

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2008-506547

(P2008-506547A)

(43) 公表日 平成20年3月6日(2008.3.6)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
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 予備審査請求 未請求 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2007-523567 (P2007-523567) (86) (22) 出願日 平成17年6月20日 (2005.6.20) (85) 翻訳文提出日 平成19年2月9日 (2007.2.9) (86) 国際出願番号 PCT/US2005/021893 (87) 国際公開番号 W02007/001274 (87) 国際公開日 平成19年1月4日 (2007.1.4) (31) 優先権主張番号 60/581, 414 (32) 優先日 平成16年6月21日 (2004.6.21) (33) 優先権主張国 米国 (US)	(71) 出願人 599056437 スリーエム イノベイティブ プロパティ ズ カンパニー アメリカ合衆国, ミネソタ 55144- 1000, セント ポール, スリーエム センター (74) 代理人 100099759 弁理士 青木 篤 (74) 代理人 100077517 弁理士 石田 敬 (74) 代理人 100087413 弁理士 古賀 哲次 (74) 代理人 100146466 弁理士 高橋 正俊 <div style="text-align: right;">最終頁に続く</div>
---	--

(54) 【発明の名称】 半導体ナノ粒子のパターン形成および配列

(57) 【要約】

配列された半導体ナノ粒子と受容体基材とを備えるデバイスを作製する方法であって、
a) 複数の第1半導体ナノ粒子を配列させるステップと、b) 第1ドナーシート上に配列された第1半導体ナノ粒子を堆積させるステップと、c) 少なくともこの配列された第1半導体ナノ粒子の一部をレーザ照射することによって受容体基材に転写させるステップとを含む方法が提供される。典型的には、この半導体ナノ粒子は、無機半導体ナノ粒子である。この配列ステップは、典型的には、1) テクスチャ加工されたまたはマイクロチャネル付の表面の中または上での毛細管流動による配列と、2) 自己組織化単分子膜 (SAM) 上にテンプレートすることによる配列と、3) テクスチャ加工された高分子表面上にテンプレートすることによる配列と、または4) ネマチック液晶を含む組成物中で混合し、その後ネマチック液晶を剪断配向させることによる配列とを含む、任意の適切な方法によって達成される。ある実施形態では、この方法は、d) 第2の複数の第2ナノ粒子を配列させるステップと、e) この配列された第2ナノ粒子を同一ドナーシートまたは第2ドナーシート上に堆積させるステップと、f) この配列された第2ナノ粒子の少なくとも一部をレーザ照射することによって同一受容体基材に転写するステップとをさらに含む。この第2ナノ粒子は、導電性粒子、非導電性粒子、または、無機半導体ナノ粒子を含む半導体ナノ粒子でよく、第1半導体ナノ粒子と同一組成または異なる組成でよい。なお、本発明の方法に従って作製されたデバイスが提供される。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

配列された半導体ナノ粒子と受容体基材とを備えるデバイスの作製方法であって、

a) 複数の第 1 半導体ナノ粒子を配列させるステップと、

b) 前記配列された第 1 半導体ナノ粒子を第 1 ドナーシート上に堆積させるステップと

、

c) 前記配列された第 1 半導体ナノ粒子の少なくとも一部を、レーザ照射することにより受容体基材に転写させるステップと、

を含む方法。

【請求項 2】

前記半導体ナノ粒子が、無機半導体ナノ粒子である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

ステップ a) が、テクスチャ加工されたまたはマイクロチャネル付の表面の中または上での毛細管流動による配列によって行われる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

ステップ a) が、自己組織化単分子膜 (SAM) 上でのテンプレートによる配列によって行われる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

ステップ a) が、テクスチャ加工された高分子表面上でのテンプレートによる配列によって行われる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

ステップ a) が、ネマチック液晶を含む組成物中で混合し、その後ネマチック液晶を剪断配向させることによる配列によって行われる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

d) 第 2 の複数の第 2 ナノ粒子を配列させるステップと、

e) 前記配列された第 2 ナノ粒子を第 2 ドナーシート上に堆積させるステップと、

f) 前記配列された第 2 ナノ粒子の少なくとも一部を、レーザ照射することにより前記同一受容体基材に転写させるステップと、

をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記第 2 ナノ粒子は半導体ナノ粒子である、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記第 2 ナノ粒子は、前記第 1 半導体ナノ粒子と組成が異なる、請求項 8 に記載の方法。

。

【請求項 10】

前記第 2 ナノ粒子は、無機半導体ナノ粒子である、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 11】

前記第 2 ナノ粒子は、前記第 1 半導体ナノ粒子と組成が異なる、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

前記第 2 ナノ粒子は、導電性ナノ粒子である、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 13】

前記第 2 ナノ粒子は、非導電性ナノ粒子である、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 14】

d) 第 2 の複数の第 2 ナノ粒子を配列させるステップと、

e) 前記配列された第 2 ナノ粒子を前記第 1 ドナーシート上に堆積させるステップと、

f) 前記配列された第 2 ナノ粒子の少なくとも一部を、レーザ照射することにより前記同一受容体基材に転写させるステップと、

をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 15】

前記第2ナノ粒子は、半導体ナノ粒子である、請求項14に記載の方法。

【請求項16】

前記第2ナノ粒子は、前記第1半導体ナノ粒子と組成が異なる、請求項15に記載の方法。

【請求項17】

前記第2ナノ粒子は、無機半導体ナノ粒子である、請求項14に記載の方法。

【請求項18】

前記第2ナノ粒子は、前記第1半導体ナノ粒子と組成が異なる、請求項17に記載の方法。

【請求項19】

前記第2ナノ粒子は、導電性ナノ粒子である、請求項14に記載の方法。

【請求項20】

前記第2ナノ粒子は、非導電性ナノ粒子である、請求項14に記載の方法。

【請求項21】

請求項1の方法に従って作製された配列された半導体ナノ粒子と受容体基材とを備える、デバイス。

【請求項22】

請求項7の方法に従って作製された配列された半導体ナノ粒子と受容体基材とを備える、デバイス。

【請求項23】

請求項14の方法に従って作製された配列された半導体ナノ粒子と受容体基材とを備える、デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体ナノ粒子のパターン形成および/または配列の方法、およびパターン形成されたおよび/または配列された半導体ナノ粒子を備える物品に関する。本発明は、トランジスタおよびダイオードなどの薄膜電子デバイスの製造に役立ち得る。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0002】

簡潔に言えば、本発明は、配列された半導体ナノ粒子と受容体基材とを備えるデバイスの作製方法であって、a)複数の第1の半導体ナノ粒子を配列させるステップと、b)第1のドナーシート上に、配列された第1の半導体ナノ粒子を堆積させるステップと、c)少なくともこの配列された第1の半導体ナノ粒子の一部をレーザ照射することによって受容体基材に転写させるステップと、を含む方法が提供される。典型的には、この半導体ナノ粒子は、無機半導体ナノ粒子である。この配列ステップは、典型的には、1)テクスチャ加工されたまたはマイクロチャネル付の表面の中または上の毛細管流動による配列と、2)自己組織化単分子膜(SAM)上にテンプレートすることによる配列と、3)テクスチャ加工された高分子表面上にテンプレートすることによる配列と、または4)ネマチック液晶を含む組成物中で混合し、その後ネマチック液晶を剪断配向することによる配列とを含む、任意の適切な方法によって達成される。ある実施形態では、この方法は、d)第2の複数の第2のナノ粒子を配列させるステップと、e)この配列された第2のナノ粒子を同一ドナーシートまたは第2のドナーシート上に堆積させるステップと、f)この配列された第2のナノ粒子の少なくとも一部をレーザ照射することによって同一受容体基材に転写するステップとをさらに含む。この第2のナノ粒子は、導電性粒子、非導電性粒子、または、無機半導体ナノ粒子などの半導体ナノ粒子でよく、第1の半導体ナノ粒子と同一組成かまたは異なる組成でもよい。なお、本発明の方法に従って作製されたデバイスが提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 0 3 】

任意の適切な半導体ナノ粒子を、本発明の実施に際して用いることができる。このナノ粒子は、厚さにおいて、すなわち、最小寸法において、典型的には500nm未満、より典型的には200nm未満、より典型的には100nm未満、また、実施形態によっては、50nm未満または20nm未満の厚さである。本発明の実施において役に立つ典型的なナノ粒子は、ナノワイヤ、ナノロッド、ナノチューブ、ナノリボン、およびナノ結晶を含むことができる。これらのナノ粒子は、分岐してトリポッドまたはテトラポッドを形成することができる。

【 0 0 0 4 】

典型的な半導体ナノ粒子はII-VI材料、III-V材料、第IV族材料またはそれらの組合せからなる。適切なII-VI材料は、最も典型的にはSe、TeおよびSからなる群から選択される任意の数の第VI族材料を有する、最も典型的にはZn、Cd、Be、およびMgからなる群から選択される任意の数の第II族材料の合金からなってもよい。適切なII-VI材料は、酸化亜鉛または酸化マグネシウムを含んでもよい。適切なIII-V材料は、最も典型的にはAs、PおよびSbからなる群から選択される任意の数の第V族材料を有する、最も典型的にはIn、Al、およびGaからなる群から選択される任意の数の第III族材料からなってもよい。適切な第IV族材料は、SiおよびGeを含んでもよい。あるいは、有機半導体材料を用いることができ、それらは、ペリレン、ペンタセン、テトラセン、金属フタロシアニン類、銅フタロシアニン、6チオフェン、またはそれらの誘導体を含んでもよい。なお、上記の任意の材料同士での層状化、セグメント化、合金化、または他の方法で複合化された組合せ、あるいは上記の任意の材料と導電性材料との層状化、セグメント化、合金化、または他の方法で複合化された組合せを用いてもよい。

【 0 0 0 5 】

本発明の実施に際して役立つ半導体ナノ粒子は、国際公開第2004/027822A2号パンフレット、米国特許出願公開第2004/0005273A1号明細書に教示される方法を含む任意の適切な方法によって製造することができる。半導体ナノ粒子の製造に役立つことができるさらなる方法には、アーク放電、プラズマ化学気相成長(PECVD)、物理気相成長、等を含んでもよい。

【 0 0 0 6 】

本発明のいくつかの実施形態では、テクスチャ加工されたまたはマイクロチャネル付(ナノチャネルを含んでもよい)の表面の中あるいは上で、半導体ナノ粒子を毛細管流動によって配列させる。これらの半導体ナノ粒子を含む組成物を、毛細管作用が毛細管中の組成物を引き寄せて、ナノ粒子を毛細管の長さに沿って配向するように、表面の中あるいは上に作られた毛細管に塗布する。なお、ナノ粒子は、液体組成物の乾燥時に配列し易くなり、そのために、これらのナノ粒子を配列させるのに役立つ第2の工程を提供することができる。半導体ナノ粒子を含む任意の適切な組成物を用いてよい。この組成物は、最も典型的には液体または懸濁液である。この組成物は、半導体ナノ粒子に加えて、充填剤、分散剤、染料、防錆剤などの添加剤だけでなく、溶剤、ビヒクル、高分子、または他の材料を含んでもよい。ガラス、セラミック、金属、または高分子の表面を含む任意の適切なテクスチャ加工されたまたはマイクロチャネル付の表面物品を用いてもよい。これらの模様または毛細管パターンは、2次元または3次元でよく、テクスチャ加工されたまたはマイクロチャネル付の表面デバイスの1つまたは複数の面を含んでもよい。これらの模様または毛細管パターンは、開口チャネルすなわち管、閉口チューブすなわちベイン、独立ウェル、またはそれらの組合せを含んでもよい。独立ウェルの場合、乾燥工程は、毛細管工程より優先してよい。ある実施形態においては、テクスチャ加工されたまたはマイクロチャネル付の表面物品は、単一の配向性のチャネルを備える。他の実施形態においては、テクスチャ加工されたまたはマイクロチャネル付の表面物品は、異なる配向性の様々な領域を備える。さらなる実施形態においては、テクスチャ加工されたまたはマイクロチャネル付の表面物品は、配向度対ランダム度が異なるチャネルを有する様々な領域を備える。さらなる

実施形態においては、テクスチャ加工されたまたはマイクロチャネル付の表面物品は、領域内に存在する配向された材料の量を調節するように毛細管チャネルの集中度が異なる様々な領域を備える。さらなる実施形態においては、テクスチャ加工されたまたはマイクロチャネル付の表面物品は、配列されたナノチューブの領域が表面上で直角に交わりまたは他の方位と交わるように、毛細管チャネルの交叉アレイを有する領域を備えてよい。本発明の実施に際して役立つことができるマイクロ流体チャネルを備える物品は、米国特許第6,375,871号明細書、米国特許出願公開第2002/0098124号明細書および米国特許出願公開第2004/0042937号明細書に記載の方法に従って作製することができる。マイクロ流体チャネルを備える物品の製造に役立ち得るさらなる方法としては、フォトリソグラフィ、ドライエッチング、ダイヤモンド旋削、レーザ・アブレーション、鑄込み、エンボシング等を含んでよい。

10

【0007】

本発明のいくつかの実施形態においては、半導体ナノ粒子を、自己組織化単分子膜（SAM）上にテンプレートによって配列させる。半導体ナノ粒子を含む組成物を、半導体ナノ粒子が自己組織化単分子膜（SAM）に配向し易くなるようにSAMで処理された表面上に塗布する。上記のように、半導体ナノ粒子を含む任意の適切な組成物を使用してよい。自己組織化単分子膜（SAM）を、米国特許第6,518,168号明細書に記載の方法を含む任意の適切な方法によって作製してよい。

【0008】

本発明のいくつかの実施形態においては、半導体ナノ粒子を、液晶または延伸された高分子膜の配列に用いられるような、こすられたポリイミド表面などのテクスチャ加工された高分子表面上にテンプレートによって配列させる。半導体ナノ粒子を含む組成物を、テクスチャ加工された高分子表面に塗布する。上記で述べたように半導体ナノ粒子を含む任意の適切な組成物を用いてよい。

20

【0009】

本発明のいくつかの実施形態においては、半導体ナノ粒子は、第1にネマチック液晶を含む組成物中に半導体ナノ粒子を混合させることと、第2に前記ネマチック液晶を剪断配向させることとを含む工程によって配列される。任意の適切なネマチック液晶、およびダイキング（Dierking）、「ネマチック液晶でのカーボン・ナノチューブの配列および再配向」アドバンスド・マテリアル（Adv. Mater.）、2004年6月4日、16巻、11号、865～869頁に記載の方法を含む任意の適切な剪断配向の方法を用いてよい。

30

【0010】

半導体ナノ粒子を配列させる上記の方法のうちの任意の方法において、半導体ナノ粒子を含む組成物は、インクジェット印刷、ナイフ・ブレード・コーティング、ドクター・ブレード・コーティング、スピン・コーティング等を含む印刷法または被覆法によって塗布してよい。さらに、この半導体ナノ粒子を含む組成物を、この塗布ステップ、特にインクジェット印刷、レーザ誘起熱画像法（LITI）などの塗布の印刷法が用いられる塗布ステップの際に、パターン形成してよい。なお、インクジェット印刷、レーザ誘起熱画像法（LITI）などの塗布の印刷法を、無配向の半導体ナノ粒子のパターン形成に用いてよい。

40

【0011】

上記配列方法のいくつかの実施形態では、配列機構を備える物品は、電子デバイスの基板である。これらの実施形態において、この配列機構は、上記任意の塗布方法によって基板に塗布した後、半導体ナノ粒子を配向させる働きをする。この電子デバイス基板は、さらに、電子接点、導体、絶縁体、熱管理機構等を備えてよい。

【0012】

上記で述べた配列方法のいくつかの実施形態では、この配列機構を備える物品は、被覆金型である。

【0013】

50

本発明のいくつかの実施形態では、半導体ナノ粒子をレーザ誘起熱画像法（ＬＩＴＩ）によりパターン形成する。この方法では、米国特許第６，１１４，０８８号明細書、米国特許第６，１９４，１１９号明細書、米国特許第６，３５８，６６４号明細書、米国特許第６，４８５，８８４号明細書、および米国特許第６，５２１，３２４号明細書に記載のような半導体ナノ粒子を含む組成物をドナーシート上に載せる。このドナーシートを受容体基材に接触させ、この半導体ナノ粒子を含む組成物をレーザ照射により受容体基材に選択的に転写させる。この方法は、半導体ナノ粒子を含む組成物の、「島」の形成を含む任意のパターン形成を可能にする。この実施形態では、半導体ナノ粒子を含む任意の適切な組成物を用いることができる。この組成物は、固体、液体、懸濁液、ゲル、または物体の任意の適切な形態でよい。半導体ナノ粒子に加えて、この組成物は、充填剤、分散剤、染料、防錆剤などだけではなく、溶剤、ビヒクル、高分子、マトリックス、または他の材料を含んでよい。液体組成物は、転写の前に乾燥すなわち固化される。ある実施形態では、この組成物は蒸着、分解またはその両方によって除去することができる成分を含むことができ、この成分には溶剤、ビヒクル、高分子、マトリックス、または他の材料を含んでよい。分解には、熱、化学物質、放射、時間、または他のある助剤の利用、またはそれらのある組合せの利用を伴ってもよい。あるいは、この組成物は純粋な半導体ナノ粒子のみを含んでもよい。

10

【００１４】

半導体ナノ粒子がレーザ誘起熱画像法（ＬＩＴＩ）によってパターン形成される本発明のいくつかの実施形態では、１つまたは複数の薄膜電子デバイスを備える物品を作製する。一実施形態では、多くの薄膜電子デバイスを備える電子回路を作製するが、この薄膜電子デバイスは簡単なデザインでよく、または集積回路チップに匹敵するくらい複雑であってもよい。本発明のいくつかの実施形態では、薄膜電子デバイスを備える物品を単一のＬＩＴＩステップを含む方法によって作製してよい。本発明のいくつかの実施形態では、薄膜電子デバイスを備える物品を２つ以上のＬＩＴＩステップを含む方法によって作製してもよい。この多重ＬＩＴＩステップには、半導体ナノ粒子の組成、形状、大きさ、向きもしくはは配向度、または濃度が異なるドナーシートを使用してよい。本発明のいくつかの実施形態では、薄膜電子デバイスを備える物品を１つまたは複数の多層ＬＩＴＩステップによって作製してよい。このような多層ＬＩＴＩ中の追加的な層には、金属、絶縁体、誘電体などを含んでよく、これらはシャドー・マスク、リソグラフィなどの方法によってパターン形成してよい。

20

30

【００１５】

半導体ナノ粒子がレーザ誘起熱画像法（ＬＩＴＩ）によってパターン形成される本発明のいくつかの実施形態では、半導体ナノ粒子を含む組成物を、パターン形成される前に上記で論じた１つまたは複数の配列方法によって配列させる。一実施形態では、ナノ粒子を、テクスチャ加工されたまたはマイクロチャネル付の表面を備える物品上に配列させ、そこからドナーシートに転写させる。一実施形態では、テクスチャ加工されたまたはマイクロチャネル付の表面は、単一配向のチャネルを備える。他の実施形態では、テクスチャ加工されたまたはマイクロチャネル付の表面は、異なる配向の様々な領域を備える。

40

【００１６】

半導体ナノ粒子がレーザ誘起熱画像法（ＬＩＴＩ）によってパターン形成される本発明のさらなる実施形態では、半導体ナノ粒子を含む組成物を、パターン形成の前にドナーシート上に配列させる。この実施形態では、このドナーシートはテクスチャ加工されたまたはマイクロチャネル付の表面を備える。一実施形態では、このドナーシートは単一配向のチャネルを備える。他の実施形態では、このドナーシートは異なる配向のチャネルを有する様々な領域を備える。さらなる実施形態では、このドナーシートは、基板の特定の領域における移動度、オン／オフ比、または他のデバイスパラメータを調節するように、配向度対ランダム度が異なる様々な領域を備える。さらなる実施形態では、このドナーシートは、領域中に存在する配向された材料の量を調節するように、毛細管チャネルの集中度が異なる様々な領域を備える。さらなる実施形態では、このドナーシートは、配列されたナ

50

ノチューブの領域がドナーシート上に直角に交わりまたは他の方位と交わるように、毛細管チャネルの交叉アレイを有する領域を備えてよい。この交叉された配列されたナノチューブは転写することができ、その結果、基板上に半導体の交叉アレイが残る。

【0017】

すなわち、いくつかの実施形態では、本発明は、回路設計者が任意のデザインのパターン、混合配向を含む任意の配向、様々な線密度、および様々な配向度で半導体ナノ粒子を基板上に堆積させることを可能にする。

【0018】

いくつかの実施形態では、電子デバイスの製造中に半導体ナノ粒子を配列および/またはパターン形成するこれらの方法は、この電子デバイスの製造における導体粒子の配列および/またはパターン形成にも用いられる。いくつかの実施形態では、電子デバイスの製造中に半導体ナノ粒子を配列および/またはパターン形成するこれらの方法は、この電子デバイスの製造における非導電性すなわち絶縁粒子の配列および/またはパターン形成にも用いられる。

10

【0019】

本発明は、電子デバイスの製造に役立つ。

【0020】

本発明の目的および利点は、下記の実施例によってさらに例示されるが、これらの実施例において列挙された特別な材料およびその量は、他の諸条件および詳細と同様に本発明を過度に制限するものと解釈すべきではない。

20

【実施例】

【0021】

他に断りのない限り、全ての試薬はウィスコンシン州、ミルウォーキーのアルドリッチ・ケミカル株式会社 (Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI) から得られた、または入手可能であり、または既知の方法によって合成してもよい。

【0022】

予備実施例 1 : 化合物 A、1 - [4 , 6 - ジ (4 - カルボキシアニリノ) - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 - イル] 硫酸水素ピリジニウム (ネマチックトリアジン誘導体) の調製

1 - [4 , 6 - ジ (4 - カルボキシアニリノ) - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 - イル] 硫酸水素ピリジニウムを、米国特許第 5 , 9 4 8 , 4 8 7 号明細書 (サホアニ (S a h o u a n i) ら) の化合物 A (ネマチック・トリアジン誘導体) 調製の実施例 1 に記載のように以下のように調製した。

30

【0023】

温度計、メカニカルスターラーおよび冷却器を装備した 5 0 0 m L の三つ口丸底フラスコに、無水ピリジン 1 1 7 m L を加えた。この混合物を 7 0 　に加熱し、4 , 4 ' - [(6 - クロロ - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 , 4 - ジイル) ジイミノ] ビス - 安息香酸 3 9 g を加えて不均質な混合物を得た。温度を徐々に 8 5 　まで上昇させて、懸濁液を激しく攪拌しつつ 1 時間加熱した。混合物を 1 5 　まで冷却し、また、固形分を吸引ろ過によって収集し、ピリジンで洗浄し、室温で一昼夜気乾して黄色固体 4 7 . 6 9 g を得た。

40

【0024】

この固体の試料 4 . 4 4 g を、3 0 % 水酸化アンモニウム溶液 1 . 6 2 m L を含有する水 1 1 5 m L の中に溶解させた。この混合物を 1 0 分間攪拌しろ過して少量の固形分を除去した。このろ液を、機械的な攪拌器と pH 計を装備した 2 5 0 m L の三つ口丸底フラスコに移した。

【0025】

4 重量 % の硫酸水溶液を pH が約 3 . 5 に到達するまでゆっくり滴下した。固形分を吸引ろ過によって収集し、水 1 0 0 m L の中で攪拌し、ろ過によって収集した。その後、固形分をアセトン 2 0 0 m L の中で 5 6 　まで加熱し、収集し、気乾した。

【0026】

50

得られた化合物をNMR分析した。分析結果は1 - [4 , 6 - ジ (4 - カルボキシアニリノ) - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 - イル] 硫酸水素ピリジニウムを示したが、この化合物を以後ネマチック化合物Aと呼ぶ。

【 0 0 2 7 】

予備実施例 2 : 基板 / 光 - 熱変換 / 層間 (L T H C I) 膜の調製

カーボン・ブラックの光 - 熱変換層を、米国特許第 6 , 1 1 4 , 0 8 8 号明細書 (ウォルク (W o l k)) に記載のように、たとえば、康井精機の実験用コータ、モデル C A G - 1 5 0 (株式会社康井精機 (Y a s u i S e i k i C o . ,) 、インディアナ州、ブルーミントン (B l o o m i n g t o n , I N)) で、線センチメートルあたり 3 8 1 のら旋セル (線インチあたり 1 5 0 のら旋セル) のマイクログラビア・ロールを用いて、表 1 に記載の以下の L T H C 被覆溶液を 0 . 1 m m の P E T 基板上に被覆することによって調製した。

【 0 0 2 8 】

【表 1】

表1
LTHCコーティング溶液

組成	重量部
ラベン (Raven) (登録商標) 760 ウルトラカーボンブラック顔料 (Ultra carbon black pigment) (コロンビア・ケミカルズ社 (Columbian Chemicals) (ジョージア州、アトランタ (Atlanta, GA)) より入手可能)	3. 39
ビュツパール (Butvar) (登録商標) B-98 (ポリビニルブチ ラール樹脂、モンサント社 (Monsanto) (ミズーリ州、 セントルイス (St. Louis, MO)) より入手可能)	0. 61
ジョンクリル (Joncryl) (登録商標) 67 (アクリル樹脂、 S. C. ジョンソン・アンド・サン社 (Johnson & Son) (ウィスコンシン州、ラシーヌ (Racine, WI)) より入手可能)	1. 81
エルバサイト (登録商標) (Elvacite) 2669 (アクリル樹脂、 ICI アクリリックス (Acrylics) 社 (デラウェア州、 ウィルミントン (Wilmington, DE)) より入手可能)	9. 42
Disperbyk (登録商標) 161 (分散剤、ビッケミー社 (Byk Chemie) (コネチカット州、ウォリンフォード (Wallingford, CT)) より入手可能)	0. 3
FC-430 (登録商標) (フッ素化学系界面活性剤、3M社 (ミネソタ州、セントポール (St. Paul, MN)) より入手可能)	0. 012
エベクリル (Ebecryl) (登録商標) 629 (エポキシ・ ノボラック・アクリレート、UCB ラドキュア (Radcure) 社 (サウスカロライナ州、ノース・オーガスタ (N. Augusta, SC)) より入手可能)	14. 13
イルガキュア (Irgacure) (登録商標) 369 (光硬化剤、チバ・ スペシャルティ・ケミカルズ社 (ニューヨーク州、タリータウン (Tarrytown, NY)) より入手可能)	0. 95
イルガキュア (Irgacure) (登録商標) 184 (光硬化剤、チバ・ スペシャルティ・ケミカルズ社 (ニューヨーク州、タリータウン) より 入手可能)	0. 14
プロピレングリコールメチルエーテルアセテート	16. 78
1-メトキシ-2-プロパノール	9. 8
メチルエチルケトン	42. 66

10

20

30

40

【0029】

塗膜を、40 でインライン乾燥し、Hバルブが装備された紫外線硬化システム、フュージョン・システムズ、モデル I 600 (400W/インチ) (フュージョン UV システムズ社、メリーランド州、ゲイサーズバーグ (Fusion UV Systems, Inc., Gaithersburg, MD)) を用いて 6.1m/分 で紫外線硬化させた。この乾燥塗膜の厚さは約 3 ミクロンであった。

【0030】

光-熱変換層のカーボン・ブラック塗膜上に、康井精機の実験用コータ、モデル CAG-150 (株式会社康井精機 (Yasui Seiki Co.,), インディアナ州、ブルーミントン) を用いて表 2 に記載の層間コーティング溶液を輪転グラビア被覆した。

50

この塗膜を、40 でインライン乾燥し、Hバルブが装備された紫外線硬化システム、フュージョン・システムズ、モデルI600(600W/インチ)を用いて6.1m/分で紫外線硬化させた。得られた層間塗膜の厚さは約1.7ミクロンであった。

【0031】

【表2】

表2
層間コーティング溶液

組成	重量部
ビューツパール(Butvar)(登録商標)B-98	0.98
ジョンクリル(Joncryl)(登録商標)67	2.95
サートマー(Sartomer)(登録商標)SR351(登録商標) (トリアクリル酸トリメチロールプロパン、サートマー社 (Sartomer)ペンシルバニア州、エクストン(Exton, PA) より入手可能)	15.75
イルガキュア(Irgacure)(登録商標)369	1.38
イルガキュア(Irgacure)(登録商標)184	0.2
1-メトキシ-プロパノール	31.5
メチルエチルケトン	47.24

10

20

【0032】

実施例1：酸化亜鉛ナノワイヤの配列

純水4gに、下記の、30%水酸化アンモニア水溶液0.13g、10%アルキルグルコシド(フィッツ・ケム社(Fitz Chem Corp)、イリノイ州、アイタスカ(Itasca, IL)APG325として)水溶液0.12g、および予備実施例1からのネマチック化合物A0.5gを順次加えて溶液を作製した。この溶液を1時間撹拌した。酸化亜鉛ナノワイヤ(ナノラボ(Nanolab)社、マサチューセッツ州、ニュートン(Newton, MA))(直径:20~70nm、長さ:3~10ミクロン)を加え、この混合物を、磁気撹拌棒を介して約1時間撹拌した。

30

【0033】

この混合物を高分子基板上に載せ、6インチ長の間隔で0.5ミルの乾燥前膜厚のフィルム・アプリータ(メリーランド州、コロンビアのドイツピックガードナー社(BYK-Gardner, Columbia, MD)から入手可能なバード(Bird)フィルム・アプリータ)を静止状態に保持し、その下で4インチ幅の高分子膜を約50cm/秒の速度で手動により引くことによって、この混合物を約0.3mL塗布した。このバード・フィルム・アプリータの両端にシムを入れて高分子膜表面とこのフィルム・アプリータとの間に4~8μmの間隔が存在するようにした。使用した特別な基板高分子は、シリカが下塗りされたポリ(エチレンテトラフタレート)であり、PETとしても知られている。

40

【0034】

塗布後、この塗膜層を乾燥させて高分子基板層上にナノワイヤ含有のマトリックス層を形成した。この塗膜層は、透過電子顕微鏡(TEM)で画像化される。走査電子顕微鏡(SEM)で画像化するために、このマトリックスは反応性イオン・エッチング(RIE)で除去される。マトリックス膜中のナノワイヤの少量の試料が切除されてテクニクス(Technics)社、マイクロRIEシリーズ80、反応性イオン・エッチング装置に入

50

れられる。この塗膜は 150 W の酸素プラズマ中で 5 分間処理される。

【0035】

実施例 2：配列された酸化亜鉛ナノワイヤの転写

実施例 1 に記載された酸化亜鉛ナノワイヤ含有混合物が、実施例 1 に記載の方法でバード・フィルム・アプリータを用いて、基板 / 光 - 熱変換 / 層間膜（予備実施例 2 の）上に塗布されて、ナノワイヤ含有の光誘起熱画像法（LITI）ドナーシートが作製される。次いで、このドナーシートは、被覆側を下に 5 cm × 5 cm のガラス基板の上面に載置される。次いで、たとえば、米国特許第 6,114,088 号明細書（ウォルク（Wolk））に記載のような CW Nd:YAG レーザからのような集束されたレーザ・ビームを用いて、レーザ誘起熱転写が実施され、その結果、ガラス基板がパターン形成される。次いで、RIE を用いてマトリックスがエッチング除去され、その結果得られるナノワイヤのパターンが SEM を用いて画像化される。

10

【0036】

実施例 3：金ナノロッドの配列

金ナノロッドの水分散液を、T. K. ソー（Sau）および C. J. マーフィー（Murphy）ラングミュア（Langmuir）（2004 年、第 20 巻、6414 頁）の開発した方法に従って、まず、金ナノ粒子の種結晶を調製し、次に、この種結晶を金ナノ粒子ロッド中に成長させることによって作製した。超純水中で 0.01 M の HAuCl_4 （アルドリッチ）原液を作製した。この溶液は、透明な黄色であった。臭化セチルトリメチルアンモニウム（CTAB、アルドリッチ）2.08 g を超純水 60 mL 中に溶解させて、0.1 M の臭化セチルトリメチルアンモニウム溶液を調製した。CTAB の全てを完全に溶解させるにはこの溶液を徐々に暖める必要があった。この CTAB 溶液は無色透明であった。金ナノ粒子種結晶は、 HAuCl_4 原液 0.250 mL と CTAB 原液 7.5 mL とを混合し約 30 秒間ボルテックスして調製した。得られた混合物は透明なオレンジ色であった。次いで、0.01 M の水素化ホウ素ナトリウム（ NaBH_4 、アルドリッチ）溶液 0.600 mL を加えた。この NaBH_4 は、使用直前に調製し、約 2 ~ 3 分間氷浴中で冷やした。混合は、この溶液を 30 秒間ボルテックスして、30 秒待機させ、次いで再度 30 秒間ボルテックスすることによって行った（ミニ・ボルテックス攪拌器（Mini Vortexer）MV-1、VWR サイエンティフィック（Scientific））。この混合物は、 NaBH_4 を加えると直ぐにえび茶色に変化する。金ナノロッドは、 HAuCl_4 原液 2 mL と CTAB 原液 50 mL とを混合させることによって調製する。アスコルビン酸（アルドリッチ）5.64 mg をこの溶液に加えた。アスコルビン酸を添加するとこの溶液は無色透明になる。最後に、金ナノ粒子の種結晶 0.0833 mL を加え、その後、30 秒間ボルテックスした。次いで、この溶液を約 3 時間の間そのままにした。この反応の間にこの溶液は透明から紫色に変わった。CTAB が高濃度であるので、界面活性剤が一昼夜溶液から析出した。この工程は、この溶液を 4 で 2 ~ 3 時間の間保管することによって加速された。得られた溶液および析出物を洗浄、ろ過して、透明で紫色の溶液が得られた。

20

30

【0037】

その後、この金ナノロッド分散物 2 g に、30 % 水酸化アンモニウム水溶液 60 μL 、10 % APG 325 水溶液 60 μL 、およびネマチック化合物 A 0.25 g を順次加えてマトリックス分散物を形成した。このマトリックス分散物を、磁気攪拌棒を介して少なくとも 1 時間の間攪拌した。

40

【0038】

このマトリックス分散物の金ナノロッドを、実施例 1 に記載の方式で、シリカで下塗りされた PET 上に被覆した。

【0039】

実施例 4：配列された金ナノロッドの転写

実施例 3 に記載の金ナノロッド・マトリックス分散物と予備実施例 2 に記載の LTHCI 膜とを用い、実施例 1 に記載の方法に従って LTHCI 膜上に金ナノロッド・マトリッ

50

クス分散物を被覆することによってLITIDナーシートを調製する。この金ナノロッド・マトリックス層を、実施例2に記載の方式に従って転写する。次いで、RIEを用いてこのマトリックスをエッチング除去し、得られるナノワイヤのパターンをSEMを用いて画像化する。

【0040】

実施例5：鉄オキシ水酸化物ナノロッドの配列

鉄オキシ水酸化物ナノロッドの懸濁液を、窒素を30分間泡立たせて溶解酸素を除去した蒸留水1L中に、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の未酸化結晶9.9gを溶解させることによって作製した。この溶液を広口2Lビン中に保持した。110mLの1M重炭酸ナトリウムを加え、窒素パージガスを、30～40mL/分の流速で混合物中にわたって泡立たせた空気によって置換した。この混合物を絶えず攪拌した。酸化は48時間以内に終了し、その間に、懸濁液の色が緑青色から黄土色に変わった。酸化中のpHは、重炭酸ナトリウム緩衝剤によって約7に自己制御した。48時間後に、この懸濁液を遠心分離機にかけて鉄オキシ水酸化物ナノロッドの乾燥前ケーキを作製した。この工程を乾燥前ケーキが50g得られるまで繰り返した。

10

【0041】

このケーキ約50gを、沈殿させ、まず、濃縮水酸化アンモニウム20mLを脱イオン水980mLに加えて調製した水酸化アンモニウム溶液1Lでデカンテーションすることによって洗浄した。次いで、この生成物を脱イオン水1Lで2回洗浄した。最終的な沈殿（1週間以上）の後、デカンテーションによって上澄み液を分離し、残分を攪拌して粒子を再懸濁させた。ポリアクリル酸アンモニウム6.7%（ポリアクリル酸当量での重量%）溶液を、ポリアクリル酸溶液（分子量：250,000、アルドリッチ社、ウィスコンシン州、ミルウォーキー）に濃縮水酸化アンモニウムをpHが9になるまで加え、6.7%のポリアクリル酸まで希釈することによって調製した。この溶液約4gを、IKAワークス（Works）株式会社製T18ミキサー（IKAワークス株式会社、ノースカロライナ州、ウィルミントン（Wilmington, North Carolina））を用いて鉄オキシ水酸化物ナノロッドの洗浄した分散物を極めて急速に攪拌させつつ、この分散物300gに加えた。この添加の後で、得られた分散物を、ソニックスVCXバイブラセル（Sonics VCX Vibracell）超音波液体処理装置（ソニックス・アンド・マテリアルズ（Sonics and Materials）株式会社、コネチカット州、ニュートン（Newton, Connecticut））を用いて超音波エネルギーで処理してこれらの粒子をさらに分散させた。

20

30

【0042】

上記の分散物2gを、予備実施例1のネマチック化合物A0.25gに加える。30%水酸化アンモニウム水溶液60μLを加え、その後10%のAPG325水溶液60μLを加える。この鉄オキシ水酸化物ナノロッド・マトリックス分散物を、磁気攪拌棒を介して少なくとも1時間の間攪拌する。次いで、これを、実施例1に記載の方式でシリカが下塗りされたPET上に被覆する。

【0043】

実施例6：配列された鉄オキシ水酸化物ナノロッドの転写

実施例5に記載の鉄オキシ水酸化物ナノロッド・マトリックス分散物と、実施例2に記載のLITIDナーシートとを用いて、このLITIDナーシートを、実施例1に記載の方法に従って、鉄オキシ水酸化物ナノロッド・マトリックス分散物で被覆する。この鉄オキシ水酸化物ナノロッド・マトリックス層を、実施例2に記載の方法に従って転写する。マトリックスを、次いで、RIEを用いてエッチング除去し、得られるナノワイヤのパターンをSEMを用いて画像化する。

40

【0044】

本発明の様々な修正および変更は、本発明の範囲および原理から逸脱することなく当業者には明白であり、また、本発明は、上記で説明した例示的な実施形態に過度に限定して理解すべきではない。

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2005/021893

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. H01L21/368 H01L21/208		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L B41M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, INSPEC		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 194 119 B1 (WOLK MARTIN B [US] ET AL) 27 February 2001 (2001-02-27) cited in the application column 13, line 13 - column 15, line 39; figures 1-5	1-6,21
X	US 2003/049560 A1 (NIRMAL MANOJ [US] ET AL) 13 March 2003 (2003-03-13) paragraph [0053]	1-23
X	WO 00/41894 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]) 20 July 2000 (2000-07-20) page 16, line 1 - page 24, line 26	1-23
A	EP 1 394 872 A (EASTMAN KODAK CO [US]) 3 March 2004 (2004-03-03) claims	1-23
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 20 December 2006		Date of mailing of the international search report 02/01/2007
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Wolff, Gerhard

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2005/021893

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6194119	B1	27-02-2001	AU 2723700 A	01-08-2000
			AU 4199799 A	01-08-2000
			CN 1337905 A	27-02-2002
			DE 69903978 D1	19-12-2002
			DE 69903978 T2	17-07-2003
			EP 1144198 A1	17-10-2001
			JP 2002534782 T	15-10-2002
			WO 0041892 A1	20-07-2000
			US 6114088 A	05-09-2000
			US 6140009 A	31-10-2000
			US 6270944 B1	07-08-2001
			US 6214520 B1	10-04-2001
			US 6221553 B1	24-04-2001
US 2003049560	A1	13-03-2003	NONE	
WO 0041894	A	20-07-2000	AU 4200299 A	01-08-2000
EP 1394872	A	03-03-2004	CN 1490169 A	21-04-2004
			JP 2004095555 A	25-03-2004
			KR 20040020004 A	06-03-2004
			US 2004048173 A1	11-03-2004

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 ケリー, トミー ダブリュ.

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター

(72)発明者 ダンバー, ティモシー ディー.

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター