(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
2004 年8 月19 日 (19.08.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/069744 A1

(51) 国際特許分類[7]: C01B 31/02

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/001384

(22) 国際出願日: 2004 年2 月10 日 (10.02.2004)

(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2003-031927 2003 年2 月10 日 (10.02.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本電気株式会社 (NEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 茆 丈史 (AZAMI, Takeshi) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 眞子 隆志 (MANAKO, Takashi) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 吉武 務 (YOSHITAKE, Tsutomu) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 久保 佳実 (KUBO, Yoshimi) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 飯島 澄男 (IIJIMA, Sumio) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 湯田坂 雅子 (YUDASAKA, Masako) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 糟屋 大介 (KASUYA, Daisuke) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号日本電気株式会社内 Tokyo (JP).

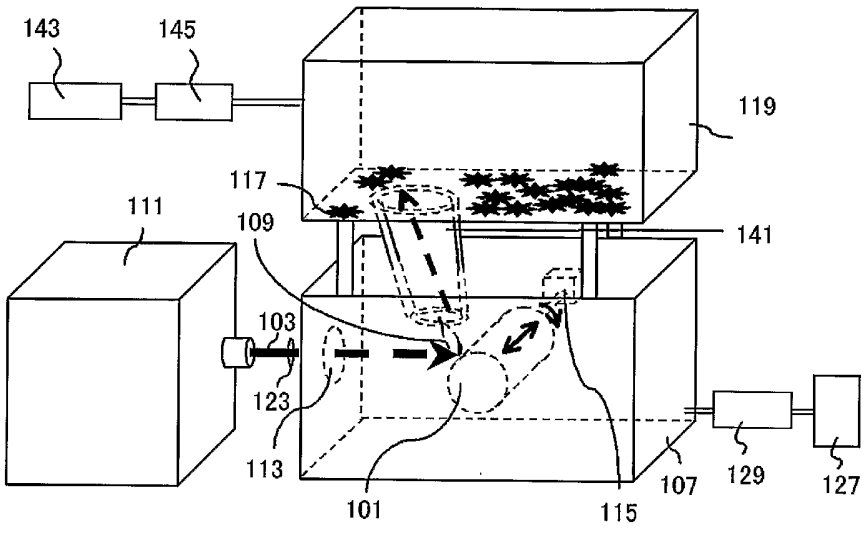
(74) 代理人: 速水 進治 (HAYAMI, Shinji); 〒1500021 東京都渋谷区恵比寿西2-17-16代官山ＴＫビル１階 Tokyo (JP).

(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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,

[続葉有]

(54) Title: APPARATUS AND METHOD FOR MANUFACTURING NANO CARBON

(54) 発明の名称: ナノカーボンの製造装置およびナノカーボンの製造方法



347

(57) Abstract: An apparatus and a method for stably mass-producing nano carbon, wherein a cylindrical graphite rod (101) is fixed to a rotating device (115) in a production chamber (107) so as to be rotated about the longitudinal axis of the graphite rod (101) and to be moved laterally in the longitudinal direction. Laser beam (103) is radiated from a laser beam source (111) to the side face of the graphite rod (101), and a nano carbon collection chamber (119) is installed in the direction of occurrence of plume (109) to collect generated aggregates of carbon nano horns (117).

[続葉有]

WO 2004/069744 A1

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: ナノカーボンを安定的に大量生産する。製造チャンバー（１０７）において、円筒形のグラファイトロッド（１０１）を回転装置（１１５）に固定し、グラファイトロッド（１０１）の長さ方向を軸として回転し、また長さ方向に左右に移動させることを可能とする。グラファイトロッド（１０１）の側面にレーザー光源（１１１）からレーザー光（１０３）を照射する。プルーム１０９の発生方向にナノカーボン回収チャンバー（１１９）を設け、生成したカーボンナノホーン集合体１１７を回収する。

明 細 書

ナノカーボンの製造装置およびナノカーボンの製造方法

技術分野

本発明は、ナノカーボンの製造装置およびナノカーボンの製造方法に関する。

背景技術

近年、ナノカーボンの工学的応用が盛んに検討されている。ナノカーボンとは、カーボンナノチューブやカーボンナノホーン等に代表される、ナノスケールの微細構造を有する炭素物質のことをいう。

グラファイトのシートが円筒状に丸まったカーボンナノチューブは、不活性ガス雰囲気中で原料の炭素物質（以下適宜グラファイトターゲットと呼ぶ）に対してレーザー光を照射するレーザー蒸発法（レーザーアブレーション法）によって製造されることが報告されている（特許文献１）。特許文献１では、グラファイトターゲットとして触媒入りのカーボンペレットを用いてその表面にレーザー光を照射している。

また、カーボンナノホーンは、カーボンナノチューブの一端が円錐形状となった管状体の構造を有しており、その特異な性質から、様々な技術分野への応用が期待されている。カーボンナノホーンは、通常、各々の円錐部間に働くファンデルワールスカによって、チューブを中心にし円錐部が角（ホーン）のように表面に突き出る形態で集合し、カーボンナノホーン集合体を形成している。

カーボンナノホーン集合体についても、レーザー蒸発法によって製造されることが報告されている（特許文献２）。特許文献２では、円筒形のグラファイトターゲットの表面にレーザー光を照射し、カーボンナノホーン集合体

を製造している。

特許文献１　特開２０００－３１３６０８号公報

特許文献２　特開２００１－６４００４号公報

発明の開示

ここで、カーボンナノホーン集合体を実用化する上では、大量生産技術の開発が重要な課題である。ところが、上記従来技術に記載の方法は、カーボンナノホーン集合体の連続的、安定的な生産という観点で改良の余地があった。

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、カーボンナノホーン集合体を安定的に大量生産するための製造方法および製造装置を提供することにある。また、本発明の別の目的は、ナノカーボンを安定的に大量生産するための製造方法および製造装置を提供することにある。

本発明者は、ナノカーボンを効率よく大量生産する手法について鋭意検討した。本発明は、以上に述べた新たな知見に基づき完成されたものである。

本発明によれば、円筒状のグラファイトターゲットを保持するターゲット保持手段と、前記グラファイトターゲットの円筒面に光を照射するための光源と、前記ターゲット保持手段に保持された前記グラファイトターゲットと前記光源のうち一方を他方に対して相対的に移動させ、前記円筒面における前記光の照射位置を移動させる移動手段と、前記光の照射により前記グラファイトターゲットから蒸発した炭素蒸気をナノカーボンとして回収するための回収手段と、を備えることを特徴とするナノカーボンの製造装置が提供される。

また、本発明によれば、円筒形のグラファイトターゲットの円筒面に、光の照射位置を移動させながら光照射し、前記グラファイトターゲットから蒸発した炭素蒸気をナノカーボンとして回収することを特徴とするナノカーボンの製造方法が提供される。

本発明においては、円筒形のグラファイトターゲットの円筒面に光照射が

行われる。ここで、レーザー蒸発法では、一度レーザー光を照射されたグラファイトターゲットの表面は粗面化される。これを、円筒形のグラファイトターゲットの表面にレーザー光が照射される場合で説明する。図３は円筒形のグラファイトターゲットを用いた場合について、この様子を例示する図である。図３（ｃ）は１回目にレーザー光１０３が照射される際のグラファイトロッド１０１の長さ方向に垂直な断面図であり、図３（ａ）はレーザー光１０３照射部の拡大図である。

図３（ａ）、（ｃ）に示すように、１回目にレーザー光１０３が照射される側面は平滑面であるため、プルーム１０９が一定方向に生じる。一方、図３（ｄ）は図３（ｃ）において１回以上レーザー光１０３が照射された後の側面に再度レーザー光１０３を照射する様子を示す図である。図３（ｂ）はレーザー光１０３照射部の拡大図である。図３（ｂ）、（ｄ）に示すように、一度レーザー光１０３が照射されるとグラファイトロッド１０１の側面は粗面化する。粗面化された部位に再度レーザー光１０３を照射すると、レーザー光１０３の照射角やグラファイトロッド１０１側面での光照射面積が変化し、照射位置におけるパワー密度にばらつきが生じ、プルーム１０９の発生方向にも乱れが生じる。

本発明においては、円筒面における照射位置を移動させながら光照射する。このため、一定の照射位置にレーザー光を照射し続ける場合に比べて、照射位置におけるパワー密度の大きさを安定化することができる。このため、所望の性質のナノカーボンを効率よく安定的に製造することができる。

また、円筒形のグラファイトターゲットにおいては、通常平坦な端面よりも円筒面である側面の方が表面積が大きいため、円筒面における照射位置を移動させながら光照射することにより、平滑面を新たな照射面として確実に供給することができる。このため、ナノカーボンを安定的に大量生産することができる。

なお、本明細書において、「パワー密度」とは、グラファイトターゲット表面に実際に照射される光のパワー密度、すなわちグラファイトターゲット

表面の光照射部位におけるパワー密度を指すものとする。

本発明によれば、円筒状のグラファイトターゲットを保持するとともに該グラファイトターゲットを中心軸周りに回転させるターゲット保持手段と、前記グラファイトターゲットの円筒面に光を照射するための光源と、前記光の照射により前記グラファイトターゲットから蒸発した炭素蒸気をナノカーボンとして回収するための回収手段と、を備えることを特徴とするナノカーボンの製造装置が提供される。

また、本発明によれば、円筒形のグラファイトターゲットを中心軸周りに回転させながら、前記グラファイトターゲットの円筒面に光照射し、前記グラファイトターゲットから蒸発した炭素蒸気をナノカーボンとして回収することを特徴とするナノカーボンの製造方法が提供される。

本発明では、グラファイトターゲットを中心軸周りに回転させながらその円筒面に光が照射される。このため、簡素な構成で光照射される部位を連続的に変化させることができる。よって、新たな照射部位を効率よく供給し、ナノカーボンを安定的に大量生産することができる。円筒形のグラファイトターゲットを中心軸周りに回転させて円筒面に光照射することにより、グラファイトターゲットの端面に光照射する場合よりも簡素な構成で容易に新たな照射部位を供給することができる。

なお、本発明において、「中心軸」とは、円筒形のグラファイトターゲットの長さ方向に垂直な断面中心を通り、長さ方向に水平な軸のことをいう。また、円筒形のグラファイトターゲットとして、たとえばグラファイトロッドが利用可能である。ここで、「グラファイトロッド」とは、ロッド状に成形されたグラファイトターゲットのことをいう。ロッド状であれば、中空、中実の別は問わない。また、光が照射される円筒形のグラファイトターゲットの表面は、上述のように、円筒形のグラファイトターゲットの側面であることが好ましい。本明細書において、「円筒形のグラファイトターゲットの側面」は円筒の長さ方向に平行な曲面のことを指し、この面を円筒面ともよぶ。

本発明のナノカーボンの製造装置において、前記光源に対する前記グラファイトターゲットの相対的位置を移動させる移動手段をさらに備える構成とすることができる。

また、本発明のナノカーボンの製造方法において、光の照射位置を移動させながら光照射することができる。

こうすることにより、所望の性質のナノカーボンをより一層安定的に得ることができる。

本発明のナノカーボンの製造装置において、前記移動手段は、前記グラファイトターゲットにおける前記光の照射位置における前記光の照射角度を略一定にしながら前記光の照射位置を移動させるように構成されてもよい。

また、本発明のナノカーボンの使用方法において、前記円筒面への前記光の照射角度が略一定となるように前記光を照射する工程を含んでもよい。

こうすることにより、照射位置における光のパワー密度のぶれをさらに確実に抑制することができる。このため、所望の性質のナノカーボンを高い収率で安定的に生産することができる。

なお、本明細書において、すす状物質中に含まれるカーボンナノホーンの割合を、「カーボンナノホーンの純度」または「カーボンナノホーンの収率」とも呼ぶ。

本発明のナノカーボンの製造方法において、前記光照射がレーザー光の照射であってもよい。こうすることにより、所定のパワー密度の光をグラファイトターゲットの表面にさらに確実に照射することができる。このため、ナノカーボンをさらに安定的に製造することができる。

本発明のナノカーボンの製造装置において、前記回収手段が前記光照射により発生した前記ナノカーボンの粉体を回収する回収室を有する構成とすることができる。

こうすることにより、回収室の大きさをナノカーボンの生成量に適した大きさに容易に設計することが可能となる。このため、生成したナノカーボンの粉体をより一層確実に回収することができる。また、生成したナノカーボ

ンの粉体を回収室に分離することにより、ナノカーボンがグラファイトターゲットに照射された光を照射することによるパワー密度の変動を抑制することができる。

本発明のナノカーボンの製造装置において、前記光の照射により前記光の照射位置からプルームが発生する方向に延在し、前記回収室に連通し、前記回収室に前記ナノカーボンを導く誘導部を有する構成とすることができる。こうすることにより、プルームから飛び出した炭素蒸気が冷却されて生じるナノカーボンをさらに確実に回収手段に導き、回収することができる。

本発明のナノカーボンの製造方法において、ナノカーボンを回収する前記工程は、カーボンナノホーンを回収する工程を含むことができる。

また、本発明のナノカーボンの製造装置において、前記ナノカーボンはカーボンナノホーンとすることができる。

また、本発明において、前記カーボンナノホーンがカーボンナノホーン集合体を構成していてもよい。

こうすることにより、カーボンナノホーン集合体の大量合成を効率よく行うことができる。本発明において、カーボンナノホーン集合体を構成するカーボンナノホーンは、単層カーボンナノホーンとすることもできるし、多層カーボンナノホーンとすることもできる。

また、ナノカーボンとしてカーボンナノチューブを回収することもできる。

なお、これらの各構成の任意の組み合わせや、本発明の表現を方法、装置などの間で変換したものもまた本発明の態様として有効である。

図３を用いて前述したように、一度レーザー光を照射されたグラファイトターゲットの表面は粗面化される。粗面化された状態でその位置に再度レーザー光１０３を照射すると、レーザー光１０３のパワー密度が変化する。このため、グラファイトターゲットの円筒面のうち、平滑な部分がレーザー光１０３として供給されることが好ましい。そこで、平滑面の安定的な供給の観点で本発明者はさらに検討を行い、以下の発明に至った。

本発明のナノカーボンの製造方法おいて、前記グラファイトターゲットか

ら蒸発した炭素蒸気をナノカーボンとして回収するとともに、光が照射された前記グラファイトターゲットの表面を平滑化する工程と、平滑化された前記グラファイトターゲットの表面に、再度、光照射し、前記グラファイトターゲットから蒸発した炭素蒸気をナノカーボンとして回収する工程と、を含んでもよい。

また本発明のナノカーボン製造装置において、光を照射された前記グラファイトターゲットの表面を平滑化するための表面処理手段を備えることができる。

本発明において、「平滑化」とは、処理前に比べてグラファイトターゲットの表面の凹凸の程度を相対的に小さくする処理をいう。本発明に係るナノカーボンの製造方法によれば、光照射によりグラファイトターゲット表面は粗面化するが、これを平滑化し、再度平滑化された部位に光照射を行う。したがって、光が照射されるグラファイトターゲット表面は常に平滑な状態に維持される。したがって、グラファイトターゲット表面の照射部位におけるパワー密度が一定に保たれるため、ナノカーボンを安定的に大量合成することが可能となる。

本発明によれば、円筒形のグラファイトターゲットを中心軸周りに回転させながら、前記グラファイトターゲットの表面に光照射し、前記グラファイトターゲットから蒸発した炭素蒸気をナノカーボンとして回収するとともに、光が照射された前記グラファイトターゲットの表面を平滑化する工程と、前記グラファイトターゲットを中心軸周りに回転させながら、平滑化された前記表面に、再度、光照射し、前記グラファイトターゲットから蒸発した炭素蒸気をナノカーボンとして回収する工程と、を含むことを特徴とするナノカーボンの製造方法が提供される。

また本発明によれば、円筒状のグラファイトターゲットを保持するとともに該グラファイトターゲットを中心軸周りに回転させるターゲット保持手段と、前記グラファイトターゲットの表面に光を照射するための光源と、光を照射された前記グラファイトターゲットの表面を平滑化するための表面処理

手段と、光の照射により前記グラファイトターゲットから蒸発した炭素蒸気をナノカーボンとして回収するための回収手段と、を備えることを特徴とするナノカーボンの製造装置が提供される。

本発明によれば、円筒形のグラファイトターゲットが中心軸周りに回転されるため、光照射により粗面化された側面が平滑化される。そして、平滑化された側面に再度光照射される。このように、円筒形のグラファイトターゲットを回転させながら光照射と平滑化の工程を行うことにより、ナノカーボンを連続的に効率よく大量生産することが可能となる。

本発明のナノカーボンの製造方法において、前記グラファイトターゲットの表面に光照射する工程および該グラファイトターゲット表面に再度光照射する工程で、光の照射位置を移動させながら光照射することができる。

また本発明のナノカーボンの製造装置において、前記光源に対する前記グラファイトターゲットの相対的位置を移動させる移動手段をさらに備えることができる。移動手段として、たとえば、円筒形のグラファイトターゲットを中心軸周りに回転させながら光照射する場合、グラファイトターゲットの長さ方向の照射位置を移動させるようにグラファイトターゲットの位置を移動させる態様を採用することができる。

こうすることにより、光照射、平滑化、再度の光照射の工程をより一層効率よく連続的に行うことができるため、ナノカーボンを効率よく大量生産することができる。

たとえば本発明によれば、グラファイトターゲットをチャンバー内に設置し、前記グラファイトターゲットの表面に対し、照射位置を移動させながら光照射し、前記グラファイトターゲットから蒸発した炭素蒸気をナノカーボンとして回収するとともに光が照射された前記グラファイトターゲットの表面を平滑化する工程と、前記チャンバーから前記グラファイトターゲットを取り出すことなく、平滑化された前記グラファイトターゲットの表面に対し、照射位置を移動させながら再度、光照射し、前記グラファイトターゲットから蒸発した炭素蒸気をナノカーボンとして回収する工程と、を含むことを特

徴とするナノカーボンの製造方法が提供される。

本発明のナノカーボンの製造方法において、光を照射された表面を平滑化する前記工程は、前記グラファイトターゲットの表面の一部を除去する工程を含むことができる。

また本発明のナノカーボンの製造装置において、前記表面処理手段は、前記光の照射位置と異なる箇所において前記グラファイトターゲットの表面の一部を除去することができる。

こうすることにより、光照射により粗面化したグラファイトターゲット表面を、効率よく平滑化することができる。グラファイトターゲット表面を平滑化することができれば、その一部を除去する方法に特に制限はないが、たとえば、切削、研削、研磨などが挙げられる。

本発明のナノカーボンの製造装置において、前記表面処理手段にて発生する前記グラファイトターゲットの屑を回収するための屑回収手段をさらに備えることができる。こうすることにより、グラファイトターゲット表面の切削化により生じた切削屑を、生成したナノカーボンと効率よく分離し、回収することが可能となる。

本発明のナノカーボンの製造方法において、光照射する前記工程は、レーザー光を照射する工程を含むことができる。こうすることにより、光の波長および方向を一定とすることができるため、グラファイトターゲット表面への光照射条件を、精度良く制御することができる。したがって、所望のナノカーボンを選択的に製造することが可能となる。

以上説明したように本発明によれば、円筒形のグラファイトターゲットと光源のうち一方を他方に対して相対的に移動させながらグラファイトターゲットの円筒面に光照射することにより、ナノカーボンを安定的に大量生産することができる。また本発明によれば、カーボンナノホーン集合体を安定的に大量生産することができる。

図面の簡単な説明

上述した目的、およびその他の目的、特徴および利点は、以下に述べる好適な実施の形態、およびそれに付随する以下の図面によってさらに明らかになる。

図１は、本発明に係るナノカーボンの製造装置の構成の一例を示す図である。

図２は、図１のナノカーボンの製造装置の構成を説明するための図である。

図３は、固体炭素単体物質のレーザー光照射部位について説明するための図である。

図４は、本発明に係るナノカーボンの製造装置の構成の一例を示す図である。

図５は、本発明に係るナノカーボンの製造装置の構成の一例を示す図である。

図６は、図５のナノカーボンの製造装置におけるグラファイトターゲットへのレーザー光照射について説明する図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、ナノカーボンがカーボンナノホーン集合体である場合を例に、本発明に係るナノカーボンの製造装置および製造方法の好ましい実施の形態について説明する。

（第一の実施形態）

図５は、本実施形態に係るナノカーボンの製造装置１８３の構成を示す図である。なお、本明細書において、図５および他の製造装置の説明に用いる図は概略図であり、各構成部材の大きさは実際の寸法比に必ずしも対応していない。

図５のナノカーボン製造装置３４７は、製造チャンバー１０７、ナノカーボン回収チャンバー１１９、搬送管１４１、レーザー光源１１１、レンズ１２３、レーザー光窓１１３、および回転装置１１５を備える。さらに、ナノ

カーボン製造装置３４７は、不活性ガス供給部１２７、流量計１２９、真空ポンプ１４３、および圧力計１４５を備える。

レーザー光源１１１から出射するレーザー光１０３は、レンズ１２３にて集光され、レーザー光源１１１を通じて製造チャンバー１０７内のグラファイトロッド１０１に照射される。グラファイトロッド１０１は、レーザー光１０３照射のターゲットとなる固体炭素単体物質として用いられる。

レーザー光１０３は、照射角が一定となるようにグラファイトロッド１０１の円筒面に照射される。この様子を図６を用いて説明する。図６には、照射角４５°でグラファイトロッド１０１の円筒面にレーザー光１０３を照射した場合が例示されている。図６に示したように、レーザー光１０３は、グラファイトロッド１０１の長軸に対して垂直方向に円筒面に入射する。そして、照射位置における照射角は４５°となっている。

レーザー光１０３の照射角を一定に保ちながら、グラファイトロッド１０１をその中心軸に対して所定の速度で回転させることにより、グラファイトロッド１０１の側面の円周方向にレーザー光１０３を一定のパワー密度で連続的に照射することができる。また、グラファイトロッド１０１をその長さ方向にスライドさせることにより、グラファイトロッド１０１の長さ方向にレーザー光１０３を一定のパワー密度で連続的に照射することができる。

また、グラファイトターゲットの表面にレーザー光１０３を照射すると、照射位置におけるグラファイトロッド１０１の表面の法線方向にプルーム１０９が発生する。そして、プルーム１０９から飛び出した炭素蒸気が冷却されて、ナノカーボンとなる。レーザー光１０３の照射位置における照射面の法線とレーザー光１０３のなす角が小さいと、発生したプルーム１０９がレーザー光１０３側に戻る、いわゆるレーザー光１０３の反射が起きる。

このとき、たとえばグラファイトロッド１０１の端面にレーザー光１０３を照射した場合、端面にてプルーム１０９が発生すると、生成したカーボンナノホーン集合体１１７が照射面からレーザー光１０３の光路の近傍に浮遊する状態が生じる。このため、レーザー光１０３を照射すると、生成したカ

ーボンナノホーン集合体１１７の中をレーザー光１０３が通ることがある。すると、カーボンナノホーン集合体１１７の構造を破壊することがある。

また、カーボンナノホーン集合体１１７がレーザー光１０３を吸収すると、レーザー光１０３が減衰する。すると、照射面のパワー密度が低減することになる。よって、戻り光の発生はカーボンナノホーン集合体１１７の収率の低下の原因となる。また、レーザー光１０３の側に戻ってしまうと、プルーム１０９の回収効率が低下する。

また、戻り光が発生すると、レーザー光窓１１３や、レンズ１２３といった光学部材側に戻ることになる。こうした構成では、光学部材にすす状物質が付着しやすくなる。光学部材にすす状物質が付着すると、レーザー光１０３を吸収するため、グラファイトターゲットに照射されるエネルギー密度に変動を与える。また、すす状物質を除去するメンテナンスに要する時間が増える。このため、生産効率およびその収率の安定性を低下させる原因となる。

本実施形態では、戻り光の発生を抑制し、カーボンナノホーン集合体１１７を高純度で安定的に製造するために、グラファイトロッド１０１をその中心軸周りに回転させつつ、照射角を３０°以上６０°以下とすることが好ましい。なお、本明細書において、照射角とは、レーザー光１０３の照射位置におけるグラファイトターゲットの表面に対する垂線とレーザー光１０３とのなす角のことである。円筒形のグラファイトターゲットを用いる場合、照射角は、図２、図３（ｃ）および図３（ｄ）に示すように、グラファイトロッド１０１の長さ方向に垂直な断面において、照射位置と円の中心とを結ぶ線分と、水平面とのなす角となる。

この照射角を３０°以上とすることにより、照射するレーザー光１０３が反射して戻り光が発生するのを抑制することができる。また、発生するプルーム１０９がレーザー光窓１１３を通じてレンズ１２３へ直撃することが防止される。このため、レンズ１２３を保護し、またカーボンナノホーン集合体１１７のレーザー光窓１１３への付着防止に有効である。よって、グラファイトロッド１０１に照射される光のパワー密度を安定化し、カーボンナノ

ホーン集合体１１７を高い収率で安定的に製造することができる。

また、レーザー光１０３を６０°以下で照射することにより、アモルファスカーボンの生成を抑制し、生成物中のカーボンナノホーン集合体１１７の割合、すなわちカーボンナノホーン集合体１１７の収率を向上させることができる。また、照射角は４５°とすることが特に好ましい。４５°で照射することにより、生成物中のカーボンナノホーン集合体１１７の割合をより一層向上させることができる。

また、ナノカーボン製造装置３４７では、グラファイトロッド１０１の側面にレーザー光１０３を照射する構成となっているため、レンズ１２３の位置を固定した状態で側面の照射角度を変えることにより容易に変えることができる。このため、パワー密度を可変とし、確実に調節することができる。たとえば、レンズ１２３の位置を固定した場合において、たとえば、照射角を３０°とすれば、パワー密度を高くすることができる。また、たとえば照射角度を６０°とすることにより、パワー密度を低く制御できる。

回転装置１１５は、グラファイトロッド１０１を保持し、その中心軸周りに回転させる。たとえば、レーザー光１０３およびプルーム１０９から遠ざかる方向にグラファイトロッド１０１を回転させることができる。こうすれば、戻り光の発生をより一層確実に抑制することができる。そして、レーザー光１０３の照射に供する新たな照射面を安定的に提供しつつ、カーボンナノホーン集合体１１７を確実に回収することができる。グラファイトロッド１０１は回転装置１１５に固定することにより、中心軸周りに回転可能である。またグラファイトロッド１０１はたとえば中心軸に沿った方向に位置移動可能な構成とすることができる。

また、図３を用いて前述したように、レーザー光１０３が照射されると、グラファイトロッド１０１の表面が粗面化される。上述の特許文献１では、カーボンペレットの表面にレーザー照射される。ところが、カーボンペレットとレーザー光との照射位置を相対的に移動させる機構を有しないため、一定の位置にレーザー照射し続けることになる。このため、照射につれてペレ

ットの表面が粗面化され、パワー密度が変動してしまう。

一方、ナノカーボン製造装置３４７では、グラファイトロッド１０１を中心軸周りに回転させ、また軸方向に移動させるという簡素な装置構成で平滑面を供給し続けることが可能である。このため、ナノカーボン製造装置３４７は、ナノカーボン連続生産が可能であり、大量生産に好適に用いることができる。また、カーボンナノホーン集合体１１７を高純度で得ることができる。

また、グラファイトロッド１０１の側面は、端面よりも通常概念において非表面積が大きい。このため、グラファイトロッド１０１を回転し、また長手方向に水平移動させるのみで、照射に適した、新しい面を容易に準備できる。したがって、装置構成を簡素化しつつ、カーボンナノホーン集合体１１７を優れた生成性で製造することができる。

また、グラファイトロッド１０１を中心軸周りに回転させるとともに、長軸方向に移動させることができるため、回転および移動の条件を調節し、照射位置をずらしながらレーザー光１０３を照射することができる。このため、レーザー光１０３が照射される条件を容易に調節することができる。

製造チャンバー１０７とナノカーボン回収チャンバー１１９とは、搬送管１４１によって接続されている。グラファイトロッド１０１の側面にレーザー光源１１１からレーザー光１０３が照射され、その際のプルーム１０９の発生方向に搬送管１４１を介してナノカーボン回収チャンバー１１９が設けられており、生成したカーボンナノホーン集合体１１７はナノカーボン回収チャンバー１１９に回収される。

プルーム１０９は、レーザー光１０３の照射位置におけるグラファイトロッド１０１の接線に垂直方向に発生するため、この方向に搬送管１４１を設ければ、効率よく炭素蒸気をナノカーボン回収チャンバー１１９に導き、カーボンナノホーン集合体１１７の粉体を回収することができる。たとえば、照射角が４５°の場合、鉛直に対して４５°をなす方向に搬送管１４１を設けることができる。

ナノカーボン製造装置３４７では、グラファイトロッド１０１円周方向に回転させながらその側面にレーザー光１０３を照射する構成となっている。レーザー光１０３の方向とプルーム１０９の発生方向が一致していない位置関係にてレーザー光１０３照射がなされる。こうすれば、グラファイトロッド１０１の側面にて発生するプルーム１０９の角度を予め予測することができる。このため、搬送管１４１の位置や角度を精密に制御可能である。よって、効率よくカーボンナノホーン集合体１１７を製造し、また、確実に回収することができる。

次に、図５のナノカーボン製造装置３４７を用いたカーボンナノホーン集合体１１７の製造方法について具体的に説明する。

ナノカーボン製造装置３４７において、グラファイトロッド１０１として、高純度グラファイト、たとえば丸棒状焼結炭素や圧縮成形炭素等を用いることができる。

また、レーザー光１０３として、たとえば、高出力CO_2ガスレーザー光などのレーザー光を用いる。なお、レーザー光窓１１３およびレンズ１２３の材料は、使用するレーザー光１０３の種類に応じて適宜選択される。たとえば、CO_2ガスレーザー光を用いる場合、レーザー光窓１１３およびレンズ１２３の材料をＺｎＳｅとすることができる。

レーザー光１０３のグラファイトロッド１０１への照射は、Ａｒ、Ｈｅ等の希ガスをはじめとする反応不活性ガス雰囲気、たとえば10^3Ｐａ以上10^5Ｐａ以下の雰囲気中で行う。また、製造チャンバー１０７内を予めたとえば10^{-2}Ｐａ以下に減圧排気した後、不活性ガス雰囲気とすることが好ましい。

また、グラファイトロッド１０１の側面におけるレーザー光１０３のパワー密度がほぼ一定、たとえば５ｋＷ／ｃｍ^{2}以上３０ｋＷ／ｃｍ^{2}以下、たとえば２０±１０ｋＷ／ｃｍ^{2}となるようにレーザー光１０３の出力、スポット径、および照射角を調節することが好ましい。

レーザー光１０３の出力はたとえば１ｋＷ以上５０ｋＷ以下とする。また、

レーザー光１０３のパルス幅はたとえば０．０２秒以上、好ましくは０．５秒以上と、さらに好ましくは０．７５秒以上とする。こうすることにより、グラファイトロッド１０１の表面に照射されるレーザー光１０３の累積エネルギーを充分確保することができる。このため、カーボンナノホーン集合体１１７を効率よく製造することができる。また、レーザー光１０３のパルス幅はたとえば１．５秒以下とし、好ましくは１．２５秒以下とする。こうすることにより、グラファイトロッド１０１の表面が過剰に加熱されることにより表面のエネルギー密度が変動し、カーボンナノホーン集合体の収率が低下するのを抑制することができる。レーザー光１０３のパルス幅は、０．７５秒以上１秒以下とすることがさらに好ましい。こうすれば、カーボンナノホーン集合体１１７の生成率および収率をともに向上させることができる。

また、レーザー光１０３照射における休止幅は、たとえば０．１秒以上とすることができ、０．２５秒以上とすることが好ましい。こうすることにより、グラファイトロッド１０１表面の過加熱をより一層確実に抑制することができる。

また、照射時のレーザー光１０３のグラファイトロッド１０１側面へのスポット径は、たとえば０．５ｍｍ以上５ｍｍ以下とすることができる。

レーザー光１０３照射時に、回転装置１１５によってグラファイトロッド１０１を円周方向に一定速度で回転させる。回転数はたとえば１ｒｐｍ以上２０ｒｐｍ以下とする。

また、レーザー光１０３のスポットを、たとえば０．０１ｍｍ／ｓｅｃ以上５５ｍｍ／ｓｅｃ以下の速度（周速度）で移動させることが好ましい。たとえば、直径１００ｍｍのグラファイトターゲットの表面にレーザー光１０３を照射する場合には、回転装置１１５によって直径１００ｍｍのグラファイトロッド１０１を円周方向に一定速度で回転させ、回転数をたとえば０．０１ｒｐｍ以上１０ｒｐｍ以下とすると、上記周速度を実現できる。なお、グラファイトロッド１０１の回転方向に特に制限はないが、レーザー光１０３から遠ざかる方向に回転させることが好ましい。こうすることにより、カ

ーボンナノホーン集合体１１７の粉体をより一層確実にナノカーボン回収チャンバー１１９に誘導し、回収することができる。

ナノカーボン回収チャンバー１１９に回収されたすす状物質は、カーボンナノホーン集合体１１７を主として含み、たとえば、カーボンナノホーン集合体１１７が９０ｗｔ％以上含まれる物質として回収される。

（第二の実施形態）

第一の実施形態において、グラファイトロッド１０１の円筒面を平滑化しながら光照射を行ってもよい。図４は、本実施形態に係るナノカーボンの製造装置の構成の一例を示す図である。図４のナノカーボン製造装置３３３の基本構成は、第一の実施形態に係るナノカーボン製造装置３４７（図５）と同様であるが、切削バイト１０５および切削グラファイト回収チャンバー１２１が設けられた点が異なる。

本実施形態においても、グラファイトロッド１０１は回転装置１１５に固定されており、中心軸周りに軸として回転可能である。またグラファイトロッド１０１は位置移動も可能である。

ここで、グラファイトロッド１０１は回転装置１１５により回転しているため、レーザー光１０３が照射された領域は、切削バイト１０５がグラファイトロッド１０１に当接する箇所に導かれ、この箇所で切削され側面が平滑化される。切削バイト１０５によるグラファイトロッド１０１の切削屑は、切削グラファイト回収チャンバー１２１に回収され、生成したカーボンナノホーン集合体１１７と分離される。

ナノカーボン製造装置３３３では、レーザー光源１１１および切削バイト１０５の位置は固定されている。グラファイトロッド１０１がその中心軸周りに回転するため、レーザー光１０３の照射位置が、速やかに切削バイト１０５に当接する位置へと移動し、切削バイト１０５によって平滑化される。このとき、グラファイトロッド１０１がその長軸方向に移動することにより、レーザー光１０３の照射位置が変化する。切削バイト１０５による切削部位も、照射位置の変化に対応して変化する。

この様子を図２に示す。図２は、図４のナノカーボン製造装置３３３におけるグラファイトロッド１０１とレーザー光１０３、切削バイト１０５の位置関係を示す図である。図２に示すように、レーザー光１０３は、照射位置とグラファイトロッド１０１の長さ方向に垂直な断面中心とを結ぶ線分と、水平面とのなす角、すなわち本実施形態における照射角が一定となるように照射される。レーザー光１０３の照射角を一定に保ちながら、グラファイトロッド１０１をその長さ方向にスライドさせることにより、グラファイトロッド１０１の長さ方向にレーザー光１０３を一定のパワー密度で連続的に照射することができる。

また、図３を用いて前述したように、一度レーザー光１０３が照射されるとグラファイトロッド１０１の側面は粗面化する。粗面化された部位に再度レーザー光１０３を照射すると、照射位置におけるパワー密度にばらつきが生じ、プルーム１０９の発生方向にも乱れが生じる。このように、一度レーザー光１０３が照射された面に再度レーザー光１０３を照射すると、照射位置におけるパワー密度を一定とすることができないため、カーボンナノホーン集合体１１７の収率が低下する。

そこで、ナノカーボン製造装置３３３においては、図２に示すように、グラファイトロッド１０１の下部に切削バイト１０５が設けられている。レーザー光１０３の照射部位よりも下部に切削バイト１０５を配置すると、レーザー光１０３の照射されたグラファイトロッド１０１側面が順次回転されて切削バイト１０５の位置に移動し、切削されるため、照射位置を連続的に平滑化することができる。このため、レーザー光１０３の照射面は、常に平滑面となる。よって、グラファイトロッド１０１を製造チャンバー１０７から取り出して平滑化の処理を行わなくても、レーザー光１０３照射部位のパワー密度を一定とすることができる。したがって、グラファイトロッド１０１を製造チャンバー１０７に設置したままでレーザー光１０３を連続的に照射することが可能となり、カーボンナノホーン集合体１１７を効率よく大量生産することができる。

また、図２のようにレーザー光１０３を照射すると、プルーム１０９は上方に生じるため、カーボンナノホーン集合体１１７は上方に向かって生成する。したがって、切削バイト１０５をグラファイトロッド１０１の下部に設けておけば、生成したカーボンナノホーン集合体１１７と切削バイト１０５によって切削された原料であるグラファイトロッド１０１の切削屑とを効率よく分離することが可能となる。

なお、図２のように、切削バイト１０５の設置部位は、レーザー光１０３の照射部位から、グラファイトロッド１０１の移動方向に対して等しいかまたはやや後方となる位置に設けることが好ましい。こうしておけば、グラファイトロッド１０１の側面がレーザー光１０３の照射前に切削されてしまうという不具合を確実に防止することができる。

以上のように、ナノカーボン製造装置３３３においては、円筒形のグラファイトロッド１０１の側面に照射されるレーザー光１０３の部位が連続的に変化し、かつ照射部位が回転することによって切削バイト１０５によって平滑化されるため、カーボンナノホーン集合体１１７を連続的に製造することが可能である。また、グラファイトターゲットであるグラファイトロッド１０１を繰り返しレーザー光１０３の照射に供することができるため、グラファイトロッド１０１を有効利用することが可能である。

グラファイトロッド１０１の下部に設ける切削バイト１０５は、グラファイトロッド１０１側面を平滑化することができる構成であれば特に制限はなく、種々の形状、材質のものを用いることができる。また、図１の製造装置では切削バイト１０５を用いているが、これに代わり種々の切削部材、またたとえばやすり等の研磨部材や研削部材などを用いてもよい。たとえば、研磨紙（サンドペーパー）が上面に設けられたローラーを用いることができる。このとき、たとえば研磨紙の設けられたローラーの上面が面に直交する中心軸周りに回転し、グラファイトロッド１０１の円筒面を平滑化する構成とすることができる。また、切削グラファイト回収チャンバー１２１を設ける位置には、切削バイト１０５による切削屑をカーボンナノホーン集合体１１７

と分離して回収することができる位置であれば特に制限はない。

ナノカーボン製造装置３３３の装置では、レーザー光１０３の照射によって得られたすす状物質がナノカーボン回収チャンバー１１９に回収される構成となっているが、適当な基板上に堆積して回収することや、ダストバッグによる微粒子回収の方法によって回収することもできる。また、不活性ガスを反応容器内で流通させて、不活性ガスの流れによりすす状物質を回収することもできる。

ナノカーボン製造装置３３３の装置を用いて得られたすす状物質は、カーボンナノホーン集合体１１７を主として含み、たとえば、カーボンナノホーン集合体１１７が９０ｗｔ％以上含まれる物質として回収される。また、一度レーザー光１０３が照射された後、切削バイト１０５で表面を平滑化し、再度の照射がなされるため、グラファイトロッド１０１の側面の所定の位置に複数回の照射を行った際にも、高い収率でカーボンナノホーン集合体１１７を製造することができる。

図１は、本実施形態に係るナノカーボン製造装置の別の構成を示す図である。図１のナノカーボン製造装置の基本的な構成は図４の装置と同じであるが、グラファイトロッド１０１とレーザー光１０３との位置関係および搬送管１４１の設置方向が異なる。図１では、グラファイトロッド１０１の側面の頂部よりも少し下がった位置にレーザー光１０３が照射され、プルーム１０９は、照射面の法線方向に発生する。図１の装置では、プルーム１０９の発生方向真上に近い方向にナノカーボン回収チャンバー１１９が設けられているため、生成したカーボンナノホーン集合体１１７はナノカーボン回収チャンバー１１９に回収される。なお、図１では図示していないが、この装置についても、不活性ガス供給部１２７、流量計１２９、真空ポンプ１４３、および圧力計１４５を備えることができる。

図１の装置においても、グラファイトロッド１０１を回転させながらその側面にレーザー光１０３が照射される。図１では、グラファイトロッド１０１の側面の頂部よりも少し下がった位置にレーザー光１０３が照射され、プ

ルーム１０９は、照射面の法線方向に発生する。このため、カーボンナノホーン集合体１１７を効率よく生産することができる。

そして、一度レーザー光１０３が照射された後、切削バイト１０５で表面を平滑化し、再度の照射がなされる。このため、グラファイトロッド１０１の側面の所定の位置に複数回の照射を行った際にも、高い収率でカーボンナノホーン集合体１１７を安定的に製造することができる。

以上の実施形態に係るナノカーボン製造装置を用いることにより、レーザー光１０３が照射されたグラファイトロッド１０１側面を平滑化し、再度のレーザー光１０３照射に供することができるため、カーボンナノチューブの製造においてもこれを安定的に大量生産することが可能である。

なお、カーボンナノホーン集合体１１７を構成するカーボンナノホーンの形状、径の大きさ、長さ、先端部の形状、炭素分子やカーボンナノホーン間の間隔等は、レーザー光１０３の照射条件などによって様々に制御することが可能である。

以上、本発明を実施形態に基づき説明した。これらの実施形態は例示であり様々な変形例が可能なこと、またそうした変形例も本発明の範囲にあることは当業者に理解されるところである。

たとえば、以上においてはナノカーボンとしてカーボンナノホーン集合体を製造する場合を例に説明したが、以上の実施形態に係る製造装置を用いて製造されるナノカーボンはカーボンナノホーン集合体には限定されない。

たとえば、図１の製造装置を用いてカーボンナノチューブを製造することもできる。カーボンナノチューブを製造する場合、グラファイトロッド１０１の側面におけるレーザー光１０３のパワー密度がほぼ一定、たとえば５０±１０ｋＷ／ｃｍ^{2}となるようにレーザー光１０３の出力、スポット径、および照射角を調節することが好ましい。

また、グラファイトロッド１０１には、触媒金属をたとえば０．０００１ｗｔ％以上５ｗｔ％以下添加する。金属触媒として、たとえばＮｉ、Ｃｏなどの金属を用いることができる。

（実施例）

本実施例では、図５に示した装置を用いてカーボンナノホーン集合体１１７の製造を行った。グラファイトロッド１０１として直径１００mm、長さ２５０mmの焼結丸棒炭素を用い、これを製造チャンバー１０７内の回転装置１１５に固定した。製造チャンバー１０７内を10^{-3}Paにまで減圧排気した後、Arガスを10^{5}Paの雰囲気圧となるように導入した。次いで、室温中にてグラファイトロッド１０１を回転数６rpmで回転させ、また０．３mm／secにて水平移動させながら、その側面にレーザー光１０３を照射した。

レーザー光１０３には高出力のCO_2レーザー光を用い、その出力は３～５kW、波長１０．６μm、パルス幅５secの連続発振とした。また、グラファイトロッド１０１の長さ方向に垂直な断面において、照射位置と円の中心とを結ぶ線分と、水平面とのなす角、すなわち照射角を４５°とし、グラファイトロッド１０１側面でのパワー密度は２０kW／cm^2±１０kW／cm^2とした。

得られたすす状物質についてＴＥＭ観察を行った。また、ラマン分光法により、１３５０cm^{-1}と１５９０cm^{-1}の強度を比較し、カーボンナノホーン集合体１１７の収率を算出した。

得られたすす状物質を透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）により観察したところ、カーボンナノホーン集合体１１７が支配的に生成しており、その粒子径は、８０nm以上１２０nm以下の範囲であった。また、得られたすす状物質全体中のカーボンナノホーン集合体１１７の収率をラマン分光法によって求めたところ、９０％以上の高収率となった。

本実施例では、レーザー光１０３の照射されたグラファイトロッド１０１を中心軸周りに回転させながら側面に再度レーザー光１０３を照射することにより、高い収率でカーボンナノホーン集合体１１７得られた。またこの工程は、カーボンナノホーン集合体の大量生産に好適な連続工程であることが明らかになった。

請 求 の 範 囲

1． 円筒状のグラファイトターゲットを保持するターゲット保持手段と、

前記グラファイトターゲットの円筒面に光を照射するための光源と、

前記ターゲット保持手段に保持された前記グラファイトターゲットと前記光源のうち一方を他方に対して相対的に移動させ、前記円筒面における前記光の照射位置を移動させる移動手段と、

前記光の照射により前記グラファイトターゲットから蒸発した炭素蒸気をナノカーボンとして回収するための回収手段と、

を備えることを特徴とするナノカーボンの製造装置。

2． 円筒状のグラファイトターゲットを保持するとともに該グラファイトターゲットを中心軸周りに回転させるターゲット保持手段と、

前記グラファイトターゲットの円筒面に光を照射するための光源と、

前記光の照射により前記グラファイトターゲットから蒸発した炭素蒸気をナノカーボンとして回収するための回収手段と、

を備えることを特徴とするナノカーボンの製造装置。

3． 請求の範囲第2項に記載のナノカーボンの製造装置において、前記光源に対する前記グラファイトターゲットの相対的位置を移動させる移動手段をさらに備えることを特徴とするナノカーボンの製造装置。

4． 請求の範囲第1項乃至第3項いずれかに記載のナノカーボンの製造装置において、前記移動手段は、前記グラファイトターゲットにおける前記光の照射位置における前記光の照射角度を略一定にしながら前記光の照射位置を移動させるように構成されたことを特徴とするナノカーボンの製造装置。

5． 請求の範囲第1項乃至第4項いずれかに記載のナノカーボンの製造装置において、前記回収手段が前記光照射により発生した前記ナノカーボンの粉体を回収する回収室を含むことを特徴とするナノカーボンの製造装置。

6． 請求の範囲第5項に記載のナノカーボンの製造装置において、前記光の照射により前記光の照射位置からプルームが発生する方向に延在し、前記

回収室に連通し、前記回収室に前記ナノカーボンを導く誘導部を有することを特徴とするナノカーボンの製造装置。

7． 請求の範囲第1項乃至第6項いずれかに記載のナノカーボンの製造装置において、前記ナノカーボンがカーボンナノホーン集合体であることを特徴とするナノカーボンの製造装置。

8． 円筒形のグラファイトターゲットの円筒面に、光の照射位置を移動させながら光照射し、前記グラファイトターゲットから蒸発した炭素蒸気をナノカーボンとして回収することを特徴とするナノカーボンの製造方法。

9． 円筒形のグラファイトターゲットを中心軸周りに回転させながら、前記グラファイトターゲットの円筒面に光照射し、前記グラファイトターゲットから蒸発した炭素蒸気をナノカーボンとして回収することを特徴とするナノカーボンの製造方法。

10． 請求の範囲第9項に記載のナノカーボンの製造方法において、光の照射位置を移動させながら光照射することを特徴とするナノカーボンの製造方法。

11． 請求の範囲第8項乃至第10項いずれかに記載のナノカーボンの使用方法において、前記円筒面への前記光の照射角度が略一定となるように前記光を照射する工程を含むことを特徴とするナノカーボンの製造方法。

12． 請求の範囲第8項乃至第11項いずれかに記載のナノカーボンの製造方法において、前記光照射がレーザー光の照射であることを特徴とするナノカーボンの製造方法。

13． 請求の範囲第8項乃至第12項いずれかに記載のナノカーボンの製造方法において、前記ナノカーボンとしてカーボンナノホーン集合体を回収することを特徴とするナノカーボンの製造方法。

Fig.1

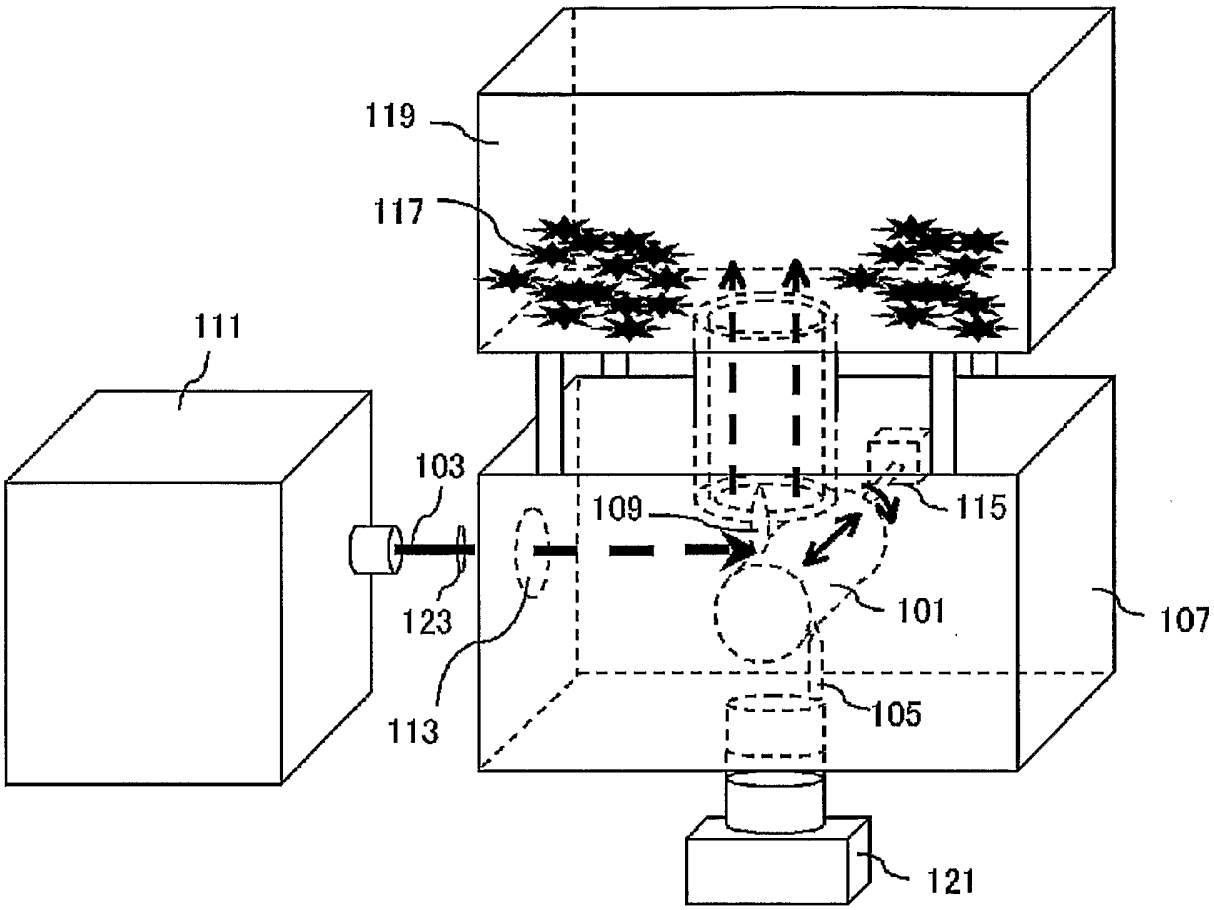


Fig.2

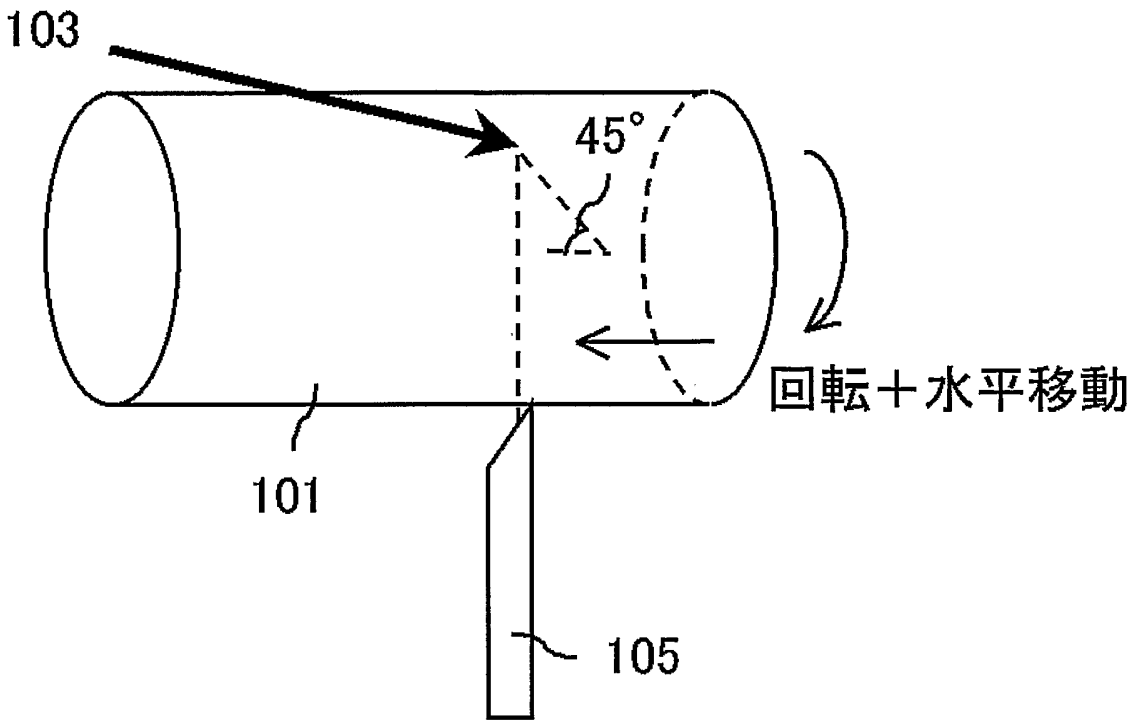


Fig.3

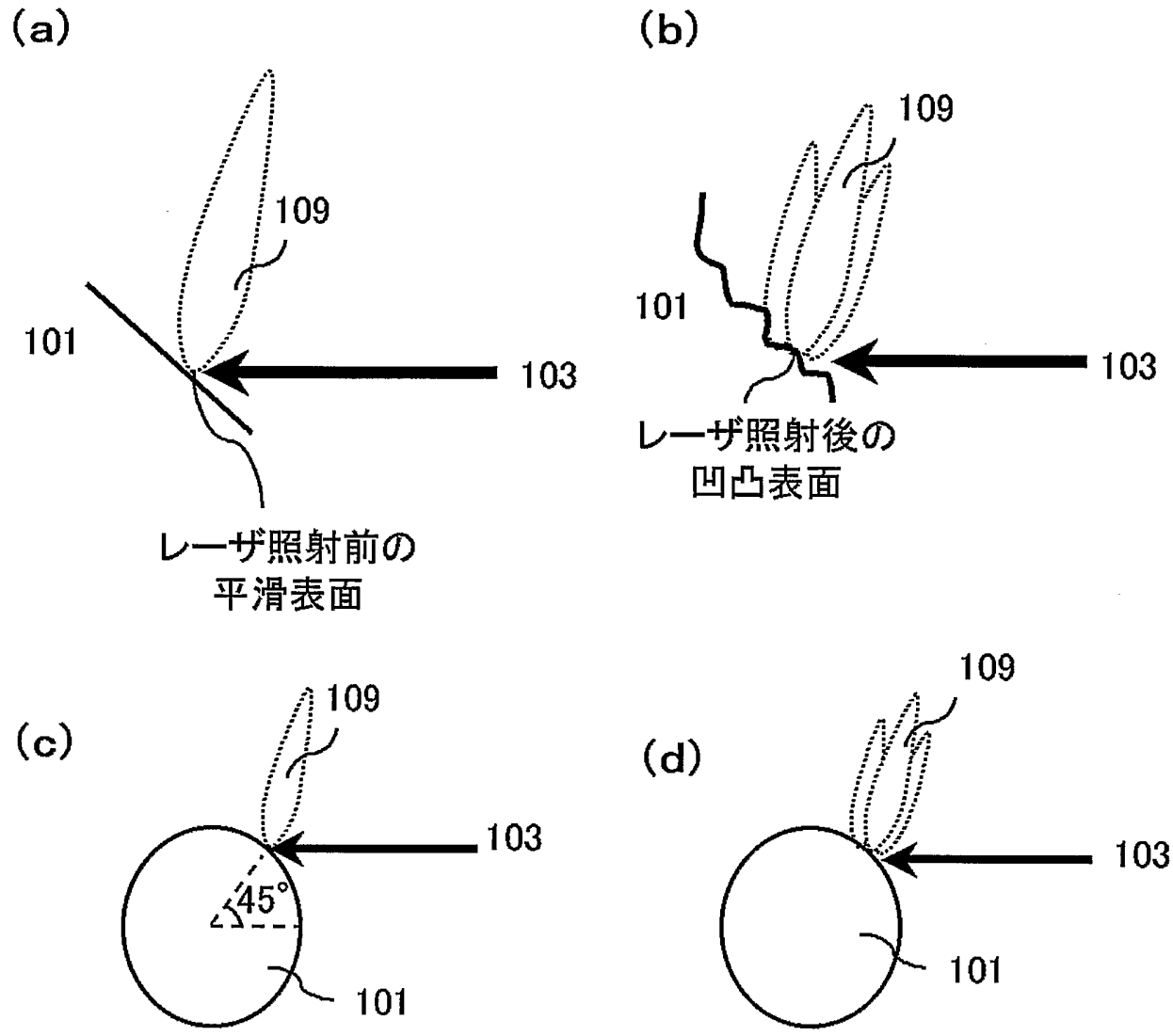

(a)
109
101
103
レーザ照射前の
平滑表面
(b)
109
101
103
レーザ照射後の
凹凸表面
(c)
109
103
45°
101
(d)
109
103
101

Fig.4

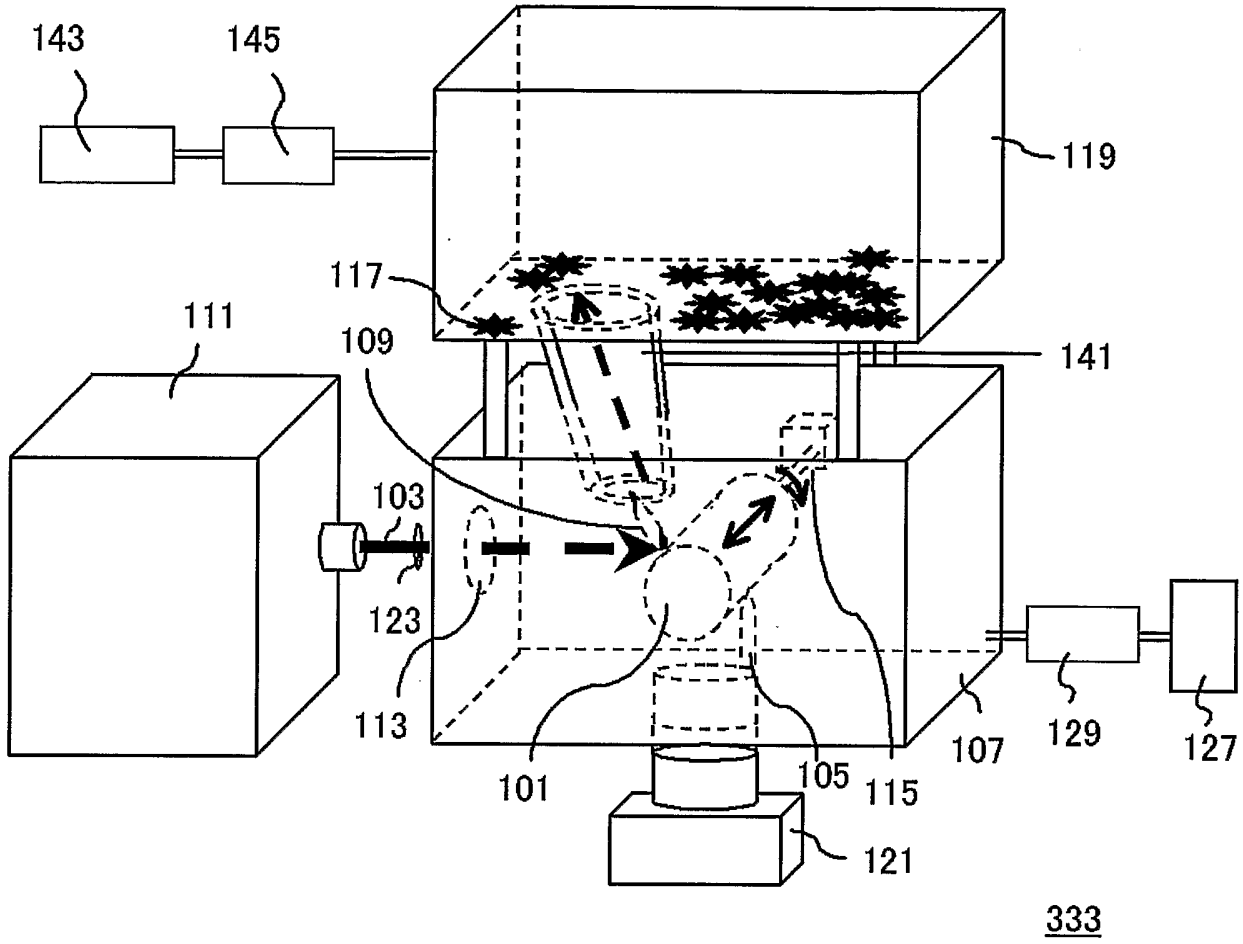
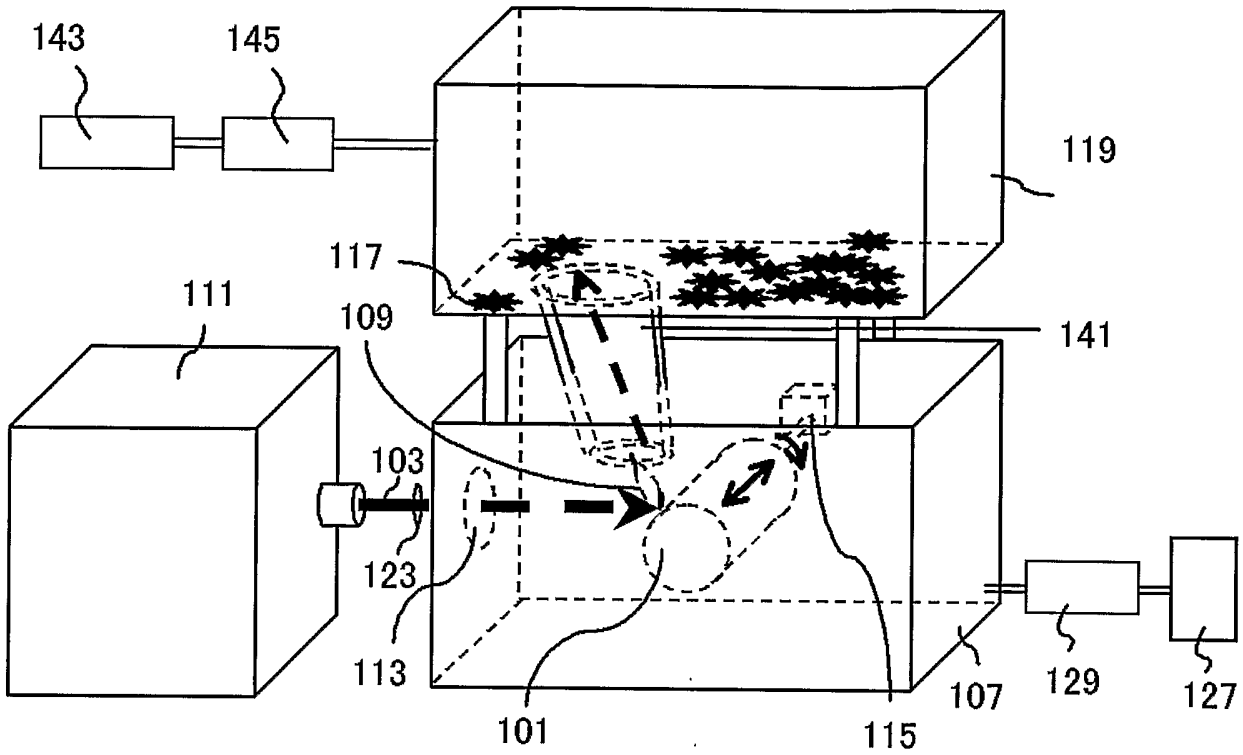
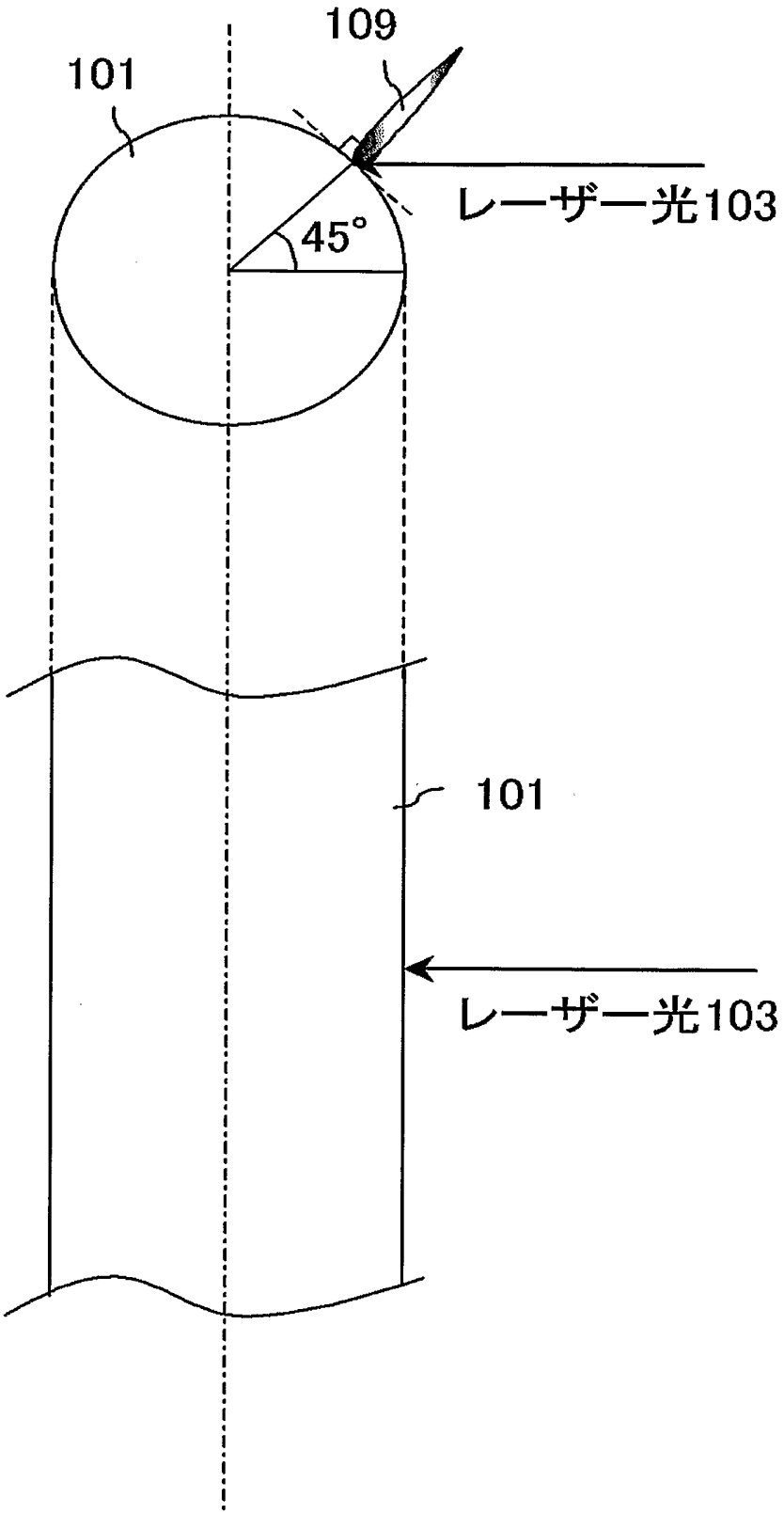

143
145
119
117
111
109
141
103
123
113
101
105
115
107
129
127
121
333

Fig.5



347

Fig.6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/001384

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] C01B31/02

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)
Int.Cl[7] C01B31/02, C01B31/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JOIS, SCIENCE DIRECT, WEB OF SCIENCE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	S. IIJIMA et al., Naono-aggregates of single-walled graphitic carbon nano-horns, CHEM.PHYS. LETT.1999, Vol.309, pages 165 to 170	1-13
Y	JP 2001-064004 A (Japan Science and Technology Corp.), 13 March, 2001 (13.03.01), Full text (Family: none)	1-13
Y	Takahiro TAKEMATSU, "Nihon Hatsu Nanocarbon Kakumei 'Gijutsu Rikkoku Nippon' no Gyakushu ga Nanotube de Hajimaru", Nippon Jitsugyo Publishing Co., Ltd., 2002, pages 243 to 249; in particular, page 249, lines 1 to 3	1-13

☒ 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	Date of mailing of the international search report
07 April, 2004 (07.04.04)	20 April, 2004 (20.04.04)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/001384

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-192205 A (Ise Denshi Kogyo Kabushiki Kaisha), 17 July, 2001 (17.07.01), Par. No. [0011] (Family: none)	1-13
A	EP 665187 A1 (DIRECTOR-GENERAL OF THE AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY), 02 August, 1995 (02.08.95), Full text & JP 07-216660 A	1-13
A	JP 2001-048513 A (Ise Denshi Kogyo Kabushiki Kaisha), 20 February, 2001 (20.02.01), Full text (Family: none)	1-13
A	JP 2001-080912 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 27 March, 2001 (27.03.01), Full text (Family: none)	1-13

国際調査報告

国際出願番号　PCT／JP2004／001384

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl[7] C01B31/02

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（IPC））

Int.Cl[7] C01B31/02, C01B31/04

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	1971－2004年
日本国登録実用新案公報	1994－2004年
日本国実用新案登録公報	1996－2004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）

JOIS, SCIENCE DIRECT, WEB OF SCIENCE

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	関連する請求の範囲の番号
Y	S. IIJIMA et al., Naono-aggregates of single-walled graphitic carbon nano-horns, CHEM. PHYS. LETT. 1999, Vol. 309, p. 165-170	1-13
Y	JP 2001-064004 A（科学技術振興事業団）2001.03.13, 全文,（ファミリーなし）	1-13
Y	武末高裕,　日本発ナノカーボン革命「技術立国ニッポン」の逆襲がナノチューブで始まる,　日本実業出版社,　2002年, 第243～249頁,　特に第249頁第1～3行参照	1-13

☒ 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　07.04.2004	国際調査報告の発送日　20.4.2004
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA／JP） 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）　4G　3028 吉田　直裕 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	関連する請求の範囲の番号
A	JP 2001-192205 A (伊勢電子工業株式会社) 2001.07.17, [0011]段落, (ファミリーなし)	1-13
A	EP 665187 A1 (DIRECTOR-GENERAL OF THE AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 1995.08.02, 全文, & JP 07-216660 A	1-13
A	JP 2001-048513 A (伊勢電子工業株式会社) 2001.02.20, 全文, (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2001-080912 A (工業技術院) 2001.03.27, 全文, (ファミリーなし)	1-13