角を測定できる。また、コンピュータを用いた解析によっても、計算が簡易であるので、短時間の処理によって接触角を測定できる。 20

【0075】

<FIB加工の際の液滴の球体状態の評価>

下記の基準により、FIB加工の際の液滴の球体状態を評価した。

○：接触角が130度以上

△：接触角が110度以上130度未満

×：接触角が110度未満

【0076】

<FIB加工の方法> 30

SEM試料台にカーボンナノチューブ集合体を貼り付け、液体窒素に浸漬して冷却した。その後、水の液滴をカーボンナノチューブ集合体上で瞬間凍結させて固定し、大気非暴露の状態、FIB-SEM複合装置に移し、冷却状態を保持したままFIB加工を行い、水滴の断面を作製した。

【0077】

<FIB加工によって得られた断面のSEM分析の方法>

FIB-SEM複合装置により、冷却状態を保持したままFIB加工によって得られた水滴の断面をSEMによって分析した。

【0078】

<液滴の固定状態の評価> 40

FIB加工により水滴の断面を作製する際、カーボンナノチューブ集合体上で水滴が固定された状態で断面が形成された場合を固定状態が良好である（○）と評価し、そうでない場合を固定状態が不良である（×）と評価した。

【0079】

<FIB加工によって得られた断面の状態の評価>

水滴の内部を試料台の影響なしで観察可能であるかどうかを確認した。カーボンナノチューブ集合体の超撥水効果により水滴が円形を保っており、凍結の際に応力による変形などが見られず、液滴本来の内部形態が観察できている場合を、断面の状態が良好である（○）と評価し、そうでない場合を断面の状態が不良である（×）と評価した。

【0080】 50

[実施例 1]

基板としてのシリコンウェハ（シリコンテクノロジー製）上に、スパッタ装置（ULVAC製、RFS-200）により、Al薄膜（厚み5nm）を形成した。このAl薄膜上に、さらにスパッタ装置（ULVAC製、RFS-200）にてFe薄膜（厚み0.35nm）を蒸着した。

その後、この基板を30mmの石英管内に載置し、水分600ppmに保ったヘリウム/水素（90/50sccm）混合ガスを石英管内に30分間流して、管内を置換した。その後、電气管状炉を用いて管内を765℃まで昇温させ、765℃にて安定させた。765℃にて温度を保持したまま、ヘリウム/水素/エチレン（85/50/5sccm、水分率600ppm）混合ガスを管内に充填させ、4分間放置してカーボンナノチューブを基板上に成長させ、カーボンナノチューブが長さ方向に配向しているカーボンナノチューブ集合体（1）を得た。

10

カーボンナノチューブ集合体（1）の長さは50μmであった。

カーボンナノチューブ集合体（1）が備えるカーボンナノチューブの層数分布において、最頻値は1層に存在し、相対頻度は61%であった。

得られたカーボンナノチューブ集合体（1）を、分析装置の試料台に圧着して固定し、FIB加工のための液滴を載置する試料テーブルとした。この試料テーブルを用いて、FIB加工、FIB加工によって得られた断面のSEM分析を行った。

評価結果を表1に示す。

また、カーボンナノチューブ集合体の表面に液滴が載置された状態を該表面の上方から示す走査型電子顕微鏡（SEM）による写真図を図3に、FIB加工にて切削して露出した断面の状態を示す走査型電子顕微鏡（SEM）による写真図を図4に示す。

20

【0081】

[実施例 2]

基板としてのシリコンウェハ（シリコンテクノロジー製）上に、スパッタ装置（ULVAC製、RFS-200）により、アルミナ薄膜（厚み20nm）を形成した。このアルミナ薄膜上に、さらにスパッタ装置（ULVAC製、RFS-200）にてFe薄膜（厚み1nm）を蒸着した。

その後、この基板を30mmの石英管内に載置し、水分600ppmに保ったヘリウム/水素（90/50sccm）混合ガスを石英管内に30分間流して、管内を置換した。その後、電气管状炉を用いて管内を765℃まで昇温させ、765℃にて安定させた。765℃にて温度を保持したまま、ヘリウム/水素/エチレン（85/50/5sccm、水分率600ppm）混合ガスを管内に充填させ、10分間放置してカーボンナノチューブを基板上に成長させ、カーボンナノチューブが長さ方向に配向しているカーボンナノチューブ集合体（2）を得た。

30

カーボンナノチューブ集合体（2）の長さは200μmであった。

カーボンナノチューブ集合体（2）が備えるカーボンナノチューブの層数分布において、最頻値は2層に存在し、相対頻度は75%であった。

得られたカーボンナノチューブ集合体（2）を、そのまま、FIB加工のための液滴を載置する試料テーブルとした。この試料テーブルを用いて、FIB加工、FIB加工によって得られた断面のSEM分析を行った。

40

評価結果を表1に示す。

【0082】

[実施例 3]

基板としてのシリコンウェハ（シリコンテクノロジー製）上に、スパッタ装置（ULVAC製、RFS-200）により、Al薄膜（厚み5nm）を形成した。このAl薄膜上に、さらにスパッタ装置（ULVAC製、RFS-200）にてFe薄膜（厚み2nm）を蒸着した。

その後、この基板を30mmの石英管内に載置し、水分600ppmに保ったヘリウム/水素（90/50sccm）混合ガスを石英管内に30分間流して、管内を置換した

50

。その後、電气管状炉を用いて管内を765℃まで昇温させ、765℃にて安定させた。765℃にて温度を保持したまま、ヘリウム/水素/エチレン(85/50/5 sccm、水分率600 ppm)混合ガスを管内に充填させ、20分間放置してカーボンナノチューブを基板上に成長させ、カーボンナノチューブが長さ方向に配向しているカーボンナノチューブ集合体(3)を得た。

カーボンナノチューブ集合体(3)の長さは500 μmであった。

カーボンナノチューブ集合体(3)が備えるカーボンナノチューブの層数分布において、最頻値は3層に存在し、相対頻度は72%であった。

得られたカーボンナノチューブ集合体(3)を、そのまま、FIB加工のための液滴を載置する試料テーブルとした。この試料テーブルを用いて、FIB加工、FIB加工によって得られた断面のSEM分析を行った。

評価結果を表1に示す。

【0083】

[実施例4]

シリコン基板(KST製、熱酸化膜付ウェハ、厚み1000 μm)上に、真空蒸着装置(JEOL製、JEE-4X Vacuum Evaporator)により、Al薄膜(厚み10 nm)を形成した後、450℃で1時間酸化処理を施した。このようにして、シリコン基板上にAl₂O₃膜を形成した。このAl₂O₃膜上に、さらにスパッタ装置(ULVAC製、RFS-200)にてFe薄膜(厚み2 nm)を蒸着させて触媒層を形成した。

その後、この基板を30 mmの石英管内に載置し、水分350 ppmに保ったヘリウム/水素(120/80 sccm)混合ガスを石英管内に30分間流して、管内を置換した。その後、電气管状炉を用いて管内を765℃まで昇温させ、765℃にて安定させた。765℃にて温度を保持したまま、ヘリウム/水素/エチレン(105/80/15 sccm、水分率350 ppm)混合ガスを管内に充填させ、60分間放置してカーボンナノチューブを基板上に成長させ、カーボンナノチューブが長さ方向に配向しているカーボンナノチューブ集合体(4)を得た。

カーボンナノチューブ集合体(4)の長さは1000 μmであった。

カーボンナノチューブ集合体(4)が備えるカーボンナノチューブの層数分布において、層数分布の分布幅は17層(4層~20層)であり、最頻値は4層と8層に存在し、相対頻度はそれぞれ20%と20%であった。

得られたカーボンナノチューブ集合体(4)を、そのまま、FIB加工のための液滴を載置する試料テーブルとした。この試料テーブルを用いて、FIB加工、FIB加工によって得られた断面のSEM分析を行った。

評価結果を表1に示す。

【0084】

[比較例1]

導電性カーボン両面テープ(731:日新EM株式会社製)を、そのまま、FIB加工のための液滴を載置する試料テーブルとした。この試料テーブルを用いて、FIB加工、FIB加工によって得られた断面のSEM分析を行った。

評価結果を表1に示す。

【0085】

10

20

30

40

【表 1】

	CNT集合体 長さ (μm)	接触角 (度)	液滴の 球体状態	液滴の 固定状態	F I B加工によって 得られた断面の状態
実施例 1	SW-61 50	135.5	○	○	○
実施例 2	DW-75 200	138.8	○	○	○
実施例 3	TW-72 500	140.0	○	○	○
実施例 4	Broad 1000	138.1	○	○	○
比較例 1	— 導電性カーボン 両面テープ	107.1	△	×	×

10

20

30

40

【0086】

表 1 に示すように、本発明の液滴の切削方法および本発明の液滴断面の分析方法によれば、F I B加工のための液滴を載置する試料テーブルのカーボンナノチューブ集合体の表面において、液滴が良好な球体状態を維持でき、液滴が表面に良好に固定されており、F I B加工によって得られた断面の状態が優れており、したがって、液滴を容易に切削して断面を露出させることができ、その露出した断面を容易に分析することが可能であ

50

ることが判る。

【産業上の利用可能性】

【0087】

本発明の液滴の切削方法および本発明の液滴断面の分析方法は、例えば、エマルション、スラリーなど粒子分散液の液中における粒子分散状態を観察する際に利用可能である。

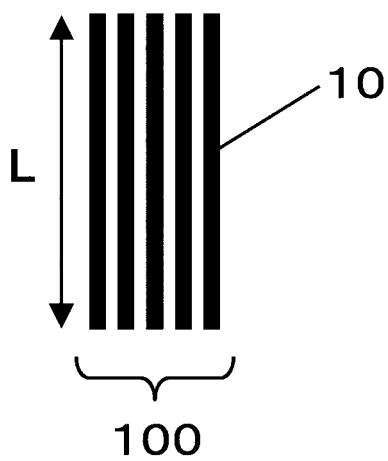
【符号の説明】

【0088】

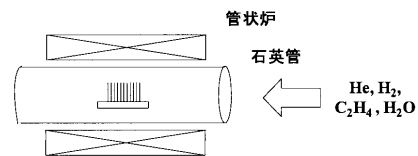
100 カarbonナノチューブ集合体

10 カarbonナノチューブ

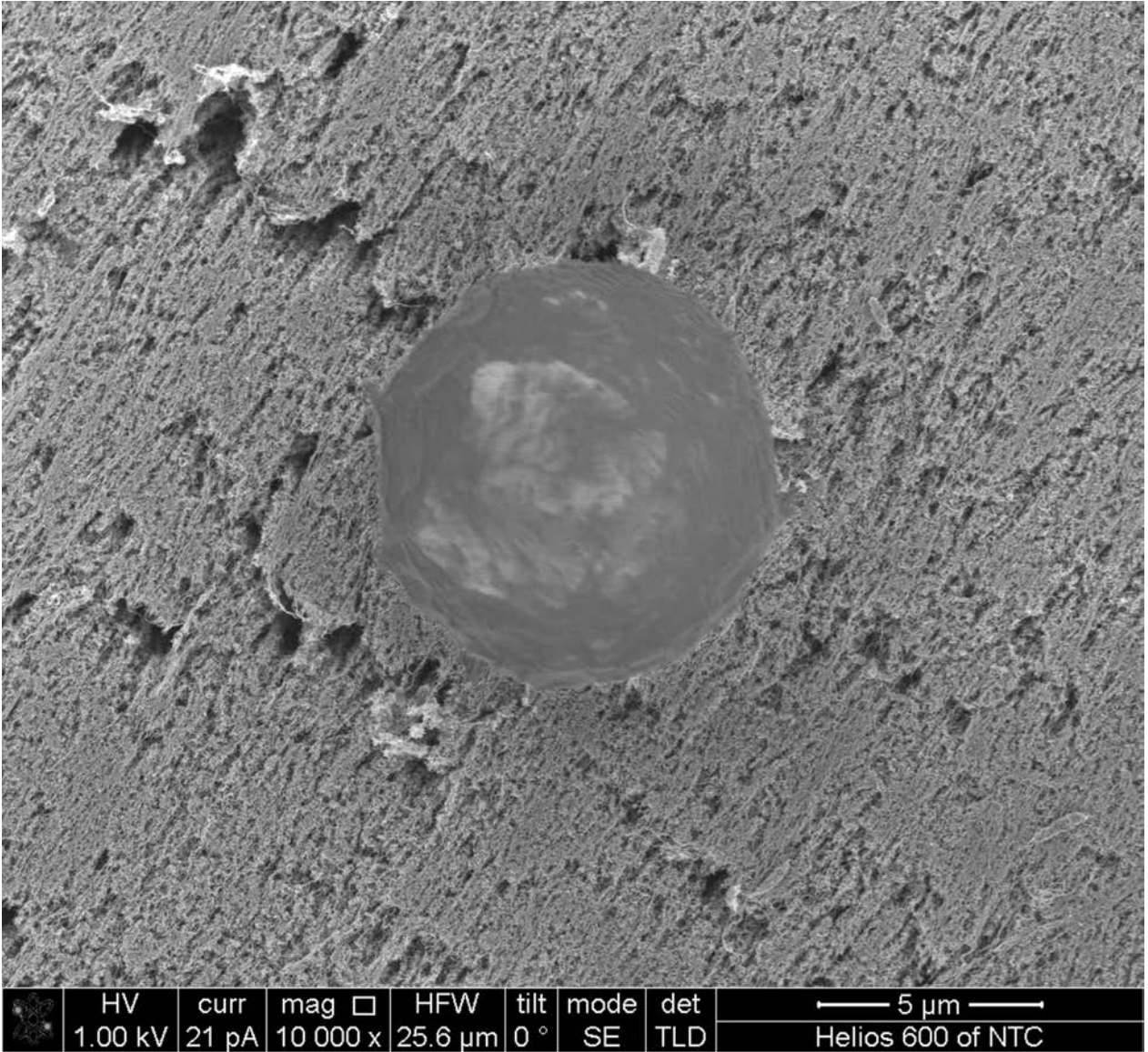
【図1】



【図2】



【 図 3 】



【 図 4 】

