(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년10월13일
(11) 등록번호 10-1073768
(24) 등록일자 2011년10월07일

(51) Int. Cl.
B82B 3/00 (2006.01) *C01B 31/02* (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01)
(21) 출원번호 10-2010-7006379
(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년04월02일
심사청구일자 2010년07월23일
(85) 번역문제출일자 2010년03월23일
(65) 공개번호 10-2010-0091943
(43) 공개일자 2010년08월19일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2009/056878
(87) 국제공개번호 WO 2009/128349
국제공개일자 2009년10월22일
(30) 우선권주장
JP-P-2008-107327 2008년04월16일 일본(JP)
JP-P-2009-029129 2009년02월10일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
US20040149209 A1*
JP2001220674 A
JP2003238125 A
KR1020070001220 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
내셔날 인스티튜트 오브 어드밴스드 인더스트리얼 사이언스 앤드 테크놀로지
일본 도쿄 100-8921 치요다구 가스미가세키 1-초메 3-1
니폰 제온 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1쵸메 6반 2고
(72) 발명자
시부야 아키요시
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 6반 2고 니폰 제온 가부시키가이샤 내
가와타 게이이치
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 6반 2고 니폰 제온 가부시키가이샤 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
제일특허법인

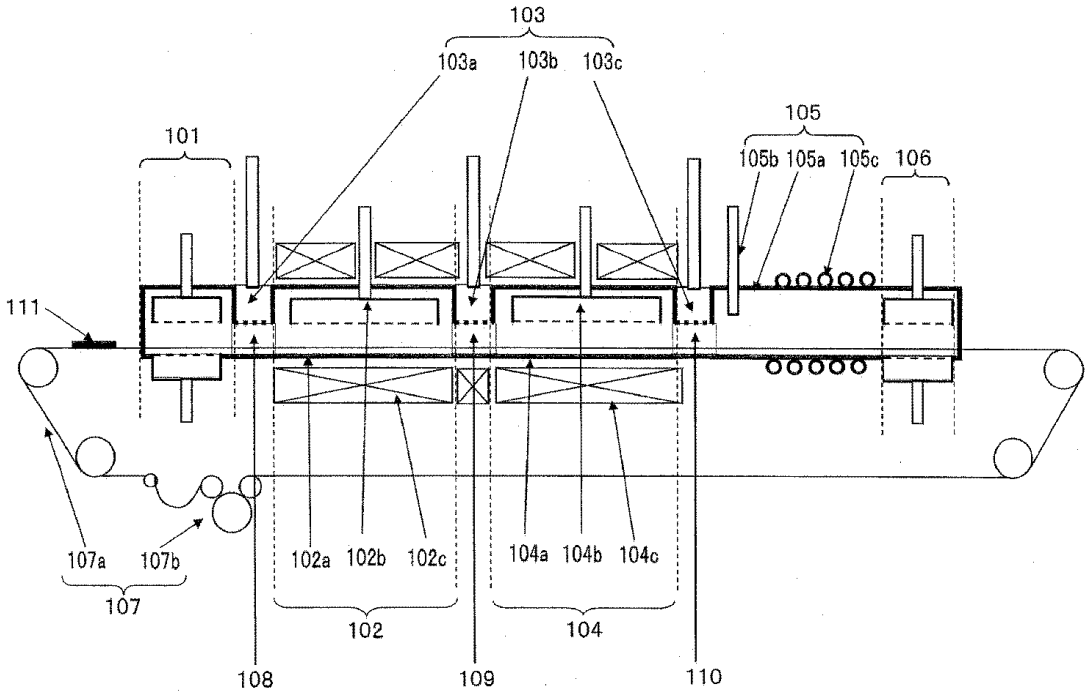
전체 청구항 수 : 총 11 항 심사관 : 박종철

(54) 카본 나노튜브 배향 집합체의 제조 장치 및 제조 방법

(57) 요 약

본 발명의 카본 나노튜브 배향 집합체의 제조 장치는, 표면에 촉매를 갖는 기재 상에 카본 나노튜브 배향 집합체를 성장시키는 카본 나노튜브 배향 집합체의 제조 장치로서, 촉매의 주위 환경을 환원 가스 환경으로 함과 함께 촉매와 환원 가스와의 적어도 하나를 가열하는 포메이션 공정을 실현하는 포메이션 유닛과, 촉매의 주위 환경을 원료 가스 환경으로 함과 함께 촉매와 원료 가스의 적어도 하나를 가열하여 카본 나노튜브 배향 집합체를 성장시키는 성장 공정을 실현하는 성장 유닛과, 적어도 포메이션 유닛으로부터 성장 유닛까지 기재를 반송하는 반송 유닛을 갖는다. 이에 의해, 연속 제조에 있어서의 CNT 배향 집합체의 제조량 저하 및 품질 열화를 방지하는 동시에, 장치 대형화를 용이하게 하는 것으로, CNT 배향 집합체의 제조효율을 향상할 수 있는 제조 장치 및 제조 방법을 제공한다.

대 표 도



(72) 발명자

아라카와 고헤이

일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 6반 2고 니폰 제온 가부시키가이샤 내

하타 겐지

일본 이바라키켄 츠쿠바시 히가시 1쵸메 1반 1고 츠크바 센트럴 5 내셔날 인스티튜트 오브 어드밴스드 인더스트리얼 사이언스 앤드 테크놀로지내

유무라 모토오

일본 이바라키켄 츠쿠바시 히가시 1쵸메 1반 1고 츠크바 센트럴 5 내셔날 인스티튜트 오브 어드밴스드 인더스트리얼 사이언스 앤드 테크놀로지내

특허청구의 범위

청구항 1

표면에 촉매를 갖는 기재 상에 카본 나노튜브 배향 집합체를 성장시키는 카본 나노튜브 배향 집합체의 제조 장치로서,

상기 촉매의 주위 환경을 환원 가스 환경으로 함과 함께 상기 촉매 및 상기 환원 가스중 적어도 하나를 가열하는 포메이션 공정을 실현하는 포메이션 유닛과,

상기 촉매의 주위 환경을 원료 가스 환경으로 함과 함께 상기 촉매 및 상기 원료 가스중 적어도 하나를 가열하여 상기 카본 나노튜브 배향 집합체를 성장시키는 성장 공정을 실현하는 성장 유닛과,

적어도 상기 포메이션 유닛으로부터 상기 성장 유닛까지 상기 기재를 반송하는 반송 유닛을 갖고,

각 유닛의 노 내 공간이 접속부에 의해서 공간적으로 접속되고, 각 유닛의 노 내 공간 내로 가스가 서로 혼입하는 것을 방지하는 가스 혼입 방지 수단을 갖고,

상기 가스 혼입 방지 수단이, 상기 포메이션 유닛 내의 환원 가스 환경 중의 탄소원자 개수 농도를 1×10^{22}개/m^3 이하로 유지하는 수단이고,

상기 성장 유닛에서의 상기 원료 가스 환경이 고탄소 농도 환경이며, 상기 고탄소 농도 환경은 전 유량에 대한 원료 가스의 비율이 2~20%의 성장 분위기인 것을 특징으로 하는 카본 나노튜브 배향 집합체의 제조 장치.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 포메이션 공정을 실현하는 포메이션 유닛은 포메이션 노 및 히터를 포함하고,

상기 성장 공정을 실현하는 성장 유닛은 성장 노 및 히터를 포함하고,

상기 반송 유닛은 적어도 상기 포메이션 노로부터 상기 성장 노까지 상기 기재를 반송하는 구동 장치를 포함하고,

상기 가스 혼입 방지 수단은 게이트 밸브 장치, 불활성 가스를 분사하는 가스 커튼 장치, 또는 가스를 계 밖으로 배출하는 배기 장치인, 카본 나노튜브 배향 집합체의 제조 장치.

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 환원 가스 또는 상기 원료 가스에 노출되는 장치 부품의 적어도 하나가, 내열 합금으로 구성되어 있는 것을 특징으로 하는 카본 나노튜브 배향 집합체의 제조 장치.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 성장 유닛이 촉매 부활 물질 첨가부를 구비하고 있는 것을 특징으로 하는 카본 나노튜브 배향 집합체의 제조 장치.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

냉각 유닛을 갖는 것을 특징으로 하는 카본 나노튜브 배향 집합체의 제조 장치.

청구항 7

표면에 촉매를 갖는 기재 상에 카본 나노튜브 배향 집합체를 성장시키는 카본 나노튜브 배향 집합체의 제조 방법으로서,

상기 촉매의 주위 환경을 환원 가스 환경으로 함과 함께 상기 촉매 및 상기 환원 가스 중 적어도 하나를 가열하는 포메이션 공정을 실현하는 포메이션 유닛과, 상기 촉매의 주위 환경을 원료 가스 환경으로 함과 함께 상기 촉매 및 상기 원료 가스 중 적어도 하나를 가열하여 상기 카본 나노튜브 배향 집합체를 성장시키는 성장 공정을 실현하는 성장 유닛을 이용하여 상기 포메이션 공정과 상기 성장 공정을 실시하며,

각 유닛의 노 내 공간이 접속부에 의해서 공간적으로 접속되고, 가스 혼입 방지 수단을 이용하여 각 유닛의 노 내 공간 내로 가스가 서로 혼입하는 것을 방지하며, 상기 환원 가스 환경 중의 탄소원자 개수 농도가 1×10^{22}개/m^3 이하로 유지되고,

상기 원료 가스 환경이 고탄소 농도 환경이며, 상기 고탄소 농도 환경은 전 유량에 대한 원료 가스 비율이 2~20%의 성장 분위기인 것을 특징으로 하는 카본 나노튜브 배향 집합체의 제조 방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

제 5 항에 있어서,

상기 촉매 부활 물질 첨가부는, 버블러에 의한 공급, 촉매 부활제를 함유한 용액을 기화해서 공급, 기체 그대로의 공급, 또는 고체 촉매 부활제를 액화·기화해서 공급하기 위한, 기화기, 혼합기, 교반기, 희석기, 분무기, 펌프, 또는 컴프레서에 의해 구성되는 것을 특징으로 하는 카본 나노튜브 배향 집합체의 제조 장치.

청구항 11

제 6 항에 있어서,

상기 냉각 유닛은 냉각 노를 갖는 것을 특징으로 하는 카본 나노튜브 배향 집합체의 제조 장치.

청구항 12

제 7 항에 있어서,

상기 원료 가스 환경이 촉매 부활 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 카본 나노튜브 배향 집합체의 제조 방법.

청구항 13

삭제

청구항 14

제 7 항에 있어서,

기재 입구로부터 장치 노 내로 외부 공기가 혼입하는 것을, 입구 퍼지부를 이용하여 방지하는 것을 특징으로 하는 카본 나노튜브 배향 집합체의 제조 방법.

청구항 15

제 7 항에 있어서,

기재 출구로부터 장치 노 내로 외부 공기가 혼입하는 것을, 출구 퍼지부를 이용하여 방지하는 것을 특징으로 하

는 카본 나노튜브 배향 집합체의 제조 방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 카본 나노튜브 배향 집합체의 제조 장치에 관한 것이며, 연속 제조시에 있어서의 품질 열화를 수반하는 일 없이 제조 효율을 현저히 향상시킬 수 있는 카본 나노튜브 배향 집합체의 제조 장치 및 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 카본 나노튜브(이하, CNT라고도 한다)는, 탄소원자가 평면적으로 육각 형상으로 배치되어 구성된 탄소 시트가 원통 형상으로 닫힌 구조를 갖는 탄소 구조체이다. 이 CNT에는, 다층의 것이나 단층의 것이 있지만, 어느 것이나 그 역학적 강도, 광학 특성, 전기 특성, 열 특성, 분자 흡착 기능 등의 면에서, 전자 디바이스 재료, 광학 소자 재료, 도전성 재료 등의 기능성 재료로서의 전개가 기대되고 있다.

[0003] CNT 중에서도 단층 CNT는, 전기적 특성(매우 높은 전류 밀도), 열적 특성(다이아몬드에 필적하는 열전도도), 광학 특성(광통신대 파장 영역에서의 발광), 수소 저장 능력, 및 금속 촉매 담지 능력 등의 각종 특성이 우수하면서, 반도체와 금속의 양 특성을 갖추고 있기 때문에, 나노 전자 디바이스, 나노 광학 소자, 및 에너지 저장체 등의 재료로서 주목되고 있다.

[0004] 이들 용도에 CNT를 유효하게 이용하는 경우, 복수 개의 CNT가 특정한 방향으로 배향하여 집합된 다발상(束狀), 막상(膜狀), 또는 괴상(塊狀)의 집합체를 이루고, 그 CNT 집합체가 전기·전자적 및 광학적 등의 기능성을 발휘하는 것이 바람직하다. 또한, CNT 집합체는 그 길이(높이)가 한층 더 큰 것이 바람직하다. 이러한 배향한 CNT 집합체가 만들어지면, CNT의 응용 분야가 비약적으로 확대될 것으로 예측된다.

[0005] 이 CNT의 제조 방법의 하나로, 화학기상성장법(이하, CVD법으로도 칭한다)이 알려져 있다(특허 문헌 1 등을 참조 바람). 이 방법은, 약 500℃ 내지 1,000℃의 고온 분위기 하에서, 탄소를 포함하는 가스(이하, 원료 가스로 칭함)를 촉매의 금속 미립자와 접촉시키는 것을 특징으로 하고 있고, 촉매의 종류나 배치, 또는 탄소화합물의 종류나 반응 조건이라는 태양을 여러 가지로 변화시킨 중에서 CNT의 제조가 가능하고, CNT를 대량으로 제조하는 데 적합한 것으로 주목되고 있다. 또한 이 CVD법은, 단층 카본 나노튜브(SWCNT)와 다층 카본 나노튜브(MWCNT)의 어느 것이나 제조 가능하면서, 촉매를 담지한 기판을 이용함으로써 기판면에 수직으로 배향한 다수의 CNT를 제조할 수 있다는 이점을 갖추고 있다.

[0006] CVD법에 있어서의 CNT 합성 공정은 포메이션 공정과 성장 공정의 2개의 공정으로 나누어 실시되는 것도 있다. 그 경우, 포메이션 공정에서 기판에 담지된 금속 촉매는 고온의 수소 가스(이하, 환원 가스로 칭함)에 노출되는 것으로 환원되고, 그 후의 성장 공정에서 촉매 부활(賦活) 물질을 포함하는 원료 가스를 촉매에 접촉시키는 것으로 CNT를 성장시킨다. 이러한 포메이션 공정과 성장 공정을 실행하는 경우에, 환원된 촉매가 포메이션 공정과 성장 공정 사이에서 외기에 노출되지 않기 때문에, 포메이션 공정과 성장 공정은 동일 노(爐) 내에서 실시된다.

[0007] 보통의 CVD법에서는, CNT의 합성 과정에서 발생하는 탄소계 불순물이 촉매 미립자를 피복하여, 촉매가 쉽게 실활하고, CNT가 효율적으로 성장할 수 없다. 그 때문에, CVD 시의 원료 가스의 부피 분율을 0.1 내지 1% 정도로 억제한 저탄소 농도 분위기에서 합성을 하는 것이 일반적이다. 원료 가스의 공급량과 CNT의 제조량은 비례하기 때문에, 될 수 있는 한 높은 탄소 농도 분위기에서 합성을 하는 것이 제조 효율의 향상으로 직결된다.

[0008] 최근 들어, CVD법에 있어서, 원료 가스와 함께 물 등의 촉매 부활 물질을 촉매에 접촉시키는 것에 의해, 촉매의 활성 및 수명을 현저히 증대시킨 기술(이하, 슈퍼 그로스법으로 칭함. 비특허 문헌 1을 참조하기 바람)이 제안되고 있다. 촉매 부활 물질은 촉매 미립자를 덮은 탄소계 불순물을 제거하여 촉매의 표면을 청정화하는 효과가 있다고 생각되며, 그것에 의하여, 현저히 촉매의 활성이 향상되는 동시에 수명이 연장된다고 생각되고 있다. 그 때문에, 통상에서는 촉매가 실활하여 버리는 고탄소농도 환경(CVD 시의 원료 가스의 부피 분율을 2 내지 20% 정도)에서도 촉매 활성이 없어지지 않고, CNT의 제조 효율을 현저히 향상하는 것에 성공하고 있다. 촉매를 담지한 기판에 슈퍼 그로스법을 적용하는 것으로 합성되는 CNT는, 비표면적이 높고, 개개의 CNT가 규칙적인 방향으로 배향하여 모인 집합체를 형성하고 있어, 또한 부피밀도가 낮다는 특징을 가지고 있다(이하, CNT 배향 집합

체로 칭함).

[0009] 종래, CNT 집합체는, 매우 종횡비가 높은 일차원의 가늘고 긴 유연성이 있는 물질이며, 또한 강한 반데르발스 힘 때문에, 무질서·무배향이고 비표면적이 작은 집합체를 구성하기 쉽다. 그리고, 일단 무질서·무배향이 된 집합체의 배향성을 재구축하는 것은 매우 곤란하기 때문에, 성형 가공성을 가지는 고 비표면적의 배향성을 가진 CNT 집합체의 제조는 곤란했다. 그러나, 슈퍼 그로스법에 의해서, 비표면적이 높고, 배향성을 가지며, 또한 다양한 형태·형상으로의 성형 가공성을 가지는 CNT 배향 집합체의 제조를 할 수 있게 되어, 물질·에너지 저장 재료로서, 슈퍼 캐패시터의 전극이나 지향성을 가지는 전열·방열 재료 등의 다양한 용도에 응용할 수 있다고 생각되고 있다.

[0010] 종래, CVD법에 의한 CNT의 연속 제조를 실현시키기 위한 제조 장치로서, 다양한 제안이 이루어지고 있고, 예컨대, 컨베이어 벨트나 턴테이블 등의 반송 수단을 이용하여 연속적으로 합성 노 내에 기재를 반송하는 방법이 알려져 있다(특허문헌 2 내지 4를 참조 바람). 그러나, 슈퍼 그로스법을 이용하여 CNT 배향 집합체를 연속 제조하는 경우에는, 종래의 합성법에는 없던 고 탄소 환경 하 및/또는 촉매 부활 물질로부터 유래되는 특유의 기술과제가 발생하는 것이 밝혀졌다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 일본 공개 특허 공보 「특허 공개 2003-171108호 공보 (공개일: 2003년 6월 17일)」

(특허문헌 0002) 일본 공개 특허 공보 「특허 공개 2006-16232호 공보 (공개일: 2006년 1월 19일)」

(특허문헌 0003) 일본 공개 특허 공보 「특허 공개 2007-91556호 공보 (공개일: 2007년 4월 12일)」

(특허문헌 0004) 일본 공개 특허 공보 「특허 공개 2007-92152호 공보 (공개일: 2007년 4월 12일)」

비특허문헌

[0012] (비특허문헌 0001) Kenji Hata et al, Water-Assisted Highly Efficient Synthesis of Impurity-Free Single-Walled Carbon Nanotubes, SCIENCE, 2004.11.19, VOl.30 6, p.1362-1364

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 슈퍼 그로스법에 의한 CNT 배향 집합체의 제조를 실시하면, 노 내벽 면에 비정질 카본이나 흑연 등의 CNT 이외의 탄소계 부생물(이하, 탄소 오염)이 상당히 대량으로 부착된다. 이것은 슈퍼 그로스법에 있어서의 원료 가스 환경이 고탄소농도 환경인 것에서 유래하지만, 이 탄소 오염의 부착은 연속적으로 제조를 실시하는 것에 의해 보다 현저하게 된다. 연속 제조에 의해서 노 내에 어느 정도 양의 탄소 오염이 축적하면, CNT 배향 집합체의 제조량 저하 및 품질 열화가 생긴다는 문제가 경험적으로 알려져 있었다.

[0014] 종래, 이 문제는 노 내에 산소 함유 가스(공기)를 도입하여 가열하고, 탄소 오염을 가스화함으로써 제거하는 방법(이후, 공기 가열 클리닝으로 칭함)에 의해서 해결되어 왔지만, 이 작업을 하는 것에 따라 제조가 중단되어 버려, 제조 효율이 저하된다는 문제가 발생하고 있었다.

[0015] 또한, 이러한 공기 가열 클리닝은, 화로 벽이 석영으로 구성되어 있는 경우는 유효하지만, 내열 합금 등의 금속으로 구성된 경우에는 문제가 있어, 실시할 수 없다. 공기 가열 클리닝은 화로 벽 표면을 산화하여, 금속 산화물 스케일의 발생을 야기하기 때문이다. 특히, 한번 침탄된 내열 합금의 내산화성은 현저히 저하된다. 슈퍼 그로스법의 성장 공정 조건은 고탄소 환경이기 때문에, 화로 벽 표면은 더욱 침탄되기 쉽고, 그 내산화성은 현저히 저하된다. 침탄된 화로 벽에 대하여 공기 가열 클리닝을 실시하면, 비정질 카본 및 흑연 등의 탄소계 부생물은 가스화되어 제거되지만, 화로 벽 표면은 산화되어, 금속 산화물의 스케일이 화로 벽 표면에 발생·박리

한다. 산화된 노 내에서 제조를 하면, 산화된 벽면 및 금속 산화물 스케일에 탄소가 대량으로 부착하게 되어, 현저히 CNT 배향 집합체의 제조량 저하 및 품질 열화를 초래하는 것이 밝혀져 있다.

[0016] 석영은 고온에서 안정하며, 불순물의 방출도 적다는 성질을 가지기 때문에, CNT 합성 화로의 벽재로서 잘 사용되고 있지만, 가공의 정밀도 및 자유도가 높지 않고, 또한 충격에 의해 파손되기 쉽다는 결점을 갖고 있다. CNT의 제조 효율을 더 한층 향상시키기 위해서는 합성 화로를 대형화하는 것이 유효한 방법의 하나이지만, 석영은 상기와 같은 문제를 가지고 있기 때문에, 장치의 대형화가 매우 곤란하다. 그러나, 벽재로서 금속을 이용하면 공기 가열 클리닝이 적용될 수 없기 때문에, 연속 제조시에서의 CNT 배향 집합체의 제조량 저하 및 품질 열화의 문제를 해결할 수 없다.

[0017] 노 내의 탄소 오염이 CNT 배향 집합체의 제조량 저하 및 품질 열화를 야기하는 메커니즘으로서 이하의 2개를 주된 원인으로 추측하고 있다.

[0018] (1) 포메이션 공정에서의 환원 가스와 탄소 오염의 화학 반응

[0019] 포메이션 공정과 성장 공정이 동일 노 내에서 연속으로 반복 실시되기 때문에, 성장 공정에서 화로 벽에 부착한 탄소 오염은, 포메이션 공정 시에 있어서는 환원 가스에 노출되게 된다. 800℃ 정도의 고온 하에서는 탄소 오염과 환원 가스 중의 수소가 화학 반응을 일으켜 탄화수소 가스(주로는 메테인 가스)를 발생시킨다. 화로 벽에 부착하는 탄소 오염이 증가하면, 그것에 의하여 발생하는 탄화수소 가스의 양도 증가하기 때문에 CNT 성장에 필요한 촉매의 환원을 저해하기 시작하여, CNT 배향 집합체의 제조량 저하 및 품질 열화를 야기한다.

[0020] (2) 성장 공정에서의 촉매 부활 물질과 탄소 오염의 화학 반응

[0021] 화로 벽에 부착한 탄소 오염은, 성장 공정 시에 있어서는 촉매 부활 물질과 접촉하게 된다. 800℃ 정도의 고온 하에서는 탄소 오염과 촉매 부활 물질이 화학 반응을 일으켜 일산화탄소 및 이산화탄소 등의 저탄소수의 산소 함유 화합물을 발생시킨다. 화로 벽에 부착하는 탄소 오염이 축적하면, 그것에 의하여 탄소 오염과 화학 반응을 하는 촉매 부활 물질의 양도 증가하여, 원료 가스 환경의 가스 조성은 CNT 성장에 알맞은 조건으로부터 벗어나 버려, CNT 배향 집합체의 제조량 저하 및 품질 열화를 야기한다.

[0022] 본 발명은 이러한 종래 기술의 부적당함을 해소하도록 고안된 것이며, 그 주된 목적은, 연속 제조에 있어서의 CNT 배향 집합체의 제조량의 저하 및 품질의 열화를 방지하는 동시에 장치 대형화를 용이하게 하는 것으로, CNT 배향 집합체의 제조 효율을 향상할 수 있는 제조 장치 및 제조 방법을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0023] 이러한 목적을 달성하기 위해, 본 발명의 예시적 측면으로서의 카본 나노튜브 배향 집합체의 제조 장치는, 표면에 촉매를 갖는 기재 상에 카본 나노튜브 배향 집합체를 성장시키는 카본 나노튜브 배향 집합체의 제조 장치로서, 촉매의 주위 환경을 환원 가스 환경으로 함과 함께 촉매 및 환원 가스 중 적어도 하나를 가열하는 포메이션 공정을 실현하는 포메이션 유닛과, 촉매의 주위 환경을 원료 가스 환경으로 함과 함께 촉매 및 원료 가스 중 적어도 하나를 가열하여, 카본 나노튜브 배향 집합체를 성장시키는 성장 공정을 실현하는 성장 유닛과, 적어도 포메이션 유닛으로부터 성장 유닛까지 기재를 반송하는 반송 유닛을 갖는 것을 특징으로 한다.

[0024] 여기서, 각 유닛의 노 내 공간이 접속부에 의해서 공간적으로 접속되고, 각 유닛의 노 내 공간 내로 가스가 서로 혼입하는 것을 방지하는 가스 혼입 방지 수단을 갖고 있어도 좋다.

[0025] 가스 혼입 방지 수단이, 포메이션 유닛 내의 환원 가스 환경 중의 탄소 원자 개수 농도 5×10^{22}개/m^3 이하로 유지하는 수단이어도 좋다.

[0026] 그 카본 나노튜브 배향 집합체의 제조 장치에 있어서, 환원 가스 또는 원료 가스에 노출되는 장치 부품의 적어도 하나가, 내열 합금으로 구성되어 있어도 좋다. 성장 유닛이, 촉매 부활 물질 첨가부를 구비하고 있어도 좋다. 카본 나노튜브 배향 집합체의 제조 장치가 냉각 유닛을 가져도 좋다.

[0027] 본 발명의 다른 예시적 측면으로서의 카본 나노튜브 배향 집합체의 제조 방법은, 표면에 촉매를 갖는 기재 상에 카본 나노튜브 배향 집합체를 성장시키는 카본 나노튜브 배향 집합체의 제조 방법으로서, 촉매의 주위 환경을 환원 가스 환경으로 함과 함께 촉매 및 환원 가스 중 적어도 하나를 가열하는 포메이션 공정을 실현하는 포메이션 유닛과, 촉매의 주위 환경을 원료 가스 환경으로 함과 함께 촉매 및 원료 가스 중 적어도 하나를 가열하여 카본 나노튜브 배향 집합체를 성장시키는 성장 공정을 실현하는 성장 유닛을 이용하여, 포메이션 유닛에 있어서

의 포메이션 공정과, 성장 유닛에 있어서의 성장 공정을 실시하는 것을 특징으로 한다.

[0028] 그 카본 나노튜브 배향 집합체의 제조 방법에 있어서, 환원 가스 환경 중의 탄소원자 개수 농도가 5×10^{22}개/m^3 이하로 유지되고 있어도 좋다. 원료 가스 환경이 고탄소농도 환경이고, 또한 촉매 부활 물질을 포함하여도 좋다.

[0029] 본 발명의 추가적인 목적 또는 그 밖의 특징은, 이하 첨부 도면을 참조하여 설명되는 바람직한 실시의 형태에 의해서 명확히 될 것이다.

발명의 효과

[0030] 포메이션 공정을 실현하는 유닛과 성장 공정을 실현하는 유닛을 각각 따로따로 설치함으로써 포메이션 노 내벽에 탄소 오염이 부착하는 것이 방지되기 때문에, 연속 제조에 있어서도 포메이션 공정이 저해되지 않고, CNT 배향 집합체의 제조량의 저하 및 품질의 열화를 막을 수 있다. 또한, 포메이션 노 내 공간측으로 원료 가스가 혼입되면, 포메이션 공정에서의 촉매의 환원이 저해된다. 따라서, 가스 혼입 방지 수단에 의해서 환원 가스 환경 중의 탄소원자 개수 농도가 5×10^{22}개/m^3 이하로 유지되기 때문에, 포메이션 공정에서의 촉매의 환원이 저해되지 않고, CNT 배향 집합체의 제조량 및 품질이 유지된다.

[0031] 또한, 환원 가스 또는 원료 가스에 노출되는 장치 부품의 적어도 하나가 내열 합금으로 구성되어 있는 것에 의해, 제조 장치의 대용량화가 용이하게 되어, CNT의 양산화를 추진함에 막대한 효과를 가져올 수 있다.

[0032] 또한, 촉매의 주위 환경에 촉매 부활 물질을 첨가함으로써, 촉매 활성의 유지와, CNT의 성장 속도를 향상시키는 것과, 연속 제조시의 CNT 배향 집합체의 제조량의 저하 및 품질의 열화를 방지하는 것을 양립시킬 수 있다.

[0033] 또한, 성장 공정의 다음 공정으로서 기재를 냉각하는 냉각 공정을 실현하는 냉각 유닛을 추가함으로써, CNT, 촉매, 기재의 산화를 방지하여, CNT 배향 집합체의 제조량 저하 및 품질 열화를 막을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0034] 도 1은 본 발명의 제조 장치예 1에 따른 제조 장치의 개략적인 구성을 나타내는 블록 구성도이다.

도 2는 본 발명의 제조 장치예 2에 따른 제조 장치의 개략적인 구성을 나타내는 블록 구성도이다.

도 3은 본 발명의 검증예 2에서 이용한 제조 장치의 개략적인 구성을 나타내는 블록도이다.

도 4는 본 발명의 검증예 3에 따른 실험 결과를 나타내는 그래프이다.

도 5는 본 발명의 검증예 4에 따른 실험 결과를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035] 이하에 본 발명을 실시하기 위한 최선의 형태에 대하여 상세히 설명한다.

[0036] (CNT 배향 집합체)

[0037] 본 발명에서 제조되는 CNT 배향 집합체란, 기재로부터 성장한 다수의 CNT가 특정한 방향으로 배향한 구조체를 말한다. CNT 배향 집합체의 바람직한 비표면적은, CNT가 주로 미개구(未開口)인 것에 있어서는, 600m^2/g 이상이며, CNT가 주로 개구(開口)한 것에 있어서는, 1300m^2/g 이상이다. 비표면적 600m^2/g 이상의 미개구인 것, 또는 1300m^2/g 이상의 개구한 것은 금속 등의 불순물, 또는 탄소 불순물이 적기 때문에(예컨대, 중량의 수십 퍼센트(40% 정도) 이하) 바람직하다.

[0038] 중량 밀도는 0.002g/cm^3 내지 0.2g/cm^3이다. 중량 밀도가 0.2g/cm^3에 못 미치면, CNT 배향 집합체를 구성하는 CNT끼리의 결합이 약해지기 때문에, CNT 배향 집합체를 용매 등에 교반했을 때에, 균질하게 분산시키는 것이 용이하게 된다. 즉, 중량 밀도를 0.2g/cm^3 이하로 하는 것에 의해, 균질한 분산액을 얻는 것이 용이하게 된다. 또한, 중량 밀도를 0.002g/cm^3 이상으로 하는 것에 의해, CNT 배향 집합체의 일체성을 향상시켜, 흩어지기 어려워지므로 취급이 용이하게 된다.

[0039] CNT 배향 집합체가 배향성 및 고 비표면적을 나타내기 위해서는, CNT 배향 집합체의 높이(길이)는 10㎛ 이상

10cm 이하의 범위에 있는 것이 바람직하다. 높이를 10㎛ 이상으로 하는 것에 따라 배향성이 향상한다. 또한, 높이를 10cm 이하로 하는 것에 의해, 생성을 단시간으로 할 수 있기 때문에 탄소계 불순물의 부착을 억제하여, 비표면적을 향상시킬 수 있다.

[0040] (기재)

[0041] 기재는 그 표면에 카본 나노튜브의 촉매를 담지할 수 있는 부재이며, 400℃ 이상의 고온에서도 형상을 유지할 수 있고, CNT의 제조에 실적이 있는 것이면 적절한 것을 이용할 수 있다. 재질로서는, 철, 니켈, 크롬, 몰리브덴, 텅스텐, 타이타늄, 알루미늄, 망간, 코발트, 구리, 은, 금, 백금, 니오븀, 탄탈, 아연, 게르마늄 및 안티몬 등의 금속, 및 이들 금속, 납, 갈륨, 인듐을 포함하는 합금 및 산화물, 또는 실리콘, 석영, 유리, 마이카, 흑연, 및 다이아몬드 등의 비금속, 및 세라믹 등을 들 수 있다. 금속 재료는 실리콘 및 세라믹과 비교하여 저비용이므로 바람직하고, 특히 Fe-Cr(철-크롬) 합금, Fe-Ni(철-니켈) 합금, Fe-Cr-Ni(철-크롬-니켈) 합금 등이 적합하다.

[0042] 기재의 태양으로서는, 평판상 이외에, 박막상, 블록상 또는 분말상 등이어도 좋지만, 특히 부피에 비하여 표면적을 크게 취할 수 있는 태양이 대량으로 제조하는 경우에 있어서 유리하다.

[0043] (침탄 방지층)

[0044] 이 기재의 표면 및 이면중 적어도 어느 하나에는, 침탄 방지층이 형성될 수도 있다. 물론, 표면 및 이면의 양면에 침탄 방지층이 형성되어 있는 것이 바람직하다. 이 침탄 방지층은, 카본 나노튜브의 생성 공정에서, 기재가 침탄되어 변형되는 것을 방지하기 위한 보호층이다.

[0045] 침탄 방지층은, 금속 또는 세라믹 재료에 의해서 구성되는 것이 바람직하고, 특히 침탄 방지 효과가 높은 세라믹 재료인 것이 바람직하다. 금속으로서는, 구리 및 알루미늄 등을 들 수 있다. 세라믹 재료로서는, 예컨대 산화알루미늄, 산화규소, 산화지르코늄, 산화마그네슘, 산화타이타늄, 실리카알루미나, 산화크롬, 산화붕소, 산화칼슘, 산화아연 등의 산화물, 질화알루미늄, 질화규소 등의 질화물을 들 수 있고, 그 중에서도 침탄 방지 효과가 높은 것으로부터, 산화알루미늄, 산화규소가 바람직하다.

[0046] (촉매)

[0047] 기재 또는 침탄 방지층 상에는 촉매가 담지되어 있다. 촉매로서는 지금까지의 CNT의 제조에 실적이 있는 것이면 적절한 것을 이용할 수 있고, 예컨대 철, 니켈, 코발트, 몰리브덴, 및 이들의 염화물 및 합금, 또한 이들이 추가로 알루미늄, 알루미나, 티타니아, 질화타이타늄, 산화실리콘과 복합화, 또한 층상으로 되어 있어도 좋다. 예컨대, 철-몰리브덴 박막, 알루미나-철 박막, 알루미나-코발트 박막, 및 알루미나-철-몰리브덴 박막, 알루미늄-철 박막, 알루미늄-철-몰리브덴 박막 등을 예시할 수 있다. 촉매의 존재량으로서는, 지금까지의 CNT의 제조에 실적이 있는 양이면 그 범위에서 사용할 수 있고, 예컨대 철을 이용하는 경우, 제막 두께는 0.1nm 이상 100nm 이하가 바람직하고, 0.5nm 이상 5nm 이하가 더욱 바람직하고, 0.8nm 이상 2nm 이하가 특히 바람직하다.

[0048] 기재 표면에의 촉매의 형성은, 웨트(wet) 프로세스 또는 드라이(dry) 프로세스의 어느 것을 적용할 수도 있다. 구체적으로는, 스퍼터링 증착법이나, 금속 미립자를 적당한 용매에 분산시킨 액체의 도포·소성법 등을 적용할 수 있다. 또한, 주지의 포토리소그라피나 나노 임프린팅 등을 적용한 패터닝을 병용하여 촉매를 임의의 형상으로 할 수 있다.

[0049] 본 발명의 제조 방법에 있어서는, 기판 상에 성막하는 촉매의 패터닝 및 CNT의 성장 시간에 의해, 박막상, 원주상, 각기둥상 및 그 밖의 복잡한 형상을 한 것 등, CNT 배향 집합체의 형상을 임의로 제어할 수 있다. 특히 박막상의 CNT 배향 집합체는, 그 길이 및 폭 치수에 비교하여 두께(높이) 치수가 극단적으로 작지만, 길이 및 폭 치수는 촉매의 패터닝에 의해서 임의로 제어 가능하고, 두께 치수는 CNT 배향 집합체를 구성하는 각 CNT의 성장 시간에 의해서 임의로 제어 가능하다.

[0050] (환원 가스)

[0051] 환원 가스는, 일반적으로는 촉매의 환원, 촉매의 CNT의 성장에 적합한 상태의 미립자화 촉진, 촉매의 활성 향상의 적어도 하나의 효과를 가지는, 성장 온도에 있어서 기체상의 가스이다. 지금까지의 CNT의 제조에 실적이 있는 것이면 적절한 것을 이용할 수 있지만, 전형적으로는 환원성을 갖는 가스이며, 예컨대 수소 가스, 암모니아, 수증기 및 그들의 혼합 가스를 적용할 수 있다. 또한, 수소 가스를 헬륨 가스, 아르곤 가스, 질소 가스 등의 불활성 가스와 혼합한 혼합가스라도 좋다. 환원 가스는, 일반적으로는 포메이션 공정에서 이용하지만, 적절히

성장 공정에 사용할 수 있다.

[0052] (원료 가스)

[0053] 본 발명에 있어서 CNT의 생성에 이용하는 원료로서는, 지금까지의 CNT의 제조에 실적이 있는 것이면 적절한 것을 이용할 수 있고, 일반적으로는 성장 온도에 있어서 원료 탄소원을 갖는 가스이다. 그 중에서도 메테인, 에테인, 에틸렌, 프로페인, 뷰테인, 펜테인, 헥세인, 헵테인프로필렌, 및 아세틸렌 등의 탄화수소가 적합하다. 이 밖에도, 메탄올, 에탄올 등의 저급 알코올이나, 아세톤, 일산화탄소 등의 저탄소수의 산소 함유 화합물이어도 좋다. 이들의 혼합물도 사용 가능하다. 또한, 이 원료 가스는 불활성 가스로 희석되어 있어도 좋다.

[0054] (불활성 가스)

[0055] 불활성 가스로서는, CNT가 성장하는 온도에서 불활성이며, 성장하는 CNT와 반응하지 않는 가스이면 좋고, 지금까지의 CNT의 제조에 실적이 있는 것이면 적절한 것을 이용할 수 있지만, 헬륨, 아르곤, 수소, 질소, 네온, 크립톤 및 염소 등, 및 이들의 혼합 가스를 예시할 수 있고, 특히 질소, 헬륨, 아르곤, 수소, 및 이들의 혼합 가스가 적합하다.

[0056] (촉매 부활 물질)

[0057] CNT의 성장 공정에서 촉매 부활 물질을 첨가할 수도 있다. 촉매 부활 물질의 첨가에 의해서, 카본 나노튜브의 제조 효율이나 순도를 더 한층 개선할 수 있다. 여기서 이용하는 촉매 부활 물질로서는, 일반적으로는 산소를 포함하는 물질이며, 성장 온도에서 CNT에 막대한 손상을 주지 않는 물질이면 좋고, 물 외에 예컨대, 황화수소, 산소, 오존, 산성 가스, 일산화탄소 및 이산화탄소 등의 저탄소수의 산소 함유 화합물, 또는 에탄올, 메탄올 등의 알코올류나, 테트라하이드로퓨란 등의 에터류, 아세톤 등의 케톤류, 알데하이드류, 에스터류, 산화질소, 및 이들의 혼합물이 유효하다. 이 중에서도, 물, 산소, 이산화탄소 및 일산화탄소, 또는 테트라하이드로퓨란 등의 에터류가 바람직하고, 특히 물이 적합하다.

[0058] 촉매 부활 물질의 첨가량에 각별한 제한은 없지만, 보통 미량으로 좋고, 예컨대 물의 경우에는, 10ppm 이상 10,000ppm 이하, 바람직하게는 50ppm 이상 1,000ppm 이하, 더욱 바람직하게는 100ppm 이상 700ppm 이하의 범위로 하면 좋다.

[0059] 촉매 부활 물질의 기능의 메커니즘은, 현시점에서는 아래와 같이 추측된다. CNT의 성장 과정에서, 부차적으로 발생한 비정질 카본이나 흑연 등이 촉매에 부착하면 촉매는 실활하여 버려, CNT의 성장이 저해된다. 그러나, 촉매 부활 물질이 존재하면, 비정질 카본이나 흑연 등을 일산화탄소 또는 이산화탄소 등으로 산화시키는 것으로 가스화하기 때문에, 촉매가 청정화되어, 촉매의 활성을 높이며 또한 활성 수명을 연장시키는 작용(촉매 부활 작용)이 발현한다고 생각되고 있다.

[0060] 이 촉매 부활 물질의 첨가에 의해, 촉매의 활성이 높여지고 또한 수명이 연장한다. 첨가하지 않는 경우는 기껏해야 2분간 정도에서 종료한 CNT의 성장이, 첨가함으로써 수십분간 계속되면서, 성장 속도는 100배 이상, 더욱은 1,000배로도 증대한다. 이 결과, 그 높이가 현저히 증대한 CNT 배향 집합체가 얻어지게 된다.

[0061] (고탄소농도 환경)

[0062] 고탄소농도 환경이란, 전체 유량에 대한 원료 가스의 비율이 2 내지 20% 정도의 성장 분위기인 것을 말한다. 촉매 부활 물질을 이용하지 않는 화학기상성장법에서는, 탄소 농도를 높게 하면 CNT의 합성 과정에서 발생하는 탄소계 불순물이 촉매 미립자를 피복하여, 촉매가 용이하게 실활하고, CNT가 효율 좋게 성장할 수 없기 때문에, 전체 유량에 대한 원료 가스의 비율이 0.1 내지 1% 정도의 성장 분위기(저탄소농도 환경)에서 합성을 한다.

[0063] 촉매 부활 물질 존재 하에 있어서는, 촉매 활성이 현저히 향상하기 때문에, 고탄소농도 환경하에도, 촉매는 활성을 잃지 않고, 장시간의 CNT의 성장이 가능짐과 더불어, 성장 속도가 현저히 향상한다. 그러나, 고탄소농도 환경에서는 저탄소농도 환경과 비교하여, 화로 벽 등에 탄소 오염이 대량으로 부착한다.

[0064] (노 내 압력)

[0065] 10^2Pa 이상 10^7Pa(100기압) 이하가 바람직하고, 10^4Pa 이상 3×10^5Pa(3 대기압) 이하가 더욱 바람직하다.

[0066] (반응 온도)

[0067] CNT를 성장시키는 반응 온도는, 금속 촉매, 원료 탄소원, 및 반응 압력 등을 고려하여 적당히 정해지지만, 촉매 실활의 원인이 되는 부차 생성물을 배제하기 위해서 촉매 부활 물질을 첨가하는 공정을 포함하는 경우는, 그 효

과가 충분히 발현하는 온도 범위로 설정하는 것이 바람직하다. 즉, 가장 바람직한 온도 범위로서는, 비정질 카본 및 흑연 등의 부차 생성물을 촉매 부활 물질이 제거할 수 있는 온도를 하한 값으로 하고, 주생성물인 CNT가 촉매 부활 물질에 의해서 산화되지 않는 온도를 상한 값으로 하는 것이다.

[0068] 구체적으로는, 촉매 부활 물질로서 물을 이용하는 경우는, 바람직하게는 400℃ 내지 1,000℃로 하는 것이다. 400℃ 이하에서는 촉매 부활 물질의 효과가 발현하지 않고, 1,000℃ 이상에서는 촉매 부활 물질이 CNT와 반응하여 버린다.

[0069] 또한, 촉매 부활 물질로서 이산화탄소를 이용하는 경우는, 400℃ 내지 1,100℃ 이하로 하는 것이 보다 바람직하다. 400℃ 이하에서는 촉매 부활 물질의 효과가 발현하지 않고, 1,100℃ 이상에서는 촉매 부활 물질이 CNT와 반응하여 버린다.

[0070] (포메이션 공정)

[0071] 포메이션 공정이란, 기재에 담지된 촉매의 주위 환경을 환원 가스 환경으로 함과 함께, 촉매 및 환원 가스 중 적어도 하나를 가열하는 공정이다. 이 공정에 의해, 촉매의 환원, 촉매의 CNT의 성장에 적합한 상태의 미립자화 촉진, 촉매의 활성 향상의 적어도 하나의 효과가 나타난다. 예컨대, 촉매가 알루미나-철 박막인 경우, 철 촉매는 환원되어 미립자화하고, 알루미나 층상에 나노미터 크기의 철 미립자가 다수 형성된다. 이것에 의해 촉매는 CNT 배향 집합체의 제조에 바람직한 촉매로 조제된다.

[0072] (성장 공정)

[0073] 성장 공정이란, 포메이션 공정에 의해서 CNT 배향 집합체의 제조에 바람직한 상태로 된 촉매의 주위 환경을 원료 가스 환경으로 함과 함께, 촉매 및 원료 가스중 적어도 하나를 가열함으로써 CNT 배향 집합체를 성장시키는 공정이다.

[0074] (냉각 공정)

[0075] 성장 공정 후에 CNT 배향 집합체, 촉매, 기재를 불활성 가스 하에 냉각하는 공정. 성장 공정 후의 CNT 배향 집합체, 촉매, 기재는 고온 상태에 있기 때문에, 산소 존재 환경 하에 두면 산화되어 버릴 우려가 있다. 그것을 막기 위해서 불활성 가스 환경 하에서 CNT 배향 집합체, 촉매, 기재를 400℃ 이하, 더욱 바람직하게는 200℃ 이하로 냉각한다.

[0076] (제조 장치)

[0077] 본 발명의 제조 장치는, 대략 입구 퍼지부, 포메이션 유닛, 성장 유닛, 반송 유닛, 가스 혼입 방지 수단, 접속부, 냉각 유닛, 출구 퍼지부로 구성되어 있다. 이하, 각 구성에 대하여 설명한다.

[0078] (입구 퍼지부)

[0079] 입구 퍼지부란, 기재 입구에서 장치 노 내로 외부 공기가 혼입하는 것을 방지하기 위한 장치의 한 세트이다. 장치 내에 반송된 기재의 주위 환경을 퍼지 가스로 치환하는 기능을 갖는다. 예컨대, 퍼지 가스를 유지하기 위한 화로 또는 챔버, 퍼지 가스를 분사하기 위한 분사부 등을 들 수 있다. 퍼지 가스는 불활성 가스가 바람직하고, 특히 안전성, 비용, 퍼지성 등의 점에서 질소인 것이 바람직하다. 벨트 컨베이어식 등 기재 입구가 항상 개구하고 있는 경우는, 퍼지 가스 분사부로서 퍼지 가스를 상하에서 샤워상으로 분사하는 가스 커튼 장치로 하여, 장치 입구에서 외부 공기가 혼입하는 것을 방지하는 것이 바람직하다.

[0080] (포메이션 유닛)

[0081] 포메이션 유닛이란, 포메이션 공정을 실현하기 위한 장치의 한 세트이며, 기재의 표면에 형성된 촉매의 주위 환경을 환원 가스 환경으로 함과 함께, 촉매 및 환원 가스 중 적어도 하나를 가열하는 기능을 갖는다. 예컨대, 환원 가스를 유지하기 위한 포메이션 화로, 환원 가스를 분사하기 위한 환원 가스 분사부, 촉매와 환원 가스의 적어도 하나를 가열하기 위한 히터 등을 들 수 있다. 히터로서는 가열할 수 있는 것이면 무엇이든지 좋고, 가열 온도로서는 400℃ 내지 1,100℃의 범위가 바람직하고, 예컨대 저항 가열 히터, 적외선 가열 히터, 전자 유도식 히터 등을 들 수 있다.

[0082] (성장 유닛)

[0083] 성장 유닛이란, 성장 공정을 실현하기 위한 장치의 한 세트이며, 포메이션 공정에 의해서 CNT 배향 집합체의 제조에 바람직한 상태로 된 촉매의 주위 환경을 원료 가스환경으로 함과 함께, 촉매 및 원료 가스 중 적어도 하나

를 가열하는 것으로 CNT 배향 집합체를 성장시키는 기능을 갖는다. 구체적으로는, 원료 가스 환경을 유지하기 위한 성장 노, 원료 가스를 분사하기 위한 원료 가스 분사부, 촉매 및 원료 가스 중 적어도 하나를 가열하기 위한 히터 등을 들 수 있다. 히터로서는 가열할 수 있는 것이면 무엇이든지 좋고, 가열 온도로서는 400℃ 내지 1,100℃의 범위가 바람직하고, 예컨대 저항 가열 히터, 적외선 가열 히터, 전자 유도식 히터 등을 들 수 있다. 또한, 촉매 부활 물질 첨가부를 구비하고 있으면 좋다.

[0084] (촉매 부활 물질 첨가부)

[0085] 촉매 부활 물질 첨가부는 촉매 부활 물질을 원료 가스 중에 첨가하거나, 또는 성장 노 내 공간에 있는 촉매의 주위 환경에 촉매 부활 물질을 직접 첨가하기 위한 장치의 한 세트이다. 촉매 부활 물질의 공급 수단으로서는, 특히 한정되는 것은 없지만, 예컨대 버블러에 의한 공급, 촉매 부활제를 함유한 용액을 기화하여서의 공급, 기체 그대로의 공급, 및 고체 촉매 부활제를 액화·기화하여서의 공급 등을 들 수 있고, 기화기, 혼합기, 교반기, 희석기, 분무기, 펌프, 및 컴프레서 등의 각종 기기를 이용한 공급 시스템을 구축할 수 있다. 더욱이, 촉매 부활 물질의 공급관 등에 촉매 부활 물질 농도의 계측 장치를 설치하고 있어도 좋다. 이 출력치를 이용하여 피드백 제어하는 것에 의해, 시간 경과에 따른 변화가 적은 안정한 촉매 부활 물질의 공급을 할 수 있다.

[0086] (반송 유닛)

[0087] 반송 유닛이란, 적어도 포메이션 유닛으로부터 성장 유닛까지 기판을 반송하기 위해서 필요한 장치의 한 세트이다. 예컨대, 멀티 챔버 방식에 있어서의 로봇 암, 로봇 암 구동 장치 등, 및 벨트 컨베이어 방식에 있어서의 메쉬 벨트, 감속기 부착 전동 모터를 이용한 구동 장치 등을 들 수 있다.

[0088] (가스 혼입 방지 수단)

[0089] 가스 혼입 방지 수단이란, 각 유닛의 내부가 서로 공간적으로 접속되는 접속부에 설치되어, 각 유닛의 노 내 공간 내로 가스가 서로 혼입하는 것을 방지하는 기능을 실현하기 위한 장치의 한 세트이다. 예컨대, 기판 유닛으로부터 유닛으로의 이동 중 이외의 시간은 각 유닛의 공간적 접속을 기계적으로 차단하는 게이트 밸브 장치, 불활성 가스 분사에 의해서 차단하는 가스 커튼장치, 접속부 및/또는 각 유닛 접속부 근방의 가스를 계 밖으로 배출하는 배기 장치 등을 들 수 있다.

[0090] 가스 혼입 방지를 확실히 하기 위해서는, 셔터 및/또는 가스 커튼은 배기 장치와 병용하는 것이 바람직하다. 또한, 연속 성장을 효율적으로 한다는 관점으로부터 기판의 유닛-유닛 사이 반송을 도중에서 끊어지지 않게 하기 위하여, 또한 기구의 간소화의 관점으로부터는 배기 장치를 단독으로 이용하는 것이 보다 바람직하다. 포메이션 노 내 환원 가스 환경 중의 탄소원자 개수 농도를 5×10^{22}개/m^3 이하, 보다 바람직하게는 1×10^{22}개/m^3 이하로 유지하도록, 가스 혼입 방지 수단이 기능해야 한다.

[0091] 배기 장치에 의해서 가스 혼입 방지를 하는 경우, 복수로 있는 배기부의 각 배기량 Q는 서로 독립적으로 결정할 수 없다. 장치 전체의 가스 공급량(환원 가스 유량, 원료 가스 유량, 냉각 가스 유량 등)에 따라 조정해야 한다. 단, 가스 혼입 방지를 만족시키기 위한 필요 조건은 이하의 식과 같이 나타낼 수 있다.

[0092] $Q \geq 4DS/L$

[0093] 여기서, D는 혼입을 방지하고 싶은 가스의 확산 계수, S는 가스 혼입을 방지하는 경계의 단면적, L은 배기부의 길이(화로 장방향)이다. 이 조건식을 만족시키고, 또한 장치 전체의 흡배기 밸런스를 유지하도록 각 배기부의 배기량은 설정된다.

[0094] (탄소원자 개수 농도)

[0095] 원료 가스가 포메이션 노 내 공간에 혼입하면, CNT의 성장에 악 영향을 미치게 한다. 포메이션 노 내 환원 가스 환경 중의 탄소원자 개수 농도를 5×10^{22}개/m^3 이하, 보다 바람직하게는 1×10^{22}개/m^3 이하로 유지하도록, 가스 혼입 방지 수단에 의해 원료 가스의 포메이션 노 내로의 혼입을 방지하면 좋다. 여기서 탄소원자 개수 농도는, 환원 가스 환경 중의 각 가스 종(i=1,2,…)에 대하여, 농도(ppmv)를 D_1, D_2…, 표준상태에서의 밀도(g/m^3)를 ρ_1, ρ_2…, 분자량을 M_1, M_2…, 가스 분자 하나에 포함되는 탄소원자수를 C_1, C_2…, 아보가드로 수를 N_A로 하여 하기 수학식 1로 계산하고 있다.

수학식 1

[0096] (탄소원자 개수 농도) $= \sum_i C_i \frac{\rho_i D_i}{M_i} N_A$ ・・・ (1)

[0097] 포메이션 노 내 환원 가스 환경 중의 탄소원자 개수 농도를 5×10^{22}개/m^3 이하로 유지하는 것에 의해, CNT의 제조량 및 품질을 양호하게 유지할 수 있다. 즉, 탄소원자 개수 농도를 5×10^{22}개/m^3 이하로 하는 것에 의해, 포메이션 공정에서, 촉매의 환원, 촉매의 CNT의 성장에 적합한 상태의 미립자화 촉진, 촉매의 활성 향상 등의 효과를 양호하게 발휘하고, 나아가서는 성장 공정에서의 CNT의 제조량 및 품질을 양호하게 유지할 수 있다.

[0098] (접속부)

[0099] 각 유닛의 노 내 공간을 공간적으로 접속하여, 기재가 유닛으로부터 유닛으로 반송될 때에, 기재가 외기에 노출되는 것을 막기 위한 장치의 한 세트이다. 예컨대, 기재 주위 환경과 외기를 차단하여, 기재를 유닛으로부터 유닛으로 통과시킬 수 있는 화로 또는 챔버 등을 들 수 있다.

[0100] (냉각 유닛)

[0101] 냉각 유닛이란, CNT 배향 집합체가 성장한 기재를 냉각하기 위해서 필요한 장치의 한 세트이다. 성장 공정 후의 CNT 배향 집합체, 촉매, 기재의 산화 방지와 냉각을 실현하는 기능을 갖는다. 예컨대, 불활성 가스를 유지하기 위한 냉각 화로, 수냉식의 경우는 냉각 노 내 공간을 둘러싸도록 배치한 수냉 냉각관, 공냉식의 경우는 냉각 노 내 공간에 불활성 가스를 분사하는 분사부 등을 들 수 있다. 또한, 수냉 방식과 공냉 방식을 조합시켜도 좋다.

[0102] (출구 퍼지부)

[0103] 출구 퍼지부란, 기재 출구로부터 장치 노 내로 외부 공기가 혼입하는 것을 방지하기 위한 장치의 한 세트이다. 기재의 주위 환경을 퍼지 가스 환경으로 하는 기능을 갖는다. 구체적으로는, 퍼지 가스 환경을 유지하기 위한 화로 또는 챔버, 퍼지 가스를 분사하기 위한 분사부 등을 들 수 있다. 퍼지 가스는 불활성 가스가 바람직하고, 특히 안전성, 비용, 퍼지성 등의 점에서 질소인 것이 바람직하다. 벨트 컨베이어식 등 기재 출구가 항상 개구하고 있는 경우는, 퍼지 가스 분사부로서 퍼지 가스를 상하에서 샤워상으로 분사하는 가스 커튼 장치로 하고, 장치 출구로부터 외부 공기가 혼입하는 것을 방지하는 것이 바람직하다.

[0104] (환원 가스, 원료 가스, 촉매 부활 물질의 분사부)

[0105] 환원 가스, 원료 가스, 촉매 부활 물질의 분사부로서, 기재의 촉매 형성면에 임하는 위치에 설치된 복수의 분출 구멍을 갖춘 샤워 헤드를 사용할 수 있다. 임하는 위치란, 각 분출 구멍의 분사 축선이 기판의 법선과 이루는 각이 0° 이상 90° 미만이 되도록 설치되어 있다. 즉, 샤워 헤드에 설치된 분출 구멍으로부터 분출하는 가스류의 방향이 기판에 대강 직교하도록 되어 있다.

[0106] 환원 가스의 분사부로서 이러한 샤워 헤드를 이용하면, 환원 가스를 기재 상에 균일하게 살포할 수 있어, 효율 좋게 촉매를 환원할 수 있다. 그 결과, 기재 상에 성장하는 CNT 배향 집합체의 균일성을 높일 수 있고, 또한 환원 가스의 소비량을 삭감할 수도 있다.

[0107] 원료 가스의 분사부로서 이러한 샤워 헤드를 이용하면, 원료 가스를 기판 상에 균일하게 살포할 수 있어, 효율 좋게 원료 가스를 소비할 수 있다. 그 결과, 기재 상에 성장하는 CNT 배향 집합체의 균일성을 높일 수 있고, 또한 원료 가스의 소비량을 삭감할 수도 있다.

[0108] 촉매 부활 물질의 분사부로서 이러한 샤워 헤드를 이용하면, 촉매 부활 물질을 기판 상에 균일하게 살포할 수 있고, 촉매의 활성이 높아짐과 더불어 수명이 연장하기 때문에, 배향 CNT의 성장을 장시간 계속시키는 것이 가능해진다. 이것은 촉매 부활 물질을 원료 가스에 첨가하고, 분사부로서 샤워 헤드를 이용한 경우여도 같다.

[0109] (환원 가스 또는 원료 가스에 노출되는 장치 부품)

[0110] 환원 가스 또는 원료 가스에 노출되는 장치 부품으로서는, 포메이션 유닛, 성장 유닛, 반송 유닛, 가스 혼입 방지 수단, 접속부의 일부 부품이다. 구체적으로는, 포메이션 노, 환원 가스 분사부, 성장 노, 원료 가스

분사부, 메쉬 벨트, 가스 혼입 방지 수단의 배기부, 접속부의 노 등의 장치 부품을 들 수 있다.

[0111] (환원 가스 또는 원료 가스에 노출되는 장치 부품의 재질)

[0112] 환원 가스 또는 원료 가스에 노출되는 장치 부품의 재질로서는, 고온에 견뎌지는 재질, 예컨대 석영, 내열 세라믹, 내열 합금 등을 들 수 있지만, 내열 합금이 가공의 정밀도와 자유도, 비용의 점에서 바람직하다. 내열 합금으로서는, 내열 강, 스테인레스 강, 니켈기 합금 등을 들 수 있다. Fe를 주성분으로서 다른 합금 농도 50% 이하의 것이 내열강이라고 일반적으로 불린다. 또한, Fe를 주성분으로서 다른 합금 농도 50% 이하이며, Cr을 약 12% 이상 함유하는 강철은 일반적으로 스테인레스 강이라고 불린다. 또한, 니켈기 합금으로서는, Ni에 Mo, Cr 및 Fe 등을 첨가한 합금을 들 수 있다. 구체적으로는, SUS 310, 인코넬 600, 인코넬 601, 인코넬 625, 인콜로이 800, MC 알로이, Haynes 230 알로이 등이 내열성, 기계적 강도, 화학적 안정성, 저비용 등의 점에서 바람직하다.

[0113] 노 내벽 및/또는 노 내 사용 부품을 금속으로 구성할 때에, 재질을 내열 합금으로 하고, 또한 그 표면을 용융 알루미늄 도금처리, 또는 그 표면이 산술 평균 조도 Ra≤2㎛이 되도록 연마처리하면, 고탄소 환경 하에서 CNT를 성장시켰을 때에 벽면 등에 부착하는 탄소 오염을 저감할 수 있다. 이에 의해서, CNT 배향 집합체의 제조량 저하 및 품질 열화를 막을 수 있어 적합하다.

[0114] (용융 알루미늄 도금 처리)

[0115] 용융 알루미늄 도금 처리란, 용융 알루미늄욕 중에 피도금 재료를 침지함으로써 피도금재의 표면에 알루미늄 또는 알루미늄 합금층을 형성하는 처리를 말한다. 처리 방법의 일례는 다음과 같다. 피도금재(모재)의 표면을 세정한(전처리) 후, 약 700℃ 용융 알루미늄욕 중에 침지시키는 것에 의해, 모재 표면중에 용융 알루미늄의 확산을 일으켜, 모재와 알루미늄의 합금을 생성하고, 욕으로부터 인상(引上)할 때에 그 합금층에 알루미늄을 부착시키는 처리이다. 또한, 그 후에 표층의 알루미나층 및 알루미늄층을 저온 열확산 처리하여, 그 하의 Fe-Al 합금층을 노출시키는 처리를 하여도 좋다.

[0116] (연마 처리)

[0117] 내열 합금을 산술 평균 조도 Ra≤2㎛로 하기 위한 연마 처리 방법으로서는, 버프 연마로 대표되는 기계 연마, 약품을 이용하는 화학 연마, 전해액 중에서 전류를 흘리면서 연마하는 전해 연마, 기계 연마와 전해 연마를 조합시킨 복합 전해 연마 등을 들 수 있다.

[0118] (산술 평균 조도)

[0119] 산술 평균 조도 Ra의 정의는 「JIS B 0601:2001」을 참조하기 바란다.

[0120] (제조 장치예 1)

[0121] 도 1에 본 발명에 따른 CNT 배향 집합체 제조 장치의 일례를 나타낸다. 포메이션 유닛(102), 성장 유닛(104), 및 냉각 유닛(105)은, 각각 포메이션 노(102a), 성장 노(104a), 냉각 노(105a)를 구비하고, 반송 유닛(107)은 메쉬 벨트(107a)와 벨트 구동부(107b)를 구비하고 있다. 접속부에 의해서 공간적으로 연결된 상태로 되어 있다. 기재(111)는 반송 유닛(107)에 의해서 각 노 내 공간을 포메이션, 성장, 냉각의 순으로 반송되게 되어 있다.

[0122] 우선, 장치 입구에는 입구 퍼지부(101)가 설치되어 있다. 이 입구 퍼지부(101)는 퍼지 가스를 상하에서 샤워상으로 분사하는 것으로, 입구에서 장치 노 내로 외부 공기가 혼입하는 것을 방지하고 있다.

[0123] 입구 퍼지부(101)와 포메이션 유닛(102)은 접속부에 의해서 공간적으로 접속되며, 가스 혼입 방지 수단의 배기부(103a)가 배치되어 있고, 입구 퍼지부(101)로부터 분사된 퍼지 가스와 환원 가스 분사부(102b)에서 분사된 환원 가스의 혼합가스가 배기된다. 이것에 의해서, 포메이션 노 내 공간으로의 퍼지 가스의 혼입 및 입구 퍼지부 측으로의 환원 가스의 혼입이 방지된다.

[0124] 포메이션 유닛(102)과 성장 유닛(104)은 접속부에 의해서 공간적으로 접속되며, 가스 혼입 방지 수단의 배기부(103b)가 배치되어 있고, 포메이션 노 내 공간의 환원 가스와 성장 노 내 공간의 원료 가스의 혼합 가스를 배기하고 있다. 이것에 의해, 포메이션 노 내 공간으로의 원료 가스의 혼입 및 성장 노 내 공간으로의 환원 가스의 혼입이 방지된다.

[0125] 성장 유닛(104)과 냉각 유닛(105)은 접속부에 의해서 공간적으로 접속되며, 가스 혼입 방지 수단의 배기부

(103c)가 배치되어 있고, 성장 노 내 공간의 원료 가스와 냉각 노 내 공간의 불활성 가스의 혼합 가스를 배기하고 있다. 이에 의해, 냉각 노 내 공간으로의 원료 가스의 혼입 및 성장 노 내 공간으로의 불활성 가스의 혼입이 방지된다.

[0126] 장치 출구에는 입구 퍼지부(101)와 거의 같은 구조를 한 출구 퍼지부(106)가 설치되어 있다. 이 출구 퍼지부(106)는 퍼지 가스를 상하에서 샤워상으로 분사하는 것으로, 출구로부터 냉각 노 내로 외부 공기가 혼입하는 것을 방지하고 있다.

[0127] 반송 유닛(107)은, 벨트 컨베이어식이며, 포메이션 노 내 공간에서 성장 노 내 공간을 지나서 냉각 노 내 공간으로, 표면에 촉매가 형성된 기재를, 예컨대 감속기 부착 전동 모터 등을 이용한 벨트 구동부(107b)로 구동되는 메쉬 벨트(107a)에 의해서 반송한다. 그리고, 기재를 탑재한 메쉬 벨트(107a)가 통과할 수 있도록, 포메이션 노 내 공간과 성장 노 내 공간, 및 성장 노 내 공간과 냉각 노 내 공간은 접속부에 의해서 공간적으로 접속되어 있지만, 이들의 경계에는 전술한 가스 혼입 방지 수단의 배기부가 설치되어 있기 때문에, 서로 가스의 혼입은 방지되어 있다.

[0128] 이상과 같이 하여, 본 발명에 의한 CNT 제조 장치에 의하면, 표면에 촉매를 갖는 기재가 반송유닛(107)에 의해서 연속적으로 반송되면서, 입구 퍼지부(101), 포메이션 유닛(102), 성장 유닛(104), 냉각 유닛(105), 및 출구 퍼지부를 순차적으로 통과해 나간다. 그 동안에, 포메이션 유닛(102)에서의 환원 가스 환경 하에 촉매가 환원되고, 성장 유닛(104)에서의 원료 가스 환경 하에 기재의 표면에 CNT가 성장하고, 냉각 유닛(105)에서 냉각된다.

[0129] 도 2에 본 발명에 따른 CNT 배향 집합체 제조 장치의 일례를 나타낸다. 입구 퍼지부(201)는 챔버와 불활성 가스 분출부(비도시)를 구비하고, 포메이션 유닛(202), 성장 유닛(204), 및 냉각 유닛(205)은, 각각 포메이션 노(202a), 성장 노(204a), 냉각 노(205a)를 구비하며, 반송 유닛(207)은 로봇 암(207a)을 갖추고 있다. 입구 퍼지부(201), 각 유닛 및 출구 퍼지부(206)는 하나의 접속부(208)에 의해서 공간적으로 접속하고 있지만, 각 노 내 가스 환경은 가스 혼입 방지 수단(203)의 각 게이트 밸브(203b~203f)에 의해서 나눌 수 있게 되어 있다. 표면에 촉매를 가진 기재(209)는 로봇 암(207a)에 의해서 입구 퍼지부(201), 포메이션 유닛(202), 성장 유닛(204), 냉각 유닛(205), 출구 퍼지부(206)의 순으로 반송되고, 포메이션, 성장, 냉각의 공정을 거치는 것에 의해, 그 기재 상에 CNT 배향 집합체를 성장시킨다.

[0130] 입구 퍼지부(201)에는 퍼지 가스의 급배기부가 설치되어 있고(비도시), 기재의 입구는 게이트 밸브(203a)에서 나눌 수 있게 되어 있다. 입구 퍼지부(201)에 기재(209)가 설치되면 입구 게이트 밸브(203a)는 닫히고 챔버 내는 퍼지 가스로 치환된다.

[0131] 퍼지 가스 치환 후, 입구 퍼지부(201)와 접속부(208)를 나누는 게이트 밸브(203b)가 열리고, 로봇 암(207a)에 의해서 기재(209)는 접속부(208) 내로 반송시킨다.

[0132] 접속부(208)와 포메이션 노(202a)를 나누고 있는 게이트 밸브(203c)가 열리고, 기재(209)는 포메이션 노(202a) 내로 반송된다.

[0133] 포메이션 공정 중, 접속부(208)와 포메이션 노(202a)를 나누는 게이트 밸브(203c)는 닫혀 있어, 환원 가스가 접속부(208) 내로 혼입하는 것을 방지하고 있다.

[0134] 포메이션 공정 종료 후, 접속부(208)와 포메이션 노(202a)를 나누고 있는 게이트 밸브(203c)가 열려, 기재(209)는 접속부(208) 내로 일단 반송된 후, 게이트 밸브(203c)가 닫혀, 접속부(208)와 성장 노(204a)를 나누는 게이트 밸브(203d)가 열리고, 기재(209)는 성장 노(204a) 내로 반송된다. 게이트 밸브(203c)와 게이트 밸브(203d)는 동시에 열리는 일이 없다. 이에 의해, 포메이션 노 내 공간으로의 원료 가스의 혼입이 완전히 방지되고 있다.

[0135] 성장 공정 중, 접속부(208)와 성장 노(204a)를 나누는 게이트 밸브(203d)는 닫혀 있고, 원료 가스가 접속부로 혼입하는 것을 방지하고 있다.

[0136] 성장 공정 종료 후, 접속부(208)와 성장 노(204a)를 나누고 있는 게이트 밸브(203d)가 열려, 기재(209)는 접속부(208)내로 일단 반송된 후, 게이트 밸브(203d)가 닫혀, 접속부(208)와 냉각 노(205a)를 나누는 게이트 밸브(203e)가 열리고, 기재(209)는 냉각 노(205a) 내로 반송된다.

[0137] 냉각 공정 종료 후, 기재(209)는 접속부(208) 내로 일단 반송된 후, 접속부(208)와 출구 퍼지부(206)를 나누는

게이트 밸브(203f)가 열려, 기재(209)는 출구 퍼지부(206) 내로 반송된다.

[0138] 출구 퍼지부(206)에는 퍼지 가스의 급배기부가 설치되어 있고(비도시), 기재가 반송되어 오기 전에 실내는 퍼지 가스로 치환되어 있다. 기재(209) 반입 후, 접속부(208)와 출구 퍼지부(206)를 나누는 게이트 밸브(203f)는 닫혀지고, 계속해서 출구 퍼지부(206)와 장치 외부를 나누는 게이트 밸브(203g)를 열 수 있게 된다. 이것에 의해서, 기재(209)는 장치 외부로 반출되지만, 게이트 밸브(203f)가 닫혀 있는 것에 의해, 접속부(208) 내로 외기가 혼입하는 것을 막고 있다.

[0139] 이상과 같이 하여, 본 발명에 의한 CNT 제조 장치에 의하면, 표면에 촉매를 갖는 기재(209)가 로봇 암(207a)에 의해서 반송되면서, 입구 퍼지부(201), 포메이션 유닛(202), 성장 유닛(204), 냉각 유닛(205), 및 출구 퍼지부(206)를 순차적으로 통과해 나간다. 그 동안에, 포메이션 유닛(202)에서의 환원 가스 환경 하에 촉매가 환원되고, 성장 유닛(204)에서의 원료 가스 환경 하에 기재의 표면에 CNT가 성장하며, 냉각 유닛(205)에서 냉각되어, CNT의 제조가 종료한다.

[0140] 이상, 본 발명이 바람직한 실시 형태를 설명했지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것이 아니라, 그 요지의 범위 내에서 다양한 변형이나 변경이 가능하다.

[0141] 예컨대, 원료 가스, 가열 온도 등의 반응 조건을 적당히 설정함으로써 단층 또는 다층의 CNT를 선택적으로 제조하는 것도 가능하고, 양자를 혼재하여 제조하는 것도 가능하다.

[0142] 또한, 본 실시 형태에 있어서는, 제조 장치와는 별도의 성막 장치에 의해서 기재 표면에의 촉매의 형성을 행하는 것으로 했지만, 포메이션 유닛의 상류 측에 촉매 성막 유닛을 설치하여, 포메이션 유닛에 앞서 촉매 성막 유닛을 기재가 통과하도록 제조 장치를 구성할 수도 있다.

[0143] 또한, 본 실시 형태에 있어서는, 포메이션 유닛, 성장 유닛, 냉각 유닛의 순으로 각 유닛을 설치하고, 접속부에서 각 노 내 공간을 공간적으로 접속하고 있지만, 포메이션 공정, 성장 공정, 냉각 공정 이외의 다른 공정을 실현하는 유닛을 어딘가에 복수로 추가하고, 접속부에서 각 유닛의 노 내 공간을 공간적으로 접속할 수도 있다.

[0144] 또한, 본 실시 형태에 있어서는, 반송 유닛으로서, 벨트 컨베이어 방식과 로봇 암 방식의 2개의 방식으로 설명했지만, 그것에 제한되는 것이 아니라, 예컨대 턴테이블 방식, 승강 방식 등으로 하여도 좋다.

[0145] 또한, 본 실시 형태에 있어서는, 포메이션 유닛, 성장 유닛, 및 냉각 유닛의 각 유닛의 배치에 대하여, 직선상 배치와 환상 배치의 2개의 방식으로 설명했지만, 그것에 제한되는 것이 아니라, 예컨대 연직 방향으로 순차적으로 배치하는 등으로 하여도 좋다.

[0146] **실시예**

[0147] 이하에 실시예를 들어, 본 발명의 유효성에 대하여 설명한다. 한편, CNT의 품질 평가는 이하의 방법에 의한 것이다.

[0148] (비표면적 측정)

[0149] 비표면적이란 액체 질소의 77K에서의 흡탈착 등온선을 측정하고, 이 흡탈착 등온 곡선으로부터 Brunauer, Emmett, Teller의 방법으로 계측한 값이다. 비표면적은, BET 비표면적 측정 장치((주)마운텍제 HM model-1210)를 이용하여 측정했다.

[0150] (G/D비)

[0151] G/D비란 CNT의 품질을 평가하는 데 일반적으로 사용되고 있는 지표이다. 라만 분광 장치에 의해서 측정되는 CNT의 라만 스펙트럼에는, G 밴드(1,600cm^{-1} 부근)와 D 밴드(1,350cm^{-1} 부근)라고 불리는 진동 모드가 관측된다. G 밴드는 CNT의 원통면인 흑연의 육방 격자 구조 유래의 진동 모드이며, D 밴드는 결정 결함 유래의 진동 모드이다. 따라서, G 밴드와 D 밴드의 피크 강도비(G/D비)가 높은 것일수록, 결함량이 적고 품질이 높은 CNT라고 평가할 수 있다.

[0152] 본 실시예에 있어서는, 현미레이저 라만 시스템(사모 피셔 사이언티픽(주)제 Nicolet Almega XR)을 이용하여, 기재 중심부 부근의 CNT 배향 집합체를 일부 박리하여, CNT 배향 집합체의 기재로부터 박리된 면에 레이저를 대

고, 라만 스펙트럼을 측정하여, G/D비를 구했다.

[0153] 〔실시예 1〕

[0154] 이하에 구체적인 실시예를 들어, 본 발명에 의한 CNT 배향 집합체의 제조 장치에 대하여 구체적으로 설명한다.

[0155] 본 실시예의 제조 장치도를 도 1에 나타낸다. 제조 장치는 입구 퍼지부(101), 포메이션 유닛(102), 가스 혼입 방지 수단(103), 성장 유닛(104), 냉각 유닛(105), 출구 퍼지부(106), 반송 유닛(107), 접속부(108~110)로 구성했다. 포메이션/성장 유닛의 화로 및 분사부, 가스 혼입 방지 수단의 배기부, 메쉬벨트, 접속부의 각 재질은 SUS 310을 알루미늄도금 처리한 것을 사용했다.

[0156] 촉매 기판의 제작 조건을 이하에 설명한다. 기판으로서 90mm 각, 두께 0.3mm의 Fe-Ni-Cr합금 YEF 426(히다치긴조쿠 가부시키가이샤제, Ni 42%, Cr 6%)을 사용했다. 레이저 현미경을 이용하여 표면 조도를 측정한 바, 산술평균 조도 Ra≒2.1㎛였다. 이 기판의 표리 양면에 스퍼터링 장치를 이용하여 두께 20nm의 알루미나막을 제막하고, 이어서 표면에만 스퍼터링 장치를 이용하여 두께 1.0nm의 철막(촉매 금속층)을 제막했다.

[0157] 이렇게 하여 제작한 촉매 기판을 제조 장치의 메쉬벨트에 탑재하고, 메쉬 벨트의 반송 속도를 변경하면서, 포메이션 공정, 성장 공정, 냉각 공정의 순으로 처리를 하여, CNT 배향 집합체를 제조했다.

[0158] 제조 장치의 입구 퍼지부, 포메이션 유닛, 가스 혼입 방지 수단, 성장 유닛, 냉각 유닛, 출구 퍼지부의 각 조건은 아래와 같이 설정했다.

[0159] 입구 퍼지부(101)

[0160] · 퍼지 가스: 질소 60,000sccm

[0161] 포메이션 유닛(102)

[0162] · 노 내 온도: 830℃

[0163] · 환원 가스: 질소 11,200sccm, 수소 16,800sccm

[0164] · 처리 시간: 28분

[0165] 가스 혼입 방지 수단(103)

[0166] · 배기부(103a) 배기량: 20sLm

[0167] · 배기부(103b) 배기량: 25sLm

[0168] · 배기부(103c) 배기량: 20sLm

[0169] 성장 유닛(104)

[0170] · 노 내 온도: 830℃

[0171] · 원료 가스: 질소 16,040sccm, 에틸렌 1,800sccm,

[0172] 수증기 함유 질소 160sccm(수분량 16,000ppmv)

[0173] · 처리 시간: 11분

[0174] 냉각 유닛(105)

[0175] · 냉각수 온도: 30℃

[0176] · 불활성 가스: 질소 10,000sccm

[0177] · 냉각 시간: 30분

[0178] 출구 퍼지부(106)

[0179] · 퍼지 가스: 질소 50,000sccm

[0180] 이상의 조건으로 연속 제조를 실시했다.

[0181] 본 실시예에 의해 제조된 CNT 배향 집합체의 특성은, 제조 조건의 상세에 의존하지만, 전형적인 값으로서,

밀도: 0.03g/cm^3, BET-비표면적: 1,100m^2/g, 평균 외경: 2.9nm, 반치폭 2nm, 탄소 순도 99.9%, 헬만 배향 계수 0.7이었다. 연속 제조의 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

[0182]

제조 회수	1	300
제조량 (mg／cm^2)	1．7	1．8
G／D비	8．1	7．2
BET비표면적 (m^2／g)	1057	1090

[0183] 제조 회수 1회째와 300회째를 비교하여도, CNT 배향 집합체의 제조량 저하 및 품질 열화의 현상을 볼 수 없었다.

[0184] 또한, 환원 가스 분사부 부근에 설치한 가스 샘플링 포트로부터, 연속 제조 중인 환원 가스를 샘플링하여, 성분 분석을 FTIR 분석 장치(사모 피셔 사이언티픽 Nicolet 6700 FT-IR)로 실시했다. 그 결과, 가스 혼입 방지 수단에 의해서 포메이션 노 내의 에틸렌 농도가 50ppmv으로 억제되고 있는 것을 확인할 수 있었다. 탄소원자 개수 농도로 환산하면 약 3×10^{21}개/m^3가 된다.

[0185] 본 발명의 장치에 의하면 연속 제조시에서의 CNT 배향 집합체의 제조량 저하 및 품질 열화의 문제를 해결할 수 있다는 것을 나타내었다.

[0186] 〔실시예 2〕

[0187] 이하에 구체적인 실시예를 들어, 본 발명에 의한 CNT 배향 집합체의 제조 장치에 대하여 구체적으로 설명한다.

[0188] 본 실시예의 제조 장치도를 도 2에 나타낸다. 제조 장치는 입구 퍼지부(201), 포메이션 유닛(202), 게이트 밸브(203a~203g), 성장 유닛(204), 냉각 유닛(205), 출구 퍼지부(206), 반송 유닛(207), 접속부(208)로 구성했다. 포메이션, 성장의 각 유닛의 노 및 분사부, 로봇 암, 접속부의 각 재질은 SUS 310을 알루미늄도금 처리한 것을 사용했다.

[0189] 촉매 기판의 제작 조건을 이하에 설명한다. 기판으로서 90mm 각, 두께 0.3mm의 Fe-Ni-Cr합금 YEF426(히다치긴조쿠 가부시키가이샤제, Ni 42%, Cr 6%)을 사용했다. 레이저 현미경을 이용하여 표면 조도를 측정한 바, 산술 평균 조도 Ra≒2.1㎛였다. 이 기판의 표리 양면에 스퍼터링 장치를 이용하여 두께 20nm의 알루미나막을 제막하고, 이어서 표면에만 스퍼터링 장치를 이용하여 두께 1.0nm의 철막(촉매 금속층)을 제막했다.

[0190] 이렇게 하여 제작한 촉매 기판을 제조 장치의 입구 퍼지부 내에 탑재하고, 로봇 암으로써 반송하면서, 포메이션 공정, 성장 공정, 냉각 공정의 순으로 처리를 하여, CNT 배향 집합체를 제조했다.

[0191] 제조 장치의 입구 퍼지부, 포메이션 유닛, 성장 유닛, 냉각 유닛, 출구 퍼지부의 각 조건은 아래와 같이 설정했다.

[0192] 입구 퍼지부(201)

[0193] · 불활성 가스: 질소 12,000sccm

[0194] · 가스 치환 시간: 5분

[0195] 포메이션 유닛(202)

[0196] · 노 내 온도: 820℃

[0197] · 환원 가스: 질소 300sccm, 수소 2,700sccm

[0198] · 처리 시간: 10분

[0199] 성장 유닛(204)

[0200] · 노 내 온도: 820℃

[0201] · 원료 가스: 질소 2,674sccm, 에틸렌 300sccm

[0202] 수증기 함유 질소 26sccm(수분량 16,000ppmv)

[0203] · 처리 시간: 10분

[0204] 냉각 유닛(205)

[0205] · 냉각수 온도: 30℃

[0206] · 불활성 가스: 질소 3,000sccm

[0207] · 냉각 시간: 30분

[0208] 출구 퍼지부(206)

[0209] · 불활성 가스: 질소 12,000sccm

[0210] · 가스 치환 시간: 5분

[0211] 이상의 조건으로 연속 제조를 실시했다. 연속 제조의 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

[0212]

제조회수	1	３００
제조량 (ｍｇ／ｃｍ^2)	１．８	１．８
Ｇ／Ｄ비	５．７	６．１
ＢＥＴ비표면적 (ｍ^2／ｇ)	１１０３	１０５８

[0213] 제조회수 1회째와 300회째를 비교하여도, CNT 배향 집합체의 제조량 저하 및 품질 열화의 현상을 볼 수는 없었다.

[0214] 또한, 환원 가스 분사부 부근에 설치한 가스 샘플링 포트로부터, 연속 제조 중인 환원 가스를 샘플링하여, 성분 분석을 FTIR 분석 장치(사모 피셔 사이언티픽 Nicolet 6700 FT-IR)로 실시했다. 그 결과, 에틸렌을 검출할 수 없었다.

[0215] 본 발명의 장치에 의하면 연속 제조시에서의 CNT 배향 집합체의 제조량 저하 및 품질 열화의 문제를 해결할 수 있다는 것을 나타내었다.

[0216] 〔검증예 1〕

[0217] 본 발명 장치(도 1)에 의해, 수소 가스를 포함하지 않는 불활성 가스만(공급 속도 28,000sccm)을 환원 가스 분사부에서 환원 노 내 공간으로 보낸 것 외에는, 실시예 1과 같은 조건으로 CNT의 제조를 시도했다. 그 결과, 촉매 기판 표면이 거무스름해졌을 뿐이고, 기재 상에 CNT 배향 집합체의 성장은 인정을 받을 수 없었다.

[0218] 이것에 의해, CNT 배향 집합체의 제조에 있어서의 포메이션 공정의 필요성을 확인 수 있었다.

[0219] 〔검증예 2〕

[0220] 도 3에 나타내는 것과 같이, 기재를 이동시키지 않고서 동일 노 내에서 환원 공정과 성장 공정을 순차적으로 실시하는 장치로써 CNT 배향 집합체의 제조를 했다. 이 장치는, 촉매 기판(301)을 수용하는 석영으로 이루어지는 반응 노(304)(내경 50㎜, 가열 길이 360㎜)와, 반응 노(304)를 외부에서 위 에워싸도록 설치된 가열기(305)와, 환원 가스 및 원료 가스를 공급하도록 반응 노(304)의 일단부에 접속된 가스 분사부(303)와, 반응 노(304)의 외단에 접속된 배기구(306)와, 촉매 기판(301)을 고정하는 석영으로 이루어지는 기판 홀더(302)로 구성했다. 또한, 도시하지 않았지만, 환원 가스 및 원료 가스의 유량을 제어하기 위해, 유량 제어 밸브 및 압력 제어 밸브 등을 포함하는 제어 장치를 적소에 부설했다.

[0221] 반응 노 내(304)를 800℃로 가열하는 동시에, 질소(공급 속도 400sccm)와 수소(공급 속도 3,600sccm)를 혼합한 환원 가스(총 공급 속도 4,000sccm)를, 가스 분사부(303)로부터 촉매 기판상에 분사했다. 실시예 1과 같이 제작한 40㎜ 각의 촉매 기판(301)을 반입하여, 환원 가스를 보내주면서 800℃의 상태를 유지한 채로 소정 시간(30

분) 경과시켰다.

[0222] 다음으로, 가스 분사부(303)로부터의 환원 가스의 공급을 멈추고, 에틸렌(공급 속도 100sccm)과, 촉매 부활 물질로서의 물을 함유한 질소(수분량 7,800ppmv; 공급 속도 18sccm)와 질소(공급 속도 900sccm)의 혼합 가스를 가스 분사부에서 보내고, 양자를 촉매 기판(기재)(301)의 표면에 소정 시간(10분) 내뿜어 CNT 배향 집합체를 제조했다. 전술한 작업의 반복에 의한 연속 제조의 결과를 표 3에 나타낸다.

표 3

[0223]

제조회수	1	19
제조량 (mg/cm^2)	1.7	0.8
G/D비	5.3	3.4
BET비표면적 (m^2/g)	989	733

[0224] 제조 회수 1번째와 19회째를 비교하면, 명확히 CNT 배향 집합체의 제조량 저하 및 품질 열화의 현상을 볼 수 있다.

[0225] 〔검증예 3〕

[0226] 노 내의 탄소 오염이 CNT 제조량 저하 및 품질 열화를 야기하는 메커니즘에 대한 추측을 뒷받침하기 위한 실험을 실시했다. 검증예 2에 나타낸 장치, 촉매 기판, 제조 조건으로 복수 회 CNT 배향 집합체의 제조를 한 후, 포메이션 공정에서의 환원 가스를 샘플링하여, FTIR 분석 장치(사모 피셔 사이언티픽 Nicolet 6700 FT-IR)에 의해서 가스 성분을 분석했다. 결과의 흡수 스펙트럼을 도 4에 나타낸다. 환원 가스 중에는 탄화수소 가스(특히 메테인 가스) 유래의 피크가 확인되며, 특히 메테인 가스가 대량으로 발생하고 있는 것이 판명되었다.

[0227] 〔검증예 4〕

[0228] 다음으로, 포메이션 노 내에 원료 가스가 혼입한 경우의 유사 실험으로서, 환원 가스 중에 포함되는 에틸렌 농도를 변경하면서 CNT 배향 집합체를 제조했다.

[0229] 검증예 2와 같은 제조 장치, 촉매 기판을 이용하여, 환원 가스 중에 에틸렌을 의도적으로 혼합시킨 것 이외에는, 실험 조건도 같이 하여 실시했다.

[0230] 결과로서, 제조된 CNT 배향 집합체의 제조량 및 G/D비와 환원 가스중의 에틸렌 농도의 관계를 나타낸 그래프를 도 5에 나타낸다. CNT 배향 집합체의 제조량 및 G/D비는 에틸렌 농도 0ppm의 경우를 100%로 한 상대 값으로 나타내었다. 도 4에 나타낸 바와 같이, 환원 가스 중의 에틸렌 농도가 250ppmv(탄소 원자 개수 농도로 환산하여 약 1×10^{22}개/m^3)에서는 수량, G/D비 모두 약 40% 저하되고, 1,000ppmv(탄소원자 개수 농도로 환산하여 약 5×10^{22}개/m^3)에서는, 수량, G/D비 모두 약 75% 저하되었다. 이 결과로부터, 가스 혼입 방지 수단이 환원 가스 중의 탄소원자 개수 농도가 5×10^{22}개/m^3 이하가 되도록 원료 가스의 환원 가스로의 혼입을 방지하는 것이 CNT 배향 집합체의 제조에 있어서 필요하다는 것이 나타났다.

산업상 이용가능성

[0231] 본 발명은, 연속 제조시에서의 품질 열화를 수반하는 일 없이, 높은 제조 효율로 CNT 배향 집합체를 제조할 수 있기 때문에, 전자 디바이스 재료, 광학 소자 재료, 도전성 재료 등의 분야에 적합하게 이용할 수 있다.

부호의 설명

[0232] 101, 201: 입구 퍼지부

102, 202: 포메이션 유닛

102a, 202a: 포메이션 노

102b, 202b: 환원 가스 분사부

102c, 202c: 히터

103, 203: 가스 혼입 방지 수단

103a 내지 103c: 배기부

104, 204: 성장 유닛

104a, 204a: 성장 노

104b, 204b: 원료 가스 분사부

104c, 204c: 히터

105, 205: 냉각 유닛

105a, 205a: 냉각 노

105b, 205b: 냉각 가스 분사부

105c, 205c: 수냉 냉각관

106, 206: 출구 퍼지부

107, 207: 반송 유닛

107a: 메쉬 벨트

107b: 벨트 구동부

108~110, 208: 접속부

111, 209, 301: 촉매 기판(기재)

203a~203g: 게이트 밸브

207a: 로봇 암

302: 기판 홀더

303: 가스 분사부

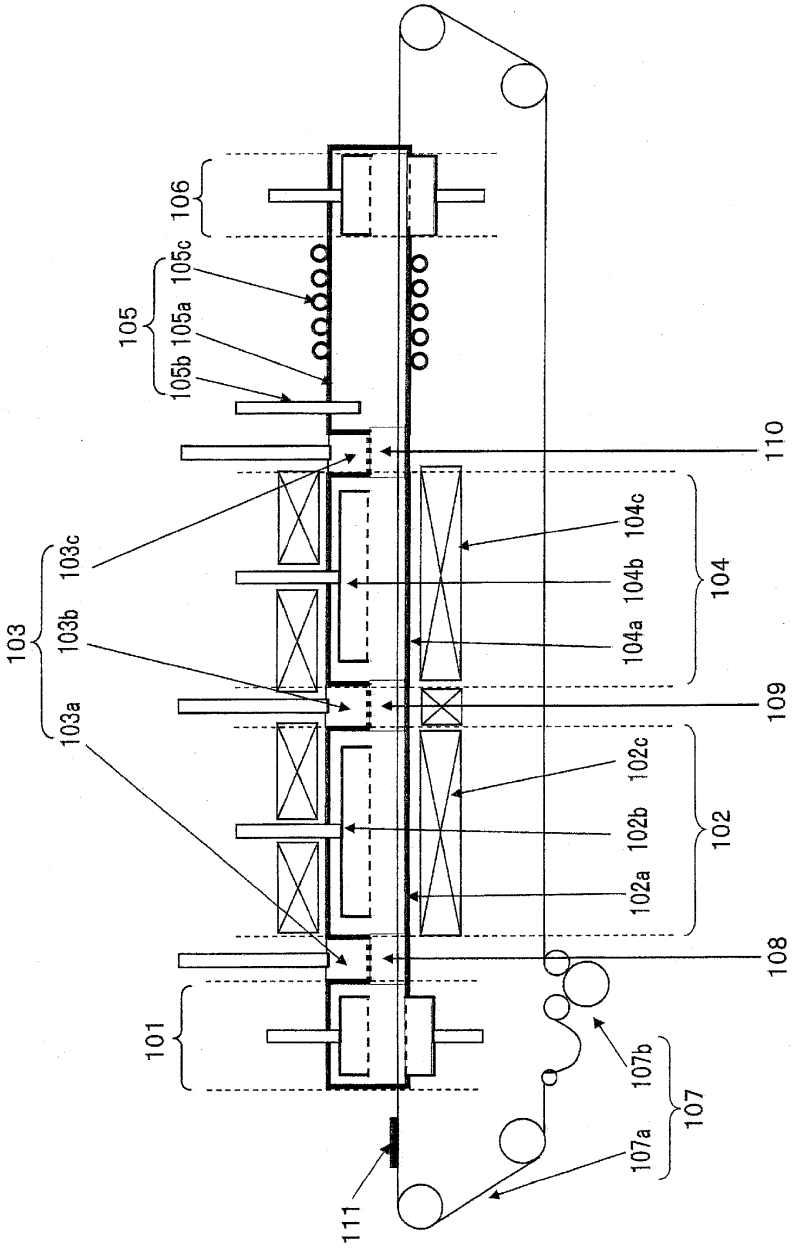
304: 반응 노

305: 가열기

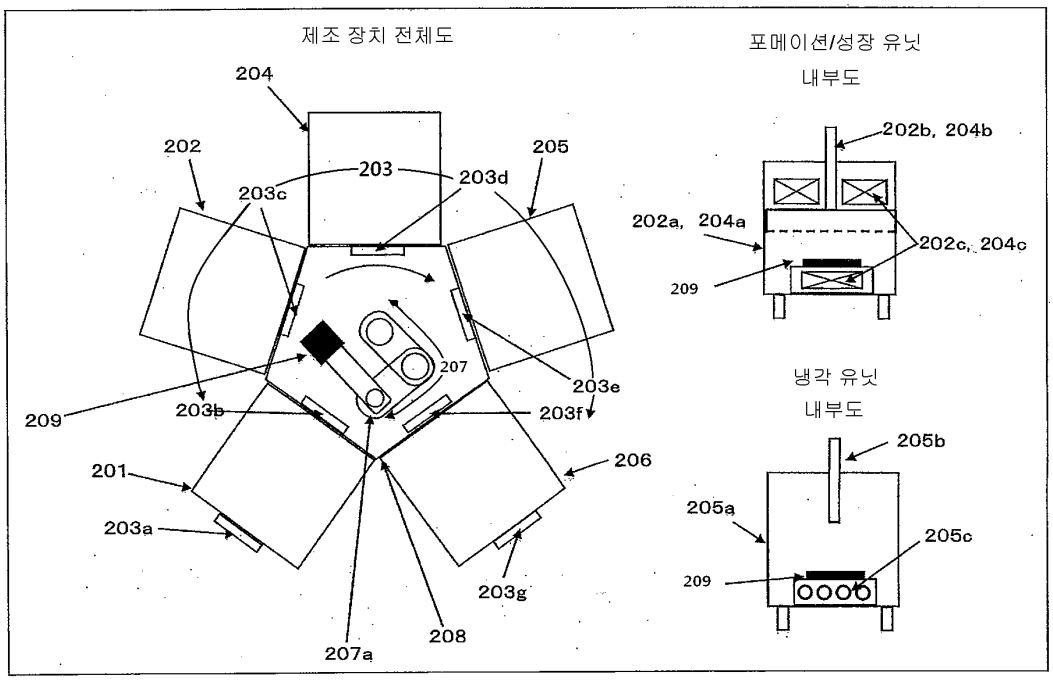
306: 배기구

도면

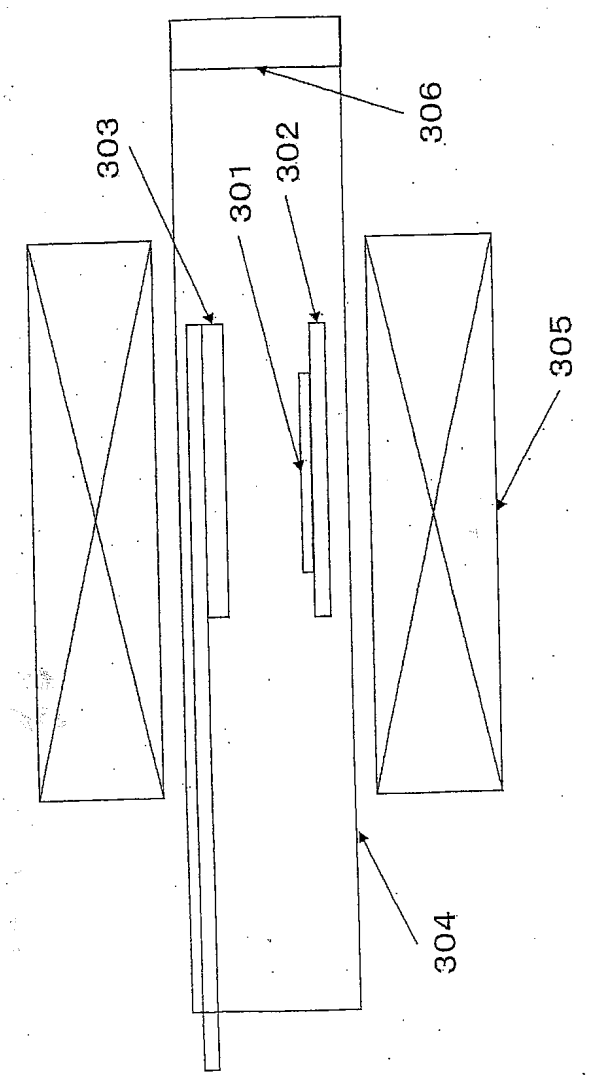
도면1


106
105
105c
105a
105b
110
104c
104b
104a
104
103
103c
103b
103a
109
102c
102b
102a
102
108
101
107b
107a
107
111

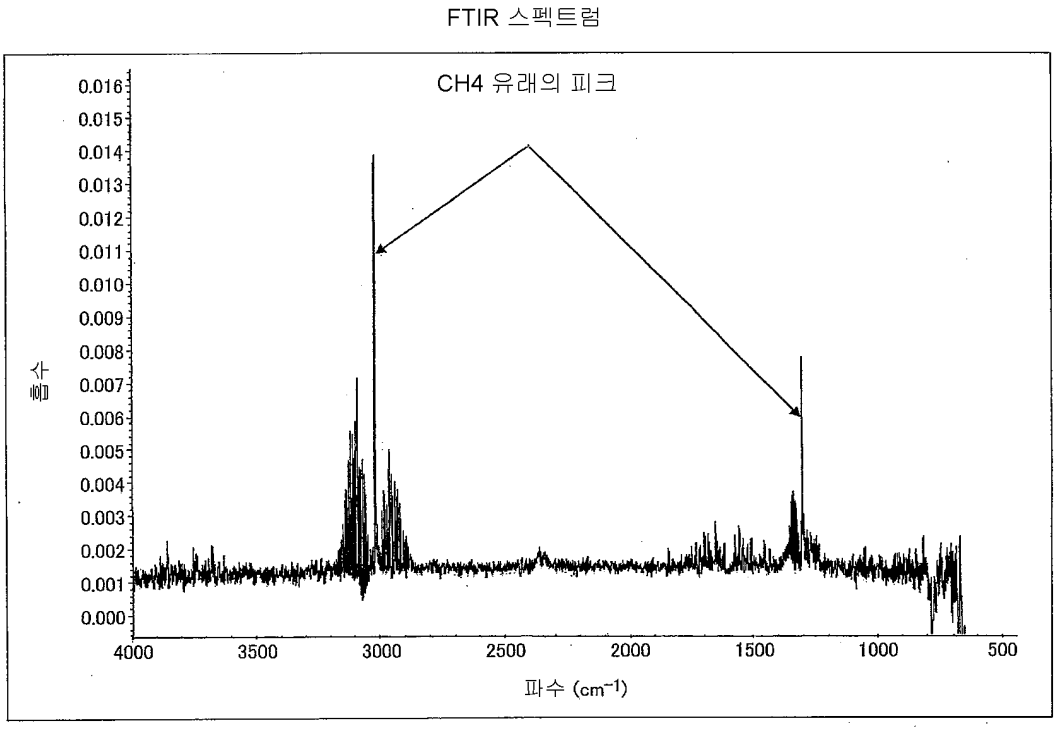
도면2


제조 장치 전체도
204
202
203
205
203c
203d
207
203e
209
203b
203f
201
206
203a
203g
208
207a
포메이션/성장 유닛
내부도
202b, 204b
202a, 204a
202c, 204c
209
냉각 유닛
내부도
205b
205a
205c
209

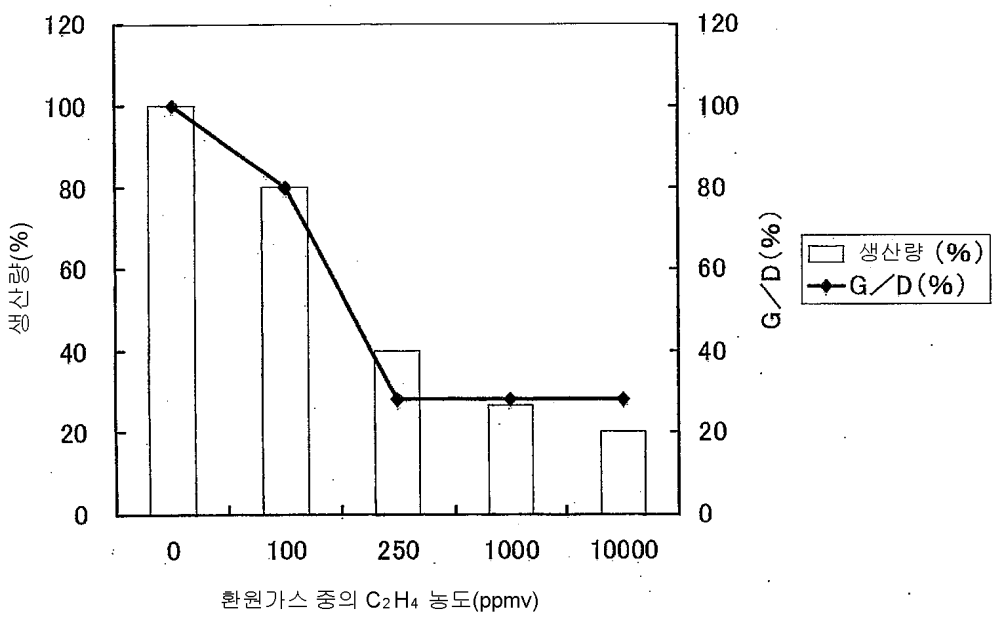
도면3



도면4


FTIR 스펙트럼
CH4 유래의 피크
흡수
0.016
0.015
0.014
0.013
0.012
0.011
0.010
0.009
0.008
0.007
0.006
0.005
0.004
0.003
0.002
0.001
0.000
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
파수 (cm-1)

도면5


120
100
80
60
40
20
0
생산량(%)
G/D(%)
생산량 (%)
G/D(%)
0
100
250
1000
10000
환원가스 중의 C2H4 농도(ppmv)