

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02012/153816

発行日 平成26年7月31日 (2014. 7. 31)

(43) 国際公開日 平成24年11月15日 (2012. 11. 15)

(51) Int. Cl. F 1 テーマコード (参考)
 C O 1 B 31/02 (2006.01) C O 1 B 31/02 I O 1 F 4 G 1 4 6

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 23 頁)

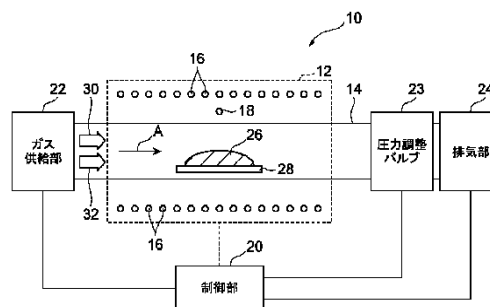
出願番号	特願2013-514055 (P2013-514055)	(71) 出願人	304023318 国立大学法人静岡大学 静岡県静岡市駿河区大谷836
(21) 国際出願番号	PCT/JP2012/062054	(74) 代理人	100088155 弁理士 長谷川 芳樹
(22) 国際出願日	平成24年5月10日 (2012. 5. 10)	(74) 代理人	100108257 弁理士 近藤 伊知良
(31) 優先権主張番号	特願2011-105464 (P2011-105464)	(74) 代理人	100124800 弁理士 諏澤 勇司
(32) 優先日	平成23年5月10日 (2011. 5. 10)	(74) 代理人	100174399 弁理士 寺澤 正太郎
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	井上 翼 静岡県浜松市中区城北3-5-1 国立大学法人静岡大学工学部内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブの製造方法及び製造装置

(57) 【要約】

カーボンナノチューブを成長させる為の触媒26が収容された反応容器管14の内部に、カーボンナノチューブの原料となる炭素化合物を含む原料ガス30を供給することによりカーボンナノチューブを成長させる。その際、原料ガス30の供給によってカーボンナノチューブとは別に触媒粒子44の表面に堆積するアモルファスカarbon等の炭素生成物の生成量を低減する為のハロゲン含有物ガス32を、反応容器管14の内部に更に供給する。これにより、長尺のカーボンナノチューブを製造することが可能となる。



20 CONTROL UNIT
 22 GAS SUPPLY UNIT
 23 PRESSURE ADJUSTMENT VALVE
 24 EXHAUST UNIT

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

カーボンナノチューブを成長させる為の触媒が収容された容器内に、前記カーボンナノチューブの原料となる炭素化合物を供給することにより前記カーボンナノチューブを成長させる工程を含み、

前記工程において、前記炭素化合物の供給によって前記カーボンナノチューブとは別に前記触媒の表面に堆積する炭素生成物の生成量を低減する為の、ハロゲン単体及びハロゲン化合物のうち少なくとも一方を含むハロゲン含有物を前記容器内に更に供給する、カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 2】

前記炭素化合物が前記触媒まで到達した後に前記ハロゲン含有物を前記触媒に到達させる、請求項 1 に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 3】

前記ハロゲン含有物の供給開始時刻 t_0 における単位時間当たりの前記ハロゲン含有物の供給量と比較して、前記時刻 t_0 より後の時刻 t_1 における単位時間当たりの前記ハロゲン含有物の供給量が多い、請求項 1 または 2 に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 4】

前記触媒が鉄ハロゲン化合物を含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 5】

前記ハロゲン含有物は、 F_2 、 Cl_2 、 Br_2 、 HF 、 CF_4 、 HCl 、及び HBr のうち少なくとも一つを含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 6】

カーボンナノチューブを成長させる為の触媒を収容する容器と、前記カーボンナノチューブの原料となる炭素化合物を前記容器内に供給する原料供給手段と、

前記炭素化合物の供給によって前記カーボンナノチューブとは別に前記触媒の表面に堆積する炭素生成物の生成量を低減する為の、ハロゲン単体及びハロゲン化合物のうち少なくとも一方を含むハロゲン含有物を前記容器内に更に供給するハロゲン含有物供給手段とを備える、カーボンナノチューブの製造装置。

【請求項 7】

前記原料供給手段における前記炭素化合物の供給及び前記ハロゲン含有物供給手段における前記ハロゲン含有物の供給を制御する制御部を更に備え、

前記制御部は、前記炭素化合物が前記触媒まで到達した後に前記ハロゲン含有物を前記触媒に到達させる、請求項 6 に記載のカーボンナノチューブの製造装置。

【請求項 8】

前記原料供給手段における前記炭素化合物の供給及び前記ハロゲン含有物供給手段における前記ハロゲン含有物の供給を制御する制御部を更に備え、

前記制御部は、前記ハロゲン含有物の供給開始時刻 t_0 における単位時間当たりの前記ハロゲン含有物の供給量と比較して、前記時刻 t_0 より後の時刻 t_1 における単位時間当たりの前記ハロゲン含有物の供給量を多くする、請求項 6 または 7 に記載のカーボンナノチューブの製造装置。

【請求項 9】

前記ハロゲン含有物は、 F_2 、 Cl_2 、 Br_2 、 HF 、 CF_4 、 HCl 、及び HBr のうち少なくとも一つを含む、請求項 6 ~ 8 のいずれか一項に記載のカーボンナノチューブの製造装置。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】**

10

20

30

40

50

【 0 0 0 1 】

本発明は、カーボンナノチューブの製造方法及び製造装置に関する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

特許文献 1 には、カーボンナノチューブ (CNT) の製造方法に関する技術が記載されている。この文献に記載された方法では、まず、クラスターを作製する。すなわち、ヘリウム及びメタンの混合ガスを真空容器内に封入し、該真空容器内において、ニッケル等の触媒金属が埋め込まれた 2 本のグラファイトロッドの間に電流を流して放電を生じさせることにより、クラスターを作製する。次に、こうして作製されたクラスターを回収したのち、該クラスターを真空蒸着によってシリコン基板上に堆積させる。その後、マイクロ波プラズマ CVD 法を用いてカーボンナノチューブの合成を行う。

10

【 0 0 0 3 】

また、特許文献 2 には、垂直に配向したカーボンナノチューブを容易に製造するとともに、該カーボンナノチューブから長尺のカーボンナノチューブファイバ等を製造するための方法が開示されている。

【 0 0 0 4 】

また、特許文献 3 には、カーボンナノチューブを成長させる際の反応雰囲気中に水等の酸化剤を添加することによってカーボンナノチューブを長尺化する技術が開示されている。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

20

【 0 0 0 5 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 6 - 2 6 5 0 0 6 号公報

【 特許文献 2 】 国際公開第 2 0 0 9 / 1 0 7 6 0 3 号パンフレット

【 特許文献 3 】 国際公開第 2 0 0 6 / 0 1 1 6 5 5 号パンフレット

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 6 】

カーボンナノチューブは、機械的強度が高く、軽く、電気伝導特性が良く、熱特性が良く、化学的耐腐食性が高く、且つ電界電子放出特性が良いといった優れた特性を有する素材である。したがって、カーボンナノチューブの用途として、軽量高強度ワイヤ、走査プローブ顕微鏡 (SPM) の探針、電界放出ディスプレイ (FED) の冷陰極、導電性樹脂、高強度樹脂、耐腐食性樹脂、耐摩耗性樹脂、高度潤滑性樹脂、二次電池や燃料電池の電極、LSI の層間配線材料、バイオセンサーなどが考えられている。

30

【 0 0 0 7 】

カーボンナノチューブの製造方法としては、例えばアーク放電法やレーザー蒸発法、化学気相成長法 (CVD 法) 等がある。CVD 法では、例えば次のような方法によってカーボンナノチューブを合成することができる。すなわち、触媒となる金属を容器内に設置した上で、容器内の温度を例えば 650 ~ 1300 とし、炭素源としての炭化水素等をこの容器内に供給する。一例では、平らな表面を有する基板の該表面上に、触媒としての金属膜をスパッタリング等によって形成する。そして、この基板を炉内に設置して炉内温度を所定の温度まで昇温させ、アセチレンや水素、アンモニア等が混合されたガスを炉内に供給することによりガスと触媒との化学反応が生じ、基板表面にカーボンナノチューブが生成する。このカーボンナノチューブは、基板表面に対して略垂直に配向する。

40

【 0 0 0 8 】

しかしながら、特許文献 2 等に記載された従来の製造方法では、カーボンナノチューブの長さが最長で 2 mm 程度に止まっており、軽量高強度ワイヤ等の材料として好適な、より長尺のカーボンナノチューブを製造しうる方法が望まれている。

【 0 0 0 9 】

本発明は、このような問題点を鑑みてなされたものであり、長尺のカーボンナノチューブを製造することが可能な方法及び装置を提供することを目的とする。

50

【課題を解決するための手段】

【0010】

上述した課題を解決するために、一実施形態によるカーボンナノチューブの製造方法は、カーボンナノチューブを成長させる為の触媒が収容された容器内に、カーボンナノチューブの原料となる炭素化合物を供給することによりカーボンナノチューブを成長させる工程を含み、工程において、炭素化合物の供給によってカーボンナノチューブとは別に触媒の表面に堆積する炭素生成物の生成量を低減する為の、ハロゲン単体及びハロゲン化合物のうち少なくとも一方を含むハロゲン含有物を容器内に更に供給することを特徴とする。

【0011】

また、一実施形態によるカーボンナノチューブの製造装置は、カーボンナノチューブを成長させる為の触媒を収容する容器と、カーボンナノチューブの原料となる炭素化合物を容器内に供給する原料供給手段と、炭素化合物の供給によってカーボンナノチューブとは別に触媒の表面に堆積する炭素生成物の生成量を低減する為の、ハロゲン単体及びハロゲン化合物のうち少なくとも一方を含むハロゲン含有物を容器内に更に供給するハロゲン含有物供給手段とを備えることを特徴とする。

10

【0012】

発明者は、カーボンナノチューブを成長させる際にその成長を阻害する要因について研究を行った。その結果、カーボンナノチューブの原料となる炭素化合物を容器内に供給したときに、炭素化合物の熱分解によって生成される例えばアモルファスカーボンといった炭素生成物が触媒の上に徐々に堆積し、この炭素生成物によって触媒作用が次第に減ずること（いわゆる触媒失活）によって、カーボンナノチューブの成長が或る長さで停止してしまうことを見出した。このような現象に鑑み、上述したカーボンナノチューブの製造方法及び製造装置では、カーボンナノチューブを成長させる際に、カーボンナノチューブの原料となる炭素化合物に加えて、触媒の表面に堆積するアモルファスカーボン等の炭素生成物の形成を低減する為の、ハロゲン単体及びハロゲン化合物のうち少なくとも一方を含むハロゲン含有物を容器内に供給する。これにより、カーボンナノチューブの成長中における触媒上への炭素生成物の堆積量を減ずることができるので、触媒作用が次第に減ずることを抑え、カーボンナノチューブをより長く成長させることができる。すなわち、上述したカーボンナノチューブの製造方法及び製造装置によれば、長尺のカーボンナノチューブを製造することができる。

20

30

【0013】

また、上述したカーボンナノチューブの製造方法では、ハロゲン含有物の供給開始時刻 t_0 における単位時間当たりのハロゲン含有物の供給量と比較して、時刻 t_0 より後の時刻 t_1 における単位時間当たりのハロゲン含有物の供給量が多くてもよい。同様に、上述したカーボンナノチューブの製造装置は、原料供給手段における炭素化合物の供給及びハロゲン含有物供給手段におけるハロゲン含有物の供給を制御する制御部を更に備え、制御部が、ハロゲン含有物の供給開始時刻 t_0 における単位時間当たりのハロゲン含有物の供給量と比較して、時刻 t_0 より後の時刻 t_1 における単位時間当たりのハロゲン含有物の供給量を多くしてもよい。発明者の知見によれば、触媒上への炭素生成物の堆積量は、炭素化合物の供給開始以後、時間が経過するほど多くなる傾向がある。したがって、ハロゲン含有物の供給量を上記のように時間の経過に応じて増加させることにより、カーボンナノチューブの成長中における触媒上への炭素生成物の堆積量をより効果的に減ずることができる。

40

【0014】

また、上述したカーボンナノチューブの製造方法では、触媒が鉄ハロゲン化合物を含んでもよい。鉄ハロゲン化合物の具体例としては、 FeF_2 、 FeF_3 、 $FeCl_2$ 、 $FeCl_3$ 、 $FeBr_2$ 、 $FeBr_3$ 、 FeI 、 FeI_2 、 FeI_3 のうち一種類、またはこれらの中から複数を組み合わせたものがある。加えて、取扱いが容易であるこれらの化合物の水和物も、上記鉄ハロゲン化合物に含まれる。このような触媒を用いることにより、カーボンナノチューブを好適に成長させることができる。

50

【0015】

また、上述したカーボンナノチューブの製造方法及び製造装置では、ハロゲン含有物は、 F_2 、 Cl_2 、 Br_2 、 HF 、 CF_4 、 HCl 、及び HBr のうち少なくとも一つを含んでもよい。これにより、触媒上へのアモルファスカーボン等の炭素生成物の堆積を好適に低減することができる。

【発明の効果】

【0016】

本発明によるカーボンナノチューブの製造方法及び製造装置によれば、長尺のカーボンナノチューブを製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】図1は、一実施形態に係るカーボンナノチューブの製造方法に使用される製造装置の構成を概略的に示す図である。

【図2】図2は、一実施形態に係る製造方法を示すフローチャートである。

【図3】図3は、カーボンナノチューブが、基板上に形成された触媒粒子より上方に成長する様子を示す図である。

【図4】図4は、ハロゲン含有物ガスの供給量と、カーボンナノチューブの成長開始（すなわち原料ガスの供給開始）からの経過時間との関係の一例を示すグラフである。

【図5】図5は、実施例1において作製されたカーボンナノチューブの長さ、成長時間との関係を示すグラフである。

【図6】図6は、4mmを超える長さに成長したカーボンナノチューブを示す写真である。

【図7】図7は、実施例2において作製されたカーボンナノチューブの長さ、成長時間との関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、添付図面を参照しながらカーボンナノチューブの製造方法の実施の形態を詳細に説明する。なお、図面の説明において同一の要素には同一の符号を付し、重複する説明を省略する。

【0019】

図1は、本実施形態に係るカーボンナノチューブの製造方法に使用される製造装置の構成を概略的に示す図である。図1に示されるように、この製造装置10は、電気炉12を備えている。この電気炉12は、所定方向A（原料ガスが流れる方向）に沿って延在する略円筒形状を呈している。電気炉12の内側には、カーボンナノチューブの成長室としての反応容器管14が通されている。反応容器管14は、例えば石英といった耐熱材からなる略円筒形の部材であり、電気炉12よりも細い外径を有し、所定方向Aに沿って延在している。反応容器管14の内部には、例えば石英製の基板28と、例えば $FeCl_2$ といった触媒26とが載置される。

【0020】

基板28は、少なくともその表面が酸化ケイ素、好ましくは本実施例のように石英（ SiO_2 ）であればよい。この酸化ケイ素からなる表面にカーボンナノチューブが成長する。なお、酸化ケイ素には、いわゆる石英として知られる SiO_2 の他に SiO がある。また、スパッタリングなどによって形成された酸化ケイ素は、酸素/ケイ素比がこれらから変化しており（例えば $SiO_{1.9}$ など）一定しないが、これらを含め、基板28の表面は SiO_x （ $x \geq 2$ ）からなるとよい。

【0021】

電気炉12は、ヒータ16及び熱電対18を有する。ヒータ16は、反応容器管14を囲むように配設されており、反応容器管14の管内温度を上昇させるための熱を発生する。熱電対18は、電気炉12の内側において反応容器管14の近傍に配置され、反応容器管14の温度に応じた電気信号を生成する。ヒータ16及び熱電対18は、制御部20と

10

20

30

40

50

電氣的に接続されている。制御部 20 は、反応容器管 14 の内部がカーボンナノチューブの成長に適した所定の温度に近づくように、熱電対 18 から提供された電気信号に基づいてヒータ 16 への供給電力を制御する。

【0022】

所定方向 A における反応容器管 14 の一端には、ガス供給部 22 が接続されている。ガス供給部 22 は、カーボンナノチューブの原料となる炭素化合物としての原料ガス 30 (例えばアセチレンといった炭化水素ガス) を反応容器管 14 の内部へ供給する原料供給手段である。更に、本実施形態のガス供給部 22 は、カーボンナノチューブの成長中におけるアモルファスカarbon等の炭素生成物の堆積を低減する為のハロゲン含有物であるハロゲン含有物ガス 32 を、反応容器管 14 の内部へ供給するハロゲン含有物供給手段である。ハロゲン含有物ガス 32 は、ハロゲン単体及びハロゲン化合物のうち少なくとも一方を含むガスであるとしてよく、例えば F_2 、 Cl_2 、 Br_2 、 HF 、 CF_4 、 HCl 、及び HBr のうち少なくとも一つを含むガスであることが好ましい。

10

【0023】

所定方向 A における反応容器管 14 の他端には、圧力調整バルブ 23 及び排気部 24 が接続されている。圧力調整バルブ 23 は、反応容器管 14 内のガスの圧力を調整する。排気部 24 は、反応容器管 14 の内部を真空排気する。排気部 24 としては、例えばロータリーポンプが好適である。ガス供給部 22、圧力調整バルブ 23 及び排気部 24 は、制御部 20 によって制御される。制御部 20 は、ガス供給部 22 における原料ガス 30 及びハロゲン含有物ガス 32 の供給 (供給タイミングや供給量) を制御する。

20

【0024】

次に、本実施形態に係るカーボンナノチューブの製造方法について説明する。図 2 は、本実施形態の製造方法を示すフローチャートである。

【0025】

まず、工程 S11 では、触媒 26 を表面に有する基板 28 を反応容器管 14 の内部に設置する。なお、触媒 26 が基板 28 上に存在する必要はなく、触媒 26 と基板 28 とが反応容器管 14 内において互いに離れて設置されてもよい。或いは、反応容器管 14 の内壁にのみカーボンナノチューブを成長させる場合には、反応容器管 14 の内部に触媒 26 のみ設置し、基板 28 の設置を省略してもよい。また、触媒 26 として、例えば塩化第一鉄 ($FeCl_2$) 及び塩化第二鉄 ($FeCl_3$) の少なくとも一方を含む塩化鉄の粉体といった、鉄ハロゲン化合物を用いることができる。

30

【0026】

続く工程 S12 では、制御部 20 からの指示により、排気部 24 が反応容器管 14 の内部を真空排気する。このとき、排気部 24 は、例えば反応容器管 14 内の圧力が 10^{-2} Torr 以下となるように反応容器管 14 内を排気するとよい。なお、1 Torr は 133.3 Pa として換算される。

【0027】

工程 S13 では、反応容器管 14 の内部が所定の温度に近づくように、制御部 20 が、熱電対 18 からの電気信号に基づいてヒータ 16 への供給電力を制御する。なお、所定の温度は、常温では固相の触媒 26 が沸騰または昇華して気相になる程度に高い温度であり、且つ反応容器管 14 の内部に供給される原料ガスと触媒 26 との間で気相反応が生じる温度に設定される。一実施例では、所定の温度は 700 以上 900 以下の範囲内の温度である。

40

【0028】

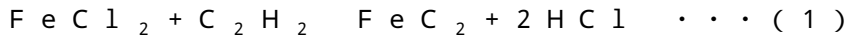
工程 S14 では、制御部 20 からの指示により、ガス供給部 22 が反応容器管 14 の内部に向けて原料ガス 30 の供給を開始する。また、制御部 20 からの指示により、圧力調整バルブ 23 が、原料ガス 30 の圧力を所定圧力に近づくように調整する。これらの動作により、所定圧力及び所定流量の原料ガス 30 が反応容器管 14 の内部に供給され始める。所定圧力は、例えば 1 Torr 以上 50 Torr 以下の範囲内であるとよい。また、所定流量は、反応容器管 14 の内径に応じて設定され、例えば管の内径が 30 mm 程度の石

50

英製の反応容器管 14 内でカーボンナノチューブを成長させる場合は、20 s c c m 以上 500 s c c m 以下の範囲内であるとよい。1 s c c m とは、0、1 気圧において毎分 1 ミリリットルの流量を表す。なお、このような好適な流量の範囲は、反応容器管 14 の内径や容積によって変化する。原料ガス 30 が反応容器管 14 の内部に供給され始めると、昇華した触媒 26 と原料ガス 30 とが気相反応し始め、基板 28 上にカーボンナノチューブが垂直に配向しつつ成長し始める。

【0029】

具体的には、触媒 26 に塩化第一鉄 (FeCl₂) が用いられ、原料ガス 30 がアセチレンである場合、反応容器管 14 の内部において次の化学反応が生じる。



このように、塩化第一鉄とアセチレンとが気相反応することにより、FeC₂ 及び塩化水素が生成される。FeC₂ の粉体は、互いに衝突を繰り返し、基板 28 上に堆積する。この FeC₂ に含まれる Fe が、触媒 26 による触媒作用の主体となる。すなわち、FeC₂ から Fe を残してカーボンが析出し (FeC₂ → Fe + 2C)、グラフェン層が形成される。これがカーボンナノチューブの成長の始まりであると考えられる。なお、残った Fe は、触媒粒子となって基板 28 上に堆積する。

【0030】

図 3 は、カーボンナノチューブ 42 が、基板 28 上に形成された触媒粒子 44 より上方に成長する様子を示す図である。原料ガス 30 として供給されるアセチレンが、上記のようにして生成した Fe に接触すると、炭素と水素とに分解される。この炭素がカーボンナノチューブ 42 の原料となり、成長に寄与する。

【0031】

ここで、原料ガス 30 を反応容器管 14 内に供給すると、例えばアモルファスカーボンといった炭素生成物が触媒粒子 44 の上に徐々に堆積する。そして、この炭素生成物が触媒粒子 44 の作用を次第に減じさせる。このような問題に鑑み、本実施形態では、工程 S15 において、制御部 20 からの指示により、ガス供給部 22 が反応容器管 14 の内部に向けてハロゲン含有物ガス 32 の供給を開始する。ハロゲン含有物ガス 32 が反応容器管 14 の内部に供給されると、触媒粒子 44 の上におけるアモルファスカーボンといった炭素生成物の堆積が低減される。これにより、カーボンナノチューブの成長中における触媒粒子 44 上への炭素生成物の堆積量を減じ、触媒粒子 44 の触媒作用が維持される。

【0032】

図 4 は、工程 S15 におけるハロゲン含有物ガス 32 の供給量と、カーボンナノチューブの成長開始 (すなわち原料ガス 30 の供給開始) からの経過時間との関係の一例を示すグラフである。ハロゲン含有物ガス 32 の供給量は、反応容器管 14 内に供給されるガスに含まれる塩素原子の個数 N_{C1} と炭素原子の個数 N_C との比 (N_{C1} / N_C、単位 ppm) によって表されている。なお、このグラフは、触媒 26 を FeCl₂ とし、ハロゲン含有物ガス 32 を Cl₂ とし、原料ガス 30 を C₂H₂ とした場合のものである。

【0033】

図 4 に示されるように、本実施形態では、制御部 20 からの指示により、原料ガス 30 の供給が開始された後に、所定の時間が経過してからハロゲン含有物ガス 32 の供給が開始される。これにより、原料ガス 30 が触媒 26 まで到達した後にハロゲン含有物ガス 32 が触媒 26 に到達することとなる。なお、原料ガス 30 の供給開始からハロゲン含有物ガス 32 の供給開始までの時間は、例えば 1 分 ~ 2 分である。また、供給始期におけるハロゲン含有物ガス 32 の供給量は、数百 ppm ~ 数万 ppm であることが好ましく、図 4 に示される例では 5000 ppm である。

【0034】

また、図 4 に示されるように、ハロゲン含有物ガス 32 の供給を開始してから更に時間が経過したのち (図 4 では原料ガス 30 の供給開始から 5 分後)、ハロゲン含有物ガス 32 の供給量を 5000 ppm から 7000 ppm に増加させるとよい。すなわち、制御部 20 からの指示により、ハロゲン含有物ガス 32 の供給開始時刻 t₀ における単位時間当

10

20

30

40

50

たりのハロゲン含有物ガス32の供給量(5000ppm)と比較して、時刻 t_0 より後の時刻 t_1 における単位時間当たりのハロゲン含有物ガス32の供給量(7000ppm)を多くするとよい。

【0035】

以上に説明した、本実施形態によるカーボンナノチューブの製造方法及び製造装置によって得られる効果について説明する。従来の製法では、カーボンナノチューブの長さは最長で2mm程度に止まっており、軽量高強度ワイヤ等の材料として、より長尺のカーボンナノチューブを製造しうる方法が望まれていた。発明者は、カーボンナノチューブを成長させる際にその成長を阻害する要因について研究を行い、次の事実を見出した。すなわち、カーボンナノチューブの原料となる原料ガス30を反応容器管14の内部に供給すると、例えばアモルファスカーボンといったカーボンナノチューブ以外の炭素生成物が触媒粒子44の上に徐々に堆積し、触媒粒子44の触媒作用が次第に減ってしまう(いわゆる触媒失活)。これにより、カーボンナノチューブは3mmを超えることができずにそれ未満の長さで成長が停止してしまう。

10

【0036】

このような現象に鑑み、本実施形態に係る製造方法及び製造装置では、カーボンナノチューブを成長させる際に、原料ガス30に加えて、触媒粒子44の表面に堆積する炭素生成物の生成量を低減する為のハロゲン含有物ガス32を反応容器管14の内部へ供給する。これにより、カーボンナノチューブの成長中における触媒粒子44上への炭素生成物の堆積量を減らすことができるので、触媒粒子44の触媒作用の低下を抑え、長時間にわたってカーボンナノチューブをより長く成長させることができる。また、触媒粒子44を介して基板28上に林立したカーボンナノチューブは、糸状に連続して取り出され、紡績が可能なものとなる。すなわち、本実施形態に係る製造方法及び製造装置によれば、長尺のカーボンナノチューブを製造することが可能であり、紡績可能なカーボンナノチューブの長さを、例えば2mm以上にまで長くすることができる。また、成長条件を調整することによってカーボンナノチューブを1cm以上の長さに成長させることも可能であると考えられる。

20

【0037】

また、図4に示されたように、ハロゲン含有物ガス32の供給開始時刻 t_0 における単位時間当たりのハロゲン含有物ガス32の供給量と比較して、時刻 t_0 より後の時刻 t_1 における単位時間当たりのハロゲン含有物ガス32の供給量が多いことが好ましい。発明者の知見によれば、触媒粒子44上への炭素生成物の堆積量は、原料ガス30の供給開始以後、時間が経過するほど多くなる傾向がある。そこで、本実施形態のように、ハロゲン含有物ガス32の供給量を上記のように時間の経過に応じて増加させることにより、カーボンナノチューブの成長中における触媒粒子44上への炭素生成物の堆積量をより効果的に減らすことができる。

30

【0038】

また、ハロゲン含有物ガス32の供給量を時間の経過に応じて増加させることにより、次の作用も期待できる。すなわち、カーボンナノチューブ成長前に反応容器管14内部に配置されていた触媒26に含まれる塩素原子は、時間経過とともに徐々に塩素化合物または Cl_2 の形態で反応容器管14外部に排気され、反応容器管14内部における塩素原子の数が次第に少なくなるので、カーボンナノチューブの成長速度が時間経過とともに低下する。しかし、ハロゲン含有物ガス32としての Cl_2 の供給量を時間経過とともに増加させると、反応容器管14の内部における塩素原子の数の減少分を補うことができるので、カーボンナノチューブの成長速度の低下を抑えることができる。

40

【0039】

なお、先に記した特許文献3の24頁8行目以降には、「酸化剤としては、水蒸気、酸素、オゾン、硫化水素、酸性ガス、また、エタノール、メタノール等の低級アルコール、一酸化炭素、二酸化炭素などの低炭素数の含酸素化合物およびこれらの混合ガスも有効である。この中でも、水蒸気、酸素、二酸化炭素、一酸化炭素が好ましく、特に水蒸気が好

50

ましく使用される。」と記載されている。しかしながら、この特許文献3には、本実施形態に係る製造方法及び製造装置の特徴の一つである「ハロゲン含有物を用いることが好適である」ということは記載も示唆もされていない。本実施形態に係る製造方法及び製造装置によれば、ハロゲン含有物ガス32を供給することにより、紡績可能なカーボンナノチューブ集合体における個々のカーボンナノチューブを例えば2mm以上に長尺化できるという、先行技術文献に記載された発明には無い特有の効果を奏することができる。

【0040】

ここで、「カーボンナノチューブが紡績可能である」ということについて、更に詳細に説明する。基板上に垂直に配向したカーボンナノチューブ束の一端をピンセット等を用いてつまみ出すと、カーボンナノチューブ同士が自発的に結合して繊維状になり、引き出される場合がある。このような現象を「紡績可能である」という。なお、引き出された繊維状構造体の中ではカーボンナノチューブが自発的に引き出し方向に配列しており、工業利用時にカーボンナノチューブの優れた材料特性を発揮するために最も適切な構造となっている。

10

【0041】

このような紡績可能性を実現するための条件としては、例えば次のようなものがある。

- ・基板上にカーボンナノチューブが垂直に配列していること。
- ・カーボンナノチューブの直線性が極めて高く、且つアレイの状態で凝集化（バンドル化）していること。
- ・カーボンナノチューブと基板との結合が比較的弱いこと。

20

【0042】

なお、これまでに知られている通常のカーボンナノチューブアレイには上記条件を全て満たしているものが存在せず、従って紡績性能を有するものは他に見当たらない。中国清華大学、オーストラリア国立研究所(CSIRO)、米国テキサス大学、米国ロスアラモス研究所、米国シンシナティ大学、及び大阪大学からは、紡績性能を有するカーボンナノチューブアレイを合成したとの報告があるが、これらの報告におけるカーボンナノチューブの長さは、全て1mm以下である。従って、機械強度を高めるためには糸径を10μm以下程度にまで細線化しなければならず、工業的な操作性が極めて低い。これに対し、本実施形態により製造されるカーボンナノチューブは、上記条件を全て満たし、工業的に極めて有用な紡績性能を有するものである。

30

【0043】

本実施形態に係る製造方法は、図1に示された製造装置10を使用した場合における一つの例示であるが、カーボンナノチューブの製造方法は、製造装置10とは異なる構造を有する製造装置を用いても実施することができる。すなわち、カーボンナノチューブを成長させる為には、上述した化学気相反応が反応容器管14の内部において維持されればよい。したがって、工業的な生産効率を考慮して、気化された触媒を担体ガスと共に反応容器管14の内部へ供給してもよい。

【0044】

(実施例1)

上記実施形態の一実施例について以下に説明する。発明者は、図1に示された製造装置10を用いて、多層カーボンナノチューブを基板28上に成長させた。基板28の大きさは、縦横の長さがそれぞれ10mmであり、厚さが1mmであった。また、反応容器管14の径は36mmであった。また、反応容器管14の内部温度を835とし、昇温速度を毎分40とし、触媒26($FeCl_2$)の量を300mgとし、原料ガス30(C_2H_2)の圧力を8 Torrとし、原料ガス30の流量を200 sccmとした。そして、カーボンナノチューブを複数回にわたり成長させ、各回における成長時間を種々に変化させた。

40

【0045】

図5は、こうして作製されたカーボンナノチューブの長さ、成長時間との関係を示すグラフである。図5における各プロットP1は、各回におけるカーボンナノチューブの長

50

さと成長時間とを表している。また、図5に示されるグラフG1は、カーボンナノチューブの長さとの成長時間との関係を直線近似したものである。なお、比較のため、図5には、特許文献2に記載された方法を用いてカーボンナノチューブを成長させた場合における、長さとの成長時間との関係(プロットP2及びグラフG2)も併せて示されている。

【0046】

図5に示されるように、グラフG1及びG2の双方において、カーボンナノチューブは時間の経過にしたがって成長し、或る長さには達すると成長は止まる。しかしながら、グラフG1とグラフG2とを比較すると、グラフG2ではカーボンナノチューブの成長が長さ2mm程度で停止しているが、本実施例であるグラフG1では、カーボンナノチューブが長さ4mmを超えるまで成長を続けている。このように、本実施例では、従来の製法と比較してより長尺のカーボンナノチューブが得られた。なお、図6は、4mmを超える長さには成長したカーボンナノチューブ42を示す写真である。図6を参照すると、このような長さのカーボンナノチューブ42が、基板28上に垂直配向されていることがわかる。

10

【0047】

なお、図6から明らかのように、基板28上に成長した複数本のカーボンナノチューブ42は互いに密集している。したがって、或るカーボンナノチューブ42の一端を引き出すと、隣接するカーボンナノチューブ42同士が連なって切れ目のない長い繊維状に紡糸され、カーボンナノチューブファイバを形成することができる。カーボンナノチューブファイバを引き出す端緒としては、ピンセットを用いてカーボンナノチューブ42をつまみ出してもよく、あるいは粘着手段を用いてカーボンナノチューブ42を引き出しても良い。

20

【0048】

(実施例2)

上記実施形態の別の実施例について以下に説明する。発明者は、図1に示された製造装置10を用いて、多層カーボンナノチューブを基板28上に成長させた。基板28の大きさは、縦横の長さがそれぞれ10mmであり、厚さが1mmであった。また、反応容器管14の径は36mmであった。また、反応容器管14の内部温度を825とし、昇温速度を毎分40とし、触媒26(FeCl_2)の量を200mgとし、原料ガス30(C_2H_2)の圧力を2Torrとし、原料ガス30の流量を200sccmとした。そして、ハロゲン含有物ガスとして塩素ガス(Cl_2)を追加で供給するとともに、その塩素ガスの供給量を、0ppmから700ppmまで複数設定し、これらの供給量のそれぞれにおいてカーボンナノチューブを90分間合成した。

30

【0049】

図7は、こうして作製されたカーボンナノチューブの長さとの成長時間との関係を示すグラフである。図7におけるグラフG10~G13それぞれは、塩素ガスの流量が0ppm、100ppm、200ppm、及び700ppmのそれぞれである場合の関係を示している。

40

【0050】

図7に示されるように、塩素ガスの供給量が0ppmおよび100ppmであるグラフG10及びG11では、カーボンナノチューブは時間の経過にしたがって成長し、或る長さ(本実施例では1.7mm程度)に達すると成長は止まる。しかしながら、塩素ガスの供給量が200ppm以上であるグラフG12及びG13では、カーボンナノチューブが3mmを超える長さには成長している。このように、本実施例においても、従来の製法と比較してより長尺のカーボンナノチューブが得られた。また、本実施例では、上記実施形態と比較して塩素ガスの供給量は10分の1程度であるが、上記実施形態と同様に、長尺のカーボンナノチューブが得られた。

【0051】

本発明によるカーボンナノチューブの製造方法及び製造装置は、上述した実施形態に限

50

られるものではなく、他に様々な変形が可能である。例えば、基板上にFeなどの触媒粒子を形成し、大気圧または減圧の反応容器に炭化水素ガスを供給して触媒粒子の触媒作用により炭化水素を分解して炭素を取り出しカーボンナノチューブを成長させる一般的な方法においても本発明を適用可能である。

【0052】

また、上記実施形態では触媒の表面における炭素生成物の生成量を低減する為のハロゲン含有物として、例えばF₂、Cl₂、Br₂、HF、CF₄、HCl、HBrや塩化物を含むハロゲン含有物ガスを用いているが、ハロゲン含有物はこれらに限られるものではなく、炭素生成物の生成量を低減できる物質であればよい。また、容器内へ供給されるハロゲン含有物の相は気体に限らず、液体や固体であってもよい。

10

【0053】

また、上記実施形態では原料ガスの供給を開始したのちにハロゲン含有物ガスの供給を開始しているが、これらの供給を同時に開始してもよい。また、上記実施形態ではハロゲン含有物ガスの供給を開始してから所定時間が経過した後にハロゲン含有物ガスの供給量を増加させているが、ハロゲン含有物ガスの供給量は一定でもよく、或いは時間の経過に応じて適宜増減してもよい。

【産業上の利用可能性】

【0054】

本発明は、長尺のカーボンナノチューブを製造することができるカーボンナノチューブの製造方法及び製造装置として利用可能である。

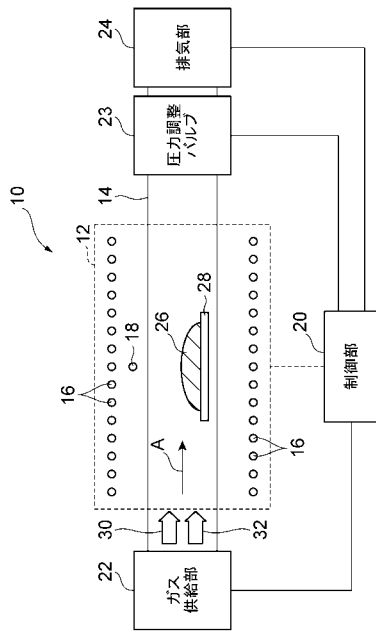
20

【符号の説明】

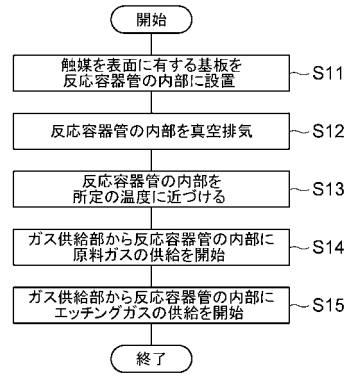
【0055】

10...製造装置、12...電気炉、14...反応容器管、16...ヒータ、18...熱電対、20...制御部、22...ガス供給部、23...圧力調整バルブ、24...排気部、26...触媒、28...基板、30...原料ガス、32...ハロゲン含有物ガス、42...カーボンナノチューブ、44...触媒粒子、A...所定方向。

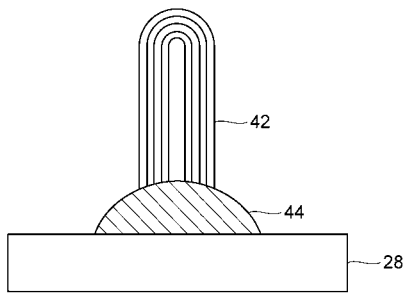
【 図 1 】



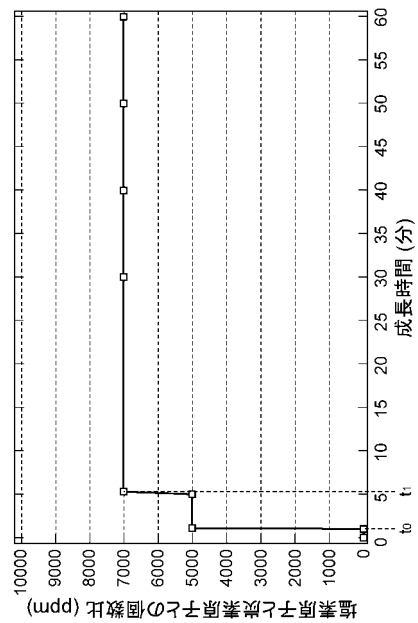
【 図 2 】



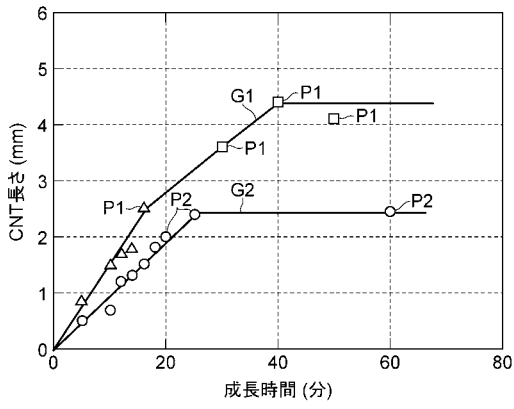
【 図 3 】



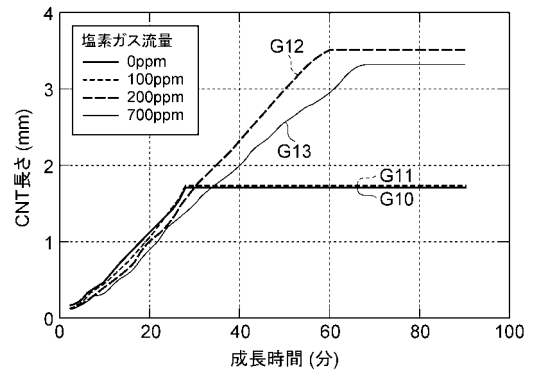
【 図 4 】



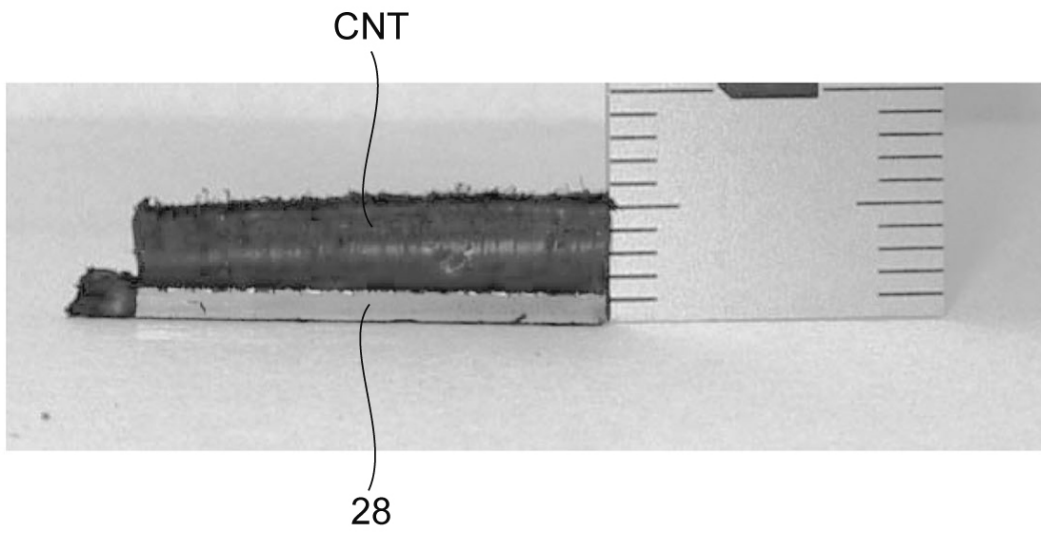
【 図 5 】



【 図 7 】



【 図 6 】



【提出日】平成25年3月5日(2013.3.5)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

カーボンナノチューブを成長させる為の $FeCl_2$ 及び $FeCl_3$ のうち少なくとも一つ若しくはその水和物を含む触媒が収容された容器内に、前記カーボンナノチューブの原料となる炭素化合物を供給することにより前記カーボンナノチューブを成長させる工程を含み、

前記工程において、前記炭素化合物の供給によって前記カーボンナノチューブとは別に前記触媒の表面に堆積する炭素生成物の生成量を低減する為の、 Cl_2 及び HCl のうち少なくとも一つを含むハロゲン含有物を前記容器内に更に供給する、カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項2】

前記炭素化合物が前記触媒まで到達した後に前記ハロゲン含有物を前記触媒に到達させる、請求項1に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項3】

前記ハロゲン含有物の供給開始時刻 t_0 における単位時間当たりの前記ハロゲン含有物の供給量と比較して、前記時刻 t_0 より後の時刻 t_1 における単位時間当たりの前記ハロゲン含有物の供給量が多い、請求項1または2に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項4】

(削除)

【請求項5】

(削除)

【請求項6】

カーボンナノチューブを成長させる為の $FeCl_2$ 及び $FeCl_3$ のうち少なくとも一つ若しくはその水和物を含む触媒を収容する容器と、

前記カーボンナノチューブの原料となる炭素化合物を前記容器内に供給する原料供給手段と、

前記炭素化合物の供給によって前記カーボンナノチューブとは別に前記触媒の表面に堆積する炭素生成物の生成量を低減する為の、 Cl_2 及び HCl のうち少なくとも一つを含むハロゲン含有物を前記容器内に更に供給するハロゲン含有物供給手段とを備える、カーボンナノチューブの製造装置。

【請求項7】

前記原料供給手段における前記炭素化合物の供給及び前記ハロゲン含有物供給手段における前記ハロゲン含有物の供給を制御する制御部を更に備え、

前記制御部は、前記炭素化合物が前記触媒まで到達した後に前記ハロゲン含有物を前記触媒に到達させる、請求項6に記載のカーボンナノチューブの製造装置。

【請求項8】

前記原料供給手段における前記炭素化合物の供給及び前記ハロゲン含有物供給手段における前記ハロゲン含有物の供給を制御する制御部を更に備え、

前記制御部は、前記ハロゲン含有物の供給開始時刻 t_0 における単位時間当たりの前記ハロゲン含有物の供給量と比較して、前記時刻 t_0 より後の時刻 t_1 における単位時間当たりの前記ハロゲン含有物の供給量を多くする、請求項6または7に記載のカーボンナノチューブの製造装置。

【請求項9】

(削除)

【請求項 10】

カーボンナノチューブを成長させる為の $F e F_2$ 及び $F e F_3$ のうち少なくとも一つ若しくはその水和物を含む触媒が収容された容器内に、前記カーボンナノチューブの原料となる炭素化合物を供給することにより前記カーボンナノチューブを成長させる工程を含み、

前記工程において、前記炭素化合物の供給によって前記カーボンナノチューブとは別に前記触媒の表面に堆積する炭素生成物の生成量を低減する為の、 F_2 及び $H F$ のうち少なくとも一つを含むハロゲン含有物を前記容器内に更に供給する、カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 11】

カーボンナノチューブを成長させる為の $F e B r_2$ 及び $F e B r_3$ のうち少なくとも一つ若しくはその水和物を含む触媒が収容された容器内に、前記カーボンナノチューブの原料となる炭素化合物を供給することにより前記カーボンナノチューブを成長させる工程を含み、

前記工程において、前記炭素化合物の供給によって前記カーボンナノチューブとは別に前記触媒の表面に堆積する炭素生成物の生成量を低減する為の、 $B r_2$ 及び $H B r$ のうち少なくとも一つを含むハロゲン含有物を前記容器内に更に供給する、カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 12】

カーボンナノチューブを成長させる為の鉄ハロゲン化合物を含む触媒が収容された容器内に、前記カーボンナノチューブの原料となる炭素化合物を供給することにより前記カーボンナノチューブを成長させる工程を含み、

前記工程において、前記炭素化合物の供給によって前記カーボンナノチューブとは別に前記触媒の表面に堆積する炭素生成物の生成量を低減する為の、 F_2 、 $C l_2$ 、 $B r_2$ 、 $H F$ 、 $H C l$ 、及び $H B r$ のうち少なくとも一つを含むハロゲン含有物を前記容器内に更に供給する、カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 13】

前記炭素化合物が前記触媒まで到達した後に前記ハロゲン含有物を前記触媒に到達させる、請求項 10 ~ 12 のいずれか一項に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 14】

前記ハロゲン含有物の供給開始時刻 t_0 における単位時間当たりの前記ハロゲン含有物の供給量と比較して、前記時刻 t_0 より後の時刻 t_1 における単位時間当たりの前記ハロゲン含有物の供給量が多い、請求項 10 ~ 13 のいずれか一項に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 15】

カーボンナノチューブを成長させる為の $F e F_2$ 及び $F e F_3$ のうち少なくとも一つ若しくはその水和物を含む触媒を収容する容器と、

前記カーボンナノチューブの原料となる炭素化合物を前記容器内に供給する原料供給手段と、

前記炭素化合物の供給によって前記カーボンナノチューブとは別に前記触媒の表面に堆積する炭素生成物の生成量を低減する為の、 F_2 及び $H F$ のうち少なくとも一つを含むハロゲン含有物を前記容器内に更に供給するハロゲン含有物供給手段とを備える、カーボンナノチューブの製造装置。

【請求項 16】

カーボンナノチューブを成長させる為の $F e B r_2$ 及び $F e B r_3$ のうち少なくとも一つ若しくはその水和物を含む触媒を収容する容器と、

前記カーボンナノチューブの原料となる炭素化合物を前記容器内に供給する原料供給手段と、

前記炭素化合物の供給によって前記カーボンナノチューブとは別に前記触媒の表面に堆

積する炭素生成物の生成量を低減する為の、 Br_2 及び HBr のうち少なくとも一つを含むハロゲン含有物を前記容器内に更に供給するハロゲン含有物供給手段とを備える、カーボンナノチューブの製造装置。

【請求項 17】

カーボンナノチューブを成長させる為の鉄ハロゲン化合物を含む触媒を収容する容器と、
前記カーボンナノチューブの原料となる炭素化合物を前記容器内に供給する原料供給手段と、

前記炭素化合物の供給によって前記カーボンナノチューブとは別に前記触媒の表面に堆積する炭素生成物の生成量を低減する為の、 F_2 、 Cl_2 、 Br_2 、 HF 、 HCl 、及び HBr のうち少なくとも一つを含むハロゲン含有物を前記容器内に更に供給するハロゲン含有物供給手段とを備える、カーボンナノチューブの製造装置。

【請求項 18】

前記原料供給手段における前記炭素化合物の供給及び前記ハロゲン含有物供給手段における前記ハロゲン含有物の供給を制御する制御部を更に備え、

前記制御部は、前記炭素化合物が前記触媒まで到達した後に前記ハロゲン含有物を前記触媒に到達させる、請求項 15 ~ 17 のいずれか一項に記載のカーボンナノチューブの製造装置。

【請求項 19】

前記原料供給手段における前記炭素化合物の供給及び前記ハロゲン含有物供給手段における前記ハロゲン含有物の供給を制御する制御部を更に備え、

前記制御部は、前記ハロゲン含有物の供給開始時刻 t_0 における単位時間当たりの前記ハロゲン含有物の供給量と比較して、前記時刻 t_0 より後の時刻 t_1 における単位時間当たりの前記ハロゲン含有物の供給量を多くする、請求項 15 ~ 18 のいずれか一項に記載のカーボンナノチューブの製造装置。

【手続補正書】

【提出日】平成25年11月11日(2013.11.11)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

カーボンナノチューブを成長させる為の触媒が収容された容器内に、前記カーボンナノチューブの原料となる炭素化合物を供給することにより前記カーボンナノチューブを成長させる工程を含み、

前記工程において、前記炭素化合物の供給によって前記カーボンナノチューブとは別に前記触媒の表面に堆積する炭素生成物の生成量を低減する為の、ハロゲン単体及びハロゲン化合物のうち少なくとも一方を含むハロゲン含有物を前記容器内に更に供給する、カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 2】

前記炭素化合物が前記触媒まで到達した後に前記ハロゲン含有物を前記触媒に到達させる、請求項 1 に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 3】

前記ハロゲン含有物の供給開始時刻 t_0 における単位時間当たりの前記ハロゲン含有物の供給量と比較して、前記時刻 t_0 より後の時刻 t_1 における単位時間当たりの前記ハロゲン含有物の供給量が多い、請求項 1 または 2 に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項4】

前記触媒が鉄ハロゲン化合物を含む、請求項1～3のいずれか一項に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項5】

前記ハロゲン含有物は、 F_2 、 Cl_2 、 Br_2 、 HF 、 CF_4 、 HCl 、及び HBr のうち少なくとも一つを含む、請求項1～4のいずれか一項に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項6】

カーボンナノチューブを成長させる為の触媒を収容する容器と、
前記カーボンナノチューブの原料となる炭素化合物を前記容器内に供給する原料供給手段と、

前記炭素化合物の供給によって前記カーボンナノチューブとは別に前記触媒の表面に堆積する炭素生成物の生成量を低減する為の、ハロゲン単体及びハロゲン化合物のうち少なくとも一方を含むハロゲン含有物を前記容器内に更に供給するハロゲン含有物供給手段とを備える、カーボンナノチューブの製造装置。

【請求項7】

前記原料供給手段における前記炭素化合物の供給及び前記ハロゲン含有物供給手段における前記ハロゲン含有物の供給を制御する制御部を更に備え、

前記制御部は、前記炭素化合物が前記触媒まで到達した後に前記ハロゲン含有物を前記触媒に到達させる、請求項6に記載のカーボンナノチューブの製造装置。

【請求項8】

前記原料供給手段における前記炭素化合物の供給及び前記ハロゲン含有物供給手段における前記ハロゲン含有物の供給を制御する制御部を更に備え、

前記制御部は、前記ハロゲン含有物の供給開始時刻 t_0 における単位時間当たりの前記ハロゲン含有物の供給量と比較して、前記時刻 t_0 より後の時刻 t_1 における単位時間当たりの前記ハロゲン含有物の供給量を多くする、請求項6または7に記載のカーボンナノチューブの製造装置。

【請求項9】

前記ハロゲン含有物は、 F_2 、 Cl_2 、 Br_2 、 HF 、 CF_4 、 HCl 、及び HBr のうち少なくとも一つを含む、請求項6～8のいずれか一項に記載のカーボンナノチューブの製造装置。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/062054

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C01B31/02(2006.01)i, B82Y40/00(2011.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01B31/02, B82Y40/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPI, JSTPlus (JDreamII), JST7580 (JDreamII)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2006-069805 A (Honda Motor Co., Ltd.), 16 March 2006 (16.03.2006), claims 1 to 3; paragraph [0001] (Family: none)	1, 5, 6, 9 4 2, 3, 7, 8
Y	JP 2010-138064 A (Sony Corp.), 24 June 2010 (24.06.2010), claims 1, 5; example 2 & US 2010/0193747 A1 & CN 101748380 A	4
A	JP 2005-015870 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 20 January 2005 (20.01.2005), the entire specification (Family: none)	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 01 June, 2012 (01.06.12)		Date of mailing of the international search report 12 June, 2012 (12.06.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/062054

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-126311 A (Sonac Inc.), 24 May 2007 (24.05.2007), the entire specification (Family: none)	1-9

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 2 / 0 6 2 0 5 4									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01B31/02 (2006.01)i, B82Y40/00 (2011.01)i											
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)) Int.Cl. C01B31/02, B82Y40/00											
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>1971-2012年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2012年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2012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	1971-2012年	日本国実用新案登録公報	1996-2012年	日本国登録実用新案公報	1994-2012年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2012年										
日本国実用新案登録公報	1996-2012年										
日本国登録実用新案公報	1994-2012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) WPI, JSTPlus (JDreamII), JST7580 (JDreamII)											
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 2006-069805 A (本田技研工業株式会社) 2006.03.16, 請求項 1-3, 段落【0001】 (ファミリーなし)	1, 5, 6, 9 4 2, 3, 7, 8									
Y	JP 2010-138064 A (ソニー株式会社) 2010.06.24, 請求項 1, 5, 実施例 2 & US 2010/0193747 A1 & CN 101748380 A	4									
A	JP 2005-015870 A (三菱重工業株式会社) 2005.01.20, 明細書全体 (ファミリーなし)	1-9									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input 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矛盾するものではなく、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 「&」同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 01.06.2012		国際調査報告の発送日 12.06.2012									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 岡田 隆介	4 G 3 4 4 2								
		電話番号 03-3581-1101 内線	3 4 1 6								

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2012/062054
C (続き) . 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
A	JP 2007-126311 A (ソナック株式会社) 2007.05.24, 明細書全体 (ファミリーなし)	1-9

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA

(72)発明者 ゲメス アードリアン

静岡県浜松市中区城北3 - 5 - 1 国立大学法人静岡大学工学部内

(72)発明者 ジャオ ハイボ

静岡県浜松市中区城北3 - 5 - 1 国立大学法人静岡大学工学部内

Fターム(参考) 4G146 AA11 AB06 AC02B AD05 BA12 BA38 BA48 BC09 BC22 BC29
BC33B BC37B BC38B BC42 BC44 CA03 CA09 CA10 DA03 DA22
DA26 DA40

(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。