

(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2007-536101

(P2007-536101A)

(43) 公表日 平成19年12月13日(2007. 12. 13)

(51) Int. Cl.

B 8 2 B 3/00 (2006. 01)

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

F I

B 8 2 B 3/00

C O 1 B 31/02 1 O 1 F

テーマコード (参考)

4 G 1 4 6

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2007-511622 (P2007-511622)
 (86) (22) 出願日 平成17年5月5日 (2005. 5. 5)
 (85) 翻訳文提出日 平成18年12月27日 (2006. 12. 27)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2005/015796
 (87) 国際公開番号 W02006/041535
 (87) 国際公開日 平成18年4月20日 (2006. 4. 20)
 (31) 優先権主張番号 60/568, 563
 (32) 優先日 平成16年5月5日 (2004. 5. 5)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

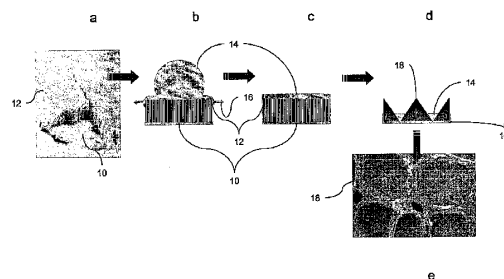
(71) 出願人 502363412
 カリフォルニア インスティテュート オ
 ブ テクノロジー
 アメリカ合衆国, カリフォルニア 9 1 1
 2 5, パサデナ, メール ストップ 2 0
 1-8 5, イースト カリフォルニア ブ
 ールバード 1 2 0 0
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100144417
 弁理士 堂垣 泰雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナノ繊維配列 (array) のキャピラリーリソグラフィー

(57) 【要約】

独創的な方法で形成された個々のナノスケール対象物及びナノ構造体のパターン及び配列を制御するために液体の又はキャピラリーのリソグラフィーを使用する事前に決められた方法で、多量のナノスケール構造体を組み立てる方法が提供される。要約すれば、この方法は、基材に固定した特徴部 (feature) 又はナノスケール対象物 (例えばカーボンナノチューブのようなナノスケールファイバー) に制御されたパターンを形成するために、制御した拡散及び蒸発を使用する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

複数のナノ特徴部を制御可能にパターン化する方法であって、以下の工程：

基材の少なくとも一端に固定された複数のナノ特徴部を提供すること；

該複数のナノ特徴部の少なくとも一部に、該複数のナノ特徴部の間に浸透するように十分低い表面張力を有する液体をある量で配置(dispose)すること；

液体の消散によってナノ特徴部が再配向され、再配向されたナノ特徴部から複数の反復的な(repeating)ナノ構造体を形成するように、特定の速度で該複数のナノ特徴部から液体を消散させることを含んでなる方法。

【請求項 2】

10

ナノ特徴部を提供する工程が化学気相付着(CVD)技術を使用して該ナノ特徴部を成長させることを含んでなる、請求項 1 に記載された方法。

【請求項 3】

ナノ特徴部がナノチューブである、請求項 1 に記載された方法。

【請求項 4】

ナノチューブが炭素原子からなる、請求項 3 に記載された方法。

【請求項 5】

液体が消散する間にナノ特徴部が再配向され基材の表面に溝構造を形成するように、液体が高揮発性液体である、請求項 1 に記載された方法。

【請求項 6】

20

液体が有機溶媒である、請求項 5 に記載された方法。

【請求項 7】

液体がメタノール又はアセトンのいずれか一つである、請求項 6 に記載された方法。

【請求項 8】

液体が硬化性ポリマー材料であって、かつ液体の消散中にナノ特徴部を基材から除去することを実質的に排除するように液体の消散前に該ポリマーを架橋する工程をさらに含んでなる、請求項 1 に記載された方法。

【請求項 9】

ポリマーがPDMS又はRTVのいずれか一つである、請求項 8 に記載された方法。

【請求項 10】

30

ポリマーがナノ特徴部の高さ以下の高さを有する層の状態に基材に配置される、請求項 8 に記載された方法。

【請求項 11】

基材が実質的に曲がっている、請求項 1 に記載された方法。

【請求項 12】

基材が実質的に柔軟性である、請求項 1 に記載された方法。

【請求項 13】

液体をナノ特徴部に配置する工程の前に、以下の工程：

柔軟な付着性材料をナノ特徴部の上面に適用すること；

プロセスの後工程に関しては接着材料が基材となるように、ナノ特徴部が基材から除去されるが接着材料には付着したままであるように、接着材料を剥がすこと、をさらに含んでなる請求項 12 に記載された方法。

40

【請求項 14】

形成されたナノ構造体が巣構造である、請求項 1 に記載された方法。

【請求項 15】

液体を消散させる工程が、ナノ構造体の密度、ナノ構造体の寸法、又はナノ構造体の形状から選択されるナノ構造体の一性状に対して調整がなされ得るように、液体が基材から消散する速度を制御することをさらに含んでなる、請求項 14 に記載された方法。

【請求項 16】

ナノ特徴部の表面における消散速度を低下させると形成されたナノ構造体の密度が増加

50

する、請求項 15 に記載された方法。

【請求項 17】

ナノ特徴部の表面における消散速度を低下させると形成されたナノ構造体の平均寸法が増加する、請求項 15 に記載された方法。

【請求項 18】

ナノ特徴部の表面における消散速度を低下させると十分に形成されたナノ構造体の数が増加する、請求項 15 に記載された方法。

【請求項 19】

液体の消散する速度を制御する工程が、ナノ特徴部の表面における平均湿潤度を制御することを含んでなる、請求項 15 に記載された方法。

10

【請求項 20】

液体の消散する速度を制御する工程が、ナノ特徴部の表面における温度を制御することを含んでなる、請求項 15 に記載された方法。

【請求項 21】

液体の消散する速度を制御する工程が、ナノ特徴部の表面の上の空気の流れを制御することを含んでなる、請求項 15 に記載された方法。

【請求項 22】

ナノ構造体の平均寸法が約 $1\ \mu\text{m} \sim 1000\ \mu\text{m}$ で調整され得る、請求項 15 に記載された方法。

【請求項 23】

20

特定の寸法のナノ構造体が形成されるように、ナノ特徴部に配置される液体の表面張力を選択することをさらに含んでなる、請求項 14 に記載された方法。

【請求項 24】

液体の表面張力を低下させると形成されたナノ構造体の寸法が増加する、請求項 23 に記載された方法。

【請求項 25】

ナノ構造体の平均寸法が約 $1\ \mu\text{m} \sim 1000\ \mu\text{m}$ で調整され得る、請求項 24 に記載された方法。

【請求項 26】

液体が低分子量 PDMS である、請求項 23 に記載された方法。

30

【請求項 27】

消散中に液体の蒸発が全く生じないように、液体が選択される、請求項 1 に記載された方法。

【請求項 28】

液体が高分子量 PDMS である、請求項 27 に記載された方法。

【請求項 29】

液体が微小粒子の懸濁を含んでなる、請求項 1 に記載された方法。

【請求項 30】

懸濁液が水中のポリスチレン高分子微粒子混合物を含んでなる、請求項 29 に記載された方法。

40

【請求項 31】

消散中にサブミクロンのナノ構造体が形成されるように、ナノ特徴部が $1\ \mu\text{m}$ 未満の高さを有する、請求項 1 に記載された方法。

【請求項 32】

個々のナノ特徴部に対する引力が基材の上面の法線方向以外の方向に存するやり方で、基材を配向させる、請求項 1 に記載された方法。

【請求項 33】

請求項 1 に記載された方法により製造され、そこに配置された、制御可能にパターン化されたナノ構造体を有する材料。

【請求項 34】

50

材料が、電界放出ディスプレイ用のエミッター材料、実規模大の流体力学の乗り物用の超疎水性の外殻材料、コンピューターチップセット用の熱放熱器材料、及び生物組織の成長のための極小テンプレート材料としての使用のために設計された、請求項 33 に記載された材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はナノスケールの対象物からなる群の制御されたパターン化及び配列 (arrangement) に関係し、そして特に液体力を使用してカーボンナノチューブの緻密なカーペットの制御された配列 (arrangement) に関係する。

10

【背景技術】

【0002】

ナノスケール構造体は、電力と体積を劇的に低減するデバイスの基礎を提供し、さらに同時によりいっそうの可能性を有するゆえに、ますます重要になりつつあり、そして先行特許出願はいくつかの種々のリアルタイム (即時応答) 分子特定センサーにおいてこのようなナノ構造体を有利に使用することを開示している。

【0003】

しかしながら、多数のナノスケール構造体を事前に決められた方法で組み立てる事は周知のことだが困難である。例えば、従来のナノスケール構造体は電子ビームリソグラフィーを使用して基材をパターン化することによって配列 (arrange) されるが、これは、効果的である一方、時間がかかりかつ高価である。加えて、電子ビームリソグラフィーは限られた数の特定の、硬質基材材料を使用することを要求する。

20

【0004】

これらの問題を解決するために、いくつかの最近の公開はナノチューブの群からなる「毛管現象動力 (capillarity-driven)」集合を使用することを提案する。このような系では、緻密なナノチューブのマット上での液体の分散及び蒸発が基材表面上でのナノチューブの再配列 (rearrangement) 及びパターン化を推進している。しかしながら、毛管現象動力効果及び最終的なナノ構造体を「制御」するために、本方法は未だ根本的に基材のパターン化を当てにしている。例えば、Chakrapaniらは既にパターン化されたナノチューブ構造体に対する毛管現象動力の結果を述べている。(例えばChakrapaniら; P N A S、v o l . 1 0 1 (1 2)、4 0 0 9 ~ 1 2 頁 (2 0 0 4 年 3 月 3 日) を参照のこと。) 同様に、Liuらは、高度に制御されたカーボンナノチューブ構造体を形成するために毛管現象動力効果を推進するために「レーザーエッチング」したカーボンナノチューブ表面を使用することを論じる。(Liuら、Angew.Chemi.Int.Ed.、v o l . 4 3、1 1 4 6 ~ 4 9 頁、(2 0 0 4 年)。) これらの結果の両方において、調査者は、もし単独のままにされた場合、毛管現象動力は常に不規則又は再生不可能なナノチューブ構造体を創るだろうと示唆している。このようなものとして、これらの方法は、特定の二次元のカーボンナノチューブの構成 (formation) の制御された成長を確実なものとするために、時間がかかりかつ高価なリソグラフィ技術を使用することを未だに要求している。

30

【0005】

従って、パターン化したナノスケール構造体を安価でかつ制御可能に形成するための改善された方法を求める要求が存在する。

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、恒久的なナノスケール構造体を形成するために複数の固定したナノ特徴部を制御可能に配列 (arrange) しそしてパターン化するために流体の力を使用する方法に向けられる。

【課題を解決するための手段】

【0007】

50

ある実施態様では、本発明の方法によって製造されたナノスケール構造体の性質が使用した液体の特性によって決まる。このような実施態様では、この方法は水、エタノール及びアセトンからなる群から選択された流体の溶媒を使用する。

【0008】

別の実施態様では、本発明の方法によって製造されたナノスケール構造体の性質は、寸法、形状及び基材への結合力を含むナノ特徴部の特性によって決まる。このような実施態様では、この方法は基材に固定した10～50nmの直径を有する複数のカーボンナノチューブを使用する。

【0009】

さらに別の実施態様では、本発明の方法によって製造されたナノスケール構造体の性質は液体を消散するために使用した乾燥条件によって決まる。このような実施態様では、漸進的な乾燥プロセスを確実なものにするために高い湿潤度がナノスケール特徴部の辺りで維持される。別の実施態様では、この乾燥プロセスを速めるために高い温度又は直接的な空気流がナノスケール特徴部に対して使用される。

【0010】

さらに他の実施態様では、本発明の方法によって製造されたナノスケール構造体の性質は空間における基材の幾何学的配向(orientation)を含む基材の特性によって決まる。

【0011】

さらに別の実施態様では、本発明により形成されたナノスケール構造体は溝又は完全な若しくは部分的な円形又は半円状の構造体である。

【0012】

さらに別の実施態様では、本発明により形成されたナノスケール構造体は5μm程の小さな寸法を有する。

【0013】

さらに他の実施態様では、本発明のナノスケール構造体は電界放出ディスプレイ、熱放熱器、流体力学構造体、又は(生物)組織のための微小テンプレート材料を形成するために使用される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明は、個々のナノスケール対象物のパターン化及び配列(arrangement)を制御するための液体又はキャピラリーのリソグラフィー(lithography)、すなわち「キャピログラフィー」として言及される技術を使用して多数のナノスケール構造体を事前に決められたパターンで組み立てる方法に向けられる。

【0015】

要約すると、本発明の方法は、例えばカーボンナノチューブなどのナノスケール繊維のような、基材に固定したナノスケール特徴部又はナノスケール対象物の制御されたパターンを形成するために液体の制御された分散及び蒸発を利用する。図1a及び1eの顕微鏡写真で示されるように、特に、図1aは幾何学的な再配向(reorientation)前のナノ繊維12の緻密な配列(array)を有する基材10を示し、そして図1eは幾何学的再配向後の同じナノ繊維を示す。図1bから1dは、本発明の制御されたパターン化方法の一実施態様を図解的に示す。図1bで示されるように、第一の工程で、複数の固定されたナノスケール特徴部12を有する基材10は液体材料14の液滴又は膜によって湿らされる。本プロセスの第二の工程で、図1bの矢印16で示されるように、液膜が複数の固定されたナノスケール特徴部12を覆って及び通じて(over and through)分散し(例えば図1cを参照)、図1dで示されるように、液膜14が消散し続けるにつれ、固定されたナノスケール特徴部はこの液膜によって及ぼされる毛管力によって集合的なナノ構造体18へ引き集められる。後に液膜が基材の表面から十分に消散したときに基材の表面に形成された個々のナノスケール特徴部12からなる大きな集合的構造体18の顕微鏡写真が図1eに示される。実際のサンプルでのこの形成プロセスの進行を示す顕微鏡写真が図2aから2fで提供される。(直接的な比較を提供するために図1及び2の集合群では同じ参照数詞が使

10

20

30

40

50

用されることに留意のこと)

【0016】

上記で論じたように、本発明の方法は個々のナノ特徴部を大きな集合的ナノ構造体へ制御可能に配列(arrange)しそしてパターン化するために流体の力を利用する。本プロセスの背後にある原理はこのナノ特徴部及び液体間の相互作用の性質に存する。例えば、対象物が液体の界面(interface)を貫くとき、これらの対象物は次式による力と関係する表面張力にさらされる。

【0017】

【数1】

$$F = \gamma \left[\frac{2a \sin \alpha}{c} + 2 \sin(\alpha + \theta) \right] \quad (1)$$

10

【0018】

ここで γ が力であり、そして α と θ がこの対象物と液体の間の接触域を表す。これらの粒子間の距離に基づく粒子に対する力が図3にプロットされ、図3のサブセットに α 及び θ の図解的なダイアグラムが提供される。図3で示される力のプロットは、Ursoら、「索状液体ブリッジの破壊に関する二次元的研究」、(ケミカルエンジニアリングサイエンス 57(4): 677~692、2002年2月)から引用し、この開示は参照としてここに組み込まれる。要するに、界面を貫くが、固体表面に支持されている小さい粒子、例えば本発明の固定されたナノ特徴部、に関して、この相互作用エネルギーは kT 、熱エネルギーの何倍も大きい。さらに、同質の粒子に関してこの相互作用は常に引き合うことがよく知られている。例えば、 $\sim 10\text{ nm}$ 半径の水に浸した球状粒子に関して、エッジ間の分離距離が半径の2倍であるとき、引きあうエネルギーは $\sim 100\text{ kT}$ である。横引力を受ける2つのガラス管SEM(走査型電子顕微鏡)イメージが図4aに提供され、横力の方

向を表すための矢印がそこに描かれている。この図4aで示されるSEM写真はVelveら、「横力の直接測定」(ラングミュア、9(12): 3702~3709、1993年12月)、から引用し、この開示は参照としてここに組み込まれる。この横引力の働きの図解が図4bで提供される。

20

30

【0019】

従って、複数のナノ特徴部が(そこに)配列(arrange)された基材が液体で処理されるとき、液-空気界面が生じ、この結果物は液-空気界面を貫く多数のナノ特徴部である(例えば図5aを参照)。結果として、大きな横毛管力が繊維に働く。脱濡れ又は蒸発の間に液体が後退するにつれて、これらの引力が個々のナノ特徴部が大規模なナノ構造体へ集合させていくことを次々に引き起こす(例えば図5b~5dを参照)。リソグラフィーと関連するエッチアウト又はリフトオフプロセスとは反対に、本ナノパターン化技術は材料を切り出す又は加えることはしない、しかし表面にピン止めされた繊維を容易に撫でつける(comb)ために(ちょうど頭上の髪のように)これらの流体の力を利用する。ナノカーペット繊維は通常基板に向かって成長しそしてその土台に容易に固定されるので、キャピログラフィックパターンは自然な(概してナノチューブの長さによって与えられる高さの)シワ(corrugation)を有し、自由に浮遊する繊維(及び球体)の溶液を乾燥させた結果生じる表面フラッシュ(液体を勢いよく流す)パターンとは異なる。図6のSEM顕微鏡写真が本技術により形成されたナノ構造体の超拡大図を提供し、そしてナノ繊維の「撫でつけ」又は幾何学的再配向、及びこの幾何学的再配向の結果生じる表面のシワの両方

40

【0020】

本技術は、大部分について恒久的にそれら(幾何学的再配向したナノ特徴部)を表面から除去することもなく、ナノ特徴部を容易に幾何学的再配向するために流体を利用するが

50

、幾何学的再配向した後のナノ特徴部を支持する強いファンデルワールス力のために、このナノ構造体は頑丈であり、そして特に、付加的な湿潤及び乾燥プロセスによって影響を受けないことも理解される。従って、いったん本発明の幾何学的配向方法が完了すると、これらのナノ構造体が固定される。

【 0 0 2 1 】

上記に記載された理論によっては結びつけられないが、ナノ特徴部の湿潤及び乾燥によって招かれた幾何学的再配向プロセスの間、ナノ特徴部のいくつかは径方向又は線形方向のいずれかに引張られる。加えて、いくつかの場合では流体の力がいくつかのナノ特徴部を基材から押しのけることさえあり得、基材に占有されない空隙を残したままにする。これらの集合的な線形又は径の幾何学的再配向の結果は溝状の又は反円状の構成 (formation) を形成することである。基材、ナノ特徴部の特性、液体材料の特性、及び乾燥プロセスを制御することによって；個々のナノ特性のキャピログラフィック配列 (arrangement) の結果生じる集合的なナノ構造体の寸法、形状及び幾何学的配向が制御可能である。本発明による種々の制御方法のまとめ、及びこれらの方法の結果として形成されるパターンが以下の表 1 に提供される。

10

【 0 0 2 2 】

【表 1】

表 1 : キャピログラフィプロセスの制御方法		
パラメータ	方法	結果
乾燥時間	該表面に渡る湿潤度、温度、又は空気流れを変化させる。	パターンの規則性、寸法、及び完成 (completion) と成熟 (maturity) の度合いが変化する。
湿潤液 (揮発性)	液体の揮発性、例えばアセトン、メタノール、他の有機溶媒のような高い揮発性液体に変化させる。	液体の後退しつつある最前部に対して垂直な溝構造の形成。
湿潤液 (表面張力)	例えば界面活性剤溶液、蒸発してしまう低分子量「PDMS」(ポリ(ジメチルシロキサン))を使用することによって、液体の表面張力を変化させる。	より低い表面張力→より簡単にナノカーペットを十分湿らせ、そして「巣」より大きくすることをもたす。(以下の表の定義を参照のこと) より高い表面張力はより小さい巣をもたす。
湿潤液 (非蒸発)	蒸発を防ぐようにナノカーペットをこれから先も十分湿らせる非揮発性液体(すなわち、高い分子量のPDMS)を使用する。	巣を完全に完成すること、及びより多角形状のパターンを伴った巣を確実なものにする。材料はこれから先も使用するために液体環境中で湿ったままである。
湿潤液 (微小粒子懸濁液)	水中のポリスチレン高分子微粒子のような、溶液中での粒子の体積比が高い液体を使用する。	ナノカーペットに亀裂パターン状の溝を形成する。
ナノカーペットの「根」の固定	硬化性PDMS又は「RTV」(室温加硫ポリマー)の薄い(ナノカーペットの高さ未満)層の状態で流し、その後ネスティングする前にこの液体を硬化/架橋する。	より明確な(そしてより小さい)、すなわち「理想的な」、基材から引きはがされることが全くない(又はその程度が減った)、巣を形成する。
基材	付着性テープのような柔軟な基材を使用し、ナノカーペットの頂部に固定し、その後剥がし、そしてネスティングの前にひっくり返す。	平面的でない表面への用途のための曲がった/柔軟な基材上の巣。

10

20

30

【0023】

例えば、図7a～7dは本発明の制御されたナノ構造体の特別な実施態様を種々の電子顕微鏡解像度で示し、ここでナノ構造体は半円形状をとっており、ここで「巣」ナノ構造体として言及される。図7a～7dで示されるように、～5 μm の直径を有する「巣」ナノ構造体は本発明の制御されたキャピログラフィック方法によって形成された。しかしながら、上記で論じたように湿潤又は乾燥条件を修正することによって、このナノ特徴部の寸法及び性質、基材の幾何学的配向及び材料、これらの巣特徴部の寸法が制御可能である。図8はカーボンナノチューブで覆われた基材について多様な種々の条件を使用した一連の試験の結果を報告する。示されているように、キャピログラフィプロセスが実施される条件を変化させることによってナノ構造体の寸法が10 μm 未満から100 μm 超まで制御可能である。本プロセスからのデータに加えて、図8はまた別の群からのデータをプロットし、それらの方法により形成された特徴部がこのプロットに沿って減少(fall)す

40

50

るところを示す。この先行技術データは矢印及び文字(「a」はS. Liら、J. Phys. Chem. B 106 9274~9276(2002年)から;「b」はM. A. Correa-Duarteら、Nano Lett 4(11)2233~2236(2004年)から;「c」はH. Liuら、Angew. Chem. Int. Ed. 43 1146~1149(2004年)から;及び「d」はN. Chakrapaniら、PNAS 101 409~4012(2004年)から引用)によって示される。示されるように、先行技術の方法は単一のナノ構造体の寸法を提供するだけであり、先行技術群はナノ構造体の寸法を制御可能に変化させるためプロセスを表していない。加えて、全ての先行技術結果はかなり狭い寸法分布範囲、約10 μm ~約90 μm に含まれる。

10

【0024】

例えば、高いレベルの湿潤度を保つことがナノ特徴部の緩やかでかつ完全な再配列(rearrangement)及びパターン化を可能にし、結果としてよりおおきな巣構造を徐々にもたらし、一方で乾燥プロセスの速度を上げると巣の完全な形成を防ぐことが、見出された。加えて、「巣」の「完成」が乾燥条件によって決まるので、これらの半円状のナノ構造体の形状及び性質もまた乾燥及び湿潤条件を修正することにより制御されることが可能である。図9及び10は種々の乾燥条件下で形成された半円状のナノ構造体を示す。図9a及び9bにおいて、この乾燥は明確で完全な半円状構成(formation)がもたられるように高い湿潤条件下でゆっくりと乾燥が行われた。対照的に、図10a及び10bでは乾燥プロセスが加速され、10aでは、表面に向けたファン(送風機)からのような、空気流れを使用し、そして10bでは、かなり高い揮発性を有する溶媒を使用する。図10a及び10bで示されるように、形成されたナノ構造体は大きな溝及び開いた辺を伴う巣を有し、巣の不完全な形成及び液体の非常に早い乾燥を示している。同様に、図11は湿潤度が増加する条件下でのナノ構造体の形成を撮影した一連の顕微鏡写真を示す。示されるように、湿潤度が増加するにつれてナノ構造体の数と密度の両方が上昇する。

20

【0025】

しかし、単に基材の表面上のナノ構造体の配列(arrangement)及び密度を変化するだけでなく、乾燥条件はまたナノ構造体の構造を変化させる。例えば、図12a~12cは種々の乾燥条件下での基材の上の「巣」形成の一連の顕微鏡写真を示し、図12aが最速の乾燥試料であり、図12cが最もゆっくり乾燥したものである。図12cが示すように、より慎重な乾燥プロセスは輪郭のはっきりした明確な壁を有する巣構成(formation)の創製を可能にし、一方でより早い条件ではナノチューブが輪郭のはっきりした小胞間の交差部を形成するための十分な時間が与えられない。従って、脱濡れプロセスの乾燥条件を変化させることによって、本方法により形成されたナノ構造体の数、密度、包み方(packing)及び形状が制御されることが可能である。

30

【0026】

さらに、巣及び溝の寸法がナノ特徴部の長さ及び構成(construction)によって決まるので、パターン又は寸法を変化させる他の方法はより大きな又はより小さなナノ特徴部を進歩的に提供することであろう。例えば、図6の顕微鏡写真で示されるように、ナノ構造体は基材の表面に向けて下向きにナノ特徴部を放射状(radial)に曲げることによって形成されるので、ナノ特徴部の長さとの間に直接的な関係が存在する。従って、本発明の一実施態様において、本発明の方法によって形成されたナノ構造体の寸法は基材に配置(dispose)されたナノ特徴部の長さ及び直径によって制御される。このような実施態様において、寸法が可変である一連のナノ構造体を形成するために基材の種々の領域が種々の比率のナノ特徴部によって覆われてもよい。さらに、5 μm ほどの小ささでしかないナノ構造体上記で論じられたが、一重壁の(single-walled)、サブミクロンナノチューブを使用することによってサブミクロン寸法のナノ構造体が形成されてもよい。

40

【0027】

最終的に、乾燥速度及び湿潤プロセスの性質は本質的にナノ特徴部にさらすために使用

50

する液体によって決まるので、液体の性質を変化させることはナノ構造体の構成 (formation) を制御するために使用されることも可能である。例えば、水よりも低い表面張力を有する界面活性剤溶液を使用することはカーボンナノチューブに関して見られるような疎水性表面へのより簡易な湿潤プロセスを可能にする。結果として、液体はナノチューブの内部に浸透することが可能であり、そして見かけ上 (outward) 長い距離にわたる芯 (wick) となり得る。さらに、溶媒の粘度及び蒸気圧はまた、この液体がナノ特徴部を通じてどのように吸い上げられるか (wick)、毛管力がナノ特徴部に対してどれくらい強いのか、そして液体がどれくらい早く乾燥するかも決定する。これらのパラメータのいずれか一つを変化させることは形成されたナノ構造体の性質に重大な影響を持ち得る。例えば、図 13 はアセトンが湿潤液として使用される例を示す。このような低粘度、高蒸気圧の液体 (例えば 10 アセトン) を使用することはこれらの線形な構成 (formation) の形成を加速させる。加えて、表 1 で述べたように、伝統的でない湿潤液、例えば表面にナノ構造体を完全に形成することに対する障壁が存在しないように長い時間表面に留まることが可能な非蒸発性液体又は液体材料中の固体の懸濁からなる液体、が使用されてもよい。このような風変わりな材料は、図 14 a で見られる「割れた」表面パターンのような、独特の表面構造を創製することが可能である。この例では水中のポリスチレン高分子微粒子の懸濁液が表面に適用された。図 14 b の高解像度イメージで見られるように、高分子微粒子が、ナノ特徴部表面に割れ (crack) 状の溝を形成するように線状に一緒になって集まる。従って、表 1 で論じたように、ナノ特徴部がさらされる液体を変化させることもまた本発明のナノ構造体の性質を制御するために使用されてもよい。 20

【0028】

表 1 で論じたように、基材もまた本発明により形成されたナノ構造体を制御するために使用されることが可能である。例えば、基材は、ナノ特徴部の成長のために求められる温度に耐えることができ、そして好適なナノメカニカルデバイスを集積するための基材の特定の領域にナノ構造体を制御可能に配置 (position) するための核生成領域を提供するために随意的に修正されることが可能な、任意の材料から製造されてもよい。好適な基材の例は金属化した (metallized) Si 酸化物ウェハー、アルミナ、又はサファイアを含む。さらに、本出願の実施例では堅い (rigid) 基材のみが考慮されるが、表 1 で論じたように、本発明のキャピログラフィック技術は、柔軟性のある又は湾曲した表面のような、任意の曲率の表面に適用することができる。例えば、一実施態様では、ナノ特徴部は最初は、Si のように、堅い基材の上で成長させられ、そしてその後柔軟性テープのような付着物がナノチューブの頂部に適用される。このテープの付着力は、一度適用すると、ナノチューブがテープと共に除去される程度のものである。このやり方でナノチューブは堅い基材から柔軟な基材へ移動させられ、そしてその後通常通りに扱われることが可能である。加えて、基材の成長前 (pre-growth) の条件もまたそこで成長するナノ特徴部の制御されたパターン化を導くことが可能である。例えば、図 15 a 及び 15 b はナノ特徴部の成長の前に基材の表面にマクロ規模の擦り傷が作られた実施態様を示す。示されるように、幾何学的再配向の間、ナノチューブは特徴部から離れて曲げられて秩序だった「巣」構成 (formation) によって囲まれた深い溝を形成する。 30

【0029】

加えて、基材の実際の材料及び条件を修正することに対して、基材の幾何学的配向、及び順にそのナノ特徴部もまたナノ構造体を修正するために使用されることが可能である。本発明のキャピログラフィー方法によって形成されるナノ構造体はナノ特徴部を新しい位置 (alignment) へと引いたり押したりする流体の力によって創製されるので、重力がナノ構造体の形態についてある役割を果たす。従って、基材を垂直又は角度のついた位置に幾何学的再配向することはナノ構造体の幾何学的配向及び構造を変化させることが可能である。例えば、図 16 は基材が垂直な幾何学的配向に支持された試験の結果を示す。示されるように、このキャピログラフィープロセスによって形成された「巣」はナノ特徴部に対して垂直に作用する重力の結果として変形される。 40

【0030】

状況によっては、例えばニッケル又はコバルトのような、任意の好適な触媒金属が基材の表面の核生成領域のために使用されることが可能である。あるいは、触媒金属はC o / N i 又はT i / N i 合金のような二以上の金属の合金でもよい。金属触媒は、例えば硝酸鉄又は塩化コバルトのような、無機又は有機金属含有化合物の熱分解によって創製されることも可能である。本発明に関してこのような触媒領域を50nm以下(sub-50nm)の触媒点の制限に制御することは必須ではないが可能であり、それゆえより大きなナノ検知器の範囲内でナノ構造体の適当な配置(placement)を確実にするための適切な制御以上のものを提供するために触媒の位置で単一のナノチューブの成長の核となることが可能である。活性化を求められるナノスケールデバイスに関して、集積した電子は非触媒の又は触媒の電極を伴う触媒領域を結合することによって創製されることも可能である。ナノ構造体の成長を正確に決めそして配向(locate and orient)しかつナノ特徴部への電氣的接点を作る能力は作動構造体の製造のための基礎を提供する。

10

【0031】

上記で論じた実施態様にナノチューブのナノスケール構造体が見られるが、表面に固定することが可能な任意の好適なナノスケール構造体が見られてもよいことが理解される。しかしながら、好ましい実施態様では、上記で論じたように、複数のカーボンナノチューブが利用される。カーボンナノチューブは本発明のキャピログラフィック技術で使用するためにそれら(カーボンナノチューブ)を非常に好適なものにしめる特性の組合せを有する。例えば、ナノチューブはナノメートル規模の直径を大きなアスペクト比、良好な電気伝導性、及び弾力のある撓みと結びつける。ナノチューブの湾曲の小さい半径は、個々のナノチューブの「付着(sticking)」能力に寄与する大きなファンデルワールス力を示している。カーボンナノチューブはまた疎水性であり、ともに液体環境にあることを要求されるときに、ナノチューブの相互作用を促す。一重壁の(Single-walled)ナノチューブはまた約1TPaのヤング率を有し、これは鉄の200倍に近い強度/質量比に対応する。この高いヤング率及び大きな歪み(~5%)に耐える能力の組合せはSWNT(Single-walled nanotube)がまた非常に高い破壊強度も有し、大きな再構築力を適用することを可能にする。

20

【0032】

例えば、化学気相付着(CVD)技術のような、任意の好適な方法が基材にナノ特徴部の緻密なマットを成長させるために使用されてもよい。図1aに示される緻密なナノ特徴部の基材のような、整列した構造体を構築するための基本技術は、Si又はSOIのような、好適な基材を使用する。適当な成長を確実なものにするため、ナノ特徴部が成長する領域はナノ特徴部の成長の核となるNi、Co、又は他の金属系の混合物又は化合物のような薄い触媒膜で覆われてもよい。支持体及び電極を形成するために利用される基材にかかわらず、化学気相付着プロセス(CVD)が触媒パターンからナノチューブを成長させるために利用される。一実施態様において、高圧力CVDプロセスが、約500~1000に加熱した基材でナノチューブを創製するために、メタン、エチレン、又は一酸化炭素を純粋な形態又は水素(又はアンモニア)及びアルゴン(又は窒素)との混合で使用する。

30

【0033】

また、カーボンナノチューブの自己組み立てのための方法が上記で論じられたが、ナノ構造体を分析器とともに集積するときに必要なようなCMOS電子技術でカーボンナノチューブ発信器を組み込むために、CMOS回路の処理と両立する温度、すなわち約500以下、でカーボンナノチューブの成長を提供することが必要なことが理解される。任意の好適な低温成長の方法が使用されるが、いくつかの方法の例として以下が含まれる: 1) 村上ら、(Appl. Phys. Lett. 76(13), 1776(2000)) パターン化されたニッケル系触媒上で1~3Torrでバイアス強化マイクロ波プラズマCVDを使用して<600での電界放出のためのカーボンナノチューブ配列(array)を成長させる方法; 2) Liら、(Appl. Phys. Lett. 79(11), 1670(2001)) 100TorrでCVDを使用して570でガラス上で配列されていない(unalign)ナノチューブを成長させる方法; 3) シリコ

40

50

ン上でのカーボンナノチューブを成長させるための低温プロセス(Choiら、J. Vac. Sci. Technol. A, 18(4), 1864(2000):付着強化層としてのTiN及び二酸化珪素で覆われたシリコン基材に配置(deposit)した触媒としての70nmニッケル膜を500~550 で使用する(Leeら、Chem. Phys. Lett. 327, 277(2000)); 4) Zhangと飯島(Phys. Rev. Lett., 75(20), 3087(1999))Ni-Coを含む粉末触媒とともにレーザーアブレーション技術を使用して一重壁のカーボンナノチューブを約400 で成長させる方法; 5) Chenら(J. Cryst. Growth, 193, 342 (1998))グラファイトナノ繊維をニッケル基材上で350~400 で成長させる方法。これらの全てが参照としてここに組み込まれる。

【0034】

これまでに論じた実施態様において熟慮された自己組み立てナノ構造体がエチレン供給原料の基材上での熱分解から創られたカーボンナノチューブの緻密なマットから構築されてきた一方で、ナノ構造体を含むナノ特徴部は、例えば他の原子材料又はさらに例えばタンパク質のような生体分子から製造される球体又はピラミッド型のように、任意の形状であり、そして任意のプロセスによって製造され、そして自己組み立て構造体を創るために好適な任意の材料からなることが可能である。別の実施態様では、ナノ特徴部はさらに、例えば親水性又は疎水性にされること、マイナス又はプラスのいずれかに電荷されること、又は特定の化学基で誘導化されること等のような、多様な用途のために機能付加されてもよい。加えて、処理していないカーボンナノチューブのナノ構造体だけがここまで示されたが、例えば所与の印加電圧で変異誘導された電荷を増加することによって、そのまま側壁(sidewall)処理がナノチューブの電気的特性を変化させることが可能である。

【0035】

最終的に、上記の議論は基本的なナノ構造体の構築及び構造に焦点があたっていたが、本発明によるナノ構造体で製造された検知器のようなデバイスはまた本体(body)、内蔵型電源、及びこのデバイスの稼働に必要な任意の付加的機械又は回路も含んでもよい。例えば、ナノメカニカルデバイスの本体自身は、例えば酸化アルミニウム又はシリコンのような、ナノ構造体を閉じこめるために標準的なリソグラフィック又はMEMS技術を利用するマイクロマシニングのために好適な任意の材料から創られることが可能である。好ましい実施態様では、キャップ層が外部環境との望ましくない接触から制御されたナノ構造体を保護するように、本体はキャップ層をさらに含み、このキャップ層は任意の設計にすることが可能である。このようなキャップ層は、例えば酸化アルミニウム又はシリコンのような、任意の好適な材料から創られることが可能である。このようなキャップ層は、自己組み立てしたナノ構造体を密封するために付着した犠牲層(図示しない)での成長又は付着のような、任意の従来のMEMSプロセスによって形成されることが可能である。ここでこの犠牲層はナノ構造体自身を曝すために実質的に除去されることが可能である。あるいは、これらの支持構造体は自己組み立てナノ構造体とともに単一の付着工程で形成されることが可能である。より好ましい実施態様では、光源がナノ構造体を調査する(interrogate)又は活性化する(activate)ために使用されることが可能であるように、ナノメカニカルデバイスの基材、キャップ層、又は壁の一つは透明である。

【0036】

他の代替的な実施態様では、本発明による制御されたナノ構造体を有するデバイスは、複数の又は平行プロセッシングが一度に実施されることが出来るように、複数のナノ構造体の配列(array)を含んでもよい。この実施態様では、ナノ構造体は単一の回路又は検知機器に集積されることが可能である。ナノ構造体の配列(array)が上記で議論されるが、任意の好適な代替的なナノ構造体の配列(geometry)が利用されてもよい。このような実施態様は試料の携帯可能な検知及び分析のためのチップ上の携帯可能なナノ構造検知器デバイスを開発するために使用されることが可能である。このような実施態様では、持ち運べる電源(図示しない)もまたデバイスに集積される。

【0037】

さらに、上記の議論は本発明による実際の制御されたナノ構造体及びそれらの制御されたナノ構造体を形成する方法に向けられていたが、本発明はまた上記の図で図解的に示さ

れたナノ構造体を含む好適なナノメカニカルデバイスにも向けられることが理解される。

【0038】

本発明の範囲はまた以下の、非限定的な例、を参照して理解される。この例は、本発明の方法により形成されたナノ構造体を変化させるために、ここで議論されたパラメータのいくつかの働き (operation) がどのように使用されることが可能であることを示すために提供される。

【実施例】

【0039】

例 1

35 μm の長さのナノチューブを、2 nm の Fe で金属化した石英 (アモルファス SiO₂、スライドガラス) 基材上で約 20 ~ 30 nm の直径から成長させた。それから表面を横切るファン (送風機) のブローを伴いつつ、(画像化のために) 顕微鏡対象物の下に座した状態で、0.5 CMC (臨界ミセル濃度、これは SDS に対して約 8.2 mM である) の SDS に 10 分間さらした。結果物であるパターンは、結合しない尾根の未完成のパターンと同様に、概して平均直径で 100 μm の巣 (半円状) から構成 (comprise) され、基材表面に達しない長い谷及び溝を効果的に形成した。この方法により形成されたナノ構造体の SEM は図 10 a で提供される。

【0040】

例 2

25 分間の晒し及び表面を横切るファンのブローは伴わなかったことを除いて、例 1 に記載された方法を使用した。この方法は結果として整然とした高度に多角形化した約 60 ~ 70 μm の平均直径の巣をもたらした。本方法により形成したナノ構造体の SEM が図 9 a に提供される。

【0041】

例 3

長さ 4 μm 、かつ約 35 ~ 50 nm の直径のナノチューブを 2 nm の Ni 及び 2 nm の Ti で金属化 (metallize) した SiO₂ 上で成長させ、その後よい換気の条件下で一晩小さな体積部を純水と細菌孢子との溶液にさらした。形成したパターンは 4 μm の平均直径のほぼ円形の巣の高度に整然と分布したものであり、それら (巣) の間に比較的幅の広い障壁となる尾根を伴っていた (例えば、直径に対する幅の比が大きい)。本方法により形成したナノ構造体の SEM が図 7 a ~ 7 d に提供される。

【0042】

特定の実施態様及び例示的な実施態様がここで開示されたが、当業者は、文字通り又は均等論のいずれかにより以下の請求項の範囲内である、代替の制御されたナノ構造体及びナノ構造体の組合せ及びナノ構造体を製造する方法を設計することが可能でありそうするであろうことが予期される。

【図面の簡単な説明】

【0043】

【図 1 a - e】本発明によるキャピログラフィックマイクロパターン化 (capillary graphic micro patterning) 技術の実施態様の概略図。

【図 2 a - f】本発明によるパターン化されたナノチューブ表面の上面側の顕微鏡写真を示す。

【図 3】隣接する粒子における横毛管力 (lateral capillary force) を示すデータの図式的な描写を示す。

【図 4 a - b】隣接するガラス管における横引力の顕微鏡写真及び概略イメージを示す。

【図 5 a - d】本発明によるキャピログラフィックマイクロパターン化技術のデモンストレーションの概略図を示す。

【図 6】本発明によるナノ構造体の実施態様の顕微鏡写真を示す。

【図 7 a - d】本発明によるパターン化されたナノチューブ表面の第一の実施態様の異なる解像度での上面側の顕微鏡写真を示す。

10

20

30

40

50

【図 8】多様な先行技術文献により形成された特徴部のサイズと比較した、本発明の方法により作製されたナノチューブ表面の制御された特徴部のサイズの図式的な描写を示す。

【図 9 a - b】本発明によるパターン化されたナノチューブの第二の実施態様の上面側の顕微鏡写真。

【図 10 a - b】本発明によるパターン化されたナノチューブの第三の実施態様の上面側の顕微鏡写真。

【図 11】本発明によるパターン化されたナノチューブの第四の実施態様の一連の上面側の顕微鏡写真。

【図 12 a - c】本発明によるパターン化されたナノチューブの第五の実施態様の一連の上面側の顕微鏡写真。

【図 13】本発明によるパターン化されたナノチューブの第六の実施態様の上面側の顕微鏡写真。

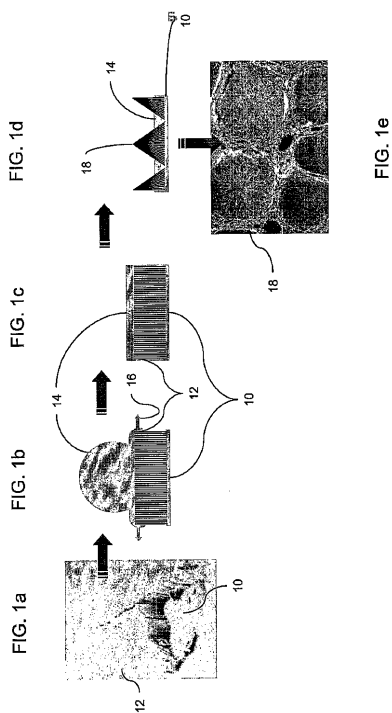
【図 14 a - b】本発明によるパターン化されたナノチューブの第七の実施態様の上面側の顕微鏡写真。

【図 15 a - b】本発明によるパターン化されたナノチューブの第八の実施態様の上面側の顕微鏡写真。

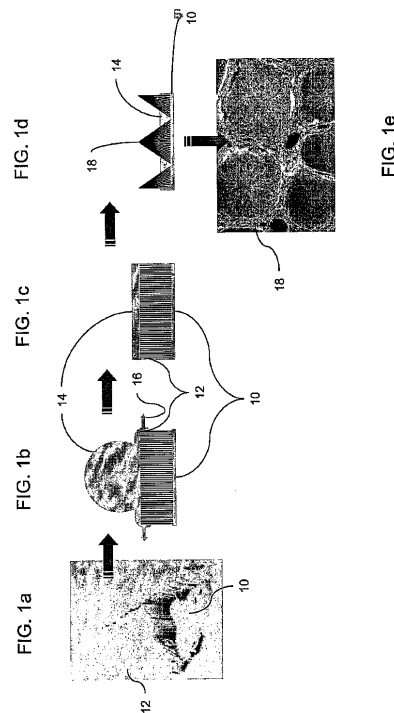
【図 16】本発明によるパターン化されたナノチューブの第九の実施態様の上面側の顕微鏡写真。

10

【図 1 a】



【図 1 b】



【 図 1 c 】

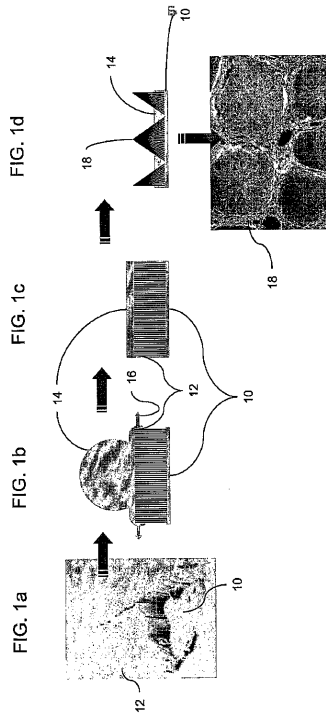


FIG. 1e

【 図 1 d 】

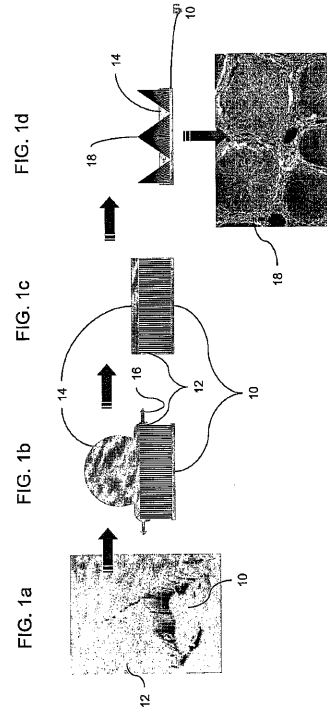


FIG. 1e

【 図 1 e 】

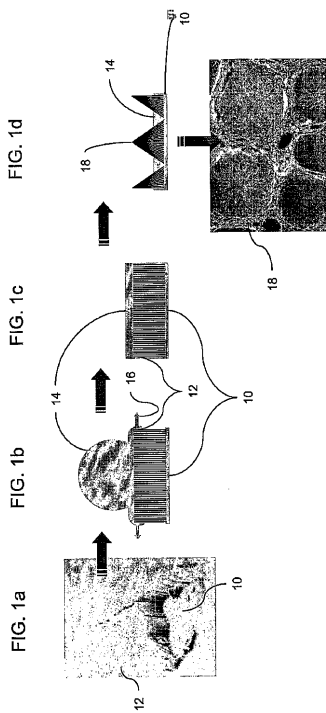


FIG. 1e

【 図 2 a - f 】

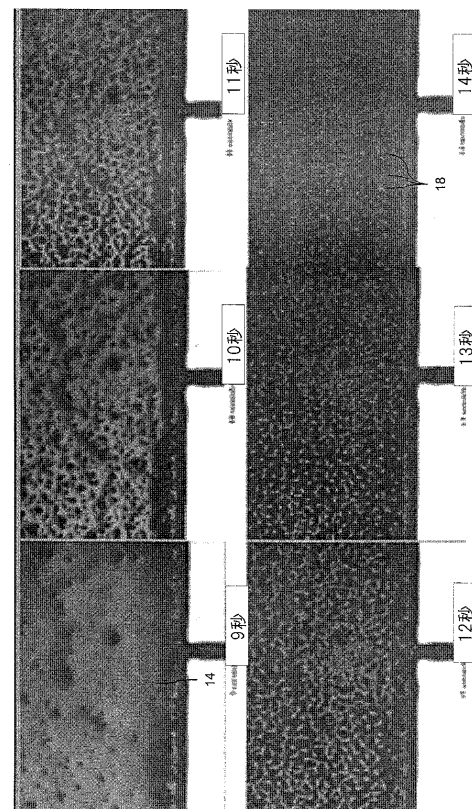
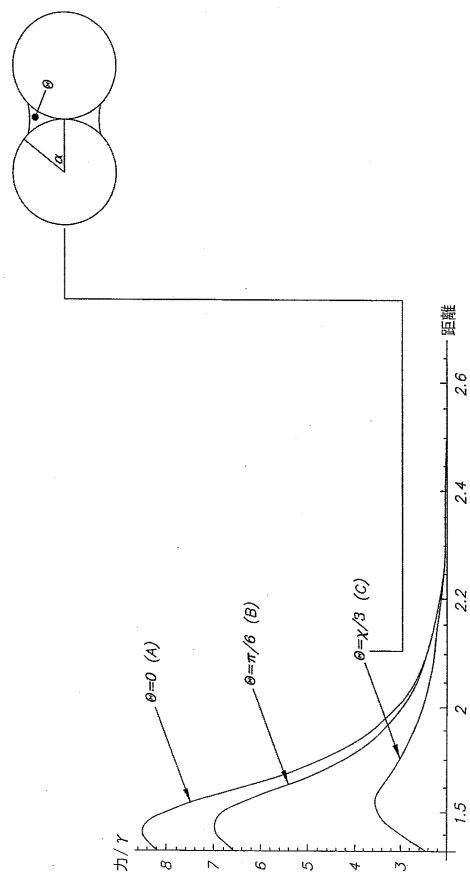


Fig. 2

【 図 3 】

FIG. 3



【 図 5 a - d 】

FIG. 5b

FIG. 5a

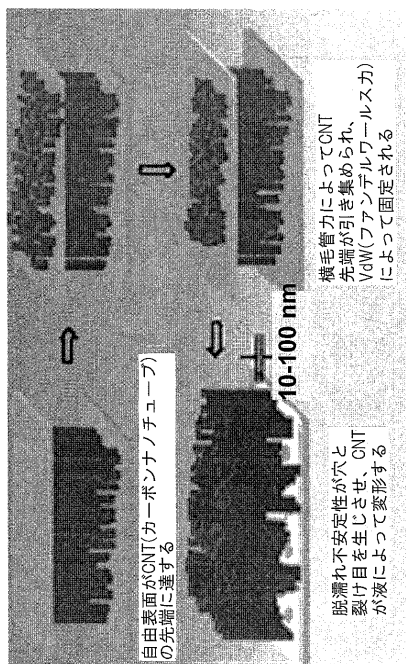
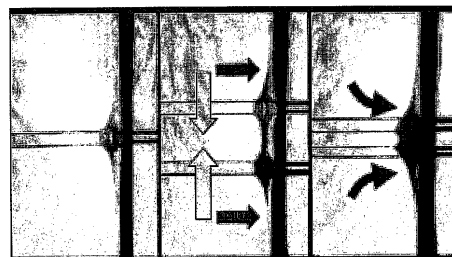


FIG. 5c

FIG. 5d

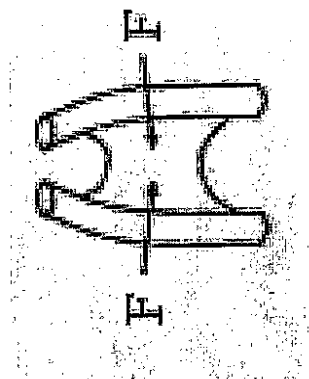
【 図 4 a 】

FIG. 4a



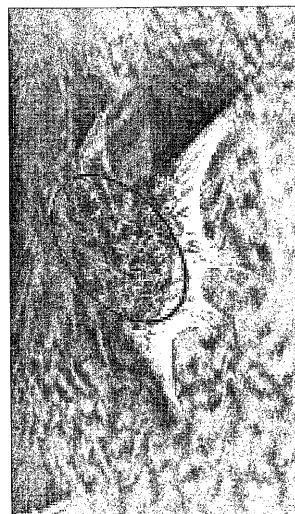
【 図 4 b 】

FIG. 4b



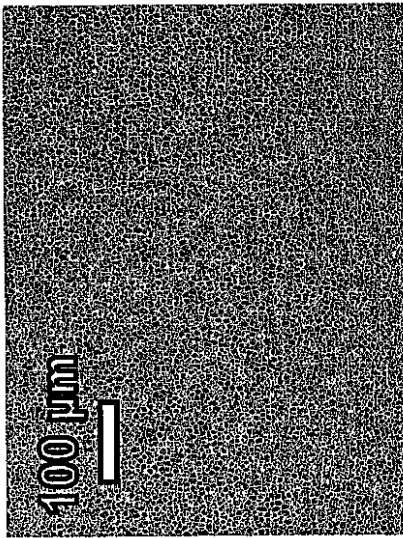
【 図 6 】

FIG. 6



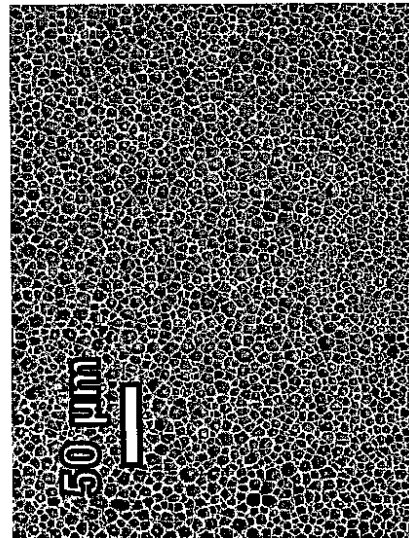
【 図 7 a 】

FIG. 7a



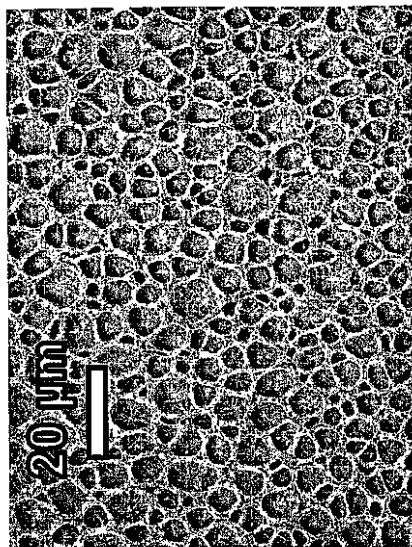
【 図 7 b 】

FIG. 7b



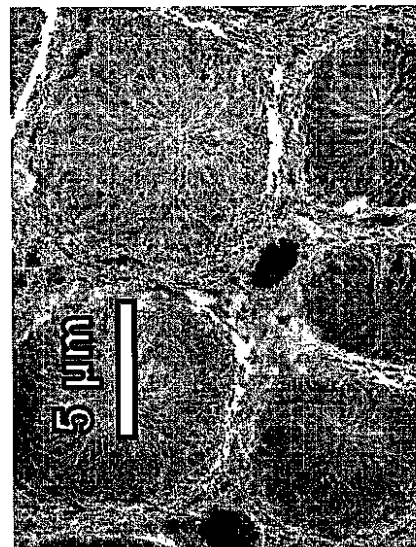
【 図 7 c 】

FIG. 7c

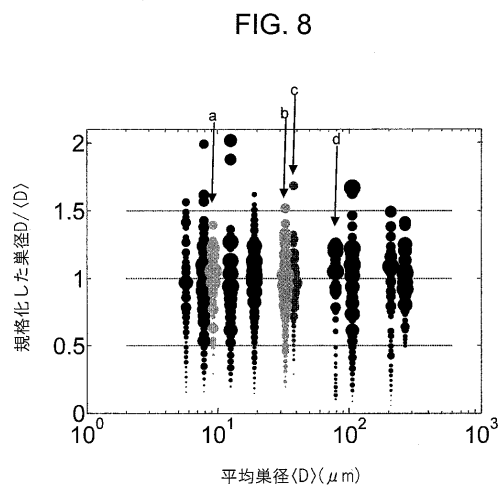


【 図 7 d 】

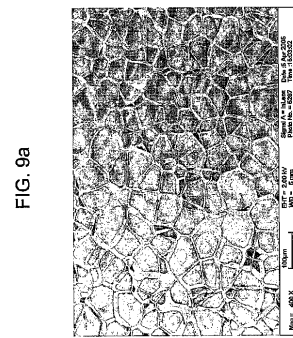
FIG. 7d



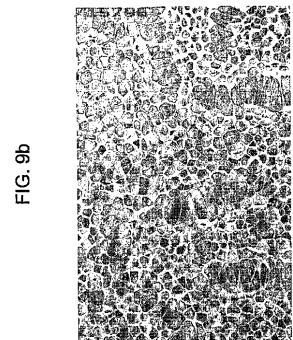
【図 8】



【図 9 a】

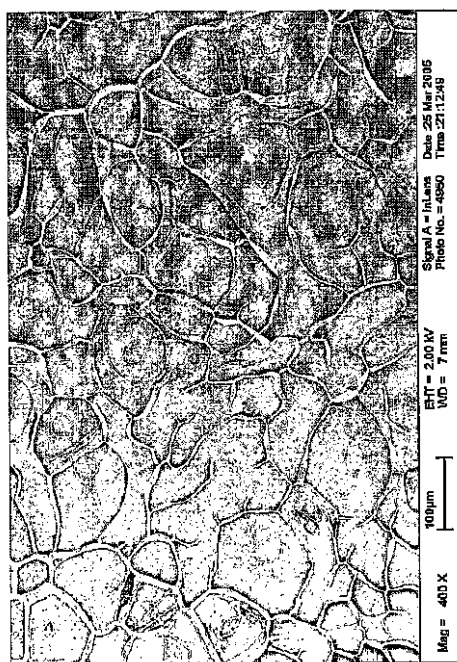


【図 9 b】



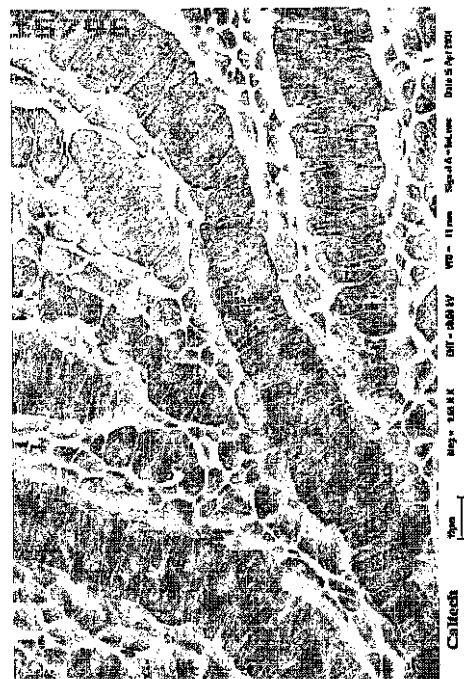
【図 10 a】

FIG. 10a



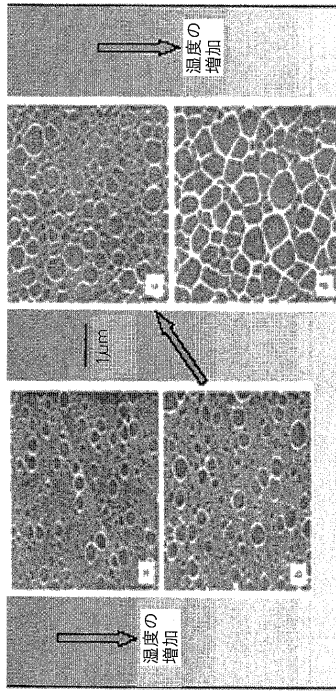
【図 10 b】

FIG. 10b



【図 1 1】

FIG. 11



【図 1 2 a】

FIG. 12a



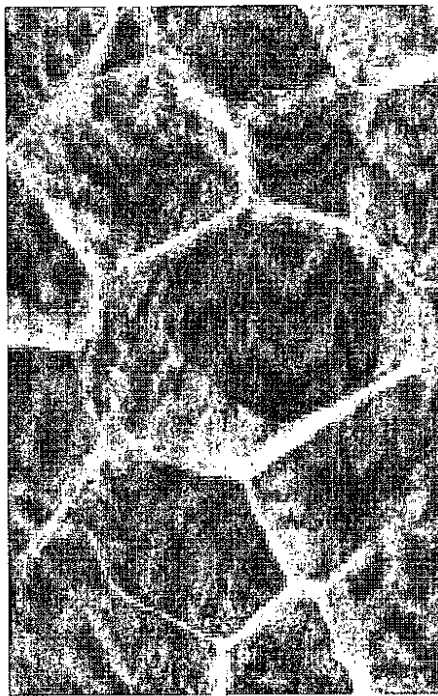
【図 1 2 b】

FIG. 12b



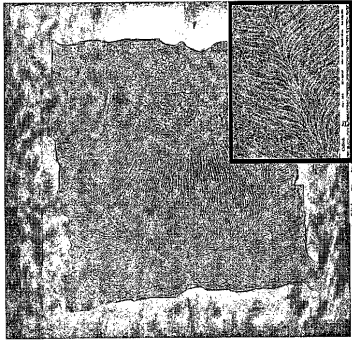
【図 1 2 c】

FIG. 12c



【図 13】

FIG. 13

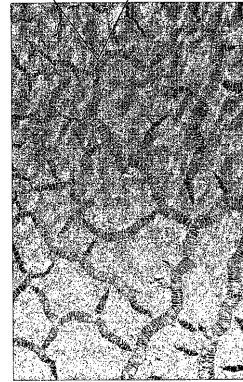


【図 14 a】

FIG. 14b



FIG. 14a

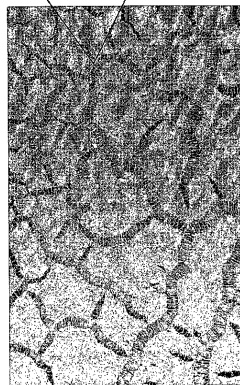


【図 14 b】

FIG. 14b

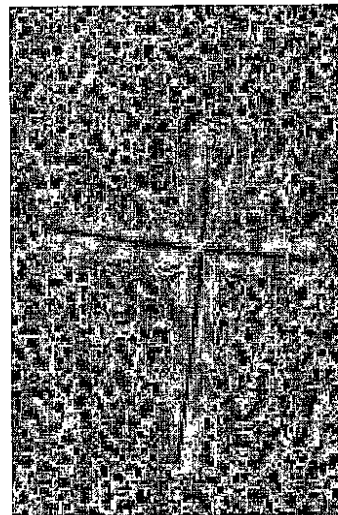


FIG. 14a



【図 15 a】

FIG. 15a



【 図 1 5 b 】

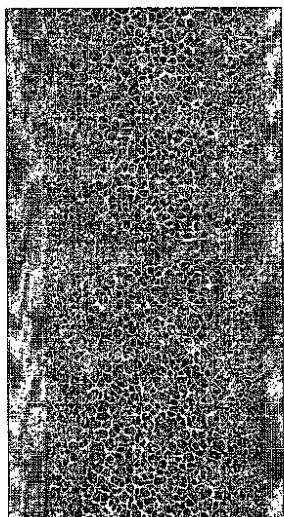


FIG. 15b

【 図 1 6 】

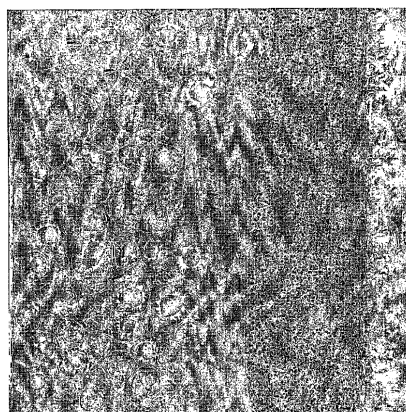


FIG. 16

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US05/15796

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC: H01L 21/00(2006.01)

USPC: 438/5

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)

U.S. : 438/5

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 practicable, search terms used)

Please See Continuation Sheet

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	U. Kim et al, "Synthesis of High-Density Carbon Nanotube Films by Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition", Diamond and Related Material. Vol 10, issue 11, 11/2001. Pages 1947-1951	1-7, 11, 14, 15, 20, 22, 31-34
Y	U. Kim et al, "Synthesis of High-Density Carbon Nanotube Films by Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition", Diamond and Related Material. Vol 10, issue 11, 11/2001. Pages 1947-1951	8-10, 27, 28
Y	US 6,517,995B1 (Jacobson et al) 11 February 2003 (11.02.2003). Columns 2 and 3	
Y	U. Kim et al, "Synthesis of High-Density Carbon Nanotube Films by Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition", Diamond and Related Material. Vol 10, issue 11, 11/2001. Pages 1947-1951	12, 13
Y	US Patent Application 2004/0166235 (Fuji et al) 26 August 2004 (26.08.2004). Paragraphs 15 and 58	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ 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 application or patent 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

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 March 2006 (13.03.2006)

Date of mailing of the international search report

02 MAY 2006

Name and mailing address of the ISA/US

Mail Stop PCT, Attn: ISA/US
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450

Facsimile No. (571) 273-3201

Authorized officer

Rhonda for Bell
Quovaunda Jefferson

Telephone No. 571-272-1907

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US05/15796

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y — Y	U. Kim et al, "Synthesis of High-Density Carbon Nanotube Films by Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition", Diamond and Related Material.Vol 10, issue 11, 11/2001. Pages 1947-1951 US Patent 6,235,675 (McIlroy) 22 May 2001 (22.05.2001). Column 1, lines 60-61	
Y — Y	U. Kim et al, "Synthesis of High-Density Carbon Nanotube Films by Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition", Diamond and Related Material.Vol 10, issue 11, 11/2001. Pages 1947-1951 US Patent Application Publication 2001/0051367 (Kiang) 13 December 2001 (13.12.2001). Paragraph 7	23, 25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US05/15796

Continuation of B. FIELDS SEARCHED Item 3:
IEEE XPLORE, SCIENCE DIRECT, APPLIED PHYSICS LETTER, DIAMOND AND RELATED MATERIALS, JOURNAL OF
CRYSTAL GROWTH

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, 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 ノカ, フラビオ

アメリカ合衆国, カリフォルニア 9 1 1 0 1, アルタデナ, キャニヨン クレスト ロード 3 6 3 6

(72)発明者 サンソム, エリジャー ビー.

アメリカ合衆国, カリフォルニア 9 1 1 0 6, パサデナ, イースト デル マル ブールバード 1 0 2 8, # 3 0 6

(72)発明者 チョウ, ジージェ

シンガポール国, 6 3 9 7 9 8, ナンヤン アベニュー ブロック エヌ 4 . 1, スクール オブ マテリアルズ サイエンス アンド エンジニアリング

(72)発明者 ガリブ, モルテザ

アメリカ合衆国, カリフォルニア 9 1 1 0 8, サン マリノ, サウス バークレー アベニュー 5 5 6

F ターム(参考) 4G146 AA11 AB07 AC03A AC03B AD19 AD29 AD40 BA12 BA48 BB22
BC09 BC23 BC25 BC26 BC43 BC44 CB07 CB12 CB35 CB40