

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3973662号

(P3973662)

(45) 発行日 平成19年9月12日(2007.9.12)

(24) 登録日 平成19年6月22日(2007.6.22)

(51) Int. Cl.

C O 1 B 31/02 (2006.01)

F I

C O 1 B 31/02 1 O 1 F

請求項の数 7 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2004-570174 (P2004-570174)	(73) 特許権者	000005223
(86) (22) 出願日	平成15年3月31日(2003.3.31)		富士通株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2003/004123		神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
(87) 国際公開番号	W02004/087570		1号
(87) 国際公開日	平成16年10月14日(2004.10.14)	(74) 代理人	100077517
審査請求日	平成17年3月30日(2005.3.30)		弁理士 石田 敬
前置審査		(74) 代理人	100092624
			弁理士 鶴田 準一
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100082898
			弁理士 西山 雅也
		(74) 代理人	100081330
			弁理士 樋口 外治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブ製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

炭素源の化合物を含む反応ガスを使用する化学気相成長法により基材上にカーボンナノチューブを成長させるカーボンナノチューブの製造方法であって、炭素源の化合物として、炭素骨格を有し、且つ、カーボンナノチューブ成長時に析出するカーボン不純物を除去するのに有効な官能基としてSO₃基又はSO₄基を有する化合物を使用するカーボンナノチューブ製造方法。

【請求項2】

前記炭素源の化合物がフラレンである、請求項1記載のカーボンナノチューブ製造方法。

【請求項3】

前記炭素源の化合物が脂肪族炭化水素である、請求項1記載のカーボンナノチューブ製造方法。

【請求項4】

前記脂肪族炭化水素がメタン、アセチレン、エタン、プロパン又はブタンである、請求項3記載のカーボンナノチューブ製造方法。

【請求項5】

前記炭素源の化合物が環式炭化水素である、請求項1記載のカーボンナノチューブ製造方法。

【請求項6】

10

20

前記環式炭化水素が6員環を有する、請求項5記載のカーボンナノチューブ製造方法。

【請求項7】

前記環式炭化水素の6員環がベンゼン環である、請求項6記載のカーボンナノチューブ製造方法。

【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に関する。より詳しく言えば、本発明は、カーボン不純物を残すことなくCVD法により基材上にカーボンナノチューブを成長させることができるカーボンナノチューブの製造方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

カーボンナノチューブの製造方法としては、アーク放電法、レーザアブレーション法、熱CVD法、プラズマCVD法などが知られている。アーク放電法、レーザアブレーション法によるカーボンナノチューブには、グラフェンシートが一層のみの単層カーボンナノチューブ(SWNT: Single Wall Nanotube)と、複数のグラフェンシートからなる多層カーボンナノチューブ(MWNT: Multi Wall Nanotube)が存在する。一般に、熱CVD法とプラズマCVD法ではMWNTが製造できる。SWNTにおいては、炭素原子どうしがsp²結合と呼ばれる強い結合で6員環状に組み上げられたグラフェンシート1枚が筒状に巻かれた構造をしていて、チューブ先端は5員環を含むいくつかの6員環で閉じられている。

20

【0003】

Nature 358, 220(1992)には、カーボンナノチューブを大量に合成する方法が提案されている。この文献の方法により製造された生成物には、カーボンナノチューブのほかに黒鉛状物質やアモルファスカーボン等のカーボン不純物が大量に残留しているため、カーボンナノチューブを分離精製する必要がある。しかし、カーボン不純物は凝集しやすい物質であるため完全に分離することは困難であった。

【0004】

特開平8-231210号公報、特開2000-290008号公報、特表2002-515847号公報等でカーボンナノチューブの精製方法が示されているが、いずれもカーボンナノチューブの製造後の後処理であり、直接基板上に製造されるカーボンナノチューブには適用できない。

30

【0005】

S.Maruyama et al., Low-Temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol, Chemical Physics Letters 360 (2002) 229-234には、カーボンナノチューブ成長の炭素源としてエタノール、メタノールなどのアルコールを使用することが記載されている。アルコールが分解したときに生じるOHラジカルの働きによりアモルファスカーボンが効果的に除去され、高純度のカーボンナノチューブの成長が可能になったと述べられている。

【0006】

40

特開2000-86218号公報には、ベンゼンやトルエン等の芳香族炭化水素、又はナフサや軽油等の脂肪族炭化水素を、シアヌル酸などの熱分解促進剤の存在下で熱分解することによりカーボンナノチューブを製造する方法が記載されている。

【0007】

【特許文献1】特開平8-231210号公報

【特許文献2】特開2000-290008号公報

【特許文献3】特表2002-515847号公報

【特許文献4】特開2000-86218号公報

【非特許文献1】Nature 358, 220(1992)

【非特許文献2】S.Maruyama et al., Low-Temperature synthesis of high-purity sing

50

le-walled carbon nanotubes from alcohol, Chemical Physics Letters 360 (2002) 229-234

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、カーボン不純物を残すことなくCVD法により基材上にカーボンナノチューブを成長させることができるカーボンナノチューブの製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明のカーボンナノチューブ製造方法は、炭素源の化合物を含む反応ガスを使用する化学気相成長(CVD)法により基材上にカーボンナノチューブを成長させるカーボンナノチューブの製造方法であって、炭素源の化合物として、炭素骨格を有し、且つ、カーボンナノチューブ成長時に析出するカーボン不純物を除去するのに有効な官能基としてS₃O₃基又はS₃O₄基を有する化合物を使用するカーボンナノチューブ製造方法である。

【0010】

好ましくは、炭素源の化合物は前記官能基を持つフラレンである。

フラレンが持つことができる好ましい官能基は、水素原子、OH基、NO₂基、NO₃基、S₃O₃基、S₃O₄基、NH₂基、NH₃基、NH₄基、又はハロゲン原子である。

【0011】

炭素源化合物は、炭化水素でもよい。炭化水素は、メタン、アセチレン、エタン、プロパン及びブタンなどの脂肪族炭化水素、あるいはベンゼンのような芳香族環(6員環)を有する環式炭化水素でよい。

本発明においては、前記官能基を有する2種以上の炭素源化合物の混合物を使用することも可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明のカーボンナノチューブ製造方法は、炭素源の化合物を含む反応ガスを使用する化学気相成長(CVD)法により基材上にカーボンナノチューブを成長させるカーボンナノチューブの製造方法である。本発明における特徴は、炭素源の化合物として、炭素骨格を有し、且つ、カーボンナノチューブ成長時に析出するカーボン不純物を除去するのに有効な官能基を有する化合物を使用することである。

【0013】

本発明における炭素骨格を有する化合物の代表例は、5員環炭素構造と6員環炭素構造の両方を含む炭素構造体のフラレン、あるいは、少なくとも1つの炭素原子とそれに結合する水素から基本的に構成された化合物であって、炭素数が2以上の場合炭素原子が線状又は環状に連なる構造を有する脂肪族又は環式の炭化水素である。フラレンを用いると、フラレンの直径及び炭素配列に従ってカーボンナノチューブを成長させることができる。また、環式炭化水素、特にカーボンナノチューブのグラフェンシートを構成する6員環と同様の環構造を含むベンゼンなどを使用するのも、カーボンナノチューブの成長にとって有利である。本発明においては、通常のようにメタン、アセチレン、エタン、プロパン、ブタンなどの脂肪族化合物を炭素源として使用することも可能である。複数種の炭素源化合物の混合物の使用も可能である。

【0014】

本発明で使用する炭素源化合物は、カーボンナノチューブ成長時に析出する黒鉛状物質やアモルファスカーボン等のカーボン不純物を除去するのに有効な官能基を少なくとも一つ有する必要がある。官能基としては、S₃O₃基、S₃O₄基を使用することができる。

【0015】

CVD法でのカーボンナノチューブ成長の際に析出するカーボン不純物は、カーボンナノチューブに比べて反応性が高く、カーボンナノチューブの成長条件下で炭素源化合物に

10

20

30

40

50

含まれる官能基と反応して蒸気圧の高い化合物を生成し、この生成物がガス化されることでカーボン不純物が除去される。これにより、CVD法でのカーボンナノチューブの成長を、カーボン不純物を同時に除去しながら行うことができる。

【0016】

官能基を持つフラーレン、言い換えれば官能基で化学修飾されたフラーレンは、商業的に容易に入手可能である。官能基を持つ炭化水素も、商業的に容易に入手可能であり、あるいはそれらを合成することも可能である。

【0017】

本発明では官能基を持つ炭素化合物を炭素源として使用してはいるが、CVD法によるカーボンナノチューブの成長メカニズム自体は、官能基のない通常の炭素源を用いた場合の成長メカニズムと基本的に同じと考えられる。すなわち、基材上に配置した触媒金属の作用により、炭素源化合物から供給された炭素が6員環のグラフェンシートで形成されるチューブとして成長する。このとき、基材上などに析出する傾向のあるアモルファスカーボン等の炭素不純物は、上述のとおり官能基の作用によりガス化されることで除去され、清浄なカーボンナノチューブが得られる。

10

【0018】

本発明においてより好ましい炭素源化合物はフラーレンである。フラーレンには、フラーレン分子を構成する60、84、240などの炭素原子数に応じて様々な直径のものがあり、その直径に応じて成長するカーボンナノチューブの直径を都合よく制御することができる。例えば、炭素数60のフラーレンの直径は約0.7nmであり、これを核として

20

【0019】

更に、フラーレンは5員環炭素構造と6員環炭素構造の両方を含む炭素構造体であり、5員環構造は6員環構造よりもエネルギー的に安定性が低いので、カーボンナノチューブの成長反応の条件では5員環炭素構造が切れ、フラーレンの底部が全て6員環構造となった段階で半球状の核を触媒金属層上に形成する。このような核に基づいてカーボンナノチューブを形成すると、アームチェア型のカイラリティーのナノチューブが得られる。このように、フラーレンを用いることで成長するカーボンナノチューブのカイラリティーの制御が容易になる。

【0020】

また、フラーレンは常温では固体であり、高温で昇華して容易に気体となる。そのため、常温で気体であるメタン、アセチレンなどや、常温で液体であるメタノール、エタノールなどに比べ、取り扱いが容易である。

30

【0021】

使用する炭素源化合物の種類にかかわらず、CVD法によるカーボンナノチューブの製造では触媒金属が使用される。触媒金属としては、Fe、Co、Ni、Pdなどの遷移金属、あるいはそれらの2種以上の合金が使用される。触媒金属は、カーボンナノチューブの成長前に成長基材上に連続層として配置することができ、あるいは多数の微粒子として配置することもできる。

【0022】

触媒金属は、官能基を備えた炭素源化合物の分子中に含ませることも可能である。この場合、成長基材上に触媒金属を配置することは必ずしも必要ではない。触媒金属と官能基の両方を有する炭素源化合物の一例として、官能基で修飾されたフェロセンなどの錯体を挙げることができる。そのような錯体で化学修飾されたフラーレン、あるいは官能基と触媒金属のそれぞれで化学修飾されたフラーレンを用いることも可能である。

40

【0023】

本発明によりカーボンナノチューブを成長させる基材は、シリコンやガリウムヒ素(GaAs)などの半導体の基材、又は石英やアルミナなどの無機材料の基材でよい。

【0024】

また、本発明のカーボンナノチューブ製造方法で利用するCVD法は、熱CVD法でも

50

プラズマCVD法でもよい。

【実施例】

【0025】

次に、実施例を参照して本発明を更に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

【0026】

参考例1

官能基を持つ炭素源化合物として、OH基で化学修飾したC60フラーレン(C60(OH)₁₂)を使用する。C60(OH)₁₂を昇華させる(もしくは溶媒へ分散後、煮沸にて蒸気化してもよい)。図1Aに示したように、昇華したC60(OH)₁₂フラーレン10を、蒸着したNiにより表面に触媒層14を形成したシリコン基板12を設置した熱CVDチャンバー(図示せず)内に導入する。チャンバー内を1kPaで600に加熱することで、C60(OH)₁₂をNi触媒と反応させ、ニッケルカーバイドを生成させる。続いて、更にC60(OH)₁₂を供給して、図1Bに示したようにカーボンナノチューブ16を成長させる(簡単にするため、図1BにC60(OH)₁₂フラーレンは図示しない)。この際に析出するアモルファスカーボンなどのカーボン不純物18はナノチューブ16に比べると反応性が高く、そのためC60(OH)₁₂を化学修飾しているOH基と反応して揮発性の化合物20(図2A)を生成し、未反応のC60(OH)₁₂(図示せず)と一緒にチャンバー外へ排出される。このようにして、不純物に汚染されていない高品質のカーボンナノチューブ16が得られる(図2B)。

10

20

【0027】

参考例2

ベンゼン環を含むポルフィン環の中心にFeを含んだ鉄ポルフィリンを使用し、熱CVD法によりカーボンナノチューブを成長させる。シリコン基板(もしくは表面に自然酸化膜のあるシリコン基板でもよい)を入れたチャンバー内に鉄ポルフィリンを導入し、チャンバー内を1kPaで500に加熱することで鉄ポルフィリンを分解し、Feを触媒として基板上にカーボンナノチューブを成長させる。その際に析出するカーボン不純物は、鉄ポルフィリンに含まれる水素の作用で除去され、清浄なカーボンナノチューブが得られる。

【0028】

実施例3

ベンゼンスルホン酸一水和物C₆H₅SO₃H・H₂Oを使用し、熱CVD法によりカーボンナノチューブを成長させる。Niを蒸着したシリコン基板(もしくは表面の自然酸化膜上にNiを蒸着したシリコン基板でもよい)を入れたチャンバー内にベンゼンスルホン酸一水和物を導入し、チャンバー内を700Paで700に加熱することでベンゼンスルホン酸一水和物を分解し、Niを触媒として基板上にカーボンナノチューブを成長させる。その際に析出するカーボン不純物は、ベンゼンスルホン酸のSO₃Hにより除去され、清浄なカーボンナノチューブが得られる。

30

【産業上の利用可能性】

【0030】

本発明によれば、カーボン不純物を残すことなくCVD法により基材上にカーボンナノチューブを成長させることができる。これにより、不純物の存在に敏感な半導体デバイスなどへのカーボンナノチューブの利用を大いに促進することができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0031】

【図1A】実施例1で説明する本発明によるカーボンナノチューブの製造工程を示す図である。

【図1B】実施例1で説明する本発明によるカーボンナノチューブの製造工程を示す図である。

【図2A】実施例1で説明する本発明によるカーボンナノチューブの製造工程を示す図で

50

ある。

【図2B】実施例1で説明する本発明によるカーボンナノチューブの製造工程を示す図である。

【符号の説明】

【0032】

- 10 フラーレン
- 12 シリコン基板
- 14 触媒層
- 16 カーボンナノチューブ
- 18 カーボン不純物

Fig.1A

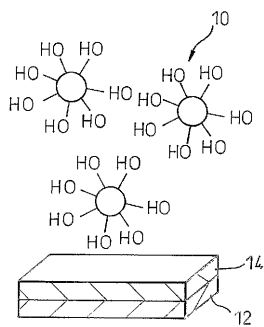


Fig.2A

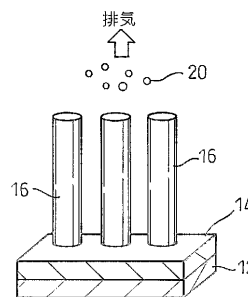


Fig.1B

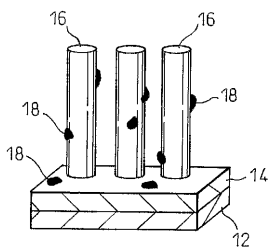
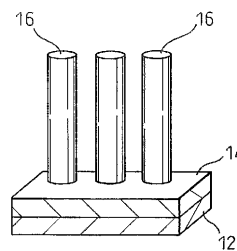


Fig.2B



フロントページの続き

(72)発明者 川端 章夫

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内

審査官 吉田 直裕

(56)参考文献 特開2003-146635(JP,A)

特開平09-228160(JP,A)

特開平09-031757(JP,A)

Shigeo Maruyama et al., Low-temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol, CHEM. PHY. LETT., 2002年, Vol.360, p.229-234

L.P. BIRÓ et al., Growth of nanotubes by fullerene decomposition in presence of transition metals, CHEM. PHY. LETT., 日本, 1999年, Vol.306, P.155-162

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 31/02

JSTPlus(JDream2)

Science Direct