

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5051997号
(P5051997)

(45) 発行日 平成24年10月17日(2012.10.17)

(24) 登録日 平成24年8月3日(2012.8.3)

(51) Int.Cl.	F 1
B01D 53/02	(2006.01) B01D 53/02 Z
G03B 27/52	(2006.01) G03B 27/52 B
C01B 31/02	(2006.01) C01B 31/02 101F
B82B 1/00	(2006.01) B82B 1/00
B82B 3/00	(2006.01) B82B 3/00

請求項の数 13 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2005-312981 (P2005-312981)
(22) 出願日	平成17年10月27日 (2005.10.27)
(65) 公開番号	特開2006-150348 (P2006-150348A)
(43) 公開日	平成18年6月15日 (2006.6.15)
審査請求日	平成20年6月26日 (2008.6.26)
(31) 優先権主張番号	10/904633
(32) 優先日	平成16年11月19日 (2004.11.19)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	390009531 インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION アメリカ合衆国10504 ニューヨーク州 アーモンク ニュー オーチャードロード
(74) 代理人	100108501 弁理士 上野 剛史
(74) 代理人	100112690 弁理士 太佐 種一
(74) 代理人	100091568 弁理士 市位 嘉宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】カーボン・ナノチューブを形成する方法、フィルタ、露光システム（化学的に修飾されたカーボン・ナノチューブ構造を含む化学的微粒子フィルタ）

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

カーボン・ナノチューブ・フィルタを形成する方法であって、
 (a) カーボン・ナノチューブ触媒を基板上に形成するステップと、
 (b) 炭素源を供給し、前記炭素源と前記カーボン・ナノチューブ触媒と反応させることによってカーボン・ナノチューブを成長させるステップと、
 (c) 前記カーボン・ナノチューブが前記基板上に付着された状態で、前記カーボン・ナノチューブの上に化学的に活性な層を形成するか、または前記カーボン・ナノチューブの側壁に化学的に反応性の基を形成することによって、化学的に活性のカーボン・ナノチューブを形成するステップと、
 (d) 前記化学的に活性な層または化学的に反応性の基を形成した後、前記化学的に活性のカーボン・ナノチューブが前記基板上に付着された状態で、前記化学的に活性のカーボン・ナノチューブおよび前記基板の2以上のセットを、入口および出口を備えるフィルタ・ハウジングの中に配置するステップであって、前記化学的に活性のカーボン・ナノチューブおよび前記基板のセットを前記フィルタ・ハウジング内で前記入口の面および前記出口の面に平行な2つ以上の層として、前記フィルタ・ハウジング内の前記2つ以上の層のうちの少なくとも2つの異なる層の前記化学的に活性のカーボン・ナノチューブが、互いに異なる化学的に活性な層または互いに異なる化学的に反応性の基を有するように、配置する当該ステップと

を含み、

前記カーボン・ナノチューブ触媒は、前記基板上または前記基板上のテンプレート層上のカーボン・ナノチューブ触媒層として提供され、前記基板が中空円筒であり、前記カーボン・ナノチューブが前記カーボン・ナノチューブ触媒層の上面に成長しており、前記カーボン・ナノチューブ触媒層が前記基板の内面にあることを特徴とする、方法。

【請求項 2】

ステップ(a)がさらに、

前記カーボン・ナノチューブ触媒層をパターン形成して、カーボン・ナノチューブ触媒のアイランドを形成するか、または前記カーボン・ナノチューブ触媒層を含む前記テンプレート層のアイランドを形成するステップ

を含む、請求項1に記載の方法。

10

【請求項 3】

前記基板が、シリコン、セラミック、ガラス、プラスチック、ポリシリコン、銅および金からなるグループから選択された材料を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 4】

前記カーボン・ナノチューブ触媒が、コバルト、ニッケルおよび鉄からなるグループから選択される、請求項1に記載の方法。

【請求項 5】

ステップ(b)では、前記カーボン・ナノチューブが束状に成長し、カーボン・ナノチューブの束が、隣接するカーボン・ナノチューブの束と接触しないように、カーボン・ナノチューブの束同士が離間して前記基板上に付着される、請求項1~4のいずれか1項に記載の方法。

20

【請求項 6】

前記化学的に活性な層が、酸化オスミウム、白金、チタン、ニッケル、金、パラジウム、アルミニウム、鉄または酸化シリコンを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 7】

前記化学的に反応性の基が、アルキル基、フルオロ基、アリール基、ピロリジン基、水素、アミノ基、アルデヒド基、カルボキシル基、アミド基、イミノ基およびスルホ基からなる基から選択されたものである、請求項1に記載の方法。

【請求項 8】

前記カーボン・ナノチューブが、単壁カーボン・ナノチューブまたは多壁カーボン・ナノチューブである、請求項1に記載の方法。

30

【請求項 9】

入口および出口を備えるフィルタ・ハウジングと、

前記フィルタ・ハウジングの中にあって、カーボン・ナノチューブの上に形成された化学的に活性な層を含むか、または前記カーボン・ナノチューブの側壁に化学的に反応性の基を含む、基板上に付着された化学的に活性のカーボン・ナノチューブと

を含み、前記化学的に活性のカーボン・ナノチューブおよび前記基板の2以上のセットが前記フィルタ・ハウジング内で前記入口の面および前記出口の面に平行な2つ以上の層として配置され、前記フィルタ・ハウジング内の前記2つ以上の層のうちの少なくとも2つの異なる層に配置される前記化学的に活性のカーボン・ナノチューブが、互いに異なる化学的に活性な層または互いに異なる化学的に反応性の基を有し、カーボン・ナノチューブ触媒が、前記基板上または前記基板上のテンプレート層上のカーボン・ナノチューブ触媒層として提供され、前記基板が中空円筒であり、前記カーボン・ナノチューブが前記カーボン・ナノチューブ触媒層の上面に結合されており、前記カーボン・ナノチューブ触媒層が前記基板の内面にあることを特徴とする、フィルタ。

40

【請求項 10】

それぞれの前記化学的に活性のカーボン・ナノチューブの末端が前記基板の表面上の前記カーボン・ナノチューブ触媒層に結合されている、請求項9に記載のフィルタ。

【請求項 11】

入口および出口を備えるフィルタ・ハウジングと、

50

前記フィルタ・ハウジングの中にあって、カーボン・ナノチューブの上に形成された化学的に活性な層を含むか、または前記カーボン・ナノチューブの側壁に化学的に反応性の基を含む、基板上に付着された化学的に活性のカーボン・ナノチューブと、

前記化学的に活性のカーボン・ナノチューブを含むる材と

を含み、前記化学的に活性のカーボン・ナノチューブおよび前記基板の2以上のセットが前記フィルタ・ハウジング内で前記入口の面および前記出口の面に平行な2つ以上の層として配置され、前記フィルタ・ハウジング内の前記2つ以上の層のうちの少なくとも2つの異なる層に配置される前記化学的に活性のカーボン・ナノチューブが、互いに異なる化学的に活性な層または互いに異なる化学的に反応性の基を有し、カーボン・ナノチューブ触媒が、前記基板上または前記基板上のテンプレート層上のカーボン・ナノチューブ触媒層として提供され、前記基板が中空円筒であり、前記カーボン・ナノチューブが前記カーボン・ナノチューブ触媒層の上面に結合されており、前記カーボン・ナノチューブ触媒層が前記基板の内面にあることを特徴とする、フィルタ。

【請求項12】

ウェハの上面のフォトレジスト層を露光するための露光システムであって、

光源、1つまたは複数の集束レンズ、マスク・ホルダ、スリットおよびウェハ・ステージを含む環境チャンバであって、前記光源、前記1つまたは複数の集束レンズ、前記マスク・ホルダおよび前記スリットが光軸に対して整列されており、前記ウェハ・ステージが直交する異なる2つの方向に移動可能であり、それぞれの前記直交する方向が前記光軸と直交し、前記マスク・ホルダおよび前記スリットが前記直交する2つの方向のうちの1つの方向に移動可能である環境チャンバと、

前記環境チャンバの側壁のフィルタと

を含み、前記フィルタが、

入口および出口を備えるフィルタ・ハウジングと、

前記フィルタ・ハウジングの中にあって、カーボン・ナノチューブの上に形成された化学的に活性な層、または前記カーボン・ナノチューブの側壁に化学的に反応性の基を含む、基板上に付着された化学的に活性のカーボン・ナノチューブと、

を含み、前記化学的に活性のカーボン・ナノチューブおよび前記基板の2以上のセットが前記フィルタ・ハウジング内で前記入口の面および前記出口の面に平行な2つ以上の層として配置され、前記フィルタ・ハウジング内の前記2つ以上の層のうちの少なくとも2つの異なる層に配置される前記化学的に活性のカーボン・ナノチューブが、互いに異なる化学的に活性な層または互いに異なる化学的に反応性の基を有し、カーボン・ナノチューブ触媒が、前記基板上または前記基板上のテンプレート層上のカーボン・ナノチューブ触媒層として提供され、前記基板が中空円筒であり、前記カーボン・ナノチューブが前記カーボン・ナノチューブ触媒層の上面に結合されており、前記カーボン・ナノチューブ触媒層が前記基板の内面にあることを特徴とし、

さらに、

最初に前記入口から前記フィルタ内に、次いで前記出口から前記環境チャンバの中へ、次いで前記環境チャンバの外へ空気または不活性ガスを強制的に流すための手段

を含む露光システム。

【請求項13】

浸漬ヘッドをさらに含み、前記浸漬ヘッドが、上面と側壁と下面開口とを有するチャンバを有し、前記上面が選択された光波長に対して透明であり、さらに、

前記浸漬ヘッドの前記チャンバに浸液を満たすための手段を含み、前記浸漬ヘッドの前記チャンバが前記光軸に対して整列したものである、

請求項12に記載の露光システム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は化学的微粒子フィルタの分野に関し、詳細には、化学的に修飾されたカーボン

10

20

30

40

50

・ナノチューブ構造を含む化学的微粒子フィルタおよびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

先進の半導体製造では、空中を浮遊する汚染物質が、フォトレジスト層の劣化および浸漬(immersion)リソグラフィ・ツールなどの先進のフォトリソグラフィ・システムの光学要素の劣化を引き起こすことがあり、このとき空中を浮遊する分子は、先進のリソグラフィ・ツールの非常に高エネルギーの光ビームにさらされたときに重合することがある。その結果生じる重合体(ポリマー)は光学要素を覆ってツールの像(イメージ)品質を低下させ、ツールを覆って位置合せの許容範囲を狭めことがある。汚染物質分子はさらに、フォトレジスト層によって吸着され、その光化学反応を妨害し、フォトレジスト欠陥の原因となることがある。従来のフィルタはこれらの空中浮遊分子の多くを除去できない。同様に、ツールのバージおよびツールの各種構成要素の操作のために使用されるガス流の中にも汚染物質分子が存在することがある。

【特許文献1】米国公開特許公報第2003/0165418号

【特許文献2】米国特許第6,232,706号

【特許文献3】米国公開特許公報第2002/0090330号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

したがって、フィルタを通した後の空気流またはガス流あるいはその両方の中の汚染物質の濃度が極めて低い必要がある用途向けの先進の化学的微粒子フィルタが求められている。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明は、化学的に活性の層を有するカーボン・ナノチューブ、またはカーボン・ナノチューブの側壁に化学的に反応性の基を有するカーボン・ナノチューブをろ材(フィルター媒体)として利用する。カーボン・ナノチューブの小さなサイズは大きな表面積を提供し、化学的に活性の層または化学的に反応性の基は、空気またはガス流中の汚染物質分子を引き寄せ、これと結合し、あるいはこれと化学反応するための場所を提供する。

【0005】

本発明の第1の態様はカーボン・ナノチューブ・フィルタを形成する方法であり、この方法は、(a)炭素源およびカーボン・ナノチューブ触媒を用意するステップと、(b)炭素源をナノチューブ触媒と反応させることによってカーボン・ナノチューブを成長させるステップと、(c)カーボン・ナノチューブの上に化学的に活性の層を形成し、またはカーボン・ナノチューブの側壁に化学的に反応性の基を形成することによって、化学的に活性のカーボン・ナノチューブを形成するステップと、(d)化学的に活性のナノチューブをフィルタ・ハウジングの中に配置するステップとを含む。

【0006】

本発明の第2の態様はフィルタであり、このフィルタは、フィルタ・ハウジングと、このフィルタ・ハウジングの中にあって、カーボン・ナノチューブの上に形成された化学的に活性の層を含み、またはカーボン・ナノチューブの側壁に化学的に反応性の基を含む化学的に活性のカーボン・ナノチューブとを含む。

【0007】

本発明の第3の態様はフィルタであり、このフィルタは、フィルタ・ハウジングと、このフィルタ・ハウジングの中にあって、カーボン・ナノチューブの上に形成された化学的に活性の層を含み、またはカーボン・ナノチューブの側壁に化学的に反応性の基を含む化学的に活性のカーボン・ナノチューブと、この化学的に活性のカーボン・ナノチューブを含むろ材とを含む。

【0008】

本発明の第4の態様は、ウェハの上面のフォトレジスト層を露光するための浸漬露光シ

10

20

30

40

50

ステムであり、このシステムは、光源、1つまたは複数の集束レンズ、マスク・ホルダ、スリット、浸漬ヘッドおよびウェハ・ステージを含む環境チャンバ(室)であって、光源、1つまたは複数の集束レンズ、マスク・ホルダ、スリットおよび浸漬ヘッドが光軸に対して整列されており、ウェハ・ステージが直交する異なる2つの方向に移動可能であり、それぞれの直交する方向が光軸と直交し、マスク・ホルダおよびスリットが直交する2つの方向のうちの1つの方向に移動可能であり、浸漬ヘッドが、平らな上面と側壁と下面開口とを有するチャンバを有し、この平らな上面が選択された光波長に対して透明である環境チャンバと、浸漬ヘッドのチャンバに浸液を満たすための手段であって、浸漬ヘッドのチャンバが光軸に対して整列し、さらに、環境チャンバの側壁のフィルタを含み、このフィルタは、フィルタ・ハウジングと、このフィルタ・ハウジングの中にあって、カーボン・ナノチューブの上に形成された化学的に活性の層を含み、またはカーボン・ナノチューブの側壁に化学的に反応性の基を含む化学的に活性のカーボン・ナノチューブとを含む手段と、さらに、最初にフィルタ内に、次いで環境チャンバの中へ、次いで環境チャンバの外へ空気または不活性ガスを強制的に流すための手段を含む。

【0009】

本発明の特徴は請求項に記載されている。しかし本発明は、例示的な一実施形態の以下の詳細な説明を添付図面とともに参照することによって最もよく理解される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

カーボン・ナノチューブはより正確にはカーボン・フラーレンと呼ばれ、六角形および五角形に配置された $s p^2$ 混成軌道を持つ炭素原子からなる閉じたかご形分子である。カーボン・フラーレンには2つのタイプ、すなわち「バッキー・ボール(bucky ball)」とも呼ばれる閉じた球状かご形フラーレンとフラーレン・チューブとがある。フラーレン・チューブにも2つのタイプ、すなわち中空管(hollowtube)のような構造体である単壁フラーレン・チューブと多壁フラーレン・チューブとがある。多壁フラーレンは同心円筒の集合体に似ている。本発明は、以後単壁ナノチューブ(single-wall nanotube: SWNT)と呼ぶ単壁カーボン・フラーレン、および以後多壁ナノチューブ(multi-wall nanotube: MWNT)と呼ぶ多壁カーボン・フラーレンを利用する。本発明の目的上、用語カーボン・ナノチューブ(CNT)はカーボンSWNTまたはカーボンMWNTを意味する。

【0011】

化学的活性ナノチューブ・フィルタという用語は、化学的に活性の(アクティブ)層を有するカーボン・ナノチューブをろ材として含むフィルタ、または化学的に反応性の基を側壁に有するカーボン・ナノチューブをろ材として含むフィルタを指す。

【0012】

図1から5は、CNTを製造する第1の方法を示す断面図である。図1では基板100が用意されている。基板100(または基板の最上位層)は、基板100の表面での触媒層の成長を許さない材料から形成されており、そのため基板の表面上ではCNTの成長は起こらない。なお、後に説明するように触媒(一例ではFe(鉄)原子)はガス流から供給される。一例では基板100がシリコン基板である。適当な基板の例にはこのほか、セラミック、金属、ガラス、プラスチックから形成された基板、あるいはポリシリコン、銅、金、ガラスまたはプラスチックの上位層を有する基板が含まれる。

【0013】

図2では、基板100上にテンプレート層105が形成されている。テンプレート層105は、テンプレート層105の表面での触媒層の形成を可能とする材料から形成される。この触媒層が、テンプレート層の表面でのナノチューブの成長を触媒する。一例ではテンプレート層105が二酸化シリコンである。他の適当なテンプレート層の例にはこのほか、酸窒化シリコン、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化インジウムスズが含まれる。

【0014】

図3では、テンプレート層105(図2参照)がパターン形成されてテンプレート・ア

10

20

30

40

50

イランド 110 が形成されている。テンプレート・アイランド 110 はパターン形成された触媒層と考えることができる。このプロセスは例えば、テンプレート層 105 の上面に保護フォトレジスト・アイランドを形成し、フォトレジスト・アイランドによって保護されていない部分のテンプレート層をエッティングで除去し、次いで保護フォトレジスト・アイランドを除去するフォトリソグラフィ・プロセスによって実行することができる。

【0015】

あるいは、図 2 および 3 に関して説明したプロセスの代わりに、基板 100 上のシャドー・マスクを通したテンプレート・アイランド 110 の蒸着または付着を使用してもよい。シャドー・マスクの一例は貫通穴（スルーホール）のパターンを有する金属マスクである。蒸着または付着種はこれらの穴を通過し基板上に付着することができる。穴がないところでは蒸着種はシャドー・マスク上に付着する。

10

【0016】

他の代替プロセスでは、テンプレート層をパターン形成せず、テンプレート層 105 の表面全体を 1 つの大きなテンプレート・アイランド 110 とする。

【0017】

図 4 では、基板 100 およびテンプレート・アイランド 110 を、CNT 前駆物質と CNT 触媒からなる高温の蒸気混合物にさらすことによって、テンプレート・アイランド 110 上に CNT 束 115 が成長している。一例では、CNT 前駆物質がキシレンまたはキシレン異性体混合物 (C₈H₁₀) であり、CNT 触媒が、約 600 から約 1100 の間の温度に加熱されたフェロセン (Fe(C₅H₅)₂) である。CNT 束 115 はテンプレート・アイランド 110 と同じ形状をとる。テンプレート・アイランド 110 が円形の場合には（円形の断面を有する）円筒形の CNT 束が得られる。テンプレート・アイランド 110 が長方形の場合には長方形の断面を有する長方形の CNT 束が得られる。CNT 束 115 は長さ L₁ および幅 W₁ を有する。一例では L₁ が約 100 ミクロンから約 500 ミクロンであり、W₁ が約 10 ミクロンから約 50 ミクロンである。一例では、この第 1 の方法によって形成されるそれぞれの CNT 束 115 の個々の CNT が主に、直径約 10 から約 2000 の MWNT である。

20

【0018】

この第 1 の CNT 形成方法に基づく CNT の形成のより詳細な議論が、米国公開特許公報第 2003/0165418 号に記載されている。

30

【0019】

図 5 では、CNT 束 115 の上に化学的に活性の層 120 が形成されており、CNT 束が付着された基板 100 は次いでフィルタとしてパッケージ化される。化学的に活性の層 120 の形成は、それぞれの CNT 束 115 の CNT の上に化学的に活性の層を形成すること、またはそれぞれの CNT 束 115 の CNT の側壁に化学的に反応性の基を形成することを含む。化学的に活性の層の例には、二酸化オスミウム (OsO₂)、白金 (Pt)、チタン (Ti)、ニッケル (Ni)、金 (Au)、パラジウム (Pd)、アルミニウム (Al)、Fe または酸化シリコン (SiO_x) を含む層が含まれる。化学的に反応性の基の例には、アルキル基、アリール基、フルオロ基、ピロリジン基、水素、アミノ、アルデヒド、カルボキシル、アミド、イミノおよびスルホ基が含まれる。化学的に活性の層 120 の形成については後に詳細に論じる。

40

【0020】

先に説明した第 1 の CNT 形成方法の代替法では、テンプレート層 105（図 2 参照）をパターン形成してテンプレート・アイランドを形成するステップを実施せず、CNT のランダム・アレイ（配列）を生成させる。

【0021】

図 6 から 10 は、CNT を製造する第 2 の方法を示す断面図である。図 6 では基板 125 が用意されている。基板 125（または基板の最上位層）は、ナノ多孔質表面層 130 を形成するように処理された材料から形成されている。一例では基板 125 がシリコン基板であり、ナノ多孔質層 130 が、細孔径約 300 nm の下位ナノ多孔質層の上に細孔径

50

約 3 nm の上位ナノ多孔質層を含む。一例では、基板 125 が <100> 結晶面方位を有するシリコンを含むときに、エタノール／フッ化水素酸混合物中での基板 125 の表面の電気化学エッティングによってナノ多孔質層 130 を形成する。

【0022】

図 7 では、ナノ多孔質層 130 の上にテンプレート・アイランド 135 が形成されている。一例ではテンプレート・アイランド 135 がシャドー・マスクを通した鉄の蒸着によって形成される。

【0023】

図 8 では、基板 125、ナノ多孔質層 130 およびテンプレート・アイランド 135 (図 7 参照) が酸化されて、テンプレート・アイランドから触媒テンプレート・アイランド 140 が形成されている。ナノ多孔質層 135 の表面の触媒テンプレート・アイランド 140 によって保護されていない部分は二酸化シリコン層 145 に転化されている。テンプレート・アイランド 135 (図 7 参照) が鉄である例では、触媒テンプレート・アイランド 140 が酸化鉄を含む。酸化鉄は、その表面でのナノチューブの成長を可能とする (触媒する) 材料である。したがって触媒テンプレート・アイランド 140 はパターン形成された触媒層と考えることができる。

【0024】

図 9 では、基板 125 および触媒テンプレート・アイランド 140 を高温の CNT 前駆物質蒸気にさらすことによって、触媒テンプレート・アイランド 140 上に CNT 束 150 (それぞれの CNT 束は多数の個々の CNT を含んでいる) が成長している。一例では CNT 前駆物質が約 700 に加熱されたエチレンである。触媒テンプレート・アイランド 140 が円形の場合には (円形の断面を有する) 円筒形の CNT 束が得られる。触媒テンプレート・アイランド 140 が長方形の場合には長方形の断面を有する CNT 束が得られる。CNT 束 150 は長さ L2 および幅 W2 を有する。一例では L2 が約 30 ミクロンから約 250 ミクロンであり、W2 が約 2 ミクロンから約 50 ミクロンである。

【0025】

この第 2 の方法に基づく CNT の形成のより詳細な議論が、米国特許第 6,232,706 号に記載されている。

【0026】

図 10 では、それぞれの CNT 束 150 の CNT の表面に化学的に活性の層 120 が形成されており、CNT が付着された基板 125 は次いでフィルタとしてパッケージ化される。化学的に活性の層 120 の形成については後に詳細に論じる。

【0027】

先に説明した第 2 の CNT 形成方法の第 1 の代替法では、シャドー・マスクを通して鉄を付着させる代わりにプランケット鉄層を付着させ、CNT 束のランダム・アレイを生成させる。プランケット鉄層は、蒸着によって、または濃鉄塩溶液を基板上にスピン・コートし次いで溶媒を蒸発させることによって付着させることができる。

【0028】

先に説明した第 2 の CNT 形成方法の第 2 の代替法では、多孔質基板を使用する代わりに、石英、セラミック、アルミナ、サファイア、シリカなどの基板上に触媒層またはパターン形成された触媒層を直接に形成する。

【0029】

図 11 は、図 1 から 4 および図 6 から 9 に示した方法によって製造された CNT の等角図である。図 11 では、基板 160 上にアイランド 165 が形成されている。アイランド 165 上には CNT 170 が成長している。基板 160 は基板 100 (図 1 参照) または基板 125 (図 6 参照) を表す。アイランド 165 はテンプレート・アイランド 110 (図 3 参照) または触媒テンプレート・アイランド 140 (図 8 参照) を表す。CNT 170 は CNT 115 (図 4 参照) または CNT 束 150 (図 9 参照) を表す。CNT 170 は間隔を置いて行および列の形態に配置されており、行間の距離が S1、列間の距離が S2 である。CNT 170 は高さ H1 を有する。間隔 S1 および S2 は製造時に選択するこ

10

20

30

40

50

とができ、高さ H 1 は製造プロセス中に制御することができるので、間隔 S 1 、 S 2 および高さ H 1 は、第 1 に、官能基を C N T 1 7 0 に付着する余地を与える十分な間隔を提供し、次いで空中を浮遊する汚染物質またはガス流中の汚染物質を付着された官能基が引き寄せて捕獲するのに最も効率的な C N T 間の間隔を提供するように選択することができる。

【 0 0 3 0 】

図 1 2 は、カーボン・ナノチューブを製造する第 3 の方法の一プロセス・ステップを示す断面図である。本発明の第 3 の方法は、本発明の第 1 および第 2 の方法に関して先に説明したプロセスを利用するが、基板が平らではなく中空の円筒である点が異なる。図 1 2 では、円筒基板 1 7 5 が、図面の平面（紙面）から手前および奥へ向かって延びる縦軸 1 8 0 を有する。縦軸 1 8 0 と基板 1 7 5 の内面 1 9 5 との間には、開口 1 9 0 のパターンを有する円筒形のシャドー・マスク 1 8 5 が配置されており、シャドー・マスク 1 8 5 の開口 1 9 0 を通した蒸着または付着（例えば化学的気相堆積（ C V D ））によって触媒アイランド 2 0 0 が形成されている。次いでシャドー・マスクを除去し、先に説明した第 1 または第 2 の方法あるいは当技術分野で知られている他の方法を使用して、触媒アイランド 2 0 0 上に C N T を成長させる。

【 0 0 3 1 】

図 1 3 は、この第 3 のカーボン・ナノチューブ製造法によって製造された C N T の端面図、図 1 4 は、図 1 3 の線 4 C - 4 C で切った断面図である。図 1 3 では、触媒アイランド 2 0 0 上に C N T または C N T 束 2 0 5 が成長されており、 C N T または C N T 束 2 0 5 は後に説明するように化学的に活性であり、次いでフィルタとしてパッケージ化される。図示のように、 C N T または C N T 束 2 0 5 の成長は、隣接する C N T または C N T 束 同士が接触する前に停止される。代替法では、絡み合った C N T および C N T 束 が円筒基板 1 7 5 の内容積を埋めるように、 C N T または C N T 束 2 0 5 を成長させる。

【 0 0 3 2 】

図 1 5 は、第 4 の方法に従ってカーボン・ナノチューブを製造するための装置の概略図である。図 1 5 では、管 3 0 5 の中にターゲット 3 0 0 が置かれている。ターゲット 3 0 0 は炭素を含み、さらにカーボン・ナノチューブ触媒であるコバルト（ C o ）、 N i 、 F e などの 1 種または数種の金属を含む。管 3 0 5 の周りを加熱要素 3 1 0 が取り囲んでいる。加熱要素 3 1 0 は管 3 0 5 の内部に加熱されたゾーン 3 1 5 を生成する。加熱されたゾーン 3 1 5 の外側の管 3 0 5 の下流端 3 2 5 には冷却された捕集装置（コレクタ） 3 2 0 が配置されている。レーザ（図示せず）によって生成させた第 1 のレーザ・ビーム 3 3 0 A および任意選択の第 2 のレーザ・ビーム 3 3 0 B を、管 3 0 5 の上流端 3 3 5 からターゲット 3 0 0 に当てる。ターゲット 3 0 0 と捕集装置 3 2 0 の間には任意選択のタンクステン・ワイヤまたはメッシュ 3 4 0 が管 3 0 5 の直径全体にわたって張られている。ワイヤまたはメッシュ 3 4 0 は加熱されたゾーン 3 1 5 に配置されている。管の上流端 3 3 5 から管 3 0 5 の中へアルゴン、ヘリウムなどの不活性スイープ・ガスを導入する。

【 0 0 3 3 】

動作時には、ターゲット 3 0 0 を、約 1 1 0 0 から約 1 3 0 0 の間の温度に加熱する。任意選択でスイープ・ガスを、管 3 0 5 に入る前に加熱してもよい。一例では、スイープ・ガスを約 4 0 0 から約 1 5 0 0 の間の温度に加熱する。捕集装置 3 2 0 は約 5 0 から約 7 0 0 の温度に維持する。レーザ・ビーム 3 3 0 A （および任意選択のレーザ・ビーム 3 3 0 B ）がターゲット 3 0 0 の一部を、炭素蒸気と 1 種または数種の C o 、 N i または F e 金属蒸気との混合物に転化させる。この炭素蒸気と 1 種または数種の C o 、 N i または F e 金属蒸気との混合物はスイープ・ガスによって押し流され、加熱されたゾーン 3 1 5 の中で C N T を形成し、形成された C N T は次いで捕集装置 3 2 0 上に集められる。 C N T が成長するのは、VI 族またはVIII 族金属がそれぞれの C N T の成長端を触媒するためである。

【 0 0 3 4 】

ワイヤまたはメッシュ 3 4 0 が存在する場合、生み出される C N T はより長くなる。生

10

20

30

40

50

み出されるC N Tが、ワイヤまたはメッシューと捕集装置320の間の距離と同じ長さになることもある。ワイヤまたはメッシューを使用するとき、ワイヤまたはメッシュー上に捕獲された「シード」C N Tが最初に形成された後、VI族またはVIII族金属蒸気は必要なくなる。したがって、ターゲット300の代わりに炭素だけを含むターゲットを使用することができ、あるいはターゲット300の上流端がVI族またはVIII族金属を含み、ターゲットの大部分(バルク)が炭素だけを含むことができる。

【0035】

ターゲット300にVI族またはVIII族金属が存在するときに生成されるC N Tは主にSWNTである。それらは、約13.6ミクロンの直径および約0.1ミクロンから約1000ミクロンの長さを有することがある。C N Tは捕集装置320のところで、マット状に一つに積み重なって絡み合った個々のC N Tの集合として捕集される。

【0036】

上記第4のC N T形成方法の第1の代替法では、ターゲット300の中にVI族またはVIII族金属が存在せず、ワイヤまたはメッシュー340が使用されず、そのためC N Tではなく閉じた球状かご形フラーレンが生み出される。

【0037】

(ワイヤまたはメッシュー340を利用して)C N Tを形成する上記第4の方法の第2の代替法では、「シード」C N Tが形成された後にレーザを止め、スイープ・ガスに炭化水素ガスを追加する。使用することができる炭化水素には、メタン、エタン、プロパン、ブタン、オレフィン、環状または芳香族炭化水素あるいは他の任意の炭化水素が含まれる。

【0038】

上記第4の方法によって生み出されたC N Tではしばしば、含まれるVI族およびVIII族金属、アモルファス炭素ならびに他の汚染物質を除去する必要がある。当技術分野ではこれを達成する多くの方法が知られている。一例では酸性酸化性溶液中でC N Tマットを加熱する。「洗浄」後のC N Tは多孔質ポリテトラフルオロエチレン・フィルタで集めることができる。

【0039】

この第4のC N T形成方法に基づくC N Tの形成のより詳細な議論が、米国公開特許公報第2002/0090330号に記載されている。

【0040】

C N Tマットを形成し清浄化した後、フィルタとしてパッケージ化する前に、C N Tの上に化学的に活性の層を後述するように形成する。

【0041】

活性の層(C N T上の化学的に活性の層またはC N Tの側壁の化学的に反応性の基)の形成は、基板の上に形成されたC N Tに対してC N Tが基板上にある間に実施され、またはC N Tマットの形態にあるC N Tに対して実施される。

【0042】

C N Tの上に化学的に活性の層を形成する多くの例が知られており、そのいくつかを次に説明する。

【0043】

第1の例では、25のトルエンの中でC N Tを、波長254nmの光の照射下で四酸化オスミウム(OsO₄)と2時間混合して、C N Tの表面上にOsO₂ナノ結晶を形成させることによって、C N Tの表面に二酸化オスミウム層を形成させる。

【0044】

第2の例では、100の硝酸/硫酸混合物でC N Tを30分間前処理し、このC N Tを約700に加熱して約1時間置き、ヘキサクロロ白金酸のアルコール溶液と反応させ、次いで水素または窒素ガス中で700まで加熱することによって、C N Tの表面に白金層を形成させる。C N Tの長さ方向に沿って白金ナノ結晶が形成される。

【0045】

第3の例では、C N Tの上へのTi、Ni、Au、Pd、AlまたはFeの蒸着によっ

10

20

30

40

50

て、C N Tの表面にそれぞれTi、Ni、Au、Pd、AlまたはFe層を形成させる。金属の厚さは約0.5 nmから約15 nmである。TiはTiナノワイヤを、NiおよびPdは均一なコーティングを、Au、AlおよびFeは微粒子をC N Tの表面に形成する。

【0046】

第4の例では、約0.25%ポリエチルイミン水溶液に浸漬し、続いて乾燥させ、超音波攪拌下でテトラエトキシシラン(TEOS)水溶液と反応させることによって、C N Tの上にSiO_x層を形成させる。このSiO_xの付着は、約25で約96時間後に終了させることができる。一例ではSiO_x層の厚さが約3 nmである。

【0047】

C N Tの側壁に化学的に反応性の基を形成する多くの例が知られており、次にそのいくつかを説明する。

【0048】

第1の例では、アルキルリチウムまたはアルキルマグネシウム(グリニヤール)試薬をフッ化C N T(後のフッ化C N Tの調製の項を参照されたい)と反応させることによって、C N Tの側壁にアルキル基を付着させることができる。アルキルリチウム試薬の場合には、約25のヘキサン中で約5から約10分、フッ化C N Tと反応させる。アルキルマグネシウム試薬の場合には、約25のテトラヒドロフラン(THF)中で4時間、フッ化C N Tと反応させる。アルキル化剤との反応後にC N T上に存在する残留フッ素は、約25のヒドラジン/THF/イソプロパノール混合物を用いて約30分で除去することができる。

【0049】

第2の例では、He、Arなどの不活性ガスで希釈したF₂ガスとC N Tを、約150から約60の温度で約1から4時間反応させることによって、C N Tの側壁にフルオロ基を付着させることができる。

【0050】

第3の例では、約25のアセトニトリル中でジアゾニウム塩とC N Tを反応させることによってC N Tの側壁にアリール基を付着させることができ、C N Tの炭素原子の5%がアリール化される。あるいは、この反応を、アリールアミンおよび亜硝酸イソアミルをそのまま(in situ)ジアゾニウム塩源として使用して、オルトジクロロベンゼンとTHFの5:1混合物の中で約55から約60の温度で約48時間実施してもよい。C N T側壁に付着されたアリール基は、官能性エステル、ニトロ、アルキル、カルボキシル、アルキルエーテルおよびアセチレン部分を有するジアゾニウム塩を使用することによって置換することができる。

【0051】

第4の例では、ジメチルホルムアミド(DMF)溶媒中でアルデヒドおよびN置換グリシン誘導体とC N Tとを約130で約48時間反応させることによって、ピロリジン基および置換ピロリジン基、例えばアルキル置換、アルキルエーテル置換およびアリール置換ピロリジン基をC N Tの側壁に付着させることができる。

【0052】

第5の例では、液体アンモニア中でリチウム金属と反応させることによって、C N Tの側壁に水素を付着させることができ、C N Tの炭素原子の約10%が水素化される。

【0053】

第6の例では、低圧アンモニア・プラズマまたは低圧エチレンジアミン・プラズマにC N Tを暴露することによって、C N Tの側壁にアミノ基を付着させることができる。例示的なプラズマ条件は、圧力約0.3トル、RF周波数約200 kHz、RF電力約20ワット、約25、約1分である。例えばシアノホウ水素化ナトリウムを還元剤として使用した、付着されたイミン基(後述)の化学還元によっても、C N Tの上にアミンを生成することができる。

【0054】

10

20

30

40

50

第7の例では、低圧アセトアルデヒド・プラズマにCNTを暴露することによってCNTの側壁にアルデヒド基を付着させることができる。例示的なプラズマ条件は、圧力約0.3トル、RF周波数約200kHz、RF電力約20ワット、約25、約1分である。

【0055】

第8の例では、低圧酢酸プラズマにCNTを暴露することによってCNTの側壁にカルボキシル基を付着させることができる。例示的なプラズマ条件は、圧力約0.3トル、RF周波数約200kHz、RF電力約20ワット、約25、約1分である。

【0056】

第9の例では、CNTの側壁にアミド基を付着させることができる。アミド官能基は、約25のEDC(1-エチル-3-(ジメチルアミノプロピル)カルボ-ジ-イミド)カップリング剤の存在下で、CNTのカルボン酸誘導体(前述)をアミンと水性反応させることによって生成することができる。

【0057】

第10の例では、アルキルアミン蒸気またはアンモニア蒸気との反応により、付着されたアルデヒド基(前述)をイミノ基に転化させることによって、CNTの側壁にイミノ基を付着させることができる。付着されたイミノ基は、アミン官能基化CNT(前述)とケトンまたはアルデヒドとの反応によっても生成することができる。一例ではこれらの反応が、約25、pH約6から約8の水溶液中で約24時間かけて達成される。

【0058】

第11の例では、N₂の中にSO₃を約1重量%含む混合物を用いた約25、約2から約5分の気相スルホン化によって、CNTの側壁にスルホ基を付着させることができる。最初にアセトアルデヒド・プラズマ処理またはアルカン・プラズマ処理(メタン、エタン、プロパン、ヘキサンなど)を実行して、CNTの表面上に炭化水素を形成させる。

【0059】

次のステップは、化学的に活性の層を有するCNTまたは側壁に化学的に反応性の基を有するCNTをフィルタとしてパッケージ化するステップである。

【0060】

図16は、本発明に基づく例示的な第1の化学的活性ナノチューブ・フィルタの断面図、図17は、図16の線6B-6Bで切った断面図である。図16および17では、多数のCNT405を有する单一の基板400が、入口(インレット)415および出口(アウトレット)420を有するフィルタ・ハウジング410の中に入れられている。CNT405はCNTの上に化学的に活性の層を有し、またはCNTの側壁に化学的に反応性の基を有する。

【0061】

図18は、本発明に基づく例示的な第2の化学的活性ナノチューブ・フィルタの断面図、図19は、図18の線7B-7Bで切った断面図である。図18および19では、多数のCNT405Aをそれぞれが有する複数の基板400Aおよび多数のCNT405Bをそれぞれが有する複数の基板400Bが、入口430および出口435を有するフィルタ・ハウジング425の中に入れられている。CNT405AはCNTの上に化学的に活性の層を有し、またはCNTの側壁に化学的に反応性の基を有する。CNT405BはCNTの上に化学的に活性の層を有し、またはCNTの側壁に化学的に反応性の基を有する。化学的に活性の層または化学的に反応性の基はCNT405AとCNT405Bとで同じでもよいし、あるいはCNT405Aの上の化学的に活性の層または化学的に反応性の基が、CNT405Bの上の化学的に活性の層または化学的に反応性の基とは異なっていてもよい。基板400A/CNT405Aセットおよび基板400B/CNT405Bセットの数を増やすことによって、フィルタに通される空気またはガスの流量を増大させることができ、および/またはフィルタの寿命を延ばすことができる。CNT405Aと405Bの上の化学的に活性の層または化学的に反応性の基を異なるものにすることによって、複数の異なる汚染物質を空気から除去することができる。異なる化学的に活性の層また

10

20

30

40

50

は化学的に反応性の基をそれぞれが有する基板 / CNT の組合せを、その特定のフィルタリング用途が必要とする数だけ使用することができる。

【0062】

図20は、本発明に基づく例示的な第3の化学的活性ナノチューブ・フィルタの断面図、図21は、図20の線8B-8Bで切った断面図である。図20および21では、多数のCNT445を有する单一の中空円筒基板440が、入口455および出口460を有する中空円筒フィルタ・ハウジング450の中に入れられている。CNT440はCNTの上に化学的に活性の層を有し、またはCNTの側壁に化学的に反応性の基を有する。

【0063】

図22は、図20および21の例示的な第3の化学的活性ナノチューブ・フィルタを延長したものである。図22では、多数のCNT445Aを有する中空円筒基板440Aおよび多数のCNT445Bを有する中空円筒基板440Bが、入口470および出口475を有する中空円筒フィルタ・ハウジング465の中に入れられている。CNT445AはCNTの上に化学的に活性の層を有し、またはCNTの側壁に化学的に反応性の基を有する。CNT445BはCNTの上に化学的に活性の層を有し、またはCNTの側壁に化学的に反応性の基を有する。化学的に活性の層または化学的に反応性の基はCNT445AとCNT445Bとで同じでもよいし、あるいはCNT445Aの上の化学的に活性の層または化学的に反応性の基が、CNT445Bの上の化学的に活性の層または化学的に反応性の基とは異なっていてもよい。多数のCNTをそれぞれが有する3つ以上の中空円筒基板をフィルタ・ハウジングの中に直列に配置してもよい。

【0064】

図23は、本発明に基づく例示的な第4の化学的活性ナノチューブ・フィルタの断面図、図24は、図23の線9B-9Bで切った断面図である。図23および24では、多数のCNT490Aを有する中空円筒基板485Aからなる第1の層480A、多数のCNT490Bを有する中空円筒基板485Bからなる第2の層480Bおよび多数のCNT490Cを有する中空円筒基板485Cからなる第3の層480Cが、入口面500および出口面505を有するフィルタ・ハウジング495の中に入れられている。層480Bは層480Aと480Cの間に配置されている。個々の中空円筒基板485A、485Bおよび485Cは、入口面500からフィルタ・ハウジング495に入った空気またはガスが、多数のそれぞれのCNT490A、490Bおよび490Cを通過し、出口面505からフィルタ・ハウジングを出ることができるように配置されている。シーラント510は個々の中空円筒基板485A、485Bおよび485Cを、フィルタ・ハウジング495に対しておよび互いに対し所定の位置に保持する。基板485A、485Bおよび485C間の空間はシーラントで満たされており、空気またはガスは強制的に基板485A、485Bおよび485CのCNTの中に通される。CNT490A、490Bおよび490CはCNTの上に化学的に活性の層を有し、またはCNTの側壁に化学的に反応性の基を有する。化学的に活性の層または化学的に反応性の基はCNT490A、490Bおよび490Cとで同じでもよいし、あるいは、CNT490A、490Bおよび490Cの上の化学的に活性の層または化学的に反応性の基が互いに異なっていてもよい。3つの層480A、480Bおよび480Cが示されているが、ハウジングには図23および24に示した方法で1つの層だけを入れ、または必要な数の層を入れることができる。

【0065】

図25は、本発明に基づく例示的な第5の化学的活性ナノチューブ・フィルタの断面図、図26は、図25の線10B-10Bで切った断面図である。図25および26では、多数のCNT525Aを有する基板520Aからなる第1の層515A、多数のCNT525Bを有する基板520Bからなる第2の層515B、および多数のCNT525Cを有する基板520Cからなる第3の層515Cが、入口面530および出口面535を有するフィルタ・ハウジング540の中に入れられている。層515Bは層515Aと515Cの間に配置されている。個々の基板520A、520Bおよび520Cは、入口面530からフィルタ・ハウジング540に入った空気またはガスが、多数のそれぞれのCN

10

20

30

40

50

T 525A、525Bおよび525Cを通過し、出口面535からフィルタ・ハウジングを出るように配置されている。シーラント545は個々の基板520A、520Bおよび520Cを、フィルタ・ハウジング540に対しておよび互いに対して所定の位置に保持する。シーラントが外縁の基板520A、520Bおよび520C上のCNTを目詰まりさせることを防ぐために、層515A、515Bおよび515Cの周囲には、任意選択の薄いシース(覆い)550が配置されている。CNT525A、525Bおよび525CはCNTの上に化学的に活性の層を有し、またはCNTの側壁に化学的に反応性の基を有する。化学的に活性の層または化学的に反応性の基はCNT525A、525Bおよび525Cで同じでもよいし、あるいはCNT525A、525Bおよび525Cの表面の化学的に活性の層または化学的に反応性の基が互いに異なっていてもよい。3つの層515A、515Bおよび515Cが示されているが、ハウジングには図25および26に示した方法で1つの層だけを入れ、または必要な数の層を入れることができる。

【0066】

図27は、本発明に基づく例示的な第6の化学的活性ナノチューブ・フィルタの断面図、図28は、図27の線11B-11Bで切った断面図である。図27および28では、化学的に活性のCNTのマットが充てんされた多孔壁容器(コンテナ)565Aからなる第1の層560A、化学的に活性のCNTのマットが充てんされた多孔壁容器565Bからなる第2の層560B、化学的に活性のCNTのマットが充てんされた多孔壁容器565Cからなる第3の層560C、化学的に活性のCNTのマットが充てんされた多孔壁容器565Dからなる第4の層560D、および化学的に活性のCNTのマットが充てんされた多孔壁容器565Eからなる第5の層560Eが、入口面575および出口面580を有するフィルタ・ハウジング574の中に入れられている。層560Cは最も内側の層であり、層560Bと560Dの間に配置されている。層560Bは層560Aと560Cの間に配置されている。層560Dは層560Cと560Eの間に配置されている。入口面575からフィルタ・ハウジング570に入った空気またはガスは、それぞれ多孔質容器565A、565B、565C、565Dおよび565Eからなるそれぞれの層560A、560B、560C、560Dおよび560Eを通過し、出口面580からフィルタ・ハウジングを出る。多孔質容器565A、565B、565C、565Dおよび565Eの中のCNTマットはCNTの上に化学的に活性の層を有し、またはCNTの側壁に化学的に反応性の基を有する。化学的に活性の層または化学的に反応性の基は多孔質容器565A、565B、565C、565Dおよび565EのCNTマット間で同じでもよいし、あるいは一部または全ての多孔質容器565A、565B、565C、565Dおよび565EのCNTマットの化学的に活性の層または化学的に反応性の基が互いに異なっていてもよい。5つの層560A、560B、560C、560Dおよび560Eが示されているが、ハウジングには図27および28に示した方法で1つの層だけを入れ、または必要な数の層を入れることができる。

【0067】

図29は、本発明に基づく修正HEPAフィルタ(modified high efficiency particulate air filter)の断面図である。図29では、フィルタ・アセンブリ580が、HEPAフィルタ590と任意選択の前置フィルタ595との間に化学的活性CNTフィルタ585を含む。化学的活性CNTフィルタは、図23および24、図25および26または図27および28に示し先に説明したフィルタ、あるいは化学的に活性のコーティングを有しましたは側壁に化学的に反応性の基を有する化学的に活性のCNTのマットまたはマットの集合体とすることができます。

【0068】

図30は、本発明に基づく化学的活性ナノチューブ・フィルタを製造する方法の流れ図である。ステップ600では基板を用意する。ステップ605では基板上に触媒層を形成する。任意選択でこの触媒層をパターン形成してもよい。ステップ610では触媒層上にCNTを形成する。ステップ600、605および610の代わりにステップ615および620を実行してもよい。ステップ615ではCNT前駆物質およびCNT触媒を用意

10

20

30

40

50

する。ステップ 620 では CNT マットを形成する。ステップ 625 では、CNT の上に活性の層を形成し、または CNT の側壁に反応性の基を形成することによって、ステップ 610 による基板上の CNT またはステップ 620 による CNT マット中の CNT を化学的に活性化させる。ステップ 630 では、化学的に活性の CNT を有する基板または化学的に活性の CNT マットをフィルタ・ハウジングの中に入れる。

【0069】

図 31 は、本発明に基づく化学的活性ナノチューブ・エア・フィルタが組み込まれた例示的な浸漬リソグラフィ・システムの図である。図 31 では浸漬リソグラフィ・システム 700 が制御環境チャンバ 705 および制御装置（コントローラ）710 を含む。制御環境チャンバ 705 の中には、集束ミラー 715、光源 720、第 1 の集束レンズ（またはレンズ・セット）725、マスク 730、露光スリット 735、第 2 の集束レンズ（またはレンズ・セット）740、最終集束レンズ 745、浸漬ヘッド 750 およびウェハ・チャック 755 が含まれる。浸漬ヘッド 750 は、透明窓 760、中央チャンバ部分 765、周囲プレート部分 770、浸液入口 775A および浸液出口 775B を含む。浸液 785 は中央チャンバ部分 765 を満たし、ウェハ 790 の上面 788 のフォトレジスト層 786 と接触する。プレート部分 770 はフォトレジスト層 786 に十分に近接して配置されて、プレート部分 770 の下にメニスカス 792 を形成する。窓 760 は、フォトレジスト層 786 を露光するために選択された光の波長に対して透明でなければならない。一例では、約 190 nm 以下の波長に対して窓 760 が透明である。

【0070】

集束ミラー 715、光源 720、第 1 の集束レンズ 725、マスク 730、露光スリット 735、第 2 の集束レンズ 740、最終集束レンズ 745 および浸漬ヘッド 750 は全て、Z 方向を定義する光軸 800 に沿って整列している。X 方向は、Z 方向と直交しあつ画面の平面内にある方向と定義される。Y 方向は、X 方向と Z 方向の両方と直交する方向と定義される。制御装置 710 の指示の下でウェハ・チャック 755 を X および Y 方向に移動させて、フォトレジスト層 786 の中に露光されたフォトレジストの領域と露光されていないフォトレジストの領域とを形成することができる。XY ステージが移動すると、フォトレジスト層 786 の新しい部分が浸液 785 と接触し、以前に浸漬されていたフォトレジスト層の部分は浸液との接触を解消する。制御装置 710 の制御下でマスク 730 およびスリット 735 を Y 方向に移動させて、マスク 730 上の像（図示せず）をフォトレジスト層 786 上へ走査して結像させることができる。一例では、マスク 730 上の像が、プリント（転写）される像の 1 倍（×1）から 10 倍（×10）の拡大像であり、1 つまたは複数の集積回路チップ像を含む。

【0071】

露光が完了したら、浸液 785 をこぼすことなく制御環境チャンバ 705 からウェハ 790 を取り出さなければならない。そのために制御環境チャンバ 705 はカバー・プレート 795 をさらに含み、このカバー・プレートは、ウェハ・チャックが浸漬ヘッド 750 の下の位置から移動するときにまずウェハ・チャック 755 と接触し、次いでウェハ・チャックとともに移動して、ウェハ・チャックに代わって浸漬ヘッド 750 の下に収まるように移動させることができる。

【0072】

制御環境チャンバ 705 は供給プレナム 805 および排出プレナム 810 を含む。空気または不活性ガスは、供給プレナム 805 からフィルタ 815、制御環境チャンバ 705 を通して排出プレナム 810 に送られる。制御環境チャンバ 705 の中を流れる空気または不活性ガスの中の汚染物質とさまざまな反応を引き起こし、これらの汚染物質を不必要な重合体としてツールの構成要素およびウェハ 790 の上に付着させることがある浸漬リソグラフィ・システム 700 で使用される高エネルギーで高強度の光のため、フィルタ 815 は、化学的に活性の層を有したまたは CNT の側壁に化学的に反応性の基を有する化学的に活性の CNT を含む。化学的に活性の CNT の調製については以前に説明した。図 23 および 24、図 25 および 26、図 27 および 28 または図 29 に示し先に説明した任

10

20

30

40

50

意のフィルタをフィルタ 815 として使用することができる。

【0073】

図 31 には浸漬露光システムを示したが、本発明は任意のリソグラフィ・システムに適用可能である。

【0074】

したがって本発明は、フィルタを通した後の空気流またはガス流あるいはその両方の中の汚染物質の濃度が極めて低い必要がある用途向けの先進の化学的微粒子フィルタを提供する。

【0075】

本発明の理解を提供するため、以上に本発明の実施形態を説明した。本発明は、本明細書に記載した特定の実施形態に限定されるものではなく、本発明の範囲を逸脱しない当業者には明白なさまざまな修正、再配置および置換が可能性であることを理解されたい。例えば、CNTを形成する複数の方法を提示したが、当技術分野で知られている他の方法をこれらの代わりに使用してもよい。同様に、CNTに官能基性を追加する複数の例を提示したが、CNTに官能基性を追加する当技術分野で知られている他の方法をこれらの代わりに使用してもよい。さらに、CNTおよびCNT束は、多孔質基板、すなわちろ過中の流体が通り抜けることができる基板上に形成することができ、その場合、この基板は、フィルタ内での流体の流れに垂直なフィルタ・ホルダの中に付着させることができ、CNTまたはCNT束は流体流の上流側に配置される。したがって、請求項は、このような全ての修正および変更を、本発明の真の趣旨および範囲に含まれるものとしてカバーする。

10

20

【図面の簡単な説明】

【0076】

【図 1】カーボン・ナノチューブを製造する第 1 の方法を示す断面図である。

【図 2】カーボン・ナノチューブを製造する第 1 の方法を示す断面図である。

【図 3】カーボン・ナノチューブを製造する第 1 の方法を示す断面図である。

【図 4】カーボン・ナノチューブを製造する第 1 の方法を示す断面図である。

【図 5】カーボン・ナノチューブを製造する第 1 の方法を示す断面図である。

【図 6】カーボン・ナノチューブを製造する第 2 の方法を示す断面図である。

【図 7】カーボン・ナノチューブを製造する第 2 の方法を示す断面図である。

【図 8】カーボン・ナノチューブを製造する第 2 の方法を示す断面図である。

30

【図 9】カーボン・ナノチューブを製造する第 2 の方法を示す断面図である。

【図 10】カーボン・ナノチューブを製造する第 2 の方法を示す断面図である。

【図 11】図 1 から 4 および図 6 から 9 に示した方法によって製造されたカーボン・ナノチューブの等角図である。

【図 12】カーボン・ナノチューブを製造する第 3 の方法の一プロセス・ステップを示す断面図である。

【図 13】カーボン・ナノチューブを製造する第 3 の方法によって製造されたナノチューブの端面図である。

【図 14】図 13 の線 4C - 4C で切った断面図である。

【図 15】第 4 の方法に従ってカーボン・ナノチューブを製造するための装置の概略図である。

40

【図 16】本発明に基づく例示的な第 1 の化学的活性ナノチューブ・フィルタの断面図である。

【図 17】図 16 の線 6B - 6B で切った断面図である。

【図 18】本発明に基づく例示的な第 2 の化学的活性ナノチューブ・フィルタの断面図である。

【図 19】図 18 の線 7B - 7B で切った断面図である。

【図 20】本発明に基づく例示的な第 3 の化学的活性ナノチューブ・フィルタの断面図である。

【図 21】図 20 の線 8B - 8B で切った断面図である。

50

【図22】図20および21の例示的な第3の化学的活性ナノチューブ・フィルタを延長したフィルタを示す図である。

【図23】本発明に基づく例示的な第4の化学的活性ナノチューブ・フィルタの断面図である。

【図24】図23の線9B-9Bで切った断面図である。

【図25】本発明に基づく例示的な第5の化学的活性ナノチューブ・フィルタの断面図である。

【図26】図25の線10B-10Bで切った断面図である。

【図27】本発明に基づく例示的な第6の化学的活性ナノチューブ・フィルタの断面図である。

【図28】図27の線11B-11Bで切った断面図である。

【図29】本発明に基づく修正HEPAフィルタの断面図である。

【図30】本発明に基づく化学的活性ナノチューブ・フィルタを製造する方法の流れ図である。

【図31】本発明に基づく化学的活性ナノチューブ・エア・フィルタが組み込まれた例示的な浸漬リソグラフィ・システムの図である。

【符号の説明】

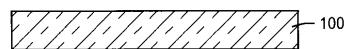
【0077】

100	基板	10
105	テンプレート層	20
110	テンプレート・アイランド	
115	CNT束	
120	化学的に活性の層	
125	基板	
130	ナノ多孔質表面層	
135	テンプレート・アイランド	
140	触媒テンプレート・アイランド	
145	二酸化シリコン層	
150	CNT束	
160	基板	30
165	アイランド	
170	CNT	
175	円筒基板	
180	縦軸	
185	シャドー・マスク	
190	シャドー・マスクの開口	
195	基板の内面	
200	触媒アイランド	
205	CNTまたはCNT束	
300	ターゲット	40
305	管	
310	加熱要素	
315	加熱されたゾーン	
320	捕集装置	
325	管の下流端	
330A	第1のレーザ・ビーム	
330B	第2のレーザ・ビーム	
335	管の上流端	
340	タンクステン・ワイヤまたはメッシュ	
400	基板	50

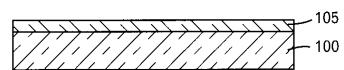
4 0 0 A	基板	
4 0 0 B	基板	
4 0 5 C	N T	
4 0 5 A	C N T	
4 0 5 B	C N T	
4 1 0	フィルタ・ハウジング	
4 1 5	入口	
4 2 0	出口	
4 2 5	フィルタ・ハウジング	
4 3 0	入口	10
4 3 5	出口	
4 4 0	中空円筒基板	
4 4 0 A	中空円筒基板	
4 4 0 B	中空円筒基板	
4 4 5 C	N T	
4 4 5 A	C N T	
4 4 5 B	C N T	
4 5 0	中空円筒フィルタ・ハウジング	
4 5 5	入口	
4 6 0	出口	20
4 6 5	中空円筒フィルタ・ハウジング	
4 7 0	入口	
4 7 5	出口	
4 8 0 A	中空円筒基板の第1の層	
4 8 0 B	中空円筒基板の第2の層	
4 8 0 C	中空円筒基板の第3の層	
4 8 5 A	中空円筒基板	
4 8 5 B	中空円筒基板	
4 8 5 C	中空円筒基板	
4 9 0 A	C N T	30
4 9 0 B	C N T	
4 9 0 C	C N T	
4 9 5	フィルタ・ハウジング	
5 0 0	入口面	
5 0 5	出口面	
5 1 0	シーラント	
5 1 5 A	基板の第1の層	
5 1 5 B	基板の第2の層	
5 1 5 C	基板の第3の層	
5 2 0 A	基板	40
5 2 0 B	基板	
5 2 0 C	基板	
5 2 5 A	C N T	
5 2 5 B	C N T	
5 2 5 C	C N T	
5 3 0	入口面	
5 3 5	出口面	
5 4 0	フィルタ・ハウジング	
5 4 5	シーラント	
5 5 0	シース	50

5 6 0 A	多孔壁容器の第1の層	
5 6 0 B	多孔壁容器の第2の層	
5 6 0 C	多孔壁容器の第3の層	
5 6 0 D	多孔壁容器の第4の層	
5 6 0 E	多孔壁容器の第5の層	
5 6 5 A	多孔壁容器	10
5 6 5 B	多孔壁容器	
5 6 5 C	多孔壁容器	
5 6 5 D	多孔壁容器	
5 6 5 E	多孔壁容器	
5 7 0	フィルタ・ハウジング	
5 7 5	入口面	
5 8 0	出口面	
5 8 0	フィルタ・アセンブリ	
5 8 5	化学的活性C N T フィルタ	
5 9 0	H E P A フィルタ	
5 9 5	前置フィルタ	
7 0 0	浸漬リソグラフィ・システム	
7 0 5	制御環境チャンバ	
7 1 0	制御装置	20
7 1 5	集束ミラー	
7 2 0	光源	
7 2 5	第1の集束レンズ	
7 3 0	マスク	
7 3 5	露光スリット	
7 4 0	第2の集束レンズ	
7 4 5	最終集束レンズ	
7 5 0	浸漬ヘッド	
7 5 5	ウェハ・チャック	
7 6 0	透明窓	30
7 6 5	中央チャンバ部分	
7 7 0	周囲プレート部分	
7 7 5 A	浸液入口	
7 7 5 B	浸液出口	
7 8 5	浸液	
7 8 6	フォトレジスト層	
7 8 8	ウェハの上面	
7 9 0	ウェハ	
7 9 2	メニスカス	
7 9 5	カバー・プレート	40
8 0 5	供給プレナム	
8 1 0	排出プレナム	
8 1 5	フィルタ	

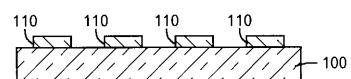
【図1】



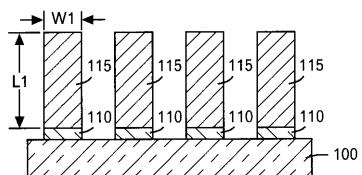
【図2】



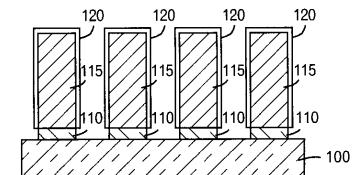
【図3】



【図4】



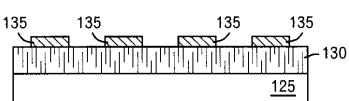
【図5】



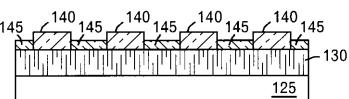
【図6】



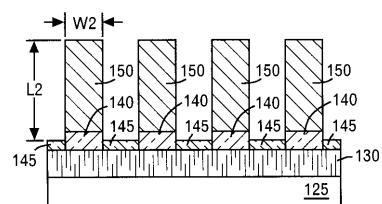
【図7】



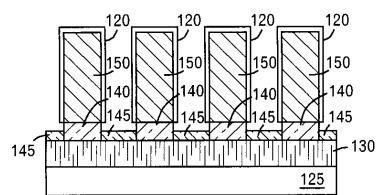
【図8】



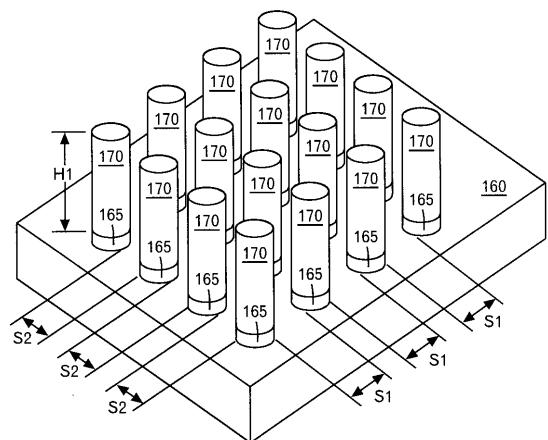
【図9】



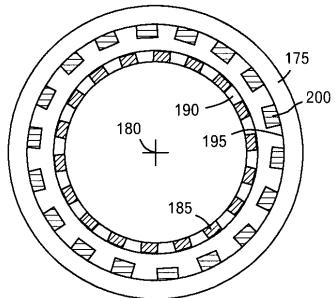
【図10】



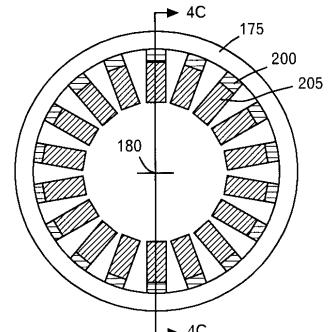
【図11】



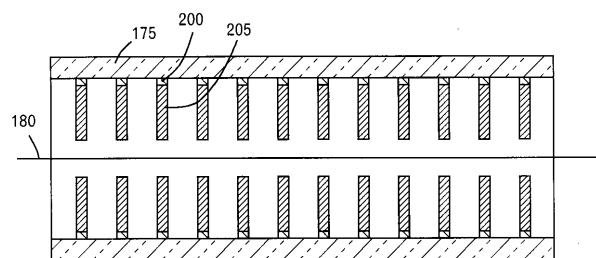
【図12】



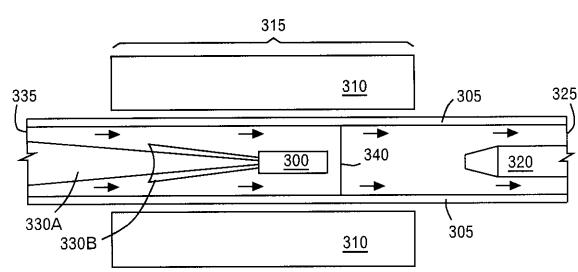
【図13】



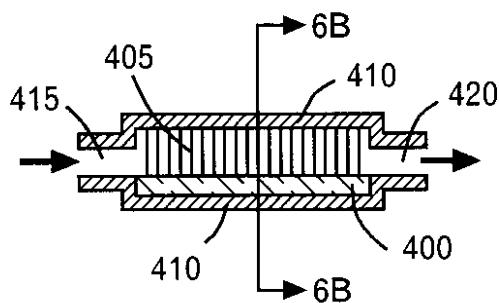
【図14】



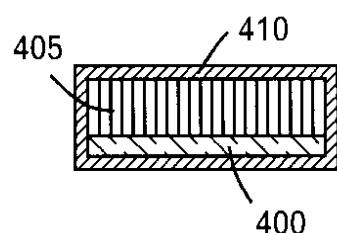
【図15】



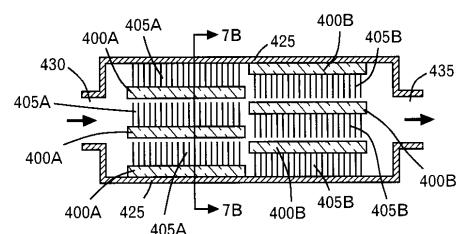
【図16】



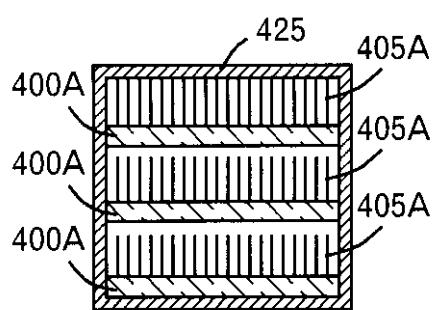
【図17】



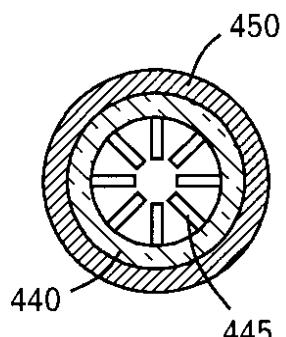
【図18】



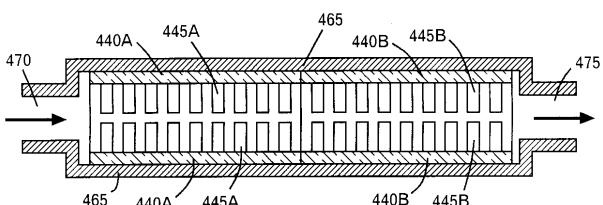
【図19】



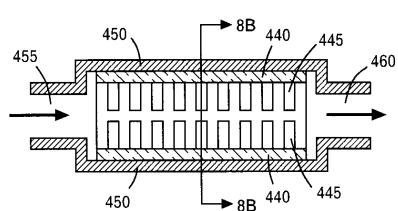
【図21】



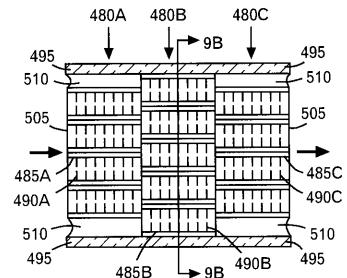
【図22】



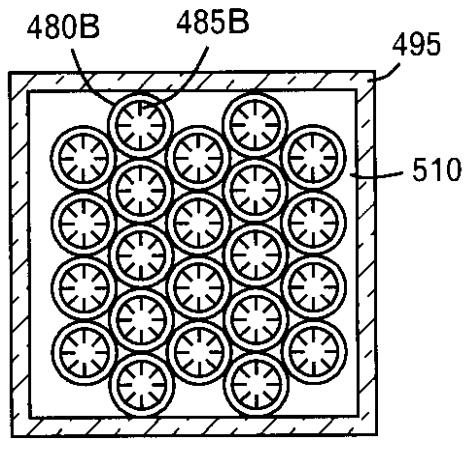
【図20】



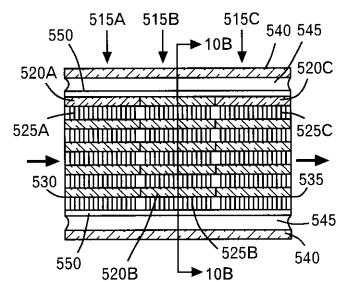
【図23】



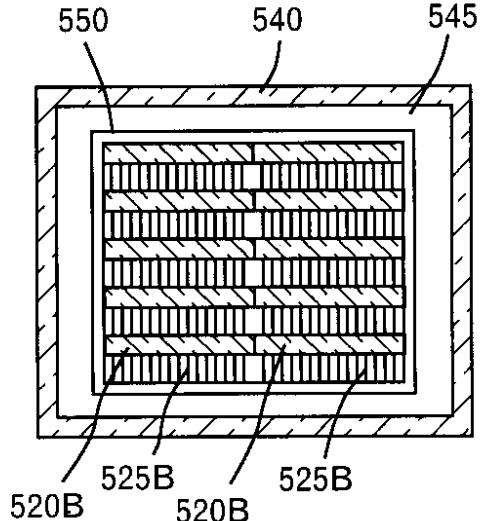
【図24】



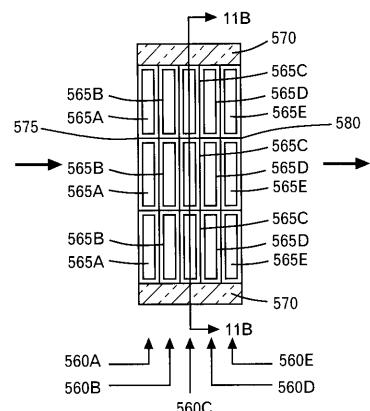
【図25】



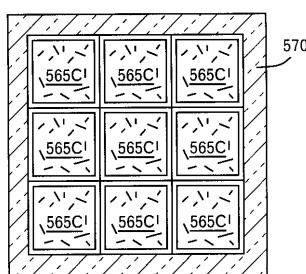
【図26】



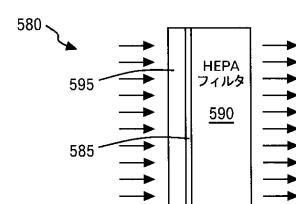
【図27】



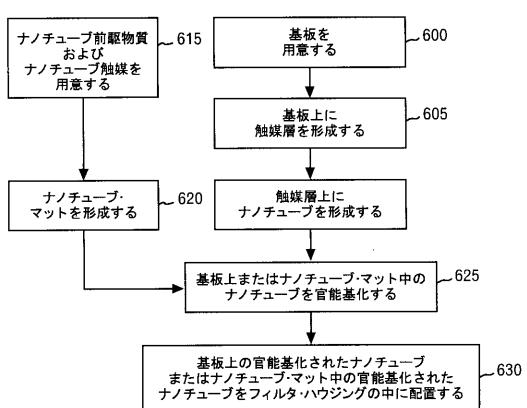
【図28】



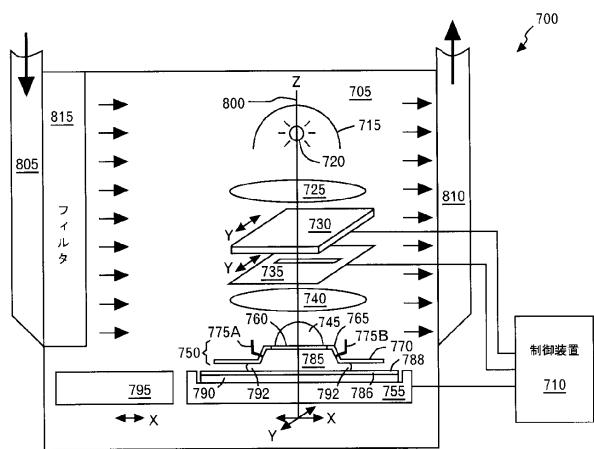
【図29】



【図30】



【図31】



フロントページの続き

(74)代理人 100086243

弁理士 坂口 博

(72)発明者 スティーブン・ジェイ・ホームズ

アメリカ合衆国 12084 ニューヨーク州ギルダーランド ギルダー・レーン 103 アパートメント 11

(72)発明者 マーク・シー・ハイキー

アメリカ合衆国 05454 バーモント州フェアファックス ベローズ・ストリート 15

(72)発明者 デビッド・ブイ・ホラク

アメリカ合衆国 05452 バーモント州エセックス・ジャンクション バリア・レーン 47

(72)発明者 ジェームズ・ジー・ライアン

アメリカ合衆国 12309 ニューヨーク州ニスカヤナ アルバ・ロード 38

審査官 中村 泰三

(56)参考文献 米国特許出願公開第 2004 / 0007528 (US, A1)

特開平 11 - 221414 (JP, A)

国際公開第 2004 / 080578 (WO, A1)

国際公開第 2003 / 069019 (WO, A1)

特開 2006 - 095429 (JP, A)

特開 2004 - 066009 (JP, A)

特表 2002 - 530805 (JP, A)

特表 2004 - 535349 (JP, A)

特開平 07 - 185327 (JP, A)

特開 2004 - 148305 (JP, A)

特開 2004 - 148304 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01D 39 / 00, 53 / 02

B82B 1 / 00

B82B 3 / 00

C01B 31 / 02