

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6527340号
(P6527340)

(45) 発行日 令和1年6月5日(2019.6.5)

(24) 登録日 令和1年5月17日(2019.5.17)

(51) Int. Cl.		F I	
G02B	5/00	(2006.01)	G02B 5/00 B
G02B	5/22	(2006.01)	G02B 5/22
B01J	23/745	(2006.01)	B01J 23/745 M
B82Y	30/00	(2011.01)	B82Y 30/00
B82Y	40/00	(2011.01)	B82Y 40/00

請求項の数 7 (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2015-16862 (P2015-16862)	(73) 特許権者	301021533 国立研究開発法人産業技術総合研究所 東京都千代田区霞が関1-3-1
(22) 出願日	平成27年1月30日(2015.1.30)	(73) 特許権者	301064633 株式会社マイクロフェーズ 茨城県つくば市松代1丁目29-38
(65) 公開番号	特開2016-14859 (P2016-14859A)	(74) 代理人	110000408 特許業務法人高橋・林アンドパートナーズ
(43) 公開日	平成28年1月28日(2016.1.28)	(72) 発明者	渡辺 博道 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内
審査請求日	平成29年9月15日(2017.9.15)	(72) 発明者	石井 順太郎 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内
(31) 優先権主張番号	特願2014-121875 (P2014-121875)		
(32) 優先日	平成26年6月12日(2014.6.12)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学部材とその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

炭素ナノ構造体の成長温度において溶融しないと共に少なくとも一部に粗面を有する金属基材又は無機炭素基材と、

前記金属基材又は前記無機炭素基材の前記粗面上に形成され、金属酸化物からなる無機物微粒子を含み、前記無機物微粒子が前記金属基材又は前記無機炭素基材の表面に食い込み、前記無機物微粒子が不規則に分散した不連続な構造を有する無機物層と、

前記無機物層に担持された触媒金属微粒子層と、

前記触媒金属微粒子層上に形成された炭素ナノ構造体を備えることを特徴とする光学部材。

【請求項2】

前記金属基材の材質は、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Pd、Pt、Cu、Au及びAgからなる群から選択される金属又はそれらを主成分として含む合金であり、前記無機炭素基材の材質は、等方性黒鉛又はガラス状炭素であることを特徴とする請求項1に記載の光学部材。

【請求項3】

前記無機物層は前記金属基材に形成された金属基材自体の酸化膜を含むことを特徴とする請求項2に記載の光学部材。

【請求項4】

可視波長域での分光放射率が0.99以上であり、赤外波長域での分光放射率が0.98

以上であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 の何れか一に記載の光学部材。

【請求項 5】

炭素ナノ構造体の成長温度において溶融しない金属基材又は無機炭素基材の少なくとも一部に、金属酸化物からなる無機物微粒子を空力的もしくは投射的な方法で衝突させて粗面を形成して、前記金属基材又は前記無機炭素基材の前記粗面上に無機物層を形成し、前記無機物層上に触媒金属微粒子層を形成し、前記触媒金属微粒子層上に炭素ナノ構造体を形成することを特徴とする光学部材の製造方法。

【請求項 6】

炭素ナノ構造体の成長温度において溶融しない金属基材の少なくとも一部に、金属酸化物からなる無機物微粒子を空力的もしくは投射的な方法で衝突させて粗面を形成し、前記金属基材自体の酸化膜と無機物微粒子層が混在する無機物層を形成し、前記無機物層上に触媒金属微粒子層を形成し、前記触媒金属微粒子層上に炭素ナノ構造体を形成することを特徴とする光学部材の製造方法。

10

【請求項 7】

前記触媒金属微粒子層は、金属錯体を加熱して発生させた触媒金属微粒子を含む蒸気を供給して形成することを特徴とする請求項 5 又は 6 に記載の光学部材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、光学部材とその製造方法に関する。特に、本発明は、炭素ナノ構造体が有する高い放射率を利用した光学部材とその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

高い放射率を有する光学部材は、例えば、望遠鏡、カメラ、測定機器、放熱部品、黒体炉、標準反射板、ヒーター等の幅広い用途に必要とされる。カーボンナノチューブ(CNT)やカーボンナノファイバー(CNF)のような繊維状かつ微細な構造を有する炭素物質膜(以下、炭素ナノ構造体とも称す)を金属や炭素材料の表面に成長させることで表面の放射率(吸収率)を 1 に近づける表面処理技術は、光学機器内部の乱反射防止コーティング、放熱部材、黒体炉等の性能向上に大きく貢献するため、様々な技術が提案されている。

30

【0003】

例えば、特許文献 1 には、物体の表面にかさ密度が $0.002 \sim 0.2 \text{ g/cm}^3$ で厚みが $10 \text{ }\mu\text{m}$ 以上のカーボンナノチューブ垂直配向集合体(以下、CNT集合体とも称す)を化学気相成長法(以下、CVD法とも称す。)の一種により成長させたことを特徴とする広い波長範囲で高い放射率を有する光学部材(電磁波放射体及び電磁波吸収体)とその製造方法が記載されている。

【0004】

CNT集合体が高い放射率を有するという点は、この特許文献 1 に記載された非特許文献にも記載されている。特許文献 1 では、物体に単層カーボンナノチューブを高密度に垂直配向成長させているため、表面は構造規則性から生じる光干渉効果のため放射率(吸収率)は角度異方性を有する懸念があり、全方向に対する高い放射率を有する光学部材の開発が望まれる。しかしながら、従来技術には次に述べる 4 点の問題がある。

40

【0005】

CNTやCNFを物体表面に成長させる一般的な方法は、上述したような炭化水素の熱分解を利用したCVD法であるが、ナノ構造を有する炭素物質を成長させるには鉄系の遷移金属(Fe、Ni、Co等)の微粒子を触媒として製膜したい基板に分散・定着させる必要がある。CVD時の高温保持状態において、基板と触媒金属の合金化や触媒金属微粒子の粗大化を防ぐため、基板表面に触媒担持層として無数の小さな空隙を有する無機物の薄膜を形成する必

50

要がある。このような無機物薄膜の形成方法としては、アルミナ等の酸化物の薄膜をスパッタリングにより製膜する手法もしくは容易に酸化するアルミニウム等の金属膜をスパッタリングもしくは真空蒸着法で形成した後に酸化処理により酸化物薄膜を得る手法のいずれかが一般に採用されている。例えば、非特許文献1には、特にアルミナ薄膜が長尺のCNTを成長させる際の触媒担持層として有効であることが実験的に示されている。

【0006】

また、触媒金属も同様にスパッタリングもしくは真空蒸着法で基材表面に薄膜として形成することが一般的である。しかしながら、スパッタリングや真空蒸着法では、蒸着源と製膜する物体の間に障害物が存在することになる空洞や複雑な3次元曲面を有する物体の表面に均一に製膜することはできない上、製膜できる物体の大きさは装置のチャンバーや蒸着源の大きさによる制限がある。また、CVD法による炭素ナノ構造体の製造プロセス自体は低廉で生産性も高いと言えるが、基板の前処理として行う複数の製膜プロセスのコストが応用製品の価格の高騰を招いている。

10

【0007】

一方、スパッタリングや真空蒸着法による製膜プロセスを用いずにCVD法により金属の3次元物体表面上にCNTを製膜する手法が、例えば、非特許文献2と3に紹介されている。非特許文献2には、CNTの応用の一環として、ステンレススチール(SUS304)製の金網の表面にCVD法によりCNTを直接成長させる方法が記載されている。非特許文献2では、ステンレススチールがCNTの代表的触媒である鉄を含んでいることに着目し、ステンレススチール表面の鉄の微小なサイトがCNTの生成サイトとなり、アセチレンとベンゼンを原料としたCVD法により、ステンレススチール製の金網の表面全面に多層CNTを製膜可能であることを記載している。

20

【0008】

非特許文献3には、3次元形状のNiを主成分とする合金物体の表面に酸化物の触媒担持層を形成せずにCNTをCVD法により成長させる方法が記載されている。非特許文献3は、鉄の金属錯体の一種であるフェロセン蒸気をCVD反応炉内に導入することで触媒鉄微粒子を様々な3次元形状物体の表面全面に沈着させることを特徴としており、Niを主成分とする耐熱合金(インコネル)製の3次元物体の表面に多層CNTを製膜可能であることを記載している。

30

【0009】

非特許文献2及び3では、CNTの代表的な触媒金属である鉄系遷移金属を含む合金の表面には触媒担持層を形成しなくてもCNTを直接製膜できることを示す実験結果が報告されている。非特許文献3には、鉄系遷移金属に限らずAl、Cu、Co、Cr、Fe、Ni、Pt、Ta、Ti、Znの金属元素を2種類以上含むある種の合金に対して、この手法が適用できる可能性があると述べているが、その根拠は十分に説明されていない。したがって、これらの従来技術においては、純金属や炭素材料に適用できない点や鉄系遷移金属を含む合金以外に適用可能な合金組成を明確に特定できない点が問題である。

【0010】

CNTもしくはCNFを表面に成長させた物体を電磁波の放射・吸収を目的とする光学部材として用いるためには、多くの応用において物体全面に炭素ナノ構造体を一様に成長させる必要があるが、従来のCVD法では筋状や島状の欠損部分がしばしば発生することが問題であった。欠損部分が生じる原因は明らかではないが、基板の汚染物質と触媒金属との反応が起きたことや触媒担持層が欠損もしくは触媒担持に不適切な連続膜構造となったためと考えられる。

40

【0011】

従来のCVD法を利用した炭素ナノ構造体の成長手法では、触媒金属の活性を維持するため、炭素ナノ構造体の原料になる炭化水素ガスと一緒に還元剤として水素ガスを導入することが一般的に行われている。しかし、高温の水素雰囲気中に金属をさらすと水素が金属原子間に侵入してもろくなる現象(水素脆化)が起きるため、炭素ナノ構造体を成長させる基材として金属を選択した場合、本来は水素の使用は避けることが望ましい。炭素ナノ構造

50

体は原料である炭化水素の熱分解反応によって生じるため、副生成物として水素もしくは水素と酸素が反応して水が生成される。したがって、副生成物である水素の反応系内での濃度が上昇した場合、ルシャトリエの原理から判るように炭化水素の熱分解反応が阻害される方向に反応が進むため、炭化水素の熱分解には水素の導入は熱力学的に不利であると考えられる。このような問題を回避するため水素以外の還元ガスとして一酸化炭素が用いられる場合もあるが、一酸化炭素は有毒ガスであるため運用時における安全性に問題がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

10

【特許文献1】特開2010-192581号公報

【非特許文献】

【0013】

【非特許文献1】S. Noda et al., Japanese Journal of Applied Physics, 46, L399-401 (2007)

【非特許文献2】L. Randall et al., Carbon, 41, 659-672 (2003)

【非特許文献3】Talapatra et al., Nature Nanotechnology, 1, 112-116 (2006)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

20

本発明は、上記の如き従来技術の問題点を解決するものであって、炭素ナノ構造体を製膜する物体の材質や形状に対して従来方法と比較して制限を受けず、物体の表面に炭素ナノ構造体を一様に成長させた光学部材とその製造方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明の一実施形態によると、炭素ナノ構造体の成長温度において溶融しないと共に少なくとも一部に粗面を有する金属基材又は無機炭素基材と、前記金属基材又は前記無機炭素基材の前記粗面上に形成され、金属酸化物からなる無機物微粒子を含む無機物層と、前記無機物層に担持された触媒金属微粒子層と、前記触媒金属微粒子層上に形成された炭素ナノ構造体を備える光学部材が提供される。

30

【0016】

前記光学部材において、前記金属基材の材質は、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Pd、Pt、Cu、Au及びAgからなる群から選択される金属又はそれらを主成分として含む合金であり、前記無機炭素基材の材質は、等方性黒鉛又はガラス状炭素であってもよい。

【0017】

前記光学部材において、前記無機物層は前記金属基材に形成された金属基材自体の酸化膜を含んでもよい。

【0018】

前記光学部材において、可視波長域での分光放射率が0.99以上であり、赤外波長域での分光放射率が0.98以上であってもよい。

40

【0019】

また、本発明の一実施形態によると、炭素ナノ構造体の成長温度において溶融しない金属基材又は無機炭素基材の少なくとも一部に、金属酸化物からなる無機物微粒子を空力的もしくは投射的な方法で衝突させて粗面を形成して、前記金属基材又は前記無機炭素基材の前記粗面上に無機物層を形成し、前記無機物層上に触媒金属微粒子層を形成し、前記触媒金属微粒子層上に炭素ナノ構造体を形成する光学部材の製造方法が提供される。

【0020】

また、本発明の一実施形態によると、炭素ナノ構造体の成長温度において溶融しない金属基材の少なくとも一部に、金属酸化物からなる無機物微粒子を空力的もしくは投射的な方法で衝突させて粗面を形成し、前記金属基材自体の酸化膜と無機物微粒子層が混在する無

50

機物層を形成し、前記無機物層上に触媒金属微粒子層を形成し、前記触媒金属微粒子層上に炭素ナノ構造体を形成する光学部材の製造方法が提供される。

【0021】

前記光学部材の製造方法において、前記触媒金属微粒子層は、金属錯体を加熱して発生させた触媒金属微粒子を含む蒸気を供給して形成してもよい。

【発明の効果】

【0022】

本発明によると、従来技術と比較して材質や形状に大きな制限を設けていない物体の表面に高い放射率を有する炭素ナノ構造体を一様に成長させた光学部材とその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】本発明の一実施形態に光学部材100を示す模式図である。

【図2】本発明の一実施形態に係る光学部材100の製造方法を示す模式図である。

【図3】本発明の一実施形態に係る光学部材200の製造方法を示す模式図である。

【図4】本発明の一実施形態に係る光学部材200の模式図である。

【図5】本発明の一実施例に係る無機物微粒子（アルミナ粉）の電子顕微鏡（SEM）像である。

【図6】本発明の一実施例に係るW基板のAESの測定箇所を含む二次電子像写真である。

【図7】本発明の一実施例に係るW基板の最表面のオージェスペクトルを示す図である。

【図8】本発明の一実施例に係るTi基板のAESの測定箇所を含む二次電子像写真である。

【図9】本発明の一実施例に係るTi基板の最表面のオージェスペクトルを示す図である。

【図10】本発明の一実施例に係るCr基板のAESの測定箇所を含む二次電子像写真である。

【図11】本発明の一実施例に係るCr基板の最表面のオージェスペクトルを示す図である。

【図12】本発明の一実施例に係るCu基板のAESの測定箇所を含む二次電子像写真である。

【図13】本発明の一実施例に係るCu基板の最表面のオージェスペクトルを示す図である。

【図14】本発明の一実施例に係るZr基板のAESの測定箇所を含む二次電子像写真である。

【図15】本発明の一実施例に係るZr基板の最表面のオージェスペクトルを示す図である。

【図16】本発明の一実施例に係るPt基板のAESの測定箇所を含む二次電子像写真である。

【図17】本発明の一実施例に係るPt基板の最表面のオージェスペクトルを示す図である。

【図18】本発明の一実施例に係るCu基板の最表面のAl面分布を示す図である。

【図19】本発明の一実施例に係るW基板の最表面のAl面分布を示す図である。

【図20】本発明の一実施例に係るTi基板の最表面のAl面分布を示す図である。

【図21】本発明の一実施例に係る等方性黒鉛基板の最表面のAl面分布を示す図である。

【図22】本発明の一実施例に係るTi基板に成長させた炭素ナノ構造体のSEM像である。

【図23】本発明の一実施例に係るZr基板に成長させた炭素ナノ構造体のSEM像である。

【図24】本発明の一実施例に係るHf基板に成長させた炭素ナノ構造体のSEM像である。

【図25】本発明の一実施例に係るV基板に成長させた炭素ナノ構造体のSEM像である。

【図26】本発明の一実施例に係るNb基板に成長させた炭素ナノ構造体のSEM像である。

【図27】本発明の一実施例に係るTa基板に成長させた炭素ナノ構造体のSEM像である。

【図28】本発明の一実施例に係るCr基板に成長させた炭素ナノ構造体のSEM像である。

【図29】本発明の一実施例に係るMo基板に成長させた炭素ナノ構造体のSEM像である。

10

20

30

40

50

【図30】本発明の一実施例に係るW基板に成長させた炭素ナノ構造体のSEM像である。

【図31】本発明の一実施例に係るPd基板に成長させた炭素ナノ構造体のSEM像である。

【図32】本発明の一実施例に係るPt基板に成長させた炭素ナノ構造体のSEM像である。

【図33】本発明の一実施例に係るCu基板に成長させた炭素ナノ構造体のSEM像である。

【図34】本発明の一実施例に係るジルカロイ基板に成長させた炭素ナノ構造体のSEM像である。

【図35】本発明の一実施例に係るSUS304基板に成長させた炭素ナノ構造体のSEM像である。

【図36】本発明の一実施例に係るAu基板に成長させた炭素ナノ構造体のSEM像である。

【図37】本発明の一実施例に係るAg基板に成長させた炭素ナノ構造体のSEM像である。

【図38】本発明の一実施例に係る等方性黒鉛基板に成長させた炭素ナノ構造体のSEM像である。

【図39】本発明の一実施例に係るガラス状炭素基板に成長させた炭素ナノ構造体のSEM像である。

【図40】本発明の一実施例に係るジルカロイ基板とTi基板に成長させた炭素ナノ構造体のラマンスペクトルを示す図である。

【図41】本発明の一実施例に係るZr基板に成長させた炭素ナノ構造体のTEM像である。

【図42】本発明の一実施例に係るAu基板に成長させた炭素ナノ構造体のTEM像である。

【図43】本発明の一実施例に係る等方性黒鉛基板に成長させた炭素ナノ構造体のTEM像である。

【図44】本発明の一実施例に係るガラス状炭素基板に成長させた炭素ナノ構造体のTEM像である。

【図45】本発明の一実施例に係るZr基板に成長させた炭素ナノ構造体の分光放射率測定結果を示す図であり、(a)は可視域の分光放射率測定結果を示し、(b)は赤外域の分光放射率測定結果を示す。

【図46】本発明の一実施例に係るTi基板に成長させた炭素ナノ構造体の分光放射率測定結果を示す図であり、(a)は可視域の分光放射率測定結果を示し、(b)は赤外域の分光放射率測定結果を示す。

【図47】本発明の一実施例に係るジルカロイ基板に成長させた炭素ナノ構造体の分光放射率測定結果を示す図であり、(a)は可視域の分光放射率測定結果を示し、(b)は赤外域の分光放射率測定結果を示す。

【発明を実施するための形態】

【0024】

本発明者らは、上述した問題を解決すべく鋭意検討した結果、純金属や、鉄系遷移金属を含まない合金、無機炭素からなる3次元物体の表面にスパッタリングや真空蒸着法を用いた表面処理を施さずに還元ガス未使用のCVD法により炭素ナノ構造体を一様に形成する方法を考案し、高い放射率を有する光学部材を安価かつ効率的に製造する方法を確立した。

【0025】

以下、図面を参照して本発明に係る光学部材とその製造方法について説明する。本発明の光学部材とその製造方法は、以下に示す実施の形態及び実施例の記載内容に限定して解釈されるものではない。なお、本実施の形態及び後述する実施例で参照する図面において、同一部分又は同様な機能を有する部分には同一の符号を付し、その繰り返しの説明は省略する。

【0026】

本明細書において、光学部材は電磁波を放射・吸収する機能を有する材料又は物体である。また、電磁波を放射する機能を有する材料又は物体を特に電磁波放射体と呼ぶこともあり、電磁波を吸収する機能を有する材料又は物体を特に電磁波吸収体と呼ぶこともある。ここで、電磁波は電波、赤外線、可視光線、紫外線、X線までを含む幅広い波長の波である。

【0027】

炭化水素の熱分解によるCVD法により炭素ナノ構造体を基材表面に一樣に成長させるためには、触媒となる金属微粒子を担持できる無機物の不連続構造の薄膜（以下、触媒担持層とも称す。）を形成する必要がある。本発明者らが鋭意検討した結果、炭素ナノ構造体を表面に成長させる基材の材質に触媒金属よりも酸化しやすい金属を選択した上で、水素などの還元ガスを導入せずに、炭化水素の熱分解を行うための温度（概ね700 以上）に加熱する際に生じる金属基材表面の熱酸化膜は、触媒担持層として使用可能であることを見出した。特に、金属基材表面を粗面化した上で熱酸化膜を成長させた場合には、金属基材表面に炭素ナノ構造体が欠損部無く一樣に成長することが確認された。

【0028】

ここで述べる粗面とは、表面に様々な曲率半径を有する屈曲部が無数かつ不規則に存在する表面構造を指し、加熱時に形成される熱酸化膜と金属基材の熱膨張差により膜の無数の屈曲部に微細な割れが生じる。それゆえ、平滑面と比較して粗面に形成された熱酸化膜には、より多くの空隙が存在することになる。そして、それらの空隙に触媒金属が強固に沈着するため、炭素ナノ構造体が基板表面に欠損部無く一樣に成長する効果が高まることを見出した。

【0029】

また、本発明者らは、空力的もしくは投射的な方法で無機物微粒子を金属基材に衝突させること（以下、微粉末ショット処理とも称す。）により、金属基材表面を粗面化することができるとともに、炭化水素の熱分解が進行する条件では熱酸化膜が形成されない金属についても表面に触媒担持層を形成できることを見出し、本発明を完成させた。例えば、白金等の貴金属の酸化物は炭化水素の熱分解が行われる条件では熱力学的には存在できない。また、タングステンの酸化物は高温で昇華しやすい性質がある。それゆえ、これらの金属を基材として金属基材自体の熱酸化膜を触媒担持層として炭素ナノ構造体を製造することは不可能である。

【0030】

本発明は、微粉末ショット処理により金属基材又は無機炭素基材の表層に無機物微粒子を無数に食い込ませることにより触媒担持層を形成し、炭化水素の熱分解が進行する条件では熱酸化膜が形成されない金属又は無機炭素に炭素ナノ構造体を成長させることを初めて可能にするものである。また、炭化水素の熱分解が進行する条件で熱酸化膜が成長する金属基材の場合、微粉末ショット処理をすることにより金属基材自体の熱酸化膜と無機物微粒子が食い込んだ表層の両者が触媒担持層として機能するため、欠損部無く一樣に炭素ナノ構造体が表面に成長する効果が得られる。

【0031】

図1は、本発明の一実施形態に係る光学部材100を示す模式図である。光学部材100は、例えば、少なくとも一部に粗面を有する基材110と、基材110の粗面上に形成された無機物層120と、無機物層120に担持された触媒金属微粒子層130と、触媒金属微粒子層130上に形成された炭素ナノ構造体150を備える。

【0032】

[炭素ナノ構造体]

本発明により形成される炭素ナノ構造体150は、カーボンナノチューブ（CNT）やカーボンナノファイバー（CNF）のような炭素膜（グラフェンシート）からなる微細な管状構造を有する繊維状物質である。本発明により形成される炭素ナノ構造体150は、主に多層カーボンナノチューブ（MWCNT）であるが、これに限定されるものではない。炭素ナノ構造体150は、触媒金属微粒子層130を構成する触媒金属微粒子131から、基材110の表面に対して概ね垂直に配向して成長するとともに、炭素ナノ構造体150の最上部（表層又は表面）において、先端が無配向となる集合体を形成する。上述した特許文献1では、物体に単層カーボンナノチューブを高密度に垂直配向成長させているため、表面はカーボンナノチューブの先端が規則的かつ高密度に配置した構造を形成する。そのような構造規則性に由来する光干渉効果のため放射率（吸収率）の角度異方性が顕著になる懸念があった。一方、本発明に係る炭素ナノ構造体150は、単層カーボンナノチューブよ

10

20

30

40

50

りも太い多層カーボンナノチューブが比較的低密度に垂直配向している。それゆえ、カーボンナノチューブ先端の周囲には比較的空間が存在するため、最上部（表層又は表面）は比較的無配向な集合体を形成する。そのような構造の不規則性のため、放射率（吸収率）の角度異方性は非常に小さくなる。

【0033】

[基材]

基材110の材質は、炭素ナノ構造体の成長温度において溶融しない純金属及び合金、又は無機炭素であり、例えば、カーボンナノチューブの原料であるアセチレンの熱分解温度（約750）において溶融しない純金属及び合金、又は無機炭素である。CNTやCNFをCVD法で製造する場合、CNTやCNFを成長させる基板の材質として、ある種の合金が利用可能であることが特許文献1や非特許文献2及び3等に記載されているが、一般にはシリコン基板が用いられる。この理由としては、CNTはシリコン基板製の電子デバイス上の部材に応用する研究開発が盛んに行われているため、シリコン基板上にCNTを成長させる技術の蓄積が進んでいたことや高温での安定性、平滑で高純度な基板の入手の容易さ等があげられる。

10

【0034】

しかし、シリコン基板に炭素ナノ構造体を成長させた物体を光学部材として用いることは必ずしも適切ではない。光学部材は一般に温度分布が一定であることが求められるが、シリコン基板は半導体であるため金属と比較して熱伝導率が小さいため、金属基板と比較して温度分布が不均一になる恐れがある。電磁波の放射のために用いられる光学部材は目的とする電磁波を発するため加熱する必要があるが、金属基板であれば通電加熱により容易に温度制御が可能である。また、複雑な形状の光学部材を作製する場合、シリコンよりも金属や無機炭素を素材に用いた方が容易に加工できる。これらの理由から、光学部材を構成する基材は金属又は無機炭素である事が望ましい。

20

【0035】

金属又は無機炭素に炭素ナノ構造体を炭化水素の熱分解により成長させるためには、無数の小さな空隙を有する無機物層を金属基材表面に形成した後、触媒金属微粒子を無機物層上に定着させる必要がある。本発明においては、下記に詳述する方法により無機物層120及び触媒金属微粒子層130を形成することにより、ほぼ任意の材質の金属基材又は無機炭素基材の表面上に炭素ナノ構造体150を形成することができる。基材110は、平板状の基板に限定されず、無機物層120を形成するための粗面を形成可能な表面を有する限り、3次元構造体であってもよい。本発明において、基材110表面に形成する粗面は、炭素ナノ構造体150の成長に適した場を提供する。

30

【0036】

本発明では、後述するように、基材110の材質は、金属を用いる場合、触媒金属よりも酸化しやすい金属であってもよい。基材110は、少なくとも触媒金属微粒子層130を形成するための領域に粗面を有する。このような基材に金属を使用した場合、基材自体が触媒金属の活性を保持する還元剤の役割を果たすと共に基材自体の酸化膜が触媒金属微粒子を担持する機能も発揮する。したがって、触媒金属よりも酸化しやすい金属基板を使用した場合、無機物層120は基材自体の酸化膜の存在により触媒金属微粒子を担持する効果が增强されるため、炭素ナノ構造体の基材上での欠損部の発生が抑制される効果が得られる。本発明においては、代表的な触媒金属である鉄よりも酸化しやすい金属の中で、塊状の部材の入手が比較的容易な金属と見なせるTi、Zr、Hf、V、Nb、Ta及びCrからなる群から選択される金属又はそれらを主成分として含む合金からなる基材110に関して、欠損部が無く一様に成長した炭素ナノ構造体を得ることが可能であることを実際に確かめた。基材110としても利用可能な合金としては、例えば、Zrを主成分とするジルカロイ等を挙げることができる。

40

【0037】

本発明では、後述するように、基材110の材質は、触媒金属よりも酸化しにくい金属や無機炭素であってもよい。基材110は、少なくとも触媒金属微粒子層130を形成する

50

ための領域に粗面を有する。このような金属と無機炭素の場合、基材自体に酸化膜は形成されない。例えば、触媒金属として用いる鉄の三種類の酸化物 (FeO 、 Fe_2O_3 及び Fe_3O_4) と比較すると酸化物生成反応の平衡酸素分圧が高い金属としては Cu 、 Ag 、 Au 、 Pt 、 Pd 、 Rh 、 Ir 、 Re 、 Mo からなる群から選択される金属又はそれらを主成分として含む合金を挙げることができる。W 又は W を主成分として含む合金の場合、W の代表的な酸化物である WO_3 の平衡酸素分圧は FeO 及び Fe_3O_4 より大きい Fe_2O_3 より小さいため、 WO_3 が表面に形成される可能性はある。しかし、 WO_3 は高温で昇華しやすい性質がある。また、無機炭素の酸化物である二酸化炭素と一酸化炭素は炭化水素の熱分解温度においては気体として存在するため、固相の膜として基材表面に定着することは無い。それゆえ、我々が炭素ナノ構造体の製膜を試みた基板の一部である Cu 、 Pt 、 Pd 、 Mo 、 W 、 Au 、 Ag 、等方性黒鉛及びガラス状炭素の 9 種類の物質は鉄触媒との組み合わせでは十分な熱酸化膜すなわち触媒担持層を形成することは困難と考えられるが、本発明により、炭素ナノ構造体の成長が可能であることを実際に確認した。

10

【0038】

[無機物層]

無機物層 120 は、触媒金属微粒子層 130 を形成するための触媒金属微粒子 131 を担持させるための足場である。無機物微粒子 121 は、硬い無機物である金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物からなる。無機物微粒子 121 としては、金属酸化物が好ましく、例えば、アルミナ、ジルコニア、チタニア、ハフニア等を用いることができるが、これらに限定されるものではない。従来技術では、触媒の担持に用いる無機物層は、基材上にスパッタリングで形成するか真空蒸着装置で金属薄膜を蒸着した後に酸化処理を行って酸化物膜を形成する方法が用いられていた。一方、本発明においては、無機物層 120 は、無機物微粒子 121 が不規則に分散した不連続な構造を有する膜である。このような無機物層 120 は、例えば、基材 110 の表面に上述した金属酸化物等の硬い無機物の微粉末を空力的もしくは投射的な方法で衝突させる処理（微粉末ショット処理）を実施することにより形成することができる。

20

【0039】

基材 110 の表面に衝突させた無機物微粒子 121 の一部は細かく碎けて基材 110 の表面に無数に食い込むため、それらの無機物微粒子 121 が触媒金属微粒子 131 を担持することができる。また、微粉末ショット処理により基材 110 の表面は粗面となるため、炭化水素の熱分解を行うための加熱時に生じる基材 110 の表面の熱酸化膜は無数の小さな空隙を有する不連続構造となる。これら 2 種類の触媒担持の媒体の存在により、触媒金属微粒子 131 が基材表面に欠損部無く一様に沈着することができる。また、微粉末ショット処理により基材 110 の表面に存在する汚染物質が機械的に削り取られるため、基材 110 の表面を清浄にする効果も得られる。また、微粉末ショット処理は真空チャンバー等に基材を設置して処理する必要が無いと共に微粉末を射出する方向を処理中に変更することは容易であるため、基材の形状や大きさによらず基材の全面に処理を施すことが可能である。

30

【0040】

例えば、アルミナ微粉末の微粉末ショット処理により無機物層 120 を形成した場合、走査型電子顕微鏡（以下、SEM とも称す）像で明確な無機物層 120 が観察されない場合であっても、基材 110 の最表面のオージェスペクトルにおいて約 1390 eV の位置に Al に対応するピークが検出される。

40

【0041】

また、金属基材を用いる場合、無機物層は基材に形成された金属基材自体の酸化膜を含んでもよい。触媒金属よりも酸化しやすい金属基板を使用した場合、無機物層は基材自体の酸化膜の存在により触媒金属微粒子を担持する効果が増強される。

【0042】

[触媒金属微粒子層]

触媒金属微粒子層 130 は、反応系内で炭化水素を熱分解して炭素ナノ構造体 150 を形

50

成するための触媒層である。触媒金属微粒子層130は、無機物層120に担持された触媒金属微粒子131により形成される。触媒金属微粒子131は、例えば、反応系内に炭化水素の熱分解の触媒になり得る鉄を含むフェロセンやカルボニル鉄等の金属錯体を触媒前駆体を用いる蒸気流動法により形成される。その他、Coを含む金属錯体であるコバルトセンも触媒前駆体として用いることが可能と思われる。しかし、触媒金属微粒子131の供給方法として蒸気流動法を用いる場合、安全性や取り扱いの観点から、フェロセンを好適に用いることができる。蒸気流動法の場合、触媒金属微粒子が反応炉全体に拡散するため3次元形状物体の全面に触媒層を形成することが可能であると共に触媒層を炭化水素の熱分解反応の直前に同一の反応炉を用いて効率的に形成することが可能である。

【0043】

従来、触媒担持層や触媒層を形成するために用いられるスパッタリング装置は、一般に平板上の基材であれば触媒担持層や触媒層を形成することは可能であるが、スパッタリングターゲットや蒸着源と基材の間に障害物が存在するような3次元形状を有する基材の表面に触媒担持層や触媒層を形成するのは困難である。一方、本発明においては、微粉末ショット処理による無機物層120の形成と蒸気流動法による触媒金属微粒子層130の形成とを組み合わせることにより、3次元形状を有する基材の表面に炭素ナノ構造体150を成長させることができる。

【0044】

[光学部材の特性]

本発明に係る光学部材の可視波長域での分光放射率は0.99以上であり、赤外波長域での分光放射率は0.98以上である。

【0045】

また、本発明に係る光学部材は、ラマン分光分析を行うと、 1590 cm^{-1} 付近(G-band)にグラファイト由来のピークが検出されると共に 1350 cm^{-1} 付近(D-band)に欠陥由来のピークが検出される。一方、本発明に係る光学部材においては、炭素ナノ構造体150が主としてMWCNTであるため、単層CNTに特有な 300 cm^{-1} 以下のピーク(Radial Breathing Mode: RBM)は検出されない。

【0046】

[光学部材の製造方法]

本発明に係る光学部材の製造方法について説明する。図2は、本発明の一実施形態に係る光学部材100の製造方法を示す模式図である。基材110を準備する(図2(a))。基材110は、炭素ナノ構造体の原料となる炭化水素の熱分解温度においても溶融しない金属又は無機炭素で形成され、粗面を形成可能な表面を有する限り、その材質や形状は特に限定されない。

【0047】

基材110の少なくとも一部に粗面115を形成して、基材110の粗面115上に無機物層120を形成する(図2(b))。基材110の粗面115は、空力的もしくは投射的な方法で無機物微粒子121を基材110に衝突させて形成することができる(微粉末ショット処理)。無機物微粒子121は、金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物からなり、例えば、主に $10\sim 40\text{ }\mu\text{m}$ 程度の粒径を有するアルミナ微粉末である。微粉末ショット処理は、市販のエアーブラスト装置を用いることができる。

【0048】

基材110の表面を粗面115に形成するために衝突させた無機物微粒子121の一部は細かく砕けて基材110の表面に無数に食い込むため、それらの無機物微粒子121が触媒金属微粒子131を担持することができる。また、微粉末ショット処理により基材110の表面に存在する汚染物質が機械的に削り取られるため、基材110の表面を清浄にする効果も得られる。

【0049】

無機物層120上に触媒金属微粒子層130を形成する(図2(c))。触媒金属微粒子層130は、金属錯体を加熱して発生させた触媒金属微粒子131を含む蒸気を供給して

10

20

30

40

50

形成する。例えば、炭素ナノ構造体150を成長させるためのCVD反応炉内に無機物層120を形成した基材110と触媒前駆体の金属錯体の粉末を設置し、窒素ガス雰囲気下で金属錯体が蒸発する温度まで炉内を加熱する。浮遊した触媒金属微粒子131が無機物層120上に堆積して触媒金属微粒子層130を形成する。このとき、本発明においては、無機物層120が無機物微粒子121により形成された不連続な構造を有するため、触媒金属微粒子131も不連続な構造を有する触媒金属微粒子層130を形成する。

【0050】

触媒金属微粒子層130が形成された基材110に対して、炭化水素を供給し、触媒金属微粒子層130上に炭素ナノ構造体150を形成する(図2(d))。供給する炭化水素としては、炭素ナノ構造体150を形成可能な公知のものを用いることができ、例えば、アセチレンを好適に用いることができる。アセチレンを供給して炭素ナノ構造体150を成長させる場合は、アセチレンの熱分解温度である約750℃まで炉内を加熱してからアセチレンを炉内へ導入するか、アセチレン導入後に炉を約750℃まで加熱すればよい。炉内温度は、用いる炭化水素の熱分解温度に基づいて、任意に設定可能である。このようにして、本発明に係る光学部材100を製造することができる。

10

【0051】

なお、CVD反応炉内に無機物層120を形成した基材110と触媒前駆体の金属錯体の粉末を設置し、窒素ガスとアセチレンを供給して750℃まで炉内を加熱すれば、予熱段階(金属錯体としてフェロセンを用いた場合は100℃~200℃)で金属錯体が昇華し、触媒金属微粒子131が無機物層120上に堆積して触媒金属微粒子層130を形成し、炉内温度が約750℃に達した時点で炭素ナノ構造体150を成長させることができる。

20

【0052】

また、本発明に係る光学部材を製造するために、触媒金属よりも酸化しやすい金属からなる金属基材を用いることもできる。以下に、触媒金属よりも酸化しやすい金属からなる金属基材を用いた光学部材200の製造方法について説明する。

【0053】

触媒金属よりも酸化しやすい金属からなる金属基材210を準備する(図3(a))。ここで、金属基材210の材質は、触媒金属微粒子層230に用いる触媒金属を考慮して選択することができ、鉄を触媒金属に選択した場合、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Crからなる群から選択される金属及びそれらを主成分とする合金を選択しても良い。

30

【0054】

金属基材210の少なくとも一部に粗面215を形成して、金属基材210の粗面215上に無機物層221を形成する(図3(b))。金属基材210の表面を粗面215にすることにより、炭化水素の熱分解を行うための加熱時に金属基材210の表面に生じる熱酸化膜中の小さな空隙の数を増加させる効果も得られる。

【0055】

無機物層221を形成した金属基材210をCVD反応炉内に配置し、反応炉内を加熱して、金属基材210を酸化して、金属基材210の表面に酸化膜223を形成する(図3(c))。本実施形態においては、無機物層221と酸化膜223の2種類の媒体が無機物層220を構成する。これら2種類の触媒担持の媒体の存在により、触媒金属微粒子131が基材表面に欠損部無く一様に沈着することができる。ただし、本実施形態では触媒金属微粒子層230の担持に寄与する媒体が主に酸化膜223である場合、炭素ナノ構造体の欠損部の発生が許容される場合には微粉末ショット処理を省略しても良い。

40

【0056】

無機物層220上に触媒金属微粒子層230を形成する(図3(d))。触媒金属微粒子層230の形成方法については上述したため、詳細な説明は省略する。

【0057】

本実施形態においては、CVD反応炉に還元剤を導入せずに、炭素ナノ構造体150を成長させることができる。従来、CVD法による炭素ナノ構造体の製造において、水素や一酸化炭素は触媒金属の酸化を防ぐことで触媒活性を維持するために導入される。本実施形態に

50

においては、炭素ナノ構造体150を成長させる金属基材210として触媒金属よりも酸化しやすい金属を選定することにより、金属基材210が潤沢に反応炉内に存在する限りはCVD反応炉内の酸素分圧は触媒金属の酸化物の生成が開始する平衡酸素分圧よりも低い状態に維持される。結果として、還元ガスを導入しなくても触媒金属微粒子231は酸化を免れて活性を維持することができる。

【0058】

還元剤を導入しない場合、CVD反応温度に到達する前に金属基材210の表面には酸化膜223が形成されるが、この酸化膜223は触媒担持層として利用可能である。つまり、触媒金属と金属基材210それぞれの酸化物の平衡酸素分圧を比較して適切な組み合わせにすることにより、CVDを開始する前の予熱段階で金属基材210の表面に触媒担持を担う酸化膜223を成長させると共に、CVD反応時には金属基材210を触媒金属の活性を保つ還元剤として用いることができ、炭素ナノ構造体150の製造プロセスを大幅に簡略化することができる。

10

【0059】

なお、CVD反応炉内に無機物層220を形成した後に、触媒前駆体の金属錯体の粉末を炉内に設置し、窒素ガスとアセチレンを供給して750℃まで炉内を加熱すれば、予熱段階（金属錯体としてフェロセンを用いた場合は100℃～200℃）で金属錯体が昇華し、触媒金属微粒子231が無機物層120上に堆積して触媒金属微粒子層230を形成し、炉内温度が約750℃に達した時点で炭素ナノ構造体150を成長させることができる。

【0060】

図4に、本発明の一実施形態に係る光学部材200の模式図を示す。上述したように、光学部材200は、例えば、少なくとも一部に粗面を有する金属基材210と、金属基材210の表面に形成された金属基材自体の酸化膜223と金属基材210の粗面上に形成された無機物微粒子を含む無機物層221からなる無機物層220に担持された触媒金属微粒子層230と、触媒金属微粒子層230上に形成された炭素ナノ構造体150を備える。

20

【0061】

以上説明したように、本発明に係る光学部材の製造方法は、炭素ナノ構造体を製膜する物体の材質や形状について従来技術と比較して制限を受けず、三次元形状の物体の表面に炭素ナノ構造体を欠損部無く一様に成長させることができる。また、スパッタリングによる触媒担持層や触媒金属層の製膜プロセスを省略した単一のCVDプロセスのみで炭素ナノ構造体を成長可能である。

30

【0062】

また、一実施形態において、従来のCVDによる炭素ナノ構造体の製造において必要であった還元剤の水素や一酸化炭素を使用する必要が無いため、水素雰囲気下で金属を加熱する際に問題となる金属の水素脆化や有毒ガスである一酸化炭素の使用を避けられる利点がある。特に、水素を使わないことにより、炭素ナノ構造体の生成に際しての副生成物である水素もしくは水の反応炉内での分圧を低い値に維持できるため、熱力学的に炭化水素の分解反応を促進することができる。さらに、本発明に係る光学部材は、可視波長域では分光放射率が0.99以上、赤外波長域では分光放射率が0.98以上であり、市販の平面黒体炉の実効放射率がせいぜい0.95であることを考慮すると、従来にない高性能の光学部材である。

40

【実施例】

【0063】

本発明に係る光学部材について、具体例を挙げて、さらに説明する。

【0064】

炭素ナノ構造体の触媒前駆体としてフェロセンを用い、原料の炭化水素ガスとしてアセチレンを用いた。基材として、アセチレンの熱分解温度（約750℃）よりも高い融点を持つ16種類の金属（Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Pd、Pt、Cu、ジルカロイ、SUS304、Au及びAg）及び2種類の無機炭素（等方性黒鉛、ガラス状炭素）からなる、厚さ0.2～1mmの基板から長方形（40×4mm）又は円盤形状（φ43～45mm）の基材を放電加工機やフ

50

ライス盤により切り出した。なお、本発明においては、基材を切り出す手段については特に限定されない。

【0065】

無機物微粒子として、粒番号が#60のアルミナ粉体を用い、エアブラスト装置（株式会社不二製作所、ニューマブラスター、型番：SGF-4(B)型）に装填して基材の全表面に対して微粉末ショット処理を行った。使用したエアブラスト装置は、コンプレッサを用いて0.9 MPの高圧空気を1分間に約0.55 m³噴出させ、アルミナ粉体を約140 m/sの速度で基材の表面に吹き付けて粗面を形成した。

【0066】

図5に使用した無機物微粒子（アルミナ粉）の電子顕微鏡（SEM）像を示す。図5のスケールと粒子画像の比較から判るように、無機物微粒子の粒径は主として10～40 μm程度であった。

10

【0067】

上記16種類の金属基材の中で、最も硬度が高くアルミナ粉体が固着しにくいと思われるWに関して、微粉末ショット処理を行った後にアルミナ粉体が表面に分散かつ固着しているかを確認するため、オージェ電子分光分析（AES）を行った。また、比較例として、微粉末ショット処理を行っていないタングステンについてもAESを行った。なお、両試料ともAESを行う前にアセトン、エタノール、純水を順次用いて、各30分以上の超音波洗浄を行った。

【0068】

20

図6は、AESの測定箇所を含む二次電子像写真である。図6（a）のPhoto 2の四角枠の部分を拡大した像が図6（b）のPhoto 3である。Photo 3内の四角枠で囲まれた2つの領域1と3についてAESを行った。また、領域1を拡大した像が図6（c）（Photo 4）であり、中心に見える突起物を中心に最表面に関してAESを行った。Photo 3の領域3と同じ試料の別の場所で撮影された図6（d）（Photo 5）の四角枠で囲まれた領域4はどちらも突起物は見えない平滑な領域であり、これら2つの領域についても最表面に関してAESを行った。

【0069】

領域1, 3, 4及び比較例の無処理タングステン試料の最表面のオージェスペクトルを図7に示す。領域1, 3, 4のスペクトルには約1390 eVの位置に存在するAlに対応するピークが明瞭に検出された。一方、無処理タングステンに関してはAlに対応するピークは検出されなかった。領域1と領域3及び4のAlに対応するピークの大きさを比較すると領域1の方が大きかった。したがって、領域1に見える突起物は直径200 nm程度のアルミナ粒子と考えられ、領域3と4ではこの粒子よりかなり小さいアルミナ粒子が無数に分散していると考えられる。この結果から、硬いタングステンについてもアルミナ粉を利用した微粉末ショット処理により金属基板表面にナノメートルサイズの無数のアルミナ微粒子を固着できることが明らかとなった。

30

【0070】

同様に、アルミナ微粉末による微粉末ショット処理を行ったTi、Cr、Cu、Zr及びPt基板についてAESを行った。図8は、AESの測定箇所を含むTi基板表面の二次電子像写真である。図8（a）のPhoto 2の四角枠の部分を拡大した像が図8（b）である。図8（b）内の四角枠で囲まれた領域1と2についてAESを行った。また、領域1を拡大した像が図8（c）であり、中心に見える突起物を中心に最表面に関してAESを行った。なお、図8（b）の領域2は突起物が見えない平滑な領域である。

40

【0071】

領域1及び2の最表面のオージェスペクトルを図9に示す。なお、図9において、上段は領域1の最表面のオージェスペクトルを示し、下段は領域2の最表面のオージェスペクトルを示す。領域1及び2のスペクトルには約1390 eVの位置に存在するAlに対応するピークが明瞭に検出された。領域1と領域2のAlに対応するピークの大きさを比較すると領域1の方が大きかった。したがって、領域1に見える突起物は直径400 nm程度のアルミナ粒

50

子と考えられ、領域2ではこの粒子よりかなり小さいアルミナ粒子が無数に分散していると考えられる。この結果から、Tiに関してもアルミナ粉を利用した微粉末ショット処理により金属基板表面にナノメートルサイズの無数のアルミナ微粒子を固着できることが明らかとなった。

【0072】

図10は、AESの測定箇所を含むCr基板表面の二次電子像写真である。図10(a)のPhoto 5の四角枠の部分を拡大した像が図10(b)である。図10(b)内の四角枠で囲まれた領域3と4についてAESを行った。また、領域3を拡大した像が図10(c)であり、中心に見える突起物を中心に最表面に関してAESを行った。なお、図10(b)の領域4は突起物が見えない平滑な領域である。

10

【0073】

領域3及び4の最表面のオージェスペクトルを図11に示す。なお、図11において、上段は領域3の最表面のオージェスペクトルを示し、下段は領域4の最表面のオージェスペクトルを示す。領域3及び4のスペクトルには約1390 eVの位置に存在するAlに対応するピークが明瞭に検出された。領域3と領域4のAlに対応するピークの大きさを比較すると領域3の方が大きかった。したがって、領域3に見える突起物は直径400 nm程度のアルミナ粒子と考えられ、領域4ではこの粒子よりかなり小さいアルミナ粒子が無数に分散していると考えられる。この結果から、Crに関してもアルミナ粉を利用した微粉末ショット処理により金属基板表面にナノメートルサイズの無数のアルミナ微粒子を固着できることが明らかとなった。

20

【0074】

図12は、AESの測定箇所を含むCu基板表面の二次電子像写真である。図12(a)のPhoto 8の四角枠の部分を拡大した像が図12(b)である。図12(b)内の四角枠で囲まれた領域5と6についてAESを行った。また、領域5を拡大した像が図12(c)であり、中心に見える突起物を中心に最表面に関してAESを行った。なお、図12(b)の領域6は突起物が見えない平滑な領域である。

【0075】

領域5及び6の最表面のオージェスペクトルを図13に示す。なお、図13において、上段は領域5の最表面のオージェスペクトルを示し、下段は領域6の最表面のオージェスペクトルを示す。領域5及び6のスペクトルには約1390 eVの位置に存在するAlに対応するピークが明瞭に検出された。領域5と領域6のAlに対応するピークの大きさを比較すると領域5の方が大きかった。したがって、領域5に見える突起物は直径200 nm程度のアルミナ粒子と考えられ、領域6ではこの粒子よりかなり小さいアルミナ粒子が無数に分散していると考えられる。この結果から、Cuに関してもアルミナ粉を利用した微粉末ショット処理により金属基板表面にナノメートルサイズの無数のアルミナ微粒子を固着できることが明らかとなった。

30

【0076】

図14は、AESの測定箇所を含むZr基板表面の二次電子像写真である。図14(a)のPhoto 11の四角枠の部分を拡大した像が図14(b)である。図14(b)内の四角枠で囲まれた領域7と8についてAESを行った。また、領域7を拡大した像が図14(c)であり、中心に見える突起物を中心に最表面に関してAESを行った。なお、図14(b)の領域8は突起物が見えない平滑な領域である。

40

【0077】

領域7及び8の最表面のオージェスペクトルを図15に示す。なお、図15において、上段は領域7の最表面のオージェスペクトルを示し、下段は領域8の最表面のオージェスペクトルを示す。領域7及び8のスペクトルには約1390 eVの位置に存在するAlに対応するピークが明瞭に検出された。領域7と領域8のAlに対応するピークの大きさを比較すると領域7の方が大きかった。したがって、領域7に見える突起物は直径400 nm程度のアルミナ粒子と考えられ、領域8ではこの粒子よりかなり小さいアルミナ粒子が無数に分散していると考えられる。この結果から、Zrに関してもアルミナ粉を利用した微粉末ショット処

50

理により金属基板表面にナノメートルサイズの無数のアルミナ微粒子を固着できることが明らかとなった。

【 0 0 7 8 】

図 1 6 は、AESの測定箇所を含むPt基板表面の二次電子像写真である。図 1 6 (a) のPhoto 14の四角枠の部分を拡大した像が図 1 6 (b) である。図 1 6 (b) 内の四角枠で囲まれた領域 9 と 1 0 についてAESを行った。また、領域 9 を拡大した像が図 1 6 (c) であり、中心に見える突起物を中心に最表面に関してAESを行った。なお、図 1 6 (b) の領域 1 0 は突起物が見えない平滑な領域である。

【 0 0 7 9 】

領域 9 及び 1 0 の最表面のオージェスペクトルを図 1 7 に示す。なお、図 1 7 において、上段は領域 9 の最表面のオージェスペクトルを示し、下段は領域 1 0 の最表面のオージェスペクトルを示す。領域 9 及び 1 0 のスペクトルには約 1390 eV の位置に存在する Al に対応するピークが明瞭に検出された。領域 9 と領域 1 0 の Al に対応するピークの大きさを比較すると領域 9 の方が大きかった。したがって、領域 9 に見える突起物は直径 400 nm 程度のアルミナ粒子と考えられ、領域 1 0 ではこの粒子よりかなり小さいアルミナ粒子が無数に分散していると考えられる。この結果から、Pt に関してもアルミナ粉を利用した微粉末ショット処理により金属基板表面にナノメートルサイズの無数のアルミナ微粒子を固着できることが明らかとなった。

【 0 0 8 0 】

[基板の最表面の Al 面分布]

走査型オージェ電子分光分析装置 (アルバック・ファイ社製 PHI-710) を用いてアルミナ粉を利用した微粉末ショット処理を施した基板の最表面におけるアルミニウム (Al) の面分析を行った。加速電圧を 20 kV、電流を 1 nA として測定した。オージェ電子空間分解能は約 8 nm、面分布空間分解能は 128 × 128 pixel (約 4 nm/step) であり、測定倍率を 200,000 倍とした。

【 0 0 8 1 】

図 1 8 は、Cu 基板の最表面の Al 面分布を示す図である。図 1 8 (a) は AES を行った Cu 基板の最表面の SEM 像 (200,000 倍) である。図 1 8 (b) は、AES による Al 面分布像である。図 1 8 (c) は、図 1 8 (a) に図 1 8 (b) を重ね合わせた図である。図 1 8 の結果から、Cu 基板全体に Al に対応するピークが検出され、アルミナ粒子が無数に分散していることが明らかとなった。この結果から、Cu 基板にアルミナ粉を利用した微粉末ショット処理を施すことにより、基板表面にナノメートルサイズの無数のアルミナ微粒子を固着できることが明らかとなった。

【 0 0 8 2 】

図 1 9 は、W 基板の最表面の Al 面分布を示す図である。図 1 9 (a) は AES を行った W 基板の最表面の SEM 像 (200,000 倍) である。図 1 9 (b) は、AES による Al 面分布像である。図 1 9 (c) は、図 1 9 (a) に図 1 9 (b) を重ね合わせた図である。図 1 9 の結果から、W 基板全体に Al に対応するピークが検出され、アルミナ粒子が無数に分散していることが明らかとなった。この結果から、W 基板にアルミナ粉を利用した微粉末ショット処理を施すことにより、基板表面にナノメートルサイズの無数のアルミナ微粒子を固着できることが明らかとなった。

【 0 0 8 3 】

図 2 0 は、Ti 基板の最表面の Al 面分布を示す図である。図 2 0 (a) は AES を行った Ti 基板の最表面の SEM 像 (200,000 倍) である。図 2 0 (b) は、AES による Al 面分布像である。図 2 0 (c) は、図 2 0 (a) に図 2 0 (b) を重ね合わせた図である。図 2 0 の結果から、Ti 基板全体に Al に対応するピークが検出され、アルミナ粒子が無数に分散していることが明らかとなった。この結果から、Ti 基板にアルミナ粉を利用した微粉末ショット処理を施すことにより、基板表面にナノメートルサイズの無数のアルミナ微粒子を固着できることが明らかとなった。

【 0 0 8 4 】

10

20

30

40

50

図21は、等方性黒鉛(IG110)基板の最表面のAl面分布を示す図である。図21(a)等方性黒鉛基板のSEM像(10,000倍)である。図21(b)は図21(a)のAESを行った等方性黒鉛基板の最表面のSEM像(200,000倍)である。図21(c)は、AESによるAl面分布像である。図21(d)は、図21(b)に図21(c)を重ね合わせた図である。図21の結果から、等方性黒鉛基板全体にAlに対応するピークが検出され、アルミナ粒子が無数に分散していることが明らかとなった。この結果から、等方性黒鉛基板にアルミナ粉を利用した微粉末ショット処理を施すことにより、基板表面にナノメートルサイズの無数のアルミナ微粒子を固着できることが明らかとなった。

【0085】

[炭素ナノ構造体の形成]

CVD反応炉の石英製チューブ内に基材を配置し、石英チューブの上流側の端部に触媒前駆体のフェロセンの粉末を入れたセラミックポートを設置した後、石英チューブ内の圧力を一定(約0.02 MPa)に保つように、下流から適切な排気速度で排気しながら、上流から一定の流量の窒素ガス(200 mL/min)とアセチレンガス(10 mL/min)を導入した。安定な圧力が保たれていることを確認してから、カーボンナノチューブの合成温度である約750℃まで石英チューブを約20分かけて加熱した。このとき、フェロセンはCVD開始前の予熱段階(100℃~200℃)で加熱されて昇華して、触媒金属微粒子層(鉄微粒子層)を形成した。また、アセチレンの熱分解温度である約750℃に基板の温度を保持し、基板表面に炭素ナノ構造体を成長させた。

【0086】

[炭素ナノ構造体のSEM観察とラマン分光分析]

CVDを行った16種類の全ての金属基材及び2種類の無機炭素(等方性黒鉛、ガラス状炭素)に関して、黒色物質である炭素ナノ構造体の有無やその分布状態を目視で確認した結果、全ての金属基材に炭素ナノ構造体と考えられる黒色物質が成長した。本実施例においては、等方性黒鉛として東洋炭素製のHPG-510、ガラス状炭素として東海カーボン製のGC-20SSを用いた。ただし、SUS304に関しては、非特許文献2から推測されるように他の13種類の金属と異なり基材自体に含まれる鉄が触媒金属として作用した可能性も考えられ、本発明の効果のみにより炭素ナノ構造体が成長したとは断言できない。

【0087】

16種類全ての金属基板及び2種類の無機炭素(等方性黒鉛、ガラス状炭素)に関して炭素ナノ構造体が成長した表面をSEMにより観察した。観察結果を図22~39にそれぞれ示す。図22~39においては、同一試料表面のほぼ同じ場所について、倍率を変えた4種類のSEM像を示す。各図において、写真(a)~(d)の順で倍率が250倍、2万倍、5万倍及び7万倍となるように図を配置した。これらのSEM観察結果から、本実施例において、金属表面には概ね10~50 nm程度の直径の繊維状の物体が表面にランダムに密集していることが明らかとなった。ただし、成長表面には凹凸が存在し、より小さい炭素ナノ構造体はSEMでは検出できない可能性があるため、10 nm以下の炭素ナノ構造体つまり単層CNTが存在しない事を保証するものではない。

【0088】

そこで、Tiとジルカロイの基材に同様の方法で炭素ナノ構造体を成長させた試料の表面に対してラマン分光分析を行った。得られたラマンスペクトルを図40に示す。両試料共に炭素に由来するG-band(1590 cm^{-1} 付近)と欠陥に由来するD-band(1350 cm^{-1} 付近)のピークは検出されたが、単層CNTに特有なRBM(Radial Breathing Mode; 300 cm^{-1} 以下のピーク)は検出されなかった。

【0089】

Zr、Au、等方性黒鉛及びガラス状炭素基板に成長させた炭素ナノ構造体を基板から削り取った後に分散処理を行った上で透過電子顕微鏡(TEM)による観察を行った。透過電子顕微鏡には、日立ハイテクノロジーズ、H-9000NARを用い、加速電圧を200 kV、総合倍率を2,050,000倍とし、倍率精度は $\pm 10\%$ であった。

【0090】

10

20

30

40

50

図4 1は、本実施例に係るZr基板に成長させた炭素ナノ構造体のTEM像であり、概ね4～7層のグラフェンを有する直径9～10 nmの多層CNTが存在していることが明らかとなった。フェロセンを触媒前駆体、アセチレンを原料ガスとして用いた場合、直径が5～30 nmとなる多層CNTが生成しやすいことは経験的に知られており、本実施例の結果と合致した。

【0091】

図4 2は、本実施例に係るAu基板に成長させた炭素ナノ構造体のTEM像である。概ね5～21層のグラフェンを有する直径9～20 nmの多層CNTが存在していることが明らかとなった。

【0092】

図4 3は、本実施例に係る等方性黒鉛基板に成長させた炭素ナノ構造体のTEM像である。概ね2～8層のグラフェンを有する直径7～11 nmの多層CNTが存在していることが明らかとなった。

【0093】

図4 4は、本実施例に係るガラス状炭素（東海カーボン、GC20SS）基板に成長させた炭素ナノ構造体のTEM像である。概ね4～11層のグラフェンを有する直径9～11 nmの多層CNTが存在していることが明らかとなった。

【0094】

電子顕微鏡観察結果及びラマン分光分析の結果を考慮すると、基材表面に成長した黒色状の炭素ナノ構造体は多層CNTもしくは細いCNF（CNFの直径は50～200 nm）と考えられる。

【0095】

[放射率の測定]

光学部材としての性能評価の一環として行ったZr基板に成長させた炭素ナノ構造体の可視域と赤外域の分光放射率測定の結果を図4 5に示す。図4 5（a）は、光源付き積分球と回折格子型マルチチャンネル分光器を用いて試料と2%標準反射板の半球拡散反射強度の比較測定から得られた室温における可視波長域（400～800 nm）における垂直分光放射率スペクトルを示す。図4 5（b）は、フーリエ変換赤外分光分析装置（FTIR）を用いた黒体と試料の温度373 Kにおける赤外分光スペクトル強度の比較から求めた赤外波長域（5～12 μm）での垂直分光放射率スペクトルを示す。どちらのスペクトルも3回の測定値の平均から求めた。

【0096】

また、Ti基板に成長させた炭素ナノ構造体の可視域と赤外域の分光放射率測定結果を図4 6に示す。図4 6（a）は、光源付き積分球と回折格子型マルチチャンネル分光器を用いて試料と2%標準反射板の半球拡散反射強度の比較測定から得られた室温における可視波長域（400～800 nm）における垂直分光放射率スペクトルを示す。図4 6（b）は、フーリエ変換赤外分光分析装置（FTIR）を用いた黒体と試料の温度373 Kにおける赤外分光スペクトル強度の比較から求めた赤外波長域（5～12 μm）での垂直分光放射率スペクトルを示す。

【0097】

また、ジルカロイ基板に成長させた炭素ナノ構造体の可視域と赤外域の分光放射率測定結果を図4 7に示す。図4 7（a）は、光源付き積分球と回折格子型マルチチャンネル分光器を用いて試料と2%標準反射板の半球拡散反射強度の比較測定から得られた室温における可視波長域（400～800 nm）における垂直分光放射率スペクトルを示す。図4 7（b）は、フーリエ変換赤外分光分析装置（FTIR）を用いた黒体と試料の温度373 Kにおける赤外分光スペクトル強度の比較から求めた赤外波長域（5～12 μm）での垂直分光放射率スペクトルを示す。

【0098】

図3 5～図4 7から、本実施例による光学部材は、可視波長域では分光放射率が0.99以上、赤外波長域では分光放射率が0.98以上であり、市販の平面黒体炉の実効放射率がせいぜい0.95であることを考慮すると、従来にない高性能の光学部材であることが明らかとなっ

10

20

30

40

50

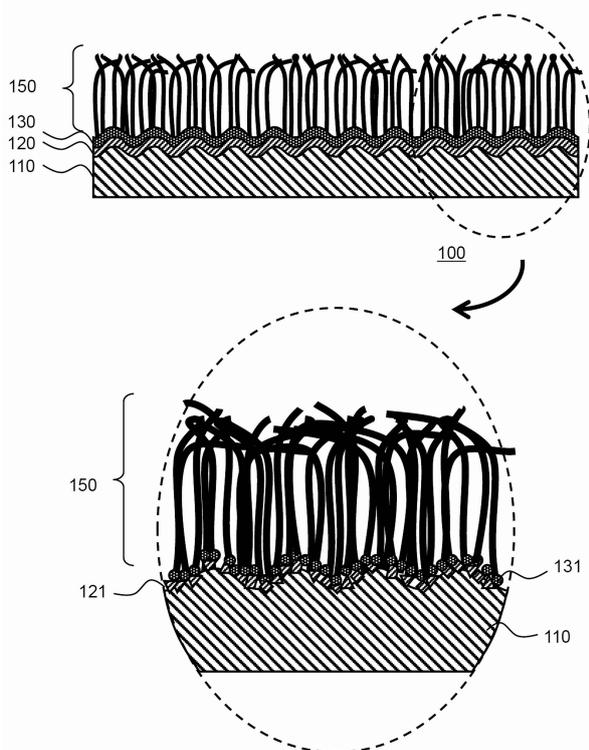
た。

【符号の説明】

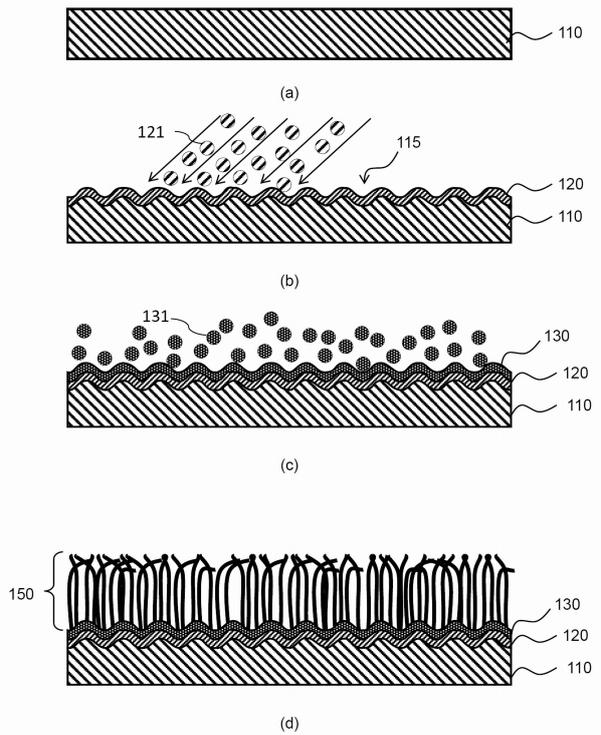
【0099】

100：光学部材、110：基材、115：粗面、120：無機物層、121：無機物微粒子、130：触媒金属微粒子層、131：触媒金属微粒子、150：炭素ナノ構造体、200：光学部材、210：金属基材、215：粗面、220：無機物層、221：無機物層、223：酸化膜、230：触媒金属微粒子層、231：触媒金属微粒子

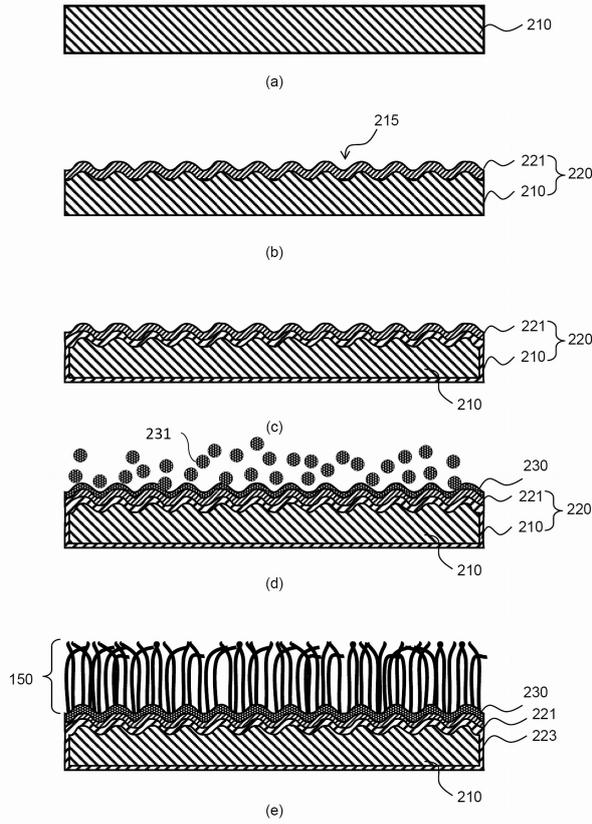
【図1】



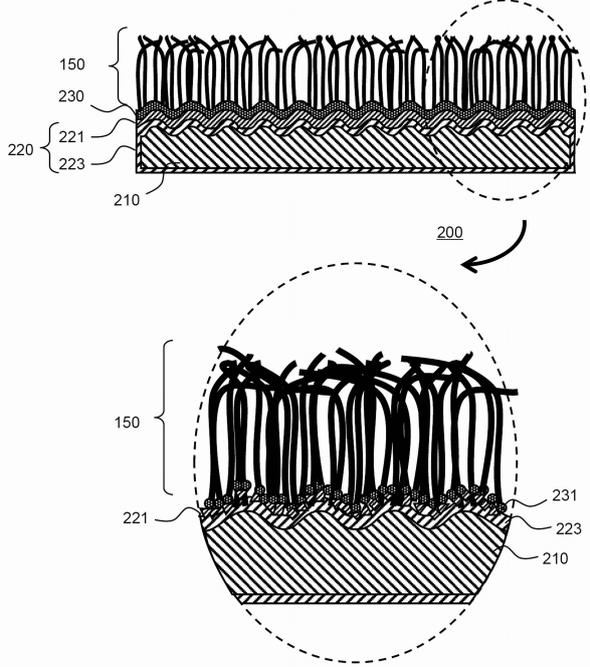
【図2】



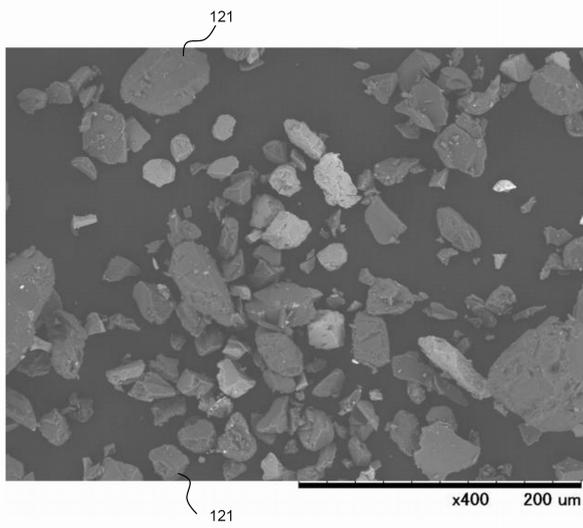
【 図 3 】



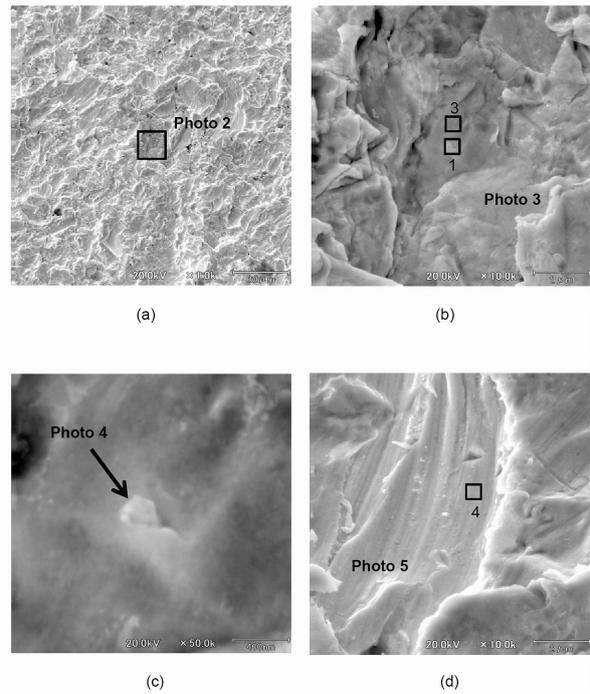
【 図 4 】



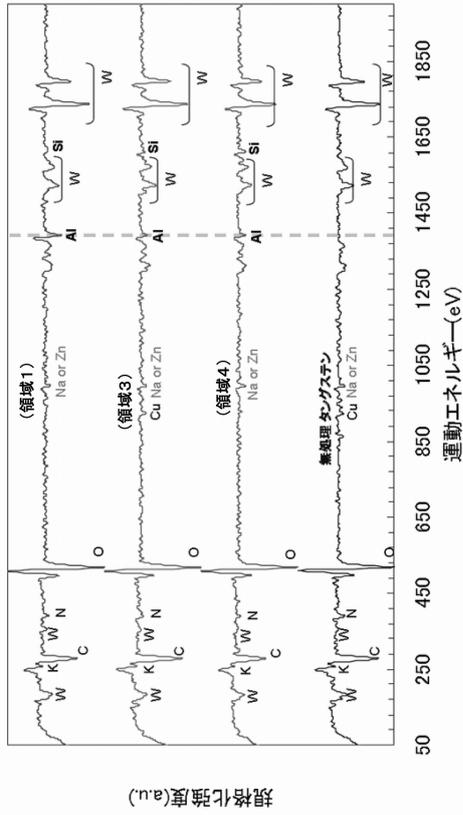
【 図 5 】



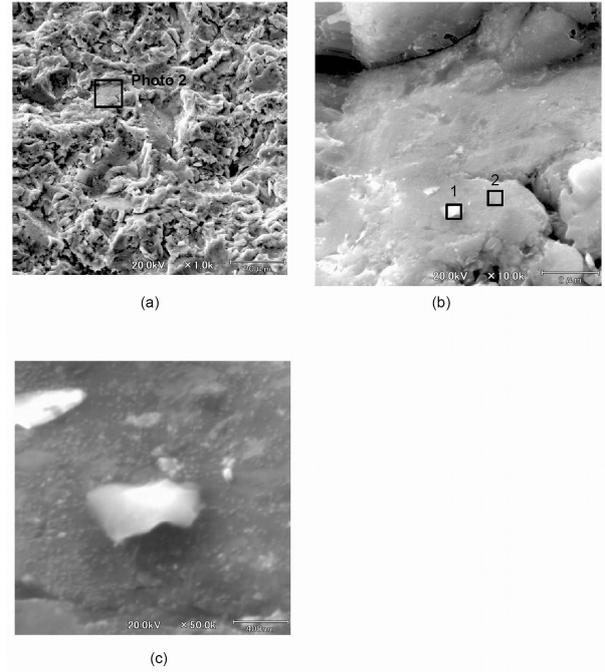
【 図 6 】



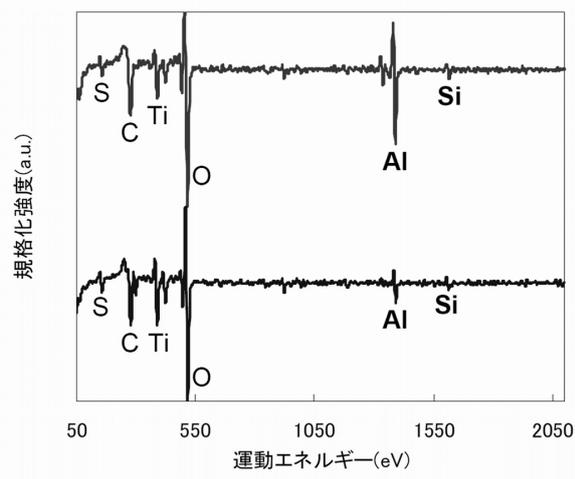
【 図 7 】



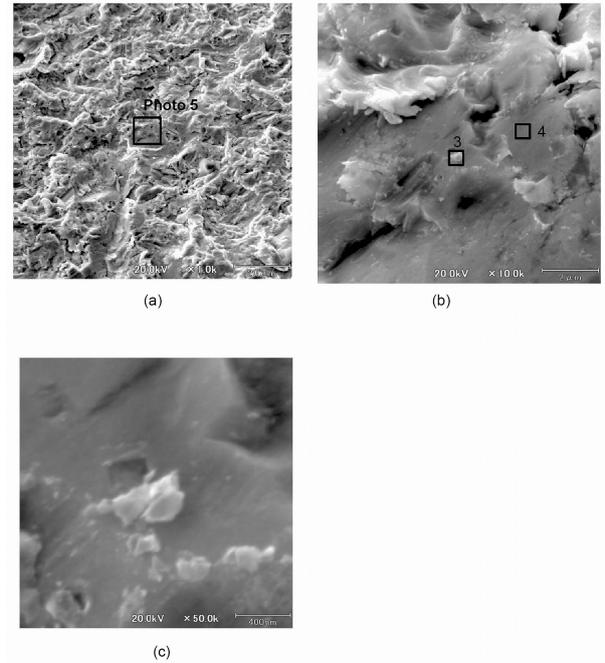
【 図 8 】



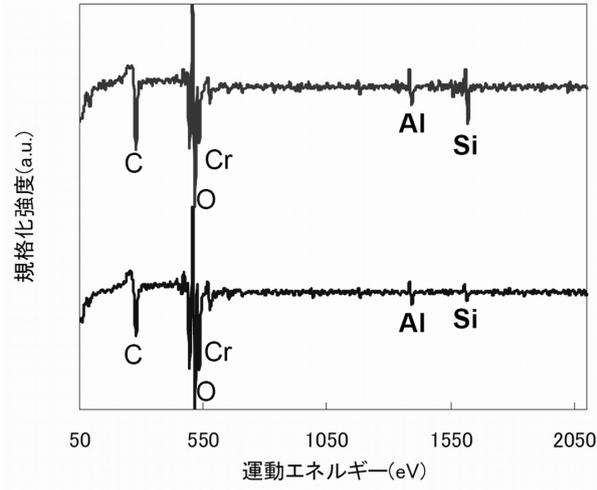
【 図 9 】



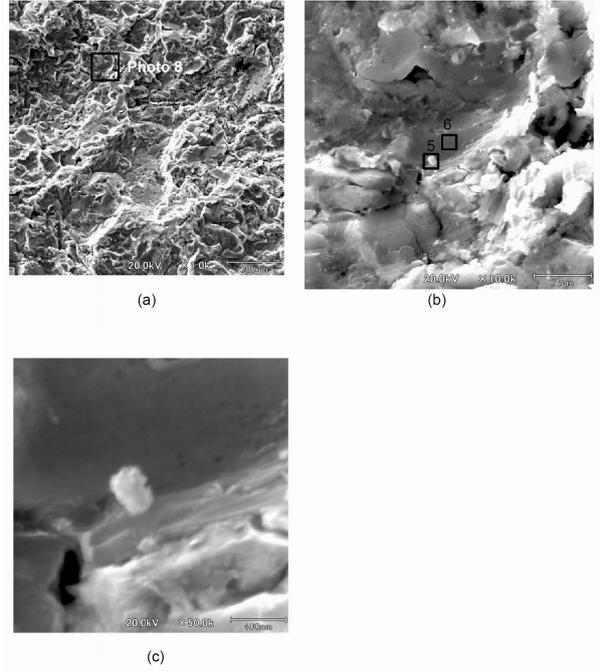
【 図 10 】



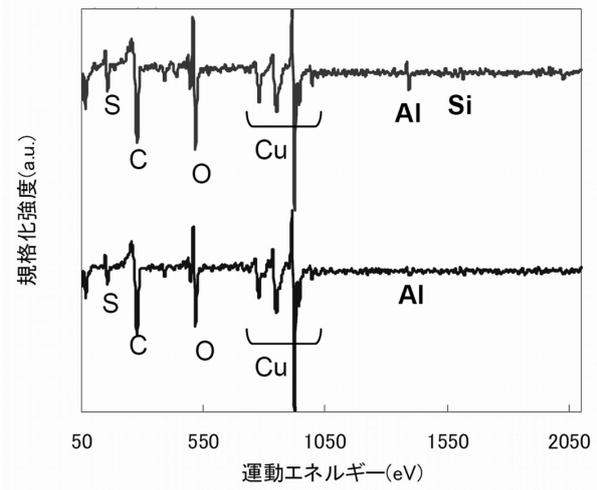
【図 1 1】



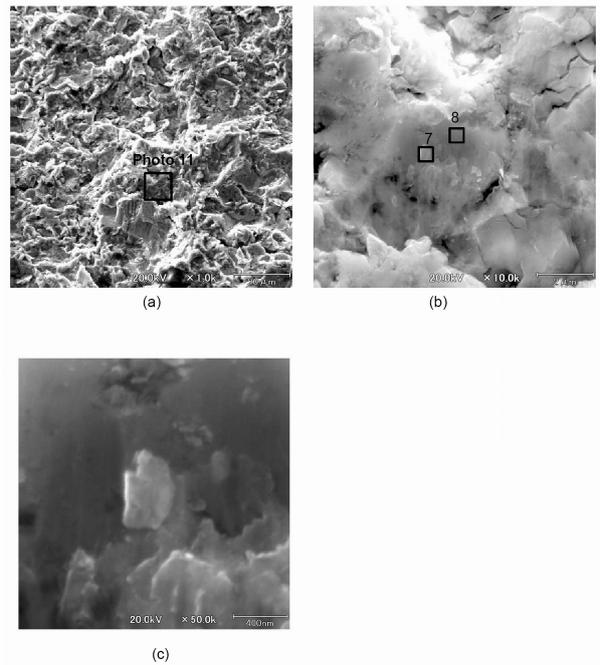
【図 1 2】



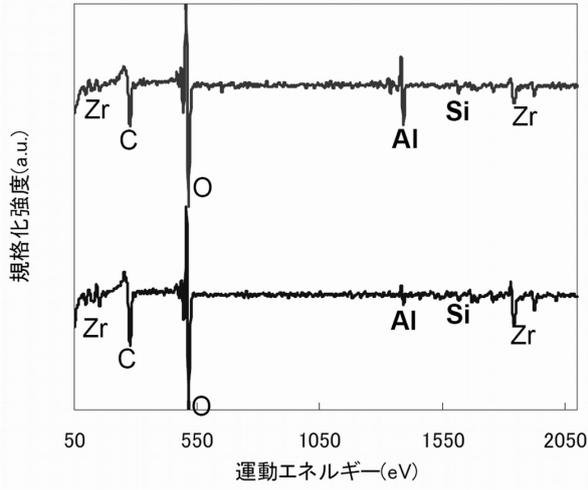
【図 1 3】



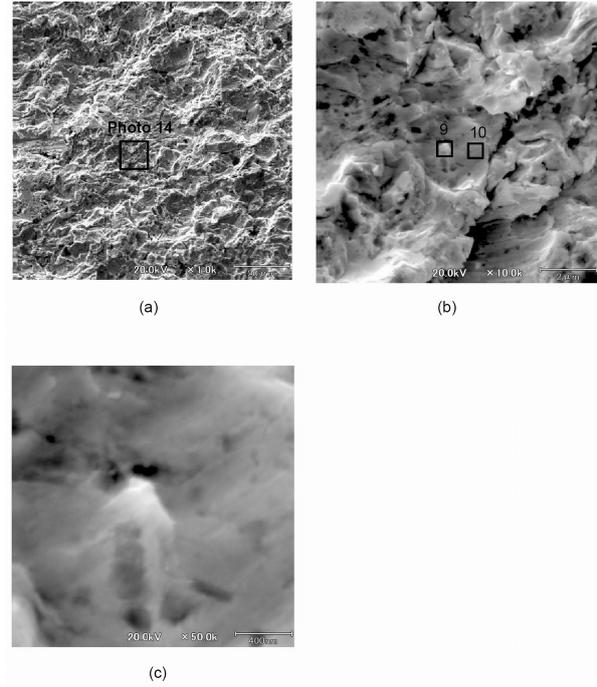
【図 1 4】



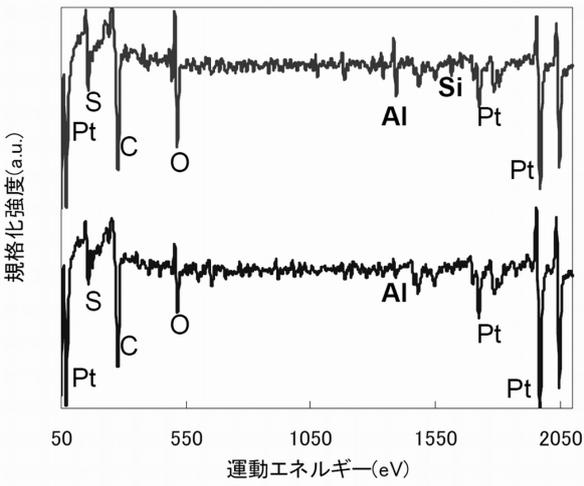
【 図 1 5 】



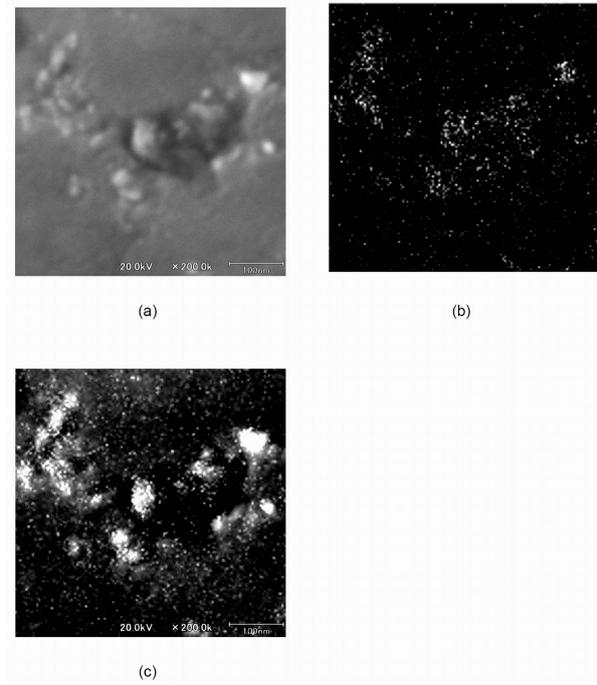
【 図 1 6 】



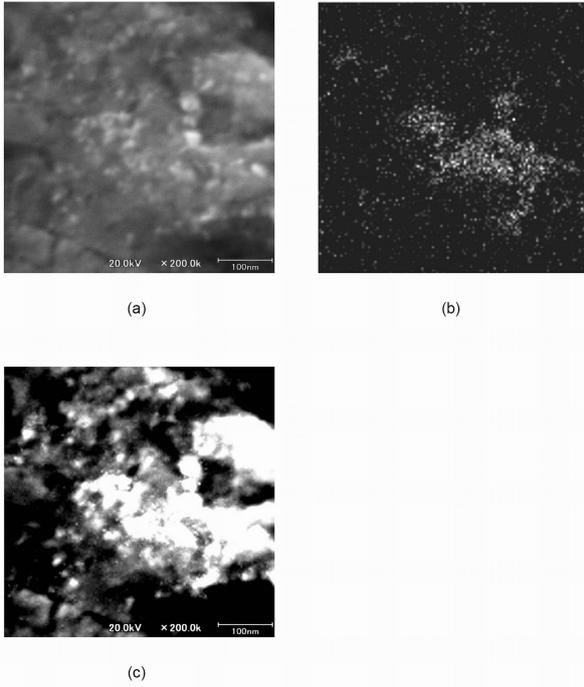
【 図 1 7 】



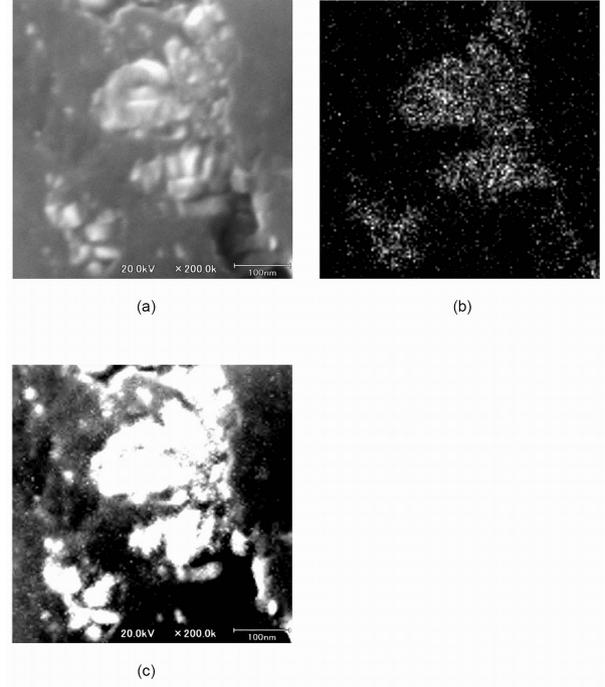
【 図 1 8 】



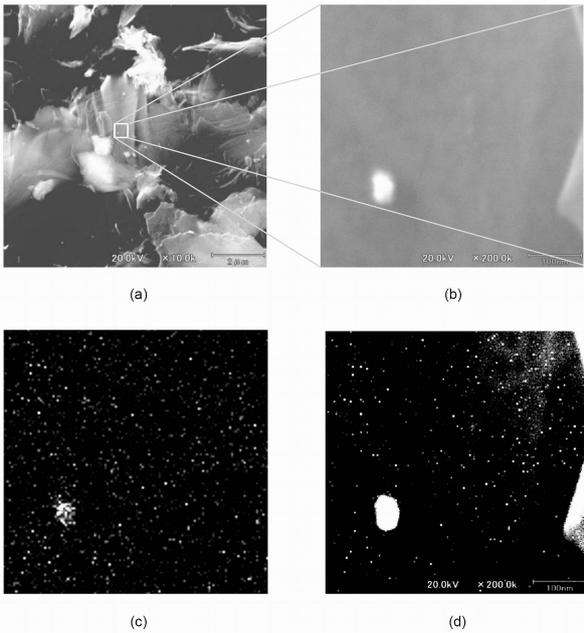
【 図 19 】



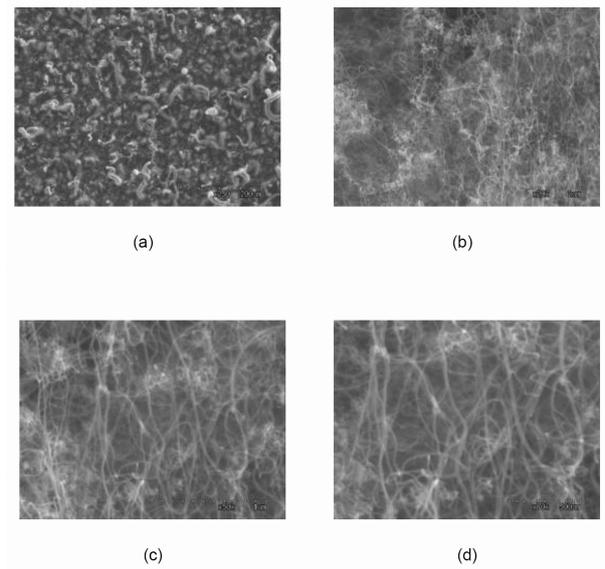
【 図 20 】



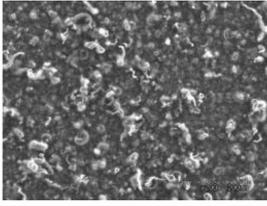
【 図 21 】



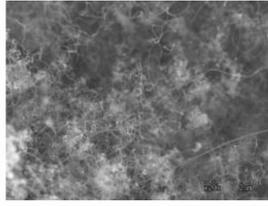
【 図 22 】



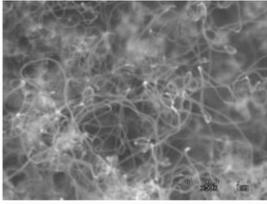
【 図 2 3 】



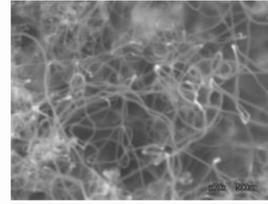
(a)



(b)

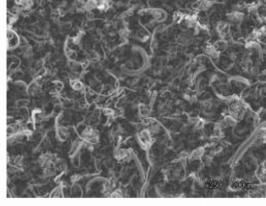


(c)

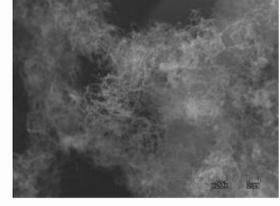


(d)

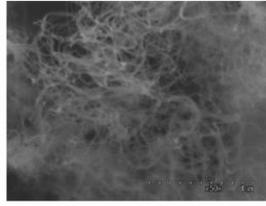
【 図 2 4 】



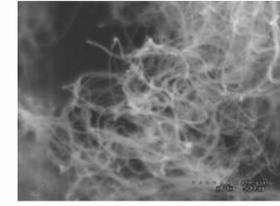
(a)



(b)

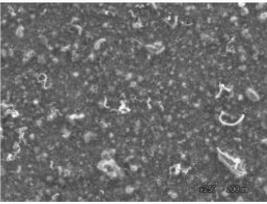


(c)

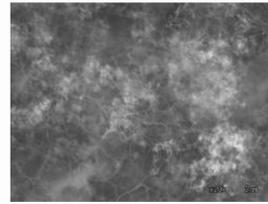


(d)

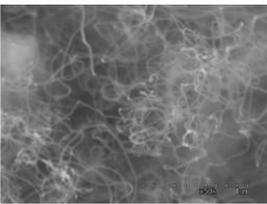
【 図 2 5 】



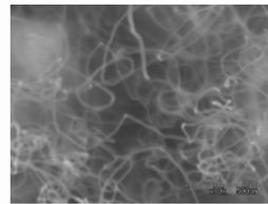
(a)



(b)

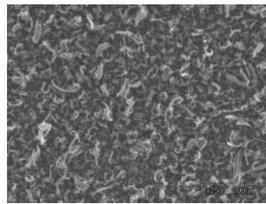


(c)

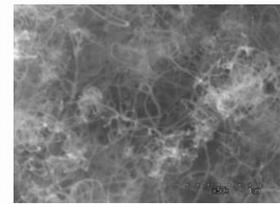


(d)

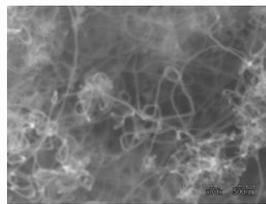
【 図 2 6 】



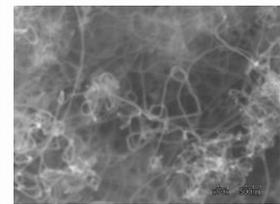
(a)



(b)

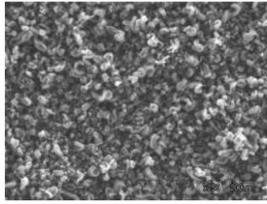


(c)

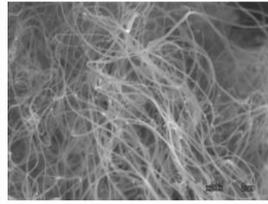


(d)

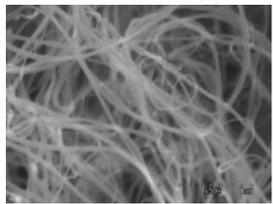
【 図 27 】



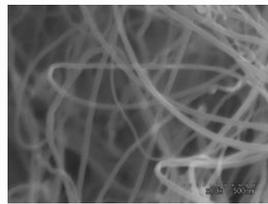
(a)



(b)

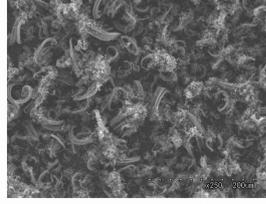


(c)

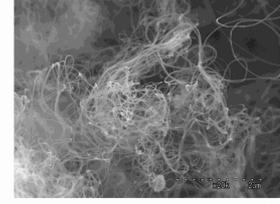


(d)

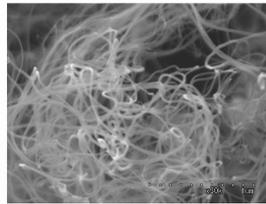
【 図 28 】



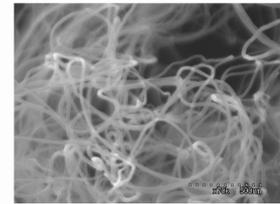
(a)



(b)

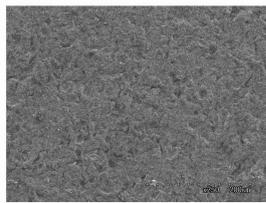


(c)

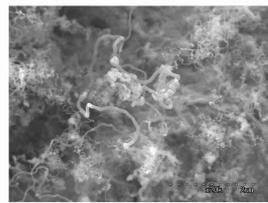


(d)

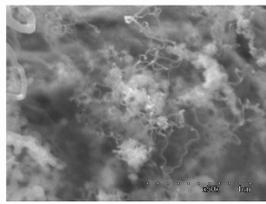
【 図 29 】



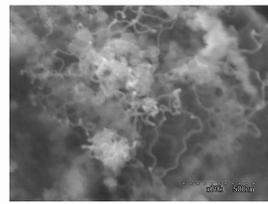
(a)



(b)

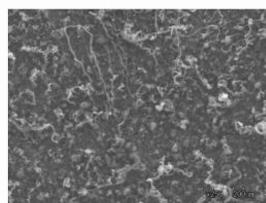


(c)

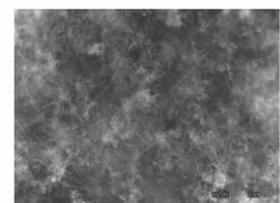


(d)

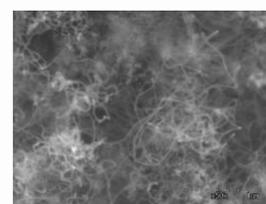
【 図 30 】



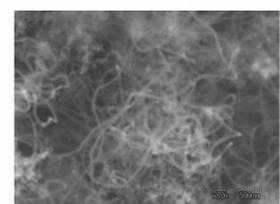
(a)



(b)

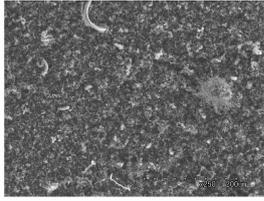


(c)

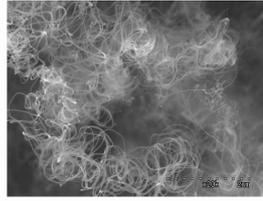


(d)

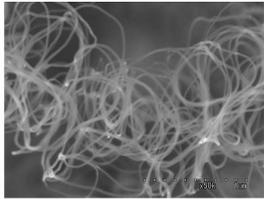
【 図 3 1 】



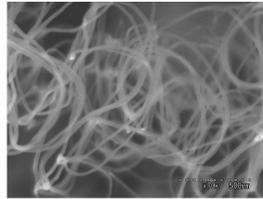
(a)



(b)

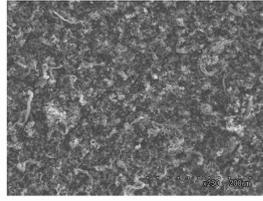


(c)

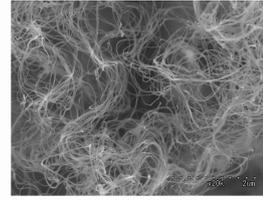


(d)

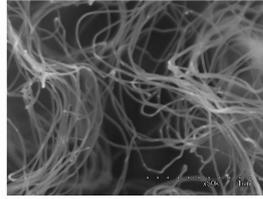
【 図 3 2 】



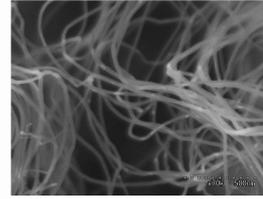
(a)



(b)

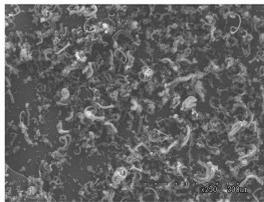


(c)

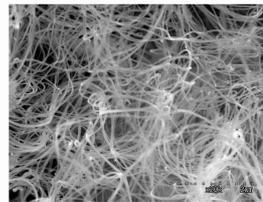


(d)

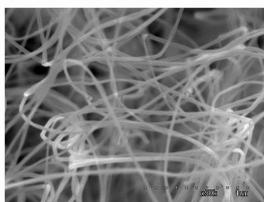
【 図 3 3 】



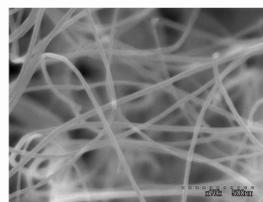
(a)



(b)

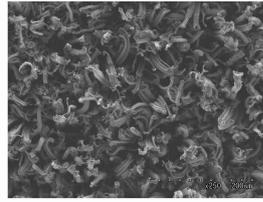


(c)

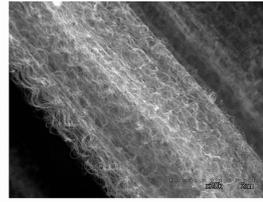


(d)

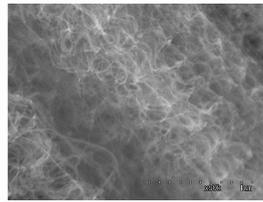
【 図 3 4 】



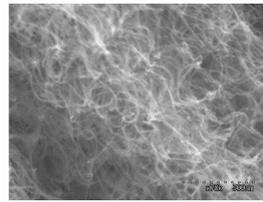
(a)



(b)

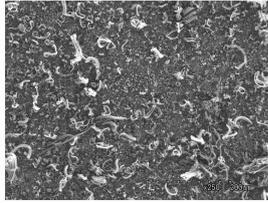


(c)

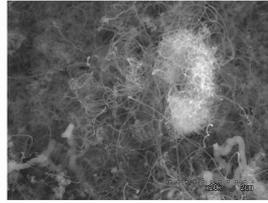


(d)

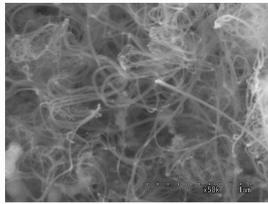
【 図 3 5 】



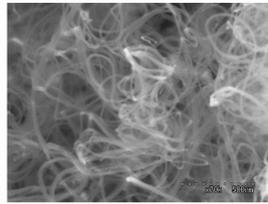
(a)



(b)

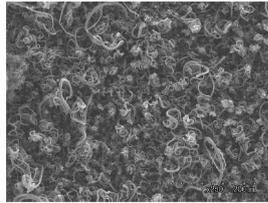


(c)

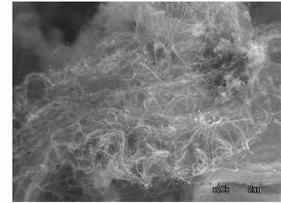


(d)

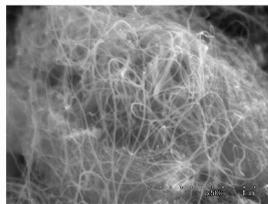
【 図 3 6 】



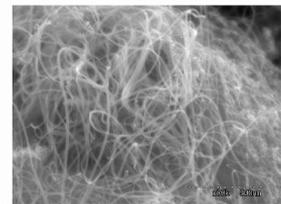
(a)



(b)

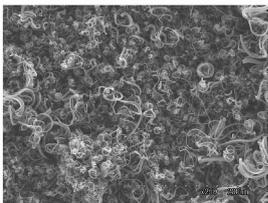


(c)

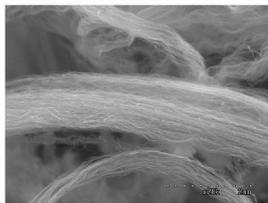


(d)

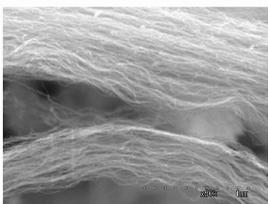
【 図 3 7 】



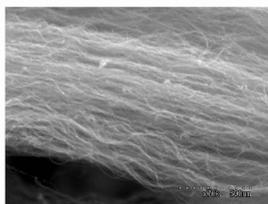
(a)



(b)

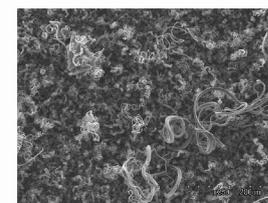


(c)

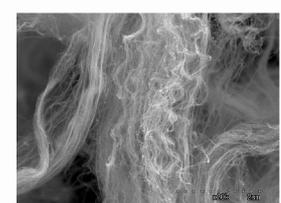


(d)

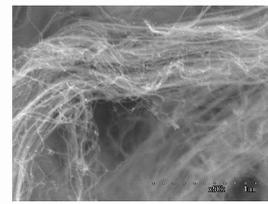
【 図 3 8 】



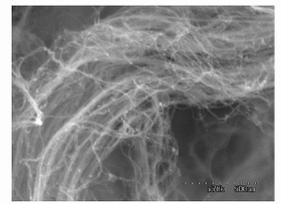
(a)



(b)

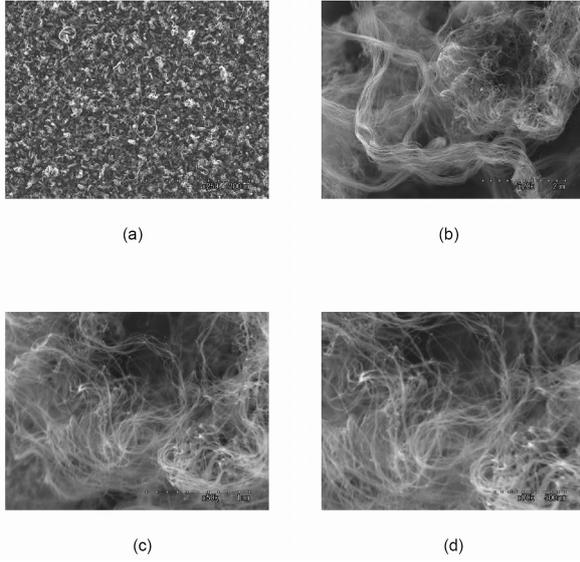


(c)

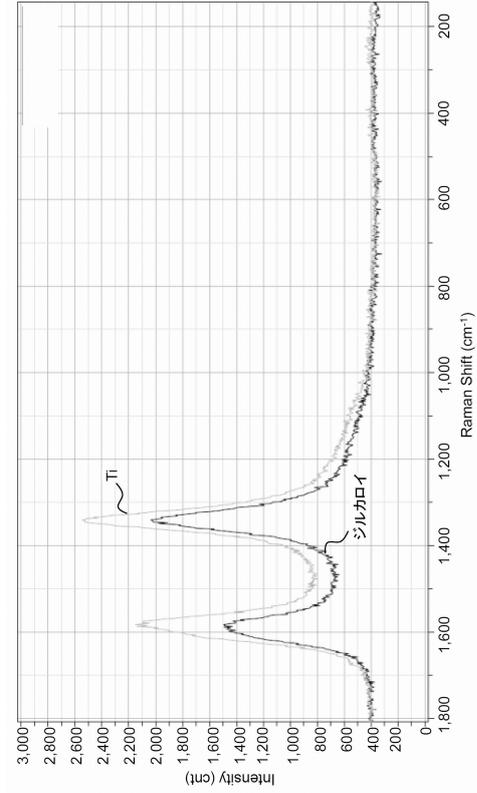


(d)

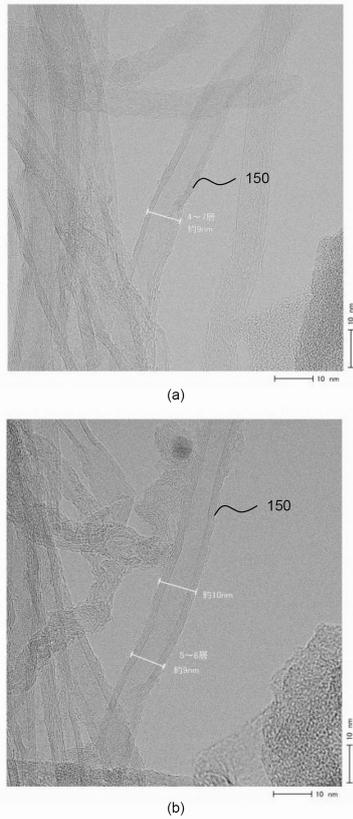
【図 39】



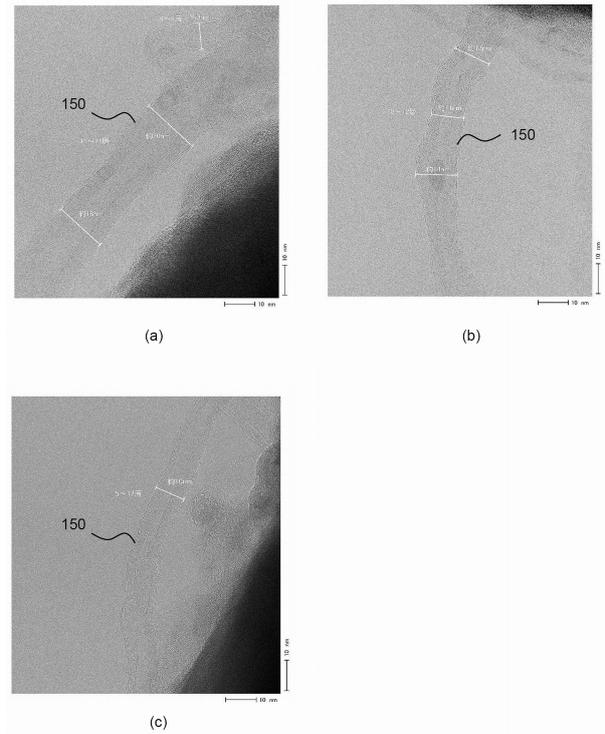
【図 40】



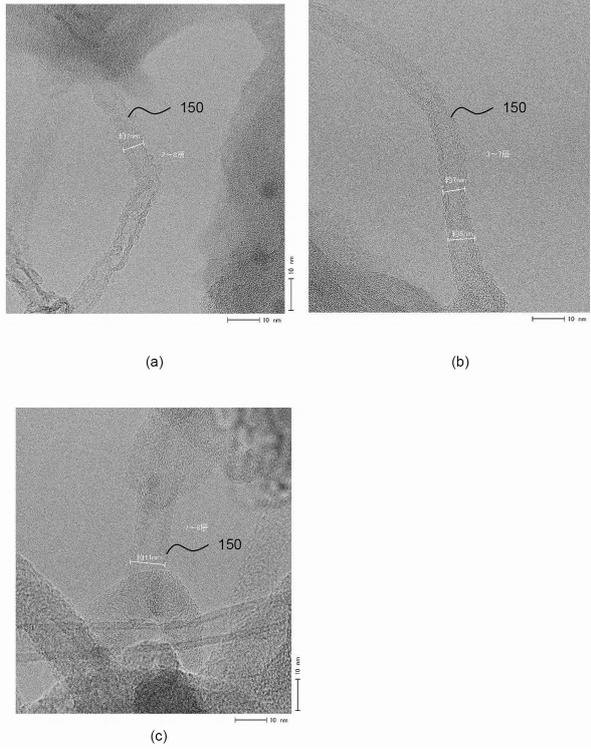
【図 41】



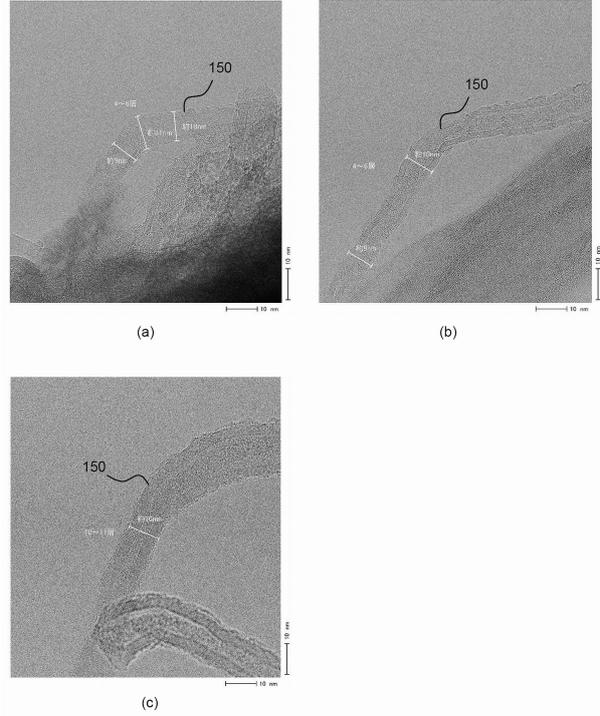
【図 42】



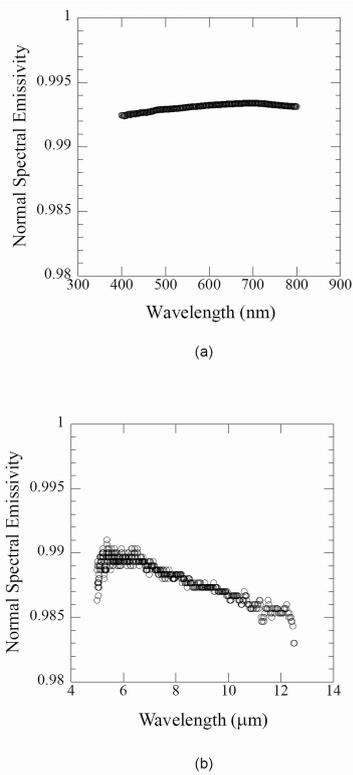
【 4 3 】



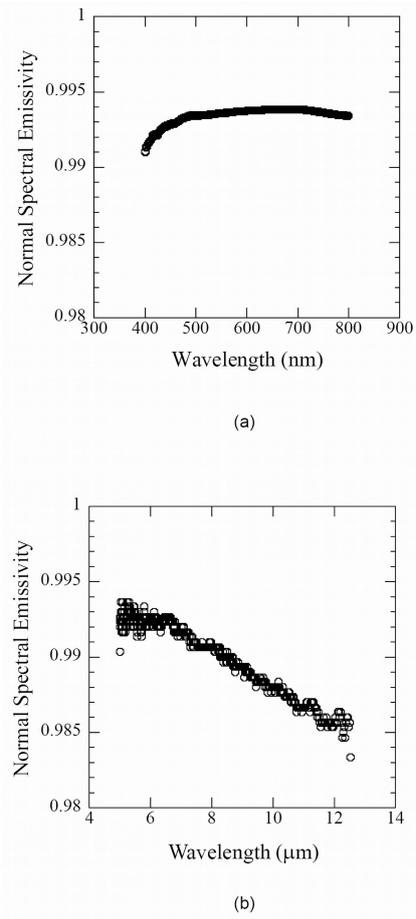
【 4 4 】



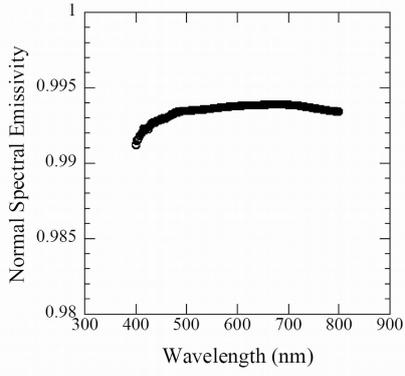
【 4 5 】



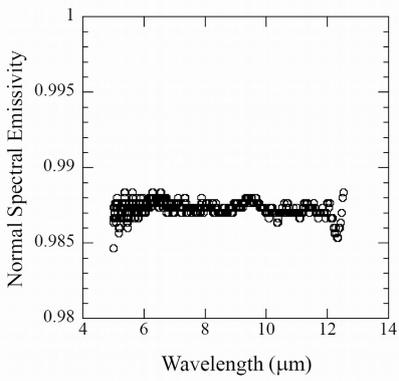
【 4 6 】



【 図 4 7 】



(a)



(b)

フロントページの続き

(72)発明者 太田 慶新
茨城県つくば市松代1丁目29-38 株式会社マイクロフェーズ内

審査官 吉川 陽吾

(56)参考文献 特開2011-068501(JP,A)
特開2012-213716(JP,A)
特開2010-263227(JP,A)
特開2014-038798(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G02B 5/00