

(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2008-530724

(P2008-530724A)

(43) 公表日 平成20年8月7日 (2008. 8. 7)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 J 9/02 (2006. 01)	H 0 1 J 9/02 B	4 G 0 7 7
C 2 3 C 16/26 (2006. 01)	C 2 3 C 16/26	4 G 1 4 6
C 0 1 B 31/02 (2006. 01)	C 0 1 B 31/02 1 O 1 F	4 K 0 3 0
C 2 3 C 16/44 (2006. 01)	C 2 3 C 16/44 A	5 C 1 2 7
C 3 0 B 29/62 (2006. 01)	C 3 0 B 29/62 S	
審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 16 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2007-549732 (P2007-549732)
 (86) (22) 出願日 平成18年1月13日 (2006. 1. 13)
 (85) 翻訳文提出日 平成19年6月28日 (2007. 6. 28)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2006/001456
 (87) 国際公開番号 W02006/091291
 (87) 国際公開日 平成18年8月31日 (2006. 8. 31)
 (31) 優先権主張番号 11/064, 653
 (32) 優先日 平成17年2月23日 (2005. 2. 23)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

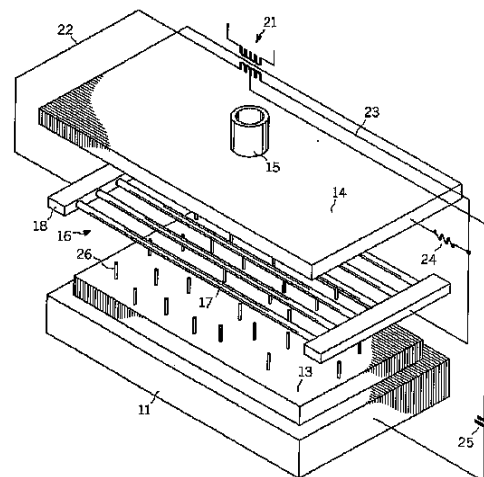
(71) 出願人 390009597
 モトローラ・インコーポレイテッド
 MOTOROLA INCORPORATED
 アメリカ合衆国イリノイ州シャンバーグ、
 イースト・アルゴンクイン・ロード1303
 (74) 代理人 100116322
 弁理士 桑垣 衛
 (72) 発明者 コル、バーナード エフ.
 アメリカ合衆国 85268 アリゾナ州
 ファウンテン ヒルズ エヌ. ボールダ
 ー ドライブ 15643

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブ成長のための装置及びプロセス

(57) 【要約】

基板 (13) 上に高アスペクト比のエミッタ (26) を成長させるための装置を提供する。この装置は、チャンバを画定するハウジング (10) を備え、高アスペクト比のエミッタ (26) をその上に成長させるための表面を有する基板を保持するために、ハウジングに取り付けられ、かつ、チャンバ内に配置された基板ホルダ (12) を備える。加熱エレメント (17) は、基板近くに配置され、炭素、伝導性サーメット、及び伝導性セラミックスからなる群から選択された1つ以上の材料である。ハウジングは、高アスペクト比のエミッタ (26) を形成するために、ガスをチャンバ内へ受け入れるためのチャンバ内への開口部 (15) を画定する。



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

基板上に高アスペクト比のエミッタを成長させるための装置であって、
チャンバを画定するハウジングと、
高アスペクト比のエミッタをその上に成長させるための表面を有する基板を保持するために、ハウジングに取付けられ、かつ、チャンバ内に配置された基板ホルダと、
チャンバ内、かつ、基板近くに配置され、炭素、伝導性サーメット、及び伝導性セラミックスからなる群から選択された 1 つ以上の材料である加熱エレメントと、
ハウジングは、高アスペクト比のエミッタを形成するために、ガスをチャンバ内へ受け入れるためのチャンバ内への開口部を画定することと、からなる装置。

10

【請求項 2】

加熱エレメントと基板との間に配置された電氣的に帯電したグリッドを含む請求項 1 に記載の装置。

【請求項 3】

基板の上にガスを均一に分配するために開口部に接続されたガス分配部と、加熱エレメントはガス分配部内に配置されていることと、を含む請求項 1 に記載の装置。

【請求項 4】

加熱エレメントは基板の上にガスを均一に分配するために開口部に接続された複数の中空ロッドを備える請求項 1 に記載の装置。

20

【請求項 5】

加熱エレメントは第 1 の方向に配置された第 1 の複数のフィラメント及び第 2 の方向に配置された第 2 の複数のフィラメントを有するメッシュを備える請求項 1 に記載の装置。

【請求項 6】

加熱エレメントは炭化物が加熱エレメント上に生成するのを防止する材料を含む請求項 1 に記載の装置。

【請求項 7】

加熱エレメントに対して基板を正にバイアスするための第 1 の回路を含む請求項 1 に記載の装置。

【請求項 8】

加熱エレメントはグラファイトからなる請求項 1 に記載の装置。

30

【請求項 9】

加熱エレメントは炭化ケイ素からなる請求項 1 に記載の装置。

【請求項 10】

加熱エレメントは複数のフィラメントを備える請求項 1 に記載の装置。

【請求項 11】

基板の上にガスを均一に分配するために開口部に接続されたガス分配部を含む請求項 1 に記載の装置。

【請求項 12】

加熱エレメント及びガス分配部に対して基板を正にバイアスするための第 2 の回路を含む請求項 11 に記載の装置。

40

【請求項 13】

加熱エレメントは加熱エレメントの炭化を防止する材料を含む請求項 1 に記載の装置。

【請求項 14】

加熱エレメントは飽和熱イオン電子放出電流を発生する材料を含む請求項 13 に記載の装置。

【請求項 15】

基板上に高アスペクト比のエミッタを成長させるための装置であって、
ガスを受け入れるための開口部を有するチャンバを画定するハウジングと、
高アスペクト比のエミッタをその上に成長させるための表面を有する基板を保持するために、ハウジングに取付けられ、かつ、チャンバ内に配置された基板ホルダと、

50

基板に放射加熱を提供するためにチャンバ内、かつ、基板近くに配置されるとともに、制御されたガスの電気 - 熱解離を提供するためにバイアスされる加熱エレメントと、からなる装置。

【請求項 16】

加熱エレメントはガスの存在によって物理性質又は化学的性質を変化させない材料を含む請求項 15 に記載の装置。

【請求項 17】

加熱エレメントは、炭素、伝導性サーメット、及び伝導性セラミックスからなる群から選択された 1 つ以上の材料である請求項 15 に記載の装置。

【請求項 18】

加熱エレメントと基板との間に配置された電氣的に帯電したグリッドを含む請求項 15 に記載の装置。

【請求項 19】

基板の上にガスを均一に分配するために開口部に接続されたガス分配部と、加熱エレメントはガス分配部内に配置されていることと、を含む請求項 15 に記載の装置。

【請求項 20】

加熱エレメントは基板の上にガスを均一に分配するために開口部に接続された複数の中空ロッドを備える請求項 15 に記載の装置。

【請求項 21】

加熱エレメントは第 1 の方向に配置された第 1 の複数のフィラメント及び第 2 の方向に配置された第 2 の複数のフィラメントを有するメッシュを備える請求項 15 に記載の装置。

【請求項 22】

加熱エレメントは炭化物が加熱エレメント上に生成するのを防止する材料を含む請求項 15 に記載の装置。

【請求項 23】

加熱エレメントは加熱エレメントの炭化を防止する材料を含む請求項 15 に記載の装置。

【請求項 24】

加熱エレメントは飽和熱イオン電子放出電流を発生する材料を含む請求項 15 に記載の装置。

【請求項 25】

加熱エレメントに対して基板を正にバイアスするための第 1 の回路を含む請求項 15 に記載の装置。

【請求項 26】

加熱エレメント及びガス分配部に対して基板を正にバイアスするための第 2 の回路を含む請求項 25 に記載の装置。

【請求項 27】

表面を有する基板を提供する基板提供工程と、
炭素、伝導性サーメット、及び伝導性セラミックスからなる群から選択された 1 つ以上の材料である加熱エレメントから表面に対し放射熱を供給する熱供給工程と、
表面上に高アスペクト比のエミッタを成長させるエミッタ成長工程と、からなる方法。

【請求項 28】

エミッタ成長工程はガス分配部を介して基板の上にガスを均一に分配する工程を含む請求項 27 に記載の方法。

【請求項 29】

ガス分配部に対して基板を正にバイアスする工程を含む請求項 27 に記載の方法。

【請求項 30】

加熱エレメントを通じて、基板の上に均一にガスを分配する工程を含む請求項 27 に記載の装置。

10

20

30

40

50

【請求項 3 1】

熱供給工程は飽和熱イオン電子放出電流を発生させる工程を含む請求項 2 7 に記載の装置。

【請求項 3 2】

加熱エレメントに対して基板を正にバイアスする工程を含む請求項 2 7 に記載の方法。

【請求項 3 3】

加熱エレメント及びガス分配部に対して基板を正にバイアスするための第 2 の回路を含む請求項 2 7 に記載の方法。

【請求項 3 4】

エミッタ成長工程はカーボンナノチューブを成長させる工程を含む請求項 2 7 に記載の方法。

10

【請求項 3 5】

表面を有する基板を提供する基板提供工程と、

加熱エレメントから表面に対し放射熱を供給する熱供給工程と、

制御されたガスの電気 - 熱解離を提供するために加熱エレメントをバイアスするバイアス工程と、

表面上に高アスペクト比のエミッタを成長させるエミッタ成長工程と、からなる方法。

【請求項 3 6】

ガス分配部に対して基板を正にバイアスする工程を含む請求項 3 5 に記載の方法。

【請求項 3 7】

加熱エレメントを通じて、基板の上に均一にガスを分配する工程を含む請求項 3 5 に記載の装置。

20

【請求項 3 8】

熱供給工程は飽和熱イオン電子放出電流を発生させる工程を含む請求項 3 5 に記載の装置。

【請求項 3 9】

加熱エレメントに対して基板を正にバイアスする工程を含む請求項 3 5 に記載の方法。

【請求項 4 0】

エミッタ成長工程はカーボンナノチューブを成長させる工程を含む請求項 3 5 に記載の方法。

30

【請求項 4 1】

基板上に高アスペクト比のエミッタを成長させるための装置であって、

チャンバを画定するハウジングと、

高アスペクト比のエミッタをその上に成長させるための表面を有する基板を保持するために、ハウジングに取付けられ、かつ、チャンバ内に配置された基板ホルダと、

チャンバ内、かつ、基板近くに配置され、4000 未満の温度によって変化しない特性を有する材料を含む加熱エレメントと、

ハウジングは、高アスペクト比のエミッタを形成するために、ガスをチャンバ内へ受け入れるためのチャンバ内への開口部を画定することと、からなる装置。

40

【請求項 4 2】

加熱エレメントはガスに不活性な特性を有する材料を含む請求項 4 1 に記載の装置。

【請求項 4 3】

加熱エレメントは炭化物が加熱エレメント上に生成するのを防止する材料を含む請求項 4 1 に記載の装置。

【請求項 4 4】

加熱エレメントはグラファイトからなる請求項 4 1 に記載の装置。

【請求項 4 5】

加熱エレメントは加熱エレメントの炭化を防止する材料を含む請求項 4 1 に記載の装置。

【請求項 4 6】

50

加熱エレメントは飽和熱イオン電子放出電流を発生する材料を含む請求項 4 5 に記載の装置。

【請求項 4 7】

表面を有する基板を提供する基板提供工程と、
加熱エレメントに対して基板を正にバイアスするバイアス工程と、
加熱エレメントから表面に対し放射熱を供給する熱供給工程と、
表面上に高アスペクト比のエミッタを成長させるエミッタ成長工程と、からなる方法。

【請求項 4 8】

加熱エレメントから基板への電子流を制御する工程と、
加熱エレメントから放出される熱放射から、基板を遮蔽する工程と、
ガス反応効率を増大させる工程と、を含む請求項 4 7 に記載の方法。

10

【請求項 4 9】

熱供給工程は飽和熱イオン電子放出電流を発生させる工程を含む請求項 2 7 に記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は高アスペクトエミッタの選択的製造のための装置及びプロセスに関する。より詳細には、本発明は大きな表面積を通じてカーボンナノチューブを製造するための装置及びプロセスに関する。

20

【背景技術】

【0002】

炭素は最も重要な既知の元素のうちの 1 つであり、酸素、水素、窒素などと結合することが可能である。炭素は、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 つの既知の独特な結晶構造を有する。詳細には、カーボンナノチューブとは、単一の壁又は複数の壁を有するように成長させられる、それぞれ一般に単層ナノチューブ (S W N T) 又は多層ナノチューブ (M W N T) と呼ばれる螺旋状の筒状構造である。これらの種類の構造は、複数の六角形から形成されたシートを巻くことによって得られる。このシートは、シートの各炭素原子を隣接する 3 つの炭素原子と結合させ、螺旋状の筒を形成することによって形成される。典型的には、カーボンナノチューブの直径は、数分の 1 ナノメートル～数百ナノメートルの大きさである。

30

【0003】

カーボンナノチューブの製造用の既存の方法は、アーク放電及びレーザアブレーション手法を含む。残念なことに、通常、これらの方法は構造のもつれたナノチューブを含むバルク材料を生成する。最近、非特許文献 1 及び 2 によって、F e / M o 又は F e ナノ粒子を触媒として用いる、熱的な化学蒸着 (C V D) 法によって実施された高品質の個体単層カーボンナノチューブ (S W N T) の形成が報告された。C V D プロセスによって個体の S W N T の選択的な成長が可能となり、S W N T ベースのデバイスを製造するためのプロセスが単純化された。所望の製造プロセスの選択には、カーボンナノチューブの純度、成長の一様性、及び構造制御が考慮される。アーク放電及びレーザ手法では、C V D プロセスによって得ることのできる高純度及び限定的な欠陥は提供されない。アーク放電及びレーザアブレーションの手法は直接的な成長方法ではなく、成長したカーボンナノチューブの精製、配置、及び後処理を必要とする。従来のプラズマ強化型 C V D (P E C V D) 法とは対照的に、既知のホットフィラメント化学蒸着 (H F - C V D) 手法では、カーボンナノチューブ構造へ損傷を与えずに高品質なカーボンナノチューブを調製することが可能となる。プラズマ生成が不要であるため、通常、H F - C V D 系装置は設計が単純で、低コストである。熱的な C V D と比較して、H F - C V D はガラス基板の変形点 (通常、4 8 0 ~ 6 2 0) に対して適切な比較的低い温度にて、大面積の基板を通じて、高いカーボンナノチューブ成長速度、高いガス利用効率、及び良好なプロセス安定化を示す。

40

【0004】

50

ホットフィラメントアレイはHF - CVD装置の熱活性化源である。その主な機能はプロセスガスを加熱して、炭化水素前駆体を反応性化学種へと解離させ、分子水素を活性な原子水素へとフラグメント化することである。次いで、これらの活性種は加熱された基板（通常、ガラス板）に拡散し、そこで触媒的なカーボンナノチューブ成長が発生する。従来技術のHF - CVD系では、炭化水素ガスの存在によって、薄い金属フィラメントの加熱された表面は炭化物に変換される、即ち、炭素と化合する。炭化物の生成はフィラメントの脆性、また結果的にフィラメントの寿命の問題を助長することが知られている。さらに、フィラメントの脆性の結果は、プロセスガス混合物中に存在する水素によって強められる。一般に、従来のHF - CVDプロセスにおいて用いられるホットフィラメントの直径は小さく（即ち、数100マイクロメートル～約1ミリメートルの大きさであり）、フィラメントが水平方向に伸ばされているように、フィラメントはその末端部で剛直なグリッド枠によって物理的に支持される。フィラメントの抵抗加熱中、熱的な再結晶化のため、これらの小径のフィラメントは線方向に膨張する傾向がある。結果として、薄いホットフィラメントは、重力のため、基板の方へ物理的に弛む傾向があり、これによって、平坦な基板表面を通じて、変形したフィラメントと、不均一なフィラメントグリッド間隙とを生成する。このフィラメントの弛みによって基板からフィラメントまでの距離が乱れるため、ホットフィラメントグリッドの不規則な形状は、大きな基板面積を通じて、局所的な温度差、また結果的に成長の非一様性を助長する。

10

【0005】

ディスプレイ画面上に画像又は文字を生成するためにアノード板にてカーボンナノチューブなどの電子エミッタから電子ビームを発生する電界放出デバイスは、当該技術分野において周知である。電子エミッタとしてのカーボンナノチューブの使用によって、電界放出ディスプレイのコストを含む真空デバイスのコストは減少している。カーボンナノチューブベースの電子エミッタと比較して一般に製造コストのより高い他の電子エミッタ（例えば、スピントチップ）をカーボンナノチューブで置き換えることによって、電界放出ディスプレイのコストの減少が得られている。各々の電子ビームは、ディスプレイ画面上のピクセルと呼ばれる、アノード板上のスポットで受け取られる。ディスプレイ画面は小さい場合もあり、コンピュータ、大画面テレビ、又はより大きな装置のためになど、非常に大きい場合もある。しかしながら、非常に大きなディスプレイを通じてカーボンナノチューブ電界エミッタを組み込むには、克服が困難であることが分かっている多くの製造及びプロセス品質の問題に対処する必要がある。これらの問題には、プロセス温度におけるフィラメント抵抗率のドリフトによる、基板の不均一加熱、カーボンナノチューブ成長中のガラス基板の限定された温度範囲、熱的なガス解離の制御不良、カーボンナノチューブの汚染、及び一貫しないプロセス信頼性が含まれる。

20

30

【0006】

上述のように、カーボンナノチューブディスプレイ装置の既知の製造方法は高温を必要とする。通常、これらの方法には、ナノチューブ成長領域の上に位置する複数の抵抗加熱される金属フィラメントを含むアレイからなる、基板ヒータ及びガス解離源が必要である。しかしながら、より大きなディスプレイパネルを通じるカーボンナノチューブのHF - CVDでは、重力のために金属ヒータフィラメントが基板に向かって曲がる、即ち、弛むため、一様なカーボンナノチューブ成長に必要である均等な熱分配が得られていない。これによって、金属ヒータフィラメントが弛んだ、より熱い局所領域が生じる。また、抵抗加熱される金属フィラメントは、プロセスガスの熱解離も提供する。しかしながら、抵抗ドリフトによる金属フィラメントの電気的性質の変動は、ガス解離、ラジカル化学種における変動を導き、結果的にカーボンナノチューブ成長プロセスの非一様性及び非再現性を導く。

40

【非特許文献1】J. Kong, A. M. Cassell, H. Dai, Chem. Phys. Lett., 1988年、第292巻、p. 567

【非特許文献2】J. Hafner, M. Bronikowski, B. Azamian, P. Nikoleav, D. Colbert, K. Smith, R. Smalley,

50

Chem. Phys. Lett., 1998年、第296巻、p. 195

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

したがって、大規模なカーボンナノチューブディスプレイ装置を製造するための装置を提供することが所望される。

【課題を解決するための手段】

【0008】

基板上に高アスペクト比のエミッタを成長させるための装置を提供する。この装置は、チャンバを画定するハウジングと、高アスペクト比のエミッタをその上に成長させるための表面を有する基板を保持するために、ハウジングに取付けられ、かつ、チャンバ内に配置された基板ホルダと、を備える。加熱エレメントは、基板近くに配置され、炭素、伝導性サーメット、及び伝導性セラミックスからなる群から選択された1つ以上の材料である。ハウジングは、高アスペクト比のエミッタを形成するために、ガスをチャンバ内へ受け入れるためのチャンバ内への開口部を画定する。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下で詳細にホットフィラメント化学蒸着装置について記載する。このホットフィラメント化学蒸着装置は、高融解温度、非金属の電気伝導性、化学的・熱的な不活性、及びカーボンナノチューブ成長に用いられるプロセスガス（例えば、水素・炭化水素混合ガス、又は O_2 、 N_2 、及び NH_3 など他の反応性ガス）に対する安定性を有する、複数の加熱されるフィラメントを備える。

20

【0010】

図1, 2を参照すると、成長チャンバの単純化された概略図には、ハウジング10に取付けられた基板ホルダ11が含まれる。成長チャンバ20は、基板上に高アスペクト比のエミッタ26、例えば、カーボンナノチューブを成長させるために用いられ得る。一般に、基板ヒータ12は、成長中に基板ホルダ11上に配置される基板13を加熱するために、基板ホルダ11の下に配置される。基板ヒータ12は大抵の用途（集積回路の製造など）では典型的であるが、基板ヒータ12が不要であり、水冷される基板ホルダと置き換えられ得る用途が想定される（例えば、高分子又はプラスチックなど150 未満の低融点基板上でのカーボンナノチューブの成長）。随意のガスシャワーヘッド14はガス入口15を介して反応性フィードガスを受け入れ、基板13の上にガスを均一に分配するためにホットフィラメントアレイ17の上に配置される。チャンバ20へ伝達されるガスが充分に加圧される場合、シャワーヘッド14は必要ではないことがある。大きなガラスディスプレイ用の基板は、その基板を基板ヒータ12の上に配置することによって加熱される。通常、基板ヒータ12は基板ホルダ11に埋め込まれ、基板ホルダ11から電氣的に絶縁された電気抵抗線を備える。この電気抵抗線は基板ホルダ11へ放射熱及び伝導熱を供給する（グラファイト材料は、基板ヒータが反応性ガスプロセスによる基板ヒータエレメントの反応性相互作用を最小限にする好適な実施形態使用である）。基板ホルダ11の熱質量は大きいので（基板13と比較して）、その温度は非常に遅く変化する。これによって、大面積基板のより良好な温度制御及び一様性が可能となる。基板13（例えば、ガラス板）は基板ホルダ12上に配置され、放射、伝導、対流又はそれらのうちの1つ以上によって加熱される。ホットフィラメントによる直接加熱と比較して、追加の基板ヒータの使用による加熱の重要な利点のうちの1つは、ガラス板の狭いガラス温度一様性が得られるとともに、水冷式HF-CVD反応器壁が室温に保持されることである。基板ヒータ12は、基板ヒータ12に対し密に接触しているガラス基板を用いて基板13温度を調整するために、より良好な制御を可能とし、2つのエレメントの温度は常に十分に近い。これによって、基板ホルダに埋め込まれた熱電対（図示せず）を用いてガラス板の平均温度を監視するための、実用的な手法が提供される。

30

40

【0011】

50

ナノチューブ 26 の成長において、通常、ナノチューブ 26 を成長させることに先立って、基板 13 上に触媒（図示せず）が堆積される。触媒はニッケルを含んでもよく、或いは当該産業において既知の遷移金属からなる他の触媒を含んでもよい。最後に、CNT 成長プロセスの終わりにガラス板を冷却するために、ガラス板を基板ヒータから除去し、温度の低下を早めるために別のロードロックチャンバ（図示せず）に移送することが可能である。

【0012】

本発明の好適な実施形態では（また図 3 を参照すると）、加熱エレメント 16 は基板 13 の上に平行に配置された複数の等距離のフィラメント 17 を備えるガス解離源である。加熱エレメント 16 は、導体材料（即ち、金属、グラファイト、伝導性セラミック）からなり、かつ、互いから電氣的に絶縁された、2 つの平行な支持物 18 の間に接続されている。各支持物 18 は、フィラメント 17 を抵抗加熱するために電流を供給する DC 電圧源又は低周波 AC 電圧源 21 に接続される。フィラメント 17 が加熱されるとき、基板 13 の温度は一定の温度まで上昇を開始する。基板 13 の達したこの上限温度は、フィラメント 17 及び基板ヒータ 12 からの熱移動、及び基板 13 と基板ホルダ 11 との間の熱伝導の両方の結果である。したがって、基板温度の制御性を改良するには、フィラメント 17 からの熱移動の減少と、熱伝導の増大との両方が必要である。基板温度の制御性を改良するための解決策は、フィラメントアレイ 17（図 3）の代わりに炭素メッシュ形状のアレイ 41（図 4）を用いることである。このメッシュ形状のアレイは、フィラメントからの熱移動の量の減少を可能とし、また基板温度と基板ホルダ 11 の温度との間の温度の差を減少させることを可能とする。基板ホルダ 11 と加熱エレメント 16 との間にバイアスを与えられる。大きな基板領域上の一様なカーボンナノチューブ 26 の成長には、平行なフィラメントアレイ 17 が好適な実施形態である。所与の基板 13 の領域及び最適化された基板 - フィラメント距離について、効率的に設計するときには、フィラメント径、最低のフィラメント長さ、平行なフィラメントの数、及びそれらのフィラメント間の間隔が考慮される。

【0013】

加熱エレメント 16 は、炭素（グラファイトを含む）、伝導性サーメット、及び伝導性セラミックス（例えば、炭化物、窒化物、又はその両方を形成する B、Si、Ta、Hf、Zr）のうちの 1 つ以上からなる、電氣的に伝導性の高融解温度材料を含む。好適な実施形態では、フィラメント 17 は直径 0.25 mm ~ 0.5 mm 又はそれ以上の直線上グラファイト線からなり、DC 又は低周波 AC 電流によって加熱される。フィラメント 17 は基板 13 の面に対し平行な、平行な直線的なフィラメント 17 のアレイを形成するように構成される。それらのフィラメントは電氣的に並列に接続され、各々数 cm ~ 50 cm 超へ変化する長さを有し、基板 13 に十分に接近して配置される必要がある。ここで、各々の放射パターン 61 は重なり合い、基板 13 に対し熱の一様な分布を提供する。所与のフィラメント径について、フィラメント 17 の数及びフィラメント 17 間の距離 D は、フィラメント 17 と基板 13 との間の最適距離 H に対して決定される（図 4 を参照）。一般に、カーボンナノチューブ 26 の成長、一様な基板温度の保証とは別の一様性を得るには、フィラメントアレイ 17 はフィラメント 17 間の距離がフィラメント 17 と基板 13 との間の距離の半分未満であるように設計される。

【0014】

再び図 1 を参照すると、放射熱を発生するために、DC 又は低周波 AC 電流源 21 は、コネクタ 22, 23 を通じて支持物 18 へ、またしたがって加熱エレメント 16 へ電流を供給する。抵抗器 24 は、ガス分配部 14 をバイアスするために、ガス分配部 14 とコネクタ 23 との間に接続されるので、加熱エレメント 16 からの電子はガス分配部 14 から離れる方へ向けられる。DC 電圧源 25 は、基板 13 に向かう加熱エレメント 16 からの電子を引きつけるために、好適には示すように中央点にて、基板ホルダ 11 と低周波 AC 電流源 21 との間に接続される。

【0015】

10

20

30

40

50

図 5 を参照すると、グラファイト加熱エレメント 16 の第 2 の実施形態は、支持物 18 間に配置されたメッシュ 41 を含む。また、加熱エレメント 16 の第 3 の実施形態は、図 6 に示すように、加熱源及びガス分配器 51 の両方として作用する中空ロッドを含む。中空ロッド 51 は、プロセスガスを受け入れるための入力 52 と、矢印 54 によって示されるように基板 13 の上にガスを分配するための複数の開口部 53 とを備える。第 1 の実施形態のように、メッシュ 41 及び中空ロッド 51 は、炭素（グラファイトを含む）、伝導性サーメット、及び伝導性セラミックス（例えば、炭化物、窒化物、又はその両方を形成する B、Si、Ta、Hf、Zr）のうちの 1 つ以上からなる、電気的に伝導性の高融解温度材料を含む。

【0016】

図 7, 8 を参照すると、フィラメント 17 の放射は 2 つの成分として示される。それぞれ、フィラメント 17 から直接放射の成分と、フィラメントからの間接的な反射された放射の別の成分とである。期待されるように、放射電力のうちのほぼ半分は直接放射による。他の半分は、部分的に反射されるか、或いはフィラメント 17 の上に配置されたガス分配器 14 によって吸収される間接放射による。図 8 に表される反射器状のガス分配器 14 の形状の目的は、フィラメントからの放射を可能な限り基板 13 の方へ向かって下方へ反射すること、及び各フィラメントに面するシャワーヘッド 14 の表面による改良された放射の一樣性の分配が幾らか楕円状に形成されることである。フィラメント 17 は、この楕円の形状に対して完全に中心に置かれ、この楕円の表面は非常に平滑であり、好適には、高反射性材料によって覆われている。

【0017】

基板 13 は、加熱エレメント 16 からの放射によって、また水素原子の再結合によって加熱される。既知の CVD プロセスでは、 H_2 中の CH_4 の混合物がチャンバを通じて流れ、ガス前駆体を CH_y ラジカル及び H ラジカルへ解離させるためにホットフィラメント又はプラズマが用いられる。ここで、 $y = 4, 3, 2, 1, 0$ である。好適な実施形態の HF-CVD 法では、 CH_y 及び H は主としてホットフィラメント 17 の表面で生成する。次いで、これらの化学種は拡散及び対流によって基板へ輸送される。触媒に応じて、カーボンナノチューブ 26 の形成は CH_y ラジカルを消費し、それらのラジカルの濃度を触媒粒子の活性化レベルにまで減少させ、結果的に、カーボンナノチューブの成長が減少させられるか、或いは停止される。

【0018】

加熱エレメント 16 の温度の主要な機能のうちの 1 つは、ガスプロセス温度の上限を設定することである。加熱エレメント 16 の温度は、熱イオン電子放出電流を生成するのに十分に大きい。この電流の強度は、基板 13 に印加される正のバイアス電圧によって制御され得る。加熱される加熱エレメント 16 の表面には高密度が存在するので、電子はプロセスガスと相互作用する。 CH_4 との反応は周知である、即ち、 $e^- + CH_4 \rightarrow CH + 3H + 2e^-$ である。加速電圧が存在しない場合にも、電子は、5 eV のエネルギーを有する。したがって、バイアスを印加することによって、図 9 に示すように電子エネルギーを増大又は減少させる。基板 13 のバイアスが存在しない場合、カーボンナノチューブ 26 の成長速度は遅い。したがって、この熱イオン電子放出は、カーボンナノチューブ 26 の成長に必要な前駆体を形成するガス分子のフラグメンテーション反応を強化する。

【0019】

加熱エレメント 16 は、既知の系を超える幾つかの利点を備える。第 1 に、用いられる非金属材料は剛直であり、既知の金属のフィラメントのように弛まない。加熱中、金属フィラメントの膨張は非一様なカーボンナノチューブ 26 の成長の大きな原因である。1500 ~ 3000 超の範囲の動作温度まで加熱されたとき、既知の金属フィラメントは膨張する。フィラメントの弛みは、ガラス基板上のホットスポット（ここではフィラメントが弛む）と、比較的冷たいスポット（ここではフィラメントは弛まない）を生じる。したがって、弛まないことによって、本発明の加熱エレメント 16 は、基板 13 を通じて熱の一樣な分布を提供する。液態を有しない炭化物又は窒化物の使用は、温度変化による材

10

20

30

40

50

料特性の変化を回避する。第2に、カーボンナノチューブの成長中、既知の技術の金属フィラメントは、通常、炭化水素ガスと反応して、炭化物を生成する。この炭化物生成は、より多くの熱誘起応力（より多くの弛み）、強力な固有抵抗変動、及び仕事関数における変化を導く。したがって、本発明の1つの目的は、加熱されたガス解離源が、プロセス反応性ガスに対し不活性な非金属の加熱エレメント16からなる装置を提供することである。

【0020】

加熱エレメント16の別の利点は、成長プロセスにおいて用いられるガスの解離の強化である。本発明のプロセスでは、高アスペクトエミッタ26、例えば、カーボンナノチューブの成長において、 CH_4 及びHを含むガスが、好適には1500 ~ 3000 超の温度及び1.33 kPa ~ 13.3 kPa (10 ~ 100 Torr) の範囲の圧力において加熱エレメント16を通じて均一に適用され、ガスをクラッキングすることによって、成長プロセスに適切な様々な炭化水素ラジカル及び水素を生成する。図9を参照すると、ホットフィラメント17から出てくる電子は加熱エレメント16と基板13との間の真空領域を通過し、基板に衝突して、電流を接地する。基板13に対し負にバイアスされている加熱エレメント16は、電子を加速して基板13に到達させる。

10

【0021】

HFCVDプロセスにおける重要なパラメータのうちの1つは、加熱エレメント16における原子水素の生成速度である。原子水素はカーボンナノチューブ26の成長において2つの理由で重要な役割を果たす。即ち、原子水素は炭化水素ラジカルの生成において重要であり、また原子水素は触媒粒子のフグメンテーション及び酸化物還元や、カーボンナノチューブ26の成長において重要な役割を果たす。本発明による合成カーボンナノチューブ26の特性の差は、異なる加熱エレメント16の温度にてホット表面から脱着されるラジカル化学種の差によって引き起こされる。ホット表面にて炭化水素ガス（即ち、 CH_4 ）の熱分解によって生成されるラジカルが、気相化学種と反応し、カーボンナノチューブ26の成長用の前駆体分子を生成する。HF-CVDプロセスによる触媒的なカーボンナノチューブ26の成長の化学反応速度を管理するには、加熱エレメント16から脱着されるガス化学種の制御が不可欠である。

20

【0022】

図9を参照すると、電子はガス分子の衝撃解離時にカーボンナノチューブ26を形成する反応性化学種の生成も担っており、堆積プロセスにおける関連するパラメータは、加熱エレメント16と基板ホルダ11との間の領域において基板13に流れる電子流である。この領域の電界がガス分子のイオン化を生じるのに充分大きなエネルギーまで加熱エレメント16の自由電子を加速するのに充分である場合、基板13によって収集される電流は、加熱エレメント16によって熱イオンのように発生される電子と、イオン化によってガス分子から分離した電子とからなる。

30

【0023】

金属フィラメントを利用する従来技術のHF-CVD手法と比較して、炭素、伝導性サーメット、及び伝導性セラミックス、例えば、炭化物、窒化物又はその両方を生成するB、Si、Ta、Hf、Zrの電気抵抗率は、純金属の抵抗率より大きい。したがって、加熱される加熱エレメント16は、より大きな直径によって構成され得る。これは、加熱エレメント16の機械的強度及び剛性に有益である。さらには弛む効果を最小限とし、加熱エレメント16の寿命を改良する。

40

【0024】

グラファイトの加熱エレメント16は炭化物を生成せず（炭素と化合せず）、融解せず、また極めて高い固相-気相遷移温度（グラファイトについて約4000）を有するので、カーボンナノチューブ26の成長プロセス中、より広い範囲の温度を用いることが可能であり、基板の汚染及び続くカーボンナノチューブ26の汚染は発生しにくい。加熱エレメント16が炭化しないことは1つの利点であり、再現可能、制御可能であり、かつ、一様なカーボンナノチューブ26のHF-CVDプロセスを導く。

50

【 0 0 2 5 】

従来の化学蒸着法によるカーボンナノチューブ 2 6 の成長の全てのプロセスは、活性種の生成、触媒への活性種の輸送、及び触媒表面での成長化学種の活性化を伴う。しかしながら、高い成長速度を得るには、より活性なラジカルを発生し、それらのラジカルを可能な限り高速に送達するために、成長系へのより多くの電力が必要である。ホット加熱エレメント 1 6 は図 9 に見られるような完全な放射熱源及び電子の飽和源であることが知られている。したがって、ホット加熱エレメント 1 6 に印加される負のバイアス電圧の付加は、これらの飽和ホット電子の抽出及び加速を可能とする。所与の加熱エレメント 1 6 の温度にて、電子の流れは基板 1 3 に対し印加される正のバイアス 2 5 によって抽出及び制御される。所定圧力では、バイアスされた基板 1 3 はプロセスガスのフラグメンテーション及び励起に適切なエネルギーまで電子を加速するのに充分である。したがって、加速された電子との衝突はガス解離及び励起を主に担い、より低い発熱体 1 6 の温度で動作することを可能とする。この電位及び H F - C V D の組み合わせは、基板ヒータと加熱エレメント 1 6 との間のより良好な熱管理に有益である。それは温度制御を改良し、より低い温度でカーボンナノチューブ 2 6 の成長を可能とする。加熱エレメント 1 6 の温度及び系の圧力（電子の平均自由行程）に関して、抽出電圧は、気相反応及びカーボンナノチューブ 2 6 の成長速度を最適化するために調整され得る。H F - C V D 法が高い成長速度を導く理由は、プラズマ強化 C V D (P E C V D) と比較して、その高い動作圧力である。高圧のバイアスされた H F C V D では、電子及び分子間の衝突の平均自由行程は小さいため、印加される電界から電子によって吸収される任意の過剰なエネルギーは、電子及び分子の衝突によってより大きなガス分子に迅速に再分配される。この結果、ホット加熱エレメント 1 6 と基板との間の間隔は、カーボンナノチューブ 2 6 のより良好な熱管理及びより良好な分配の一様性のために増大され得る。実験結果は、この組み合わせが、電界放出用途用のカーボンナノチューブ 2 6 の品質の成長速度の点から、従来の H F - C V D を超える利点を有することを示す。したがって、ガス分子及び電子の温度は比較的高温で平衡する。原子水素及び分子炭化水素ラジカルの生成が、高エネルギー分子及び電子の両方の衝突の結果として生じる。加えて、対流及び拡散速度は、この高いガス温度勾配領域において増大される。したがって、高圧のバイアスされた H F - C V D においては、原子水素及び分子のラジカルの絶対濃度が増大される。これは高いカーボンナノチューブ 2 6 の成長速度に寄与する。要約すると、本発明による H F - C V D プロセスにおいて加熱エレメント 1 6 に用いられる非金属材料は、フィラメント 1 7 の延長された寿命、減少されたフィラメント 1 7 の消散、並びに減少されたナノチューブ 2 6 及び基板 1 3 の汚染、カーボンナノチューブ 2 6 の成長中の基板 1 3 への制御された安定した炭素フラックス、また実施間で高信頼性かつ再現可能なプロセスを導く。

【 0 0 2 6 】

図 1 0 を参照すると、交流又は無線周波信号 8 2 の適用された中間電極 8 1 は、ガスの追加の解離を生じ、続いて追加の化学種を生成するために、プロセスに追加のエネルギーを与えるための手段を提供する。触媒の誘導 / 又はカーボンナノチューブ 2 6 の成長工程中、H F C V D 反応器はこのハイブリッド構成により運転され得る。最初に、追加の A C 又は R F バイアス電圧 8 2 が、加熱エレメント 1 6 と基板 1 3 との間の空間において直下に配置された、ホット加熱エレメント 1 6 とプラズマグリッドとの間に印加される。次に、その表面を電子と衝突させるため、基板 1 3 に対し D C 又は低周波 R F 基板バイアス 2 5 が印加され得る。A C 又は R F バイアス 8 2 の機能は、加熱エレメント 1 6 と中間グリッド 8 1 との間に従来のプラズマを発生させ、このフィラメント - グリッド境界領域においてガスプロセス解離及び活性化の強化を導くことである。グリッド 8 1 及び D C バイアス 2 5 の機能は、基板 1 3 にてイオン衝撃の効果を遮蔽することと、基板 1 3 に向けて電子及び反応性炭化水素ラジカルのみを加速することとである。加熱エレメント 1 6 の温度に対する異なる電圧の独立制御によって、ガス解離及び基板 1 3 に流れる電子の微調整が可能となる。このハイブリッドモード構成では、H F - C V D 反応器はより高いプロセス柔軟性及び性能を示す。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 7 】

図 1 1 を参照すると、加熱エレメント 1 6 及びガスシャワーヘッド 1 4 に対し、或いはシャワーヘッドが存在しない場合には加熱エレメント 1 6 の上に配置された熱遮蔽体に対し、交流又は無線周波信号が印加される。この構成は、前駆体ガスへ与えられる追加のエネルギーを生じ、ガス化学種のより効率的な解離を引き起こす。加熱エレメント 1 6 から飽和電子を抽出し、その表面の電子衝突を増大するために、基板 1 3 に対し DC 基板バイアスが印加される。両方の HF - CVD のハイブリッド構成は、均一かつ一様なカーボンナノチューブ 2 6 の成長を実行するための触媒誘導及びカーボンナノチューブ成長段階の独立な制御を可能とし、電子による基板 1 3 の衝撃を強化し、依然として選択的なカーボンナノチューブ 2 6 の成長のみが支配的なプロセスである範囲まで温度を低下させる。これらのハイブリッド HF - CVD 手法と標準的な HF - CVD 手法との比較は、広い範囲の基板 1 3 の材料を通じてカーボンナノチューブ 2 6 の成長速度を制御するための有意な利点を示す。

10

【 0 0 2 8 】

図 1 2 を参照すると、さらに別の実施形態は、フィラメント 1 7 に平行で、かつフィラメント 1 7 の下にスリットとして形成された開口部 1 0 1 を含むガス分配部 1 4 を備える。フィラメント 1 7 は、矢印 1 0 4 によって示されるようにガスを分配するために、ガス分配部 1 4 内に配置されている。スリット (1 0 1) は追加の電源 1 0 2 によってバイアスされ、これによってガス分配器 1 4 が制御グリッドとして作用することが可能となる。この制御グリッドの追加によってスリットの開口部からの電子フラックスの制御を可能とするとともに、フィラメント 1 7 のロッドを包囲するガス分配器 1 4 の材料はフィラメント 1 7 からの赤外放射を減少させて、ガス化学種のより効率的な解離を可能とするためのガス濃縮器として作用する。電子フラックスの制御は、一定の種類のナノチューブ及びナノワイヤの成長並びに核形成において重要なことがあり、またナノ粒子の核形成を補助することもある。

20

【 0 0 2 9 】

炭素 (グラファイトを含む) 、伝導性サーメット、及び伝導性セラミックス (例えば、炭化物、窒化物、又はその両方を生成する B 、 Si 、 Ta 、 Hf 、 Zr) のうちの 1 つ以上からなる加熱エレメント 1 6 は、基板 1 3 の均一な放射加熱を有する基板 1 3 までのより一様な距離と、大面積を通じる高アスペクト比のエミッタ 2 6 の一様な成長を導く、制御されたガスの電気 - 熱解離とを提供する。これらの材料の高い融解温度は、エミッタ成長中のより広い温度範囲と、加熱エレメント 1 6 から流れる電子流密度の実質的な増大とを生じ、結果的に熱的なガス解離及び原子水素の生成の増大を生じる。さらに、加熱エレメント 1 6 におけるこれらの材料の使用は、加熱エレメント 1 6 の材料の消散による触媒及びエミッタの汚染 (水素脆化) の危険を除去し、化学的不活性及び炭化物無生成のために加熱エレメント 1 6 に加熱エレメント 1 6 の一定の抵抗値を提供し、結果的に 1 つの成長から次の成長へのより良好なガス解離反応のための安定な放射電流と、より長い加熱エレメント寿命とを提供する。加熱エレメント 1 6 におけるこれらの材料の使用の重要な結果は、加熱エレメント 1 6 での原子水素生成の増大である。電界によって調整されたより大きな電子のフラックスの生成は、より制御されたガス解離及び温度一様性や、より機械的にロバストかつ安定な熱イオン源を可能とする。これらの改良は、大面積基板上の低温成長のための、実用的な再現可能な製造プロセス及び装置を生じる。

30

40

【 0 0 3 0 】

プロセス例

バッチの HF - CVD プロセス中、HF - CVD 反応器は、第 1 の、ターボ分子ポンプパッケージを用いることによって、低い 10^{-4} Pa (10^{-6} Torr) のベース真空圧力に排気される。反応器においてベース圧力に達すると、例えば、フィラメント 1 7 を備える加熱エレメント 1 6 は、好適には 1500°C 超の温度に加熱される。また、基板ヒータ 1 2 は、スイッチがオンにされると、基板 1 3 の温度がフィラメント 1 7 の温度から独立して制御されることを可能とする。

50

【 0 0 3 1 】

基板 1 3 が 3 5 0 の温度に達するとき、ホットフィラメント 1 7 の上のマスフローコントローラ (M F C - 図示せず) を通じて分子の高純度水素ガスが流される。反応器 1 0 内の圧力は、M F C によるのと同様、堆積チャンバ (ハウジング 1 0) と真空ポンプ (図示せず) との間のスロットバルブを調整することによっても制御される。M F C は、プロセスガスを H F - C V D 反応器の中へ固定された流量で導入するための手法を提供する。カーボンナノチューブの成長の第 1 の工程は、分圧 1^{-1} Pa (1^{-1} Torr) での触媒粒子のフラグメンテーション及び水素による還元による。H F - C V D 系における圧力は M K S 圧力マノメータ (図示せず) によって監視される。

【 0 0 3 2 】

基板 1 3 の温度が 5 0 0 に達するとき、炭化水素ガス (例えば、 CH_4) は、極特定の水素対炭化水素ガス比で流され、水素ガスと混合されて、フィラメントアレイ 1 7 への電力入力は増大される。同時に、反応器中の圧力も 1.33 kPa (10 Torr) まで増大され、次いで、5 5 0 のカーボンナノチューブ成長温度に到達するために必要な時間、通常は数分間、触媒粒子のインキュベーション期 (カーボンナノチューブの核形成) が開始される。

【 0 0 3 3 】

温度に達すると、フィラメント 1 7 及び基板ホルダ 1 1 をバイアスする D C 、 R F 、又はその両方の電源 2 1 のスイッチをオンにすることによって、カーボンナノチューブ 2 6 の成長工程が開始される。先のプロセス条件 (即ち、圧力、ガス比、基板に流れるバイアス電流など) 及び所望のカーボンナノチューブ 2 6 (例えば、長さ、直径、分配、密度など) に応じて、成長の時間は 2 分 ~ 1 0 分に変化し得る。

【 0 0 3 4 】

成長の終わりにて、フィラメントアレイ 1 7 、基板ヒータ 1 2 、バイアス電圧 2 1 はオフにされ、プロセスガス流のスイッチは切られて、基板 1 3 は室温まで冷却される。バッチ H F - C V D 反応器 2 0 における長い冷却工程は、反応器の冷却壁による熱伝導交換を増大する高圧の中性ガス (例えば、 He , Ar) を流すことによって著しく減少され得る。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 3 5 】

【 図 1 】 本発明の一実施形態による成長チャンバの等角概略図。

【 図 2 】 図 1 の成長チャンバの側面概略図。

【 図 3 】 図 1 に示すヒータエレメントの等角図。

【 図 4 】 図 3 に示すヒータエレメントの間隔を示す概略図。

【 図 5 】 ヒータエレメントの別の実施形態の等角図。

【 図 6 】 ヒータエレメントのさらに別の実施形態の等角図。

【 図 7 】 ヒータエレメントからの直接放射を示す基板及びヒータエレメントの概略側面図。

【 図 8 】 ヒータエレメントからの直接放射を示す基板及びヒータエレメントの別の実施形態の概略側面図。

【 図 9 】 成長中の電子移動を示す基板の概略側面図。

【 図 1 0 】 本発明の一実施形態による第 1 のバイアス方式の概略側面図。

【 図 1 1 】 本発明の一実施形態による第 2 のバイアス方式の概略側面図。

【 図 1 2 】 本発明の一実施形態による第 3 のバイアス方式の概略側面図。

10

20

30

40

【図 1】

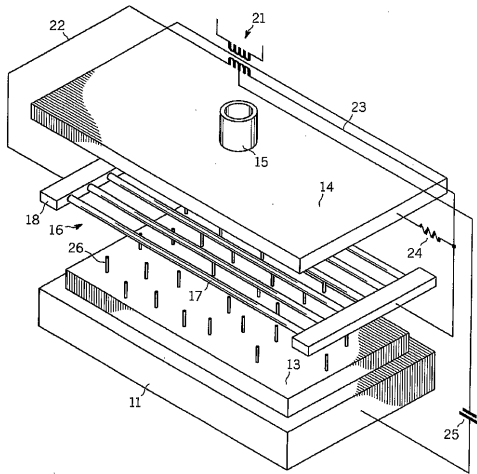


FIG. 1

【図 2】

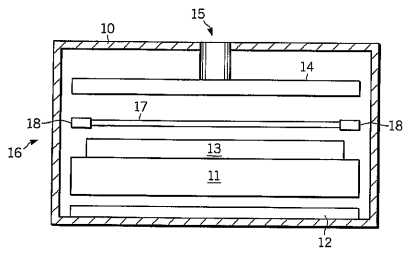


FIG. 2

【図 5】

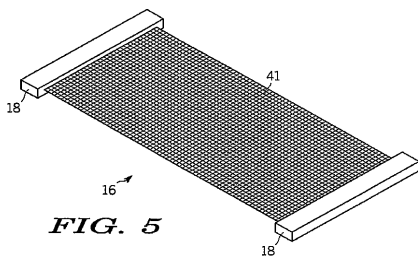


FIG. 5

【図 6】

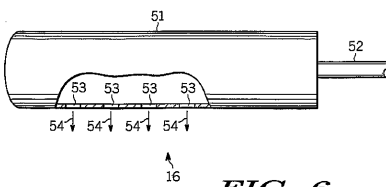


FIG. 6

【図 3】

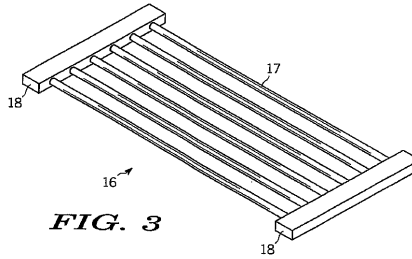


FIG. 3

【図 4】

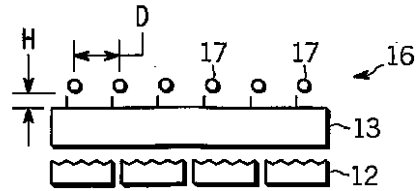


FIG. 4

【図 7】

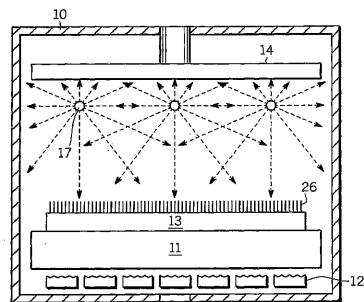


FIG. 7

【図 8】

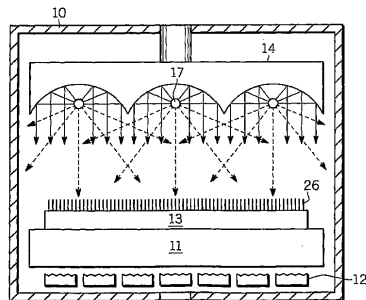


FIG. 8

【図 9】

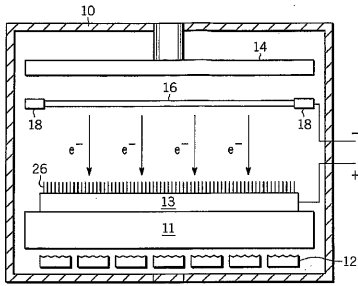


FIG. 9

【図 10】

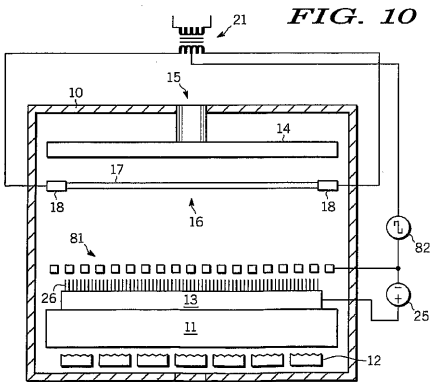


FIG. 10

【図 11】

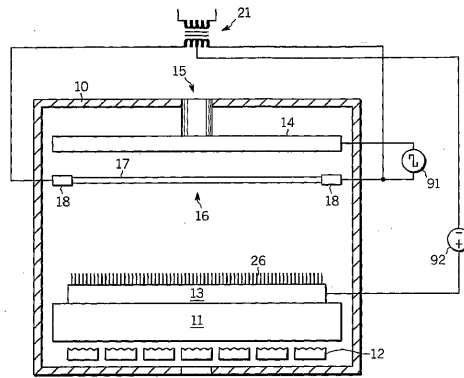


FIG. 11

【図 12】

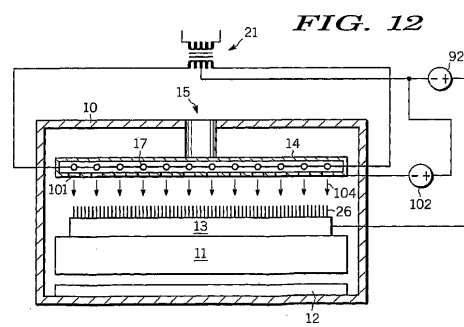


FIG. 12

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
C 3 0 B 29/66 (2006.01) C 3 0 B 29/66

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, 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, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, 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, BW, 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, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 ジョンソン、スコット ブイ .
 アメリカ合衆国 8 5 2 5 4 アリゾナ州 スコッツデール イー . シャロン ドライブ 5 1 1
 1

F ターム(参考) 4G077 AA04 BA02 DB07 DB15 DB21 DB30 HA15 TA02 TE03 TE05
 TE07
 4G146 AA11 AB07 AD29 BA12 BA48 BC09 BC23 BC25 BC27 BC29
 BC33B BC38B BC44 DA03 DA32 DA40
 4K030 AA09 BA27 BB01 FA10 LA01 LA11
 5C127 AA01 BA15 BB07 CC02 DD08 EE14 EE20