

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6534387号
(P6534387)

(45) 発行日 令和1年6月26日 (2019. 6. 26)

(24) 登録日 令和1年6月7日 (2019. 6. 7)

(51) Int. Cl.	F I
C 2 3 C 16/455 (2006. 01)	C 2 3 C 16/455
C 2 3 C 16/54 (2006. 01)	C 2 3 C 16/54
C O 1 B 32/152 (2017. 01)	C O 1 B 32/152

請求項の数 23 (全 34 頁)

(21) 出願番号	特願2016-528853 (P2016-528853)	(73) 特許権者	502124444
(86) (22) 出願日	平成26年11月14日 (2014. 11. 14)		コミッサリア ア レネルジー アトミー
(65) 公表番号	特表2016-538423 (P2016-538423A)		ク エ オ ゼネルジ ザルタナティヴ
(43) 公表日	平成28年12月8日 (2016. 12. 8)		フランス国 エフー75015 パリ、
(86) 国際出願番号	PCT/EP2014/074600		バティマン 「 ル ボナン デー 」 ,
(87) 国際公開番号	W02015/071408		リュ ルブラン 25
(87) 国際公開日	平成27年5月21日 (2015. 5. 21)	(74) 代理人	110001416
審査請求日	平成29年11月2日 (2017. 11. 2)		特許業務法人 信栄特許事務所
(31) 優先権主張番号	1361119	(72) 発明者	ボランジャー, パスカル
(32) 優先日	平成25年11月14日 (2013. 11. 14)		フランス国, エフー13510 エギレス
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		, 9 リュ ジェネッツ, ロティッセメン
		(72) 発明者	メイン, マーティン
			フランス国, エフー91470 レ モリ
			エース, 19 リュ デ ボイリユー
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 走行する基板および関連装置で整列されたナノ構造を連続製造する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

加熱空間を通して支持体を運搬するステップと、この空間において、触媒化学蒸着によって支持体上で整列されたナノ構造を合成するステップとを含む、走行する支持体上で整列されたナノ構造を連続的に製造するための方法であって、

加熱空間が、支持体の運搬方向で n 個の連続領域に分けられ、 n が、2 以上の整数であり、ナノ構造の合成が、キャリアーガスによって運ばれる形成されるべきナノ構造の材料の触媒前駆体および供給源前駆体を含有するエアゾールの流動の、 n 個の領域の各々における加熱操作および注入操作に起因する点および注入操作が、キャリアーガス流動の流速、キャリアーガスの化学組成、触媒前駆体と供給源前駆体混合物中の触媒前駆体の質量濃度の中から選択される少なくとも 1 種のパラメータを、 n 個の領域のうち少なくとも 2 個において、改変することによって行われる点を特徴とする、方法。

【請求項 2】

注入される触媒前駆体が、 n 個の領域のうち少なくとも 1 個において、0. 01 重量% 以上であり、1 重量% 以下である触媒前駆体および供給源前駆体混合物中の質量濃度を有する、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

前記 n 個の領域のうちの少なくとも 1 個に注入される触媒前駆体が、0. 05 重量% 以上であり、0. 5 重量% 以下である触媒前駆体および供給源前駆体混合物中の質量濃度を有する、請求項 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】

n 個の領域に注入される触媒前駆体が、一定である、触媒前駆体および供給源前駆体混合物中の質量濃度を有する、請求項 1～3 のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 5】

装置の n 個の領域の中心を想定して、運搬方向に沿って中心の上流に位置するある領域またはすべての領域中にエアゾールとして注入される触媒前駆体および供給源前駆体混合物中に存在する触媒前駆体の総質量濃度は、運搬方向に沿って中心の下流に位置するある領域またはすべての領域中にエアゾールとして注入される触媒前駆体および供給源前駆体混合物中に存在する触媒前駆体の総質量濃度よりも少なくとも 2 倍高い、請求項 1～3 のいずれか一項に記載の製造方法。

10

【請求項 6】

n 個の領域のうち 1 個（高濃度領域と呼ばれる）中にエアゾールとして注入される触媒前駆体および供給源前駆体混合物中の触媒前駆体の質量濃度は、残りの n－1 個の領域の各々中にエアゾールとして注入される触媒前駆体および供給源前駆体混合物中の触媒前駆体の質量濃度よりも少なくとも 2 倍高い、請求項 1～3 のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 7】

高濃度領域が、運搬方向に沿った第 1 の領域である、請求項 6 に記載の製造方法。

【請求項 8】

高濃度領域中にエアゾールとして注入される触媒前駆体および供給源前駆体混合物中に存在する触媒前駆体の質量濃度は、2 重量％と、供給源前駆体中の触媒前駆体の飽和限界の間であり、残りの n－1 個の領域中にエアゾールとして注入される触媒前駆体および供給源前駆体混合物中に存在する触媒前駆体の質量濃度は、1 重量％以下である、請求項 6 または 7 に記載の製造方法。

20

【請求項 9】

高濃度領域中に注入されるエアゾール中に存在する触媒前駆体の質量濃度は、2.5 から 10 重量％の間であり、その他の n－1 個の領域中に注入されるエアゾール中に存在する触媒前駆体の質量濃度は、0.1 重量％以下である、請求項 8 に記載の製造方法。

【請求項 10】

ナノ構造が、カーボン製であり、触媒前駆体が、遷移金属メタロセンであり、供給源前駆体が、炭化水素である、請求項 1～9 のいずれか一項に記載の製造方法。

30

【請求項 11】

触媒前駆体がフェロセンであり、供給源前駆体がトルエンである、請求項 10 に記載の製造方法。

【請求項 12】

注入操作が、n 個の領域のうち少なくとも 2 個において、触媒前駆体および供給源前駆体混合物の注入流速を改変することによってさらに実施される、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 13】

加熱操作が、n 個の領域のうち少なくとも 2 個において異なる温度で実施される、請求項 1 または請求項 12 に記載の製造方法。

40

【請求項 14】

合成が、n 個の領域のうち少なくとも 1 個における少なくとも 1 種の反応性液体の流動の注入操作にさらに起因する、請求項 1 または請求項 12 に記載の製造方法。

【請求項 15】

反応性流体が、水 (H_2O)、アンモニア (NH_3)、窒素 (N_2)、二水素 (H_2)、アセチレン (C_2H_2)、メタン (C_2H_4)、エチレン (CH_3) および二酸化炭素 (CO_2) の中から選択される、請求項 14 に記載の製造方法。

【請求項 16】

請求項 1～15 のいずれか一項に記載の方法を実施するための装置であって、

50

－それぞれ、支持体が入り、出る、入口（２）および出口（３）が提供された筐体（１）と、

－運搬方向に沿って n 個の領域（７）に分けられ、 n が２以上の整数であり、入口と出口の間の筐体中に位置する反応チャンバー（４）と、

－支持体を、反応チャンバー（４）を通して筐体の入口（２）から出口（３）に運搬方向に沿って運搬するための手段（５）

を含み、

各領域が、

－関連する領域において、キャリアーガスによって運ばれる、形成されるべきナノ構造の材料の触媒前駆体および供給源前駆体を含有するエアゾールの流動（１０ａ）を注入するための第１の注入システム（８）と、

－関連する領域において通過の際に基板を加熱するよう構成された第１の個々の加熱要素（１１）と、

－関連する領域において注入されたエアゾールを加熱するよう構成された第２の個々の加熱要素（９）と

を備えることを特徴とする、装置。

【請求項１７】

n 個の第１の注入システムのうち少なくとも２個が、異なっている、キャリアーガス流速ならびに触媒前駆体および供給源前駆体混合物中の触媒前駆体の質量濃度の中から選択されるパラメータを用いて、エアゾールを注入するよう構成される、請求項１６に記載の装置。

【請求項１８】

n 個の領域（７）のうち少なくとも１個が、関連する領域中に、少なくとも１種の反応性流体の流動（１０ｂ）を注入するための第２の注入システムをさらに備える、請求項１６または１７に記載の装置。

【請求項１９】

n 個の領域のうち少なくとも２個は、第２の注入システムを備え、これらの第２の注入システムのうち少なくとも２個は、異なっている、反応性流体（単数または複数）の流速、化学組成および反応性流体（単数または複数）の異なる成分の濃度の中から選択されるパラメータを用いて、関連する領域中に反応性流体（単数または複数）を注入するよう構成される、請求項１８に記載の装置。

【請求項２０】

支持体がこの領域の中を通る場合に関連する領域（７）へのエアゾール流動（１０ａ）の注入を誘発するよう、および支持体がこの領域を出るまでこの注入を維持するよう設計されている各第１の注入システムと関連する注入制御手段をさらに含む、請求項１６～１９のいずれか一項に記載の装置。

【請求項２１】

少なくとも２個の隣接する領域が、支持体が通過することを可能にする開口部を有する隔壁（１４）によって互いに分かれており、流体およびエアゾールが、ある領域からその他に通過するのを防ぐために閉じ込め手段（６）がこの開口部に置かれる、請求項１６～２０のいずれか一項に記載の装置。

【請求項２２】

筐体が、支持体の運搬方向に沿って反応チャンバーの上流に位置付けられ、それぞれ、支持体が入り、出る、入口および出口（１７）が提供される前処理チャンバー（１５）をさらに含み、前処理チャンバーが、流体を注入するためのシステムおよび加熱手段を備える、請求項１６～２１のいずれか一項に記載の装置。

【請求項２３】

筐体が、支持体の運搬方向に沿って反応チャンバーの下流に位置付けられ、それぞれ、支持体が入り、出る、入口（１８）および出口が提供される後処理チャンバー（１６）をさらに含み得、後処理チャンバーが、流体を注入するためのシステムおよび加熱手段を備

10

20

30

40

50

える、請求項 16～22 のいずれか一項に記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、走行する母材上で整列されたナノ構造を連続製造することに関し、ナノ構造は、例えば、ナノチューブまたはナノワイヤである可能性があり、母材は、基板、ファイバーまたは任意のその他の支持体である可能性がある。

【0002】

より詳しくは、本発明は、触媒化学蒸着およびその関連装置によって支持体上で整列されたナノ構造を連続製造することに特化した方法に関する。

10

【0003】

本発明の方法および装置は、多数の可能ある適用を有する。それらは、例えば、整列されたナノチューブを製造するために使用できる。有利なことに、本方法は、炭素ベースの整列されたナノチューブが、ヘテロ原子（ヘテロ原子は、例えば、リン、ホウ素または窒素である）を挿入して、または挿入せずに作製されることを可能にする。例えば、包括的でない方法で、窒化ホウ素、二酸化チタン、シリセン他のナノワイヤのようなその他の管状構造も考慮され得る。同様に、本発明の方法および装置は、整列されたナノワイヤ、例えば、シリコンの、または例えば、包括的でない方法で、酸化物（酸化亜鉛）もしくは炭化物（シリコンまたは炭化亜鉛）のような異なる成分からなる整列されたナノワイヤを作製するために使用できる。

20

【0004】

このような組織化されたナノ構造を、例えば、ナノ多孔性メンブラン（濾過メンブラン）を製造するために有利に使用できる。それらはまた、電極、複合材料を製造するために、またはさらに電子部品およびエネルギー変換装置を作製するために使用できる。

【背景技術】

【0005】

先行技術の状態

ナノ構造（すなわち、少なくとも1つの、100nm未満の特徴的な寸法（幅、直径またはその他）を有する構造）は、支持体上で整列されたナノ構造のネットワークとして作製できる。

30

【0006】

この特定の配置は、ナノ構造が、粉末として分散され、回収されるナノ構造を製造する方法に関して、改善された安全な条件下で製造されることを可能にするので有利である。実際、支持体（例えば、基板）上で整列されたナノ構造のネットワークが成長する際、ナノ構造は支持体と一体であり、互いの間でのその組織化および組み立てのために、それらは環境中では、ほとんど分散可能ではない。

【0007】

さらに、この特定の配置は、ナノ構造はすべて同一の高さを有するという事実と組み合わせ、粉末として集められる、ランダムな組織化および可変長を有するナノ構造に関して、それらを興味深いものにし、いくつかの適用のための、例えば、複合材料におけるこれらのナノ構造の実施を促進する。この特定の配置は、ナノチューブおよびナノワイヤの特定の場合に、その一方向特性が、多数の適用（例えば、上記で示されるような、濾過メンブランおよび電極の製造）において利用される、および実施されることをさらに可能にする。

40

【0008】

今日、化学蒸着（CVD）の技術を使用することによって、基板上に垂直に整列されたナノ構造のネットワークが合成されることを可能にする多数の方法がある。しかし、すべてのこれらの方法を、2つの群に分類できる。

【0009】

一方、支持体上への触媒の予備成膜と、それに続く、CVD筐体中にガス形態の前駆体

50

(ナノ構造の材料の供給源)を供給することによる、触媒へのナノ構造のCVDによる成長に頼る合成方法がある。支持体上への触媒の予備成膜は、物理的成膜型の方法(例えば、スパッタリングによる、または分子線エピタキシー(MBE)による)によって、または化学的成膜型の方法(コーティング、ディップコーティング、スピンコーティング、スプレー、電着など)によって達成できる。例として、このような走行する基板上で合成するための方法は、(特許文献1)および(特許文献2)(参考文献[1]、[2])に示されている。

【0010】

他方、ナノ構造の材料の前駆体(炭素ナノ構造の炭素供給源)および触媒前駆体の、支持体への同時および連続注入(または同時注入)を行うことによって実施される合成方法がある。例として、このような走行する基板上で合成するための方法は、(特許文献3)(参考文献[3])に示されている。

10

【0011】

支持体上で整列されたナノ構造を連続的に作製するためには、供給源前駆体および触媒前駆体を同時注入することによる合成が、触媒の予備成膜を必要とする方法よりも適していることがわかる。実際、供給源前駆体および触媒前駆体の連続供給は、供給源前駆体および触媒前駆体が、CVD筐体中に注入される限り、終わりのない合成を可能にする。

【0012】

比較では、予備成膜によるCVD法は、カーボンナノチューブの場合には、炭素供給源にアジュバントが添加されない場合に、炭素前駆体の炭素によって害される触媒の寿命によって制限される。最近、水蒸気の形態の酸素としてのアジュバントは、触媒の寿命が増大されるのを可能にし、ひいては、整列され、制御可能な厚みを有する、単一シートのカーボンナノチューブを合成することが現在可能である。しかし、整列されたナノ構造の連続成長が、予備成膜によるCVD方法から可能である場合でさえ、供給源前駆体および触媒前駆体を連続的に同時注入することによる合成は、供給源前駆体および触媒前駆体の同時供給のために、単一CVD筐体(すなわち、単一CVD炉)における単一反応ステップで実施され得る利点を有する。最後に、同時注入による合成は、費用および安全性の理由で好ましい。

20

【0013】

予備成膜に頼るいくつかの合成方法が、一連の予備成膜および成長ステップ両方を有し得ることは注目に値する。しかし、例えば、支持体の走行する速度を強力に減速し、ひいては、生産性を低下させ、この支持体上でこのように作製されるナノ構造の費用を増大させる予備成膜の処置相を有する、一連のステップの複雑性は、極めて大きい。

30

【0014】

他方、触媒を同時注入する方法によるカーボンナノチューブの合成の場合には、合成条件を改変することによって、ナノチューブの形態学および構造的特徴に対する影響を有することが可能であると知られている。それによって、ナノチューブの直径は、水素の存在によって影響を受け(参考文献[4])、その密度は、触媒前駆体の質量パーセンテージによって影響を受け、その長さは、順に、合成期間によって影響を受ける(参考文献[5])ことが知られている。

40

【0015】

したがって、本発明者らは、2つの別個の合成間のナノチューブの合成条件を改変することよりも、特に、ナノ構造の支持体を走行させることおよび/または合成の間に触媒前駆体の含量を著しく低減することによって、合成条件が同一連続合成の間に改変された場合に何が起こるかを知らうと試みた。

【0016】

それによって、この実験法の間、本発明者らは、極めて低い、好ましくは、一定の濃度の触媒前駆体(通常、0.05から0.5重量%の間)を用いて合成を行うことによって、合成の触媒収率およびカーボンナノ構造の成長速度が、著しく増大すること、結果的に、鉄含量が著しく減少することを観察した。例として、2.5重量%のフェロセンを用

50

いる合成と比較した、0.1重量%のフェロセンを用いるカーボンナノ構造の合成について、触媒収率の20～25%の増大係数、成長速度の2.5%の増大係数および鉄含量の20～25%の減少係数が得られる。

【0017】

本発明者らはまた、高濃度の触媒前駆体（通常、2.5重量%）を含有する前駆体の溶液から、最大数分（通常、0.5～2分）の期間、合成を開始することによって、次いで、少なくとも2倍の長さの期間、この触媒前駆体の濃度を強力に低下することによって（通常、0.01重量%の最大値）、カーボンナノ構造の全体的な収率および成長速度が増大されることを観察した。例として、全体的な収率について3～37%および成長速度について11～26%の増大が、カーボンナノ構造の合成の間に、低触媒前駆体濃度（通常、0.1重量%）を有する15分間の単回注入と比較した、高触媒前駆体濃度を有する溶液の注入期間に応じて達成される（30秒または1分40、低濃度溶液は、それぞれ、14分30または13分20の期間注入される）。

10

【0018】

したがって、本発明者らは、同時注入による合成の際の操作条件を改変すること、特に、触媒前駆体の濃度を極めて低い値（通常、1重量%～0.01重量%）に低減することは、カーボンナノ構造の純度ならびに全体的な収率および成長速度に強く影響を及ぼし得ることを観察した。

【0019】

それと並行して、本発明者らは、より低いコストおよびより高い生産性目的を考慮して、整列されたナノ構造が、工業規模で製造されることを可能にする、合成方法を提供することおよび関連装置を設計することを試みた。このために、本発明者らは、支持体上のナノ構造の、時間合成条件（すなわち、経時的に異なる合成条件）が、空間合成条件（すなわち、装置中の支持体の位置の関数としての異なる合成条件）に置き換えられることを可能にする装置および方法を設計することを賢明にも決定した。経時的に変動する操作合成条件を、空間的に変動する合成操作条件に置き換えることによって、次いで、走行する基板上での整列されたナノ構造の連続製造を達成することが可能となる。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0020】

30

【特許文献1】米国特許出願公開第2010/0260933号明細書

【特許文献2】米国特許出願公開第2013/0045157号明細書

【特許文献3】米国特許出願公開第2009/0053115号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0021】

上記のすべての科学的知見および技術的知見ならびに空間的に可変の合成条件が達成されることを可能にする装置の設計が、本発明の目的である。

【課題を解決するための手段】

【0022】

40

したがって、本発明は、第1に、加熱空間を通して支持体を運搬するステップと、この空間において、触媒化学蒸着によって支持体上で整列されたナノ構造を合成するステップとを含む、走行する支持体上で整列されたナノ構造を連続的に製造するための方法に関する。方法は、加熱空間が、支持体の運搬方向でn個の連続領域に分けられ、nが、2以上の整数であり、ナノ構造の合成が、キャリアガスによって運ばれる形成されるべきナノ構造の材料の触媒前駆体および供給源前駆体を含有するエアゾールの流動の、n個の領域の各々における加熱操作および注入操作に起因する点および注入操作が、キャリアガス流動の流速、キャリアガスの化学組成、触媒前駆体と供給源前駆体混合物中の触媒前駆体の質量濃度の中から選択される少なくとも1種のパラメータを、n個の領域のうち少なくとも2個において、改変することによって行われる点を特徴とする。この方法を進める

50

ことによって、 n 個の領域のうち少なくとも2個において異なる、ナノ構造の合成条件が達成される。

【0023】

キャリアガスは、不活性ガスまたは反応性ガスであり得、エアゾール自体が、キャリアガス中に触媒前駆体および／または供給源前駆体を含有する液体または溶液の液滴としての分散物に相当し、この分散物は、液体または溶液をキャリアガス中に噴霧するまたは霧状することによって達成される。

【0024】

以下において、触媒前駆体の質量濃度は、常に、明記されない場合であっても、前駆体の混合物（供給源前駆体＋触媒前駆体）中のその質量濃度であるということは注記されるべきである。「供給源前駆体」とは、形成されるべきナノ構造の材料の前駆体である固体、液体または気体化合物を意味する。

【0025】

本発明の範囲内で、「連続的に製造するおよび走行する支持体上で」とは、以下の要素の両方が実施される製造を意味する：

－すべての前駆体（触媒および供給源）が同時に流入される（同時注入）または前駆体の各々が別個に注入される注入、この注入は、支持体上に触媒を予備成膜するステップと、次いで、供給源前駆体から触媒上にナノ構造を成長させるステップとに分けられる予備成膜型合成と対立して、支持体（基板またはその他）上でナノ構造が成長する際に、いずれの場合にも中断を伴わずに（連続的に経時的に）実施される、

－基板が単一品としてある場合の、基板が反応合成領域中に連続的に留まるような、一定の非ゼロ速度での基板の運搬、いくつかの連続品（例えば、板から板）の基板の運搬の特定の場合には、瞬間的にゼロに等しい走行速度に相当することもあり、基板は、次いで、反応領域中に運ばれ、所望の場所にあるときに停止され、注入を開始する。

【0026】

領域 n における支持体の滞留時間は、支持体の走行速度の関数であり、基板の走行速度 V で除した合成領域 n の大きさ L （走行する方向の長さ）であると定義されるということは注記されるべきである。したがって、固定基板上での期間 $T_1 \sim T_x$ を有する X 個のステップのシーケンス合成を、 $L_i = V \times T_i$ （ $1 \sim X$ の任意の i について）であるような大きさ $L_1 \sim L_x$ を有する X 個の隣接する領域での合成と同等に変換できる。

【0027】

カーベットとしての整列されたナノ構造は、カーボン製であり、触媒前駆体は、遷移金属メタロセン（好ましくは、鉄、コバルトまたはニッケルメタロセン）であり、供給源前駆体は、炭化水素（好ましくは、トルエン、ベンゼン、キシレン、シクロヘキサンまたはヘキサン）であることが有利である。好ましくは、触媒前駆体は、フェロセンであり、供給源前駆体は、トルエンである。

【0028】

n 個の領域中に注入される触媒前駆体は、一定である、触媒前駆体および供給源前駆体混合物中の質量濃度を有することが有利である。

【0029】

本発明の方法目的の第1の可能性ある代替法によれば、注入される触媒前駆体は、 n 個の領域のうち少なくとも1個において、0.01重量%以上であり、1重量%以下である触媒前駆体および供給源前駆体混合物中の質量濃度を有する。好ましくは、注入される触媒前駆体は、前記の n 個の領域のうち少なくとも1個において、0.05重量%以上であり、0.5重量%以下である触媒前駆体および供給源前駆体混合物中の質量濃度を有する。

【0030】

触媒前駆体がフェロセンであり、供給源前駆体がトルエンであるこの第1の代替法の1つの好ましい実施形態によれば、触媒前駆体および供給源前駆体混合物（フェロセンおよびトルエン混合物）中に存在するフェロセンの濃度は、0.05重量%から0.5重量%

10

20

30

40

50

の間である。この値の範囲において、本発明者らは、触媒合成収率およびナノ構造の成長速度が著しく増大し、したがって、鉄含量を著しく低減する（およびナノ構造の純度が増大する）ことを観察した。好ましくは、フェロセンの濃度は、0.1重量%から0.25重量%の間であり、この範囲で、達成される触媒収率および成長速度は、最も高く、カーボンナノ構造の製造および純度の点で相当な利点を有する。

【0031】

全体的な収率は、注入される前駆体（ナノ構造の触媒前駆体および供給源前駆体）の総質量に対する、得られる生成物の総質量（通常、カーボンナノ構造のための炭素および鉄）の割合に等しいと定義される。

【0032】

成長速度は、順に、総成長期間に対するナノ構造の総長（本発明者らの場合には、ナノ構造のカーベットの厚みにも対応する）の割合に等しいと定義される。

【0033】

最後に、純度は、得られた生成物の総質量に対する得られた生成物の特徴的な要素（通常、カーボンナノ構造のカーボン）の質量の割合に等しいと定義される。言い換えれば、得られた生成物の純度はまた、5重量%未満、優先的には、3重量%未満、理想的には、1重量%未満でなくてはならない最終生成物中に残存する触媒の質量濃度からも評価できる。

【0034】

本発明の方法目的の第2の可能性ある代替法によれば、装置のn個の領域の中心を想定して、運搬方向に沿って中心の上流に位置するある領域またはすべての領域中にエアゾールとして注入される触媒前駆体および供給源前駆体混合物中に存在する触媒前駆体の総質量濃度は、運搬方向に沿って中心の下流に位置するある領域またはすべての領域中にエアゾールとして注入される触媒前駆体および供給源前駆体混合物中に存在する触媒前駆体の総質量濃度よりも少なくとも2倍高い。

【0035】

本発明の方法目的の第3の可能性ある代替法によれば、n個の領域のうち1個（高濃度領域と呼ばれる）中にエアゾールとして注入される触媒前駆体および供給源前駆体混合物中の触媒前駆体の質量濃度は、残りのn-1個の領域の各々中にエアゾールとして注入される触媒前駆体および供給源前駆体混合物中の触媒前駆体の質量濃度よりも少なくとも2倍高い。

【0036】

好ましくは、高濃度領域は、運搬方向に沿った第1の領域である。

【0037】

中心の上流（下流）に位置するある領域またはすべての領域中の触媒前駆体の総濃度とは、中心の上流（下流）に位置する領域（単数または複数）中の触媒前駆体の濃度の合計を意味する。

【0038】

この第3の代替法の好ましい実施形態によれば、高濃度領域中にエアゾールとして注入される触媒前駆体および供給源前駆体混合物中に存在する触媒前駆体の質量濃度は、2重量%と、供給源前駆体中の触媒前駆体の飽和限界（この値は、触媒前駆体および供給源前駆体の関数として変わり；例えば、トルエン中、ほぼ15重量%程度のフェロセンである）の間であり、残りのn-1個の領域中にエアゾールとして注入される触媒前駆体および供給源前駆体混合物中に存在する触媒前駆体の質量濃度は、1重量%以下である。好ましくは、高濃度領域中に注入される触媒前駆体の質量濃度は、2.5から10重量%の間、優先的には、最大5重量%であり、その他のn-1個の領域中に注入される触媒前駆体の質量濃度は、0.1重量%以下である。

【0039】

触媒前駆体がフェロセンであり、供給源前駆体がトルエンであるこの第3の代替法の好ましい実施形態によれば、触媒前駆体高濃度領域中にエアゾールとして注入される触媒前

10

20

30

40

50

駆体および供給源前駆体混合物（フェロセン／トルエン混合物）中に存在するフェロセンの濃度は、0.5から10重量%の間、好ましくは、1から5重量%の間であり、その他の領域中にエアゾールとして注入される触媒前駆体および供給源前駆体混合物中に存在するフェロセンの濃度は、0.5重量%以下、好ましくは、0.25重量%以下、より優先的には、0.1重量%以下である。

【0040】

この第3の代替法は、合成を、高濃度の触媒前駆体（通常、2.5重量%）を含有する前駆体の溶液から2、3分間（通常、0.5～2分）開始することによって、次いで、この前駆体の濃度を強力に低減することによって（通常、0.01重量%の値まで）、全体的な収率および成長速度が増大したという本発明者らの知見に起因する。例として、全体的な収率について3～37%および成長速度について11～26%の増大が、低触媒前駆体濃度（通常、0.1重量%、15分間）を有する単回注入と比較した、高触媒前駆体濃度を有する溶液の注入期間に応じて達成される（30秒または1分40、低濃度溶液は、それぞれ、1分43秒または1分32秒の期間注入される）。 10

【0041】

ナノ構造を作製するために使用される触媒化学蒸着（CCVD）は、公知の成膜方法であり、したがって、本明細書に詳細には記載されていないということも注記されてよい。例えば、形成されるべきナノ構造の供給源前駆体の役割を果たすか、もしくは果たさない、液体化学前駆体または液体に可溶性の固体前駆体から、局在化された成膜（実質的に前駆体注入期間の関数として制御された厚みを有する）が行われることを可能にし、前駆体は、蒸発するエアゾールとして注入され、次いで、ナノ構造を生じさせるよう熱および／または触媒分解によって変換される。 20

【0042】

注入操作が、キャリアーガス流動の流速、キャリアーガスの化学組成、触媒前駆体と供給源前駆体混合物中の触媒前駆体の質量濃度の中から選択される少なくとも1種のパラメータを、n個の領域のうち少なくとも2個において、改変することによって行われる、本発明の方法目的の別の可能性ある代替法によれば、注入操作は、触媒前駆体および供給源前駆体混合物の注入流速を、n個の領域のうち少なくとも2個において、改変することによってさらに行われる。混合物注入流速が改変される前記の少なくとも2個の領域は、キャリアーガス流動の流速、キャリアーガスの化学組成および触媒前駆体と供給源前駆体混合物中の触媒前駆体の質量濃度の中から選択される少なくとも1種のパラメータが改変される少なくとも2個の領域とは異なる場合もそうでない場合もあるということは注記されるべきである。 30

【0043】

本発明の方法目的では、加熱操作は、n個の領域のうち少なくとも2個において異なる温度で実施されることが有利である。

【0044】

ナノ構造の合成はさらに、n個の領域のうち少なくとも1個における少なくとも1種の反応性液体の流動の注入操作に起因することが有利である。本発明の範囲内で、「反応性流体」とは、ナノ構造の合成に介在する任意のガスまたは液体を意味する。反応性流体は、例えば、水（ H_2O ）、アンモニア（ NH_3 ）、窒素（ N_2 ）、二水素（ H_2 ）、アセチレン（ C_2H_2 ）、メタン（ C_2H_4 ）、エチレン（ CH_3 ）および二酸化炭素（ CO_2 ）の中から選択され得る。 40

【0045】

本発明はまた、上記の方法の実施のために特別に設計された装置に関する。この装置は、

- それぞれ、支持体が入り、出る、入口および出口が提供された筐体、
- 運搬方向に沿ってn個の領域に分けられ、nが2以上の整数であり、入口と出口の間の筐体中に位置する反応チャンバー（方法に記載された加熱空間に対応する）、
- 支持体を、反応チャンバーを通して筐体の入口から出口に、運搬方向に沿って運搬す 50

るための手段
を含む。

【0046】

この装置は、各領域が

－関連する領域において、キャリアーガスによって運ばれる、形成されるべきナノ構造の材料の触媒前駆体および供給源前駆体を含有するエアゾールの流動を注入するための第1の注入システムと、

－関連する領域において通過の際に基板を加熱するよう構成された第1の個々の加熱要素と、

－関連する領域において注入されたエアゾールを加熱するよう構成された第2の個々の加熱要素と

を備えることを特徴とする。

【0047】

本発明の装置は、ナノ構造の製造が、走行する基板上で達成されるので、魅力的な費用、増大した生産性での整列されたナノメートル構造の工業的製造を可能にする利点を有する。この装置のおかげで、走行する基板上での整列されたナノ構造の連続製造のために、経時的に可変の合成操作条件を、空間的に可変の合成条件に置き換えることが可能である。

【0048】

n個の第1の注入システムのうち少なくとも2個が、異なっているキャリアーガス流速ならびに触媒前駆体および供給源前駆体混合物中の触媒前駆体の質量濃度の中から選択されるパラメータを用いて、エアゾールを注入するよう構成されることが有利である。

【0049】

1つの代替法によれば、n個の領域のうち少なくとも1個が、関連する領域中に、少なくとも1種の反応性流体の流動を注入するための第2の注入システムをさらに備える。好ましくは、n個の領域の各々は、第2の注入システムを備える。n個の領域のうち少なくとも2個は、第2の注入システムを備え、これらの第2の注入システムのうち少なくとも2個は、異なっている、反応性流体（単数または複数）の流速、化学組成および反応性流体（単数または複数）の異なる成分の濃度の中から選択されるパラメータを用いて、関連する領域中に反応性流体（単数または複数）を注入するよう構成されることが有利である。

【0050】

別の代替法によれば、形成されるべきナノ構造の材料の触媒前駆体および供給源前駆体を含有するエアゾールの流動は、キャリアーガスおよび／または反応性流体の流動と同時に注入される。

【0051】

エアゾールの流動および、存在する場合には、反応性流体（単数または複数）の流動が、運搬手段に対して、従って、支持体に対して、実質的に垂直な（すなわち、 $90^\circ + / - 30^\circ$ を有する）、好ましくは、垂直な方向に沿って注入され、これによって、支持体の表面で濃縮される試薬の大部分の成膜が可能となることが好ましい。

【0052】

第1および第2の加熱要素の加熱は、対流、誘導、伝導または照射によって達成できる。したがって、n個の領域の各々では、ナノ構造の局所成長条件は、中に注入されるエアゾールおよび可能性ある反応性流体に対するパラメータ（注入されるエアゾールおよび反応性流体の種類、溶解または希釈媒体中の成分の流動および濃度）、注入条件（注入は連続またはパルス状である可能性がある）ならびに温度条件によって決定され、各領域は、自身の加熱手段、従って適応可能である温度を有する。例えば、各領域に独立に適応され得る電場またはプラズマを使用することのような、さらなる手段によってナノ構造の成長を補助することが可能であるということは注記されなければならない。

【0053】

装置が、支持体がこの領域の中を通る場合に関連する領域におけるエアゾール流動の注入を誘発するよう、また、支持体がこの領域を出るまで注入を維持するよう設計されている各第1の注入システムと関連する注入制御手段をさらに含むことが有利である。これによって、原料消費が減少され、ひいては、支持体上での整列されたナノ構造の製造コストが低減されることが可能となる。

【0054】

少なくとも2個の隣接する領域が、支持体が通過することを可能にする開口部を有する隔壁によって互いに分かれており、ある領域からその他に流体およびエアゾールが通過するのを防ぐために閉じ込め手段がこの開口部に置かれることが有利である。2個の領域の間の隔壁の（および閉じ込め手段の）存在は、注入されるエアゾールおよび流体が、ある領域とその他で極めて異なっている（組成または濃度の点で）場合には特に有用である。

10

【0055】

好ましくは、領域は、運搬手段の運搬方向に対して垂直に横断面に沿って、領域の上部（好ましくは、第1および第2の注入システムの注入器ならびに第2の加熱要素が位置付けられる）に相当する、多角形の形状の、例えば、台形の短い基部を有するのに対し、長い基部は、第1の加熱要素が位置付けられる領域の底部に相当する。この特定の形状は、注入される流動が有することが多い円錐形に適応しており、この形状は、特に、台形の高さを調整することによって成膜材料の良好な均一性が達成されることが可能にする。

【0056】

1つの代替法によれば、筐体は、支持体の運搬方向に沿って反応チャンバーの上流（すなわち、前方に）に位置付けられ、それぞれ、支持体が入り、出る入口および出口が提供される前処理チャンバーをさらに含んでもよく、前処理チャンバーは、流体を注入するためのシステムおよび加熱手段を備える。

20

【0057】

この前処理チャンバーでは、支持体上で注入された流体から薄層が形成され、その後、例えば、化学蒸着（CVD）によって、原子層堆積（ALD）によって、分子層堆積（MLD）によって、プラズマ促進化学蒸着（PECVD）によって、低圧化学蒸着（LPCVD）によって、電場支援化学蒸着（ELFICVD）によって、エアゾール支援触媒性化学蒸着（AACVD）などによってナノ構造が形成される。例えば、セラミック層または炭素層（例えば、グラフェン）が、炭素またはスチール支持体上に成膜され得る。

30

【0058】

前処理チャンバーの存在によって、ナノ構造が合成される前に支持体が特別に調製されることが可能となる。このあり得る支持体調製と触媒予備成膜ステップを混同しないよう注意しなければならない。この前処理の間に、参考文献[6]に記載されるように、供給源前駆体および触媒前駆体の拡散隔壁層として使用されるよう意図される層、またはナノ構造の支持体との化学的適合性を改善するよう意図される層が、支持体とナノ構造の間に成膜され得る。このようにして、整列されたナノ構造は、ナノ構造成長条件と適合する任意の種類の支持体上に、ナノ構造成長が困難である支持体上にさえ得ることができる。

【0059】

別の代替法によれば、筐体は、支持体の運搬方向に沿って反応チャンバーの下流（すなわち、後方に）に位置付けられ、それぞれ、支持体が入り、出る、入口および出口が提供される後処理チャンバーをさらに含み得、後処理チャンバーは、流体注入システムおよび加熱手段を備える。この後処理チャンバーでは、例えば、CVD、ALD、MLD、PECVD、LPCVD、ELFICVD、AACVDなどによって、ナノ構造上で注入された流体から層が形成される。シリカ層の成膜を、例えば、支持体上の整列されたカーボンナノ構造上でTEOS（テトラエトキシシラン）から行うことができ、これによって、例えば、ナノチューブの将来の機能化を考慮した、またはさらに、得られた生成物の安全性を考慮するためのカーボンナノチューブの保護的カプセル封入が行われることが可能になり、このコーティングによって、ナノチューブがその基板により良好に付着されることが可能となる。成膜される層の厚みに応じて、この後処理は、ナノ構造間の空間の部分ま

40

50

たは全充填が達成されることを可能にする。

【0060】

前処理チャンバーおよび後処理チャンバーの両方を有する可能性は十分にある。その結果、同一CVD筐体中で前処理、ナノ構造成長および後処理をなすことが可能となる。

【0061】

閉じ込め手段は、筐体の入口および出口に位置付けられることが好ましい。筐体が前処理チャンバーおよび／または後処理チャンバーを含む場合には、流体が、これら2つのチャンバーの一方から、反応チャンバーのn個の領域のいずれかに通過するのを防ぐために、前処理チャンバーの出口に、および後処理チャンバーの入口に閉じ込め手段を有することも好ましい。

10

【0062】

最後に、本発明の方法および装置は、多数の利点を有する。特に、それらは、工業的合成（大規模製造）のために実施できるという利点を有し、これは、大面積を有する支持体にとって確実であり、適用可能である。特に、本発明の装置を用いて、支持体上の整列されたナノ構造のカーペットが達成され、これでは、支持体は、大きな寸法のものであり、運搬手段（可動格子またはカーペット、例えば）から利用可能な面積のほとんどを占めることもあり、または運搬手段上で互いに近接したいくつかの支持体を有することを可能にする小さな寸法であり得る。本発明の方法および装置はまた、その合成の間の、操作者とナノ構造との任意の直接接触が避けられることを可能にする。また、後処理チャンバーにおけるナノ構造上への保護層の成膜が実施される場合には、その成形の間の、操作者とナノ構造との任意の直接接触が避けられることも可能にする。したがって、ナノ構造の直接ヒト操作は必要ではない。最後に、支持体上にいくつかの整列されたナノ構造を製造するために同一装置を使用でき、反応チャンバーのn個の領域中に導入されるエアゾールおよび反応性流体は、意図される製造の関数として簡単に改変されなければならない。さらに、各領域は、その自身の注入システムおよびその自身の加熱要素を有するので、反応チャンバーのn個の領域の各々において注入および温度を適応させることは可能である。したがって、本発明の装置を用いると、支持体上にいくつかの種類の整列されたナノ構造を作製することは容易である。

20

【0063】

さらに、上記で見られるように、合成の間の操作条件の改変、特に、触媒前駆体の濃度の極めて低い値（通常、0.01重量％）までの低下によって、カーボンナノ構造の純度、全体的な収率および／または成長速度の著しい変更が可能となる。最後に、本発明の方法の第1の、第2のおよび第3の代替法間の選択は、以下の方法で行われる：

30

－工業的方法と適合する成長速度を満たしながら（ $\geq 20 \mu\text{m}/\text{分}$ ）、あり得る最も純粋な生成物（すなわち、95重量％を超える炭素またはさらには99％を超える）を得ることが望まれる場合には、極めて少量の触媒前駆体を絶え間なく注入することによる合成が、好まれるであろう（第1の代替法）、

－それに対して、成長速度および全体的な収率を増大することが望まれる場合には、前駆体の量が合成の間に変わる合成が好まれるであろう（第2および第3の代替法）。

【0064】

40

本発明は、

－固定基板上で経時的に合成条件を変更することによって得られるカーボンナノチューブカーペットの例示的实施形態であって、これらの実施形態は、極めて低濃度の触媒前駆体を用いて合成を実施することによって達成される良好な結果を強調することを可能にする、

－この空間中を走行する基板上の空間において合成条件を変更することによって得られるカーボンナノチューブカーペットを作製するための例示的操作様式、

－本発明の装置および方法を使用することによってn個の領域中に種を注入するためのプロフィールのあり得る例示的实施形態、

に関する以下の補完的説明を読むとより良好に理解されよう。

50

【0065】

もちろん、これらの例は、単に本発明の目的の例示として示され、決してこの目的を制限すると解釈されてはならない。

【図面の簡単な説明】

【0066】

【図1】図1は、本発明の一実施形態に従う装置の模式的断面図を表す図である。

【図2】図2は、本発明の別の実施形態に従う装置の模式的断面図を表す図である。

【図3】図3は、図1のラインI-Iに沿ってとられた模式的断面図を表す図である。

【図4a】図4a、図4bおよび図4cは、それぞれ、注入されたフェロセン含量の関数としてナノチューブ鉄含量（図4a）、触媒収率（図4b）および成長速度（図4c）の変動を示すグラフであり、ナノチューブは、1つの単一シーケンスの間の一定濃度のフェロセンの注入に基づいた時間様式同時注入合成プロトコールに従って得られる。

10

【図4b】図4a、図4bおよび図4cは、それぞれ、注入されたフェロセン含量の関数としてナノチューブ鉄含量（図4a）、触媒収率（図4b）および成長速度（図4c）の変動を示すグラフであり、ナノチューブは、1つの単一シーケンスの間の一定濃度のフェロセンの注入に基づいた時間様式同時注入合成プロトコールに従って得られる。

【図4c】図4a、図4bおよび図4cは、それぞれ、注入されたフェロセン含量の関数としてナノチューブ鉄含量（図4a）、触媒収率（図4b）および成長速度（図4c）の変動を示すグラフであり、ナノチューブは、1つの単一シーケンスの間の一定濃度のフェロセンの注入に基づいた時間様式同時注入合成プロトコールに従って得られる。

20

【図5】図5aおよび図5bは、1つの単一シーケンスの間の一定濃度のフェロセンの注入に基づいた時間様式同時注入合成プロトコールに従って得られたカーベットの整列されたカーボンナノチューブの写真を表す図であり、2つの異なる倍率に従う走査電子顕微鏡（SEM）によって観察される。

【図6】図6は、1つの単一シーケンスの間の一定濃度のフェロセンの注入に基づいた時間様式同時注入合成プロトコールに従って得られたナノチューブのサンプルのラマン分光法によって得られたスペクトルを表す図である。

【図7】図7は、1つの単一シーケンスの間の一定濃度のフェロセンの注入に基づいた時間様式同時注入合成プロトコールに従って得られたサンプルのバンドGの強度に対するバンドDの強度の割合（ I_D / I_G ）を示す図である。

30

【図8】図8は、1つの単一シーケンスの間の一定濃度のフェロセンの注入に基づいた時間様式同時注入合成プロトコールに従って得られたナノチューブのサンプルのTEM（透過型電子顕微鏡）によって観察される写真を表す図である。

【図9a】図9aおよび図9bは、それぞれ、1つの単一シーケンスの間の一定濃度のフェロセンの注入に基づいた時間様式同時注入合成プロトコールに従って得られたナノチューブの外径および内径の分布ヒストグラムを表す図である。

【図9b】図9aおよび図9bは、それぞれ、1つの単一シーケンスの間の一定濃度のフェロセンの注入に基づいた時間様式同時注入合成プロトコールに従って得られたナノチューブの外径および内径の分布ヒストグラムを表す図である。

【図10】図10aおよび図10bは、ガス混合物Ar/H₂/C₂H₂（0.70/0.30/0.03 L・min⁻¹）の存在下での、トルエン/フェロセン混合物（10重量%）の800℃で15分間の注入に基づいた、時間様式同時注入合成プロトコールに従って得られたカーベットの整列されたカーボンナノチューブの写真を表す図であり、それぞれ、走査電子顕微鏡（図10a）および透過型電子顕微鏡（図10b）によって得られている。

40

【図11a】図11aおよび図11bは、それぞれ、反応性流体（C₂H₂）の存在下で時間様式同時注入合成プロトコールに従って得られたナノチューブの外径および内径の分布ヒストグラムである。

【図11b】図11aおよび図11bは、それぞれ、反応性流体（C₂H₂）の存在下で時間様式同時注入合成プロトコールに従って得られたナノチューブの外径および内径の分

50

布ヒストグラムである。

【図12a】図12a、図12bおよび図12cは、それぞれ、1つの単一シーケンスの間の一定濃度のフェロセンの注入に基づいた、時間様式同時注入合成プロトコールに従って（黒点）、また本発明の実施形態、すなわち、2つの時間シーケンスの間の可変濃度のフェロセンの注入に基づいた空間様式合成に従って（白点）実施されたフェロセンの濃度の関数として、サンプル中の残存する鉄含量（図12a）、触媒収率（図12b）および成長速度（図12c）の変動を表す図である。

【図12b】図12a、図12bおよび図12cは、それぞれ、1つの単一シーケンスの間の一定濃度のフェロセンの注入に基づいた、時間様式同時注入合成プロトコールに従って（黒点）、また本発明の実施形態、すなわち、2つの時間シーケンスの間の可変濃度のフェロセンの注入に基づいた空間様式合成に従って（白点）実施されたフェロセンの濃度の関数として、サンプル中の残存する鉄含量（図12a）、触媒収率（図12b）および成長速度（図12c）の変動を表す図である。

【図12c】図12a、図12bおよび図12cは、それぞれ、1つの単一シーケンスの間の一定濃度のフェロセンの注入に基づいた、時間様式同時注入合成プロトコールに従って（黒点）、また本発明の実施形態、すなわち、2つの時間シーケンスの間の可変濃度のフェロセンの注入に基づいた空間様式合成に従って（白点）実施されたフェロセンの濃度の関数として、サンプル中の残存する鉄含量（図12a）、触媒収率（図12b）および成長速度（図12c）の変動を表す図である。

【図13】図13は、図12a～図12cに示される時間様式合成の単一シーケンスの間に（黒点）、また図12a～図12cに示される本発明の実施形態の第2のシーケンスの間に（白点）注入されたフェロセンの濃度の関数としての全体的な化学収率の変化を表す図である。

【図14】図14aおよび図14bは、2つの時間シーケンスの間の可変濃度のフェロセンの注入に基づいた、時間様式合成プロトコールに従って得られたカーベットの整列されたカーボンナノチューブの写真を表す図であり、2つの異なる倍率に従う走査電子顕微鏡によって観察される。

【図15】図15は、2つの時間シーケンスの間の可変濃度のフェロセンの注入に基づいた、時間様式合成プロトコールに従って得られたナノチューブのサンプルのラマン分光法によって得られる通常のスペクトルを表す図である。

【図16】図16は、2つの時間シーケンスの間の可変濃度のフェロセンの注入に基づいた、時間様式合成プロトコールに従って得られたサンプルのバンドGの強度に対するバンドDの強度の割合（ I_D / I_G ）を示す図である。

【図17】図17は、2つの時間シーケンスの間の可変濃度のフェロセンの注入に基づいた、時間様式合成プロトコールに従って得られたナノチューブのサンプルのTEMによって観察された写真を表す図である。

【図18a】図18aおよび図18bは、それぞれ、2つの時間シーケンスの間の可変濃度のフェロセンの注入に基づいた、時間様式合成プロトコールに従って得られたナノチューブの外径および内径の分布ヒストグラムである。

【図18b】図18aおよび図18bは、それぞれ、2つの時間シーケンスの間の可変濃度のフェロセンの注入に基づいた、時間様式合成プロトコールに従って得られたナノチューブの外径および内径の分布ヒストグラムである。

【図19】図19は、本発明の装置および方法を使用することによる、整列されたカーボンナノチューブのカーベットの空間様式合成の第1の実施形態に従う、n個の領域中の種の注入プロファイルを表す図である。

【図20】図20は、本発明の装置および方法を使用することによる、整列されたカーボンナノチューブのカーベットの空間様式合成の第2の実施形態に従う、n個の領域中の種の注入プロファイルを表す図であり、n個の領域中の種の注入プロファイルは、明確性のために、注入される各種のn個の領域における注入プロファイルに分解される。

【図21】図21は、本発明の装置および方法を使用することによる、窒素（ NH_3 ）の存

10

20

30

40

50

在)によってその中心でドーブされる、整列されたカーボンナノチューブのカーペットの空間様式合成の第3の実施形態に従う、 n 個の領域中の種の注入プロファイルを表す図であり、 n 個の領域中の種の注入プロファイルは、明確性のために、注入される各種の n 個の領域における注入プロファイルに分解される。

【発明を実施するための形態】

【0067】

まず、図1を参照すると、支持体（表されていない）が筐体に入り、出ることができる入口2および出口3を含む筐体1によって形成された本発明の装置が表されている。運搬手段5は、支持体が筐体中に走行されることを可能にする。

【0068】

筐体1は、筐体の内部空間全体によって形成される反応チャンバー4を含み、この反応チャンバーは、これでは、5個の別個の領域7に分割されている。上記で示されるように、領域のすべてまたは一部が隔壁によって分けられることが可能であり、図1では、5個の領域が表されており、そのうち2個の隣接する領域が、閉じ込め手段6（例えば、「カーテンガス」として注入される中性ガスなど）が提供された開口部を有する隔壁14によって分けられている（隔壁によって分けられていないその他の領域の空間は、破線によって結合されている）。

【0069】

各領域は、第1の注入システム8およびおそらく第2の注入システム（表されていない）を備えている。第1の注入されるシステム8および第2の注入システムは、エアゾール流動10aおよび少なくとも1種の反応性流体の流動10bが、それぞれ、その関連する領域中に注入されることを可能にし（流動10aおよび10bの注入円錐は、点線で表されている）、注入は、支持体がこの領域に入る時点で、制御手段（表されていない）によって、好ましくは、連続的に、同時に引き起こされる。

【0070】

簡易化のために、図1には第1の注入システムの注入器のみが表されている（注入器は、関連する領域中に開いている）ということは注記されるべきである。

【0071】

各領域はまた、領域の底部に配置され、この領域中を通過する際に支持体を加熱するよう意図される第1の加熱要素11および領域の上部に配置され、領域中に注入されるエアゾールおよび流体を加熱するよう意図される第2の加熱要素9も備えている。これでは、第2の加熱要素9は、エアゾールおよび反応性流体を、それらが領域中に入るとすぐに加熱するために第1および第2の注入システムの出口に直接配置される。

【0072】

図1とは異なり、図2に表わされる装置は、反応チャンバー4に加えて、それぞれ反応チャンバーの上流および下流に位置する前処理チャンバー15および後処理チャンバー16を有する筐体を含む。前処理チャンバー15、反応チャンバー4および後処理チャンバー16は、支持体を通すための開口部を含む隔壁によって分かれている。図2では、前処理チャンバー15の出口17および後処理チャンバー16の入口18に、カーテンガスタイプの閉じ込め手段6が提供されている。明確性のために、反応チャンバー4の n 個の領域、その第1および第2の加熱要素ならびにその第1および第2の注入システムは、表されていない。

【0073】

運搬手段は、例えば、コンベヤーベルトであり得る。図1および2では、運搬手段は、少なくとも一方が回転可能に駆動される2つの平行なロール上に取り付けられたエンドレス運搬ベルトである。

【0074】

第1および第2の加熱要素は、例えば、抵抗加熱部分（注入される流動の形状に適合するよう、例えば、第1の要素のためにプレートの形態および第2の要素のために円錐の形態を有する）、照射加熱手段（赤外線ランプ）または誘導システムであり得る。当業者に

10

20

30

40

50

公知の方法では、各領域中の温度は、ナノ構造の成長を活性化するのに十分であるよう選択され、この最小温度は問題の領域中に注入される種に応じて変わるので、各領域が自身の加熱手段を有することは特に有利である。

【0075】

制御手段は、領域に対する支持体の位置を検出するための少なくとも1つのセンサーおよび注入を引き起こすアクチュエーターを含み得る。

【0076】

領域7を表す図3を参照すると、両方とも領域7の上部中に開いている、第1の注入システムの注入器23ならびに第2の注入システムの注入器24を見ることができる。

【0077】

より詳細には、第1の注入システムは、エバポレーター21に接続しており、順に、液体タンク19およびガスタンク20に接続している、領域7中に開いている注入器23からなる。第1の注入システムは、エアゾールを注入するために使用される。その目的で、液体タンクは、製造されるべきナノ構造の材料の触媒前駆体および供給源前駆体、例えば、カーボンナノ構造を作製するためのフェロセンおよびトルエン混合物を含む溶液を含有し、ガスタンク20は、不活性のキャリアガス、例えば、アルゴンを含有する。液体混合物およびガスをエバポレーター21中で一緒に合わせ、ここで、液体混合物が液滴としてキャリアガス中に噴霧されて、エアゾールを作り出す。

【0078】

第2の注入システムは、1種以上の反応性流体の流動が、領域中に注入されることを可能にする。第2の注入システムは、流体が液体である場合には、エバポレーターに接続され、関連する領域中に開く注入器に接続された液体を含有するタンク、または流体がガスである場合には、関連する領域中に開く注入器24に接続されたガスを含有するタンク22のいずれかを含む。

【0079】

図3では、注入システムあたり単一注入器が表されているということは注記されるべきであり、しかし、注入システムがいくつかの注入器を有し、注入が、これらの注入器の各々において同時に行われることはあり得る。

【0080】

本発明の装置および製造方法を用いて、支持体上で整列されたナノ構造を作製できる。特に、カーボンナノチューブ、シリコンナノワイヤ、酸化チタン (TiO_2)、酸化亜鉛 (ZnO) またはタングステンジスルフィド WS_2 ナノワイヤを作製できる。

【0081】

以下の例示的实施形態では、整列されたカーボンナノチューブのカーペットを製造するための操作様式を記載する。

【0082】

最初に、合成の特徴（収率）およびこのように得られたナノチューブの特徴（純度、成長速度など）を測定して、合成パラメータの最適範囲を決定する。これらの測定は、静止基板上で行われる1以上の時間シーケンス（単数または複数）に基づいた、同時注入合成プロトコルに従って得られた整列されたカーボンナノチューブの高密度のカーペットから行われる（例えば、以下の1a、1bおよび1c）。

【0083】

次いで、時間様式（静止基板）から空間様式（走行する基板）へ切り替えることによって最適合成プロトコルが規定される（実施例2～4）。これらの実施例2～4は、図1に表わされる本発明の装置、すなわち、筐体および反応チャンバーが1つの単一要素であり、この中で、反応チャンバーが5個の領域に分けられている装置を使用することによって得られる。5個の領域は、各々、第1の注入システムおよび第2の注入システムを備えており、各領域の底に提供され、支持体を加熱するよう意図される第1の加熱要素を有し、第1および第2の注入システムの注入器の出口に提供され、これら両システムの流出流動を加熱するよう意図される第2の加熱要素を有する。隔壁14は任意選択であるという

10

20

30

40

50

ことは注記されるべきである。

【0084】

カーボンナノチューブを作製するために、炭素供給源（炭化水素、アルコール、一酸化炭素、ハロゲン化炭素など）として種々の炭素ガスを使用でき、炭素供給源はまた、液体（トルエン、シクロヘキサン、植物起源のオイル（カンファー、ユーカリ属（*eucalyptus*）など））または固体形態であってもよく、また液体形態である場合には純粋形態で使用されてもよく、または液体もしくは固体形態である場合には、溶媒に溶解されてもよい。この炭素供給源はまた、窒素またはホウ素（ベンジルアミン、アセトニトリルなど）などのヘテロ原子も含有し得る。

【0085】

金属前駆体として、遷移金属メタロセンを使用できる。

【0086】

キャリアーガスは、不活性ガスまたは反応性ガスであり得、例えば、アルゴン（Ar）またはヘリウム（He）であり得る。

【0087】

第2の注入システムによって注入される反応性流体は、液体または気体であり得、水（ H_2O ）、アセチレン（ C_2H_2 ）、窒素（ N_2 ）、アンモニア（ NH_3 ）、二酸化炭素（ CO_2 ）、エチレン（ C_2H_4 ）、水素（ H_2 ）または任意のその他のヘテロ原子前駆体（例えば、ホウ素またはリンの種類）であり得る。

【0088】

ナノ構造を成長させるための支持体として、基板をいろいろ選べる。平面石英またはシリコン基板またはさらにスチールまたはアルミニウム基板などの平面金属基板を選択でき、繊維状織物、多孔質セラミックメンブラン、金属グリッドなどといった多孔質基板も使用できる。炭素供給源前駆体の選択、触媒前駆体の選択および反応性流体の選択は、選択された支持体の熱耐性温度を考慮に入れなくてはならないということは注記されるべきである。

【0089】

以下の操作様式の説明では、炭素供給源前駆体としてのトルエン、触媒前駆体としてのフェロセン、キャリアーガスとしてのアルゴン、支持体としての石英および任意選択で、反応性流体としての水素またはアセチレンが使用される。

【0090】

CVDによる整列されたカーボンナノチューブの合成は、当業者に公知であり、本明細書において詳細には記載されない。n個の領域では、CVD合成は、従来のように、すなわち、カーボンナノチューブを成長させるために、550から1100℃の間（好ましくは、550から850℃の間）の温度で、10mbarから1atmの間の圧力で、好ましくは、900mbarから1atmの間の圧力で行われる。

【実施例】

【0091】

[実施例1a、1bおよび1c—1以上の時間シーケンス（静止基板）に基づいた合成プロトコルに従って得られた整列されたカーボンナノチューブの高密度カーペットを作製し、特性決定すること]

この実施例では、CVD筐体が使用され、その反応チャンバーは、水平方向に提供される石英チューブであり、その中に静止基板が位置付けられ、その後、ナノ構造を成長させる（通常、文書[7]に記載されるような実験装置）。

【0092】

ナノ構造の成長に必要とされる前駆体（触媒+供給源）混合物は、経時的に逐次注入され、少なくとも2つのシーケンスがある場合には、シーケンスの各々は、触媒前駆体の異なる濃度を特徴とする。

【0093】

以下の実施例1a、1および1cは、合成（収率）およびこのように得られたナノチュ

10

20

30

40

50

ーブ（純度、成長速度、直径など）両方についての特徴が測定され、合成パラメータの最適範囲が決定されることを可能にする。

【0094】

[実施例1a：1つの単一シーケンスの間の一定濃度のフェロセンの注入]

図4a～9bは、トルエン／フェロセン混合物中の一定濃度のフェロセンを単一シーケンスにおいて連続的に注入することによって得られた結果を示し、特に、方法および得られたナノチューブの特徴に対する、異なる濃度のフェロセン（異なる合成について0.01から2.5重量%の間、サンプル1～6について、それぞれ0.01、0.05、0.1、0.25、1、2.5重量%を有する）の効果を有する。

【0095】

ナノチューブは、キャリアガスとしてアルゴン／H₂混合物（70／30容量%）を、15分の期間使用して800℃の温度で合成される。

【0096】

図4a、4bおよび4cは、それぞれ、実施されたフェロセンの濃度の関数として、サンプル中に残存する鉄含量の変動（図4a）、触媒収率（図4b）および成長速度（図4c）を表す。

【0097】

鉄含量は、空気下での熱重量分析（TGA）によって測定される：ナノチューブを構成する炭素が酸化され、従って、揮発性炭素種を放出するが、一方で残存する鉄が粉末化Fe₂O₃として酸化され、TGAによるその質量の測定によって、サンプル中のその割合が計算されることが可能となる。

【0098】

触媒収率は、以下の式に従って算出される：

$$R_{\text{catalytic}} = (m_{\text{C}} / m_{\text{Fe}})$$

m_Cは、サンプル中の炭素質量であり、m_{Fe}は、サンプル中の鉄質量である

【0099】

成長速度は、得られたナノチューブの長さを走査電子顕微鏡によって測定すること、およびこの値を合成期間によって除することによって得られる。

【0100】

図4aは、サンプル中の残存する鉄含量が少ないほど、注入されるフェロセン含量が少ないことを示す。

【0101】

他方、触媒収率（図4b）は、フェロセンの濃度に伴って非単調変化を有し、驚くべきことに、極めて高い最大触媒収率は、0.1重量%のフェロセンの濃度について得られるのに対し、これを超えると、収率は大幅に低下する。

【0102】

図4cを読み取ると、成長速度は0.25重量%のフェロセンの濃度まで大幅に増大し、次いで、迅速に低下し、比較的低い値（2.5重量%のフェロセンのほぼ8 μm／分程度）に達することが注記される。

【0103】

結論として、特に興味深い結果が、0.1重量%のフェロセン含量について得られる（極めて良好な触媒収率、高い純度および20 μm／分より高い成長速度）ことが注記される。

【0104】

図5aおよび5bは、サンプル2～5（0.05重量%～1重量%）について、注入されたフェロセンの濃度にかかわらず、SEM（走査電子顕微鏡）によって観察されるナノチューブの通常の外観を示す。得られるカーボンナノチューブは、整列され、極めて少量の不純物（残存する触媒（鉄）ベースの粒子、組織化されていない炭素粒子）を含有することは注記される。実際、残存する触媒ベースの粒子が観察された2.5重量%のフェロセンの濃度（サンプル6）から得られた生成物を除いて、極めて少量の不純物しか観察さ

10

20

30

40

50

れなかった。サンプル1 (0.01重量%)について、ナノチューブの成長速度は、0に近く、写真は得ることができなかった。

【0105】

図6には、532nmの入射光波長でラマン分光法によって得られ、バンドG、DおよびD'の存在を強調し、その位置がカーボンナノチューブに特徴的である、通常のスペクトルが示される。

【0106】

図7は、サンプル3～6のバンドGの強度に対するバンドDの強度の割合 (I_D / I_G)を示す。文献によれば、この割合が高いほど、ナノチューブ構造がより不完全であることが認められる。特に、CVDによって得られた多数のマルチシートナノチューブは、ほぼ0.8および1程度の割合を有する。サンプル3～6については、割合はかなり低く (ほぼ0.3程度)、注入されるフェロセンの濃度によって改変されることは極めて困難であり、このように製造されたナノチューブの良好な構造品質を示すことが注記される。

【0107】

図8は、特に、0.1重量%のフェロセンの濃度を用いて得られたサンプル3の場合である極めて少量の不純物を有するマルチシートナノチューブの形成を強調するナノチューブサンプルのTEM (透過型電子顕微鏡)によって観察された写真を表す。2.5重量%のフェロセンの濃度を用いて得られたサンプル6については、残存する鉄ベースの粒子などの不純物が観察された。

【0108】

この写真に基づいて測定された外径および内径が、図9aおよび9bにおけるヒストグラムに表されており、平均外径 (図9a)は、ほぼ30nm程度であり、平均内径 (図9b)は、ほぼ9nm程度である。これらの測定はまた、その他のサンプル (サンプル1を除く)についても行われ、それによって、得られたナノチューブは、注入されたフェロセンの濃度に関わらず、同一平均内径および外径を有するとわかった。

【0109】

[実施例1b: 反応性流体 (アセチレン) の存在下での1つの単一シーケンスの間の一定濃度のフェロセンの注入]

図10a～bおよび11a～bは、単一シーケンス中に、トルエン/フェロセン混合物中の一定濃度のフェロセン (10重量%)を連続的に注入することによって得られた結果を示し、特に、方法および得られたナノチューブの特徴に対する反応性流体 (アセチレン)の効果を有する。

【0110】

ナノチューブは、キャリアガスとしてのArおよび反応性流体としてのH₂/C₂H₂を有するガス混合物Ar/H₂/C₂H₂ (0.70/0.30/0.03 L.分⁻¹)を使用することによって800℃の温度で15分間合成される。

【0111】

図10aは、石英支持体の表面でSEM (走査電子顕微鏡)によって観察されたナノチューブの形態を示す。得られたカーボンナノチューブが整列されており、長く、極めて少量の不純物 (残存する触媒 (鉄) ベースの粒子、組織化されていない炭素粒子)を含有することが観察される。

【0112】

成長速度は、得られたナノチューブの長さを走査電子顕微鏡によって測定することによって、およびこの値を合成期間によって除することによって得られる。図10aを読み取ると、成長速度は、アセチレンの存在下で16.6μm/分に達すること、それは、高濃度のフェロセンについて、アセチレンの不在下で図4cにおいて報告されたものよりも著しく高い値であることが注記される。

【0113】

図10bは、ナノチューブの中心コアまたは外側に少量の不純物を有するマルチシートカーボンナノチューブの形成を強調するこれらのナノチューブのTEM (透過型電子顕微

10

20

30

40

50

鏡)によって観察された写真を表し;残存する鉄ベースの粒子などの不純物のみが観察された。これらのTEM写真に基づいて測定された外径が、図11aおよび11bのヒストグラムに示されている。平均外径(図11a)は、反応性流体の不在下で得られた平均外径よりも実質的に小さいほぼ18nm程度であり、平均内径(図11b)は、ほぼ7nm程度である。TGAによって測定される残存する鉄含量は、3.9重量%である。

【0114】

[実施例1c:2つの時間シーケンスの間の可変濃度のフェロセンの注入]

図12a~c、13、16および図14a~b、15、17、18a~bにおける白色点は、トルエン/フェロセン混合物中の2.5重量%のフェロセンを含有する溶液を第1のシーケンスの間に注入し、合成期間が、1分40であることによって、および異なる合成(サンプルa~gについてそれぞれ、0.01、0.05、0.1、0.25、0.5、1、1.5重量%)について[0.01~1.25]重量%の範囲で変わる低濃度のフェロセンを含有する溶液を第2のシーケンスの間に注入し、合成期間が13分20であることによって得られた結果を示す。

10

【0115】

方法および得られるナノチューブの特徴に対する、第2のシーケンスにおいて注入される異なる濃度のフェロセンの効果を、以下の図において示す。

【0116】

両シーケンスについて、成長温度は、800℃に設定され、キャリアガスは、アルゴン/H₂混合物(70/30容量%)であり、両シーケンスでの累積合成期間は、15分である。

20

【0117】

比較として、単一シーケンスの間に一定濃度のフェロセンを注入することによって実施例1aにおいて得られた結果も示されている(黒色点によって表される)。

【0118】

図12a、12bおよび12cは、それぞれ、第2のシーケンスの間(白色点)または単一シーケンスの間(黒色点)に実施されたフェロセンの濃度の関数として、サンプル中の残存する鉄含量の変動(図12a)、触媒収率(図12b)および成長速度(図12c)を表す。

【0119】

鉄含量は、空気下での熱重量分析(TGA)によって測定される。

30

【0120】

触媒収率は、上記で説明されたように算出される。

【0121】

図12aは、サンプルa~g中の残存する鉄含量が低く、およそ4重量%であるが、0.1重量%のフェロセンの第2のシーケンスの間に注入されるフェロセンの濃度について、2.8重量%の最小を有することを示す。

【0122】

図12bは、順に、触媒収率が20から35の間にとどまり、第2のシーケンスの間に注入される0.1重量%のフェロセンの濃度について35の最適を有することを示す。1つの単一シーケンスの間の低い、一定濃度のフェロセンの注入(黒色点)との比較において、2つの連続シーケンスによる異なる濃度の注入は、触媒収率の低下および残存する鉄含量の増大をもたらすが、生成物純度の点では適当な含量範囲にとどまる。

40

【0123】

図12cは、第2のシーケンスの間に、または1つの単一シーケンスにおいて注入されるフェロセンの濃度の関数としての成長速度の変化を示す。成長速度は、実施例1aにおいて上に記載された方法に従って得られる。

【0124】

0.1重量%の含量までは、第2のシーケンスの間に注入されるフェロセン含量が増大する場合には、成長速度が増大し、次いで、減少することは注記される。実施例1aでは

50

、成長速度の最大が、0.25重量%のフェロセンではあるが、この変化は、1つの単一シーケンスにおける一定濃度の注入の場合（実施例1a）に測定されたものと同一である。しかし、成長速度は、フェロセンの濃度がシーケンスに従って変わる場合（実施例1c）には、全体的により高く留まる。

【0125】

図13は、第2のシーケンスの間（白色点）に、または1つの単一シーケンスの間（黒色点）に注入されたフェロセンの濃度の関数としての全体的な化学収率の変化を表す。

【0126】

全体的な化学収率（%で表される）は、100が乗じられた、注入された前駆体の総質量に対する得られた生成物の総質量の割合の結果である。

10

【0127】

第2のシーケンスの間にフェロセンの濃度が増大する場合に全体的な化学収率が増大し、1つの単一シーケンスの間の一定濃度のフェロセンの注入と比較して常に全体的により高く留まることは注記される。

【0128】

図14aおよび14bは、サンプルa～g（0.01%～1.5重量%）について、第2のシーケンスの間に注入されたフェロセンの濃度にかかわらず、SEMによって観察されるナノチューブの通常の外観を示す。得られるカーボンナノチューブは、整列され、極めて少量の不純物（残存する触媒（鉄）ベースの粒子、組織化されていない炭素粒子）を含有することは注記される。実際、サンプルa～gにおいて極めて少量の不純物を観察できた。

20

【0129】

図15には、532nmの入射光波長でラマン分光法によって得られ、バンドG、DおよびD'の存在を強調し、その位置がカーボンナノチューブに特徴的である、通常のスペクトルが示される。

【0130】

図16は、サンプルa～gのバンドGの強度に対するバンドDの強度の割合（ I_D/I_G ）（白色点）を示し、また比較のために、サンプル3～6について実施例1aにおいて得られた割合（黒色点）が導入されている。サンプルa～gについて、ほぼ0.3程度の割合が得られ、これは、製造されたナノチューブの良好な構造品質を示すということは注記される。0.1重量%の含量までは、第2のシーケンスの間に注入されるフェロセン含量が増大する場合には、この割合は減少し、次いで、フェロセンの濃度が増大する場合に再度増大する。

30

【0131】

実施例1a（1つの単一シーケンスにおいて注入される一定濃度のフェロセン）において得られた割合が、実施例1c（2つのシーケンスに従って注入された可変濃度のフェロセン）に対して比較される場合には、フェロセンを注入する方法にかかわらず、割合は全体的に同一程度の規模に留まることが注記される。

【0132】

図17は、特に、0.1重量%のフェロセンの濃度を用いて得られたサンプルcの場合である極めて少量の不純物を有するマルチシートナノチューブの形成を強調するナノチューブのサンプルのTEM（透過型電子顕微鏡）によって観察された写真を表す。

40

【0133】

この写真に基づいて測定された外径および内径が、図18aおよび18bにおけるヒストグラムに表されており、平均外径（図18a）は、ほぼ30nm程度であり、平均内径（図18b）は、ほぼ9nm程度である。これらの測定はまた、その他のサンプルについても行われ、それによって、得られたナノチューブは、第2のシーケンスの間に注入されたフェロセンの濃度に関わらず、同一平均内径および外径を有するとわかった。

【0134】

これらの実施例1a、1bおよび1cから、また科学的知見に基づいて、単一シーケン

50

スにおける（経時的に一定濃度のフェロセン）またはいくつかの連続シーケンスにおける（経時的に可変濃度のフェロセン）様式に従って継時的に注入されるフェロセンの濃度の効果に関わらず、本発明者らは、これらの時間シーケンスを空間シーケンスに置き換えることによって新規合成プロトコルを開発した。本発明の装置および方法の利点の1つは、製造の点で望まれるもの（高い全体的な化学収率および成長速度または高い触媒収率）の関数として、装置のn個の領域に従って前駆体の空間注入プロファイルを変更することによって、方法の実施を調整することが可能であることである。

【0135】

[実施例2—2つの異なる注入シーケンス（走行する基板）を用いるn個の領域における種の注入プロファイルを有する空間様式逐次合成に従って、整列されたカーボンナノチューブのカーペットを作製するための操作様式]

10

本発明の原則によれば、支持体はn個の領域を通過し、ここでは、局所成長条件が支配的であり、これらn個の領域のうち少なくとも2個は、少なくとも、注入されるエアゾール中に存在する触媒前駆体の濃度が異なる成長条件を有する。より詳しくは、図19は、高濃度のフェロセンを含むエアゾールが第1の合成領域に注入され（第1の注入シーケンス）、次いで、続く領域においてこの濃度が強力に低下される（第2のシーケンス）、本発明の好ましい実施形態に従うn個の領域における種の注入プロファイルを表す。

【0136】

図19では、n個の領域における種の注入プロファイルは、2つの注入シーケンスを含む；この注入プロファイルを提供するために、反応チャンバーが異なる局所成長条件を有する少なくとも2つの領域を含むCVD装置が使用されなければならない。本発明者らの実施例では、第1の注入シーケンスは、第1の領域において行われ、第2の注入シーケンスは4つのその他の領域において起こる。

20

【0137】

これまでに言われたように、運搬方向の領域の寸法の選択は、運搬手段の移動速度ならびに注入シーケンスの注入期間に応じて変わる。また、注入シーケンスのために単一領域を使用する代わりに、それらのいくつかを使用することが可能であり、これらの領域の各々は、結果として同一局所成長条件を有する。

【0138】

第1の注入シーケンスの期間の間に、フェロセンを含むトルエン溶液が、少なくとも2.5重量%の濃度で注入され、より薄い厚みを有し、高密度であるナノチューブのカーペットを得るために、ナノ粒子の直径が減少し、ナノチューブのシードとして働くナノ粒子の密度が低濃度（ ≤ 0.5 重量%）と比較して増大されることを可能にする。

30

【0139】

第2の注入シーケンスのために、フェロセンを含むトルエン溶液が注入され、これでは、フェロセンの濃度は、第1の注入においてより低い（溶液中のフェロセンの濃度は、1質量%以下であり、好ましくは、0.5%以下、優先的には、0.25%以下である）。フェロセンの濃度のこの劇的な低下によって、ナノチューブの中心の鉄残余物の存在が低減されることが可能となる（図12a）。この選択はまた、ナノチューブの合成について全体的な化学収率の増大をもたらす（図13）。

40

【0140】

以下の表1に、5つの領域中に注入される化合物および相対量がまとめられている。注入されるべき正確な値は、基板の大きさおよびその比面積、n個の領域の大きさ、支持体の走行速度および得られる所望のカーペットの特徴などの多数の因子の関数として調整されなければならないので示されていないことは注記されるべきである。

【0141】

【表 1】

表 1

シーケンス 1 (0～1)	シーケンス 2 (1～5)			
領域 1	領域 2	領域 3	領域 4	領域 5
[フェロセン] (高%)	[フェロセン] (低%)	[フェロセン] (低%)	[フェロセン] (低%)	[フェロセン] (低%)
[A r]	[A r]	[A r]	[A r]	[A r]

10

【0142】

この例示的操作様式では、同一方向内に 5 個の領域を有するよう選択されている。

【0143】

図 19 を参照すると、第 1 のシーケンスは、時間スケールでのタイムラップ 0 - 1 に対応し、領域 1 において支持体によって過ごされる時間に対応する（通常、1～2 分）；タイムラップ 1 - 2、2 - 3、3 - 4、4 - 5 は、それぞれ、領域 2、3、4、5 において支持体によって過ごされる時間に対応し、2 番目～5 番目の領域において同一種が同一量で注入され、これが第 2 のシーケンスに対応する（タイムラップ 1 - 5）。

20

【0144】

[実施例 3 - 3 種の異なる注入シーケンス（走行する基板）を用いる空間様式逐次合成に従う、整列されたカーボンナノチューブのカーペットを作製するための操作様式]

この合成では、合成の間に、アルゴンおよびヘリウムである異なるキャリアガスが含まれ、これが、先行合成に対して、より高い密度のナノチューブおよびより小さい径を有するナノチューブを有するナノチューブのカーペットの開発が促進されることを可能にする。

【0145】

この例示的合成では、反応性流体（本明細書では、二水素）を注入する可能性も示されている。本明細書において二水素を使用することが選択されているが、例えば、アセチレンが注入されるような選択もできる。

30

【0146】

この逐次合成は、3 つの注入シーケンスを含み；したがって、反応チャンバーは、少なくとも 3 つの領域を有さなくてはならない。したがって、これまでの実施例におけるように、図 1 に示されるような反応チャンバーが 5 個の領域に分けられる CVD 筐体を使用できる。

【0147】

5 個の領域中に注入される化合物および量が、本明細書において以下の表 2 にまとめられている。

【0148】

40

【表 2】

表 2

シーケンス 1 (0-1)	シーケンス 2 (1-2)	シーケンス 3 (2-5)		
領域 1	領域 2	領域 3	領域 4	領域 5
[フェロセン] (高%)	[フェロセン] (低%)	[フェロセン] (低%)	[フェロセン] (低%)	[フェロセン] (低%)
[Ar]	[Ar]	[Ar]	[Ar]	[Ar]
[H ₂] (高%)	[H ₂] (低%)			
	[He]			

10

【0149】

図20を参照すると、第1の注入シーケンスを通じて、トルエンおよびフェロセン溶液が注入され、フェロセンの濃度は、二水素が濃縮された反応雰囲気中（通常、5から60 %の間の容量パーセント）、10重量%以上であることがわかる。この二水素注入は、フェロセン分解温度および結果としてナノチューブ合成温度の低下をもたらす。

20

【0150】

第2の注入シーケンスでは、低濃度のフェロセンを有する溶液が注入され、溶液中のフェロセンの濃度は、1重量%以下、好ましくは、0.5重量%以下、優先的には、0.25重量%以下である。さらに、先行するシーケンスに対して少量の二水素が注入され、例えば、ヘリウム（または追加のアルゴン）のような別の中性ガスが注入される。これは、使用されるガスの熱容量のためにナノチューブ合成技術の変動をもたらす。

【0151】

第3の注入シーケンスでは、標準のオールアルゴン雰囲気において低濃度のフェロセンを有する溶液が注入され、これが最初の合成条件に戻ることを可能にする。

30

【0152】

[実施例4-5種の異なる注入シーケンス（走行する基板）を用いる空間様式逐次合成に従う、整列されたドーピングされたカーボンナノチューブの高密度のカーペットを作製するための操作様式]

この合成では、その高さのすべてまたは一部でドーピングされた整列されたナノチューブのカーペットを作製するために、実施例3において注入される種に加えて、少量の水および窒素などのヘテロ原子を含む前駆体、例えば、アンモニア（0.0001%から0.1%の間の水容量パーセンテージおよび0.001%から60%の間のアンモニア容量パーセンテージ）がさらに注入され、これでは、ナノチューブのカーペットは、水が注入されない場合よりも容易に剥がされる。この例示的合成は例示目的であって、特に、水（蒸気のような）およびアンモニア注入の間に相関はないということは注記されるべきである。

40

【0153】

5個の領域に流入される化合物および量が、以下の表3にまとめられている。

【0154】

【表 3】

表 3

シーケンス 1 (0-1)	シーケンス 2 (1-2)	シーケンス 3 (2-3)	シーケンス 4 (3-4)	シーケンス 5 (4-5)
領域 1	領域 2	領域 3	領域 4	領域 5
[フェロセン] (高%)	[フェロセン] (低%)	[フェロセン] (低%)	[フェロセン] (低%)	[フェロセン] (低%)
[Ar]	[Ar]	[Ar]	[Ar]	[Ar]
[H ₂] (高%)	[H ₂] (低%)			
[H ₂ O]				[H ₂ O]
	[He]	[He]		
		[NH ₃]	[NH ₃]	

10

20

【0155】

図21を参照すると、第1の注入シーケンス（領域1において起こる）を通じて、トルエンおよびフェロセン溶液が注入され、そのフェロセンの濃度は、二水素が濃縮された反応雰囲気中で高いことがわかる。少量の水も注入される（注入はパルス状である）。

【0156】

第2の注入シーケンスでは、第1のシーケンスに対して低濃度のフェロセン、アルゴン、低量の二水素を有する溶液ならびにヘリウム（または追加のアルゴン）が注入される。

【0157】

第3の注入シーケンスでは、第2のシーケンスにおいてと同一濃度のフェロセンおよび第2のシーケンスと同量のアルゴンおよびヘリウムを有する溶液が注入される。少量のアンモニアがさらに注入され、これは、窒素ヘテロ原子をナノチューブ中のドーパントとして挿入する、したがって、その中心にドーパされたナノチューブのカーペットを作製する結果となる。

30

【0158】

第4の注入シーケンスでは、標準のオールアルゴン雰囲気中で第3のシーケンスにおいてと同一濃度のフェロセンを有する溶液が注入され、第3のシーケンスにおいてと同様、少量のアンモニアがさらに注入される。

【0159】

最後に、第5の注入シーケンスでは、標準のオールアルゴン雰囲気中で第4のシーケンスにおいてと同一濃度のフェロセンを有する溶液が注入され、非ドーパナノチューブに戻るためにアンモニア注入を停止することによって少量の水（注入はパルス状である）がさらに注入される。

40

【0160】

[実施例5—炭素反応性流体の存在下で、5種の異なる注入シーケンス（走行する基板）を用いる空間様式逐次合成に従う、整列されたカーボンナノチューブのカーペットを作製するための操作様式]

この合成のために、表4に提示される一連のシーケンスによって、以下のパラメータ：キャリアガスの化学組成、前駆体混合物中の触媒前駆体の質量濃度のうち少なくとも1種の、n個の領域のうち少なくとも2個における変動が可能となる。実施例3において注

50

入される種に加えて、アセチレンなどの炭素反応性流体がさらに注入され、後者は、60℃になるや否や分解し、従って、より低温で操作することが可能となる利点を有する。

【0161】

5個の領域に注入される化合物および量が、以下の表4にまとめられている。

【0162】

【表4】

表4

シーケンス1 (0-1)	シーケンス2 (1-5)			
領域1	領域2	領域3	領域4	領域5
[フェロセン] (高%)	[フェロセン] (低%)	[フェロセン] (低%)	[フェロセン] (低%)	[フェロセン] (低%)
[Ar]/[H ₂]/[C ₂ H ₂]	[Ar]/[H ₂]/[C ₂ H ₂]	[Ar]/[H ₂]/[C ₂ H ₂]	[Ar]/[H ₂]/[C ₂ H ₂]	[Ar]/[H ₂]/[C ₂ H ₂]

10

【0163】

第1の注入シーケンス（領域1において起こる）を通じて、キャリアガスとしてArおよび反応性流体としてH₂/C₂H₂を有するガス混合物Ar/H₂/C₂H₂の存在下で、トルエンおよびフェロセン溶液が流入され、そのフェロセンの濃度は高い（例えば、10重量%）。ガスの混合物の割合は、3.5/1.5/0.25 L・分⁻¹であり、混合物流速は、一定である（本明細書では、約5 L・分⁻¹である）。第2のシーケンス（領域2～5において起こる）では、さらに、ガス混合物Ar/H₂/C₂H₂（第1のシーケンスに対して変更されない割合および流速）の存在下で、低濃度のフェロセン（例えば、1.25重量%）を有するトルエン溶液が注入され、これは、ナノチューブの直径の低減をもたらし、それらが低温で成長されることを可能にする。

20

【0164】

上記の実施例2～5において、パルス状である実施例4における水注入を除いて、注入は連続であることが注記されるべきである。

30

【0165】

種々の先行する実施例は、整列されたナノ構造を連続的に作製するために本発明のn個の領域を有する装置を用いて実施できる操作様式の豊かさを強調する。

【0166】

実施例2～5では、n個の領域のうち少なくとも2個において、少なくとも触媒前駆体および供給源前駆体混合物中の触媒前駆体の質量濃度を改変することによって注入操作を行うことが選択されていた。しかし、少なくとも、キャリアガス流動の流速またはキャリアガスの化学組成を改変することを選択することは十分に可能である。

【0167】

例として、2つの注入シーケンスを用いる注入プロフィールを有する合成を行うための5個の領域を含む本発明の装置において注入される化合物および量が、以下の表5および6にまとめられており、これでは、キャリアガス流動の流速のみ（表5）が改変され、キャリアガスの化学組成のみ（表6）が改変される。

40

【0168】

本明細書において以下の表5では、フェロセンの濃度は一定であり、例えば、0.5重量%未満であり；使用されるキャリアガスは、アルゴンであり、その流速は、第1のシーケンスにおいてほぼ5 L・分⁻¹程度であり、第2のシーケンスにおいてほぼ1 L・分⁻¹程度である。

【0169】

【表 5】

表 5

シーケンス 1 (0-1)	シーケンス 2 (1-5)			
領域 1	領域 2	領域 3	領域 4	領域 5
[フェロセン] (低%)	[フェロセン] (低%)	[フェロセン] (低%)	[フェロセン] (低%)	[フェロセン] (低%)
[Ar] (高い流速)	[Ar] (低い流速)	[Ar] (低い流速)	[Ar] (低い流速)	[Ar] (低い流速)

10

【0170】

以下の表 6 では、フェロセンの濃度は一定であり、例えば、0.5%未満であり；第 1 のシーケンスでは、使用されるキャリアガスがヘリウムであり、これはナノチューブの直径の減少をもたらすのに対し、第 2 のシーケンスでは、キャリアガスの化学組成は、70/30 容量%の割合を有するヘリウムおよびアルゴン混合物である。これはまた、使用されるガスの熱容量のためにナノチューブ合成温度の変動ももたらす。両シーケンスにおいて、キャリアガス流速は、一定であり、例えば、ほぼ 5 L・分⁻¹ 程度である。

20

【0171】

【表 6】

表 6

シーケンス 1 (0-1)	シーケンス 2 (1-5)			
領域 1	領域 2	領域 3	領域 4	領域 5
[フェロセン] (低%)	[フェロセン] (低%)	[フェロセン] (低%)	[フェロセン] (低%)	[フェロセン] (低%)
[He]	[He]/[Ar]	[He]/[Ar]	[He]/[Ar]	[He]/[Ar]

30

【0172】

引用される参考文献

[1] US2010/0260933A1

[2] US2013/0045157A1

[3] US2009/0053115A1

[4] C. Castroら、「The role of hydrogen in the aerosol-assisted chemical vapour deposition process in producing thin and densely packed vertically aligned carbon nanotubes」CARBON第61巻(2013年)、585~594頁

40

[5] M. Pinaultら、「Evidence of sequential lift in growth of aligned multiwalled carbon nanotube multilayers」、Nano Letters(2005年)、第5巻(12号)、2394~2398頁

[6] FR2927619A1

[7] C. Castroら、「Dynamics of catalyst particle formation and multi-walled carbon nanotube growth in aerosol-assisted catal

50

ytic chemical vapour deposition」、CARBON第
48巻(2010年)、3807~3816頁

【図1】

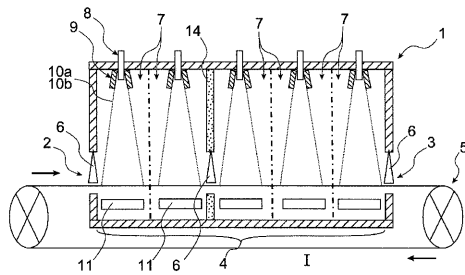


FIG. 1

【図2】

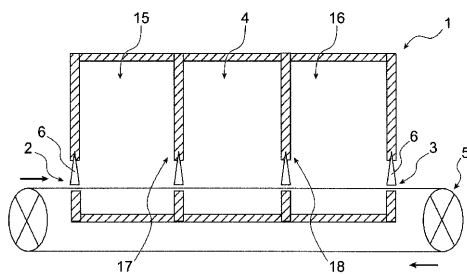


FIG. 2

【図3】

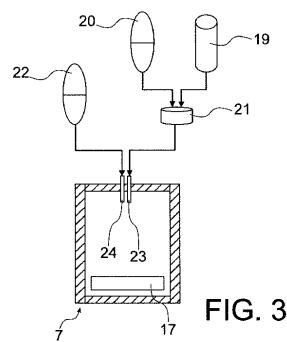
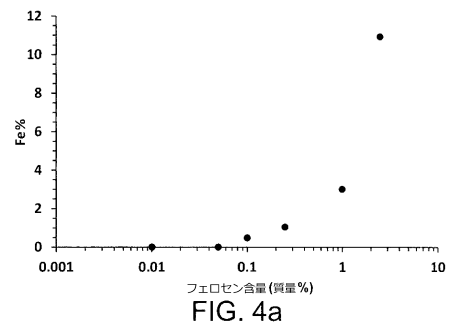
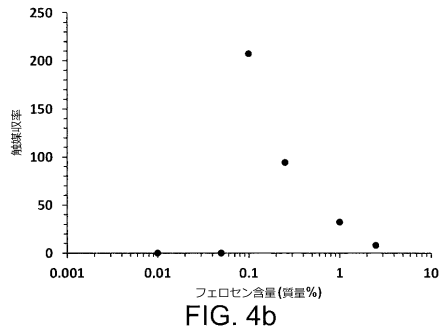


FIG. 3

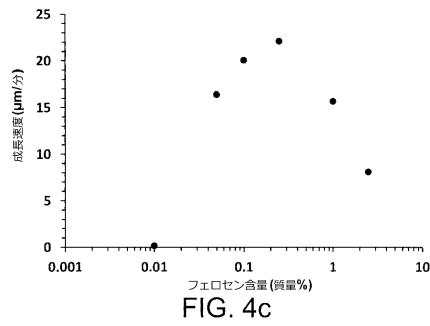
【図4a】



【図 4 b】



【図 4 c】



【図 5 a】

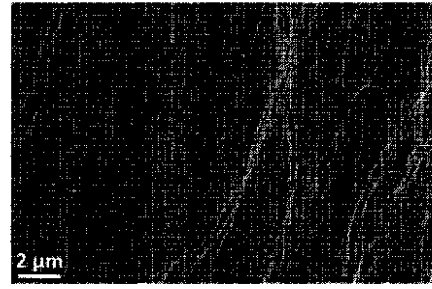


FIG. 5a

【図 5 b】

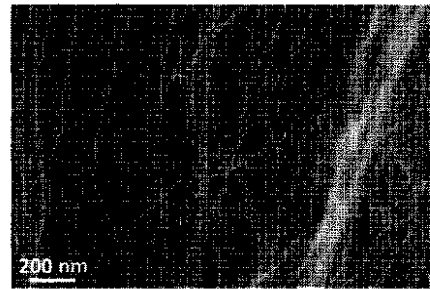
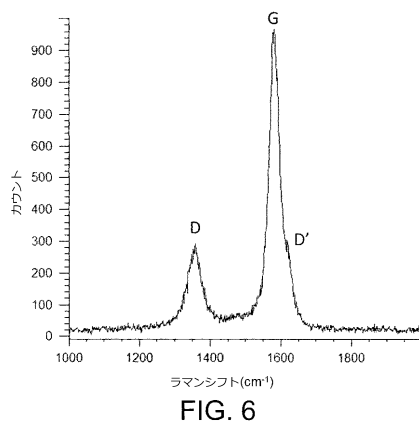


FIG. 5b

【図 6】



【図 7】

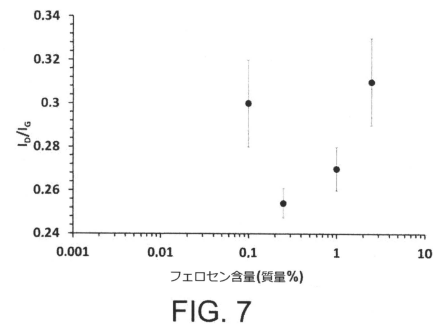


FIG. 7

【図 8】

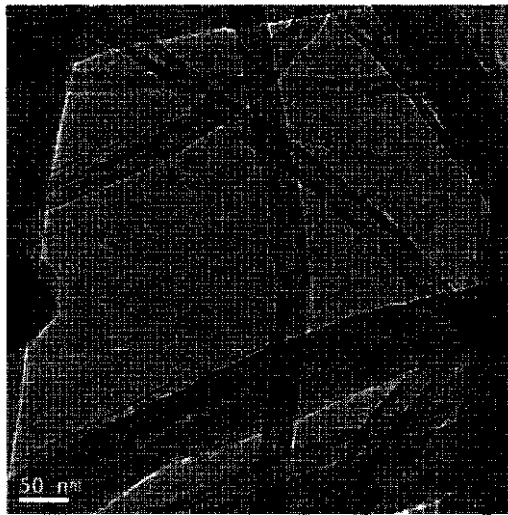
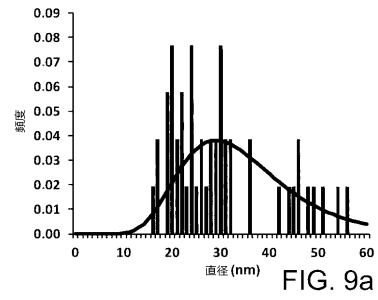
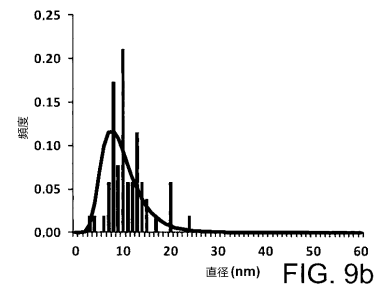


FIG. 8

【図 9 a】



【図 9 b】



【図 10 a】

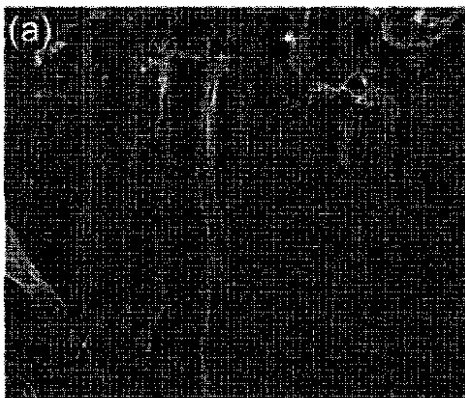


FIG. 10a

【図 10 b】

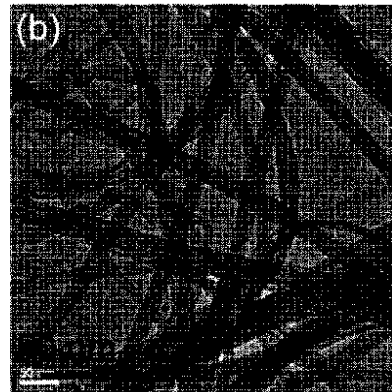
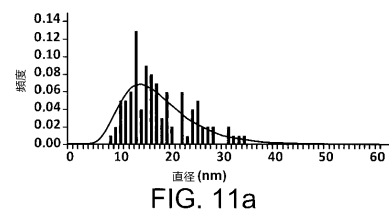


FIG. 10b

【図 11 a】



【図 1 1 b】

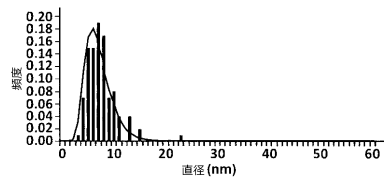


FIG. 11b

【図 1 2 b】

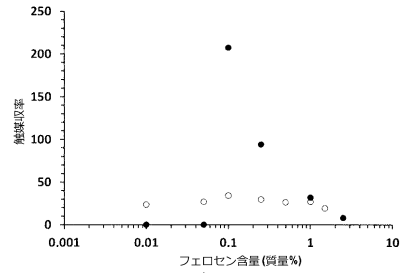


FIG. 12b

【図 1 2 a】

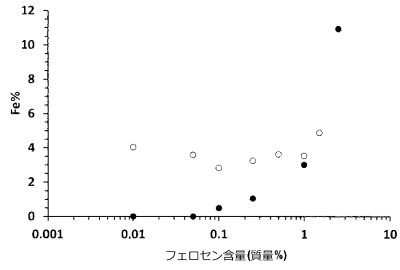


FIG. 12a

【図 1 2 c】

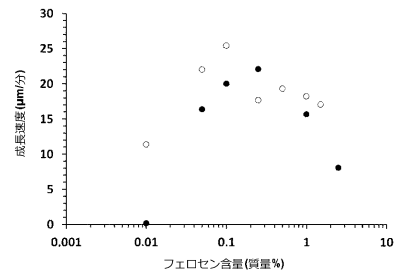


FIG. 12c

【図 1 3】

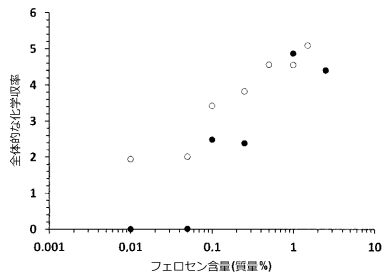


FIG. 13

【図 1 4 b】

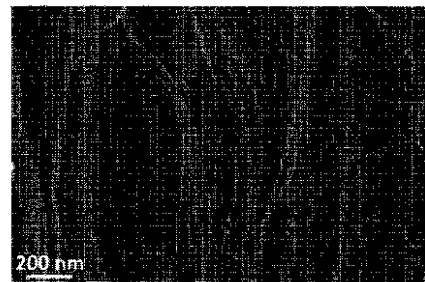


FIG. 14b

【図 1 4 a】



FIG. 14a

【図 1 5】

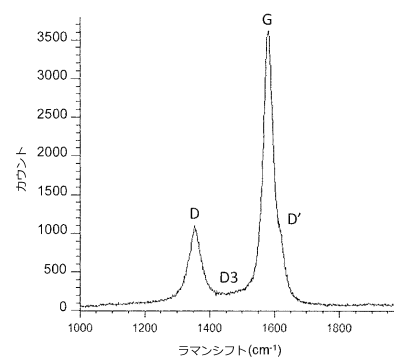


FIG. 15

【図 16】

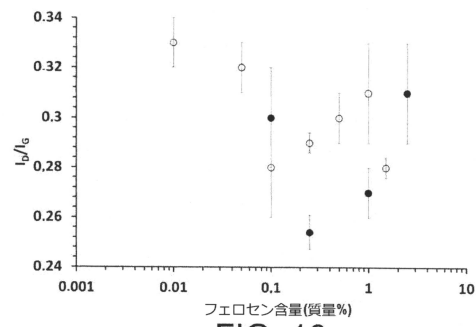


FIG. 16

【図 17】

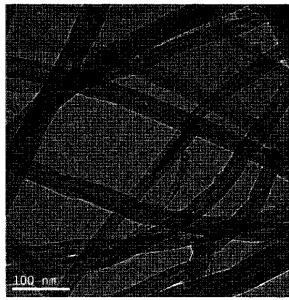


FIG. 17

【図 19】

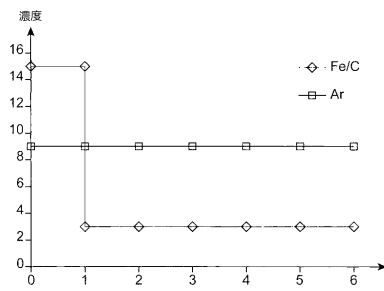


FIG. 19

【図 18 a】

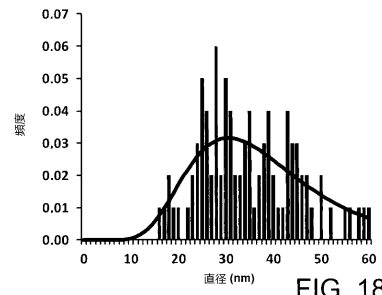


FIG. 18a

【図 18 b】

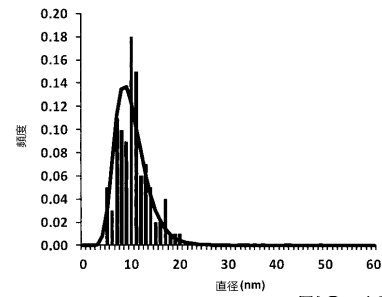


FIG. 18b

【図 20】

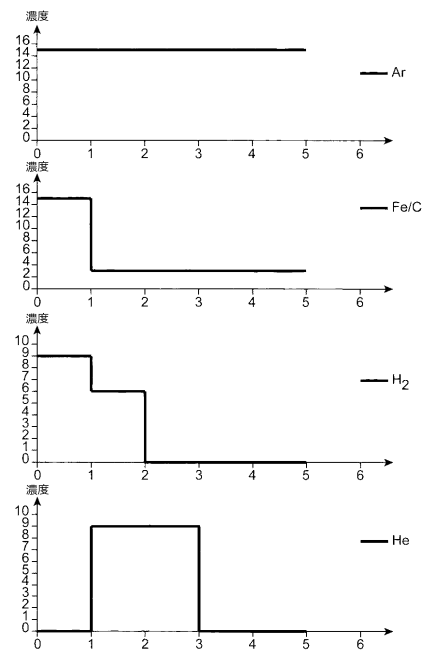
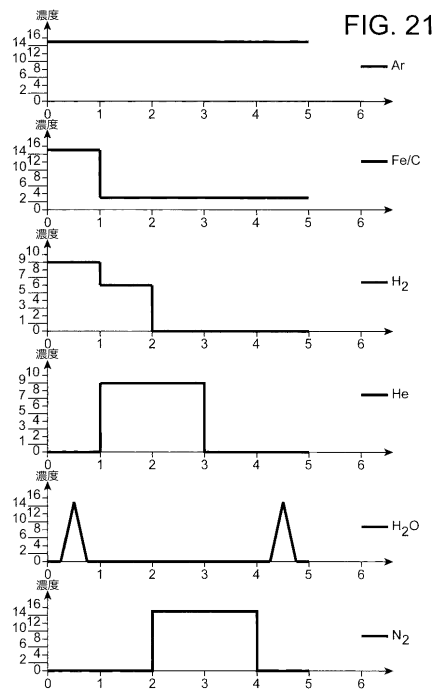


FIG. 20

【図 21】



フロントページの続き

- (72)発明者 ピノールト, マシュー
フランス国, エフ-9 2 1 6 0 アントニー, 5 3 リュ ピエツレ ヴァーミエー
- (72)発明者 シャロン, エメリン
フランス国, エフ-7 5 0 1 3 パリ, 1 4 2 リュ デ トルビアック
- (72)発明者 レイノード, セシル
フランス国, エフ-9 4 2 3 0 キャシャン, 6 ヴィラ カルノト

審査官 山本 一郎

- (56)参考文献 米国特許出願公開第2 0 1 3 / 0 0 7 1 5 6 5 (U S, A 1)
特表2 0 1 3 - 5 4 1 1 2 5 (J P, A)
PINAULT. M., Evidence of sequential lift in growth of aligned multi-walled carbon nano
tube multilayers, Nano Letters, 米国, American Chemical Society, 2 0 0 5 年1 1 月 8
日, Vol.5 No.12, pp.2394-2398

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|---------|-------------|
| C 2 3 C | 1 6 / 4 5 5 |
| C 0 1 B | 3 2 / 1 5 2 |
| C 2 3 C | 1 6 / 5 4 |