

(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2014-1111

(P2014-1111A)

(43) 公開日 平成26年1月9日(2014.1.9)

(51) Int.Cl.
C01B 31/02 (2006.01)

F I
C O 1 B 31/02 1 O 1 F

テーマコード (参考)
4 G 1 4 6

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2012-138437 (P2012-138437)
(22) 出願日 平成24年6月20日 (2012.6.20)

(71) 出願人 000004226
日本電信電話株式会社
東京都千代田区大手町二丁目3番1号
(74) 代理人 100064621
弁理士 山川 政樹
(74) 代理人 100098394
弁理士 山川 茂樹
(74) 代理人 100153006
弁理士 小池 勇三
(72) 発明者 鈴木 哲
東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日
本電信電話株式会社内
(72) 発明者 古川 一暁
東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日
本電信電話株式会社内

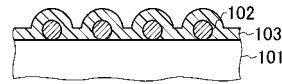
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブの形成方法

(57) 【要約】

【課題】触媒物質を用いたカーボンナノチューブの形成が、コストが低減された状態で行えるようにする。

【解決手段】基板101の上に、カーボンナノチューブ成長触媒として機能する触媒物質からなる微粒子102を配置し、微粒子102が配置された基板101の上に有機樹脂を塗布して塗布膜103を形成した後、塗布膜103を形成した基板101を不活性な雰囲気中で加熱して微粒子102よりカーボンナノチューブを成長させる。



【選択図】 図1B

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

カーボンナノチューブ成長触媒として機能する触媒物質からなる微粒子を基板の上に配置する第 1 工程と、

前記微粒子が配置された前記基板の上に有機樹脂を塗布して塗布膜を形成する第 2 工程と、

前記塗布膜を形成した前記基板を不活性な雰囲気中で加熱して前記微粒子よりカーボンナノチューブを成長させる第 3 工程と

を少なくとも備えることを特徴とするカーボンナノチューブの形成方法。

【請求項 2】

請求項 1 記載のカーボンのチューブの形成方法において、

前記有機樹脂はポリマーであることを特徴とするカーボンナノチューブの形成方法。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 記載のカーボンナノチューブの形成方法において、

前記有機樹脂を構成する炭素以外の元素が前記カーボンナノチューブにドーピングされていることを特徴とするカーボンナノチューブの形成方法。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のカーボンナノチューブの形成方法において、

前記触媒物質は、触媒金属であることを特徴とするカーボンナノチューブの形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、基板の上に触媒物質を用いてカーボンナノチューブを形成するカーボンナノチューブ形成方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、ナノメートルオーダーの微細な直径を有し、炭素原子から構成される単層あるいは数層の円筒形状の構造体であるカーボンナノチューブが、注目されている。よく知られているように、カーボンナノチューブは、電気的および機械的に優れた性質を有しており、化学的にも安定である。このため、カーボンナノチューブには、微細な電界効果トランジスタや単電子トランジスタ、また量子ビットのチャンネル、あるいは配線材料としての応用などが期待されている。

【0003】

カーボンナノチューブを基板上に直接形成する場合、熱化学気相成長 (CVD) 法が一般に用いられている。熱 CVD 法による単層カーボンナノチューブの成長は一般に以下のように行われる。はじめに、数 nm 径の触媒物質の微粒子を SiO₂ 基板などの上に担持した構造を形成する。触媒物質の材料としては、Fe, Co, Ni などの遷移金属が高収量の成長に有効であることが知られている。例えば、基板上にこれらの遷移金属などを薄く蒸着した後、電気炉内で数百 から千 に加熱することにより、金属が凝集し基板上に数 nm 径の微粒子を形成する。この微粒子担持基板を数百 から千 に保ち、更にメタンなどの炭素を含むガスを電気炉内に流す。熱および微粒子表面の有する触媒作用により分解したガス分子中の炭素が、微粒子を種にしてカーボンナノチューブとして成長する。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0004】

【非特許文献 1】Mukul Kumar and Yoshinori Ando, "Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production", Journal of Nanoscience and Nanotechnology, vol.10, pp.3739-3758, 2010.

【非特許文献 2】Satoru Suzuki, Hiroki Hibino, "Characterization of doped single-wall carbon nanotubes by Raman spectroscopy", Carbon, vpl.49, pp.2264-2272, 2011

10

20

30

40

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ところで、上述したような熱CVD法では、一般に原料としてメタン、エチレン、アセチレンなどの炭化水素ガスや、メタノールおよびエタノールなどの有機溶媒を気化して得られたガスが用いられる（非特許文献1）。また、炭素の他に窒素やホウ素を含む物質のガスを原料として用いると窒素やホウ素が混入し、キャリアがドーブされたナノチューブを形成できる（非特許文献2）。

【0006】

しかしながら、このようなカーボンナノチューブの形成では、ガスを流すための配管やガスの流量制御器が必要となる。また一般に、上述した原料は、可燃性があり、取り扱いに注意が必要となる。また、原料ガスはH₂を含むキャリアガスに混入させた状態で熱CVD装置内に搬送されることが多いが、H₂もまた可燃性の物質である。このため、熱CVD装置には、原料の発火などを防ぐためのインターロックシステムや、ガスの漏洩を検知する検出器、排気ガスが直接環境に放出されないようにする機構の設置などが一般に必要なとなる。これらの機器・設備は、熱CVD装置の設置コストを大幅に引き上げることになる。このように、基板上のカーボンナノチューブ成長に用いられている熱CVD法には、ガス配管や流量制御器、安全対策機構の敷設に大きなコストがかかるという問題があった。

【0007】

本発明は、以上のような問題点を解消するためになされたものであり、触媒物質を用いたカーボンナノチューブの形成が、コストが低減された状態で行えるようにすることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明に係るカーボンナノチューブの形成方法は、カーボンナノチューブ成長触媒として機能する触媒物質からなる微粒子を基板の上に配置する第1工程と、微粒子が配置された基板の上に有機樹脂を塗布して塗布膜を形成する第2工程と、塗布膜を形成した基板を不活性な雰囲気中で加熱して微粒子よりカーボンナノチューブを成長させる第3工程とを少なくとも備える。

【0009】

上記カーボンのチューブの形成方法において、有機樹脂はポリマーであればよい。

【0010】

上記カーボンナノチューブの形成方法において、有機樹脂を構成する炭素以外の元素を、カーボンナノチューブにドーブするようにしてもよい。なお、触媒物質は、Fe、Co、Niなどの遷移金属からなる触媒金属であればよい。

【発明の効果】

【0011】

以上説明したことにより、本発明によれば、触媒物質を用いたカーボンナノチューブの形成が、コストが低減された状態で行えるようになるという優れた効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1A】図1Aは、本発明の実施の形態におけるカーボンナノチューブの形成方法を説明する各工程における状態を模式的に示す断面図である。

【図1B】図1Bは、本発明の実施の形態におけるカーボンナノチューブの形成方法を説明する各工程における状態を模式的に示す断面図である。

【図1C】図1Cは、本発明の実施の形態におけるカーボンナノチューブの形成方法を説明する各工程における状態を模式的に示す断面図である。

【図2】図2は、実施例1におけるカーボンナノチューブ形成面を励起波長532nmの

10

20

30

40

50

レーザー光を用いてラマン分光測定した結果を示す特性図である。

【図3】図3は、実施例2で形成されたカーボンナノチューブの状態を走査電子顕微鏡により観察した結果を示す写真である。

【図4】図4は、実施例2におけるカーボンナノチューブ形成面を励起波長532nmのレーザー光を用いてラマン分光測定した結果を示す特性図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明の実施の形態について図を参照して説明する。図1A～図1Cは、本発明の実施の形態におけるカーボンナノチューブの形成方法を説明する各工程における状態を模式的に示す断面図である。

10

【0014】

まず、図1Aに示すように、基板101の上に、カーボンナノチューブ成長触媒として機能する触媒物質からなる微粒子102を配置する(第1工程)。触媒物質は、例えば、Fe, Co, Niなどの遷移金属からなる触媒金属である。基板101は、例えば、表面に酸化シリコン層が形成されたシリコン基板であればよい。また、基板101は、アルミナ、サファイア、酸化マグネシウムなどの高融点金属酸化物の基板であってもよい。これらは、カーボンナノチューブの成長温度において、触媒物質との反応がおきにくい安定な材料である。

【0015】

また、微粒子102の形成では、まず、基板101の上に、上述したような触媒物質の層を、例えば、真空蒸着法またはスパッタリング法などにより、層厚1nm以下に薄く形成し、この後、基板101を900程度に加熱し、触媒物質の層を微粒子化すればよい。加熱により、薄い層が複数の部分に凝集し、複数の微粒子102が形成できる。このとき、触媒物質として、Fe, Co, Niなどを用いれば、高収率で微粒子102が形成できる。また、既に形成されている微粒子が分散している塗布液を塗布することで、基板101の上に微粒子102を配置するようにしてもよい。

20

【0016】

次に、図1Bに示すように、微粒子102が配置された基板101の上に有機樹脂を塗布して塗布膜103を形成する(第2工程)。例えば、上述したように、加熱により微粒子102を形成した後、加熱を行った加熱炉(例えば電気炉)より基板101を搬出した後、スピンコート法により有機樹脂を塗布すればよい。

30

【0017】

有機樹脂としては、ポリスチレン、ポリアニリンなどのポリマー(重合体)がある。ポリスチレンの場合、トルエンに溶解して濃度100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ とした塗布液を作製し、この塗布液をピペットなどで基板101の上に滴下し、この後、基板101を4000rpm・1分の条件で回転させればよい。このスピンコートにより、基板101の上に、塗布膜103として厚さ数nmのポリスチレン薄膜が得られる。また、ポリアニリンの場合、例えば、ジメチルフィルムアミドに溶解して濃度1 mg/ml に調製して塗布液とすればよい。この塗布液を用いることで、基板101の上に、塗布膜103としてポリアニリン薄膜が形成できる。

40

【0018】

また、濃度250 g/ml に調製したPoly[(2,5-didecyloxy-1,4-phenylene)(2,4,6-triisopropylphenylborane)], diphenylterminated(シグマアルドリッチ社の商品名: ポリマー)のクロロホルム溶液を滴下してスピンコートを行ってもよい。この場合は、基板101の上にPoly[(2,5-didecyloxy-1,4-phenylene)(2,4,6-triisopropylphenylborane)], diphenylterminatedの薄膜が形成できる。また、有機樹脂としては、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)などのポリマーを用いるようにしてもよい。上述したポリマーであれば、数百で熱分解する。

【0019】

次に、図1Cに示すように、塗布膜103を形成した基板101を不活性な雰囲気に加

50

熱し、微粒子102よりカーボンナノチューブ104を成長させる(第3工程)。例えば、基板101を電気炉などに入れて加熱を行う。加熱前には、炉内より酸素などの支燃性ガスを十分排気するとよい。例えば、真空中で毎分60で室温(約23)から900まで加熱し、900で10分間保持した後、毎分20で室温まで冷却するとよい。加熱は、アルゴンなどの希ガス中で行ってもよい。ここで、加熱における最大到達点の温度は、カーボンナノチューブ104が成長する温度とすることが重要である。なお、このような高温であれば、塗布膜103を構成する有機樹脂は、熱分解することになる。

【0020】

上述した加熱処理の昇温中に塗布膜103は熱分解し、塗布膜103を構成していた大部分の炭素原子は雰囲気中に放出される。このとき、電気炉内を減圧しておくこと、余剰な炭素原子を基板101の上から除去するのに有効である。更に、昇温すると微粒子102の周囲に残存する炭素原子を原料にして微粒子102からカーボンナノチューブ104が形成される。

10

【0021】

この機構の詳細は不明であるが、例えば以下の可能性が考えられる。温度の上昇と共に、塗布膜103の熱分解により生成して微粒子102の周囲に残存するアモルファス炭素や炭素化合物中の炭素原子が微粒子102に固溶する。温度、あるいは時間の経過と共に炭素固溶度は増大し、ついには過飽和の状態になる。更に昇温中、温度保持中、あるいは降温中のいずれかにおいて、炭素固溶度が過飽和状態の微粒子102から炭素原子がはき出され、この際、カーボンナノチューブ104が形成され始める。固溶度の低下を補うため更に微粒子102の周りに存在する塗布膜103の分解によって形成された炭素や炭素の化合物から炭素原子が微粒子102に取り込まれ、微粒子102内を拡散し、ついにはカーボンナノチューブ104の一部として微粒子102からはき出される。このような微粒子103への炭素原子の固溶と、カーボンナノチューブ104として放出するサイクルとが、一定程度持続することによってカーボンナノチューブ104が形成される。

20

【0022】

ここで、熱CVD法によるカーボンナノチューブの形成においても知られているが、微粒子102の粒子径と同程度の直径のカーボンナノチューブ104が形成される。微粒子102の粒径を数ナノメートルあるいはこれ以下に調製することで、単層および2層のカーボンナノチューブ104を効率的に生成することができる。また、ポリアニリンなどの窒素を含む有機樹脂から塗布膜103を構成することで、当該窒素によりキャリアドーパされたカーボンナノチューブ104が得られる。同様に、ポラマーなどのホウ素を含む有機樹脂から塗布膜103を構成することで、当該ホウ素によりキャリアドーパされたカーボンナノチューブ104が得られる。

30

【0023】

以下、実施例を用いてより詳細に説明する。

【0024】

[実施例1]

はじめに、実施例1について説明する。まず、1cm角で板厚0.5mmのシリコン基板を用意する。シリコン基板は、表面に膜厚500nmのSiO₂膜が形成されている。このシリコン基板表面のSiO₂膜に、ステンレス製のピンセットの先でひっかき傷をつける。この操作により、ピンセットの先からFeやNiを含む粒子が、SiO₂膜に削り取られ、SiO₂膜の上に微粒子として付着する。この、基板上への触媒金属の微粒子形成によれば、加熱処理が必要ない。

40

【0025】

次に、上述したようにすることで微粒子を形成したシリコン基板のSiO₂膜上に、濃度100μg/mlのポリスチレンのトルエン溶液を20μl滴下する。次いで、シリコン基板を毎分4000回転で1分間回転させ、ポリスチレンのスピンコートを行う。この塗布により、膜厚1nm程度のポリスチレン膜が、シリコン基板のSiO₂膜上に形成される。

50

【0026】

次に、上記シリコン基板を電気炉に入れ、炉内の大気を排気する。次いで、炉内にArを200 sccm流しながら圧力を760 Torrになるように排気速度を調整する。なお、sccmは流量の単位であり、0.1013 hPaの流体が1分間に1 cm³流れることを示す。炉内の圧力を調整したら、炉内温度を毎分60で880まで昇温した後880で10分間保持し、毎分20で500まで降温する。炉内温度が500に到達したら、自然に（より急速に）冷却する。室温まで冷却した後、シリコン基板を取り出す。シリコン基板のSiO₂膜上には、微粒子よりカーボンナノチューブが形成されている。

【0027】

炉内より取り出したシリコン基板のSiO₂膜上の状態について、励起波長532 nmのレーザー光を用いてラマン分光測定を行ったところ、図2の(a)に示すように、単層のカーボンナノチューブの存在を示すいわゆるG+バンド、G-バンドが明瞭に観測された。また、図2の(b)に示すように、形成されているカーボンナノチューブの直径方向の呼吸振動モード（ラジアルブリージングモード：RBM）が、明瞭に観測された。

【0028】

[実施例2]

次に、実施例2について説明する。まず、1 cm角で板厚0.5 mmのシリコン基板を用意する。シリコン基板は、表面に膜厚500 nmのSiO₂膜が形成されている。このシリコン基板表面のSiO₂膜に、実施例1と同様に、ステンレス製のピンセットの先でひっかき傷をつけ、複数の微粒子を形成した。

【0029】

次に、実施例2では、基板に濃度2 mg/mlのポリアニリンのジメチルフォルムアミド溶液を20 μl滴下する。次いで、シリコン基板を毎分4000回転で1分間回転させ、ポリアニリンのスピコートを行う。この塗布により、ポリアニリン膜が、シリコン基板のSiO₂膜上に形成される。

【0030】

次に、上記シリコン基板を電気炉に入れ、炉内の大気を排気する。次いで、炉内を密閉状態とする。この後、炉内温度を毎分60で900まで昇温した後900で10分間保持し、毎分20で500まで降温する。炉内温度が500に到達したら自然に（より急速に）冷却する。室温まで冷却した後、シリコン基板を取り出す。シリコン基板のSiO₂膜上には、微粒子よりカーボンナノチューブが形成されている。

【0031】

炉内より取り出したシリコン基板のSiO₂膜上の状態を、走査電子顕微鏡により観察したところ、図3の写真に示すように、単層ナノチューブが明瞭に観測された。また、シリコン基板のSiO₂膜上の状態について、励起波長532 nmのレーザー光を用いてラマン分光測定を行ったところ、図4の(a)に示すように、得られたラマンスペクトルには単層ナノチューブの存在を示すG+バンド、G-バンドが明瞭に観測された。また、図4の(b)に示すように、形成されているカーボンナノチューブの直径方向の呼吸振動モード（RBM）が明瞭に観測された。更に、G+バンドにはドープしていないカーボンナノチューブに比べて2 cm⁻¹高波数側へのシフトが観測される。このシフトは、実施例2で形成したカーボンナノチューブには、キャリアがドープされていることを示している。

【0032】

以上に説明したように、本発明によれば、触媒となる微粒子を配置した基板の上に有機樹脂の塗布膜を形成し、これを加熱することで、微粒子よりカーボンナノチューブを成長させるようにしたので、触媒物質を用いたカーボンナノチューブの形成が、コストが低減された状態で行えるようになる。本発明では、例えば、密封可能な電気炉とこの内部を排気するポンプがあれば、カーボンナノチューブの成長には十分であり、熱CVD装置で必要とされるガス配管や流量制御器、インターロック機構や可燃性ガス漏洩検知器などは、一切必要ない。このように、本発明によれば、従来技術に比べて簡便な装置で安全にカー

10

20

30

40

50

ボンナノチューブを成長することができるという優れた効果が得られる。また、有機樹脂を適宜に選択することで、窒素やホウ素をドーピングしたカーボンナノチューブを同じように簡便に形成することができるという優れた効果が得られる。

【0033】

なお、本発明は以上に説明した実施の形態に限定されるものではなく、本発明の技術的思想内で、当分野において通常の知識を有する者により、多くの変形および組み合わせが実施可能であることは明白である。例えば、微粒子を構成する触媒物質は、Fe, Co, Niなどの遷移金属に限るものではなく、カーボンナノチューブの成長が可能な他の触媒物質であってもよい。例えば、酸化シリコンを触媒物質として用いたカーボンナノチューブの成長が報告されている。

【0034】

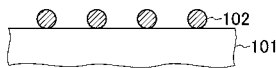
また、有機樹脂は、基板の上に膜が形成されるものであればよく、ポリマーに限るものではなく、重合体ではない他の構造の有機樹脂を用いてもよい。また、有機樹脂による塗布膜の形成は、スピコート法に限るものではなく、所望とする膜厚が得られる様々な塗布法を用いることができる。

【符号の説明】

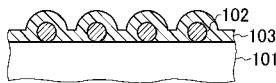
【0035】

101...基板、102...微粒子、103...塗布膜、104...カーボンナノチューブ。

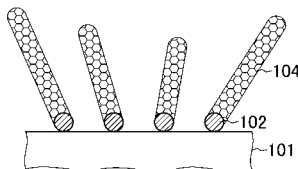
【図1A】



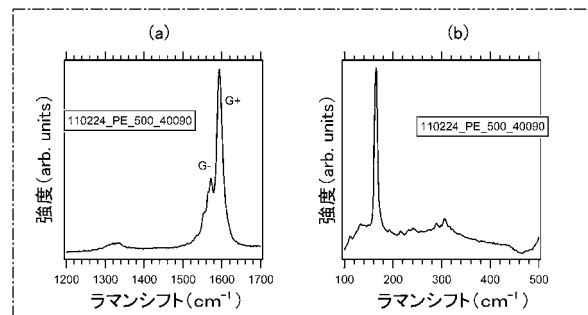
【図1B】



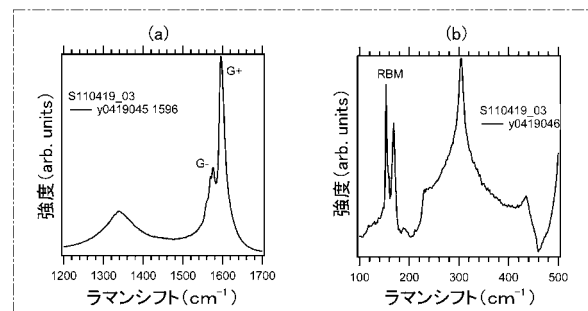
【図1C】



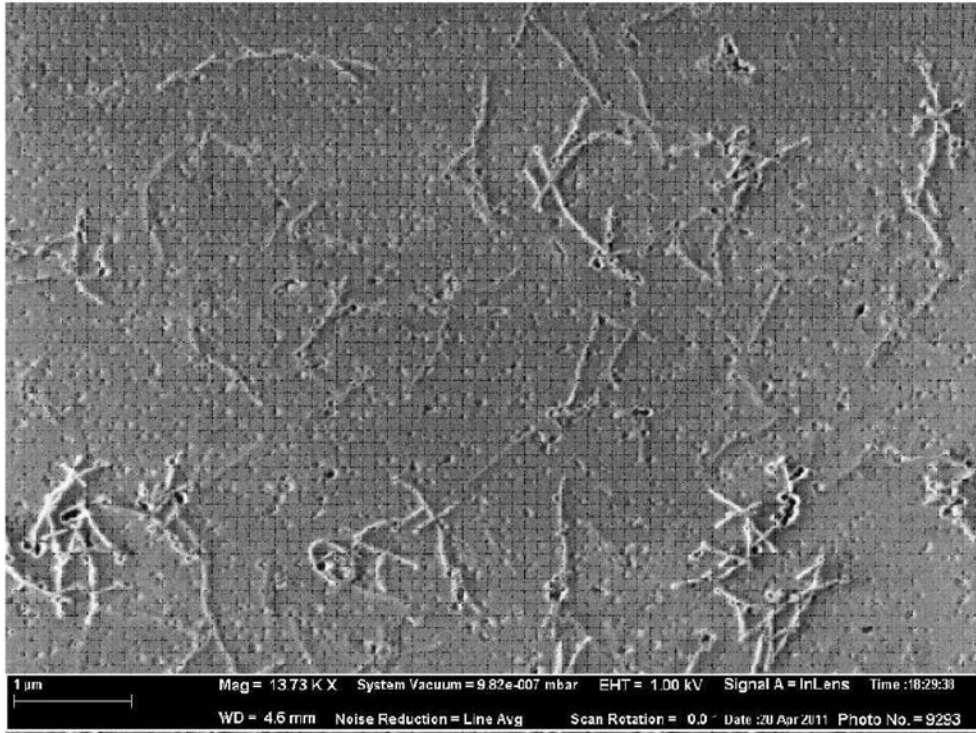
【図2】



【図4】



【 図 3 】



フロントページの続き

(72)発明者 日比野 浩樹

東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日本電信電話株式会社内

Fターム(参考) 4G146 AA11 AA12 BA13 BB05 BB22 BB23 BC02 BC23 BC33B BC37B