

(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2015-227254
(P2015-227254A)

(43) 公開日 平成27年12月17日(2015.12.17)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO1B 31/02 (2006.01)	CO1B 31/02 1 O 1 F	4 G 1 4 6
DO1F 9/133 (2006.01)	DO1F 9/133	4 L 0 3 7

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2014-112491 (P2014-112491)	(71) 出願人	000004075 ヤマハ株式会社 静岡県浜松市中区中沢町10番1号
(22) 出願日	平成26年5月30日 (2014.5.30)	(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
		(74) 代理人	100120329 弁理士 天野 一規
		(74) 代理人	100106264 弁理士 石田 耕治
		(74) 代理人	100176876 弁理士 各務 幸樹
		(72) 発明者	榊原 慎吾 静岡県浜松市中区中沢町10番1号 ヤマハ株式会社内

最終頁に続く

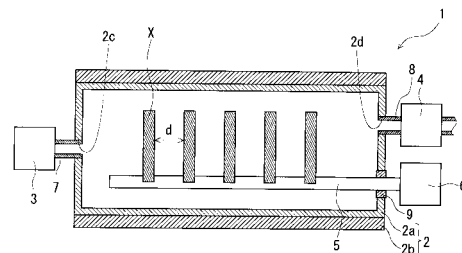
(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブの製造装置及び製造方法

(57) 【要約】

【課題】カーボンナノチューブの成長速度の低下を抑制し、長尺のカーボンナノチューブを容易かつ確実に得ることができるカーボンナノチューブの製造装置及び製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】本発明は、表面に触媒を担持した1又は複数の基板上に炭素を含む原料ガスを供給し、化学気相成長法により前記基板上に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の製造装置であって、前記原料ガスを供給する供給口と化学気相成長法による反応後のガスを排出する排気口とを有する反応炉、前記1又は複数の基板を保持し、前記反応炉内に装填される基板保持部、及び前記1又は複数の基板若しくは反応炉に振動を付与する1又は複数の振動体を備えることを特徴とする。前記複数の振動体のうち一部が前記基板に振動を付与し、残りの振動体が前記反応炉に振動を付与するとよい。前記1又は複数の振動体が、超音波発生装置であるとよい。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

表面に触媒を担持した 1 又は複数の基板上に炭素を含む原料ガスを供給し、化学気相成長法により前記基板上に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の製造装置であって、

前記原料ガスを供給する供給口と化学気相成長法による反応後のガスを排出する排気口とを有する反応炉、

前記 1 又は複数の基板を保持し、前記反応炉内に装填される基板保持部、及び

前記 1 又は複数の基板若しくは反応炉に振動を付与する 1 又は複数の振動体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装置。

10

【請求項 2】

前記複数の振動体のうち一部が前記基板に振動を付与し、残りの振動体が前記反応炉に振動を付与する請求項 1 に記載のカーボンナノチューブの製造装置。

【請求項 3】

前記 1 又は複数の振動体が、超音波発生装置である請求項 1 又は請求項 2 に記載のカーボンナノチューブの製造装置。

【請求項 4】

前記超音波発生装置がスピーカーである請求項 3 に記載のカーボンナノチューブの製造装置。

【請求項 5】

請求項 1 から請求項 4 のいずれか 1 項に記載のカーボンナノチューブの製造装置を用いるカーボンナノチューブの製造方法であって、

前記 1 又は複数の基板若しくは反応炉に振動を付与することを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

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の製造装置及び製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

カーボンナノチューブ (CNT) は、炭素によって作られる六員環のネットワークが一層又は多層の管状に形成された物質であり、近年、特異な電子挙動を示すことや、軽量でありながら鋼鉄の数十倍もの強度を有すること等が注目され、電子デバイス材料、光学素子材料、導電性材料、及び生体関連材料などへの応用が期待され、その用途、品質、量産性などに対する検討が精力的に進められている。

30

【0003】

この CNT の製造方法としては、アーク放電法、レーザー蒸発法、化学気相成長法 (CVD 法) が提案されており、中でも CVD 法が量産性に好適とされている。この CVD 法による CNT の製造方法としては、例えば特開 2009 - 174093 号公報に記載のものが挙げられる。この従来の CNT 製造方法は、加熱手段を有する筒状の反応炉、この反応炉の一端に配設され、反応炉内に原料ガスを供給するガス導入制御装置、反応炉の他端に配設され、反応炉内のガス排気を制御するガス排気制御装置等を備える製造装置を用い、反応炉内に触媒を担持した複数の基板を支持し、反応炉内を所定温度に制御しつつ、ガス排気制御装置で原料ガスを反応炉内に導入し、ガス排気制御装置で反応後ガスを排気することで、化学気相成長法 (CVD 法) により CNT を製造するものである。

40

【0004】

しかし、前記従来の CNT 製造方法では、CNT が成長するにつれて原料ガス中の炭素に由来する非晶質のアモルファスカーボンが基板上に蓄積され、これにより原料ガスと基板との反応が阻害される。また、CNT が成長するにつれて基板上的 CNT の密度が上昇し、CNT の根元の触媒に原料ガス中の炭素が到達し難くなり、原料ガスと基板

50

上の触媒とが反応しづらくなる。これらの結果、CNTの成長に伴い成長速度が低下するという不都合がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2009-174093号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は以上のような事情に基づいてなされたものであり、その目的は、CNTの成長速度の低下を抑制し、長尺のCNTを容易かつ確実に得ることができるCNTの製造装置及び製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

前記課題を解決するためになされた本発明は、表面に触媒を担持した1又は複数の基板上に炭素を含む原料ガスを供給し、化学気相成長法により前記基板上に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の製造装置であって、前記原料ガスを供給する供給口と化学気相成長法による反応後のガスを排出する排気口とを有する反応炉、前記1又は複数の基板を保持し、前記反応炉内に装填される基板保持部、及び前記1又は複数の基板若しくは反応炉に振動を付与する1又は複数の振動体を備えることを特徴とする。

【0008】

当該カーボンナノチューブの製造装置は振動体を備え、この振動体により基板若しくは反応炉に振動を付与できる。カーボンナノチューブは結晶構造を有しており、一方アモルファスカーボンは非晶質であるため、アモルファスカーボンはカーボンナノチューブより振動に弱い。そのため、基板が振動してもカーボンナノチューブは基板から脱落し難いが、アモルファスカーボンは振動により基板から脱落し易くなる。これにより、基板を振動させることでアモルファスカーボンの基板上への蓄積量が減少し、原料ガスと基板上の触媒との反応が阻害され難くなる。また、カーボンナノチューブが揺動するためカーボンナノチューブの間へ原料ガスが導入されやすく、触媒への原料ガスの供給量が増加する。これらの結果として、カーボンナノチューブの成長に伴う成長速度の低下が抑制される。従って、当該カーボンナノチューブの製造装置によれば長尺のカーボンナノチューブを容易かつ確実に得ることができる。

【0009】

また、結晶度が低く低品質のカーボンナノチューブは結晶度が高く高品質のカーボンナノチューブより衝撃に弱いため、基板が振動することで基板上から低品質のカーボンナノチューブを脱落させてカーボンナノチューブをふるい分けることができる。これにより、基板上に生成されるカーボンナノチューブの品質を向上させることができる。

【0010】

前記複数の振動体のうち一部が前記基板に振動を付与し、残りの振動体が前記反応炉に振動を付与するとよい。このように、前記複数の振動体の一部が前記基板に振動を付与し、残りの振動体が前記反応炉に振動を付与することで、上述の基板へのアモルファスカーボンの蓄積を低減できると共に、反応炉の内壁へのカーボンナノチューブ及びアモルファスカーボンの付着を低減できる。これにより反応炉のメンテナンスの頻度を抑えることができ、その結果カーボンナノチューブの製造にかかるコストを低減できる。

【0011】

また、基板に振動を付与する振動体と反応炉に振動を付与する振動体とが異なるため、基板及び反応炉に異なる振動を付与することができる。そのため、基板にはカーボンナノチューブが脱落しない程度の振動を付与し、反応炉にはより強い振動を付与することができる。さらに、原料ガスの供給と同時に反応炉のみを振動させ、カーボンナノチューブが長尺となった時点で基板を振動させることができる。このように基板と反応炉とで振動の

10

20

30

40

50

強度、振動付与のタイミング等を変えることで、上述のカーボンナノチューブの成長に伴う成長速度の低下の抑制が可能であると共に、反応炉の内壁へのカーボンナノチューブ及びアモルファスカーボンの付着をより低減することができる。

【0012】

前記1又は複数の振動体が超音波発生装置であるとよい。このように前記振動体が超音波発生装置であることで、振動の振幅が小さい場合でも高い振動強度が得られるため、基板に付与する振動強度を容易に向上させることができる。これらの結果、上述のアモルファスカーボンの除去効率がより向上する。

【0013】

前記超音波発生装置がスピーカーであるとよい。このように前記超音波発生装置としてスピーカーを用いることで、反応炉等に接触せずに基板に振動を付与できるため、反応炉等に超音波発生装置を取り付ける作業が不要である。このため、製造装置のコストを低減できる。また、カーボンナノチューブの成長時に高温となる反応炉等に超音波発生装置を直接接触させる必要がないため、超音波発生装置の耐熱性を考慮する必要がない。

10

【0014】

前記課題を解決するためになされた別の発明は、当該カーボンナノチューブの製造装置を用いるカーボンナノチューブの製造方法であって、前記1又は複数の基板若しくは反応炉に振動を付与することを特徴とする。

【0015】

当該カーボンナノチューブの製造方法では、前記1又は複数の基板若しくは反応炉に振動を付与する。このため基板が振動し基板の表面上に付着したアモルファスカーボンが基板から脱落し易くなる。その結果、基板におけるアモルファスカーボンの蓄積量が減少し、原料ガスと基板上の触媒との反応が阻害され難くなるため、カーボンナノチューブの成長に伴う成長速度の低下を抑制できる。従って、当該カーボンナノチューブの製造方法によれば長尺のカーボンナノチューブを得ることができる。

20

【0016】

ここで、「超音波」とは、JIS-Z8116:2000に規定する、およそ16kHz以上の周波数の音響振動をいう。「長尺」とは、CNTの平均長さが例えば1mm、好ましくは2mmを超えるものをいう。

【発明の効果】

30

【0017】

以上説明したように、本発明のカーボンナノチューブの製造装置及び製造方法によればカーボンナノチューブの成長速度の低下を抑制し、長尺のカーボンナノチューブを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】本発明の第一実施形態に係るCNTの製造装置を示す模式的中央縦断面図である。

【図2】本発明の第二実施形態に係るCNTの製造装置を示す模式的中央縦断面図である。

40

【図3】本発明の第三実施形態に係るCNTの製造装置を示す模式的中央縦断面図である。

【図4】本発明の第四実施形態に係るCNTの製造装置を示す模式的中央縦断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、適宜図面を参照しつつ当該カーボンナノチューブ(以下、「CNT」ともいう。)の製造装置及び製造方法の実施の形態を詳説する。

【0020】

[第一実施形態]

50

< CNTの製造装置 >

図1のCNTの製造装置1は、表面に触媒を担持した1又は複数の基板X上に原料ガスを供給することで、CVD法により前記基板X上にCNTを成長させるものである。図1のCNTの製造装置1は、具体的には反応炉2、原料ガス供給手段3、排気手段4、基板保持部としての基板ホルダー5及び1の振動体6を主に備えている。

【0021】

(基板)

前記基板Xは、平板形状を有し、表面に触媒を担持している。この触媒に原料ガスが接触することで、基板Xの表面に垂直に配向したCNTが成長する。

【0022】

基板Xの材質としては、特に限定されないが、例えば石英ガラス、酸化膜付きシリコン等を用いることができる。基板Xの形状としては、特に限定されないが、例えば円形のものを用いることができる。基板Xの大きさとしては、特に限定されない。反応炉2内に円形の基板Xを複数枚同時に装填する場合、基板Xの直径としては、例えば1インチ以上6インチ以下のものを用いることができる。また、反応炉2内に円形の基板Xを1枚のみ装填することもできる。

【0023】

前記触媒としては、例えば鉄、ニッケル、コバルト、チタン、白金等が挙げられる。前記触媒は、蒸着、スパッタリング、ディッピング等により基板X上に担持できる。触媒は基板X上に層状に形成してもよい。触媒は、基板Xの片面に担持してもよいし、両面に同種または面毎に異なる触媒を担持してもよい。

【0024】

(反応炉)

反応炉2は、その内部に1又は複数の基板を装填し、CVD法によりCNTを成長させる容器であり、チャンバー2a及びヒーター2bを備える。

【0025】

チャンバー2aは軸が水平方向の円筒形の形状であり、基板Xをその内部に収容することができる。また、供給口2cを通じて原料ガスを内部に導入でき、排気口2dを通じて内部の空気や反応後のガスを外部に排出できる。チャンバー2aの材質としては、使用する原料ガスに対する耐食性やチャンバー2aの加熱温度に耐えるものであれば特に限定されないが、例えば石英ガラスやセラミック、SiC等を用いることができる。チャンバー2aの形状としては、1又は複数の基板Xを収容できる形状であれば特に限定されないが、上述の円筒状の他、底面及び半球面を有する中空の略半球状、直方体等の箱状などが挙げられる。チャンバー2aは、チャンバー2a内に導入されたガスが外に拡散しないように密閉できることが好ましい。ここで、チャンバー2aの軸方向とは、チャンバー2aの円筒形の高さ方向をいう。

【0026】

また、反応炉2における供給口2c及び排気口2dのそれぞれの位置としては、円筒状のチャンバーの一端側及び他端側の軸と垂直な面その他、円筒状のチャンバーの一端側の軸と垂直な面及び軸と平行な面、箱状のチャンバーの上面及び側面、底面及び側面など必要に応じて適宜設計変更できる。また、反応炉2は供給口2c又は排気口2dを複数備えてもよい。

【0027】

ヒーター2bは、チャンバー2aを加熱し、CNTが成長可能な温度を維持する。ヒーター2bとしては、例えば軸を通る平面で円筒を2分割した形状を有し、円筒状のチャンバー2aの軸と平行な面を覆うようにチャンバー2aの軸方向と垂直な方向に配設されているもの、板状の形状を有し、箱状のチャンバー2aの外面と平行に配設されているもの等を用いることができる。ヒーター2bをチャンバー2aの軸方向と垂直な方向に配設することでチャンバー2aをその軸方向と垂直な方向から加熱でき、その結果チャンバー2a内を十分に加熱することができる。ヒーター2bの種類は特に制限されないが、例えば

10

20

30

40

50

抵抗加熱式ヒーターが挙げられる。

【0028】

チャンパー2a内の加熱温度の上限としては、1300が好ましく、1000がより好ましく、900がさらに好ましい。一方、チャンパー2a内の加熱温度の下限としては、500が好ましく、700がより好ましく、800がさらに好ましい。チャンパー2a内の加熱温度が前記上限を超えると、反応速度が速くなり、得られるCNTの密度が小さくなるおそれがある。逆に、チャンパー2a内の加熱温度が前記下限未満であると、CNTの成長速度が遅くなり生産性が劣るおそれがある。チャンパー2a内の加熱温度が前記範囲であることにより、CNTをより効率良く成長させることができる。

【0029】

(原料ガス供給手段)

原料ガス供給手段3は、CNTの成長に必要な原料ガスを反応炉2に供給する。前記原料ガスとしては、例えば炭素を含む化合物が挙げられる。前記炭素を含む化合物としては、例えばアセチレン(C_2H_2)、メタン(C_2H_4)等の有機化合物が挙げられ、アセチレンが好ましい。アセチレンを用いることで、酸素等の支燃性ガスを用いなくても熱分解反応が自発的に継続することができる。

【0030】

また、原料ガス供給手段3は、通常、炭素となる原料ガス以外に反応速度を制御するため窒素(N_2)、水素(H_2)等のキャリアガスを混合して供給する。このキャリアガスの供給量を調整することで原料ガスの分解速度を制御できる。また、キャリアガスを混合せず、原料ガスのみを供給することも可能である。当該CNTの製造装置1は、基板Xにアモルファスカーボンが堆積し難いため、上述のように原料ガスのみを供給する場合における原料ガスの流量、CNTの成長時間等の調整が容易である。

【0031】

原料ガスの供給量は反応炉2の大きさによるが、例えば4インチの基板を25枚装填できる反応炉2において、原料ガス供給量の下限としては、1000sccm(Standard cc per min、標準状態(25、1気圧)における体積流量)が好ましく、1600sccmがより好ましい。原料ガス供給量が前記下限未満である場合、炭素の供給量が不足し、CNTの成長速度が不十分となるおそれがある。一方、原料ガス供給量の上限としては、2500sccmが好ましく、2000sccmがより好ましい。原料ガス供給量が前記上限を超える場合、過剰に炭素が供給されることで、生成されるアモルファスカーボンの量が増加し、基板Xからアモルファスカーボンを十分に除去できなくなるおそれがある。

【0032】

原料ガスとキャリアガスとを加えた総供給量の上限としては10000sccmが好ましく、5000sccmがより好ましく、3000sccmがさらに好ましい。一方、前記総供給量の下限としては2000sccmが好ましく、2250sccmがより好ましく、2500sccmがさらに好ましい。前記総供給量が前記上限を超えると、原料ガスが反応炉2内に滞留し難くなりCNTの成長が遅くなるおそれがある。逆に、前記総供給量が前記下限未満であると原料ガスが少ないためにCNTの成長が遅くなるおそれがある。前記総供給量を前記範囲内とすることで、CNTの生産効率を高めることができる。

【0033】

また、原料ガス供給量に対するキャリアガス供給量の下限としては、200体積%が好ましく、300体積%がより好ましい。キャリアガス供給量が前記下限未満である場合、原料ガスの分解速度が速くなりすぎ、原料ガス供給の上流側の基板と下流側の基板とで均質なCNTを得られないおそれがある。一方、キャリアガス供給量の上限としては、900体積%が好ましく、800体積%がより好ましい。キャリアガス供給量が前記上限を超える場合、原料ガスの分解速度が遅くなりすぎ、CNTの成長速度が不十分となるおそれがある。

【0034】

原料ガス供給手段 3 は、原料ガス導入管 7 によってチャンバー 2 a の供給口 2 c に接続されている。これにより原料ガス供給手段 3 は、反応炉 2 に原料ガスを供給することができる。

【0035】

原料ガス導入管 7 の材質としては、原料ガス等に対する耐食性や反応炉 2 の温度に耐える耐熱性を有する材料であれば特に限定されないが、例えば石英ガラス、SiC 等が挙げられる。

【0036】

(排気手段)

排気手段 4 は、排気管 8 を介してチャンバー 2 a の排気口 2 d に接続され、反応炉 2 内のガスの排気を行うことができる。排気手段 4 は、例えばロータリーポンプ等の真空ポンプを有してもよい。排気手段 4 により反応炉 2 からの排気量を調整することで、反応炉 2 内の圧力を制御することができる。

10

【0037】

(基板ホルダー)

基板ホルダー 5 は、反応炉 2 のチャンバー 2 a 内に配設され、1 又は複数の基板 X を保持することができる。基板ホルダー 5 としては、例えば水平に配設された 2 本の平行な棒に溝が設けられ、その溝に垂直方向に基板 X を差し込み保持するものが挙げられる。基板ホルダー 5 の材質としては、耐熱性を有すれば特に限定されず、例えば石英、SiC、セラミックス等が挙げられる。

20

【0038】

図 1 に示すように、基板ホルダー 5 の一端はチャンバー 2 a の軸方向端部の壁面を貫通し、この貫通部分にはパッキン 9 が配設される。これにより、基板ホルダー 5 の基板 X を保持する一端側はチャンバー 2 a の内部に位置し、基板 X を保持しない他端側はチャンバー 2 a の外部に位置する。このチャンバー 2 a の外部に位置する側の端部に振動体 6 が接続される。

【0039】

反応炉 2 内に基板 X を複数同時に装填する場合、基板 X は略等間隔に保持される。基板 X の平均間隔 d の上限としては、3 cm が好ましく、2 cm がより好ましく、1.7 cm がさらに好ましい。一方、前記平均間隔 d の下限としては、0.5 cm が好ましく、1 cm がより好ましく、1.3 cm がさらに好ましい。前記平均間隔 d が前記上限を超えると、反応炉 2 内に配設できる基板 X の枚数が少なくなる。逆に、前記平均間隔 d が前記下限未満であると、原料ガスを基板 X 全体に十分に供給できないおそれがある。基板 X の平均間隔 d を前記範囲とすることで、より多くの基板 X で CNT を均一に成長させることができる。ここで、基板 X の平均間隔 d とは、隣接する基板 X の対向する面間の最小距離をいう。

30

【0040】

反応炉 2 内に基板 X を複数同時に装填する場合の基板 X の枚数の下限としては、15 枚が好ましく、25 枚がより好ましい。一方、装填する基板 X の枚数の上限としては、50 枚が好ましく、40 枚がより好ましい。装填する枚数が前記下限未満であると、一回のプロセスで得られる CNT の量が少なく、生産効率が向上しないおそれがある。逆に、装填する枚数が前記上限を超えると、全ての基板 X に原料ガスを均等に供給することが困難になるか、又は反応炉 2 の巨大化を招来するおそれがある。

40

【0041】

(パッキン)

パッキン 9 は、基板ホルダー 5 のチャンバー 2 a の軸方向端部の壁面における貫通部分に配設される。このパッキン 9 は、チャンバー 2 a の気密性を維持でき、原料ガス等により劣化せず、CNT の製造工程において破損しない程度の耐熱性を有するものであれば特に限定されない。パッキン 9 の材質としては、例えばフッ素樹脂等が挙げられる。

【0042】

50

(振動体)

振動体 6 は、基板 X 又は反応炉 2 に振動を付与し、基板 X 上におけるアモルファスカーボンの成長を阻害するものである。図 1 に示すように、振動体 6 は基板ホルダー 5 のチャンパー 2 a の外部に位置する側の端部に接続される。これにより、振動体 6 から発生する振動が基板ホルダー 5 に付与され、基板 X に伝播する。

【0043】

前記振動体 6 としては、基板 X 又は反応炉 2 に振動を付与でき、かつ基板 X に付与される振動の強度を CNT が脱落又は破損しない程度に調整できるものであれば特に限定されない。前記振動体 6 としては、振動を付与する対象物に機械的な振動を媒体を介さずに付与する装置が用いられる。このような振動発生装置としては、例えばアンバランスウェイト、油圧ピストン、圧電セラミックス、圧電高分子膜、圧電薄膜、コイル等を用いた振動発生装置などが挙げられる。

10

【0044】

振動体 6 と基板ホルダー 5 とを接続する方法としては、熱及び振動により振動体 6 が基板ホルダー 5 から脱落しないものであれば特に限定されないが、例えば取付具を用いる接合、接着剤等を用いる接着、アーク溶接等の溶接等が挙げられる。また、前記取付具としては、例えばねじを有する取付具、パネを有する取付具、マグネット等の磁力により固定する取付具、真空により固定する取付具などが挙げられる。

【0045】

また、チャンパー 2 a の一端側の軸と垂直な面を取り外し、チャンパー 2 a の一端側から基板 X 及び基板ホルダー 5 を出し入れする場合、基板ホルダー 5 と振動体 6 とが着脱可能であることが好ましい。このように基板ホルダー 5 と振動体 6 とを着脱可能とすることで、チャンパー 2 a の一端側の軸と垂直な面、基板 X 及び基板ホルダー 5 の着脱が容易となる。この場合、振動体 6 と基板ホルダー 5 とを着脱可能に接続する方法としては、例えば前記取付具を用いる接合が挙げられる。

20

【0046】

振動体 6 は、CNT の成長時に反応炉 2 の外部に輻射される温度に耐えられることが好ましい。また、振動体 6 がこのような耐熱性を備えていない場合、振動体 6 を基板ホルダー 5 に取り付けの際、振動体 6 の外部等に断熱層等を形成することが好ましい。さらに、チャンパー 2 a の振動体 6 が配設される側の軸方向端部の周面にヒーター 2 b を配設しないことで、振動体 6 に輻射される熱を減少させてもよい。

30

【0047】

振動体 6 が発生させる振動の周波数の上限としては、150 kHz が好ましく、120 kHz がより好ましく、100 kHz がさらに好ましい。一方、前記振動の周波数の下限としては、5 kHz が好ましく、15 kHz がより好ましく、20 kHz がさらに好ましい。前記周波数が前記上限を超えると、振動が減衰し易く、基板 X 全体が均一に振動し難くなるおそれがある。逆に、前記周波数が前記下限未満の場合、振動の強度が不十分となるおそれがある。

【0048】

また、前記周波数がおよそ 16 kHz 以上の超音波域であることで、振動の振幅が小さい場合でも高い振動強度が得られるため、基板 X に付与する振動強度を容易に向上させることができる。また、振動の強度の調整も容易である。

40

【0049】

振動体 6 が発生させる振動の振幅の上限としては、1000 μm が好ましく、100 μm がより好ましい。一方、前記振幅の下限としては、0.1 μm が好ましく、1 μm がより好ましい。前記振幅が前記上限を超えると、CNT が破損、脱落等するおそれがある。逆に、前記振幅が前記下限未満の場合、アモルファスカーボンを除去するために周波数を大幅に増加させる必要が生じ、除去にかかるコストが増大するおそれがある。

【0050】

また、基板 X を CNT の成長方向と垂直な方向、すなわち基板 X の平面方向に振動させ

50

る振動を付与することが好ましい。このように、基板 X が CNT の成長方向と垂直な方向に振動することで、基板 X 上のアモルファスカーボンをより効率良く除去できる。

【 0 0 5 1 】

(利 点)

当該 CNT の製造装置 1 は、振動体 6 を備え、この振動体 6 により基板 X に振動が付与される。このように基板 X が振動することで、基板 X の表面上に付着したアモルファスカーボンが基板 X から脱落し易くなり、基板 X へのアモルファスカーボンの蓄積量が減少する。また、CNT が揺動することで、CNT の間へ原料ガスが導入されやすく、触媒への原料ガスの供給量が増加する。これらの結果、CNT が成長し易くなり、長尺の CNT を容易かつ確実に得ることができる。また、基板 X が振動することで基板 X 上から低品質の CNT を脱落させて CNT をふるい分けることができる。このため、CNT の品質を向上できる。

10

【 0 0 5 2 】

< CNT の製造方法 >

当該 CNT の製造方法は、基板 X 又は反応炉 2 に振動を付与する工程（以下、「振動付与工程」ともいう。）を主に備える。また、当該 CNT の製造方法は、当該 CNT の製造装置 1 を用い、化学気相成長法（以下、「CVD 法」ともいう。）により CNT を成長させるものである。

【 0 0 5 3 】

前記振動付与工程は、原料ガスを反応炉 2 内に供給する間に行うことが好ましく、CNT が成長する間に行うことがより好ましく、CNT が長尺となった後に行うことがさらに好ましい。CNT が成長する間に振動付与工程を行うことで、基板 X 等へのアモルファスカーボンの蓄積量が低減される。また、CNT の成長がアモルファスカーボンにより阻害され難い CNT の成長初期に振動付与工程を行わず、CNT が長尺となった後に振動付与工程を行うことで、振動による成長初期の CNT への悪影響を最小限に抑えることができ、長尺の CNT を得る際のコストを低減できる。

20

【 0 0 5 4 】

前記 CVD 法としては、例えば減圧 CVD 法、常圧 CVD 法、プラズマ CVD 法等が挙げられ、これらの中で減圧 CVD 法が好ましい。減圧 CVD 法を用いることで、高品質の CNT を比較的簡易に得ることができる。

30

【 0 0 5 5 】

減圧 CVD 法を用いる場合における CNT 成長中の反応炉 2 内の圧力の上限としては、1000 Pa が好ましく、700 Pa がより好ましい。一方、前記圧力の下限としては、300 Pa が好ましく、500 Pa がより好ましい。前記圧力が前記上限を超えると、得られる CNT の品質が低下するおそれがある。逆に、前記圧力が前記下限未満の場合、CNT の製造にかかるコストが増大するおそれがある。

【 0 0 5 6 】

(利 点)

当該 CNT の製造方法では、当該 CNT の製造装置 1 を用い、複数の基板 X に振動を付与する。これにより基板 X が振動し、基板 X の表面上に付着したアモルファスカーボンが基板から脱落し易くなる。また、CNT が揺動するため CNT の間へ原料ガスが導入されやすく、触媒への原料ガスの供給量が増加する。これらの結果、基板 X におけるアモルファスカーボンの蓄積量が減少し CNT が成長し易くなる。従って、CNT の成長に伴う成長速度の低下が抑制され、長尺の CNT を容易かつ確実に得ることができる。

40

【 0 0 5 7 】

[第二実施形態]

図 2 の CNT の製造装置 11 は、反応炉 2、原料ガス供給手段 3、排気手段 4、基板ホルダー 5、並びに第 1 振動体 12 及び第 2 振動体 13 を主に備えている。この反応炉 2、原料ガス供給手段 3、排気手段 4 及び基板ホルダー 5 は、前記第一実施形態の CNT の製造装置 1 と同様であるので同一番号を付して説明を省略する。

50

【 0 0 5 8 】

第 1 振動体 1 2 は、基板ホルダー 5 に接続され、基板ホルダー 5 に振動を付与する。これにより基板ホルダー 5 が保持する基板 X に振動が付与される。第 2 振動体 1 3 は、反応炉 2 のチャンバー 2 a に接続され、主に反応炉 2 に振動を付与する。

【 0 0 5 9 】

第 2 振動体 1 3 とチャンバー 2 a とを接続する方法としては、上述の振動体 6 と基板ホルダー 5 との接続方法と同様のものを用いることができる。これらの中で、第 2 振動体 1 3 が容易に着脱できる取付具による接合が好ましい。

【 0 0 6 0 】

また、上述のようにチャンバー 2 a の一端側の軸と垂直な面が取り外し可能である場合、この取り外し可能な面に第 2 振動体 1 3 を接続すると、チャンバー 2 a の円筒部の端面とこの取り外し可能な面との間で振動伝達の損失が生じチャンバー 2 a に付与される振動が不十分となるおそれがある。この場合、第 2 振動体 1 3 をチャンバー 2 a の軸と平行な面のヒーター 2 b の配置されていない領域に接続してもよく、ヒーター 2 b のチャンバー 2 a と接していない側の面に第 2 振動体 1 3 を接続してもよい。このように、チャンバー 2 a の軸と平行な面側に第 2 振動体 1 3 を接続することで、前記チャンバー 2 a における振動伝達の損失を低減することができる。

10

【 0 0 6 1 】

さらに、チャンバー 2 a やヒーター 2 b は CNT の成長時に高温となるため、チャンバー 2 a やヒーター 2 b と第 2 振動体 1 3 との間に断熱材等を挟持してもよい。

20

【 0 0 6 2 】

当該 CNT の製造装置 1 1 は、第 1 振動体 1 2 が基板 X に振動を付与することで、上述の基板 X へのアモルファスカーボンの蓄積を低減できる。加えて、第 2 振動体 1 3 が主に反応炉 2 に振動を付与することで、反応炉 2 の内壁への CNT 及びアモルファスカーボンの付着を低減できる。これにより上述の基板 X へのアモルファスカーボンの蓄積を低減できると共に、反応炉 2 の内壁への CNT 及びアモルファスカーボンの付着を低減できる。これにより反応炉 2 のメンテナンスの頻度を抑えることができ、その結果 CNT の製造にかかるコストを低減できる。

【 0 0 6 3 】

第 1 振動体 1 2 及び第 2 振動体 1 3 が発生させる振動は同等のものであってもよく、周波数等が異なるものであっても良い。第 1 振動体 1 2 及び第 2 振動体 1 3 が発生させる振動を異なるものとする場合、第 2 振動体 1 3 が発生させる振動は第 1 振動体 1 2 のものより強度を高くするとよい。第 2 振動体 1 3 が発生させる振動は主に反応炉 2 に付与されるものであるため、この振動の強度を高くしても基板 X 及び CNT への影響は少ない。従って、このように第 2 振動体 1 3 による振動の強度を第 1 振動体 1 2 による振動の強度よりも高くすることで、振動が CNT に与える悪影響を抑制しつつ、反応炉 2 への CNT 及びアモルファスカーボンの付着をより抑制することができる。

30

【 0 0 6 4 】

第 1 振動体 1 2 による振動の発生は、基板 X 上の CNT が長尺となった時点で開始し、所望の長さの CNT が得られた時点で終了することが好ましい。このように、第 1 振動体 1 2 による振動時間を短くすることで、CNT の製造にかかるコストを低減することができる。また、第 2 振動体 1 3 による振動の発生は、原料ガスの反応炉 2 内への供給と同時に開始し、原料ガスの供給終了と同時に終了することが好ましい。これにより、反応炉 2 への CNT 及びアモルファスカーボンの付着をより確実に抑制することができる。

40

【 0 0 6 5 】

[第三実施形態]

図 3 の CNT の製造装置 2 1 は、反応炉 2、原料ガス供給手段 3、排気手段 4、基板ホルダー 2 2 及び 1 の振動体 2 3 を主に備えている。この反応炉 2、原料ガス供給手段 3、及び排気手段 4 は、前記第一実施形態の CNT の製造装置 1 と同様であるので同一番号を付して説明を省略する。

50

【 0 0 6 6 】

基板ホルダー 2 2 は、前記第一実施形態における基板ホルダー 5 とは異なり、その端部がチャンバー 2 a の壁面を貫通せず、基板ホルダー 2 2 の全体が反応炉 2 内に収容される。この基板ホルダー 2 2 としては、前記第一実施形態における基板ホルダー 5 と同様の材質のものを採用できる。

【 0 0 6 7 】

振動体 2 3 は非接触式の振動発生装置であり、反応炉 2、原料ガス供給手段 3、排気手段 4 及び基板ホルダー 2 2 と非接触で配設される。振動体 2 3 が発生させる振動は空気を媒体とし、反応炉 2 等に付与される。この振動体 2 3 としては、アモルファスカーボンを除去でき、かつ CNT が基板 X から脱落等しない程度の振動を基板 X に付与できるものであれば特に限定されないが、例えばスピーカー等の主に可聴域又は超音波域の音波を発生させる装置、ソナー、超音波洗浄機、超音波溶接機等に用いられる主に超音波を発生させる装置などが挙げられる。

10

【 0 0 6 8 】

振動体 2 3 としては、これらの中で超音波を発生させる装置が好ましい。このように振動体 2 3 が超音波発生装置であることで、振動の振幅が小さい場合でも比較的高い振動強度が得られる。このため、基板 X に付与する振動強度を容易に向上させることができ、アモルファスカーボンの除去効率がより向上する。

【 0 0 6 9 】

また、振動体 2 3 は、音波の伝播効率の観点から指向性を有するスピーカーが好ましい。この場合、反応炉 2 及びその内部に装填された基板 X に音波が集中するように振動体 2 3 を配設することが好ましい。振動体 2 3 をこのような向きで配設することで、基板 X に効率良く振動を付与できる。

20

【 0 0 7 0 】

当該 CNT の製造装置 2 1 では、振動体 2 3 として非接触式の振動発生装置を用いるため、反応炉 2 等に接触せずに基板 X に振動を付与できる。このため、反応炉 2 等に振動体 2 3 を取り付ける作業が不要であり、当該 CNT の製造装置 2 1 のコストを低減できる。また、CNT の成長時に高温となる反応炉 2 等に振動体 2 3 を直接接触させる必要がないため、振動体 2 3 の耐熱性を考慮する必要がない。

【 0 0 7 1 】

30

[第四実施形態]

図 4 の CNT の製造装置 3 1 は、反応炉 3 2、原料ガス供給手段 3、排気手段 4、基板ホルダー 3 3 及び 1 の振動体 3 4 を主に備えている。この原料ガス供給手段 3 及び排気手段 4 は前記第一実施形態の CNT の製造装置 1 と同様であるので同一番号を付して説明を省略する。

【 0 0 7 2 】

反応炉 3 2 は軸が鉛直方向の円筒形であり、ヒーター 3 2 b はチャンバー 3 2 a の軸と平行な面に配設される。このヒーター 3 2 b としては、前記第一実施形態におけるヒーター 2 b と同様のものをを用いることができる。

【 0 0 7 3 】

40

また、当該 CNT の製造装置 3 1 では、反応炉 3 2 の軸方向が鉛直方向であり、供給口 3 2 c が反応炉 3 2 の上側の軸と垂直な面又は軸と平行な面の上方に位置し、排気口 3 2 d が反応炉 3 2 の下側の軸と垂直な面に位置することが好ましい。供給口 3 2 c 及び排気口 3 2 d がこのように位置することで、反応炉 3 2 内で原料ガスが重力によって上方から下方へ流れ、基板 X 等から脱落したアモルファスカーボン等が排気口 3 2 d から排出されやすくなる。また、反応炉 3 2 内の原料ガスの流れがスムーズになり、CNT の成長が促進される。

【 0 0 7 4 】

基板ホルダー 3 3 は複数の棒状であり、反応炉 3 2 内で鉛直方向に延伸する。基板ホルダー 3 3 が複数の基板 X の外縁部と係合することで複数の基板 X が鉛直方向に配列する。

50

【 0 0 7 5 】

このように、反応炉 3 2 内で鉛直方向に延伸する棒状の基板ホルダー 3 3 の数の上限としては、9 本が好ましく、7 本がより好ましい。一方、棒状の基板ホルダー 3 3 の数の下限としては、3 本が好ましく、5 本がより好ましい。基板ホルダー 3 3 の数が前記上限を超えると、基板 X の着脱が煩雑になるおそれがある。また、反応炉 3 2 内の原料ガスの流れが基板ホルダー 3 3 により大きく阻害されるおそれがある。逆に、基板ホルダー 3 3 の数が前記下限未満の場合、基板 X が安定して保持されず、振動を付与することにより基板ホルダー 3 3 から基板 X が脱落するおそれがある。

【 0 0 7 6 】

また、複数の基板ホルダー 3 3 が反応炉 3 2 内で鉛直方向に延伸する場合、基板 X の外縁部において、複数の基板ホルダー 3 3 が基板 X の周縁上で等間隔に位置することが好ましい。加えて、基板 X が基板ホルダー 3 3 の延伸方向に対して垂直に保持されることが好ましい。基板 X 及び基板ホルダー 3 3 がこのように配設されることで、基板ホルダー 3 3 が基板 X を保持する位置が基板 X の重心に対して対称となり、各基板ホルダー 3 3 に均等に基板 X の重量が分散されるため、基板 X に対する応力を軽減でき、基板 X の破損を低減できる。

10

【 0 0 7 7 】

振動体 3 4 は、反応炉 3 2 の上側の軸と垂直な面に配設される。このように、反応炉 3 2 の上側に振動体 3 4 を配設することで、振動体 3 4 がより安定して固定される。そのため、振動により反応炉 3 2 から振動体 3 4 が脱落し難い。この振動体 3 4 と反応炉 3 2 との接続方法としては、前記第二実施形態における反応炉 2 と第 2 振動体 1 3 との接続方法と同様のものが好適に使用できる。

20

【 0 0 7 8 】

当該 CNT の製造装置 3 1 では、反応炉 3 2 の軸方向が鉛直方向であり、基板ホルダー 3 3 の延伸方向及び基板 X が保持され並列する方向も鉛直方向である。この場合も、前記第一、第二及び第三実施形態と同様に長尺の CNT を容易かつ確実に得ることができる。また、当該 CNT の製造装置 3 1 では、供給口 3 2 c がチャンバー 3 2 a の上部に、排気口 3 2 d が下部に位置するため、基板 X 等から脱落したアモルファスカーボン等が反応炉 3 2 外に排出されやすい。従って、長尺の CNT を得る際のコストを低減できる。

30

【 0 0 7 9 】

[その他の実施形態]

当該 CNT の製造装置は、前記実施形態に限定されるものではない。前記実施形態では基板ホルダー又は反応炉にそれぞれ 1 のみの振動体が接続されるが、基板ホルダー又は反応炉にそれぞれ複数の振動体を接続してもよい。

【 0 0 8 0 】

また、当該 CNT の製造装置が複数の振動体を有する場合、これらの振動体は同一の種類のものでよく、異なる種類のものでよい。複数の振動体の種類を異なるものとすることで、基板及び反応炉に付与する振動の強度等の調整がより容易になり、上述の反応炉の内壁における CNT 及びアモルファスカーボンの付着をより低減しつつ、CNT の成長効率をさらに向上することができる。

40

【 0 0 8 1 】

基板保持部としては、前記実施形態において例示した棒状の基板ホルダーのほか、板状の基板ホルダー等も採用できる。また、反応炉内に基板を保持する台を設け、この台上に基板を配設してもよい。いずれの場合も、基板保持部の材質としては耐熱性を有していれば特に限定されず、前記実施形態の基板ホルダーにおいて挙げたものと同様の材質とすることができる。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 8 2 】

以上説明したように、本発明の CNT の製造装置及び製造方法は、CNT の成長速度の低下を抑制し、長尺の CNT を容易かつ確実に得ることができる。従って、本発明の CN

50

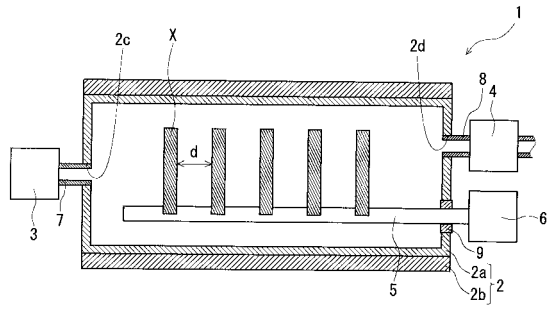
Tの製造装置及び製造方法は、今後ますます歪みセンサー、ヒーター、複合材、電極等に幅広く実用化が予想されるCNTにおける製造プロセス等に好適に用いることができる。

【符号の説明】

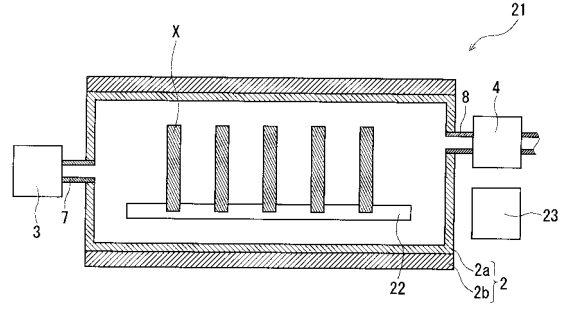
【0083】

- | | | |
|-------|-----------------|----|
| 1 | カーボンナノチューブの製造装置 | |
| 2 | 反応炉 | |
| 2 a | チャンバー | |
| 2 b | ヒーター | |
| 2 c | 供給口 | |
| 2 d | 排気口 | 10 |
| 3 | 原料ガス供給手段 | |
| 4 | 排気手段 | |
| 5 | 基板ホルダー | |
| 6 | 振動体 | |
| 7 | 原料ガス導入管 | |
| 8 | 排気管 | |
| 9 | パッキン | |
| 1 1 | カーボンナノチューブの製造装置 | |
| 1 2 | 第1振動体 | |
| 1 3 | 第2振動体 | 20 |
| 2 1 | カーボンナノチューブの製造装置 | |
| 2 2 | 基板ホルダー | |
| 2 3 | 振動体 | |
| 3 1 | カーボンナノチューブの製造装置 | |
| 3 2 | 反応炉 | |
| 3 2 a | ヒーター | |
| 3 2 b | チャンバー | |
| 3 2 c | 供給口 | |
| 3 2 d | 排気口 | |
| 3 3 | 基板ホルダー | 30 |
| 3 4 | 振動体 | |

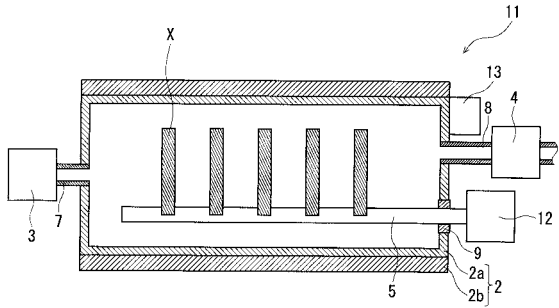
【 図 1 】



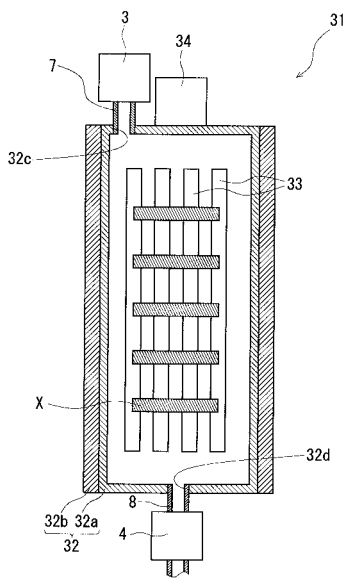
【 図 3 】



【 図 2 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(72)発明者 井上 翼

静岡県浜松市中区城北3丁目5-1 国立大学法人静岡大学大学院工学研究科内

Fターム(参考) 4G146 AA11 BC09 BC18 DA03 DA50

4L037 CS01 CT09 PA03 PA06 PA10