

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第5878679号
(P5878679)

(45) 発行日 平成28年3月8日(2016.3.8)

(24) 登録日 平成28年2月5日(2016.2.5)

(51) Int.Cl.	F I
D O 4 H 1/4242 (2012.01)	D O 4 H 1/4242
B O 5 D 1/40 (2006.01)	B O 5 D 1/40 A
B O 5 D 7/24 (2006.01)	B O 5 D 7/24 3 O 2 A
B 8 2 B 3/00 (2006.01)	B 8 2 B 3/00
C O 1 B 31/02 (2006.01)	C O 1 B 31/02 1 O 1 F
請求項の数 41 (全 35 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2003-588004 (P2003-588004)	(73) 特許権者	504022618 ナンテロ、インク、 アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 O 1 8 0 1, ウォバーン, オリンピア アベ ニュー 2 5 -ディー
(86) (22) 出願日	平成15年1月13日 (2003.1.13)		
(65) 公表番号	特表2005-524000 (P2005-524000A)	(74) 代理人	110000659 特許業務法人広江アソシエイツ特許事務所
(43) 公表日	平成17年8月11日 (2005.8.11)	(72) 発明者	ワード, ジョナサン, ダブリュー、 アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 O 1 8 0 3, バーリントン, アールバリータ ン ウエイ 8 2 4 番地
(86) 国際出願番号	PCT/US2003/000991	(72) 発明者	ラエイク, トーマス アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 O 2 1 1 4, ボストン, マートル ストリ ート # 2 8 2 番地
(87) 国際公開番号	W02003/091486		最終頁に続く
(87) 国際公開日	平成15年11月6日 (2003.11.6)		
審査請求日	平成18年1月11日 (2006.1.11)		
審判番号	不服2011-15379 (P2011-15379/J1)		
審判請求日	平成23年7月15日 (2011.7.15)		
(31) 優先権主張番号	10/128, 118		
(32) 優先日	平成14年4月23日 (2002.4.23)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

(54) 【発明の名称】 基板製品を製造する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

導電性の基板製品を製造する方法であって、
基板を提供するステップと、
該基板の表面に、予備形成されたナノチューブの懸濁液を塗布し、前記基板の表面にカーボンナノチューブ層を形成するステップであって、該カーボンナノチューブ層は複数のカーボンナノチューブ相互が絡み合う不織布状態であり、且つ、該カーボンナノチューブ層は実質的に無定形炭素を含まない、ステップと、
前記カーボンナノチューブの不織布状態から実質的に全ての溶媒を除去するステップと、

所定のパターンに従って前記カーボンナノチューブ層の一部を選択的に除去し、製品を製造するステップと、を含み、

前記カーボンナノチューブ層の不織布状態が前記基板表面上で延在する導電性の経路を提供することを特徴とする方法。

【請求項 2】

基板の表面に対する予備形成されたナノチューブの接着を促進するために該表面を官能化するステップを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

表面を官能化するステップが表面状態を化学的に変換するための表面誘導体化ステップを含むことを特徴とする請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

炭素及び他の不純物を除去するために表面を酸化するステップをさらに含む請求項 2 の方法。

【請求項 5】

基板表面がシランと反応されることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

基板表面が 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン (A P T S) に曝されることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

表面が A P T S の 1 から 5 0 モル溶液に曝されることを特徴とする請求項 6 に記載の方法。 10

【請求項 8】

表面が A P T S の 1 3 から 2 8 モル溶液に曝されることを特徴とする請求項 6 に記載の方法。

【請求項 9】

A P T S の溶液がヘキサンを含むことを特徴とする請求項 8 に記載の方法。

【請求項 1 0】

基板が所定の時間 A P T S の溶液に浸漬されることを特徴とする請求項 7 に記載の方法。

【請求項 1 1】

シランが実質的に単層として表面に付着されることを特徴とする請求項 5 に記載の方法。 20

【請求項 1 2】

基板が予備形成されたナノチューブの塗布の前にヘキサンの中で保管されることを特徴とする請求項 9 に記載の方法。

【請求項 1 3】

表面への予備形成されたナノチューブの塗布が、予備形成されたナノチューブを分散するために基板を回転させるステップを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 4】

予備形成されたナノチューブがレーザアブレーションされたナノチューブであることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。 30

【請求項 1 5】

予備形成されたナノチューブが高圧一酸化炭素分解ナノチューブであることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 6】

予備形成されたナノチューブが単壁ナノチューブであることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 7】

予備形成されたナノチューブが多壁ナノチューブであることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。 40

【請求項 1 8】

予備形成されたナノチューブが 1 0 0 から 5 0 0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ の濃度で溶媒と混合されることを特徴とする請求項 1 4 に記載の方法。

【請求項 1 9】

溶媒が 1 , 2 ジクロロベンジンであることを特徴とする請求項 1 8 に記載の方法。

【請求項 2 0】

溶媒の中のナノチューブが分散させられることを特徴とする請求項 1 8 に記載の方法。

【請求項 2 1】

予備形成されたナノチューブの溶液及び溶媒が超音波処理されることを特徴とする請求項 2 0 に記載の方法。 50

【請求項 2 2】

予備形成されたナノチューブが 10 から 200 $\mu\text{g}/\text{mL}$ の濃度で溶媒と混合されることを特徴とする請求項 15 に記載の方法。

【請求項 2 3】

溶媒が 1, 2 ジクロロベンジンであることを特徴とする請求項 2 2 に記載の方法。

【請求項 2 4】

溶媒中のナノチューブが分散させられることを特徴とする請求項 2 2 に記載の方法。

【請求項 2 5】

予備形成されたナノチューブの溶液及び溶媒が超音波処理にさらされることを特徴とする請求項 2 4 に記載の方法。

10

【請求項 2 6】

基板が、予備形成されたナノチューブを含む溶液が基板に付着される際に所定の速度で回転され、表面が所定の期間回転し続けることを特徴とする請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 2 7】

所定の速度が 1000 rpm であり、定められた期間が 30 秒であることを特徴とする請求項 2 6 に記載の方法。

【請求項 2 8】

基板が予備形成されたナノチューブの塗布に続いて乾燥されることを特徴とする請求項 2 6 に記載の方法。

20

【請求項 2 9】

基板が以後の回転によって乾燥されることを特徴とする請求項 2 8 に記載の方法。

【請求項 3 0】

予備形成されたナノチューブの塗布が、予備形成されたナノチューブの溶液の複数のスピニングにより達成されることを特徴とする請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 3 1】

スピニングの最中に基板が溶媒が乾燥されることを特徴とする請求項 3 0 に記載の方法。

【請求項 3 2】

予備形成されたナノチューブを塗布すると、1 から 1000 kg/m^2 の抵抗のカーボンナノチューブ層を製造させるに十分なナノチューブの密度が生じることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 3 3】

カーボンナノチューブ層付きの基板が焼きなまし処理されることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3 4】

カーボンナノチューブ層のカーボンナノチューブが金属性ナノチューブ及び半導体ナノチューブを含み、該カーボンナノチューブ層内での金属性ナノチューブと半導体ナノチューブの組成が制御されていることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3 5】

カーボンナノチューブ層のカーボンナノチューブが金属性のナノチューブと半導体ナノチューブを含み、本方法が金属性ナノチューブを選択的に除去するステップをさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

40

【請求項 3 6】

カーボンナノチューブ層のカーボンナノチューブが金属性のナノチューブと半導体ナノチューブを含み、本方法が半導体ナノチューブを選択的に除去するステップをさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3 7】

選択的に金属性のナノチューブを除去した後に、予備形成されたナノチューブの塗布が実施されることを特徴とする請求項 3 5 に記載の方法。

【請求項 3 8】

50

選択的に半導体ナノチューブを除去した後に、予備形成されたナノチューブの塗布が実施されることを特徴とする請求項36に記載の方法。

【請求項39】

カーボンナノチューブ層が基板の表面を覆い、実質的に一様な密度となることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項40】

カーボンナノチューブ層が、基板の表面を覆い、厚さが2nm以下となることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項41】

基板に塗布される予備形成されたナノチューブが、半導体ナノチューブに対する金属性のナノチューブの制御された組成を有することを特徴とする請求項1に記載の方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、基板製品を製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ワイヤクロスバーメモリ(MWCM)が提案されている(米国特許番号第6,128,214号、第6,159,620号、及び第6,198,655号を参照すること)。これらのメモリ提案は双安定スイッチとして分子を構想している。(金属または半導体型のどちらかの)2本のワイヤは、分子の層つまり間に挟みこまれた分子化合物を有する。「オン」状態または「オフ」状態を生成するためには、化学的なアセンブリ及び電気化学的酸化または電気化学的還元が使用される。この形のメモリは高度に特殊化したワイヤ接合を必要とし、レドックス法に見られる固有の不安定性のために不揮発性は保持しない可能性がある。

20

【0003】

さらに最近では、単壁カーボンナノチューブなどのナノスコピックワイヤを使用し、クロスバー接合を形成し、メモリセルとしての機能を果たすメモリ素子が提案されてきた(WO第01/03208号、ナノスコピックワイヤベースの素子、アレイ及びそれらの製造方法(Nanoscopioic Wire-Based Devices, Arrays, and Methods of Their Manufacture)、及び2000年7月7日、サイエンス(Science)第289巻、94ページから97ページ、Thomas Rueckesら、「分子計算用のカーボンナノチューブをベースにした不揮発性ランダムアクセスメモリ(Carbon Nanotube-Based Nonvolatile Random Access Memory for Molecular Computing)」を参照すること)。下文ではこれらの素子はナノチューブワイヤクロスバーメモリ(NTWCM)と呼ぶ。これらの提案では、他のワイヤ上に吊り下げられる個々の単壁ナノチューブワイヤがメモリセルを画定する。電気信号は1本のワイヤまたは両方のワイヤに書き込まれ、それらに互いを基準として物理的に引き付ける、あるいは押し返させる。それぞれの物理的な状態(つまり、引き付けられたワイヤまたは押し返されたワイヤ)が電氣的な状態に相当する。押し返されたワイヤは開回路接合である。引き付けられるワイヤは整流された接合を形成する閉鎖状態である。接合から電力が取り除かれると、ワイヤはそれらの物理的な(したがって電氣的な)状態を保持し、それにより不揮発性メモリセルを形成する。

30

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

NTWCM提案はメモリセルに必要とされる個々のナノチューブを生長させるために、有向生長技法または化学自己集合方式に依存している。これらの技法は現在、現代科学技

50

術を使用して商業規模で利用するのは困難であると考えられている。さらに、それらは、これらの技法を使用して確実に生長させてよいナノチューブの長さなどの固有の制約を含んでいる場合があり、このように生長したナノチューブワイヤの幾何学形状の統計的な分散を制御することは困難である可能性がある。したがって改善されたメモリセル設計が所望されている。

【0005】

10 nm以下の領域での電氣的に導電性の超薄金属性層及び電極の確実な製造は問題がある（例えば、S. Wolf、VLSI段階のためのシリコン加工：第2巻 プロセス統合、格子押圧、サンセットピーチ，1990年を参照すること）。このサイズの領域での金属フィルムは通常非連続的であり、巨視的な距離では導電性ではない。さらに、これらの10 nm以下のフィルムは電流による温熱損傷を受けやすく、それらは半導体素子における電気相互接続などの用途には不適切とされる。薄い金属相互接続の、その低い熱伝導率により引き起こされる温熱損傷は、高度に集積された半導体素子の劇的な小型化及び性能の改善を阻む主要な要因の1つである。

【0006】

従来の相互接続技術には、特に電気特性の劣化から半導体素子の性能を蝕む温熱損傷及び金属拡散を被る傾向がある。これらの影響は、例えば超薄ゲート酸化膜層による金属拡散による、現代の0.18 µm構造及び0.13 µm構造のサイズ削減でさらに顕著になる。

【0007】

したがって、技術には高い電流密度を有する状況で、あるいは極端な温熱条件でうまく動作できる導体素子に対するニーズがある。これは、非常に小型の特徴サイズの回路の状況を含むが、他の高電流密度、極端な温熱環境状況も含む。また、望ましくない量の汚染物質を他の回路素子の中にあまり拡散しそうになり導体素子に対するニーズもある。

【0008】

本発明は、予備成形されたナノチューブを使用して基板製品を製造する方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明のある態様に従って、基板が提供される。予備成形ナノチューブは該基板の表面に付け加えられ、複数のカーボンナノチューブ相互が絡み合う不織布状態のネットワークを構成するカーボンナノチューブ層を作成する。該カーボンナノチューブ層の一部は製品を作るために定められたパターンに応じて選択的に除去される。

【0010】

本発明の別の態様に従って、基板が提供される。予備成形ナノチューブは該基板の表面に付け加えられ、複数のカーボンナノチューブ相互が絡み合う不織布状態のネットワークを構成するカーボンナノチューブ層を作成し、該カーボンナノチューブ層はおもに接触しているナノチューブの単分子層である。

【0011】

本発明の別の態様に従って、表面は、基板の表面に対する予備成形ナノチューブの接着を促進するために機能的にされている。

【0012】

本発明の別の態様に従って、表面は表面の状態を化学的に変換するために誘導体化される。

【0013】

本発明の別の態様に従って、表面は炭素及び他の不純物を除去するために酸化される。

【0014】

本発明の別の態様に従って、表面はシランと反応させられる。

【0015】

本発明の別の態様に従って、表面は3-アミノプロピルトリエトキシシラン（APTS

10

20

30

40

50

)にさらされる。

【 0 0 1 6 】

本発明の別の態様に従って、表面はA P T Sの約 1 から 5 0 モル液にさらされる。

【 0 0 1 7 】

本発明の別の態様に従って、表面はA P T Sの約 1 3 から 2 8 モル液にさらされる。

【 0 0 1 8 】

本発明の別の態様に従って、A P T Sの溶液はヘキサンを含む。

【 0 0 1 9 】

本発明の別の態様に従って、基板は所定の時間A P T Sの溶液に浸漬される。

【 0 0 2 0 】

本発明の別の態様に従って、シランは実質的に単分子層として表面に付着される。

【 0 0 2 1 】

本発明の別の態様に従って、基板は予備成形ナノチューブが付けられる前にヘキサンの中に保管される。

【 0 0 2 2 】

本発明の別の態様に従って、基板は予備成形ナノチューブを分散するために回転する。

【 0 0 2 3 】

本発明の別の態様に従って、予備成形ナノチューブは層が取り除かれたナノチューブである。

【 0 0 2 4 】

本発明の別の態様に従って、予備成形ナノチューブは高圧一酸化炭素分解ナノチューブである。

【 0 0 2 5 】

本発明の別の態様に従って、予備成形ナノチューブは単壁ナノチューブである。

【 0 0 2 6 】

本発明の別の態様に従って、予備成形ナノチューブは多壁ナノチューブである。

【 0 0 2 7 】

本発明の別の態様に従って、ナノチューブは約 1 0 0 から 5 0 0 $\mu\text{g} / \text{mL}$ の濃度で溶媒と混合される。

【 0 0 2 8 】

本発明の別の態様に従って、溶媒はオルトジクロロベンジンである。

【 0 0 2 9 】

本発明の別の態様に従って、溶媒中のナノチューブは分散させられる。

【 0 0 3 0 】

本発明の別の態様に従って、ナノチューブの溶液及び溶媒は超音波処理を受ける。

【 0 0 3 1 】

本発明の別の態様に従って、ナノチューブは約 1 0 から 2 0 0 $\mu\text{g} / \text{mL}$ の濃度で溶媒と混合される。

【 0 0 3 2 】

本発明の別の態様に従って、基板は、ナノチューブを含む溶液が表面に付着されるため所定の速度で回転させられ、表面は定められた期間、回転し続ける。

【 0 0 3 3 】

本発明の別の態様に従って、所定の速度は約 1 0 0 0 r p mであり、定められた期間は約 3 0 秒である。

【 0 0 3 4 】

本発明の別の態様に従って、基板はナノチューブの適用後に乾燥される。

【 0 0 3 5 】

本発明の別の態様に従って、ナノチューブの適用は、予備成形ナノチューブの溶液の複数のスピンコート動作により達成される。

【 0 0 3 6 】

10

20

30

40

50

本発明の別の態様に従って、スピンコート動作の間に基板は溶媒から乾燥される。

【0037】

本発明の別の態様に従って、ナノチューブを付け加えると、約1から1000k という抵抗により特徴付けられるカーボンナノチューブ層を生じさせるほど十分なナノチューブの密度が生じる。

【0038】

本発明の別の態様に従って、カーボンナノチューブ層付きの基板は焼き戻される。

【0039】

本発明の別の態様に従って、カーボンナノチューブ層のカーボンナノチューブは金属性のナノチューブ及び半導体ナノチューブを含み、カーボンナノチューブ層の中の金属性ナノチューブ及び半導体ナノチューブの相対的な組成は制御される。

10

【0040】

本発明の別の態様に従って、カーボンナノチューブ層のカーボンナノチューブは金属性ナノチューブと半導体ナノチューブを含み、方法はさらに金属性ナノチューブを選択的に除去することを含む。

【0041】

本発明の別の態様に従って、カーボンナノチューブ層のカーボンナノチューブは金属性ナノチューブと半導体ナノチューブを含み、方法はさらに半導体ナノチューブを選択的に除去することを含む。

【0042】

20

本発明の別の態様に従って、金属性ナノチューブを選択的に除去した後に、予備成形ナノチューブの以後の適用が行われる。

【0043】

本発明の別の態様に従って、カーボンナノチューブ層は基板の表面を覆われ、実質的に均一な密度である。

【0044】

本発明の別の態様に従って、カーボンナノチューブ層は基板の表面を覆われ、約2nm以下の厚さである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0045】

30

本発明の好適実施形態は、カーボンナノチューブ層、並びにそれらが多様な有効なパターン化された基板製品を製造する方法を提供する（下文では「カーボンナノチューブ層」は「ファブリック」または「ナノファブリック」と呼ばれる）。ナノファブリックから作成される構成要素は、それらの形成元であるナノチューブ及び/またはナノファブリックの所望の物性を保持する。加えて、好適実施形態により、ナノファブリック製品及び装置を活用するために（例えば半導体製造で使用されている製造技法などの）現代的な製造技法を容易に利用できるようになる。

【0046】

例えば、ナノファブリックは、不揮発性電気化学メモリセルを作成するために使用できるリボンにパターン化されてよい。リボンは不揮発性電気化学メモリセルの構成部品として使用されてよい。下向きに湾曲したリボンの状態は、対応する情報の状態を表してもよい。下向きに湾曲したリボンの物理的な状態は不揮発性特性を有し、リボンが、メモリセルに対する電力が除去されたとしてもその物理的（従って情報の）状態を保持することを意味する。ナノファブリックは導電性トレースまたはパッドに形成されてもよい。トレースは有利な導電率及び熱伝導率を有し、それを、きわめて小さな特徴サイズに使用できるようにする、あるいは半導体接点より優れた金属を形成するトランジスタのゲートまたは基部などのトランジスタ構成部品として活用できるようにする。ナノファブリックは、リボンまたはパッチなどのより短いセグメントに形成される、あるいはパターン化されてもよい。より短いセグメントまたはパッチは、そのナノチューブのパイア穴、相互接続、トレースまたは電子デバイスで有用な他の構造への手軽な相互接続を可能にする。それらは

40

50

例えば非クロスバー埋め込み型セルなどの電気機械メモリセルの新しい形を作成するためにも使用されてよい。このように形成された製品は、ナノ電子素子の生成を可能にするのに役立ち、ハイブリッド手法を使用して（例えば、半導体アドレス指定及び処理回路構成要素とともにナノリボンメモリセルを使用して）現在の電子デバイスの効率と性能を高めるのを支援するために使用されてもよい。

【 0 0 4 7 】

好ましいナノファブリックは、不織布状態のネットワークを構成するために、相互が絡み合う複数のナノチューブを有する。ファブリック内の、つまり側面方向または垂直のどちらかでのナノチューブ間の間隙が存在することがある。ファブリックは、好ましくは、（ナノファブリックのパターン化の後でさえ）少なくとも1つの電氣的に導電性の、半導性の、または導電性と半導性が混合した経路がりボンまたは製品の中の任意の点からリボンまたは製品の中の別の点まで存在するように、接触する十分な量のナノチューブを有する。

10

【 0 0 4 8 】

特定の実施形態はナノファブリック内の単壁ナノチューブを好むが、多壁ナノチューブも使用されてよい。加えて、特定の実施形態は散在する二分子層及び三分子層とともにおもに単分子層であるナノファブリックを好むが、他の実施形態は多層のさらに厚いファブリックから恩恵を受ける。

【 0 0 4 9 】

20

ナノファブリックを作成するために、選ばれる技法は、それによりナノチューブの接着特性の結果として、他のナノチューブと相互が絡み合う十分な量のナノチューブを生じさせなければならない。特定の実施形態（例えばメモリセル）は、ナノファブリックが非常に薄い（例えば2 nm未満）であるとき、例えばナノファブリックがおもに散発的に重なり合う（ファブリックは二分子層または三分子層となる部分を有することもあるだろう）ナノチューブの単分子層であるときに、あるいは相対的に小さな直径のナノチューブによる多層ファブリックであるときに恩恵を受ける。さらに、これらの実施形態の多くは、ナノチューブが単壁ナノチューブ（SWNT）であるときに恩恵を受ける。（例えば導電性トレースなどの）他の実施形態は、より厚いファブリックまたは多壁ナノチューブ（MWNT）から恩恵を受けてよい。

30

【 0 0 5 0 】

ナノチューブは、1 k Ω と1 0 0 0 k Ω の間の1平方あたりの抵抗を有している（一般的には低い方の1平方あたり抵抗値が好まれる）が、使用されるナノチューブの品質、及びそれらの電気特性と機械特性に依存している1 k Ω から1 0 M Ω の間の1平方あたり抵抗を有するように調整できる。高い気孔率の低密度ファブリック、及び低い気孔率の高密度ファブリックを生成するためにファブリックの気孔率も調整できる。ナノチューブの平均長は、単壁ナノチューブ、多壁ナノチューブ、または両方の混合物を含み、5 0 nmから1 0 0 0 nmと1 μ mから1 0 0 μ mの間の範囲であり、メモリ、スイッチ、中継器、化学センサ、バイオセンサ、及び共振器などの特定の用途に必要なとされるように制御できる。

40

【 0 0 5 1 】

ナノファブリックを構築するための特定の好ましい方法は、多様な触媒とともに化学蒸着（CVD）プロセスを使用してナノチューブを生長させることを含む。他の好ましい方法は、予備成形ナノチューブとともにスピコート技法を使用してカーボンナノチューブ層を生成する。ファブリックは、形成後にパターン化されてよい、あるいはそれらはパターン化した触媒金属層、ナノ粒子、またはその組み合わせを使用することにより、所定のパターンで生長させられる、または形成されてよい。

ナノファブリックの生長

はじめに

カーボンナノチューブは、その表面に特定の金属性の層または酸化被膜を含む基板上で

50

生長させることができる。金属性の層または酸化被膜は、金属を含有するナノ粒子を基板表面に塗布できるようにする。例示的なナノ粒子は鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、モリブデン、レニウム、及び他の遷移金属などの金属、または金属酸化物を含む。これらの方法における金属または金属酸化物はカーボンナノチューブの生長触媒として働く。

【0052】

資料は、前もって作られるナノ粒子から単壁ナノチューブ(SWNT)の生長(Kong, J.ら、化学物理学レター、292、567、1998年、Li, Y.ら、物理化学ジャーナルB、105、11424、2001年、Dai, H.ら、物理化学ジャーナルB、103、11246、1999年、Colomer, J-F.ら、化学物理学レター、345、11、2001年、及びLi, Y.及びLiu, J., 化学物質、13、1008、2001年を参照すること)、例えば(Cassell, A.ら、物理化学ジャーナルB、103、6484、1999年及びCassell, A.ら、アメリカ化学学会誌、121、7975、1999年)を参照すること)「液体触媒」などの触媒溶液、及び階層化触媒付着(Cassell, A.ら、物理化学ジャーナルB、103、6484、1999年を参照すること)に関する研究結果を文書化している。多様な直径の金属酸化物は、単壁ナノチューブ(SWNT)または多壁ナノチューブの生長が所望されるかどうかに応じて使用されてよい(例えば、Y. Li, W. Kimら、多様なサイズの離散触媒ナノ粒子からの単壁カーボンナノチューブの生長、物理化学ジャーナル、B、105、11424、2001年11月22日を参照すること)。カーボンナノチューブの製造を支援するために二つの金属から成る触媒ナノ粒子(鉄-モリブデン)も製造された(Li, Y.及びLiu, J., 化学物質ジャーナル、13、1008、2001年を参照すること)。これらのナノ粒子は通常基板または他のサポート上で無作為に分散され、ナノチューブの生長を生じさせる。典型的な液体触媒は、鉄、コバルト、ニッケルまたはモリブデンを有する塩化物または硝酸エステルの混合物を含む。これらの液体触媒は、事前にパターン化された「スタンプ」を基板上に浸すことによって生成される。スタンプで押した後、触媒は焼いて石灰にされるか、あるいはすべての塩化物、硝酸エステル及び幅広いサイズ領域内で金属ナノ粒子の無作為な分散を残す他の種類を焼き払うために酸化される。さらにSWNTを製造する別の方法は、金属層の付着を必要とする(Delzeit, L.ら、化学物理学レター、348、368、2001を参照すること)。金属層は、アルミニウムまたはイリジウムなどの多孔性の下層、触媒層(鉄、コバルト、ニッケル)、及び通常はモリブデンである共触媒層を含んでよい。ナノチューブ形成に必要とされる触媒ナノ粒子は、CVDプロセスの間に生成される。

【0053】

発明者は、前記技法が作成プロセスにおいて制御できる重要な特性を有するナノファブリックを作成するために拡張されてよいことを発見した。さらに、発明者はナノファブリックを作成する新しい技法を発見した。ファブリックは(例えばウェハ表面全体で)組み立てるあるいは生長させることができ、次にファブリックは、例えばリトグラフィックパターン化を使用して選択的に除去されてよい。つまり、ナノチューブファブリックは、所望される場所で生長し、生長後に削除される必要があるものは何もない。

【0054】

ナノファブリックを生長させるために、金属性のナノ粒子は、スピンコート、エアゾール噴霧器を介した塗布、または基板をこのようなナノ粒子を含む溶液への浸漬が含まれるが、多岐に渡る方法で基板表面に塗布されてよい。触媒として使用される金属性のナノ粒子は、例えば25 から600 などの相対的に低い温度(つまり、カーボンナノチューブの生長がその金属を触媒として使用して発生するであろう温度に比較して低い温度)で気化するためにフェロセン、モリブドセン、コバルトセン及び文献で既知である多くの他の派生物を含むメタロセンなどの気相金属性先駆物質の付着により基板表面に塗布されてもよい。

【0055】

10

20

30

40

50

いったん表面に触媒が塗布されると、CVDプロセスを使用して適切な供給原料ガスが基板の環境に供給され、ナノチューブは生長できる。典型的な生長時間は1分から60分間の範囲である。典型的な生長段階は10分未満で完了できる。適切な供給源流ガスの例には、CO、CH₄、C₂H₄、及び他の炭素ソースが含まれるが、それですべてではない。供給原料ガスは、アルゴンや窒素などの不活性ガスとともに、適切な流量で及び適切な濃度で使用されなければならない。典型的な温度体制は約600 から1000 である。

【0056】

ナノチューブ生長に影響を与えるいくつかの要因は、還元剤と不活性同伴ガス、流量、ガスと混合物の比率、及び基板の種類と組成だけではなく、触媒組成、触媒直径、触媒生長効率、温度、CVD実行時間、及び触媒と供給原料ガスを含む試薬の選択も含んでいる。

10

【0057】

この方法により生成されるカーボンナノチューブ層は、通常、1から1000k の範囲となる、あるいは状況によっては1から20M の範囲となる1平方あたりオーム（オーム）測定値の抵抗により大量で特徴付けられている。この測定値は、より低い平方あたり抵抗がより密度の高いファブリック及び相対的に高い濃度の金属性ナノチューブを示す大量に生長されたチューブの品質と密度を記述するために使用できる。

【0058】

ナノチューブの生長のための薄い触媒層

20

ナノファブリックを生長させる1つの好ましい方法は、基板表面に金属触媒の薄い層を有する基板とともにCVD技法を使用する。薄い層は、以後の工程段階で触媒を容易に除去できるようにする。より厚い触媒層はさらに難しい工程段階を必要とする場合がある。

【0059】

図1Aは、基板12及び（複数の層が使用されてよいが、ここでは1つの層として図示されている）薄い金属触媒層14を有する例示的な構造10の断面図を示している。この図は一定の比例に拡大していない。つまり、典型的な実施形態の金属触媒層は約1nmから2nmの厚さに過ぎない。

【0060】

例示的な限定されない基板12はシリコンから作られ、SiO₂（不図示）の上層を有している。SiO₂は導電性ナノチューブ（いったん成形済み）を、下にある基板12のバルクシリコンから絶縁する。さらに、基板12の上層はすでにその中に、回路等を形成するためにこれから形成されるナノチューブ製品とともに使用されてよい多様な要素を形成してあるか、あるいは製品は基板上に形成される回路間の導電接続として使用されてよい。

30

【0061】

層14の一次触媒金属として使用できる金属は、鉄、ニッケル、コバルト、及びモリブデンなどのSWNTを製造するための既知の包括的なグループから選択できる。金属層14は、共触媒として一次触媒とともに作用する金属も含むことができ、このような金属はアルミニウム、モリブデン、コバルト、または他の共触媒金属を含むが、それらに限定されない。多壁ナノチューブ（MWNT）が所望される場合には、イットリウム、ランタニド及びアクチニドなどのこれらの及び追加の遷移金属は層14で使用されてよい。

40

【0062】

付着された薄い金属層14からのナノチューブの生長は、通常、アルミニウム層、鉄層、及び/またはモリブデン層の任意の物理蒸着技法による基板12上への蒸着を必要とする。（アルミニウム層は、ナノチューブの成長が実際に起こる鉄触媒の中に流れ込む炭素種の生成に役立つ多孔性の反応サポートを生成する。モリブデン層も、炭素を反応形式に還元するためのサイトとしての機能を果たす。鉄自体もこの還元を達成できるが、MoとAlがともに存在する場合速度が加速される場合もある。）アルミニウムとモリブデンのような薄い金属層14はCVDの間のSWNTの形成を支援する（これらの3つの金属が一

50

育に使用されるとき、鉄は一次生長触媒である)。これらの層は極めて薄く(例えば、1 ~ 2 nm)、CVD生長中に拡散、または気化する。このような気化から生じる粒子のいくつかは最終的に生長するナノチューブによりカプセル化されてよい(ナノチューブが生長するにつれて、薄膜が拡散する。層は加熱されると、粒子を生成する傾向がある。これらの粒子のいくつかは、カーボンナノチューブの直接的な生長のサイトとなるであろう鉄を含む。触媒が非常に小さい場合に、触媒粒子がナノチューブが生長するにつれてともに運ばれる例がある。触媒粒子がより大きく、ナノチューブがこの端部から伸びて、触媒粒子を適所に残す他の例もある。どちらにしろ、ナノチューブの伝達電子顕微鏡写真を見ると、ほぼつねに一方の端部に触媒として働いたナノ粒子がある)。

【0063】

図1B.1は、薄い金属触媒層(複数の場合がある)とともに基板を活用してナノファブリックを形成する方法を示している。まず、中間構造10が設けられる110。前記に概略されたように、構造は基板12及び金属触媒層14を含む。炉が約500℃まで加熱される120。構造10は炉の中に設置される130。所望される場合、金属層12が空气中で酸化される140。酸化は約500℃で30分間行われる。金属原子が移植し、配列し直されると、それにより表面にナノ粒子が生じるため酸化が所望されてよい。基板10の温度はCVD温度まで急上昇させ、供給原料と不活性ガスの流れが設けられる150。例えば、水素ガスが、適切な熱拡散特性を有する不活性ガスと混合される(通常はアルゴンまたは窒素)。いくつかの実施形態においては、ガスの比率は、水素対不活性ガス1:5となる場合がある(ただし、該比率はCVD温度に到達時にシステムに導入されるガスの流量と種類によらなければならない)。例えば、毎分100から750標準立法センチメートル(sccm)の流量でのメタン、あるいは1.0から5.0 sccmでのエチレンが使用されてよい。CVDランは、しばらく、通常1分から10分の間実行される160(CVDプロセスつまり化学蒸着は、このケースでは同伴ガス(アルゴン)、還元剤(水素)及び炭素供給原料(メタン、組み合わせられるあるいは単独のエチレン、または他のガス)を必要とする)。炉は、アルゴンや窒素などの炭素ソースとの低い反応度を有する、あるいは反応度がない1つまたは複数の不活性ガスの流れの中で170以上200℃未満に下げられる。結果として生じるナノチューブファブリックで所望される特性に応じて、使用されるガスはさらに低温での空気または酸素となるであろう。このような使用はナノチューブの接着及び/または無定形炭素の除去に最終的な焼きなましを提供する180。前記の結果として、基板12上にナノファブリックが作成され、薄い金属膜14は実質的にまたは完全に気化される。

【0064】

基板12の表面はその表面に定められたパターン(例えば格子)を有してよい。例えば、表面は金属または半導体と不導体の交互の領域を有してよい。金属または半導体の埋め込まれた材料は部分的にまたは完全に、後に除去して、吊り下げられたナノチューブナノリボン構造を提供できる犠牲層によって覆いを被せられてよい。

【0065】

画定された薄い金属層パターンがナノチューブ生長の発生を決定する(すなわち、ナノチューブ生長は、触媒を持たない隙間領域よりむしろ触媒領域から発生する。この特性は利用できる。つまり、ナノリボンまたはナノファブリックの製品の最終的な用途に応じて、(例えばメモリ素子内で)特定の表面パターンが所望されてよい。さらに、薄い金属層触媒は、ナノファブリックのパターン化された生長を生じさせるためにパターン化されてよい。触媒のパターンが互いに十分に遠く離れている場合には、以後のパターン化を必要としない可能性がある。

【0066】

例えば、図2は格子構成を有する例示的な構造15の断面図である。表面金属領域17は、絶縁領域19によって互いから分離される。金属領域17の材料は、適切なカーボンナノチューブ生長触媒から選択されてよく、絶縁領域19はシリカなどのカーボンナノチュ

10

20

30

40

50

ープ生長及び生成を容易に開始しない材料から作られてよい。別々の金属触媒層領域 17 は、ナノチューブ生長が発生する領域を提供する。

【0067】

ナノチューブリボンの密度は、触媒の組成及び濃度、生長時間を含むがそれに限定されない生長環境（例えば、CVD実行時が少ないほど、密度が低いナノファブリックが生じる）、温度、ガスの組成及び濃度などの変数を改変することにより制御されてよい。以下に示されるのは、前記原理を使用してナノチューブを生長させる複数の例示的な方法である。

【実施例】

【0068】

10

例 1

アルミニウム、鉄及びモリブデンの薄い金属層（それぞれ 15 nm、1 nm 及び 2 nm）は、連続して基板上に付着される。基板は、温度が 500 °C まで高められる環状炉の中に設置され、空気的环境中に 30 分間保持される。それから、温度は、100 : 400 sccm Ar : H₂ のアルゴンガスと水素ガスの流れの中で 850 °C の CVD 温度まで高められる。CVD 温度に達すると、500 sccm という流量のメタンガスが、約 1 分間の生長時間の間炉の中に入れられる。CVD を完了すると、炉はアルゴン大気中で 200 °C 未満まで下げられる。図 1C はこの手順から作られるファブリックの顕微鏡写真である。

【0069】

例 2

20

メタンの代わりにエチレンが 5.0 sccm の流量で約 10 分間使用され、CVD 温度が 800 °C である点を除き、例 1 のすべてのパラメータが再現される。同じ種類の金属層が利用される。しかしながら、使用される金属層の厚さは、アルミニウム 5 nm、鉄 1 nm、及びモリブデン 2 nm である。図 1D は、エチレンのこのような使用から生じるナノチューブの生長の顕微鏡写真である。

【0070】

例 3 から 6

例 3 から 6 は、メタンガスの流れの速度が、典型的な CVD 方法でのナノチューブファブリックの製造に影響を及ぼすことを示している。顕微鏡写真から、ガス流量の 725 sccm から 500 sccm へ、250 sccm への変化が生長の量にどのように影響を及ぼすのかが分かる。これらの例は、生長したナノチューブの多孔性と種類が、生長プロセスにおける特定のパラメータを変更することにより制御されてよいことを示している。ナノチューブの生長はこの範囲で抑制され、おもに多層ファブリック（750 sccm）からおもに単分子層のファブリック（250 sccm）までを生成するために細かく制御できる。ガス流れのさらに低いレベルへの還元も、おもに単分子層のファブリックを保証するために可能である。濃度の上昇により、多層のファブリックの生長も可能になるであろう。生長時間と温度などの他のパラメータは、ファブリックの特性にさらに多くの制御を与えるために供給原料のガスの流れにあわせて制御できる。

30

【0071】

例 3 : メタンは 725 sccm で流され、アルゴンと水素のガスの流量はそれぞれ 100 sccm と 400 sccm で一定に保たれる。CVD は、以下のパラメータで前記のように実行される。つまり、CVD は、15 nm のアルミニウム、1 nm の鉄、及び 2 nm のモリブデンという金属層を使用して 1 分間 850 °C で実行される。図 1E はこの手順から生じた膜の顕微鏡写真である。

40

【0072】

例 4 : メタンガス流量が 500 sccm である点を除き、すべてのパラメータは例 3 と同じに保たれる。図 1F は、この手順から生じた膜の顕微鏡写真である。

例 5 : メタンガス流量が 250 sccm である点を除き、すべてのパラメータは例 3 と同じに保たれる。図 1G は、この手順から生じた膜の顕微鏡写真である。

例 6 : メタンガス流量が 100 sccm である点を除き、すべてのパラメータは例 3 と同

50

じに保たれる。図 1 H は、この手順から生じた膜の顕微鏡写真である。

【 0 0 7 3 】

例 7 から 9

例 7 から 9 は、他のすべての変数を一定に保つ一方で、使用されているエチレンガスの流量が連続 C V D プロセスで減少するという点で例 3 から 6 に酷似している。前述のように、これらの例のすべては、生長密度、ナノチューブ多孔性、ナノチューブ長、及び 1 平方あたり抵抗値に対して細かな制御が達成できることを示している（1 平方あたり抵抗は、ナノチューブの多孔性及び / またはそれらの全体的な導電品質を一般的に評価するために使用される）。例えば図 7 から図 9 は、それぞれ、ガス流量の減少に対応するファブリックを示している。流量が減少するにつれて、ファブリック密度は減少し、抵抗は高まる。

10

【 0 0 7 4 】

例 7 : アルゴン流量及び水素流量はそれぞれ 1 0 0 s c c m と 4 0 0 s c c m で一定に保たれる。エチレンガスは 5 . 0 s c c m で流される。金属層はアルミニウム 5 . 0 n m 、鉄 1 . 0 n m 、及びモリブデン 2 . 0 n m であり、C V D 温度は 8 0 0 であり、1 0 分間実行される。図 1 1 はこの手順から生じた膜の顕微鏡写真である。

【 0 0 7 5 】

例 8 : エチレンガスの流量が 2 . 5 s c c m である点を除き、すべてのパラメータは例 7 と同じに保たれる。図 1 J はこの手順から生じた膜の顕微鏡写真である。

【 0 0 7 6 】

例 9 : エチレンガスの流量が 1 . 0 s c c m である点を除き、すべてのパラメータは例 7 と同じに保たれる。図 1 K はこの手順から生じた膜の顕微鏡写真である。

20

【 0 0 7 7 】

例 1 0 から 1 2

例 1 0 から 1 2 は、他のすべてのパラメータを一定に保つ一方で C V D 温度を削減する影響を示す。C V D 方法は、それ以外の場合例 1 とほぼ同じである。これらの例は、ナノファブリック及びナノチューブの多孔性、厚さ及び長さで細かな制御が達成されてよいことも示す。それぞれ例 1 0 から 1 2 の図は、減少する C V D 温度に対応するファブリックを示している。温度が減少するにつれて、ファブリック密度は減少し、抵抗が高まる。

【 0 0 7 8 】

例 1 0 : C V D は、前記のように 9 0 0 でのメタンガスの 7 2 5 s c c m の流量を A r / H 流れの中で 1 0 分間使用し、1 5 n m のアルミニウム、1 n m の鉄及び 2 n m のモリブデンでコーティングされるシリコンの基板上で実行される。図 1 L は、この手順から生じた膜の顕微鏡写真である。

30

【 0 0 7 9 】

例 1 1 : C V D 温度が 8 5 0 に減少される点を除き、すべてのパラメータは例 1 0 と同じに保たれる。図 1 M は、この手順から生じた膜の顕微鏡写真である。

例 1 2 : C V D 温度が 8 0 0 に減少される点を除き、すべてのパラメータは例 1 0 と同じに保たれる。図 1 N は、この手順から生じた膜の顕微鏡写真である。

【 0 0 8 0 】

例 1 3 から 1 6

40

例えば図 1 3 から 1 6 は、それぞれ減少する C V D 実行時間に対応するファブリックを示している。実行時間が減少するにつれて、ファブリック密度は減少し、抵抗は高まる。

【 0 0 8 1 】

例 1 3 : C V D は、前記のように、メタンガスの 7 2 5 s c c m の流量で、1 0 0 : 4 0 0 s c c m 、A r : H 2 で、8 5 0 で 1 5 n m のアルミニウム、1 n m の鉄、及び 2 n m のモリブデンでコーティングされたシリコンの基板上で 1 0 分間実行される。図 1 O は、この手順から生じた膜の顕微鏡写真である。

例 1 4 : C V D 実行時間が 5 分に減少される点を除き、すべてのパラメータは例 1 3 と同じに保たれる。図 1 P は、この手順から生じた膜の顕微鏡写真である。

例 1 5 : C V D 実行時間が 2 分に減少される点を除き、すべてのパラメータは例 1 3 と同

50

じに保たれる。図 1 Q は、この手順から生じた膜の顕微鏡写真である。

例 1 6 : C V D 実行時間が 1 分に減少される点を除き、すべてのパラメータは例 1 3 と同じに保たれる。図 1 R は、この手順から生じた膜の顕微鏡写真である。

【 0 0 8 2 】

例 1 7 から 2 0 :

例 1 7 から 2 0 は、アルミニウム金属層の厚さを変えることが、結果として生じる膜に与える影響を示す。前記のように、これらの例のすべては、生長密度、ナノチューブ多孔性、ナノチューブ長さ、及び 1 平方あたりの抵抗値に対して細かな制御が達成されてよいことを示している。例えば図 1 7 から 2 0 は、それぞれ、金属層触媒の減少する厚さに対応するファブリックを示している。厚さが減少するに従って、ファブリック密度が減少し、抵抗が高まる。

10

【 0 0 8 3 】

例 1 7 : C V D は、メタンガスの 7 2 5 s c c m の流量を使用して 2 5 n m のアルミニウム、1 n m の鉄、及び 2 n m のモリブデンでコーティングされたシリコンの基板上で実行され、アルゴンガスと水素ガスの流量は、約 1 0 分間、8 5 0 でそれぞれ 1 0 0 s c c m と 4 0 0 s c c m で一定に保たれる。図 1 5 はこの手順から生じた膜の顕微鏡写真である。

【 0 0 8 4 】

例 1 8 : アルミニウム層の厚さが 1 5 n m に減少される点を除き、すべてのパラメータは例 1 7 と同じに保たれる。図 1 T は、この手順から生じた膜の顕微鏡写真である。

20

【 0 0 8 5 】

例 1 9 : アルミニウム層の厚さが 5 n m に減少される点を除き、すべてのパラメータは例 1 7 と同じに保たれる。図 1 U は、この手順から生じた膜の顕微鏡写真である。

【 0 0 8 6 】

例 2 0 : アルミニウム層の厚さが 0 n m に減少される（この例ではアルミニウムは付着されていない）点を除き、すべてのパラメータは例 1 7 と同じに保たれる。図 1 V は、この手順から生じた膜の顕微鏡写真である。

【 0 0 8 7 】

例 2 1 から 2 2 :

例 2 1 から 2 2 は、薄い金属層の厚さを改変し、基板として二酸化珪素を使用した結果を示している。金属層の厚さを改変すると、多孔性、特にナノチューブの種類の調整が可能になる。それらはナノチューブ生長の高温で気化されるため、薄い層ほど S W N T をよく生長させ、残留金属が少なくなるが、厚い層ほど生長する M W N T に対してより導電性である。例えば図 2 1 から 2 2 は、それぞれ金属層触媒の減少する厚さに対応するファブリックを示している。厚さが減少するにつれて、ファブリック密度は減少し、抵抗が高まる。

30

【 0 0 8 8 】

例 2 1 : C V D は、1 0 0 : 4 0 0 s c c m、Ar : H₂ 中のメタンガスの 5 0 0 s c c m の流量で、1 分間、8 5 0 で薄い金属層、つまり 2 . 0 n m のアルミニウム、0 . 5 n m の鉄及び 1 . 0 n m のモリブデンでコーティングされた二酸化珪素基板で実行される。図 1 W は、この手順の結果生じた膜の顕微鏡写真である。

40

【 0 0 8 9 】

例 2 2 : 1 . 0 n m のアルミニウム、0 . 5 n m の鉄及び 1 . 0 n m のモリブデンという厚さの薄い金属層が使用された点を除き、すべてのパラメータは例 2 1 と同じに保たれる。図 1 X はこの手順から生じた膜の顕微鏡写真である。

【 0 0 9 0 】

例 2 3 から 2 4

例 2 3 と 2 4 は、シリコン基板と二酸化珪素基板上で C V D により生長される膜を示す。これらの例は異なる基板上での多孔性に対する制御も示している。ここでは、半導体基板と絶縁基板の例を有する。生長は、典型的な半導体プロセスフローへの容易な統合、及び

50

製造の容易さを可能にする多岐に渡る基板層で達成可能である。例えば図 2 3 と 2 4 は、基板の種類に伴うファブリック密度変化を示し、このようにして抵抗は変化する。

【 0 0 9 1 】

例 2 3 : C V D は、メタンガスの 5 0 0 s c c m の流量で、2 分間、8 5 0 ° で 1 5 n m のアルミニウム、1 . 0 n m の鉄及び 2 . 0 n m のモリブデンという薄い金属層でコーティングされるシリコン基板上で実行される。図 1 Y は、この手順から生じた膜の顕微鏡写真である。

【 0 0 9 2 】

例 2 4 : 二酸化珪素が基板として使用される点を除き、すべてのパラメータは例 2 3 と同じに保たれる。図 1 Z はこの手順から生じた膜の顕微鏡写真である。

10

ナノ粒子を含むナノファブリックの生長

ナノファブリックを生長させる別の好ましい方法は、カーボンナノチューブ生長触媒として金属性ナノ粒子または金属酸化物ナノ粒子（例えば酸化鉄）を使用する。金属性ナノ粒子または金属酸化物ナノ粒子は狭い範囲の直径を有する。この狭い範囲が最終的なナノファブリックを形成するナノチューブの直径と種類に対するより効果的な制御につながる。使用される基板の表面は触媒粒子のよりよい接着を促進するためにさらに疎水性の環境またはさらに親水性の環境を生じさせるために誘導体化できる。基板の性質が、単分子層ナノチューブファブリックを生成するほど十分な精度までナノ粒子の分散のレベルに対する制御を可能にする。

【 0 0 9 3 】

20

図 3 A は、ナノファブリックを生長させるために使用される例示的な構造 2 0 の断面図を示す。基板 1 2 はその上に金属性ナノ粒子または金属酸化物ナノ粒子を有する（簡単にするために、当業者は現実には構造 2 0 が相対的に離散したナノ粒子の分散を有することを理解するであろうが、図は分散を連続層として示している）。カーボンナノチューブの生成のために使用される基板表面には、シリコン、熱酸化物、シリコン酸化物、シリコン窒化物、タングステン、タングステン/チタニウム及び他の典型的な不導体、半導体、及び C M O S 及び半導体の製造工程で一般的に使用される金属性表面が含まれるものとするが、それですべてではなく、該表面は前述されたように電子格子部品及びパターンをすでにその中に形成されている可能性があり、基板は機能的にされているあるいは機能的にされていない可能性がある。

30

【 0 0 9 4 】

図 3 B は、ナノ粒子 1 6 でコーティングされた基板を使用してナノファブリックを生長させる方法を描いている。フェリチンと水の混合物が作られる。例えば、典型的な濃度（1 から 1 0 0 0 μ M）で純水（D I）に溶かされたフェリチン（S I G M A カタログ）が提供される。フェリチンは自然にカプセル化された鉄を有機層つまりシェルの中に含有し、該カプセル化された鉄が以後のナノチューブ生成でできるように処理することが可能である。このシェルは、空気酸化または酸素酸化またはプラズマ灰化を使用して酸化され、それを除去すると酸化鉄のナノ粒子だけが残される。ナノチューブの C V D 生長の間、酸化鉄ナノ粒子は還元され、ナノチューブの生長を触媒する金属性鉄ナノ粒子を残す。フェリチンまたは適切なナノ粒子を使用する目的は、ナノ粒子を均等に（単分散）表面上に分散させるためである。フェリチン粒子は、後述されるナノ粒子と同様に非常に狭い直径範囲を有する。

40

【 0 0 9 5 】

フェリチンの溶液は基板表面に塗布される 3 1 0。塗布の前に基板はフェリチンの表面への接着を促進するためにそれをさらに親水性または疎水性にするために誘導体化できる。基板は乾燥できる 3 2 0（例えば、約 5 分間で十分であることが判明している）。これにより、フェリチンのコーティングが基板の表面上に残る。次に蛋白性のシェルがフェリチン粒子から除去される 3 3 0。例えば、構造は約 1 5 分間 4 0 0 ° から 8 0 0 ° で酸化作用にさらされてよいが、あるいはそれはプラズマ灰化作用にさらされてよい。酸化プロセスはフェリチンからタンパク性のシェルの実質的にすべてを除去し、それにより酸化鉄の

50

ナノ粒子のコーティング16を残す。ナノ粒子の直径は約2ナノメートルから5ナノメートルであるか、あるいはさらに詳細には直径約3ナノメートルである(Li、46、前記の物理化学ジャーナルを参照すること)。いったんフェリチンから触媒粒子が形成されると、ナノチューブのナノファブリックを生長させるためにCVDが実行されてよい340。ナノファブリックは、例えば、接触するナノチューブの単分子層として水面全体で生長されてよい。前記実施形態は、切り替え接合上に吊り下げられたままとなるほど十分な密度の導電性の(おもに)単分子層ファブリックを生長させるのを助長する。

【0096】

さらに他の実施形態の元では、金属配位子-触媒先駆物質が機能化された基板表面に金属性のナノ粒子を付着させるために使用され、それによりナノチューブの生長を生じさせるのに役立つ。通常、金属/配位子複合体の式は ML などの化学式を有し、 M は鉄、コバルト、またはニッケルなどの金属であり、 L は金属のために親和性を有する1つまたは複数の有機配位子である。1つの一般的な化学式は、 $C_xH_y(COOH)$ であってよいが、他の炭素、酸素、窒素及び/または硫黄を含有する配位子が既知であり、使用されてよい。有機部分に結さつされる金属性ナノ粒子は機能化された基板表面で付着される。該表面は、結果が未処理のナノ粒子の最小の付着になる手順であるスピンドットの間の配位子結合を最適化するために機能化される。一定の実施形態は、基板上で単分散となることがある例えば3nmから5nmの非常に特定のサイズ体制を有する有機シェルと金属性ナノ粒子を合成するための包括的な方法を使用する。

【0097】

特定の実施形態はカーボンナノチューブ生長触媒として前もって作られた酸化鉄粒子を使用する。酸化鉄ナノ粒子はナノチューブ生長の所望される密度を維持するために十分な濃度で基板に塗布される。次に基板はここに説明したようにCVD作用にさらされる。要すれば、基板はCVDランを開始する前に乾燥できる、及び/または酸化できる。例えば、酸化鉄ナノ粒子はスピンドットによって基板表面に塗布されてよい。ある実施形態においては、酸化鉄は1:10の比率で純水中に懸架される。水性鉄懸濁液は基盤表面に塗布され、表面は該懸濁液を分散させるために約1000rpmで回転される。次に表面は該懸濁液を乾燥させるために4000rpmで回転される。酸化鉄ナノ粒子の複数回の塗布が実行されてよい。酸化鉄ナノ粒子の必要とされる塗布回数は使用される懸濁液の濃度、及び所望される結果として生じるナノ粒子の表面密度、所望されるファブリックの物性、及び使用される基板の物性に依りて変化する。

【0098】

さらに他の実施形態の元では、液体触媒先駆物質懸濁液が使用される。図3Cは液体金属触媒を使用してナノファブリックを生長する方法を描いている。液体金属触媒が作られる。例えば、硝酸鉄($Fe(NO_3)_3$)などの溶解した金属触媒がメタノールと混合され、基板350の上に塗布される。基板は、灰化によって酸化され360、それにより基板の表面上に酸化鉄ナノ粒子の分散が残される。次に基板はCVD作用にさらされ370、ナノチューブを生長させる。以下に示されているのは前記原理を使用してナノファブリックを生長させる複数の例示的な方法である。

【0099】

例25:

これは、金属-配位子先駆物質分子を使用するナノ粒子の例である。HMDS(ヘキサメチルジシラン)は、接着層として1分間4000rpmで二酸化珪素基板上に回転される。鉄ナノ粒子は1:3.3 Fe :ラウリン酸という比率でメタノールの中でラウリン酸の溶液内の $Fe(NO_3)_3$ を溶解することにより作られる。硝酸塩溶液は硝酸及び溶媒を噴出させるために排出される。次に乾燥した鉄ナノ粒子が10mLトルエンと10mLイソプロパノールに添加され、溶液中でナノ粒子を再懸濁する。 Fe ナノ粒子溶液は次にイソプロパノールの中で1:25で希釈される。それから、イソプロパノールの中の1:25の鉄ナノ粒子溶液中の鉄ナノ粒子が30秒間1000rpmで、次に20秒間4000rpmで高速回転することによりウェハの上に付着される。2回の Fe ナノ粒子の塗布が付

着され、回転される。基板は溶媒を除去するために100 で焼かれ、次にO₂プラズマの中で30分間灰化され、メタンの500 s c c m流量で10分間850 で、及びAr : H₂の100 : 400 s c c m流量でCVDが実行される。図3Dはこの手順から生じたナノファブリックの顕微鏡写真である。この実施形態におけるナノファブリックは金属に結合される(フェリチンのタンパク性のシェルに類似する)有機配位子を変更することにより特定のサイズに調整できる。さらに、さまざまな金属または金属酸化物の種のナノ粒子が溶液中でいっしょに混合され、例えば50%のFeと50%のCo、または33%のFe、33%のCo及び33%のAl、あるいは他の適切な組み合わせで触媒として使用するために塗布されてよい。

【0100】

10

例26:

これは、二酸化珪素基板上に分散され、表面上にスピコートされない溶液中の鉄ナノ粒子の例である。触媒が表面上に分散された後、基板は5分間放置され、覆われ、溶媒を除去するために100 で焼かれ、灰化される。CVDは500 s c c m流量のメタンと100 : 400 s c c m流量のAr : H₂の中で10分間850 で実行される。図3Eはこの手順から生じたナノファブリックの顕微鏡写真である。

【0101】

例27:

例27は表面上でのフェリチンによる基板からのカーボンナノチューブの生成を示している。プロセスは触媒先駆物質としてフェリチンを使用することを必要とする。純水中のフェリチンの1 : 10の混合物がウェハのシリカ表面に塗布される。ウェハは乾燥し、基板の表面上にフェリチンの分散されたコーティングを残す。基板は、すべての非鉄、有機物質を除去するために酸化され、炉の中に置かれる。炉はAr : H₂で10分間700 まで高められ、次にそれはAr : H₂で7分間800 まで高められる。CVDは600 : 400 s c c m Ar : H₂で40分間、10 s c c m流量のエチレンを用いて800 で実行される。図3Eは触媒先駆物質としてフェリチンを使用するカーボンナノチューブ生長のFESSEM顕微鏡写真を示している。

20

【0102】

ナノ粒子と薄い金属層の組み合わせによるナノファブリックの生長

ナノファブリックを生長させる別の好ましい方法は、基板表面上の薄い金属層とともにナノ粒子を使用する。該方法により、人はナノチューブを生長させるプロセスを補助する上で薄い層の付着とそれらの特性を利用する一方で、触媒粒子を容易に分散できる。アルミニウムとモリブデンがナノチューブを生長させる表面炭素先駆物質を生成する上で有効であることを思い出すこと。

30

【0103】

図4Aは、ナノファブリックを生長させるために使用される例示的な構造の断面図を示している。基板12は金属触媒の薄い層14及びその上にナノ粒子の分散16を有する。カーボンナノチューブの生成のために使用される基板表面には、例えばシリコン酸化物、アルミナなどのシリコンまたは熱酸化物が含まれるが、それですべてではない。最上層は不導体、半導体、または金属である場合がある。重要である典型的な基板は二酸化珪素(SiO₂)、窒化珪素(Si₃N₄)、チタニウム、チタニウム/タングステン、及び標準的なCMOS及び半導体の処理に使用される他を含む。表面はその中に前述した物質の多様な構成部品と構造(例えば格子)をすでに形成されている場合がある。加えて、表面は機能化されてよい、あるいは機能化されなくてよい。

40

【0104】

図4Bは金属層とともにナノ粒子を使用することにより(例えばウェハ基板を覆うために)カーボンナノチューブのナノファブリックを生長させる方法を描いている。第1に、基板12が設けられ、前述したように、金属触媒の薄い層がウェハの少なくとも選択された領域に、あるいはおそらくウェハ表面全体に設けられる410。これにより金属触媒の層14が形成される。その後、ナノ粒子16の分散が層14の表面に塗布される420。こ

50

れは、ナノ粒子のスピンコート懸濁などのナノ粒子を塗布する前記方法のどれかを使用し
て行われてよい。フェリチンなどの触媒先駆物質、液体金属触媒先駆物質及び金属配位子
- 触媒先駆物質分子も、カーボンナノチューブファブリックを生長させるために基板上で
薄い金属層とともに使用されてよい。ナノチューブがどのようにして塗布されるのかに応
じて、基板は（要すれば）乾燥される 4 2 5。基板は酸化される 4 3 0。構造 3 0 はいっ
たんこのようにして形成されると、CVD プロセスにさらされ 4 4 0、ナノファブリック
を形成されてよい。

【 0 1 0 5 】

予備形成されたナノチューブを用いてナノファブリックを形成すること
はじめに

10

ナノファブリックを形成する 1 つの好ましい方法は、予備形成された（予め形成された
）ナノチューブとともにスピンコート技法を使用する。ナノチューブは電子的要素として
使用される場合にはナノチューブは無定形炭素から十分に解放されていなければならない
（換言すると、ナノチューブは無定形炭素を実質的に含まない）。他の優位点の中で、こ
の技法は、それが標準的な CMOS 工程または半導体製造方法の熱的な予算に貢献しない
室温のプロセスを使用するため、CVD によるナノチューブの生長以上に半導体製造環境
に役立つ。さらに、ナノチューブのこの統合の全体的なコストは非常に安価である。

【 0 1 0 6 】

図 5 A はウェハ基板 1 2 とその上にナノファブリック 5 4 を有する例示的な構造 5 0 を示
している。ナノファブリック 5 4 はウェハ基板全体を覆うために作られてよい。

20

【 0 1 0 7 】

例示的な非限定的な基板 1 2 は前述されたもののようである。基板はスピンコートによっ
てナノチューブの付着を受け入れる任意の材料でよいが、好ましくは、二酸化珪素、窒化
珪素、シリコン上アルミナ、または以下のシリコンまたは二酸化珪素の組み合わせ、つま
りアルミニウム、モリブデン、鉄、チタニウム、プラチナ、及び酸化アルミニウムが含ま
れることがあるがそれですべてではない熱酸化物または窒化物、あるいは半導体業界で有
用な他の基板から構成されるグループから選ばれる材料であってよい。

【 0 1 0 8 】

機能化されている基板表面上でのナノチューブのスピンコート

30

図 5 B は、機能化されたカーボンナノチューブ生長基板表面 5 2 上でナノチューブのファ
ブリックを作る方法を示している。基板表面 5 2 は表面を機能化することによりスピンコ
ードに備えられてよい。具体的には、ウェハ / 基板表面の機能化は基板の表面の誘導体化
を必要とする。例えば、人は親水性状態から疎水性状態へ化学的に変換できる、あるいは
アミン、カルボン酸、チオールまたはスルホン酸塩などの官能基を提供し、基盤の表面特
性を改変できるであろう。機能化は基板表面から炭素または他の不純物を取り除くため、
及び次にシランと反応される、一律に反応が速い酸化した表面を提供するために酸素ブラ
ズマ内で基板を酸化するあるいは灰化するオプションの一次ステップ 5 1 0 を含んでよい
。使用されてよい 1 つのこのようなポリマーは 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン（
A P T S）である。基板表面 5 2 はナノチューブの結合を改善するためのナノチューブ懸
濁液の塗布の前に誘導体化されてよい 5 2 0。発明者は、反応の早いシランがこのような
表面の機能化で使用できると予想する。特定の非限定的な実施形態においては、基板表面
5 2 は、灰化にさらされるかどうかに関係なく、ヘキサンなどの適切な有機溶媒の中で約
1 から 5 0 ミリモルの A P T S であるが、さらに好ましくはヘキサンの中の 1 3 から 2 8
ミリモルの A P T S の溶液にさらされ、その結果 A P T S のだいたい単分子層が基板表面
上に付着される。A P T S のこのような単分子層を形成するために、基板は通常 3 0 分間
A P T S 溶液に浸漬される。いったん表面 5 2 がスピンコートのために準備されると、カ
ーボンナノチューブが表面 5 3 0 上で分散され、表面はナノチューブを分散するために高
速回転にさらされ、ナノチューブファブリック（例えば図 5 A のファブリック 5 4）を形
成する。基板は次に（要すれば）焼きなまされる 5 4 0。

40

50

【 0 1 0 9 】

予備形成されたナノチューブを表面に塗布し、ナノファブリックを形成し、所望のファブリック特性を達成するためにはさまざまな方法が利用されてよい。つまり別の方法に優っている方法を選択することは、部分的には使用されている予備形成されたナノチューブの特性に依存している。例えば、特定の実施形態ではレーザアブレーションされたSWNTが使用され、他の実施形態では、ライス大学から入手できるHiPcoTMナノチューブなどの市販の高圧一酸化炭素分解SWNTナノチューブが使用される。さらに他の実施形態では、他の予備形成されたナノチューブが使用されてよい。

【 0 1 1 0 】

いくつかの実施形態では、レーザアブレーションされたナノチューブが約100から500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ の濃度で溶媒と混合される。SWNTの懸濁及びスピコートを経た分散にきわめて有用である溶媒はイソプロパノール、メタノール、エタノール、1,2ジクロロベンジン、1,3ジクロロベンジン、1,4ジクロロベンジン、クロロベンジン、n-メチルピロリジノン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルフォキシド、アセトニトリル、ヘキサン、トルエン、塩化メチレン、及びクロロホルムを含む。これらの溶媒のすべてはナノチューブを懸濁する能力を有しているが、所望される膜及び使用される基板の正確な特性が溶媒選択にとって重要である。低沸点の溶媒が所望される場合には、DMOより例えばヘキサンがよい選択となるであろう。1,2ジクロロベンジンは、その優れた懸濁特性と産業半導体プロセスとの互換性のために好ましい溶媒である。

【 0 1 1 1 】

いくつかの実施形態では、HiPco（登録商標）ナノチューブが使用されてよい。HiPco（登録商標）ナノチューブはSWNTであり、無定形付着物、繊維状の付着物及び他の不純物から相対的に解放されている。HiPco（登録商標）チューブは、レーザアブレーションされたナノチューブよりさらに希釈された濃度、通常10から200 $\mu\text{g}/\text{mL}$ でオルトジクロロベンジンに混合される。

【 0 1 1 2 】

前記実施形態では、好ましい濃度は使用されるナノチューブの長さに依存する。レーザアブレーションされたナノチューブはHiPco（登録商標）チューブより全体的に長くなる傾向がある。使用されるナノチューブには関係なく、混合物の中のナノチューブは、例えば超音波処理によって適切に分散される必要がある。

適切に分散されたナノチューブはスピコートによって基板表面上に塗布されてよい530。このような表面は、保管後、または表面の機能化などの基板準備ステップの後に残る残留物から相対的に解放されていなければならない。ヘキサンなどの溶媒が基板の表面に存在する場合には、それは例えば1分間110 から115 で焼くことによって除去されてよい。保管溶媒の除去後、ナノチューブは基板表面上に回転される。

【 0 1 1 3 】

ナノチューブをスピコートする1つの方法は、約30秒間基板表面上にナノチューブ溶液を付着する一方で例えば1000 rpmで基板を回転することを含む、あるいは代わりにそれらは回転が始まる前に塗布できる。基板は、例えば乾燥するまで4000 rpmで（つまり要すれば）乾燥されてよい。ナノチューブ懸濁の追加の被膜は、基板表面がナノチューブの所望される密度でコーティングされるまで同様に塗布されてよい。リボン密度は所望される用途に基づき返られてよい。ナノチューブの適切な層は、通常、1から1000 k / の間の1平方あたり抵抗測定値を有する。特定の用途の場合、1 k / 以下の1平方あたり抵抗のナノチューブ層が好ましく、さらに他の用途の場合、1から10 M / の1平方あたり抵抗測定値のナノチューブ膜で十分である場合がある。通常、電氣的に導電性の経路の冗長性を有するファブリックを作るためには、ナノチューブ懸濁液の4回のコーティングが基板表面に塗布される。所望される密度のナノチューブの層、つまり単分子層が基板上に回転された後、基板は残っている溶媒を除去するために110 から115 でもう一度焼かれる540。前述されたように4回のコーティングが塗布さ

10

20

30

40

50

れた後、通常 - 1 0 0 k という 1 平方あたりファブリック抵抗が測定される。実際の 1 平方あたり抵抗は、使用されるナノチューブの品質、それらの組成、及び総体的な純度に依存する。

【 0 1 1 4 】

非機能化基板表面でのナノチューブのスピンコート

非機能化基板表面はスピンコートによってナノチューブを塗布されてよい。表面は、表面不純物を除去するために、例えば酸素プラズマの中での灰化によって酸化されてよい、あるいはそれはコーティングされず、酸化されない可能性がある。使用されるナノチューブは、レーザアブレーションされた S W N T または H i P c o (登録商標) ナノチューブであってよいがそれがすべてではない。

10

【 0 1 1 5 】

十分に分散されたナノチューブはスピンコートにより非機能化された基板表面上に付着されてよい。前記と同様に、基板は、ナノチューブを分散するために基板表面にナノチューブ溶液を塗布しながら 3 0 秒間 1 0 0 r p m で回転されてよい、あるいは溶液は最初に塗布されてから、回転されてよい。ナノチューブ懸濁液の追加の被膜は、基板表面が所望される密度のナノチューブでコーティングされるまで塗布されてよい。基板は、乾燥するまで例えば 4 0 0 0 r p m で回転することによって塗布ステップの間で(要すれば)乾燥されてよい。

【 0 1 1 6 】

前記と同様に、リボン密度は所望される用途に基づき変えられてよい。通常、前記パラメータを使用するとき、電氣的に導電性のナノチューブのファブリックを達成するために、ナノチューブ懸濁液の 8 回のコーティングが非機能化基板表面に塗布される。所望される密度のナノチューブの層が基板表面に回転された後、基板は残りの溶媒(溶剤)を除去するために例えば 1 0 0 から 1 1 5 度もう一度焼くことができる。このような方法は、通常、実行される塗布の回数と使用されているナノチューブの純度と特徴の両方に依存している - 1 から 1 0 0 k の 1 平方あたり抵抗測定値をナノチューブ層の中で生じさせる。表面上で付着されたナノチューブが溶媒の中のナノチューブの以後の塗布により溶媒和され、除去されてよい、溶媒和されたナノチューブの以後の塗布の前に基板とナノチューブを硬化することが望ましい場合がある。このような硬化は、蒸発または乾燥を通して達成されてよい。すでに回転されたチューブの以後の溶解及び除去(溶解による除去及びナノチューブと基板表面の間のファンデルワールス引力を克服する遠心力から)を制限する別の方法は、以後のスピンコートステップに異なる溶媒を使用することである。

20

30

【 0 1 1 7 】

ナノチューブリボンの密度は、下にある表面の機能化、スピンコートパラメータ(時間の長さ、R P M)、溶媒の選択、ナノチューブの種類と濃度、ナノチューブの直径と長さ、塗布の回数、及び基板の種類と組成が含まれるが、それがすべてではないこのような変数を改変することにより制御されてよい。

【 0 1 1 8 】

以下に、前記原則を使用してナノファブリックを形成する複数の例示的な方法を示す。

40

【 0 1 1 9 】

例 2 8 :

ウェハ基板は最初に酸素プラズマの中で 1 5 分間灰化される。灰化の後、基板は、3 0 から 6 0 μ L の A P T S 対 1 0 m L のヘキサンという比率で、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン(A P T S)、機能化剤、及びヘキサンの溶液中に 3 0 分間浸される。表面機能化ステップの間、ナノチューブ溶液が準備される。H i P c o T M S W N T は 1 m g のナノチューブと 5 0 m L の 1 , 2 ジクロロベンゼンを備える溶液中で混合される。ナノチューブ溶液は、次に 1 時間超音波をあてて分解され、溶媒溶液中でナノチューブを適切に分散する。ナノチューブ付着の前、基板はヘキサン浴から取り除かれ、溶媒残留物を除去するために 1 分間 1 0 0 から 1 1 5 度焼かれる。ナノチューブは焼かれた後、ナノチュ

50

ープを分散するために30秒間1000rpmでウェハ上に回転され、次にウェハを乾燥させるために4000rpmで回転される。4回のこのようなSWNTスピコードがウェハに塗布される。回転後、ウェハは残りの溶媒を除去するために100 から115度で再び焼かれる。

【0120】

1から100k という1平方あたり抵抗測定値が測定された。図5Cから図5Dは、機能化された表面の上に回転されるHiPcoTMSWNTの異なる倍率のFESEM画像を表示する。

【0121】

例29：

10mgのレーザアブレーションされたナノチューブが100mLの1,2ジクロロベンジンの中で混合され、ウェハ表面に回転される点を除き、すべてのパラメータは例28と同じに保たれる。100から400kWという1平方あたり抵抗測定値が測定された。図5Eは機能化された表面とともに回転されたレーザアブレーション済みのSWNTのFESEM画像を表示する。無定形炭素を含有するいくつかの粒子も観測される。

【0122】

例30：

スピコートに使用される基板に段がつけられた、つまり水平に平面的ではない点を除き、すべてのパラメータは例29と同じに保たれる。図5Fはこの方法に従って基板の上に回転されるナノファブリックの顕微鏡写真を表示する。該顕微鏡写真は、ナノチューブがファンデルワールス引力によって基板表面に適合することを示している。発明者は、等角ナノファブリックが水平ではない電気機械スイッチ、特に垂直電気機械スイッチの製造で、あるいは相互接続、アクチュエータ、中継器、センサ及び他の電子的な要素として有用であってよい。

【0123】

例31：

カーボンナノチューブは、以下のように機能化されていない表面に付着される。ウェハ表面は1分間灰化される。ナノチューブ溶液が付着され、前記例28に提示されるようなウェハ上で回転される。ナノチューブ混合物の8回の塗布がウェハ表面に塗布され、50から100k の範囲となるナノチューブファブリックの変化する断面での1平方あたり抵抗測定値を生じさせる。図5Gは、多層ナノファブリックを生成するために十分な塗布で機能化されていないウェハ表面の上に回転されるSWNTのFESEM画像を表示する。図5Hは、図示されている約130nmという幅の前もって作られた金属電極を有する基板の上に回転される単分子層ファブリックのFESEM顕微鏡写真を表示する。

【0124】

好適実施形態は、予備形成ナノチューブのための一連の濃度で動作する。例えば、レーザアブレーションされたナノチューブの場合、約0.1から5mg/mL(100から500μg/mL)の濃度が使用される。濃度は、好ましくはナノチューブの純度と長さに応じて調整される。例えば、短い方のナノチューブは1回転体制を有し、長い方のナノチューブは別の体制を有する。

【0125】

加えて、好適実施形態は、好ましくはナノチューブ溶液を超音波処理にさらす。例えば、好適実施形態は30分から120分などの超音波処理時間を使用する。

【0126】

ナノファブリックのパターン化

そこから製品を作成するためにはナノファブリックを作成するための新しい、改善された方法が使用されてよい。

【0127】

例えば図6はパターン化されたナノファブリックを作成する上で使用される例示的な構

10

20

30

40

50

造の断面図である。この方法は、電子的な要素として使用できるカーボンナノチューブファブリックのパッチを作成する。このようなナノチューブファブリックのパッチは電子機械スイッチとして、あるいは電子相互接続として使用されてよい。中間構造 600 が設けられる。構造 600 は基板 610 の上にあるナノファブリック 620 を備える。基板 610 は単一の材料から作られる単純な基板となるであろう。それは、例えばバイア、プラグまたは他の要素等を含むために、すでになんらかの処理を受けた基板となるであろう。ナノファブリック 620 は開示された方法を使用して生長または形成されてよい。ナノファブリックは SWNT または多壁のナノチューブであってよい。絶縁塗料 630 の層がナノファブリック 620 上に塗布され、中間構造 640 を形成する。絶縁塗料 630 は、多岐に渡る技法のどれかを使用してパターン化される。例えば、絶縁塗料はナノファブリックパッチの所望されるパターンに一致し、その結果絶縁塗料が所望されるパッチを覆う（そして定める）。絶縁塗料の選択された部分（例えば、露呈された部分）を除去すると、中間構造 650 が生じる。中間構造 650 は、露光されるナノファブリック部分 670 と残りの絶縁塗料部分 660 を含む。露光されたナノファブリック部分 670 は、所望されるパッチを除きすべてのナノチューブファブリックを除去し、それによって中間構造 680 を生じさせるために多くの方法によって、例えば、リアクティブイオンエッチングを実行することによって、あるいは基板を酸化することによって、プラズマ灰化、空気酸化または他の反応方法によって除去されてよい。残りの絶縁塗料部分 660 は次に中間構造 680 から剥がされ、ナノファブリックのパターン化されたパッチ 695 を含む構造 690 を生じさせてよい。

10

20

【0128】

ナノファブリック 620 は犠牲材料の画定された領域上、及び定められたサポート領域上で形成または生長されてよい。犠牲材料は後で除去され、ナノファブリックの吊り下げられた製品を生じさせてよい。

【0129】

図 7 は例えば吊り下げられパターン化されたナノファブリックを作成する上で使用される例示的な構造の断面図である。この方法は、電子的な要素として使用できるカーボンナノチューブファブリックの吊り下げられるパッチを作成する。ナノチューブファブリックのこのようなパッチは電気機械スイッチ、またはアクチュエータ、中継器、センサ、特にバイオセンサまたは化学センサとして使用されてよい。

30

【0130】

中間構造 700 が設けられる。構造 700 は、（概略されるように、単一の材料から作られ、例えば、バイア、プラグまたは他の要素などを含むためにすでにいくつかの処理を受けた基板であろう）基板 710 の上にある犠牲材料 720 の画定された領域を備える。ナノファブリック 730 は、基板表面及び犠牲材料 720 を覆う。ナノファブリック 730 は前記に概略したように形成または生長されてよく、多層または単一層であってよく、単壁または多壁のナノチューブを有してよい。絶縁塗料 740 の層がナノファブリック 730 の上に塗布され、中間構造 745 を作成する。絶縁塗料 740 は次にパターン化される（不図示）。絶縁塗料の選択した部分（例えば、露光部分）を削除すると、中間構造 750 が生じる。中間構造 750 は露光されたナノファブリック部分 770 と残りの絶縁抵抗部分 760 を含む。露光されたナノファブリック部分 770 は、所望されるパッチを除きすべてのナノチューブファブリックを除去するために、例えばリアクティブイオンエッチング手順を実行することによって、あるいは基板を酸化することによって、プラズマ灰化、空気酸化または他の反応が速い方法によってなど多くの方法で除去されてよく、それによって中間構造 780 を生じさせる。次に残りの絶縁塗料部分 760 が中間構造 780 から剥がされ、画定された犠牲材料 720 の上にあるパターン化されたナノファブリックパッチ 795 を含む構造 790 を生じさせてよい。犠牲層 720 は選択的なエッチングにより除去され、吊り下げられたパターン化済みナノファブリック 795 を実質的に無傷に残

40

50

し、除去された犠牲層の代わりにエアギャップ 798 を残す。発明者は、残りの絶縁塗料部分 760 を剥がすことと、犠牲材料 720 を取り除くことが適切なプロセスとともに同じステップで実行されてよい。

【0131】

図 8 A は、例えば、吊り下げられるパターン化されたナノファブリックを作成する際に使用される例示的な構造の断面図である。この方法は、ナノファブリックが偏向されるときに、ナノファブリックが電氣的に導電性接触してよい電極の上にあるカーボンナノチューブファブリックの吊り下げられたパッチを作成する。このような装置は、電気機械スイッチ等として電子的な要素として使用できる。中間構造 800 が設けられる。構造 800 は、（例えば、ドーピングされた半導体または金属などの十分に導電性の材料から作られる）電極 820 がすでに画定され、その上に犠牲材料が画定される（前述したものに類似する）基板 810 を備える。ナノファブリック 840 は基板表面及び犠牲層 830 を覆う。ナノファブリックは前述した方法のどれかによって作られてよい。ナノファブリック 840 はパターン化されてよく（例えばリトグラフィックパターン化など）、ナノファブリックの画定部分は中間構造 850 を形成するために除去されてよい。次にパターン化されたナノファブリック製品 860 は、同様に電極 820 を覆う画定された犠牲材料 830 を覆う。次に犠牲材料 830 は、選択エッチングによって除去され、残りの構造を実質的に無傷のままとし、構造 870 を生じさせる。構造 870 は、電極 820 から分離される吊り下げられナノファブリック製品 860 を備える。次に、ナノファブリック製品 860 及び/または電極が電氣的な刺激にさらされ、ナノファブリック製品 860 を電極 820 に向かつてまたは電極 820 から偏向させる。偏向された製品は不揮発的にその偏向された状態を保持する。

【0132】

例 32 :

ウェハ基板、上にあるナノファブリック、 Al_2O_3 の犠牲層の下の埋め込まれたチタニウム電極が設けられる。シプリー 1805 フォトレジストが、4000 rpm で 60 秒間スピンコートすることによってウェハ表面に塗布される。フォトレジストは 8 秒間カスパーマスクアライナを使用して露光される。パターンは基本的な現像液を使用して現像され、それによりナノファブリックの部分を露光し、フォトレジストにより保護される他の部分を残す。基板は純水ですすがれ、115 で乾燥される。ナノファブリックの露光部分は 280 ミリトルという圧力及び 300 ワットという電力で毎分 25 立方フィートの酸素を用いて 5 分間プラズマ灰化によって除去される。基板は 70 で n - メチルピロリジノンの中に浸けられ、30 分間残りのフォトレジストを除去する。基板はイソプロパノールで濯がれ、乾燥される。熱いリン酸が Al_2O_3 を除去するために塗布され、それが偏向時に電氣的に接触する可能性がある電極の上に、パターン化されたナノファブリックを吊り下げたままとする。図 8 B はこの方法により作成されるパターン化されたナノファブリックの F E S E N 画像を表示する。該顕微鏡写真では、剥き出しの基板領域は暗く、ナノファブリックパッチは明るい色であり、縦方向の光ストライプは金属性の電極である。長さが 100 μm であり、幅が 3 μm のパターン化されたトレースのための典型的な抵抗率は 1 から 10 M である。図 8 C は 8 B と同じ構造の F E S M 画像をさらに大きな倍率で表示する。暗い長手方向のストライプは、金属電極上にある犠牲層である。図 8 D は犠牲層が除去された同じ構造の F E S M 画像を表示する。名のファブリックは電極上に吊り下げられ、電極と接触していないのが分かる。

【0133】

ナノファブリックの中のナノチューブの種類の制御された組成

他の実施形態はカーボンナノチューブファブリックの制御された組成を必要とする。具体的には、方法は、ナノファブリックの中の金属性のナノチューブ及び半導体ナノチューブの相対的な量を制御するために利用されてよい。このようにして、ナノファブリックは半導体ナノチューブを基準にして、金属性ナノチューブのさらに高い、またはさらに低いパ

ーセンテージを有するように作られる。相応して、ナノファブリックの他の特性（例えば抵抗）が変化する。制御は所望されていない種の直接的な生長、除去、あるいは純正化されたナノチューブの塗布により達成されてよい。

【0134】

制御された直接的な生長に関して、例えば選択的に半導体ナノチューブを生長させるための方法が既知である（Kimら、超長、高パーセンテージの半導体単壁カーボンナノチューブの合成、ナノレター第2巻、703（2002年）を参照すること）。発明者は、エッチングが後に続く半導体または金属性のナノチューブのファブリックの選択的な生長により電気機械装置の製造で有効なナノチューブリボンまたはトレースが生成されるプロトコルを想像する。

10

【0135】

望ましくない種の除去に関しては、例えばMWNTとSWNTのローブを加工し、このようなものを所望されるとおりに金属性のナノチューブまたは半導体ナノチューブに変換する方法が知られている（Collinsら、エンジニアリングカーボンナノチューブ及び電気破壊を使用するナノチューブ回路（Engineering Carbon Nanotubes and Nanotube Circuits Using Electrical Breakdown）、第292巻、サイエンス706（2001年）を参照すること）。

【0136】

純正化ナノチューブの塗布に関して、おもに金属性のナノチューブまたは半導体ナノチューブを含む適切なバルクナノチューブ調製がナノチューブファブリックの基板への塗布を可能にするであろう。塗布は、ナノチューブストックストック溶液の基板上へのスピコート、ナノチューブストック溶液の中への基板の浸漬、ナノチューブ溶液の表面への噴霧または他の方法によって実行できるであろう。単壁、多壁、またはこのようなナノチューブの混合物の塗布は、電子デバイスを製造するために十分な長さと幅のファブリックまたはトレースを生成するために以後のパターン化及びエッチングで想像できる。

20

【0137】

一例として、図1B.2は図1B.1に類似し、その説明は繰り返されない。材料部分では、図1B.2の方法が図1B.1で見られるナノチューブを焼きなますオプションのステップを取り除き、それをナノチューブの選択的な除去、例えば半導体ナノチューブまたは金属性ナノチューブを除去することで置換する。こうすることによりナノファブリックの組成が制御されてよい。

30

【0138】

図3Gから図3Hは図3Bから図3Cに類似しており、その説明は繰り返されない。材料部分では、図3Gの方法はナノチューブの選択的な除去345、例えば半導体ナノチューブまたは金属性を除去することを追加する。同じように、図3Hの方法はナノチューブの選択的な除去380を追加する。こうすることにより、ナノファブリックの組成が制御されてよい。

【0139】

図4Cは図4Bに類似しており、その説明は繰り返されない。材料部分では、図4Cの方法はナノチューブの選択的な除去450、例えば半導体ナノチューブまたは金属性の除去を追加する。こうすることにより、ナノファブリックの組成が制御されてよい。

40

【0140】

図4Dは図4Bに類似し、その説明は繰り返されない。材料部分では、図4Dの方法は図4BのCVDステップ440を、生長のプロセスが別の種類に比較して、ある種類のナノタイプの相対的な濃度に影響を及ぼすナノチューブの選択的な生長440'で置換する。こうすることにより、ナノファブリックの組成が制御されてよい。

【0141】

前記実施形態のいくつかでは、予備形成されたナノチューブの塗布は反復であってよい。したがって、例えばナノファブリックが作成され、次に半導体ナノチューブを除去する

50

ために処理され、次に予備形成されたナノチューブの新しい塗布が塗布されてよい。繰り返される塗布と除去は、結果として生じるナノファブリック内での金属性または半導体のナノチューブの相対的な量を増加する。

【0142】

図5Iは図5Bに類似しており、その説明は繰り返されない。材料部分では、図51の方法が図5Bのオプションの焼きなましステップ540を除去し、ナノチューブの選択的な除去550、例えば半導体ナノチューブまたは金属性を除去することを追加する。こうすることにより、ナノファブリックの組成は制御されてよい。このプロセスステップ550は、より密度の高いナノファブリックを生成するために繰り返すことができる。

【0143】

図5Jは図5Bに類似しており、その説明は繰り返されない。材料部分では、図51の方法が、図5Bのオプションの焼きなましステップ540'を除去し、分散ステップ530を、分散するナノチューブが制御された組成、例えば金属性のナノチューブの選択された量を有する新しい分散ステップ530'で置換する。こうすることによりナノファブリックの組成は制御されてよい。このプロセスステップ530'は、さらに密度の高いナノファブリックを生成するために反復できる。

【0144】

他の実施形態

基板表面に付着するか、あるいは回転されたSWNTに残っている触媒は、リボンの所望される特性が、それが金属/触媒から解放されることを含む場合にすすぎ/洗浄のステップによって除去されてよい。これは、通常ナノチューブ生長の間に粒子を不動態化する外部炭素シェルの除去を生じさせる適切な溶媒または酸の中での連続処理により実行できるであろう。他の反応を起こしていないナノ粒子は穏やかな溶液洗浄だけで削除できるであろう。

【0145】

このようなナノファブリックを製造し、そこからの製品をパターン化する前記方法は、回路製造環境などの一定の環境に役立つ。他の方法は、特徴サイズがナノメートル体制(<200nm)にあるときも、(多くの電子デバイスで検出される)疎水性表面に接着する能力などの所望の特性を有するナノファブリック及び製品をそこから提供する。

【0146】

発明者は通常単壁ナノチューブの単分子層ファブリックを所望するが、特定の用途については多層ファブリックを有し、電流密度、冗長性、または他の機械的または電気的な特性を高めることが望ましい場合がある。さらに、単分子層ファブリックまたは特定の用途または単壁ナノチューブと多壁ナノチューブの混合物のためにMWNTを備える、多層ファブリックをどちらかを使用することが望ましい場合がある。前記方法は、触媒タイプ、触媒分散、表面誘導体化、温度、供給原料ガス種類、供給原料ガス圧力及び体積、反応時間及び他の状態に対する制御が、単壁、多壁のファブリック、または本質的には最も少ない単分子層であるが、測定可能な電気特性を用いて所望されるように厚くなる単壁と多壁のナノチューブファブリックの混合物の生長を可能にすることを示している。

【0147】

事前に生長したナノチューブを使用するファブリックの形成のケースでは、誘導体化が行われるか、あるいは行われない状態で表面上での以後の分散による適切な溶媒内でのナノチューブ溶液の調製によりファブリックスの多孔性と密度に対する申し分のない制御を可能とし、単壁ファブリック、多壁ファブリック、または本質的に最も少ない単分子層にあるが、測定可能な電気特性をもって所望されるようにさらに厚くなる混合された単壁と多壁のファブリックの容易な生成につながるであろう。

【0148】

さらに、本発明の範囲が前述した実施形態に限定されず、むしろ添付請求項により定義されること、及びこれらの請求項が説明した内容の変型及び説明した内容に対する改善を包含することが理解されるであろう。

10

20

30

40

50

【図面の簡単な説明】

【 0 1 4 9 】

【図 1 A】ナノチューブを生長させる例示的な方法で使用されてよい金属触媒の薄い層を有する、本発明の特定の実施形態による構造を示す。

【図 1 B - 1 - 1 B - 2】図 1 A の構造を使用して化学蒸着 (CVD) によりナノチューブファブリックを生長させる例示的な方法を示す。

【図 1 C - 1 Z】本発明の特定の実施形態による例示的なプロセスを使って生長させたナノファブリックの顕微鏡写真である。

【図 2】本発明の特定の実施形態を実践するために使用された例示的な構造の断面図である。

10

【図 3 A】ナノファブリックを生長させる例示的な方法で使用されてよいナノ粒子の分散を有する本発明の特定の実施形態による構造を示す。

【図 3 B - 3 C】図 3 A の構造を使用して CVD によりナノチューブファブリックを生長させる例示的な方法を示す。

【図 3 D - 3 F】本発明の特定の実施形態による例示的なプロセスを使って生長させたナノファブリックの顕微鏡写真である。

【図 3 G - 3 H】図 3 A の構造を使用して CVD によりナノチューブファブリックを生長させる例示的な方法を示す。

【図 4 A】金属触媒の薄い層を有し、ナノファブリックを生長させる例示的な方法で使用されてよいナノ粒子の分散を有する本発明の特定の実施形態による構造を示す。

20

【図 4 B - D】図 4 A の構造を使用して CVD によりナノチューブファブリックを生長させる例示的な方法を示す。

【図 5 A】ナノファブリックが基板上に形成される本発明の特定の実施形態による構造を示す。

【図 5 B】吊り下げられた予備成形ナノチューブをスピコートすることによりナノチューブファブリックを形成する例示的な方法を示す。

【図 5 C - 5 H】本発明の特定の実施形態による例示的なプロセスで形成されるナノファブリックの顕微鏡写真である。

【図 5 I - J】吊り下げられている予備成形ナノチューブをスピコートすることによりナノチューブファブリックを形成する例示的な方法を示す。

30

【図 6】本発明の特定の実施形態による例示的な構造の断面図である。

【図 7】本発明の特定の実施形態による例示的な構造の断面図を示す。

【図 8 A】本発明の特定の実施形態による例示的な構造の断面図を示す。

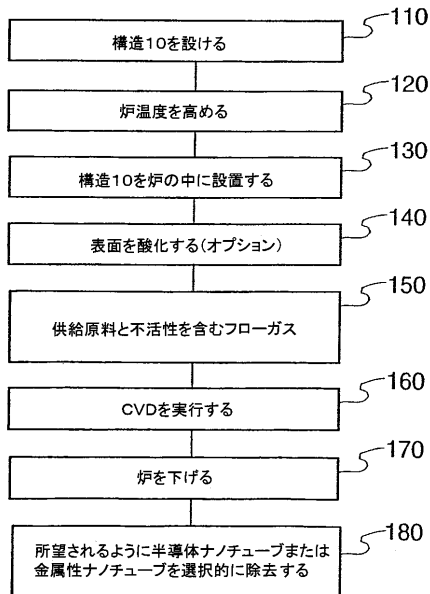
【図 8 B - D】本発明の特定の実施形態に従ってパターン化されたナノチューブの顕微鏡写真である。

【図 1 A】

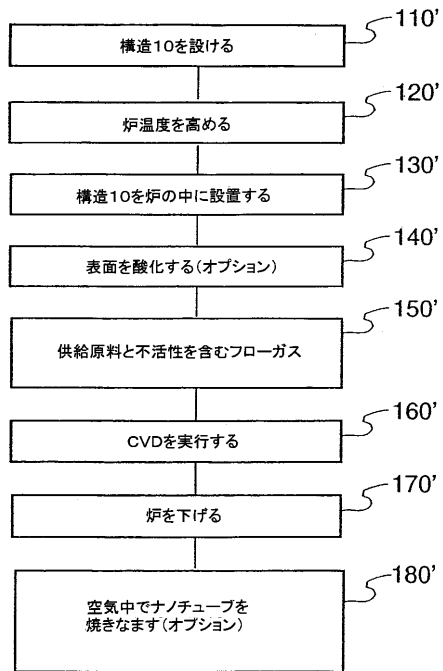
Figure 1A



【図 1 B . 1】

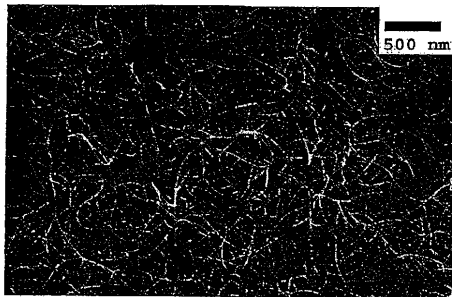


【図 1 B . 2】



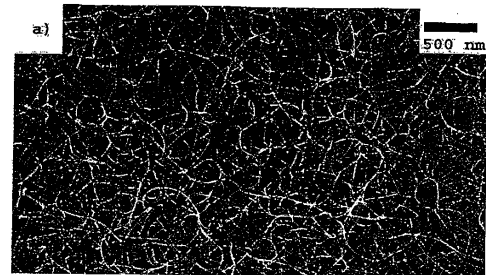
【図 1 C】

Figure 1C



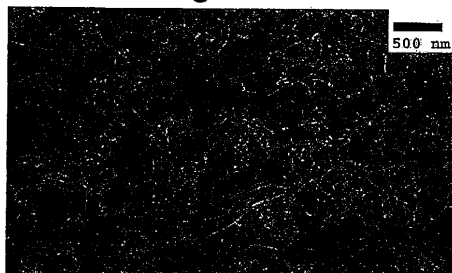
【図 1 E】

Figure 1E



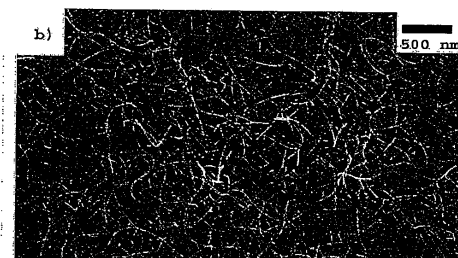
【図 1 D】

Figure 1D



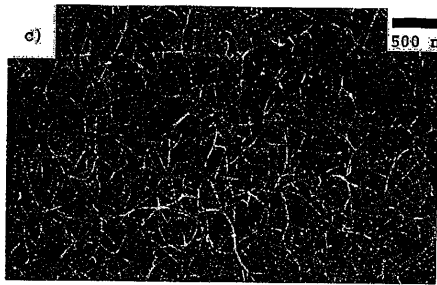
【図 1 F】

Figure 1F



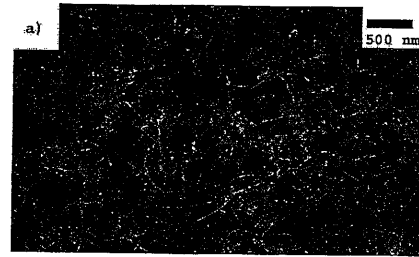
【図 1 G】

Figure 1G



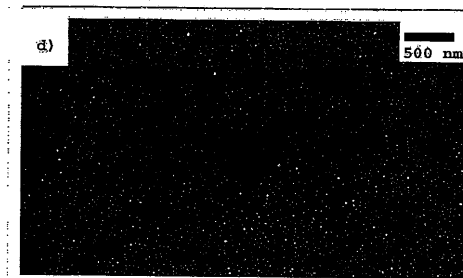
【図 1 I】

Figure 1I



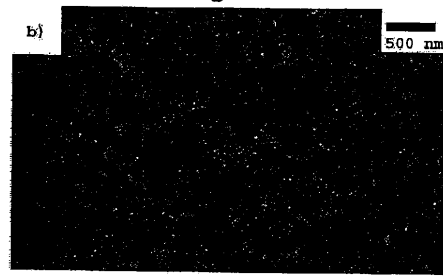
【図 1 H】

Figure 1H



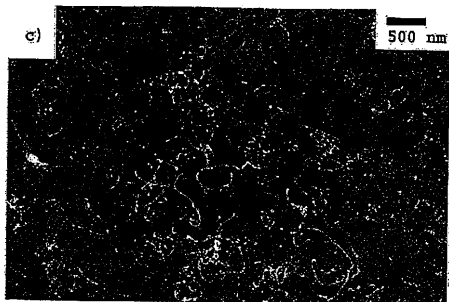
【図 1 J】

Figure 1J



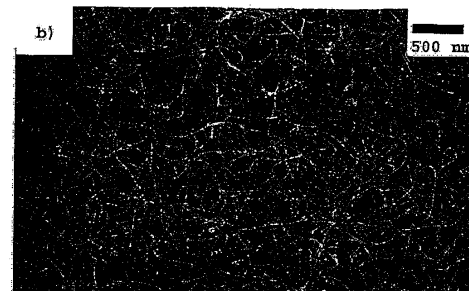
【図 1 K】

Figure 1K



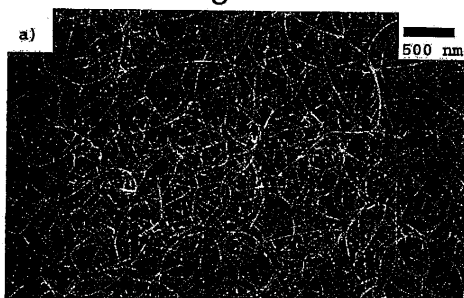
【図 1 M】

Figure 1M



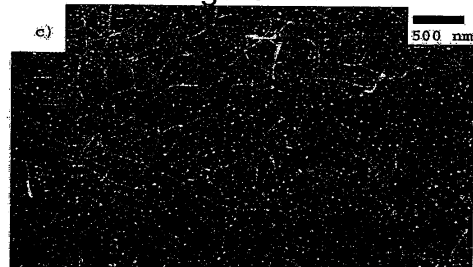
【図 1 L】

Figure 1L



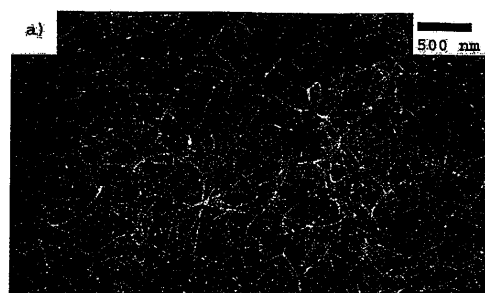
【図 1 N】

Figure 1N



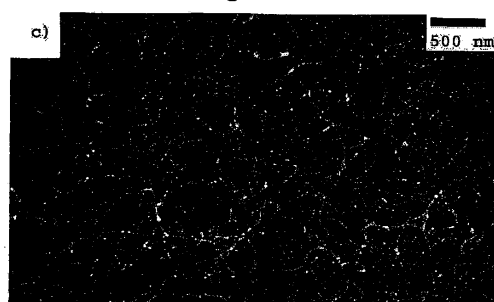
【図 1 O】

Figure 1O



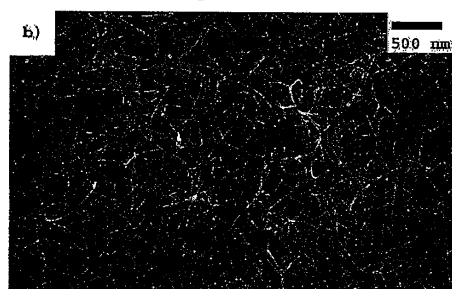
【図 1 Q】

Figure 1Q



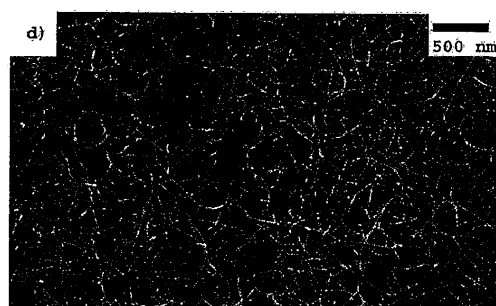
【図 1 P】

Figure 1P



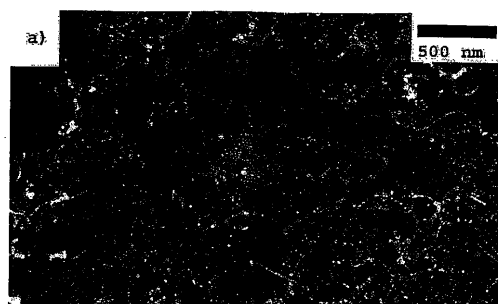
【図 1 R】

Figure 1R



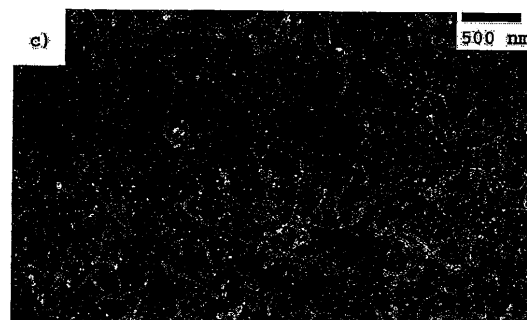
【図 1 S】

Figure 1S



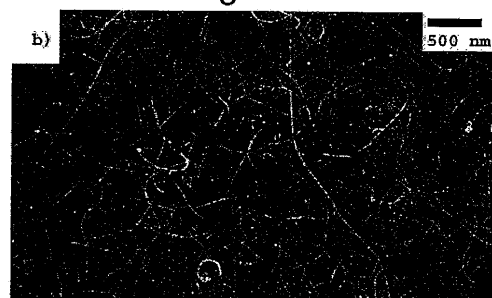
【図 1 U】

Figure 1U



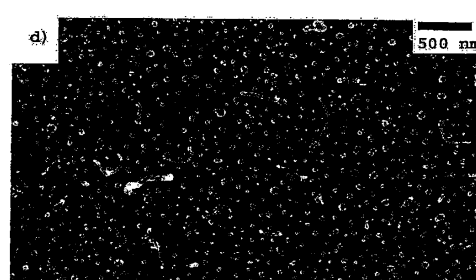
【図 1 T】

Figure 1T



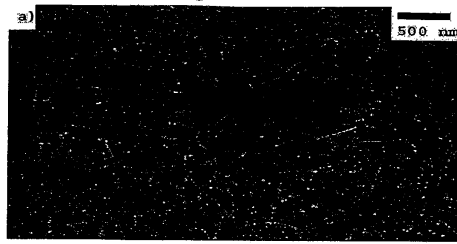
【図 1 V】

Figure 1V



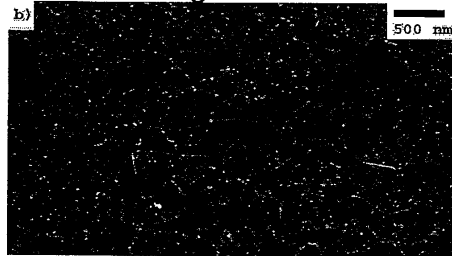
【図 1 W】

Figure 1W



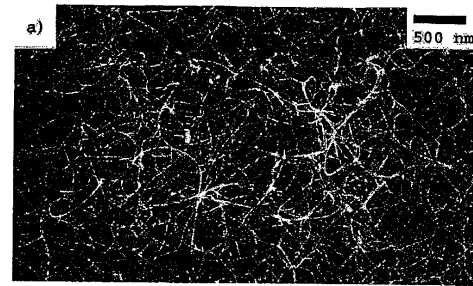
【図 1 X】

Figure 1X



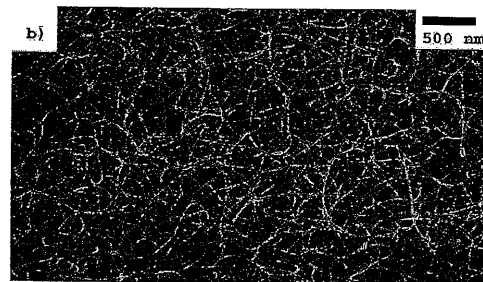
【図 1 Y】

Figure 1Y



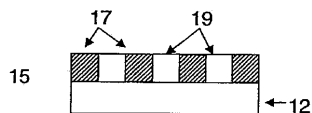
【図 1 Z】

Figure 1Z



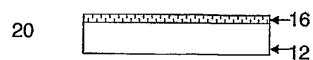
【図 2】

Figure 2

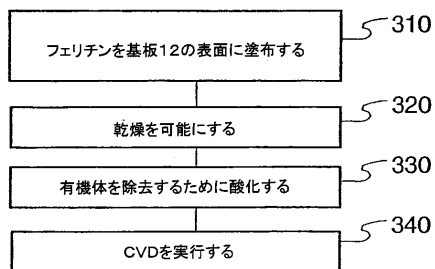


【図 3 A】

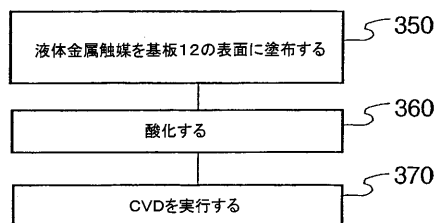
Figure 3A



【図 3 B】

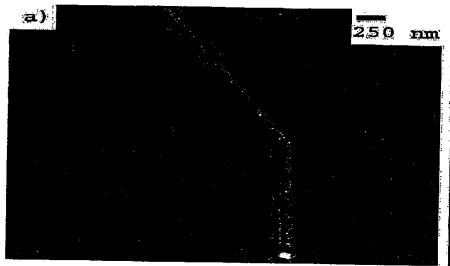


【図 3 C】



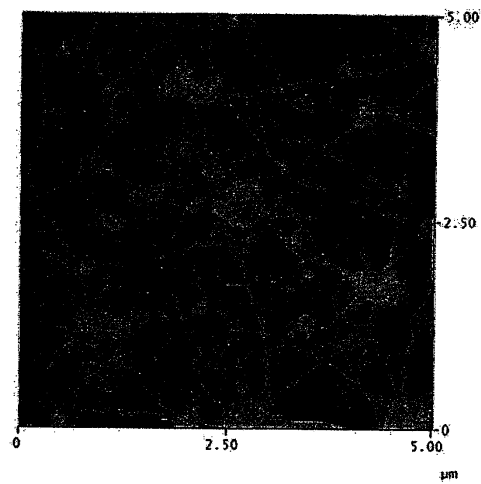
【図 3 D】

Figure 3D



【図 3 F】

Figure 3F

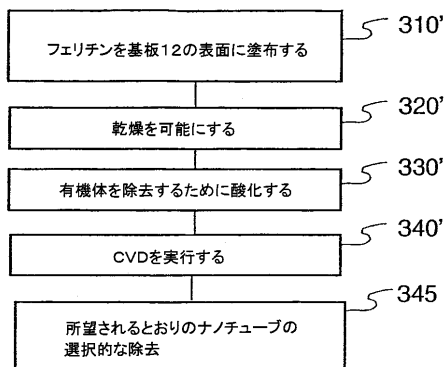


【図 3 E】

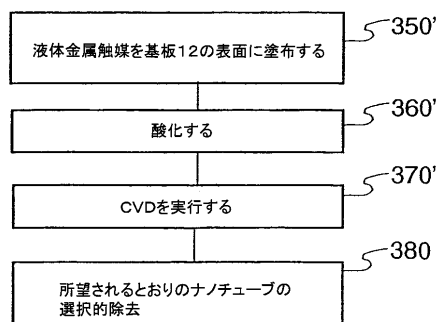
Figure 3E



【図 3 G】



【図 3 H】

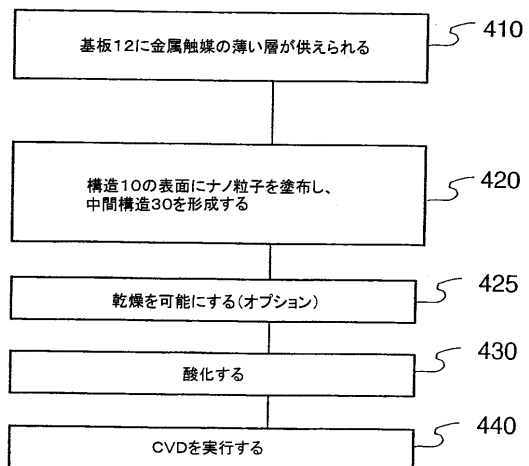


【図 4 A】

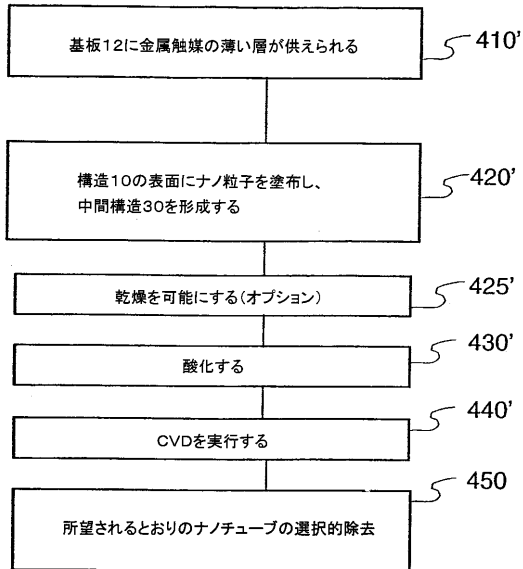
Figure 4A



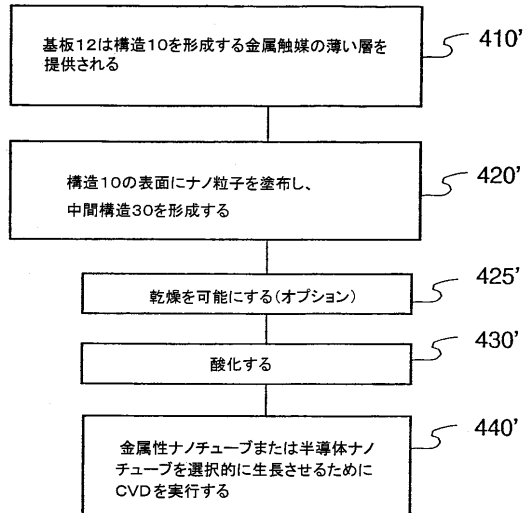
【図 4 B】



【図 4 C】

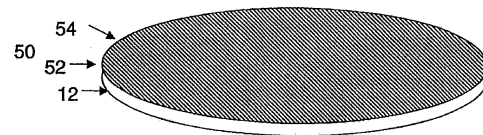


【図 4 D】

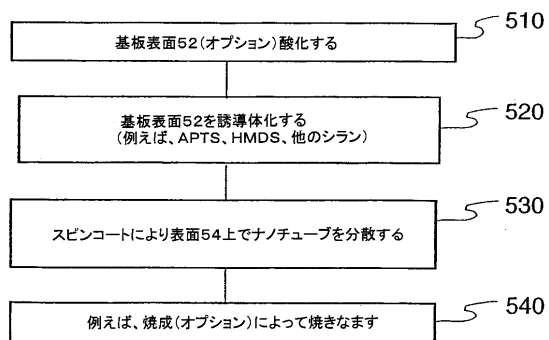


【図 5 A】

Figure 5A

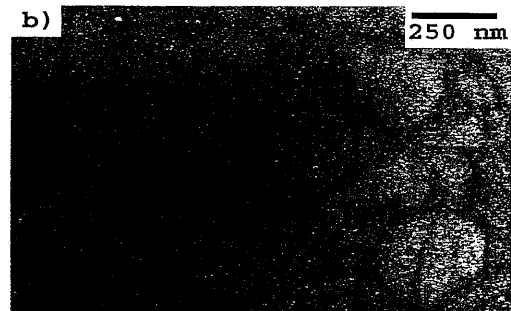


【図 5 B】



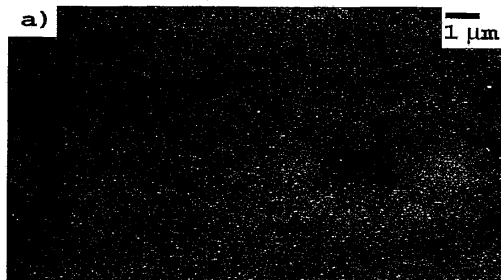
【図 5 D】

Figure 5D



【図 5 C】

Figure 5C



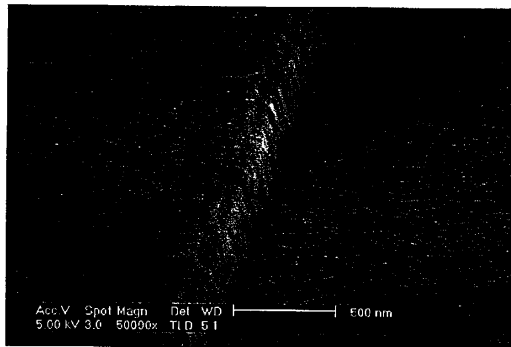
【図 5 E】

Figure 5E



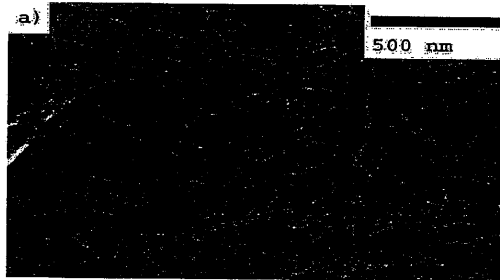
【図 5 F】

Figure 5F



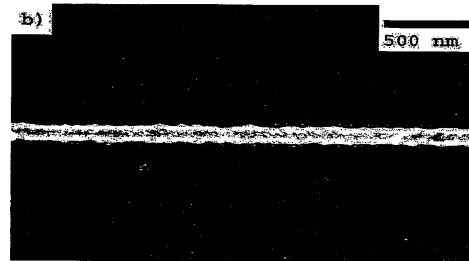
【図 5 G】

Figure 5G

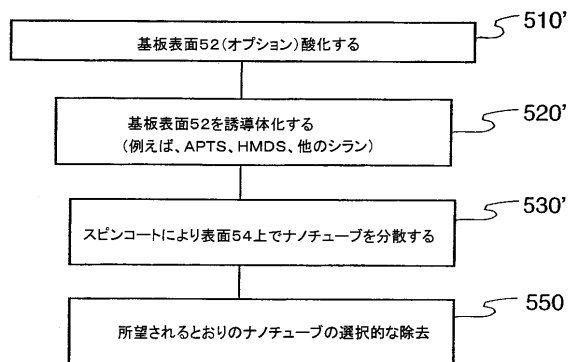


【図 5 H】

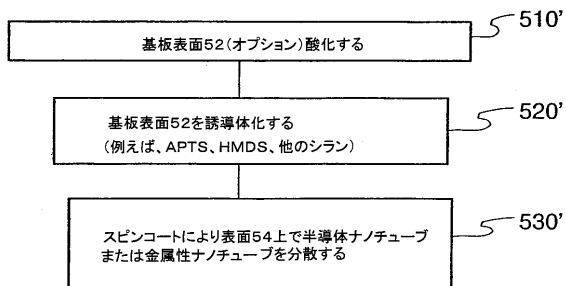
Figure 5H



【図 5 I】

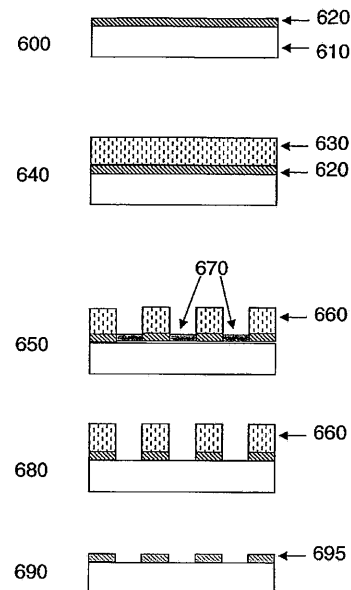


【図 5 J】



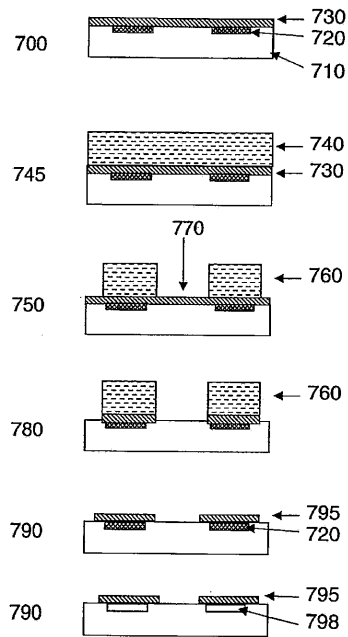
【図 6】

Figure 6



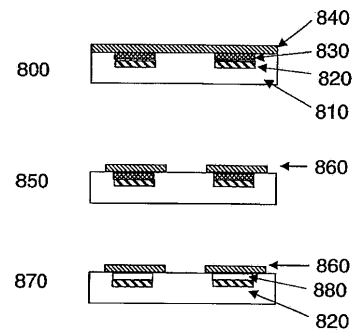
【図 7】

Figure 7



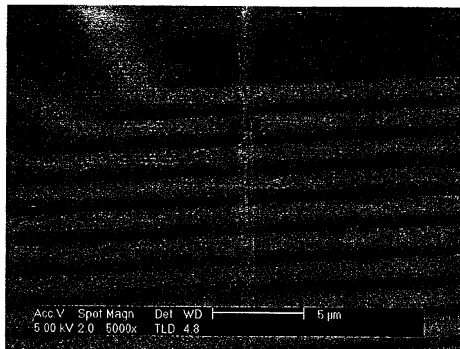
【図 8 A】

Figure 8A



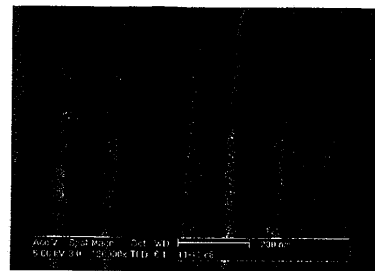
【図 8 B】

Figure 8B



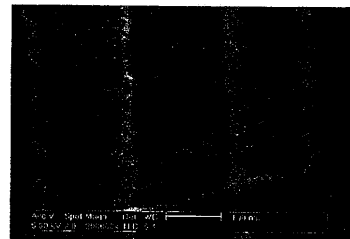
【図 8 C】

Figure 8C



【図 8 D】

Figure 8D



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
D 0 4 H 1/4209 (2012.01)		D 0 4 H 1/4209
D 0 4 H 1/4234 (2012.01)		D 0 4 H 1/4234
D 0 6 M 13/51 (2006.01)		D 0 6 M 13/51

(72)発明者 シーガル, プレント, エム.
 アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 0 1 8 0 1, ウォバーン, プロスペクト アベニュー #
 1 8 番地

合議体
 審判長 千葉 成就
 審判官 渡邊 豊英
 審判官 栗林 敏彦

(56)参考文献 特開平 1 0 - 1 4 9 7 6 0 (J P , A)
 国際公開第 0 2 / 2 7 8 4 4 (W O , A 1)
 特開 2 0 0 1 - 1 3 0 9 0 4 (J P , A)
 特開 2 0 0 1 - 4 8 5 1 1 (J P , A)
 特開平 3 - 1 3 9 6 0 (J P , A)
 特開 2 0 0 1 - 2 2 5 4 0 6 (J P , A)
 国際公開第 0 0 / 2 6 1 3 8 (W O , A 1)
 特開 2 0 0 0 - 3 1 4 6 5 (J P , A)
 K . D . Ausman , R . Piner , O . Lourie , R . S . Ruoff , M . Korobov , Organic Solvent Dispersions of Single-Walled Carbon Nanotubes (Toward Solutions of Pristine Nanotubes) , The journal of Physical Chemistry B , (米) , 2 0 0 0 , Vol . 1 0 4 , No . 3 8 , p . 8 9 1 1 - 8 9 1 5

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
 D04H 1/4242, D04H 1/4209, D04H 1/4234, B05D 1/40, B05D 7/24, B82B 3/00, C01B 31/02, D06M 13/51