



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 11 2004 002 299 T5** 2006.09.28

(12)

Veröffentlichung

der internationalen Anmeldung mit der
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2005/051842**
in deutscher Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2 IntPatÜG)
(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2004 002 299.1**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US2004/038271**
(86) PCT-Anmeldetag: **16.11.2004**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **09.06.2005**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **28.09.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C01B 31/00** (2006.01)

(30) Unionspriorität:
10/722,700 **25.11.2003** **US**

(71) Anmelder:
General Electric Co., Schenectady, N.Y., US

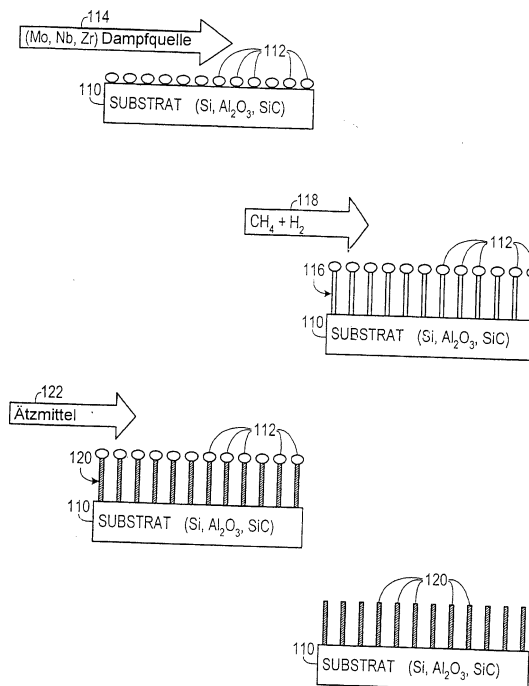
(74) Vertreter:
Rüger und Kollegen, 73728 Esslingen

(72) Erfinder:
**Tsakalakos, Loucas, Niskayuna, N.Y., US; Lee, Ji
Ung, Niskayuna, N.Y., US; Huber, William
Hullinger, Scotia, N.Y., US; Corderman, Reed
Roeder, Niskayuna, N.Y., US; Mani, Vanita, Clifton
Park, N.Y., US**

(54) Bezeichnung: **Verlängerte Nanostruktur und zugehörige Vorrichtung**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Herstellung einer verlängerten Carbidnanostruktur, das die Schritte enthält:

- Aufbringen einer Vielzahl von räumlich getrennten Katalysatorpartikeln (112) auf ein Substrat (110),
- Aussetzen der räumlich getrennten Katalysatorpartikel (112) und wenigstens eines Teils des Substrats (110) einem metallhaltigen Dampf (114) bei einer im Voraus ausgewählten Temperatur und für eine Dauer, die ausreichend ist, um die Bildung einer anorganischen Nanostruktur (116), die das Metall enthält, zwischen dem Substrat (110) und wenigstens einem der Katalysatorpartikel (112) zu verursachen, und
- Aussetzen der anorganischen Nanostruktur einer kohlenstoffhaltigen Dampfquelle (118) bei einer im Voraus ausgewählten Temperatur und für eine Dauer, die ausreichend ist, um die anorganische Nanostruktur (116) zu karburieren, wodurch eine verlängerte Carbidnanostruktur (120) erzeugt wird.



Beschreibung

Hintergrund

Gebiet der Erfindung:

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf Strukturen im Nanobereich und insbesondere auf verlängerte bzw. längliche Nanostrukturen.

Beschreibung des Standes der Technik

[0002] Feldemissionsvorrichtungen (gated oder ungated bzw. gesteuert oder ungesteuert) haben Anwendungsgebiete in der Röntgenbildgebung, medizinischen Bildgebungssystemen, Anzeigeeinrichtungen, Elektronik, Mikrowellenverstärkern, Fluoreszenzlampe-kathoden, Gasentladungsröhren und vielen anderen elektrischen Systemen. Andere Anwendungen für Feldemissionsvorrichtungen enthalten Sensoren, Photonic Bandgap (PBG)-Vorrichtung und Wide Bandgap-Halbleitervorrichtungen.

[0003] Kohlenstoffnanoröhren bzw. Carbon Nanotubes werden gegenwärtig als Elektronenemissionsquellen, z.B. für Flat Panel-Feldemissionsanzeigen („FED“)-Anwendungen, Mikrowellenleistungsverstärkeranwendungen, Transistoranwendungen und Elektronenstrahlolithographieanwendungen, erforscht. Die Kohlenstoffnanoröhren werden typischerweise durch ein Lichtbogenentladungsverfahren, ein chemisches Aufdampfverfahren (CVD) oder ein Laserablationsverfahren synthetisiert. Kohlenstoffnanoröhren bieten den Vorteil, hohe Größenverhältnisse zwischen ihren Abmessungen aufzuweisen, was den Feldverstärkungsfaktor und dadurch die Extraktion von Elektronen bei relativ schwachen elektrischen Feldern verstärkt. Kohlenstoffnanoröhren zeigen jedoch eine recht hohe Austrittsarbeit und sind unter den typischen Betriebsbedingungen durch Beschädigungen gefährdet, die die Lebensdauer und die Wirksamkeit der Vorrichtungen begrenzen. Was erforderlich ist, ist daher ein robusteres Material mit einer niedrigeren Ausgrenzarbeit als Kohlenstoff, aber mit einer zylindrischen Geometrie und Durchmessern in dem Bereich von 10–100 nm.

[0004] Carbidmaterialien können aufgrund ihrer chemischen Stabilität, mechanischen Härte und Festigkeit, hohen elektrischen Leitfähigkeit und relativ geringen Austrittsarbeit bevorzugt werden. Diese Eigenschaften lassen sie insbesondere für die Umgebung geeignet werden, die in einem CT-System vorgefunden wird. Solche Materialien können auch in supraleitenden Nanovorrichtungen, optoelektronischen Nanovorrichtungen und anderen ähnlichen Systemen wichtig sein.

[0005] Die vorherrschende Vorgehensweise zum Synthetisieren von Carbidnanorods bzw. -nanostan-

gen ist gegenwärtig die Verwendung einer Kohlenstoffnanoröhre (CNT) als eine Vorlage bzw. ein Template, an dem eine Reaktion zwischen der CNT und einem Metall, Metalloxid oder einem metallischen Jodid in Dampfform durchgeführt wird, um Metallcarbidnanorods herzustellen. Eine Demonstration einer CNT-Umwandlung in eine Vorrichtungsstruktur ist jedoch bisher nicht gezeigt worden, vermutlich in Folge einer Anzahl von Risiken, die mit einem solchen Vorgang verbunden sind und die großen Volumenänderungen (etwa 60 % für CNTs, die in Mo₂C umgewandelt werden), Adhäsion an dem Substrat nach der Umwandlung und die Fähigkeit, eine Ausrichtung aufrecht zu erhalten, enthalten.

[0006] Daher besteht Bedarf an einem Verfahren, das keine Kohlenstoffnanoröhren als Template zur Umwandlung in Carbidnanorods benötigt.

[0007] Daher besteht ebenfalls Bedarf an einem System, das verlängerte Carbidnanostrukturen am Ort direkt in einer gesteuerten Struktur wachsen lässt.

[0008] Es besteht auch Bedarf an einem Herstellungsverfahren, das eine nahtlose Integration mit Gated Device-Strukturen sowie eine Steuerung der lateralen Dichte der Nanorods ermöglicht, so dass eine elektrische Feldabschirmung nicht auftritt.

Zusammenfassung der Erfindung

[0009] Die Nachteile des Standes der Technik werden durch die vorliegende Erfindung überwunden, die in einer Ausführungsform ein Verfahren zur Herstellung einer verlängerten Carbidnanostruktur ist. Eine Vielzahl von räumlich getrennten Katalysatorpartikeln wird auf ein Substrat aufgebracht. Die räumlich getrennten Katalysatorpartikel und wenigstens ein Abschnitt des Substrats werden einem bei einer im Voraus ausgewählten Temperatur für eine Zeitdauer, die dazu ausreicht, die Bildung einer anorganischen Nanostruktur zwischen dem Substrat und wenigstens einem der Katalysatorpartikel herbeizuführen, einem metallhaltigen Dampf ausgesetzt. Die anorganische Nanostruktur wird einer kohlenstoffhaltigen Dampfquelle bei einer im Voraus ausgewählten Temperatur und für eine Zeitdauer ausgesetzt, die zum Karburieren der anorganischen Nanostruktur ausreichend ist.

[0010] Gemäß einer anderen Ausführungsform ist die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer Feldemissionsvorrichtung. Eine dielektrische Schicht wird auf ein Substrat aufgebracht. Eine leitfähige Schicht wird dem Substrat gegenüber auf die dielektrische Schicht aufgetragen. In der leitfähigen Schicht und der dielektrischen Schicht wird wenigstens eine Vertiefung ausgebildet, wodurch das Substrat freigelegt wird. In der Vertiefung wird wenigstens eine Na-

norod zum Wachsen gebracht.

[0011] Gemäß einer weiteren Ausführungsform ist die Erfindung eine Feldemissionsvorrichtung, die ein Substrat enthält, das eine Oberseite und eine gegenüberliegende Unterseite aufweist. Eine dielektrische Schicht ist an der Oberseite angeordnet. Eine leitfähige Schicht ist oben auf der dielektrischen Schicht dem Substrat gegenüberliegend angeordnet. Die leitfähige Schicht und die dielektrische Schicht weisen eine Vertiefung auf, die sich nach unten bis zu dem Substrat erstreckt. Wenigstens ein Nanorod ist an dem Substrat befestigt und im Wesentlichen innerhalb der Vertiefung angeordnet.

[0012] Gemäß einer anderen Ausführungsform ist die Erfindung eine Nanostruktur, die ein anorganisches Substrat enthält, das eine Oberseite und eine Unterseite aufweist. Eine leitfähige Pufferschicht ist der Oberseite benachbart angeordnet. Eine Vielzahl von länglichen karburierten Metallnanostrukturen erstreckt sich von der leitfähigen Pufferschicht aus.

[0013] Gemäß einer weiteren Ausführungsform ist die Erfindung eine Feldemissionsvorrichtung, die ein Substrat enthält. Das Substrat weist eine Oberseite und eine gegenüberliegende Unterseite auf. Eine dielektrische Schicht ist auf der Oberseite angeordnet. Eine leitfähige Schicht ist oben auf der dielektrischen Schicht dem Substrat gegenüberliegend angeordnet. Die leitfähige Schicht und die dielektrische Schicht weisen eine Vertiefung auf, die sich nach unten zu dem Substrat hin erstreckt. Eine leitfähige Plattform, die eine obere Oberfläche aufweist, ist innerhalb der Vertiefung an der Oberseite des Substrats angeordnet. Wenigstens ein Nanorod erstreckt sich von der oberen Oberfläche der leitfähigen Plattform aus nach oben und ist im Wesentlichen innerhalb der Vertiefung angeordnet.

[0014] Gemäß noch einer weiteren Ausführungsform ist die Erfindung eine Struktur, die ein polykristallines Nanorod enthält. Das polykristalline Nanorod ist aus einem Material hergestellt, das aus Molybdän-carbid, Molybdänsilizid, Molybdänoxycarbid und Niobcarbid ausgewählt ist.

[0015] Diese und weitere Aspekte der Erfindung werden aus der folgenden Beschreibung der bevorzugten Ausführungsbeispiele deutlich, die in Verbindung mit den folgenden Zeichnungen zu betrachten sind. Wie es für einen Fachmann offensichtlich ist, können zahlreiche Veränderungen und Abwandlungen der Erfindung vorgenommen werden, ohne von dem Geist und dem Bereich des neuartigen Konzeptes der Offenbarung abzuweichen.

Kurze Beschreibung der Figuren der Zeichnungen

[0016] [Fig. 1A](#) zeigt eine seitliche Aufrissansicht,

die einen Strukturwachstumsschritt zeigt, der in einer Ausführungsform der Erfindung vorgenommen wird.

[0017] [Fig. 1B](#) zeigt eine seitliche Aufrissansicht, die einen Karburierungsschritt zeigt, der auf den in [Fig. 1A](#) gezeigten Schritt folgt.

[0018] [Fig. 1C](#) zeigt eine seitliche Aufrissansicht, die einen Ätzschritt zeigt, der auf den in [Fig. 1B](#) gezeigten Schritt folgt.

[0019] [Fig. 1D](#) zeigt eine seitliche Aufrissansicht, die eine karburierte Nanostruktur zeigt, die im Anschluss an den in [Fig. 1C](#) gezeigten Schritt gebildet worden ist.

[0020] [Fig. 2A](#) zeigt eine seitliche Aufrissansicht, die einen Strukturwachstumsschritt zeigt, der in einem zweiten Ausführungsbeispiel der Erfindung vorgenommen wird.

[0021] [Fig. 2B](#) zeigt eine seitliche Aufrissansicht, die einen Karburierungsschritt zeigt, der auf den in [Fig. 2A](#) gezeigten Schritt folgt.

[0022] [Fig. 2C](#) zeigt eine seitliche Aufrissansicht, die einen Ätzschritt zeigt, der auf den in [Fig. 2B](#) gezeigten Schritt folgt.

[0023] [Fig. 2D](#) zeigt eine seitliche Aufrissansicht, die eine karburierte Nanostruktur im Anschluss an den in [Fig. 2C](#) gezeigten Schritt zeigt.

[0024] [Fig. 3A](#) zeigt eine seitliche Aufrissansicht, die einen Schritt zur Herstellung eines Feldemitters zeigt.

[0025] [Fig. 3B](#) zeigt eine seitliche Aufrissansicht, die einen Schritt zur Herstellung eines Feldemitters gemäß einem Ausführungsbeispiel der Erfindung zeigt, wobei der Schritt dem in [Fig. 3A](#) gezeigten Schritt folgt.

[0026] [Fig. 3C](#) zeigt eine seitliche Aufrissansicht, die einen Schritt zur Herstellung eines Feldemitters gemäß einem Ausführungsbeispiel der Erfindung zeigt, wobei der Schritt dem in [Fig. 3B](#) gezeigten Schritt folgt.

[0027] [Fig. 3D](#) zeigt eine seitliche Aufrissansicht, die einen Schritt zur Herstellung eines Feldemitters gemäß einem Ausführungsbeispiel der Erfindung zeigt, wobei der Schritt dem in [Fig. 3C](#) gezeigten Schritt folgt.

[0028] [Fig. 3E](#) zeigt eine seitliche Aufrissansicht, die einen Schritt zur Herstellung eines Feldemitters gemäß einem Ausführungsbeispiel der Erfindung zeigt, wobei der Schritt dem in [Fig. 3D](#) gezeigten Schritt folgt.

[0029] [Fig. 4A](#) zeigt eine seitliche Aufrissansicht, die ein alternatives Ausführungsbeispiel zur Herstellung eines Feldemitters zeigt.

[0030] [Fig. 4B](#) zeigt eine seitliche Aufrissansicht, die einen Schritt zeigt, der auf den in [Fig. 4A](#) gezeigten Schritt folgt.

[0031] [Fig. 4C](#) zeigt eine seitliche Aufrissansicht, die einen Schritt zeigt, der auf den in [Fig. 4B](#) gezeigten Schritt folgt.

[0032] [Fig. 4D](#) zeigt eine seitliche Aufrissansicht, die einen Schritt zeigt, der auf den in [Fig. 4C](#) gezeigten Schritt folgt.

[0033] [Fig. 4E](#) zeigt eine seitliche Aufrissansicht, die einen Schritt zeigt, der auf den in [Fig. 4D](#) gezeigten Schritt folgt.

[0034] [Fig. 5A](#) zeigt einen Mikrograph eines Nanorod gemäß einem Ausführungsbeispiel der Erfindung.

[0035] [Fig. 5B](#) zeigt einen Mikrograph eines Nanobandes gemäß einem Ausführungsbeispiel der Erfindung.

[0036] [Fig. 5C](#) zeigt einen Mikrograph eines polykristallinen Nanorod gemäß einem Ausführungsbeispiel der Erfindung.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0037] Ein bevorzugtes Ausführungsbeispiel der Erfindung wird nun im Detail beschrieben. Bei Bezugnahme auf die Zeichnungen bezeichnen gleiche Bezugszeichen die gleichen Elemente in den Ansichten. Wenn in der Beschreibung hierin und in den Ansprüchen die folgenden Ausdrücke verwendet werden, nehmen diese die Bedeutungen an, die ihnen hierin ausdrücklich zugewiesen werden, sofern der Zusammenhang nicht in klarer Weise etwas anderes vorgibt: die Bedeutung von „ein“, „eine“ und „der“, „die“ und „das“ schließt eine Bezugnahme auf mehrere ein, und die Bedeutung von „in“ schließt „in“ und „auf“ ein. Soweit es hierin nicht ausdrücklich festgelegt ist, sind die Zeichnungen nicht notwendigerweise maßstabsgetreu gezeichnet.

[0038] Wenn hierin auch der Begriff „Nanorod“ verwendet wird, so bezeichnet er eine längliche, stangenartige Struktur, die in der engsten Abmessung einen Durchmesser von weniger als 800 Nanometern (nm) aufweist.

[0039] In einem Ausführungsbeispiel eines Verfahrens zur Herstellung verlängerter Nanostrukturen gemäß einem Ausführungsbeispiel der Erfindung, wie es in den [Fig. 1A](#) bis [Fig. 1D](#) gezeigt ist, wird eine

Vielzahl von Katalysatorpartikeln **112** auf einem anorganischen Substrat **110** abgelagert. Das Substrat **110** könnte aus einem von verschiedenen Materialien hergestellt sein, z.B. einem Oxid, einem Metall oder einem elementaren Halbleiter. In einigen Ausführungsbeispielen wären anorganische monokristalline Substanzen vorzuziehen, während in anderen Ausführungsbeispielen ein polykristallines Material oder ein amorphes Glas vorzuziehen wären. Einige spezielle Beispiele für geeignete Substratmaterialien enthalten Silizium, Saphir und Siliziumcarbid.

[0040] Die Katalysatorpartikel **112** können Gold, Nickel oder Kobalt enthalten und auf eine von verschiedenen Arten aufgetragen bzw. abgelagert werden. Bei einem Verfahren zum Aufbringen der Katalysatorpartikel **112** auf das Substrat **110** wird ein dünner Film des Katalysators auf das Substrat **110** aufgetragen und auf eine Temperatur erhitzt, die ausreicht, um den Eintritt des Katalysators in die flüssige Phase herbeizuführen, wodurch der Katalysator zu einer Agglomeration in Form von räumlich getrennten Partikeln **112** veranlasst wird. Der dünne Film würde typischerweise eine Dicke von zwischen 3 nm und 10 nm aufweisen und könnte durch Verfahren wie Elektronenstrahlverdampfung oder Kathodenzerstäubung bzw. Sputtering auf das Substrat **110** aufgetragen werden. Gemäß einem anderen Beispiel für eine Art, auf die die Katalysatorpartikel **112** auf das Substrat **110** aufgebracht werden können, werden die Katalysatorpartikel **112** innerhalb eines porösen Templates bzw. einer Schablone (wie z.B. anodisiertem Aluminiumoxid oder Siliziumdioxid) aufgebracht, um ein Wachstum zu veranlassen. Ein strukturierter Film aus dem Katalysator kann auf das Substrat **110** aufgebracht werden, um die Form und die Verteilung der Katalysatorpartikel **112** zu steuern.

[0041] In noch einem weiteren Beispiel für eine Art, auf die die Katalysatorpartikel **112** auf das Substrat **110** aufgebracht werden können, wird eine Vielzahl von Nanopartikeln **112** des Katalysators in einem organischen Lösungsmittel, wie z.B. Alkohol oder Azeton, und einem grenzflächenaktiven Stoff bzw. Surfactant zur Verhinderung einer Agglomeration der Nanopartikel **112** suspendiert. Die Nanopartikel **112** und das Lösungsmittel werden auf das Substrat **110** aufgetragen, und die Nanopartikel **112** werden danach mit einem Spincoater dispergiert.

[0042] Die Katalysatorpartikel **112** und das Substrat **110** werden einem metallhaltigen Dampf **114** ausgesetzt, wodurch verlängerte, anorganische Nanostrukturen **116** (wie z.B. Nanorods, Nanoribbons und Nanobelts) zwischen dem Substrat **110** und dem Katalysatorpartikeln **112** gebildet werden. Beispiele für Metalle, die in dem metallhaltigen Dampf **114** verwendet werden können, enthalten Molybdän, Niob, Hafnium, Silizium, Wolfram, Titan, Zirkonium oder Tantal.

[0043] Die anorganischen Nanostrukturen **116** werden dann einer kohlenstoffhaltigen Dampfquelle, wie z.B. von Methan, Ethen (Äthylen), Ethan, Propan oder Isopropylen, ausgesetzt. Ein reduzierendes Gas, wie z.B. Wasserstoff, kann auch zugesetzt werden. Dies karburiert die anorganischen Nanostrukturen **116**, wodurch eine Vielzahl von verlängerten Carbidnanostrukturen **120** gebildet wird. Die Nanostrukturen **120** können entweder vollständig oder teilweise karburiert sein. Die verlängerten Nanostrukturen **120** und die Katalysatorpartikel **112** werden danach mit einem Ätzmittel **122** geätzt, um die Katalysatorpartikel **112** zu entfernen.

[0044] Eine elektrisch leitfähige Pufferschicht **211**, wie sie in den [Fig. 2A](#) bis [Fig. 2D](#) gezeigt ist, kann auf das Substrat **110** vor dem Schritt des Aufbringens einer Vielzahl von räumlich getrennten Katalysatorpartikeln **112** auf das Substrat **110** aufgetragen werden. Die Pufferschicht **211** wirkt als eine Diffusionsbarriere und verhindert die Bildung unerwünschter Strukturen, wie z.B. von Siliziden, in Folge von Wechselwirkungen zwischen den Reaktionspartnern und dem Substrat **110**. Die Pufferschicht **211** könnte z.B. Germaniumcarbid oder Siliziumcarbid, die in einem epitaktischen Prozess aufgetragen werden, oder eine polykristalline Diffusionsbarriere, wie z.B. W oder Ti-W, enthalten. In einigen Fällen sollte die Pufferschicht **211** geeignet sein, ein epitaktisches Wachstum des interessierenden Nanostrukturmaterials zu unterstützen. In anderen Fällen kann eine Epitaxie nicht notwendig sein.

[0045] In den [Fig. 3A](#) bis [Fig. 3E](#) ist eine Feldemissionsvorrichtung **300** gemäß einem Ausführungsbeispiel der Erfindung gezeigt. Eine solche Vorrichtung könnte mit einer von zahlreichen Vorrichtungen verwendet werden, die z.B. ein Bildgebungssystem oder ein Lichtsystem einschließen. Die Feldemissionsvorrichtung **300** wird durch Auftragen einer dielektrischen Schicht **314** auf ein Substrat **310** und danach einer leitfähigen Schicht **316** auf die dielektrische Schicht **314** hergestellt. Die dielektrische Schicht **314** enthält typischerweise ein Material, wie z.B. Siliziumdioxid, Siliziumnitrid, Siliziumoxynitrid oder Aluminiumoxid. Eine Vertiefung **317** wird in der leitfähigen Schicht **316** und der dielektrischen Schicht **314** ausgebildet. Gemäß den oben unter Bezug auf die [Fig. 1A](#) bis [Fig. 1D](#) beschriebenen Verfahren werden in der Vertiefung **317** Katalysatorpartikel **312** auf dem Substrat **310** angeordnet, und es werden innerhalb der Vertiefung **317** Nanorods **318** zum Wachsen gebracht und karburiert. Die Nanorods **318** werden typischerweise aus einem Material, wie z.B. einem Carbid, einem Oxid, einem Nitrid, einem Oxycarbid oder einem Silizid erstellt. Wie es oben offenbart ist, kann ein strukturierter Katalysatorfilm innerhalb der Vertiefung der Vorrichtung aufgetragen werden. Die Strukturierung bzw. Musterung könnte durch Fotolithographie, Imprint-Lithographie, Elektronenstrahlolithogra-

phie, chemische Lithographie oder ein beliebiges anderes Verfahren zur Strukturierung eines Dünnschichtfilms durchgeführt werden.

[0046] Ein elektrisches Feld von einer Feldquelle **322** kann an die Katalysatorpartikel **112** und das Substrat **110** angelegt werden, während diese dem metallhaltigen Dampf **114** ausgesetzt sind, um die Richtung des Wachstums der anorganischen Nanostrukturen **116** zu beeinflussen.

[0047] In einem weiteren Ausführungsbeispiel kann eine leitfähige Plattform **420**, wie sie in [Fig. 4](#) gezeigt ist, innerhalb einer Vertiefung, die in der dielektrischen Schicht **314** ausgebildet ist, auf dem Substrat **310** angeordnet sein. In der leitfähigen Plattform **420** ist wenigstens ein Kanal **402** ausgebildet, und innerhalb des Kanals **402** wird ein Katalysatorpartikel **404** angeordnet. Es werden danach Nanorods **418** zum Wachsen gebracht, so dass sie sich über die obere Oberfläche der leitfähigen Plattform **420** hinaus erstrecken. Die leitfähige Plattform **420** kann aus einem Material, wie z.B. Silizium oder Molybdän, hergestellt sein. In einem Ausführungsbeispiel ist die leitfähige Plattform **420** ein konisch geformtes Element, das eine relativ große Grundfläche aufweist, die der oberen Oberfläche gegenüberliegt. In einem veranschaulichenden Ausführungsbeispiel wird das Material der leitfähigen Plattform **420** unter Anwendung eines Verdampfungsverfahrens aufgebracht, während das Substrat **310** unter einem Winkel gehalten und gedreht wird, wodurch eine konische Form aufgebaut wird. Wenn an das Substrat **310** und die leitfähige Schicht **316** eine (nicht gezeigte) Spannungsquelle angelegt wird, emittieren die Nanorods **418** Elektronen. Anstelle der Ausbildung eines Kanals **402** in der leitfähigen Plattform **420** können die Nanorods **418** alternativ von der oberen Oberfläche der leitfähigen Plattform **420** aus wachsen gelassen werden. In einem Ausführungsbeispiel ist das Material der Plattform **420**, wie oben erwähnt, Aluminiumoxid (Tonerde), aber es könnte auch ein isolierendes Metalloxid sein, das zur Bildung von Nanoporen anodisiert werden kann.

[0048] In einer weiteren Ausführungsform wird eine Metallunterlage aus Aluminium aufgetragen. Die Aluminium-Metallunterlage wird anschließend anodisiert, um zu einem nanoporösen Aluminiumoxid zu werden. Ein Katalysator wird in den Poren auf dem Grund angeordnet, und danach werden Nanorods zum Wachsen gebracht. Das nanoporöse anodisierte Aluminiumoxid (AAO) wirkt als ein Template bzw. eine Schablone, so dass vertikal ausgerichtete Nanostrukturen gebildet werden. Der Katalysatorfilm kann zuerst aufgetragen werden, worauf die Aluminiumablagerung folgt. Alternativ gibt es verschiedene Wege, um sicherzustellen, dass der Katalysator nicht auf die Oberfläche innerhalb der Vertiefung, die die AAO-Unterlage umgibt, aufgetragen wird. Diese ent-

halten: (a) Aufschmelzen des Photoresist, so dass es die zu der Aluminiumunterlage benachbarte Si-Oberfläche bedeckt, danach anodisieren, (b) Auftragung einer Siliziumnitridschicht unten vor der SiO₂-Schicht, danach Trockenätzen eines Loches in das Nitrid, so dass Si freigelegt wird, danach Auftragung von Aluminium und danach Galvanisieren bzw. Elektroplattieren mit Gold. Es lagert sich nicht auf dem Siliziumnitrid ab, weil dort kein elektrischer Kontakt besteht; (c) Anordnen einer Oxid-Opferschicht oben auf dem Nitrid, so dass Material, das sich dort während des Wachstums der Nanodrähte bzw. Nanowires ablagert, durch Nassätzen geopfert und entfernt wird. In diesem Fall würde der Graben durch ein Trockenätzverfahren so geätzt, dass es gerichtet ist und gerade oberhalb des Nitrids in der Oxidschicht zum Stillstand kommt, (d) Verwenden des Ansatzes (b), aber zuerst Auftragung eines Goldfilms, so dass das Galvanisieren nicht notwendig ist.

[0049] Ein Mikrograph bzw. Kleingefügebild eines Nanorods **510**, das gemäß einem Ausführungsbeispiel der Erfindung hergestellt worden ist, ist in [Fig. 5A](#) gezeigt, ein Mikrograph eines Nanobelts **512**, das gemäß einem Ausführungsbeispiel der Erfindung hergestellt worden ist, ist in [Fig. 5B](#) gezeigt, und ein Mikrograph eines polykristallinen Nanorods **514**, das gemäß einem Ausführungsbeispiel der Erfindung hergestellt worden ist, ist in [Fig. 5C](#) gezeigt. Das polykristalline Nanorod **514** könnte aus einem Material, wie z.B. Molybdäncarbid, Molybdänsilizid oder Niobcarbid hergestellt sein. Wie in den in den [Fig. 5A](#) bis [Fig. 5C](#) gezeigten Mikrographen zu sehen ist, weisen Nanostrukturen, die gemäß den oben beschriebenen Verfahren hergestellt worden sind, typischerweise kleinere Abmessungen auf, die weniger als 800 nm betragen.

[0050] Ein erstes Experiment zum Nachweis der Praxistauglichkeit (Proof of Concept) wurde mit einem Mo₂C-System ausgeführt. MoO₃-Pulver wurde in einem Rohrofen angeordnet, und ein mit einem Goldfilm von 10 nm beschichteter Siliziumwafer wurde stromabwärts (etwa 1 bis 5 cm) entfernt auf einem (111)-orientierten Siliziumwafer angeordnet.

[0051] Das System wurde auf 900°C erhitzt. Wasserstoff und Argon wurden mit einer Flussrate von 300 Standardkubikzentimeter pro Minute (sccm) H₂/1000 sccm Ar für 5 Minuten und CH₄ in einer Konzentration von 300/1000 sccm für 10 Minuten zugeführt. Ähnliche Rezepturen sind auch bei 850°C und 950°C ausprobiert worden, und eine, die auf Saphir mit einem ähnlichen Katalysator ausgeführt wird, ist ausprobiert worden. Die Ergebnisse bestanden darin, dass eine Mischung von Nanorods und Nanoribbons auf dem Substrat vorgefunden wurde, die durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) als von nanokristalliner Struktur erkannt wurden. In einem solchen Experiment wurde eine Feldemission mit ei-

nem geringen Einschaltfeld (~ 1,25 V/μm) und einem hohen Strom (bis zu 300 μA) gemessen.

[0052] Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung enthält ein Verfahren zur Synthese von Carbidnanorods und verwandten Nanostrukturen durch Synthese von Metalloxidnanorods über den Vapor-Liquid-Solid (VLS)-Mechanismus oder einen Feststoff-Nanowire-Wachstumsmechanismus, auf den eine Reduktion am Ort und anschließende Karburierung folgt. Diese Nanostrukturen können Anwendungen in gesteuerten Feldemissionsvorrichtungen finden. In einer Ausführungsform, bei der Wachstum unterhalb der eutektischen Temperatur für VLS auftritt (z.B. etwa 1053°C für das MO-AU-System), fand das Wachstum demnach in dem festen Zustand statt.

[0053] Eine Ausführungsform der Erfindung dient zur Synthese von Oxidnanorods und -nanoribbons unter Verwendung des Vapor-Liquid-Solid (VLS)- oder verwandter Mechanismen zum Nanostrukturwachstum (z.B. Feststoffwachstumsmechanismen). In der VLS-Technik wird Metaldampf, der Teil der Zusammensetzung des Carbidmaterials sein wird, geeigneten Nanokatalysatorpartikeln auf der Substratoberfläche zugeführt, so dass das Metall gelöst wird und die Katalysatoren übersättigt werden. Das Metall verteilt sich dann als ein Nanorod und reagiert voraussichtlich mit CO oder restlichem Sauerstoff zur Bildung eines Oxidnanorods. Die Oxidnanorods werden unmittelbar nach dem Wachstum am Ort reduziert und/oder karburisiert. Wenn man die Position der Katalysatorinseln durch Hilfsmittel, wie z.B. ein Block-Copolymer-Template oder Elektronenstrahlithographie, steuern kann, kann die laterale Dichte der Nanorods gesteuert werden. Wenn eine gemischte Phase gebildet wird, kann es alternativ möglich sein, vorzugsweise eine Phase herauszuätzen, so dass die Dichte der Rods bzw. Stangen wiederum kontrolliert verringert wird. Eine geringe Nanoroddichte ist zur Verminderung der elektrischen Feldabschirmung wünschenswert, wenn die Nanorods zu dicht beieinander stehen. Dieses Verfahren kann innerhalb einer gesteuerten oder nicht gesteuerten Feldemissions- oder anderer Vorrichtungsstruktur ausgeführt werden.

[0054] Die Wahl des Substrates ist wichtig. Mögliche Substrate umfassen z.B. Silizium, Saphir und Siliziumcarbid. Silizium reagiert mit den Katalysatorpartikeln und dem Metaldampf unter Bildung eines Silizides, das in einigen Fällen unerwünscht sein kann. Dieses Ergebnis kann unter Verwendung einer geeigneten Pufferschicht verhindert werden. Die wünschenswerten Merkmale der Pufferschicht bestehen darin, dass sie eine geeignete epitaktische Beziehung zu dem Substrat und dem Carbidnanorod (mittlerer Gitterunterschied mit geringer Spannung) aufweisen, eine ausreichende Diffusionsbarriere für Silizium und andere Elemente sein, einen mittleren ther-

mischen Expansionskoeffizienten aufweisen und elektrisch leitfähig sein sollte. Dieses letzte Merkmal ist wichtig, wenn eine Pufferschicht auf einem Halbleiter- oder einem isolierenden Substrat verwendet werden soll. Ein Beispiel für ein solches Pufferschichtmaterial ist GeC oder SiC. In einigen Fällen, in denen eine einfache Diffusionsbarriere, wie z.B. ein Wolframdünnschicht oder ein Ti-W-Dünnschicht ausreichend sein kann, kann es jedoch nicht notwendig sein, eine epitaktische Pufferschicht zu verwenden. Es kann auch notwendig sein, die Rods bei einer geeigneten Temperatur wachsen zu lassen und danach bei einer höheren (oder niedrigeren) Temperatur zu karburieren. Nach der Verarbeitung kann der metallische Nanokatalysator vorzugsweise unter Verwendung eines geeigneten Ätzmittels von den Spitzen der Nanorods und -ribbons geätzt werden. Es ist auch möglich, die Metall/Oxid-Nanorods über einen oxidunterstützten Wachstumsmechanismus, der keinen Katalysator erfordert, oder einen autokatalytischen Prozess wachsen zu lassen und danach die Nanorods zu karburieren. Andere Strukturen, wie z.B. Nano-Platelets können auch zum Wachsen gebracht werden.

[0055] In einer anderen Ausführungsform könnten Nanorods in eine Diodenstruktur einbezogen sein. Eine solche Diodenstruktur enthält ein Substrat mit den Nanorods auf ihm und mit einer Anode auf der gegenüberliegenden Seite des Substrates. Ein elektrisches Potential wird direkt über dem Substrat angelegt, das als eine Kathode und eine davon beabstandete Anodenplatte ohne eine dazwischen liegende Gate-Struktur wirkt. Die Herstellung dieser Ausführungsform kann weniger teuer als andere Verfahren sein, und das sich ergebende elektrische Feld kann für Anwendungen, wie z.B. Fluoreszenzbeleuchtung, ausreichend sein.

[0056] Bei einem Verfahren zur Herstellung einer länglichen Carbidnanostruktur **120** wird eine Vielzahl von räumlich getrennten Katalysatorpartikeln **112** auf ein Substrat **110** aufgebracht. Die räumlich getrennten Katalysatorpartikel **112** und wenigstens ein Teil des Substrats **110** werden einem metallhaltigen Dampf **114** bei einer im Voraus ausgewählten Temperatur für eine Zeitdauer ausgesetzt, die ausreicht, um die Bildung einer anorganischen Nanostruktur **116** zwischen dem Substrat **110** und wenigstens einem der Katalysatorpartikel **112** hervorzurufen. Die anorganische Nanostruktur **116** wird einer Quelle **118** von kohlenstoffhaltigem Dampf bei einer im Voraus ausgewählten Temperatur für eine Zeitdauer ausgesetzt, die zum Karburieren der anorganischen Nanostruktur **116** ausreicht.

[0057] Die oben beschriebenen Ausführungsformen sind nur als erläuternde Beispiele angegeben. Es wird leicht erkannt, dass viele Abwandlungen von den speziellen Ausführungsbeispielen, die in dieser

Beschreibung offenbart sind, vorgenommen werden können, ohne von der Erfindung abzuweichen. Demgemäß muss der Bereich der Erfindung anhand der beigefügten Ansprüche bestimmt werden, während er nicht durch die speziellen, oben beschriebenen Ausführungsbeispiele beschränkt ist.

Zusammenfassung:

[0058] Bei einem Verfahren zur Herstellung einer länglichen Carbid-Nanostruktur (**120**) wird eine Vielzahl von räumlich getrennten Katalysatorpartikeln (**112**) auf ein Substrat (**110**) aufgebracht. Die räumlich getrennten Katalysatorpartikel (**112**) und wenigstens ein Teil des Substrats (**110**) werden einem metallhaltigen Dampf (**114**) bei einer im Voraus ausgewählten Temperatur für eine Zeitdauer ausgesetzt, die ausreicht, um die Bildung einer anorganischen Nanostruktur (**116**) zwischen dem Substrat (**110**) und wenigstens einem der Katalysatorpartikel (**112**) hervorzurufen. Die anorganische Nanostruktur (**116**) wird einer Quelle (**118**) von kohlenstoffhaltigem Dampf bei einer im Voraus ausgewählten Temperatur für eine Zeitdauer ausgesetzt, die zum Karburieren der anorganischen Nanostruktur (**116**) ausreicht.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer verlängerten Carbidnanostruktur, das die Schritte enthält:

- a) Aufbringen einer Vielzahl von räumlich getrennten Katalysatorpartikeln (**112**) auf ein Substrat (**110**),
- b) Aussetzen der räumlich getrennten Katalysatorpartikel (**112**) und wenigstens eines Teils des Substrats (**110**) einem metallhaltigen Dampf (**114**) bei einer im Voraus ausgewählten Temperatur und für eine Dauer, die ausreichend ist, um die Bildung einer anorganischen Nanostruktur (**116**), die das Metall enthält, zwischen dem Substrat (**110**) und wenigstens einem der Katalysatorpartikel (**112**) zu verursachen, und
- c) Aussetzen der anorganischen Nanostruktur einer kohlenstoffhaltigen Dampfquelle (**118**) bei einer im Voraus ausgewählten Temperatur und für eine Dauer, die ausreichend ist, um die anorganische Nanostruktur (**116**) zu karburieren, wodurch eine verlängerte Carbidnanostruktur (**120**) erzeugt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem der Schritt des Aufbringens einer Vielzahl von räumlich getrennten Katalysatorpartikeln (**112**) den Schritt des Ablagerns der Katalysatorpartikel (**112**) innerhalb eines porösen Templates enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1, das weiterhin den Schritt des Aufbringens einer elektrisch leitfähigen Pufferschicht (**211**) auf das Substrat (**110**) vor dem Schritt des Aufbringens einer Vielzahl von räumlich getrennten Katalysatorpartikeln (**112**) auf das Substrat (**110**) enthält, wobei die Pufferschicht (**211**) als

eine Diffusionsbarriere wirkt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, das weiterhin den Schritt des Anlegens eines elektrischen Feldes an die räumlich getrennten Katalysatorpartikel (112) und wenigstens einen Teil des Substrates (110) enthält, während diese dem metallhaltigen Dampf (114) ausgesetzt sind, wodurch die Richtung des Wachstums der anorganischen Nanostruktur (116) beeinflusst wird.

5. Verfahren zur Herstellung einer Feldemissionsvorrichtung (300), das die Schritte enthält:

- a) Auftragen einer dielektrischen Schicht (314) auf ein Substrat (310),
- b) Auftragen einer leitfähigen Schicht (316) auf die dielektrische Schicht (314) dem Substrat (310) gegenüberliegend,
- c) Ausbilden wenigstens einer Vertiefung (317) in der leitfähigen Schicht (316) und der dielektrischen Schicht (314), wodurch das Substrat (310) freigelegt wird, und
- d) Wachsenlassen wenigstens eines Nanorods (318) in der Vertiefung (317).

6. Verfahren nach Anspruch 5, bei dem der Schritt des Wachsenlassens wenigstens eines Nanorods (318) enthält:

- a) Aufbringen wenigstens eines Katalysatorpartikels (312) innerhalb der Vertiefung (317),
- b) Aussetzen des Katalysatorpartikels (312) und wenigstens eines Teils des Substrats (310) einem Metaldampf und einem oxidierenden Gas bei einer im Voraus ausgewählten Temperatur und für eine Dauer, die ausreichend ist, um die Bildung eines Oxidnanorods (318), das ein Oxid des Metalls enthält, zwischen dem Substrat (310) und dem Katalysatorpartikel (312) zu verursachen.
- c) Aussetzen des Oxidnanorods (318) einer kohlenstoffhaltigen Dampfquelle bei einer im Voraus ausgewählten Temperatur und für eine Dauer, die zum Karbrieren des Oxidnanorods (318) ausreichend ist, und
- d) Entfernen des Katalysatorpartikels (312).

7. Feldemissionsvorrichtung (300), die aufweist:

- a) ein Substrat (310), das eine Oberseite und eine gegenüberliegende Unterseite aufweist,
- b) eine dielektrische Schicht (314), die auf der Oberseite angeordnet ist,
- c) eine leitfähige Schicht (316), die oben auf der dielektrischen Schicht (314) dem Substrat (310) gegenüber angeordnet ist, wobei die leitfähige Schicht (316) und die dielektrische Schicht (314) eine Vertiefung (317) aufweisen, die sich nach unten zu dem Substrat (317) erstreckt, und
- d) wenigstens ein Nanorod (318), das an dem Substrat (310) befestigt ist und im Wesentlichen innerhalb der Vertiefung (317) angeordnet ist.

8. Feldemissionsvorrichtung nach Anspruch 7, bei der das Nanorod (318) ein X-Nanorod ist, wobei X ein Material ist, das aus einer Gruppe ausgewählt worden ist, die ein Carbide, ein Oxid, ein Nitrid, ein Oxynitrid, ein Oxycarbid oder ein Silizid und Kombinationen davon enthält.

9. Feldemissionsvorrichtung, die aufweist:

- a) ein Substrat (310), das eine Oberseite und eine gegenüberliegende Unterseite aufweist,
- b) eine dielektrische Schicht (314), die auf der Oberseite angeordnet ist,
- c) eine leitfähige Schicht (316), die oben auf der dielektrischen Schicht (314) dem Substrat (310) gegenüber angeordnet ist, wobei die leitfähige Schicht (316) und die dielektrische Schicht (314) eine Vertiefung (317) aufweisen, die sich nach unten zu dem Substrat (310) erstreckt.
- d) Eine leitfähige Plattform (420), die eine obere Oberfläche aufweist und auf der Oberseite des Substrates innerhalb der Vertiefung angeordnet ist, und
- e) Wenigstens ein Nanorod (418), das an der oberen Oberfläche der leitfähigen Plattform (420) befestigt und im Wesentlichen innerhalb der Vertiefung (317) angeordnet ist.

10. Feldemissionsvorrichtung nach Anspruch 9, bei der das Nanorod (418) ein Carbide nanorod ist.

Es folgen 5 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

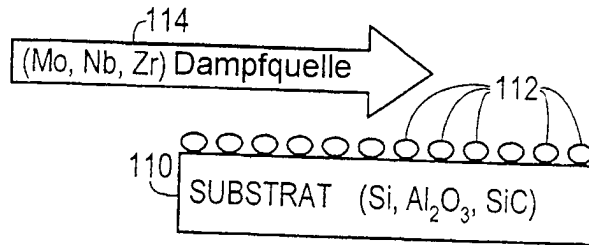


FIG. 1A

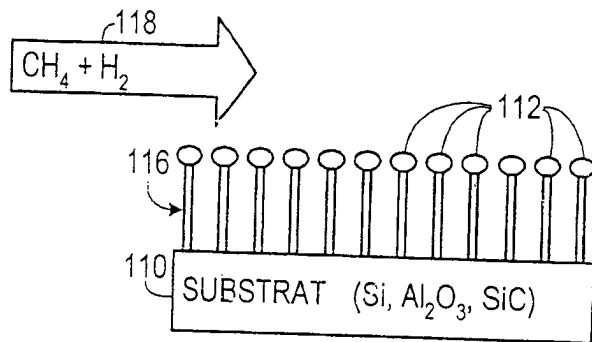


FIG. 1B

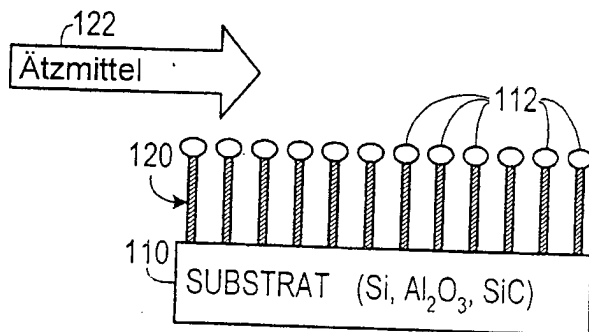


FIG. 1C

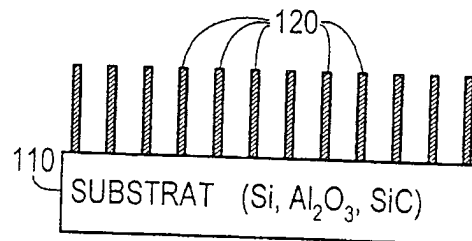


FIG. 1D

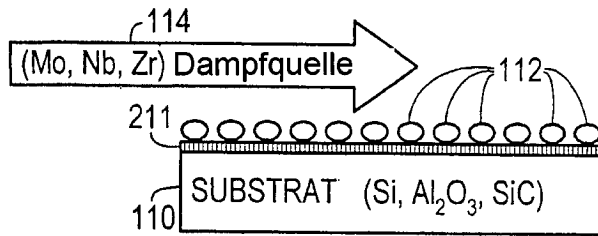


FIG. 2A

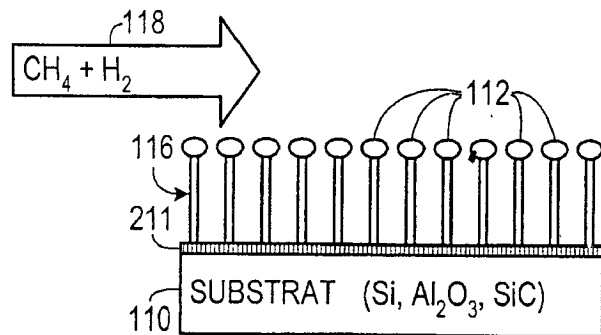


FIG. 2B

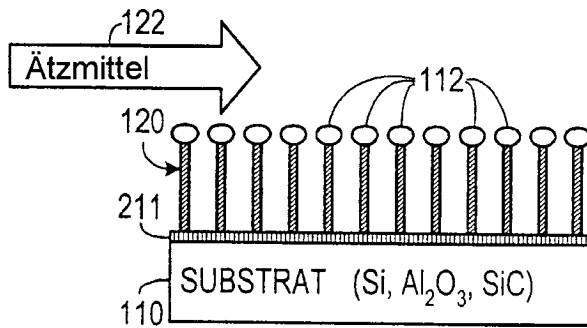


FIG. 2C

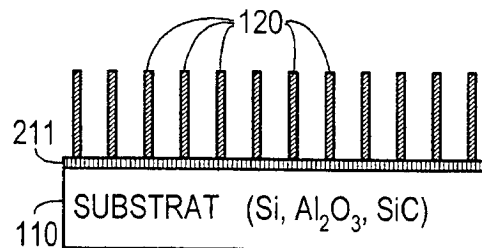


FIG. 2D

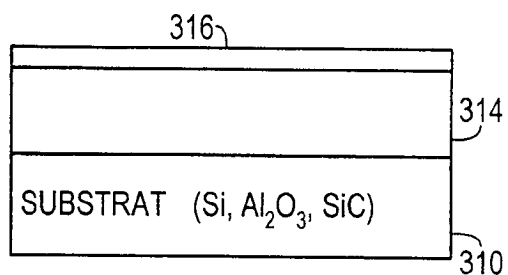


FIG. 3A

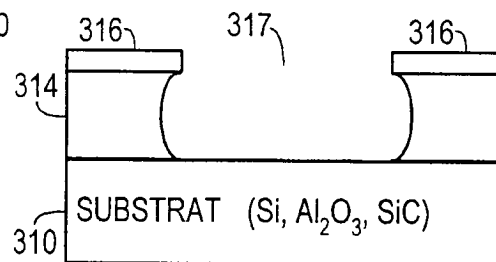


FIG. 3B

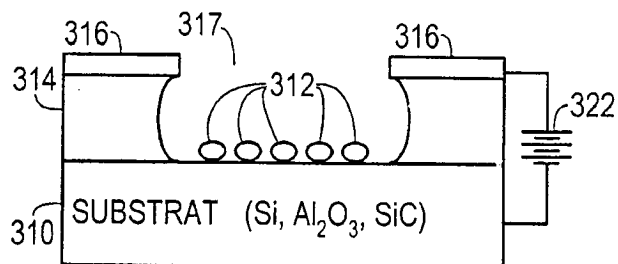


FIG. 3C

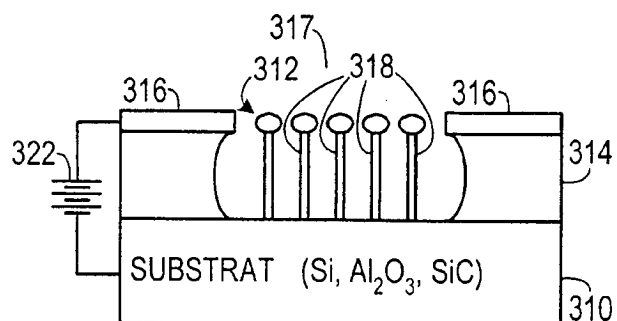


FIG. 3D

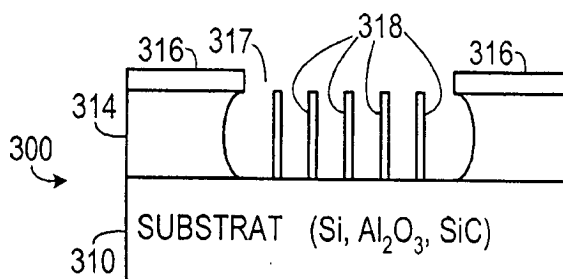


FIG. 3E

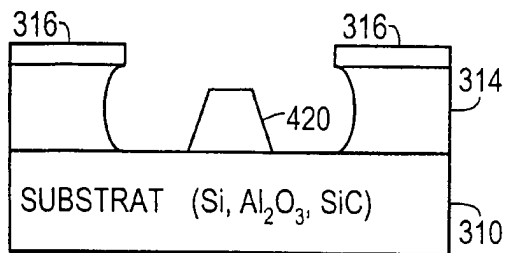


FIG. 4A

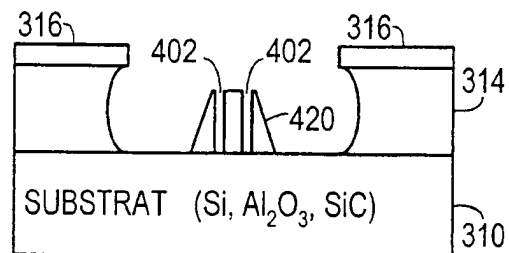


FIG. 4B

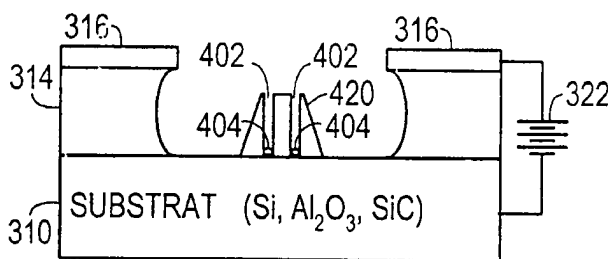


FIG. 4C

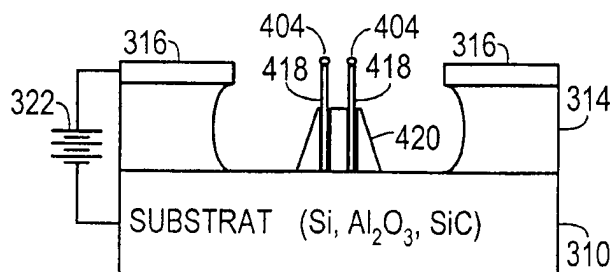


FIG. 4D

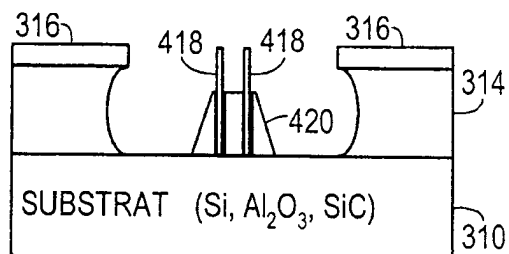


FIG. 4E

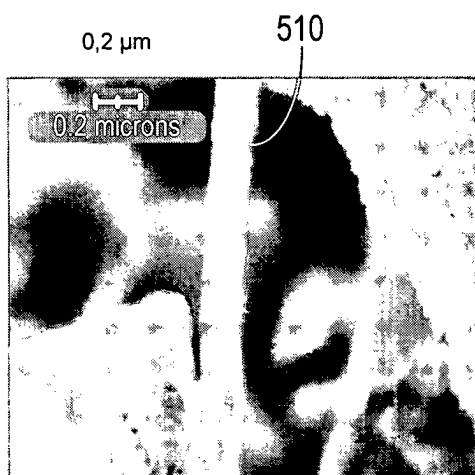


FIG. 5A

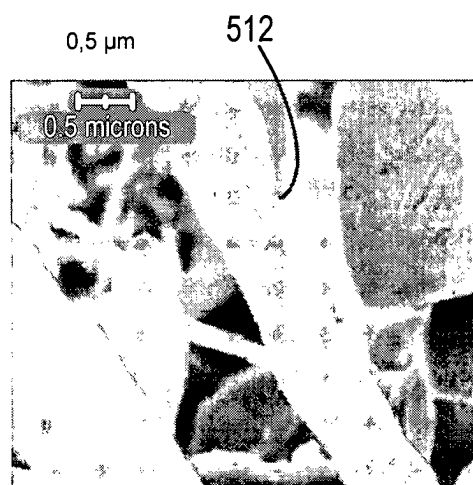


FIG. 5B

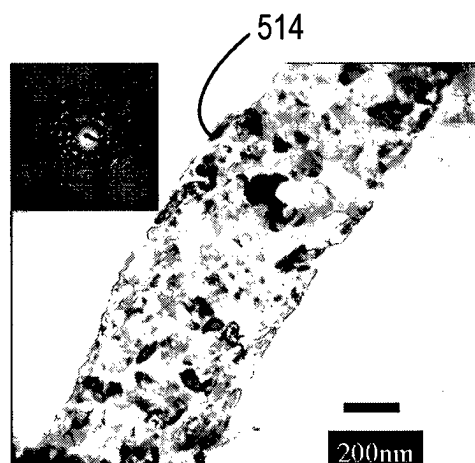


FIG. 5C