

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3819382号
(P3819382)

(45) 発行日 平成18年9月6日(2006.9.6)

(24) 登録日 平成18年6月23日(2006.6.23)

(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 13 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2003-275688 (P2003-275688)
 (22) 出願日 平成15年7月16日(2003.7.16)
 (65) 公開番号 特開2004-168634 (P2004-168634A)
 (43) 公開日 平成16年6月17日(2004.6.17)
 審査請求日 平成17年1月13日(2005.1.13)
 (31) 優先権主張番号 02152047.X
 (32) 優先日 平成14年11月21日(2002.11.21)
 (33) 優先権主張国 中国(CN)

(73) 特許権者 503023069
 鴻富錦精密工業(深▲セン▼)有限公司
 中華人民共和国広東省深▲セン▼市寶安区
 龍華鎮油松第十工業区東環二路2号
 (74) 代理人 100064908
 弁理士 志賀 正武
 (73) 特許権者 598098331
 ツインファ ユニバーシティ
 中華人民共和国 ベイジン 100084
 , ハイダン ディストリクト, ツイン
 ファ ユニバーシティ
 (74) 代理人 100064908
 弁理士 志賀 正武
 (74) 代理人 100108578
 弁理士 高橋 詔男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭素ナノチューブマトリックス及びその成長方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属基板及び該金属基板に形成された炭素ナノチューブマトリックスを含む炭素ナノチューブマトリックスであって、

該金属基板と炭素ナノチューブマトリックスの間に前記金属基板に堆積されたシリコン層を有することを特徴とする炭素ナノチューブマトリックス。

【請求項2】

前記シリコン層は、厚さ数十nmであることを特徴とする請求項1に記載の炭素ナノチューブマトリックス。

【請求項3】

前記金属基板の材料はタンタル、ニッケル、銀或はステンレス鋼であることを特徴とする請求項2に記載の炭素ナノチューブマトリックス。

【請求項4】

(1) 金属基板を提供するステップと、
 (2) 該金属基板の表面にシリコン層を堆積するステップと、
 (3) 該シリコン層の表面に触媒を堆積するステップと、
 (4) 炭化水素ガスを導入して反応し、炭素ナノチューブマトリックスを成長するステップと、

を含むことを特徴とする炭素ナノチューブマトリックスの成長方法。

【請求項5】

前記ステップ(1)中の金属基板は、金属板、或は、金属電極が形成された基板であることを特徴とする請求項4に記載の炭素ナノチューブマトリックスの成長方法。

【請求項6】

前記金属基板の材料はニッケル或はステンレス鋼であり、前記金属電極の材料はタンタル、ニッケル或は銀であることを特徴とする請求項5に記載の炭素ナノチューブマトリックスの成長方法。

【請求項7】

前記ステップ(2)中に、金属基板の表面にシリコン層を堆積する前に該金属基板を一定の平滑性を有するようにバフ研磨することを特徴とする請求項4に記載の炭素ナノチューブマトリックスの成長方法。

10

【請求項8】

前記ステップ(3)中の触媒は鉄、コバルト、ニッケル或はその合金の一つであることを特徴とする請求項4に記載の炭素ナノチューブマトリックスの成長方法。

【請求項9】

前記ステップ(4)中に、炭化水素ガスを導入して反応する前に、空気雰囲気下、300～400間に触媒が堆積された基板を10時間熱処理することを特徴とする請求項4に記載の炭素ナノチューブマトリックスの成長方法。

【請求項10】

熱処理した後且つ炭化水素ガスを導入して反応する前に、保護ガスの雰囲気下、前記基板を500～700間に予熱することを特徴とする請求項9に記載の炭素ナノチューブマトリックスの成長方法。

20

【請求項11】

前記保護ガスは窒素、或は不活性ガスであることを特徴とする請求項10に記載の炭素ナノチューブマトリックスの成長方法。

【請求項12】

予熱した後且つ炭化水素ガスを導入する前に、前記触媒をナノオーダー粒子に還元させることを特徴とする請求項10に記載の炭素ナノチューブマトリックスの成長方法。

【請求項13】

前記ステップ(4)中に、導入する炭化水素ガスは、エチレン或はアセチレンであることを特徴とする請求項4に記載の炭素ナノチューブマトリックスの成長方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、炭素ナノチューブマトリックス及びその成長方法に関し、特別に直接に金属基板に成長される炭素ナノチューブマトリックス及びその成長方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

炭素ナノチューブは、アーク放電法による産物中で1991年に飯島澄男氏により最初に見出され、詳細が非特許文献1に開示されている。炭素ナノチューブは、優れた総合力学性能を有していて、例えば、高弾性のヤング率、高引張りヤング率、低密度であり、及び優れた電気、熱学及び吸蔵の性能を有していて、且つそのねじり方によって金属性或は半導体性に変えることによって、ナノ電子工学、材料科学、生物学、及び化学などの領域において重要な作用をするのを考えられていて、炭素ナノチューブマトリックス中の炭素ナノチューブが整列しており、更に工業応用に適するものである。

40

【0003】

現在、整列的な炭素ナノチューブは主に化学気相成長法により備える。該化学気相成長法は、主にナノオーダー遷移金属或はその酸化物を触媒として、より低い温度に炭化水素ガスを熱分解して炭素ナノチューブマトリックスを備える。

【0004】

炭素ナノチューブマトリックスを電界放出ディスプレイ、電子銃、大パワー進行波管な

50

どの装置に用いられるように、電界放出ディスプレイの格子アドレッシングは優れた導電性を有し且つより強い電流を支持することができる電極を提供する必要がある、電子銃及び大パワー進行波管などの装置の陰極も強い電流を維持することができる必要がある、これによって、基底材料として金属材料を選ぶのが好ましいものである。

【0005】

しかし、現在、炭素ナノチューブマトリックスの支持材料としては多くの場合、シリコン、ブラジル石或はガラスを基底としており、金属材料を基底とすることは少ない。その理由は、通常金属材料が炭素ナノチューブマトリックスの成長環境を非常に防ぎ、例えば、金属が触媒と合金に形成されて触媒を不活性化させ、或は金属本体の触媒作用により炭化水素ガスを強く分解して炭素が堆積してしまうため、従って、炭素ナノチューブマトリックスが正常に成長しないからである。

10

【0006】

従来技術の炭素ナノチューブの取付け構造及びその取付け方法は、2000年1月19日発行の特許文献1に開示されている。該取付け構造は金属基板及び炭素ナノチューブを含み、該炭素ナノチューブは金属基板に対して垂直する。該取付け方法は、まず、成長した単層の炭素ナノチューブを分離し、浄化し、水ゾルに形成し、長時間に放置した後、水溶液の異なった柱高に従って一定の長さの炭素ナノチューブを含む溶液を分離し、次に、該分離した溶液中に脱イオン水を加え、炭素ナノチューブを遠心分離法或は浸り込み法(immerse)により清浄に金属基板の表面に取付けるものである。

【0007】

20

しかし、該取付け方法は直接に金属基板に炭素ナノチューブマトリックスを備えなく、且つ該方法は、単層の炭素ナノチューブを分離し、浄化し、水ゾルに形成した後、さらに1か月放置する必要がある、実際の工業応用に適さない。

【0008】

また、従来技術はアルミニウム基板に炭素ナノチューブマトリックスを備える方法は、Ch. Emmeneggerなどにより実現され、詳細が非特許文献2に開示されている。該方法は、アルミニウム基板上に $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ を塗布し、熱処理により $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 塗膜をナノオーダーの $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 粒子に形成し、炭化水素ガスと保護ガスとの混合ガスを導入し、炭素ナノチューブマトリックスを成長させる。

【0009】

30

しかし、炭素ナノチューブマトリックスの支持材料において、通常金属材料は、炭素ナノチューブマトリックスの成長環境を非常に防ぎ、例えば、金属が触媒と合金を形成して触媒を不活性化し、或は金属本体の触媒作用により炭化水素ガスを強く分解して積炭が形成されるため、炭素ナノチューブマトリックスは正常に成長しない。従って、該方法は金属基板材料に対して大きい選択性を有し、アルミニウム、ニッケルなどの数種の材料のみを基板材料として使用されて、ナノ素子の広い応用には限界がある。

【特許文献1】中国公開第1241813A号

【非特許文献1】「ヘリカル・マイクロチュービュル オブ グラフィティック・カーボン(Helical microtubules of graphitic carbon)」, ネイチャー(Nature), (英国), 1991年, 第354巻, p.56

40

【非特許文献2】「Carbon nanotube synthesized on metallic substrate」, Applied Surface Science, 2000年, 第162~163巻, p.452~456

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の目的は、金属基板に直接に成長された工業応用に適する炭素ナノチューブマトリックスを提供する。

【0011】

本発明の他の目的は、金属基板を選ぶ必要はなく且つ金属基板に炭素ナノチューブマトリックスを直接に成長する方法を提供する。

50

【課題を解決するための手段】

【0012】

前記の目的を達成するため、本発明は一種の炭素ナノチューブマトリックスを提供し、それは金属基板及び該金属基板に形成された炭素ナノチューブマトリックスを含み、該金属基板と炭素ナノチューブのマトリックス間に該金属基板に堆積されたシリコン層を備える。

【0013】

前記の他の目的を達成するため、本発明は一種の炭素ナノチューブマトリックスの成長方法を提供し、それは金属基板を提供し、該金属基板にシリコン層を堆積し、触媒を該シリコン層上に堆積し、炭化水素ガスを導入し、炭素ナノチューブマトリックスを成長する

10

【0014】

従来技術に比べて、本発明は金属基板の表面にシリコン層が形成され、該シリコン層上に触媒を堆積することによって、該金属基板と該触媒間の直接的な接続を避け、従って該金属基板から炭素ナノチューブマトリックスの成長環境を防げるのを避け、例えば、金属が触媒と合金に形成されて触媒を不活性化にさせるのを避け、金属本体の触媒作用により炭化水素ガスを強く分解して積炭に形成するのを避け、且つ本発明中の炭素ナノチューブマトリックスの成長条件はシリコンを基板として同じで、従って、金属基板に炭素ナノチューブマトリックスを直接に成長することを実現し、該基板材料としてマイクロ電子工芸中に使用された金属材料を選び、且つ成長形状を防げなく、工業生産には実質的な意義

20

【0015】

従来技術に比べて、本発明は金属基板の表面にシリコン層を形成し、該シリコン層に炭素ナノチューブマトリックスを成長する触媒を堆積し、基板として金属材料を選ぶので、導電性が更に強く、より強い電流が支持され、電界放出ディスプレイ、電子銃、大パワー進行波管などの装置の電極として使用されるのが非常に適当し、且つ該金属基板は実際応用に従って違う金属材料を選ばれ、ナノ素子方面の応用が更に広くなりました。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

図1を参照されたい。金属基板に炭素ナノチューブマトリックスを成長方法は下記のようなステップを含み、

30

ステップ1：金属基板を提供し、該金属基板は金属板、あるいは、金属電極が形成された基板であり、

ステップ2：該金属基板に厚さ数10nmのシリコン層を堆積し、

ステップ3：前記ステップ2中に形成されたシリコン層に厚さ数10nmの金属触媒層を堆積し、

ステップ4：前記ステップ3中に形成された基板を熱処理し、

ステップ5：炭化水素ガス及び保護ガスの混合ガスを導入し、炭素ナノチューブを成長する。

【0017】

40

次に、図示を結合して金属基板に炭素ナノチューブマトリックスを直接に成長する方法を詳しく説明する。

【0018】

図2を参照されたい。まず、金属基板11を提供し、該金属基板として金属板、或は、金属電極が形成された基板を選ぶ。該基板は、一定の平整性（平滑性）を有するシリコン、ブラジル石、ガラスなどの材料を選び、その上に電気めっき、マグネトロンスパッタリングなどの方法により金属電極を形成する。前記金属基板或は金属電極の表面は機械パフ研磨、或は電気化学パフ研磨により一定の平整性に達する。

【0019】

理論上では、マイクロ電子用金属材料は全部で前記金属基板の材料及び金属電極の材料

50

に用いられて、しかし、該金属基板の材料及び金属電極の材料は温度に対して以下の条件を満足しなければならない、

1、化学気相成長法の成長温度下で、該金属基板の材料及び金属電極の材料は熔化しない、

2、化学気相成長法の成長温度下で、金属電極の材料は使用されている基板と共熔しない、

3、室温から化学気相成長法の成長温度において、該金属電極の材料と使用されている基板の熱膨張係数が近く、

4、室温から化学気相成長法の成長温度において、該金属基板の材料及び金属電極の材料は水素を吸蔵するので膨張、或は脆化しない。

10

【0020】

本発明は金属板の材料としてニッケル、或はステンレス鋼などを選び、金属電極の材料としてタンタル、ニッケル、銀などを選ぶ。

【0021】

本発明は熱蒸発法或はビーム蒸発法により、前記金属基板11の表面にシリコン遷移層21を堆積し、厚さ数10nmである。図4を参照されたい。ビーム蒸発、熱蒸発或はスプラッシュ法によりシリコン層21に金属触媒31層を形成し、その厚さ数nm~数10nmで、該金属触媒31として鉄、コバルト、ニッケル或はその合金の一つを選び、本実施例には、金属触媒31として鉄を使用し、堆積厚さ5nmである。

【0022】

空気の雰囲気下、300~400 間に金属触媒31が堆積された基板11を10時間熱処理させ、金属触媒31を酸化して触媒粒子32に収縮し、図5に示すことがある。

20

【0023】

図6を参照されたい。熱処理した基板11を反応皿中に取り込み、一般に該反応皿はブラジル石の反応皿であり、該反応皿を管状ブラジル石反応炉の中央反応室中に取り込み、保護ガスの雰囲気下で該反応炉を予定の温度に加熱し、該保護ガスとして不活性ガス或は窒素を選び、本実施例としてアルゴンを使用し、該予定の温度は金属触媒31に従って異なり、本実施例は鉄を触媒とするので加熱範囲が500~700 間であり、650 程度が好ましい。

【0024】

水素或はアンモニアガスの還元作用により触媒粒子32をナノオーダーの触媒粒子(図に示ず)(該ステップが状況に従って略することができる)。炭化水素ガスと保護ガスとの混合ガスを導入し、5~30分間に反応して炭素ナノチューブマトリックス51を成長し、該炭化水素ガスとしてエチレン或はアセチレンを選び、本実施例にはアセチレンを選び、該保護ガスは不活性ガス或は窒素であり、本実施例にはアルゴンを保護ガスとするものである。

30

【0025】

前記炭素ナノチューブマトリックス51中の炭素ナノチューブは整列し且つほぼ前記金属基板に対して垂直に直立し、電界放出ディスプレイ、電子銃、大パワー進行波管などの電子素子の陰極として使用するには非常に適する。

40

【0026】

また、前記反応室を真空状態にさせ、炭化水素ガスを導入して反応し、例えば、アセチレンを導入して反応し、炭素ナノチューブマトリックス51を成長する。

【0027】

図7乃至図9を合せて参照されたい。図7は、シリコン基板にマグネトロンスパッタリング法によるタンタル電極図案のSEMの写真図であり、図8は、図7中のタンタル電極図案に本発明の方法による炭素ナノチューブマトリックスのSEMの写真図である。図9は、電子銃のニッケル陰極に本発明の方法による炭素ナノチューブマトリックスのSEMの写真図である。図に示したように、異なった金属基板に本発明の方法による炭素ナノチューブマトリックス中の炭素ナノチューブは整列し、且つほぼ該金属基板に対して垂直されるの

50

が分かれる。

【0028】

前記は単なる本願におけるより好ましい実施例にすぎず、本発明の請求範囲を限定するものではない。本発明の技術を熟知している者が本考案の思想に基づきなしうる修飾或いは変更は、いずれも本発明の請求範囲に属するものとする。

【図面の簡単な説明】

【0029】

【図1】本発明の金属基板に炭素ナノチューブマトリックスを直接に成長する方法の流れ図である。

【図2】本発明の金属基板の概略構成図である。

10

【図3】本発明のシリコン層が堆積された金属基板の概略構成図である。

【図4】図3に示すシリコン層に触媒が堆積された金属基板の概略構成図である。

【図5】図4に示す金属基板を熱処理した後の概略構成図である。

【図6】本発明の方法による炭素ナノチューブマトリックスの概略構成図である。

【図7】本発明のシリコン基板にマグネトロンスパッタリング法によるタンタル電極図案のSEMの写真図である。

【図8】図7に示すタンタル電極図案上に本発明の方法による炭素ナノチューブマトリックスのSEMの写真図である。

【図9】電子銃のニッケル陰極に本発明の方法による炭素ナノチューブマトリックスのSEMの写真図である。

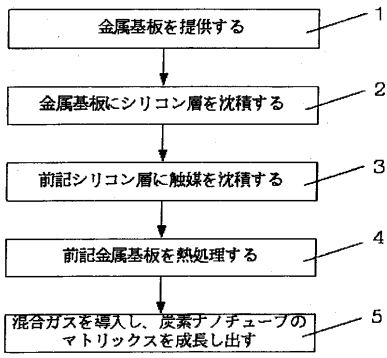
20

【符号の説明】

【0030】

- 1 1 金属基板
- 2 1 シリコン層
- 3 1 金属触媒
- 3 2 触媒粒子
- 5 1 炭素ナノチューブマトリックス

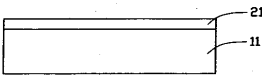
【 図 1 】



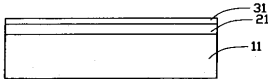
【 図 2 】



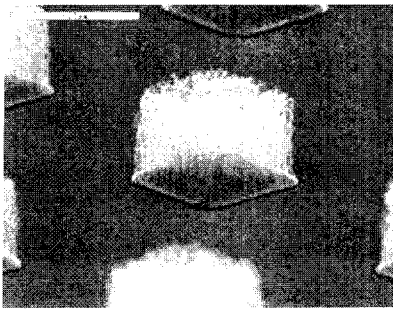
【 図 3 】



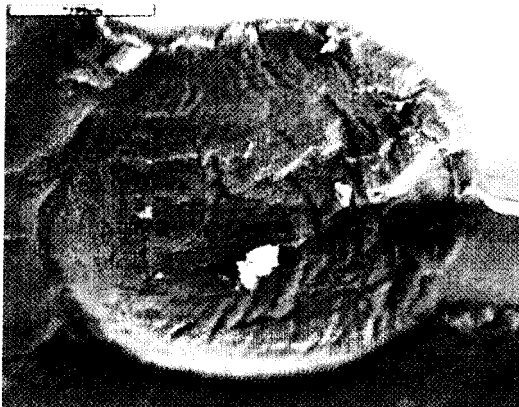
【 図 4 】



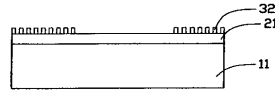
【 図 8 】



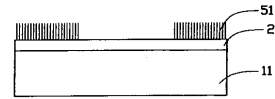
【 図 9 】



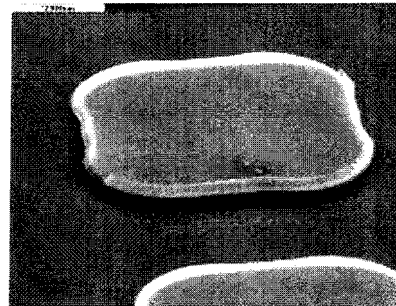
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



フロントページの続き

- (74)代理人 100089037
弁理士 渡邊 隆
- (74)代理人 100101465
弁理士 青山 正和
- (74)代理人 100094400
弁理士 鈴木 三義
- (74)代理人 100107836
弁理士 西 和哉
- (74)代理人 100108453
弁理士 村山 靖彦
- (74)代理人 100110364
弁理士 実広 信哉
- (72)発明者 劉 亮
中華人民共和国北京市海淀区清華園一号
- (72)発明者 ハン 守善
中華人民共和国北京市海淀区清華園一号

審査官 宮澤 尚之

- (56)参考文献 Shoushan FAN et al , Carbon nanotube arrays on silicon substrates and their possible application , PHYSICA E , 2000年 , Vol.8 , p.179-183

- (58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)
C01B 31/02
JSTPlus(JDream2)
Science Citation Index Expanded(Web of Science)