

(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2012-35364
(P2012-35364A)

(43) 公開日 平成24年2月23日(2012.2.23)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)			
B82B	1/00	(2006.01)	B82B	1/00	4G146	
H01J	1/304	(2006.01)	H01J	1/30	F	4G169
H01J	9/02	(2006.01)	H01J	9/02	B	5C127
B82B	3/00	(2006.01)	B82B	3/00		5C135
C01B	31/02	(2006.01)	C01B	31/02	1O1Z	5H018
			審査請求 未請求	請求項の数 15	OL	(全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-177455 (P2010-177455)
(22) 出願日 平成22年8月6日(2010.8.6)

(71) 出願人 504139662
国立大学法人名古屋大学
愛知県名古屋市千種区不老町1番
(74) 代理人 100087723
弁理士 藤谷 修
(72) 発明者 堀 勝
愛知県名古屋市千種区不老町1番 国立大
学法人名古屋大学内
(72) 発明者 関根 誠
愛知県名古屋市千種区不老町1番 国立大
学法人名古屋大学内
(72) 発明者 石川 健治
愛知県名古屋市千種区不老町1番 国立大
学法人名古屋大学内

最終頁に続く

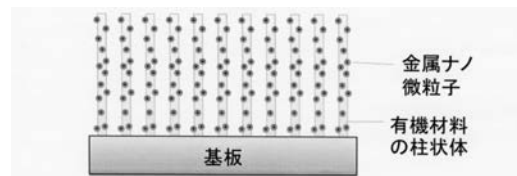
(54) 【発明の名称】 ナノ微粒子を担持したナノ構造体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】多様な機能装置となる新規な構造を実現し、その装置の変換率化の向上と、装置の面積化の実現。

【解決手段】基板上に複数立設された、有機材料から成る直径0.5nm以上、20nm以下の柱状体と、柱状体の少なくとも表面に担持された、粒径0.2nm以上、10nm以下のナノ微粒子とを有するナノ微粒子を担持したナノ構造体である。また、製法は、有機材料から成る平板の上に、粒径0.5nm以上、20nm以下のナノ微粒子を、一様に形成するナノ微粒子形成工程と、ナノ微粒子形成工程により、面上においてナノ微粒子が形成された平板を、ナノ微粒子をマスクとして、反応性イオンエッチングによりエッチングして、複数の柱状体を形成すると共に、その柱状体の少なくとも表面に、粒径0.2nm以上、10nm以下のナノ微粒子を担持させる柱状体形成工程とを有する。

【選択図】図13



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板上に複数立設された、有機材料から成る直径 0.5 nm 以上、20 nm 以下の柱状体と、

前記柱状体の少なくとも表面に担持された、粒径 0.2 nm 以上、10 nm 以下のナノ微粒子と

を有するナノ微粒子を担持したナノ構造体。

【請求項 2】

前記柱状体は、有機材料から成る平板の上に、前記ナノ微粒子を配設させた後、このナノ微粒子をマスクとして、反応性イオンエッチングにより形成された柱状体であることを特徴とする請求項 1 に記載のナノ微粒子を担持したナノ構造体。

10

【請求項 3】

前記基板の面に平行な面における前記柱状体の単位面積当たりの本数密度は、 $6.3 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ 以上、 $1.0 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ 以下であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載のナノ微粒子を担持したナノ構造体。

【請求項 4】

前記柱状体の表面の単位面積当たりの前記ナノ微粒子の個数密度は、 $2.5 \times 10^{11}/\text{cm}^2$ 以上、 $6.3 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 の何れか 1 項に記載のナノ微粒子を担持したナノ構造体。

20

【請求項 5】

前記柱状体のアスペクト比は、5 以上、100 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 4 の何れか 1 項に記載のナノ微粒子を担持したナノ構造体。

【請求項 6】

前記ナノ微粒子は、Pt, Pd, Li, Au, Ag, Rh, Ru, V, Cu, Al, Co, Ni, Fe, Mg, Ti, Ta, Zr, Hf, W, Mo, Ir の少なくとも 1 種から成る金属、これら金属間の合金、これら金属の少なくとも 1 種と他の原子との合金、Ni-Mg 合金、半導体、 TiO_2 、又は、誘電体から、選択された少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 5 の何れか 1 項に記載のナノ微粒子を担持したナノ構造体。

【請求項 7】

有機材料から成る平板の上に、粒径 0.5 nm 以上、20 nm 以下のナノ微粒子を、一様に形成するナノ微粒子形成工程と、

ナノ微粒子形成工程により、面上においてナノ微粒子が形成された前記平板を、ナノ微粒子をマスクとして、反応性イオンエッチングによりエッチングして、複数の柱状体を形成すると共に、その柱状体の少なくとも表面に、粒径 0.2 nm 以上、10 nm 以下のナノ微粒子を担持させる柱状体形成工程と

を有することを特徴とするナノ微粒子を担持したナノ構造体の製造方法。

30

【請求項 8】

前記ナノ微粒子形成工程は、前記ナノ微粒子を構成する材料を溶解させた超臨界流体を、前記平板の面に作用させることにより、面上に前記ナノ微粒子を、一様に形成する工程であることを特徴とする請求項 7 に記載のナノ微粒子を担持したナノ構造体の製造方法。

40

【請求項 9】

前記柱状体の直径、又は、前記柱状体に担持される前記ナノ微粒子の粒径は、前記ナノ微粒子形成工程において、前記超臨界流体を、前記平板の面に作用させる時の前記平板の温度により制御することを特徴する請求項 8 に記載のナノ微粒子を担持したナノ構造体の製造方法。

【請求項 10】

前記柱状体形成工程において、前記柱状体は、直径 0.5 nm 以上、20 nm 以下に形成されることを特徴とする請求項 7 乃至請求項 9 の何れか 1 項に記載のナノ微粒子を担持したナノ構造体の製造方法。

50

【請求項 1 1】

前記柱状体形成工程において、前記柱状体を、前記基板の面に平行な面における単位面積当たりの本数密度が $6.3 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ 以上、 $1.0 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ 以下となる範囲に形成することを特徴とする請求項 7 乃至請求項 10 の何れか 1 項に記載のナノ微粒子を担持したナノ構造体の製造方法。

【請求項 1 2】

前記柱状体形成工程において、前記ナノ微粒子を、前記柱状体の表面の単位面積当たりの個数密度が、 $2.5 \times 10^{11}/\text{cm}^2$ 以上、 $6.3 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ 以下となる範囲に形成することを特徴とする請求項 7 乃至請求項 11 の何れか 1 項に記載のナノ微粒子を担持したナノ構造体の製造方法。

10

【請求項 1 3】

前記柱状体形成工程において、前記柱状体のアスペクト比が 5 以上、100 以下となる範囲に、前記柱状体を形成することを特徴とする請求項 7 乃至請求項 12 の何れか 1 項に記載のナノ微粒子を担持したナノ構造体の製造方法。

【請求項 1 4】

前記ナノ微粒子は、Pt, Pd, Li, Au, Ag, Rh, Ru, V, Cu, Al, Co, Ni, Fe, Mg, Ti, Ta, Zr, Hf, W, Mo, Ir の少なくとも 1 種から成る金属、これら金属間の合金、これら金属の少なくとも 1 種と他の原子との合金、Ni-Mg 合金、半導体、 TiO_2 、又は、誘電体から、選択された少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 7 乃至請求項 13 の何れか 1 項に記載のナノ微粒子を担持したナノ構造体の製造方法。

20

【請求項 1 5】

前記柱状体形成工程の後に、前記柱状体を炭素化する炭素化工程を有することを特徴とする請求項 7 乃至請求項 14 の何れか 1 項に記載のナノ微粒子を担持した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、ナノスケールの直径を有する多数の柱状体の少なくとも表面に、ナノ微粒子を担持させたナノ構造体と、その製造方法に関する。本発明は、担持させるナノ微粒子の性質により、燃料電池、光触媒、水素吸蔵装置、ガスセンサーなど、多種類の機能素子に応用することができる。

30

【背景技術】

【0002】

下記特許文献 1 によると、基板上に立設されたカーボンナノチューブに金属粒子を担持させたフィールドエミッタが開示されている。また、下記特許文献 2、3 には、基板上に立設されたカーボンナノウォールに金属粒子を担持させたフィールドエミッタなどのナノ構造体が開示されている。これらのナノ構造体により、フィールドエミッタや燃料電池などの反応電極を構成することが提案されている。

【先行技術文献】

40

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2007 - 095580

【特許文献 2】特開 2007 - 095579

【特許文献 3】特開 2007 - 273613

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、各種の機能素子を開発する場合に、大面積の基板上に、均一、一様な密度で、カーボンナノチューブやカーボンナノウォールを形成することは、未だに、困難で

50

ある。また、上記特許文献による金属粒子の担持は、基板上に、高密度で、カーボンナノチューブやカーボンナノウォールを形成した後に、金属微粒子を担持させる方法であるので、アスペクト比の大きい柱状体に全側面に、一様、均一に金属微粒子を担持することが困難である。したがって、特許文献の構造では、機能素子の特性を向上させるには、難点がある。

【0005】

そこで、本発明は、容易に大面積化が可能な、有機材料から成るナノスケールの直径を有する多数の柱状体の表面に、ナノ微粒子を担持させた全く新規な構造のナノ構造体を実現することを目的とする。

また、多数の柱状体の表面にナノ微粒子を担持させた大面積化が可能なナノ構造体の製造方法を確立することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

請求項1に係る発明は、基板上に複数立設された、有機材料から成る直径0.5nm以上、20nm以下の柱状体と、前記柱状体の少なくとも表面に担持された、粒径0.2nm以上、10nm以下のナノ微粒子とを有するナノ微粒子を担持したナノ構造体である。

直径がナノスケールである有機材料から成る多数の柱状体の表面に、粒径がナノスケールであるナノ微粒子が、高密度で分散して担持されたナノ構造体は、全く新規な構造である。柱状体の直径が0.5nmより小さいものは、製造し難い。柱状体の直径が20nmを越えると、本発明の柱状体の表面にナノ微粒子を高密度で担持したナノ構造体の機能が顕著でなくなる。したがって、柱状体の直径は、0.5nm以上、20nm以下が望ましい。さらに、望ましい範囲は、1nm以上、10nm以下である。最終的に、柱状体の表面に担持されるナノ微粒子は、粒径が0.2nmよりも小さいものは製造し難いし、粒径が10nmを越えると、本発明の柱状体の表面にナノ微粒子を高密度で担持したナノ構造体の機能を十分に発揮することができなくなる。したがって、ナノ微粒子の粒径は、0.2nm以上、10nm以下が望ましい。さらに望ましい範囲は、1nm以上、10nm以下である。柱状体の直径及び柱状体の表面に担持されているナノ微粒子の粒径が、上記の範囲に存在することは、得られた本発明のナノ構造体のSEM像で確認されている。また、柱状体を構成する有機材料は、エポキシ、ポリエステル、ポリイミッド、ポリアミド、ポリイミドアミドなど任意である。また、柱状体を形成した後に、炭化されたものであっても良い。また、ナノ微粒子は、柱状体の表面だけでなく、柱状体の内部に取り込まれていても良い。SEM像を見る限り、柱状体の内部にナノ微粒子が取り込まれていることを否定することはできない。

【0007】

また、請求項2に係る発明は、前記柱状体は、有機材料から成る平板の上に、前記ナノ微粒子を配設させた後、このナノ微粒子をマスクとして、反応性イオンエッチングにより形成された柱状体であることを特徴とする。

柱状体の直径は、有機材料から成る平板の上に、分散して形成するナノ微粒子の粒径により制御することができる。また、柱状体の表面に担持されるナノ微粒子の粒径も、有機材料から成る平板の上に分散して形成されるナノ微粒子の粒径により制御することができる。

【0008】

また、請求項3の発明は、前記基板の面に平行な面における前記柱状体の単位面積当たりの本数密度は、 $6.3 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ 以上、 $1.0 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ 以下であることを特徴とする。

柱状体の直径の範囲は、0.5nm以上、20nm以下であるので、理想状態では、柱状体の形成される周期は1nm以上、40nm以下となる。周期が40nmの場合の柱状体の単位面積当たりの本数密度は $6.3 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ となる。また、周期が1nmの場合の柱状体の単位面積当たりの本数密度は $1.0 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ となる。したがって、柱状体の単位面積当たりの本数密度は、 $6.3 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ 以上、 $1.0 \times 10^{14}/\text{cm}^2$

10

20

30

40

50

以下が望ましい範囲である。

【0009】

また、請求項4の発明は、柱状体の表面の単位面積当たりのナノ微粒子の個数密度は、 $2.5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 以上、 $6.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 以下であることを特徴とする。

最終的に、柱状体の表面に担持されるナノ微粒子の粒径の範囲は、0.2 nm以上、10 nm以下であるので、理想状態では、ナノ微粒子の形成される周期は0.4 nm以上、20 nm以下となる。周期が20 nmの場合のナノ微粒子の柱状体の表面の単位面積当たりの個数密度は、 $2.5 \times 10^{11}/\text{cm}^2$ となる。また、周期が0.4 nmの場合のナノ微粒子の柱状体の表面の単位面積当たりの個数密度は、 $6.3 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ となる。したがって、柱状体の表面の単位面積当たりのナノ微粒子の個数密度は、 $2.5 \times 10^{11}/\text{cm}^2$ 以上、 $6.3 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ 以下が望ましい範囲である。

10

【0010】

また、請求項5の発明は、前記柱状体のアスペクト比は、5以上、100以下であることを特徴とする。

アスペクト比が5より小さい場合には、本発明のナノ構造体の機能が十分に果たせないし、100を越える場合には柱状体の形成が容易ではない。したがって、柱状体のアスペクト比は、5以上、100以下であることが望ましい。柱状体のアスペクト比が、この範囲に存在することは、得られた本発明のナノ構造体のSEM像で確認されている。

【0011】

また、請求項6の発明は、前記ナノ微粒子は、Pt, Pd, Li, Au, Ag, Rh, Ru, V, Cu, Al, Co, Ni, Fe, Mg, Ti, Ta, Zr, Hf, W, Mo, Irの少なくとも1種から成る金属、これら金属間の合金、これら金属の少なくとも1種と他の原子との合金、Ni-Mg合金、半導体、 TiO_2 、又は、誘電体から、選択された少なくとも1種であることを特徴とする。これらの材料は例示であって、得られるナノ構造体の機能によって、ナノ微粒子の材料は選択される。

20

【0012】

また、請求項7の発明は、有機材料から成る平板の上に、粒径0.5 nm以上、20 nm以下のナノ微粒子を、一様に形成するナノ微粒子形成工程と、ナノ微粒子形成工程により、面上においてナノ微粒子が形成された前記平板を、ナノ微粒子をマスクとして、反応性イオンエッチングによりエッチングして、複数の柱状体を形成すると共に、その柱状体の少なくとも表面に、粒径0.2 nm以上、10 nm以下のナノ微粒子を担持させる柱状体形成工程とを有することを特徴とするナノ微粒子を担持したナノ構造体の製造方法である。

30

本発明は、請求項1、2のナノ微粒子を担持したナノ構造体の製造方法に関する。有機材料から成る平板上に、分散されるナノ微粒子の生成方法は任意である。請求項8の方法の他、平板上にナノ微粒子を構成する材料の薄膜を蒸着により形成して、加熱再結晶化させることで、平面上にナノ微粒子を分散させることができる。その粒径を0.5 nmより小さくすることは、製造上、困難であり、粒径を20 nmより大きくすると、エッチングにより形成される柱状体の直径が大きくなり、また、柱状体の表面に担持されるナノ微粒子の粒径が大きくなり過ぎて、本発明のナノ構造体の機能が十分に発揮できない。したがって、平板上に分散させるナノ微粒子の粒径は、0.5 nm以上、20 nm以下とすることが望ましい。有機材料から成る平板上に分散されるナノ微粒子の粒径の範囲は、0.5 nm以上、20 nm以下であるので、理想状態では、ナノ微粒子の形成される周期は1.0 nm以上、40 nm以下となる。周期が40 nmの場合の平板上の単位面積当たりのナノ微粒子の個数密度は、 $6.3 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ となる。また、周期が1.0 nmの場合の平板上の単位面積当たりのナノ微粒子の個数密度は、 $1.0 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ となる。したがって、平板上に分散されるナノ微粒子の単位面積当たりの個数密度は、 $6.3 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ 以上、 $1.0 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ 以下が望ましい範囲である。

40

平板上に分散されるナノ微粒子の粒径が上記の範囲に存在するとき、柱状体の直径を0.5 nm以上、20 nm以下とし、最終的に、柱状体の表面に担持されるナノ微粒子の粒

50

径を0.2 nm以上、10 nm以下とすることができる。この方法によると、SEM像で確認されているが、ナノ微粒子は、柱状体の表面には、確実に、担持されているし、柱状体の内部にも担持されている可能性が確認されている。

【0013】

また、請求項8の発明は、前記ナノ微粒子形成工程は、前記ナノ微粒子を構成する材料を溶解させた超臨界流体を、前記平板の面に作用させることにより、面上に前記ナノ微粒子を、一様に形成する工程であることを特徴とする。

超臨界流体は、多くの元素を溶解させる力が強いいため、ナノ微粒子を個性する材料としては、殆ど全ての元素を用いることができる。

【0014】

また、請求項9の発明は、前記柱状体の直径、又は、前記柱状体に担持される前記ナノ微粒子の粒径は、前記ナノ微粒子形成工程において、前記超臨界流体を、前記平板の面に作用させる時の前記平板の温度により制御することを特徴とする。

後述するように、実験から、有機材料から成る平板と超臨界流体とを作用させる時の平板の温度を制御することで、柱状体の直径やナノ微粒子の粒径を制御することができることが、始めて発見された。これにより、得るべき素子の機能に応じて、柱状体の直径とナノ微粒子の粒径を容易に制御することが可能となる。

【0015】

また、請求項10の発明は、前記柱状体形成工程において、前記柱状体は、直径0.5 nm以上、20 nm以下に形成されることを特徴とする。

直径の範囲の意義は、請求項1の発明の説明において記載した。

また、請求項11の発明は、前記柱状体形成工程において、前記柱状体を、前記基板の面に平行な面における単位面積当たりの本数密度が $6.3 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ 以上、 $1.0 \times 10^{14} \text{ cm}^2$ 以下となる範囲に形成することを特徴とする。

本数密度の範囲の意義は、請求項3の発明の説明において記載した。

また、請求項12の発明は、前記柱状体形成工程において、前記ナノ微粒子を、前記柱状体の表面の単位面積当たりの個数密度が、 $2.5 \times 10^{11}/\text{cm}^2$ 以上、 $6.3 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ 以下となる範囲に形成することを特徴とする。

個数密度の範囲の意義は、請求項4の説明において記載した。

また、請求項13の発明は、前記柱状体形成工程において、前記柱状体のアスペクト比が5以上、100以下となる範囲に、前記柱状体を形成することを特徴とする。

アスペクト比の範囲の意義は、請求項5の説明において記載した。

【0016】

また、請求項14の発明は、前記微粒子は、Pt, Pd, Li, Au, Ag, Rh, Ru, V, Cu, Al, Co, Ni, Fe, Mg, Ti, Ta, Zr, Hf, W, Mo, Irの少なくとも1種から成る金属、これら金属間の合金、これら金属の少なくとも1種と他の原子との合金、Ni-Mg合金、半導体、TiO₂、又は、誘電体から、選択された少なくとも1種であることを特徴とする。

請求項6の発明に対応する。

【0017】

また、請求項15の発明は、前記柱状体形成工程の後に、前記柱状体を炭素化する炭素化工程を有することを特徴とする。

柱状体は有機材料から構成されているので、多様な方法により炭素化することができる。例えば、柱状体をエッチングにより形成した後に、Hイオンを注入したり、Hラジカルを照射したりして、有機材料から酸素、水素を抜き取り、柱状体の構成元素を炭素のみとすることができる。また、高温処理、すなわち、アッシングにより、柱状体を炭化することができる。このような方法を採用すると、上記の特許文献1~3のようにカーボンナノチューブやカーボンナノウォールを形成することなく、炭素を構成元素とする柱状体の表面に、多種類のナノ微粒子を担持したナノ構造体を容易に得ることができる。

【発明の効果】

10

20

30

40

50

【0018】

本発明のナノ構造体は、有機材料から成る直径がナノスケールの多数の柱状体の少なくとも表面に、粒径がナノスケールのナノ微粒子を担持したナノ構造体である。担持するナノ微粒子を各種の原子や分子とすることで、燃料電池、光触媒、水素吸蔵素子、ガスセンサーなど、各種の機能素子を実現することができる。また、平板状の有機材料から形成されることから、極めてナノ構造体の形成が容易となる。また、有機材料の柱状体を炭化することで、炭素から成る柱状体の表面に、ナノ微粒子を担持した機能素子を実現することができる。また、粒径0.2nm以上、10nm以下のナノ微粒子を用いていることからこの粒子の比表面積を大きくでき、機能素子としての変換効率を向上させることができる。

10

【0019】

また、本発明のナノ構造体の製造方法は、有機材料から成る平板に、ナノ微粒子を担持して、反応性イオンエッチングにより、ナノ微粒子をマスクとして、有機材料をエッチングすることで、多数のナノスケールの柱状体と、柱状体の表面にナノ微粒子が担持されたナノ構造体を製造することができる。反応性イオンエッチングにより、柱状体が形成されることらか、大面積のナノ構造体を容易に製造することができる。また、柱状体の直径や、柱状体の表面に担持されるナノ微粒子の粒径は、有機材料から成る平板とナノ微粒子手の構成原子を溶解させた超臨界流体とを作用させる時の平板の温度で制御できることから、柱状体と、ナノ微粒子の大きさを容易に制御することができる。この結果、このナノ構造体を用いた素子の特性を容易に制御することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】本発明のナノ構造体を製造工程の概略を示した工程図。

【図2】本発明の具体的な一実施例に係るナノ構造体の製造において、ナノ微粒子の構成元素を溶解させた超臨界流体を用いて、有機膜上にナノ微粒子を、担持させる装置の構成図。

【図3】本発明の具体的な一実施例に係るナノ構造体の製造において、有機膜上にナノ微粒子を担持させた状態でのSEM像を示した写真。

【図4】本発明の具体的な一実施例に係るナノ構造体の製造において、有機膜を反応性イオンエッチングする装置の構成図。

30

【図5】本発明の実施例1に係るナノ構造体のSEM像を示した写真。

【図6】本発明の実施例2に係るナノ構造体のSEM像を示した写真。

【図7】本発明の実施例3に係るナノ構造体のSEM像を示した写真。

【図8】本発明の実施例4に係るナノ構造体の製造において、有機膜上にナノ微粒子を担持する時の基板温度と、最終的に、柱状体の表面に担持されるナノ微粒子の粒径との関係を測定した得られた特性図。

【図9】本発明の実施例4に係るナノ構造体のSEM像を示した写真。

【図10】本発明の実施例4に係るナノ構造体のSEM像を示した写真。

【図11】本発明の実施例4に係るナノ構造体のSEM像を示した写真。

【図12】本発明の実施例4に係るナノ構造体の製造において、有機膜上にナノ微粒子を担持する時の基板温度と、エッチングにより形成される柱状体の直径との関係の測定図。

40

【図13】本発明のナノ微粒子を担持したナノ構造体の模試的な構造を示した説明図。

【発明を実施するための形態】

【0021】

以下、本発明を具体的な一実施例に基づいて説明する。本発明の以下の実施例に限定されるものではない。

【実施例1】

【0022】

図1は、本実施例に係る、直径がナノスケールの柱状体の表面（上面及び側面）にナノ微粒子を担持させたナノ構造体の概略、及び、その製法を示した概略図である。シリコン

50

基板 10 の上には、有機膜 20 が厚さ 200 nm に形成されている。有機膜 20 は、SiCOH (有機 low-k 膜) から成り、樹脂溶液をシリコン基板 10 上にスピコーティングして、400 で硬化させて、形成されている。

【0023】

次に、この有機膜 20 の上面 20a 上に、Pt から成るナノ微粒子 30 を次のようにして形成した。図 2 に示す通り、反応槽 100 内のマイクロヒータを有するサセプタ 110 に有機膜 20 が形成されたシリコン基板 10 を載置し、反応槽 100 内を圧力 10 MPa、100 の超臨界 CO₂ で満たした。シリコン基板 10 の温度は、180 とした。

攪拌槽 200 は、バルブ 210 により反応槽 100 と遮断及び接続が可能となっている。攪拌槽 200 には、圧力 11 MPa、50 の超臨界 CO₂ が充填されている。この攪拌槽 200 に、1 wt % のトリメチルメチルシクロペンタジエニル白金 (CH₃C₅H₄)(CH₃)₃Pt) のヘキサン溶液を、5 ml だけ供給して、それを超臨界 CO₂ に溶解させた。次に攪拌槽 200 内の圧力を反応槽 100 内の圧力より大きくしてからバルブ 210 を開き、攪拌槽 200 内部の白金化合物を溶解した超臨界 CO₂ を反応槽 100 に導入した。導入後、30 分間放置して、有機膜 20 の上面 20a 上に、白金 (Pt) から成るナノ微粒子 30 を析出させた。反応槽 100 における白金の濃度は、攪拌槽 200 に供給するトリメチルメチルシクロペンタジエニル白金の供給量により制御することができる。

10

【0024】

次に、シリコン基板 10 を反応槽 100 から取り出して、有機膜 20 の上面 20a の SEM 像を測定した。その結果を図 3 に示す。直径が 2 ~ 5 nm の Pt から成るナノ微粒子 30 が形成されていることが分かる。また、有機膜 20 の上面 20a の単位面積当たりのナノ微粒子の個数密度は $5 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ であることが分かる。したがって、上面 20a 上のナノ微粒子の個数密度は、 $6.3 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ 以上、 $1.0 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ 以下の範囲に存在している。

20

【0025】

次に、ナノ微粒子 30 が表面に分散された有機膜 20 を有するシリコン基板 10 を、図 4 の反応性イオンプラズマエッチング装置 300 の中に入れて、有機膜 20 をエッチングした。図 4 は、反応性イオンプラズマエッチング装置 300 の斜視図である。円筒状の筐体 310 の内部が反応室 311 である。この反応室 311 には、基台 312 が設置されており、この基台 312 の上に、下部電極 314 が設けられている。その下部電極 314 の上に、エッチング対象のシリコン基板 10 が設置されている。反応室 311 の上方には、上部電極 316 (シャワーヘッド) が設けられ、上部電極 316 と、下部電極 314 との間に、H₂ ガスと N₂ ガスが供給されて、この空間において、H₂, N₂, H, N のプラズマが生成される。上部電極 316 には、整合回路 318 を介して、電源 320 から電力が供給される。また、下部電極 314 には、図示しない別の電源から異なる周波数の電力が供給されている。基台 312 の中心には、冷却 He が循環するパイプ 322 が設けられており、冷却 He により、シリコン基板 10 は、所定の温度に冷却される。反応室 311 のガスは、筐体 310 の側方から、図示しない排気装置により排気されて、反応室 311 の圧力が制御可能になっている。この装置 300 は、良く知られている反応性イオンプラズマエッチング装置である。

30

【0026】

エッチング条件は、H₂ ガスの流量が 75 sccm、N₂ ガスの流量が 25 sccm、上部電極 316 に供給する電力は周波数 100 MHz、450 W とし、下部電極 314 に供給する電力は周波数 2 MHz、200 W とし、反応室 311 の圧力は 2.0 Pa、シリコン基板 10 温度は -20 とし、エッチング時間は 120 s とした。これにより、有機膜 20 の上面 20a に分散して形成されたナノ微粒子 30 をマスクとして、有機膜 20 は、図 1 の (b) に示す模式図のようにエッチングされて、多数の柱状体 22 が形成された。ただし、正確には、図 1 (b) の形状ではなく、次の SEM 像で分かるように、柱状体 22 の直径は、ナノ微粒子 30 の初期の粒径よりも小さくなり、また、最終的に、柱状体 22 の表面に担持されるナノ微粒子 30 も初期の粒径よりも小さくなった。さらに、柱状体 22 の

40

50

少なくとも表面、すなわち、柱状体 22 の頂部及び側面に、多数のナノ粒子が担持されている。

【0027】

エッチングが完了した後の柱状体 22 の SEM 像を測定した。結果を図 5 に示す。図 5 の結果から、シリコン基板 10 の面に平行な断面の単位面積当たりの柱状体 22 の本数密度は、 $1 \times 10^{12} \text{ cm}^2$ 程度であると思われる。したがって、柱状体 22 の本数密度は、 $6.3 \times 10^{10} / \text{cm}^2$ 以上、 $1.0 \times 10^{14} \text{ cm}^2$ 以下に存在することが確認された。ナノ微粒子の粒径は 3 ~ 4 nm であり、周期も 10 nm 程度であることから、柱状体 22 の表面の単位面積当たり、ナノ微粒子の個数密度は、 $1 \times 10^{12} \text{ cm}^2$ 程度であると思われる。したがって、柱状体 22 の表面の単位面積当たりのナノ微粒子の個数密度は、 $2.5 \times 10^{11} \text{ cm}^2$ 以上、 $6.3 \times 10^{14} \text{ cm}^2$ 以下の範囲に存在していることが分かる。

10

【実施例 2】

【0028】

図 2 の装置を用いて、有機膜 20 の上面に、Pt から成るナノ微粒子を形成する時間、すなわち、Pt が溶解した超臨界 CO_2 に、有機膜 20 を晒す時間（以下、この時間を「担持時間」という）を、10 分、20 分、30 分と変化させた。その後、実施例 1 と同一条件で、有機膜 20 をナノ微粒子 30 をマスクとして、反応性イオンエッチングした。そして、形成された柱状体 22 の SEM 像を測定した。その結果を、図 6 に示す。ナノ微粒子の有機膜 20 上の担持時間に係らず柱状体 22 に担持されるナノ微粒子の粒径には、大きな変化がないことが分かる。

20

【実施例 3】

【0029】

ナノ微粒子の有機膜 20 上に担持する時の Pt の濃度を变化させて、実施例 1 と同様にして、Pt のナノ微粒子が担持された柱状体 22 を形成した。図 2 の装置における攪拌槽 200 に供給するトリメチルメチルシクロペンタジエニル白金の供給量を、2.5 ml と、5 ml と 2 つの値に変化させることで、Pt の濃度を变化させた。そして、この条件で担持されたナノ微粒子をマスクとして、有機膜 20 を、実施例 1 と同一条件により反応性イオンプラズマエッチングによりエッチングした。そして、得られた柱状体 22 の SEM 像を測定した。その結果を、図 7 に示す。Pt の濃度に係らず、柱状体 22 の表面に担持されている Pt から成るナノ微粒子の粒径には、大きな変化が見られないことが分かる。

30

【実施例 4】

【0030】

ナノ微粒子を有機膜 20 上に分散させる時のシリコン基板 10 の温度を、150 から 220 までの範囲で变化させた。トリメチルメチルシクロペンタジエニル白金の供給量は、5 ml、Pt ナノ微粒子の担持時間は 30 分とした。反応性イオンプラズマエッチングの条件は、実施例 1 と同一条件として、ナノ微粒子をマスクにして、有機膜 20 をエッチングした。エッチング条件は、柱状体 22 が、シリコン基板 10 の面に対して垂直に立設される条件としている。その後、柱状体 22 の SEM 像を、それぞれ、測定した。その SEM 像から、Pt ナノ微粒子の粒径を測定した。Pt ナノ微粒子の担持温度と、エッチング前の Pt ナノ微粒子の粒径との関係を図 8 に示す。図 8 の測定結果から、Pt を担持する時の温度が低くなる程、担持されるナノ微粒子の粒径は小さくなることが理解される。担持温度が 150 の場合には、柱状体 22 の表面に担持されるナノ微粒子の粒径は 2 ~ 3 nm、担持温度が 170 の場合には粒径は 3 ~ 4 nm、担持温度が 190 の場合には、粒径は 4 ~ 5 nm、担持温度が 200 の場合には、粒径は 8 ~ 11 nm、担持温度が 220 の場合には、粒径は 16 ~ 17 nm であることが分かる。担持温度が 190

40

において、粒径が急激に小さくなっていることが分かる。このことから、ナノ微粒子の担持温度により、最終的に、柱状体 22 の表面に担持されるナノ微粒子の粒径を制御できることが分かる。

【0031】

50

150、170、190で、Ptナノ微粒子を有機膜20上に分散させ、その後、Ptナノ微粒子をマスクにして有機膜20を反応性イオンエッチングして、多数の柱状体22を形成した後のSEM像を、図9、10に示す。また、190の場合のSEM像の拡大図を図11に示す。エッチング後の柱状体22の直径をSEM像から測定した。Ptナノ微粒子の担持温度と、エッチング後の柱状体22の直径との関係を図12に示す。図12の測定結果からは、エッチング後の柱状体22の直径は、担持温度が低くなる程、小さくなっていることが分かる。また、図8と図12の測定結果の比較から、柱状体22に最終的に担持されるPtナノ微粒子の粒径は、柱状体22の直径よりも、3nmから6nm程、小さくなっていることが分かる。

【0032】

これは、Ptナノ微粒子もプラズマと反応して、より微細化すると共に、微細化されたPtナノ微粒子が、柱状体22の上面及び側面に均一様な密度で、分散したものである。Ptナノ微粒子と柱状体22との関係は、模式的に示すと、図13のようになっているものと思われる。Ptナノ微粒子は、柱状体22の表面に担持されていることは確実であるが、柱状体22の内部にも取り込まれている可能性がある。

【0033】

本発明において、樹脂膜20には、SiCOHを用いたが、この他、ハイドロジェンシルセスキオサン、アルキルシルセスキオキサン、カーボンドーブドオキサイド、フッ化珪酸塩ガラス、ダイヤモンド状の炭素、パリレン、水素化シリコンオキシカーバイド、B-ステージ状ポリマー、アリルサイクロブテン系材料、ポリフェニレン系材料、ポリアリレンエーテル、ポリイミド、フッ素化ポリイミド、多孔性シリカ、シリカゼオライトなどの有機樹脂を用いることができる。

【0034】

実施例では、担持するナノ微粒子を白金を例に挙げて説明したが、超臨界流体に溶解し得る金属(有機金属など)や、半導体、誘電体などであれば、上記した考察は、その他の材料に対しても、成立すると考えられる。よって、本発明における金属は、白金に限定されず、任意の材料でも良い。

【0035】

超臨界流体は、極性及び非極性の化合物を容易に溶解するので、金属を錯体又は化合物として超臨界流体に溶解させることができる。超臨界流体は、周知のように極めて狭い領域にも浸透するので、有機膜と金属錯体又は金属化合物が接触し、有機膜上に金属が遊離して単結晶化する。超臨界流体と有機膜との接触時間を制御することにより、ナノ微粒子を有機膜上に、均一、一様に分散形成することができる。ナノ微粒子の大きさは、有機膜の温度、接触時間、ナノ微粒子を構成する元素の超臨界流体における濃度などにより制御することができる。

【0036】

有機膜上にナノ微粒子が形成される原理からして、ナノ微粒子には、Pt, Pd, Li, Au, Ag, Rh, Ru, V, Cu, Al, Co, Ni, Fe, Mg, Ti, Ta, Zr, Hf, W, Mo, Irの少なくとも1種から成る金属を用いることができる。また、ナノ微粒子には、これら金属間の合金、これら金属の少なくとも1種と他の原子との合金、例えば、Ni-Mg合金を用いることができる。また、ナノ微粒子には、半導体、TiO₂、又は、誘電体などを用いることができる。超臨界流体に、ナノ微粒子の構成元素が溶解できるものであれば、超臨界流体を用いることで、有機膜上に、これらの材料から成るナノ微粒子を均一、一様に分散形成することができる。

【0037】

本発明のナノ構造体は、ナノ微粒子にPtを用いることで、燃料電池用の触媒電極とすることができる。特に、上記の樹脂材料の柱状体を、Hイオン、Hラジカルを照射して、樹脂中のHとOを除去することで、柱状体を炭化することができる。そのように処理することで、炭素から成る多数の直径がナノスケールの柱状体の表面にPtナノ微粒子を担持させて、燃料電池用の触媒電極を得ることができる。この構造の電極では、Ptナノ微粒

10

20

30

40

50

子の粒径を1nmから2nmとすることができ、比表面積を増大させて、高い発電効率を実現させることができる。

【0038】

また、ナノ微粒子に、TiO₂を用いることで、本発明のナノ構造体を、有機不純物の分解や、水の水素分解を実現する光触媒とすることができる。この場合にも、粒径が1nm - 2nmであることから、ナノ微粒子の比表面積を増大させることができるので、高い分解効率を実現することができる。また、ナノ微粒子を、Ni - Mg合金とすることで、本発明のナノ構造体を水素吸蔵装置とすることができる。この場合にも、粒径が1nm - 2nmであることから、ナノ微粒子の比表面積を増大させることができるので、高い水素吸蔵効率を実現することができる。また、ナノ微粒子を、Pt、Pdとすることで、本発明のナノ構造体をガスセンサとすることができる。この場合にも、粒径が1nm - 2nmであることから、ナノ微粒子の比表面積を増大させることができるので、高い測定感度を実現することができる。

10

【産業上の利用可能性】

【0039】

本発明は、燃料電池、光触媒、水素吸蔵素子、各種センサ、フィルドエミッタなどの機能素子に用いることができる。

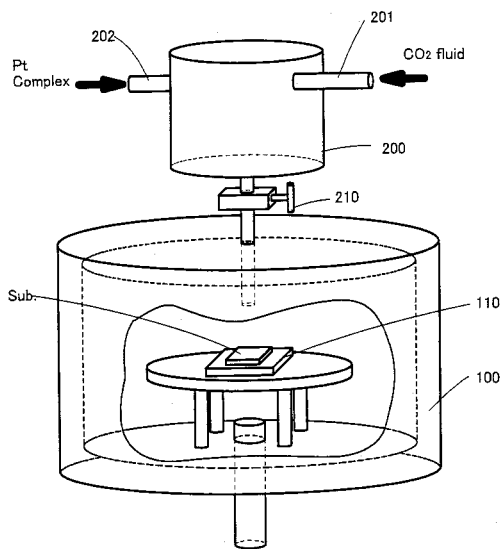
【符号の説明】

【0040】

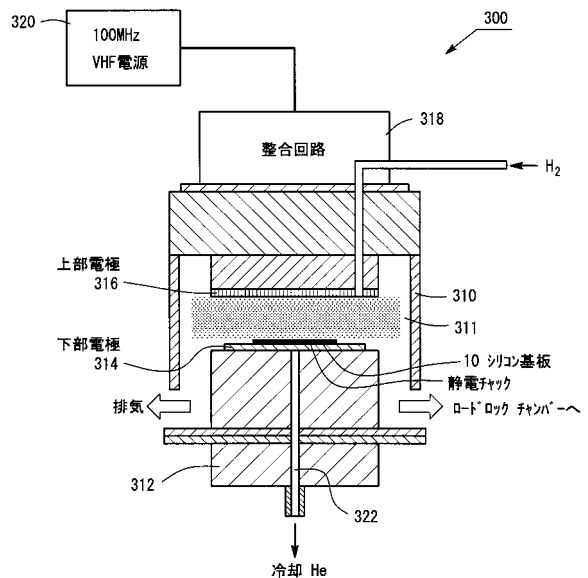
- 10 ... シリコン基板
- 20 ... 樹脂膜
- 30 ... ナノ微粒子
- 22 ... 柱状体

20

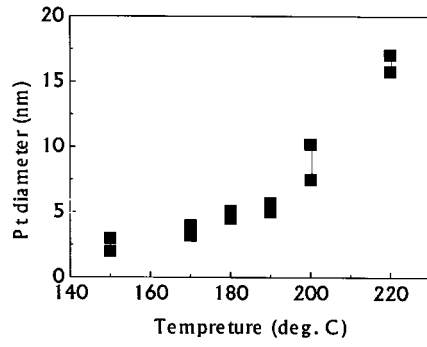
【図2】



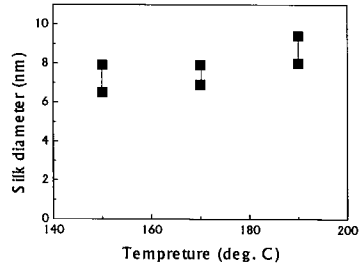
【図4】



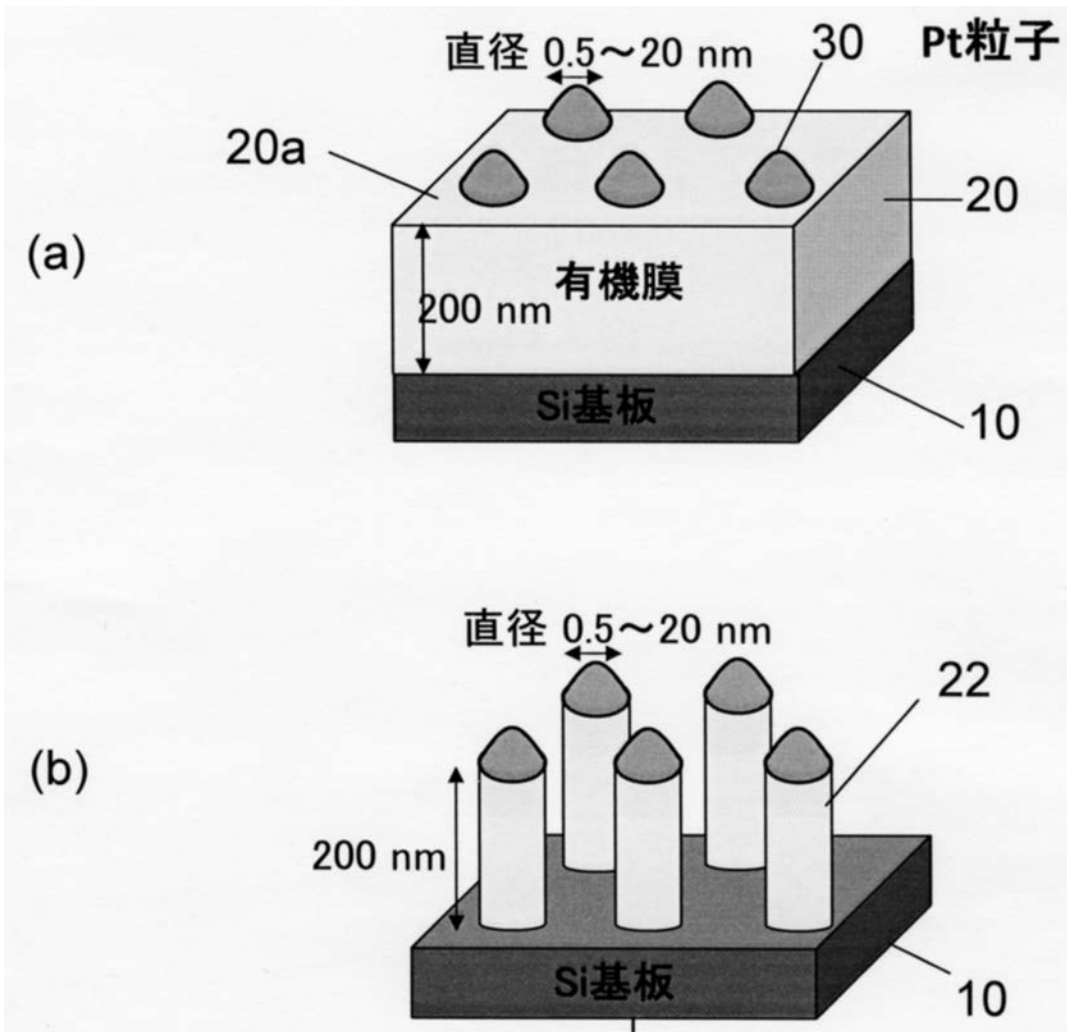
【 図 8 】



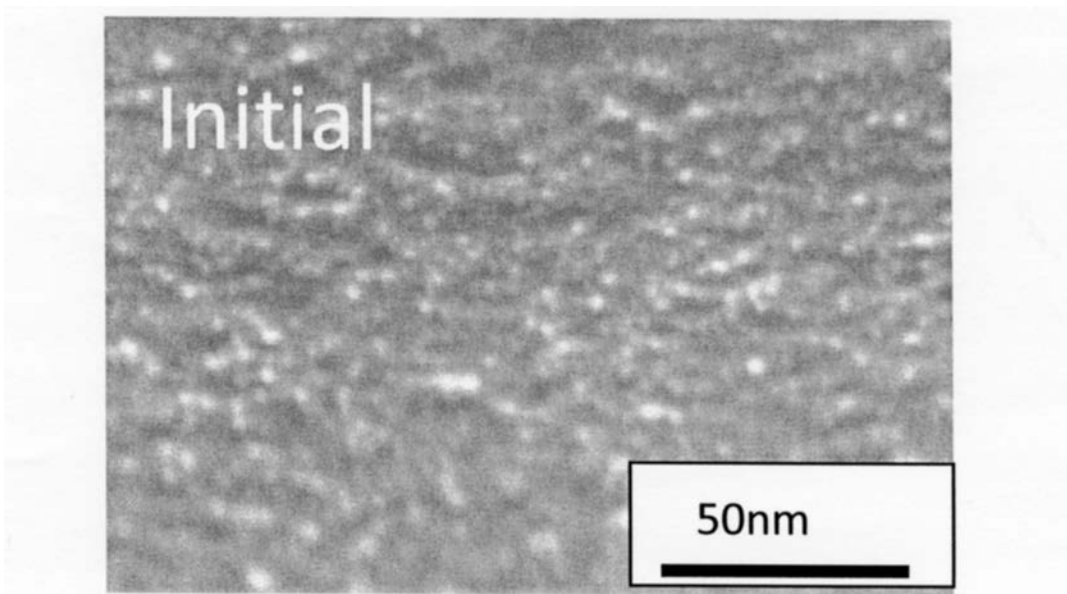
【 図 1 2 】



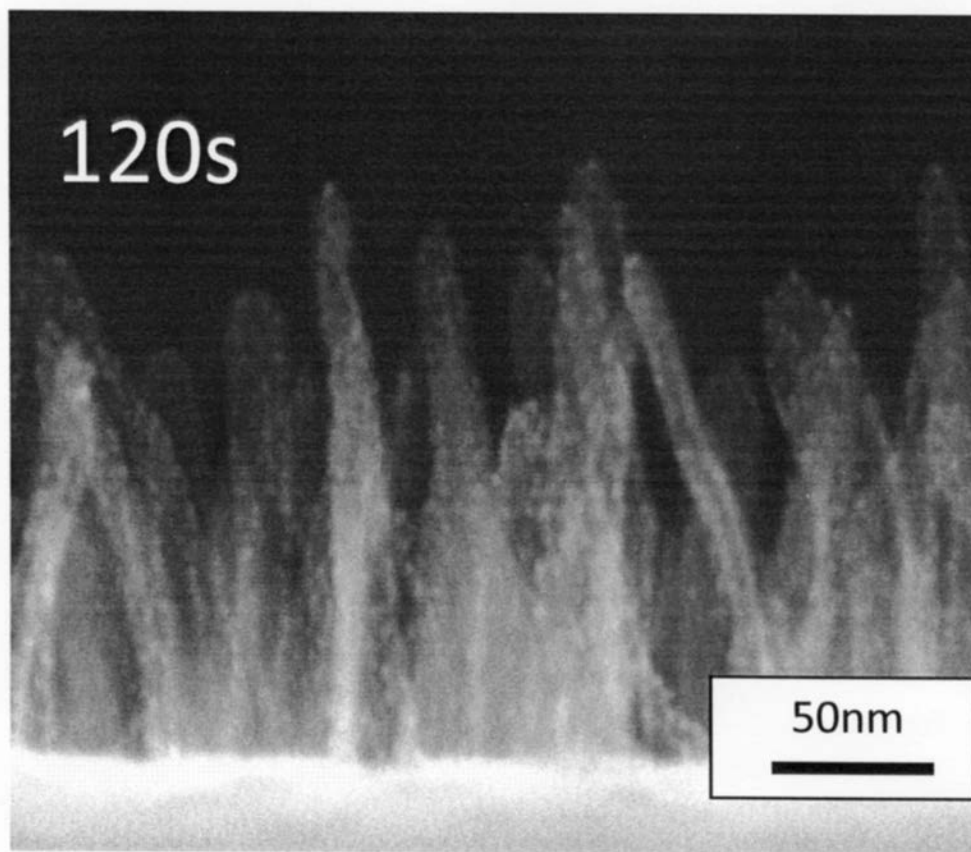
【 図 1 】



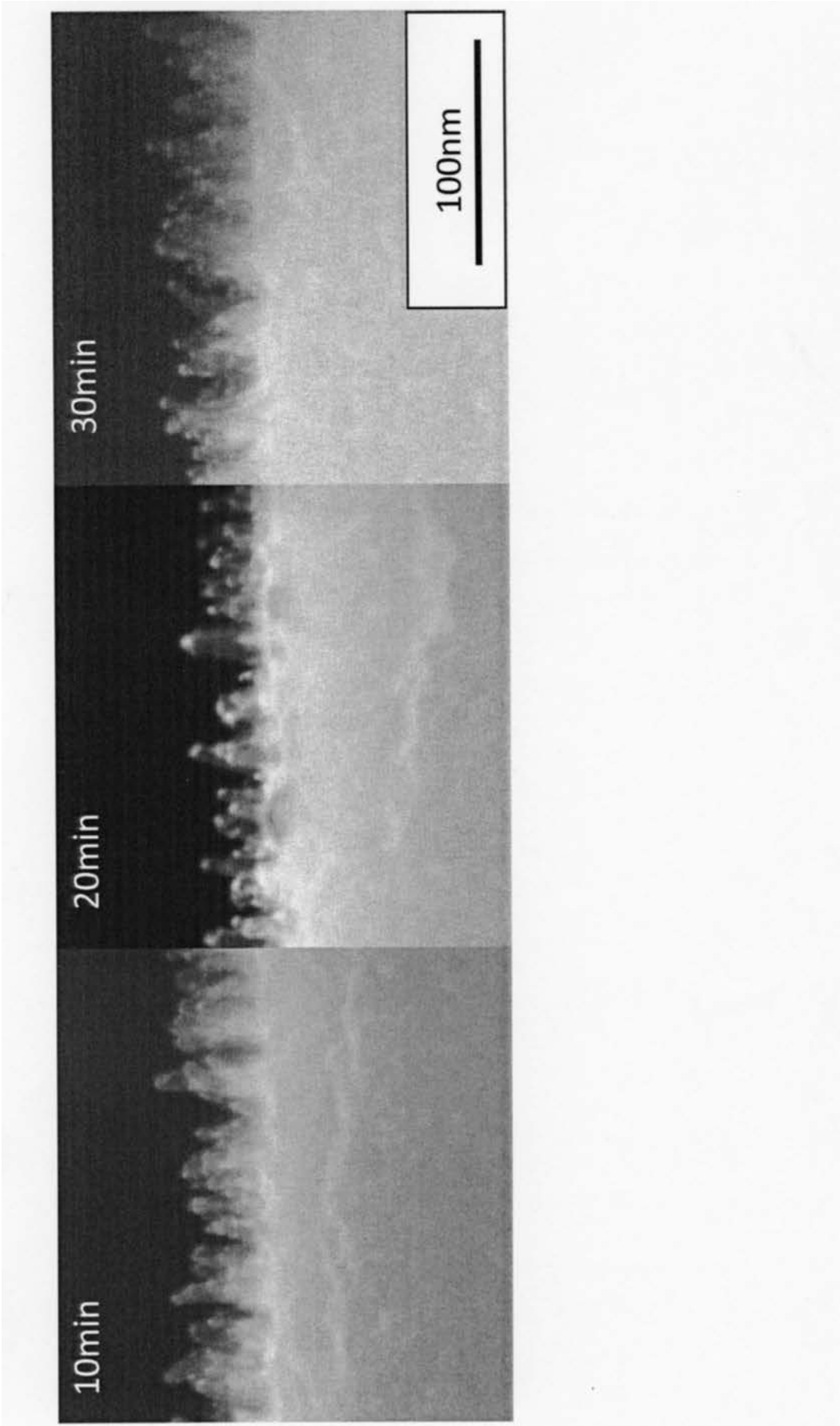
【 図 3 】



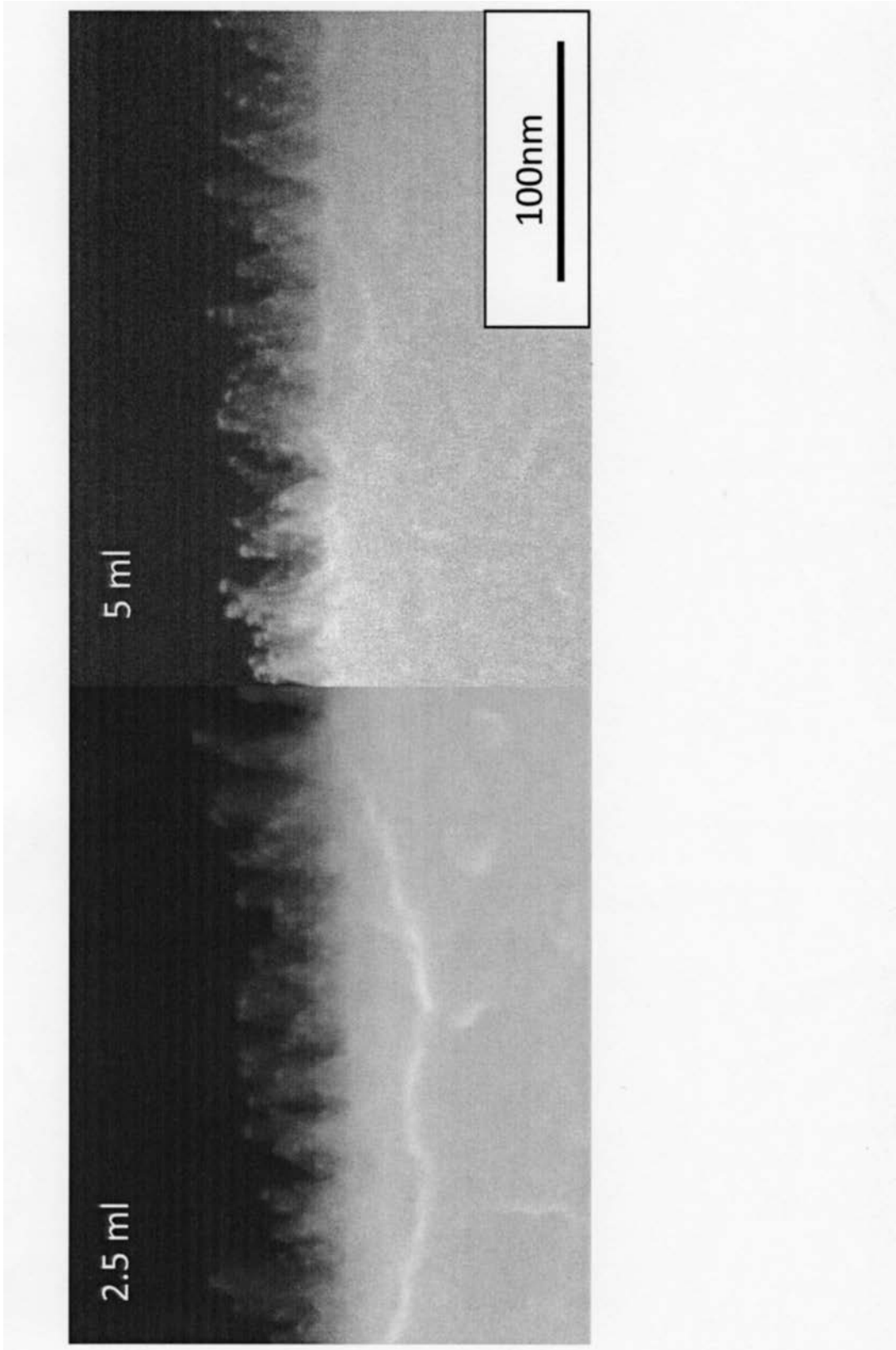
【 図 5 】



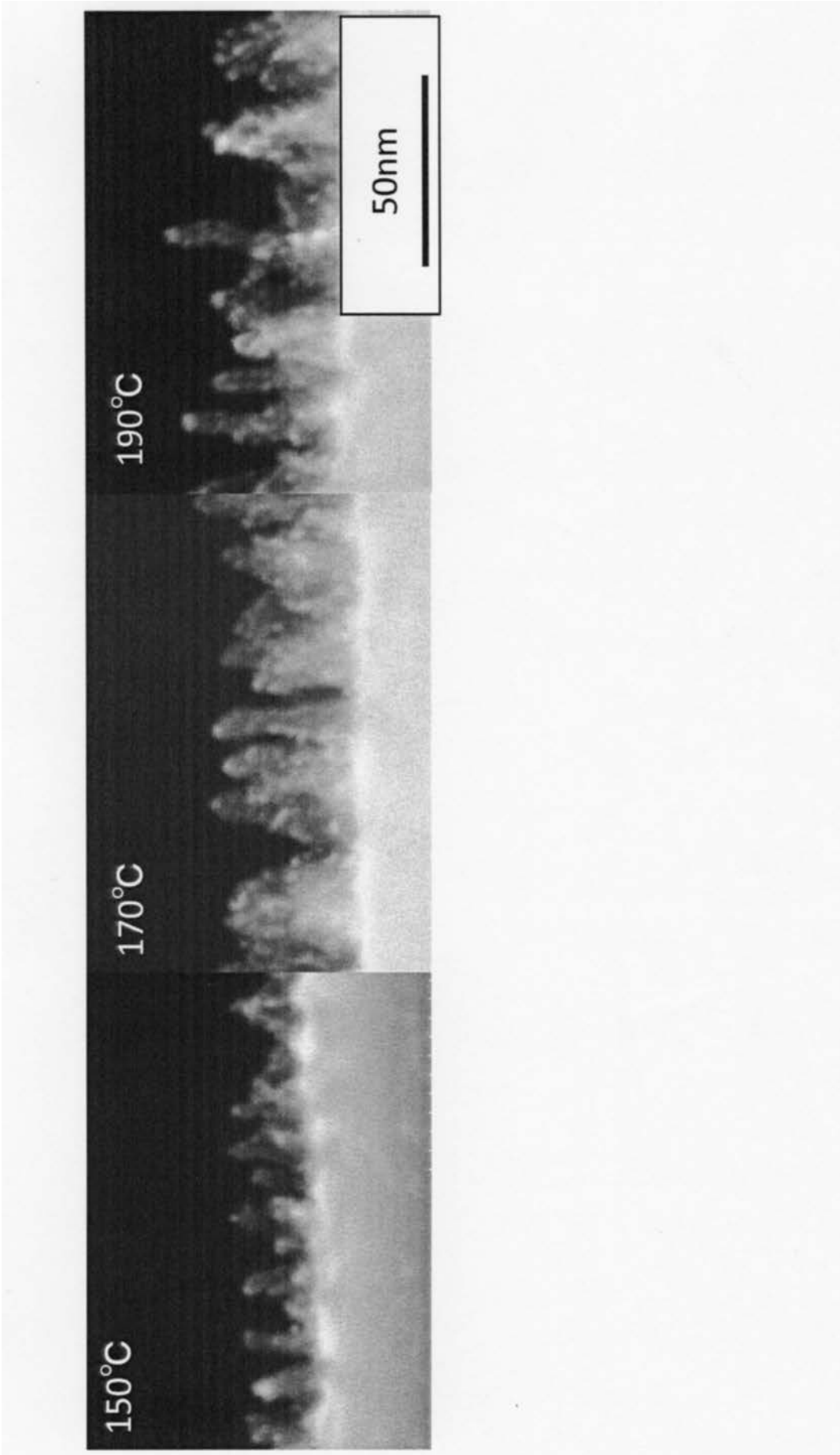
【 図 6 】



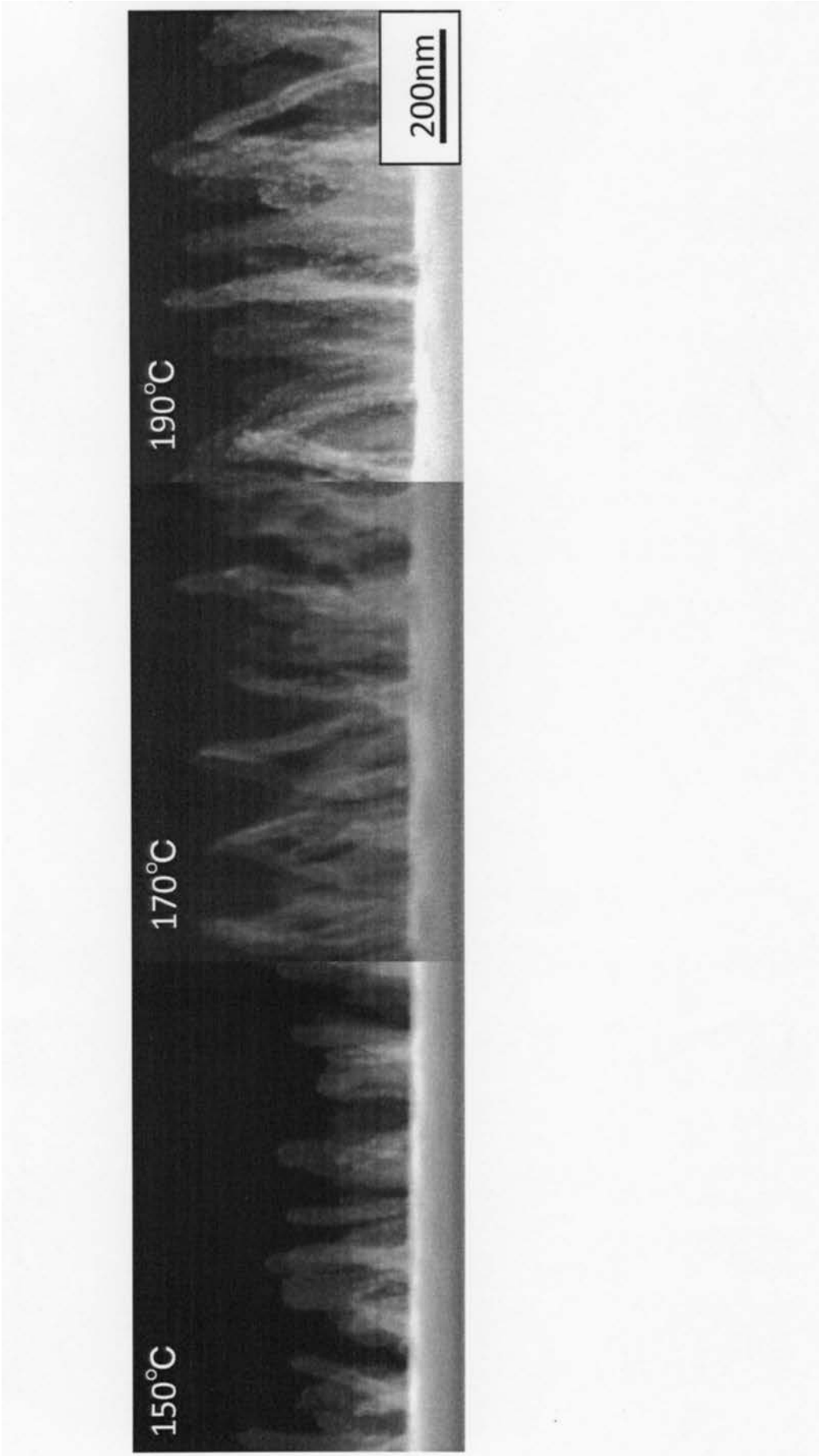
【 図 7 】



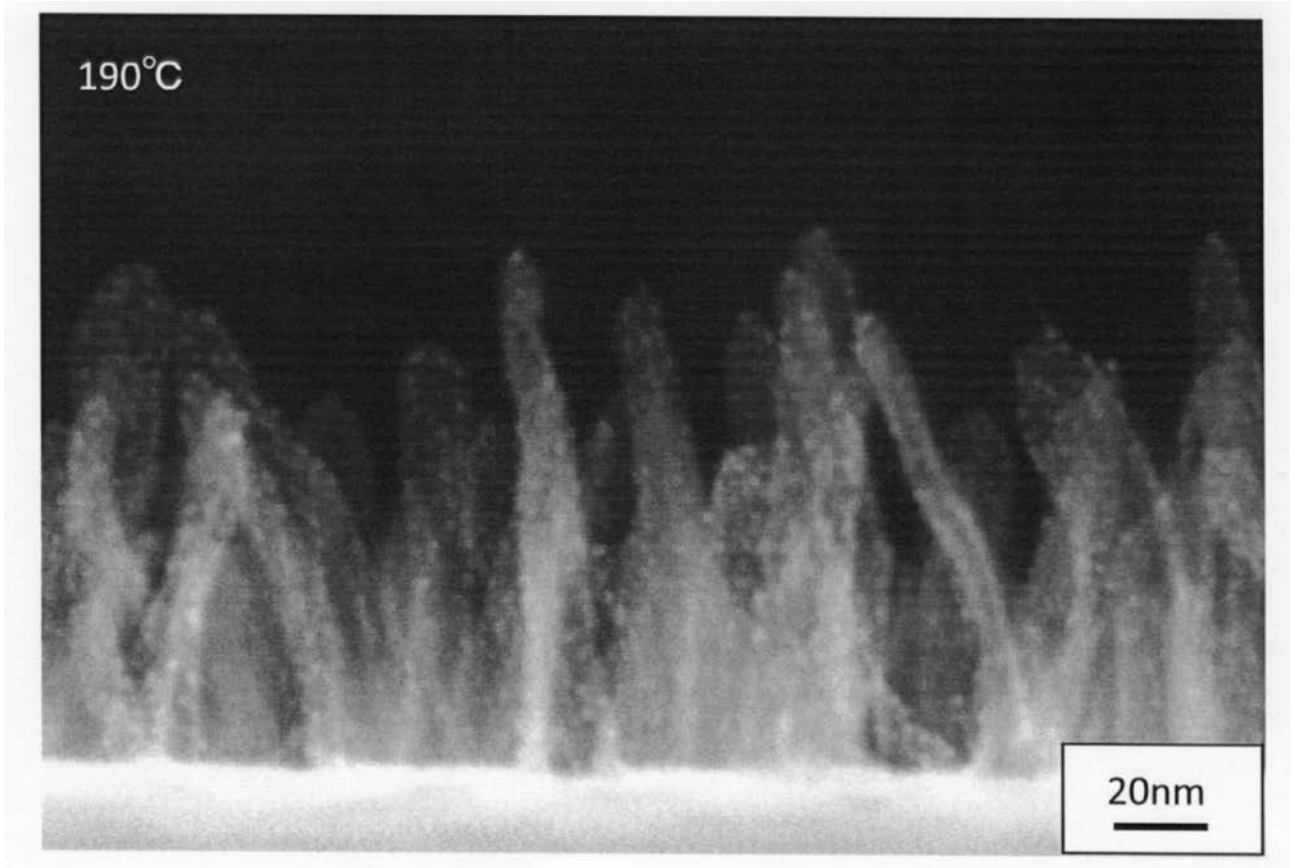
【 図 9 】



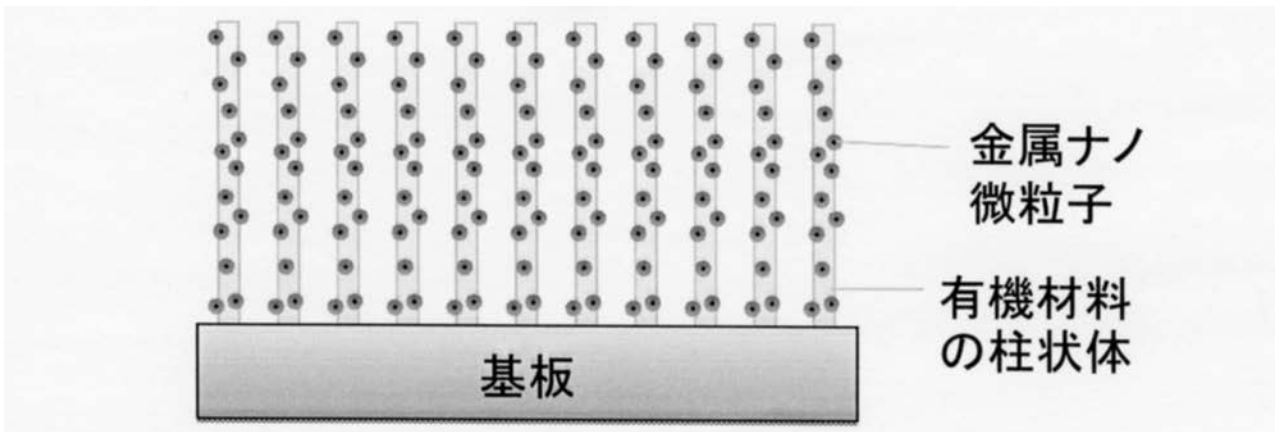
【 図 1 0 】



【図 1 1】



【図 1 3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード(参考)
B 0 1 J	31/26	(2006.01)	B 0 1 J	31/26		M
H 0 1 M	4/86	(2006.01)	H 0 1 M	4/86		M
H 0 1 M	4/88	(2006.01)	H 0 1 M	4/88		K

(72)発明者 近藤 博基

愛知県名古屋市千種区不老町1番 国立大学法人名古屋大学内

(72)発明者 鈴木 俊哉

愛知県名古屋市千種区不老町1番 国立大学法人名古屋大学内

Fターム(参考) 4G146 AA01 AB06 AB07 BA11 BB10 BC03

4G169 AA03 AA08 AA11 BA04A BA22B BB02A BB02B BC04A BC10A BC16A

BC31A BC32A BC33A BC50A BC51A BC52A BC54A BC56A BC59A BC60A

BC66A BC67A BC68A BC70A BC71A BC72A BC74A BC75A BC75B BE32B

CC32 CC33 CD08 DA05 EA08 EB18X EB18Y EC21X FA01 FA02

FA03 FB14 FB23 FB58 FB60 FB73 FB77 FB79

5C127 BA06 BA12 BA14 BA15 BB02 BB03 BB05 BB11 BB19 CC03

DD15 DD62 DD65 DD72 EE14

5C135 AA06 AA12 AA14 AA15 AB02 AB03 AB05 AB11 AB19 AC03

HH14

5H018 AA02 BB07 BB16 DD05 EE02 EE03 EE10 EE12 EE16