

RtoR 方式での配向カーボンナノチューブ製造技術の開発

Development of Fabrication System for Aligned Carbon Nanotubes Using the RtoR Method



山下 智也 Tomoya Yamashita ㊦
 杉本 巖生 Iwao Sugimoto ㊦
 水田 健司 Kenji Mizuta ㊦
 井上 鉄也 Tetsuya Inoue ㊦

あ ら ま し

当社では、電極材料をはじめ各種用途に適用できるカーボンナノチューブ（CNT）を低コストで生産可能にする製造技術を開発した。本技術には、RtoR方式にてステンレス基材上に効率よく大量に、かつ低コストで配向CNTを製造することができる特長がある。380mm幅のステンレス基材を使用する本開発機における処理能力は0.1m²/hrであり、製造できる配向CNTの長さは5~1,000 μm（外径10~30nm）となっている。

Abstract

We have developed a system for the low-cost production of carbon nanotubes (CNTs), which have various applications such as electrodes. The special feature of this system is its ability to produce effectively, massively, and at low cost vertically aligned CNTs on stainless steel substrates using the RtoR method. With a processing capacity of 0.1m²/hr utilizing stainless steel substrates 380 mm in width, the system can produce vertically aligned CNTs with a length range of 5-1000 μm and a diameter range of 10-30nm.

1. 緒 言

カーボンナノチューブ（CNT）は、グラファイト、ダイヤモンドなどの炭素の同素体としてフラーレンに続いて発見された¹⁾ ナノテクノロジーの世界で注目を集めている新素材の一つである。その持つ機械強度、柔軟性、熱的・化学的安定性、電気・熱伝導性の高さを利用して、樹脂複合材料や電子デバイス、センサ、フィルターなど様々な応用製品が開発されている²⁾。しかし、これらの製品に使用されるCNTの多くはCNT長さ10 μm以下の粉末状態で製造されており、当社のように金属などの基材上にブラシ状に垂直配向したCNTを製造しているメーカーは少ない。その理由は粉末CNTと比較して生産性が著しく低く、基材上に成長させるために高コストになることが一次的な原因で、それによって配向CNTという3D構造を生

かした応用製品の開発があまりなされていないことが二次的な原因である。つまり、困難と考えられている低コスト化技術を完成させることで応用製品の開発を活性化でき、そこに新たな市場を生み出すことも可能となる。

そこで当社ではRtoR方式による製造工程の連続化に取り組み、配向CNTの低コスト化に対する一定の目処を付けた。本報告では、その製造技術について述べる。

2. CNTの概要

CNTはグラフェンを円筒状に丸めた構造を持つが、一枚のグラフェンからなるものと多層からなるものが存在し、それぞれ単層CNT（SWNT）、多層CNT（MWNT）と呼ばれている。図1に当社で作製した基材上の配向MWNTの電子顕微鏡（SEM）像と透過型電子顕微鏡（TEM）像を示す。図1に示すようにCNTは基材に垂直方向に林立し、各々のCNTは多層のグラフェンからなる中空円筒状の物質であることがわかる。一般的に配向

㊦ Hitachi造船(株) 技術開発本部 ナノ素材開発プロジェクト室

CNTは、高温に耐え得る基材上に予めCNT成長触媒を担持したものを600～800℃の雰囲気炉内に設置し、アセチレンやエチレン、アルコールなど炭素源を含んだガスを流入させる熱CVD法と呼ばれる方法で作製される³⁾。ここで、薄膜として成膜されたCNT成長触媒はCVDの際に触媒微粒子に形状変化することで触媒活性を得るが、その微粒子サイズや組成により成長するCNT物性が決定される⁴⁾。

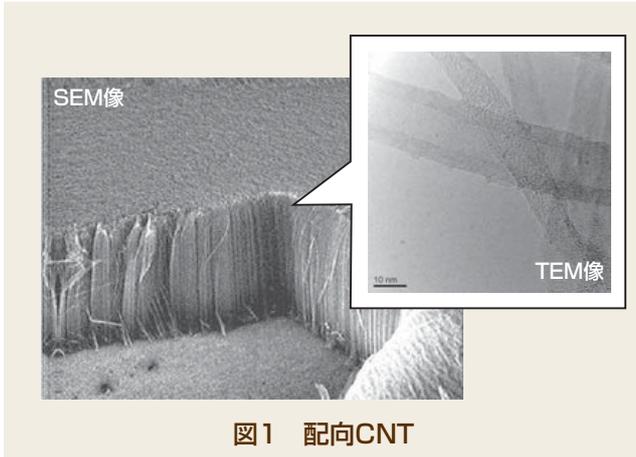


図1 配向CNT

3. CNT 製造技術

当社の配向CNT製造技術は、CNT成長触媒の成膜までの前処理工程と、熱CVDによるCNT成長及び製品検査を行うCVD工程の二つに分けられる。本章ではその詳細を述べる。

3.1 前処理工程 当社では、耐食性やコストの観点からCNT配向のための基材としてステンレスを使用しているが、熱CVDの昇温時にステンレス基材から析出するクロムが原因で活性のある触媒形成が阻害されることがわかっており⁵⁾、図2に示すように基材と触媒層との間にバッファ層を成膜することで触媒へのクロムの影響を防ぎ、配向CNTを作製している⁶⁾。

これまでに我々は、量産化・CDのために大型CVD装置の開発や触媒溶液の開発など、様々な取り組みを行ってきた。しかし、将来の100,000m²/月の量産や1,000円/m²レベルのCDを目標とした場合には、RtoR方式での熱CVD (CNT製造) が必須条件であり、それに合わせてCNT成長触媒層やバッファ層の成膜方法においても、スパッタや蒸着などの乾式バッチ方式から湿式によるRtoR

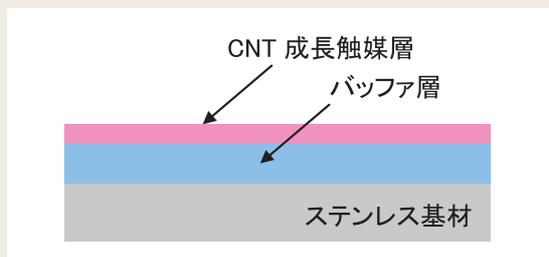
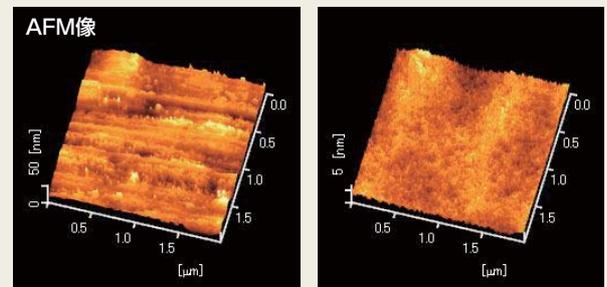


図2 CNT配向基材断面モデル

成膜への転換が必要となっていた。最初に、熱CVDの前処理工程として、バッファ層とCNT成長触媒層をロールコーターにて連続成膜するRtoR成膜技術について述べる。

本開発で使用したロールコーターは基材繰出部、溶液塗工部、乾燥炉及び基材巻取部から成り、表面に幾何学模様を彫刻したロール(グラビアロールと呼ばれる)を用いて基材に溶液を塗工し、プレートヒーターと熱風を用いて塗工膜を乾燥させる成膜装置である。図3(a)、(b)に無垢ステンレス基材と、本装置を使用してバッファ層を成膜したステンレス基材表面の原子間力顕微鏡 (AFM) 像を示す。算術平均粗さは(a) 4.12nm、(b) 0.53nmであり、バッファ成膜によりステンレス素地の凹凸が減少していることがわかる。また、基材搬送速度 (=成膜速度) については1～10m/minの範囲内において、バッファ層膜厚は目標値の±3%に収まることを確認した。



(a) 無垢ステンレス (b) バッファ層成膜後
図3 バッファ層成膜前後の表面粗さ

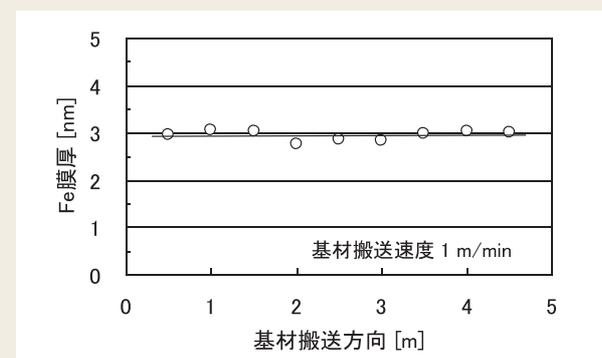


図4 基材位置とFe膜厚

続いて、上記のバッファ層成膜後に同装置を用いてCNT成長触媒 (ここではFe) を成膜した際の基材搬送方向のFe膜厚値を図4に示す。基材を1m/minで搬送した場合において、基材位置Fe膜厚設定値3nmに対して±5%以内の精度で成膜できていることがわかる。

3.2 CVD工程 前節で前処理されたステンレス基材をRtoR方式にて熱CVD処理する装置の概念図を図5に示す。本装置は基材繰出部、熱CVD部、検査部及び基材巻取部から構成されている。熱CVD工程は以下の4工程を1サイクルとし、バッチ式で連続生産することができる装置となっている。

- 工程1: 所定温度に予熱されている熱CVDチャンバーの隔壁が下がり、前処理済基材を搬送する。
- 工程2: 隔壁が上がリ、アセチレンが所定時間流入することで配向CNTが生成する。
- 工程3: 再び隔壁が下がり、CNT生成部は検査部へと送られ、CNT長さを測定する。
- 工程4: 基材が巻き取られる。

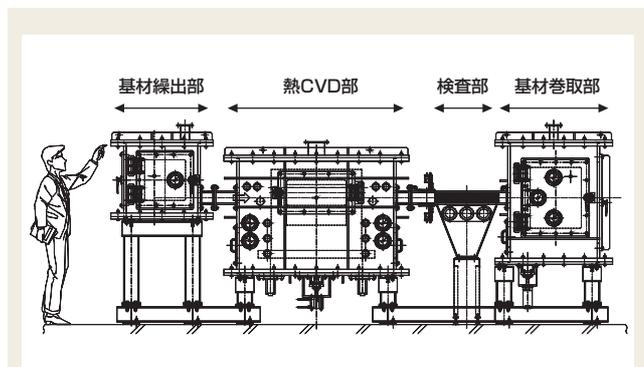


図5 RtoR方式でのCNT製造装置概要図

本装置では最大380mm幅のステンレス基材を処理することが可能であるが、大面積基材を使用する場合は面内のガス流れを均一化する必要があり、本装置では図6に示す流体解析によりチャンバー高さを250mmとしている。

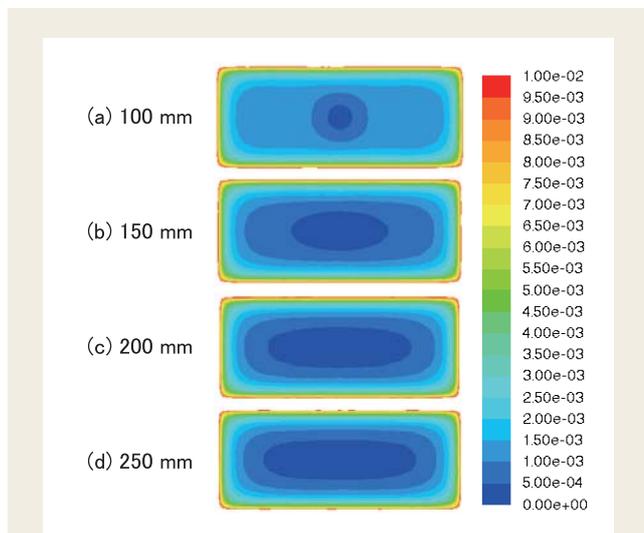


図6 チャンバー高さに対する基材直上の流速コンター図(1/4モデル)

本装置にて連続製造した配向CNTシートを図7に示す。CNT配向部は1バッチ350mm×600mmであり、CNT長さは50μm±10%となっている。図7内に示すSEM像でも均一なCNTを製造できることがわかる。本装置にて得られる配向CNTの仕様を表1に示す。装置運転条件によりCNT長さや外径を制御可能となっている。本装置における処理能力は0.1m²/hrであるが、この技術をさらに発展させて、処理能力の高い量産機を開発中である。

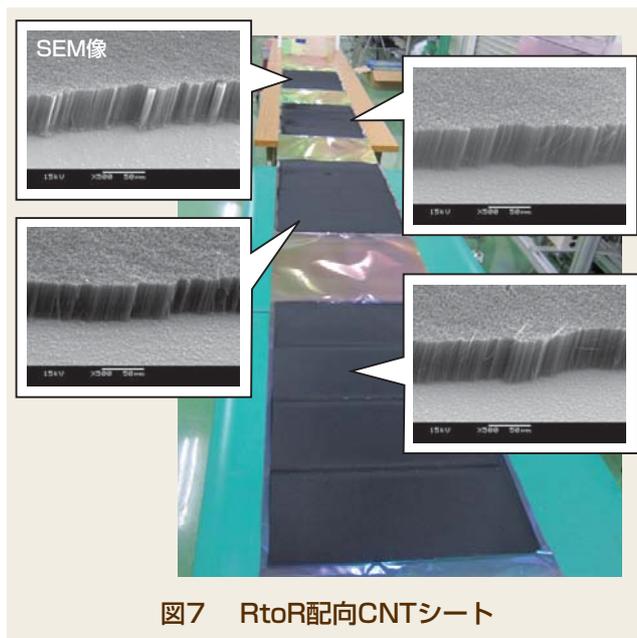


図7 RtoR配向CNTシート

表1 配向CNTの仕様

性状	: 配向性(ブラシ状)
層数	: 5~10層(多層)
外径	: 10~30 nm
長さ	: 5~1,000 μm
本数密度	: 10 ⁹ ~10 ¹¹ 本/cm ²

4. 応用製品開発

当社では、配向CNTの構造制御技術やRtoR、装置化技術を元にしたCNT量産開発と並行して、導電性や熱伝導性などの配向CNTが持つ特長を活かした様々な応用製品の開発に取り組んでいる(図8参照)。

これまで、多くの企業・団体では基材に垂直配向させたものではない粉末状のCNTの用途開発が実施されている。例えば、導電性の付与や材料強度の向上を目的として、溶媒や樹脂などに粉末状CNTを分散させた電極材料などがあるが、取扱いの問題などもあり、大きな産業には発展していない。



図8 配向CNTシートの適用製品

一方、当社では粉末状CNTにはない配向CNTの機能を活かした付加価値の高い製品への展開として、配向CNTシートに樹脂モノマー溶液を流し込み、重合させた後に基板から剥離させた樹脂複合シート(図9(a))や特殊な加工によりCNTのみで自立したシート(図9(b))などを作製している。CNT長さ100 μm を用いた樹脂複合シートの電気抵抗は、CNT長さ方向が約0.01 Ω 、シート平面方向が約100 Ω と、異方性を示す結果が得られている。また、CNT長さ200 μm を用いた場合の光吸収特性は、可視光から近赤外領域において99%以上の吸収が得られている。更に、CNTシート表面の撥水性や粘着性も特長の一つである。



(a) 樹脂複合シート (b) CNT自立シート
図9 多用途CNTシート

5. 結 言

当社では、RtoR方式での配向CNTの量産を目的として、前処理技術や連続CVD装置の開発により、配向CNTを低コストで提供できる見通しが得られた。今後はCVD高速化や基材の大型化に取り組み、低コスト化を達成する予定である。

また、配向CNTの量産開発だけではなく、複数のメーカーと製品化に向けた評価も進めているが、今後も更に多くのメーカーや研究機関とのオープンイノベーションや共同開発を推進し、早期の製品化・事業化を実現していく所存である。

参考文献

- 1) Iijima, S.: Nature, **1991**, 354, 56-58.
- 2) 齊藤弥八ほか: カーボンナノチューブの材料科学入門, コロナ社, **2005**.
- 3) 丸山茂夫ほか: カーボンナノチューブ・グラフェンハンドブック, コロナ社, **2011**, 1-55.
- 4) Yoshida, H. et al.: Atomic-scale In-situ observation of carbon nanotube growth from solid state iron carbide nanoparticles, Nano Letters, **2008**, 8, 2082-2086.
- 5) 上村一平ほか: CVD法によるカーボンナノチューブ成長におけるBuffer層の影響に関する研究, 表面科学, **2010**, 31 (10), 551-553.
- 6) 日立造船: 特許4857308, カーボンナノチューブの生成方法およびそれに用いる三層構造体.

【文責者連絡先】

Hitachi日立造船(株) 技術開発本部
開発プロジェクト部 ナノ素材開発プロジェクト室
山下智也
Tel : 06-6551-9684 Fax : 06-6551-9803
e-mail : t_yamashita@hitachizosen.co.jp

Hitachi Zosen Corporation
Technology Development Headquarters
Product Development Project Division
Nano-material Development Project
Department
Tomoya Yamashita
Tel : +81-6-6551-9684 Fax : +81-6-6551-9803
e-mail : t_yamashita@hitachizosen.co.jp



山下 智也



杉本 巖生



水田 健司



井上 鉄也