

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4343616号
(P4343616)

(45) 発行日 平成21年10月14日(2009.10.14)

(24) 登録日 平成21年7月17日(2009.7.17)

(51) Int.Cl.		F I	
C 2 3 C	18/31	(2006.01)	C 2 3 C 18/31 A
C 2 3 C	18/18	(2006.01)	C 2 3 C 18/18
C 2 3 F	1/00	(2006.01)	C 2 3 F 1/00
C 2 3 C	14/34	(2006.01)	C 2 3 C 14/34 A

請求項の数 5 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2003-290538 (P2003-290538)	(73) 特許権者	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成15年8月8日(2003.8.8)	(74) 代理人	100090538 弁理士 西山 恵三
(65) 公開番号	特開2005-60755 (P2005-60755A)	(74) 代理人	100096965 弁理士 内尾 裕一
(43) 公開日	平成17年3月10日(2005.3.10)	(72) 発明者	小中原 馨 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
審査請求日	平成18年8月1日(2006.8.1)	(72) 発明者	田 透 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナノ構造体の製造方法及びナノ構造体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板、下地膜、SiまたはGeを主材料とした薄膜、及び前記薄膜の細孔中に形成された柱状構造体からなるナノ構造体の製造方法において、

前記下地膜付きの基板と、この基板表面に形成されたAlを主成分とする柱状部材及びその柱状部材の側面を囲むように配置されたSi、Ge、SiGeのいずれかを主成分とするマトリックスからなる構造体を成すAl(Si, Ge)混合薄膜とを有する基体から前記柱状部材を除去することにより前記基体中に細孔を形成する工程と、無電解めっき浴に前記細孔が形成された基体を浸すことにより前記細孔中に柱状構造体を形成する工程とを含むことを特徴とするナノ構造体の製造方法。

10

【請求項2】

請求項1に記載のナノ構造体の製造方法において、

前記基体中に細孔を形成する工程が、無電解めっき浴に浸すことにより、前記基体中の前記Alを主成分とする柱状部材を除去すると同時に細孔を形成することであることを特徴とするナノ構造体の製造方法。

【請求項3】

請求項1又は2に記載のナノ構造体の製造方法において、

前記下地膜は、触媒活性を有することを特徴とするナノ構造体の製造方法。

【請求項4】

請求項1乃至3のいずれか1項に記載のナノ構造体の製造方法において、

20

前記柱状構造体は、金属、酸化物のいずれかであることを特徴とするナノ構造体の製造方法。

【請求項 5】

請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載のナノ構造体の製造方法において、

前記柱状構造体の材料として、B、Pのいずれかを含むことを特徴とするナノ構造体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、無電解めっきによるナノ構造体の製造方法及びそのナノ構造体に関する。

10

【背景技術】

【0002】

金属及び半導体の薄膜、細線、ドットなどでは、ある特徴的な長さより小さなサイズにおいて、電子の動きが閉じ込められることにより、特異な電氣的、光学的、化学的特性を示すことがある。このような観点から、機能性材料として、数十 nm より微細なサイズ（幅や厚さなど）をもつ構造を有する材料（以降、「ナノ構造体」）への関心が高まっている。

【0003】

こうしたナノ構造体の作製方法としては、例えば、フォトリソグラフィーをはじめ、電子線露光、X線露光などの微細パターン形成技術をはじめとする半導体加工技術によって直接的にナノ構造体を作製する方法が挙げられる。

20

【0004】

また、前記ナノ構造体の作製方法のほかに、自然に形成される規則的な構造、すなわち自己規則的に形成される構造あるいは自己形成的に作製される方法もある。これらの手法は、ベースとして用いる微細構造によっては、従来の方法を上回る微細で特殊な構造を作製できる可能性があるため、多くの研究が行われはじめている。このような自己規則的あるいは自己形成的手法として、ナノサイズの細孔を有するナノ構造体を制御よく大面積に形成できる陽極酸化が挙げられる（特許文献 1 参照）。たとえば、アルミニウムを酸性浴中で陽極酸化することで作製する陽極酸化アルミナが知られている。

【0005】

30

また、無電解めっき法については、基体の材質及びその形状の如何を問わず、均一厚さで且つ均質な薄膜が得られる特徴を持っているので、機能性の高い成膜技術として電子材料分野で広く利用されている。無電解めっきに用いる金属としては、Cu、Ni、Co が比較的利用され、また、Au、Pd、Pt、Ag などの貴金属も最近利用されることが多くなってきた。例えば、銅めっきは電子工業におけるプリント配線基板のスルーホールめっき、ニッケルめっきは装飾、耐食、耐磨耗を目的とした表面処理技術として利用されている。また、最近 Ni、Co 等を主体とした無電解めっき膜の持つ特性そのものを利用する機能めっきの応用としては、抗体、電極、配線、磁気記録媒体などが実用化されている（特許文献 2 参照）。

【特許文献 1】特開平 07 - 017780 号公報

40

【特許文献 2】特開平 08 - 173810 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上述したような無電解めっきは、めっき液に浸すという簡易な方法で薄膜を形成することが可能であり、電極や配線などの微細構造の高機能性は進んでいる。特に、数十 nm 以上数 μ m 以下のサイズを有する構造体の高機能性化または高密度化が進んでいるが、数十 nm 以下のサイズを有する微細構造を形成するのが困難である。

【0007】

本発明は、このような従来の事情を考慮してなされたもので、無電解めっきによる高機

50

能性を図り、数十nm以下のサイズを有する微細構造を形成することができるナノ構造体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】

【0008】

本発明は、基板、下地膜、SiまたはGeを主材料とした薄膜、前記薄膜の細孔中に形成された柱状構造体からなるナノ構造体の製造方法において、前記下地膜付きの基板と、前記基板表面に形成されたAlを主成分とする柱状部材と、前記Alを主成分とする柱状部材の側面を囲むように配置されるSi、Ge、SiGeのいずれかを主成分とするマトリックスからなる構造体を有するAl(Si, Ge)混合薄膜を形成した基体中の前記Alを主成分とする柱状部材を除去することにより前記基体中に細孔を形成する工程と、無電解めっき浴に前記細孔を形成した基体を浸すことにより前記細孔中に柱状構造体を形成する工程とを含むことを特徴とする。

10

【0009】

前記柱状部材は、前記基板に対して垂直又は略垂直方向に形成されることが好ましい。

【0010】

また、前記ナノ構造体の製造方法において、前記基体中に細孔を形成する工程は、無電解めっき浴に浸すことにより、前記基体中の前記Alを主成分とする柱状部材を除去すると同時に細孔を形成するものが好ましい。

【0011】

また、前記ナノ構造体の製造方法において、前記下地膜は、触媒活性を有してもよい。前記触媒活性を有する下地膜は、PdまたはPd合金であってもよい。

20

【0012】

また、前記ナノ構造体の製造方法において、前記マトリックスは、(Si, Al) O_x 混合薄膜($0 < x < 2$)、(Ge, Al) O_x 混合薄膜($0 < x < 2$)、(Si, Ge, Al) O_x 混合薄膜($0 < x < 2$)のいずれかであってもよい。

【0013】

また、前記ナノ構造体の製造方法において、前記柱状構造体は、金属、酸化物のいずれかであってもよい。前記金属は、Co、Ni、Pt、Pdの少なくとも1種類以上であってもよい。前記柱状構造体の金属材料として、少量のB、Pのいずれかを含んでもよい。前記酸化物は、ZnOであってもよい。

30

【0014】

本発明におけるナノ構造体の製造方法では、基体を無電解めっき浴に浸すことにより、その基体の有する細孔中に柱状構造体を形成することができる。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、基体を無電解めっき浴に浸すことにより、前記基体中の細孔に金属、酸化物のいずれかである柱状構造体を形成するナノ構造体の製造方法を提供することができる。

【0016】

また、本発明によれば、低コストで容易且つ大面積に柱状構造体を形成するナノ構造体の製造方法を提供することができる。さらに、本発明によれば、金属である柱状構造体を形成したナノ構造体を用いることで電極、配線などの高機能化されたナノデバイスを提供することが可能である。また、本発明により磁性体である柱状構造体を形成したナノ構造体を用いた磁気デバイスを提供することができる。さらに、本発明により、発光素子、光電変換素子、光触媒素子などのZnO柱状構造体を形成したナノ構造体を用いた光デバイスを提供することができる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

以下、本発明に係るナノ構造体を実施するための最良の形態について添付図面を用いて詳しく説明する。

50

(本発明におけるナノ構造体について)

図1は、本発明におけるナノ構造体の構成の一例を示す概略図を示す。図1(a)及び(b)において、11は柱状構造体、12はSi、Ge、SiGeのいずれかを主成分とするマトリックス(マトリックス部分)、13は下地膜(下地層)、14は基板、15はナノ構造体である。

【0018】

ナノ構造体15は、図1(a)及び(b)に示すように、基板14上に形成された下地膜13の表面上に、該基板14の表面に対して垂直又は略垂直方向に形成された多数の柱状構造体11と、この柱状構造体11の側面を取り囲むように配置され、Si、Ge、SiGeのいずれかを主成分とするマトリックス12とを有し、マトリックス12中に多数の柱状構造体11が分散している。

10

【0019】

柱状構造体11は、Pt、Pd、CoP、CoB、CoNiP、NiP、NiBなどの金属、及びZnOなどの酸化物のいずれかから構成される。柱状構造体11の直径(平面形状が円の場合は直径)2r(図1(b)参照)は、主としてナノ構造体15の製造条件により制御することが可能であるが、その平均直径は20nm以下、好ましくは1nm以上15nm以下である。なお、楕円等の場合は、最も長い外径部の範囲内であればよい。ここで平均直径とは、例えば、実際のSEM写真で観察される柱状の部分、その写真から直接、あるいはコンピュータで画像処理して、導出される値である。なお、薄膜をどのようなデバイスに用いるか、あるいはどのような処理を行うかにもよるが、平均径の下限としては1nm以上、あるいは数nm以上であることが実用的な下限値である。また、柱状構造体11間の中心間距離2R(図1(b)参照)は、30nm以下、好ましくは5nm以上20nm以下である。

20

【0020】

ナノ構造体15は、膜状の構造体であることが好ましく、柱状構造体11は、下地膜13及び基板14に対して垂直又は略垂直になるようにマトリックス12中に分散していることが好ましい。ナノ構造体15を成す膜状の構造体の膜厚としては、特に限定されるものではないが、1nm~100µmの範囲で適用できる。プロセス時間等を考慮してより現実的な膜厚としては、1nm~1µm程度である。

(Al(Si, Ge)混合薄膜の構造体について)

30

図2は、ナノ構造体15の基になるAl(Si, Ge)混合薄膜の概略図を示す。図2(a)及び(b)において、21は柱状部材、22はSi、Ge、SiGeのいずれかを主成分とするマトリックス(マトリックス部分)、23は基板、24はAl(Si, Ge)混合薄膜である。Al(Si, Ge)混合薄膜24は、SiまたはGeからなっている材料中にAlを成分にした多数の柱状部材21が下地膜付きの基板23に対して垂直又は略垂直方向に形成する構造体を有する薄膜である。以下、その構造体について詳述する。

【0021】

Al(Si, Ge)混合薄膜24は、(Si, Al) O_x 混合薄膜($0 < x < 2$)、(Ge, Al) O_x 混合薄膜($0 < x < 2$)、及び(Si, Ge, Al) O_x 混合薄膜($0 < x < 2$)のいずれかで構成される。

40

【0022】

ここでは、Al(Si, Ge)混合薄膜24として、(Si, Al) O_x 混合薄膜($0 < x < 2$)について説明するが、このうち、 $x = 0$ の(Al, Si)混合薄膜24を用いる。

【0023】

この混合薄膜24は、Alを主成分とする柱状部材21が、Siを主成分として構成される領域つまりマトリックス22に取り囲まれている。この混合薄膜24には、Siが、AlとSiの全量に対して20at%以上70at%以下の割合で含まれている。この割合は、混合薄膜24を構成するAlとSiの全量に対するSiの割合のことであり、好ましくは25at%以上65at%以下、より好ましくは30at%以上60at%以下で

50

ある。上記の Al と Si の割合を示す at% とは、Si と Al の原子の数の割合を示し、atom% あるいは at% とも記載され、例えば誘導結合型プラズマ発光分析法 (ICP 法) で (Al, Si) 混合薄膜 24 中の Si と Al の量を定量分析したときの値である。
【0024】

なお、実質的に柱状形状が実現していればよく、例えば柱状部材 21 に部材の成分として Si が含まれていてもよいし、柱状部材 21 以外の領域つまりマトリックス 22 に Al が含まれていてもよい。また、柱状部材 21 やその周囲の領域に酸素、アルゴン、窒素、水素などが含まれていてもよい。

【0025】

また、(Al, Ge) 混合薄膜、(Al, Si, Ge) 混合薄膜の場合も同様にして、(Al, Si) 混合薄膜の場合に前述した Si の代わりにそれぞれ Ge、SiGe を用いて適用できる。

10

【0026】

また、混合薄膜 24 には、Al を「A 材料」、Si、Ge、及び SiGe のいずれかを「B 材料」として、A、B 材料の両方の成分系相平衡図において、共晶点を有する材料 (いわゆる共晶系の材料) を用いている。特に共晶点が 300 以上好ましくは 400 以上であるのがよい。なお、A 材料と B 材料との好ましい組み合わせとしては、A 材料として Al を用い、B 材料として Si を用いる形態、A 材料として Al を用い、B 材料として Ge を用いる形態、あるいは A 材料として Al を用い、B 材料として Si_yGe_{1-y} ($0 < y < 1$) を用いるのが好ましい。

20

【0027】

また、柱状部材 21 を囲むマトリックス 22 は、非晶質であることが望ましい。また、柱状部材 21 の平面形状としては円形あるいは楕円形状である。

【0028】

混合薄膜 24 には、前記 B 材料を含み構成されるマトリックス 22 中に複数の前記柱状部材 21 が分散していることになる。柱状部材 21 の径 (平面形状が円の場合は直径) は、主として混合薄膜 24 の組成 (即ち、前記 B 材料の割合) に応じて制御可能であるが、その平均直径は、20 nm 以下、好ましくは 1 nm 以上 15 nm 以下である。なお、楕円等の場合は、最も長い外径部の範囲内であればよい。ここで平均直径とは、例えば、実際の SEM 写真で観察される柱状の部分、その写真から直接、あるいはコンピュータで画像処理して、導出される値である。なお、混合薄膜 24 をどのようなデバイスに用いるか、あるいはどのような処理を行うかにもよるが、平均直径の下限としては 1 nm 以上、あるいは数 nm 以上であることが実用的な下限値である。

30

【0029】

また、複数の柱状部材 21 間の中心間距離 2R (図 2) は、30 nm 以下、好ましくは 5 nm 以上 20 nm 以下である。

【0030】

混合薄膜 24 は、膜状の構造体であることが好ましく、柱状部材 21 は基板 23 に対して垂直になるように前記 B 材料を含み構成されるマトリックス 22 中に分散していることが好ましい。混合薄膜 24 の膜厚としては、特に限定されるものではないが、1 nm ~ 100 μ m の範囲で適用できる。プロセス時間等を考慮して、現実的な膜厚としては、1 nm ~ 1 μ m 程度が好ましい。

40

(本発明におけるナノ構造体の製造方法について)

次に、本発明におけるナノ構造体の製造方法について詳細に説明する。

【0031】

図 3 は、本発明におけるナノ構造体の製造方法の一実施態様を示す工程図を示す。本発明における製造方法は、下地膜 13 を形成した基板 14 上に混合薄膜 24 (一例として (Si, Al) O_x 混合薄膜 ($0 < x < 2$)) を採用する。) を形成し、この混合薄膜 24 の有する細孔 31 中に前記基板 14 上に垂直方向に柱状構造体 33 を形成するもので、下記の (a) 工程 ~ (d) 工程を有することを特徴とする。

50

【0032】

(a) 工程 (図3(a) 参照)

まず、基板14上に下地膜13を形成する。本工程では、触媒活性を有する基板14を用いてもよい。

【0033】

(b) 工程 (図3(b) 参照)

次に、AlとSiを非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いて、前記(a)工程で作製した基板14上に(Al, Si)混合薄膜24を形成する(ここでは(Si, Al) O_x 混合薄膜24($X=0$))。

【0034】

成膜された(Al, Si)混合薄膜24は、Alを主成分とする柱状部材21と前記柱状部材21を囲むSiを主成分とするマトリックス22とを有し、AlとSiの全量に対してSiを20at%以上70at%以下の割合で含有する構造体からなる。

【0035】

(c) 工程 (図3(c) 参照)

次に、(Al, Si)混合薄膜24のAlのみを選択的にエッチングして細孔31を形成する。この(Al, Si)混合薄膜24に対し、Siに比べてAlを溶かしやすい酸あるいはアルカリを用いたウエットエッチングを施すと、Alを主成分とする柱状部材21からAlがエッチングされて細孔31が形成されて、(Si, Al) O_x 多孔質体32($0 < X < 2$)が形成される。

【0036】

(d) 工程 (図3(d) 参照)

次に、前記(b)工程で作製した(Al, Si)混合薄膜24または前記(c)工程で作製した(Si, Al) O_x 多孔質体32($0 < X < 2$)の細孔31中に無電解めっきにより柱状構造体33を充填させ、本発明のナノ構造体34を形成する。

【0037】

なお、上記では混合薄膜24として(Si, Al) O_x 混合薄膜($0 < X < 2$)を採用した場合の製造方法を説明しているが、その他、(Ge, Al) O_x 混合薄膜($0 < X < 2$)、(Si, Ge, Al) O_x 混合薄膜($0 < X < 2$)の製造方法については、Siの代わりにGe、SiGeを用いる以外は、前述した(Si, Al) O_x 混合薄膜($0 < X < 2$)の場合と同様に以上の(a)工程~(d)工程を有することを特徴とする。

【0038】

ナノ構造体34は、非平衡状態で成膜する方法を利用して作製することができる。本発明における成膜方法としては、スパッタリング法が好ましいが、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着(EB蒸着)、イオンプレーティング法をはじめとする任意の非平衡状態で物質を形成する成膜法が適用可能である。スパッタリング法で行う場合には、マグネトロンスパッタリング、RFスパッタリング、ECRスパッタリング、DCスパッタリング法を用いることができる。

【0039】

次に、一例として、本発明の(Si, Al) O_x 混合薄膜($0 < X < 2$)24を用いた場合のナノ構造体の製造方法を以下の(a)~(d)の順に追って説明する。

【0040】

(a) 工程：下地膜の形成工程

無電解めっきを行うには、基板14上に触媒活性を有する下地膜13を形成する必要がある。前記触媒としては、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Rh、Irなどの貴金属元素などが好ましい。また、単体だけでなく二種類以上の金属を混合させた合金膜を用いてもよく、合金膜の組成比を所望通りに制御してもよい。また、本発明においては、Pdは触媒活性がとて優れていることから、特に、Pd単体及びPd合金を用いることが好ましい。触媒活性を有する膜を選択的に形成することで選択的に無電解めっき皮膜を形成させることが可能であるが、特に平坦性を有した連続した膜が好ましい。また、1層以上の微

10

20

30

40

50

粒子膜を用いてもよい。また、膜厚も所望通りに制御してもよいが、100nm以下が好ましい。特に20nm以下が好ましい。触媒活性を有する下地膜13の形成方法として、ゾルゲル法、蒸着法、スパッタリング法などが挙げられるが、本発明においてはスパッタリング法を採用し、膜厚20nm以下の触媒活性を有する連続した膜を形成する。

【0041】

(b)工程：(Al, Si)混合薄膜(ここでは(Si, Al) O_x 混合薄膜($X=0$))の形成工程

次に、(a)工程で作製した基板14上に(Al, Si)混合薄膜24を形成する。ここでは、非平衡状態で物質を形成する成膜法として、スパッタリング法を用いた例を説明する。

【0042】

基板上に、非平衡状態で物質を形成する成膜法であるマグネトロンスパッタリング法により、(Al, Si)混合薄膜24を形成する。(Al, Si)混合薄膜24は、Alを主成分とする柱状部材21と、その周囲のSiを主成分とするマトリックス22から構成される。

【0043】

なお、図4において、41は基板、42はArプラズマ、43はSiチップ(Si又はGeチップ)、44はAlのスパッタリングターゲットである。スパッタリング法を用いる場合は、AlとSiの割合を簡単に変化させることができる。

【0044】

図4に示すように、非平衡状態で物質を形成する成膜法であるマグネトロンスパッタリング法により、反応装置内で、Siチップ43を配置したAlターゲット44上に放電用ガスとして導入されたArガスによる高密度のArプラズマ42を発生させ、そのプラズマ62中のArイオンを、Siチップ43を配置したAlターゲット44に衝突させてそのイオン衝撃でSi及びAlをはじき出し、基板41上にそのSi及びAlの混合体からなる(Al, Si)混合薄膜24を形成する。

【0045】

原料としてのSi及びAlは、図4に示すようにAlのターゲット44上にSiチップ43を配することで達成される。また、図4に示すように、Siチップ43は複数に分けて配置しているが、勿論これに限定されるものではなく、所望の成膜が可能であれば、1つであってもよい。但し、均一なAlを含む柱状部材21をSiを主成分とするマトリックス22領域内に均一に分散させるには、Alターゲット44上にSiチップ43を対称に配置しておくのがよい。また、所定量のAlとSiとの粉末を焼成して作製したAlSi焼成物を成膜のターゲット材として用いることもできる。また、AlターゲットとSiターゲットを別々に用意し、同時に両方のターゲットをスパッタリングする方法を用いてもよい。

【0046】

形成される膜中のシリコンの量は、AlとSiの全量に対して20~70at%であり、好ましくは25~65at%、さらに好ましくは30~60at%である。Si量が斯かる範囲内であれば、Siを主成分とするマトリックス22領域内にAlを主成分とする柱状部材21が分散した(Al, Si)混合薄膜24が得られる。

【0047】

上記の様にして成膜された(Al, Si)混合薄膜24は、Alを主成分とする柱状部材21と、その周囲のSiを主成分とするマトリックス22領域とを備える。

【0048】

Alを主成分とする柱状部材21の組成は、柱状構造の微細構造体を得られていれば、シリコン、水素、酸素、アルゴン、窒素などの他の元素を含有していてもよい。

【0049】

また、Alを主成分とする柱状部材21の周囲を囲んでいるマトリックス22領域の組成は、Siを主成分とするが、柱状構造の微細構造体を得られていれば、アルミニウム、

10

20

30

40

50

酸素、アルゴン、窒素、水素などの各種の元素を含有してもよい。

【0050】

また、基板41の温度としては、300以下であり、好ましくは200以下であるのがよい。

【0051】

なお、このような方法で(A1, Si)混合薄膜24を形成すると、A1とSiが準安定状態の共晶型組織となり、A1がSiマトリックス22内に数nmレベルのナノ構造体(柱状部材21)を形成し、自己組織的に分離する。そのときのA1はほぼ円柱状形状であり、その孔径は1~15nmであり、中心間距離は2nm以上30nm以下である。

【0052】

(A1, Si)混合薄膜24のSiの量は、例えばA1ターゲット44上に置くSiチップ43の量を変えることで制御できる。また、非平衡状態で成膜を行う場合、特にスパッタリング法の場合は、Arガスを流したときの反応装置内の圧力は、0.2~1Pa程度が好ましい。また、プラズマを形成するための出力は4インチターゲットでは、150~1000W程度が好ましい。しかし、特に、これに限定されるものではなく、Arプラズマ42が安定に形成される圧力及び出力で成膜を行えばよい。

【0053】

基板14としては、例えば石英ガラスやプラスチックをはじめとする絶縁体基板、シリコンやガリウム砒素をはじめとする半導体基板、金属基板、または、これらの基板の上に1層以上の絶縁体、半導体、金属のいずれかの膜を形成したものが挙げられる。なお、(A1, Si)混合薄膜24の形成に不都合がなければ、基板の材質、厚さ、機械的強度などは特に限定されるものではない。また、基板の形状としては平滑な板状のものに限らず、曲面を有するもの、表面にある程度の凹凸や段差を有するものなどが挙げられるが、(A1, Si)混合薄膜24に不都合がなければ、特に限定されるものではない。

【0054】

また、(A1, Ge)混合薄膜、(A1, Si, Ge)混合薄膜も同様にして、上述した(A1, Si)混合薄膜の場合に用いたSiの代わりにそれぞれGe、SiGeを用いれば適用できる。

【0055】

(c)工程：細孔形成工程

上記の(A1, Si)混合薄膜24中のA1領域(A1を主成分とする柱状部材21領域)のみを選択的にエッチングを行う。その結果、(A1, Si)混合薄膜24には、細孔31を有するSiを主成分とするマトリックス22領域のみが残るが、エッチングを行う度に(A1, Si)混合薄膜24は酸化される場合があるので、(Si, Al) O_x 多孔質体32(0<X<2)が形成されることにする。なお、(Si, Al) O_x 多孔質体32(0<X<2)の細孔31は、中心間距離2Rが30nm以下、平均直径2rが20nm以下であるが、好ましくは、細孔31の平均直径2rは1nm~15nmであり、その中心間距離2Rは5nm~20nmである。また、長さは0.5nm~数 μ m、好ましくは1nm~1000nmの範囲である。

【0056】

エッチングに用いる溶液は、例えばA1を溶かしSiはほとんど溶解しない、りん酸、硫酸、塩酸、クロム酸溶液などの酸が挙げられるが、エッチングによる細孔形成に不都合がなければ水酸化ナトリウムやアンモニア水などのアルカリを用いることができ、特に酸の種類やアルカリの種類に限定されるものではない。また、数種類の酸溶液やあるいは数種類のアルカリ溶液を混合したものをを用いてもかまわない。またエッチング条件は、例えば、溶液温度、濃度、時間などは、作製する(Si, Al) O_x 多孔質体32(0<X<2)に応じて、適宜設定することができる。また、(A1, Ge)混合薄膜24、(A1, Si, Ge)混合薄膜24も同様にして、上述した(A1, Si)混合薄膜24の場合に用いたSiの代わりにそれぞれGe、SiGeを用いれば適用できる。

【0057】

10

20

30

40

50

(d)工程：(b)工程で作製した(Al, Si)混合薄膜24または(c)工程で作製した(Si, Al) O_x 多孔質体32(0 X 2)の細孔31中に無電解めっきにより柱状構造体33を充填させ、本発明のナノ構造体34を形成する工程

本発明における無電解めっきにより作製する柱状構造体33の材料としては、Ni、Coの鉄族金属、Au、Pd、Pt、Agなどの貴金属、ZnOなどの酸化物が用いられるのが好ましいが、V、Mo、W、Mn、Re、Fe、Zn、Tl、B、C、N、Pなどの少量の不純物を含有してもよい。例えば、CoP、CoB、CoNiP、CoFeP、CoZnP、CoNiMnPなどである。また、抵抗体、電極、配線、磁気記録媒体などの小型化、高密度化などのように、本発明における(Al, Si) O_x 多孔質体32(0 X 2)の細孔31中に前記柱状構造体33を充填することで、前記柱状構造体33の有する高機能性が発揮される。先述したような材料であれば、目的に応じてどの材料を用いてもよい。

10

【0058】

本発明における柱状構造体33の製造方法として、無電解めっき液に(c)工程で作製した(Si, Al) O_x 多孔質体(0 X 2)32及び下地膜13付きの基板14を浸すことで、前記(Si, Al) O_x 多孔質体32(0 X 2)の細孔31中に柱状構造体33を形成させることが可能である。

【0059】

無電解めっきに用いるめっき液の主成分としては、析出させる金属を含む塩つまり金属塩、ヒドラジン、次亜リン酸ナトリウム、ジメチルアミンボランなどの金属イオンを金属として析出させるために電子を与える還元剤がある。また、めっき浴に金属の沈殿を生じさせないようにするのに必要な添加剤、つまり錯化剤もある。クエン酸ナトリウムや酒石酸ナトリウムなどの錯化剤を添加することにより金属イオンを金属錯体にしてそのままの状態にすることが可能なので、錯化剤も添加するのが好ましい。また、水酸化ナトリウムやアンモニア水などの塩基性化合物などのpH調整剤は、めっき速度、還元効率及びめっき皮膜の状態に大きく及ぼすが、無電解めっき液のpHを安定させるためにpH調整剤を添加するのが好ましい。無電解めっき液のpHは、無電解めっきの種類によって色々と違うが、無電解めっき液のpHは(Si, Al) O_x 多孔質体32(0 X 2)が高速で溶けない程度の範囲内であれば、酸性またはアルカリ性を有する無電解めっき液を用いてもよい。

20

30

【0060】

無電解めっきによる柱状構造体33の作製条件として、金属塩、還元剤、錯化剤、pH調整剤などのめっき浴における成分の種類組み合わせ、各々の濃度、めっき液温度、攪拌速度、pHの調整、基板を無電解めっき液に浸す時間が挙げられるが、これらを制御することで所望通りのサイズを有する柱状構造体33を作製することが可能である。

【0061】

また、(b)工程で作製した(Al, Si)混合薄膜24を無電解めっき液に浸すことにより、酸化されて形成した(Si, Al) O_x 多孔質体32(0 X 2)の細孔31中に柱状構造体33を形成する方法については、無電解めっき液に(Al, Si)混合薄膜24を浸す間に、Siを主成分とするマトリックス22を溶解させずにAlを主成分とする柱状部材21を下地膜13表面の位置まで溶解させて(Al, Si)混合薄膜24に細孔31をあけることで、(Si, Al) O_x 多孔質体32(0 X 2)を形成する必要がある。つまり、無電解めっきに用いるめっき液は、Siを主成分とするマトリックス22が変化しないもしくは酸化する程度、もしくは少し溶ける程度、且つAlを主成分とする柱状部材21が溶ける程度のpHの範囲を有することが好ましい。特に、pH3以上pH6以下の酸性、またはpH10以上pH12以下のアルカリ性であることが好ましい。金属塩、還元剤、錯化剤、pH調整剤などのめっき浴における成分の種類組み合わせ、各々の濃度、めっき液温度、攪拌速度、pHの調整、基板を無電解めっき液に浸す時間の制御によって、Alを主成分とする柱状部材21の溶かし具合を制御することが可能である。攪拌速度や無電解めっき液に基板を浸す時間などを調整することで、Alを主成分

40

50

とする柱状部材 2 1 を全て溶解させることにより細孔 3 1 を形成させる。続いて、前記基板を前記無電解めっき液に浸した状態のままで、前記細孔 3 1 中に柱状構造体 3 3 を形成すればよい。また、(A l , G e) 混合薄膜、(A l , S i , G e) 混合薄膜も同様にして、上述した(A l , S i) 混合薄膜の場合に用いた S i の代わりにそれぞれ G e 、 S i G e を用いれば適用できる。

【 0 0 6 2 】

以下、実施例を用いて本発明を更に説明する。

【実施例 1】

【 0 0 6 3 】

本実施例は、一例として、(A l , S i) 混合薄膜 2 4 を形成した下地 P d 膜 1 3 付きの S i 基板 1 4 をエッチングした後、前記基板 1 4 を白金無電解めっき液に浸すことによりナノ構造体 3 4 を作製した例について説明する(図 3 参照)。

10

【 0 0 6 4 】

まず、触媒活性を有する下地膜 1 3 として、スパッタリング法により S i 基板 1 4 上に膜厚 2 0 n m の P d 薄膜を形成した(図 3 (a) 参照)。さらに、下地 P d 膜 1 3 付きの S i 基板 1 4 上にスパッタリング法により膜厚 1 0 0 n m の A l : S i の組成比が 3 : 2 であることを有する(A l , S i) 混合薄膜 2 4 を形成した(図 3 (b) 参照)。

【 0 0 6 5 】

前記基板の表面を F E - S E M (電界放出走査型電子顕微鏡) で観察した結果、直径が約 5 n m 、中心間距離が約 1 0 n m である A l を主成分とする柱状部材 2 1 が S i を主成分とするマトリックス 2 2 の表面中に多数出来ていた(図 2 (a) 参照)。また、断面の観察した結果、A l を主成分とする柱状部材 2 1 は下地膜 1 3 付きの S i 基板 2 3 に対して垂直方向に形成されていた(図 2 (b) 参照)。以後、これを「基体」とする。

20

【 0 0 6 6 】

次いで、前記基体を 2 5 に設定したリン酸 5 w t % 中に 6 時間浸すことでエッチングを行った。この試料を F E - S E M で断面観察した結果、A l を主成分とする柱状部材 2 1 は全て溶解されて直径が約 5 n m 、中心間距離が約 1 0 n m である細孔 3 1 が形成されていた(図 3 (c) 参照)。

【 0 0 6 7 】

次に、白金無電解めっき液の作製方法として、1 0 0 m L のレクトロレス P t 1 0 0 基本液(日本エレクトロプレイティング・エンジニアーズ(株))、1 0 m L のアンモニア水 2 8 % 、2 m L のレクトロレス P t 1 0 0 還元剤(日本エレクトロプレイティング・エンジニアーズ(株))、8 8 m L の純水を混合させて白金無電解めっき液を作製した。前記めっき液の p H は 1 2 となっていた。

30

【 0 0 6 8 】

続いて、前記白金無電解めっき液を加熱して 6 0 に設定した。この状態で前記基体を前記めっき液に 3 0 分間浸した。この試料を F E - S E M で観察した結果、前基体中の A l を主成分とする柱状部材 2 1 が溶解されてできた細孔 3 1 中に白金柱状構造体 3 3 が形成されていた(図 3 (d) 参照)。この白金柱状構造体 3 3 は、直径が約 5 n m で、高さは約 1 0 0 n m となっていた。また、中心間距離は約 1 0 n m であった。

40

【 0 0 6 9 】

上述したように、A l と S i との組成比、膜厚を制御して形成した(A l , S i) 混合薄膜 2 4 の A l を主成分とする柱状部材 2 1 をエッチングしてから、白金無電解めっき液に浸すことで、前記エッチングにより形成された細孔 3 1 中に白金柱状構造体 3 3 を形成することが可能である。また、エッチング液の種類を選択、エッチング時間、エッチング液の温度、攪拌速度、エッチング液の p H を制御することで、所望通り A l を主成分とする柱状部材 2 1 の溶かし具合を制御することが可能である。

【実施例 2】

【 0 0 7 0 】

本実施例は、一例として、(A l , S i) 混合薄膜 2 4 を形成した下地 P d 膜 1 3 付き

50

のSi基板14をエッチングした後、その基板14をパラジウム無電解めっき液に浸すことによりナノ構造体34を作製した例について説明する(図3参照)。

【0071】

まず、触媒活性を有する下地膜13として、スパッタリング法によりSi基板14上に膜厚20nmのPd薄膜を形成した(図3(a)参照)。さらに、下地Pd膜13付きのSi基板14上にスパッタリング法により膜厚100nmのAl:Siの組成比が3:2であることを有する(Al, Si)混合薄膜24を形成した(図3(b)参照)。

【0072】

前記基板の表面をFE-SEMで観察した結果、直径が5nm、中心間距離が10nmであることを有するAlを主成分とする柱状部材21がSiを主成分とするマトリクス22表面中に多数出来ていた(図2(a)参照)。また、断面の観察した結果、Alを主成分とする柱状部材21は下地膜13付きのSi基板23に対して垂直方向に形成されていた(図2(b)参照)。以後、これを「基体」とする。

10

【0073】

また、前記基体を25に設定したリン酸5wt%中に6時間浸すことでエッチングを行った。この試料をFE-SEMで断面観察した結果、Alを主成分とする柱状部材21は全て溶解されて直径が約5nm、中心間距離が約10nmである細孔31が形成されていた(図3(c)参照)。

【0074】

次に、パラジウム無電解めっき液の作製方法として、0.01mol/lの塩化パラジウム、0.08mol/lのエチレンジアミン、0.02mol/lの亜リン酸ナトリウム、30mg/lのチオジグリコール酸を混合させてパラジウム無電解めっき液を作製した。前記めっき液のpHは7となっていた。続いて、前記パラジウム無電解めっき液を加熱して50に設定した。この状態で前記基体を前記めっき液に30分間浸した。

20

【0075】

この試料をFE-SEMで観察した結果、前基体中のAlを主成分とする柱状部材21が溶解されてできた細孔31中にPを少量含有したPdP柱状構造体33が形成されていた(図3(d)参照)。この柱状構造体33は、直径が約5nmで、高さは約80nmとなっていた。また、中心間距離は約10nmであった。

【0076】

30

上述したように、AlとSiとの組成比、膜厚を制御して形成した(Al, Si)混合薄膜24のAlを主成分とする柱状部材21をエッチングしてから、パラジウム無電解めっき液に浸すことで、前記エッチングにより形成された細孔31中にPdP柱状構造体33を形成することが可能である。また、エッチング液の種類、エッチング時間、エッチング液の温度、攪拌速度、エッチング液のpHを制御することで、所望通りAlの柱状部材21の溶かし具合を制御することが可能である。

【実施例3】

【0077】

本実施例は、一例として、(Al, Si)混合薄膜24を形成した下地Pd膜13付きのSi基板14を白金無電解めっき液に浸すことによりナノ構造体34を作製した例について説明する(図3(a)、(b)、及び(d)参照)。

40

【0078】

まず、触媒活性を有する下地膜13として、スパッタリング法によりSi基板14上に膜厚20nmのPd薄膜を形成した(図3(a)参照)。さらに、下地Pd膜13付きのSi基板14上にスパッタリング法により膜厚100nmのAl:Siの組成比が3:2であることを有する(Al, Si)混合薄膜24を形成する(図3(b)参照)。以後、これを「基体」とする。

【0079】

前記基体の表面をFE-SEMで観察した結果、直径が約5nm、中心間距離が約10nmであることを有するAlを主成分とする柱状部材21がSiを主成分とするマトリッ

50

クス 2 2 表面中に多数できていた(図 2 (a) 参照)。また、断面の観察した結果、A l を主成分とする柱状部材 2 1 は S i 基板 1 4 に対して下地 P d 膜 1 3 から垂直方向に形成されていた(図 2 (b) 参照)。

【 0 0 8 0 】

次に、白金無電解めっき液の作製方法として、1 0 0 m L のレクトロレス P t 1 0 0 基本液(日本エレクトロプレイティング・エンジニアース(株))、1 0 m L のアンモニア水 2 8 %、2 m L のレクトロレス P t 1 0 0 還元剤(日本エレクトロプレイティング・エンジニアース(株))、8 8 m L の純水を混合させて白金無電解めっき液を作製した。前記めっき液の p H は 1 2 となっていた。

【 0 0 8 1 】

続いて、前記白金無電解めっき液を加熱して 6 0 に設定した。この状態で前記基体を前記めっき液に 1 時間浸した。この試料を F E - S E M で観察した結果、前基体中の A l を主成分とする針状部材 2 1 部分が溶解されて出来た細孔 3 1 中に白金柱状構造体 3 3 が形成されていた。この白金柱状構造体 3 3 は、直径が約 5 n m で、高さは約 1 0 0 n m となっていた。また、中心間距離は約 1 0 n m であった(図 3 (d) 参照)。

【 0 0 8 2 】

また、上述したように、A l と S i との組成比、膜厚を制御して形成した(A l , S i) 混合薄膜 2 4 の膜厚に合わせて、白金無電解めっき液に浸す時間、めっき液の p H 、めっき液の温度、攪拌速度を制御することで、所望通りのサイズを有する白金柱状構造体 3 3 を形成することが可能である。また、白金以外の金属の無電解めっきを行う場合でも同様に所望通りのサイズを有するナノ構造体 3 4 を形成することも可能である。

【 実施例 4 】

【 0 0 8 3 】

本実施例は、一例として、(A l , S i) 混合薄膜を形成した下地 P d 合金膜 1 3 付きの S i 基板 1 4 を白金無電解めっき液に浸すことによりナノ構造体 3 4 を作製した例について説明する(図 3 参照)。

【 0 0 8 4 】

まず、触媒活性を有する下地膜 1 3 に P d 合金膜を用いることにして、P d 以外の金属として P t を選択し、スパッタリング法により S i 基板 1 4 上に膜厚 2 0 n m の下地 P d 合金膜を形成した。P d : P t の組成比として、2 : 1、1 : 1、1 : 2 の組成比を含有している 3 種類の下地 P d 合金薄膜を形成した(図 3 (a) 参照)。さらに、スパッタリング法により、前記 3 種類の下地 P d 合金薄膜付きの S i 基板 1 4 上に、膜厚 1 0 0 n m の A l : S i の組成比が 3 : 2 であることを有する(A l , S i) 混合薄膜 2 4 を形成した(図 3 (b) 参照)。以後、これらを「基体」とする。

【 0 0 8 5 】

前記基体の表面を F E - S E M で観察した結果、全ての基体は、直径が約 5 n m 、中心間距離が約 1 0 n m であることを有する A l を主成分とする柱状部材 2 1 が S i を主成分とするマトリックス 2 2 表面中に多数できていた(図 2 (a) 参照)。また、前記基体の断面を観察した結果、A l を主成分とする柱状部材 2 1 は S i 基板 1 4 に対して下地 P d 合金膜から垂直方向に形成されていた(図 2 (b) 参照)。

【 0 0 8 6 】

次に、白金無電解めっき液の作製方法として、1 0 0 m L のレクトロレス P t 1 0 0 基本液(日本エレクトロプレイティング・エンジニアース(株))、1 0 m L のアンモニア水 2 8 %、2 m L のレクトロレス P t 1 0 0 還元剤(日本エレクトロプレイティング・エンジニアース(株))、8 8 m L の純水を混合させて白金無電解めっき液を作製した。前記めっき液の p H は 1 2 となっていた。

【 0 0 8 7 】

続いて、前記白金無電解めっき液を加熱して 6 0 に設定した。この状態で前記基体を前記めっき液に 1 時間浸した。この試料を F E - S E M で観察した結果、全ての基体は前記基体中の A l を主成分とする柱状部材 2 1 の部分が溶解されてできた細孔 3 1 中に白金

10

20

30

40

50

柱状構造体 33 が形成されていた。

【0088】

Pd : Pt の組成比が 2 : 1、1 : 1、1 : 2 である 3 種類の下地 Pd 合金薄膜上において、全て白金柱状構造体 33 が得られ、それぞれの直径は全て約 5 nm であった。また、中心間距離は約 10 nm であった (図 3 (d) 参照)。

【0089】

上述したように、下地 Pd 合金薄膜中の Pd : Pt の組成比を変えても白金柱状構造体 33 を形成することが可能である。

【実施例 5】

【0090】

本実施例は、一例として、(Al, Ge) 混合薄膜 24 を形成した下地 Pd 膜 13 付きの Si 基板 14 を白金無電解めっき液に浸すことによりナノ構造体 33 を作製した例について説明する (図 3 参照)。

【0091】

例えば、下地 Pd 薄膜付き (膜厚 20 nm) の Si 基板 33 上にスパッタリング法により膜厚 100 nm の Al : Ge の組成比が 3 : 2 であることを有する (Al, Ge) 混合薄膜 32 を形成する (図 3 (b) 参照)。以後、これを「基体」とする。

【0092】

前記基体の表面を FE-SEM で観察した結果、実施例 1 と同様に直径が約 10 nm、中心間距離が約 15 nm であることを有する Al を主成分とする柱状部材 21 が Ge を主成分とするマトリックス 22 表面中に多数できていた (図 2 (a) 参照)。また、前記基体の断面を観察した結果、Al を主成分とする柱状部材 21 は Si 基板 14 に対して下地 Pd 膜 13 から垂直方向に形成されていた (図 2 (b) 参照)。

【0093】

次に、白金無電解めっき液の作製方法として、100 mL のレクトロレス Pt 100 基本液 (日本エレクトロプレイング・エンジニアーズ (株))、10 mL のアンモニア水 28%、2 mL のレクトロレス Pt 100 還元剤 (日本エレクトロプレイング・エンジニアーズ (株))、88 mL の純水を混合させて白金無電解めっき液を作製した。前記めっき液の pH は 12 となっていた。

【0094】

続いて、前記白金無電解めっき液を加熱して 60 に設定した。この状態で前記基体を前記めっき液に 1 時間浸した。この試料を FE-SEM で観察した結果、前基体中の Al を主成分とする柱状部材 21 の部分が溶解されてできた細孔 31 中に白金柱状構造体 33 が形成されていた。この白金柱状構造体 33 は、直径が約 10 nm で、高さは約 70 nm となっていた。また、中心間距離は約 15 nm となっていた (図 3 (d) 参照)。

【0095】

また、上述したように、Al と Ge との組成比、膜厚を制御して形成した (Al, Ge) 混合薄膜 24 の膜厚に合わせて、白金無電解めっき液に浸す時間、めっき液の pH、めっき液温度、攪拌速度を制御することで、所望通りのサイズを有する白金柱状構造体 33 を形成したナノ構造体 34 を形成することが可能である。また、白金以外の金属の無電解めっきを行う場合でも同様に所望通りのサイズを有するナノ構造体 34 を形成することも可能である。

【0096】

また、(Al, Si, Ge) 混合薄膜の場合も同様に、Al、Si、Ge との組成比、膜厚を制御して形成した (Al, Si, Ge) 混合薄膜 24 の膜厚に合わせて、白金無電解めっき液に浸す時間、めっき液の pH、めっき液温度、攪拌速度を制御することで、所望通りのサイズを有する白金柱状構造体 33 を形成したナノ構造体 34 を形成することが可能である。また、白金以外の金属、酸化物の無電解めっきを行う場合でも同様に所望通りのサイズを有するナノ構造体 34 を形成することも可能である。

【実施例 6】

10

20

30

40

50

【0097】

本実施例は、一例として、(Al, Si)混合薄膜24を形成した下地Pd膜13付きのSi基板14をエッチングした後、前記基板14をCoNiB無電解めっき液に浸すことによりナノ構造体34を作製した例について説明する(図3参照)。

【0098】

例えば、下地Pd膜13付き(膜厚20nm)のSi基板14上にスパッタリング法により膜厚が100nm、Al:Siの原子量の比が3:2である(Al, Si)混合薄膜24を形成する(図3(b)参照)。以後、これを「基体」とする。

【0099】

前記基体の表面をFE-SEMで観察した結果、直径が約5nm、中心間距離が約10nmであることを有するAlを主成分とする柱状部材21がSiを主成分とするマトリックス22表面中に多数出来ていた(図2(a)参照)。また、前記基体の断面を観察した結果、Alを主成分とする柱状部材21はSi基板14に対して下地Pd膜13から垂直方向に形成されていた(図2(b)参照)。

10

【0100】

次いで、前記基体を25に設定したリン酸5wt%中に6時間浸すことでエッチングを行った。このFE-SEMで断面観察した結果、Alを主成分とする柱状部材21は全て溶解されて直径が約5nm、中心間距離が約10nmである細孔31が形成されていた(図3(c)参照)。

【0101】

次に、CoNiB無電解めっき液の作製方法として、0.03mol/lの硫酸コバルト、0.07mol/lの硫酸ニッケル、0.2mol/lの次亜リン酸ナトリウム、0.2mol/lのクエン酸ナトリウム、0.5mol/lのホウ砂を混合させて、CoNiB無電解めっき液を作製した。さらに、水酸化ナトリウムの添加により前記無電解めっき液のpHは7に設定した。前記無電解めっき液を加熱して90に設定した。この状態で前記基体を前記めっき液に30分間浸した。

20

【0102】

この試料をFE-SEMで観察した結果、前基体中のAlを主成分とする柱状部材21部分が溶解されてできた細孔31中にCoNiB柱状構造体33が形成されていた(図3(d)参照)。前記柱状構造体33は直径が約5nmで、高さは約100nmとなっていた。また、中心間距離は約10nmであった。

30

【0103】

また、前記CoNiB柱状構造体33に磁場を印加し測定した結果、垂直磁気異方性のある強磁性特性を示していたので、高密度化された垂直磁気記録媒体として用いた磁気デバイスを提供することが可能である。

【0104】

上述したように、CoNiBやCoNiPなどの二種類以上の金属を混合させた柱状構造体33をAl(Si, Ge)混合薄膜24の形成された細孔31中に無電解めっきで形成することが可能なので、上述したようなナノ構造体34は磁気デバイスを提供することが可能である。

40

【実施例7】

【0105】

本実施例は、一例として、(Al, Si)混合薄膜24を形成した下地Pd膜13付きのガラス基板14をエッチングした後、その基板14をZnO無電解めっき液に浸すことによりナノ構造体34を作製した例について説明する(図3参照)。

【0106】

例えば、下地Pd膜13付き(膜厚5nm)のSi基板14上にスパッタリング法により膜厚100nmのAl:Siの原子量の比が3:2であることを有する(Al, Si)混合薄膜24を形成する(図3(b)参照)。以後、これを「基体」とする。

【0107】

50

前記基体の表面をF E - S E Mで観察した結果、直径が約5 n m、中心間距離が約1 0 n mである事を有するA lを主成分とする柱状部材2 1がS iを主成分とするマトリックス2 2表面中に多数できていた(図2 (a)参照)。また、前記基体の断面を観察した結果、A lを主成分とする柱状部材2 1はガラス基板1 4に対して下地P d膜1 3から垂直方向に形成されていた(図2 (b)参照)。

【0 1 0 8】

次いで、前記基体を2 5 に設定したリン酸5 w t %中に6時間浸すことでエッチングを行った。この試料をF E - S E Mで断面観察した結果、A lを主成分とする柱状部材2 1は全て溶解されて直径が約5 n m、中心間距離が約1 0 n mである細孔3 1が形成されていた(図3 (c)参照)。

10

【0 1 0 9】

次に、Z n O無電解めっき液の作製方法として、0 . 0 5 m o l / lの硝酸亜鉛、0 . 0 5 m o l / lのジメニルアミンボランを混合させて、Z n O無電解めっき液を作製した。前記無電解めっき液を加熱して6 5 に設定した。この状態で前記基体を前記めっき液に4 0分間浸した。

【0 1 1 0】

この試料をF E - S E Mで観察した結果、前基体中のA lを主成分とする柱状部材2 1部分が溶解されてできた細孔3 1中にZ n O柱状構造体3 3が形成されていた(図3 (d)参照)。この柱状構造体3 3は、直径が約5 n mで、高さは約9 0 n mとなっていた。また、中心間距離は約1 0 n mであった。

20

【0 1 1 1】

また、前記基体をH e - C dレーザーを励起源としたフォトルミネッセンスの測定を行った結果、前記基体より波長3 8 5 n m付近のバンド間発光と波長5 0 0 n m ~ 5 5 0 n m付近の緑色発光を確認できたので、前記基体を発光素子として用いることが可能である。

【0 1 1 2】

上述したように、Z n O柱状構造体3 3をA l (S i , G e)混合薄膜2 4の細孔3 1中に無電解めっきで形成することが可能なので、上述したようなナノ構造体3 4を用いることで発光素子、光電変換素子、光触媒素子などの機能性を発揮できる光デバイスを提供することが可能である。

30

【0 1 1 3】

次に、本発明によるナノ構造体の製造方法で用いるA l (S i , G e)混合薄膜の構造体(図2、図3 (b)の混合薄膜2 4参照)に関する予備実験について説明する。この構造体は、第1の材料としてA l、第2の材料としてS i、G eの少なくとも1種類以上の元素を主成分とするマトリックス部を含むが、ここでは第2の材料としてS iを用いている。

(実験例1：第1の材料A l、第2の材料S i)

S iに周囲を囲まれたA l構造体部分が円柱状構造であり、径2 rが3 n mであり、間隔2 Rが7 n m、長さLが2 0 0 n mであるA l細線(図2、図3 (b)の柱状部材2 1参照)について説明する。

40

【0 1 1 4】

まず、A l細線の作製方法を説明する。

【0 1 1 5】

ガラス基板上に、R Fマグネトロンスパッタリング法を用いて、S iをA lとS iの全量に対して5 5 atomic%含んだA l S i混合膜を約2 0 0 n m形成する。ターゲットには、4インチのA lターゲット上に1 5 m m角のS iチップ1 3を8枚おいたものを用いた。スパッタ条件は、R F電源を用いて、A r流量：5 0 s c c m、放電圧力：0 . 7 P a、投入電力：1 k Wとした。また、基板温度は室温とした。

【0 1 1 6】

なお、ここではターゲットとして、A lターゲット上にS iチップを8枚置いたものを

50

用いたが、Siチップの枚数はこれに限定されるものではなく、スパッタ条件により変化し、AlSi混合膜の組成が約55atomic%近辺になれば良い。また、ターゲットはAlターゲット上にSiチップを置いたものに限定したのではなく、Siターゲット上にAlチップを置いたものでも良いし、SiとAlの粉末を焼結したターゲットを用いても良い。

【0117】

次に、このようにして得られたAlSi混合膜をICP（誘導結合型プラズマ発光分析）にて、SiのAlとSiの全量に対する分量（atomic%）を分析した。その結果、SiのAlとSiの全量に対する分量は約55atomic%であった。なお、ここでは測定の都合上、基板として、カーボン基板上に堆積したAlSi混合膜を用いた。

10

【0118】

FE-SEMにて、AlSi混合膜を観察した。基板真上方向から見た表面の形状は、Siに囲まれた円形のAlナノ構造体が二次元的に配列していた。Alナノ構造体部分の孔径は3nmであり、その平均中心間隔は7nmであった。また、断面をFE-SEMにて観察した所、高さは200nmであり、それぞれのAlナノ構造体部分はお互いに独立していた。

【0119】

また、X線回折法でこの試料を観察した所、結晶性を示すSiのピークは確認できず、Siは非晶質であった。

【0120】

従って、Siに周囲を囲まれた間隔2Rが7nm、径2rが3nm、高さLが200nmのAl細線を含んだAlSiナノ構造体を作製することができた。

20

【0121】

（比較例）

また、比較試料Aとして、ガラス基板上に、スパッタ法を用いて、SiをAlとSiの全量に対して15atomic%含んだAlSi混合膜を約200nm形成した。ターゲットには、4インチのAlターゲット上に15mm角のSiチップ13を2枚おいたものを用いた。スパッタ条件は、RF電源を用いて、Ar流量：50sccm、放電圧力：0.7Pa、投入電力：1kWとした。また、基板温度は室温とした。

【0122】

FE-SEMにて、比較試料Aを観察した。基板真上方向から見た表面の形状は、Al部分は円形状にはなっておらず、縄状になっていた。即ち、Alの柱状構造体がSi領域内に均質に分散した微細構造体となっていなかった。さらに、その大きさは10nmを遥かに超えていた。また、断面をFE-SEMにて観察した所、Al部分の幅は15nmを超えていた。なお、このようにして得られたAlSi混合膜をICP（誘導結合型プラズマ発光分析）にて、SiのAlとSiの全量に対する分量（atomic%）を分析した。その結果、SiのAlとSiの全量に対する分量は約15atomic%であった。

30

【0123】

さらに、比較試料Bとして、ガラス基板上に、スパッタ法を用いて、SiをAlとSiの全量に対して75atomic%含んだAlSi混合膜を約200nm形成した。ターゲットには、4インチのAlターゲット上に15mm角のSiチップ13を14枚おいたものを用いた。スパッタ条件は、RF電源を用いて、Ar流量：50sccm、放電圧力：0.7Pa、投入電力：1kWとした。また、基板温度は室温とした。

40

【0124】

FE-SEMにて、比較試料Bを観察した。基板真上方向から見た試料表面には、Al部分を観察することができなかった。また、断面をFE-SEMにて観察しても、明確にAl部分を観察することができなかった。なお、このようにして得られたAlSi混合膜をICP（誘導結合型プラズマ発光分析）にて、SiのAlとSiの全量に対する分量（atomic%）を分析した。その結果、SiのAlとSiの全量に対する分量は約75atomic%であった。

50

【0125】

また、比較試料Aを作製した場合と、Siチップの枚数の条件のみを変え、AlSi混合体の全量に対するSiの割合が、20atomic%、35atomic%、50atomic%、60atomic%、70atomic%である試料を作製した。Alの柱状構造体がSi領域内に均質に分散した微細構造体となっている場合を○、なっていない場合を×としたものを以下に示す。

【0126】

【表1】

シリコンの割合 (atomic%)	微細構造体
15 (比較試料A)	×
20	○
25	○
35	○
50	○
55	○
60	○
65	○
70	○
75 (比較試料B)	×

このように、AlとSiの全量に対するSi含有量を、20atomic%以上70atomic%以下に調整することで、作製されたAlナノ構造体の孔径の制御が可能であり、また、直線性に優れたAl細線の作製が可能になる。なお、構造の確認には、SEMの他にもTEM(透過型電子顕微鏡)等を利用するのがよい。なお、上記含有量に関しては上記Siに代えてゲルマニウム、あるいはSiとゲルマニウムの混合物を用いても同様であった。

【0127】

さらに、比較試料Cとして、ガラス基板上に、スパッタ法を用いて、SiをAlとSiの全量に対して55atomic%含んだAlSi混合膜を約200nm形成した。ターゲットには、4インチのAlターゲット上に15mm角のSiチップ13を8枚おいたものを用いた。スパッタ条件は、RF電源を用いて、Ar流量:50sccm、放電圧力:0.7Pa、投入電力:1kWとした。また、基板温度は250℃とした。

【 0 1 2 8 】

F E - S E M (電界放出走査型電子顕微鏡)にて、比較試料Cを観察した。基板真上方向から見た試料表面には、A lとS iの明瞭な境界を確認することができなかった。つまり、A lナノ構造体を確認することができなかった。即ち、基板温度が高すぎると、より安定な状態に変化してしまうため、このようなA lナノ構造体を形成する膜成長ができていないと思われる。

【 0 1 2 9 】

なお、柱状の部材が分散した構造体を得るために、ターゲットの組成をA l : S i = 5 : 4 5などに設定することも好ましい形態である。

【 0 1 3 0 】

以上、本発明の実施形態について説明したが、本発明の好適な実施の態様を以下のとおり列挙する。

[実施態様1] 基板、下地膜、S iまたはG eを主材料とした薄膜、及び前記薄膜の細孔中に形成された柱状構造体からなるナノ構造体の製造方法において、前記下地膜付きの基板と、この基板に対して垂直又は略垂直方向に形成されたA lを主成分とする柱状部材及びその柱状部材の側面を囲むように配置されたS i、G e、S i G eのいずれかを主成分とするマトリックスからなる構造体を成すA l (S i , G e) 混合薄膜とを有する基体から前記柱状部材を除去することにより前記基体中に細孔を形成する工程と、無電解めっき浴に前記細孔が形成された基体を浸すことにより前記細孔中に柱状構造体を形成する工程とを含むことを特徴とするナノ構造体の製造方法。

[実施態様2] 実施態様1に記載のナノ構造体の製造方法において、前記基体中に細孔を形成する工程が、無電解めっき浴に浸すことにより、前記基体中の前記A lを主成分とする柱状部材を除去すると同時に細孔を形成することであることを特徴とするナノ構造体の製造方法。

[実施態様3] 実施態様1又は2に記載のナノ構造体の製造方法において、前記下地膜は、触媒活性を有することを特徴とするナノ構造体の製造方法。

[実施態様4] 実施態様1乃至3のいずれか1項に記載のナノ構造体の製造方法において、前記マトリックスは、(S i , A l) O_x混合薄膜(0 < X < 2)、(G e , A l) O_x混合薄膜(0 < X < 2)、及び(S i , G e , A l) O_x混合薄膜(0 < X < 2)のいずれかであることを特徴とするナノ構造体の製造方法。

[実施態様5] 実施態様1乃至4のいずれか1項に記載のナノ構造体の製造方法において、前記柱状構造体は、金属、酸化物のいずれかであることを特徴とするナノ構造体の製造方法。

[実施態様6] 実施態様5に記載のナノ構造体の製造方法において、前記柱状構造体の材料である金属は、C o、N i、P t、P dの少なくとも1種類以上であることを特徴とするナノ構造体の製造方法。

[実施態様7] 実施態様6に記載のナノ構造体の製造方法において、前記柱状構造体の材料として、少量のB、Pのいずれかを含むことを特徴とするナノ構造体の製造方法。

[実施態様8] 実施態様5に記載のナノ構造体の製造方法において、前記柱状構造体の材料である酸化物は、Z n Oであることを特徴とするナノ構造体の製造方法。

[実施態様9] 実施態様1乃至8のいずれか1項に記載のナノ構造体の製造方法において、前記触媒活性を有する下地膜がP dまたはP d合金であることを特徴とするナノ構造体の製造方法。

[実施態様10] 実施態様1乃至9のいずれか1項に記載のナノ構造体の製造方法において、前記A l (S i , G e) 混合薄膜の膜厚が1 μ m以下であることを特徴とするナノ構造体の製造方法。

[実施態様11] 実施態様1乃至10のいずれか1項に記載のナノ構造体の製造方法において、前記無電解めっきにより形成した柱状構造体の平均直径が2 0 n m以下であり、その中心間距離が3 0 n m以下であることを特徴とするナノ構造体の製造方法。

[実施態様12] 実施態様1乃至11のいずれか1項に記載のナノ構造体の製造方法に

10

20

30

40

50

において、前記無電解めっきにより形成した柱状構造体の平均直径が1 nm以上15 nm以下であり、その中心間距離が5 nm以上20 nm以下であることを特徴とするナノ構造体の製造方法。

【実施態様13】 実施態様1乃至12のいずれか1項に記載のナノ構造体の製造方法において、前記無電解めっきにより形成した柱状構造体の高さが1 nm以上1 μm以下であることを特徴とするナノ構造体の製造方法。

【実施態様14】 基板と、この基板上に形成された下地膜と、この下地膜上に形成され、SiまたはGeを主材料とし、細孔を有する薄膜と、この薄膜の細孔中に形成された柱状構造体とを有するナノ構造体において、前記薄膜は、前記基板表面に対して垂直又は略垂直方向に形成されたAlを主成分とする柱状部材と、該柱状部材の側面を囲むように配置されたSi、Ge、SiGeのいずれかを主成分とするマトリックスとからなる構造体を成すAl(Si, Ge)混合薄膜から形成され、前記柱状構造体は、前記Al(Si, Ge)混合薄膜から前記柱状部材を除去することで形成された細孔中に無電解めっき浴により形成されたことを特徴とするナノ構造体。

【実施態様15】 実施態様14に記載のナノ構造体において、前記下地膜は、触媒活性を有することを特徴とするナノ構造体。

【実施態様16】 実施態様14又は15のいずれか1項に記載のナノ構造体において、前記マトリックスは、(Si, Al) O_x 混合薄膜(0 < x < 2)、(Ge, Al) O_x 混合薄膜(0 < x < 2)、及び(Si, Ge, Al) O_x 混合薄膜(0 < x < 2)のいずれかであることを特徴とするナノ構造体。

【実施態様17】 実施態様14乃至16のいずれか1項に記載のナノ構造体において、前記柱状構造体は、金属、酸化物のいずれかであることを特徴とするナノ構造体。

【実施態様18】 実施態様17に記載のナノ構造体において、前記柱状構造体の材料である金属は、Co、Ni、Pt、Pdの少なくとも1種類以上であることを特徴とするナノ構造体。

【実施態様19】 実施態様18に記載のナノ構造体において、前記柱状構造体の材料として、少量のB、Pのいずれかを含むことを特徴とするナノ構造体。

【実施態様20】 実施態様17に記載のナノ構造体において、前記柱状構造体の材料である酸化物は、ZnOであることを特徴とするナノ構造体。

【実施態様21】 実施態様14乃至20のいずれか1項に記載のナノ構造体において、前記触媒活性を有する下地膜がPdまたはPd合金であることを特徴とするナノ構造体。

【実施態様22】 実施態様14乃至21のいずれか1項に記載のナノ構造体において、前記Al(Si, Ge)混合薄膜の膜厚が1 μm以下であることを特徴とするナノ構造体。

【実施態様23】 実施態様14乃至22のいずれか1項に記載のナノ構造体において、前記無電解めっきにより形成した柱状構造体の平均直径が20 nm以下であり、その中心間距離が30 nm以下であることを特徴とするナノ構造体。

【実施態様24】 実施態様14乃至23のいずれか1項に記載のナノ構造体において、前記無電解めっきにより形成した柱状構造体の平均直径が1 nm以上15 nm以下であり、その中心間距離が5 nm以上20 nm以下であることを特徴とするナノ構造体。

【実施態様25】 実施態様14乃至24のいずれか1項に記載のナノ構造体において、前記無電解めっきにより形成した柱状構造体の高さが1 nm以上1 μm以下であることを特徴とするナノ構造体。

【実施態様26】 実施態様18又は19に記載のナノ構造体を用いた磁気デバイスにおいて、前記柱状構造体は磁性体であることを特徴とするナノ構造体を用いたことを特徴とする磁気デバイス。

【実施態様27】 実施態様20に記載のナノ構造体を用いたことを特徴とする光デバイス。

【産業上の利用可能性】

【0131】

10

20

30

40

50

以上のように、本発明は、基体中の細孔に金属、酸化物のいずれかである柱状構造体を形成するナノ構造体の製造方法、低コストで容易且つ大面積に柱状構造体を形成するナノ構造体の製造方法に適用可能である。特に、金属である柱状構造体を形成したナノ構造体を用いることで電極、配線などの高機能化されたナノデバイス、磁性体である柱状構造体を形成したナノ構造体を用いた磁気デバイス、発光素子、光電変換素子、光触媒素子などのZnO柱状構造体を形成したナノ構造体を用いた光デバイスなどの用途に適用できる。

【図面の簡単な説明】

【0132】

【図1】本発明の実施形態によるナノ構造体を示す概略図で、(a)は平面図、(b)は(a)中のA-A線に沿った断面図である。

10

【図2】SiまたはGeを主材料とした混合薄膜の概略図で、(a)は平面図、(b)は(a)中のB-B線に沿った断面図である。

【図3】本発明の実施形態によるナノ構造体の製造方法を説明する工程図である。

【図4】本発明の実施形態によるナノ構造体の製造方法における成膜方法の一例を説明する概略図である。

【符号の説明】

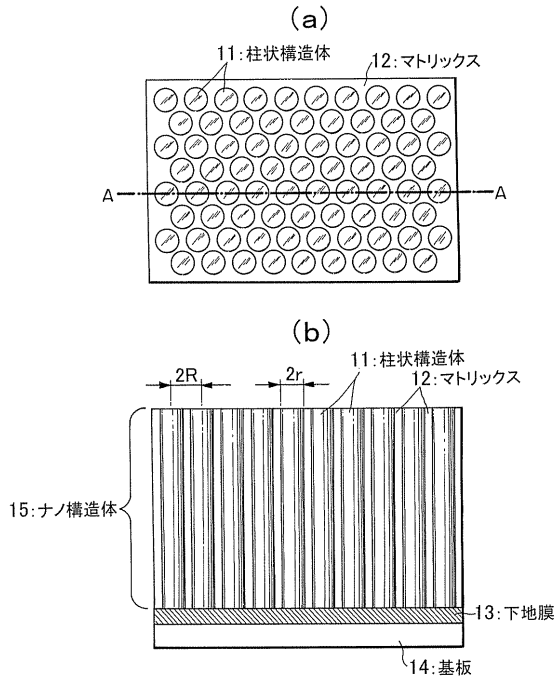
【0133】

- 11 柱状構造体
- 12 マトリックス
- 13 下地膜
- 14 基板
- 15 ナノ構造体
- 21 柱状部材
- 22 マトリックス
- 23 基板
- 24 混合薄膜
- 31 細孔
- 32 多孔質体
- 33 柱状構造体
- 34 ナノ構造体
- 41 基体
- 42 Arプラズマ
- 43 SiまたはGeチップ
- 44 Alターゲット

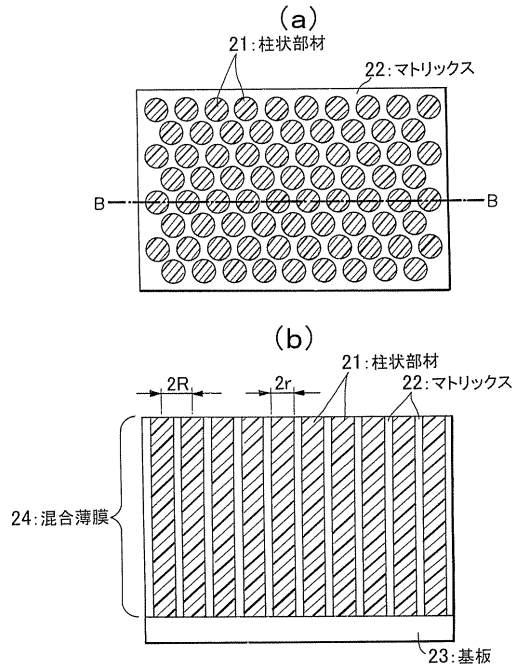
20

30

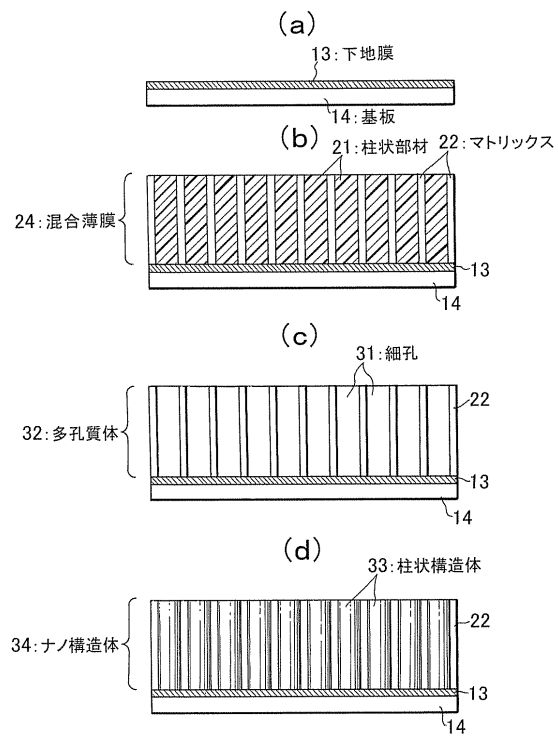
【図1】



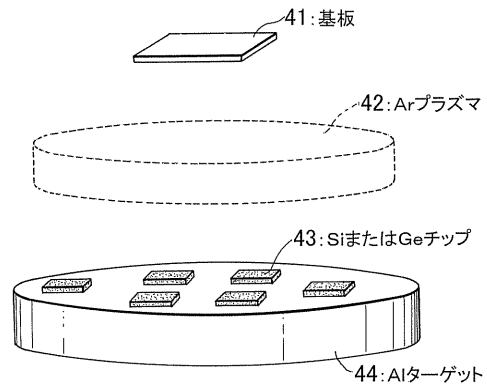
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 福谷 和彦
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 市枝 信之

(56)参考文献 特開平09-157062(JP,A)
特開平02-139714(JP,A)
特開2000-327491(JP,A)
国際公開第01/071394(WO,A1)
特開2001-207288(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 24/00 ~ 30/00
C23C 14/00 ~ 14/58
C23C 16/00 ~ 16/56
C23C 18/00 ~ 20/08
B32B 1/00 ~ 35/00
B82B 1/00
B81B 1/00
C23F 1/00 ~ 4/04