

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4292292号  
(P4292292)

(45) 発行日 平成21年7月8日(2009.7.8)

(24) 登録日 平成21年4月17日(2009.4.17)

(51) Int.Cl.			F I		
<b>CO1B</b>	<b>13/14</b>	<b>(2006.01)</b>	CO1B	13/14	Z
<b>B82B</b>	<b>1/00</b>	<b>(2006.01)</b>	B82B	1/00	
<b>B82B</b>	<b>3/00</b>	<b>(2006.01)</b>	B82B	3/00	
<b>CO1F</b>	<b>7/02</b>	<b>(2006.01)</b>	CO1F	7/02	Z

請求項の数 9 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2003-333838 (P2003-333838)	(73) 特許権者	304021277
(22) 出願日	平成15年9月25日 (2003.9.25)		国立大学法人 名古屋工業大学
(65) 公開番号	特開2005-104738 (P2005-104738A)		愛知県名古屋市昭和区御器所町字木市29番
(43) 公開日	平成17年4月21日 (2005.4.21)	(74) 代理人	100078190
審査請求日	平成18年9月21日 (2006.9.21)		弁理士 中島 三千雄
		(74) 代理人	100115174
			弁理士 中島 正博
		(72) 発明者	田中 俊一郎
			愛知県名古屋市昭和区御器所町 名古屋工業大学内
		(72) 発明者	亀山 徹
			愛知県名古屋市昭和区御器所町 名古屋工業大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナノメートル構造体及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

準安定アルミナの粒子本体の周りに、該粒子本体と同質のナノボールの複数が、該粒子本体から突出した形態において、一体的に形成されていることを特徴とするナノメートル構造体。

【請求項2】

前記ナノボールが、5～50nmの大きさのものである請求項1に記載のナノメートル構造体。

【請求項3】

準安定アルミナの粒子本体の周りにおいて、該粒子本体から放射状に一体的に延びる複数のナノワイヤが形成されてなると共に、更に、それらナノワイヤの先端にナノボールがそれぞれ一体的に形成されていることを特徴とするナノメートル構造体。

【請求項4】

前記ナノワイヤが10～100nmの長さを有している一方、前記ナノボールが5～50nmの大きさを有している請求項3に記載のナノメートル構造体。

【請求項5】

前記複数のナノワイヤが、前記粒子本体の中心を通る一つの平面内において該粒子本体から放射状に延びている請求項3又は請求項4に記載のナノメートル構造体。

【請求項6】

準安定アルミナの原料粒子に対して、その中心と照射中心とが一致するようにして、電

10

20

子ビームが、真空下で、 $1 \times 10^{21} \text{ e / cm}^2 \cdot \text{sec}$ を超え、 $7 \times 10^{21} \text{ e / cm}^2 \cdot \text{sec}$ 未満の強度にて、フラッシュ照射せしめられると共に、そのようなフラッシュ照射操作が、少なくとも1回以上実施されることにより、前記準安定アルミナからなる粒子本体の周りに、その外周面から突出した形態において、該粒子本体と同質の複数のナノボールを一体的に形成することを特徴とするナノメートル構造体の製造方法。

【請求項7】

準安定アルミナの原料粒子に対して、その中心と照射中心とが一致するようにして、電子ビームが、真空下で、 $1 \times 10^{21} \text{ e / cm}^2 \cdot \text{sec}$ を超え、 $7 \times 10^{21} \text{ e / cm}^2 \cdot \text{sec}$ 未満の強度にて、フラッシュ照射せしめられると共に、そのようなフラッシュ照射操作が、少なくとも1回以上実施されることにより、前記準安定アルミナからなる粒子本体の周りに、その外周面から突出した形態において、該粒子本体と同質の複数のナノボールを一体的に形成せしめる第一の照射工程と、

かかる複数のナノボールが一体的に形成されてなる粒子本体に対して、照射中心が該粒子本体の径方向において各ナノボールよりも外方に位置するようにして、電子ビームが、真空下で、各ナノボール毎にそれぞれ $7 \times 10^{21} \text{ e / cm}^2 \cdot \text{sec}$ 以上、 $5 \times 10^{22} \text{ e / cm}^2 \cdot \text{sec}$ 以下の強度にて、フラッシュ照射せしめられると共に、そのようなフラッシュ照射操作が、少なくとも1回以上実施され、前記ナノボールと前記粒子本体とを連結した形態において、それらナノボールと粒子本体との間にナノワイヤをそれぞれ成長させる第二の照射工程とを、

含むことを特徴とするナノメートル構造体の製造方法。

【請求項8】

準安定アルミナの原料粒子に対して、その周りの複数位置で且つその外周部から径方向外方に離れた位置に、照射中心がそれぞれ位置するようにして、電子ビームが、真空下で、 $7 \times 10^{21} \text{ e / cm}^2 \cdot \text{sec}$ 以上、 $5 \times 10^{22} \text{ e / cm}^2 \cdot \text{sec}$ 以下の強度にて、フラッシュ照射せしめられると共に、そのようなフラッシュ照射操作が、少なくとも1回以上実施されることにより、先端にナノボールが一体的に形成されてなるナノワイヤを、前記準安定アルミナからなる粒子本体に放射状に一体的に立設、形成することを特徴とするナノメートル構造体の製造方法。

【請求項9】

前記準安定アルミナの原料粒子が非晶質炭素膜上に配置された状態において、前記電子ビームの照射操作が実施される請求項6乃至請求項8の何れか1項に記載のナノメートル構造体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ナノメートル構造体及びその製造方法に係り、特に金属酸化物の粒子本体の周りに、ナノスケール物体が一体的に形成されてなる、ナノ歯車の如きナノメートル機械要素としても効果的に利用することの出来るナノメートル構造体と、それを有利に製造し得る方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

金属酸化物粒子には、その粒径を100nm以下というように超微粒子化すると、通常の粒子(例えば、1 $\mu\text{m}$ 以上)とは異なる特性が出現する。要するに、物質のサイズが小さくなり、ナノスケールサイズの超微粒子になると、バルクの時とは全く違った新しい性質が現れるようになるのである。これは、例えば、超微粒子では全原子数に対して表面に存在する原子数が増加するために、粒子の特性に対して表面エネルギーの影響が無視できなくなったり、また、通常のバルク材で問題となる残留歪みの影響を免れることが出来る等に基づくものとされている。

【0003】

そして、そのような超微粒子の優れた特性を利用して、超微粒子を各種デバイスや機能

10

20

30

40

50

材料等に利用することが試みられている。また、超微粒子の種類によっては、高い触媒特性が得られる等、各種材料の高機能化の可能性をも有している。

【0004】

ところで、かかる超微粒子の製造方法としては、従来から、物理的方法や化学的方法が知られている。具体的には、物理的な超微粒子の製造方法としては、ガス中蒸発法、スパッタリング法、金属蒸気合成法、流動油上真空蒸発法等があり、また、液相を利用した化学的な超微粒子の製造方法としては、コロイド法、アルコキシド法、共沈法等があり、更に気相を利用した超微粒子の製造方法としては、有機金属化合物の熱分解法、金属塩化物の還元・窒化法、水素中還元法、溶媒蒸発法等が、知られている。しかして、これらの方法は、何れも、超微粒子を集合体として、換言すれば超微粉体として得る方法であり、超微粒子の如きナノスケール物質を単体として生成せしめ、更に、それを有効に利用するものではなかったのである。

10

【0005】

一方、本発明者等は、先に、特開平8-217419号公報において、 $\gamma$ -アルミナ粒子の如き準安定金属酸化物粒子に対して、高真空雰囲気中で、 $10^{20} \text{ e/cm}^2 \cdot \text{sec}$  オーダーの強度を有する電子線を照射して、 $\gamma$ -アルミナ超微粒子の如き安定金属酸化物超微粒子を生成する手法を、提案した。そして、この先に提案した方法によれば、安定金属酸化物超微粒子を粒子単体として得ることが出来、そこでは、略球状の超微粒子に限らず、ロッド状やきのこ状等の異形状の超微粒子を得ることも出来るとされている。

【0006】

20

しかしながら、上述した従来の超微粒子の製造方法の多くは、超微粒子を集合体として製造することを、その趣旨とするものであって、また、そのようにして得られた超微粒子は、集合体としての用途に用いることが意図されているに過ぎず、単体としての利用に適するものではなく、ナノメートル機械要素等としての利用の考えも、全くなかった。尤も、本発明者等が先に提案した上記公報に開示の手法によれば、超微粒子を単体の形態において得ることが出来るのであるが、そのような超微粒子は、粒径が極めて小さなものであるために、単体としての取り扱いが極めて難しく、単体としての有効利用、ひいてはナノスケール物体としての有効利用には限度があったのであり、むしろ、そのような超微粒子単体は集められて、集合体として利用されることとなるのである。

【0007】

30

また、超微粒子は、単体であっても、集合体であっても、粒子形態の状態では、その用途には限界があり、更に、上記公報において、本発明者等が明らかにした、ロッド状やきのこ状等の異形状の超微粒子としたところで、それを、そのままナノメートル機械要素として利用することは困難である。

【0008】

【特許文献1】特開平8-217419号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

40

ここにおいて、本発明は、かかる事情を背景にして為されたものであって、その解決課題とするところは、金属酸化物超微粒子を個々に分離した状態において利用することが出来、また任意の位置で成長させることの出来る、取り扱いの容易なナノメートル構造体を提供することにあり、また、そのようなナノメートル構造体を有利に製造し得る方法を提供することにある。更に、本発明は、ナノメートル機械要素としても利用することの出来るナノメートル構造体を提供することをも、その課題とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

そして、本発明は、上述せる如き課題を解決するために、準安定アルミナからなる粒子本体の周りに、該粒子本体と同質のナノボールの複数が、該粒子本体から突出した形態において、一体的に形成されていることを特徴とするナノメートル構造体を、その要旨とす

50

るものである。

【0011】

なお、かかるナノメートル構造体において、前記ナノボールは、一般に、5～50nmの大きさのものである。

【0012】

また、本発明は、準安定アルミナからなる粒子本体の周りにおいて、該粒子本体から放射状に一体的に延びる複数のナノワイヤが形成されてなると共に、更に、それらナノワイヤの先端にナノボールがそれぞれ一体的に形成されていることを特徴とするナノメートル構造体をも、その要旨とするものである。

【0013】

そして、そのようなナノメートル構造体にあつては、前記ナノワイヤは、10～100nmの長さを有している一方、前記ナノボールは、5～50nmの長さを有しているものである。また、かかる複数のナノワイヤは、有利には、前記粒子本体の中心を通る一つの平面内において該粒子本体から放射状に延びており、それらナノワイヤの先端に、それぞれナノボールが一体的に形成されていることによって、ナノ歯車の如きナノメートル機械要素としての利用が高められているのである。

【0015】

また、本発明にあつては、上述せる如きナノメートル構造体を有利に得るべく、準安定アルミナの原料粒子に対して、その中心と照射中心とが一致するようにして、電子ビームが、真空下で、 $1 \times 10^{21} \text{ e / cm}^2 \cdot \text{sec}$ を超え、 $7 \times 10^{21} \text{ e / cm}^2 \cdot \text{sec}$ 未満の強度にて、フラッシュ照射せしめられると共に、そのようなフラッシュ照射操作が、少なくとも1回以上実施されることにより、前記準安定アルミナからなる粒子本体の周りに、その外周面から突出した形態において、該粒子本体と同質の複数のナノボールを一体的に形成することを特徴とするナノメートル構造体の製造方法を、その要旨としている。

【0017】

さらに、本発明にあつては、前記したナノメートル構造体の有利な製造方法の一つとして、準安定アルミナの原料粒子に対して、その中心と照射中心とが一致するようにして、電子ビームが、真空下で、 $1 \times 10^{21} \text{ e / cm}^2 \cdot \text{sec}$ を超え、 $7 \times 10^{21} \text{ e / cm}^2 \cdot \text{sec}$ 未満の強度にて、フラッシュ照射せしめられると共に、そのようフラッシュ照射操作が、少なくとも1回以上実施されることにより、前記準安定アルミナからなる粒子本体の周りに、その外周面から突出した形態において、該粒子本体と同質の複数のナノボールを一体的に形成せしめる第一の照射工程と、かかる複数のナノボールが一体的に形成されてなる粒子本体に対して、照射中心が該粒子本体の径方向において各ナノボールよりも外方に位置するようにして、電子ビームが、真空下で、各ナノボール毎にそれぞれ $7 \times 10^{21} \text{ e / cm}^2 \cdot \text{sec}$ 以上、 $5 \times 10^{22} \text{ e / cm}^2 \cdot \text{sec}$ 以下の強度にて、フラッシュ照射せしめられると共に、そのようなフラッシュ照射操作が、少なくとも1回以上実施され、前記ナノボールと前記粒子本体とを連結した形態において、それらナノボールと粒子本体との間にナノワイヤをそれぞれ成長させる第二の照射工程とを、含むことを特徴とするナノメートル構造体の製造方法をも、その要旨とするものである。

【0019】

また、本発明は、本発明に従うところのナノメートル構造体を有利に製造すべく、他の製造方法として、準安定アルミナの原料粒子に対して、その周りの複数位置で且つその外周部から径方向外方に離れた位置に、照射中心がそれぞれ位置するようにして、電子ビームが、真空下で、 $7 \times 10^{21} \text{ e / cm}^2 \cdot \text{sec}$ 以上、 $5 \times 10^{22} \text{ e / cm}^2 \cdot \text{sec}$ 以下の強度にて、フラッシュ照射せしめられると共に、そのようなフラッシュ照射操作が、少なくとも1回以上実施されることにより、先端にナノボールが一体的に形成されてなるナノワイヤを、前記準安定アルミナからなる粒子本体に放射状に一体的に立設、形成することを特徴とするナノメートル構造体の製造方法をも、その要旨とするものである。

【0021】

なお、上記した本発明に従うナノメートル構造体の製造方法においては、前記準安定ア

10

20

30

40

50

ルミナの原料粒子が非晶質炭素膜上に配置された状態において、前記電子ビームの照射工程が実行され、これにより、複数のナノボールやナノワイヤが一つの平面内において、前記粒子本体の周りに、所定の間隔をおいて分離した状態で、有利に形成され得るのである。

【発明の効果】

【0022】

従って、上述せる如き本発明にあつては、準安定アルミナからなる粒子本体の周りに、その外周面から突出した形態において、かかる粒子本体と同質の、複数のナノボールや、ナノボールがナノワイヤの先端に一体的に形成されてなる「こけし形状」のナノスケール体の複数が、それぞれ、互いに分離した形態において、粒子本体に対して一体的に形成されているところから、それらナノボールやナノボール-ナノワイヤ一体化複合物（こけし形状体）のナノスケール物質としての特性を、そのまま、保持しつつ、粒子本体に一体に形成された形態において、取り扱うことが出来るところから、それらナノボール単体やナノボール-ナノワイヤ一体化複合物の単体を取り扱う場合よりも、その取扱い性が効果的に高められ得ると共に、その比表面積の拡大によって、ナノスケール物体の特徴的な性質、例えば触媒効果等が有利に高められ得ることとなるのである。

10

【0023】

しかも、粒子本体の周りに、ナノワイヤの先端にナノボールが一体的に形成されてなる「こけし形状体」の複数を、放射状に立設せしめてなるナノメートル構造体にあつては、それをナノ歯車の如きナノメートル機械要素としても利用することが出来、それによって、ナノスケールでの作動機構の実現にも大きく寄与し得ることとなったのである。

20

【0024】

また、本発明に従うナノメートル構造体の製造方法によれば、準安定アルミナからなる粒子本体の周りに、超微粒子であるナノボールを均一に且つ互いに分離した形態において形成することが出来、更に、そのような粒子本体の周りに一体的に形成されたナノボールのそれぞれから、粒子本体とナノボールとを連結するナノワイヤをナノボール毎に成長せしめることが可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

以下、図面を参照しつつ、本発明を実施するための最良の形態について、詳細に説明することとする。

30

【0026】

先ず、図1には、本発明に従うナノメートル構造体の一つを製造する工程が、模式的に示されている。そこにおいて、2は、所定の金属酸化物からなる原料粒子であつて、具体的には、例えばアルミナ、チタニア、マグネシア、シリカ、ペリリア等の粒子である。そして、それらの中でも、特に、アルミナ( $Al_2O_3$ )粒子が、原料粒子2として、好適に用いられることとなる。また、そのような原料粒子2は、一般に、その結晶相が準安定相であるものであつて、例えばアルミナにあつては、 $\gamma-Al_2O_3$  (斜方晶系) や  $\delta-Al_2O_3$  (単斜晶系) 等の準安定アルミナ粒子が、好適に用いられることとなる。

40

【0027】

なお、ここで用いられる原料粒子2の粒子径は、特に限定されるものではないが、例えば、 $0.05 \sim 10 \mu m$ 程度であることが好ましい。この原料粒子2の粒子径があまりにも小さいと、目的とするナノメートル構造体を十分に形成し得ない恐れがあり、一方、あまりにも大きくなつても、本発明の目的とするナノメートル構造体を有効に形成することが困難となる恐れがある。

【0028】

そして、かかる金属酸化物の原料粒子2に対して、その中心と照射中心： $X_1$  とが一致するようにして、電子ビームを真空下で照射せしめることによって、かかる原料粒子2から生じた、それよりも小径の粒子本体4の周りに、その外周面から突出した形態において

50

、原料粒子 2、更には、それから生じた粒子本体 4 と同質の複数のナノボール 6 が、互いに分離した形態において一体的に均一に形成され、以て、粒子本体 4 の周りに、複数のナノボール 6 が有利には所定の間隔を隔てて一体的に形成されてなるナノメートル構造体 10 が、形成されることとなる。このように、原料粒子 2 の中心を照射中心：X<sub>1</sub> にして、電子ビームを照射するようにすれば、粒子本体 4 の周りに、同質の超微粒子であるナノボール 6 を、均一に、換言すれば、大きさや形状、間隔がそろっている状態において、一体的に配設し得るのである。ここで、そのようなナノボール 6 の大きさや配設形態は、電子ビームの照射強度、時間、面積等の照射条件を適宜に調整することによって、実現することが可能である。

#### 【0029】

ところで、本発明に用いられる電子ビームは、例えば通常の L a B<sub>6</sub> 線源 T E M 装置や F E - T E M (Field Emission - Transmission Electron Microscope) 装置等を利用することで、得ることが出来る。そして、この電子ビームの照射は、よく知られているように、高真空下において行なわれるものであって、具体的には、 $10^{-5}$  Pa 程度以下の真空下において、電子ビームが照射せしめられることが望ましいのである。また、そのような電子ビームの照射に際しては、一般に、原料粒子 2 は、適当な基板、例えば、非晶質炭素膜 (アモルファスカーボン支持膜) 上に載置されることとなるが、その際、基板の加熱等を行なう必要がなく、常温下において、電子ビームが、原料粒子 2 に対して、中心を一致させた状態において、照射せしめられることとなる。

#### 【0030】

また、かかる原料粒子 2 に対する電子ビームの照射には、有利には、 $1 \times 10^{21} e / cm^2 \cdot sec$  を超え、 $7 \times 10^{21} e / cm^2 \cdot sec$  未満の強度にて、電子ビームをフラッシュ照射せしめる操作が採用されると共に、そのようなフラッシュ照射操作が、少なくとも 1 回以上実施され、これによって、粒子本体 4 の外周面にナノボール 6 が均一に一体形成されてなるナノメートル構造体 10 を、有利に得ることが出来るのである。特に、このような照射条件を採用することによって、準安定相の金属酸化物からなる原料粒子 2 から、その結晶層を変態させることなく、準安定相の粒子本体 4 上に、同じく準安定相のナノボール 6 を有利に形成することが出来る。ここで、かかる電子ビームの照射強度が  $1 \times 10^{21} e / cm^2 \cdot sec$  以下となると、ナノボール 6 の形成が困難となるのであり、また、 $5 \times 10^{22} e / cm^2 \cdot sec$  以上のように、照射強度が高くなり過ぎると、ナノボール 6 が粒子本体 4 から離脱してしまったり、ナノボール 6 の他に、こけし形状のナノスケール体等の、他の形状のものが形成されやすい等の問題を生じる。

#### 【0031】

なお、このような電子ビームのフラッシュ照射操作は、1 回でも、目的とするナノボール 6 の形成は可能であるが、また、必要に応じて複数回、連続して繰り返し行なわれることとなる。このフラッシュ照射操作を繰り返しても、形成されたナノボール 6 がダメージを受けることはないが、一般に、10 回程度までのフラッシュ照射操作で、十分に目的とするナノボール 6 を形成することが出来る。また、ここで、フラッシュ照射操作は、一般に、短時間に、例えば 2 秒以内、好ましくは 1 秒以内の間に、目的とする照射強度までの上昇・下降を行ない、瞬間的に、該目的とする強度の電子ビームが原料粒子 2 に照射されるようにする手法にて実施され、また、それが連続的に繰り返して実施されるようにした方式が採用される。更に、この電子ビームの強度を目的とする強度まで上昇、下降せしめるに際しては、従来より公知の各種の手法が採用され得、具体的にはコンデンサーレンズで照射面積を絞る等の方法により、有利に行なわれることとなる。

#### 【0032】

そして、このようにして、粒子本体 4 の外周面に一体的に形成されてなる複数のナノボール 6 は、実質的に球形状を呈していたり、八面体や二十面体等の多面体形状を呈するものであって、その大きさ (見掛け直径) としては、通常、5 ~ 50 nm の大きさにおいて形成されることとなる。ここで、ナノボール 6 の大きさが小さいと、機械要素として利用し難くなる等の問題を生じ、また、大きくなり過ぎても、その形成や利用に問題を内在す

10

20

30

40

50

ることとなる。

【0033】

また、この得られた複数のナノボール6が粒子本体4の外周面に一体的に形成されてなるナノメートル構造体10は、そのままで、比表面積が拡大された粒子として、従って、例えば触媒効果等の特性が高められた粒子として用いられたり、直接に、ナノ歯車等のナノメートル機械要素乃至は部品として用いられ得るものであるが、更に、それら粒子本体4の周りに形成された複数のナノボール6を、図2に示される如く、所定長さのナノワイヤ8を介して、粒子本体4に対して一体的に連結せしめてなる構造のナノメートル構造体12とすれば、更に、そのナノメートル機械要素としての機能を高め、また、その用途を高めることが出来る。

10

【0034】

ここで、そのような、ナノワイヤ8の先端にナノボール6が一体的に形成されてなる「こけし形状」のナノスケール体が、立設、形成されてなる構造のナノメートル構造体12は、例えば、図3に示されるように、図1において形成されたナノメートル構造体10を用い、電子ビームの照射中心を変えて、その照射中心： $X_2$ が、粒子本体4の径方向において各ナノボール6よりも外方に、例えば50nm～1μm程度離れて位置するようにして、電子ビームを真空下で各ナノボール毎にそれぞれ照射せしめることにより、それらナノボール6と粒子本体4とを連結した形態において、それらナノボール6と粒子本体4との間に、ナノワイヤ8をそれぞれ成長させるようにすることによって、得ることが可能である。

20

【0035】

そして、この粒子本体4とナノボール6とを一体的に連結するナノワイヤ8を成長せしめるために、電子ビームは、有利には、 $7 \times 10^{21} \text{ e / cm}^2 \cdot \text{sec}$ 以上、 $5 \times 10^{22} \text{ e / cm}^2 \cdot \text{sec}$ 以下の強度にてフラッシュ照射せしめられると共に、そのようなフラッシュ照射操作が、少なくとも1回以上、必要に応じて複数回、連続的に実施されることとなるのである。なお、この電子ビームの照射に際して、その照射強度が低くなり過ぎると、ナノワイヤ8を十分に成長させることが困難となるのであり、また、準安定相の粒子本体4から準安定相のナノワイヤ8の成長も困難となる。更に、その照射強度が $5 \times 10^{22} \text{ e / cm}^2 \cdot \text{sec}$ を超える程に強くなり過ぎると、粒子本体4からナノワイヤ8やナノボール6が離脱してしまう恐れが生じる問題がある。

30

【0036】

また、本発明に従うナノメートル構造体12は、図4に示される如き手法に従って、得ることも可能である。そこにおいては、原料粒子2に対して、直接に、電子ビームが照射されて、ナノワイヤ8の先端にナノボール6が一体的に形成されてなるナノスケール体が一挙に粒子本体4に形成されることとなる。また、そこでは、原料粒子2の周りの複数位置で且つその外周部から径方向外方に離れた位置、例えば50nm～1μm程度離れた位置に、照射中心： $X_2$ が、それぞれ、例えば順次位置するようにして、電子ビームを真空下で順次照射せしめることにより、ナノボール6とナノワイヤ8とが一体となった「こけし形状」のナノスケール体が、粒子本体4の外周面から、それぞれの照射中心： $X_2$ に向かって立設、形成され、放射状態において一体的に配設されてなる形態のナノメートル構造体12とすることが可能である。

40

【0037】

なお、このように、原料粒子2から直接にナノボール6とナノワイヤ8とが一体となった「こけし形状」のナノスケール体を一挙に形成せしめる方法においても、照射強度は $7 \times 10^{21} \text{ e / cm}^2 \cdot \text{sec}$ 以上、 $5 \times 10^{22} \text{ e / cm}^2 \cdot \text{sec}$ 以下において、電子ビームがフラッシュ照射せしめられるようにすると共に、そのようなフラッシュ照射操作が、少なくとも1回以上実施されるようにすることが推奨されるのである。この $7 \times 10^{21} \text{ e / cm}^2 \cdot \text{sec}$ 以上、 $5 \times 10^{22} \text{ e / cm}^2 \cdot \text{sec}$ 以下の照射強度を採用することにより、かかる「こけし形状」のナノスケール体が有利に形成され、また、準安定相の粒子本体4と同質の準安定相の「こけし形状」のナノスケール体(ナノボール6+ナノワイ

50

ヤ 8) が効果的に形成され得るのである。

【 0 0 3 8 】

ところで、上記したナノメートル構造体 1 2 の製造手法の何れにおいても、ナノワイヤ 8 の先端にナノボール 6 が一体的に形成されてなる「こけし形状」のナノスケール体は、図 3 や図 4 に示される如く、電子ビームの照射中心： $X_2$  に向かうように、粒子本体 4 に立設、形成せしめ得るところから、かかる照射中心： $X_2$  を任意に選択して、その選択された所定のナノボール 6 の外方に配置したり、或いは原料粒子 2 の径方向外方に任意の位相差をもって配置したりすることによって、そのような「こけし形状」のナノスケール体を、任意の個数において、粒子本体 4 の外周面に配設することが可能であり、これによって、粒子本体 4 の外周面上に、ナノボール 6 とナノワイヤ 8 とからなる「こけし形状」のナノスケール体を、任意の個数において、また、任意の配設形態において形成してなるナノメートル構造体 1 2 を得ることが出来るのである。

10

【 0 0 3 9 】

例えば、かかるナノメートル構造体 1 2 は、一般に、非晶質炭素膜上に、ナノメートル構造体 1 0 や、原料粒子 2 を配置せしめた状態において、その周りの複数位置を照射中心： $X_2$  として、電子ビームが順次照射せしめられることとなるところから、粒子本体 4 に一体的に形成される「こけし形状」のナノスケール体（ナノボール 6 + ナノボール 8）は、非晶質炭素膜 1 4 上において、一つの平面内において放射状に延びている形態において形成されるようになるのである。尤も、本発明では、そのような「こけし形状」のナノスケール体が、一平面内において配設される構造に限定されるものでは決してなく、粒子本体 4 の外周面から四方八方に一体的に突出せるような配設構造も対象とされ得るものであることは、言うまでもないところである。

20

【 0 0 4 0 】

なお、かくの如くして得られたナノメートル構造体 1 2 において、ナノボール 6 は、5 ~ 5 0 nm 程度の大きさを有している一方、ナノワイヤ 8 は、一般に、1 0 ~ 1 0 0 nm 程度の長さを有し、また、その直径は、5 ~ 2 5 nm 程度とされている。このようなサイズのナノワイヤ 8 や、その先端にナノボール 6 が形成されてなる「こけし形状」のナノスケール体の成長は、電子ビームの照射条件を適宜に選択することによって制御されることとなる。そして、そのようなサイズのナノボール 6 やナノワイヤ 8 とされることにより、ナノメートル機械要素として、有利に用いられ得るのである。

30

【 0 0 4 1 】

そして、このようにして得られたナノメートル構造体 1 2 にあっては、粒子本体 4 の外周面から放射状に一体的に延びる複数のナノワイヤ 8 が形成され、更に、そのナノワイヤ 8 の先端には、ナノボール 6 が一体的に形成されて、「こけし形状」のナノスケール体が立設せしめられてなる形態とされていることから、ナノスケール体としての特性に加えて、その構造的な特徴を利用して、ナノメートル機械要素としても有利に用いられ得るものであって、例えば、図 6 に示される如く、ナノメートル構造体 1 2 の一つ一つに、任意の個数の「こけし形状」のナノスケール体（歯）を作って、それらを組み合わせることにより、歯車として利用することが可能である。

40

【実施例】

【 0 0 4 2 】

以下に、本発明の実施例を示し、本発明を更に具体的に明らかにすることとするが、本発明が、そのような実施例の記載によって、何等の制約をも受けるものでないことは、言うまでもないところである。また、本発明には、以下の実施例の他にも、更には上記の具体的記述以外にも、本発明の趣旨を逸脱しない限りにおいて、当業者の知識に基づいて、種々なる変更、修正、改良等を加え得るものであることが、理解されるべきである。

【 0 0 4 3 】

先ず、市販のアルミニウム粒子に対して蒸発金属燃焼法を施すことにより、粒子径が 5 0 ~ 3 0 0 nm 程度の  $Al_2O_3$  粒子を得た。得られた  $Al_2O_3$  粒子の結晶相を X 線回折法（コーエン法）によって調べたところ、 $\gamma$ - $Al_2O_3$  よりなる粒子又は  $\alpha$ - $Al_2O_3$  より

50



なる粒子であった。次いで、かかる  $\text{-Al}_2\text{O}_3$  粒子と  $\text{-Al}_2\text{O}_3$  粒子の混合物をアルコールに分散させた後、かかる分散液を、3枚のCu製メッシュ上に載置されたアモルファスカーボン支持膜上に塗布し、乾燥させた。

【0044】

次いで、得られたアモルファスカーボン支持膜を、TEM装置(200kV:日本電子株式会社製、JEM-2010)の真空室(真空度: $10^{-5}$ Pa程度)内に配置された室温ステージ上にセットした。その後、アモルファスカーボン支持膜上の  $\text{-Al}_2\text{O}_3$  粒子に対して、 $1.0 \sim 4.0 \times 10^{22} \text{ e/cm}^2 \cdot \text{sec}$  の各種照射強度にて電子ビームを1秒以内のフラッシュ照射を少なくとも1回以上実施し、 $\text{-Al}_2\text{O}_3$  粒子の周囲におけるナノスケール構造の変化を、室温ステージ上において、その場(in situ)観察した。

10

【0045】

その結果、何れの強度における電子ビームの照射条件下においても、ナノワイヤの先端にナノボールが一体的に形成されてなる「こけし形状」のナノスケール体(構造)が、電子ビームの照射中心に向かう方向に、 $\text{-Al}_2\text{O}_3$  からなる粒子本体から突出した形態において、一体的に形成されていることを認めた。

【0046】

なお、その一例を、図7の(a)及び(b)に示した。そこにおいて、(a)は、照射前のTEM写真であって、そこでは、電子ビームの照射中心がXにて示されている。また、(b)は、電子ビームの照射後のTEM写真であって、そこでは、粒子本体から電子ビームの照射中心の方向に延びる、ナノワイヤの先端にナノボールが一体的に形成されてなる「こけし形状」のナノスケール体が形成されていることを認めることができる。この図7の結果を与える電子ビームの照射条件は、強度: $2.0 \times 10^{22} \text{ e/cm}^2 \cdot \text{sec}$ 、照射時間:1秒、照射回数:1回であった。また、そのようにして形成された「こけし形状」のナノスケール体は、粒子本体と共に、原料粒子と同質の  $\text{-Al}_2\text{O}_3$  であることが、制限視野電子線回折図形によって、確認された。

20

【0047】

また、上記の  $\text{-Al}_2\text{O}_3$  粒子に代えて、 $\text{-Al}_2\text{O}_3$  粒子を用いて、同様な電子ビーム照射を行なったところ、照射時間:2秒(1秒×2回)によって、同様な「こけし形状」のナノスケール構造体が形成され得ることを認めた。

【0048】

そして、かかる電子ビームの照射実験の結果、ナノスケール構造の成長乃至は形成に関して、先ず、照射された原料粒子が、スパッタリング効果によって微細化されて、粒子本体に固着した安定なナノボールに変化し、次いで、粒子表面の原子が照射によって励起され、そして、粒子からナノボールの安定な界面に原子の拡散を誘引して、最終的に、そこにナノワイヤをエピタキシャル成長せしめていることが認められた。また、ナノボールは、ナノワイヤの先端に固着しているために、ナノボールは、ナノワイヤの成長に関連しているものと考えられ、従って、ナノボールが粒子本体に固着している時、その界面は原子配列が類似しているならば、安定であるものと考えられるのである。そして、そのようなナノボール形成の閾値は、 $1 \times 10^{21} \text{ e/cm}^2 \cdot \text{sec}$  と認められ、また、ナノワイヤ発生の閾値は、 $7 \times 10^{21} \text{ e/cm}^2 \cdot \text{sec}$  であると認められた。

30

40

【0049】

このような事実からして、原料粒子の中心を電子ビームの照射中心にして、 $1 \times 10^{21} \text{ e/cm}^2 \cdot \text{sec} \sim 7 \times 10^{21} \text{ e/cm}^2 \cdot \text{sec}$  の範囲内において電子ビームを照射するようにすれば、ナノボールは、原料粒子から生じた、それよりも小さな直径の粒子本体の周りに、それぞれ固着された形態において、形成されることとなるのであり、また、電子ビームを  $7 \times 10^{21} \text{ e/cm}^2 \cdot \text{sec}$  以上、 $5 \times 10^{22} \text{ e/cm}^2 \cdot \text{sec}$  以下の強度において、その照射中心をナノボールよりも外方に位置せしめるようにしたり、原料粒子の径方向外方に位置せしめることにより、粒子本体とナノボールとの間にナノワイヤを成長せしめ、また、先端にナノボールが固着されたナノワイヤを、それぞれ照射中心に向かって成長せしめることが可能となることが理解され、そして、そのような先端にナノ

50

ボールが固着されたナノワイヤからなる「こけし形状」のナノスケール体は、粒子本体の周りにおいて照射せしめられる電子ビームの照射中心の数に対応した数だけ、それら照射中心に向かう形態において、粒子本体の周りに固着（立設）、形成され、目的とする本発明に従うナノメートル構造体を形成し得ることとなるのである。

【図面の簡単な説明】

【0050】

【図1】本発明に従うナノメートル構造体の一つを形成せしめる工程を模式的に示す説明図である。

【図2】本発明に従うナノメートル構造体の他の例を示す説明図である。

【図3】図2に示されるナノメートル構造体を製造する工程の一例を模式的に示す説明図である。

10

【図4】図2に示されるナノメートル構造体を製造する工程の他の例を模式的に示す説明図である。

【図5】図2に示されるナノメートル構造体が非晶質炭素膜上に配置された状態を模式的に示す側面説明図である。

【図6】本発明に従う図2に示されるナノメートル構造体の複数が、ナノ歯車として用いられる形態を模式的に示す説明図である。

【図7】実施例において得られたTEM写真の一つであって、(a)は電子ビーム照射前の原料粒子の状態を示し、(b)は電子ビーム照射後における粒子本体からこけし形状のナノスケール体が照射中心に向かって成長している形態を示すものである。

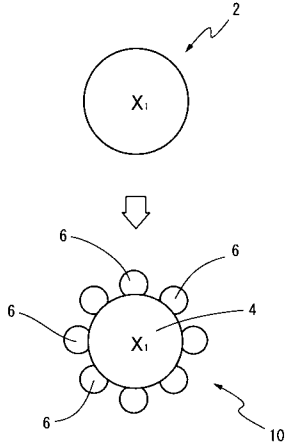
20

【符号の説明】

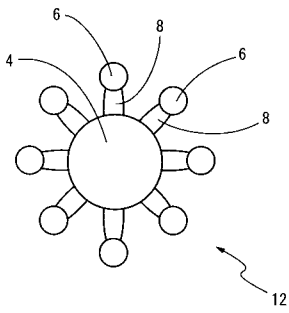
【0051】

2	原料粒子	4	粒子本体
6	ナノボール	8	ナノワイヤ
10	ナノメートル構造体	12	ナノメートル構造体
14	非晶質炭素膜		

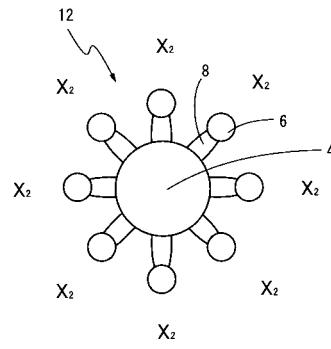
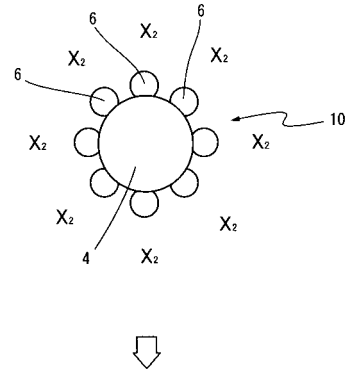
【図 1】



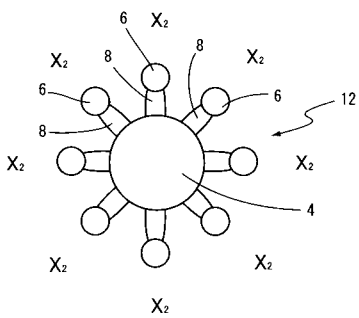
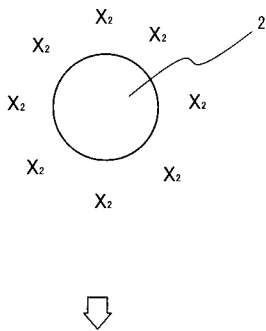
【図 2】



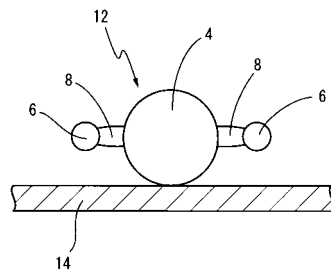
【図 3】



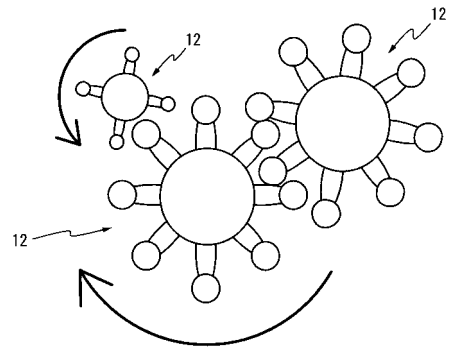
【図 4】



【図 5】

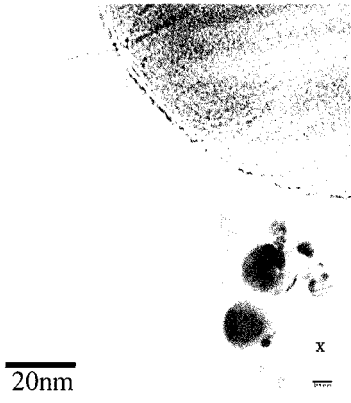


【図 6】

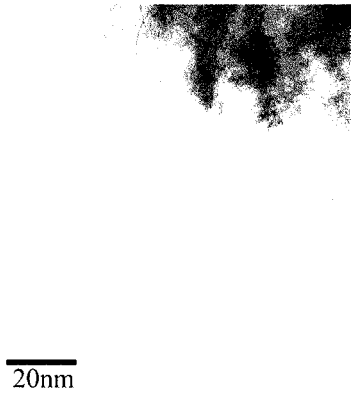


【 図 7 】

(a)



(b)



---

フロントページの続き

審査官 岡本 恵介

- (56)参考文献 特開2005-104739(JP,A)  
特開2005-161466(JP,A)  
特開2005-224883(JP,A)  
特開平08-217419(JP,A)  
特開平09-316504(JP,A)  
特開平11-269622(JP,A)  
特開平08-283022(JP,A)  
特開平06-292826(JP,A)  
特開平03-075302(JP,A)  
特開昭63-045197(JP,A)  
特開平07-076769(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 13/00 - 13/36  
  
B01J 10/00 - 12/02  
B01J 14/00 - 19/32  
C01F 1/00 - 17/00  
C23C 14/00 - 14/58  
B82B 1/00  
B82B 3/00  
CAplus(STN)  
JSTPlus(JDreamII)  
JST7580(JDreamII)