

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7024202号

(P7024202)

(45)発行日 令和4年2月24日(2022.2.24)

(24)登録日 令和4年2月15日(2022.2.15)

(51)国際特許分類

F I

C 0 1 B 32/16 (2017.01)

C 0 1 B 32/16

請求項の数 4 (全16頁)

(21)出願番号	特願2017-75930(P2017-75930)	(73)特許権者	000000011 株式会社アイシン
(22)出願日	平成29年4月6日(2017.4.6)		愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地
(65)公開番号	特開2018-177562(P2018-177562 A)	(74)代理人	110000213 特許業務法人プロスペック特許事務所
(43)公開日	平成30年11月15日(2018.11.15)	(72)発明者	田上 智也 愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地 アイ シン精機株式会社内
審査請求日	令和2年3月10日(2020.3.10)	(72)発明者	謝 剛 愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地 アイ シン精機株式会社内
		審査官	廣野 知子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 カーボンナノチューブ複合体の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

導電性を有する導電性金属で構成された導電性基材上にカーボンナノチューブを形成するための種触媒粒子で構成された触媒層を形成する積層体形成工程と、
チャンバー内に積層体を入れて、前記チャンバー内に炭素原料ガスを導入するとともに前記積層体を600℃以上のカーボンナノチューブ合成温度まで加熱することにより、前記触媒層上にカーボンナノチューブを形成するカーボンナノチューブ層形成工程と、
を有し、
前記カーボンナノチューブ層形成工程は、
前記チャンバー内の前記積層体の温度が、370℃以上500℃未満の温度範囲から選ばれた第1温度範囲であるとき、前記炭素原料ガスのガス流量を第1所定ガス流量にして、前記種触媒粒子の表面の一部に前記カーボンナノチューブの成長の起点となる炭素構造体を形成する炭素構造体形成工程と、
前記炭素構造体形成工程の後、前記積層体の温度が、500℃以上前記カーボンナノチューブ合成温度以下の第2温度範囲であるときであって、少なくとも600℃以上から選ばれたカーボンナノチューブ合成温度範囲であるとき、前記炭素原料ガスのガス流量を、前記第1所定ガス流量より多い第2所定ガス流量にして、前記炭素構造体を起点として前記カーボンナノチューブを成長させるカーボンナノチューブ成長工程と、
を含み、
前記第1所定ガス流量は、前記第2所定ガス流量の5.6%未満である、カーボンナノチ

ューブ複合体の製造方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載のカーボンナノチューブ複合体の製造方法において、前記カーボンナノチューブ合成温度は、前記導電性金属の融点未満である、カーボンナノチューブ複合体の製造方法。

【請求項 3】

請求項 1 又は請求項 2 に記載のカーボンナノチューブ複合体の製造方法において、前記炭素構造体形成工程は、前記第 1 温度範囲の下限である第 1 ガス導入温度にて、前記炭素原料ガスのガス流量を前記第 1 所定ガス流量にすると共に前記積層体の温度を前記第 1 温度範囲の上限まで昇温する工程であり、

10

前記カーボンナノチューブ成長工程は、前記積層体の温度が、前記第 2 温度範囲内であり、且つ、前記カーボンナノチューブ合成温度未満の第 2 ガス導入温度に到達した時に、前記炭素原料ガスのガス流量を前記第 2 所定ガス流量にすると共に前記積層体の温度を前記カーボンナノチューブ合成温度範囲の上限である前記カーボンナノチューブ合成温度まで昇温し、前記昇温したカーボンナノチューブ合成温度に保持する工程である、カーボンナノチューブ複合体の製造方法。

【請求項 4】

請求項 1 乃至請求項 3 の何れか一項に記載のカーボンナノチューブ複合体の製造方法において、

前記炭素構造体は、炭素の 6 員環及び 5 員環を含む略半球状のキャップ構造を有する、カーボンナノチューブ複合体の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、カーボンナノチューブ複合体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

カーボンナノチューブは、従来のグラファイトやダイヤモンド等の材料にない特異な性質から、種々の技術分野に利用することが検討されている。例えば、カーボンナノチューブを、蓄電デバイスの電極に利用することが検討されている。例えば、積層体にカーボンナノチューブが形成されたカーボンナノチューブ複合体は、リチウムイオンキャパシタ等の蓄電デバイスの電極（特に負極）に利用され得る。

30

【0003】

従来のカーボンナノチューブの製造法として、種々の製造方法が知られている（特許文献 1 乃至特許文献 4 を参照。）。特許文献 1 に記載のカーボンナノチューブ複合体の製造方法は、以下に説明するようにしてカーボンナノチューブ複合体を製造する。基板に金属触媒を堆積させた後、基板の処理雰囲気を一旦金属触媒活性温度（500℃）まで昇温させ、その後、その雰囲気を 200℃～500℃まで降温する。降温した時、基板の処理雰囲気に炭素原料ガス（反応ガス）を導入し、その温度で 0～3 分間保持した後、カーボンナノチューブ合成温度（気相合成法に適した温度）まで昇温して、カーボンナノチューブ合成温度で 10 分間保持することにより、基板の表面にカーボンナノチューブ膜を形成させる。以上により、カーボンナノチューブ複合体を製造する。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開 2013-006708 号公報

特開 2008-308355 号公報

特開 2009-174093 号公報

特開 2011-219343 号公報

【発明の概要】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

カーボンナノチューブを成長させる場合、まず反応ガスである炭素原料ガスが、気相中やカーボンナノチューブ成長触媒（種触媒粒子）の表面上で炭素と水素とに分解する。分解した炭素原子がカーボンナノチューブ成長触媒の内部へ拡散し、固溶する。固溶した炭素原子が飽和濃度（炭素のカーボンナノチューブ成長触媒への固溶限界濃度）に達すると、カーボンナノチューブとして析出してくる。炭素原子がカーボンナノチューブ成長触媒の内部へ拡散する拡散速度（拡散係数）及び炭素のカーボンナノチューブ成長触媒への固溶限界濃度は、温度が高いほど大きくなる。

【0006】

特許文献1に記載されているように、低い反応温度で大量に反応ガス（炭素原料ガス）を供給すると、炭素原子がカーボンナノチューブ成長触媒の内部へ拡散しにくくなったり、炭素のカーボンナノチューブ成長触媒への固溶限界を超えやすくなったりする。このため、過剰な炭素がカーボンナノチューブ成長触媒表面で堆積してしまうことによって、カーボンナノチューブ成長触媒表面が厚いアモルファスカーボンによって覆われてしまう。このような状態になると、反応ガス（炭素原料ガス）がカーボンナノチューブ成長触媒に触れなくなることによって触媒の失活を招き、その結果、カーボンナノチューブの成長性が著しく低下してしまう。

【0007】

本発明は上述した課題に対処するためになされたものである。即ち、本発明の目的の一つは、積層体にカーボンナノチューブを形成するときに、カーボンナノチューブの成長性が低下することを抑制できるカーボンナノチューブ複合体の製造方法（以下、「本発明製造方法」と称呼される場合がある。）を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上述の課題を解決するために、

本発明製造方法は、導電性を有する導電性金属で構成された導電性基材上にカーボンナノチューブを形成するための種触媒粒子で構成された触媒層を形成する積層体形成工程と、チャンバー内に積層体を入れて、前記チャンバー内に炭素原料ガスを導入するとともに前記積層体を600℃以上のカーボンナノチューブ合成温度まで加熱することにより、前記触媒層上にカーボンナノチューブを形成するカーボンナノチューブ層形成工程と、

を有し、

前記カーボンナノチューブ層形成工程は、

前記チャンバー内の前記積層体の温度が、370℃以上500℃未満の温度範囲から選ばれた第1温度範囲であるとき、前記炭素原料ガスのガス流量を第1所定ガス流量にして、前記種触媒粒子の表面の一部に前記カーボンナノチューブの成長の起点となる炭素構造体を形成する炭素構造体形成工程と、

前記炭素構造体形成工程の後、前記積層体の温度が、500℃以上前記カーボンナノチューブ合成温度以下の第2温度範囲であるときであって、少なくとも600℃以上から選ばれたカーボンナノチューブ合成温度範囲であるとき、前記炭素原料ガスのガス流量を、前記第1所定ガス流量より多い第2所定ガス流量にして、前記炭素構造体を起点として前記カーボンナノチューブを成長させるカーボンナノチューブ成長工程と、

を含み、

前記第1所定ガス流量は、前記第2所定ガス流量の5.6%未満である。

【0010】

本発明製造方法の一態様において、

前記カーボンナノチューブ合成温度は、前記導電性金属の融点未満である。

【0011】

本発明製造法の一態様において、

前記炭素構造体形成工程は、前記第1温度範囲の下限である第1ガス導入温度にて、前記

10

20

30

40

50

炭素原料ガスのガス流量を前記第 1 所定ガス流量にすると共に前記積層体の温度を前記第 1 温度範囲の上限まで昇温する工程であり、

前記カーボンナノチューブ成長工程は、前記積層体の温度が、前記第 2 温度範囲内であり、且つ、前記カーボンナノチューブ合成温度未満の第 2 ガス導入温度に到達した時に、前記炭素原料ガスのガス流量を前記第 2 所定ガス流量にすると共に前記積層体の温度を前記カーボンナノチューブ合成温度範囲の上限である前記カーボンナノチューブ合成温度まで昇温し、前記昇温したカーボンナノチューブ合成温度に保持する工程である。

【0012】

本発明製造法の一態様において、

前記炭素構造体は、炭素の 6 員環及び 5 員環を含む略半球状のキャップ構造を有する。

10

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、積層体にカーボンナノチューブを形成するときに、カーボンナノチューブの成長性が低下することを抑制できる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図 1 A】図 1 A は、本発明の実施形態に係るカーボンナノチューブ複合体の構成例を示す平面図である。

【図 1 B】図 1 B は、図 1 A の線 I - I ' に沿った概略断面図である。

【図 2 A】図 2 A は、実施例 1 乃至実施例 6、及び、比較例 4 及び比較例 5 の温度プロファイル及びガス流量プロファイルを示すグラフである。

20

【図 2 B】図 2 B は、比較例 1 の温度プロファイル及びガス流量プロファイルを示すグラフである。

【図 3 A】図 3 A は、比較例 2 の温度プロファイル及びガス流量プロファイルを示すグラフである。

【図 3 B】図 3 B は、比較例 3 の温度プロファイル及びガス流量プロファイルを示すグラフである。

【図 4 A】図 4 A は、実施例 1 のカーボンナノチューブの形成状態を観察したときの SEM 像 (CNT SEM 像) 及び種触媒粒子の状態を観察したときの SEM 像 (触媒 SEM 像) を示す写真である。

30

【図 4 B】図 4 B は、実施例 2 のカーボンナノチューブの形成状態を観察したときの SEM 像 (CNT SEM 像) 及び種触媒粒子の状態を観察したときの SEM 像 (触媒 SEM 像) を示す写真である。

【図 4 C】図 4 C は、実施例 3 のカーボンナノチューブの形成状態を観察したときの SEM 像 (CNT SEM 像) 及び種触媒粒子の状態を観察したときの SEM 像 (触媒 SEM 像) を示す写真である。

【図 5 A】図 5 A は、実施例 4 のカーボンナノチューブの形成状態を観察したときの SEM 像 (CNT SEM 像) 及び種触媒粒子の状態を観察したときの SEM 像 (触媒 SEM 像) を示す写真である。

【図 5 B】図 5 B は、実施例 5 のカーボンナノチューブの形成状態を観察したときの SEM 像 (CNT SEM 像) 及び種触媒粒子の状態を観察したときの SEM 像 (触媒 SEM 像) を示す写真である。

40

【図 5 C】図 5 C は、実施例 6 のカーボンナノチューブの形成状態を観察したときの SEM 像 (CNT SEM 像) 及び種触媒粒子の状態を観察したときの SEM 像 (触媒 SEM 像) を示す写真である。

【図 6 A】図 6 A は、比較例 1 のカーボンナノチューブの形成状態を観察したときの SEM 像 (CNT SEM 像) を示す写真である。

【図 6 B】図 6 B は、比較例 2 のカーボンナノチューブの形成状態を観察したときの SEM 像 (CNT SEM 像) 及び種触媒粒子の状態を観察したときの SEM 像 (触媒 SEM 像) を示す写真である。

50

【図 6 C】図 6 C は、比較例 3 のカーボンナノチューブの形成状態を観察したときの S E M 像（C N T S E M 像）及び種触媒粒子の状態を観察したときの S E M 像（触媒 S E M 像）を示す写真である。

【図 7 A】図 7 A は、比較例 4 のカーボンナノチューブの形成状態を観察したときの S E M 像（C N T S E M 像）及び種触媒粒子の状態を観察したときの S E M 像（触媒 S E M 像）を示す写真である。

【図 7 B】図 7 B は、比較例 5 のカーボンナノチューブの形成状態を観察したときの S E M 像（C N T S E M 像）を示す写真である。

【図 7 C】図 7 C は、種触媒粒子の加熱前の状態を観察したときの S E M 像（触媒 S E M 像）を示す写真である。

10

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下、本発明の実施形態に係るカーボンナノチューブ複合体について図面を参照しながら説明する。尚、実施形態の全図において、同一または対応する部分には同一の符号を付す。

【0016】

以下、本発明の実施形態に係るカーボンナノチューブ複合体について図面を参照しながら説明する。本発明の実施形態に係るカーボンナノチューブ複合体は、例えば、蓄電デバイス（例えば、リチウムイオンキャパシタ等）の電極（例えば、負極等）等に好適に用いることができる。

【0017】

20

図 1 A 及び図 1 B は、カーボンナノチューブ複合体を電極に適用した構成例を示す。図 1 A に示されたように、電極 10 は、端子部 10 a と電極部 10 b とを有する。端子部 10 a は、カーボンナノチューブ層 14（以下、「C N T 層 14」と称呼される。）が形成されていない導電性基材 11 が露出された露出部で構成されており、外部に電流を取り出すために設けられている。

【0018】

電極部 10 b は、例えば、矩形状の平面形状を有し、カーボンナノチューブ複合体で構成されている。図 1 B に示されたように、電極部 10 b を構成するカーボンナノチューブ複合体は、導電性基材 11 の一主面及び他主面のそれぞれに、触媒層 13 及び C N T 層 14 を有する。尚、図示は省略するが、カーボンナノチューブ複合体は、導電性基材 11 の一主面のみに、触媒層 13 及び C N T 層 14 を有するようにしてもよい。

30

【0019】

（導電性基材）

導電性基材 11 は、導電性を有する導電性金属で構成され、例えば、箔状の導電性金属（導電性金属箔）である。導電性金属としては、例えば、リチウムイオンキャパシタの電極（集電体）に好適なアルミニウム（A l）又はアルミニウムを含む合金（これらを「アルミニウムを含む金属」と総称する。）等を用いることが好ましい。

【0020】

（触媒層）

触媒層 13 は、カーボンナノチューブを形成するための種触媒で構成され、例えば、導電性基材 11 に担持された、カーボンナノチューブの形成を触媒することが可能な材料（例えば、遷移金属粒子等）で構成されている。触媒層 13 を構成する材料としては、例えば、鉄（F e）又は鉄-チタン合金（F e T i）粒子等の F e 系種触媒粒子、コバルト（C o）粒子、ニッケル（N i）粒子等の種触媒粒子を用いることができる。

40

【0021】

種触媒粒子は、典型的には、一次粒子径がナノサイズの粒子（ナノ粒子）が使用され得る。ナノサイズとは、典型的には、数 n m 以上数十 n m 以下程度の大きさのことをいう。ナノサイズの大きさを有する材料を、例えばナノ粒子というように、接頭辞「ナノ」を付して称する。種触媒粒子の一次粒子径の平均粒子径は、カーボンナノチューブの成長性がより優れている観点から、20 n m 以下であることが好ましい。

50

【0022】

CNT層14は、触媒層13に形成されたカーボンナノチューブで構成されている。具体的に述べると、CNT層14は、例えば、導電性基材11に担持された種触媒粒子（触媒層13）から成長した配向性を有するカーボンナノチューブで構成されている。

【0023】

（カーボンナノチューブ複合体の製造方法）

次に、上述した本発明の実施形態に係るカーボンナノチューブ複合体（電極部10b）の製造方法について説明する。上述したカーボンナノチューブ複合体は、例えば以下のようにして製造する。即ち、まず、導電性基材11を用意する。次に、導電性基材11の一主面及び他主面のそれぞれに、触媒層13を形成することによって、導電性基材11の一主面及び他主面のそれぞれに、触媒層13を形成した積層体を得る。

10

【0024】

次に、この積層体の触媒層13にカーボンナノチューブを、化学気相成長（CVD：Chemical Vapor Deposition）法にて形成するCNT層形成工程を行う。これにより、図1A及び図1Bに示されたカーボンナノチューブ複合体（電極部10b）を得ることができる。

【0025】

尚、詳細は後述するが、このCNT層形成工程は、種触媒粒子の表面の一部にカーボンナノチューブの成長の起点となる炭素構造体（炭素含有物）を形成する炭素構造体形成工程と、当該炭素構造体を起点としてカーボンナノチューブを成長させるカーボンナノチューブ成長工程とに大別される。

20

【0026】

炭素構造体形成工程は、炭素原料ガスを含む雰囲気下で積層体に対して加熱処理を行い、積層体の温度が、370℃以上500℃未満の温度範囲から選ばれた第1温度範囲であるとき、炭素原料ガスのガス流量を第1所定ガス流量にして、種触媒粒子の表面の一部にカーボンナノチューブの成長の起点となる炭素構造体を形成する工程である。

【0027】

カーボンナノチューブ成長工程は、積層体を更に600℃以上のカーボンナノチューブ合成温度まで加熱して、積層体の温度が500℃以上カーボンナノチューブ合成温度以下の第2温度範囲であるときであって、少なくとも600℃以上から選ばれたカーボンナノチューブ合成温度範囲であるとき、炭素原料ガスのガス流量を、第1所定ガス流量より多い第2所定ガス流量にして、炭素構造体を起点としてカーボンナノチューブを成長させる工程である。

30

【0028】

以下、カーボンナノチューブ複合体の製造方法の各工程の詳細について説明する。以下では、導電性基材11としてアルミニウム箔を用いた例について説明する。

【0029】

（触媒層形成工程）

まず、例えば、導電性基材11として、矩形の一辺が凸部を有する形状の平面形状を有するアルミニウム箔を用意する。次に、アルミニウム箔上に、例えば、ディップコーティング法によって、カーボンナノチューブを形成させるための種触媒粒子を担持することにより、触媒層13を形成する。

40

【0030】

具体的に述べると、まず、種触媒粒子を含む触媒混合液を、用意する。次に、ディップコーター（ディップコーティング装置）を用いて、アルミニウム箔を、触媒混合液に浸漬し、その後、アルミニウム箔を、一定の速度で触媒混合液から引き上げる。これにより、アルミニウム箔上に種触媒粒子が担持され、アルミニウム箔の一主面及び他主面のそれぞれにアルミニウム箔及び種触媒粒子がこの順で積層された積層体を得る。

【0031】

（CNT層形成工程）

50

次に、積層体をCVD装置（CVD炉）のチャンバー内に投入し、チャンバー内に投入されている積層体に対して、CVD法（例えば、熱CVD法等）により、触媒層表面にカーボンナノチューブを生成する。即ち、チャンバー内に積層体を入れて、チャンバー内に炭素原料ガスを導入するとともに積層体を600℃以上のカーボンナノチューブ合成温度まで加熱することにより、触媒層表面にカーボンナノチューブを生成する。上述した通り、CNT層形成工程は、炭素構造体形成工程と、カーボンナノチューブ成長工程とに大別され、炭素構造体形成工程と、カーボンナノチューブ成長工程とをこの順で行うことにより、触媒層13上に、CNT層14を形成する。

【0032】

（炭素構造体形成工程）

まず、積層体を、例えば、CVD装置のチャンバー内に投入する。次に、チャンバー内にキャリアガス（窒素ガス等の不活性ガス）を導入して、窒素ガス雰囲気等の不活性ガス雰囲気下で、チャンバー内の雰囲気を加熱することにより、積層体の温度（表面温度）を室温から第1ガス導入温度まで昇温させる。

【0033】

積層体の温度が、370℃以上500℃未満から選ばれる第1ガス導入温度（例えば、400℃等）に到達したとき、チャンバー内にキャリアガスと反応ガス（アセチレン（ C_2H_2 ）ガス等の炭化水素ガス等の炭素原料ガス）を、炭素原料ガスのガス流量が第1所定ガス流量になるように導入して、ガス導入と同時にチャンバー内の雰囲気を加熱して積層体の温度（表面温度）を、第1ガス導入温度から500℃以上カーボンナノチューブ合成温度未満の温度範囲から選ばれる第2ガス導入温度（例えば、500℃等）まで昇温を継続させる。この場合、積層体の温度が第1ガス導入温度（例えば、400℃等）以上500℃未満の第1温度範囲であるときの、炭素原料ガスのガス流量が、第1所定ガス流量になる。

【0034】

チャンバー内に供給された炭素原料ガスは、チャンバー内で熱分解する。気相中や炭素原料ガスが種触媒粒子の表面上で分解したりすることにより炭素が生成される。生成した炭素は、アルミニウム箔の表面に担持された種触媒粒子の内部へ拡散して固溶する。種触媒粒子内に固溶した炭素の濃度が所定濃度（炭素の種触媒粒子への固溶限界濃度）以上にまで上昇すると、種触媒粒子から「カーボンナノチューブの成長の起点となる炭素構造体」が析出する。この炭素構造体は、カーボンナノチューブの成長の初期段階に生じる略半球状の炭素構造体であり、例えば、炭素の6員環及び5員環を含む略半球状のキャップ構造を有する炭素構造体である。「カーボンナノチューブの成長の起点となる炭素構造体」が表面に形成された種触媒粒子は、加熱による凝集が抑制される。従って、積層体の温度を室温からカーボンナノチューブ合成温度までに昇温するときに、種触媒粒子の凝集が抑制されるため、カーボンナノチューブの成長性が低くなることを抑制できる。

【0035】

即ち、積層体の温度を室温からカーボンナノチューブ合成温度までに昇温するときに、カーボンナノチューブ合成温度に到達した時に炭素原料ガスを導入した場合には、カーボンナノチューブ合成温度より低い温度範囲で種触媒粒子の凝集が生じて種触媒粒子が粗大化しすぎてしまう。一般的に、種触媒粒子が凝集して粗大化しすぎた場合、カーボンナノチューブの成長性が悪くなることが知られている（尚、種触媒粒子にカーボンナノチューブがある程度成長した状態であれば、種触媒粒子の凝集は抑制される。）。従って、種触媒粒子の凝集によってカーボンナノチューブの成長が妨げられてしまう。

【0036】

これに対して、本発明のカーボンナノチューブの製造方法は、種触媒粒子の凝集が生じる温度範囲で、「カーボンナノチューブの成長の起点となる炭素構造体」が種触媒粒子の表面に形成されているので、カーボンナノチューブ合成温度までに昇温するときに生じる種触媒粒子の凝集が抑制され、カーボンナノチューブの成長性が低くなることを抑制できる。

【0037】

10

20

30

40

50

第1所定ガス流量は、後述するカーボンナノチューブ合成に適切なカーボンナノチューブを成長させるときの第2所定ガス流量より少なく、種触媒粒子の表面の一部に「カーボンナノチューブの成長の起点となる炭素構造体」を形成できる程度の量（少量）である。積層体の温度が、370℃以上500℃未満の温度範囲から選ばれた第1温度範囲（例えば、400℃以上500℃未満等）であるときに、炭素原料ガスのガス流量が、第1所定ガス流量であることにより、「カーボンナノチューブの成長の起点となる炭素構造体」を形成できる。第1所定ガス流量は、よりアモルファスカーボンの堆積を抑制できる観点から、第2所定ガス流量に対する百分率（（「第1所定ガス流量」÷「第2所定ガス流量」）×100%）で、5.6%未満であることが好ましい。

【0038】

種触媒粒子の内部への拡散速度（拡散係数）及び炭素の種触媒粒子への固溶限界濃度は、温度が高い程大きく、温度が低い程小さくなる傾向にある。従って、カーボンナノチューブ合成温度より低い第1温度範囲では、上記の拡散速度及び炭素の種触媒粒子への固溶限界濃度がカーボンナノチューブ合成温度の上記の拡散速度及び炭素の種触媒粒子への固溶限界濃度より小さくなる。即ち、炭素が種触媒粒子内に拡散しにくくなり、且つ、種触媒粒子に固溶可能な炭素の量が少なくなると、過剰な炭素が種触媒粒子の表面に堆積しやすくなってしまう。

【0039】

このため、第1温度範囲内において、第1所定ガス流量より多いガス流量であって、カーボンナノチューブ合成温度におけるカーボンナノチューブ合成に適切なガス流量にて、炭素原料ガスをチャンバー内に導入してしまうと、過剰な炭素が種触媒粒子の表面に堆積してしまうことによって、種触媒粒子の表面が厚いアモルファスカーボンで覆われてしまう。このような状態になると、炭素原料ガスが種触媒粒子の表面に触れなくなることによって触媒の失活を招き、その結果、カーボンナノチューブの成長性が著しく低下してしまう。従って、第1温度範囲内において、ガス流量が第1所定ガス流量になるように炭素原料ガスをチャンバー内に導入する必要がある。

【0040】

（カーボンナノチューブ成長工程）

積層体の温度が、第2ガス導入温度（例えば、500℃等）に到達したとき、チャンバー内にキャリアガスと反応ガス（炭素原料ガス）とを、炭素原料ガスのガス流量が第2所定ガス流量になるように導入して、ガス導入と同時にチャンバー内の雰囲気を加熱してアルミニウム箔の表面を、第2ガス導入温度からカーボンナノチューブ合成温度（例えば、630℃等）まで昇温を継続させる。そして、そのカーボンナノチューブ合成温度で保持する。これにより、種触媒粒子の表面の一部の炭素構造体を起点として、カーボンナノチューブが種触媒粒子から成長することにより、触媒層13から成長した配向性のカーボンナノチューブが形成される（即ち、触媒層13上にCNT層14が形成される。）。

【0041】

カーボンナノチューブ合成温度は、600℃以上900℃以下であり、導電性基材11の溶融を回避する観点から、600℃以上導電性基材11の融点未満であることが好ましい。従って、導電性基材11がアルミニウム箔の場合、600℃以上アルミニウム箔の融点（660.3℃）未満であることが好ましい。

【0042】

第2所定ガス流量は、第1所定ガス流量より多く、カーボンナノチューブを成長させるために必要な量に適宜設定される。

【0043】

第2ガス導入温度は、積層体の温度が500℃以上カーボンナノチューブ合成温度以下の第2温度範囲であるときであって、少なくとも600℃以上から選ばれたカーボンナノチューブ合成温度範囲であるときに、チャンバー内に第2所定ガス流量が供給されるような温度に適宜設定される。従って、カーボンナノチューブ合成温度に応じて、第2ガス導入温度は、500℃以上カーボンナノチューブ合成温度未満の温度範囲内から選ぶことがで

10

20

30

40

50

きる。尚、第2ガス導入温度は、カーボンナノチューブ合成温度と同じであってもよい。

【実施例】

【0044】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されない。

【0045】

<実施例1>

図1A及び図1Bに示されたように、矩形の一辺が凸部を有する形状の平面形状に切り出されたアルミニウム箔の一主面及び他主面上に、矩形状に触媒層13（FeTi種触媒粒子）／CNT層14を形成することによって、実施例1のカーボンナノチューブ複合体を作製した。

【0046】

まず、以下の「触媒層形成工程」を行うことによって、アルミニウム箔上に触媒層を形成した積層体を得た。

【0047】

（触媒層形成工程）

アルミニウム箔の一主面及び他主面のそれぞれにFeTi（鉄-チタン合金）種触媒粒子（平均粒径5nm）を担持することにより、触媒層を形成した。まず、アルミニウム箔を、ディップコーターによって、コーティング液に浸漬させた。コーティング液は、ヘプタン中にFeTi種触媒粒子を分散させることにより、調製した。次に、コーティング液からアルミニウム箔を引き上げた。これにより、アルミニウム箔の表面に担持されたFeTi種触媒で構成された触媒層（厚さ20nm）が形成された積層体を得た。即ち、アルミニウム箔の表面にFeTi種触媒粒子が担持された積層体を得た。

【0048】

（CNT層形成工程）

（炭素構造体形成工程）

次に、この積層体を、CVD装置のチャンバー内の所定位置にセットした後、蓋をして、10Paまで真空引きを行った。次に、CVD装置のチャンバー内にキャリアガスとして、窒素ガスを5SML導入し、圧力を90kPaになるまで調整した。

【0049】

その後、図2Aに示されるように、室温から昇温速度1.5℃/分にて積層体の温度（表面温度）が400℃（第1ガス導入温度）になるまでチャンバー内の雰囲気を加熱して積層体の温度を昇温させた。昇温中、積層体の温度が400℃に到達した時、アセチレンガス（C₂H₂ガス）及びキャリアガス（窒素ガス）を、C₂H₂ガス：キャリアガス＝0.03SML：5SLMのガス流量で、チャンバー内に導入した。ガス導入と同時に、積層体の温度を400℃から500℃までチャンバー内の雰囲気を加熱して昇温を継続させた。これにより、ブロックB1に模式的に表したように、種触媒粒子の表面に炭素構造体を形成させた。

【0050】

（CNT成長工程）

積層体の温度が500℃に到達した時に、その温度（第2ガス導入温度）でアセチレンガス（C₂H₂ガス）及びキャリアガス（窒素ガス）を、C₂H₂ガス：キャリアガス＝2.7SML：17SLMのガス流量で、チャンバー内に導入した。ガス導入と同時に、500℃から昇温速度1.5℃/分にて積層体を630℃になるまでチャンバー内の雰囲気を加熱して昇温を継続させ、積層体の温度が630℃に到達した後、同じ温度で2500秒保持することにより、ブロックB2に模式的に表したように、積層体のアルミニウム箔の表面にカーボンナノチューブを形成した。以上により、実施例1のカーボンナノチューブ複合体を作製した。

【0051】

<実施例2>

炭素構造体形成工程における第1ガス導入温度を370℃に変更したこと以外は、実施例1と同様にして、実施例2のカーボンナノチューブ複合体を作製した。

【0052】

＜実施例3＞

炭素構造体形成工程における第1ガス導入温度を380℃に変更したこと以外は、実施例1と同様にして、実施例3のカーボンナノチューブ複合体を作製した。

【0053】

＜実施例4＞

炭素構造体形成工程における第1ガス導入温度を390℃に変更したこと以外は、実施例1と同様にして、実施例4のカーボンナノチューブ複合体を作製した。

【0054】

＜実施例5＞

炭素構造体形成工程における第1ガス導入温度を410℃に変更したこと以外は、実施例1と同様にして、実施例5のカーボンナノチューブ複合体を作製した。

【0055】

＜実施例6＞

炭素構造体形成工程における第1ガス導入温度を420℃に変更したこと以外は、実施例1と同様にして、実施例6のカーボンナノチューブ複合体を作製した。

【0056】

＜比較例1＞

図2Bに示されるように、炭素構造体形成工程における昇温中、積層体の温度が400℃に到達した時に導入するアセチレンの流量を、2.7SLMに変更した。以上のこと以外は、実施例1と同様にして、比較例1のカーボンナノチューブ複合体を作製した。

【0057】

＜比較例2＞

比較例2では、炭素構造体形成工程を行わなかった。即ち、積層体をCVD装置のチャンバー内にセットした後の工程を次のように行った。

【0058】

触媒層が形成されたアルミニウム箔（積層体）を、CVD装置のチャンバー内の所定位置にセットした後、蓋をして、10Paまで真空引きを行った。次に、CVD炉のチャンバー内にキャリアガスとして、窒素ガスを5SLM導入し、圧力を90KPaになるまで調整した。図3Aに示されるように、窒素ガス導入と同時に、室温から昇温速度1.5℃/分にて積層体の温度（表面温度）が630℃になるまでチャンバー内の雰囲気を加熱して積層体の温度を昇温させた。

【0059】

その後、積層体の温度が630℃に到達した時に、アセチレンガス（C₂H₂ガス）及びキャリアガス（窒素ガス）を、C₂H₂ガス：キャリアガス＝2.7SLM：17SLMで、チャンバー内に導入した。その後、同じ温度で2500秒保持することにより、積層体のアルミニウム箔の表面にカーボンナノチューブを形成した。以上により、比較例2のカーボンナノチューブ複合体を作製した。

【0060】

以上のこと以外は、実施例1と同様にして、比較例2のカーボンナノチューブ複合体を作製した。

【0061】

＜比較例3＞

比較例3では、炭素構造体形成工程を行わなかった。即ち、積層体をCVD装置のチャンバー内にセットした後の工程を次のように行った。

【0062】

触媒層が形成されたアルミニウム箔（積層体）を、CVD装置のチャンバー内の所定位置にセットした後、蓋をして、10Paまで真空引きを行った。次に、CVD装置のチャン

10

20

30

40

50

バー内にキャリアガスとして、窒素ガスを5 SML導入し、圧力を90 kPaになるまで調整した。

【0063】

その後、図3Bに示されるように、室温から昇温速度1.5℃/分にて積層体の温度（表面温度）が630℃になるまでチャンバー内の雰囲気を加熱して積層体の温度を昇温させた。昇温中、積層体の温度が500℃に到達した時、アセチレンガス（C₂H₂ガス）及びキャリアガス（窒素ガス）を、C₂H₂ガス：キャリアガス＝2.7 SML：17 SLMのガス流量で、チャンバー内に導入した。ガス導入と同時に、積層体の温度を500℃から630℃までチャンバー内の雰囲気を加熱して昇温を継続させた。

【0064】

積層体の温度が630℃に到達した後、同じ温度で2500秒保持することにより、積層体のアルミニウム箔の表面にカーボンナノチューブを形成した。

【0065】

以上のこと以外は、実施例1と同様にして、比較例3のカーボンナノチューブ複合体を作製した。

【0066】

<比較例4>

炭素構造体形成工程における第1ガス導入温度を350℃に変更したこと以外は、実施例1と同様にして、比較例4のカーボンナノチューブ複合体を作製した。

【0067】

<比較例5>

炭素構造体形成工程における積層体の温度が400℃に到達した時に導入するガス流量を、C₂H₂ガス：キャリアガス＝0.15 SML：5 SLMに変更したこと以外は、実施例1と同様にして、比較例5のカーボンナノチューブ複合体を作製した。

【0068】

（評価）

（カーボンナノチューブの形成状態の観察）

実施例1乃至実施例6及び比較例1乃至比較例5の各カーボンナノチューブ複合体について、SEM（Scanning Electron Microscope）を用いてカーボンナノチューブの形成状態を観察した。そのときのSEM像を図4A～図4C乃至図7A～図7Bに示す。

【0069】

（種触媒粒子の状態のSEM観察）

更に、第1ガス導入前の種触媒粒子の状態を観察するために、実施例1乃至6、比較例2乃至4のカーボンナノチューブ複合体の製造工程のそれぞれにおいて、炭素原料ガス（アセチレンガス）を導入する前に、第1ガス導入温度に達した時点で熱処理を終了させた試料を作成した。このように作成した試料の表面を、SEMを用いて観察した。このときのSEM像を図4A～図4C、図5A～図5C、図6B～図6C、及び、図7Aに示す。尚、参考として、加熱処理を行う前の種触媒粒子の状態を、SEMを用いて観察したときのSEM像を図7Cに示す。

【0070】

（CNT長さ測定）

実施例1乃至実施例6及び比較例1乃至比較例5の各カーボンナノチューブ複合体のカーボンナノチューブの長さ（「CNT長さ」と称呼される場合がある。）を測定した。CNT長さは、SEM像から求めた。測定結果を表1に示す。

【0071】

10

20

30

40

50

【表 1】

	温度範囲	ガス流量 (S1)	温度範囲	ガス流量 (S2)	(S1÷S2)×100 [%]	CNT長さ (μm)
実施例1	400℃～500℃	0.03SLM	500℃～630℃	2.7SLM	1.1	136
実施例2	370℃～500℃	0.03SLM	500℃～630℃	2.7SLM	1.1	93
実施例3	380℃～500℃	0.03SLM	500℃～630℃	2.7SLM	1.1	110
実施例4	390℃～500℃	0.03SLM	500℃～630℃	2.7SLM	1.1	121
実施例5	410℃～500℃	0.03SLM	500℃～630℃	2.7SLM	1.1	133
実施例6	420℃～500℃	0.03SLM	500℃～630℃	2.7SLM	1.1	116
比較例1	400℃～630℃	2.7SLM	—	—	—	20.6
比較例2	630℃	2.7SLM	—	—	—	12
比較例3	500℃～630℃	2.7SLM	—	—	—	88
比較例4	350℃～500℃	0.03SLM	500℃～630℃	2.7SLM	1.1	6.1
比較例5	400℃～500℃	0.15SLM	500℃～630℃	2.7SLM	5.6	33

【0072】

表1に示したように、実施例1乃至実施例6によれば、カーボンナノチューブの長さ（CNT長さ）が、比較例1乃至比較例5に比べて長くなっており、カーボンナノチューブの成長性が良好であった。これは、図4A～図4C及び図5A～図5Cに示したように、実施例1乃至実施例6は、種触媒粒子の凝集が抑制されているからであると考えられる。比較例1によれば、種触媒粒子の凝集は抑制されているが、炭素原料ガス（アセチレン（ C_2H_2 ）ガス）のガス流量（S1）が多すぎるため、図2BのブロックB3に模式的に表したようにアモルファスカーボンの堆積が生じてしまい、カーボンナノチューブの成長性が良好ではなかった。比較例5も同様の理由で、カーボンナノチューブの成長性が良好ではなかった。図6Bに示したように、比較例2によれば、種触媒粒子の凝集が抑制されていないため、種触媒粒子が粗大化してしまい、図3AのブロックB4に模式的に表したように、カーボンナノチューブの成長性が良好ではなかった。図6Cに示したように、比較例3によれば、種触媒粒子の凝集が発生してしまうため、カーボンナノチューブの成長性が良好ではなかった。図7Aに示したように比較例4によれば、種触媒粒子の凝集は抑制されているが、低い温度で炭素原料ガスが導入されているため、アモルファスカーボンの堆積が生じてしまい、カーボンナノチューブの成長性が良好ではなかった。

【0073】

<変形例>

以上、本発明の実施形態及び実施例について具体的に説明したが、本発明は、上述の実施形態及び実施例に限定されるものではなく、本発明の技術的思想に基づく各種の変形が可能である。

【0074】

例えば、上述の実施形態及び実施例において挙げた構成、方法、工程、形状、材料および数値などはあくまでも例に過ぎず、必要に応じてこれと異なる構成、方法、工程、形状、材料および数値などを用いてもよい。

【0075】

また、上述の実施形態及び実施例の構成、方法、工程、形状、材料および数値などは、本発明の主旨を逸脱しない限り、互いに組み合わせることが可能である。

【符号の説明】

【0076】

10…電極、10a…電極部、10b…端子部、11…導電性基材、13…触媒層、14…CNT（カーボンナノチューブ）層

10

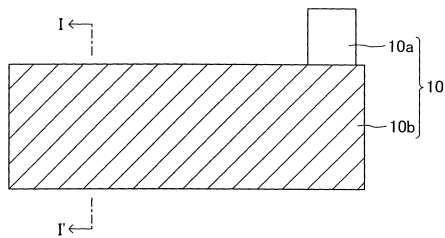
20

30

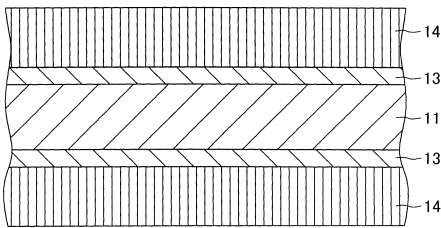
40

50

【図面】
【図 1 A】

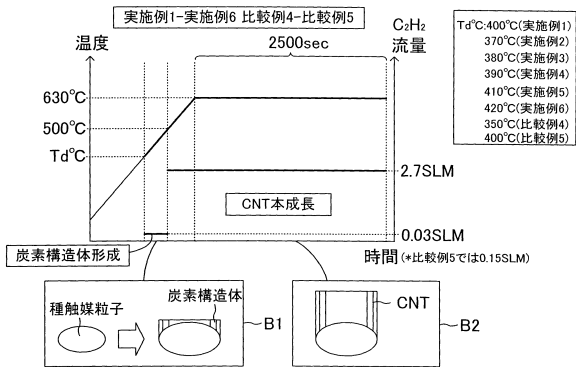


【図 1 B】

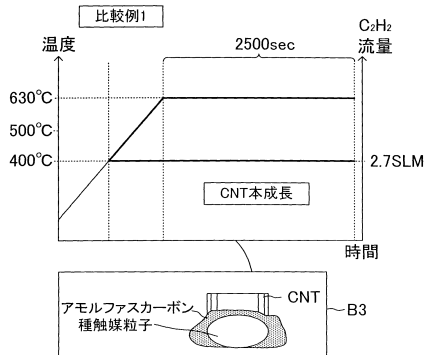


10

【図 2 A】

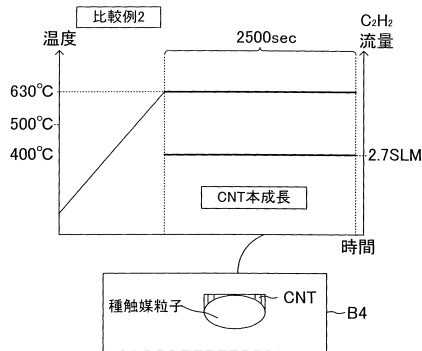


【図 2 B】

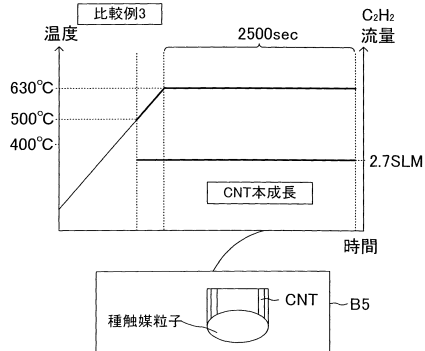


20

【図 3 A】



【図 3 B】

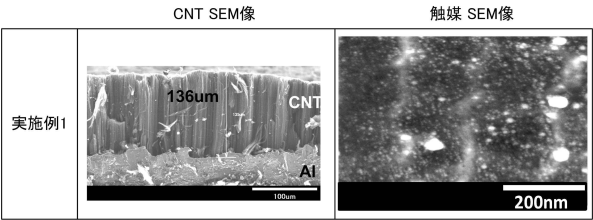


30

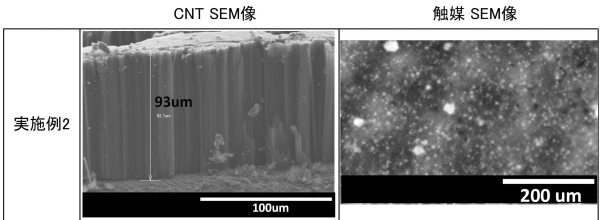
40

50

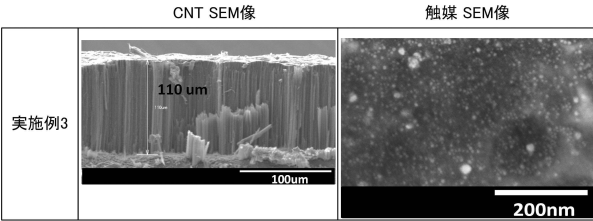
【図 4 A】



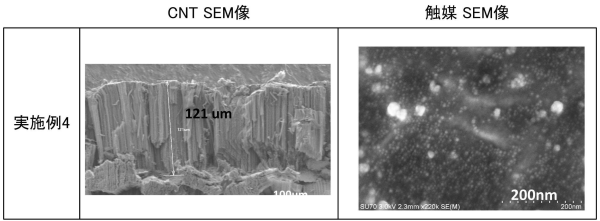
【図 4 B】



【図 4 C】

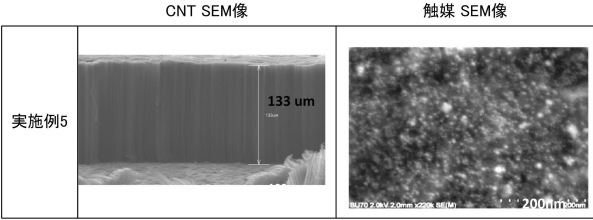


【図 5 A】

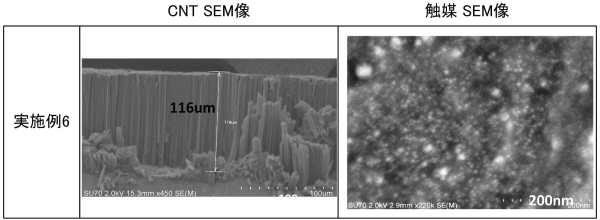


10

【図 5 B】

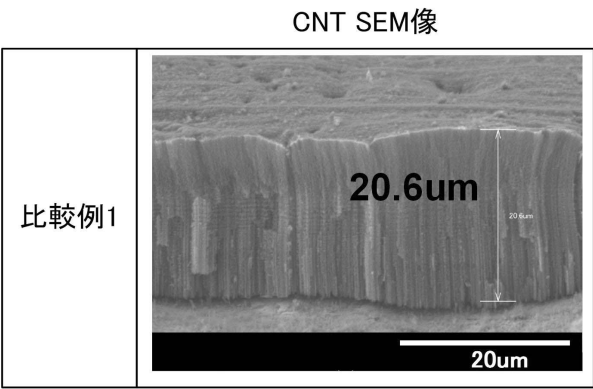


【図 5 C】

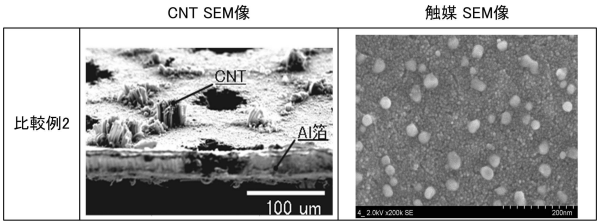


20

【図 6 A】



【図 6 B】

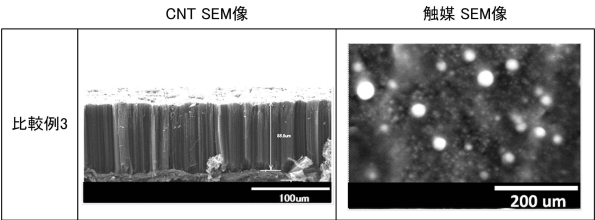


30

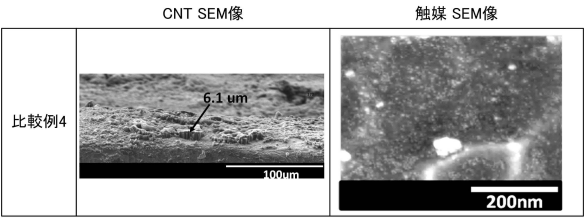
40

50

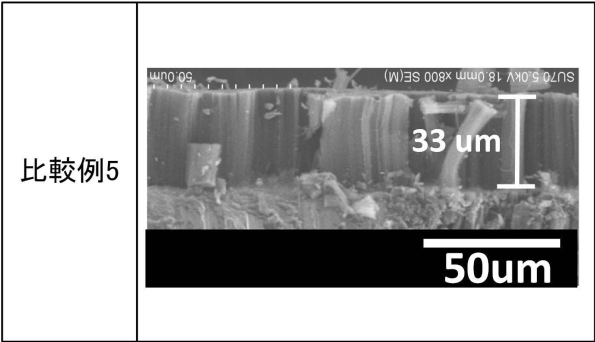
【図 6 C】



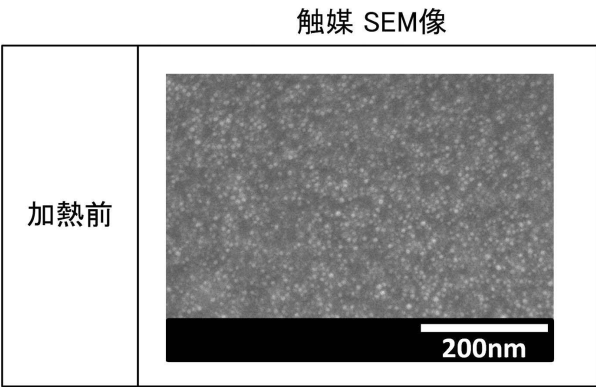
【図 7 A】



【図 7 B】



【図 7 C】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開２０１６－１１３３５２（ＪＰ，Ａ）
 国際公開第２００４／０８７５７０（ＷＯ，Ａ１）
 特開２０１３－００６７０８（ＪＰ，Ａ）
 特開２００８－２１４１４１（ＪＰ，Ａ）
 特開２０１０－２５４５０７（ＪＰ，Ａ）
 国際公開第２００４／１０６２３４（ＷＯ，Ａ１）
 特表２００２－５２６３６１（ＪＰ，Ａ）
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
 Ｃ０１Ｂ ３２／１６