

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2021-20828
(P2021-20828A)

(43) 公開日 令和3年2月18日(2021.2.18)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO1B 32/162 (2017.01)	CO1B 32/162	4G146
BO1J 23/83 (2006.01)	BO1J 23/83	M 4G169
B82Y 30/00 (2011.01)	B82Y 30/00	
B82Y 40/00 (2011.01)	B82Y 40/00	

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2019-138466 (P2019-138466)	(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
(22) 出願日	令和1年7月29日(2019.7.29)	(74) 代理人	110003063 特許業務法人牛木国際特許事務所
		(74) 代理人	100080089 弁理士 牛木 護
		(74) 代理人	100161665 弁理士 高橋 知之
		(74) 代理人	100178445 弁理士 田中 淳二
		(74) 代理人	100121153 弁理士 守屋 嘉高
		(74) 代理人	100188994 弁理士 加藤 裕介

最終頁に続く

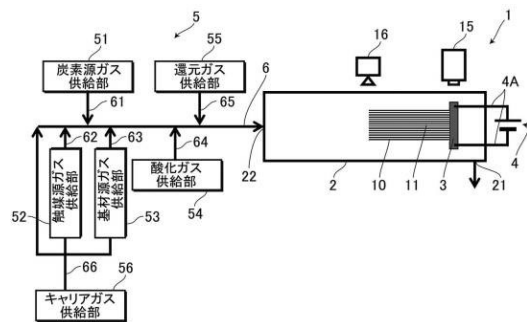
(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブ、その製造方法および製造装置

(57) 【要約】

【課題】長尺で高純度のカーボンナノチューブで構成されるカーボンナノチューブフォレスト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、製造装置および当該製造方法で製造されるカーボンナノチューブを提供する。

【解決手段】カーボンナノチューブ10を長尺状に成長させるカーボンナノチューブの製造方法が、基材と助触媒と触媒とを担持させた支持体3を加熱する工程と、支持体3に、炭素源ガス61と触媒源ガス62と基材源ガス63とを含有する混合ガス6を供給する工程を含み、コールドガス方式で、支持体3上にカーボンナノチューブ10を長尺状に成長させる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

カーボンナノチューブを長尺状に成長させるカーボンナノチューブの製造方法であって、

基材と助触媒と触媒とを担持させた支持体を加熱する工程と、
前記支持体に、炭素源ガスと触媒源ガスと基材源ガスとを含有する混合ガスを供給する工程を含み、

コールドガス方式で、前記支持体上に前記カーボンナノチューブを長尺状に成長させることを特徴とする、カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 2】

前記カーボンナノチューブが、垂直配向カーボンナノチューブ（カーボンナノチューブフォレスト）であることを特徴とする、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

前記支持体上に基材成分をスパッタ法または蒸着法により担持させた基材層を形成し、該基材層の上に助触媒成分をスパッタ法または蒸着法により担持させた助触媒層を形成し、該助触媒層の上に触媒成分をスパッタ法または蒸着法により担持させた触媒層を形成することを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】

前記基材の基材成分が、アルミニウム (Al)、シリコン (Si)、チタン (Ti)、ジルコニウム (Zr) およびハフニウム (Hf) からなる群から選択される少なくとも 1 つの金属元素を含むものであることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 5】

前記触媒の触媒成分が、鉄 (Fe)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、モリブデン (Mo)、ニオブ (Nb)、イットリウム (Y) および銅 (Cu) からなる群から選択される少なくとも 1 つの金属元素を含むものであることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 6】

前記助触媒の助触媒成分が、ガドリニウム (Gd)、ランタン (La)、ネオジウム (Nd)、ユウロピウム (Eu)、テルビウム (Tb) およびジスプロシウム (Dy) を含むランタノイドから選択される少なくとも 1 つの金属元素を含むものであることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 7】

前記炭素源ガスが、炭素源成分として、炭化水素および/またはアルコールから選択される少なくとも 1 つを含むものであることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 8】

前記触媒源ガスの触媒源成分が、鉄 (Fe)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、モリブデン (Mo)、ニオブ (Nb)、イットリウム (Y) および銅 (Cu) からなる群からなる群から選択される少なくとも 1 つの金属元素を含むものであることを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 9】

前記基材源ガスの基材源成分が、アルミニウム (Al) およびチタン (Ti) からなる群から選択される少なくとも 1 つの金属を含むものであることを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 10】

カーボンナノチューブを長尺状に成長させるカーボンナノチューブの製造装置であって、

基材と助触媒と触媒とを担持させた支持体と、

前記支持体を加熱する加熱手段と、

前記支持体に、炭素源ガスと触媒源ガスと基材源ガスとを含有する混合ガスを供給する

10

20

30

40

50

混合ガス供給手段とを備え、

コールドガス方式で、前記支持体上に前記カーボンナノチューブを長尺状に成長させる装置であることを特徴とする、カーボンナノチューブの製造装置。

【請求項 1 1】

前記カーボンナノチューブが、垂直配向カーボンナノチューブ（カーボンナノチューブフォレスト）であることを特徴とする、請求項 1 0 に記載の製造装置。

【請求項 1 2】

前記支持体上に基材成分をスパッタ法または蒸着法により担持させた基材層を形成し、該基材層の上に助触媒成分をスパッタ法または蒸着法により担持させた助触媒層を形成し、該助触媒層の上に触媒成分をスパッタ法または蒸着法により担持させた触媒層を形成することを特徴とする、請求項 1 0 または 1 1 に記載の製造装置。

10

【請求項 1 3】

長尺方向に22mm以上の長さを有することを特徴とする、垂直配向カーボンナノチューブ

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明はカーボンナノチューブ、その製造方法および製造装置に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

カーボンナノチューブ（以下、CNTともいう）は、直径数～数10nmの細長い一次元の繊維であり、軽量性、高引張り強度、高電流耐性および高誘電率といった優れた特性を有するため、軽量かつ高強度の繊維や、軽量かつ高電流耐性導線としての応用が期待されてきた。近年ではさらに、人工筋肉等、新しい応用の開拓も期待されている（例えば非特許文献 1 および 2）。

20

【0 0 0 3】

このような応用への期待の中、高密度で垂直方向に配列して異方性特性を有し、高いアスペクト比を有する長尺状の垂直配向カーボンナノチューブ（以下、カーボンナノチューブフォレストまたはCNTフォレストともいう）を製造する方法が報告されている。

【0 0 0 4】

例えば非特許文献 3 では、エチレン（ C_2H_4 ）を炭素源として、鉄（Fe）を触媒として、およびアルミナ（ Al_2O_3 ）を基材として用いて、CNTの合成中に水蒸気（ H_2O ）を微量だけ供給することで、CNTフォレストの高速成長を図ることが提案されている。

30

【0 0 0 5】

非特許文献 4 では、 $Al_2O_3/SiO_2/Si$ 基板に触媒としてのFe Gd膜を積層させて、炭素源としてのエチレン（ C_2H_4 ）ガスに加えて水（ H_2O ）を供給することで、CNTフォレストの成長時間の増大を図ることが提案されている。

【0 0 0 6】

CNTフォレストとは異なるCNTの製造方法としては、非特許文献 5 において、触媒がCNTの先端に存在するチップグロースモードの合成方法により、CNTを成長させることが提案されている。

40

【0 0 0 7】

また本発明者らは、コールドウォール方式のCVD（Chemical Vapor Deposition）装置を使用し、アセチレン（ C_2H_2 ）を炭素源として、鉄（Fe）を触媒として、およびアルミナ（ Al_2O_3 ）を基材として用いることで、CNTフォレストを長時間成長させることに成功している（例えば特許文献 1）。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0 0 0 8】

【非特許文献 1】 Foroughi J et al., Science 334, 494 (2011).

50

- 【非特許文献2】Lima M.D et al., Science 338, 928 (2012).
 【非特許文献3】Kenji Hata et al., Science 306, 1362 (2004).
 【非特許文献4】Cho Wondong et al., Carbon 72, 264 (2014).
 【非特許文献5】Rufan Zhang et al., ACS Nano 7, 6156 (2013).

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2012-17228号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

10

上記のように期待されるCNTの応用の中で、例えばミリメートルスケールのCNTフォレストを作製し、CNTフォレストを構成するCNTを縫うことでワイヤーを作成する
 場合がある。しかしながら、従来技術では、個別のCNTが短いために、実用に耐え得る
 十分な強度や導電性を得られないという問題があった。

【0011】

例えば非特許文献3で製造されたCNTフォレストは、10分間の成長時間で2.5mmの高
 さである。非特許文献4で製造されたCNTフォレストは、790分間（約13時間）の成長
 時間で21.7mmの高さであり、これまで報告されている中では最も高さが高いが、十分なC
 NTの長さを有するとは言い難い。特許文献1で開示する本発明者らが製造したCNTフ
 オレストのCNTの長尺方向の長さは、12時間の成長時間で約2cmである。このように、
 従来のCNTフォレストの製造方法では、その長尺方向の長さは約2cmが限界であった。
 一方、非特許文献5では、チップグロースモードで550mmの長さのCNTが製造されてい
 る。しかしながら、当該CNTの数密度は、例えば特許文献1のベースグロースモードで
 合成したCNTフォレストに比べて6桁以上低い値である。

20

【0012】

CNTの成長時間が短く、その長さが制限される要因は、触媒の失活によるCNTの成
 長の停止が大きいと考えられる。

【0013】

本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、長尺で高純度のCNTで構成
 されるCNTフォレスト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、製
 造装置および当該製造方法で製造されるカーボンナノチューブを提供することを目的とす
 る。

30

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明は、カーボンナノチューブを長尺状に成長させるカーボンナノチューブの製造方
 法であって、基材と助触媒と触媒とを担持させた支持体を加熱する工程と、前記支持体
 に、炭素源ガスと触媒源ガスと基材源ガスとを含有する混合ガスを供給する工程を含み、コ
 ールドガス方式で、前記支持体上に前記カーボンナノチューブを長尺状に成長させるカー
 ボンナノチューブの製造方法を提供する。

【0015】

40

本発明に係る製造方法は、前記カーボンナノチューブが、垂直配向カーボンナノチュー
 ブ（カーボンナノチューブフォレスト）である場合がある。

【0016】

本発明に係る製造方法は、前記支持体上に基材成分をスパッタ法または蒸着法により担
 持させた基材層を形成し、該基材層の上に助触媒成分をスパッタ法または蒸着法により担
 持させた助触媒層を形成し、該助触媒層の上に触媒成分をスパッタ法または蒸着法により
 担持させた触媒層を形成する場合がある。

【0017】

本発明に係る製造方法は、前記基材の基材成分が、アルミニウム（Al）、シリコン（Si）
 、チタン（Ti）、ジルコニウム（Zr）およびハフニウム（Hf）からなる群から選択される少なく

50

とも1つの金属元素を含む場合がある。

【0018】

本発明に係る製造方法は、前記触媒の触媒成分が、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、モリブデン(Mo)、ニオブ(Nb)、イットリウム(Y)および銅(Cu)からなる群から選択される少なくとも1つの金属元素を含むものである場合がある。

【0019】

本発明に係る製造方法は、前記助触媒の助触媒成分が、ガドリニウム(Gd)、ランタン(La)、ネオジム(Nd)、ユウロピウム(Eu)、テルビウム(Tb)およびジスプロシウム(Dy)を含むランタノイドから選択される少なくとも1つの金属元素を含む場合がある。

【0020】

本発明に係る製造方法は、前記炭素源ガスが、炭素源成分として、炭化水素および/またはアルコールから選択される少なくとも1つを含む場合がある。

【0021】

本発明に係る製造方法は、前記触媒源ガスの触媒源成分が、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、モリブデン(Mo)、ニオブ(Nb)、イットリウム(Y)および銅(Cu)からなる群からなる群から選択される少なくとも1つの金属元素を含む場合がある。

【0022】

本発明に係る製造方法は、前記基材源ガスの基材源成分が、アルミニウム(Al)およびチタン(Ti)からなる群から選択される少なくとも1つの金属を含む場合がある。

【0023】

本発明は、カーボンナノチューブを長尺状に成長させるカーボンナノチューブの製造装置であって、基材と助触媒と触媒とを担持させた支持体と、前記支持体を加熱する加熱手段と、前記支持体に、炭素源ガスと触媒源ガスと基材源ガスとを含有する混合ガスを供給する混合ガス供給手段とを備え、コールドガス方式で、前記支持体上に前記カーボンナノチューブを長尺状に成長させる装置である、カーボンナノチューブの製造装置を提供する。

【0024】

本発明に係る製造装置は、前記カーボンナノチューブが、垂直配向カーボンナノチューブ(カーボンナノチューブフォレスト)である場合がある。

【0025】

本発明に係る製造装置は、前記支持体上に基材成分をスパッタ法または蒸着法により担持させた基材層を形成し、該基材層の上に助触媒成分をスパッタ法または蒸着法により担持させた助触媒層を形成し、該助触媒層の上に触媒成分をスパッタ法または蒸着法により担持させた触媒層を形成する場合がある。

【0026】

本発明は、長尺方向に22mm以上の長さを有する垂直配向カーボンナノチューブを提供する。

【発明の効果】

【0027】

本発明によれば、基材に適切な触媒と助触媒とを担持させた支持体に対し、コールドガス方式のCVD装置を用いて、炭素原料と触媒原料と基材原料とを継続して供給することにより、触媒混入の少ない長尺のCNTを高速かつ長時間成長で製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【0028】

【図1】本発明の実施形態に係るCNTの製造装置の概略構成を示す模式図である。

【図2】本発明の実施形態に係る、触媒層、助触媒層および基材層が形成された支持体の加熱前の支持体を示す模式断面図である。

【図3】本発明の実施形態に係る、触媒層、助触媒層および基材層が形成された支持体の加熱後の支持体を示す模式断面図である。

【図4】本発明の実施例において、炭素源ガスを供給してCNTの合成を開始してから、

10

20

30

40

50

(a) 0分後、(b) 200分後、(c) 400分後、(d) 600分後、(e) 800分後、(f) 1000分後、(g) 1200分後、(h) 1400分後、(i) 1600分後、および(j) 1800分後のCNTの成長を、デジタルカメラで撮影した写真図である。

【図5】本発明の実施例において、時間経過に対してCNTフォレストの長尺方向の高さをプロットしたグラフである。

【図6】本発明の実施例のCNTの成長開始時の初期成長速度を、助触媒を用いずに、かつ、基材源の継続的供給を行わなかったとき(特許文献1)の初期成長速度と対比したグラフであり、(1)が本発明の実施例の結果、(2)が特許文献1の結果である。

【図7】助触媒(Gd)、触媒原料(フェロセン)の継続的な供給、基材原料(Al_2O_3 またはAl)の継続的な供給のいずれかの条件が欠けた場合におけるCNTの成長開始時の初期成長速度を示すグラフである。

【図8】本発明の実施例において、合成されたCNTフォレストの一部を取り出したCNTの長さを測定した写真図である。

【図9】本発明の実施例において、製造されたCNTの熱重量分析(TG)結果および示差熱分析(DTA)の結果を示す図である。

【図10】本発明の実施例において、(a) 0cm (top)、(b) 3.5cm、(c) 7.0cm、(d) 11cmおよび(e) 14cm (bottom、支持板側) の各位置におけるCNTの構造を、透過型電子顕微鏡(TEM)により観察した結果を示すTEM写真図である。

【図11】本発明の実施例において、(a) 0cm (top)、(b) 3.5cm、(c) 7.0cm、(d) 11cmおよび(e) 14cm (bottom、支持板側) の各位置におけるCNTのラマンスペクトルである。

【発明を実施するための形態】

【0029】

以下、本発明のカーボンナノチューブ(以下、CNTともいう)の製造方法、製造装置および当該製造方法で製造されるカーボンナノチューブの好ましい実施形態について、図面および実施例に基づいて説明する。

【0030】

(全体構成)

図1は、本実施形態に係るCNTの製造装置1の概略構成を示す模式図である。当該製造装置1は、カーボンナノチューブ10の成長が行われる反応室2と、基材と助触媒と触媒とを担持させた支持体3と、支持体3を加熱する加熱手段4と、支持体3に、原料としての炭素源ガス61と触媒源ガス62と基材源ガス63とを含有する混合ガス6を供給する混合ガス供給手段5とを備える。反応室2は、例えば管状の容器で構成される。

【0031】

支持体3は、支持体3の長手方向を反応室2の半径方向に配置した状態で反応室2内に保持されている。本実施形態の製造装置1は、いわゆるコールドガス方式のCVD(Chemical Vapor Deposition)装置であって、特に支持体を加熱する以外のヒータ等は設けられていない。コールドガス方式によれば、原料を含む混合ガス6は加熱されずに例えば室温(約25)程度の温度で反応室2内に供給される。また、反応室2内は、混合ガス6と触媒とが、単独で、または互いに反応する温度未満、例えば、室温(約25)程度に保持されている。したがって、混合ガス6は室温(約25)程度の温度で支持体3に供給され、混合ガス6と触媒との反応が、選択的に加熱された支持体3上においてのみ行われる。この反応により、個別のCNT10が支持体3上で長尺状に成長し、当該CNT10の集合体として垂直配向カーボンナノチューブ11(以下、カーボンナノチューブフォレストまたはCNTフォレストともいう)が形成される。

【0032】

本発明において垂直配向カーボンナノチューブ11は、支持体3の面に対して略垂直に配向して成長するCNT10とする。略垂直に配向して成長するとは、CNT10の成長初期に支持体3の面に対して90度に近い角度で配向して成長することを意味する。CNT10の成長後期では、特に先端部分(top)側の配向が乱れることもあるが(例えば図4を参照)、

CNT10が成長する根本部分（bottom、支持体3側）は上記の垂直配向を保つことを含むものとする。このような垂直配向構造は、チップグロースモードよりもベースグロースモードでより得られ易い。この垂直配向カーボンナノチューブ11を基板から剥がしたり、複数の細い束に分割したり、複数の束から太い束を形成したのも、垂直配向カーボンナノチューブ11に含まれる。

【0033】

「コールドガス方式」は、Sugime H, et al., Carbon, 50, 2012,2953 2960に説明されている。「コールドウォール方式」のCNT製造装置と、「コールドガス方式」のCNT製造装置とは区別される。簡潔には、「コールドガス方式」では、加熱される支持体上に触媒が直接担持されている、または加熱される支持体のサイズが触媒を担持した基板と比較して相対的に小さいため、CNTの製造装置において、炭素源ガスや触媒源ガスや基材源ガスの混合ガスが予め加熱されることなく、狭い幅の加熱された支持体に直接供給され、加熱された支持体上の触媒上で炭素源が分解しCNTが支持体上で成長する。一方、コールドウォール方式では、一般的に加熱される支持体のサイズが触媒を担持した基板と比較して相対的に大きいため、プレート状ヒータによってガス相がある程度加熱される。

10

【0034】

尚、本実施形態および実施例において、「CNT10」との記載は、1本ずつのCNTを指すために「個別のCNT10」と記載しない限り、支持体3上に成長する1本ずつのCNTおよび該CNTの集合体を含む広義のCNTを指すこととする。広義のCNT10の中で、「CNTフォレスト11」との記載は特に、「垂直配向カーボンナノチューブ」のことであり、複数本のCNTが林状に集合して構成されたものを指す。

20

【0035】

図2の模式断面図に示すように、支持体3である基板には、基材成分をスパッタ法または蒸着法により担持させた基材層31が形成される。該基材層31の上には、助触媒成分をスパッタ法または蒸着法により担持させた助触媒層32が形成される。該助触媒層32の上には、触媒成分をスパッタ法または蒸着法により担持させた触媒層33が形成される。助触媒層32の助触媒および触媒層33の触媒は、所定温度に加熱されることにより、図3に示すように粒子状のFe、FeGd合金またはFeGd酸化物粒子34に変化すると考えられる。また、スパッタ法で形成したアルミニウム（Al）の基材層は、支持体3の加熱によって加熱され、アルミナ（Al₂O₃）に酸化されるものと考えられる。

30

【0036】

基材層31の厚さは、例えば3~30nmとすることができる。助触媒層32の厚さは、例えば0.1~1nmとすることができる。触媒層33の厚さは、例えば0.5~3nmとすることができる。

【0037】

図1に示すように、支持体3の両端は、導線4Aによって、反応室2の外に設けられた加熱手段4に電気的に接続されている。加熱手段4は、支持体3に電流を供給し、当該電流により支持体3にジュール熱を発生させる。これにより支持体3は、所定温度、例えば650~950に加熱される。

【0038】

支持体3としての基板の材質は特に限定されず、例えばシリコン（Si）等とすることができる。

40

【0039】

基材の基材成分は、例えば、アルミニウム（Al）、シリコン（Si）、チタン（Ti）、ジルコニウム（Zr）およびハフニウム（Hf）からなる群から選択される少なくとも1つを含むものとする。

【0040】

基材成分はまた、例えば、アルミニウム、アルミナ、窒化アルミニウム、シリコン、シリカ、窒化ケイ素、チタン、チアニア、窒化チタン、ジルコニウム、ジルコニア、窒化ジルコニウム、ハフニウム、ハフニアおよび窒化ハフニウムからなる群から選択される少なくとも1つを含むものとする。

50

【 0 0 4 1 】

触媒の触媒成分は、例えば、鉄 (Fe)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、モリブデン (Mo)、ニオブ (Nb)、イットリウム (Y) および銅 (Cu) からなる群から選択される少なくとも 1 つを含むものとすることができる。

【 0 0 4 2 】

助触媒の助触媒成分は、例えば、ガドリニウム (Gd)、ランタン (La)、ネオジウム (Nd)、ユウロピウム (Eu)、テルビウム (Tb) およびジスプロシウム (Dy) を含むランタノイドから選択される少なくとも 1 つの金属元素を含むものとすることができる。

【 0 0 4 3 】

助触媒成分はまた、例えば、酸化ガドリニウム、窒化ガドリニウム、酸化ランタン、窒化ランタン、酸化ネオジウム、窒化ネオジウム、酸化ユウロピウム、窒化ユウロピウム、酸化テルビウム、窒化テルビウム、酸化ジスプロシウムおよび窒化ジスプロシウムからなる群から選択される少なくとも 1 つを含むものとすることができる。

10

【 0 0 4 4 】

助触媒成分はさらに、例えば、ガドリニウムイソプロポキシドを含むガドリニウムアルコキシド、ガドリニウムアセチルアセトナート、酢酸ガドリニウム、塩化ガドリニウムからなる群から選択される少なくとも 1 つを含むものとすることができる。

【 0 0 4 5 】

反応室 2 内の支持体 3 に混合ガス 6 を供給する混合ガス供給手段 5 は、図 1 に示すように、炭素源ガス 61 を供給する炭素源ガス供給部 51 と、触媒源ガス 62 を供給する触媒源ガス供給部 52 と、基材源ガス 63 を供給する基材源ガス供給部 53 とを備える。混合ガス供給手段 5 はまた、必要に応じて、酸化ガス 64 を供給する酸化ガス供給部 54 と、還元ガス 65 を供給する還元ガス供給部 55 とを備えてもよい。混合ガス供給手段 5 はさらに、必要に応じて、助触媒源ガスを供給する助触媒源ガス供給部 (図示せず) を備えてもよい。これらのガスを含む混合ガス 6 は、キャリアガス供給部 56 から供給されるキャリアガスも含み、反応室 2 内の支持体 3 に供給される。供給された混合ガス 6 は、例えば反応室 2 の他端 21 から排気される。

20

【 0 0 4 6 】

炭素源ガス 61 は、炭素源成分として、炭化水素および/またはアルコールから選択される少なくとも 1 つを含むものとすることができるが、これらに限定されない。

30

【 0 0 4 7 】

炭化水素は、例えば、アセチレン、エチレン、メタン、エタン、プロパンおよびプロピレンからなる群から選択される少なくとも 1 つとすることができる。アルコールは、メタノール、エタノールおよびプロパノールからなる群から選択される少なくとも 1 つとすることができる。

【 0 0 4 8 】

触媒源ガス 62 の触媒源成分は、例えば、鉄 (Fe)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、モリブデン (Mo)、ニオブ (Nb)、イットリウム (Y) および銅 (Cu) からなる群からなる群から選択される少なくとも 1 つの金属元素を含むものとすることができる。

【 0 0 4 9 】

触媒源成分はまた、例えば、フェロセン、コバルトセンおよびニッケロセンからなる群から選択される少なくとも 1 つとすることができる。

40

【 0 0 5 0 】

基材源ガス 63 の基材源成分は、例えば、アルミニウム (Al) およびチタン (Ti) からなる群から選択される少なくとも 1 つの金属を含むものとすることができる。

【 0 0 5 1 】

基材源成分はまた、例えば、アルミニウムイソプロポキシドを含むアルミニウムアルコキシド、酢酸アルミニウム、塩化アルミニウム、チタニウムテトライソプロポキシド、酢酸チタン、塩化チタン、ジルコニウムテトラプロポキシド、オキシ酢酸ジルコニウムおよび塩化ジルコニウムからなる群から選択される少なくとも 1 つとすることができる。

50

【 0 0 5 2 】

(カーボンナノチューブの製造方法)

上記CNTの製造装置1を用いて、本実施形態に係る長尺のCNT10の製造方法について説明する。本実施形態では、まず、反応室2内に支持体3を設置する。加熱手段4から支持体3に電流を供給して、支持体3を加熱する。加熱された支持体3上の助触媒および触媒は、軟化して表面張力により粒子状のFe、FeGd合金またはFeGd酸化物粒子34に変化する。

【 0 0 5 3 】

次に、炭素源ガス61と触媒源ガス62と基材源ガス63とを含有する混合ガス6を、反応室2の一端22から反応室2内に供給する。供給された混合ガス6は、反応室2の他端21から排気される。本実施形態では、コールドガス方式を採用し、混合ガス6は、加熱されることなく支持体3に供給される。支持体3上において、粒子状に変化したFe、FeGd合金またはFeGd酸化物粒子34と、混合ガス6中の炭素原料とが反応して、CNT10が成長する。さらに、混合ガス6によって触媒原料が継続して供給されることにより、CNT10が継続的に成長する。

【 0 0 5 4 】

(カーボンナノチューブ)

本実施形態のCNTの製造装置1および製造方法によれば、高速かつ長時間成長で、触媒混入の少ない長尺の単層カーボンナノチューブ(SWCNT)10および/または多層カーボンナノチューブ(MWCNT)10を製造することができる。また、SWCNT10および/またはMWCNT10は、支持体3上で、高密度で垂直方向に配列して異方性特性を有し、高いアスペクト比を有する長尺状の垂直配向カーボンナノチューブ11を形成する。

【 0 0 5 5 】

垂直配向カーボンナノチューブ11の長尺方向の長さは、22mm以上、好ましくは60mm以上、より好ましくは100mm以上、最も好ましくは140mm以上である。

【 0 0 5 6 】

垂直配向カーボンナノチューブ11は、MWCNT10で構成され、その層数は、好ましくは2層~20層、より好ましくは2層~10層、最も好ましくは2層~5層である。

【 0 0 5 7 】

垂直配向カーボンナノチューブ11のピーク強度比 I_G/I_D (G/D比)は、好ましくは1.5以上、より好ましくは3以上、最も好ましくは10以上である。

【 0 0 5 8 】

垂直配向カーボンナノチューブ11を構成する個別のCNT10の直径は、好ましくは1nm~20nm、より好ましくは3nm~11nm、最も好ましくは5nm~8nmである。

【 0 0 5 9 】

垂直配向カーボンナノチューブ11の数密度は、好ましくは $1 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$ 以上、より好ましくは $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 以上、最も好ましくは $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 以上である。

【 0 0 6 0 】

触媒活性の失活は、触媒粒子の面内移動および支持体3に向かう移動により発生する。本実施形態に係るCNTの製造方法および製造装置1では、支持体3上の基材に助触媒を担持させることで、触媒層33の触媒粒子が横方向(触媒層33の面内方向)に移動することを抑制して、触媒粒子の横方向の移動による触媒活性の失活を抑制する。さらに、触媒源ガス62を継続して供給することで、触媒層33の触媒粒子の縦方向(支持体3の表面に垂直な方向)の移動による触媒活性の失活に対抗して、触媒活性を保った触媒粒子を継続的に供給する。このようにして、CNT10の高速かつ長時間成長が可能になる。

【 0 0 6 1 】

コールドガス方式のCVD装置を使用して、支持体3のみを加熱してCNT10を成長させるので、合成したCNT10が低温に保たれて、CNT10上に炭素や触媒の不純物の析出を抑えることができる。このようにして、継続的にCNT10を成長させ、長尺で高純度のCNT10を製造することができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 2 】

基材源ガス63の継続供給の効果は、基材源ガス63を継続して供給することで、基材源ガス63の基材成分がFe、FeGd合金またはFeGd酸化物の触媒ナノ粒子間に競争的に付着し、触媒源として供給された金属粒子がFe、FeGd合金またはFeGd酸化物の触媒金属ナノ粒子間に入り、触媒金属ナノ粒子の粗大化を抑制する可能性が考えられる。もしくは触媒源が分解して生成した触媒原子が支持板3に供給される前に余剰な酸素や炭素と反応するのを抑制する可能性が考えられる。もしくは初期に成長するCNTの数密度を減らすことでCNTが長尺に成長しやすくなる可能性が考えられる。

【 実施例 】

【 0 0 6 3 】

本明細書において言及される全ての文献はその全体が引用により本明細書に取り込まれる。ここに記述される実施例は本発明の実施形態を例示するものであり、本発明の範囲を限定するものとして解釈されるべきではない。

【 0 0 6 4 】

< 触媒、助触媒および基材の担持 >

支持体3として、幅5mm、長さ40mm、厚さ0.6mmのSi基板を使用した。Si基板の抵抗値は0.002~0.004 Ω・cmである。Si基板上に、基材層31として3~30nm厚のアルミニウム（Al）層またはアルミナ（Al₂O₃）層をスパッタ法により形成した。当該基材層31上に、助触媒層32として0.8nm厚のガドリニウム（Gd）をスパッタ法により形成した。当該助触媒層32上に、触媒層33として1.5nm厚の鉄（Fe）層をスパッタ法により形成した。

【 0 0 6 5 】

< CNTの製造 >

反応室2には、石英ガラス管を用いた。まず、触媒源ガス62と、基材源ガス63と、酸化ガス64と、還元ガス65と、キャリアガス66とを反応室2に供給しながら、支持板3を約50Wで通電加熱し、支持体3の温度が750℃になるように設定した。この状態で2分間アニールした後、炭素源ガス61を反応室2に供給し、CNT10の成長が開始された。炭素源としてアセチレン、触媒源としてフェロセン、基材源としてアルミニウムイソプロポキシド、酸化ガスとして二酸化炭素ガス、還元ガスとして水素ガス、およびキャリアガスとしてアルゴンガスを用いた。CNT10の成長中の混合ガス6の組成は、炭素源ガス61が0.3%、触媒源ガス62が56ppm、基材源ガス63が17ppm、酸化ガス64が0.5%、還元ガス65が10%、およびキャリアガス66が89.2%とした。

< 評価結果 >

【 0 0 6 6 】

支持体3の温度は、図1に示す放射温度計15で支持体3の温度を測定しながら、支持板3に通電する電流量を調整して制御した。CNT10が成長する様子は図1に示すデジタルカメラ16で撮影した。

【 0 0 6 7 】

図4は、炭素源ガス61を供給によるCNT10の成長開始（a）後、1800分経過（j）するまでのCNT10の成長の様子を、200分ごとにデジタルカメラで撮影した写真図である。図5は、時間経過に対してCNTフォレスト11の長尺方向の高さをプロットしたグラフである。当該グラフに示すように、CNT10の成長が約1600分（約26時間）持続し、CNT10の長尺方向の長さは約12cm以上まで成長していることが確認できた。

【 0 0 6 8 】

図6は、本実施例のCNTの成長開始時の初期成長速度を、助触媒を用いずに、かつ、基材源の継続的供給を行わなかったとき（特許文献1）の初期成長速度と対比した図である。（1）が本実施例の結果、（2）が特許文献1の結果である。特許文献1の初期成長速度が~100 μm/minであるのに対し、本実施例の初期成長速度は~130 μm/minであった。したがって、本実施例で製造されたCNT10は、CNT10の成長開始から150分経過するまでの初期成長速度が130 μm/min以上で製造されたCNTである。このように、特許文献1のCNTの成長速度と比較して、本実施例のCNT10の成長速度が速く、さらにその成

10

20

30

40

50

長速度が長時間持続されることが示された。

【0069】

一方、助触媒であるGdを基材層31であるAl又はAl₂O₃層上に担持させない場合、触媒源であるフェロセンの供給を行わない場合、または、基材源であるアルミニウムイソプロポキシドを供給しない場合、すなわち、助触媒の担持、触媒原料の継続的な供給、基材原料の継続的な供給のいずれかの条件が1つでも欠けた場合、成長の早期停止が惹起され、長尺CNTの高速成長が抑制された(図7)。

【0070】

CNT10の長さを測定したところ、CNT10は約14cmまで成長していることが確認できた。このように、本実施例では、触媒が失活することなく、CNTが26時間という長時間成長することにより、14cmという長尺のCNTフォレスト11を製造できることが示された(図8)。

10

【0071】

熱分析装置(型番: TG8120、リガク製)を用いて、空気流通下、昇温速度5 /minで熱重量示差熱分析を行った。図9は、製造されたCNT10の熱重量分析(TG)結果および示差熱分析(DTA)の結果を示す図である。TGの結果において、燃焼は200付近から開始された。600 を超えたところですべて燃焼した。したがって、本実施例で製造されたCNT10は、触媒の混入がなく、触媒濃度が0%(検出限界以下)であって、純度がほぼ100%のCNTである。DTAの結果において、600 付近にピークが見られるので、結晶性の高いCNT10を製造できていることが示された。

20

【0072】

図10は、(a)0cm(top)、(b)3.5cm、(c)7.0cm、(d)11cmおよび(e)14cm(bottom、支持板3側)の各位置におけるCNT10の構造を、透過型電子顕微鏡(TEM)により観察した結果を示すTEM写真図である。2層~5層の多層CNT10が観察された。また、TEMを使用して算出した個別のCNT10の直径は約5nm~8nmであった。

【0073】

CNT10の結晶性は、例えばレーザー顕微ラマン分光分析により分析することができる。レーザー顕微ラマン分光分析において、1590cm⁻¹付近に現れるピークは、G bandと呼ばれ、六員環構造を有する炭素原子の面内方向の伸縮振動に由来するものである。また、1350cm⁻¹付近に現れるピークは、D bandと呼ばれ、六員環構造に欠陥があると現れやすくなる。相対的なCNTの結晶性は、D bandに対するG bandのピーク強度比I_D/I_G(G/D比)によって評価することができる。G/D比が高いほど結晶性の高いCNTであるといえる。本実施例では、レーザー顕微ラマン分光計(型番: HR-800、堀場製作所社製)にCNT10の試料を設置し、488nmのレーザー波長を用いて、レーザー顕微ラマン分光分析を行った。

30

【0074】

図11は、(a)0cm(top)、(b)3.5cm、(c)7.0cm、(d)11cmおよび(e)14cm(bottom、支持板3側)の各位置におけるCNT10のラマンスペクトルである。CNT10のI_D/I_G(G/D比)はいずれの位置においても1.5程度とほぼ同一であった。したがって、本実施例で製造されたCNT10は、結晶性が長手方向に均一なCNTである。

40

【0075】

本実施例により製造されたCNT10は、実用可能な強度を有し、量産のためのスケールアップにも対応できる。また、本実施例により製造されたCNT10は、CNT10が長くなることによる導電性と強度の変化がほとんどなく、従来からのミリメートルスケールの短いCNTと少なくとも同程度の導電性と強度とを有するものと期待される。すなわち、本発明の長尺のCNTを使用することで、従来からの短いCNTを縫って作製したワイヤーに比べて、最終的に高い強度のCNTワイヤーを得られることが期待できる。

【0076】

以上、本発明を実施形態および実施例に基づいて説明したが、本発明は種々の変形実施をすることができる。例えば、上記実施形態および実施例では、反応室2をいわゆる横型

50

とし、混合ガス6を横方向から供給してCNT10が横方向に成長する構成としたが、反応室2をいわゆる縦型とし、混合ガス6を上方向または下方向から供給してCNT10が上方向または下方向に成長する構成としてもよい。

【符号の説明】

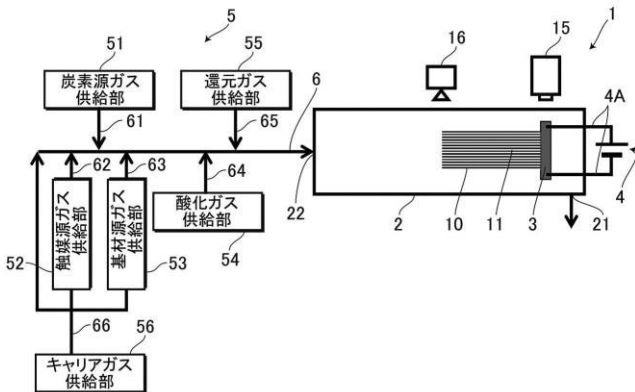
【0077】

- 1 カーボンナノチューブの製造装置
- 2 反応室
- 3 支持体
- 4 加熱手段
- 5 混合ガス供給手段
- 10 カーボンナノチューブ (CNT、SWCNT、MWCNT)
- 11 垂直配向カーボンナノチューブ (カーボンナノチューブフォレスト、CNTフォレスト)
- 31 基材層
- 32 助触媒層
- 33 触媒層
- 34 Fe、FeGd合金またはFeGd酸化物粒子
- 61 炭素源ガス
- 62 触媒源ガス
- 63 基材源ガス
- 64 酸化ガス
- 65 還元ガス

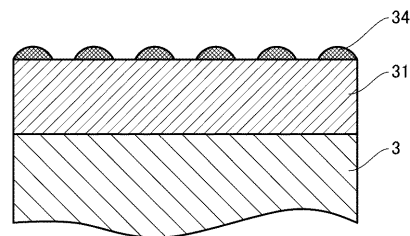
10

20

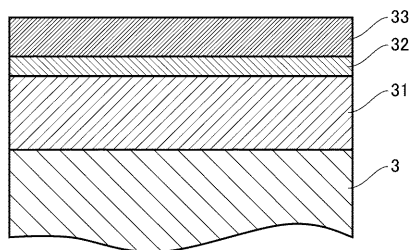
【図1】



【図3】



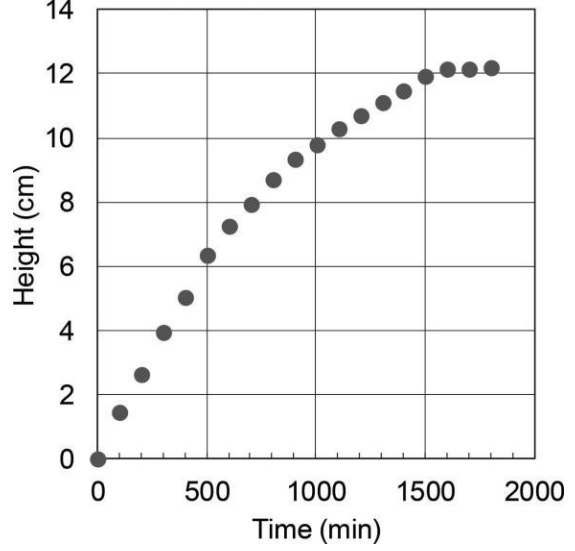
【図2】



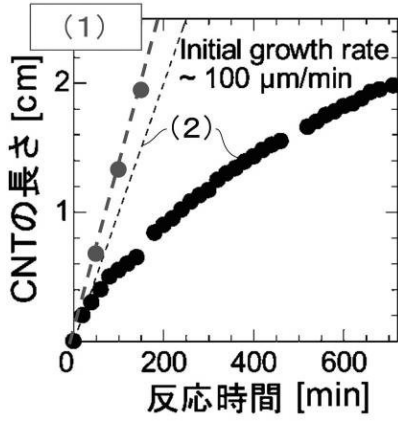
【 図 4 】



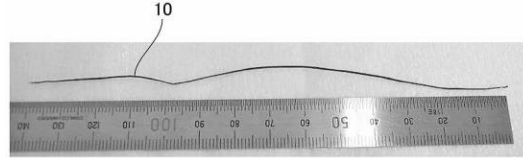
【 図 5 】



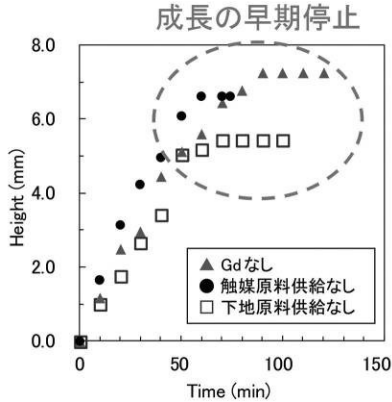
【 図 6 】



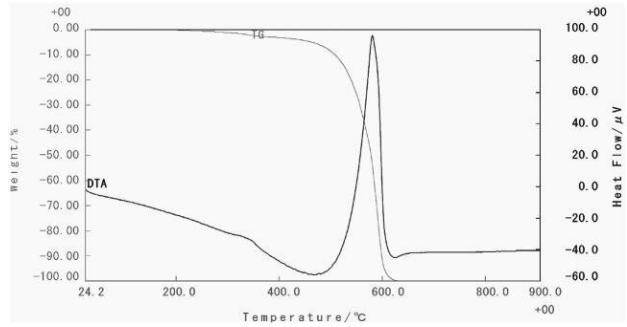
【 図 8 】



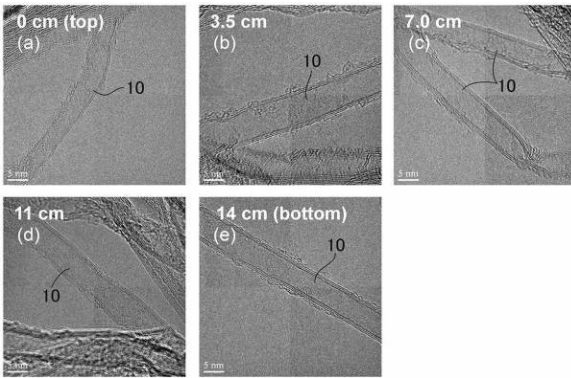
【 図 7 】



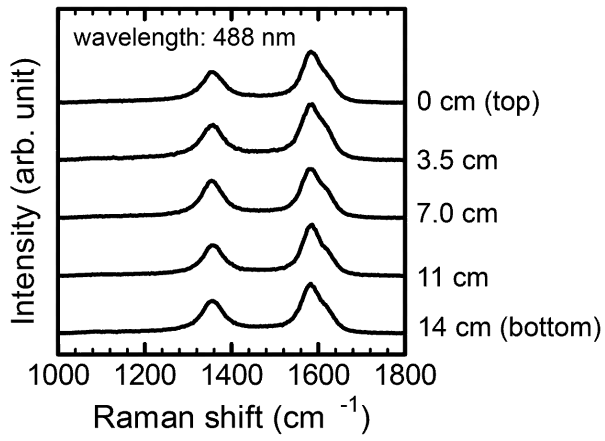
【 図 9 】



【 図 1 0 】



【 図 1 1 】



フロントページの続き

(74)代理人 100194892

弁理士 齋藤 麻美

(74)代理人 100207653

弁理士 中村 聡

(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 佐藤 俊裕

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 仲川 黎

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 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

Fターム(参考) 4G146 AA11 AB06 AC01A AC01B AC03B AC16B AC25B AC27B AD05 AD22
AD26 BA12 BA48 BB04 BB22 BB23 BC01 BC09 BC23 BC24
BC25 BC26 BC33B BC37B BC42 BC44
4G169 AA03 BB02A BB02B BC44A BC44B BC66A BC66B CB81 DA06 EA08
EB15Y FA04 FA05 FB02 FB29