

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4718742号

(P4718742)

(45) 発行日 平成23年7月6日 (2011.7.6)

(24) 登録日 平成23年4月8日 (2011.4.8)

(51) Int. Cl.	F I
CO 1 B 31/02 (2006.01)	C O 1 B 31/02 I O 1 F
C 2 3 C 16/26 (2006.01)	C 2 3 C 16/26
DO 1 F 9/133 (2006.01)	D O 1 F 9/133
B 3 2 B 18/00 (2006.01)	B 3 2 B 18/00 B

請求項の数 8 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2001-526462 (P2001-526462)	(73) 特許権者	599155763
(86) (22) 出願日	平成12年8月3日 (2000.8.3)		エレクトロファク、ファブリカツィオン
(65) 公表番号	特表2003-510462 (P2003-510462A)		エレクトロテクニチャー スパツィアラ
(43) 公表日	平成15年3月18日 (2003.3.18)		ルティクテル ゲゼルシャフト ミット
(86) 国際出願番号	PCT/AT2000/000213		ベシュレンクテル ハフツング
(87) 国際公開番号	W02001/023303		オーストリア国、クロステルノイブルク、
(87) 国際公開日	平成13年4月5日 (2001.4.5)		アウフェルトガッセ 37-39
審査請求日	平成19年6月26日 (2007.6.26)	(74) 代理人	100066692
(31) 優先権主張番号	A 1667/99		弁理士 浅村 皓
(32) 優先日	平成11年9月29日 (1999.9.29)	(74) 代理人	100072040
(33) 優先権主張国	オーストリア (AT)		弁理士 浅村 肇
		(74) 代理人	100102897
			弁理士 池田 幸弘
		(74) 代理人	100088926
			弁理士 長沼 暉夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 基材上にナノチューブ層を生成する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

表面に金属触媒を有する基材 (2) を反応室 (1) に加え、該反応室 (1) を炭素含有気体で置換し、基材 (2) を一定温度まで加熱することにより、炭素が気相から基材 (2) 上で分離し且つそこにナノチューブを形成する接触 CVD 法によって基材 (2) 上にナノチューブ層を生成する方法であって、基材 (2) を誘導加熱することを特徴とする、上記方法。

【請求項 2】

反応室 (1) 内に配置された金属または黒鉛のような電気伝導性材料のプレートによって構成されている基材取入れ口 (6) に基材 (2) を置き、この金属プレートの誘導加熱、場合によっては更に基材 (2) の金属断片の誘導加熱により基材 (2) を加熱する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

ナノチューブ層を備えるようになる表面に金属積層を有する基材 (2) を用いる、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

全体が金属または合金からなっている基材 (2) を用いる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

ガラス、セラミック、ケイ素、セルメット (C e r m e t)、炭素などの非金属材料からなっている基材 (2) を用い、反応室 (1) を炭素含有気体で置換する前に、ナノチュ

ーブ層を備えるようになる基材（２）の表面に金属含有触媒をコーティングする、請求項２に記載の方法。

【請求項６】

触媒としてフェロセンのような有機遷移金属錯体を用いる、請求項５に記載の方法。

【請求項７】

フェロセンをアセトン溶液に溶解し、このアセトン溶液をナノチューブ層を備えるようになる基材（２）の表面にコーティングする、請求項６に記載の方法。

【請求項８】

炭素含有気体としてアセチレンを用いる、請求項１－７のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

10

【０００１】

本発明は、基材を反応室に加え、上記反応室を炭素含有気体で置換し、基材を一定温度に加熱することによって、基材で炭素が気相から分離し、そこにナノチューブを形成する、接触ＣＶＤ法により基材上にナノチューブ層を生成する方法に関する。

【０００２】

炭素ナノチューブは、 sp^2 炭素から蜂の巣状に構成された円筒状管である。製造条件によって、SWNT（単一壁ナノチューブ；Single Wall Nanotubes）とMWNT（複数壁ナノチューブ）に区別される。ナノ管の孤立末端は、従来の合成条件下では六角形の黒鉛構造において正確に６個の五角形ユニットのビルトインによって形成されている半球によって閉じられている。このようなナノ構造体に対する科学のおよび産業上の関心は、優れた機械的および電気的特性によるものである。このような構造の大きさは nm （直径）／ μm （長さ）の範囲にあり、これらは特にマイクロエレクトロニクスの領域で技術的応用が期待されている。関連の専門文献を一瞥すれば、FED技術で供給される極めて高活性の炭素ナノチューブが流通していることが容易に分かる。

20

【０００３】

文献には炭素ナノチューブの製造について既に多数の報告があるが、放射技術（Emission technology）におけるナノチューブ層の関連産業での有用性の出現は、未だ熱い確かに最初に鍛造しようとする鉄であると思われる。ナノチューブの製造態様としては、 $1200^{\circ}C$ 高真空中でSiC－ウェーハの分解反応について約 $3000^{\circ}C$ の温度で起こるアーク放電法から、文献によれば、 $650^{\circ}C$ までの温度下限までのナノチューブの生成温度が可能であるＣＶＤ法にまでわたっている。総ての周知の製造法に当てはまる点は、触媒された σ 結合転位の概念であって、簡単に記述すれば、炭素ナノチューブの形成機構は目的のみから推測される考察であるものである。多数の実験により、遷移金属、およびランタニド類の数種類の元素もフラーレン／ナノチューブ合成における触媒活性であって、理想的な触媒／理想的な触媒組成物が場合によっては未だ用いられていないと思われるものが確認されている。

30

【０００４】

ある材料を技術的に応用できるようにするための更に重要な点は、健全な自動化可能な方法の技術であって、とりわけマイクロエレクトロニクスの場合に、高純度工程技術要件を十分に行わねばならない。ナノチューブ層は、通例は基材の表面上に炭素含有担体気体から炭素原子を析出することによって製造される。析出が起こるには、反応温度を $400-2000^{\circ}C$ の範囲にしなければならないが、具体的に選択される温度は基材材料並びに所定の炭素源によって影響を受ける。

40

【０００５】

これまでに知られている技術の状態に従って、基材の加熱のためにパン焼きがまに類似した反応室の全内部空間を加熱した。

【０００６】

この先行方法については、その上基材自身だけではなく他の総ての、反応室の内部にあるもの、特に反応室の内壁を加熱することにより、炭素を沈着させる。そのため、望ましくない反応室を汚す炭素沈着物が形成される。

50

【0007】

更に、基材とは異なる目的物の加熱に用いられるエネルギーは、この方法の効率を減少させる損失エネルギーであることは当然である。

【0008】

本発明の課題は、最初に引用した基材上にナノチューブ構造の製造法を示し、特に基材とは異なる物体上の望ましくない炭素層の形成をも回避し且つ明らかに少ない熱損失で働くことにより問題点を回避する方法である。

【0009】

本発明によれば、基材は誘導加熱される。それと同時に、基材のみを炭素原子の分離条件である温度にする。反応室の他の領域は総て室温のままでありあるいは基材に由来する熱放射によってごく僅かしか加熱されず、いずれにせよ加熱は反応室の他の領域上での炭素の沈着を可能にするには十分でない。

10

【0010】

大表面ナノチューブフィルムの析出に関連したCVD法であって、反応装置の所望且つ所定の表面でのみ、すなわち独占的に熱分解反応を行い、炭素析出を行う方法を初めて記載する。この方法により、穏和な析出条件下および特に注目されることであるが、反応装置の意図しない表面に気体状の炭素含有反応物の熱分解によって形成される厚く均一な炭素ナノチューブ層のデザイン、更にはマイクロエレクトロニクス、例えば、FED技術で応用される組合せ部材の製造の自動化が保証される。

20

【0011】

本発明の特に好ましい態様によれば、反応室内に配置された金属または黒鉛のような電気伝導性材料のプレートによって構成されている基材取入れ口に基材を置き、この金属プレートの誘導加熱、場合によっては更に基材の金属断片の誘導加熱により基材を加熱することができる。

【0012】

非金属基材は直接誘導加熱することはできないが、これは誘導加熱に必要な渦電流をデザインすることができないからである。それに反して、金属プレートは誘導加熱することができるので、反応室におけるこのような金属プレートの計画および基材上に非金属基材の配置により、基材上の金属プレートから熱の伝達による間接的にのみであるが、非金属基材により本発明による誘導加熱を行うこともできる。金属プレートは比較的小さな質量を示すようにすることにより、この加熱に少しのエネルギー量で十分であるようにすることができる。反応室の他成分はほとんど全く加熱されず、技術の状況においてそれに用いられる完全なエネルギーはなくなる。

30

【0013】

本発明の一態様によれば、ナノチューブ層を備えるようになる表面について金属積層を有する基材を用いることができる。

【0014】

基材表面で炭素を分離（し且つナノチューブを形成）するには、基材表面に金属触媒がなければならない。基材は金属積層を有しているので、触媒は既に基材表面上にあり、別工程で基材上にコーティングする必要はない。その上、この金属積層を直接誘導加熱する。

40

【0015】

これに関して、金属または合金のみからなる基材を用いることにすることができる。

【0016】

また、本発明では、ナノチューブ層の形成に要する金属触媒は、予め基材表面にある。更に、このような金属基材は直接誘導加熱することができるので、基材自身の中に誘導加熱に必要な渦電流を発生させることができる。これにより、金属基材を用いることによって、基材の収容のための上記金属プレートを非金属装置に変えることができる。

【0017】

本発明のもう一つの態様によれば、ガラス、セラミック、ケイ素、セルメット（Cermets）、炭素などの非金属材料からなっている基材を用い、反応室を炭素含有気体で置換

50

する前に、ナノチューブ層を備えるようになる基材の表面に金属含有触媒をコーティングすることができる。

【0018】

これにより、非金属基材上にナノチューブ層を成長させることも可能である。

【0019】

触媒としてフェロセンのような有機遷移金属錯体を用いるのが特に好都合であることが明らかになった。

【0020】

このような物質は、極めて容易な処置によって非金属基材の表面にコーティングし、炭素ナノチューブの成長をとりわけ正確に触媒することができる。

10

【0021】

これに関して、本発明の好ましい実施形態により、フェロセンをアセトン溶液に溶解し、このアセトン溶液をナノチューブ層を備えようとする基材表面にコーティングすることができる。

【0022】

溶媒の蒸発により、微結晶層として均一に分散した触媒が基材上に生じる。

【0023】

本発明のもう一つの態様では、炭素含有気体としてアセチレンを用いることができる。

【0024】

この気体は、とりわけ触媒としてのフェロセンとの結合において比較的速やかに得られる良好な結果、すなわち極めて均一なナノチューブ層を供給する分離工程を生じる。

20

【0025】

本発明のもう一つの課題は、ナノチューブ層の製造装置であって、内部に基材取入れ口を配置し、気体を取入れまたは排出することができる気体入口および気体出口がある反応室を含む装置である。報告しようとする装置は、ナノチューブ製造法の実施に適しており、反応室内部の基材とは異なる物体上に望ましくない炭素層が形成されるのも防止し、少ない熱損失で働くものである。

【0026】

本発明による装置は、交流電圧、好ましくは高周波交流電圧で衝撃を与えることができるコイルであって、その巻線は反応室の外側にあり且つ反応室を基材取入れ口の領域で取り巻いているものであることを特徴とする。

30

【0027】

この成分は構造的に極めて簡単に保持されており、極めて容易に既にある反応室をシステムアップすることができる。とりわけ、問題のコイルが、ナノチューブを形成する基材のみに照準を当てて加熱することによって、（上記で既に引用したように）反応室の基材とは異なる領域への炭素析出を効果的に防止する可能性を開く。

【0028】

本発明による装置の特に好ましい実施形態では、基材取入れ口を、電気伝導性材料、例えば、金属または黒鉛などのプレートによって形成することができる。

【0029】

構成上同様に極めて簡単な追加部材を用いて、この装置を非金属基材の使用に適するようにすることができる。これにより金属プレートは直接誘導加熱され、その時点で発生する熱エネルギーを非金属基材に伝達することによっても、基材の間接的誘導加熱が行われる。

40

【0030】

本発明を、唯一の図面である図1に関して説明する。図1は、基材上における本発明によるナノチューブ層の製造装置の好ましい実施形態を模式的に示している。

【0031】

図において、1は反応室を指し、この中で基材2上での本発明によるナノチューブ層の製造法が行われる。この方法は、原理的には周知のCVD法の技術の状態であって、基材2

50

を反応室1に入れた後、反応室1を炭素含有気体で置換し、基材2を、炭素が気相から基材2に沈着し、ナノチューブが形成される温度に加熱する。

【0032】

具体的に用いられる温度は、基材2の材料、並びに炭素含有気体の種類によって変化する。炭素含有気体の選択並びに温度の選択は本発明に本質的なものではなく、これに対して技術の現状で周知の規則に従ってCVD技術の領域におけるそれぞれの専門家が実施することができる。本発明による方法により、総ての炭素含有気体、および有機化合物（炭素分量の高い種々の溶媒）であって必須の熱分解温度より低い温度で気体状態を保持することができるものを使用することができる。選択した炭素含有気体によっては、析出温度は必然的に400-2000℃の範囲とすることができる。

10

【0033】

図1に表した反応室1は、垂直に伸びている石英管からなり、前面は金属フランジ3で気密に密封されている。この金属フランジ3には、気体入り口4と気体出口5とがはめ込まれており、反応室1のこれらを介して気体を供給したり拔出することができる。反応室1の内部には、基材取入れ口6が平らなプレートの形状で配置されており、その上に基材2を載せるのである。Pは圧力調節装置を表し、これにより反応室1内の圧力が調節される。参照符号Rはポンプを表し、これにより反応室1中に気流を発生させることができ、通常の条件下では揮発性の少ない物質を炭素源として用いるべきである。気体配管8の内部には、更に気体精製装置Cが配置されている。

20

【0034】

本発明による装置の本質的な部分はコイル7であり、その巻線は反応室1の外側にあり、反応室1を基材取入れ口6の範囲で取り巻いている。このコイル7は交流電圧源8と連結可能であり、これによりコイルは基材取入れ口6と基材2の範囲においてこれらの両部分を通する交流磁界を構築する。

【0035】

交流磁界の構築は、本発明による基材の加熱法の前提条件であり、本発明により、すなわち誘導的に生じる。これは、基材2自身、基材取入れ口6、またはこれらの部分の両方における交流磁界によって渦電圧が誘導され、基材2、基材取入れ口6、または両方の部分の内部で渦電流がデザインされる。この渦電流が、基材2、基材取入れ口6、または両方の部分に熱を発生させることによって、基材2がナノチューブの析出に不可欠な温度に加熱される。

30

【0036】

誘導加熱の効果は、交流磁界の周波数が高くなればなるほど高く、誘導電圧の大きさ（および電圧によって生じる（加熱）電流の大きさ）は交流磁界の周波数に直接比例している。従って、交流電圧源8は好ましくは1kHzより大きい周波数を生じる高周波電圧源である。

【0037】

基材2のみ、基材取入れ口6のみ、または両部分で渦電流を誘導することができるかどうかは、これらの部品の電気特性によっている。ナノチューブは、金属基材上にも非金属基材上にも析出することができるので、基材は伝導性でも非伝導性でもあることができる。金属基材2またはそれ自体は非金属性ではあるが金属積層を与える基材を用い、この基材2自身またはその金属積層に渦電流を生じさせることによって、基材2を直接誘導加熱することができる。また、基材取入れ口6の材料は任意に選択することができ、とりわけこれはセラミックなどのような非金属から形成することもできる。金属基材から形成するための材料としては、純金属の基材も合金の基材も考えられ、Fe、Co、Ni、Cr、Mo、Cu、Ru、Rh、Pd、Ptを挙げることができる。

40

【0038】

これに反して、ガラス、セラミック、ケイ素、セルメット（Cermets）、炭素などの非金属性基材2は、例えば金属または黒鉛のような電気伝導性材料からなるプレートを介して基材取入れ口6を誘導加熱し、基材2を電気伝導性プレート上に載せることによって

50

、間接的にのみ誘導加熱することができる。コイル7から構成されている交流磁界は、更にプレートの内部に渦電流を生じ、それによって生じる熱は基材2に伝達される。

【0039】

金属基材2または金属を積層した非金属基材を用いる場合には、金属基材取入れ口6を当然のことながら同様に用いることができ、基材取入れ口6も基材2の金属切片も直接誘導加熱される。

【0040】

実際に用いられる基材2および実際に用いられる炭素含有気体に必要な温度の調節には、図1においてTCで示される温度調節であって、これにより実際の基材温度を測定し、この温度によって交流電圧源8を装着している。この装着は、例えば電圧源8の裸のスイッチまたは遮断器（二点調節指標（Zweipunkt-Regel-Charakteristik））または電圧源8のパラメーター（電圧および／または周波数）の連続的変動にあることができる。

10

【0041】

適当な金属含有触媒中で基材表面上にあるときには、炭素含有気体から基材表面への炭素の析出を起こすことができるという事実由来し、非金属基材2の使用中に本発明による方法の実施の場合には、反応室1を炭素含有気体で置換する前にナノチューブ層を備えようとする基材の表面にこのような金属含有触媒をコーティングする。このような金属含有触媒は、例えばフェロセンのようなメタロセンおよび有機遷移金属錯体であることができる。

20

【0042】

触媒コーティングの可能な形態は、多孔性表面を有する基材に濃厚な金属錯体溶液での同じものを装填することによる浸漬である。浸漬条件（溶媒、温度、濃度）は、それぞれの金属錯体の化学特性によって調整される。多孔性表面は、簡単な腐蝕技術（例えば、酸の作用、基材の陽極酸化）によって保持することができる。

【0043】

本発明に本質的なことは、（既に検討されているように）CVD法の正確な全体の進行ではなく、基材の加熱の方式および方法のみである。従って、基材2の前処理の方式および方法は、反応室1の清浄化気体による予備的置換、最後に基材2の冷却など、これに関して自体公知の方法によって任意に選択することができる。

30

【0044】

本発明はどれか一つの方法に限定されることなく、ガラス基材上にナノチューブ層を発生させるため実際に行われている工程法の全体の進行を最終的に記載するものであり、この進行は本発明による基材2の誘導加熱を含んでいた。反応室1は、本発明では長さが80cmおよび直径が8cmの石英管によって構成されており、両前面は、気体入口4および気体出口5を備えた金属キャップ3によって閉じられた。ナノチューブ層を析出した基材2は、大きさが4cm x 2cm x 0.125cmのPYREX（登録商標）ーガラス（＝ホウケイ酸ガラス）であった。このプレートは鋼玉砂でざらざらにすることにより、触媒として用いられるフェロセンがガラスプレート上で一層良好に分配されるようにすることができる。

40

【0045】

フェロセンをアセトンに溶解し、数滴の飽和アセトン溶液を基材表面に加えた。アセトンを徐々に蒸発させ、基材表面上に微結晶状フェロセン層を形成させた。次に、この方法で前処理したPYREX（登録商標）ー基材2を反応室1の内部にあり且つモリブデンからなる基材取入れ口6に置き、反応室1を15分間窒素置換した。その後、炭素含有担体気体としてのアセチレンを反応室1に導入し、これも同様に反応室1をこの担体気体で置換することによって行った。アセチレンー気流は、その自伝で約15sccm／分の流速であった。次いで、基材2をできるだけ速やかに650℃に加熱し、0.65mAの電流で2kVの交流電圧を用いるコイル7の衝撃による誘導的手段で行った発明に相当した。

【0046】

50

数秒間の後、この触媒の部分的昇華により、基材上にフェロセン蒸気が形成した。フェロセン蒸気はアセチレン気流により基材表面に徐々に戻され、そこで分解し、炭素ナノチューブの成長が開始した。ナノチューブ成長の開始は、基材表面に均質な黒色層の形成で識別される。検討した工程条件（アセチレンによる置換および基材の650℃への加熱）を40分間保持した後、ナノチューブ層を備えた基材を窒素気流によって室温にて冷却した。

【0047】

走査型電子顕微鏡（SEM）により、上記の方法で得た炭素ナノチューブを検討した。これにより、マイクロメートルの範囲の単離されて真直なナノチューブ束、並びに長さが数百マイクロメートルの曲がった単独のナノチューブが見いだされた。単独のナノチューブもナノチューブ束も、それらの先端に鉄粒子を有する。単独のナノチューブの中程度の直径は約130nmであり、これは文献に報告されている直径と比較してかなり大きく、検討した条件下でガラス基材にコーティングした鉄粒子の大きさで説明される。

【図面の簡単な説明】

【図1】 基材上における本発明によるナノチューブ層の製造装置の好ましい実施形態を模式的に示している。

【図1】

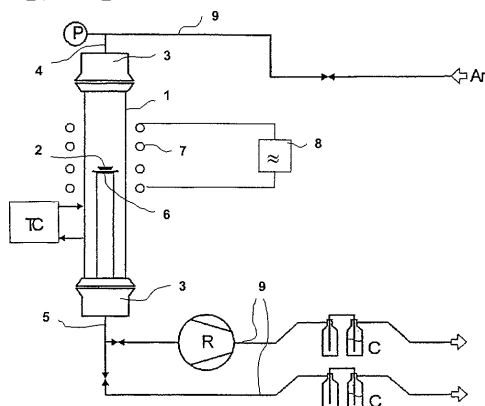


Fig. 1

フロントページの続き

(72)発明者 マオスナー、クラウド
オーストリア国 ウィーン、ヴェイリンガーガッセ 39/3/40

審査官 吉田 直裕

(56)参考文献 特開平10-012364 (JP, A)
特開平07-011520 (JP, A)
特開平11-116218 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C01B 31/02
C23C 16/00-16/56
Science Direct
JSTPlus(JDreamII)
Science Citation Index Expanded(Web of Science)