

カーボンナノ材料合成装置の開発

Carbon Nano-materials Process Equipment

飯沼 武彦*
T. Iinuma

土屋 宏之*
H. Tsuchiya

松本 均*
H. Matsumoto

宇都宮 里佐*
R. Utsunomiya

東 勇吾*
Y. Higashi

清滝 和雄**
K. Kiyotaki

概要

近年、新素材として注目されているナノメートルサイズの炭素材料（カーボンナノ材料）用合成装置の開発について紹介する。また、装置開発を効率的に行うために実施したコンピュータシミュレーションによるガス流れ解析の事例も併せて紹介する。

Synopsis

Carbon Nano-materials have been attracting a lot of attention. We have developed laboratory-use and mass-production equipment for synthesizing Carbon Nano-materials. We also report the merits of using the computer-aided engineering for the equipment development.

1. まえがき

カーボンナノ材料とは、1991年NECの飯島氏によって発見されたカーボンナノチューブ(CNT)や、CNTが螺旋状になったカーボンナノコイル(CNC)等の総称である。数年後には数百億円市場を形成すると予測されているが、コストや品質面での課題が多く、未だ広く産業に使用される段階には至っていない。我々研究グループでは、熱による化学気相合成法(CVD法)によるCNT/CNCの大量合成装置と研究用小型合成装置の開発、プラズマCVD法による配向性CNTの大面积合成装置の開発を行っている。ここでは、熱CVDプロセスを用いた合成装置の開発について紹介する。

2. CNT/CNCについて

CNTは、炭素六員環で形成されるグラフェンシートで出来た直径数nm～数十nm、長さ数 μ m～数百 μ mの

筒状構造物でグラファイト、ダイヤモンド、フラーレン等と並ぶ新しい炭素系物質である(図1: CNT構造)。炭素本来の物性に加えて、筒状で大きさが非常に小さく、構造により半導体にも金属にも成り得るなどの特徴があり、様々な用途が期待されている。特に長さや直径の比であるアスペクト比が大きいことから電子放出特性が優れている点で次世代ディスプレイの光源としての開発が進められている。

一方CNCは、CNTが螺旋状に巻いた形状で、電磁波遮蔽特性が高いとされており、複合材としての用途が期待されている(図2: CNC構造)。

しかし、1g当り数千～数万円と高価であることや、安定した品質での大量生産技術や形状の選択合成技術等が課題として残っており、産業への普及が進んでいないのが現状である。

* 技術開発研究所 プロセス研究センター

** 技術開発研究所 解析技術センター

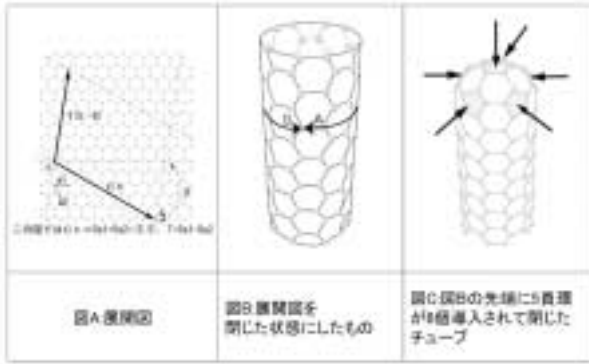


図1 CNT構造
(三重大学電子材料工学研究室ホームページより)

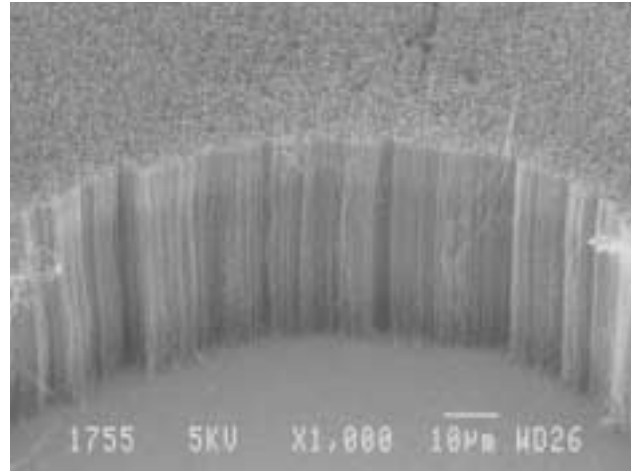


図3 垂直配向CNT

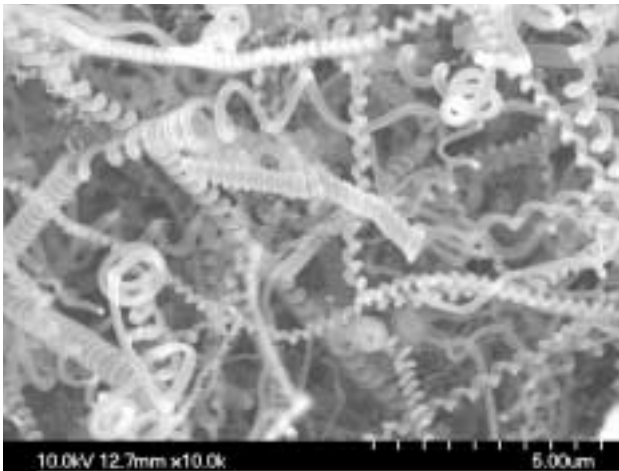


図2 CNC構造

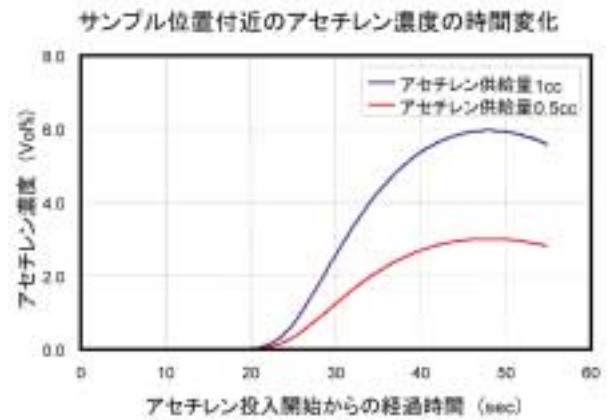


図4 アセチレンガスの自然拡散解析結果

3. CNT合成装置の開発

CNTを使用した電子放出型ディスプレイの光源として、基板上に垂直に配向成長させたCNTを用いる方法は、従来のCNTをスラリー状に分散させて印刷して製作する方法と比較して、品質及びコスト面でのメリットが多い(図3:垂直配向CNT)。

我々は、大阪府立大学 中山教授の技術シーズを基に、垂直配向したCNTの合成装置の開発を進めてきた。開発した装置は、得られるCNTの形状や特性の再現性が良好な研究用小型合成装置と大面積連続合成装置の二種類である。

3-1 研究用小型合成装置

熱CVD法による合成は非常に短時間の反応であり、触媒表面に最初に到達するアセチレン量が生成物の形状や特性に大きく影響する。即ちアセチレンやキャリアガスの供給量や流速がゆらぐと、供給ガスの自然拡

散によって、触媒に到達するまでの配管内でアセチレンの濃度分布にバラツキが生じ、その結果生成物の形状の再現性が低下することになる(図4:アセチレンガスの自然拡散解析結果)。

そこで、我々は反応管とアセチレン供給配管との差圧を制御することによって、供給ガス量を一定に保つと共に、導入したアセチレンをキャリアガスによって高速に移動させる事によって、アセチレンを毎回一定量で触媒に到達させる方法を実現し、生成物の形状再現性を改善する事に成功した。

また、装置の小型化を進めるためには、反応管を短くする必要があるが、その際には中心部と端部の温度勾配が大きくなり、アセチレン分解ガスが対流によって逆流することが懸念される。そこで反応管内のガス流れの解析結果(図5)により推定し、層流状態が確保出来る範囲内での小型化を進めた。

開発した装置の仕様を以下に示す。



図5 -

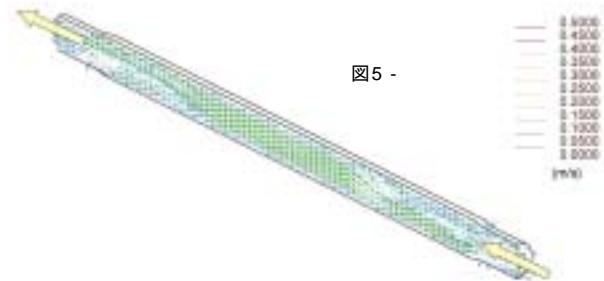


図5 -

図5 反応管内のガス流れの解析結果 / 図5 - と図5 -

製品仕様：図6：製品写真
 装置名：カーボンナノチューブ合成用熱CVD装置
 装置寸法：幅900mm×高さ1300mm×奥行き600mm
 反応管：石英ガラス製
 (サンプル設置台：30mm×30mm)
 ヒーター：使用温度 常温～1000
 (サンプルと一体型の熱電対(石英カバー)でサンプル温度を常時監視可能)
 ガス系統：2系統
 排気系統：ノンオイルバキュームジェネレーター使用(排気能力制御可能)
 その他：導入ガス圧力制御方式によるプロセス条件の安定化(特許申請中)
 反応管内の付着炭素化合物を稼働ヒーター機能で簡易クリーニング可能
 排出される炭素重合固形物をフィルターで回収し、排ガス系統の詰まりを防止



図6 カーボンナノチューブ小型合成装置NANO1

3 - 2 大面積連続合成装置

大量合成装置においては、比較的スペースを取らず基板上合成物が連続して得られる枚葉式基板搬送方式を採用し、幅100mm×長さ200mmのサンプルトレイが、基板セット室からの搬送によって合計12枚連続で処理可能な仕様としており、サンプルトレイ全面での連続垂直配向CNT合成が可能である(図7：大型装置の構造図と全体写真)。

連続合成プロセスでは、触媒がCVD反応温度に達する前にアセチレンやアセチレン分解ガスと接触すると活性が低下し、得られるCNTの形状に大きく影響する事が確認されているので、予熱段階の触媒とこれらのガスとの接触は極力避けなければならない。

図8に大型合成装置のガス流れの解析結果を示すが、分解ガスが対流によって反応管内部に逆流している事がわかる。連続処理を実施する場合、このアセチレン分解ガスが反応系内に残存していると、新しく搬

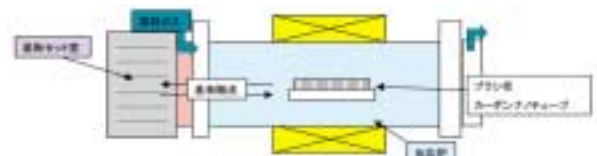


図7 大型装置の構造図と全体写真

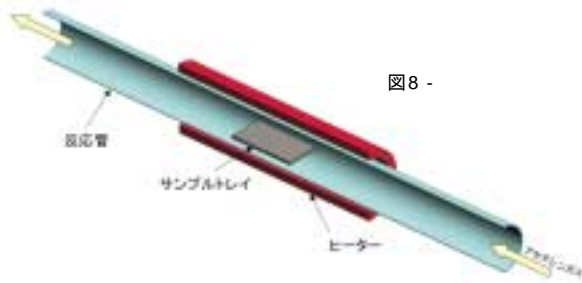


図8 -

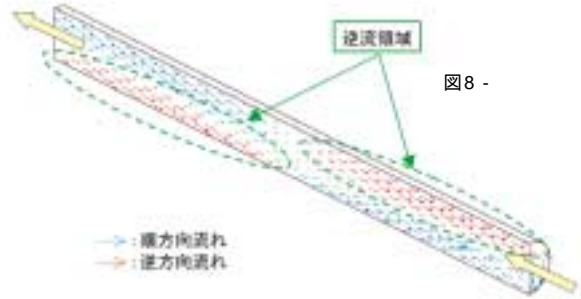


図8 -

図8 大型合成装置のガス流れの解析結果 / 図8 - と図8 -

入された触媒の活性を低下させるが、解析結果に基づいて逆流現象発生箇所に仕切り板を設置し、分解ガスの反応領域への逆流を防止できる構造に変更した結果、連続合成が可能となった。

4 . CNC合成プロセスの開発

CNCは、電磁波遮蔽性能が優れており、複合材としての応用が出来るため大量合成技術の実現が期待されている。

我々は、大阪府立大学 中山教授の技術シーズを基に、粉末触媒を用いたCNCの気相大量合成プロセスの開発を行っている。

試作機は、内径210mm×長さ1500mmの石英管(反応部分ヒーター700mm)を反応管とする縦型熱CVD装置であり、上部より粉末触媒を導入して生成物を下部で回収する構造となっている(図9：大型装置構造図と全体写真)。

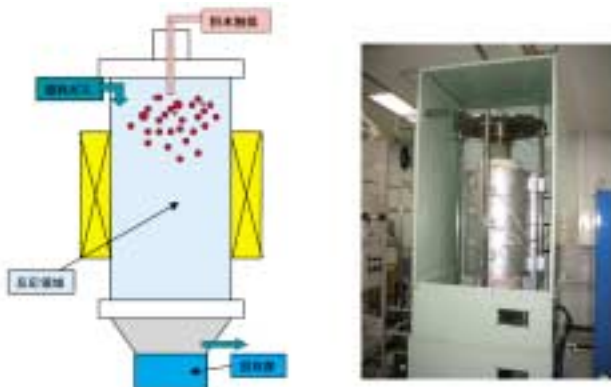


図9 大型装置構造図と全体写真

ここで、粉末触媒によるCNCの気相合成には、数分の反応時間が必要であり、触媒を長時間反応管内に滞留させる必要がある。

図10に開発当初の縦型炉でのガス流れの解析結果を示すが、反応管中心部では下向きに0.6～1.0m/sec、反応管壁に近い領域では上向きに0.2～0.6m/secの対流が生じており、触媒の気相滞留時間は約1秒という計算結果であった。

実験においても、粉末触媒の多くは強い上昇気流によ

って反応可能領域外へ飛散する結果であったので、我々は反応管の上部に仕切り板を設置して触媒の飛散を防止すると共に、反応管内の温度勾配を小さくする事で対流を制御し、触媒の気相滞留時間を延長する事を試みた。

図11に改良縦型炉でのガス流れの解析結果を示すが、ヒーター部分での温度分布が改善されて反応領域が拡大すると共に、ガス流速は約0.2m/secでほぼ均一となり、滞留時間が約4秒に延長されることがわかった。

改良装置での実験の結果、粉末触媒が反応管内を適度に循環することによって、反応管内での滞留時間が延長されているようであり、CNCの気相合成が可能であることがわかった。

現在は歩留まりの向上を進めている。

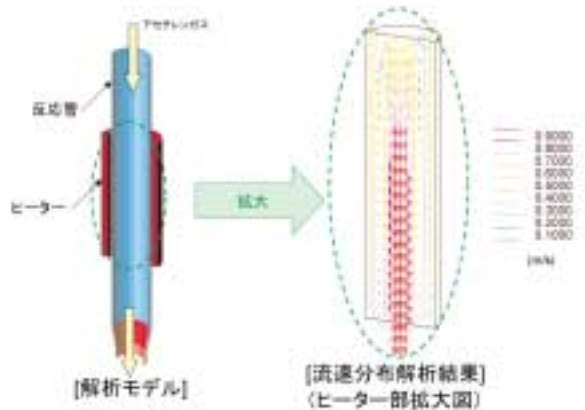


図10 開発当初の大型縦型装置解析モデルとガス流れの解析結果

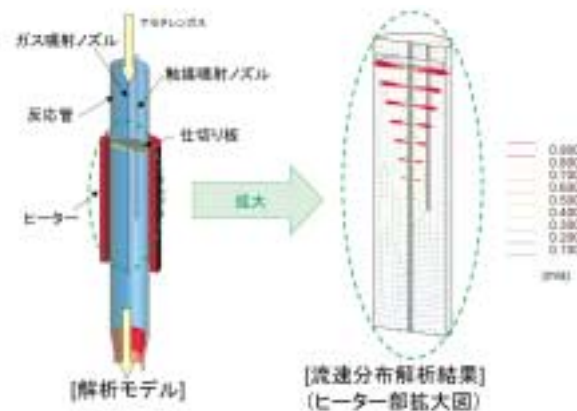


図11 改良大型縦型装置解析モデルとガス流れの解析結果

5. あとがき

当社では、本稿で紹介した熱CVD装置の他、プラズマCVD装置での大面積低温合成技術についても研究開発を進めており、今後期待されるCNT応用製品の産業化に際して、用途に応じた合成装置を提供していきたいと考えている。今回の装置開発において、コンピュータシミュレーションによるガス流れ解析の有効性が確認されたので、今後も解析シミュレーション技術を取り入れ

た効率的な装置開発を進めていく所存である。

CNT/CNC大量合成技術の開発は、科学技術振興機構(JST)育成プロジェクト“グリーンエンジニアリングによるカーボンナノコイル、ナノチャプレット及び関連材料の大量合成と高機能複合材料の開発研究(平成14年~16年:大阪府立大学 中山喜萬教授主査)”に参画して実施した。

執筆者紹介



飯沼武彦 Takehiko Iinuma
技術開発研究所
プロセス研究センター
ナノ技術基盤研究開発グループ グループ長



宇都宮里佐 Risa Utsunomiya
技術開発研究所
プロセス研究センター
ナノ技術基盤研究開発グループ 主任



土屋宏之 Hiroyuki Tsuchiya
技術開発研究所
プロセス研究センター
ナノ技術基盤研究開発グループ



東 勇吾 Yuugo Higashi
技術開発研究所
プロセス研究センター
ナノ技術基盤研究開発グループ



松本 均 Hitoshi Matsumoto
技術開発研究所
プロセス研究センター
ナノ技術基盤研究開発グループ



清滝和雄 Kazuo Kiyotaki
技術開発研究所
解析技術センター
CAEグループ