



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107381539 A

(43)申请公布日 2017.11.24

(21)申请号 201610326454.7

(22)申请日 2016.05.17

(71)申请人 中国人民解放军装甲兵工程学院

地址 100000 北京市丰台区杜家坎21号再
制造技术重点实验室

(72)发明人 张伟 吉小超 于鹤龙 王红美
杜军 郭蕾

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限
公司 11227

代理人 赵青朵

(51)Int.Cl.

C01B 32/162(2017.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

一种阵列碳纳米薄膜的制备方法

(57)摘要

本发明提供了一种阵列碳纳米管薄膜的制备方法,包括以下步骤:将基底置于PECVD腔体中的金属网罩中,金属网罩上方放置依次叠加的两块催化剂金属板;在PEVCD腔体中通入反应气体,加热后接通电源,反应后在基底表面得到催化剂薄膜;将PEVCD腔体加热后通入碳源和载气,接通电源,反应后在基底表面得到阵列碳纳米管薄膜。本申请催化剂薄膜和阵列碳纳米管薄膜在同一PECVD腔体内完成,且能够实现连续制备,提高了阵列碳纳米管薄膜制备的效率;另一方面,低温制备使得阵列碳纳米管薄膜能够应用于很多不耐高温的领域。

1. 一种阵列碳纳米管薄膜的制备方法,包括以下步骤:
 - A), 将基底置于PECVD设备的腔体中负极板上的金属网罩中,金属网罩上方放置叠加的两块催化剂金属板;
 - B), 在PEVCD设备的腔体中通入反应气体,加热后接通电源,反应后在基底表面得到催化剂薄膜;
 - C), 将PEVCD设备的腔体加热后通入碳源和载气,接通电源,反应后在基底表面得到阵列碳纳米管薄膜。
2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述两块催化剂金属板之间的距离为1~5cm,所述催化剂金属板的材质为铁、钴、镍或复合金属材料。
3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤A)中所述反应气体为的氢气和氩气,所述反应温度为300~500℃,所述电源的功率为500~1000W。
4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述氢气的流量为30~80sccm,所述氩气的流量为30~80sccm。
5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤C)中所述碳源包括甲烷、乙炔和正丁烷中的一种或多种,所述碳源的流量为5~50sccm。
6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述载气为氢气和氩气,所述氢气的流量为30~80sccm,所述氩气的流量为30~80sccm。
7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤C)中所述反应的温度为350~500℃,所述电源的功率为10~200W,所述反应的时间为10~100min。
8. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述基底为具有光滑表面的基底,优选为硅片、玻璃或表面抛光后的金属。
9. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤B)中所述催化剂薄膜的厚度为1~50nm。
10. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述金属网罩为圆筒状不锈钢网罩或圆筒状铜网罩。

一种阵列碳纳米薄膜的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及碳纳米管技术领域,尤其涉及一种阵列碳纳米薄膜的低温制备方法。

背景技术

[0002] 碳纳米管(CNT)作为一维纳米材料,其特殊的结构使其具有优异的热学、力学和电学性能,使得碳纳米管在材料科学、物理学、电子学等领域展现出良好的应用前景。目前,关于碳纳米管的应用研究主要集中在复合材料、场发射显示器、储氢、传感器、超级电容以及导电聚合物等领域,许多应用领域都已取得重要进展。然而由于受到制备工艺的限制,制备条件苛刻、产量少、制备效率低、有序性差、杂质多等因素都阻碍了碳纳米管的研究与应用。

[0003] 目前制备碳纳米管的方法主要有:电弧法、激光蒸发法以及化学气相沉积法(CVD)等。碳纳米管的制备方法不同,则得到的碳纳米管的结构也不同。电弧法和激光蒸发法通常都是在无序堆积的催化剂基础上制备碳纳米管,难以控制碳纳米管的生长取向;而CVD方法能够有效控制碳纳米管生长的取向,从而制备出阵列碳纳米管薄膜。获得的阵列碳纳米管薄膜具有许多优异的电学、场发射等性能,在微电子等领域具有巨大的应用前景。

[0004] 目前,利用热CVD方法制备阵列碳纳米管薄膜主要存在两个不足:一是其制备基底的表面需要一层催化剂纳米薄膜,该薄膜通常需要采用蒸发法或溅射法等制备工艺;另一方面,热CVD方法制备碳纳米管的反应温度通常都在600℃以上,苛刻的条件限制了阵列碳纳米管薄膜的应用领域,使得无法在对热敏感的微电子等领域的材料表面直接制备阵列碳纳米管薄膜。

发明内容

[0005] 本发明解决的技术问题在于提供一种阵列碳纳米管薄膜的低温原位制备方法。

[0006] 有鉴于此,本申请提供了一种阵列碳纳米管薄膜的制备方法,包括以下步骤:

[0007] A),将基底置于PECVD设备的腔体中负极板上的金属网罩中,金属网罩上方放置叠加的两块催化剂金属板;

[0008] B),在PEVCD设备的腔体中通入反应气体,加热后接通电源,反应后在基底表面得到催化剂薄膜;

[0009] C),将PEVCD设备的腔体加热后通入碳源和载气,接通电源,反应后在基底表面得到阵列碳纳米管薄膜。

[0010] 优选的,所述两块催化剂金属板之间的距离为1~5cm,所述催化剂金属板的材质为铁、钴、镍或复合金属材料。

[0011] 优选的,步骤A)中所述反应气体为的氢气和氩气,所述反应温度为300~500℃,所述电源的功率为500~1000W。

[0012] 优选的,所述氢气的流量为30~80sccm,所述氩气的流量为30~80sccm。

[0013] 优选的,步骤C)中所述碳源包括甲烷、乙炔和正丁烷中的一种或多种,所述碳源的流量为5~50sccm。

[0014] 优选的，所述载气为氢气和氩气，所述氢气的流量为30~80sccm，所述氩气的流量为30~80sccm。

[0015] 优选的，步骤C)中所述反应的温度为350~500℃，所述电源的功率为10~200W，所述反应的时间为10~100min。

[0016] 优选的，所述基底为具有光滑表面的基底，优选为硅片、玻璃或表面抛光后的金属。

[0017] 优选的，步骤B)中所述催化剂薄膜的厚度为1~50nm。

[0018] 优选的，所述金属网罩为圆筒状不锈钢网罩或圆筒状铜网罩。

[0019] 本申请提供了一种阵列碳纳米管的制备方法，首先将基底置于PEVCD设备的腔体中的金属网罩中，金属网罩上方放置依次叠加的两块催化剂金属板，再向腔体中通入反应气体，加热腔体，接通电源激发腔体内的反应气体，使其变为等离子体，通过控制腔体内气压和电源功率，使金属板间产生空心阴极效应，增强金属板之间的等离子体密度，高密度的高能离子轰击金属薄板表面，使得纳米金属颗粒溅射沉积至基底表面，形成催化剂薄膜，继续加热达到反应温度后，向腔体内通入碳源与载气，利用催化剂薄膜分解产生的纳米颗粒在基底表面生长出阵列碳纳米管薄膜。本申请阵列碳纳米管薄膜的过程中，首先将催化剂薄膜的制备过程集成到PECVD的反应腔体中，实现原位的催化剂薄膜的制备以及阵列碳纳米管薄膜的生长，不仅减小了制备阵列碳纳米管薄膜工艺对设备依赖性，还大大的降低了其制备成本；另一方面，本方法采用的辅助金属网罩，有效的提高等离子体的活性，更有效的分解碳源气体，实现阵列碳纳米管在350~500℃的低温制备，这使得在不耐高温的电子器件表面原位制备阵列碳纳米管薄膜变得可行，拓宽了其应用前景。

附图说明

[0020] 图1为本发明采用的PECVD设备与金属网罩装置的示意图；

[0021] 图2为本发明实施例1制备的阵列碳纳米管薄膜的扫描电镜照片；

[0022] 图3为本发明实施例1制备的阵列碳纳米管薄膜的碳纳米管的透射电镜照片；

[0023] 图4为本发明实施例2制备的阵列碳纳米管薄膜的SEM照片；

[0024] 图5为本发明实施例3制备的阵列碳纳米管薄膜的SEM照片。

具体实施方式

[0025] 为了进一步理解本发明，下面结合实施例对本发明优选实施方案进行描述，但是应当理解，这些描述只是为进一步说明本发明的特征和优点，而不是对本发明权利要求的限制。

[0026] 本发明实施例公开了一种阵列碳纳米管薄膜的制备方法，包括以下步骤：

[0027] A)，将基底置于PECVD设备的腔体中负极板上的金属网罩中，金属网罩上方放置依次叠加的两块催化剂金属板；

[0028] B)，在PEVCD设备的腔体中通入反应气体，加热后接通电源，反应后在基底表面得到催化剂薄膜；

[0029] C)，将PEVCD设备的腔体加热后通入碳源和载气，接通电源，反应后在基底表面得到阵列碳纳米管薄膜。

[0030] 本申请提供了一种阵列碳纳米管薄膜的制备方法,该方法通过升高PECVD腔体中等离子体的密度,利用高能的等离子体轰击金属催化剂薄板,使得溅射出的纳米金属颗粒沉积在基底表面,获得了催化剂薄膜,在此基础上,利用金属网罩的辅助作用,实现了阵列纳米管薄膜的低温制备。

[0031] 本申请阵列碳纳米管薄膜的制备方法,包括催化剂薄膜的制备与低温碳纳米管薄膜的制备两个步骤,且两个步骤是在同一个PECVD反应腔体内连续完成的。

[0032] 本申请首先进行催化剂薄膜的制备。如图1所示,图1为本发明阵列碳纳米管薄膜制备的PECVD设备的装置示意图。本申请首先将基底置于PECVD设备的腔体中负极板上的圆筒状金属网罩中间,在金属网罩上方放置依次叠加放置的两块催化剂金属板。本申请所述PECVD腔体为PECVD设备的反应腔体,所述PECVD设备为本领域技术人员熟知的设备,对此本申请没有特别的限制,本申请采用的PECVD设备优选如图1所示,PECVD反应腔体内金属网罩、基底与两块催化剂金属板的设置具体为:所述基底放置于下极板上,且所述基底设置于所述金属网罩中,所述金属网罩的上方且与金属网罩直接接触的设置有依次叠加的两块催化剂金属板,所述金属网罩、基底与催化剂薄板均设置于上极板与下极板之间。本申请所述金属网罩可以为圆筒状不锈钢网罩或圆筒状铜网罩。所述基底的材料为本领域技术人员熟知的基底材料,为具有光滑表面的基底,更优选为硅片、玻璃或表面抛光后的金属。本申请所述两块催化剂金属板的间距优选为1~5cm。所述催化剂金属板优选为铁、钴、镍或复合金属材料,本申请所述催化剂金属板优选为同一种金属材料。

[0033] 在制备催化剂薄膜的过程中,向PECVD腔体中通入反应气体,加热使腔体达到预定的温度,接通电源激发腔体内的反应气体,使其变为等离子体,通过控制两块催化剂薄板之间的距离以控制产生在金属板之间的等离子体密度,在一定的反应气压与功率下,获得密度很高的等离子体用来轰击金属表面,溅射制备催化剂薄膜。上述获得高密度等离子体的现象称为空心阴极效应,利用空心阴极效应产生的高密度等离子体轰击金属表面才能获得催化剂薄膜,否则由于等离子体的密度较低,轰击金属板的效率低,难以有效制备催化剂薄膜。在此过程中,金属网罩用于导通阴极板与催化金属板的作用,使得金属板之间能够产生空心阴极效应。在上述过程中,所述反应气体优选为氩气与氢气,所述反应温度优选为300~500℃,更优选为400~450℃。所述电源的功率优选为500~1000W。上述过程制备的催化剂薄膜的厚度为1~50nm。

[0034] 在制备得到催化剂薄膜之后,本申请则继续在PECVD腔体中生长了阵列碳纳米管薄膜。此过程利用金属网罩对等离子体场的影响,实现了阵列碳纳米管薄膜的低温制备。在制备过程中,将PECVD腔体加热,向其中通入碳源与载气,接通电源,反应后生长出阵列碳纳米管薄膜。此过程中,金属网罩一方面提升了反应区域的温度,另一方面能够吸附高能粒子,降低刻蚀作用,而利于生长出阵列碳纳米管薄膜。本申请对所述碳源与载气没有特别的限制,为本领域技术人员熟知的碳源与载气,所述碳源优选为甲烷、乙炔和正丁烷中的一种或多种,所述载气优选为氩气和氢气。氩气和氢气作为载气主要起两方面作用,一方面,通过载气的通入,控制反应腔体内的气压,使得等离子体场容易被激发;另一方面,通入载气有效稀释碳源气体而有利于阵列碳纳米管薄膜的生长,这是由于当碳源气体在反应腔体中的比例较高时,反应制备倾向于生成非晶碳,而不是碳纳米管。在制备碳纳米管的过程中,控制碳源气体的比例以5%~20%为好,所述氢气的流量为30~80sccm,所述氩气的流量为

30~80sccm。本申请中采用的PECVD设备在制备过程中通入的碳源气体优选为5sccm~50sccm，在实施例中，所述碳源的流量优选为5~10sccm。所述反应的时间优选为10~100min，在实施例中，所述反应时间优选为30~60min；所述反应的温度优选为350~500℃，电源功率优选为10~200W，在实施例中，所述电源功率优选为30~100W。

[0035] 本发明通过改变相关的试验参数，如反应温度、电源功率、反应时间以及反应气体流量比例等，能够控制阵列碳纳米管的厚度以及单根碳纳米管的粗细。通入的氩气和氢气作为保护气体，可以抑制非晶碳的生成，保证阵列碳纳米管薄膜的持续生长。

[0036] 本领域技术人员应注意，虽然本技术方案所采用的等离子体增强化学气相沉积设备为射频的，但本发明的方法同样适用于如直流、微波等离子体增强化学气相沉积设备。另外本发明所采用的金属网罩也不仅限于一层，金属网罩的网孔尺寸及形状也不仅限于圆形。利用本方法还可以实现阵列碳纳米管薄膜的批量生长，即通过设计多层的金属网罩装置。

[0037] 本实例中所展示的只是本方法在所设温度条件下获得的一种结果。阵列薄膜中碳纳米管的密度、粗细以及长度，都可通过在本实例的参数基础上通过适当调整获得。实验结果表明，本发明制备的阵列碳纳米管薄膜的厚度为0.5~50μm。

[0038] 本申请提供了一种阵列碳纳米管薄膜的制备方法，其利用等离子体增强化学气相沉积法(PECVD)，利用等离子体场的空心阴极效应，在所提供基底的表面制备了一层纳米金属催化剂薄膜，在此基础上，利用金属网罩技术，在350~500℃的低温条件下实现阵列碳纳米管薄膜的制备。

[0039] 为了进一步理解本发明，下面结合实施例对本发明提供的阵列碳纳米管薄膜的制备方法进行详细说明，本发明的保护范围不受以下实施例的限制。

[0040] 实施例1

[0041] 步骤1：提供Si基底，将其置于PECVD设备的下底板上，然后将金属网罩置于其上方，金属网罩上方为两块金属薄板，下面一层是不锈钢，上面一层为镍，两层金属板之间的间距为1cm；

[0042] 步骤2：关闭反应腔体，利用真空泵使腔体内的背底气压达到 10^{-4} Pa。通入氩气和氢气，并对腔体内进行加热，当腔内温度达到450℃后，接通电源，功率设为600W，电场使得腔体内的气体激发为等离子体状态，控制反应腔体内的气压，使得金属薄板之间产生空心阴极效应，激发出催化剂颗粒，在样品表面形成催化剂纳米薄膜。本实例中通入的氩气流量为50sccm，氢气流量为50sccm，反应时间为10min，催化剂薄膜厚度约为20nm。

[0043] 步骤3：催化剂薄膜制备完成后，继续向腔体内通入氩气和氢气，同时向腔体内通入乙炔，其气体流量为10sccm。控制样品温度为450℃，调整载气，使得氩气流量为50sccm，氢气流量为30sccm，调整电源功率，降低为50W，反应时间为60min，得到的阵列碳纳米管薄膜的厚度约为3μm，碳纳米管的直径约为20~30nm。

[0044] 步骤4：反应完成后，关闭电源、停止加热并停止通入碳源气体，在氩气和氢气的保护下随炉冷却至室温。

[0045] 实施例2

[0046] 本实施的步骤1、2、4与实施例1中基本相同，区别在于：步骤3中向腔体内通入氩气和氢气，流量分别为50sccm和30sccm，同时通入乙炔5sccm，调整电源功率，降低为30W，反应

温度为500℃,时间为20min,制备得到的碳纳米管薄膜的厚度约为600nm,管壁直径约为20-50nm。本实施例制备的阵列碳纳米管薄膜的SEM照片如图4所示。

[0047] 实施例3

[0048] 本实施例的步骤1、2、4与实施例1中基本相同,区别在于:步骤3中向腔体内通入氩气和氢气,流量分别为50sccm和30sccm,同时通入乙炔5sccm,调整电源功率,降低为30W,反应温度为400℃,时间为30min,制备得到的碳纳米管薄膜的厚度约为1.2μm,管壁直径约为20-50nm。本实施例制备的阵列碳纳米管薄膜的SEM照片。

[0049] 以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想。应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以对本发明进行若干改进和修饰,这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。

[0050] 对所公开的实施例的上述说明,使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的,本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下,在其它实施例中实现。因此,本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例,而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。

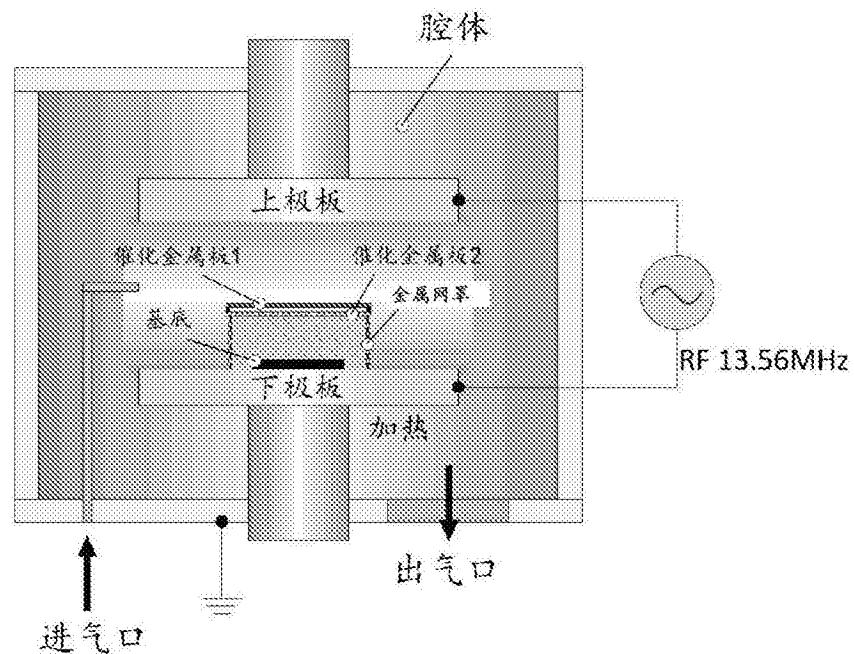


图1

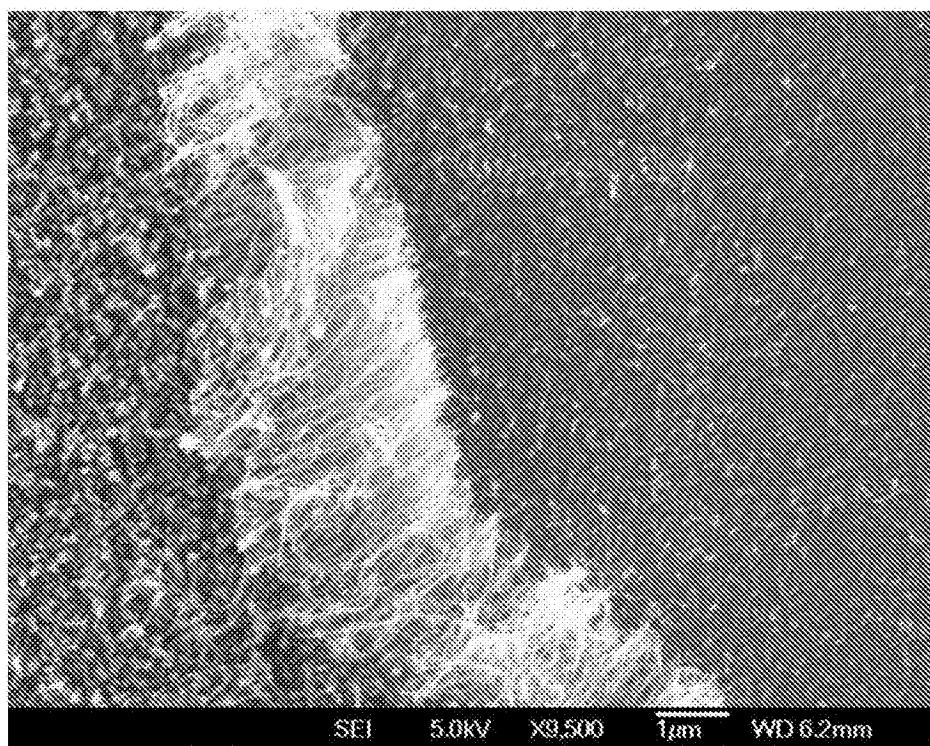


图2

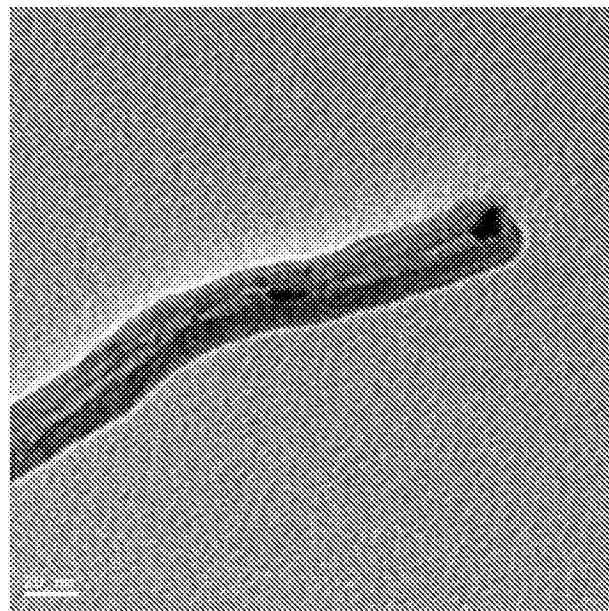


图3

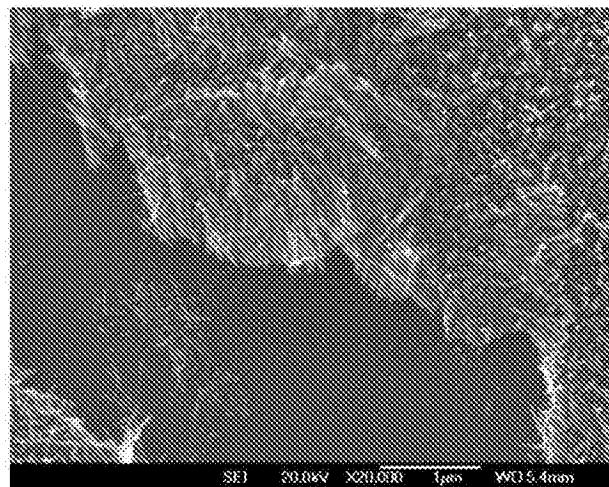


图4

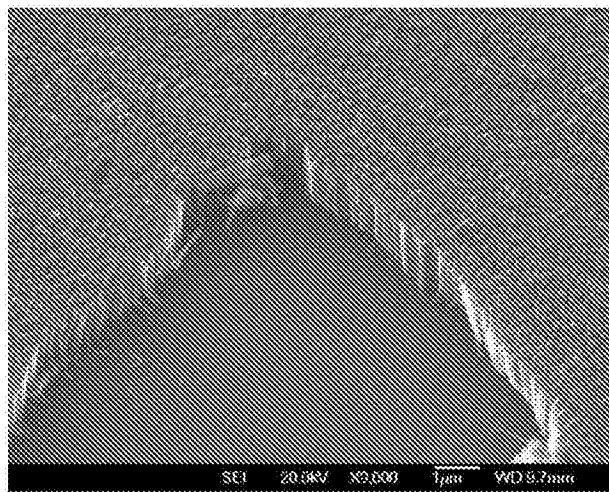


图5