

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4960397号
(P4960397)

(45) 発行日 平成24年6月27日 (2012.6.27)

(24) 登録日 平成24年3月30日 (2012.3.30)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 J 1/304 (2006.01)	HO 1 J 1/30 F
DO 1 F 9/127 (2006.01)	DO 1 F 9/127
HO 1 J 9/02 (2006.01)	HO 1 J 9/02 B
HO 1 J 37/073 (2006.01)	HO 1 J 37/073
CO 1 B 31/02 (2006.01)	CO 1 B 31/02 1 O 1 F

請求項の数 2 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2009-68673 (P2009-68673)
 (22) 出願日 平成21年3月19日 (2009.3.19)
 (65) 公開番号 特開2009-231287 (P2009-231287A)
 (43) 公開日 平成21年10月8日 (2009.10.8)
 審査請求日 平成21年3月19日 (2009.3.19)
 (31) 優先権主張番号 200810066128.2
 (32) 優先日 平成20年3月19日 (2008.3.19)
 (33) 優先権主張国 中国 (CN)

(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
 (73) 特許権者 500080546
 鴻海精密工業股▲ふん▼有限公司
 台湾新北市土城區中山路66號
 (74) 代理人 100064908
 弁理士 志賀 正武
 (74) 代理人 100089037
 弁理士 渡邊 隆
 (74) 代理人 100108453
 弁理士 村山 靖彦
 (74) 代理人 100110364
 弁理士 実広 信哉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブ針及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第一端及び第二端を含むカーボンナノチューブ針であり、
 前記カーボンナノチューブ針は、平行に配列された複数のカーボンナノチューブを含み

、
該複数のカーボンナノチューブは、平行に配列され、端と端が分子間力で接続され、
 前記第二端において、一つのカーボンナノチューブが他のカーボンナノチューブより外部へ延伸して、前記第二端は円錐形に近似していることを特徴とするカーボンナノチューブ針。

【請求項 2】

前記カーボンナノチューブ針の直径は1 μm ~ 20 μm、その長さは0.01 ~ 1 mmであることを特徴とする、請求項 1 に記載のカーボンナノチューブ針。

【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針及びその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

カーボンナノチューブ (Carbon Nanotube, CNT) は、新型のカーボン材料であり、日本の研究員の飯島澄男によって1991年に発見された (非特許文献 1

を参照)。カーボンナノチューブは良好な導電性能、良好な化学的安定性、大きなアスペクト比（長さとの直径の比）を有し、その先端の面積が理論的に最良の寸法に達するので、先端の面積が小さいほど局部の電界が集中するという理論により、カーボンナノチューブは、現在最良の電界放出材料の一種である。また、カーボンナノチューブは、超低の電子放出電圧で超高密度の電流を伝送でき、該電流が非常に安定であるので、優れた点電子源として応用される。例えば、走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope）、透過型電子顕微鏡（Transmission Electron Microscope）などの設備の電子放出素子に応用される。

【0003】

現在、カーボンナノチューブを使用した電界放出型電子源は、少なくとも、導電基板及び該導電基板に設置し、電子放出先端とするカーボンナノチューブを含む。該カーボンナノチューブを前記導電基板に設置する方法は、主に機械的設置方法及びインサイチュー生長方法を有する。

【0004】

機械的設置方法は、原子間力顕微鏡又は電子顕微鏡を利用して、導電性テープ又はペーストでカーボンナノチューブを1本ずつ導電基板に接着させるという方法である。機械的設置方法は簡単であるが、操作が不便で、効率が低い。また、この方法による電界放出型電子源は、電界放出電流が小さいという課題がある。

【0005】

前記の機械的設置方法の課題を解決するために、インサイチュー生長方法が提供されている。インサイチュー生長方法は、導電基板に金属触媒をメッキして、化学気相堆積法、アーク放電法又はレーザ蒸発法などの方法を利用して、前記導電基板に直接電界放出型電子源としてのカーボンナノチューブアレイを生長させるという方法である。前記インサイチュー生長方法は簡単で、導電基板とカーボンナノチューブとが電氣的に良く接続される。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】S. Iijima, "Helical Microtubules of Graphitic Carbon", Nature, 1991年、第354巻、p. 56

【非特許文献2】Kaili Jiang, Qunqing Li, Shoushan Fan, "Spinning continuous carbon nanotube yarns", Nature, 2002年、第419巻、p. 801

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかし、該カーボンナノチューブアレイと導電基板との間の結合力が弱いので、該カーボンナノチューブアレイが電界力で導電基板から離れ、電界放出型電子源が損傷する恐れがある。また、この電界放出型電子源のカーボンナノチューブアレイにおけるカーボンナノチューブの間に生じた電磁遮蔽効果が大きいので、一部のカーボンナノチューブだけから電子が放出され、電界放出型電子源の電流密度が低下するという課題がある。

【0008】

従って、本発明は、電界放出電流密度が大きいカーボンナノチューブ針及びその製造方法を提供することを課題とする。

【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針は第一端及び第二端を含む。前記第二端において、一つのカーボンナノチューブが他のカーボンナノチューブより外部へ延伸している。

【0010】

10

20

30

40

50

前記第二端は円錐形に近似し、複数のカーボンナノチューブを含む。

【0011】

前記カーボンナノチューブ針の直径は1 μm ~ 20 μm、その長さは0.01 ~ 1 mmである。

【0012】

前記カーボンナノチューブ針はカーボンナノチューブ糸を含む。

【0013】

複数のカーボンナノチューブを含むカーボンナノチューブ構造体と、第一電極と、第二電極と、を提供する第一ステップと、前記カーボンナノチューブ構造体の対向する両側を、それぞれ前記第一電極及び第二電極に接続させる第二ステップと、前記カーボンナノチューブ構造体を有機溶剤で浸漬させて複数のカーボンナノチューブ糸を形成させる第三ステップと、前記カーボンナノチューブ糸の対向する両端に電圧を印加して、前記カーボンナノチューブ糸を焼き切って、複数のカーボンナノチューブ針を形成する第四ステップと、を含む。

10

【0014】

前記第二ステップは、カーボンナノチューブアレイを提供する第一サブステップと、前記カーボンナノチューブアレイからカーボンナノチューブフィルムを引き出す第二サブステップと、を含む。

【0015】

前記第四ステップは、前記カーボンナノチューブ糸と第一電極と第二電極をチャンバーに設置する第一サブステップと、前記第一電極及び第二電極の間に電圧を印加して、前記カーボンナノチューブ糸を焼き切って、カーボンナノチューブ針を得る第二サブステップと、を含む。

20

【発明の効果】

【0016】

従来の製造方法と比べると、本発明は次の優れた点がある。第一は、本発明のカーボンナノチューブ針は分子間力で結合された複数のカーボンナノチューブを含むので、カーボンナノチューブ針の強靱性が強く、カーボンナノチューブ針の使用寿命が長い。第二は、カーボンナノチューブ針の寸法はカーボンナノチューブより大きいので、前記カーボンナノチューブ針を利用して電界放出型電子源を製造する方法は容易になる。第三は、本発明のカーボンナノチューブ針が複数の電界放出先端を含むので、該カーボンナノチューブ針は大きい電界放出電流を有し、電磁遮蔽効果を減少することができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】本発明のカーボンナノチューブ針の模式図である。

【図2】本発明のカーボンナノチューブ針のSEM写真である。

【図3】本発明のカーボンナノチューブ針のTEM写真である。

【図4】本発明のカーボンナノチューブ針の製造方法のフローチャートである。

【図5】本発明の有機溶剤で浸漬されたカーボンナノチューブの写真である。

【図6】本発明のカーボンナノチューブフィルムを溶かす工程を示す図である。

40

【図7】本発明のカーボンナノチューブ糸の模式図である。

【図8】本発明の溶断したカーボンナノチューブ糸の模式図である。

【図9】本発明のカーボンナノチューブ糸を白熱させた状態である。

【図10】本発明のカーボンナノチューブ針のラマンスペクトルである。

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、図面を参照して、本発明の実施形態について説明する。

【0019】

図1を参照すると、本実施例のカーボンナノチューブ針10は、複数のカーボンナノチューブ糸(図示せず)を含む。単一の前記カーボンナノチューブ糸は、複数のカーボンナ

50

ノチューブを含む。該複数のカーボンナノチューブは、平行に配列され、端と端が分子間力で接続されている。一つの前記カーボンナノチューブ針10の直径は $1\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ 、その長さは $0.01 \sim 1\ \text{mm}$ である。前記カーボンナノチューブ針10は第一端(図示せず)及び該第一端と相対する第二端124を含む。図1~図3を参照すると、前記カーボンナノチューブ針10の第二端124は円錐形に近似し、その直径が前記第一端から離れる方向に沿って、小さくなる。即ち、一つのカーボンナノチューブ128は他のカーボンナノチューブ126より外部へ延伸している。前記カーボンナノチューブ針10の第二端124におけるカーボンナノチューブは、二層又は三層のカーボンナノチューブであり、その直径は $5\ \text{nm}$ 以下である。前記第二端124におけるカーボンナノチューブ以外の前記カーボンナノチューブ針10のカーボンナノチューブは五層以上のカーボンナノチューブである。

10

【0020】

図4~図9を参照すると、前記カーボンナノチューブ針10の製造方法は、カーボンナノチューブ構造体と第一電極及び第二電極とを提供する第一ステップと、前記カーボンナノチューブ構造体の対向する両側を、それぞれ前記第一電極及び第二電極に接続させる第二ステップと、前記カーボンナノチューブ構造体を有機溶剤で浸漬させて複数のカーボンナノチューブ系を形成させる第三ステップと、前記カーボンナノチューブ系の対向する両端に電圧を印加して、前記カーボンナノチューブ系を焼き切って、複数のカーボンナノチューブ針を形成する第四ステップと、を含む。

【0021】

前記第一ステップは、カーボンナノチューブアレイを提供する第一サブステップと、前記カーボンナノチューブアレイからカーボンナノチューブフィルムを引き出す第二サブステップと、を含む。

20

【0022】

前記第一ステップの第一サブステップにおいて、前記カーボンナノチューブアレイは超配列カーボンナノチューブアレイ(Superaligned array of carbon nanotubes, 非特許文献2)であることが好ましい。

【0023】

本実施形態において、化学気相堆積(CVD)法により前記カーボンナノチューブアレイを成長させる。まず、基材を提供する。該基材としては、P型又はN型のシリコン基材、又は表面に酸化物が形成されたシリコン基材が利用される。本実施形態において、厚さが4インチのシリコン基材を提供する。次に、前記基材の表面に触媒層を蒸着させる。該触媒層は、Fe、Co、Ni又はそれらの合金である。次に、前記触媒層が蒸着された前記基材を、 $700 \sim 900$ 、空気雰囲気において $30 \sim 90$ 分間アニーリングする。最後に、前記基材を反応装置内に置いて、保護ガスを導入すると同時に前記基材を $500 \sim 700$ に加熱して、 $5 \sim 30$ 分間カーボンを含むガスを導入する。

30

【0024】

これにより、高さが $200 \sim 400\ \mu\text{m}$ の超配列カーボンナノチューブアレイが形成される。前記超配列カーボンナノチューブアレイは、相互に平行で基材に垂直に成長する複数のカーボンナノチューブからなる。前記カーボンナノチューブフィルムにおけるカーボンナノチューブは、単層カーボンナノチューブ、二層カーボンナノチューブ又は多層カーボンナノチューブである。該カーボンナノチューブフィルムにおけるカーボンナノチューブが単層カーボンナノチューブである場合、該カーボンナノチューブの直径は $0.5\ \text{nm} \sim 50\ \text{nm}$ である。該カーボンナノチューブフィルムにおけるカーボンナノチューブが二層カーボンナノチューブである場合、該二層カーボンナノチューブの直径は $1\ \text{nm} \sim 50\ \text{nm}$ である。該カーボンナノチューブフィルムにおけるカーボンナノチューブが多層カーボンナノチューブである場合、該多層カーボンナノチューブの直径は $1.5\ \text{nm} \sim 50\ \text{nm}$ である。

40

【0025】

本実施形態において、前記カーボンを含むガスは、エチレン、メタン、アセチレン、エ

50

タン、またはその混合物などの炭化水素であり、保護ガスは窒素やアンモニアなどの不活性ガスである。勿論、前記カーボンナノチューブアレイは、アーク放電法又はレーザー蒸発法でも得られる。前記方法により、前記超配列カーボンナノチューブアレイにアモルファスカーボン又は触媒剤である金属粒子などの不純物が残らず、純粋なカーボンナノチューブアレイが得られる。

【0026】

前記第一ステップの第二サブステップにおいて、まず、ピンセットなどの工具を利用して複数のカーボンナノチューブの端部を持つ。本実施形態において、一定の幅を有するテープを利用して複数のカーボンナノチューブの端部を持つ。次に、所定の速度で前記複数のカーボンナノチューブを引き出し、複数のカーボンナノチューブ束からなる連続のカーボンナノチューブフィルムを形成する。

10

【0027】

前記複数のカーボンナノチューブを引き出す工程において、前記複数のカーボンナノチューブがそれぞれ前記基材から脱離すると、分子間力で前記カーボンナノチューブ束が端と端で接合され、連続のカーボンナノチューブフィルムが形成される。前記カーボンナノチューブフィルムは、所定の方向に沿って配列し、端と端で接合される複数のカーボンナノチューブからなる一定の幅を有するフィルムである。前記カーボンナノチューブフィルムは、均一な導電性及び均一な厚さを有する。このカーボンナノチューブフィルムの製造方法は、高効率で簡単であり、工業的に実用される。

【0028】

20

前記カーボンナノチューブフィルムの寸法は、前記カーボンナノチューブアレイに関係する。例えば、4インチの基板に成長された前記カーボンナノチューブアレイから、幅が0.01cm~10cm、厚さが0.5nm~100μmであるカーボンナノチューブフィルムを引き出すことができる。

【0029】

本実施例のカーボンナノチューブアレイは、前記の製造方法に限らず、アーク放電法またはレーザー蒸発法で製造されることもできる。

【0030】

さらに、前記第一ステップにおいて、前記第一電極及び第二電極を所定の距離で分離して設置する。前記第一電極及び第二電極の間の距離は、50μm~1mmである。

30

【0031】

前記第二ステップにおいて、前記カーボンナノチューブフィルムを、前記第一電極及び前記第二電極に電気接続させる。ここで、前記カーボンナノチューブフィルムにおけるカーボンナノチューブは、前記第一電極から第二電極までの方向に沿って配列されている。前記第一電極及び第二電極の間に所定の距離があるので、前記第一電極及び第二電極の間にある前記カーボンナノチューブは、懸架されている。カーボンナノチューブフィルムは接着性を有するので、前記カーボンナノチューブフィルムは直接前記第一電極及び第二電極に接着されることができる。勿論、導電性の接着剤を利用して前記カーボンナノチューブフィルムを前記第一電極及び第二電極に接着させることもできる。

【0032】

40

図5を参照すると、前記第三ステップにおいて、有機溶剤を利用して、前記カーボンナノチューブフィルムを処理して、カーボンナノチューブ糸を形成する。まず、試験管で有機溶剤を前記カーボンナノチューブフィルムの表面に滴下するか、または該カーボンナノチューブフィルムを浸漬する。該有機溶剤は、揮発性有機溶剤であり、アルコール、メチルアルコール、アセトン、ジクロロエタン、クロロホルム的一种又は数種の混合物である。本実施例において、該有機溶剤はアルコールである。該カーボンナノチューブフィルムは、前記有機溶剤で浸漬されると、揮発性の有機溶剤の表面張力によって該カーボンナノチューブフィルムにおける平行なカーボンナノチューブセグメントは、一部分がカーボンナノチューブ束を形成する。従って、該カーボンナノチューブフィルムは、カーボンナノチューブ糸に収縮する。従って、該カーボンナノチューブ糸は、比表面積が小さくなり、

50

接着性がなくなり、優れた機械強度と強靱性を有する。

【0033】

図6～図8を参照すると、前記第四ステップは、前記カーボンナノチューブ系と第一電極22と第二電極24とをチャンバー（図示せず）に設置する第一サブステップと、前記第一電極22及び第二電極24の間に電圧を印加して、前記カーボンナノチューブ系28を焼き切って、カーボンナノチューブ針10を得る第二サブステップと、を含む。

【0034】

前記第四ステップの第一サブステップにおいて、前記チャンバーには不活性ガスが充填されている。前記チャンバーには、大気圧が 1×10^{-1} Pa以下の真空の雰囲気形成されている。前記チャンバーの中の大気圧は 2×10^{-5} Paであることが好ましい。本実施例において、前記カーボンナノチューブ系28の直径は1～20 μmであり、その長さは0.05 mm～1 mmである。

【0035】

前記第四ステップの第二サブステップにおいて、印加される電圧は、前記カーボンナノチューブ系28の直径及び長さに関係する。本実施例において、前記カーボンナノチューブ系28の長さが300 μm、その直径が2 μmである場合、40 Vの電圧が印加される。

【0036】

図8及び図9を参照すると、前記第四ステップの第二サブステップにおいて、ジュール加熱により前記カーボンナノチューブ系28を、2000 K～2400 Kの温度まで加熱させ、前記カーボンナノチューブ系28を白熱させる。前記カーボンナノチューブ系28の中央部（第一電極22及び第二電極24から遠い場所）は、最も高い温度まで昇温できるので、前記カーボンナノチューブ系28はこの中央部から焼き切れる。本実施例において、前記カーボンナノチューブ系28を1時間に加熱させた後、前記カーボンナノチューブ系28は焼き切れることになる。

【0037】

図8を参照すると、前記カーボンナノチューブ系28を焼き切った後、対向する一対のカーボンナノチューブ針10が形成される。単一のカーボンナノチューブ針10は、第一端及びそれに対向する第二端を有する。前記カーボンナノチューブ針10の第一端部は前記第一電極又は第二電極に固定されている。単一の前記カーボンナノチューブ針10は、配向して、規則配列された複数のカーボンナノチューブを含む。図1～3を参照すると、前記カーボンナノチューブ針10の第二端124は円錐形に近似し、その直径が導電基板から離れる方向に沿って、小さくなる。即ち、一つのカーボンナノチューブ128は他のカーボンナノチューブ126より延伸している。

【0038】

前記カーボンナノチューブ針10の第二端124におけるカーボンナノチューブは、二層又は三層のカーボンナノチューブであり、その直径は5 nm以下である。前記第二端124のカーボンナノチューブ以外の前記カーボンナノチューブ針10のカーボンナノチューブは五層以上のカーボンナノチューブであり、その直径は15 nmである。ジュール加熱が生じた2000 K以上の高温で、電流の減少に伴って前記カーボンナノチューブは一層ずつ破壊される。前記工程により、カーボンナノチューブの欠陥が除去でき、カーボンナノチューブ針10の電気性、熱伝導性及び機械強度が高くなることができ。図10は、カーボンナノチューブ針10の第二端124のラマンスペクトル図である。前記カーボンナノチューブ系を焼き切った後、Dバンド（ 1360 cm^{-1} 付近）のスペクトルが減少していることにより、第二端124における構造効果が効果的に取り除かれたことが分かる。

【0039】

前記カーボンナノチューブ針10は良好な電気性及び熱伝導性、優れた電界放出効果を有し、また、隣接するカーボンナノチューブによる電磁遮蔽を防止でき、電界放出効果を高めることができる。

10

20

30

40

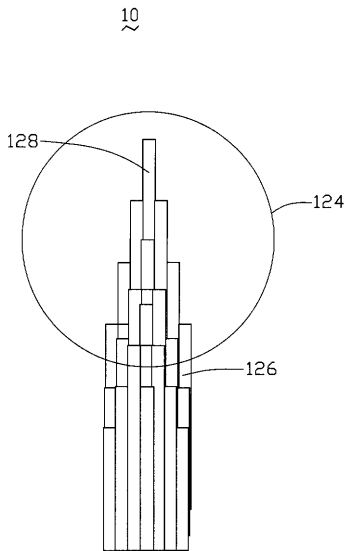
50

【符号の説明】

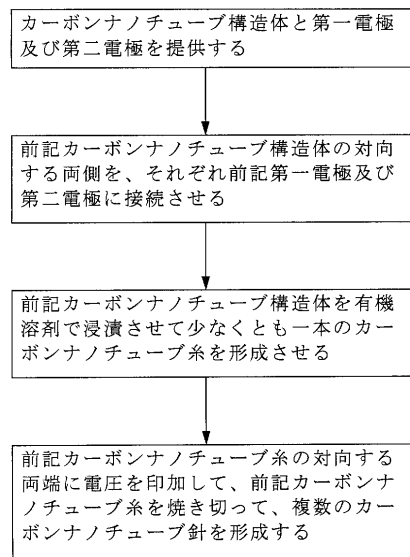
【0040】

- 10 カーボンナノチューブ系
- 124 第二端
- 126 カーボンナノチューブ
- 128 カーボンナノチューブ
- 22 第一電極
- 24 第二電極
- 28 カーボンナノチューブ系

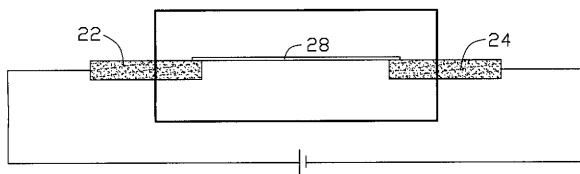
【図1】



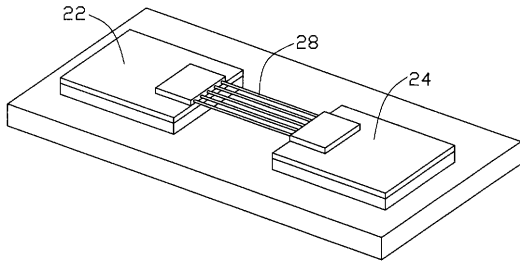
【図4】



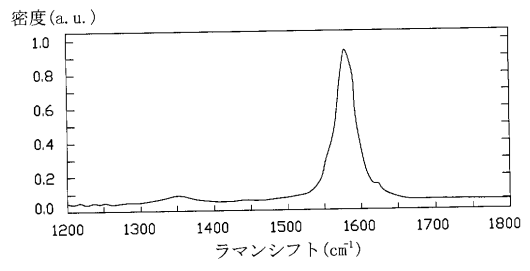
【図6】



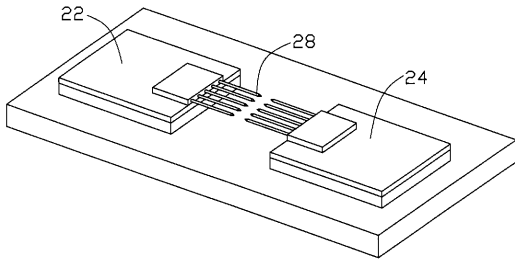
【図7】



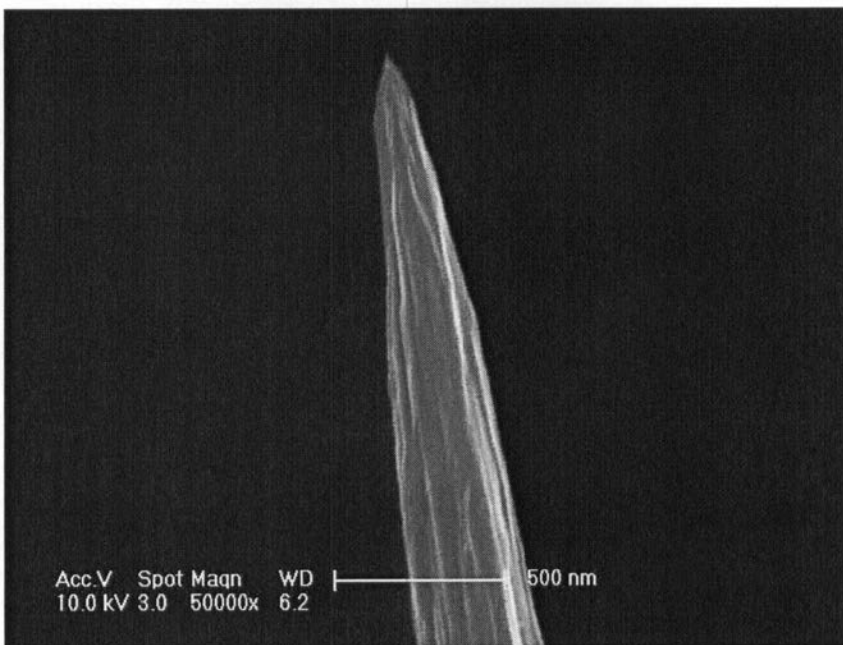
【図10】



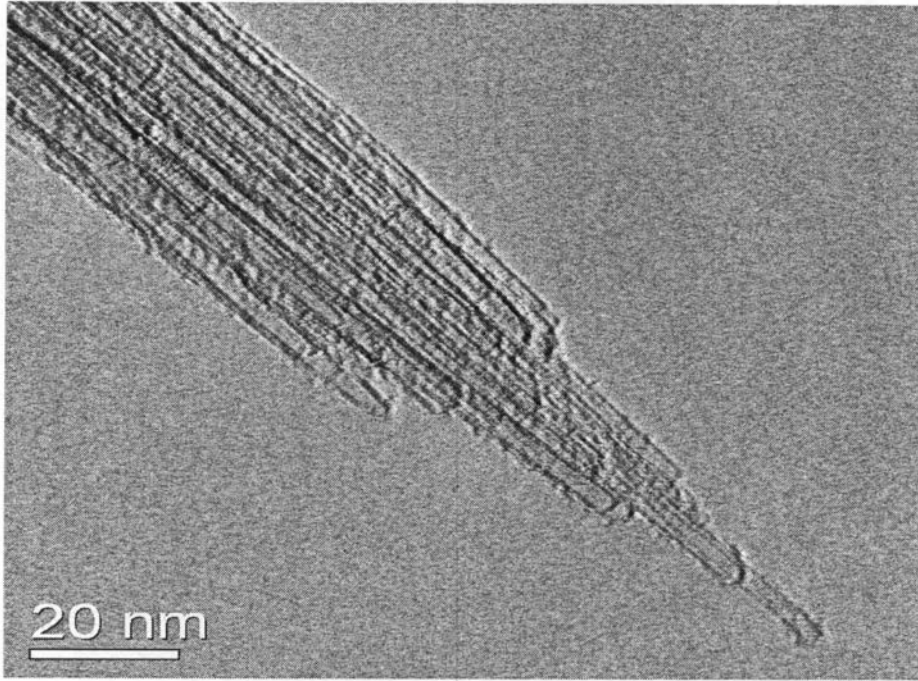
【図8】



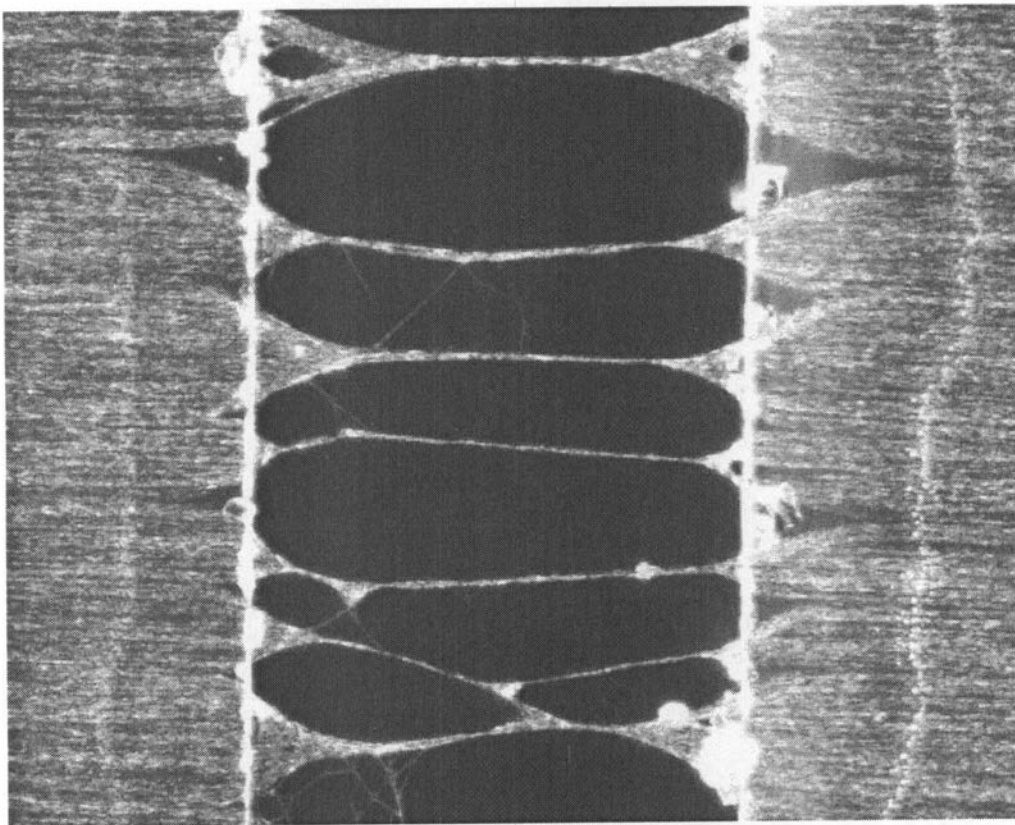
【図2】



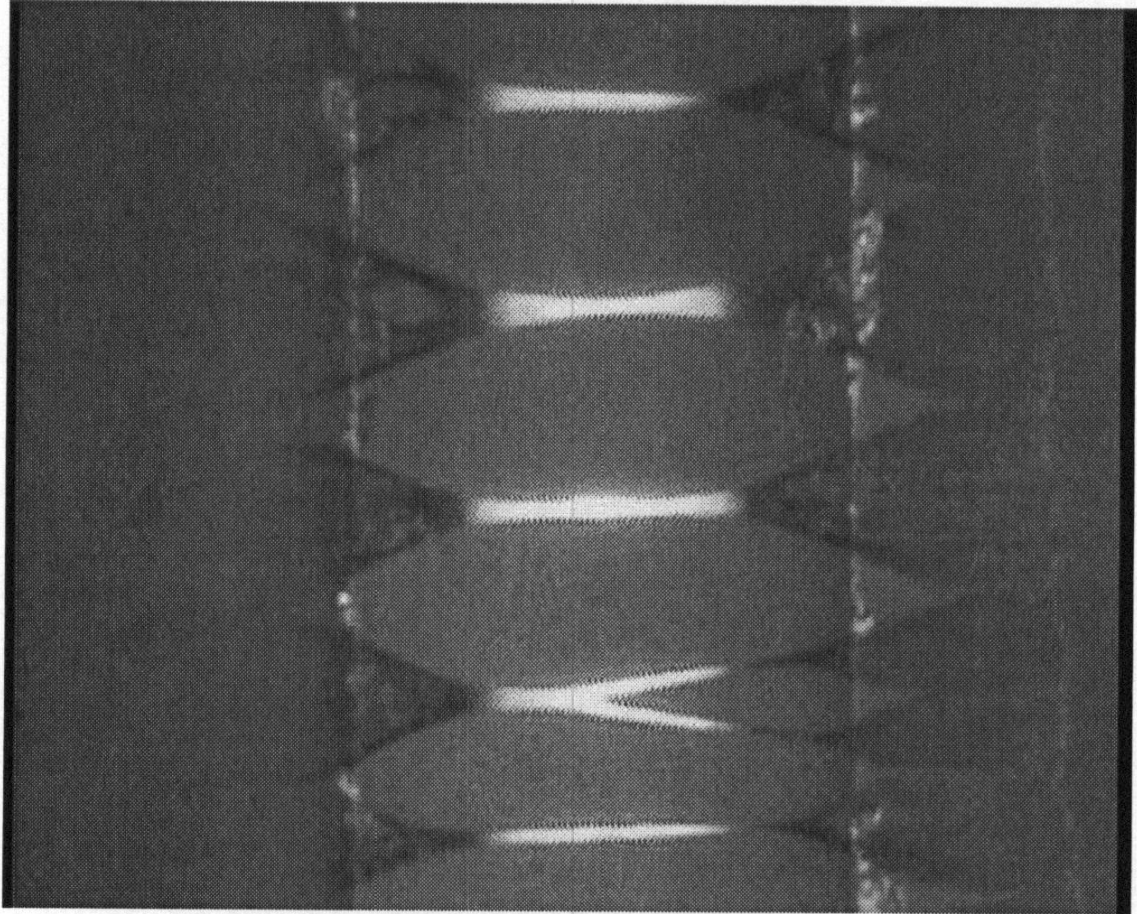
【 図 3 】



【 図 5 】



【 図 9 】



フロントページの続き

- (72)発明者 魏 洋
中華人民共和国北京市海淀区清華園一号
- (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 村井 友和

- (56)参考文献 特開2005-243389(JP,A)
特開2002-334663(JP,A)
特開平11-111158(JP,A)
特開2000-227435(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|-------|
| H01J | 1/304 |
| H01J | 9/02 |