

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4374019号  
(P4374019)

(45) 発行日 平成21年12月2日 (2009. 12. 2)

(24) 登録日 平成21年9月11日 (2009. 9. 11)

(51) Int. Cl.

F I

C O 1 B 31/02 (2006. 01)

C O 1 B 31/02 1 O 1 F

B 8 2 B 1/00 (2006. 01)

B 8 2 B 1/00

C O 8 L 101/00 (2006. 01)

C O 8 L 101/00

C O 8 L 63/00 (2006. 01)

C O 8 L 63/00

C

C O 8 L 79/08 (2006. 01)

C O 8 L 79/08

Z

請求項の数 9 (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2006-517073 (P2006-517073)  
 (86) (22) 出願日 平成16年2月17日 (2004. 2. 17)  
 (65) 公表番号 特表2007-524560 (P2007-524560A)  
 (43) 公表日 平成19年8月30日 (2007. 8. 30)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2004/004748  
 (87) 国際公開番号 W02005/084183  
 (87) 国際公開日 平成17年9月15日 (2005. 9. 15)  
 審査請求日 平成18年5月2日 (2006. 5. 2)  
 (31) 優先権主張番号 10/372, 747  
 (32) 優先日 平成15年2月24日 (2003. 2. 24)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 503059622  
 マクダーミド・インコーポレーテッド  
 アメリカ合衆国コネチカット州06702  
 ウォーターベリー・フライトストリート2  
 45  
 (74) 代理人 110000741  
 特許業務法人小田島特許事務所  
 (72) 発明者 カレン, ドナルド・ピー  
 アメリカ合衆国コネチカット州06795  
 ウォータータウン・キンバリーレーン96

審査官 岡本 恵介

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 誘電体複合材料の直接画像化を用いる電子的接続装置の製作法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 絶縁性誘電体材料、繊維状の補強材料、および単一壁のカーボン・ナノチューブを含んで成る伝導性材料、から複合基質材料をつくり；

(b) 該複合基質材料中の該伝導性材料を電磁放射線に選択的に露出して該単一壁のカーボン・ナノチューブの一部に非伝導性を賦与し、これによって電子装置をつくる段階を含んで成ることを特徴とする電子装置を製作する方法。

【請求項 2】

該絶縁性誘電体材料はエポキシ樹脂、ポリイミド、テトラフルオロエチレン、および液晶材料から成る群から選ばれることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

該繊維状の補強材料はガラス繊維、炭素繊維、紙、および芳香族ポリアミド繊維から成る群から選ばれることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】

該単一壁のカーボン・ナノチューブは 1 ~ 4 nm の直径をもっていることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】

該単一壁のカーボン・ナノチューブは該複合基質材料の中において 40 ~ 95 容積%の量で存在していることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

10

20

## 【請求項 6】

該単一壁のカーボン・ナノチューブは該複合基質材料の中において40 ~ 50容積%の量で存在していることを特徴とする請求項 5 記載の方法。

## 【請求項 7】

該単一壁のカーボン・ナノチューブは、レーザー、焦点を合わせた電子ビームを使用するか、または光マスクを通す露出により選択的に非伝導性にされていることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 8】

繊維状の補強材料および伝導性材料の両方は単一壁のカーボン・ナノチューブを含んで成ることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

10

## 【請求項 9】

該単一壁のカーボン・ナノチューブは該複合基質材料の中において8.0 ~ 9.9容積%の量で存在していることを特徴とする請求項 8 記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、電磁放射線に露出することにより非伝導性にされる伝導性材料を複合材料中に含ませることによる誘電体複合材料を直接画像化する方法を用い、電子的接続 ( e l e c t r o n i c i n t e r c o n n e c t ) 装置を製作する方法に関する。

## 【背景技術】

20

## 【0002】

1970 年以来、カーボン・ナノチューブ (またはナノファイバー) は多様な用途に興味をもたれる材料として認められてきた。カーボン・ナノチューブは小型の燃料電池、蛍光発光体、およびセンサーのような製品に使用されることが考えられてきた。

## 【0003】

カーボン・ナノチューブは、丸めて接合し管状の構造物にされた二次元のグラファイトのシートである。グラファイトでは、その外殻電子の軌道が  $120^\circ$  の角度で外側に張出した三つの突出部 ( l o b e ) をつくっている。グラフェン、即ちグラファイトの単原子層は、結合した炭素原子の二次元のハニカム構造から成っている。各突出部は隣の炭素原子の突出部と結合し、蜂の巣状のパターンをなし、ダイヤモンドよりも強い炭素原子間の結合をつくっている。グラファイトは、矩形のシートの相対する縁が連結して円筒をつくっている (ナノチューブ) 場合、極端にかたくなる。カーボン・ナノチューブは一般に直径が  $1 \sim 100 \text{ nm}$  の範囲にあり、長さは最大約  $100 \mu \text{ m}$  の範囲にあることができるが、他の値の直径および長さも可能である。

30

## 【0004】

カーボン・ナノチューブは単一壁 ( s i n g l e - w a l l ) の構造 ( S W N T ) または多重壁 ( m u l t i - w a l l ) の構造 ( M W N T ) のいずれかをもっていることができる。単一壁のカーボン・ナノチューブは多重壁のカーボン・ナノチューブよりも純粋な伝導体であり、一般に約  $1 \sim 4 \text{ nm}$  の直径をもっている。他方、多重壁のカーボン・ナノチューブは一般に約  $2 \sim 40 \text{ nm}$  の直径をもっている。多重壁のカーボン・ナノチューブは金属から絶縁体に互る範囲の特性をもつことができ、多重壁の構造の中における各チューブには差がある可能性があるために、多くの用途に対しては単一壁のカーボン・ナノチューブが好適である。

40

## 【0005】

実験および理論が示すところによれば、単一壁のカーボン・ナノチューブは金属か或いは半導体のいずれかであることができ、その電氣的性質は最も良いとされる既知の金属または半導体と競合し得るか、それよりも優れていることさえある。単一壁のカーボン・ナノチューブの特筆すべき電氣的性質はグラファイトの異常な電子構造に由来している。カーボン・ナノチューブはそのチューブがどのようにして丸まっているかに依存して伝導体か半導体のいずれかであることができる。

50

## 【 0 0 0 6 】

カーボン・ナノチューブは、炭素の原料を触媒作用をもったナノ構造の材料、例えば鉄またはコバルトと高温において組み合わせる ( c o m b i n i n g ) ことにより成長させる。現在までに使用されている炭素原料には、塊状のグラファイト、炭化水素、および酸化炭素が含まれる。高温においては触媒は炭素に対し高い溶解度をもっている。粒子中の炭素は結合してグラフェンを生じ、触媒の周りに巻き付いて円筒をつくる。ナノ粒子/チューブの境界の所でこのチューブの底 ( b a s e ) に連続的に炭素を添加し続けることにより以後の成長が起こる。塊状合成法、例えばアーク合成法およびレーザー支援成長法を含む種々の方法によって成長に対する適切な条件をつくることのできる、別の方法としては、例えば化学蒸着法を用いることにより基質の上に直接ナノチューブを成長させる方法がある。

10

## 【 0 0 0 7 】

カーボン・ナノチューブは電磁放射線を照射することにより非伝導性にすることができる。チューブ状の構造を部分的にまたは完全に破壊して全体的な伝導性を消失させるような方法で電磁放射線を照射することができる。非特許文献 1 に記載されているように、単一壁のナノチューブは通常の写真用フラッシュを浴びせると灼熱 ( i g n i t e ) することが研究者によって発見されている。この文献は全文が引用により本明細書に包含される。この光による効果は、炭素アーク法、レーザー切除法 ( a b l a t i o n ) または化学蒸着法によってつくられた単一壁のカーボン・ナノチューブを近い距離で写真用のフラッシュに露出させることによって起こる。局所的な温度上昇が炭素の酸化開始に十分であり、発熱反応によって多量の熱が放出されて酸化が伝播した場合に灼熱および燃焼が起こる。従ってナノチューブの構造の中に熱が閉じ込められると劇的な構造の再構成が起こり、酸化的な雰囲気中では通常の塊状の材料に対しては予期できないような条件下で燃焼が誘起される。近傍にある光のフラッシュからの光がナノチューブによって吸収されることにより熱的なパルスが発生する。

20

## 【 0 0 0 8 】

カーボン・ナノチューブは電気的良好な伝導体であることができる。電気を伝導する能力により再充電が容易になるために、現在カーボン・ナノチューブはリチウム電池に使用されている。またカーボン・ナノチューブは電気化学 ( e l e c t r o c h e m i c a l ) 蓄電器に対する使用が示唆されている、特許文献 1 には、チューブ状のフラーレン、ナノチューブおよびフィブリルを含むグラファイトのナノファイバーを化学的に置換して官能基を付けたものを電気化学蓄電器の電極として使用することが記載されている。この特許は全文が引用により本明細書に包含される。

30

## 【 0 0 0 9 】

単一壁のカーボン・ナノチューブはまた分子的な論理装置および記憶装置における使用が示唆されている。特許文献 2 には、電流で誘起された電気絶縁破壊を用い特定の性質を有する個々のナノチューブを除去することにより単一壁または多重壁のカーボン・ナノチューブを永久的に変性する方法が記載されている。この特許は引用により全文が本明細書に包含される。この方法は、成分となるナノチューブの割合を変えることにより複合ナノチューブの性質をうまく調整するのに使用される。同様に特許文献 3 には、多数の漂遊ナノチューブに対し電氣的に誘起された絶縁破壊を行なう方法が記載されている。この特許は全文が引用により本明細書に包含される。

40

## 【 0 0 1 0 】

特許文献 4 には、単一壁のカーボン・ナノチューブをマイクロ電子装置、例えば電界効果トランジスターに使用することが記載されている。この場合、絶縁層は少なくとも 1 種の閉じた籠形の分子、例えばフラーレンを含んでいる。この特許は全文が引用により本明細書に包含される。カーボン・ナノチューブは細長いフラーレンとして定義される。

## 【 0 0 1 1 】

特許文献 5 には、低い誘電率をもつナノチューブを用い誘電率の低い誘電体材料をつくる方法が記載されている。この特許は全文が引用により本明細書に包含される。ナノチュ

50

ープ全体に亘って細孔が存在しているため、誘電層に対してナノチューブを使用すると、低い誘電率が得られることをこの発明者は見出した。またナノチューブは、ナノチューブの壁の極性が低いために水分を容易には吸収しないから、良好な熱安定性をもっていることが見出だされている。特許文献5の発明者は、ナノチューブをもった誘電層は誘電層の品質を安定させることも見出だしている。

【特許文献1】Tennent等、米国特許第6,031,711号明細書。

【特許文献2】Avoiris等、米国特許第6,423,583号明細書。

【特許文献3】Avoiris等、米国特許出願第2002/0173083 A1号明細書。

【特許文献4】Bethune等、米国特許第6,472,705号明細書。

10

【特許文献5】Yang等、米国特許第6,420,092号明細書。

【非特許文献1】Ajayan等、Science誌、296巻、2002年、4月26日、題名「Nanotubes in a Flash - Ignition and Reconstruction」。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

プリント回路板のための電子的接続部分をつくる伝統的な方法は多数の工程段階を必要としている。これに加えて、電子的接続部分の密度は、熱を放散させる複合材料の能力によって実際の制限を受ける。

20

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明の発明者は、通常の複合基質材料に単一壁のカーボン・ナノチューブを加えると、電磁放射線に露出する一段階の工程によって複合基質材料の上の回路の作成を可能とする改善された複合材料が得られることを見出した。

【0014】

本発明の基質材料を使用すると、伝統的な電子的接続部分の製造法に比べ利点が得られる。なぜなら本発明の回路をつくる工程は、従来の製造法に使用された多段工程ではなく、電磁放射線に露出する一段階の工程だからである。本発明の新規材料を使用する他の利点は、得られる電氣的連結部分の密度である。従来の回路の設計に課せられる制限は、材料加工限界であってこれは電磁放射線源の分解能よりも大きい。これとは対照的に、本発明によってつくられる材料の伝導性区域と非伝導性区域との間の距離は露出する電磁放射線の分解能によってしか制限を受けない。

30

【0015】

本発明の概要

本発明は、絶縁性誘電材料、繊維状の補強材料、および伝導性材料を含んで成る複合基質材料をつくり、次いで該複合基質材料中の該伝導性材料を電磁放射線に選択的に露出して該伝導性材料の一部に非伝導性を賦与する段階を含んで成る複合基質材料の製造法を含んで成っている。好ましくは該伝導性材料は単一壁のカーボン・ナノチューブから成っている。

40

【0016】

他の具体化例においては。カーボン・ナノチューブは伝導性材料および繊維状の補強材料の両方としての機能を果たす。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

本発明によれば、絶縁性誘電体材料および繊維状の補強材料を含んで成る通常の複合基質材料にカーボン・ナノチューブを加えると、従来の製造法に使用された多段工程とは異なり、電磁放射線に露出する一段階工程でプリント回路板の中に回路をつくるのに使用できる基質が製造されることが見出だされた。

【0018】

50

本発明の複合基質材料は一般に絶縁性誘電体材料、繊維状の補強材料、および伝導性材料を含んで成っている。本発明の組成物の中に充填剤を含む他の材料が随時存在することができる。

【 0 0 1 9 】

絶縁性誘電体材料は一般にエポキシ樹脂、ポリアミド、ポリイミド、テトラフルオロエチレン（テフロン<sup>(R)</sup>）および液晶材料から成る群から選ばれる。当業界の専門家には他の材料も公知であろう。

【 0 0 2 0 】

繊維状の補強材料は一般にガラス繊維、炭素繊維、紙、および芳香族ポリアミド繊維（即ちKevlar<sup>(R)</sup>）から成る群から選ばれる。当業界の専門家には他の材料も公知であろう。繊維状の補強材料は一般に約25～約75容積％、好ましくは約40～約50容積％の濃度で組成物中に存在している。

10

【 0 0 2 1 】

該組成物中の伝導性材料は一般にカーボン（グラファイト）・ナノチューブを含んで成っている。カーボン・ナノチューブは一般に約40～約95容積％、好ましくは約70～約80容積％の濃度で組成物中に存在している。

【 0 0 2 2 】

他の具体化例においては、カーボン・ナノチューブはまたその物理的な強度のために繊維状の補強材料としての機能を果たすことができる。この例においては、カーボン・ナノチューブは好ましくは約80～約99容積％の濃度で組成物中に存在している。

20

【 0 0 2 3 】

所望の結果を得るために種々の他の成分も本発明の組成物中で使用することができる。流動化剤、例えば表面活性剤およびシランを本発明の組成物中に含ませることができる。硫酸バリウムのような充填剤も加えることができる。

【 0 0 2 4 】

所望の電子的接続回路に対してネガティブとなるパターンで複合基質材料を選択的に電磁放射線に露出させる。複合基質の選択的な露出は、電磁放射線源としてレーザーまたは焦点を合わせた電子ビームを用い、或いは写真用具または光マスク（photomask）を通して複合基質材料を露出させることにより達成される。

【 0 0 2 5 】

30

電磁放射線（即ち光）に露出した場合、その影響を受けたカーボン・ナノチューブの物理的性質は変化して非伝導性になり、これによって伝導性基質と絶縁性基質の区域が交互に生じる。次いでこの基質を回路の経路として使用するか、或いは電子的接続基質を含んで成る一つの層として使用することができる。チューブ状のナノチューブ構造を部分的にまたは完全に破壊し、全体的な伝導度が失われるような方法で電磁放射線を照射する。

【 0 0 2 6 】

この複合基質材料は一連の回路層の一つを含んで成り、次いでフォーメーションを介して積層化し、孔を作ってスルーホールメッキするような伝統的な層間連結法を用いて連結することができる。当業界の専門家としては他の方法も公知であろう。

---

 フロントページの続き

|                |              |                  |                |              |
|----------------|--------------|------------------|----------------|--------------|
| (51)Int.Cl.    |              |                  | F I            |              |
| <b>C 0 8 L</b> | <b>27/18</b> | <b>(2006.01)</b> | <b>C 0 8 L</b> | <b>27/18</b> |
| <b>C 0 8 K</b> | <b>7/02</b>  | <b>(2006.01)</b> | <b>C 0 8 K</b> | <b>7/02</b>  |
| <b>C 0 8 K</b> | <b>3/04</b>  | <b>(2006.01)</b> | <b>C 0 8 K</b> | <b>3/04</b>  |

(56)参考文献 特表 2 0 0 4 - 5 2 9 8 4 0 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 1 - 1 7 6 3 8 0 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 2 - 2 2 5 1 6 7 ( J P , A )  
 特表 2 0 0 3 - 5 1 2 2 8 6 ( J P , A )  
 米国特許第 0 6 0 5 7 6 3 7 ( U S , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C01B 31/00-31/36  
 B82B 1/00  
 C08K 3/04  
 C08K 7/02  
 C08L 27/18  
 C08L 63/00  
 C08L 79/08  
 C08L 101/00