

(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2006-213551  
(P2006-213551A)

(43) 公開日 平成18年8月17日(2006.8.17)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO1B 31/02 (2006.01)	CO1B 31/02 IO1F	4G146
HO1J 9/02 (2006.01)	HO1J 9/02 B	5C127

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2005-26562 (P2005-26562)	(71) 出願人	304026696 国立大学法人三重大学 三重県津市栗真町屋町1577
(22) 出願日	平成17年2月2日(2005.2.2)	(72) 発明者	佐藤 英樹 三重県津市上浜町1515三重大学工学部 内
		(72) 発明者	畑 浩一 三重県津市上浜町1515三重大学工学部 内
		(72) 発明者	平松 和政 三重県津市上浜町1515三重大学工学部 内
		(72) 発明者	三宅 秀人 三重県津市上浜町1515三重大学工学部 内

最終頁に続く

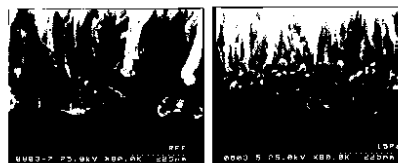
(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブ成長方法

(57) 【要約】

【課題】 CVD法においてカーボンナノチューブの直径制御が困難である原因として、触媒金属微粒子の制御が困難であることがあげられる。ここで、本発明が解決しようとする課題は、直径の細いカーボンナノチューブを効率よく得る製造方法を提供することにある。

【解決手段】本発明の骨子は、触媒金属微粒子の移動が妨げられるように基板表面に微細な突起を形成することにある。具体的には、平滑な基板表面を乾式エッチングして微細突起を形成する工程と、該微細突起上に金属触媒の薄膜を蒸着させる工程と、該触媒金属上に化学気相成長法(CVD法)によりカーボンナノチューブを成長させる工程を含む製造方法を提供することにより、課題が達成される。

【選択図】 図4



ナノ突起形成無し

ナノ突起形成有り

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

平滑な基板表面を乾式エッチングして高さ 5 nm ~ 1 μm の微細突起を形成する工程と、該微細突起上に膜厚が 0.5 nm ~ 50 nm の金属触媒の薄膜を蒸着させる工程と、該触媒金属上に化学気相成長法 (CVD 法) によりカーボンナノチューブを成長させる工程を含むことを特徴とする細径カーボンナノチューブの製造方法。

## 【請求項 2】

前記乾式エッチング法が反応性イオンエッチング法であることを特徴とする請求項 1 に記載の細径カーボンナノチューブの製造方法。

## 【請求項 3】

前記金属触媒が鉄 (Fe), コバルト (Co), ニッケル (Ni) の何れかである又はそれらの合金であることを特徴とする請求項 1 ~ 2 に記載の細径カーボンナノチューブの製造方法。

## 【請求項 4】

前記基板が、シリコン (Si)、化合物半導体又はガラスであることを特徴とする請求項 1 ~ 3 に記載の細径カーボンナノチューブの製造方法。

## 【請求項 5】

前記細径カーボンナノチューブの外径が 1 nm ~ 60 nm であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 に記載の細径カーボンナノチューブの製造方法。

10

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、半導体等の基板の上に細径のカーボンナノチューブを成長させる製造方法に関わる。

## 【背景技術】

## 【0002】

カーボンナノチューブを工業的に応用するには、品質制御およびコストの点から合成方法の選択が重要な要素となっている。カーボンナノチューブの成長方法としては、一般的に 1) アーク放電法 2) レーザー蒸発法 3) 化学気相成長法 (CVD 法) が用いられるが、中でも CVD 法が有望と考えられている。CVD 法は、Siウエハー、化合物半導体、ガラス、金属板等の平面基板に直接カーボンナノチューブを成長させることが可能であり、電子デバイスへの応用に際しては、最も有望な方法であることがその理由である。この場合、成長させるカーボンナノチューブの直径や長さなどを制御する技術の確立が必要となる。

30

## 【0003】

カーボンナノチューブの電子デバイスへの応用の代表的用途例として、FED (フィールド・エミッション・ディスプレイ) 用陰極 (電子放出源) およびリチウムイオン電池用の負極等がある。例えば陰極として用いる場合には、カーボンナノチューブの直径をできるだけ細くすることが、低電力消費の上から好ましいことが知られている (例えば非特許文献 1)。ここで、非特許文献 1 においては、以下の方法でカーボンナノチューブを成長させている。1) シリコン基板表面をエッチングし、円錐状のシリコンチップを作成する。2) 基板表面に金属触媒を堆積させる。3) 熱化学気相成長法により該シリコンチップ上にカーボンナノチューブを成長させる方法が紹介されている。

40

又、非特許文献 2 は、CVD 法によってカーボンナノチューブを成長させる時の、触媒金属微粒子と成長するカーボンナノチューブの直径の関係について論じている。

## 【0004】

【非特許文献 1】 E T L NEWS (工業技術院電子技術総合研究所) 「超低電圧動作カーボンナノチューブ・フィールドエミッタの開発に成功」、日本、2000年、603巻、P 8 - 11

50

【非特許文献2】R.F.Ren, Z.P.Huang, J.W.Xu, J.H.Wang, Science, vol282, PP1105-1107, 1998

【0005】

さらに、特許文献1では、カーボンナノチューブの直径及び長さの平均値を制御する方法、および基板上の任意の部位のみに選択的に垂直方向にカーボンナノチューブを成長させる方法として、ガラス又はSiウエハー上に触媒金属のパターンを形成し、このパターン部のみにプラズマCVD法によりカーボンナノチューブを成長させる方法を提案している。

又、本発明者らによる特許文献2では、基板上に配列パターンを制御性良く且つ容易にカーボンナノチューブを成長させる方法として、半導体プロセスで用いるパターン形成法と触媒金属上にカーボンナノチューブをCVD法等で成長させる方法を組み合わせることにより解決する方法を提案している。

10

【0006】

【特許文献1】特開2001-48512号

【特許文献2】特開2004-182537号

【0007】

上記の文献等から、CVD法によるカーボンナノチューブの成長条件と成長するカーボンナノチューブのサイズとの関係については、以下のことが知られている。例えば、得られるカーボンナノチューブの長さはその成長時間に依存するため、成長時間の選択により制御が可能である。一方、カーボンナノチューブの直径については、現状ではその制御が困難である。

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

CVD法においてカーボンナノチューブの直径制御が困難である原因、特に直径の細かいカーボンナノチューブを効率よく得ることが困難である原因として、触媒金属微粒子の制御が困難であることがあげられる。

ここにおいて、本発明が解決しようとする課題は、触媒金属の微粒子化と、該触媒金属の微粒上に細径のカーボンナノチューブを成長させる方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

30

【0009】

本発明者らは上記の課題を解決するため、基板上に付着させた薄膜状の触媒金属が、CVD法の工程中に加熱によりその形態を変化させる状態を詳細に観察し、本発明に至った。すなわち、薄膜上の触媒金属には、その表面自由エネルギーが小さくなる方向に状態を変えようとする力が常に働いているが、加熱により状態変化の駆動力が与えられ、微粒子化する。このようにして形成された触媒金属の微粒子は、図1に示すように、その表面自由エネルギーを小さくするため、基板上を移動して相互に合体し、より大径の粒子となり、通常小さいもので10nm、大きいものでは100nm以上に達する。そこで、本発明者等は、図2に示すように、触媒金属微粒子の移動が妨げられるように基板表面に微細な突起を形成することに思い至り、本発明を完成した。

40

【0010】

すなわち本発明は、平滑な基板表面を乾式エッチングして高さ5nm~1μmの微細突起を形成する工程と、該微細突起上に膜厚が0.5nm~50nmの金属触媒の薄膜を蒸着させる工程と、該触媒金属上に化学気相成長法(CVD法)によりカーボンナノチューブを成長させる工程を含むことを特徴とする細径カーボンナノチューブの製造方法に関わる。

【0011】

ここにおいて、基板としてSi、窒化ガリウム(GaN)等の化合物半導体又はガラス基板が好ましく、又乾式エッチングとして装置チャンバー内でプラズマを発生させ、生成したイオンやラジカルを利用してエッチングする反応性イオンエッチング法が好ましい。又

50

、金属触媒として鉄 ( F e )、コバルト ( C o )、ニッケル ( N i )、タングステン ( W )、モリブデン ( M o )、クロム ( C r )、白金 ( P t )、パラジウム ( P d )、チタン ( T i )、ジルコニウム ( Z r )、ハフニウム ( H f ) 又はアルミニウム ( A l ) から選ばれる何れの金属を使用しても良いが、特に鉄 ( F e )、コバルト ( C o )、ニッケル ( N i ) の何れかの金属又はその合金が好ましい。更には、細径カーボンナノチューブとして、カーボンナノチューブの外径が 1 n m ~ 6 0 n m のものが好ましい。

【発明の効果】

【 0 0 1 2 】

本発明により外径が 6 0 n m 以下の細径カーボンナノチューブが効率的に得られ、該細径カーボンナノチューブを利用した F E D 用陰極材、リチウムイオン 2 次電池用負極材、集積回路用層間配線材、又は走査型プローブ顕微鏡用探針用等の用途が期待できる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 3 】

本発明の目的は、1 n m ~ 6 0 n m の細径カーボンナノチューブを効率的に得ることにある。この目的を実現するためには、金属触媒の粒径を制御すること、更には、粒径の制御された金属触媒微粒子を得るために基板に微細な突起を形成することが、本発明の骨子である。具体的には、基板の微細突起の高さは 5 n m ~ 1 μ m 好ましくは 1 0 n m ~ 5 0 0 n m とし、基板上に蒸着する金属触媒薄膜の厚さは 0 . 5 n m ~ 5 0 n m 好ましくは 1 n m ~ 3 0 n m とする。

【 0 0 1 4 】

20

基板に微細突起を形成する手段として湿式または乾式のエッチング法が一般的に用いられるが、形状を微細制御する方法としては乾式エッチング法が望ましい。特に反応性イオンエッチング法 ( R I E 法 ) は、生産性の点で優れている。

反応性イオンエッチング法により S i 等の半導体基板をエッチングすると、基板が単結晶体か多結晶体かによって異なるが、単結晶体の場合には四角錐等の錐状体又はその類似体が形成される。結果として、エッチング後の表面積は、エッチング前の表面積の 2 ~ 5 倍に増加する。

【 0 0 1 5 】

基板上への触媒金属の蒸着は、スパッタリング法等によって行うが、必ずしもこれに限定しない。触媒金属の蒸着は、カーボンナノチューブを成長させたい特定箇所に蒸着させることが望ましいことは言うまでもない。又、基板への触媒金属の密着性を向上させるため、該触媒金属を蒸着する前に前処理として T i , V , C r , M n , Z r , N b , M o , A l 又は T a の何れかの金属を蒸着しても良い。

30

【 0 0 1 6 】

C V D 法としては、熱 C V D 法、光 C V D 法およびプラズマ C V D 法があるが、プラズマ C V D 法は低温製膜及び大面積対応に優れているため、本発明に好適に用いられるが、必ずしもこれに限定されるものではない。

【 0 0 1 7 】

以下に本発明の好適な一実施の形態を実施例によって説明するが、本発明の技術的範囲は下記の実施形態によって限定されるものでなく、その要旨を変更することなく様々に改変して実施することができる。

40

【実施例 1】

【 0 0 1 8 】

< 基板表面上への微細突起の形成 >

S i 基板 ( 縦、横、厚さ ) を用い、平行平板型 R F プラズマ反応性イオンエッチング ( R I E ) 装置にて、該基板に乾式エッチング処理を行った。ここで、ガス導入前の真空度は  $3 \times 10^{-3}$  P a、放電周波数は 1 3 . 5 6 M H z、放電電力 2 0 0 W、放電時間、プロセスガスとして塩素ガスを用い、塩素ガスの圧力を、1 0 , 1 5 , 2 0 P a の 3 段階とした。得られた結果を S E M 写真にて図 3 に示すが、塩素ガスの圧力が低いほど基板の表面突起は微細であった。

50

## 【0019】

## &lt;触媒金属の蒸着&gt;

$1 \times 10^{-5}$  Paの真空度で純鉄を基板上に5分間蒸着し、約30nmの金属触媒薄膜を得た。

## 【0020】

## &lt;カーボンナノチューブの成長&gt;

カーボンナノチューブの成長方法として、マイクロ波プラズマCVD法を用い、以下の条件でカーボンナノチューブを成長させた。この時の真空度6.7Pa、放電周波数2.45GHz、放電電力500W、圧力270Pa、プロセスガス  $H_2$ 、 $CH_4$ 、流量  $H_2 / CH_4 = 80 / 20$  ml/min、処理時間5分であった。

10

## 【0021】

図4に、RIE装置中で15Paの塩素ガスにより微細突起を形成した基板と、比較として未処理基板上にカーボンナノチューブを成長させた断面SEM写真を示す。図4に示すように、RIEエッチングにより基板表面はピラミッド状の微細突起が形成されており、突起の底辺長および高さは50-200nmであった。又、触媒金属は微粒状化しており、その上にカーボンナノチューブが成長していた。ここで、カーボンナノチューブの外径は、乾式エッチングが未処理の場合に平均50nmであり、一方15Paの塩素ガスでエッチング処理した場合には、約1/2の25nmであった。

## 【図面の簡単な説明】

20

## 【0022】

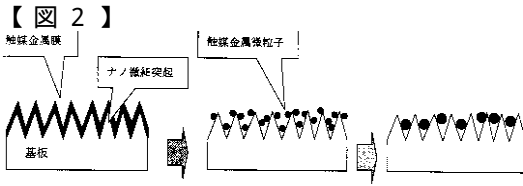
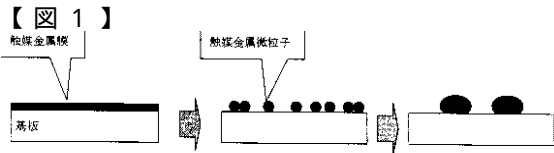
【図1】平滑基板上に蒸着された触媒金属の薄膜が、加熱により微粒子化し、さらに合体により大粒径になることを示す概念図。

【図2】微細な凹凸を形成した基板上に蒸着された触媒金属の薄膜が、加熱により微粒子がするが、基板の微細突起が障壁となって微粒相互の合体が限定されることを示す概念図。

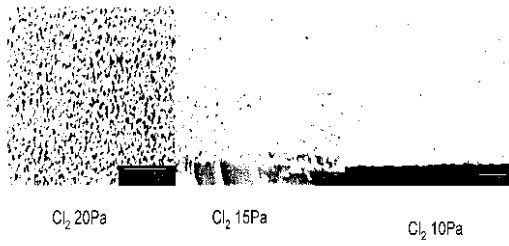
【図3】Siウエハの表面を、濃度の異なる塩素ガスを用いたRIE法により処理した後の表面状態をSEMにより観察した結果を示す図。

【図4】カーボンナノチューブの外径に及ぼす、基板表面上の微細突起の有無の影響を示すSEM断面写真図。

30



【 図 3 】



【 図 4 】



---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G146 AA11 AC03A AC03B AD25 AD29 BA12 BA48 BB22 BB23 BC09  
5C127 BA09 BA15 BB07 CC03 DD07 DD09 DD12 DD39 DD56 EE04  
EE17