(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4847429号
(P4847429)
(45)発行日　平成23年12月28日(2011.12.28)　(24)登録日　平成23年10月21日(2011.10.21)

(51)Int.Cl.			F I		
C25D	1/00	(2006.01)	C25D	1/00	381
B82B	1/00	(2006.01)	B82B	1/00	
B82B	3/00	(2006.01)	B82B	3/00	
C25D	11/20	(2006.01)	C25D	11/20	302

請求項の数 10　(全 16 頁)

(21)出願番号　特願2007-283260 (P2007-283260)
(22)出願日　平成19年10月31日 (2007.10.31)
(65)公開番号　特開2008-115469 (P2008-115469A)
(43)公開日　平成20年5月22日 (2008.5.22)
審査請求日　平成19年10月31日 (2007.10.31)
(31)優先権主張番号　10-2006-0107410
(32)優先日　平成18年11月1日 (2006.11.1)
(33)優先権主張国　韓国 (KR)

前置審査

(73)特許権者　507359889
コリア　ユニバーシティー，インダストリー　アンド　アカデミー　コラボレーション　ファンデーション
KOREA University, Industry & Academy Collaboration Foundation
大韓民国　１３６－７１３　ソウル市、セオンブク－グ、アナム－ドン、コリア　ユニバーシティー，インダストリー　アンド　アカデミー　コラボレーション　ファンデーション（番地なし）
Korea University, Industry & Academy C
最終頁に続く

(54)【発明の名称】鉄－金のバーコードナノワイヤー及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
生体適合性に優れるバーコードナノワイヤーであって、
中心部に形成された鉄金属層及び前記鉄金属層を囲む酸化鉄層を含む層であるか、または酸化鉄層である第１層と、
金（Ａｕ）を含む第２層とを含み、
前記第１層及び前記第２層が交互に積層されたことを特徴とするバーコードナノワイヤー。
【請求項２】
前記第１層及び前記第２層は、前記ナノワイヤーの長手方向に交互に積層されたことを特徴とする請求項１記載のバーコードナノワイヤー。
【請求項３】
前記酸化鉄層は、ＦｅＯ、Fe_3O_4、γ－Fe_2O_3、及びα－Fe_2O_3からなる群から選択された、少なくとも１つを含むことを特徴とする請求項１または２記載のバーコードナノワイヤー。
【請求項４】
生体適合性に優れるバーコードナノワイヤーの形成方法であって、
細孔が形成された絶縁性のナノテンプレートを用意するステップと、
鉄イオンを生成する第１前駆体及び金イオンを生成する第２前駆体を含む電解液内に前記ナノテンプレートを配置するステップと、

前記細孔の内部に、鉄（Ｆｅ）金属層及び金（Ａｕ）金属層を交互に繰り返して形成する電着ステップと、

形成された前記ナノワイヤーの前記鉄金属層の全部または一部を酸化させて酸化鉄層を形成するステップと

を含むことを特徴とし、ここで前記第１及び第２前駆体において、鉄イオン対金イオンのモル濃度の比が４：１乃至４０：１の範囲である、前記バーコードナノワイヤーの形成方法。

【請求項５】

前記電着ステップは、第１電流を印加して鉄金属層を形成する第１ステップと、第２電流を印加して金金属層を形成する第２ステップとを含み、前記第２電流の電流密度は上記第１電流の電流密度より小さいし、希望する長さの前記ナノワイヤーが形成されるまで、前記第１ステップ及び前記第２ステップを交互に繰り返して遂行することを特徴とする請求項４記載のバーコードナノワイヤーの形成方法。

【請求項６】

前記第２前駆体は、前記電解液内で解離される際、金１価イオンを生成する前駆体であることを特徴とする請求項４記載のバーコードナノワイヤーの形成方法。

【請求項７】

前記第１電流の電流密度は１０ｍＡ／ｃｍ^{2}以上及び５０ｍＡ／ｃｍ^{2}以下であり、前記第２電流の電流密度は０．２ｍＡ／ｃｍ^{2}以上及び２ｍＡ／ｃｍ^{2}以下であることを特徴とする請求項５記載のバーコードナノワイヤーの形成方法。

【請求項８】

前記電解液は、前記前駆体として、硫酸鉄(II)七水和物（Iron（II）Sulfate Heptahydrate）、前記第２前駆体として、ジシアノ金(I)酸カリウム（Potassium dicyanoaurate(I)）を含むことを特徴とする請求項４記載のバーコードナノワイヤーの形成方法。

【請求項９】

前記酸化鉄層の形成は、酸素雰囲気下の熱処理工程により遂行されることを特徴とする請求項４記載のバーコードナノワイヤーの形成方法。

【請求項１０】

前記酸化鉄層は、ＦｅＯ、Fe_3O_4、γ－Fe_2O_3及びα－Fe_2O_3からなる群から選択された、少なくとも１つを含むことを特徴とする請求項９記載のバーコードナノワイヤーの形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、多層構造を有するバーコードナノワイヤー及びその形成方法に関するものである。

【背景技術】

【０００２】

金属ナノ粒子は、微小電子工学（Microelectronics）、光量子学、触媒反応、生命工学など、多方面に応用することができ、その中で、ナノワイヤー（Nanowire）構造は、高密度の磁性メモリ、巨大磁気抵抗（Giant Magnetoresistance）センサーのような分野で、ナノテンプレート構造を用いて磁性ナノワイヤーのサイズ、形態、結晶度などを調節することができるので、ナノテンプレートを活用したナノワイヤーの合成方法が注目されたものであり、現在多くの研究が進行されている。このような研究に伴って、多層のナノワイヤー構造を製造することで、各層が有する固有な物性が発現することは勿論、各層の役割分担に伴うシナジー作用により新たな応用分野が創出されている。

【０００３】

特に、バイオを基盤とする生命工学では、金を土台とする研究、即ち金で構造物を作った後に、その上に機能性を与える研究がたくさん進行されている。特に、金は、独特の光学的、及び化学的特性を持っているので、高感度診断分析、フォトニックス（Photonics

）を用いた映像と治療、薬物／遺伝子伝達、凝固治療（Thermal Ablation）、放射線治療（Radiotherapy）のような多様な医学的な応用のための研究が進行されている。機能性金コーティングは、ナノ粒子が金の表面に付着可能なバイオマーカ（Marker）やリンカー（Linker）と共に使われることができるように表面を提供する。

【０００４】

一方、鉄（Ｆｅ）は、磁性的な性質を持つという点で魅力的である。特に、生命科学と医学における潜在的な応用分野で選ばれている、磁気共鳴映像（Magnetic Resonance Imaging：ＭＲＩ）の造影剤、悪性細胞に対する発熱療法、化学療法と放射線療法の添加剤、細胞膜調節、磁性分離、細胞配列、表示された（Labeled）細胞や他の生物学的な物質の進路追跡、薬物伝達、特定の部位を対象にして作用する薬物、遺伝子及び放射線核治療、ナノ探針、バイオセンサー分野など、多くの分野で、ナノ構造物の動きを制御するために磁気的性質を用いる研究がたくさん進行されている。

【０００５】

このように、基本的に生体適合性を有する材料で合成されたナノワイヤーの基本的な性質の他に、生命工学分野で要求される条件（機能性が与えられる金層、磁性性質を利用できるようにしてくれる鉄層）を満たす多層構造のナノワイヤーは、多くの長所を有する。このようなナノワイヤーの合成により、各性質を用いて適用できる分野だけでなく、各性質のシナジー作用による新たな市場の創出も可能であることと予想している。

【０００６】

しかしながら、多層のナノ構造及びバーコード（Barcode）ナノワイヤーと関連した研究は、多くのグループで進行されているが、まだ生体適合し、かつ磁性（Magnetic）－光学（Optical）の複合機能（Multifunctional）を有するナノワイヤーに対する研究はなされずにいる。特に、ナノ構造のサイズはバイオメディカル（biomedical）応用に重要な生体物質の中の１つであって、細胞（１０－１００μｍ）、ウイルス（２０－４５０ｎｍ）、たんぱく質（５－５０ｎｍ）、または、遺伝子（幅２ｎｍ、長さ１０－１００ｎｍ）などのサイズに合うように調節が可能であるべきである。したがって、このような条件を満たすことができ、かつ生体適合性があるバーコード（Barcode）型ナノワイヤーに対する研究が求められる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００７】

本発明の目的は、鉄（Ｆｅ）－金（Ａｕ）の多層（multilayer）構造を有するバーコードナノワイヤー及びその製造方法を提供するものである。鉄（Ｆｅ）－金（Ａｕ）の多層の構造を有するナノワイヤーは、磁性（Magnetic）－光学（Optical）の複合機能（Multifunctional）を持っているので、生体生命工学の分野で応用（application）可能である。

【０００８】

また、本発明の他の目的は、磁化度の調節が容易で、かつ生体適合性がある酸化鉄－金、または（鉄、酸化鉄）－金からなるコアーシェル構造のハイブリッドナノワイヤー及びその製造方法を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【０００９】

本発明に係るバーコードナノワイヤーは、鉄（Ｆｅ）を含む第１層及び金（Ａｕ）を含む第２層を含んで、上記第１層及び上記第２層が交互に積層されたことを特徴とする。特に、上記第１層及び上記第２層は、上記ナノワイヤーの長手方向に交互に積層される。

【００１０】

また、本発明に係るバーコードナノワイヤーは、（Ｆｅ、Fe_xO_y）－Ａｕ構造で形成されることができ、第１層は中心部に形成された鉄金属層及び上記鉄金属層を囲む酸化鉄層からなり、第２層は金金属層からなり、第１層及び第２層がナノワイヤーの長手方向に交互に積層された構造を有する。ここで、上記酸化鉄層は、ＦｅＯ、Fe_3O_4、γ－

Fe_2O_3及びα－Fe_2O_3からなる群から選択された、少なくとも１つを含むことができる。

【００１１】

延いては、本発明に係るバーコードナノワイヤーは、第１層としてＦｅＯ、Fe_3O_4、γ－Fe_2O_3及びα－Fe_2O_3からなる群から選択された、少なくとも１つを含む酸化鉄層と、第２層として金金属層を含んで、第１層及び第２層がナノワイヤーの長手方向に交互に積層された構造でありうる。

【００１２】

本発明に係る生体適合性に優れるバーコードナノワイヤーの形成方法は、細孔が形成された絶縁性のナノテンプレートを用意するステップと、鉄イオンを生成する第１前駆体及び金イオンを生成する第２前駆体を含む電解液の内に上記ナノテンプレートを配置するステップと、上記細孔の内部に鉄（Ｆｅ）金属層及び金（Ａｕ）金属層を交互に繰り返して形成する電着ステップとを含む。ここで、電着ステップは、第１電流を印加して鉄金属層を形成する第１ステップと、第２電流を印加して金金属層を形成する第２ステップとを含み、上記第２電流の電流密度は上記第１電流の電流密度より小さいし、希望する長さの上記ナノワイヤーが形成されるまで、上記第１ステップ及び上記第２ステップを交互に繰り返して遂行することを特徴とする。特に、第２前駆体は、上記電解液の内で解離される際、金１価イオンを生成する前駆体であることが好ましい。

【００１３】

また、本発明に係るバーコードナノワイヤーの製造方法は、電着ステップの以後に、形成された上記ナノワイヤーの上記鉄金属層の全部または一部を酸化させて酸化鉄層を形成するステップを更に含むことができる。延いては、電着ステップで、上記第１電流の電流密度は１０ｍＡ／cm^2以上であり、上記第２電流の電流密度は２ｍＡ／cm^2以下であることが好ましい。

【発明の効果】

【００１４】

本発明によると、１つのメッキ槽を使用するパルス電気メッキ法（Pulse Electrodeposition）により生体適合性（Biocompatibility）と磁性（Magnetic）／光学（Optical）の複合機能（Multifunctional）を有する鉄／金のバーコード（Barcode）型ナノワイヤーを形成することができる。

【００１５】

また、本発明に係る製造工程は、簡単で、かつ費用が安いだけでなく、優れる再現性を有し、ナノワイヤーの形態及びサイズの制御が容易である。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１６】

以下、添付図面を参照して、本発明に係るＦｅ－Ａｕバーコードナノワイヤー及びその製造方法に対する好ましい実施形態を詳細に説明する。

【００１７】

（実施形態１）

本実施形態では、１つのメッキ槽の中で、ナノテンプレート（Nanotemplate）を使用してパルス電着法（Pulsed Electrodeposition）により鉄及び金からなる多層構造（Multilayerd structure）を有するＦｅ－Ａｕバーコードナノワイヤーを製造する方法を例示する。

【００１８】

図１は、本発明によりＦｅ／Ａｕバーコード（Barcode）型ナノワイヤーの製造方法を示す概要図である。

【００１９】

図１（Ａ）はナノテンプレートを示す。ナノテンプレートとしては、陽極酸化アルミニウム（Anodic Aluminum Oxide：ＡＡＯ）ナノテンプレート、無機材料（Inorganic）ナノテンプレート、または高分子ナノテンプレートを使用することができる。特に、陽極酸化

アルミニウムナノテンプレートを使用する場合、細孔（pore：Ｐ）の形状及びサイズの制御が容易である。使用するナノテンプレートの細孔の直径によってナノワイヤーのサイズが決まり、この他にもナノワイヤーの形成時間及び速度によってナノワイヤーの長さが決まることができる。本実施形態では、厚みが６０μｍで、細孔の直径が２００ｎｍである陽極酸化アルミニウムナノテンプレートを使用した。

【００２０】

次に、図１（Ｂ）は、電気メッキする前に電子ビーム蒸着法（Electron Beam Evaporation）により陽極酸化アルミニウムナノテンプレートの底面にほぼ２５０ｎｍの厚みを有する金（Ａｕ）または銀（Ａｇ）の電極層（Ｅ）を形成する。この電極層（Ｅ）は、電着工程で陰極（cathode）として機能する。ここで、電極層には、金（Ａｕ）または銀（Ａｇ）の他にも、伝導性に優れる他の物質層に取り替えても良い。電着工程では、図示してはいないが、反対電極（counter electrode、即ち、anode）として白金（Ｐｔ）電極を用いる。

【００２１】

このように形成されたナノテンプレートを電気メッキのための電解液の内に配置する。電解液には、超純水（Deionized Water）に鉄イオンを生成する前駆体及び金イオンを生成する前駆体を一定割合でモル（mole）濃度を合せて添加して製造する。また、電解液には硼酸（H_3BO_3）をバッファーソリューションとして追加することができ、硼酸（H_3BO_3）を用いて電解液のｐＨをｐＨ３．４～３．５に一定に維持することによって、電流の恒常性を維持できるようにする。

【００２２】

特に、１つのメッキ槽の中に２種類の前駆体を共に入れて、２つの元素が各々１層をなすナノワイヤーを合成しなければならないので、前駆体の選択時、２種類の前駆体が互いに反応して合成物を生成してはいけない。即ち、各々の元素がイオン状態で存在していなければならない。したがって、非シアン（non-cyanide）系金（III）は、鉄イオン（２＋、３＋）と化合物を作って金がイオン状態に存在しなくなるので、シアン系金を用いることが好ましい。特に、電解液内で解離された時、金１価イオンを生成する前駆体を使用することがより好ましい。

【００２３】

また、還元性の良い元素のイオン含有量と、還元性の良くない元素含有量との割合を調節して、多層の構造で各々の元素を分離できなければならない。使用した溶液の鉄イオン対金イオンのモル濃度の比は４：１乃至４０：１の範囲（好ましくは１６：１）にする。即ち、貴金属である金の濃度を相対的に低く添加して２種類の元素が各々１層をなすナノワイヤーを形成する。本実施形態では、鉄イオンを生成する前駆体として、硫酸鉄(II)七水和物（Iron（II）Sulfate Heptahydrate）（$FeSO_4\ 7H_2O$;278.02 g/mol）、及び金イオンを生成する前駆体として、ジシアノ金(I)酸カリウム（Potassium dicyanoaurate(I)）（$KAu(CN)_2$; 288.10 g/mol)を用いた。

【００２４】

図１（Ｃ）は、陽極酸化アルミニウムナノテンプレートの細孔（Ｐ）に、Ｆｅ層及びＡｕ層が交互に積層された多層構造のナノワイヤーが形成された状態を図示する。詳しくは、電着工程で、上記で製造した電解液の内にナノテンプレートを配置した後、ナノテンプレートにパルス電着工程（pulse electro-deposition）を実行してＦｅ／Ａｕ多層構造バーコード型ナノワイヤーを形成する。

【００２５】

電着工程において、高い電圧や電流ではＦｅ層が合成され、低い電圧や電流ではＡｕ層が形成される。したがって、電流密度を異にして、交互にサイズが異なる電圧または電流を印加すると、ナノテンプレートの細孔の内にＦｅ層とＡｕ層が交互に形成される。本実施形態では、鉄層の形成のために１０ｍＡ／cm^2以上の電流を加えたし、金層の形成のために、２．０ｍＡ／?以下の電流を印加した。鉄と金は、各々互いに異なる還元電位（Electrochemical Potential）を有するが、このような還元電位の差を用いて、前述したよう

に、相対的に高い電流では鉄層を、相対的に低い電流を印加した場合には金層を形成することができる。そうして、Ｆｅ／Ａｕ構造のナノワイヤーの製造が可能である。ナノワイヤーの直径は細孔のサイズが異なる陽極酸化アルミニウムナノテンプレートを使用することにより制御が可能であり、ナノワイヤーの鉄と金の各層の厚みは電気メッキ時間を変更することにより制御が可能である。

【００２６】

一方、２つのメッキ槽を使用して１つのメッキ槽では鉄層を形成し、他のメッキ槽では金層を形成することもできる。しかしながら、このように、２つのメッキ槽を用いてＦｅ－Ａｕ多層構造のナノワイヤーを形成する場合には、鉄の酸化が非常に速く進行されて鉄層の上に金層を電着させることが困難になる。したがって、本発明でのように、１つのメッキ槽を用いて鉄層及び金層を形成すると、製造工程の安定性及び歩留まりの向上を期待することができる。

【００２７】

次に、図１（Ｄ）から分かるように、個別ナノワイヤーを獲得するために、陽極酸化アルミニウムナノテンプレートを、常温で１時間の間、１Ｍの水酸化ナトリウム（ＮａＯＨ）溶液でエッチングする。水酸化ナトリウムを利用すると、鉄がエッチングされないながらも陽極酸化アルミニウムナノテンプレートのみ選択的に除去されて、バーコード型鉄－金構造のナノワイヤーを分離することができる。

【００２８】

電気メッキの中に必要な各層を合成する電流密度は、組成と電流のプロファイルを通じて決まったが、これは各々の電流条件で一定に電流を加えてワイヤーを合成した後、ＩＣＰ－ＡＥＳ（inductively coupled plasma atomic emission spectrophotometer）を通じて組成分析により得られた（図２ａ）。このデータによると、電気メッキにより作られたナノワイヤーでは、電流密度に対して急激に変わることが分かり、これによって、２元素間合金（alloy）を作らないことが分かった。これは、２つの元素間の２成分系状態図（binary phase diagram）を通じて予測された事実と一致する。このデータに基づいて、鉄はほぼ１０ｍＡ／cm^2以上の電流密度を有する電気メッキにより得られることが分かったし、金はほぼ２ｍＡ／cm^2以下の電流で得られることが分かった。特に、最適の条件は、鉄の場合は１０ｍＡ／cm^2であり、金の場合は１ｍＡ／cm^2であることが分かる。同時に、鉄の場合50ｍＡ／cm^2を超過する電流密度を使用すると、形成されたナノワイヤーの均一度が低下することがある。そして、金の場合0.2ｍＡ／cm^2より小さい電流密度を使用すると電着速度が遅すぎることとなって、ナノテンプレートが酸性環境により、損傷する恐れがある。

【００２９】

図２ｂは、ＦＥ－ＳＥＭ（field-emission scanning electron microscope）イメージであって、これによって、ＡＡＯのナノ細孔の内の束の中でよく形成されたバーコードナノワイヤー（サンプルは、Ｆｅの場合１０ｍＡ／cm^2で、そしてＡｕの場合０．５ｍＡ／cm^2で電気メッキして用意した）を確認することができた。図２ｂの挿入図から分かるように、ナノワイヤーは２つの交互に表れる部分（鉄と金）で構成される。挿入図は幾つかのバーコードナノワイヤーを拡大した図であって、暗い部分は鉄層を表し、明るい部分は金層を表す。図３は、ナノテンプレートを除去し、ナノワイヤーの束をＴＥＭ（transmission electron microscopy）により確認した図である（サンプルは、Ｆｅの場合１０ｍＡ／cm^2で、そしてＡｕの場合０．５ｍＡ／cm^2で電気メッキして用意した）。低倍率の明るいイメージ（Bright Image）において、独立的に存在する鉄／金ナノワイヤーがよく分離されており、竹のようなナノ構造を有することが分かる。暗い部分と明るい部分との明暗差を明確に確認できるが、これは各層がよく分離されたナノ構造であることを克明に表す。各層の組成は、図５でのように、元素ラインスキャン（elemental line-scan）とマッピング（mapping）により確認することができた。

【００３０】

鉄／金バーコードナノワイヤーの結晶構造は、Ｆｅの場合１０ｍＡ／cm^2、そしてＡｕ

の場合０．５ｍＡ／cm^{2}である条件を有するパルス電着により用意したサンプルに対し、ＸＲＤを通じて確認した。図４では、ナノワイヤーの回折を構成物質の標準回折ピーク（ＪＣＰＤＳ ｎｏｓ．８７－０７２１ ａｎｄ ０４－０７８４）と比較した。パターンに表示された通り、３８．１４°、４４．３６°、６４．５８°、７７．４４°のピークは、各々金の（１１１）、（２００）、（２２０）、そして（３１１）を指して、これらのピークのうち、４４．３６°と６４．５８°は鉄の（１１０）及び（２００）に重なる。

【００３１】

Ｆｅ（１１０）／Ａｕ（２００）とＦｅ（２００）／Ａｕ（２２０）ピークの合成結果として、鉄層のＳＡＥＤ（selected-areaelectrondiffraction）パターン（図４ｄ）を施行して、元素状態の鉄の存在を確認することができた。また、図５から分かるように、ラインスキャニングとマッピングにより、更に鉄の状態を克明に確認することができた。ＳＡＥＤパターンにおいて、多重単結晶（single-crystal）回折パターンが確認できたし、○で表示されたものはＦｅ｛１１０｝のグループを表し、□で表示されたものは他のグループを表す（△で表示したものは○で表示されたグループの２次回折スポットを表す）。このような分析結果は、一定の電流密度１０ｍＡ／cm^{2}で電着されたナノワイヤーのＳＡＥＤパターンの結果が一定に出てくるということを知らせてくれて、これは元素状態の鉄の存在を証明してくれる。さらに、図４ｄにおいて、金の（１１１）の存在を確認できないという事実から上記スポットが鉄元素に対するものであることが分かる。また、バーコードナノワイヤーから平均的な結晶ドメインのサイズを分かったが、鉄の場合には２６．１ｎｍであり、金の場合には２４．０ｎｍである。これは、ＦＷＨＭ（the full width at half maximum）を用いてシェラー方程式（Scherrer equation）で求めた値である。

【００３２】

図５は、ＴＥＭのイメージとＡＡＯナノテンプレートを除去した後の１つの鉄－金バーコードナノワイヤーの元素マッピングイメージである（サンプルの合成条件は、鉄は３０ｍＡ／cm^{2}で、金は０．５ｍＡ／cm^{2}で、電気メッキを利用したものである）。ラインスキャニングにより、ナノワイヤーは交叉的な構造で鉄部分と金部分を有することが分かったし、これは、図２ｂと図３で観察した事実を更に確認してくれる。図５ｂ及び図５ｃに図示した元素分析を通じて、鉄部分と金部分が元素的な側面から見て、非常に均一に分布することを確認することができた。

【００３３】

鉄－金ナノワイヤーにおいて、バーコード構造の調節は、パルスの時間印加条件に従って得ることができる。図６は、多様な鉄層及び金層の長さのうち、２つの例を表す。この時に使われたパルスの印加条件は、鉄の場合１０ｍＡ／cm^{2}を使用したし、金の場合０．５ｍＡ／cm^{2}を使用した。１つの場合（図６ａ）を見ると、鉄と金の長さが各々６２ｎｍと６０ｎｍであることが分かり、各層の長さの比は、略１と見ることができる。もう１つの例（図６ｂ）として、鉄の長さと金の長さが各々５５ｎｍと１００ｎｍであり、長さの比は０．５であることが分かる。このようなバーコードナノ構造の変化はそれらの性質に反映され、下記で説明する磁性性質の面において議論されなければならない。

【００３４】

鉄－金バーコードナノワイヤーの長さの比よる磁気的性質は、常温でＶＳＭ（vibrating sample magnetometer）を使用して比較した。図６ａと図６ｂで表れた鉄－金バーコードナノワイヤーの束の結果は、図７ａと図７ｂに示した。外部磁場はナノワイヤーの垂直方向と水平方向に印加された。その結果、鉄－金のバーコード束は、それらの磁化容易軸がワイヤーと平行な方向であることが分かり、軟磁性特性を見せることが分かる。長さの比として確認した保磁力（coerciviity）の値は、長さ比が１である時、ワイヤーと水平に磁場を印加した時は５８ Ｏｅを、垂直に印加した時は２８ Ｏｅを見せることが分かり、長さの比が０．５である時は水平と垂直である時、各々４２ Ｏｅ及び３６ Ｏｅを見せた。

【００３５】

磁場の残留磁化値は両方とも０（zero）に近い値を有する。これと対照的に、図７ｃは

純粋なＦｅワイヤー（一定に１０ｍＡ／cm^{2}を印加して得た）のデータを示す。図７ｃでは、平行するように磁場を印加した時と水平に印加した時のヒステリシス曲線が略同一に動くことを確認することができたし、ワイヤーに垂直な方向に磁化容易軸が弱く形成されていることを確認することができる。このような結果は、普通、鉄の磁化容易軸がナノワイヤーと水平するように形成されるものとは非常に相反する結果である。事実上、磁性ナノワイヤー束の磁化容易軸は非常に細心に扱わなければならない非常に複雑な問題を含んでいる。形状異方性と結晶異方性のような変数を含んで、ダイポール（dipole）間の相互作用と、小さな次元で発生する表面異方性のような非常に複雑な変数が複合的に磁化容易軸の形成に寄与する。事実上、私達の鉄－金バーコードナノワイヤーシステムの磁化容易軸の転換（switching）は部分（segment）の長さが鉄１１０ｎｍ、金３０ｎｍで観察された。

【００３６】

ナノ構造の金（ナノ粒子やナノワイヤー）は表面プラズモン（surface plasmon）のため、可視領域で吸収帯を見せるという事実は、よく知られた事実である。このような事実は、次元、形態、そして金ナノ構造をめぐっている物理化学的な環境の特徴ということができる。図８ａでは、分散のためにタイオレーション（Thiolation）させた鉄－金バーコードナノワイヤーのＵＶ－Ｖｉｓ吸収スペクトルを示す（使われたワイヤーは鉄の場合１０ｍＡ／cm^{2}で、金の場合０．５ｍＡ／cm^{2}で、電着されたものである）。バーコードナノワイヤーで発生したプラズモン（plasmon）は、金ナノ構造の特異な光学的特性を表す。吸収スペクトルから見ると、５３０ｎｍと６６０ｎｍのピーク近くで観察されるが、これは金部分に対する結果が反映されたピークである。ピークの移動やバンドの形態は金の長さに依存して変化するものと予想される。たとえ、鉄層のスペクトルに対する直接的な寄与は微々たるものと見えるものであっても、金層と非常に近接した鉄のナノ磁性性質がナノワイヤーの光学的な性質に影響を及ぼしたものと見なされる。私達は、７７０ｎｍと８５０ｎｍ近くでピークを確認することができたが、これは金（Ａｕ）層同士間のカップリングにより生じたものと予想される。図８ｂは、光学顕微鏡（Nikon optiphot-100）を用いて得たイメージである。

【００３７】

（実施形態２）

本実施形態では、実施形態１を通じて得た鉄－金ナノワイヤーを酸化させてハイブリッド構造の（鉄、酸化鉄）－金ナノワイヤーを得る方法を説明する。

【００３８】

詳しくは、実施形態１で得た鉄－金ナノワイヤーを酸素雰囲気（例えば、O_2またはＡｉｒ）で熱処理する。この場合、貴金属である金層は、相対的に安静するので酸化層を形成しないが、鉄層は相対的に容易に酸化されるので、表面から中心部に向かって酸化鉄層が形成される。したがって、鉄層は全体が酸化鉄層に変わったり、一部だけ酸化されて、中心部は鉄金属層で、そして表面部は酸化鉄層で形成される（このように、鉄層の一部のみ酸化された場合の構造をハイブリッド構造と称する）。図９には、ハイブリッド構造の鉄－金ナノワイヤーが形成される状態を概略的に図示した。一方、鉄の酸化工程は実施形態１の電着工程の直後に行うことができ、ナノテンプレートを除去した後に行うこともできる。

【００３９】

酸素雰下の熱処理工程で重要な工程変数は、熱処理温度と時間である。温度によって多様な酸化鉄をナノワイヤーの表面に形成することができる。鉄酸化物は、いろいろな種類があるが、種々の鉄の酸化物の形成は熱処理の温度によって調節することができる。また、２種類以上の相（Phase）が混合された形態も得ることができ、熱処理の温度を調節すると、このような相の制御が可能である。また、表面から酸化が起きるため、短時間間の熱処理を通じてはコアーシェル構造の鉄層を含むハイブリッド型ナノワイヤー構造を合成することが可能であり、相対的に長い熱処理を通ずると、鉄層が全て酸化されて酸化鉄－金の構造を有するバーコード型ナノワイヤーの構造が実現される。参考に、表１には鉄酸

化物の種類と磁性性質、結晶構造を比較したデータを表した（Robert C. O'Handley, "Modern Magnetic Materials", John Wiley & Sons, Inc., p.p. 125, 2000, L. Sun et al, "Turning the properties of magnetic nanowires", IBM J. Res. & Dev., vol. 49, p. p. 82, 2005）

【００４０】

【表１】

表１

Phase	Magnetism Type	M_s (emu/g)	Crystal Structure
Iron(Fe)	Ferromagnetic	218	Body Centered Cubic
Wűstite(FeO)	Antiferromagnetic	0	Rocksalt
Maghemite ($\gamma-Fe_2O_3$)	Ferrimagnetic	74	Metastable defective spinel
Magnetite(Fe_3O_4)	Ferrimagnetic	84	Spinel
Hematite($\alpha-Fe_2O_3$)	Antiferromagnetic	0	Corundum

【００４１】

一方、表１から分かるように、純粋な鉄（Ｆｅ）層を有するバーコードワイヤーの場合に、飽和磁化値（M_s、Saturation Magnetization）が酸化鉄に比べて相対的にほぼ３倍程度大きい値を有することになる。したがって、本実施形態によると、酸化鉄の厚みと種類を制御することによって、ナノワイヤー全体の飽和磁化値を調節できることになる。また、磁性を帯びるコア部を比磁性物質のシェルで囲む構造を有するようにすることができる。

【図面の簡単な説明】

【００４２】

【図１】本発明に係るＦｅ－Ａｕバーコードナノワイヤーを形成する方法を示す概要図である。

【図２】a)は種々の電流密度で得られたナノワイヤーサンプルに対する組成－電流密度プロファイルを示すグラフ（■はＦｅを表し、●はＡｕを示す）である。b)はＦｅ－ＡｕバーコードナノワイヤーのＦＥ－ＳＥＭイメージである。

【図３】Ｆｅ－Ａｕバーコードナノワイヤーに対するＴＥＭイメージであって、ナノワイヤーがよく分離されていることを表し、白い部分及び黒い部分は各々Ｆｅ層及びＡｕ層を示す。

【図４】a)はＦｅ－ＡｕバーコードナノワイヤーのＸＲＤパターンを示す図である。b)はＦｅに対する標準ＪＣＰＤＳデータである。c)はＡｕに対する標準ＪＣＰＤＳデータである。d)は１つのＦｅ部分に対して得たＳＡＥＤパターンを示す。

【００４３】

【図５】Ｆｅ－Ａｕバーコードナノワイヤーに対するＴＥＭ分析結果であって、ａ）はナノワイヤーに沿って測定したＦｅ及びＡｕの元素ラインスキャニング（Line Scanning）イメージ、ｂ）はＡｕの元素マッピング（Elemental Mapping）イメージ、ｃ）はＦｅの元素マッピング（Elemental Mapping）イメージである。

【図６】互いに異なる長さを有するＦｅ－Ａｕバーコードナノワイヤーに対するＴＥＭイメージをＦｅ及びＡｕの組成に対する元素ラインスキャニングと共に示す図であって、ａ）は各部分の長さ比がほぼ１の場合であり、ｂ）は長さ比がほぼ０．５の場合を示す。

【図７】図６に図示したＦｅ－Ａｕバーコードナノワイヤー束に対して常温で測定した磁気ヒステリシス曲線であって、ａ）は各部分の長さの比がほぼ１の場合、ｂ）は長さ比がほぼ０．５の場合、ｃ）は純粋なＦｅナノワイヤーの場合を示す。

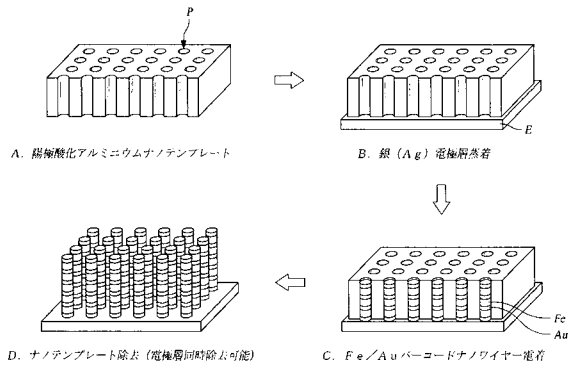
【図８】Ｆｅ－Ａｕバーコードナノワイヤーに対する光学測定結果を示す図であって、ａ）はＵＶ／Ｖｉｓ吸収スペクトル、ｂ）はブライトフィールド反射率（bright-field reflectance）イメージである。

【図９】鉄－金バーコードナノワイヤーからハイブリッド構造の酸化鉄－鉄－金ナノワイ

ヤーが形成される状態を概略的に示す図である。

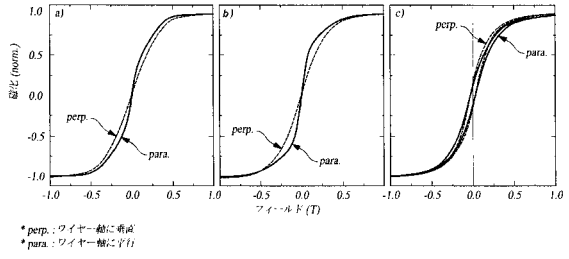
【図１】

図１



【図７】

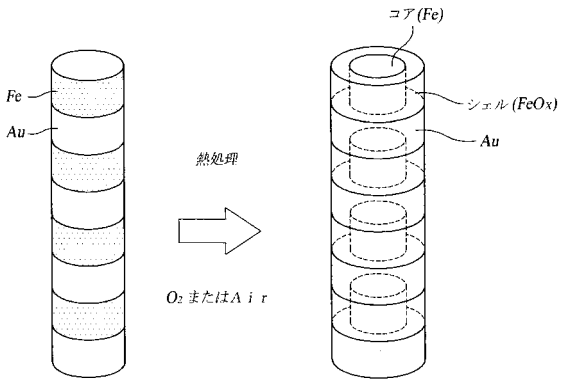
図７



* perp. : ワイヤー軸に垂直
* para. : ワイヤー軸に平行

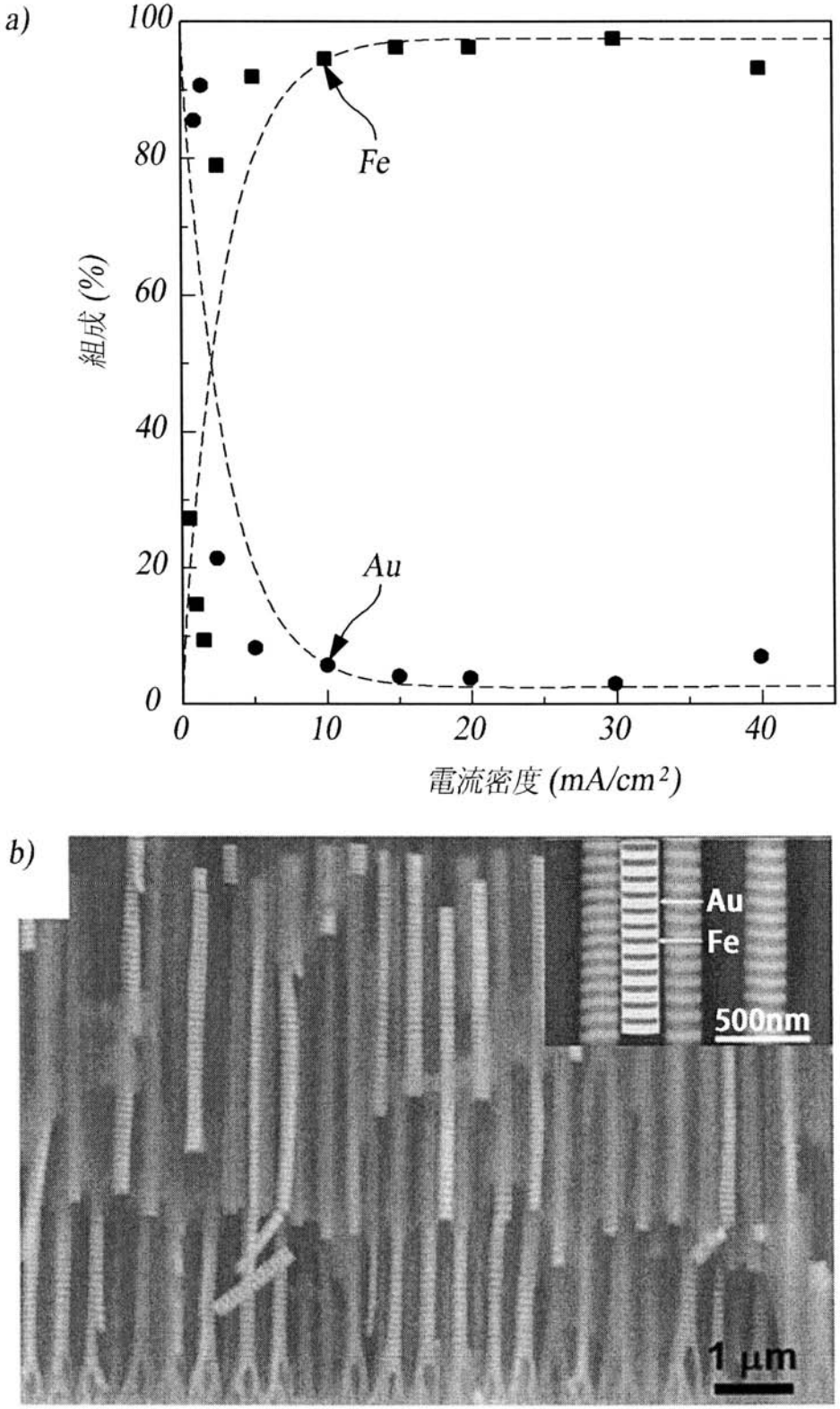
【図９】

図９



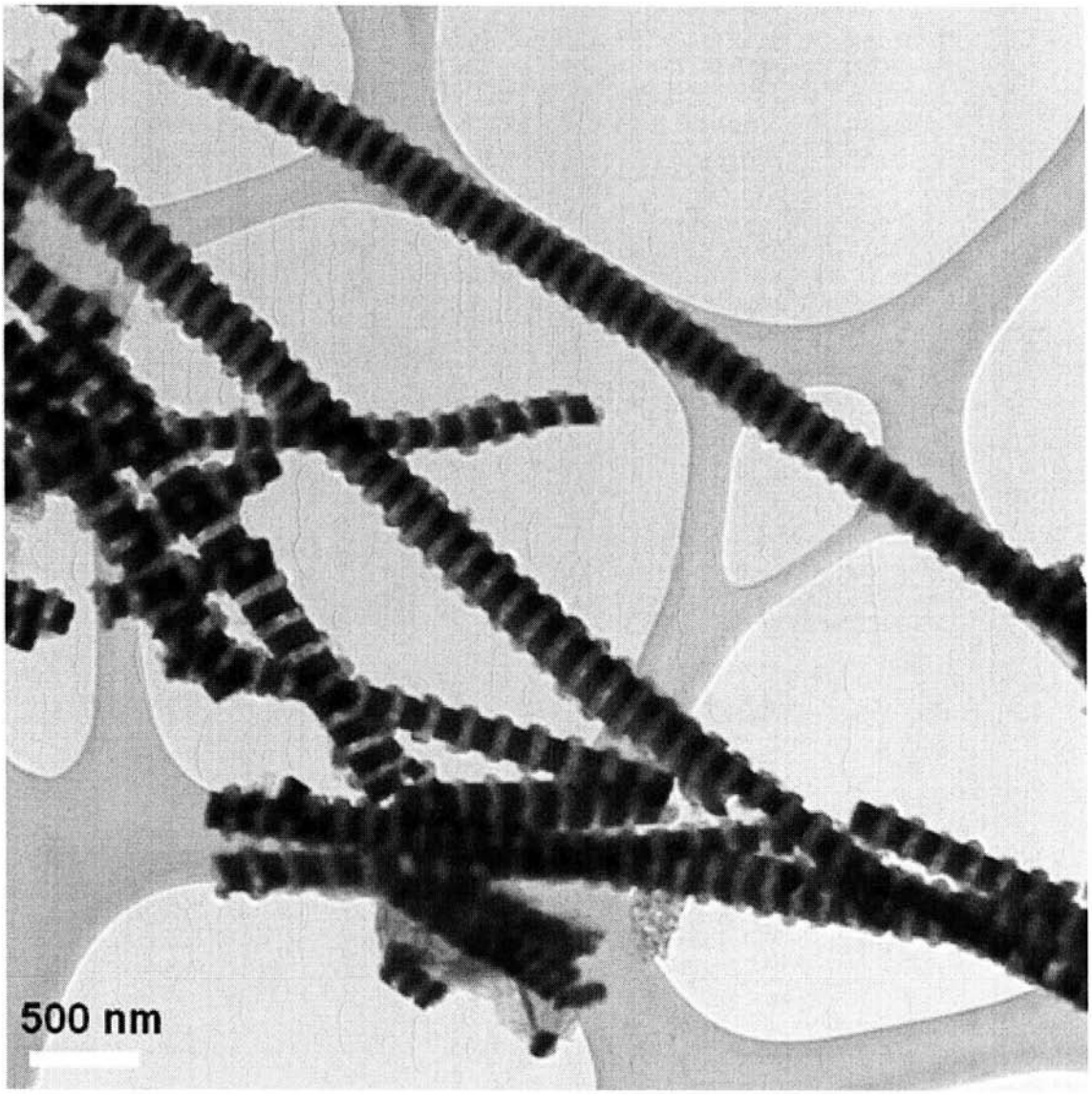
【図２】

図 2


a)
100
80
60
40
20
0
組成 (%)
Fe
Au
0
10
20
30
40
電流密度 (mA/cm²)
b)
Au
Fe
500nm
1 μm

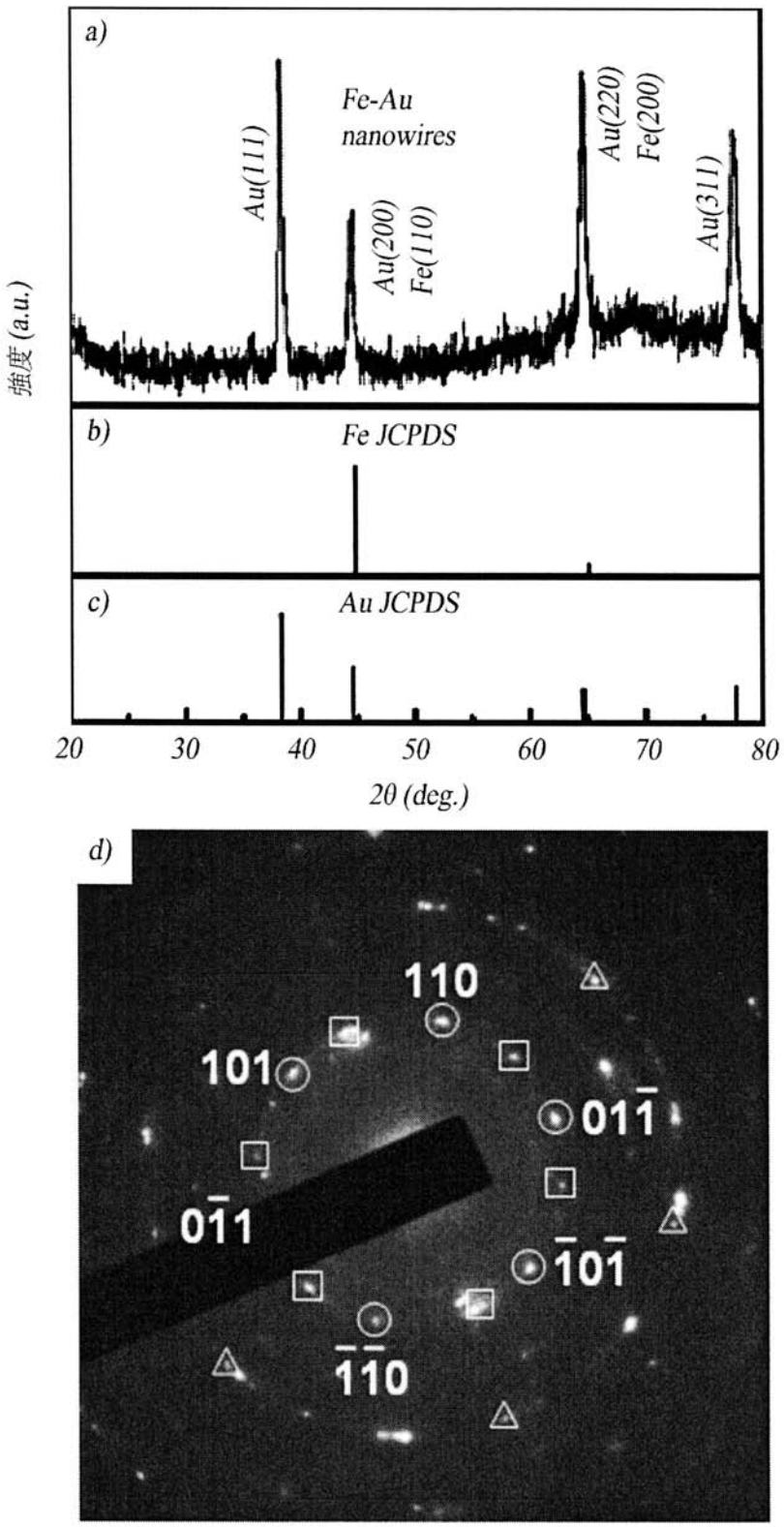
【図３】

図３



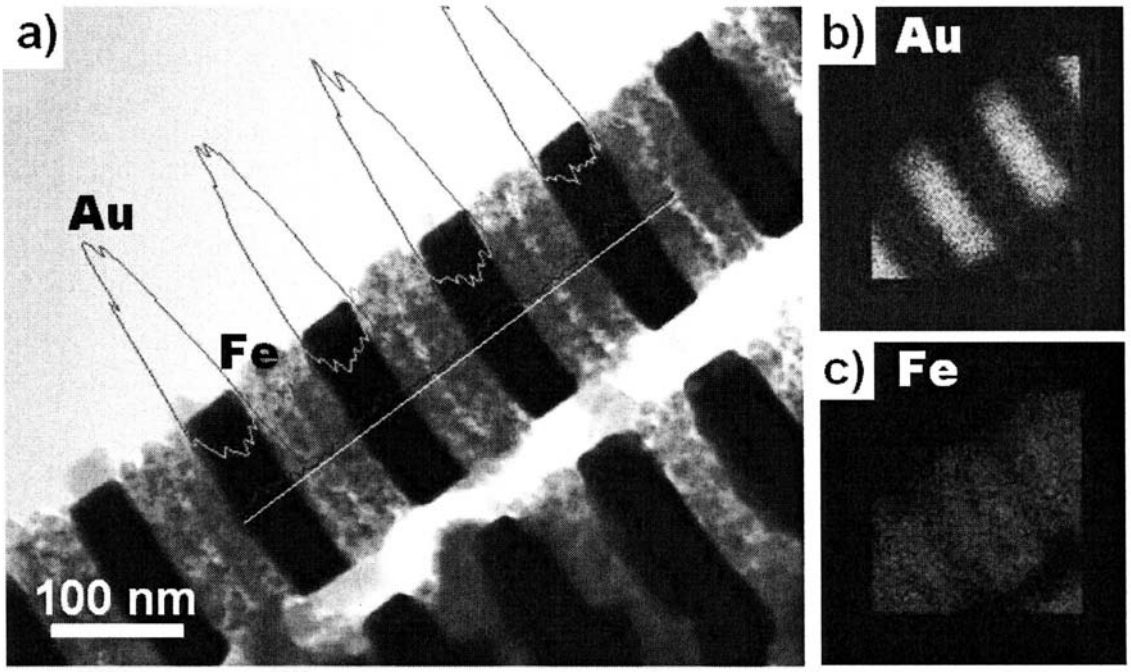
【図４】

図４


a)
Fe-Au
nanowires
Au(111)
Au(200)
Fe(110)
Au(220)
Fe(200)
Au(311)
強度 (a.u.)
b)
Fe JCPDS
c)
Au JCPDS
20
30
40
50
60
70
80
2θ (deg.)
d)
110
101
011̄
01̄1
1̄01̄
1̄1̄0

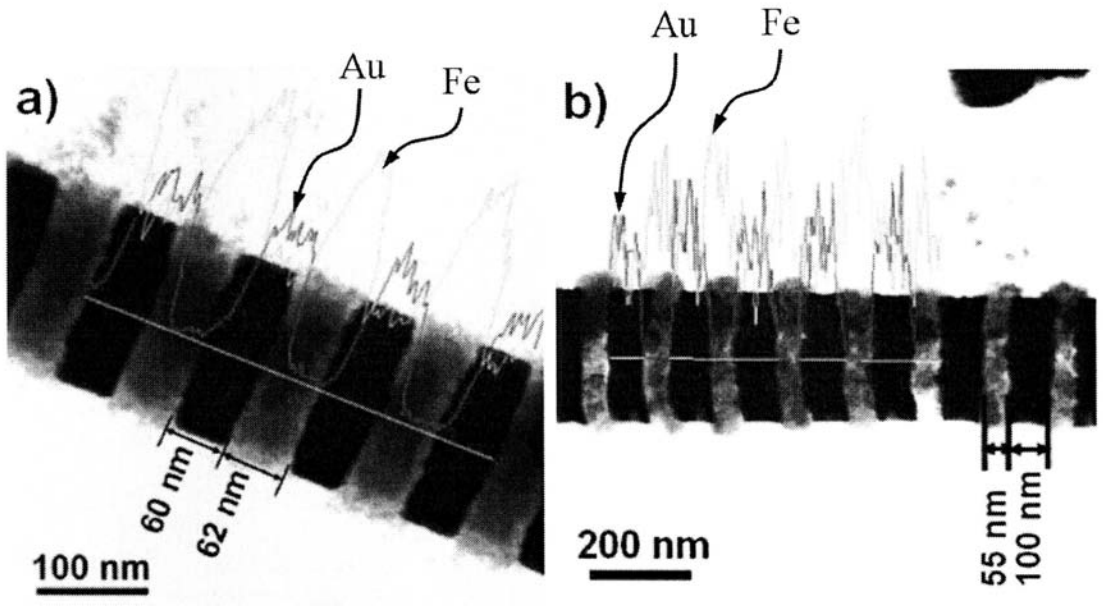
【図５】

図 5


a)
Au
Fe
100 nm
b) Au
c) Fe

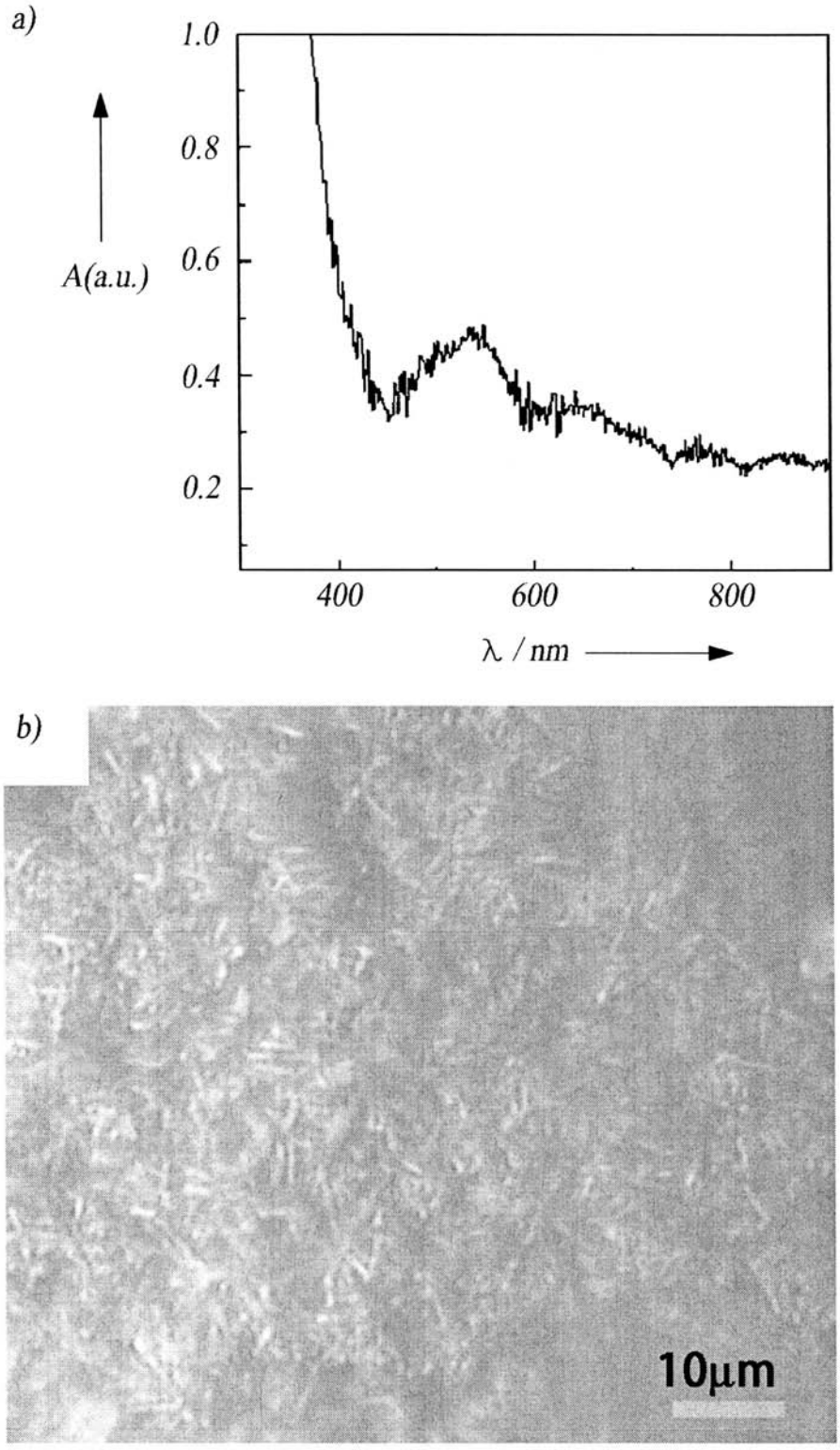
【図６】

図 6


a)
Au
Fe
60 nm
62 nm
100 nm
b)
Au
Fe
200 nm
55 nm
100 nm

【図８】

図８



フロントページの続き

(73)特許権者 507359889
コリア ユニバーシティー, インダストリー アンド アカデミー コラボレーション ファンデーション
KOREA University, Industry & Academy Collaboration Foundation
大韓民国 １３６－７１３ ソウル市、セオンブクーグ、アナムードン、コリア ユニバーシティー, インダストリー アンド アカデミー コラボレーション ファンデーション（番地なし）
Korea University, Industry & Academy Collaboration Foundation, Anam-Dong, Seongbuk-Gu, Seoul 136-713, Republic of Korea
(74)代理人 100102842
弁理士 葛和 清司
(72)発明者 永根・金
大韓民国 １３５－９０６ ソウル市 江南區 狎▲鴎▼亭 ２洞 ハンヤン アパートメント ７２－１１０９
(72)発明者 柱憲・李
大韓民国 １３５－２８０ ソウル市 江南區 大峙洞 大峙 サムスン アパートメント １０３－１０４
(72)発明者 君▲華▼・呉
中華人民共和国 アンヒュイ、ヘフェイ ２３００３１、ヘツォヒュアベイリュ、トゥアンジ クン、ビルディング ８、＃２０２
(72)発明者 群先・▲劉▼
中華人民共和国 ヘナン、カイフェン ４７５００４、キシカイファク、ジンミン キャンパス オブ ヘナン ユニバーシティー、ピー．オー．ボックス １１
(72)発明者 志雄・▲曹▼
大韓民国 ４３７－０８２ 京畿道 儀旺市 内▲孫▼２洞 ６７０－１５
(72)発明者 智玄・閔
大韓民国 １５１－７６７ ソウル市 冠岳區 新林 １０洞 国際サンジャン アパートメント １０６－１４０１
(72)発明者 富▲眩▼・安
大韓民国 ４１２－５１０ 京畿道 徳陽區 碧蹄洞 ２９－８
(72)発明者 問圭・趙
大韓民国 １２１－１００ ソウル市 麻浦區 老姑山洞 １０９－５１ １０２
(72)発明者 水晶・廬
大韓民国 ４２１－１９０ 京畿道 富川市 梧丁區 古康本洞 ３５０－４ ４

審査官 瀧口 博史

(56)参考文献 特表２００３－５１０４６５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ２５Ｄ １／００
Ｃ２５Ｄ ５／００
Ｃ２５Ｄ ７／００