

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4936039号
(P4936039)

(45) 発行日 平成24年5月23日(2012.5.23)

(24) 登録日 平成24年3月2日(2012.3.2)

(51) Int. Cl. F I
CO1B 33/00 (2006.01) CO1B 33/00
DO1F 9/08 (2006.01) DO1F 9/08 Z
B82B 1/00 (2006.01) B82B 1/00
B82B 3/00 (2006.01) B82B 3/00

請求項の数 6 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2005-241858 (P2005-241858)	(73) 特許権者	301023238
(22) 出願日	平成17年8月23日(2005.8.23)		独立行政法人物質・材料研究機構
(65) 公開番号	特開2007-55836 (P2007-55836A)		茨城県つくば市千現一丁目2番地1
(43) 公開日	平成19年3月8日(2007.3.8)	(74) 代理人	100082876
審査請求日	平成20年8月23日(2008.8.23)		弁理士 平山 一幸
		(74) 代理人	100109807
			弁理士 篠田 哲也
		(72) 発明者	板東 義雄
			茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研究機構内
		(72) 発明者	ジンファ ツァン
			茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研究機構内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合ナノワイヤー及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

カドミウムチオシリケートと珪素とからなることを特徴とする、複合ナノワイヤー。

【請求項2】

前記カドミウムチオシリケートからなるナノワイヤーと前記珪素からなるナノワイヤーとが、長手方向に接合してなることを特徴とする、請求項1記載の複合ナノワイヤー。

【請求項3】

前記複合ナノワイヤーの直径が、約130nmであることを特徴とする、請求項1記載の複合ナノワイヤー。

【請求項4】

前記複合ナノワイヤーが、前記珪素からなるナノワイヤーを芯とし、前記カドミウムチオシリケートからなるナノワイヤーを鞘とした、芯鞘構造を有していることを特徴とする、請求項1記載の複合ナノワイヤー。

【請求項5】

前記芯の直径が約60nmであり、前記鞘の直径が100~120nmであることを特徴とする、請求項4記載の複合ナノワイヤー。

【請求項6】

硫化カドミウム粉末と珪素粉末と硫化スズ粉末との混合物を、窒素ガス気流中において800~1200で0.2~1.5時間加熱し、カドミウムチオシリケートと珪素とからなる複合ナノワイヤーを合成することを特徴とする、複合ナノワイヤーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エレクトロニクスやオプトエレクトロニクスの分野において有用なカドミウムチオシリケートと珪素とからなる、複合ナノワイヤー及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

珪素は、エレクトロニクスの分野において最も主要な材料として長期間君臨してきた。一方、カドミウムチオシリケートは、単斜晶系に属する無機材料として知られている（例えば、非特許文献1参照）。

【0003】

【非特許文献1】V.B.Krebs,他、Z.Anorg.Allg.Chemie, 388巻、193頁、1972年

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、珪素とカドミウムチオシリケートとの二つの材料が同時に生成されるような反応場においてどのような形態の結晶が成長するかについては、明らかにされていなかった。

【0005】

本発明は上記の状況に鑑み、今までに知られていなかった新規な、カドミウムチオシリケートと珪素とからなる複合ナノワイヤー及びその製造方法とを提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記目的を達成するために、本発明の複合ナノワイヤーは、カドミウムチオシリケートと珪素とからなることを特徴とする。

上記構成において、複合ナノワイヤーは、好ましくは、カドミウムチオシリケートからなるナノワイヤーと珪素からなるナノワイヤーとが、長手方向に接合してなる。この複合ナノワイヤーの直径は、好ましくは、約130nmである。

また、複合ナノワイヤーは、好ましくは、珪素からなるナノワイヤーを芯とし、カドミウムチオシリケートからなるナノワイヤーを鞘とした、芯鞘構造を有している。芯の直径は、好ましくは約60nmであり、鞘の直径が100~120nmである。

【0007】

上記構成によれば、珪素とカドミウムチオシリケートとからなる複合ナノワイヤー、具体的には、珪素ナノワイヤーとカドミウムチオシリケートナノワイヤーとが、長手方向に接合してなる複合ナノワイヤーや、珪素の芯とカドミウムチオシリケートの鞘とからなる芯鞘構造を有する複合ナノワイヤーを提供することができる。このナノ構造物は、エレクトロニクスやオプトエレクトロニクス分野の各種デバイス用材料として用いることができる。

【0008】

本発明の複合ナノワイヤーの製造方法は、硫化カドミウム粉末と珪素粉末と硫化スズ粉末との混合物を、窒素ガス気流中において、800~1200で0.2~1.5時間加熱し、カドミウムチオシリケートと珪素とからなる複合ナノワイヤーを合成することを特徴とする。

【0009】

上記構成によれば、硫化カドミウム粉末と珪素粉末と硫化スズ粉末との混合物を、窒素ガスを流しながら加熱することにより、ナノメートルサイズの寸法を有し、珪素とカドミウムチオシリケートとからなる複合ナノワイヤーを製造することができる。

【発明の効果】

【0010】

10

20

30

40

50

本発明により、原料を加熱するだけの非常に簡便な方法によりカドミウムチオシリケートと珪素とからなる複合ナノワイヤーを製造することができ、エレクトロニクスやオプトエレクトロニクスの分野において有用な複合ナノワイヤーを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、図面を参照して本発明を実施するための最良の形態を説明する。

図1は、本発明の複合ナノワイヤーを製造する加熱炉の模式的な断面図である。この装置を例に製造方法を説明する。

加熱炉1は、坩堝2と、坩堝2を収容する誘導加熱円筒管3と、誘導加熱円筒管3を収容する反応管4と、反応管4の外に配置した高周波誘導加熱用コイル5と、を含み構成されている。

10

反応管4は溶融石英管などからなり、反応管4を気密的に保持する上部フランジ6及び下部フランジ7が、反応管4の両端に設けられている。上部フランジ6及び下部フランジ7には、窒素ガスの流入口8, 9がそれぞれ配設され、下部のフランジ7には、窒素ガスの排出口10が配設されている。また、グラファイトなどからなる誘導加熱円筒管3の外側は、断熱材となる炭素繊維11で被覆されている。そして、誘導加熱円筒管3の上部及び下部に窒素ガス流入用のカーボン製の管12, 13が配設されており、下部の窒素ガス流入用カーボン管13は、窒素ガスの流入口9に接続されている。

さらに、上部フランジ6には、坩堝2の温度を測定するためのプリズムを有する窓部14が配設されている。この窓部14から、図示しないパイロメータなどの放射温度計により、坩堝2及びこの坩堝2を収容する誘導加熱円筒管3の測温がされる。

20

ここで、加熱炉1は、縦型に限らず横型でもよい。また、加熱方法は、高周波誘導加熱に限らず、坩堝2を加熱できるランプ加熱による加熱装置であってもよい。

【0012】

図1の装置を用いて本発明の複合ナノワイヤーを製造する方法について説明する。

最初に、硫化カドミウム(CdS)粉末と珪素(Si)粉末と硫化スズ(SnS)粉末との混合物15を、グラファイト製の坩堝2に入れる。

次に、この坩堝2を、断熱材となる炭素繊維で覆われたグラファイト製の誘導加熱円筒管3に入れて、加熱炉1の中央部に設置する。

そして、反応管4内を減圧した後、窒素ガスを流しながら、800~1200で0.2~1.5時間加熱する。

30

【0013】

この際、硫化カドミウム粉末と珪素粉末とのモル比は、0.5:1~1.5:1の範囲が好ましい。この範囲よりも硫化カドミウムのモル数が多いと、蒸発量が多すぎて無駄になり好ましくない。逆に、この好ましい範囲よりも硫化カドミウムのモル数が少ないと、珪素が多すぎて全部消費されないのが好ましくない。

【0014】

触媒として作用する硫化スズの量は、原料全量に対して、0.1~2モル%の範囲が好ましい。この範囲より硫化スズの量が多いと、最終生成物の中にスズが混入するので好ましくない。逆に好ましい範囲より硫化スズが少ないと、複合ナノワイヤーが十分効果的に成長しないので、好ましくない。

40

【0015】

坩堝2の合成温度、すなわち、窒素ガスを流しながら坩堝2を加熱する温度は、800~1200の範囲が好ましい。加熱温度が1200で原料が十分蒸発するので、1200より高い温度にする必要はない。逆に、この好ましい範囲より低い温度だと収量が低下するので好ましくない。

【0016】

また、上記温度における加熱時間は、0.2~1.5時間の範囲が好ましい。1.5時間で十分に反応が進行するのでこれ以上の時間をかける必要はない。逆に、0.2時間未満の加熱時間では収量が低下するので好ましくない。

50

【 0 0 1 7 】

窒素ガス 16 の流量は、1 0 0 ~ 3 0 0 0 s c c m の範囲が好ましい。s c c m (stand
ard cubic cm per minute) は、 cm^3 / 分、0 において、1 0 1 3 h P a に換算した場
合の流量を表す単位である。窒素ガス 16 の流量が 3 0 0 0 s c c m より多いと、生成物
が飛散して好ましくない。逆に、窒素ガス 16 の流量が 1 0 0 s c c m 未満の流量では生
成物が十分得られないので好ましくない。

【 0 0 1 8 】

このような操作を施すことにより、グラファイト製の誘導加熱円筒管 3 の出口に黄色の
粉末が堆積する。

【 0 0 1 9 】

上記の製造方法によれば、本発明の複合ナノワイヤー、即ち、珪素からなるナノワイヤ
ーとカドミウムチオシリケート (Cd_4SiS_6) からなるナノワイヤーとが長手方向に
接合した複合ナノワイヤーや、珪素からなるナノワイヤーを芯とし、カドミウムチオシリ
ケートからなるナノワイヤーを鞘とする芯鞘構造、所謂コア - シェル型の複合ナノワイヤ
ーを得ることができる。

【 実施例 】

【 0 0 2 0 】

次に、実施例を示して、本発明をさらに具体的に説明する。

硫化カドミウム粉末 (高純度化学研究所製、純度 9 9 . 9 %) を 1 . 4 4 g と珪素粉末
(高純度化学研究所製、純度 9 9 . 9 9 9 %) を 0 . 2 8 g と硫化スズ (高純度化学研究
所製の純度 9 9 . 9 %) を 0 . 0 1 g とした混合物 1 5 を、グラファイト製の坩堝 2 に入れ、この坩堝 2 をグラファイト製の誘導加熱円筒管 3 に挿入し、加熱炉 1 の中央部に設置
した。

【 0 0 2 1 】

次に、加熱炉 1 の反応管 4 内をおよそ $1 0^{-3}$ P a まで減圧にした後、窒素ガスを 1 0 0
0 s c c m の流量で流しながら、1 0 0 0 で 1 時間加熱した。

その後、加熱炉 1 を室温に冷却したところ、加熱時に約 6 0 0 になっていた誘導加熱
円筒管 3 の出口に、黄色の粉末が 0 . 1 g 堆積した。

【 0 0 2 2 】

図 2 は、実施例で合成した黄色粉末の X 線回折パターンを示す図である。図の縦軸は、
回折 X 線強度 (任意目盛り) であり、横軸は角度 ($^{\circ}$)、すなわち、X 線の原子面への入
射角 の 2 倍に相当する角度である。

図 2 から分かるように、実施例で合成された黄色の粉末には、立方晶系の珪素と格子定
数 $a = 1 2 . 3 4$ 、 $b = 7 . 0 8 9$ 、 $c = 1 2 . 3 5$ を有する単斜晶系のカドミウ
ムチオシリケートとが、共存していることが分かった。

【 0 0 2 3 】

図 3 は、実施例で合成した黄色粉末の走査型電子顕微鏡像を示す図である。図 3 から、
実施例で合成した黄色粉末は、一次元のナノワイヤーであることが分かる。

【 0 0 2 4 】

図 4 は、実施例で合成した黄色粉末の透過型電子顕微鏡像を示す図である。図 4 から、
先端に球状物 (図 4 の A の部分) を有し、明るく写っている部分 (図 4 の B の部分) のナ
ノワイヤーと暗く写っている部分 (図 4 の C の部分) のナノワイヤーとが長手方向に接合
した複合ナノワイヤーが生成したことが分かった。また、この複合ナノワイヤーの直径は
約 1 3 0 n m であることも分かった。

【 0 0 2 5 】

図 5 は、図 4 に示した先端の球状物のエネルギー分散型 X 線分析 (EDX: Energy-Disper
sive X-ray Analysis) による測定結果を示す図である。図の縦軸は X 線強度 (任意目盛
り) を示し、横軸は X 線のエネルギー (k e V) を示している。図 5 から、先端の球状物
は金属スズであることが分かった。

【 0 0 2 6 】

10

20

30

40

50

図 6 は、図 4 の B の箇所のエネルギー分散型 X 線分析による測定結果を示す図である。図の縦軸は X 線強度（任意目盛り）を示し、横軸は X 線のエネルギー（keV）を示している。図 6 から、図 4 の B の箇所、すなわち、明るく写っている部分は珪素からなる組成であることが分かった。

【0027】

図 7 は、図 4 の C の箇所のエネルギー分散型 X 線分析による測定結果を示す図である。図 7 から、図 4 の C の箇所、すなわち、暗く写っている部分は、カドミウムと硫黄と珪素とからなることが分かった。

以上の結果から、実施例で合成した黄色粉末には、カドミウムチオシリケートからなるナノワイヤーと珪素からなるナノワイヤーとが平行方向、すなわち、長手方向に接合した複合ナノワイヤーが生成していることが分かった。

【0028】

図 8 は、実施例で合成した黄色粉末のうち、図 4 で観察した部分と異なる部分から採取した試料の透過型電子顕微鏡像を示す図である。図 8 から、鞘と芯を有するコア - シェル型の複合ナノワイヤーが生成していることが分かった。

【0029】

図 9 は、図 8 のコア - シェル型の複合ナノワイヤーに収束電子ビームを照射した後の透過電子顕微鏡像を示す図である。図 9 から、コア - シェル型の複合ナノワイヤーに収束電子ビームを照射することで、鞘の部分が除去されることが分かった。

図 8 及び図 9 から、鞘の直径（外径）が約 110 nm で、芯の直径が約 60 nm であることが明らかとなった。

【0030】

図 10 は、図 8 のコア - シェル型の複合ナノワイヤーのエネルギー分散型 X 線分析による測定結果を示す図である。図 10 から、コア - シェル型の複合ナノワイヤーの成分は、珪素とカドミウムと硫黄とからなることが分かった。

【0031】

図 11 は、図 9 に示す芯部分の複合ナノワイヤーのエネルギー分散型 X 線分析による測定結果を示す図である。図 11 から、芯の部分は珪素からなる組成であることが分かった。

これにより、図 2、図 8、図 10、図 11 の結果から、鞘の部分がカドミウムチオシリケートからなり、芯の部分が珪素からなるコア - シェル型の複合ナノワイヤーが生成したことが分かった。

【産業上の利用可能性】

【0032】

本発明によれば、カドミウムチオシリケートからなるナノワイヤーと珪素からなるナノワイヤーとの複合ナノワイヤーを得ることができるので、エレクトロニクスやオプトエレクトロニクスの分野における応用が期待される。

【図面の簡単な説明】

【0033】

【図 1】本発明の複合ナノワイヤーを製造する加熱炉の模式的な断面図である。

【図 2】実施例で合成した黄色粉末の X 線回折パターンを示す図である。

【図 3】実施例で合成した黄色粉末の走査型電子顕微鏡像を示す図である。

【図 4】実施例で合成した黄色粉末の透過型電子顕微鏡像を示す図である。

【図 5】図 4 に示した先端の球状物のエネルギー分散型 X 線分析（EDX: Energy-Dispersive X-ray Analysis）による測定結果を示す図である。

【図 6】図 4 の B の箇所のエネルギー分散型 X 線分析による測定結果を示す図である。

【図 7】図 4 の C の箇所のエネルギー分散型 X 線分析による測定結果を示す図である。

【図 8】実施例で合成した黄色粉末のうち図 4 で観察した部分と異なる部分から採取した試料の透過型電子顕微鏡像を示す図である。

【図 9】図 8 のコア - シェル型の複合ナノワイヤーに収束電子ビームを照射した後の透過

10

20

30

40

50

電子顕微鏡像を示す図である。

【図10】図8のコア-シェル型の複合ナノワイヤーのエネルギー分散型X線分析による測定結果を示す図である。

【図11】図9に示す芯部分のナノワイヤーのエネルギー分散型X線分析による測定結果を示す図である。

【符号の説明】

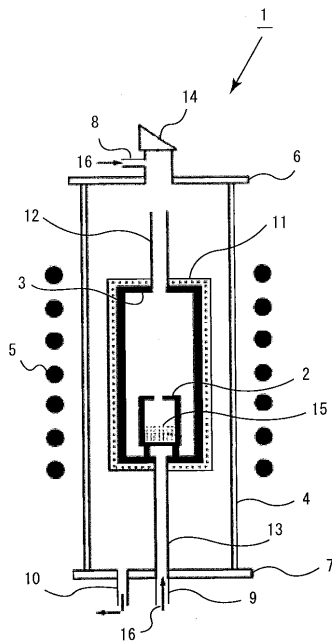
【0034】

- 1：加熱炉
- 2：坩堝
- 3：誘導加熱円筒管
- 4：反応管
- 5：高周波誘導加熱用コイル
- 6：上部フランジ
- 7：下部フランジ
- 8, 9：窒素ガスの流入口
- 10：窒素ガスの排出口
- 11：炭素繊維
- 12, 13：カーボン製管
- 14：窓部
- 15：硫化カドミウム粉末と珪素粉末と硫化スズ粉末とからなる混合物
- 16：窒素ガス

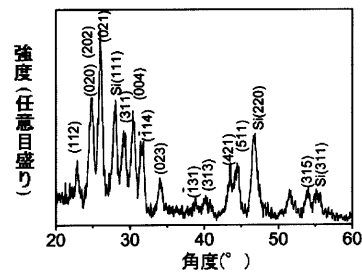
10

20

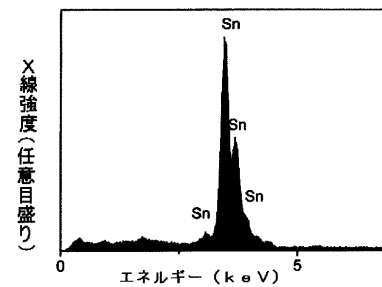
【図1】



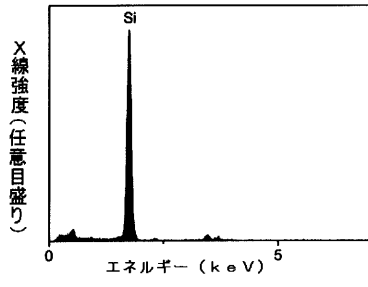
【図2】



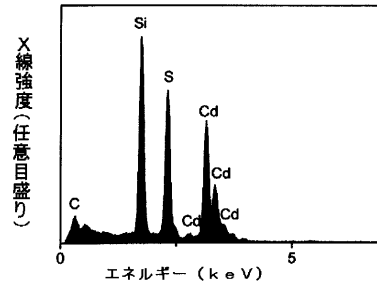
【図5】



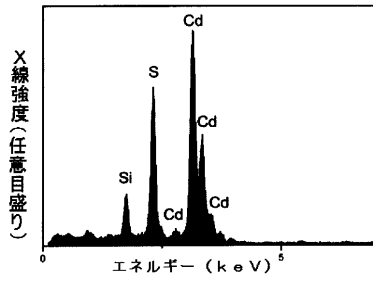
【図 6】



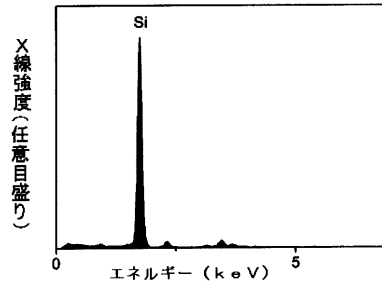
【図 10】



【図 7】



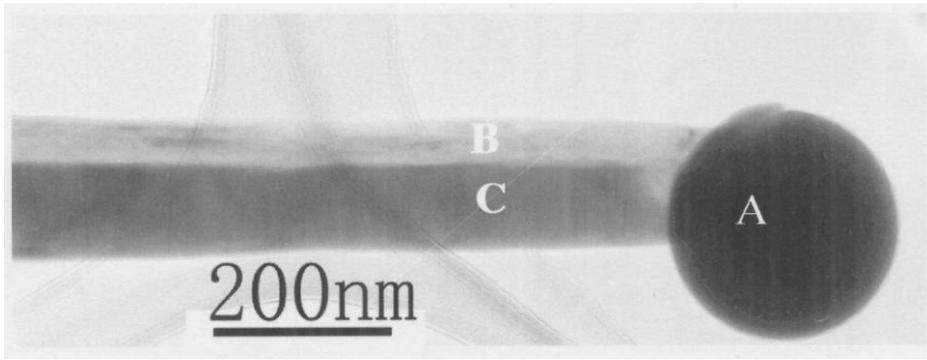
【図 11】



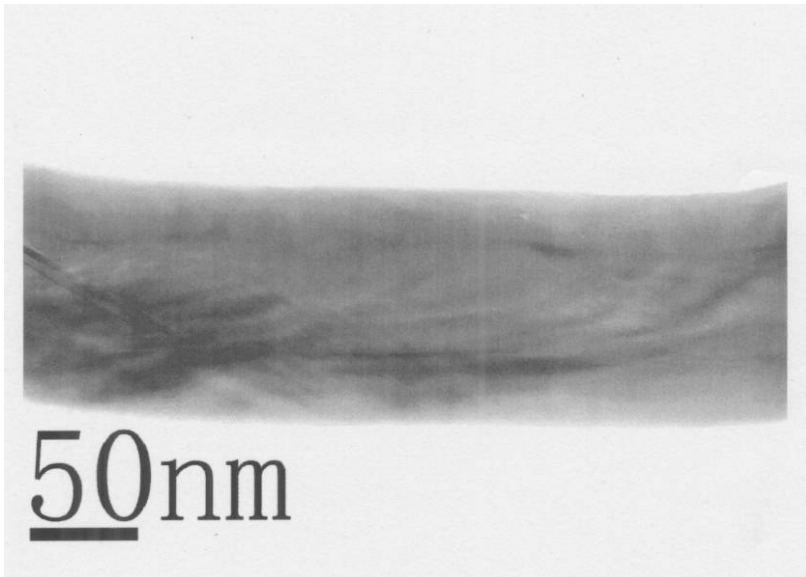
【図 3】



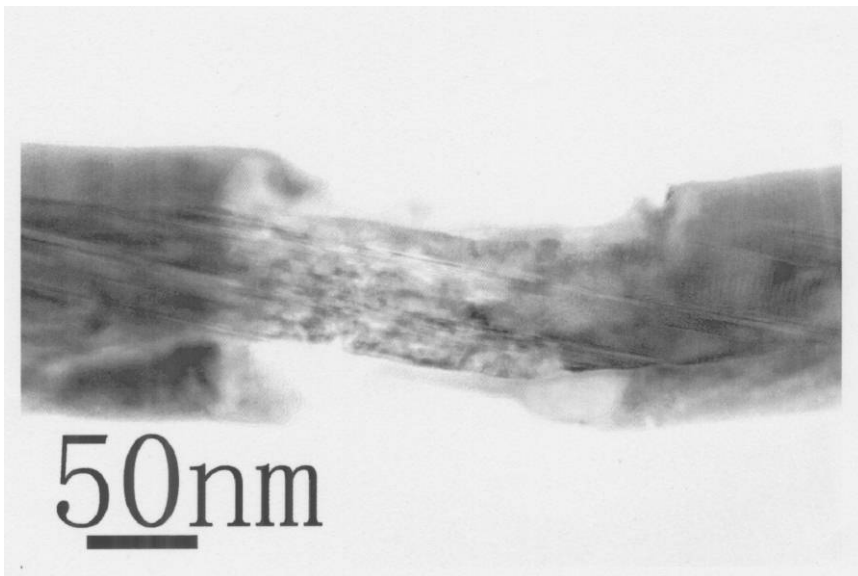
【 図 4 】



【 図 8 】



【 図 9 】



フロントページの続き

(72)発明者 フー ジンツー

茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研究機構内

(72)発明者 デミトリー ゴルバーグ

茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研究機構内

審査官 大工原 大二

(56)参考文献 特開2005-046927(JP,A)

特開2004-299011(JP,A)

Von B.Krebs und J.Mandt, Struktur und Eigenschaften von Cd₄Si₆ Zur Kenntnis von Cd₄Si₆Se₆, Z.Anorg.Allg.Chemie, 1972年 3月, 388, 193-206

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 33/00 - 33/193

C01G 1/00 - 99/00