

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2015 年 3 月 5 日(05.03.2015)



(10) 国際公開番号  
**WO 2015/030145 A1**

- (51) 国際特許分類:  
C01B 31/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/072652
- (22) 国際出願日: 2014 年 8 月 28 日(28.08.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2013-177235 2013 年 8 月 28 日(28.08.2013) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人静岡大学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION SHIZUOKA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒4228529 静岡県静岡市駿河区大谷 8 3 6 Shizuoka (JP). JNC 株式会社(JNC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008105 東京都千代田区大手町二丁目 2 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 井上 翼(INOUE, Yoku); 〒4328561 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 Shizuoka (JP). 中野貴之(NAKANO, Takayuki); 〒4328561 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 Shizuoka (JP). 中西 太

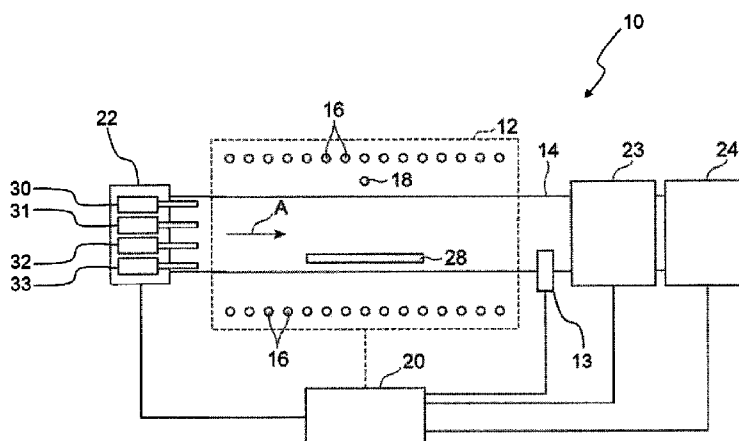
宇人(NAKANISHI, Tauto); 〒2908551 千葉県市原市五井海岸 5 番地の 1 JNC 石油化学株式会社市原研究所内 Chiba (JP).

- (74) 代理人: 大窪 克之(OKUBO, Katsuyuki); 〒1020085 東京都千代田区六番町 1 3 番地 1 2 六番町ビル 2 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, IR, IS, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

[続葉有]

(54) Title: PRODUCTION DEVICE FOR CARBON NANOTUBES AND SUPPLY UNIT TO BECOME ONE PART OF SAID PRODUCTION DEVICE, AND PRODUCTION METHOD FOR CARBON NANOTUBES

(54) 発明の名称: カーボンナノチューブの製造装置および当該製造装置の一部となる供給ユニットならびにカーボンナノチューブの製造方法



(57) Abstract: As a means for increasing the yield of carbon nanotubes produced by gas-phase catalysis, provided is a production device (10) for producing carbon nanotubes by gas-phase catalysis that is characterized by being provided with: a first chamber (14) that has a growth region that is a region where carbon nanotubes are formed; first temperature adjustment devices (16, 18) that can adjust the temperature of the growth region inside the first chamber (14); pressure adjustment devices (23, 24) that can adjust the pressure inside the first chamber (14); a first supply device (30) that can supply a carbon source to the growth region inside the first chamber (14); and a first vaporization device (including a heater (31B)) that can vaporize a fluid (L) that is disposed inside the production device (10). The production device is also characterized in that the first vaporization device (which includes the heater (31B)) can vaporize the fluid (L) such that at least one type of gas-phase catalyst that is formed from an iron-group-element-containing substance and a halogen-containing substance that are contained in the fluid (L) is supplied to the growth region inside the first chamber (14).

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2015/030145 A1



ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, 添付公開書類:

MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,  
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

気相触媒法により製造されるカーボンナノチューブの生産性を高める手段として、カーボンナノチューブを気相触媒法により製造する製造装置 10 であって、カーボンナノチューブが形成される領域である成長領域を有する第 1 のチャンバー 14、第 1 のチャンバー内 14 の成長領域の温度を調整可能な第 1 の温度調整装置 16、18、第 1 のチャンバー 14 内の圧力を調整可能な圧力調整装置 23、24、第 1 のチャンバー 14 内の成長領域に炭素源を供給可能な第 1 の供給装置 30、製造装置 10 内に配置された液体 L を気化可能な第 1 の気化装置 (ヒータ 31B を含む。) を備え、第 1 の気化装置 (ヒータ 31B を含む。) は、液体 L に含有される鉄族元素含有物質およびハロゲン含有物質から形成された少なくとも一種の気相触媒が、第 1 のチャンバー 14 内の成長領域に供給されるように、液体 L を気化可能であることを特徴とする製造装置が提供される。

## 明 細 書

発明の名称：

カーボンナノチューブの製造装置および当該製造装置の一部となる供給ユニットならびにカーボンナノチューブの製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、カーボンナノチューブの製造装置および当該製造装置の一部となる供給ユニットならびにカーボンナノチューブの製造方法に関する。

[0002] 本明細書において、カーボンナノチューブアレイ（本明細書において「CNTアレイ」ともいう。）とは、複数のカーボンナノチューブ（本明細書において「CNT」ともいう。）の合成構造（以下、かかる合成構造を与えるCNTの個々の形状を「一次構造」といい、上記の合成構造を「二次構造」ともいう。）の一種であって、複数のCNTが長軸方向の少なくとも一部について一定の方向（具体的な一例として、基板が備える面の1つの法線にほぼ平行な方向が挙げられる。）に配向するように成長してなるCNTの集合体を意味する。なお、基板から成長させたCNTアレイの、基板に付着した状態における基板の法線に平行な方向の長さ（高さ）を、「成長高さ」という。

[0003] また、本明細書において、CNTアレイの一部のCNTをつまみ、そのCNTをCNTアレイから離間するように引っ張ることによって、CNTアレイから複数のCNTを連続的に引き出すこと（本明細書において、この作業を従来技術に係る繊維から糸を製造する作業に倣って「紡績」ともいう。）によって形成される、複数のCNTが互いに交絡した構造を有する構造体を「CNT交絡体」という。

### 背景技術

[0004] CNTは、グラフェンからなる外側面を有するという特異的な構造を有するため、機能材料としても構造材料としても様々な分野での応用が期待されている。具体的には、CNTは、機械的強度が高く、軽く、電気伝導特性が

良く、耐熱性、熱伝導性などの熱特性が良く、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。したがって、CNT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。

[0005] CNTの製造方法の一つとして、特許文献1には、金属系材料の薄膜を蒸着するなどしてあらかじめ基板の表面にスパッタリングなどの手段によって固相の金属触媒層を形成し、その固相の金属触媒層を備える基板を反応炉に配置し、この金属触媒層から成長核となる触媒粒子を基板上に形成し、反応炉に炭化水素ガスを供給して基板上にCNTアレイを形成する方法が開示されている。以下、上記のように成長核としての固相の触媒粒子を基板上に形成し、その固相の触媒粒子を備えた基板が設けられた反応炉に炭化水素系の材料を供給してCNTアレイを製造する方法を、固相触媒法という。

[0006] 固相触媒法によりCNTアレイを高効率で製造する方法として、特許文献2には、炭素を含有しかつ酸素を含有しない原料ガスと、酸素を含有する触媒賦活物質と、雰囲気ガスを、所定の条件を満たしつつ供給して固相の触媒層に接触させる方法が開示されている。

[0007] 上記の方法とは異なる方法によりCNTアレイを製造する方法も開示されている。すなわち、特許文献3には、塩化鉄を昇華させ、これを前駆体として成長核となる触媒を基板上に形成し、その触媒を用いてCNTアレイを形成する方法が開示されている。この方法は、ハロゲン含有気相の状態にある物質を触媒前駆体とし、この物質を用いて触媒を形成する点で、特許文献1や2に開示される技術とは本質的に相違している。本明細書において、特許文献3に開示されるCNTアレイの製造方法を気相触媒法ともいう。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0008] 特許文献1：特開2004-107196号公報

特許文献2：特許第4803687号公報

特許文献3：特開2009-196873号公報

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0009] かかる気相触媒法によるCNTアレイの製造方法は、上記の固相触媒法によるCNTアレイの製造方法とは触媒の形成プロセスが異なることに起因して、触媒の作用が相違する可能性がある。それゆえ、固相触媒法と気相触媒法とは本質的に異なるCNTアレイの製造方法であると考えられる。したがって、さまざまな一次構造、二次構造を有するCNTを気相触媒法によって製造する場合には、その製造方法が気相触媒法であることに基づいて、様々な生産性を向上させる手法が提供されうる。

[0010] 本発明は、上記の気相触媒法により製造されるCNTの製造制御性を高めることが可能な手段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

[0011] 上記課題を解決するために提供される本発明は次のとおりである。

〔1〕カーボンナノチューブを気相触媒法により製造する製造装置であって、カーボンナノチューブが形成される領域である成長領域を有する第1のチャンバー、前記第1のチャンバー内の前記成長領域の温度を調整可能な第1の温度調整装置、前記第1のチャンバー内の圧力を調整可能な圧力調整装置、前記第1のチャンバー内の前記成長領域に炭素源を供給可能な第1の供給装置、前記製造装置内に配置された液体を気化可能な前記第1の気化装置を備え、前記第1の気化装置は、前記液体に含有される鉄族元素含有物質およびハロゲン含有物質から形成された少なくとも一種の気相触媒が、第1のチャンバー内の前記成長領域に供給されるように、前記液体を気化可能であることを特徴とする製造装置。

[0012] 〔2〕前記成長領域には基板が配置され、当該基板のベース面上にカーボンナノチューブをアレイ状に形成可能である、上記〔1〕に記載の製造装置。

[0013] 〔3〕前記成長領域にて、カーボンナノチューブを気相流動反応により形成

可能である、上記〔１〕に記載の製造装置。

[0014] 〔４〕前記液体を収容可能であって、その内部が前記第１のチャンバーの内部に連通する第２のチャンバーを備え、前記第１の気化装置は、前記第２のチャンバー内の液体を気化可能である、上記〔１〕から〔３〕のいずれかに記載の製造装置。

[0015] 〔５〕前記第１のチャンバーと前記第２のチャンバーとの間に、これらの連通の程度を調整可能な連通調整装置を備える、上記〔４〕に記載の製造装置。

[0016] 〔６〕前記液体は前記第１のチャンバー内に配置可能とされる、上記〔１〕から〔３〕のいずれかに記載の製造装置。

[0017] 〔７〕前記気相触媒を含有する液体および前記気相触媒の前駆体を含有する液体の少なくとも一種からなる第１の液体を供給可能であって、カーボンナノチューブを気相触媒法により製造する製造装置の一部となる供給ユニットであって、前記第１の液体を収容可能な供給ユニット用チャンバー、前記供給ユニット用チャンバー内の前記第１の液体を気化して第１の気相材料を形成可能な供給ユニット用気化装置、および前記前記第１の気相材料を前記供給ユニット用チャンバー外に放出可能な放出装置を備えることを特徴とする供給ユニット。

[0018] 〔８〕前記供給ユニット用気化装置は液体を加熱する機構を備える、上記〔７〕に記載の供給ユニット。

[0019] 〔９〕上記〔７〕または〔８〕に記載される供給ユニットを用いて、基板のベース面上にアレイ状に形成されたカーボンナノチューブを得る、カーボンナノチューブの製造方法。

[0020] 〔１０〕上記〔７〕または〔８〕に記載される供給ユニットを用いて、気相流動反応による生成物質としてカーボンナノチューブを得る、カーボンナノチューブの製造方法。

[0021] 〔１１〕カーボンナノチューブの製造方法であって、第１の液体に含有される鉄族元素含有物質およびハロゲン含有物質から形成された少なくとも一種

の気相触媒を、第１のチャンバー内に供給する第１のステップ、および前記第１のチャンバー内に存在する気相触媒に基づき生成した触媒を用いて、前記第１のチャンバー内に供給される炭素源からカーボンナノチューブを形成する第２のステップを備え、前記第１のステップは、前記第１の液体の気化を含むことを特徴とする製造方法。

[0022] 〔１２〕前記第１のステップでは、前記第１のチャンバー内に配置された基板を、前記気相触媒を含む雰囲気内に存在させ、前記第２のステップでは、前記基板のベース面上にカーボンナノチューブをアレイ状に形成する、上記〔１１〕に記載の製造方法。

[0023] 〔１３〕前記第１のステップを経て前記気相触媒が第１のチャンバー内に存在する状態で、前記第１のチャンバー内に前記炭素源は供給される、上記〔１２〕に記載の製造方法。

[0024] 〔１４〕前記第１のステップにおける前記基板の温度は、前記第２のステップにおける前記基板の温度よりも低い、上記〔１１〕から〔１３〕のいずれかに記載の製造方法。

[0025] 〔１５〕気相流動反応による生成物としてカーボンナノチューブを形成する、上記〔１１〕に記載の製造方法。

[0026] 〔１６〕前記鉄族元素含有物質に含まれる鉄族元素は鉄を含む、上記〔１１〕から〔１５〕のいずれかに記載の製造方法。

[0027] 〔１７〕前記第１の液体の気化は前記第１のチャンバー外で行われ、前記第１の液体の気化物は、前記第１のチャンバー外から前記第１のチャンバー内に供給される、上記〔１１〕から〔１６〕のいずれかに記載の製造方法。

[0028] 〔１８〕前記第１の液体に含有される鉄族元素含有物質は、鉄－メタノール錯体を含む、上記〔１１〕から〔１７〕のいずれかに記載の製造方法。

## 発明の効果

[0029] 本発明に係るＣＮＴの製造方法によれば、第１のチャンバー内へ気相触媒を供給することが容易になる。したがって、気相触媒法によりＣＮＴを製造する際に、その生成量やその形状（一次構造および二次構造の双方）的特性

を制御することが容易となると期待される。

### 図面の簡単な説明

[0030] [図1]本発明の第1の実施形態に係るCNTアレイの製造装置の構成を概略的に示す図である。

[図2]図1に示される製造装置が備える気相触媒供給装置の構成を概略的に示す図である。

[図3]本発明の第2の実施形態に係るCNTアレイの製造装置の一例の構成を概略的に示す図である。

[図4]本発明の第2の実施形態に係るCNTアレイの製造装置の別の一例の構成を概略的に示す図である。

[図5]CNTアレイを構成するCNTを示す画像である。

[図6]CNTアレイを構成するCNTの外径分布を示すグラフである。

[図7]CNTアレイを紡績してCNT交絡体を製造している状態を示す画像である。

[図8]CNTアレイから得られたCNT交絡体の一部を拡大した画像である。

[図9]実施例1に係る製造方法により製造されたCNTアレイの観察画像である。

[図10]実施例2に係る製造方法により製造されたCNTアレイの観察画像である。

### 発明を実施するための最良の形態

[0031] 以下、本発明の実施形態について説明する。

#### 1. CNTアレイの製造装置

本発明の第1の実施形態に係るCNTアレイの製造装置を、図面を参照しながら説明する。

図1は、本発明の第1の実施形態に係るCNTアレイ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。

[0032] 図1に示されるように、CNTアレイの製造装置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、CNT が形成される領域である成長領域を有する第 1 のチャンバーである反応容器管 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。図 1 では、反応容器管 14 の成長領域内に CNT アレイが成長する面であるベース面を備える基板 28 が配置されている。すなわち、CNT アレイの製造装置 10 における成長領域は、反応容器管 14 内における基板 28 が配置された領域を含む。

[0033] 電気炉 12 は、ヒータ 16 および熱電対 18 を備える。CNT アレイの製造装置 10 において、第 1 の温度調整装置はヒータ 16 および熱電対 18 により構成される。ヒータ 16 は、反応容器管 14 の所定方向 A のある一定の領域（換言すれば、略円筒形状の反応容器管 14 の軸方向の一定の領域であり、以下「加熱領域」ともいう。）を囲むように配設され、反応容器管 14 の加熱領域における管内雰囲気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 の加熱領域の近傍に配置され、反応容器管 14 の加熱領域における管内雰囲気温度に関連する温度を表わす電気信号を出力可能である。ヒータ 16 および熱電対 18 は、制御装置 20 と電氣的に接続されている。

[0034] 所定方向 A における反応容器管 14 の上流側（図 1 では左側の一端）には、供給装置 22 が接続されている。供給装置 22 は、原料ガス供給装置 30、第 1 の気相材料供給装置 31、気相助触媒供給装置 32 および補助ガス供給装置 33 を備える。供給装置 22 は制御装置 20 と電氣的に接続され、供給装置 22 が備える各供給装置とも電氣的に接続されている。

[0035] 原料ガス供給装置 30（第 1 の供給装置）は、CNT アレイを構成する CNT の原料となる炭素化合物（例えばアセチレンなどの炭化水素）、すなわち炭素源を含む原料ガスを反応容器管 14 の内部（特に成長領域）へ供給することができる。原料ガス供給装置 30 からの原料ガスの供給流量は、マスフローなどの公知の流量調整機器を用いて調整することができる。

[0036] 第1の気相材料供給装置31は、第1の気相材料供給装置31内に收容される第1の液体Lが気化してなる第1の気相材料Gを、反応容器管14の内部に供給することができる。なお、本明細書において、「気化」とは、第1の液体Lに含有される物質を気相状態にすることおよび第1の液体Lのエアロゾルを形成することの双方を意味する。第1の気相材料Gは、第1の液体Lに由来する気相触媒または気相触媒の前駆体を含有するため、第1の気相材料供給装置31により気相触媒を反応容器管14の内部（特に成長領域）へ供給することができる。本明細書において「気相触媒」とは、ハロゲンを含む触媒前駆体であって反応容器管14の成長領域において気相の状態をとり得る物質およびそのハロゲンを含む触媒前駆体に基づき形成された浮遊物質の総称を意味する。気相触媒を構成する物質のうち、少なくとも一部は基板28のベース面上に付着し、その付着した物質に基づいて、CNTの形成、本実施形態ではCNTアレイの形成に資する触媒の少なくとも一部が形成される。

[0037] 図2に示されるように、第1の気相材料供給装置31は、次に説明するユニット構造を有する。すなわち、第1の気相材料供給装置31は、気相触媒を含む液体および気相触媒の前駆体を含む液体の少なくとも一種からなる第1の液体Lを收容可能な供給ユニット用チャンバー31Aおよび供給ユニット用チャンバー31A内の第1の液体Lの温度を調整可能な供給ユニット用温度調整装置を備える。図2では、供給ユニット用温度調整装置は、ヒータ31B（第1の気化装置の一部）および図示しない熱電対などの温度計測装置により構成される。

[0038] 第1の気相材料供給装置31は、供給ユニット用チャンバー31A内に第1の液体Lを供給可能な第1の液体供給装置31Cを備える。供給ユニット用チャンバー31A内にて、供給ユニット用温度調整装置（ヒータ31Bなどを含む。）により第1の液体Lは所定の温度に調整されることにより気化される。すなわち、第1の気相材料供給装置31において、供給ユニット用温度調整装置は、第1の液体Lを気化してなる第1の気相材料Gを形成可能

な供給ユニット用気化装置に相当する。第1の気相材料供給装置31は、供給ユニット用チャンバー31A内の第1の気相材料Gを、供給ユニット用チャンバー31A外に放出可能な放出装置31Dを備える。図1ではその放出先が反応容器管14の内部であり、第1の気相材料供給装置31から第1の気相材料Gが反応容器管14内に供給される。第1の液体供給装置31Cおよび放出装置31Dは、これらのそれぞれを通過する物質の量を調整する手段を備えていてもよい。

[0039] 第1の気相材料Gが第1の液体L由来の気相触媒を含有する場合には、その気相触媒が、反応容器管14内の成長領域へと供給される。一方、第1の気相材料Gが第1の液体L由来の気相触媒の前駆体を含有する場合には、その気相触媒の前駆体の前駆体から気相触媒が形成され、その形成された気相触媒が反応容器管14内の成長領域へと供給される。

[0040] 図1に示される第1の気相材料供給装置31では、供給ユニット用温度調整装置が供給ユニット用気化装置に相当し、供給ユニット用温度調整装置により第1の液体Lを気化して第1の気相材料を生じさせるが、これに限定されない。例えば、供給ユニット用気化装置が供給ユニット用チャンバー31A内の圧力を制御する機構を備え、供給ユニット用チャンバー31A内の圧力を低減させることにより第1の液体Lを気化してもよいし、供給ユニット用気化装置が供給ユニット用チャンバー31A内の第1の液体L内に気体を供給する機構を備え、第1の液体L内に不活性ガスや水素を供給する（バブリングする）ことにより第1の液体Lを気化してもよい。あるいは、供給ユニット用気化装置が、供給ユニット用チャンバー31A内の第1の液体Lの圧力を高める機構と供給ユニット用チャンバー31A外に第1の液体Lを噴出させうる細孔とを備え、この細孔から第1の液体Lを噴出させることにより気化してもよい。

[0041] 第1の気相材料供給装置31は、供給ユニット用チャンバー31A内の圧力を調整することを可能とする排気系（圧力調整装置）を有していてもよいし、供給ユニット用チャンバー31A内に気体を供給することを可能とする

ガス供給系（ガス供給装置）を有していてもよい。このような排気系やガス供給系を有することにより、第１の液体Ｌを気化することが容易となる場合もある。

[0042] 気相助触媒供給装置３２は、気相助触媒を反応容器管１４の内部（特に成長領域）へ供給することができる。気相助触媒については後述する。気相助触媒供給装置３２からの気相助触媒の供給流量は、マスフローなどの公知の流量調整機器を用いて調整することができる。

[0043] 補助ガス供給装置３３は、上記の原料ガス、第１の気相材料および気相助触媒以外のガス、たとえばアルゴンなどの不活性ガス（本明細書においてかかるガスを「補助ガス」と総称する。）を反応容器管１４の内部（特に成長領域）へ供給することができる。補助ガス供給装置３３からの補助ガスの供給流量は、マスフローなどの公知の流量調整機器を用いて調整することができる。

[0044] 所定方向Ａにおける反応容器管１４の下流側（図１では右側）の他端には、圧力調整バルブ２３（圧力調整装置の一部）および排気装置２４（同前）が接続されている。圧力調整バルブ２３は、バルブの開閉の程度を変動させることにより、反応容器管１４内の圧力を調整することができる。排気装置２４は、反応容器管１４の内部を真空排気する。排気装置２４の具体的種類は特に限定されず、ロータリーポンプ、油拡散ポンプ、メカニカルブースター、ターボ分子ポンプ、クライオポンプなどを単独でまたはこれらを組み合わせて用いることができる。圧力調整バルブ２３および排気装置２４は、制御装置２０に電氣的に接続される。また、反応容器管１４の内部には、その内部圧力を計測するための圧力計１３が設けられている。圧力計１３は、制御装置２０に電氣的に接続され、反応容器管１４の内部の圧力を表わす電気信号を制御装置２０に出力することができる。

[0045] 制御装置２０は、上記のように、ヒータ１６、熱電対１８、供給装置２２、圧力計１３、圧力調整バルブ２３および排気装置２４と電氣的接続され、これらの装置等から出力された電気信号を入力したり、その入力した電気信

号に基づいてこれらの装置等の動作を制御したりする。以下、制御装置 20 の具体的な動作について例示する。

[0046] 制御装置 20 は、熱電対 18 から出力された反応容器管 14 の内部温度に関する電気信号を入力し、その電気信号に基づいて決定されたヒータ 16 の動作に係る制御信号をヒータ 16 に対して出力することができる。制御装置からの制御信号を入力したヒータ 16 は、その制御信号に基づいて、発生熱量を増減させる動作を行い、反応容器管 14 の加熱領域の内部温度を変化させる。

[0047] 制御装置 20 は、圧力計 13 から出力された反応容器管 14 の加熱領域の内部圧力に関する電気信号を入力し、その電気信号に基づいて決定された圧力調整バルブ 23 および排気装置 24 の動作に係る制御信号を圧力調整バルブ 23 および排気装置 24 に対して出力することができる。制御装置 20 からの制御信号を入力した圧力調整バルブ 23 および排気装置 24 は、その制御信号に基づいて、圧力調整バルブ 23 の開き具合を変更したり、排気装置 24 の排気能力を変更させたりするなどの動作を行う。

[0048] 制御装置 20 は、あらかじめ設定されたタイムテーブルに従って、各装置等の動作を制御するための制御信号を各装置に対して出力することができる。たとえば、供給装置 22 が備える原料ガス供給装置 30、第 1 の気相材料供給装置 31、気相助触媒供給装置 32 および補助ガス供給装置 33 のそれぞれからの物質供給の開始および停止ならびに供給流量を決定する制御信号を供給装置 22 に出力することができる。その制御信号を入力した供給装置 22 は、その制御信号に従って、各供給装置を動作させて、原料ガスなどの各物質を反応容器管 14 内への供給を開始したり停止したりする。

[0049] 制御装置 20 は、第 1 の気相材料供給装置 31 を構成する各部の動作を制御することができる。すなわち、制御装置 20 は、第 1 の気相材料供給装置 31 が備える熱電対などの温度計測装置からの電気信号に基づいてヒータ 31 B の動作に関する制御信号を出力することができる。その制御信号を入力したヒータ 31 B は、その制御信号に従って、供給ユニット用チャンバー 3

1 A内の第1の液体Lの温度を変化させることができる。この温度の変化によって、第1の気相材料Gの生成量を調整することができる。制御装置20は、第1の液体供給装置31Cの動作に関する制御信号を出力することができる。その制御信号を入力した第1の液体供給装置31Cは、その制御信号に従って、供給ユニット用チャンバー31A内への第1の液体Lの供給量を変化させる。制御装置20は、放出装置31Dの動作に関する制御信号を出力することができる。その制御信号を入力した放出装置31Dは、その制御信号に従って、第1の気相材料Gを、供給ユニット用チャンバー31A外、すなわち、図1では反応容器14内に供給するタイミングや量を調整することができる。第1の気相材料供給装置31が上記のように追加の排気系やガス供給系を備える場合には、制御装置20は、これらの動作に関する制御信号を出力することができる。

[0050] 本発明の第2の実施形態に係るCNTアレイの製造装置を、図面を参照しながら説明する。図3は、本発明の第2の実施形態に係るCNTアレイ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3に示されるように、本発明の第2の実施形態に係るCNTアレイの製造装置50は、図1に示される本発明の第1の実施形態に係るCNTアレイの製造装置10と対比すれば、供給装置22が、その中に第1の気相材料供給装置31を備えることに代えて、第1の液体Lをその内部に収容しうる耐熱皿29を電気炉12の中に備え、第1の液体Lが反応容器管14内の耐熱皿29内に収容されていること以外は、基本的な構成は共通する。

[0051] かかる構成の本発明の第2の実施形態に係るCNTアレイの製造装置50では、第1の液体Lの気化が、反応容器管14内で行われる。第1の液体Lが気化してなる第1の気相材料Gに含有される気相触媒または第1の気相材料Gから形成された気相触媒は、反応容器管14内に拡散して成長領域に到達する。図3では、ヒータ16が、反応容器管14内に配置される基板28の温度を調整可能であるとともに、耐熱皿29内の第1の液体Lの温度を調整可能である。すなわち、第2の実施形態に係るCNTアレイの製造装置5

0では、ヒータ16および熱電対18が第1の液体Lの気化装置を構成する。

[0052] 本発明の第2の実施形態に係るCNTアレイの製造装置50のように、第1の液体Lの気化が反応容器管14内で行われる場合において、反応容器管14内の雰囲気温度は、反応容器管14内で分割制御可能とされていてもよい。例えば、図4に示すCNTアレイの製造装置60は、複数の熱電対18A、18Bを備え、それぞれの熱電対からの電気信号に基づいて、ヒータ16が反応容器管14の軸方向に分割制御（上流側、下流側）可能である。

[0053] したがって、反応容器管14の上流側（図4では左側）の領域では、熱電対18Aからの電気信号に基づいて、ヒータ16の上流側（図4では左側）を動作させることにより、耐熱皿29内の第1の液体Lの温度を調整することができる。

[0054] 反応容器管14の下流側（図4では右側）の領域では、熱電対18Bからの電気信号に基づいて、ヒータ16の下流側（図4では右側）を動作させることにより、基板28が配置されている成長領域の温度を調整することができる。かかる構成の場合には、反応容器管14の上流側において第1の気相材料Gを生成させることが可能であるとともに、反応容器管14の下流側では反応領域の温度を調整することが可能となる。

[0055] 本発明の一実施形態に係るCNTアレイの製造装置は、上記のCNTアレイの製造装置10、50、60の構造上の特徴を複数備えていてもよい。すなわち、CNT装置が第1の気相材料供給装置31を備えて、第1の気相材料Gを反応容器管14内に供給可能であるとともに、耐熱皿29を備えて、反応容器管14内に配置された第1の液体Lの気化を反応容器管14内にて実施可能とされていてもよい。

## [0056] 2. CNTアレイの製造方法

本発明の一実施形態に係るCNTアレイの製造方法を説明する。本実施形態に係るCNTアレイの製造方法は、第1のステップおよび第2のステップを備える。

## [0057] (1) 第1のステップ

本実施形態に係るCNTアレイの製造方法では、第1のステップとして、第1の液体Lに含有される鉄族元素含有物質およびハロゲン含有物質から形成された少なくとも一種の気相触媒を、第1のチャンバー内に供給する。ここで、第1のステップは第1の液体Lの気化を含む。この第1の液体Lの気化は、CNTアレイの製造装置10を用いた場合のように反応容器管14外で行われてもよいし、CNTアレイの製造装置50や60を用いた場合のように反応容器管14内で行われてもよい。第1の液体Lの気化物である第1の気相材料Gは、気相触媒または気相触媒の前駆体を含むため、第1のステップを行うことにより、反応容器管14内に配置された基板28を、気相触媒を含む雰囲気内に存在させることができる。

[0058] ここで、本実施形態に係るCNTアレイの製造方法では、基板28は、ケイ素の酸化物を含む材料からなる面であるベース面をその表面の少なくとも一部として備えることが好ましい。

[0059] 基板28の具体的な構成は限定されない。その形状は任意であり、平板や円筒のような簡単な形状であってもよいし、複雑な凹凸が設けられた3次元形状を有していてもよい。また、基板の全面がベース面であってもよいし、基板の表面の一部だけがベース面であって他の部分はベース面ではない、いわゆるパターンニングされた状態であってもよい。

[0060] ベース面は、ケイ素の酸化物を含む材料からなる面であり、第2のステップにおいてベース面上にCNTアレイは形成される。ベース面を構成する材料はケイ素の酸化物を含んでいる限りその詳細は限定されない。ベース面を構成する材料の具体的な一例として、石英( $\text{SiO}_2$ )が挙げられる。ベース面を構成する材料の他の例として、 $\text{SiO}_x$  ( $x \leq 2$ ) が挙げられ、これは酸素を含有する雰囲気中でケイ素をスパッタリングすることなどによって得ることができる。さらに別の例として、ケイ素を含む複合酸化物が挙げられる。この複合酸化物を構成するケイ素および酸素以外の元素として、Fe、Ni、Alなどが例示される。さらにまた別の例として、ケイ素の酸化物に窒素

、ホウ素などの非金属元素が添加された化合物が挙げられる。

[0061] ベース面を構成する材料は基板 28 を構成する材料と同一であってもよいし、異なってもよい。具体例を示せば、基板 28 を構成する材料が石英からなりベース面を構成する材料も石英からなる場合や、基板 28 を構成する材料はケイ素を主体とするシリコン基板からなりベース面を構成する材料はその酸化膜からなる場合が例示される。

[0062] 前述のように、第 1 のステップでは、製造装置 10 では第 1 の気相材料供給装置 31 を用いて、製造装置 50 や 60 では耐熱皿 29 を用いて、反応容器管 14 内に、第 1 の液体 L を介して気相触媒を供給し、気相触媒を含む雰囲気内に上記のベース面を備える基板 28 を存在させる。いずれの CNT アレイの製造装置 10、50、60 を用いても、第 1 の液体 L に含有される鉄族元素含有物質およびハロゲン含有物質の種類を適切に選ぶことにより、様々な種類の気相触媒を反応容器管 14 内に供給することができる。

[0063] 第 1 の液体 L に含有される鉄族元素含有物質は、鉄族元素（すなわち、鉄、コバルトおよびニッケルの少なくとも一種）を含有する物質であり、その具体的な組成は限定されない。鉄族元素含有物質の具体例として鉄-メタノール錯体など、鉄族元素を中心金属元素の少なくとも一つとする配位化合物、鉄族元素のイオンなどが挙げられる。鉄族元素含有物質は、一種類の材料から構成されていてもよいし、複数種類の材料から構成されていてもよい。入手の容易さ、CNT の形成の容易さなどの観点から、鉄族元素含有物質に含まれる鉄族元素は、鉄を含むことが好ましい。

[0064] 第 1 の液体 L に含有されるハロゲン含有物質は、ハロゲン（すなわち、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素の少なくとも一種）を含有する物質であり、その具体的な組成は限定されない。ハロゲン含有物質の具体例として、フッ化物イオン ( $F^-$ )、塩化物イオン ( $Cl^-$ )、臭化物イオン ( $Br^-$ )、ヨウ化物イオン ( $I^-$ ) などが挙げられる。ハロゲン含有物質は、一種類の物質から構成されていてもよいし、複数種類の物質から構成されていてもよい。鉄族元素含有物質とハロゲン含有物質とが第 1 の液体 L 中で相互作用した状態

であってもよい。そのような化合物の一例として、鉄－メタノール錯体の塩化物が挙げられる。

[0065] 第1の液体Lに含有される溶媒は限定されない。水、アルコールなどのプロトン性極性溶媒であってもよいし、アセトン、アセトニトリルなどの非プロトン性極性溶媒であってもよいし、シクロヘキサン、トルエンなどの非極性溶媒であってもよい。第1の液体Lに含有される鉄族元素含有物質およびハロゲン含有物質の性質に合わせて、溶媒の組成を適宜設定すればよい。

[0066] 本実施形態に係る気相触媒は、第1の液体Lに含有される鉄族元素含有物質とハロゲン含有物質との反応生成物を含む。気相触媒の具体例として、鉄族元素のハロゲン化物（本明細書において「鉄族元素ハロゲン化物」ともいう。）が挙げられる。かかる鉄族元素ハロゲン化物をさらに具体的に例示すれば、フッ化鉄、フッ化コバルト、フッ化ニッケル、塩化鉄、塩化コバルト、塩化ニッケル、臭化鉄、臭化コバルト、臭化ニッケル、ヨウ化鉄、ヨウ化コバルト、ヨウ化ニッケルなどが挙げられる。鉄族元素ハロゲン化物は、塩化鉄（ⅠⅠ）、塩化鉄（ⅠⅠⅠ）のように、鉄族元素のイオンの価数に応じて異なる化合物が存在する場合もある。気相触媒は一種類の物質から構成されていてもよいし、複数種類の物質から構成されていてもよい。

[0067] 第1の液体Lと第1の気相材料Gとの関係は特に限定されない。第1の液体Lが前述の鉄－メタノール錯体の塩化物を含有するメタノール溶液である場合を具体例とすると、第1の液体Lが加熱されて溶媒であるメタノールが揮発し、その結果生成した固相の塩化鉄が昇華した場合には、第1の気相材料Gは気相触媒の一種である塩化鉄を含む。上記の第1の液体Lが液体マスフローなどにより気化された場合には、第1の気相材料Gは第1の液体Lのエアロゾルとなる。この第1の液体Lのエアロゾル内のメタノール錯体から、上記の場合と同様に塩化鉄が生成し、これが昇華して気相触媒の一種となる。この場合には、第1の液体L内の鉄－メタノール錯体の塩化物が気相触媒の前駆体と位置付けられる。

[0068] 上記のいずれかの供給方法に加えて、別の手段を用いて気相触媒を反応容

器管 14 の内部へ供給してもよい。そのような場合の具体例を示せば、反応容器管 14 の加熱領域の内部に触媒源として塩化鉄 (11) の無水物を配置し、反応容器管 14 の加熱領域の内部を加熱するとともに負圧して塩化鉄 (11) の無水物を昇華させると、塩化鉄 (11) の蒸気を含む気相触媒を反応容器管 14 内に存在させることができる。

[0069] 第 1 のステップにおける反応容器管 14 内の雰囲気、具体的には基板 28 が配置されている成長領域の圧力は特に限定されない。大気圧 ( $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  程度) であってもよいし、負圧であってもよいし、陽圧であってもよい。第 2 のステップにおいて反応容器管 14 内を負圧雰囲気とする場合には、第 1 のステップにおいても雰囲気を負圧としておいて、ステップ間の遷移時間を短縮することが好ましい。第 1 のステップにおいて反応容器管 14 内を負圧雰囲気とする場合において、雰囲気の具体的な全圧は特に限定されない。一例を挙げれば、 $10^{-2} \text{ Pa}$  以上  $10^4 \text{ Pa}$  以下とすることが挙げられる。

[0070] 第 1 の気相材料供給装置 31 を用いて気相触媒を供給する場合には、第 1 のステップにおける反応容器管 14 内雰囲気の温度は特に限定されない。常温 (約  $25^\circ\text{C}$ ) であってもよいし、加熱されていてもよいし、冷却されていてもよい。

[0071] 後述するように第 2 のステップにおいて反応容器管 14 の成長領域は加熱されていることが好ましいことから、第 1 のステップにおいてもその成長領域を加熱しておいて、ステップ間の遷移時間を短縮することが好ましい場合もある。

[0072] なお、上記の方法に加えて、気相触媒の供給源として塩化鉄 (11) の無水物を用い、この塩化鉄 (11) の無水物を加熱して塩化鉄 (11) を昇華させ、発生した塩化鉄 (11) の蒸気を、基板 28 が配置された反応容器管 14 内へと導いてもよい。塩化鉄 (11) の昇華温度は大気圧 ( $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  程度) において  $950 \text{ K}$  程度であるが、反応容器管 14 の加熱領域の内部の雰囲気を負圧とすることにより、昇華温度を低下させることができる。

。

[0073] (2) 第2のステップ

第2のステップでは、第1のチャンバー内に存在する気相触媒に基づき生成した触媒を用いて、前記第1のチャンバー内に供給される原料ガスに含有される炭素源からCNTを形成する。具体的には、鉄族元素含有物質とハロゲン含有物質とから形成された少なくとも一種の気相触媒を触媒前駆体として、基板28上に触媒を生成させ、その触媒を用いて炭素源からCNTを形成する。

[0074] 原料ガスの種類は特に限定されないが、通常、炭化水素系材料が用いられ、アセチレンが具体例として挙げられる。原料ガスを反応容器管14内（特に成長領域）に存在させる方法は特に限定されない。前述の製造装置10, 50, 60のように、原料ガス供給装置30から原料ガスを供給することにより存在させてもよいし、原料ガスを生成させることが可能な材料を反応容器管14の内部にあらかじめ存在させ、その材料から原料ガスを生成して反応容器管14の内部に拡散させることによって第2のステップを開始してもよい。原料ガス供給装置30から原料ガスを供給する場合には、流量調整機器を用いて、反応容器管14の内部への原料ガスの供給流量を制御することが好ましい。通常、供給流量はsccm単位で表され、1sccmとは、273K、 $1.01 \times 10^5$  Paの環境下に換算した気体についての毎分1mlの流量を意味する。反応容器管14内に供給される気体の流量は、図1, 3, 4に示されるような構成の製造装置10, 50, 60の場合には、反応容器管14の内径、圧力計13において測定される圧力などに基づいて設定される。圧力計13の圧力が $1 \times 10^2$  Pa以上 $1 \times 10^3$  Pa以内の場合における、アセチレンを含有する原料ガスの好ましい供給流量として10sccm以上1000sccm以下が例示され、この場合には20sccm以上500sccm以下とすることがより好ましく、50sccm以上300sccm以下とすることが特に好ましい。

[0075] 本明細書において、「気相助触媒」とは、前述の気相触媒法により製造さ

れるCNTアレイの成長速度を高める機能（以下、「成長促進機能」ともいう。）を有し、好ましい一形態では、さらに製造されたCNTアレイの紡績性を向上させる機能（以下、「紡績性向上機能」ともいう。）を有する気相の成分を意味する。成長促進機能の詳細は特に限定されない。気相助触媒の具体的な成分は、上記の成長促進機能および好ましくはさらに紡績性向上機能を果たす限り特に限定されず、具体的な一例としてアセトンが挙げられる。

- [0076] 第2のステップにおいて気相助触媒を反応容器管14内（特に成長領域）に存在させる方法は特に限定されない。前述の製造装置10, 50, 60のように、気相助触媒供給装置32から気相助触媒を供給することにより存在させてもよい。気相助触媒供給装置32から気相助触媒を供給する場合には、流量調整機器を用いて、反応容器管14の内部への気相助触媒の供給流量を制御することが好ましい。あるいは、気相助触媒を生成させることが可能な材料を反応容器管14内にあらかじめ存在させ、その材料から加熱、減圧などの手段によって気相助触媒を生成して、気相助触媒を反応容器管14内に拡散させてもよい。
- [0077] 第2のステップにおける反応容器管14内雰囲気気的全圧は特に限定されない。大気圧（ $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 程度）であってもよいし、負圧であってもよいし、陽圧であってもよい。反応容器管14内に存在する物質の組成（分圧比）などを考慮して適宜設定すればよい。反応容器管14内の加熱領域の内部の雰囲気気を負圧とする場合の圧力範囲の具体例を示せば、 $1 \times 10^1 \text{ Pa}$ 以上 $1 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以下であり、 $2 \times 10^1 \text{ Pa}$ 以上 $5 \times 10^3 \text{ Pa}$ 以下とすることが好ましく、 $5 \times 10^1 \text{ Pa}$ 以上 $2 \times 10^3 \text{ Pa}$ 以下とすることがより好ましく、 $1 \times 10^2 \text{ Pa}$ 以上 $1 \times 10^3 \text{ Pa}$ 以下とすることが特に好ましい。
- [0078] 第2のステップにおける反応容器管14の成長領域の温度は、気相触媒および必要に応じて用いられる気相助触媒が成長領域に適切な量存在する条件において、原料ガスを用いて基板28のベース面上にCNTアレイを形成することができる限り、特に限定されない。前述のように、第1のステップ中

の基板 28 のベース面上の温度は低めに設定することが当該ベース面上の触媒形成に資する場合もあり、この場合には、第 2 のステップにおける反応容器管 14 の成長領域の温度は、第 1 のステップ中の成長領域の温度から高まるように変更されることもある。

[0079] 第 2 のステップ中のベース面の温度は、反応容器管 14 の成長領域の温度を調整することにより制御してもよい。第 2 のステップ中の基板 28 のベース面の温度は  $8 \times 10^2 \text{ K}$  以上に加熱されていることが好ましい。基板 28 のベース面の温度が  $8 \times 10^2 \text{ K}$  以上である場合には、気相触媒および必要に応じて用いられる気相助触媒と原料ガスとの相互作用がベース面上で生じやすく、基板 28 のベース面上に CNT アレイが成長しやすい。この相互作用をより生じやすくさせる観点から、第 2 のステップ中のベース面の温度は  $9 \times 10^2 \text{ K}$  以上に加熱されていることが好ましく、 $1.0 \times 10^3 \text{ K}$  以上に加熱されていることがより好ましく、 $1.1 \times 10^3 \text{ K}$  以上に加熱されていることが特に好ましい。第 2 のステップ中の基板 28 のベース面の温度の上限は特に限定されないが、過度に高い場合には、ベース面を構成する材料や基板を構成する材料（これらは同一である場合もある。）が固体としての安定性を欠く場合もあるため、これらの材料の融点や昇華温度を考慮して上限を設定することが好ましい。反応容器管の負荷を考慮すれば、基板 28 の上限温度は  $1.5 \times 10^3 \text{ K}$  程度とすることが好ましい。

### [0080] 3. CNT アレイ

本実施形態に係る製造方法により製造された CNT アレイの一例は、図 5 に示されるように、複数の CNT が一定の方向に配向するように配置された構造を有する部分を備える。この部分の複数の CNT の直径を測定し、それらの分布を求めると、図 6 に示されるように、CNT の直径は、その多くが  $20 \sim 50 \text{ nm}$  の範囲内となる。CNT アレイを構成する CNT を電子顕微鏡などにより観察し、得られる観察画像から CNT の直径を測定することができる。

[0081] かかる本実施形態に係る製造方法により製造された CNT アレイは紡績性

を有することができる。具体的には、CNTアレイを構成するCNTをつまんで、これをCNTアレイから離間する向きに引き出す（紡績する）ことによって、互いに交絡した複数のCNTを備える構造体（CNT交絡体）を得ることができる。図7は、CNTアレイからCNT交絡体が形成されている状態を示す画像であり、図8は、CNT交絡体の一部分を拡大した画像である。図7に示されるように、CNTアレイを構成するCNTが連続的に引き出されてCNT交絡体は形成される。また、図8に示されるように、CNT交絡体を構成するCNTは、CNTアレイから引き出される方向（紡績方向）に配向しつつ、互いに絡み合って連結体を形成している。本明細書において、CNTアレイを備える部材であって、CNT交絡体を形成することが可能な部材を「紡績源部材」ともいう。

[0082] 4. CNT交絡体

紡績源部材から得られるCNT交絡体は、様々な形状を有することができる。具体的な一例として線状の形状が挙げられ、他の一例としてウェブ状の形状が挙げられる。線状のCNT交絡体は、これを得るべく紡績源部材を引き出す際に撚りを加えれば、繊維と同等に取り扱うことができるうえ、電気配線としても用いることができる。また、ウェブ状のCNT交絡体は、そのまま不織布と同様に取り扱うことができる。

[0083] CNT交絡体の紡績方向長さは特に限定されず、用途に応じて適宜設定すればよい。一般的には、紡績長さが2mm以上であれば、コンタクト部、電極など部品レベルへのCNT交絡体の適用が可能となる。また、線状のCNT交絡体は、紡績源部材からの紡績方法（具体例として撚りの程度が挙げられる。）を変更することによって、これを構成するCNTの配向の程度を任意に制御することができる。したがって、紡績源部材からの紡績方法を変更することによって、機械的特性や電気的特性が異なるCNT交絡体を製造することが可能である。

[0084] CNT交絡体は、その交絡の程度を小さくすれば、線状の場合には細くなり、ウェブ状の場合には薄くなる。その程度が進めば、CNT交絡体を目視

で確認すること困難となり、このときそのCNT交絡体は透明繊維、透明配線、透明ウェブ（透明なシート状部材）として使用されうる。

[0085] CNT交絡体は、CNTのみからなっているいてもよいし、他の材料との複合構造体であってもよい。前述のように、CNT交絡体は複数のCNTが互いに絡み合っている構造を有することから、この絡み合った複数のCNTの間には、不織布を構成する複数の繊維と同様に、空隙が存在する。この空隙部に、粉体（金属微粒子、シリカ等の無機系粒子や、エチレン系重合体等の有機系粒子が例示される。）を導入したり、液体を含浸させたりすることによって、容易に複合構造体を形成することができる。

[0086] また、CNT交絡体を構成するCNTの表面が改質されていてもよい。CNTは外側面がグラフェンから構成されるため、CNT交絡体はそのままでは疎水性であるが、CNT交絡体を構成するCNTの表面に対して親水化処理を行うことによって、CNT交絡体を親水化することができる。そのような親水化の手段の一例として、めっき処理が挙げられる。この場合には、得られたCNT交絡体は、CNTとめっき金属との複合構造体となる。

[0087] 5. アレイ形状以外の形状を有するCNTの製造装置および製造方法

前述のCNTアレイの製造装置10, 50, 60を用いて、アレイ形状以外の形状を有するCNTを製造することができる。たとえば、異方性なく湾曲したCNTの集合体であって、結果的に3次元メッシュとして機能し得る二次構造を有するCNTを、基板28上にそれぞれのCNTの末端が固定された状態で形成することができる（本明細書において、かかるCNTの集合体を「CNTメッシュ」という。）。CNTメッシュは、CNTアレイの製造方法と同様の方法、すなわち、前述のCNTアレイの製造装置10, 50, 60を用いて、第1のステップ（気相触媒の供給）および第2のステップ（炭素源の供給）を実行する方法において、製造条件を調整することにより製造することができる。CNTメッシュは、フリップチップのバンプのような機能を有する部材として使用することが可能である。

[0088] また、気相流動反応による生成物としてCNTを製造することも可能であ

る。具体的には、CNTアレイを製造する場合には基板28を配置した成長領域に、基板を配置しない状態で、第1のステップ（気相触媒の供給）および第2のステップ（炭素源の供給）を実施すれば、成長領域に存在する気相触媒と、炭素源を含む原料ガスとの化学的な相互作用が生じ、気相流動反応による生成物として成長領域内にCNTが形成されうる。このとき、成長領域内で成長したCNT同士は、これらがアレイ形状を有することが可能な程度まで近接して成長することが容易でないため、結果的に、形状異方性が低いCNTが得られる。

[0089] 気相流動反応による生成物としてCNTをより安定的に得る観点から、気相触媒の供給に先んじて原料ガスを供給してもよい。すなわち、炭素源を含有する原料ガスを反応容器管14内に供給して反応容器管14内に炭素源を存在させ、その状態で第1の液体Lを介して気相触媒を反応容器管14内に供給すれば、反応容器管14内に供給された気相触媒は速やかに炭素源と相互作用して、CNTを形成することができる。この場合には、反応容器管14内の原料ガスが存在する領域の全てが成長領域となりうる。また、気相触媒が反応容器管14内に供給される領域が成長領域に含まれうる。気相流動反応による生成物としてCNTをより安定的に得る観点から、反応容器管14の所定方向Aは、鉛直方向下向きでもよい。

[0090] 以上説明した実施形態は、本発明の理解を容易にするために記載されたものであって、本発明を限定するために記載されたものではない。したがって、上記実施形態に開示された各要素は、本発明の技術的範囲に属する全ての設計変更や均等物をも含む趣旨である。

## 実施例

[0091] 以下、実施例等により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例等に限定されるものではない。

[0092] （実施例1）

（1）第1の液体の調製

メタノール（含水）3.0mLと塩化水素酸水溶液（濃度：35%）1.

0 mL との混合物に、鉄粉 500 mg を溶解して、鉄-メタノール錯体の塩化物が溶解したメタノール溶液を第 1 の液体として得た。

## (2) CNT アレイの製造

図 3 に示される構造を有する CNT アレイ製造装置を用いて CNT アレイを製造した。上記の第 1 の液体をその内部に収容した耐熱皿を、第 1 のチャンバーとしての反応容器管内の内側面上に載置した。

基板として石英板 (20 mm × 5 mm × 厚さ 1 mm) を用意した。したがって、本実施例では、ベース面を構成する材料および基板を構成する材料はいずれも石英であった。反応容器管内における耐熱皿よりも下流側に位置する部分に、石英板を石英からなるボートに載置した状態で、基板を配置した。

[0093] 排気装置を用いて反応容器管内を  $1 \times 10^{-1}$  Pa 以下に排気した。続いて、ヒータを用いて、反応容器管内を  $1.1 \times 10^3$  K に加熱して、耐熱皿および石英板の温度を  $1.1 \times 10^3$  K 程度とした。加熱により反応容器管内の圧力が上昇したため、管内圧力を 400 Pa 程度に維持した。

[0094] 反応容器管内の温度を  $1.1 \times 10^3$  K とした状態で、原料ガス供給装置から原料ガスとしてのアセチレンを 190 sccm の流量となる量、および気相助触媒供給装置から気相助触媒としてのアセトン 10 sccm の流量となる量、反応容器管内に 10 分間供給することにより、第 2 のステップを実施した。第 2 のステップ中の反応容器管内圧力は 400 Pa 程度に維持した。

その結果、図 9 に示すように、石英板上に CNT アレイ (成長高さ: 700  $\mu$ m) が得られた。

## [0095] (実施例 2)

無水塩化鉄 (II) 200 mg をメタノール (無水) 10 mL に溶解して、塩化鉄のメタノール溶液を第 1 の液体として得た。

以下、実施例 1 と同様の操作を行い、第 1 のステップおよび第 2 のステップを実施した。

その結果、図 10 に示すように、石英板上に CNT アレイが得られた。

### 産業上の利用可能性

[0096] 本発明に係る CNT の製造方法により製造された CNT アレイから得られる CNT 交絡体は、例えば電気配線、発熱体、歪センサ、透明電極シートなどとして好適に用いられる。また、本発明に係る CNT の製造方法により製造された CNT メッシュや特定の二次構造を有さない CNT は、二次電池の電極材料として好適に用いられる。

### 符号の説明

[0097] 10, 50, 60…CNT アレイの製造装置

- 12…電気炉
- 13…圧力計
- 14…反応容器管（第 1 のチャンバー）
- 16…ヒータ（第 1 の温度調整装置の一部）
- 18…熱電対（第 1 の温度調整装置の一部）
- 20…制御装置
- 22…供給装置
- 23…圧力調整バルブ（圧力調整装置の一部）
- 24…排気装置（圧力調整装置の一部）
- 28…基板
- 29…耐熱皿
- 30…原料ガス供給装置（第 1 の供給装置）
- 31…第 1 の気相材料供給装置
- 32…気相助触媒供給装置
- 33…補助ガス供給装置
- 31A…供給ユニット用チャンバー
- 31B…ヒータ（第 1 の気化装置の一部）
- 31C…第 1 の液体供給装置
- 31D…放出装置

1 8 A …上流側の熱電対（第 1 の気化装置の一部）

1 8 B …下流側の熱電対（第 1 の温度調整装置の一部）

## 請求の範囲

- [請求項1]           カーボンナノチューブを気相触媒法により製造する製造装置であって、
- カーボンナノチューブが形成される領域である成長領域を有する第1のチャンバー、
- 前記第1のチャンバー内の前記成長領域の温度を調整可能な第1の温度調整装置、
- 前記第1のチャンバー内の圧力を調整可能な圧力調整装置、
- 前記第1のチャンバー内の前記成長領域に炭素源を供給可能な第1の供給装置、
- 前記製造装置内に配置された液体を気化可能な前記第1の気化装置を備え、
- 前記第1の気化装置は、前記液体に含有される鉄族元素含有物質およびハロゲン含有物質から形成された少なくとも一種の気相触媒が、第1のチャンバー内の前記成長領域に供給されるように、前記液体を気化可能であること
- を特徴とする製造装置。
- [請求項2]           前記成長領域には基板が配置され、当該基板のベース面上にカーボンナノチューブをアレイ状に形成可能である、請求項1に記載の製造装置。
- [請求項3]           前記成長領域にて、カーボンナノチューブを気相流動反応により形成可能である、請求項1に記載の製造装置。
- [請求項4]           前記液体を収容可能であって、その内部が前記第1のチャンバーの内部に連通する第2のチャンバーを備え、
- 前記第1の気化装置は、前記第2のチャンバー内の液体を気化可能である、請求項1から3のいずれか一項に記載の製造装置。
- [請求項5]           前記第1のチャンバーと前記第2のチャンバーとの間に、これらの連通の程度を調整可能な連通調整装置を備える、請求項4に記載の製

造装置。

[請求項6] 前記液体は前記第1のチャンバー内に配置可能とされる、請求項1から3のいずれか一項に記載の製造装置。

[請求項7] 前記気相触媒を含有する液体および前記気相触媒の前駆体を含有する液体の少なくとも一種からなる第1の液体を供給可能であって、カーボンナノチューブを気相触媒法により製造する製造装置の一部となる供給ユニットであって、

前記第1の液体を収容可能な供給ユニット用チャンバー、

前記供給ユニット用チャンバー内の前記第1の液体を気化して第1の気相材料を形成可能な供給ユニット用気化装置、および

前記前記第1の気相材料を前記供給ユニット用チャンバー外に放出可能な放出装置を備えることを特徴とする供給ユニット。

[請求項8] 前記供給ユニット用気化装置は液体を加熱する機構を備える、請求項7に記載の供給ユニット。

[請求項9] 請求項7または8に記載される供給ユニットを用いて、基板のベース面上にアレイ状に形成されたカーボンナノチューブを得る、カーボンナノチューブの製造方法。

[請求項10] 請求項7または8に記載される供給ユニットを用いて、気相流動反応による生成物質としてカーボンナノチューブを得る、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の製造方法であって、

第1の液体に含有される鉄族元素含有物質およびハロゲン含有物質から形成された少なくとも一種の気相触媒を、第1のチャンバー内に供給する第1のステップ、および

前記第1のチャンバー内に存在する気相触媒に基づき生成した触媒を用いて、前記第1のチャンバー内に供給される炭素源からカーボンナノチューブを形成する第2のステップを備え、

前記第 1 のステップは、前記第 1 の液体の気化を含むことを特徴とする製造方法。

[請求項12] 前記第 1 のステップでは、前記第 1 のチャンバー内に配置された基板を、前記気相触媒を含む雰囲気内に存在させ、

前記第 2 のステップでは、前記基板のベース面上にカーボンナノチューブをアレイ状に形成する、請求項 1 1 に記載の製造方法。

[請求項13] 前記第 1 のステップを経て前記気相触媒が第 1 のチャンバー内に存在する状態で、前記第 1 のチャンバー内に前記炭素源は供給される、請求項 1 2 に記載の製造方法。

[請求項14] 前記第 1 のステップにおける前記基板の温度は、前記第 2 のステップにおける前記基板の温度よりも低い、請求項 1 1 から 1 3 のいずれか一項に記載の製造方法。

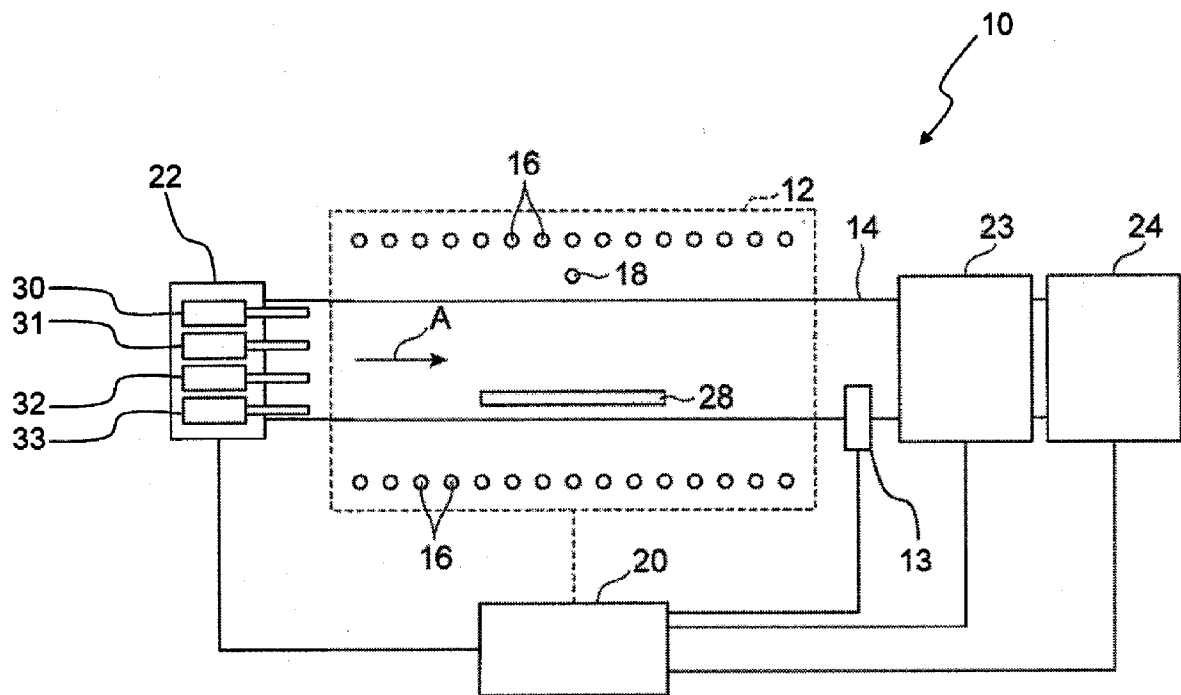
[請求項15] 気相流動反応による生成物としてカーボンナノチューブを形成する、請求項 1 1 に記載の製造方法。

[請求項16] 前記鉄族元素含有物質に含まれる鉄族元素は鉄を含む、請求項 1 1 から 1 5 のいずれか一項に記載の製造方法。

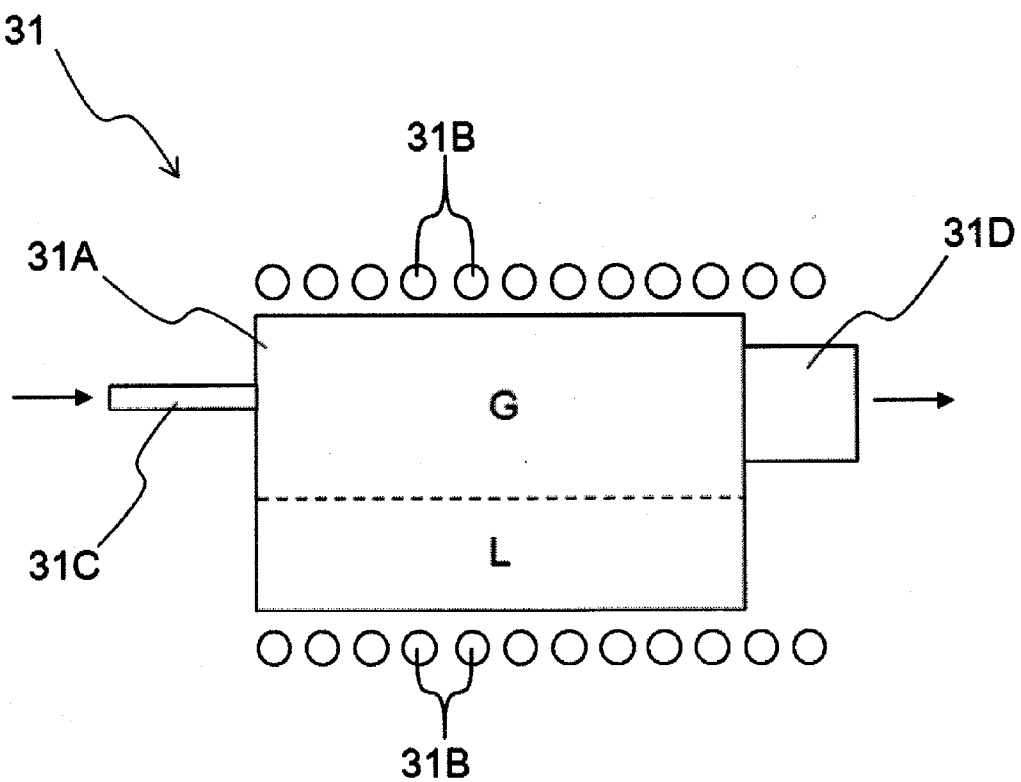
[請求項17] 前記第 1 の液体の気化は前記第 1 のチャンバー外で行われ、前記第 1 の液体の気化物は、前記第 1 のチャンバー外から前記第 1 のチャンバー内に供給される、請求項 1 1 から 1 6 のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項18] 前記第 1 の液体に含有される鉄族元素含有物質は、鉄-メタノール錯体を含む、請求項 1 1 から 1 7 のいずれか一項に記載の製造方法。

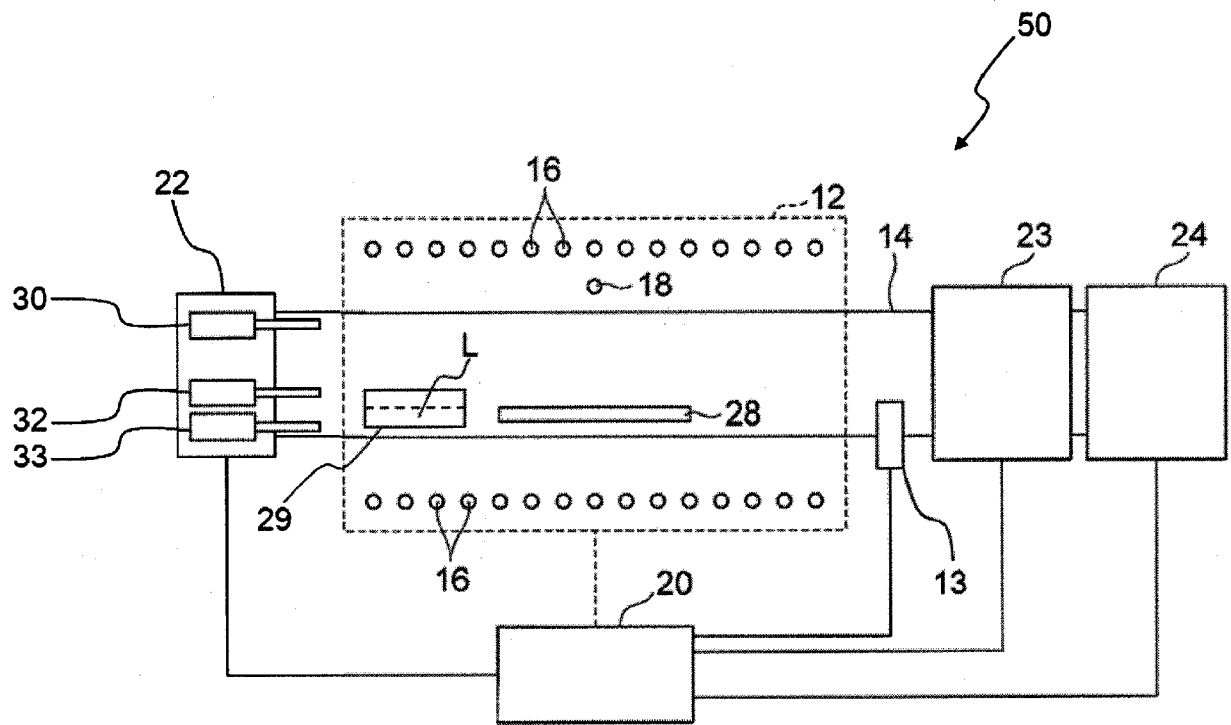
[図1]



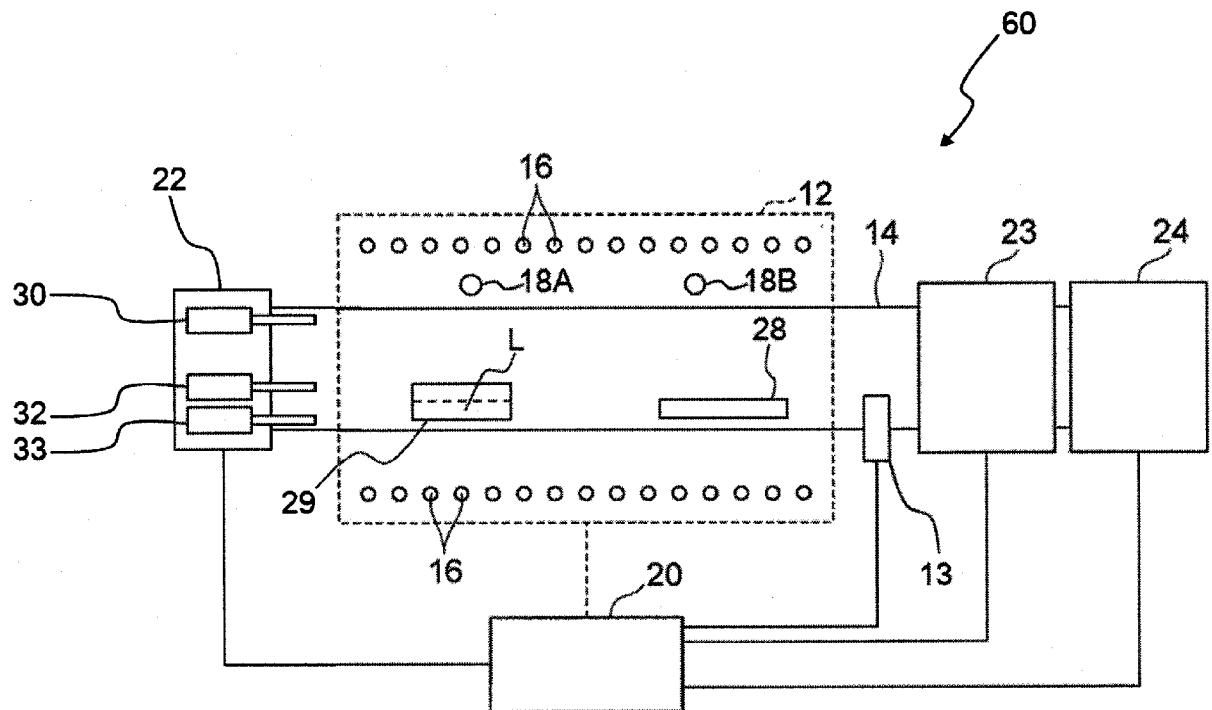
[図2]



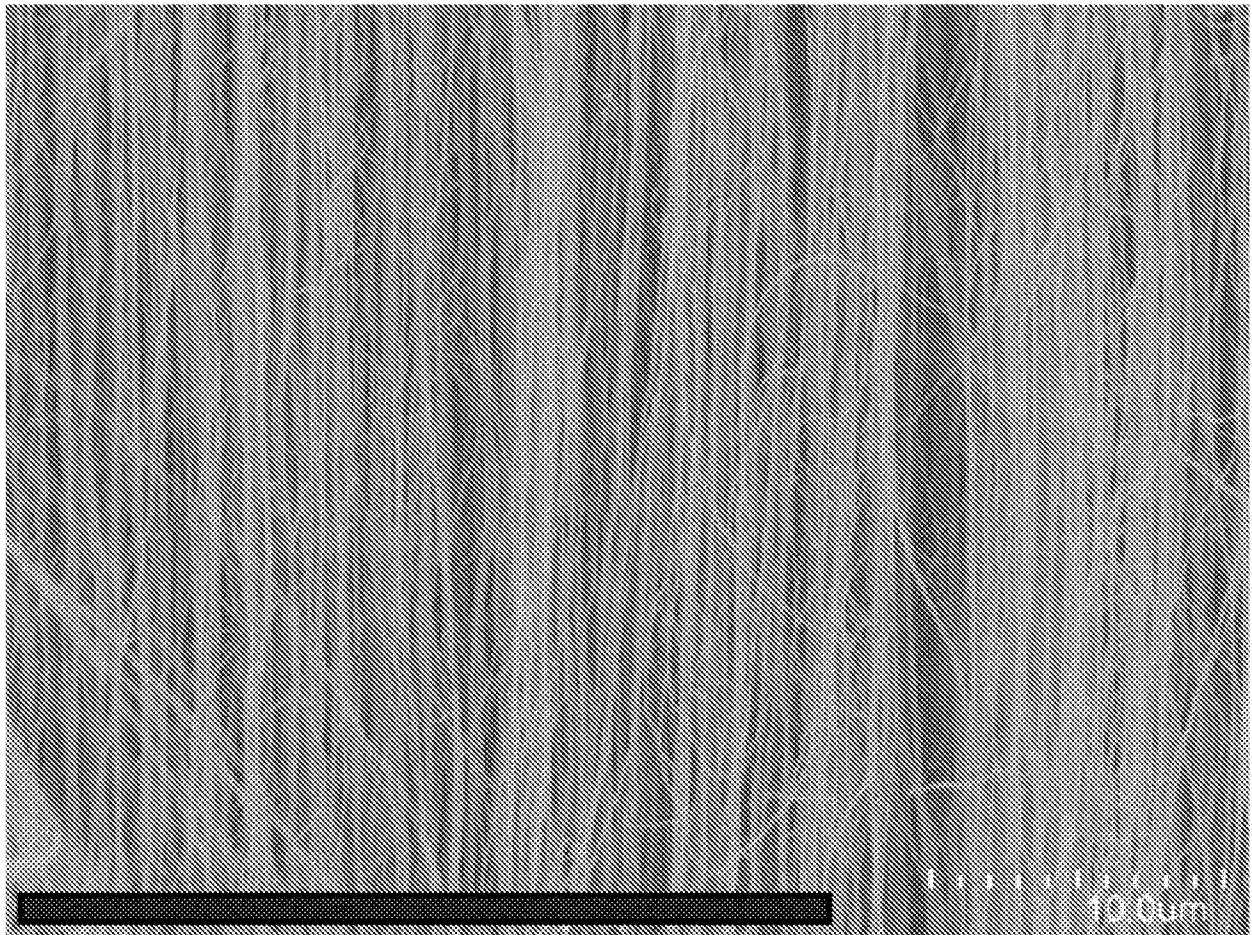
[図3]



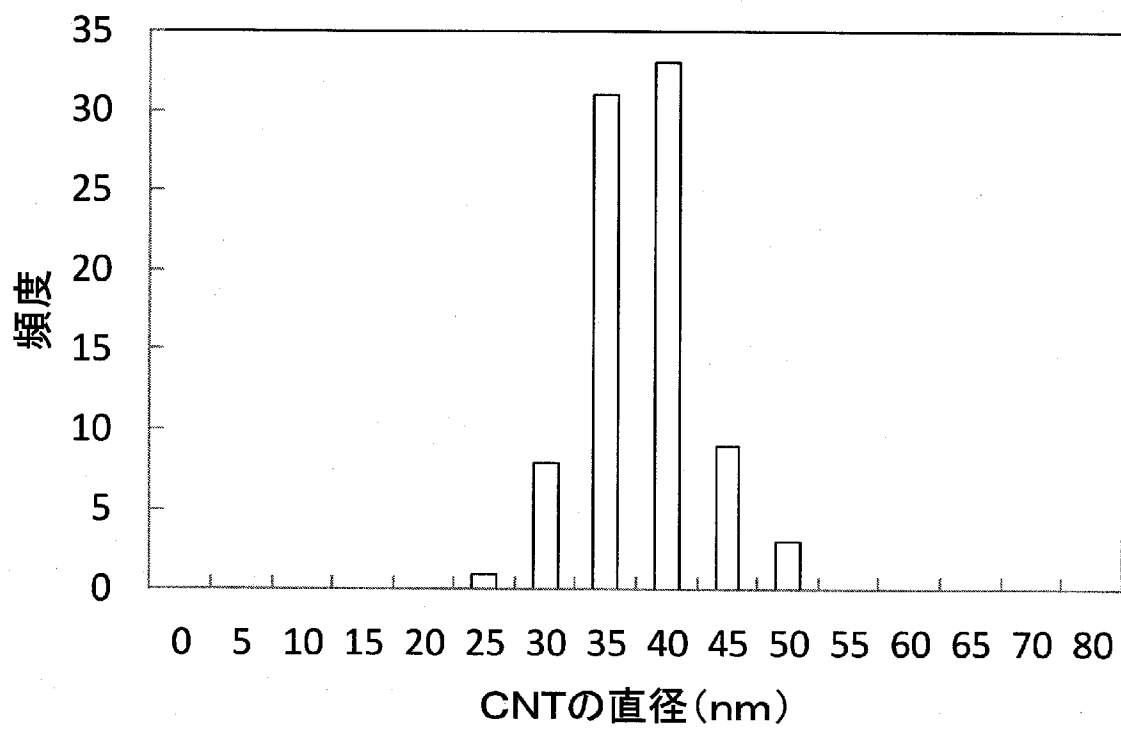
[図4]



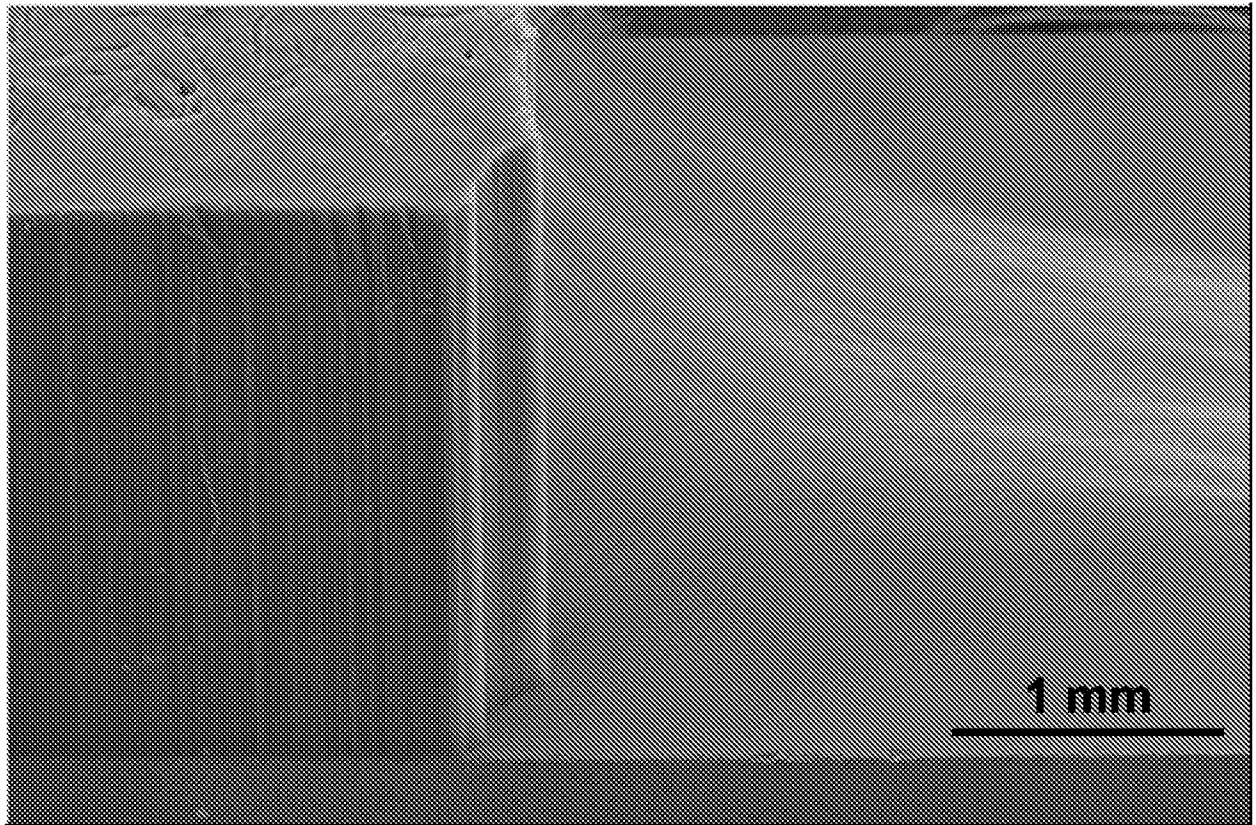
[図5]



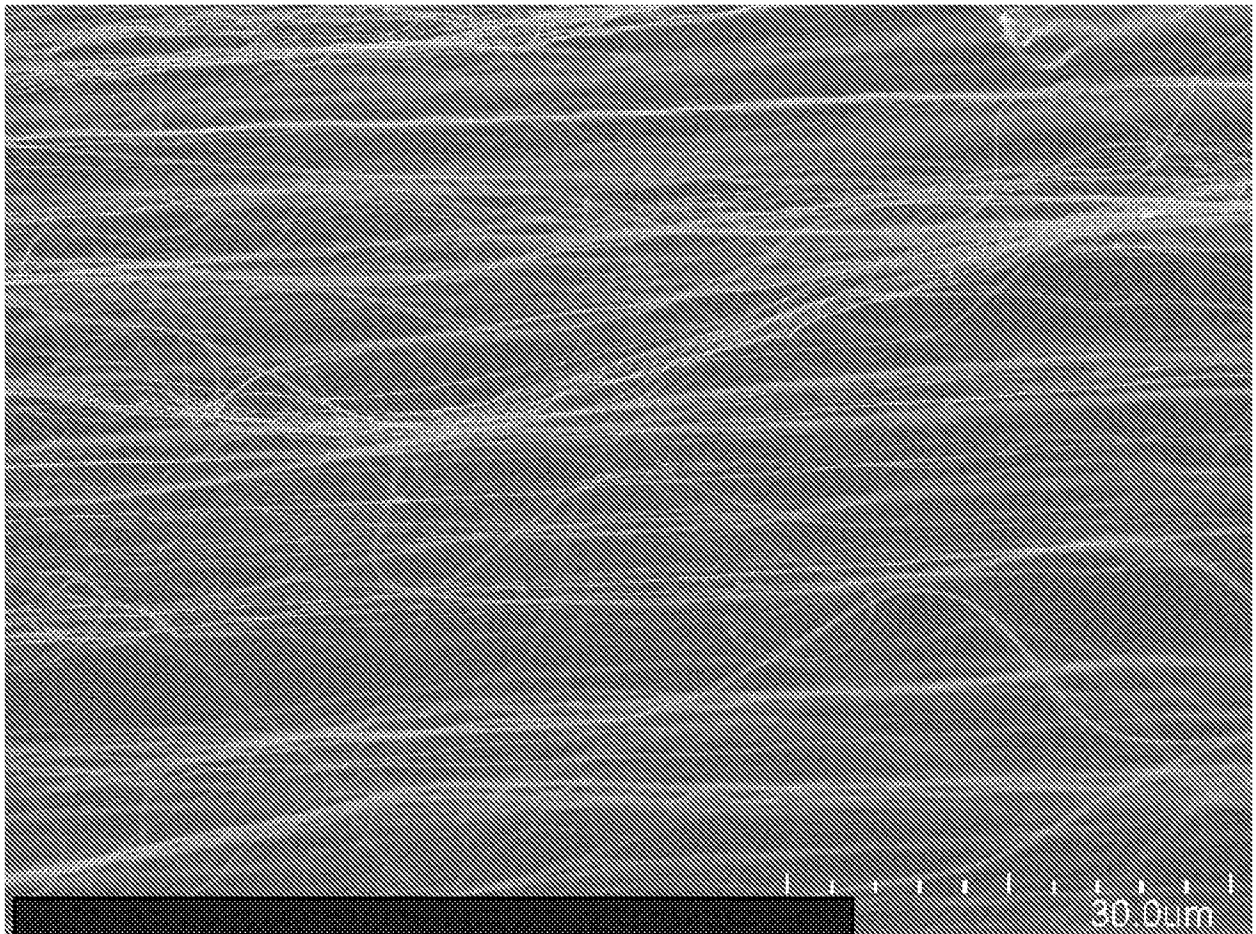
[図6]



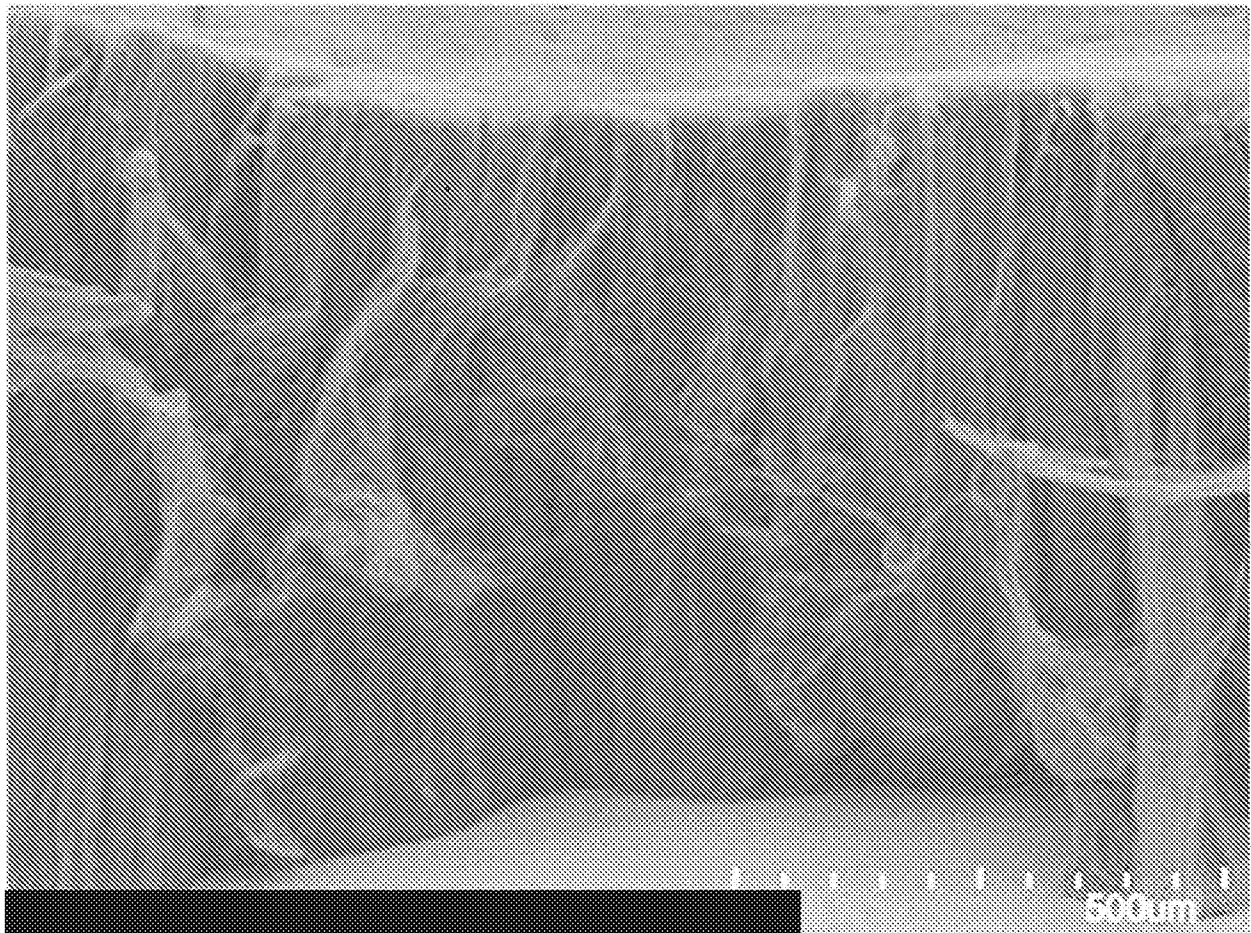
[図7]



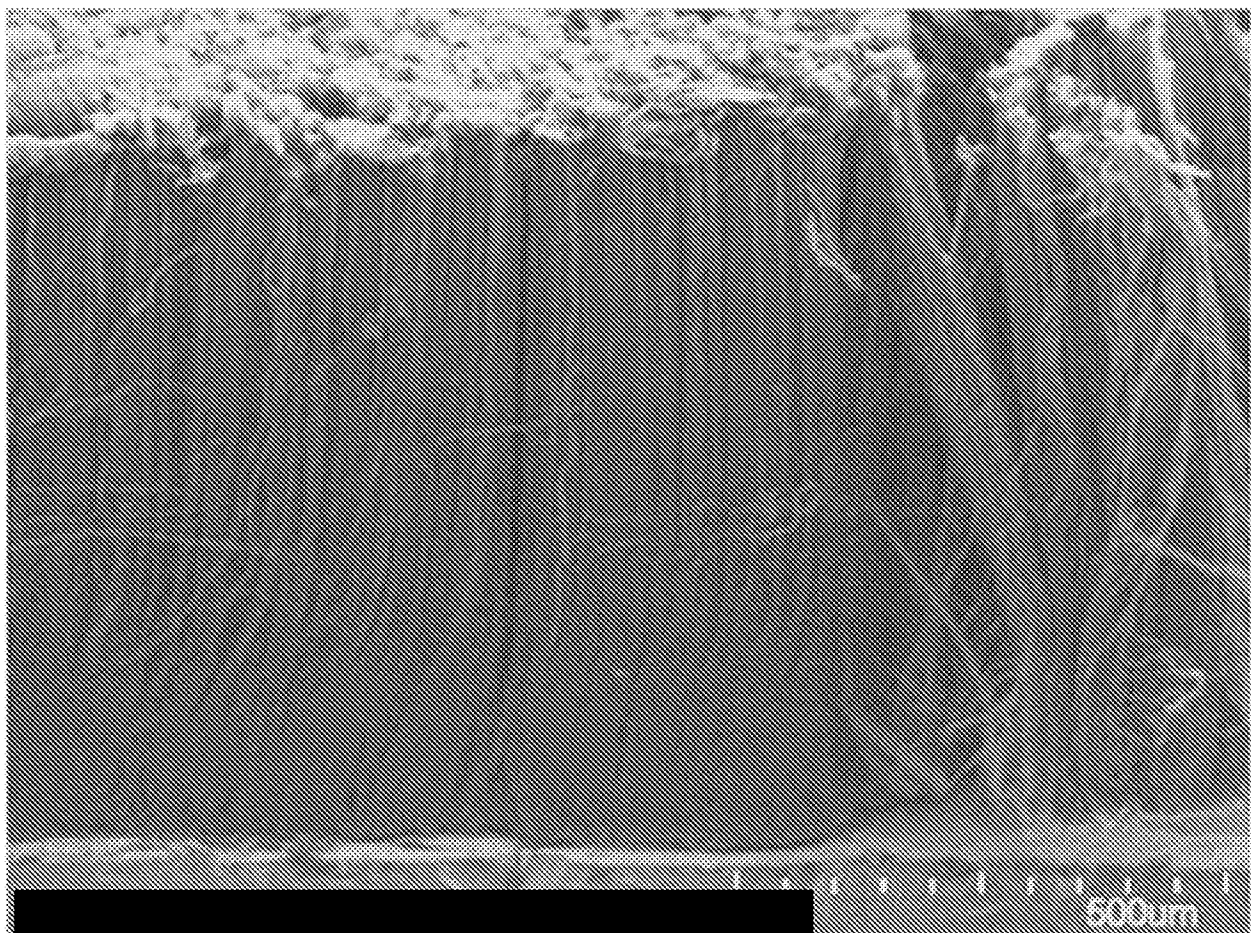
[図8]



[図9]



[図10]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/072652

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B31/02(2006.01) 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

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 | 1996-2014 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2014 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2014 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                 | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X<br>A    | MUSO, S. et al., Growth of vertically aligned carbon nanotubes by CVD by evaporation of carbon precursors, Diamond & Related Materials, 2005, Vol. 14, p. 784-789, 2. Experimental | 7-10<br>1-6, 11-18    |
| A         | WO 2009/107603 A1 (National University Corporation Shizuoka University), 03 September 2009 (03.09.2009), paragraphs [0013] to [0018] & JP 2009-196873 A & US 2011/0008240 A1       | 1-18                  |
| A         | Kagaku Daijiten Henshu Iinkai, Kagaku Daijiten 1, Kyoritsu Shuppan Co., Ltd., 1979, pages 1050 to 1051                                                                             | 1-18                  |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ 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

21 November, 2014 (21.11.14)

Date of mailing of the international search report

02 December, 2014 (02.12.14)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C01B31/02 (2006.01) 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（I P C））

Int.Cl. C01B31/02

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

|             |                     |
|-------------|---------------------|
| 日本国実用新案公報   | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1 9 7 1 - 2 0 1 4 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 4 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 4 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）

JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号     |
|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| X<br>A          | MUSSO, S. et al., Growth of vertically aligned carbon nanotubes by CVD by evaporation of carbon precursors, Diamond & Related Materials, 2005, Vol. 14, p. 784-789, 2. Experimental | 7-10<br>1-6, 11-18 |
| A               | WO 2009/107603 A1 (国立大学法人静岡大学) 2009.09.03, [0013]-[0018] & JP 2009-196873 A & US 2011/0008240 A1                                                                                    | 1-18               |
| A               | 化学大辞典編集委員会, 化学大辞典1, 共立出版株式会社, 1979, p. 1050-1051                                                                                                                                    | 1-18               |

☐ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ 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

2 1 . 1 1 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 2 . 1 2 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）  
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5  
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）

西山 義之

4 G

3 1 2 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6