

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2021-147309

(P2021-147309A)

(43) 公開日 令和3年9月27日 (2021.9.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 1 B 21/064 (2006.01)	C O 1 B 21/064	G 4 G 1 6 9
B O 1 J 23/745 (2006.01)	B O 1 J 23/745	M

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2021-39571 (P2021-39571)	(71) 出願人	899000068
(22) 出願日	令和3年3月11日 (2021.3.11)		学校法人早稲田大学
(31) 優先権主張番号	特願2020-44670 (P2020-44670)		東京都新宿区戸塚町 1 丁目 1 〇 4 番地
(32) 優先日	令和2年3月13日 (2020.3.13)	(74) 代理人	110002675
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		特許業務法人ドライト国際特許事務所
		(72) 発明者	野田 優
			東京都新宿区戸塚町 1 丁目 1 〇 4 番地 学
			校法人早稲田大学内
		(72) 発明者	沢田 哲郎
			東京都新宿区戸塚町 1 丁目 1 〇 4 番地 学
			校法人早稲田大学内
		(72) 発明者	清 智弘
			東京都新宿区戸塚町 1 丁目 1 〇 4 番地 学
			校法人早稲田大学内

最終頁に続く

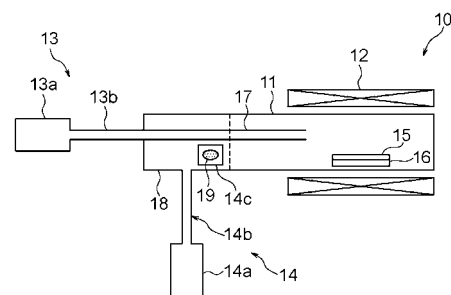
(54) 【発明の名称】 窒化ホウ素ナノチューブの製造方法および製造装置

(57) 【要約】

【課題】高純度の B N N T を安全かつ安価に大量に合成できる窒化ホウ素ナノチューブの製造方法および製造装置を提供する。

【解決手段】窒化ホウ素ナノチューブは、反応器 1 1 に収容されている触媒 1 5 に対しホウ酸蒸気とアンモニアガスとを供給することにより合成することができる。C V D 法を用いて、触媒 1 5 の存在下でアンモニアガスとホウ酸蒸気とを反応させることにより、触媒 1 5 上に高純度の窒化ホウ素ナノチューブを合成及び成長させることができる。

【選択図】図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

反応器に収容されている触媒に対しアンモニアガスとホウ酸蒸気とを供給し、窒化ホウ素ナノチューブを合成する窒化ホウ素ナノチューブの製造方法。

【請求項 2】

ホウ酸を 80 以上 500 以下の温度で加熱し、前記ホウ酸から前記ホウ酸蒸気を生成する請求項 1 に記載の窒化ホウ素ナノチューブの製造方法。

【請求項 3】

前記ホウ酸を不活性ガス中で加熱する請求項 2 に記載の窒化ホウ素ナノチューブの製造方法。

【請求項 4】

前記触媒を加熱する温度を 600 以上 1400 以下とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の窒化ホウ素ナノチューブの製造方法。

【請求項 5】

ホウ酸又はホウ酸アンモニウムを含む溶液のミストを前記反応器に供給して、前記反応器内で前記ホウ酸蒸気を生成する請求項 1 に記載の窒化ホウ素ナノチューブの製造方法。

【請求項 6】

ホウ酸又はホウ酸アンモニウムを含む粉末を前記反応器に供給して、前記反応器内で前記ホウ酸蒸気を生成する請求項 1 に記載の窒化ホウ素ナノチューブの製造方法。

【請求項 7】

600 以上 1400 以下に加熱可能な反応器と、
前記反応器にアンモニアガスを供給するアンモニア供給部と、
前記反応器にホウ酸蒸気を供給するホウ酸供給部と、
前記反応器に触媒を供給する触媒供給機構とを備える窒化ホウ素ナノチューブの製造装置。

【請求項 8】

前記ホウ酸供給部は、ホウ酸又はホウ酸アンモニウムを含む溶液の霧化供給機構である請求項 7 に記載の窒化ホウ素ナノチューブの製造装置。

【請求項 9】

前記ホウ酸供給部は、ホウ酸又はホウ酸アンモニウムを含む粉末の供給機構である請求項 7 に記載の窒化ホウ素ナノチューブの製造装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、窒化ホウ素ナノチューブの製造方法および製造装置に関する。

【背景技術】

【0002】

カーボンナノチューブ (CNT; carbon nanotube) や窒化ホウ素ナノチューブ (BNNT; boron nitride nanotube) は、優れた耐熱性、軽量性、柔軟性、自立性、高比表面積を有する 1 次元ナノ材料である。導電性材料としての CNT と、絶縁性材料としての BNNT とを組み合わせることで、電子デバイス等の設計の自由度を高めることができる。CNT については過去に膨大な数の研究がなされているが、BNNT については研究が遅れている状況である。近年、固体のホウ素原料を用い、数 1000 以上の高温プロセスにより合成した BNNT が市販されている。このような高温プロセスを用いた BNNT の製造方法では、BNNT にホウ素 (B) の粒子や窒化ホウ素 (BN) の粒子が多量に混入し、高純度の BNNT が得られないという問題があった。また、安価に大量に生産できないという問題もあった。

【0003】

触媒を用いた CVD (chemical vapor deposition) 法は、原理的には高純度の BNNT が得られるため、BNNT の製造方法として期待できるが、現状では安価で安全なホウ

10

20

30

40

50

素原料が報告されていないため実用化に至っていない。

【0004】

非特許文献1には、基板上に合成したCNTの垂直配向膜を鋳型（テンプレート）として窒化ホウ素を堆積した後、CNTを加熱して除去することにより、BNNTを合成する技術が開示されている。この方法では、予めCNTを合成し、さらにBNNT合成後にCNTを除去する必要があり、工程が非常に複雑である。また、ホウ酸（ H_3BO_3 ）を用いているが、ホウ酸は300℃で加熱して供給されるため、ホウ酸が分解し脱水することにより生成される酸化ホウ素（ B_2O_3 ）が実質的なホウ素原料であると考えられる。

【0005】

非特許文献2には、湿式化学法を用いて作製した前駆体を反応器に収容し、1200℃のアンモニア（ NH_3 ）ガス気流中で前駆体を熱分解させることにより、BNNTを合成する技術が開示されている。前駆体は、水溶液中でホウ酸とエチレンジアミン（ $C_2H_8N_2$ ）とを反応させたものを、触媒原料としての硝酸鉄（ $Fe(NO_3)_3$ ）の水溶液と反応させ、乾燥することにより作製している。

10

【0006】

非特許文献3には、ジボラン（ B_2H_6 ）とアンモニアとを用いてBNNTを合成する技術、ボラジン（ $B_3N_3H_6$ ）を用いてBNNTを合成する技術等が開示されている。

【0007】

特許文献1には、ホウ素原料と窒素原料と触媒からBNNTを製造する方法が開示されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】米国特許第10458049号明細書

【非特許文献】

【0009】

【非特許文献1】R.Y. Tay, et al., Chemistry of Materials 27, 7156 (2015).

【非特許文献2】J. Wu, et al., Ceramics International 43, 5145 (2017).

【非特許文献3】P. Ahmad, et al., RSC Advances 5, 35116 (2015).

【発明の概要】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

非特許文献1に開示されている技術はCNTを予め合成するプロセスが必要であり、非特許文献2に開示されている技術は前駆体を予め作製するプロセスが必要であり、BNNTを大量に合成するには不向きである。また、非特許文献2に開示されている技術は、ホウ素原料と触媒との混合物である前駆体を用いているため、BNNTの直径や層数等の構造を制御することが難しいという問題もある。非特許文献3に記載されている技術も、ホウ素原料であるジボランやボラジンは、毒性、安全性、コストのいずれかに問題があり、BNNTの量産には不向きである。

40

【0011】

そこで本発明は、高純度のBNNTを安全かつ安価に大量に合成できる窒化ホウ素ナノチューブの製造方法および製造装置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】

【0012】

本発明に係る窒化ホウ素ナノチューブの製造方法は、反応器に収容されている触媒に対しアンモニアガスとホウ酸蒸気とを供給し、BNNTを合成する。

【0013】

本発明に係る窒化ホウ素ナノチューブの製造装置は、600℃以上1400℃以下に加熱可能な反応器と、前記反応器にアンモニアガスを供給するアンモニア供給部と、前記反応器にホウ酸蒸気を供給するホウ酸供給部と、前記反応器に触媒を供給する触媒供給機構

50

とを備える。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、触媒、窒素原料としてのアンモニアガス、及びホウ素原料としてのホウ酸蒸気が、それぞれ個別に反応器へ供給される。窒素原料とホウ素原料とが気体の状態で触媒に供給されるので、BNNTにホウ素の粒子や窒化ホウ素の粒子等の不純物が含まれない。アンモニアガスとホウ酸蒸気とは、いずれも安価で安全な原料である。

【0015】

反応器に収容されている触媒に対しアンモニアガスとホウ酸蒸気とを供給することにより、高純度のBNNTを安全かつ安価に大量に合成できる。

10

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】実施例1のBNNTの製造方法に使用するBNNT製造装置の概略図である。

【図2】実施例1のBNNT製造装置で製造したBNNTを示すSEM像である。

【図3】実施例2のBNNTの製造方法に使用するBNNT製造装置の概略図である。

【図4】実施例2のBNNT製造装置で製造したBNNTを示すSEM像である。

【図5】触媒を加熱する温度を900℃として製造したBNNTを示すSEM像である。

【図6】触媒を加熱する温度を950℃として製造したBNNTを示すSEM像である。

【図7】触媒を加熱する温度を1000℃として製造したBNNTを示すSEM像である。

20

【図8】実施例3のBNNTの製造方法に使用するBNNT製造装置の概略図である。

【図9】ホウ酸を加熱する温度を500℃として製造したBNNTを示すSEM像である。

【図10】ホウ酸を加熱する温度を430℃として製造したBNNTを示すSEM像である。

【図11】ホウ酸を加熱する温度を260℃として製造したBNNTを示すSEM像である。

【図12】実施例4のBNNTの製造方法に使用するBNNT製造装置の概略図である。

【図13】実施例4のBNNT製造装置で製造したBNNTを示すSEM像である。

【図14】実施例5のBNNTの製造方法に使用するBNNT製造装置の概略図である。

30

【図15】実施例5のBNNT製造装置で製造したBNNTを示すSEM像である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

本発明の窒化ホウ素ナノチューブ(BNNT)の製造方法は、反応器に収容されている触媒に対しアンモニアガスとホウ酸蒸気とを供給し、窒化ホウ素ナノチューブを合成するものである。BNNTの製造方法として、CVD法を用いる。触媒の存在下でアンモニアガスとホウ酸蒸気とを反応させることにより、触媒上にBNNTを合成及び成長させることができる。BNNTは、優れた耐熱性、軽量性、柔軟性、自立性、透明性、絶縁性及び熱伝導性を有し、高比表面積、高機械的強度を有するため、例えば、割れないガラス、高耐熱電池セパレータ、絶縁性熱界面材料等、多様な応用が期待できる。

40

【0018】

触媒は、BNNTの合成及び成長を促進するためのものである。触媒は、反応器の内部に収容され、反応器に設けられたヒータにより加熱される。触媒としては、カーボンナノチューブ(CNT)の製造にも使用できる金属の粒子(触媒粒子ともいう)を用いることができる。例えば、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)等の金属元素を含む触媒が用いられる。触媒粒子の粒径を調整することにより、BNNTの直径を制御することができる。触媒を反応器に供給する方法は特に限定されない。例えば、スパッタリング法を用いて基板上に金属の膜を形成し、基板を反応器の内部に設置して熱処理することにより、反応器内で金属の膜から触媒粒子を形成してもよい。触媒粒子が設けられた基板を反応器に供してもよい。基板は例えばグラファイトやシリコン、セラミックスから構成

50

される。基板を用いずに、触媒粒子を反応器内に供してもよい。

【0019】

アンモニアガスは、触媒に窒素（N）を供給するための窒素原料として用いられる。アンモニアガスは、例えば、キャリアガスと混合した状態で触媒に供給される。キャリアガスとしては、アルゴン（Ar）ガス、窒素ガス等の不活性ガスや水素（H₂）ガスが用いられる。

【0020】

ホウ酸蒸気は、触媒にホウ素（B）を供給するためのホウ素原料として用いられる。ホウ酸蒸気は、例えば、キャリアガスと混合した状態で触媒に供給される。ホウ酸蒸気のキャリアガスとしては、アルゴンガス、窒素ガス等の不活性ガスや水素ガスが用いられる。

10

【0021】

ホウ酸蒸気は、ホウ酸を加熱することにより生成される。例えば、粉末の形態のホウ酸を加熱し、固体状態から昇華させることにより、または溶融状態から蒸発させることにより、ホウ酸蒸気を生成することができる。ホウ酸粉末の粒径は、特に限定されず、例えば直径1 μm以上1000 μm以下としてもよい。

【0022】

ホウ酸からホウ酸蒸気を生成する。ホウ酸を80 以上500 以下の温度で加熱し、ホウ酸からホウ酸蒸気を生成することが好ましい。ホウ酸を加熱する温度は、80 以上250 以下がより好ましく、80 以上168 以下が一層好ましく、80 以上120 以下が特に好ましい。理由を以下に説明する。

20

【0023】

ホウ酸の融点は169 である。ホウ酸を80 以上168 以下の範囲内で加熱することにより、ホウ酸を溶融させずに、表面積の大きい粉末状態に保ったまま、昇華を促進することができる。ホウ酸を80 以上120 以下の範囲内で加熱することにより、ホウ酸の脱水による変性を防ぐことができ、原料を長期間安定して利用することができる。ホウ酸は、融点（169 ）付近の温度で加熱されると、一部が昇華してホウ酸蒸気となり、一部が溶融して蒸発しホウ酸蒸気となり、一部が分解し脱水して酸化ホウ素となる。酸化ホウ素の生成量が増加すると、ホウ酸蒸気の生成に寄与するホウ酸が減少する。ホウ酸の加熱温度が高すぎると、ホウ酸の昇華・蒸発よりも脱水が優先的に生じ、酸化ホウ素の生成が促進され、ホウ酸蒸気の生成量が低下する。ホウ酸を80 以上250 以下の範囲内で加熱することにより、酸化ホウ素の生成を抑制し、かつ、ホウ酸の昇華・蒸発を促進することができる。ホウ酸を250 以上500 以下の範囲内で加熱することにより、酸化ホウ素の生成を伴うが、ホウ酸の蒸発速度を高めることができる。酸化ホウ素の生成を抑制するためにホウ酸の加熱温度を低くしすぎると、ホウ酸が昇華・蒸発し難くなり、ホウ酸蒸気の生成量が低下する。

30

【0024】

ホウ酸は、アンモニアを含有しない雰囲気中で加熱することが好ましい。アンモニアを含有する雰囲気中（例えばアンモニアガスの気流中）でホウ酸を加熱した場合は、ホウ酸とアンモニアとが反応し、ホウ酸アンモニウム（BH₁₂N₃O₃）が生成される。ホウ酸粉末の表面がホウ酸アンモニウムでコーティングされると、ホウ酸粉末の内部に残存するホウ酸の昇華・蒸発が抑制され、ホウ酸蒸気の生成量が低下する。アンモニアを含有しない雰囲気中でホウ酸を加熱することにより、ホウ酸アンモニウムの生成を防止することができる。ホウ酸は、不活性ガス中で加熱することが好ましい。

40

【0025】

触媒を加熱する温度は、1400 以下であることが好ましい。触媒の加熱温度が低いほど、触媒を収容する反応器の材料や触媒粒子を担持させる基板の材料の選択の自由度を上げることができる。また、高温加熱を可能とする加熱装置等を必要としないので、製造コストを低減できる。触媒の温度は、1200 以下がより好ましく、1000 以下が特に好ましい。また、触媒を加熱する温度が低すぎると触媒の失活等によりBNNの合成及び成長が阻害されるので、触媒の温度は600 以上であることが好ましい。

50

【 0 0 2 6 】

触媒に対し、アンモニアガスとホウ酸蒸気との少なくともいずれかをノズルから供給することが好ましい。これにより、アンモニアガスとホウ酸蒸気とを触媒付近で合流させることができる。

【 0 0 2 7 】

以上のように、B N N Tの製造方法は、反応器に収容されている触媒に対しアンモニアガスとホウ酸蒸気とを供給し、B N N Tを合成する工程（供給工程）を有する。触媒、アンモニアガス及びホウ酸蒸気は、それぞれ個別に反応器へ供給される。触媒の粒径、アンモニアガスの供給量、ホウ酸蒸気の供給量等を個別に調整することができるので、B N N Tの直径や層数等の構造を容易に制御できる。窒素原料とホウ素原料とが気体の状態で触媒に供給されることにより、ホウ素の粒子や窒化ホウ素の粒子等の不純物を含まない高純度のB N N Tが得られる。窒素原料としてのアンモニアガス及びホウ素原料としてのホウ酸蒸気は安価で安全な材料であるので、製造コストを低減でき、B N N Tを安全かつ安価に大量に合成できる。

【 0 0 2 8 】

B N N Tの製造方法は、ホウ酸を80 以上500 以下の温度で加熱し、ホウ酸からホウ酸蒸気を生成する工程（ホウ酸蒸気生成工程）を更に有する。ホウ酸蒸気生成工程で生成されたホウ酸蒸気が供給工程に供される。これにより、触媒に供給するホウ酸蒸気の供給量を確保できる。特に、ホウ酸を80 以上250 以下の範囲内で加熱することにより、酸化ホウ素の生成を抑制し、かつ、ホウ酸の昇華・蒸発を促進することができる。

【 0 0 2 9 】

ホウ酸蒸気生成工程では、ホウ酸を不活性ガス中で加熱することにより、ホウ酸アンモニウムの生成が防止され、ホウ酸蒸気の生成量の低下を防止できる。これにより、触媒に供給するホウ酸蒸気の供給量を確実に確保できる。

【 0 0 3 0 】

供給工程では、触媒を加熱する温度を600 以上1400 以下とすることにより、反応器の材料や触媒粒子を担持させる基板の材料の選択の自由度を上げることができる。例えば、より安価な材料を用いることができる。また、高温加熱を可能とする加熱装置等を必要としない。したがって、製造コストを低減することができるので、B N N Tの量産化が容易となる。

【 0 0 3 1 】

供給工程では、触媒に対し、アンモニアガスとホウ酸蒸気との少なくともいずれかをノズルから供給することにより、アンモニアガスとホウ酸蒸気とが触媒付近で合流するので、B N N Tの合成に適した雰囲気を容易に作り出せる。

【 0 0 3 2 】

以下、本発明の実施例について図面を参照して説明する。実施例は、本発明の実施形態を例示するものであり、本発明の範囲を限定するものではない。

【 0 0 3 3 】

[実施例 1]

図1は、実施例1のB N N Tの製造方法に使用するB N N T製造装置10の概略図である。B N N T製造装置10は、反応器11と、ヒータ12と、アンモニア供給部13と、ホウ酸供給部14とを備える。

【 0 0 3 4 】

反応器11は、石英ガラスで構成された円筒形のチャンバであり、その内部に触媒15を収容する。

【 0 0 3 5 】

触媒15は、Feで構成される金属粒子である。触媒15は、基板16の上に設けられている。基板16はグラファイトで構成されている。

【 0 0 3 6 】

ヒータ12は、反応器11の内部を加熱する電気炉であり、反応器11の外周を覆うよ

10

20

30

40

50

うに配置されている。ヒータ 12 に対応する位置に触媒 15 が配されており、ヒータ 12 により触媒 15 が加熱される。ヒータ 12 は、触媒 15 を加熱する温度を 600 以上 1400 以下とする。ヒータ 12 の熱は、反応器 11 を介して、後述するチャンバ部 18 の内部に伝わる。

【0037】

アンモニア供給部 13 は、反応器 11 の内部と接続し、反応器 11 にアンモニアガスを供給する。アンモニア供給部 13 では、アンモニアガスを反応器 11 に供給するためのキャリアガスとしてアルゴンガスが用いられている。

【0038】

アンモニア供給部 13 は、アンモニアガスとアルゴンガスと水素ガスのガス源 13a と、ガス源 13a と反応器 11 とを接続するガス供給路 13b とを有する。ガス源 13a は、バルブ等を用いてアンモニアガスの流量とアルゴンガスの流量と水素ガスの流量とが個別に制御可能に構成されている。ガス供給路 13b には熱電対等の温度計（図示省略）が設けられている。

【0039】

ガス供給路 13b はノズル 17 と接続している。図 1 では、点線の位置にガス供給路 13b とノズル 17 との接続部分がある。アンモニアガスとアルゴンガスと水素ガスは、ガス供給路 13b を流通してノズル 17 に案内される。ノズル 17 は、アンモニアガスを触媒 15 へ向けて供給するように、出口の向きが調整されている。

【0040】

ホウ酸供給部 14 は、反応器 11 の内部と接続し、反応器 11 にホウ酸蒸気を供給する。ホウ酸供給部 14 では、反応器 11 にホウ酸蒸気を供給するためのキャリアガスとしてアルゴンガスが用いられている。

【0041】

ホウ酸供給部 14 は、アルゴンガスのガス源 14a と、ガス源 14a と反応器 11 とを接続するガス供給路 14b と、ガス供給路 14b に設けられ、ホウ酸蒸気を生成するホウ酸蒸気生成部 14c とを有する。ガス源 14a は、バルブ等を用いてアルゴンガスの流量が制御可能に構成されている。

【0042】

ガス供給路 14b は、反応器 11 と接続する中空のチャンバ部 18 を有する。図 1 では、反応器 11 とチャンバ部 18 との接続部分を点線で示している。チャンバ部 18 は、ガス供給路 14b の配管部分を介してガス源 14a と接続している。チャンバ部 18 には、ガス源 14a からアルゴンガスが供給される。これにより、チャンバ部 18 の内部はアルゴンガス雰囲気となる。チャンバ部 18 の内部にはホウ酸蒸気生成部 14c が設けられている。

【0043】

ホウ酸蒸気生成部 14c は、例えば石英ガラス管から構成されており、その内部にホウ酸 19 を有している。ホウ酸蒸気生成部 14c は、ホウ酸 19 の位置に熱電対等の温度計を有してもよい。ホウ酸 19 は、石英ガラス管内に粉末の形態で配されている。ホウ酸 19 は、反応器 11 の端部（チャンバ部 18 と反応器 11 との接続部）から所定の距離に配されており、ヒータ 12 により加熱される。ホウ酸 19 と反応器 11 との距離を調整することにより、ホウ酸 19 を加熱する温度を 80 以上 500 以下の範囲内とすることができる。ホウ酸 19 が加熱されることによりホウ酸蒸気が生成される。すなわち、ホウ酸蒸気生成部 14c は、ホウ酸 19 を 80 以上 500 以下の温度に加熱し、ホウ酸 19 からホウ酸蒸気を生成する。ホウ酸蒸気生成部 14c で生成されたホウ酸蒸気は、チャンバ部 18 を流通するアルゴンガスとともに反応器 11 の内部に供給される。なお、ホウ酸 19 は、チャンバ部 18 の内部に配される場合に限られず、反応器 11 の内部とチャンバ部 18 の内部との間を移動可能に配されることとしてもよい。

【0044】

チャンバ部 18 にはアンモニア供給部 13 のガス供給路 13b が配されている。チャン

10

20

30

40

50

バ部 18 の内部とガス供給路 13 b の内部とは非接続であり、チャンバ部 18 の内部にアンモニアガスが入らないように構成されている。このため、ホウ酸 19 は、不活性ガスとしてのアルゴンガス中で加熱される。すなわち、ホウ酸蒸気生成部 14 c は、ホウ酸 19 を不活性ガス中で加熱する。

【0045】

以上の構成を有する BNNT 製造装置 10 を用いて BNNT を製造する実験を行った。実験では、スパッタ法を用いて、基板 16 の上に厚みが連続的に変化するように Fe 膜を形成した。これにより、Fe 膜の厚みに応じた粒径を有する触媒粒子（触媒 15）が基板 16 に担持される。この基板 16 を反応器 11 の内部に設置した。触媒 15 を加熱する温度が 950 のときに、ホウ酸 19 を加熱する温度が 120 となるように、ホウ酸 19 と反応器 11 との距離を調整した。本実験では、反応器 11 の端部から 10 cm 離れた位置にホウ酸 19 を 1 g 設置した。ヒータ 12 の昇温を開始し、アンモニア供給部 13 のガス源 13 a からアルゴンガスと水素ガスとを流し、ホウ酸供給部 14 のガス源 14 a からアルゴンガスを流した。触媒 15 を加熱する温度を 950 に保持し、ホウ酸 19 を加熱する温度を 120 に保持した状態で、3 分間の熱処理を行った。熱処理後、アンモニア供給部 13 のガス源 13 a を制御し、アルゴンガスを停止し、アルゴンガスの代わりにアンモニアガスを流した。これにより、反応器 11 に収容されている触媒 15 に対しアンモニアガスとホウ酸蒸気とを供給し、30 分間の BNNT 合成を行った。Fe 膜の平均厚みが、5.9 nm、3.0 nm、1.5 nm、0.79 nm となる部分を、SEM (Scanning Electron Microscope) により観察した。実験の結果を図 2 に示す。図 2 は、製造した BNNT を示す SEM 像である。図 2 より、BNNT 製造装置 10 を用いて BNNT を製造できることが確認できた。Fe 膜が厚いほど、BNNT の合成量が多くなることが確認できた。

10

20

【0046】

[実施例 2]

図 3 は、実施例 2 の BNNT の製造方法に使用する BNNT 製造装置 20 の概略図である。実施例 1 の BNNT 製造装置 10 と同じ構成には同じ符号を付して説明を省略する。

【0047】

BNNT 製造装置 20 は、反応器 11 と、ヒータ 12（第 1 のヒータ）と、アンモニア供給部 13 と、ホウ酸供給部 24 とを備える。

30

【0048】

ホウ酸供給部 24 は、反応器 11 の内部と接続し、反応器 11 にホウ酸蒸気を供給する。ホウ酸供給部 24 は、アルゴンガスのガス源 24 a と、ガス源 24 a と反応器 11 とを接続するガス供給路 24 b と、ガス供給路 24 b に設けられ、ホウ酸蒸気を生成するホウ酸蒸気生成部 24 c とを有する。

【0049】

ホウ酸蒸気生成部 24 c は、ガス供給路 24 b に設けられた中空の保持管 25 と、保持管 25 の内部に配されたホウ酸 19 と、保持管 25 の両端を塞ぎ、保持管 25 の内部にホウ酸 19 を保持する保持材 26 とを有する。保持管 25 はステンレス管で構成される。保持管 25 には、粉末の形態のホウ酸 19 が充填され、ガス源 24 a からガス供給路 24 b を介して、アルゴンガスが供給される。これにより、保持管 25 の内部はアルゴンガス雰囲気となる。保持材 26 は石英ガラスの繊維で構成される。

40

【0050】

ホウ酸蒸気生成部 24 c は、ホウ酸 19 を加熱するヒータ 27（第 2 のヒータ）を更に有する。ヒータ 27 は、保持材 26 を覆うように設けられている。保持管 25 の内部には熱電対等の温度計（図示省略）が設けられている。ヒータ 27 の温度を制御することにより、ホウ酸 19 を加熱する温度を 80 以上 168 以下の範囲内とすることができる。ホウ酸 19 が加熱されることによりホウ酸蒸気が生成される。すなわち、ホウ酸蒸気生成部 24 c は、ホウ酸 19 を 80 以上 168 以下の温度で加熱し、ホウ酸 19 からホウ酸蒸気を生成する。また、ホウ酸蒸気生成部 24 c は、ホウ酸 19 を不活性ガスとしての

50

アルゴンガス中で加熱する。ホウ酸蒸気生成部 24c で生成されたホウ酸蒸気は、ガス供給路 24b を流通するアルゴンガスとともに反応器 11 の内部に供給される。なお、ガス供給路 24b には図示しないリボンヒータ等の加熱手段が配されており、この加熱手段によりガス源 24a から反応器 11 の入口までの温度がヒータ 27 と同じ温度以上となるように構成されている。

【0051】

B N N T 製造装置 20 は、ホウ酸 19 を保持管 25 の内部に充填し、第 2 のヒータ 27 を用いて加熱することにより、ホウ酸蒸気の蒸気圧を飽和させることができ、触媒 15 に対し安定してホウ酸蒸気を供給することができる。また、B N N T 製造装置 20 は、反応器 11 を加熱する第 1 のヒータ 12 とは異なる第 2 のヒータ 27 を用いてホウ酸 19 を加熱するように構成したので、反応器 11 の内部を加熱する温度とホウ酸 19 を加熱する温度とを独立して制御することができる。

10

【0052】

以上の構成を有する B N N T 製造装置 20 を用いて B N N T を製造する実験を行った。実験では、実施例 1 と同様の方法を用いて、基板 16 の上に厚みが連続的に変化するように F e 膜を形成し、F e 膜の厚みに応じた粒径を有する触媒粒子（触媒 15）を基板 16 に担持させた。第 1 のヒータ 12 の昇温を開始し、アンモニア供給部 13 のガス源 13a からアルゴンガスを流した。第 1 のヒータ 12 の昇温を開始してから所定時間経過後に、第 2 のヒータ 27 の昇温を開始し、ホウ酸供給部 24 のガス源 24a からアルゴンガスを流した。触媒 15 を加熱する温度を 1000 に保持し、ホウ酸 19 を加熱する温度を 110 に保持した状態で、アンモニア供給部 13 のガス源 13a を制御し、アルゴンガスに加えてアンモニアガスを更に流した。これにより、反応器 11 に収容されている触媒 15 に対しアンモニアガスとホウ酸蒸気とを供給し、30 分間の B N N T 合成を行った。F e 膜の平均厚みが、3.9 nm、2.4 nm、1.4 nm、0.80 nm となる部分を、S E M により観察した。実験の結果を図 4 に示す。図 4 は、製造した B N N T を示す S E M 像である。図 4 より、B N N T 製造装置 20 を用いて B N N T を製造できることが確認できた。F e 膜が厚いほど、B N N T の合成量が多くなることが確認できた。図 2 及び図 4 を参照して実施例 1 と実施例 2 とを比較すると、触媒 15 を加熱する温度が 950 と 1000、ホウ酸 19 を加熱する温度が 120 と 110 であり、実施例 1 と実施例 2 とでは近い条件で B N N T の合成を行ったため、B N N T が略同様に成長したことが確認できた。図 2 及び図 4 を参照すると、実施例 1 よりも実施例 2 の方が B N N T の生成量がやや多いことが確認できた。実施例 2 では、ホウ酸 19 を保持管 25 内に充填したことによって、キャリアガスとホウ酸 19 との接触が良好となり、ホウ酸蒸気の濃度が高められたと考えられる。

20

30

【0053】

B N N T 製造装置 20 を用いて、触媒 15 を加熱する温度と F e 膜の厚みとを変更して B N N T を製造する実験を行った。触媒 15 を加熱する温度は、900、950、1000 とした。ホウ酸 19 は 110 に加熱した。F e 膜の平均厚みが、3.9 nm、2.4 nm、1.4 nm、0.80 nm となる部分を、S E M により観察した。実験の結果を図 5 ~ 7 に示す。図 5 は、触媒を加熱する温度を 900 として製造した B N N T を示す S E M 像である。図 6 は、触媒を加熱する温度を 950 として製造した B N N T を示す S E M 像である。図 7 は、触媒を加熱する温度を 1000 として製造した B N N T を示す S E M 像である。図 5 ~ 7 より、触媒 15 の温度が 950 ~ 1000 で、B N N T の合成量が多くなることが確認できた。また、F e 膜を変えることで、B N N T が異なる密度、太さ、長さで合成されることが確認できた。

40

【0054】

[実施例 3]

図 8 は、実施例 3 の B N N T の製造方法に使用する B N N T 製造装置 30 の概略図である。実施例 1 の B N N T 製造装置 10 と同じ構成には同じ符号を付して説明を省略する。

【0055】

50

B N N T 製造装置 30 は、反応器 11 と、ヒータ 12 と、アンモニア供給部 33 と、ホウ酸供給部 34 とを備える。

【0056】

アンモニア供給部 33 は、反応器 11 の内部と接続し、反応器 11 にアンモニアガスを供給する。アンモニア供給部 33 は、アンモニアガスとアルゴンガスのガス源 33a と、ガス源 33a と反応器 11 とを接続するガス供給路 33b とを有する。ガス源 33a は、バルブ等を用いてアンモニアガスの流量とアルゴンガスの流量とが個別に制御可能に構成されている。

【0057】

ガス供給路 33b は、反応器 11 と接続する中空のチャンバ部 35 を有する。図 8 では、反応器 11 とチャンバ部 35 との接続部分を点線で示している。チャンバ部 35 は、ガス供給路 33b の配管部分を介してガス源 33a と接続している。ガス源 33a からチャンバ部 35 へアルゴンガスのみを供給することにより、チャンバ部 35 の内部をアルゴンガス雰囲気とすることができる。

【0058】

ホウ酸供給部 34 は、反応器 11 の内部と接続し、反応器 11 にホウ酸蒸気を供給する。ホウ酸供給部 34 は、反応器 11 とチャンバ部 35 との接続部分を含む所定の領域に設けられている。ホウ酸供給部 34 では、反応器 11 にホウ酸蒸気を供給するためのキャリアガスとして、アンモニア供給部 33 のガス源 33a から流れるアルゴンガスが用いられる。ホウ酸供給部 34 は、ホウ酸蒸気を生成するホウ酸蒸気生成部 34c から構成されている。

【0059】

ホウ酸蒸気生成部 34c は、例えば石英ガラス管から構成されており、その内部にホウ酸 19 と、ホウ酸 19 の位置に熱電対等の温度計（図示省略）とを有している。ホウ酸蒸気生成部 34c は、スライド部材 36 によって、チャンバ部 35 の内部と反応器 11 の内部との間をスライドするように構成されている。ホウ酸蒸気生成部 34c は、ヒータ 12 の昇温開始時にチャンバ部 35 の内部に配されている。ヒータ 12 が所定の温度に達した後に、ホウ酸蒸気生成部 34c をチャンバ部 35 の内部から反応器 11 の内部へスライドし、ホウ酸 19 をヒータ 12 に近づけることで、当該ホウ酸 19 を 80 以上 500 以下の温度に加熱し、ホウ酸 19 からホウ酸蒸気を生成する。ホウ酸蒸気生成部 34c で生成されたホウ酸蒸気は、チャンバ部 35 を流通するアルゴンガス及びアンモニアガスとともに反応器 11 の内部に供給される。

【0060】

以上の構成を有する B N N T 製造装置 30 を用いて B N N T を製造する実験を行った。実験では、ホウ酸 19 を加熱する温度を、500、430、260 とした。また、実施例 1 と同様の方法を用いて、基板 16 の上に厚みが連続的に変化するように F e 膜を形成し、F e 膜の厚みに応じた粒径を有する触媒粒子（触媒 15）を基板 16 に担持させた。この基板 16 は、反応器 11 の内部に設置した。ガス源 33a からアルゴンガスを流した状態でヒータ 12 の昇温を開始し、反応器 11 を 950 まで加熱した。次に、ホウ酸 19 を入れた石英ガラス管をヒータ 12 に近づけるように反応器 11 の内部へ移動させて、ホウ酸 19 を加熱して蒸発させた。ガス源 33a を制御し、アルゴンガスに加えてアンモニアガスを更に流した。これにより、反応器 11 に収容されている触媒 15 に対しアンモニアガスとホウ酸蒸気とを供給し、30 分間の B N N T 合成を行った。ホウ酸 19 を加熱する温度を 500 とした実験では、F e 膜の平均厚みが、9.3 nm、5.9 nm、3.3 nm、1.5 nm となる部分を、S E M により観察した。ホウ酸 19 を加熱する温度を 430 とした実験では、F e 膜の平均厚みが、5.9 nm、3.0 nm、1.5 nm、0.79 nm となる部分を、S E M により観察した。ホウ酸 19 を加熱する温度を 260 とした実験では、F e 膜の平均厚みが、9.3 nm、5.9 nm、3.3 nm、1.5 nm となる部分を、S E M により観察した。実験の結果を図 9 ~ 11 に示す。図 9 は、ホウ酸 19 を加熱する温度を 500 とした製造した B N N T を示す S E M 像である

。図 10 は、ホウ酸 19 を加熱する温度を 430 として製造した BNNT を示す SEM 像である。図 11 は、ホウ酸 19 を加熱する温度を 260 として製造した BNNT を示す SEM 像である。図 9 ~ 11 より、Fe 膜の平均厚みが、9.3 nm ~ 0.79 nm の広い範囲で BNNT が合成されることが確認できた。ホウ酸 19 の蒸発によるホウ酸蒸気の生成と、ホウ酸 19 の脱水反応による酸化ホウ素の生成とが同時に進行し、ホウ酸蒸気とアンモニアガスとから BNNT が合成されたと考えられる。ホウ素原料が短時間に分解する課題はあるが、高濃度のホウ素原料を供給するためには、ホウ酸 19 を加熱する温度を 250 以上 500 以下の範囲内とすると好適である。

【0061】

[実施例 4]

上記実施例 1 ~ 3 では、粉末の形態のホウ酸を加熱することによりホウ酸蒸気を生成したが、実施例 4 では、ホウ酸を含む溶液のミストを反応器に供給して、反応器内でホウ酸蒸気を生成する。

【0062】

図 12 は、実施例 4 の BNNT の製造方法に使用する BNNT 製造装置 40 の概略図である。BNNT 製造装置 40 は、反応器 11 と、ヒータ 12 と、アンモニア供給部 13 と、ホウ酸供給部 44 と、図示しない触媒供給機構とを備える。反応器 11 は、ヒータ 12 により、600 以上 1400 以下に加熱可能である。アンモニア供給部 13 は、反応器 11 にアンモニアガスを供給するためのものである。触媒供給機構は、反応器 11 に触媒 15 を供給するためのものである。触媒供給機構は、例えば、ベルトコンベア等の搬送手段によって、触媒粒子（触媒 15）を担持した基板 16 を反応器 11 に供するように構成することができる。基板 16 を用いない場合は、触媒供給機構は、キャリアガスによって、触媒粒子を反応器に供するように構成しても良い。上記各実施例と同じ構成には同じ符号を付して詳細な説明を省略する。

【0063】

ホウ酸供給部 44 は、反応器 11 の内部と接続し、反応器 11 にホウ酸蒸気を供給する。ホウ酸供給部 44 は、ホウ酸を含む溶液 54 を霧化（ミスト化）し、ホウ酸を含む溶液 54 のミスト 56 を反応器 11 に導入し、反応器 11 内でミスト 56 に含まれるホウ酸を蒸発させてホウ酸蒸気を生成することで、反応器 11 にホウ酸蒸気を供給する。すなわち、ホウ酸供給部 44 は、ホウ酸を含む溶液 54 の霧化供給機構である。

【0064】

ホウ酸供給部 44 は、キャリアガスとしてのアルゴンガスのガス源 44a と、ガス源 44a と反応器 11 とを接続するガス供給路 44b と、ガス供給路 44b に設けられ、ホウ酸を含む溶液 54 のミスト 56 を生成するミスト生成部 44c とを有する。キャリアガスには、実施例 4 のようにアルゴンガスを用いる場合に限られず、例えば、窒素や水素などの不活性ないし還元性のガスを用いてもよい。ガス供給路 44b とミスト生成部 44c の接続箇所は、ホウ酸を含む溶液 54 の水面より上方に位置していればよく、例えばミスト生成部 44c を構成する容器 47 の蓋部 51 に位置してもよい。

【0065】

ガス源 44a は、バルブ等を用いてアルゴンガスの流量が制御可能に構成されている。ガス源 44a のアルゴンガスは、ミスト生成部 44c で生成されたミスト 56 を反応器 11 に運ぶためのキャリアガスである。

【0066】

ガス供給路 44b は、ガス源 44a とミスト生成部 44c とを接続する第 1 管 45 と、ミスト生成部 44c と反応器 11 とを接続する第 2 管 46 とで構成されている。ガス源 44a のアルゴンガスは、第 1 管 45、ミスト生成部 44c、第 2 管 46 を順に介して、反応器 11 に導入される。ミスト生成部 44c で生成されたミスト 56 は、ミスト生成部 44c に導入されたアルゴンガスとともに、第 2 管 46 を介して反応器 11 に導入される。

【0067】

ミスト生成部 44c は、ホウ酸を含む溶液 54 を収容した容器 47 と、容器 47 の下部

10

20

30

40

50

に設けられ、ホウ酸を含む溶液 5 4 に超音波を照射する超音波発生装置 4 8 と、容器 4 7 の上部に設けられ、ホウ酸を含む溶液 5 4 の液面に向かって延びたノズル 4 9 とを有する。

【0068】

容器 4 7 は、有底筒状の本体部 5 0 と、本体部 5 0 の上端部に設けられた蓋部 5 1 とで構成されている。本体部 5 0 にはホウ酸を含む溶液 5 4 が収容される。本体部 5 0 の側部には第 1 管 4 5 が接続している。蓋部 5 1 には第 2 管 4 6 が接続している。

【0069】

ホウ酸を含む溶液 5 4 は、粉末のホウ酸を溶媒としての水に溶解することにより作製したホウ酸飽和水溶液である。ここで、水 (20) に対するホウ酸の飽和溶解度は 4 . 8 g / 100 g である。この場合の水 (20) に対するホウ酸を含む溶液 5 4 のホウ素濃度は 0 . 078 mol / 100 g である。ホウ酸を含む溶液 5 4 には、触媒用の金属の塩 (例えば、酢酸鉄、酢酸コバルト、酢酸ニッケル、硝酸鉄、硝酸コバルト、硝酸ニッケル)、及び、助触媒ないし触媒担体として作用する酸化物の原料となる塩 (例えば、硝酸マグネシウム、硝酸アルミニウム) のうちの一つ以上が含まれていても良い。溶媒には、実施例 4 のように水を用いる場合に限られず、例えば、メタノール、エタノールなどのアルコール類を用いても良い。溶媒として有機溶媒を用いても良いが、この場合は、触媒上に、B N N T に加え C N T も合成されるので、C N T を燃やすことで B N N T のみを得ることができる。

【0070】

超音波発生装置 4 8 は、容器 4 7 の本体部 5 0 の底部に設けられている。超音波発生装置 4 8 は、電源 5 2 と接続しており、電源 5 2 から電力が供給されることにより超音波を発生する。超音波発生装置 4 8 には、エコーテック社製、超音波霧化ユニット H M - 2 4 1 2 を用いた。容器 4 7 に収容されたホウ酸を含む溶液 5 4 に超音波が照射されることにより、ホウ酸を含む溶液 5 4 が霧化され、液面の上方にホウ酸を含む溶液 5 4 のミスト 5 6 が生成される。ここで、ホウ酸を加熱した場合は、ホウ酸の脱水反応による酸化ホウ素の生成が進行し、触媒へのホウ酸蒸気の供給量が低下することがある。これに対し、実施例 4 では、ホウ酸を加熱しないので、ホウ酸の脱水反応が起きず、触媒に対するホウ酸蒸気の供給が安定している。

【0071】

ノズル 4 9 は、蓋部 5 1 に設けられている。ノズル 4 9 の基端は、第 2 管 4 6 と接続している。ノズル 4 9 の先端は、ホウ酸を含む溶液 5 4 の液面から所定の高さに配されている。ホウ酸を含む溶液 5 4 の液面の上方に生成されたミスト 5 6 は、アルゴンガスに運ばれ、ノズル 4 9 の先端から当該ノズル 4 9 に入る。実施例 4 では、ミスト生成部 4 4 c がノズル 4 9 を有することにより、ホウ酸を含む溶液 5 4 の液面の上方に生成されたミスト 5 6 が効率的に反応器 1 1 に導入されるので、触媒へのホウ酸蒸気の供給量が高められている。

【0072】

以上の構成を有する B N N T 製造装置 4 0 を用いて B N N T を製造する実験を行った。実験では、実施例 1 と同様の方法を用いて、基板 1 6 の上に厚みが連続的に変化するように F e 膜を形成し、F e 膜の厚みに応じた粒径を有する触媒粒子 (触媒 1 5) を基板 1 6 に担持させた。ヒータ 1 2 の昇温を開始し、アンモニア供給部 1 3 のガス源 1 3 a からアルゴンガスを流した。超音波発生装置 4 8 を駆動してホウ酸を含む溶液 5 4 のミスト 5 6 を生成し、ホウ酸供給部 4 4 のガス源 4 4 a からアルゴンガスを流し、ホウ酸を含む溶液 5 4 のミスト 5 6 を反応器 1 1 に連続的に導入した。ミスト 5 6 に含まれるホウ酸が反応器 1 1 内で蒸発しホウ酸蒸気が生成される。触媒 1 5 を加熱する温度を 950 に保持し、アンモニア供給部 1 3 のガス源 1 3 a を制御し、アルゴンガスに加えてアンモニアガスを更に流した。これにより、反応器 1 1 に収容されている触媒 1 5 に対し、アンモニアガスと、ホウ酸蒸気とを供給し、10 分間の B N N T 合成を行った。F e 膜の平均厚みが、3 . 2 nm、2 . 5 nm、1 . 3 nm、0 . 49 nm となる部分を、S E M により観察し

10

20

30

40

50

た。実験の結果を図 13 に示す。図 13 は、製造した BNNT を示す SEM 像である。図 13 より、BNNT 製造装置 40 を用いて BNNT を製造できることが確認できた。Fe 膜が厚いほど、BNNT の合成量が多くなることが確認できた。

【0073】

[実施例 5]

上記実施例 4 では、ホウ酸を含む溶液 54 のミスト 56 を反応器に供給したが、実施例 5 では、ホウ酸アンモニウム（五ホウ酸アンモニウム八水和物：Ammonium pentaborate octahydrate）を含む溶液のミストを反応器に供給する。

【0074】

図 14 は、実施例 5 の BNNT の製造方法に使用する BNNT 製造装置 60 の概略図である。BNNT 製造装置 60 は、反応器 11 と、ヒータ 12、アンモニア供給部 13 と、ホウ酸供給部 64 と、図示しない触媒供給機構とを備える。反応器 11 は、ヒータ 12 により、600 以上 1400 以下に加熱可能である。アンモニア供給部 13 は、反応器 11 にアンモニアガスを供給するためのものである。触媒供給機構は、実施例 4 と同様に構成できるので、説明を省略する。上記各実施例と同じ構成には同じ符号を付して説明を省略する。

10

【0075】

ホウ酸供給部 64 は、反応器 11 の内部と接続し、反応器 11 にホウ酸蒸気を供給する。ホウ酸供給部 64 は、ホウ酸アンモニウムを含む溶液 74 を霧化（ミスト化）し、ホウ酸アンモニウムを含む溶液 74 のミスト 76 を反応器 11 に導入し、反応器 11 内でミスト 76 に含まれるホウ酸アンモニウムを蒸発させてホウ酸蒸気を生成することで、反応器 11 にホウ酸蒸気を供給する。すなわち、ホウ酸供給部 64 は、ホウ酸アンモニウムを含む溶液 74 の霧化供給機構である。

20

【0076】

ホウ酸供給部 64 は、ガス源 44a と、ガス供給路 44b と、ガス供給路 44b に設けられ、ホウ酸アンモニウムを含む溶液 74 のミスト 76 を生成するミスト生成部 64c とを有する。ガス源 44a とガス供給路 44b の説明は省略する。

【0077】

ミスト生成部 64c は、ホウ酸アンモニウムを含む溶液 74 を収容した容器 67 と、容器 67 の下部に設けられ、ホウ酸アンモニウムを含む溶液 74 に超音波を照射する超音波発生装置 68 とを有する。

30

【0078】

容器 67 は、有底筒状の本体部 70 と、本体部 70 の上端部に設けられた蓋部 71 とで構成されている。本体部 70 にはホウ酸アンモニウムを含む溶液 74 が収容される。本体部 70 の側部には第 1 管 45 が接続している。蓋部 71 には第 2 管 46 が接続している。

【0079】

ホウ酸アンモニウムを含む溶液 74 は、粉末のホウ酸アンモニウムを溶媒としての水に溶解することにより作製したホウ酸アンモニウム飽和水溶液である。ここで、水（20）に対するホウ酸アンモニウムの飽和溶解度は $9.0 \text{ g} / 100 \text{ g}$ である。この場合の水（20）に対するホウ酸アンモニウムを含む溶液 74 のホウ素濃度は $0.17 \text{ mol} / 100 \text{ g}$ である。このように、ホウ酸アンモニウムを含む溶液 74 は、上記実施例 4 のホウ酸を含む溶液 54 と比べてホウ素濃度が高い。ホウ酸アンモニウムを含む溶液 74 には、触媒用の金属の塩（例えば、酢酸鉄、酢酸コバルト、酢酸ニッケル、硝酸鉄、硝酸コバルト、硝酸ニッケル）、及び、助触媒ないし触媒担体として作用する酸化物の原料となる塩（例えば、硝酸マグネシウム、硝酸アルミニウム）のうちの一つ以上が含まれていても良い。溶媒は、実施例 4 と同様のものを用いることができる。

40

【0080】

超音波発生装置 68 は、容器 67 の本体部 70 の底部に設けられている。超音波発生装置 68 は、電源 72 と接続しており、電源 72 から電力が供給されることにより超音波を発生する。容器 67 に収容されたホウ酸アンモニウムを含む溶液 74 に超音波が照射され

50

ることにより、ホウ酸アンモニウムを含む溶液 7 4 が霧化され、液面の上方にホウ酸アンモニウムを含む溶液 7 4 のミスト 7 6 が生成される。実施例 5 では、ホウ酸アンモニウムを含む溶液 7 4 を霧化することにより、ホウ酸を含む溶液 5 4 を霧化した上記実施例 4 のミスト 5 6 よりも高いホウ素濃度のミスト 7 6 が生成され反応器 1 1 に導入されるので、触媒へのホウ酸蒸気の供給量が高められている。実施例 5 のミスト生成部 6 4 c は、実施例 4 のミスト生成部 4 4 c のようにノズルを使用していないので、実施例 4 よりも構造が簡略化されている。なお、実施例 4 のようにノズルを使用し、ホウ酸アンモニウムを含む溶液 7 4 の液面の上方に生成されたミスト 7 6 を効率的に反応器 1 1 に導入するように構成しても良い。

【0081】

以上の構成を有する B N N T 製造装置 6 0 を用いて B N N T を製造する実験を行った。実験では、実施例 1 と同様の方法を用いて、基板 1 6 の上に厚みが連続的に変化するよう F e 膜を形成し、F e 膜の厚みに応じた粒径を有する触媒粒子（触媒 1 5）を基板 1 6 に担持させた。ヒータ 1 2 の昇温を開始し、アンモニア供給部 1 3 のガス源 1 3 a からアルゴンガスを流した。超音波発生装置 6 8 を駆動してホウ酸アンモニウムを含む溶液 7 4 のミスト 7 6 を生成し、ホウ酸供給部 6 4 のガス源 4 4 a からアルゴンガスを流し、ホウ酸アンモニウムを含む溶液 7 4 のミスト 7 6 を反応器 1 1 に連続的に導入した。ミスト 7 6 に含まれるホウ酸アンモニウムが反応器 1 1 内で蒸発しホウ酸蒸気が生成される。触媒 1 5 を加熱する温度を 9 5 0 に保持し、アンモニア供給部 1 3 のガス源 1 3 a を制御し、アルゴンガスに加えてアンモニアガスを更に流した。これにより、反応器 1 1 に収容されている触媒 1 5 に対し、アンモニアガスと、ホウ酸蒸気とを供給し、10 分間の B N N T 合成を行った。F e 膜の平均厚みが、2.7 nm、1.9 nm、1.2 nm、0.61 nm となる部分を、S E M により観察した。実験の結果を図 1 5 に示す。図 1 5 は、製造した B N N T を示す S E M 像である。図 1 5 より、B N N T 製造装置 6 0 を用いて B N N T を製造できることが確認できた。F e 膜が厚いほど、B N N T の合成量が多くなることが確認できた。図 1 3 及び図 1 5 を参照すると、実施例 4 よりも実施例 5 の方が B N N T の生成量が多いことが確認できた。実施例 5 では、ホウ酸よりも溶解度が高いホウ酸アンモニウムを含む溶液 7 4 をミスト化し、ミスト 7 6 中のホウ素濃度が高められたことによって、実施例 4 のようにノズルを使用しなくても、高濃度のホウ素原料が触媒に供給されたと考えられる。

【0082】

上記実施例 4 , 5 では、ホウ酸又はホウ酸アンモニウムを含む溶液のミストを反応器に供給して、反応器内でホウ酸蒸気を生成したが、反応器内でホウ酸蒸気を生成する方法は、これに限られない。例えば、600 以上 1400 以下に加熱可能な反応器と、反応器にアンモニアガスを供給するアンモニア供給部と、反応器にホウ酸蒸気を供給するホウ酸供給部と、反応器に触媒を供給する触媒供給機構とを備える B N N T 製造装置であって、ホウ酸供給部を、ホウ酸又はホウ酸アンモニウムを含む粉末の供給機構として構成する。以上の構成を有する B N N T 製造装置によれば、反応器内で、ホウ酸又はホウ酸アンモニウムを含む粉末を加熱し、固体状態から昇華させることにより、または熔融状態から蒸発させることにより、ホウ酸蒸気を生成することができる。ホウ酸供給部は、例えば、スクリーフィーダを反応器の上部に配置し、ホウ酸又はホウ酸アンモニウムを含む粉末をスクリーフィーダで押し出して反応器に落下させるように構成しても良い。また、ホウ酸供給部は、アルゴンガス等のキャリアガスのガス供給部を反応器の下部に配置し、ホウ酸又はホウ酸アンモニウムを含む粉末をキャリアガスで噴き上げて反応器に導入するように構成しても良い。

【0083】

本発明は上記の各実施形態及び実施例に限定されるものではなく、本発明の趣旨の範囲内で適宜変更することが可能である。

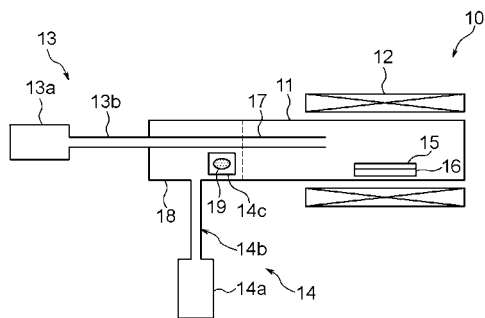
【符号の説明】

【0084】

- 10, 20, 30, 40, 60 B N N T 製造装置
 11 反応器
 12 ヒータ (第1のヒータ)
 13, 33 アンモニア供給部
 14, 24, 34, 44, 64 ホウ酸供給部
 14c, 24c, 34c ホウ酸蒸気生成部
 15 触媒
 16 基板
 17 ノズル
 19 ホウ酸
 27 ヒータ (第2のヒータ)
 44c, 64c ミスト生成部
 54 ホウ酸を含む溶液
 56 ミスト
 74 ホウ酸アンモニウムを含む溶液
 76 ミスト

10

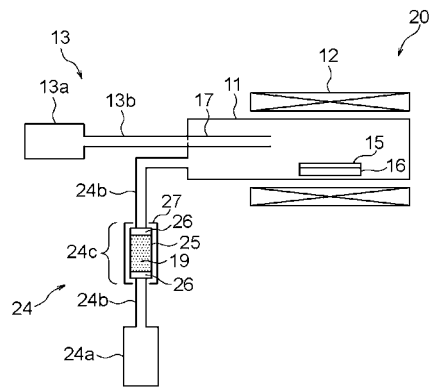
【図1】



【図2】

Fe thickness	SEM results
5.9 nm	
3.0 nm	
1.5 nm	
0.79 nm	

【 図 3 】



【 図 4 】

Fe thickness	SEM results
3.9 nm	
2.4 nm	
1.4 nm	
0.80 nm	

【 図 5 】





Fe thickness	SEM results
3.9 nm	
2.4 nm	
1.4 nm	
0.80 nm	

【 図 6 】

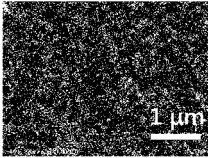


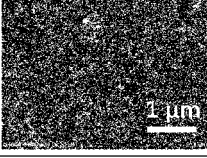
Fe thickness	SEM results
3.9 nm	
2.4 nm	
1.4 nm	
0.80 nm	

【 図 8 】

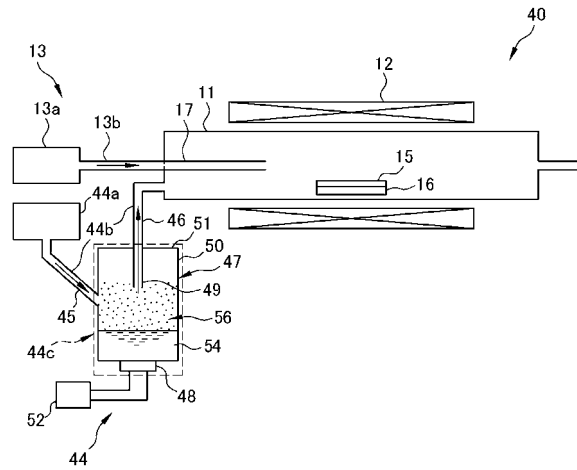
【 図 1 0 】

Fe thickness	SEM results
5.9 nm	 Scanning electron micrograph (SEM) showing a granular surface morphology for a 5.9 nm Fe thickness. A scale bar in the bottom right corner indicates 1 μm.
3.0 nm	 Scanning electron micrograph (SEM) showing a granular surface morphology for a 3.0 nm Fe thickness. A scale bar in the bottom right corner indicates 1 μm.
1.5 nm	 Scanning electron micrograph (SEM) showing a granular surface morphology for a 1.5 nm Fe thickness. A scale bar in the bottom right corner indicates 1 μm.
0.79 nm	 Scanning electron micrograph (SEM) showing a granular surface morphology for a 0.79 nm Fe thickness. A scale bar in the bottom right corner indicates 1 μm.

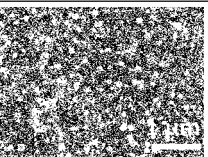
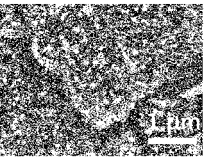
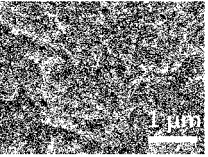
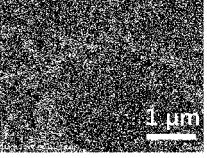
【図 1 1】

Fe thickness	SEM results
9.3 nm	
5.9 nm	
3.3 nm	
1.5 nm	

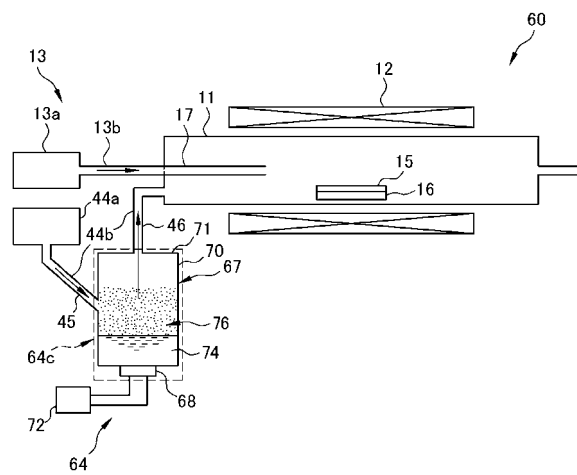
【図 1 2】



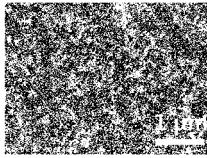
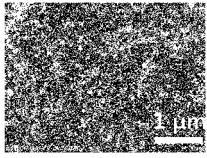
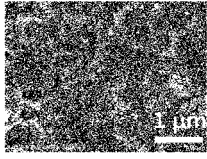
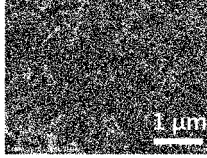
【図 1 3】

Fe thickness	SEM results
3.2 nm	
2.5 nm	
1.3 nm	
0.49 nm	

【図 1 4】



【 図 15 】

Fe thickness	SEM results
2.7 nm	
1.9 nm	
1.2 nm	
0.61 nm	

フロントページの続き

(72)発明者 高橋 宏夢

東京都新宿区戸塚町 1 丁目 1 0 4 番地 学校法人早稲田大学内

(72)発明者 蛭子 蒼太

東京都新宿区戸塚町 1 丁目 1 0 4 番地 学校法人早稲田大学内

F ターム(参考) 4G169 BC66B