

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4689237号
(P4689237)

(45) 発行日 平成23年5月25日(2011.5.25)

(24) 登録日 平成23年2月25日(2011.2.25)

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

請求項の数 4 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2004-326722 (P2004-326722)	(73) 特許権者	000001007
(22) 出願日	平成16年11月10日(2004.11.10)		キヤノン株式会社
(65) 公開番号	特開2005-169614 (P2005-169614A)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(43) 公開日	平成17年6月30日(2005.6.30)	(74) 代理人	100123788
審査請求日	平成19年11月8日(2007.11.8)		弁理士 宮崎 昭夫
(31) 優先権主張番号	特願2003-389306 (P2003-389306)	(74) 代理人	100106138
(32) 優先日	平成15年11月19日(2003.11.19)		弁理士 石橋 政幸
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100120628
			弁理士 岩田 慎一
		(74) 代理人	100127454
			弁理士 緒方 雅昭
		(72) 発明者	鶴岡 裕二
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブの配向方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも1つの溝が設けられている基材を用意する工程と、
 該溝が形成されている面上を該溝の長手方向に沿った方向にスキージで往復掃引することにより、カーボンナノチューブが分散された分散剤を前記溝内に落とし込んで前記カーボンナノチューブを前記溝の長手方向に配向させる配向工程と、を含み、
 前記溝の長手方向の長さは前記カーボンナノチューブの長さより長く、前記溝の短手方向における該溝の開口幅は前記カーボンナノチューブの直径より大きく、かつ、該カーボンナノチューブの長さよりも小さい、カーボンナノチューブの配向方法。

【請求項 2】

前記配向工程後に、前記基材上の前記溝以外の部分に残留した前記カーボンナノチューブを掻き取る掻き取り工程を含む請求項 1 に記載のカーボンナノチューブの配向方法。

【請求項 3】

前記掻き取り工程にて、前記基材の前記溝が形成されている面上を、スキージで掃引する請求項 2 に記載のカーボンナノチューブの配向方法。

【請求項 4】

前記配向工程後に、前記溝に落とし込まれた前記分散剤を加熱する工程を含む請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載のカーボンナノチューブの配向方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

【 0 0 0 1 】

本発明は、配向ユニット、デバイスおよびカーボンナノチューブの配向方法に関する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

針状物質の代表的な例として、最近注目されているカーボンナノチューブは、黒鉛構造の基礎構造である sp^2 炭素が結合した面状の炭素結合構造をナノオーダで屈曲させ円筒状にした原子配列を有し、多くの優れた性質を有することから様々な分野に応用されている。特に良導体にも半導体にも成り得るその電気的特性から電子素材として多く利用されている。その一つの例として MOS トランジスタへの応用がある。

【 0 0 0 3 】

図 6 は、従来の MOS トランジスタの構造の一例を示す模式図である。シリコン基板 10 上の SiO_2 膜 11 上に複数のカーボンナノチューブ 104 を一方向に配向して配置し、ソース 12、ドレイン 13、ゲート 14 のそれぞれの電極をフォトリソグラフィで形成する。その後、ソース・ドレイン間に高電圧を印加して良導体のカーボンナノチューブのみを切断して、半導体特性を有するカーボンナノチューブ 104 のみを残すことで MOS トランジスタを構成している。

【 0 0 0 4 】

このほか、カーボンナノチューブの応用例としては、FED (フィールドエミッションディスプレイ) の電子源がある。カーボンナノチューブには電圧をかけるとその先端から電子を放出する性質がある。そこで、多数のカーボンナノチューブを同一方向に束にして 1 つの電子放出素子とし、それを 2 次元的に配列して FED の電子源とするものもある。これ以外にもカーボンナノチューブは様々な分野に応用されているが、ほとんどの場合でカーボンナノチューブを一方向に配列して使用することが必須となっている。

【 0 0 0 5 】

カーボンナノチューブを配向する方法としては、特許文献 1 ~ 4 が開示されているが、これらは全て FED の電子源に関するものである。特許文献 1 ではカーボンナノチューブを含む物質を円筒容器に閉じこめ、円筒容器を延伸することによって容器内のカーボンナノチューブを延伸方向に配向させている。一方、特許文献 2 ではセラミックシートにスルーホールを多数形成し、そこにカーボンナノチューブを分散させた導電ペーストを押し込むことによりスルーホール内に基板と垂直な方向にカーボンナノチューブを配向させている。そして、特許文献 3 では配向させる基材表面上に予めギザギザ形状などの物理的形状を形成させておき、そこにスクリーン印刷法やスピンコート法によりカーボンナノチューブを分散させたペーストを塗布することによって基材表面上にカーボンナノチューブを垂直に配向させている。特許文献 4 では、金属膜表面に微細な窪みを多数形成し、その上にカーボンナノチューブを配置することで、金属膜表面に対して垂直にカーボンナノチューブを配向させている。

【特許文献 1】特開 2000 - 208026 号公報

【特許文献 2】特開 2001 - 93404 号公報

【特許文献 3】特開 2001 - 195972 号公報

【特許文献 4】特開 2003 - 197131 号公報

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 6 】

しかしながら、特許文献 1 で開示されている方法では配向させるまでに複雑な工程が必要であり、さらにそれを FED の電子源として利用するにはマトリックス状に配列しなければならず多くのプロセスを経なければならなかった。

【 0 0 0 7 】

また、特許文献 2、3 および 4 に開示されている方法は、基板に垂直方向にカーボンナノチューブを配向させて、予めマトリックス状に配列することを想定した製法であり、1 個 1 個の電子放出素子のサイズを極小化するには製法上限界があった。

【 0 0 0 8 】

そこで、本発明は、基材に設けられた溝に、針状物質を落とし込むことで、針状物質を溝の長手方向に簡便に配向させる、針状物質の配向方法、さらには配向ユニット、デバイスを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

上記目的を達成するため、本発明のカーボンナノチューブの配向方法は、少なくとも1つの溝が設けられている基材を用意する工程と、該溝が形成されている面上を該溝の長手方向に沿った方向にスキージで往復掃引することにより、カーボンナノチューブが分散された分散剤を前記溝内に落とし込んで前記カーボンナノチューブを前記溝の長手方向に配向させる配向工程と、を含み、前記溝の長手方向の長さは前記カーボンナノチューブの長さより長く、前記溝の短手方向における該溝の開口幅は前記カーボンナノチューブの直径より大きく、かつ、該カーボンナノチューブの長さよりも小さい。

10

【発明の効果】

【 0 0 1 0 】

本発明によれば、基材に設けられた溝にカーボンナノチューブを落とし込むことで、カーボンナノチューブを溝の長手方向に簡便に配向させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 1 】

本発明の実施形態について図面を参照して説明する。

20

(第1の実施形態)

針状物質の代表例として、本実施例においてはカーボンナノチューブの例を示す。まず、基材上にカーボンナノチューブを配向させる方法について説明し、次いで、配向させたカーボンナノチューブをマトリックス状に配列する方法について説明する。

1. カーボンナノチューブの配向方法

図1を参照しながら、基材上にカーボンナノチューブを配向する方法について説明する。

【 0 0 1 2 】

図1(A)に示す基材1の表面には、複数の溝2が形成されている。基材1の材質に特に制限はなく、セラミックや樹脂のような絶縁体であっても、シリコンウエハや金属などの半導体や良導体で良い。さらに、シリコン基板上に SiO_2 などの酸化膜があっても特に問題はなく、基材1の表面の平面度が確保されていれば材質は問わない。

30

【 0 0 1 3 】

溝2は、その断面形状が頂点を下方としたV字形状であり、基材1に所定の間隔を空けて略平行に形成されている。この溝2は、後述するようにカーボンナノチューブ4をこれら溝2の中に落とし込み、溝2の側壁2aに倣わせることでカーボンナノチューブ4を配向させるためのものである。よって、溝2の寸法は、カーボンナノチューブ4を溝2に落ち込ませることが可能なように溝2の開口部分の幅wはカーボンナノチューブ4の直径よりも大きくなるように形成されている。また、溝2に落ち込んだカーボンナノチューブ4を側壁2aに倣わせるために幅wはカーボンナノチューブ4の長さよりも小さくなるように形成されている。

40

【 0 0 1 4 】

なお、溝2の断面形状は、図1にはV字形状のものを一例として示しているが、カーボンナノチューブ4の配向が可能な形状であればこれに限定されるものではなく、矩形、台形、半円形、半楕円形等であってもよい。なお、本実施形態では溝2の断面形状がV字形状であるため、カーボンナノチューブ4を側壁2aに倣わせて配向するが、例えば断面形状が矩形の場合は溝の底面にもカーボンナノチューブは倣い配向されることとなる。すなわち、溝形状は、カーボンナノチューブを溝の内壁に倣わせて配向することができればいかなる形状であってもよい。

【 0 0 1 5 】

50

本実施形態で使用可能なカーボンナノチューブ4の大きさは、直径が数nm～数10nm、長さは数 μm ～数10 μm の範囲のものが好ましい。本実施形態においては、直径が20nm、長さ20 μm のカーボンナノチューブを使用するので、溝2の幅wはカーボンナノチューブ4の長さより短ければ良いが、配向性を向上させるためカーボンナノチューブ4の直径の数10倍程度とし、長さLはカーボンナノチューブの長さの約1.2倍以上が好ましい。本実施形態においては、幅wが500nm、長さLが25 μm の溝2を用いる。ただし、溝2の長さLについては用途によっては配向してから切断しても良いため、さらに長くしても構わない。FEDの電子源を形成する場合には、溝2の幅wは500nm程度、長さLは1mm程度が好適である。なお、本実施形態では、溝2の長さLは基材1の長手方向長さより短いものを一例として示しているが、溝2の長さLを基材1の長手方向長さと同じとしてもよい。

10

【0016】

溝2の形成はイオンビームや電子ビーム、さらには可視光以下の波長の光ビームで形成しても良いし、ラビング法によっても良い。また、基材1がシリコンウエハの場合にはドライエッチングや異方性エッチングによっても溝2を形成することもできる。このような基材1がステージ8上に配置されている。

【0017】

図1(B)は、ペースト3に分散させたカーボンナノチューブ4をスキージ5によって溝2に落とし込む工程を示している。

【0018】

20

分散剤としてのペースト3は、本実施形態では導電性ペーストを使用している。例えば、本実施形態をMOSトランジスタの製造に適用する場合には分散剤としては導電性ペーストを使用するのが好ましい。なお、ペースト3は、導電性を有するペーストに限定されるものではなく、絶縁性の分散剤として、樹脂系ペーストのほか、溶剤のような比較的粘度の低い分散剤を使用しても良い。

【0019】

また、スキージ5によりカーボンナノチューブ4を溝2に落とし込む際の、スキージ5の移動方向についても特に指定はないが、溝2の長手方向Aと略平行になるようにスキージ5を配置し、溝2の長手方向Aと垂直方向にスキージを往復移動させるよりは、図1(B)に示すように、溝2の長手方向Aと略垂直方向にスキージ5を配置し、溝2の長手方向の矢印A方向にスキージを往復移動させる方式のほうが、溝2に落ち込んでいるカーボンナノチューブを掻きだすことが少なく、溝2以外の溝面1a上に配向せず残留するカーボンナノチューブ4を回収することができ、効率が良い。

30

【0020】

図1(C)は、溝面1a上に残留したカーボンナノチューブ4をスキージ5によって溝面1aを掃引することで掻き取る工程を示している。この工程で掻き取ったカーボンナノチューブ4は再び図1(B)で繰り返し再利用することができる。

【0021】

図1(D)は、このようにして、カーボンナノチューブ4を溝2に落とし込んで側壁2aに倣わせることで、溝2の長手方向にカーボンナノチューブ4を配向して形成された配向ユニット6の斜視図である。ここで、溝のペースト中の溶剤を蒸発させる為に、加熱工程を行う事が望ましい。より好ましくは、カーボンナノチューブを含むペーストの付与(図1(B))、溝面の掃引(図1(C))、加熱工程、とを繰り返し行うことで、溝2にカーボンナノチューブ4をより高密度に落とし込むことが可能となる。加熱工程は、例えば、基材1を保持するステージ8にヒーターを内蔵させて基材1を加熱しても良いし、あるいは、外部の加熱処理機構によって加熱を行うものであってもよい。

40

【0022】

このように、本発明によれば、カーボンナノチューブの配向に際して、基材に形成されている溝内にカーボンナノチューブを落とし込むだけである。よって、カーボンナノチューブを簡便に配向させることができる。また、従来技術では配向させることができなかった

50

たカーボンナノチューブを回収するのは困難であったが、本発明においては、溝に落ち込まず基材上に残留したカーボンナノチューブは掻き取り再利用することができるので、無駄となるカーボンナノチューブを減らすことができる。

【0023】

この配向ユニット6を用いてFEDの電子源を製造するには、複数の配向ユニット6を重ねてマトリックス状に配列した、デバイスを作製必要がある。この電子源の製造方法については後述するものとする。

【0024】

また、カーボンナノチューブを用いたデバイスの例としてMOSトランジスタの製造に、本発明を適用する場合には、シリコン基板上にSiO₂膜が形成されたものが基材1として用いられる。ただし、MOSトランジスタを製造する場合、SiO₂膜上に、ある程度長さの揃ったカーボンナノチューブ4を、並列に、かつ長さ方向にも揃えて配向する必要がある。このような場合には、溝2の長さを使用するカーボンナノチューブ4の長さより多少長く設定（例えば1.2倍）しておくのが好ましい。これにより、溝2に落ち込むカーボンナノチューブ4は、側壁2aに倣って配向されるだけでなく、溝2の端面2b（図1（A）参照）によって長さ方向に規制されるため、カーボンナノチューブ4を長さ方向にも揃えて配向することができる。

【0025】

溝2は、SiO₂膜の表面上にドライエッチングにより形成することができる。そして、上述の方法と同様にしてカーボンナノチューブ4を溝2に落とし込み、溝2の長手方向に配向した配向ユニット6を形成した後、この配向ユニット6にソース、ドレイン、ゲートの各電極をフォトリソグラフィやI²法を用いて形成することで、カーボンナノチューブを用いたデバイスである、MOSトランジスタが製造されることとなる。

2. マトリックス電極の製造方法

次に、カーボンナノチューブを用いたデバイスの別の例として、上述の配向方法によって、カーボンナノチューブ4を配向した配向ユニット6を用いて、FEDの電子源などに利用できるようマトリックス電極を形成する方法について図2を参照しながら説明する。

【0026】

図2（A）は、4本の溝2を有し、その内部にカーボンナノチューブ4が配向された配向ユニット6上に、同様の構成の他の配向ユニット6を積層する状態を示している。各配向ユニット6は溝2の長手方向を揃えて積層される。各配向ユニット6間の接合は基材1の材質によって最良の方法を選択すれば良いが、本実施形態のようにセラミックスやシリコンを基材とした場合にはエポキシ系接着剤のよる接着や、表面活性化結合によれば常温での結合が可能である。また、シリコンに限れば高温でのシリコン結合が可能である。なお、精度良く接合するためには、接着材による接着は不向きで、活性化結合やシリコン接合が望ましい。

【0027】

このようにして所望の枚数の配向ユニット6を積層した後、図2（B）に示すように、最上面を溝加工していない基材1を重ねて同様に接合することで積層配向ユニット6aを得る。図2（B）では4段に重ねた配向ユニット6の最上面に基材1をさらに重ねた構成の積層配向ユニット6aが示されている。

【0028】

配向ユニット6を接合して積層し、積層配向ユニット6aを得た後、図2（C）に示すように積層配向ユニット6aを切断線15にてダイシングする。なお、各切断線15は、溝2と交差する方向で、かつ所望の寸法のマトリックス電極7を得ることができる間隔で設定されるが、マトリックス電極7の端面7aに溝2が露出するように、溝2の長さLの範囲内とする必要がある。

【0029】

以上により、4本の溝2を有する配向ユニット6を4段に重ねて積層配向ユニット6aを形成し、さらにこれを切断線15にてダイシングすることで、端面7aに、電子放出源

10

20

30

40

50

(電極)となるカーボンナノチューブ4が配向された溝2が4×4のマトリクス状に配列されたマトリクス電極7を得ることができる。

【0030】

なお、積層配向ユニット6aのダイシングは、レーザ切断で行うものであってもよいし、あるいは、一般のダイサーでも配向ユニット6間がしっかり結合されているので問題ない。

【0031】

また、本実施形態の積層配向ユニット6aは、各溝2の方向を揃えて積層したものを一例として示したがこれに限定されるものではなく、基材1を各溝2が異なる方向となるように積層して形成するものであってもよい。

【0032】

以上、本実施形態で説明した方法によれば、各溝2の間隔と基材1の厚さを調整することによってマトリクス電極7の電極の間隔に自由に変更可能で、その間隔も微細にかつ高精度に作り込むことが可能となる。

(第2の実施形態)

本実施形態では、配向されたカーボンナノチューブを用いてライン電極を製造する方法について説明する。

【0033】

図3は、分散剤としての導電性のペースト33に分散させたカーボンナノチューブ34をスキージ35によって、基材31に形成された溝32に落とし込む工程を示している。本実施形態では基材31として、溝32が、隣り合う溝と間隔を空けずに連続して形成されているものを用いる。なお、溝32の基本的な構成は第1の実施形態で説明した溝2と同様であるため、詳細の説明は省略する。

【0034】

次に、図3に示すようにして形成された配向ユニット36を用いてライン電極を製造する方法について図4を参照しながら説明する。

【0035】

図4(A)は、配向ユニット36の溝面36bと、配向ユニット36'の溝面36b'とを互いに向かい合わせている状態を示しており、これを図4(B)に示すように積層して積層配向ユニット36aを得る。なお、配向ユニット36の溝面36bに形成されている溝32と、配向ユニット36'の溝面36b'に形成されている溝32'とは、互いに溝の配列方向に半分だけピッチがずれている。ここで、導電性のペーストとして金属微粒子等を溶剤中に拡散させたものを用いた場合は、図4(B)の工程の後に、加熱工程を含む事が望ましい。加熱を行うことで、金属微粒子を焼結させて導電率をさらに高めることが可能となる。

【0036】

次に、溝面36b、36b'同士を向かい合わせ、かつ溝32、32'を半ピッチずらして重ね合わせることで形成された積層配向ユニット36aを図4(C)に示すように積層配向ユニット36aを切断線45にてダイシングし、図4(D)に示すライン電極39を得る。すなわち、上述したように溝32、32'が半ピッチずれていることで、ライン電極39の一部拡大図である図5に示すように、溝32、32'内に配向されたカーボンナノチューブ34が三角波形状に繋がることとなる。これにより、溝32、32'の配列方向に三角波形状に連続してカーボンナノチューブ34が配向されたライン電極39を得ることができる。なお、ライン電極39の断面形状は、三角波形状に限定されるものではなく、溝32、32'が矩形、台形、半円形、半楕円形等の場合、これに応じた波形形状となるものであってもよい。

【図面の簡単な説明】

【0037】

【図1】本発明の第1の実施形態における、基材上にカーボンナノチューブを配向する方法の各工程を示す模式図である。

10

20

30

40

50

【図 2】本発明の第 1 の実施形態の配向方法によって形成された配向ユニットを用いてマトリクス電極を形成する方法の各工程を示す模式図である。

【図 3】本発明の第 2 の実施形態における、基材上にカーボンナノチューブを配向する方法を示す模式図である。

【図 4】本発明の第 2 の実施形態の配向方法によって形成された配向ユニットを用いてライン電極を形成する方法の各工程を示す模式図である。

【図 5】ライン電極の一部拡大図である。

【図 6】従来の MOS トランジスタの構造の一例を示す模式図である。

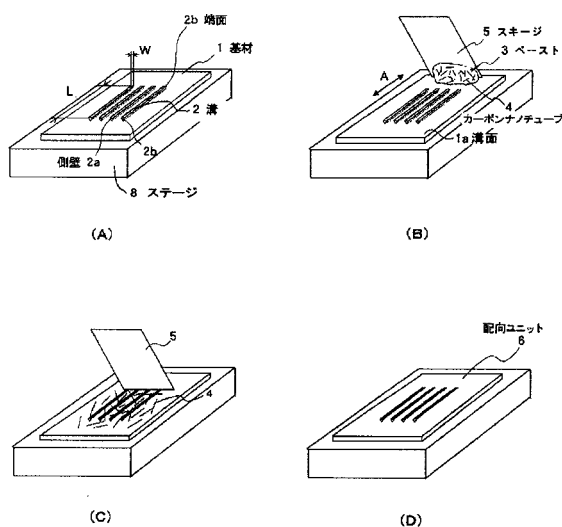
【符号の説明】

【 0 0 3 8 】

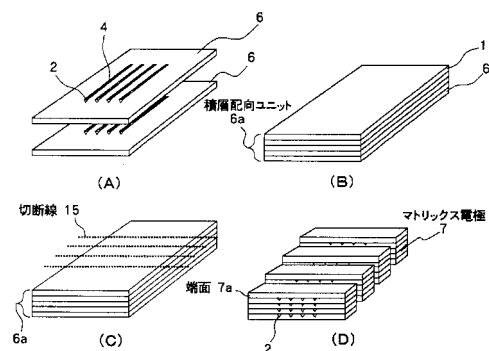
- 1、3 1 基材
- 1 a、3 6 b、3 6 b' 溝面
- 2、3 2、3 2' 溝
- 4、3 4 カーボンナノチューブ
- 5、3 5 スキージ
- 6、3 6 配向ユニット

10

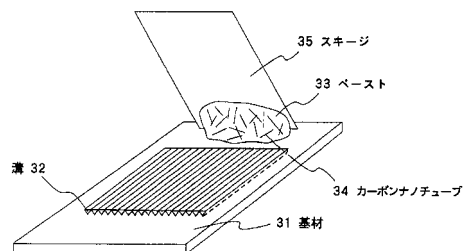
【図 1】



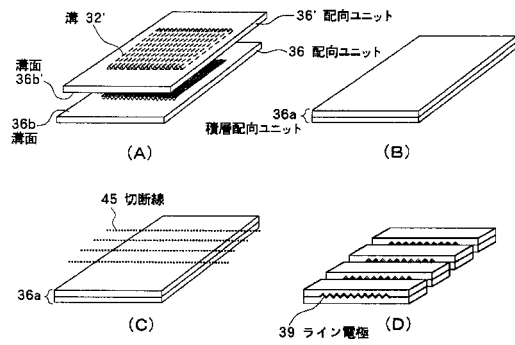
【図 2】



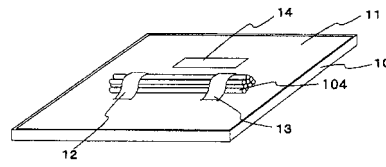
【図 3】



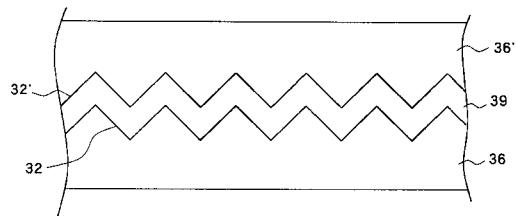
【図 4】



【図 6】



【図 5】



フロントページの続き

- (72)発明者 岩田 和夫
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 神代 和浩
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 高山 秀人
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 甕 英一
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 毛利 孝志
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 渡邊 吉喜

- (56)参考文献 特開2002-346996(JP, A)
国際公開第2003/053846(WO, A1)
特開2004-127713(JP, A)
特開2005-125428(JP, A)
特開平7-170049(JP, A)
特開2002-25327(JP, A)
特開2003-275631(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B05C 5/00 - 7/26、
B82B 1/00 - 3/00