

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02006/011468

発行日 平成20年7月31日(2008.7.31)

(43) 国際公開日 平成18年2月2日(2006.2.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO1J 1/304 (2006.01)	HO1J 1/30	F 5C127
HO1J 9/02 (2006.01)	HO1J 9/02	B 5C135

審査請求有 予備審査請求有 (全25頁)

出願番号	特願2006-529330 (P2006-529330)	(71) 出願人	000207551
(21) 国際出願番号	PCT/JP2005/013629		大日本スクリーン製造株式会社
(22) 国際出願日	平成17年7月26日(2005.7.26)		京都府京都市上京区堀川通寺之内上る4丁目天神北町1番地の1
(31) 優先権主張番号	特願2004-219371 (P2004-219371)	(71) 出願人	500100420
(32) 優先日	平成16年7月27日(2004.7.27)		野田 優
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		東京都江東区三好4-7-24-204
		(74) 代理人	100110135
			弁理士 石井 裕一郎
		(72) 発明者	野田 優
			日本国東京都江東区三好四丁目7番24号204
		Fターム(参考)	5C127 AA01 AA04 AA05 BA09 BA15
			BB07 CC03 CC10 DD07 DD09
			DD12 DD32 DD56 EE15 EE17
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブデバイス、ならびに、その製造方法

(57) 【要約】

カーボンナノチューブデバイスは、基板(1)と、基板(1)に接して基板(1)の垂直方向に貫通する隙間(5)を有する層(3)と、その隙間(5)に面した基板(1)の表面上に隙間(5)の中心からの距離に応じて連続的に変化する数密度分布を持つように形成されるカーボンナノチューブ(7)と、を備え、カーボンナノチューブ(7)は、基板(1)の反対側の被覆膜(4)の開口部および隙間(5)を通して触媒物質を供給することで触媒物質の供給量を希釈し、隙間(5)の見え方に応じた担持量分布を持つ触媒を隙間(5)に面した基板(1)上に形成させた後、炭素源を供給することにより、数密度分布のあるカーボンナノチューブを基板(1)上に形成する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板（１）と、
前記基板（１）に接し、前記基板（１）に対して垂直方向に貫通する隙間（５）を有する層（３）と、
前記隙間（５）に面した前記基板（１）の表面上に、前記隙間（５）の中心からの距離に応じて連続的に変化する数密度分布を持つカーボンナノチューブ（７）と、
を備えることを特徴とするカーボンナノチューブデバイス。

【請求項 2】

前記隙間（５）を有する層（３）が絶縁体からなることを特徴とする請求項 1 に記載のカーボンナノチューブデバイス。

10

【請求項 3】

前記基板（１）は、前記隙間（５）を有する層（３）に接する側に、導電性の層（２）を備えることを特徴とする請求項 1 に記載のカーボンナノチューブデバイス。

【請求項 4】

前記カーボンナノチューブ（７）と前記導電性の層（２）との間の一部に、触媒担体物質をさらに備えることを特徴とする請求項 3 に記載のカーボンナノチューブデバイス。

【請求項 5】

前記基板（１）と、前記隙間（５）を有する層（３）との間に、前記隙間（５）から前記基板（１）まで貫通する穴を有する導電性の層（２）を備えることを特徴とする請求項 1 に記載のカーボンナノチューブデバイス。

20

【請求項 6】

前記隙間（５）を有する層（３）を、前記基板（１）との間に挟む被覆層（４）をさらに備え、
前記被覆層（４）は、前記基板（１）から延びる前記カーボンナノチューブ（７）の先端近傍に開口部を有することを特徴とする請求項 1 に記載のカーボンナノチューブデバイス。

【請求項 7】

前記被覆層（４）は導電性であることを特徴とする請求項 6 に記載のカーボンナノチューブデバイス。

30

【請求項 8】

基板（１）上に、前記基板（１）に対して垂直方向に貫通する隙間（５）を有する層（３）を形成し、
前記基板（１）とは反対側から前記隙間（５）を通して触媒物質を供給して、当該触媒物質の供給量を希釈し、
前記隙間（５）の見え方に応じた担持量分布を持つ触媒を前記隙間（５）に面した基板上に形成させた後、
炭素源を供給することにより、数密度分布のあるカーボンナノチューブ（７）を前記基板（１）上に形成することを特徴とするカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

40

【請求項 9】

前記隙間（５）を有する層（３）を絶縁体で形成することを特徴とする請求項 8 に記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項 10】

前記基板（１）の表面に導電性の層（２）を形成してから、
前記隙間（５）を有する層（３）を形成し、
前記カーボンナノチューブを前記導電性の層（２）の表面上に形成することを特徴とする請求項 8 に記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

50

【請求項 1 1】

前記隙間（５）を有する層（３）を形成した後に、
 前記導電性の層（２）の前記隙間に露出する面の一部に触媒担体物質を担持させ、
 前記触媒担体物質の上に触媒物質を担持させてから、
 前記隙間（５）を介して炭素源を供給して、前記カーボンナノチューブを前記導電性の層（２）および前記触媒担体物質の上に形成することを特徴とする請求項 1 0 に記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項 1 2】

前記基板（１）の表面に導電性の層（２）を形成してから、
 前記隙間（５）を有する層（３）を形成し、
 前記導電性の層（２）に対して、前記隙間（５）から前記基板（１）まで貫通する穴を形成してから、
 前記カーボンナノチューブを前記基板（１）の表面上に形成することを特徴とする請求項 8 に記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

10

【請求項 1 3】

前記隙間（５）を有する層（３）において前記隙間（５）を形成する前に、前記隙間（５）を有すべき層（３）の上に開口部を有する被覆層（４）を形成し、
 前記被覆層（４）が有する開口部から前記隙間（５）を有すべき層（３）に対してエッチングを行うことによって、
 前記隙間（５）を有すべき層（３）に前記隙間（５）を形成することを特徴とする請求項 8 に記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

20

【請求項 1 4】

前記被覆層（４）は導電性であることを特徴とする請求項 1 3 に記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項 1 5】

触媒を担持後に、前記隙間（５）を有する層（３）を除去し、触媒を露出させた上でカーボンナノチューブ（７）を形成させることを特徴とする請求項 8 に記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項 1 6】

カーボンナノチューブ（７）を形成後に、前記隙間（５）を有する層（３）を除去し、
 カーボンナノチューブ（７）を露出させることを特徴とする
 請求項 8 に記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、カーボンナノチューブデバイス、ならびに、その製造方法に関する。

【0002】

特に、基板上の基板垂直方向に貫通する隙間を有する層に特定の数密度分布でカーボンナノチューブを具備するカーボンナノチューブデバイス、ならびに、ナノサイズの触媒粒子を粗大化を起こさない条件で担持し、良質のカーボンナノチューブを具備する、微細な構造制御可能で、電界放出電子源の構造に適したカーボンナノチューブデバイスを製造する方法を提供することにある。

40

【背景技術】

【0003】

カーボンナノチューブを基板上に分布させたカーボンナノチューブデバイスを製造するには、基板上に金属ナノ粒子触媒を設ける必要がある。このような技術については、以下の文献に開示されている。

【非特許文献 1】Kinloch, I.A.; Shaffer, M.S.P.; Lam, Y.M.; Windle, A.H. Carbon 2004, 42, 101.

【特許文献 1】特開 2 0 0 0 - 0 9 0 8 0 9 公報

50

【特許文献2】特開2003-288835公報

【0004】

従来は、あらかじめ作製した金属ナノ粒子触媒を基板上に配置させる手法と、基板上に触媒物質を担持し金属ナノ粒子触媒を自発的に形成させる手法が提案されていた。

【0005】

前者は金属ナノ粒子触媒のサイズを目的のカーボンナノチューブにあわせて制御できる点が有利であり、後者は触媒の担持が簡易である点が有利であり、カーボンナノチューブを用いた半導体デバイス・電界放出ディスプレイ電極等のデバイス作製の用途に利用されてきた。

【0006】

しかし、あらかじめ作製した金属ナノ粒子触媒を用いる際には、カーボンナノチューブ合成の高温下で、金属ナノ粒子触媒の凝集・粗大化が起きる問題があった。

【0007】

また、自発的に金属ナノ粒子触媒を形成させる方法では、適切な触媒の担持条件の探索が困難な問題があった。

【0008】

これに対して、[非特許文献1]では、触媒の担持条件の効率的な探索には、コンビナトリアル手法が有効であることが示されている。

【0009】

しかし、いずれの方法でも、基板上の金属のごく一部しか触媒として作用しておらず、カーボンナノチューブに触媒が不純物として多く混入する問題があった。

【0010】

このため、基板上へカーボンナノチューブを形成するための、触媒担持条件の効率的な探索技術、および、触媒物質が不純物として混入する量が少ないカーボンナノチューブの形成技術が望まれている。

【0011】

また、デバイス化に際しては、微細な構造制御可能で、電界放射電子源の構造に適したカーボンナノチューブデバイスの製造方法が望まれている。

【0012】

このほか、基板上のカーボンナノチューブの重要な応用に、ディスプレイ等に用いられる電界放出電子源がある。そのためには、基板垂直方向に向けたカーボンナノチューブのパターンを、制御して作る必要がある。

【0013】

[特許文献1]では、あらかじめ作製したカーボンナノチューブを基板上の目的の位置に固定する手法が開示されており、[特許文献2]では、基板上の目的の位置に触媒物質を堆積させた上でカーボンナノチューブを合成する手法が開示されている。

【0014】

しかし、[特許文献1]の手法では、パターンを形成したカーボンナノチューブの向きの制御性が低くごく一部しか電極として作用しないこと、またカーボンナノチューブと基板の電氣的接続が悪いことが原因で、寿命や消費電力等の観点から、デバイスの特性が必ずしも良くなかった。

【0015】

一方、[特許文献2]の手法では、パターン上に均一にカーボンナノチューブが形成してしまうため、カーボンナノチューブへの電界集中が起こりやすく引き出し電圧が高いこと、また触媒物質のごく一部しか触媒として作用せず、不純物の混入が多いこと等が問題であった。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

そこで、上記のような問題を解決するために新たな技術が必要とされている。ここで、

10

20

30

40

50

カーボンナノチューブは、その断面の径と同等の径を有する、金属ナノ粒子を触媒として、成長すると考えられている。製法は大きく分け、基板上と気相中に分けられるが、前者に関しては、触媒の担持方法がしばしば問題となる。

【0017】

即ち、カーボンナノチューブの合成条件は1000 前後、低くても600 程度と高温であり、その様な条件下、基板上の金属ナノ粒子は、凝集・融合・粗大化を起こし、ナノサイズを保つのが困難になるためである。なお、この問題は、特に、径の小さいカーボンナノチューブで顕著である。

【0018】

一方で、基板上で金属原子・クラスタ・ないし粒子が動く範囲（表面拡散長）内では、金属原子は平衡形に近づくと考えられる。特に、均質な基板上でのアイランド成長のケースでは、平衡形は単一粒子構造であるとされる。しかし、表面拡散長は、基板/金属の材料の組み合わせや、基板温度等により大きく変わり、現状、予測が困難である。

10

【0019】

そこで、本発明者等は、表面拡散長内に、少量しか金属が存在しなければ、それらが集まってナノサイズの単一粒子を形成できると考え、触媒を担持する基板上に基板垂直方向に貫通する隙間を有する層を形成し、この層を異なったサイズの穴の開いたマスクとして用い、マスクの外側からスパッタ法等の物理蒸着により金属原子を供給するに際し、穴のサイズおよび層の厚さに応じて金属の蒸着速度が広範囲に変えられることで、粗大化を起こさないでナノサイズの触媒粒子を担持できる条件を探索することにした。この方法により、基板上に0.001 nm ~ 1 nm相当の厚さの触媒金属を担持し、この触媒に炭素源を供給し、基板垂直方向に貫通する隙間をカーボンナノチューブの成長を規制する空間として用いて、化学気相成長法を行ったところ、良質のカーボンナノチューブの作製に成功した。

20

【0020】

さらに、基板上の層を開いた基板垂直方向の隙間の底部、即ち基板表面にカーボンナノチューブが形成された構造は、電界放出電子源としても利用できる。隙間低部では、触媒物質の濃度がその中心から周囲に向けて減少するため、カーボンナノチューブの数密度も中心で最も高くすることができ、カーボンナノチューブが互いに絡み合った状態で基板垂直方向に成長させた。

30

【0021】

更に、基板上に設ける層を多層化することによって、具体的には基板上に導電性の層を持たせ、その上の隙間を有する層を絶縁体とし、更にその上に導電性の層を持たせることにより、カーボンナノチューブに電気的な接続を有し、かつ引き出し電極を具備した、電界放射電子源の構造に適したカーボンナノチューブデバイスの作製に成功した。

【課題を解決するための手段】

【0022】

すなわち、本発明の要旨は、基板に接する状態で、基板垂直方向に貫通する隙間を有する層を具備し、その隙間に面した基板表面上に、隙間の中心からの距離に応じて連続的に変化する数密度分布を持つカーボンナノチューブを具備することを特徴とするカーボンナノチューブデバイスにある。

40

【0023】

他の要旨は、基板上に、基板垂直方向に貫通する隙間を有する層を形成し、基板とは反対側から層の隙間を通して触媒物質を供給することで触媒物質の供給量を希釈し、隙間の見え方に応じた担持量分布を持つ触媒を隙間に面した基板上に形成させた後炭素源を供給することにより、数密度分布のあるカーボンナノチューブを基板上に具備させることを特徴とするカーボンナノチューブデバイスの製造方法にある。

【0024】

さらに他の要旨は、隙間を有する層を絶縁体とし、基板と前記隙間の開いた層の間に、および/または、隙間を有する層に接した状態で基板と反対側に、導電性の層を設けた多

50

層構造としたカーボンナノチューブデバイスの製造方法にある。

【発明の効果】

【0025】

本発明は、基板上の任意位置に良質なカーボンナノチューブを成長させる、カーボンナノチューブデバイスの作製方法として有用である。

【0026】

また、反応条件に依らず一回の実験で、広範な金属蒸着速度の中から最適な触媒担持条件を見つける分析方法として重要であり、製造方法および製造装置としての価値も高い。

【0027】

また、基板上に成長したカーボンナノチューブ自体、基板上に形成される触媒物質の担持量分布パターンを選択することができ、パターン中心部で形成されたカーボンナノチューブが絡み合い、基板面内方向でなく基板垂直方向にカーボンナノチューブを成長させ、針のような形状をしたデバイスを作ることができる。

10

【0028】

この際、基板上の層に基板垂直方向に開いた隙間の底部にカーボンナノチューブの針が形成されるため、この構造のままで電界放出ディスプレイの電極として、また隙間の開いた層を除去することで、走査プローブ顕微鏡の探針や記録デバイスでの情報の読み書き装置に利用することもできる。

【0029】

特に、最適な量の触媒担持が可能になったことで、カーボンナノチューブへの不純物の混入が極度に少ないことは、これらのデバイス応用上、非常に重要である。

20

【0030】

さらに、フォトリソグラフィ技術を用いて、基板上の多層構造に微小なパターンを形成すると、カーボンナノチューブ配列が形成できる。多層構造形成は、若干煩雑なものの、微細なパターン形成（数10nmまで）が可能で高密度化ができ、また特に電界放出電子源ではマスクとして用いた微細構造がそのままデバイス構造としても利用でき、プロセスが簡略化できるという利点がある。

【図面の簡単な説明】

【0031】

【図1】カーボンナノチューブデバイスの製造工程を示す概念図である。

30

【図2】触媒堆積量の分布を示す分布図である。

【図3】カーボンナノチューブの電界放射走査型電子顕微鏡による平面観察結果を示す説明図である。

【図4】カーボンナノチューブデバイスの製造工程を示す概念図である。

【図5】カーボンナノチューブデバイスの製造工程を示す概念図である。

【符号の説明】

【0032】

- 1 基板
- 2 導電膜
- 3 絶縁膜
- 4 被覆膜
- 5 穴
- 6 触媒物質
- 7 棘状のカーボンナノチューブ集合体

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0033】

以下に本発明の実施形態を説明する。なお、以下に説明する実施形態は説明のためのものであり、本願発明の範囲を制限するものではない。したがって、当業者であればこれらの各要素もしくは全要素をこれと均等なものに置換した実施形態を採用することが可能であるが、これらの実施形態も本願発明の範囲に含まれる。

50

【実施例 1】

【0034】

図1は、本発明の実施形態に係るカーボンナノチューブデバイスの製造過程における構成を示す断面図である。

【0035】

本実施形態に係るカーボンナノチューブデバイスは、基板(1)の上に導電膜(2)が形成され、その上に穴(5)が設けられた絶縁膜(3)が形成され、その上に、被覆膜(4)が形成されている。また、製造過程では触媒物質(6)が用いられるとともに、穴(5)に対して露出した導電膜(2)から被覆膜(4)の小さな開口部へ向かって、棘状のカーボンナノチューブ集合体(7)が延びている。

10

【0036】

なお、被覆膜(4)は省略しても良い。また、基板(1)と導電膜(2)をまとめて「基板」と考えることもできる。この場合は、「基板」の表面である導電膜(2)が穴(5)に露出する。基板(1)と導電膜(2)を明示的に別々に考える場合は、穴(5)は導電膜(2)も侵蝕しており、基板(1)の表面が穴(5)に直接露出する。さらに、触媒物質(6)の底面の一部に触媒担体を残余させて、触媒物質(6)と導電膜(2)との電氣的接続を確保することもできる。また、棘状のカーボンナノチューブ集合体(7)としては、単層とするのが典型的であるが、必ずしもこれに限られない。これらの変形例については後述する。

【0037】

また、以下の説明では、理解を容易にするため、適宜穴(5)を「隙間」と呼び、各種の膜を「層」と呼ぶこととし、それぞれの素材を明記しつつ図中の符号を参照する表記を適宜行うものとし、「集合体」「棘状」などの言葉を適宜省略する。

20

【0038】

代表的な素材としては、基板(1)として、酸化膜付シリコン基板、導電膜(2)として、窒化チタン膜、絶縁膜(3)として、二酸化ケイ素膜、被覆膜(4)として、導電性のクロム膜、触媒物質(6)として、Co、Fe、Ni、Mo等が用いられる。以下、他の素材の場合も含め、詳細に説明する。

【0039】

(基板)

カーボンナノチューブデバイスを形成するための基板(1)としては、デバイスの種類によっても異なるが、カーボンナノチューブ合成条件である600以上の高温に耐えられるものが挙げられ、特に不純物混入による悪影響を避けるためには、高純度品の入手が容易であるシリコン基板や石英ガラス基板が一般的である。また、絶縁部(3)を介する必要がある場合は、シリコン基板(1)表面を酸化し、酸化被膜を形成させたものを使用することもでき、カーボンナノチューブ(7)と電氣的な接続が必要な場合は、基板(1)上に導電性の層(2)を持たせることもできる。

30

【0040】

(触媒担持)

この工程では、基板(1)上に、基板(1)垂直方向に貫通する隙間(5)を有する層(3)を形成し、基板(1)とは反対側から、該隙間(5)を通して1以上の触媒物質を供給して触媒物質の供給量を希釈し、隙間(5)の見え方に応じた担持量分布を持つ触媒パターンを形成させる。

40

【0041】

この基板(1)垂直方向に貫通する隙間(5)を有する層(3)としては、通常100~10000nmの層が用いられ、材質は問わないが、プラズマCVD法等によって基板(1)上に容易に形成可能であり、またフッ酸水溶液エッチング等によって所望の隙間(5)も容易に形成可能であり、さらに絶縁性を有する点からは二酸化ケイ素が好ましい。

【0042】

この基板垂直方向に貫通する隙間を有する層(3)以外に、必要に応じ、基板(1)上

50

に構成される多層構造としては、基板(1)と、該基板垂直方向に貫通する隙間を有する層(3)との間に設ける、窒化チタン等の導電体の10~1000nmの層(2)や、該基板垂直方向に貫通する隙間を有する層(3)の上に設ける、クロム等の導電体の10~1000nmの層(4)を、スパッタ法によって形成して使用することも可能である。

【0043】

前者の導電体層(2)は、フッ酸水溶液エッチングの際のエッチストップ層として、また触媒と基板の拡散防止層として有効である。

【0044】

後者の導電体層(4)は、その表面にフォトリソグラフィを施したのち、エッチングによって所望のサイズの開口部を形成し、該開口部を介したエッチングにより、所望サイズの前記隙間(5)を前記隙間(5)を有する層(3)に形成させる材料としても有用である。

10

【0045】

具体的には、図1-1に示すように、熱酸化膜付き単結晶シリコン基板(1)上に、反応性スパッタリング法により窒化チタン膜(2)を1形成し、その上に二酸化ケイ素膜(3)をプラズマCVD法で形成し、更に金属クロム膜(4)をスパッタ法で形成する。このような多層構造体のクロム膜(4)上にレジスト剤を塗布して(図示せず)、エッチングすることにより該膜(4)に所望の形状とサイズと数の穴を開けた構造体を得られる。

【0046】

次いで、この穴を開けた構造体に、図1-2に示すように、フッ酸水溶液エッチングを施すことにより、該穴を介して導入されたフッ酸水溶液が、二酸化ケイ素膜(3)と接触、溶解して二酸化ケイ素膜中の穴(5)を開け、ここに基板垂直方向に貫通する隙間を有する層が完成する。

20

【0047】

次には、ここで完成した構造体をマスクとし、基板と反対側に設置した蒸着源(図示せず)から、たとえばスパッタ法により触媒物質を蒸着すると、図1-3に示すように、二酸化ケイ素膜中の穴(5)低部の窒化チタン膜(2)表面に、担持量分布を有す触媒物質のパターン(6)が形成される。

【0048】

触媒物質としては、遷移金属特に鉄、コバルト、ニッケル、モリブデン等が用いられる。スパッタ法の反応条件としては、温度は常温、圧力は0.1~10Paの範囲から選択されるが、基板を加熱しても良い。

30

【0049】

スパッタ法では、分子の平均自由行程に対し、スパッタカソードとマスクの役をする金属クロム膜(4)との間の距離を十分に長く取れるため、触媒原子は他の原子・分子と衝突を繰り返し、クロム膜(4)の穴にはあらゆる角度から入射する。一方、該クロム膜(4)は基板直上に適切な小さい間隔を持って設置されるため、穴を通りぬけた触媒原子は、他の原子・分子と衝突することなく、直線状に飛行し基板(1)上に到着・堆積する。

【0050】

図1-3に示す場合は、二酸化ケイ素膜中の穴(5)低部の窒化チタン膜(2)表面に到着・堆積する。

40

【0051】

この際、堆積速度は、基板(基板上に窒化チタン膜等が設けられている場合は、「基板」を該膜表面と読み替える。以下同じ。)上の各点からのマスク穴の立体角に比例するため、小さい穴ほど、また基板-マスク間距離が大きいほど、堆積速度は遅くなる。一定時間、堆積を行うことで、基板(1)上に該通路の見え方に応じた担持量分布を持つ触媒パターンが形成される。

【0052】

なお、マスク穴から基板へ飛行する際、他の原子・分子と衝突するような条件においては、触媒物質の担持量は拡散過程に支配されるが、この場合もマスク穴から遠ざかるにつ

50

れ担持量の減少するパターンを形成することができるため、有効な触媒担持方法となる。

【0053】

(カーボンナノチューブの形成)

この工程では、上記の方法により、触媒物質を担持した基板を用い、化学気相成長法によりカーボンナノチューブを合成する。炭素源としては、メタン・アセチレン等の炭化水素、一酸化炭素、およびエタノール・メタノール等のアルコールが挙げられ、カーボンナノチューブの品質の点および原料の取り扱いが容易であるという点では、アルコールの使用が好ましい。

【0054】

また、化学気相成長法の反応条件としては、温度は600 ~ 1200 の範囲から、圧力は0.001気圧~1気圧の範囲から選択され、反応時間は通常1秒~1時間の範囲である。

10

【0055】

カーボンナノチューブの合成には、カーボンナノチューブと同等の直径を有する、ナノ粒子触媒が必要とされる。特に、優れた物性を有することで注目されている単層カーボンナノチューブでは、その直径が小さいため、1nm程度という非常に小さいサイズのナノ粒子触媒が必要となる。

【0056】

しかしながら、化学気相成長法では反応温度が1000前後と高温であるため、1nm程度のナノ粒子触媒を基板上に用意することができても、化学気相成長法の条件下で触媒粒子が表面拡散・凝集・融合による粗大化を起こし易く、粗大化した触媒粒子ではもはや単層カーボンナノチューブの合成は困難であった。

20

【0057】

触媒粒子の粗大化は、触媒物質が基板上を表面拡散できる程度(表面拡散長)により決まると言う。即ち、表面拡散長の範囲内にある触媒物質が集まって触媒粒子を形成するため、この触媒粒子を形成した際に目的のサイズとなるよう、あらかじめ基板上に用意する触媒物質の量を調整しておけば良い。

【0058】

そうすれば、化学気相成長法の高温度条件下で触媒物質は表面拡散し、直径1nm程度のナノ粒子触媒を形成し、カーボンナノチューブ原料の炭化水素やアルコール等の炭素源と反応して、単層カーボンナノチューブが成長する。

30

【0059】

しかしながら、表面拡散長を事前に予測するのは困難であり、結果として、あらかじめ用意しておくべき触媒物質の担持量も予測することは出来ない。そこで、担持量を広範囲に系統的に変えた触媒物質の多数のサンプル(ライブラリ)を利用する方法が有効となる。

【0060】

具体的に準備すべきライブラリは、化学気相成長法の諸条件や、触媒物質担持の諸条件によっても相違するが、基板上の隙間を有する層の厚さが1000nm程度であれば、コバルト触媒については、穴の大きさを100~1000nmの範囲で数段階に変えた隙間の底部に得られる、多種類の触媒担持量のパターンが、最適条件の探索に有効であった。

40

【0061】

なお、評価の手法としては、電界放射走査型電子顕微鏡による平面観察、顕微ラマン散乱分光スペクトル等がある。

【0062】

(カーボンナノチューブデバイス)

本発明のカーボンナノチューブデバイスは、基板と、基板に接する状態で、基板垂直方向に貫通する隙間を有する層と、その隙間に面した基板表面上に、隙間の中心からの距離に応じて連続的に変化する数密度分布を持つカーボンナノチューブとを具備する。

【0063】

50

これは、カーボンナノチューブを成長させた基板上の触媒パターンと、無関係ではない。

【0064】

図2に示すように、触媒の担持量分布は、通常、隙間の底部の中心位置で最大値を示し、該位置からの距離が大きくなると減少する。

【0065】

一方、触媒の上に成長するカーボンナノチューブ、特に単層カーボンナノチューブの数は、図3に示すように、触媒の担持量により数密度を制御できる。この特徴は、デバイスとしても変わりはない。

【0066】

また、すべて同型の複数の隙間の開いた層を使用して、担持量分布の全く同じ触媒物質のパターンを多数形成した場合は、隙間の底部に成長するカーボンナノチューブの数密度分布パターンも、同一になる。穴毎の堆積速度に変化をつけることにより、担持量分布の異なる触媒物質のパターンを、複数種形成すれば、基板上に成長するカーボンナノチューブの数密度分布パターンも、これに応じて複数種となる。

【0067】

なお、上述した通り、被覆膜(4)を設けその開口部と穴(5)を介してカーボンナノチューブを形成する手法と、被覆膜(4)を設けずに穴(5)のみを介してカーボンナノチューブを形成する手法との2種類の手法がある。

【0068】

前者の場合、触媒担持量の分布およびカーボンナノチューブの数密度分布パターンに大きく影響を与える支配的なパラメータは、被覆膜(4)の開口部の形状・大きさ・被覆膜(4)の厚みである。

【0069】

一方、後者の場合は、穴(5)そのものの形状・大きさ・絶縁膜(3)に対する穴(5)の開孔の大きさが、触媒担持量の分布およびカーボンナノチューブの数密度分布パターンに大きく影響を与える支配的なパラメータとなる。

【0070】

本発明のカーボンナノチューブデバイスは、図3の電界放射走査型電子顕微鏡による平面観察結果が示すように、触媒物質の担持量に応じて、基板上に成長する単層カーボンナノチューブの数分布だけでなく、多数成長した単層カーボンナノチューブ束の太さ、絡み具合等も多様に変化する。しかし、この多様性は、カーボンナノチューブデバイスの用途に対応する際に、見落とせない現象である。

【0071】

たとえば、カーボンナノチューブがパターン中心部で最も密に成長するよう、触媒物質の堆積に際して、担持量を適切な範囲内に調整すれば、パターン中心部で形成されたカーボンナノチューブが絡み合い、基板面内方向でなく基板垂直方向にカーボンナノチューブを成長させ、針のような形状をしたデバイスに作ることができる。カーボンナノチューブの先端は鋭利であるため、あらかじめ基板表面上に導電性の層を形成しておくことで、カーボンナノチューブとの電氣的な接続を得ることができ、また隙間の開いた層を絶縁体としその上に導電性の電極をつけることで、電界放出電子源を作ることができる。一方、隙間の開いた層を除去することで、走査プローブ顕微鏡の探針や記録デバイスでの情報の読み書き装置に利用することができる。

【0072】

(カーボンナノチューブデバイスおよび製造方法)

図1は、カーボンナノチューブデバイスの製造方法を説明した図である。熱酸化膜付き単結晶シリコン基板(1)上に、反応性スパッタリング法により窒化チタン膜(2)を10nm形成し、その上に二酸化ケイ素膜(3)をプラズマCVD法で1000nm形成、更に金属クロム膜(4)をスパッタ法で100nm形成する。その上にレジスト剤を塗布し、フォトリソグラフィーにより200nmの穴を形成、その穴を介してクロム膜を11

10

20

30

40

50

5 nm エッチングすることで、クロム膜中に、上部が 430 nm、下部が 315 nm の間口を有す穴をあけることができる (図 1 - 1)。

【0073】

次に、フッ酸水溶液により、クロム膜中の穴を介して、二酸化ケイ素膜を等方エッチングし、二酸化ケイ素膜中に穴 (5) をあける。この際、窒化チタンはフッ酸水溶液に溶解しないため、エッチストップ層として働くとともに、その表面を部分的に露出させることができる (図 1 - 2)。

【0074】

その後、スパッタリング法により金属コバルトを堆積させると、クロム膜中の穴がマスク穴として働き、コバルトの堆積速度が抑えられるため、低部の窒化チタン表面に担持量分布を有すコバルト原子のパターン (6) を形成させることができる (図 1 - 3)。

【0075】

更に、アルコール蒸気を原料に化学気相成長法を行うと、化学気相成長法の条件である 800 程度の高温により、コバルト原子が窒化チタン表面を拡散し、コバルトの担持量分布に応じたサイズのコバルトナノ粒子が自発的に形成される。

【0076】

この際に、窒化チタン層は 5 ~ 10 nm の結晶粒径を持った多結晶構造を取っており、その結晶粒界に選択的にナノ粒子が形成されることで、ナノ粒子を高密度に形成する鑄型として機能する。

【0077】

このコバルトナノ粒子を触媒として、カーボンナノチューブが成長するが、ナノ粒子のサイズ・数密度分布に応じて、コバルト触媒パターンの中心部で高密度に、周辺部で低密度に形成される。中心部のカーボンナノチューブは互いに絡み合うことで、基板面内方向に成長することができず、基板垂直方向に成長し、それによりカーボンナノチューブの束からなる棘状の構造 (7) を作り込むことができる (図 1 - 4)。

【0078】

図 1 - 4 の構造は、カーボンナノチューブの棘 (7) の配列に対し、底面で窒化チタン層 (2) により電気的なコンタクトが取られ、一方で、その上部に穴の開いたクロム膜 (4) を有す。クロム膜も導電性であり、窒化チタン層とは二酸化ケイ素層により絶縁性が保たれる。

【0079】

両方の電極間に電圧を印加することにより、カーボンナノチューブの棘 (7) から、電子を効率的に電界放出させることができる。このデバイスは、電界放出ディスプレイの電極として有用であり、この作製方法は電界放出電子源の簡便な作製プロセスである。

【0080】

(デバイスを作るのに適した触媒パターン)

図 2 は、図 1 のデバイスを作るのに適したコバルト触媒パターンを定量的に示したものである。5 nm ~ 10 nm の結晶粒径を持つ窒化チタン表面の結晶粒界に、1 nm 程度のコバルトナノ粒子が自発的に形成されるためには、0.02 nm ~ 0.1 nm の平均膜厚を有している必要がある。

【0081】

図 1 のデバイス構造により、窒化チタン表面に図 2 のコバルト堆積量分布をつけることができるため、マスクの外側で 5 nm になるようコバルトを堆積させることにより、パターン中心部のコバルト平均膜厚を約 0.08 nm にすることができる。

【0082】

一方で、パターンの中心から 1 μm 程度離れると、コバルトの膜厚が急激に減少し、カーボンナノチューブの成長に適したコバルトナノ粒子触媒の数が急激に減少する。カーボンナノチューブがコバルト触媒パターン中心部で高密度に形成されるため、中心部からカーボンナノチューブが絡み始め、垂直方向に成長した棘状の構造物を作ることができる。

【0083】

10

20

30

40

50

(垂直方向への選択的成長)

図3は、化学気相成長法により形成した単層カーボンナノチューブを、電界放射走査型電子顕微鏡により上方から見た写真である。反応条件は、800、反応ガスは純エタノール蒸気、反応圧力1.3 kPa、反応時間10minである。

【0084】

本図上方は、コバルト平均膜厚0.08nmの箇所の写真であり、単層カーボンナノチューブが高密度に形成し、束状になるとともに、束同士が更に絡み合っている。更に成長を続けると、基板面内方向には成長できないため、基板垂直方向に選択的に成長させることができる。

【0085】

一方、本図下方は、コバルト平均膜厚0.04nmの箇所の写真であり、単層カーボンナノチューブが疎らに生成しているため、お互いに束を形成せずに、ほぼ独立に存在している。そのため、更に成長を続けても、基板との間に働くファンデルワールス力により、基板から離れずに面内方向に成長を続け、基板垂直方向に伸びない。

【0086】

この様に、コバルト平均膜厚を制御することにより、コバルト触媒パターン中心部のみでカーボンナノチューブを基板垂直方向に成長させることができる。なお、棘の先端には、相互に絡まったカーボンナノチューブが残るが、プラズマエッチングにより絡まった箇所を除去できるため、独立したカーボンナノチューブの端部を先端に出すことができる。

【実施例2】

【0087】

図4は、上記実施形態の変形例を示す説明図である。以下、本図を参照して説明する。本実施形態に係るカーボンナノチューブデバイスは、基板(1)の上に導電膜(2)が形成され、その上に絶縁膜(3)が形成され、その上に、被覆膜(4)が形成されている。ここで、穴(5)は絶縁膜(3)と導電膜(2)の両方を侵蝕しており、基板(1)が穴(5)に対して露出している。

【0088】

また、製造過程では触媒物質(6)が用いられるとともに、穴(5)に対して露出した導電膜(2)から被覆膜(4)の小さな開口部へ向かって、棘状の単層カーボンナノチューブ集合体(7)が伸びている。

【0089】

代表的な素材としては、基板(1)として、酸化膜付シリコン基板、導電膜(2)として、Mo膜(Mo、W等)、絶縁膜(3)として、二酸化ケイ素膜、被覆膜(4)として、導電性のクロム膜、触媒物質(6)として、Co、Fe、Ni、Mo等が用いられる。

【0090】

上記実施形態では、窒化チタン膜(2)が、単結晶シリコン基板(1)と二酸化ケイ素膜(3)とを完全に隔離していたが、本実施形態では、穴(5)の形成をさらに進めて、窒化チタン膜(2)も侵蝕させ、単結晶シリコン基板(1)の表面を露出させてから、そこに棘状の構造(7)を形成するものである。

【0091】

以下、製造工程について説明する。

【0092】

まず、酸化膜付シリコン基板(1)上に、スパッタ法等にて膜厚100nm(10~1000nm)のMo膜(2)を形成する。

【0093】

次に、Mo膜(2)上に、プラズマCVD法等にて膜厚1000nm(100~10000nm)の二酸化ケイ素膜(3)を形成する。

【0094】

さらに、二酸化ケイ素膜(3)上に、スパッタ法等にて膜厚100nm(10~1000nm)のクロム膜(4)を形成する。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 5 】

そして、フォトリソグラフィーによりクロム膜（４）中に開口部を形成。

【 0 0 9 6 】

ついで、クロム膜（４）中の開口部からのフッ酸水溶液によるエッチングで二酸化ケイ素膜（３）に穴（５）を形成する。この際に、Mo膜（２）がエッチストップとして働く。

【 0 0 9 7 】

さらに、クロム膜（４）中の開口部と二酸化ケイ素膜（３）中の穴（５）から過酸化水素水によるエッチングでMo膜（２）を侵蝕させ、基板（１）を穴（５）に露出させる。

【 0 0 9 8 】

このようにして、クロム膜（４）の開口部および穴（５）を介して、基板（１）が露出することとなるから、これらを介してスパッタ法等によりMo、Co等を触媒物質（６）として供給すると、クロム膜（４）の開口部に対向する部分が頂上となり、そこからなだらかに高さが低くなるように、触媒物質（６）の山形状が形成される。

【 0 0 9 9 】

このように、触媒物質（６）を酸化膜付シリコン基板（１）上に直接担持すると、触媒（６）と導電膜（２）との合金化を防ぐことができ、触媒活性が劣化しないメリットがある。

【 0 1 0 0 】

さらに、クロム膜（４）の開口部および穴（５）を介して、アルコール等の炭素源を供給する。すると、触媒（６）による化学気相成長法にて単層カーボンナノチューブが生成され、基板（１）の穴（５）に面した表面上に棘状の単層カーボンナノチューブ集合体（７）が形成される。単層カーボンナノチューブ集合体（７）とMo膜（２）は、Mo膜（２）中の穴（５）の側面での接触により電氣的導通を確保できる。

【 0 1 0 1 】

このような手法を採用して製造されたカーボンナノチューブデバイスは、実際の電界放出電子源として利用した場合に、性能が向上することがわかっている。

【 実施例 3 】

【 0 1 0 2 】

図５は、上記実施形態の変形例を示す説明図である。本実施形態に係るカーボンナノチューブデバイスは、基板（１）の上に導電膜（２）が形成され、その上に穴（５）が設けられた絶縁膜（３）が形成され、その上に、被覆膜（４）が形成されている。また、製造過程では触媒物質（６）が用いられるとともに、穴（５）に対して露出した導電膜（２）から被覆膜（４）の小さな開口部へ向かって、棘状の単層カーボンナノチューブ集合体（７）が延びている。

【 0 1 0 3 】

代表的な素材としては、基板（１）として、酸化膜付シリコン基板、導電膜（２）として、Mo膜（Mo、W等）、絶縁膜（３）として、二酸化ケイ素膜、被覆膜（４）として、導電性のクロム膜、触媒物質（６）として、二酸化ケイ素とCo、Fe、Ni、Mo等が用いられる。

【 0 1 0 4 】

本実施形態の大部分は、図１に示す実施形態と同様であるが、以下の点が異なる。すなわち、二酸化ケイ素膜（３）中に穴（５）をあけた後（図５ - 2）、絶縁性材料を穴（５）の底部に撒いてから、スパッタリング法により金属コバルトを堆積させ、コバルト原子のパターン（６）を形成するのである（図５ - 3）。以下、詳細に説明する。

【 0 1 0 5 】

まず、酸化膜付シリコン基板（１）上に、スパッタ法等にて膜厚100nm（10～1000nm）のMo膜（２）を形成する。

【 0 1 0 6 】

次に、Mo膜（２）上に、プラズマCVD法等にて膜厚1000nm（100～100

10

20

30

40

50

00 nm)の二酸化ケイ素膜(3)を形成する。

【0107】

さらに、二酸化ケイ素膜(3)上に、スパッタ法等にて膜厚100 nm(10~1000 nm)のクロム膜(4)を形成する。

【0108】

そして、フォトリソグラフィーによりクロム膜(4)中に開口部を形成する。

【0109】

ついで、クロム膜(4)中の開口部からのフッ酸水溶液によるエッチングで二酸化ケイ素膜(3)に穴(5)を形成する。この際、Mo膜(2)がエッチストップとして働く。

【0110】

ついで、クロム膜(4)の開口部および穴(5)を通して、穴を通してスパッタ法等により触媒担体物質(二酸化ケイ素、ないし酸化アルミニウム、酸化マグネシウム等)を供給した後に、更に触媒物質(MoおよびCo)を供給する。これにより、基板(1)の穴(5)に面した表面上に、山状の分布をつけて触媒担体および触媒(6)が担持される。

【0111】

触媒担体の厚さが0.3~3 nmと薄い時には、担体物質が不連続膜を形成する。すなわち、触媒担体がMo膜(2)の穴(5)に露出した面をすべて覆うのではなく、面の一部はそのまま穴(5)に露出し、面の一部は触媒担体によって隠される、という状況になる。このようにすると、担体物質の上では触媒は導電膜(2)との合金化による失活を防ぐことができる。

【0112】

さらに、クロム膜(4)の開口部および穴(5)を通して、アルコール等の炭素源を供給すれば、触媒(6)による化学気相成長法にて単層カーボンナノチューブが生成され、Mo膜(2)の穴(5)に面した表面上に棘状の単層カーボンナノチューブ集合体(7)が形成される。

【0113】

この場合、単層カーボンナノチューブ(7)は、Mo膜(2)の穴(5)への露出面のうち担体物質に隠されない部分に接する。したがって、触媒担体の隙間を経て導電膜(2)と電氣的に接続できる。最終的には、本実施形態のカーボンナノチューブデバイスでは、単層カーボンナノチューブ(7)と、Mo膜(2)との間の一部に、触媒担体が存在することとなる。

【0114】

このように作業を進めることによっても、カーボンナノチューブデバイスを製造できる。

【0115】

本願については、日本国特許出願特願2004-219371に基づく優先権を主張する。そして、指定国の国内法令が許す限り、当該基礎出願の内容を本願に取り込むものとする。

【産業上の利用可能性】

【0116】

上記のように、本発明によれば、触媒物質が不純物として混入する量が少ないカーボンナノチューブデバイス、ならびに、触媒担持条件を効率的に探索して当該カーボンナノチューブデバイスを製造する製造方法を提供することができる。

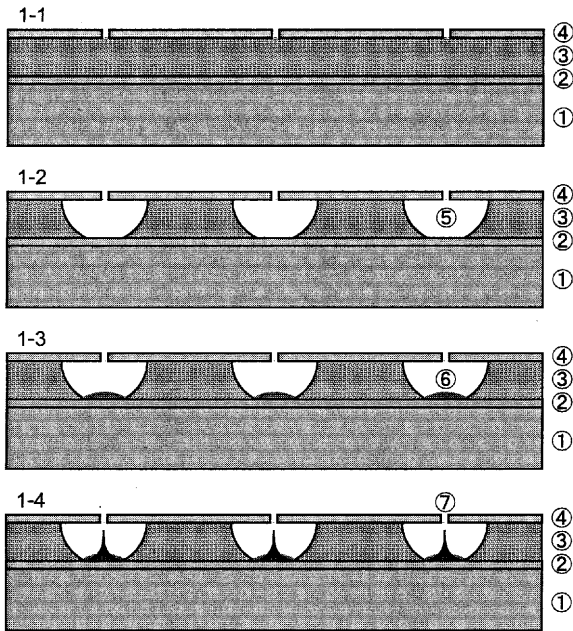
10

20

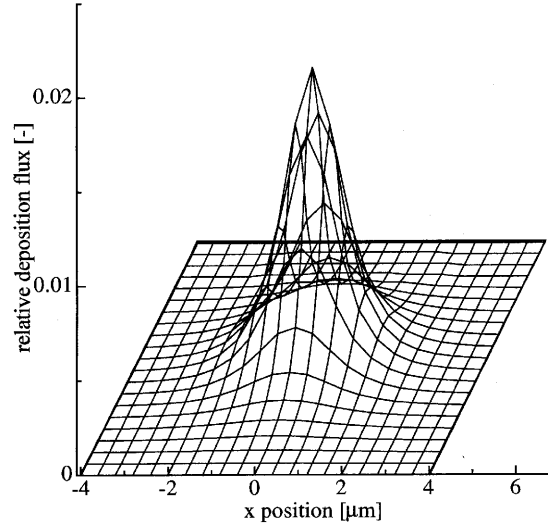
30

40

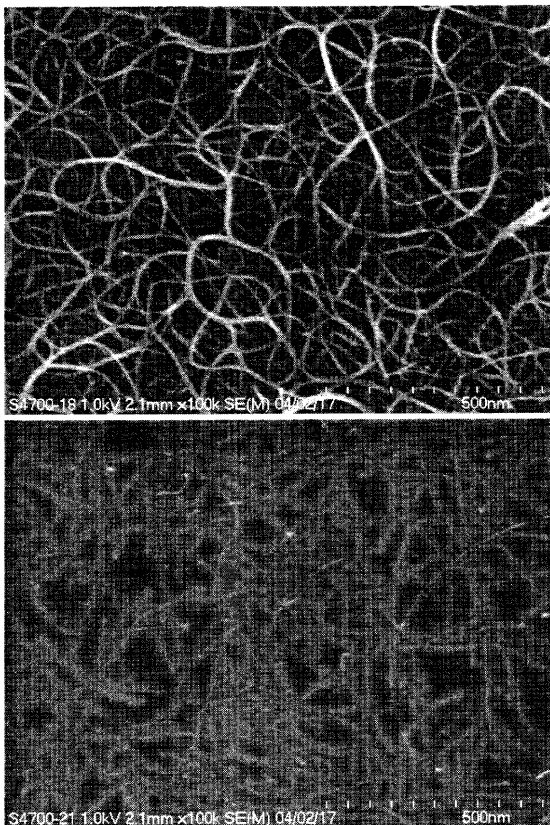
【 図 1 】



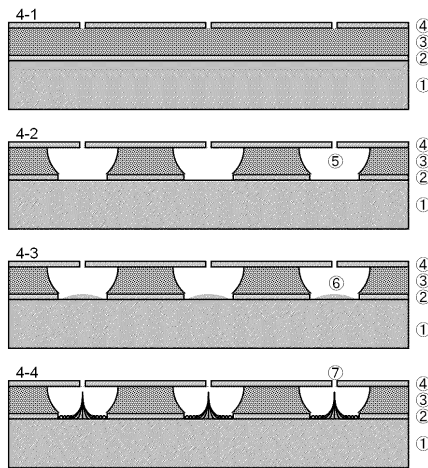
【 図 2 】



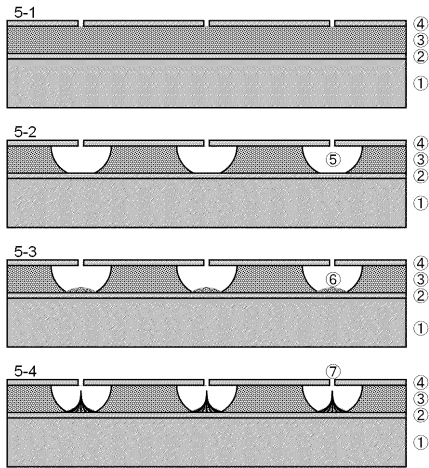
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



【 手続補正書 】

【 提出日 】平成18年3月30日(2006.3.30)

【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】特許請求の範囲

【 補正対象項目名 】請求項 1

【 補正方法 】変更

【 補正の内容 】

【 請求項 1 】

基板 (1) と、

前記基板 (1) に接し、前記基板 (1) に対して垂直方向に貫通する隙間 (5) を有する層 (3) と、

前記隙間 (5) に面した前記基板 (1) の表面上に、前記隙間 (5) の中心からの距離に応じて連続的に変化する数密度分布を持つカーボンナノチューブ (7) と、

前記カーボンナノチューブ (7) と前記基板 (1) との間に配置され、前記カーボンナノチューブ (7) を支持する触媒物質 (6) と、を備え、

前記カーボンナノチューブ (7) は、複数の単層カーボンナノチューブが絡み合った束であり、前記基板 (1) に対して垂直方向に伸びる棘状構造をなす

ことを特徴とするカーボンナノチューブデバイス。

【 手続補正 2 】

【 補正対象書類名 】特許請求の範囲

【 補正対象項目名 】請求項 4

【 補正方法 】変更

【 補正の内容 】

【 請求項 4 】

前記触媒物質 (6) と前記導電性の層 (2) との間の一部に、触媒担体物質をさらに備え

る

ことを特徴とする請求項 3 に記載のカーボンナノチューブデバイス。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項 6

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項 6】

前記隙間 (5) を有する層 (3) を、前記基板 (1) との間に挟む被覆層 (4) をさらに備え、

前記被覆層 (4) は、前記基板 (1) から延びる前記カーボンナノチューブ (7) の先端近傍に開口部を有し、

前記隙間 (5) の側面は、前記被覆層 (4) の開口部から前記基板 (1) へ向かう軸の周りに軸対称の形状をなし、前記隙間 (5) の大きさは、前記被覆層 (4) から前記基板 (1) に近付くにつれて減少し、

前記カーボンナノチューブ (7) は、前記被覆層 (4) の開口部に向かう山形の形状をなす

ことを特徴とする請求項 1 に記載のカーボンナノチューブデバイス。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項 1 1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項 1 1】

(5) を有する層 (3) を形成した後に、

前記導電性の層 (2) の前記隙間に露出する面の一部に触媒担体物質を担持させ、

前記触媒担体物質の上に触媒物質を担持させてから、

前記隙間 (5) を介して炭素源を供給して、前記カーボンナノチューブを前記導電性の層 (2) および前記触媒担体物質ならびに触媒物質 (6) の上に形成する

ことを特徴とする請求項 10 に記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項 1 3

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項 1 3】

前記隙間 (5) を有する層 (3) において前記隙間 (5) を形成する前に、前記隙間 (5) を有すべき層 (3) の上に開口部を有する被覆層 (4) を形成し、

前記被覆層 (4) が有する開口部から前記隙間 (5) を有すべき層 (3) に対してエッチングを行うことによって、

前記隙間 (5) を有すべき層 (3) に前記隙間 (5) であって、その側面は、前記被覆層 (4) の開口部から前記基板 (1) へ向かう軸の周りに軸対称の形状をなし、前記隙間 (5) の大きさは、前記被覆層 (4) から前記基板 (1) に近付くにつれて、減少する隙間 (5) を形成する

ことを特徴とする請求項 8 に記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項 1 4

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項 1 4】

前記被覆層(4)は導電性である

ことを特徴とする請求項 8 に記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項 1 5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項 1 5】

触媒を担持後に、前記隙間(5)を有する層(3)と前記被覆層(4)を除去し、触媒を露出させた上でカーボンナノチューブ(7)を形成させる

ことを特徴とする請求項 8 に記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項 1 6

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項 1 6】

カーボンナノチューブ(7)を形成後に、前記隙間(5)を有する層(3)と前記被覆層(4)を除去し、カーボンナノチューブ(7)を露出させることを特徴とする

請求項 8 に記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【手続補正書】

【提出日】平成18年9月12日(2006.9.12)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項 8

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項 8】

基板(1)上に、前記基板(1)に対して垂直方向に貫通する隙間(5)を有する層(3)

と、前記隙間(5)に対する開口部を有する被覆層(4)と、を形成し、

前記基板(1)とは反対側から前記被覆層(4)が有する開口部ならびに前記隙間(5)を通して触媒物質を供給して、当該触媒物質の供給量を希釈し、

前記隙間(5)の底部の中心位置からの距離が大きくなると減少する担持量分布を持つ触媒物質(6)を前記隙間(5)に面した基板上に形成させた後、

炭素源を供給することにより、数密度分布のあるカーボンナノチューブ(7)であって、複数の単層カーボンナノチューブが絡み合った束であり、前記基板(1)に対して垂直方向に伸びる棘状構造をなし、前記被覆層(4)の開口部に向かう山形の形状をなすカーボンナノチューブ(7)を前記基板(1)上に形成する

ことを特徴とするカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【手続補正書】

【提出日】平成19年2月2日(2007.2.2)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板（１）と、

前記基板（１）に接し、前記基板（１）に対して垂直方向に貫通する隙間（５）を有する層（３）と、

前記隙間（５）に面した前記基板（１）の表面上に、前記隙間（５）の中心からの距離に応じて連続的に変化する数密度分布を持つカーボンナノチューブ（７）と、

前記カーボンナノチューブ（７）と前記基板（１）との間に配置され、前記カーボンナノチューブ（７）を支持する触媒物質（６）と、を備え、

前記カーボンナノチューブ（７）は、複数のカーボンナノチューブが絡み合った束であり、前記基板（１）に対して垂直方向に伸びる棘状構造をなす

ことを特徴とするカーボンナノチューブデバイス。

【請求項 2】

前記隙間（５）を有する層（３）が絶縁体からなる

ことを特徴とする請求項 1 に記載のカーボンナノチューブデバイス。

【請求項 3】

前記基板（１）は、前記隙間（５）を有する層（３）に接する側に、導電性の層（２）を備える

ことを特徴とする請求項 1 に記載のカーボンナノチューブデバイス。

【請求項 4】

前記触媒物質（６）と前記導電性の層（２）との間の一部に、触媒担体物質をさらに備える

ことを特徴とする請求項 3 に記載のカーボンナノチューブデバイス。

【請求項 5】

前記基板（１）と、前記隙間（５）を有する層（３）との間に、前記隙間（５）から前記基板（１）まで貫通する穴を有する導電性の層（２）を備える

ことを特徴とする請求項 1 に記載のカーボンナノチューブデバイス。

【請求項 6】

前記隙間（５）を有する層（３）を、前記基板（１）との間に挟む被覆層（４）をさらに備え、

前記被覆層（４）は、前記基板（１）から延びる前記カーボンナノチューブ（７）の先端近傍に開口部を有し、

前記隙間（５）の側面は、前記被覆層（４）の開口部から前記基板（１）へ向かう軸の周りに軸対称の形状をなし、前記隙間（５）の大きさは、前記被覆層（４）から前記基板（１）に近付くにつれて減少し、

前記カーボンナノチューブ（７）は、前記被覆層（４）の開口部に向かう山形の形状をなす

ことを特徴とする請求項 1 に記載のカーボンナノチューブデバイス。

【請求項 7】

前記被覆層（４）は導電性である

ことを特徴とする請求項 6 に記載のカーボンナノチューブデバイス。

【請求項 8】

基板（１）上に、前記基板（１）に対して垂直方向に貫通する隙間（５）を有する層（３）と、前記隙間（５）に対する開口部を有する被覆層（４）と、を形成し、

前記基板（１）とは反対側から前記被覆層（４）が有する開口部ならびに前記隙間（５）を通して触媒物質を供給して、当該触媒物質の供給量を希釈し、

前記隙間（５）の底部の中心位置からの距離が大きくなると減少する担持量分布を持つ触媒物質（６）を前記隙間（５）に面した基板上に形成させた後、

炭素源を供給することにより、数密度分布のあるカーボンナノチューブ（７）であって

、複数のカーボンナノチューブが絡み合った束であり、前記基板（１）に対して垂直方向に伸びる棘状構造をなし、前記被覆層（４）の開口部に向かう山形の形状をなすカーボンナノチューブ（７）を前記基板（１）上に形成する

ことを特徴とするカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項 9】

前記隙間（５）を有する層（３）を絶縁体で形成する

ことを特徴とする請求項 8 に記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項 10】

前記基板（１）の表面に導電性の層（２）を形成してから、

前記隙間（５）を有する層（３）を形成し、

前記カーボンナノチューブを前記導電性の層（２）の表面上に形成する

ことを特徴とする請求項 8 に記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項 11】

前記隙間（５）を有する層（３）を形成した後に、

前記導電性の層（２）の前記隙間に露出する面の一部に触媒担体物質を担持させ、

前記触媒担体物質の上に触媒物質を担持させてから、

前記隙間（５）を介して炭素源を供給して、前記カーボンナノチューブを前記導電性の層（２）および前記触媒担体物質ならびに触媒物質（６）の上に形成する

ことを特徴とする請求項 10 に記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項 12】

前記基板（１）の表面に導電性の層（２）を形成してから、

前記隙間（５）を有する層（３）を形成し、

前記導電性の層（２）に対して、前記隙間（５）から前記基板（１）まで貫通する穴を形成してから、

前記カーボンナノチューブを前記基板（１）の表面上に形成する

ことを特徴とする請求項 8 に記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項 13】

前記隙間（５）を有する層（３）において前記隙間（５）を形成する前に、前記隙間（５）を有すべき層（３）の上に開口部を有する被覆層（４）を形成し、

前記被覆層（４）が有する開口部から前記隙間（５）を有すべき層（３）に対してエッチングを行うことによって、

前記隙間（５）を有すべき層（３）に前記隙間（５）であって、その側面は、前記被覆層（４）の開口部から前記基板（１）へ向かう軸の周りに軸対称の形状をなし、前記隙間（５）の大きさは、前記被覆層（４）から前記基板（１）に近づくにつれて、減少する隙間（５）を形成する

ことを特徴とする請求項 8 に記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項 14】

前記被覆層（４）は導電性である

ことを特徴とする請求項 8 に記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項 15】

触媒を担持後に、前記隙間（５）を有する層（３）と前記被覆層（４）を除去し、触媒を露出させた上でカーボンナノチューブ（７）を形成させる

ことを特徴とする請求項 8 に記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項 16】

カーボンナノチューブ（７）を形成後に、前記隙間（５）を有する層（３）と前記被覆層（４）を除去し、カーボンナノチューブ（７）を露出させることを特徴とする

請求項 8 に記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2005/013629
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01J1/304 (2006.01), H01J9/02 (2006.01)		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01J1/30-1/316 (2006.01), H01J9/02 (2006.01)		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus (JOIS)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2001-126609 A (Futaba Corp.), 11 May, 2001 (11.05.01), Full text; all drawings (Family: none)	1-14 15-16
X Y	JP 2002-203473 A (Sony Corp.), 19 July, 2002 (19.07.02), Par. Nos. [0138] to [0149]; Figs. 14 to 16 (Family: none)	1-11, 13-14 15-16
Y	JP 11-139815 A (Canon Inc.), 25 May, 1999 (25.05.99), Par. Nos. [0067] to [0070]; Fig. 6 (Family: none)	15-16
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 14 October, 2005 (14.10.05)		Date of mailing of the international search report 25 October, 2005 (25.10.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/013629

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-031116 A (NEC Corp.), 31 January, 2003 (31.01.03), Full text; all drawings & WO 2003/009327 A1	1-16
E,A	JP 2004-359478 A (Waseda University), 24 December, 2004 (24.12.04), Full text; all drawings (Family: none)	1-16
E,A	JP 2004-253236 A (Mitsubishi Electric Corp.), 09 September, 2004 (09.09.04), Full text; all drawings (Family: none)	1-16
E,A	JP 2005-276601 A (Mitsubishi Electric Corp.), 06 October, 2005 (06.10.05), Full text; all drawings (Family: none)	1-16

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2005/013629								
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. ⁷ H01J1/304 (2006.01), H01J9/02 (2006.01)										
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. ⁷ H01J1/30 - 1/316 (2006.01), H01J9/02 (2006.01)										
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0" style="width: 100%;"> <tr><td>日本国実用新案公報</td><td>1922-1996年</td></tr> <tr><td>日本国公開実用新案公報</td><td>1971-2005年</td></tr> <tr><td>日本国実用新案登録公報</td><td>1996-2005年</td></tr> <tr><td>日本国登録実用新案公報</td><td>1994-2005年</td></tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2005年	日本国実用新案登録公報	1996-2005年	日本国登録実用新案公報	1994-2005年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2005年									
日本国実用新案登録公報	1996-2005年									
日本国登録実用新案公報	1994-2005年									
国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) JSTPlus(JOIS)										
C. 関連すると認められる文献										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号								
X	JP 2001-126609 A (双葉電子工業株式会社)	1-14								
Y	2001.05.11 全文、全図 (ファミリーなし)	15-16								
X	JP 2002-203473 A (ソニー株式会社)	1-11,								
Y	2002.07.19 【0138】 - 【0149】、図14-16 (ファミリーなし)	13-14 15-16								
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。										
<table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%;"> * 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 </td> <td style="width: 50%;"> の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献 </td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献						
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 14.10.2005	国際調査報告の発送日 25.10.2005									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 山口 剛 電話番号 03-3581-1101 内線 3226	2G 9806								

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2005/019629
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 11-139815 A (キヤノン株式会社) 1999. 05. 25 【0067】 - 【0070】、図6 (ファミリーなし)	15-16
A	JP 2003-031116 A (日本電気株式会社) 2003. 01. 31 全文、全図 & WO 2003/009327 A1	1-16
P, A	JP 2004-359478 A (学校法人早稲田大学) 2004. 12. 24 全文、全図 (ファミリーなし)	1-16
P, A	JP 2004-253236 A (三菱電機株式会社) 2004. 09. 09 全文、全図 (ファミリーなし)	1-16
E, A	JP 2005-276601 A (三菱電機株式会社) 2005. 10. 06 全文、全図 (ファミリーなし)	1-16

フロントページの続き

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

Fターム(参考) 5C135 AA15 AB07 AC03 AC29 HH15 HH17

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。