

(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
2016 年 12 月 29 日(29.12.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/208558 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 31/02 (2006.01) *D01F 9/127* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/068334
- (22) 国際出願日: 2016 年 6 月 21 日(21.06.2016)
- (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 2015-128084 2015 年 6 月 25 日(25.06.2015) 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総合科学技術研究科工学専攻内 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総合科学技術研究

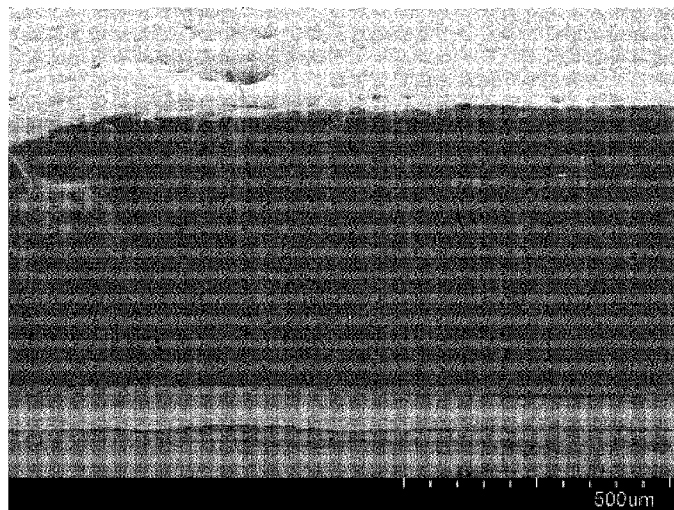
科工学専攻内 Shizuoka (JP). 中西 太字人(NAKANISHI, Tauto); 〒2908551 千葉県市原市五井海岸 5 番地の 1 JNC 石油化学株式会社市原研究所内 Chiba (JP).

- (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 2-201 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, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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

[続葉有]

(54) Title: CARBON NANOTUBE PRODUCTION METHOD, CARBON NANOTUBE FOREST, SPINNING SOURCE MEMBER, STRUCTURE AND COMPOSITE STRUCTURE

(54) 発明の名称: カーボンナノチューブの製造方法、カーボンナノチューブフォレスト、紡績源部材、構造体および複合構造体



(57) Abstract: In order to increase carbon nanotube productivity by achieving high controllability using a simple method, this carbon nanotube production method is provided, wherein a metal-based catalyst is present in a halogen-free state in a reaction chamber and carbon nanotubes are generated on the metal-based catalyst with a carbon source as the raw material. The method is characterized in that a halogen-containing substance is present in the reaction chamber when the carbon nanotubes are generated, and the molar ratio of the halogen-containing substance to the carbon source is 0.2 or less.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2016/208558 A1



ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, 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).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

簡便な手段でありながら高い制御性を実現して、カーボンナノチューブの生産性を高める製造方法として、金属系触媒をハロゲンフリーの状態で反応チャンバ内に存在させ、炭素源を原料として金属系触媒上にカーボンナノチューブを生成させるカーボンナノチューブの製造方法であって、カーボンナノチューブが生成するときに反応チャンバ内にハロゲン含有物質が存在し、ハロゲン含有物質の炭素源に対する存在モル比率は 0.2 以下であることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法が提供される。

明 細 書

発明の名称：

カーボンナノチューブの製造方法、カーボンナノチューブフォレスト、紡績源部材、構造体および複合構造体

技術分野

[0001] 本発明は、カーボンナノチューブの製造方法、カーボンナノチューブフォレスト、紡績源部材、構造体および複合構造体に関する。詳しくは、カーボンナノチューブの製造方法、当該製造方法により製造されたカーボンナノチューブを備えるカーボンナノチューブフォレスト、当該カーボンナノチューブフォレストを備える紡績源部材、当該紡績源部材から形成された、または上記の製造方法により製造されたカーボンナノチューブを原料として含む構造体、および当該構造体を骨格構造として備える複合構造体に関する。

[0002] 本明細書において、カーボンナノチューブフォレスト（本明細書において「CNTフォレスト」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フォレストの、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フォレストの一部のCNTをつまみ、そのCNTをCNTフォレストから離間するように引っ張ることによって、CNTフォレストから複数の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フォレスト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膜を形成し、その固相の金属触媒膜を備える基板を反応炉に配置し、この金属触媒膜から成長核となる金属系触媒粒子を基板上に形成し、反応炉に炭化水素ガスなどの炭素源を供給して基板上にCNTフォレスト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金属系触媒粒子を基板上に形成し、その固相の金属系触媒粒子が配置された基板が設けられた反応炉に炭化水素系の材料を含む炭素源を供給してCNTフォレストを製造する方法を、固相触媒法という。
- [0006] CNTを製造する方法の一つとして、特許文献2には、化学気相成長（以下CVDという）法によりカーボンナノチューブを製造する方法であって、 MX_n （ここでMはメンデレーエフの周期表のVIII族に属する原子、Xはメンデレーエフの周期表のVIIB族に属する原子、 $n=1, 2, 3$ または4である）で表される金属化合物の気体（以下気体Aということがある）と、炭素化合物の気体（以下気体Bということがある）とを、 400°C から 2000°C の間の温度で反応せしめることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法が開示されている。

[0007] この特許文献2に開示される製造方法では、具体的には、次のような方法によりCNTが製造される。すなわち、金属化合物を容器に載せ、石英管内に設置する。炭素化合物の気体を適当な流量比で流す。ここで蒸気分圧の低い炭素化合物の場合、炭素化合物の気体を導入しながら、ポンプを使用して排気する。このときポンプ速度を調整して、石英管内を一定圧力に保持することができる。電気炉をカーボンナノチューブの生成温度まで昇温し、数分から数時間、温度を保持し反応させる。反応終了後加熱を止め、温度を下げる。室温になったら、炭素化合物の気体の流れを止める。カーボンナノチューブが石英管の内壁に堆積するため、容易に収集することが可能である。このように、成長領域を含む反応チャンバに存在する触媒（特許文献2の金属化合物に相当する。）と、炭素源（特許文献2の炭素化合物に相当する。）を含む原料ガスとの化学的な相互作用を流動する気相中で生じさせ、この気相流動反応による生成物として成長領域内にCNTを形成する方法を、気相流動法という。

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：特開2005-350308号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] 上記の固相触媒法や気相流動法などのCNTの製造方法において、生産性高くCNTを製造することは基本的な課題の一つである。CNTの生産性を高める場合には、簡便な手段でありながら高い制御性を実現することが望ましい。

[0010] 本発明は、簡便な手段でありながら高い制御性を実現して、CNTの生産性を高める製造方法を提供することを目的とする。

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) 金属系触媒をハロゲンフリーの状態で反応チャンバ内に存在させ、炭素源を原料として前記金属系触媒上にカーボンナノチューブを生成させるカーボンナノチューブの製造方法であって、前記カーボンナノチューブが生成するときに前記反応チャンバ内にハロゲン含有物質が存在し、前記ハロゲン含有物質の前記炭素源に対する存在モル比率は0.2以下であることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

[0012] (2) 金属系触媒をハロゲンフリーの状態で反応チャンバ内に存在させ、炭素源を原料として前記金属系触媒上にカーボンナノチューブを生成させるカーボンナノチューブの製造方法であって、前記カーボンナノチューブが生成するときに前記反応チャンバ内にハロゲン含有物質が存在し、前記ハロゲン含有物質は、塩素、臭素およびヨウ素からなる群から選ばれる1種または2種以上の元素を含むことを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

[0013] (3) 前記ハロゲン含有物質は金属元素を含有しない、上記(1)または(2)に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

[0014] (4) 前記ハロゲン含有物質は、塩素分子、臭素分子、塩化水素、臭化水素、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、ジクロロメタンおよびジクロロエチレンからなる群から選ばれる1種または2種以上の物質を含む、上記(1)から(3)のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

[0015] (5) 前記金属系触媒は鉄族元素を含む、上記(1)から(4)のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

[0016] (6) 前記炭素源はアセチレンを含む、上記(1)から(5)のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

[0017] (7) 前記金属系触媒が前記反応チャンバ内の基板上に配置された状態で前記カーボンナノチューブを生成させる、上記(1)から(6)のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

[0018] (8) 前記金属系触媒が前記反応チャンバ内に浮遊する状態で前記カーボンナノチューブを生成させる、上記(1)から(6)のいずれかに記載のカー

ボンナノチューブの製造方法。

[0019] (9) 上記(7)に記載されるカーボンナノチューブの製造方法により製造されたカーボンナノチューブを備えることを特徴とするカーボンナノチューブフォレスト。

[0020] (10) 上記(9)に記載されるカーボンナノチューブフォレストを備える紡績源部材であって、1 mm以上の紡績が可能であることを特徴とする紡績源部材。

[0021] (11) 上記(10)に記載される紡績源部材を紡ぎ出して得られる構造体であって、互いに交絡した複数のカーボンナノチューブを備えることを特徴とする構造体。

[0022] (12) 前記構造体が線状である上記(11)に記載の構造体。

[0023] (13) 前記構造体がウェブ状である上記(11)に記載の構造体。

[0024] (14) 上記(11)から(13)のいずれかに記載される構造体を骨格構造として備える複合構造体。

[0025] (15) 上記(7)または(8)に記載されるカーボンナノチューブの製造方法により製造されたカーボンナノチューブを原料として含むことを特徴とする構造体。

[0026] (16) 前記カーボンナノチューブの集合体を湿式で紡績することを含む製造方法により製造されたものである、上記(15)に記載の構造体。

[0027] (17) 前記構造体が線状である上記(15)または(16)に記載の構造体。

[0028] (18) 前記構造体がウェブ状である上記(15)または(16)に記載の構造体。

[0029] (19) 上記(15)から(18)のいずれかに記載される構造体を骨格構造として備える複合構造体。

発明の効果

[0030] 本発明に係るCNTの製造方法によれば、簡便な手段でありながら高い制御性を実現して、CNTの生産性を高めることが可能である。また、本発明

によれば、上記の製造方法により効率的に製造されたCNTを備えるCNTフォレスト、当該CNTフォレストを備える紡績源部材、当該紡績源部材から得られる構造体、上記のCNTを原料として含む構造体、およびこれらの構造体を備える複合構造体も提供される。

図面の簡単な説明

[0031] [図1]本発明の一実施形態に係るCNT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]図1に示される製造装置が備える気相助触媒供給装置の構成を概略的に示す図である。

[図4]本発明の一実施形態に係る製造方法により製造されたCNTフォレスト（具体的には、実施例の実験番号2に係るCNTフォレスト）を、側面が視野内となる方向から観察した結果を示す画像である。

[図5]本発明の一実施形態に係る製造方法により製造されたCNTフォレスト（具体的には、実施例の実験番号2に係るCNTフォレスト）を構成するCNTの観察画像であって、（a）成長基面から最も遠位な位置近傍のCNT、（b）成長高さの半分の高さの位置近傍のCNT、および（c）成長基面に近位な位置のCNTを観察した結果を示す観察画像である。

[図6]本発明の一実施形態に係る製造方法により製造されたCNTフォレスト（具体的には、実施例の実験番号2に係るCNTフォレスト）を所定の方に引き出す（紡績する）ことによりCNT交絡体が形成された状態を示す画像である（観察方向は基板の法線に沿った方向である。）。

[図7]CNTメッシュの一例を示す画像である。

[図8]触媒配置工程後の基板を取り出して成長基面側の面をAFMで測定した結果を示すAFM像（平面視画像）である。

[図9]図8のAFM像を斜視像として表した画像である。

[図10]実験番号1に係るCNTフォレストを、側面が視野内となる方向から

観察した結果を示す画像である。

[図11]実験番号1に係るCNTフォレストを構成するCNTの観察画像であって、(a)成長基面から最も遠位な位置近傍のCNT、(b)成長高さの半分の高さの位置近傍のCNT、および(c)成長基面に近位な位置のCNTを観察した結果を示す観察画像である。

[図12]実験番号3に係るCNTフォレストを、側面が視野内となる方向から観察した結果を示す画像である。

[図13]実験番号3に係るCNTフォレストを構成するCNTの観察画像であって、(a)成長基面から最も遠位な位置近傍のCNT、(b)成長高さの半分の高さの位置近傍のCNT、および(c)成長基面に近位な位置のCNTを観察した結果を示す観察画像である。

[図14]実験番号2および3に係るCNTフォレストを紡績した結果を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

[0032] 以下、本発明の実施形態について説明する。

[0033] 1. 固相触媒法によるCNTの製造装置

本発明の一実施形態に係るCNTの製造装置を、図面を参照しながら説明する。本実施形態に係る製造装置では、CNTを固相触媒法により製造する。

[0034] 図1は、本発明の一実施形態に係るCNTの製造方法に使用されうる製造装置の構成を概略的に示す図である。

[0035] 図1に示されるように、CNT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反応チャンバである反応容器管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、CNTが成長する面である成長基面を備える基板28が、

反応容器管 14 の成長領域内に配置されている。すなわち、CNT 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。

[0036] 成長領域内における基板を配置する位置は限定されない。反応容器管 14 の形状、ヒータ 16 の配置、排気能力、反応容器管 14 内に供給される物質の量などを勘案して、CNT フォレストを適切に成長させることが可能な位置に配置すればよい。

[0037] 電気炉 12 は、ヒータ 16 および熱電対 18 を備える。CNT の製造装置 10 において、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。

[0038] 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、触媒原材料供給装置 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。

[0039] 原料ガス供給装置 30 は、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。

[0040] 触媒原材料供給装置 31 は、触媒原材料供給装置 31 内に収容される触媒

供給用液体Lを霧化してなる触媒供給用液体Lの微小液滴（触媒供給用ミスト）Mを、反応容器管14の内部に供給することができる。触媒供給用ミストMは、触媒供給用液体Lに含有されていた金属元素含有化合物を含有するため、触媒原材料供給装置31により金属元素含有化合物を反応容器管14の内部（特に成長領域）へ供給することができる。

[0041] 図2に示されるように、触媒原材料供給装置31は、ユニット構造を有する。すなわち、触媒原材料供給装置31は、金属元素含有化合物を含有する液状組成物からなる触媒供給用液体Lを収容可能な供給ユニット用チャンバ31Aおよび供給ユニット用チャンバ31A内の触媒供給用液体Lを霧化させる霧化装置31Bを備える。図2では、霧化装置31Bは、ウォーターバス31B1およびこれに付設された超音波振動発生器31B2により構成される。

[0042] 触媒原材料供給装置31は、触媒供給用ミストMを輸送することなどを目的とする気体供給装置31C、および供給ユニット用チャンバ31A内の触媒供給用ミストMを供給ユニット用チャンバ31A外に放出可能な放出装置31Dを備える。供給ユニット用チャンバ31A内にて、霧化装置31Bにより生成した触媒供給用ミストMは、気体供給装置31Cから供給された気体（アルゴンなどの不活性ガスが例示される。）により輸送されて、放出装置31Dから反応容器管14内に供給される。気体供給装置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。触媒原材料供給装置31は、触媒供給用液体Lを追加的に供給する機構を有していてもよいし、供給ユニット用チャンバ31A内の圧力を制御する機構を有していてもよい。

[0043] 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。気相助触媒供給装置32は、複数の気相助触媒を供給することが可能であってもよい。例えば、図3に示

されるように、第１の気相助触媒供給装置３２ａ、第２の気相助触媒供給装置３２ｂ、・・・というように、気相助触媒供給装置３２は複数の供給装置を備えていてもよい。

[0044] 補助ガス供給装置３３は、上記の原料ガス、触媒供給用ミストＭ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。

[0045] 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および排気装置２４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。

[0046] 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。

[0047] 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。

[0048] 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。

[0049] 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、触媒原材料供給装置 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。

[0050] 制御装置 20 は、触媒原材料供給装置 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、触媒原材料供給装置 31 が備える霧化装置 31B 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霧化装置 31B は、その制御信号に従って、供給ユニット用チャンバ 31A 内の触媒供給用液体 L の霧化を開始したり停止したりすることができる。制御装置 20 は、気体供給装置 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気体供給装置 31C は、その制御信号に従って、供給ユニット用チャンバ 31A 内への気体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、触媒供給用ミスト M を、供給ユニット用チャンバ 31A 外、すなわち、図 1 では反応容器管 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。触媒原材料供給装置 31 が上記のように追加の液体供給系や排気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。

[0051] 2. 固相触媒法による CNT フォレストの製造方法

本発明の一実施形態に係る CNT フォレストの製造方法を説明する。CNT フォレストは CNT の二次構造の一種であるから、本実施形態に係る CNT フォレストの製造方法は、CNT の製造方法でもある。

[0052] 本実施形態に係る CNT フォレストの製造方法は、触媒配置工程および成長工程を備える。以下の説明では、製造装置 10 を用いて製造する場合を具体例とする。前述のように、CNT フォレストは、CNT の二次構造の一つであるから、CNT フォレストを製造するということは、CNT フォレストという二次構造を有する一群の CNT を製造するということを意味する。

[0053] (1) 触媒配置工程

本実施形態に係る CNT フォレストの製造方法では、触媒配置工程として、金属系触媒をハロゲンフリーの状態で反応チャンバ（反応容器管 14）内に存在させる。具体的には、金属元素含有化合物を含有する液状組成物（触媒供給用液体 L）をミスト化にして、得られた液状組成物のミスト（触媒供給用ミスト M）を所定の温度に加熱された反応チャンバ（反応容器管 14）内に供給し、液状組成物のミスト（触媒供給用ミスト M）に含有される金属元素含有化合物から固相の金属系触媒を反応チャンバ（反応容器管 14）内に生成させて、反応チャンバ（反応容器管 14）内に位置する基板 28 の成長基面上に、固相の金属系触媒を配置する。

[0054] 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 28 の全面が成長基面であってもよい

し、基板 28 の表面の一部だけが成長基面であって他の部分は成長基面ではない、いわゆるパターニングされた状態であってもよい。

[0055] 成長基面を構成する材料は、CNTフォレストを成長させることができる限り限定されない。成長基面を構成する材料として、アルミニウム等の金属元素およびシリコン等の半金属元素の少なくとも一方を含む化合物が例示される。具体的には、シリコンの酸化物、アルミニウムの酸化物、シリコンの窒化物、およびアルミニウムの窒化物ならびにこれらの複合化合物が例示される。成長基面を構成する材料は、Fe, Ni などの遷移金属元素を含有していてもよいし、ホウ素、炭素などの非金属元素を含有していてもよい。

[0056] 成長基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成長基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成長基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。

[0057] 触媒配置工程では、反応容器管 14 内に触媒供給用ミスト M を供給する。製造装置 10 を用いて CNT フォレストを製造する場合には、触媒原材料供給装置 31 を用いることにより、触媒供給用液体 L から触媒供給用ミスト M を生成させることができる。触媒原材料供給装置 31 では、超音波振動発生器を用いてミスト化を行う。すなわち、触媒供給用液体 L のミスト化は機械式である。触媒供給用液体 L のミスト化の方法はこれに限定されない。触媒供給用液体 L に気体を通過させること（バブリング）により行われてもよい。

[0058] 触媒供給用ミスト M 内には金属元素含有化合物が含まれており、この金属元素含有化合物から、固相の金属系触媒が形成される。金属元素含有化合物が含有する金属元素は、CNT フォレストの触媒材料を構成する元素である限り、限定されない。Fe, Ni, Co などの鉄族元素が好ましい例として挙げられる。このほか、Mo なども金属元素含有化合物が含有する金属元素として例示される。

- [0059] 金属元素含有化合物の組成は、固相の金属系触媒を形成できる限り、限定されない。好ましい一例として、金属元素含有配位化合物が挙げられる。金属元素含有配位化合物の具体例として、フェロセン、ニッケロセン、コバルトセン等のメタロセン化合物、鉄カルボニル錯体等のカルボニル錯体、鉄-メタノール錯体などが挙げられる。
- [0060] 触媒供給用液体Lを触媒供給用ミストMとして反応容器管14内に供給することにより、様々な種類の金属元素含有化合物を、容易にかつ化学的に安定な状態で反応容器管14内に存在させることが可能となる。
- [0061] 触媒供給用液体Lが含有する溶媒は、金属元素含有化合物を溶解できる限り、限定されない。触媒供給用液体Lは有機化合物を溶媒として含有していてもよい。そのような溶媒として、エタノール、メタノールなどのアルコール類が例示される。こうした溶媒としての有機化合物は、カーボンナノチューブを成長させる炭素源として機能しないことが好ましい。すなわち、触媒配置工程ではCNTフォレストを基板28の成長基面上に形成せず、成長工程でのみCNTフォレストの成長が行われることが好ましい。このようにすることで、プロセスの制御性を高めることができる。
- [0062] 反応容器管14内に供給された触媒供給用ミストMの溶媒は速やかに気化し、反応容器管14内に微小な金属元素含有化合物が浮遊した状態となると考えられる。この金属元素含有化合物から固相の金属系触媒が形成される。金属元素含有化合物がフェロセンの場合には、フェロセンから鉄原子が生成し、この鉄原子がクラスター化して基板28の成長基面上に堆積し、固相の金属系触媒として配置されると考えられる。
- [0063] 触媒配置工程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雰囲気は、不活性雰囲気であることが好ましい。不活性雰囲気とすることで、触媒配置工程において配置された固相の金属系触媒が酸化されにくくなり、成長工程においてCNTフォレストの成長を安定的に開始することができる。
- [0064] 触媒配置工程における反応容器管14内の雰囲気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。成長工程において反応容器管 14 内を負圧雰囲気とする場合には、触媒配置工程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。触媒配置工程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、 $1 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 以上 $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 以下とすることが挙げられる。

[0065] 触媒配置工程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°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。反応容器管 14 内雰囲気が加熱されていることにより、固相の金属系触媒が成長基面上に配置されやすくなる場合もある。後述するように成長工程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、触媒配置工程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。

[0066] （２）成長工程

成長工程では、反応チャンバ（反応容器管 14）内に炭素源を供給して、基板 28 の成長基面上に配置された固相の金属系触媒上に CNT を成長させて、基板 28 上に CNT の二次構造としての CNT フォレストを形成する。

[0067] 炭素源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、シクロヘキサン、エチレンなどが具体例として挙げられ、アセチレンが好ましい例として挙げられる。炭素源を反応容器管 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 のように、原料ガス供給装置 30 から炭素源を供給することにより存在させてもよいし、炭素源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、その材料から炭素源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成長工程を開始してもよい。原料ガス供給装置 30 から炭素源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 の内部への炭素源の供給流量を制御することが好ましい。通常、供給流量は sc

cm単位で表され、1 s c c mとは、273 K、 1.01×10^5 Paの環境下に換算した気体についての毎分1 m l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に示されるような構成の製造装置10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 1×10^2 Pa以上 1×10^4 Pa以内の場合における、アセチレンを含有する炭素源の好ましい供給流量として10 s c c m以上1000 s c c m以下が例示され、この場合には20 s c c m以上500 s c c m以下とすることがより好ましく、50 s c c m以上300 s c c m以下とすることが特に好ましい。

[0068] 本明細書において、「気相助触媒」とは、成長工程におけるCNTの成長を促進する機能（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フォレストを備える部材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。）を有し、反応容器管14内に気相の状態で供給される物質を意味する。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組成は、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ない。

[0069] 気相助触媒の一例として、ハロゲン元素を含む物質であるハロゲン含有物質が挙げられる。本発明の一実施形態に係る製造方法では、成長工程において、カーボンナノチューブが生成するときに、反応チャンバ（反応容器管14）内にハロゲン含有物質が存在する。

[0070] 本明細書において、ハロゲン含有物質とは、ハロゲン元素を含有する物質である。ハロゲン含有物質のチャンバ内の存在量の影響を少なくして成長工程を効率的に進行させる観点などから、ハロゲン含有物質は、塩素（Cl）、臭素（Br）およびヨウ素（I）からなる群から選ばれる1種または2種以上の元素を含むことが好ましい場合もある。

[0071] ハロゲン含有物質は、取扱い性を高める観点から、金属元素を含有しないことが好ましい。金属元素を含有しないハロゲン含有物質の具体例として、ハロゲン分子、ハロゲン化水素、炭化水素における水素の一部または全部が

フッ素を含むハロゲン元素により置換された物質であるハロゲン化炭化水素などが挙げられる。これらの物質は、気体状態を容易に実現できるため、取扱い性に優れる。

[0072] ハロゲン含有物質の具体例として、塩素分子 (Cl_2)、臭素分子 (Br_2)、塩化水素、臭化水素、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、ジクロロメタン、およびジクロロエチレンなどが挙げられる。ハロゲン含有物質は上記の例示した一群の物質の1種または2種以上を含むことが好ましい場合もある。ハロゲン含有物質として、上記の例のほか、フッ素分子 (F_2)、ハロゲン化炭化水素 (CHF_3 , CHF_2CF_3 , CHCl_2CF_3 などのフロンが具体例として挙げられる。)なども例示することができる。

[0073] 成長工程において反応チャンバ（反応容器管14）内にハロゲン含有物質を供給する場合には、炭素源の供給と同時または炭素源の供給開始後に、反応チャンバ（反応容器管14）内に供給されることが好ましい。ハロゲン含有物質をこのように供給することにより、基板28上に配置された固相の金属系触媒が炭素源と相互作用する前にハロゲン化して触媒としての機能が低下する可能性を低減させることができる場合もある。

[0074] 上記のようなハロゲン含有物質が固相の金属系触媒に対して負の影響を及ぼす可能性を安定的に低減させる観点から、ハロゲン含有物質の反応チャンバ（反応容器管14）内の存在量は、炭素源の反応チャンバ（反応容器管14）内の存在量に対するモル比率として、0.2以下であることが好ましい場合もある。上記の可能性をより安定的に低減させる観点から、上記のモル比率は、0.1以下であることがより好ましい場合があり、0.05以下であることがさらに好ましい場合があり、0.02以下であることが特に好ましい場合がある。上記のモル比率の下限は、ハロゲン含有物質が反応チャンバ（反応容器管14）内に存在させたことの効果が得られるように適宜設定される。限定されない例示をすれば、上記のモル比率の下限の一例は、0.0001である。成長工程において、ハロゲン含有物質および炭素源を気体として供給する場合には、上記のモル比率は供給体積比率として管理するこ

とができる。

[0075] 気相助触媒の他の一例として、還元性物質が挙げられる。還元性物質の具体例として、アセトン、水素および一酸化炭素が挙げられ、還元性物質はこれらの物質からなる群から選ばれる一種以上の物質を含むことが好ましい。

[0076] 還元性物質を供給する場合には、還元性物質の供給量は、炭素源の供給量の5体積%以上50体積%以下となる量であることが好ましく、10体積%以上30体積%以下となる量であることがより好ましい。

[0077] 気相助触媒の供給は、気相助触媒供給装置32を用いて行うことができる。気相助触媒を反応容器管14内に供給する場合に、気相助触媒単独で供給されてもよいし、他の気体（不活性ガスが例示される。）とともに供給されてもよい。

[0078] 気相助触媒の供給タイミング、例えば炭素源の供給タイミングとの関係は、気相助触媒の機能に応じて適宜設定される。

[0079] 成長工程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。

[0080] 成長工程における反応容器管14の成長領域の温度は、固相の金属系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、炭素源を用いて基板28の成長基面上にCNTフォレストを形成することができる限り、特に限定されない。

[0081] 成長工程の成長基面の温度は、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。成長工程中の基板28の成長基面の温度は600℃以上に加熱されていることが好ましい。基板28の成長基面の温度が

600℃以上である場合には、必要に応じて用いられる気相助触媒と炭素源との相互作用が成長基面上で生じやすく、基板28の成長基面上にCNTフォレストが成長しやすい。この相互作用をより生じやすくさせる観点から、成長工程中の成長基面の温度は650℃以上に加熱されていることが好ましく、700℃以上に加熱されていることがより好ましく、750℃以上に加熱されていることが特に好ましい。成長工程中の基板28の成長基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、成長基面を構成する材料や基板28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1200℃程度とすることが好ましい。

[0082] 3. その他の方法

上記の実施形態では、触媒供給用ミストMを用いて固相の金属系触媒を製造する固相触媒法によりCNTを製造したが、金属系触媒をハロゲンフリーの状態チャンバ内に存在させ、炭素源を原料として金属系触媒上にCNTを生成させる方法である限り、CNTの製造方法は限定されない。上記の実施形態に係る製造方法は、固相触媒法的一种として、触媒供給用ミストMから固相の金属系触媒を生成させる。他の固相触媒法として、特許文献1に示されるような触媒を構成する金属系材料を蒸着などのドライプロセスによって基板上に製膜することを含んでもよい。

[0083] CNTは気相流動法により製造されてもよい。気相流動法では、金属系触媒が反応チャンバ内に浮遊する状態でCNTを生成させる。本発明の一実施形態に係るCNTの製造方法では、この反応チャンバ内に浮遊する金属系触媒は、ハロゲンフリーの状態にある。そして、炭素源を原料として金属系触媒上にCNTを生成させるときに反応チャンバ内にハロゲン含有物質を存在させる。このようにすることで、ハロゲンフリーの金属系触媒を用いた気相流動法によるCNTの製造という一般的な製造方法において、CNTの生産性を向上させることができる。すなわち、金属系触媒の供給や炭素源の供給

に関しては、従来行われていた製造方法を採用しつつ、CNTを生成させる
とき反応チャンバ内にハロゲン含有物質を存在させる、具体的には、ハロゲ
ン含有物質を反応チャンバ内に供給することが例示される、ことにより、C
NTの生産性を向上させることができる。したがって、例えば特許文献2に
記載されるような金属ハロゲン化合物からなる触媒を用いる場合に比べて、
設備的な変更も不要であり、製造プロセスの最適化のための作業量も格段に
少ないと期待される。

[0084] このように、本発明の一実施形態に係る製造方法によれば、従来広く行わ
れているCNTの製造方法に、CNTが生成するときに反応チャンバ内にハ
ロゲン含有物質を存在させることを追加的に実施するだけで、CNTの生産
性を向上させることが実現される。反応チャンバ内にハロゲン含有物質を存
在させることを追加的に実施する前の段階では、反応チャンバ内において金
属系触媒はハロゲンフリーの状態にある。すなわち、ハロゲンフリーの状態
にある金属系触媒を反応チャンバ内に存在させ、CNTが生成するときに反
応チャンバ内にハロゲン含有物質を存在させるようにする。ハロゲン含有物
質が存在する状態でCNTを生成させるときには、金属系触媒はハロゲン含
有物質と相互作用していてもよく、結果的に、金属系触媒はハロゲン含有物
質を含む状態や、金属系触媒がハロゲン含有物質（具体例として金属系触媒
を構成する金属のハロゲン化合物が挙げられる。）となってもよい。

[0085] 4. CNTフォレスト

本発明の一実施形態に係る製造方法により製造されたCNTフォレストの
一例は、図4および5に示されるように、複数のCNTが一定の方向（成長
基面の法線に沿った方向）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。

[0086] 本発明の一実施形態に係る製造方法により製造されたCNTフォレストは
紡績性を有することができる。具体的には、CNTフォレストを構成するC
NTをつまんで、これをCNTフォレスト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（CN

T 交絡体)を得ることができる。図6は、本発明の一実施形態に係る製造方法により製造されたCNTフォレストFを方向Sに引き出す(紡績する)ことによりCNT交絡体Bが形成された状態を示す画像である。図6では、CNTフォレストの複数の位置から方向Sに引き出すことにより、方向Sに延びた幅の狭いウェブが複数形成されている。CNT交絡体を構成するCNTは、CNTフォレスト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フォレスト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。図6では、CNTフォレストFが紡績源部材である。

[0087] 5. 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。

[0088] 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。

[0089] 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。

[0090] 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。

[0091] 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。

[0092] 6. その他のCNTを備える構造体

上記のCNTの製造装置を用いて製造することにより、CNTの二次構造としてCNTフォレストが得られる。CNTフォレスト以外のCNTの二次構造の例として、CNTメッシュが挙げられる。CNTメッシュは、異方性低く湾曲した一次構造を有する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CNTの二次構造である。図7はCNTメッシュの一例を示す画像である。

[0093] 一群のCNTが全体として粉末のような形態で得られた場合（例えばCNTの長さが100 μ m以下程度の比較的短い場合が挙げられる。）であっても、この一群のCNTを原料として構造体を製造することができる。例えば、CNTをフィラーとして含有する混合材料（具体的には、CNTを含有するエポキシ樹脂が例示される。）からなる構造体が挙げられる。あるいは、CNTを液体中に分散させてなる分散液をダイスの貫通孔から噴出させることにより紡績することなどにより、糸状やウェブ状の構造体を形成することができる。こうして得られた構造体を骨格として備える複合構造体も、CN

T 交絡体を骨格構造として備える構造体と同様にして得ることが可能である。

[0094] 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

[0095] 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。

[0096] (実施例 1)

(1) 触媒供給用液体 L の調製

金属元素含有化合物の一種である金属元素含有配位化合物としてのフェロセンをエタノールに溶解させて、フェロセンの濃度が 10 g/L (1.3 質量%) のエタノール溶液を触媒供給用液体 L として得た。

[0097] (2) 触媒配置工程の製造

図 1 に示される構造を有する CNT 製造装置を用いて CNT を製造した。上記の触媒供給用液体 L をその内部に収容した耐熱皿 (図示せず) を、反応容器管内の内側面上に載置した。

[0098] 基板として熱酸化膜 (厚さ: 400 nm) を有するシリコン基板 ($100 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times$ 厚さ 0.6 mm) を用意した。したがって、本実施例では、成長基面を構成する材料は SiO_2 であった。基板を石英からなるボートに載置した状態で、このボートとともに基板を反応チャンバとしての反応容器管内に配置した。

[0099] 排気装置を用いて反応容器管内を 300 Torr (40 kPa) に排気した。続いて、反応容器管内の圧力を 300 Torr (40 kPa) に維持しつつ、ヒータを用いて、反応容器管内を 820°C ($1.09 \times 10^3 \text{ K}$) に加熱して、耐熱皿および基板の温度を 820°C ($1.09 \times 10^3 \text{ K}$) 程度とした。

[0100] 図2に示される構造を有する触媒原材料供給装置の供給ユニット用チャンバ内に上記の触媒供給用液体Lを入れて、霧化装置（超音波振動発生器を含む。）を動作させて、触媒供給用ミストMを生成させた。気体供給装置からアルゴンを500 s c c mで供給するとともに、放出装置としてのバルブを1分間開放して、反応チャンバ内に触媒供給用ミストMを供給した。その結果、基板の成長基面上に固相の金属系触媒が形成された。

[0101] 固相の金属系触媒の生成は、別途、次のようにして確認した。上記の触媒配置工程と同様の工程を実施し終えた状態で、反応チャンバ内を室温に戻し、その後、反応チャンバ内の圧力を大気圧として反応チャンバから基板を取り出した。取り出した基板の成長基面側の面をA F Mで測定した（測定サイズ： $0.5\mu\text{m} \times 0.5\mu\text{m}$ ）。測定データに基づきA F M像を得た（図8および9）。図8および9に示されるように、成長基面上には径が数十nmで高さが数nmの物質が成長基面を敷き詰めるように配置されていた。このA F M像は、鉄スパッタ、水素還元、および加熱からなる一般的な固相の金属系触媒の製造方法を実施して得た固相の金属系触媒が形成された面を、大気中でA F Mにより測定して得られたA F M像と同等であった。したがって、上記の触媒配置工程によって固相の金属系触媒を成長基面に適切に配置することが実現されたことが、図8および9に示されるA F M像により確認された。

[0102] （3）成長工程

反応容器管内の温度を820℃（ $1.09 \times 10^3\text{K}$ ）とした状態で、反応容器管内の圧力を3 T o r r（400 P a）に減圧した。反応容器管内の圧力を3 T o r r（400 P a）に維持しつつ、表1（表1中の数値の単位はs c c mである。）に示されるように、原料ガス供給装置から原料ガスとしてのアセチレンを160 s c c mの流量となる量、補助ガス供給装置から補助ガスの一種としてのアルゴンを8～20 s c c mの流量となる量、ならびに気相助触媒供給装置から気相助触媒の一種である還元性物質としてのアセトン20 s c c mの流量となる量、および気相助触媒供給装置から気相助

触媒の他の一種であるハロゲン含有物質としての塩素分子 (Cl_2) を 0 ～ 1 . 2 s c c m の流量となる量、反応容器管内に 1 0 分間供給することにより、成長工程を実施した (実験番号 1 ～ 4) 。塩素分子 (Cl_2) は、9 倍量のアルゴンとともに供給し、表 1 に示されるように、反応チャンバに供給される気体の総流量を、いずれの場合も 2 0 0 s c c m にした。

[0103] [表1]

実験番号	アセチレン	アセトン	アルゴン+塩素分子 (アルゴン:塩素分子=9:1)	アルゴン	総流量
1	160	20	0	20	200
2	160	20	6	14	200
3	160	20	12	8	200

[0104] 成長工程におけるハロゲン含有物質である塩素分子の炭素源であるアセチレンに対する存在モル比率は、供給体積比率と等しく、実験番号 1 では 0、実験番号 2 では 5.6×10^{-3} (0.0056)、実験番号 3 では 1.1×10^{-2} (0.011) であった。

[0105] その結果、図 4 および 5 ならびに図 1 0 ～ 1 3 に示すように、実験番号 1 ～ 3 のいずれの場合においても、CNT フォレストを含む一群の CNT が基板上に得られた。CNT が生成するときに反応チャンバ内にハロゲン含有物質である塩素分子が存在していた実験番号 2 および 3 の場合には、生成した CNT フォレストの成長高さは $200 \mu\text{m} \sim 500 \mu\text{m}$ 程度であった (図 4、図 1 2) 。これに対し、CNT が生成するときに反応チャンバ内にハロゲン含有物質である塩素分子が存在していなかった実験番号 1 の場合には、生成した CNT フォレストの成長高さは $30 \mu\text{m}$ 程度であった (図 1 0) 。このように、CNT が生成するときに反応チャンバ内にハロゲン含有物質を存在させることにより、CNT の成長が著しく促進されることが確認された。

なお、図 6 および 1 4 に示されるように、実験番号 2 および 3 に係る CNT フォレストは紡績可能であり、特に実験番号 2 に係る CNT フォレストは

優れた紡績性を有していた。

産業上の利用可能性

[0106] 本発明に係るCNTの製造方法は生産性高くCNTを製造できるため、コストの観点から適用が見送られていた分野にもCNTを採用することができ、CNTの適用分野を拡大することが可能である。

符号の説明

- [0107] 10…CNTの製造装置
- 12…電気炉
 - 13…圧力計
 - 14…反応容器管（反応チャンバ）
 - 16…ヒータ（温度調整装置の一部）
 - 18…熱電対（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
 - 30…原料ガス供給装置
 - 31…触媒原材料供給装置
 - 32…気相助触媒供給装置
 - 32a…第1の気相助触媒供給装置
 - 32b…第2の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
 - 31B…霧化装置
 - 31B1…ウォーターバス
 - 31B2…超音波振動発生器
 - 31C…気体供給装置

3 1 D…放出装置

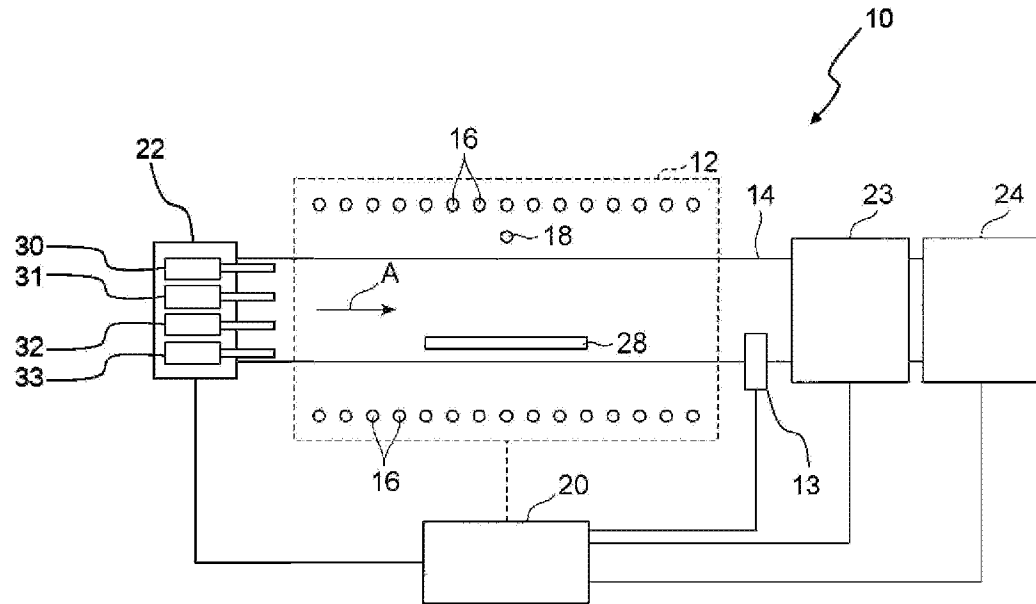
請求の範囲

- [請求項1] 金属系触媒をハロゲンフリーの状態で反応チャンバ内に存在させ、炭素源を原料として前記金属系触媒上にカーボンナノチューブを生成させるカーボンナノチューブの製造方法であって、
- 前記カーボンナノチューブが生成するときに前記反応チャンバ内にハロゲン含有物質が存在し、
- 前記ハロゲン含有物質の前記炭素源に対する存在モル比率は0.2以下であること
- を特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。
- [請求項2] 金属系触媒をハロゲンフリーの状態で反応チャンバ内に存在させ、炭素源を原料として前記金属系触媒上にカーボンナノチューブを生成させるカーボンナノチューブの製造方法であって、
- 前記カーボンナノチューブが生成するときに前記反応チャンバ内にハロゲン含有物質が存在し、
- 前記ハロゲン含有物質は、塩素、臭素およびヨウ素からなる群から選ばれる1種または2種以上の元素を含むこと
- を特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。
- [請求項3] 前記ハロゲン含有物質は金属元素を含有しない、請求項1または2に記載のカーボンナノチューブの製造方法。
- [請求項4] 前記ハロゲン含有物質は、塩素分子、臭素分子、塩化水素、臭化水素、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、ジクロロメタンおよびジクロロエチレンからなる群から選ばれる1種または2種以上の物質を含む、請求項1から3のいずれか1項に記載のカーボンナノチューブの製造方法。
- [請求項5] 前記金属系触媒は鉄族元素を含む、請求項1から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方法。
- [請求項6] 前記炭素源はアセチレンを含む、請求項1から5のいずれか1項に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

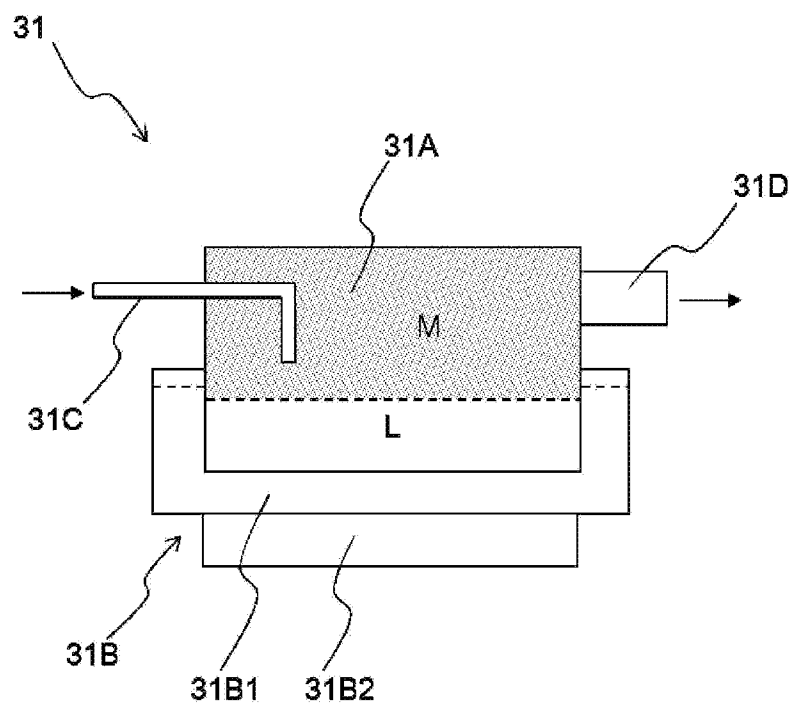
- [請求項7] 前記金属系触媒が前記反応チャンバ内の基板上に配置された状態で前記カーボンナノチューブを生成させる、請求項1から6のいずれか1項に記載のカーボンナノチューブの製造方法。
- [請求項8] 前記金属系触媒が前記反応チャンバ内に浮遊する状態で前記カーボンナノチューブを生成させる、請求項1から6のいずれか1項に記載のカーボンナノチューブの製造方法。
- [請求項9] 請求項7に記載されるカーボンナノチューブの製造方法により製造されたカーボンナノチューブを備えることを特徴とするカーボンナノチューブフォレスト。
- [請求項10] 請求項9に記載されるカーボンナノチューブフォレストを備える紡績源部材であって、1mm以上の紡績が可能であることを特徴とする紡績源部材。
- [請求項11] 請求項10に記載される紡績源部材を紡ぎ出して得られる構造体であって、互いに交絡した複数のカーボンナノチューブを備えることを特徴とする構造体。
- [請求項12] 前記構造体が線状である請求項11に記載の構造体。
- [請求項13] 前記構造体がウェブ状である請求項11に記載の構造体。
- [請求項14] 請求項11から13のいずれか1項に記載される構造体を骨格構造として備える複合構造体。
- [請求項15] 請求項7または8に記載されるカーボンナノチューブの製造方法により製造されたカーボンナノチューブを原料として含むことを特徴とする構造体。
- [請求項16] 前記カーボンナノチューブの集合体を湿式で紡績することを含む製造方法により製造されたものである、請求項15に記載の構造体。
- [請求項17] 前記構造体が線状である請求項15または16に記載の構造体。
- [請求項18] 前記構造体がウェブ状である請求項15または16に記載の構造体。
- [請求項19] 請求項15から18のいずれか1項に記載される構造体を骨格構造

として備える複合構造体。

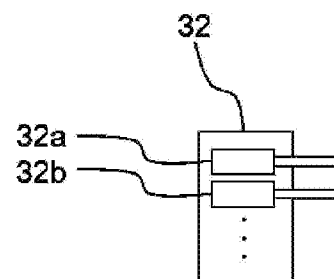
[図1]



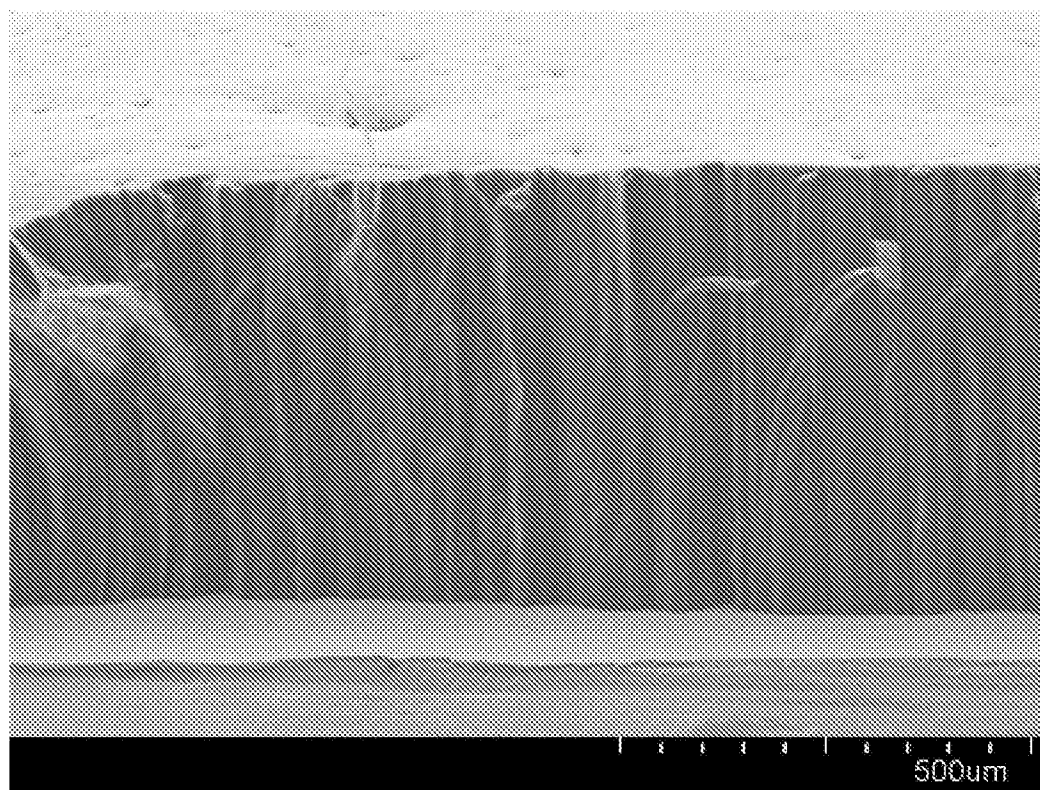
[図2]



[図3]

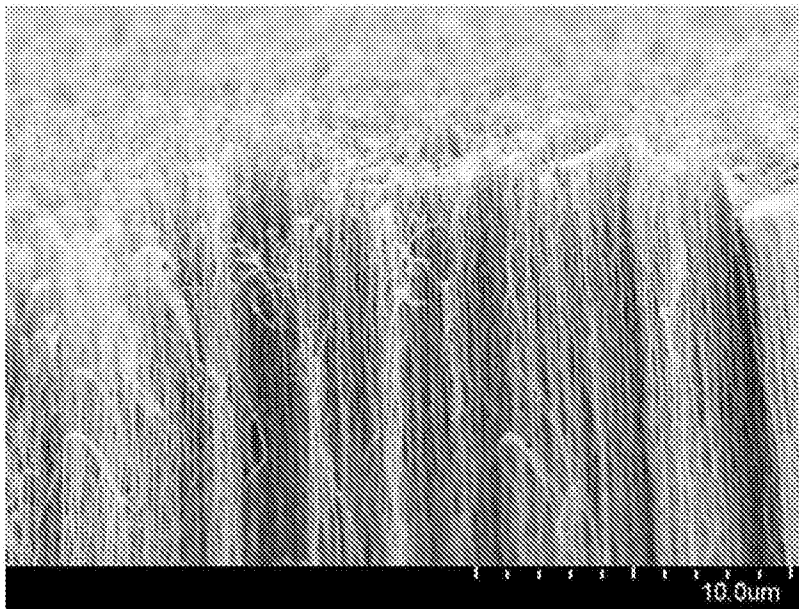


[図4]

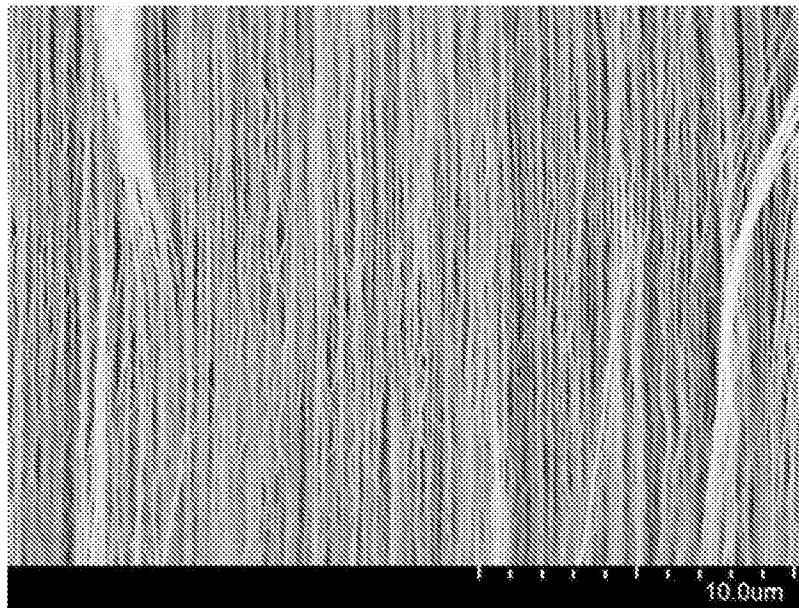


[図5]

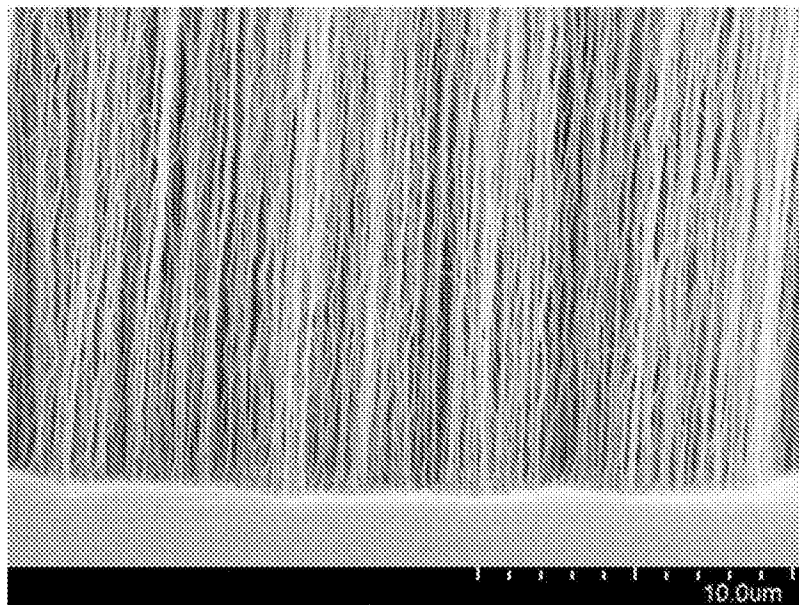
(a)



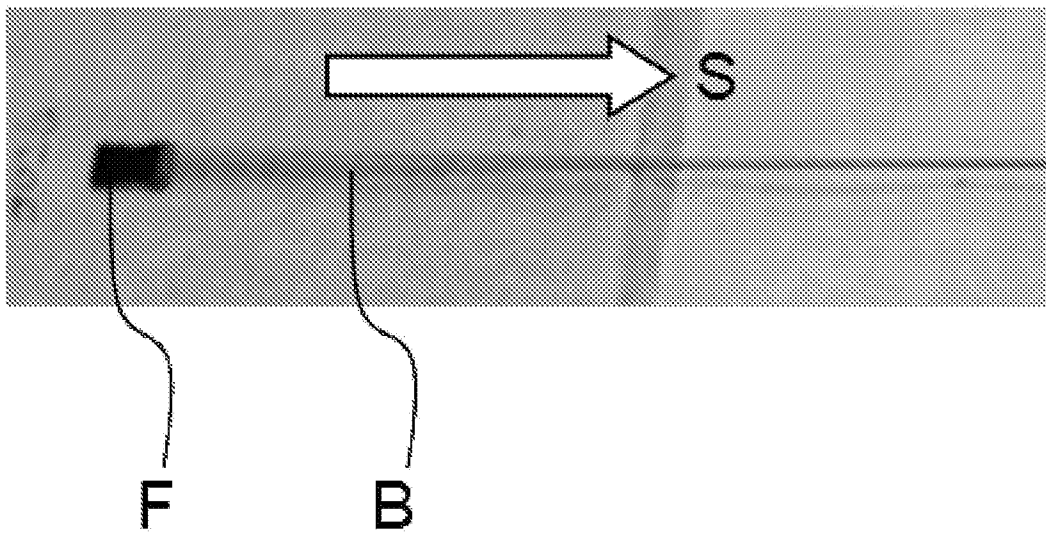
(b)



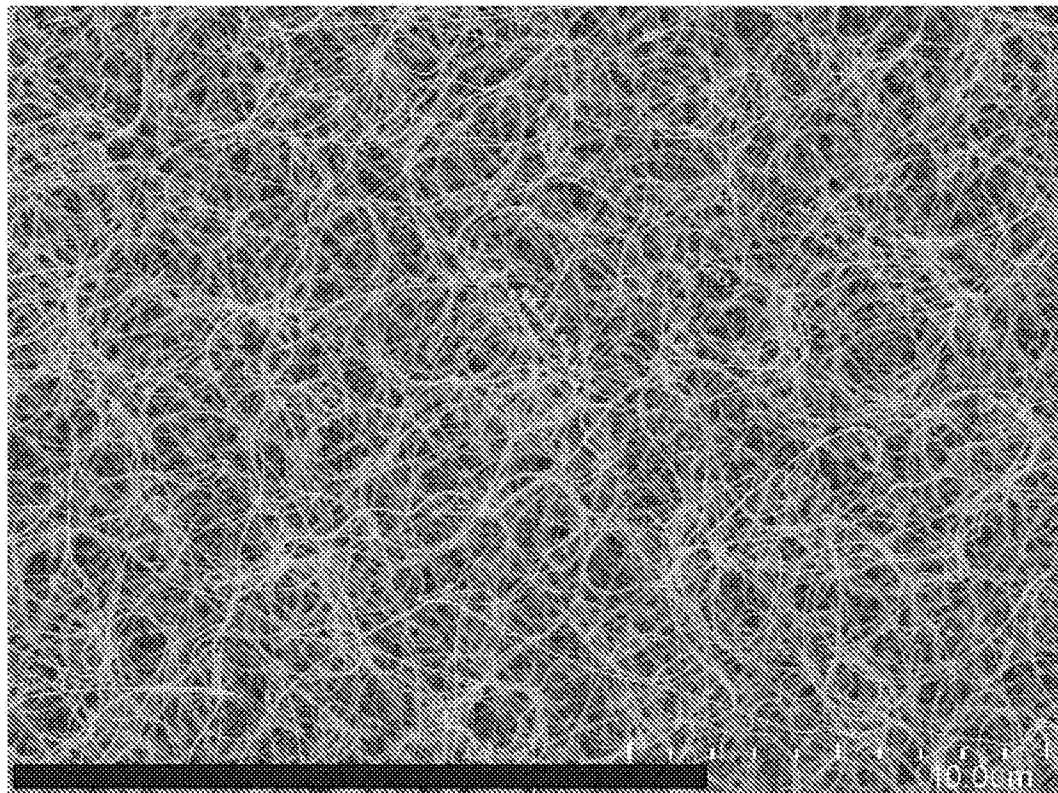
(c)



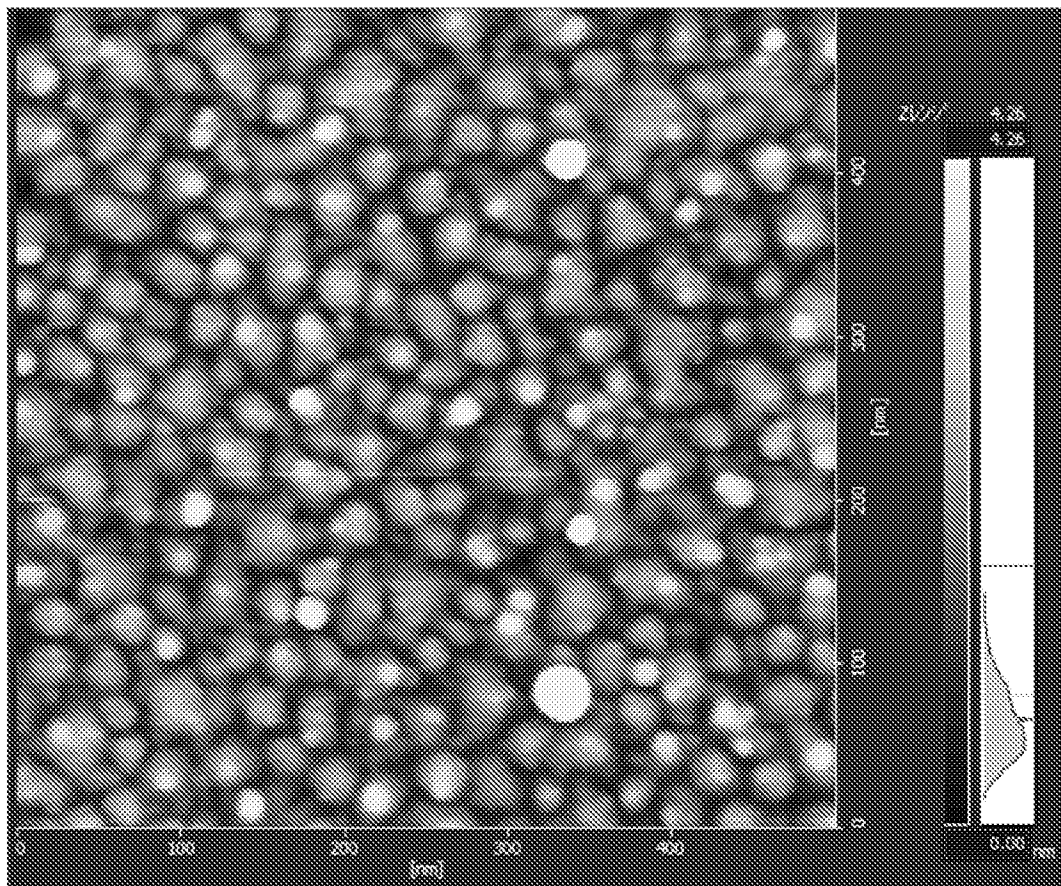
[図6]



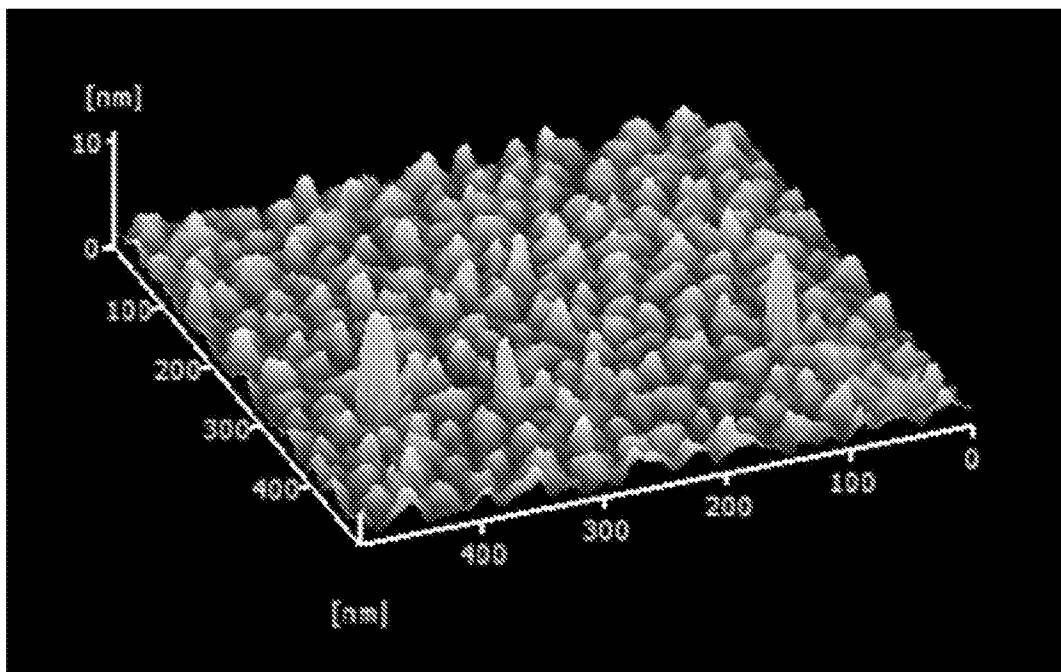
[図7]



[図8]



[図9]

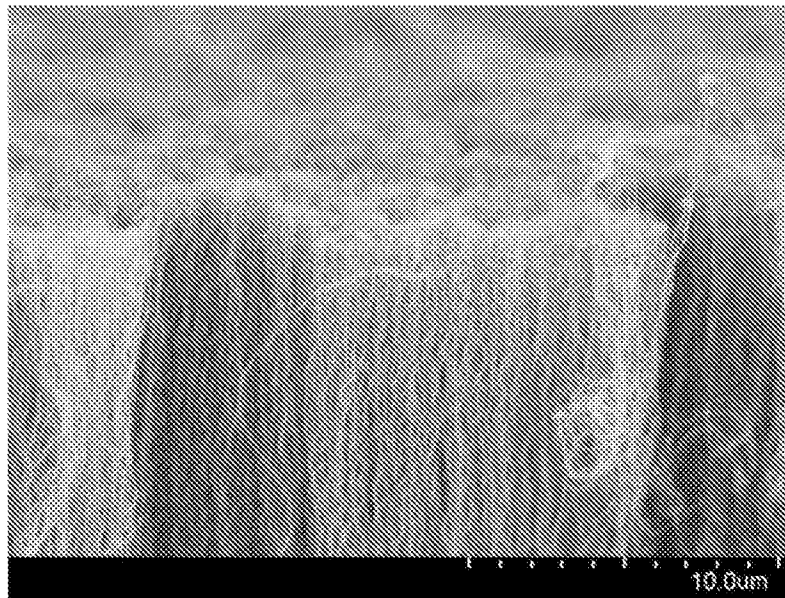


[図10]

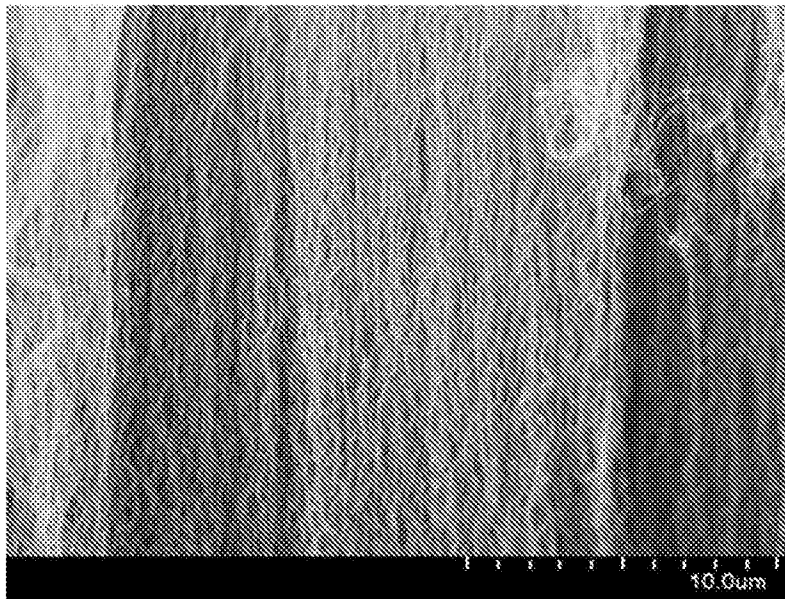


[図11]

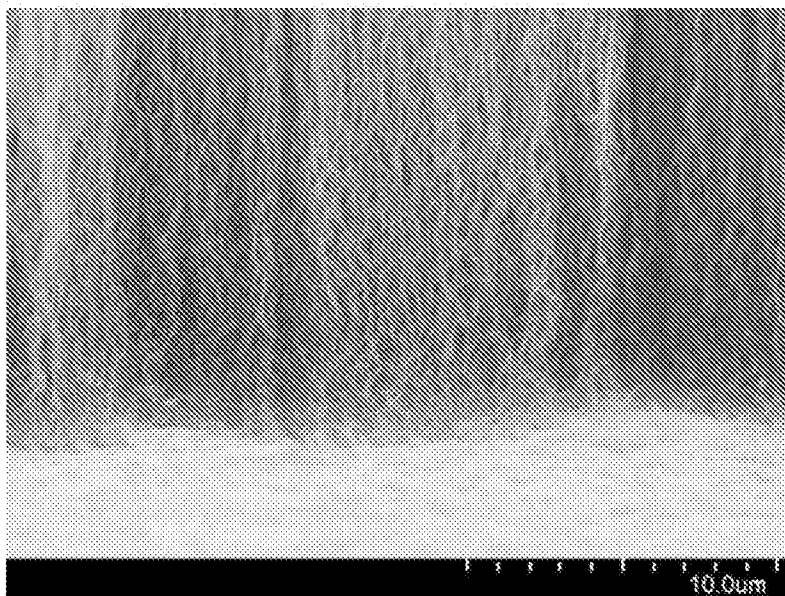
(a)



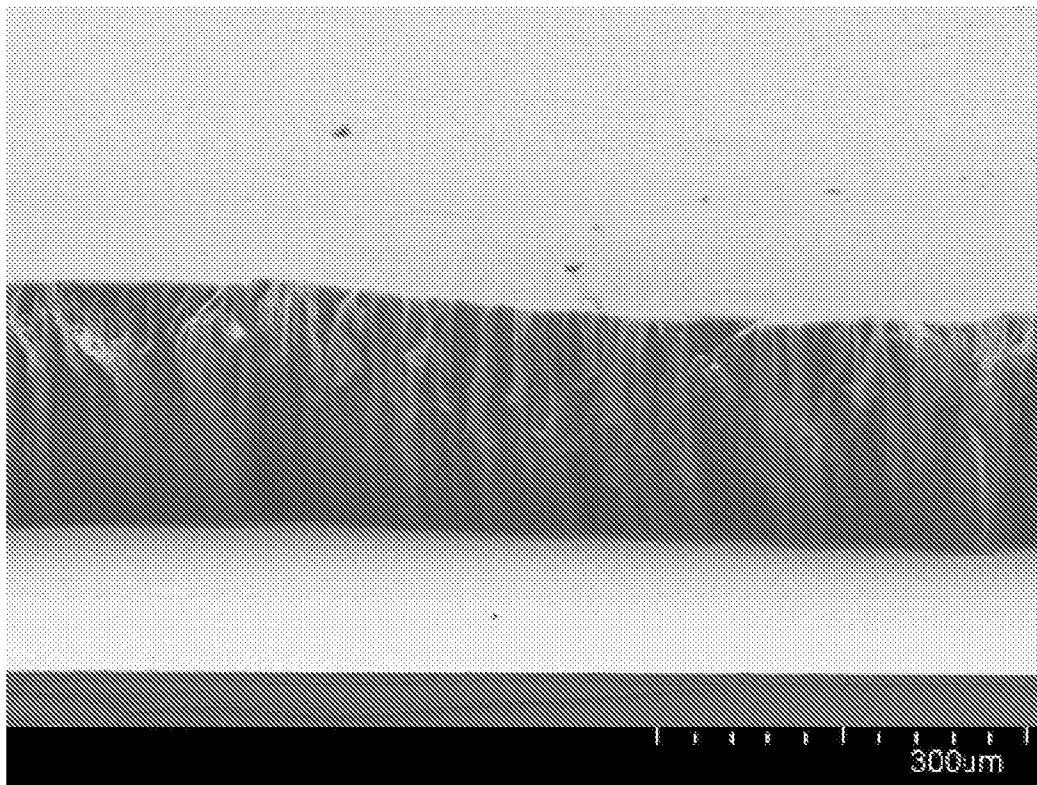
(b)



(c)

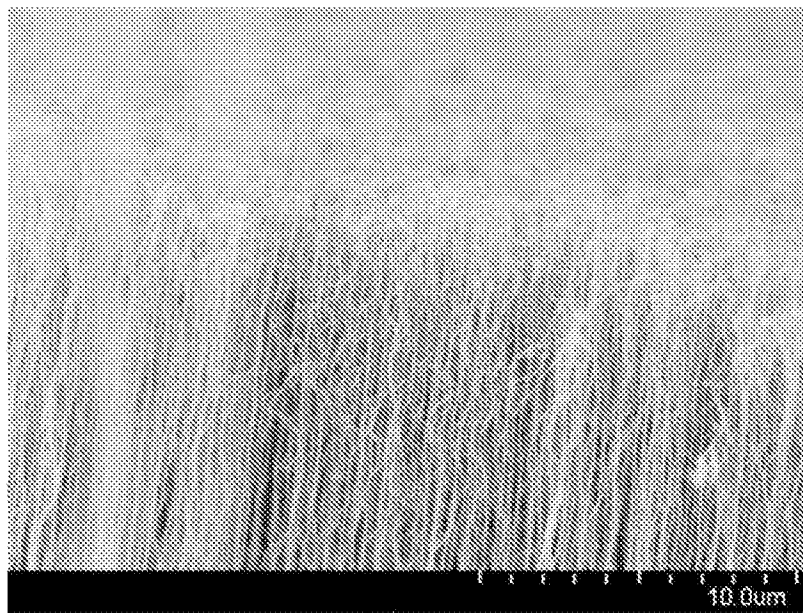


[図12]

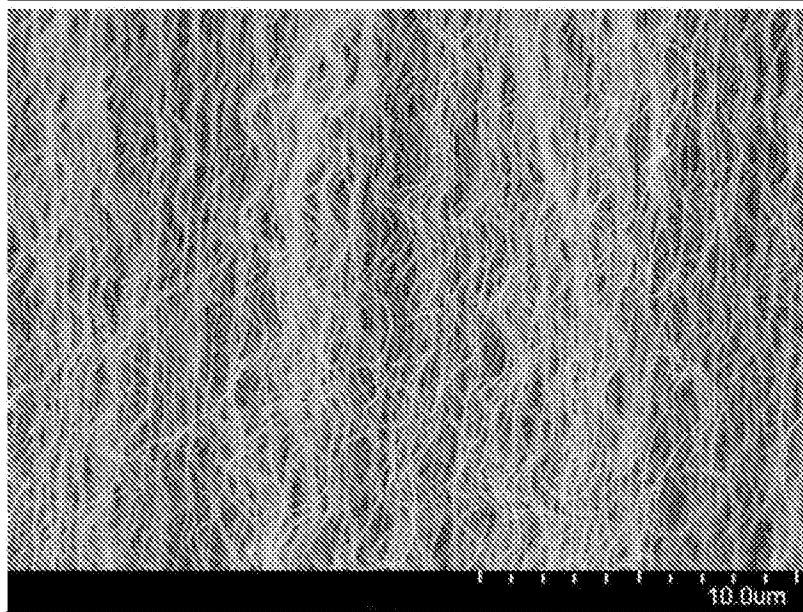


[図13]

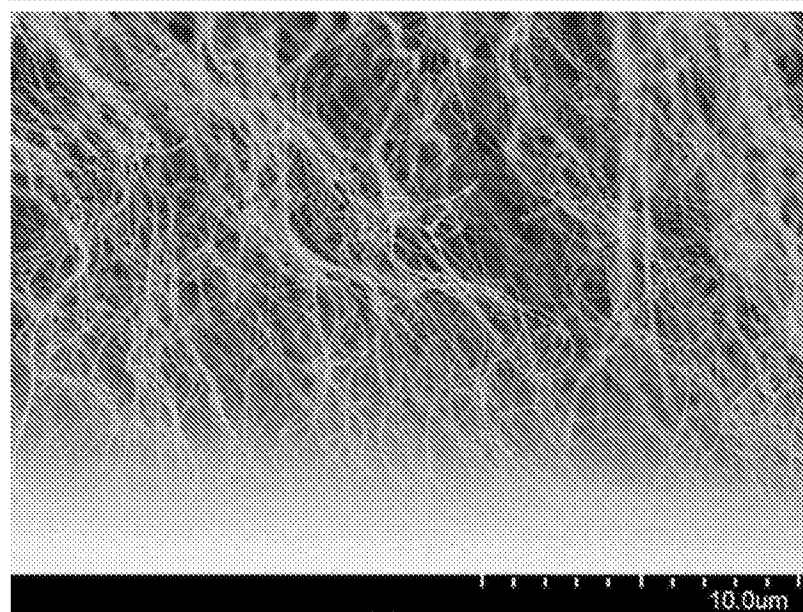
(a)



(b)



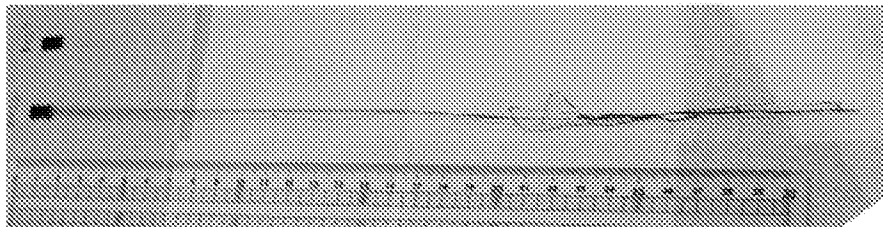
(c)



[図14]

実験番号3

実験番号2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/068334

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B31/02(2006.01)i, D01F9/127(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, D01F9/127

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 1996-2016

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

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

JSTPlus(JDreamIII), JST7580(JDreamIII), JSTChina(JDreamIII), Scopus

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 2012/0219489 A1 (NORTHEASTERN UNIVERSITY), 30 August 2012 (30.08.2012), claims; paragraphs [0021], [0022], [0062], [0086], [0087], [0096], [0097] to [0103]; fig. 1 & WO 2010/111624 A1	1-9, 15, 19 1-8, 10-14, 16-18
X Y	JP 2015-78120 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 23 April 2015 (23.04.2015), claims; examples; paragraphs [0010], [0024], [0035], [0116], [0129], [0131]; fig. 1, 2 & US 2011/0008617 A1 claims; examples; paragraphs [0091], [0148], [0153], [0154]; fig. 1, 2 & WO 2006/011655 A1 & EP 2383225 A1 & CN 102272045 A & KR 10-2007-0064582 A	1-7, 9-19 1-8, 10-14, 16-18



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

11 July 2016 (11.07.16)

Date of mailing of the international search report

19 July 2016 (19.07.16)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office

3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,

Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/068334

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	INOUE, Yoku, et al., Direct Dry Spinning of Millimeter-long Carbon Nanotube Arrays for Aligned Sheet and Yarn, Nanotube Superfiber Materials, Chapter 14, 2013.09.16, p.389-414, particularly, 14.1-14.4, FIGURE14.1, 14.4, 14.9	9-19 10-14,16-18
X Y	Yoku INOUE, "Cho Bosekisei CNT Array kara no Kanshiki Boseki ni yoru CNT Bosekishi", Journal of the Textile Machinery Society of Japan, 2013.04, vol.66, no.4, pages 233 to 237, particularly, 1., 2., fig. 1 to 3	9-19 10-14,16-18
X Y	WO 2012/153816 A1 (National University Corporation Shizuoka University), 15 November 2012 (15.11.2012), claims; examples; paragraphs [0006], [0032], [0033], [0039] to [0041], [0047] & US 2014/0199230 A1 claims; examples; paragraphs [0008], [0048], [0049] & EP 2708506 A1 & CN 103582609 A	9-19 1-8,10-14, 16-18
X Y	Yoku INOUE et al., "Lightweight and Strong Carbon Nanotube Structures Using Ultra-Long Carbon Nanotubes Grown by Chloride Mediated Chemical Vapor Deposition", ANNUAL REPORT OF THE MURATA SCIENCE FOUNDATION, 2011.12, no.25, pages 186 to 195, particularly, Summary, 1, 3.1, fig. 1	9-19 10-14,16-18
X Y	WO 2015/083701 A1 (National University Corporation Shizuoka University), 11 June 2015 (11.06.2015), claims; examples; paragraphs [0005], [0077], [0078], [0106] (Family: none)	9-19 1-8,10-14, 16-18

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, D01F9/127(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, D01F9/127

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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 (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII), Scopus

C. 関連すると認められる文献

引用文献の 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 請求項の番号
X Y	US 2012/0219489 A1 (NORTHEASTERN UNIVERSITY) 2012.08.30, Claims, [0021], [0022], [0062], [0086], [0087], [0096], [0097]-[0103], FIG. 1 & WO 2010/111624 A1	1-9, 15, 19 1-8, 10-14, 16 -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

11.07.2016

国際調査報告の発送日

19.07.2016

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100-8915

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)

小野 久子

4G

4035

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の 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 請求項の番号
X Y	JP 2015-78120 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2015.04.23, 特許請求の範囲、実施例、[0010]、[0024]、[0035]、[0116]、[0129]、[0131]、図1, 2 & US 2011/0008617 A1, Claims, Examples, [0091], [0148], [0153], [0154], FIG. 1, 2 & WO 2006/011655 A1 & EP 2383225 A1 & CN 102272045 A & KR 10-2007-0064582 A	1-7, 9-19 1-8, 10-14, 16-18
X Y	INOUE, Yoku, et al., Direct Dry Spinning of Millimeter-long Carbon Nanotube Arrays for Aligned Sheet and Yarn, Nanotube Superfiber Materials, Chapter 14, 2013.09.16, p.389-414, 特に14.1-14.4, FIGURE14.1, 14.4, 14.9	9-19 10-14, 16-18
X Y	井上翼, 超紡績性CNTアレイからの乾式紡績によるCNT紡績糸, 繊維機械学会誌, 2013.04, Vol. 66, No. 4, 第233-237頁, 特に1., 2., 図1-3	9-19 10-14, 16-18
X Y	WO 2012/153816 A1 (国立大学法人静岡大学) 2012.11.15, 特許請求の範囲、実施例、[0006]、[0032]、[0033]、[0039]-[0041]、[0047] & US 2014/0199230 A1, Claims, Examples, [0008], [0048], [0049] & EP 2708506 A1 & CN 103582609 A	9-19 1-8, 10-14, 16-18
X Y	井上翼 ほか, 塩化物CVD法により作製した長尺カーボンナノチューブアレイによる超軽量高強度ナノチューブ構造体の開発, ANNUAL REPORT OF THE MURATA SCIENCE FOUNDATION, 2011.12, No. 25, 第186-195頁, 特に概要、1、3. 1、Fig. 1	9-19 10-14, 16-18
X Y	WO 2015/083701 A1 (国立大学法人静岡大学) 2015.06.11, 特許請求の範囲、実施例、[0005]、[0077]、[0078]、[0106] (ファミリーなし)	9-19 1-8, 10-14, 16-18