(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2005-256102
(P2005-256102A)
(43)公開日　平成17年9月22日(2005.9.22)

(51)Int.Cl.[7]	F I		テーマコード（参考）
C25D 11/04	C25D 11/04	E	4K044
B82B 3/00	C25D 11/04	305	
C23C 28/00	B82B 3/00		
	C23C 28/00	C	

審査請求 有　請求項の数 8　OL　（全 9 頁）

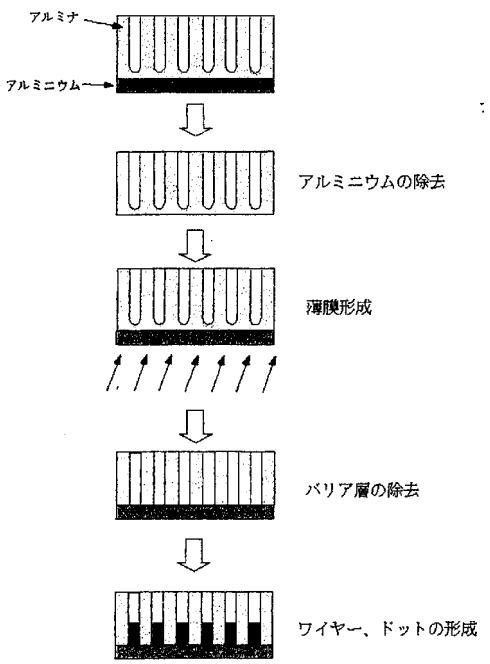
(21)出願番号　特願2004-70276(P2004-70276)
(22)出願日　平成16年3月12日(2004.3.12)

(71)出願人　301023238
独立行政法人物質・材料研究機構
茨城県つくば市千現一丁目２番１号
(72)発明者　加藤　誠一
茨城県つくば市千現一丁目２番１号　独立行政法人物質・材料研究機構内
(72)発明者　木戸　義勇
茨城県つくば市千現一丁目２番１号　独立行政法人物質・材料研究機構内

Fターム(参考)　4K044 AA06 BA06 BA13 BB03 BB13 CA13 CA15 CA16 CA17 CA18 CA64

(54)【発明の名称】ナノ材料作製方法

(57)【要約】
【課題】　ポーラスアルミナをテンプレートとするナノ材料の作製方法において、基板上にウェット法によって直接接合する態様にて生成可能とし、しかも低い電圧の直流で可能とするナノ材料の作製方法を提供する。
【解決手段】　陽極酸化して得たバリヤ層が残っているポーラスアルミナ層に、基板材料を予め膜状に直接一体化して生成し、バリヤ層が残っているアルミナ層についてはバリヤ層を除去した後において、また、バリヤ層が除去されているアルミナ層については膜生成後において、基板材料が膜状に取り付けられかつバリヤ層が除去されてなるポーラスアルミナをテンプレートとして用い、テンプレートに一体化して取り付けられている基板材料上にナノ材料を生成させることにより解決する。
【選択図】　図４-1



【特許請求の範囲】
【請求項１】
アルミニウム基板を陽極酸化して得たポーラスアルミナをテンプレートとするナノ材料の作製方法において、陽極酸化して得たバリヤ層が残っているポーラスアルミナ層あるいはバリヤ層が除去されてなるポーラスアルミナ層に、ナノ材料を生成させようとする基板材料を予め膜状に直接一体化して形成させ、バリヤ層が残っているアルミナ層についてはバリヤ層を除去した後において、また、バリヤ層が除去されているアルミナ層については膜生成後において、該基板材料が一体化して形成されそしてバリヤ層が除去されてなるポーラスアルミナをテンプレートとして用い、そのテンプレートに一体化して取り付けられている基板材料上にナノ材料を生成させることを特徴とする、ナノ材料の作製方法。
【請求項２】
該基板材料を膜状に生成する手段が、スパッタリング、蒸着、無電解メッキの何れかの一つの膜生成手段であることを特徴とする、請求項１記載のナノ材料の作製方法。
【請求項３】
該ポーラスアルミナ層に形成される基板材料としては、ナノ材料の電解析出が可能である導電性を有する材料から選ばれることを特徴とする、請求項１または２に記載のナノ材料の作製方法。
【請求項４】
該基板材料としては、銅を使用することを特徴とする、請求項１ないし３の何れか１項に記載のナノ材料の作製方法。
【請求項５】
該ナノ材料がニッケルないしニッケル基合金であることを特徴とする、請求項１ないし４の何れか１項に記載のナノ材料の作製方法。
【請求項６】
該ナノ材料がナノワイヤー、ナノドット状である、請求項１ないし５記載の何れか１項に記載のナノ材料の作製方法。
【請求項７】
アルミニウム基板を陽極酸化してポーラスアルミナ層を形成する際、電解液、電解条件、電解時間を調整することによって、該アルミナ層に形成される微細細孔の密度、間隔、孔径、深さを任意に調製することを特徴とする、請求項１記載のナノ材料の作製方法。
【請求項８】
前記アルミニウム基板の陽極酸化工程に引きつづき、酸やアルカリ等の化学的処理液に浸す後処理工程に付すことを特徴とする、前記（７）記載のナノ材料の作製方法。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、ナノレベルサイズの形態のナノ材料作製法に関する。詳しくは、ポーラスアルミナをテンプレートとしたナノレベルサイズのナノワイヤー、ナノドットの作製法に関する。
【背景技術】
【０００２】
近年ナノレベルの研究が盛んに行われている。物質がナノレベルメートルのオーダーにまで小さくなると量子効果等により様々な特有な性質、現象が発現し、そのサイズ効果を利用した新しい材料、デバイスの開発が研究されている。しかしながら、こうしたナノ材料はこれを得ることは容易ではなく、困難を伴い多くの場合高度な制御システムの確立と支援を要し、これらがなくしては再現性をもって実施することはできなかった。このような状況から、従来、ナノ材料を作製するためには高価で大がかりな装置を必要とし、作製されたナノ材料も、高価なものにならざるを得なかった。
【０００３】

ナノ材料を簡単に作製でき、低コストで作製することができれば、ナノ技術を利用した技術開発に弾みがつき、新産業創出へと結びつき、産業の発展はおろか社会一般に与える影響は大なるものがあり、はかりしれない福音がもたらされるものと大きな期待が寄せられている。この様な背景のもとに、ナノ材料を作製する手段として各種テンプレートが提案されてきたが、その多くは実際には前記したように再現性、生産性、コスト面等において縷々多くの点で問題を抱え、極めて困難な状況にあった。その中でも、近年、ポーラスアルミナをテンプレートとして利用する試みが提案され（非特許文献１、２）注目されている。

【０００４】

ポーラスアルミナはアルミニウムを陽極酸化させることにより表面にできるアルミナの皮膜に形成される多孔質アルミナであり、孔の状態は、図１に模式的に示すように、規則的、且つ一様に配列した構造を有している。すなわち、アルミナ表面から基板アルミニウム側に向かって鉛直に形成される孔の分布密度、孔径は、いずれも作製条件により変化し、孔の径は約１０ｎｍから数百ｎｍのものをつくることができる。また、酸化時間を変えることにより任意の長さの孔を作ることができる。上記提案は、この孔をテンプレートとして用い、この孔の中に作製しようとする材料を充填させることによって、ナノワイヤー、ナノドットを作製するものである。充填方法としては、いくつかの方法が考えられるが典型的には電解析出による方法が提案されている。すなわち、適切に配合した電解液中で処理することにより孔の底から物質が析出し、ワイヤーやドットが作製される。

【０００５】

しかしながら、この場合孔の底部にはバリヤ層と呼ばれる絶縁膜があるため、電解処理に際しては比較的高い電圧の交流を用いることが必要とされていた。ナノワイヤー、ナノドットの一様な品質の確保を考慮すると、なるべく低い電圧の直流であることが望ましいが、バリヤ層がある限り、低電圧、直流での電解析出条件では困難にならざるを得なかった。さらに、実際にデバイスを作製する場合には任意の材料の平滑基板上にナノワイヤー、ナノドットを直接接合した構造、状態に作製することが求められるが、通常の方法では電解析出は、アルミナ内に充填されたものしか作ることが出来なかった。ポーラスアルミナを用いてこうしたデバイスを作製しようとすると、ナノ材料を析出させようとする望みの基板上に、バリヤ層を取り除き孔を貫通させたポーラスアルミナを用意し、これを密着させる必要がある。

【０００６】

そのためには現在知られている方法として次の手段を講じることによって行われている。その一つは望みの基板上にスパッタリングによりアルミニウムの薄膜を形成し（図２）、その後、陽極酸化により孔をあけワイヤー、ドットを形成するものである（非特許文献１）。しかし、この方法にも、次に述べるような欠点があった。すなわち、使用できる基板の材料には制限があり、適用できる基板とできない基板とがあり、どの基板でも実施できるとは限らないと言う欠点があった。例えば貴金属等を基板にすると、陽極酸化中に孔底が基板に届いた瞬間に大きな電流が流れ、多量のガスが発生し構造が破壊される。また、アルミニウムを厚くのせることが難しいため、アスペクト比が高いワイヤーを作ることや、２段階陽極酸化法による高規則化は困難である。２段階陽極酸化法とはポーラスアルミナの細孔の配列を高規則化させる方法で、長時間の陽極酸化を行ったあと酸によりアルミナを溶解除去し、さらに２回目の陽極酸化を行うものである（非特許文献２）。

【０００７】

もう一つは図３に示すようにあらかじめ薬品処理により孔の貫通したポーラスアルミナを作製し、それを望みの基板にのせ、この状態で次のナノ材料を作製する工程に移行するが、その場合適用可能なナノ材料析出手段としては、真空蒸着等乾式法によって析出させてワイヤー、ドットを作るものであった（参考文献：同上）。これはテンプレートとするポーラスアルミナを単に基板に載置している状態であるため、電解めっき等のウェット法では液が拡散し、テンプレートによって画定しようとする範囲外にも液が漏れ、意図する形状のものを得ることは難しいといった事情が発生し、このため析出手段には事実上制約

があったものである。
【０００８】
【非特許文献１】益田秀樹、応用物理、Ｖｏｌ．７２、Ｎｏ．１、ｐ．１２８０、２００３年。
【非特許文献２】Ｈ．Ｍａｓｕｄａ　ａｎｄ　Ｍ．Ｓａｔｏｈ、Ｊｐｎ．Ｊ．Ａｐｐｌ．Ｐｈｙｓ、ｖｏｌ．３５、Ｌｌ２６、１９９６年。
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００９】
本発明は、このような事情に鑑み、ウェット法によっても基板上に所定の位置、所定の形状に直流低電圧で問題なくナノ材料を作製することが出来る方法を提供しようというものである。すなわち、本発明は、ポーラスアルミナをナノ材料製作におけるテンプレートとすることは上記したように既に知られ、先行技術であることを前提としてなされたものである。この前提技術においてはいずれも諸点において問題があったことから、問題がないナノ材料の作製方法を提供しようというものである。すなわち、具体的に述べるとポーラスアルミナをテンプレートとするナノ材料の作製方法において、ナノ材料を所望とする基板上にウェット法によって直接接合する態様にて生成可能とし、しかも低い直流電圧で製造可能とするナノ材料の作製方法を提供しようというものである。
【課題を解決するための手段】
【００１０】
そのため本発明者らにおいては、鋭意研究した結果、アルミニウム基板を陽極酸化して得たポーラスアルミナ層を得、これをテンプレートするナノ材料の作製方法において、該アルミナ層をテンプレートとする前に、該アルミナ層に所望とする基板材料を膜状に予め形成させ、次いでバリヤ層を除去し、基板材料とアルミナ層とが密着一体化したものをテンプレートとして用いることによって、ウェット法によっても実施可能であり、バリヤ層がないことから低い直流電圧による電解析出によって直接基板上に接合した状態で、生成することが可能であり、しかも基板がテンプレートの一体に形成されていることから、液漏れもなく基板上の設定された位置に、ナノ材料がウェット法により画定し、生成することが可能であることを見いだしたものである。すなわち、本発明はこの知見に基づいてなされたものであり、その解決手段として講じた構成は以下（１）から（８）に記載の通りである。なお、この基板材料を膜状に生成する工程は、前記説明では、バリヤ層の除去工程前に行うことを開示したが、この基板材料の膜形成は、バリヤ層を除去後に行っても可能であることが明らかとなった。
【００１１】
（１）　アルミニウム基板を陽極酸化して得たポーラスアルミナをテンプレートとするナノ材料の作製方法において、陽極酸化して得たバリヤ層が残っているポーラスアルミナ層あるいはバリヤ層が除去されてなるポーラスアルミナ層に、ナノ材料を生成させようとする基板材料を予め膜状に直接一体化して形成させ、バリヤ層が残っているアルミナ層についてはバリヤ層を除去した後において、また、バリヤ層が除去されているアルミナ層については膜生成後において、該基板材料が一体化して形成されそしてバリヤ層が除去されてなるポーラスアルミナをテンプレートとして用い、そのテンプレートに一体化して取り付けられている基板材料上にナノ材料を生成させることを特徴とする、ナノ材料の作製方法。
（２）　該基板材料を膜状に生成する手段が、スパッタリング、蒸着、無電解メッキの何れかの一つの膜生成手段であることを特徴とする、前記（１）項に記載のナノ材料の作製方法。
（３）　該ポーラスアルミナ層に形成される基板材料としては、ナノ材料の電解析出が可能である導電性を有する材料から選ばれることを特徴とする、前記（１）または（２）に記載のナノ材料の作製方法。
（４）　該基板材料としては、銅を使用することを特徴とする、前記（１）ないし（３）

の何れか１項に記載のナノ材料の作製方法。
（５） 該ナノ材料がニッケルないしニッケル基合金であることを特徴とする、前記（１）ないし（４）の何れか１項に記載のナノ材料の作製方法。
（６） 該ナノ材料がナノワイヤー、ナノドット状である、前記（１）ないし（５）記載の何れか１項に記載のナノ材料の作製方法。
（７） アルミニウム基板を陽極酸化してポーラスアルミナ層を形成する際、電解液、電解条件、電解時間を調整することによって、該アルミナ層に形成される微細細孔の密度、間隔、孔径、深さを任意に調製することを特徴とする、前記（１）項に記載のナノ材料の作製方法。
（８） 前記アルミニウム基板の陽極酸化工程に引きつづき、酸やアルカリ等の化学的処理液に浸す後処理工程に付すことを特徴とする、前記（７）項に記載のナノ材料の作製方法。
【発明の効果】
【００１２】
本発明のナノ材料作製方法は、ポーラスアルミナをテンプレートとし、しかも析出する基板上に直接ナノ材料を低い直流電圧による電解析出法により析出可能とするナノ材料の製作法を提供するもので、従来の高い電圧の交流を用いることによってバリヤ層問題に対処していた方法や、あるいはテンプレートを単に基板上に載置するだけで実施されていた方法に比し、品質的に安定したナノ材料を再現性を以て製作することを可能とし、しかも製作コスト、製作効率ともに格段に優れたナノ材料の作製方法を提供するものであるので、その効果は顕著であり、その意義は極めて大きい。
【発明を実施するための最良の形態】
【００１３】
ポーラスアルミナはアルミニウムを陽極酸化させることにより表面にできる皮膜で図１に示す構造をもつ。孔の径は作製条件により変化し、約１０ｎｍから数百ｎｍのものを作ることができる。また、酸化時間を変えることにより任意の長さの孔を作ることができる。この穴の中に電解析出等の方法により析出条件や時間を制御することによって、ナノ材料を充填してなる、ナノドット状のものからナノワイヤー状のものにいたる、いわゆるナノ材料を自在に得ることができる。電解析出操作終了後はアルミナのみを選択的に溶解させる液に浸漬する等によって基板上にナノ材料を所定の位置に表出させることが出来る。
【００１４】
アルミニウムを陽極酸化して得たポーラスアルミナは、その孔の孔底にバリヤ層が存在していても、電解析出法を実施することは可能であるが、そのためにはバリヤ層にも電流を流すような電解条件、すなわち電圧を高くして交流を使用する必要があり、好ましくない。このため、バリヤ層は除去しておくことがナノ材料の品質上好ましい。
【００１５】
以下に、本発明を図面、実施例に基づいて具体的に説明する。ただし、この実施例はあくまでも本発明を容易に理解するための一助として開示するものであって、この実施例に限定する趣旨ではない。
【００１６】
実施例１；
本発明を容易に理解するためにまず図４-1によって作製手順に基づいて説明する。まずアルミニウムを陽極酸化しポーラスアルミナを作製したのち化学処理によりアルミニウム地金を除去する、またはアルミニウム地金がなくなるまで陽極酸化する。この陽極酸化を十分な時間をかけて行うとアルミナ被膜は十分な厚さをもつため取り扱いが容易であるが、薄い場合には取り扱いが難しいので、後で取り除くことが容易な接着剤を選定し、生成した表面を接着剤で補強することができる。その後望みの基板材料としての薄膜を作製する。薄膜の形成方法は例えばスパッタリング、蒸着、無電解めっき等がある。次に短時間の化学処理によりバリヤ層を取り除いた後、望みの材料でナノワイヤーやナノドットを作る。以上の過程のうちバリヤ層の除去と薄膜の形成は順番が逆でもよい（図４-2）。その

場合、スパッタリング等基板材料が孔に入らない方法が望ましい。ワイヤー、ドットの作製方法は電解めっき、蒸着、ゾルゲル法等がある。電気めっきの場合はバリヤ層がないため直流の低電圧でワイヤー、ドットを作製することができる。

【００１７】

実施例２；

始めにアルミニウム板を陽極酸化しポーラスアルミナを作成する。９９．９９％のアルミニウム板（２ｃｍ×６ｃｍ、厚さ０．５ｍｍ）をアセトンで脱脂後図５で示す装置を用い陽極酸化した。陰極にはカーボンを用い、電解液には０．３Ｍシュウ酸を用いた。直流４０Ｖ室温で約２日間陽極酸化処理を行った。その後塩化第２水銀飽和溶液中に浸し、アルミニウム部分を除去した。生成したポーラスアルミナをピンセットでつまんでいる態様を図６に示す。この図から、ポーラスアルミナ層が比較的大きな面積で得られたこと、また、その厚さについても十分な厚さがあることからピンセットでつかむことが可能であり、取り扱いも容易であることが明らかにされた。これを６０℃の６ｗｔ％リン酸、１．８ｗｔ％クロム酸混合溶液に７分間浸し、ポーラスアルミナ層底部に残存しているバリヤ層の除去をした。この両面のＳＥＭ像を示したものが図７-1、図７-2に示す。図７-1は陽極酸化によって始めから孔が開けられている面、図７-2はバリヤ層の除去によってあとから孔が開けられた面である。バリヤ層が除去されて、孔が貫通したことがわかる。次いで、この片面にスパッタリングにより銅の薄膜を作成した。スパッタリングはアルゴン雰囲気中室温、約０．２ｎｍ／ｓｅｃのレートで２時間行った。この銅薄膜に電気めっきによりニッケルをメッキした。メッキ液は１５０ｇ／ｌ硫酸ニッケル、１５ｇ／ｌホウ酸、１５ｇ／ｌ塩化アンモニウム混合溶液を用い、室温で直流３Ｖにて１分間または１秒間めっきした。陽極には白金ワイヤーを用いた。図８に１分間めっきした試料の断面ＳＥＭ像を示す。この図からポーラスアルミナの細孔内に銅薄膜からニッケルのナノワイヤーが成長していることが見てとれる。このサンプルは銅薄膜の反対側の面にもニッケルがめっきされているが、これを防ぎたければめっきの前にその面に防水処理を施せばよい。この試料を６０℃の６ｗｔ％リン酸、１．８ｗｔ％クロム酸混合溶液に１時間以上浸しアルミナを完全に除去し、ワイヤーを剥きだしにさせた。そのＳＥＭ像を図９に示す。ワイヤーが銅基板から直接生えているため倒れることなく立っていることがわかる。１秒間めっきした試料を同様の処理によりアルミナを除去したもののＳＥＭ像を図１０に示す。めっき時間が短いためにワイヤーが十分に成長せず、ナノドットを形成していることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【００１８】

本発明は、アルミニウムを陽極酸化して得られたポーラスアルミナに基板材料を形成し、これをテンプレートして用いてナノワイヤー、ナノドット等ナノ材料を作製するものであるので、低い電圧の直流を使用することができ、これによって得られるナノ材料は、高品質で、低コスト、高い製作効率を有しているので、今後ナノ材料の設計に大いに利用され、これによって産業の発展に大いに寄与するものと期待される。

【図面の簡単な説明】

【００１９】

【図１】ポーラスアルミナの構造。

【図２】従来のナノ材料作製手順を示す図。

【図３】従来の異なるナノ材料の作製手順を示す図。

【図４－１】本発明の実施態様を示す図。

【図４－２】本発明の他の実施態様を示す図。

【図５】試料作成装置。

【図６】アルミニウム部分を除去したポーラスアルミナ層の写真。

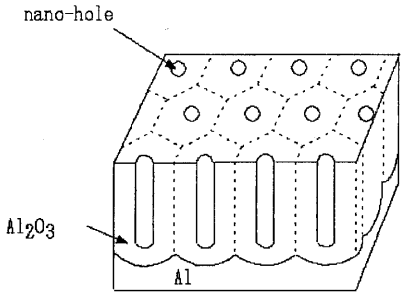
【図７－１】電解酸化によりバリヤ層を除去し、はじめから孔のあいている面のポーラスアルミナのＳＥＭ像。

【図７－２】化学処理によりバリヤ層を取り除いて孔を開けた面のＳＥＭ像。

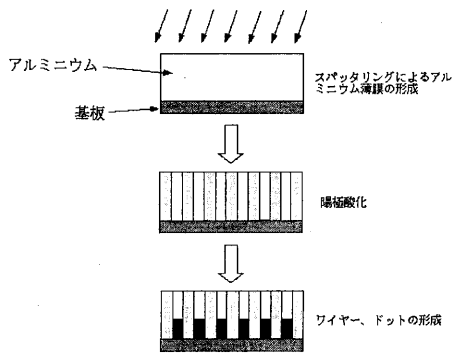
【図８】Ｎｉめっき後の試料の断面ＳＥＭ像。

【図９】ＮｉナノワイヤーのＳＥＭ像。
【図１０】ＮｉナノドットのＳＥＭ像

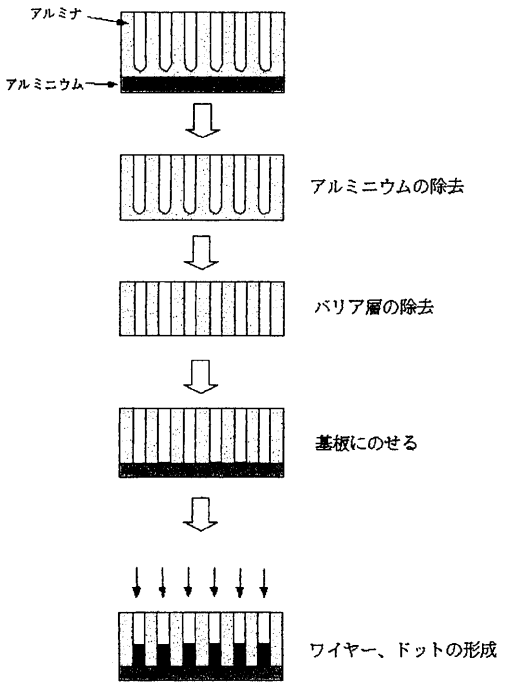
【図１】



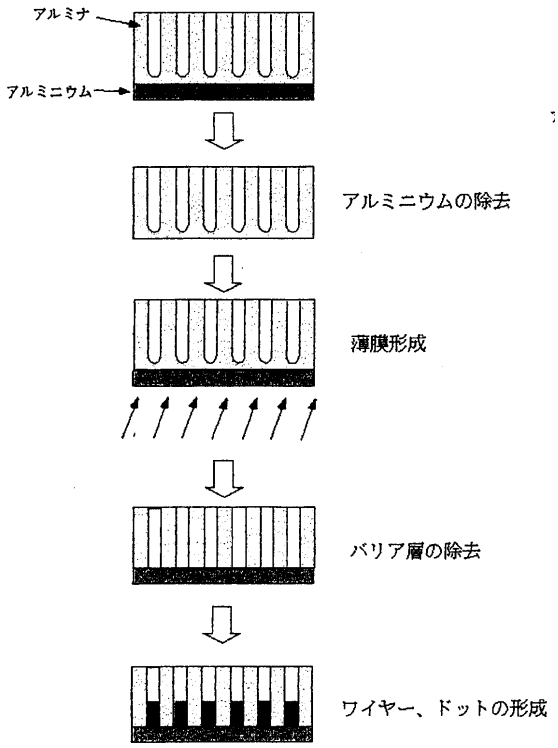
【図２】



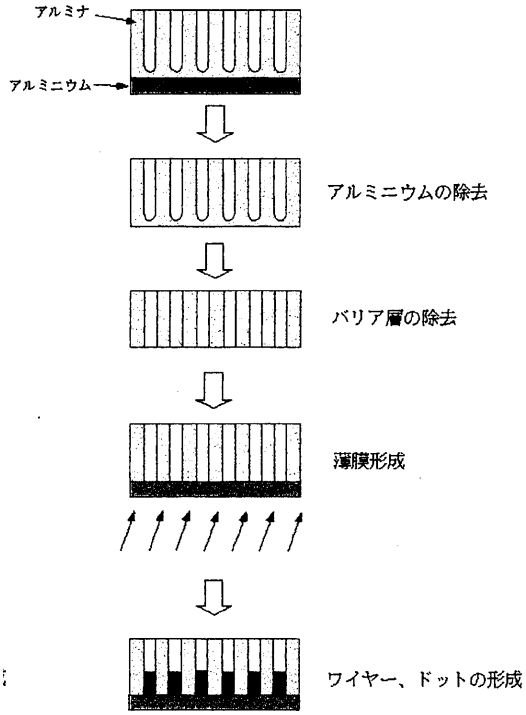
【図３】



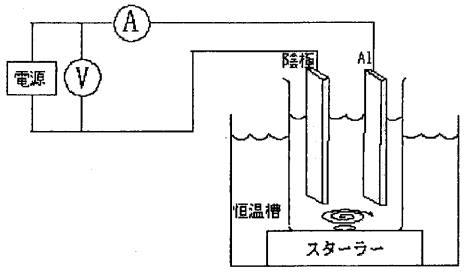
【図４－１】


アルミナ
アルミニウム
アルミニウムの除去
薄膜形成
バリア層の除去
ワイヤー、ドットの形成

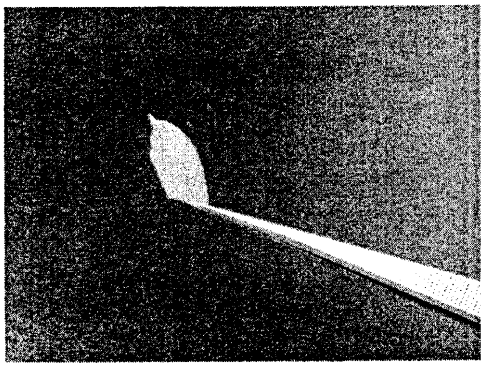
【図４－２】


アルミナ
アルミニウム
アルミニウムの除去
バリア層の除去
薄膜形成
ワイヤー、ドットの形成

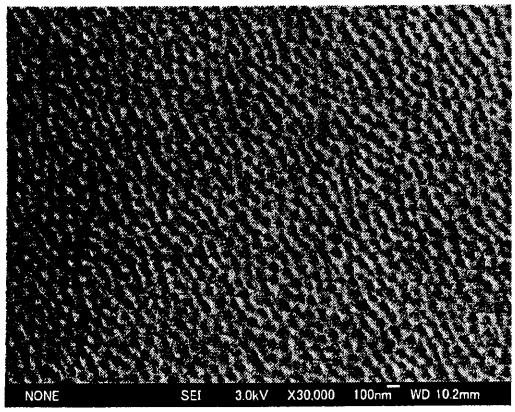
【図５】


A
電源
V
陰極
Al
恒温槽
スターラー

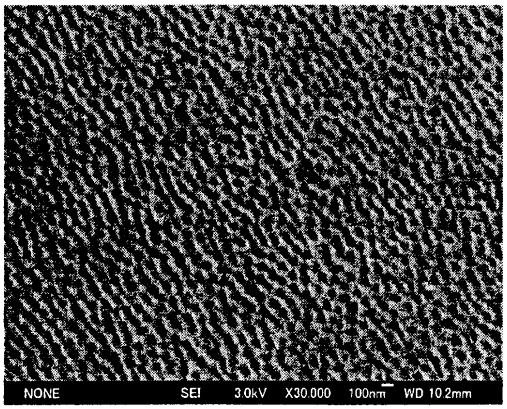
【図６】



【図７－１】

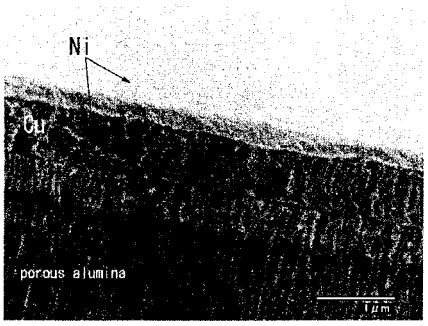


【図７－２】

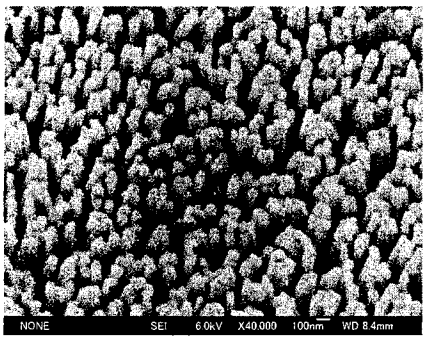


【図８】

図8



【図９】



【図１０】

