

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01J 1/304 (2006.01)

H01J 9/02 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580025402.6

[43] 公开日 2007年8月29日

[11] 公开号 CN 101027742A

[22] 申请日 2005.7.26

[21] 申请号 200580025402.6

[30] 优先权

[32] 2004.7.27 [33] JP [31] 219371/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2005/013629 2005.7.26

[87] 国际公布 WO2006/011468 日 2006.2.2

[85] 进入国家阶段日期 2007.1.26

[71] 申请人 大日本网目版制造株式会社

地址 日本国京都府

共同申请人 野田优

[72] 发明人 野田优

[74] 专利代理机构 隆天国际知识产权代理有限公司

代理人 徐 恕

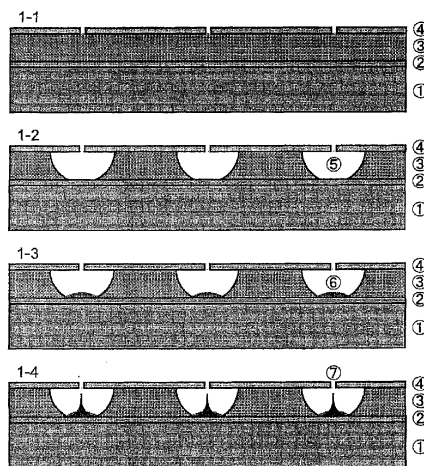
权利要求书 3 页 说明书 15 页 附图 4 页

[54] 发明名称

碳纳米管装置及其制造方法

[57] 摘要

一种碳纳米管装置，其包括：基板(1)；层(3)，其与该基板(1)相接并具有在该基板(1)的垂直方向上贯通的间隙(5)；碳纳米管(7)，其形成在面向该间隙(5)的该基板(1)的表面上并具有相应于与该间隙(5)的中心的距离而连续地变化的数量密度分布，碳纳米管(7)通过基板(1)地相反侧的覆盖膜(4)的开口部及间隙(5)来供给催化剂物质，从而稀释催化剂物质的供给量，在面向间隙(5)的基板上形成具有对应于间隙(5)的外观形状的担载量分布的催化剂后，通过供给碳源，在基板(1)上形成具有数量密度分布的碳纳米管(7)。



1. 一种碳纳米管装置，其特征在于，包括：

基板（1）；

层（3），其与所述基板（1）相接，并具有相对于所述基板（1）在垂直方向上贯通的间隙（5）；

碳纳米管（7），其在面向所述间隙（5）的所述基板（1）的表面上具有相应于与所述间隙（5）的中心的距离而连续地变化的数量密度分布。

2. 根据权利要求1所述的碳纳米管装置，其特征在于，具有所述间隙（5）的层（3）由绝缘体构成。

3. 根据权利要求1所述的碳纳米管装置，其特征在于，所述基板（1）在与具有所述间隙（5）的层（3）相接的一侧上具有导电性的层（2）。

4. 根据权利要求3所述的碳纳米管装置，其特征在于，在所述碳纳米管（7）与所述导电性的层（2）之间的一部分上还具有催化剂载体物质。

5. 根据权利要求1所述的碳纳米管装置，其特征在于，在所述基板（1）与具有所述间隙（5）的层（3）之间具有导电性的层（2），所述导电性的层（2）具有从所述间隙（5）贯通到所述基板（1）的孔。

6. 根据权利要求1所述的碳纳米管装置，其特征在于，

还具有覆盖层（4），在所述覆盖层（4）与所述基板（1）之间夹着具有所述间隙（5）的层（3），

所述覆盖层（4）在从所述基板（1）延伸的所述碳纳米管（7）的前端附近具有开口部。

7. 根据权利要求6所述的碳纳米管装置，其特征在于，所述覆盖层（4）具有导电性。

8. 一种碳纳米管装置的制造方法，其特征在于，

在基板（1）上形成具有相对于所述基板（1）在垂直方向上贯通的间隙（5）的层（3），

从所述基板（1）的相反侧通过所述间隙（5）供给催化剂物质，稀释该催化剂物质的供给量，

使具有对应于所述间隙（5）的外观形状的担载量分布的催化剂形成在面向所述间隙（5）的基板上后，

通过供给碳源，在所述基板（1）上形成具有数量密度分布的碳纳米管（7）。

9. 根据权利要求 8 所述的碳纳米管装置的制造方法，其特征在于，用绝缘体形成具有所述间隙（5）的层（3）。

10. 根据权利要求 8 所述的碳纳米管装置的制造方法，其特征在于，在所述基板（1）的表面上形成导电性的层（2），然后形成具有所述间隙（5）的层（3），在所述导电性的层（2）的表面上形成所述碳纳米管。

11. 根据权利要求 10 所述的碳纳米管装置的制造方法，其特征在于，在形成具有所述间隙（5）的层（3）之后，

在所述导电的层（2）的露出所述间隙的面的一部分上担载催化剂载体物质，

在所述催化剂载体物质之上担载催化剂物质，

通过所述间隙（5）供给碳源，在所述导电性的层（2）及所述催化剂载体物质之上形成所述碳纳米管。

12. 根据权利要求 8 所述的碳纳米管装置的制造方法，其特征在于，在所述基板（1）的表面上形成导电性的层（2），

然后形成具有所述间隙（5）的层（3），

相对于所述导电性的层（2），形成从所述间隙（5）贯通到所述基板（1）的孔，

然后在所述基板（1）的表面上形成所述碳纳米管。

13. 根据权利要求 8 所述的碳纳米管装置的制造方法，其特征在于，

在具有所述间隙（5）的层（3）形成所述间隙（5）之前，在应当具有所述间隙（5）的层（3）之上形成具有开口部的覆盖层（4），

通过从所述覆盖层（4）具有的开口部对应当具有所述间隙（5）的层（3）进行蚀刻，从而在应当具有所述间隙（5）的层（3）上形成所述间隙（5）。

14. 根据权利要求 13 所述的碳纳米管装置的制造方法，其特征在于，所述覆盖层（4）具有导电性。

15. 根据权利要求 8 所述的碳纳米管装置的制造方法，其特征在于，担载催化剂后，除去具有所述间隙（5）的层（3），使催化剂露出后形成碳纳米管（7）。

16. 根据权利要求 8 所述的碳纳米管装置的制造方法，其特征在于，在形成碳纳米管（7）后，除去具有所述间隙（5）的层（3），使碳纳米管（7）露出。

碳纳米管装置及其制造方法

技术领域

本发明涉及一种碳纳米管装置及其制造方法。

特别地，本发明涉及一种在基板上的具有在基板垂直方向上贯通的间隙的层上具备以特定的数量密度分布的碳纳米管的碳纳米管装置、以及在不引起催化剂粒子粗大化的条件下担载纳米尺寸的催化剂粒子而具有优异的碳纳米管的可控制精细结构的适于电场放射电子源的结构碳纳米管装置的制造方法。

背景技术

为了制造在基板上分布有碳纳米管的碳纳米管装置，需要在基板上设置金属纳米粒子催化剂。在以下的文献中公开了这样的技术。

非专利文献 1：Kinloch, I.A.; Shaffer, M.S.P.; Lam, Y.M.; Windle, A.H. Carbon 2004, 42, 101.

专利文献 1：JP 特开 2000-090809 公报

专利文献 2：JP 特开 2003-288835 公报

以往，提出过将事先制成的金属纳米粒子催化剂配置到基板上的方法，以及在基板上担载催化剂物质而使金属纳米粒子催化剂自发地形成的方法。

前者从能够控制金属纳米粒子催化剂的尺寸与目标碳纳米管对应的方面考虑是有利的，而后者从易于担载催化剂的方面考虑是有利的，用于制造使用碳纳米管的半导体装置、电场放射显示电极等设备。

但是，在使用事先制成的金属纳米粒子催化剂时，在合成碳纳米管的高温下，有引起金属纳米粒子催化剂凝集、粗大化的问题。

另外，自发地使金属纳米粒子催化剂形成的方法，有难以确定合适的催化剂的担载条件的问题。

对于此，在非专利文献 1 中公开了组合（combinatorial）方法对于高效率地确定催化剂的担载条件是有效的。

但是，无论哪一种方法，都存在基板上的金属只有极少一部分作为催化

剂起作用，有很多催化剂作为杂质混入碳纳米管的问题。

因此，期望有为了向基板上形成碳纳米管的有效地研究催化剂担载条件的技术、以及催化剂物质作为杂质混入的量少的碳纳米管的形成技术。

另外，期望有在制造设备时，可控制精细结构的、适于电场放射电子源的结构碳纳米管装置的制造方法。

此外，在基板上的碳纳米管的重要应用中，有用于显示器等的电场放射电子源的应用。因此，有必要控制、制作向着基板垂直方向上的碳纳米管的图案。

专利文献 1 中，公开了将事先制成的碳纳米管固定到基板上的目标位置的方法；专利文献 2 中，公开了在基板上的目标位置上堆积催化剂物质合成碳纳米管的方法。

但是，专利文献 1 的方法，由于形成图案的碳纳米管的方向的控制性低，只有极少一部分作为电极起作用、或者由于碳纳米管与基板的电连接差的原因，从寿命或耗电等方面来看，设备的特性必然不好。

另一方面，专利文献 2 的方法，由于已经在图案上均一地形成了碳纳米管，因此存在难以引起向碳纳米管的电场集中、引出电压高，或者催化剂物质只有极少一部分作为催化剂起作用，杂质混入多等问题。

发明内容

发明要解决的课题

因此，为了解决上述问题有必要开发新的技术。这里，使用具有与碳纳米管的剖面直径相同的直径的金属纳米粒子作为催化剂生长碳纳米管。制造方法上大致分为在基板上进行与在气相中进行两种，而对于前者，催化剂的担载方法经常出现问题。

即，因为碳纳米管的合成条件为 1000℃ 左右的高温，最低为 600℃ 左右，而在该条件下，基板上的金属纳米粒子会发生凝集、融合、粗大化，从而难以保持纳米尺寸。另外，特别地，直径小的碳纳米管该问题比较显著。

另一方面，在基板上，在金属原子、束、粒子活动的范围（表面扩散长度）内，金属原子为接近平衡形貌。特别地，在均匀的基板上进行岛生长（island growth）的实例中，平衡形貌为单一粒子结构。但是，根据基板/金属材料的

组合或基板温度等，表面扩散长度会发生很大变化，所以很难预测。

因此，本发明人想到如果在表面扩散长度内仅存在少量金属，聚集该少量金属就能够形成纳米尺寸的单一粒子，在担载催化剂的基板上形成具有在基板垂直方向上贯通的间隙的层，将该层作为开有不同尺寸的孔的掩模使用，通过溅射法等物理蒸镀从掩模的外侧供给金属原子时，根据孔的尺寸以及层的厚度在宽广的范围内改变金属的蒸镀速度，能够不引起粗大化地担载纳米尺寸的催化剂粒子的条件。通过该方法，在基板上担载厚度为0.001~1nm的催化剂金属，在该催化剂上供给碳源，在基板垂直方向上贯通的间隙作为限制碳纳米管生长的空间而使用，进行过化学气相生长法，成功地制得良好品质的碳纳米管。

进一步地，在基板上的层上开有的基板垂直方向上的间隙的底部，即在基板表面上形成有碳纳米管的结构，也能够作为电场放射电子源而利用。在间隙底部，因为催化剂物质的浓度从其中心向周围减少，因而碳纳米管的数量密度也在中心为最高，碳纳米管以相互缠绕的状态在基板垂直方向上生长。

进一步地，通过将在基板上设置的层进行多层化，具体地，通过在基板上持有导电性的层，将具有其上的间隙的层作为绝缘体，进一步地，在其上持有导电性的层，成功的制得与碳纳米管有电连接并且具备引出电极的适于电场放射电子源的结构碳纳米管装置。

解决本课题的手段

即，本发明的宗旨是提供一种碳纳米管装置，其特征在于，其包括：在与基板接触的状态下具有在基板垂直方向上贯通的间隙的层；以及在面向该间隙的基板表面上具有相应于与间隙的中心的距离而连续地变化的数量密度分布的碳纳米管。

本发明的其它的宗旨是提供一种碳纳米管装置的制造方法，其特征在于，在基板上形成具有在基板垂直方向上贯通的间隙的层，通过从该基板相反侧，通过层的间隙供给催化剂物质，由此稀释催化剂物质的供给量，使具有对应于该间隙的外观形状的担载量分布的催化剂在面向间隙的基板上形成后，通过供给碳源，在基板上形成具有数量密度分布的碳纳米管。

本发明的另一宗旨是提供一种碳纳米管装置的制造方法，其特征在于，

做成以具有间隙的层作为绝缘体，在基板与开有所述间隙的层之间，和/或接触具有间隙的层的状态下的在基板的相反侧设置有导电性层的多层结构。

发明效果

本发明适用于使品质优良的碳纳米管生长在基板上的任意位置的碳纳米管装置的制作方法。

另外，没有根据反应条件的一次实验，作为从广泛的金属蒸镀速度中发现最合适的催化剂担载条件的分析方法是重要的，作为制造方法及制造装置的价值也是很高的。

另外，在基板上生长的碳纳米管本身，能够选择在基板上形成的催化剂物质的担载量分布图案，在图案中心部上形成的碳纳米管互相缠绕，在基板垂直方向上而非在基板面内方向上生长碳纳米管，能够制成形成针状的设备。

此时，因为在基板上的层上在基板垂直方向上开有的间隙的底部上形成碳纳米管的针，直接以该结构作为电场放射显示器的电极，或者通过除去开有间隙的层，能够用于扫描探针显微镜的探针或记录设备的信息的读写装置中。

特别地，因为可担载最合适的量的催化剂载体，混入碳纳米管的杂质极少，这在该类设备的应用上是非常重要的。

进一步地，使用光蚀刻技术，在基板上的多层结构上形成微小的图案，能够形成碳纳米管阵列。多层结构的形成，能够高密度地形成若干繁杂但精细的图案（至数 10nm），或者特别地，电场放射电子源中作为掩模使用的精细结构能够直接作为设备结构而被利用，工序能够简单化。

附图说明

图 1 是表示碳纳米管装置的制造工序的示意图。

图 2 是表示催化剂堆积量的分布的分布图。

图 3 是表示碳纳米管的用电场放射扫描式电子显微镜得到的平面观察结果的说明图。

图 4 是表示碳纳米管装置的制造工序的示意图。

图 5 是表示碳纳米管装置的制造工序的示意图。

其中，附图标记说明如下：

- | | |
|--------------|---------|
| 1 基板 | 2 导电膜 |
| 3 绝缘膜 | 4 覆盖膜 |
| 5 孔 | 6 催化剂物质 |
| 7 刺状的碳纳米管集合体 | |

具体实施方式

以下，说明本发明的实施方式。另外，以下说明的实施方式仅是为了说明本发明而不是限制本申请发明的范围。因此，本领域技术人员能够采用与各要素或全部要素均等的结构进行替换，但这些替换也包括在本申请发明的保护范围内。

实施例 1

图 1 是表示本发明的实施方式的碳纳米管装置的制造过程的构成的剖面图。

本实施方式的碳纳米管装置，在基板（1）之上形成导电膜（2），在导电膜（2）上形成设置有孔（5）的绝缘膜（3），在绝缘膜（3）上形成有覆盖膜（4）。另外，随着在制造过程中使用了催化剂物质（6），刺状的碳纳米管集合体（7）从在孔（5）露出的导电膜（2）向覆盖膜（4）的小开口部延伸。

此外，也可以省略覆盖膜（4）。另外，也可以将基板（1）与导电膜（2）合称为“基板”。该情形下，作为“基板”表面的导电膜（2）在孔（5）中露出。在明确指出分别考虑基板（1）与导电膜（2）的情形下，孔（5）也侵蚀导电膜（2），基板（1）的表面直接在孔（5）露出。进一步地，会使催化剂载体残留在催化剂物质（6）的底面的一部分上，能够确保催化剂物质（6）与导电膜（2）的电连接。另外，作为刺状的碳纳米管集合体（7），典型地是制成单层，但并非必须如此。对于该变形例将在后面进行描述。

另外，为了容易理解，在以下的说明中，适当地将孔（5）称作“间隙”、将各种膜称作“层”，在适当地明确载明各种材料的同时，适当地参照图中的附图标记进行描述，适当地省略“集合体”、“刺状”等词语。

作为代表性的材料，作为基板（1），可以使用贴有氧化膜的硅基板；作为导电膜（2），可以使用氮化钛膜；作为绝缘膜（3），可以使用二氧化硅膜；作为覆盖膜（4），可以使用导电性的铬膜；作为催化剂物质（6），可以使用 Co、Fe、Ni、Mo 等。以下，将其它的材料也包含在内进行详细的说明。

（基板）

作为用于形成碳纳米管装置的基板（1），虽然根据设备种类的不同而不同，但是可举出能耐作为碳纳米管合成条件的 600℃以上的高温的基板，特别地，为了避免混入杂质而产生的恶劣影响，一般使用易于得到高纯度产品的硅基板或石英玻璃基板。另外，在必须隔着绝缘部（3）的情形下，可使用氧化了硅基板（1）的表面而形成氧化覆盖膜的结构，在必须与碳纳米管（7）电连接的情形下，可在基板（1）之上具备导电性的层（2）。

（催化剂担载）

该工序中，在基板（1）之上，形成具有在基板（1）的垂直方向上贯通的间隙（5）的层（3），通过该间隙（5）从基板（1）的相反侧供给 1 种以上的催化剂物质，稀释催化剂物质的供给量，形成具有相应于间隙（5）的外观形状的担载量分布的催化剂图案。

作为具有在该基板（1）的垂直方向上贯通的间隙（5）的层（3），虽然通常使用 100~10000nm 的层而不限制材料，但其可通过等离子体化学气相沉积法（プラズマ CVD）等在基板（1）上容易地形成，另外，能够通过氟酸水溶液蚀刻等容易的形成所希望的间隙（5），并且从具有绝缘性方面考虑，优选二氧化硅。

具有在该基板垂直方向上贯通的间隙的层（3）以外，根据需要，作为在基板（1）上形成的多层结构，可通过溅射法形成在基板（1）与具有在该基板垂直方向上贯通的间隙的层（3）之间设置的、氮化钛等的导电体的 10~1000nm 的层（2），或具有在该基板垂直方向上贯通的间隙的层（3）上设置的铬等的导电体的 10~1000nm 的层（4）。

前者的导电体层（2），作为氟酸水溶液蚀刻时的蚀刻阻挡层、或者催化剂与基板的扩散防止层是有效的。

后者的导电体层（4），作为在其表面施加了光蚀刻后，通过蚀刻形成

期望尺寸的开口部，通过经由该开口部的蚀刻，使期望尺寸的上述间隙（5）形成在具有上述间隙（5）的层3上的材料是有用的。

具体地，如图1-1所示，在贴有热氧化膜的单晶硅基板（1）上，通过反应性溅射法形成氮化钛膜（2），通过等离子体CVD法在该氮化钛膜（2）上形成二氧化硅膜（3），进而通过溅射法形成金属铬膜（4）。在该多层结构体的铬膜（4）上涂敷抗蚀剂（未图示），通过蚀刻得到在该膜（4）上开有期望的形状及尺寸以及数量的孔的结构体。

接下来，如图1-2所示，在开有该孔的结构体中，通过实施氢氟酸水溶液蚀刻，经由该孔导入的氢氟酸水溶液与二氧化硅膜（3）接触、溶解而形成二氧化硅膜中的孔（5），到此完成具有在基板垂直方向上贯通的间隙的层。

接下来，将该完成的结构体作为掩模，利用例如溅射法从在基板的相反侧上设置的蒸镀源（未图示）蒸镀催化剂物质，如图1-3所示，二氧化硅膜中的孔（5）底部的氮化钛膜（2）的表面上，形成具有担载量分布的催化剂物质的图案（6）。

作为催化剂物质，使用过渡金属，特别是铁、钴、镍、钼等。作为溅射法的反应条件，温度为常温，压力从0.1~10Pa中选出，但也可以对基板进行加热。

溅射法中，因为相对于分子的平均自由行程，溅射阴极与起到掩模的作用的金属铬膜（4）之间的距离充分的长，因此，催化剂原子与其它原子、分子反复地冲撞，从所有角度入射到铬膜（4）的孔中。另一方面，因为该铬膜（4）在基板正上方以适当小的间隔被设置，通过孔的催化剂原子不与其它的原子/分子冲撞，而会直线状的飞行，到达/堆积在基板（1）上。

如图1-3所示的情形，到达/堆积在二氧化硅膜中的孔（5）底部的氮化钛膜（2）表面上。

此时，因为堆积速度与从基板（基板上设置氮化钛膜等的情形，“基板”可读作该膜表面。以下相同）上的各点到掩模孔的立体角成比例，越小的孔或者基板—掩模之间的距离越大，堆积速度越慢。通过一定时间进行堆积，在基板（1）上形成持有相应于该通路的外观形状的担载量分布的催化剂图案。

另外，从掩模孔向基板飞行时，在与其它的原子/分子冲撞的条件下，催化剂物质的担载量在扩散过程中被控制，但是，因为该情形也能够形成随着远离掩模孔而担载量减少的图案，因而是有效的催化剂担载方法。

（碳纳米管的形成）

该工序中，通过上述方法，使用担载有催化剂物质的基板，通过化学气相生长法合成碳纳米管。作为碳源，可举出甲烷、乙炔等烃类；一氧化碳；乙醇、甲醇等醇类。从碳纳米管的品质以及原料的容易处理方面考虑，优选使用乙醇。

另外，作为化学气相生长法的反应条件，温度选自 $600^{\circ}\text{C}\sim 1200^{\circ}\text{C}$ ，压力选自 0.001 个大气压 \sim 1 个大气压，反应时间通常为 1 秒 \sim 1 小时。

在碳纳米管的合成中，必须使用具有与碳纳米管相同的直径的纳米粒子催化剂。特别地，因具有优异的物理性质而受瞩目的单层碳纳米管，因为其直径小，必须使用要 1nm 程度的尺寸非常小的纳米粒子催化剂。

然而，因为化学气相生长法中的反应温度为 1000°C 左右的高温，所以即使能够在基板上准备 1nm 程度的纳米粒子催化剂，在化学气相生长法的条件下，催化剂粒子也由于表面扩散、凝集、融合而容易引起粗大化，粗大化的催化剂粒子已经难以合成单层碳纳米管。

催化剂粒子的粗大化，由催化剂物质在基板上能够表面扩散达到的程度（表面扩散长度）来决定。即，因为表面扩散长度的范围内的催化剂物质聚集形成催化剂粒子，因此，为了在形成该催化剂粒子时形成目标尺寸，可事先调整在基板上准备的催化剂物质的量。

这样一来，催化剂物质在化学气相生长法的高温条件下进行表面扩散，形成直径为 1nm 程度的纳米粒子催化剂，与作为碳纳米管原料的烃或醇等的碳源反应，生长成单层碳纳米管。

然而，因为难以事先预测表面扩散长度，作为结果，也不能预测事先应该准备的催化剂物质的担载量。因此，利用在广范围内系统地改变担载量的催化剂物质的多个试样（资料库）的方法是有效的。

具体地应该准备的资料库，根据化学气相生长法的各条件或催化剂物质担载的各条件也不一样，但是，基板上的具有间隙的层的厚度如果为 1000nm 左右，则对于钴催化剂，在 100-1000nm 的范围内分几个阶段变化孔的大小

的间隙的底部上得到的多种类的催化剂担载量的图案，在研究最合适的条件时是有效的。

另外，作为评价方法，有使用电场放射扫描式电子显微镜进行的平面观察、显微拉曼散射分光光谱等。

（碳纳米管装置）

本发明的碳纳米管装置包括：基板；层，其与该基板接触并具有在垂直方向上贯通的间隙；碳纳米管，其在面向该间隙的基板表面上具有相应于与该间隙的中心的距离而连续地变化的数量密度分布。

这与使碳纳米管生长的基板上的催化剂图案没有关系。

如图2所示，催化剂的担载量分布通常在间隙的底部的中心位置表示为最大值，距离该位置越远越少。

另一方面，在催化剂之上生长的碳纳米管，特别是单层碳纳米管的数量，如图3所示，通过催化剂的担载量能够控制其数量密度。该特征制成设备后也不会改变。

另外，在使用开有全部相同型号的多个间隙的层而形成多个担载量分布完全相同的催化剂物质的图案的情形下，在间隙的底部上生长的碳纳米管的数量密度分布图案也相同。如果通过使每个孔的堆积密度发生变化，形成多种担载量分布不同的催化剂物质的图案，则在基板上生长的碳纳米管的数量密度分布图案也与此对应地形成多种。

另外，如上所述，有设置覆盖膜（4），通过其开口部与孔（5）形成碳纳米管的方法；以及不设置覆盖膜（4），仅通过孔（5）形成碳纳米管的方法的两种方法。

前一种方法的情形，覆盖膜（4）的开口部的形状、大小、覆盖膜（4）的厚度是给予催化剂担载量的分布及碳纳米管的数量密度分布图案大影响的支配性的参数。

另一方面，后一种方法的情形，孔（5）的形状、大小、相对于绝缘膜（3）的孔（5）的开孔的大小是给予催化剂担载量的分布及碳纳米管的数量密度分布图案大的影响的支配性的参数。

本发明的碳纳米管装置，如图3的由电场放射扫描式电子显微镜得到的平面观察结果所示，根据催化剂物质的担载量，不仅在基板上生长的单层碳

纳米管的数量分布发生了变化而且多个生长了的单层碳纳米管束的粗度、缠绕状态等也发生多样变化。但是，该多样性在对应于碳纳米管装置的用途时是不能忽略的现象。

例如，为了使碳纳米管在图案中心部最密集地生长，在堆积催化剂物质时，如果在合适的范围内调整担载量，则在图案中心部形成的碳纳米管相互缠绕，在基板垂直方向上而非基板面内方向上生长，能够形成针状的设备。因为碳纳米管的前端很锋利，且又事先在基板表面上形成有导电的层，能够与碳纳米管电连接，另外因为将开有间隙的层作为绝缘体，在该绝缘体上安有导电的电极，因而能够制成电场放射电子源。另一方面，通过除去了开有间隙的层，能够利用扫描探针显微镜的探针或记录设备的信息读取装置。

（碳纳米管装置及其制造方法）

图 1 是说明碳纳米管装置的制造方法的图。在贴有热氧化膜的单晶硅基板（1）上，通过反应性溅射法形成 10nm 的氮化钛膜（2），在该氮化钛膜（2）上，通过等离子体 CVD 法形成 1000nm 的二氧化硅膜（3），进一步通过溅射法形成 100nm 的金属铬膜（4）。在该金属铬膜（4）上涂敷抗蚀剂，通过光蚀刻形成 200nm 的孔，通过该孔对铬膜蚀刻 115nm，能够在铬膜中形成具有上部为 430nm，下部为 315nm 的空隙的孔（图 1-1）。

接下来，通过氢氟酸水溶液，经由铬膜中的孔各向同性地蚀刻二氧化硅膜，在二氧化硅膜中形成孔（5）。这时，因为氮化钛在氢氟酸水溶液中不溶解，能够使其在作为抗蚀层起作用的同时将表面部分地露出（图 1-2）。

其后，通过溅射法堆积金属钴，因为将铬膜中的孔作为掩模孔起作用，限制了钴的堆积速度，因此，能够在底部的氮化钛表面上形成具有担载量分布的钴原子的图案（6）（图 1-3）。

进一步地，将醇蒸汽作为原料进行化学气相生长法，则通过化学气相生长法的条件下的 800℃左右的高温，使钴原子在氮化钛表面上扩散，自发地形成对应于钴的担载量分布的尺寸的钴纳米粒子。

此时，氮化钛层为具有 5~10nm 的结晶粒径的多晶结构，在其结晶粒界上选择性地形成纳米粒子，可作为高密度地形成纳米粒子的模具而起作用。

以该钴纳米粒子作为催化剂生长碳纳米管，但是，对应于纳米粒子的尺寸、数量密度分布，在催化剂图案的中心部高密度地而在周边部低密度地形

成碳纳米管。中心部的碳纳米管相互缠绕，因此在基板面内方向上不能生长，而在基板面垂直方向上生长，由此，能够由碳纳米管束形成刺状的结构7（图1—4）。

图1—4的结构，相对于碳纳米管的刺7的阵列，获得在底面上通过氮化钛层（2）电连接，在另一面，具有在其上部上开有孔的铬膜（4）。铬膜也是导电性的，通过二氧化硅层与氮化钛层保持绝缘性。

通过在两个电极间施加电压，能够高效地从碳纳米管的刺（7）放射出电子。该设备适用于电场放射显示器的电极，该制造方法是电场放射电子源的简便的制作方法。

（适于制作的设备的催化剂图案）

图2是定量地表示适于制作的图1的设备的钴催化剂图案的图。因为在具有5nm~10nm的结晶粒径的氮化钛表面的结晶粒界上自发地形成有1nm程度的钴纳米粒子，因此必须具有0.02~0.1nm的平均膜厚。

利用图1的设备结构，能够在氮化钛表面形成图2的钴堆积量分布，因此，通过在掩模的外侧堆积形成5nm的钴，能够使图案中心部的钴平均膜厚约为0.08nm。

另一方面，当从图案的中心离开1 μ m左右时，钴的膜厚急剧减少，适于碳纳米管生长的钴纳米粒子催化剂的数量急剧地减少。因为碳纳米管在钴催化剂图案中心部高密度地形成，碳纳米管从中心部开始缠绕，能够生成在垂直方向上生长成刺状的结构物。

（向垂直方向上的选择性生长）

图3是通过电场放射扫描式电子显微镜从上方所见的利用化学气相生长法形成的单层碳纳米管的照片。反应条件为，温度为800 $^{\circ}$ C；反应气体为纯乙醇蒸汽；反应压力为1.3kPa；反应时间为10min。

本图上方为钴平均膜厚为0.08nm位置处的照片，单层碳纳米管在高密度地形成并呈束状的同时，束之间进一步相互缠绕。进而，如果继续生长，则由于不能在基板面内方向上生长，从而能够在基板垂直方向上选择性的生长。

另一方面，本图下方为钴平均膜厚为0.04nm位置处的照片，因为稀疏地生成单层碳纳米管，而不能相互呈束状，几乎独立地存在。因此，即使进

一步继续生长，在其与基板之间动作的范德华力德作用下，也不会离开基板生长，而会在面内方向上生长，不在基板垂直方向上伸展。

如此，通过控制钴平均膜厚，能够仅在钴催化剂图案中心部使碳纳米管在基板垂直方向上生长。另外，在刺的前端，残留有相互缠绕的碳纳米管，但是因为能够通过等离子蚀刻除去缠绕的地方，所以能够使独立的碳纳米管的端部向前端伸出。

实施例 2

图 4 是表示上述实施方式的变形例的说明图。以下，参照本图进行说明。本实施方式涉及的碳纳米管装置为，在基板（1）上形成导电膜（2），在该导电膜（2）上形成绝缘膜（3），在绝缘膜（3）上形成覆盖膜（4）。这里，孔（5）通过侵蚀绝缘膜（3）和导电膜（2）两者，使基板（1）相对于孔（5）露出。

另外，制造过程中，在使用催化剂（6）的同时，刺状的单层碳纳米管集合体（7）从相对于孔（5）露出的导电膜（2）向着覆盖膜（4）的小的开口部延伸。

作为代表性的材料，作为基板（1），可以使用贴有氧化膜的硅基板；作为导电膜（2），可以使用 Mo 膜（Mo、W 等）；作为绝缘膜（3），可以使用二氧化硅膜；作为覆盖膜（4），可以使用导电性的铬膜；作为催化剂物质（6），可以使用 Co、Fe、Ni、Mo 等。

在上述实施方式中，氮化钛膜（2）将单晶硅基板（1）与二氧化硅膜（3）完全隔离，但是在本实施方式中，进一步推进孔（5）的形成，使其也侵蚀氮化钛膜（2），露出单晶硅基板（1）的表面，因此，形成刺状的结构（7）。

以下，对制造工序进行说明。

首先，通过溅射法等贴在贴有氧化膜的硅基板（1）上形成膜厚为 100nm（10~1000nm）的 Mo 膜（2）。

接下来，通过等离子体 CVD 法等 Mo 膜（2）上形成膜厚为 1000nm（100~10000nm）的二氧化硅膜（3）。

进一步，通过溅射法等二氧化硅膜（3）上形成膜厚为 100nm（10~1000nm）的铬膜（4）。

然后，通过光蚀刻在铬膜（4）中形成开口部。

接下来，通过来自铬膜（4）中的开口部的氢氟酸水溶液进行蚀刻，在二氧化硅膜（3）上形成孔（5）。此时，Mo膜（2）作为抗蚀膜而起作用。

进一步，通过来自铬膜（4）中的开口部和二氧化硅膜（3）中的孔（5）的过氧化氢进行蚀刻，侵蚀Mo膜（2），使基板（1）从孔（5）露出。

由此，通过铬膜（4）的开口部及孔（5）使基板（1）露出，由此，当通过溅射法等将Mo、Co等作为催化剂物质（6）来供给时，与铬膜（4）的开口部对向的部分成为山顶，从山顶开始高度平缓地降低，形成山形形状的催化剂物质（6）。

由此，当在贴有氧化膜的硅基板（1）上直接担载催化剂物质（6）时，能够防止催化剂（6）与导电膜（2）之间的合金化，具有催化剂活性不劣化的优点。

并且，通过铬膜（4）的开口部及孔（5）供给乙醇等碳源。由此，通过催化剂（6）利用化学气相生长法生成单层碳纳米管，在面向基板（1）的孔（5）的表面上形成刺状单层碳纳米管集合体（7）。单层碳纳米管集合体（7）和Mo膜（2），通过在Mo膜（2）中的孔（5）的侧面接触来确保电导通。

采用上述方法制成的碳纳米管装置，作为实际的电场放射电子源利用的情形下，能提高性能。

实施例3

图5是表示上述实施方式的变形例的说明图。本实施方式涉及的碳纳米管装置为，在基板（1）之上形成导电膜（2），在该导电膜（2）之上形成设置有孔（5）的绝缘膜（3），在绝缘膜（3）之上形成有覆盖膜（4）。另外，在制造过程中，在使用催化剂物质（6）的同时，刺状单层碳纳米管集合体（7）从相对于孔（5）露出的导电膜（2）向覆盖膜（4）的小的开口部延伸。

作为代表性的材料，作为基板（1），可以使用贴有氧化膜的硅基板；作为导电膜（2），可以使用Mo膜（Mo、W等）；作为绝缘膜（3），可以使用二氧化硅膜；作为覆盖膜（4），可以使用导电性的铬膜；作为催化

剂物质（6），可以使用二氧化硅与 Co、Fe、Ni、Mo 等。

本实施方式的大部分与图 1 所示的实施方式相同，但是，有以下几点不同。即，在二氧化硅膜（3）中形成孔（5）后（图 5-2），在孔（5）的底部撒上绝缘性材料，通过溅射法使金属钴堆积而形成钴原子的图案（6）（图 5-3）。以下进行详细地说明。

首先，通过溅射法等贴在贴有氧化膜的硅基板（1）上形成膜厚为 100nm（10~1000nm）的 Mo 膜（2）。

接下来，通过等离子体 CVD 法等 Mo 膜（2）上形成膜厚为 1000nm（100~10000nm）的二氧化硅膜（3）。

进一步，通过溅射法等二氧化硅膜（3）上形成膜厚为 100nm（10~1000nm）的铬膜（4）。

然后，通过光蚀刻在铬膜（4）中形成开口部。

接下来，通过来自铬膜（4）中的开口部的氢氟酸水溶液进行蚀刻，在二氧化硅膜（3）上形成孔（5）。此时，Mo 膜（2）作为抗蚀膜而起作用。

进一步，通过铬膜（4）中的开口部及孔（5），经由该孔通过溅射法等供给催化剂载体物质（二氧化硅、氧化铝及氧化镁等）后，进一步供给催化剂物质（Mo 及 Co）。由此，在面向基板（1）的孔（5）的表面上，担载有山状分布的催化剂载体及催化剂（6）。

催化剂载体的厚度薄至为 0.3~3nm 时，载体物质形成不连续膜。即，催化剂载体没有全部覆盖露出 Mo 膜（2）的孔（5）的表面，面的一部分直接从孔（5）露出，面的一部分由催化剂载体隐藏起来。由此，能够防止因载体物质上的催化剂与导电膜（2）合金化而失活。

进一步，如果通过铬膜（4）的开口部及孔（5）供给乙醇等碳源，则通过催化剂（6）由化学气相生长法生成单层碳纳米管，在面向 Mo 膜（2）的孔（5）的表面上形成刺状单层碳纳米管集合体（7）。

该情形下，单层碳纳米管（7）与没有隐藏在向 Mo 膜（2）的孔（5）的露出面中的载体物质中的部分接触。因此，能够通过催化剂载体的间隙与导电膜（2）电连接。最终，本实施方式的碳纳米管装置中，在单层碳纳米管（7）与 Mo 膜（2）之间的一部分上存在催化剂载体。

通过进行上述操作也能够制造碳纳米管装置。

本申请主张基于 JP 特愿 2004-219371 的优先权。而且，在指定国的国内法律允许的限度内，该优先权申请的内容并入本申请。

产业上的可利用性

如上所述，根据本发明，能够提供催化剂物质作为杂质混入的量少的碳纳米管装置以及高效地研究催化剂担载条件而制造该碳纳米管装置的制造方法。

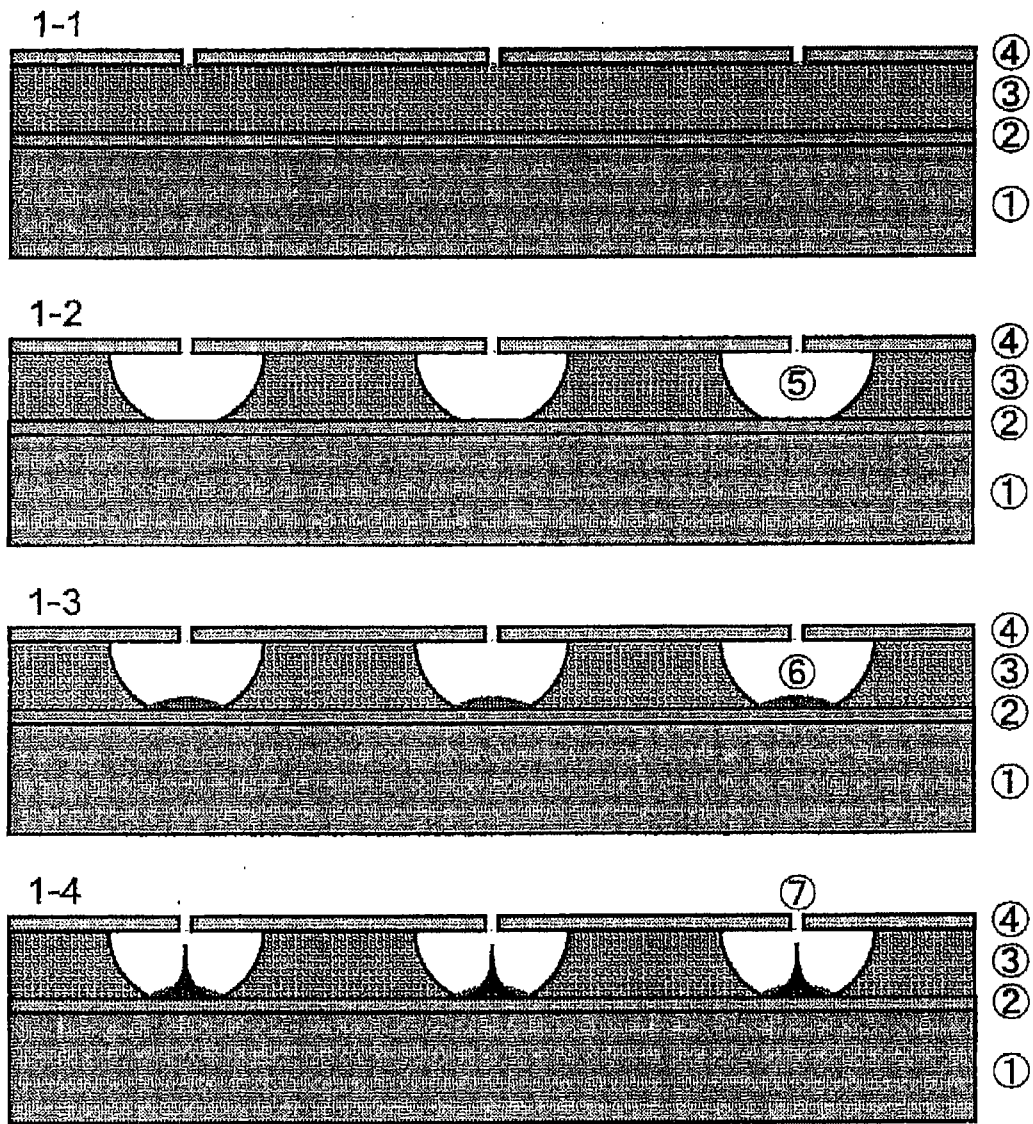


图1

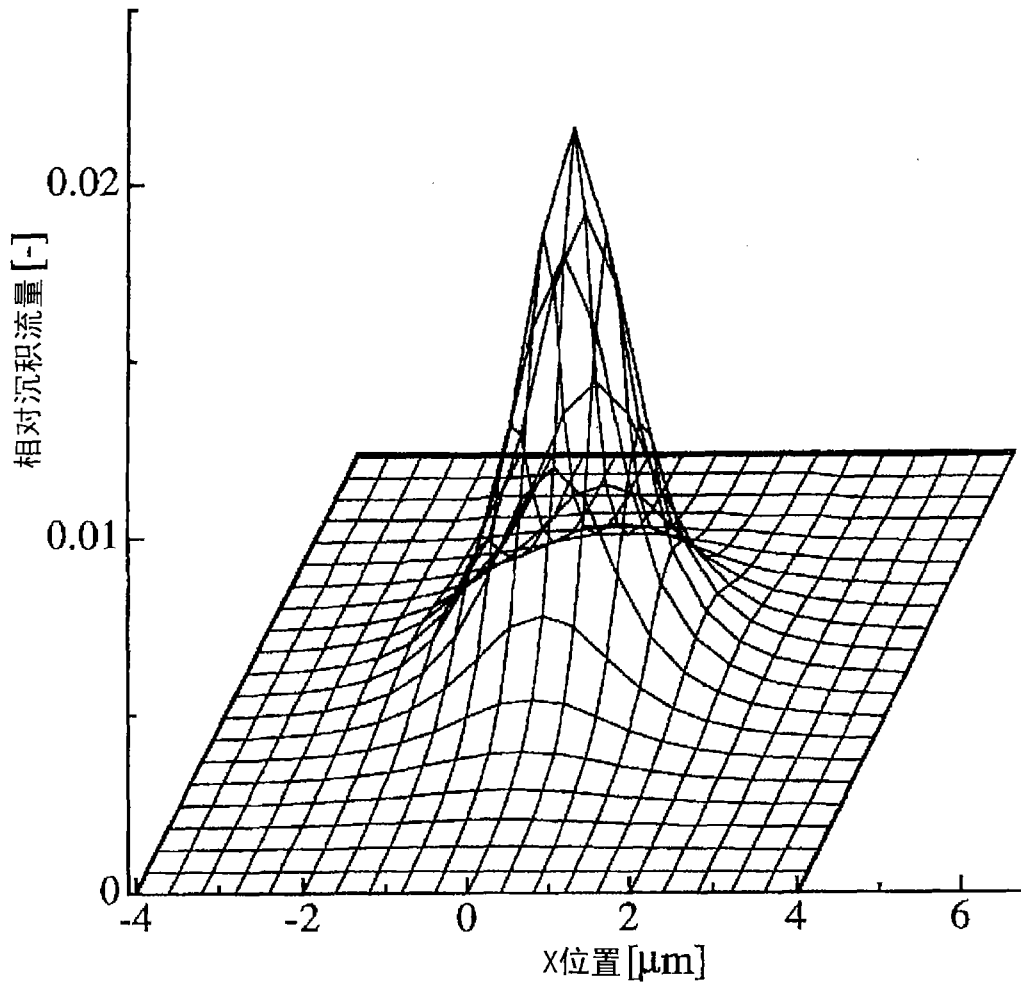


图2

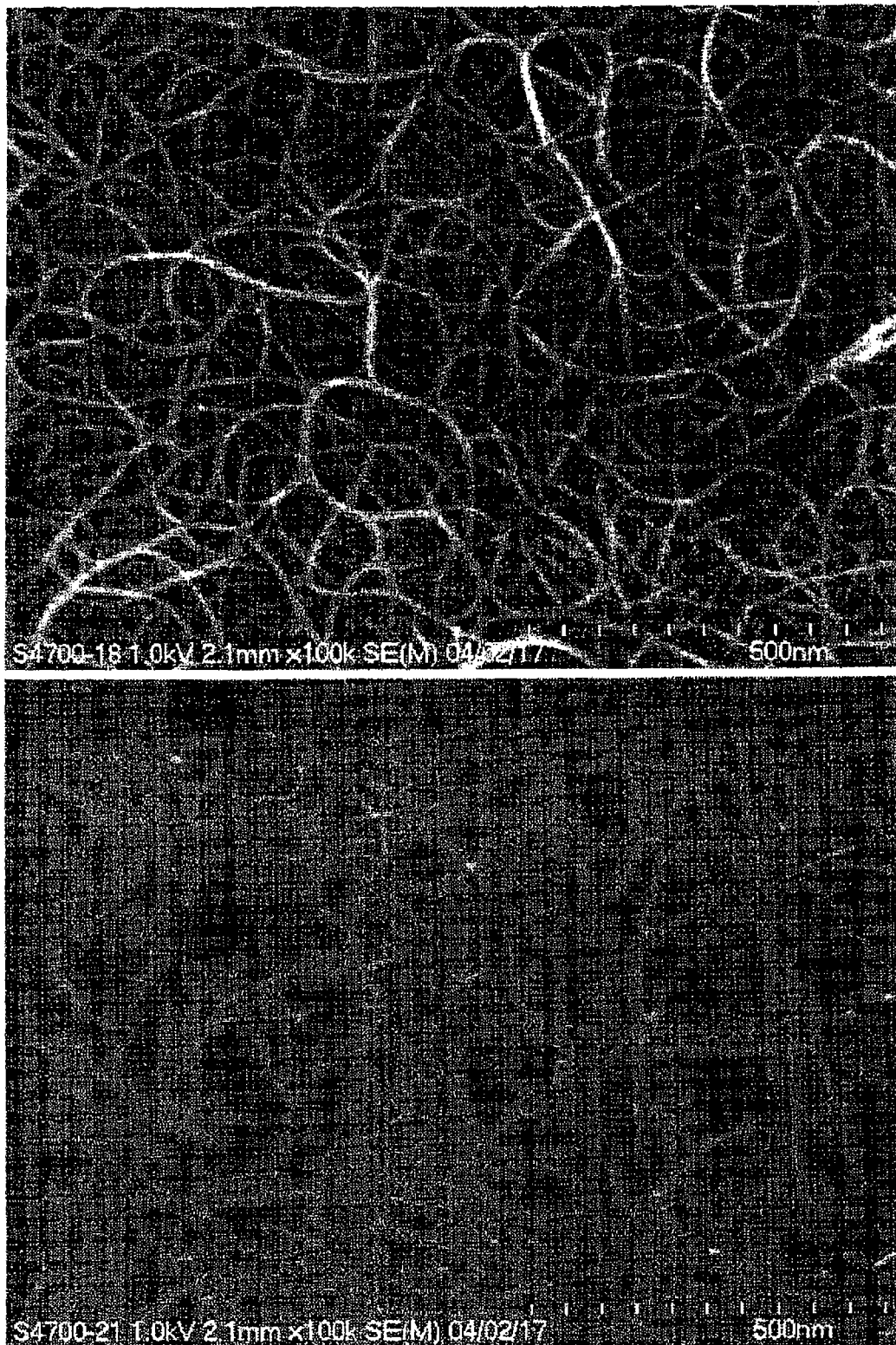


图3

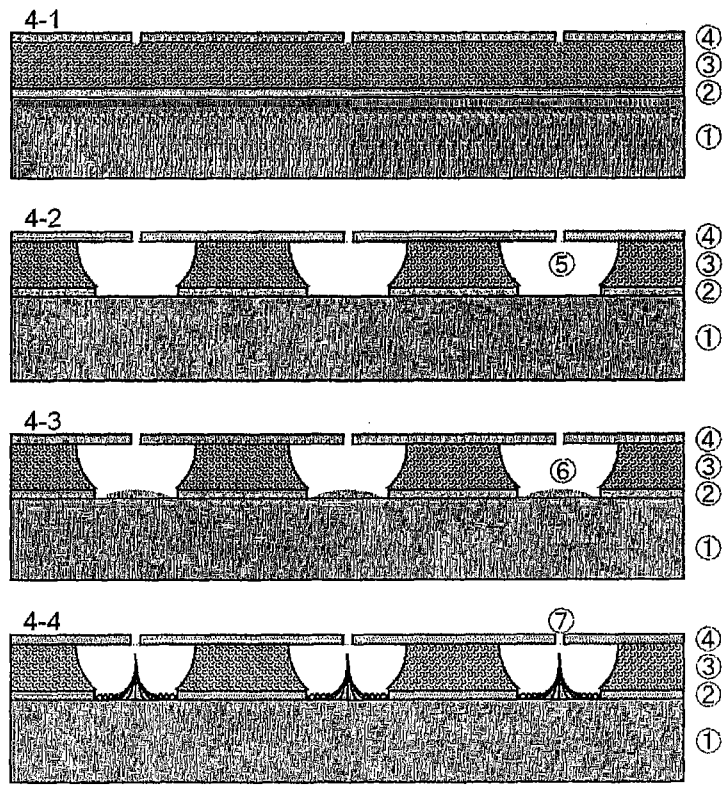


图4

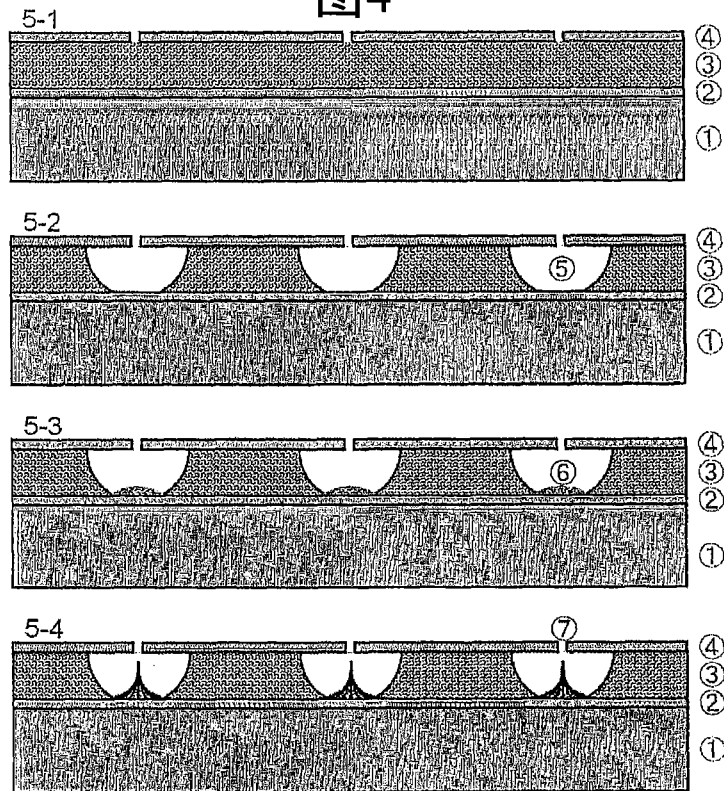


图5