

(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2016-190780

(P2016-190780A)

(43) 公開日 平成28年11月10日(2016.11.10)

(51) Int. Cl.		F I			テーマコード (参考)	
C O 1 B	31/02	(2006.01)	C O 1 B	31/02	1 O 1 F	4 G O 5 9
C O 3 C	17/36	(2006.01)	C O 3 C	17/36		4 G O 6 2
C O 3 C	10/12	(2006.01)	C O 3 C	10/12		4 G 1 4 6

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2015-217263 (P2015-217263)	(71) 出願人	000232243
(22) 出願日	平成27年11月5日 (2015.11.5)		日本電気硝子株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2015-68166 (P2015-68166)		滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号
(32) 優先日	平成27年3月30日 (2015.3.30)	(72) 発明者	土谷 武史
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		滋賀県大津市晴嵐二丁目7番1号 日本電
			気硝子株式会社内
		(72) 発明者	佐々木 博
			滋賀県大津市晴嵐二丁目7番1号 日本電
			気硝子株式会社内
		Fターム(参考)	4G059 AA01 AC30 DA03 DA06 DB02
			EA01 EA02 EA05 EB04 GA01
			GA04 GA14

最終頁に続く

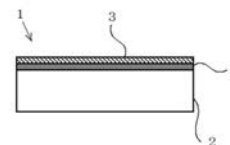
(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブ製造用基材およびカーボンナノチューブ製造方法

(57) 【要約】

【課題】 低コスト且つ容易にカーボンナノチューブを製造可能とするカーボンナノチューブの製造方法、およびカーボンナノチューブの製造用基材を提供する。

【解決手段】 本発明のカーボンナノチューブ製造用基材は、カーボンナノチューブの成長用基材として用いられるカーボンナノチューブ製造用基材であって、結晶化ガラス基材の表面に触媒金属薄膜層を備えて成ることを特徴とする。本発明のカーボンナノチューブ製造用基材では、結晶化ガラス基材は、アルカリ金属酸化物を含み、結晶化ガラス基材表面と触媒金属薄膜層との間にアルカリ金属イオンの溶出を防止する溶出防止膜層をさらに備えることが好ましい。

【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の成長用基材として用いられるカーボンナノチューブ製造用基材であって、

結晶化ガラス基材の表面に触媒金属薄膜層を備えて成るカーボンナノチューブ製造用基材。

【請求項 2】

前記結晶化ガラス基材は、アルカリ金属酸化物を含み、

前記結晶化ガラス基材表面と前記触媒金属薄膜層との間にアルカリ金属イオンの溶出を防止する溶出防止膜層をさらに備える、請求項 1 に記載のカーボンナノチューブ製造用基材。

10

【請求項 3】

前記溶出防止膜層が、 SiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 TiO_2 、 TiN 、 Al_2O_3 の群から選択される少なくとも 1 種の材料を含むことを特徴とする、請求項 2 に記載のカーボンナノチューブ製造用基材。

【請求項 4】

前記溶出防止膜層が、結晶性金属化合物を含むことを特徴とする、請求項 2 または 3 に記載のカーボンナノチューブ製造用基材。

【請求項 5】

前記溶出防止膜層が、質量％で SiO_2 を 60～96％、 Al_2O_3 を 4～40％含有する組成を有することを特徴とする、請求項 2～4 の何れか 1 項に記載のカーボンナノチューブ製造用基材。

20

【請求項 6】

前記溶出防止膜層の厚さが、50～800nmであり、

前記結晶化ガラス基材は、主面の表面積が、 15000mm^2 以上である板状を成し、

前記結晶化ガラス基材の厚さが、0.2～5.0mmであることを特徴とする、請求項 2～5 の何れか 1 項に記載のカーボンナノチューブ製造用基材。

【請求項 7】

前記結晶化ガラス基材の 30～380℃における熱膨張係数が $-1\sim 12\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ であり、且つ

30

前記結晶化ガラス基材の 30～750℃における熱膨張係数が $-1\sim 15\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ であることを特徴とする、請求項 1～6 の何れか 1 項に記載のカーボンナノチューブ製造用基材。

【請求項 8】

前記結晶化ガラス基材が、組成として質量％で、 SiO_2 55～75％、 Al_2O_3 20.5～27％、 Li_2O 2％以上、 TiO_2 1.5～3％、 $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$ 3.8～5％、 SnO_2 0.1～0.5％、 V_2O_5 0～1％を含有することを特徴とする、請求項 1～7 の何れか 1 項に記載のカーボンナノチューブ製造用基材。

【請求項 9】

前記触媒金属薄膜層が、Fe、Co、Ni、Pt、Mo、Pd の群から選択される少なくとも 1 種の金属を含むことを特徴とする、請求項 1～8 の何れか 1 項に記載のカーボンナノチューブ製造用基材。

40

【請求項 10】

カーボンナノチューブの成長用基材として用いられるカーボンナノチューブ製造用基材であって、

アルカリ金属酸化物を含む結晶化ガラス基材の表面にアルカリ金属イオンの溶出を防止する溶出防止膜層を設けて成るカーボンナノチューブ製造用基材。

【請求項 11】

結晶化ガラス基材に触媒金属薄膜層を形成して成長用基材を得る触媒膜形成ステップと、

50

600℃超の温度雰囲気下で前記成長用基材上に炭素原料を含むガスを流通させてカーボンナノチューブを成長させる成長ステップとを備え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12】

前記結晶化ガラス基材は、組成としてアルカリ金属酸化物を含み、

前記結晶化ガラス基材表面に前記アルカリ金属酸化物の溶出防止膜層を形成する溶出防止膜形成ステップをさらに含み、

前記溶出膜形成ステップの後に前記触媒膜形成ステップを行うことを特徴とする、請求項11に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、カーボンナノチューブ製造用基材およびカーボンナノチューブ製造方法に関し、より具体的には、化学蒸着法（CVD法）を用いたカーボンナノチューブの製造に用いられるカーボンナノチューブ製造用基材、およびカーボンナノチューブ製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、カーボンナノチューブは、化学的、力学的に非常に安定な構造を有し、且つ軽量であることから優れた構造材料として注目されている。また、カーボンナノチューブは、その電気的特性から、半導体や、電子機器、光学機器、電池等の用途においてもその有用性が確認されている。

20

【0003】

このようなカーボンナノチューブを大量に製造（成長）する方法としては、化学蒸着法（CVD法）が知られている。例えば、特許文献1には、熱CVD法を用いてカーボンナノチューブを製造する方法が開示されている。具体的には、触媒金属を蒸着した成長用基材を加熱し、炭化水素ガスを基板上で分解させることによって、該基板上にカーボンナノチューブを成長させるという方法が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

30

【0004】

【特許文献1】特開2003-171108号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

特許文献1に開示される手法を用いて、配向性の良い高品質なカーボンナノチューブを製造するためには、処理温度域（例えば、特許文献1では600～1100℃）において基板が変形し難いことが重要である。そのため、当該手法に用いられる基板は、石英、結晶性アルミナ、結晶シリコン等の高温雰囲気下において変形し難い材料に限られていた。

【0006】

40

しかしながら、これらの基板材料は高価な上に、現在の技術では大面積化することが困難である。したがって、従来の技術では、カーボンナノチューブの生産性を向上することが困難であった。

【0007】

本発明は、このような事情を考慮してなされたものであり、低コスト且つ高い効率でカーボンナノチューブを製造可能とする、カーボンナノチューブ製造用基材およびカーボンナノチューブ製造方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明のカーボンナノチューブ製造用基材は、カーボンナノチューブの成長用基材とし

50

て用いられるカーボンナノチューブ製造用基材であって、結晶化ガラス基材の表面に触媒金属薄膜層を備えて成ることを特徴とする。

【0009】

本発明のカーボンナノチューブ製造用基材では、結晶化ガラス基材は、アルカリ金属酸化物を含み、結晶化ガラス基材表面と触媒金属薄膜層との間にアルカリ金属イオンの溶出を防止する溶出防止膜層をさらに備えることが好ましい。

【0010】

本発明のカーボンナノチューブ製造用基材では、溶出防止膜層が、 SiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 TiO_2 、 TiN 、 Al_2O_3 の群から選択される少なくとも1種の材料を含むことが好ましい。

10

【0011】

本発明のカーボンナノチューブ製造用基材では、溶出防止膜層が、結晶性金属酸化物を含むことが好ましい。

【0012】

本発明のカーボンナノチューブ製造用基材では、溶出防止膜層が、質量%で SiO_2 を60～96%、 Al_2O_3 を4～40%含有する組成を有することが好ましい。

【0013】

本発明のカーボンナノチューブ製造用基材では、溶出防止膜層の厚さが、50～800nmであり、結晶化ガラス基材は、主面の表面積が、 15000mm^2 以上である板状を成し、結晶化ガラス基材の厚さが、0.2～5.0mmであることが好ましい。

20

【0014】

本発明のカーボンナノチューブ製造用基材では、結晶化ガラス基材の30～380℃における熱膨張係数が $-1\sim 12\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ であり、且つ結晶化ガラス基材の30～750℃における熱膨張係数が $-1\sim 15\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ であることが好ましい。

【0015】

本発明のカーボンナノチューブ製造用基材では、結晶化ガラス基材が、組成として質量%で、 SiO_2 55～75%、 Al_2O_3 20.5～27%、 Li_2O 2%以上、 TiO_2 1.5～3%、 $\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$ 3.8～5%、 SnO_2 0.1～0.5%、 V_2O_5 0～1%を含有することが好ましい。

【0016】

本発明のカーボンナノチューブ製造用基材では、触媒金属薄膜層が、Fe、Co、Ni、Pt、Mo、Pdの群から選択される少なくとも1種の金属を含むことが好ましい。

30

【0017】

本発明のカーボンナノチューブ製造用基材は、カーボンナノチューブの成長用基材として用いられるカーボンナノチューブ製造用基材であって、アルカリ金属酸化物を含む結晶化ガラス基材の表面にアルカリ金属イオンの溶出を防止する溶出防止膜層を設けて成ることを特徴とする。

【0018】

本発明のカーボンナノチューブの製造方法は、結晶化ガラス基材に触媒金属薄膜層を形成して成長用基材を得る触媒膜形成ステップと、600℃超の温度雰囲気下で成長用基材上に炭素原料を含むガスを流通させてカーボンナノチューブを成長させる成長ステップとを備えることを特徴とする。

40

【0019】

本発明のカーボンナノチューブの製造方法では、結晶化ガラス基材は、組成としてアルカリ金属酸化物を含み、結晶化ガラス基材表面にアルカリ金属酸化物の溶出防止膜層を形成する溶出防止膜形成ステップをさらに含み、溶出膜形成ステップの後に触媒膜形成ステップを行うことが好ましい。

【発明の効果】

【0020】

本発明では、触媒金属膜層を形成する基材として安価でありながら高い耐熱性を有し、

50

且つ容易に大面積の板状に成形可能な結晶化ガラス基材を用いるため、カーボンナノチューブを低コスト且つ高い効率で製造できる。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】本発明のカーボンナノチューブ製造用基材の構成を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0022】

以下、本発明の実施形態のカーボンナノチューブ製造用基材およびカーボンナノチューブ製造方法について説明する。なお、以下では“カーボンナノチューブ”を“CNT”とも称する。

【0023】

図1は、本発明の実施形態に係るカーボンナノチューブ製造用基材1（以下、CNT製造用基材1とも称する）の構成を示す図である。図1に示す通り、CNT製造用基材1は、結晶化ガラス基材2と、触媒金属薄膜層3とを備える。

【0024】

結晶化ガラス基材2は、例えば、アルカリ金属酸化物を含む $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系の結晶化ガラスである。より詳細には、結晶化ガラス基材2は、組成として質量%で、 SiO_2 55~75%、 Al_2O_3 20.5~27%、 Li_2O 2%以上、 TiO_2 1.5~3%、 $\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$ 3.8~5%、 SnO_2 0.1~0.5%、 V_2O_5 0~1%を含有し、主結晶としてβ-スボジューメン固溶体を含有するガラス基材である。このような組成であれば、比較的低コストで大面積のCNT製造用基材1を構成可能であり、尚且つ、CNTの製造過程の高温の熱処理においても変形し難い。したがって、配向性の良いCNTを低コストで効率よく製造可能である。なお、結晶化ガラス基材2を着色させたい場合には V_2O_5 を0.005%以上含有させることが好ましい。

【0025】

結晶化ガラス基材2は、30~380℃における熱膨張係数が $-1\sim 12\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ であることが好ましく、30~750℃における熱膨張係数が $-1\sim 15\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ であることがさらに好ましい。このような熱膨張係数であれば、CNTの製造過程の高温の熱処理においても変形し難いため、配向性の良いCNTを得られる。

【0026】

結晶化ガラス基材2の形状は任意に定めて良いが、例えば矩形、円形、楕円形の板状であれば加工や取り回しが容易であり好ましい。また、結晶化ガラス基材2の主面の表面積は、 15000mm^2 以上であることが好ましく、 $80000\sim 150000\text{mm}^2$ であることがさらに好ましい。このような表面積であれば従来の基板に比べてCNTを効率良く生産可能である。また、結晶化ガラス基材2の厚さは、0.2~5.0mmであることが好ましい。結晶化ガラス基材2の厚さが0.2mmより小さいと、CNT製造用基材1が撓み易くなるため、CNTの製造工程で取り回しが悪くなったり、CNTの配向性が低下したりする場合がある。また、結晶化ガラス基材2の厚さが5.0mmより大きいと、CNTの生産過程におけるCNT製造用基材1の膨張量（或いは収缩量）が大きくなるため、CNTの配向性等の品質が低下する場合がある。

【0027】

触媒金属薄膜層3は、CNTの製造時において炭化水素ガスと反応する触媒層である。触媒金属薄膜層3は、Fe、Co、Ni、Pt、Mo、Pdの群から選択される1種から、或いはこれらの合金から成る膜層であることが好ましい。触媒金属薄膜層3の厚みは、例えば、5~80nm程度が好ましい。触媒金属薄膜層3の厚みが5nmより小さいと、CNTの成長に必要な炭化水素ガスとの反応が十分に起こり難くなったり、触媒金属薄膜層3が剥離し易くなる場合がある。触媒金属薄膜層3の厚みが80nmより大きいと、成膜コストが高くなる。

【0028】

10

20

30

40

50

CNT製造用基材1は、結晶化ガラス基材2表面と触媒金属薄膜層3との間にアルカリ金属イオンの溶出を防止する溶出防止膜層4をさらに備える構成としても良い。このような構成とすれば、結晶化ガラス基材2からアルカリ金属イオンが溶出してCNTの成長が阻害されることを防止できる。

【0029】

溶出防止膜層4は、例えば、 SiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 TiO_2 、 TiN 、 Al_2O_3 の群から選択される少なくとも1種の材料を含む膜層であることが好ましい。より詳細には、溶出防止膜層4は、例えば、結晶性を持つ ZrO_2 を有する膜層であることが特に好ましい。このような膜層によれば、アルカリ金属イオンの溶出防止性能を飛躍的に向上できる。結晶性を持つ ZrO_2 は、不規則な配列を持つアモルファス構造を持つ膜と比較して緻密であるため、このような効果が得られるものと推察される。

10

【0030】

溶出防止膜層4の他の例としては、組成として質量%で SiO_2 を60～96%、 Al_2O_3 を4～40%含有する組成を有する膜層が挙げられる。 SiO_2 膜層に Al_2O_3 を適量添加することによってアルカリ金属イオンの溶出防止性能を飛躍的に向上できるとともに、 Al_2O_3 等の金属成分のみから成る膜層に比べて高い機械的耐久性および化学的耐久性を得ることができる。

【0031】

なお、溶出防止膜層4の厚さは、例えば50～800nmであることが好ましく、より好ましくは80～250nmである。

20

【0032】

なお、上記溶出防止膜層4の組成や構成は一例であり、アルカリ金属イオンの透過を抑制可能であれば任意の組成および構成を採用して良い。また、結晶化ガラス基材2がアルカリ金属酸化物を含有しない場合や、結晶化ガラス基材2からのアルカリ金属イオンの溶出量が少ない場合には、CNT製造用基材1に溶出防止膜層4を設けない構成として良い。

【0033】

触媒金属薄膜層3や溶出防止膜層4を成膜する方法としては、スパッタ法が好適である。スパッタ法を用いることにより均質且つ薄厚で触媒金属薄膜層3や溶出防止膜層4を成膜できる。なお、CNT製造用基材1に溶出防止膜層4を設ける場合には、結晶化ガラス基材2に溶出防止膜層4を成膜した後に触媒金属薄膜層3を成膜する。

30

【0034】

以下、上述したCNT製造用基材1を用いてCNTを製造する方法について説明する。

【0035】

先ず、上述のようにして結晶化ガラス基材2に触媒金属薄膜層3を形成してCNT製造用基材1を得る。次いで、600℃超の温度雰囲気下でCNT製造用基材1上に炭素原料を含む原料ガスを所定の成長時間流通させてCNTを該基板上に成長させる。原料ガスは、例えば炭化水素ガス等である。CNTの成長雰囲気温度は、好ましくは750～1500℃、より好ましくは800～1200℃、さらに好ましくは850～1100℃、900～1000℃である。CNTの成長雰囲気温度が600℃以下であると、原料ガスの分解効率が低下し、CNTの成長速度が低下し易くなる。成長雰囲気温度が高すぎるとCNT製造用基材1が変形し易くなり、CNTの品位が低下し易くなる。CNTの成長時間は成長雰囲気温度等に応じて任意に設定して良いが、例えば、5～40分である。この程度の時間であれば、800℃以上の高温雰囲気下であってもCNT製造用基材1が変形し難く、CNTの品位低下を抑制できる。

40

【0036】

以上に説明した本発明の実施形態に係るカーボンナノチューブ製造用基材1、およびこれを用いたカーボンナノチューブの製造方法によれば、安価でありながら高い耐熱性を有し、且つ容易に大面積の板状に成形可能な結晶化ガラス基材2を用いてカーボンナノチューブ製造用基材1が構成されるため、低コスト且つ高い効率でカーボンナノチューブを製

50

造可能である。

【0037】

なお、上記結晶化ガラス基材2の形状は一例であり、例えば、筐状、シート状、ペレット状、ワイヤー状等任意の形状であっても良い。

【0038】

また、触媒金属薄膜層3や溶出防止膜層4を成膜する方法としては、上記手法に限らず任意の成膜方法を用いて良い。例えば、蒸着法を用いて触媒金属薄膜層3や溶出防止膜層4を成膜しても良い。

【実施例】

【0039】

10

以下、実施例に基づいて、本発明を詳細に説明する。表1は、本発明の実施例（No. 1～3）および比較例（No. 4）を示している。

【0040】

先ず、実施例の基材として $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系の結晶化ガラス基材、および比較例の基材として $\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系の非晶質ガラス基材を準備した。

【0041】

結晶化ガラス基材を準備する際は、組成として質量%で SiO_2 65.6%、 Al_2O_3 22.2%、 Li_2O 3.7%、 Na_2O 0.4%、 K_2O 0.3%、 MgO 0.7%、 BaO 1.2%、 TiO_2 2%、 ZrO_2 2.2%、 P_2O_5 1.4%、 SnO_2 0.3%を含有するガラスとなるようガラス原料を調合および溶融し、得られた溶融ガラスをロールアウト法を用いて板状に成形した。次いで、得られた板状ガラスを加熱し、主結晶として β -スポジュメン固溶体を析出させることにより結晶化ガラス基材を得た。

20

【0042】

非晶質ガラス基材を準備する際は、組成として質量%で、 SiO_2 81%、 B_2O_3 13%、 $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ 4%、 Al_2O_3 2%を含有するガラスとなるようガラス原料を調合および溶融し、得られた溶融ガラスをフロート法を用いて板状に成形することにより非晶質ガラス基材を得た。

【0043】

上記のようにして得られた結晶化ガラス基材の主表面に、表1に示したNo. 1およびNo. 2の試料については同表に示す膜材料をスパッタリング法を用いて成膜することにより、溶出防止膜層を形成した。また、得られた溶出防止膜層の結晶性をリガク社製のX線解析装置SmartLabを用いて測定した。詳細には、当該装置で結晶性を示すピークを測定し、回折ピークを観測できた場合は結晶性ありとし、回折ピークが観測できない場合は結晶性無しとした。

30

【0044】

次いで、触媒金属薄膜層としてFeをスパッタリング法を用いて各ガラス基材の表面に成膜して表1の各試料を得た。

【0045】

上記のようにして得られた各試料をカーボンナノチューブ製造用基材として用いてCNTを製造し、生成されたカーボンナノチューブの数密度を評価した。

40

【0046】

数密度とは、基板表面に垂直配向に成長したCNTの単位面積当たりの本数である。上記製造方法で成長したCNTを排除し、基板表面を電子顕微鏡写真で観察した。垂直配向に成長している基板は、緻密に成長しているため、数密度が増え、品質や生産性を評価する指標となる。

【0047】

【表 1】

No.	1	2	3	4
基材	結晶化ガラス	結晶化ガラス	結晶化ガラス	非晶質ガラス
溶出防止膜の主材料	ZrO ₂	SiO ₂	無し	無し
溶出防止膜の結晶性	有り	無し	-	-
数密度 (×10 ⁹ /cm ²)	5	3	1	0

【0048】

10

No. 1の実施例においては、アルカリ溶出防止膜として結晶性のあるZrO₂膜を有するため5×10⁹/cm²の数密度を得られた。また、No. 2の実施例では、アモルファス構造を持つSiO₂膜を有するため3×10⁹/cm²の数密度を得られた。結晶性があることで、アルカリイオン拡散性が抑止され、数密度が成長したと考えられる。

【0049】

一方で、比較例においては、CNT成長工程で基板が変形損傷したためCNTが成長せず、数密度が測定できなかった。

【産業上の利用可能性】

【0050】

本発明のカーボンナノチューブ製造用基材およびカーボンナノチューブ製造方法は、構造材料、半導体、電子機器、光学機器、電池等に用いられるカーボンナノチューブを効率良く製造可能とするための基板および方法等として有用である。

20

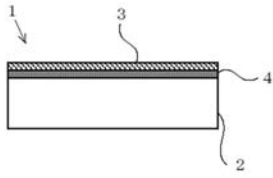
【符号の説明】

【0051】

- 1 カーボンナノチューブ製造用基材 (CNT製造用基材)
- 2 結晶化ガラス基材
- 3 触媒金属薄膜層
- 4 溶出防止膜層

30

【図 1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G062 AA11 BB06 DA06 DA07 DB04 DC01 DD01 DE01 DF01 EA03
EB01 EC01 ED01 EE01 EF01 EG01 FA01 FB03 FC02 FC03
FD01 FE02 FF01 FF02 FF03 FG01 FH01 FJ01 FK01 FL01
GA01 GA10 GB01 GC01 GD01 GE01 HH01 HH03 HH05 HH07
HH09 HH11 HH13 HH15 HH17 HH20 JJ01 JJ03 JJ05 JJ07
JJ10 KK01 KK03 KK05 KK07 KK10 MM01 NN30 NN31 QQ10
4G146 AA11 BA48 BB23 BC33A BC42 BC43 BC44