

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-196884

(P2009-196884A)

(43) 公開日 平成21年9月3日(2009.9.3)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
CO 1 B 31/02	(2006.01)	CO 1 B 31/02	1 O 1 F	4 G O 7 3
CO 1 B 39/54	(2006.01)	CO 1 B 39/54		4 G 1 4 6
B 8 2 B 3/00	(2006.01)	B 8 2 B 3/00		
B 8 2 B 1/00	(2006.01)	B 8 2 B 1/00		

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L 外国語出願 (全 77 頁)

(21) 出願番号 特願2009-31535 (P2009-31535)
 (22) 出願日 平成21年2月13日 (2009.2.13)
 (31) 優先権主張番号 61/029, 286
 (32) 優先日 平成20年2月15日 (2008.2.15)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 08155596.3
 (32) 優先日 平成20年5月2日 (2008.5.2)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 591060898
 アンテルユニヴェルシテール・マイクロエ
 レクトロニカ・サントリュム・ヴェー・ゼ
 ッド・ドゥブルヴェ
 I N T E R U N I V E R S I T A I R M
 I C R O - E L E K T R O N I C A C E
 N T R U M V Z W
 ベルギー、ペー 3 0 0 1 ルーヴァン、カ
 ペルドリーフ 7 5 番

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゼオライト結晶の合成方法及びパターン化された構造内でのカーボンナノ構造体の形成方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 パターン化された構造内でのゼオライト結晶の合成方法、さらに、ゼオライト結晶内において、カーボンナノ構造体を高収率で形成する方法を提供する。

【解決手段】 上面にパターン化された構造（開口）を有する基板を準備し 1 1、上記基板にゼオライト合成溶液若しくはゲルを含浸させ 1 2、上記パターン化された構造に合成溶液を含ませるため機械的力を加え 1 3、ゼオライト結晶を形成するため水熱処理を適用してゼオライト合成溶液を結晶化し 1 4、上記基板をリンスし乾燥させ 1 5、内包されていない若しくは固着していないゼオライト結晶を取り除くため、付加的に機械的力を加える 1 6 ことにより、パターン化された構造内に、ゼオライト結晶を組み込む。さらに、これらのゼオライト結晶を、緻密で配列された CNT の成長、即ちカーボンナノ構造体の成長のため使用する。CNT の成長は、ゼオライト結晶の多孔質構造体内において達成される。

【選択図】 図 1 A

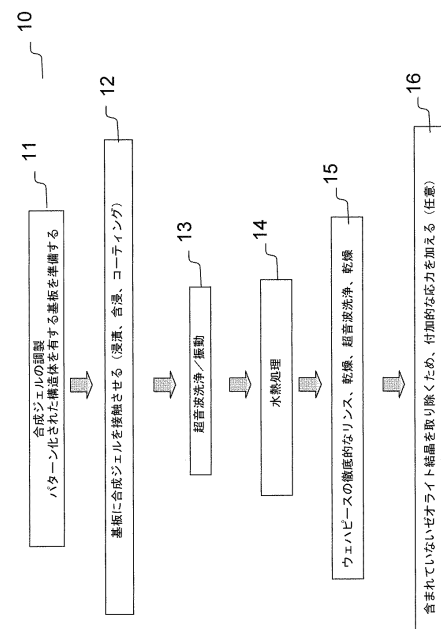


Figure 1A

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

パターン化された構造（開口）を有する基板であって、

当該パターン化された構造が、ゼオライト結晶で充填され、該ゼオライト結晶及びゼオライト結晶内の孔が、上記パターン化された構造の制約により規定される方向に配向性を有することを特徴とする基板。

【請求項 2】

上記パターン化された構造が、5 未満の k 値を有する誘電体層においてパターン化され、及び／又はフォトリソグラフィメーキングと（異方性）ドライエッチングとの組み合わせにより達成されたトレンチ若しくはビアホールであり、及び／又は $50\text{ nm} \sim 300\text{ nm}$ の範囲の直径を有する、半導体装置におけるトレンチ及びビアであることを特徴とする請求項 1 記載の基板。

【請求項 3】

上記誘電体層が二酸化シリコン若しくは低 k 材料であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の基板。

【請求項 4】

請求項 1 記載のパターン化された構造内に、ゼオライト結晶を組み込むための方法であって、

上面にパターン化された構造（開口）を有する基板を準備する工程と、

上記基板にゼオライト合成溶液若しくはジェルを含浸させる工程と、

上記パターン化された構造に合成溶液を含ませるため機械的力を加える工程と、

ゼオライト結晶を形成するため水熱処理を適用してゼオライト合成溶液を結晶化する工程と、

上記基板をリンスし乾燥させる工程と、

内包されていない若しくは固着していないゼオライト結晶を取り除くため、付加的に機械的力を加える工程と、

を少なくとも有することを特徴とする方法。

【請求項 5】

上記の、合成ジェルを含ませるために使用される機械的力が、超音波処理、振動、及び／又はスピニングから選択されることを特徴とする請求項 4 記載の方法。

【請求項 6】

ゼオライト結晶の多孔質構造体内においてカーボンナノ構造体を成長させるための方法であって、

結晶化工程を完了した後、ゼオライト結晶を不活性ガス若しくは不活性ガスと炭素含有ガスとの混合物の存在下 $350^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ の間の温度で加熱してカーボンナノ構造体を成長させる工程をさらに有することを特徴とする請求項 4 又は 5 記載の方法。

【請求項 7】

ゼオライト結晶の多孔質構造体内においてカーボンナノ構造体を成長させるための方法であって、

結晶化工程を完了した後において、

含浸若しくはその場合成により有機金属錯体を加える工程と、

つづいて、ゼオライト結晶を不活性ガスの存在下 $350^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ の間の温度で加熱してカーボンナノ構造体を成長させる工程と、

を少なくとも有する請求項 4 又は 5 に記載の方法。

【請求項 8】

ゼオライト結晶の孔内にカーボンナノ構造体を成長させる方法であって、

基板にゼオライト合成溶液（ジェル）を供給する工程と、

つづいてゼオライトを結晶化させるため水熱処理を適用して上記ゼオライト合成溶液を結晶化させる工程と、

含浸若しくはその場合成により有機金属錯体を加える工程と、

ゼオライト結晶を不活性ガスの存在下 350℃～1000℃の間の温度で加熱してカーボンナノ構造体を成長させる工程と、
を少なくとも有する方法。

【請求項 9】

ゼオライト結晶の孔内にカーボンナノ構造体を成長させる方法であって、
上記有機金属錯体が、（金属性）フタロシアニン錯体であることを特徴とする請求項 7
又は 8 記載の方法。

【請求項 10】

ゼオライト結晶の孔内にカーボンナノ構造体を成長させる方法であって、
上記有機金属錯体が、Ni-、Fe-、Co-、若しくはH₂-フタロシアニン錯体から選
択されることを特徴とする請求項 7 又は 8 記載の方法。

10

【請求項 11】

パターン化された構造（開口）を有する基板であって、
上記パターン化された構造が、ゼオライト結晶を含み、さらに上記ゼオライト結晶内に
カーボンナノ構造体を含み、上記カーボンナノ構造体が、上記のパターン化された構造の
制約により規定された方向に配向性を有することを特徴とする基板。

【請求項 12】

上記のパターン化された構造が、半導体装置におけるトレンチ若しくはビアホールであ
ることを特徴とする請求項 11 記載の基板。

【請求項 13】

上記のパターン化された構造が、5より小さいk値を有する誘電体層においてパターン
形成されたトレンチ若しくはビアホールであることを特徴とする請求項 11 記載の基板。

20

【請求項 14】

上記のパターン化された構造が、トレンチ若しくはビアホールであり、
上記のゼオライト結晶の孔内のカーボンナノ構造体が、半導体装置における相互接続構
造体であることを特徴とする請求項 11～13のいずれかに記載の基板。

【請求項 15】

請求項 11～14のいずれかに記載の基板の、半導体装置における相互接続構造体とし
ての使用。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、ゼオライト結晶を含むパターン化された構造、及び当該パターン化された構
造内でのこれらゼオライト結晶の合成方法に関する。本発明は、さらに、ゼオライト結晶
内において、カーボンナノチューブ（CNT）等のカーボンナノ構造体を高収率で形成す
る方法に関する。

【0002】

本発明は、またゼオライト結晶の平行な孔内においてカーボンナノ構造体を合成する新
規な方法であって、結果として得られるカーボンナノ構造体の合成において、100%の
孔充填率が確保され高効率を得られるように、含浸若しくはその場合成により導入される
有機金属錯体を用いる方法に関する。当該金属は、カーボンナノ構造体の成長を開始させ
るのに有益なものである。

40

【0003】

本発明は、さらに、半導体プロセスの分野に関し、そして半導体装置におけるパターン
化された構造（例えば相互接続構造体としてのトレンチ及び／又はビア等）内のゼオライ
ト結晶においてカーボンナノ構造体を用いることに関する。本発明は、さらに銅及びカー
ボンナノ構造体の両方がビア及びトレンチ内において導電性材料として用いられる、相互
接続構造体のハイブリッドシステムに関する。

【0004】

本発明は、さらに、ウェハスタッキング（3D積層）、センサー分野（マイクロ電極ア

50

レイとして機能するCNT)、熱散逸、及び燃料電池の分野に関する。

【0005】

より詳細には、本発明は、パターン化された構造（具体的には半導体基板のトレンチ及びビア）内にゼオライト結晶を組み込む方法、及びカーボンナノ構造体が半導体装置内において相互接続体として利用されるように、ゼオライト結晶をカーボンナノ構造体の合成のために利用することに関する。さらに詳細には、本発明は、半導体装置内のパターン化された構造にゼオライト結晶を組み込むための方法に関する。

【背景技術】

【0006】

カーボンナノチューブ(CNT)は、未来の半導体装置における相互接続ライン(トレンチ)及びビアとして使用されるものであり、銅に代わる有効な候補である。関連のある相互接続長さについて、最適なCNT相互接続体の抵抗は、およそ銅の相互接続体の抵抗より1オーダー小さい。完全な弾道輸送(ballistic transport)がカーボンナノチューブにおいて達成される場合、抵抗の改善はより大きく、数オーダーに及ぶ。

【0007】

半導体のための国際ナノテクノロジーロードマップにより設定された電気的要求を達成するためには、バックエンドオブライン(BEOL)相互接続トレンチ(ライン)及びビアについては、非常に小さい直径を有する高品質のストレートタイプ水平及び垂直金属性シングルウォールカーボンナノチューブ(SW-CNT)が、極めて高い密度のバンドル(ヘキサゴナルパッキング構成においては、理論上最も相応しいCNT密度は2CNT/nm²であり、これは0.4nmのチューブ直径、0.34nmの空間を前提とする)において要求される。非常に高い密度の異方性SW-CNTを実現するために必要な極めて小さい直径のカーボンナノチューブ(CNTs)の閉じ込められた環境における合成が、今まで例えばワンら(ネイチャー、408、50-51、2000)、クインら(ネイチャー、408、50、2000)、林ら(ナノレター、3、887-889、2003)、バルカスJr.ら(表面科学及び結晶における研究、154、903-910、2004)、及びコルマら(マイクロエレクトロニックエンジニアリング(2008)、doi:10.1016/j.mee.2008.01.061)により報告されている。一次元の孔の閉じ込め効果は、所望の直径のナノチューブを合成するのに極めて重要である。

【0008】

従来の分野においてカーボンナノ構造体はテンプレート技術により、キョウタニら(材料化学、8、2109-2113、1996)により報告された多孔質酸化アルミニウム(AAO)、アーバンら(ケミカルフィジックレター、359、95-100、2002)により報告されたMCM-41等のメソポーラス材料、タンら(アプライドフィジックレター、73、2287-2289、1998)により報告されたAFIタイプのゼオライトを使用して、作製されてきた。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

ゼオライトは、CNTについての厳格な要件を満たす高い細孔率を有するため、これらは高い密度で配列され分離されたCNTを作製するための非常に良好な候補である。しかしながら、トレンチやビア等のパターン化された構造においてカーボンナノ構造体を成長させるためのゼオライトの興味深い特性を実際に利用するため、ゼオライトの成長はCMOSテクノロジープラットフォームに組み合わせなければならない。

【0010】

また、高い収率のカーボンナノ構造体の成長が達成されなければならない。従来技術においては、報告された最も高い孔充填率は28%である。これは熱分解の間炭化水素ガスを加えることによるものである。ゼオライト合成溶液若しくはゼオライト合成ジェルに錯体を加えることが報告されていたが、ゼオライト結晶化を可能とするためには、ゼオライト合成ジェル若しくは溶液におけるこれらの錯体の濃度は当然低く、それによりカーボン

ナノ構造体の成長は非効率なものであった（表面科学及び結晶における研究、V o l 1 5 4、p p 9 0 3）。

【0011】

その結果、トレンチ及びビア等のパターン化された構造にゼオライト結晶を組み込むための方法、ゼオライト結晶の孔内に極めて高い収率でカーボンナノ構造体を成長させ結果的に得られる材料をS iテクノロジーに組み合わせるための適切な合成方法の必要性が存在する。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明は、パターン化された構造にゼオライト結晶を組み込むための方法を提供することを目的とする。第1発明では、ゼオライト結晶は、ゼオライト結晶タイプのトポロジー及びパターン化された構造の外形により規定される配向性を有する孔（チャンネル）を有し、当該孔はパターン化された構造の長手方向の軸に平行となる。上記パターン化された構造は、半導体基板におけるビア（垂直コンタクト）及びトレンチ（水平ライン）であってもよい。さらに、本発明の利点は、緻密で配列されたナノカーボン成長のため、換言すればゼオライト構造体の孔内においてカーボンナノチューブ（CNT）等のカーボンナノ構造体を成長させるため、これらのゼオライト結晶を使用することである。CNTの成長は、ゼオライト結晶の多孔質構造体内において実現され、そのため当該孔はCNT成長のためのマイクロリアクターとして機能する、ナノメートルオーダーの、制限された空間（チャンネル）として規定される。

【0013】

本発明は、さらに、ゼオライト結晶の生成後、ゼオライト結晶の多孔質構造体内に新規な化合物を加えることにより、ゼオライト結晶内にカーボンナノチューブを成長させる改良された方法を提供する。これにより、上記新規な化合物は、上記カーボンナノ構造体を生成するため、炭素源として作用する。当該改良された成長方法は、従来の技術に比較して極めて高い炭素密度（収率）を得ることができる。

【0014】

本発明は、内部多孔質カーボンナノ構造体の成長の極めて改善された収率とすることができる新規なゼオライトトポロジー及びナノカーボン合成技術を提供する。

【0015】

本発明の実施の形態は、パターン化された構造にゼオライト結晶を配置することにより、従来技術における問題を解決する。本発明の実施の形態は、最初に合成ジェルの結晶化前に、機械的力を用いて、上記パターン化された構造をゼオライト合成溶液又はジェルで実質的に満たしゼオライト結晶を形成することにより、当該問題を解決することができる。

【0016】

本発明に係る方法の実施の形態は、カーボンナノ構造体を成長させる先行技術に係る方法（具体的には気相液相固相（VLS）エンハンスド成長）に対してさらに有利である。これは、カーボンナノ構造体の成長を開始させるため、より低い成長温度を用い、触媒ナノ粒子を析出させる必要がないからである。

【0017】

本発明の別の実施の形態では、ゼオライトの孔内における予め決定された孔サイズ及びその外形を用いて、合成されるカーボンナノ構造体（具体的にはSW-CNTとMW-CNT）の直径すなわち特性を決定することができるという利点を有する。

【0018】

パターン化された構造においてカーボンナノ構造体を提供する本発明の方法の実施の形態は、水平方向、具体的にはトレンチの長さ方向に沿って、カーボンナノ構造体を容易に成長させることができるという従来技術に対する利点を有する。本発明の方法を使用すると、構造体の制約により規定される方向にゼオライト結晶の成長を方向付けることができる（それによりゼオライトの構造体内において孔を所定の方法に配向させることができ）

。すなわち、これは、パターン化された構造の外形パラメータ（深さ対長さ）により規定される。このようにして、ビア（垂直ホール）におけるゼオライト結晶の直接垂直成長及びトレンチ（水平ライン）におけるゼオライト結晶の直接水平成長を達成することができる。さらに、ゼオライト孔内においてカーボンナノ構造体の垂直成長若しくは水平成長を誘発することができる。

【0019】

本発明は、また、カーボンナノ構造体を含むゼオライト結晶を半導体装置に組み込む方法、及びトレンチ及びビア等の相互接続構造体において導電性材料としてカーボンナノ構造体を用いることに関する。

【0020】

本発明の実施の形態では、パターン化された構造（開口）を含む基板であって、これらのパターン化された構造がゼオライト結晶により充填され、ゼオライト結晶並びにゼオライト内の孔が、パターン化された構造の制限により規定された方向への配向性を有することを特徴とする基板が開示されている。

【0021】

第1発明では、パターン化された構造内にゼオライト結晶を組み込むための方法が開示されている。上記のパターン化された構造内にゼオライト結晶を組み込むための方法は、上面にパターン化された構造（開口）を有する基板を準備する工程と、上記基板にゼオライト合成溶液若しくはジェルを含浸させる工程と、上記パターン化された構造に合成溶液を含ませるため機械的力を加える工程と、ゼオライト結晶を形成するため水熱処理を適用してゼオライト合成溶液を結晶化する工程と、上記基板をリンスし乾燥させる工程と、任意ではあるが内包されていない若しくは固着していないゼオライト結晶を取り除くため、付加的に機械的力を加える工程と、を少なくとも備える。

【0022】

本発明の実施の形態では、ゼオライト構造体の孔内にカーボンナノ構造体（具体的にはCNT）を緻密に整列して成長させるために、パターン化された構造にゼオライト結晶を組み込む方法を用いる。ゼオライト結晶を用いて、パターン化された構造内にカーボンナノ構造体を成長させる方法は、上述のパターン化された構造内にゼオライト結晶を組み込む工程の後、ゼオライト結晶を不活性ガス若しくは不活性ガスと炭素含有ガスとの混合物の存在下350℃～1000℃の間の温度で加熱する工程を少なくとも有する。

【0023】

上記のパターン化された構造にゼオライト結晶を組み込み、その後ゼオライトの孔内においてカーボンナノチューブを成長させる方法は、上面にパターン化された構造（開口）を備える基板を準備する工程と、上記基板にゼオライト合成溶液若しくはジェルを含浸させる工程と、続いて上記のパターン化された構造に上記の合成溶液を含ませるため、機械的力を加える工程と、上記の合成溶液若しくはジェルからゼオライトを結晶化させるため水熱処理を適用する工程と、上記基板をリンスし乾燥させる工程と、任意ではあるが、内包されていない若しくは固着していないゼオライト結晶を取り除くため、機械的力を加える工程と、ゼオライト結晶を不活性ガス若しくは不活性ガス及び炭素含有ガスの混合物の存在下350℃～1000℃の間の温度で加熱してカーボンナノ構造体を成長させる工程と、を少なくとも備える。

【0024】

第2発明では、ゼオライト結晶の孔内においてカーボンナノ構造体（具体的にはCNT）を成長させるための改良された方法を提供する。当該改良された方法は、従来技術に比して内部多孔性ナノカーボン成長の極めて高い収率を得ることができる。従来技術において、達成された（若しくは報告された）最も高い孔充填率は28%である。これは熱分解の間、炭化水素ガスを添加することにより得られる。本発明の方法を使用すると、熱分解の間炭化水素ガスを加えなくとも、60%以上の孔充填率を達成することができる。当該改良された方法は、有機金属錯体を用い、該有機金属錯体は、ゼオライト結晶を形成する工程の後、ゼオライト結晶の孔に組み込まれ、カーボンナノ構造体を成長させる後続の工

10

20

30

40

50

程のための開始剤及び炭素源として用いられる。

【0025】

本発明に係る有機金属錯体は、含浸若しくはその場合成によりゼオライト結晶の孔に導入しても良い。ゼオライト合成溶液若しくはジェルに有機金属錯体を添加することが、従来技術として、バルカスJ r.らによって開示されている。しかしながら、当該有機金属錯体は、いつもゼオライトの結晶化前に添加されていた。従来技術に係る方法を使用すると、ゼオライト合成ジェル若しくは溶液における錯体濃度はゼオライトの結晶化を可能とするため当然低く、それによりカーボンナノ構造体を用いた充填が非効率的なものとなる。

【0026】

本発明に係る有機金属錯体は、(金属性の)フタロシアニン錯体であることが好ましい。フタロシアニンは、VFIタイプゼオライト等の過剰に大きい多孔性ゼオライトに組込まれてもよく、熱分解条件の下カーボンナノ構造体に変換される。

【0027】

適切なフタロシアニン錯体の好ましい具体例は、Ni-、Fe-、Co-、若しくはH₂-フタロシアニン錯体、具体的にはFe-フタロシアニンである。

【0028】

本発明の実施の形態では、ゼオライト結晶の孔内においてカーボンナノ構造体(具体的にはCNT)を成長させる改良された方法は、ゼオライト合成溶液若しくはジェルを準備する工程と、ゼオライト結晶を作製するため、水熱条件を適用してゼオライト合成溶液を結晶化させる工程と、上記ゼオライト結晶を加熱し、ゼオライト結晶の孔内においてフタロシアニンと金属とから金属フタロシアニン錯体が形成されるように、0℃~400℃の間の温度で、フタロシアニンの固体源若しくは前駆体を蒸発させ金属を含浸させる工程と、350℃~1000℃の間の温度で加熱することにより、金属フタロシアニン錯体を開始剤として用いてカーボンナノ構造体を成長させる工程と、を少なくとも備える。

【0029】

当該ゼオライト結晶の孔内においてカーボンナノ構造体(具体的にはCNT)を成長させるための改良された方法は、上述したパターン化された構造内においてゼオライト結晶を成長させる方法と互換性がある。本発明の実施の形態では、ゼオライト結晶の孔内にカーボンナノ構造体(具体的にはCNT)を成長させる改良された方法であって、ゼオライト結晶がパターン化された構造に存在し、当該方法は、上面にパターン化された構造(開口)を含む基板を準備する工程と、上記基板上にゼオライト合成溶液若しくはジェルを含浸させる工程と、その後上記パターン化された構造に合成溶液を含ませるため、機械的力を加える工程と、ゼオライト結晶を形成するため、水熱条件を適用してゼオライト合成溶液を結晶化させる工程と、上記基板をリンスし乾燥させる工程と、任意ではあるが、内包されていない若しくは固着していないゼオライト結晶を取り除くため機械的力を加える工程と、ゼオライト結晶を加熱して、ゼオライト結晶の孔内においてフタロシアニン及び金属から金属フタロシアニン錯体が形成されるように、0℃~400℃の温度で、上記フタロシアニンの固体源若しくは前駆体を蒸発させ金属を含浸させる工程と、350℃~1000℃の間の温度において加熱し金属性フタロシアニン錯体を開始剤として使用してカーボンナノ構造体を成長させる工程と、を少なくとも備える。

【0030】

本発明の実施の形態では、基板は、別のアプリケーションの機能によって選択された適切な基板であっても良い。半導体分野(半導体デバイス内での使用)については、当該基板はSi若しくはGeウェハ等の半導体基板であっても良い。

【0031】

本発明の実施の形態では、上記パターン化された構造は、5未満のk値を有する誘電体層においてパターンされたトレンチ若しくはビアホールであってもよい。適切な誘電体層の具体例は、二酸化シリコンや、ブラックダイヤモンド(応用材料)等の他の従来技術に係る低k材料である。構造体のパターニングは、フォトリソグラフィイメージングと(異方

10

20

30

40

50

性)ドライエッチングとの組み合わせを用いることにより実現してもよい。相互接続構造体としてBEO₂Lにおいて使用するため、トレンチとビアは、50nm～300nmの範囲の直径を有することが好ましい。トレンチは、1より大きいアスペクト比(長さ/深さ)を有し、一方、ビアは1より小さいアスペクト比(長さ/深さ)を有する。

【0032】

好ましい実施の形態では、パターン化された構造は、直径が50nm～300nmの範囲にわたるビアを有するシングルレベルマスク構造であっても良い。個々の及び/又は一列のビアにおいて、電気的特性若しくはカーボンナノ構造体の電氣的接続が可能となるように、単一で共通の底面電極上に設置しても良い。当該電極は一連の異なる材料から構成されていても良い。適切なボトムコンタクト電極材料の具体例はTiNである。単純なパターン化された構造デザインを用いることにより、ビア内に閉じ込められたゼオライトにおける垂直CNT成長、及びボトムコンタクトと上面金属化との組み合わせが容易となりCNTの必然的電極接続が可能となる。

【0033】

本発明の実施の形態では、上記ゼオライト合成溶液若しくはジェルは、無機性若しくは有機性のシリコン源及びアルカリ源、並びに任意ではあるが、テンプレート分子及びAl、Ga、Ti、Fe、Co、Ge、P若しくはこれらを組み合わせたもの等のヘテロ元素を含んでいてもよい。

【0034】

本発明の実施の形態では、上記ゼオライト合成溶液若しくはジェルは、アルミニウム源、リン源並びに酸源及びテンプレート分子及び任意ではあるがAl、Ga、Ti、Fe、Co、Ge、P若しくはこれらを組み合わせたもの等のヘテロ元素を含んでいてもよい。SAPO-5ゼオライトタイプマテリアル(AFIタイプと称する)の具体例として、アルミニウム源としてアルミニウムイソプロポキサイドが使用され、リン源としてリン酸が使用され、テンプレートとしてトリプロピルアミン(TPA)が用いられ、シリカ源としてエアロシル200(デグサ)が使用される。合成ジェルは、水ベースの溶液であることが好ましい。即ち、エタノール等のアルコールを添加して、ジェルの濡れ性を改善してもよい。珪素アルミノリン酸塩の最適な合成ジェルは、次の組成(1 Al₂O₃:0.99 P₂O₅:1.2 TPA:400 H₂O:20 エタノール:0.01 SiO₂)を有していても良い。

【0035】

本発明の実施の形態では、ゼオライトの孔における含浸若しくはその場合成のために使用される有機金属錯体は、遷移金属(Fe、Ni、若しくはCoが含まれる)及び有機リガンドからなっているとしてもよく、ゼオライト孔に立体的に収容される。

【0036】

本発明の実施の形態では、ゼオライトは、インターナショナルゼオライトアソシエーションにより規定される好ましくは次の構造タイプ(AFI、VFIタイプの材料)の1つを備える、平行な孔を有する結晶性多孔質材料であってもよい。別の態様では、AELタイプ、AETタイプ、AFOタイプ、AFRタイプ、AFSタイプ、AFYタイプ、ASVタイプ、ATOタイプ、ATSタイプ、BEAタイプ、BECタイプ、BOGタイプ、BPHタイプ、CANタイプ、CFIタイプ、CLOタイプ、CONタイプ、DONタイプ、DFOタイプ、EMTタイプ、EONタイプ、ETRタイプ、EUOタイプ、EZTタイプ、FAUタイプ、FERタイプ、GMEタイプ、GONタイプ、IFRタイプ、IMFタイプ、ISVタイプ、IWRタイプ、IWVタイプ、IWWタイプ、LTAタイプ、LTLタイプ、MAZタイプ、MEIタイプ、MELタイプ、MFIタイプ、MFSタイプ、MORタイプ、MOZタイプ、MSEタイプ、MTTタイプ、MTWタイプ、MWタイプ、OFFタイプ、OSIタイプ、OSOタイプ、PONタイプ、RROタイプ、RWYタイプ、SAOタイプ、SBEタイプ、SBSタイプ、SBTタイプ、SFEタイプ、SFFタイプ、SFGタイプ、SFHタイプ、SFNタイプ、SFOタイプ、SOSタイプ、SSYタイプ、STFタイプ、SZRタイプ、TERタイプ、TONタイプ、T

UNタイプ、USIタイプ、UTLタイプ、VETタイプ材料であってもよい。

【0037】

本発明の実施の形態では、上記合成ジェルを組み込むため使用される機械的力が、超音波処理、振動、及び／又はスピニングから選択される。超音波処理は、パターン化された構造に合成ジェルを組み込むために使用してもよく、適切な超音波処理の条件は、具体的には47kHzで15分である。スピニングを使用して、基板から過剰な合成ジェルを取り除いてもよく、適切なスピニング条件は、具体的には15000rpmで10秒である。

【0038】

本発明の実施の形態では、合成ジェルを結晶化させるため水熱処理を用い、それにより（規則正しい）ゼオライト結晶を形成する。適切な水熱処理条件には、100～200℃で、2～48時間、より好ましくは150～180℃で、14～15時間、オートジニアス圧力（autogeneous pressure）の下、基板を加熱することが含まれる。

【0039】

本発明の実施の形態では、リンス及び乾燥は、二段蒸留水を用いて実行される。

【0040】

本発明の実施の形態では、内包されていない若しくは固着していないゼオライト結晶を取り除くために必要な付加的な機械的力としては、超音波を用いて実行される。超音波処理後、基板は再び二段蒸留水により徹底的にリンスされる。

【0041】

本発明の実施の形態では、カーボンナノ構造体を成長させる工程は、カーボンナノ構造体の垂直成長がピア（垂直ホール）において実現され、カーボンナノ構造体の水平成長がトレンチ（水平ライン）において実現されるように行われる。

【0042】

本発明の実施の形態では、カーボンナノ構造体を成長させる工程は、高温熱分解条件を用いて達成される。ナノ構造体合成のために必要とされる炭素源は、ゼオライト合成のために使用される有機テンプレート分子が起源である。これに代えて（若しくはこれに加えて）炭素含有ガスを熱分解条件（できるだけ高圧の条件）下で大気に加えてもよい。さらに別の形態では、ゼオライト結晶（例えば金属フタロシアニン錯体）の多孔質構造体内において有機金属錯体を形成して、ゼオライト孔においてこれらの有機金属錯体を積層される。

【0043】

本発明の実施の形態では、カーボンナノ構造体を成長させるために用いられる熱分解工程は、熱リアクター、具体的には炉において実行される。当該リアクターは、ゼオライト結晶を1000℃まで加熱することができなければならない。当該リアクターには、真空若しくは所望の圧力に維持されるチャンバが含まれることが好ましく、さらに当該チャンバへのガスフローを可能とする手段を含んでいても良い。好ましい熱分解には、不活性ガスフローの下ゼオライト結晶を加熱することが含まれていてもよい。その後、ゼオライト結晶を、10～3600分、400～900℃に、より好ましくは50～150分、550℃に、等温的に維持する。

【0044】

本発明の上記の及び他の特徴、特性、及び利点は、添付の図面を参照しながら、以下の詳細な説明から明らかになるであろう。当該図面は具体例により本発明の原理を説明している。当該記載は、本発明の技術的範囲を離れることなく、具体例としてのみ与えられる。引用される参照番号は、添付の図面を参照する。

【0045】

図面の参照図において好ましい実施の形態を説明する。ここに開示された実施の形態及び図面は、限定的ではなく例示的であると考えべきである。

【図面の簡単な説明】

【0046】

【図 1 A】図 1 A は、本発明の好ましい実施の形態に係る、パターン化された構造内にゼオライト結晶を合成するための様々なプロセスステップを説明したフローチャートである。

【図 1 B】図 1 B は、本発明の好ましい実施の形態に係る、パターン化された構造内においてゼオライト結晶を合成するための様々なプロセスステップ、及び炭素含有ガスの存在下、ゼオライト結晶を加熱することにより、ゼオライト結晶の孔にカーボンナノ構造体を成長させることを説明したフローチャートである。

【図 1 C】図 1 C は、本発明の好ましい実施の形態に係る、有機金属錯体を用いて、ゼオライト結晶の孔内においてカーボンナノ構造体を合成する様々なステップを説明したフローチャートである。

10

【図 1 D】図 1 D は、本発明の好ましい実施の形態に係る、パターン化された構造内においてゼオライト結晶を合成するための様々なプロセスステップ、及び有機金属錯体を用いて、炭素含有ガスの存在下、ゼオライト結晶を加熱することにより、ゼオライト結晶の孔にカーボンナノ構造体を成長させることを説明したフローチャートである。

【図 2】図 2 A は、基板の上面に含浸された合成ジェルを有する、パターン化された構造（開口）、具体的には B E S T O 2 パターンを有する基板の断面を示す。図 2 B は、基板の上面に含浸された合成ジェルを有する、パターン化された構造（開口）、具体的には B E S T O 2 パターンを有する基板の断面を示す。図 2 C は、パターン化された構造内においてゼオライト結晶を得るため、超音波処理（振動）及び水熱処理した後のパターン化された構造を有する基板の断面を示している。図 2 D は、熱分解後、パターン化された構造をゼオライト結晶で充填し、ゼオライト結晶の孔内にカーボンナノ構造体を得た基板の断面を示す。

20

【図 3】図 3 は、本発明の好ましい実施の形態に係る水熱合成工程を実施するための構成を示している。

【図 4】図 4 は、B E S T O 2 パターン化ウェハのビアホールにおいて成長した A I P O - 5 結晶の走査型電子顕微鏡（S E M）イメージである。

【図 5】図 5 A は、B E S T O 2 パターン化ウェハに成長した 1 つのゼオライトクラストの下面の S E M イメージである。図 5 B は、ゼオライトクラスト及び関連する B E S T O 2 パターン化ウェハの概略図を示している。

【図 6】図 6 A は、透過型電子顕微鏡（T E M）イメージである。図 6 B は、B E S T O 2 パターン化基板のゼオライト片の T E M 回折パターンである。

30

【図 7】図 7 は、超音波処理工程及び／又はスピニング工程を用いることなく、B E S T O 2 パターン化ウェハに成長させたゼオライト結晶の S E M イメージを示す比較例である。

【図 8】図 8 は、（充填効果を可視化するためウェハ基板の一部に）超音波処理工程及びスピニング工程を用いて B E S T O 2 パターン化構造体に成長させたゼオライト結晶の S E M イメージである。

【図 9】図 9 は、B E S T O 2 パターン化構造体のトレンチ構造体内で成長させた、水平方向に配列されたゼオライト結晶の S E M イメージである。

【図 1 0】図 1 0 は、その場合成により、V P I - 5 ゼオライト結晶孔内に組み込まれたフタロシアニン錯体を示している。当該図は、従来技術文献、パードンら、（1994）、ジャーナルオブモルキュラーカタラシス A：化学、97：183-186 から抜粋した。

40

【図 1 1】図 1 1 は、熱分解後フタロシアニンが含浸された V P I - 5 のラマンスペクトルを示している。

【図 1 2】図 1 2 A は、上述した、具体例 1～5 において使用された B E S T O 2 に係る試験構造デザインを示している。図 1 2 A は、当該試験構造を含む S i ウェハ基板の上面を示した S E M 写真である。図 1 2 B は、上述した、具体例 1～5 において使用された B E S T O 2 に係る試験構造デザインを示している。図 1 2 B は、ビアホールを示したウェハ基板のより詳細な上面図を示している。図 1 2 C は、上述した、具体例 1～5 において

50

使用されたBESTO2に係る試験構造デザインを示している。図12Cは、ビアの底面に、Ti/TiNコンタクト電極を有するSi基板のビアホールの断面図を示している。

【発明を実施するための形態】

【0047】

本発明は、図面を参照しながら特定の実施の形態に関して説明するが、本発明は以下に限定されるわけではなく、クレームのみによって限定される。説明された図は、概略するためだけのものであり、限定するためのものではない。図面において、構成要素のいくつかの大きさは誇張され、説明のため同一縮尺で描写されていない。当該ディメンジョン及び相対的ディメンジョンは、本発明の実施に対する実際の縮尺に対応していない。

【0048】

この明細書を通して「1つの実施の形態」若しくは「ある実施の形態」と言及することは、当該実施の形態に関連して記載された特定の特徴、構造、特性が、本発明の実施の形態の少なくとも1つに含まれていることを意味する。このため、この明細書を通して様々なところに「1つの実施の形態において」若しくは「ある実施の形態において」とのフレーズが現れることは、必ずしも同じ実施の形態を参照するわけではなく、可能性があればよい。さらに、特定の特徴、構造、若しくは特性は、1以上の実施の形態において、当該開示から当該技術分野における通常の知識を有する者にとって自明な適切な全ての方法により組み合わせることができる。

【0049】

明細書及びクレームにおける、上部、下部、真上に、真下に等の用語は、概略のために使用され、必ずしも相対的なポジションを記載するために使用されるわけではない。このように使用される用語は、適切な条件の下で相互に交換可能であり、ここに記載された発明の実施の形態は、ここで説明された若しくは例示された方向と別の方向にも実施できることは理解されよう。

【0050】

クレームにおいて使用される「含んでいる」との用語は、それ以降に挙げられた手段に限定されると解釈すべきではない点に留意すべきである。すなわち、他の構成要素若しくは工程を排除するものではない。そのため、言及された所定の特徴、整数、工程、若しくは構成要素が存在することを特定すると解すべきであり、1以上の他の特徴、整数、工程、若しくは構成要素、若しくはこれらのグループが存在すること若しくは追加することを排除するものではない。このため、「構成要素A及びBを備える解決手段」との表現の技術的範囲は、構成要素A及びBのみからなる解決手段に限定すべきではない。本発明に関する限り、当該解決手段に単に関連する構成要素がAとBであることを意味する。

【0051】

さらに、「テンプレート」なる用語は、有機性ゼオライト形成構造指向剤を意味することに留意すべきである。当該構造指向剤は、通常、例えばトリプロピルアミン(TPA)、トリエチルアミン、テトラプロピルアンモニウムハイドロキシド、テトラエチルアンモニウムハイドロキシド、トリエチル-n-プロピルアンモニウムハイドロキシド、2-ピコリン、3-ピコリン、4-ピコリン、ペペリジン、N-メチルジエタノールアミン等の有機アミンである。

【0052】

さらに、「合成ジェル」若しくは「合成溶液」なる用語は、無機性若しくは有機性のシリコン源及びアルカリ源、任意ではあるが、テンプレート分子、及びAl、Ga、Ti、Fe、Co、Ge、P若しくはこれらを組み合わせたもの等のヘテロ元素を含んでいてもよいゼオライト合成用組成ジェル若しくは溶液を意味することに留意すべきである。さらに、「合成ジェル」若しくは「合成溶液」なる用語は、アルミニウム源及びリン源並びに酸源、任意ではあるがテンプレート分子及びSi、Ga、Ti、Fe、Co、Ge、若しくはこれらを組み合わせたもの等のヘテロ元素を含むゼオライト合成用組成ジェル若しくは溶液を意味することに留意すべきである。

【0053】

さらに、「カーボンナノ構造体」なる用語は、カーボンナノ粒子、カーボンナノファイバー及びシングルウォール構造、ダブルウォール構造、若しくはマルチウォール構造を有するカーボンナノチューブ（CNTs）（それぞれSW-、DW-、及びMW-CNTsと称する）を意味することに留意すべきである。

【0054】

さらに、多孔質構造体なる用語は、2nm以下の範囲の孔を有するマイクロポラス構造体、2nm～50nmの範囲の孔を有するメソポラス構造体、若しくは50nmより大きい範囲の孔を有するマクロポラス構造体を意味することに留意すべきである。

【0055】

同様に、当然のことながら、本発明の好ましい実施の形態の記載において、本発明の様々な特徴は、当該開示を簡素化するため、及び1以上の様々な独創的な側面を理解することを助力するため、時折1つの実施の形態、図面若しくはその記載と一緒に纏められていることがある。しかしながら、このような開示の仕方は、クレームされた発明が、各クレームに明示的に記載されたもの以外の特徴を要求することを反映していると解釈すべきではない。そうではなく、次のクレームに反映されているように、独創的な側面は、先に開示する1つの実施の形態の全ての特徴に満たない。そのため、詳細な説明に続くクレームは、ここでは、本発明の分離された実施の形態としてそのまま存在する各クレームとともに詳細な説明に明示的に組み込まれている。

【0056】

さらに、ここで記載されるいくつかの実施の形態がいくつかの特徴を含み、別の特徴が他の実施の形態に含まれることがあるが、当該技術分野における当業者が理解できるように、異なる実施形態の特徴を組み合わせたものは、本発明の範囲内あり、異なる実施の形態を形成する。例えば、次のクレームにおいて、クレームされた形態のいずれかを、いずれかのコンビネーションにおいて使用することができる。

【0057】

以下、本発明をいくつかの実施の形態に係る詳細な説明により概略する。本発明の真の思想若しくは技術的教示から離れることなく、当該技術分野における当業者の知識に基づいて本発明の他の実施の形態を構成することができることは明らかである。当該発明は、添付のクレームの用語だけにより限定される。

【0058】

第1発明では、パターン化された構造（パターンの開口）内にゼオライト結晶を形成するための方法が提供される。

【0059】

第1発明の好ましい実施の形態では、パターン化された構造内にゼオライト結晶を組み込むための方法を提供する。当該方法は、上面にパターン化された構造（開口）を有する基板を準備する工程と、上記基板にゼオライト合成溶液若しくはジェルを含浸させる工程と、その後、上記パターン化された構造に合成溶液を含ませるため、機械的力を加える工程と、ゼオライト結晶を形成するため水熱処理を適用してゼオライト合成溶液を結晶化させる工程と、上記基板をリンスし乾燥させる工程と、任意ではあるが内包されていない若しくは固着していないゼオライト結晶を取り除くため、付加的に機械的力を加える工程と、を少なくとも備える。

【0060】

図1Aは、第1発明の好ましい実施の形態に係る、パターン化された構造内においてゼオライト結晶を合成するための様々なプロセスステップを示したフローチャート10である。第1工程11において、ゼオライト結晶を形成するに適した合成ジェル及び上面にパターン化された構造（開口）を有する基板（具体的にはウェハ）が従来技術の方法に従って準備される。次の工程12において、既知の方法、すなわち、基板を合成ジェルに浸漬（ディッピング）する方法や、基板の上面に合成ジェルをコーティングする方法により、合成ジェルを基板と接触させる。つづいて、工程13において、超音波処理及び／又は振動等の機械的力を用いて、パターン化された構造に合成溶液を含ませる。さらに次の工程

14において、パターン化された構造内にゼオライト結晶を形成するため、水熱処理条件を適用して（加熱して）ゼオライト合成溶液を結晶化させる。つづいて、工程15において、ゼオライト結晶を含む基板をリンスし乾燥させる。付加的な（任意の）工程16において、内包されていない若しくは固着していないゼオライト結晶を取り除くため、付加的に機械的力を加えてもよい。

【0061】

上記の、ゼオライト結晶を形成するため、水熱処理を適用して（加熱して）ゼオライト合成溶液を結晶化させる工程は、図3に示すステンレス鋼オートクレーブ60において実行しても良い。図3に示す実験構成は、テフロン(登録商標)基板ホルダー62を有し、この上にウェハピース（パターン化された構造を含む基板）が配置される。リアクターの下面は、合成ジェル53により満たされ、この中にウェハピース若しくは基板が浸漬されている。

【0062】

第1発明の好ましい実施の形態に係る方法を用いて、パターン化された構造の制約により規定された方向に、ゼオライト結晶成長が方向付ける（さらにゼオライト構造内において孔が配向される）。すなわち、パターン化された構造の外形的パラメータ（深さ対長さ）により規定されうる。このため、ビア（垂直ホール）におけるゼオライト結晶の直接垂直成長、及びトレンチ（水平ライン）におけるゼオライト結晶の直接水平成長を達成することが可能となる。図9は、BEST02パターンにおける（水平）トレンチ構造において成長させた、水平に配列されたゼオライト結晶のSEMイメージである。基板上に水平に成長させるとは、基板が平面上に載置されている場合に、ゼオライト結晶を基板の平面と実質的に平行な方向に成長させることを意味する。また、基板上に垂直に成長させるとは、基板が平面上に載置されている場合に、ゼオライト結晶を基板の平面と実質的に垂直な方向に成長させることを意味する。

【0063】

第1発明の好ましい実施の形態では、パターン化された構造（開口）を有する基板であって、上記パターン化された構造が、ゼオライト結晶を含み、上記ゼオライト結晶が、上記パターン化された構造の制約により規定された方向に配向性を有する基板が開示されている。当該パターン化された構造は、半導体装置におけるトレンチ若しくはビアホールであっても良い。

【0064】

第1の好ましい実施の形態に記載された第1発明は、以下の本発明の別の好ましい実施の形態において記載されたゼオライト結晶の孔内に長いカーボンナノ構造体（具体的にはカーボンナノチューブ）を形成するために遂行される。これらのカーボンナノ構造体の成長は、第1の実施の形態に従って形成されたゼオライト結晶を炭素含有ガスの存在下350～1000℃の温度範囲で加熱することにより実行することができる。

【0065】

第1発明の別の好ましい実施の形態では、パターン化された構造の中のゼオライト結晶の孔内に（整列された）カーボンナノ構造体を成長させるための方法を提供する。当該方法は、上面にパターン化された構造（開口）を有する基板を準備する工程と、上記基板にゼオライト合成溶液若しくはジェルを含浸させる工程と、上記パターン化された構造に合成溶液を含ませるため機械的力を加える工程と、ゼオライト結晶を形成するため水熱処理を適用してゼオライト合成溶液を結晶化させる工程と、上記基板をリンスし乾燥させる工程と、任意ではあるが内包されていない若しくは固着していないゼオライト結晶を取り除くため、付加的に機械的力を加える工程と、ゼオライト結晶を不活性ガス若しくは不活性ガスと炭素含有ガスとの混合物の存在下350℃～1000℃の間の温度で加熱する工程と、を少なくとも有する。

【0066】

図1Bは、第1発明の好ましい実施の形態に係るパターン化された構造内において、ゼオライト結晶をまず合成し、その後ゼオライト結晶の孔内においてカーボンナノ構造体を

成長させる好ましいプロセスステップを示したフローチャート20である。第1工程21において、ゼオライト結晶を形成するに適した合成ジェル、及び上面にパターン化された構造（開口）を有する基板（具体的にはウェハ）は従来技術の方法に従って準備される。次の工程22において、当該合成ジェルを、既知の方法、すなわち、基板を合成ジェルに浸漬（ディッピング）する方法や、基板の上面に合成ジェルをコーティングする方法により、基板に接触させる。つづいて、工程23において、超音波処理及び／又は振動等の機械的力を用いて、パターン化された構造に合成溶液を含ませる。さらに次の工程24において、パターン化された構造内にゼオライト結晶を形成するため、水熱処理を適用して（加熱して）ゼオライト合成溶液を結晶化させる。つづいて、工程25において、ゼオライト結晶を含む基板をリンスし乾燥させる。工程25に付加して（任意であるが）、内包されてい

10

【0067】

第1発明の好ましい実施の形態では、パターン化された構造（開口）を有する基板であって、上記パターン化された構造が、ゼオライト結晶を含み、ゼオライト結晶の孔内にカーボンナノ構造体を含み、上記カーボンナノ構造体が、上記パターン化された構造の制約により規定された方向に配向性を有する基板が開示されている。当該パターン化された構造は、半導体装置におけるトレンチ若しくはビアホールであっても良い。

【0068】

第2発明では、最初ゼオライト結晶の孔に有機金属錯体を含浸させ、その後カーボンナノ構造体を成長させるため熱処理を実行することにより、ゼオライト結晶の孔内にカーボンナノ構造体を形成する方法を提供する。これにより、ゼオライト結晶の孔内においてカーボンナノ構造体（具体的にはCNT）を成長させるための改良された方法となる。当該改良された方法は、従来技術と比較して、内部多孔性ナノカーボン成長の収率が極めて高いものとなる。

20

【0069】

第2発明の好ましい実施の形態では、有機金属錯体は、含浸若しくはその場合成によりゼオライト結晶の孔内に導入しても良い。

【0070】

本発明の有機金属錯体は、好ましくは金属性フタロシアニン錯体である。フタロシアニンは、VFIタイプゼオライト等の過剰に大きい多孔性のゼオライトに組込まれてもよく、熱分解条件の下カーボンナノ構造体に変換される。適切なフタロシアニン錯体の好ましい具体例は、Ni-、Fe-、Co-、若しくはH₂-フタロシアニン錯体である。具体的には、フタロシアニン及びFeの固体源若しくは前駆体を蒸発させゼオライト結晶の多孔質構造体内において再結合させゼオライト結晶の孔内にFe-フタロシアニンを形成することにより、当該ゼオライトにFe-フタロシアニンを組み込んでも良い。ゼオライト結晶の孔内にフタロシアニン錯体を積層することは、内部多孔性ナノチューブ成長のためには高い炭素密度が必要とされることが、及び遷移金属触媒の存在が任意であることに関連する。

30

【0071】

第2発明の実施の形態では、ゼオライト結晶の孔内にカーボンナノ構造体（具体的にはCNT）を成長させる改良された方法は、ゼオライト合成溶液若しくはジェルを準備する工程と、その後ゼオライト結晶を形成するため、水熱処理を適用してゼオライト合成溶液を結晶化させる工程と、ゼオライト結晶を加熱して、ゼオライト結晶の孔内においてフタロシアニン及び金属から金属フタロシアニン錯体が形成されるように、室温～400℃の温度で、上記フタロシアニンの固体源若しくは前駆体を蒸発させ、そして金属を含浸させる工程と、350℃～1000℃の間の温度において加熱することにより、金属フタロシアニン錯体を開始剤として使用してカーボンナノ構造体を成長させる工程と、を少なくとも備える。

40

【0072】

50

図 1 C は、第 2 発明の好ましい実施の形態に係る、ゼオライト結晶の孔内に有機金属錯体を組み込み、その後カーボンナノ構造体を成長させるため熱処理を実行することにより、ゼオライト結晶の孔内にカーボンナノ構造体を形成するプロセスステップを示したフローチャート 30 である。第 1 工程 31 において、ゼオライト結晶を形成するに適した合成ジェルは、従来技術の方法に従って調製される。次の工程 32 において、ゼオライト結晶を形成するため、水熱処理を適用して（加熱して）ゼオライト合成溶液を結晶化させる。つづいて、工程 33 において、ゼオライト結晶を好ましくは室温～400℃の温度で加熱して、フタロシアニンの固体源若しくは前駆体を蒸発させ及び金属を含浸させる。工程 34 において、カーボンナノ構造体は、350℃～1000℃の範囲の温度で加熱することにより金属フタロシアニン錯体を開始剤として用いて成長させる。任意ではあるが、カーボンナノ構造体の成長を開始させるため、工程 34 において炭化水素ガス若しくは CO ガスをリアクターに加えても良い。

10

【0073】

図 10 は、その場合成により、VPI-5ゼオライト結晶70の孔内に組み込まれたフタロシアニン錯体81を示している。当該図は、従来技術文献、パードンら、(1994)、ジャーナルオブモルキュラーカタラシスA：化学、97：183-186から抜粋した。

【0074】

図 11 は、熱分解後フタロシアニンが含浸されたVPI-5のラマンスペクトルを示している。第 2 発明に係るゼオライト結晶の孔内においてカーボンナノ構造体（具体的にはCNT）を成長させるための改良された方法は、上記第 1 発明の実施の形態に記載された、パターン化された構造内にゼオライト結晶を成長させるための方法と互換可能である。

20

【0075】

第 2 発明に係る、有機金属錯体を用いてゼオライト結晶の孔内においてカーボンナノ構造体を成長させる方法は、第 1 発明に係る、パターン化された構造にゼオライト結晶を組み込む方法と組み合わせることができる。本発明の好ましい実施の形態は、パターン化された構造に配置されたゼオライト結晶の孔内に長いカーボンナノ構造体（具体的にはカーボンナノチューブ）を形成するために使用される好ましい方法のステップを記載する。

【0076】

第 1 発明及び第 2 発明の好ましい実施の形態では、パターン化された構造のゼオライト結晶孔内に、整列されたカーボンナノ構造体を成長させるための方法を提供する。当該方法は、上面にパターン化された構造（開口）を有する基板を準備する工程と、上記基板にゼオライト合成溶液若しくはジェルを含浸させる工程と、上記パターン化された構造に合成溶液を含ませるため、機械的力を加える工程と、ゼオライト結晶を形成するため水熱処理を適用してゼオライト合成溶液を結晶化する工程と、上記基板をリンスし乾燥させる工程と、任意ではあるが内包されていない若しくは固着していないゼオライト結晶を取り除くため、付加的に機械的力を加える工程と、ゼオライト結晶を加熱し、フタロシアニンと金属から、ゼオライト結晶の孔内において金属フタロシアニン錯体が形成されるように、0℃～400℃の間の温度で、フタロシアニンの固体源若しくは前駆体を蒸発及び金属を含浸させる工程と、350℃～1000℃の間の温度で加熱することにより、金属フタロシアニン錯体を開始剤として用いてカーボンナノ構造体を成長させる工程と、を少なくとも備える。

30

40

【0077】

図 1 D は、本発明の好ましい実施の形態に係る好ましいプロセスステップを示したフローチャートであって、最初パターン化された構造内においてゼオライト結晶を合成し、続いてゼオライト結晶の孔内にカーボンナノ構造体を成長させる。第 1 工程 41 において、ゼオライト結晶を形成するに適した合成ジェル及び上面にパターン化された構造（開口）を有する基板（具体的にはウェハ）を従来方法に従って準備する。次の工程 42 において、上記合成ジェルを既知の方法、例えば基板を合成ジェルに浸漬（ディッピング）するか、もしくは基板の上面に合成ジェルをコーティングすることにより基板と接触させる。次

50

の工程４３において、超音波処理及び／又は振動等の機械的力を用いて、上記パターン化された構造に合成溶液を含浸させる。さらに次の工程４４において、上記パターン化された構造内にゼオライト結晶を形成するため、水熱処理を適用して（加熱して）ゼオライト合成溶液を結晶化させる。つづいて、工程４５において、ゼオライト結晶を含む基板をリンスしそして乾燥させる。工程４５に付加して（任意に）付加的な機械的力を加えて、内包されていない若しくは固着していないゼオライト結晶を基板から取り除いてもよい。工程４６において、ゼオライト結晶の孔内においてフタロシアニン及び金属から金属フタロシアニン錯体が形成されるように、ゼオライト結晶を $0^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ の間の温度で加熱し、フタロシアニンの固体源若しくは前駆物質を蒸発させ金属を含浸させる。工程４７において、金属性フタロシアニン錯体を開始剤として使用し、 $350^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ の間の温度で加熱することにより、ゼオライト結晶の孔内にカーボンナノ構造体を成長させる。

10

【００７８】

第１発明及び第２発明の好ましい実施の形態に係る方法を用いて、構造体の制約により規定された方向にカーボンナノ構造体が成長するように、上記パターン化された構造の制約により規定された方向にゼオライト結晶成長を方向付ける（それによりゼオライト構造体の中の孔を配向させる）。すなわち、カーボンナノ構造体の成長を、パターン化された構造の外形的パラメータ（深さ対長さ）により規定しても良い。これにより、ビア（垂直ホール）におけるカーボンナノ構造体の直接垂直成長及びトレンチ（水平ライン）におけるカーボンナノ構造体の直接水平成長を達成することが可能である。図９は、ＢＥＳＴ０２パターン化構造のトレンチ構造５１において成長させたゼオライト結晶の孔内にカーボンナノ構造体５４を有する水平に配列されたゼオライト結晶５３を示している（ＳＥＭイメージ）。

20

【００７９】

第１発明及び第２発明の好ましい実施の形態では、パターン化された構造（開口）を備える基板であって、上記のパターン化された構造がゼオライト結晶を含み、さらにゼオライト結晶の孔内にカーボンナノ構造体を含み、上記カーボンナノ構造体が、パターン化された構造の制約により規定された方向に配向性を有することを特徴とする基板が開示されている。

【００８０】

第１発明及び第２発明の好ましい実施の形態に係る、パターン化された構造（開口）を備える基板であって、当該パターン化された構造がゼオライト結晶を含み、さらにゼオライト結晶の孔内にカーボンナノ構造体を含み、上記カーボンナノ構造体が、パターン化された構造の制約により規定された方向に配向性を有する基板を、半導体装置における相互接続構造体として使用しても良い。

30

【００８１】

図２Ａ及び２Ｂは、基板５１の上面に合成ジェル５２が含浸された、パターン化された構造５１（開口）具体的にはＢＥＳＴ０２パターンを有する基板５０の断面を示している。図２Ｃは、パターン化された構造５１内においてゼオライト結晶５３を得るため、超音波処理（振動）及び水熱処理が行われた後のパターン化された構造５１を有する基板５０の断面を示している。図２Ｄは、ゼオライト結晶５３の孔内においてカーボンナノ構造体５４を得るため熱分解が行われた後の、ゼオライト結晶５３で充填された、パターン化された構造５１を有する基板の断面を示している。

40

【００８２】

第１発明及び第２発明の好ましい実施の形態では、上記基板は、別のアプリケーションの機能において選択されたいずれかの適切な基板であっても良い。半導体分野（半導体装置内での使用）においては、上記基板は、Ｓｉ若しくはＧｅウェハ等の半導体基板であっても良い。

【００８３】

第１発明及び第２発明の好ましい実施の形態では、誘電体層においてパターン化され５未満の k 値を有するパターン化された構造は、トレンチであっても良いし、ビアホールで

50

あってもよい。図12A～12Cは、BEST02試験構造体に係る、パターン化された構造デザイン（ウェハ上面に析出された誘電体層においてエッチングされたビアを有するSiウェハ）を示している（具体例1～5において使用されている）。図12Aは、試験構造体を含むSiウェハ基板80の上面を示したSEM写真であり、図12Bは、誘電体層82においてエッチングされたビアホール81を示した、ウェハ基板80のより詳細な上面図を示している。図12Cは、ビアホール81においてTi/TiNコンタクト電極を有するSi基板におけるビアホール81の断面を示している。適切な誘電体層82の具体例は、二酸化シリコンや、ブラックダイヤモンド等（応用材料）の他の従来の低k材料である。構造体のパターンニングは、フォトリソグラフィイメージングと（異方性）ドライエッチングとの組み合わせを用いて実現することができる。BEOLにおいて相互接続構造として使用されるように、トレンチ及びビアは、50nm～300nmの範囲の直径を有することが好ましい。トレンチは1より大きいアスペクト比（長さ/深さ）を有し、一方ビアは1より小さいアスペクト比（長さ/深さ）を有する。3次元（3D）ウェハスタッキングにおいてディープビアとして使用されるためには、ビアは、当該基板において、1μm～10μmの範囲の幅を有することが好ましく、10μm～100μmの範囲の深さを当該基板において有することが好ましい。より好ましくは、上記ディープビアは、5μmの幅及び50μmの深さを有する高アスペクト比である。

【0084】

第1発明及び第2発明の好ましい実施の形態では、パターン化された構造は、50nm～300nmの範囲の直径のビアを有するシングルレベルマスク構造であってもよい。電気的特性若しくは個々の及び／又は一列のビアにおけるカーボンナノ構造体の電氣的接触を可能とするため、当該ビアは単一の共通する底面電極に配置してもよい。これは一組の異なる材料からなる。適切な底面電極の具体例はTiNである。単純にパターン化された構造デザインを用いることにより、ビア内に閉じ込められたゼオライト内における垂直CNT成長を容易にすることができ、底面電極及び上部メタライゼーションを組み合わせることによりCNT電気接続が可能となる。

【0085】

第1発明及び第2発明の好ましい実施の形態では、上記ゼオライト合成溶液若しくはジェルは、無機性若しくは有機性のシリコン源及びアルカリ源を含んでいてもよく、任意ではあるがテンプレート分子及びAl、Ga、Ti、Fe、Co、Ge、P若しくはこれらを組み合わせたもの等のヘテロ元素を含んでいてもよい。

【0086】

本発明の実施の形態では、上記ゼオライト合成溶液若しくはジェルは、アルミニウム源、リン源並びに酸源及びテンプレート分子及び任意ではあるがAl、Ga、Ti、Fe、Co、Ge、P若しくはこれらを組み合わせたもの等のヘテロ元素を含んでいてもよい。SAP0-5ゼオライトタイプマテリアル（AFIタイプと称する）の具体例では、アルミニウム源としてアルミニウムイソプロポキサイドが使用され、リン源としてリン酸が使用され、テンプレートとしてトリプロピルアミン（TPA）が使用され、シリカ源としてエアロシル200（デグサ）が使用される。合成ジェルは、水性の溶液であることが好ましい。即ち、エタノール等のアルコールを添加して、ジェルの濡れ性を改善してもよい。珪素アルミノリン酸塩の最適な合成ジェルは、次の組成（1 Al₂O₃：0.99 P₂O₅：1.2 TPA：400 H₂O：20 エタノール：0.01 SiO₂）を有していても良い。

【0087】

本発明の実施の形態では、ゼオライトの孔における含浸若しくはその場合成のために使用される有機金属錯体は、Fe、Ni、Coを含む遷移金属及び有機リガンドからなってもよく、ゼオライト孔に立体的に収容されている。

【0088】

本発明の実施の形態では、ゼオライトは、インターナショナルゼオライトアソシエーションにより規定される好ましくは次の構造タイプ（AFI、VFIタイプの材料）の1つ

を有する、平行な孔を有する結晶性多孔質材料であってもよい。別の態様では、AELタイプ、AETタイプ、AFOタイプ、AFRタイプ、AFSタイプ、AFYタイプ、ASVタイプ、ATOタイプ、ATSタイプ、BEAタイプ、BECタイプ、BOGタイプ、BPHタイプ、CANタイプ、CFIタイプ、CLOタイプ、CONタイプ、DONタイプ、DFOタイプ、EMTタイプ、EONタイプ、ETRタイプ、EUOタイプ、EZTタイプ、FAUタイプ、FERタイプ、GMEタイプ、GONタイプ、IFRタイプ、IMFタイプ、ISVタイプ、IWRタイプ、IWVタイプ、IWWタイプ、LTAタイプ、LTLタイプ、MAZタイプ、MEIタイプ、MELタイプ、MFIタイプ、MFSタイプ、MORタイプ、MOZタイプ、MSEタイプ、MTTタイプ、MTWタイプ、MWタイプ、OFFタイプ、OSIタイプ、OSOタイプ、PONタイプ、RROタイプ、RWYタイプ、SAOタイプ、SBEタイプ、SBSタイプ、SBTタイプ、SFEタイプ、SFFタイプ、SFGタイプ、SFHタイプ、SFNタイプ、SFOタイプ、SOSタイプ、SSYタイプ、STFタイプ、SZRタイプ、TERタイプ、TONタイプ、TUNタイプ、USIタイプ、UTLタイプ、VETタイプ材料であってもよい。

10

【0089】

本発明の実施の形態では、上記合成ジェルを組み込むため使用される機械的力が、超音波処理、振動、及び／又はスピンコーティングから選択される。超音波処理は、合成ジェルをパターン化された構造に含浸させるために用いてもよく、適切な超音波処理の条件は、具体的には47kHzで15分である。スピンコーティングを使用して、基板から過剰な合成ジェルを取り除いてもよく、適切なスピンコーティング条件は、具体的には15000rpmで10秒である。

20

【0090】

本発明の実施の形態では、合成ジェルを結晶化させるため水熱処理を用い、それにより（規則正しい）ゼオライト結晶を形成する。適切な水熱処理条件は、100～200℃で、2～48時間、より好ましくは150～180℃で、14～15時間、オートジニアス圧（autogeneous pressure）の下、基板を加熱することが含まれる。

【0091】

本発明の実施の形態では、リンス及び乾燥は、二段蒸留水を用いて実行される。

【0092】

本発明の実施の形態では、内包されていない若しくは固着していないゼオライト結晶を取り除くために必要な付加的な機械的力は、超音波処理を用いて加えられる。超音波処理後、基板は再び二段蒸留水により徹底的にリンスされる。

30

【0093】

本発明の実施の形態では、カーボンナノ構造体を成長させる工程は、カーボンナノ構造体の垂直成長がビア（垂直ホール）において実現され、カーボンナノ構造体の水平成長がトレンチ（水平ライン）において実現されるように行われる。

【0094】

本発明の実施の形態では、カーボンナノ構造体を成長させる工程は、高温熱分解条件を用いて実現される。ナノ構造体合成のために必要とされる炭素源については、ゼオライト合成のために使用される有機テンプレート分子が起源となる。これに代えて（若しくはこれに加えて）炭素含有ガスは、熱分解条件（できるだけ高圧の条件）下で大気に加えてもよい。さらに別の形態では、ゼオライト結晶（例えば金属フタロシアニン錯体）の多孔質構造体内において有機金属錯体を生成して、ゼオライト孔においてこれらの有機金属錯体が積層される。

40

【0095】

第1発明及び第2発明の好ましい実施の形態では、カーボンナノ構造体を成長させるために用いられる熱分解工程は、熱リアクター、具体的には炉において実行される。当該リアクターは、ゼオライト結晶を1000℃まで加熱することができなければならない。当該リアクターには、真空若しくは所望の圧力に維持されるチャンバが含まれることが好ましく、さらに当該チャンバへのガスフローを可能とする手段が含まれていても良い。好ま

50

しい熱分解は、不活性ガスのフローの下ゼオライト結晶を加熱することであってもよい。その後、ゼオライト結晶を、10～3600分、400～900℃に、より好ましくは50～150分、550℃に、等温的に維持する。

【0096】

以下本発明の実施の形態に係る方法をいくつかの実施例により例示する。これらの実施例は単なる例示であって、全く本発明を制限することを意図したものではないことは理解されよう。

【実施例】

【0097】

実施例1 超音波処理を用いてピアホールにゼオライト結晶を組み込む/その場成長させる

S A P O - 5 のための典型的な合成手順において、アルミニウムイソプロポキサイドをアルミニウム源として、リン酸をりん源として、トリプロピルアミン (T P A) をテンプレートとして、エアロシル200 (デグサ) をシリカ源として使用した。最適な合成ジェルは、次の組成、すなわち、1 $A l_2 O_3$: 0.99 $P_2 O_5$: 1.2 T P A : 400 $H_2 O$: 20 エタノール : 0.01 $S i O_2$ を有する。50nm～200nmの直径のピアホールを有するパターン化されたウェハピースを合成ジェルに浸漬し、その後合成ジェル及びウェハピースを含むビーカーを15分間47kHzで超音波バスに置いた。過剰の合成ジェルは、スピncerコーティング法を、15000rpmで10秒間使用して取り除いた。オートジェネラス圧で、14時間～15時間、180℃で結晶化した。その後、オートクレーブを空冷し、ウェハピースを二段蒸留水により徹底的にリンスした。固着していない結晶を取り除くため、再度、ウェハピースを超音波処理し、再び二段蒸留水により徹底的にリンスした。

【0098】

実施例2：比較例：超音波処理を用いずピアホールにゼオライト結晶を組み込む/その場成長させる

S A P O - 5 のための典型的な合成手順において、アルミニウムイソプロポキサイドをアルミニウム源として、リン酸をりん源として、トリプロピルアミン (T P A) をテンプレートとして、エアロシル200 (デグサ) をシリカ源として使用した。最適な合成ジェルは、次の組成、すなわち、1 $A l_2 O_3$: 0.99 $P_2 O_5$: 1.2 T P A : 400 $H_2 O$: 20 エタノール : 0.01 $S i O_2$ を有する。50nm～200nmの直径のピアホールを有するパターン化されたウェハピースを合成ジェルに浸漬した。オートジェネラス圧で、14時間～15時間、180℃で結晶化した。その後、オートクレーブを空冷し、ウェハピースを二段蒸留水により徹底的にリンスした。固着していない結晶を取り除くため、再度、ウェハピースを超音波処理し、再び二段蒸留水により徹底的にリンスした。ピアホール内に結晶が全く若しくは非常に僅かしか成長しなかった。このことは、超音波処理工程が、BEST02ピアホール及びトレンチにおける制限された結晶成長の合成にとって必要不可欠であることを示している。図7は、超音波処理及び/又はスピncerコーティング工程を実行しなかった場合の、BEST02パターン化ウェハにおけるゼオライト結晶成長のSEMイメージを示した比較例である。

【0099】

実施例3：比較例

S A P O - 5 のための典型的な合成手順において、アルミニウムイソプロポキサイドをアルミニウム源として、リン酸をりん源として、トリプロピルアミン (T P A) をテンプレートとして、エアロシル200 (デグサ) をシリカ源として使用した。最適な合成ジェルは、次の組成、すなわち、1 $A l_2 O_3$: 0.99 $P_2 O_5$: 1.2 T P A : 400 $H_2 O$: 20 エタノール : 0.01 $S i O_2$ を有する。50nm～200nmの直径のピアホールを有するパターン化されたウェハピースを合成ジェルに浸漬し、その後合成ジェル及びウェハピースを含むビーカーを15分間47kHzで超音波処理バスに置いた。オートジェネラス圧で、14時間～15時間、180℃で結晶化した。その後、オー

トクレーブを空冷し、ウェハピースを二段蒸留水により徹底的にリンスした。固着していない結晶を取り除くため、再度、ウェハピースを超音波処理し、再び二段蒸留水により徹底的にリンスした。

【0100】

大径のゼオライト結晶をウェハ上面に成長させクラストを形成する。ゼオライト成長の間供給源が枯渇することがないので、一旦ビアホール若しくはトレンチの閉じ込め効果が無くなると、大きな結晶成長が見られる。結晶の配向性は上記パターンにより規定される。ゼオライト結晶の凝集は、吸着性ゼオライトウェハより大きいため、ゼオライト”ルーツ”は、後の合成のための超音波処理の間に、大部分はビアホールから取り除かれる。ゼオライトクラストの底面を見ると、充填度は非常に良好であるようである。しかし、後の合成超音波処理の間大きな結晶が分離され、これらはゼオライトルーツとなる。

10

【0101】

実施例4 ゼオライト結晶化後有機金属錯体を用いてCNTを成長させる

Si-VPI-5の合成は、マルテンズら（カタリシスレター、（12）367-374、1991）の手法をわずかに変更した手法を用いて成功した。ゾルゲルケミストリーにより、 $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1.05 \text{ P}_2\text{O}_5 : 2 \text{ TBA} : 0.2 \text{ DPTA} : 40 \text{ H}_2\text{O} : 0.2 \text{ SiO}_2$ の組成を有するジェルから、純粋なSi-VPI-5の相を得た。最初、Al源、疑似ペーマイト、及びP源、リン酸を60%及び40%の水でそれぞれ水とさせた。希釈されたリン酸をAlゾルに滴下して加えた。当該ジェルを25分間水熱バス（95度）内に配置し、その後室温で165分間時効させた。2つの時効期間の後、テンプレート（登録商標）ビーズとともに注入した。オートクレーブは回転させながら18時間150℃まで加熱し、得られた固体を遠心分離機で分離して、その後水により徹底的に洗浄した。粉末を30℃でオーブンの中で乾燥させた。その場合化学合成によりフタロシアニンを組み込んだ。VPI-5粉末を1，2-ジシアノベンゼン及びフェロセンとよく混合した。当該混合物をHe雰囲気下4時間250℃で加熱した。得られた材料は、溶媒の色がなくなるまで、アセトン、ジメチルホルムアミドさらにアセトンで連続的にソクスレト抽出を行った。VPI-5孔においてカーボンナノ構造体を得るため、Heフローの下、2時間、600℃で加熱した。熱分解の間、炭素含有ガスを添加することなく、10wt%以下のカーボンナノ構造体を実現した。これは、従来（US2006/0051674）より性能が優れている。熱分解手続の間、炭素含有ガスを加えることなく、18%までのナノカーボンの孔充填率が報告されている。また、熱分解の間炭素含有ガスを加えれば、28%以下の充填度が達成できることは報告されている。炭化水素ガスを加えなくとも、Feフタロシアニンが組み込まれた熱分解により、60%の孔充填率のナノカーボンを作製することができる。ラマンスペクトルは、0.25という低い I_D/I_G 比を与え、これは、形成されたナノカーボンが高い品質を有することを示している。また、SWCNTの存在する場合において典型的なRBMバンドが検出される。RBM度から計算された直径が、VFIのフレームワークの孔サイズと非常に良く一致する。

20

30

【0102】

実施例5：比較例

Si-VPI-5の合成後、いくつかの有機系テンプレート分子は、フレームワークの孔内になお存在する。しかしながら、これは、AIPO-5と対照的に、ナノチューブ合成のための炭素源として使用することができない。VFI合成のための有機テンプレート分子の熱分解により、ナノカーボンは形成されない。これは、VFIフレームワークに（金属性の）フタロシアニン錯体を加える必要がないことを示しており、これは、開発された方法の新規性を与えるものである。

40

【0103】

実施例6：試験構造パターンデザイン（BEST02）についての詳細

ここで使用されるパターン化された構造、いわゆるBEST02試験構造は、直径が5

50

0～300nmの範囲に及び、3つの異なるピッチを有するビアを備えるシングルレベルマスク構造である。電気的特性若しくは個々の及び／又は一列のビアにおけるカーボンナノ構造体の電氣的接触を可能とするため、当該ビアは単一の共通な底面電極に配置してもよい。当該底面電極は一組の異なる材料からなる。TiNは、適切な材料であり、試験構造体において底面電極材料として選択される。単純なテスト構造デザインにより、ビア内に閉じ込められたゼオライト内における垂直CNT成長を容易にすることができる。底面電極及び上部メタライゼーションを組み合わせることにより、CNTの電氣的な試験を可能とすることができる。

【0104】

試験構造体の特定の詳細としては、50～300nmの直径のビア（コンタクト）ホール、及びビアが150nmの直径までエッチングされることを意味する標準的なプロセスを使用することが含まれる。

【0105】

それぞれのレチクルマトリックスは、異なるピッチのビアホールの3つのアレイを含む。

-ビアの直径の2倍に相当するビアピッチを有する緻密なコンタクトホール

=>8000(300nm)～17000(150nm)列、81コラム

-ビアの直径の2.4倍に相当するビアピッチを有する程々に緻密なコンタクトホール

=>7000(300nm)～14000(150nm)列、96～98コラム

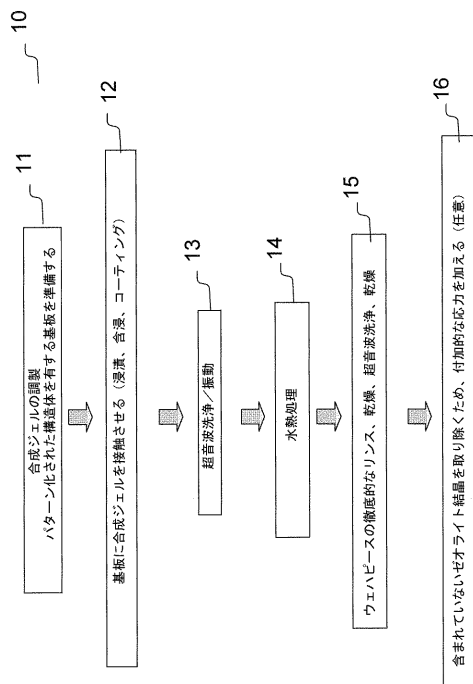
-ビアの直径の6倍に相当するビアピッチを有する離隔したコンタクトホール

=>2400(300nm)～4800(150nm)列、281コラム

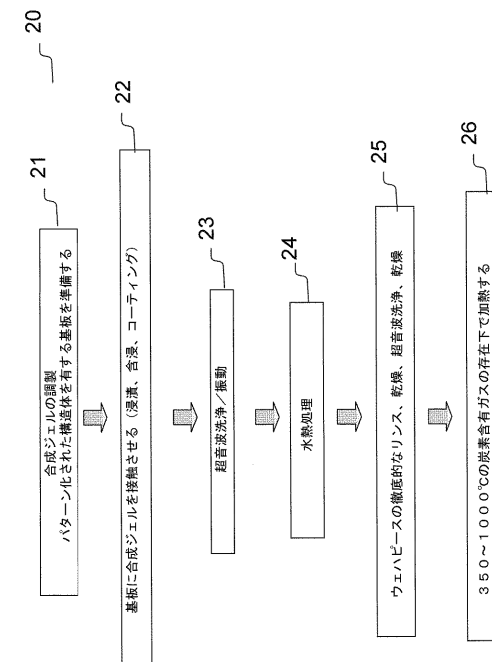
【0106】

図12A～12Cは、上述したBEST02デザインに係る試験構造デザインのSEM写真を示している（当該デザインは具体例1～5において使用されている。）。

【図1A】



【図1B】



【図 1 C】

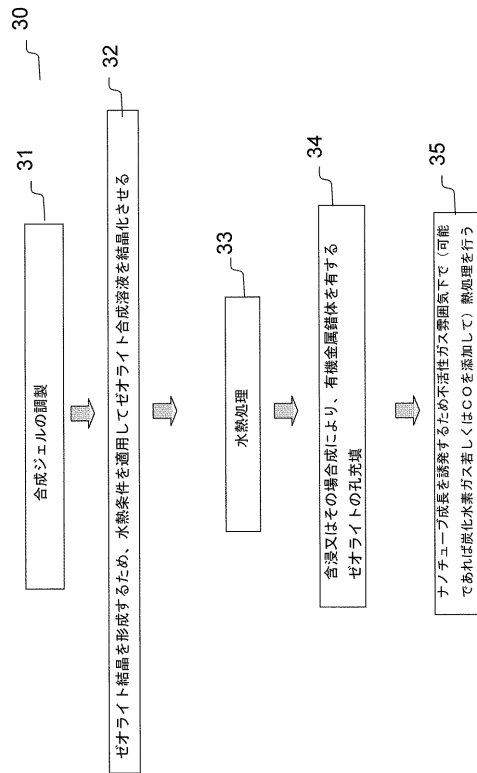


Figure 1C

【図 1 D】

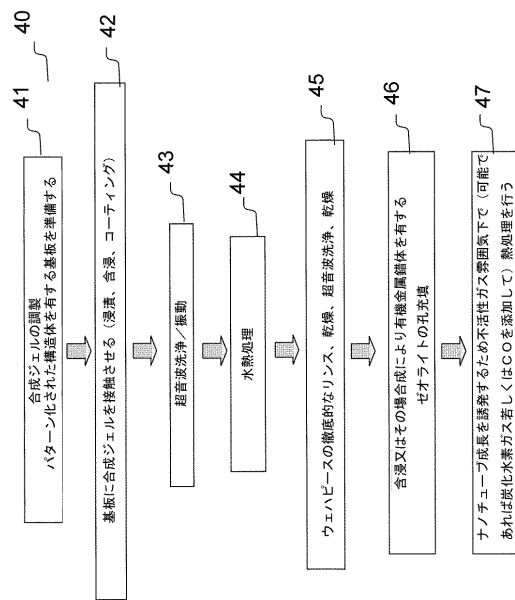


Figure 1D

【図 3】

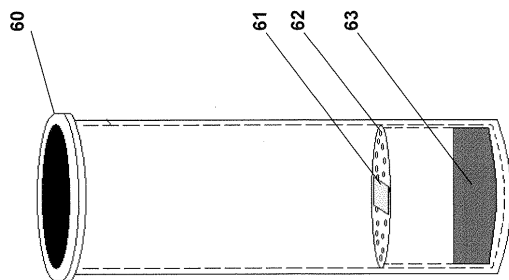


Figure 3

【図 1 0】

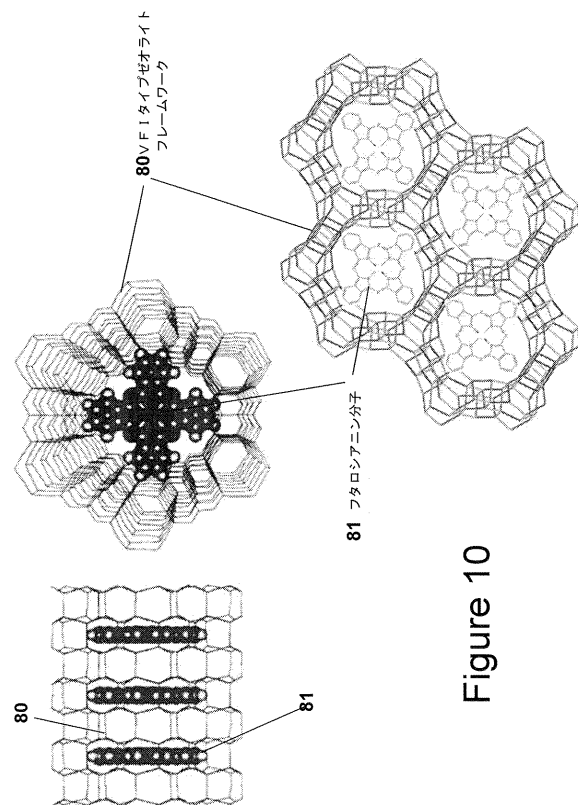


Figure 10

【図 11】

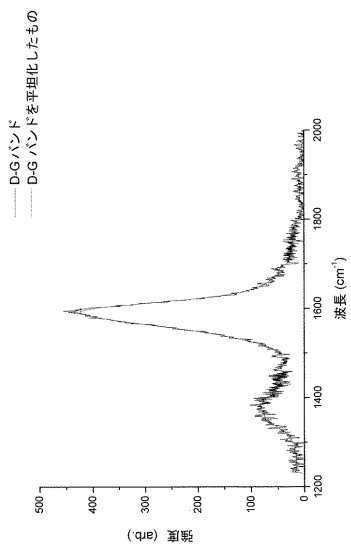


Figure 11

【図 2】

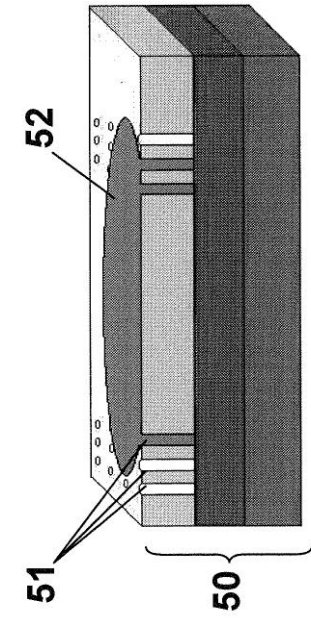


Figure 2A

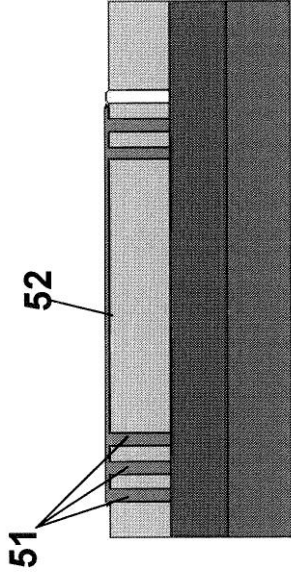


Figure 2B

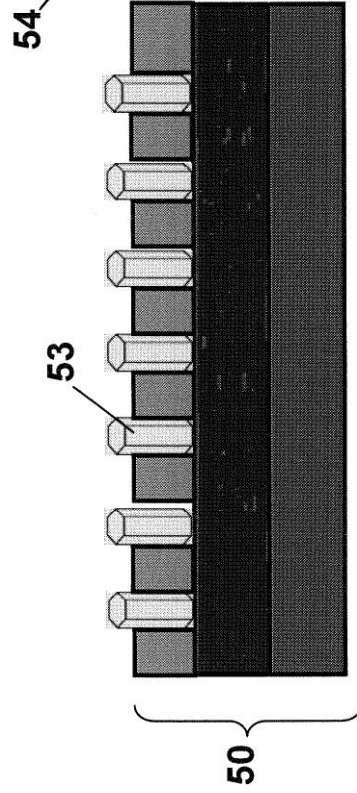


Figure 2C

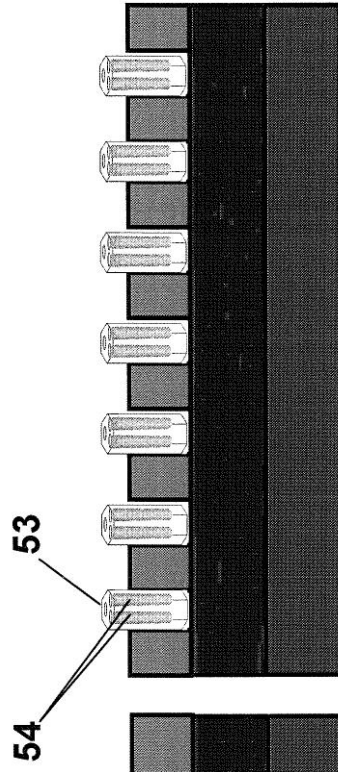


Figure 2D

【図 4】

53

51

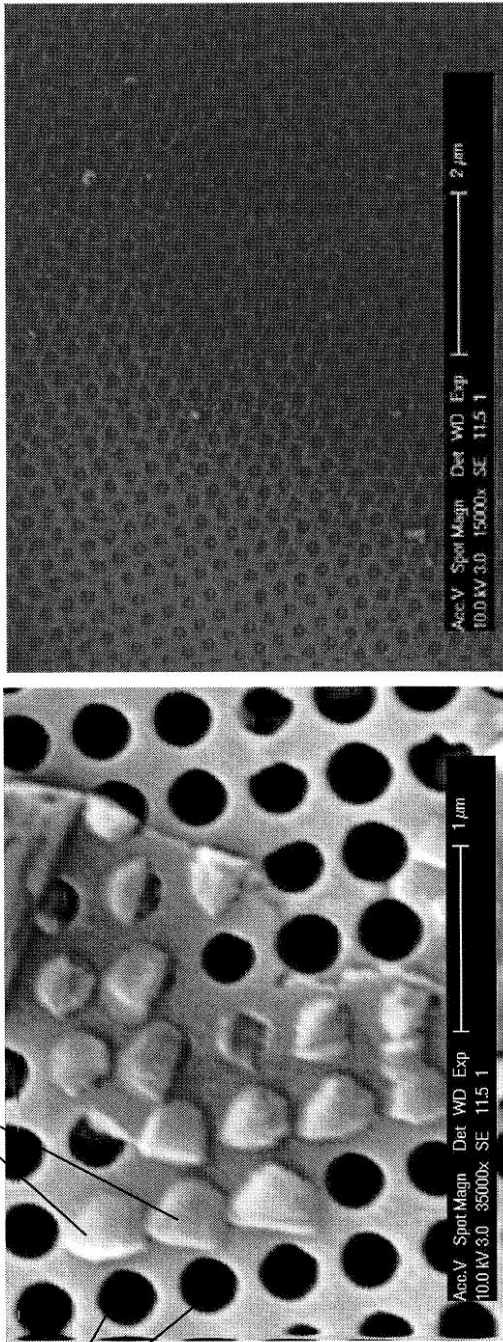


Figure 4

【図 5】

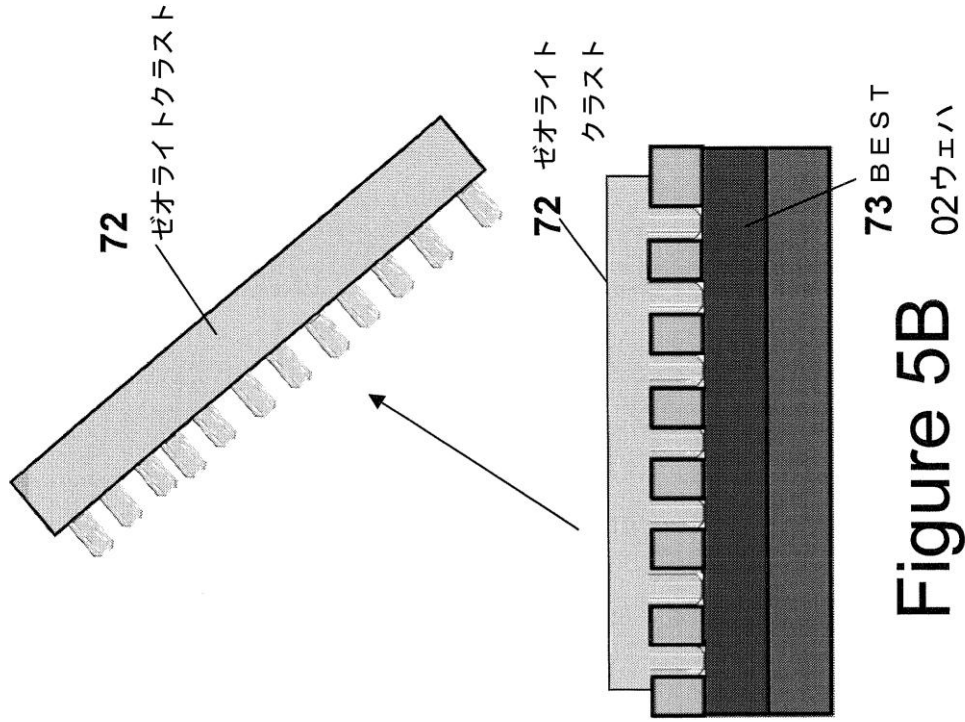


Figure 5A

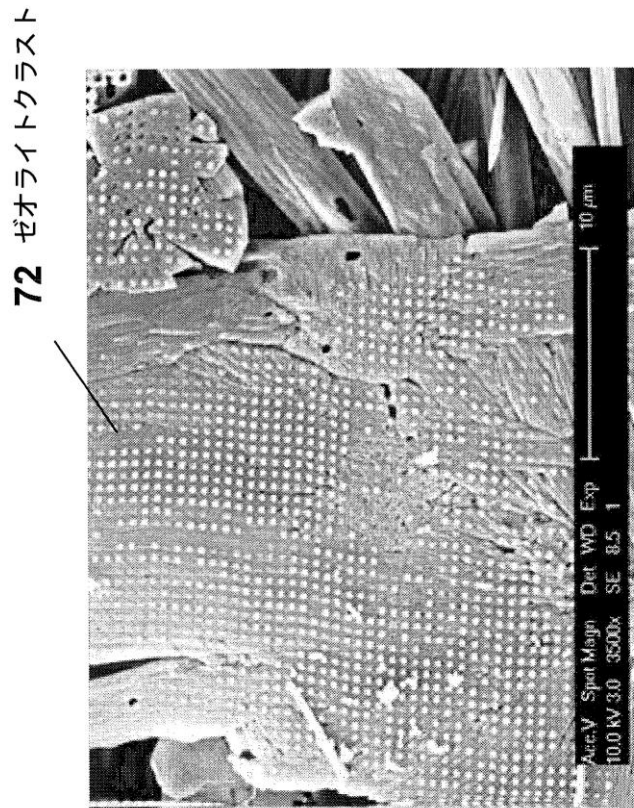


Figure 5B

【図 6】

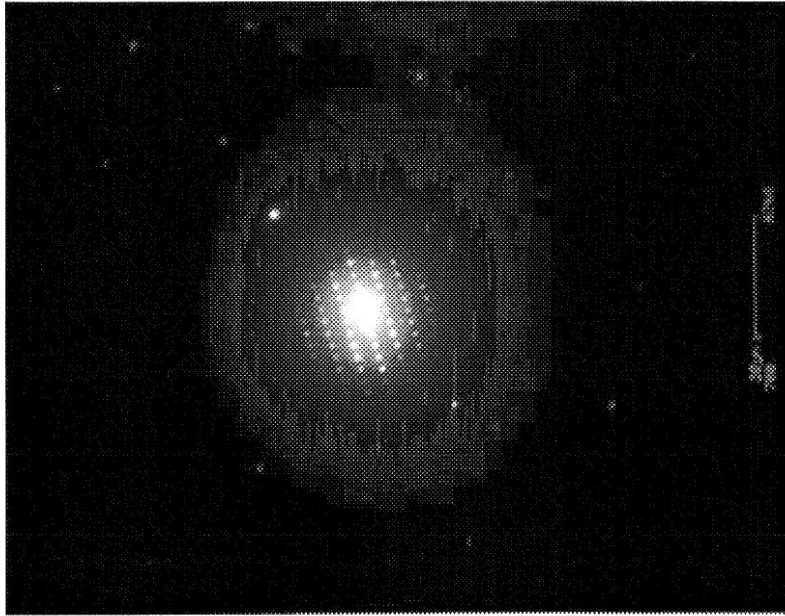


Figure 6B

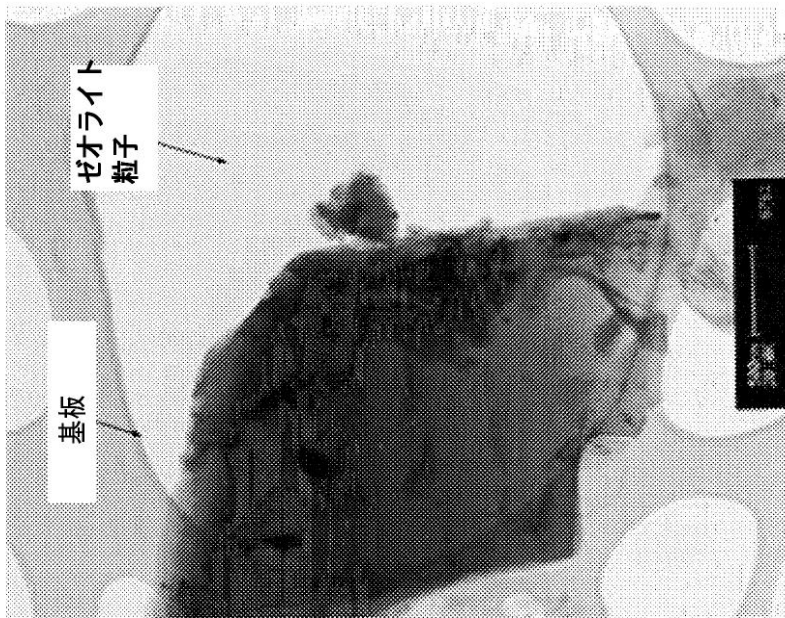


Figure 6A

【図 7】

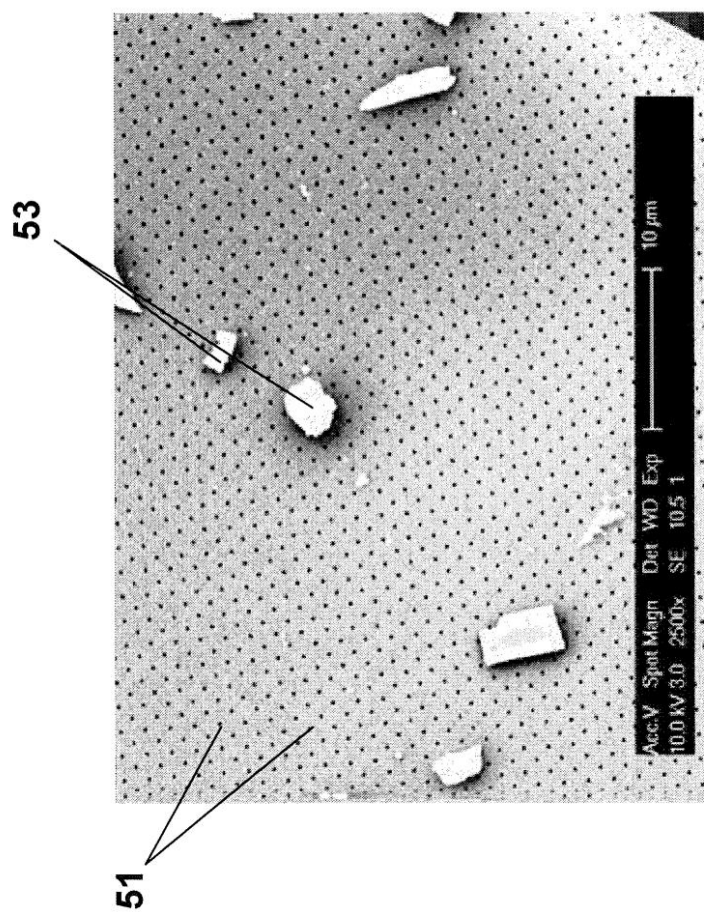


Figure 7

【図 8】

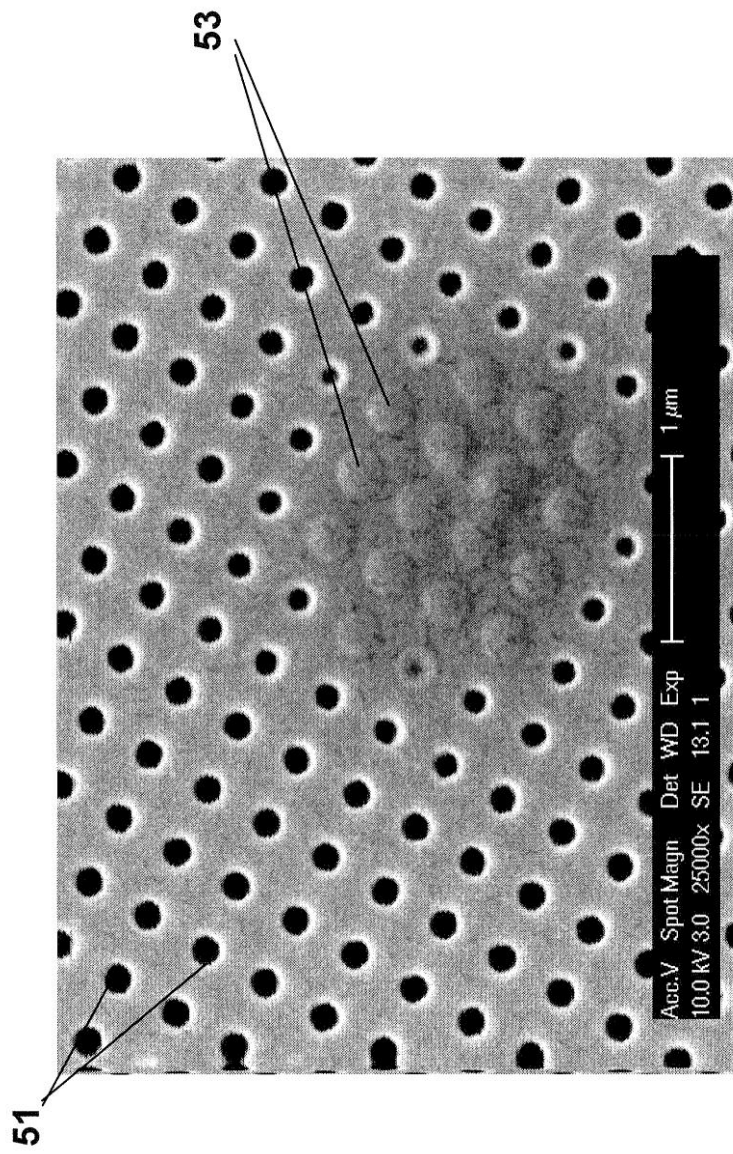


Figure 8

【図 9】

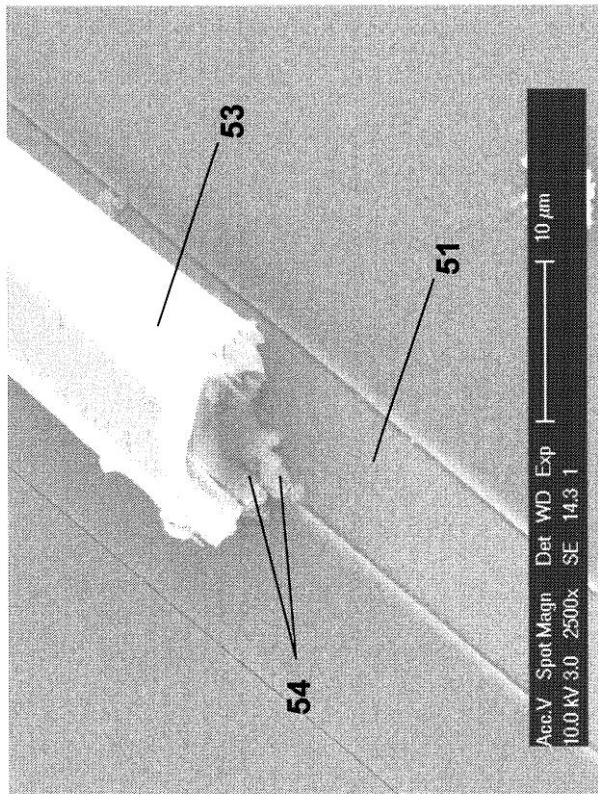


Figure 9

【図 12】

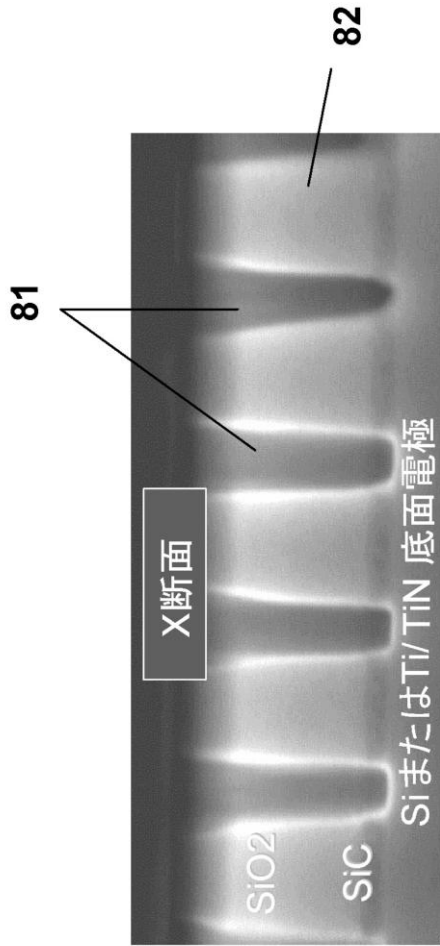


Figure 12C

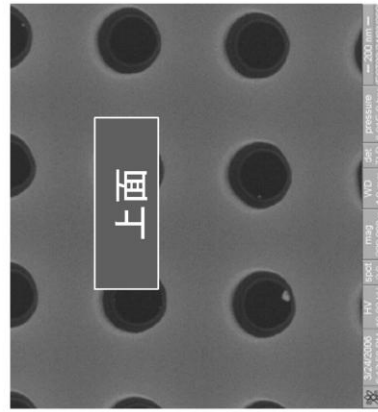


Figure 12B

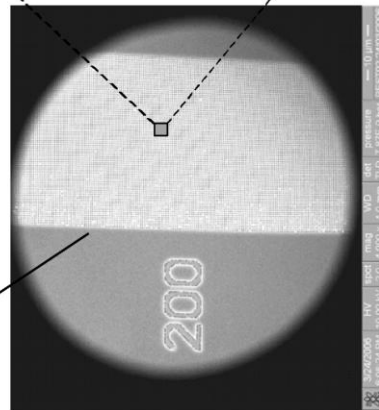


Figure 12A

フロントページの続き

(71)出願人 599098493

カー・ユー・ルーベン・リサーチ・アンド・ディベロップメント

K. U. LEUVEN RESEARCH & DEVELOPMENT

ベルギー、ベーク3000ルーベン、 ミンデルブルッデルスストラート8アー番、ブス5105

(74)代理人 100100158

弁理士 鯨島 睦

(74)代理人 100068526

弁理士 田村 恭生

(74)代理人 100107180

弁理士 玄番 佐奈恵

(72)発明者 ピエール・ヤコブス

ベルギー1755ホーイク、スレイランドストラート104番

(72)発明者 ベルト・セルス

ベルギー2490バーレン、ジルフェルベルクドレーフ30番

(72)発明者 ヤプセル・ファン・ノイエン

ベルギー2000アントウェルペン、ボルゼストラート5番

(72)発明者 キャロライン・ウィーラン

ベルギー5310ハンドレト、ルート・ドゥ・シャンピオン103番

(72)発明者 カレン・メックス

ベルギー3020ヘレント、アルノート・ルーレンスラーン31番

(72)発明者 フィリップ・デ・クリッペル

ベルギー3200アールスショット、アメルストラート44/3番

Fターム(参考) 4G073 BB05 BB47 BB66 CZ59 FB14 FB42 FB50 FC19 FC28 FC30

FD20

4G146 AA07 BA11 BB22 BB23 BC23 BC32A BC33A BC33B BC37B BC44

BC47 BC48

SYNTHESIS OF ZEOLITE CRYSTALS AND FORMATION OF CARBON NANOSTRUCTURES IN PATTERNED STRUCTURES

FIELD OF THE INVENTION

5 The present invention relates to patterned structures comprising zeolite crystals and a method for the synthesis of these zeolite crystals in the patterned structures. The invention further relates to a method to form carbon nanostructures such as carbon nanotubes (CNT) in high yields inside the zeolite crystals.

10 The present invention is also related to a novel method to synthesize carbon nanostructures within the parallel pores of a zeolite crystal thereby making use of an organo-metal complex introduced via impregnation or in situ synthesis so ensuring 100% pore filling and high efficiency for synthesis of resulting carbon nanostructures; the metal being useful to initiate the growth of
15 the carbon nanostructures.

 The present invention is further related to the field of semiconductor processing and the use of carbon nanostructures in zeolite crystals within patterned structures such as trenches and/or vias as interconnect structures in a semiconductor device. The invention is further related to hybrid systems of
20 interconnect structures wherein both copper and carbon nanostructures are used as conductive material within vias and trenches.

 The present invention is further related to the field of wafer stacking (3D applications), sensor applications (CNT acting as micro-electrode array), heat dissipation and fuel cells.

25 More specifically the invention relates to a method for integrating zeolite crystals in patterned structures (e.g. within trenches and vias on a semiconductor substrate), and using the zeolite crystals for the synthesis of carbon nanostructures such that the carbon nanostructures can be used as interconnects in a semiconductor device. More particularly, the invention
30 relates to a method for integrating zeolite crystals in patterned structures in a semiconductor device.

BACKGROUND OF THE INVENTION

Carbon Nanotubes (CNT) are good candidates to replace copper for use as interconnect lines (trenches) and vias in future semiconductor devices. It is shown that for relevant interconnect lengths the resistance of the optimal CNT interconnect is about an order of magnitude smaller than the resistance of a copper interconnect. In case fully ballistic transport can be achieved in the carbon nanotubes, the improvement in resistance is larger, up to several orders of magnitude.

To achieve the electrical requirements set out by the International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS), for Back End Of Line (BEOL) interconnect trenches (lines) and vias, high quality straight horizontal and vertical metallic single-walled carbon nanotubes (SW-CNT) of very small diameter are required in extremely high density bundles (when arranged in a hexagonal packing configuration, the highest theoretically feasible CNT density is 2 CNT/nm² assuming a tube diameter of 0.4 nm and an interspacing of 0.34 nm). The synthesis of ultra-small diameter carbon nanotubes (CNTs) necessary for achieving these very high densities of isolated SW-CNT, is up till now reported in confined circumstances e.g. by Wang et al. (Nature, 408, 50-51, 2000), by Qin et al. (Nature, 408, 50, 2000), by Hayashi et al. (Nano Letters, 3, 887-889, 2003), by Balkus Jr. et al. (Studies in Surface Science and Catalysis, 154, 903-910, 2004), and by Corma et al. (Microelectronic Engineering (2008), doi: 10.1016/j.mee.2008.01.061). The confinement effect of a mono dimensional pore seems to be crucial to synthesize the desired diameter nanotube.

Carbon nanostructures have been made in prior art by the template technique, using porous Alumina Oxide (AAO) as reported by Kyotani et al. (Chemistry of Materials, 8, 2109-2113, 1996), using mesoporous materials such as MCM-41 as reported by Urban et al. (Chemical Physics Letters, 359, 95-100, 2002) or using an AFI type zeolite as reported by Tang et al. (Applied Physics Letters, 73, 2287-2289, 1998).

Since zeolites have high pore densities in agreement with the strict requirements for CNT, they are very good candidates to produce highly dense aligned and isolated CNT within these pores. However to really exploit the

interesting properties of zeolites for carbon nanostructure growth in patterned structures such as trenches and vias, zeolite growth must be integrated in the CMOS technology platform.

Furthermore, high yields of carbon nanostructure growth must be achieved. In prior art the highest pore filling degree reported is 28% by addition of hydrocarbon gas during pyrolysis. The addition of complexes to the zeolite synthesis solution or gel has been reported. However to allow zeolite crystallization, the concentration of these complexes in the zeolite synthesis gel or solution should be low, resulting in inefficient growth of carbon nanostructures (Studies in Surface Science and Catalysis, Vol 154, pp 903).

In conclusion, there is a need for a method to incorporate zeolite crystals within patterned structures such as trenches and vias and an adapted synthesis method to grow carbon nanostructures with significantly higher yields within the pores of the zeolite crystals and integrate the resulting material in Si technology.

SUMMARY OF THE INVENTION

It is an object of the present invention to provide a method to incorporate zeolite crystals in patterned structures. In accordance with an aspect of the present invention the zeolite crystals having pores (channels) with an orientation which is defined by the topology of the zeolite crystal type and the geometry of the patterned structure, resulting in pores parallel with the length axis of the patterned structures. Said patterned structures may be vias (vertical contacts) and trenches (horizontal lines) in a semiconductor substrate. Furthermore it is an advantage of the present invention to use these zeolite crystals for dense and aligned nanocarbon growth or in other words growth of carbon nanostructures such as carbon nanotubes (CNT) within the pores of the zeolite structure. The growth of CNT is achieved within the porous structure of the zeolite crystals whereby the pores can be defined as confined spaces (channels) in nanometer dimensions acting as a micro-reactor for CNT growth.

The invention further provides an improved method for growing carbon nanostructures within zeolite crystals by adding, after creation of the zeolite

crystals, a novel compound within the porous structure of the zeolite crystals whereby said novel compound is acting as a carbon source to create the carbon nanostructures. The improved growth method gives a significantly higher carbon density (yield) compared to state of the art techniques.

5 The invention provides new zeolite topologies and nanocarbon synthesis techniques resulting in significantly improved yields of intraporous carbon nanostructure growth.

Embodiments of the invention solve the problem of state of the art techniques to position zeolite crystals in patterned structures. Embodiments of
10 the present invention solve the problem by first substantially filling the patterned structures with the zeolite synthesis solution or gel using mechanical forces before the crystallization of the synthesis gel to form zeolite crystals.

Embodiments of methods of the invention are further advantageous over prior art methods (e.g. Vapor Liquid Solid (VLS) enhanced growth) to
15 grow carbon nanostructures because lower growth temperatures may be used and no catalyst nanoparticles need to be deposited to initiate the growth of carbon nanostructures.

Furthermore embodiments of the present invention have the advantage that the predetermined size and geometry of the pores within the pores of the
20 zeolite can be used to determine the diameter and hence properties of the synthesized carbon nanostructures (e.g. SW-CNT versus MW-CNT).

Embodiments of the method of the invention to provide carbon nanostructures within patterned structures further have the advantage over state of the art techniques to grow easily carbon nanostructures in horizontal
25 direction e.g. along the length of a trench. Using methods of the invention it is possible to direct the zeolite crystal growth (and hence orient the pores within the structure of the zeolite) in a direction defined by the confinement of the structures. In other words it may be defined by the geometric parameters (depth versus length) of the patterned structure. In this way it is possible to
30 achieve direct vertical growth of the zeolite crystal in a via (vertical hole), direct horizontal growth of the zeolite crystal in a trench (horizontal line). Hence it is possible to induce vertical or horizontal growth of carbon nanostructures inside zeolite pores.

The invention also provides a method to integrate zeolite crystals comprising carbon nanostructures in a semiconductor device and the use of the carbon nanostructures as conductive material in interconnect structures such as trenches and vias.

5 In embodiments of the invention, a substrate comprising patterned structures (openings) is disclosed characterized in that these patterned structures are filled with zeolite crystals wherein the zeolite crystals and hence pores within the zeolite have an orientation in the direction defined by the confinement of the patterned structures.

10 According to a first aspect of the invention, a method is disclosed for providing zeolite crystals within patterned structures. The method for providing zeolite crystals within patterned structures comprises at least the steps of:

- Providing a substrate comprising in its top surface patterned structures (openings),
- 15 - Impregnating a zeolite synthesis solution or gel onto the substrate followed by,
- Applying mechanical forces to incorporate the synthesis solution into the patterned structures,
- Applying hydrothermal conditions to crystallize the zeolite synthesis solution to form zeolite crystals,
- 20 - Rinsing and drying the substrate, and
- Optionally applying additional mechanical forces to remove non-incorporated or non-attached zeolite crystals.

According to embodiments of the invention the method to incorporate
25 zeolite crystals within patterned structures is used for dense and aligned growth of carbon nanostructures (e.g. CNT) within the pores of the zeolite structure. The method to grow carbon nanostructures within patterned structures using zeolite crystals comprises after the steps of providing the zeolite crystals within the patterned structures as described above at least the
30 step of heating the zeolite crystals in the presence of an inert gas or a mixture of an inert gas and a carbon containing gas at a temperature between 350°C - 1000°C.

The method for providing zeolite crystals in patterned structures and subsequently grow carbon nanostructures within the pores of the zeolite comprises at least the steps of:

- Providing a substrate comprising on its top surface patterned structures (openings),
- Impregnating a zeolite synthesis solution or gel onto the substrate followed by,
- Applying mechanical forces to incorporate the synthesis solution into the patterned structures,
- Applying hydrothermal conditions to crystallize the zeolite from the synthesis solution or gel,
- Rinsing and drying the substrate, and
- Optionally applying mechanical forces to remove non-incorporated or non-attached zeolite crystals
- Heating the zeolite crystals in the presence of an inert gas or a mixture of an inert gas and a carbon containing gas at a temperature between 350°C -1000°C to grow the carbon nanostructures.

According to a second aspect of the invention, an improved method is provided to grow carbon nanostructures (e.g. CNT) within the pores of a zeolite crystal. The improved method gives rise to significantly higher yields of intraporous nanocarbon growth compared to the prior art techniques. The highest achieved (reported) pore filling degree in prior art is 28% by addition of hydrocarbon gas during pyrolysis. Using the method of the invention pore filling degrees of 60% and more are achieved without addition of hydrocarbon gas during pyrolysis. The improved method makes use of organo-metal complexes which are incorporated into the pores of the zeolite crystals after the step of forming the zeolite crystal and which are used as initiator and carbon source for the subsequent step of carbon nanostructure growth.

The organo-metal complex according to the invention may be introduced in the zeolite crystal pores by impregnation or in-situ synthesis. Addition of organo-metal complexes to the zeolite synthesis solution or gel has been described in prior art by Balkus Jr. et al.. However the organo-metal complex was always added before zeolite crystallization. Using the method

according to the prior art, the concentration of the complexes in the zeolite synthesis gel or solution should be low to allow zeolite crystallization, resulting in inefficient loading with carbon nanostructures.

The organo-metal complex of the present invention is preferably a (metallo)-phthalocyanine complex. Phthalocyanines may be incorporated in extra large pore zeolites such as VFI type zeolites and can be converted into carbon nanostructures under pyrolysis conditions.

Preferred examples of suitable phthalocyanine complexes are Ni-, Fe-, Co-, or even H₂-phthalocyanine complexes, for example Fe-phthalocyanine.

According to embodiments of the invention, the improved method to grow the carbon nanostructures (e.g. CNT) within the pores of a zeolite crystal comprises at least the steps of:

- Providing a zeolite synthesis solution or gel followed by,
- Applying hydrothermal conditions to crystallize the zeolite synthesis solution to form zeolite crystals,
- Heating the zeolite crystals and evaporating or impregnating a solid source or precursor of phthalocyanine and a metal at a temperature between 0°C -400°C such that the phthalocyanine and the metal form a metal-phthalocyanine complex within the pores of the zeolite crystals
- Growing carbon nanostructures using the metal-phthalocyanine complex as an initiator by heating at a temperature between 350-1000°C.

The improved method to grow the carbon nanostructures (e.g. CNT) within the pores of a zeolite crystal is compatible with the method to grow zeolite crystals within patterned structures as described above. According to embodiments of the invention, the improved method to grow the carbon nanostructures (e.g. CNT) within the pores of a zeolite crystal and wherein the zeolite crystals are present in patterned structures comprises at least the steps of:

- Providing a substrate comprising on its top surface patterned structures (openings),
- Impregnating a zeolite synthesis solution or gel onto the substrate followed by,

- Applying mechanical forces to incorporate the synthesis solution into the patterned structures,

- Applying hydrothermal conditions to crystallize the zeolite synthesis solution to form zeolite crystals,

5 - Rinsing and drying the substrate, and

- Optionally applying mechanical forces to remove non-incorporated or non-attached zeolite crystals

- Heating the zeolite crystals and evaporating or impregnating a solid source or precursor of phthalocyanine and a metal at a temperature
10 between 0°C -400°C such that the phthalocyanine and the metal are forming a metal-phthalocyanine complex within the pores of the zeolite crystals.

- Growing carbon nanostructures using the metallo-phthalocyanine complex as an initiator by heating at a temperature between 350-1000°C.

15 According to embodiments of the invention, the substrate may be any suitable substrate which is chosen in function of further applications. For semiconductor applications (use within a semiconductor device) the substrate may be a semiconductor substrate such as a Si or Ge wafer.

According to embodiments of the invention, the patterned structures
20 may be trenches or via holes which may be patterned in a dielectric layer having a k value lower than 5. Examples of suitable dielectric layers are silicon dioxide and other state of the art low-k materials such as Black Diamond (Applied Materials). The patterning of the structures may be achieved using a combination of photolithographic imaging and (anisotropic) dry etching. To be
25 used in BEOL as interconnect structures, the trenches and vias have preferably a diameter in the range of 50nm up to 300 nm. Trenches have an aspect ratio (length/depth) greater than 1 whereas vias have an aspect ratio (length/depth) smaller than 1.

According to preferred embodiments, the patterned structure may be a
30 single level mask structure with vias ranging from 50nm up to 300 nm in diameter. In order to allow electrical characterization or electrical contact of the carbon nanostructures in an individual via and/or an array of vias, the vias may land on a single common bottom electrode that can be made from a suite of

different materials. An example of a suitable bottom contact electrode material is TiN. Using a simple patterned structure design facilitates the vertical CNT growth in zeolites confined within the vias, their integration with the bottom contact and top-metallization to enable consequent electrical contact of the
5 CNT.

According to embodiments of the invention the zeolite synthesis solution or gel may comprise a silicon source and an alkali source of inorganic or organic nature, and optionally a template molecule and hetero-elements such as Al, Ga, Ti, Fe, Co, Ge, P, or a mixture thereof.

10 According to embodiments of the invention the zeolite synthesis solution or gel may comprise an aluminium and phosphorus source, as well as a source of acidity, and a template molecule and optionally hetero-elements such as Si, Ga, Ti, Fe, Co, Ge, or a mixture thereof. As an example for the SAPO-5 zeolite type material (also referred to as AFI type) aluminium-
15 isopropoxide is used as an aluminium source, phosphoric acid as a phosphorus source, tripropylamine (TPA) as template, and Aerosil200 (Degussa) as a silica source. The synthesis gel is preferably a water-based solution; alcohols such as ethanol may be added to improve the wettability of the gel. An optimized synthesis gel for a silico-aluminophosphate may have the
20 following composition: 1 Al₂O₃ : 0.99 P₂O₅ : 1.2 TPA : 400 H₂O : 20 Ethanol : 0.01 SiO₂.

According to embodiments of the invention, the organo-metal complex, used for impregnation or in-situ synthesis in the zeolite pores, may consist of a transition metal in comprising Fe, Ni or Co and any organic ligand that
25 sterically can be accommodated in the zeolite pores.

According to embodiments of the invention the zeolite can be a crystalline porous material with parallel pores, preferably with one of the following structure types, as defined by the International Zeolite Association: AFI, VFI type material. Alternatively an AEL type, AET type, AFO type, AFR
30 type, AFS type, AFY type, ASV type, ATO type, ATS type, *BEA type, BEC type, BOG type, BPH type, CAN type CFI type, -CLO type, CON type, DON type, DFO type, EMT type, EON type, ETR type, EUO type, EZT type, FAU type, FER type, GME type, GON type, IFR type, IMF type, ISV type, IWR type,

IWW type, IWW type, LTA type, LTL type, MAZ type, MEI type, MEL type, MFI type, MFS type, MOR type, MOZ type, MSE type, MTT type, MTW type, MWW type, OFF type, OSI type, OSO type, PON type, RRO type, RWY type, SAO type, SBE type, SBS type, SBT type, SFE type, SFF type, SFG type, SFH type, 5 SFN type, SFO type, SOS type, SSY type, STF type, SZR type, TER type, TON type, TUN type, USI type, UTL type, or VET type material can be used.

According to embodiments of the invention the mechanical forces used to incorporate the synthesis gel are selected from sonication, vibration and/or spin-coating. Sonication may be used to incorporate the synthesis gel into the 10 patterned structures, suitable sonication condition are e.g. 15 minutes at 47 kHz. Spin-coating may be used to remove excess of synthesis gel from the substrate, suitable spin-coating condition are e.g. 15000 rpm for 10 seconds.

According to embodiments of the invention the hydrothermal treatment is used to crystallize the synthesis gel and thereby forming (ordered) zeolite 15 crystals. Suitable hydrothermal conditions comprise the heating of the substrate under autogeneous pressure for 2-48h at 100-200°C, more preferably for 14-15h at 150-180°C.

According to embodiments of the invention the rinsing and drying is performed using doubly-distilled water.

20 According to embodiments of the invention the additional mechanical forces needed to remove non-incorporated or non-attached zeolite crystals is performed using sonication. After the sonication, the substrate is preferably again thoroughly rinsed with doubly-distilled water.

According to embodiments of the invention the step of growing the 25 carbon nanostructures is such that vertical growth of carbon nanostructures is achieved in a via (vertical hole) and horizontal growth of carbon nanostructures is achieved in a trench (horizontal line).

According to embodiments of the invention the step of growing the carbon nanostructures is achieved using high temperature pyrolysis conditions. 30 The carbon source needed for the nanostructure synthesis may originate from the organic template molecule used for zeolite synthesis. Alternatively (or additionally) a carbon containing gas may be added to the atmosphere under pyrolysis conditions (possibly in high pressure conditions). Yet another

alternative is the formation of organo-metal complexes within the porous structure of the zeolite crystal (such as metal phthalocyanine complexes) leading to a stacking of these organo-metal complexes inside the zeolite pores.

According to embodiments of the invention the pyrolysis step used to
5 grow carbon nanostructures is performed within a thermal reactor e.g. a furnace. The reactor must be capable of heating the zeolite crystals to a temperature up to 1000°C. The thermal reactor preferably includes a chamber that can be maintained at vacuum or at a desired pressure, and further includes means for enabling a gas flow into the chamber. Preferred pyrolysis
10 may be the heating of the zeolite crystals under a flow of inert gas. Then keep the zeolite crystals isothermal at 400-900°C for 10-3600 min, more preferably at 550°C for 50-150 min.

The above and other characteristics, features and advantages of the present invention will become apparent from the following detailed description,
15 taken in conjunction with the accompanying drawings, which illustrate, by way of example, the principles of the invention. This description is given as an example only, without limiting the scope of the invention. The reference figures quoted below refer to the attached drawings.

20 **BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS**

Exemplary embodiments are illustrated in referenced figures of the drawings. It is intended that the embodiments and figures disclosed herein are to be considered illustrative rather than restrictive.

Figure 1A is a flow diagram illustrating the different processing steps to
25 synthesize zeolite crystals within patterned structures according to preferred embodiments of the invention.

Figure 1B is a flow diagram illustrating the different processing steps to synthesize zeolite crystals within patterned structures and subsequent growth of carbon nanostructures within the pores of the zeolite crystals by heating the
30 zeolite crystals in the presence of a carbon comprising gas according to preferred embodiments of the invention.

Figure 1C is a flow diagram illustrating the different steps to synthesize carbon nanostructures within the pores of zeolite crystals using organo-metal complexes according to preferred embodiments of the invention.

5 Figure 1D is a flow diagram illustrating the different processing steps to synthesize zeolite crystals within patterned structures and subsequent growth of carbon nanostructures within the pores of the zeolite crystals using organo-metal complexes according to preferred embodiments of the invention.

Figure 2A and 2B illustrate a cross section of a substrate having patterned structures (openings) e.g. a BEST02 pattern with impregnated synthesis gel on top of the substrate.
10

Figure 2C illustrates a cross section of the substrate having patterned structures after sonication (vibration) and hydrothermal treatment to obtain zeolite crystals inside the patterned structures.

Figure 2D illustrates a cross section of the substrate having patterned structures filled with zeolite crystals after performing pyrolysis to obtain carbon nanostructures inside the pores of the zeolite crystals.
15

Figure 3 illustrates a setup to perform the hydrothermal synthesis step according to preferred embodiments of the invention.

Figure 4 is a Scanning Electron Microscopy (SEM) image of AlPO-5 crystals which were grown in via holes on a BEST02 patterned wafer.
20

Figure 5A is a SEM image of the bottom side of a piece of zeolite crust grown on BEST02 patterned wafer, Figure 5B illustrates a schematic view of the zeolite crust and related BEST02 patterned wafer.

Figure 6A is a transmission electron microscope (TEM) image and Figure 6B is a TEM diffraction pattern of a zeolite piece on BEST02 patterned substrate.
25

Figure 7 is a comparative example showing a SEM image of zeolite crystals grown on BEST02 patterned wafer without performing the sonication and/or spin coating step.

30 Figure 8 is SEM image of zeolite crystals grown in BEST02 patterned structures using sonication and spin coating step (on part of the wafer substrate to visualize the filling effect).

Figure 9 is a SEM image of horizontally aligned zeolite crystal grown in trench structure in BEST02 patterned structures.

Figure 10 shows a phthalocyanine complex incorporated inside a VPI-5 zeolite crystal pore via in-situ synthesis. The Figure is taken from prior art reference Parton et al., (1994), Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 97: 183-186.

Figure 11 shows a Raman spectrum of the phthalocyanine incorporated VPI-5 after pyrolysis.

Figure 12A to Figure 12C shows the test structure design according to the BEST02 as described above and used in the examples 1 to 5. Figure 12A is a SEM photo illustrating a top view of the Si wafer substrate comprising the test structures, Figure 12B illustrates a more detailed top view of the wafer substrate illustrating the via holes. Figure 12C illustrates a cross section of the via holes in the Si substrate with a Ti/TiN contact electrode at the bottom of the vias.

DETAILED DESCRIPTION

The present invention will be described with respect to particular embodiments and with reference to certain drawings but the invention is not limited thereto but only by the claims. The drawings described are only schematic and are non-limiting. In the drawings, the size of some of the elements may be exaggerated and not drawn on scale for illustrative purposes. The dimensions and the relative dimensions do not correspond to actual reductions to practice of the invention.

Reference throughout this specification to "one embodiment" or "an embodiment" means that a particular feature, structure or characteristic described in connection with the embodiment is included in at least one embodiment of the present invention. Thus, appearances of the phrases "in one embodiment" or "in an embodiment" in various places throughout this specification are not necessarily all referring to the same embodiment, but may. Furthermore, the particular features, structures or characteristics may be combined in any suitable manner, as would be apparent to one of ordinary skill in the art from this disclosure, in one or more embodiments.

The terms top, bottom, over, under and the like in the description and the claims are used for descriptive purposes and not necessarily for describing relative positions. It is to be understood that the terms so used are
5 interchangeable under appropriate circumstances and that the embodiments of the invention described herein are capable of operation in other orientations than described or illustrated herein.

It is to be noticed that the term "comprising", used in the claims, should not be interpreted as being restricted to the means listed thereafter; it does not
10 exclude other elements or steps. It is thus to be interpreted as specifying the presence of the stated features, integers, steps or components as referred to, but does not preclude the presence or addition of one or more other features, integers, steps or components, or groups thereof. Thus, the scope of the expression "a solution comprising components A and B" should not be limited
15 to solution consisting only of components A and B. It means that with respect to the present invention, the only relevant components of the solution are A and B.

It is further to be noticed that the term "template" refers to an organic zeolite-forming structure directing agent. This structure directing agent is
20 typically an organic amine, such as tripropylamine (TPA), triethylamine, tetrapropylammonium hydroxide, tetraethylammonium hydroxide, triethyl-n-propylammonium hydroxide, 2-picoline, 3-picoline, 4- picoline, piperidine, N-methyldiethanolamine, and the like.

It is further to be noticed that the term "synthesis gel" or "synthesis
25 solution" refers to a zeolite synthesis composition gel or solution which may comprise a silicon source and an alkali source of inorganic or organic nature, and optionally a template molecule and hetero-elements such as Al, Ga, Ti, Fe, Co, Ge, P, or a mixture thereof. It is further to be noticed that the term "synthesis gel" or "synthesis solution" refers to a zeolite synthesis composition
30 gel or solution which may comprise an aluminium and phosphorus source, as well as a source of acidity, and optionally a template molecule and hetero-elements such as Si, Ga, Ti, Fe, Co, Ge, or a mixture thereof.

It is further to be noticed that the term "carbon nanostructures" may refer to both carbon nanoparticles as well as to carbon nanofibres and carbon nanotubes (CNTs) having a single-, double- or multi-wall structure referred to as SW-, DW- and MW-CNTs, respectively.

5 It is further to be noticed that the term porous structure may refer to a microporous structure having pores in the range up to 2nm, a mesoporous structure having pores in the range of 2nm up to 50nm or a macroporous structure having pores in the range of 50nm and larger.

Similarly it should be appreciated that in the description of exemplary
10 embodiments of the invention, various features of the invention are sometimes grouped together in a single embodiment, figure, or description thereof for the purpose of streamlining the disclosure and aiding in the understanding of one or more of the various inventive aspects. This method of disclosure, however, is not to be interpreted as reflecting an intention that the claimed invention
15 requires more features than are expressly recited in each claim. Rather, as the following claims reflect, inventive aspects lie in less than all features of a single foregoing disclosed embodiment. Thus, the claims following the detailed description are hereby expressly incorporated into this detailed description, with each claim standing on its own as a separate embodiment of this
20 invention.

Furthermore, while some embodiments described herein include some but not other features included in other embodiments, combinations of features of different embodiments are meant to be within the scope of the invention, and form different embodiments, as would be understood by those in the art.
25 For example, in the following claims, any of the claimed embodiments can be used in any combination.

The invention will now be described by a detailed description of several embodiments of the invention. It is clear that other embodiments of the invention can be configured according to the knowledge of persons skilled in
30 the art without departing from the true spirit or technical teaching of the invention, the invention being limited only by the terms of the appended claims.

According to a first aspect of the invention, methods are provided to form zeolite crystals within a patterned structure (within the openings of the pattern).

According to a preferred embodiment of the first aspect of the present invention a method is provided for providing zeolite crystals within patterned structures. The method comprises at least the steps of:

- Providing a substrate comprising in its top surface patterned structures (openings),
- Impregnating a zeolite synthesis solution or gel onto the substrate followed by,
- Applying mechanical forces to incorporate the synthesis solution into the patterned structures,
- Applying hydrothermal conditions to crystallize the zeolite synthesis solution to form zeolite crystals,
- Rinsing and drying the substrate, and
- Optionally applying additional mechanical forces to remove non-incorporated or non-attached zeolite crystals.

Figure 1 A is a flowchart 10 illustrating the different processing steps to synthesize zeolite crystals within patterned structures according to a preferred embodiment of the first aspect of the invention. In a first step 11 the synthesis gel suitable for forming zeolite crystals and a substrate (e.g. wafer) comprising patterned structures (openings) in its top surface are provided according to state of the art methods. In a next step 12 the synthesis gel is contacted with the substrate by known methods such as immersion (dipping) of the substrate in the synthesis gel or coating of the synthesis gel onto the top surface of the substrate. Next, in step 13, mechanical forces such as sonication and/or vibration are used to incorporate the synthesis solution into the patterned structures. In a yet another next step 14 hydrothermal conditions are applied (heating) to crystallize the zeolite synthesis solution to form zeolite crystals within the patterned structures. Next, in step 15, the substrate comprising the zeolite crystals is rinsed and dried. In an additional (optional) step 16 additional mechanical forces can be applied to remove non-incorporated or non-attached zeolite crystals from the substrate.

The step of performing hydrothermal conditions (heating) to crystallize the zeolite synthesis solution to form zeolite crystals may be performed in a stainless steel autoclave 60 as illustrated in Figure 3. The experimental set-up of Figure 3 comprises a Teflon substrate holder 62 on which a wafer piece (substrate comprising the patterned structure) is placed. The bottom of the reactor is filled with the synthesis gel 53 in which the wafer piece or substrate is immersed.,

Using the method according to preferred embodiments of the first aspect of the invention it is possible to direct the zeolite crystal growth (and hence orient the pores within the structure of the zeolite) in a direction defined by the confinement of the patterned structures. In other words it may be defined by the geometric parameters (depth versus length) of the patterned structure. In this way it is possible to achieve direct vertical growth of the zeolite crystal in a via (vertical hole), direct horizontal growth of the zeolite crystal in a trench (horizontal line). Figure 9 is a SEM image of an horizontally aligned zeolite crystal grown in an (horizontal) trench structure in BEST02 pattern. With growing horizontally onto the substrate is meant that, when the substrate is lying in a plane, the zeolite crystals grow in a direction substantially parallel to the plane of the substrate. With growing vertically onto the substrate is meant that, when the substrate is lying in a plane, the zeolite crystals grow in a direction substantially perpendicular to the plane of the substrate.

According to preferred embodiments of the first aspect of the invention a substrate comprising patterned structures (openings) wherein said patterned structures comprise zeolite crystals and the zeolite crystals have an orientation in the direction defined by the confinement of the patterned structures is disclosed. The patterned structures may be trenches or via holes in a semiconductor device.

The first aspect of the invention as described in a first preferred embodiment can be accomplished to form elongated carbon nanostructures (e.g. carbon nanotubes) within the pores of the zeolite crystals as described below in further preferred embodiments of the invention. The growth of these carbon nanostructures is performed by heating the zeolite crystals formed

according to the first embodiment in the presence of a carbon comprising gas
In a temperature range 350-1000°C.

According to further preferred embodiments of the first aspect of the
invention, a method is provided for growing (aligned) carbon nanostructures
5 within the pores of zeolite crystals within patterned structures. The method
comprises at least the steps of:

- Providing a substrate comprising in its top surface patterned
structures (openings),

- Impregnating a zeolite synthesis solution or gel onto the
10 substrate followed by,

- Applying mechanical forces to incorporate the synthesis
solution into the patterned structures,

- Applying hydrothermal conditions to crystallize the zeolite
synthesis solution to form zeolite crystals,

- 15 - Rinsing and drying the substrate, and

- Optionally applying additional mechanical forces to remove
non-incorporated or non-attached zeolite crystals.

- Heating the zeolite crystals in the presence of an inert gas or a
mixture of an inert gas and a carbon containing gas at a temperature between
20 350°C -1000°C to grow the carbon nanostructures

Figure 1 B is a flowchart 20 illustrating the preferred processing steps to
first synthesize zeolite crystals within patterned structures followed by carbon
nanostructure growth in the pores of the zeolite crystals according to preferred
embodiments of the first aspect of the invention. In a first step 21 the synthesis
25 gel suitable for forming zeolite crystals and a substrate (e.g. wafer) comprising
patterned structures (openings) in its top surface are provided according to
state of the art methods. In a next step 22 the synthesis gel is contacted with
the substrate by known methods such as immersion (dipping) of the substrate
in the synthesis gel or coating of the synthesis gel onto the top surface of the
30 substrate, In a next step 23 mechanical forces such as sonication and/or
vibration are used to incorporate the synthesis solution into the patterned
structures. In yet another next step 24 hydrothermal conditions are applied
(heating) to crystallize the zeolite synthesis solution to form zeolite crystals

within the patterned structures. Next, in step 25 the substrate comprising the zeolite crystals is rinsed and dried. Additionally (optional) to step 25 mechanical forces can be applied to remove non-incorporated or non-attached zeolite crystals from the substrate. Finally, in step 26, the zeolite crystals are
5 heated in the presence of a carbon comprising gas at temperatures preferably in the range of 350°C up to 1000°C.

According to preferred embodiments of the first aspect of the invention a substrate comprising patterned structures (openings) wherein said patterned structures comprise zeolite crystals and further comprise carbon
10 nanostructures within the pores of the zeolite crystals and wherein the carbon nanostructures have an orientation in the direction defined by the confinement of the patterned structures is disclosed. The patterned structures may be trenches or via holes in a semiconductor device.

According to a second aspect of the invention, methods are provided to
15 form carbon nanostructures within the pores of zeolite crystals by first incorporating an organo-metal complex in the pores of the zeolite crystals and then performing a thermal treatment to grow carbon nanostructures. This leads to an improved method to grow carbon nanostructures (e.g. CNT) within the pores of a zeolite crystal. The improved method gives rise to significantly
20 higher yields of intraporous nanocarbon growth compared to the prior art techniques.

According to preferred embodiments of the second aspect the organo-metal complex may be introduced in the zeolite crystal pores by impregnation or in-situ synthesis.

25 The organo-metal complex of the present invention is preferably a (metallo)-phthalocyanine complex. Phthalocyanines may be incorporated in extra large pore zeolites such as VFI type zeolites and can be converted into carbon nanostructures under pyrolysis conditions. Preferred examples of suitable phthalocyanine complexes are Ni-, Fe-, Co-, or even H₂-
30 phthalocyanine complexes. For example Fe-phthalocyanine may be added to the zeolite by evaporating a solid source or precursor of phthalocyanine and Fe which will recombine within the porous structure of the zeolite crystal to form a Fe-phthalocyanine within the pores of the zeolite crystal. The stacking

of the phthalocyanine complexes within the pores of the zeolite crystal is responsible for the necessary high carbon density for intraporous nanotube growth, and also the optional presence of transition metal catalyst.

According to embodiments of the second aspect of the invention, the improved method to grow the carbon nanostructures (e.g. CNT) within the pores of a zeolite crystal comprises at least the steps of:

- Providing a zeolite synthesis solution or gel followed by,
- Applying hydrothermal conditions to crystallize the zeolite synthesis solution to form zeolite crystals,
- Heating the zeolite crystals and evaporating or impregnating a solid source or precursor of phthalocyanine and a metal at a temperature between room temperature up to 400°C such that the phthalocyanine and the metal form a metal-phthalocyanine complex within the pores of the zeolite crystals
- Growing carbon nanostructures using the metal-phthalocyanine complex as an initiator by heating at a temperature between 350-1000°C.

Figure 1C is a flowchart 30 illustrating the processing steps to form carbon nanostructures within the pores of zeolite crystals by first incorporating an organo-metal complex in the pores of the zeolite crystals and then performing a thermal treatment to grow carbon nanostructures according to preferred embodiments of the second aspect of the invention. In a first step 31 a synthesis gel suitable for forming zeolite crystals is provided according to state of the art methods. In a next step 32 hydrothermal conditions are applied (heating) to crystallize the zeolite synthesis solution to form zeolite crystals. Next, in step 33 the zeolite crystals are heated and a solid source or precursor of phthalocyanine and a metal are evaporated and impregnated in the pores of the zeolite structure, preferably in the temperature range of room temperature up to 400°C. In a next step 34 carbon nanostructures are grown using the metal-phthalocyanine complex as an initiator by heating at a temperature between 350-1000°C. Optionally hydrocarbon or CO gas can be added to the reactor in step 34 to initiate the growth of carbon nanostructures.

Figure 10 shows a phthalocyanine complex 81 incorporated inside a VPI-5 zeolite crystal 70 pore via in-situ synthesis. The Figure is taken from prior art reference Parton et al., (1994), Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 97: 183-186.

5 Figure 11 shows a Raman spectrum of the phthalocyanine incorporated VPI-5 after pyrolysis. The improved method to grow the carbon nanostructures (e.g. CNT) within the pores of a zeolite crystal according to the second aspect of the invention is compatible with the method to grow zeolite crystals within patterned structures as described in embodiments of the first aspect of the
10 invention above.

 The method according to the second aspect of the invention to grow carbon nanostructures within the pores of a zeolite crystal using metal-organo complexes can be combined with the method according to the first aspect of the invention to provide zeolite crystals in a patterned structure. A preferred
15 embodiment of the invention describes preferred method steps used to form elongated carbon nanostructures (e.g. carbon nanotubes) within the pores of the zeolite crystals situated in a patterned structure.

 According to preferred embodiments of the first and second aspect of the invention, a method is provided for growing (aligned) carbon
20 nanostructures within the pores of zeolite crystals within patterned structures. The method comprises at least the steps of:

- Providing a substrate comprising in its top surface patterned structures (openings),
- Impregnating a zeolite synthesis solution or gel onto the
25 substrate followed by,
- Applying mechanical forces to incorporate the synthesis solution into the patterned structures,
- Applying hydrothermal conditions to crystallize the zeolite synthesis solution to form zeolite crystals,
- 30 - Rinsing and drying the substrate, and
- Optionally applying additional mechanical forces to remove non-incorporated or non-attached zeolite crystals.

- Heating the zeolite crystals and evaporating or impregnating a solid source or precursor of phthalocyanine and a metal at a temperature between 0°C -400°C such that the phthalocyanine and the metal are forming a metal-phthalocyanine complex within the pores of the zeolite crystals.

- 5 - Growing carbon nanostructures using the metallo-phthalocyanine complex as an initiator by heating at a temperature between 350-1000°C.

Figure 1D is a flowchart 40 illustrating the preferred processing steps to first synthesize zeolite crystals within patterned structures followed by growth
10 of carbon nanostructures in the pores of the zeolite crystals according to preferred embodiments of the invention. In a first step 41 the synthesis gel suitable for forming zeolite crystals and a substrate (e.g. wafer) comprising patterned structures (openings) in its top surface are provided according to state of the art methods. In a next step 42 the synthesis gel is contacted with
15 the substrate by known methods such as immersion (dipping) of the substrate in the synthesis gel or coating of the synthesis gel onto the top surface of the substrate. In a next step 43 mechanical forces such as sonication and/or vibration are used to incorporate the synthesis solution into the patterned structures. In yet another next step 44 hydrothermal conditions are applied
20 (heating) to crystallize the zeolite synthesis solution to form zeolite crystals within the patterned structures. Next, in step 45 the substrate comprising the zeolite crystals is rinsed and dried. Additionally (optional) to step 45 additional mechanical forces can be applied to remove non-incorporated or non-attached zeolite crystals from the substrate. In step 46, the zeolite crystals are heated
25 and a solid source or precursor of phthalocyanine and a metal are evaporated or impregnated at a temperature between 0°C up to 400°C such that the phthalocyanine and the metal are forming a metal-phthalocyanine complex within the pores of the zeolite crystals. In step 47 carbon nanostructures are grown within the pores of the zeolite crystals using the metallo-phthalocyanine
30 complex as an initiator by heating at a temperature between 350°C -1000°C.

Using the method according to preferred embodiments of the first and second aspect of the invention it is possible to direct the zeolite crystal growth (and hence orient the pores within the structure of the zeolite) in a direction

defined by the confinement of the patterned structures such that carbon nanostructures grow in a direction defined by the confinement of the structures. In other words the growth of the carbon nanostructures may be defined by the geometric parameters (depth versus length) of the patterned structure. In this way it is possible to achieve direct vertical growth of the carbon nanostructures in a via (vertical hole) and direct horizontal growth of the carbon nanostructures in a trench (horizontal line). Figure 9 illustrates (SEM image) an horizontally aligned zeolite crystal 53 having carbon nanostructures 54 within the pore of the zeolite crystal grown in trench structure 51 in BEST02 patterned structures.

According to preferred embodiments of the first and second aspect of the invention, a substrate is disclosed comprising patterned structures (openings) wherein said patterned structures comprise zeolite crystals and further comprise carbon nanostructures within the pores of the zeolite crystals and wherein the carbon nanostructures have an orientation in the direction defined by the confinement of the patterned structures.

The substrate comprising patterned structures (openings) wherein said patterned structures comprise zeolite crystals and further comprise carbon nanostructures within the pores of the zeolite crystals and wherein the carbon nanostructures have an orientation in the direction defined by the confinement of the patterned structures according to preferred embodiments of the first and second aspect of the invention may be used as interconnect structures in a semiconductor device.

Figure 2A and 2B illustrate a cross section of a substrate 50 having patterned structures 51 (openings) e.g. a BEST02 pattern with impregnated synthesis gel 52 on top of the substrate 51. Figure 2C illustrates a cross section of the substrate 50 having patterned structures 51 after sonication (vibration) and hydrothermal treatment to obtain zeolite crystals 53 inside the patterned structures 51. Figure 2D illustrates a cross section of the substrate having patterned structures 51 filled with zeolite crystals 53 after performing pyrolysis to obtain carbon nanostructures 54 inside the pores of the zeolite crystals 53.

According to preferred embodiments of the first and second aspect of the invention, the substrate may be any suitable substrate which is chosen in function of further applications. For semiconductor applications (use within a semiconductor device) the substrate may be a semiconductor substrate such as a Si or Ge wafer.

According to preferred embodiments of the first and second aspect of the invention, the patterned structures may be trenches or via holes which may be patterned in a dielectric layer having a k value lower than 5. Figure 12A to Figure 12C shows a patterned structure design (a Si wafer having vias etched in a dielectric layer deposited on top of the wafer) according to the BEST02 test structure and used in the examples 1 to 5. Figure 12A is a SEM photo illustrating a top view of the Si wafer substrate 80 comprising the test structures, Figure 12B illustrates a more detailed top view of the wafer substrate 80 illustrating the via holes 81 etched in a dielectric layer 82. Figure 12C illustrates a cross section of the via holes 81 in the Si substrate with a Ti/TiN contact electrode at the bottom of the vias 81. Examples of suitable dielectric layers 82 are silicon dioxide and other state of the art low-k materials such as Black Diamond (Applied Materials). The patterning of the structures may be achieved using a combination of photolithographic imaging and (anisotropic) dry etching. To be used in BEOL as interconnect structures, the trenches and vias have preferably a diameter in the range of 50nm up to 300 nm. Trenches have an aspect ratio (length/depth) greater than 1 whereas vias have an aspect ratio (length/depth) smaller than 1. To be used as deep vias in 3 dimensional (3D) wafer stacking, the vias have preferably a width in the range of 1µm up to 10µm and a depth into the substrate in the range of 10µm up to 100µm. More preferred said deep vias are high aspect ratio vias having width of 5µm and a depth of 50µm.

According to preferred embodiments of the first and second aspect of the invention, the patterned structure may be a single level mask structure with vias ranging from 50nm up to 300 nm in diameter. In order to allow electrical characterization or electrical contact of the carbon nanostructures in an individual via and/or an array of vias, the vias may land on a single common bottom electrode that can be made from a suite of different materials. An

example of a suitable bottom contact electrode material is TiN. Using a simple patterned structure design facilitates the vertical CNT growth in zeolites confined within the vias, their integration with the bottom contact and top-metallization to enable consequent electrical contact of the CNT.

5 According to preferred embodiments of the first and second aspect of the invention the zeolite synthesis solution or gel may comprise a silicon source and an alkali source of inorganic or organic nature, and optionally a template molecule and hetero-elements such as Al, Ga, Ti, Fe, Co, Ge, P, or a mixture thereof.

10 According to preferred embodiments of the first and second aspect of the invention the zeolite synthesis solution or gel may comprise an aluminium and phosphorus source, as well as a source of acidity, and a template molecule and optionally hetero-elements such as Si, Ga, Ti, Fe, Co, Ge, or a mixture thereof. As an example for the SAPO-5 zeolite type material (also
15 referred to as AFI type) aluminium-isopropoxide is used as an aluminium source, phosphoric acid as a phosphorus source, tripropylamine (TPA) as template, and Aerosil200 (Degussa) as a silica source. The synthesis gel is preferably a water-based solution; alcohols such as ethanol may be added to improve the wettability of the gel. An optimized synthesis gel for a silico-
20 aluminophosphate may have the following composition: 1 Al₂O₃ : 0.99 P₂O₅ : 1.2 TPA : 400 H₂O : 20 Ethanol : 0.01 SiO₂.

 According to preferred embodiments of the first and second aspect of the invention, the organo-metal complex, used for impregnation or in-situ synthesis in the zeolite pores, may consist of a transition metal in comprising
25 Fe, Ni or Co and any organic ligand that sterically can be accommodated in the zeolite pores.

 According to preferred embodiments of the first and second aspect of the invention the zeolite can be a crystalline porous material with parallel pores, preferably with one of the following structure types, as defined by the
30 International Zeolite Association: AFI, VFI type material. Alternatively an AEL type, AET type, AFO type, AFR type, AFS type, AFY type, ASV type, ATO type, ATS type, *BEA type, BEC type, BOG type, BPH type, CAN type CFI type, - CLO type, CON type, DON type, DFO type, EMT type, EON type, ETR type,

EUO type, EZT type, FAU type, FER type, GME type, GON type, IFR type, IMF type, ISV type, IWR type, IWW type, IWW type, LTA type, LTL type, MAZ type, MEI type, MEL type, MFI type, MFS type, MOR type, MOZ type, MSE type, MTT type, MTW type, MWW type, OFF type, OSI type, OSO type, PON type, RRO type, RWY type, SAO type, SBE type, SBS type, SBT type, SFE type, SFF type, SFG type, SFH type, SFN type, SFO type, SOS type, SSY type, STF type, SZR type, TER type, TON type, TUN type, USI type, UTL type, or VET type material can be used.

According to preferred embodiments of the first and second aspect of the invention the mechanical forces used to incorporate the synthesis gel are selected from sonication, vibration and/or spin-coating. Sonication may be used to incorporate the synthesis gel into the patterned structures, suitable sonication condition are e.g. 15 minutes at 47 kHz. Spin-coating may be used to remove excess of synthesis gel from the substrate, suitable spin-coating condition are e.g. 15000 rpm for 10 seconds.

According to preferred embodiments of the first and second aspect of the invention the hydrothermal treatment is used to crystallize the synthesis gel and thereby forming (ordered) zeolite crystals. Suitable hydrothermal conditions comprise the heating of the substrate under autogeneous pressure for 2-48h at 100-200°C, more preferably for 14-15h at 150-180°C.

According to preferred embodiments of the first and second aspect of the invention the rinsing and drying is performed using doubly-distilled water.

According to preferred embodiments of the first and second aspect of the invention the additional mechanical forces needed to remove non-incorporated or non-attached zeolite crystals is performed using sonication. After the sonication, the substrate is preferably again thoroughly rinsed with doubly-distilled water.

According to preferred embodiments of the first and second aspect of the invention the step of growing the carbon nanostructures is such that vertical growth of carbon nanostructures is achieved in a via (vertical hole) and horizontal growth of carbon nanostructures is achieved in a trench (horizontal line).

According to preferred embodiments of the first and second aspect of the invention the step of growing the carbon nanostructures is achieved using high temperature pyrolysis conditions. The carbon source needed for the nanostructure synthesis may originate from the organic template molecule used for zeolite synthesis. Alternatively (or additionally) a carbon containing gas may be added to the atmosphere under pyrolysis conditions (possibly in high pressure conditions). Yet another alternative is the formation of organo-metal complexes within the porous structure of the zeolite crystal (such as metal phthalocyanine complexes) leading to a stacking of these organo-metal complexes inside the zeolite pores.

According to preferred embodiments of the first and second aspect of the invention the pyrolysis step used to grow carbon nanostructures is performed within a thermal reactor e.g. a furnace. The reactor must be capable of heating the zeolite crystals to a temperature up to 1000°C. The thermal reactor preferably includes a chamber that can be maintained at vacuum or at a desired pressure, and further includes means for enabling a gas flow into the chamber. Preferred pyrolysis may be the heating of the zeolite crystals under a flow of inert gas. Then keep the zeolite crystals isothermal at 400-900°C for 10-3600 min, more preferably at 550°C for 50-150 min.

Methods according to embodiments of the invention will hereinafter be illustrated by some experiments. It has to be understood that these experiments are only illustrative and are not intended to limit the invention in any way.

EXAMPLES

Example 1 incorporation/in situ growth of zeolite crystals in via holes using sonication

In a typical synthesis procedure for the SAPO-5 aluminium isopropoxide was used as an aluminium source, phosphoric acid as a phosphorus source, tripropylamine (TPA) as template, and Aerosil200 (Degussa) as a silica source. An optimized synthesis gel has the following composition: 1 Al₂O₃: 0.99 P₂O₅ :

1.2 TPA : 400 H₂O : 20 Ethanol : 0.01 SiO₂. A patterned wafer piece, with via holes of 50nm – 200 nm diameter, is immersed in the synthesis gel, whereafter beaker with both synthesis gel and wafer piece are put in a sonication bath for 15' at 47 kHz. Excess synthesis gel is removed via a spin coating procedure, using 15000 rpm for 10s. The crystallization is carried out under autogeneous pressure for 14h-15h at 180°C. Afterwards, the autoclaves are cooled in air, and the wafer piece is thoroughly rinsed with doubly-distilled water. The wafer piece is again sonicated to remove the non attached crystals, and again thoroughly rinsed with doubly-distilled water.

Example 2 : Comparative example: incorporation/in situ growth of zeolite crystals in via holes without using sonication

In a typical synthesis procedure for the SAPO-5 aluminiumisopropoxide was used as an aluminium source, phosphoric acid as a phosphorus source, tripropylamine (TPA) as template, and Aerosil200 (Degussa) as a silica source. An optimized synthesis gel has the following composition: 1 Al₂O₃ : 0.99 P₂O₅ : 1.2 TPA : 400 H₂O : 20 Ethanol : 0.01 SiO₂. A patterned wafer piece, with via holes of 50nm – 200 nm diameter, is immersed in the synthesis gel. The crystallization is carried out under autogeneous pressure for 14h-15h at 180°C. Afterwards, the autoclaves are cooled in air, and the wafer piece is thoroughly rinsed with doubly-distilled water. The wafer piece is again sonicated to remove the non attached crystals, and again thoroughly rinsed with doubly-distilled water. No or very few crystals grow inside via holes, indicating that the sonication step is crucial for the synthesis of confined crystal growth in BEST02 via holes and trenches. Figure 7 is a comparative example showing a SEM image of zeolite crystals grown on BEST02 patterned wafer without performing the sonication and/or spin coating step.

Example 3 : Comparative example

In a typical synthesis procedure for the SAPO-5 aluminiumisopropoxide was used as an aluminium source, phosphoric acid as a phosphorus source,

tripropylamine (TPA) as template, and Aerosil200 (Degussa) as a silica source. An optimized synthesis gel has the following composition: 1 Al₂O₃ : 0.99 P₂O₅ : 1.2 TPA : 400 H₂O : 20 Ethanol : 0.01 SiO₂. A patterned wafer piece, with via holes of 50nm – 200 nm diameter, is immersed in the synthesis gel, whereafter
5 beaker with both synthesis gel and wafer piece are put in a sonication bath for 15' at 47 kHz. The crystallization is carried out under autogeneous pressure for 14h-15h at 180°C. Afterwards, the autoclaves are cooled in air, and the wafer piece is thoroughly rinsed with doubly-distilled water. The wafer piece is again sonicated to remove the non attached crystals, and again thoroughly rinsed
10 with doubly-distilled water.

Large zeolite crystals grow on top of the wafer, forming a crust. As there is no depletion of nutrients during zeolite growth, and once confinement effect of via hole or trench is gone, large crystal growth can be seen. The orientation of the crystal seems to be directed by the pattern. The cohesion of the zeolite
15 crystals is larger than the adhesion zeolite-wafer, therefore zeolite "roots" are for a large part removed from the via holes during post synthesis sonication. It can be seen that filling degree is very good when looking at a bottom side of zeolite crust, but as large crystals get detached during post synthesis sonication, they take their "roots" with them.

20
Example 4 growth of CNT using organo-metal complex after crystallization of the zeolite

25 The synthesis of Si-VPI-5 was successful using a slightly adapted procedure from Martens et al. [Catalysis Letters, (12) 367-374, 1991]. From a gel with composition 1 Al₂O₃ : 1.05 P₂O₅ : 2 TBA : 0.2 DPTA : 40 H₂O : 0.2 SiO₂, via sol-gel chemistry, pure Si-VPI-5 phase is obtained. First the Al-source, pseudoboehmite, and the P-source, phosphoric acid, are hydrated with 60%
30 and 40% of the water, respectively. The diluted phosphoric acid is added dropwise to the Al-sol. The gel is put in a hot-water bath (95°C) for 25 minutes, and is then further aged for 165 minutes at room temperature. After the two ageing periods, the templates are added dropwise. Then the Si is added in the

form of Ludox AS-40 in a single shot. The gel is gently stirred for another 5 minutes, and is then loaded in stainless steel autoclaves, together with a teflon bead. The autoclaves are heated to 150°C for 18h while rotating. The obtained solid is separated by centrifugation, and then thoroughly washed with water.

5 The powder is dried in an oven at 30°C. Phthalocyanines are incorporated via in situ chemical synthesis. The VPI-5 powder is thoroughly mixed with 1,2-dicyanobenzene and ferrocene. This mixture is heated under He for 4 hours at 250°C. The material obtained is Soxhlet extracted successively with acetone, dimethylformamide and again acetone until solvent remained colorless. This

10 powder is then heated under He flow for 2 hours at 600°C to obtain carbon nanostructures in the VPI-5 pores. Carbon nanostructures are achieved up to 10wt% without addition of carbon containing gas during pyrolysis, which outperforms prior art [US2006/0051674]. Pore filling degrees of nanocarbon have been reported up to 18% nanocarbon without addition of carbon

15 containing gas during pyrolysis procedure, and up to 28% with addition of carbon containing gas during pyrolysis. Already, without addition of hydrocarbon gas, pyrolysis of incorporated Fe-phthalocyanine yields 60% pore filling degree of nanocarbon. Raman spectroscopy gives low I_D/I_G ratio of 0.25, indicating high quality of formed nanocarbon. Also a RBM band, typical for the

20 presence of SWCNT, is detected. Diameters calculated from RBM agree very well with pore sizes of VFI framework.

Example 5 : Comparative example

25 After synthesis of Si-VPI-5 some organic template molecule is still present in the framework pores. This however cannot be used, as opposed to AlPO-5 (AFI), as a carbon source for nanotube synthesis. Pyrolysis of organic template molecule for VFI synthesis, does not result in nanocarbon formation. This shows the necessity of the incorporation of (metallo-) phthalocyanine

30 complexes in the VFI framework, proving the novelty of the invented method.

Example 6 : details on the test structure patterned design (BEST 02)

The patterned structure used here, the so-called BEST 02 test structure, is a single level mask structure with vias ranging from 50-300 nm in diameter and with 3 different pitches. In order to allow simple electrical characterization of an individual via and an array of vias, the vias land on a single common bottom electrode that can be made from a suite of different materials. TiN is a suitable material and is chosen as bottom contact material in the test structure. This simple test structure design therefore facilitates the vertical CNT growth in zeolites confined within the vias, their integration with the bottom contact and top-metallization to enable consequent electrical testing of the CNT.

The particular details of the test structure include:

- Via (contact) holes 50-300 nm diameter
- Use of a standard process meaning that vias are etched only down to 150 nm diameter

Each reticle matrix contains three arrays of via holes of different pitch:

- Dense contact holes, with via pitch equal to 2 times the via diameter
=> 8000 (300nm) to 17000 (150nm) rows, 81 column
- Semi-dense contact holes, with via pitch equal to 2.4 times the via diameter
=> 7000 (300nm) to 14000 (150nm) rows, 96-98 columns
- Isolated contact holes, with via pitch equal to 6 times the via diameter
=> 2400 (300nm) to 4800 (150nm) rows, 281 columns

Figure 12A to Figure 12C illustrates SEM pictures of the test structure design according to the BEST02 design as described above and used in the examples 1 to 5.

CLAIMS

1. A substrate comprising patterned structures (openings) characterized
5 in that these patterned structures are filled with zeolite crystals and
wherein the zeolite crystals and hence pores within the zeolite crystals
have an orientation in the direction defined by the confinement of the
patterned structures.
- 10 2. The substrate according to claim 1 wherein the patterned structures
are trenches or via holes which are patterned in a dielectric layer having
a k value lower than 5 and/or are achieved using a combination of
photolithographic imaging and (anisotropic) dry etching and/or are
15 trenches and vias in a semiconductor device having a diameter in the
range of 50nm up to 300nm.
3. The substrate according to claim 1 or 2 wherein the dielectric layer is
silicon dioxide or a low-k material.
- 20 4. A method for providing zeolite crystals within patterned structures
according to claim 1, the method comprising at least the steps of:
- Providing a substrate comprising in its top surface patterned
structures (openings),
 - Impregnating a zeolite synthesis solution (gel) onto the substrate
25 followed by,
 - Applying mechanical forces to incorporate the synthesis solution
into the patterned structures,
 - Applying hydrothermal conditions to crystallize the zeolite
synthesis solution to form zeolite crystals,
 - 30 - Rinsing and drying the substrate, and
 - Applying additional mechanical forces to remove non-
incorporated or non-attached zeolite crystals

5. The method according to claim 4 wherein the mechanical forces used to incorporate the synthesis gel are selected from sonication, vibration and/or spin-coating.

5 6. The method according to any of claim 4 to 5 for growing carbon nanostructures within the porous structure of the zeolite crystal, the method further comprising after completing the crystallization at least the step of heating the zeolite crystals in the presence of an inert gas or a mixture of an inert gas and a carbon containing gas at a temperature
10 between 350°C and 1000°C to grow the carbon nanostructures.

7. The method according to any of claim 4 to 5 for growing carbon nanostructures within the porous structure of the zeolite crystal, the method further comprising after completing the crystallization at least
15 the steps of

- adding an organo-metal complex via impregnation or in-situ synthesis, followed by
- heating the zeolite crystals in the presence of an inert gas at a temperature between 350°C -1000°C to grow the carbon
20 nanostructures.

8. A method to grow carbon nanostructures within the pores of a zeolite crystal, the method comprising at least the steps of:

- Providing a zeolite synthesis solution (gel) onto the substrate
25 followed by,
- Applying hydrothermal conditions to crystallize the zeolite synthesis solution to form zeolite crystals,
- Addition of the organo-metal complex via impregnation or in-situ synthesis
- Heating the zeolite crystals in the presence of an inert gas at a
30 temperature between 350°C and 1000°C to grow the carbon nanostructures.

9. The method according to claims 7 or 8 for growing carbon nanostructures within the pores of a zeolite crystal wherein the organo-metal complex is a (metallo)-phthalocyanine complex.
- 5 10. The method according to claims 7 or 8 for growing carbon nanostructures within the pores of a zeolite crystal wherein the organo-metal complex is selected from Ni-, Fe-, Co-, or H₂-phthalocyanine complexes.
- 10 11. A substrate comprising patterned structures (openings) wherein said patterned structures comprise zeolite crystals and further comprise carbon nanostructures within the pores of the zeolite crystals and wherein the carbon nanostructures have an orientation in the direction defined by the confinement of the patterned structures.
- 15 12. The substrate according to claim 11 wherein the patterned structures are trenches or via holes in a semiconductor device.
- 20 13. The substrate according to claim 11 wherein the patterned structures are trenches or via holes which are patterned in a dielectric layer having a k value lower than 5.
- 25 14. The substrate according to any of claim 11 to 13 wherein the patterned structures are trenches or via holes and wherein the carbon nanostructures within the pores of the zeolite crystals are interconnect structures in a semiconductor device.
15. Use of the substrate according to any of claims 11 to 14 as interconnect structures in a semiconductor device.

Abstract

SYNTHESIS OF ZEOLITE CRYSTALS AND FORMATION OF CARBON NANOSTRUCTURES IN PATTERNED STRUCTURES

5

A method is described to incorporate zeolite crystals in patterned structures, the zeolite crystals having pores (channels) with an orientation which is defined by the topology of the zeolite crystal type and the geometry of the patterned structure, resulting in pores parallel with the length axis of the patterned structures. The patterned structures may be vias (vertical contacts) and trenches (horizontal lines) in a semiconductor substrate. Furthermore it is an advantage of the present invention to use these zeolite crystals for dense and aligned nanocarbon growth or in other words growth of carbon nanostructures such as carbon nanotubes (CNT) within the pores of the zeolite structure. The growth of CNT is achieved within the porous structure of the zeolite crystals whereby the pores can be defined as confined spaces (channels) in nanometer dimensions acting as a micro-reactor for CNT growth.

An improved method for growing carbon nanostructures within zeolite crystals is described by adding, after creation of the zeolite crystals, a novel compound within the porous structure of the zeolite crystals whereby said novel compound is acting as a carbon source to create the carbon nanostructures. The improved growth method gives a significantly higher carbon density (yield) compared to state of the art techniques.

25

+ Fig. 1A

1/15

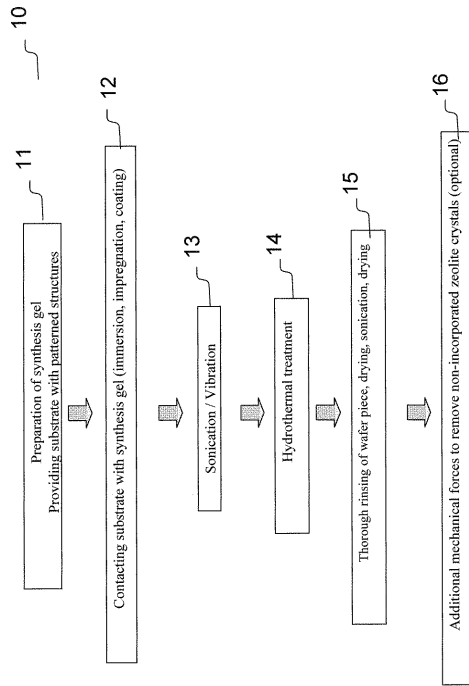


Figure 1A

2/15

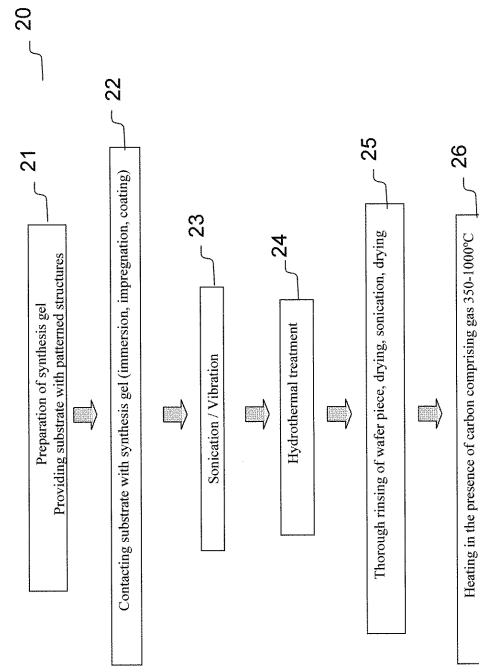


Figure 1B

3/15

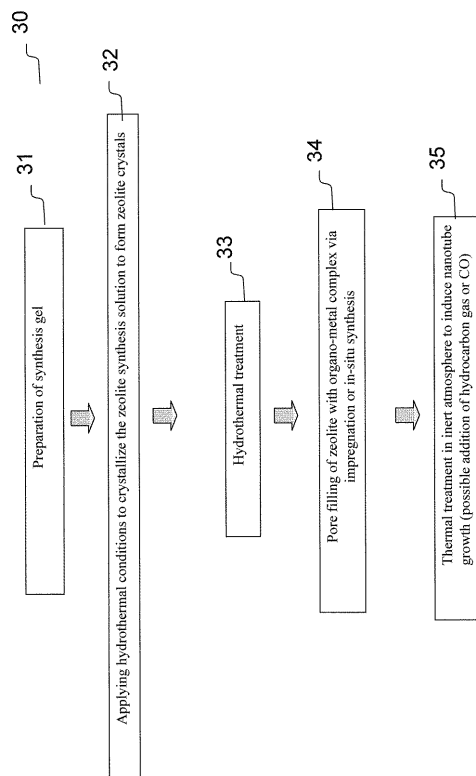


Figure 1C

4/15

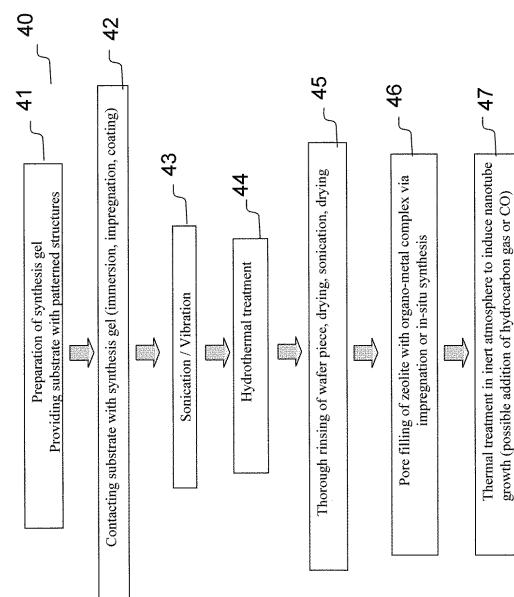
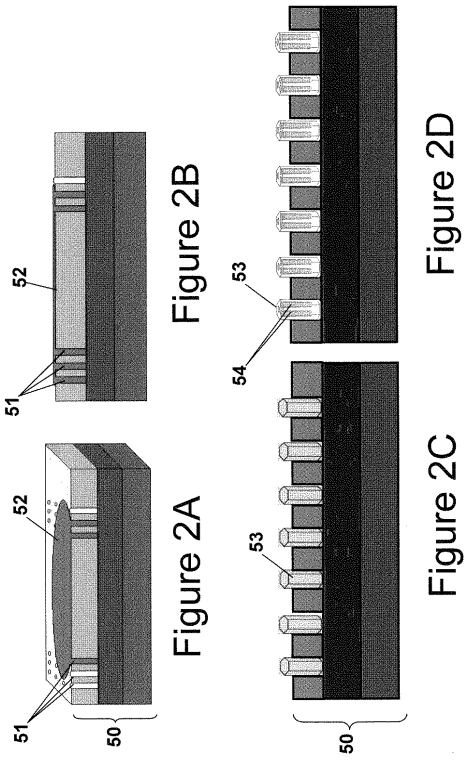
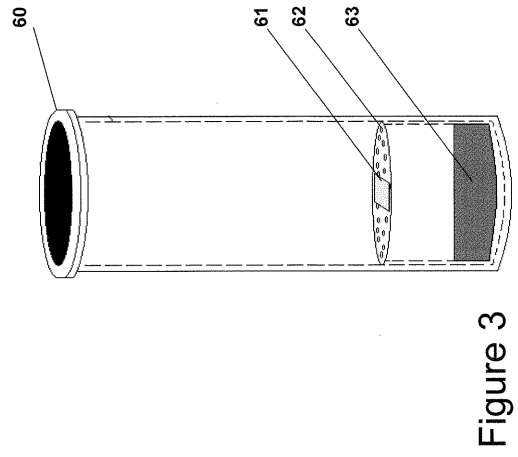


Figure 1D

5/15



6/15



7/15

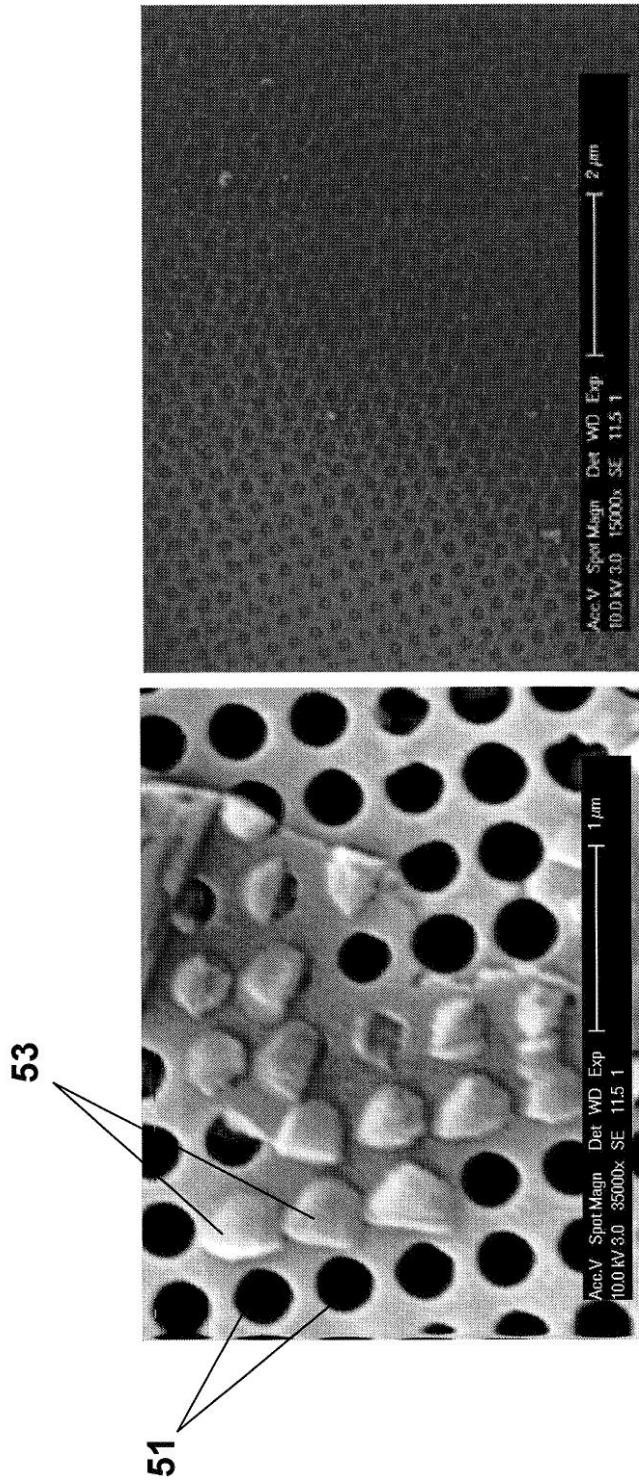


Figure 4

8/15

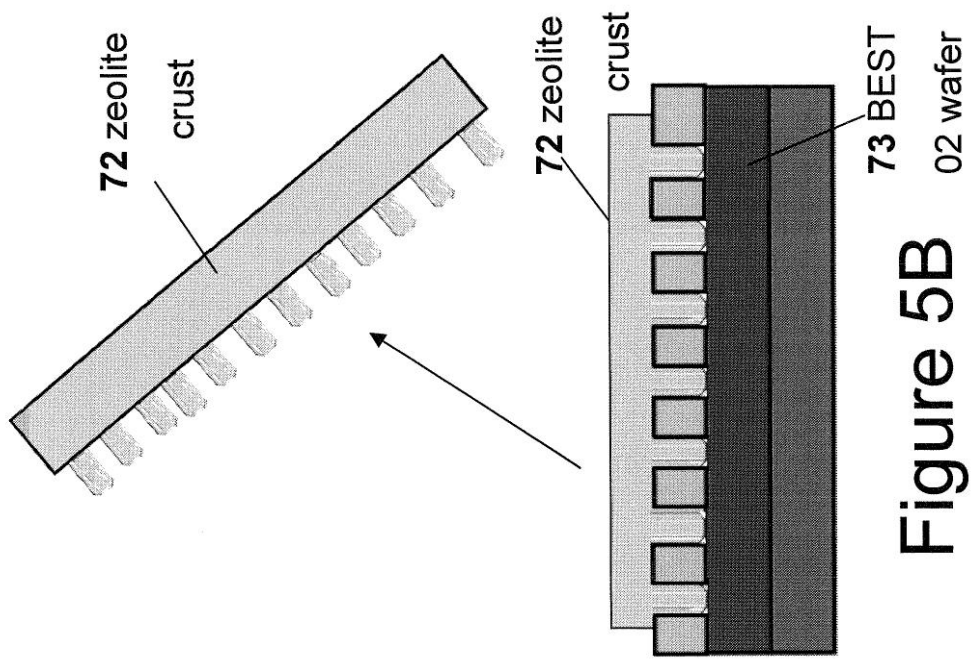


Figure 5B

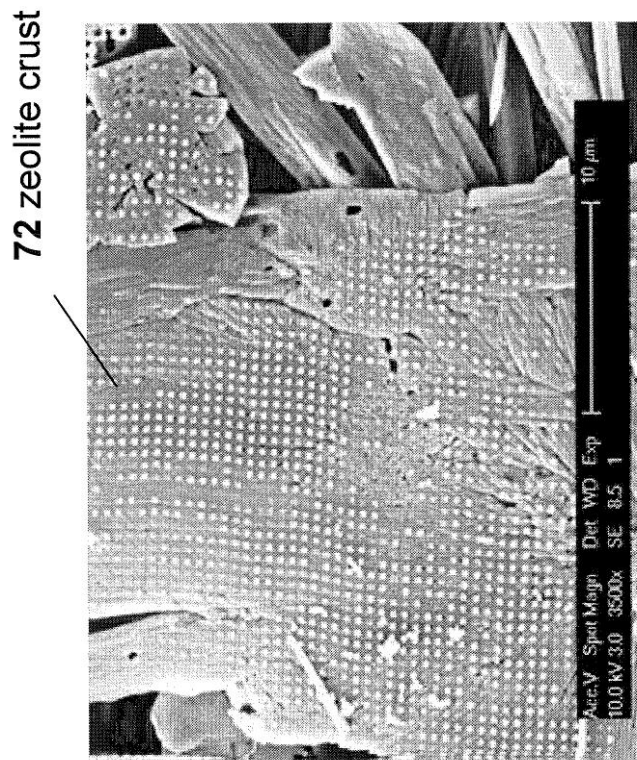


Figure 5A

9/15

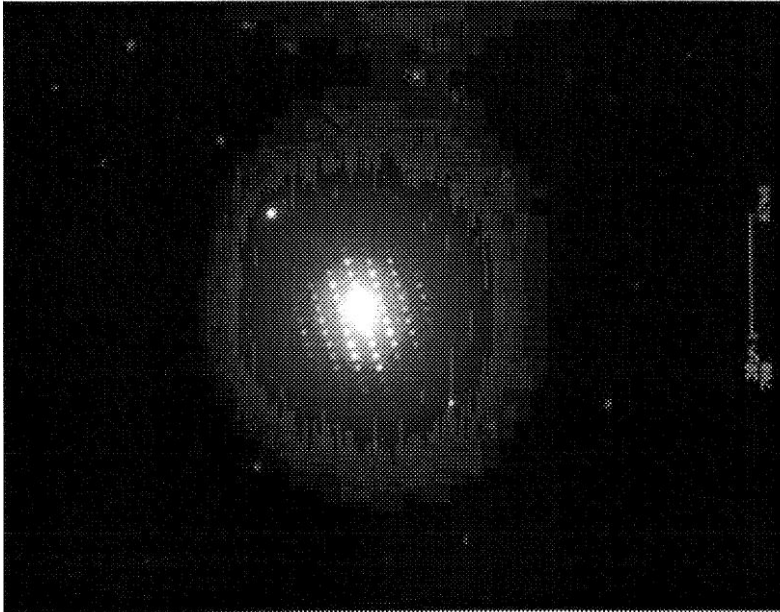


Figure 6B

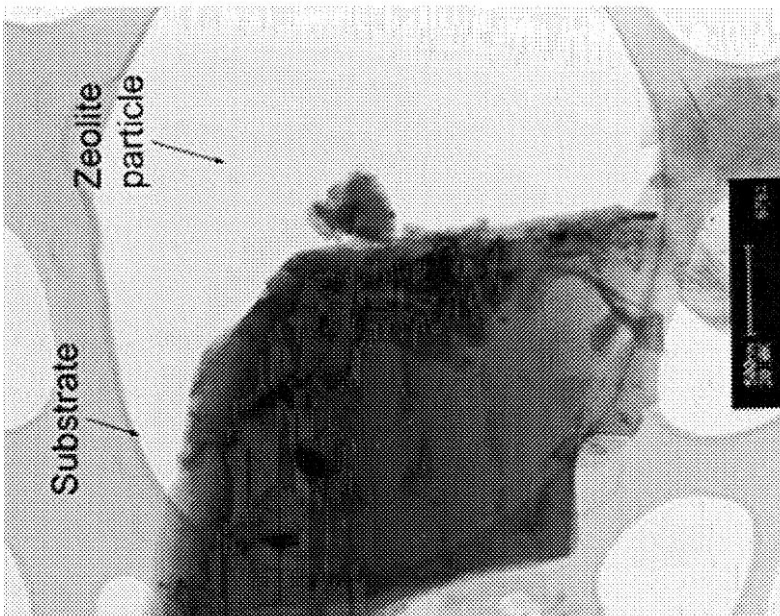


Figure 6A

10/15

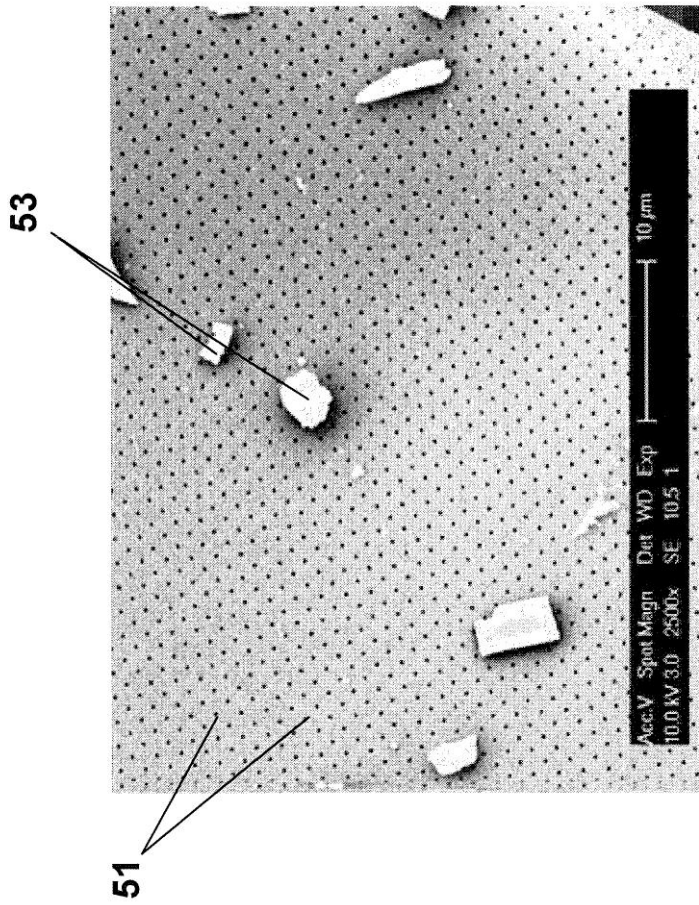


Figure 7

11/15

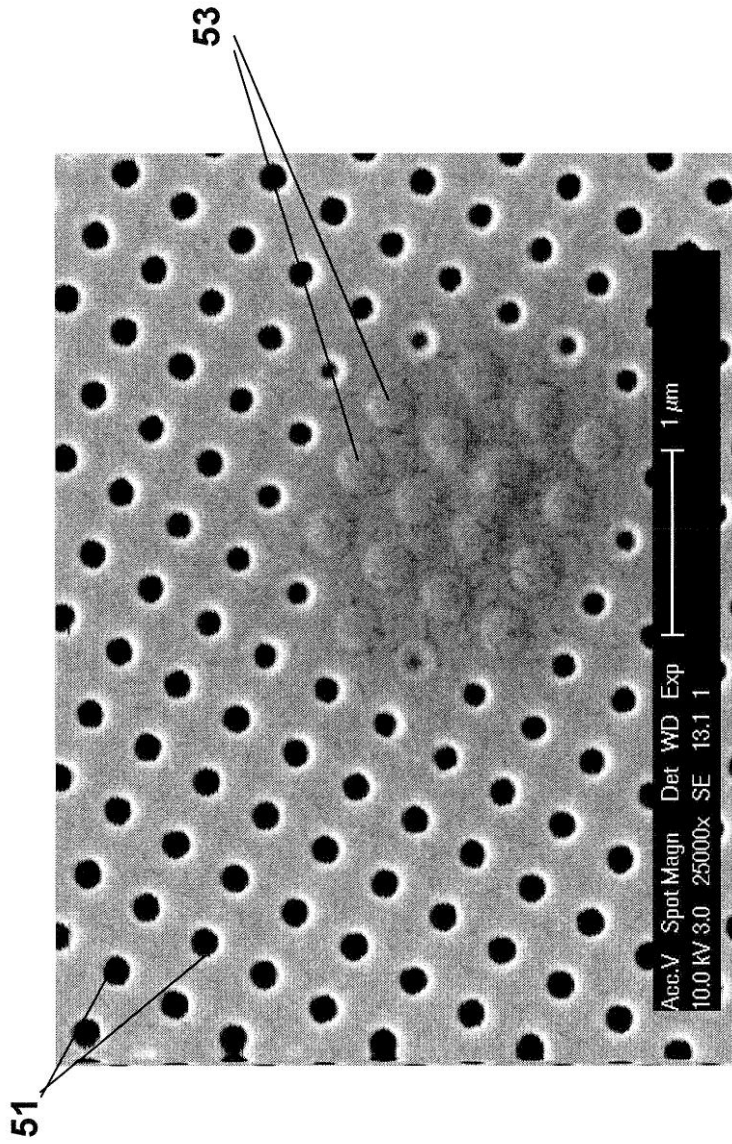


Figure 8

12/15

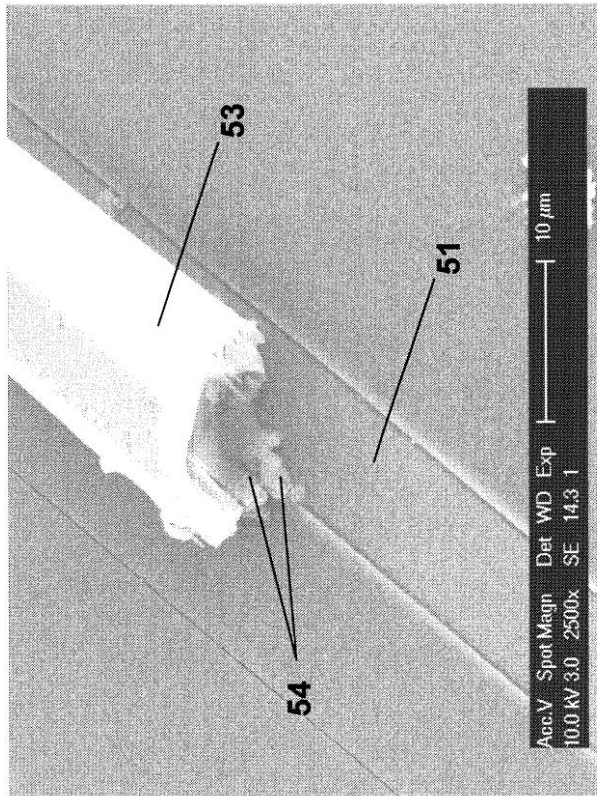


Figure 9

13/15

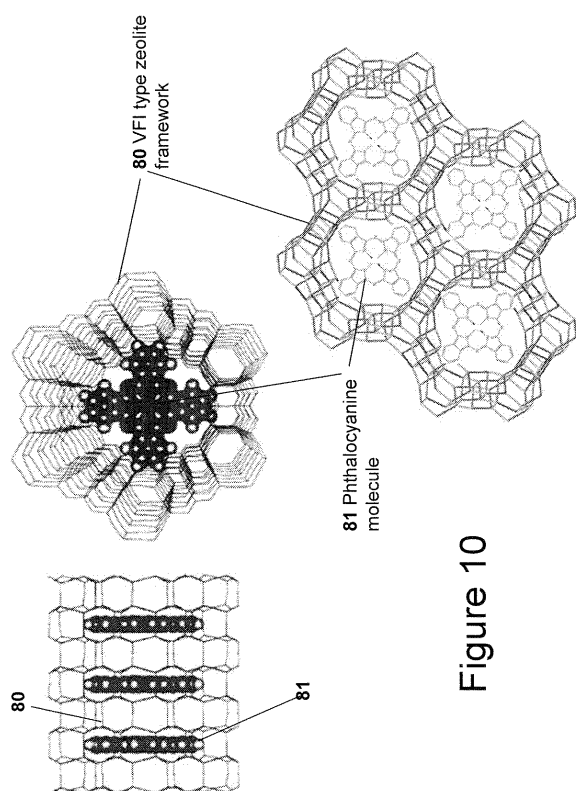


Figure 10

14/15

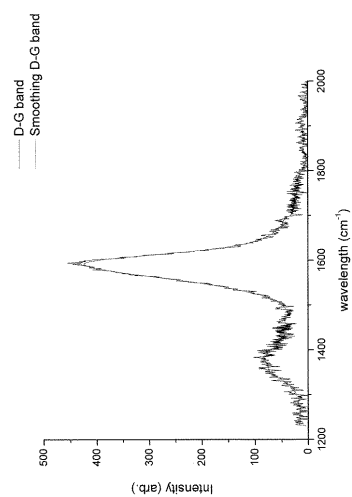


Figure 11

15/15

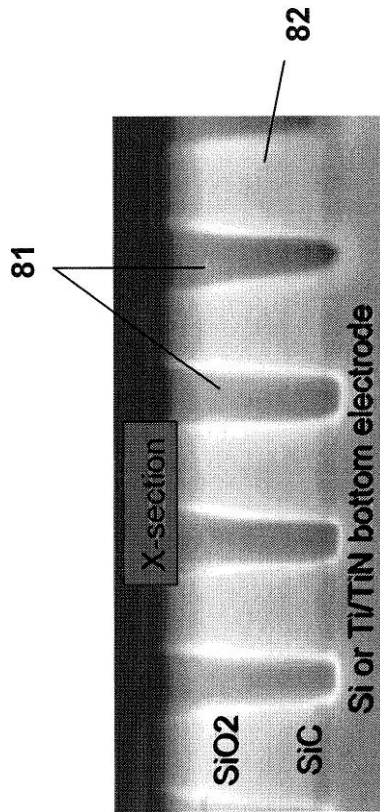


Figure 12C

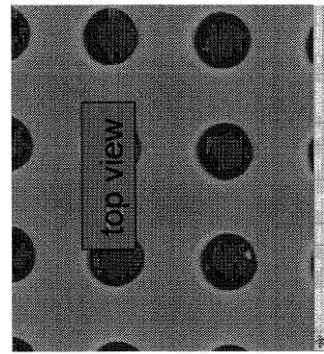


Figure 12B

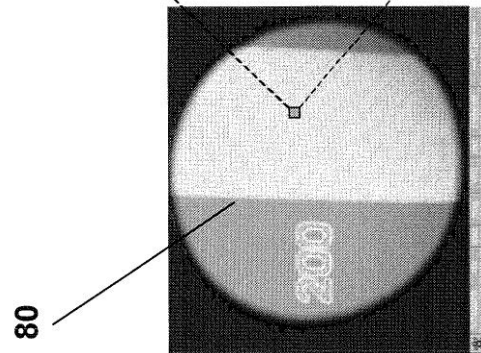


Figure 12A