

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7684227号
(P7684227)

(45)発行日 令和7年5月27日(2025.5.27)

(24)登録日 令和7年5月19日(2025.5.19)

(51)国際特許分類	F I		
G 0 3 F 1/62 (2012.01)	G 0 3 F	1/62	
B 3 2 B 5/26 (2006.01)	B 3 2 B	5/26	
B 3 2 B 9/00 (2006.01)	B 3 2 B	9/00	A
C 0 1 B 32/158 (2017.01)	C 0 1 B	32/158	

請求項の数 14 (全22頁)

(21)出願番号	特願2021-568400(P2021-568400)	(73)特許権者	516124627
(86)(22)出願日	令和2年5月26日(2020.5.26)		リンテック オブ アメリカ インク
(65)公表番号	特表2022-534476(P2022-534476 A)		LINTEC OF AMERICA , INC .
(43)公表日	令和4年8月1日(2022.8.1)		アメリカ合衆国 8 5 0 4 8 アリゾナ州
(86)国際出願番号	PCT/US2020/034590		フェニックス サウス・フォーティーエ
(87)国際公開番号	WO2020/243112		イス・ストリート 1 5 9 3 0 スウィー
(87)国際公開日	令和2年12月3日(2020.12.3)		ト・110
審査請求日	令和5年1月17日(2023.1.17)		1 5 9 3 0 S . 4 8 t h S t r e e
(31)優先権主張番号	62/855,432	(74)代理人	t , Suite 110 , Phoen
(32)優先日	令和1年5月31日(2019.5.31)		ix , Arizona 8 5 0 4 8 ,
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)	(72)発明者	U . S . A .
(31)優先権主張番号	62/976,449		110000637
(32)優先日	令和2年2月14日(2020.2.14)		弁理士法人樹之下知的財産事務所
	最終頁に続く		リマ マルシオ ディー
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 多層、数層、及び単層のカーボンナノチューブ混合物のペリクル膜

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

50重量パーセント～80重量パーセントの多層カーボンナノ繊維及び20重量パーセント～50重量パーセントの単層及び/または数層カーボンナノ繊維を合計100重量パーセントになるようにして、ランダムに配向及びランダムに分布した混合物を含む、カーボンナノ繊維の第一層

を備える、ナノ繊維膜を含むペリクル膜であって、
前記多層カーボンナノ繊維は、4層～20層を備え、
前記数層カーボンナノ繊維は、2層及び/または3層を備え、
前記単層カーボンナノ繊維は、1層を備え、

前記多層カーボンナノ繊維は、前記単層カーボンナノ繊維の第2放射率、または、前記数層カーボンナノ繊維の第3放射率よりも高い、第1放射率を有する、ペリクル膜。

【請求項2】

50重量パーセント以上の単層及び/または数層のカーボンナノ繊維及び50重量パーセント未満の多層カーボンナノ繊維を合計100重量パーセントになるようにして含む、カーボンナノ繊維の少なくとも1つの第二層をさらに備え、

前記ナノ繊維膜は、カーボンナノ繊維の少なくとも1つの前記第一層を含み、前記少なくとも1つの前記第一層のうちの1つの層は、前記ナノ繊維膜の第1露出面を形成し、

カーボンナノ繊維の前記少なくとも1つの前記第二層のうちの1つの層は、前記少なくとも1つの前記第一層の表面上に直接配置され、

カーボンナノ繊維の前記少なくとも1つの前記第二層のうちの前記1つの層は、前記ナノ繊維膜の第2露出面を形成し、前記ナノ繊維膜の前記第2露出面は、前記ナノ繊維膜の前記第1露出面とは反対側を向いている

、請求項1に記載のペリクル膜。

【請求項3】

カーボンナノ繊維の第二層をさらに備え、

カーボンナノ繊維の前記第二層は、50重量パーセント以上の単層及び/または数層カーボンナノ繊維と、50重量パーセント未満の多層カーボンナノ繊維とを、合計が100重量パーセントになるようにして含み、ここで、

前記ナノ繊維膜は、複数の前記第一層を含み、

前記第二層は、前記複数の前記第一層のうちの前記第1の層と第2の層との間に配置され、前記複数の前記第一層のうちの前記第1の層と前記第2の層とは、前記ナノ繊維膜の露出面をそれぞれ形成する

、請求項1に記載のペリクル膜。

【請求項4】

前記ナノ繊維膜の周辺縁と接触している枠をさらに備える、請求項1に記載のペリクル膜。

【請求項5】

前記ナノ繊維膜の厚さの変動は、前記ナノ繊維膜の最大厚さの50パーセント未満である、請求項1に記載のペリクル膜。

【請求項6】

前記ナノ繊維膜は、前記ナノ繊維膜の最大厚さの10パーセントより大きい厚さの変動を有する、請求項1に記載のペリクル膜。

【請求項7】

前記ナノ繊維膜は、第一領域及び第二領域を有し、前記第一領域が有するナノ繊維の第一面密度は、前記第二領域のナノ繊維の第二面密度の少なくとも2倍の高さである、請求項1に記載のペリクル膜。

【請求項8】

前記第一領域は、前記ナノ繊維膜の辺縁にある、請求項7に記載のペリクル膜。

【請求項9】

波長550nmを有する放射線の透過率が85パーセント超を呈する、請求項1に記載のペリクル膜。

【請求項10】

シートの平面に整列した多層カーボンナノ繊維からなる前記シートを含むカーボンナノ繊維の第一層、ならびに

50重量パーセント～80重量パーセントの多層カーボンナノ繊維及び20重量パーセント～50重量パーセントの単層または数層カーボンナノ繊維を合計が100重量パーセントになるようにして含む、カーボンナノ繊維の第二層

を備える、ナノ繊維膜を含むペリクル膜であって、

前記多層カーボンナノ繊維は、4層～20層を備え、

前記数層カーボンナノ繊維は、2層及び/または3層を備え、

前記単層カーボンナノ繊維は、1層を備え、

前記多層カーボンナノ繊維は、前記単層カーボンナノ繊維の第2放射率、または、前記数層カーボンナノ繊維の第3放射率よりも高い、第1放射率を有する、ペリクル膜。

【請求項11】

前記第一層と反対の前記第二層の側にカーボンナノ繊維の第三層をさらに有し、前記第三層は、

50重量パーセント超の単層または数層カーボンナノ繊維を含む層、及び

前記シートの平面に整列した多層カーボンナノ繊維の第二シート、のうち1つを備える、請求項10に記載のペリクル膜。

10

20

30

40

50

【請求項 1 2】

前記多層カーボンナノ繊維は、6 nm ~ 100 nm の断面直径及び 250 μm ~ 400 μm の長さを備え、

前記数層カーボンナノ繊維は、2 nm ~ 6 nm の断面直径及び 0.5 μm ~ 30 μm の長さを備え、ならびに

前記単層カーボンナノ繊維は、0.2 nm ~ 2 nm の断面直径及び 0.5 μm ~ 30 μm の長さを備える、請求項 1、請求項 2 または請求項 3 に記載の ペリクル膜。

【請求項 1 3】

前記第二層は、ランダムに配向及びランダムに分布した、多層カーボンナノ繊維、数層カーボンナノ繊維、及び単層カーボンナノ繊維を含む、請求項 2 または請求項 3 に記載の ペリクル膜。

10

【請求項 1 4】

前記カーボンナノ繊維の前記第一層は、前記カーボンナノ繊維の前記第二層の第 2 放射率よりも高い、第 1 放射率をする、請求項 2 に記載の ペリクル膜。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願

本出願は、米国特許法第 119 条 (e) 項に基づき、出願日 2019 年 5 月 31 日付けで出願された、「FILMS OF MULTIWALL, FEW WALL, AND SINGLE WALL CARBON NANOTUBE MIXTURES」と題する米国仮特許出願第 62/855,432 号、及び、出願日 2020 年 2 月 14 日付けで出願された、「FILMS OF MULTIWALL, FEW WALL, AND SINGLE WALL CARBON NANOTUBE MIXTURES」と題する米国仮特許出願第 62/976,449 号の優先権を主張し、これらは両方ともそのまま全体が本明細書中参照により援用される。

20

【0002】

本開示は、概して、カーボンナノ繊維に関する。具体的には、本開示は、多層カーボンナノ繊維と 1 種または複数の数層及び単層カーボンナノチューブとの混合物から形成されたフィルムに関する。

30

【背景技術】

【0003】

ナノ繊維は、珍しい機械特性、光学特性、及び電気特性を有することが知られている。しかしながら、市販製品に組み込むことが可能なナノ繊維構成を考案することは、ナノ繊維の寸法がナノ規模であるために、困難であった。PCT 公開公報第 WO 2007/015710 号は、商業的に有用な実施形態のナノ繊維の開発における進歩の一例である。この公報は、ナノ繊維「フォレスト」からナノ繊維のシート及び/または糸への変換を記載する。ナノ繊維シート及び糸は、その後、様々な状況に応用することができる。

【発明の概要】

【0004】

例 1 は、50 重量パーセント ~ 80 重量パーセントの多層カーボンナノ繊維及び 20 重量パーセント ~ 50 重量パーセントの単層または数層カーボンナノ繊維を合計 100 重量パーセントになるようにして含む、カーボンナノ繊維の第一層、を有するナノ繊維膜である。

40

【0005】

例 2 は、例 1 の主題と、50 重量パーセント ~ 80 重量パーセントの多層カーボンナノ繊維及び 20 重量パーセント ~ 50 重量パーセントの単層または数層カーボンナノ繊維を合計 100 重量パーセントになるようにして含む、カーボンナノ繊維の第二層と、第一層と第二層の間であって、50 重量パーセント以上の単層及び/または数層カーボンナノ繊維及び 50 重量パーセント未満の多層カーボンナノ繊維を合計が 100 重量パーセントに

50

なるようにして含む、カーボンナノ繊維の第三層とを、含む。

【 0 0 0 6 】

例 3 は、例 2 の主題を含み、ただし、多層カーボンナノ繊維は、4 層 ~ 20 層を有し、数層カーボンナノ繊維は、2 層及び / または 3 層を有し、単層カーボンナノ繊維は、1 層を有する。

【 0 0 0 7 】

例 4 は、例 1 または例 2 いずれか 1 つの主題を含み、ただし、多層カーボンナノ繊維は、6 nm ~ 100 nm の断面直径及び 250 μm ~ 400 μm の長さを備え、数層カーボンナノ繊維は、2 nm ~ 6 nm の断面直径及び 0.5 μm ~ 30 μm の長さを備え、ならびに単層カーボンナノ繊維は、0.2 nm ~ 2 nm の断面直径及び 0.5 μm ~ 30 μm の長さを備える。

10

【 0 0 0 8 】

例 5 は、先行例のいずれか 1 つの主題を含み、ただし、第一層、第二層、及び第三層は、ランダムに配向及びランダムに分布した、多層、数層、及び単層のカーボンナノ繊維を含む。

【 0 0 0 9 】

例 6 は、先行例のいずれか 1 つの主題を含み、ただし、露出面は、多層カーボンナノ繊維が大部分を占める第一層または第二層のうち 1 つを含む。

【 0 0 1 0 】

例 7 は、先行例のいずれか 1 つの主題を含み、ただし、第一露出面は、多層カーボンナノ繊維が大部分を占めるナノ繊維フィルムを含み、及び第二露出面は、数層及び / または単層カーボンナノ繊維が大部分を占めるナノ繊維フィルムを含む。

20

【 0 0 1 1 】

例 8 は、先行例のいずれか 1 つの主題を含み、さらに、カーボンナノ繊維の第三層の周辺縁と接触しているが、第三層の自立部分とは接触していない、枠を有する。

【 0 0 1 2 】

例 9 は、先行例のいずれか 1 つの主題を含み、さらに、枠と第三層の間に、カーボンナノ繊維の第四層を有し、第四層は、大部分が数層及び単層カーボンナノ繊維で構成されている。

【 0 0 1 3 】

例 10 は、先行例のいずれか 1 つの主題を含み、ただし、カーボンナノ繊維の層の 1 つまたは複数は、フィルムを構成する。

30

【 0 0 1 4 】

例 11 は、先行例のいずれか 1 つの主題を含み、ただし、層のうち少なくとも 1 つは、均一であって、その直径を横断する厚さの変動は 50 % 未満である。

【 0 0 1 5 】

例 12 は、先行例のいずれか 1 つの主題を含み、ただし、層または膜のうち少なくとも 1 つは、不均一であって、厚さが 10 % より大きく変動する。

【 0 0 1 6 】

例 13 は、先行例のいずれか 1 つの主題を含み、ただし、層のうち少なくとも 1 つは、第一領域及び第二領域を有し、第一領域が有するナノ繊維の第一面密度は、第二領域のナノ繊維の第二面密度の少なくとも 2 倍の高さである。

40

【 0 0 1 7 】

例 14 は、例 13 の主題を含み、ただし、第一領域は、膜のマージンにある。

【 0 0 1 8 】

例 15 は、先行例のいずれか 1 つの主題を含むペリクル膜であって、波長 550 nm を有する放射線の透過率が 85 % 超を呈するペリクル膜である。

【 0 0 1 9 】

例 16 は、シートの平面に多層カーボンナノ繊維が整列しているシートを含むカーボンナノ繊維の第一層と、50 重量パーセント ~ 80 重量パーセントの多層カーボンナノ繊維

50

及び20重量パーセント～50重量パーセントの単層または数層カーボンナノ繊維を合計が100重量パーセントになるようにして含む、カーボンナノ繊維の第二層と、を備える、ナノ繊維膜である。

【0020】

例17は、例10の主題を含み、さらに、第一層と対向する第二層の側にカーボンナノ繊維の第三層を有し、第三層は、50重量パーセント超の単層または数層カーボンナノ繊維を含む層、それとは別の、シートの平面に多層カーボンナノ繊維が整列しているシート、のうち1つを有する。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】ある実施形態における、基材上のナノ繊維フォレストの例の顕微鏡写真である。

【図2】ある実施形態における、ナノ繊維成長用の反応器の例の概略図である。

【図3】ある実施形態における、シートの寸法方向を特定するとともに、シート内のナノ繊維が末端同士を向け合せて、シート表面と並行な面に整列していることを模式的に図解するナノ繊維シートの図である。

【図4】ある実施形態における、ナノ繊維シートをナノ繊維フォレストから横方向に描写した画像であるSEM顕微鏡写真であり、ナノ繊維は、模式化したとおり末端同士を向け合せて整列している。

【図5】ある実施形態における、単層及び/または数層カーボンナノチューブと混在してそれより大きくそれより長い多層カーボンナノ繊維を含む濾過処理ナノチューブフィルムの一部分の概略図であり、カーボンナノチューブ及びカーボンナノ繊維は全てフィルムの面内でランダムに配向している。

【図6】ある実施形態における、本開示のナノ繊維膜の例の横断面図であり、切断面は、膜の主要面に対して垂直に取られている。

【図7】ある実施形態における、本開示のナノ繊維膜の例の横断面図であり、切断面は、膜の主要面に対して垂直に取られている。

【図8】ある実施形態における、枠上の図7のナノ繊維膜を図解する。

【図9】ある実施形態における、膜と枠の間に介在ナノ繊維接着層を含む図7のナノ繊維膜を図解する。

【図10A】ある実施形態における、合計面積質量を複数のナノ繊維膜層に分割した場合の、機械特性及びガス透過性データの結果を図解する。

【図10B】ある実施形態における、合計面積質量を複数のナノ繊維膜層に分割した場合の、機械特性及びガス透過性データの結果を図解する。

【図10C】ある実施形態における、合計面積質量を複数のナノ繊維膜層に分割した場合の、機械特性及びガス透過性データの結果を図解する。

【図10D】ある実施形態における、合計面積質量を複数のナノ繊維膜層に分割した場合の、機械特性及びガス透過性データの結果を図解する。

【図11】ある実施形態における、第二のナノ繊維膜層により覆われている製造欠陥を図解する。

【発明を実施するための形態】

【0022】

図面は、例示のみを目的として、本開示の様々な実施形態を描写する。多数の変異形態、配置、及び他の実施形態が、以下の詳細な説明から明らかとなる。

【0023】

概要

カーボンナノ繊維構造体は、一般に、多層カーボンナノチューブ(MWCNT)、数層カーボンナノチューブ(FWCNT)、または単層カーボンナノチューブ(SWCNT)の1種から形成され、一般にそれらの組み合わせにより形成されることはない。場合によっては、これは、今日まで多くの開発努力が、1種類のカーボンナノチューブからなる純粋な(例えば、90%超)形態を形成することに焦点を当ててきたためである。そうすれ

10

20

30

40

50

ば、その種からなるナノ繊維の特性を解明し最適化することができる。そのうえさらに、純粋な形態の多層カーボンナノチューブ（例えば、4～20の同心層を有し直径4 nm～100 nmであるカーボンナノチューブ）、数層カーボンナノチューブ（例えば、2または3の同心層を有し直径2 nm～6 nmであるカーボンナノチューブ）、及び単層カーボンナノチューブ（例えば、1層であり管径が0.2 nm～4 nm）を形成するのに使用されるプロセスは、互いに異なる可能性がある。例えば、多層カーボンナノチューブは、基材上の比較的厚い触媒層（例えば、10 nm～数ミクロン厚さ）で化学蒸着プロセスを用いて製造することができるが、数層及び単層カーボンナノ繊維は、薄く（例えば、0.2 nm～10 nm厚さ）、しかも基材にわたって連続していない可能性のある触媒層で、レーザーアブレーション、カーボンアークプロセス、または化学蒸着（例えば、前駆体としてアセチレン、エタンを使用する）を用いて形成されることが多い。レーザーアブレーションは、一般に、化学蒸着により生成するものよりも短いカーボンナノチューブを生成し、また結晶学的欠陥のより少ないナノチューブを生成する可能性がある。少なくともこの理由により、一般に、1種類のナノ繊維を生成するために使用されるプロセスは、その他の種類のナノ繊維を測定可能な量で生成することがない。

【0024】

これら3種の異なるカーボンナノチューブはそれぞれ、異なる特性を有する。1つの例では、数層カーボンナノチューブ及び単層カーボンナノチューブは、ランダムに配向したカーボンナノチューブのシートを引き続き形成するために溶媒に分散させる（すなわち、ナノチューブの大部分は、個別に浮遊していて、他のナノチューブに吸着していない）ことが、より都合よくできる。個々のナノチューブが溶媒に均一に分散するこの能力は、その結果、懸濁ナノ繊維から溶媒を除去することにより形成されるナノチューブフィルムに寸法方向的均一性をもたらす。この配置のナノ繊維シートは、「濾過処理フィルム」と称する場合がある。この物理的均一性（複数の濾過処理フィルムを互いに積層することによりさらに改善される）は、フィルムにわたり特性（例えば、放射線に対する透明性）の均一性も改善することができる。

【0025】

ナノ繊維間のファン・デル・ワールス引力の強さも、単層/数層ナノ繊維と多層ナノ繊維の間で異なる。一般に、単層/数層ナノ繊維には、多層ナノ繊維で観察されるものよりも強いファン・デル・ワールス引力が互いに働いている。単層/数層ナノ繊維間での引力が上昇していることにより、数層/単層カーボンナノチューブが互いに接着して濾過処理フィルムなどのコヒーレントナノ繊維構造体を形成する能力が改善している可能性がある。単層カーボンナノチューブ及び数層カーボンナノチューブから形成されたシートまたはフィルムは、多層カーボンナノチューブから形成されたシートまたはフィルムよりも小さい寸法で、下層をなす表面のトポグラフィに沿うことができる。一部の例において、単層カーボンナノチューブ及び/または数層カーボンナノチューブから形成されたシートまたはフィルムは、わずか10 nmの小ささの下層をなす表面のトポグラフィに沿うことができ、これは、多層カーボンナノチューブフィルムが沿うことができる形状より少なくとも50%小さい。場合によっては、多層カーボンナノチューブは、単層/数層ナノチューブよりも、ひとまとまりに凝集して、それにより構造的に不均一なフィルムを生成する可能性が高く、そのようなフィルムは、下層をなす表面に沿う及び/または接着する可能性が低い。

【0026】

濾過処理フィルム、特に単層及び/または数層カーボンナノチューブでできたものは、一部の放射線波長に対してより高い透明性を持つことも一般的である。一部の例において、入射放射線の透過率は、90%または95%にも上る可能性がある。場合によっては、この透過率は、多層カーボンナノチューブの延伸シート（例えば、以下に記載される、カーボンナノチューブフォレストから延伸されたもの）より顕著に高い。理論に固執するつもりはないが、延伸シートにおいてナノチューブが整列して配向していることにより、濾過処理フィルムに比べて放射線の散乱が増大すると思われる。部分的には、濾過処理フィ

10

20

30

40

50

ルム（ナノチューブがランダムに配向している）の方が透明性が高いことから、様々な用途において、濾過処理カーボンナノチューブフィルムから透明フィルター及び膜を形成することに対する関心が駆り立てられてきた。

【0027】

上記の単層カーボンナノチューブ及び数層カーボンナノチューブの利点をよそに、多層カーボンナノチューブにも利点があるが、ただし単層または数層ナノチューブから形成されたナノチューブ構造体と同程度に観察されるとは限らない。例えば、多層カーボンナノチューブから形成された構造体は、一般に、数層/単層カーボンナノチューブから形成されたものより高い放射率を有することが観察される。理論に固執するつもりはないが、多層カーボンナノチューブの方が層数が多く直径が大きいことが、放射率の上昇の要因であると思われる。例えば、多層カーボンナノチューブ構造体（例えば、ナノチューブフォレスト、ナノチューブシート）は、数層/単層ナノチューブから形成されたナノチューブ構造体より高い熱放射率を有する。1つの比較例において、多層カーボンナノチューブを含むナノ繊維構造体の放射率は、0.275（+/-15%）のオーダーにあるが、一方、単層カーボンナノチューブを含むナノ繊維構造体は、0.05（+/-15%）というそれより顕著に低い放射率を有する可能性がある。高い放射率は、ナノ繊維構造体内で加熱を引き起こす可能性があるが、ナノ繊維構造体の伝導もしくは対流冷却の機構が制限されるまたは技術的に実現可能ではないプロセスを含む工学的用途において、特に有利である可能性がある。

10

【0028】

例えば、ある特定の放射線波長（例えば、10nm～124nmの範囲の極紫外線または「EUV」）に対する透明性を有するナノ繊維構造体は、EUVリソグラフィ装置のフィルター（「ペリクル膜」とも称する）としての利用が期待される。ペリクル膜は、外来粒子が、パターン形成される材料の表面に着地する及び/または感光性表面にパターン形成するのに使用されるリソグラフィマスクの表面に着地するのを防ぐ粒子フィルターとして作用することができる。これにより、リソグラフィで導入される欠陥率が低下し、したがってパターン形成された装置の製造の歩留りが改善される。

20

【0029】

EUV放射線波長範囲での透明性が高いにも関わらず、ナノ繊維EUVペリクル膜を採用するには依然として問題がある。例えば、リソグラフィパターン形成の間、EUVエネルギーの吸収によるペリクル膜の過熱を防ぐために、当該ペリクル膜の冷却が重要になる場合がある。ペリクル膜の温度上昇は、ナノ繊維構造完全性を損なう可能性がある。しかしながら、EUVリソグラフィが真空中で行われ、ペリクル膜のほとんどが浮遊している（周辺端部は枠に固着されている）ことを考慮すると、この環境ではナノ繊維構造体の対流及び/または伝導冷却の機会が少ない。この理由のため、熱放出が、EUV用途に用いられるナノ繊維ペリクル膜の冷却の主要機構となる。

30

【0030】

多層カーボンナノチューブ構造体は、一般に放射率が高くなり、このことが、EUVペリクル膜における冷却問題を解決する可能性があるものの、多層カーボンナノチューブが延伸シートに整列している場合、これは、濾過処理フィルムにランダムに配向した単層/数層カーボンナノ繊維よりも透過性が低くなる。透明性の高い（しかし放射線の低い）数層/単層ナノ繊維フィルムになるほど、機械的に繊細になりすぎて、ペリクル膜として使用できなくなることが多い。場合によっては、それらの長さが相対的に短い（例えば、100µm未満）故に、数層/単層ナノ繊維でできたフィルム及びシートは、壊れやすく、EUVリソグラフィ機械で一般的に使用される加圧サイクル（例えば、+/-1気圧～2気圧の圧変化（大気圧から真空へ））に供された場合に崩壊してしまう。

40

【0031】

したがって、本開示の一部の例に従って、多層カーボンナノチューブと1種または複数の単層及び/または数層カーボンナノチューブとの複合体である多層カーボンナノ繊維構造体（例えば、複数の積層フィルム及び/またはシートを含む多層構造体）が記載される

50

。ナノ繊維膜における多層ナノチューブと1種または複数の単層/数層カーボンナノチューブとの相対比率を選択することにより、EUVリソグラフィ機械の稼働サイクルの間の1気圧(atm)と2atm間の圧変化にも耐えることができつつ、稼働中にEUVリソグラフィ機械で生じる可能性のある加熱に耐えられるように十分に高い放射率を有する可能性がある極紫外放射線フィルター(場合によっては、「ペリクル膜」とも称する)を製造することができる。場合によっては、単層/数層カーボンナノチューブも含む混合物中に50重量%~80重量%の多層カーボンナノチューブを含ませることにより、フィルム及び膜の構造的耐久性を改善することができる。

【0032】

膜の例を記載する前に、ナノ繊維フォレスト及びナノ繊維シートについて以下に記載する。

【0033】

ナノ繊維フォレスト

本明細書中使用される場合、「ナノ繊維」という用語は、直径が1 μ m未満である繊維を意味する。本明細書中の実施形態は、主に、カーボンナノチューブから製造されたものとして記載するものの、他の炭素同素体についても、グラフェン、ミクロンもしくはナノ規模グラファイト繊維及び/またはプレート、さらには窒化ホウ素など他のナノ規模繊維の複合体であってさえも、どれであるかを問わず、以下に記載される技法を用いて圧密化可能であることが、理解されるだろう。本明細書中使用される場合、「ナノ繊維」及び「ナノチューブ」という用語は、同義で使用され、どちらも、炭素原子が互いに連結して円柱構造を形成している単層カーボンナノチューブ、数層カーボンナノチューブ、及び/または多層カーボンナノチューブを包含する。実施形態によっては、多層カーボンナノチューブは、本明細書中言及される場合、6~20層を有する。本明細書中使用される場合、「ナノ繊維シート」または単に「シート」は、シートのナノ繊維の長軸がシートの主要面に対して垂直(すなわち、シートに堆積したそのままの形態、「フォレスト」と称することが多い)ではなく、シートの主要面に対して並行であるように、延伸プロセス(PCI公開公報第WO 2007/015710号に記載のとおりであり、これはそのまま全体が本明細書中参照として援用される)により整列したナノ繊維のシートを示す。これは、それぞれ、図3及び図4に図解して示される。

【0034】

カーボンナノチューブの寸法は、大きくは使用した製造法に応じて、異なる可能性がある。例えば、カーボンナノチューブの直径は、0.4nm~100nmであり得、その長さは、10 μ mから55.5cm超の範囲に及び得る。カーボンナノチューブは、非常に高いアスペクト比(長さ対直径の比)を有することもでき、場合によっては、132,000,000:1以上もの高さになる。寸法の可能性が広範囲であることを考慮すると、カーボンナノチューブの特性は、順応性が高い、すなわち「調節可能」である。カーボンナノチューブの興味深い特性が数多く同定されてきたものの、実際の応用においてカーボンナノチューブの特性を活用するには、カーボンナノチューブの特長を維持または向上させることを可能にする拡張可能及び制御可能な製造法が必要である。

【0035】

カーボンナノチューブは、その独特の構造故に、特別な機械特性、電気特性、化学特性、熱特性、及び光学特性を有し、これらの特性がカーボンナノチューブをある種の用途に非常に適したものにしている。詳細には、カーボンナノチューブは、優れた電気伝導度、高い機械強度、良好な熱安定性を呈し、また疎水性でもある。これらの特性に加えて、カーボンナノチューブは、有用な光学特性も呈する場合がある。例えば、カーボンナノチューブは、発光ダイオード(LED)及び光検出器に使用して、狭く選択された波長で光を放出または検出することができる。カーボンナノチューブは、光子輸送及び/または音子輸送に有用であると証明することもある。

【0036】

本開示の様々な実施形態に従って、ナノ繊維(カーボンナノチューブを含むがこれに限

10

20

30

40

50

定されない)を、本明細書中「フォレスト」と称する配置を含む、様々な配置で配列することができる。本明細書中使用される場合、ナノ繊維またはカーボンナノチューブの「フォレスト」は、ほぼ等しい寸法を有するナノ繊維が基材上で互いに実質的に並行に配列されている配置を示す。図1に、基材上のナノ繊維フォレストの例を示す。基材は、任意の形状が可能であるが、実施形態によっては、基材は、平坦な表面を有し、その上にフォレストが組み立てられる。図1に見て取れるとおり、フォレストのナノ繊維は、高さ及び/または直径がほぼ等しい場合がある。

【0037】

本明細書中開示されるとおりのナノ繊維フォレストは、比較的密集している場合がある。具体的には、開示されるナノ繊維フォレストは、少なくとも10億本のナノ繊維/cm²の密度を有する場合がある。一部の具体的実施形態において、本明細書中記載されるとおりのナノ繊維フォレストは、100億本/cm²~300億本/cm²の密度を有する場合がある。他の例において、本明細書中記載されるとおりのナノ繊維フォレストは、900億本/cm²の範囲の密度を有する場合がある。フォレストは、高密度または低密度範囲を有する場合があり、特定の範囲はナノ繊維の空白域である場合がある。フォレスト内のナノ繊維は、繊維間接続も呈する場合がある。例えば、ナノ繊維フォレスト内の隣接するナノ繊維は、ファン・デル・ワールス力により互いに引き寄せ合う場合がある。いずれにせよ、フォレスト内のナノ繊維密度は、本明細書中記載される技法を適用することにより上昇させることができる。

【0038】

ナノ繊維フォレストの製造法は、例えば、PCT第WO2007/015710号に記載されており、これはそのまま全体が本明細書中参照として援用される。

【0039】

様々な方法を用いて、ナノ繊維前駆フォレストを生成することができる。例えば、実施形態によっては、ナノ繊維は、図2に模式的に図解するとおり、高温炉で成長させることができる。実施形態によっては、触媒を基材に堆積させ、反応器に入れ、次いで、反応器に供給される燃料化合物と接触させることができる。基材は、800を超え高温、さらには1000にさえも耐えることができ、不活性材料の場合がある。基材は、下層をなすケイ素(Si)ウエハ上に配置されたステンレス鋼またはアルミニウムを含む場合があるが、他のセラミック基材が、Siウエハの代わりに使用される場合もある(例えば、アルミナ、ジルコニア、SiO₂、ガラスセラミックス)。前駆フォレストのナノ繊維がカーボンナノチューブである例において、炭素系化合物、例えば、アセチレンを燃料化合物として使用することができる。反応器に導入された後、次いで、燃料化合物(複数可)は、触媒に蓄積し始めることができ、基材から上方に成長することにより組み上がっていき、ナノ繊維のフォレストを形成することができる。反応器は、燃料化合物(複数可)及び担体ガスを反応器に供給することができるガス注入口、ならびに使用済みの燃料化合物及び担体ガスを反応器から放出することができるガス排出口も備えることができる。担体ガスの例として、水素、アルゴン、及びヘリウムが挙げられる。これらのガス、特に水素も、反応器に導入することで、ナノ繊維フォレストの成長を促進することができる。また、ナノ繊維に組み込もうとするドーパントを、ガス流に添加することができる。

【0040】

多層ナノ繊維フォレストの製造に使用されるプロセスにおいて、1つのナノ繊維フォレストが基材上に形成されると、続いて、第二のナノ繊維フォレストが、第一のナノ繊維フォレストと接触して成長する。多層ナノ繊維フォレストは、多数の適切な方法により形成可能であり、そのような方法とは、例えば、第一のナノ繊維フォレストを基材上に形成させ、第一のナノ繊維フォレストに触媒を堆積させ、次いで追加の燃料化合物を反応器に導入して、第一のナノ繊維フォレスト上に位置する触媒から第二のナノ繊維フォレストを成長させることによるものである。使用する成長方法、触媒の種類、及び触媒の位置に応じて、第二のナノ繊維層は、第一のナノ繊維層の頂部から成長するか、または触媒の再生後(例えば、水素ガスを用いて)、基材から直接成長することにより、第一のナノ繊維層の

10

20

30

40

50

下で成長することになるかの、いずれかが可能である。いずれにしる、第二のナノ繊維フォレストは、第一のナノ繊維フォレストのナノ繊維とほぼ末端同士を向かい合わせて整列させることができるが、第一のフォレストと第二のフォレストの間には容易に検出可能な界面が存在する。多層ナノ繊維フォレストは、任意の数のフォレストを含むことができる。例えば、多層前駆フォレストは、2つ、3つ、4つ、5つ、またはそれ以上のフォレストを含むことができる。

【0041】

ナノ繊維シート

フォレスト配置での配列に加えて、本出願のナノ繊維は、シート配置に配列することもできる。本明細書中使用される場合、「ナノ繊維シート」、「ナノチューブシート」、または単に「シート」という用語は、ナノ繊維が平面で末端同士を向かい合わせて整列している、ナノ繊維の配列を示す。ナノ繊維シートの例の図解を、図3に、各寸法の標識とともに示す。実施形態によっては、シートは、シートの厚さの100倍を超える長さ及び/または幅を有する。実施形態によっては、長さ、幅、またはその両方は、シートの平均厚さより 10^3 、 10^6 、または 10^9 倍大きい。ナノ繊維シートは、例えば、約5nm~30 μ mの厚さ、ならびに意図する用途に適切な任意の長さ及び幅を有することができる。実施形態によっては、ナノ繊維シートは、1cm~10メートルの長さ及び1cm~1メートルの幅を有する場合がある。こうした長さは、例示のため提供されるにすぎない。ナノ繊維シートの長さ及び幅は、製造設備の配置による制約を受けるものであり、ナノチューブ、フォレスト、またはナノ繊維シートのいずれかの物理特性または化学特性によるのではない。例えば、連続プロセスにより任意の長さのシートを製造することができる。こうしたシートは、製造されるにつれてロールに巻き取ることができる。

【0042】

図3に見て取れるとおり、ナノ繊維が末端同士を向かい合わせて整列する軸は、ナノ繊維整列方向と称する。実施形態によっては、ナノ繊維整列方向は、ナノ繊維シート全体を通じて連続している場合がある。ナノ繊維は、必ずしも互いに完全に並行である必要はなく、当然のことながら、ナノ繊維整列方向は、ナノ繊維の整列の方向の平均または全体的な尺度である。

【0043】

ナノ繊維シートは、シートを製造することができる任意の種類 of 適切なプロセスを用いて組み立てることができる。一部の例示実施形態において、ナノ繊維シートは、ナノ繊維フォレストから延伸することができる。ナノ繊維フォレストから延伸されるナノ繊維シートの例を、図4に示す。

【0044】

図4に見て取れるとおり、ナノ繊維は、フォレストから横方向に延伸することができ、次いで、末端同士を向かい合わせて整列させて、ナノ繊維シートを形成することができる。ナノ繊維シートがナノ繊維フォレストから延伸される実施形態において、フォレストの各寸法を制御して、特定寸法を有するナノ繊維シートを形成することができる。例えば、ナノ繊維シートの幅は、そのシートが延伸されたナノ繊維フォレストの幅とほぼ等しい場合がある。また、シートの長さは、例えば、所望のシート長さが達成された時点で、延伸プロセスを終結させることにより制御することができる。

【0045】

ナノ繊維シートは、様々な用途に活用できる多くの特性を有する。例えば、ナノ繊維シートは、調節可能な不透明度、高い機械強度及び柔軟性、熱及び電気伝導度を有する場合があり、さらに疎水性も呈する場合がある。シート内でナノ繊維が高度に整列していることを考慮すると、ナノ繊維シートは、極度に薄くすることができる。一部の例において、ナノ繊維シートは、約10nm厚さ(正常な測定耐久性内で測定したとして)のオーダーにあり、このためシートはほぼ二次元になっている。他の例において、ナノ繊維シートの厚さは、200nmまたは300nmにも上ることが可能である。そのため、ナノ繊維シートが構成要素に対して追加する厚さを最小限にすることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 6 】

ナノ繊維フォレストと同様に、ナノ繊維シートのナノ繊維も、化学基または元素をシートのナノ繊維の表面に加えることにより、処理剤により機能付加することができ、これにより、ナノ繊維単独とは異なる化学活性がもたらされる。ナノ繊維シートへの機能付加は、先行して機能付加されたナノ繊維で行うことも可能であれば、先行して機能付加されていないナノ繊維で行うことも可能である。機能付加は、本明細書中記載される技法のいずれかを用いて行うことができ、そのような技法として、CVD、及び各種ドーピング技法が挙げられるが、これらに限定されない。

【 0 0 4 7 】

ナノ繊維シートは、ナノ繊維フォレストから延伸された場合、高純度も有することができ、場合によっては、ナノ繊維シートの重量パーセントのうち90%超、95%超、または99%超を、ナノ繊維が占める。同様に、ナノ繊維シートは、炭素を重量で90%超、95%超、99%超、または99.9%超含む場合がある。

【 0 0 4 8 】

ナノ繊維膜構造体及び形成技法

上記のとおり、本明細書中記載される例は、多層カーボンナノチューブと単層及び数層カーボンナノチューブの一方または両方との組み合わせから形成されたナノ繊維フィルムを含む。これらは、異なるナノ繊維種の組み合わせまたは混合物であることから、「複合体フィルム」と記載することができる。一部の例において、相対重量比率は、最大80重量(wt.%)の多層カーボンナノチューブ及び最小20重量%の単層及び/または数層ナノチューブである。多層カーボンナノチューブの長さは、上記のとおり、化学蒸着反応器での成長プロセスを延長するまたは短縮することにより制御可能である。しかしながら、例えば、本明細書中、多層カーボンナノチューブは、約300 μm (+/-10%)の長さの中央値を有することができる。以下の記載に照らして理解されるとおり、少なくとも250 μm またはそれ以上の長さを有する多層カーボンナノチューブを、一般にそれより短い(例えば、0.5 μm ~30 μm)単層及び/または数層カーボンナノチューブも含む濾過処理フィルムに含ませて、その濾過処理フィルムの機械的安定性を改善することができる。長い多層ナノチューブまたは短い数層/単層カーボンナノチューブいずれかを含むフィルムは、一般に、多層ナノチューブと数層/単層ナノチューブの混合物を含むものほど耐久性がない。

【 0 0 4 9 】

図5は、本開示のある例における、複合ナノチューブ濾過処理フィルム500の概略図である。図のとおり、複合ナノチューブ濾過処理フィルム500は、多層カーボンナノチューブ508と相互に分散し合った単層/数層ナノチューブ504を含む。この例示フィルム500では、単層/数層カーボンナノチューブ508は、全体として、フィルム500の構造に対して少なくとも2つの有益な効果を有する可能性がある。例えば、単層/数層カーボンナノチューブ508は、近接する多層カーボンナノチューブ508の間の空隙を架橋することにより、それらの間の間接的接続の数を増加させることができる。短ナノ繊維と長ナノ繊維の間の相互接続は、フィルムに加えられた力の伝達及び分配を改善する可能性があり、従って耐久性を改善する可能性がある。こうした相互接続は、ナノ繊維間の熱伝導も改善する。有益な効果の別の例では、単層/数層カーボンナノチューブ504は、隣接する及び/または重なり合う多層カーボンナノチューブ508間の空隙寸法の中央値または平均値を低下させる可能性がある。そのうえさらに、長い多層カーボンナノチューブが多すぎると、それらは、溶媒に分散させた時に凝集する可能性がある。これは、不均一フィルムをもたらす可能性がある。短いナノチューブは、溶媒により容易に分散し、したがって、単位堆積あたりのナノチューブ密度が均一である寸法方向的に均一なフィルムを形成する可能性がより高い。

【 0 0 5 0 】

図6は、本開示のある例における、複合ナノ繊維膜600の1つの例の断面図である。見て取れるとおり、複合ナノ繊維膜600は、個々の層内に複数の異なる種類のナノ繊維

があるという点だけでなく、複数層の複合体であり、各層が異なる種類のナノ繊維を異なる比率で含むという点でも複合体と言える。以下の実験結果の章で提示することになるが、多層構造体において各層の組成を個別に調整すること、ならびにさらに層の数及び順序を調整することで、本開示の実施形態の放射率及び機械的耐久性に影響を及ぼすことが可能であることが理解されるだろう。

【0051】

図6に示す複合ナノ繊維膜600は、第一層及び第二層604A、604Bを有し、それらは第三層608のそれぞれ反対側にある。第一層及び第二層604A、604Bの重量組成は、大部分（例えば、50重量%～80重量%）が多層カーボンナノチューブ（すなわち、4～20層を有するナノチューブ）で構成される。第三層608の組成は、大部分（例えば、50重量パーセント超）が数層（例えば、2～3層を有するナノチューブ）及び/または単層カーボンナノチューブで構成されるものである。多層カーボンナノチューブ対数層及び単層カーボンナノチューブの比は、第三層における比の方が、層604A及び604Bの一方または両方における比よりも高い。

【0052】

複合ナノ繊維膜600は、様々な様式のいずれによっても形成可能である。異なる層ナノチューブを望ましい比率で、乾燥基準または湿量基準で配合することができる。例えば、各層は、所望の比率の多層カーボンナノチューブと数層/単層カーボンナノチューブの乾燥混合物から作ることができ、所望の比率の多層カーボンナノチューブと数層/単層カーボンナノチューブを混合し、次いで溶媒に懸濁させることができる。別の例において、濃度既知の別個の懸濁液を、多層カーボンナノチューブ及び1種または複数の数層カーボンナノチューブ及び/または単層ナノチューブで調製する。次いで、懸濁液を、最終濾過処理フィルムに望まれる相対重量の多層及び数層/単層ナノチューブに到達する比率で混合することができる。

【0053】

1種または複数の懸濁液を調製する場合、乾燥カーボンナノチューブを溶媒と混合して、ナノチューブを溶媒に均一に分配することで、懸濁液とすることができる。混合として、機械的混合（例えば、磁気攪拌子及び攪拌プレートを使用）、超音波攪拌（例えば、浸漬超音波プローブを使用）、または他の手段を挙げることができる。一部の例において、溶媒は、プロトン性または非プロトン性極性溶媒、例えば、水、イソプロピルアルコール（IPA）、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、ジメチルスルフィド（DMS）、及びそれらの組み合わせが可能である。一部の例において、カーボンナノ繊維が溶媒に均一に分散するのを補助するため界面活性剤も含めることができる。界面活性剤の例として、コール酸ナトリウム、ドデシル硫酸ナトリウム（SDS）、及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（SDBS）が挙げられるが、これらに限定されない。溶媒中の界面活性剤の重量パーセンテージは、溶媒の0.1重量%～10重量%のいずれにあってもよい。1つの実施形態において、50重量%の多層カーボンナノチューブと50重量%の数層/単層カーボンナノチューブの混合物を調製し、水及びSDS界面活性剤中に分散させることができる。

【0054】

懸濁液中のナノチューブの濃度は、ナノチューブの種類及び得られる膜に望まれる特性に応じて変更可能である。様々な実施形態において、ナノチューブ懸濁液は、重量/重量濃度で、1%超、0.1%超、100ppm超、10ppm超、または1ppm超で調製することができる。他の濃度として、重量で、1ppm超、100ppm超、1000ppm超、1%超、または5%超が含まれる。具体的な範囲として、0.1～100ppm、1～100ppm、1～1000ppm、及び10～10,000ppmが挙げられる。懸濁液は、高濃度のカーボンナノチューブを含有するマスターバッチから展開することもできる。例えば、マスターバッチは、重量で、0.1%、1%、2%、または3%重量/体積以上のナノチューブを溶媒中に含むことができる。懸濁液が希薄な方が、安定性が高くなる場合があり、場合によっては、例えば、100ppm以下の懸濁液は、1分間超

10

20

30

40

50

、1時間超、または5時間超の間安定である可能性がある。希薄な懸濁液は、マスターバッチに使用されたものと同じまたは異なる溶媒を用いて、マスターバッチから生成させることができる。

【0055】

次いで、溶液を、溶媒を除去して基材上にランダムに配向したナノ繊維のフィルムの形成を引き起こす構造体に、導入することができる。このプロセスの例として、濾紙などの多孔性基材での真空濾過が挙げられるが、これらに限定されない。ナノチューブのこの複合「濾過処理フィルム」は、疎水性であるため、基材及びフィルムを水中に浸漬し、それにより複合フィルムを水面に浮かび上がらせることにより、濾過処理フィルムを濾紙（または他の基材）から分離させることができる。場合によっては、フィルムをより分離しやすくするために親水性濾紙を使用する場合がある。濾紙フィルターとフィルムの間に水を流すことにより、膜を濾紙から分離させることができる。フィルムが疎水性であり濾紙が親水性であるため、この2者の間に水が流れると、破れも変形も伴わずにフィルムを基材から穏やかに持ち上げることができる。次いで、枠を用いてフィルムを水面から持ち上げ、それにより濾過処理フィルムを枠に載せる。必要であれば、界面活性剤または他の溶媒を加えることにより、水（または他の溶媒）の表面張力を改変することができる。次いで、フィルムを乾燥させることができる（例えば、低湿度環境、熱、真空を用いて）。このプロセスを繰り返して、任意選択で、多層、数層、及び/または単層ナノチューブの異なる構成の混合物からなる異なるフィルムを形成させることができる。

【0056】

基材の全範囲が等しい流体流れに供されることが、重要となる可能性がある。場合によっては、フィルターの直径にわたるバッフルを使用して、均一な流れの促進及び/または流体のボルテックスもしくは回転の防止を補助することができる。バッフルは基材より上に設置することができるものの、バッフルがナノチューブフィルムと接触することがないように、バッフルは基材と接触してはならない。場合によっては、バッフルは、基材の表面から1mmより上に設置される場合がある。

【0057】

フィルム及び膜は、フィルムの厚さが均一であるようにも、不均一であるようにも形成することができる。例えば、均一フィルムの厚さは、変動が、フィルムにわたり50%未満、20%未満、または10%未満の場合がある。他の場合では、フィルムの部分ごとに異なる特長をもたらすために不均一フィルムが望ましい可能性がある。例えば、フィルムの端部に沿ってカーボンナノチューブの濃度を上昇させることにより、強い辺縁を膜にもたらしすることができる。カーボンナノチューブの濃度が高い範囲は、カーボンナノチューブの濃度が低い範囲よりも高い面密度（面積あたりのナノチューブの重量）を有する。フィルムの異なる部分は、10%超、20%超、または50%超異なるカーボンナノチューブ面密度を有する場合がある。これらの領域のカーボンナノチューブ面密度比は、1.1、1.2、1.5、2.0、または3.0を超える場合がある。フィルムは、面密度の異なる範囲を2つ、3つ、4つ、またはそれより多く有する場合がある。

【0058】

膜の縁でのカーボンナノチューブの面密度は、膜の縁部分を通過する懸濁ナノチューブの流れを増加させることにより、上昇させることができる。これは、例えば、膜の他の部分を通過するよりも多い量の流体を膜の縁に通過させることにより達成可能であり、膜の他の範囲に比べて膜の縁を通過する流速を上昇させることにより達成可能である。膜の縁に沿った濃度上昇は、カーボンナノチューブ懸濁液を、基材の縁部分に通過させ、基材の他の部分には懸濁液を通過させないことによっても、達成可能である。例えば、下層をなす基材に流体を流して通過させつつ、異なる量のナノチューブを含有する異なる容器4つから、膜の縁に注がせることができる。フィルムの異なる区画、例えば縁を通過する流れの増加は、フィルムが堆積していく基材（例えば、濾紙）の様々な地点での流れに対する抵抗性を変化させることにより、行うことができる。例えば、濾紙の縁部分は、濾紙1層の厚さとし、一方でフィルターの縁以外の部分は濾紙2層または3層の厚さとするのが

10

20

30

40

50

できる。これにより、より多くの材料の流れが、複数層を通過するよりも濾紙1層を通過するように迂回し、その結果、濾紙1層しか有さない範囲により大量のナノチューブが堆積する。追加の濾紙層を、縁まで延びる濾紙2層の最上層、最下層（例えば、接着剤を用いて）、またはその間に置くことができる。例えば、9×9cmの濾紙を10×10cmの濾紙片の上または下に置き、同じ圧勾配を用いて、両方の濾紙を通じて懸濁液の液体部分を通過させることにより、10×10cm四方で、縁境界5mmは厚さが増している膜を作ることができる。

【0059】

他の場合では、基材（濾紙）の異なる部分を通過する流れを、フィルム形成プロセスの間、異なる時点で、増加または減少させることができる。例えば、膜形成は、露出面全面を通過する一貫した流れで開始することができ、ナノチューブのある特定の面密度が達成されたら、濾紙の下側に型板を接触させて、型板と接している部分の濾紙を通じた流れを阻止することができる。型板を回避する範囲を通過する流れは継続することになり、そうした領域ではナノチューブ膜形成が継続することになるので、ナノチューブの密度及び厚さが増大した範囲がもたらされる。型板の形状は、変更可能であり、多孔質基材の全体形状と一致するものであってもよいが、それより小さい直径を有して、縁に高密度境界領域を形成させるものでもよい。

【0060】

この例示プロセスは、複数回繰り返して、カーボンナノチューブの多層フィルムを生成させることができる。一部の例において、個別のフィルム（各フィルムにおける多層カーボンナノチューブと数層/単層カーボンナノチューブの比率は同じまたは異なっている）は、互いに積層して、多層複合フィルムを形成している。2つ以上のフィルムの積層は、より均一な特性を持つより均一な積層体を生成することができる。例えば、積層体の1枚のフィルムが局所欠陥（例えば、図11に示すもののような、穴または裂け目）を有していた場合、積層体の隣接フィルムがないと、その欠陥の位置で特性の物理的連続性及び均一性が失われる可能性があるが、隣接フィルムがあるので、特性の物理的連続性及び均一性をもたすことができる。図11に示すもののような、多層ナノ繊維膜は、膜形成中に生じる可能性のある穴などの欠陥に対する解決策を提供する。実施形態によっては、積層体は、2～10のいずれかの枚数の個別フィルムを含むことができ、フィルムはそれぞれ、積層体の他のフィルムと同じまたは異なる組成（すなわち、例えば、多層対単層/数層カーボンナノチューブの相対比率が異なる）を有することができる。

【0061】

一部の例において、積層フィルムは、圧密化溶媒に曝露させることができ、圧密化溶媒として、例えば、水、IPA、NMP、ジメチルホルムアミド（DMF）、トルエン、またはそれらの組み合わせが挙げられる。圧密化溶媒に曝露させることで、積層体のフィルムを互いに接着させることができる。場合によっては、積層体のフィルムは互いに接着するだけでなく、互いの区別がなくなるように融合し、たとえ積層体の断面を検査するために顕微鏡観察技法を用いたとしても区別できなくなる。言い換えると、圧密された積層体は、層間に視覚的または顕微鏡観察により検出可能な界面を有さず、単一の均一層になっている。

【0062】

図6に示すとおり、第一層及び第二層604A、604Bは、膜600の露出面にある。上記のとおり、第一層及び第二層604A、604Bは、大部分（例えば、50重量%～80重量%）が多層カーボンナノチューブで構成される。同じく上記のとおり、多層カーボンナノチューブから形成されたフィルムは、数層/単層ナノチューブから形成されたものより高い熱放射率を有する。そのように構成することで、露出した第一層及び第二層604A、604Bは、EUV及び/または真空を含む環境で使用するときの膜600の信頼性を改善することができる。主に数層/単層ナノチューブで構成された膜よりも効率的に熱エネルギー（入射放射線により膜で形成される）を放出することにより、膜600は、EUVリソグラフィ装置の稼働環境により良好に耐えることができる。この配置は

10

20

30

40

50

、さらに、膜 600 により放出される及び/または膜 600 から伝導されて出てくる熱放射線の再吸収を減少させる。

【0063】

図 7 は、濾過処理カーボンナノチューブフィルムの積層体から形成された複合ナノ繊維膜 700 の代替実施形態を図解する。膜 600 と同様に、膜 700 は、主に多層カーボンナノチューブから形成された第一層及び第二層 704 A、704 B を有する。第三層及び第四層 708 A、708 B は、主に単層/数層カーボンナノチューブから形成されている。

【0064】

図 8 は、例示カーボンナノチューブ膜（図の例では、膜 700）が配置される膜枠 804 を有するアセンブリ 800 を図解する。本開示の範囲内にある任意の膜を枠 804 に設置することができることが理解されるだろう。膜 700 は、図 8 において、実施形態の単なる一例として描かれている。一部の例において、枠 804 は、例えば、ポリエチレン、ポリカーボネートなどのポリマー、例えば、炭素繊維エポキシ複合体などの複合材料、ならびに、例えば、アルミニウム及びステンレス鋼などの金属から製造することができる。一部の例において、枠 804 は、リソグラフィー的に定義された形状で、下層をなす光活性表面を露光させることができるように、EUV リソグラフィー機械内に収まる寸法及び構成になっている。一部の例において、枠 804 は、膜製造現場から EUV リソグラフィー現場への輸送に便利な寸法及び構成になっている。この例では、枠 804 は、本明細書中記載されるとおり、主に自立カーボンナノチューブを固定するように、及び自立膜を引き続き異なる枠に配置するのに都合よく放出するように構成されており、この異なる枠は、EUV リソグラフィー機械に挿入されるように構成されている。一部の例において、輸送枠とリソグラフィー枠を別々に有することで、輸送枠を、より簡単に満たすことができる設計基準に従って、及び EUV リソグラフィー機械の構成要素を製造するときに典型的に使用されるものよりも安価な材料を用いて、製造することが可能になる。そのうえさらに、EUV リソグラフィー機械専用に構成された枠は、高価になりがちであるが、それを、リソグラフィー製造場所（例えば、クリーンルーム）内だけに維持することができるので、摩耗、破断、及び/または汚染の割合を低下させることができる。

【0065】

図 9 は、前述した要素、及び枠 804 とナノ繊維膜 700 の間に配置された接着層 904 を含む代替実施形態アセンブリ 900 を図解する。膜 700 のカーボンナノチューブが、枠 804（ポリマー製、金属製、または複合体製のいずれであるかに関わらず）と接着することになるものの、一般に、カーボンナノチューブの接着は、他のカーボンナノチューブとの接着が最も強い。これは、カーボンナノチューブの直径が小さいほど、すなわち単層及び/または数層カーボンナノチューブの場合に特にそうなる可能性がある。枠 804 の有益性と強力なナノ繊維とナノ繊維の接着の有益性を組み合わせるため、カーボンナノチューブの接着層 904 を、直接、枠 804 に堆積させてから、枠に膜 700 を設置することができる。

【0066】

接着層 904 は、最初に、カーボンナノチューブの懸濁液を調製し、そして上記のとおり「濾過処理フィルム」を形成することにより生成させることができる。濾過処理フィルムは、枠 804 の露出範囲と一致するように構成することができ、この露出範囲は、最終的に、膜 700 と間接的に接触及び接着することになる。接着層濾過処理フィルムのうち枠の構造体及び部分には、枠 804 内にある及び/または枠 804 により画定される開口部（または複数の開口部）に及びフィルムがないように、取り除くことができる。枠 804 に直接重なってはいない範囲から過剰なフィルムを取り除く技法として、レーザーの使用、放電加工機（EDM）、機械的技法（手術用メスまたはケイ素ウエハの破断面などのブレードで切断）が挙げられる。技法によっては、細い棒などのアプリケーションを用いて溶媒を機械的に塗布することができる。例えば、アセトン、IPA、NMP、DMF、トルエン、または他の溶媒（及びそれらの混合物）を、棒に塗布し、次いで棒をフィルムに通して、濾過処理フィルムの所望の場所を切除することができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 7 】

一部の例において、接着層 9 0 4 と直接接触したときの接着をさらに改善するために、膜の最下層は、数層及び/または単層カーボンナノチューブをより高いパーセンテージ（例えば、5 0 重量%超、6 0 重量%超、7 0 重量%超）で含むように配合することができる。

【 0 0 6 8 】

一部の例において、膜の露出面に、コーティングを共形で堆積させることができる。コーティングの例として、1 層または複数層の金属（例えば、特に、タングステン、鉄、または他のカーバイド形成金属、金、銀、ホウ素、ルテニウム、窒化ケイ素）が挙げられるが、これらに限定されない。実施形態によっては、コーティングは、厚さが 1 n m ~ 1 0 n m であり得る。それより厚いコーティングも可能であるが、一部の放射線波長に対して透明性が低下する可能性がある（コーティングの特性及び放射線波長に応じて）。コーティングは、構造体同士を取り外し可能に接着することをより簡単に行うことができる。なぜなら、コーティングは、直面する層間のファン・デル・ワールス力を低下させることができるからである。様々な層を組み立て及び互いに接着した後に塗布されたコーティングは、一般に、一部の例において、単層/数層カーボンナノチューブ濾過処理フィルム（例えば、膜の露出面間）から膜の露出面を形成する熱放出性のより高い多層カーボンナノ繊維チューブ延伸シートへの熱伝達に影響しない。一部の例において、ナノ繊維シートの露出面上の共形層は、リソグラフィ露光チャンパーに存在する水素イオンにより引き起こされる膜の分解を減少させることができる。

【 0 0 6 9 】

他の例において、膜の 1 つまたは複数の主要面は、ナノ繊維フォレスト（整列したナノチューブ）から延伸された多層カーボンナノチューブのナノ繊維シートから形成することができる。したがって、膜は、カーボンナノチューブ延伸シート（整列したナノチューブ）とカーボンナノチューブ濾過処理フィルム（ランダムなナノチューブ）が積層して一緒になった複合体であり得る。この配置の一部の実施形態に相当する実験結果を、試料番号 5 ~ 1 1 で表 1 に示す。

【 0 0 7 0 】

実験結果

以下の表は、本開示の一部の実施形態に従って調製した複数の試料から測定した結果を再現するものである。測定した試料には、ナノ繊維フォレストから延伸されたナノ繊維シートを含まないか、または 1 層もしくは 2 層含む（図 3、図 4 の文脈で上述したとおり）、「濾過処理フィルム」（例えば、上記のとおり溶液に懸濁させたナノ繊維から生成したフィルム）の多様な積層体が含まれている。層の数及び種類は、左から 2 番目及び 3 番目の欄に特定されている。左から 4 番目の欄は、「CNT 高さ」と標識されているが、ここは、ナノ繊維シートを延伸するのに使用したナノ繊維フォレストの高さを特定する。すなわち、この欄は、延伸シートを形成するのに使用した多層カーボンナノ繊維の長さを特定する。透過率と標識された欄は、濾過処理フィルム及び/または延伸シートの積層体を透過した波長 5 5 0 n m の光の強度のパーセンテージを特定する。「空隙寸法」は、ナノ繊維の束の間の空隙寸法の平均を特定する。

【 0 0 7 1 】

観察できるとおり、ナノチューブの濾過処理フィルムは、上記のとおり、フィルム内でナノチューブがランダムに配向しており、それらの複合体（すなわち、多層カーボンナノチューブと 1 種または複数の単層及び数層ナノチューブの混合物）の性質として、より高い透過率がある。一部の例において、濾過処理フィルムを 2 層持つ膜の場合、この透過率は 8 9 % もの高さがある（5 5 0 n m 波長放射線について）。シートの多層カーボンナノチューブが延伸方向で整列している延伸シートを 1 つまたは複数含むことにより、透過率は、7 2 ~ 7 9 % の間へと低下する。一部の例（例えば、試料番号 3 ~ 8 ）において、延伸シート層は、介在濾過処理フィルムの主要面の一方または両方にある。

【 0 0 7 2 】

【表 1】

試料番号	濾過処理フィルム層の数	延伸シート層の数	透過率%
1	2	0	89%
2	2	0	88%
3	1	2	77%
4	1	2	73%
5	1	1	78%
6	0	1	82%
7	0	2	75%
8	0	3	65%

10

【0073】

図10A～図10Dは、ある実施形態において、合計面積質量を複数のナノ繊維膜層に分割した場合の機械的特性及びガス透過性データの結果を図解する。図10Aは、1層、2層、及び4層を備えるナノ繊維膜をイソプロピルアルコール（IPA）で圧密化する前後での透明性を比較した実験結果を図解する。図10Aは、1層、2層、及び4層で、透明性が同様であることを示す。図10Bの実験結果は、ナノ繊維膜の合計面積質量を複数の層に分割した場合、合計面密度及び透明性は同様に保たれるものの、その結果は、加圧下でのフィルムたわみの減少であることを図解する。図10Cの実験結果は、ナノ繊維膜の合計面積質量を複数の層に分割した場合、合計面密度及び透明性は同様に保たれるものの、その結果は、フィルムの破裂圧力の上昇であることを図解する。図10Dの実験結果は、ナノ繊維膜の合計面積質量を複数の層に分割した場合、合計面密度及び透明性は同様に保たれるものの、その結果は、フィルムの透過性の上昇であることを図解する。このデータは、本明細書に記載される積層ナノ繊維膜の改善された機能性及び望ましさを支持する。

20

【0074】

さらなる考察

本開示の実施形態の上記説明は、例示を目的として提供されてきている。これは、網羅的であることを意図しておらず、特許請求の範囲を開示されるままにそのままの形に限定することも意図しない。関連分野の当業者であれば、上記の開示に照らして、多くの修飾及び改変が可能であることを理解し得る。

30

【0075】

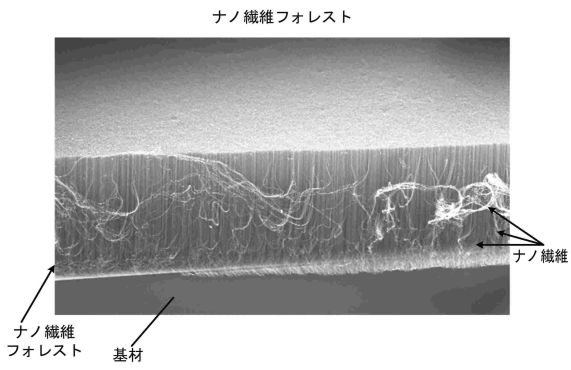
本明細書中使用される言語は、主に、読みやすさ及び教示目的を理由に選択されており、発明の主題を詳述するまたは制限するために選択されてはいない。したがって、本開示の範囲は、この詳細な説明によって制限されるのではなく、むしろ、本明細書に基づく出願に由来する任意の請求項により制限されることが意図される。したがって、実施形態の開示は、例示であることを意図するのであって、本発明の範囲を制限することを意図せず、本発明の範囲は、以下の特許請求の範囲で記述される。

40

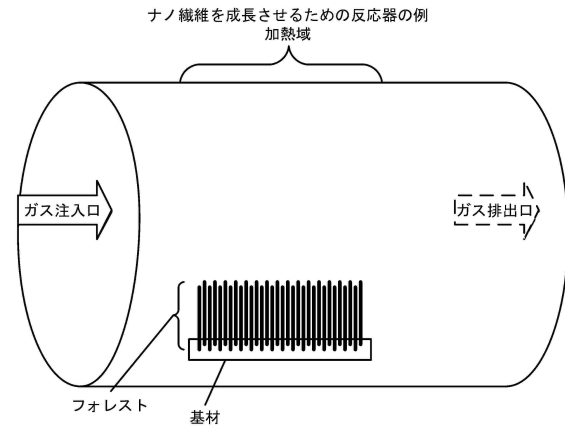
50

【図面】

【図 1】



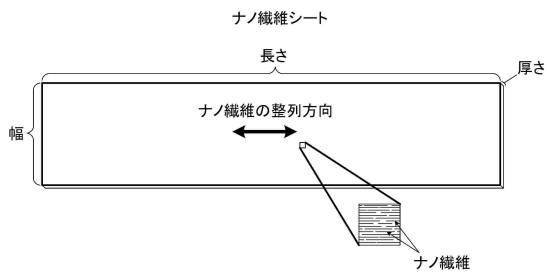
【図 2】



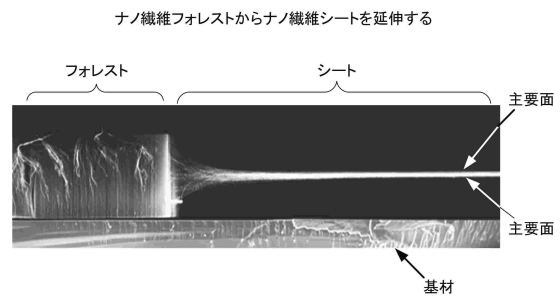
10

20

【図 3】



【図 4】

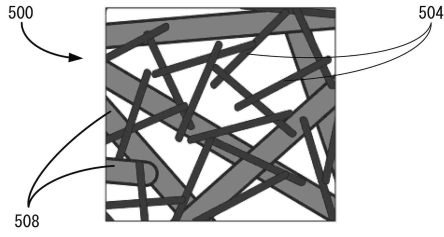


30

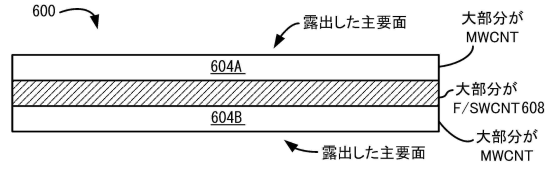
40

50

【図 5】



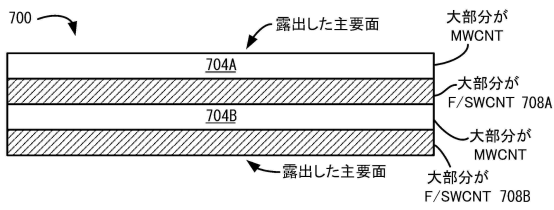
【図 6】



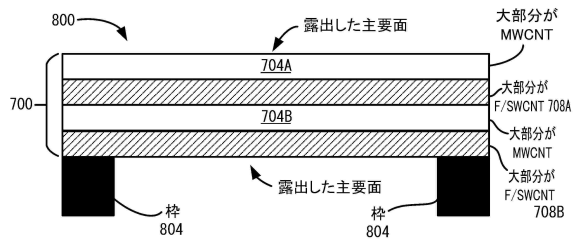
10

20

【図 7】



【図 8】

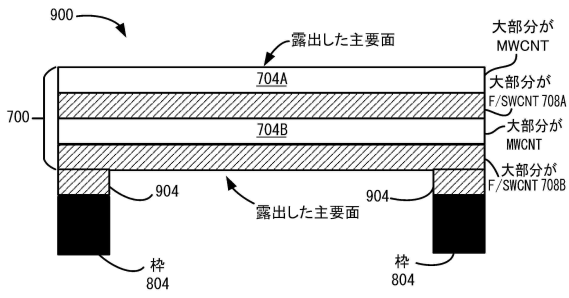


30

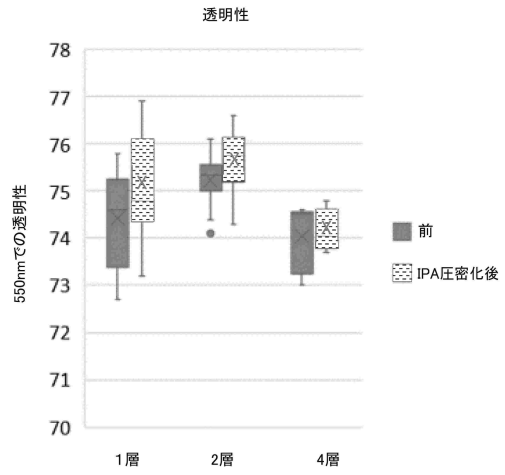
40

50

【図9】



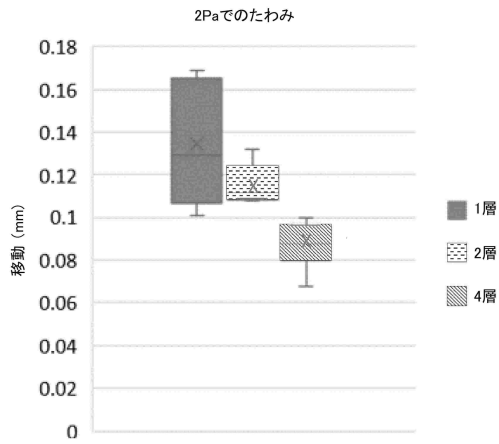
【図10A】



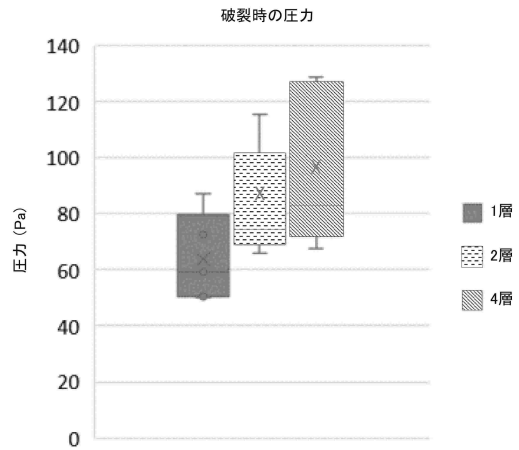
10

20

【図10B】



【図10C】

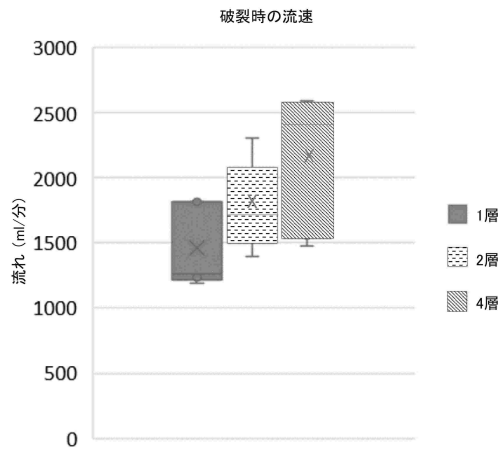


30

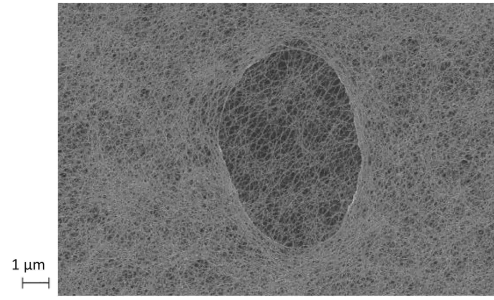
40

50

【図 10 D】



【図 11】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)

早期審査対象出願

前置審査

アメリカ合衆国 75081 テキサス州 リチャードソン ノース・パウザー・ロード 990 ス
ウィート・840 リンテック オブ アメリカ インク内

審査官 青木 千歌子

(56)参考文献 特開2023-24406(JP,A)
特開2016-190772(JP,A)
特表2009-515812(JP,A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C01B 32/158 - 32/178
B32B
G03F 1/62