

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3605805号
(P3605805)

(45) 発行日 平成16年12月22日(2004.12.22)

(24) 登録日 平成16年10月15日(2004.10.15)

(51) Int. Cl.⁷

F I

C O 1 B 31/02
B 8 2 B 3/00
H O 1 L 21/3205

C O 1 B 31/02 1 O 1 F
B 8 2 B 3/00
H O 1 L 21/88 M
H O 1 L 21/88 B

請求項の数 6 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2003-5432 (P2003-5432)	(73) 特許権者	000004226
(22) 出願日	平成15年1月14日 (2003.1.14)		日本電信電話株式会社
(65) 公開番号	特開2004-217456 (P2004-217456A)		東京都千代田区大手町二丁目3番1号
(43) 公開日	平成16年8月5日 (2004.8.5)	(74) 代理人	100081259
審査請求日	平成15年1月14日 (2003.1.14)		弁理士 高山 道夫
		(72) 発明者	本間 芳和
			東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日 本電信電話株式会社内
		(72) 発明者	小林 慶裕
			東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日 本電信電話株式会社内
		(72) 発明者	荻野 俊郎
			東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日 本電信電話株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノ細線の形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

空間に保持したカーボンナノチューブに、該カーボンナノチューブを貫通するイオンビームを照射し、

該イオンビーム照射により前記カーボンナノチューブをアモルファス化することによって、前記カーボンナノチューブを直線化する

ことを特徴とするカーボンナノ細線の形成方法。

【請求項2】

空間に保持したカーボンナノチューブに、該カーボンナノチューブを貫通するイオンビームを照射し、

該イオンビーム照射により前記カーボンナノチューブをアモルファス化することによって、交差して接する複数の前記カーボンナノチューブを融合し、接合構造にする

ことを特徴とするカーボンナノ細線の形成方法。

【請求項3】

前記イオンビームがガリウムイオンビームであることを特徴とする請求項1または2に記載のカーボンナノ細線の形成方法。

【請求項4】

空間に保持した前記カーボンナノチューブを微細な構造物の間に架橋して成長したことを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のカーボンナノ細線の形成方法。

【請求項5】

空間に保持した前記カーボンナノチューブ以外のカーボンナノチューブであり、かつ、基板表面にあるカーボンナノチューブを、前記イオンビーム照射により前記基板から飛び出す原子でスパッタして、前記基板表面にあるカーボンナノチューブを除去することを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のカーボンナノ細線の形成方法。

【請求項 6】

前記イオンビームの照射中あるいは照射後に前記カーボンナノチューブを加熱することを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のカーボンナノ細線の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、カーボンからなるナノスケールの細線を形成するカーボンナノ細線の形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

直径がナノメートルスケールのカーボンナノチューブは、パターンを形成した基板上に配置することにより、構造材や配線として、また、電子素子そのものとしての応用が期待される。さらに、カーボンナノチューブは、微細素子およびマイクロマシンの作製に利用される。

【0003】

このような応用を考えた場合、基板上に位置やサイズを制御してカーボンナノチューブを形成することが重要になる。基板上へのカーボンナノチューブの成長技術は、遷移金属を触媒として、炭化水素を 600 ~ 1000 程度の温度で反応させる化学気相成長 (CVD) 法が用いられている。これには、炭化水素の熱分解のみの CVD 法と、プラズマを併用するプラズマ CVD 法とがある。いずれの場合にも、カーボンナノチューブが得られる。炭化水素の熱分解のみの CVD 法は次の文献 1 に記載され、プラズマを併用するプラズマ CVD 法は次の文献 2 に記載されている。

文献 1: M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Ph. A. Vouris (Eds.) "Carbon Nanotubes, Synthesis, Structure, properties, and Applications", Springer, Berlin, 2000, pp 32 - 39.

文献 2: 特開 2000 - 57934 号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、先に述べた CVD 法によるカーボンナノチューブの形成方法には、次のような問題点がある。CVD 法では、成長温度が比較的低いいため、成長したカーボンナノチューブには欠陥が多く、また、曲がりくねった形状になる。このため、位置やサイズを制御して、せつかく基板上にカーボンナノチューブを形成しても、直線的なカーボンナノ細線が得られず、構造材や配線としての利用に適さないという問題があった。

【0005】

また、2 本ないしそれ以上のカーボンナノチューブが交差する接合構造を形成した場合、それらの間の電氣的結合が弱いという問題があった。このため、複数のカーボンナノチューブを配線としてつないで、回路を形成することは困難であった。

【0006】

本発明の目的は、従来のカーボンナノチューブにおける上記の問題を解決し、直線性の優れたカーボンナノ細線を作製するためのカーボンナノ細線の形成方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するために、請求項 1 の発明は、空間に保持したカーボンナノチューブに、該カーボンナノチューブを貫通するイオンビームを照射し、該イオンビーム照射により

10

20

30

40

50

前記カーボンナノチューブをアモルファス化することによって、前記カーボンナノチューブを直線化することを特徴とするカーボンナノ細線の形成方法である。

請求項2の発明は、空間に保持したカーボンナノチューブに、該カーボンナノチューブを貫通するイオンビームを照射し、該イオンビーム照射により前記カーボンナノチューブをアモルファス化することによって、交差して接する複数の前記カーボンナノチューブを融合し、接合構造にすることを特徴とするカーボンナノ細線の形成方法である。

請求項3の発明は、請求項1または2に記載のカーボンナノ細線の形成方法において、前記イオンビームがガリウムイオンビームであることを特徴とする。

請求項4の発明は、請求項1～3のいずれか1項に記載のカーボンナノ細線の形成方法において、空間に保持した前記カーボンナノチューブを微細な構造物の間に架橋して成長したことを特徴とする。

10

請求項5の発明は、請求項1～4のいずれか1項に記載のカーボンナノ細線の形成方法において、空間に保持した前記カーボンナノチューブ以外のカーボンナノチューブであり、かつ、基板表面にあるカーボンナノチューブを、前記イオンビーム照射により前記基板から飛び出す原子でスパッタして、前記基板表面にあるカーボンナノチューブを除去することを特徴とする。

請求項6の発明は、請求項1～5のいずれか1項に記載のカーボンナノ細線の形成方法において、前記イオンビームの照射中あるいは照射後に前記カーボンナノチューブを加熱することを特徴とする。

【0008】

20

上記の発明によれば、次のようにしてカーボンナノ細線を形成する。空間に保持したカーボンナノチューブに高速のイオンを照射した場合、イオンのエネルギーが十分に高ければ、カーボンナノチューブはグラファイト層が1層あるいは複数層からなる薄い物質であるので、イオンはカーボンナノチューブ中で停止せず、これを貫通する。イオンが固体中の原子と相互作用する過程で、イオンのエネルギーが固体原子に移譲され、固体原子の位置が大きく変異することにより、イオン損傷が生じる。この損傷は、イオンが減速されて低速になり、原子と衝突して止まる寸前に最大になる。

【0009】

ところが、カーボンナノチューブ中では、原子の総数が少ないので、高速イオンはほとんど減速を受けずに、カーボンナノチューブを通過する。すなわち、イオンによる損傷がバルクの固体に比較してはるかに少ない。しかし、相互作用が皆無ではなく、カーボンナノチューブを構成する炭素原子の電子とイオンの電荷とのクーロン相互作用のため、炭素原子は強い揺さぶりを受ける。このため、カーボンナノチューブのグラファイト構造の一部ないし全部が破壊され、破壊された部分はアモルファス状になる。この過程で炭素原子の移動が起こり、曲がっていたチューブの長さを最短とするように作用する。

30

【0010】

このように、高速のイオンを照射することにより、空間に保持したカーボンナノチューブをアモルファス化し、直線性の高いカーボンナノ細線に変えることができる。また、交差して接する2本ないし複数のカーボンナノチューブはアモルファスとして融合し、電氣的に接触した接合構造に変化する。

40

【0011】

一方、カーボンナノチューブが基板表面に接触して存在する場合には、カーボンナノチューブを通過したイオンが基板表面で減速されて、基板原子をスパッタする。これによって、基板から飛び出す原子により、カーボンナノチューブが基板原子と一緒にスパッタされる。すなわち、基板表面に接触して存在するカーボンナノチューブを選択的に除去し、空間に保持したカーボンナノチューブだけをカーボンナノ細線として残すことができる。

【0012】

なお、カーボンナノチューブを貫通できる高速イオンのエネルギーの下限は、カーボンナノチューブの層数とイオンの質量とに依存する。カーボンナノチューブの層数が少ない程、また、イオンの質量が小さい程、低エネルギーのイオンを使用できる。たとえば、Ar

50

イオンの場合、単層のカーボンナノチューブに対しては1 keVでも効果が期待できる。通常使用するエネルギー範囲としては3 keV ~ 50 keVが扱い易い。

【0013】

【発明の実施の形態】

つぎに、この発明の実施の形態について、図面を参照して詳しく説明する。

【0014】

[実施の形態1]

本実施の形態によるカーボンナノ細線の形成方法について、図1を用いて説明する。本実施の形態では、カーボンナノチューブにイオンを照射する。

【0015】

すなわち、シリコンのプロセス技術を用いて、基板1にシリコンの微細な構造物である微細柱2を複数作製する。つぎに、微細柱2を有する基板1に、触媒として鉄の薄膜(厚さ1 nm以下、好ましくは0.5 nm以下)を蒸着し、その後、メタンを原料として900 ~ 950 でCVD成長を行う。これによって、微細柱2間を架橋する中空状のカーボンナノチューブ3を成長することができる。

【0016】

こうして、CVD法により、シリコンの微細柱2の間にカーボンナノチューブ3を成長させる。具体的な成長条件は次の文献3に記述されている。

文献3: Y. Homma, T. Yamashita, Y. Kobayashi, and T. Ogino, "Growth of suspended carbon nanotube networks on 100-nm-scale silicon pillars" Appl. Phys. Lett. 81(2002)2261-2263

【0017】

これらのカーボンナノチューブ3は主に微細柱2の上部をつないで成長する。上記の成長条件では、単層のカーボンナノチューブ3、あるいはその束が成長する。架橋の確率を増すには、微細柱2の高さと間隔とを同程度にすることが好ましい。架橋したカーボンナノチューブ3のほかに、基板1の表面にもカーボンナノチューブ4が成長する。異なる微細柱2から成長した複数のカーボンナノチューブ3が交差する構造5も形成される。CVD法では成長温度が比較的低いため、成長したこれらのカーボンナノチューブ3は曲がりくねった形状になる。

【0018】

つぎに、この試料に高速のガリウムイオンビームを照射する。これには、市販の収束イオンビーム(FIB)装置を用いるのが便利である。付属の走査電子顕微鏡、あるいはガリウムの収束イオンビーム照射によって生成させる二次電子像を用いて場所を特定すれば、特定の領域にあるカーボンナノチューブに選択的にガリウムイオンGa⁺を照射できる。照射条件は、例えば、加速エネルギーを30 keVとし、ビーム電流を1 ~ 3 pAとし、照射領域を数μm × 数μmとする。

【0019】

ガリウムイオンGa⁺の照射量を増すにつれて、曲がって架橋したカーボンナノチューブ3が直線化するのが、二次電子像として観察できる。したがって、二次電子像を見ながら照射量を調整できる。カーボンナノチューブ3あるいはその束の径により最適なイオン照射量は異なるが、多くの場合、全照射量として $5 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{16}$ ions/cm²の範囲が適当である。これにより、図2に示すように、CVD成長後には曲がって架橋していた中空状のカーボンナノチューブ3がアモルファス化されることにより直線化し、微細柱2間を直線で結ぶ線状のカーボンナノ細線3Aから成るネットワーク状の形状が得られる。複数のカーボンナノチューブ3が交差する交差構造5は、アモルファス化により交差点が融合し、構造的にも電氣的にも完全に接合したカーボンナノ細線3Aの接合構造5Aに変化する。

【0020】

10

20

30

40

50

カーボンナノチューブ 3 が直線化した後も、ガリウムイオン Ga^+ の照射量をさらに増やしていくと、カーボンナノ細線 3 A が切れ始める。これは、わずかながらも炭素原子がスパッタされるためと、微細柱 2 とカーボンナノ細線 3 A とが接している部分で、微細柱 2 の表面がスパッタさせるため、この部分のカーボンナノ細線 3 A もスパッタされて失われていくためである。一方、基板 1 の表面や微細柱 2 の側壁にあったカーボンナノチューブ 4 はすべてスパッタされるので、架橋したカーボンナノ細線 3 A のみを残すことができる。

【0021】

イオン照射で直線化したカーボンナノ細線 3 A を得た後、そのままでは機械的特性や電気的特性等の向上が不十分な場合には、イオン照射を行ったカーボンナノ細線 3 A を熱処理する。これによって、カーボンナノ細線 3 A のこれらの特性を改善することができる。たとえば、真空中あるいはアルゴンなどの希ガス雰囲気中で、800～1200 の熱処理を数分～数10分行えばよい。あるいは、レーザーを特定のカーボンナノ細線 3 A に選択的に照射して、熱処理を行うこともできる。熱処理はイオン照射中に行うこともできる。この場合には、500 程度の比較的低い温度でも、カーボンナノ細線 3 A の特性の改善効果が顕著に現れる場合もある。

【0022】

【実施の形態 2】

本実施の形態によるカーボンナノ細線の形成方法について、図 3 を用いて説明する。本実施の形態では、マイクログリッド上にカーボンナノチューブを載せて、イオン照射を行う例を示す。

【0023】

すなわち、透過電子顕微鏡観察に用いられているような、薄膜状のメッシュであるマイクログリッド 11 上に、CVD で成長したカーボンナノチューブ 12 を載せる。これには、基板からカーボンナノチューブ 12 を削り取り、あるいは、基板を化学的に溶かして、溶液中からカーボンナノチューブ 12 をマイクログリッド 11 上にすくい取る方法などがある。また、基板を用いない CVD 法の場合は、成長したカーボンナノチューブ 12 をそのままマイクログリッド 11 上に分散させればよい。CVD 法では成長温度が比較的低いため、成長したカーボンナノチューブ 12 は曲がりくねった形状になる。

【0024】

カーボンナノチューブ 12 を配置した後のイオン照射は、上記の実施形態 1 と同様にして、高速のガリウムイオンビームによって行う。イオン照射の結果、図 4 に示すように、カーボンナノチューブ 12 のうち、マイクログリッド 11 の孔である開口部 11 A に橋渡しされている部分、および、マイクログリッド 11 上であってもグリッドに密着せずに浮き上がっている部分の欠陥が除去され、直線的なカーボンナノ細線 12 A に変えることができる。

【0025】

以上、本発明の実施の形態 1、2 を詳述してきたが、具体的な構成は本実施の形態に限られるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲の設計の変更等があっても、本発明に含まれる。たとえば、上記実施の形態では、イオンビーム照射でガリウムイオンビームを用いたが、イオンとしてはガリウムイオンに限らず、ヘリウム、ネオン、アルゴン、キセノン、クリプトン等の希ガスイオン、水素、窒素、酸素、一酸化炭素などの気体のイオンをはじめ、他のイオン種を用いることができる。

【0026】

【発明の効果】

以上述べてきたように、空間に保持したカーボンナノチューブに、このカーボンナノチューブを貫通するイオンビームを照射することにより、カーボンナノチューブをアモルファス化し、直線性を向上させることができると共に、交差して接する複数のカーボンナノチューブはアモルファスとして融合し、電氣的に接触した接合構造に変化することができる。さらに、基板表面に接触して存在するカーボンナノチューブを選択的に除去し、空間に

10

20

30

40

50

保持したカーボンナノチューブだけをカーボンナノ細線として残すことができる。これによって、カーボンから成るナノメートルスケールの細線を架橋させて形成することができ、カーボンナノ細線の産業応用に多大な進歩をもたらすことができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の実施の形態 1 によるカーボンナノ細線の形成方法におけるイオン照射時を説明するための説明図である。

【図 2】本発明の実施の形態 1 によるカーボンナノ細線の形成方法におけるイオン照射後を説明するための説明図である。

【図 3】本発明の実施の形態 2 におけるカーボンナノ細線の形成方法におけるイオン照射時を説明するための説明図である。

【図 4】本発明の実施の形態 2 によるカーボンナノ細線の形成方法におけるイオン照射後を説明するための説明図である。

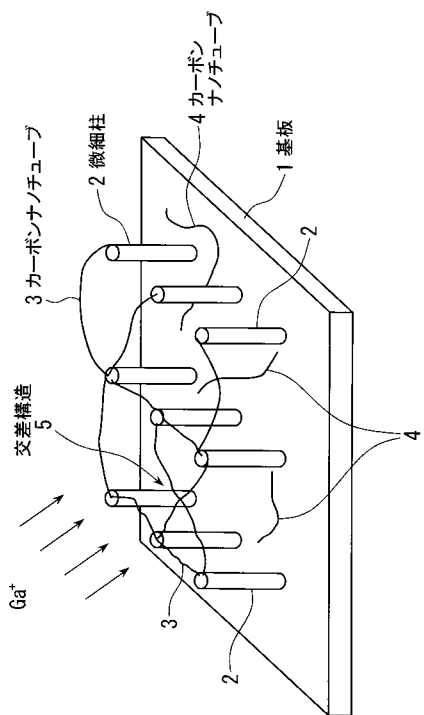
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 微細柱
- 3、4 カーボンナノチューブ
- 3 A カーボンナノ細線
- 5 交差構造
- 5 A 接合構造
- 1 1 マイクログリッド
- 1 1 A 開口部
- 1 2 カーボンナノチューブ
- 1 2 A カーボンナノ細線

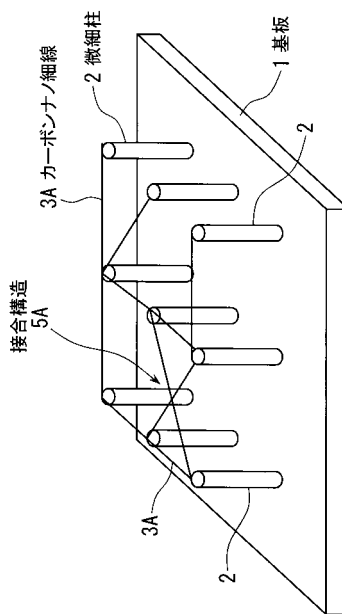
10

20

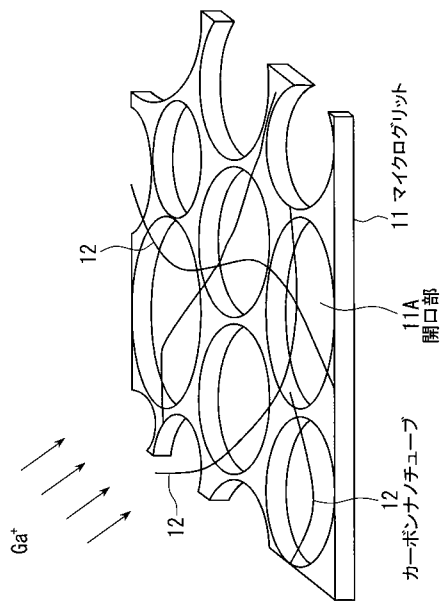
【図 1】



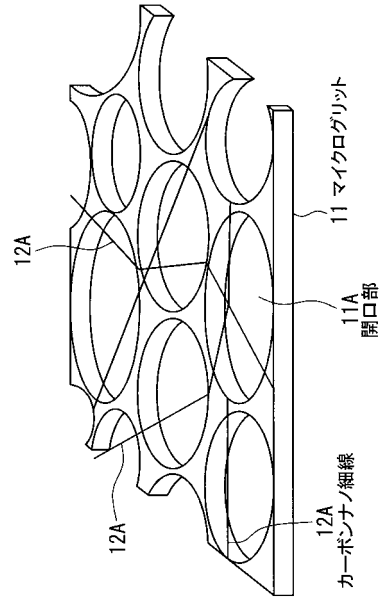
【図 2】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

審査官 吉田 直裕

(56)参考文献 特開平07-172807(JP,A)

YOSHIKAZU HOMMA, et al, Growth of suspended carbon nanotube networks on 100-nm-scale silicon pillars, APPLIED PHYSICS LETTERS, 2002年 9月16日, Vol.81, No.12, p.2261-2263

荻野俊郎、本間芳和、カーボンナノチューブ自己組織化ナノ配線, 工業材料, 2002年 1月1日, Vol.51, No.1, p.61-65

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C01B 31/02

JICSTファイル(JOIS)