

(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2014-181179

(P2014-181179A)

(43) 公開日 平成26年9月29日(2014.9.29)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO1B 31/02 (2006.01)</b>	CO1B 31/02 I O1F	4G146
<b>CO1B 31/06 (2006.01)</b>	CO1B 31/06 Z	

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L 外国語出願 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2014-53854 (P2014-53854)	(71) 出願人	000005326 本田技研工業株式会社 東京都港区南青山二丁目1番1号
(22) 出願日	平成26年3月17日(2014.3.17)	(74) 代理人	100064414 弁理士 磯野 道造
(31) 優先権主張番号	61/793, 286	(72) 発明者	ラオ、ラフル アメリカ合衆国、オハイオ州 43067-9705、レイモンド、21001 ステートルート 739、
(32) 優先日	平成25年3月15日(2013.3.15)	(72) 発明者	ハルチュンヤン、アヴェティック アール アメリカ合衆国、オハイオ州 43067-9705、レイモンド、21001 ステートルート 739
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 垂直方向に向きが揃ったカーボンナノチューブをダイヤモンド基板上に成長させる方法

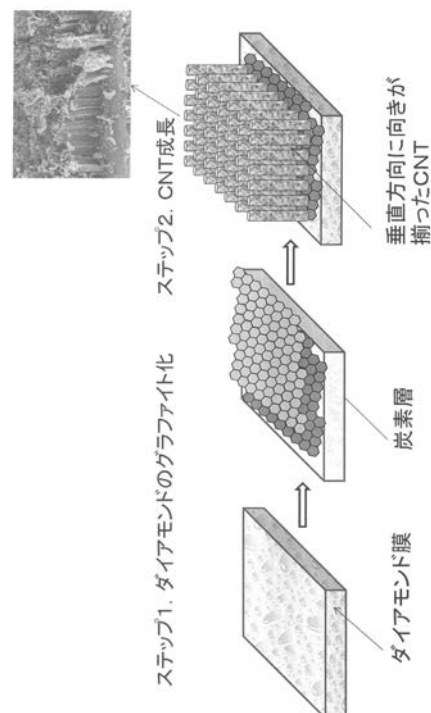
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】ダイヤモンド基板上に、垂直方向に向きが揃ったカーボンナノチューブ(CNT)を成長させる方法を提供する。

【解決手段】ダイヤモンド基板上に炭素基材料からなる被覆を形成する処理を行い、カーボンナノチューブを製造可能な触媒を炭素被覆されたダイヤモンド素地基板に接触させ、触媒を気相炭素源に触れさせ、カーボンナノチューブを製造するプロセスで、より具体的には670

から1300の高温でフェロセンのような触媒金属前駆物質を用い、化学気相蒸着するカーボンナノチューブの製造方法。前記炭素基材料は、グラフェンおよびグラファイトからなるグループから選択する材料を少なくとも含み、前記触媒は、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、モリブデン、ルテニウムおよびロジウムからなるグループから選ばれる少なくとも一つの金属を含むカーボンナノチューブの製造方法。

【選択図】図1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

ダイヤモンド素地基板を用意し、  
前記ダイヤモンド素地基板の上に炭素基材料からなる被覆を形成させる処理を前記ダイヤモンド素地基板に行い、  
カーボンナノチューブを生成させることができる触媒を前記ダイヤモンド基板に接触させ、  
前記触媒に気相炭素源を触れさせ、  
カーボンナノチューブを製造する、カーボンナノチューブの製造方法。

**【請求項 2】**

前記ダイヤモンド素地基板は、ダイヤモンド膜またはダイヤモンド粒子を含む、請求項 1 に記載したカーボンナノチューブの製造方法。

**【請求項 3】**

前記した前記ダイヤモンド素地基板に行う処理は、前記ダイヤモンド素地基板の上に炭素基材料からなる被覆を生成させるのに適した温度に前記ダイヤモンド素地基板を加熱することを含む、請求項 1 に記載したカーボンナノチューブの製造方法。

**【請求項 4】**

前記炭素基材料は、グラフェンおよびグラファイトからなるグループから選択する材料を少なくとも含む、請求項 3 に記載したカーボンナノチューブの製造方法。

**【請求項 5】**

前記触媒は、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、モリブデン、ルテニウムおよびロジウムからなるグループから選ばれる少なくとも一つの金属を含む、請求項 1 に記載したカーボンナノチューブの製造方法。

**【請求項 6】**

前記カーボンナノチューブは前記ダイヤモンド基板から概ね垂直方向に向きが揃っている、請求項 1 に記載したカーボンナノチューブの製造方法。

**【請求項 7】**

前記温度は 670 から 1300 の範囲である、請求項 3 に記載したカーボンナノチューブの製造方法。

**【請求項 8】**

最表面を有するダイヤモンド素地基板を用意し、  
少なくとも前記最表面を炭素層で被覆するのに適した温度にまで前記ダイヤモンド素地基板を所定の雰囲気中で加熱し、  
カーボンナノチューブを生成させることができる触媒と炭素源とを含む気相物質を用意し、

前記気相物質を前記炭素層に接触させ、  
前記触媒からなる粒子を前記炭素層の上に堆積させ、  
前記ダイヤモンド素地基板の前記最表面の上に垂直方向に向きが揃っているカーボンナノチューブのアレーを製造する、垂直方向に向きが揃っているカーボンナノチューブの製造方法。

**【請求項 9】**

前記ダイヤモンド素地基板は、ダイヤモンド膜またはダイヤモンド粒子を含む、請求項 8 に記載したカーボンナノチューブの製造方法。

**【請求項 10】**

前記雰囲気は、不活性ガス雰囲気および炭素含有雰囲気から選択する少なくとも一つの雰囲気を含む、請求項 8 に記載したカーボンナノチューブの製造方法。

**【請求項 11】**

前記炭素層は、グラフェンおよびグラファイトからなるグループから選択する少なくとも一つの材料を含む、請求項 8 に記載したカーボンナノチューブの製造方法。

**【請求項 12】**

10

20

30

40

50

前記触媒は、鉄、コバルト、マンガン、ニッケル、銅、モリブデンからなるグループから選ばれる少なくとも一つの金属を含む、請求項 8 に記載したカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 13】

前記カーボンナノチューブは前記ダイヤモンド基板の前記最表面に対して概ね垂直方向に向きが揃っている、請求項 8 に記載したカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 14】

前記温度は 670 から 1300 の範囲である、請求項 8 に記載したカーボンナノチューブの製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本特許出願は、2013年3月15日に出願されたアメリカ合衆国仮特許出願第61/793,286号の利益を受けるものであり、同仮特許出願の内容はあらゆる目的ですべて参照することにより、本特許出願に含まれる。

【0002】

本願発明は、適当な基板上に、炭素供給材料とともに、たとえばフェロセンのような触媒金属前駆物質を化学気相蒸着（以下「CVD」という）により熱蒸着してから、カーボンナノチューブ（以下「CNT」という）を成長させることによって、CNTを製造する方法についてのものである。

20

【背景技術】

【0003】

米国特許出願公開第2011/0311427号公報において、ヘイグらはダイヤモンド、炭素箔および炭素繊維を含む炭素基板に成長させたCNTアレーを説明している。触媒層を基板の上に堆積させ、アルミナのような絶縁層により被覆する。この構造体を加熱して、触媒を活性化させ、前記絶縁層にクラックを発生させる。この活性化された触媒とクラックが発生した絶縁層とを有する構造体をCNTが成長する条件に保持する。

【0004】

ヘイグらは段落0005で、ダイヤモンドを含む炭素の表面の上にCNTのアレーを高密度に成長させることが従来の成長方法では可能ではないことを論じている。CVD方法があることをヘイグらには十分知っていたにもかかわらず、彼らの基板をCNTをCVD成長させるのに使用可能である、または望ましいものであることについての示唆はない。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

フェロセン基触媒のような触媒物質を用いるCVD方法によって、炭素素地基板の上に垂直方向に向きが揃ったCNTを成長させる方法が求められている。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本明細書の教示内容は、（670 から 1300 の）高温でグラファイト化させることにより、ダイヤモンド基板に直接炭素層を成長させ、たとえばフェロセンのような触媒金属前駆物質を化学気相蒸着（以下「CVD」という）により熱蒸着して、カーボンナノチューブ、具体的には概ね垂直方向に向きが揃ったCNTの森を製造する方法に関するものである。

40

【0007】

本願発明の開示内容は、垂直方向に向きが揃ったCNTの森を製造可能な、フェロセン基触媒を含む、様々な触媒物質を用いるCVD方法によりCNTを成長させる前に、ダイヤモンド膜基板に炭素層をグラファイト化または炭素化により成長させる方法に関するものである。

50

## 【図面の簡単な説明】

## 【0008】

添付した図面は、本願発明をより正確な理解を与えるものであり、本明細書の一部を構成し、本願発明の複数の好ましい実施形態を図解し、発明の詳細な説明とともに本願発明の原理を説明するものである。

## 【0009】

【図1】図1は、本願発明が開示するプロセスを図解し、垂直方向に向きが揃ったカーボンナノチューブの顕微鏡写真が添付されている。

【図2】本願発明にしたがうダイヤモンド素地基板のグラファイト化プロセスを図解する。

【図3】本明細書の開示内容にしたがう、炭素被覆されたダイヤモンド素地基板上に触媒を蒸着し、さらにカーボンナノチューブを成長させるプロセスを図解する。

【図4】図4(a)は無被覆のダイヤモンド基板のSEM画像である。図4(b)はグラフェン被覆されたダイヤモンド基板のSEM画像である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0010】

本明細書が開示するカーボンナノチューブの製造方法は、ダイヤモンド素地基板を用意し、該ダイヤモンド基板上に炭素基材料からなる被覆を形成する処理を行い、カーボンナノチューブを製造可能な触媒を炭素被覆されたダイヤモンド素地基板に接触させ、該触媒を気相炭素源に触れさせ、カーボンナノチューブを製造するプロセスを含む。

## 【0011】

本明細書の開示内容にしたがえば、前記ダイヤモンド素地基板はダイヤモンド膜またはダイヤモンド粒子とすることができる。前記ダイヤモンド素地基板は炭素基材料からなる被覆をその上に形成するのに適当な温度まで加熱される処理を受ける。前記炭素基材料はグラフェン、グラファイト、または他の炭素同素体のいずれかにすることができる。また前記炭素基材料は前記ダイヤモンド素地基板の表面上に任意の有機炭素被覆とする場合もある。

## 【0012】

本願発明の方法に適した金属触媒前駆物質には、クロモセン、フェロセン、コバルトセン、ニッケロセン、モリブドセンジクロライド、ルテノセンおよびロドセンを含めることができる。これらの金属前駆物質を単独で用いて供給ガス中に含めることもできるし、これらの金属前駆物質を、チオフェンを含む他の材料およびメタンのような他の気相炭素源と混合することもできる。この気相炭素源は、*n*-ヘキサン、キシレンおよびアルコールのような他の炭素含有物質を含むことにする場合もある。

## 【0013】

本願発明の方法に用いる触媒は、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、モリブデン、ルテニウムおよびロジウムからなるグループから選ばれる少なくとも一つの金属を含むものとしてすることができる。図3で図解されているように、本願発明のプロセスには鉄が特に好ましい触媒金属である。

## 【0014】

本願発明の方法において説明するプロセスにより製造されるカーボンナノチューブは、すべて前記ダイヤモンド基板の最表面からほぼ垂直に方向に向きが揃っている。このようなCNTは、ナノチューブが互いに絡まり合っているスパゲッティ状のCNTアレーよりも好ましい場合がある。垂直方向に向きが揃ったCNTアレーは、発生する熱量の多い処理チップのような電子部品用の熱管理システムに特に役に立つ。

## 【0015】

図面中で示されている温度はすべて代表的なものであり、本願発明の開示内容を制限するものではないことは、当然わかることである。当業者ならば、時間、温度および雰囲気といった様々な加熱条件によって、本願発明の開示する方法の一段階ではダイヤモンド膜上に形成される炭素層が変化すること、さらに本願発明の開示する方法の別の段階では製

10

20

30

40

50

造されるCNTの量と品質が変化することがわかる。

【0016】

図2で図解しているように、Ar雰囲気を用いるシステムでダイヤモンド基板の表面上からそのまま炭素層を生成させるには、グラファイト化ステップで用いる温度範囲は670から1300の範囲となる。ArとH<sub>2</sub>の混合ガスを供給ガスとして用いることも可能である。例えば、ダイヤモンド基板の温度を700から800とし、グラファイト化時間を15時間とすることができる。供給ガス雰囲気の変更およびダイヤモンド基板の他の前処理によって、ダイヤモンド基板表面上への適当な炭素層を生成させるのに必要な時間と温度の条件が変化する。

【0017】

フェロセンを触媒前駆物質として用いて750の基板温度でCNTを成長させるステップが図3に図解されている。シクロペンタジエニル環のような炭素含有置換基を一つまたは二つ有する触媒前駆体物質は、触媒金属と気相炭素源の両方を提供することができる。選択する触媒および/または触媒前駆体が異なれば、所望のCNTの森のアレーを成長させるのに必要な温度が変化することは当然である。例えば、置換されたシクロペンタジエニル環および/または異なる触媒金属を用いると、金属の堆積およびCNTの成長が変化する。例えば、キシレン溶液中のフェロセンであって、フェロセン濃度が0.01から0.2g/mlのフェロセンをCVDシステム中に注入して、グラファイト化した基板の上に5時間までの時間流すことができる。さらに、メタンのような別体の気相炭素源を供給ガスに含有させると、CVDシステム内の炭素濃度が上がり、CNTアレーの成長速度が変化する。

【0018】

本明細書はさらに開示するのは、垂直方向に向きが揃ったカーボンナノチューブのアレーの製造方法であり、同製造方法は、まず最表面を有するダイヤモンド素地基板を用意し、用意したダイヤモンド素地基板を所定の雰囲気で、少なくとも前記最表面を炭素層により被覆するのに適切な温度まで加熱するものである。同製造方法では、さらにカーボンナノチューブを製造可能な触媒と炭素源とを含む気相物質を供給した後、この気相物質を被覆炭素層と接触させる。前記触媒の粒子が前記被覆炭素層上に堆積し、垂直方向に向きが揃ったカーボンナノチューブのアレーが、前記ダイヤモンド素地基板の最表面上に製造される。

【0019】

また、本明細書が開示する製造方法で用いる前記ダイヤモンド素地基板は、ダイヤモンド膜またはダイヤモンド粒子でもよい。

【0020】

本製造方法の加熱工程は、不活性ガスを含む雰囲気または炭素含有雰囲気で行うことができる。また、不活性ガスを含む雰囲気と炭素含有雰囲気とが交替する雰囲気で行うこともできる。

【0021】

本製造方法において生成する炭素層は、グラフェンまたはグラファイトとなる。この炭素層は他の炭素同素体とすることもできる場合がある。前記触媒は、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、モリブデン、ルテニウム、およびロジウムからなるグループから選ぶものとしてすることができる。

【0022】

本明細書が開示する製造方法により、ダイヤモンド素地基板の最表面から上方に概ね垂直方向に向きが揃ったカーボンナノチューブを製造することは望ましいことである。このようなタイプの垂直方向に向きが揃ったCNTが配列した森は、良く知られているスパゲッティのように互いにかみ合ったカーボンナノチューブよりも好ましい。いくつかある特質のなかでも特に、森のように配列したCNTはスパゲッティ状のCNTの2倍の表面積を有する特質がある。

【0023】

10

20

30

40

50

図4(a)は、処理されていないダイヤモンド基板のSEM画像である。図4(a)の差し込み図からもわかるように、処理されていないダイヤモンド基板の場合、高倍率で見てもCNTの成長が極めてまばらであることがわかる。図4(b)は、グラフェンで被覆されたダイヤモンド基板のSEM画像である。このSEM画像のグラフェン被覆されたダイヤモンド基板は、処理されていないダイヤモンド基板と同じ条件でCNTを成長させた後の状態である。グラフェン被覆されたダイヤモンド基板には、垂直方向に向きが揃ったCNTがあることがわかる。

#### 【0024】

図4(a)および図4(b)に示されているCNTは、フェロセンとキシレンとをそれぞれ触媒と炭素源として用いる浮遊触媒CVD方法によって大気圧で成長したものである。フェロセン(10wt%)を、弱い超音波をかけながらキシレン中に溶解させた。この混合物をシリンジ内に注入し、シリンジポンプに接続したキャピラリ管を通して、石英管炉の中に投入した。キャピラリ管は、その排出点が石英管炉の加熱領域のちょうど外側になるように配置する。ダイヤモンド基板を670 から1300 の温度で数時間保持すると、ダイヤモンド表面がグラファイト化することにより、ダイヤモンド基板の最表面上にグラフェン被覆が生成する。被覆されていないダイヤモンド基板と被覆されたダイヤモンド基板とを、石英管炉内に入れてその中心部に配置し、石英管炉の内部にアルゴン(500 sccm)と水素(60 - 120 sccm)からなるガスを一定流量で流しながら、石英管炉を700 から800 に加熱した。石英管炉の温度が700 から800 に到達した後、CNTを成長させる間(数秒から6時間)、1.2 ml/時の流量でフェロセン/キシレン混合物を連続的に石英管炉中に注入した。CNTの成長が終わると、石英管炉の電源を落とし、アルゴン/水素を流しながら室温まで石英管炉を冷却させた。

10

20

#### 【0025】

本願発明の考え方によれば、ただしその考え方限定されるわけではないが、前記した工程によりCNTを成長させれば、垂直方向に向きが揃ったカーボンナノチューブが製造されるが、同カーボンナノチューブは、グラフェン被覆されたダイヤモンド基板上で根元から成長することにより成長する。CNTの森の高さは、前駆体の注入時間により制御可能であり、典型的な成長速度は1 μm/分である。走査電子顕微鏡(Zeiss Ultra 55 Plus)および微小ラマンスペクトロスコープ(Renishaw Raman Microscope, 633nm excitation)を用いて、成長後のサンプルの特性評価を行った。

30

#### 【実施例1】

#### 【0026】

平坦な最表面を有するダイヤモンド基板(4 - 8 mm)を管状炉内に配置し、Arガス(500 sccm)とH<sub>2</sub>ガス(100 sccm)とを流しながら、15時間かけて表面の温度が750 になるまで同ダイヤモンド基板を加熱する。

#### 【0027】

その後、供給ガスをフェロセン/キシレン混合ガスに変える。フェロセンをキシレン中に溶解させ、約0.1 g/mlの濃度の溶液になるようにする。この溶液をArとH<sub>2</sub>の混合キャリアガスとともに管状炉システム内に注入する。ダイヤモンド基板の温度は750 に保持する。240分間フェロセン/キシレン混合ガスと接触させた後、液体注入を停止し、ダイヤモンド基板をAr/H<sub>2</sub>ガス中で冷却する。

40

#### 【0028】

ダイヤモンド基板を管状炉から取り出し、ラマンスペクトル測定をする。測定されるラマンスペクトルのGバンド(約1580 cm<sup>-1</sup>)およびDバンド(約1345 cm<sup>-1</sup>)はカーボンナノチューブ構造に対応する。SEM画像により、CNTアレーが概ね垂直方向に並んでいることがわかる。

#### 【実施例2】

#### 【0029】

平坦な最表面を有するダイヤモンド基板(4 - 8 mm)を管状炉内に配置し、Arガス(500 sccm)とH<sub>2</sub>ガス(100 sccm)とを流しながら、15時間かけて表面

50

の温度が700 になるまで加熱する。

【0030】

その後、供給ガスをニッケロセン/チオフェン混合ガスに変える。ニッケロセンをチオフェン中に溶解させ、約0.2 g/mlの濃度の溶液になるようにする。この溶液をArとH<sub>2</sub>の混合キャリアガスとともに管状炉システム内に注入する。ダイヤモンド基板の温度は700 に保持する。120分間ニッケロセン/チオフェン混合ガスと接触させた後、液体注入を停止し、ダイヤモンド基板をAr/H<sub>2</sub>ガス中で冷却する。

【0031】

ダイヤモンド基板を管状炉から取り出し、ラマンスペクトル測定をする。測定されるラマンスペクトルのGバンド(約1580 cm<sup>-1</sup>)およびDバンド(約1345 cm<sup>-1</sup>)はカーボンナノチューブ構造に対応する。SEM画像により、CNTアレーが概ね垂直方向に並んでいることがわかる。

10

【0032】

本明細書中で引用した出版物、記事、論文、特許および他の参考文献は、あらゆる目的のためにそれらすべての内容が本明細書に含まれる。

【0033】

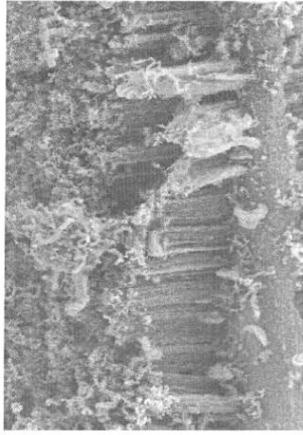
本明細書で記載した内容は、本願発明の望ましい実施形態にかかるものであるが、当業者ならば、本願発明の技術的範囲で変更する他の実施形態や変形した他の実施例が存在することがわかる。

【0034】

本願発明の様々な実施形態についての詳細な説明は、図解と説明を目的として提供したものであり、本願発明が開示した実施形態以外はないことを示すものではないし、本願発明を開示した実施形態に限定したりするものではない。変更した実施形態や変形した実施例が数多く存在することは、当業者には自明である。本明細書中の本願発明の様々な実施形態は、本願発明の原理と本願発明の実用的な応用とを最も良く説明し、本願発明が様々な実施形態を有し、さらに考えられる特殊な用途に適した様々な変形例を本願発明が有することを、当業者が理解できるように選択して説明したものである。本願発明の技術的範囲は、特許請求の範囲とその均等の範囲によって定まるものである。

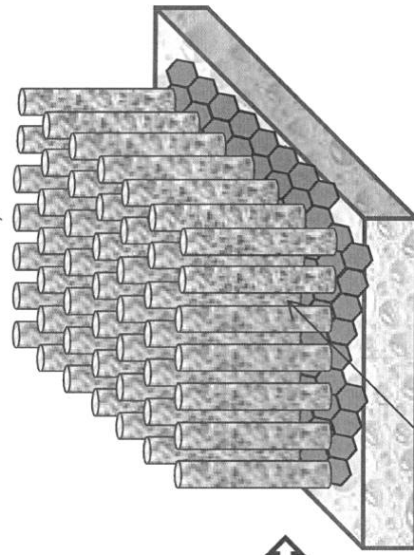
20

【図1】

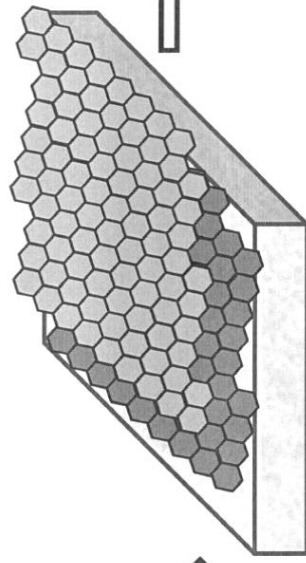


ステップ2. CNT成長

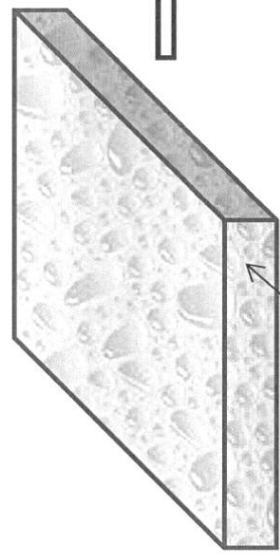
ステップ1. ダイヤモンドのグラファイト化



垂直方向に向きが揃ったCNT



炭素層

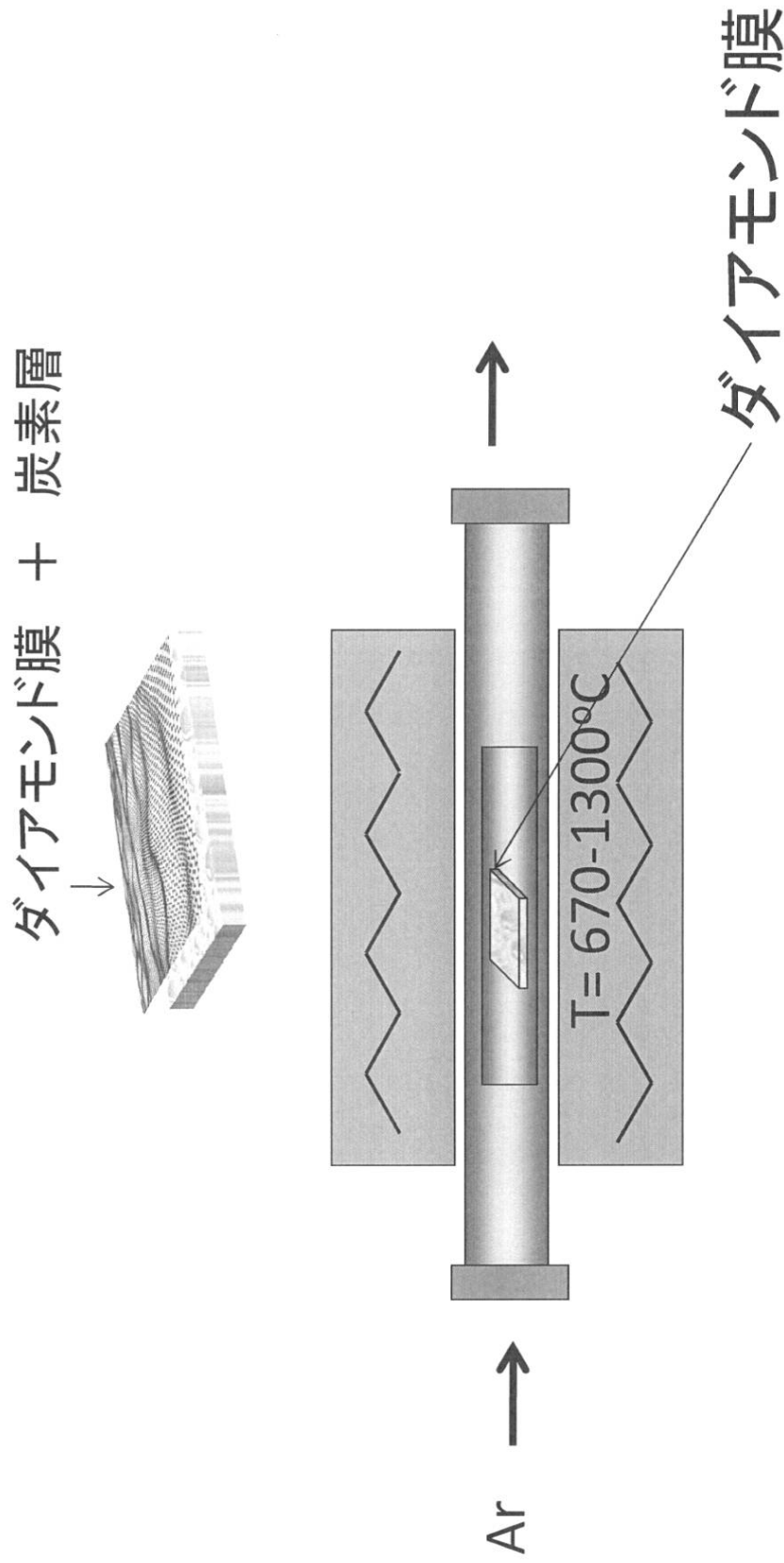


ダイヤモンド膜



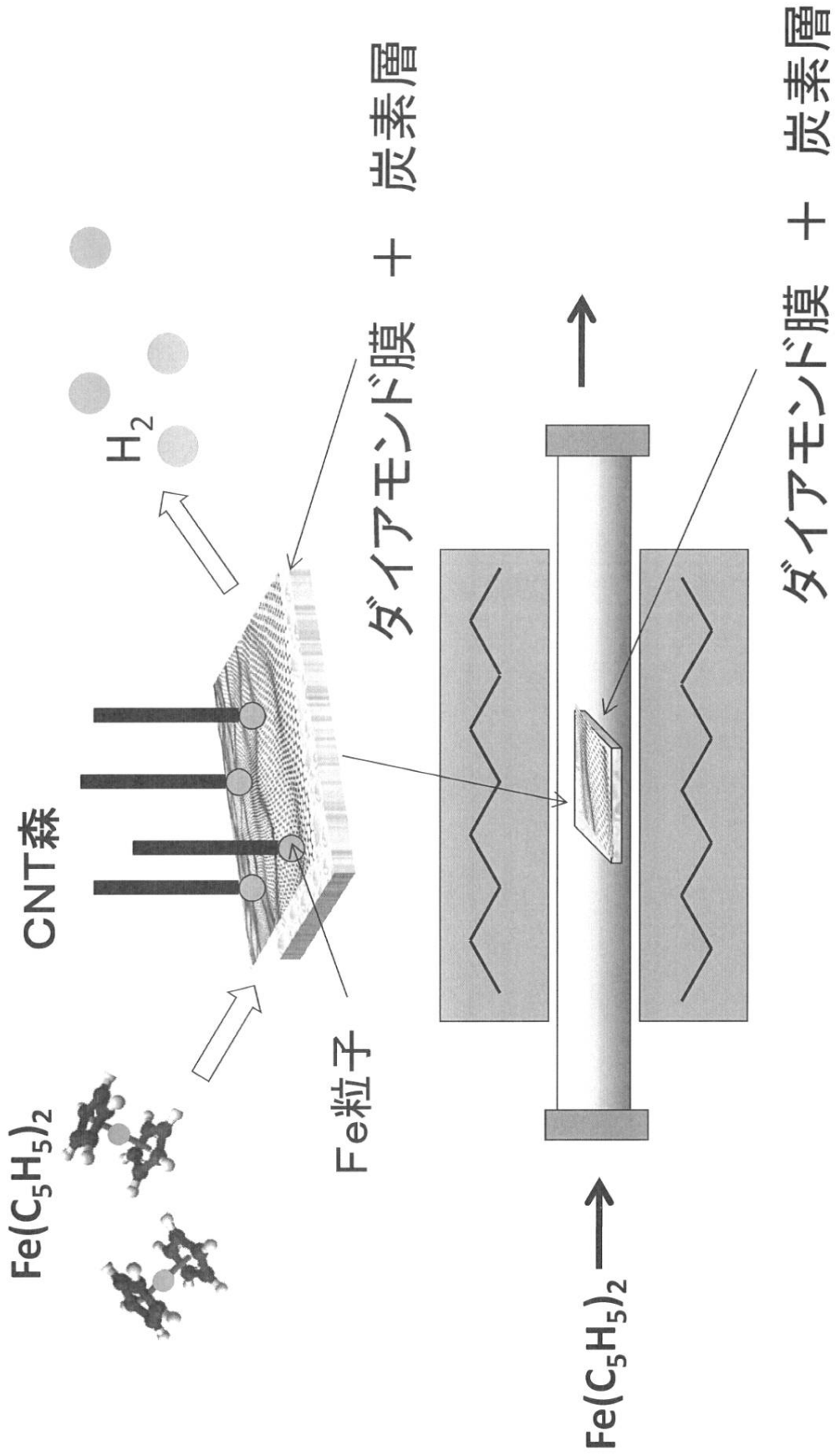
【図 2】

# ステップ1. ダイヤモンド膜のグラファイト化



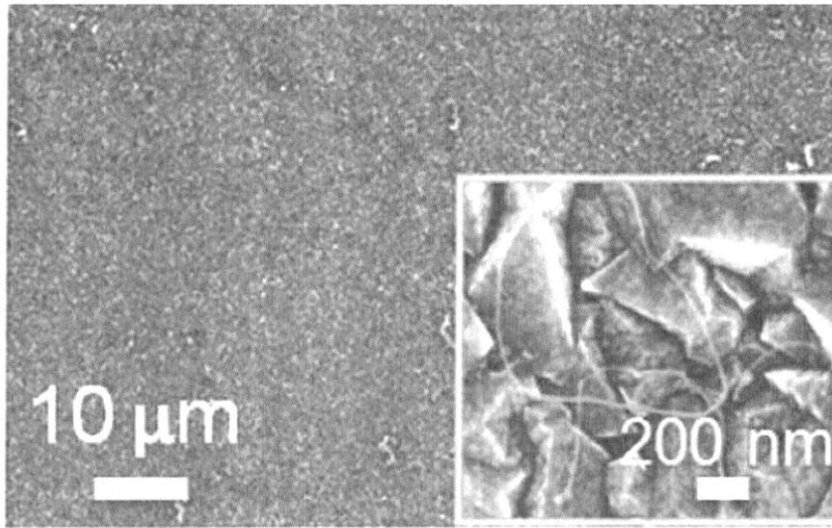
【図3】

ステップ2. グラファイト化したダイヤモンド膜の上でのCNT森の成長

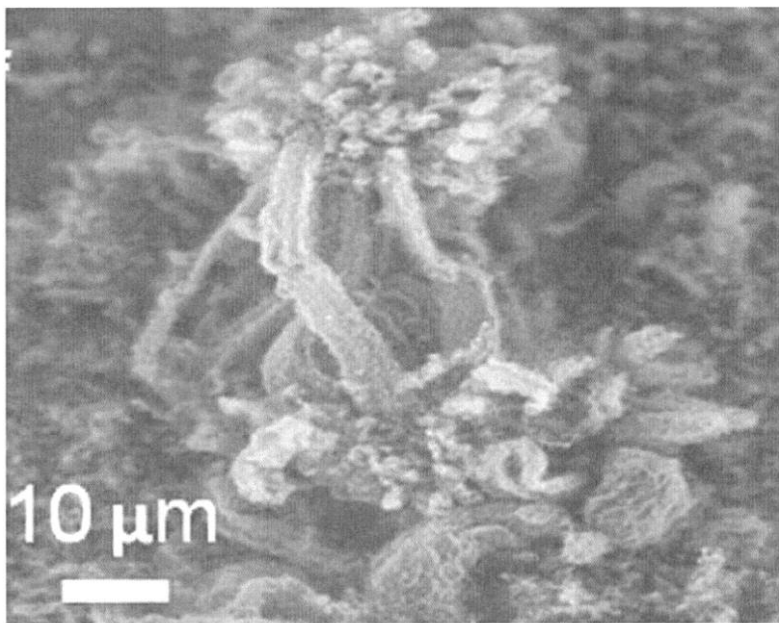


【 図 4 】

(a)



(b)



---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G146 AA02 AA04 AA11 AA19 AB07 AC16B AD05 BA11 BA20 BA49  
BB22 BB23 BC09 BC23 BC25 BC33A BC33B BC34A BC42 BC43  
BC44 BC47 DA03 DA11 DA22 DA26 DA34

【外国語明細書】

2014181179000001.pdf