(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4701451号
(P4701451)

(45)発行日　平成23年6月15日(2011.6.15)　(24)登録日　平成23年3月18日(2011.3.18)

(51)Int.Cl.		F I		
C01G 9/08	(2006.01)	C01G	9/08	ZNM
B82B 1/00	(2006.01)	B82B	1/00	
C09K 11/02	(2006.01)	C09K	11/02	A
C09K 11/08	(2006.01)	C09K	11/08	G
C09K 11/56	(2006.01)	C09K	11/56	CPC

請求項の数 4　(全 11 頁)

(21)出願番号　特願2004-276412(P2004-276412)
(22)出願日　平成16年9月24日(2004.9.24)
(65)公開番号　特開2006-89326(P2006-89326A)
(43)公開日　平成18年4月6日(2006.4.6)
審査請求日　平成19年9月21日(2007.9.21)

(73)特許権者　301023238
独立行政法人物質・材料研究機構
茨城県つくば市千現一丁目２番地１
(72)発明者　板東　義雄
茨城県つくば市千現一丁目２番１号　独立行政法人物質・材料研究機構内
(72)発明者　ジンツィ・フウ
茨城県つくば市千現一丁目２番１号　独立行政法人物質・材料研究機構内

審査官　横山　敏志

最終頁に続く

(54)【発明の名称】炭化珪素膜で被覆された硫化亜鉛ナノケーブルおよびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

長さ方向に一様な４０ナノメートルから１３０ナノメートルの径の硫化亜鉛ナノワイヤーと、このナノワイヤーの表面を被覆する１５ナノメートルから５０ナノメートルの一様な厚さの炭化珪素膜とからなることを特徴とする炭化珪素膜で被覆された硫化亜鉛ナノケーブル。

【請求項２】

硫化亜鉛粉末と一酸化ケイ素粉末の混合粉末を不活性ガス気流中で加熱して硫化亜鉛を昇華させ、この昇華した硫化亜鉛を所定の温度に保持した基板上に供給して硫化亜鉛ナノワイヤーを形成する第１の工程と、上記不活性ガスをメタンガスに切り替えて引き続き加熱して、上記メタンガスの分解によりグラファイト状のカーボンを生成させるとともに、上記一酸化ケイ素の不均化反応によりシリコンを生成させ、ここで生成したカーボンとシリコンを上記所定の温度に保持した基板上の上記硫化亜鉛ナノワイヤーの表面に供給して反応させ、上記硫化亜鉛ナノワイヤーの表面を炭化珪素膜で被覆する第２の工程とからなることを特徴とする硫化亜鉛ナノケーブルの製造方法。

【請求項３】

前記第１の工程の加熱は、１１００℃から１２００℃の温度範囲で０．５時間から１．５時間の範囲で行うことを特徴とする、請求項２に記載の硫化亜鉛ナノケーブルの製造方法。

【請求項４】

前記第２の工程の加熱は、１２５０℃から１５００℃の温度範囲で０．５時間から１．５時間の範囲で行うことを特徴とする、請求項２又は３に記載の硫化亜鉛ナノケーブルの製造方法。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、高温用、高電力用、高周波用ナノ電子デバイス、あるいは、ナノ発光デバイスへの応用が期待される、炭化珪素膜で被覆された硫化亜鉛ナノケーブルとその製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
近年、ナノサイズの電子デバイスが盛んに研究・開発されている。ナノサイズの径を有するナノケーブルは、例えば、個々のナノ電子デバイス間を接続する配線やナノサイズのコイル等に必要であり、また、ナノケーブルの量子細線構造に基づいた新たな機能デバイスとして、例えば、ナノ発光デバイスへの応用も期待されている。
【０００３】
炭化珪素（ＳｉＣ）は、バンドギャップエネルギーが大きなＩＶ－ＩＶ族半導体であり、電子移動度、熱伝導率が高いので、高温用、高電力用、高周波用ナノ電子デバイスへの応用が期待され、また、ナノケーブルの量子細線構造に基づいた発光材料として期待される材料である。
【０００４】
このため、従来から、炭化珪素からなるナノワイヤーやナノロッドの製造方法が種々提案されている。例えば、カーボンナノチューブと一酸化ケイ素をアルゴン中で１４００℃で反応させる方法（非特許文献１参照）がある。また、テトラエトキシシランとサッカロースの複合ゲルを高温で還元する方法（非特許文献２参照）がある。また、炭素、珪素、二酸化珪素粉末混合物を水素気流中で化学的気相成長させる方法（非特許文献３参照）がある。また、珪素粉末とグラファイト粉末を水素気流中で化学的気相成長させる方法（非特許文献４参照）がある。また、四塩化珪素と四塩化炭素をオートクレーブ中でナトリウム還元する方法（非特許文献５参照）がある。また、珪素粉末と四塩化炭素をナトリウムで還元する方法（非特許文献６参照）がある。
また、中空構造を有する炭化珪素ナノチューブは、カーボンナノチューブと一酸化ケイ素を反応させる方法（非特許文献７、８参照）がある。
さらに、硫化亜鉛ナノワイヤーの表面を珪素で覆った構造物も知られている（非特許文献９参照）。
【非特許文献１】Ｚ．Ｗ．Ｐａｎ，ほか、Ａｄｖ．Ｍａｔｅｒ．１２巻、１１８６頁、２０００年
【非特許文献２】Ｇ．Ｗ．Ｍｅｎｇ，ほか、Ｊ．Ｍａｔｅｒ．Ｒｅｓ．１３巻、２５３３頁、１９９８年
【非特許文献３】Ｘ．Ｔ．Ｚｈｏｕ，ほか、Ａｐｐｌ．Ｐｈｙｓ．Ｌｅｔｔ．７４巻、３９４２頁、１９９９年
【非特許文献４】Ｈ．Ｌ．Ｌａｉ，ほか、Ａｐｐｌ．Ｐｈｙｓ．Ｌｅｔｔ．７６巻、２９４頁、２０００年
【非特許文献５】Ｑ．Ｙ．Ｌｕ，ほか、Ａｐｐｌ．Ｐｈｙｓ．Ｌｅｔｔ．７５巻、５０７頁、１９９９年
【非特許文献６】Ｊ．Ｑ．Ｈｕ，ほか、Ｊ．Ｐｈｙｓ．Ｃｈｅｍ．Ｂ１０４巻，５２５１頁、２０００年
【非特許文献７】Ｊ．Ｍ．Ｎｈｕｔ，ほか、Ｃａｔａｌｙｓｉｓ　Ｔｏｄａｙ　７６巻、１１頁、２００２年
【非特許文献８】Ｘ．Ｈ．Ｓｕｎ，ほか、Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．１２４巻、１４

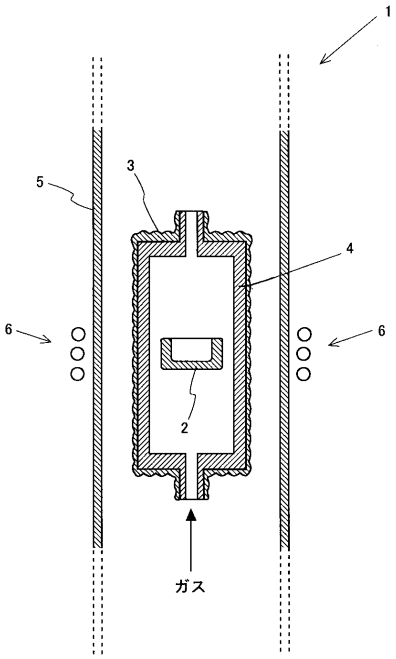
４６４頁、２００２年
【非特許文献９】Ｊ．Ｑ．Ｈｕ，ほか、Ａｎｇｅｗ．Ｃｈｅｍ．Ｉｎｔ．Ｅｄ．４３巻、６３頁、２００４年
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
このように、炭化珪素を用いたナノケーブルは、高温用、高電力用、高周波用ナノ電子デバイス、また、ナノ発光デバイスへの応用が好適であるため、種々の構造と、その製造方法が提案されているが、本発明者らは、これらの従来の構造とは異なる、炭化珪素膜で被覆された硫化亜鉛ナノケーブル及びその製造方法を提供することを目的とする。
【課題を解決するための手段】
【０００６】
上記目的を達成するために、以下の発明を提供するものである。
発明１の硫化亜鉛ナノケーブルは、長さ方向に一様な径の硫化亜鉛ナノワイヤーと、このナノワイヤーの表面を被覆する一様な厚さの炭化珪素膜とからなることを特徴とする。
発明２は、発明１の硫化亜鉛ナノケーブルの好ましい態様であって、前記硫化亜鉛ナノワイヤーは、径が４０ナノメートルから１３０ナノメートルの範囲であることを特徴とする。
発明３は、発明１の硫化亜鉛ナノケーブルの好ましい態様であって、前記炭化珪素膜は、厚さが１５ナノメートルから５０ナノメートルの範囲であることを特徴とする。
【０００７】
発明４は、発明１から３のいずれかに記載の硫化亜鉛ナノケーブルの製造方法であって、硫化亜鉛粉末と一酸化ケイ素粉末の混合粉末を不活性ガス気流中で加熱して硫化亜鉛を昇華させ、この昇華した硫化亜鉛を所定の温度に保持した基板上に供給して硫化亜鉛ナノワイヤーを形成する第１の工程と、上記不活性ガスをメタンガスに切り替えて引き続き加熱して、上記メタンガスの分解によりグラファイト状のカーボンを生成させるとともに、上記一酸化ケイ素の不均化反応によりシリコンを生成させ、ここで生成したカーボンとシリコンを上記所定の温度に保持した基板上の上記硫化亜鉛ナノワイヤーの表面に供給して反応させ、上記硫化亜鉛ナノワイヤーの表面を炭化珪素膜で被覆する第２の工程とからなることを特徴とする。
【０００８】
発明５は、発明４の硫化亜鉛ナノケーブルの製造方法の好ましい態様であって、前記第１の工程の加熱は、１１００℃から１２００℃の温度範囲で０．５時間から１．５時間の範囲で行うことを特徴とする。
発明６は、発明４又は５に記載の硫化亜鉛ナノケーブルの製造方法の好ましい態様であって、前記第２の工程の加熱は、１２５０℃から１５００℃の温度範囲で０．５時間から１．５時間の範囲で行うことを特徴とする。
発明７は、発明４から６のいずれかの硫化亜鉛ナノケーブルの製造方法の好ましい態様であって、前記基板の所定の温度は、約８００℃であることを特徴とする。
【０００９】
この製造方法によれば、長さ方向に一様な径の硫化亜鉛ナノワイヤーと、ナノワイヤーの表面を被覆する一様な厚さの炭化珪素膜とからなる炭化珪素膜で被覆された硫化亜鉛ナノケーブルが製造できる。また、硫化亜鉛ナノワイヤーの径は、４０ｎｍから１３０ｎｍの範囲に分布し、長さは、数μｍから数十μｍの範囲に分布する。また、炭化珪素膜の厚さは、１５ｎｍから５０ｎｍの範囲に分布する。
【発明の効果】
【００１０】
本発明のナノケーブルは、炭化珪素膜で被覆された硫化亜鉛ナノケーブルであるので、高温用、高電力用、高周波用ナノ電子デバイス、また、ナノ発光デバイスへ応用すれば好適である。

【発明を実施するための最良の形態】
【００１１】
以下、本発明の実施の形態を図面に基づいて詳細に説明する。
初めに、本発明の製造方法に使用する装置の例を説明する。
図１は、本発明の製造方法に使用する縦型高周波加熱炉の断面模式図である。加熱炉１は、坩堝２と、坩堝２を収容する、断熱材の炭素繊維３で外側が被覆されたグラファイト円筒４と、グラファイト円筒４を収容する、溶融石英等の非導電性の容器５と、容器５の外に配置した高周波加熱用コイル６とからなる。
【００１２】
次に、加熱炉１を用いた本発明の製造方法を説明する。製造方法は工程１と工程２とよりなり、工程１は以下の如くである。
硫化亜鉛粉末と一酸化ケイ素粉末の混合粉末を窒化ホウ素製の坩堝２に入れ、坩堝２をグラファイト円筒４の中央部に取り付ける。加熱炉１内を減圧にした後、不活性ガスを流しながら、坩堝２の温度を１１００～１２００℃に上昇し、この温度に０．５～１．５時間保持する。この際、断熱材の炭素繊維３の表面は約８００℃に保つ。この工程によって、坩堝２中の硫化亜鉛が昇華し、断熱材の炭素繊維３の表面に硫化亜鉛からなるナノワイヤーが成長する。
【００１３】
工程２は以下の通りである。
不活性ガスをメタンガスに切り替え、引き続き坩堝２の温度を１２５０～１５００℃に上昇し、この温度で０．５～１．５時間保持する。この工程により、メタンガスの分解によりグラファイト状のカーボンを生成させるとともに、一酸化ケイ素の不均化反応によりシリコンを生成させ、ここで生成したカーボンとシリコンが、断熱材の炭素繊維３の表面に成長した硫化亜鉛ナノワイヤーの表面で反応し、硫化亜鉛ナノワイヤーの表面が炭化珪素で被覆される。加熱炉１を室温に冷却してから、断熱材の炭素繊維３の表面に形成された、炭化珪素で被覆された硫化亜鉛ナノケーブルを取り出す。
【００１４】
上記において、硫化亜鉛粉末と一酸化ケイ素粉末の重量比は２．５：１～１．５：１の範囲が好ましく、この範囲よりも硫化亜鉛粉末の重量が多いと、硫化亜鉛粉末が未反応のまま残存する。逆に、この範囲よりも硫化亜鉛粉末の重量が少ないと最終生成物が珪素のナノ構造物を多く含む。不活性ガスとしてアルゴンを使用した場合には、その流量は０．５～１．２リットル／分の範囲が好ましく、１．２リットル／分よりも流量が多いと硫化亜鉛の蒸気が炉外へ放出されてしまう。０．５リットル／分よりも流量が少ないと硫化亜鉛ナノワイヤーの成長場所が安定しない。
【００１５】
工程１での加熱温度は１１００～１２００℃の範囲が好ましく、１２００℃を超えると硫化亜鉛の蒸発が非常に早く、グラファイト円筒外へ逸散してしまうため収量が低下する。１１００℃よりも低いと硫化亜鉛の蒸発が非常に遅く、硫化亜鉛粉末が残存して反応が進まなくなる。１１００～１２００℃に加熱するときの加熱時間は０．５～１．５時間の範囲が好ましく、１．５時間で十分に反応が進行するので、これ以上の時間をかける必要はない。０．５時間よりも短いと硫化亜鉛粉末が残存する。
【００１６】
工程２の加熱温度は１２５０～１５００℃の範囲が好ましく、１５００℃で反応が十分に進行するので、これ以上の温度にする必要はない。１２５０℃よりも低いと、一酸化ケイ素の分解が著しく遅くなる。工程２の加熱時間は、０．５～１．５時間の範囲が好ましく、１．５時間以上の時間をかけると生成した炭化珪素が部分的に酸化されてしまう。０．５時間未満の場合は収量が低下する。メタンガスの流量は３０～１００ミリリットル／分の範囲が好ましく、１００ミリリットル／分よりも多いと生成物中に非晶質の炭素が混入するようになる。３０ミリリットル／分よりも流量が少ないと最終生成物の収量が低下する。

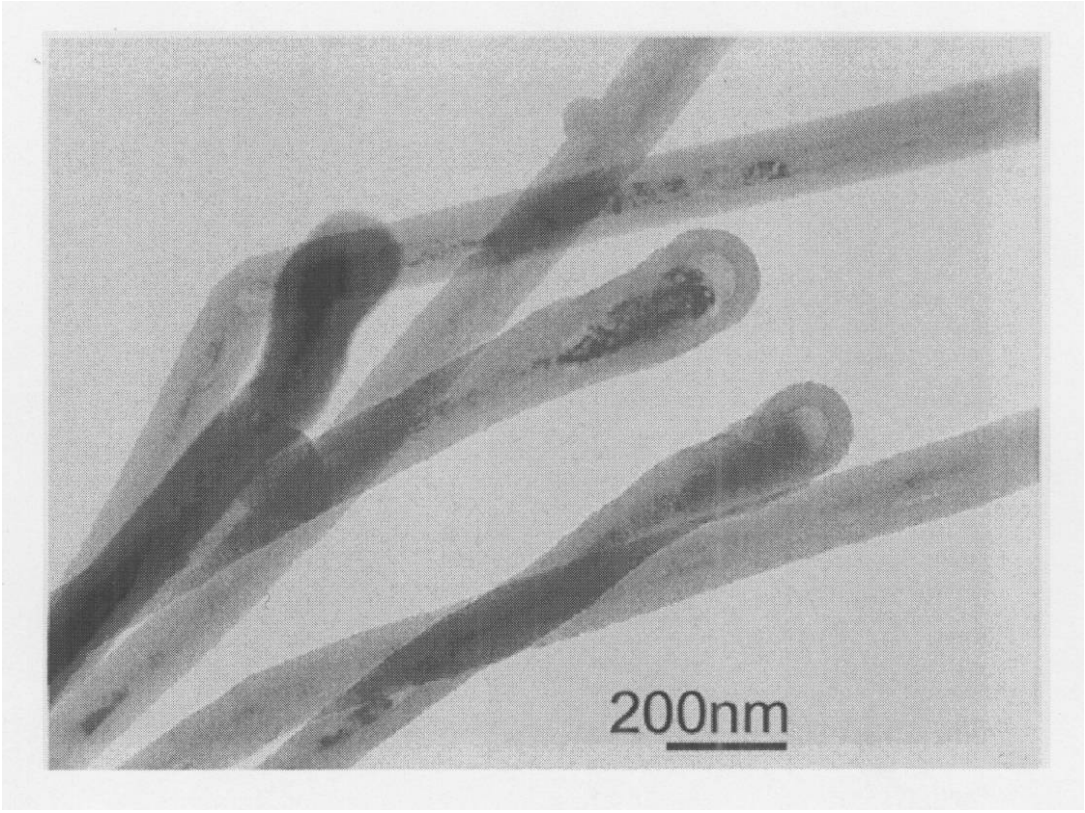
【００１７】
工程１、２により、約８００℃に保持される断熱材の炭素繊維の表面に、炭化珪素膜で被覆された硫化亜鉛ナノケーブルが得られる。また、個々のナノケーブルの硫化亜鉛ナノワイヤーの径、及び被覆する炭化珪素膜の厚さは長さ方向に一様であるが、ナノケーブル間では、硫化亜鉛ナノワイヤーの径が４０～１３０ｎｍの範囲で分布し、炭化珪素被膜の厚さが１５～５０ｎｍの範囲で分布する。長さは数～数十μｍの範囲で分布する。
【実施例】
【００１８】
次に、実施例に基づき、上記製造方法で作製した本発明の炭化珪素膜で被覆された硫化亜鉛ナノケーブルを説明する。
シグマ・アルドリッチ社製の硫化亜鉛粉末（純度９９．９９％）２ｇと同じくシグマ・アルドリッチ社製の一酸化ケイ素粉末（３２５メッシュ）１ｇの混合粉末を窒化ホウ素製の坩堝に入れた。この坩堝を、断熱材の炭素繊維で被覆されたグラファイト円筒の中央部に取り付け、このグラファイト円筒を縦型高周波誘導加熱炉の中央部に取り付けた。加熱炉内を約２７Ｐａに減圧した後、アルゴンガスを１．０リットル／分の流量で流しながら、１１５０℃で１時間加熱した。この後、引き続き、メタンガスを５０ミリリットル／分の流量で流しながら、１４００℃で１時間加熱した。約８００℃に保たれた断熱材の炭素繊維の表面に黒色の粉末が数ｍｇ堆積した。
【００１９】
図２は、堆積した黒色粉末の透過電子顕微鏡像を示す図である。図から、約１００ｎｍの一様な径のナノケーブルであることがわかる。また、ナノケーブルは、ナノケーブル中心部分の暗い芯と、その周辺の明るい鞘とからなることがわかる。また、ナノケーブルの長さは数～数十μｍである。
【００２０】
図３及び図４は、ナノケーブルの高倍率透過電子顕微鏡像を示す図である。
図３から、このナノケーブルは、約１３０ｎｍの一様な径の暗い芯が、約１５ｎｍの一様な厚さの明るい鞘で被覆された構造であることがわかる。
図４から、このナノケーブルは、約４０ｎｍの一様な径の暗い芯が、約４０ｎｍの一様な厚さの明るい鞘で被覆された構造であることがわかる。
【００２１】
図５は、エネルギー分散型Ｘ線分析装置による、ナノケーブルの元素分析結果を示す図であり、横軸はＸ線エネルギー、縦軸はＸ線強度である。
図から、ナノケーブルは、亜鉛、硫黄、珪素、炭素から構成されていることがわかる。なお、銅のシグナルは試料を取り付ける際に用いた銅グリッドに由来するものである。
【００２２】
次に、ナノケーブルを塩酸で処理することによって、ナノチューブを形成した。
図６は、ナノチューブの透過電子顕微鏡像を示す図である。図から、塩酸で処理することによって、内部の暗い芯が溶解してなくなり、外部の明るい鞘からなるナノチューブが形成されたことがわかる。
【００２３】
この塩酸処理によって形成されたナノチューブをエネルギー分散型Ｘ線分析装置により元素分析した。
図７は、エネルギー分散型Ｘ線分析装置による、ナノチューブの元素分析結果を示す図であり、横軸はＸ線エネルギー、縦軸はＸ線強度である。図から、明るい鞘は、炭化珪素であることがわかる。
【００２４】
図５及び図７の結果を総合すると、ナノケーブルの暗い芯部分は硫化亜鉛であり、明るい鞘部分は炭化珪素であることがわかる。すなわち、本発明の製造方法で作製した黒い粉末は、炭化珪素膜で被覆された硫化亜鉛ナノケーブルであることがわかる。
【産業上の利用可能性】

【００２５】
本発明によれば、炭化珪素膜で被覆された硫化亜鉛ナノケーブルであるので、高温用、高電力用、高周波用ナノ電子デバイスやナノ発光デバイスへ応用すれば好適である。
【図面の簡単な説明】
【００２６】
【図１】本発明の製造方法に使用する縦型高周波加熱炉の断面模式図である。
【図２】本発明の炭化珪素膜で被覆された硫化亜鉛ナノケーブルの透過電子顕微鏡像を示す図である。
【図３】本発明の炭化珪素膜で被覆された硫化亜鉛ナノケーブルの高倍率透過電子顕微鏡像を示す図である。
【図４】本発明の炭化珪素膜で被覆された硫化亜鉛ナノケーブルの高倍率透過電子顕微鏡像を示す図である。
【図５】エネルギー分散型Ｘ線分析装置による、本発明の炭化珪素膜で被覆された硫化亜鉛ナノケーブルの元素分析結果を示す図である。
【図６】本発明の炭化珪素膜で被覆された硫化亜鉛ナノケーブルを塩酸処理して形成した炭化珪素ナノチューブの透過電子顕微鏡像を示す図である。
【図７】エネルギー分散型Ｘ線分析装置による、本発明の炭化珪素膜で被覆された硫化亜鉛ナノケーブルを塩酸処理して形成した炭化珪素ナノチューブの元素分析結果を示す図である。
【符号の説明】
【００２７】
１　加熱炉
２　坩堝
３　断熱材の炭素繊維
４　グラファイト円筒
５　容器
６　高周波加熱用コイル

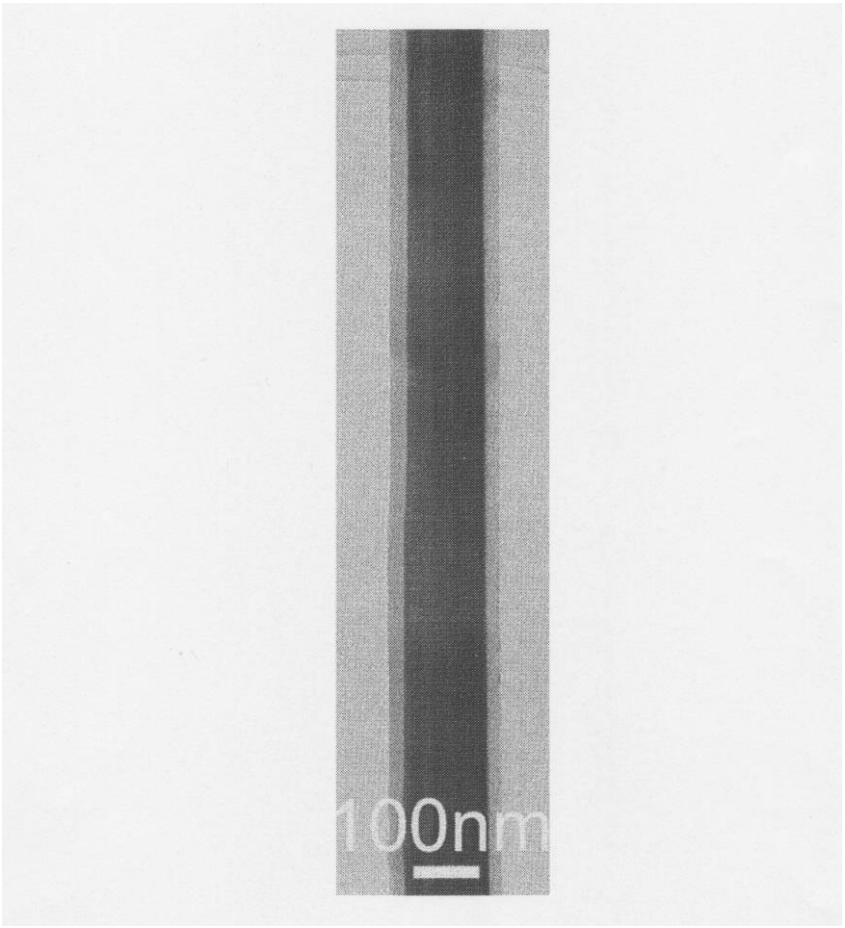
【図１】



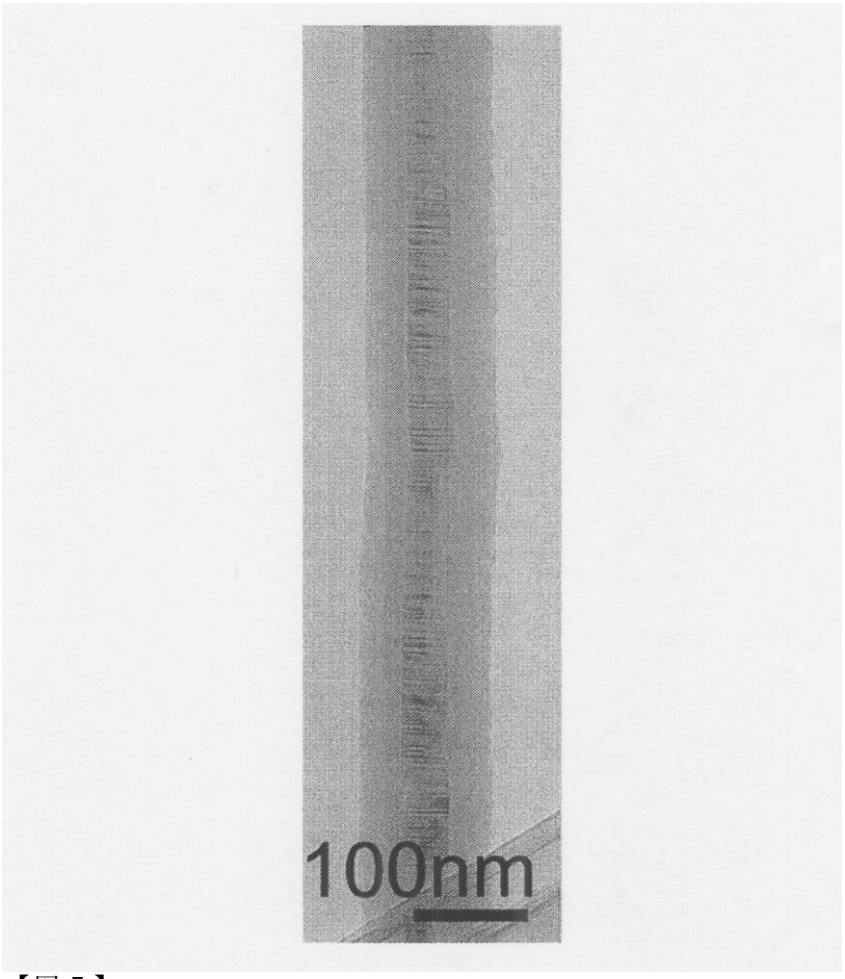
【図２】



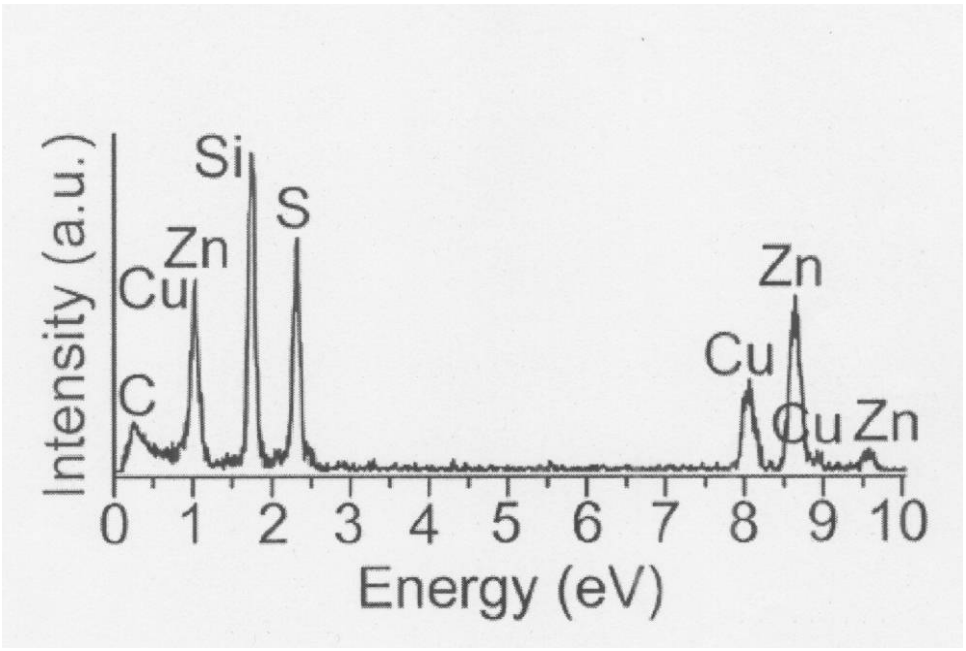
【図３】



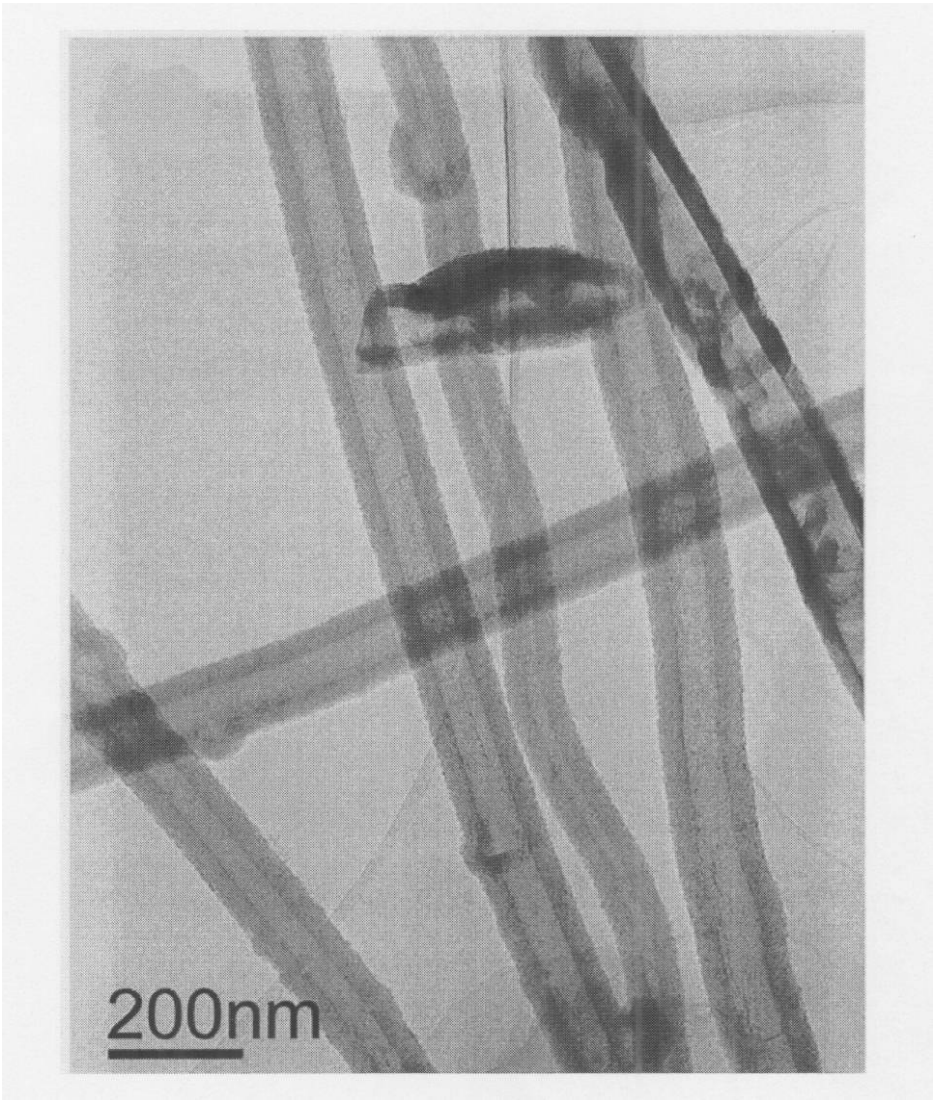
【図４】


100nm

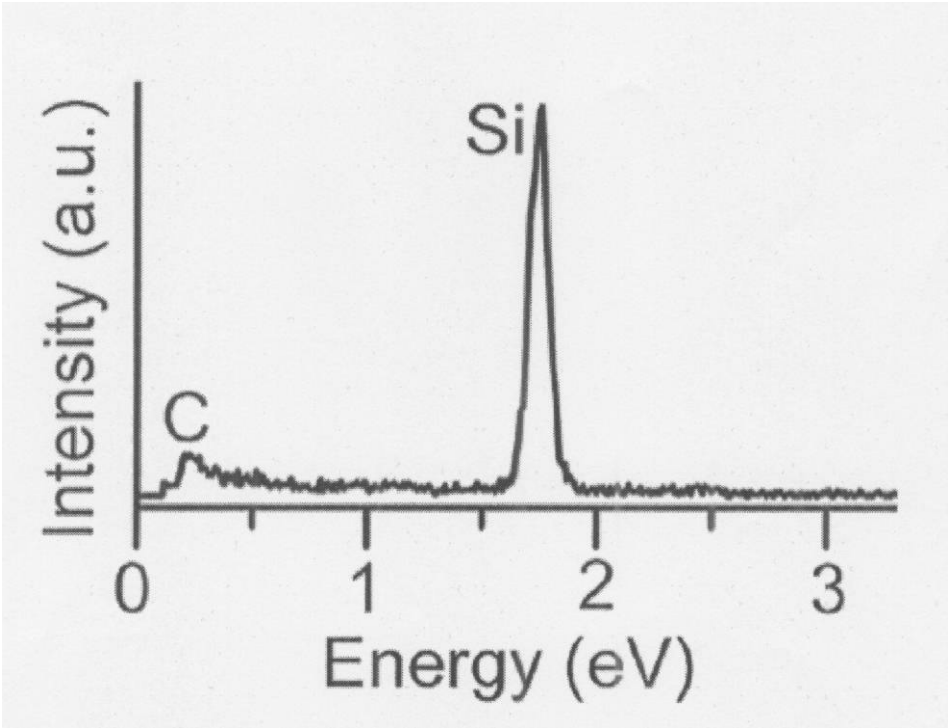
【図５】


Intensity (a.u.)
Si
S
Zn
Cu
C
Zn
Cu
Cu
Zn
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
Energy (eV)

【図６】



【図７】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開２００５－１９４１４０（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－２１２０７４（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－３１３２４０（ＪＰ，Ａ）
Junqing HU, et al., Synthesis of crystalline silicon tubular nanostructures with ZnS nanowires as removable templates, Angewandte Chemie, 1 January 2004, Vol.43, No.1, pp.63-66
森貞 好昭 ほか，ＭＷＣＮＴｓへのナノＳｉＣコーティング，２００３年日本セラミックス協会年会講演予稿集，２００３年 3月２２日，第２２９ページ

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０１Ｇ１／００－２３／０８
Ｂ８２Ｂ１／００
Ｃ０９Ｋ１１／０２
Ｃ０９Ｋ１１／０８
Ｃ０９Ｋ１１／５６
ＣＡｐｌｕｓ（ＳＴＮ）
ＪＳＴＰｌｕｓ（ＪＤｒｅａｍＩＩ）
Ｓｃｉｅｎｃｅ Ｄｉｒｅｃｔ
ＷＰＩ