

(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2009-537339

(P2009-537339A)

(43) 公表日 平成21年10月29日(2009.10.29)

(51) Int.Cl.

**B82B 3/00** (2006.01)  
**B82B 1/00** (2006.01)  
**C01B 31/02** (2006.01)

F 1

B 82 B 3/00  
B 82 B 1/00  
C 01 B 31/02

テーマコード(参考)

4 G 1 4 6

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 59 頁)

(21) 出願番号 特願2009-511086 (P2009-511086)  
(86) (22) 出願日 平成19年5月18日 (2007.5.18)  
(85) 翻訳文提出日 平成21年1月15日 (2009.1.15)  
(86) 国際出願番号 PCT/US2007/011913  
(87) 国際公開番号 WO2008/054541  
(87) 国際公開日 平成20年5月8日 (2008.5.8)  
(31) 優先権主張番号 60/802,040  
(32) 優先日 平成18年5月19日 (2006.5.19)  
(33) 優先権主張国 米国(US)

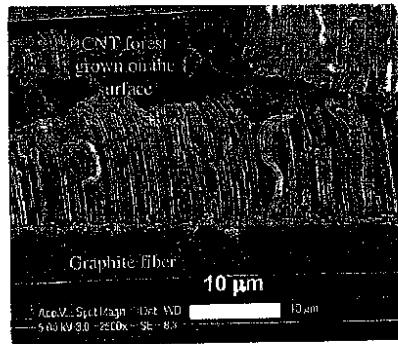
(71) 出願人 596060697  
マサチューセッツ・インスティテュート・  
オブ・テクノロジー  
アメリカ合衆国マサチューセッツ州021  
39ケンブリッジ、マサチューセッツ・ア  
ヴェニュー・77  
(74) 代理人 100078282  
弁理士 山本 秀策  
(74) 代理人 100062409  
弁理士 安村 高明  
(74) 代理人 100113413  
弁理士 森下 夏樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ナノ構造強化された複合体およびナノ構造強化方法

## (57) 【要約】

本発明は、ナノ構造の長軸が実質的に整列され得る、基板の表面にナノチューブ(例えば、カーボンナノチューブ)等のナノ構造を均一に成長させるための方法を提供する。ナノ構造は、複合材料等の種々の用途に使用するためにさらに処理できる。例えば、一組の整列したナノ構造は、材料の特性を強化するために、バルク形成または別の表面に形成され、別の材料へ転写できる。場合によっては、ナノ構造は、例えば、2つの材料または層の間に機械的補強を与える等、材料の機械的性質を強化できる。場合によっては、ナノ構造は、材料の温度特性および/または電子特性を強化できる。本発明は、バッチ処理および連続処理を含む、ナノ構造を成長させるためのシステムおよび方法も提供する。



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

それぞれ接合表面を有する、第1および第2基板を提供するステップと、  
一組の実質的に整列したナノ構造が、該接合表面の少なくとも10%の表面の上または  
表面内に均一に分散するように、該第1および第2基板の少なくとも1つの該接合表面上  
または表面内に該ナノ構造を配列するステップと、  
該基板の界面を形成するために、それぞれの接合表面を介して該第1および第2基板を  
互いに結合させるステップであって、該界面は、該一組の実質的に整列したナノ構造を含  
む、ステップと  
を含む、複合体を形成する方法。

10

**【請求項 2】**

前記ナノ構造は、ナノチューブ、ナノ纖維、またはナノワイヤである、請求項1に記載  
の方法。

**【請求項 3】**

前記ナノ構造は、ナノチューブである、請求項1に記載の方法。

**【請求項 4】**

前記ナノ構造は、カーボンナノチューブである、請求項1に記載の方法。

**【請求項 5】**

前記第1および第2基板の少なくとも1つは、触媒材料を含む、請求項1に記載の方法  
。

20

**【請求項 6】**

前記第1および第2基板の少なくとも1つは、触媒材料を含む纖維、纖維のトウ、または  
ウェーブである、請求項1に記載の方法。

**【請求項 7】**

前記配列するステップは、前記第1および第2基板の少なくとも1つの表面にナノ構造  
を触媒により形成するステップを含む、請求項1に記載の方法。

**【請求項 8】**

前記接合表面上または表面内の一組の実質的に整列したナノ構造を配列する間に、該ナ  
ノ構造は、支持材料と関連しない、請求項1に記載の方法。

**【請求項 9】**

前記配列するステップは、  
前記表面上または表面内の一組の実質的に整列したナノ構造を含む表面を有する成長基  
板を提供するステップであって、該ナノ構造の長軸は、該表面と実質的に整列し、かつ非  
平行である、ステップと、  
該一組の実質的に整列したナノ構造が、前記接合表面上または表面内に配列されるよう  
に、該成長基板を前記第1および第2基板の少なくとも1つに接触させるステップと、  
該成長基板を該一組の実質的に整列したナノ構造から任意で分離させるステップと  
を含む、請求項1に記載の方法。

**【請求項 10】**

前記ナノ構造の長軸は、前記表面と実質的に整列し、かつ垂直である、請求項9に記載  
の方法。

40

**【請求項 11】**

前記接触させる動作の前、該動作の間、および該動作の後、前記ナノ構造の整列は、実  
質的に維持される、請求項9に記載の方法。

**【請求項 12】**

前記結合させるステップは、前記第1および第2基板の接合表面の間への結合材料の追  
加を含む、請求項1に記載の方法。

**【請求項 13】**

前記基板は、纖維、プリプレグ、樹脂フィルム、乾燥ウェーブ、またはトウである、請  
求項1に記載の方法。

50

**【請求項 1 4】**

前記基板は、纖維と少なくとも 1 つのポリマー材料とを含むプリプレグである、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 1 5】**

前記基板は、導電性材料、纖維、ウィーブ、またはナノ構造をさらに含む、請求項 1 4 に記載の方法。

**【請求項 1 6】**

前記結合材料は、導電性材料、纖維、ウィーブ、追加のポリマー材料、またはナノ構造を任意に含むポリマー材料である、請求項 9 に記載の方法。

**【請求項 1 7】**

前記複合材料は、本質的に同一の条件下で、前記一組の実質的に整列したナノ構造を欠いた本質的に同一の複合材料と比較した場合、より強い機械的強度 / 韧性を示す、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 1 8】**

前記複合材料は、本質的に同一の条件下で、前記一組の実質的に整列したナノ構造を欠いた本質的に同一の複合材料と比較した場合、より高い熱伝導率および / または導電率を示す、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 1 9】**

前記熱伝導率および / または導電率は、異方性である、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 2 0】**

前記配列する動作に続き、前記ナノ構造に 1 つ以上の支持材料を追加するステップをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 2 1】**

前記支持材料は、モノマー、ポリマー、纖維、または金属である、請求項 2 0 に記載の方法。

**【請求項 2 2】**

前記ナノ構造は、前記接合表面の少なくとも 20 % の表面上または表面内に均一に分散する、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 2 3】**

前記ナノ構造は、前記接合表面の少なくとも 30 % の表面上または表面内に均一に分散する、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 2 4】**

前記ナノ構造は、前記接合表面の少なくとも 40 % の表面上または表面内に均一に分散する、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 2 5】**

前記ナノ構造は、前記接合表面の少なくとも 50 % の表面上または表面内に均一に分散する、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 2 6】**

前記ナノ構造は、前記接合表面の少なくとも 60 % の表面上または表面内に均一に分散する、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 2 7】**

前記ナノ構造は、前記接合表面の少なくとも 70 % の表面上または表面内に均一に分散する、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 2 8】**

前記ナノ構造は、前記接合表面の少なくとも 80 % の表面上または表面内に均一に分散する、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 2 9】**

前記ナノ構造は、前記接合表面の少なくとも 90 % の表面上または表面内に均一に分散する、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 3 0】**

10

20

30

40

50

前記ナノ構造は、前記接合表面の少なくとも95%の表面上または表面内に均一に分散する、請求項1に記載の方法。

【請求項31】

前記ナノ構造は、前記接合表面の実質的に大部分の表面上または表面内に均一に分散する、請求項1に記載の方法。

【請求項32】

前記ナノ構造は、100nm以下の平均直径を有する、請求項1に記載の方法。

【請求項33】

前記ナノ構造は、75nm以下の平均直径を有する、請求項1に記載の方法。

【請求項34】

前記ナノ構造は、50nm以下の平均直径を有する、請求項1に記載の方法。

【請求項35】

前記ナノ構造は、25nm以下の平均直径を有する、請求項1に記載の方法。

【請求項36】

前記ナノ構造は、10nm以下の平均直径を有する、請求項1に記載の方法。

【請求項37】

それぞれ接合表面を有する、第1および第2基板を提供するステップと、

該第1および第2基板の少なくとも1つの接合表面上または表面内に一組の実質的に整列したナノ構造を配列するステップであって、該ナノ構造は100nm以下の平均直径を有する、ステップと、

該基板の界面を形成するために、それぞれの接合表面を介して該第1および第2基板を互いに結合させるステップであって、該界面は該一組の実質的に整列したナノ構造を含む、ステップと

を含む、複合体を形成する方法。

【請求項38】

前記ナノ構造は、ナノチューブ、ナノ纖維、またはナノワイヤである、請求項37に記載の方法。

【請求項39】

前記ナノ構造は、ナノチューブである、請求項37に記載の方法。

【請求項40】

前記ナノ構造は、カーボンナノチューブである、請求項37に記載の方法。

【請求項41】

前記第1および第2基板の少なくとも1つは、触媒材料を含む、請求項37に記載の方法。

【請求項42】

前記第1および第2基板の少なくとも1つは、触媒材料を含む、纖維、纖維のトウ、またはウィーブである、請求項37に記載の方法。

【請求項43】

前記配列するステップは、前記第1および第2基板の少なくとも1つの表面にナノ構造を触媒により形成するステップを含む、請求項37に記載の方法。

【請求項44】

前記接合表面上または表面内に前記一組の実質的に整列したナノ構造を配列する間に、該ナノ構造は、支持材料と関連しない、請求項37に記載の方法。

【請求項45】

前記配列するステップは、

前記表面上または表面内に一組の実質的に整列したナノ構造を含む表面を成長基板に提供するステップであって、該ナノ構造の長軸は、該表面と実質的に整列し、かつ非平行である、ステップと、

該一組の実質的に整列したナノ構造が、前記接合表面上または表面内に配列されるように、該成長基板を前記第1および第2基板の少なくとも1つに接触させるステップと、

10

20

30

40

50

該成長基板を該一組の実質的に整列したナノ構造から任意で分離させるステップとを含む、請求項 3 7 に記載の方法。

【請求項 4 6】

前記ナノ構造の長軸は、前記表面に実質的に整列し、かつ垂直である、請求項 4 5 に記載の方法。

【請求項 4 7】

前記接触させる動作の前、その間、およびその後、前記ナノ構造の前記整列は、実質的に維持される、請求項 4 5 に記載の方法。

【請求項 4 8】

前記結合させるステップは、前記第 1 および第 2 基板の前記接合表面の間への結合材料の追加を含む、請求項 3 7 に記載の方法。

【請求項 4 9】

前記基板は、繊維、プリプレグ、樹脂フィルム、乾燥ウィーブ、またはトウである、請求項 3 7 に記載の方法。

【請求項 5 0】

前記基板は、繊維と少なくとも 1 つのポリマー材料とを含むプリプレグである、請求項 3 7 に記載の方法。

【請求項 5 1】

前記基板は、導電性材料、繊維、ウィーブ、またはナノ構造をさらに含む、請求項 5 0 に記載の方法。

【請求項 5 2】

前記結合材料は、導電性材料、繊維、ウィーブ、追加のポリマー材料、またはナノ構造を任意に含むポリマー材料である、請求項 4 5 に記載の方法。

【請求項 5 3】

前記複合材料は、本質的に同一の条件下で、前記一組の実質的に整列したナノ構造を欠いた本質的に同一の複合材料と比較した場合、より強い機械的強度 / 韧性を示す、請求項 3 7 に記載の方法。

【請求項 5 4】

前記複合材料は、本質的に同一の条件下で、前記一組の実質的に整列したナノ構造を欠いた本質的に同一の複合材料と比較した場合、より高い熱伝導率および / または導電率を示す、請求項 3 7 に記載の方法。

【請求項 5 5】

前記熱伝導率および / または導電率は、異方性である、請求項 3 7 に記載の方法。

【請求項 5 6】

前記配列する動作に続き、前記ナノ構造に 1 つ以上の支持材料を追加するステップをさらに含む、請求項 3 7 に記載の方法。

【請求項 5 7】

前記支持材料は、モノマー、ポリマー、繊維、または金属である、請求項 5 6 に記載の方法。

【請求項 5 8】

前記ナノ構造は、前記接合表面の少なくとも 10 % の表面上または表面内に均一に分散する、請求項 3 7 に記載の方法。

【請求項 5 9】

前記ナノ構造は、前記接合表面の少なくとも 20 % の表面上または表面内に均一に分散する、請求項 3 7 に記載の方法。

【請求項 6 0】

前記ナノ構造は、前記接合表面の少なくとも 30 % の表面上または表面内に均一に分散する、請求項 3 7 に記載の方法。

【請求項 6 1】

前記ナノ構造は、前記接合表面の少なくとも 40 % の表面上または表面内に均一に分散

10

20

30

40

50

する、請求項 3 7 に記載の方法。

【請求項 6 2】

前記ナノ構造は、前記接合表面の少なくとも 50 % の表面上または表面内に均一に分散する、請求項 3 7 に記載の方法。

【請求項 6 3】

前記ナノ構造は、前記接合表面の少なくとも 60 % の表面上または表面内に均一に分散する、請求項 3 7 に記載の方法。

【請求項 6 4】

前記ナノ構造は、前記接合表面の少なくとも 70 % の表面上または表面内に均一に分散する、請求項 3 7 に記載の方法。

【請求項 6 5】

前記ナノ構造は、前記接合表面の少なくとも 80 % の表面上または表面内に均一に分散する、請求項 3 7 に記載の方法。

【請求項 6 6】

前記ナノ構造は、前記接合表面の少なくとも 90 % の表面上または表面内に均一に分散する、請求項 3 7 に記載の方法。

【請求項 6 7】

前記ナノ構造は、前記接合表面の少なくとも 95 % の表面上または表面内に均一に分散する、請求項 3 7 に記載の方法。

【請求項 6 8】

前記ナノ構造は、前記接合表面の実質的に大部分の表面上または表面内に均一に分散する、請求項 3 7 に記載の方法。

【請求項 6 9】

前記ナノ構造は、75 nm 以下の平均直径を有する、請求項 3 7 に記載の方法。

【請求項 7 0】

前記ナノ構造は、50 nm 以下の平均直径を有する、請求項 3 7 に記載の方法。

【請求項 7 1】

前記ナノ構造は、25 nm 以下の平均直径を有する、請求項 3 7 に記載の方法。

【請求項 7 2】

前記ナノ構造は、10 nm 以下の平均直径を有する、請求項 3 7 に記載の方法。

【請求項 7 3】

凝集構造を形成するために、互いに関連する複数の纖維を含む基板を提供するステップと、

一組の実質的に整列したナノ構造が該構造の全体にわたって本質的に均一に分散するよう、該複数の纖維に関連して該ナノ構造を配列するステップと  
を含む、複合体を形成する方法。

【請求項 7 4】

前記ナノ構造は、ナノチューブ、ナノ纖維、またはナノワイヤである、請求項 7 3 に記載の方法。

【請求項 7 5】

前記ナノ構造は、ナノチューブである、請求項 7 3 に記載の方法。

【請求項 7 6】

前記ナノ構造は、カーボンナノチューブである、請求項 7 3 に記載の方法。

【請求項 7 7】

前記基板は、纖維、纖維のトウ、またはウィーブを含む、請求項 7 3 に記載の方法。

【請求項 7 8】

前記ナノ構造は、100 nm 以下の平均直径を有する、請求項 7 3 に記載の方法。

【請求項 7 9】

前記ナノ構造は、75 nm 以下の平均直径を有する、請求項 7 3 に記載の方法。

【請求項 8 0】

10

20

30

40

50

前記ナノ構造は、50nm以下の平均直径を有する、請求項73に記載の方法。

【請求項81】

前記ナノ構造は、25nm以下の平均直径を有する、請求項73に記載の方法。

【請求項82】

前記ナノ構造は、10nm以下の平均直径を有する、請求項73に記載の方法。

【請求項83】

前記纖維の少なくとも10%は、それらの表面全体に本質的に均一に付着したナノ構造を有する、請求項73に記載の方法。

【請求項84】

前記纖維の少なくとも20%は、それらの表面全体に本質的に均一に付着したナノ構造を有する、請求項73に記載の方法。 10

【請求項85】

前記纖維の少なくとも30%は、それらの表面全体に本質的に均一に付着したナノ構造を有する、請求項73に記載の方法。

【請求項86】

前記纖維の少なくとも40%は、それらの表面全体に本質的に均一に付着したナノ構造を有する、請求項73に記載の方法。

【請求項87】

前記纖維の少なくとも50%は、それらの表面全体に本質的に均一に付着したナノ構造を有する、請求項73に記載の方法。 20

【請求項88】

前記纖維の少なくとも60%は、それらの表面全体に本質的に均一に付着したナノ構造を有する、請求項73に記載の方法。

【請求項89】

前記纖維の少なくとも70%は、それらの表面全体に本質的に均一に付着したナノ構造を有する、請求項73に記載の方法。

【請求項90】

前記纖維の少なくとも80%は、それらの表面全体に本質的に均一に付着したナノ構造を有する、請求項73に記載の方法。

【請求項91】

前記纖維の少なくとも90%は、それらの表面全体に本質的に均一に付着したナノ構造を有する、請求項73に記載の方法。 30

【請求項92】

前記纖維の少なくとも95%は、それらの表面全体に本質的に均一に付着したナノ構造を有する、請求項73に記載の方法。

【請求項93】

前記纖維の実質的に大部分は、それらの表面全体に本質的に均一に付着したナノ構造を有する、請求項73に記載の方法。

【請求項94】

前記構造は、纖維、纖維のトウまたはウィーブである、請求項73に記載の方法。 40

【請求項95】

表面上または表面内に一組の実質的に整列したナノ構造を含む表面を基板に提供するステップであって、該ナノ構造の長軸は、該表面と実質的に整列し、かつ実質的に非平行の配向である、ステップと、

該ナノ構造の長軸が、該表面と平行の配向に実質的に整列するように、該ナノ構造の配向を変更するために機械的なツールで該基板を処理するステップと  
を含む、複合体を形成する方法。

【請求項96】

材料層の界面を形成する、第1材料層と、該第1材料層に一体的に連結される第2材料層と、を含む複合体であって、該界面は、該界面の少なくとも10%にわたって均一に分

10

20

30

40

50

散した一組のナノ構造を含み、該ナノ構造の長軸は、該材料層の界面に実質的に整列し、かつ非平行である、複合体。

【請求項 9 7】

前記ナノ構造は、ナノチューブ、ナノ纖維、またはナノワイヤである、請求項 9 6 に記載の複合体。

【請求項 9 8】

前記ナノ構造は、ナノチューブである、請求項 9 6 に記載の複合体。

【請求項 9 9】

前記ナノ構造は、カーボンナノチューブである、請求項 9 6 に記載の複合体。

【請求項 1 0 0】

前記ナノ構造の長軸は、前記材料層の界面に実質的に整列し、かつ垂直である、請求項 9 6 に記載の複合体。

【請求項 1 0 1】

接着剤をさらに含む、請求項 9 6 に記載の複合体。

【請求項 1 0 2】

前記結合材料は、導電性材料、纖維、ウィーブ、追加のポリマー材料、またはナノ構造を任意に含むポリマー材料である、請求項 1 0 1 に記載の複合体。

【請求項 1 0 3】

前記第 1 および第 2 材料層の少なくとも 1 つは、纖維、プリプレグ、樹脂フィルム、乾燥ウィーブ、またはトウである、請求項 9 6 に記載の複合体。

【請求項 1 0 4】

前記第 1 および第 2 材料層の少なくとも 1 つは、纖維と少なくとも 1 つのポリマー材料とを含むプリプレグである、請求項 9 6 に記載の複合体。

【請求項 1 0 5】

前記第 1 および第 2 材料層の少なくとも 1 つは、導電性材料、纖維、ウィーブ、またはナノ構造をさらに含む、請求項 1 0 4 に記載の複合体。

【請求項 1 0 6】

前記複合体は、本質的に同一の条件下で、前記一組の実質的に整列したナノ構造を欠いた本質的に同一の複合体と比較した場合、さらに強い機械的強度 / 韧性を示す、請求項 9 6 に記載の複合体。

【請求項 1 0 7】

前記複合体は、本質的に同一の条件下で、前記一組の実質的に整列したナノ構造を欠いた本質的に同一の複合体と比較した場合、さらに高い熱伝導率および / または導電率を示す、請求項 9 6 に記載の複合体。

【請求項 1 0 8】

前記熱伝導率および / または導電率は、異方性である、請求項 1 0 7 に記載の複合体。

【請求項 1 0 9】

支持材料をさらに含む、請求項 9 6 に記載の複合体。

【請求項 1 1 0】

前記支持材料は、モノマー、ポリマー、纖維、または金属である、請求項 1 0 9 に記載の複合体。

【請求項 1 1 1】

前記ナノ構造は、前記界面の少なくとも 20 % にわたって均一に分散する、請求項 9 6 に記載の複合体。

【請求項 1 1 2】

前記ナノ構造は、前記界面の少なくとも 30 % にわたって均一に分散する、請求項 9 6 に記載の複合体。

【請求項 1 1 3】

前記ナノ構造は、前記界面の少なくとも 40 % にわたって均一に分散する、請求項 9 6 に記載の複合体。

10

20

30

40

50

**【請求項 114】**

前記ナノ構造は、前記界面の少なくとも 50 % にわたって均一に分散する、請求項 96 に記載の複合体。

**【請求項 115】**

前記ナノ構造は、前記界面の少なくとも 60 % にわたって均一に分散する、請求項 96 に記載の複合体。

**【請求項 116】**

前記ナノ構造は、前記界面の少なくとも 70 % にわたって均一に分散する、請求項 96 に記載の複合体。

**【請求項 117】**

前記ナノ構造は、前記界面の少なくとも 80 % にわたって均一に分散する、請求項 96 に記載の複合体。

**【請求項 118】**

前記ナノ構造は、前記界面の少なくとも 90 % にわたって均一に分散する、請求項 96 に記載の複合体。

**【請求項 119】**

前記ナノ構造は、前記界面の少なくとも 95 % にわたって均一に分散する、請求項 96 に記載の複合体。

**【請求項 120】**

前記ナノ構造は、前記界面の実質的に大部分にわたって均一に分散する、請求項 96 に記載の複合体。

**【請求項 121】**

前記ナノ構造は、100 nm 以下の平均直径を有する、請求項 96 に記載の複合体。

**【請求項 122】**

前記ナノ構造は、75 nm 以下の平均直径を有する、請求項 96 に記載の複合体。

**【請求項 123】**

前記ナノ構造は、50 nm 以下の平均直径を有する、請求項 96 に記載の複合体。

**【請求項 124】**

前記ナノ構造は、25 nm 以下の平均直径を有する、請求項 96 に記載の複合体。

**【請求項 125】**

前記ナノ構造は、10 nm 以下の平均直径を有する、請求項 96 に記載の複合体。

**【請求項 126】**

材料層の界面を形成する、第 1 材料層と、

該第 1 材料層に一体的に連結される第 2 材料層と

を含む複合体であって、該界面は、一組のナノ構造を含み、該ナノ構造の長軸は、該材料層の該界面に実質的に整列し、かつ非平行であり、該ナノ構造は、100 nm 以下の平均直径を有する、複合体。

**【請求項 127】**

前記ナノ構造は、ナノチューブ、ナノ纖維、またはナノワイヤである、請求項 126 に記載の複合体。

**【請求項 128】**

前記ナノ構造は、ナノチューブである、請求項 126 に記載の複合体。

**【請求項 129】**

前記ナノ構造は、カーボンナノチューブである、請求項 126 に記載の複合体。

**【請求項 130】**

前記ナノ構造の長軸は、前記材料層の界面に実質的に整列し、かつ垂直である、請求項 126 に記載の複合体。

**【請求項 131】**

結合材料をさらに含む、請求項 126 に記載の複合体。

**【請求項 132】**

10

20

30

40

50

前記結合材料は、導電性材料、纖維、ウィーブ、追加のポリマー材料、またはナノ構造を任意に含むポリマー材料である、請求項131に記載の複合体。

【請求項133】

前記第1および第2材料層の少なくとも1つは、纖維、プリプレグ、樹脂フィルム、乾燥ウィーブ、またはトウである、請求項126に記載の複合体。

【請求項134】

前記第1および第2材料層の少なくとも1つは、纖維および少なくとも1つのポリマー材料を含むプリプレグである、請求項126に記載の複合体。

【請求項135】

前記第1および第2材料層の少なくとも1つは、導電性材料、纖維、ウィーブ、またはナノ構造をさらに含む、請求項134に記載の複合体。

【請求項136】

前記複合材料は、本質的に同一の条件下で、前記一組の実質的に整列したナノ構造を欠いた本質的に同一の複合体と比較した場合、さらに強い機械的強度／韌性を示す、請求項126に記載の複合体。

【請求項137】

前記複合材料は、本質的に同一の条件下で、前記一組の実質的に整列したナノ構造を欠いた本質的に同一の複合体と比較した場合、さらに高い熱伝導率および／または導電率を示す、請求項126に記載の複合体。

【請求項138】

前記熱伝導率および／または導電率は、異方性である、請求項137に記載の複合体。

【請求項139】

支持材料をさらに含む、請求項126に記載の複合体。

【請求項140】

前記支持材料は、モノマー、ポリマー、纖維、または金属である、請求項139に記載の複合体。

【請求項141】

前記ナノ構造は、前記界面の少なくとも10%にわたって均一に分散する、請求項126に記載の複合体。

【請求項142】

前記ナノ構造は、前記界面の少なくとも20%にわたって均一に分散する、請求項126に記載の複合体。

【請求項143】

前記ナノ構造は、前記界面の少なくとも30%にわたって均一に分散する、請求項126に記載の複合体。

【請求項144】

前記ナノ構造は、前記界面の少なくとも40%にわたって均一に分散する、請求項126に記載の複合体。

【請求項145】

前記ナノ構造は、前記界面の少なくとも50%にわたって均一に分散する、請求項126に記載の複合体。

【請求項146】

前記ナノ構造は、前記界面の少なくとも60%にわたって均一に分散する、請求項126に記載の複合体。

【請求項147】

前記ナノ構造は、前記界面の少なくとも70%にわたって均一に分散する、請求項126に記載の複合体。

【請求項148】

前記ナノ構造は、前記界面の少なくとも80%にわたって均一に分散する、請求項126に記載の複合体。

10

20

30

40

50

**【請求項 149】**

前記ナノ構造は、前記界面の少なくとも 90 % にわたって均一に分散する、請求項 126 に記載の複合体。

**【請求項 150】**

前記ナノ構造は、前記界面の少なくとも 95 % にわたって均一に分散する、請求項 126 に記載の複合体。

**【請求項 151】**

前記ナノ構造は、前記界面の実質的に大部分にわたって均一に分散する、請求項 126 に記載の複合体。

**【請求項 152】**

前記ナノ構造は、75 nm 以下の平均直径を有する、請求項 126 に記載の複合体。

**【請求項 153】**

前記ナノ構造は、50 nm 以下の平均直径を有する、請求項 126 に記載の複合体。

**【請求項 154】**

前記ナノ構造は、25 nm 以下の平均直径を有する、請求項 126 に記載の複合体。

**【請求項 155】**

前記ナノ構造は、10 nm 以下の平均直径を有する、請求項 126 に記載の複合体。

**【請求項 156】**

凝集構造を形成するために互いに関連する複数の纖維を含む基板と、

一組の整列したナノ構造が該構造の全体にわたって本質的に均一に分散するように、該複数の纖維に関連して配列された該ナノ構造と  
を含む、複合体。

**【請求項 157】**

前記ナノ構造は、ナノチューブ、ナノ纖維、またはナノワイヤである、請求項 156 に記載の複合体。

**【請求項 158】**

前記ナノ構造は、ナノチューブである、請求項 156 に記載の複合体。

**【請求項 159】**

前記ナノ構造は、カーボンナノチューブである、請求項 156 に記載の複合体。

**【請求項 160】**

前記基板は、纖維、纖維のトウ、またはウィーブを含む、請求項 156 に記載の複合体。

。

**【請求項 161】**

前記ナノ構造は、100 nm 以下の平均直径を有する、請求項 156 に記載の複合体。

**【請求項 162】**

前記ナノ構造は、75 nm 以下の平均直径を有する、請求項 156 に記載の複合体。

**【請求項 163】**

前記ナノ構造は、50 nm 以下の平均直径を有する、請求項 156 に記載の複合体。

**【請求項 164】**

前記ナノ構造は、25 nm 以下の平均直径を有する、請求項 156 に記載の複合体。

**【請求項 165】**

前記ナノ構造は、10 nm 以下の平均直径を有する、請求項 156 に記載の複合体。

**【請求項 166】**

前記纖維の少なくとも 10 % は、それらの表面全体に本質的に均一に付着したナノ構造を有する、請求項 156 に記載の複合体。

**【請求項 167】**

前記纖維の少なくとも 20 % は、それらの表面全体に本質的に均一に付着したナノ構造を有する、請求項 156 に記載の複合体。

**【請求項 168】**

前記纖維の少なくとも 30 % は、それらの表面全体に本質的に均一に付着したナノ構造

10

20

30

40

50

を有する、請求項 1 5 6 に記載の複合体。

【請求項 1 6 9】

前記纖維の少なくとも 40% は、それらの表面全体に本質的に均一に付着したナノ構造を有する、請求項 1 5 6 に記載の複合体。

【請求項 1 7 0】

前記纖維の少なくとも 50% は、それらの表面全体に本質的に均一に付着したナノ構造を有する、請求項 1 5 6 に記載の複合体。

【請求項 1 7 1】

前記纖維の少なくとも 60% は、それらの表面全体に本質的に均一に付着したナノ構造を有する、請求項 1 5 6 に記載の複合体。

【請求項 1 7 2】

前記纖維の少なくとも 70% は、それらの表面全体に本質的に均一に付着したナノ構造を有する、請求項 1 5 6 に記載の複合体。

【請求項 1 7 3】

前記纖維の少なくとも 80% は、それらの表面全体に本質的に均一に付着したナノ構造を有する、請求項 1 5 6 に記載の複合体。

【請求項 1 7 4】

前記纖維の少なくとも 90% は、それらの表面全体に本質的に均一に付着したナノ構造を有する、請求項 1 5 6 に記載の複合体。

【請求項 1 7 5】

前記纖維の少なくとも 95% は、それらの表面全体に本質的に均一に付着したナノ構造を有する、請求項 1 5 6 に記載の複合体。

【請求項 1 7 6】

前記纖維の実質的に大部分は、それらの表面全体に本質的に均一に付着したナノ構造を有する、請求項 1 5 6 に記載の複合体。

【請求項 1 7 7】

前記構造は、纖維、纖維のトウまたはウィーブである、請求項 1 5 6 に記載の複合体。

【請求項 1 7 8】

それぞれ接合表面を有する、第 1 および第 2 プリプレグ複合層を提供するステップと、一組の実質的に整列したナノチューブが、該接合表面の少なくとも 10% の表面上または表面内に均一に分散するように、該第 1 および第 2 複合層の少なくとも 1 つの該接合表面上または表面内に該ナノチューブを配列するステップと、

該層の界面を形成するために、それぞれの接合表面を介して該第 1 および第 2 複合層を互いに結合させるステップであって、該界面は、該一組の実質的に整列したナノチューブを含む、ステップと、

該ナノチューブとプリプレグ複合層を結合させるために、該プリプレグを硬化するステップと

を含む、複合体を形成する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

(連邦政府支援による研究または開発)

本発明は、以下の政府による契約 (D M I - 0 5 2 1 9 8 5 (全米科学財団により付与)) の下でなされた。政府は本発明において一定の権利を有する。

【0 0 0 2】

(発明の分野)

本発明は、概して、ナノ構造を含む複合材料であるナノ構造の合成および処理、ならびに関連するシステムおよび方法に関する。

【背景技術】

10

20

30

40

50

## 【0003】

## (発明の背景)

複合体は、2つ以上の構成要素を含む異成分を含む構造であり、各構成要素の個別の特性および、該当する場合、相乗効果を利用する組み合わせである。先端複合体は、配向性（異方特性）を有する材料が形成されるように、通常、整列した、または織り込まれた纖維である、加工された（例えば、人工の）纖維が基質に埋め込まれた材料の階級を言及する。先端複合体の一般例として、連続的に整列した炭素纖維（堅い／強い／軽い）がポリマー（エポキシ）基質に埋め込まれた黒鉛エポキシ（Gr/Ep）がある。これらの材料は、他の用途として、ステルス爆撃機および兵士、およびスポーツ用品において使用されている。複数の材料を含む先端複合システムは、軽量化により良い結果が得られる用途においても有用である。

10

## 【0004】

マクロ先端複合体を含む、他の材料とカーボンナノチューブ（CNT）を組み合わせることによって、強化された物理的特性、特に、強化された工学的性質を有するさらに新しい材料を作ることができる。具体的には、CNTは、研究され、ポリマーの補強として広く適用されている。CNTは、例えば、個別のCNTが熱可塑性物質に埋め込まれ、その後、抜き取られる、いくつかのポリマーへの強い接着を示すことが証明されている。複合材料におけるCNTの使用が研究されている一方、既存のCNT処理技術は、しばしば、いくつかの欠点を示す。例えば、CNTの合成によって、しばしば、直径が大きく、長さが十分ではない構造物が得られ、CNT軸の整列は好ましくない。また、通常、二次材料によってCNTを均一に湿潤する必要がある、二次材料におけるCNTの分散は、しばしば、CNT凝集によって妨げられる。最後に、特に、大きい（例えば、およそミクロンの直径）先端纖維、二次材料（基質）、および二次材料において正確に整列したCNTを含むシステムにおいてナノチューブの整列が好ましい場合、二次材料においてCNTを整列させることは、一般的に困難かもしれない。これらの欠点の1つ以上を示す、CNTの無秩序な配列および／または低い体積分率を含む複合体の多数の例がある。

20

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

したがって、改良された材料および方法が必要である。

30

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

## (発明の概要)

本発明は、複合体（composite article）を形成する方法を提供し、該方法は、それぞれ接合表面を有する、第1および第2基板を提供するステップと、一組の実質的に整列したナノ構造が、接合表面の少なくとも10%の表面上または表面内に均一に分散するように、第1および第2基板の少なくとも1つの接合表面上または表面内にナノ構造を配列するステップと、基板の界面を形成するために、それぞれの接合表面を介して第1および第2基板を互いに結合させるステップであって、界面は、一組の実質的に整列したナノ構造を含むステップと、を含む方法を提供する。

40

## 【0007】

本発明は、それぞれ接合表面を有する、第1および第2基板を提供するステップと、第1および第2基板の少なくとも1つの接合表面上または表面内に一組の実質的に整列したナノ構造を配列するステップであって、ナノ構造は、100nm以下の平均直径を有するステップと、基板の界面を形成するために、それぞれの接合表面を介して第1および第2基板を互いに結合させるステップであって、界面は、一組の実質的に整列したナノ構造を含むステップと、を含む、複合体を形成する方法も提供する。

## 【0008】

本発明は、凝集構造を形成するために、互いに関連する複数の纖維を含む基板を提供するステップと、一組の実質的に整列したナノ構造が、構造の全体にわたって本質的に均一

50

に分散するように、複数の纖維に関連してナノ構造を配列するステップと、を含む、複合体を形成する方法も提供する。

#### 【0009】

本発明は、それぞれ接合表面を有する、第1および第2プリプレグ複合層を提供するステップと、一組の実質的に整列したナノチューブが、接合表面の少なくとも10%の表面上または表面内に均一に分散するように、第1および第2複合層の少なくとも1つの接合表面上または表面内にナノチューブを配列するステップと、層の界面を形成するために、それぞれの接合表面を介して第1および第2複合層を互いに結合させるステップであって、界面は、一組の実質的に整列したナノチューブを含むステップと、ナノチューブとプリプレグ複合層を結合させるために、プリプレグを硬化するステップと、を含む、複合体を形成する方法も提供する。

10

#### 【0010】

本発明は、表面上または表面内に一組の実質的に整列したナノ構造を含む表面を基板に提供するステップであって、ナノ構造の長軸は、表面と実質的に非平行の配向に実質的に整列するステップと、ナノ構造の長軸が、表面と平行の配向に実質的に整列するように、ナノ構造の配向を変更するための機械的なツールで基板を処理するステップと、を含む複合体を形成する方法も提供する。

#### 【0011】

本発明は、材料層の界面を形成する、第1材料層と、第1材料層に一体的に連結される第2材料層と、を含む複合体であって、界面は、界面の少なくとも10%にわたって均一に分散した一組のナノ構造を含み、ナノ構造の長軸は、材料層の界面に非平行に実質的に整列する、複合体にも関する。

20

#### 【0012】

本発明は、材料層の界面を形成する、第1材料層と、第1材料層に一体的に連結される第2材料層と、を含む複合体であって、界面は、一組のナノ構造を含み、ナノ構造の長軸は、材料層の界面に非平行に実質的に整列し、ナノ構造は、100nm以下の平均直径を有する、複合体にも関する。

#### 【0013】

本発明は、凝集構造を形成するために、互いに関連する複数の纖維を含む基板と、一組の実質的に整列したナノ構造が、構造の全体にわたって本質的に均一に分散するように、複数の纖維に関連して配列されたナノ構造と、を含む、複合体にも関する。

30

#### 【0014】

本発明は、触媒材料を含む表面を成長基板に提供するステップと、成長基板の第1部分を、表面でナノ構造の触媒形成を引き起こすために選択された一組の条件に曝すステップと、成長基板の第1部分を一組の条件に曝している間に、ナノ構造を成長基板の表面の第2部分から除去するステップと、暴露および除去動作を該成長基板で少なくとも1回繰り返すステップと、を含む、ナノ構造を成長させる方法も提供する。

#### 【0015】

本発明は、第1触媒材料を含む表面を成長基板に提供するステップと、成長基板の第1部分を、表面でナノ構造の触媒形成を引き起こすために選択された第1一組の条件に曝すステップと、成長基板の第1部分を第1一組の条件に曝している間に、第1触媒材料を再活性させる、または第1触媒材料を第2触媒材料に交換するために選択された第2一組の条件で、成長基板の第2部分を処理するステップと、を含む、ナノ構造を成長させる方法も提供する。

40

#### 【0016】

本発明は、第1触媒材料を含む表面を成長基板に提供するステップと、成長基板を、表面でナノ構造の触媒形成を引き起こすために選択された第1一組の条件に曝すステップと、ナノ構造を成長基板の表面から除去するステップと、第1触媒材料を再活性させる、または第1触媒材料を第2触媒材料に交換するために選択された第2一組の条件で、成長基板を処理するステップと、を含む、ナノ構造を成長させる方法も提供する。

50

**【 0 0 1 7 】**

本発明は、その上にナノ構造を成長させるために適切な表面を有する成長基板であって、触媒材料を含む成長基板と、成長基板の表面を、成長基板の表面でナノ構造の触媒形成を引き起こすために選択された一組の条件に曝すことができる領域と、成長基板の表面を、ナノ構造を成長基板の表面から除去するために選択された一組の条件に曝すことができる領域と、を含む、ナノ構造を成長させるシステムも提供する。

**【 0 0 1 8 】**

本発明は、その上にナノ構造を成長させるために適切な表面を有する成長基板と、成長基板の表面を、成長基板の表面でナノ構造の触媒形成を引き起こすために選択された一組の条件に曝すことができる領域と、成長基板の表面を、ナノ構造を成長基板の表面から除去するために選択された一組の条件に曝すことができる領域と、成長基板の表面を、第1触媒材料を再活性させる、または第1触媒材料を第2触媒材料に交換するために選択された一組の条件に曝すことができる領域であって、成長基板は、回転可能で中が空洞の円筒形の基板であり、ナノ構造は、成長基板の表面に直接形成される、領域と、を含む、ナノ構造を成長させるシステムも提供する。

10

**【 0 0 1 9 】**

本発明は、その上にナノ構造を成長させるために適切な表面を有する成長基板であって、表面は、位相的に連続する表面である、成長基板と、成長基板の表面の第1部分を、成長基板の表面でナノ構造の触媒形成を引き起こすために選択された一組の条件に曝すことができる領域と、成長基板から触媒材料を実質的に除去せずに、成長基板の表面の第2部分を、成長基板の表面からナノ構造を除去するために選択された一組の条件に曝すことができる領域と、成長基板の表面の第3部分を、成長基板の表面で触媒材料を化学的に処理するために選択された一組の条件に曝すことができる領域であって、実施中には、少なくとも2つの領域が同時に行われる、領域と、を含む、ナノ構造を成長させるシステムも提供する。

20

**【 0 0 2 0 】**

本発明の他の局面、実施例および特徴は、添付図面とともに検討される場合、以下の詳述から明らかとなる。添付図は、概略図であり、正しい縮尺で描かれていない。明瞭にするために、すべての構成要素は、各図において示されているわけではなく、当業者が本発明を理解できるようにするために説明図が不必要である場合、示される本発明の各実施例のすべての構成要素も示されるわけではない。本明細書に援用される、すべての特許出願および特許は、全体として参照することにより本明細書に援用される。矛盾がある場合、定義を含む本明細書が統制する。

30

**【 図面の簡単な説明 】****【 0 0 2 1 】**

【図1A】図1Aは、円筒形の成長基板の表面にあるナノ構造の成長を示す。

30

【図1B】図1Bは、成長基板にある触媒ナノ粒子から成長させるカーボンナノチューブの略図を示す。

【図1C】図1Cは、成長基板にあるナノ構造の膜の製造における種々の段階を示す。

40

【図2】図2は、成長基板の再循環を含む、ナノ構造の連続成長のための連続処理における種々の段階を示す。

【図3】図3は、ナノ構造の成長の連続処理に使用される連続的に再循環する成長基板を示す。

【図4】図4は、ナノ構造の成長のための多孔性成長基板を示す。

【図5】図5は、ローラにあるナノ構造の成長のための成長基板に反応材料を供給することができる構成要素に配列された成長基板を示す。

【図6】図6は、本発明の一実施例による、成長基板から受入基板へのナノ構造の連続転写を示す。

【図7A】図7は、(a)整列したナノ構造の層および(b)整列したナノ構造のパターンに対する、ナノ構造の整列を変更するための処理を示す。

50

【図 7 B】図 7 は、(a) 整列したナノ構造の層および(b) 整列したナノ構造のパターンに対する、ナノ構造の整列を変更するための処理を示す。

【図 8】図 8 は、2つの材料の間にある界面での補強ナノ構造の「柱」の配置を示す。

【図 9 A】図 9 A は、材料内で隣接する繊維のナノチューブの層内相互作用を示す。

【図 9 B】図 9 B は、複合体の隣接する構成要素のナノチューブの層内相互作用を示す。

【図 9 C】図 9 C は、整列したナノ構造を含む材料の形成における種々の段階を示す。

【図 9 D】図 9 D は、整列したナノ構造を含む複合材料の形成における種々の段階を示す。

【図 9 E】図 9 E は、整列したナノ構造を含む複合材料の形成を示す。

【図 9 F】図 9 F は、2つの材料層を含む複合材料および材料層の間にある整列したナノ構造を含む界面を示す。

【図 9 G】図 9 G は、各繊維が、繊維の表面に配列したナノ構造を有する、織りパターンに配列された一組の繊維を含む材料を示す。

【図 10】図 10 は、ナノ構造の半径の機能としての抵抗比のグラフを示す。

【図 11】図 11 は、整列したカーボンナノチューブの「フォレスト」の(a) 斜位 SEM 画像(尺度 650 μm、70 度の傾斜台)および(b) 側面 SAM 画像(尺度 0.5 μm)を示す。

【図 12】図 12 は、石版のようなパターンの Fe / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒から成長した、(a) カーボンナノチューブ柱の配列および(b) カーボンナノチューブの複雑なパターンを示す。

【図 13】図 13 は、カーボンナノチューブの整列した膜からの多層カーボンナノチューブの HRTEM 画像を示す(初期尺度 20 nm; 挿入尺度 10 nm)。

【図 14】図 14 は、(a) 100 / 500 / 200 sccm の C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> / H<sub>2</sub> / Ar、15 分の同じ成長時間、異なる温度で成長させた整列したカーボンナノチューブ膜の最終的厚さ、および(b) 750 、15 分の同じ成長時間、異なる C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> の流れ(500 / 200 sccm の H<sub>2</sub> / Ar に加えて)で成長した整列させたカーボンナノチューブ膜の最終的厚さを示す。

【図 15】図 15 は、(a) 100 ミクロンおよび(b) 20 ミクロン規模で、鉄触媒材料を含んだ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 繊維の SEM 画像を示す。

【図 16】図 16 は、(a) カーボンナノチューブでコーティングされた Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 繊維(20 ミクロン規模)および(b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 繊維にあるカーボンナノチューブの整列(1 ミクロン規模)を示す。

【図 17】図 17 は、(a) 50 倍および(b) 250 倍の倍率でのカーボンナノチューブでコーティングされた Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 繊維の SEM 画像を示す。

【図 18】図 18 は、(a) 1 mM の Fe 溶液、(b) 10 mM の Fe 溶液、および(c) 100 mM の Fe 溶液で化学気相堆積(CVD)した、鉄触媒材料でコーティングした Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 繊維の SEM 画像、および(d) 100 mM の Fe 溶液における、急速加熱 CVD シーケンスによって形成したコーティングした繊維の SEM 画像を示す。

【図 19 A】図 19 A は、エポキシによる柱の効果的な湿潤を示す、エポキシ基質に埋め込まれた整列したカーボンナノチューブ柱の配列の SEM 画像を示す。

【図 19 B】図 19 B は、ナノチューブ / エポキシ界面を示す、埋め込まれたカーボンナノチューブ柱の拡大図を示す。

【図 20 - 1】図 20 A は、カーボンナノチューブ湿潤の有効性が示された、浸水処理による、カーボンナノチューブの「フォレスト」が突き通ったエポキシの SEM 画像を示す。図 20 B は、カーボンナノチューブ / エポキシの集合の断面図を示す。

【図 20 - 2】図 20 C は、5 % 以下の体積分率のカーボンナノチューブ / SU-8 複合体の SEM 画像を示す。

【図 20 - 3】図 20 D は、より高い倍率の、5 % 以下の体積分率のカーボンナノチューブ / SU-8 複合体の別の SEM 画像を示す。図 20 E は、10 % の体積分率のカーボンナノチューブ / RTM6 複合体の SEM 画像を示す。

10

20

30

40

50

【図20-4】図20Fは、より高い倍率の、10%の体積分率のカーボンナノチューブ/RTM6複合体の別のSEM画像を示す。

【図21】図21は、(a)200ミクロンおよび(b)20ミクロン規模で、表面にカーボンナノチューブのフォレストを含む、プリプレグのSEM画像を示す。

【図22】図22は、(a)200ミクロンおよび(b)10ミクロン規模で、黒鉛/エポキシプリプレグの2つの層の間にあるカーボンナノチューブ層を含む複合材料のSEM画像、および(c)複合材料の破壊靭性の増加を示すグラフを示す。

【図23】図23は、複合構造の真空を使用した硬化を示す。

【図24A】図24Aは、カーボンナノチューブ/アルミナ/エポキシのナノ加工積層板の写真を示す。

【図24B】図24Bは、カーボンナノチューブ/アルミナ/エポキシのナノ加工積層板の切り見本の写真を示す。

【図25A】図25Aは、短せん断梁(SBS)装置に配置されたカーボンナノチューブを含む複合構造を示す。

【図25B】図25Bは、カーボンナノチューブがある場合または、ない場合での複合構造のSBS試験結果を示す。

【図26】図26は、黒鉛纖維に成長したカーボンナノチューブのSEM画像を示す。

【図27A】図27A～Dは、シリコン基板から黒鉛/エポキシプリプレグへ埋め込まれたカーボンナノチューブのSEM画像を示す。

【図27B】図27A～Dは、シリコン基板から黒鉛/エポキシプリプレグへ埋め込まれたカーボンナノチューブのSEM画像を示す。

【図27C】図27A～Dは、シリコン基板から黒鉛/エポキシプリプレグへ埋め込まれたカーボンナノチューブのSEM画像を示す。

【図27D】図27A～Dは、シリコン基板から黒鉛/エポキシプリプレグへ埋め込まれたカーボンナノチューブのSEM画像を示す。

【図28A】図28A～Cは、完全に湿潤したカーボンナノチューブ/エポキシ柱のSEM画像を示す。

【図28B】図28A～Cは、完全に湿潤したカーボンナノチューブ/エポキシ柱のSEM画像を示す。

【図28C】図28A～Cは、完全に湿潤したカーボンナノチューブ/エポキシ柱のSEM画像を示す。

【図29】図29は、完全に湿潤し、規則的に分布した纖維が見られる、カーボンナノチューブ/アルミナ纖維/エポキシの層内構造のSEM画像を示す。

【図30】図30は、(a)コーティングされていないアルミナ布、(b)触媒材料適用後のアルミナ布、(c)調整済み触媒を有するアルミナ布、および(d)布の纖維の表面に成長したカーボンナノチューブを含む、カーボンナノチューブ成長の異なる段階におけるアルミナ布のサンプルを示す。

【図31A】図31Aは、複合体が、2つの銀塗布電極の間に配置され、その電気特性が測定された、導電率試験用の実験装置を図式的に示す。

【図31B】図31Bは、電気抵抗率測定の結果を示す。

【図32A】図32は、(a)カーボンナノチューブ成長条件への暴露の間隔での、成長基板に成長した、整列したカーボンナノチューブの膜の厚さの実時間測定、(b)製造されたカーボンナノチューブ膜のSEM画像、および(c)各層が、1間隔当たりのカーボンナノチューブの成長を表す、カーボンナノチューブの層の分離を示す。

【図32B】図32は、(a)カーボンナノチューブ成長条件への暴露の間隔での、成長基板に成長した、整列したカーボンナノチューブの膜の厚さの実時間測定、(b)製造されたカーボンナノチューブ膜のSEM画像、および(c)各層が、1間隔当たりのカーボンナノチューブの成長を表す、カーボンナノチューブの層の分離を示す。

【図32C】図32は、(a)カーボンナノチューブ成長条件への暴露の間隔での、成長基板に成長した、整列したカーボンナノチューブの膜の厚さの実時間測定、(b)製造さ

れたカーボンナノチューブ膜のSEM画像、および(c)各層が、1間隔当たりのカーボンナノチューブの成長を表す、カーボンナノチューブの層の分離を示す。

【図33】図33は、(a)堆積の後で、任意の熱または化学処理の前、(b)アルゴン雰囲気における加熱および、それに続く冷却の後、(c)アルゴン/H<sub>2</sub>雰囲気における加熱および、それに続く冷却の後の、シリコン基板にあるFe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1/10nm)担持触媒膜の表面トポグラフィーのAFM画像を示す。

【図34A】図34Aは、回転式電気接触を使用する、抵抗で加熱された成長基板の略図を示す。

【図34B】図34Bは、成長基板でナノ構造の成長が可能となるように、成長基板の端部のみに接触する上部接触を示す。

【図35】図35は、差圧およびフローシールを使用して隔離され、ナノ構造を成長させる基板の表面から、ガスが供給される、近接する雰囲気地帯を含む成長基板の略図を示す。

【図36】図36は、差圧およびフローシールを使用して隔離され、ガスが、基板にある孔または穴を介して供給される、近接する雰囲気地帯を含む成長基板の略図を示す。

【発明を実施するための形態】

【0022】

本発明は、一般的に、ナノ構造を含む複合材料であるナノチューブの合成および処理、および関連するシステムおよび方法に関する。

【0023】

一般的に、本発明は、ナノ構造の長軸が実質的に整列され得る、基板の表面にナノチューブ(例えば、カーボンナノチューブ)等のナノ構造を均一に成長させるための方法を提供する。ナノ構造は、複合材料等の種々の用途に使用するためにさらに処理できる。例えば、一組の整列したナノ構造は、材料の特性を強化するために、バルク形成または別の表面に形成され、別の材料へ転写できる。場合によっては、ナノ構造は、例えば、2つの材料または層の間にある界面に機械的補強を与える等、材料の機械的性質を強化できる。場合によっては、ナノ構造は、材料の温度特性および/または電子特性を強化できる。場合によっては、整列したナノ構造は、機械的、熱的、電気的および/または他の特性を含む、材料の1つ以上の異方特性を調整する能力を提供することができる。本発明は、バッチ処理および連続処理を含む、ナノ構造を成長させるためのシステムおよび方法も提供する。

【0024】

本発明は、材料上または表面内に配列される場合、材料の特性を強化するために十分な長さおよび/または直径を有する、実質的に整列したナノ構造を製造するシステムおよび方法を有利に提供する。また、本明細書に記載されるナノ構造は、種々の基質材の中で均一に分散することがあり、それによって、改善された機械的、熱的、電気的または他の特性を有する複合構造の形成が容易になってもよい。本発明の方法によって、時には転写基板上で、ナノチューブ、ナノワイヤ、ナノ纖維等を含む、ナノ構造の連続的で拡張可能な製造も可能になってもよい。本明細書で使用されるように、「ナノ構造」という用語は、10、100、1000、10,000以上の縦横比が生じる、ナノメートル程度の直径および、ミクロンからミリメートル程度の長さを有する細長い化学構造を言及する。場合によっては、ナノ構造は、1μm未満、100nm未満、50nm、25nm未満、10nm未満、または、場合によっては、1nm未満の直径を有することがある。通常、ナノ構造は、円筒形または実質的に円筒形の形を有してもよい。場合によっては、ナノ構造は、カーボンナノチューブ等の、ナノチューブであってもよい。

【0025】

本発明の方法は、一般的に、成長基板の表面でのナノ構造の成長を含み得、成長基板は、成長基板の表面上または表面内に配置された触媒材料を含む。成長基板は、実質的に平面を含む基板または非平面を含む基板を含む、任意の形を有してもよい。いくつかの実施例では、成長基板は、四角形、長方形、三角形、円形、卵形等を含む、幅広い断面形状を

10

20

30

40

50

有する細長い構造であってもよい。場合によっては、成長基板は、纖維、トウ、帯、ウィーブ、またはテープであってもよい。場合によっては、成長基板は、纖維等の円筒形の基板であってもよい。例えば、図1Aは、直径101を有する纖維100を示す。触媒材料は、成長基板102を形成するための、例えば、金属ナノ粒子またはその前駆体として纖維の表面に形成されてもよい。成長基板の表面で触媒形成および/またはナノ構造の成長を生じさせるために選択された一組の条件への成長基板の暴露によって、長さ104を有し、成長基板の表面にある隣接するナノ構造から離れた距離105に配置された一組の実質的に整列したナノ構造103が製造されてもよい。

#### 【0026】

図1Bは、成長基板にある触媒材料（例えば、ナノ粒子）から成長させるナノ構造の略図を示す。触媒材料107は、成長基板106の表面に配置され、ナノ構造の成長を容易にするために選択された一組の条件の下にある場合、ナノ構造108は、触媒材料107から成長できる。ナノ構造前駆体材料109（例えば、炭化水素ガス、アルコール蒸発分子、または他の炭素含有種）は、成長基板106に送達され、成長基板の表面、触媒材料の表面、および/または触媒材料と成長基板との間にある界面に接触または突き通ってもよい。カーボンナノチューブの成長において、例えば、炭素が前駆体分子から解離するように、ナノ構造前駆体材料は、炭素を含み得、連続成長とともに通常の配向108aに、成長基板から上向きに押された、成長しているカーボンナノチューブに組み込まれてもよい。

#### 【0027】

いくつかの実施例では、表面に形成された一組の実質的に整列したナノ構造は、ナノ構造の長軸が、成長基板の表面に対して実質的に非平面となるように、配向付けられてもよい。場合によっては、ナノ構造の長軸は、成長基板の表面に対して実質的に垂直方向に配向付けられ、ナノ構造の「フォレスト」を形成する。下記にさらに十分に説明されるように、本発明のいくつかの実施例の有利な特徴は、ナノ構造の「フォレスト」のナノ構造の整列は、その後の処理（例えば、他の表面への転写および/またはポリマー等の二次材料とフォレストの組み合わせ）の後でも実質的に維持されることであってもよい。

#### 【0028】

本発明は、材料層の界面を形成する、第1材料層、および第1材料層と一体的に連結された第2材料層を含む種々の複合体を提供する。界面は、ナノ構造の長軸が、材料層の界面と非平行に実質的に整列した、一組のナノ構造を含み得る。場合によっては、ナノ構造は、界面の少なくとも10%、または界面の少なくとも20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%、95%、または100%にわたって均一に分散してもよい。本明細書で使用されるように、「界面の少なくとも10%にわたって均一に分散する」とは、界面の面積の少なくとも10%にかかるナノ構造の実質的に均一な配列を言及する。つまり、ナノ構造は、束または小粒の異成分を含む配列ではなく、主として界面の面積にわたって均一に配列される。

#### 【0029】

場合によっては、ナノ構造は、第1材料層に関連するナノ構造が、第2材料層の少なくとも一部に突き通れるように、配列されてもよい。同様に、第2材料層に関連してもよいナノ構造も、第1材料層の少なくとも一部に突き通ってもよい。この配列において、第1材料層と第2材料層との間にある界面は、第1および第2材料層から離散および/または分離した層を形成しない。むしろ、第1材料層と第2材料層との間の結合は、両材料層からのナノ構造の相互侵入によって強化される。例えば、図9Bは、基板930および基板940を含む複合体を示し、基板940の構成要素（例えば、纖維）に関連するナノ構造941は、基板930の少なくとも一部に接触するために、基板930と基板940との間にある界面に突き通る。異なる基板のナノ構造の間のこの絡み合いは、基板の間の界面を補強する。具体例では、図9Fは、界面956を形成するために接合した、第1材料層952および第2材料層954を有する複合体950を示し、異なる材料層のナノ構造は、基板の間の界面を絡ませ、補強してもよい。

10

20

30

40

50

## 【0030】

いくつかの実施例では、本発明は、凝集構造を形成するために互いに関連する複数の纖維を有する基板、および複数の纖維に関連して配列される一組のナノ構造を含む複合体を提供する。図9Aに示されるように、基板922は、纖維の表面に実質的に均一に配列されたナノ構造920を有する複数の纖維921を含み得る。場合によっては、ナノ構造は、纖維の表面の実質的に大部分にわたって、放射状に、かつ均一に配列されてもよい。隣接する纖維のナノ構造は、纖維の間の相互作用を補強するために、相互に作用してよく、特性を強化する。場合によっては、ナノ構造は、構造の全体にわたって本質的に均一に分散する。例えば、構造は、纖維のトウ、纖り合わされた、または編まれた纖維を含む構造、ウィーブ、または凝集構造を形成するために互いに接触した複数の纖維を含む他の構造であってもよい。隣接する纖維からのナノ構造の相互作用は、複合体の特性を強化し、個別の纖維の間にある相互作用を補強する。場合によっては、構造は、基板の表面で暴露される一組の纖維および基板の表面で暴露されない一組の纖維を含み、すなわち、纖維は、基板の内側に配置される。別の場所では、個別の纖維が、基板の表面で暴露される1つ以上の部分および基板の表面で暴露されない1つ以上の部分を含むように、基板は、纖維の配列を含み得る。例えば、図9Gに示されるように、個別の纖維が、物質960の表面で暴露される部分および別の部分が表面で暴露されないように、別の纖維に接触した、または覆われた別の部分を含み得る場合、物質960は、纖りパターンで配列された複数の纖維を含む。図9Gに示されるように、纖維966のナノ構造が、隣接する纖維968のナノ構造と相互に作用できるように、纖維966は、纖維の表面積にわたって本質的に均一に分散したナノ構造を含み得る。

10

20

30

## 【0031】

複数の纖維を含む構造にわたって本質的に均一にナノ構造を配列する能力によって、全体構造の機械的強度が強化される。例えば、凝集構造を形成する複数の纖維を含む他の周知のシステムでは、ナノ構造または他の補強材は、構造の内部ではなく、構造の表面にのみ配列されてもよい。1つ以上の纖維が、基板として凝集構造を形成するために、互いに関連する実施例では、基板の「表面」とは、基板の外側端で画定される最外連続境界を言及する。例えば、纖維の網目、または纖維の一部が、上部と下部連続境界との間に配置され、上部および下部連続境界を越えて延在しないように、基板は、上部連続境界および下部連続境界を含み得る。つまり、基板の表面は、場合によっては、基板の位相表面を言及しない場合があり、すなわち、基板の表面に垂直な方向から基板に導入された種によって最初に接触されてもよい基板の一部を言及しない。むしろ、「表面」とは、基板の最外側端で画定される平面を言及する場合がある。図9Fに示されるように、例えば、物質950の「表面」は、平面950Aによって示される。同様に、図9Gに示されるように、物質960の「表面」は、平面960Aによって示される。

40

## 【0032】

本発明は、複合体が、複合体の1つ以上の特性を強化するために、複合体内に配置されたナノチューブ、または他のナノ構造を含む、複合体を形成するための方法も提供する。例えば、ナノ構造は、2つの基板または基板内にある2つの構成要素等の、物質の少なくとも2つの構成要素に接触するように配置されてもよい。場合によっては、物質は、異なる構成要素のナノ構造の相互作用が、物質の特性を強化できるように、それぞれナノ構造を含む構成要素である第1構成要素および第2構成要素を含み得る。場合によっては、ナノ構造は、材料または基板内にある構成要素の層内相互作用を強化するために配列されてもよい。場合によっては、ナノ構造は、複合構造内にある2つの基板または層の層内相互作用を強化するために配列されてもよい。いくつかの実施例では、ナノ構造は、ナノ構造が、2つの基板の間の結合を機械的に増強する、そうでなければ、強化できる、2つの基板の間にある界面で配置されてもよい。

## 【0033】

いくつかの実施例では、方法は、それぞれ接合表面を有する、第1および第2基板を提供するステップと、第1および第2基板の少なくとも1つの接合表面上または表面内に一

50

組の実質的に整列したナノ構造を配列するステップとを含み得る。その後、第1および第2基板は、界面が、一組の実質的に整列したナノ構造を含む、基板の界面を形成するために、それぞれの接合表面を介して互いに結合されてもよい。場合によっては、ナノ構造は、接合表面の少なくとも10%、場合によっては、接合表面の少なくとも20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%、95%、または100%の表面上または表面内に均一に分散する。本明細書で使用される場合、「接合表面の少なくとも10%の表面上または表面内に均一に分散する」とは、接合表面の面積の少なくとも10%にわたるナノ構造の実質的に均一な配列を言及する。

#### 【0034】

場合によっては、配列は、第1および第2基板の少なくとも1つの表面上にナノ構造を触媒により形成するステップを含む。ナノ構造は、単独または1つ以上の支持材料と組み合わせて、基板の表面に配列されてもよい。例えば、一組のナノ構造は、成長基板に含まれ得、一組の実質的に整列したナノ構造が、基板の接合表面上または表面内に配列できるよう、第1および第2基板の少なくとも1つと接触してもよい。成長基板は、独立ナノ構造として、またはポリマー材料、炭素纖維等の支持材料と組み合わせて、ナノ構造を含み得る。成長基板は、第1および第2基板の互いとの結合の前に、接合表面上または表面内の一組の実質的に整列したナノ構造から任意で分離されてもよい。場合によっては、基板は、纖維、プリプレグ、樹脂フィルム、乾燥ウィーブ、またはトウであってもよい。一実施例では、第1および第2基板の少なくとも1つは、纖維を含むプリプレグおよびポリマー材料（例えば、エポキシ）であってもよい。基板は、導電性材料、纖維、ウィーブ、または基板の全体にわたって分散したナノ構造（例えば、ナノチューブ）等の種々の材料をさらに含み得る。

10

20

30

40

#### 【0035】

場合によっては、複合材料は、本質的に同一の条件下で、一組の実質的に整列したナノ構造を欠いた本質的に同一の材料と比較した場合、より強い機械的強度および/または韌性を示してもよい。場合によっては、複合材料は、本質的に同一の条件下で、一組の実質的に整列したナノ構造を欠いた本質的に同一の複合材料と比較した場合、より高い熱伝導率および/または導電率を示してもよい。場合によっては、熱伝導率、導電率、および/または他の特性（例えば、電磁的特性、比熱等）は、異方性であってもよい。

#### 【0036】

1つ以上の接合表面にナノ構造を配列した後、方法は、接合表面のナノ構造に1つ以上の支持材料を追加するステップをさらに含み得る。支持材料によって、一組のナノ構造に機械的、化学的、または安定化支持が提供される。場合によっては、支持材料は、モノマー、ポリマー、纖維、または金属であってよく、ナノ構造を支持するためにさらに処理されてもよい。例えば、モノマー種の混合物は、ナノ構造に加えられてよく、モノマー種のその後の重合は、そこに配置されたナノ構造を含むポリマー基質を作る。図9Cに示されるように、成長基板10は、ナノ構造12を含み得る。ナノ構造が、支持材料14内で分散するように、1つ以上の支持材料は、支持材料（例えば、基質）を形成するために、ナノ構造に追加されてもよい。その後、成長基板10は、ナノ構造の元の整列を保持しながら、構造の全体にわたって分散したナノ構造で独立構造を作るために除去されてもよい。本明細書で使用されるように、「独立構造」とは、構造の表面に沿った外部支持なしに、その構造的完全性（例えば、形状）を維持するための十分な安定性または剛性を有する構造（例えば、個体、非個体）を言及する。もちろん、当然のことながら、独立構造を形成するために、支持材料は不要であってもよいことが理解される。場合によっては、カーボンナノチューブのフォレスト等の一組のナノ構造は、支持材料を必要とせずに独立構造を形成してよく、膜として扱われてもよい。

50

#### 【0037】

具体例では、図9Dは、本発明の種々の複合材料を形成する方法を示す。成長基板10は、一組のナノ構造12を含み得、基板16は、接合表面18Aを含み得、接合表面は、エポキシ等のポリマー材料を含む、接合表面18Aを含む。ナノ構造12が、接合表面1

50

8 Åのポリマー材料に突き通るように、成長基板10は、基板16と接触してもよい。場合によっては、ポリマー材料およびナノ構造の両方を含む界面18Bを形成するために、ナノ構造12の長さの少なくとも一部または、場合によっては、実質的にすべてが、接合表面18Aに突き通るように、エポキシ材料は、毛管作用によってナノ構造と相互に作用してもよい。これによって、1つの種類の複合構造が形成できる。他の実施例では、界面層18Bの形成後、成長基板10は、ナノ構造から取り外されてもよく、ナノ構造が両基板に接觸できる、ハイブリッド複合構造22を形成するために、新しい基板20が、層18Bに結合されてもよい。場合によっては、図9Fに示されるように、それぞれの接合表面を介する第1および第2基板の結合によって、界面38を含む複合材料36が製造されるように、第1基板30および第2基板34は、それぞれ接合表面31および25に配置されたナノ構造およびポリマー材料をそれぞれ含み得、界面は、一組の実質的に整列したナノ構造およびポリマー材料を含む。

10

## 【0038】

他の実施例では、ナノ構造は、第1および第2基板の少なくとも1つの接合表面に配列されてもよく、そうでなければ、第1と第2基板との間に配置されてもよく、続いて、エポキシ等の接着剤が追加される。結合材料は、第1と第2基板との間にある界面で導入されてもよく、または第1および/または第2基板の大部分を介して、界面に拡散されてもよい。

20

## 【0039】

場合によっては、第1および/または第2基板は、例えば、炭素繊維等の繊維を含むプリプレグ材料であってもよい。場合によっては、ナノ構造の長さは、プリプレグ内にある繊維の直径以上であってよく、または近接する層の間に十分な補強を与えるために、複合材料の近接する繊維または層の間の距離の半分より大きくてよい。

20

## 【0040】

本発明の方法は、凝集構造を形成するために、互いに関連する複数の繊維を含む基板(例えば、成長基板)を提供するステップも含み得る。一組のナノ構造が、複数の繊維に関連して配列され、ナノ構造が、構造の全体にわたって本質的に均一に分散できるように、基板は、本明細書に記載されるように、触媒材料を含み得る。本明細書で使用されるように、「構造の全体にわたって本質的に均一に分散する」とは、基板の位相表面および基板の内部の両方を含む、構造の大部分にわたるナノ構造の実質的に均一な配列を言及する。例えば、構造は、繊維のトウまたはウェーブであってもよい。場合によっては、繊維の少なくとも10%は、それらの表面全体に本質的に均一に付着したナノ構造を有する。場合によっては、繊維の少なくとも20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%、95%、または実質的に大部分(例えば、実質的にすべて)は、それらの表面全体に本質的に均一に付着したナノ構造を有する。これによって、表面または位相表面だけではなく、基板の内側に配列したナノ構造を含む基板が有利に製造される。場合によっては、カーボンナノチューブは、種々の複合体処理ルート(例えば、フィラメントワインディングまたは樹脂トランスファー成形、RTM)で使用される前のトウまたはマットに成長できる。別の実施例では、基板は、単一の繊維であってもよく、繊維の一部または他の繊維は、凝集構造(例えば、結び目、ねじれ繊維、等)を形成するために配列されてもよい。

30

## 【0041】

具体例では、図30は、(a)コーティングされていないアルミナ布、(b)触媒材料の適用後のアルミナ布、(c)調整済み触媒を有するアルミナ布、および(d)布の繊維の表面に成長したカーボンナノチューブを含む、カーボンナノチューブ成長の異なる段階におけるアルミナ布のサンプルを示す。

40

## 【0042】

本発明の方法は、機械的強度等、強化された特性を有する複合材料の製造に有用であってもよい。補強の完全性は、図10のナノ構造の半径の機能としての抵抗比のグラフで示されるように、ナノ構造(例えば、ナノチューブ)の直径および/または長さによっても

50

よい。本発明のナノ構造は、材料の特性を強化するための適切な寸法を有してもよい。場合によっては、ナノ構造は、100 nm以下、または場合によっては10 nm以下の直径を有してよく、材料は、例えば、50%、100%、250%、500%、1000%、2000%、3,000%以上、顕著に強化される。具体例では、下記でさらに十分に説明されるように、カーボンナノチューブの層内相互作用を有する材料では、せん断強度の70%の増加が見られ、カーボンナノチューブの層内相互作用を有する材料では、破壊靱性の160%の増加が見られる。ナノ構造の長さも、支持材料の取り込み後に、相互に作用できる（例えば、絡み合い）ナノ構造を作るための成長機構によって制御することができる。このようにして、複合構造の構成要素の間にある界面層は、補強されてもよく、複合構造の機械的性質（例えば、弾性および強度／靱性）は、顕著に増加されてもよい。場合によっては、複合構造の導電率、熱伝導率、および他の特性は、本発明の構造および方法によって強化される、または異方性になってもよい。これは、例えば、非導電性先端複合体の避雷のための用途を含む、航空機の製造に有用かもしれない。

10

#### 【0043】

本発明の別の有利な特徴は、ナノ構造は、エポキシ等のポリマー材料を含む、種々の材料によって均一に湿潤できることであってもよい。例えば、一組の整列したナノ構造が、硬化または未硬化のエポキシ層に接触する場合、ナノ構造の中の整列を維持しながら、エポキシは、強い相互の毛管作用によって、ナノ構造の間の隙間に急速に均一に入り込むことができる。場合によっては、走査プローブチップを使用してナノ構造を基質から引き抜くことによって、周知のシステムにおける界面応力を超える、100 MPa以上の接着力が測定されている。具体例では、本明細書に記載される方法で作られた整列した炭素ナノ構造の2重量パーセントを含むSU-8の複合微細構造は、純粋なSU-8の3.7 GPaと比較して、11.8 GPaの剛性を有してもよく、500 GPaを超える、炭素ナノ構造の剛性による顕著な補強を示す（図31）。

20

#### 【0044】

他の実施例では、一組の整列したナノ構造は、界面または2つの材料を連結する接合部を補強するために使用されてもよい。図8は、2つの材料の間にある界面でのナノ構造の「柱」の配置が、2つの材料を補強する、具体例を示す。例えば、ナノ構造の「柱」800のパターンは、高さhまで基板上で成長してもよく、それは、基板801および802を接合するために使用される2つの材料の厚さの合計であってもよい。基板801および802は、接合部810を使用して接合されてもよい。両材料は、ナノ構造の柱が穴に嵌まるような方法で整列し離間する穴（または他の特徴）820を有してもよい。その後、穴は、基質（例えば、ポリマー樹脂）830で満たされ、ナノ構造の柱は、両材料801および802に接着されてもよい。

30

#### 【0045】

本明細書に記載されるように、本発明は、ナノチューブを含む、ナノ構造の成長および作成のための方法を提供する。図1Cは、成長基板に、カーボンナノチューブの「フォレスト」等のナノ構造の膜を製造工程における段階の略図を示す。第1段階110では、触媒材料（例えば、金属触媒材料）は、膜113として、成長基板111の上に堆積されてもよい。膜113は、成長基板111の上に直接形成されてもよく、または成長基板111に形成された中間層112の上に形成されてもよく、膜113は、触媒材料ナノ粒子121を形成するために処理されてもよい。別様に、ナノ粒子は、中間層112の有無に関わらず、基板111の上に直接堆積されてもよい。第2段階120では、ナノ粒子112は、ナノ構造の成長に含んで熱および化学処理されてもよい。処理として、昇温での酸化（例えば、不活性またはO<sub>2</sub>含有）および還元（H<sub>2</sub>含有）雰囲気への順次暴露を含んでもよい。金属触媒の膜が、段階110において堆積される場合、膜は、段階120で粗いナノ粒子になってもよい。段階130では、ナノ構造131（例えば、カーボンナノチューブ）が、触媒材料から形成し始める、または「核となる」ように、成長基板は、一組の条件でナノ構造前駆体材料に曝されてもよい。段階140では、ナノ構造131を所望の高さh142の膜または「フォレスト」141に成長させるにつれて、一組の条件は、維

40

50

持されてもよい。

【0046】

本明細書で使用されるように、「一組の条件」への暴露は、例えば、特定の温度、pH、溶媒、化学試薬、雰囲気の種類（例えば、窒素、アルゴン、酸素、等）、電磁放射等への暴露を含み得る。場合によっては、一組の条件は、ナノ構造の核生成、成長、安定化、除去、および／または他の処理を容易にするために選択されてもよい。場合によっては、一組の条件は、触媒材料の再活性化、除去、および／または交換を容易にするために選択されてもよい。場合によっては、一組の条件は、触媒材料の触媒活性を維持するために選択されてもよい。いくつかの実施例は、外部エネルギー源への暴露を含む一組の条件を含んでもよい。エネルギー原は、電磁放射、電気エネルギー、音響エネルギー、熱エネルギー、または化学エネルギーを含み得る。例えば、一組の条件は、熱または電磁放射への暴露、抵抗加熱、レーザへの暴露、または赤外光への暴露を含む。いくつかの実施例では、一組の条件は、特定の温度、化学種、および／またはナノ構造前駆体材料への暴露を含む。場合によっては、一組の条件は、500～1300の温度への暴露を含む。

10

【0047】

場合によっては、外部エネルギー源は、成長部位が、成長に必要な温度に到達するようにエネルギーを提供するための成長装置と連動してもよい。外部エネルギー源は、例えば、成長部位（例えば、触媒材料）の近くで電線コイルを抵抗加熱する、または導電性成長基板を介して電流を通すことによって、熱エネルギーを提供してもよい。場合によっては、外部エネルギー源は、電界および／または磁場を成長基板に提供してもよい。場合によっては、外部エネルギー源は、レーザ、または成長基板の直接、抵抗加熱、またはこれらの1つ以上の組み合わせによって提供されてもよい。具体例では、一組の条件は、成長基板の表面の温度、成長基板を囲む外気の化学組成、基板表面を囲む、および周囲外気内の反応ガス（例えば、ナノ構造前駆体）の流れおよび圧力、成長表面の表面上の触媒材料、または他の材料の堆積または除去および／または任意的に基板の運動率を含み得る。

20

【0048】

場合によっては、ナノ構造は、成長基板自体の形成の間に、成長基板上で成長してもよい。例えば、ケブラーおよび黒鉛等の纖維は、本明細書に記載されるように、ナノ構造の作成と組み合わせて、連続処理において形成されてもよい。具体例では、纖維の表面にナノ構造を含む炭素纖維は、まず、通常は昇温での応力下で炭素纖維前駆体材料（ピッチまたはPAN）を安定させ、続いて、纖維を形成するための非常に高い温度（例えば、1000を超える）での炭化および／または黒鉛化の熱分解の工程を行うことによって、昇温で形成されてもよい。ナノ構造は、纖維の表面で成長されてもよく、続いて、表面処理、サイズ決定、スプール処理、または他の処理技術が行われる。

30

【0049】

場合によっては、方法は、ナノ構造を成長基板から除去する動作を含み得る。例えば、除去動作は、ナノ構造を成長基板の表面から直接、受入基板の表面に転写させるステップを含み得る。受入基板は、例えば、ポリマー材料または炭素纖維材料であってもよい。場合によっては、受入基板は、ポリマー材料、金属、またはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、炭素、またはポリマー材料を含む纖維を含む。場合によっては、受入基板は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、炭素、またはポリマー材料を含む纖維を含む。いくつかの実施例では、受入基板は、纖維ウィーブである。

40

【0050】

ナノ構造の除去は、ナノ構造および／または成長基板の表面への機械的なツール、機械的振動または超音波震動、化学試薬、熱、または他の外部エネルギー源の適用を含み得る。場合によっては、ナノ構造は、例えば、圧縮ガスの適用によって除去されてもよい。場合によっては、ナノ構造は、ナノ構造を受入基板に付着させずに除去され（例えば、分離）、大量に収集されてもよく、ナノ構造は、それらの本来の、または「成長させるままの」配向および形態（例えば、整列した「フォレスト」）に留まってよく、成長基板からの除去に続く。

50

## 【0051】

図6は、本発明の一実施例による、成長基板から受入基板へのナノ構造の連続転写を示す。ナノ構造600の層は、成長基板610から分離され、受入基板620に配置されてもよく、基板の1つまたは両方の運動および／または機械的、化学的、または熱的処理からの作用によって、転写が容易になってもよい。例えば、成長基板610は、配向615に回転してもよい。転写動作の前またはそれと同時に、ナノ構造の層は、成長基板の一部635で成長してもよい。成長基板は、転写が成長基板の異なる領域で生じる間に、成長基板の一部が、成長部位の配列、成長部位の処理、およびローラ表面のナノ構造の成長を容易にするために、特異的な熱および雰囲気「地帯」において処理できる、ローラまたは円筒形のドラムであってもよい。成長基板は、ナノ構造が、転写処理によって除去された成長基板の表面でナノ構造の新しい層が成長できるように、連続的に回転してもよい。図6に示されるように、成長基板の配向615への回転運動は、この場合は平らな、第2基板の並進に適合されてもよい。

10

## 【0052】

外力は、第1基板からの層の剥離を引き起こし、継続させ、層を第2基板へ配向付けるために使用される。例えば、剥離物（「博士」）または剥離ナイフ、および／または電場等の他の手段は、層間剥離を引き起こし、継続させるために使用されてもよい。場合によっては、層は、膜、テープ、またはクモの巣状の物として層間剥離および／または処理されてもよい。層は、第1基板から分離される前またはその時に第2基板に接触できるため、浮遊する部分はなく、そのため、第1基板は、第2基板上に層膜を「ほどく」。接触後の層を湿潤する接着剤または樹脂、または、層と第2基板との間に印加された電場等の、層と第2基板との間の引力によって、転写を援助してもよい。別様に、膜は、第2基板に転写する前に、吊り下げられ、処理され、および任意的に、機械的に（例えば、巻く、圧縮する、硬化する）、熱的に、または化学的に（例えば、精製、アニール）連続的に処理されてもよい。いくつかの実施例では、第2基板は、炭素のウイーブまたはポリマー繊維等の複合層である。ナノ構造の層と第2基板との間に均一で強力な付着を作る、結合剤または接着剤材料の同時に、または後に適用することによって強化されてもよい。別様に、界面は、熱アニール、誘導加熱等のエネルギーの適用、電場または磁場でのマイクロ波または処理を使用する放射、または液体および／または機械的圧力の適用、および、これら、または他の関連方法の1つ以上の組み合わせによって強化されてもよい。第2基板は、ポリマー膜（例えば、可動支持を与えるため）、金属箔（例えば、ナノ構造の層への電気接觸を得るため）等の任意の適切な材料で作ることができ、および／または第2基板は、事前にナノ構造の別の層でコーティングすることができ、および／または、この処理は、多層構造にするために、同じ、または異なる特性の層を使用して、数回、繰り返してもよい。

20

30

30

## 【0053】

場合によっては、ナノ構造は、バッチ処理で成長または作られてもよい。つまり、一組のナノ構造は、成長基板の表面の大部分で成長してよく、基板の表面に配列した一組のナノ構造を作るために、本明細書に記載されるような1つ以上の工程において、さらに処理されてもよい。バッチ処理では、本明細書に記載されるような一組の作成工程において、1つの成長基板につき一組のナノ構造が作られてもよく、別の一組のナノ構造を形成するために、成長基板は、その後、再使用されてもよく、または触媒材料は、再生または交換されてもよい。

40

## 【0054】

本発明の別の態様は、カーボンナノチューブ等のナノ構造を連続形成するための方法を提供する。本明細書で使用されるように、「連続」という用語は、ナノ構造の成長および除去、またはナノ構造の成長および触媒材料の再活性化等、単一の成長基板の異なる部分に対して、1つ以上の異なる処理を同時に実行する能力を言及する。「連続」という用語は、ナノ構造を成長、処理、分離または転写させるための一組の工程の複数回の反復による、単一の成長基板の再循環も言及する。場合によっては、作動中は常に、すなわち、成長基

50

板がシステム内で再循環（例えば、回転）される際、システムの各領域が、成長基板の少なくとも一部と相互に作用できるように、本発明の成長基板は、「位相的に連続する」表面を有すると記載されてもよい。本明細書で使用されるように、「位相的に連続する」とは、成長基板上の特定の表面が、構造の周り、または構造を介して、連続する通路を形成する、という意味における連続を指す。位相的に連続する表面を有する成長基板の例として、これらに限定されないが、円筒、柔軟な帯またはベルト、または閉曲線またはループ構造を形成する表面を有する構造がある。

#### 【0055】

方法は、本明細書に記載されるように、触媒材料を含む表面を成長基板に提供するステップを含んでもよい。成長基板は、成長基板でのナノ構造の連続成長および成長基板からのナノ構造の除去を容易にするために構成され、用意された装置を介して連続的に転写してもよい。場合によっては、成長基板の第1部分は、表面でナノ構造の触媒形成を引き起こすために選択された一組の条件に曝されてもよい。例えば、一組の条件は、ナノ構造前駆体および/または外部エネルギー源への暴露を含み得る。成長基板の第1部分を一組の条件に曝す間、成長基板の第2部分は、成長基板の表面からナノ構造を除去するために処理されてもよい。成長基板での暴露および除去動作は、場合によっては、少なくとも1回、少なくとも2回、少なくとも10回、少なくとも100回、少なくとも1000回以上、繰り返されてもよい。

10

#### 【0056】

いくつかの実施例では、成長基板の第1部分を第1一組の条件に曝す間、方法は、成長基板の第2部分を、第1触媒材料を再活性させるために選択された第2一組の条件で処理するステップを含み得る。例えば、方法は、第1触媒材料を再活性させる（例えば、酸化、還元等）ために、1つ以上の化学種を第1触媒材料に接触させるステップを含み得る。場合によっては、成長基板の第1部分を第1一組の条件に曝す間、方法は、成長基板の第2部分を、第1触媒材料を第2触媒材料に交換するために選択された第2一組の条件で処理するステップを含み得る。第1触媒材料は、第2触媒材料に交換される前に、複数回（例えば、少なくとも2回、少なくとも10回、少なくとも100回以上）、使用されてもよい。

20

#### 【0057】

場合によっては、暴露動作は、円筒形の成長基板の連続回転を含み、触媒材料を処理するために、多孔性成長基板を介してナノ構造前駆体材料を流す、または多孔性成長基板を介して化学種を流す。化学種は、ナノ構造の成長の前に、触媒材料を活性化させてよく、またはナノ構造の成長の後に、触媒材料を再活性させてもよい。場合によっては、化学種は、ナノ構造の成長の後、触媒材料を還元または酸化させる。

30

#### 【0058】

触媒材料の除去は、成長基板の表面から第1触媒材料を削る、または碎くために、機械的なツールを使用しての処理を含み、機械的に行われてもよい。場合によっては、第1触媒材料は、化学種を使用しての処理（例えば、化学エッチング）によって、または熱的に（例えば、触媒を蒸発させる温度に加熱する）除去されてもよい。第2触媒材料は、成長基板への触媒前駆体溶液の焼付け/噴霧によって堆積されてもよい。例えば、金属塩溶液は、成長触媒に噴霧または焼き付けられてもよい。別の場合では、成長基板は、前もって作られた金属ナノ粒子を含有する溶液で処理されてもよい。例えば、成長基板は、Bennettほか, "Patterning of Block Copolymer Micellar Thin Films Using Microcontact Printing and Applications in Carbon Nanotube Synthesis," Langmuir 2006, 22, 8273-8276に記載されるように、金属ナノ粒子で処理されてもよい。

40

#### 【0059】

具体例では、ナノスケールのFeおよびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉を焼結することによって作られてもよい複合Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基板は、触媒の新しい層を暴露するために、機械的に研磨す

50

ることができる。別様に、成長基板は、Feが蒸発する温度を超えて加熱されてもよく、その後、成長基板は、例えば、密着焼付けによって、触媒材料の新しい層でコーティングされてもよい。場合によっては、当然のことながら、触媒材料の交換は、不必要であってもよい。つまり、触媒材料の活性は、ナノ構造の成長および除去の複数回の反復によって、連続触媒活性を維持するために選択された一組の条件の下に置かれててもよい。

#### 【0060】

図2は、成長基板での触媒粒子（「成長部位」）からのナノ構造の連続成長に対する、成長基板の再循環の略図を示す。成長基板200は、成長基板205Aを形成するために、任意で中間層207および触媒材料208で、または成長基板205Bを形成するために、触媒ナノ粒子209でコーティングされる。次に、基板は、成長基板210でのナノ構造の成長に対して成長部位を調整するために、熱的および/または化学的に処理されてもよい。次に、ナノ構造221は、成長基板220の成長部位から成長させてもよい。その後、ナノ構造232は、十分な量の触媒を基板に残しながら、例えば、機械的なツール231を使用して、成長基板230から除去されてもよい。当然のことながら、個別のナノ構造が示されるが、除去処理は、物理的絡み合い、および表面相互作用によって、結合されたナノ構造（例えば、「フォレスト」）の膜の除去を含んでもよい。次に、基板は、成長基板を成長基板210と同じ状態に戻すために、熱的および/または化学的に処理されてもよく、または成長部位および/または中間層は、成長基板を成長基板200と同じ状態に戻すために、除去されてもよく、サイクルは繰り返されてもよい。中間層の例は、例えば、Hartほか, Carbon 2006, 44(2), 348-359に記載され、参照することにより本明細書に援用される。

10

20

30

#### 【0061】

本発明は、ナノ構造を成長させるためのシステムも提供する。システムは、ナノ構造をその上で成長させるために適切な表面を有する成長基板と、成長基板の表面、またはその一部を、成長基板の表面でナノ構造の触媒形成を引き起こすために選択された一組の条件に曝すことができる領域と、場合によっては、成長基板から触媒材料を実質的に除去せずに、成長基板の表面、またはその一部を、成長基板の表面からナノ構造を除去するために選択された一組の条件に曝すことができる領域と、を含み得る。つまり、ナノ構造が、その後の処理において、同じ成長基板上で成長できるように、ナノ構造の除去の後に、十分な量の触媒材料が、成長基板の表面に残ってもよい。場合によっては、システムは、成長基板の表面、またはその一部を、第1触媒材料を再活性させる、または第1触媒材料を第2触媒材料に交換するために選択された一組の条件に曝すことができる領域を任意で含む。システムは、成長基板の表面、またはその一部を、成長基板の表面で触媒材料を化学的に処理するために選択された一組の条件に曝すことができる領域も含み得る。

30

#### 【0062】

いくつかの実施例では、ナノ構造は、成長基板が連続的に再循環されるにつれて除去されてもよい、ナノ構造の継ぎ目のない膜を作るために、成長基板の表面の少なくとも一部（例えば、剛体リングの外面）で成長されてもよい。

40

#### 【0063】

システムは、再循環基板として使用するために構成され、用意された成長基板を含み得る。場合によっては、方法が、剛体リングの連続回転によって行われるように、成長基板は、剛体リングを形成するための形になってもよい。場合によっては、一組のローラの周りでの柔軟な帯の回転によって、成長基板の1つ以上の部分でのナノ構造の連続形成および/または転写が可能になるように、成長基板は、柔軟な帯（例えば、金属箔、薄いセラミック）であってもよい。システムは、ナノ構造の連続製造を容易にするために、追加の構成要素を含み得る。場合によっては、システムは、少なくとも1つ以上の支持ローラおよび/または駆動ローラ、および成長基板に関連する少なくとも一組の電気接触を含む。

#### 【0064】

ナノ構造の連続成長のためのシステムおよび方法の有利な特徴は、成長基板が、連続的に再循環されることであってもよい。つまり、成長基板は、転写する構成要素に配置され

50

た多数の個別の成長基板ではなく、単一で可動の構成要素であってもよい。つまり、ナノ構造は、転写する成長基板上に直接成長されてもよく、転写する成長基板の種々の部分での状態は、個別に監視され制御されてもよい。

#### 【0065】

したがって、場合によっては、ナノ構造の連続成長のための方法は、基板の再循環およびナノ構造の連続成長を可能にするために必要な、基板の熱的、機械的、および化学的処理とともに、同じ成長基板を使用してナノ構造を連続成長および除去するために、成長基板、またはその一部を、各領域に処理における特定の工程を行うための一組の条件を含む一組の領域に曝すステップを含んでもよい。一実施例では、成長基板は、システムの種々の領域を介して転写してもよい。例えば、第1領域では、成長基板は、まず加熱されてもよく、および/または触媒材料は、処理されてもよい（例えば、触媒膜からナノ粒子を形成する、および/または触媒材料を化学的に還元させる）。第2領域では、ナノ構造は、ナノ構造前駆体材料への成長基板の暴露によって核となってよく、そこでは、ナノ構造の成長は、任意で監視されてもよい。第3領域では、形成されたナノ構造は、特定の用途に對して適切な任意の方法によって除去されてもよい。成長基板からナノ構造を除去した後、成長基板は、再循環され（例えば、成長基板の回転、成長基板の後方への並進等）、ナノ構造の反復成長が行われる。場合によっては、連続成長の仕組みは、成長基板の直線並進を含んでもよい。場合によっては、連続成長の仕組みは、成長基板が回転するにつれて、ナノ構造が、連続的に剥離されてもよい成長基板の回転並進を含んでもよい。場合によっては、成長基板、またはその一部は、抵抗加熱、レーザ加熱、または電磁放射（例えば、赤外光）への暴露によって局所的に加熱されてもよい。別の場合では、基板は、加熱炉または熱伝導率および/または雰囲気制御のための筐体に配置されてもよい。

10

20

30

#### 【0066】

連続法の一利点は、ナノ構造を比較的大きい表面積上に均一に成長し、ナノ構造を大量に収集し、大部分および/またはそれらのナノ構造を他の基板（例えば、トウおよび先端纖維のウィーブ）に転写する能力であってもよい。これによって、ナノ構造材料および他のナノ構造の工業製造が、可能になってもよい。これは、層内の韌性、せん断強度、および熱伝導率等のバルク特性の顕著な増加を示す、ナノ構造で補強されたハイブリッド材料の工業製造にとっても有利となってもよい。

#### 【0067】

図3は、本発明のシステムの具体例の略図を示す。断面での空洞の円筒として本明細書に示される成長基板300は、触媒ナノ粒子302とともに、任意で、中間層301（例えば、 $A_1, O_3$ 等のセラミック）でコーティングされてもよい。ナノ構造303の層は、配向305で連続回転してもよい、成長基板の表面で成長してもよい。成長基板が転写するにつれて、触媒粒子は、選択された熱的および大気条件で維持されてもよいシステムの2つ以上の領域を通過してもよい。触媒は、例えば、領域310、311、および312等の1つ以上の領域において、化学的および熱的に前処理されてもよい。場合によっては、成長基板は、 $H_2$ または、 $A_r$ または $H_e$ 等の別の不活性担体ガスを含む雰囲気において、1300にまで加熱されてもよい。領域320では、ナノ構造は、1300、場合によっては700~1300までの温度で、本明細書に記載されるように成長されてもよい。いくつかの実施例では、成長基板は、導電性であってよく、カーボンナノチューブの成長のために、例えば、 $C_2H_4$ と $H_2$ の混合物の存在下で、所望の温度に抵抗加熱されてもよい。

40

#### 【0068】

領域330では、ナノ構造は、例えば、ナノ構造を圧縮または硬化するために使用される機械的なツールで後処理されてもよい。別様に、ナノ構造は、放射熱の適用によってナノ構造をアニールするために加熱されてもよい。領域340では、ナノ構造は、表面波、音波、または超音波を含む、かみそりの刃または振動等の機械的な手段で、成長基板から除去されてもよい。ナノ構造は、化学処理によって、すなわち、成長基板が、エッチングを引き起こすために十分な温度に維持される、酸素含有雰囲気を使用して、ナノ構造と成

50

長基板との間の界面をエッティングすることによって、除去されてもよい。場合によっては、これらの処理の1つ以上の組み合わせが使用されてもよい。

【0069】

領域350では、触媒材料は、触媒および/または支持層を溶解する、または成長基板から分離するために、成長基板を化学的雰囲気（例えば、ガスまたは液体）に曝すことによって、成長基板から除去されてもよい。別様に、成長基板は、触媒および/または支持層の蒸発を引き起こすために十分な温度（例えば、赤外線法または抵抗加熱によって）に加熱される。触媒および/または支持層は、車輪が、成長基板に接触したり離れたりするように動く、351に示される砥石車との接触等の機械的手段によっても除去されてもよい。領域360では、触媒は、本明細書に記載されるように、任意で再活性されてもよい。領域370では、触媒材料および/または支持材料は、成長基板に適用されてもよい。例えば、触媒材料は、真空雰囲気下で電子ビーム蒸着またはスパッタリングによって成長基板上に適用されてもよい。別様に、材料は、触媒ナノ粒子でコーティングされてもよい。ローラ371を使用して、本明細書に記載される方法で適用されてもよい。

10

【0070】

図34Aは、回転式電気接触を使用して抵抗加熱されてもよい成長基板の略図を示し、隣接する地帯は、独立に制御された電流を、近接する地帯の間にあるそれぞれの電気接触に通過させることによって、独立した熱制御を有してもよい。810および811等の一組の回転する接触要素とともに、連続成長基板800の部分が示される。基板は、左右に転写してよく、接触要素は、この運動を駆動および/または可能にするために回転してもよい。基板の底面での接触は、導電性であってよく、基板の抵抗加熱を引き起こすことができる、基板を介して適切な電流を駆動するために適切な電圧に保持されてもよい。例えば、接触811は、電圧V<sub>0</sub>に保持されてもよく、接触813は、電圧V<sub>1</sub>に保持されてもよく、接触815は、電圧V<sub>2</sub>に保持されてもよい。熱地帯805および806も示され、基板のそれぞれの部分を介する独立に制御された電流の通過によって、各地帯にある基板表面を独立に制御された温度に維持することができる。例えば、820として示される赤外線センサー等の非接触の温度センサーは、基板の特定の位置での温度を測定するために使用されてもよく（複数の位置での温度を測定するために、多数のセンサーを使用および/または走査してもよい）、それぞれの地帯にある基板を加熱するために適用された電流を制御することによって、このセンサーの出力は、温度を制御するために使用されてもよい。図34Bは、上部接触が、基板の端部のみに接触してもよいため、上面810は、この表面でのナノ構造の成長のために、覆われていない状態であってもよいことを示す。

20

【0071】

図35は、成長基板の略図を示し、近接する雰囲気地帯は、ガスが、ナノ構造を成長させる基板の表面から供給されてもよい、差圧およびフローシールを使用して隔離されてもよい。基板900の上には、3つのチャンバが維持され、チャンバ910は、開口部の均一な配列を介して第1圧力駆動流を提供してよく、流れは、主に、第1領域905にある基板表面に到達してもよい。チャンバ920からの流れは、主に、第2領域906にある基板表面に到達してもよい。チャンバの間では、流れは、基板表面付近からチャンバ930へ引き込まれてよく、チャンバ930は、基板表面の両領域から流れを引き込むために、減圧下で得られてもよい。930への入口では、両領域からの流れは、小さい基板区域907で混合するが、領域905の基板と接触した流れは、領域906と接触しないため、これらの周囲の領域の間のプロセス雰囲気を隔離する。例えば、チャンバ910は、カーボンナノチューブ成長のためのFe/A<sub>1.2</sub>O<sub>3</sub>の担持触媒を前処理するために、H<sub>2</sub>/Heの雰囲気912を有してよく、チャンバ920は、基板表面上の909として示されるカーボンナノチューブを成長させるために、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>の雰囲気を有してもよい。カーボンナノチューブは、基板表面が、チャンバ920の出口部の下を通過する際に成長を開始してよく、それによって、炭素含有反応剤の雰囲気に曝されてもよい。いくつかの実施例では、基板は、図34に示されるように、抵抗加熱されてもよい。

30

40

50

## 【0072】

図36は、成長基板の略図を示し、近接する雰囲気地帯は、ガスが、基板の孔または穴を介して供給されてもよい、差圧およびフローシールを使用して隔離されてもよい。基板1000は、孔または穴1005を有することができ、流れは、基板の反対側からこれらの空洞を介して導かれてよく、基板の上面1006は、ナノ構造の成長および本発明による他の工程のために処理されてもよい。独立した雰囲気1020および1030は、基板の裏側で隔離されてもよく、雰囲気は、接触と仕切板との間の運動を可能にするシール1016とともに、仕切板1015と接触した接触1010を回転させることによって隔離されてもよい。基板の上面の上では、流れは、流れ1041として、チャンバ1040に引き込まれてもよい。

10

## 【0073】

当業者は、ナノ構造の連続成長のためのシステムは、本明細書に記載されるように、任意の数の処理地帯を含んでもよいことを理解する。場合によっては、2つ以上の地帯は、特定の用途によっては、同時に、および／または異なる条件で操作されてもよい。例えば、基板から除去される前または後の、触媒、基板、および／またはナノ構造のその場での監視によって判断されるように、触媒および基板の条件は、成長基板の異なる部分によって異なってもよい。ナノ構造の連続成長のためのシステムおよび方法は、参考することにより本明細書に援用される、Hartほか, J. Physical Chemistry B 2006, 110(16), 8250-8257; Hartほか, Small 2007, 5, 772-777; およびHartほか, Nano Lett. 2006, 6(6), 1254-1260に記載される方法を含む、他の方法と組み合わせて使用されてもよい。

20

## 【0074】

場合によっては、ナノ構造、触媒材料、および／または成長基板表面の特徴は、システムの操作中に監視されてもよく、それによって、ナノ構造の製造のための条件を選択および／または制御することが容易になってもよい。システムは、ラマンまたは赤外線分光法でナノ構造の成長基板または触媒材料の導電率または電気抵抗を測定することによって、ナノ構造、触媒、または基板から散乱するX線によって、および／またはナノ構造の層の厚さ、および／または基板表面にあるナノ構造の長さまたは直径の測定によって監視されてもよい。

30

## 【0075】

いくつかの実施例では、方法は、本明細書に記載されるように、それぞれ接合表面を有する、第1および第2プリブレグ複合層を提供するステップと、第1および第2複合層の少なくとも1つの接合表面上または表面内に一組の実質的に整列したナノチューブを配列するステップと、を含む。例えば、ナノチューブは、接合表面の少なくとも10%の表面上または表面内に均一に分散してもよい。方法は、層の界面を形成するために、それらのそれぞれの接合表面を介して第1および第2複合層を互いに結合するステップをさらに含み得、界面は、一組の実質的に整列したナノチューブを含む。その後、プリブレグは、ナノチューブとプリブレグ複合層を結合させるために硬化されてもよい。

40

## 【0076】

本発明の方法は、特定の用途に適合するための追加の処理工程を含み得る。例えば、ナノ構造の長軸が、基板の表面と非平行の配向に実質的に整列するように、ナノ構造は、本明細書に記載されるように、基板上に形成されてもよい。ナノ構造の長軸が、表面と平行の配向に実質的に整列するように、ナノ構造および／または基板は、ナノ構造の配向を変更するための機械的なツールでさらに処理されてもよい。図7A～Bは、繊維および整列し、均一に分布したナノ構造を含む複合層を作るための処理を示す。図7Aでは、高さhの一組の整列したナノ構造700は、成長基板701に成長してよく、ナノ構造の長軸は、成長基板701の表面と実質的に垂直に配向付けられる。ナノ構造の長軸が、成長基板701の表面と平行の配向に実質的に整列するように、ローラ710、または他の機械的なツールは、ナノ構造700を「倒す」ために使用されてもよい。図7Bは、同様の処理

50

を示し、整列したナノ構造 720 のパターンは、一定の高さにまで基板 721 上に形成されてもよい。ローラ 710 は、ナノ構造を「倒す」ために使用されてもよく、従来の整列した短纖維複合層と同様に、整列し、均一に分布したナノ構造を含む基板を与える。本実施例では、負荷は、剪断遅れ応力転移によってナノ構造の間で伝達されてもよい。例えば、この処理は、図 3 に示される固体リング基板の領域 330、または後続する成長基板からのナノ構造の層間剥離において生じてもよい。

#### 【0077】

例えば、1つ以上の支持材料は、個体または他の一体的に独立した構造を形成するために、成長基板の一組の整列したナノ構造（例えば、ナノチューブの「フォレスト」）または他のナノ構造の支持材料に追加されてもよい。整列したナノ構造を含む個体構造が、例えば、その後の成長基板の除去の後に、形成されるように、支持材料またはその前駆体の追加によって、一組の実質的に整列したナノ構造を固め、粘着力を高め、そうでなければ、強力にしてもよい。場合によっては、ポリマーの重合および／または架橋結合が、整列したナノ構造を含む固められた構造を形成するように、支持材料は、架橋群を含むモノマー種および／またはポリマーであってもよい。他の実施例では、支持材料は、ナノ構造の直径またはナノ構造の間の間隔程度の直径を有する金属ナノ粒子等の金属または金属粉であってもよい。金属の冷却によって、整列したナノ構造を含む金属構造が形成されるように、金属は、整列したナノ構造に加えられる際、軟化され、焼結され、溶融されてもよい。本明細書で使用されるように、「一体的に独立した構造」とは、構造の表面に沿う外部支持がない状態で、構造的完全性（例えば、形）を維持するための十分な安定性または剛性を有する非個体構造を定義する。整列したナノ構造を含む個体および／または独立構造は、本明細書に記載されるように、複合材料の基板または他の構成要素として有用であってもよい。

10

20

30

40

50

#### 【0078】

場合によっては、本発明の方法は、ナノ構造を除去する動作の前に、ナノ構造をアニールまたは硬化する動作をさらに含み得る。

#### 【0079】

均一なナノ構造の成長に加え、二次元または三次元に形付けられたナノ構造の微細構造も、成長基板に触媒材料をパターン化する、または機械的力を使用して物理的に成長を鋳型化することによって製造されてもよい。触媒材料をリソグラフ的にパターン化することによって、3ミクロン以下の大きさの断面を有するという特徴のナノ構造の成長が可能になる。パターン化した成長は、ブロック共重合体ミセルの溶液からの触媒材料の密着焼付けによって得られてもよい。ナノ構造は、成長を微細加工空洞内に閉じ込めて、三次元に形付けられた微細構造に「成長成形」されてもよい。例えば、微細加工鋳型は、成長基板に固定され、後続のナノ構造の成長を剥離してよく、独立したナノ構造形状を放出する。

#### 【0080】

本明細書で使用されるように、「ナノチューブ」という用語は、当技術分野における通常の意味であり、主として六員芳香環の融合したネットワークを含む実質的に円筒形の分子またはナノ構造を言及する。場合によっては、ナノチューブは、継ぎ目のない円筒形の構造に形成された黒鉛のシートに類似してもよい。当然のことながら、ナノチューブは、六員環の他に、環または格子構造も含み得る。通常、ナノチューブの少なくとも1つの端部は、すなわち、湾曲した、または非平面の芳香族基で覆われてもよい。ナノチューブは、ナノメートル単位の直径およびミリメートルまたは10分の1ミクロン単位の長さを有してよく、100、1000、10,000以上の縦横比を有する。場合によっては、ナノチューブは、カーボンナノチューブである。「カーボンナノチューブ」という用語は、主に炭素原子を含むナノチューブを言及し、一層ナノチューブ(SWNT)、二層CNT(DWNT)、多層ナノチューブ(MWNT)（例えば、同心カーボンナノチューブ）、その無機誘導体等を含む。いくつかの実施例では、カーボンナノチューブは、一層のカーボンナノチューブである。場合によっては、カーボンナノチューブは、多層カーボンナノ

チューブ(例えば、二層カーボンナノチューブ)である。場合によっては、ナノチューブは、1 μm未満、100 nm未満、50 nm、25 nm未満、10 nm未満、または、場合によっては、1 nm未満の直径を有してもよい。

【0081】

一組の実施例では、ナノチューブは、50 nm以下の平均直径を有し、本明細書に記載されるように、複合体において配列される。

【0082】

無機物には、シリコン(Si)ナノワイヤ、インジウムガリウムヒ化物(InGaAs)ナノワイヤ等を含む半導体ナノワイヤ、および窒化ホウ素(BN)、窒化ケイ素(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)、炭化ケイ素(SiC)、(WS<sub>2</sub>)等のジカルコゲナイト、二酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)および三酸化モリブデン(MoO<sub>3</sub>)等の酸化物、およびBC<sub>2</sub>N<sub>2</sub>およびBC<sub>4</sub>N等のホウ素炭素窒素組成物を含むナノチューブがある。

10

【0083】

本明細書に記載されるように、ナノ構造は、ナノ構造前駆体材料を、例えば、成長基板の表面に配置される触媒材料に接触させることによって合成されてもよい。いくつかの実施例では、ナノ構造前駆体材料は、ナノチューブ前駆体材料であってよく、炭化水素ガス、水素、アルゴン、窒素、その組み合わせ等の1つ以上の液体を含み得る。当業者は、特定のナノチューブを製造するために適切なナノチューブ前駆体材料を選択することができる。例えば、カーボンナノチューブは、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>混合物と、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>支持体に配列されたFeのナノ粒子等の触媒材料との反応によって合成されてもよい。ナノチューブの合成は、ほんの一例として本明細書に記載され、当然のことながら、他のナノ構造は、本明細書に記載される方法を使用して作られてもよい。例えば、ナノワイヤまたは縦横比が高い他の構造は、本明細書に記載されるように、成長基板を使用して作られてもよい。例えば、少なくとも10:1、少なくとも100:1、少なくとも1000:1、または、場合によっては、少なくとも10,000:1の縦横比を有するナノ構造が、作られてもよい。一組の実施例では、本発明の方法は、100ナノメートル未満の直径および少なくとも1ミクロンの長さを有するナノ構造を合成するために使用されてもよい。当業者は、特定のナノ構造の成長のために、ナノチューブ前駆体材料、触媒材料、および一組の条件の適切な組み合わせを選択することができる。

20

【0084】

ナノ構造前駆体材料は、種々の方法によってシステムおよび/または成長基板に導入されてもよい。場合によっては、ナノ構造前駆体材料は、纖維の表面に接触してもよい。例えば、ナノ構造前駆体材料の流れは、成長基板の表面と実質的に垂直の配向で、または連続法では、システムを介した成長基板の運動配向で導入されてもよい。ナノ構造前駆体材料の流れは、成長基板の運動と垂直の配向で成長基板に作用するが、成長基板は、その軸配向に沿って、特定の速度で転写してもよい。場合によっては、成長基板が装置を介して転写するにつれて、触媒材料は、整列したナノ構造の層の核生成を引き起こしてよく、それによって、纖維が成長装置を介して転写するにつれて、厚さが増加されてもよい。

30

【0085】

成長基板が、束、ウィーブ、トウ、または他の構造等の、触媒材料が、成長基板の内部にあってもよい、複数の纖維を含む場合、成長基板は、規則的に離間した纖維を含み得、ナノ構造前駆体材料の流れは、纖維の間にある空間に浸透することができ、構造の全体にわたって本質的に均一に整列したナノ構造の成長を製造する。

40

【0086】

場合によっては、ナノ構造は、主として、纖維表面の周りに半径方向に配向付けられてよく、ナノ構造の長軸は、成長基板の表面と非平面の配向で配向付けられてもよい。場合によっては、ナノ構造は、纖維表面に、規則的または不規則的に成長してもよい。

【0087】

触媒材料は、ナノチューブの成長を触媒することができる任意の材料であってもよい。材料は、高い触媒活性、および一組のナノチューブの成長の後に再生する能力を任意で有

50

するために選択されてもよい。触媒材料が、成長基板の表面に堆積そうでなければ形成できるように、材料は、成長基板と適合するように選択されてもよい。例えば、触媒材料は、層間剥離または亀裂を減少させる、または防ぐために、成長基板として適切な熱膨張係数を有するために選択されてもよい。触媒材料は、成長基板の表面上または表面内に配置されてもよい。場合によっては、触媒材料は、リソグラフィ等の周知の方法を使用して、成長基板の表面にコーティングまたはパターンとして形成されてもよい。他の実施例では、成長基板の少なくとも一部を、触媒材料、またはその前駆体を含む溶液、膜、またはテープに接触させることによって、成長基板は、触媒材料でコーティングまたはパターン化されてもよい。場合によっては、成長基板は、ナノチューブの成長部位を提供するために纖維の表面をコーティングしてもよい触媒材料、またはその前駆体を含む溶液を介して引き上げられてもよい纖維であってもよい。方法は、成長基板への触媒材料の再適用が必要であるかもしれない最初の段階または後の段階等の連続処理の種々の段階で、触媒材料を成長基板に導入するために使用されてもよい。

10

#### 【0088】

触媒材料として使用するために適切な材料には、例えば、1~17族の金属、2~14族の金属、8~10族の金属、またはそれらの1つ以上の組み合わせ等の金属がある。本発明で使用されてもよい8族からの要素は、例えば、鉄、ルテニウム、またはオスミウムを含んでもよい。本発明で使用されてもよい9族からの要素は、例えば、コバルト、レニウム、またはインジウムを含んでもよい。本発明で使用されてもよい10族からの要素は、例えば、ニッケル、パラジウム、またはプラチナを含んでもよい。場合によっては、触媒材料は、鉄、コバルト、またはニッケルである。具体例では、触媒材料は、成長基板の表面にパターンとなって配列された鉄ナノ粒子、またはその前駆体であってもよい。触媒材料は、金属酸化物、金属窒化物等の他の金属含有種であってもよい。当業者は、特定の用途に適合するための適切な触媒材料を選択することができる。

20

#### 【0089】

場合によっては、ナノチューブは、連続的で排他的な反応剤の流れ（例えば、ナノチューブ前駆体材料を含む）を送達することによって、または複数の種類のナノ構造の成長を引き起こし、基板に配列した成長部位の本質（例えば、元素組成およびサイズ）に選択的である混合反応剤の流れを使用することによって、ナノチューブ前駆体および/または触媒材の適切な組み合わせを使用して合成されてもよい。

30

#### 【0090】

触媒材料は、例えば、化学気相堆積を含む種々の方法を使用して、成長基板の表面に形成されてもよい。具体例では、纖維は、触媒材料またはその前駆体を含む溶液を介して引き上げられてもよく、その表面に触媒材料でコーティングされた状態で溶液から抜け出てもよい。コーティングは、纖維の表面からの、カーボンナノチューブ等のナノ構造の成長のための、金属ナノ粒子（例えば、Fe、Co、および/またはNi）等の成長部位を含み得、成長部位の形成の前駆体であってもよい。場合によっては、纖維は、触媒材料を含む溶液を介して連続的に引き上げられてもよく、溶液の表面（例えば、液体・ガス界面、または液体・液体界面）では、触媒材料は、溶液の表面に接触するにつれて、纖維の表面上に引き上げられてもよい塊状ナノ粒子であってもよい。

40

#### 【0091】

ラングミュアプロジェクト法、磁性流体等の前もって作られたナノ粒子の溶液からの堆積、および加熱された場合（例えば、金属硝酸塩を150~190で）に、基板をコーティングし、ナノ粒子を形成するために分解する金属塩の溶液からの堆積等、他の方法は、成長基板上に触媒材料を堆積するために使用されてもよい。場合によっては、ブロック共重合体は、成長基板上に構成触媒材料を成形するために使用されてもよい。

#### 【0092】

本発明の使用に適切な基板として、プリプレグ、ポリマー樹脂、乾燥ウイーブおよびトウ、炭素（例えば、黒鉛）、金属、合金、金属間化合物、金属酸化物、金属窒化物、セラミック等の無機物がある。場合によっては、基板は、纖維、纖維のトウ、ウイーブ等であ

50

つてもよい。基板は、導電性纖維、ウィーブまたはナノ構造等の導電性材料をさらに含み得る。

#### 【0093】

場合によっては、本明細書に記載されるような基板は、炭素纖維等の埋め込まれた、整列した、および／または織り合わせた（例えば、織られた、または編まれた）纖維を含むポリマー材料（例えば、熱硬化性樹脂または熱可塑性高分子）であるプリプレグであってもよい。本明細書で使用されるように、「プリプレグ」という用語は、例えば、炭素、ガラス、炭化ケイ素等の纖維等の埋め込まれた纖維を含む熱硬化性または熱可塑性樹脂の1つ以上の層を言及する。いくつかの実施例では、熱硬化性材料は、エポキシ、ゴム強化エポキシ、B M I、P M K - 1 5、ポリエステル、ビニルエステル等を含み、好ましい熱可塑性プラスチック材料は、ポリアミド、ポリイミド、硫化ポリアリーレン、ポリエーテルイミド、ポリエステルイミド、ポリアリーレン、ポリスルフォン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルイミド、ポリプロピレン、ポリオレフィン、ポリケトン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルケトンケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエステル、およびその類似体および混合物を含む。通常、プリプレグは、整列した、および／または織り合わせた（織られた、または編まれた）纖維を含み、多数の層の纖維が他の層の纖維と整列しないように、プリプレグは配列され、その配列は、方法によって形成される物質の指向性の剛性要件に決定される。通常、纖維は、感知できるほどに、縦方向に伸張しないため、各層は、感知できるほどに、その纖維が配列される配向に伸張しない。典型的なプリプレグとして、T O R L O N熱可塑性薄板、P E E K（ポリエーテルエーテルケトン、Imperial Chemical Industries、P L C、英国）、P E K K（ポリエーテルケトンケトン、DuPont）熱可塑性物質、東レ（日本）のT 8 0 0 H / 3 9 0 0 - 2熱可塑性物質、およびH e r c u l e s（M agna、ユタ州）のA S 4 / 3 5 0 1 - 6熱硬化性樹脂がある。

10

20

30

40

#### 【0094】

成長基板は、本明細書に記載されるように、触媒材料および／またはナノ構造を支持できる任意の材料であってもよい。成長基板は、ナノ構造の成長条件、ナノ構造の除去条件等の、特定の処理に使用される各一組の条件に対して不活性、および／または、その下で安定するように選択されてもよい。例えば、成長基板は、カーボンナノチューブの高温（例えば、1 3 0 0まで）C V D成長の下で安定してもよい。場合によっては、成長基板は、アルミナ、シリコン、炭素、セラミック、または金属を含み得る。場合によっては、成長基板は、実質的に平面を含み得る。場合によっては、成長基板は、実質的に非平面を含み得る。例えば、成長基板は、例えば、0.1 mから10 mの範囲の直径を有してもよい、纖維等の任意で回転可能な円筒形の基板であってもよい。場合によっては、成長基板は、ナノチューブの形成／除去の間、連続的に回転してよい剛体リング（例えば、円筒形の剛体リング）であってもよい。場合によっては、成長基板は、本明細書に記載されるように、成長基板が、装置を介する連続循環のための1つ以上のローラ上に配置されてもよい柔軟な環または帯を形成してもよい、柔軟な材料を含み得る。いくつかの実施例では、成長基板は、A l<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、S i O<sub>2</sub>、または炭素を含む纖維である。いくつかの実施例では、成長基板は、金属またはセラミック等の下層の材料の表面上に形成された、遷移金属酸化物（A l<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）の層等の層を含み得る。

30

40

#### 【0095】

場合によっては、成長基板は、空洞および／または多孔性であってもよい。いくつかの実施例では、成長基板は、多孔性A l<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の多孔性であってもよい。本明細書で使用されるように、「多孔性」の材料は、材料が、例えば、液体または液体の混合物（例えば、液体、ガス）によって容易に混ざる、または透過するように、十分な数の孔または裂け目を有する材料として定義される。本発明では、多孔性成長基板は、有利に、成長基板を介する触媒材料への反応ガス（例えば、ナノチューブ前駆体材料）の拡散を容易にすることによって、ナノチューブの成長を改善してもよい。図4は、本発明によって使用される多孔性成長基板の略図であり、基板670は、孔または穴671を含み、ナノ構造672

50

は、基板の一表面に成長する。孔または穴によって、基板表面の範囲にわたって反応雰囲気の均一な送達が可能となる。これは、例えば、基板の前処理、ナノ構造の成長、または触媒の再活性化のための雰囲気である。

#### 【0096】

具体例では、図5は、ローラ上のナノ構造の成長のために、反応材料を成長基板に供給できる構成要素（例えば、ローラ）上に配列された成長基板を示す。構成要素は、成長基板上で整列したナノ構造の層の成長のための反応性および非反応性化学種を供給してもよく、化学種は、半径方向に成長基板へ流れてもよい。成長基板は、その表面を介する気体流を可能にするように多孔性であってもよい空洞の円筒500であってもよい。化学種の流れ510は、円筒と液体的に連通して流入パイプ501に沿って軸方向に導入されてもよく、半径方向511に成長基板を介して表面に分布し、流れてもよい。場合によっては、流れは、ナノ構造前駆体材料を供給してもよく、その後、成長基板の表面上の成長部位（例えば、触媒材料）と相互に作用してもよい。別様に、触媒材料前駆体は、成長基板の表面に触媒ナノ構造の層を形成するために、流れにおいて供給されてもよい。

10

#### 【0097】

いくつかの実施例では、成長基板はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>またはSiO<sub>2</sub>を含み、触媒材料は鉄、コバルト、またはニッケルを含む。場合によっては、成長基板はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含み、触媒材料は鉄を含む。

#### 【0098】

本明細書で使用されるように、「ナノ構造前駆体材料」は、適切な一組の条件の下で反応し、ナノ構造を形成してもよい任意の材料または材料の混合物を言及する。ナノ構造前駆体材料は、炭素含有種（例えば、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>およびCH<sub>4</sub>、アルコール類等の炭化水素）、1つ以上の液体（例えば、H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、ヘリウム、アルゴン、窒素等のガス）、またはナノ構造の形成を容易にしてもよい他の化学種を含み得る。

20

#### 【0099】

本明細書に記載されるように、本発明は、1つ以上の結合材料または支持材料の使用または追加を含み得る。接着または支持材料は、本明細書に記載されるポリマー材料、纖維、金属、または他の材料であってもよい。結合材料および/または支持材料として使用するためのポリマー材料は、本明細書に記載されるように、ナノ構造に適合する任意の材料であってもよい。例えば、ポリマー材料は、ナノ構造を均一に「潤滑」するおよび/または1つ以上の基板を結合するために選択されてもよい。場合によっては、ポリマー材料は、50,000cPs以下、10,000cPs以下、5,000cPs以下、1,000cPs以下、500cPs以下、250cPs以下、または100cPs以下等の特定の粘着性を有するために選択されてもよい。いくつかの実施例では、ポリマー材料は、150~250cPsの粘着性を有するために選択されてもよい。場合によっては、ポリマー材料は、熱硬化性樹脂または熱可塑性物質であってもよい。場合によっては、ポリマー材料は、導電性纖維、ワイヤー、またはナノ構造を含む導電性材料を任意で含み得る。

30

#### 【0100】

熱硬化性樹脂の例として、Microchem SU-8（紫外線硬化エポキシ、2000.1から2100の階級、および3cPsから10,000cPsの範囲の粘着性）、Buehler EpoThin（低粘着性、約150cPs、室温硬化エポキシ）、West Systems 206+109 Hardener（低粘着性、約200cPs、室温硬化エポキシ）、Loc-tite Hysol 11C（20分で硬化する導電性エポキシ、粘着性200,000~500,000cPs）、Hexcel RTM6（樹脂トランスファー成形エポキシ、処理中の粘着性、約10cPs）、Hexcel HexFlow VRM34（構造的VARTMまたは真空を使用した樹脂トランスファー成形エポキシ、処理中の粘着性、約500cPs）がある。熱可塑性物質の例として、ポリスチレン、またはMicrochem PMMA（紫外線硬化熱可塑性物質、10cPsから約1,000cPsの範囲の階級）がある。一実施例では、ポリマー材料は、PMMA、EpoThin、West Systems EPON、RTM6、VRM34、9

40

50

77-3、S U 8、またはH y s o l 1 1 C であってよもよい。

【実施例】

【0101】

以下の実施例は、本発明の特定の態様の実施例を示す。当然のことながら、本明細書に記載される処理は、当業者に周知の、大量のバッチまたは連続した方法での操作に対して修正および/または拡大縮小されてもよい。

【0102】

(実施例1)

以下の実施例は、基板に整列したカーボンナノチューブの層を成長させるための典型的な処理を示す。1/10 nmのFe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のパターン化された触媒膜は、FDC-8000膜堆積制御器とともにTemescal VES-2550を使用して、単一のポンプダウンサイクルでの電子ビーム蒸着によって、プレーン(100)6"シリコンウエハ(p型、1~10 cm、Silicon Quest International)、標準「ピラニア」(3:1、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)溶液を使用して洗浄した)に堆積された。触媒パターンは、フォトリソグラフィによってパターン化された、像反転フォトレジスト(AZ-5214E)の1 μmの層のリフトオフによって作られた。触媒は、ウエハ表面の全体にわたって堆積され、フォトレジスト上に堆積された触媒の部分は、低刺激性の超音波処理とともに、5分間アセトンに浸漬することによって除去された。触媒の膜の厚さは、水晶モニタを使用した堆積中に測定され、その後、ラザフォード後方散乱分光(RBS)によって確認された。

10

20

30

【0103】

CNT成長は、アルゴン(Ar、99.999%、Air gas)、エチレン(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、99.5%、Air gas)、および水素(H<sub>2</sub>、99.999%、BOC)の流れを使用して、内径22 mm、長さ30 cmの加熱地帯を有する単一地帯気圧石英管加熱炉(Lindberg)で行われた。炉温は、30分後に設定温度まで上昇し、400 sccmのArの下でさらに15分保持された。C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/Arの混合物は、15~60分の成長時間の間、維持された。最後に、H<sub>2</sub>およびC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>の流れは、停止され、加熱炉が100以下に冷却される間に滴に還元される前に、400 sccmのArは、管から反応ガスを移動させるために、さらに10分維持された。

【0104】

カーボンナノチューブ構造は、750で、100/500/200 sccmのC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/Arで処理されたFe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の膜から成長させた。図11~13に示されるように、カーボンナノチューブは、主として基板に垂直に配向し、隔離または直径0.1 μmの規模である「束」に密集し、カーボンナノチューブは、互いに密接に保持される。図11Aは、100/500/200 sccmのC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/アルゴンから60分で成長した、高さ約1.8 mmの整列したCNTのフォレストの斜位像(70°の傾斜台)のSEM画像を示し(尺度650 μm)、図11Bは、側面から見た、膜内にあるカーボンナノチューブの整列を示す(尺度0.5 μm)。

【0105】

別様に、Heの搬送ガスがArの代わり使用され、加熱炉は、設定(成長)温度まで上昇し、400/100 sccmのHe/H<sub>2</sub>の流れの下で安定し、100/400/100 sccmのC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/He/H<sub>2</sub>の流れは、成長時間の間に導入される。

40

【0106】

図12A~Bは、石版のようなパターンのFe触媒部位を有するAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基板から成長したカーボンナノチューブ微細構造を示す。同一の断面を有するカーボンナノチューブ構造は、大きい配列で成長し、複雑な形状が画定される。図12Aは、15分で成長した、高さ約1 mmのナノチューブの「柱」の配列を示し(尺度500 μm)、図12Bは、中心付近で高く成長し、高分解能リソグラフィマスクから再生された鋭い外観を有するカーボンナノチューブの複雑なパターンを示す(尺度50 μm)。

【0107】

50

図13は、主に多層でチューブ状のカーボンナノチューブのH R T E M試験を示す。カーボンナノチューブは、平均して約8nmのODおよび5nmのIDを有し、ほとんどが3~7の同心平行層を有する。図14Aは、100/500/200sc cmのC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/Arで、15分の同じ成長時間で、異なる温度で成長した整列したカーボンナノチューブ膜の最終的な厚さを示す。図14Bは、750で、15分の同じ成長時間で、異なるC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>の流れ(500/200sc cmのH<sub>2</sub>/Arに加えて)で成長した整列したCNT膜の最終的な厚さを示す。図14A~Bに示されるように、カーボンナノチューブ膜の成長率および厚さは、反応温度を制御することによって調節でき(図14A)、または原料のC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>の濃度を調節することによって調節できる。当業者に周知の方法による、触媒粒子の大きさ、触媒材料、反応剤および/または添加物の種、流れの配列、温度、圧力、および他のパラメータの調節は、当該層内にある整列したCNTの形態(直径、結晶化度)および密度を適切に制御することができる。

10

## 【0108】

## (実施例2)

以下の実施例は、纖維の表面にカーボンナノチューブを含有するセラミック纖維の製造を説明する。纖維ストランドは、市販の(McMaster-Carr)酸化アルミニウム(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)纖維布から切り取られ、イソプロパノール中の10mMのFe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>O溶液に5分間浸した(搅拌および超音波処理によって調整)。その後、纖維ストランドは、空気で乾燥した。図15は、(a)100ミクロンおよび(b)20ミクロンの規模で、鉄触媒材料を含んだAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纖維のSEM画像を示す。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纖維の直径は、約20μmであり、核ストランドは、数百の纖維を含む。カーボンナノチューブ成長は、内径22mm、長さ30cmの加熱地帯を有する単一地帯気圧石英管加熱炉(Lindberg)を使用して行われた。Ar(99.999%、Airgas)、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(99.5%、Airgas)、およびH<sub>2</sub>(99.999%、BOC)の流れは、手動のニードル弁ロータメータを使用して測定された。炉温は、100/500/200sc cmのC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/Arで、750に保持された。

20

## 【0109】

2つの処理を検討した。まずは、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纖維は、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/Arガスの混合物が入った加熱炉に纖維を配置し、その後、加熱炉をナノチューブ成長温度に加熱することによって、「バッチ」CVDシーケンスで処理された。その後、カーボンナノチューブの整列したコーティングは、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纖維の表面に形成された。代替の処理(例えば、「急速加熱」シーケンス)において、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纖維は、加熱炉がナノチューブ成長温度に加熱された後、加熱炉の熱い地帯に急速に導入された。1~2分後、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/Ar成長混合物が導入された。両処理から得られた纖維を図15~18に示す。

30

## 【0110】

図16Aは、15分の成長時間および100/500/200sc cmのC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/Ar後のカーボンナノチューブでコーティングされたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纖維(10mMの溶液、20ミクロン規模)のSEM画像を示す。図16Bは、カーボンナノチューブコーティング内のカーボンナノチューブ整列のSEM画像を示す(1ミクロン規模)。図17は、(a)50倍および(b)250倍の倍率で、カーボンナノチューブでコーティングされたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纖維の束のSEM画像を示し、整列したナノチューブの成長が、トウを介して纖維上で、およびトウの外面の下方で生じたことを示す。図18は、(a)1mMのFe溶液、(b)10mMのFe溶液、(c)100mMのFe溶液において、aでコーティングされた纖維のSEM画像を示す。図18Dは、100mMのFe溶液において急速加熱CVDシーケンスによって形成された、コーティングされた纖維のSEM画像を示す。図18に示されるように、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纖維上の整列したカーボンナノチューブの範囲の増加は、高濃度Fe溶液に浸漬された、および/または急速加熱CVDシーケンスによって製造された纖維に対して見られた。

40

## 【0111】

図18で証明されるように、カーボンナノチューブの整列した成長形態が得られ、加熱

50

炉の熱地帯にある纖維の滞留時間（供給量）は、纖維表面のC N T層の所望の厚さを与えるために選択することができる。C N Tコーティングの均一性は、F e溶液の濃度によって影響される場合があるが、溶液中の纖維のバッチ浸漬における不均一な蒸発面によっても影響される場合がある。触媒前駆体の均一なコーティングは、本発明の関連実施例によって、触媒または触媒前駆体溶液から基板を連続的に引き上げることによって得られる。

#### 【0112】

##### （実施例3）

以下の実施例は、垂直に整列したカーボンナノチューブを含有する複合薄膜の製造を示す。カーボンナノチューブを含有する長方形の「柱」のパターンは、実施例1に記載される処理によって、シリコンウェハ上に成長させた。カーボンナノチューブは、基板に対して垂直に整列し、かつ実質的に垂直であり、表面力によって柱の形で保持された。反応チャンバのC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>の濃度または反応温度のいずれかを調節することによって、カーボンナノチューブ柱の成長率および高さを制御することが可能であった。本実施例では、カーボンナノチューブ高さは、100μmと測定された。

10

#### 【0113】

その後、シリコンウェハ上のカーボンナノチューブは、複合薄膜を形成するために、第2基板と組み合わされる。速硬性（例えば、20分）室温導電性エポキシは、カーボンナノチューブとほぼ同じ高さの厚さを有する薄膜の形でガラス基板（例えば、「第2」基板）上に堆積された。その後、カーボンナノチューブおよび導電性エポキシが互いに接触するように、カーボンナノチューブパターンを含有するシリコンウェハは、ガラス基板上に配置され、100gの重量が集合体にかけられた。集合体は、周囲温度および湿度に保たれ、24時間、導電性エポキシを硬化させた。重量によって発揮した機械的圧力によって促進した毛管作用によって、エポキシは、カーボンナノチューブの柱に透過した。24時間後、エポキシは、完全に硬化した。エポキシとカーボンナノチューブとの間に接着は、機械的手段によってシリコンウェハを除去するために十分であった。図19Aは、エポキシによる柱の効果的な湿潤を示す、エポキシ基質に埋め込まれた整列したカーボンナノチューブ柱の配列のSEM画像を示す。図19Bは、ナノチューブ／エポキシ界面を示す、埋め込まれたカーボンナノチューブ柱の拡大図を示す。

20

#### 【0114】

別様に、浸水処理も、カーボンナノチューブの柱および密集した「フォレスト」を効果的に湿潤するために使用されてもよく、毛管作用によって、カーボンナノチューブのフォレストへのエポキシの透過が促進できる。図20A～Bは、浸水処理によって、カーボンナノチューブの「フォレスト」に透過されるエポキシのSEM画像を示し、カーボンナノチューブ湿潤の有効性が示される。図20Bのナノチューブ／エポキシ集合体の断面図に示されるように、エポキシポリマーは、フォレストの厚さに完全に透過し、C N T整列は維持された。図20Cは、約5%の体積分率のカーボンナノチューブ／S U - 8複合体のSEM画像を示し、湿潤は有効であり、空所は見られず、図20Dは、複合体の拡大図を示す。図20Eは、10%の体積分率のカーボンナノチューブ／R T M 6複合体を示し、湿潤のための浸水法の有効性は、高い体積分率でも見られ、図20Fは、複合体の拡大図を示す。

30

#### 【0115】

##### （実施例4）

以下の実施例は、受入基板へのカーボンナノチューブのフォレストの転写および「ナノステッチされた」複合構造の製造を説明する。

40

#### 【0116】

カーボンナノチューブの「フォレスト」は、実施例1に記載される方法を使用して、約150μmの高さまで、シリコンウェハ上に成長させた。図27A～Dは、機械的手段を使用してその基板からプリブレグに移植されたカーボンナノチューブのSEM画像を示し、カーボンナノチューブ整列の保持は、転写後に見られた。

#### 【0117】

50

「ナノステッチされた」複合構造を製造するために、市販の黒鉛纖維／エポキシプリプレグ（A S 4 / 3 5 0 1 - 6 または I M 7 / 9 7 7 - 3 ）は、長方形に切り取られ、C N Tのフォレストは、機械的手段を使用してプリプレグの表面に移植され、すなわち、図9 Eに示されるように、成長基板から受入基板へ転写された。コールプレートは、カーボンナノチューブの「フォレスト」の上に配置され、その後、シリコンウエハ上に配置された100 gの重量として、圧力がかけられた。集合体は、プリプレグの表面上のエポキシが柔軟になるまで、加熱された（または、室温に戻された）。機械的圧力およびエポキシの軟化によって、カーボンナノチューブは、プリプレグのエポキシに透過した。ナノチューブ透過の深さは、表面の温度および／またはカーボンナノチューブ基板にかけられた重量の程度を調節することによって制御された。C N Tが、十分にプリプレグに埋め込まれると、重量は外され、エポキシは完全に硬化した。図21は、（a）200ミクロンおよび（b）20ミクロン規模で、表面にカーボンナノチューブのフォレストを含有する、得られたプリプレグを示す。この構成は、本明細書に記載されるように、補強多層複合材料の作成に使用することができる。

10

## 【0118】

別様に、カーボンナノチューブ層は、黒鉛／エポキシプリプレグの2つの層の間に配置された。カーボンナノチューブのフォレストは、2つのプリプレグ層のうちの1つの表面に移植され、第2の層は、概略的に図9 Dに示されるように、フォレストの上に追加された。集合体は、オートクレーブを使用して完全に硬化し、得られたハイブリッド複合体は、（a）200ミクロンおよび（b）10ミクロン規模で、図22に示される。図22 Bに見られるように、界面のカーボンナノチューブは、領域によって、5～7  $\mu\text{m}$ 以下（炭素纖維の直径と同等程度）のプリプレグ層に透過した。

20

## 【0119】

上述の処理を使用して作られた中央平面に整列したC N T層を含有する二重片持ち梁試料に、モデルI破面検査を行った。結果は、無補強複合体と比較された。図22 Cに示されるように、カーボンナノチューブは、60%、すなわち、160%、複合体の破壊靱性を増加させることができた。

20

## 【0120】

図26 B～Cは、（a）200ミクロンおよび（b）10ミクロン規模で、カーボンナノチューブ／黒鉛／エポキシのハイブリッド複合体のS E M画像を示す。

30

## 【0121】

## （実施例5）

以下の実施例は、カーボンナノチューブ、アルミナ纖維、およびエポキシを含有する纖られた層状複合構造の製造を説明する。カーボンナノチューブのフォレストは、実施例2に記載される方法によって、60  $\mu\text{m}$ の高さに成長させた。カーボンナノチューブをアルミナ纖維の表面上に成長させた後、C N T／アルミナ布の層は、B u e h l e rのE p o T h i nエポキシに浸水させ、ハイブリッド複合積層板を作成するために重ねた。図23に示されるように、複合構造を硬化するために、真空を使用した硬化が使用された。積層板は、真空テーブルの上に配置され、非多孔性テフロン（登録商標）の層が重ねられ、続いて、積層板と同じ寸法のコールプレートが重ねられた（積層板が、コールプレートにくっつかないように、非多孔性テフロン（登録商標）が使用された）。硬化処理の間に、余分なエポキシを除去するために、集合体の上に多孔性テフロン（登録商標）および出液紙の層が配置された。真空が均一に分布されるように、ガラス纖維のシートは、集合体および真空テーブルを覆うために真空テーブルの上に配置された。最後に、集合体を取り込むために、真空バッグが使用され、硬化処理の間に、30 p s iの圧力がかけられた。

40

## 【0122】

得られたC N T／アルミナ／エポキシのナノ加工積層板の写真を図24 Aに示す。硬化処理の間に、圧力（30 p s i）を掛けることによって、余分なエポキシは、効果的に排除され、その後、サンプルは、糸のこで切られた。説明サンプルの写真を図24 Bに示す。

50

## 【0123】

追加の実施例では、同様の複合構造は、アルミナ布で作られた。カーボンナノチューブは、本明細書に記載される処理で、纖維の表面上に成長させた。短せん断梁(SBS)試験を、層内せん断強度を判断するために、層内試料に行った(図25A)。結果は、カーボンナノチューブを欠いた同様の複合体、すなわち、「無補強」複合体と比較され、図25に示される。CNT構造は、70%、複合体の層内せん断強度を増加させた。

## 【0124】

また、カーボンナノチューブ、アルミナ纖維、およびエポキシを含有する複合構造は、実施例5に記載される以下の工程で製造された。図29は、50ミクロン規模で、カーボンナノチューブ/アルミナ/エポキシのハイブリッド複合体のSEM画像を示す。図29で示されるように、エポキシは、完全に透過し、カーボンナノチューブおよびアルミナ纖維を湿潤する。纖維の均一な分布も見られる。

10

## 【0125】

その後、カーボンナノチューブ、アルミナ纖維、およびエポキシを含有する複合構成の導電率を、検討した。図31Aは、概略的に、導電率試験用の実験装置を示し、複合体が、2つの銀塗布電極の間に配置され、その電気特性が測定された。図31Bは、電気抵抗率測定の結果を示す。

## 【0126】

## (実施例6)

20

下記の実施例では、本明細書に記載されるように、一組のカーボンナノチューブは、黒鉛(例えば、炭素)纖維上に成長させ、種々の複合構造の作成に使用した。図26AのSEM画像に示されるように、カーボンナノチューブは、黒鉛纖維上に成長させ、カーボンナノチューブの長軸は、纖維表面に垂直に配向される。

## 【0127】

## (実施例7)

カーボンナノチューブおよびエポキシを含有するナノ構造の「柱」は、浸水法を使用して作られた。図28A~Cは、完全に湿潤し、形状およびCNT整列が維持されているカーボンナノチューブ/エポキシの柱のSEM画像を示す。

## 【0128】

## (実施例8)

30

以下の実施例は、本明細書に記載されるような連続処理を使用するカーボンナノチューブの製造を説明する。

## 【0129】

図32Aは、反応性C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>雰囲気と不活性H<sub>2</sub>雰囲気の間の成長基板を囲う雰囲気の循環による、成長基板上に成長させた整列したカーボンナノチューブの膜の厚さの実時間測定を示し、画像の左端に沿って配置された印は、連続する層の間の界面を示す。成長基板の暴露の後に成長し、Fe触媒およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>支持層にコーティングされた膜は、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>に曝され、基板がH<sub>2</sub>のみに曝されると、成長は中断した。成長地帯が、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>の雰囲気の温度T(「条件セット1」)で維持され、層間剥離および前処理地帯が、異なる温度(「条件セット2」)で維持される、回転する円筒形の基板を使用して、これは、連続する方法で反復された。同じ触媒が幾度も再循環される連続操作のこの段階で、中間地帯は、条件セット2で維持され、触媒は、ナノ構造の製造に対して、それ以上適切に活性しなくなり次第、除去し交換した。図32Bは、この処理によって成長させたカーボンナノチューブ膜の走査型電子顕微鏡写真を示し、画像の左端に沿って配置された印は、連続する層の間の界面を示す。層は、図32Cに示されるように、明らかに分離でき、各層は、1間隔当たりのカーボンナノチューブの成長を表す。

40

## 【0130】

## (実施例9)

図33は、(a)堆積の後で、いかなる熱または化学処理の前、(b)アルゴン雰囲気における加熱および、それに続く冷却の後、(c)アルゴン/H<sub>2</sub>雰囲気における加熱お

50

よび、それに続く冷却の後の、シリコン基板上のFe / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1 / 10 nm) 搾持触媒膜の表面トポグラフィーのAFM画像を示す。図33Cは、触媒でコーティングされた基板を還元(H<sub>2</sub>含有)雰囲気で前処理することは、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>が後に反応雰囲気に追加される際に、カーボンナノチューブの成長部位であるFeナノ粒子の形成に役立つ場合があることを示してもよい。

#### 【0131】

本発明のいくつかの実施例は、本明細書に記載され、説明されるが、当業者は、機能を操作するため、および/または結果を得るために様々な他の手段および/または構造、および/または本明細書に記載される利点の1つ以上を容易に想定し、当該変更および/または修正のそれぞれは、本発明の範囲内にあると見なされる。通常、当業者は、本明細書に記載されるすべてのパラメータ、寸法、材料、および構成は、典型的なものであり、実際のパラメータ、寸法、材料、および/または構成は、特定の用途または本発明の指導が使用される用途によって決定するということを容易に理解する。当業者は、本明細書に記載される本発明の特定の実施例との多数の同等物を認識し、または日常実験のみを使用して確認することができる。したがって、当然のことながら、前述の実施例は、ほんの一例として提示され、添付の請求項およびその同等物の範囲内で、本発明は、明確に記載され請求される以外に実行されてもよい。本発明は、本明細書に記載される個々の特徴、システム、物質、材料、キット、および/または方法を対象にする。また、当該特徴、システム、物質、材料、キット、および/または方法が、相互に矛盾しない場合、2つ以上の当該特徴、システム、物質、材料、キット、および/または方法の任意の組み合わせは、本発明の範囲内に含まれる。

10

20

30

#### 【0132】

本明細書の明細書および特許請求の範囲で使用されるように、「a」および「an」の不定冠詞は、反対の意味が明確に示されない限り、「少なくとも1つ」という意味に理解されるべきである。

#### 【0133】

本明細書の明細書および特許請求の範囲で使用されるように、「および/または」という表現は、結合した構成要素、すなわち、ある場合には接合的に存在し、他の場合には離接的に存在する構成要素の「いずれか、または両方」を意味すると理解されるべきである。他の構成要素は、反対の意味が明確に示されない限り、「および/または」の節によって明確に特定された構成要素との関連性の有無に関わらず、それらの明確に特定された構成要素以外に、任意で存在してもよい。そのため、限定されない例として、「含む」等の制約のない専門用語とともに使用される場合の「Aおよび/またはB」への言及は、一実施例では、BのないA (B以外の構成要素を任意で含む)、別の実施例では、AのないB (B以外の構成要素を任意で含む)、さらに他の実施例では、AおよびBの両方 (他の構成要素を任意で含む)等を言及できる。

30

#### 【0134】

本明細書の明細書および特許請求の範囲で使用されるように、「または」は上記で定義されたように、「および/または」と同様の意味を有すると理解されるべきである。例えば、リストの要素を分類する場合、「または」または「および/または」は、包括的、すなわち、1つ以上を含むが、多数の構成要素、および、任意で、追加のリストに載っていない要素またはそれらのリストの少なくとも1つを含むと解釈されるものとする。「～の1つのみ」または「～の1つだけ」または、特許請求の範囲で使用される場合の「～から成る」等、反対の意味が明確に示される用語のみ、多数の構成要素または構成要素のリストの1つの構成要素だけを含むということを言及する。一般的に、本明細書で使用されるように「または」という用語は、「いずれか」、「～の1つ」、「～の1つのみ」または「～の1つだけ」等の排他性の用語に先行される場合、排他的代替物 (すなわち、「いずれかの1つであって、両方ではない」) を示しているとしか解釈されないものとする。特許請求の範囲で使用される場合の「本質的に～から成る」は、特許法の分野で使用されるように、その通常の意味を有するものとする。

40

50

## 【0135】

本明細書の明細書および特許請求の範囲で使用されるように、1つ以上の構成要素のリストを参照して、「少なくとも1つ」という表現は、構成要素のリストにある構成要素の任意の1つ以上から選択された少なくとも1つの構成要素を意味すると理解されるべきであり、必ずしも構成要素のリスト内に明確に挙げられた各構成要素および、すべての構成要素の少なくとも1つを含まず、構成要素のリストにある構成要素の任意の組み合わせを除外しない。この定義によって、明確に特定された構成要素との関連性の有無に関わらず、「少なくとも1つ」という表現が言及する構成要素のリスト内で明確に特定された構成要素以外にも、それらの構成要素は、任意に存在してよくなる。そのため、限定されない例として、「AおよびBの少なくとも1つ」（または、同等に、「AまたはBの少なくとも1つ」または、同等に、「Aおよび/またはBの少なくとも1つ」）は、一実施例では、Bではない1つ以上、Aを任意で含む、少なくとも1つ（および、B以外の構成要素を任意で含む）、別の実施例では、Aではない1つ以上、Bを任意で含む、少なくとも1つ（および、A以外の構成要素を任意で含む）、さらに他の実施例では、1つ以上、Aを任意で含む、少なくとも1つ、および1つ以上、Bを任意で含む、少なくとも1つ（および、他の構成要素を任意で含む）等を言及できる。

## 【0136】

上記の明細書と同様に、特許請求の範囲では、「含む」、「含む」、「所持する」、「有する」、「含有する」、「係わる」、「保持する」等のすべての移行句は、制約がない、すなわち、含むが限定されないことを意味すると理解される。「～から成る」および「本質的に～から成る」という移行句のみ、米国特許商標局特許審査便覧、2111.03条に記載されるように、それぞれ閉鎖または半閉鎖移行句であるとされる。

【図1A】

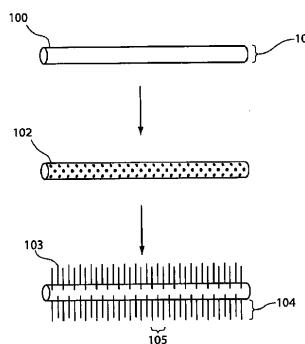


Fig. 1A

【図1B】

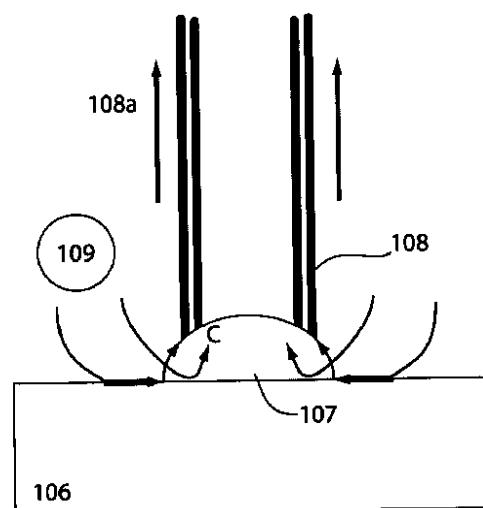


Fig. 1B

【図 1C】

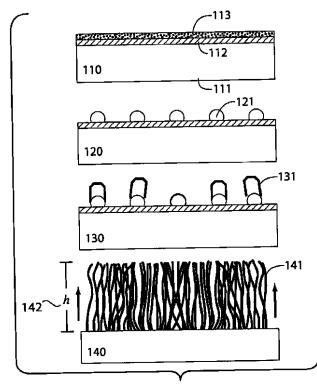


Fig. 1C

【図 2】

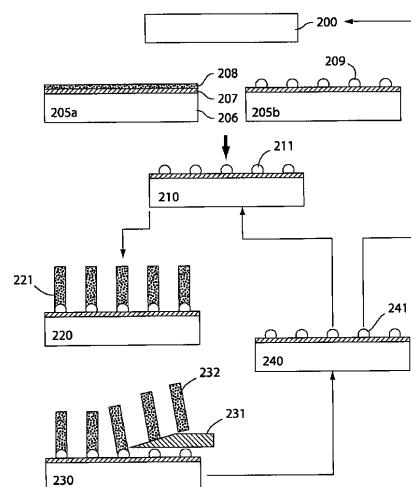


Fig. 2

【図 3】

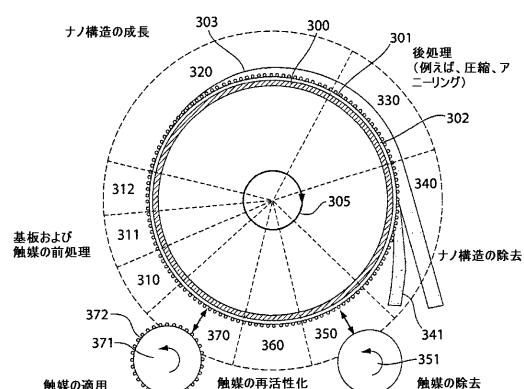


Fig. 3

【図 5 A】

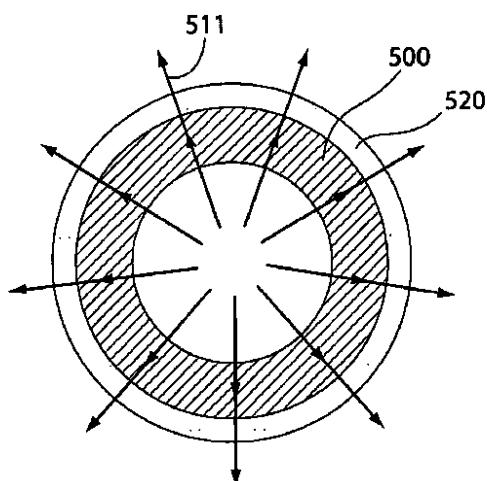


Fig. 5A

【図 4】

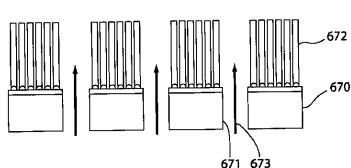


Fig. 4

【図 5 B】

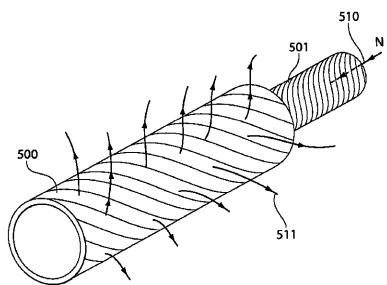


Fig. 5B

【図 6】

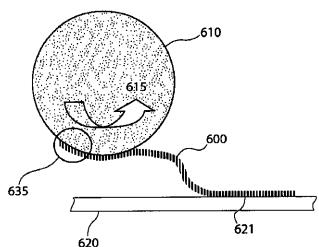


Fig. 6

【図 7 A】

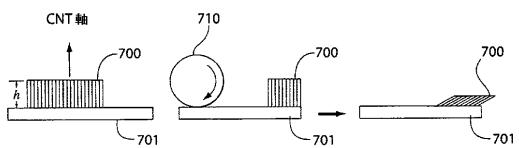


Fig. 7A

【図 7 B】

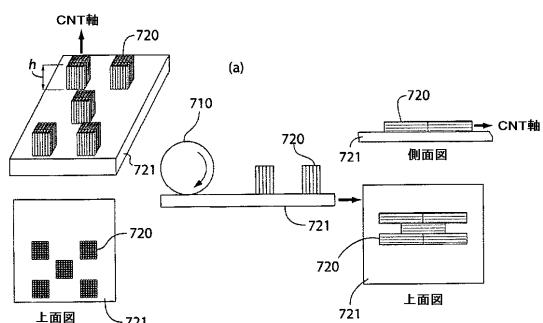


Fig. 7B

【図 8】

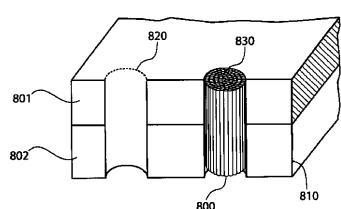


Fig. 8

【図 9 A】

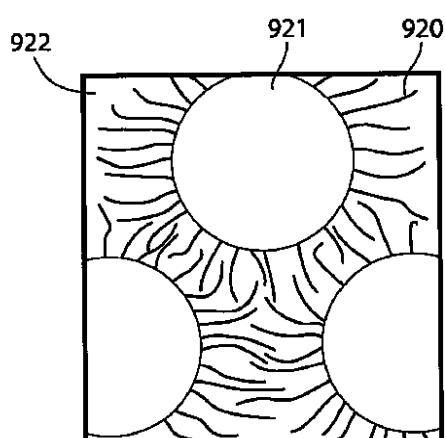


Fig. 9A

【図 9 B】

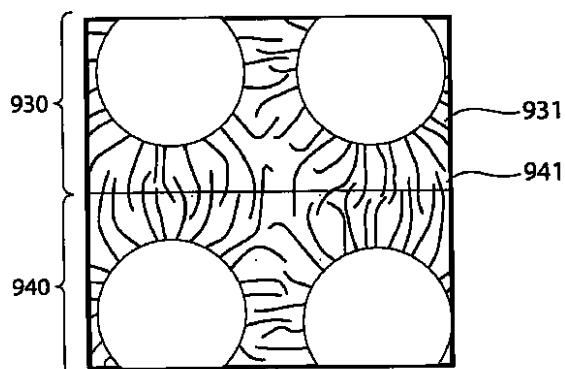


Fig. 9B

【図 9 C】

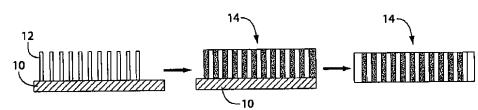


Fig. 9C

【図 9 D】

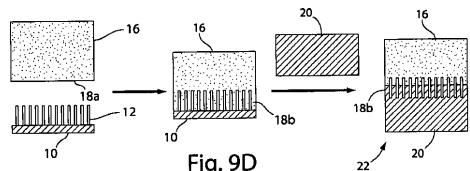


Fig. 9D

【図 9 G】

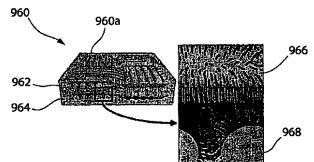


Fig. 9G

【図 9 E】

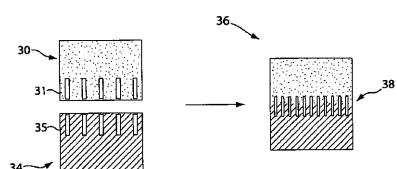


Fig. 9E

【図 10】

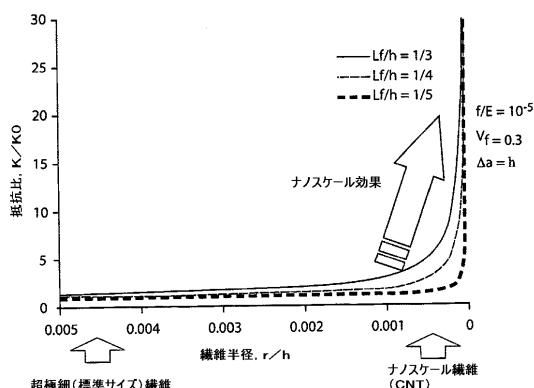


Fig. 10

【図 9 F】

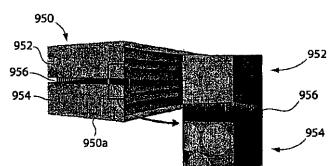


Fig. 9F

【図 11 A】

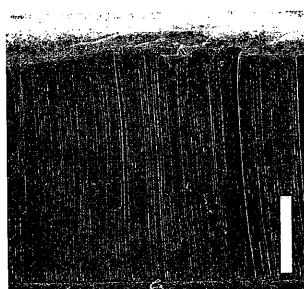


Fig. 11A

【図 12 A】

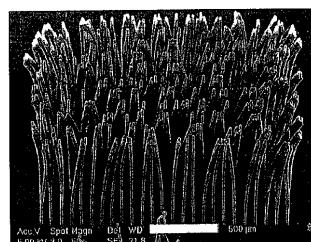


Fig. 12A

【図 11 B】

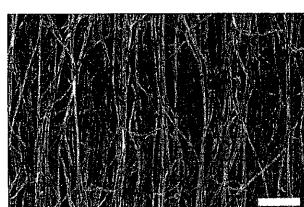


Fig. 11B

【図 12 B】



Fig. 12B

【図 13】

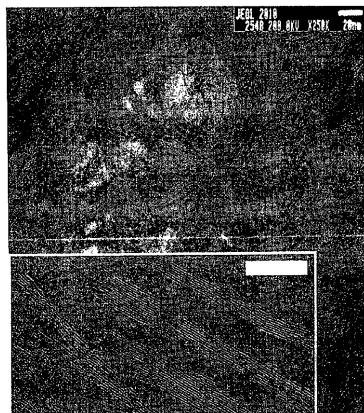


Fig. 13

【図 14】

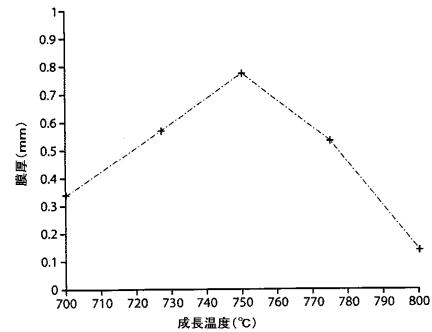


Fig. 14A

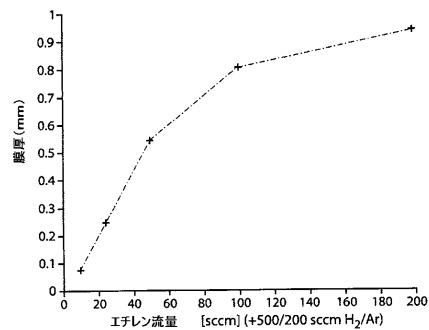


Fig. 14B

【図 15A】

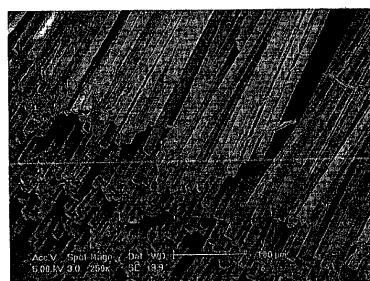


Fig. 15A

【図 16A】

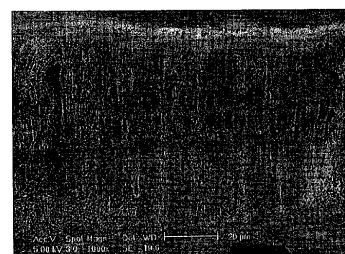


Fig. 16A

【図 15B】

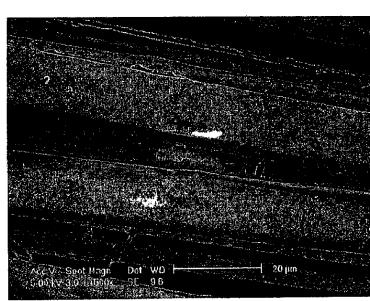


Fig. 15B

【図 16B】

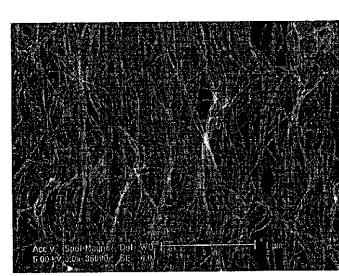


Fig. 16B

【図 17 A】

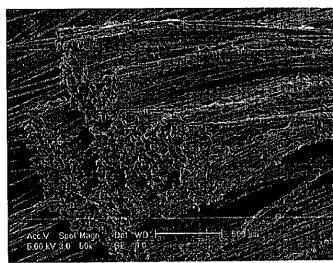


Fig. 17A

【図 17 B】

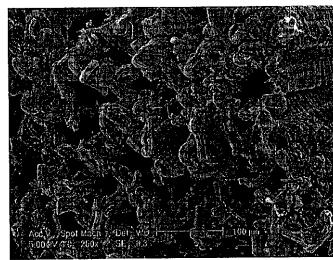


Fig. 17B

【図 18 A】

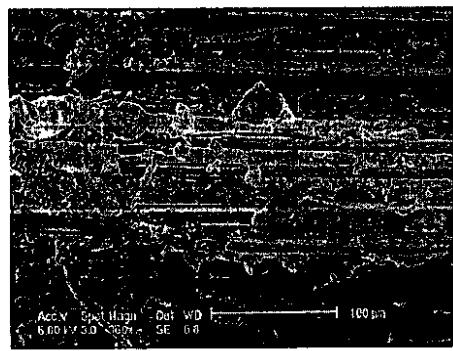


Fig. 18A

【図 18 C】

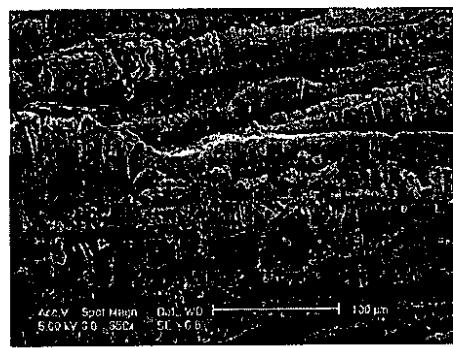


Fig. 18C

Fig. 18B

【図 18D】

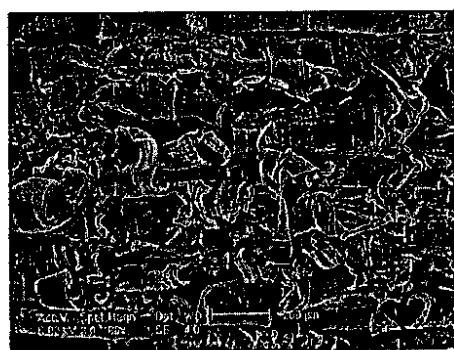


Fig. 18D

【図 19B】

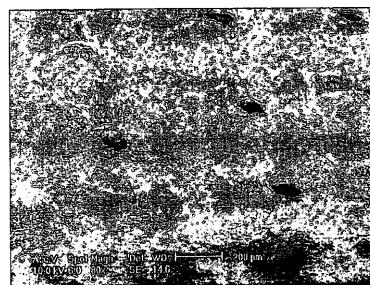


Fig. 19B

【図 19A】

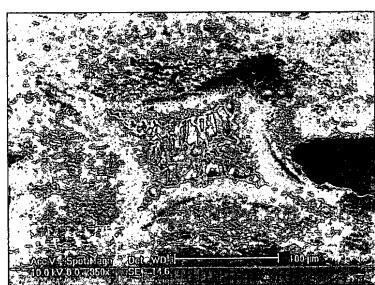


Fig. 19A

【図 20-1】

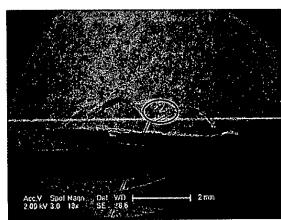


Fig. 20A

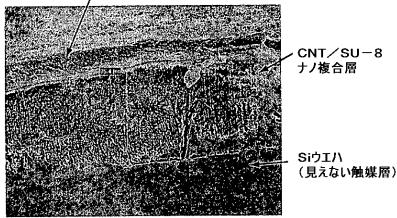


Fig. 20B

【図 20-2】

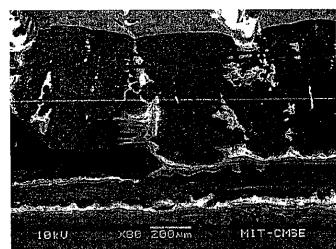


Fig. 20C

【図 20 - 3】

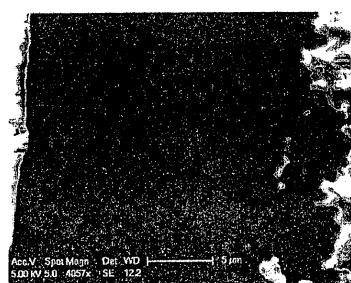


Fig. 20D

【図 20 - 4】



Fig. 20F

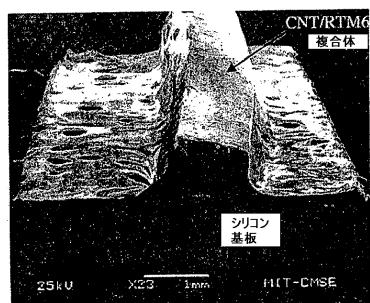


Fig. 20E

【図 21】

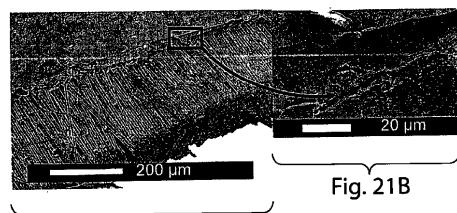


Fig. 21A

Fig. 21B

【図 22】



Fig. 22A

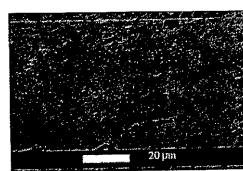


Fig. 22B

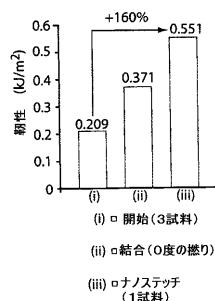


Fig. 22C

【図 24 A】



Fig. 24A

【図 24 B】

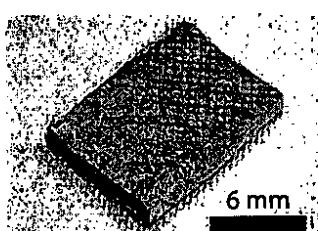


Fig. 24B

【図 23】

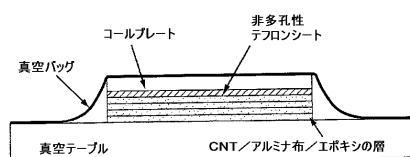


Fig. 23

真空テープ

CNT/アルミナ布/エポキシの層

非多孔性  
テフロンシート

コールプレート

真空パック

【図 25A】

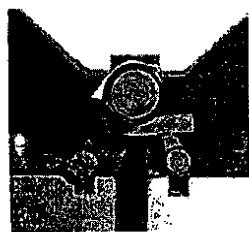


Fig. 25A

【図 25B】

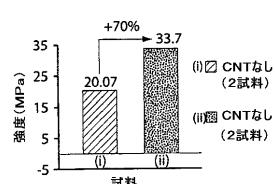


Fig. 25B

【図 26】



Fig. 26A



Fig. 26B

Fig. 26C

【図 27A】

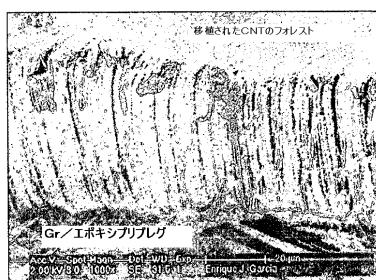


Fig. 27A

【図 27C】

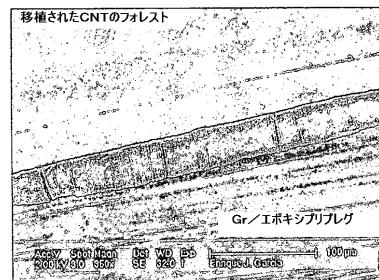


Fig. 27C

【図 27B】

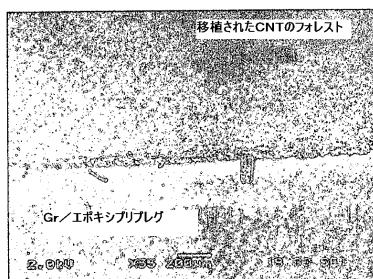


Fig. 27B

【図 27D】

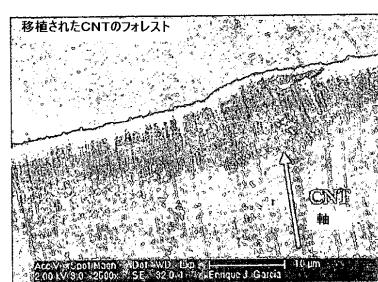


Fig. 27D

【図 28A】



Fig. 28A

【図 28B】

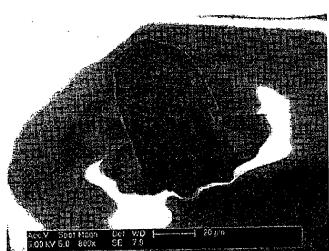


Fig. 28B

【図 28C】

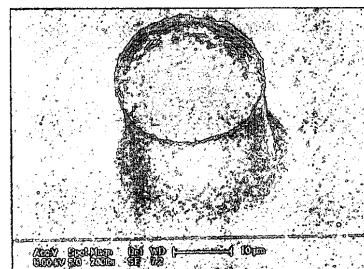


Fig. 28C

【図 29】



Fig. 29

【図 30】

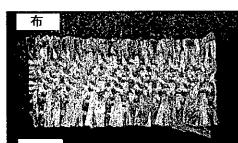


Fig. 30A

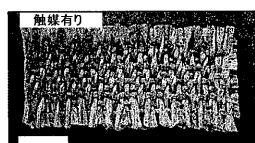


Fig. 30B



Fig. 30C

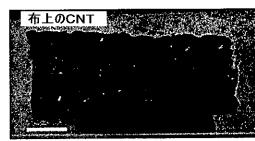


Fig. 30D

【図 31A】

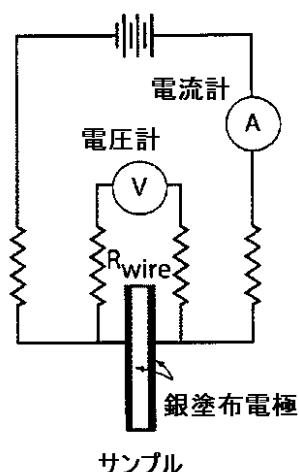


Fig. 31A

【図 3 1 B】

成長時間	CNT 体積分率 [%]	面内抵抗率 [Ohm mm]	板厚抵抗率 [Ohm mm]
0 分 (ベースライン)	0.00	$7.28 \times 10^5$	$3.10 \times 10^9$
0 分 (ベースライン)	0.00	$7.81 \times 10^5$	$1.96 \times 10^9$
0.5 分	0.56	131.49	528.59
2 分	2.27	7.05	82.47
2 分	2.30	9.22	-
5 分	2.90	9.66	64.62

Fig. 31B

【図 3 2 A】

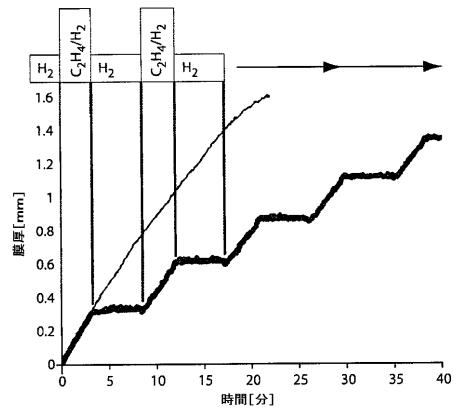


Fig. 32A

【図 3 2 B】



Fig. 32B

【図 3 2 C】

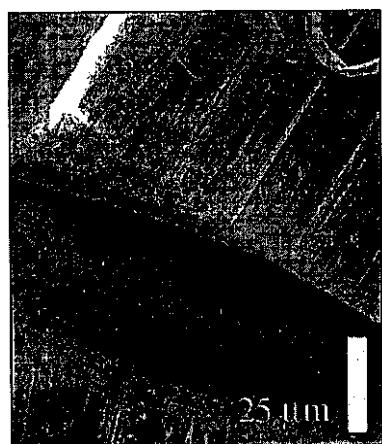


Fig. 32C

【図 3 3 A】

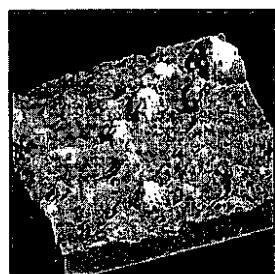


Fig. 33A

【図 3 3 B】

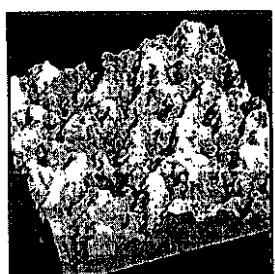


Fig. 33B

【図 3 3 C】



Fig. 33C

【図 3 4 B】

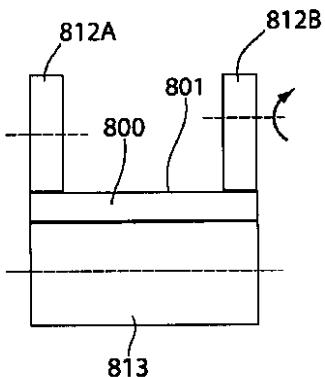


Fig. 34B

【図 3 4 A】

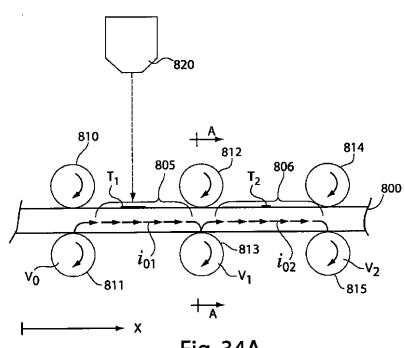


Fig. 34A

【図 3 5】

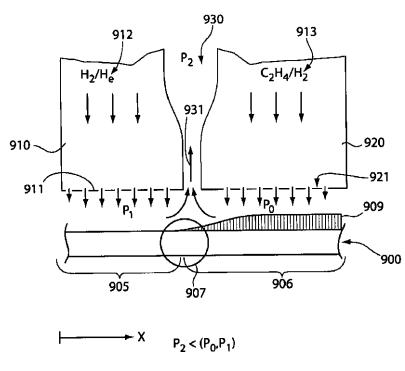


Fig. 35

【図 3 6】

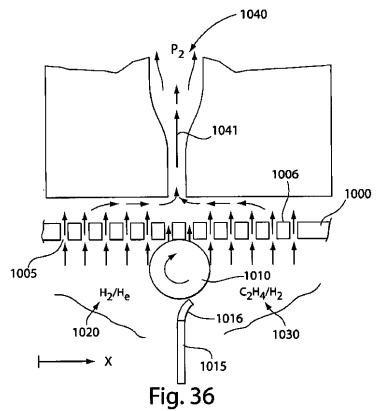


Fig. 36

## 【国際調査報告】

60900170018



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US2007/011913

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. C01B31/02 D01F9/127 D01F9/133 C08J5/00

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)  
C01B D01F C08J

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 practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2005/028549 A (KOILA INC [US]; CHOPRA NASREEN G [US]; BANERJEE SHILAJEET [US]) 31 March 2005 (2005-03-31) figures 3A, 4A, 5, 6 paragraphs [0031] - [0039], [0052], [0055] - [0060]	1-72, 96-155
X	US 2004/071870 A1 (KNOWLES TIMOTHY R [US] ET AL) 15 April 2004 (2004-04-15) figures 5-8 claims 1-44 paragraphs [0034], [0064] - [0066], [0072] - [0074], [0081] - [0083], [0106]	1-72, 96-155
X	US 2005/167647 A1 (HUANG HUA [CN] ET AL) 4 August 2005 (2005-08-04) figures 1-6 paragraphs [0029] - [0035]	1-36, 96-125
-/-		

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 document 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)
- \*C\* 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 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
- \*8\* 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 November 2008	02/02/2009
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.O. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Verschuren, Johan

31.3.2009

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US2007/011913

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2003/231471 A1 (DE LORENZO DAVID S [US] ET AL) 18 December 2003 (2003-12-18) figures 4-8 claims 1-23 paragraphs [0019] - [0023]	1-72
X	JP 2005 200676 A (SHIMANE PREFECTURE; ENDO MORINOBU) 28 July 2005 (2005-07-28) figure 1 paragraphs [0019] - [0021]	1-72
Y	US 4 892 693 A (PERROTTA ANTHONY J [US] ET AL) 9 January 1990 (1990-01-09) claims 16,18 figures 6,7 column 2, lines 30-54 column 2, lines 55-58 column 2, line 61 - column 3, line 47 column 3, lines 50-52 column 4, lines 53-63	95
Y	US 4 560 603 A (GIACOMEL JEFFREY A [US]) 24 December 1985 (1985-12-24) figure 2 column 3, lines 6-28 column 4, lines 17-61	178
Y	COLEMAN ET AL: "Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites" CARBON, ELSEVIER, OXFORD, GB, vol. 44, no. 9, 5 May 2006 (2006-05-05), pages 1624-1652, XPO05433093 ISSN: 0008-6223 page 1625, column 1, line 22 - column 2, line 12 paragraphs [0004], [0006]	95,178

<b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b>	International application No. <b>PCT/US2007/011913</b>
<b>Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 2 of first sheet)</b>	
<p>This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. <input type="checkbox"/> Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:</li>     <li>2. <input type="checkbox"/> Claims Nos.: because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:</li>     <li>3. <input type="checkbox"/> Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).</li> </ol>	
<b>Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 3 of first sheet)</b>	
<p>This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:</p> <p style="text-align: center;">see additional sheet</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. <input type="checkbox"/> As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.</li>   <li>2. <input type="checkbox"/> As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.</li>   <li>3. <input type="checkbox"/> As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:</li>     <li>4. <input checked="" type="checkbox"/> No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:</li> </ol> <p style="text-align: center;">1-36, 37-72, 95, 96-125, 126-155, 178</p> <p style="text-align: center;">Remark on Protest</p> <p style="text-align: center;"><input type="checkbox"/> The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.</p> <p style="text-align: center;"><input type="checkbox"/> The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.</p> <p style="text-align: center;"><input type="checkbox"/> No protest accompanied the payment of additional search fees.</p>	

International Application No. PCT/US2007/011913

**FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCTISA/ 210**

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-36,37-72,95,96-125,126-155,178

Composite articles and methods of their formation, where at least one surface comprises aligned nanostructures.

2. claims: 73-94,156-177

Composite article and method of its formation, where nanostructures are provided throughout a cohesive fibrous structure.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.  
PCT/US2007/011913

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 2005028549	A	31-03-2005	WO	2005029555 A2		31-03-2005
US 2004071870	A1	15-04-2004		NONE		
US 2005167647	A1	04-08-2005	CN US	1676568 A 2007059864 A1		05-10-2005 15-03-2007
US 2003231471	A1	18-12-2003	AU CN WO US	2003237548 A1 1675763 A 03107419 A1 2004184241 A1		31-12-2003 28-09-2005 24-12-2003 23-09-2004
JP 2005200676	A	28-07-2005		NONE		
US 4892693	A	09-01-1990		NONE		
US 4560603	A	24-12-1985		NONE		

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MT,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ウォードル, ブライアン エル.

アメリカ合衆国 マサチューセッツ 02139, レキシントン, ハーディング ロード 5  
9

(72)発明者 ハート, アナスタシオス ジョン

アメリカ合衆国 マサチューセッツ 02143, サマービル, プロスペクト ストリート  
98, アパートメント 3

(72)発明者 ガルシア, エンリケ ジェイ.

アメリカ合衆国 マサチューセッツ 02141, ケンブリッジ, ウィロー ストリート 2  
6, アパートメント 2

(72)発明者 スローカム, アレクサンダー ヘンリー

アメリカ合衆国 ニューハンプシャー 03304, ボウ, メリル クロッシング 1

F ターム(参考) 4G146 AA11 AB06 AC03A AC03B AD05 AD26 AD37 BA12 BA48 BB22  
BB23 BC09 BC23 BC25 BC26 BC33B BC37B BC42 BC43 BC44