

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02020/085291

発行日 令和3年9月24日 (2021.9.24)

(43) 国際公開日 令和2年4月30日 (2020.4.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 J 1/304 (2006.01)	HO 1 J 1/304	4 G 1 4 6
HO 1 J 35/06 (2006.01)	HO 1 J 35/06 B	5 C 2 2 7
CO 1 B 32/16 (2017.01)	HO 1 J 35/06 Z	
	CO 1 B 32/16	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 29 頁)

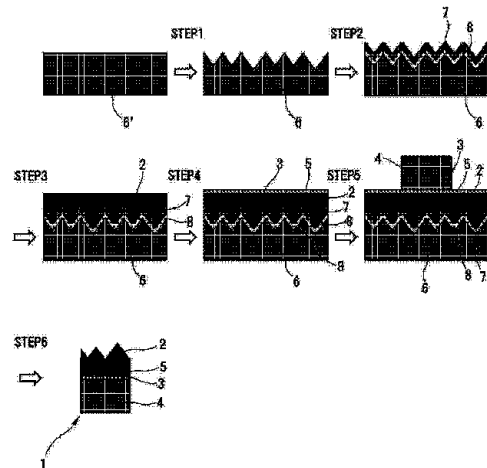
出願番号 特願2020-553385 (P2020-553385)	(71) 出願人 899000068 学校法人早稲田大学 東京都新宿区戸塚町1丁目104番地
(21) 国際出願番号 PCT/JP2019/041284	
(22) 国際出願日 令和1年10月21日 (2019.10.21)	
(31) 優先権主張番号 特願2018-201613 (P2018-201613)	(71) 出願人 000006105 株式会社明電舎 東京都品川区大崎2丁目1番1号
(32) 優先日 平成30年10月26日 (2018.10.26)	
(33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国 (JP)	(74) 代理人 100086232 弁理士 小林 博通
	(74) 代理人 100092613 弁理士 富岡 潔
	(74) 代理人 100104938 弁理士 鶴澤 英久
	(74) 代理人 100210240 弁理士 太田 友幸

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭素-金属構造体および炭素-金属構造体の製造方法

(57) 【要約】

金属台座(4)上にカーボンナノチューブ層(2)(CNT層2である。以下同じ。)を備えるCNTデバイス(1)(炭素-金属構造体)である。CNT層(2)に、ろう材層(3)を介して金属台座(4)をろう付けする。CNTデバイス(1)を製造する際は、まず、耐熱凹凸基板(6)にCNT層(2)を形成する。次に、耐熱凹凸基板(6)上のCNT層(2)にろう材層(3)を介して金属台座(4)をろう付けする。そして、耐熱凹凸基板(6)から金属台座(4)(およびCNT層2)を剥がして、CNT層(2)を耐熱凹凸基板(6)から金属台座(4)に転写する。



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

繊維状炭素を含む炭素膜層と、  
前記炭素膜層に直接備えられるろう材層と、  
前記ろう材層を介して前記炭素膜層に備えられる金属台座と、を備える炭素 - 金属構造体。

**【請求項 2】**

前記炭素膜層は、表面に平均高さ  $1\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$  で高さ / 間隔比が  $1 / 5 \sim 5 / 1$  の凹凸を備える、請求項 1 に記載の炭素 - 金属構造体。

**【請求項 3】**

前記炭素膜層は、予め基板上に形成された層であり、  
前記ろう材層は、前記炭素膜層の前記基板と接した面と反対側の端部に形成された層である、請求項 1 または請求項 2 に記載の炭素 - 金属構造体。

**【請求項 4】**

前記ろう材層は、金属ろう材により形成される層であり、  
前記炭素膜層と前記ろう材層との界面には、前記炭素膜層に前記ろう材層を形成するろう材がしみ込んだ混合層が形成された、請求項 1 から請求項 3 のいずれか 1 項に記載の炭素 - 金属構造体。

**【請求項 5】**

前記ろう材層は、炭素膜層側に形成されている第 1 ろう材層と、金属台座側に形成され当該第 1 ろう材層よりも低融点の第 2 ろう材層と、を有した多層構造である、請求項 1 から請求項 4 の何れか 1 項に記載の炭素 - 金属構造体。

**【請求項 6】**

前記ろう材層の厚さは、 $1\ \mu\text{m}$  以上であり、 $50\ \mu\text{m}$  以下である請求項 1 から請求項 5 のいずれか 1 項に記載の炭素 - 金属構造体。

**【請求項 7】**

請求項 1 から請求項 6 のいずれか 1 項に記載の炭素 - 金属構造体を備える、電子エミッタ。

**【請求項 8】**

請求項 7 に記載の電子エミッタを備える、X 線管。

**【請求項 9】**

基板に繊維状炭素を含む炭素膜層を形成する工程と、  
前記基板に形成された炭素膜層にろう材層を形成する工程と、  
前記炭素膜層に、前記ろう材層を介して金属台座をろう付けする工程と、  
前記炭素膜層から前記基板を取り除く工程と、を有する炭素 - 金属構造体の製造方法。

**【請求項 10】**

前記ろう材層は、前記炭素膜層に蒸着された金属ろう材を含む、請求項 9 に記載の炭素 - 金属構造体の製造方法。

**【請求項 11】**

基板に繊維状炭素を含む炭素膜層を形成する工程と、  
前記基板に形成された炭素膜層を支持する金属台座にろう材層を形成する工程と、  
前記炭素膜層に、前記ろう材層を介して金属台座をろう付けする工程と、  
前記炭素膜層から前記基板を取り除く工程と、を有する炭素 - 金属構造体の製造方法。

**【請求項 12】**

前記ろう材層は、炭素膜層側に形成される第 1 ろう材層と、金属台座側に形成され当該第 1 ろう材層よりも低融点の第 2 ろう材層と、を有する多層構造である、請求項 9 から請求項 11 の何れか 1 項に記載の炭素 - 金属構造体の製造方法。

**【請求項 13】**

前記炭素膜層を、化学気相成長法により前記基板に形成する、請求項 9 から請求項 12 のいずれか 1 項に記載の炭素 - 金属構造体の製造方法。

10

20

30

40

50

## 【請求項 14】

前記基板は、表面に平均高さ  $1\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$  で高さ / 間隔比が  $1/5 \sim 5/1$  の凹凸を備える、請求項 9 から請求項 13 のいずれか 1 項に記載の炭素 - 金属構造体の製造方法。

## 【請求項 15】

前記炭素膜層から取り除かれた基板を、他の炭素 - 金属構造体の炭素膜層を形成する基板として再利用する、請求項 9 から請求項 14 のいずれか 1 項に記載の炭素 - 金属構造体の製造方法。

## 【請求項 16】

前記炭素膜層に、前記ろう材層を介して複数の金属台座をろう付けする、請求項 9 から請求項 15 のいずれか 1 項に記載の炭素 - 金属構造体の製造方法。

10

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

炭素 - 金属構造体および炭素 - 金属構造体の製造方法に関する。例えば、カーボンナノチューブ等の微細炭素を含む炭素膜層を備える装置に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

カーボンナノチューブ (carbon nanotube、CNT という。以下同じ。) は、様々な装置に適用されている (例えば、特許文献 1~3)。CNT は、例えば、冷陰極電子エミッタに適用される。冷陰極電子エミッタは、外部電場により真空中に電子を放出させる電子源であり、電子顕微鏡、X線装置、電子線露光装置、情報表示デバイス、照明装置などへ適用される。冷陰極電子エミッタは、従来の熱電子放出と比較して、消費電力が少ない・小型化可能・応答速度が速い・電子の密度が高いなどの優位性がある。

20

## 【0003】

CNT をエミッタに適用した場合、エミッタ表面に CNT の密度が高い部分がまばらに配置されていることが好ましい。例えば、エミッタ表面において、高さ  $1\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$  程度の CNT 束ピラーを、ピラーの高さ (H) とピラー間隔 (R) の比 (H/R) が  $1/2$  程度のピラー配列とすることで、1本のピラーに対する電界集中が弱まらずに、ピラーの本数を増やすことができるとされている。そこで、従来のエミッタでは、有機系の溶剤を含むペーストをパターン状に印刷して、そこに CNT を支持している。ペーストに有機系の溶剤が含まれている場合、抵抗も高く、真空中でガス放出を起こしてしまう。

30

## 【0004】

このように、CNT の分野において、CNT 層の表面の凹凸面や CNT 層の表面における CNT の分散状態により製品の性能が異なる場合がある。そこで、CNT を成長させる耐熱凹凸基板に CNT を形成する触媒を固定し、この耐熱凹凸基板に CNT を配向成長させて、CNT 表面に耐熱凹凸基板の表面形状に応じた凹凸を形成する技術が提案されている (例えば、非特許文献 1)。

## 【0005】

非特許文献 1 では、Si 基板上に CNT を成長させ、CNT 層を形成している。この手法では、短時間プロセスで CNT デバイスを作製できる。また、耐熱凹凸基板を鋳型とすることで同一パターンの CNT デバイスを作製でき、CNT 複合先端形状がシャープにできる。一方で、CNT を成長させる Si 基板は、抵抗が高く、高コストであり、製品に適用することが困難であった。また、Si 基板を装置に組み込むときに、Si 基板ごと挟み込んで固定すると、Si 基板が割れてしまうおそれがあり、装置に CNT を固定することが困難であった。さらに、耐熱凹凸基板に CNT を成長させる場合、CNT 先端部の凹凸形状は CNT の成長に影響を受けるため、凹凸の制御が困難となるおそれがある。

40

## 【0006】

そこで、Si 基板上に成長させた CNT を銅薄膜に剥離転写する技術が提案されている (例えば、非特許文献 2)。これにより、CNT を成長させる耐熱凹凸基板の表面形状に

50

応じた、凹凸面を有するCNT層が形成される。また、耐熱凹凸基板を再利用することが可能であり、CNTデバイスの製造コストを低減することができる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2009-245672号公報

【特許文献2】国際公開第2006/011468号

【特許文献3】特開2011-119084号公報

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献1】Yosuke SHIRATORI、外7名、"Field Emission Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes with a Variety of Emitter Morphologies"、2008年6月13日、The Japan Society of Applied Physics、Japanese Journal of Applied Physics、Volume 47, No.6、pp.4780-4787

【非特許文献2】北川紗映、外2名、「カーボンナノチューブ 銅複合体の集合形態制御と、電子エミッタ応用」、2018年3月13日、公益社団法人 化学工学会、化学工学会年会研究発表講演要旨集 83巻、PC254

【発明の概要】

【0009】

CNT層などの繊維状炭素を含む炭素膜層に集電体である銅薄膜を直接設けたCNT/Cu複合膜は、厚さが薄く、装置に組み込む際の取扱いが非常に困難である。すなわち、CNT/Cu複合膜は、膜状であるため、折れ曲がったり、平面度が失われたり、風に飛ばされたりするおそれがあり、取扱いが困難である。また、CNT/Cu複合膜を装置に組み込む際に、必要なサイズにカットする工程も必要であり、作業的な困難が伴うおそれがある。なお、CNT/Cu複合膜において、ある程度の厚さを有する集電体を形成することも考えられるが、CNT層にある程度の集電体を形成すると製造コストが増加することとなる。

【0010】

また、CNT/Cu複合膜の装置に接続される面（すなわち、集電体の表面）は、CNT層の凹凸と同様の凹凸を有しており、集電体と装置とのろう付け性が損なわれるおそれがある。

【0011】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、繊維状炭素を含む炭素膜層を備える炭素-金属構造体の取扱いを容易とする技術を提供することを目的としている。

【0012】

上記目的を達成する本発明の炭素-金属構造体の一態様は、繊維状炭素を含む炭素膜層と、前記炭素膜層に直接備えられるろう材層と、前記ろう材層を介して前記炭素膜層に備えられる金属台座と、を備える炭素-金属構造体である。

【0013】

この炭素-金属構造体の一態様において、前記炭素膜層は、表面に平均高さ1 $\mu$ m~100 $\mu$ mで高さ/間隔比が1/5~5/1の凹凸を備える、としても良い。

【0014】

また、前記炭素膜層は、予め基板上に形成された層であり、前記ろう材層は、前記炭素膜層の前記基板と接した面と反対側の端部に形成された層である、としても良い。

【0015】

また、前記ろう材層は、金属ろう材により形成される層であり、前記炭素膜層と前記ろう材層との界面には、前記炭素膜層に前記ろう材層を形成するろう材がしみ込んだ混合層が形成された、としても良い。

【0016】

また、前記ろう材層は、炭素膜層側に形成されている第1ろう材層と、金属台座側に形

10

20

30

40

50

成され当該第1ろう材層よりも低融点の第2ろう材層と、を有した多層構造としても良い。

【0017】

また、前記ろう材層の厚さは、1 μm以上であり、50 μm以下である、としても良い。

【0018】

また、前記目的を達成する本発明の電子エミッタは、前記いずれかの炭素 - 金属構造体を備えるものである。

【0019】

また、前記目的を達成する本発明のX線管は、前記電子エミッタを備えるものである。

10

【0020】

また、前記目的を達成する本発明の炭素 - 金属構造体の製造方法の一態様は、基板に繊維状炭素を含む炭素膜層を形成する工程と、前記基板に形成された炭素膜層にろう材層を形成する工程と、前記炭素膜層に、前記ろう材層を介して金属台座をろう付けする工程と、前記炭素膜層から前記基板を取り除く工程と、を有する炭素 - 金属構造体の製造方法である。

【0021】

この炭素 - 金属構造体の製造方法の一態様において、前記ろう材層は、前記炭素膜層に蒸着された金属ろう材を含む、としても良い。

【0022】

また、前記目的を達成する本発明の炭素 - 金属構造体の製造方法の他の態様は、基板に繊維状炭素を含む炭素膜層を形成する工程と、前記基板に形成された炭素膜層を支持する金属台座にろう材層を形成する工程と、前記炭素膜層に、前記ろう材層を介して金属台座をろう付けする工程と、前記炭素膜層から前記基板を取り除く工程と、を有する炭素 - 金属構造体の製造方法である。

20

【0023】

また、前記ろう材層は、炭素膜層側に形成されている第1ろう材層と、金属台座側に形成され当該第1ろう材層よりも低融点の第2ろう材層と、を有した多層構造としても良い。

【0024】

炭素 - 金属構造体の製造方法の各態様において、前記炭素膜層を、化学気相成長法により前記基板に形成する、としても良い。

30

【0025】

また、前記基板は、表面に平均高さ1 μm ~ 100 μmで高さ / 間隔比が1 / 5 ~ 5 / 1の凹凸を備える、としても良い。

【0026】

また、前記炭素膜層から取り除かれた基板を、他の炭素 - 金属構造体の炭素膜層を形成する基板として再利用する、としても良い。

【0027】

また、前記炭素膜層に、前記ろう材層を介して複数の金属台座をろう付けする、としても良い。

40

【0028】

以上の発明によれば、繊維状炭素を含む炭素膜層を備える炭素 - 金属構造体の取扱いが容易となる。また、脱ガスが少なく低抵抗でエミッション性能の高い炭素 - 金属構造体を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0029】

【図1】本発明の実施形態に係るCNTデバイスの概略を説明する説明図であり、(a) CNTデバイスの側面図、(b) CNTデバイスの断面図である。

【図2】本発明の実施形態に係るCNTデバイスの製造工程の一例を説明する説明図であ

50

る。

【図3】(a)実施例1のCNTデバイス(ろう材層の厚さ:10.6 $\mu\text{m}$ )のろう付け前とろう付け後を説明する図、(b)同CNTデバイスのCNT層表面のSEM像である。

【図4】実施例1のCNTデバイス(ろう材層の厚さ:3.3 $\mu\text{m}$ )のろう付け前とろう付け後を説明する図、(b)同CNTデバイスのCNT層表面のSEM像である。

【図5】(a)CNTデバイスの電極特性を評価する装置の概略図、(b)実施例1のCNTデバイス(ろう材層の厚さ:3.3 $\mu\text{m}$ )の電極特性(I-V特性)を示す特性図、(c)同CNTデバイスの電極特性(サイクル特性)を示す特性図である。

【図6】実施例2のCNTデバイスの概略を説明する図であり、(a)ろう付け前の図、(b)ろう付け後の図である。

10

【図7】実施例3のCNTデバイスの概略を説明する図であり、(a)ろう付け前の図、(b)ろう付け後の図である。

【図8】実施例4のCNTデバイスの概略を説明する図である。

【図9】実施例4のCNTデバイスのCNT層表面のSEM像である。

【図10】実施例4のCNTデバイスの電極特性(I-V特性)を示す特性図である。

【図11】実施例4のCNTデバイスの電極特性(サイクル特性)を示す特性図である。

【図12】実施例5のCNTデバイスの概略を説明する図である。

【図13】実施例5のCNTデバイスのCNT層表面のSEM像である。

【図14】実施例5のCNTデバイスの電極特性(I-V特性)を示す特性図である。

20

【図15】実施例5のCNTデバイスの電極特性(100サイクル後のI-V特性)を示す特性図、(b)実施例5のCNTデバイスの電極特性(サイクル特性)を示す特性図である。

【図16】実施例6のCNTデバイスの概略を説明する図である。

【図17】本発明の実施形態に係るCNTデバイスの製造工程の他例を説明する説明図である。

【図18】実施例7のCNTデバイスの概略を説明する図である。

【図19】比較例のCNTデバイスを説明する図である。

【図20】(a)参考例のCNTデバイスの概略を説明する図、(b)参考例のCNTデバイス(ろう材層の厚さ:3.5 $\mu\text{m}$ )のCNT層表面のSEM像、(c)参考例のCNTデバイス(ろう材層の厚さ:3.3 $\mu\text{m}$ )のCNT層表面のSEM像である。

30

【図21】(a)参考例のCNTデバイス(ろう材層の厚さ:3.5 $\mu\text{m}$ )のCNT層の拡大断面図および平面図、(b)参考例のCNTデバイス(ろう材層の厚さ:3.3 $\mu\text{m}$ )のCNT層の拡大断面図および平面図である。

【図22】参考例のCNTデバイス(ろう材層の厚さ:3.5 $\mu\text{m}$ )の電極特性(I-V特性)を示す特性図、(b)同CNTデバイスの電極特性(サイクル特性)を示す特性図である。

【図23】本発明の実施形態に係るCNTデバイスの製造工程の他例を説明する説明図である。

【図24】実施例8のCNTデバイスの概略を説明する図である。

40

【発明を実施するための形態】

【0030】

本発明の実施形態に係る炭素-金属構造体および炭素-金属構造体の製造方法並びに本発明の実施形態に係る炭素-金属構造体を備えた電子エミッタおよびX線管について、図面に基づいて詳細に説明する。なお、実施形態の説明では、炭素-金属構造体を、X線装置などのエミッタに適用した例をあげて説明するが、炭素-金属構造体は、実施形態に限定されるものではなく、例えば、電気二重層キャパシタの電極などの微細炭素が適用可能な装置に適用することができる。また、炭素-金属構造体を構成する炭素膜層は、CNTを含む層だけでなく、ひも状や針状などの繊維状炭素を含み炭素からなる突起が面状に多数展開される層を備えればよい。また、炭素膜層は、繊維状炭素が膜の厚さ方向に立った

50

状態で配列された領域を備える層であることがより好ましい。

【0031】

図1(a)に示すように、本発明の実施形態に係るCNTデバイス1は、CNT層2と、ろう材層3と、金属台座4を備える。図1(b)に示すように、CNT層2とろう材層3の間には、CNT層2の端部にろう材層3を構成するろう材がしみ込んだ混合層5が形成される。

【0032】

CNT層2は、例えば、耐熱凹凸基板6上に担持された触媒7上に形成されるCNTから構成される。耐熱凹凸基板6および触媒7については、図2を参照して、後に詳細に説明する。CNT層2の表面には、耐熱凹凸基板6の凹凸面に対応した凹凸が形成される。CNTデバイス1を、エミッタに適用する場合、エミッタ表面において、平均高さ $1\mu\text{m}$ ~ $100\mu\text{m}$ のCNT束ピラーを、ピラーの高さ(H)とピラー間隔(R)の比(H/R)が $1/5$ ~ $5/1$ のピラー配列とすることが好ましい。ピラーの平均高さは、例えば、エミッタの断面を走査型電子顕微鏡で観察して、または表面をレーザー顕微鏡で観察して、ピラーの高さ分布を取得して、10個(複数であれば任意の数)のピラーの高さの平均値を計算することにより求められる。CNTは、CNTの電界集中やCNT層2の寿命に応じてCNT束ピラーのサイズと密度が選択される。よって、耐熱凹凸基板6には、例えば、平均高さ $1\mu\text{m}$ ~ $100\mu\text{m}$ で、高さ/間隔比が $1/5$ ~ $5/1$ の凹凸が形成される。この平均高さは、CNT層2のピラーの平均高さと同様の方法により求められる。エミッタの数を増やすためには凹凸の間隔が小さい方が好ましい。よって、凹凸の間隔は、 $50\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $30\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。また、エミッタへの電界集中の増強には凹凸の間隔が大きい方が好ましい。よって、凹凸の間隔は、 $2\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $3\mu\text{m}$ 以上がより好ましい。なお、CNT層2を形成するCNTは、単層、多層のいずれであってもよく、CNTの直径は $30\text{nm}$ 以下であることが好ましい。

【0033】

ろう材層3は、CNT層2と金属台座4を接合するろう材により形成される。ろう材は、金属台座4の融点より低いろう材であればよく、金属台座4の種類に応じて好適なろう材が適宜選択される。例えば、銅(Cu)の金属台座4には、銀(Ag)や銀(Ag)と銅(Cu)の合金(Ag-Cu合金)などの金属ろう材が好適に用いられる。Ag-Cu合金を用いる場合、AgとCuの比率はいずれであってもよい。例えば、Ag:Cu=7:28のろう材が用いられる。また、金属ろう材(例えば、銀ろう)の融点温度を低下させる元素として錫(Sn)、インジウム(In)などの添加元素や、金属ろう材(例えば、銀ろう)の濡れ性を向上させるニッケル(Ni)、マンガン(Mn)、パラジウム(Pd)などの添加元素を含んでもよい。CNT層2にろう材層3を直接設けることで、CNT層2にろう材層3がしみ込んだ混合層5(例えば、 $1\mu\text{m}$ 以下の混合層)が形成される。

【0034】

ろう材層3の厚さは、 $1\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $3\mu\text{m}$ 以上がより好ましい。これは、ろう材層3の厚さが $1\mu\text{m}$ 未満であると、CNT層2と金属台座4の接合が不良となり、CNT層2の転写が困難となるおそれがあるからである。一方、ろう材層3の厚さが $50\mu\text{m}$ より厚くなると、ろう付け時にCNTがろう材で埋まることで、CNT層2を成長させる耐熱凹凸基板6からCNT層2を剥がすことが困難となるおそれがある。また、金属台座4に転写されたCNTピラーがろう材に埋もれてしまうおそれがある。したがって、ろう材層3の厚さは、 $50\mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $30\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下である。なお、ろう材層3の厚さは、例えば、単位面積あたりのろう材の質量( $\text{g}/\text{cm}^2$ )をろう材の真密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ )で割ることで求められる。

【0035】

また、ろう材層3は、単層構造に限定されるものではなく、多層構造(例えば後述の図23では、第1,第2ろう材層31,32を有した2層構造)にしても良く、各層にそれぞれ異なる金属ろう材を適用しても良い。

10

20

30

40

50

## 【0036】

金属台座4は、導電性を有する金属部材である。金属台座4は、例えば、銅、錫、亜鉛、アルミニウム、マグネシウム、チタン、鉄、コバルト、ニッケル、クロム、銀のいずれか1以上を含む金属部材であることが好ましい。金属台座4は、CNTデバイス1を装置に組み込む際のハンドリングが容易となる剛性を有することが好ましく、例えば、0.02mm~10mmの厚さの金属部材が用いられる。また、実施形態では、円柱状の金属台座4が用いられているが、板状、柱状、錐状、半球状など任意の形状の金属部材が用いられる。また、金属台座4としては、少なくともCNT層2がろう付けされる表面に導体層を備えていれば、金属台座4のすべてが金属で構成されている必要はない。

## 【0037】

< CNTデバイス1の製造方法の一例 >

次に、図2に基づいて、本発明の実施形態に係るCNTデバイス1の製造方法の一例について、詳細に説明する。

## 【0038】

図2においては、まず、耐熱基板6'にテクスチャを形成して耐熱凹凸基板6を得る(STEP1)。耐熱基板6'は、耐熱性を有する基板であれば何でもよく、例えば、セラミック、石英ガラス、アルミナ焼結体、SiC焼結体、高耐熱合金、インコネル、ステンレスなどの基板が用いられる。特に、高純度品の入手が容易であるシリコン基板や石英ガラス基板などが一般的に用いられる。テクスチャは、耐熱基板6'の表面の機械的な切削や化学的なエッチングなどにより形成することができる。耐熱基板6'にシリコン基板を用いた場合、例えばNaOH水溶液などのアルカリ溶液で異方性エッチングすることなどによりテクスチャを形成し、耐熱凹凸基板6を得ることができる。単結晶シリコン基板では規則正しいピラミッド状テクスチャが、多結晶シリコン基板ではランダム形状のテクスチャが得られる。

## 【0039】

次に、耐熱凹凸基板6にCNT生成のための触媒7を担持する(STEP2)。触媒7は、例えば、RFマグネトロンスパッタなどにより耐熱凹凸基板6上に担持される。CNTを生成する触媒物質として、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、モリブデン(Mo)などが用いられる。また、耐熱凹凸基板6上にて触媒7の活性を良好に発現するために、担体層8(例えば、酸化アルミニウム(Al)、酸化マグネシウム(Mg)など)を担持してもよい。なお、触媒7の平均膜厚は、CNTの成長に最適な触媒粒径となるような膜厚(例えば、0.1nm~5nm)を有していることが好ましい。

## 【0040】

次に、耐熱凹凸基板6上にCNTを成長させ、CNT層2を形成する(STEP3)。CNTは、例えば、化学気相成長法(Chemical Vapor Deposition、CVD)により合成される。炭素源としては、メタン・エチレン・アセチレンなどの炭化水素、一酸化炭素、およびエタノール・メタノールなどのアルコールがあげられる。CVD法の反応条件としては、例えば、温度は600~1200の範囲から、圧力は0.001気圧~1気圧の範囲から、反応時間は通常1秒~1時間の範囲から選択される。CNTは、耐熱凹凸基板6と接する状態で、耐熱凹凸基板6の表面に対して略垂直方向に配向して形成される。また、触媒7の上に成長するCNTの数は、触媒7の担持量により数密度を制御することができる。なお、触媒7の担持量に応じて、耐熱凹凸基板6上に成長するCNTの数分布だけでなく、CNTの直径と層数、多数成長したCNT束の太さ、絡み具合なども変化する。

## 【0041】

次に、CNT層2上にろう材層3を形成する(STEP4)。ろう材層3は、例えば、ろう材を構成する物質の共蒸着やスパッタリングなどにより形成される。Ag-Cuをろう材として用いた場合、蒸気圧が高いAgが優先的に蒸発し、CNT層2上にAg割合の高いろう材が蒸着される。その後、徐々にCuの割合が増加した組成傾斜膜が形成される。蒸着する際、所定の組成比に調整されたろう材を用いても、個別の金属材料を原料に用

10

20

30

40

50



いて所定の組成比のろう材層3を形成してもよい。また、ろう材層3は、金属台座4側に設けてもよい。金属台座4側にろう材層3を設けた場合、CNT層2にろう材層3を設けた場合と逆の組成傾斜を有するろう材層3が形成される。なお、蒸気圧によらず元素を蒸発させるスパッタリングによりろう材層3を形成した場合や、個別の金属材料を原料とした複数蒸着源を用いた蒸着によりろう材層3を形成した場合は、組成傾斜のないろう材層3が形成される。また、蒸着するろう材層3の組成は、最終的なデバイスのろう材層3の組成と異なってもよい。例えば、ろう材としてCNT層2にAgを蒸着した場合、Cu製の金属台座4にろう付けすると、CuとAgが混合してAg-Cu合金を含むろう材層3が形成される。

#### 【0042】

次に、CNT層2に金属台座4をろう付けする(STEP5)。ろう付けは、ろう材層3のろう材が融ける温度に加熱して行われる。Ag-Cu合金をろう材に用いた場合はAg-Cu合金の融点が779のため779以上に加熱してろう付けするのが好適であり、他のろう材を用いた場合はろう材の融点に応じてろう付け温度が調整される。CNT層2にろう材層3を介して金属台座4をろう付けした後、耐熱凹凸基板6がCNT層2から剥がされ、CNTデバイス1となる(STEP6)。なお、CNTデバイス1を任意のサイズにカットするタイミングは、耐熱凹凸基板6を剥がす前でも後でも良い。CNT層2の全面にろう材層3を形成して金属台座4をろう付けし、耐熱凹凸基板6を剥がすと、ろう材層3が薄い場合は、ろう材層3とCNT層2が金属台座4の形状にあわせて自動的にカットされて転写される。例えば、ろう材層3が $1\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 程度と薄い場合は、金属台座4の形状で転写され、ろう材層3が、 $10\mu\text{m}$ 以上と厚い場合は、ろう材層3全体が耐熱凹凸基板6から剥がれ、金属台座4の周囲にも転写される。また、CNT層2にろう材を蒸着する際、マスクを用いてパターン状にろう材層3を形成すると、CNT層2は金属台座4上のみ付着して、CNT層2の他の部分にはろう材層3が存在しないので、金属台座4と耐熱凹凸基板6の分離の際にCNT層2はパターン部分のみ金属台座4に転写され、CNT層2は金属台座4の形状にあわせてより良好に自動的にカットされる。また、ろう材層3を金属台座4に形成しておくことでも、CNT層2は金属台座4の形状にあわせて自動的にカットされる。さらに、複数の金属台座4をCNT層2にろう付けし、耐熱凹凸基板6と金属台座4を分離すると、ろう材層3を全面に形成した場合でもパターン状に形成した場合でも、CNT層2は各々の金属台座4に合わせて自動的にカットされる。

#### 【0043】

以下の実施例1~7は、図2に示した製造方法に基づいて作製したCNTデバイスに係るものであって、当該各CNTデバイスの観察結果、評価結果等を示すものである。

#### 【0044】

(実施例1)

本発明の実施例1として、本発明の実施形態に係るCNTデバイスの製造方法(図2)より、X線装置のエミッタに適用可能なCNTデバイス1a、1bを製造した。この実施例では、耐熱凹凸基板6としてSi基板、金属台座4として6mm厚さ4.5mmの銅台座、ろう材としてAg-Cu合金を用いた。また、触媒7はFeを用い、担体層8は $\text{AlO}_x$ を用いた。

#### 【0045】

まず、紙やすりで表面を削ったSi基板をフッ酸で処理して $\text{SiO}_2$ を除去した。その後、80の2wt%NaOH/20vol%イソプロピルアルコール水溶液中で30分異方性エッチングにより、 $5\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ のテクスチャを形成した(STEP1)。次に、Si基板表面に、RFマグネトロンスパッタを用いて、 $\text{Fe}\ 4\text{nm}/\text{Al}\ 15\text{nm}$ を担持した(STEP2)。Alは空気と接触した際に酸化され、 $\text{AlO}_x$ となった。

#### 【0046】

触媒を担持したSi基板を、円管型CVD反応管内に設置して、 $\text{H}_2/\text{Ar}$ 流通下で700まで加熱して10分間アニールした後、 $\text{C}_2\text{H}_2\ 1.0\text{Torr}/\text{H}_2\ 10\text{To}$

10

20

30

40

50

rr / Ar balance ( $P_{total} = 76 \text{ Torr}$ )を導入し、700 で1分間CNTを合成した(STEP 3)。

【0047】

Si基板上に成長させたCNT上に、真空中(例えば、 $10^{-4} \text{ Pa}$ )にてAgとCuを共蒸着させて、CNT層2表面にろう材層3(Ag-Cu合金)を形成した(STEP 4)。CNTデバイス1a、1bのろう材層は、蒸着源のAgとCuの仕込み量を変えることで制御し、蒸着源のAgとCuがなくなるまで蒸着を実施した。CNTデバイス1a、1bの蒸着時間はそれぞれ60秒と30秒であり、ろう材層3の厚さはそれぞれ10.6  $\mu\text{m}$ 、3.3  $\mu\text{m}$ であった。

【0048】

ろう材層3に金属台座4を設け、780、Ar 10 Torrの条件で、5分間(CNTデバイス1a)または11分間(CNTデバイス1b)加熱してCNT層2に金属台座4をろう付けした(STEP 5)。図3、4に示すように、CNTデバイス1a、1bのいずれも、CNT層2が剥離可能であり、CNT層2が金属台座4に転写された。ただし、CNTデバイス1a、1bの製造時に、金属台座4の表面全体に均一なCNT層2が転写されない場合があり、再現性に対する課題があった。

【0049】

次に、CNTデバイス1bのフィールドエミッション性能(以下、FE性能という。)を評価した。

【0050】

図5(a)に示すように、FE性能評価は、カソードにCNTデバイス1bを、アノードにITO膜(酸化スズドーパ酸化インジウム膜)付きのガラス基板9を用いて行った。厚さ500  $\mu\text{m}$ の石英ガラスをスペーサ10として両者を対向させ、 $10^{-5} \text{ Pa}$ の真空中で、掃引電圧0-1000Vを100サイクル印加したときの電流値を測定して、CNTデバイス1bのFE特性と寿命の評価を行った。図5(b)、(c)に示すように、電極間距離500  $\mu\text{m}$ 、印加電圧1000V、すなわち電界強度2V/ $\mu\text{m}$ でエミッション電流2.5mA以上(面積0.28  $\text{cm}^2$ 、電流密度8.8mA/ $\text{cm}^2$ 以上)が安定して得られ、CNTデバイス1bは、エミッタとしての特性および寿命が良好であった。

【0051】

(実施例2)

実施例2では、Ag-Cuろう材層の厚さが26.7  $\mu\text{m}$ のCNTデバイス11を作製した。この実施例では、耐熱凹凸基板6としてSi基板、金属台座4として6mm厚さ4.5mmの銅台座を用いた。なお、実施例2の説明において、実施例1と同様の工程(STEP 1~STEP 3の工程)については、詳細な説明を省略する(実施例3~7も同様である)。

【0052】

まず、CNT合成時のアニールが3分間、 $\text{C}_2\text{H}_2$ 分圧が0.5 Torrであったこと以外は、実施例1と同様にSTEP 1~STEP 3を実施し、Si基板上にCNTを合成した。そして、Si基板上に成長させたCNT上に、AgとCuを75秒間共蒸着させて、CNT層2表面にろう材層3(Ag-Cuろう材層)を形成した(STEP 4)。ろう材層3の形成は、Ag:Cu = 72:28 wt%で原料を用意し、真空中(例えば、 $10^{-4} \text{ Pa}$ )にて行った。

【0053】

ろう材層3に金属台座4を設け、800、Ar 10 Torrの条件で、5分間加熱してCNT層2に金属台座4をろう付けした(STEP 5)。ろう付け後、金属台座4をSi基板(耐熱凹凸基板6)から剥がして、実施例2のCNTデバイス11を製造した(STEP 6)。

【0054】

図6に示すように、金属台座4を剥離することで、金属台座4上にCNT層2が転写された(図6(b)の右上の図参照)。また、金属台座4の周囲のAg-Cu膜は、金属台

10

20

30

40

50

座 4 の側面部に付着した ( 図 6 ( b ) の左上、左下および右下の図参照 ) 。また、耐熱凹凸基板 6 から CNT 層 2 が剥離されたことで、剥離後の耐熱凹凸基板 6 では、基板表面が露出した状態となった ( 図 6 ( b ) の左上の図参照 ) 。

【 0 0 5 5 】

( 実施例 3 )

実施例 3 では、Ag ろう材層の厚さが  $35.3 \mu\text{m}$  の CNT デバイス 1 2 を作製した。この実施例では、ろう材の種類が異なることを除いて、実施例 2 と同様の方法で CNT デバイス 1 2 を作製した。

【 0 0 5 6 】

まず、実施例 2 の STEP 1 ~ STEP 3 と同様の方法で、Si 基板の上に CNT を合成した。そして、Si 基板の上に成長させた CNT 上に、真空中 ( 例えば、 $10^{-4} \text{Pa}$  ) にて Ag を 40 秒間蒸着させて、CNT 層 2 表面にろう材層 3 ( Ag ろう材層 ) を形成した ( STEP 4 ) 。

10

【 0 0 5 7 】

ろう材層 3 に金属台座 4 を設け、 $800^\circ\text{C}$ 、Ar  $10 \text{Torr}$  の条件で、5 分間加熱して CNT 層 2 に金属台座 4 をろう付けした ( STEP 5 ) 。ろう付け後、金属台座 4 を Si 基板 ( 耐熱凹凸基板 6 ) から剥がして、実施例 3 の CNT デバイス 1 2 を製造した ( STEP 6 ) 。

【 0 0 5 8 】

図 7 に示すように、金属台座 4 を剥離することで、金属台座 4 上に CNT 層 2 が転写された ( 図 7 ( b ) の右上の図参照 ) 。また、金属台座 4 の周囲の Ag 膜は、金属台座 4 の側面部に付着した ( 図 7 ( b ) の左上、左下および右下の図参照 ) 。また、耐熱凹凸基板 6 から CNT 層 2 が剥離されたことで、剥離後の耐熱凹凸基板 6 では、基板表面が露出した状態となった ( 図 7 ( b ) の左上の図参照 ) 。

20

【 0 0 5 9 】

( 実施例 4 )

実施例 4 では、ろう付け時間の異なる 3 つの CNT デバイス 1 3 a ~ 1 3 c を作製した。この実施例では、ろう材層の厚さとろう付け温度とろう付け時間が異なることを除いて、実施例 1 と同様の方法で CNT デバイス 1 3 a ~ 1 3 c を作製した。

【 0 0 6 0 】

まず、実施例 1 の STEP 1 ~ STEP 3 と同様の方法で、Si 基板の上に CNT を合成した。そして、Si 基板の上に成長させた CNT 上に、真空中 ( 例えば、 $10^{-4} \text{Pa}$  ) にて Ag と Cu を 30 秒間共蒸着させて、CNT 層 2 表面にろう材層 3 ( Ag - Cu ろう材層 ) を形成した ( STEP 4 ) 。CNT デバイス 1 3 a ~ 1 3 c のろう材層 3 の厚さは、それぞれ  $3.6 \mu\text{m}$ 、 $3.4 \mu\text{m}$ 、 $3.5 \mu\text{m}$  であった。

30

【 0 0 6 1 】

図 8 に示すように、ろう材層 3 に金属台座 4 を設け、 $800^\circ\text{C}$ 、Ar  $10 \text{Torr}$  の条件で、5 分、3 分または 1 分間加熱して CNT 層 2 に金属台座 4 をろう付けした ( STEP 5 ) 。ろう付け後、金属台座 4 を Si 基板 ( 耐熱凹凸基板 6 ) から剥がして、実施例 4 の CNT デバイス 1 3 a ~ 1 3 c を製造した ( STEP 6 ) 。

40

【 0 0 6 2 】

CNT デバイス 1 3 a ~ 1 3 c のいずれも、金属台座 4 を剥離することで、金属台座 4 上に CNT 層 2 が転写された。また、金属台座 4 の接触面の外側の Ag - Cu 膜と CNT 層 2 は、金属台座 4 には転写されずに耐熱凹凸基板 6 の表面に残った。また、耐熱凹凸基板 6 から CNT 層 2 が金属台座 4 の形状で剥離されたことで、剥離後の耐熱凹凸基板 6 では、金属台座 4 に対応した部分の基板表面が露出した状態となった。

【 0 0 6 3 】

図 9 に示すように、CNT デバイス 1 3 a、1 3 b では、金属台座 4 上の CNT 層 2 の表面の一部に、ろう材がしみ出した部分が確認されたが、CNT デバイス 1 3 c では、ほぼ見られなかった。つまり、SEM 像による表面観察では、CNT デバイス 1 3 c が最も

50

きれいにろう付けされたと考えられる。この結果より、ろう付け時間が長くなると、ろう材がCNT層2と耐熱凹凸基板6の界面まで浸透し、転写後のCNT層2の表面の一部がろう材で覆われてしまうおそれがあることがわかる。また、CNT層2の表面にろう材が流れ出しCNTがろう材で埋まってしまうと、CNTデバイスの電子放出性能が低下するおそれがある。

#### 【0064】

図10、11に、CNTデバイス13a~13cのFE性能評価結果を示す。FE性能評価は、実施例1のFE性能評価と同様に、カソードにCNTデバイス13a~13cのいずれかを、アノードにITO膜付きのガラス基板9を用いて行った(図5(a)参照)。厚さ500 $\mu$ mの石英ガラスをスペーサ10として両者を対向させ、 $10^{-5}$ Paの真空中で、掃引電圧0-1000Vを100サイクル印加したときの電流値を測定して、CNTデバイス13a~13cのFE特性と寿命の評価を行った。図10、11に示すように、エミッタとしての特性は、CNTデバイス13bが最も良い結果となった。この結果より、ろう材がCNT層2表面の一部に露出しているも、FE性能に問題がないことがわかる。よって、Ag-Cuろう材を用いた場合は、ろう付け条件は、ろう材層の厚さ1 $\mu$ m~50 $\mu$ mの範囲で、最適となるろう付け条件(温度と時間)が選択される。他のろう材を用いた場合は、ろう材の融点に応じてろう付けの温度と時間が適宜調整される。

10

#### 【0065】

(実施例5)

実施例5では、Ag-Cuろう材層の厚さの異なる3つのCNTデバイス14a~14cを作製した。

20

#### 【0066】

まず、実施例4のSTEP1~STEP3と同様の方法で、Si基板の上にCNTを合成した。そして、Si基板の上に成長させたCNT上に、真空中(例えば、 $10^{-4}$ Pa)にてAgとCuを共蒸着させて、CNT層2表面にろう材層3(Ag-Cuろう材層)を形成した(STEP4)。CNTデバイス14a~14cのろう材層3の蒸着時間はそれぞれ20秒、40秒、50秒であり、厚さはそれぞれ1.3 $\mu$ m、4.8 $\mu$ m、12.5 $\mu$ mであった。

#### 【0067】

図12に示すように、ろう材層3に金属台座4を設け、800、Ar 10 Torrの条件で、1分間加熱してCNT層2に金属台座4をろう付けした(STEP5)。ろう付け後、金属台座4をSi基板(耐熱凹凸基板6)から剥がして、実施例5のCNTデバイス14a~14cを製造した(STEP6)。

30

#### 【0068】

図13に、CNTデバイス14a~14cのCNT層2の表面SEM像を示す。CNTデバイス14aでは、ろう材層3とCNT層2は、金属台座4の形状で転写されたが、CNT層2の表面の多くにろう材がしみ出した。このことより、ろう材層3の膜厚が薄くなることで、ろう材がCNT層2に吸収されやすくなるおそれがあると考えられる。CNTデバイス14bでは、CNT層2が金属台座4の形状で、金属台座4の全面に均一に転写された。また、CNTデバイス14cでは、正方形のCNT層2が、ろう材層3が蒸着された状態で金属台座4に転写され、CNT層2(およびろう材層3)の一部は、金属台座4の周囲にまわりつくように転写された。すなわち、CNTデバイス14cでは、ろう材層3全体が金属台座4に転写された。そして、転写されたCNT層2の表面に一部ろう材がしみ出した部分が観察された。このことより、ろう材層3の膜厚が増加すると、ろう材が過剰となり、ろう材の一部がCNT層2の表面にしみ出すおそれがあると考えられる。

40

#### 【0069】

図14、15に、CNTデバイス14a~14cのFE性能評価結果を示す。FE性能評価は、実施例1のFE性能評価と同様に、カソードにCNTデバイス14a~14cのいずれかを、アノードにITO膜付きのガラス基板9を用いて行った(図5(a)参照)

50

。厚さ500 $\mu\text{m}$ の石英ガラスをスペーサ10として両者を対向させ、 $10^{-5}\text{Pa}$ の真空中で、掃引電圧0 - 1000Vを100サイクル印加したときの電流値を測定して、CNTデバイス14a~14cのFE特性と寿命の評価を行った。

【0070】

CNTデバイス14aは、SEMによる観察では、大部分でろう材の表面へのしみ出しが確認されたにもかかわらず、1.1mA程度の良好な性能が確認された。CNTデバイス14bは、初期に大電流が流れ、その後電流量が低下したものの、100サイクル後も良好な性能を維持した。CNTデバイス14cは、FE性能が0.27mA程度であり、他のCNTデバイス14a、14bと比較してFE性能が低かった。

【0071】

(実施例6)

実施例6では、ろう付け温度とろう付け時間の異なる2つのCNTデバイス15a、15bを作製した。

【0072】

まず、実施例4のSTEP1~STEP3と同様の方法で、Si基板の上にCNTを合成した。そして、Si基板の上に成長させたCNT上に、真空中(例えば、 $10^{-4}\text{Pa}$ )にてAgとCuを共蒸着させて、CNT層2表面にろう材層3(Ag-Cuろう材層)を形成した(STEP4)。CNTデバイス15a、15bのろう材層3の蒸着時間はそれぞれ20秒、30秒であり、厚さはそれぞれ1.2 $\mu\text{m}$ 、1.0 $\mu\text{m}$ であった。

【0073】

図16に示すように、ろう材層3に金属台座4を設けて、CNT層2に金属台座4をろう付けした。CNTデバイス15aは、820、Ar 10Torrの条件で、5分間加熱してろう付けし、CNTデバイス15bは、800、Ar 10Torrの条件で、30分間加熱してろう付けした(STEP5)。ろう付け後、金属台座4をSi基板(耐熱凹凸基板6)から剥がして、実施例6のCNTデバイス15a、15bを製造した(STEP6)。

【0074】

CNTデバイス15a、15bのいずれも、CNT層2の表面に若干ろう材がしみ出していたが、CNT層2は、金属台座4の形状で転写された。

【0075】

(実施例7)

実施例7のCNTデバイス16a、16bは、図17に示すように、CNT層2上のろう材層3に複数の金属台座4を配置して、金属台座4にCNT層2をろう付けしたものである。

【0076】

まず、実施例4のSTEP1~STEP3と同様の方法で、Si基板の上にCNTを合成した。そして、Si基板の上に成長させたCNT上に、真空中(例えば、 $10^{-4}\text{Pa}$ )にてAgとCuを共蒸着させて、CNT層2表面にろう材層3(Ag-Cuろう材層)を形成した(STEP4)。CNTデバイス16a、16bのろう材層3の蒸着時間はそれぞれ30秒、40秒であり、厚さはそれぞれ4.8 $\mu\text{m}$ 、4.5 $\mu\text{m}$ であった。

【0077】

図18に示すように、ろう材層3に複数の金属台座4を設け、800、Ar 10Torrの条件で、1分間加熱してCNT層2に金属台座4をろう付けした(STEP5)。ろう付け後、金属台座4をSi基板(耐熱凹凸基板6)から剥がして、実施例7のCNTデバイス16a、16bを製造した(STEP6)。

【0078】

CNTデバイス16aでは、ろう材層3が、金属台座4の形状の形に自動的にカットされ、金属台座4の形に合わせてCNT層2が金属台座4で転写された。CNT層2の表面にろう材が若干しみ出していた。また、CNTデバイス16bでは、耐熱凹凸基板6側のろう材層3の形状が乱れたものの、CNT層2が金属台座4全面に均一にはみださずに転

10

20

30

40

50

写された。CNT層2の表面にろう材のしみ出しは確認されなかった。

【0079】

実施例1から実施例7のろう付け条件と、FE性能評価結果を表1に示す。表1に示すように、Ag-Cuろう材を用いた際は、例えば、ろう材層3の膜厚は $1\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ 、好ましくは $3\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ の範囲で、温度は $780 \sim 820$ の範囲で、時間は30分以内の範囲で選ぶことができる。

【0080】

【表1】

10

実施例	ろう材	膜厚	温度	時間	転写	性能
実施例1(1a)	Ag-Cu	10.6 $\mu\text{m}$	780 $^{\circ}\text{C}$	5 min	$\Delta$	
実施例1(1b)	Ag-Cu	3.3 $\mu\text{m}$	780 $^{\circ}\text{C}$	11 min	$\Delta$	$\bigcirc$
実施例2	Ag-Cu	26.7 $\mu\text{m}$	800 $^{\circ}\text{C}$	5 min	$\bigcirc$	
実施例3	Ag	35.3 $\mu\text{m}$	800 $^{\circ}\text{C}$	5 min	$\bigcirc$	
実施例4(13a)	Ag-Cu	3.6 $\mu\text{m}$	800 $^{\circ}\text{C}$	5 min	$\bigcirc$	$\bigcirc$
実施例4(13b)	Ag-Cu	3.4 $\mu\text{m}$	800 $^{\circ}\text{C}$	3 min	$\bigcirc$	$\odot$
実施例4(13c)	Ag-Cu	3.5 $\mu\text{m}$	800 $^{\circ}\text{C}$	1 min	$\odot$	$\bigcirc$
実施例5(14a)	Ag-Cu	1.3 $\mu\text{m}$	800 $^{\circ}\text{C}$	1 min	$\Delta$	$\bigcirc$
実施例5(14b)	Ag-Cu	4.8 $\mu\text{m}$	800 $^{\circ}\text{C}$	1 min	$\odot$	$\bigcirc$
実施例5(14c)	Ag-Cu	12.5 $\mu\text{m}$	800 $^{\circ}\text{C}$	1 min	$\bigcirc$	$\Delta$
実施例6(15a)	Ag-Cu	1.2 $\mu\text{m}$	820 $^{\circ}\text{C}$	5 min	$\bigcirc$	
実施例6(15b)	Ag-Cu	1.0 $\mu\text{m}$	800 $^{\circ}\text{C}$	30 min	$\bigcirc$	
実施例7(16a)	Ag-Cu	4.8 $\mu\text{m}$	800 $^{\circ}\text{C}$	1 min	$\bigcirc$	
実施例7(16b)	Ag-Cu	4.5 $\mu\text{m}$	800 $^{\circ}\text{C}$	1 min	$\bigcirc$	

20

30

【0081】

(比較例)

比較例のCNTデバイス17は、CNT層2の表面に直接集電体(銅薄膜18)を設けたものである。

【0082】

まず、紙やすりで表面を削ったSi基板をフッ酸で処理して $\text{SiO}_2$ を除去した。その後、80の2wt%NaOH/20vol%イソプロピルアルコール水溶液中で、Si基板表面を30分エッチングし、 $5\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ のテクスチャを形成した。次に、Si基板表面に、RFマグネトロンスパッタを用いて、 $\text{Fe} \ 4\text{nm} / \text{Al} \ 15\text{nm}$ を担持した。

40

【0083】

触媒を担持したSi基板を、円管型CVD反応管内に設置して、 $\text{H}_2 / \text{Ar}$ 流通下で700まで加熱して3分間アニールした後、 $\text{C}_2\text{H}_2 \ 0.5\text{Torr} / \text{H}_2 \ 10\text{Torr} / \text{Ar} \ \text{balance} (P_{\text{total}} = 76\text{Torr})$ を導入し、700で1分間CNTを合成した。

【0084】

Si基板上に成長させたCNT上に、真空中(例えば、 $10^{-4}\text{Pa}$ )にてCuを1分間蒸着させて、CNT層2表面に銅薄膜18を形成した。そして、Si基板から銅薄膜18

50

を剥がして、比較例のCNTデバイス17を作製した。

【0085】

図19に示すように、銅薄膜18をSi基板(耐熱凹凸基板6)から剥がすことでCNTデバイス17を作製することができた(図19の左側の成功例参照)。しかし、銅薄膜18は、10 $\mu$ m程度の薄膜のため、破れやすく、ハンドリングが困難であった。よって、耐熱凹凸基板6から銅薄膜18を剥がす際に、銅薄膜18が破れてしまう場合(図19の失敗例の左上および左下の図参照)や、銅薄膜18が破れて耐熱凹凸基板6から剥がせない場合(図19の失敗例の右上の図参照)があった。

【0086】

(参考例)

参考例のCNTデバイス19a、19bは、平滑な耐熱基板6'上にCNT層2'を形成したものである。

【0087】

まず、Si基板表面に、RFマグネトロンスパッタを用いて、Fe 4nm/Al 15nmを担持した(STEP2)。

【0088】

触媒を担持したSi基板を、円管型CVD反応管内に設置して、H<sub>2</sub>/Ar流通下で700 $^{\circ}$ Cまで加熱して10分間アニールした後、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 1.0 Torr/H<sub>2</sub> 1.0 Torr/Ar balance (P<sub>total</sub> = 76 Torr)を導入し、700 $^{\circ}$ Cで1分間または2分間CNTを合成した(STEP3)。1分間CNTを合成したCNTデバイス19aは、CNT層2'の厚さが10 $\mu$ mであった。また、2分間CNTを合成したCNTデバイス19bは、CNT層2'の厚さが63 $\mu$ mであった。

【0089】

Si基板上に成長させたCNT上に、AgとCuを30秒間共蒸着させて、CNT層2'表面にろう材層3(Ag-Cuろう材層)を形成した(STEP4)。ろう材層3の形成は、Ag:Cu = 72:28wt%で原料を用意し、真空中(例えば、10<sup>-4</sup>Pa)にて行った。CNTデバイス19a、19bのろう材層3の膜厚は、それぞれ3.5 $\mu$ m、3.3 $\mu$ mであった。

【0090】

ろう材層3に金属台座4を設け、800 $^{\circ}$ C、Ar 10 Torrの条件で、1分間加熱してCNT層2'に金属台座4をろう付けした(STEP5)。ろう付け後、金属台座4をSi基板から剥がして、参考例のCNTデバイス19a、19bを製造した(STEP6)。

【0091】

図20に示すように、参考例のCNTデバイス19a、19bは、金属台座4にCNT層2'が転写された。しかし、金属台座4表面に、均一なCNT層2'を転写することが困難であった。これは、平滑な耐熱基板6'上では、CNT層2'の表面も平滑な表面となり、その上に蒸着されたろう材層3が剥がれやすくなっているからであると考えられる。また、金属台座4に転写後のCNT層2'の表面は、実施例のCNT層2と比較して、平坦な表面を有していた。

【0092】

図21に示すように、耐熱基板6'上に形成されたCNT層2'の表面は、実施例のCNT層2と比較して、平坦な表面を有していた。また、CNT層2'上に形成されたろう材層3には、ひび割れが観察された。これは、CNT層2'の表面が平滑であることにより、CNT層2'からろう材層3が剥がれやすくなっていることによるものと考えられる。

【0093】

図22に示すように、参考例のCNTデバイス19a、19bは、実施例のCNTデバイスと比較して、FE性能が1桁~2桁低かった。

【0094】

< CNTデバイス1の製造方法の他例 >

10

20

30

40

50

次に、図 23 に基づいて、本発明の実施形態に係る CNT デバイス 1 の製造方法の他例について、詳細に説明する。なお、図 2 と同様のものには、同一符号を引用する等により詳細な説明を適宜省略し、主に図 2 との差異点を中心に説明する。

【0095】

図 23 においては、図 2 と同様の STEP 1 ~ STEP 3 を経た後、CNT 層 2 上に第 1 ろう材層 31 を形成する (STEP 4a)。そして、第 1 ろう材層 31 上に第 2 ろう材層 32 を形成する (STEP 4b)。これにより、CNT 層 2 側に形成されている第 1 ろう材層 31 と、金属台座 4 側に形成されている第 2 ろう材層 32 と、を有した多層構造の ろう材層 3 が構成されることとなる。

【0096】

第 1, 第 2 ろう材層 31, 32 それぞれは、図 2 の ろう材層 3 と同様の手法を適宜適用して形成することが可能である。また、第 1, 第 2 ろう材層 31, 32 において、それぞれ異なる組成の ろう材を適用する場合、融点の異なる ろう材を適用することが挙げられる。具体例としては、CNT 層 2 に近接する第 1 ろう材層 31 には比較的高融点の ろう材 (後述実施例 8 では Cu) を適用し、当該 CNT 層 2 から離反した第 2 ろう材層 32 には比較的低融点の ろう材 (後述実施例 8 では Ag - Cu 合金) を適用することが挙げられる。

【0097】

次に、CNT 層 2 に金属台座 4 を ろう付けする (STEP 5a)。ろう付けは、第 2 ろう材層 32 の ろう材が融ける温度に加熱して行われる。第 2 ろう材 32 において、Ag - Cu 合金を用いた場合は Ag - Cu 合金の融点が 779 のため 779 以上に加熱して ろう付けするのが好適であり、他の ろう材を用いた場合は ろう材の融点に応じて ろう付け温度が調整される。

【0098】

そして、CNT 層 2 に第 2 ろう材層 32 を介して金属台座 4 を ろう付けした後、耐熱凹凸基板 6 が CNT 層 2 から剥がされ、CNT デバイス 1' となる (STEP 6a)。

【0099】

第 1, 第 2 ろう材層 31, 32 は、金属台座 4 側に設けてもよい。この場合、まず第 2 ろう材層 32 を金属台座 4 上に形成してから、当該第 2 ろう材層 32 上に第 1 ろう材層 31 を形成することが挙げられる。

【0100】

以下の実施例 8 は、図 23 に示した製造方法に基づいて作製した CNT デバイスに係るものであって、当該 CNT デバイスの観察結果、評価結果等を示すものである。

【0101】

(実施例 8)

実施例 8 の CNT デバイス 20 は、実施例 7 と同様に、CNT 層 2 上の ろう材層 3 (実施例 8 では第 2 ろう材層 32) に複数の金属台座 4 を配置して、金属台座 4 に CNT 層 2 を ろう付けしたものである。

【0102】

まず、実施例 1 の STEP 1 ~ STEP 3 と同様の方法で、Si 基板上に CNT を合成した。なお、ステップ 3 の CNT の合成においては、 $C_2H_2$  76 Torr /  $H_2$  15 2 Torr / Ar balance ( $P_{total} = 760$  Torr) を導入し、700 で 1 分間 CNT を合成したものとする。

【0103】

次に、Si 基板上に成長させた CNT 上に、真空中 (例えば、 $10^{-4}$  Pa) にて Cu を蒸着させて、CNT 層 2 表面に第 1 ろう材層 31 (Cu ろう材層) を形成した (STEP 4a)。そして、第 1 ろう材層 31 上に、真空中 (例えば、 $10^{-4}$  Pa) にて Ag - Cu 合金 (銀ろう; BA g - 8) を蒸着させて、第 1 ろう材層 31 表面に第 2 ろう材層 32 (Ag - Cu ろう材層) を形成した (STEP 4b)。これにより、CNT 層 2 表面には、2 層構造の ろう材層 3 (すなわち、Cu ろう材層と Ag - Cu ろう材層) が形成されている状態である。なお、CNT デバイス 20 の第 1, 第 2 ろう材層 31, 32 の蒸着時間は

10

20

30

40

50



それぞれ10秒であり、厚さはそれぞれ0.5 $\mu$ m(ろう材層3の合計厚さは1.0 $\mu$ m)であった。

【0104】

次に、実施例7と同様に、ろう材層3(実施例8では第2ろう材層32)に複数の金属台座4を設け、800、Ar 10 Torrの条件で、1分間加熱してCNT層2に金属台座4をろう付けした(STEP 5a)。ろう付け後、金属台座4をSi基板(耐熱凹凸基板6)から剥がして、実施例8のCNTデバイス20を製造した(STEP 6a)。

【0105】

【表2】

実施例		ろう材	膜厚	温度	時間	転写	性能
実施例8(20)	第1ろう材層31	Cu	0.5 $\mu$ m	800 $^{\circ}$ C	1min	◎	
	第2ろう材層32	Ag-Cu	0.5 $\mu$ m	800 $^{\circ}$ C	1min		

10

20

【0106】

CNTデバイス20では、ろう材層3が、金属台座4の形状の形に自動的にカットされ、図24に示すように、金属台座4の形に合わせてCNT層2が金属台座4で転写された。また、耐熱凹凸基板6側のろう材層3の形状はほぼ乱れず、CNT層2が金属台座4全面に均一にはみださずに転写された。CNT層2の表面にろう材のしみ出しは確認されなかった。

【0107】

前記のように、ろう材のしみ出しが生じなかった理由としては、ろう材層3のうち第1ろう材層31が比較的高融点であるため、当該第1ろう材層31がバリア層として機能することとなり、ろう材のCNT層2への過剰なしみ込みが抑制されたことが判った。

30

【0108】

以上のような、本発明の実施形態に係るCNTデバイス1およびCNTデバイス1の製造方法によれば、CNTデバイス1の取扱いが容易になる。つまり、CNT層2に直接ろう材層3を設けることで、薄膜形状に生成したCNTを熱処理で任意の部品に接合できる。

【0109】

CNT層2にろう材層3を直接形成することで、CNT層2とろう材層3の間には、CNTにろう材がしみ込んだ混合層5が形成される。これにより、CNT層2とろう材層3間の電気抵抗が低くなり、CNT層2とろう材層3の接着性が向上する。また、ろう材層3と金属台座4をろう付けする際には、ろう材層3が融解して、ろう材層3の金属台座4と接する面の凹凸が吸収される。これにより、ろう材層3と金属台座4の間の電気抵抗が低くなり、接合も強固になる。結果として、CNT層2と金属台座4の導電性や接着性が向上する。したがって、CNTデバイス1をエミッタに適用した際、高電界によりエミッタが飛散することが抑制される。

40

【0110】

さらに、ろう材層3に、金属ろう材を用いることで、CNTデバイス1が真空中に備えられた場合でもろう材層3からのガス放出が抑制される。

50

## 【0111】

また、ろう材層3において、CNT層2側に形成された第1ろう材層31と、金属台座4側に形成され当該第1ろう材層31よりも低融点の第2ろう材層32と、を有した多層構造にした場合には、ろう材のCNT層2への過剰なしみ込みが抑制される。

## 【0112】

また、CNT層2を耐熱凹凸基板6上に形成することで、CNTデバイス1のCNT層2表面の凹凸を容易に制御することができる。その結果、エミッタ性能に優れたCNTデバイス1を製造することができる。また、CNT層2を耐熱凹凸基板6上に形成することで、耐熱凹凸基板6上のCNT層2表面に凹凸が形成される。この凹凸面上にろう材層3を設けることで、CNT層2とろう材層3の接合が強固になり、金属台座4へのCNT層2の転写が良好になる。

10

## 【0113】

また、CNT層2から耐熱凹凸基板6を剥がす前に、CNT層2に金属台座4を固定することで、CNT層2の変形を防止することができ、CNTデバイス1を装置に組み込む際のハンドリングが容易となる。具体的に説明すると、X線管にエミッタを組み込む際には、金属台座4を装置内に取り付けることで、容易にエミッタをX線管に組み込むことができる。また、従来のように、CNT層2に直接銅薄膜18を設けた場合(図19参照)は、出来上がったデバイスの厚さ(銅薄膜18の厚さ)が10 $\mu$ m程度であり、X線管にエミッタとして搭載する際には、他の部品で薄膜の端部を挟み込んで固定するなどする必要があった。その結果、固定部の大型化が避けられず、X線管の小型化を阻害する要因となっていた。これに対して、本発明の実施形態に係るCNTデバイス1は、ハンドリングを容易(延いては、CNTデバイス1の固定部を簡略化)とすることで、X線管などの装置の小型化を実現できる。

20

## 【0114】

また、耐熱凹凸基板6に形成したCNT層2の上に、ろう材層3を介して複数の金属台座4をろう付けすることで、複数のCNTデバイス1を容易に製造することができ、CNTデバイス1の製造コストを著しく低下させることができる(例えば、図17参照)。

## 【0115】

また、本発明の実施形態に係るCNTデバイス1は、耐熱凹凸基板6の表面凹凸に対応した凹凸をCNT層2表面に形成することができるので、CNT層2の表面凹凸形状を容易に制御することができる。また、耐熱凹凸基板6を、再利用可能な鋳型基板とすることで、CNTデバイス1の製造コストを低減できる。

30

## 【0116】

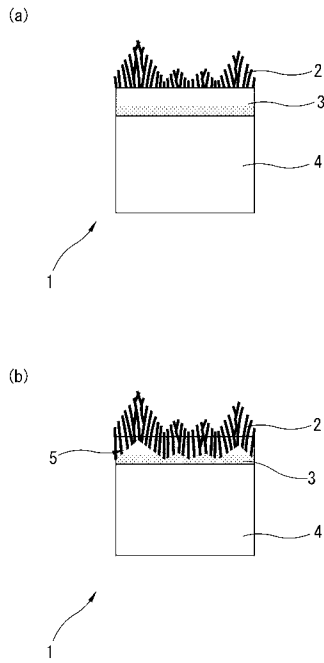
また、CVDでCNT層2を形成することで、CNTの集合体や、耐熱凹凸基板6(すなわち、CNT層2表面)に対して垂直配向したCNTの集合体を含むCNT層2を形成することができる。

## 【0117】

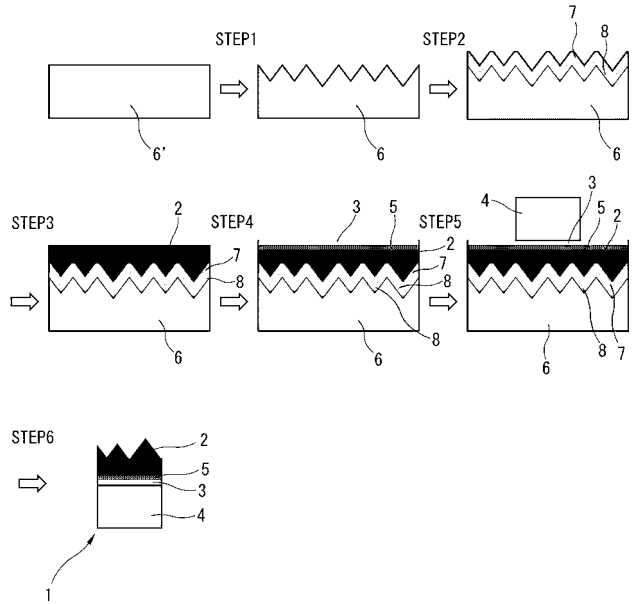
以上、具体的な実施形態を示して本発明の炭素-金属構造体および炭素-金属構造体の製造方法について説明したが、本発明の炭素-金属構造体および炭素-金属構造体の製造方法並びに本発明の実施形態に係る炭素-金属構造体を備えた電子エミッタおよびX線管は、実施形態に限定されるものではなく、その特徴を損なわない範囲で適宜設計変更が可能であり、設計変更されたものも、本発明の技術的範囲に属する。

40

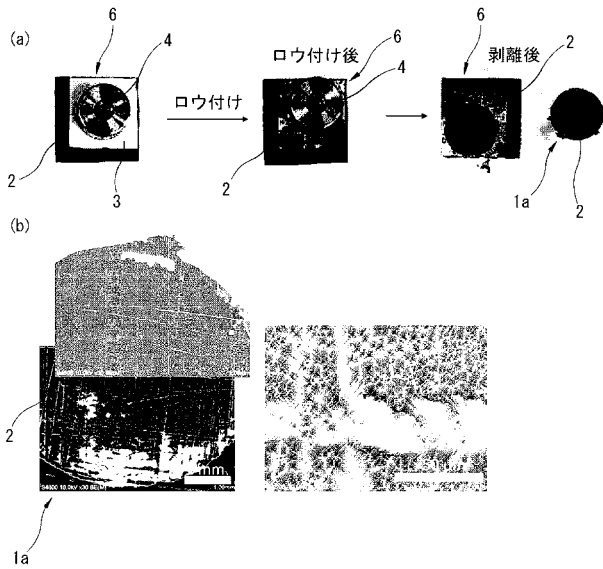
【 図 1 】



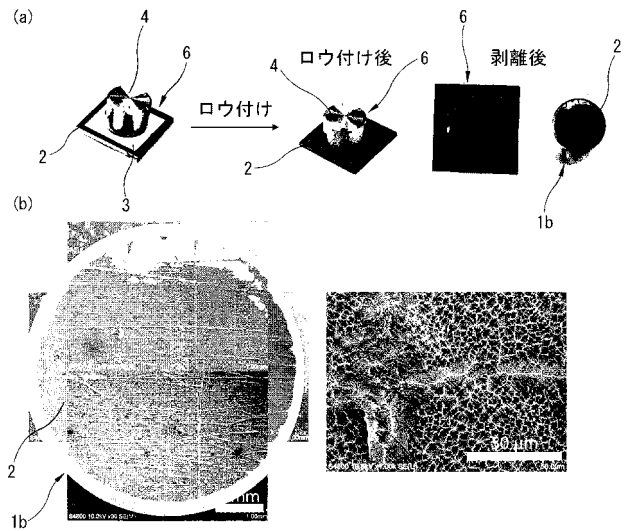
【 図 2 】



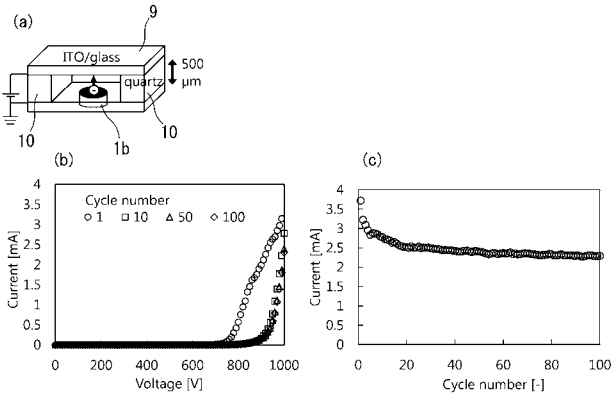
【 図 3 】



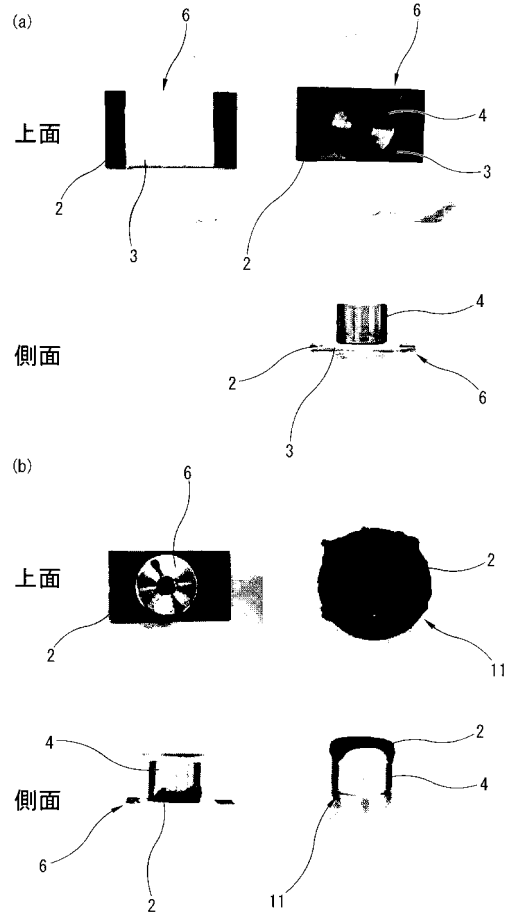
【 図 4 】



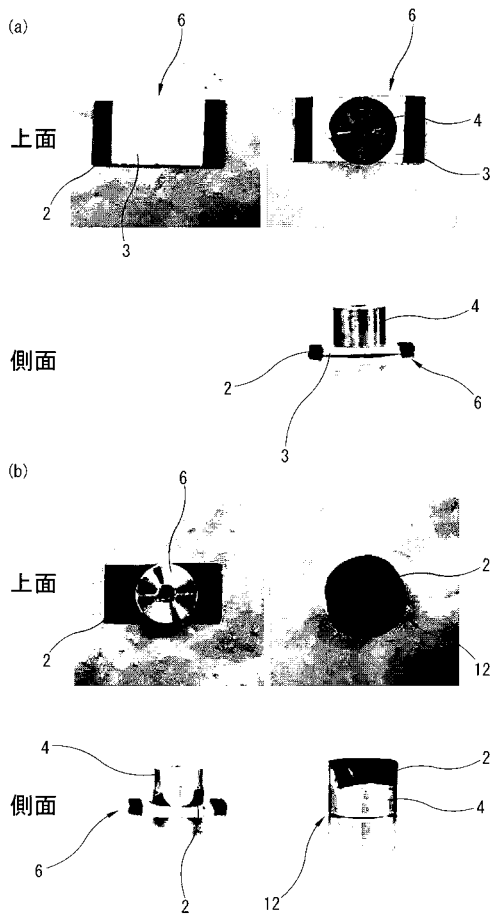
【 図 5 】



【 図 6 】



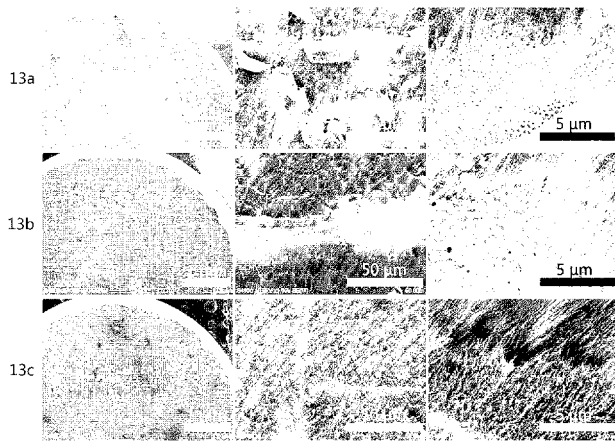
【 図 7 】



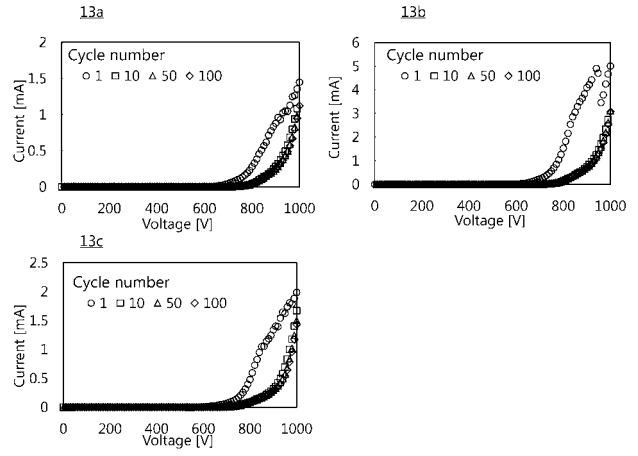
【 図 8 】

ろう材層の No.	膜厚 [μm]	ろう付け		剥離後	
		ろう付け前	時間 [min]		ろう付け後
13a	3.6		5		
13b	3.4		3		
13c	3.5		1		

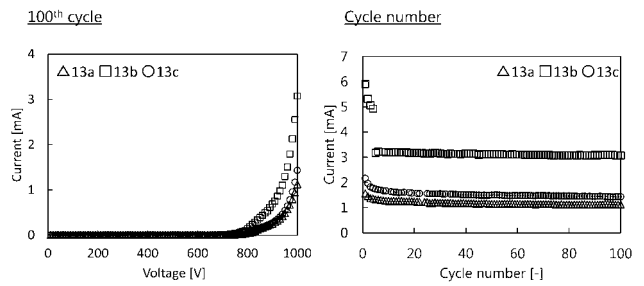
【 図 9 】



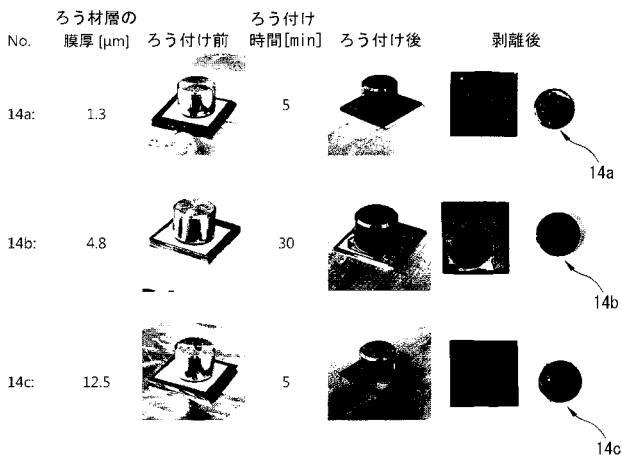
【 図 1 0 】



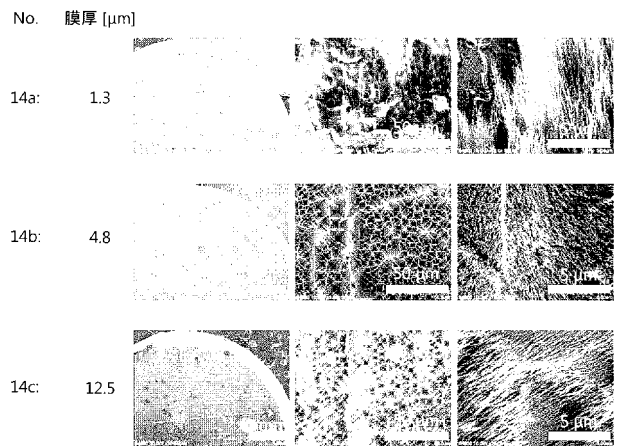
【 図 1 1 】



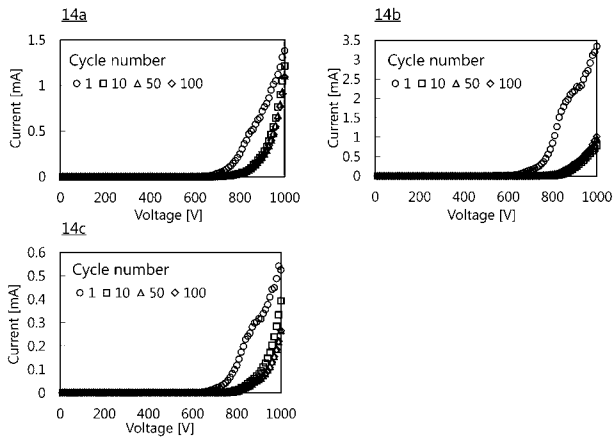
【 図 1 2 】



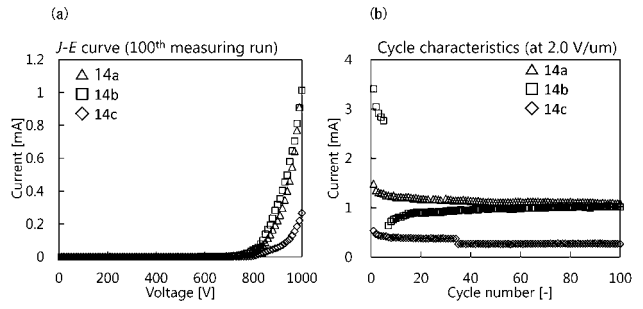
【 図 1 3 】



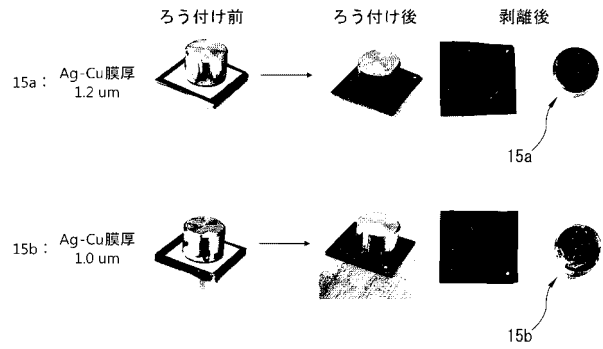
【 図 1 4 】



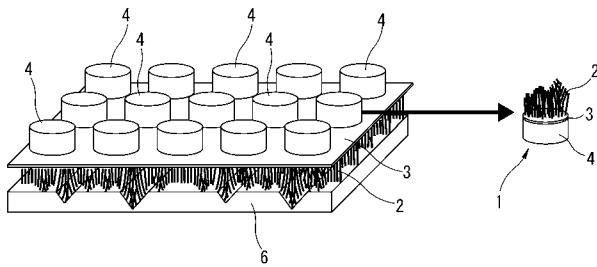
【 図 1 5 】



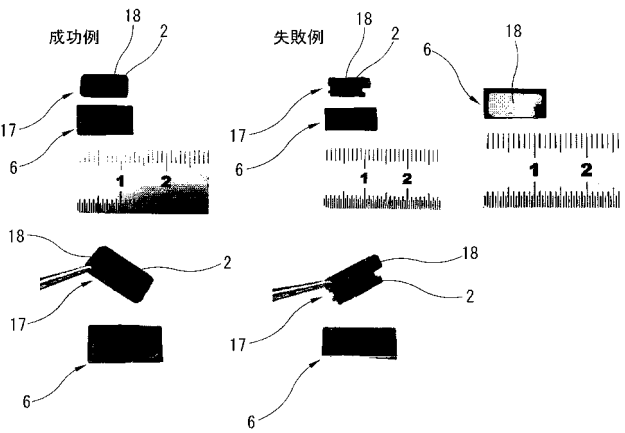
【 図 1 6 】



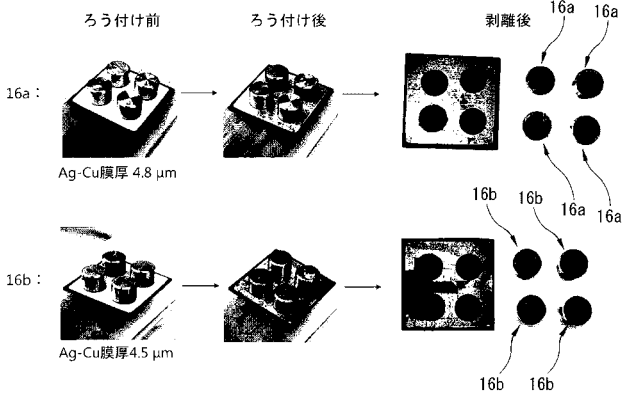
【 図 1 7 】



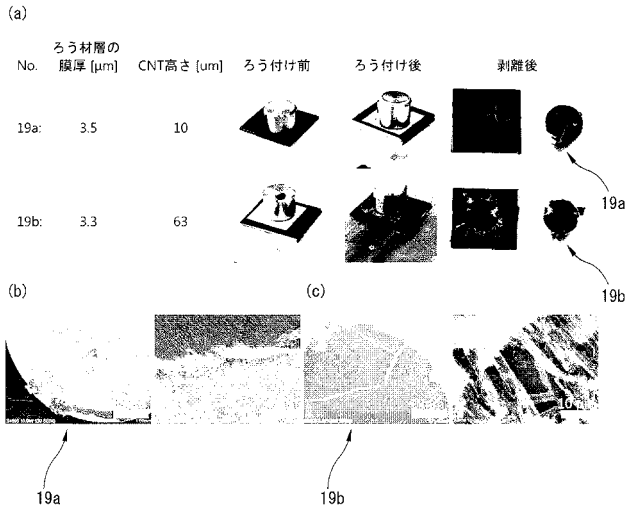
【 図 1 9 】



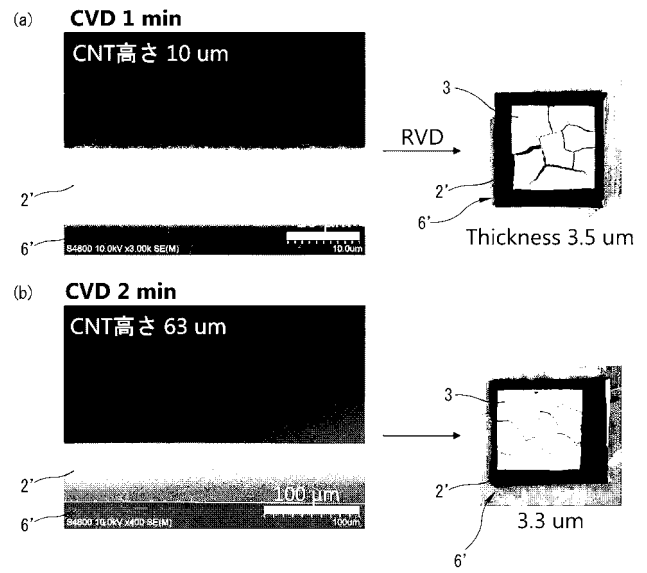
【 図 1 8 】



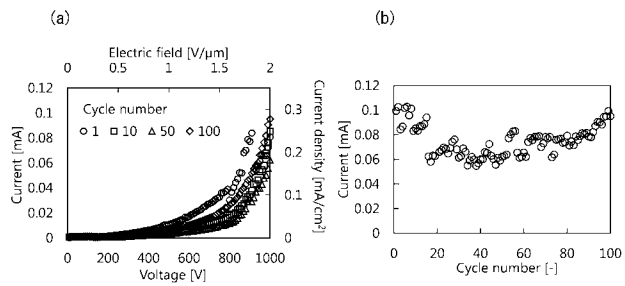
【 図 2 0 】



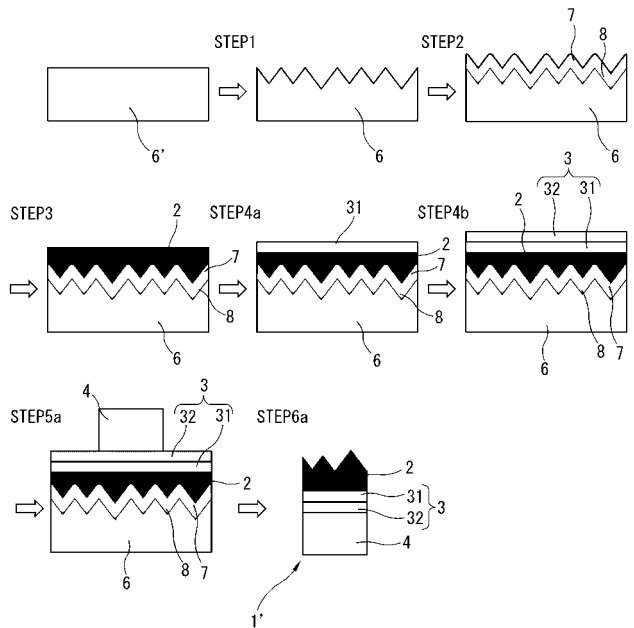
【 図 2 1 】



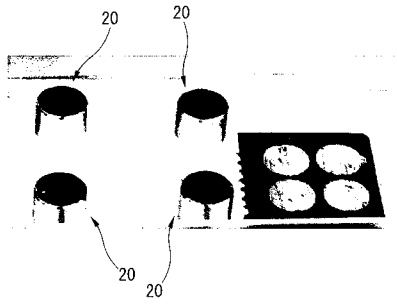
【 図 2 2 】



【 図 2 3 】



【 図 2 4 】





## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/041284

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> H01J 35/06(2006.01)i; B82Y 30/00(2011.01)i; B82Y 40/00(2011.01)i; H01J 9/02(2006.01)i; H01J 1/304(2006.01)i FI: H01J1/304; H01J9/02 B; H01J35/06 B; B82Y30/00; B82Y40/00 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01J35/06; B82Y30/00; B82Y40/00; H01J9/02; H01J1/304		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Published examined utility model applications of Japan	1922-1996	
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020	
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020	
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020	
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
<b>Category*</b>	<b>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</b>	<b>Relevant to claim No.</b>
X	JP 2005-74472 A (JFE ENGINEERING CORP.) 24.03.2005 (2005-03-24) paragraphs [0032]- [0033], [0038]-[0041], fig. 1	1, 3-4, 6-7, 9-11
Y		8, 13, 15
A		2, 5, 12, 14, 16
X	JP 2003-59391 A (NORITAKE ITRON CORP.) 28.02.2003 (2003-02-28) paragraphs [0013]- [0027], fig. 1-5	1, 4, 6-7
Y		2, 8
A		3, 5, 9-16
Y	JP 2004-214164 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 29.07.2004 (2004-07-29)	2
Y	JP 2001-250496 A (RIGAKU DENKI KK) 14.09.2001 (2001-09-14) paragraph [0009]	8
Y	WO 2005/007571 A1 (AKAMATSU, Norio, NISHIKADO, Hiroshi) 27.07.2005 (2005-01-27) page 6, lines 3-6, page 24, line 25 to page 25, line 3	13, 15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
* Special categories of cited documents:		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"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
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 06 January 2020 (06.01.2020)	Date of mailing of the international search report 21 January 2020 (21.01.2020)	
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer  Telephone No.	

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2019/041284

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2005-74472 A	24 Mar. 2005	(Family: none)	
JP 2003-59391 A	28 Feb. 2003	(Family: none)	
JP 2004-214164 A	29 Jul. 2004	US 2004/0195950 A1 paragraphs [0046], [0060] CN 1512536 A KR 10-2004-0057420 A	
JP 2001-250496 A	14 Sep. 2001	US 2001/0019601 A1 paragraph [0021]	
WO 2005/007571 A1	27 Jan. 2005	US 2007/0031317 A1 paragraphs [0043], [0188]-[0195] EP 1652815 A1 CA 2533269 A1 CN 1819970 A AU 2003304345 A1	

## 国際調査報告

国際出願番号

PCT/JP2019/041284

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01J 35/06(2006.01)i; B82Y 30/00(2011.01)i; B82Y 40/00(2011.01)i; H01J 9/02(2006.01)i; H01J 1/304(2006.01)i FI: H01J1/304; H01J9/02 B; H01J35/06 B; B82Y30/00; B82Y40/00									
B. 調査を行った分野									
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01J35/06; B82Y30/00; B82Y40/00; H01J9/02; H01J1/304									
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020年</td> </tr> </table>		日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2020年	日本国実用新案登録公報	1996-2020年	日本国登録実用新案公報	1994-2020年
日本国実用新案公報	1922-1996年								
日本国公開実用新案公報	1971-2020年								
日本国実用新案登録公報	1996-2020年								
日本国登録実用新案公報	1994-2020年								
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）									
C. 関連すると認められる文献									
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号							
X Y A	JP 2005-74472 A (JFEエンジニアリング株式会社) 24.03.2005 (2005-03-24) [0032] - [0033]、[0038] - [0041]、図1	1, 3-4, 6-7, 9-11  8, 13, 15 2, 5, 12, 14, 16							
X Y A	JP 2003-59391 A (ノリタケ伊勢電子株式会社) 28.02.2003 (2003-02-28) [0013] - [0027]、図1-5	1, 4, 6-7  2, 8 3, 5, 9-16							
Y	JP 2004-214164 A (三星エスディアイ株式会社) 29.07.2004 (2004-07-29) [0029]、[0043]	2							
Y	JP 2001-250496 A (理学電機株式会社) 14.09.2001 (2001-09-14) [0009]	8							
Y	WO 2005/007571 A1 (赤松 則男、西角 博) 27.01.2005 (2005-01-27) 6 ページ 3 - 6 行、24 ページ 25 行 - 25 ページ 3 行	13, 15							
<input type="checkbox"/> C権の続きにも文献が列挙されている。		<input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。							
* 引用文献のカテゴリー "A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの "E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの "L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） "O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 "P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの "X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの "Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの "Z" 同一パテントファミリー文献								
国際調査を完了した日  06.01.2020	国際調査報告の発送日  21.01.2020								
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官）  鳥居 祐樹 2G 4070  電話番号 03-3581-1101 内線 3226								

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2019/041284

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2005-74472 A	24.03.2005	(ファミリーなし)	
JP 2003-59391 A	28.02.2003	(ファミリーなし)	
JP 2004-214164 A	29.07.2004	US 2004/0195950 A1 [0046], [0060] CN 1512536 A KR 10-2004-0057420 A	
JP 2001-250496 A	14.09.2001	US 2001/0019601 A1 [0021]	
WO 2005/007571 A1	27.01.2005	US 2007/0031317 A1 [0043], [0188]-[0195] EP 1652815 A1 CA 2533269 A1 CN 1819970 A AU 2003304345 A1	

## フロントページの続き

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

- (72)発明者 野田 優  
東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 学校法人早稲田大学内
- (72)発明者 北川 紗映  
東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 学校法人早稲田大学内
- (72)発明者 安井 浩太郎  
東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 学校法人早稲田大学内
- (72)発明者 杉目 恒志  
東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 学校法人早稲田大学内
- (72)発明者 高橋 大造  
東京都品川区大崎2丁目1番1号 株式会社明電舎内
- (72)発明者 錦織 祐市  
東京都品川区大崎2丁目1番1号 株式会社明電舎内
- (72)発明者 越智 隼人  
東京都品川区大崎2丁目1番1号 株式会社明電舎内
- (72)発明者 高橋 怜那  
東京都品川区大崎2丁目1番1号 株式会社明電舎内
- (72)発明者 深井 利眞  
東京都品川区大崎2丁目1番1号 株式会社明電舎内

Fターム(参考) 4G146 AA11 AB06 AB07 AC03A AD17 AD29 BA08 BA11 BA12 BA48  
BA49 BB23 BC09 BC42 BC43 BC44 CB23 CB34 CB40  
5C227 AB15 AC07

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。