

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5335254号
(P5335254)

(45) 発行日 平成25年11月6日(2013.11.6)

(24) 登録日 平成25年8月9日(2013.8.9)

(51) Int.Cl. F I
C O 1 B 31/02 (2006.01) C O 1 B 31/02 I O 1 F

請求項の数 5 (全 12 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2008-43304 (P2008-43304) (22) 出願日 平成20年2月25日 (2008.2.25) (65) 公開番号 特開2009-196873 (P2009-196873A) (43) 公開日 平成21年9月3日 (2009.9.3) 審査請求日 平成22年9月17日 (2010.9.17)</p> <p>特許法第30条第1項適用 平成19年9月4日 (社)) 応用物理学会発行の「第68回応用物理学会学術講演 会 講演予稿集」に発表</p> <p>特許法第30条第1項適用 平成19年10月15日 i s c s 2 0 0 7 実行委員会発行の「the 34th I n t e r n a t i o n a l S y m p o s i u m o n C o m p o u n d S e m i c o n d u c t o r s i s c s 2 0 0 7」に発表</p>	<p>(73) 特許権者 304023318 国立大学法人静岡大学 静岡県静岡市駿河区大谷836</p> <p>(74) 代理人 100135183 弁理士 大窪 克之</p> <p>(72) 発明者 井上 翼 静岡県浜松市中区城北3丁目5-1 国立 大学法人静岡大学工学部内</p> <p>審査官 壺内 信吾</p>
---	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブの製造方法及び製造装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも一部の表面が酸化ケイ素である平板状の基板と塩化鉄とが載置された管内を排気するステップと、

前記管内を前記塩化鉄が昇華する所定温度に調整するステップと、

前記所定温度に調整されて前記塩化鉄が昇華した状態にある前記管内に炭化水素のガスを供給し、化学気相成長法により

前記基板上にカーボンナノチューブを垂直配向させるステップと、

を含むカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項2】

前記酸化ケイ素は石英であることを特徴とする請求項1記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項3】

前記炭化水素はアセチレンであることを特徴とする請求項1又は請求項2記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項4】

前記塩化鉄は、塩化第一鉄及び塩化第二鉄の少なくとも一方を含むことを特徴とする請求項1～請求項3の何れか1項に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項5】

少なくとも一部の表面が酸化ケイ素である基板と塩化鉄とが載置された管内を排気する

排気手段と、

前記管内を前記塩化鉄が昇華する所定温度に調整する温度調整手段と、

前記所定温度に調整されて前記塩化鉄が昇華した状態にある前記管内に炭化水素のガスを供給し、化学気相成長法により前記基板上にカーボンナノチューブを垂直配向させるガス供給手段と、

を含むカーボン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、カーボンナノチューブの製造方法及び製造装置に係り、特に、平板状の基板に垂直配向するカーボンナノチューブの製造方法及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)は、機械的強度が高い、軽い、電気伝導特性が良い、熱特性が良い、電界電子放出特性が良い等の特性を有することから、走査プローブ顕微鏡(SPM)の探針、電界放出ディスプレイ(FED)、の冷陰極、導電性樹脂、高強度樹脂、耐腐食性樹脂、耐摩耗性樹脂、高度潤滑性樹脂、二次電池や燃料電池の電極、LSIの層間配線材料、バイオセンサーなどへの応用が注目されている。

【0003】

カーボンナノチューブの製造方法としては、例えばアーク放電法やレーザー蒸発法、化学気相成長法(CVD法)等があり、特許文献1には、CVD法によりカーボンナノチューブを製造する技術が開示されている。

【0004】

CVD法では、基本的には触媒金属と炭素源の炭化水素を共存させ、例えば650°C~1300°C程度のプロセス温度でカーボンナノチューブを合成させる。触媒粒子のサイズが小さいときには単層カーボンナノチューブ(SWNT)が得られる。触媒の種類、その支持の仕方(基板上や浮遊など)に多くのバリエーションがある。

【0005】

例えば、平板状の基板上に触媒として鉄やアルミナ等の金属膜をスパッタリング等により形成し、これを電気炉内にセットして電気炉内を所定温度に昇温させた状態で、アセチレンや水素、アンモニア等がブレンドされたガスを電気炉内に流入させて触媒と化学反応させることにより、基板上にカーボンナノチューブを垂直配向させる技術がある。

【特許文献1】特開2006-265006号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、上記従来技術は、基板上に金属膜を形成する必要があったり、ガスのブレンド比率が変化するとカーボンナノチューブが成長しなかったりする等、簡単にカーボンナノチューブを製造することができない、という問題があった。

【0007】

本発明は上記事実を考慮して成されたものであり、簡単に垂直配向したカーボンナノチューブを製造することができるカーボンナノチューブの製造方法及び製造装置を得ることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記目的を達成するため、請求項1記載の発明のカーボンナノチューブの製造方法は、少なくとも一部の表面が酸化ケイ素である平板状の基板と塩化鉄とが載置された管内を排気するステップと、前記管内を前記塩化鉄が昇華する所定温度に調整するステップと、前記所定温度に調整されて前記塩化鉄が昇華した状態にある前記管内に炭化水素のガスを供給

10

20

30

40

50

し、化学気相成長法により前記基板上にカーボンナノチューブを垂直配向させるステップと、を含むことを特徴とする。

【0009】

この発明によれば、化学気相成長法により、昇華した塩化鉄と炭化水素のガスとが気相反応することで基板表面の酸化ケイ素の部分にカーボンナノチューブが垂直配向する。このように、基板上に金属膜を形成する必要がなく、管内に供給するガスも炭化水素以外の他のガスをブレンドする必要がないので、簡単に垂直配向したカーボンナノチューブを製造することができる。

【0010】

なお、請求項2に記載したように、前記酸化ケイ素は石英であることが好ましい。

10

【0011】

また、請求項3に記載したように、前記炭化水素はアセチレンであることが好ましい。

【0012】

また、請求項4に記載したように、前記塩化鉄は、塩化第一鉄及び塩化第二鉄の少なくとも一方を含むことが好ましい。

【0013】

請求項5記載の発明のカーボンナノチューブの製造装置は、少なくとも一部の表面が酸化ケイ素である基板と塩化鉄とが載置された管内を排気する排気手段と、前記管内を前記塩化鉄が昇華する所定温度に調整する温度調整手段と、前記所定温度に調整されて前記塩化鉄が昇華した状態にある前記管内に炭化水素のガスを供給し、化学気相成長法により前記基板上にカーボンナノチューブを垂直配向させるガス供給手段と、を含むことを特徴とする。

20

【0014】

この発明によれば、基板上に金属膜を形成する必要がなく、管内に供給するガスも炭化水素以外の他のガスをブレンドする必要がないので、簡単に垂直配向したカーボンナノチューブを製造することができる。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、簡単に垂直配向したカーボンナノチューブを製造することができる、という効果を有する。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下、本発明の実施形態について図面を参照しながら詳細に説明する。

【0017】

図1には、CVD法により基板上にカーボンナノチューブを成長させるCVD装置10の概略構成図を示した。

【0018】

同図に示すように、CVD装置10は、電気炉12を備えている。電気炉12内には、石英管14が通されており、この石英管14の周囲にはヒータ16、熱電対18が設けられている。

40

【0019】

ヒータ16及び熱電対18は制御部20に接続されており、この制御部20は、石英管14の内部がカーボンナノチューブの成長に適した所定温度となるように、熱電対18により検出された温度に基づいてヒータ16を制御する。

【0020】

また、石英管14の一方には、ガス供給部22が接続されており、石英管14の他方には圧力調整バルブ23及び排気部24が接続されている。ガス供給部22、圧力調整バルブ23及び排気部24は制御部20によって制御される。

【0021】

ガス供給部22は、炭化水素のガスを石英管14に流入させる。本実施形態では、炭化

50

水素のガスとして、一例としてアセチレン (C_2H_2) のガスを用いる。

【0022】

圧力調整バルブ23は、ガス供給部22から供給されるアセチレンのガスの圧力を調整するものである。

【0023】

排気部24は、アセチレンのガスを石英管14内に流入させる前に、石英管14内を真空排気するものであり、例えばロータリーポンプが用いられる。

【0024】

次に、カーボンナノチューブの製造方法について、図2に示すフローチャートを参照して説明する。

【0025】

まず、ステップ100では、図1に示すように、触媒26を載せた石英基板28を石英管14内部にセットする。なお、触媒26を石英基板28上に必ずしも載せておく必要はなく、触媒26と石英基板28とが石英管14内にあればよい。

【0026】

なお、触媒26としては、塩化第一鉄 ($FeCl_2$) 及び塩化第二鉄 ($FeCl_3$) の少なくとも一方を含む塩化鉄の粉体を用いることができるが、本実施形態のように塩化第一鉄 ($FeCl_2$) を用いることが好ましい。

【0027】

また、石英基板28は、少なくとも表面が酸化ケイ素、好ましくは本実施形態のように石英 (SiO_2) であればよい。この石英の部分にカーボンナノチューブが成長する。

【0028】

ステップ102では、制御部20は、排気部24に対して石英管14内を真空排気するように指示する。これにより、排気部24は、例えば石英管14内の圧力が 10^{-2} Torr 以下となるように石英管14内を真空排気する。

【0029】

ステップ104では、制御部20は、電気炉12内が所定温度に昇温するように、熱電対18により検出された温度に基づいてヒータ16を制御する。なお、所定温度は、少なくとも触媒26が昇華すると共に石英管14内に流入されるガスと気相反応する温度の下限値以上の温度に設定され、例えば $700 \sim 900$ °C の範囲内の温度に設定される。

【0030】

ステップ106では、制御部20は、ガス供給部22に対して石英管14内にアセチレンガス30を供給するように指示すると共に、アセチレンガス30が所定圧力となるように圧力調整バルブ23を調整する。これにより、所定圧力で且つ所定流量のアセチレンガス30が石英管14内に流入される。なお、所定圧力及び所定流量は、カーボンナノチューブが成長可能な圧力及び流量に設定される。所定圧力は例えば $1 \sim 50$ Torr の範囲内の圧力に設定され、所定流量は石英管14の径に応じて例えば $20 \sim 500$ sccm の範囲内の流量に設定される。

【0031】

このように、石英管14内の触媒26が昇華した状態で所定圧力及び所定流量のアセチレンガス30が石英管14内に流入すると、触媒26とアセチレンガス30とが気相反応し、石英基板28上にカーボンナノチューブが垂直配向して成長する。なお、成長時間は、条件によるが例えば $5 \sim 60$ 分である。従って、ガスの供給時間は、少なくともガスの供給開始からカーボンナノチューブの成長が停止するまでの時間以上に設定される。

【0032】

次に、カーボンナノチューブの成長過程について説明する。

【0033】

上記のように、触媒26及び石英基板28がセットされた石英管14内が真空排気され、触媒26が昇華する温度に石英管14内が昇温された状態でアセチレンガス30が石英管14内に流入すると、触媒26とアセチレンガス30とが気相反応する。

10

20

30

40

50

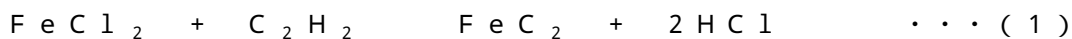
【0034】

本発明者は、カーボンナノチューブの成長過程について考察するため、石英管14内にアセチレンガス30を流入させて触媒26と気相反応させた時に石英管14内に発生するガスとこれらの分圧について測定した。その結果を図3に示す。同図に示すように、アセチレン(C_2H_2)を流入させると短時間で塩化水素(HCl)が急激に生成される。また、アセチレンの流入開始から5分位までの間に水素(H_2)が増加し、その後徐々に減っていく。この HCl と H_2 のガスがカーボンナノチューブの成長に関係すると考えられる。

【0035】

本実施形態では、触媒26は塩化第一鉄であるので、塩化水素の生成は以下の化学反応式により表わされる。

【0036】



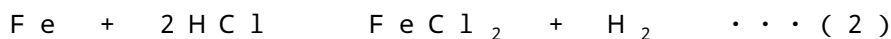
【0037】

このように、塩化第一鉄とアセチレンとが気相反応することにより、 FeC_2 (以下、鉄炭化物と呼ぶ)と塩化水素が生成される。この鉄炭化物の粉体は互いに衝突を繰り返し、石英基板28上に堆積する。そして、この鉄炭化物から鉄を残してカーボンが析出し($FeC_2 \rightarrow Fe + 2C$)、グラフェン層が形成される。これがカーボンナノチューブの成長の始まりであると考えられる。

【0038】

そして、残った鉄と塩化水素による脱水素反応により水素が生成される。これは以下の化学反応式により表わされる。

【0039】



【0040】

以上のような化学反応が繰り返されることにより、カーボンナノチューブが成長する。すなわち、塩化鉄とアセチレンとの化学反応により鉄炭化物と塩化水素が生成され、生成された鉄炭化物からカーボンが析出して鉄が残り、残った鉄と塩化水素との化学反応により塩化鉄と水素が生成され、再び塩化鉄とアセチレンとが化学反応して鉄炭化物と塩化水素が生成される。これが繰り返されることでカーボンナノチューブが成長する。

【0041】

なお、アセチレンガス30を石英管14内に供給する際、最初からアセチレンガス30の圧力が大きすぎると、塩化鉄とアセチレンとの化学反応により生成される鉄炭化物の粉体の粒径が大きくなりすぎてしまい、カーボンナノチューブが垂直配向しない場合があるため、アセチレンガス30の供給開始時はその圧力を比較的低め(例えば0.6 Torr程度)としておいて、鉄炭化物の粉体がカーボンナノチューブが垂直配向するのに適した密度で石英基板28上に配置されるようにしておき、その後圧力を大きくする(例えば10 Torr程度)ようにしてもよい。これにより、適切にカーボンナノチューブを垂直配向させることができる。

【0042】

また、アセチレンガス30を石英管14内に供給する際の流量(流速)は、あまり多すぎる(速すぎる)と昇華した触媒26の温度を下げてしまい、少なすぎる(遅すぎる)とカーボンナノチューブの成長に必要な量に満たなくなってしまう場合があるため、触媒26の温度を下げず、かつ成長に必要な量のアセチレンガス30が得られるような流量に設定することが好ましい。

【実施例】

【0043】

次に、本発明の実施例について説明する。

【0044】

本発明者は、上記で説明したCVD装置10を用いてカーボンナノチューブを石英基板

10

20

30

40

50

28上に成長させた。なお、石英基板28のサイズは10(mm)×10(mm)×1(mm)、石英管14の径は36mmである。

【0045】

そして、電気炉12内の温度を820°C、アセチレンガス30の圧力を10Torrとし、アセチレンガス30の流量を変化させて前述の方法により成長させたカーボンナノチューブの長さを測定した。その結果を図4に示す。同図に示すように、アセチレンガス30の流量が200sccmの時にカーボンナノチューブの長さが約2.0mmと最も長かった。なお、カーボンナノチューブの長さが最も長くなるアセチレンガス30の流量は石英管14の径によって変化すると考えられるため、石英管14の径に応じて最適な流量に設定することが好ましい。

10

【0046】

また、電気炉12内の温度を820°C、アセチレンガス30の圧力を10Torr、アセチレンガス30の流量を200sccmとした時のカーボンナノチューブの成長時間と、その長さとの関係を測定した。その結果を図5に示す。同図に示すように、最初の30分間は成長率が高く、その後は成長が止まっていくのが判る。なお、カーボンナノチューブの長さは、圧力が10Torrの場合が2.1mmであり、成長時間は20分であった。

【0047】

また、電気炉12内の温度を820°C、アセチレンガス30の流量を200sccmとし、アセチレンガス30の圧力を1Torr、10Torrとしてカーボンナノチューブを成長させたときのラマン測定した時のラマンスペクトルの結果を図6に示した。同図(A)がアセチレンガス30の圧力を10Torrとした場合、同図(B)がアセチレンガス30の圧力を1Torrとした場合の結果である。

20

【0048】

カーボンナノチューブの欠陥はラマン測定により評価することができる。具体的には、1350 cm^{-1} 付近に現れるピークをD-band、1600 cm^{-1} 付近に現れるピークをG-bandといい、D-bandとG-bandとのピーク強度比(G/D比)を用いて欠陥を評価することができる。G/D比の高いものが、欠陥が少なく品質が高いといえる。

【0049】

図6(A)に示すように、圧力が10Torrの場合はG/D比が約2.6となり、同図(B)に示すように、圧力が1Torrの場合はG/D比が約5.3となった。従来の場合G/D比は約1程度であり、図6(A)、(B)の何れの場合も、従来よりもG/D比は高くなった。なお、成長したカーボンナノチューブの長さは、圧力が1Torrの場合は0.4mmであり、成長時間は30分であった。すなわち、圧力が1Torrの方が、圧力が10Torrの場合よりもG/D比は高いものの、成長したカーボンナノチューブの長さは、圧力が10Torrの場合よりも短かった。

30

【0050】

また、図7(A)には、カーボンナノチューブを成長させる前の石英基板の一部を示し、同図(B)には、電気炉内の温度を820°C、アセチレンガスの圧力を10Torr、アセチレンガスの流量を200sccmとして、前述した方法によりカーボンナノチューブを成長させたものの一部を示した。同図(B)に示すように、石英基板の表面及び裏面、側面にカーボンナノチューブが垂直配向して成長しているのが判る。また、図8には、石英基板28上にカーボンナノチューブを成長させたものの全体を示した。さらに、図9には、成長したカーボンナノチューブを走査電子顕微鏡(SEM)により観察した図を示した。なお、成長したカーボンナノチューブの長さは2.1mmである。

40

【0051】

このように、本発明によれば、従来の方法よりも簡単な方法でカーボンナノチューブを成長させることができることが判った。

【図面の簡単な説明】

50

【 0 0 5 2 】

【図 1】CVD装置の概略構成図である。

【図 2】カーボンナノチューブの成長方法を示すフローチャートである。

【図 3】カーボンナノチューブの成長過程における各物質の分圧とカーボンナノチューブの成長時間との関係を示す図である。

【図 4】アセチレンガスの流量と成長したカーボンナノチューブの長さとの関係を示す図である。

【図 5】カーボンナノチューブの成長時間と成長したカーボンナノチューブの長さとの関係を示す図である。

【図 6】(A)はアセチレンガスの圧力を10 Torrとして成長させたカーボンナノチューブのラマン測定の結果を示す図、(B)はアセチレンガスの圧力を1 Torrとして成長させたカーボンナノチューブのラマン測定の結果を示す図である。

10

【図 7】(A)は石英基板の一部の外観を示す図、(B)はカーボンナノチューブが成長した石英基板の外観を示す図である。

【図 8】石英基板上に成長したカーボンナノチューブの外観を示す図である。

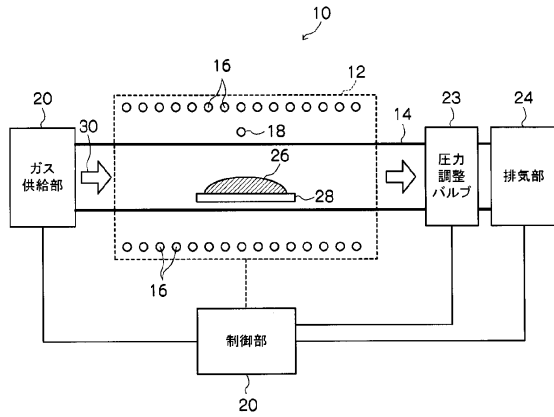
【図 9】走査電子顕微鏡により観察したカーボンナノチューブを示す図である。

【符号の説明】

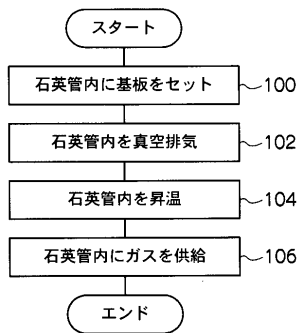
【 0 0 5 3 】

1 0	CVD装置	
1 2	電気炉	20
1 4	石英管	
1 6	ヒータ	
1 8	熱電対	
2 0	制御部	
2 2	ガス供給部	
2 3	圧力調整バルブ	
2 4	排気部	
2 6	触媒	
2 8	石英基板	
3 0	アセチレンガス	30

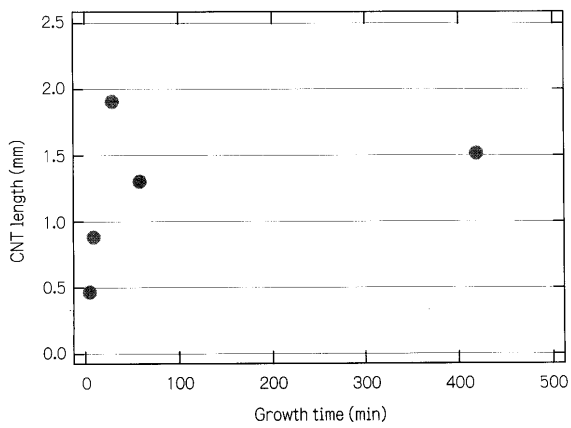
【図1】



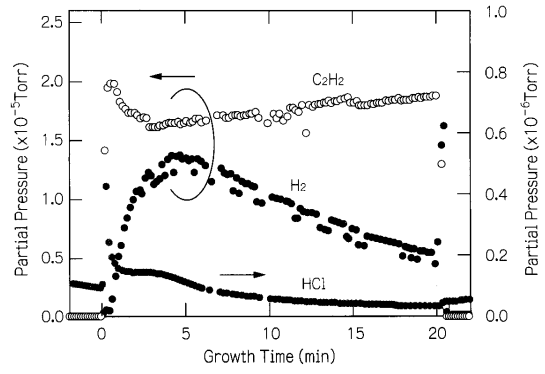
【図2】



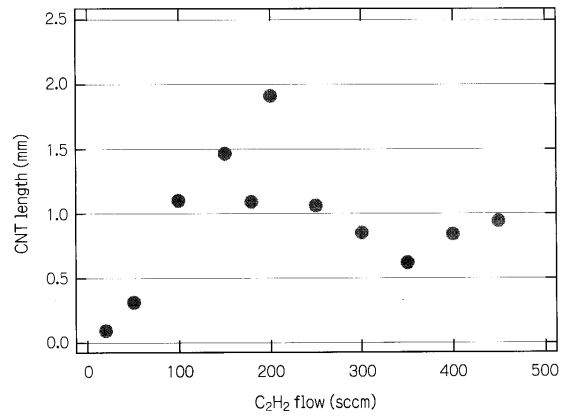
【図5】



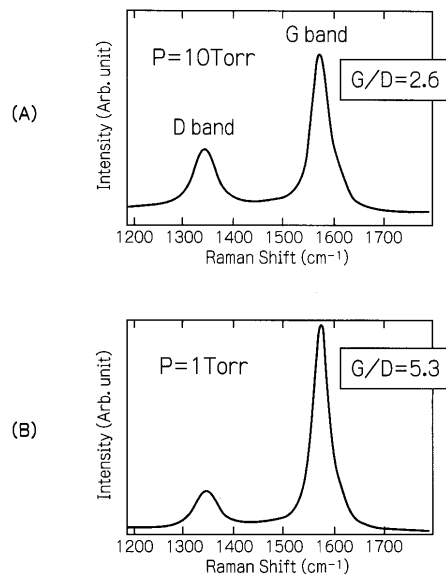
【図3】



【図4】

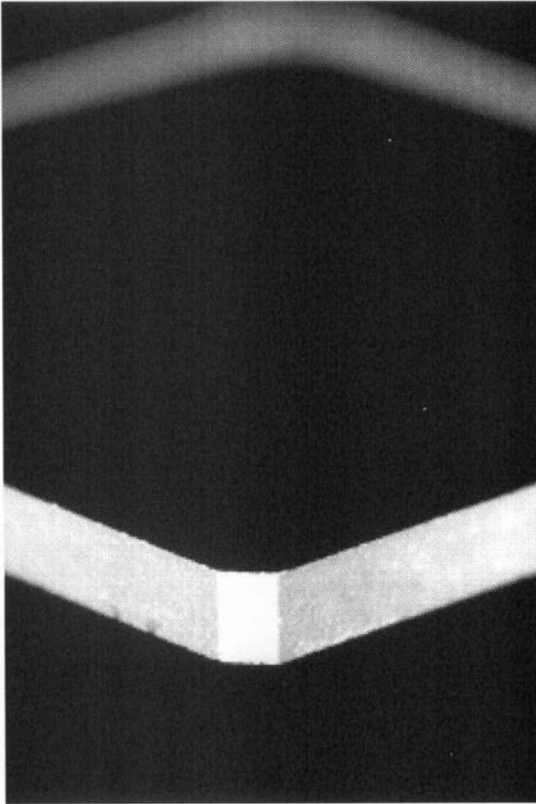


【図6】

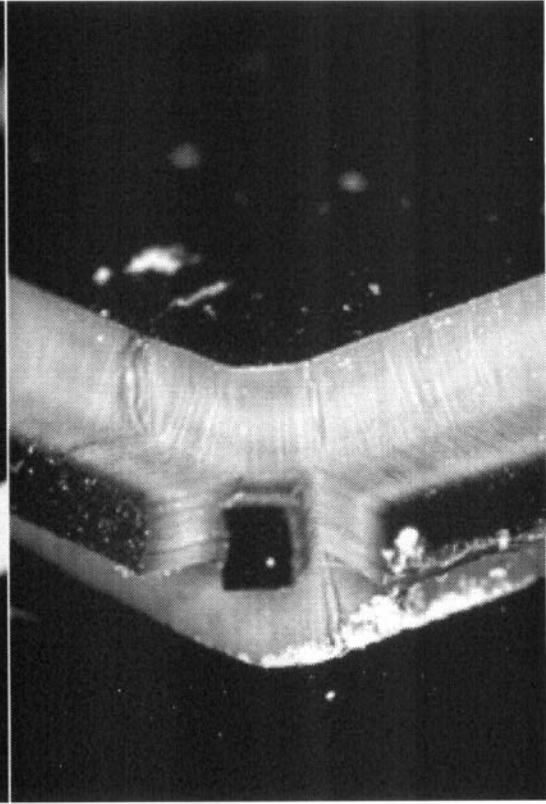


【 図 7 】

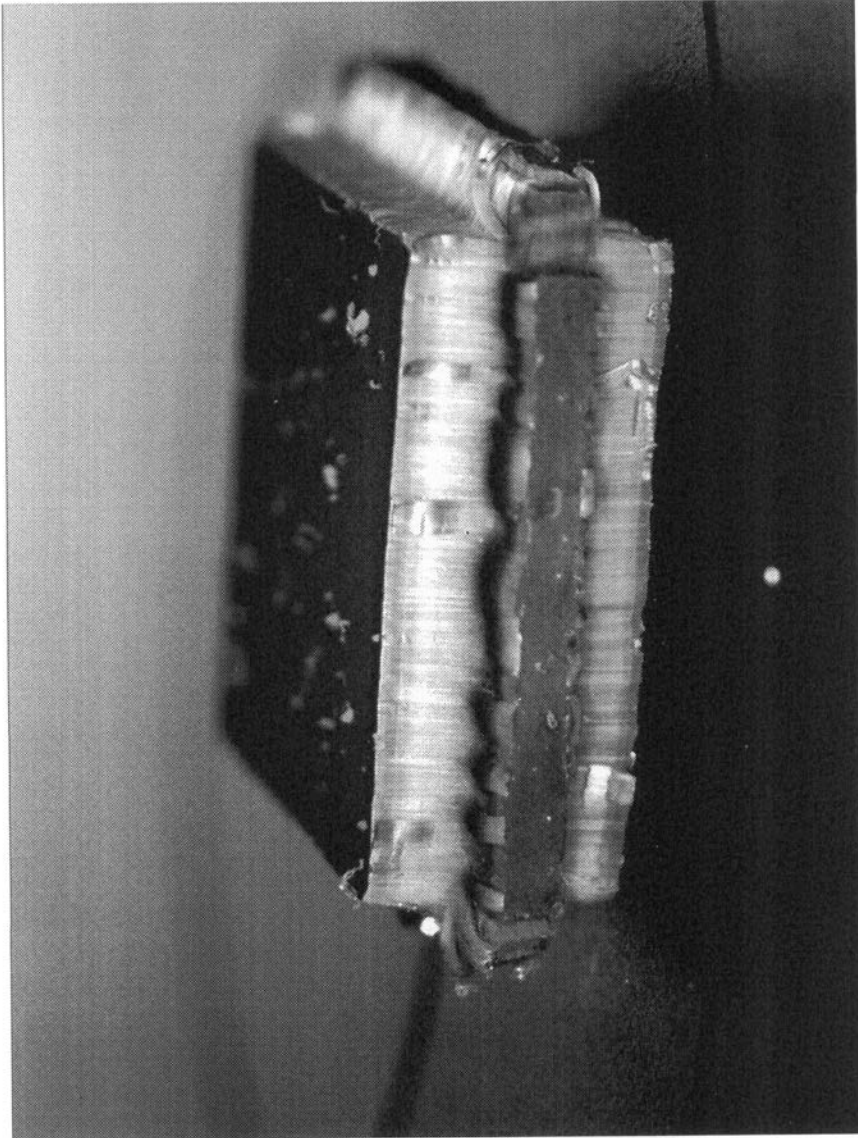
(A)



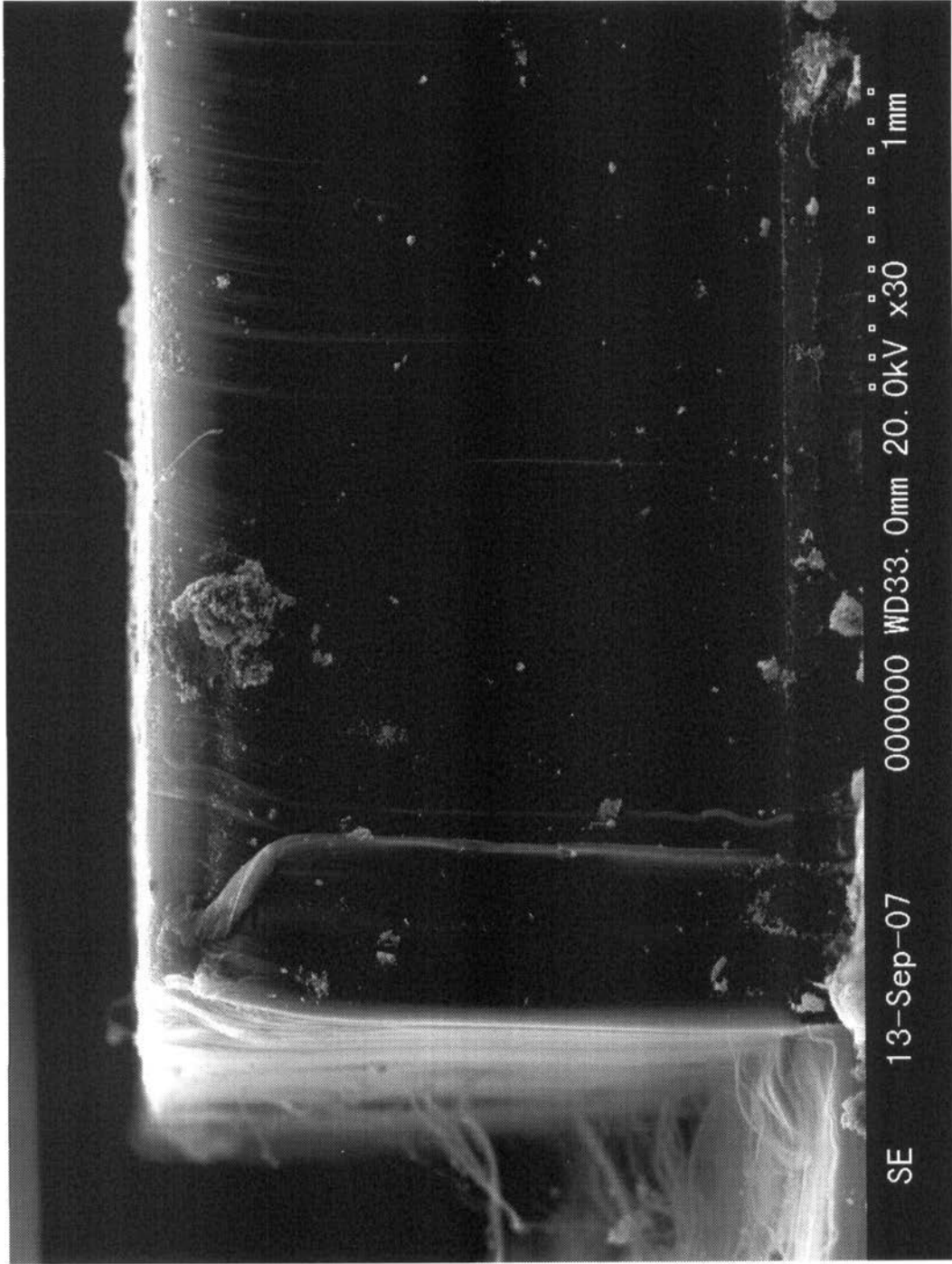
(B)



【 図 8 】



【 図 9 】



フロントページの続き

特許法第30条第1項適用 平成19年10月16日 Japan Society of Applied Physics主催の「the 34th International Symposium on Compound Semiconductors iscs2007」において文書をもって発表

(56)参考文献 特開2005-350308(JP,A)
特開2007-182352(JP,A)
国際公開第2005/102924(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C01B31/00-31/36
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)