



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108883938 B

(45) 授权公告日 2023.06.23

(21) 申请号 201780019697.9

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

(22) 申请日 2017.02.12

司 31100

(65) 同一申请的已公布的文献号

专利代理人 乐洪咏 朱黎明

申请公布号 CN 108883938 A

(51) Int.CI.

(43) 申请公布日 2018.11.23

C01B 32/16 (2006.01)

(30) 优先权数据

C01B 32/15 (2006.01)

15/043,952 2016.02.15 US

C01B 32/158 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C01B 32/164 (2006.01)

2018.09.25

(86) PCT国际申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/US2017/017583 2017.02.12

US 2014120029 A1, 2014.05.01

(87) PCT国际申请的公布数据

US 2011162957 A1, 2011.07.07

W02017/142819 EN 2017.08.24

CN 103794552 A, 2014.05.14

(73) 专利权人 奥德修斯技术公司

CN 101734641 A, 2010.06.16

地址 美国华盛顿州

CN 102574688 A, 2012.07.11

(72) 发明人 布莱恩·劳布切尔

CN 101475159 A, 2009.07.08

审查员 程可可

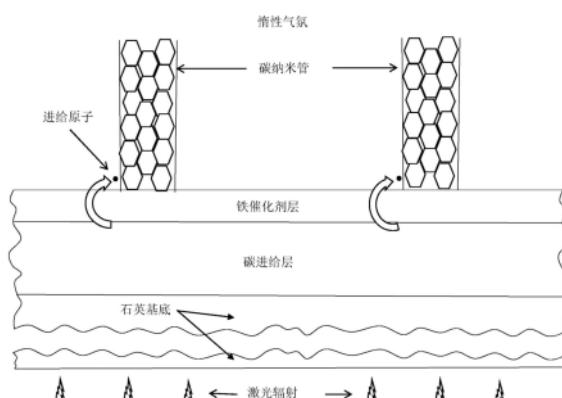
权利要求书2页 说明书9页 附图9页

(54) 发明名称

自由原子纳米管生长

(57) 摘要

公开了一种能够连续生长较长的高质量纳米管的自由原子纳米管生长技术。本专利申请是于2013年9月25日提交的涉及原子纳米管生长专利申请#14037034的部分接续申请。本发明背离了化学气相沉积技术,因为原子进料不是源自纳米管周围的气态环境。本技术缓解了化学气相沉积生长技术中停止纳米管生长的问题:1)材料在催化剂颗粒表面上积累,怀疑主要是非晶碳;2)减小较小催化剂颗粒的尺寸并扩大较大催化剂颗粒的奥斯特瓦尔德成熟的作用;3)扩散到用于生长碳纳米管的基底中并在催化剂颗粒变得太小时停止生长的一些催化剂材料的作用。



1. 一种用于生长纳米管的装置,所述装置包括:

基底,所述基底具有前侧,具有与前侧相背的后侧,不具有波导,被配置成允许电磁辐射从后侧经基底传播到前侧;

进给原子,所述进给原子位于设置在基底的前侧中的进给器中,或者位于设置在基底的前侧上的进给层中,所述进给原子被配置成响应通过吸收电磁辐射而被释放以进行迁移;以及

至少一种催化剂颗粒或至少一个催化剂层,所述催化剂颗粒或催化剂层与基底分离,设置在进给器上或进给层上,被配置成允许进给原子从进给器或进给层发生迁移,在基底的前侧上形成至少一个纳米管。

2. 根据权利要求1所述的用于生长纳米管的装置,还包括电磁辐射源,所述电磁辐射源选自由激光器、发光二极管、荧光灯和白炽灯组成的组。

3. 根据权利要求1所述的用于生长纳米管的装置,其中所述进给原子选自下组的材料:碳,硅,硼和氮,铝和氮,以及镓和氮。

4. 根据权利要求1所述的用于生长纳米管的装置,其中所述至少一种催化剂包括选自以下组的材料:铁、镍、钴、铜、金、银、铂、钯、锰、铬、锡、镁、铝、钇、钒、钼、铼和这些金属中两种或更多种的合金。

5. 根据权利要求1所述的用于生长纳米管的装置,其中所述至少一种催化剂包括至少一种催化剂颗粒。

6. 根据权利要求1所述的用于生长纳米管的装置,其中所述进给器或进给层同时包含进给原子和催化剂材料。

7. 根据权利要求2所述的用于生长纳米管的装置,其中所述电磁辐射源包括发光二极管。

8. 根据权利要求2所述的用于生长纳米管的装置,其中所述电磁辐射源包括激光器。

9. 根据权利要求2所述的用于生长纳米管的装置,还包括光学放大器,所述光学放大器至少部分设置在基底中,并被配置成放大所述电磁辐射源。

10. 根据权利要求1所述的用于生长纳米管的装置,其中:

所述进给原子包括碳原子;以及

所述进给层包括非晶碳层。

11. 根据权利要求1所述的用于生长纳米管的装置,其中所述进给原子能够通过吸收从基底的前侧入射的电磁辐射而被释放。

12. 根据权利要求1所述的用于生长纳米管的装置,其中所述进给原子能够通过吸收从基底的后侧入射的电磁辐射而被释放。

13. 一种方法,其包括:

在基底的前表面上设置进给原子的进给层,所述基底不具有波导并被配置成允许电磁辐射从基底的后表面经基底传播到前表面,所述进给原子能够通过吸收电磁辐射而被释放并迁移,所述进给层具有前侧;以及

在进给层的前侧上设置催化剂层,所述催化剂层被配置成允许进给原子中的一些发生迁移并在催化剂层上形成纳米管。

14. 根据权利要求13所述的方法,其中设置进给层包括形成包含进给原子和催化剂的

层。

15. 根据权利要求13所述的方法,还包括形成电磁辐射源作为基底的一部分,所述电磁辐射源选自由发光二极管和激光器组成的组。

16. 根据权利要求13所述的方法,还包括在进给层下方形成与电磁辐射源连接的放大器。

17. 一种用于生长纳米管的装置,所述装置包括:

石英基底,所述基底具有前侧,具有与前侧相背的后侧,不具有波导;

碳进给原子,所述碳进给原子位于设置在基底的前侧的进给器中,或者位于设置在基底的前侧上的非晶碳层中,使得碳进给原子被配置成响应通过吸收电磁辐射而被释放以从进给器或非晶碳层迁移;以及

至少一种催化剂颗粒或至少一个催化剂层,所述催化剂颗粒或催化剂层与基底分离,设置在进给器上或非晶碳层上,被配置成允许碳进给原子从进给器或非晶碳层发生迁移,在基底的前侧上形成纳米管。

18. 根据权利要求17所述的用于生长纳米管的装置,其中所述进给原子被配置成响应从基底的前侧来的电磁辐射而迁移。

19. 根据权利要求17所述的用于生长纳米管的装置,其中所述进给原子被配置成响应从基底的后侧来的电磁辐射迁移。

20. 根据权利要求13所述的方法,还包括由催化剂层形成至少一个催化剂颗粒。

21. 根据权利要求13所述的方法,还包括对催化剂层进行退火以形成至少一个催化剂颗粒。

22. 根据权利要求1所述的用于生长纳米管的装置,还包括至少部分设置在所述基底中的电磁辐射源,所述电磁辐射源选自由发光二极管和纳米激光器组成的组。

自由原子纳米管生长

[0001] 本专利申请是于2013年9月25日提交的跋涉原子(Trekking Atom) 纳米管生长(TREKANG) 专利申请#14037034的部分接续申请。跋涉原子纳米管生长专利申请本身是于2012年10月29日提交的最近原子(Proximate Atom) 纳米管生长(PANG) 专利申请#13694088的部分接续申请。

[0002] 为了消除无关的概念和讨论,本说明书中仅从前驱PANG和TREKANG申请中保留了支撑本自由原子纳米管生长专利申请所需的文本和附图。描述本发明的新文本被整合到说明书中。

背景技术

1. 技术领域

[0003] 本发明涉及纳米管(NT)的生长。本发明衍生自使用之前的专利申请TREKANG的原理来设计和进行的一系列实验。本发明表示相对于TREKANG概念的主要简化在于不存在波导(wavide)。波导被设想为向催化剂颗粒(catpar)附近的进给层递送刺激生长的能量。当前实验证明,波导不是必需的。NT生长通过对进给层中的进给原子供能以迁移到NT的生长位点或催化剂颗粒来完成。简单来说,这不是化学气相沉积(CVD)技术,因为化学反应器的气氛是惰性气氛(ineratmo)。相反,我们使用呈激光器或发光二极管(LED)灯形式的近紫外线(近uv)或紫外线(UV)电磁辐射(emrad)源来从沉积在基底上的进给层释放原子。这些被释放的原子迁移到NT生长的生长位点或催化剂颗粒。当前情形可以通过考虑碳纳米管(CNT)的实例来展示。

2. 碳纳米管生长中的问题

[0005] 人造CNT通过各种方式产生。考虑最有用的技术之一,化学气相沉积(CVD)。基本上,CVD过程涉及作为反应室中的气氛的成分的含碳气体。这些气体分子中的一些与催化剂颗粒在室中反应,并且如果温度、部分气体压力和许多其它参数是正确的,则来自气体分子的碳原子过渡到催化剂颗粒的表面上并且CNT将会从催化剂颗粒生长。这个过程相当普遍,因为多年以来,CVD过程总体上已经被证明在包含半导体微电路制造的许多其它努力中极其有用。然而,在此技术用于CNT生长时存在缺点。

[0006] 第一个缺点是,尽管CNT的初始生长相当迅速,但是生长快速放慢至缓行并且出于所有意图和目的停止。已经有所突破:允许生长虽然缓慢但可察觉到地继续,但是第二个问题开始出现。将已经形成的CNT浸入到具有热的含碳气体的环境中。在CNT的高度结构化碳晶格中产生瑕疵的反应在CNT的表面上继续。这些瑕疵大大地降低了CNT的物理性能。生长在这个环境中继续得越久,对CNT造成的损害越多。因此,不可能制造出大量长(CNT为 ≥ 1 厘米, BNNT为许多厘米)高质量(highq) CNT。十多年来,研究者一直在试着找到CVD参数的“正确集”以产生长高质量CNT,但未成功。

[0007] CVD过程期间CNT生长大大放慢的原因当前被理解为包含:

[0008] 1) 材料在催化剂颗粒的表面上积累,怀疑是非晶碳的。此涂层减小了催化剂颗粒

的表面面积,由此减少了适合与生长的CNT组合的碳原子穿入催化剂颗粒或在其表面上迁移到CNT生长位置的机会。因此,CNT生长放慢或终止。

[0009] 2) 奥斯特瓦尔德成熟 (Ostwald ripening) 的作用旨在通过从小到大的质量传递来减小小催化剂颗粒的尺寸并增大较大催化剂颗粒的尺寸。从概念上讲,这是因为小颗粒在热力学上不如较大颗粒稳定。此热力学驱动过程意在最小化系统表面能。催化剂颗粒尺寸是重要的,因为如果催化剂颗粒太大或太小,则CNT生长将会停止(或起初并不开始)。

[0010] 3) 尽管CNT生长的基底可以是许多不同物质,但最常见的基底是硅,部分是由于半导体工业中数十年使用硅的经验。硅被视为是催化剂要素不可渗透的,但是在CNT制造中,已经发现,至少一些催化剂材料可以扩散到硅层中。因此,催化剂颗粒的有效尺寸变得较小并且可能变得不能够支撑CNT生长。其它基底也可以被催化剂材料渗透。

[0011] 3.现有技术说明

[0012] 美国专利#7,045,108描述了CNT在基底上生长以及随后以连续束的方式拉动那些CNT脱离基底。摘要陈述了:制造长碳纳米管纱线的方法包含以下步骤:(1)提供平坦且光滑的基底;(2)在基底上沉积催化剂;(3)将具有催化剂的基底定位在炉中;(4)将炉加热到预定温度;(5)向炉中供应含碳气体和保护气体的混合物;(6)将催化剂的局部温度与炉温度之间的差异控制在至少50°C;(7)将含碳气体的部分压力控制在小于0.2;(8)在基底上生长多个碳纳米管,从而使得在基底上形成碳纳米管阵列;以及(9)从碳纳米管阵列中拉出碳纳米管束,从而使得碳纳米管纱线形成。

[0013] 前一段所描述的技术是CNT的普遍且有用“森林生长(forest growth)”和从森林中拉出CNT束的代表性实例。其未讨论用于减轻CNT生长放慢的原因的任何技术。

[0014] 美国专利#8,206,674描述了用于氮化硼纳米管(BNNT)的生长技术。根据摘要:氮化硼纳米管通过包含以下的过程来制备:(a)产生硼蒸气源;(b)将硼蒸气与氮气混合,使得硼蒸气和氮气的混合物存在于成核位点处,所述成核位点是表面,氮气以升高到大气压以上的压力提供,例如,大于约2个大气压到高达约250个大气压;以及(c)采集碳化硼纳米管,所述氮化硼纳米管在成核位点处形成。

[0015] 以上技术使用硼激光消融到氮气氛中形成了厘米长的BNNT。生长发生在消融坑周围的粗糙点处并且生长在氮流动方向上涌出。催化剂材料无需存在。技术未考虑控制生长或使用此激光消融技术来生长CNT。

[0016] 美国专利#8,173,211描述了连续的CVD CNT生长过程。根据摘要:产生碳纳米颗粒的方法包括以下步骤:在基底颗粒上提供过渡金属化合物,所述过渡金属化合物可在允许碳纳米颗粒形成的条件下分解产生过渡金属;使气态碳源与基底颗粒接触;在所述接触步骤之前、期间或之后,沉积过渡金属化合物以在基底颗粒上产生过渡金属;通过分解被过渡金属催化的碳源来形成碳纳米颗粒;以及收集形成的碳纳米颗粒。

[0017] 前一段所描述的技术是催化剂分散到反应器的含碳气流中的技术。所述技术产生了长度达大约0.5mm的CNT。CNT表现为烟并且可以被连续地脱去。然而,所述技术尚不能生长的高质量CNT。

[0018] 美国专利#8,926,934描述了激光器辅助的CVD CNT生长过程。根据摘要:用于生长碳纳米管阵列的方法包含以下步骤:(a)提供基底;(b)在基底上形成催化剂膜,所述催化剂膜包含碳质材料;(c)引入跨催化剂膜流动的载体气体和碳源气体的混合物;(d)在催化剂

膜上聚焦激光束以将催化剂局部加热到预定反应温度;以及(e)从基底生长碳纳米管阵列。
[0019] 前一段所描述的技术是基于CVD的、激光器辅助的生长过程,在所述基于CVD的激光辅助生长过程中,激光器用于将催化剂加热到促进前驱气体中的碳键破裂的温度。使用激光器作为加热器是传统CVD系统的增加步骤并且保留了上述CVD生长的缺点中的许多。所述技术尚不能生长长的高质量CNT。

发明内容

[0020] 本发明是用于通过释放进给原子来生长NT使得自由原子可以迁移到NT的生长位点或催化剂颗粒的技术。简单来说,这是非CVD过程:不存在热的含碳气体。图1所示出的一个实施例是制造具有进给原子进给层和催化剂层的基底,所述进给原子进给层在基底的前侧上并且所述催化剂层在进给层的前侧上。入射到基底底部上的电磁辐射传播到进料层并且释放迁移到NT生长的生长位点或催化剂颗粒的进给原子。自由原子合并到生长的NT中。电磁辐射和基底性能的参数可以用于确保进给原子被释放并且以适当能量迁移到生长位点或催化剂颗粒以生长NT。

[0021] 考虑通过本发明所基于的实验而完成的CNT生长的情况(参见图1)。近uv激光器(电磁辐射源)用于从后侧照亮石英基底。光子(电磁辐射)传播通过基底并且大多数被吸入基底的前侧上的非晶碳原子层(进给层)中。吸收光子的碳原子(进给原子)从非晶碳释放并且碳原子中的一些迁移到其合并到生长的CNT的CNT生长位点。这是本发明的基础。

附图说明

[0022] 图1示意性地展示了本发明的实施例,在所述实施例中,NT直接从催化剂层生长。

[0023] 图2示意性地展示了本发明的最佳模式的实施例,在所述实施例中,NT直接从催化剂颗粒生长。

[0024] 图3示意性地展示了本发明的实施例,在所述实施例中,NT直接从催化剂颗粒生长并且进给层已经用通过补充隧道(retun)补充的进给器代替。

[0025] 图4示意性地展示了目前已经实施的实验中的大多数的基本实验设置。

[0026] 图5示意性地展示了本发明的宽尖端组合件(broadtip assembly)实施例。

[0027] 图6示意性地展示了本发明的宽尖端基底组合件实施例的一部分的近视图。

[0028] 图7示意性地展示了根据本发明的在操作中安装到铰接臂和运动台的宽尖端组合件。

[0029] 图8示意性地展示了本发明的工业应用实施例,在所述工业应用实施例中,激光器向连续生长CNT的基底组合件递送能量。

[0030] 图9示意性地展示了TREKANG专利申请的跨尖端(tratip)。

具体实施方式

[0031] 1. 定义

[0032] BNNT—在本文中使用时应当是指氮化硼纳米管。

[0033] 宽尖端系统—在本文中使用时应当是指包括安装到铰接臂的宽尖端组合件的NT生长系统,所述铰接臂本身安装到运动台。此系统从宽尖端基底组合件生长NT并且将NT沉

积到相邻的“目标表面”上。宽尖端组合件跨相邻目标表面运动实现了NT的图案化三维沉积。宽尖端类似于跨尖端,但是更大、具有许多催化剂颗粒。由于宽尖端的尺寸,电磁辐射用于向进给层递送能量代替等离子体。参见图5、图6和图7。

[0034] 宽尖端组合件—在本文中使用时应当是指包括与电磁辐射源配合并被封装成安装到铰接臂以在宽尖端系统中使用的宽尖端基底组合件的子系统。参见图5和图7。

[0035] 宽尖端基底组合件—在本文中使用时应当是指被配置成整合到宽尖端组合件中并在宽尖端系统中使用的基底组合件子系统。参见图5和图6。

[0036] 催化剂颗粒—在本文中使用时应当是指一定体积的催化剂材料,其中尺寸、形状和组成成分适合于生长纳米管:催化剂颗粒。催化剂可以含有一种或多种组成成分。

[0037] CNT—在本文中使用时应当是指碳纳米管。

[0038] 电磁辐射—在本文中使用时应当是指用于在所描述的技术中刺激CNT生长的无论如何生成且具有适当波长的电磁辐射。

[0039] 进给原子—在本文中使用时应当是指属于纳米管的化学成分的原子或分子:纳米管的原子进料。

[0040] 进给层—在本文中使用时应当是指可以包括如催化剂材料等其它成分的一个或多个纳米管进料原子的层。

[0041] 进给器—在本文中使用时应当是指可以含有如催化剂材料等其它成分的一个或多个纳米管进料原子的储器。

[0042] 生长位点—在本文中使用时应当是指催化剂层上纳米管从表面生长的位置。在生长位点处的纳米管生长的情况下,催化剂层尚未退火,因此催化剂颗粒尚未形成。

[0043] 高质量—在本文中使用时应当是指几乎无缺陷:高质量。高质量NT是几乎原始、完美且无缺陷的纳米管。这样,其拉伸强度和电性能是最大的。

[0044] 惰性气氛—在本文中使用时应当是指CNT生长室中的惰性气态气氛:惰性气氛。如果基底的侧边被隔开,则惰性气氛是指在基底的纳米管生长侧(前侧)的气氛。此“惰性”气氛通常由惰性气体构成。然而,如果其它气体(包含被引入以与NT、催化剂颗粒和/或自由碳反应的气体)的部分压力在生长过程中被引入气氛中,则术语惰性气氛仍适用。

[0045] 释放—在本文中使用时应当是指进给原子吸收电磁辐射并破坏其与进给层或进给器中的其它原子的化学键由此变得自由迁移的一个或多个过程。

[0046] 迁移—在本文中使用时应当是指进给原子在被供能后从进给层或进给器行进到生长位点或催化剂颗粒的一个或多个过程。迁移是包含到生长位点以及催化剂颗粒的跋涉的更通用的跋涉形式。

[0047] NT—在本文中使用时应当是指纳米管。

[0048] 等离子体—在本文中使用时是指一定量的等离子体振荡。这包含所有类型的等离子体和极化激元,如激子-极化激元和表面等离子体极化激元。在本发明的上下文中,在正确条件下,电磁能可以在表面转化为能够通过介质传播能量的等离子体。

[0049] 补充隧道—在本文中使用时应当是指基底或波导中的促进进给原子、催化剂材料和/或用于纳米管生长的其它材料的补充的补充隧道或其它结构。图3展示了概念性补充隧道。

[0050] 基底组合件—在本文中使用时应当是指包括基底、沉积在基底的前侧上的进给层

以及布置在进给层的前侧上的两种催化剂配置之一即催化剂层或催化剂颗粒的子系统。

[0051] 跨尖端—在本文中使用时应当是指行进的微米级或纳米级平台或尖端。纳米管从附接到可移动平台跨尖端的端部的催化剂颗粒生长。平台或尖端是促进纳米级纳米管生长系统移动的悬臂或其它支撑结构的一部分。因此，纳米管可以竖直地、水平地或以一定角生长以使能制造结构化纳米管生长。跨尖端类似于附接到悬臂的原子力显微镜的感测尖端。图9展示了跨尖端。可替代地，跨尖端可以是固定的并且其上沉积有纳米管生长的目标表面或体积可以是移动的。

[0052] 跋涉—在本文中使用时应当是指进给原子在被供能后从进给层或进给器行进到催化剂颗粒的一个或多个过程。trekking (跋涉) 是跋涉的动词形式。

[0053] 波导波导—在本文中使用时应当是指以电磁辐射或等离子体的形式输送能量的通过基底的波导。

[0054] 2. 本发明的最佳模式

[0055] 图2展示了根据本发明的由自由原子纳米管生长的发明人设想的最佳模式。图2中的实施例具有布置在碳进给层的前侧上的催化剂颗粒阵列。进给层已经位于石英基底的前侧上。呈激光辐射形式的电磁辐射是从基底组合件的前侧入射的。激光光子从进给层释放一些碳进给原子并且这些自由原子中的一些迁移到催化剂颗粒。在催化剂颗粒处，碳原子中的一些合并到生长的CNT中。

[0056] 3. 本发明的工作

[0057] 在反应室中，图1所示出的系统生长CNT。以激光辐射的形式入射到基底底部上的电磁辐射传播通过对电磁辐射透明的基底。电磁辐射传播到进给层。电磁辐射能量的全部或大部分被吸入进给层中。此能量释放进给层中的一些碳进给原子以迁移(用箭头示出) 经过非常薄的铁催化剂层到生长CNT的生长位点。理想地，用最佳能量将进给原子输送到生长位点以成为从催化剂颗粒生长的CNT的一部分。CNT生长发生的化学反应室中的气氛是惰性气氛。

[0058] 用驱动NT生长过程所需的能量来对进给原子定目标使比CVD生长低得多的温度生长成为可能。在通过本发明成为可能的CNT生长期间基底的低温度减少或消除了不想要的额外化学反应如催化剂颗粒的表面上的非晶碳累积，由此增加时间生长可以继续。

[0059] 惰性气氛环境也减少或消除了催化剂颗粒上的非晶碳累积。另外，惰性气氛减少或消除了由于催化剂颗粒的表面上的不想要的化学反应而对生长CNT造成的损害，因为CVD的热碳气体环境已经被消除。

[0060] 奥斯特瓦尔德成熟，即导致小催化剂颗粒通常丢失催化剂原子成为大催化剂颗粒的热力学过程。在奥斯特瓦尔德成熟发生时，较多催化剂颗粒停止生长CNT，因为催化剂颗粒变得太大或太小而不能维持CNT生长。通过本发明成为可能的低温合成减少了奥斯特瓦尔德成熟速率。

[0061] 图3展示了本发明的进给器实施例，其中包括坐落于催化剂颗粒与基底之间的代替进给层的进给器。进给器越大，越多的进给原子可用于NT生长。设置这些进给器的尺寸或进给器中含有的进给原子的数量使能够定制NT的生长，包含定制由给定生长运行导致的NT的长度。

[0062] 图3中的进给器之一展示了通过基底用于补充进给原子、催化剂材料和/或用于NT

生长的其它材料的补充隧道。这表示进给器实施例的变化，其中补充隧道促进从另一个储器补充进给原子、催化剂材料和/或用于NT生长的其它材料。此储器会最有可能脱离NT生长的基底。以此方式，连续NT生长可以完成，尤其是在制造环境中进行工业级生长的情况下。

[0063] 进给层和进给器两者均不限于仅含有进给原子。被发现有益于NT的生长的催化剂或其它材料可以添加到进给层或进给器中的进给原子。这些材料可以被分层或以其它方式与进给层或进给器中的进给原子一起布置成在生长过程的不同阶段被释放。

[0064] 图9展示了TREKANG专利申请的包括驻留在跨尖端上的催化剂颗粒的跨尖端实施例。在此情况下，跨尖端可以在移动时生长NT，从而使NT能够三维地生长。这种能力使NT能够在相邻目标表面上沉积成图案。本发明的下一个实施例类似于跨尖端。

[0065] 本发明的另一个实施例是图5、图6和图7所示出的宽尖端系统。宽尖端系统包括一起促进三维运动的宽尖端组合件、宽尖端基底组合件、铰接臂和运动台。在TREKANG申请的跨尖端的直接类比中，宽尖端系统是大跨尖端。代替在跨尖端的情况下一个催化剂颗粒，宽尖端基底组合件的规模是几十个到几千个生长位点或催化剂颗粒。宽尖端基底组合件是如此大，因此不需要等离子体来将能量耦合到宽尖端基底组合件的进给层或进给器。像跨尖端一样，宽尖端组合件被安装到铰接臂和促进跨相邻目标表面的三维运动的运动台，宽尖端系统在所述相邻目标表面上沉积从宽尖端基底组合件生长的纳米管。对从宽尖端基底组合件的纳米管生长供能的电磁辐射可以从宽尖端基底组合件的后侧传播、可以合并到宽尖端基底组合件中或通过透明的相邻目标表面从前侧传播到宽尖端基底组合件上。实际上，可以通过操纵电磁辐射强度、宽尖端基底组合件上的电磁辐射图案以及通过打开和关闭电磁辐射源来控制三维生长图案。

[0066] 4. 如何形成本发明

[0067] 基底组合件考虑

[0068] 基底组合件通过在前侧上涂覆厚进给原子进给层 (-150nm) 和薄催化剂层 (-3nm) 而制成。也可以使用其它涂覆技术。通用基底要求包含：1) 能够在涂覆技术过程中使用；2) 能够用各种类型的进给原子和催化剂涂覆；3) 相对不受进给原子和催化剂溶解在基底中影响；以及4) 能够经受住在可能的退火步骤期间以及在NT生长期间经历的任何温度。如果电磁辐射将从后侧入射到基底上，则基底必须对电磁辐射透明。

[0069] 尽管用于实验的基底是平坦且光滑的，但是可以对基底进行轮廓修整以集中催化剂并定位催化剂颗粒。即便是在没有退火形成催化剂颗粒的情况下，为了形成催化剂颗粒，粗糙化或经轮廓修整的基底会在以其它方式平滑的催化剂层中以不规则形式产生更多生长位点。基底组合件性能可以用于调谐递送到进给层或进给器的能量的量。这些性能包含基底轮廓、厚度和如透明度等材料性能。

[0070] 如硅(SI)、氮化硼(BN)、氮化铝(AlN) 和氮化镓(GN) 等其它纳米管可以通过本发明进行生长。进给层组分将会需要进行改性以提供适当的进给原子。电磁辐射波长范围将会需要对进给原子供能以进行迁移。具有不同波长范围的两个电磁辐射源可以用于对两种进给原子进行供能。

[0071] 期望此纳米管生长技术将会与如具有以下的所有金属催化剂一起工作：铁、镍、钴、铜、金、银、铂、钯、锰、铬、锡、镁、铝、钇、钒、钼、铼和这些金属的合金。

[0072] 电磁辐射考虑

[0073] 电磁辐射可以由激光器、LED、荧光灯或白炽灯生成。通常，电磁辐射源将会在基底外部。然而，在LED或纳米激光器的情况下，这些源可被制造成基底的一部分。而且，光学放大器可被单独地或作为基底的一部分制造以放大电磁辐射源。

[0074] 对电磁辐射源的要求包含拥有进给层所吸收的波长或波长范围以及一旦被吸收就将足够的能量赋予吸收进给原子以解放其进行迁移。这些自由原子然后将会在生长位点或催化剂颗粒处形成NT。此电磁辐射的波长应尽可能短且仍然符合其它标准，如实施实验的所需激光器功率、成本和安全性。选择405nm波长的激光器和365nm的LED灯用于实验。

[0075] 本发明的特征是可以通过停止电磁辐射来暂停或停止NT生长。这会实现NT长度的微调或一种用于准确地开始或结束多阶段生长方案中不同阶段的NT生长的方法。

[0076] 惰性气氛考虑

[0077] 惰性气氛减轻了来自大气气体的额外反应。因为在本发明中，用于NT生长的进给原子不是来自大气气体；大气的组成气体、压力和温度可以进行调整以优化NT生长。可以循环、过滤、交换、监测和/或改变惰性气氛气体以促进对惰性气氛成分、温度和压力的控制，由此保持反应室中的最佳气氛。最后，可以根据需要在生长过程期间更改惰性气氛以使生长继续、改变NT特性以及使NT功能化。

[0078] 其它考虑

[0079] 可以采用实时诊断测量来测量和控制NT的生长和功能化。这些诊断包含：NT生长速率和结构；催化剂温度、压力和组分；进给原子输送；以及惰性气氛组分、温度和压力。

[0080] 自由原子纳米管生长技术可以适于生长原子的组合体，由此以准确且控制的方式形成分子、结构、形状和机构。这些组合体形成过程可能需要或可能不需要催化剂来促进组合体的形成。

[0081] 5. 实验实例

[0082] 基于跋涉原子纳米管生长 (TREKANG) 专利申请所请求保护的原理的原理论证实验已经执行并且正在继续。实验结果是此专利申请即自由原子纳米管生长 (FANG) 申请的基础。

[0083] 设计并执行了一系列基本的原理论证实验。对TREKANG概念的主要简化是不存在波导。波导被设想为向催化剂颗粒附近的进给层递送刺激生长的能量。当前实验证明，波导不是必需的。用于确定纳米管可以继续生长的参数空间的另外的实验正在继续。

[0084] 图1是大多数实验的实验配置的示意图。直径为两英寸、厚度为6mm的石英圆盘被用作基底。140nm的碳层溅射到基底的前表面上以形成具有碳进给原子的进给层。溅射的碳形成非晶碳层。2nm到3nm的铁层溅射在碳进给层的前侧上。铁是用于碳纳米管生长的催化剂。铁层完成由基底及其碳层和铁层组成的基底组合件。从图片底部进入并穿过石英基底的电磁辐射主要被吸入碳层中。在大多数实验中，电磁辐射源是405nm的近紫外线激光器。其它实验使用365nm的UV LED灯。化学反应器室中的气氛惰性气氛由氩气构成。图1还展示了未预料到的性能：碳纳米管在无催化剂颗粒形成的情况下生长。受分辨率限制，扫描电子显微镜图像示出了从铁层的表面生长的碳纳米管。

[0085] 图2是属于发明人设想的本发明的最佳模式的另一个实验配置的示意图。图2与图1的一个区别是催化剂层已经退火形成催化剂颗粒。第二个区别是大多数实验中的激光辐射电磁辐射是从基底组合件的前侧入射的。在所述实验中的一些中，碳纳米管已经从催化

剂颗粒生长。大多数实验已经在辐射从基底组合件的前侧入射的情况下实施,因为在前侧朝向电磁辐射源时,组合件的插入和抽出更为简单。然而,实验已经示出了从照亮石英基底的任一侧的电磁辐射的NT生长。

[0086] 图4示意性地展示了基本实验配置。基底被安装到前侧或后侧面向激光器或灯的基底底座上。图4中未示出的是附接到基底底座的加热器和热电偶。

[0087] 最佳温度、压力、辐射辐照度、辐射波长、碳层厚度和铁层厚度尚未确定。碳纳米管在以下条件下用基底生长:环境温度和200C;氩气压力范围为50托到200托;辐射度为每平方厘米几毫瓦到几十毫瓦;并且辐射波长为405nm和365nm。实验在继续映射出NT生长参数空间。

[0088] 6. 如何使用本发明

[0089] 在研究实验室中,自由原子纳米管生长技术将会使研究人员能够生长大量长高质量NT,由此刺激研究NT的性能和使用这些材料形成的宏观组合体。在CNT的情况下,这些性能包含非常高的拉伸强度、高导热性、出于一些手性的低传导性和能够维持非常高的电流密度以及出于其它手性的半导体性能。在BNNT的情况下,有趣性能包含高拉伸强度、高导热性、低导电性和基于硼的存在的中子吸收。实际上,长高质量NT可以展现出在当前可用的NT的情况下不可能的性能和应用。而且,长高质量纳米管可以用于构造:1) 增强强度结构;2) 增强传导性导体、电线、微米级和纳米级集成电路、微米级和纳米级晶体管、二极管、栅极、开关、电阻器、电容器、单一传感器和阵列;3) 接收器、整流天线或电磁辐射发射结构;4) 用于促进或防止生物生长的表面几何形状;5) 具有特殊的光学、反射、干扰或衍射性能的表面;6) 用于促进或防止化学反应的表面;7) 具有包含强度、硬度、柔韧性、密度、孔隙度等等的某些材料性能的表面;以及8) 在电刺激下发射(场致发射)如电子等颗粒的表面。

[0090] 用于FANG纳米管生长的方法将会包括以下步骤:1) 制备基底,包含将所述基底的表面改性为具有期望粗糙度和进行轮廓修整;2) 在基底上铺放进给层;3) 通过在进给层的表面上铺放催化剂薄膜来完成基底组合件;4) 通过退火由催化剂薄膜形成催化剂颗粒;5) 将组合件安装到反应室中和密封所述室;6) 用惰性气氛来代替反应室中的气氛;7) 调整基底组合件的温度和惰性气氛的压力;8) 启动电磁辐射源以对进给原子供能从而迁移到生长位点或催化剂颗粒;以及9) 以一定时间间隔操作系统以实现期望的NT生长结果。

[0091] 依据FANG宽尖端系统,纳米管生长将会包括以下步骤:1) 制备用于宽尖端基底组合件的基底,包含适当地按规定尺寸制作所述基底和将所述基底的表面改性为具有期望的粗糙度并进行轮廓修整;2) 在所述宽尖端基底上铺放进给层;3) 通过在所述进给层的表面上铺放催化剂薄膜来完成所述宽尖端基底组合件;4) 由所述催化剂薄膜形成催化剂颗粒;5) 将宽尖端基底安装到宽尖端组合件中;6) 将宽尖端组合件附接到铰接臂;7) 通过将铰接臂附接到运动台来完成宽尖端系统构造;8) 安装目标表面,之后,将纳米管的图案沉积到反应室中;9) 将宽尖端系统安装到反应室中,包含连接电引线和密封所述室;10) 用惰性气氛来代替反应室中的气氛;11) 调整宽尖端基底组合件的温度和惰性气氛的压力;以及12) 启动自动NT生长和运动控制系统以启动生长和运动,从而在目标表面上沉积期望图案。

[0092] 如果研究者不想使用催化剂颗粒来生长NT,则步骤4可以在前述程序中均被去除。

[0093] 发明人想像将本发明转化为其中产生大量长高质量NT的工业过程。图8示意性地展示了这一想像。图8示出了反应室内部的侧视图。各自由其上布置有催化剂颗粒的基底组

成的五个组合件坐落在激光器上方。在中间的是将电子从激光器输送到基底后侧的透镜。五个基底的前表面上方是“拉杆采集器 (harvester)”。在NT生长已经进行一定时间时,杆向下移动、附接到生长的NT的表面并且然后随着生长节奏上升。在准备采集NT时,工业激光器在基底组合件水平上方切断NT。杆然后将采集的NT从反应室输送到加工位置。另一个杆移动到生长的NT中并获取生长的NT的顶部,并且过程继续。

[0094] 图7是自由原子纳米管生长技术的工业过程的另一个实施例的俯视图,在此情况下所述实施例是宽尖端系统。进而附接到运动台的铰接臂所附接的宽尖端组合件三维地移动宽尖端组合件。另外,为了高效地沉积竖直NT,宽尖端组合件也在两个轴线中旋转。附图上的两个升高平台以及倾斜表面促进了竖直NT和NT桥结构特征。沉积在表面上的NT的图案的各种形式展示了如发明人想像的此系统的潜在能力。

[0095] 实现长高质量NT的工业级制造意味着这些材料将会变得日益丰富和便宜。在CNT的情况下,由于其非凡的拉伸强度和电气性能,因此将会开发生产现有商品的新方法并且将会使用优越的材料性能来发明新产品。在拉伸强度上可能超过所有现有材料一个数量级或更多的CNT高强度材料将会变革地球上的生活。另外,在图案化生长技术下,以纳米级长度产生的CNT电气部件将会实现更小的更低功率集成电路并且将会彻底改变人类社会。益处的最极端实例可以是,高强度CNT将会实现太空升降梯 (Space Elevator),由此通过以下形式向人类开放太空资源:增强的地球观测、基于太空的太阳能、小行星开采、行星防御以及移居于太阳系的卫星和行星!

[0096] 本领域技术人员将理解,本发明不限于参考附图描述的特定优先实施例,并且可以在不脱离如所附权利要求书及其等同物所定义的本发明的范围的情况下做出改变。

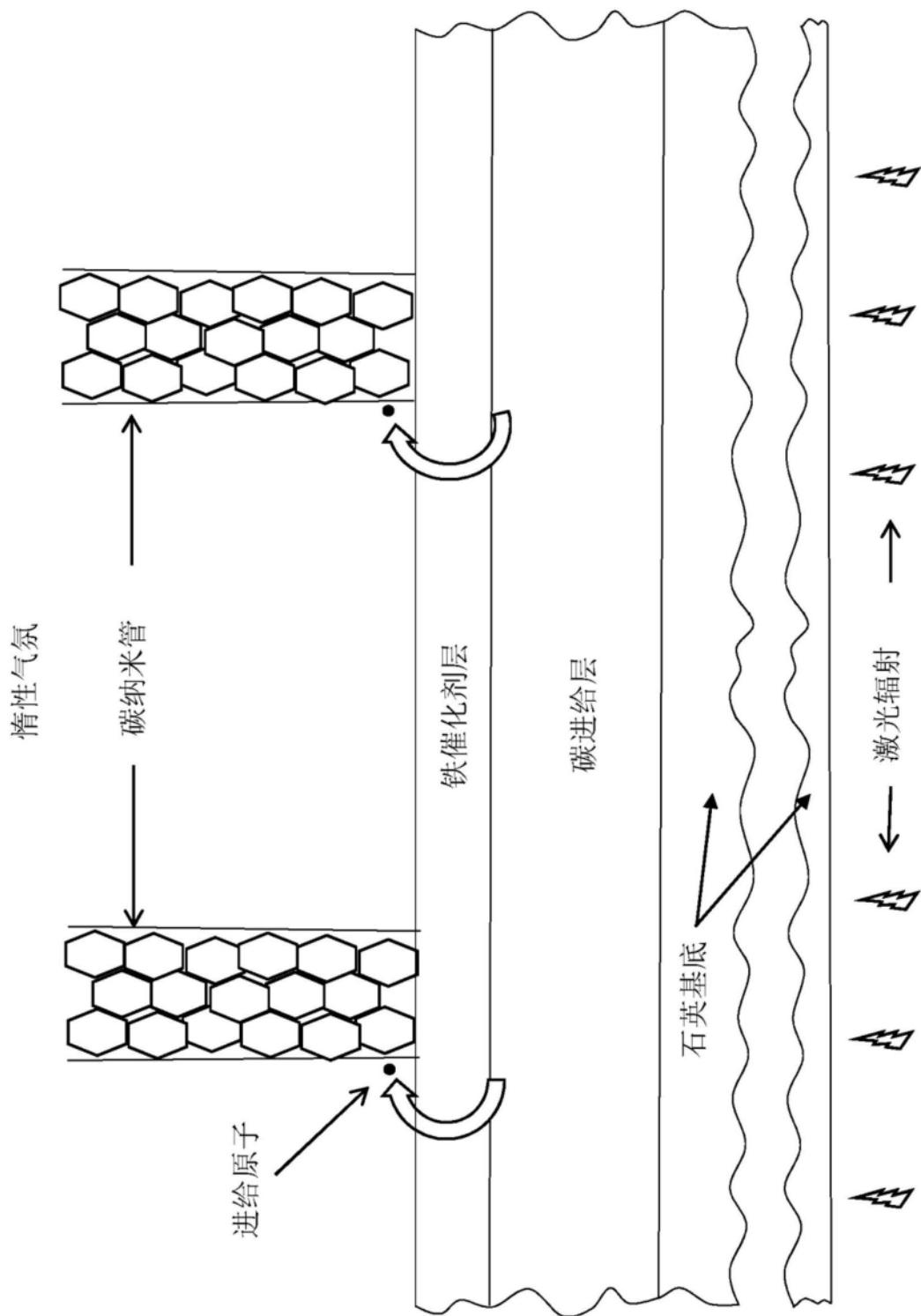


图1

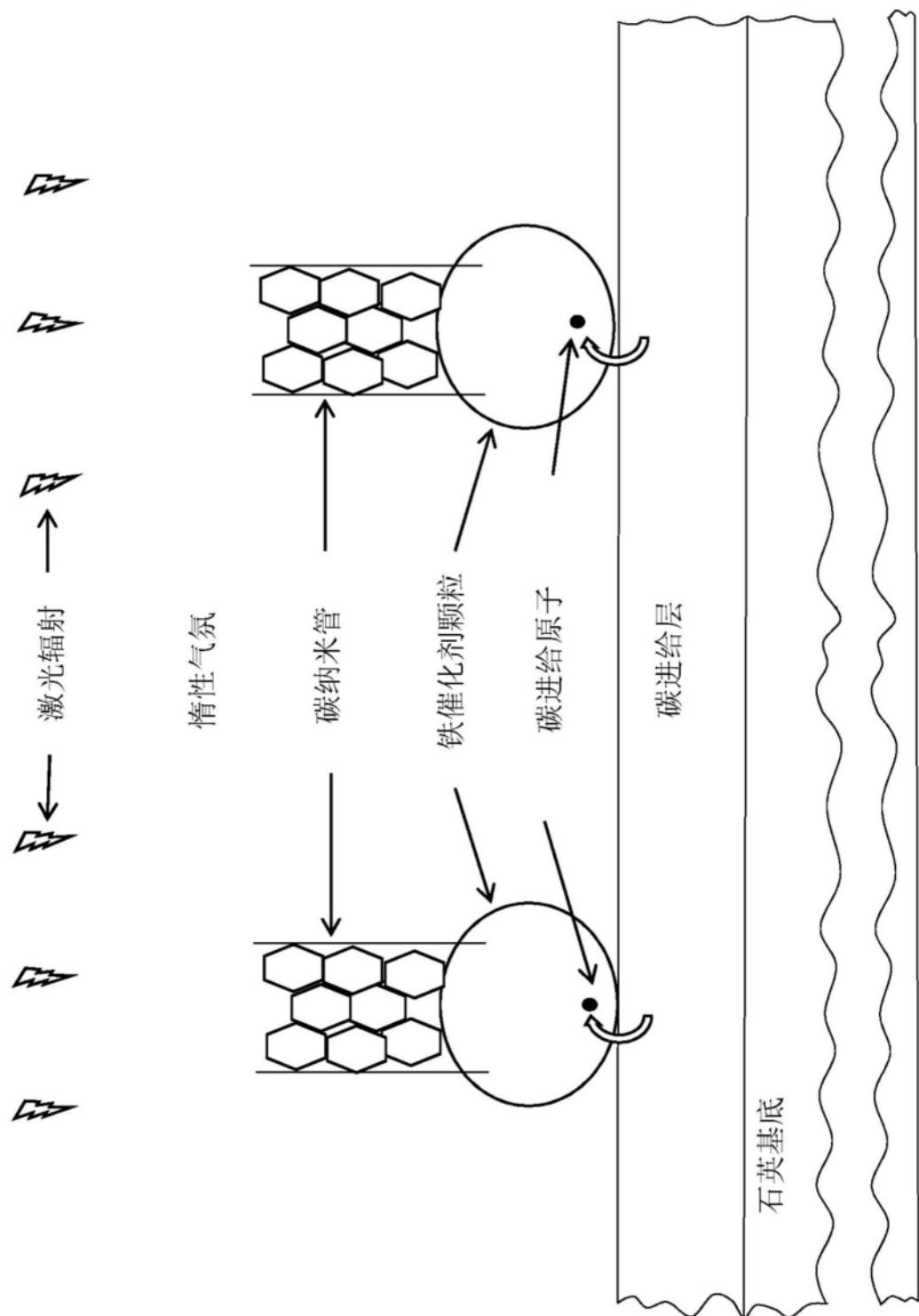


图2

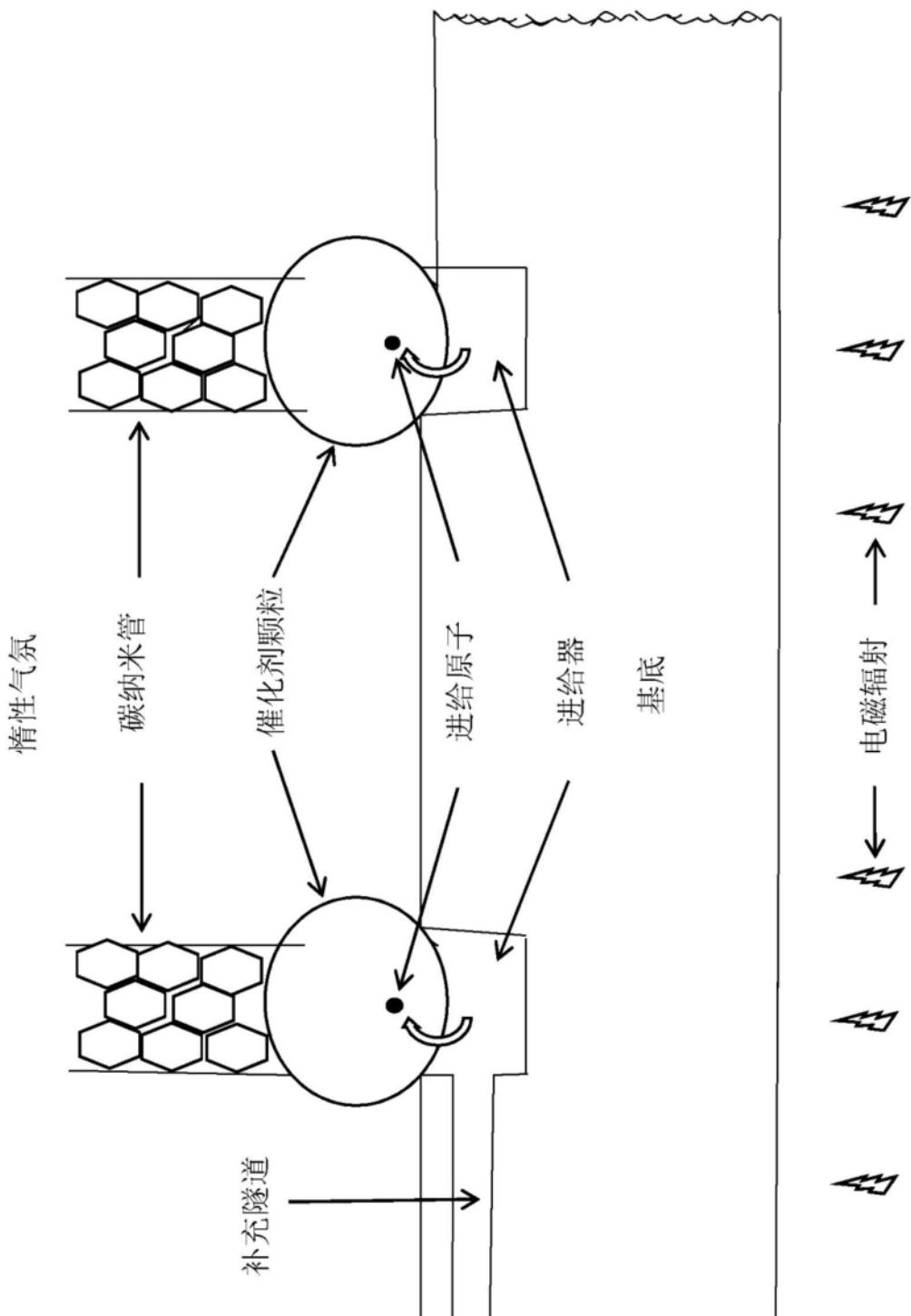


图3

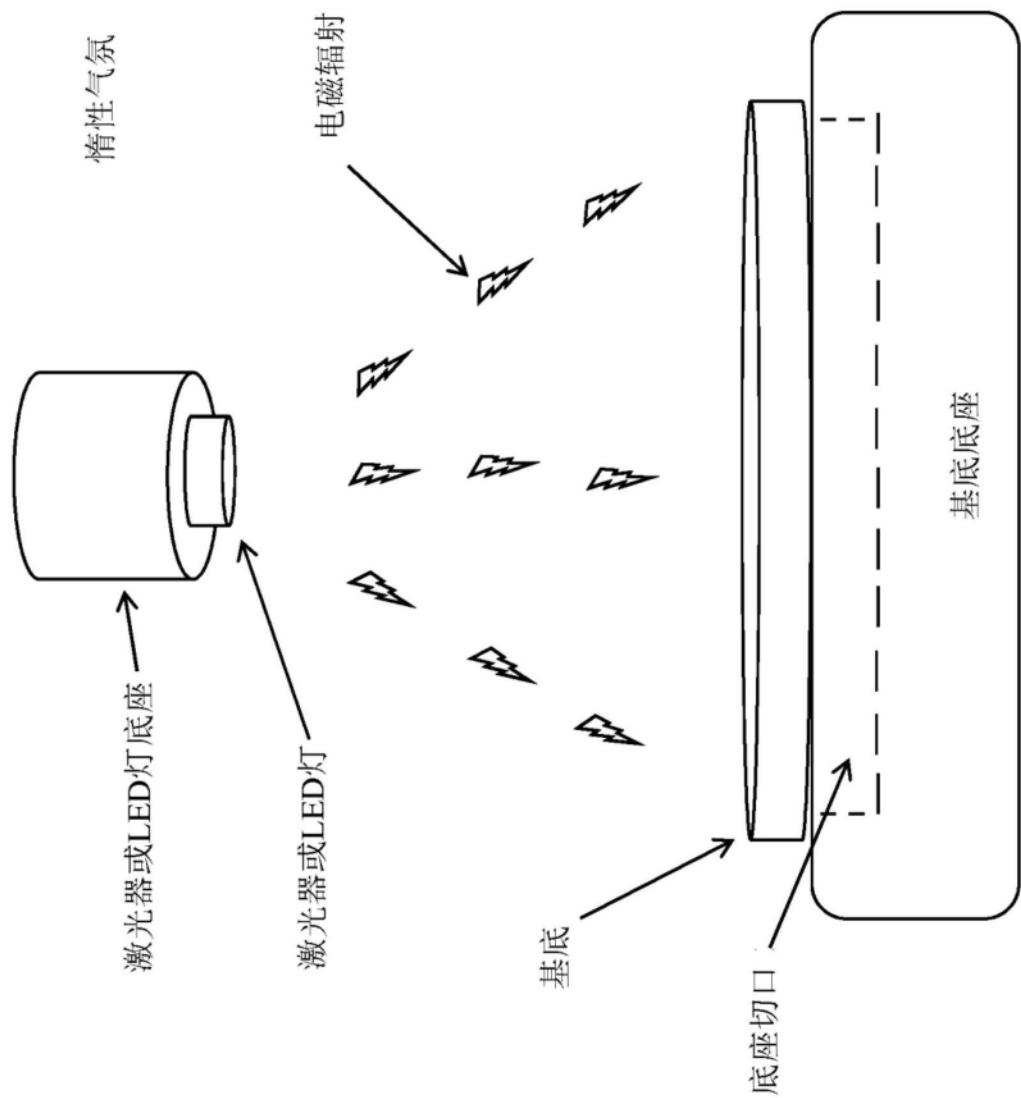


图4

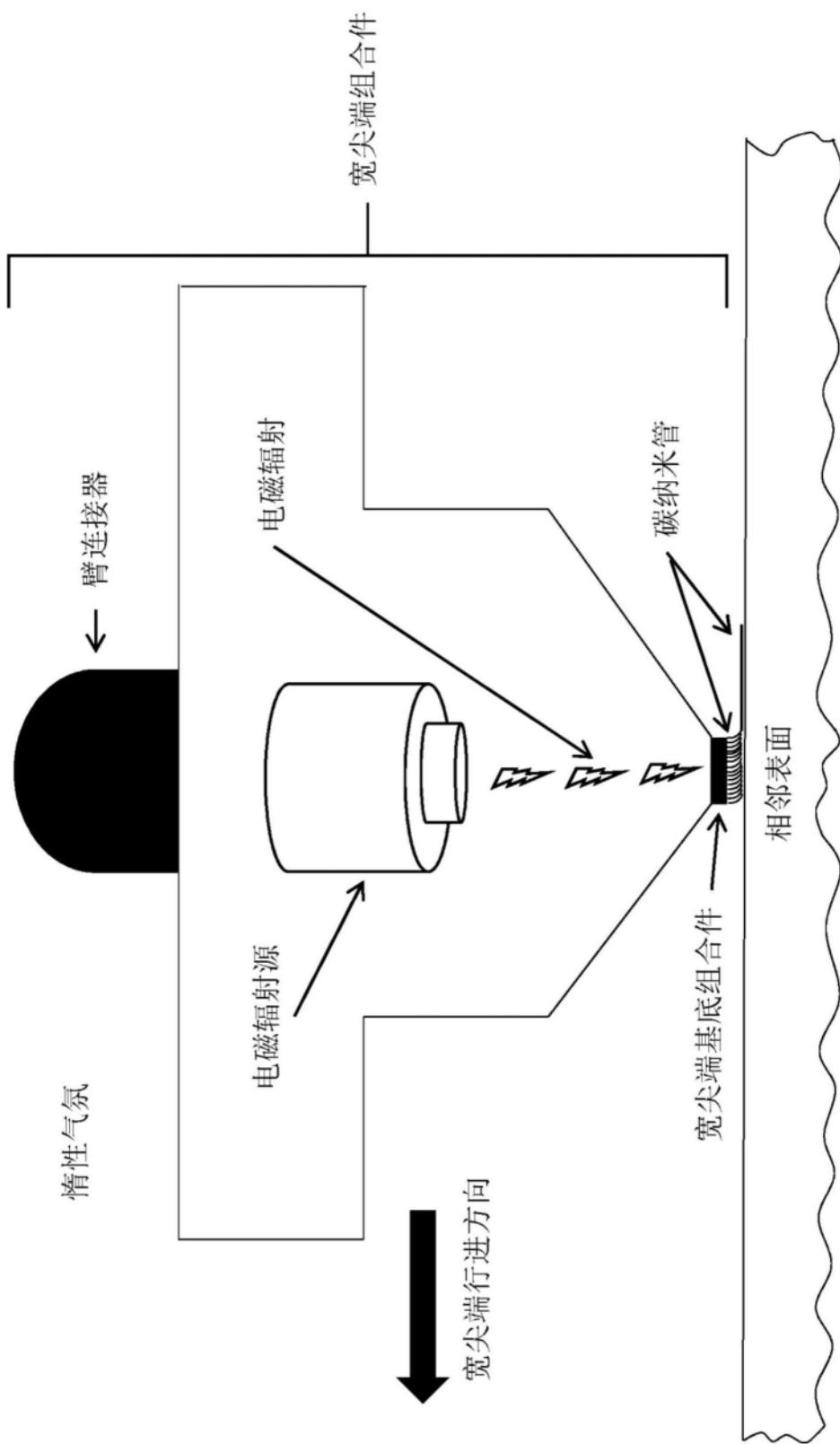


图5

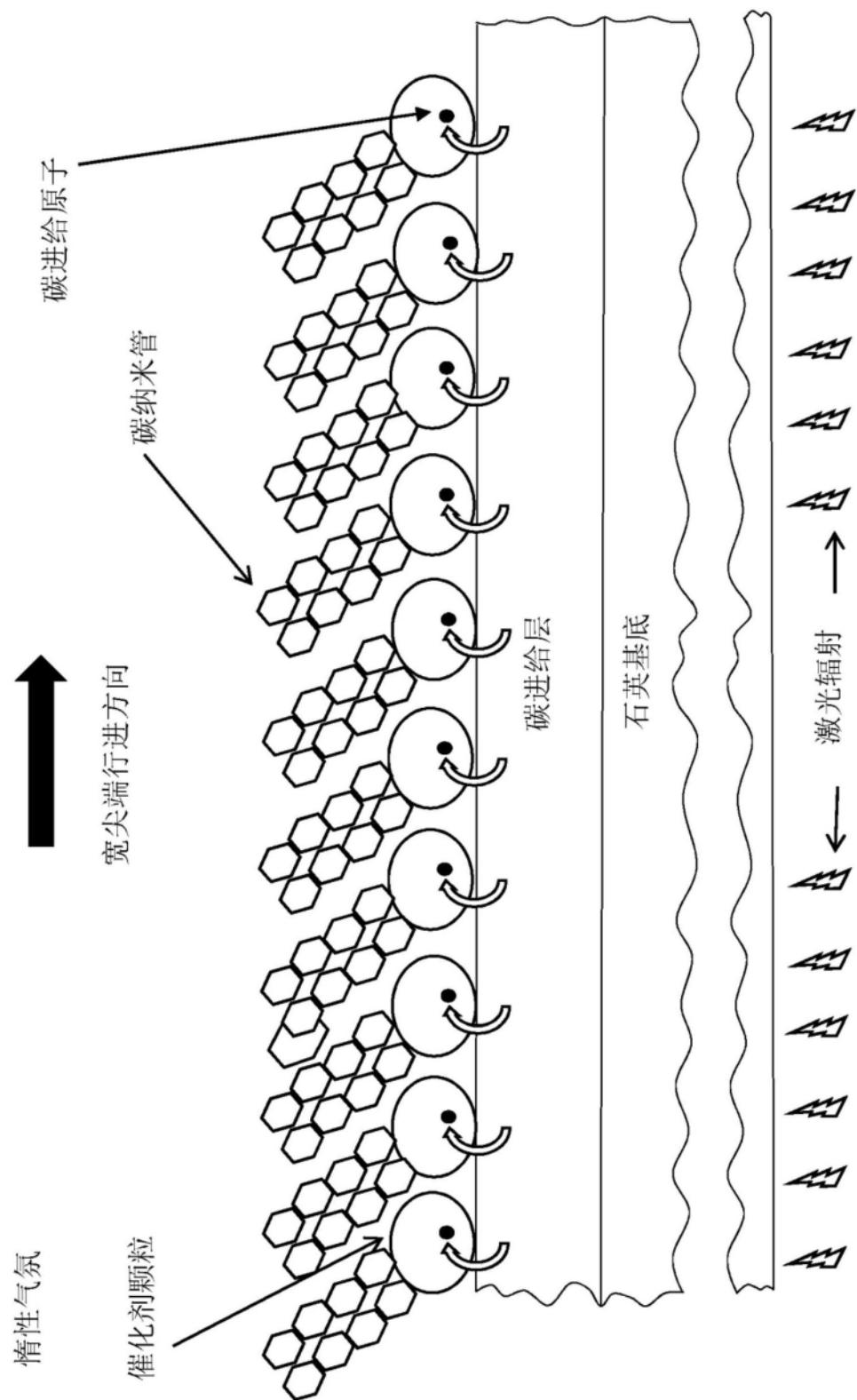


图6

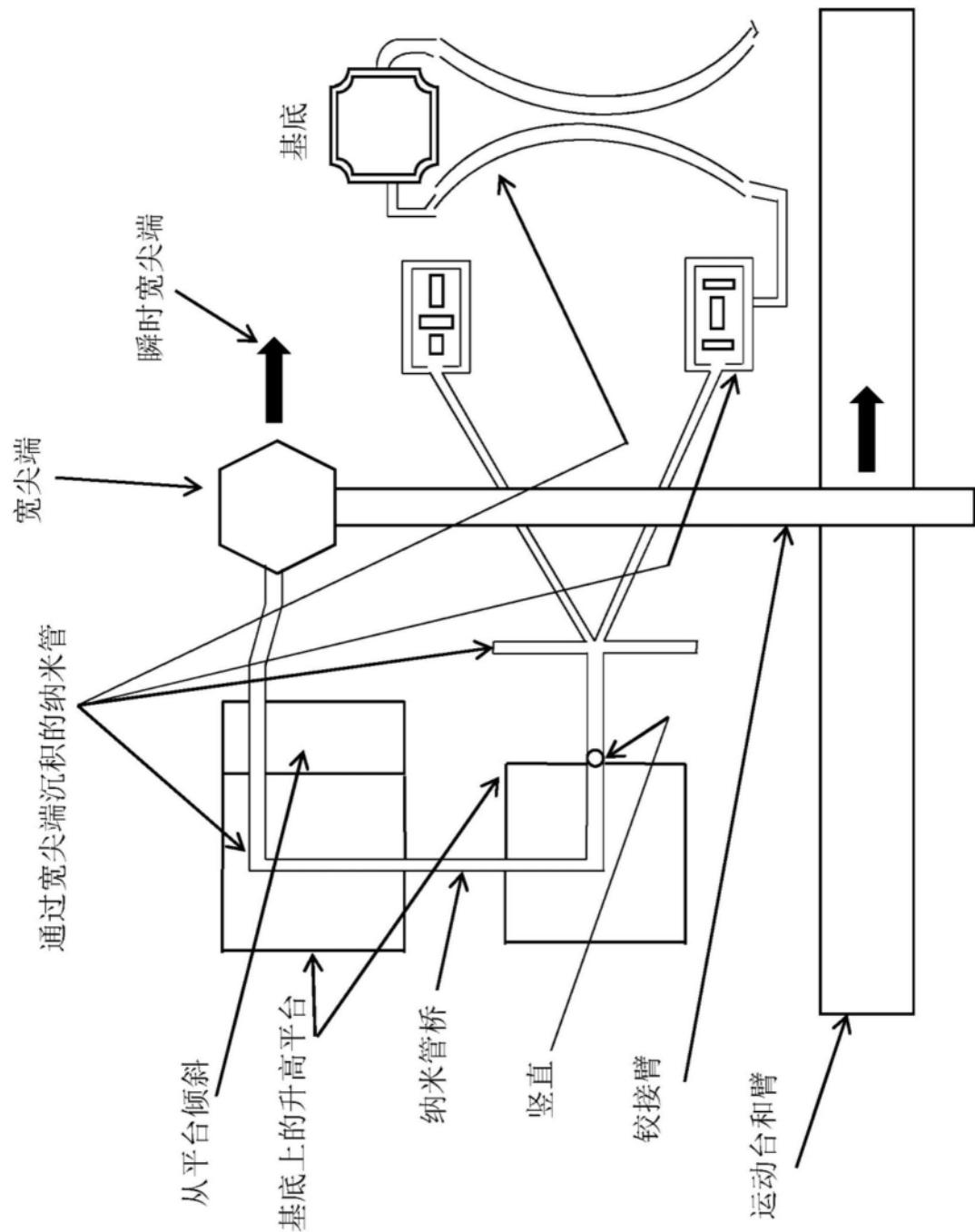


图7

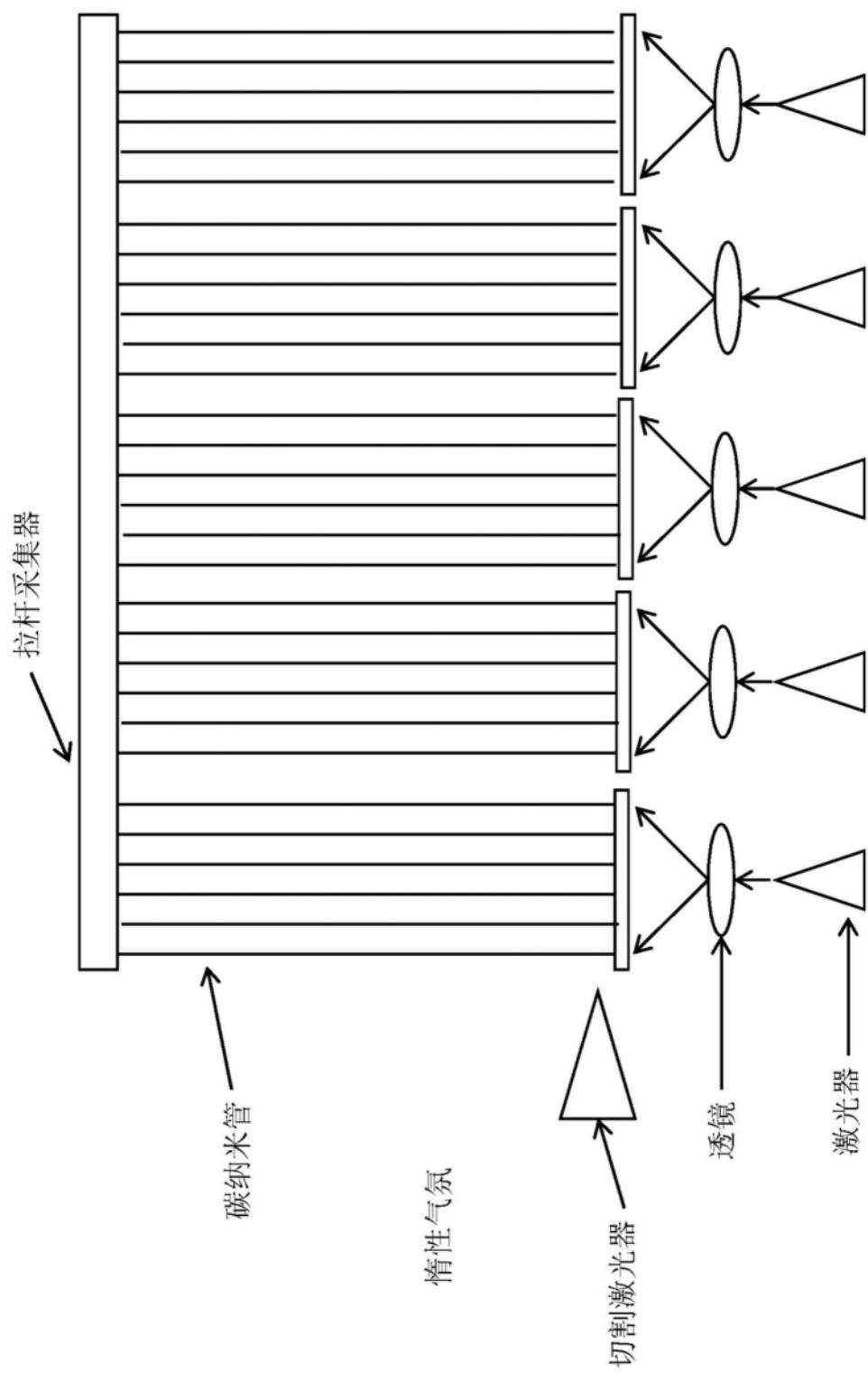


图8

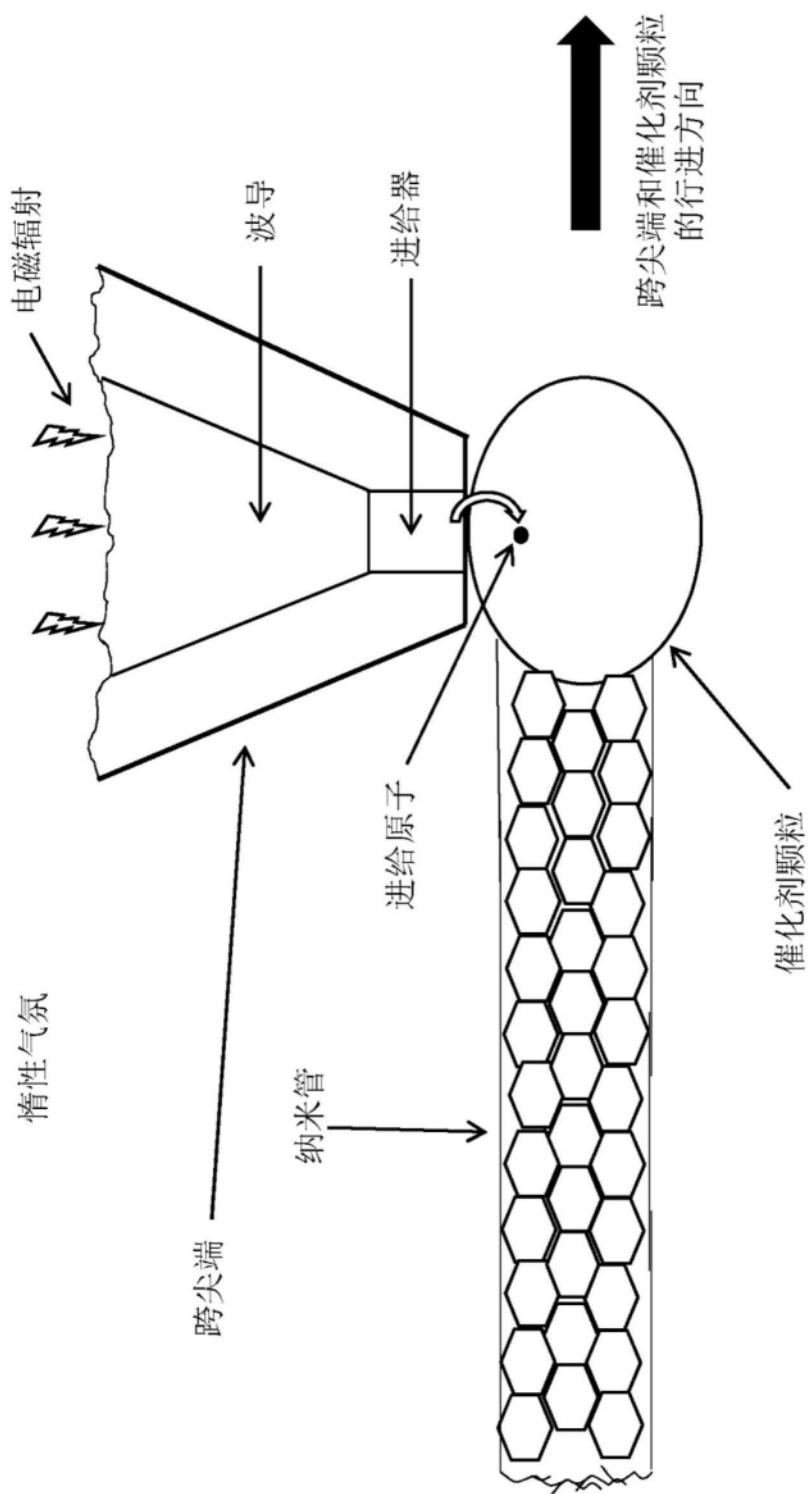


图9