

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5349956号
(P5349956)

(45) 発行日 平成25年11月20日 (2013.11.20)

(24) 登録日 平成25年8月30日 (2013.8.30)

(51) Int. Cl.	F I
H O 1 J 1/304 (2006.01)	H O 1 J 1/30 F
H O 1 J 37/073 (2006.01)	H O 1 J 37/073
H O 1 J 9/02 (2006.01)	H O 1 J 9/02 B
B 8 2 B 1/00 (2006.01)	B 8 2 B 1/00
B 8 2 B 3/00 (2006.01)	B 8 2 B 3/00

請求項の数 21 (全 57 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2008-508795 (P2008-508795)	(73) 特許権者	507352396
(86) (22) 出願日	平成18年4月25日 (2006.4.25)		スモルテック エービー
(65) 公表番号	特表2008-538854 (P2008-538854A)		スウェーデン国 エス - 4 1 2 9 2
(43) 公表日	平成20年11月6日 (2008.11.6)		イエーテボリ、ステナ センター 1
(86) 国際出願番号	PCT/SE2006/000487		ディー
(87) 国際公開番号	W02006/115453	(74) 代理人	110000855
(87) 国際公開日	平成18年11月2日 (2006.11.2)		特許業務法人浅村特許事務所
審査請求日	平成21年4月3日 (2009.4.3)	(74) 代理人	100066692
(31) 優先権主張番号	0500926-1		弁理士 浅村 皓
(32) 優先日	平成17年4月25日 (2005.4.25)	(74) 代理人	100072040
(33) 優先権主張国	スウェーデン (SE)		弁理士 浅村 肇
(31) 優先権主張番号	0501888-2	(74) 代理人	100094673
(32) 優先日	平成17年8月26日 (2005.8.26)		弁理士 林 銘三
(33) 優先権主張国	スウェーデン (SE)	(74) 代理人	100091339
			弁理士 清水 邦明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナノ構造体の基板上への制御下の成長およびそれに基づく電子放出デバイス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

導電基板と、

該導電基板によって支えられるナノ構造体と、

前記ナノ構造体に隣接し、前記ナノ構造体を支えるかあるいは前記ナノ構造体に支えられている触媒層と、

前記導電基板と、前記ナノ構造体と前記触媒層のうち前記導電基板に近いものとの間の複数の中間層であって、

前記複数の中間層は、前記触媒層とは同じ材料ではなく、

前記複数の中間層は、前記ナノ構造体の形態に影響する少なくとも一つの層と、前記導電基板と前記ナノ構造体との間の界面の電気特性に影響する少なくとも一つの層とを含み、

前記複数の中間層は、前記ナノ構造体の成長を促進するために、前記導電基板と前記ナノ構造体の間の層間の相互拡散が可能になるように選択される前記複数の中間層とを備えるナノ構造体組み立て体。

【請求項 2】

前記導電基板が金属を含む請求項 1 に記載のナノ構造体。

【請求項 3】

前記金属が、タングステン、モリブデン、ニオブ、白金およびパラジウムからなるグループから選択される請求項 2 に記載のナノ構造体。

10

20

【請求項 4】

前記複数の中間層が、金属層および半導体材料の層を含む請求項 1 に記載のナノ構造体組み立て体。

【請求項 5】

前記半導体材料の層が、アモルファスシリコンである請求項 4 に記載のナノ構造体。

【請求項 6】

前記ナノ構造体が、カーボンナノチューブである請求項 1 に記載のナノ構造体組み立て体。

【請求項 7】

前記ナノ構造体が、カーボンナノファイバーである請求項 1 に記載のナノ構造体組み立て体。

10

【請求項 8】

前記ナノ構造体が、 2° 未満の円錐角を有する請求項 7 に記載のナノ構造体組み立て体。

【請求項 9】

前記ナノ構造体が、InP、GaAsおよびAlGaAsからなるグループから選択される化合物で作られる請求項 1 に記載のナノ構造体組み立て体。

【請求項 10】

前記複数の中間層が、オーミックコンタクトを形成する請求項 1 に記載のナノ構造体組み立て体。

20

【請求項 11】

前記複数の中間層が、ショットキーバリアを形成する請求項 1 に記載のナノ構造体組み立て体。

【請求項 12】

前記導電基板が、直接シリコンまたは酸化シリコンのウェハ上にある請求項 1 に記載のナノ構造体組み立て体のアレイ。

【請求項 13】

前記複数の中間層が、1 nm厚と1 μ m厚との間にある請求項 1 に記載のナノ構造体組み立て体。

【請求項 14】

30

前記触媒層における前記触媒が、Ni、Fe、Mo、NiCrおよびPdからなるグループから選択される請求項 1 に記載のナノ構造体組み立て体。

【請求項 15】

前記触媒層が前記ナノ構造体を支えており、前記ナノ構造体によって支えられている第二の触媒層をさらに備える請求項 1 に記載のナノ構造体組み立て体。

【請求項 16】

2度未満の円錐角を有する実質的に真直ぐな概円筒形のカーボンナノ構造体を備える請求項 1 に記載のナノ構造体組み立て体。

【請求項 17】

基板上に支えられるカーボンナノ構造体のアレイであって、前記アレイの各カーボンナノ構造体は、請求項 1 によるナノ構造体組み立て体を備え、

40

前記各カーボンナノ構造体は、70 nmから200 nmだけ前記アレイの他のカーボンナノ構造体から間隔を空けられているカーボンナノ構造体のアレイ。

【請求項 18】

前記ナノ構造体は、70 nmから120 nmだけ間隔を空けられている請求項 17 に記載のカーボンナノ構造体組み立て体。

【請求項 19】

導電基板と、
触媒層と、

前記導電基板と前記触媒層との間の複数の中間層であって、前記複数の中間層には、前

50

記触媒層上に形成されるナノ構造体の形態に影響する少なくとも一つの層と、前記導電基板と該ナノ構造体との間の界面の電気特性に影響する少なくとも一つの層とが含まれ、

前記複数の中間層は、前記ナノ構造体の成長を促進するために、前記触媒層上に形成される記導電基板と前記ナノ構造体との間の層間の相互拡散が可能になるように選択される前記複数の中間層と

を備えるナノ構造体組み立て体の前駆体。

【請求項 20】

導電基板を供給し、

該導電基板上に積み重ね層を堆積し、

前記積み重ね層上にナノ構造体を成長させる、

ことを含むナノ構造体を形成する方法において、

前記積み重ね層は複数の中間層と、該中間層の少なくとも一つの中間層の上の触媒層とを含み、前記中間層のそれぞれは、前記触媒層とは異なる材料で作製されており、

前記複数の中間層は、前記ナノ構造体の形態に影響する少なくとも一つの層と、前記導電基板と前記ナノ構造体との間の界面の電気特性に影響する少なくとも一つの層とを含み、

前記複数の中間層は、前記ナノ構造体の成長を促進するために、記導電基板と前記ナノ構造体との間の層間の相互拡散が可能になるように選択される方法。

【請求項 21】

支持体と、

該支持体上の絶縁層と、

空洞を形成するように配置される、前記絶縁層上の材料の第三の層と、

前記空洞中の、前記絶縁層上の金属電極と、

該金属電極上に構築されるナノ構造体と、

前記材料の第三の層上に蒸着される電極層と

を備え、前記ナノ構造体と前記金属電極がともに、請求項 1 ~ 18 のいずれか一つに記載のナノ構造体組み立て体を構成する電子線描画器。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(優先権の主張)

この出願は、2005年4月25日付けのスウェーデンへの仮出願第0500926-1号、2005年8月25日付けのスウェーデンへの仮出願第0501888-2号および2006年2月10日付けの米国仮出願第60/772,449号の優先権の特典を主張するものであり、それらの出願全ては、援用することによってその全体が本件に取り入れられる。

【0002】

(発明の分野)

本発明は、広くは、ナノ構造体およびその成長方法に関する。より詳しくは、本発明は、電子線描画器および電界放出表示装置のような電子放出に基づくデバイスの製造を可能とする、カーボンナノファイバーのようなナノ構造体の成長を制御する方法に関する。

【背景技術】

【0003】

(背景)

伝統的なCMOSデバイスは、絶え間ない縮小化の努力によって、デバイスの特性が量子現象によって左右されるという限界にまで達しており、そのような事象においては、完全な制御を達成するのが不可能である。このために、現存するCMOSデバイスと少なくとも同等であるか、より良い性能を有するデバイスを、より良く制御して作製する代替の新しい材料を見出すことが必要となっている。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 4 】

C M O S デバイスの縮小化はこれまでのところ、30ヶ月毎に電子構成部品のサイズが半分に縮むというムーアの法則としばしば呼ばれる傾向によって左右されている。国際半導体技術指針（I T R S）は、このモデルによる成長曲線を予測している。そのような発達に付随して、スピードの要求、高い集積度、高性能および低い生産費は非常に厳しいものとなっている。その結果、デバイスを作るのに用いられる伝統的な材料の物理的および電気的特性と関係する問題が悪化してきている。したがって、近い将来にシリコン技術の進展を根本的に阻害する問題に対する代案を求める必要性が生じている。これが意味するのは、革新的な材料とプロセスによる解決策を案出することが、予測された成長速度を維持するのに決定的なものとなっている。

10

【 発 明 の 開 示 】

【 発 明 が 解 決 し よ う と す る 課 題 】

【 0 0 0 5 】

しかしながら、新しい材料の選択は、現存する生産方法との互換性、製造の再現性およびコスト等の要因によって制限されている。現存する技術材料が直面している問題には以下のようなものがある。

【 0 0 0 6 】

漏れ電流による高電力消費：現在デバイスの性能は、ゲート酸化膜（非常に薄い）を通しての高い漏れ電流によって低減されている。これに続いてオフの状態で漏れ電流が増大することとなり、それで電力消費が増大し、そうして電池の寿命が低減することとなる。

20

【 0 0 0 7 】

C u 相互連結の劣った性能：抵抗率が低いために、種々の構成要素を相互に接続し、およびデバイスや回路を外部に接続するのに用いられる相互連結を行うのに銅が用いられる。構成要素のサイズが劇的に低減されているため、今や銅材料に基づく相互連結は、電流輸送性能および配線の寿命の点から劣った性能を示している。続いてこれによってプロセッサの寿命が低減される。今後数年間のうちに予測される電流密度の要求を満たすのに間に合うように、回路内のデバイスを回路外のデバイスと効率的に接続する相互連結についての解決策は現在のところ存在していない。

【 0 0 0 8 】

高アスペクト比構造の要求：今日、D R A M に繋がるキャパシタにおいて相互連結のためのコンタクトホールのアスペクト比は、12：1に達しており、2016年までに23：1に増えると予測されている。真っ直ぐな壁でそのような高アスペクト比コンタクトを作るには、特に、そのような高アスペクト比特性の、ポイドの無い金属の詰め物（ピアとしても知られている）は極端に困難であるため、技術的に大きな課題が引き起こされる。

30

【 0 0 0 9 】

高い熱の散逸：現代のマイクロプロセッサは、過度な量の熱を生成する。熱の散逸は、コンピュータプロセッサのトランジスタの総数およびクロック周波数が増大するにつれ着実に増えている。とりわけ、例えば、現在および将来のデバイスに求められるサイズの銅相互連結は、非常に多くの熱を生成するので、その電気抵抗も増大し、それによって電流を輸送する能力が低減することとなる。しかしながら、そのようなシステムを冷却する実際の解決策で、プロセッサの電力の割当量をゆくゆくは超えないものは、まだ見出されていない。

40

【 0 0 1 0 】

要するに、これらのあらゆる理由により、代替の材料および処理技術を探さることが必要となっている。

【 0 0 1 1 】

カーボンナノチューブ（C N T）およびカーボンナノファイバー（C N F）を含むカーボンナノ構造体が、ナノエレクトロニクス、ナノ電気機械システム（N E M S）、センサー、コンタクト電極、ナノフォトリクスおよびナノバイオテクノロジーにおいて将来開発されていくことが最も期待されるもののいくつかであると考えられている。これは主とし

50

て、それらの一次元的な性質およびユニークな電氣的、光学的および機械的な特性によるものである。主要な化学的性質が、特定の機能性を付与し、それによって特定の性質を起こさせることに基づいている C_{60} や C_{70} のようなフラーレンに対して、CNTは、異なる直径、ピッチおよび長さのチューブを設計し、製造することで、ほとんど制限の無いバリエーションが得られる。更には、フラーレンには、数多くの特定の性質を備える多様な関連の無い分子を作る可能性があるのに対し、カーボンナノチューブには、優れた電気および熱の伝導性および強度を有する分子規模の構成部品を作る可能性がある。(例えば、ナノエレクトロニクスおよび情報技術、R・ウェイザー(編集)、ワイリーVCH、2003年、19章を参照。)

【0012】

カーボンナノチューブとカーボンナノファイバーは、少なくともそれらの電気および熱特性およびそれらの強度のために、双方とも能動デバイスとして、また相互連結技術において考慮されている。例えば、カーボンナノチューブの高電子移動度($79,000\text{ cm}^2/\text{Vs}$)は、最新のMOSFET装置のそれ(例えば、T・ダーコップらによるNanoletters、4(1)、35(2004年)を参照)を凌いでいる。更には、銅相互連結($\sim 10^6\text{ A/cm}^2$)と比較して、カーボンナノチューブの極度に高い電流輸送能力(10^{10} A/cm^2)(例えば、B・Q・ウェイらによるAppl. Phys. Lett. 79(8)、1172(2001年)を参照)が意味するのは、カーボンナノチューブが、ITRSにおいて予測された相互接続の深刻な問題の解決策を潜在的には有しているというものである。

【0013】

ナノチューブ/ナノファイバーの異方的な熱伝導性($6,000\text{ W/Km}$)(例えば、W・ホエンリエンらによるIEEE Trans. Compon. and Packaging Tech. 24(4)、629、(2004年)を参照)もまた、熱の散逸の問題を解決するのに非常に有望である。

【0014】

最後に、個々のナノチューブの高E係数(材料の強度を表す)(1TPa という高さ)により、構成材料およびナノ電気機械デバイスの双方としてそれを選択するのが良いものとなる。

【0015】

一般に、現存する相補型金属酸化物半導体(CMOS)製造技術と互換性のある電子デバイスを作成することが非常に望ましい。工業的プロセスでCNTを調査するための必須条件は、高い再現性でデバイスの大量生産を制御できるということである。純度が高く、収率が高いので、化学的気相成長法(CVD)が、ナノチューブを正確な位置に、その長さ、直径、形および配向を制御して成長する可能性もあって、評判が良く、利点のある成長法である。

【0016】

したがって、多くのエレクトロニクス、ナノ電気機械システムおよび相互連結アプリケーションについて、カーボンナノ構造を現存するCMOSをベースとする電子産業製造プロセスに一体化する可能性が、革新的な技術ブレークスルーとして期待されている。しかしながら、CMOSと互換性のあるデバイス作製プロセスに固有の多くの技術的なかつ材料の問題があって、そのような一体化が起こり得る以前にそれらに取り組んでおく必要がある。これらの問題に対する解決策が、これまで長く待ち望まれている。

【0017】

例えば、ナノ構造体の成長に関する問題がある。カーบอนをベースとするナノ構造体を製造するために数多くの技術が開発され、示されているが、大量生産と現存する産業製造工程への一体化に関して全てに欠点がある。著しい欠点は、(a)半導体のあるいは金属の特性を持つかを予測可能な形態の制御、(b)個々の構造体を成長する正確な位置設定および(c)成長させるナノ構造体と基板との間の界面での予測可能な電気特性である。前述の欠点を全て解決する単一の解決策は知られていない。カーボンナノ構造を合成する

10

20

30

40

50

最も有名な技術には、アーク放電（例えば、S. イイジマによる *Nature*、354、56、(1991年) および W. クラッチマー、L. D. ラム、K. ホスティロポラス、D. R. ハフマンによる *Nature*、347、354、(1990年) を参照）、レーザー蒸発（例えば、H. W. クロト、J. R. ヒース、S. C. オブライエン、R. F. カール、R. E. スマリーによる *Nature*、318、162、(1985年) を参照）、触媒化学気相成長法 (CCVD) (A. M. カッセル、J. A. レイメイカーズ、K. ジン、D. ホンジー、による *J. Phys. Chem. B*、103、(31)、(1999年)) および触媒プラズマ促進化学気相成長法 (C-PECVD) (A. M. カッセル、Y. クィ、B. A. クルーデン、L. ジュン、P. C. サラージン、N. ホウティ、H. ジー、M. メイヤッパンによる *Nanotechnology*、15(1)、9、(2004年) および M. メイヤッパン、L. デルツァイト、A. カッセル、D. ハッシュによるプラズマソース、サイエンスアンドテクノロジー、12(2)、205、(2003年))。純度が高く、収率が高いために、化学気相成長法 (CVD) は評判が高く、利点の多い成長法であり、実際、周知の成長技術全ての中で CMOS との互換性は CCVD 法についてのみ示されている。(ツェンら (Y. C. ツェン、P. ズァン、A. ジャビー、R. マロイ、Q. ワン、J. ボーカー、H. ダイらによる *Nano Letters*、4(1) 123-127、(2004年) ここでナノチューブデバイスがモノリシックと n チャンネル半導体 (NMOS) 回路において一体化されている) を参照)。

【0018】

成長する材料の特性の制御に関して、特殊な問題が生じる。カーボンナノ構造体を成長するのに数多くの異なる成長方法が存在するけれども、ナノ構造体と基板との間の界面特性を制御すること、ナノ構造体の本体およびナノ構造体の先端は、単一の成長方法を用いて制御されることがまだ示されていない。

【0019】

CVD は、典型的には、金属触媒を用いてカーボンナノ構造体の成長を容易にしている。触媒の主な役割は、カーボンが担持する種の結合を解き、カーボンをその表面に吸収し、界面を通してまたはその周りでカーボンの分散を経て黒鉛の平面を改善するというものである。(例えば、M. S. キム; N. M. ロドリゲス; R. T. K. ベイカーによる *Journal of catalysis* 131、(1)、60 (1991) および A. V. メレチコ; V. I. メルクロフ; T. E. マクナイト; M. A. ギローン; K. L. クライン; D. H. ローデス; M. L. シンプソンによる *J. Appl. Phys.*、97(4)、41301、(2005) を参照)。

【0020】

しかしながら、ナノチューブの成長は、通常、シリコンまたはその他の半導体基板上で行われる。導電金属基板または金属下層上でのそのような金属触媒からの成長は、ほとんど乏しい。これは、成長するナノ構造体と、直径、長さおよび形態の制御に関して良質な成長をするナノ構造体が備わる導電基板との間を良好に接触させるのが困難であることが見出されているからである。それにも関わらず、CMOS と互換性のある構造体を作るためには、導電基板を用いることが必要である。とりわけ、これは、金属基板またはベース層は、ナノ構造体に電氣的に接続する下部電極として働くからである。

【0021】

それにも関わらず、CMOS と互換性のある導電基板上へのナノ構造体の成長は、自明とは程遠いことが判明しており、それは、少なくとも、異なる金属には異なる条件が必要であって、また成長する構造の直径、長さおよび形態の予測可能な制御を行い、かつナノ構造体と基板との間の界面特性を予測可能として、そのような基板上に成長するナノ構造体の特性を制御するのが困難であることが判明しているからである。

【0022】

金属下層と触媒層との間にシリコンのバッファ層を備えてその金属下層上にカーボンナノチューブのアレイを生成する方法が、リウらによる米国特許出願第 2004/0101468 号に記述されている。リウによるとバッファ層は、触媒が基板に拡散するのを防ぎ

10

20

30

40

50

、また金属下層がカーボン源ガスと反応してカーボンナノ構造体ではなく、望ましくないアモルファスカーボンを形成するのを防ぐ。リウにおいては、ナノ構造体を形成するに先立って、基板を空气中で300乃至400で10時間アニールして触媒層の酸化を介して触媒粒子を形成することが、不都合にもプロセスに含まれている。触媒粒子の各々がナノ構造体の成長を促進するシードとして働く。しかしながら、リウの方法では、ナノ構造体の構成または特性の制御が許されておらず、生成されるナノチューブは曲がっていて、組織が乱れている。

【0023】

更なる目標は、カーボンをベースとしたナノ電気機械構造体(NEMS)の作製である。二端子または三端子のカーボンをベースとしたNEMS(C-NEMS)構造についての大規模な理論分析がデクスネスら(M. デクスネス; S. V. ロトキン; N. R. アルルによるNanotechnology、13(1)、120、(2002))およびキナレットら(J. M. キナレット; T. ノード; S. ヴィエファールによるAppl. Phys. Lett. 82(8)、1287、(2003))によってそれぞれ行われた。三端子のNEMSデバイスについてキナレットらによって開発されたモデルは、段になったSi基板上に配置され、彼らが「ナノリレー」と称する固定されたソース電極に接続される導電カーボンナノチューブ(CNT)からなる。リーら(S. W. L. リーらによるNano Letters、4(10)、2027、(2004))が最近、そのような三端子のナノリレー構造体の特性を実験的に示している。しかしながら、リーらによる、そのようなデバイスを作製するための実験的なアプローチは、長時間を費やすもので、その技術は、デバイスの機能部であるCNFの長さや直径が通常は全く制御されない、超音波処理されたCNF溶液に大きく依存している。したがって、予測可能に作用するそのような構造体を作製する技術を開発することが望まれている。

【0024】

したがって、ナノ構造体の様々な特性が制御できるように、金属基板上にカーボンナノ構造体を製造する方法には必要性がある。

【0025】

この発明の背景の説明は、発明の内容の説明に含まれている。これは、参照した資料のいずれもが、請求項のいずれかの優先日に、印刷されていたか、知られていたか、広く一般に知られていたものの一部であったということを承認するものと取られるべきではない。

【0026】

明細書の記載および請求項を通して、「備える」という語および「備えている」のようなその変形は、他の添加物、構成要素、成分またはステップを除外することを意図していない。

【課題を解決するための手段】

【0027】

(発明の概要)

導電基板と、該導電基板によって支えられるナノ構造体と、該導電基板と該ナノ構造体との間の複数の中間層であって、該ナノ構造体の形態に影響する少なくとも一つの層と、該導電基板と該ナノ構造体との間の界面の電気特性に影響する少なくとも一つの層を含む該複数の中間層とを備えるナノ構造体組み立て体である。

【0028】

形態を制御するための少なくとも一つの層と、ナノ構造体とベース層との間の電氣的な界面を制御するための少なくとも一つの層とを有する触媒と基板との間の多層界面である。その多層界面においては、好ましくは、少なくとも一つの層は、シリコンまたはゲルマニウムのような半導体材料のものである。

【0029】

金属が、ナノ構造体と基板との間の半導体層と相互拡散する、金属基板上に支えられるナノ構造体である。

【 0 0 3 0 】

本発明はまた、ナノ構造体を成長する触媒層を前もってアニーリングすることなく、高温でナノ構造体を形成することも意図している。使用される温度は、好ましくは、750未満である。

【 0 0 3 1 】

本発明はまた、カーボンではなく、GaN、GaAs、InP、InGaN、ZnO、Siのような他の個体材料で形成されるナノ構造体の形成も意図している。一般に、半導体ナノ構造体は、元素の周期表のII-VIまたはIII-V材料のような組み合わせに基づく。そのようなナノ構造体を作るための適切な条件の例をさらにここで説明する。

【 0 0 3 2 】

本発明はまた、個々のファイバーを作製する「リフトオフ」法もまた意図し、高分子層のリフトオフは、個別の層を提供する。

【 0 0 3 3 】

本発明によって形成されるナノ構造体は、相互接続、電流を運ぶ導電体、異方性熱伝播媒介として用いられ、ダイオード、トランジスタ、キャパシタ、インダクタ、電界放出デバイス、光デバイス、X線放出デバイス、センサー電気化学プローブ等の構成要素に一体化できる。

【 0 0 3 4 】

触媒と基板との間に材料層を有することによって、最終的な触媒粒子の組織に影響を及ぼすことが可能となり、そうして、成長のメカニズムや、成長されるナノ構造体の形態に影響を及ぼすことが可能となる。

【 0 0 3 5 】

ナノ構造体組み立て体の前駆体は、導電基板と、触媒層と、その導電基板と触媒層との間の複数の中間層とを備え、その複数の中間層には、触媒層上に形成されるナノ構造体の形態に影響を及ぼす少なくとも一つの層と、支持層とナノ構造体との間の界面の電気的特性に影響を及ぼす少なくとも一つの層とが含まれる。

【 0 0 3 6 】

カーボンナノ構造体組み立て体は、金属層と、カーボンナノ構造体と、その金属層とカーボンナノ構造体の間の少なくとも一つの中間層とを備え、その少なくとも一つの中間層には、半導体材料、触媒および金属層からの金属とが含まれている。

【 0 0 3 7 】

カーボンナノ構造体組み立て体は、導電基板と、その導電基板上のアモルファスシリコン層と、そのアモルファスシリコン層上の触媒層とを備え、そのカーボンナノ構造体は、触媒上に配置される。

【 0 0 3 8 】

カーボンナノ構造体は、2度未満の円錐角を有し、実質的にまっすぐな概略円筒型カーボンナノ構造体を備える。

【 0 0 3 9 】

基板上に支えられるカーボンナノ構造体のアレイであって、該アレイの各カーボンナノ構造体は、導電基板と、該導電基板上の複数の中間層と、該中間層上の触媒層と、該触媒層上のカーボンナノ構造体とを備え、前記各カーボンナノ構造体は、70nmから200nmまでの間だけこのアレイの他のカーボンナノ構造体から間隔を空けられているカーボンナノ構造体のアレイである。

【 0 0 4 0 】

導電基板上に半導体材料の層を蒸着し、該半導体層上に触媒層を蒸着し、最初に前記基板をアニールせずに、前記ナノ構造体を構成し得る温度に前記基板が加熱されるものとし、その温度で前記触媒層上にナノ構造体を成長するステップを備えるナノ構造体の形成方法である。

【 0 0 4 1 】

導電基板上に犠牲層を蒸着し、該犠牲層に複数の開口を形成し、該犠牲層上と該開口内

10

20

30

40

50

の該基板上に半導体材料の中間層を蒸着し、該中間層上に触媒層を蒸着し、前記犠牲層を剥離して前記中間層および触媒層の、前記基板上の前記開口に対応する部分を残すステップを備えるナノ構造体前駆体の形成方法である。

【 0 0 4 2 】

支持体と、該支持体上の絶縁層と、空洞を形成するように配置される、該絶縁層上の材料の第三の層と、該空洞中の、該絶縁層上の金属電極と、該金属電極上に構築されるナノ構造体と、前記材料の第三の層上に蒸着される電極層とを備える電子線描画器である。

【 0 0 4 3 】

ベースと先端を有するナノ構造体であって、該ベースが第一の電極に付着されるナノ構造体と、該ナノ構造体の周りに配置される複数の第二の電極と、前記第一の電極を前記複数の第二の電極に接続し、前記第一の電極と前記複数の第二の電極との間に電圧の差を生じさせ、電子を前記先端から放出させ、前記複数の第二の電極の一つに向けて前記先端が空間中を動くように構成される電気回路とを備える電子線描画器である。

10

【 0 0 4 4 】

複数の画素であって、各画素が、導電基板と、該導電基板上に蒸着される複数のナノ構造体とを備え、該ナノ構造体と前記導電基板との間の複数の中間層には少なくとも一つの半導体材料の層が含まれており、前記導電基板は、電圧源および第二の電極と電気的に接続している電極を形成し、該第二の電極は蛍光体の被覆を有しており、前記導電基板と前記第二の電極との間に電圧を印加するとき前記ナノ構造体が前記蛍光体被覆に向けて電子を放出するナノ構造体とを備える電界放出デバイスである。

20

【実施例】

【 0 0 4 5 】

(詳細な説明)

(概要)

本発明は、導電基板上に単体でまたはアレイにおいてナノ構造体を作製する方法に向けられる。より詳しくは、本発明の方法では、基板とナノ構造体のベースとの間に横たわる材料および材料の順序を選択して、ナノ構造体と基板との間の界面の種々の特性、ナノ構造体の本体の特性およびナノ構造体の先端の構成を制御することが可能となる。ナノ構造体は、基板から上方に垂直にまたはほぼ垂直に成長する柱を形成するのが好ましい。しかしながら、これによって、ナノ構造体が基板から他の角度で成長する、例えば基板上に(すなわち基板と平行に)または90°以外の傾斜角で成長する可能性が除外されるものではない。

30

【 0 0 4 6 】

したがって、本発明は、現存するCMOS技術を用いてナノ構造体を成長する/蒸着する方法、CMOSと適合する導電基板上および薄膜技術を用いる分野におけるガラス基板およびフレキシブル高分子基板上にナノ構造体を成長する方法、相互化学反応を制御し、それゆえナノ構造体における最終化合物を制御する方法、および基板と触媒層との間の少なくとも一つの間層層であって、触媒層や導電基板と同じ材料ではない中間層からなる多層の材料の積み重ねを有することによって化学反応を制御する方法に関する。

【 0 0 4 7 】

40

したがって、本発明は、ナノ構造体をCMOS技術に一体化して、縮小化、構成要素の密度の向上および新しい機能性を、例えば集積回路中において達成する方法を提供する。

【 0 0 4 8 】

異なる金属下層(金属基板)上にナノ構造体を成長できることが重要であるのには、他にもいくつか理由がある。それに含まれるものとして、金属の種類が、高さ、直径、密度等の成長するナノ構造体のパラメータを制御するために調整可能な追加のパラメータになるという事実があり、また、金属下層とナノ構造体との間のショットキーバリアの高さを制御するのに異なる金属の仕事関数を用いることができることで、デバイスの機能性についての制御が可能となるからである。

【 0 0 4 9 】

50

材料の積み重ねの選択および異なる材料の順序を制御することによって、積み重ねにおける層を用いて、成長する／蒸着するナノ構造体の特性を制御することができる。

【0050】

とりわけ、材料を変え、かつ材料の順序を変えることによって、以下の特性を制御できる。ナノ構造体と基板との間の界面を制御して、オーミックバリア、ショットキーコンタクトまたは制御可能なトンネルバリア；ナノ構造体の本体；およびナノ構造体の先端の化学構成を含むがそれらには限定されない特性を有するものとできる。

【0051】

これらの3つの部分（界面、本体および先端）の特性を制御することによって、異なるアプリケーションで用いることのできる異なる構造体、構成要素およびデバイスを作製できる。異なる構造体、構成要素およびデバイスと組み合わせるこれら3つの部分の特性を制御することによって、異なる機能性を達成できる。例えば、ナノ構造体の先端は、特定の化学特性または構成を有するように変形することができる。そのように変形することで、ナノ構造体の先端が異なる機能を持つことが可能となる。

（ナノ構造体）

【0052】

本発明の方法によって形成されるナノ構造体は、好ましくはカーボンを主要素として作られる。しかしながら、他の化学成分も本発明の方法と一貫性があるので、ここでさらに説明する。

【0053】

ここで参照するナノ構造体には、カーボンナノチューブ、一般のナノチューブ、カーボンナノ構造体、ナノファイバー、ナノロープおよびナノワイヤのような他の関連する構造体が含まれ、これらの用語は当技術分野で理解されている。

【0054】

カーボンナノチューブ（CNT）が意味するのは、端部の融着した六員環の連続するネットワークにおいて共有結合した sp^2 混成軌道のカーボン原子から主に構成され、約0.5 nm乃至約50 nmの直径を有する中空の円筒分子構造である。本発明のナノチューブは、必ずしもキャップが形成される必要は無いが、典型的には、ナノチューブは、カーボン原子の、融着した五員環および六員環を有する半球状のカーボンキャップが一端または両端に形成されている。カーボンナノチューブは、長さが、数ナノメートルから何十または何百マイクロメートルまたは数センチに及ぶ。

【0055】

CNTの典型的な構造は、閉じた表面が形成されるように丸められた、不對結合手の無いグラファイトカーボンのシートに類似する。そうして、CNTは典型的には、カーボンの六員環が端部で融着された閉じたネットワークからなる。ほとんどのCNTは、キラリティーを有しており、グラファイトカーボンのシートがチューブを形成するように曲げ戻される前にわずかにせん断されるならば、それが現れるのを観察できる。本発明によって任意のキラリティーのCNTが形成される。しかしながら、カーボンナノチューブがまた、例えば関連する「フラーレン」分子に見られるように、および例えば、応力を低減するかよじれを導入することの必要な、六員環の間で融着される複数の五員環を有することも本発明と一貫性がある。カーボンナノチューブは、少なくとも部分的にそのキラリティーに依存して金属から半導体の範囲にわたる電気特性を有する。

【0056】

基板とナノ構造体のベースとの間に横たわる材料およびその順序を適切に選択することによって、形成されたナノ構造体の形態を変形することができる。そのようなナノ構造体には、ナノチューブや、壁面が単一でも複数でも、ナノファイバーまたはナノワイヤが含まれるが、それらに制限されるものではない。そのような変形は、例えば、基板とナノ構造体との間に位置する触媒層の組織を選択することで可能となる。

【0057】

本発明の方法によって作られるカーボンナノチューブは、グラファイトカーボンの単一

10

20

30

40

50

層のような、カーボン原子の単一層から形成される円筒を有する壁面が単一のもの各種（SWCNT）または、2つ以上の単一層の、同心に配置された鞘を有する壁面が複数のもの各種（MWCNT）である。MWCNTは、SWCNTの同心の円筒か、切頭円錐型の単一壁構造体の積み重ねからなる。

【0058】

カーボンナノファイバー（CNF）は、典型的には、空洞ではなく、カーボンの別個のセグメントが次々と融着している「ヘリンボン（ニシンの骨）」または「竹」のような構造を有する。典型的には、直径は5 nmから100 nmの範囲にある。触媒を含む材料の円錐セグメントは、典型的には、そのようなナノファイバーの先端に見られる。そうして、カーボンナノファイバーは、結晶状ではなく、カーボンナノチューブとは異なる導電性を有する。カーボンナノファイバーは、電子回路において相互接続に有効であり、それは約 10^{10} A/cm^2 の電流密度を支えるからである。そうして、カーボンナノファイバーは、ファイバーの単位体積あたりのカーボン原子の数でみると、空洞のナノチューブよりも高い原子密度を有する。

【0059】

本発明により作られたカーボンナノファイバーはまた、一般には真っ直ぐであり得、2°未満の円錐角を有し、図1を参照すると、円錐角の定義はナノ構造体のベースがその先端よりも広いことを仮定している。 θ が小さいとき角 $\theta = \tan \theta$ であるので、円錐角 $(w_b - w_t) / 2L$ であり、ただし、 w_b と w_t はナノ構造体のベースおよび先端のそれぞれの幅であり、 L はその軸に沿って測定される長さである。

【0060】

カーボンナノローブは20 nm乃至200 nmの範囲の直径を有し、そうして典型的には、カーボンナノチューブよりも直径が大きい。カーボンナノローブは、典型的には、巨視的なローブが束になったファイバーの何本かの撚り糸からなるように、何本かのナノチューブを撚り合わせることで構築される。ナノローブにおいて、種々のナノチューブが相互に撚り合わせられるか相互に実質的に平行に並べられても良く、個々のナノチューブは主としてファンデルワールス力によってまとめられている。そのような力は、個別には原子対間の共有結合手よりも弱いが、集合体において、隣接するチューブでの原子の対を全て合わせると非常に強いものとなる。

（界面）

【0061】

本発明によると、材料およびその順序を適切に選ぶことによって、ナノ構造体のベースと基板との間の界面を、様々な電気特性を有するように選ぶことができる。例えば、オーミックコンタクト、ショットキーバリアまたは制御可能なトンネルバリアとなるように選ぶことができる。

【0062】

オーミックコンタクトは、印加電圧（そしてそれはコンタクト抵抗によって表されても良い）から独立して、非常に抵抗が低い金属-半導体コンタクトである。オーミックコンタクトを流れる電流は、金属のようなオーミック導電体の場合のように、コンタクトにかかる電圧に正比例する。オーミックコンタクトを形成するには、金属と半導体が、界面でポテンシャルバリアが形成されないように（またはポテンシャルバリアが非常に薄くて、電荷の担体が直ちにそれをトンネルスルーできるように）選択されなければならない。

【0063】

ショットキーバリアは、金属-半導体コンタクトを使ってポテンシャルバリアが形成される半導体-金属界面である。

【0064】

トンネルバリアは、電子または正孔のような電荷担体がトンネル通過できるバリアである。

【0065】

図2は、本発明による、基板上にナノ構造体を作るプロセスの概要を示すフローチャー

トである。まずステップ１０で積み重ね材料を選択する。そしてステップ２０で、例えば、基板上への堆積、スパッタリングまたは蒸着によって選択された材料を積み重ねる。そして、ステップ３０で、例えば、成長／蒸着チャンバーにおいてナノ構造体を積み重ねの上に成長する。最後に、ステップ４０でさらに一つ以上の作製技術を使って構造体をデバイスに組み込む。

【００６６】

化学気相成長法（ＣＶＤ）が、本発明によるナノ構造体の好ましい成長方法である。しかしながら、異なる種類のＣＶＤ法、例えば、熱ＣＶＤ、ＰＥＣＶＤ、ＲＰＥＣＶＤ、ＭＯＣＶＤ（有機金属ＣＶＤ）を用いることもできる。ＣＶＤの他のバリエーションも本発明に適しており、本発明の実施例が、先に参照したこれらの方法に限定されるものではないということも当業者には理解される。

10

【００６７】

本発明で用いられる基板は、導電基板であることが好ましい。したがって、それは好ましくは、金属または合金基板である。

【００６８】

本発明の方法によると、ステップ１０は、成長するナノ構造体の特性に影響を及ぼし得る。とりわけ、ナノ構造体の性質および特性は、基板とナノ構造体との間の層の性質や相互拡散の度合いによって左右される。相互拡散を可能とすることで、ナノ構造体の直径および形態、基板の単位面積当たりに成長するナノチューブの数並びにナノ構造体の密度および界面の電気特性を制御することができる。他方、基板とカーボンナノ構造体の間の拡散を妨げる材料を用いれば、材料の両側の界面材料との化学相互反応、および界面の電気特性を制御できる。

20

【００６９】

積み重ねられた材料の層は、例えば、単一の基板上に、多くのナノ構造体、例えば、何百あるいは何千からなるアレイを成長することが望まれている場合に、連続するフィルムとして堆積できる。パターンを描いたフィルムを用いて、個々のデバイスを作製できるように特定の局部領域における特性を制御することもできる。堆積したフィルム厚は、その下の基板によって、０．５ｎｍから１００ｎｍを超えるところ、例えば、１５０ｎｍ、２００ｎｍさらには５００ｎｍまでにもなる範囲内で異なる。しかしながら、おそらくはその厚さは１ｎｍから１０ｎｍであり、より好ましくは５ｎｍから５０ｎｍである。

30

【００７０】

本発明のナノ構造体はまた、密度の高い「森林」としてではなく個別に成長できる。例えば、そのようなナノ構造体は、ばらばらのカーボンファイバーである。これは、触媒層とサイズが、例えば、リソグラフィーによって定義される場合である。連続フィルム（１００ｎｍ×１００ｎｍより大きなストライプおよび正方形）が用いられる場合については、より高い密度で詰められた構造体が可能である（隣接する二つのナノ構造体の間の空間は約１５ｎｍが好ましい）。しかしながら、そのような連続フィルムの構成では、ナノ構造体の詰め込み密度やその結果得られる直径は、支持層をどう選択するかで制御できる。

【００７１】

とりわけ、ナノ構造体の本体は、半導体または金属のような電気特性を有する中空の構造体、異なる（主には金属の）電気特性を有して中空ではない構造体、異なる機械特性を有する中空の構造体および異なる機械特性を有する中空ではない構造体などに設計できる。

40

【００７２】

（ナノ構造体の特性の制御）

本発明には、基板から成長するナノ構造体とその間に位置する界面層が含まれ、以下の特性を有する。基板は、好ましくは、金属層であって支持体上に配置される。その支持体は、典型的には、薄膜技術で用いられる、シリコンまたはその他の半導体材料、ガラスまたは適当なフレキシブルポリマーのウェハである。金属は、モリブデン、タングステン、

50

白金、パラジウムおよびタantalからなるグループから選択される。金属層の厚さは、好ましくは1 nmから1 μmの範囲にあり、より好ましくは1 nmから50 nmの範囲にある。金属層は、好ましくは、当技術分野で周知のいくつかの方法のうちの一つによって堆積され、その方法には、熱または真空蒸着、分子線エピタキシャルおよび電子線蒸着のような蒸着方法と、当技術分野で周知のいくつかのスパッタリング方法のいずれかのようなグロー放電方法と、CVDのような気相成長法、イオン注入、メッキのような液相成長法および液相エピタキシャルを含む化学方法とが含まれるが、それらに限定されるものではない。堆積技術の例については、薄膜蒸着ハンドブック、K・セクション編、第二版（ウィリアムアンドリュース社、2002年）を参照のこと。

【0073】

10

中間層（単数または複数）とも称される界面層は、基板上に堆積される一層以上の連続する層を備える。界面層の上には、触媒の層がある。ナノ構造体は、触媒層の上に成長する。

【0074】

界面層は、単純に材料の単層からなっても良い。この状況では、単一層は好ましくは、シリコンまたはゲルマニウムである。蒸着またはスパッタリングのような技術でアモルファスまたは結晶状に層を堆積できる。好ましい厚さの範囲は、1 nmから1 μmであって、より好ましくは、1 nmから50 nmの範囲にある。

【0075】

界面層は、異なる材料のいくつかの層を備えても良く、機能によって任意に分類される。例えば、基板の付近の層は、界面の電気特性に影響を及ぼす層として特徴付けられる。触媒の付近の層は、ナノ構造体の電気/機械特性のような構成および特性に影響を及ぼす層として特徴付けられる。

20

【0076】

界面層の様々な構成が本発明に適している。例えば、三層までの連続層を、界面の電気特性を制御する目的で基板上に堆積しても良い。そのような構成には、絶縁体、導電体または半導体および絶縁体のシーケンスと、基板に隣接する絶縁体および半導体層のシーケンスと、半導体、絶縁体、半導体のシーケンスと、基板に隣接する二つの絶縁バリア層と半導体のシーケンスと、基板の金属とは異なる金属の単一層と、基板の金属とは異なる金属および半導体層のシーケンスとが含まれるが、それらに限定されない。そのような構成において、絶縁体は、 SiO_x 、 Al_2O_3 、 ZrO_x 、 HfO_x 、 SiN_x 、 Al_2O_3 、 Ta_2O_5 、 TiO_2 およびITOからなるグループから選択される。半導体は、シリコンまたはゲルマニウムでも良い。金属があるときは、パラジウム、白金、モリブデンまたはタングステンでも良い。同じ特性の層が二層、例えば半導体層が二層あるときは、それらの層がお互いに同じ組成を有する必要は無い。

30

【0077】

前述の界面層の最上層は、触媒層と接触していても良い。これはとりわけ、最上層がシリコンまたはゲルマニウムのような半導体である場合である。しかしながら、前述の界面層は、それらと触媒層との間に横たわるさらなる層または層のシーケンスが上に配置されることもさらに可能である。そのような追加または第二の界面層は、ナノ構造体の特性および構成を制御するものと考えられる。第二の界面層は、金属層と、その上の、触媒層に隣接する半導体層のような一組の層である。代わりに、第二の界面層は単純に半導体の単層からなっても良い。金属層は、第二の界面層に存在するとき、好ましくは、タングステン、モリブデン、パラジウムおよび白金からなるグループから選択される。第二の界面層における半導体層は、好ましくは、シリコンまたはゲルマニウムである。

40

【0078】

触媒層は、典型的には金属または合金の層であり、連続するフィルムである代わりに金属または合金の非常に細かい粒子を含んでもよい。触媒層は、好ましくは、ニッケル、パラジウム、鉄、ニッケルとクロムを任意の割合で含むニクロム合金およびモリブデンからなるグループから選択される金属を含む。

50

【 0 0 7 9 】

本発明が主に焦点をあてるのは、触媒層と導電基板の間の少なくとも一つの方法層という多重積み重ね構造であり、その材料は触媒および導電基板とは同じ種類のものではなく、その材料はいろいろな層の間の化学反応を制御する。このように、異なる導電基板上でナノ構造体の成長が制御できる。それにより、成長する構造体の形態および特性ならびに成長する構造体の先端の材料が制御できる。本発明は、ナノ構造体のベース/界面、本体および先端での特性を制御するのに用いることのできる異なる種類の材料（半導体、強誘電体、磁性体等）のいくつかの積み重ねを有するように拡張できる。導電体、絶縁体または半導体のような、いかなる種類のものでもあり得る基板上に堆積される導電層上にナノ構造体を成長することもまた可能である。

10

【 0 0 8 0 】

高k誘電体材料が、CMOSデバイスのゲート材料として主に用いられる。本発明において、そのような材料は、成長させるナノ構造体の特性を定義し、またナノ構造体と導電層との間の界面特性を制御する、多層の積み重ねにおいて部分的に用いられる。

【 0 0 8 1 】

本発明の方法によると、二層以上の中間層があることで、相互のおよび最後の触媒粒子との組織/結晶上の構造に影響が及ぼされる。

【 0 0 8 2 】

したがって、本発明には、好ましくは、導電層と、直にその導電層上にある少なくとも一つの間層と、直にその中間層上にある少なくとも一つの触媒層と、その触媒層上のナノ構造体とが含まれる。

20

【 0 0 8 3 】

基板は、シリコンウェハや酸化シリコンウェハのような、半導体プロセスにおいて普通に用いられる支持体上に堆積されてもよい。代わりに、その支持体は、薄膜技術において基板として用いられるガラス、金属または薄いフレキシブルポリマーのフィルムであってもよい。

【 0 0 8 4 】

少なくとも一つの間層は、基板とカーボンナノ構造体との間の界面の様々な電気特性を制御するように選択されることが理解される。

【 0 0 8 5 】

少なくとも一つの触媒層を選択して、カーボンナノ構造体の様々な特性を制御することがさらに理解される。

30

【 0 0 8 6 】

成長されるナノ構造体は、好ましくは、カーボンナノチューブ(CNT)や、カーボンナノファイバー(CNF)のようなカーบอนをベースとする材料である。カーボンナノ構造体は、全体の構造がカーボンを含むガスの混合体中に置かれるときに形成される。好ましいガスは、 CH_4 、 C_2H_2 および C_2H_4 のような炭化水素、および飽和レベルが任意であってカーボン原子が5以下である一般的な脂肪族炭化水素である。

【 0 0 8 7 】

ナノ構造体は、触媒および用いられる一連の化学チャンバー条件をどう選択するかによって、InP、GaAs、AlGaAsのようなIII-V族またはII-VI族の材料として言及される異なる半導体材料のものでもあり得る。ここで記述されるカーボンナノ構造体について、他の全ての材料の積み重ねを同じとし、触媒のタイプおよび/またはガスの組成のみを変えることで、これらの非カーボンナノ構造体の成長を促進することができる。したがって、ここに記述される発明の別の観点から逸脱することなく、当業者は、異なる種類の固体ナノ構造体を成長できる。そのようなナノ構造体を形成する条件の例は、以下のとおりである。

40

【 0 0 8 8 】

SiCナノ構造体：チャンバー - MOCVD（有機金属CVD）；ガス組成 - ジクロロメチルビニルシラン「 $\text{CH}_2\text{CHSi}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 」；触媒 - Ni；温度 - 800

50

乃至 1 2 0 0

【 0 0 8 9 】

S i ナノ構造体：チャンバーのタイプ - 気相 - 液相 - 固相 (V L S) / C V D ; ガス組成 - S i H₄、S i₂ H₆ ; 触媒 - N i ; 温度 - 5 0 0 乃至 1 0 0 0

【 0 0 9 0 】

I n P / G a P ナノ構造体：チャンバー - M O C V D / C V D ; ガス組成 - トリフェニルホスフィンとインジウムおよびガリウム元素、トリメチルガリウム、N₂ ; 触媒 ; 温度 - 3 5 0 乃至 8 0 0

【 0 0 9 1 】

G a N ナノ構造体：チャンバー - M O C V D (有機金属 C V D) ; ガス組成 - ガリウム元素とアンモニアガス ; 触媒 - N i ; 温度 - 8 0 0 乃至 9 0 0

10

【 0 0 9 2 】

Z n O ナノ構造体：チャンバー M O C V D / C V D ; ガス組成 - 亜鉛担持元素の酸化物 ; 触媒 - N i ; 温度 - 3 0 乃至 7 0 0

【 0 0 9 3 】

カーボン以外の材料について成長されるナノ構造体は、基板領域および / またはアレイを覆う均一な構造体または個々の構造体からなる森林形状のものであり得る。

【 0 0 9 4 】

触媒の選択は、重要な役割を果たすものであり、それは、カーボンナノ構造体の成長は通常触媒で制御されるからである。触媒の結晶上の配向はナノ構造体の形態を定義する様相を帯びるので、異なる種類の触媒からは異なる成長メカニズムが得られることが期待される。触媒の結晶上の配向に加えて、構造体の形成に影響を及ぼす成長条件は、ガスの混合、プラズマ密度が制御される場合の電流密度、陰極と陽極との間の電圧、基板の温度、チャンバーの圧力等、他にもたくさんある (例えば、M . S . カビア、R . E . マー جان、O . A . ネルシェフ、P . ランドグレン、S . ベンツォン、P . エノクソンおよび E . E . B . キャンベルによる N a n o t e c h n o l o g y 2 0 0 5 年 (4)、4 5 8 を参照し、これは援用することでここに組み込まれる)。

20

【 0 0 9 5 】

図 3 A および図 3 B は、本発明による様々な構造体の概観を示す。図 3 A は、先端 1 1 0、本体 1 2 0 およびベース 1 3 0 を有し、ここに記述されるプロセスで作られるカーボンナノ構造が、いかにして図 3 A の左手側におけるように金属基板上に垂直に、または図 3 A の右手側におけるように絶縁基板上に水平に、位置決めできるのかを示す。絶縁基板上への位置決めによって、機能デバイスを作るためのさらなるプロセスが可能となる。その絶縁層の下での最下層基板 (図示されていない) を最下層ゲート誘電体として用い、かつその酸化物の下での基板を最下層ゲート電極として用いて、例えば半導体ナノ構造体の抵抗を調節することができる。図 3 B を参照。

30

【 0 0 9 6 】

図 3 B は、導電基板 2 0 0 と触媒層 2 2 0 との間の一層以上の中間層 2 1 0 の様々な構成を示す。本発明により、触媒層と導電基板との間に少なくとも一つの材料の積み重ね (例えば、層 1 と示される) を備えるプラットフォームが提案される。複数の材料を積み重ねる目的は、導電基板と成長するナノ構造体との間の界面特性 (例えば、オーミックコンタクトからショットキーバリアまでの範囲にある)、成長するナノ構造体の特性 (形態上の、機械的および電気的特性) および成長するナノ構造体の先端 1 1 0 の特性を制御するためである。

40

【 0 0 9 7 】

図 5 および図 6 は、単一の中間層を有するデバイスの実施例を示す。図 5 において、別の実施例では、金属層 5 1 0 は、ウェハ 5 2 0 上にあり、シリコン 5 3 0 の中間層は、その金属層上にあり、かつ触媒層 5 4 0、典型的には N i または F e あるいは N i C r または P d のような別のものがその中間層上にある。層 5 3 0 および 5 4 0 を一緒にして界面と称する。

50

【0098】

図6において、別の典型的な単一のナノ構造体が表示されている。この構造体において、金属層610がウェハ620上にあり、その金属層とナノ構造体640の本体との間の界面630が、シリコンのような半導電材料645の中間層から形成される。ナノ構造体の先端650は、材料の混合体を含含有しており、ナノ構造体が成長するにつれナノ構造体の本体に拡散していった触媒と、また金属とを主に含んでいる。

【0099】

図4は、部分的に形成されたナノ構造体499を支える多層の積み重ねを有する代表的な実施例を示す。金属層410は、基板として働き、支持体420、例えばシリコンのウェハの上に配置される。三層の積み重ねが、その金属基板と触媒層の第二の積み重ねとの間の中間層として働き、その界面の電気特性を制御する。その中間層は、その金属と接触する層を始め、例えば SiO_x または Al_2O_3 の第一の制御層430と、その第一の制御層上にある金属/半金属層440である、例えばGeと、その金属/半金属層上にある、例えば ZrO_x または HfO_x 、あるいは SiN_x 、 Ta_2O_5 、 Al_2O_3 および TiO_2 のような高k誘電体値を持つ他の材料の第二の制御層450とを順に有する。化学式における下付き文字「x」は、可変の化学量論を示し、通常は制御可能に可変である。その二つの制御層は、金属/半金属層からそれぞれ基板および触媒層への拡散を制御する。その二つの制御層の厚さおよび組成によって、そのような制御が達成される二つの変数が提供される。単一層の厚さは、10nm未満から数100nmの範囲にあり、材料を積み重ねた厚さの合計は、10nm未満からミクロンを越える範囲にある。第一の制御層、金属/半金属層および第二の制御層が一緒になって、金属とカーボンナノ構造体との間の界面の電気特性の制御が可能となる。異なる電子/正孔のトンネリング特性を得るには、電気的なトンネリングを変え、それによってナノ構造体とベース基板410との間の界面の電気特性を変えるように異なる酸化物を選択することとなる。原則として、そのような選択は、酸化物のような制御層の材料の誘電率によって決定される。

【0100】

また図4を参照すると、第二の制御層上に配置される多層の積み重ねによって、その上に成長するカーボンナノ構造体の特性が制御される。図示される例においては、第二の制御層に隣接して、第一の金属層460、例えば、タングステン、モリブデン、パラジウム、白金があり、その第一の金属層に隣接して、シリコン層470があり、そのシリコン層の上に例えばニッケルまたはパラジウムからなる第二の金属層480がある。

【0101】

図7は、先端610、本体620および界面630を有するナノ構造体の別の実施例を示す。金属層640がウェハ650上に配置されて、モリブデン、タングステン、白金、タンタルおよびパラジウムからなるグループから選択される金属からなる。二層の界面630は、金属層640上にあって、 SiO_x 、 ZrO_x 、 HfO_x または TiO_x のような酸化物の第一の中間層660を有し、シリコンからなる第二の中間層670がその第一の中間層上に配置され、ナノ構造体の本体と接触する。ナノ構造体の先端610は、Ni、Fe、MoまたはPdあるいはNiCrのような合金もしくは材料の積み重ねに見られる材料の混合物を含含有する。その先端に含有される金属は、最上の中間層とナノ構造体の底部との間に位置した触媒の層(図7には示されていない)から生じる。

【0102】

図8は、先端710、本体720および多層の積み重ねを備える界面730を有する別のナノ構造体を示す。金属層740がウェハ750上に配置される。三層界面730がその金属層740上にあって、ゲルマニウムのような半金属の第一の中間層760と、 SiO_x 、 ZrO_x 、 HfO_x または TiO_x のような酸化物の第二の中間層770と、シリコンからなり、ナノ構造体の本体と接触する第三の中間層780とを有する。ナノ構造体の先端は、Ni、Fe、MoまたはPdあるいはNiCrのような合金もしくは界面に見られる材料の混合物を含含有する。

【0103】

10

20

30

40

50

図 9 はナノ構造体の別の実施例を示し、金属層 910 がウェハ 920 上に配置され、三つの中間層を有する界面 930 がその金属層 910 上に配置される。その三つの中間層は、金属から遠ざかる順に、第二のバリア層 940 と、第一のバリア層 950 とナノ構造体 970 の本体と接触する半導体層 960 である。第一のバリア層は、上方ノ下方への材料の拡散バリアとして用いることができ、第二のバリア層は、電気トンネルバリアを定めるように用いることができる。ナノ構造体の本体は、半導体としてまたは導体としての電気特性を有し得る。ナノ構造体の先端 980 は、触媒を含有する。

【0104】

図 6 乃至図 9 から分かるように、成長が始まる間にナノ構造体の本体に触媒が拡散する。このプロセスは、図 10 でさらに詳細に説明する。図 10 において、W、Mo、Pt、Pd のような金属の金属下層 1010 がウェハ 1020 上にある。シリコンまたはゲルマニウムあるいは周期表の III-V 元素の化合物のような半導体材料 1030 の中間層がその金属下層上にある。Ni、Fe、Co のような金属または NiCr のような合金を有する触媒層 1040 がその中間層上にある。

【0105】

ナノ構造体が成長する間の一段階が、図 10 の右手側部分に示されている。金属下層の拡大図が示されている。金属下層と成長するナノ構造体の本体 1050 との間の界面 1060 は、金属下層、金属シリサイドおよびその金属下層自体と触媒の合金を含有する。

【0106】

中間層 1030 を用いて成長プロセスを開始する。しかしながら、その中間層が、金属下層とのオーミックコンタクトとして機能するシリコンであるならば、それは金属下層中に拡散して金属シリサイドのような金属化合物を作ってしまう。したがって、ナノ構造体は、最初の触媒と金属下層との間に中間層が存在しない金属下層と直接接触して成長する。少量の触媒が底部に存在する。先端は触媒を多く含む金属下層からなり、大部分の触媒は、少量の金属下層と一緒にナノ構造体の先端に存在する。

【0107】

図 11 において、ナノ構造体が成長する実施例で、ウェハ 1120 上にタングステン (W) 金属下層 1110 が用いられる。金属下層の上のシリコン 1130 の層と、そのシリコンの上のニッケル 1140 の層とを有する積み重ねが、成長するナノ構造体 1180 と接触する。成長前 (図 11、左手側部分) の材料の積み重ね条件では、個別の層が示されている。成長後 (図 11、右手側部分) の材料の積み重ね条件では、層間で相互拡散が起きていることが示されており、ここではニッケル-タングステン合金 1150、タングステン-シリコン合金 1160 および拡散したタングステン 1170 という別個の領域がある。例えば、ニッケルやタングステンの領域が、それぞれの金属の濃度が不連続でなく、特性の傾斜を有するか、鋭い濃度勾配を有するかということも条件と一貫している。

【0108】

図 12 は、金属下層 1210 とナノ構造体本体 1230 との間に多層の積み重ねを示す。その多層の積み重ねは、二つの界面、すなわちその界面の電気特性を制御する第一の界面 1240 と、ナノ構造体本体の物理特性を制御する第二の界面 1250 とを備える。金属下層 1210 がウェハ 1220 上にある。第一の界面 1240 は、金属上に配置され、界面の電気特性を制御する二つの層を備える。ゲルマニウム 1260 の層が直接金属 1210 上にあり、 SiO_x 、 ZrO_x 、 HfO_x または TiO_x のような酸化物の層 1270 が直接そのゲルマニウムの上にある。その酸化層はバッファとして働く。その酸化層上に配置されるさらなる二つの層は、ナノ構造体の本体の物理特性を制御するように働く。シリコンの第一の層 1280 が直接その酸化層上にあり、ニッケル、鉄またはパラジウムのような金属触媒の層 1290 が、そのシリコン層とナノ構造体の本体の間にある。

【0109】

(ナノ構造体を形成するプロセス)

本発明は、さらにナノ構造体を形成するプロセスを備える。そのプロセスは、まず基板上に電極を蒸着することを含む。その基板は、ここでさらに説明するとおりシリコンのウ

10

20

30

40

50

エハであり、好ましくは、酸化物、例えば、 SiO_2 のような絶縁被覆を有する。電極は、ナノ構造体の下層として機能し、導電材料、好ましくはモリブデン、ニオブまたはタングステンのような金属からなる。電極を蒸着する方法は、当業者になじみのある任意のものであり得るが、好ましくは、電子線蒸着のような方法である。電極層は、10 nm厚と100 nm厚の間であって、好ましくは50 nm厚である。

【0110】

オプションとして、続いてレジストが電極層上に蒸着される。そのようなレジストは、金属蒸着物についてのリフトオフプロセスを用いる技術で通常用いられる。代表的なレジストは、10%の共重合体と2%のPMMAREジストからなり、連続するスピンコーティングおよびベーキングで塗布される二重層レジストである。そしてそのレジストを、バタ

10

【0111】

シート状かドット状の触媒層が、金属基板上か、レジスト層がある場合はその上に作製される。ドット状の触媒によって、制御のもと、個々のナノ構造体が正確な位置に成長するように促進される。ドット状の触媒は、電子線リソグラフィーによって構築される。ドットの大きさはショット調整技法を用いて制御できる。この技法で触媒のドットの大きさはナノメーターの精度で決定でき、大きさが5 nm乃至10 nmという小さなドットを形成できる。触媒層は、この段階で加熱されることはない。

【0112】

20

触媒層上に他の材料の層が蒸着される。そのような層には、少なくとも一層の半導体材料が含まれ、その下にある電極の金属からの金属拡散の少なくとも一層を含んでも良い。その半導体材料は、好ましくは電子線蒸着を用いて蒸着される。半導体材料は、好ましくはアモルファスシリコンであり、その層は、5 nm乃至100 nmの厚さを有し、好ましくは10 nmである。

【0113】

半導体材料の一層を含む様々な層を蒸着した後、触媒材料の層を蒸着し、それによって最後に上にナノ構造体が作製される最上層を形成する。その触媒層は、電子線蒸着またはスパッタリングのような周知の標準技法によって蒸着する。

【0114】

30

レジストが塗布されているならば、オプションとして、ここでそれを、リフトオフプロセスによって、例えば、構造体を60 のアセトンで洗浄して、その後イソプロピルアルコールで洗浄することによって、取り除くことができる。これらの洗浄を行った後、構造体は、イオンを除去した水で濯ぎ、窒素ガスを吹きかけて乾かす。

【0115】

ここで、ナノ構造体は、触媒層が露呈された残りの領域の上に成長できる。そのような成長を有効にするのに好ましい技術は、プラズマ促進化学気相成長法である。ここで先に記述した通り、上記の組成によって成長するナノ構造体のタイプが決定される。例えば、カーボンナノチューブは、 C_2H_2 : NH_3 ガスの(1 : 5)混合体において5 mbarの圧力で成長できる。ナノ構造体は、典型的には、600 乃至1000 の範囲、例えば700 の高温で成長する。基板(電極、半導体材料および触媒層を上を備える)は、比較的急速に温度を上げてそうした高温に置かれる。代表的な速度は、1 / s乃至10 / sであって、好ましい速度は3 / s乃至6 / sの範囲にある。そのような条件は、「アニーリング」として技術的に参照され、好ましくは真空中で行われる。低度の真空(例えば、0.05 mbar圧乃至0.5 mbar圧)でも充分である。ナノ構造体のソースガスは、最高温度に達したときにチャンバーに導入される。

40

【0116】

ナノ構造体は、典型的には、室温まで冷却されてから、空気にさらすことが可能となる。

【0117】

50

こうして制御のもとに個々のナノ構造体が形成されるが、それは、ナノ構造体の形成に先立って長時間加熱することによる触媒の層の不均一な分解に依存するのでなく、明確に触媒をドット状に合わせたためである。

【 0 1 1 8 】

(アプリケーション)

ここに記述される方法により作られるカーボンナノ構造体のアプリケーションには、宇宙に送られるものに使われるであろう構造体のエンジニアリングにおいて用いられる化合物の構築、ならびに強度は高く、質量が軽い構造体。ライフサイエンスにおいて用いられるような、診断のための電気化学デバイスおよびセンサー。電子放出器、小型エックス線生成器および原子間力顕微鏡の探針のような研究用の道具。および配線、ダイオード、熱拡散メディア、高周波フィルタのようなエレクトロニクスで用いられる回路構成要素、光ダイオード、導波管、光電子工学回路のような光学デバイス、水素貯蔵デバイス、量子計算のための量子ビットおよびスーパーキャパシタへのアプリケーションが含まれる。

10

【 0 1 1 9 】

例えば図 1 2 には、一個のナノ構造体がどのように電気回路の一部となり得るかが示されている。三層の積み重ね 1 3 1 0 は、界面の特性を制御し、金属 1 3 2 0 に隣接して SiO_x または Al_2O_3 あるいはその他の誘電体材料で構成される第一の拡散バリア 1 3 3 0 からなる。金属または半金属の島 1 3 4 0 が、 ZrO_x または HfO_x あるいは他に選択される誘電体材料の第一の拡散層と第二の拡散層の間に位置する。さらなる三層の積み重ね 1 3 6 0 が界面の特性を制御し、第二の拡散バリア層 1 3 5 0 上にある。金属層 1 3 7 0 は、成長する構造体の特性を制御する成長用基板として働き、第二の拡散バリア 1 3 5 0 と接触し、シリコン層 1 3 8 0 がその金属層上にあって、ニッケルまたはパラジウム触媒層 1 3 9 0 がそのシリコン層上にある。そのシリコン層によって、成長する構造体の特性を制御する相互拡散が可能となる。カーボンナノ構造体 1 3 9 5 は、この例では導電性があり、カーボンナノファイバーである。金属層 1 3 2 0 は、ウェハ 1 3 0 5 上にある。

20

【 0 1 2 0 】

図 1 4 は、バッテリー 1 4 1 0 を代表的な電圧源として含む電気回路において、どのように図 1 3 のナノ構造体が機能するかを示す。図 1 4 で 1 3 3 0、1 3 4 0、1 3 5 0 および 1 3 9 5 と符号を付けられた項目は、図 1 3 で同様に番号を付けられた項目と対応する。

30

【 0 1 2 1 】

図 1 5 は、一個のナノ構造体がどのように電子デバイスの一部を形成できるのかを示す。下に横たわる金属層 1 5 1 0 がウェハ 1 5 2 0 上に配置され、例えばタングステンであって、第一の金属の第一の例である。第二の金属は、その下に横たわる金属とは異なる仕事関数を有していて、例えば、白金であって、その下に横たわる金属層上に配置される層 1 5 3 0 を形成する。この第二の層は、金属層 1 5 1 0 とカーボンナノ構造体 1 5 4 0 との間の界面の電気特性を制御する。第一の金属の第二の層 1 5 5 0 は、第二の金属の層上に配置される。この層とその上の二層は、ナノ構造体の特性を制御する。層 1 5 5 0 の上の二層は、順にシリコン 1 5 6 0 と鉄 1 5 7 0 である。これらの最後のものは、触媒層である。この実施例において、カーボンナノ構造体は、半導体カーボンナノチューブである。

40

【 0 1 2 2 】

図 1 6 は、ナノ構造体がいかに、光ダイオードのような電気光学デバイスまたはトランジスタのような可変導電チャンネルの一部を形成できるのかを示す。図 1 5 のような構造体は、各側面を SiO_x のような絶縁体 1 6 1 0 で、頂面を図の底部金属電極 1 6 3 0 とは異なる仕事関数を有するタングステンまたはカルシウムのような第三の金属 1 6 2 0 で包まれている。金属層 1 5 1 0 は、ウェハ 1 6 3 0 に配置される。カーボンナノ構造体 1 5 4 0 は、この例においては半導体のカーボンナノチューブである。

【 0 1 2 3 】

50

図 17 は、一個のナノ構造体が、いかにして電気デバイスの一部としてショットキーバリアを形成できるのかを示す。金属の下層 1710 が、ウェハ 1720 上に配置される。例えば、タングステンからなるその金属の下層 1710 の上に、界面の電気特性を制御する一組の層がある。白金のような第二の金属の層 1720 は、金属の下層 1710 の金属とは異なる仕事関数を有し、その金属の下層の上にある。ゲルマニウムのような半導体の層 1730 が、第二の金属の層上にある。この、二つの金属層と半導体層との組み合わせで、異なる材料の仕事関数の不整合によるショットキーバリアが作られ、そうしてその界面の電気特性が制御される。上のナノ構造体の特性を制御するさらに三つの層が、半導体層 1730 上に配置される。その三つの層は、順に、第一の金属（この例においてはタングステン）の層 1750 と、シリコン層 1760 と、最後に、触媒として機能するニッケル層 1770 である。その触媒層上に配置されるのは、カーボンナノチューブやカーボンナノファイバーのようなナノ構造体である。

10

【0124】

図 18 は、一個のナノ構造体が、どのようにショットキーバリアを電子デバイスの一部として形成できるのかを示す。この実施例においては、図 17 と関連して先の段落で記述された、金属および半導体層からなる下の部分が除外される。残りの、ナノ構造体が半導体特性を有することを決定する材料層からなる部分が存在し、すなわち、金属層 1820 が金属下層 810 上に配置される。層 1820 の金属の仕事関数は、金属下層 1810 とは異なる。層 1820 上には、例えばシリコンの半導体層 1830 と、例えば鉄の触媒層 1840 がこの順にある。この実施例は、金属下層上に成長する半導体ナノ構造体 1850 からなっていて、金属の仕事関数および半導体ナノ構造体のバンドギャップの不整合によりショットキーバリアが作られる。図 19 は、(a) 大きな仕事関数の金属および (b) 小さな仕事関数の金属の二つのタイプの金属電極により、図 18 に示されるデバイスについてコンタクト金属とナノチューブとの間に構成されるショットキーバリアを概略的に示す。前者の場合、電極金属のフェルミ順位 E_F は、カーボンナノ構造体の共有結合帯 E_V (SWCNT と記される) にエネルギーが近く、金属からカーボンナノ構造体へと界面を正孔が容易に通過する。後者の場合、電極金属のフェルミ順位は、カーボンナノ構造体の伝導帯 E_C に近く、金属からカーボンナノ構造体へと界面を電子が容易に通過する。

20

【0125】

(電界放出デバイス)

30

とりわけ、本発明のナノ構造体は、電界放出デバイスの基礎を形成する。図 20A 乃至図 20C は、そのようなデバイス 2000 の詳細な図を連続して示す。図 20A は、チャンパー 2010 に載置されるいくつかの画素を有する電界放出デバイスを概略的に示す。各画素は、金属基板 2020 とその上に載置される一つ以上のナノ構造体 2080 を有する。金属基板は、一つ以上の相互接続 2070 を経て金属陰極 2060 と電気的に通じている。陰極 2060 は、デバイスコントローラ 2050 および陽極 2040 と電気的に通じている。デバイスコントローラは、典型的には、特定の画素に電圧をかけることのできる電気構成要素である。デバイスコントローラは、好ましくは、例えば、能動的なアドレッシング構成を用いることによって画素が個々にアドレスされるように、デバイスの多重化を制御できる。通常の動作において、陰極と陽極との間に電圧が印加されると、ナノ構造体 2080 は、陽極 2040 に向けて電子を発する。電子が、陽極と接触している蛍光体層 2030 に衝突し、それに一つ以上の可視光の光子を放出させる。光子が画素から遠ざかる方向に放出されるように、陽極 2040 は、透明であることが好ましい。好ましくは、チャンパー 2010 は、真空であるか、アルゴンのような不活性ガスが閉じ込められるように封止されている。このような構成によって、確実に、ナノ構造体が長い寿命を有して、分解したり、通常空気中にある酸素や水蒸気と反応したりしないようにする。

40

【0126】

図 20A に描かれているシステムは、当該技術で用いられる陰極線管よりも実用的であり、それはそれがより平らであり得るからである。それはまた、当該技術で用いられる LED、OLED および LCD のような他の比較可能なディスプレイよりも明るいディスプ

50

レイを提供する。例えば、LCDで達成可能なコントラスト比はおよそ1,000:1であり、一方電子放出デバイスで得られるものではおよそ20,000:1である。そのようなコントラスト比によって、図20Aに示されるような電子放出デバイスは、携帯電話、GPS受信機、その他のアウトドアで照明を行うような条件で多く用いられるデバイスのような携帯用のデバイスに適するものとなる。

【0127】

図20Bは、デバイスコントローラ2050と電気的に通じる図20Aの一個の画素をより詳細に示す。ナノ構造体2080は、オプションとして絶縁材料2082の層で相互に分離されていても良い。絶縁体の厚さは、ナノ構造体の先端が図示されるように絶縁体の上面から突き出るようなものである。図示されるナノ構造体は、絶縁体から等量突出するように、ほぼ等長であることが好ましく、好ましくは相互に±10%以内である。ナノ構造体2080は、好ましくはカーボンナノチューブであり、より好ましくは、単一壁のカーボンナノチューブである。さらに別の実施例においては、ナノ構造体2080は、ナノファイバーである。ナノ構造体の代表的な長さは、500nm乃至10μmであり、代表的な直径は、10nm乃至100nmである。画素は典型的には、10μm×10μmの大きさを有しており、ナノ構造体は、典型的には、200nm乃至1μmの間隔が置かれている。そうして、所定の画素に支持されるナノ構造体の数は、100乃至2,500である。

10

【0128】

カラーディスプレイへの応用には、ディスプレイの個々の画素は、適切なマスクの上に横たわる、図20Bに示される三つの構造体を備える。三つの構造体の各々は、三原色、赤、緑および青の一つを発するようマスクされ、カラーの画像を生成するために独立してアドレス可能である。

20

【0129】

図20Bはまた、蛍光体層2030から放出される光子2084を概略的に示す。カーボンナノ構造体は、有効な光放出器であり、それは蛍光体層2030に向けて一方向性の放出を行うからである。

【0130】

図20Cは、例えば図20Bの画素における個々のナノ構造体2080のベースおよび界面層をより詳細に示す。ナノ構造体2080の本体の下部のみが示されている。触媒層2092は、ナノ構造体2080のベースと接触して示されている。シリコンまたはゲルマニウムのような半導体の単一層であるか、ここでさらに記述されるような金属および/または半導体の多層の積み重ねであるかする層2090上に、触媒層2092がある。層2090は、金属基板2020上に配置される。図20Cに描かれる構成において、金属2020とナノ構造体2080との間の界面でオーミックコンタクトが形成される。

30

【0131】

図20A乃至図20Cに示される電界放出デバイスは、2020のような金属基板上に成長されるのではなく、絶縁基板上に成長される他の比較できるデバイスよりもずっと低い電圧で動作する。金属2020は、好ましくは、タングステン、モリブデン、白金またはパラジウムである。

40

【0132】

(電子線描画器)

本発明のナノ構造体はまた、図21乃至図23に描かれるような電子線描画器のベースを形成する。そのようなデバイスは、前述のような電界放出デバイスの単一ナノ構造のバージョンとみなすことができる。図21乃至図23のデバイスには、非常に細くて焦点合わせが可能な電子線が必要とされる数多くの応用を見出すことができる。例えば、電子線リソグラフィーでそれを用いて、ナノメーター規模の線を作り出すことができる(それでナノリソグラフィーと称される)。それはまた、走査型電子顕微鏡および透過型電子顕微鏡のような電子顕微鏡の形で用いることもできる。

【0133】

50

図 2 1 A 乃至図 2 1 C は、電子線描画デバイス 2 1 0 0 の側面から見た断面図を示す。層 2 1 1 0 は、ウェハであり、典型的には高度にドーピングされたシリコンのものであり、底部電極として働く。層 2 1 2 0 は、二酸化シリコンのような絶縁体である。層 2 1 3 0 もまた SiO_2 のような絶縁体であり、それは、電子線描画器を作る製造プロセス間にエッチングされて無くなってしまいう犠牲層として働く。層 2 1 4 0 は、上面電極であり、典型的には、金属から形成され、しばしばアクチュエータ電極と称される。独立して垂直に立つナノ構造体 2 1 5 0 は、層 2 1 3 0 および 2 1 4 0 中に形成される空洞 2 1 3 5 中に備えられる。実施例によっては、ナノ構造体 2 1 5 0 は、上面電極金属 2 1 4 2 の層上に配置される。他の実施例においては、ナノ構造体 2 1 5 0 は、ウェハ 2 1 1 0 上に配置される。

10

【 0 1 3 4 】

図 2 1 A および図 2 1 B に示される実施例は、単一電極積層電子線描画器のものである。図 2 1 C の実施例は、複数電極積層デバイスのものである。図 2 1 C において、層 2 1 4 0 および 2 1 6 0 は金属電極層であり、層 2 1 2 0、2 1 3 0 および 2 1 7 0 は、絶縁層であり、すべてが一緒になって電子線描画器の実施例を形成する。図 2 1 C において、層 2 1 6 0 は、ナノ構造体 2 1 5 0 の動きを制御するゲートとして働き、層 2 1 4 0 は、アクチュエータ電極として働く。

【 0 1 3 5 】

図 2 1 A、2 1 B および 2 1 C に示されるような前述の実施例はまた、層 2 1 6 0 がナノ構造体 2 1 5 0 の動きを制御するゲート電極として働き、層 2 1 4 2 がデバイスのソースとして働き、この例における層 2 1 4 0 がデバイスのドレインとして働いて、層 2 1 6 0 に電界を印加することによってナノ構造体 2 1 5 0 をドレイン層 2 1 4 0 の方向に動かすことができる三端子デバイスの実施例を形成するリリーススイッチを作るのに用いることができる。

20

【 0 1 3 6 】

ナノ構造体 2 1 5 0 のベースは、図 2 1 C に詳細に示されているが、同様の原理は、図 2 1 A および図 2 1 B の前述の実施例のいずれにも当てはまる。ナノ構造体 2 1 5 0 は、触媒層 2 1 5 2 およびそれに隣接する界面層 2 1 5 4 によって金属電極層 2 1 4 2 から分離されている。界面層 2 1 5 4 は、例えばシリコンまたはゲルマニウムの単一層であるか複数の隣接する層を備える。層 2 1 5 4 が複数の隣接する層を備えるとき、そのような層の少なくとも一つはシリコンまたはゲルマニウムであり、他の層は他の半導体、絶縁体または層 2 1 4 2 の金属とは異なる金属であって、ナノ構造体 2 1 5 0 の特性を制御する。

30

【 0 1 3 7 】

ナノ構造体 2 1 5 0 は、典型的にはベースから先端までの長さが 5 0 0 nm 乃至 1 0 μm であり、好ましくは長さがおよそ 1 μm である。ナノ構造体の直径は、典型的には 5 nm と 5 0 nm の間である。好ましくは、ナノ構造体 2 1 5 0 は、カーボンナノチューブまたはナノファイバーのようなカーボンナノ構造体である。

【 0 1 3 8 】

図 2 2 A 乃至図 2 2 C は、中央の、独立して垂直に立つナノ構造体 2 1 5 0 の周りに位置する電極の様々な構成を上から見た平面図である。図 2 2 A および図 2 2 B において、複数の、別々に制御可能な電極が示されており、2 1 4 0、2 1 4 1 および 2 1 4 3 乃至 2 1 4 8 の番号が付けられている。代表的な個数である 4 と 8 のものが示されているが、ナノ構造体の動きとして望まれる制御の度合いによって、他の個数も可能である。例えば、電極の他の数として、2、3、5、6、1 0、1 2 および 2 0 が含まれるが、それらに限定されるものではない。

40

【 0 1 3 9 】

図 2 2 C において、単一の連続する電極が、ナノ構造体 2 1 5 0 の存在する空洞 2 1 3 5 を取り囲んでいる。図 2 2 D は、図 2 2 C の実施例の見取り図である。

【 0 1 4 0 】

動作において、電極 2 1 4 0 その他に選択的に印加される電圧によって、ナノ構造体の

50

先端が、電極によって作り出される電界のために、特定の電極に向かうまたはそれから離れる方向に空間を動かされる。次に、様々な電極の配置によって、ナノ構造体の先端が動かされ、そうして様々な方向を向く。それゆえ、その先端の指向性は、印加される適切な電圧に応答して、先端から放出される電子が所望の方向に動かされるように制御される。

【0141】

図23は、独立して垂直に立って配置されるナノ構造体をベースとする電子描画デバイスの概略を示す。ナノ構造体を横切る矢印は、図の平面内での動きの自由度の度合いを示す。電子線 e^- が、ナノ構造体2150の先端から、陽極としても働く、描画するターゲットまたは基板2310の方向に広がるように示されている。図23にはまた、陽極と頂部電極との間に概略的な電気回路も示されている。

10

【0142】

ある実施例では、ナノ構造体から発せられた後に、所望の方向にナノ構造体を傾けることによって電子線の方法を変えたりせず、またはそうした上で、電子線の方法を変えることが可能である。その場合には、発せられた後の電子線の方法は、例えば磁気銃に基づく電子光学システム(EOS)によって制御できる。

【0143】

図24は、別の実施例を示しており、そこではナノ構造体2410が水平に支持されていて、矢印で示されるように垂直平面中で動くのに少なくとも1度の自由度を有している。ナノチューブと接触する電極2420は、描画器のターゲットとしても働く陽極2430と電氣的に通じている。

20

【0144】

ここで記述される電子線描画器は、様々な材料を適切に選択することで、様々な応用に向けて変更されても良い。例えば、支持ウェハ2110およびその上に配置される絶縁体2120は、電極に金属を選択するときのように変えられても良い。ナノ構造体の成長のさせ方によっては、ここでさらに記述されるとおり、ナノ構造体の先端の形態と同様、機能化を可能とする。

【0145】

(実施例1：電子線描画器)

図25は、ナノ描画器として用いられる電子線描画器の実施例のSEM画像を示し、ここで $D_{CNT} = CNT / CNF / \text{ナノ構造体の直径}$ 、 $L_{SD} = \text{絶縁体の厚さ}$ 、 $L_{CNT} = CNT / CNF / \text{ナノ構造体の長さ}$ 、 $L_g = CNT / CNF / \text{ナノ構造体と電極との距離}$ 、 $F_{E_{elas}} = CNT / CNF / \text{ナノ構造体に働く静電力}$ 、 $F_{E_{elec}} = \text{静電力および}$ $F_{vdw} = \text{ファンデルワールス力}$ である。図25の電圧源は、応用によってDCまたはAC源である。

30

【0146】

図25の構造体は、ディスプレイにおいて用いられる電子線放出器としても用いられ、ここで、構造体から電子が、例えば電子によって励起されるとき光子を放出する蛍光スクリーンに放出され、そうして可視点が得られる間、ナノ構造体の位置が制御される。このように局所的な幾何学制御(副画素)を備えるディスプレイユニット(画素)が提供される。複数の、これらのディスプレイユニットを電子線放出器のシステムへと形成することによって、コンピューター画面やテレビとして用いられるディスプレイが提供される。位置制御を用いなくても、ナノ構造体は、完成されたシステムの規模が小さいために、画素生成デバイスとして利用可能であることが分かる。

40

【0147】

図25の構造体は、化学センサーとしても用いられる。機能化によって、すなわち、異なる種類の分子を付着することの可能な、独立して立っているナノ構造体の先端を機能化することによって、超高感度の化学センサーを得ることができる。上部電極と下部電極/電極Nとの間にバイアス(要件によってDC/AC)を印加することにより、ナノ構造体を作動させて、先端に結びついている分子を、そこを流れる電流を測定することによって検出することが可能となる。

50

【 0 1 4 8 】

(実施例 2 : 制御)

この実施例により、形態の制御と、成長するカーボンナノ構造体のベースおよび先端に存在する化学組成の制御の証拠となる結果が示される。図 2 6 A および図 2 6 B を参照のこと。図 2 6 A は、W 金属下層上に成長するカーボンナノファイバーを示す透過型電子顕微鏡 (T E M) の顕微鏡写真である。図 2 6 A は、サンプルを調製する処方によっていかに形態が異なり得るかを示す。

【 0 1 4 9 】

図 2 6 B は、界面 (ベース) および先端での化学組成をいかにして得ることができるかの例を示す。図 2 6 B において、(a) 部は、成長したカーボンナノファイバーの T E M 画像であり、(b) 部には、E D S スペクトルによってファイバーの先端 (触媒領域) での化学素子が示され、(c) 部には、E D S スペクトルによってファイバーのベース (下層領域) での化学素子が示される。

【 0 1 5 0 】

C N F が平らな触媒面から成長しており、触媒フィルムの大きな割れは観察されなかった (例えば、M . S . カピア、R . E . モージャン、O . A . ネルシェフ、P . ルンドグレン、S . ベンツォン、P . エノクソン、E . E . B . キャンベルによる N a n o t e c h n o l o g y 、 (4) 、 4 5 8 、 (2 0 0 5 年) を参照し、これは援用することによってここに組み込まれる) 。

【 0 1 5 1 】

(実施例 3 : ナノ構造体の C M O S デバイスへの組み込み)

ここに記述するナノ構造体は、垂直相互接続として C M O S デバイスに組み込むことができる。これを達成するために、絶縁体のような充填剤層が、基板とその上に位置するナノ構造体の上に蒸着され、そしてナノ構造体の先端が露呈するまで研磨 / エッチバックされる。一旦ナノ構造体が成長すれば、必要なら、触媒層は例えばエッチングで取り除くことができる。

【 0 1 5 2 】

(実施例 4 : 局部的にナノ構造体を成長させるリフトオフ方法)

基板上の連続するフィルムからナノ構造体をアレイ状に形成するよりもむしろ、特定の位置に局部的にナノ構造体を作るという方法もまた、本発明に含まれる。この方法によると、触媒のフィルムをアニールして、制御が利かないまま触媒の個別の粒子を作り出す当該技術における他のプロセスが必要で無くなる。

【 0 1 5 3 】

この方法によると、例えば、シリコン基板上の金属層は高分子層で被覆される。そのような高分子層は、感光層であって良い。その高分子層は、当該技術において周知のいくつかの方法のうちの一つでパターン化され、一つ以上のナノ構造体が望まれる領域を区画する。そして、ナノ構造体が意図的に位置付けられるようにパターン化された高分子の領域が取り除かれ、そうしてその高分子層に空洞を形成する。絶縁体、例えばアモルファスシリコンの層がその高分子上に蒸着され、続いて別の触媒の層が蒸着される。そして取り囲んでいる高分子層が取り除かれ、触媒が上に載ったドット状のシリコンのような区画された領域を残す。そのような領域は、さらにここに記述する種々の方法によってその後さらにナノ構造体が上に構築されるベースである。

【 0 1 5 4 】

(実施例 5 乃至 7)

これらの実施例において、六つの C M O S に適する金属下層 (C r 、 T i 、 P t 、 P d 、 M o および W) 上に、ニッケルを触媒として、独立して立つカーボンナノチューブを P E C V D 成長させることについての実験結果が報告されている。これらの実験では、D C P E C V D を用いて金属基板上に垂直に配列されるカーボンナノチューブ (V A C N T) を成長させるための最適な条件を決定することに部分的に焦点が当てられている。V A C N T の成長を調査するために二組の実験が行われた。すなわち、(i) N i が直接金属下

層上に蒸着され、および (i i) 同じ厚さ (1 0 n m) の N i 触媒を蒸着する前に S i の薄いアモルファス層が蒸着された。金属電極と触媒との間にアモルファス S i 層を導入することによって、大抵の場合に、成長の活発度が向上されることが見出された。

【 0 1 5 5 】

多くの電子応用について、ナノチューブとの相互接続には、仕事関数が C N T に近い、すなわち $\sim 5 \text{ eV}$ の金属を用いることが望ましい。仕事関数が $4.33 \text{ eV} \sim 5.64 \text{ eV}$ の範囲にある金属が選択された。これらの例において、プラズマ処理後の金属電極層の電気的な規準、相互接続としての金属下層の質および成長する C N T の質に関する調査の結果が報告されている。

【 0 1 5 6 】

(実施例 5 乃至 7 についての実験条件)

厚さ 400 nm の酸化物 (SiO_2) を備える面積 1 cm^2 で厚さ $500 \mu\text{m}$ の酸化シリコン基板が用いられた。調製された基板の断面図が、図 2 7 A および図 2 7 B に概略的に示されている。(層の厚さは相対的に縮尺されていない。) まず、金属電極層 (例えば、Cr、Ti、Pt、Pd、Mo または W) が、電子線蒸着によって基板上に直接 50 nm の厚さに蒸着された。その後、 10 nm 厚の N i フィルムが蒸着されて下に横たわる金属層を部分的に被覆する (図 2 7 B) か、または N i 層の蒸着に先立って 10 nm 厚のアモルファスシリコン中間層が蒸着される (図 2 7 A) した。S i と N i は、 $\sim 3 \times 10^{-7} \text{ mbar}$ のチャンパー圧で蒸着され、化学量論的でない SiO_x が表面に形成されるのが避けられた。

【 0 1 5 7 】

D C プラズマ促進 C V D チャンパーを用いて、図 2 7 A および図 2 7 B の構造体の上にナノチューブを成長させた。実験上の設定と詳細な成長の手順は、R . E . モーザン、V . マルツェフ、O . A . ネルシエルおよび E . E . B . キャンベルによる Chem . Phys . Lett . , 3 8 3 , 3 8 5 - 9 0 , (2 0 0 4 年) に記述されていた。オーミックヒーターを含む直径 2 cm のモリブデンの、接地された陰極上に基板が置かれた。陰極の温度は、温度制御器に接続された熱伝対を介して測定された。ヒーター本体を横切る熱勾配は、数ケルビンを超えることは無かった。プラズマ無しでの追加のテストによって、表面からの熱の損失は適度に小さく、基板の温度は、ヒーター本体よりも $10 - 15 \text{ K}$ だけ低いということが明らかとなった。プラズマシースから基板を加熱する逆の効果は、電流密度が低く放電において放出される合計電力が低いために、無視できるほど小さいものであると見積もられる (A . M . キャセル、Q . イェ、B . A . クルーデン、J . リー、P . C . サラジン、H . T . ング、J . ハンおよび M . メイヤッパンによるナノテクノロジー、1 5 , 9 , (2 0 0 4 年) および K . B . K . テオ、M . チョワラ、G . A . J . アマラツング、W . I . ミルネ、G . ピリオ、P . レガグヌークス、F . ウィクジスク、D . プリバットおよび D . G . ハスコによる Appl . Phys . Lett . , 8 0 , 2 0 1 1 - 3 , (2 0 0 2 年) のような他の研究において用いられているものより大きさが二桁小さい) 。全ての実験において、 5 mbar のチャンパー圧で、 $\text{C}_2\text{H}_2 : \text{NH}_3$ (1 : 5) のガスの混合体においてナノチューブを成長させた。 3.8 s^{-1} の傾斜率で、 0.13 mbar の低真空圧のもと、 700 の成長温度まで基板が加熱された。プラズマ点火のために陽極に印加される破壊電圧は、 1 kV であった。ガスの混合体をチャンパーに導入した後、電圧は 400 V に落とされた。陰極表面での電流密度は $0.5 - 1 \text{ mA cm}^{-2}$ であった。試験された基板の構成全てについて成長期間は 15 分であった。正確に温度を制御しようと望むことで、設定の設計に制限が課せられたことに注意されたい。ヒーター本体と基板は接地され、放電の I - V 特性は、通常のグロー放電条件によって制限され、すなわち電流密度はほとんど一定であって、放電において放出される電力の合計は作動圧によって支配される。陰極と陽極の間の電位の低下は、ガス密度に反比例し、電極間距離とガスの組成に依存する。

【 0 1 5 8 】

成長させた後、サンプルは空気にさらされる前に室温まで冷却された。そして、このよ

10

20

30

40

50

うに成長されたフィルムは、J E O L J S M 6 3 0 1 F 走査型電子顕微鏡 (S E M) で撮影された。また原子間力顕微鏡 (A F M) も用いて、異なる処理ステップの後の基板の形態を定性的に調査した。全ての実験は、再現性を証明するために繰り返された。

【 0 1 5 9 】

(実施例 5 : 金属上に直接蒸着される触媒 (S i 中間層無し))

図 2 8 は、ニッケル触媒の層が金属下層の上に直接蒸着された成長シーケンスの後の基板の S E M 画像を示す。大抵の場合、C N T の成長は、観察されない。C r と T i の双方の金属下層上への成長が充分観察されないのは、先の成果と反対である。例えば、T i と C r は、触媒とシリコン基板を被覆する自然酸化物との間のバッファ層として、カーボンナノチューブまたはナノファイバーを P E C V D で成長させる間にニッケルシリサイドが形成されるのを防ぐため、以前用いられていた (例えば、J . H . ハン、および H . J . キムによる M a t e r . S c i . E n g . C 1 6 , 6 5 - 8 , (2 0 0 1 年) および V . I . マークロフ、D . H . ローンデス、Y . Y . ウェイおよび G . エレスによる A p p l . P h y s . L e t t . , 7 6 , 3 5 5 5 , (2 0 0 0 年) を参照) 。また、T i と C r は、N i と C o / N i 触媒を用いてナノチューブをプラズマ促進 C V D で成長させるのに最適な金属下層であることが見出された (例えば、A . M . カッセル、Q . イェ、B . A . クルーデン、J . リー、P . C . サラージン、H . T . ング、J . ハンおよび M . メイヤッパンによる N a n o t e c h n o l o g y , 1 5 , 9 , (2 0 0 4 年) を参照) 。しかしながら、当該の結果と以前に報告された結果との間の差異は、実験条件の違いに関係している。とりわけ、T i および C r 層は、A . M . カッセル、Q . イェ、B . A . クルーデン、J . リー、P . C . サラージン、H . T . ング、J . ハンおよび M . メイヤッパンによる N a n o t e c h n o l o g y , 1 5 , 9 , (2 0 0 4 年) の場合には、このような S i O₂ の厚い層上ではなく、自然酸化物を備える S i 基板上に直接蒸着されている。

【 0 1 6 0 】

当該の例においては、シリコンと金属電極の間に良好な絶縁層を提供するために、ずっと厚い (4 0 0 n m) 酸化物層が用いられた。N i が C r と T i 上に蒸着されたフィルムは、S E M 画像においてかなり平滑に見える。加熱後に成長ステップ無しで基板を A F M で調査すると、C r と T i 上の N i が実際平滑な表面を生み出していることが示される。他の下層を用いることで、直径 2 0 - 5 0 n m で高さ 1 - 5 n m の平均的な大きさを有する島の存在が、加熱後に示される。

【 0 1 6 1 】

成長後の P t 下層上の N i フィルムの S E M 画像 (図 2 8 (c) 部) は、2 0 - 4 0 n m の島の存在を示す。これは、加熱後の基板の構造に非常に類似しており、それもまた A F M で調査された。このサンプルにおいては、ナノチューブの形成について何の証拠も見出すことができない。対照的に、N i - P d の組み合わせ (図 2 8 (d) 部) では、成長プロセス後に大きな不規則な形の柱が形成されるものとなる。この場合、いくつかの小さなナノチューブのような構造体を、直径 1 0 0 n m 未満であるが表面被覆率の非常に低い密度で見ることができた。

【 0 1 6 2 】

A F M のトポグラフ画像によって、成長シーケンス後の粒子の形成の影響が明らかではないが、N i - P d サンプルにおいて加熱ステップの後小さな粒子が形成されていることが明らかになった。N i / M o と N i / W との組み合わせ (図 2 8 (e) 部および (f) 部) のみによって、我々の成長条件のもとで、V A C N T が形成されることとなる。構造体の全てが、触媒粒子を先端に載せて良好に垂直に配列されていることが示されている。直径はかなり小さくて 5 - 4 0 n m の範囲にあり、長さは 0 . 5 - 1 μ m の範囲にある。しかしながら、密度が非常に低く、N i / M o について 5 ナノチューブ μ m⁻² という値であり、N i / W について 7 3 ナノチューブ μ m⁻² という値である。直径の分布が図 2 9 にプロットされている。

【 0 1 6 3 】

(実施例 6 : ナノチューブの成長に対する S i 中間層の作用)

Ni フィルム上に垂直に配置されたナノチューブアレイを成長させる PECVD の最初の応用 (Z. F. レン、G. P. ファン、J. W. シュー、J. H. ワン、P. ブッシュ、M. P. シーゲイおよび P. N. プロベンチヨによる Science、282、1105 - 7、(1998 年)) から、研究者たちは表面形態の役割、触媒の厚さおよび触媒粒子を形成するための表面でのエッチング反応について議論した。シリサイドの形成は、ナノチューブの成長には不利であると考えられており、シリサイドの形成を防止するのに金属層が用いられた (例えば、J. H. ハンおよび H. J. キムによる Mater. Sci. Eng. C 16、65 - 8、(2001 年) および V. I. マークロフ、D. H. ローンデス、Y. Y. ウェイおよび G. エレスによる Appl. Phys. Lett. 763555、(2000 年) を参照)。最近では、鉄触媒上に成長するナノチューブに見られる触媒粒子の詳細な調査が、エネルギーにフィルタをかけた TEM で行われた (Y. ヤオ、L. K. L. フォーク、R. E. モーガン、O. A. ネルシェフおよび E. E. B. キャンベルによる J. Mater. Sci. 15、583 - 94、(2004 年))。粒子には、著しい量の Si が含まれていることが示された。同様の観察が、Ni 触媒上に PECVD で成長した CNT についても行われた。このように、シリサイドはナノチューブの成長を低下させるものではなく、最も好ましい触媒粒子の化学量論についての問題は未解決である。ここで報告された結果は、触媒の島を形成するためにシリサイド化プロセスを利用している。Si を触媒と金属下層との間のサンドイッチ層として導入することによって、異なる金属下層上へのナノチューブの成長が著しく改善された。これは、図 30 に示される一連の SEM 画像ではっきりと見ることができる。Ti について、その成長が非常に低密度であることが見出され (図 30 (a) 部)、Cr 金属 (図 30 (b) 部) 下層については成長が無かった。Cr の場合、プラズマ成長チャンバーにおいて 15 分後にフィルム上に多くのひび割れや隙間ができた。Ti の場合は、ナノチューブがいくつかの触媒のある場所から成長しているのが見られる。これらは、ランダムに成長しているナノチューブで、直径が 10 nm から 50 nm の範囲にあり、長さが数ミクロンまで延びているように見える。それらは、垂直の配列を示すものではなく、先端成長の証拠も無い。しかしながら、VACNT は、他の 4 つの基板上にうまく成長していた。Pd を備えるサンプル (図 30 (d) 部) もまた、配列されていない長いフィラメント上の構造体を含んでいた。TEM の調査を行わなかったが、これらの二つのタイプのカーボンナノ構造体が共存するのは、他者によって得られた結果に非常に類似するように見える (例えば、A. V. メレチコ、V. I. マークロフ、D. H. ローンデス、M. A. ギローンおよび M. L. シンプソンによる Chem. Phys. Lett.、356、527 - 33、(2002 年) を参照)。このように、配列されていない長いフィラメントが、ベース成長モードによって成長する CNT に帰せられる。

【0164】

最高密度である 390 ナノチューブ μm^{-2} と、最も均一なサンプルが、Ni / Si / Pt 層上に成長された (図 30 (c) 部) が、平均長は、Pd および W の場合 (0.2 - 1 μm) よりも短かった。成長時間がより長くなることで、個々の構造体も長くなる。異なるサンプルの量の比較を行うために、上から見た SEM 画像の統計的な分析が行われた。画像上の明るいスポットのサイズの分布が図 31 にプロットされている。明るいスポットは、CNT の先端上の触媒粒子の上面図に対応する。スポットの可視領域に基づいて直径が計算された。サンプルの一つの側面図が、挿入された図 32 (e) に示されている。最も小さなスポットでさえも、垂直に配列されたナノチューブに対応することをはっきりと見ることができる。直径は、数ナノメートルから 100 nm を超えるまで変化し、長さは、0.2 μm から 1 μm までの範囲にある。ナノチューブの直径は、観察される触媒粒子のサイズよりもわずかに大きく、それは、より細い対象物について統計的により重要であることに注意されたい。モリブデンの下層 (図 30 (f) 部) は、四つのうまく成長した層 (89 ナノチューブ μm^{-2}) のうち最も低い密度を示したが、また最長の構造体 (0.5 - 2 μm) でもあった。高解像度 SEM での調査 (サンプルが図 32 (e) に示されている) により、四つの場合の全てにおいて、先端に触媒の粒子が存在することが証拠

となるとおり、VACNTは、先端成長メカニズムを介して成長することが明らかとなった。こういう事実にも関わらず、成長したナノチューブは、直径、密度および長さについて異なっている。

【0165】

粒子の直径の分布(図31)は、Ni触媒が直接Si基板上に蒸着された先に出版された結果と比べて、直径が小さくなる方向に強くシフトしている(例えば、M.チョワラ、K. B. K. テオ、C. デュカティ、N. L. ルベシング、G. A. J. アマラツング、A. C. フェラーリ、D. ロイ、J. ロバートソンおよびW. I. ミルネによるJ. Appl. Phys.、90、5308、(2001年)およびM. メイヤッパン、L. デルツァイト、A. M. カッセルおよびD. ハッシュによるPlasma Sources Sci. Technol.、12、205、(2003年)を参照)。~10nmという平均直径は、先に出版された論文で報告されたNiを触媒とするVACNTの成長についてのものよりずっと小さい(例えば、M. チョワラらによるJ. Appl. Phys.、90、5308、(2001年)、M. メイヤッパンらによるPlasma Sources Sci. Technol.、12、205、(2003年)、A. M. カッセルらによるナノテクノロジー、15、9、(2004年)およびJ. H. ハンおよびH. J. キムによるMater. Sci. Eng. C16、65-8、(2001年)を参照)。加熱ステップの後AFMでのスキャンが行われ、シリコン中間層が備わったり備わっていないかたりする状況について、表面の形態に大きな違いが無いことが示された。小さな触媒粒子の形成は、加熱ステップに関係しているだけではなく、プラズマ中で形成される種によるこれらの粒子のエッチング(J. H. ハンらによるThin Solid Films、409、120、(2002年)およびJ. H. チョイらによるThin Solid Films、435、318、(2003年))並びに触媒粒子中に拡散したカーボンによって誘発される金属粉付けプロセス(C. エメネガー、J. - M. ボナード、P. マウロン、P. スダーン、A. レボラ、B. グロベティ、A. ズッテルおよびL. シュラップバッハによるCarbon、41、539-47、(2003年))にも関係している。

【0166】

この実施例により準備されたサンプル上に存在するVACNTのサイズ分布は、中間層としてのアモルファスSiが存在するか否かに依存する。アモルファスSi中間層を備える全てのサンプルにおいては、直径が非常に小さいVACNTを形成する強い傾向がある。その分布は、Siが中間層として用いられた場合について、図33((a)部)に対数縮尺でプロットされている。PdおよびWの場合には、ナノチューブの50%より多くが5nm以下の直径を有しており、直径がより大きくなるにつれて急速に測定される数が低下する。Pt下層を備えるサンプルは、急速に低下する前の構造体全体の約60%を計測すると、直径が35nmまでという広い分布を有する。Mo下層では、直径が大きな構造体のパーセンテージがより高くなる。図33((b)部)は、Si中間層が存在していないMoおよびW下層上への成長についてサイズ分布を示す。20nmのFWHMを備えるW上への成長について確率のピークは22nmである。Mo下層についての分布は、かなりランダムであるように見受けられ、それはSEM画像にはっきりと示されている(図30(f)を参照)。

【0167】

(実施例7：カーボンナノチューブの電気的測定)

プラズマ処理後の下に横たわる金属電極層の電気的な完全性および金属-ナノチューブのコンタクトの質は、CMOSに適するデバイスにCNTを応用するために重要な課題である。二探針I-V測定をフィルム上で行うために三つの異なる構成の電極が用いられた。すなわち、(i)双方の探針が金属層上、(ii)一つの探針が金属層上でもう一つがナノチューブの表面上、(iii)双方の探針がナノチューブの表面上である。図34は、これらの実施例の各々について測定の構成と等価DC回路図を示す。シールドされた箱を介してHP4156Bパラメータ分析器に接続される、先端の直径が約40μm乃至5

0 μm の探針を用いて、室温で測定を行った。回路を流れる電流をモニタしながら、マイクロマニピレーターを使って、探針を表面（特にCNT表面の場合について）と接触させた。そうして、探針がCNTの表面のみに触れ、フィルムの底に触れないように確認した。フィルムおよび金属下層についての量的な情報よりもむしろ質的な結果を得るために測定が行われた。金属をNi触媒から分離する、Si中間層の無いMoおよびW下層（図35（a）部の差込図）のためのCNT-金属構成について、線形I-Vプロファイルが測定された。I-Vのプロットの線形性により、ナノチューブと金属層との間がオーミックコンタクトであることが示唆されている。三つの異なる測定の構成のうち、この場合においては、ナノ構造体の密度が非常に低いことが期待されており、大きな導電性の変化が観察されない。図35（a）部の主要部には、アモルファスシリコン中間層を含むサンプルについてのプロットが示されている。アモルファスシリコンが無い状況については、期待できるよりも抵抗が高くなる。しかしながら、タングステンについて、プロットは、わずかな非線形性しかない顕著に線形的な振る舞いを示しており、CNTと各々の下にある金属との間のオーミックコンタクトの度合いが多様であることを示唆している。

【0168】

図35（b）部は、点線で示される、金属-金属構成についての1/R値からのコンダクタンス値の偏差を示す。点線は、表面漏れと劣ったコンタクトを区別するために用いられる。所定の金属下層についての、異なる測定構成の個々のコンダクタンス値が、直線の指標によって明示されている。PtとPdについてのCNT-CNT構成の高いコンダクタンスは、比較的高いCNT密度と関係して現れる、CNTフィルムを流れる顕著な漏れ電流によるものと思われる。それはまた、配列されていない長いCNTが存在するために有効なコンタクト探針領域が増大することとも関係している（図31（c）、図31（d））。他方、PtについてのCNT-金属構成の低いコンダクタンス値は、非常に劣った金属-CNTコンタクトを示している。Wについては、測定にCNTを含めることで、探針-CNT-基板システムについて~150のコンタクト抵抗に対応して、コンダクタンスが次第に低下することとなる。Moの場合について、全ての探針構成における一定のコンダクタンス値は、おそらくは単位面積当たり存在するナノ構造体の密度が低いためである。同様の結果が、前述のような、WとMoの上に直接蒸着されたNiについて得られた。CNTの表面密度が低いことによって、CNT成長の後でも、電気測定が行われるときに、探針-金属-探針構成が有効なものとなる。垂直に配置された個々のカーボンナノ構造体を前もって作られた金属基板上に成長させることで、例えば、CNTの分散を用いて、その後AFMの操作、CNTのAC場への捕獲または化学的機能性付与によってCNTを機能的な形に組み立て、かつ統合することと関連する技術と比べて、CNTベースのデバイス作製プロセスが簡略化される。本件の場合において、Siを含むサンプルについてのI-V特性の線形性によって、プラズマ処理の後の金属電極の電気的な規準は安定したままであることが証明される。金属-Si-CNT構成についてコンダクタンスの値は、以下のように測定される。図35（b）により、 $Pt < Pd < Mo < W$ 。回路図によると、金属-金属の構成によって、探針および金属下層の抵抗に関する情報が提供される。金属-CNT構成により、抵抗 R_3 に関する情報が提供され、CNT-CNT構成により、あらゆる表面漏れで誘発されて回路を流れる電流に関する情報が提供される。例えば、等価回路図（図34）に示されるように、 $R(CNT-CNT) = (R_3 + R_{Met} + R_3)$ であるならば、表面漏れ電流が支配的となり、ここで、Pt金属下層上の金属-CNT構成についてコンダクタンス値が劣っているために、 R_3 に関する抵抗が支配的な要素であることが明らかとなる。さらには、支配的な R_3 のために、Ptは、垂直に配列されるナノチューブをベースとしたデバイスを成長させるために良い選択ではなくなる。 R_3 抵抗が低く、 $R(CNT-CNT)$ が観察されないので、我々の一連の実験から、Wが相互接続に最善の金属であることが見出された。MoおよびPd電極はまた、CNTに基づいてデバイスを作製するのに良い選択肢である。

【0169】

（実施例8：触媒粒子の影響）

10

20

30

40

50

重要な観点は、ナノ構造体が成長する触媒粒子のタイプと形態である。(例えば、J. H. ハンおよび H. J. キムによる *Mater. Sci. Eng.*、C16、65-8、(2001年)および C. デュカティ、I. アレクサンドロウ、M. チョワラ、J. ロバートソンおよび G. A. J. アマラツンガによる *J. Appl. Phys.*、95、6387、(2004年)を参照)。本件の研究では、AFM分析によって、ほとんどの金属下層についての加熱ステップの後、1 nm乃至5 nmの粗い粒子状の構造体が形成されることが確認されたが、それら全てがカーボンナノ構造体の成長に触媒作用を及ぼす訳では無い。したがって、Niを含む島の形成およびそれらの大きさのみが、ナノ構造体の成長についての決定的な要素ではない。触媒粒子は、純粋な金属ではなく、NiおよびCを含む複合結晶相であることは以前から報告されており(C. デュカティ、I. アレクサンドロウ、M. チョワラ、J. ロバートソンおよび G. A. J. アマラツンガによる *J. Appl. Phys.*、95、6387、(2004年))、またSiが含まれていてでさえ、鉄をベースとする触媒の働きを抑制するものではない(Y. ヤオ、L. K. L. フォーク、R. E. モーガン、O. A. ネルシェフおよび E. E. B. キャンベルによる *J. Mater. Sci.*、15、583-94、(2004年))。

【0170】

本件の研究においては、基板の構成は、厚いアモルファス酸化シリコン層の上に金属下層が存在するために変化しており、そのために個々のナノチューブの成長が影響される。ナノチューブの成長に影響を与える化学メカニズムには、金属間拡散、金属のシリサイド化およびCVDチャンバーにおける気体層の反応が含まれる(例えば、M. チョワラらによる *W. I.*、*J. Appl. Phys.*、90、5308、(2001年)および M. メイヤッパンらによる *Plasma Sources Sci. Technol.*、12、205、(2003年)を参照)。ここに記述される実験の手順に従うと、CNT成長を促すプロセスは主に二段階に分けることができる。すなわち、(i)傾斜段階 - 金属中間層が真空条件のもと相互に作用しあって異なる合金を形成する、700 という成長温度にサンプルが達するまで、および(ii)成長段階 - ガスの混合体が反応チャンバーに放出されて、傾斜段階で形成された触媒構造体と反応した後。

【0171】

触媒 - シリコン - 金属の系について、傾斜段階の間、相互作用の場所二つが関係し、すなわち、NiフィルムとアモルファスSi中間層との間の界面と、金属/Si界面である。これらの相互作用の最終生成物(VACNT成長のための触媒)は、様々な反応速度によって定義される競争的なプロセスに依存する。アボエルフォトラ(M. O. アボエルフォト、H. M. タウンシーおよび F. M. ドイルによる *J. Appl. Phys. Lett.*、50、1453、(1997年))は、電子回折の研究を用いて、20 nmのNiが40 nmのアモルファスSi層の上に蒸着されるとき、NiとSiは、120 より低い温度で相互に反応せず、600 で形成される最も好ましい化合物は、Ni-Siのアモルファス/結晶相であることを示した。Si/金属および金属/SiO₂の界面に関する詳細は、以下に別の例で記述される。

【0172】

第二の段階において、気体が反応チャンバーに導入され、プラズマが点火される時、表面の形態や化学量論にさらなる修正が行われることを期待できる。DCグロー放電を備えるPECVDの本件のバージョンにおいては、基板近くのプラズマ条件は、ガスの種類、圧力およびガスの温度によって定義される。これらのパラメータを修正すると、結果として異なるナノ構造体が成長する。ここで用いられるものと同様のガス組成を、ベルらが用いており(M. S. ベル、R. G. ラセルダ、K. B. K. テオ、N. L. ルベシenge、G. A. J. アマラツンガ、W. I. ミルネおよび M. チョワラによる *J. Appl. Phys. Lett.*、85、1137、(2004年))、彼らは、700 でのC₂H₂:NH₃プラズマにおける最も支配的な種は、中性分子C₂H₂、NH₃、H₂、N₂およびHCNならびに正のイオンNH³⁺、C₂H₂⁺、NH₂⁺、NH₄⁺、HCN⁺およびC₂H⁺であることを報告した。これらの種が触媒によって分解されて炭素原子および

二量体が提供され、それらは、カーボンベースとした材料を生成する合金化した触媒に溶解する。これらの材料は、第一の段階で形成された触媒構造に依存し、それゆえ金属下層に依存する。アンモニアの役割に関する研究によって、その活動が、過飽和粒子におけるアモルファスカーボンおよびカーボン化合物の除去に関係するということが明らかになった（例えば、J. H. ハンらによる *Thin Solid Films*、409、120、（2002年）およびJ. H. チョイらによる *Thin Solid Films*、435、318、（2003年）を参照）。 NH_3 から得られる水素は、吸収された炭化水素の脱水化を援助し、カーボンの表面拡散を高め、アモルファスカーボンをエッチングするのみならず、成長形態にも影響を及ぼすことも報告されている（D. B. ハッシュおよびM. メイヤッパンによる *J. Appl. Phys.*、93、750、（2003年））。この研究により、VACNTの成長が可能でなかった場合は、 NH_3 は、全てのカーボン種が触媒に一旦付着すればそれらがエッチングされるようにするか、カーボン種が触媒粒子を飽和させ、アモルファスカーボンやグラファイトの蒸着を形成するものとすることができる。気相において断片となり荷電した種の部分的な集中は、熱フィラメントガス活性化のような他の放電条件に依存することに注意する。

【0173】

（実施例8：CrおよびTi金属下層）

最近出版された結果によると、TiまたはCrフィルムが、自然酸化物を備えるSi基板上に蒸着されるとき、TiおよびCrがVACNT成長に関して最も有望な金属下層である（例えば、カッセルA. M. らによる *ナノテクノロジー*、15、9、（2004年）、J. H. ハンおよびH. J. キムによる *Mater. Sci. Eng.*、C16、65-8、（2001年）およびV. I. マークロフらによる *Appl. Phys. Lett.*、76、3555、（2000年）を参照）。ここに提示される結果は、反対の振る舞いを示している。これらの結果の間の矛盾は、金属層の下層の支持層のタイプ、熱フィラメントシステムの有無、電流密度、加熱システムおよび基板の温度制御において異なる成長パラメータに帰することができる。

【0174】

本件の実施例における電流密度は、通常の放電電流密度によって固定された。それは例えば（B. A. クルーデン、A. M. カッセル、Q. イェおよびM. メイヤッパンによる *J. Appl. Phys.*、94、4070、（2003年）およびK. B. K. テオらによる *Nano Lett.*、4、921-6、（2004年））と比較すると大きさが二桁小さい。これが意味することは、ここで詳細に記述されるプラズマからの加熱効果が、本件の実施例においてはずっと小さな役割しか果たしておらず、中性のカーボンやエッチングガスと比較して相対的なイオン束の入力が小さいというものである。他方、この束は、他の金属副層上にVACNTの成長を供給するには充分であり、VACNT成長が欠如する主な理由ではない。ナノチューブのPECVDにおける熱フィラメントの役割は、B. A. クルーデンらによって *J. Appl. Phys.*、94、4070、（2003年）で調査された。熱フィラメントは、通常のDCPECVDに比してCNTの品質を向上させるものではないということが示された。そうすると、プラズマ条件の違いが矛盾についての主な理由であるようには思えない。CNT成長に違いが出る理由として他に可能性のあるのは、系におけるあらゆる界面-Si（または SiO_2 ）/Ti、Ti/Ni、Ti/Si-での化学反応の違いと関係するものである。基板の組成が異なる（Si対 SiO_2 ）ことで、成長プロセスの間に異なる化学反応が起こるものとなる。Cr-NiおよびTi-Ni相図には可能な反応が700で起こりそうであることが示されている。リーダーら（A. H. リーダー、A. H. ヴァンオーメン、P. J. W. ワイス、R. A. M. ウォルターズおよびD. J. ウーストラによる *Rep. Prog. Phys.*、56、1397-467、（1993年））が自分たちのシリサイド化メカニズムについての考えを見直して主張するのは、700でのTiと SiO_2 との間の反応がTiを TiSi_2 に変えるというものである。酸化シリコン層から酸素が上向きに放出されて、所定の基板構成においてNi触媒フィルムの反応を抑制する。

【 0 1 7 5 】

さらには、Tiは室温であってもSiと反応してTi-Si化合物を形成し(A. H. リーダー、A. H. ヴァンオーメン、P. J. W. ウイス、R. A. M. ウォルターズおよびD. J. ウーストラによるRep. Prog. Phys.、56、1397-467、(1993年))、それによって、他の金属下層と比べて、その場合にSi中間層を含めることが非効率的であるのかが説明される。おそらく、Siは、成長温度に達する前にその総量がTi下層で消費されてしまい、TiSi/TiSi₂層(3分間で徐々に温度が700 に到達するまで上がる)を形成する。Cr金属下層は、Siと反応して450 でCrSi₂シリサイドを形成する(L. S. ハン、J. W. メイヤー、C. S. パイおよびS. S. ラウによるJ. Appl. Phys.、58、1527-36、(1995年))。我々の知るところでは、そうして形成されたチタンまたはクロムシリサイドとNiとの反応メカニズムは十分に研究されていない。加熱した基板についてのAFMでの表面形態研究から抽出される唯一の情報、他の金属下層と比較して、双方の場合について(Siが含まれているものと除外されているもの)より大きな粒子が形成されるということである。CrとTi層については、明らかに、傾斜段階およびプラズマ環境段階で起こる反応が一緒になっても、Si中間層があっても無くても、カーボンナノ構造体を生成するのに好ましい条件は得られない。そのような劇的な違いは、金属のもとでの酸化シリコンの還元が早期に開始し、それに続いて反応領域に酸素が拡散することと関係している。カーボンを含むガスが存在するところでさらに粒子が精製されることは、余剰の酸素によって抑制され、そうしてCNTの成長が阻止される。この効果に打ち勝つには、より高度のカーボン束が要求されるが、我々の放電構成では、電流密度を上昇させたりカーボンの供給を活性化させたりすることができなかった。

【 0 1 7 6 】

チタンシリサイドおよび酸化チタンの形成およびNi触媒活性の抑制についてのあらゆる推量は、高出力プラズマ放電がガスの調製および基板の加熱に用いられるとき、(M. メヤッパン、L. デルツァイト、A. M. カッセルおよびD. ハッシュによるPlasma Sources Sci. Technol.、12、205、(2003年)、A. M. カッセル、Q. イェ、B. A. クルーデン、J. リー、P. C. サラーツィン、H. T. ング、J. ハンおよびM. メイヤッパンによるNanotechnology、15、9、(2004年)、B. A. クルーデン、A. M. カッセル、Q. イェおよびM. メイヤッパンによるJ. Appl. Phys.、94、4070、(2003年)およびK. B. K. テオらによるNano Lett.、4、921-6、(2004年))において得られる非平衡加熱の場合により重要となる。この場合、基板の最も厚い部分が触媒層であり、かつ触媒の変化およびNiカーバイドの形成が他のいかなる固体反応よりも早く開始する。触媒ナノ粒子と初期のCNTには、TiまたはCr下層がシリサイドに変わる前に成長を始める時間がある。この推量による説明には、さらなる研究が必要である。電流密度をより高くすることについての不利な点は、それによって基板や成長するナノ構造体にダメージが生じてしまい、小さなCNTの束または個々の構造体を成長させる方法への応用が強く制限されてしまうことである。

【 0 1 7 7 】

(実施例9: PdおよびPt金属下層)

PdおよびPtの場合について、AFM測定によって、加熱ステップの後に小さな粒子が形成されることが明らかになっている。相図には、700 でNi-PdとNi-Ptの間に支配的な合金の形成が行われていそうに無いことが示されている(T. B. マサルスキによる二元合金相図第二巻Fe-RuからZn-Zrまで(1986年メタルズパーク、OH:アメリカ金属学会))。本件の層構成Ni-Si-Pt/Ni-Si-Pdにおいて、最初の反応は、Pd-SiおよびPt-Si界面が結晶シリサイド(それぞれPd₂SiおよびPt₂Si)に変化することである(M. O. アボエルフォト、A. アレサンドリニおよびM. F. ダールによるAppl. Phys. Lett.、49、1242、(1986年)およびA. H. リーダー、A. H. ヴァンオーメン、P. J. W. ウエ

イジス、R. A. M. ウォルターズおよび D. J. ウーストラによる Rep. Prog. Phys.、56、1397-467、(1993年)。その後、より高い温度で、最上の Ni 層が残りのアモルファス Si と、かつ最もありそうなのは、Pt/Pd シリサイドと、相互反応し始め、それによって二元/三元合金を形成する (E. カンプショフ、N. ワークリおよび K. カーンによる Surf. Sci.、406、103、(1998年)、F. エデルマン、C. サイターマン、R. ブレナー、M. アイゼンバーグおよび R. ウェルによる J. Appl. Phys.、71、289、(1992年)および N. R. フランクリン、Q. ワン、T. W. ソブラー、A. ジャーベイ、M. シムおよび H. ダイによる Appl. Phys. Lett.、81、913、(2002年)。このように、Pt と Pd の双方の場合について、Si を除外するのと包含するのとの間には強い化学的な相違がある。さらには、傾斜段階およびプラズマ環境段階の双方で起こる強い反応によって、Si が包含される場合には、直径が小さなナノ構造体が集合的に形成される結果となるが、Si が除外される場合にはそのような成長は無い。後者の場合は、Ir 下層上に CNT が粗悪に成長するのが観察されることと相関する (A. M. カッセルらによる Nanotechnology、15、9、(2004年))。

【0178】

(実施例10: Mo および W 金属下層)

Mo-Ni と W-Ni の相図には、700 よりも高い温度で、Ni のリッチな合金が形成されることが示されている。Mo/W 上に蒸着される Ni 層の集結度がある程度影響されて Si が除外される場合には、個々のナノ構造体の密度が非常に低いものとなる。これらのサンプルからのナノ構造体に均一性が欠如していて密度が低いのは、フランクリンらによって観察されたことと一致し (N. R. フランクリン、Q. ワン、T. W. ソブラー、A. ジャーベイ、M. シムおよび H. ダイによる Appl. Phys. Lett.、81、913、(2002年))、そこでは、触媒層の下に W/Mo 電極があることでナノチューブの成長が抑制されているが、Mo/W 化合物がナノチューブの成長のための触媒として用いられる、先に発表された結果とは一致しない (C. J. リー、S. C. リュウ、H. W. キム、J. W. パーク、H. M. ジュンおよび J. パークによる Chem. Phys. Lett.、361、469、(2002年)および A. モイサーラ、A. G. ナシプリンおよび E. I. カウッピネンによる J. Phys.: Condens. Matter、15、S3011、(2003年))。Mo と W はそれぞれ ~800 および ~950 で Si を消費し始めて、シリサイドを形成する (M. O. アボエルフォト、A. アレサンドリニおよび M. F. ダールによる Appl. Phys. Lett.、49、1242、(1986年)および S. P. ムラルカ、による J. Vac. Sci. Technol.、17、775、(1980年))。現在では、調査されたプロセスはこれらの温度より低い。このように、Si 中間層を導入することによって、安定的な Si-Mo および Si-W システムが達成されて、フィルムにおける個々のナノ構造体の密度を一見高める純粋な Si-Ni 表面が促進される。さらには、これらの金属は、Si および Ni の双方向への拡散に対してバリアを形成し、Ni フィルムが自然酸化物層を有するバルクシリコン上に直接蒸着される場合と比べて、Ni と反応できる Si の量を制限する。

【0179】

Si 中間層の効果は、自然酸化物層 (~1 nm) を有するバルク Si 上での実験と比較され、それはまた、同じ設定でかつ同様の条件下で行われた。シリコン基板上に蒸着される Ni フィルム (10 nm) 上に成長する触媒粒子/ナノチューブ密度 ($117/75$ 個 μm^{-2}) を、金属と触媒との間の Si アモルファス中間層 (10 nm) と比較することによって、ナノ構造体の密度が、Pt、Pd、W および Mo の場合それぞれについて ~5、3、2、1 のファクターだけ増大することが観察された。このように、アモルファス Si 中間層の厚さを調製することによって触媒粒子の化学量論を変えることで、密度と粒子の分布を制御できる。

【0180】

要するに、シリコンを中間層として用いることによって、選択された6つのうち4つの

10

20

30

40

50

CMOSに適する金属下層の上にナノチューブを上手く成長できている。この一連の実験から観察される重要なことは、一連の加熱の後に形成されるニッケル島のサイズは、ナノチューブの成長について唯一の決定的なファクターでは無いということである。結果として、これらの実験によって、Siは、カーボンナノチューブの成長に極めて重要な役割を果たすということが示される。さらには、Si層の厚さは、成長温度、チャンバー圧力および異なるガス比とともに、特定のアプリケーションに必要とされる良質および適量のカーボンナノチューブの成長を調整するためのさらなるツールである。とりわけ、Si層の挿入によって、多くのアプリケーションについて有利となり得る、個々の垂直に配置される直径の小さな(10nm)ナノチューブが生成される。

【0181】

10

ここで報告される研究によって、TiおよびCr金属下層上には貧相なナノ構造体しか成長しないことが示されたが、それは他の実験室で得られた結果と明らかに矛盾している。そのような相違が生じた主な理由は、Ni/Ti界面に影響する酸素を多く放出する厚い酸化シリコン層上でのTiのシリサイド化に帰される。

【0182】

金属相互接続として、ここで記述される製造条件については、W下層が最も良い下層金属であることが見出された。とはいっても、構造的および電氣的な整合性は、苛酷な化学およびプラズマ処理の後でさえ、全ての金属下層について損なわれないままであるように思える。

【0183】

20

(実施例11：独立して立つ個々のカーボンナノファイバーの成長に対するシリサイド化の影響)

この実施例は、垂直に独立して立つカーボンナノチューブ/ナノファイバーおよび、それらの機能性ナノデバイスへの組み込みを扱う。この実施例において、タングステンおよびモリブデン金属下層上にあらかじめ作製された触媒ドット上に独立して立つ個々のカーボンナノファイバーの成長が示されており、アモルファスシリコン層を触媒層の一部として用いている。要するに、触媒ドットの95%より多くが、W金属下層上への成長のための核生成を促進した。成長シーケンスの間にかかるシリサイド化は、成長速度論について極めて重要な役割を果たすことが示唆されている。EDX化学分析によって、ナノファイバーの先端は、Niの合金および下層金属からなり、ベースはNi、Siおよび下層金属のサインを示すことが明らかとなった。

30

【0184】

異なる金属下層上の成長条件および成長速度論は、Si基板について前提とされている成長メカニズムとは著しく異なっている。この実施例によって、シリサイドの形成についてWおよびMo上への成長結果が説明される。このナノファイバーは、透過型電子顕微鏡(TEM)において特徴付けられる。基本的な組成は、微細探針エネルギー分散エックス線分光器(EDX)によって測定された。

【0185】

面積が 1 cm^2 で、酸化物の厚さが400nmの酸化シリコン基板が用いられた。まず、金属(WまたはMo)下層が、電子線蒸着によって基板上に50nmの厚さに直接蒸着された。ストライプとドット(端から端までの距離が100nmおよび50nm)が電子線リソグラフィーによって作製された。実験の詳細は、キャビアらによるNanotechnology、17、790-794、(2006年)にさらに記述されており、これを援用することによってここに組み込まれる。10nmのNiで被覆される10nm厚のアモルファスシリコン中間層が、触媒の成長に用いられた。DCPECVDチャンバーが、ナノ構造体を成長するのに用いられた。実験の設定および詳細な成長手順は、R.E. マー جانらによるChem. Phys. Lett. 383、385、(2004年)に記述されている。ここに記述される全ての実験の実施について、ナノチューブの成長は、 $\text{C}_2\text{H}_2:\text{NH}_3$ (1:5)の混合ガス中で、チャンバー圧5mbarのもと700で20分間行われた。まず基板は、3.8 / 秒の傾斜率(加熱段階)で、低真空条件(0

40

50

、13 mbar)のもと700℃まで加熱された。成長後、空気に晒される前にサンプルは室温まで冷却された。そして、前もって作製されたドットからそのように成長したナノチューブが、JEOL JSM 6301F 走査型電子顕微鏡(SEM)またはJEOL ULTRA 55 SEMで撮影された。そして、サンプルは徐々にTEM格子に擦り付けられて、成長したファイバーが基板から格子へと移される。そして個々のファイバーがTEMおよびEDXによって調査された。

【0186】

パターンニングされた基板/触媒層の形態上の変化が、成長シーケンスの加熱ステップの間に起こるかもしれないが、顕著な触媒の分解または塊の形成は観察されず、それは触媒フィルムが用いられた実験と良く一致する。図36には、Wの場合についての成長シーケンスの後の基板のSEM画像が示される。図36のパネル(a)、(c)および(d)には、それぞれ側長が100 nmでピッチが500 nm、長さが50 nmでピッチが1 μm、長さが50 nmでピッチが500 nmのパターンニングされたドットから成長したカーボンナノファイバー(CNF)の顕微鏡写真が示されている。見て分かるように、触媒ドットの95%より多くが、成長の核となっていた。100 nmのドットの割れからの触媒やドット当たり4ファイバーまでの多重CNFが観察された。50 nmのドットから成長したCNFは、個別のものであって、垂直に良く配列されている。単一のドットから多重のCNFが成長した例がいくつかある(〜2%)。ナノファイバーが成長した全ての場合について、触媒粒子が先端に存在することによって証明されたように、先端成長メカニズムが示された。ピッチで誘発される支配的な効果は、1 μmおよび500 nmのピッチについてはそれぞれ明らかでない。アモルファスSi層が金属下層の上の触媒層の一部として含まれるので、アモルファスSiと2つの金属層との間の相互反応(シリサイド化)は、触媒の最終的な層およびその触媒作用を定義付けるのに重要なプロセスである。図37パネル(b)に例が示されており、そこではNiのみがW上に蒸着されて、触媒作用や成長は結果として生じなかった。

【0187】

室温では、蒸着されたフィルムに存在するストレスは、熱膨張係数の不整合によるものであるが、温度が高ければシリサイド化が起こって結果的に正味の体積が減少する。体積の低減は、非常に大きなものであり得、これによってシリサイド化されたフィルムに大きな張力ストレスがもたらされ得る。加熱の後、NiおよびMoシリサイドについての張力ストレスは、それぞれ $\sim 0.25 \times 10^{-9}$ ダイン/cm² および $\sim 0.10 \times 10^{-9}$ ダイン/cm² であることが見出され、それらは同じ桁数である。おそらくこれによって、加熱プロセスの間何故触媒が分解しないのが説明される。すなわち、より小さな片への分解は、フィルムのストレスによって誘発されるというよりもむしろ成長速度論によって制御されるものである(図36(a)の挿入図を参照)。

【0188】

お互いの上に蒸着される金属とシリコンとの間の固体反応かまたは金属とSiとの共蒸着かによって、高い温度ではシリサイドが形成され得る。遷移金属のシリサイドは、高温材料として有用なために広く研究されており、調査されている。研究された金属下層やNi触媒層は、この場合、ナノファイバーの成長の間シリサイド化を経る。共通に用いられるシリサイドについては、金属Mの薄膜が厚いSi層と反応するとき、熱力学的に安定な相はMSi₂である。反対に、Siの薄膜が厚い金属層と反応する時は、熱力学的に安定な、金属がリッチな相が形成される。金属の薄膜が薄いSi層と反応し、過剰な金属も過剰なSiも存在しない時は、金属原子とSi原子の比によって平衡相が決定される。ここで記述される3成分の系については、2つ以上の相が同時に起こりそうであるので、状況は複雑である。この場合、界面反応および拡散率によって安定な相が定義される。

【0189】

W-SiおよびMo-Siの系については、対応するシリサイドを形成するのにSiは支配的な拡散種である。反対に高温では、NiがSiにおける金属拡散種である。このように全ての移動種が、この系においては基板に向けて下がっていくと考えられる。基板の

温度が成長温度に到達する傾斜率もまた、シリサイドの化学相を定義する役割を果たす。ニシカワら (O. ニシカワ、Y. ツナシマ、E. ノムラ、S. ホリエ、M. ワダ、M. シバタ、T. ヨシムラ、R. ウエモリによる J. Vac. Sci. & Technol. B (Microelectronics Processing and Phenomena) (1983年)、1、(1)、6) およびツォンら (T. T. ツォン、S. C. ワン、F. H. リウ、H. チェン、M. アーマッドによる J. Vac. Sci. & Technol. B (Microelectronics Processing and Phenomena) (1983年)、1、(4)、915) によって電界イオン顕微鏡を用いて行われた、Si の W との反応についての広範な研究によって、W 上に Si を蒸着すると、正方晶系多結晶 WSi_2 構造が $\sim 700^\circ\text{C}$ で生じそうであることが明らかとされたが、それはまたここで用いられている温度においてである。しかしながら、ツォンらは、 ~ 30 秒を超えて加熱が延長されると、シリサイド相に変化が生じることを報告している。

10

【0190】

シリコンが支配的な拡散種であるとき、それは Mo / W 界面よりずっと下の位置で拡散し続け、そうして界面から離れたところにシリサイドを形成し得る。そうして、少なくとも2つの二元層、すなわち Ni - Mo / W と Si - Mo / W が形成されることが予測できる。我々は、Si - Mo / W 層が、Ni リッチの W 層 (Ni - W 層) が CNF 成長の触媒となって、それを促進するプラットフォームを提供していることを示唆し、すなわち、Ni が直接 W 上に蒸着された場合は、図36 (b) に示されるように成長が観察されない。この仮説を支持するために、W 金属下層上に成長したナノファイバーの TEM での調査が、図26B に示されるように行われた。図26B パネル (a) には、直径 $\sim 30\text{ nm}$ のパターンニングされた触媒からの CNF の典型的な構造が示されている。CNF における触媒 Ni 粒子は、通常円錐形である。図26B パネル (b) および図26B パネル (c) にそれぞれ示されるように、CNF の先端およびそのベースの双方において EDX 点分析が行われた。EDX スペクトラムによって、ファイバーの先端に Si を示す特性ピークが示されていない (図26B パネル (b))。W は、先端で Ni 触媒と共存していることが見出された。しかしながら、ファイバーの根元では少量の Si が検出されている (図26B パネル (c))。触媒粒子のタイプに関わりなく (Si 基板上的 Ni / Fe 触媒)、触媒粒子中にシリコンが存在する (先端とベースの双方において) ことが、断面 TEM の観察で報告されている。これらの観察から、CNF の先端にある粒子は、CNF が成長した冶金層の一部であったことが推定でき、サンプルにおいて、先端には Ni と W のみが含まれ Si が含まれていないことが観察されているので、この場合の成長のための冶金層は、Ni - W 系であったことが推測できる。したがって、W - シリサイド層が、Ni - W 層を成長のための核とする手段を提供していることが提案される。メレチコら (A. V. メレチコ、D. H. ローンデス、M. A. ギローン、M. L. シンプソンによる Chem. Phys. Lett. 2002年、356、(5-6)、527) によって示唆される、先端の成長についてのモデルにおいては、触媒粒子と基板との間の界面が重要である。触媒の Ni - W 粒子と界面を成す純粋な金属よりもむしろシリサイドを有することで、我々はこれらの重要な界面条件を著しく - 明らかに CNF の成長に好ましいように - 変えるものである。Mo 金属下層は、W 金属下層と多くの点で同じように振る舞い、すなわち直径、長さ、成長の率等について統計的にほとんど同じ CNF を生成する。Mo はまた、シリサイド化についても W と同様の振る舞いをする。したがって、W 金属下層に関する説明は、Mo についても同様に有効であると提案されている。

20

30

40

【0191】

結論として、金属 - Si - 金属反応、シリサイド層および速度論について、CNF の PECVD 成長での結果が提示されている。シリサイド化は、ナノ構造体の成長メカニズムを定義する上で極めて重要な役割を果たしていそうであり、シリサイドは、冶金上層が核となることを可能とする。EDX の分析によって、W 上の Si 上の Ni という系の場合についてこの結論が支持される。触媒粒子を分割することは、異なる材料の熱膨張係数より

50

も成長速度論により関係することが見出されている。薄膜金属 - Si - 金属系についてのシリサイド化プロセスは複雑で、それらの速度論を支配する2つ以上のメカニズムを含む。

【0192】

(実施例12: ナノ構造体の制御)

この実施例では、単一の幾何学的なデザインからのPECVD成長における、CNT/CNFの直径および長さの分布の制御を記述する。電子線リソグラフィーのショット調整技法によって触媒ドットの直径を制御することで、結果が得られた。その方法は、単一の幾何学的デザインからサイズの異なるドットを作製することと、その結果として起こる、異なる金属下層上に垂直に配列されるカーボンナノファイバーを成長することへの効果とを含む。統計的な分析を行って、PECVDシステムで成長するCNF構造体の均一性を評価し、異なる金属下層の関数として、直径および長さの分布に関して達成可能な均一性を調査する。成長するナノファイバーの直径の変化量を 2 ± 1 nmの精度に制御することが可能であり、その結果は統計的に予測可能である。そうして開発された技術は、カーボンをベースとしたナノ電子機械構造(NEMS)を作製するのに適切である。

【0193】

作製されたデバイスの電気特性(I-V)およびスイッチング動作は、設計および作製に関する多数のパラメータに依存する。CNF/CNTは、デバイスの能動的な部分であるので、CNT/CNFの直径および長さは双方とも非常に重要である。デバイスの形状は図25に描かれており、それには、デバイス特性に影響を与えるパラメータが示される、作製された垂直な「ナノリレー」構造の電子顕微鏡画像が示されている。単一のCNFが、2つのドレイン電極間に成長している。ドレインは、400 nm厚のSiO₂絶縁体によってソース電極から分離されている。電圧をドレイン電極に印加することによって、CNFに電荷が導入され、CNFを活性化することができる。そのような2つの端末デバイスについて、弾性的、静電的およびファンデルワールス力のバランスによって、引き込み電圧が定義されている(M. デクエスネス、S. V. ロトキン、N. R. アルルによるNanotechnology、13(1)、10、(2002年))。これら3つの力は全て、成長する構造体の直径および長さ強く相関しているため、これらは、実験的にある程度制御できるパラメータである。この例においては、(a)精度 2 ± 1 nmの単一の幾何学的デザインからのCNFの直径を変化させる技術の開発、(b)CNFの成長のために最適なCMOSプラットフォームを実現するための異なる金属下層上へのCNFの成長、(c)成長する構造体の長さ分布について統計的な広がりとその制御および(d)高密度の平行な構造体を大量生産するためのピッチの制限が記述される。

(サンプルの調製と特性表示)

【0194】

触媒ドットを作製するために電子線リソグラフィーのショット調整技法が用いられ、触媒の大きさが定義される。ショット調整技法は、種類の異なるナノ構造体を作製するのに用いられている確実な技法である。例えば、2つの電極領域を露呈する間印加される投与量を変えることによって、それらの間の間隔の幅をナノメートル精度で制御できる(例えば、K. リウ、P. アヴァリス、J. ブチナーノ、R. マーテル、S. サン、J. マイケルによるAppl. Phys. Lett.、80(5)、865、(2002年)を参照)。この例で記述される実験では、最新の電子線リソグラフィーシステム、JBX-9300FSモデルが用いられる。そのシステムは、100 kVの作動電圧、500 pAの探針電流で、スポットのサイズを ~ 6 nmまでに保つことができる。そのシステムには、高さ検出モジュールが備わり、それを用いて製作品全体での電子線スポットの焦点の精度を確認し、レジストのスパインコーティングの間に通常起こるレジストの高さの変量を埋め合わせる。

【0195】

酸化物の厚さが400 nmの酸化シリコン基板の、 1 cm^2 の領域が用いられた。まず、電子線蒸着によって、金属(=Mo、NbまたはW)電極層が50 nmの厚さに基板上

に直接蒸着された。その蒸着されたフィルムについてシート抵抗の測定が行われた。そして、10%の共重合体および2%のP M M Aレジストからなる二重層レジストシステムがそれぞれスピンコーティングされてベークされた。そして、ショット調整実験が、50 nmの正形状で最初の10×10のアレイのドットに対して行われた。そして、同じブロックが8×8のマトリックスのアレイに割り当てられて、電子線の投与量を、500 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ から始めて100 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の間隔で線形に変化させた。投与量を埋め合わせるために、近似は行わなかった。マトリックスの内部では、列が同じ投与量を表し、行が異なる投与量を表す。サンプルは露光されて標準的な現像液、I P A : H₂O (93 : 7) で3分間現像された。

【0196】

10

そしてサンプルは電子線蒸着装置に載置され、10 nm厚のアモルファスシリコン中間層が、Ni触媒層の蒸着に先立って蒸着された。電子線蒸着の後、アセトン中にて60でリフトオフ処理が行われ、そしてI P Aされ、D I 水で濯いでN₂を吹きかけて乾かしてシーケンスを終了した。

【0197】

D C プラズマ促進C V Dチャンバーを用いて、ナノ構造体を成長させた。そのD C プラズマ促進C V Dチャンバーを用いて、ナノ構造体を成長させた。実験の設定および詳細な成長の手順は先に記述されている(例えば、R . E . モーガン、V . マルツェフ、O . ネルシェフ、Y . ヤオ、L . K . L . フォーク、E . E . B . キャンベルによるChem . Phys . Lett .、383(3-4)、385、(2004年)を参照)。ナノチューブの成長は、行う全ての実験について、C₂H₂ : NH₃ (1 : 5) の混合ガス中で5 m b a r のチャンバー圧において700 で20分間行われた。まず基板は、3 . 8 s⁻¹の傾斜率で、低真空条件(0 . 13 m b a r)のもと700 まで加熱された(アニーリング段階)。一旦最終温度に到達すると、C₂H₂ : NH₃ の混合ガスがチャンバーに導入されて1 k V が陽極に印加され、プラズマ点火が誘発された。成長の後、サンプルは室温まで冷却されて空気に晒された。そして、予め製作されたドットからこのように成長するナノチューブが、J E O L J S M 6 3 0 1 F 走査型電子顕微鏡(S E M)およびJ E O L U L T R A 5 5 S E Mで撮像された。実験は全て繰り返し行われ、それらの再現性が確かめられた。

20

【0198】

30

実験シーケンスの各工程の後、図38に図示されるように、サンプルの特性はS E Mで明らかにされた。図38(a)は、成長のための加熱工程に先立って作製される10×10のアレイのドットを示す。図から分かるように、四角い形状が丸められてドットとなった。図38(b)は、サンプルを成長のためのプラズマや混合ガスに晒す前の加熱工程の後に撮影された。加熱工程の間大したことが起こったのではなく、四角いドットは無傷なままである。図38(c)は、成長シーケンスの後得られる結果を示す。1200 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の投与量規模で98%を超える成長がもたらされる。C N F が、主として垂直に成長することが観察された。しかしながら、いくつかの例においては、成長した構造体が垂直からわずかに角をなしてそれることも観察された。アモルファスS i の層を触媒の一部として挿入することで影響を異なるものとするために、N i 触媒のみがW基板上に蒸着される一連の実験が行われた。図38(d)から分かるように、C N F の成長は明らかではない。そのような結果もまた(M . S . カビア、R . E . モーガン、O . A . ネルシェフ、P . ルンドグレン、S . ベンツォン、P . エノクソン、E . E . B . キャンベルによるN a n o t e c h n o l o g y、16(4)458、(2005年))で報告されている。幾何学的なデザインを50 nmの正方形として行われた。全ての金属下層について、再現可能な結果が得られた。電子線露光を500 p A、100 k Vで行って、それによってビームステップサイズが~6 nmのスポットサイズに等しくなるように設定された。図39には、露光の間に照射される電子投与量の関数として、金属蒸着の後の触媒の直径が記述される。各々の露光ショットにおいてビームが留まる時間を変えることによって投与量を変えられた。投与量が500 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ から1200 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の範囲で線形

40

50

的に変化するとき、電子投与量の関数として触媒の直径が直線的に増大することが期待される。タングステン層について、 $800 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ という閾値未満の電子投与量で触媒構造体は、観察されなかった。その観察によって、電子エネルギーがどのようにレジストに伝えられるかについて説明できる。露光の間、弾性的および非弾性的な一連の飛散の事象によって、エネルギーが照射され、レジストが露光される量が決定される。特徴のサイズが小さいとき、この効果は、最終的に露光されるパターンを画定するのにさらに重要となる。他方、レジストに照射されるエネルギーは、単により長期間スポットの「上に」ビームを当てておくことで変えることができる。しかしながら、ビームによって誘発されるパラメータに加え、作製される構造体の最終的な結果は、レジストの厚さ、レジストの現像液、金属蒸着の固体角等の実験的なパラメータで決定される。さらに、最小閾値が存在しており、その点未満では、十分なエネルギーがレジストの現像液で現像されるべきレジストに伝えられず、また金属蒸着およびリフトオフ処理の後に金属構造体が現れない。これが、図39で観察されるものである。 $800 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 未満の電子投与量では構造体は現れない。加えて、この閾値点は、レジスト自体のタイプのみならず基板材料、ビーム電流密度、ビームのピッチ等の他のパラメータにも依存する。それにも関わらず、電子線リソグラフィ技法は、極端に高い位置精度能力(50 nm)を容易にするのみならず、単一のデザインからの直径を制御するのに確実な技法であることも判明した。

(異なる金属下層上への成長)

【0199】

図40および図41には、それぞれ、 $800 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ および $1200 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の投与量で作製される異なる金属下層上の触媒ドットから成長したナノチューブのSEMが、各場合において2つの異なるピッチ(500 nm および $1 \mu\text{m}$)について示されている。 $800 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 未満の投与量では、CNFは全く成長しないが、それは、これらの条件のもとリソグラフィを行った後触媒粒子が欠乏していることを観察できるのと十分に相関する事実である(図39を参照)。成長したCNFの構造体は、同じ収率に達するためにW金属下層にはわずかに高い投与量が必要とされるという事実を除けば、MoとWの金属層について、非常に類似している。タングステンの場合について、 $800 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の投与量では、総量の60%を超える触媒ドットからCNFが成長した。さらに高い投与量では、97%を超える触媒ドットが、ナノチューブの成長のための核生成位置として作用する。以下の条件において先端成長メカニズムを介して、CNFが支持される触媒粒子から成長した。他方、ピッチが 500 nm のブロックは、 $800 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ で生成される触媒位置から85%を超える成長をもたらした。こういうことが起こるのは、電子投与量の近似効果と相関しており、処理の間にレジストに照射されるエネルギーが結果としてより高くなった。

【0200】

MoおよびWは、Si-Niと反応するための安定なプラットフォームを提供し、小滴に分解することなく成長温度でシリサイドを形成した。この結果は、ユダサカラ(M. ユダサカ、R. キクチ、Y. オオキ、E. オオタ、S. ヨシムラによるAppl. Phys. Lett., 70(14), 1817, (1997年)を参照)、マークロフら(V. I. マークロフ、D. H. ローンデス、Y. Y. ウェイ、G. エレス、E. ポエルクルによるAppl. Phys. Lett., 76(24), 3555, (2000年)を参照)およびテオら(K. B. K. テオらによるNanotechnology, 14(2), 204, (2003年)を参照)によって観察された、最初は大きなドットだったものが、多数の小滴が形成されたのとは異なるものである。ドットのサイズが低減すると、Ni小滴の数もまた低減する。マークロフらは、 $\sim 300 \text{ nm}$ の臨界直径を観察し、テオらは、 $\sim 100 \text{ nm}$ の臨界直径を観察したが、それら未満では単体のVACNFは成長しない。全ての場合において、Niのみが触媒層として用いられた。加えてこれらの場合において、形成される小滴がナノファイバーの触媒による成長のための必要な前駆体であった。反対に、加熱工程の後に小滴の形成は観察されない(図38(b)を参照)。触媒のフィルムが用いられた場合についてでさえ、同様の振る舞いが観察された(M. S. カビア

、R．E．マージャン、O．A．ネルシェフ、P．ルンドグレン、S．ベンツォン、P．エノクソン、E．E．B．キャンベルによるNanotechnology、16(4)、458、(2005年))。したがって、これらの観察は、小滴の形成は、触媒の核生成のための唯一の基準では無いことを示唆している。

【0201】

Nb-Siの二元相図には、実験で用いられる成長温度では反応が起こらないことが示されている(例えば、J．C．ツァオ、M．R．ジャクソンおよびL．A．ペルソーによるMater．Sci．Eng．、A372、21、(2004年)を参照)。したがって、Nb金属下層もまた、SiとNiが反応するための安定なプラットフォームを促進することが期待される。したがって、シリサイド形成工程が、Nb金属下層上への成長結果が悪かった理由になることは期待できない。金属下層と触媒層がどのように蒸着されているかという詳細を含んで、成長の結果に影響を与えるパラメータが複数存在する。

10

【0202】

さらには、Si層がNi触媒と金属下層との間に存在する。Niは、成長温度750でSiとの化学反応を経て、モノ/ジシリサイドを形成し(M．S．カピア、R．E．マージャン、O．A．ネルシェフ、P．ルンドグレン、S．ベンツォン、P．エノクソン、E．E．B．キャンベルによるNanotechnology、16(4)、458、(2005年))、安定化する。そのように観察されるのもおそらくはまた、臨界ドットサイズ未満(この場合は、~50nmはかなり少量である)では表面エネルギーが上昇して分解が生じないという事実によるためであり、これは、所定の温度で異なる金属層の熱膨張係数の不整合の結果生じる歪みエネルギーの低減よりも大きい。それにもかかわらず、アセチレンに似たものが導入されてVACNF成長が開始する。成長メカニズムは、ナノチューブの先端の明るい点から明らかなように先端成長モデルに従う。単一のドットから多重のCNFが形成されることは、ほんのまれにしか観察されていない。そのようなCNFの多重化は、3%未満しか起こらないので、その現象は無視できるものと考えられるが理由は説明されていない。

20

(統計上の評価)

【0203】

全ての実験は、それぞれの電子投与量について触媒ドットの10×10アレイの72のブロックについて行われた。構造上の均一性、特に成長したCNF構造体の先端の直径と高さの分布、を評価するために、統計上の分析が行われた。統計上の分布は、各電子投与量についてランダムに選択された75個のCNFについて行われた。統計上の分布の結果は、図42および図43にまとめられている。図42は、触媒の大きさの関数としての、成長したCNFの先端の直径を表す。測定されたデータの標準偏差が、得られた中間値についてのエラーバーとして示されている。例えば、成長したCNFの先端の直径について得られた中間値は、標準偏差が±3.5nmで直径が~48nmの触媒からのもので26nm(W基板)である。図42はまた、統計上の精度が±3nmの結果を予測する規準を表しており、それは、統計上予測可能なI-V特性を有するNEMS構造体を作製するには充分良好なデータであると思われる。さらには、先端の直径は、やはりEBLの電子投与量に依存する触媒の大きさにほぼ直線的に依存しており、それによって、±2nmの精度で先端の直径を制御する確実な技法であることが証明される。

30

40

【0204】

図から明らかなように、成長したCNFの直径は、最初の触媒の大きさよりもおよそ50%小さい。ここでの観察は、他のものとも一致している(K．B．K．テオラによるNanotechnology、14(2)、204、(2003年)を参照)。球状のナノクラスターであるとの仮定によると(K．B．K．テオラによるNanotechnology、14(2)、204、(2003年))、パターン化された触媒を球体の量と等しいとすることで、成長するCNFの予想される直径を計算することが可能である。このようにして、計算された直径が点線にプロットされている。触媒についての臨界的な厚さが4nmに設定されたとき、理論上のプロットは、直径についての実験の平均値と非常に

50

良く一致した。これは、触媒フィルム（最初は10 nm厚のNi触媒）の最初の厚さから60%低減している。さらには、この観察は成長プロセスの間にシリサイド化が起こり、触媒によって活性化したフィルムの正確な厚さを支配し、制御するという事実が裏づけている。成長するCNFの長さの分布についての統計上の分析は、全ての場合についてガウス分布を示した。その分布からの最も実用的なパラメータ、長さ分布のFWHMが、図43に触媒の大きさの関数としてプロットされている。ガウシアンへの適合に対する広がり
10
がまた、各点のバーで示されている。WおよびMoについての高さ分布がお互いにほとんど重なっていることが、図から明らかである。一方、Niは、他の金属と比べて半分を超える高さを生成した。異なる金属下層についてのこの違いによって、金属が異なれば、結果として異なる長さ分布を生じる触媒の触媒活性の速さが異なるものであることが示唆される。さらには、長さの分布の広がり、100 nmのオーダーであり、それは、ミクロンのオーダーでの広がり
20
が報告された（K. B. K. テオらによるNanotechnology、14（2）、204、（2003年）を参照）他で報告された値よりもずっと良好である。触媒の直径の関数としての高さの変化は、ほとんど直線を示し、それは、触媒の体積が、触媒の大きさの関数として著しく増大しないので、高さに大きな影響を及ぼさないことから驚くべきものではない。

（直径および長さの分布）

【0205】

全ての実験は、各電子投与量について触媒ドットの10×10アレイの72ブロック（各投与量条件について7200ドット）について行われた。各電子投与量について、少なくとも50のランダムに選択された構造体で、先端の直径とナノファイバーの長さが測定された。その結果は、図42および図43にまとめられている。

【0206】

成長したナノチューブの長さは、800 nmから900 nmの範囲にあった。先端の直径は、20 nmから70 nmの範囲にあった。基板の法線方向に成長しなかったナノチューブは、ほんのわずかしかなかった。成長したファイバーは、底でより大きく、先端でより小さな直径を有する傾向にあり、それによって、円錐角が20未満の円錐形ナノファイバー構造体を形成した。明らかに、電界配列が、各ドットから成長するCNTの数に関係している。単一のCNFの核形成のための臨界サイズを調べると、いくつかの触媒ドット（3%未満）から多重の（すなわち二重の）CNFがなおも何例か発見された。Mo基板は、同じ電子の投与量でより良い収率（80%を超える）を生成した。成長する構造体の構成は、同じ収率に達するのにW金属下層のほうが少しだけ高い投与量が必要であった
30
ということを除いて、Mo金属下層とW金属下層との間で差異は見られなかった。これは、金属基板の導電性とも関係し得る。Nbは、他の金属と比較して分析する目的だけのために珍しい材料として選択された。800 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の投与量では、30%を超えないドットしか成長のための核とならなかったが、この傾向はより高い投与量でも同じであった。

【0207】

図42は、触媒の大きさ（すなわち電子投与量）の関数としてCNFの先端の直径の平均を示す。エラーバーは、標準偏差をナノメートルで表している。先端の直径が、触媒のサイズにほとんど直線的に依存していることが観察される。EBLにおける電子投与量を調整することで触媒のサイズが制御できるので、このことによって、 ± 4 nmの平均標準偏差で単一のデザイン形状から先端の直径を制御する確実な技法であることが証明される。図42から明らかなように、成長するCNFの直径は、最初の触媒のサイズよりもおよそ50%小さい。ベースの直径は、投与量の関数として平均値が40 nmから50 nmの範囲にある触媒の直径よりもわずかに小さく、すなわち（1 μm 長のファイバーについて円錐角が約0.5°に対応する）先端よりも約1.5倍大きな直径である。このような観察は、測定された先端の直径が金属触媒の直径の約0.5である、8 nm厚の酸化物バリアを備えるドーパされたシリコン基板上に蒸着された100 nm以上の大きさのNi触媒上に、カーボンナノファイバーを成長させた関連する研究（K. B. K. テオらによるN
40
50

anotechnology、14(2)、204、(2003年))と一致する。それ以前の研究は、より大きな直径の構造体(100nmより大きい)により焦点を当てていた。測定された標準偏差は、我々の場合よりも小さかったが、しかしこれは、成長プロセスよりも、小さな(<100nm)構造体を作製するリソグラフィーの問題により関係するものである。我々の場合では、成長するCNFの触媒の先端は、ほぼ円錐形となり(Y.ヤオ、L.K.L.フォーク、R.E.モーザン、O.A.ネルシェフおよびE.E.B.キャンベルによるJ.Microsc.、219、69-75、(2005年))、それゆえ、CNFの先端内に囲まれる触媒材料の体積は、容易に推定できる。TEMでの研究から、直径25nmのCNFについて、円錐の高さが約40nmであることが推定できる。そして、推定される触媒の体積は、もともと蒸着される触媒のドットの体積の約5分の1であることが判明している。残りの触媒材料は、CNFのベースに存在するカーボン「ドーム」に埋め込まれた小さなNi粒子の形で、あるいはカーボン「ドーム」とシリコンウェハを被覆するアモルファスシリコン層との間のNiの薄い層に存在する(Y.ヤオらによるJ.Microsc.、219、69-75、(2005年))。

10

【0208】

成長したCNFの測定した長さは、全ての場合についてガウス分布を示した。平均長は、図43に触媒の大きさの関数としてプロットされている。標準偏差は、各点についてのバーで指示されている。WとMoについての高さの分布は、お互いにほとんど重なることが図から明らかである。他方、Nb下層上に成長したナノファイバーは、他の金属上に成長したファイバーの高さの半分以上をわずかに超えるに過ぎなかった。W金属下層とMo金属下層についての長さの分布の広がり、標準偏差が11%で、8%から15%変化していた。これと対照に、Nb金属下層については、標準偏差が16%で20%までも変化していた。我々が調査した範囲内では、構造体の高さは、触媒の直径には依存していない。

20

(ピッチの制限)

【0209】

そのように密に存在する構造体を集積する究極的な限界を考慮した。ピッチが誘発する効果を評価するために、1μm、500nmおよび100nmの距離のピッチについて実験が行われた。高さと直径の分布について、1μmと500nmのピッチの間には、大きな変化は観察されなかった。しかしながら、100nmのピッチの50nmのドットによって、触媒の膜からの成長と類似する特徴が明らかとなった。図44は、得られた結果を描写する。図44(a)は、加熱工程の後の触媒を示すが、ドットの分解も支配的なクラスタの形成(触媒の凝塊)も観察されていない。他方、CNFは、成長の間、近付きあって隣り合ったもの同士で接触する傾向にある。この効果は、おそらくは成長する期間中にCNFに起こる局所的な電界の勾配によるものである。したがって、50nmの触媒ドットから成長する個々のカーボンナノファイバーを、信頼性を持って生成するピッチの限界は、100nmと500nmの間にあることが分かる。

30

【0210】

結論として、ショット調整技法を使って、触媒の直径を例外的に正しく定義し、それによってCNFの直径と長さを制御することが示されている。理論上のモデルによって予測されるように、切り替わりの動力学は幾何学的なパラメータに敏感である。この例によって、C-NEMS構造の作製に関係するこれらの2つの重要なパラメータ、直径と長さを、直径については±2nmの制限まで、そして長さについては±50nmの広がりまで向かわせることが可能であることが実験的に示されている。

40

【0211】

金属下層としてCMOSと適合する2つの金属、MoとWによって、C-NEMSデバイスの作製に適する良質のCNFが強固に生成されるものとなった。これらの金属は、CNFと低抵抗のオーミックコンタクトを生成する。したがって、それらは、成長するCNF構造体と良好な低抵抗のオーミックコンタクトを作ることが期待されており、それはデバイス作製にとって本質的である。他方、Nbは高い品質や信頼できる結果を生み出さなかったもので、おそらくはソースとなる金属下層としては使用されない。開発された技術は

50

、大規模集積について100nmというピッチの限界を有するようになる。

【0212】

各電子投与量の規模について、~1cmの領域全体上にある同じ構造体のアレイから得られる結果が再現可能であることが見出された。これらの好ましい結果はこの技法が、CNFをベースとするNEMSの構造体をウェハレベルで集積するのに用いられる可能性があることを示している。数、長さおよび直径については、プロセスを制御することで、予測可能な統計上の変動をもって、カーボンベースとするNEMS構造体を大規模に作製することが充分できるものである。その技術によって、NEMS構造体の電気特性と関係するプリンおよびプルアウトのプロセスを研究することが容易になる。

【0213】

他の説明および例が、M.S.カピアによる「カーボンナノ構造体のCMOS技術への統合に向けて」、博士論文、カルマーズ工科大学、ゲーテボーク、スエーデン(2005年8月)、ISBN:91-7291-648-6にも見出される。

【0214】

先の記述は、本発明の様々な観点を例示することを意図している。ここに示される例によって、本発明の範囲が制限されることは意図していない。発明はここに十分に記述されているが、添付した特許請求の範囲の精神またはその範囲から逸脱することなく、多くの改良や変更を加えることができることは当業者には明らかであろう。

【0215】

ここに挙げられる全ての参考資料は、あらゆる目的について援用することで、その全体がここに組み入れられる。

【図面の簡単な説明】

【0216】

【図1】カーボンナノファイバーの概略を示す。

【図2】本発明によるプロセス全体のフローチャートを示す。

【図3A】本発明の様々な構成を示す。

【図3B】本発明の様々な構成を示す。

【図4】金属層とナノ構造体との間にあって機能性の異なる種々のセグメントを有する多層の積み重ねを示す。

【図5】個々のナノ構造体を作るステップを示す。

【図6】ナノ構造体と金属基板との間に単一層を備える個々のナノ構造体を示す。

【図7】個々のナノ構造体を示す。

【図8】多層の積み重ねを有する個々のナノ構造体を示す。

【図9】ナノ構造体の実施例を示す。

【図10】ナノ構造体を作るプロセスにおける中間段階を示す。

【図11】ナノ構造体の成長例を示す。

【図12】個々のナノ構造体の特性を制御する層を示す。

【図13】電気回路の一部として個々のナノ構造体を示す。

【図14】カーボンナノ構造体を用いるように構成される電気回路を示す。

【図15】電気デバイスの一部として個々のナノ構造体を示す。

【図16】電気/光デバイスとして個々のナノ構造体を示す。

【図17】ショットキーバリアの一部として個々のナノ構造体を示す。

【図18】ショットキーバリアの一部として個々のナノ構造体を示す。

【図19】図18の構造における界面についてエネルギー準位図を示す。

【図20A】本発明によるナノ構造体を用いる電界放出デバイスの様々な図の一つを示す。

【図20B】本発明によるナノ構造体を用いる電界放出デバイスの様々な図の一つを示す。

【図20C】本発明によるナノ構造体を用いる電界放出デバイスの様々な図の一つを示す。

10

20

30

40

50

【図 2 1 A】本発明によるナノ構造体を用いる電子線放出器の様々な実施例の一つを示す。

【図 2 1 B】本発明によるナノ構造体を用いる電子線放出器の様々な実施例の一つを示す。

【図 2 1 C】本発明によるナノ構造体を用いる電子線放出器の様々な実施例の一つを示す。

【図 2 2 A】本発明によるナノ構造体を用いる電子線描画器における電極の構成の様々な実施例の一つを示す。

【図 2 2 B】本発明によるナノ構造体を用いる電子線描画器における電極の構成の様々な実施例の一つを示す。

【図 2 2 C】本発明によるナノ構造体を用いる電子線描画器における電極の構成の様々な実施例の一つを示す。

【図 2 2 D】本発明によるナノ構造体を用いる電子線描画器における電極の構成の様々な実施例の一つを示す。

【図 2 3】基板上に描画するよう構成される電子線描画器を示す。

【図 2 4】電子線描画器の水平の構成を示す。

【図 2 5】ナノ構造体を用いる代表的な電子線描画器を示す。

【図 2 6 A】タングステン下層上に成長されるカーボンナノファイバーの透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真である。

【図 2 6 B】(a) は W 金属下層上に成長されるナノファイバーの TEM 顕微鏡写真である。(b) はファイバーの先端 (触媒領域) で取られた対応する EDS スペクトラムである。(c) はファイバーの根元 (下層領域) で取られた EDS スペクトラムである。

【図 2 7 A】支持体上の導電下層上の、Si を中間層として備えた層の概略を示す。

【図 2 7 B】支持体上の導電下層上の、その金属下層上に直接堆積された Ni 触媒を備える層の概略を示す。

【図 2 8】成長シーケンス後の金属下層の SEM 顕微鏡写真である。W および Mo 金属下層のみがかなり大きな CNT 成長を促進した。この一組の実験において、Ni は金属下層上に直接蒸着された。標準的な成長条件 ($V_B = -400\text{ V}$ 、 $C_2H_2 : NH_3 = 1 : 5$ 、時間 = 15 分、 $T = 700^\circ\text{C}$) は、全ての場合において用いられた。図 2 7 (c) を除いて全てのスケールバーは $1\text{ }\mu\text{m}$ である。

【図 2 9】アモルファス Si 層の無い Mo および W 金属下層の場合について個々のナノ構造の μm^{-2} 領域の密度を示す。

【図 3 0】15 分の CVD 成長の後のサンプルの SEM 顕微鏡写真である。Si が存在することで以前の一連の実験では不可能であったいくつかの金属下層上へのナノチューブの成長が促進された。標準的な成長条件 ($V_B = -400\text{ V}$ 、 $C_2H_2 : NH_3 = 1 : 5$ 、時間 = 15 分、 $T = 700^\circ\text{C}$) が全ての場合において用いられた。全ての縮尺棒は $1\text{ }\mu\text{m}$ である。

【図 3 1】(a) は最も期待できる金属下層の 4 つのサンプルのうち白金についての粒度分布である。その金属下層について、図 2 9 に示される 3 つの異なる像を平均して、ナノチューブの直径分布がプロットされた。(b) は最も期待できる金属下層の 4 つのサンプルのうちパラジウムについての粒度分布である。その金属下層について、図 2 9 に示される 3 つの異なる像を平均して、ナノチューブの直径分布がプロットされた。(c) は最も期待できる金属下層の 4 つのサンプルのうちタングステンについての粒度分布である。その金属下層について、図 2 9 に示される 3 つの異なる像を平均して、ナノチューブの直径分布がプロットされた。(d) は最も期待できる金属下層の 4 つのサンプルのうちモリブデンについての粒度分布である。その金属下層について、図 2 9 に示される 3 つの異なる像を平均して、ナノチューブの直径分布がプロットされた。

【図 3 2】(a) は白金上に成長される CNT の上面 SEM 画像である。スケールバーは 100 nm である。(b) はパラジウム上に成長される CNT の上面 SEM 画像である。スケールバーは 100 nm である。(c) はタングステン上に成長される CNT の上面 S

10

20

30

40

50

EM画像である。スケールバーは100nmである。(d)はモリブデン上に成長されるCNTの上面SEM画像である。スケールバーは100nmである。(e)は中央の挿入図は太いチューブの間の極細のチューブ(<10nm)の成長を示す側面図である。スケールバーは100nmである。

【図33】(a)はCNTのサイズ分布であり、アモルファスSi層を有する金属下層のもので、四角・白金・390個 μm^{-2} ；丸・パラジウム・226個 μm^{-2} ；上向き三角・タンゲステン・212個 μm^{-2} ；下向き三角・モリブデン・89個 μm^{-2} である。(b)はCNTのサイズ分布であり、アモルファスSi層の無い金属下層のもので、四角・モリブデン・5個 μm^{-2} ；丸・タンゲステン・73個 μm^{-2} である。

【図34】(a)は電気測定の等価回路図で、金属-金属構成である。(b)は電気測定の等価回路図で、金属-CNT構成である。(c)は電気測定の等価回路図で、CNT-CNT構成である。

10

【図35】(a)はアモルファスSi層を備えるサンプル上のCNT-金属構成についての金属下層のI-V特性を示し、挿入図は、Si層の無いサンプルについて同等の測定を示す。(b)は対数-対数尺度でプロットされた、アモルファスSi層を有するサンプルについてのコンダクタンスの偏差を示す。直線の点線は異なる金属下層について金属-金属コンダクタンスを表す。コンダクタンスの値が点線より上であるならば、電流は表面漏れによって支配されており、それが点線より下にあるならば、コンタクトが劣っていると考えられる。丸・金属-金属構成、四角・CNT-CN構成、三角・CNT-金属構成である。

20

【図36】(a)はW金属下層上に成長したファイバーのSEM顕微鏡写真である。500nmのピッチで100nmのドットから成長したファイバーを示す。全ての触媒ドットは、二本以上のファイバーの成長のために核となった。挿入図は、加熱後に触媒が分解していないことを示す。(b)はW金属下層上に成長したファイバーのSEM顕微鏡写真である。Ni触媒がW上に直接配置されたときの成長後である。成長が観察されない。(c)はW金属下層上に成長したファイバーのSEM顕微鏡写真である。前もって作られた、ピッチが1 μm の50nmのドットから成長したファイバーである。ほとんどのドットは、個々のファイバーを成長するために核となった。(d)はW金属下層上に成長したファイバーのSEM顕微鏡写真である。前もって作られた、ピッチが500nmの50nmの触媒ドットから成長した個々のファイバーである。

30

【図37】(a)はMo金属下層上に成長したファイバーのSEM顕微鏡写真である。Ni/a-Si触媒層のフィルムから成長したファイバーを表す。(b)はMo金属下層上に成長したファイバーのSEM顕微鏡写真である。2 μm の触媒ストライプから成長したファイバーである。挿入された写真は、ストライプ中央から取られている。(c)はMo金属下層上に成長したファイバーのSEM顕微鏡写真である。前もって作られた、100nmのドットから成長したファイバーである。ほとんどのドットは、2本以上のファイバーを成長させるために核となった。(d)はMo金属下層上に成長したファイバーのSEM顕微鏡写真である。個々のファイバーは、前もって作られた50nmの触媒ドットから成長した。

【図38】(a)は作製手順の異なる段階での結果を順に示したものの一つである。リソグラフィーと、投与量1200 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ が加えられた金属蒸着の後のものである。(b)は作製手順の異なる段階での結果を順に示したものの一つである。CNFの成長前のアニーリングステップの後である。ドットの高解像度画像が挿入図に示されている。(c)は作製手順の異なる段階での結果を順に示したものの一つである。(60°傾いた基板から)CNFが700で20分間成長した後である。(d)は作製手順の異なる段階での結果を順に示したものの一つである。CNFの成長ステップ後であり、中間のアモルファスSi層が加えられておらず、結果的にCNFが成長していない。

40

【図39】リソグラフィーのステップの後のドットへの投与量の関数としての直径を示す。測定された値を線形に当てはめたものが直線で示されている。

【図40】異なる3つの金属下層について、投与量規模800 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ での成長した

50

CNFのSEM顕微鏡写真である。列は $1\mu\text{m}$ と 500nm のピッチにそれぞれ対応する。顕微鏡写真は 60° 傾いた基板から取られる。全てのスケールバーは $1\mu\text{m}$ である。

【図41】異なる3つの金属下層について、投与量規模 $1200\mu\text{Ccm}^{-2}$ での成長したCNFのSEM顕微鏡写真である。列は $1\mu\text{m}$ と 500nm のピッチにそれぞれ対応する。顕微鏡写真は 60° 傾いた基板から取られる。全てのスケールバーは $1\mu\text{m}$ である。

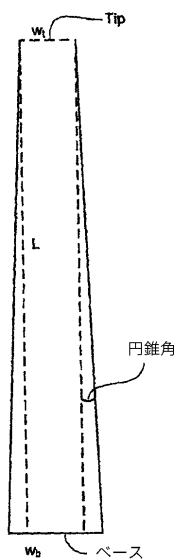
【図42】触媒の直径の関数としての成長したCNFの先端の直径を示す。エラーバーは、平均値からの標準偏差を示す。平均値の傾向は、W基板についての一点鎖線で示されている。

【図43】異なる金属下層について平均長分布が、触媒の直径の関数としてプロットされている。エラーバーは、対応する標準偏差を示す。

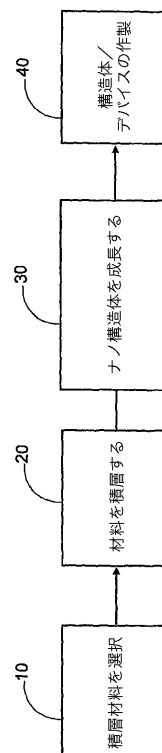
10

【図44】(a)はCNFの高密度成長においてピッチに誘発される制限を示す。アニーリングステップの後、支配的な触媒の塊が存在しない。(上面図)。(b)はCNFの高密度成長においてピッチに誘発される制限を示す。成長後のCNFが森林状に成長して(60° 傾いた基板から)、触媒のフィルムからの成長に類似する。

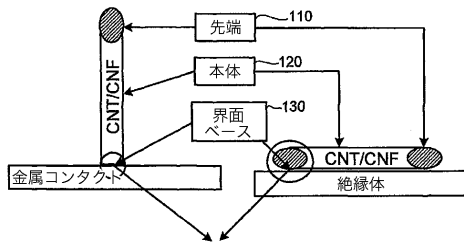
【図1】



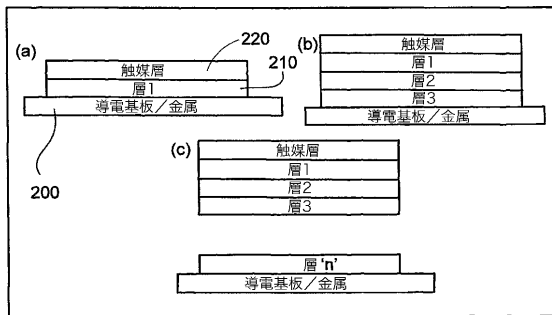
【図2】



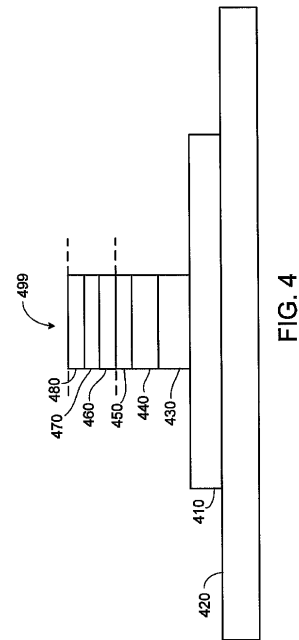
【図 3 A】



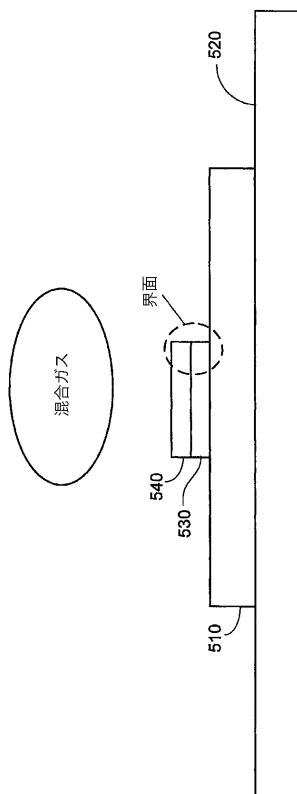
【図 3 B】



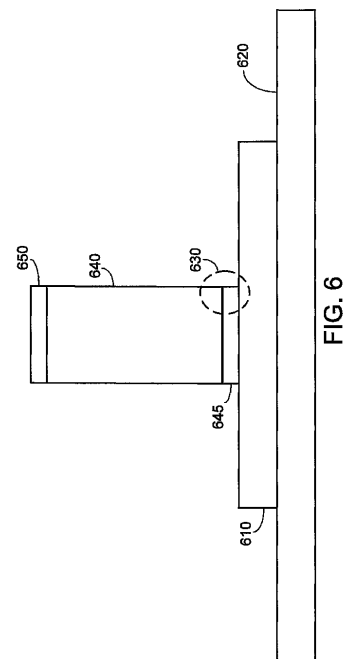
【図 4】



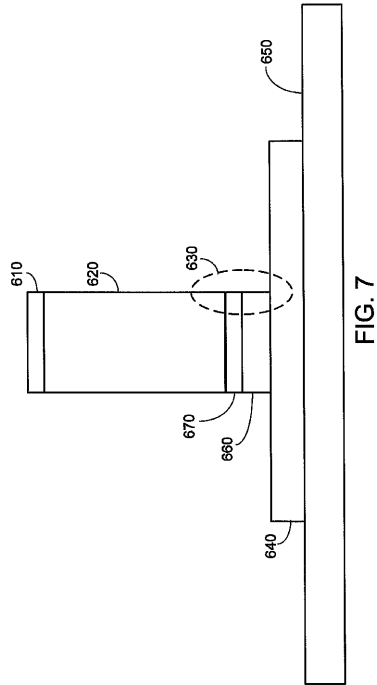
【図 5】



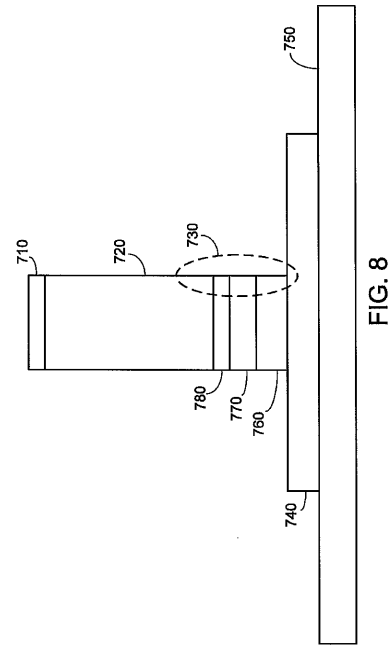
【図 6】



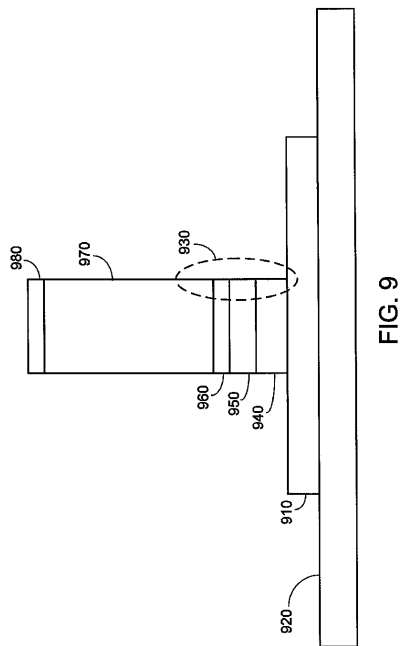
【図 7】



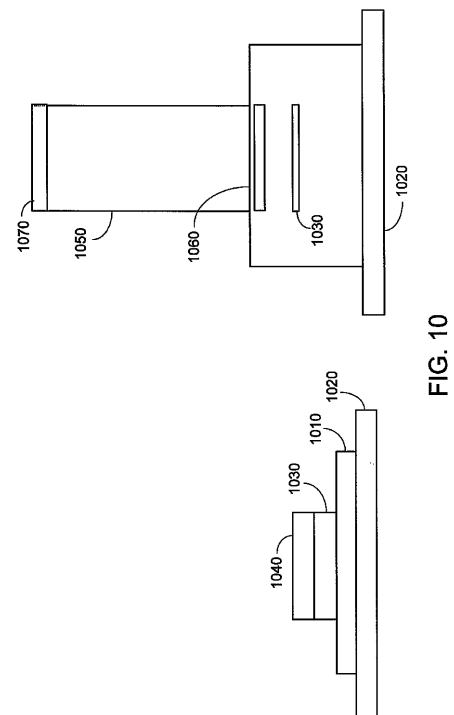
【図 8】



【図 9】



【図 10】



【図 1 1】

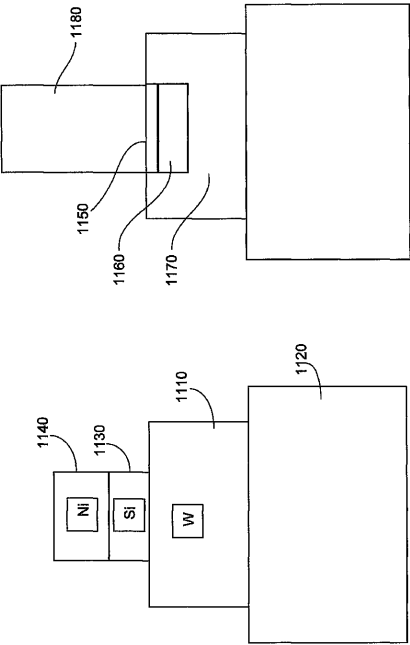


FIG. 11

【図 1 2】

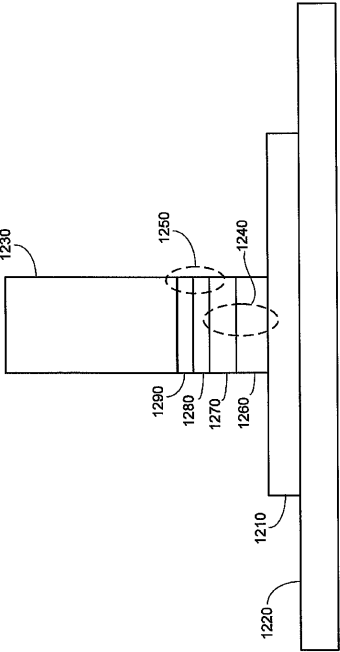


FIG. 12

【図 1 3】

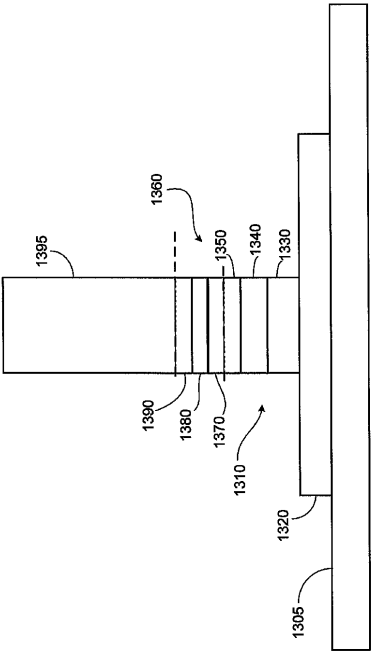


FIG. 13

【図 1 4】

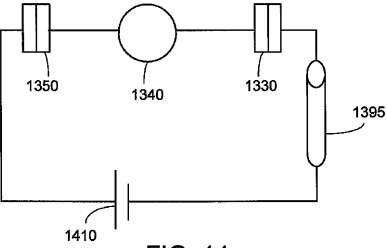
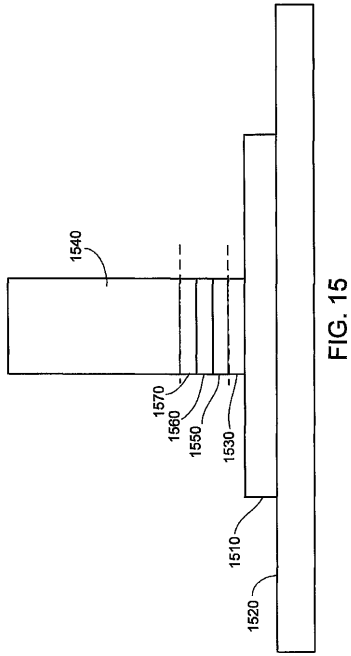
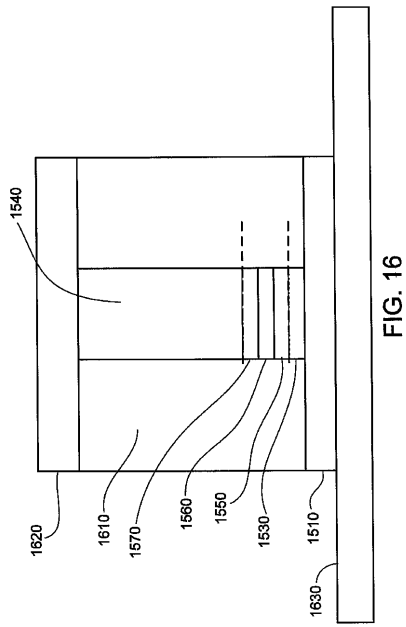


FIG. 14

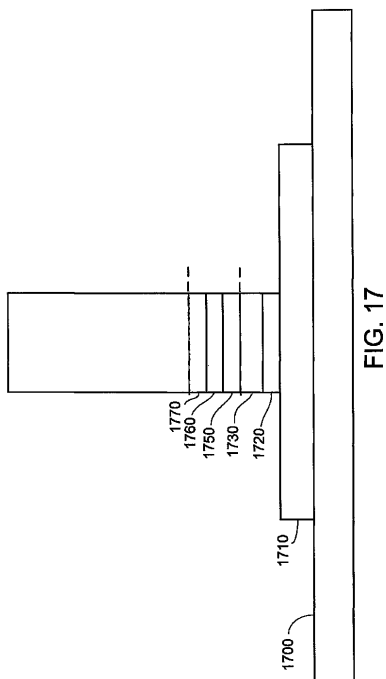
【図 15】



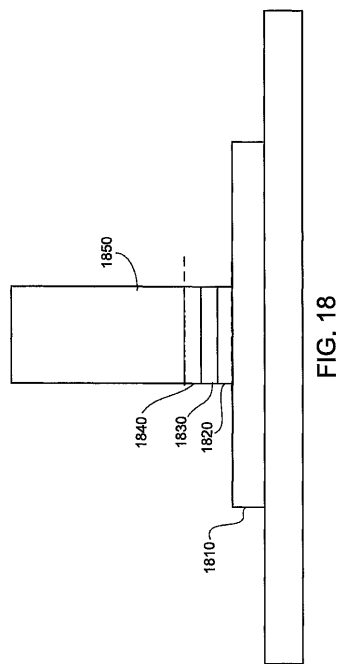
【図 16】



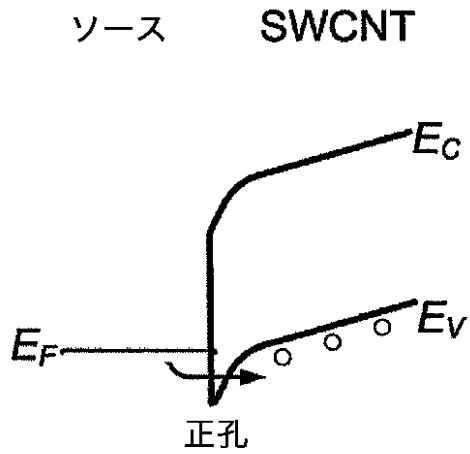
【図 17】



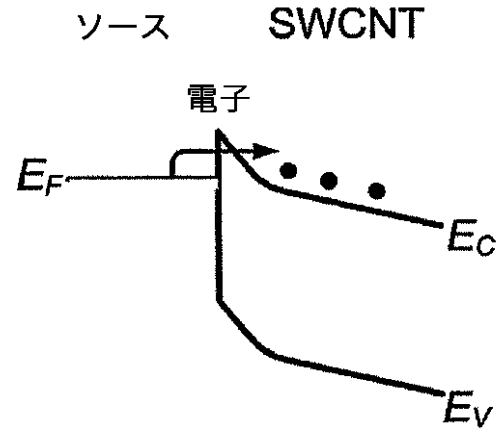
【図 18】



【図 19 A】



【図 19 B】



【図 20 A】

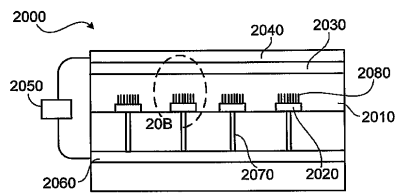


FIG. 20A

【図 20 B】

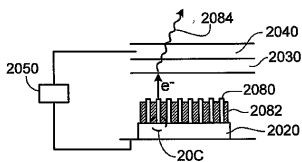


FIG. 20B

【図 21 B】

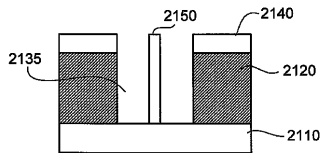


FIG. 21B

【図 20 C】

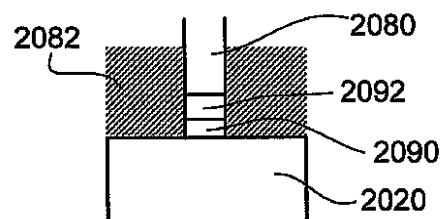


FIG. 20C

【図 21 C】

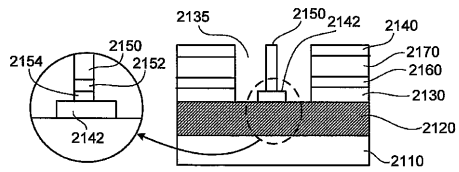


FIG. 21C

【図 21 A】

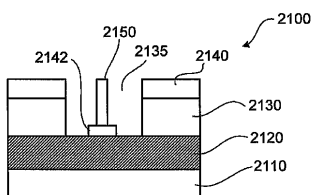
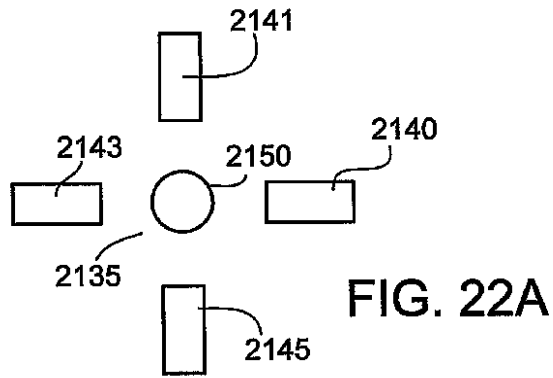
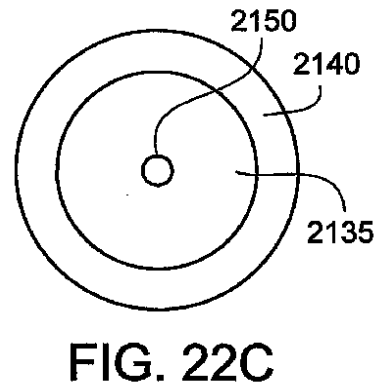


FIG. 21A

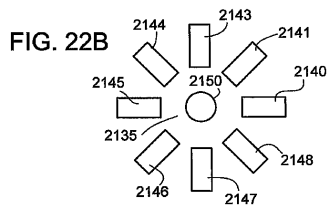
【図 2 2 A】



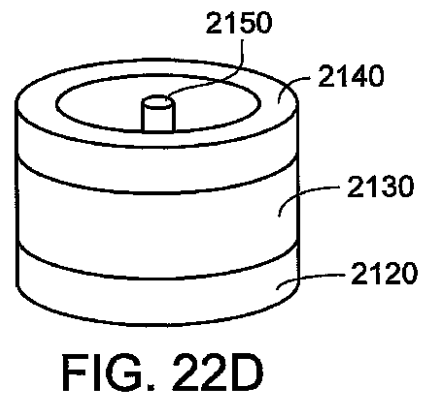
【図 2 2 C】



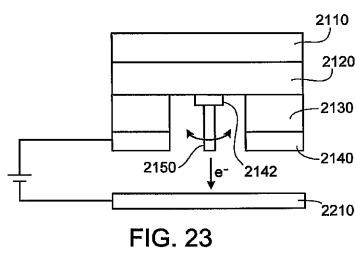
【図 2 2 B】



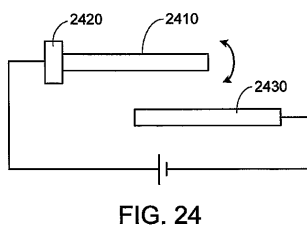
【図 2 2 D】



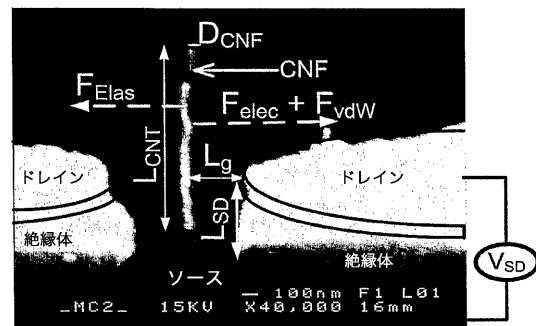
【図 2 3】



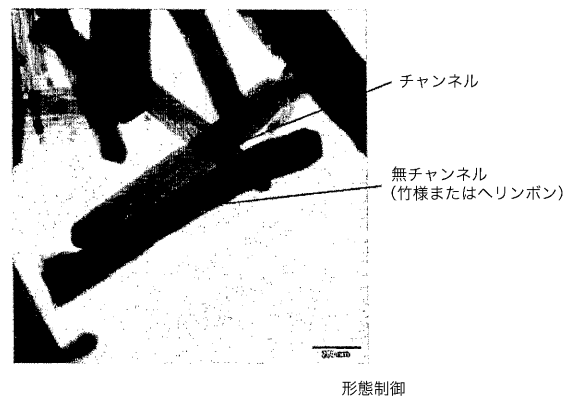
【図 2 4】



【図 2 5】

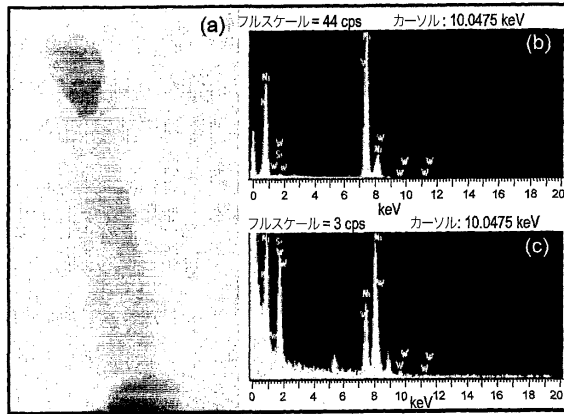


【図 2 6 A】

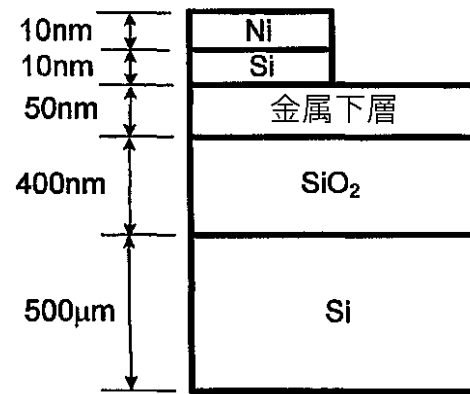


形態制御

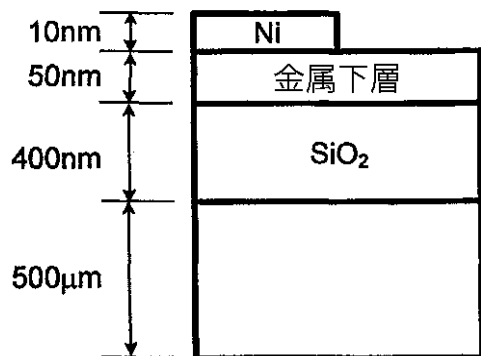
【図 26 B】



【図 27 A】



【図 27 B】



【図 28】

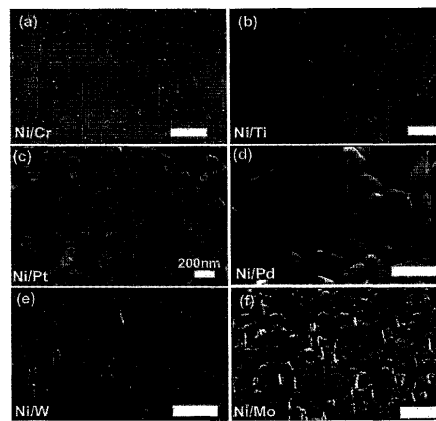
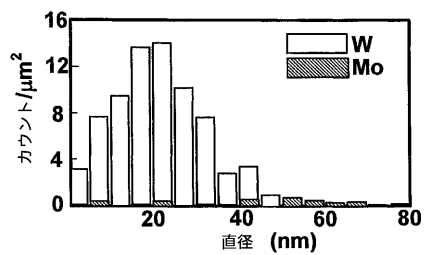


FIG. 28

【図 29】



【図 30】

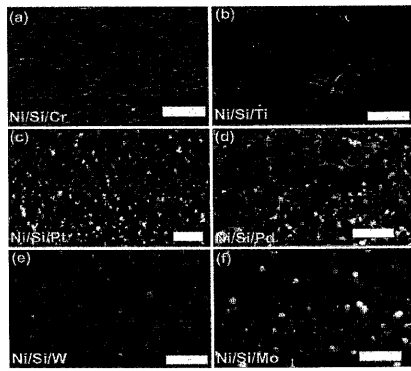
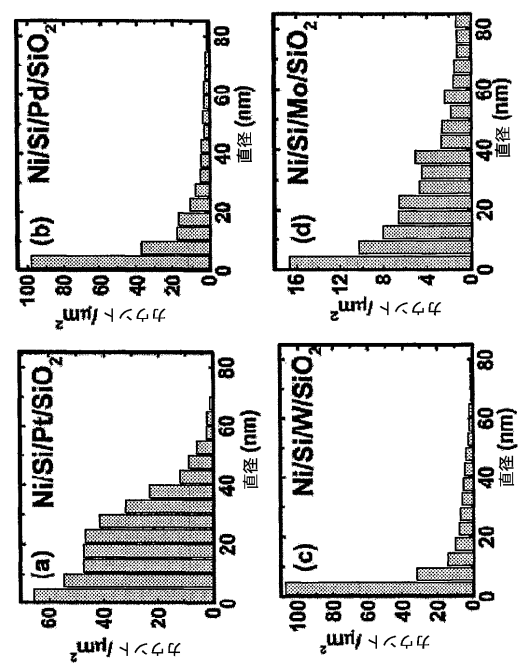


FIG. 30

【図 31】



【図 32】

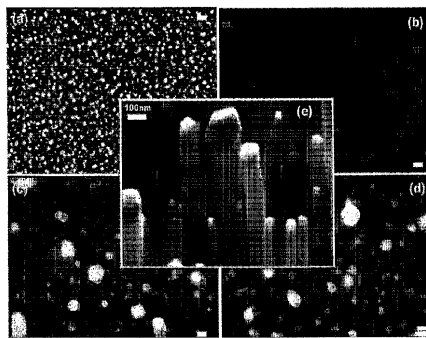
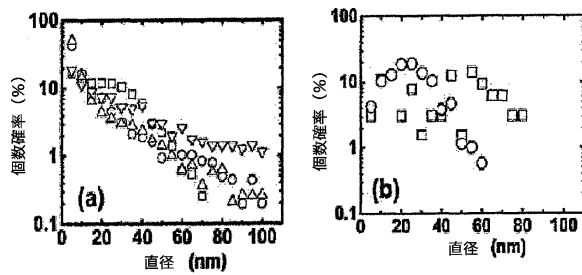
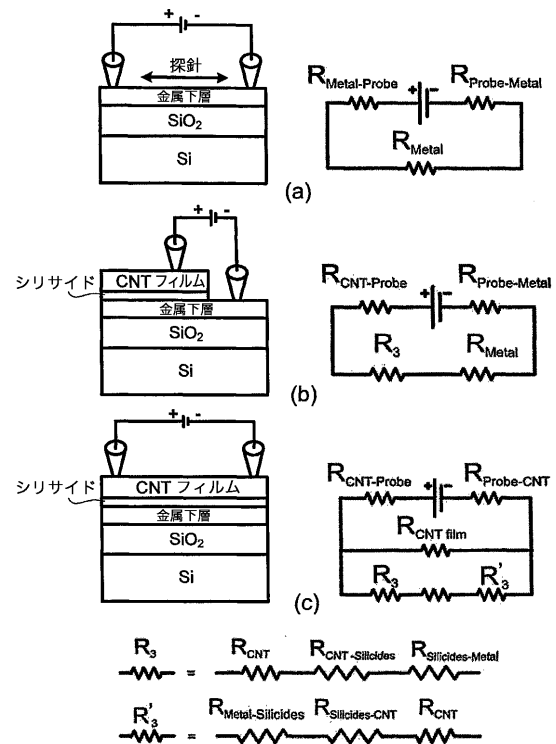


FIG. 32

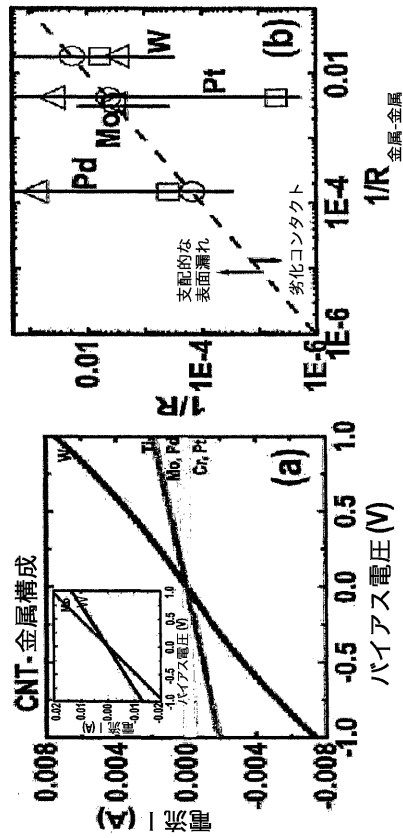
【図 33】



【図 34】



【図 35】



【図 36】

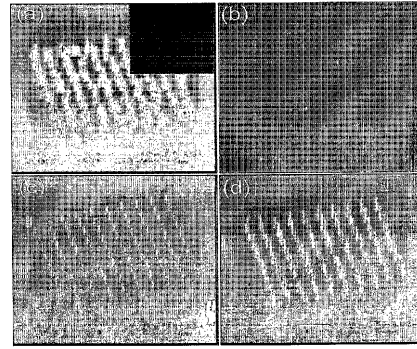


FIG. 36

【図 37】

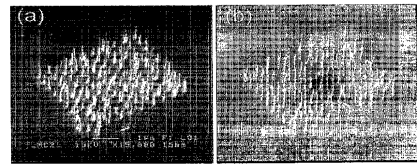


FIG. 37

【図 38】

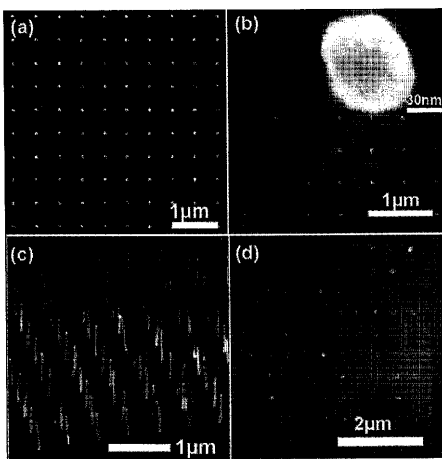
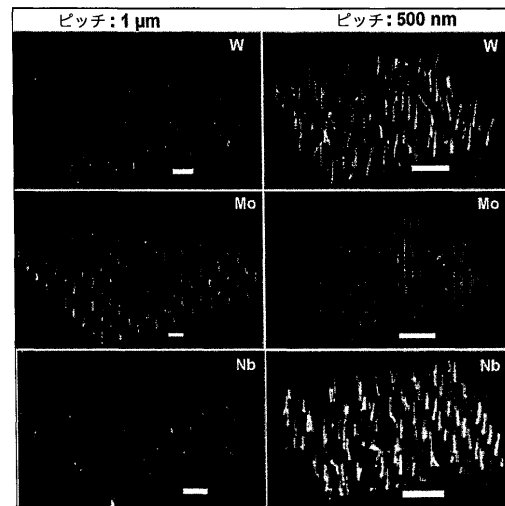
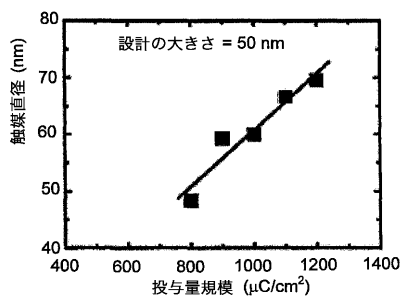


FIG. 38

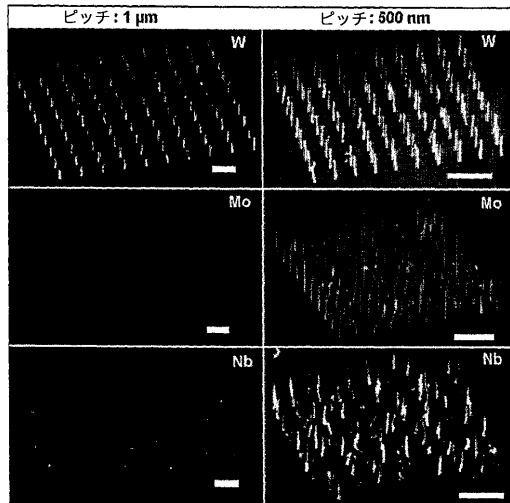
【図 40】



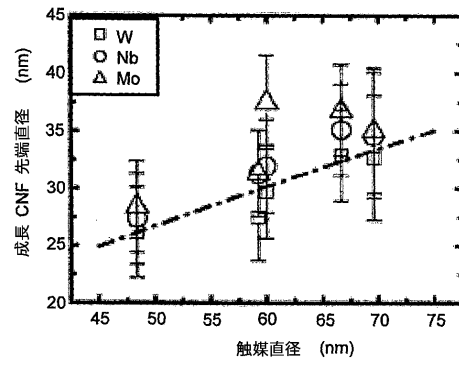
【図 39】



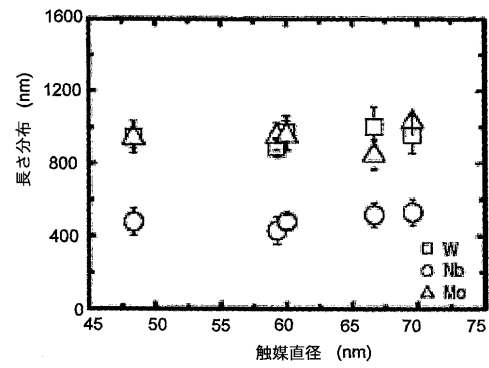
【図 4 1】



【図 4 2】



【図 4 3】



【図 4 4】

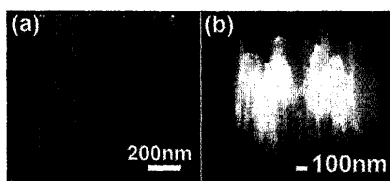


FIG. 44

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 1 B 31/02 (2006.01) C 0 1 B 31/02 1 0 1 F

(31)優先権主張番号 60/772,449

(32)優先日 平成18年2月10日(2006.2.10)

(33)優先権主張国 米国(US)

(72)発明者 カビール、モハメド、シャフィクル
スウェーデン国、イエーテボリ、モトゴーンゲン 3 1 1 - 3 1

審査官 桐畑 幸▲廣▼

(56)参考文献 特開2006-228726(JP,A)
米国特許出願公開第2004/0161929(US,A1)
特表2006-511914(JP,A)
特開2003-249163(JP,A)
特開平10-188778(JP,A)
特開2003-115259(JP,A)
特開2002-117791(JP,A)
特開2004-055157(JP,A)
特開2005-116469(JP,A)
特開2006-224296(JP,A)
特開2004-261875(JP,A)
特開2003-115257(JP,A)
特開2002-289086(JP,A)
特開2002-203473(JP,A)
特開2000-086216(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 J 1 / 3 0 4
H 0 1 J 9 / 0 2
H 0 1 J 3 7 / 0 7 3
B 8 2 B 1 / 0 0
B 8 2 B 3 / 0 0
C 0 1 B 3 1 / 0 2