

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C23C 16/30

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99109627.4

[45] 授权公告日 2002 年 1 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1077608C

[22] 申请日 1999.7.2 [24] 颁证日 2002.1.9

[21] 申请号 99109627.4

[73] 专利权人 中国科学院物理研究所

地址 100080 北京市 603 信箱

[72] 发明人 王恩哥 于杰 郭建东

[56] 参考文献

JP11139821 1999. 5. 25 B01J19/08

审查员 8A 15

权利要求书 2 页 说明书 4 页 附图页数 5 页

[54] 发明名称 一种生长高定向 BCN 纳米管材料的方法

[57] 摘要

本发明涉及用化学气相沉积法合成纳米材料及其工艺条件。本发明采用直流辉光放电等离子体定向工艺,用偏压辅助热丝化学气相沉积设备,在金属基片上直接生长出具有的一系列不同电学特性的、取向高度一致的 BCN 纳米管材料。本发明所提供的纳米管材料将成为一种微电子和光电子材料,并可在场发射等领域获得直接应用。本发明提供的方法简便易行,适合推广到工业应用中进行大面积生长。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1, 一种生长高定向 BCN 纳米管材料的方法, 其特征在于: 包括以下步骤:

(1) 将 Ni 或 Fe 基片 (5) 进行机械抛光, 去除表面的氧化层, 然后用有机溶剂清洗;

(2) 把处理好的基片 (5) 放在已知的偏压辅助热丝化学气相沉积设备中的样品台 (6) 上, 盖好真空室 (2) 的舱门, 抽本底真空达到 1Pa 或更低;

(3) 从反应气体入口 (1) 按一定的流量比通入碳氢气体、含氮气体和含硼气体的混合物作为反应物, 通入的含硼气体占反应气体总流量的 1% 以下, 碳氢气体占反应气体总流量的 50% 以下, 其余为含氮气体, 反应气体总流量控制在 10—200 标准立方厘米/分钟 (sccm) 之间;

(4) 还可以在反应气体内加入占总流量 75% 以内的氢气;

(5) 维持直流辉光放电的适宜压强, 为 1K—5KPa;

(6) 加热反应室内的热丝 (4) 达 1650—1950°C, 热丝 (4) 用 W 丝、Mo 丝或 Ta 丝制成, 置于样品台上方 5~10mm, 热丝 (4) 可以有多个以与样品台 (6) 相匹配, 它们在平行于样品台的平面内均匀布置;

(7) 当生长室内达到热平衡, 基片温度为 400—650°C, 在样品台 (6) 上施加 300—600V 负偏压, 使基片 (5) 与其上方的放电极 (3) 之间产生直流辉光放电, 放电电流为 10—150mA, 阳极 (3) 为由 W、Mo 或 Ta 金属丝制作成网状或环状, 此后基片上开始生长

纳米管阵列。

2, 按权利要求 1 所述的生长高定向 BCN 纳米管材料的方法, 其特征还在于: 反应气体还可以只是碳氢气体和氢气, 其中碳氢气体占反应气体总流量的 50% 以下, 从而获得纯 C 纳米管材料。

3, 按权利要求 1 所述的生长高定向 BCN 纳米管材料的方法, 其特征还在于: 反应气体还可以是其中两种气体的混合气体, 从而获得 B-C, C-N 或 B-N 纳米管材料。

一种生长高定向 BCN 纳米管材料的方法

本发明涉及化学气相沉积技术领域，特别是涉及用化学气相沉积法合成纳米材料及其工艺条件。

1991 年日本科学家 S. Iijima 用弧光放电蒸发法，首先在阴极上发现了碳的纳米尺度的管状结构，即 C 纳米管。（文献 1. S.Iijima, Nature 354, 56(1991)）。此后的理论和实验研究均表明 C 纳米管具有优异的力学性质，但是作为潜在的纳米器件，C 纳米管在微电子学和光电子学等方面的应用却有很大的局限性，其主要原因就在于只有满足一定手性条件的单层 C 纳米管才呈现出半导体导电性，而一般的 C 纳米管都与石墨一样呈半金属导电性。

1996 年，德国的 Ph. Redlich 等采用电弧放电法合成了 BCN 纳米管（文献 2. Ph.Redlich, J.Loeffler, P.M.Ajayan, J.Bill, F.Aldinger, and M.Ruhle, Chem. Phys. Lett. 260, 465(1996)）。BCN 纳米管的电学性质可以随着其成分的变化而连续地改变，从而呈现出由宽带半导体—窄带半导体—半金属的导电性。但是如同纯 C 纳米管的生长一样，BCN 纳米管的生长方向是随机分布的，彼此之间还有可能缠结在一起，难以分离，很大程度上限制了对纳米管性质的研究及其应用价值的探索。

1996 年，中国科学院物理所的解思深等采用催化剂镶嵌的多孔硅为模板，用气体热解法生长出了彼此分离而且都平行于衬底表面法向的 C 纳米管阵列。（文献 3. W.Z.Li, S.S.Xie, L.X.Qian, B.H.Chang, B.S.Zou, W.Y.Zhou, R.A.Zhao, and G.Wang, Science 274, 1701(1996)）。此成果大大推动了对 C 纳米管性质的研究，但是这种多孔硅模板的制备工艺复杂，面积小，易破碎，易吸潮，不导电，且采用的纳米管生长温度高（700℃），不适合与微电子工艺兼容以获得直接应用。

本发明的目的在于克服上述已有技术的缺点和不足，提供一种采用直流辉光放电等离子体定向工艺，用偏压辅助热丝化学气相沉积设备，在金属基片上直接生长具有一系列不同电学特性的、取向高度一

致的 BCN 纳米管材料的方法。

本发明的目的是这样实现的：

(1) 将对纳米管形核及生长有催化作用的金属制作的基片 5 进行机械抛光，去除表面的氧化层，然后用有机溶剂清洗。

(2) 把处理好的金属基片放在已知的偏压辅助热丝化学气相沉积设备中的样品台 6 上，盖好真空室 2 的舱门，抽本底真空达到 1Pa 或更低。

(3) 从反应气体入口 1 按一定的流量比通入碳氢气体、含氮气体和含硼气体的混合物作为反应物。

改变反应气体之间的流量比即可控制生长的纳米管材料的化学成分。通入的含硼气体占反应气体总流量的 1% 以下，碳氢气体占反应气体总流量的 50% 以下，其余为含氮气体。反应气体的总流量控制在 10—200 标准立方厘米/分钟 (sccm) 之间。

(4) 维持直流辉光放电的适宜压强，为 1K—5KPa。

(5) 加热反应室内的热丝 4 达 1650—1950℃。热丝 4 用 W 丝、Mo 丝或 Ta 丝制成，置于样品台上方 5~10mm。热丝 4 可以有多个以与大面积的样品台 6 相匹配，它们在平行于样品台的平面内均匀布置，可以实现大面积均匀生长。

(6) 当生长室内达到热平衡，基片温度为 400—650℃，在样品台 6 上施加 300—600V 负偏压，使基片 5 与其上方的放电极 3 之间产生直流辉光放电，放电电流为 10—150mA。阳极 3 为由 W、Mo 或 Ta 金属丝制作成网状或环状。此后基片上开始生长纳米管阵列。

实验证明，通过直流辉光放电等离子体定向工艺，用热丝化学气相沉积设备，实现了在基片表面直接生长出取向高度一致的纳米管阵列。纳米管沿基片表面法向的生长速率约为每小时几十微米。

还可以在反应气体中加入占总流量 75% 以内的氢气，可提高辉光放电的稳定性，有利于纳米管的形核与生长。

反应气体还可以是碳氢气体和氢气的混合气体，其中碳氢气体占反应气体总流量的 50% 以下，从而获得纯 C 纳米管材料。

反应气体还可以是只含上述步骤 (3) 中的两种气体，从而获得 B—C，C—N 或 B—N 纳米管材料。

本发明所提供的纳米管材料的化学式可以表示为 $B_xC_yN_{1-x-y}$ (其中 $0 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq y \leq 1$)。组成该阵列的纳米管一般为多层，外径 5—

200nm。成材面积可达平方厘米量级或更大。

本发明提供的取向高度一致的 BCN 纳米管材料，其成分在很大范围内可有效地连续控制，因而具有一系列可控的电学性质，将成为一种微电子和光电子材料；在金属材料上直接定向地生长，彼此分离而且平行，形成纳米管阵列，从而可在场发射等领域获得直接应用。这种方法简便易行，适合推广到工业应用中进行大面积生长。

下面结合附图及实施例对本发明做进一步说明：

图 1 是本发明的偏压辅助化学气相沉积装置示意图，

图 2 是在多晶 Ni 基片上生长的 BCN 纳米管的透射电镜照片，

图 3 是在多晶 Ni 基片上生长的 BCN 纳米管阵列的扫描电镜照片。

图 4 是单根 BCN 纳米管的电子能量损失谱。

图 5 是在 Ni 基片上生长的 BCN 纳米管的俄歇电子能谱。

其中：1—反应气体入口； 2—真空室；
 3—放电阳极； 4—热丝；
 5—基片； 6—样品台；
 7—支撑架； 8—直流电源；
 9—冷却水； 10—热电偶；
 11—热丝电源； 12—真空计；
 13—抽气口

实施例 1：

在多晶 Ni 基片上（面积为 $20 \times 15 \text{mm}^2$ ）生长高定向 BCN 纳米管阵列。采用如图 1 所示的偏压辅助热丝化学气相沉积设备，具体的工艺条件为：反应气体选用 CH_4 、 B_2H_6 、 H_2 和 N_2 ，其流量分别为 7、0.3、10 和 30sccm。加入基片后，先将真空室预抽至本底压强 0.5Pa，再通入混合气体，使反应室压强达到 1KPa。然后加热 W 丝 4 至 1700°C ，W 丝位于基片上方 6mm，达到热平衡后，在样品台上施加偏压 -400V，使基片和其上方的阳极之间产生直流辉光放电等离子体。直流电源的输出电流为 20mA。纳米管的生长时间为 20 分钟。

透射电子显微镜 TEM（Jeol JEM-200CX）照片显示，在 Ni 基片上生长出了纳米管。纳米管的外径分布于 10—100nm（图 2）。

在扫描电子显微镜（Hitachi-S4200）上观察样品，可以看到纳米

管均密集地垂直于基片表面生长，形成纳米管阵列（图 3）。

俄歇电子能谱 AES 分析样品的化学成分，给出纳米管阵列的平均组分为 $B_{0.34}C_{0.41}N_{0.25}$ 。而在 TEM 中用电子能量损失谱 EELS 原位地分析沿单根纳米管的成分分布，则发现 B 的含量更高，达到 $B_{0.45}C_{0.28}N_{0.27}$ （图 4）。

实施例 2:

采用实施例 1 所述的设备、生长过程和条件，只是 B_2H_6 气体的流量改变为 0.03sccm。生长 20 分钟。所得的纳米管中 B 含量明显降低，俄歇电子能谱分析给出的组分为 $B_{0.1}C_{0.81}N_{0.09}$ （图 5）。

实施例 3:

采用实施例 1 所述的设备及生长过程，具体条件为：选 CH_4 和 H_2 为反应气体，其流量分别为 7sccm 和 7sccm。维持反应室压强达到 4KPa，然后加热 W 丝至 1900℃，W 丝置于基片上方 8mm，达到热平衡后，在样品台上施加偏压 -550V，使基片和其上方的阳极之间产生直流辉光放电，直流电源的输出电流为 120mA。实验结果分析表明，此条件下可直接在多晶 Ni 基片上生长出高定向的纯 C 纳米管阵列。

实施例 4:

采用实施例 1 所述的设备、生长过程和条件，只是反应气体及其流量改为： B_2H_6 为 0.03sccm， H_2 为 10sccm， N_2 为 30sccm，在样品台是施加偏压 -350V，直流电源的输出电流为 60mA。此条件下可生长出取向很好的 B-N 纳米管阵列。

实施例 5:

实验条件及生长过程同实施例 3，只是基片改用 Fe。对实验结果的分析表明，直接的多晶 Fe 基片上生长出高定向的纯 C 纳米管阵列。

实施例 6:

实验条件及生长过程同实施例 4，只是反应气体及其流量改为： CH_4 为 10sccm， NH_3 为 sccm。在此条件下生长出取向很好的 C-N 纳米管阵列。

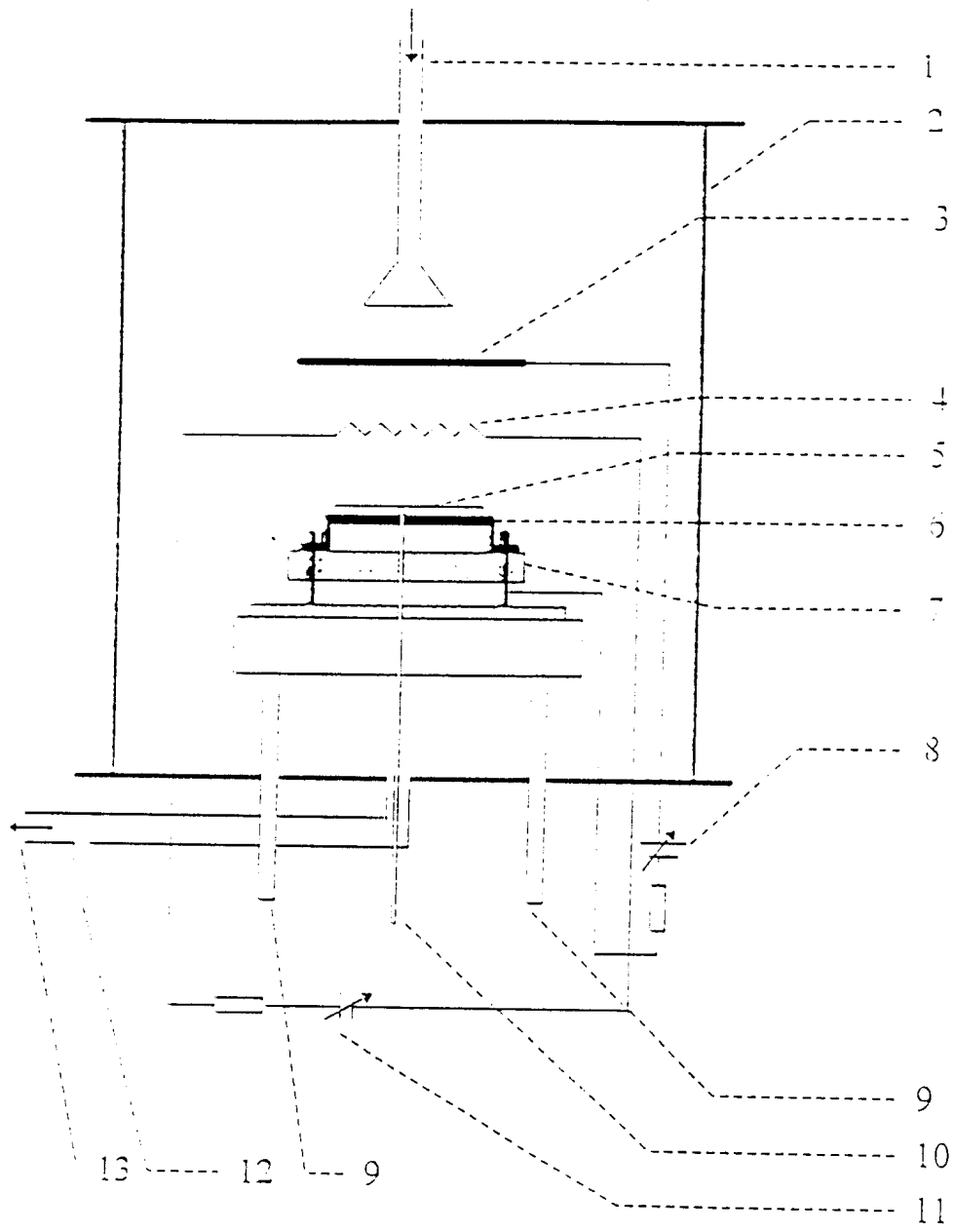


图 1



图 2

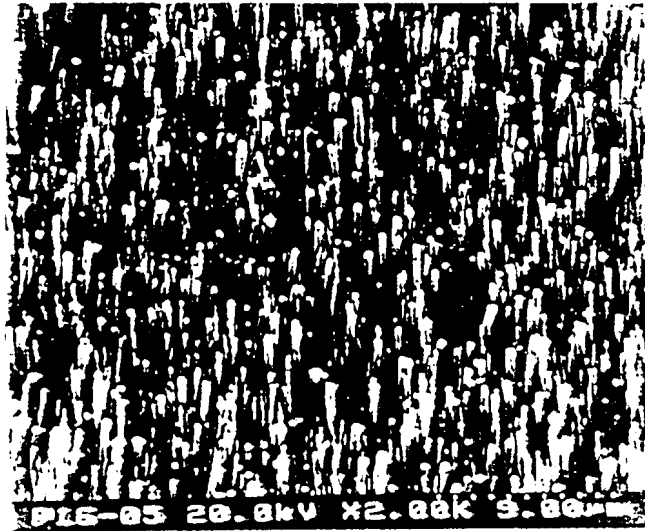


图 3

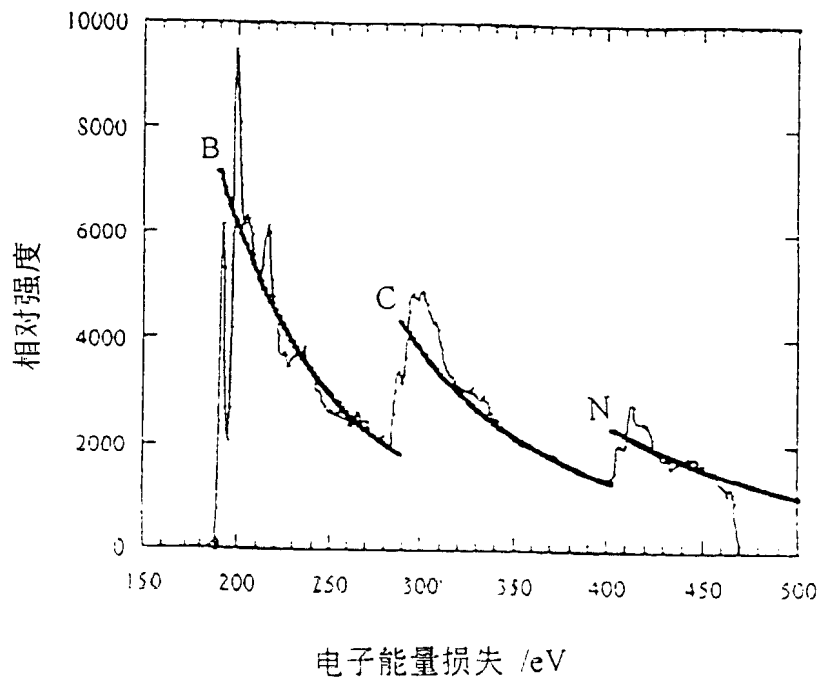


图 4

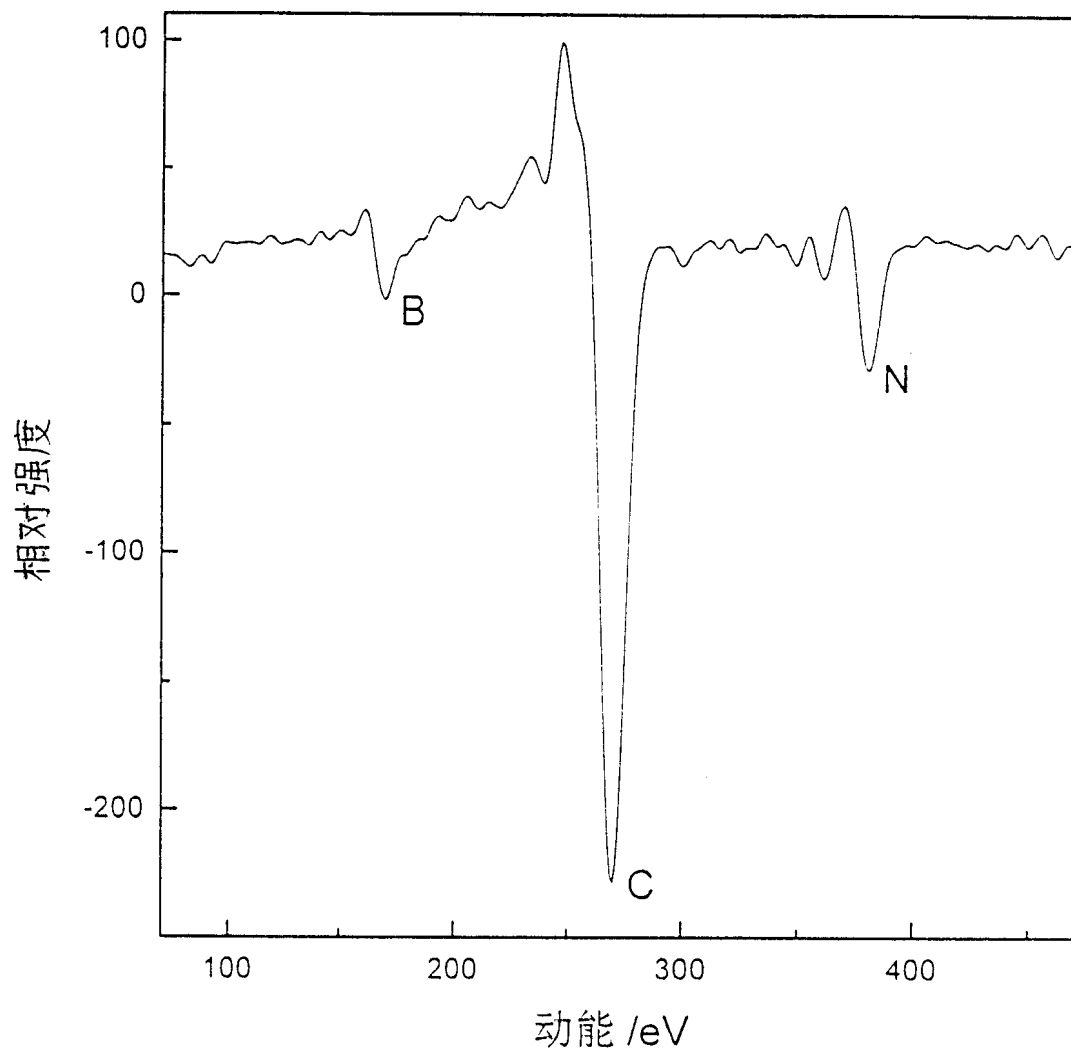


图5