

(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
2011年1月6日(06.01.2011)



(10) 国際公開番号
WO 2011/001969 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 31/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/061042
- (22) 国際出願日: 2010年6月29日(29.06.2010)
- (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 2009-157226 2009年7月1日(01.07.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本ゼオン株式会社(ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 Tokyo (JP). 独立行政法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関一丁目3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): 渋谷 明慶(SHIBUYA, Akiyoshi) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 畠 賢治(HATA, Kenji) [JP/JP]; 〒3058565 茨城県つくば市東1-1-1 中央第5 独立行政法人産業技術総合研究所

内 Ibaraki (JP). 湯村 守雄(YUMURA, Motoo) [JP/JP]; 〒3058565 茨城県つくば市東1-1-1 中央第5 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).

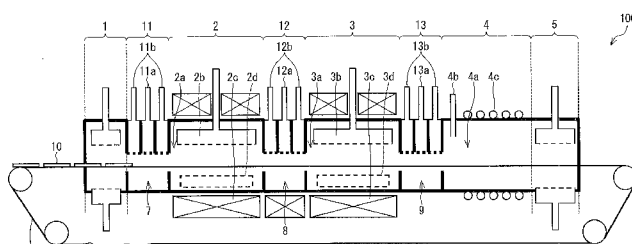
- (74) 代理人: 特許業務法人原謙三国際特許事務所(HARAKENZO WORLD PATENT & TRADE-MARK); 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋2丁目北2番6号 大和南森町ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, 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(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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF,

[続葉有]

(54) Title: DEVICE FOR MANUFACTURING ALIGNED CARBON NANOTUBE ASSEMBLY

(54) 発明の名称: カーボンナノチューブ配向集合体の製造装置

[図1]



- | | |
|----------------|-------------------------|
| 1: 入口パージ部 | 6: 搬送ユニット |
| 2: フォーマーユニット | 6a: メッシュベルト |
| 2a: フォーマーガス噴射部 | 6b: ベルト駆動部 |
| 2b: 還元ガス噴射部 | 7, 8, 9: 接続部 |
| 2c: ヒーター | 10: 触媒基板 |
| 2d: 排気フード | 11, 12, 13: ガス流入防止手段 |
| 3: 成長ユニット | 11a, 12a, 13a: 排気部 |
| 3a: 成長炉 | 11b, 12b, 13b: シールガス噴射部 |
| 3b: 原料ガス噴射部 | |
| 3c: ヒーター | |
| 3d: 排気フード | |
| 4: 冷却ユニット | |
| 4a: 冷却部 | |
| 4b: 冷却ガス噴射部 | |
| 4c: 水冷冷却管 | |
| 5: 出口パージ部 | |
-
- | | |
|--------------------------------|---|
| 1: ENTRANCE PURGE PART | 4b: COOLING GAS JETTING PART |
| 2: FORMATION UNIT | 4c: WATER-COOLED COOLING PIPE |
| 2a: FORMATION GAS JETTING PART | 5: EXIT PURGE PART |
| 2b: REDUCING GAS JETTING PART | 6: TRANSFER UNIT |
| 2c: HEATER | 6a: MESH BELT |
| 2d: EXHAUST HOOD | 6b: BELT DRIVING PART |
| 3: GROWTH UNIT | 7, 8, 9: CONNECTING PARTS |
| 3a: GROWTH FURNACE | 10: CATALYST SUBSTRATE |
| 3b: SOURCE GAS JETTING PART | 11, 12, 13: GAS MIXING PREVENTING MEANS |
| 3c: HEATER | 11a, 12a, 13a: EXHAUST PART |
| 3d: EXHAUST HOOD | 11b, 12b, 13b: SEAL GAS JETTING PART |
| 4: COOLING UNIT | |
| 4a: COOLING PART | |
| 4b: COOLING GAS JETTING PART | |
| 4c: WATER-COOLED COOLING PIPE | |
| 5: EXIT PURGE PART | |

(57) Abstract: Disclosed is a device (100) for manufacturing aligned carbon nanotube assemblies while continuously transferring substrates (10) that carry a catalyst thereon, the device being provided with a gas mixing preventing means (12, 13) for preventing the mixing of gas outside a growth furnace (3a) into gas inside the growth furnace (3a), the gas mixing preventing means (12, 13) being provided with a seal gas jetting part (12b, 13b) for jetting seal gas along open surfaces of openings, which the catalyst substrate is put into and taken out of, of the growth furnace (3a), and an exhaust part (12a, 13a) for sucking the seal gas such that the seal gas does not get into the growth furnace (3a) from the openings and discharging the seal gas to the outside of the manufacturing device. Thus, the device for continuously manufacturing the aligned CNT assemblies is provided, wherein the mixing of outside air is prevented, the concentration distribution and flow velocity distribution above the substrate of source gas and/or a catalyst activating substance are controlled uniformly within the range suitable for manufacturing CNTs, and the flow of gas in the growth furnace is not disturbed as much as possible.

(57) 要約:

[続葉有]



BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, 添付公開書類:
SN, TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

成長炉 (3 a) 外のガスが成長炉 (3 a) 内のガスに混入することを防止するガス混入防止手段 (1 2、1 3) を備え、ガス混入防止手段 (1 2、1 3) は、成長炉 (3 a) の触媒基板 (1 0) を入れる口及び取り出す口の開口面に沿ってシールガスを噴射するシールガス噴射部 (1 2 b、1 3 b) と、当該シールガスが当該口から成長炉 (3 a) の中に入らないように吸引して製造装置 (1 0 0) の外部に排気する排気部 (1 2 a、1 3 a) とを備えることにより、触媒を担持した基材を連続的に搬送しながらカーボンナノチューブ配向集合体を製造する装置において、外気混入を防止するとともに、原料ガス及び／又は触媒賦活物質の基材上における濃度分布、流速分布を C N T の製造に適した範囲内で均一に制御するとともに、成長炉内におけるガスの流れをできるだけ乱さない C N T 配向集合体の連続製造装置を提供する。

明 細 書

発明の名称：カーボンナノチューブ配向集合体の製造装置

技術分野

[0001] 本発明は、触媒を担持した基材を連続的に搬送しながら、基材上にカーボンナノチューブ配向集合体を製造する装置に関するものである。

背景技術

[0002] カーボンナノチューブ（以下、CNTともいう）は、炭素原子が平面的に六角形状に配置されて構成された炭素シートが円筒状に閉じた構造を有する炭素構造体である。このCNTには、多層のもの及び単層のものがあるが、いずれもその力学的強度、光学特性、電気特性、熱特性、分子吸着機能などの面から、電子デバイス材料、光学素子材料、導電性材料などの機能性材料としての展開が期待されている。

[0003] CNTの中でも単層CNTは、電気的特性（極めて高い電流密度）、熱的特性（ダイヤモンドに匹敵する熱伝導度）、光学特性（光通信帯波長域での発光）、水素貯蔵能、及び金属触媒担持能などの各種特性に優れている上、半導体と金属との両特性を備えているため、ナノ電子デバイス、ナノ光学素子、及びエネルギー貯蔵体などの材料として注目されている。

[0004] これらの用途にCNTを有効利用する場合、複数本のCNTが特定の方向に配向して集まった束状、膜状、あるいは塊状の集合体をなし、そのCNT集合体が、電気・電子的、及び光学的などの機能性を発揮することが望ましい。また、CNT集合体は、その長さ（高さ）がより一層大きいことが望ましい。このような配向したCNT集合体が創製されれば、CNTの応用分野が飛躍的に拡大するものと予測される。

[0005] このCNTの製造方法の一つに、化学気相成長法（以下、CVD法とも称する）が知られている（特許文献1などを参照されたい）。この方法は、約500℃～1000℃の高温雰囲気下で炭素を含むガス（以下、原料ガスと称す）を触媒の金属微粒子と接触させることを特徴としており、触媒の種類

及び配置、あるいは炭素化合物の種類及び反応条件といった態様を様々に変化させた中でのCNTの製造が可能であり、CNTを大量に製造するのに適したものとして注目されている。またこのCVD法は、単層カーボンナノチューブ（SWCNT）と多層カーボンナノチューブ（MWCNT）とのいずれも製造可能である上、触媒を担持した基板を用いることで、基板面に垂直に配向した多数のCNTを製造することができる、という利点を備えている。

[0006] CVD法におけるCNT合成工程はフォーメーション工程と成長工程の2つの工程に分けて行われることもある。その場合、フォーメーション工程にて基板に担持された金属触媒は高温の水素ガス（以下、還元ガスと称す）に曝されることで還元され、その後の成長工程にて触媒賦活物質を含む原料ガスを触媒に接触させることでCNTを成長させる。

[0007] 通常のCVD法では、CNTの合成過程で発生する炭素系不純物が触媒微粒子を被覆し、触媒が容易に失活し、CNTが効率良く成長できない。そのため、CVD時の原料ガスの体積分率を0.1～1%程度に抑えた低炭素濃度雰囲気中で合成を行なうのが一般的である。原料ガスの供給量とCNTの製造量は比例するため、できるだけ高い炭素濃度雰囲気中で合成を行なうことが製造効率の向上に直結する。

[0008] 近年になって、CVD法において、原料ガスと共に水などの触媒賦活物質を触媒に接触させることにより、触媒の活性及び寿命を著しく増大させた技術（以下、スーパーグローブ法と称す。非特許文献1を参照されたい）が提案されている。触媒賦活物質は触媒微粒子を覆った炭素系不純物を取り除いて触媒の地肌を清浄化する効果があると考えられおり、それによって、著しく触媒の活性が向上すると共に寿命が延びると考えられている。そのため、通常では触媒が失活してしまうような高炭素濃度環境（CVD時の原料ガスの体積分率を2～20%程度）でも触媒活性が失われず、CNTの製造効率を著しく向上することに成功している。触媒を担持した基板にスーパーグローブ法を適用することで合成されるCNTは、比表面積が高く、一本一本の

CNTが規則的な方向に配向して集まった集合体を形成していて、かつ嵩密度が低いという特徴を持っている（以下、CNT配向集合体と称す）。

[0009] 従来、CNT集合体は、非常にアスペクト比が高い一次元の細長い柔軟性がある物質であり、かつ強いファン・デア・ワールス力のために、無秩序・無配向でかつ比表面積の小さい集合体を構成し易い。そしていったん無秩序・無配向となった集合体の配向性を再構築することは、極めて困難であるため、成形加工性を有する高比表面積の配向性を持つCNT集合体の製造は困難であった。しかし、スーパーグロース法によって、比表面積が高く、配向性を持ち、かつ様々な形態・形状への成形加工性を持つCNT配向集合体の製造ができるようになり、物質・エネルギー貯蔵材料として、スーパーキャパシタの電極及び指向性を持つ伝熱・放熱材料などの様々な用途に応用できると考えられている。

[0010] 従来、CVD法によるCNTの連続製造を実現させるための製造装置として、様々な提案がなされており、例えば、ベルトコンベア、ターンテーブルなどの搬送手段を用いて、連続搬送方式もしくは連続バッチ方式でCNTを連続製造する装置が提案されている（特許文献2～6を参照されたい）。しかしながら、スーパーグロース法を用いて、CNT配向集合体を連続製造する場合、従来の合成法ではみられなかった高炭素環境下及び／又は触媒賦活物質などから由来する特有の技術課題が発生することが判明した。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：日本国公開特許公報「特開2003-171108号公報（2003年6月17日公開）」

特許文献2：日本国公開特許公報「特開2004-332093号公報（2004年11月25日公開）」

特許文献3：日本国公開特許公報「特開2006-117527号公報（2006年5月11日公開）」

特許文献4：日本国公開特許公報「特開2007-91556号公報（200

7年4月12日公開)」

特許文献5：日本国公開特許公報「特開2007-92152号公報（2007年4月12日公開）」

特許文献6：日本国公開特許公報「特開2008-63196号公報（2008年3月21日公開）」

非特許文献

- [0012] 非特許文献1：Kenji Hata et. al., Water-Assisted Highly Efficient Synthesis of Impurity-Free Single-Walled Carbon Nanotubes, SCIENCE, 2004. 11. 19, VOL. 306, p. 1362-1364

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0013] CNT配向集合体の製造において最も重要なことの1つとして、触媒に供給される原料ガスと触媒賦活物質の量を適正な範囲に制御することがあげられる。そのためには原料ガス及び／又は触媒賦活物質の基材上での濃度分布及び流速分布を、CNTの製造に適した範囲内で均一に制御することが必要である。特に、CNTの製造に適した触媒賦活物質の濃度範囲は極微量であるため精密な制御が要求される。
- [0014] また、成長炉内におけるガスの乱流及び滞留もCNT配向集合体の製造に影響を及ぼすことが経験的に知られている。成長炉内のガスの流れをできるだけ乱さずに、速やかに排気するようなガスの流れパターンに制御することも要求される。
- [0015] しかしながら、従来知られているCNTの連続製造装置、特に触媒を担持させた基材をベルトコンベアなどで連続的に搬送する方式の場合（特許文献2及び4～6を参照されたい）、原料ガス及び／又は触媒賦活物質の濃度分布、流速分布を基材上で均一に且つ適切な範囲内で制御すること、及び成長炉内におけるガス流れパターンを制御することは困難であった。従来知られ

ているようなC N T連続製造装置では、外気混入を防止するために装置開口部において不活性ガスを噴射する。そのため、炉内へ不活性ガスが流入し、基材上での原料ガス及び／又は触媒賦活物質の濃度分布、流速分布が不均一化し易く、また流入した不活性ガスが炉内のガスの流れを乱す要因にもなり、結果としてC N T配向集合体の連続製造を困難なものとしていた。

[0016] 本発明は、このような従来技術の不都合を解消すべく案出されたものであり、その主な目的は、触媒を担持した基材を連続的に搬送しながらカーボンナノチューブ配向集合体を製造する装置において、外気混入を防止するとともに、原料ガス及び／又は触媒賦活物質の基材上における濃度分布、流速分布をC N Tの製造に適した範囲内で均一に制御するとともに、成長炉内におけるガスの流れをできるだけ乱さないC N T配向集合体の連続製造装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0017] このような目的を達成するために本発明のカーボンナノチューブ配向集合体の製造装置は、表面に触媒を担持した基材上にカーボンナノチューブ配向集合体を成長させる成長炉を含む成長ユニットを備えるカーボンナノチューブ配向集合体の製造装置において、前記成長炉外のガスが当該成長炉内のガスに混入することを防止する第1のガス混入防止手段を備え、前記第1のガス混入防止手段は、前記成長炉の前記基材を入れる口及び前記基材を取り出す口のうち少なくとも一つの口の開口面に沿ってシールガスを噴射する第1のシールガス噴射部と、当該シールガスが当該口から当該成長炉の中に入らないように吸引して前記製造装置の外部に排気する第1の排気部とを備えることを特徴とする。

[0018] また、本発明には、表面に触媒を担持した基材上にカーボンナノチューブ配向集合体を成長させるカーボンナノチューブ配向集合体の製造方法であって、前記カーボンナノチューブ配向集合体を成長させる成長炉を含む成長ユニットと、前記成長炉外のガスが当該成長炉内のガスに混入することを防止する、第1のシールガス噴射部および第1の排気部を備えた第1のガス混入

防止手段とを用い、前記成長炉の前記基材を入れる口及び前記基材を取り出す口のうち少なくとも一つの口の開口面に沿って前記第１のシールガス噴射部からシールガスを噴射するとともに、当該シールガスが当該口から当該成長炉の中に入らないように吸引して前記製造装置の外部に前記第１の排気部から排気するガス混入防止工程と、前記成長ユニットにおいてカーボンナノチューブ配向集合体を成長させる成長工程とを、行なうことを含むカーボンナノチューブ配向集合体の製造方法も包含される。

[0019] 本発明のさらなる目的又はその他の特徴は、以下添付図面を参照して説明される好ましい実施の形態によって明らかにされるであろう。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、表面に触媒を担持した基材上にカーボンナノチューブ配向集合体を成長させる成長炉を含む成長ユニットを備えるカーボンナノチューブ配向集合体の製造装置において、前記成長炉外のガスが当該成長炉内のガスに混入することを防止する第１のガス混入防止手段を備え、前記第１のガス混入防止手段は、前記成長炉の前記基材を入れる口及び前記基材を取り出す口のうち少なくとも一つの口の開口面に沿ってシールガスを噴射する第１のシールガス噴射部と、当該シールガスが当該口から当該成長炉の中に入らないように吸引して前記製造装置の外部に排気する第１の排気部とを備える。

[0021] これによって、外気混入を防止するとともに、シールガスの流れと成長炉内のガスの流れが相互に干渉することを防止することが可能になる。よって、原料ガス及び／又は触媒賦活物質の基材上における濃度分布、流速分布をCNTの製造に適した範囲内で均一に制御するとともに、成長炉内におけるガスの流れをできるだけ乱さないことが可能になる。よって、CNT配向集合体の連続製造に好適な製造装置とすることができる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]本発明のカーボンナノチューブ配向集合体の製造装置の一実施形態の構造を模式的に示す図である。

[図2] 本発明のカーボンナノチューブ配向集合体の製造装置の一実施形態において、炉内におけるガス流れパターンの概念を示す図である。

発明を実施するための形態

[0023] 以下に本発明を実施するための形態について詳細に説明する。

[0024] (CNT配向集合体)

本発明において製造されるカーボンナノチューブ配向集合体（以下、「CNT配向集合体」ということもある。）とは、基材から成長した多数のCNTが特定の方向に配向した構造体をいう。CNT配向集合体の好ましい比表面積は、CNTが主として未開口のものにあっては、 $600\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、CNTが主として開口したものにあっては、 $1300\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。比表面積が $600\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の未開口のもの、若しくは $1300\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の開口したものは、金属などの不純物、若しくは炭素不純物を重量の数パーセント（40%程度）より低く抑えることができるので好ましい。

[0025] 重量密度は $0.002\text{ g}/\text{cm}^3 \sim 0.2\text{ g}/\text{cm}^3$ である。重量密度が $0.2\text{ g}/\text{cm}^3$ 以下であれば、CNT配向集合体を構成するCNT同士の結びつきが弱くなるので、CNT配向集合体を溶媒などに攪拌した際に、均質に分散させることが容易になる。つまり、重量密度が $0.2\text{ g}/\text{cm}^3$ 以下とすることで、均質な分散液を得ることが容易となる。また重量密度が $0.002\text{ g}/\text{cm}^3$ 以上であれば、CNT配向集合体の一体性を向上させ、バラけることを抑制できるため取扱いが容易になる。

[0026] 特定方向に配向したCNT配向集合体は高い異方性を有している。その配向度は、

1. CNTの長手方向に平行な第1方向と、第1方向に直交する第2方向とからX線を入射してX線回折強度を測定（ $\theta - 2\theta$ 法）した場合に、第2方向からの反射強度が、第1方向からの反射強度より大きくなる θ 角と反射方位とが存在し、且つ第1方向からの反射強度が、第2方向からの反射強度より大きくなる θ 角と反射方位とが存在すること。

[0027] 2. CNTの長手方向に直交する方向からX線を入射して得られた2次

元回折パターン像でX線回折強度を測定（ラウエ法）した場合に、異方性の存在を示す回折ピークパターンが出現すること。

[0028] 3. ヘルマンの配向係数が、 $\theta - 2\theta$ 法又はラウエ法で得られたX線回折強度を用いると0より大きく1より小さいこと。より好ましくは0.25以上、1以下であること。

[0029] 以上の1. から3. の少なくともいずれか1つの方法によって評価することができる。また、前述のX線回折法において、単層CNT間のパッキングに起因する（CP）回折ピーク、（002）ピークの回折強度及び単層CNTを構成する炭素六員環構造に起因する（100）、（110）ピークの平行と垂直との入射方向の回折ピーク強度の度合いが互いに異なるという特徴も有している。

[0030] CNT配向集合体が配向性、及び高比表面積を示すためには、CNT配向集合体の高さ（長さ）は10 μm 以上、10 cm以下の範囲にあることが好ましい。高さが10 μm 以上であると、配向性が向上する。また高さが10 cm以下であると、生成を短時間で行なえるため炭素系不純物の付着を抑制でき、比表面積を向上できる。

[0031] （基材）

基材はその表面にカーボンナノチューブの触媒を担持することのできる部材であればよく、400°C以上の高温でも形状を維持できるものが好ましい。基材の材質としては、例えば、鉄、ニッケル、クロム、モリブデン、タングステン、チタン、アルミニウム、マンガン、コバルト、銅、銀、金、白金、ニオブ、タンタル、鉛、亜鉛、ガリウム、インジウム、ガリウム、ゲルマニウム、砒素、インジウム、燐、及びアンチモンなどの金属、並びにこれらの金属を含む合金及び酸化物、又はシリコン、石英、ガラス、マイカ、グラファイト、及びダイヤモンドなどの非金属、並びにセラミックなどが挙げられる。金属材料はシリコン及びセラミックと比較して、低コストであるから好ましく、特に、Fe-Cr（鉄-クロム）合金、Fe-Ni（鉄-ニッケル）合金、Fe-Cr-Ni（鉄-クロム-ニッケル）合金などは好適であ

る。

[0032] 基材の態様としては、平板状以外に、薄膜状、ブロック状、あるいは粉末状などでもよいが、特に体積の割に表面積を大きくとれる態様が大量に製造する場合において有利である。

[0033] (浸炭防止層)

この基材の表面及び／又は裏面には、浸炭防止層が形成されてもよい。表面及び裏面の両面に浸炭防止層が形成されていることが望ましい。この浸炭防止層は、カーボンナノチューブの生成工程において、基材が浸炭されて変形してしまうのを防止するための保護層である。

[0034] 浸炭防止層は、金属又はセラミック材料によって構成されることが好ましく、特に浸炭防止効果の高いセラミック材料であることが好ましい。金属としては、銅及びアルミニウムなどが挙げられる。セラミック材料としては、例えば、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、シリカアルミナ、酸化クロム、酸化ホウ素、酸化カルシウム、酸化亜鉛などの酸化物、窒化アルミニウム、窒化ケイ素などの窒化物が挙げられ、なかでも浸炭防止効果が高いことから、酸化アルミニウム、酸化ケイ素が好ましい。

[0035] (触媒)

基材又は浸炭防止層上には、触媒が担持されている。触媒としては、例えば、CNTの製造が可能なものであればよく、鉄、ニッケル、コバルト、モリブデン、並びに、これらの塩化物及び合金が挙げられ、またこれらが、さらにアルミニウム、アルミナ、チタニア、窒化チタン若しくは酸化シリコンと複合化又は層状になっていてもよい。例えば、鉄－モリブデン薄膜、アルミナ－鉄薄膜、アルミナ－コバルト薄膜、及びアルミナ－鉄－モリブデン薄膜、アルミニウム－鉄薄膜、アルミニウム－鉄－モリブデン薄膜などを例示することができる。触媒の存在量としては、例えば、これまでのCNTの製造に実績のある範囲で使用してもよく、鉄を用いる場合、製膜厚さは、0.1 nm以上100 nm以下が好ましく、0.5 nm以上5 nm以下がさらに

好ましく、0.8 nm以上2 nm以下が特に好ましい。

[0036] 基材表面への触媒の形成は、ウェットプロセス又はドライプロセスのいずれを適用してもよい。具体的には、スパッタリング蒸着法、金属微粒子を適宜な溶媒に分散させた液体の塗布・焼成法などを適用することができる。また周知のフォトリソグラフィ又はナノインプリンティングなどを適用したパターンニングを併用して触媒を任意の形状とすることもできる。

[0037] 本発明の製造装置を用いた製造方法においては、基材上に成膜する触媒のパターンニング及びCNTの成長時間により、薄膜状、円柱状、角柱状、及びその他の複雑な形状をしたものなど、CNT配向集合体の形状を任意に制御することができる。特に薄膜状のCNT配向集合体は、その長さ及び幅寸法に比較して厚さ（高さ）寸法が極端に小さいが、長さ及び幅寸法は、触媒のパターンニングによって任意に制御可能であり、厚さ寸法は、CNT配向集合体を構成する各CNTの成長時間によって任意に制御可能である。

[0038] （還元ガス）

還元ガスは、一般的には、触媒の還元、触媒のCNTの成長に適合した状態の微粒子化促進、触媒の活性向上の少なくとも一つの効果を持つ、成長温度において気体状のガスである。還元ガスとしては、CNTの製造が可能なものであればよく、典型的には還元性を有したガスであり、例えば水素ガス、アンモニア、水蒸気及びそれらの混合ガスを適用することができる。また、水素ガスをヘリウムガス、アルゴンガス、窒素ガスなどの不活性ガスと混合した混合ガスでもよい。還元ガスは、一般的には、フォーメーション工程で用いるが、適宜成長工程に用いてもよい。

[0039] （原料ガス）

本発明においてCNTの生成に用いる原料としては、CNTの製造が可能であればよく、例えば、成長温度において原料炭素源を有するガスである。なかでもメタン、エタン、エチレン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンプロピレン、及びアセチレンなどの炭化水素が好適である。この他にも、メタノール、エタノールなどの低級アルコール、及び、アセトン

、一酸化炭素などの低炭素数の含酸素化合物でもよい。これらの混合物も使用可能である。またこの原料ガスは、不活性ガスで希釈されていてもよい。

[0040] (不活性ガス)

不活性ガスとしては、CNTが成長する温度で不活性であり、触媒の活性を低下させず、且つ成長するCNTと反応しないガスであればよく、例えば、CNTの製造に使用可能であるものを適宜用いてもよく、ヘリウム、アルゴン、窒素、ネオン、及びクリプトンなど、並びにこれらの混合ガスを例示でき、特に窒素、ヘリウム、アルゴン、及びこれらの混合ガスが好適である。

[0041] (触媒賦活物質)

CNTの成長工程及び／又は成長工程を行なう前において、触媒賦活物質を添加してもよい。触媒賦活物質の添加によって、カーボンナノチューブの製造効率及び純度をより一層改善することができる。ここで用いる触媒賦活物質としては、例えば酸素を含む物質であり、成長温度でCNTに多大なダメージを与えない物質が好ましく、例えば、水、硫化水素、酸素、オゾン、酸性ガス、酸化窒素、一酸化炭素、及び二酸化炭素などの低炭素数の含酸素化合物；エタノール、メタノールなどのアルコール類；テトラヒドロフランなどのエーテル類；アセトンなどのケトン類；アルデヒド類；エステル類；並びにこれらの混合物が、より有効である。この中でも、水、酸素、二酸化炭素、及び一酸化炭素、並びにテトラヒドロフランなどのエーテル類が好ましく、特に水が好適である。

[0042] 触媒賦活物質の添加量に格別な制限はないが、微量でよく、水の場合には、例えば10ppm以上10000ppm以下、好ましくは50ppm以上1000ppm以下、さらに好ましくは100ppm以上700ppm以下の範囲とするとよい。

[0043] 触媒賦活物質の機能のメカニズムは、現時点では以下のように推測される。CNTの成長過程において、副次的に発生したアモルファスカーボン、グラファイトなどが触媒に付着すると触媒は失活してしまいCNTの成長が阻

害される。しかし、触媒賦活物質が存在すると、アモルファスカーボン、グラファイトなどを一酸化炭素、二酸化炭素などに酸化させることでガス化するため、触媒が清浄化され、触媒の活性を高めかつ活性寿命を延長させる作用（触媒賦活作用）が発現すると考えられている。

[0044] この触媒賦活物質の添加により、触媒の活性が高められかつ寿命が延長する。添加しない場合は高々2分間程度で終了したCNTの成長が添加することによって数十分間継続する上、成長速度は100倍以上、さらには1000倍にも増大する。この結果、その高さが著しく増大したCNT配向集合体を得られることになる。

[0045] （高炭素濃度環境）

高炭素濃度環境とは、全流量に対する原料ガスの割合が2～20%程度の成長雰囲気のことをいう。触媒賦活物質を用いない化学気相成長法では、炭素濃度を高くするとCNTの合成過程で発生する炭素系不純物が触媒微粒子を被覆し、触媒が容易に失活し、CNTが効率良く成長できないので、全流量に対する原料ガスの割合が0.1～1%程度の成長雰囲気（低炭素濃度環境）で合成を行なう。

[0046] 触媒賦活物質存在下においては、触媒活性が著しく向上するため、高炭素濃度環境化においても、触媒は活性を失わず、長時間のCNTの成長が可能となると共に、成長速度が著しく向上する。しかしながら、高炭素濃度環境では低炭素濃度環境に比べ、炉壁などに炭素汚れが大量に付着する。

[0047] （炉内圧力）

10²Pa以上、10⁷Pa（100気圧）以下が好ましく、10⁴Pa以上、3×10⁵Pa（3大気圧）以下がさらに好ましい。

[0048] （反応温度）

CNTを成長させる反応温度は、金属触媒、原料炭素源、及び反応圧力などを考慮して適宜に定められるが、触媒失活の原因となる副次生成物を排除するために触媒賦活物質を添加する工程を含む場合は、その効果が十分に発現する温度範囲に設定することが望ましい。つまり、最も望ましい温度範囲

としては、アモルファスカーボン、グラファイトなどの副次生成物を触媒賦活物質が除去し得る温度を下限値とし、主生成物であるCNTが触媒賦活物質によって酸化されない温度を上限値とすることである。

[0049] 具体的には、触媒賦活物質として水を用いる場合は、好ましくは400℃以上、1000℃以下とすることである。400℃以上で触媒賦活物質の効果が良好に発現され、1000℃以下では、触媒賦活物質がCNTと反応することを抑制できる。

[0050] また触媒賦活物質として二酸化炭素を用いる場合は、400℃以上、1100℃以下とすることがより好ましい。400℃以上で触媒賦活物質の効果が良好に発現され、1100℃以下では、触媒賦活物質がCNTと反応することを抑制できる。

[0051] (フォーメーション工程)

フォーメーション工程とは、基材に担持された触媒の周囲環境を還元ガス環境とすると共に、触媒又は還元ガスの少なくとも一方を加熱する工程である。この工程により、触媒の還元、触媒のCNTの成長に適合した状態の微粒子化促進、触媒の活性向上の少なくとも一つの効果が現れる。例えば、触媒がアルミナ鉄薄膜である場合、鉄触媒は還元されて微粒子化し、アルミナ層上にナノメートルサイズの鉄微粒子が多数形成される。これにより触媒はCNT配向集合体の製造に好適な触媒に調製される。この工程を省略してもCNTを製造することは可能であるが、この工程を行なうことでCNT配向集合体の製造量及び品質を飛躍的に向上させることができる。

[0052] (成長工程)

成長工程とは、フォーメーション工程によってCNT配向集合体の製造に好適な状態となった触媒の周囲環境を原料ガス環境とすると共に、触媒及び原料ガスの少なくとも一方を加熱することにより、CNT配向集合体を成長させる工程である。

[0053] (冷却工程)

成長工程後にCNT配向集合体、触媒、基材を冷却ガス下に冷却する工程

。成長工程後のCNT配向集合体、触媒、基材は高温状態にあるため、酸素存在環境下に置かれると酸化してしまうおそれがある。それを防ぐために冷却ガス環境下でCNT配向集合体、触媒、基材を400℃以下、さらに好ましくは200℃以下に冷却する。冷却ガスとしては不活性ガスが好ましく、特に安全性、コストなどの点から窒素であることが好ましい。

[0054] (製造装置)

図1に本発明に係るCNT配向集合体製造装置の一実施形態を示す。本実施の形態に係る製造装置100は、大略、入口パージ部1、フォーメーションユニット2、成長ユニット3、搬送ユニット6、ガス混入防止手段11、12、13、接続部7、8、9、冷却ユニット4、出口パージ部5から構成されている。以下、各構成について説明する。

[0055] (入口パージ部1)

入口パージ部1とは基材入口から製造装置100の有する炉内へ外気が混入することを防止するための装置一式のことである。製造装置100内に搬送された触媒基板10（表面に触媒を担持した基材）の周囲環境をパージガスで置換する機能を有する。具体的には、パージガスを保持するための炉又はチャンバ、パージガスを噴射するための噴射部などが設けられている。パージガスは不活性ガスが好ましく、特に安全性、コストなどの点から窒素であることが好ましい。ベルトコンベア方式など触媒基板10の入口が常時開口している場合は、パージガス噴射部としてパージガスを上下からシャワー状に噴射するガスカーテン装置とし、装置入口から外気が混入することを防止することが好ましい。後述するガス混入防止手段11のみでも炉内への外気混入を防止することは可能であるが、装置の安全性を高めるために入口パージ部1を備えていることが好ましい。

[0056] (フォーメーションユニット2)

フォーメーションユニット2とは、フォーメーション工程を実現するための装置一式のことであり、触媒基板10の表面に形成された触媒の周囲環境を還元ガス環境とすると共に、触媒と還元ガスとの少なくとも一方を加熱す

る機能を有する。具体的には、還元ガスを保持するためのフォーメーション炉 2 a、還元ガスを噴射するための還元ガス噴射部 2 b、フォーメーション炉 2 a 内のガスを排気するための排気フード 2 d、触媒及び還元ガスの少なくとも一方を加熱するためのヒーター 2 c などが挙げられる。ヒーター 2 c としては 400℃以上、1100℃以下の範囲で加熱することができるものが好ましく、例えば、抵抗加熱ヒーター、赤外線加熱ヒーター、電磁誘導式ヒーターなどが挙げられる。

[0057] (成長ユニット 3)

成長ユニット 3 とは、成長工程を実現するための装置一式のことであり、フォーメーション工程によって CNT 配向集合体の製造に好適な状態となった触媒の周囲環境を原料ガス環境とすると共に、触媒及び原料ガスの少なくとも一方を加熱することで CNT 配向集合体を成長させる機能を有する。具体的には、原料ガス環境を保持するための成長炉 3 a、原料ガスを噴射するための原料ガス噴射部 3 b、成長炉 3 a 内のガスを排気するための排気フード 3 d、触媒と原料ガスの少なくとも一方を加熱するためのヒーター 3 c などが挙げられる。原料ガス噴射部 3 b 及び排気フード 3 d はそれぞれ少なくとも 1 つ以上備えられており、全ての原料ガス噴射部 3 b から噴射される全ガス流量と、全ての排気フード 3 d から排気される全ガス流量は、ほぼ同量又は同量であることが好ましい。このようにすることが、原料ガスが成長炉 3 a 外へ流出すること、及び成長炉 3 a 外のガスを成長炉 3 a 内に流入させることを防止する。後で述べるガス混入防止手段 12 を併用することによって、原料ガス及び／又は触媒賦活物質の触媒基板 10 上における濃度分布、流速分布、及び成長炉 3 a 内におけるガスの流れパターンは、成長ユニット 3 の原料ガス噴射部 3 b 及び排気フード 3 d の設計によって如何様にも制御することが可能になる。よって、CNT 配向集合体の連続製造に好適な製造装置を実現できる。ヒーター 3 c としては 400℃から 1100℃の範囲で加熱することができるものが好ましく、例えば、抵抗加熱ヒーター、赤外線加熱ヒーター、電磁誘導式ヒーターなどが挙げられる。さらに成長炉 3 a 内

に触媒賦活物質を添加するための触媒賦活物質添加手段を備えているとよい。

[0058] このように、フォーメーション工程と成長工程を実現するユニットをそれぞれ別々に設けることは、フォーメーション炉 2 a の内壁に炭素汚れが付着することを防止することになるので、CNT 配向集合体の製造にとってより好ましい。

[0059] （搬送ユニット 6）

搬送ユニット 6 とは、少なくともフォーメーションユニット 2 から成長ユニット 3 まで触媒基板 10 を搬送するために必要な装置一式のことである。具体的には、ベルトコンベア方式におけるメッシュベルト 6 a、減速機付き電動モータを用いたベルト駆動部 6 b などが挙げられる。

[0060] （ガス混入防止手段 11、12、13）

ガス混入防止手段 11、12、13 とは、外気と製造装置 100 の炉内のガスが相互に混入すること、又は製造装置 100 内の炉（例えば、フォーメーション炉 2 a、成長炉 3 a、冷却炉 4 a）間でガス同士が相互に混入することを防止する機能を実現するための装置一式のことであり、触媒基板 10 の搬送のための出入口近傍、又は製造装置 100 内の空間と空間とを接続する接続部 7、8、9 に設置される。このガス混入防止手段 11、12、13 は、各炉における触媒基板 10 の入口及び出口の開口面に沿ってシールガスを噴出するシールガス噴射部 11 b、12 b、13 b と、主に噴射されたシールガス（及びその他近傍のガス）を各炉内に入らないように吸引して製造装置 100 の外部に排気する排気部 11 a、12 a、13 a とを、それぞれ少なくとも 1 つ以上を備えている。シールガスが炉の開口面に沿って噴射されることで、シールガスが炉の出入り口を塞ぎ、炉外のガスが炉内に混入することを防ぐ。また、当該シールガスを製造装置 100 外に排気することにより、当該シールガスが炉内に混入することを防ぐ。シールガスは不活性ガスであることが好ましく、特に安全性、コストなどの点から窒素であることが好ましい。シールガス噴射部 11 b、12 b、13 b と排気部 11 a、1

2 a、1 3 aの配置としては、1つのシールガス噴射部に隣接して1つの排気部を配置してもよいし、メッシュベルトを挟んでシールガス噴射部に対面するように排気部を配置してもよいが、ガス混入防止手段の全体の構成が、炉長方向に対称な構造となるようにシールガス噴射部及び排気部を配置することが好ましい。例えば、図1に示すように、1つの排気部の両端にシールガス噴射部を2つ配置し、排気部を中心にして炉長方向に対称な構造とするとよい。また、シールガス噴射部1 1 b、1 2 b、1 3 bから噴射される全ガス流量と排気部から排気される全ガス流量はほぼ同量であることが好ましい。これによって、ガス混入防止手段1 1、1 2、1 3を挟んだ両側の空間からのガスが相互に混入することを防止するとともに、シールガスが両側の空間に流出することも防止することが可能になる。このようなガス混入防止手段1 2、1 3を成長炉3 aの両端に設置することで、シールガスの流れと成長炉3 a内のガスの流れが相互に干渉することを防止できる。よって、原料ガス及び／又は触媒賦活物質の触媒基板1 0上における濃度分布、流速分布、及び成長炉3 a内におけるガスの流れパターンは、成長ユニット3の原料ガス噴射部3 b及び排気フード3 dの設計によって如何様にも制御することが可能になる。また、シールガスの成長炉3 a内流入によるガス流れの乱れも防止されている。よって、C N T配向集合体の連続製造に好適な製造装置1 0 0を実現できる。

[0061] ガス混入防止手段1 1、1 2、1 3によって防止されるガス混入の程度としては、C N T配向集合体の製造を阻害しない程度であることが好ましい。特に、フォーメーション工程を行なう場合は、フォーメーション炉2 a内還元ガス環境中の炭素原子個数濃度を 5×10^{22} 個/ m^3 以下、より好ましくは 1×10^{22} 個/ m^3 以下に保つように、原料ガスがフォーメーション炉2 a内へ混入することを、ガス混入防止手段1 1、1 2が防止することが好ましい。

[0062] なお、本実施の形態におけるガス混入防止手段1 2、1 3は、本発明に係る製造装置が備える第1のガス混入防止手段として機能するものであり（つ

まり、排気部 1 2 a、1 3 a が本発明における第 1 の排気部、シールガス噴射部 1 2 b、1 3 b が本発明における第 1 のシールガス噴射部として機能するものである）、本実施の形態におけるガス混入防止手段 1 1、1 2 は、本発明に係る製造装置が備える第 2 のガス混入防止手段として機能するものである（つまり、排気部 1 1 a、1 2 a が本発明における第 2 の排気部、シールガス噴射部 1 1 b、1 2 b が本発明における第 2 のシールガス噴射部として機能するものである）。即ち、第 1 のガス混入防止手段と第 2 のガス混入防止手段とは同様の構成で実現できるため、一つのガス混入防止手段 1 2 が第 1 のガス混入防止手段及び第 2 のガス混入防止手段として機能するのである（同様に排気部 1 2 a、シールガス噴射部 1 2 b は、それぞれ、第 1 の排気部及び第 2 の排気部、第 1 のシールガス噴射部及び第 2 のシールガス噴射部として機能する）。

[0063] （触媒賦活物質添加手段）

触媒賦活物質添加手段（図示せず）は触媒賦活物質を添加するものであり、例えば、シールガス又は原料ガス中に添加したり、あるいは成長炉 3 a 内の空間にある触媒の周囲環境に触媒賦活物質を直接添加したりするための装置一式のことである。触媒賦活物質の供給手段としては、特に限定されることはないが、例えば、バブラーによる供給、触媒賦活物質を含有した溶液を気化しての供給、気体そのままでの供給、及び固体触媒賦活物質を液化・気化しての供給などが挙げられ、気化器、混合器、攪拌器、希釈器、噴霧器、ポンプ、及びコンプレッサなどの各種の供給機器を用いた供給システムを構築することができる。触媒賦活物質添加手段はガス混入防止手段 1 2 及び／又は成長ユニット 3 に備えられており、それぞれ接続部 8 及び／又は成長炉 3 a と接続されている。触媒賦活物質添加手段はガス混入防止手段 1 2 及び成長ユニット 3 のうち、いずれか一方のみに備えてもよいが、CNT 配向集合体の製造効率をより高くできるとの観点から、少なくとも成長ユニット 3 に備えることが好ましく、ガス混入防止手段 1 2 及び成長ユニット 3 の両方に備えることがより好ましい。このように、本発明に係る製造装置が備える

成長炉、及び、成長炉の基材を入れる口の開口面に沿ってシールガスを噴射する第１のシールガス噴射部が触媒賦活物質添加手段を備える形態においては、触媒の賦活効果をより向上させることができる。なお、触媒賦活物質添加手段の構成としては、例えば、ガス混入防止手段１２及び／又は成長ユニット３に触媒賦活物質を供給する供給機器及び接続するための供給管が挙げられる。この供給機器及び供給管はガス混入防止手段１２及び成長ユニット３のそれぞれに設けてもよく、供給機器をガス混入防止手段１２及び成長ユニット３で共用し、供給管を分岐させてガス混入防止手段１２及び成長ユニット３のそれぞれに触媒賦活物質を添加する構成としてもよい。また、触媒賦活物質の供給管などに触媒賦活物質濃度の計測装置を設けていてもよい。この出力値を用いてフィードバック制御することにより、経時変化の少ない安定な触媒賦活物質の供給を行なうことができる。

[0064] (炭素原子個数濃度)

原料ガスがフォーメーション炉２a内空間に混入すると、CNTの成長に悪影響を及ぼす。フォーメーション炉２a内還元ガス環境中の炭素原子個数濃度を 5×10^{22} 個/ m^3 以下、より好ましくは 1×10^{22} 個/ m^3 以下に保つように、ガス混入防止手段１１、１２により原料ガスのフォーメーション炉２a内への混入を防止すると良い。ここで炭素原子個数濃度は、還元ガス環境中の各ガス種（ $i = 1, 2, \dots$ ）に対して、濃度（ppmv）を D_1 、 $D_2, \dots$ 、標準状態での密度（ g/m^3 ）を $\rho_1, \rho_2, \dots$ 、分子量を $M_1, M_2, \dots$ 、ガス分子１つに含まれる炭素原子数を $C_1, C_2, \dots$ 、アボガドロ数を N_A として下記数式（１）で計算している。

[0065] [数１]

$$(\text{炭素原子個数濃度}) = \sum_i C_i \frac{\rho_i D_i}{M_i} N_A \dots (1)$$

[0066] フォーメーション炉２a内における還元ガス環境中の炭素原子個数濃度を 5×10^{22} 個/ m^3 以下に保つことによって、CNTの製造量及び品質を良好に保つことができる。炭素原子個数濃度が 5×10^{22} 個/ m^3 以上となるとフォーメーション工程において、触媒の還元、触媒のCNTの成長に適合した

状態の微粒子化促進、触媒の活性向上の少なくとも一つの効果が阻害され、成長工程におけるCNTの製造量減少、品質の劣化を引き起こす。

[0067] (接続部7、8、9)

各ユニットの炉内空間を空間的に接続し、触媒基板10がユニットからユニットへ搬送される時に、触媒基板10が外気に曝されることを防ぐための装置一式のことである。具体的には、触媒基板10の周囲環境と外気を遮断し、触媒基板10をユニットからユニットへ通過させることができる炉又はチャンバなどが挙げられる。

[0068] (冷却ユニット4)

冷却ユニット4とは、CNT配向集合体が成長した触媒基板10を冷却するために必要な装置一式のことである。成長工程後のCNT配向集合体、触媒、基材の酸化防止と冷却とを実現する機能を有する。具体的には、冷却ガスを保持するための冷却炉4a、水冷式の場合は冷却炉内空間を囲むように配置した水冷冷却管4c、空冷式の場合は冷却炉内空間に冷却ガスを噴射する冷却ガス噴射部4bなどが挙げられる。また、水冷方式と空冷方式とを組み合わせてもよい。

[0069] (出口パージ部5)

出口パージ部5とは触媒基板10の出口から装置炉内へ外気が混入することを防止するための装置一式のことである。触媒基板10の周囲環境をパージガス環境にする機能を有する。具体的には、パージガス環境を保持するための炉又はチャンバ、パージガスを噴射するための噴射部などが挙げられる。パージガスは不活性ガスが好ましく、特に安全性、コストなどの点から窒素であることが好ましい。ベルトコンベア方式など触媒基板10の出口が常時開口している場合は、パージガス噴射部としてパージガスを上下からシャワー状に噴射するガスカーテン装置とし、装置出口から外気が混入することを防止することが好ましい。ガス混入防止手段13のみでも炉内への外気混入を防止することは可能であるが、装置の安全性を高めるために出口パージ部5を備えていることが好ましい。

[0070] (還元ガス、原料ガス、触媒賦活物質の噴射部)

還元ガス、原料ガス、触媒賦活物質の噴射部として、触媒基板 10 の触媒形成面を臨む位置に設けられた複数の噴出孔を備えるシャワーヘッドを用いてもよい。臨む位置とは、各噴出孔の、噴射軸線が触媒基板 10 の法線と成す角が 0 以上 90° 未満となるように設けられている。つまりシャワーヘッドに設けられた噴出孔から噴出するガス流の方向が、触媒基板 10 に概ね直交するようにされている。

[0071] 還元ガスの噴射部としてこのようなシャワーヘッドを用いると、還元ガスを触媒基板 10 上に均一に散布することができ、効率良く触媒を還元することができる。結果、触媒基板 10 上に成長する CNT 配向集合体の均一性を高めることができ、かつ還元ガスの消費量を削減することもできる。

[0072] 原料ガスの噴射部としてこのようなシャワーヘッドを用いると、原料ガスを触媒基板 10 上に均一に散布することができ、効率良く原料ガスを消費することができる。結果、触媒基板 10 上に成長する CNT 配向集合体の均一性を高めることができ、かつ原料ガスの消費量を削減することもできる。

[0073] 触媒賦活物質の噴射部としてこのようなシャワーヘッドを用いると、触媒賦活物質を触媒基板 10 上に均一に散布することができ、触媒の活性が高まると共に寿命が延長するので、配向 CNT の成長を長時間継続させることが可能となる。これは触媒賦活物質を原料ガスに添加し、噴射部としてシャワーヘッドを用いた場合でも同様である。

[0074] (フォーメーション及び成長ユニットの排気フード)

フォーメーションユニット 2 及び成長ユニット 3 の排気フード 2 d、3 d としては、還元ガス、又は原料ガス及び触媒賦活物質を、触媒基板 10 上から均一に排気することができる構造であることが好ましい。例えば、炉の両側壁に複数の排気孔を設けて、各排気孔から排気されるガスを 1 つの排気管へと集約するような排気フードを炉の両側面外側に設置してもよい。その場合、各排気孔から排気されるガス流量が炉長方向に均一になるように、排気フードの構造を設計することが好ましい。これによって、触媒基板 10 上の

ガスを均一に且つ速やかに排気することが可能になり、CNT配向集合体の連続製造に好適な製造装置を実現できる。

[0075] 次に、製造装置100全体の処理の流れを概説する。

[0076] まず、メッシュベルト6aに載置された触媒基板10は装置入口から入口パージ部1の炉内へと搬送される。この入口パージ部1はパージガスを上下からシャワー状に噴射することで、入口から製造装置100の炉内へ外気が混入することを防止している。

[0077] 入口パージ部1とフォーメーションユニット2とは接続部7によって空間的に接続され、ガス混入防止手段11が配置されており、シールガス噴射部11bからシールガスを噴射するとともに排気部11aからシールガス及び近傍のガスを排気している。これにより、フォーメーション炉2a内空間へのパージガスの混入及び入口パージ部1側への還元ガスの混入が防止されるとともに、シールガスの入口パージ部1及びフォーメーション炉2aへの流入が防止される。触媒を担持された触媒基板10はメッシュベルト6aで搬送されながら、フォーメーション炉2a内にてフォーメーション工程を施される。

[0078] フォーメーションユニット2と成長ユニット3とは接続部8によって空間的に接続され、ガス混入防止手段12が配置されており、シールガス噴射部12bからシールガスを噴射するとともに排気部12aからシールガス及び近傍のガスを排気している。これにより、フォーメーション炉2a内空間への原料ガスの混入及び成長炉3a内空間への還元ガスの混入が防止されるとともに、シールガスのフォーメーション炉2a及び成長炉3aへの流入が防止される。触媒を担持された触媒基板10はメッシュベルト6aで搬送されながら、成長炉3a内にて成長工程を施され、CNT配向集合体を成長させる。

[0079] 成長ユニット3と冷却ユニット4とは接続部9によって空間的に接続され、ガス混入防止手段13が配置されており、シールガス噴射部13bからシールガスを噴射するとともに排気部13aからシールガス及び近傍のガスを

排気している。これにより、冷却炉 4 a 内空間への原料ガスの混入及び成長炉 3 a 内空間への冷却ガスの混入が防止されるとともに、シールガスの冷却炉 4 a 及び成長炉 3 a への流入が防止される。CNT 配向集合体を成長させた触媒基板 10 はメッシュベルト 6 a で搬送されながら、冷却炉 4 a 内にて 200℃以下にまで冷却される。

[0080] 最後に、200℃以下にまで冷却されCNT 配向集合体を成長させた触媒基板 10 はメッシュベルト 6 a に載置されて製造装置 100 外へと搬出される。装置出口には入口パージ部 1 と略同様の構造をした出口パージ部 5 が設けられており、パージガスを上下からシャワー状に噴射することで、出口から冷却炉 4 a 内へ外気が混入することを防止している。

[0081] 図 2 に製造装置 100 の炉内におけるガス流れパターンの概念図を示す。図 2 の (a) は本発明に係る CNT 配向集合体製造装置におけるガス流れパターンの概念図であり、比較例として図 2 の (b) にガス混入防止手段 11、12、13 が排気部 11 a、12 a、13 a を有さない場合のガス流れパターンの概念図を示す。本実施の形態の製造装置 100 では、シールガスを噴射するとともにシールガス及び近傍のガスを排気するガス混入防止手段 12、13 を成長炉 3 a の両端に設置している。よって、フォーメーション炉 2 a と成長炉 3 a とのガスの相互混入、及び成長炉 3 a と冷却炉 4 a とのガスの相互混入が防止されるとともに、成長炉 3 a 内へのシールガスの流出も防止されている。成長炉 3 a 内のガスはシールガスによって乱されることなく、成長ユニット 3 の原料ガス噴射部 3 b 及び排気フード 3 d によって制御される。原料ガス噴射部 3 b として、触媒基板 10 の触媒形成面を臨むように設けられた複数の噴出孔を備えたシャワーヘッドを用いるとともに、成長炉 3 a 内のガスを炉の両側壁に設けられた複数の排気孔から均一に排気するように設計した排気フード 3 d を用いることで、原料ガス及び／又は触媒賦活物質の触媒基板 10 上における濃度分布、流速分布を CNT の製造に適した範囲内で均一に制御するとともに、CNT の成長に使われたガスを速やかに排気するようなガス流れパターンに制御している。よって、CNT 配向集

合体を連続的に製造するのに好適な製造装置が実現されている。

[0082] 比較例として、ガス混入防止手段 1 1、1 2、1 3 がシールガスの噴射のみによって行われる場合を図 2 の (b) に示す。ガス混入防止手段 1 2、1 3 から噴射したシールガスは成長炉 3 a 内へと流入し、原料ガス噴射部 3 b から噴射された原料ガスと混合する。そのため、原料ガス及び／又は触媒賦活物質の触媒基板 1 0 上における濃度分布、流速分布は不均一化し、流入したシールガスが炉内のガスの流れを乱し、C N T 配向集合体の連続製造は困難になる。

[0083] (還元ガス又は原料ガスに曝される装置部品の材質)

製造装置 1 0 0 におけるフォーメーション炉 2 a、還元ガス噴射部 2 b、フォーメーションユニット 2 の排気フード 2 d、成長炉 3 a、原料ガス噴射部 3 b、成長ユニット 3 の排気フード 3 d、メッシュベルト 6 a、ガス混入防止手段 1 1、1 2、1 3 のシールガス噴射部 1 1 b、1 2 b、1 3 b 及び排気部 1 1 a、1 2 a、1 3 a、接続部 7、8、9 の炉などの各部品は還元ガス又は原料ガスに曝される。それら部品の材質としては、高温に耐えられ、加工の精度と自由度、コストの点から耐熱合金が好ましい。耐熱合金としては、耐熱鋼、ステンレス鋼、ニッケル基合金などが挙げられる。F e を主成分として他の合金濃度が 5 0 % 以下のものが耐熱鋼と一般に呼ばれる。また、F e を主成分として他の合金濃度が 5 0 % 以下であり、C r を約 1 2 % 以上含有する鋼は一般にステンレス鋼と呼ばれる。また、ニッケル基合金としては、N i に M o、C r 及び F e などを添加した合金が挙げられる。具体的には、S U S 3 1 0、インコネル 6 0 0、インコネル 6 0 1、インコネル 6 2 5、インコロイ 8 0 0、M C アロイ、H a y n e s 2 3 0 アロイなどが耐熱性、機械的強度、化学的安定性、低コストなどの点から好ましい。

[0084] 耐熱合金を用いる際に、その表面を溶融アルミニウムめっき処理、若しくはその表面が算術平均粗さ $R a \leq 2 \mu m$ となるように研磨処理すると、高炭素環境下で C N T を成長させたときに壁面などに付着する炭素汚れを低減することができる。これらの処理は、C N T 配向集合体の製造にとってより好

ましい。

[0085] (溶融アルミニウムめっき処理)

溶融アルミニウムめっき処理とは、溶融アルミニウム浴中に被めっき材料を浸漬することによって被めっき材の表面にアルミニウム又はアルミニウム合金層を形成する処理をいう。具体的にその処理方法は、被めっき材（母材）の表面を洗浄した（前処理）後、約700℃溶融アルミニウム浴中に浸漬させることによって、母材表面中へ溶融アルミニウムの拡散を起こさせ、母材とアルミとの合金を生成し、浴より引上げ時にその合金層にアルミニウムを付着させる処理のことである。さらに、その後に、表層のアルミナ層並びにアルミ層を低温熱拡散処理し、その下のFe-Al合金層を露出させる処理を行ってもよい。

[0086] (研磨処理)

耐熱合金を算術平均粗さ $R_a \leq 2 \mu m$ にするための研磨処理方法としては、バフ研磨に代表される機械研磨、薬品を利用する化学研磨、電解液中にて電流を流しながら研磨する電解研磨、機械研磨と電解研磨を組み合わせた複合電解研磨などが挙げられる。

[0087] (算術平均粗さ)

算術平均粗さ R_a の定義は「JIS B 0601:2001」を参照されたい。

[0088] 以上、本発明の好ましい実施の形態を説明したが、本発明はこれらに限定されるものではなく、その要旨の範囲内で様々な変形及び変更が可能である。

[0089] 例えば、ガス原料、加熱温度などの製造条件を変更することにより、この製造装置で生産されるカーボンナノチューブを単層のもの又は多層のものに変更することも可能であるし、両者を混在生産させることも可能である。

[0090] また、本実施の形態の製造装置100においては、製造装置100とは別の成膜装置によって基材表面への触媒の形成を行なうものとしたが、フォーメーションユニットの上流側に触媒成膜ユニットを設け、フォーメーション

ユニットに先立って触媒成膜ユニットを基材が通過するように製造装置 100 を構成してもよい。

[0091] また、本実施の形態の製造装置 100 においては、フォーメーションユニット 2、成長ユニット 3、冷却ユニット 4 の順に各ユニットを設けて、接続部 7、8、9 にて各炉内空間を空間的に接続しているが、フォーメーション工程、成長工程、冷却工程以外の他の工程を実現するユニットをどこかに複数追加して、接続部にて各ユニットの炉内空間を空間的に接続してもよい。

[0092] また、本実施の形態の製造装置 100 においては、搬送ユニット 6 として、ベルトコンベア方式で説明したが、それに制限されるものではなく、例えばロボットアーム方式、ターンテーブル方式、昇降方式などにしてもよい。

[0093] また、本実施の形態の製造装置 100 においては、フォーメーションユニット 2、成長ユニット 3、及び冷却ユニット 4 の各ユニットの配置について、直線状配置と環状配置の 2 つの方式で説明したが、それに制限されるものではなく、例えば鉛直方向に順次配置するなどしてもよい。

[0094] (本発明に係る製造方法)

本発明に係る製造方法は、表面に触媒を担持した基材上にカーボンナノチューブ配向集合体を成長させるカーボンナノチューブ配向集合体の製造方法であって、前記カーボンナノチューブ配向集合体を成長させる成長炉を含む成長ユニットと、前記成長炉外のガスが当該成長炉内のガスに混入することを防止する、第 1 のシールガス噴射部および第 1 の排気部を備えた第 1 のガス混入防止手段とを備える製造装置を用い、前記成長炉の前記基材を入れる口及び前記基材を取り出す口のうち少なくとも一つの口の開口面に沿って前記第 1 のシールガス噴射部からシールガスを噴射するとともに、当該シールガスが当該口から当該成長炉の中に入らないように吸引して前記製造装置の外部に前記第 1 の排気部から排気するガス混入防止工程と、前記成長ユニットにおいてカーボンナノチューブ配向集合体を成長させる成長工程とを、行なうことを含む。

[0095] 本発明に係る製造方法は、例えば、これまで説明した製造装置 100 を用

いることで好適に実現できる。

[0096] 成長工程については既に説明したとおりであり、例えば、成長ユニット 3 を用いて好適に実現できる。

[0097] ガス混入防止工程は、例えば、上述のガス混入防止手段 1 2、1 3 を用いて好適に実現できる。例えば、成長炉 3 a における触媒基板 1 0 を入れる口及び触媒基板 1 0 を取り出す口のうち少なくとも一つの口の開口面に沿ってシールガス噴射部 1 2 b、1 3 b からシールガスを噴射するとともに、当該シールガスが成長炉 3 a の中に入らないように吸引して製造装置 1 0 0 の外部に排気部 1 2 a、1 3 a から排気する。

[0098] ガス混入防止工程は成長工程を行なっている間に並行して行なうことが好ましく、成長工程を行なう前からガス混入防止工程を開始することがより好ましい。

[0099] また、本発明に係る製造方法では、フォーメーション工程を含むことがより好ましい。フォーメーション工程については既に説明したとおりであり、フォーメーションユニット 2 を用いて好適に実現できる。フォーメーション工程は前記成長工程の前に行なうとよい。

[0100] また、成長工程において、成長炉内に触媒賦活物質を添加することがより好ましい。成長炉内への触媒賦活物質の添加は、成長炉 3 a に備えられた触媒賦活物質添加手段によって好適に実現できる。

[0101] また、ガス混入防止手段 1 2 の中に、前記ガス混入防止工程において、触媒賦活物質を添加することがより好ましい。

[0102] (付記事項)

以上に説明したように、本発明に係るカーボンナノチューブ配向集合体の製造装置は、前記成長ユニットが、原料ガスを噴射する原料ガス噴射部と、成長炉内ガスを排気する排気フードとを備えることがより好ましい。

[0103] また、基材に担持された触媒の周囲環境を還元ガス環境とすると共に、前記触媒及び前記還元ガスの少なくとも一方を加熱するためのフォーメーション炉を含むフォーメーションユニットをさらに備えることがより好ましい。

- [0104] また、前記フォーメーション炉外のガスが当該フォーメーション炉内のガスに混入することを防止する第2のガス混入防止手段を備え、前記第2のガス混入防止手段は、前記フォーメーション炉の前記基材を入れる口及び前記基材を取り出す口のうち少なくとも一つの口の開口面に沿ってシールガスを噴射する第2のシールガス噴射部と、当該シールガスが当該口から当該フォーメーション炉の中に入らないように吸引して前記製造装置の外部に排気する第2の排気部とを備えることがより好ましい。
- [0105] また、前記成長ユニットが、前記成長炉内に触媒賦活物質を添加するための触媒賦活物質添加手段を備えることがより好ましい。
- [0106] また、前記第1のガス混入防止手段が、前記成長炉の前記基材を入れる口の開口面に沿ってシールガスを噴射する第1のシールガス噴射部と、当該シールガスが当該口から当該成長炉の中に入らないように吸引して前記製造装置の外部に排気する第1の排気部とを備えるものであることがより好ましい。
- [0107] また、前記第1のシールガス噴射部が、触媒賦活物質を添加するための触媒賦活物質添加手段を備えることがより好ましい。
- [0108] また、本発明に係る製造方法では、基材に担持された触媒の周囲環境を還元ガス環境とすると共に、前記触媒及び前記還元ガスの少なくとも一方を加熱するためのフォーメーション炉を含むフォーメーションユニットを備える製造装置を用いて、前記基材に担持された触媒の周囲環境を還元ガス環境とすると共に、前記触媒及び前記還元ガスの少なくとも一方を加熱するフォーメーション工程を、前記成長工程の前に行なうことがより好ましい。
- [0109] 前記成長工程において、前記成長炉内に触媒賦活物質を添加することがより好ましい。
- [0110] また、前記ガス混入防止工程が、前記成長炉の前記基材を入れる口の開口面に沿ってシールガスを噴射する第1のシールガス噴射部からシールガスを噴射するとともに、当該シールガスが当該口から当該成長炉の中に入らないように吸引して前記製造装置の外部に排気することを含むことがより好まし

い。

- [0111] また、前記第1のシールガス噴射部から、シールガスとともに触媒賦活物質を添加することがより好ましい。

実施例

- [0112] 以下に実施例を挙げて、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。本発明における評価は以下の方法に従って行った。

- [0113] (比表面積測定)

比表面積とは液体窒素の77Kでの吸脱着等温線を測定し、この吸脱着等温曲線からBrunauer, Emmett, Tellerの方法から計測した値のことである。比表面積は、BET比表面積測定装置((株)マウンテック製HM model-1210)を用いて測定した。

- [0114] (G/D比)

G/D比とはCNTの品質を評価するのに一般的に用いられている指標である。ラマン分光装置によって測定されるCNTのラマンスペクトルには、Gバンド(1600 cm^{-1} 付近)とDバンド(1350 cm^{-1} 付近)と呼ばれる振動モードが観測される。GバンドはCNTの円筒面であるグラファイトの六方格子構造由来の振動モードであり、Dバンドは結晶欠陥由来の振動モードである。よって、GバンドとDバンドのピーク強度比(G/D比)が高いものほど、欠陥量が少なく品質の高いCNTと評価できる。

- [0115] 本実施例においては、顕微レーザーラマンシステム(サーモフィッシャーサイエンティフィック(株)製Nicolet Almega XR)を用い、基材中心部付近のCNT配向集合体を一部剥離し、CNT配向集合体の基材から剥離された面にレーザーを当てて、ラマンスペクトルを測定し、G/D比を求めた。

- [0116] [実施例1]

触媒基板の製作条件を以下に説明する。基板として90mm角、厚さ0.3mmのFe-Ni-Cr合金YEF426(日立金属株式会社製、Ni4

2%、Cr 6%)を使用した。レーザー顕微鏡を用いて表面粗さを測定したところ、算術平均粗さ $R_a \cong 2.1 \mu m$ であった。この基板の表裏両面にスパッタリング装置を用いて厚さ20nmのアルミナ膜を製膜し、次いで表面のみにスパッタリング装置を用いて厚さ1.0nmの鉄膜（触媒金属層）を製膜した。

[0117] 本実施例で用いた製造装置は上記実施の形態でも説明した図1に示す製造装置100である。製造装置100は入口パージ部1、フォーメーションユニット2、成長ユニット3、冷却ユニット4、出口パージ部5、搬送ユニット6、接続部7～9、ガス混入防止手段11～13から構成した。

[0118] フォーメーション炉2a、成長炉3a、還元ガス噴射部2b、原料ガス噴射部3b、排気フード2d、3d、ガス混入防止手段11、12、13の排気部11a、12a、13a及びシールガス噴射部11b、12b、13b、メッシュベルト6a、接続部7、8、9の各材質はSUS310とし、その表面は溶融アルミニウムめっき処理を施した。

[0119] 上述のようにして作製した触媒基板をメッシュベルト6a上に載置し、メッシュベルト6aの搬送速度を変更しながら、各触媒基板10上にCNT配向集合体を製造した。

[0120] 製造装置100の入口パージ部1、フォーメーションユニット2、ガス混入防止手段11、12、13、成長ユニット3、冷却ユニット4、出口パージ部5の各条件は以下のように設定した。

[0121] 入口パージ部1

- ・パージガス：窒素60sLm

フォーメーションユニット2

- ・炉内温度：830℃

- ・還元ガス：窒素11.2sLm、水素16.8sLm

- ・排気フード2d排気量：28sLm

- ・処理時間：28分

成長ユニット3

- ・ 炉内温度：830℃

- ・ 原料ガス：窒素16.04 s L m、エチレン1.8 s L m、
水蒸気含有窒素0.16 s L m（水分量16000 p p m

v）

- ・ 排気フード3 d 排気量：18 s L m

- ・ 処理時間：11分

冷却ユニット4

- ・ 冷却水温度：30℃

- ・ 不活性ガス：窒素10 s L m

- ・ 冷却時間：30分

出口パージ部5

- ・ パージガス：窒素50 s L m

ガス混入防止手段11

- ・ 排気部11 a 排気量：20 s L m

- ・ シールガス噴射部11 b：窒素20 s L m

ガス混入防止手段12

- ・ 排気部12 a 排気量：25 s L m

- ・ シールガス噴射部12 b：窒素25 s L m

ガス混入防止手段13

- ・ 排気部13 a 排気量：20 s L m

- ・ シールガス噴射部13 b：窒素20 s L m

還元ガス噴射部2 b 及び原料ガス噴射部3 b で噴射するガス量は、炉の体積に比例させてC N T 配向集合体の製造に好適なガス量に設定した。また、フォーメーション炉2 a と成長炉3 a のガスの相互混入を強く防止するため、3つのガス混入防止手段11、12、13の中でガス混入防止手段12のシールガス量及び排気量は最も多く設定した。

[0122] 還元ガス噴射部2 b 付近に設置したガスサンプリングポートから、製造中の還元ガスをサンプリングし、成分分析をF T I R分析装置（サーモフィッ

シャーサイエンティフィック N i c o l e t 6700 FT-IR) で実施した。その結果、ガス混入防止手段 11、12 によってフォーメーション炉 2a 内のエチレン濃度は 50 ppmv に抑えられていることが確認できた。炭素原子個数濃度に換算すると約 3×10^{21} 個/m³ となる。

[0123] 本実施例によって製造される、CNT 配向集合体の特性は、密度：0.03 g/cm³、平均外径：2.9 nm (半値幅：2 nm)、炭素純度：99.9%、ヘルマンの配向係数：0.7、収量：2.0 mg/cm²、G/D 比：6.3、BET 比表面積：1100 m²/g であった。

[0124] よって、本実施例の製造装置 100 によって、CNT 配向集合体を製造することが可能であることが示された。

[0125] [比較例 1]

実施例と同様の触媒基板 10 と同様の製造装置 100 を用い、入口パージ部 1、フォーメーションユニット 2、ガス混入防止手段 11、12、13、成長ユニット 3、冷却ユニット 4、出口パージ部 5 の各条件を以下のように設定して CNT 配向集合体の製造を試みた。

[0126] 入口パージ部 1

- ・パージガス：窒素 60 s L m

フォーメーションユニット 2

- ・炉内温度：830℃
- ・還元ガス：窒素 11.2 s L m、水素 16.8 s L m
- ・排気フード 2 d 排気量：28 s L m
- ・処理時間：28 分

成長ユニット 3

- ・炉内温度：830℃
- ・原料ガス：窒素 16.04 s L m、エチレン 1.8 s L m、
水蒸気含有窒素 0.16 s L m (水分量 16000 ppmv)

v)

- ・排気フード 3 d 排気量：18 s L m

- ・処理時間：１１分

冷却ユニット４

- ・冷却水温度：３０℃
- ・不活性ガス：窒素１０ｓＬｍ
- ・冷却時間：３０分

出口パージ部５

- ・パージガス：窒素５０ｓＬｍ

ガス混入防止手段１１

- ・排気部１１ａ排気量：０ｓＬｍ
- ・シールガス噴射部１１ｂ：窒素２０ｓＬｍ

ガス混入防止手段１２

- ・排気部１２ａ排気量：０ｓＬｍ
- ・シールガス噴射部１２ｂ：窒素２５ｓＬｍ

ガス混入防止手段１３

- ・排気部１３ａ排気量：０ｓＬｍ
- ・シールガス噴射部１３ｂ：窒素２０ｓＬｍ

ガス混入防止手段１１、１２、１３におけるガス排気量を０とし、擬似的にガス混入防止手段が排気部を有していない装置と同等の装置とした。

[0127] 結果として、触媒基板表面が黒ずみ、基材上に若干のＣＮＴの成長が認められた程度であった。よって、本実施例の製造装置のＣＮＴ配向集合体製造に対する優位性が示された。

[0128] [実施例２]

シールガス噴射部１２ｂに触媒賦活物質添加手段を設けた他は実施例１と同様の製造装置１００と触媒基板１０を用い、入口パージ部１、フォーメーションユニット２、ガス混入防止手段１１、１２、１３、成長ユニット３、冷却ユニット４、出口パージ部５の各条件を以下のように設定してＣＮＴ配向集合体の製造を行なった。

[0129] 入口パージ部１

- ・ パージガス：窒素 6 0 s L m

フォーメーションユニット 2

- ・ 炉内温度：8 3 0 °C
- ・ 還元ガス：窒素 1 1 . 2 s L m、水素 1 6 . 8 s L m
- ・ 排気フード 2 d 排気量：2 8 s L m
- ・ 処理時間：2 8 分

成長ユニット 3

- ・ 炉内温度：8 3 0 °C
- ・ 原料ガス：窒素 1 6 . 0 4 s L m、エチレン 1 . 8 s L m、
水蒸気含有窒素 0 . 1 6 s L m（水分量 1 6 0 0 0 p p m

v）

- ・ 排気フード 3 d 排気量：1 8 s L m
- ・ 処理時間：1 1 分

冷却ユニット 4

- ・ 冷却水温度：3 0 °C
- ・ 不活性ガス：窒素 1 0 s L m
- ・ 冷却時間：3 0 分

出口パージ部 5

- ・ パージガス：窒素 5 0 s L m

ガス混入防止手段 1 1

- ・ 排気部 1 1 a 排気量：2 0 s L m
- ・ シールガス噴射部 1 1 b：窒素 2 0 s L m

ガス混入防止手段 1 2

- ・ 排気部 1 2 a 排気量：2 8 . 2 s L m
- ・ シールガス噴射部 1 2 b：窒素 2 5 s L m、

水蒸気含有窒素 3 . 2 s L m（水分量 1 6 0 0

0 p p m v）

ガス混入防止手段 1 3

- ・排気部 13a 排気量：20 s L m
- ・シールガス噴射部 13b：窒素 20 s L m

還元ガス噴射部 2b 付近に設置したガスサンプリングポートから、製造中の還元ガスをサンプリングし、成分分析を FTIR 分析装置（サーモフィッシャーサイエンティフィック Nicolet 6700 FT-IR）で実施した。その結果、ガス混入防止手段 11、12 によってフォーメーション炉 2a 内のエチレン濃度は 50 ppmv に抑えられていることが確認できた。炭素原子個数濃度に換算すると約 3×10^{21} 個/m³ となる。

[0130] 本実施例によって製造される、CNT 配向集合体の特性は、密度：0.03 g/cm³、平均外径：2.9 nm（半値幅：2 nm）、炭素純度：99.9%、ヘルマンの配向係数：0.7、収量：2.8 mg/cm²、G/D 比：6.3、BET 比表面積：1100 m²/g であった。

[0131] ガス混入防止手段 12 のシールガス中に触媒賦活物質として水を添加することによって、実施例 1 と比較して CNT 配向集合体の収量が 1.4 倍に向上する効果があることが示された。

産業上の利用可能性

[0132] 本発明は、高い製造効率で CNT 配向集合体を製造できるので、電子デバイス材料、光学素子材料、導電性材料などの分野に好適に利用できる。

符号の説明

- [0133]
- 2 フォーメーションユニット
 - 2a フォーメーション炉
 - 2d 排気フード
 - 3 成長ユニット
 - 3a 成長炉
 - 3d 排気フード
 - 11 ガス混入防止手段（第 2 のガス混入防止手段）
 - 12 ガス混入防止手段（第 1 のガス混入防止手段・第 2 のガス混入防止手段）

- 1 3 ガス混入防止手段（第 1 のガス混入防止手段）
- 1 1 a 排気部（第 2 の排気部）
- 1 2 a 排気部（第 1 の排気部・第 2 の排気部）
- 1 3 a 排気部（第 1 の排気部）
- 1 1 b シールガス噴射部（第 2 のシールガス噴射部）
- 1 2 b シールガス噴射部（第 1 のシールガス噴射部・第 2 のシールガス
噴射部）
- 1 3 b シールガス噴射部（第 1 のシールガス噴射部）
- 1 0 0 製造装置（カーボンナノチューブ配向集合体の製造装置）

請求の範囲

- [請求項1] 表面に触媒を担持した基材上にカーボンナノチューブ配向集合体を成長させる成長炉を含む成長ユニットを備えるカーボンナノチューブ配向集合体の製造装置において、
- 前記成長炉外のガスが当該成長炉内のガスに混入することを防止する第1のガス混入防止手段を備え、
- 前記第1のガス混入防止手段は、前記成長炉の前記基材を入れる口及び前記基材を取り出す口のうち少なくとも一つの口の開口面に沿ってシールガスを噴射する第1のシールガス噴射部と、当該シールガスが当該口から当該成長炉の中に入らないように吸引して前記製造装置の外部に排気する第1の排気部とを備えることを特徴とするカーボンナノチューブ配向集合体の製造装置。
- [請求項2] 前記成長ユニットが、原料ガスを噴射する原料ガス噴射部と、成長炉内ガスを排気する排気フードとを備えることを特徴とする請求項1に記載のカーボンナノチューブ配向集合体の製造装置。
- [請求項3] 基材に担持された触媒の周囲環境を還元ガス環境とすると共に、前記触媒及び前記還元ガスの少なくとも一方を加熱するためのフォーメーション炉を含むフォーメーションユニットをさらに備えることを特徴とする請求項1又は2に記載のカーボンナノチューブ配向集合体の製造装置。
- [請求項4] 前記フォーメーション炉外のガスが当該フォーメーション炉内のガスに混入することを防止する第2のガス混入防止手段を備え、
- 前記第2のガス混入防止手段は、前記フォーメーション炉の前記基材を入れる口及び前記基材を取り出す口のうち少なくとも一つの口の開口面に沿ってシールガスを噴射する第2のシールガス噴射部と、当該シールガスが当該口から当該フォーメーション炉の中に入らないように吸引して前記製造装置の外部に排気する第2の排気部とを備えることを特徴とする請求項3に記載のカーボンナノチューブ配向集合体

の製造装置。

[請求項5] 前記成長ユニットが、前記成長炉内に触媒賦活物質を添加するための触媒賦活物質添加手段を備えることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のカーボンナノチューブ配向集合体の製造装置。

[請求項6] 前記第1のガス混入防止手段が、前記成長炉の前記基材を入れる口の開口面に沿ってシールガスを噴射する第1のシールガス噴射部と、当該シールガスが当該口から当該成長炉の中に入らないように吸引して前記製造装置の外部に排気する第1の排気部とを備えるものである請求項1～5のいずれか1項に記載のカーボンナノチューブ配向集合体の製造装置。

[請求項7] 前記第1のシールガス噴射部が、触媒賦活物質を添加するための触媒賦活物質添加手段を備えることを特徴とする請求項6に記載のカーボンナノチューブ配向集合体の製造装置。

[請求項8] 表面に触媒を担持した基材上にカーボンナノチューブ配向集合体を成長させるカーボンナノチューブ配向集合体の製造方法であって、

前記カーボンナノチューブ配向集合体を成長させる成長炉を含む成長ユニットと、

前記成長炉外のガスが当該成長炉内のガスに混入することを防止する、第1のシールガス噴射部および第1の排気部を備えた第1のガス混入防止手段とを備える製造装置を用い、

前記成長炉の前記基材を入れる口及び前記基材を取り出す口のうち少なくとも一つの口の開口面に沿って前記第1のシールガス噴射部からシールガスを噴射するとともに、

当該シールガスが当該口から当該成長炉の中に入らないように吸引して前記製造装置の外部に前記第1の排気部から排気するガス混入防止工程と、

前記成長ユニットにおいてカーボンナノチューブ配向集合体を成長させる成長工程とを、

行なうことを含むカーボンナノチューブ配向集合体の製造方法。

[請求項9] 基材に担持された触媒の周囲環境を還元ガス環境とすると共に、前記触媒及び前記還元ガスの少なくとも一方を加熱するためのフォーメーション炉を含むフォーメーションユニットを用いて、前記基材に担持された触媒の周囲環境を還元ガス環境とすると共に、前記触媒及び前記還元ガスの少なくとも一方を加熱するフォーメーション工程を、前記成長工程の前に行なうことを特徴とする請求項8に記載のカーボンナノチューブ配向集合体の製造方法。

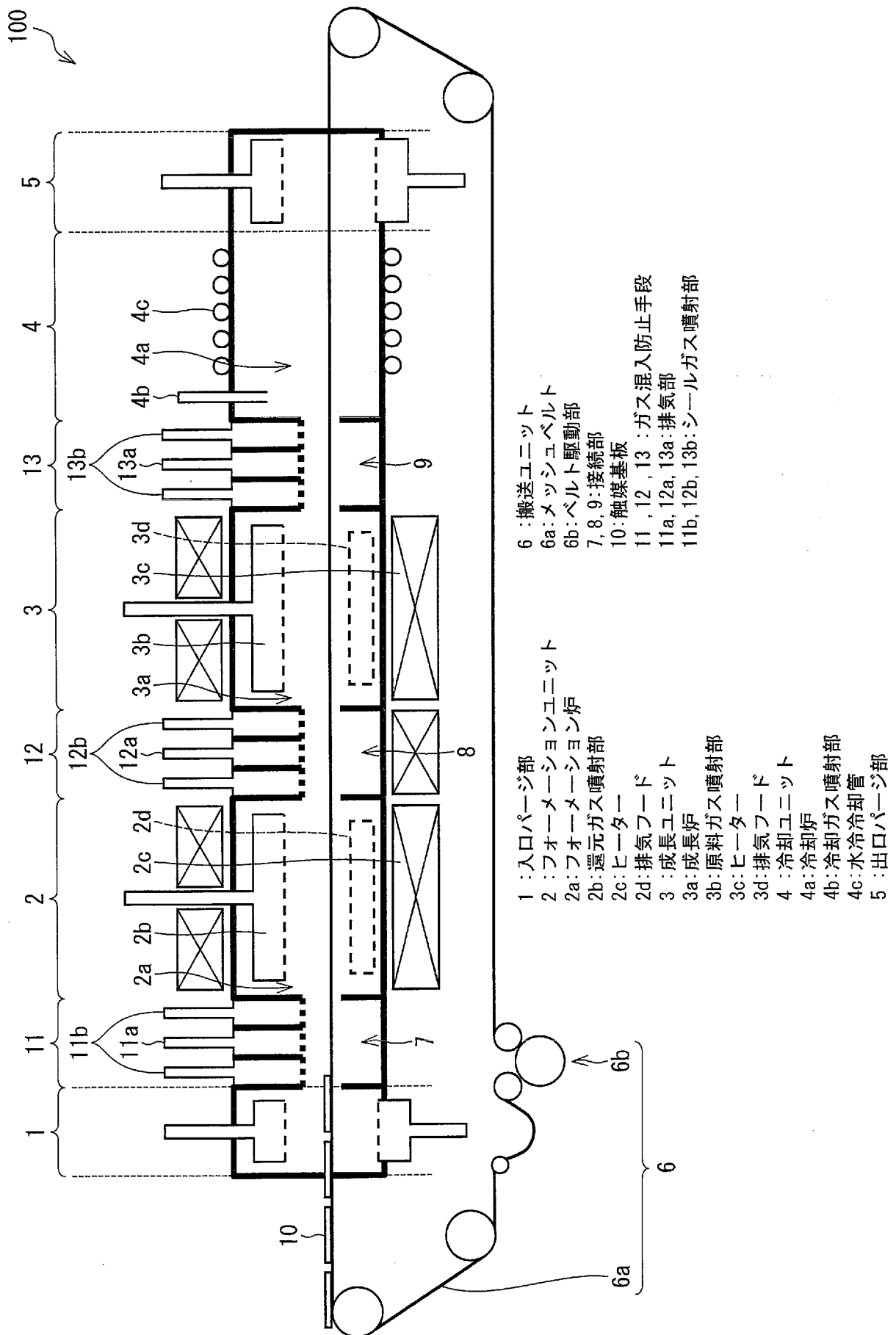
[請求項10] 前記成長工程において、前記成長炉内に触媒賦活物質を添加することを特徴とする請求項8又は9に記載のカーボンナノチューブ配向集合体の製造方法。

[請求項11] 前記ガス混入防止工程が、前記成長炉の前記基材を入れる口の開口面に沿ってシールガスを噴射する第1のシールガス噴射部からシールガスを噴射するとともに、

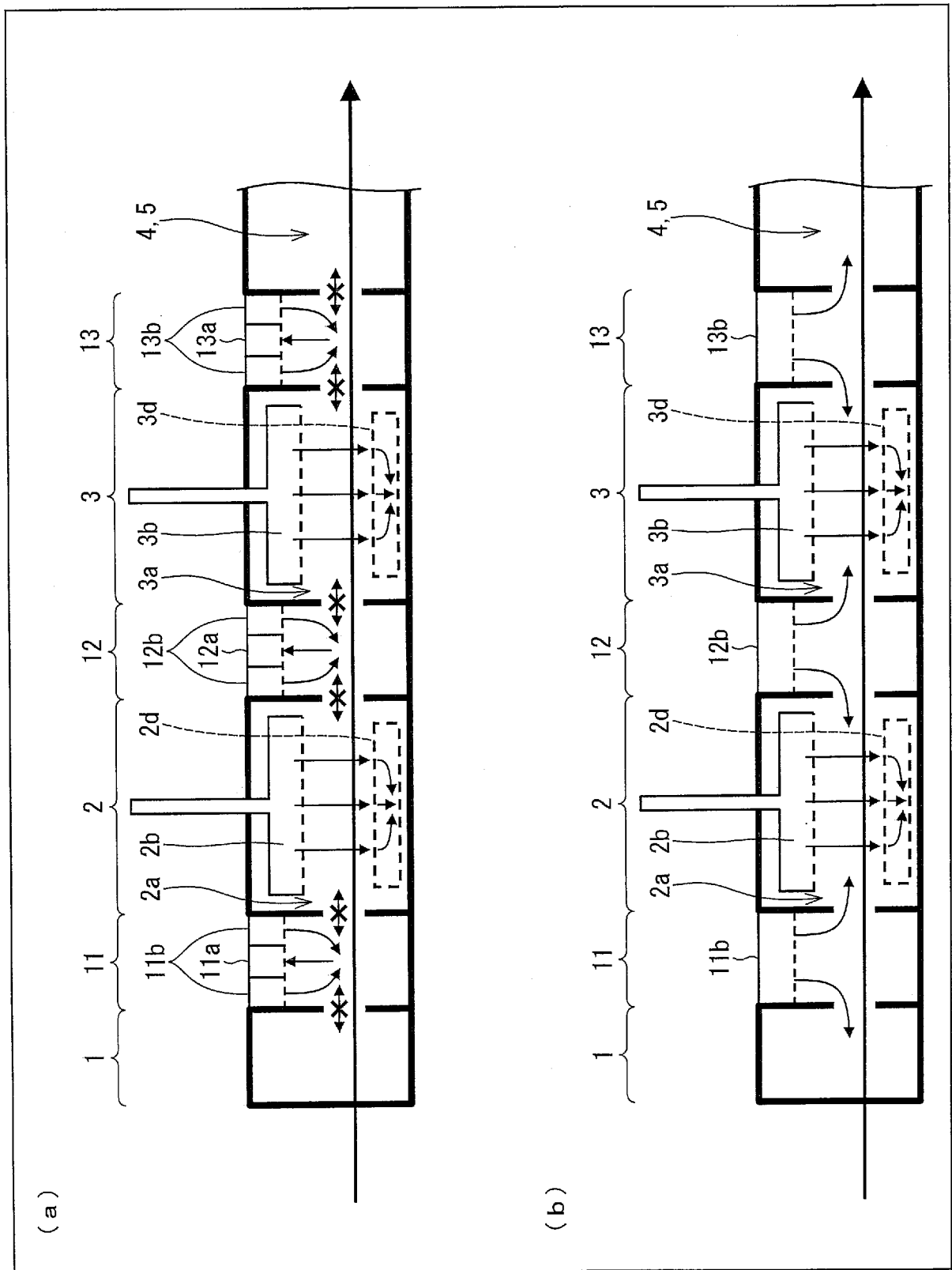
当該シールガスが当該口から当該成長炉の中に入らないように吸引して前記製造装置の外部に排気することを含む請求項8～10のいずれか1項に記載のカーボンナノチューブ配向集合体の製造方法。

[請求項12] 前記第1のシールガス噴射部から、シールガスとともに触媒賦活物質を添加することを特徴とする請求項11に記載のカーボンナノチューブ配向集合体の製造方法。

100



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/061042

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B31/02 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B31/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2010

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-238125 A (Toray Industries, Inc.), 27 August 2003 (27.08.2003), entire text (Family: none)	1-12
A	JP 2001-220674 A (Ricoh Co., Ltd.), 14 August 2001 (14.08.2001), entire text (Family: none)	1-12
A	JP 2008-128619 A (Nippon Steel Engineering Co., Ltd.), 05 June 2008 (05.06.2008), claims; fig. 2 (Family: none)	1-12



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

27 July, 2010 (27.07.10)

Date of mailing of the international search report

10 August, 2010 (10.08.10)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/061042

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 10-226824 A (Nisshin Steel Co., Ltd.), 25 August 1998 (25.08.1998), claims; fig. 2 (Family: none)	1-12
A	JP 2003-252613 A (Toray Industries, Inc.), 10 September 2003 (10.09.2003), claims; fig. 2 (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C01B31/02(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C01B31/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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
A	JP 2003-238125 A（東レ株式会社）2003.08.27, 全文（ファミリーなし）	1-12
A	JP 2001-220674 A（株式会社リコー）2001.08.14, 全文（ファミリーなし）	1-12
A	JP 2008-128619 A（新日鉄エンジニアリング株式会社）2008.06.05, 特許請求の範囲、図2（ファミリーなし）	1-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 7 . 0 7 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 8 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

4 G

3 9 4 5

岡本 恵介

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

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
A	JP 10-226824 A (日新製鋼株式会社) 1998.08.25, 特許請求の範囲、 図2 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2003-252613 A (東レ株式会社) 2003.09.10, 特許請求の範囲、 図2 (ファミリーなし)	1-12