

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2006-507211

(P2006-507211A)

(43) 公表日 平成18年3月2日(2006.3.2)

(51) Int. Cl.

C O 1 B 31/02 (2006.01)

F I

C O 1 B 31/02 1 O 1 F

テーマコード (参考)

4 G 1 4 6

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2004-555582 (P2004-555582)  
 (86) (22) 出願日 平成15年11月21日 (2003.11.21)  
 (85) 翻訳文提出日 平成17年7月15日 (2005.7.15)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2003/037352  
 (87) 国際公開番号 W02004/048257  
 (87) 国際公開日 平成16年6月10日 (2004.6.10)  
 (31) 優先権主張番号 10/302, 206  
 (32) 優先日 平成14年11月22日 (2002.11.22)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 504323777  
 シードリーム ディスプレイ コーポレー  
 ション  
 アメリカ合衆国 カリフォルニア 951  
 19, サンノゼ, サンタ テレサ プール  
 バード 6910  
 (74) 代理人 100077539  
 弁理士 飯塚 義仁  
 (72) 発明者 カン, スン, グ  
 アメリカ合衆国 カリフォルニア 951  
 20, サンノゼ, ケレッツ コート 625  
 9

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブの形成方法

## (57) 【要約】

プラズマ化学デポジション方法により基板の表面上にカーボンナノチューブを形成する。該カーボンナノチューブの成長後、新しく形成されたカーボンナノチューブ構造に純化工程を施す。純化工程により、グラファイトやその他のカーボン粒子が、成長したカーボンナノチューブの壁部から取り除かれ、カーボンナノチューブ層の厚みが制御される。一定の基板温度でプラズマにより純化工程を行う。純化工程のため、プラズマ化学デポジションの供給ガスに添加される水素含有ガスをプラズマ源ガスとして用いる。純化プラズマの供給ガスは、プラズマ化学デポジションの供給ガスに添加ガスとして添加されるものであるため、成長したカーボンナノチューブは、プラズマ処理室内の連続プラズマと反応することにより純化される。これにより、プラズマ処理室をパージして真空にする必要がなくなるとともに、純化プラズマ源ガスにより圧力を安定化させる必要もなくなる。したがって、プラズマ処理室内のプラズマを遮断することなく成長工程と純化工程を行うことが出来る。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

複数のカーボンナノチューブを基板アセンブリ上に形成する方法であって、  
プラズマを用いた化学的デポジションにより前記複数のカーボンナノチューブを成長させる工程と、  
前記プラズマを用いたエッチングにより前記成長したカーボンナノチューブを純化する工程と、  
プラズマを遮断することなく、前記成長工程及び前記純化工程を繰り返す工程と  
から成ることを特徴とする方法。

## 【請求項 2】

前記基板アセンブリは水晶から成ることを特徴とする請求項 1 に記載した方法。

## 【請求項 3】

前記基板アセンブリはガラスから成ることを特徴とする請求項 1 に記載した方法。

## 【請求項 4】

前記基板アセンブリはセラミックから成ることを特徴とする請求項 1 に記載した方法。

## 【請求項 5】

前記基板アセンブリはウエハであることを特徴とする請求項 1 に記載した方法。

## 【請求項 6】

前記基板アセンブリは金属合金から成ることを特徴とする請求項 1 に記載した方法。

## 【請求項 7】

前記基板アセンブリは、基板と、該基板上にデポジットされた触媒材料の層とを具備することを特徴とする請求項 1 に記載した方法。

## 【請求項 8】

前記触媒材料は金属から成ることを特徴とする請求項 7 に記載した方法。

## 【請求項 9】

前記金属は遷移金属であることを特徴とする請求項 8 に記載した方法。

## 【請求項 10】

前記基板アセンブリは、更に、前記基板及び前記触媒材料層の間に配置されたバッファ層を具備することを特徴とする請求項 7 に記載した方法。

## 【請求項 11】

前記成長工程において、前記プラズマ化学デポジションの供給ガスとして、炭化水素ガスを用いることを特徴とする請求項 1 に記載した方法。

## 【請求項 12】

前記炭化水素ガスは  $\text{CH}_4$  であることを特徴とする請求項 11 に記載した方法。

## 【請求項 13】

前記炭化水素ガスは  $\text{C}_2\text{H}_2$  であることを特徴とする請求項 11 に記載した方法。

## 【請求項 14】

前記成長工程において、前記基板アセンブリの温度を  $400^\circ\text{C}$  乃至  $600^\circ\text{C}$  の間とすることを特徴とする請求項 1 に記載した方法。

## 【請求項 15】

前記成長工程において、圧力を  $500\text{ mTorr}$  乃至  $5000\text{ mTorr}$  の間とすることを特徴とする請求項 1 に記載した方法。

## 【請求項 16】

前記成長工程において、前記プラズマエッチングの供給ガスとして、水素含有ガスを用いることを特徴とする請求項 1 に記載した方法。

## 【請求項 17】

前記水素含有ガスは  $\text{NH}_3$  であることを特徴とする請求項 11 に記載した方法。

## 【請求項 18】

前記水素含有ガスは  $\text{H}_2$  であることを特徴とする請求項 11 に記載した方法。

## 【請求項 19】

10

20

30

40

50

前記水素含有ガスは $H_2$ と $NH_3$ との混合ガスであることを特徴とする請求項 1 に記載した方法。

【請求項 2 0】

マイクロ波プラズマ源を用いて前記プラズマ化学デポジションを行うことを特徴とする請求項 1 に記載した方法。

【請求項 2 1】

誘導結合プラズマ源を用いて前記プラズマ化学デポジションを行うことを特徴とする請求項 1 に記載した方法。

【請求項 2 2】

容量結合プラズマ源を用いて前記プラズマ化学デポジションを行うことを特徴とする請求項 1 に記載した方法。 10

【請求項 2 3】

前記プラズマエッチングに用いる供給ガスを、前記プラズマ化学デポジションに用いる供給ガスに添加ガスとして添加することを特徴とする請求項 1 に記載した方法。

【請求項 2 4】

前記成長工程において、前記複数のカーボンナノチューブを、 $0.2\ \mu m \sim 2\ \mu m$ の長さまで成長させることを特徴とする請求項 1 に記載した方法。

【請求項 2 5】

プラズマ密度を $10^{10}/cm^3 \sim 10^{12}/cm^3$ とすることを特徴とする請求項 1 に記載した方法。 20

【請求項 2 6】

前記複数のカーボンナノチューブを、直径 $10\ nm \sim 100\ nm$ まで成長させることを特徴とする請求項 1 に記載した方法。

【請求項 2 7】

前記複数のカーボンナノチューブを、 $0\ 度 \sim 45\ 度$ の角度で成長させることを特徴とする請求項 1 に記載した方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、カーボンナノチューブの形成方法に係り、特に、純化处理によってグラファイト及びカーボン粒子を除去したカーボンナノチューブの形成方法に係る。 30

【背景技術】

【0002】

カーบอนは、ダイヤモンド、グラファイト、フラーレン、及びカーボンナノチューブを含む 4 つの結晶状態を有する。カーボンナノチューブは、数多くの優れた電氣的及び機械的な性質を有するため、ブラウン管 (CRT) 等、最新の電子装置に用いるのが望ましい。

【0003】

元々、カーボンナノチューブは、2 本のグラファイト・ロッド間における電気アーク放電を利用して作られていた。しかし、このようなカーボンナノチューブの形成方法は効率が悪く、複雑な後処理又は純化处理を必要とする。 40

【0004】

また、この参照により開示に含まれる米国特許第 6,331,209 B1 号等において説明されているように、カーボンナノチューブは、プラズマ化学蒸着 (デポジション) により基板上で成長させることができる。すなわち、従来のナノチューブ形成方法として本明細書で参照する上記方法によれば、プラズマ化学蒸着 (デポジション) 方法によりカーボンナノチューブを高プラズマ密度で基板上に成長させる。この従来のカーボンナノチューブ形成方法は、カーボンナノチューブ層をプラズマ・デポジションにより所定の厚さになるまで基板上で成長させる工程と、プラズマエッチングにより前記カーボンナノチューブ層を純化する工程と、前記カーボンナノチューブ層の成長及び純化を繰り返す工程とか 50

ら成る。純化工程のために、例えばハロゲン含有ガス、カーボン四フッ化炭素ガス、フッ素又は酸素含有ガスを供給ガスとして用いる。

【0005】

なお、従来のカーボンナノチューブの成長方法によれば、各ナノチューブ成長工程後及びナノチューブ純化工程前に、処理室内のプラズマを遮断し、処理室をパージして真空にする必要がある。その後、純化ガスの圧力を安定化するとともに、プラズマを再び印加しなければならない。カーボンナノチューブが成長した後及びカーボンナノチューブを純化する前に上記複数の工程を完了させなくてはならないため、従来のカーボンナノチューブ形成方法は非常にコストが高く、処理時間が長時間にわたっていた。

したがって、より少ない処理工程によりカーボンナノチューブを形成する技術が望まれている。 10

【発明の開示】

【0006】

本発明は、上記従来のカーボンナノチューブに関する上記及びその他の問題のうち少なくとも1つを実質的に解決する方法及び装置に係る。本発明の実施例にしたがい、カーボンナノチューブの形成方法を提供する。

【0007】

本発明の概念によれば、複数のカーボンナノチューブを基板上に形成する。該カーボンナノチューブは、まず、プラズマ化学デポジションにより基板上で成長させられ、次に、成長したカーボンナノチューブを純化することにより純化される。この成長工程及び純化工程は、プラズマを遮断せずに行う。基板は、ガラス、セラミック、ウエハ、結晶、又は金属合金により構成することができる。本発明の他の実施例では、プラズマによってグラファイトを除去することによりカーボンナノチューブを純化し、カーボンナノチューブが十分な密度で容易に成長できるようにするカーボンナノチューブ形成方法が提供される。 20

【0008】

好ましくは、基板の表面に触媒材料を塗布する。加えて、基板と触媒層の間にバッファ層を設けてもよい。成長工程において、プラズマ化学デポジションの供給ガスとして炭化水素ガスを用いてもよく、純化を促進させるための添加ガスとして水素含有炭素ガスを用いてもよい。一方、純化工程において、カーボンナノチューブの成長に用いる添加ガスと同様な水素含有ガスを、プラズマエッチング工程の供給ガスとして連続的に用いることができる。プラズマ化学デポジションの供給ガスに添加される添加ガスとして、純化処理のプラズマ源ガスを用いてもよい。 30

【0009】

プラズマ化学デポジション及び純化のために用いるプラズマの密度は、 $10^{10} \text{ cm}^{-3} \sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ とすることができる。本発明の一実施例において、プラズマ化学デポジションを行うために用いるプラズマ源としては、マイクロ波プラズマ源、誘導結合プラズマ源、又は容量結合プラズマ源を用いることができる。

【0010】

本発明に関する他の側面は以下に説明されるとともに、詳細な説明から自明であり、または本発明の実施により学習することができる。本発明の側面は、添付の請求項に特に示された要素及び組み合わせによって実現することができる。 40

上述の説明及び以下の説明は単に例示的及び説明的なものに過ぎず、請求項に示された発明を限定するものではない。

本明細書に添付され、その一部を構成する添付図面は、本発明の実施例を示し、詳細な説明と合わせて本発明の原則を説明するものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、添付図面を参照しながら本発明を詳細に説明するが、同一の機能要素は同一の符号で示す。上記添付図面は、本発明の原則に基づく具体的な実施例を示すものである。当業者が本発明を実施できるよう、実施例について詳細にわたり十分に説明する。なお、他 50

の実施例を用いることもでき、本発明の範囲及び精神を逸脱しない範囲で構造上の変更が可能である。したがって、以下の詳細な説明は狭義に解釈されるものではない。

#### 【0012】

本発明の概念によれば、プラズマ化学デポジション（蒸着）処理によってカーボンナノチューブを基板上に形成する。該基板の材料は、導電性や剛性等、所望の機械的及び電気的性質に応じて選択することができる。本発明の一実施例では、ガラス、水晶、セラミック板等の導電性材料によって基板を形成する。他の実施例では、基板を合金によって形成することができる。当業者であれば、基板材料の選択が本発明の概念にとって重要でないことが理解できるであろう。

#### 【0013】

図1は、本発明の概念に基づくカーボンナノチューブ形成方法に用いる基板の一実施例100を示す断面図である。基板上で容易にカーボンナノチューブを形成できるようにするため、図1に示すように、基板100の上面に触媒金属層103を所定の厚さに塗布することができる。例えば、触媒層103は、ニッケル、コバルト、及び鉄を含む遷移族金属のうち1の金属により構成することができるが、これに限定されない。所定の厚さを有する触媒層を基板に塗布する様々な方法が当業者に知られている。広く用いられている方法として、スパッタ蒸着処理がある。触媒層103の厚さは1nm～100nmの範囲内で変更することができる。

#### 【0014】

本発明の他の実施例において、基板と触媒層103との間に、バッファ層102を追加して配置することが可能である。バッファ層102は、触媒層103と基板101との間の拡散を防止する。本発明の一実施例では、バッファ層103を金属によって形成することができる。一実施例では、バッファ層102をモリブデンによって形成することができる。他の実施例では、バッファ層102をチタン、タングステン・チタン、又は窒化チタンによって形成することができる。他の実施例では、バッファ層102の材料として、チタン、タングステン・チタン、又は窒化チタンの合金を用いることができる。上記触媒層103および追加バッファ層102を有する基板はプラズマ処理室内に載置され、カーボンナノチューブを成長させる。

#### 【0015】

図2は、本発明に係るカーボンナノチューブ形成方法の成長段階における基板の一実施例200を示す断面図である。図2において、符号202は、プラズマ源によって作られるデポジション・プラズマを示し、符号201は、新たに成長したカーボンナノチューブ層を示す。形成方法を容易にするため、プラズマ処理室内の基板100及び雰囲気ガスを400度C～600度Cの温度に加熱する。本発明の一実施例では、カーボンナノチューブを成長させるプラズマ密度を $10^{10} / \text{cm}^2 \sim 10^{12} / \text{cm}^2$ とする。本発明の一実施例では、高密度のプラズマを発生することが可能な誘導結合プラズマ又はマイクロ波プラズマ室を用いてカーボンナノチューブを成長させる。水素含有ガスが添加された炭化水素含有ガスをプラズマ・デポジション202に用いる供給ガスとすることができる。プラズマ処理室内に該水素含有ガスが添加されているため、プラズマ処理室をパージすることなく、成長したカーボンナノチューブ構造を純化处理で純化することができる。本発明の他の

#### 【0016】

本発明の一実施例において、 $\text{CH}_4$ ガス及び $\text{C}_2\text{H}_2$ ガスのうち一方を、カーボンナノチューブの成長に用いるプラズマ源ガスとして用いることができる。カーボンナノチューブの成長過程における基板の温度は400度C～800度Cであり、プラズマガス圧は500mTorr～5,000mTorrである。カーボンナノチューブ層はプラズマ処理室内で所定の厚みになるまで成長する。なお、上記カーボンナノチューブ層の厚さは、成長時間に対して直線関係を有しない。

#### 【0017】

上述したようにカーボンナノチューブを成長させた後、新たに形成されたカーボンナノ

10

20

30

40

50

チューブ構造に対して純化工程を施す。具体的には、純化处理により、成長したカーボンナノチューブの壁部からグラファイトやその他のカーボン粒子を除去し、カーボンナノチューブの物理的寸法又は物理的特性を制御する。図3は、本発明のカーボンナノチューブ形成方法の純化段階における基板の一実施例300を示す断面図である。図3において、符号301は、プラズマ源によって作られた純化プラズマを示す。本発明の一実施例において、一定の基板温度でプラズマ301により純化处理を行う。純化处理では、付加的な水素含有ガスをプラズマ源ガスとして用いる。

#### 【0018】

一実施例では、 $H_2$ 、 $NH_3$ 、又は $H_2$ 及び $NH_3$ の混合ガスを、付加的な水素含有ガスとして用いることができる。純化プラズマの供給ガスが、化学プラズマデポジションの供給ガスに添加されるため、成長したカーボンナノチューブは、プラズマ処理室内の連続プラズマと反応することにより純化される。これにより、プラズマ処理室をバージして真空にする必要がなくなるとともに、純化ガスにより圧力を安定化する必要もなくなる。純化处理後、純化プラズマによって、カーボンナノチューブの成長工程と純化工程を繰り返しても良い。図4は、成長し純化された本発明に係るカーボンナノチューブ層201を有する基板の一実施例400を示す断面図である。

#### 【0019】

なお、カーボンナノチューブの成長を容易にするため、触媒層を任意に処理し、ナノサイズ粒子に顆粒化してもよい。この工程は、カーボンナノチューブを成長させる前に行う。顆粒化段階では、触媒層をナノ粒子にパターン化するためのプラズマガスに基板をさらす。この段階では、触媒層が複数の円形粒子に顆粒化され、バッファ層上に不規則に拡散される。円形のナノ粒子により、各触媒粒子上のカーボンナノチューブの密度が高くなる。

#### 【0020】

本発明の一実施例において、触媒粒子の顆粒サイズを $1\text{ nm} \sim 200\text{ nm}$ とすることができる。一実施例では、顆粒密度を $10^8 / \text{cm}^2 \sim 10^{11} / \text{cm}^2$ とすることができる。本発明の一実施例において、顆粒化段階では、触媒層の反応面が、円形の触媒粒子により三次元面に拡大される。触媒粒子の三次元面により、カーボンナノチューブの成長が促進される。また、触媒粒子の三次元面により、炭素ラジカルまたはプラズマの触媒層への拡散が促進される。これにより、カーボンナノチューブの形成温度を低下させることができる。その後、基板をプラズマ処理質内に載置し、およそ $400^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ の温度に加熱する。

#### 【0021】

本発明の一実施例において、負電圧バイアスを基板に印加することによりカーボンナノチューブの垂直成長を向上させる。本発明の一実施例において、カーボンナノチューブの垂直成長中に、負電圧バイアスを基板に印加する。カーボンナノチューブの成長後、触媒層の顆粒状粒子をカーボンナノチューブの底部及び上部に位置させることができる。

#### 【0022】

ここで説明した方法及び技術は、特定の装置に固有のものではなく、構成要素を適当に組み合わせたものによって実施することができる。更に、ここで説明した技術に基づいて各種汎用装置を使用することができる。また、ここで説明した処理工程を実行するように専用装置を構築することが効果的である。

#### 【0023】

本発明は、特定の実施例に関連して説明したが限定的なものではなく、あらゆる点で例示を目的としたものに過ぎない。当業者ならば、ハードウェア、ソフトウェア、及びファームウェアを様々に組み合わせたものが本発明の実施に適していることが理解できるであろう。

#### 【0024】

更に、ここで説明した本発明の詳細及び実施例を考慮すれば、本発明の他の実施例が当業者には自明である。上述した詳細及び実施例は例示的なものに過ぎず、本発明の正確な

10

20

30

40

50

範囲及び精神は下記の請求項によって示されている。

【図面の簡単な説明】

【0025】

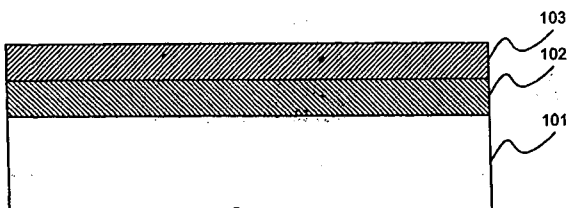
【図1】本発明に係るカーボンナノチューブ形成方法に用いる基板の一実施例を示す断面図である。

【図2】本発明のカーボンナノチューブ形成方法の成長段階における基板の一実施例を示す断面図である。

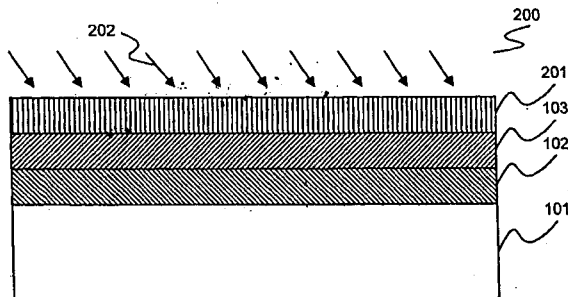
【図3】本発明のカーボンナノチューブ形成方法の純化段階における基板の一実施例を示す断面図である。

【図4】本発明のカーボンナノチューブ形成方法によってカーボンナノチューブ層が形成された基板の一実施例を示す断面図である。

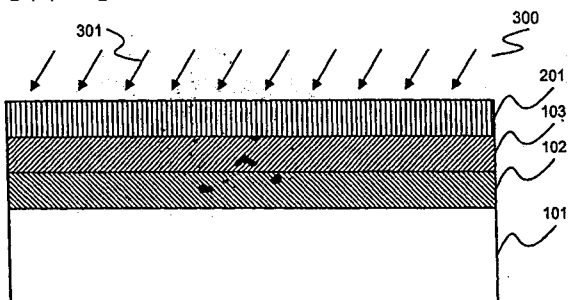
【図1】



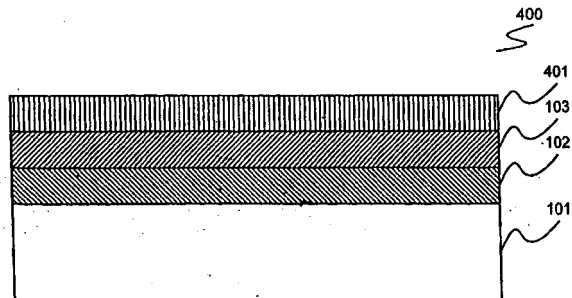
【図2】



【図3】



【図4】



## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US03/37352

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

IPC(7) : C30B 23/00; 25/00; 28/12, 14; 29/00; 29/04

US CL : 117/929; 921; 92; 93; 102; 103; 108

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

U.S. : 117/929; 921; 92; 93; 102; 103; 108

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
NONEElectronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
USPGPUB; USPAT; JPO; EPO; DERWENT; etch; plasma; nanotubes; carbon**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6,331,209 B1 (JANG et al.) 18 December 2001, see entire document and Examples.	1, 7-8, 11-15, 21
---		-----
Y		2-6, 9-10, 16-20, 22-27
Y	US 2002/0160111 A1 (SUN et al.) 31 October 2002, see entire document.	2-6, 9-10, 16-20, 22-27

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 May 2004 (28.05.2004)

Date of mailing of the international search report

18 JUN 2004

Name and mailing address of the ISA/US

Mail Stop PCT, Attn: ISA/US  
Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, Virginia 22313-1450

Facsimile No. (703) 305-3230

Authorized officer

MARIAN KNODE

Telephone No. 571 272-1700

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 バエ, クレイグ

アメリカ合衆国 カリフォルニア 9 5 1 3 8, サンノゼ, ロドリング ドライブ 6 9 3 7

Fターム(参考) 4G146 AA11 AC03A AC03B AD29 BA12 BA48 BB23 BC09 BC25 BC26  
BC28 BC33A BC33B BC43