

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-277033  
(P2003-277033A)

(43) 公開日 平成15年10月2日 (2003.10.2)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 F 4 G 0 6 9
B 0 1 J 23/89		B 0 1 J 23/89	M 4 G 1 4 6
B 8 2 B 3/00		B 8 2 B 3/00	4 K 0 3 0
C 2 3 C 16/26		C 2 3 C 16/26	

審査請求 有 請求項の数 9 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2002-84173(P2002-84173)

(22) 出願日 平成14年3月25日 (2002.3.25)

(71) 出願人 391012224

名古屋大学長

愛知県名古屋市千種区不老町 (番地なし)

(72) 発明者 大野 雄高

愛知県名古屋市千種区吹上2-4-24 ヘルメゾン吹上401

(72) 発明者 水谷 孝

愛知県名古屋市千種区猫洞通3-7-60

(74) 代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外5名)

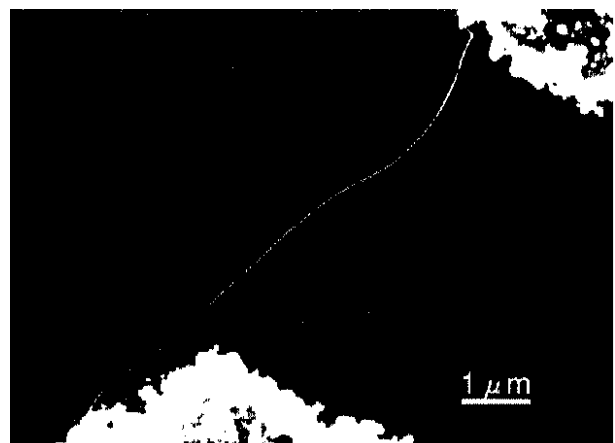
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブの成長方法

(57) 【要約】

【課題】 高品質なカーボンナノチューブを所望の位置に成長する。

【解決手段】 2種以上の異なる触媒金属層が積層された多層触媒金属パターンを、CVD法に供する前に加熱処理する。



**【特許請求の範囲】**

【請求項 1】 基板上に、2 種以上の異なる触媒金属層が積層された多層触媒金属パターンを形成する工程、及び該多層触媒金属パターンを加熱処理する工程、及び加熱処理された該多層触媒金属パターン上に、CVD法によりカーボンナノチューブを成長させる工程を具備することを特徴とするカーボンナノチューブの成長方法。

【請求項 2】 前記多層触媒金属パターンは、白金を含有する触媒金属層を含む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の成長方法。

【請求項 3】 前記多層触媒金属パターンは、白金を含有する触媒金属層とコバルトを含有する触媒金属層とを含む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の成長方法。

【請求項 4】 前記多層触媒金属パターンは、少なくとも 2 つの独立した多層触媒金属層を含む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の成長方法。

【請求項 5】 前記多層触媒層は、アレイ状に形成されることを特徴とする請求項 4 に記載のカーボンナノチューブの成長方法。

【請求項 6】 前記加熱処理工程は、500 ないし 1000 で行われる請求項 1 に記載のカーボンナノチューブの成長方法。

【請求項 7】 前記カーボンナノチューブを形成する工程は、熱 CVD 法またはプラズマ CVD 法を用いて行われ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の成長方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、電子デバイスに應用が期待されるカーボンナノチューブの成長方法に関する。

**【0002】**

【従来の技術】カーボンナノチューブは、炭素 6 員環が連なったグラファイトの一層を丸めた直径約数 nm の円筒状の物質である。所望の構造のカーボンナノチューブを作り、これをつなげることができれば、ナノメートルサイズのデバイスが実現可能となるため、近年注目される素材の一つである。

【0003】このようなカーボンナノチューブの成長方法としては、例えばアーク放電法及び CVD 法があげられる。

【0004】アーク放電法では、やや減圧下で、例えばアルゴン、水素等の雰囲気中、炭素棒の間に 20V50A 程度のアーク放電を行うと、炉の内側に煤として付着する物質の中にカーボンナノチューブが見られる。

【0005】また、CVD 法では、炭素源となる炭素化合物を 500 ないし 1000 で触媒金属微粒子と接触させることにより、カーボンナノチューブが得られる。

【0006】しかしながら、これらの方法では、炉及び

触媒に付着したカーボンナノチューブを含む粉塵を集めて精製する必要があり、また、これにより得られるものはカーボンナノチューブの束である。このため、カーボンナノチューブをトランジスタ等の電子素子に應用する場合に、基板上の所望の位置に単一のカーボンナノチューブを配置することは極めて困難であった。

**【0007】**

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、高品質なカーボンナノチューブを所望の位置に成長する方法を提供することを目的とする。

**【0008】**

【課題を解決するための手段】本発明のカーボンナノチューブの成長方法は、基板上に、2 種以上の異なる触媒金属層が積層された多層触媒金属パターンを形成する工程、及び該多層触媒金属パターンを加熱処理する工程、及び加熱処理された該多層触媒金属パターン上に、CVD 法により、カーボンナノチューブを成長させる工程を具備することを特徴とする。

**【0009】**

【発明の実施の形態】本発明のカーボンナノチューブの成長方法は、基板上に、触媒金属パターンを形成し、この基板を、炭素または炭素原料を使用して CVD (Chemical Vapor Deposition) 法に供することにより、触媒金属パターン上にカーボンナノチューブを製造する方法において、触媒金属パターンは、2 種以上の異なる触媒金属層が積層された多層触媒金属パターンからなり、この多層触媒金属パターンは、CVD 法に供される前に加熱処理されることを特徴とする。

【0010】本発明によれば、多層触媒金属パターンを形成する基板上の位置を選択することにより、基板上の所望の位置にカーボンナノチューブを形成することができる。また、本発明によれば、2 種以上の異なる触媒金属層を積層した多層金属触媒パターンを使用し、かつ CVD 法を行う前に加熱処理をすることにより、曲がり量が少なく、十分な長さを有するカーボンナノチューブを成長させることができる。

【0011】基板としては、半導体基板、金属基板、ガラス基板、及びアルミナ基板等を使用することができる。

【0012】CVD 法としては、例えば熱化学的気相成長法 (熱 CVD 法) またはプラズマ化学的気相成長法 (プラズマ CVD 法) を用いることができる。

【0013】多層触媒金属パターンの各層は、白金、コバルト、鉄、ニッケル、及びパラジウムのうち少なくとも 1 種の金属、またはこれらの 2 種以上を用いた合金等であることが好ましい。上述の金属は、カーボンナノチューブの成長に使用される触媒として好適である。

【0014】より好ましくは、多層触媒金属パターン

は、白金及びコバルトのうち少なくとも1種を含む。さらにまた好ましくは、多層触媒金属パターンは、白金を含有する触媒金属層とコバルトを含有する触媒金属層とを含む。例えば多層触媒金属パターンとして、白金層とコバルト層とを積層することができる。この場合、白金層上にコバルト層を形成することが望ましく、その厚さの比は、例えば白金層1に対し、コバルト層0.001ないし1であることが好ましい。

【0015】また、加熱処理の温度は、好ましくは、500ないし1000であり、この範囲であると触媒活性がより高まる。500未満であると、カーボンナノチューブの成長が少なくなる傾向があり、また、1000を超えると、多層触媒金属パターンの変形等が発生する傾向がある。より好ましくは、700ないし900である。

【0016】また、CVD法として熱CVD法を用いる場合、上記加熱処理の温度はカーボンナノチューブの成長温度よりも100ないし300高いことが好ましい。

【0017】この加熱処理は、例えば常圧下、及び窒素または希ガス雰囲気下で、あるいは真空下で行われることが好ましい。

【0018】多層触媒金属パターンは、少なくとも2つの独立した多層触媒層を有することが好ましい。例えば複数の多層触媒層をアレイ状に形成することができる。1つの多層触媒層の大きさは、その最大長さが10nm以上であることが好ましい。例えばトランジスタ等の電子デバイスに使用する場合には、例えば10nmないし数十 $\mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0019】個々の多層触媒層の形状としては、ドット、円形、及び四角等があげられる。

【0020】多層触媒金属パターンの形成方法としては、例えばフォトリソグラフィ法あるいは電子リソグラフィ法によるレジストパターン形成後、真空蒸着法により触媒金属を蒸着し、レジストパターン溶解してリフトオフを行う方法などがあげられる。

【0021】本発明によれば、曲がりが少なく、十分な長さを有するカーボンナノチューブを基板上の所望の位置に形成することができるので、トランジスタのチャネル及びゲート電極、論理回路及び集積回路の配線として、使用可能である。

【0022】

【実施例】以下、実施例を示し、本明を具体的に説明する。

【0023】実施例

例えば2cm $\times$ 2cmの大きさの半導体基板に、フォトリソグラフィにより、5 $\mu\text{m}$ 径のドット状の多層触媒層を5 $\mu\text{m}$ 間隔でアレイ状に配列した多層触媒金属パターンを形成した。

【0024】得られた多層触媒金属パターンの電子顕微鏡写真を図1に示す。

【0025】多層金属層は、白金30nmとコバルト10nmの2層構造とした。

【0026】多層触媒金属パターンを形成した半導体基板を、真空加熱装置内に載置し、常圧下、窒素雰囲気、800で5分間加熱処理を行った。

【0027】その後この半導体基板を熱CVD装置管状炉内に載置し、管状炉を600に加熱して、常圧下で、原料ガスとして流量20ml/分のアセチレンガスと流量150ml/分のアルゴンガスの混合ガスを使用し、30分間蒸着を行い、カーボンナノチューブ成長させた。

【0028】得られたカーボンナノチューブの電子顕微鏡写真を図2に示す。

【0029】図示するように、直径約20nmの曲がりの少ないカーボンナノチューブが、一方の多層触媒層と、他方の触媒層との間を橋渡しするように、基板表面に沿って成長していた。

【0030】比較例

なお、比較として、多層触媒金属パターンの代わりに、白金の単層金属パターンを形成した場合、コバルトの単層金属パターンを形成した場合、及び加熱処理を行わない場合について、各々実施例と同様にしてカーボンナノチューブを成長させた。

【0031】しかしながら、白金の単層金属パターンを形成した場合、カーボンナノチューブは成長せず、コバルトの単層金属パターンを形成した場合、カーボンナノチューブは成長したが、得られたカーボンナノチューブは曲がりが多く、例えば2 $\mu\text{m}$ 程の短いものであり、及び加熱処理を行わない場合、カーボンナノチューブが成長しなかった。

【0032】

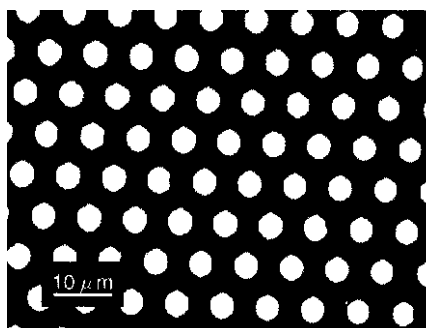
【発明の効果】本発明のカーボンナノチューブの成長方法によれば、曲がりが少なく、十分な長さを有する高品質なカーボンナノチューブを、所望の位置に成長することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】多層触媒パターンの電子顕微鏡写真

【図2】カーボンナノチューブの電子顕微鏡写真

【図 1】



【図 2】



## 【手続補正書】

【提出日】平成 15 年 3 月 17 日 (2003.3.17)

## 【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に、2 種以上の異なる触媒金属層が積層された多層触媒金属パターンを形成する工程、及び該多層触媒金属パターンを加熱処理する工程、及び加熱処理された該多層触媒金属パターン上に、CVD 法によりカーボンナノチューブを成長させる工程を具備するカーボンナノチューブの成長方法であって、前記多層触媒金属パターンは、コバルトを含有する触媒金属層と、白金、鉄、及びニッケルからなる群から選択される少なくとも 1 種を含有する触媒金属層との積層を含むことを特徴とするカーボンナノチューブの成長方法。

【請求項 2】 前記多層触媒金属パターンは、コバルトを含有する触媒金属層と、白金、鉄、及びニッケルからなる群から選択される少なくとも 1 種を含有する触媒金属層との積層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の成長方法。

【請求項 3】 前記多層触媒金属パターンは、白金を含有する触媒金属層とコバルトを含有する触媒金属層との積層を含む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の成長方法。

【請求項 4】 前記多層触媒金属パターンは、白金を含有する触媒金属層とコバルトを含有する触媒金属層との積層からなることを特徴とする請求項 2 に記載のカーボンナノチューブの成長方法。

【請求項 5】 前記積層は、基板側から、白金を含有する触媒金属層、及びコバルトを含有する触媒金属層の順

に設けられることを特徴とする請求項 3 または 4 に記載のカーボンナノチューブの成長方法。

【請求項 6】 前記多層触媒金属パターンは、少なくとも 2 つの独立した多層触媒金属層を含むことを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載のカーボンナノチューブの成長方法。

【請求項 7】 前記多層触媒層は、アレイ状に形成され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の成長方法。

【請求項 8】 前記加熱処理工程は、500 ないし 1000 で行われる請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載のカーボンナノチューブの成長方法。

【請求項 9】 前記カーボンナノチューブを形成する工程は、熱 CVD 法またはプラズマ CVD 法を用いて行われることを特徴とする請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載のカーボンナノチューブの成長方法。

## 【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明カーボンナノチューブの成長方法は、基板上に、2 種以上の異なる触媒金属層が積層された多層触媒金属パターンを形成する工程、及び該多層触媒金属パターンを加熱処理する工程、及び加熱処理された該多層触媒金属パターン上に、CVD 法によりカーボンナノチューブを成長させる工程を具備するカーボンナノチューブの成長方法であって、前記多層触媒金属パターンは、コバルトを含有する触媒金属層と、白金、鉄、ニッケルからなる群から選択される少なくとも 1 種を含有する触媒金属層とが積層されたことを特徴とする。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G069 AA03 AA08 BB02A BB02B  
BC67A BC67B BC75A BC75B  
CB81 EA11 EC28 EC29 EE06  
FA01 FB29 FC07  
4G146 AA11 AB08 BA12 BC09 BC23  
BC33A BC33B BC43 BC48  
4K030 AA09 AA16 BA27 BB01 BB14  
CA04 DA02 FA01 FA10