

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6006296号
(P6006296)

(45) 発行日 平成28年10月12日(2016.10.12)

(24) 登録日 平成28年9月16日(2016.9.16)

(51) Int.Cl.	F 1
CO 1 B 31/02	(2006.01)
HO 1 M 4/96	(2006.01)
HO 1 M 4/86	(2006.01)
HO 1 G 11/36	(2013.01)
HO 1 G 11/86	(2013.01)

CO 1 B	31/02	HO 1 M	4/96	HO 1 M	4/86	HO 1 G	11/36	HO 1 G	11/86
--------	-------	--------	------	--------	------	--------	-------	--------	-------

1 O 1 F	B	B							
---------	---	---	--	--	--	--	--	--	--

請求項の数 14 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2014-508791 (P2014-508791)
(86) (22) 出願日	平成24年5月3日(2012.5.3)
(65) 公表番号	特表2014-523382 (P2014-523382A)
(43) 公表日	平成26年9月11日(2014.9.11)
(86) 国際出願番号	PCT/EP2012/058066
(87) 国際公開番号	W02012/150278
(87) 国際公開日	平成24年11月8日(2012.11.8)
審査請求日	平成27年2月12日(2015.2.12)
(31) 優先権主張番号	61/482,109
(32) 優先日	平成23年5月3日(2011.5.3)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	591060898 アイメック 1 M E C ベルギー、ベーー3001ルーヴァン、カ ペルドリーフ75番
(73) 特許権者	599098493 カトリーケ・ユニフェルシティ・ルーヴ アン K a t h o l i e k e U n i v e r s i t e i t L e u v e n ベルギー、ベーー3000ルーヴァン、ワ ーイストラート6番、ボックス5105、 カーユー・ルーヴァン・アール・アンド・ ディ

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】階層的カーボンからなるナノまたはマイクロ構造体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

熱分解処理されたアモルファスカーボンナノワイヤ(1)を作製する方法であって、
 ・異なる酸素プラズマエッティング速度を有する少なくとも1つの組成物、および/または
 酸素プラズマエッティング処理をマスキングできる少なくとも1つの組成物(4)を含むポ
 リマー材料層(3)を形成するステップと、
 ・ポリマーナノワイヤ(5)を形成するために、前記ポリマー材料層(3)に対して異方
 性酸素プラズマエッティング処理を行うステップと、
 ・熱分解されたアモルファスカーボンナノワイヤ(1)を形成するために、前記ポリマー
 ナノワイヤ(5)を熱分解するステップとを少なくとも有することを特徴とする方法。

【請求項2】

請求項1に記載の方法であって、
 ポリマー材料層(3)を形成するステップの前に基板を提供するステップをさらに有し
 、
 前記ポリマー材料層は、前記基板上に積層されることを特徴とする方法。

【請求項3】

請求項1または2に記載の方法であって、
 異方性酸素プラズマエッティング処理のエッティング時間は、前記ポリマーナノワイヤ(5)
)に対して所望される高さに依存することを特徴とする方法。

【請求項4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 に記載の方法であって、
異方性酸素プラズマエッティング処理のエッティング時間は、1 分間 ~ 60 分間であることを特徴とする方法。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 に記載の方法であって、
前記ポリマー材料層 (3) を形成した後、異方性酸素プラズマエッティング処理を行う前ににおいて、前記ポリマー材料層 (3) にパターン形成して、ポリマー構造体を形成するステップをさらに有することを特徴とする方法。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の方法であって、
前記ポリマー材料層 (3) を形成するステップおよび前記ポリマー構造体を形成するステップを反復して行い、追加的なポリマー構造体 (6) を既存のポリマー構造体上に積層し、これらのステップを用途に応じて必要な回数だけ繰り返すことを特徴とする方法。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 に記載の方法であって、
酸素プラズマエッティング処理をマスキングできる前記少なくとも 1 つの組成物 (4) は、マイクロ粒子またはナノ粒子であることを特徴とする方法。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の方法であって、
マイクロ粒子またはナノ粒子は、前記ポリマー材料層 (3) 内に含まれる金属製またはセラミック製のマイクロ粒子またはナノ粒子であることを特徴とする方法。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 に記載の方法であって、
酸素プラズマエッティング処理をマスキングできる前記少なくとも 1 つの組成物 (4) は、エッティング処理中に積層されることを特徴とする方法。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 に記載の方法であって、
中実カーボンコア構造体 (3") の上に熱分解処理されたアモルファスカーボンナノワイヤ (1) を有する中実カーボンコア構造体 (3") を作製するために、異方性酸素プラズマエッティング処理のエッティング時間により、熱分解処理されたアモルファスカーボンナノワイヤ (1) の高さを制御することを特徴とする方法。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 に記載の方法であって、
熱分解処理されたアモルファスカーボンナノワイヤ (1) 上に追加的な階層のカーボンナノ構造体を形成するステップをさらに有することを特徴とする方法。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 に記載の方法であって、
熱分解処理されたアモルファスカーボンナノワイヤ (1) の深さを制御して、カーボンナノ構造体および中実カーボンコア構造体 (3") を組み合わせた階層的なカーボン構造体を形成するステップをさらに有することを特徴とする方法。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 に記載の方法であって、
前記ポリマー材料層 (3) にパターン形成するステップにより、3 次元形態が形成され、3 次元のカーボンマイクロ構造体が形成され、熱分解処理されたアモルファスカーボンナノワイヤ (1) を有することを特徴とする方法。

【請求項 14】

請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 に記載の方法であって、
熱分解処理されたアモルファスカーボンナノワイヤ (1) は、垂直方向に配列されていることを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

10

20

30

40

50

【技術分野】

【0001】

本願は、熱分解炭素ナノ構造体を生成する方法、生成物およびこれを用いたデバイス、ならびにこれらを応用したものに関する。

【背景技術】

【0002】

ここ数十年で最も有望視されているナノ材料の1つとして、ナノ構造を有する炭素（カーボン）が注目されている。単原子炭素膜から、フラー・レン、ナノチューブ（CNT）、およびダイヤモンド状コーティングに及ぶ、さまざまな種類のカーボン構造体が開発され、それぞれには際立った特性が備わっている。これらの既知の同素体の他に、通常、有機ポリマーを熱分解することにより生成される他のさまざまな興味深い種類の炭素材料が存在する。
10

【0003】

アモルファスカーボンは、電気化学的安定性、生体適合性、および良好な導電性が要求される用途において特に注目を集めている。

【0004】

こうした理由とともに、安価に作製できるという理由から、G. Whitesides）およびM. Madou（M. Madou）他は、熱交換器、化学的プローブ、ラボオンチップシステム、バイオセンサ、燃料電池等の熱分解炭素のマイクロシステムに対する応用に対して先駆的な開発を行った〔シューラ. O. J. A. や、ブリテン. S. T.、ホワイトサイズ. G. M. のセンサおよびアクチュエータの物理学72, 125-139 (1999) (Schuelle, O. J. A., Brittain, S. T. & Whitesides, G. M., Sensors and Actuators a-Physical 20 72, 125-139 (1999))〕。

また、熱分解炭素のマイクロシステムは、心臓弁、整形外科用の関節として何百万回以上も移植されている。マドウ等は、ラボオンチップシステムを含む3次元炭素電極による誘電泳動の応用について研究した〔マルチネス・ドアルテ. R.、ゴルキン. R. A.、アビ・サムラ. K.、およびマドウ. M. J. のラボオンチップ、10, 1030-1043 (Martinez-Duarte, R., Gorkin, R. A., Abi-Samra, K. & Madou, M. J. Lab on a Chip 10, 1030-1043) 〕。

【0005】

30

アモルファスカーボンナノワイヤ（CNW）を作製する方法はほとんど開発されておらず、最も一般的な方法は、おそらく電気紡績ポリマーの熱分解法である〔シャルマC. S.、シャルマA.、およびマドウ. M. のラングミュア26, 2218-2222 (Sharma, C. S., Sharma, A. & Madou, M., Langmuir 26, 2218-2222) 〕。

この方法は、もつれた纖維の塊り、すなわち乱雑に配向したナノワイヤを作製するには興味深いものであるが、異方性特性を有する高アスペクト比の構造体を作製する上では役に立たない。さらに、熱分解ナノワイヤの作製する既存の方法のほとんどは、標準的な微細加工技術とは互換性がない。

【0006】

40

米国特許第7,534,470号には、プラズマ処理を用いてアモルファスカーボンを超微細（ナノオーダで）紡ぐ方法が記載されている。この方法は、ナノスケールで表面を粗面化することができるが、ナノワイヤ（すなわちアモルファスカーボンから作製されるナノスケールの中実ロッド）を作製することはできない。また米国特許第7,534,470号には、熱分解炭素構造体の表面上にカーボンナノチューブ（SP2混成カーボンからなるナノスケールの中空チューブ）を作製する方法が記載されている。この方法は、階層的カーボンのナノ構造体を作製することができるが、ナノチューブを成長させるために触媒層を積層するといった追加的な作製ステップを必要とするものである。この方法は、カーボンナノチューブ（SP2混成カーボンの空間格子）を作製するものであって、アモルファスカーボンナノチューブの作製を可能にするものではない。カーボンナノチューブは、アモルファスカーボンナノワイヤとは異なる形態（morphology）、反応性、および機能性を有するもの
50

である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】米国特許第7,534,470号明細書

【発明の概要】

【0008】

本願開示内容の目的は、カーボンマイクロ構造体またはカーボンナノ構造体を作製する方法を提供することにある。この目的は、本願開示内容によれば、第1の独立クレームに記載のステップを有する方法を用いて実現することができる。

10

【0009】

この方法によれば、限定期的な数のステップで、垂直方向に配列されたマイクロワイヤまたはナノワイヤを得ることができる。

【0010】

第1の態様において、本願開示内容は、熱分解処理されたカーボンナノ構造体を作製する方法に関し、この方法は、

- ・異なるプラズマエッティング速度を有する少なくとも1つの組成物、および/またはエッティング処理をマスキングできる少なくとも1つの組成物からなるポリマー材料層を形成するステップと、
- ・ポリマーナノ構造体を形成するために、前記ポリマー材料層に対してエッティング処理（たとえば酸素エッティング処理）を行うステップと、
- ・熱分解されたカーボンナノ構造体を形成するために、前記ポリマーナノ構造体を熱分解するステップとを少なくとも有するものである。

20

【0011】

複数の実施形態において、前記エッティング速度は、好適にはプラズマエッティング速度であり、より好適には酸素プラズマエッティング速度である。同様に、前記エッティング処理ステップは、好適にはプラズマエッティング処理ステップであり、より好適には酸素プラズマエッティング処理である。

【0012】

実施形態において、この方法は、ポリマー材料層を形成するステップの前に基板を提供するステップをさらに有し、記ポリマー材料層は、前記基板上に積層される。したがって、この実施形態において、本願開示内容は、熱分解処理されたカーボンナノ構造体を作製する方法に関し、この方法は、

- ・基板を提供するステップと、
- ・異なるプラズマエッティング速度を有する組成物、またはプラズマエッティング処理（酸素プラズマ）をマスキングできる組成物からなるポリマー材料層を積層するステップと、
- ・前記ポリマー材料層に対してプラズマエッティング処理を行い、ポリマーナノ構造体を形成するステップと、
- ・ポリマーナノ構造体を熱分解して、熱分解カーボンナノ構造体を形成するステップとを有する。

30

【0013】

同様に、本願開示内容に係る第1の態様は、熱分解処理されたカーボンナノ構造体を作製する方法に関し、この方法は、

- ・基板を提供するステップと、
- ・異なるプラズマエッティング速度を有する少なくとも1つの組成物、および/またはエッティング処理をマスキングできる少なくとも1つの組成物からなるポリマー材料層を前記基板上に形成するステップと、
- ・ポリマーナノ構造体を形成するために、前記ポリマー材料層に対してエッティング処理（たとえば酸素エッティング処理）を行うステップと、
- ・熱分解されたカーボンナノ構造体を形成するために、前記ポリマーナノ構造体を熱分解

40

50

するステップとを少なくとも有するものである。

【0014】

実施形態において、前記基板は、1つまたはそれ以上の電極を有し、前記ポリマーナノ構造体が前記1つまたはそれ以上の電極上に形成される。これにより、電気的に統合することができる。

【0015】

好適には、ポリマー材料層は、プラズマエッチング処理をマスキングできる少なくとも1つの組成物を有する。この組成物は、ポリマー材料層のバルク内に含まれるもの（バルク内に分散させたもの）であってもよいし、またはポリマー材料層の表面上に形成されたもの（塗付したもの）であってもよい。

10

【0016】

この実施形態において、プラズマエッチング時間は、ポリマーナノ構造体（ナノワイヤ）を形成するために十分な時間であってもよい。プラズマエッチング時間は、たとえばポリマーナノ構造体として必要な高さに対応するものであってもよい。

【0017】

複数の実施形態において、エッチング時間は、1分間～60分間、好適には5分間～60分間、より好適には10分間～60分間であってもよい。しかし、この時間は装置により変化し得る。

【0018】

実施形態において、前記ポリマー材料層に対してプラズマエッチング処理を行う前に、前記ポリマー材料層に、たとえば硬いマスクを形成して、追加的なマスキングステップを採用することにより、前記ポリマー材料層の所定の領域に限定してプラズマエッチング処理を行ってもよい。換言すると、プラズマエッチング処理を行う前において、マスキングステップを行うことにより、前記ポリマー材料層の所定の領域に限定してプラズマエッチング処理を行ってもよい。

20

【0019】

実施形態において、第1の態様に係る方法は、前記ポリマー材料層の形成ステップ後、プラズマエッチング処理ステップの前において、リソグラフィパターン成形、モールド成形パターン成形、鋳造成形、および印刷成形等のパターン形成ステップを用いて、前記ポリマー材料層にパターン形成して、ポリマー構造体を形成するステップをさらに有してもよい。

30

【0020】

実施形態において、前記ポリマー材料層を積層するステップおよび前記ポリマー構造体にパターンを形成するステップを反復して行い、追加的なポリマー構造体を既存のポリマー構造体上に積層し、これらのステップを用途に応じて必要な回数だけ繰り返してもよい。

【0021】

実施形態において、プラズマエッチング処理をマスキングできる前記少なくとも1つの組成物は、マイクロ粒子であり、好適にはナノ粒子である。

【0022】

実施形態において、エッチング処理（プラズマエッチング処理）をマスキングできる前記組成物は、前記ポリマー材料層内に含まれるアンチモン（Sb）ナノ粒子等の金属製またはセラミック製のマイクロ粒子またはナノ粒子であり、および/または（プラズマ）エッチング処理中、または他の任意の積層方法を用いて、マスキング粒子を同時に形成してもよい。

40

【0023】

換言すると、前記マイクロ粒子またはナノ粒子は、金属製もしくはセラミック製のマイクロ粒子またはナノ粒子、または前記ポリマー材料層内に含まれるアンチモン（Sb）ナノ粒子であってもよい。

【0024】

50

実施形態において、エッチング処理（プラズマエッチング処理）をマスキングできる少なくとも1つの前記組成物は、プラズマエッチング処理中に、または他の任意の積層方法を用いて形成してもよい。この場合、前記組成物は、通常、前記ポリマー材料層の上面に形成され、たとえば酸素プラズマチャンバから飛び出したものである。

【0025】

複数の実施形態において、中実カーボンコア構造体の上面にカーボンナノ構造体を有する中実カーボンコア構造体を作製するために、エッチング時間により、熱分解処理されたカーボンナノ構造体の高さを制御してもよい。

【0026】

複数の実施形態において、熱分解処理は、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気中で加熱することにより行われる。 10

【0027】

複数の実施形態において、熱分解処理は、ポリマーナノ構造体を2段階で加熱することにより行ってもよい。第1の段階では、温度が200～400で、好適には250～350で、より好適には270～330であってもよい。

【0028】

実施形態では、第1段階における加熱時間は、15分間～5時間、好適には30分間～2時間、より好適には30分間～90分間、最も好適には約1時間である。

【0029】

第2段階において、温度は650～1100で、好適には900～1000であってもよい。1000を超える温度で熱分解処理が行うと、その結果として得られる熱分解ナノ構造体は、結晶（グラファイト）を有する傾向がある。この実施形態において、熱分解ナノ構造体は、アモルファスカーボンまたは結晶性グラファイトを有する。 20

【0030】

複数の実施形態において、第2段階における加熱時間は30分間～5時間である。

【0031】

実施形態において、熱分解処理は、窒素雰囲気中にあるポリマーナノ構造体を約300で1時間加熱した後、約900～約1000まで加熱し、冷却させることにより行ってもよい。熱分解処理を行うために、他の任意のベーキング処理を行ってもよい。

【0032】

実施形態において、この製造方法は、熱分解処理されたカーボンナノ構造体の上面にナノ構造体を形成するステップをさらに有していてもよい。たとえば、熱分解処理されたカーボンナノ構造体上に（CVD法を用いて）触媒粒子を積層し、カーボンナノ構造体（カーボンナノチューブ等）を成長させることができる。別の選択肢として、CVD法等のナノ構造体の製造方法を用いて、熱分解処理されたカーボンナノ構造体上に黒鉛ナノフレークを積層してもよい。 30

【0033】

実施形態において、この製造方法は、CVD法等のナノ構造体の作製方法およびカーボンナノ構造体の成長方法を用いて、熱分解処理されたカーボンナノ構造体の上面に追加的な階層のカーボンナノ構造体を形成し、その上に触媒粒子を積層し、カーボンナノチューブを成長させ、もしくは黒鉛ナノフレークをたとえばCVD積層することにより、熱分解処理されたカーボンナノ構造体上に（CVD法を用いて）触媒粒子を積層し、カーボンナノ構造体（カーボンナノチューブ等）を成長させることができる。 40

【0034】

複数の実施形態において、この製造方法は、ナノ構造体を有するカーボンの深さを制御することにより、バルクおよびナノ構造体を有するカーボンを組み合わせた階層的なカーボン構造体を形成するステップをさらに有していてもよい。換言すると、この製造方法は、熱分解処理されたカーボンナノ構造体の深さを制御して、バルクおよびカーボンナノ構造体を組み合わせた階層的なカーボン構造体を形成するステップをさらに有していてもよい。 50

【0035】

ポリマー材料層が完全にカーボンナノ構造体に変化することなく、残存するポリマー材料層がバルクカーボン層を形成し、バルクカーボン層の上面にカーボンナノ構造体が形成されるような時間だけプラズマ処理を行うことにより、熱分解処理されたカーボンナノ構造体の深さを制御することができる。

【0036】

こうした制御は、CVD法等のナノ構造体の作製方法およびカーボンナノ構造体の成長方法を用いて、熱分解処理されたカーボンナノ構造体の上面に追加的な階層のカーボンナノ構造体を形成し、その上に触媒粒子を積層し、カーボンナノチューブを成長させ、もしくは黒鉛ナノフレークをたとえばCVD積層することにより、熱分解処理されたカーボンナノ構造体上に(CVD法を用いて)触媒粒子を積層し、熱分解処理されたカーボンナノ構造体の上面に追加的な階層のカーボンナノ構造体を形成するステップにより実現することができる。これらの構造体は、たとえば、微小サイズのバルクアモルファスコア、マイクロメータからナノメータサイズのアモルファスナノワイヤ、ナノメータサイズの黒鉛フレーク等の3層からなる階層的構造体である。

10

【0037】

実施形態において、前記ポリマー材料層にパターン形成することにより、3次元形態が形成され、熱分解処理されたカーボンナノ構造体を含む3次元のカーボンマイクロ構造体が形成されるものであってもよい。

【0038】

20

実施形態において、熱分解処理されたカーボンナノ構造体はナノワイヤであってもよく、カーボンナノ構造体は、垂直方向に配列されるものであってもよい。

【0039】

第2の態様において、本願開示内容は、第1の態様の任意の実施形態に係る方法を用いて製造された熱分解処理されたカーボンマイクロ構造体および/またはカーボンナノ構造体に関するものである。

【0040】

実施形態において、本願開示内容は、アモルファスカーボンナノワイヤである熱分解処理されたカーボンナノ構造体(1)に関し、このカーボンナノ構造体は、

a) 5nm~100nmの直径、好適には15nm~30nmの直径、および

30

b) 100nm~200μmの長さ、好適には1μm~100μmの長さ、より好適には4μm~50μmの長さ、最も好適には6μm~27μmの長さを有するものである。

【0041】

実施形態において、熱分解処理されたカーボンナノ構造体は、枝分かれしたネットワークを形成するものであってもよい。

【0042】

さらなる態様において、本願開示内容は、基板と、第2の態様で説明した熱分解処理されたカーボンナノ構造体とからなる物に関し、熱分解処理されたカーボンナノ構造体は、前記基板の上面に垂直方向に配列され、ナノワイヤの「フォレスト(垂直方向に配列されたナノワイヤの集合体)」を形成するものである。

40

【0043】

実施形態において、熱分解処理されたカーボンナノ構造体は、マイクロ構造体(柱状物、立方体物、半球物等)に配列され、各マイクロ構造体(たとえば柱状物)は熱分解処理されたカーボンナノ構造体のネットワークを構成し、マイクロ構造体(たとえば柱状物)はアモルファスカーボン上位膜(overlay、浮遊膜)を支持し、上位膜は隣接するマイクロ構造体にまたがって延びる物であってもよい。前記マイクロ構造体は、任意の3次元形成を有していてもよく、柱状物に限定されるものではない。柱状物は円形断面を有していてもよいが、他の任意の形態(正方形または不規則形状)を有していてもよい。前記マイクロ構造体において、熱分解処理されたカーボンナノ構造体は、通常、互いに絡み合つてネットワークを構成している。

50

【0044】

実施形態において、上位膜に接触するマイクロ構造体（たとえば柱状物）の端部により包囲される面積は、基板に接触するマイクロ構造体（たとえば柱状物）の端部により包囲される面積より小さい。これは図2Eに示されており、ここでは構造体(3)が2本の平行な柱状物および上位膜を有するものとして図示されている。図2Eおよび図2Fにおいて（熱分解処理前）、上位膜に接触する柱状物の端部により包囲される面積は、基板に接触する柱状物の端部により包囲される面積と同じである。図2Gは、熱分解処理後の状態を示すものであり、上位膜に接触する柱状物の端部により包囲される面積は、基板に接触する柱状物の端部により包囲される面積より小さい。換言すると、2本の柱状物はもはや平行でなく、構造体の上側部分が広がる面積は、下側部分が広がる面積より小さい。実施形態において、この物は、高さの異なるナノワイヤのフォレストを有するものであってもよい。

10

【0045】

さらなる態様において、本願開示内容は、前記物を製造する方法に関し、熱分解処理されたカーボンナノ構造体は柱状物として構成され、各柱状物は熱分解処理されたカーボンナノ構造体のネットワークを形成し、各柱状物はアモルファスカーボン上位膜を支持し、上位膜は隣接する柱状物に跨って（架かって）延びる。この製造方法は、

- a) 基板を提供するステップと、
- b) 基板上にパターンを形成するステップと、該パターンは独立した柱状物からなり、該柱状物は第1のポリマー材料層からなり、該第1のポリマー材料層は、i)異なるエッチング速度を有する少なくとも1つの組成物および/またはii)エッチング処理をマスキングできる少なくとも1つの組成物とを有し、
- c) ポリマー層を柱状物の上方に積層させるステップと、該ポリマー層は隣接する柱状物の間を跨って延び、
- d) 前記ポリマー材料層および前記ポリマー層に対して酸素含有プラズマに晒してプラズマエッチング処理を行い、ポリマーナノ構造体を形成するステップと、
- e) 前記ポリマーナノ構造体を熱分解して、熱分解カーボンナノ構造体を形成するステップとを有する。

20

【0046】

さらなる態様において、本願開示内容は、前記物を製造する方法に関し、熱分解処理されたカーボンナノ構造体はマイクロ構造体（柱状物等）として構成され、各マイクロ構造体は熱分解処理されたカーボンナノ構造体のネットワークを形成し、各マイクロ構造体はアモルファスカーボン上位膜を支持し、上位膜は隣接する柱状物に跨って（架かって）延びる。この製造方法は、

30

- a) 基板を提供するステップと、
- b) 基板上にパターンを形成するステップと、該パターンは独立したマイクロ構造体からなり、該マイクロ構造体は第1のポリマー材料層からなり、該第1のポリマー材料層は、i)異なるエッチング速度を有する少なくとも1つの組成物および/またはii)エッチング処理をマスキングできる少なくとも1つの組成物とを有し、
- c) 追加的なトポロジー（topography）をマイクロ構造体の上方に積層させるステップと（このステップを任意的に反復して行うことにより、もつれ合った3次元の積層体を形成し、）
- d) 前記ポリマー材料層に対して酸素含有プラズマに晒してプラズマエッチング処理を行い、ポリマーナノ構造体を形成するステップと、
- e) 前記ポリマーナノ構造体を熱分解して、熱分解カーボンナノ構造体を形成するステップとを有する。

40

【0047】

さらなる態様において、本願開示内容は、階層的アモルファスカーボン構造体に関するものであり、階層的アモルファスカーボン構造体は、中実アモルファスカーボンコア構造体を有し、中実アモルファスカーボンコア構造体は、その上面に第2の態様で定義したア

50

モルファスカーボンナノ構造体を有する。

【0048】

本願開示内容に係るさらなる態様は、上記定義した熱分解処理されたカーボンマイクロ構造体もしくはカーボンナノ構造体、熱分解処理されたカーボンナノ構造体、物、または階層的アモルファスカーボン構造体の使用に關し、化学的プローブ、生物学的プローブ、生化学的プローブ、バイオセンサ、スーパー・キャパシタ（電気二重層キャパシタ）、燃料電池、電池電極、および熱交換器の群から選択された1つの用途における使用に関するものである。

【0049】

さらなる態様において、本願開示内容は、上記定義した熱分解処理されたカーボンマイクロ構造体もしくはカーボンナノ構造体、熱分解処理されたカーボンナノ構造体、物、または階層的アモルファスカーボン構造体を含むデバイスに関するものである。 10

【0050】

さらなる態様において、本願開示内容は、第1の態様の任意の実施形態に係る方法を用いて作製された熱分解処理されたカーボンマイクロ構造体もしくはカーボンナノ構造体に關し、たとえば化学的プローブ、生物学的プローブ、生化学的プローブ、バイオセンサ、スーパー・キャパシタ（電気二重層キャパシタ）、燃料電池、電池電極、および熱交換器等の電気化学的安定性、生体適合性、導電性、熱伝導性、化学機能性、および高い面積対体積率（表面積／体積の比率）が要求される用途における使用に関するものである。

【0051】

実施形態において、本願開示内容は、化学的プローブ、生物学的プローブ、生化学的プローブ、バイオセンサ、スーパー・キャパシタ（電気二重層キャパシタ）、燃料電池、電池電極、および熱交換器からなる群から選択された1つの用途における第2の態様の任意の実施形態に係る熱分解処理されたカーボンナノ構造体の使用に関するものである。 20

【0052】

さらなる態様において、本願開示内容は、第2の態様に係る熱分解処理されたカーボンナノ構造体を含むデバイスに関するものである。こうしたデバイスの具体例として、化学的プローブ、生物学的プローブ、生化学的プローブ、バイオセンサ、スーパー・キャパシタ（電気二重層キャパシタ）、燃料電池、電池電極、および熱交換器がある。

【0053】

さらなる態様において、上述の任意の実施形態で説明し、または得られる階層的アモルファスカーボン構造体に關し、電気的に接続するための電極上に作製されたものに関する。したがって、本願開示内容の1態様は、

上述の任意の実施形態で説明した熱分解処理されたカーボンマイクロ構造体もしくはカーボンナノ構造体、熱分解処理されたカーボンナノ構造体、物、または階層的アモルファスカーボン構造体に關し、熱分解処理されたカーボンナノ構造体が電極に接觸しているものに関する。

【図面の簡単な説明】

【0054】

すべての図面は、いくつかの態様および好適な実施形態を図示するためのものである。図面は、分かりやすくするために、単純化して図示している。すべての択一例および選択肢を図示したわけではないので、本願開示内容は、添付図面の内容に限定されるものではない。同様の参照符号を用いて、異なる図面における同様の構成部品を参照する。 40

【図1】図1A～図1Cは、本願開示内容の実施形態に係るアモルファスカーボンナノ構造体の製作方法に關する主要なプロセスステップの概略全体図を示し（符号Aはフォトレジストのパターン形成後のもの（任意）、符号Bはプラズマエッチング処理後のもの、符号Cは熱分解処理後のもの）、パターン形成されたフォトレジストの（ポリマー製）構造体が完全にカーボンナノ構造体に加工されたものである。図1D～図1Fは、本願開示内容の実施形態に係るアモルファスカーボンナノ構造体の製作方法に關する主要なプロセスステップの概略全体図を示し（符号Dはフォトレジストのパターン形成後のもの（任意） 50

)、符号 E はプラズマエッティング処理後のもの、符号 F は熱分解処理後のもの)、パターン形成されたフォトレジストの(ポリマー製)構造体の一部のみがカーボンナノ構造体に加工されたものである。図 1 G は、本願開示内容の実施形態に係る製作方法におけるプラズマエッティング処理後、熱分解処理前の(ポリマー製)構造体の拡大図である。

【図 2】図 2 A ~ 図 2 D は、高さが異なるアモルファスカーボンナノ構造体の製作方法に関する主要なプロセスステップの概略全体図を示す(フォトレジストのパターン形成後のもの(任意)、プラズマエッティング処理後および熱分解処理後のもの)ものであって、連続して 2 つのフォトリソグラフィパターン形成ステップを利用するものである。図 2 E ~ 図 2 G は、3 次元アモルファスカーボンナノ構造体の製作方法に関する主要なプロセスステップの概略全体図を示す(フォトレジストのパターン形成後のもの(任意)、プラズマエッティング処理後および熱分解処理後のもの)ものであって、本願開示内容の実施形態に係る浮遊 3 次元(中空)パターン形成されたフォトレジストの(ポリマー製)構造体を加工するものである。図 2 G は、熱分解処理後に収縮した 3 次元構造体を示し、本願開示内容の実施形態に係るもつれ合った 3 次元構造を形成するものである。

【図 3】図 3 A は、図 1 A ~ 図 1 C の主要なプロセスステップを行った後に得られた上側表面(平面図)の SEM 画像(フォトレジストのパターン形成後(上部画像にて図示)、プラズマエッティング処理後(画像(i)にて図示)、熱分解処理後(画像(ii)にて図示))を示すものである。図 3 B は、図 1 A ~ 図 1 C の主要なプロセスステップを行った後に得られた側壁(側面図)の SEM 画像(フォトレジストのパターン形成後(上部画像にて図示)、プラズマエッティング処理後(画像(i)にて図示)、熱分解処理後(画像(ii)にて図示))を示す。図 3 C は、図 1 A ~ 図 1 C の主要なプロセスステップを行った後に得られた異なる構造体に対する X 線光電子分光(XPS)データを示す(フォトレジストのパターン形成後(上部画像にて図示)、プラズマエッティング処理後(中央画像にて図示)、熱分解処理後(下部画像にて図示))。X 軸は結合エネルギーに対応するものである。図 3 D は、本願開示内容の実施形態に係るアモルファスカーボンナノ構造体の製作方法に関する主要なプロセスステップにおいて、(熱分解処理条件を一定にした上で)プラズマ露出時間を変化させたときの効果を示すものである。これは、プラズマエッティング時間に応じて、ナノファイバが増大することを示すものである。図 3 E は、(未処理の)バルクフォトレジスト層(SU8(登録商標))および製作されたアモルファスカーボンナノ構造体(フォトレジストのパターン形成、プラズマエッティング処理、および熱分解処理後のもの)のラマン分光法により得られた計測結果(それぞれ曲線 a および曲線 b)を示すものである。X 軸はラマンシフトに相当するものである。

【図 4】図 4 A は、本願開示内容の実施形態に係る熱分解処理された(アモルファス)カーボンナノ構造体の SEM 画像であって、ナノワイヤの Y 接合部を示すものである。図 4 B は、本願開示内容の実施形態に係る熱分解処理された(アモルファス)カーボンナノ構造体の TEM 画像である。図 4 C ~ 図 4 D は、階層的なカーボンピラー(柱状物)の詳細を示す断面図である。ナノワイヤ(a)および中実コア(b)が図示されている。

【図 5】図 5 A は、本願開示内容の実施形態に係る浮遊 3 次元(中空)のパターン形成されたフォトレジスト構造体に対して熱分解処理を行う前(左側図)および行った後(右側図)のコンピュータモデル(上側図)および 3 次元アモルファスカーボンナノ構造体の SEM 画像(下側図)である。図 5 B は、熱分解処理を行った後の 3 次元アモルファスカーボンナノ構造体を示し、本願開示内容の実施形態に係る 3 次元のもつれ合った形態を形成するものである。図 5 C および図 5 D は、カーボン底面電極に一体化された、本願開示内容の実施形態に係る 3 次元アモルファスカーボンナノ構造体を図示するものである。

【図 6】図 6 A は、本願開示内容の実施形態に係る 3 次元アモルファスカーボンナノ構造体を示し、TiN 底面電極を用いたアモルファスカーボンセンサを形成するものである。図 6 B および図 6 C は、本願開示内容の実施形態に係る図 6 A に類似する階層的 3 次元アモルファスカーボンセンサ部品の拡大図である。

【図 7】図 7 A ~ 図 7 C は、本願開示内容の実施形態の CVD 法により、さらに(上面)コーティングされた 3 次元アモルファスカーボンセンサ構造体の拡大図である。

10

20

30

40

50

【図8】図8は、複数の高さを有する3次元マイクロ構造体アレイを示す。図8Aは、本願開示内容の実施形態に係るプラズマエッチング処理後で熱分解処理前のさまざまな高さを有するSU8（登録商標）のアモルファスカーボンピラー（柱状物）のアレイのSEM（斜視）画像である。図8Bは、本願開示内容の実施形態に係る熱分解処理後のさまざまな高さを有するアモルファスカーボンピラー（柱状物）のアレイのSEM（斜視）画像である。図8Cは、本願開示内容の実施形態に係る熱分解処理後のさまざまな高さを有するアモルファスカーボンピラー（柱状物）のアレイのSEM（上面）画像である。

【図9】図9Aおよび図9Bは、アーチ形状を有するセンシングノードアレイのSEM画像であり、図9Cおよび図9Dは、浮遊ワイヤセンシングノードアレイのSEM画像であり、

10

【図10】図10は、本願開示内容の実施形態に係る神経プローブに用いられるTiN電極リード上にパターン形成された階層的カーボンナノワイヤを示すものである。

【図11】図11は、図10の拡大図である。

【図12】図12は、本願開示内容の実施形態に係るマイクロセンサのための内部指状突起を有するTiN電極上に積層されたカーボンナノワイヤのアレイを示す。

【図13】図13は、図12の拡大図である。

【発明を実施するための形態】

【0055】

本願は、特定の実施形態に関する添付図面を参照しながら、本発明を以下説明するが、本発明はこれらの実施形態に限定されるものではなく、クレームによってのみ限定されるものである。説明に係る図面は、単に概略的なものであって、限定的なものではない。これらの図面において、いくつかの要素の寸法は、わかりやすくするために誇張されたものであって、実寸大で記載されたものではない。寸法および相対的な大きさは、本発明の実際の実施形態に対応するものではない。

20

【0056】

さらに、明細書において「上方」等の用語を用いるが、説明のためであって、必ずしも相対的な位置関係を記述するために用いるものではない。こうした用語は、適当な状況下で置換可能に用いられること、および本願に記載される好適な実施形態は、ここに記載し、図示するものの他、これらとは異なる方向で実施可能であることを理解されたい。

【0057】

30

クレームで用いられる「備える（comprising）」の用語は、列挙した手段に限定して解釈されるものと理解すべきではなく、その他の構成要素やステップを排除することを意図するものではない。特に明記した構成要素、整数、ステップ、もしくは構成要素、またはこれらの組合せの存在または追加を排除するものではない。すなわち、「手段Aおよび手段Bを備えたデバイス」という記載は、構成要素Aおよび構成要素Bのみからなるデバイスに限定するものとしてはならない。本願開示内容に關し、デバイスの関連する構成部品がAおよびBのみであるということを意味するものである。

【0058】

本明細書を通して、「1つの実施形態」または単なる「実施形態」とは、その実施形態に關する特定の特徴、構造体、または特性が、本願開示内容の少なくとも1つの実施形態に含まれることを意味するものである。本願開示内容においてさまざまなところで「1つの実施形態」または単なる「実施形態」の表現の意味合いは、必ずしも同一の実施形態でなくともよいが、同一であってもよい。さらに本願開示内容に係る1つまたはそれ以上の実施形態から当業者にとって明らかな特定の特徴、構造体、または特性を任意の適当な方法で組み合わせてもよい。

40

【0059】

同様に、好適な例示的実施形態の記載において、本願開示内容を効率的に説明し、本願発明に係る1つまたはそれ以上のさまざまな態様を理解しやすくするために、本願開示内容のさまざまな特徴が、单一の実施形態、図面、または記載に一体に組み合わされることがある。本願開示内容のこの記載方法は、クレームに記載された本願開示内容が各クレー

50

ムに明確に記載された特徴より数多くのものを必要とする意図を表すものと解釈すべきではない。むしろ、添付のクレームは、本願発明の態様が、以下説明する単一の実施形態に記載されたすべての構成要素より数少ない構成要素を含むものである。すなわち、詳細な説明の後に記載されたクレームは、発明の詳細な説明に明示的に統合されるものであり、各クレームは、本願開示内容に係る1つの独立した実施形態に依拠するものである。

【0060】

さらに、本願に記載された実施形態は、その他の実施形態に記載されたいくつか別の構成要素を含む場合があるが、異なる実施形態に係る構成要素の組み合わせは、当業者ならば理解されるように、本願開示内容（本願発明内容）の範疇に含まれ、異なる実施形態を構成するということを意図するものである。たとえば、添付のクレームにおいて、クレームに記載された実施形態を任意に組み合わせて利用することができる。 10

【0061】

ここに記載の発明の詳細な説明において、数多くの詳細事項について説明する。しかし、好適な実施形態は、これらの特定の詳細事項を用いることなく実現可能であることを理解されたい。この明細書を理解しにくくなるのを避けるために、他の実施例では、既知の方法、構造体、および技術について詳細に記載していない。

【0062】

クレームおよび明細書に記載の「ナノ構造体」は、1 μm以下の臨界的寸法を有する構造体を定義するために用いられる。たとえばカーボンナノワイヤは、通常、10 nm～100 nmの寸法を有するものである。 20

【0063】

クレームおよび明細書に記載の「マイクロ構造体」は、1 μmより大きい臨界的寸法を有する構造体を定義するために用いられる。

【0064】

クレームおよび明細書に記載の「階層的構造体」は、樹状に構築された構造体であって、マイクロサイズの幹に固定されたナノサイズの枝を有する樹状構造体を定義するために用いられる。

【0065】

クレームおよび明細書に記載の「垂直方向に配列（位置合わせ）された」という用語は、基板に対して実質的に垂直な構造体を定義するために用いられる。 30

【0066】

クレームおよび明細書に記載の「異なるプラズマエッティング速度を用いた組成物」という用語は、異なる部分で構成された化学組成物を意味するものであり、いくつかの構成部分は第1のプラズマエッティング速度を可能にし、他の構成部分は第2のプラズマエッティング速度を可能にし、第1および第2のプラズマエッティング速度は異なるものである。1つの具体例は、重合体材料の芳香族部分および直鎖部分の異なるエッティング速度である。

【0067】

クレームおよび明細書に記載の「ナノワイヤ」は、通常、1 μm未満、好適には100 nm未満の直径を有し、直径に対する長さの比が10以上である細長い物質（オブジェクト）を意味する。 40

【0068】

ここで、いくつ的好適な実施形態の詳細な説明により、本願開示内容について以下説明する。添付クレームにより定義される本願開示内容に係る真の精神または技術的示唆から逸脱することなく、当該技術の分野における通常の知識に基づいて、他の好適な実施形態を想到することができること明らかである。

【0069】

1つの実施形態において、本願開示内容は、垂直方向に配列されたアモルファスカーボン構造体の作製方法に関し、プラズマ処理および熱分解処理等の処理ステップの技術を利用するものである。

【0070】

10

20

30

40

50

本願開示内容に係る実施形態の目標は、アモルファス（すなわち多結晶性）カーボンナノ構造体を作製し、さらにマイクロサイズの中実コア上にナノファイバが埋設される階層的構造体に成形することである。

【0071】

本願開示内容に係る方法の実施形態は、こうした階層的カーボン構造体が輸送ロスを抑制しつつ、表面積を実質的に拡大するという利点を有する。したがって、こうした階層的カーボン構造体は、設計に際して有利であり、新規なマイクロセンサ用電極、電池、スーパー・キャパシタ（電気二重層キャパシタ）、燃料電池、および生物学的用途の開発において、重要な役割を果たすものである。

【0072】

第1の態様において、好適な実施形態は、アモルファスカーボンナノ構造体およびこのカーボンナノ構造体の作製方法を提供するものである。この作製方法は、少なくとも以下のステップを有する。すなわち、この作製方法は、

- ・基板を提供するステップと、
- ・異なるプラズマエッチング速度を有する組成物、またはプラズマエッチング処理（酸素プラズマ）をマスキングできる組成物からなるポリマー材料層を積層するステップと、
- ・前記ポリマー材料層に対してプラズマエッチング処理を行い、ポリマーナノ構造体を形成するステップと、
- ・ポリマーナノ構造体を熱分解して、熱分解カーボンナノ構造体を形成するステップとを有する。

【0073】

実施形態において、この方法は、少なくとも以下のステップを有するものであってもよい。すなわち、この作製方法は、

- ・基板を提供するステップと、
- ・異なるプラズマエッチング速度を有する組成物、および/またはプラズマエッチング処理（酸素プラズマ）をマスキングできる少なくとも1つの組成物からなるポリマー材料層を積層するステップと、
- ・前記ポリマー材料層に対してプラズマエッチング処理を行い、ポリマーナノ構造体を形成するステップと、
- ・ポリマーナノ構造体を熱分解して、熱分解カーボンナノ構造体を形成するステップとを有するものであってもよい。

【0074】

実施形態によれば、基板は、シリコンウエハ、またはプラズマ処理および熱分解処理に関して互換性を有する他の任意の材料からなる半導体基板であってもよい。用途に応じて必要ならば、支持基板を用いることなく、ポリマー材料に対して前記処理を施してもよい。

【0075】

実施形態によれば、スピンドルコーティング技術等の任意の従来式積層技術を用いて、ポリマー材料を積層してもよい。鋳造成形、モールド成形、印刷成形等の他のポリマー材料の積層方法を用いることができる。

【0076】

実施形態によれば、ポリマー材料層は、バルク材料層または任意の方法で予備成形された材料層であってもよい。ポリマー材料層が予備成形される場合、（好適にはアモルファスの）カーボンナノ構造体の作製方法は、ポリマー材料層を提供するステップの後に、（バルク）ポリマー層の代わりに、ポリマー構造体を形成するために、パターン成形するステップ（たとえばUVフォトリソグラフ技術を用いてポリマーフォトレジスト材料をパターン成形するステップ）をさらに有する。鋳造成形、モールド成形、印刷成形等、すでにパターン成形ステップを含む（すなわち追加的なパターン成形ステップを必要としない）いくつかの積層方法を採用することができる。

【0077】

10

20

30

40

50

実施形態によれば、ポリマー材料は、高温時に流れる（reflow）ものであってはならない。好適には、ポリマー材料層は、たとえばSU8（登録商標）等の市販されているフォトレジスト（感光性材料）の高架橋ポリマーである。SU8（登録商標）は、後続のエッチング処理でマスキング組成物として機能するアンチモン（Sb）等の金属ナノ粒子を含む。

【0078】

1つの実施形態では、前記ポリマー材料は、金属ナノ粒子を含む高架橋ポリマーである。前記金属ナノ粒子は、アンチモン（Sb）ナノ粒子であってもよい。これらは、後続のプラズマエッチング処理でマスキング組成物として機能するものであってもよい。

【0079】

実施形態によれば、ポリマー材料に含まれ、マスキング組成物として機能し得る前記組成物は、金属粒子（アンチモン（Sb））、セラミック粒子（酸化アルミニウム、酸化アンチモン）、または抗プラズマ特性を有する他のマイクロ粒子またはナノ粒子であってもよい。前記マスキング組成物は、前記ポリマー材料層内に含まれるものであってもよいし、またはプラズマエッチング処理中に同時に積層されるものであってもよい。前記マスキング組成物は、通常、作製すべきカーボンナノ構造体の寸法を決定するものである（すなわち、これらのマスキング組成物はエッチングされず、マスキング組成物の下方にあるポリマー材料もエッチングにより除去されないということを意味する。）。

【0080】

実施形態によれば、所望の寸法を有するカーボンナノ構造体が形成されるように、マスキング組成物を含むポリマー材料およびカーボンナノ構造体を作製するために用いられるプラズマ組成物を選択してもよい。理論に拘束されることなく、いくつかのメカニズムを用いて、所望の寸法を有するナノ構造体の形成を支援することができる。たとえば、異なるポリマー基の異なるエッチング速度（ポリマー材料の芳香族部分および直鎖部分の異なるエッチング速度）、およびポリマー内に混合され、もしくはプラズマ処理の際にポリマー材料層上にスパッタ積層された構成部分がポリマー材料層を局部的にマスキングすることにより、ナノ構造体を形成することができる。すなわちナノワイヤ（ファイバまたは他のナノ構造体）を形成するためのマスクとして、マスキング粒子を機能させることができる。上記プラズマは酸素含有プラズマであり、上記ポリマー材料層は市販されているSU8（登録商標）であってもよいSU8（登録商標）のプラズマ処理前後の材料組成を分析すると、アンチモン（Sb, SU8（登録商標）に含まれる組成物）の濃度が相当に増大したことが確認された。プラズマチャンバから飛び出した（スパッタ流出した）したアルミニウム（Al）の痕跡が見出され、酸素プラズマからポリマー材料層を局部的にマスキングすることができる。プラズマ処理パラメータに依存するが、ファイバ（1）は、図1A～図1Cに示すように、構造体の高さ全体にわたって延びるか、または図1D～図1Fに示すように、またはポリマー構造体の上側表面のみの上方で延びるように形成することができる。後者の場合、ナノワイヤ（1）とバルク体（3”）からなるカーボン構造体（ナノワイヤ・バルク・カーボン構造体）を形成することができる。

【0081】

図1Aは、フォトレジスト（3）が積層された基板（2）を示す。図1Bは、形成されるナノ構造体の全体の高さまで延びるナノワイヤを形成するために十分な時間、酸素（O₂）プラズマ処理した後の図1Aの構成部品を示す。図1Cは、熱分解処理（ステップ）後の図1Bの構成部品を示す。

【0082】

図1Dは、フォトレジスト（3）が積層された基板（2）を示す。図1Eは、形成されるナノ構造体の高さの一部のみまで延びるナノワイヤを形成するために要する時間、酸素（O₂）プラズマ処理した後の図1Dの構成部品を示す。換言すると、形成されるナノ構造体は、バルクカーボン構造体（3”）を含み、その上側表面にナノワイヤが形成されるものである。図1Gは、金属ナノ粒子（4）がポリマー製ナノ構造体（5）の上部に形成された状態を示すものである。

10

20

30

40

50

【0083】

いくつかの実施形態によれば、ポリマー材料層にプラズマエッティング処理（たとえば酸素プラズマ）を施して、ポリマー製ナノ構造体を形成するステップは、酸素含有プラズマ処理を用いて行うことができる。

【0084】

いくつかの実施形態において、上記プラズマ処理は、5分～60分間、好適には10分～60分間行ってもよい。

【0085】

いくつかの実施形態において、上記プラズマ処理は、酸素の流速を100sccm～400sccm、好適には120sccm～180sccmで行ってもよい。

10

【0086】

いくつかの実施形態において、上記プラズマ処理は、チャンバ内の圧力を75mTorr～300mTorr、好適には100mTorr～200mTorrで行ってもよい。

【0087】

いくつかの実施形態において、上記プラズマ処理は、プラズマ出力を150W～600W、好適には200W～400Wで行ってもよい。

【0088】

一例として、上記プラズマ処理を10分間以上60分間未満、酸素の流速を200sccm、チャンバ内の圧力を150mTorr、プラズマ出力を300Wで行うことによりSU8（登録商標）のポリマー材料層にナノ構造体を形成してもよい。

20

【0089】

任意的または択一的に、ハードマスク等のマスキング方法を用いることにより、前記ポリマー製材料の特定の領域に限定してプラズマ処理を行ってもよい。

【0090】

いくつかの実施形態によれば、理論に拘束されることなく、プラズマ処理の際、異なるメカニズムを用いてナノ構造体を形成してもよい。たとえば、SU8（登録商標）のフォトレジスト（ビスフェノール・A-エピクロルヒドリン-ホルムアルデヒド共重合体（エポキシ/フェノール樹脂）を用いる場合、重合鎖における芳香族部分および直鎖部分のエッティング速度が異なることにより、ナノ構造体を形成することができる〔ワング、C. L. .、R. ザオウク、およびM. マドウによる、炭素フォトレジストから炭素ナノファイバの局所的気相成長、2006. 44(14), 3073-3077 (Local chemical vapor deposition of carbon nanofibers from photoresist. Carbon, 2006. 44(14), 3073-3077)〕。さらにSU8（登録商標）は、アンチモン（Sb）を含み、プラズマ活性した表面における濃度が増大し、プラズマ処理後、X線光電子分光（XPS）分析で計測すると、その濃度が19%に増大し得る（表1参照）。このアンチモンは、プラズマチャンバから飛び出した（スパッタ流出した）少量のアルミニウムとともに（表1参照）、SU8膜を局所的にマスク保護し、ナノ構造体（ファイバ、ワイヤ）の形成を促すものである。プラズマ処理の異方性と相俟って、このマスク効果により、ナノ構造体（ファイバ）を垂直方向に配列させることができる。興味深いことに、その後の熱分解処理中、形成されたナノ構造体が維持されて、カーボンナノ構造体が形成され、垂直方向に配列したカーボンナノ構造体（ファイバ）のフォレスト（森林状に多数形成されたもの）を形成されることが確認されている。垂直方向に配列したカーボンナノワイヤ（CNW）のフォレストは、異方性特性を有する高アスペクト比を有する構造体である。

30

【0091】

1つの実施形態において、垂直方向に配列したカーボンナノワイヤ（CNW）を有する新規な異方性を有するマイクロ構造体は、パターン形成されたフォトレジストを用いて酸素プラズマ処理を行った後、熱分解処理することにより形成することができる。興味深いことに、ナノファイバをマイクロサイズの中実カーボンコアに固定する場合、これらの構造体は、決定論的な3次元（3D）階層的構造体として形成することができる。これらの構造体は、表面積の最大化および輸送損失の最小化を最適化するものとして自然界に存在

40

50

する生物学的な樹状突起構造体を類似しており、これを連想させるものである。こうした構造体を技術的な模倣は、マイクロセンサ、電池、スーパー・キャパシタ（電気二重層キャパシタ）、燃料電池、およびその他のさまざまな生物学的用途の開発において、重要な役割を果たすものである [マイクロセンサについて、ソレイマニ・Lらのネイチャ・ナノテクノロジー、p. 844-848、ソレイマニ・Lらのアンゲヴァンテ・ケミー、国際版2009. 48(45): p. 8457-8460. (Soleymani, L, et al., *Nature Nanotechnology*, 2009. 4(12): p. 844-848; Soleymani, L, et al., *Angewandte Chemie- International Edition*, 2009. 48(45): p. 8457-8460.) ; 電池について、シャルマ・C.S.、A. シャルマ、M. マドウ、ラングミュア、26(4): p. 2218-2222 (Sharma, C.S., A. Sharma, and M. Madou, *Langmuir*, 26(4): p. 2218-2222.) ; スーパー・キャパシタについて、ニュイエン・T. D. B. らの垂直配列ナノファイバアレイ、電気中立インターフェイス、スマート、2006. 2(1): p. 89-94. (Nguyen- Vu, T.D.B., et al., *Vertically aligned carbon nano fiber arrays: An advance toward electrical-neural interfaces*. *Small*, 2006. 2(1): p. 89-94.) 、燃料電池について、ウン・Wらの電源ジャーナル、p. 4796-803；そして生物学的用途について、ファング・J. H. らの最新材料の2009. 21(35): p. 3567、ガオ・H. J. らの最近のメカニカス材料、2005. 37(2-3): p. 275-285 (Gao, H.J., et al., *Mechanics of Materials*, 2005. 37(2-3): p. 275-285)]。 10

【0092】

いくつかの実施形態によれば、（ポリマー製の）ナノ構造体をアモルファスまたは多結晶性カーボンナノ構造体に変換するステップは、熱分解により行うことができる。熱分解温度に依存して、異なる同素体カーボンを形成することができる。 20

【0093】

1つの実施形態において、前記熱分解ステップを2つのステップ処理により行うことができ、まずナノ構造体が200 ~ 400 で、好適には250 ~ 350 で焼成された後、650 ~ 1100 で、好適には900 ~ 1000 で熱分解され、アモルファスカーボンを形成することができる。

【0094】

1つの実施形態において、熱分解ステップは、2つのステップ処理で行ってもよい。ナノ構造体は、まず約300 の温度で焼成した後、約300 の温度で熱分解して、アモルファスカーボンを形成してもよい。ただし、より高い温度（たとえば900 、好適には950 を超える温度）、さらに、より好適には、1000 を超える温度で焼成することにより、特定の用途において有利となる多結晶性（黒鉛）のカーボンナノ構造体を形成することができる。熱分解ステップは、窒素雰囲気中、折一的には、N₂ / H₂ (フォーミング・ガス) 雰囲気中、希ガス（アルゴン (Ar) 等の）雰囲気中、または真空中で行ってもよい。 30

【0095】

いくつかの実施形態によれば、熱分解処理は、窒素雰囲気中のサンプルを加熱することにより行われ、その窒素雰囲気を40分間で300 まで加熱し、30分間維持した後、続けて90分間で900 まで加熱し、60分間維持した後、少なくとも12時間かけてゆっくりと冷却させるものであり、カーボンMEMSの論文で報告された方法と同様のものである [シェルマ・C.S.、A. シェルマ、M. マドウによる、SU8フォトレジスト・ナノファイバのエレクトロスパン・マットの直接的マイクロパターン成形により形成されたマルチスケールカーボン構造体、ラングミュア、26(4), 2218-2222 (Sharma, C.S., A. Sharma, and M. Madou, *Multiscale Carbon Structures Fabricated by Direct Micropatterning of Electrospun Mats of SU8 Photoresist Nanofibers*. *Langmuir*, 26(4), 2218-2222)]。 40

他の温度サイクルステップを用いて、たとえば内部応力を緩和し、電気特性を変化させることができる。熱分解処理の際、すべての揮発性成分はポリマー材料から蒸発し、ポリマー製ナノ構造体をさらに収縮させ、カーボンナノ構造体（ファイバ）が形成される。一例として、（熱分解処理前の）ポリマー製ナノ構造体は、熱分解前の直径が約100 50

nmの寸法を有するポリマー製ナノ構造体であり、直径が約15nm～30nmの寸法を有する（熱分解処理後の）ポリマー製ナノ構造体に収縮するものであってもよい。X線光電子分光（XPS）データによれば、熱分解処理中の酸素基が相当に低減していることが明らかであり（図3C参照）、興味深いことに、熱分解処理後のX線光電子分光（XPS）データによれば、アンチモンの痕跡がまったく検出されない（表1参照）。ナノワイヤの長さは、単純にSU8層の当初の厚み、および酸素プラズマ処理のパラメータにより制御することができ、たとえば、より長い時間、プラズマ処理を行うと、より厚いSU8構造体をエッチングすることができる。典型的なフォレストの高さは、図3Dに示すように、（O₂の流速を200sccm、チャンバ内圧力を150mTorr、プラズマ出力を300Wとして）プラズマ処理を10分間行ったときは6μmで、30分間行ったときは13μmで、60分間行ったときは27μmであることを、我々は確認した。
10

【0096】

図3Aおよび図3Bはそれぞれ、作製プロセスの異なる段階におけるカーボンナノワイヤのフォレストの上側表面および側面のSEM画像である。図3Cは、作製プロセスの異なる段階におけるX線光電子分光（XPS）データであり、図3Cの上段は形成後のSU8層を示し、図3Cの中段は酸素プラズマ処理後（ステップ（i））のものであり、図3Cの下段は熱分解処理後（ステップ（ii））のものである。図3Dはプラズマ処理時間とともに成長するカーボンナノワイヤのフォレストを示すもので、図3Eはバルク熱分解処理されたSU8（登録商標）およびカーボンナノワイヤのフォレストのラマン分光法結果を示すものである。前記熱分解カーボンナノ構造体、すなわち形成された「カーボンナノ構造体（ファイバ）のフォレスト」と、従来式のCVD技術による成長させたカーボンナノ構造体（ファイバ）のフォレストと比較したとき、ラマン分光法結果（図3E）により確認されたように、黒鉛格子を必要とすることなく、完全にアモルファスカーボンからなる、本願開示内容に係るカーボンナノ構造体を（熱分解条件に応じて）作製することができるという利点がある。
20

【0097】

いくつかの実施形態において、本願発明に係るカーボンナノ構造体（ワイヤ）は、図3A～図3Cに示すように、通常、より数多くの枝状ネットワークを形成する点において、従来技術により作製されたカーボンナノチューブ（CNT）とはまったく異なるものである。従来技術によるCVD成長させたカーボンナノチューブ（CNT）において認められる自立組織メカニズムとは異なり、本願発明に係るカーボンナノ構造体の垂直方向に延びる構造はプラズマエッチングの異方性に起因するものである。このように相違するものであることから、本願開示内容で開発されたプロセス（処理方法）は、CNTフォレストを成長させるために十分に確立されたCVDプロセスを補完するものである。さらに化学的機能化を必要とする用途において、またはCNT組成物を形成するための触媒粒子が忌避される場合において、アモルファス材料は利点を有する。追加的には、ここに提案する作製技術は、安価で、簡便に利用でき、カーボンナノチューブ（CNT）をCVDプロセスで成長させる従来技術に付随する数多くの問題を回避することができる。たとえば、カーボンナノチューブ（CNT）をCVDプロセスで成長させる従来技術では困難であったところ、本願開示内容に係る方法によれば、複数のポリマー層を積層することにより、高さの異なるナノワイヤ・フォレスト形成することができる（以下説明する本願開示内容に係る第1および第2の実施形態を参照されたい。）。
30
40

【0098】

最後に、本願開示内容に係る方法によれば、階層的カーボン構造体を作製することができる。カーボンナノ構造体が有する深さは、プラズマ処理のパラメータ（図3D）により決定することができ、当初のポリマー構造体（形態）およびプラズマ処理のパラメータに依存するが、図4Cに示すようにカーボンナノ構造体（ファイバ）のネットワークに包囲される中実カーボンコアを含むマイクロピラー（微細柱状物）とともに、ナノ構造体（ファイバ）の全体を含む構造体を作製することができる。図4Aは、熱分解処理されたカーボンナノワイヤ（CNW）のY接合（Y矢印方向）に配列されたトポロジを示すSEM画
50

像である。図4Bは、熱分解処理後のカーボンナノワイヤ(CNW)のTEM画像である。図4Cは、ピラー(柱状物)の断面図であって、カーボンナノワイヤ(CNW)が中実コアに固定された階層的構造体を示すものである。中実コアの大きさは、プラズマ処理時間により制御できる。中実カーボン、および「ナノポーラス(ナノ多孔性を有する)」カーボンとして機能するファイバ形態のカーボンナノ構造体の相対量は、プラズマパラメータにより精緻に制御でき、階層的構造体を操作する簡便な手段を提供することができる。中実コアが機械的強靭性および全体的に低い電気抵抗を有し、波形カーボン・ナノ構造体(ファイバ)ネットワークが高活性表面領域を提供するものであり、これらの固有の階層的構造体は、自然界に見られる階層的構造体と類似するものであり、マイクロ電極、バイオセンサ、およびその他のマイクロシステムの開発において、大いに注目に値するものである。

【0099】

【表1】

サンプル	C1s (285eV)	C1s (286.7eV)	C1s (288.8eV)	C1s (290.2eV)	C1s (291.5eV)	N1s	Sb3d	O1s	Al2p
未処理のSU8	49.26	30.00	0.00	0.00	1.49	0.00	0.00	19.24	0.00
プラズマ処理済のSU8	15.29	14.61	3.84	1.78	1.96	1.43	18.94	37.10	5.06

サンプル	C1s (285eV)	C1s (286.4eV)	C1s (287.7eV)	C1s (289.14eV)	C1s (290.6eV)	C1s (292.2eV)	O1s	Al2p
熱分解処理済のSU8	67.96	10.67	5.99	4.91	4.51	2.99	2.97	0.00
プラズマ処理済熱分解処理済のSU8	65.17	10.93	6.14	4.74	4.25	3.05	4.84	0.88

表1：プロセスの異なる段階におけるSU8@ポリマ層のXPSデータ

【0100】

CVDプロセスで成長させたカーボンナノチューブ(CNT)のフォレストとは異なり、カーボンナノワイヤ(CNW)のフォレストは、相当に枝分かれしており(図4A参照)、個々のワイヤはアモルファスカーボンからなる(図3Eのラマン分光法結果および図4BのTEM画像を参照のこと)。アモルファスカーボンナノワイヤ(CNW)およびカーボンナノチューブ(CNT)の固有の機械的および電気的特性とは一致しないが、化学的機能化を必要とする用途において[サン. B.らのラングミュア, 2006. 22(23): p. 598-9605、デイヴィス. F. らの分析学的化学, 2007. 79(3): p. 1153-1157、ブルックスピー. P. A. およびA. J. ドウナルドのラングミュア, 2005. 21(5): p. 1672-1675. (Sun, B., et al., Langmuir, 2006. 22(23): p. 9598-9605; Davis, F., et al., Analytical Chemistry, 2007. 79(3): p. 1153-1157; Brooksby, P.A. and A.J. Downard, Langmuir, 2005. 21(5): p. 1672-1675.)]、またはカーボンナノチューブ(CNT)の合成に通常用いられる金属触媒粒子(たとえば、Fe, Ni, またはCo)が利用できない場合において、カーボンナノワイヤ(CNW)は利点を有する。さらに、とりわけリソグラフィステップを、たとえばSU8(登録商標)のトランスマーレル成形技術に置換することができるので[コーピック. D. らのラボオンチップ11(10): p. 1831-1837. (Copic, D., et al., Lab on a Chip. 11(10): p. 1831-1837.)]、提案された製造技術は簡便に利用することができ、かつ安価である。

【0101】

最後に、提案された製造技術は、追加的に構造上の制御を提供するものである。たとえば、プラズマエッチング処理および熱分解処理の前に[リー. J. A. らのマイクロメニクスおよびマイクロエンジニアリングのジャーナル2008. 18(3) (Lee, J. A., et al., Journal of Micromechanics and Microengineering, 2008. 18(3))]、SU8層(登録商標)に対してコーティング処理および現像処理を行うことにより、複数階層のナノワイヤフォレストを形成することができる(図2Aおよび図2Bを参照のこと)。さらに、ブ

10

20

30

40

50

ラズマ処理時間を制御して、ナノワイヤが延びる深さを変えることにより(図3D)、全体としてナノワイヤネットワークからなる構造体を、マイクロピラーと同様に形成することができ、このとき中実コアは図4Cに示すようにナノワイヤネットワークにより包囲される。中実カーボンおよびナノ多孔カーボンの相対量は、プラズマパラメータを用いて精緻に制御することができ、階層的構造体を操作する簡便な手段を提供することができる。これらの固有の階層的構造体において、中実コアが機械的強靭性および全体的に低い電気抵抗を有し、カーボンナノワイヤ(CNW)が高活性表面領域を提供するものであり、これらの固有の階層的構造体は、自然界にあるネットワークおよび樹状突起部と類似するものである。

【0102】

10

特別の第1の実施形態において、本願開示内容は、(アモルファス)カーボンナノ構造体(ファイバ)を決定論的で拡張可能な方法で電気的に統合(生成)する方法を提供するものである。本願開示内容に係る(アモルファス)カーボンナノ構造体(ファイバ)を、マイクロシステムやその他の用途に統合(生成)するために、3次元の形成方法が開発される。これは、通常では不要な効果を利点とすることにより実現される。第1の効果である「Tトッピング」とは、図5Aに示すように、リソグラフィ工程のパラメータにずれがある場合に、ポリマー製マイクロ構造体の表面上に形成される薄い上位膜を意味するものである。こうした膜形成を促進させることにより、隣接する構造体上に上位膜が跨って広がるように形成することができる。ホットプレートではなく、対流式オーブンでソフトベーキング処理を行い、広帯域の紫外線スペクトル光源を用いて露光処理を行うことにより、前記上位膜の形成を促進させることができる。浮遊(支持された、suspended)カーボンシートを形成するために、第2の露光ステップを行う必要はない。第2の不要な効果を利点とすること、すなわち熱分解処理中にポリマー層を収縮させることにより、図5Aおよび図5Bに示すように、表面層が隣接する柱状物を引き上げるとともに、3次元のキャノピ(林冠)を形成することができる。薄いポリマー製上位膜を支持するマイクロピラー(微小柱状物)の設計を変更することにより、さまざまな形態を有するキャノピを形成することができる。この3次元の成形方法は、単に、熱分解処理前に、酸素プラズマ処理を行うことにより、上述の階層的なカーボンナノ構造(ファイバ)ネットワークの作製方法と組み合わせることができ、さまざまな高さを有するフォレストと組み合わせることができる。さらに第1のリソグラフィステップにおいて底面電極を形成することにより、これらの構造体を電気的に接触させることができる。こうした底面電極は、ポリマー材料、および熱分解処理と互換性を有するTiN等の他の導電性材料を熱分解処理することにより形成することができる。

20

【0103】

30

「ブリッジ」カーボンマイクロピラー(微小柱状物)は、プレーナ・プロセス方法のみを用いて3次元構造体を形成する上で魅力的な手段である。さらに、これらの構造体は、接合部および隣接する端部をセンシングノードとして用いることができるので、とりわけセンシング構造体として有効である。驚くべきことに確認された。複数のピラー(柱状物)の間のスペースを単純に変化させることにより、ブリッジから極めて微細な浮遊ワイヤ(図6C)まで延びる構造体(図6B)を形成することができる。ワイヤの直径は、約1μmであり、30nm以下の直径を有するカーボンナノファイバのネットワークからなるものであってもよい。こうした纖細な構造体は、図6Aに示すように、マイクロピラーアレイの上方に反復的に積層することができる。

40

【0104】

択一的には、3次元構造体は、たとえばポリマー構造体のキャピラリ自己集合体を用いて形成することができる。

【0105】

50

開発された材料を用いて、広範な用途を想到することができる。とりわけ、高い面積対体積率(表面積/体積の比率)および良好な電気化学的安定性が要求される用途において、こうした材料は有用である。具体例として、電池、生体界面、およびセンサに対する電

極が含まれる。開発された材料を用いたバイオプローブの具体例が図10および図11に示されている。

【0106】

広範なセンサの実施形態が開発された材料を用いて想到することができる。たとえば、図12は、アモルファスナノワイヤ（図13）が互いに組み合わされた電極上に積層されたデザインを示す。

【0107】

折一的には、3次元作製プロセスを用いて、図9Aに示すように、浮遊センシングノードを作製することができる。図12および図9Aの両方の構造体は、たとえばバイオセンサやガスセンサを含む広範な用途において採用することができる。

10

【0108】

図5Aは、熱分解処理中にSU8（登録商標）の上側表面が指向性をもって収縮させることにより形成された3次元カーボンマイクロ構造体のFEMシミュレーション（上側図面）およびそのSEM画像である。図5Bは、6本の脚部および12本の脚部を有する3次元形状のSEM画像である。左側画像および右側画像は、ピラー（柱状物）の高さにより制御されるさまざまな傾斜角を有する。図5Cは、6本の脚部と、これと一体化された熱分解カーボン底面電極とを有する円形ブリッジを示すものである。図5Dは、浮遊カーボンシートを互いに組み合わされた底面電極に接続した180本の脚部の3次元構成を示すものである。

【0109】

カーボンナノワイヤ（CNW）のフォレストをマイクロシステムおよびその他の用途に統合するために、我々は3次元の作製方法を開発した。第1に、我々は、SU8（登録商標）構造体に隣接して広がるように薄い上位膜を形成することにより、「Tトッピング」効果を利用した（リー、J.A.らのマイクロメカニックスおよびマイクロエンジニアリング、2008.13(3) [Lee, J.A., et al., Journal of Micromechanics and Microengineering, 2008. 18(3).]）。ここで、薄い上位膜は、ホットプレートではなく、対流式オーブンでソフトベーリング処理を行い、広帯域の紫外線スペクトル光源を用いて露光処理を行うことにより、上記上位膜の形成を促進させた〔ワング、C.L.らによる微小電気機械システムのジャーナル、2005, 14(2), p. 348-358. (Wang, C.L., et al., Journal of Microelectromechanical Systems, 2005. 14(2): p. 348-358.)〕。浮遊カーボンシートの作製に関しては（ワングらにより）すでに報告されているように、こうしたフィルムを作製するために、第2の露光ステップを必要としない。第2に、我々は、上位膜を水平方向に収縮させ、図5Aおよび図5Bに示すように、3次元のキャノピ（林冠）を形成するという利点を用いた。上位膜を支持するマイクロピラー（微小柱状物）のレイアウトを変更することにより、さまざまな形状を有するキャノピを制御しながら作製することができる。図5Aに示すように、熱分解処理を異方性温度収縮問題としてシミュレートするコムソル（Comsol）物理シミュレーションソフトウェアを用いて、SU8（登録商標）構造体から3次元形状のものへの変換を、有限要素法（FEM）を用いて定量的に予想することができる。この3次元成形方法は、単純に、熱分解処理の前に酸素プラズマ処理を行うことにより、上述の階層的ナノファイバネットワーク作製方法と組み合わせることができ（図6A～図6C、図9A～図9D）、マルチ高さ処理（multiple-height processing）とも組み合わせることができる（図8B）。

20

30

【0110】

さらに、カーボンナノワイヤ（CNW）処理により、平坦なパターン形成処理のみを用いて、電気的に統合された3次元マイクロアーキテクチャの設計および構築を行うことができる。これを実現すべく、まず我々は、（ワングらにより）教示された方法と同様に、SU8を熱分解して作製された底面電極（図5C～図5D）、またはSU8リソグラフィ処理の前に、リフトオフ法により窒化チタン（TiN）でパターン形成された底面電極（図9A～図9D）を形成する。単にピラー（柱状物）の間の間隔を変えることにより、アーチ状のものから（図6A、図6B）きわめて纖細な浮遊ブリッジ状のもの（図9C、図

40

50

9 D) に至るさまざまな構造体を作製できることを我々は確認した。このブリッジ状のものは、水平方向の寸法が約 1 μ m で、約 30 nm 以下 (図 9 D) の径を有するカーボンナノワイヤ (CNW) のネットワークとして構成されている。これらの繊細な構造体を、マイクロピラーアレイを間において再現性よく確認することができる (図 9 A 、図 9 C) 。

【 0111 】

最後に、カーボンナノワイヤ (CNW) 構造体は、階層的または構造的に調整可能であり (可変性を有し) 、ナノ構造を有するカーボンの既存の作製方法を補完する標準的なリソグラフィプロセスと安価に置換可能である。電気的に統合されたカーボンナノワイヤ (CNW) 構造体は、バイオセンサ、電池、燃料電池、およびバイオプローブ等、表面積が大きく、電気化学的に安定な電極を必要とするシステムの性能を格段に改善することができる。

【 0112 】

特別の第 2 の実施形態において、本願開示内容は、たとえば、その第 1 および / または第 2 の態様で教示した構造体を積層することにより、より複雑な形態を有するカーボンナノ構造体の作製方法を提供するものである。この方法は、少なくとも以下のステップを有する。すなわち、この方法は、

- ・基板を提供するステップと、
- ・プラズマエッティング速度が異なる組成物、またはプラズマエッティングプロセスをマスキングすることができる組成物で構成される第 1 のポリマー材料を積層するステップと、
- ・任意的に、平坦または 3 次元の構造体における前記第 1 のポリマー材料にパターン形成して、第 1 のポリマー構造体を形成するステップと、
- ・任意的に、前記第 1 のポリマー構造体に対しプラズマエッティング処理 (たとえば酸素プラズマ) を行い、ポリマーナノ構造体を形成するステップと、
- ・任意的に、ポリマーナノ構造体に対し熱分解処理を行い、カーボンナノ構造体を形成するステップと、
- ・プラズマエッティング速度が異なる組成物、またはプラズマエッティングプロセスをマスキングすることができる組成物で構成される第 2 のポリマー材料を、前記第 1 のポリマー構造体の上に積層するステップと、
- ・第 2 のポリマー材料にパターン形成して、第 2 のポリマー構造体を第 1 のポリマー構造体の上に形成するステップと、
- ・第 1 および第 2 のポリマー構造体に対しプラズマエッティング処理 (たとえば酸素プラズマ) を行い、ポリマーナノ構造体を形成するステップと、
- ・ポリマーナノ構造体に対し熱分解処理を行い、カーボンナノ構造体を形成するステップと、
- ・任意的に、用途に応じて必要な複数の層について、これらの処理ステップを反復するステップとを有する。

【 0113 】

図 2 A ~ 図 2 D は、さまざまな高さを有するカーボンナノ構造体 (ファイバ) (1) の作製方法を示すものである。これは、(たとえば、スピンドルコート法、キャスト法、モールド法、またはプリント法を用いて) 第 1 のポリマー層 (3) を最初に積層して、たとえばリソグラフィ技術を用いて前記第 1 のポリマー層 (3) に対してパターン形成するステップと、(たとえば、スピンドルコート法、キャスト法、モールド法、またはプリント法) 第 2 のポリマー層 (6) を続けて積層して、たとえばリソグラフィ技術を用いて前記第 1 のポリマー構造体 (3) 上にある前記第 2 のポリマー層 (6) に対してパターン形成するステップとにより実現することができる。

【 0114 】

プラズマ処理は、第 1 (最初) の積層ステップの後にのみ、第 2 (続けて) の積層ステップの後にのみ、または第 1 および第 2 の積層ステップの後にのみ行うことができる。プラズマ処理のパラメータに依存するが、カーボンナノ構造体 (1) は、第 1 のポリマー構造体 (3) および第 2 のポリマー構造体 (6 、図示せず) の全体高さまで延びるか、折一

10

20

30

40

50

的には

両方のポリマー構造体（3，6、図2D）の上側表面の高さまで延びるに過ぎず、中実のカーボンコア（3”）を残すものであってもよい。

【0115】

複数の実施形態によれば、図2E～図2Gに示すように、第1および第2のポリマー構造体は一体として浮遊3次元（中空）ポリマー構造体を形成して、本願開示内容の第2の態様において説明した3次元カーボンナノ構造体を作製することができる。

【0116】

図2E～図2Gは、浮遊した3次元（中空）のパターン形成された（ポリマー製）フォトレジスト構造体（3）を元に、3次元アモルファスカーボンナノ構造体を形成する主要なプロセス工程（フォトレジストパターン成形工程、プラズマ処理工程、および熱分解処理工程）を示す1つの実施形態の概略図である。図2Gは、熱分解処理後の3次元構造体（3'）を収縮させて、もつれた（複雑な、*intricate*）3次元形態が形成される様子を示すものである。

10

【0117】

複数の実施形態によれば、上述したカーボンナノ構造体に、たとえば化学気相成長法（CVD）を用いて、カーボンナノチューブまたは片状黒鉛を含む追加的なナノ構造体をコーティング（塗布）することにより、さらなる第3階層レベルを補完（追加）することができる。図7A～図7Cは、上述のプロセスによるカーボンナノワイヤに包囲された中実アモルファスカーボンコアを有し、追加的に片状黒鉛をコーティングした例示的な階層的カーボン構造体を示す。図9Aおよび図9Bは、アーチ形状を有する検知ノードアレイのSEM画像であり、図9Cおよび図9Dは、浮遊ワイヤの検知ノードアレイのSEM画像である。第3階層レベルは、センサの表面積を増大させ、構造体の化学的機能改善に寄与することができる。階層レベルの追加は、コーティング工程を順次反復することにより実現することができる。このプロセスは、本願開示内容の第1、第2、および第3の態様で説明したすべての構造体に対して適用することができる。

20

【0118】

さらに、熱分解処理されたカーボンナノ構造体およびカーボンマイクロ構造体の利用方法が開示されている。本願開示内容に係る熱分解処理されたカーボンナノ構造体およびカーボンマイクロ構造体は、とりわけ電気化学的な安定性、および／または生体適合性、および／または導電性、および／または熱伝導性、および／または化学機能性、および／または表面積／体積の高い比率が要求される用途において注目に値する。その用途として、化学的生物学的プローブ、化学的バイオセンサ、ガスセンサ、スーパー・キャパシタ（電気二重層キャパシタ）、燃料電池、および熱交換器が含まれるが、これに限定するものではない。

30

【0119】

本願開示内容に係るデバイスに關し、好適な実施形態、特定の構成および構造、ならびに材料について上記説明したが、本願開示内容の範疇を逸脱することなく、添付クレームで定義された本願開示内容に係るさまざまな変更例または変形例を想到することができるこことを理解すべきである。ここで引用したすべての文献は、全体が一体として参考にここに統合される。統合された刊行物、特許、または特許出願が本願明細書の開示内容と矛盾する範囲において、本願明細書が優先されるものとし、および／またはこうした矛盾する文献に対して優位に立つものとする。

40

【0120】

本願明細書で用いた組成比や反応条件等を表現するためのすべての数値は、「約」なる用語を用いることにより、すべての事例で変更され得るものと理解されたい。したがって、それとは反対であることを示唆するものでなければ、本願明細書および図面に記載した数値パラメータは、本願開示内容に基づいて得ようとする所望の特性に応じて変化する概算値である。最低限として、クレームの範疇に対する均等物の適用を制限しようとするものではなく、各数値パラメータは、数多くの有意の数字および通常の概算的アプローチに

50

照らして解釈すべきである。

【0121】

特定の好適な態様について、添付した独立クレームおよび従属クレームに記載されている。従属クレームの特徴は、単にクレームに明示的に記載されていないだけで、適当な場合には、独立クレームの特徴および他の従属クレームの特徴と組み合わせることができる。

【実施例】

【0122】

カーボンナノワイヤ(CNW)の製造プロセスは、標準的なフォトリソグラフィ技術を用いて、SU8(登録商標)マイクロ構造体をパターン形成することから始まる(図3Aの上段)。SU8は、ネガ型フォトレジストであり、高アスペクト比の構造体を作製するために一般的に用いられるものであり、熱分解ステップ中にはリフロー(reflow)されない。次に、このサンプルに対して、過酷な酸素プラズマ処理を行うことにより(テンプレス社の8インチのプラズマエッチング装置内で、5分~60分間、300W、200sccmの流速、150mTorr)、SU8からなる異方性ナノワイヤ構造(図3Aの中段を参照のこと)を形成することができる。理論に捉われることなく、さまざまなメカニズムを用いて、SU8からなるナノワイヤを形成することができると我々は確信する。最初に、SU8(登録商標)のフォトレジストは、プラズマエッチングを行うことにより表面上に積層されるアンチモンを含み、その組成比は、X線光電子分光法(XPS)を用いて計測すると、プラズマエッチング後のサンプル表面の組成の19%にまで達する(表1参照)。プラズマチャンバから飛び出した(スパッタ流出した)した少量のアルミニウムとともに、アンチモンはSU8膜を局部的にマスキングすることができ、ナノワイヤの形成を誘導する。プラズマ処理の指向性(異方性)とともに、マスキング効果により、図3に示すように、プラズマ処理中にSU8膜に垂直方向の生地(texture)が形成される。さらに、SU8膜は、主として、ビスフェノール-a-エピクロルヒドリン・ホルムアルデヒド共重合体(エポキシ・フェノール樹脂)からなる。したがって、プラズマエッチング処理中に、PEEK樹脂(ポリエーテル・エーテル・ケトン樹脂)およびPET樹脂(ポリエチレン・テレフタレート)で見られる粗面処理と同様、重合体材料の芳香族部分および直鎖部分のエッチング速度が異なることに起因して、ナノワイヤの形成を促進させることができる。

【0123】

興味深いことに、熱分解処理の際、これらのナノフィラメント(ナノサイズの纖維状のもの)の形態が維持され、垂直方向に配列されたカーボンナノファイバのフォレストが形成される(図1c)。熱分解処理は、窒素雰囲気中にあるサンプルを、40分間で300

まで加熱し、30分間維持した後、続けて90分間で900まで加熱し、60分間維持した後、少なくとも12時間かけてゆっくりと冷却させることにより行われるものであり、カーボンMEMS(微小電気機械素子)の論文で報告された方法と同様のものである[シューラ.O.J.Aや、S.T.ブリテン、G.M.ホワイトサイズのセンサおよびアクチュエータの物理学1999,72(2), 125-139 (1999)、ワング、C.L.らによる微小電気機械システムのジャーナル, 2005, 14(2), p. 348-358、シェルマ.C.S.、A.シェルマ、M.マドウによるラングミュア、26(4), 2218-2222、シェルマ.C.S.A.、シェルマ、M.マドウによる、SU8フォトレジスト・ナノファイバのエレクトロスパン・マットの直接的マイクロパターン成形により形成されたマルチスケールカーボン構造体、ラングミュア、26(4), 2218-2222、S.T.ブリテン、G.M.ホワイトサイズの最新材料, 1997. 9(6): p. 477 ([Schueller, O.J. A., S.T. Brittain, and G.M. Whitesides, Sensors and Actuators a-Physical, 1999. 72(2): p. 125-139.; Wang, C.L, et al., Journal of Microelectromechanical Systems, 2005. 14(2): p. 348-358; Du, R.B., et al., Small, 2009. 5(10): p. 1162-1168.; Teixidor, G.T., et al., Biomedical Materials, 2008. 3(3).; Sharma, C.S., A. Sharma, and M. Madou, Langmuir. 26(4): p. 2218-2222.; Schueller, O.J.A., S.T. Brittain, and G.M. Whitesides, Advanced M

aterials, 1997, 9(6): p. 477])]。

【 0 1 2 4 】

この処理の過程において、SU 8 から蒸散したすべての揮発性成分は、SU 8 ナノファイバを収縮させるものであり、このファイバの直径は、当初、約 100 nm であったものが、たったの 15 nm ~ 30 nm にまでなる。X 線光電子分光 (XPS) データによれば、プラズマ処理により形成された酸素基、熱分解処理により実質的に低減し、興味深いことに、熱分解処理後には、アンチモンの痕跡がまったく認められないことを示している（表 1）。ナノワイヤの伸びる高さは、単純に、SU 8 層の当初の厚み、および酸素プラズマ処理のパラメータにより調整することができ、たとえばプラズマ処理時間を長くすると、SU 8 構造体をより厚くエッチングすることができる。図 3 D に示すように、一般的に、「フォレスト」の高さは、プラズマエッチング処理を 10 分間行うと 6 μm、30 分間行うと 13 μm、60 分間行うと 27 μm となることを我々は確認した。

10

【 符号の説明 】

【 0 1 2 5 】

- 1 : 热分解されたカーボンナノ構造体
- 2 : 基板
- 3 : フォトレジスト（ポリマー材料層）、マイクロ構造体（柱状物）
- 3' : 热分解処理後の 3 次元構造体
- 3" : 中実カーボンコア構造体
- 4 : マイクロ粒子またはナノ粒子
- 5 : ポリマーナノ構造体

20

【 図 1 】

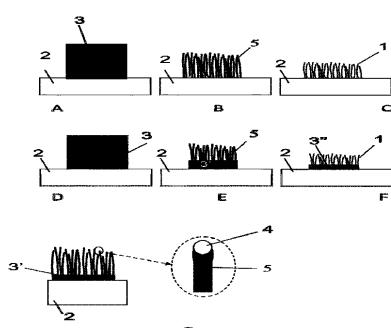


FIG.1

【 図 2 】

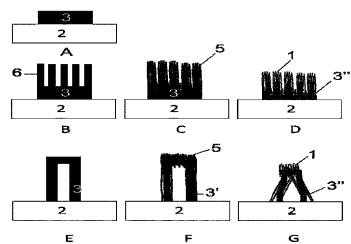


FIG. 2

【 図 3 】

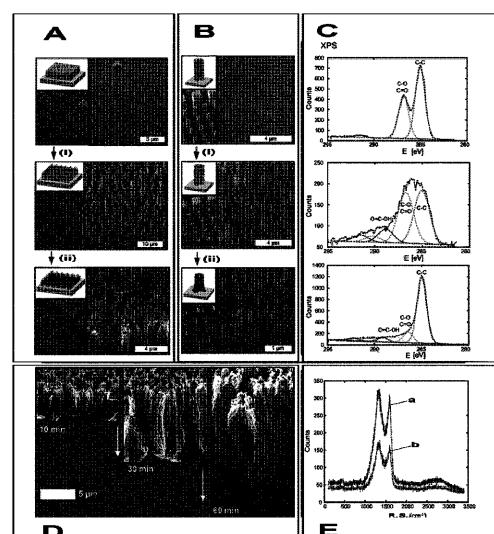


FIG. 3

【図4】

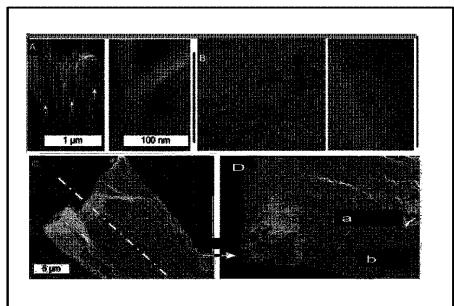


FIG. 4

【図5】

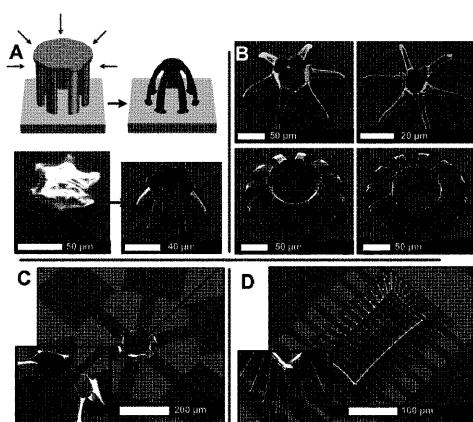


FIG. 5

【図8】

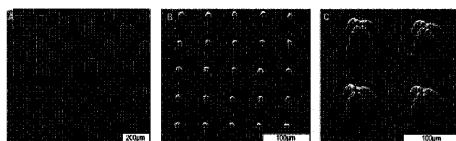


FIG. 8

【図9】

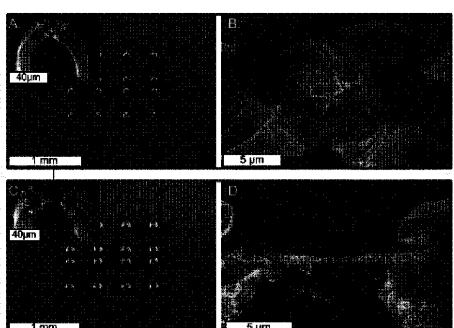


FIG. 9

【図6】

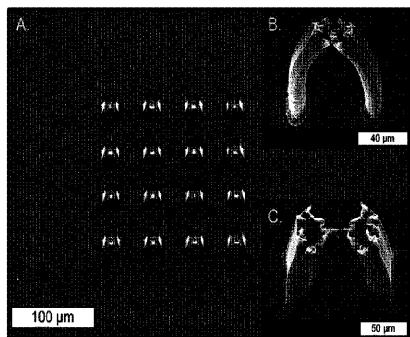


FIG. 6

【図7】

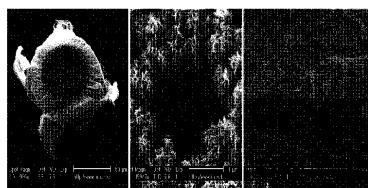


FIG. 7

【図10】

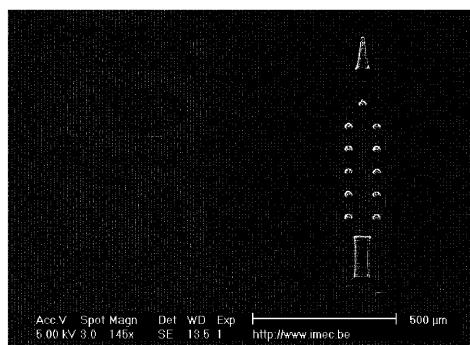


FIG. 10

【図11】

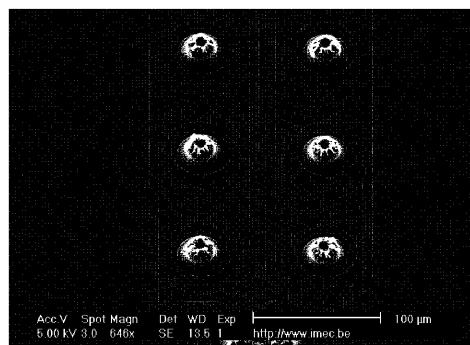


FIG. 11

【図12】

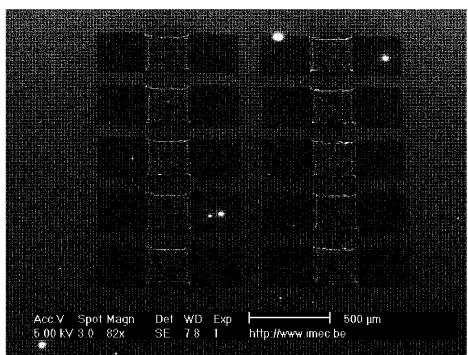


FIG. 12

【図13】

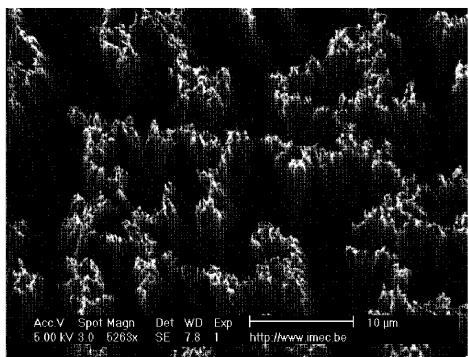


FIG. 13

フロントページの続き

(74)代理人 100101454
弁理士 山田 卓二
(74)代理人 100081422
弁理士 田中 光雄
(74)代理人 100100479
弁理士 竹内 三喜夫
(72)発明者 ミハエル・デ・フォルデル
ベルギー 3001ルーヴァン、カペルドリーフ75番 アイメック内

審査官 壱内 信吾

(56)参考文献 米国特許出願公開第2006/0068107(US, A1)
特開2001-151834(JP, A)
特表2005-500229(JP, A)
米国特許出願公開第2012/0037594(US, A1)
米国特許出願公開第2003/0185741(US, A1)
特開2007-070206(JP, A)
国際公開第2010/111701(WO, A1)
特開2007-087979(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B31/00-31/36
B82Y5/00-99/00