

(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2005-247669

(P2005-247669A)

(43) 公開日 平成17年9月15日(2005.9.15)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C O 1 G 49/02	C O 1 G 49/02	4 G O O 2
// C 2 3 C 14/06	C 2 3 C 14/06	4 K O 2 9

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2004-64130 (P2004-64130) (22) 出願日 平成16年3月8日 (2004.3.8)	(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 劉 志権 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 (72) 発明者 古屋 一夫 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 (72) 発明者 長谷川 明 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 (72) 発明者 三石和貴 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 最終頁に続く
特許法第30条第1項適用申請有り	

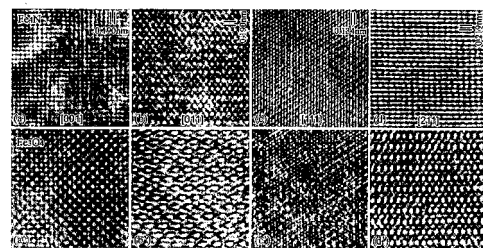
(54) 【発明の名称】 電子ビームを利用した鉄酸化物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、鉄酸化物を高純度、高精度に設計可能な、鉄酸化物の製造方法を提供しようというものである。

【解決手段】 鉄化合物からなる基板ないしは鉄化合物が形成されてなる基板に、任意の位置、任意の形状に電子ビームを照射し、照射条件、照射時間をコントロールすることによって、任意の鉄酸素組成比の鉄酸化物をドット状、線状、二次元形状あるいは三次元構造に生成させることを特徴とする、前記(4)項に記載の鉄酸化物の製造方法。

【選択図】 図3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電子ビームを鉄化合物に照射し、鉄化合物を分解し、生成した鉄に酸素を反応させて鉄酸化物を生成させることを特徴とする、鉄酸化物の製造方法。

【請求項 2】

該電子ビーム照射が、酸素分子が残留している真空容器あるいは低圧酸素雰囲気を有する反応容器内にて行われる、請求項 1 に記載の鉄化合物の製造方法。

【請求項 3】

該鉄化合物としては炭化物、窒化物、燐化物からなるものを使用する、請求項 1 に記載の鉄酸化物の製造方法。

【請求項 4】

電子ビーム照射が、鉄化合物からなる基板ないしは鉄化合物が形成されてなる基板に対して行われ、基板ないし基板上に形成された鉄化合物を励起し、酸化し、鉄酸化物に変換させることを特徴とする、請求項 1 ないし 3 の何れか 1 項に記載の鉄酸化物の製造方法。

【請求項 5】

電子ビームを、鉄化合物からなる基板ないしは鉄化合物が形成されてなる基板に、任意の位置、任意の形状に照射し、照射条件、照射時間をコントロールすることによって、任意の鉄酸素組成比の鉄酸化物をドット状、線状、二次元形状あるいは三次元構造に生成させることを特徴とする、請求項 4 に記載の鉄酸化物の製造方法。

【請求項 6】

該鉄化合物形成基板としては金属、ガラス、高分子フィルムから選ばれる 1 種が用いられ、その上に形成される鉄化合物は、該選択した基板材料上に金属鉄あるいは鉄を含む金属を蒸着し、次いで蒸着金属鉄に鉄化合物形成元素をスパッタリングさせて鉄化合物を生成せしめてなるものである、請求項 4 または 5 に記載の鉄酸化物の製造方法。

【請求項 7】

電子ビーム照射の際、基板温度をコントロールして電子ビーム照射することを特徴とした、請求項 4 ないし 6 の何れか 1 項に記載の鉄酸化物の製造方法。

【請求項 8】

鉄酸化物が基板材料との組み合わせを含んで生成させることを特徴とする、請求項 4 ないし 7 の何れか 1 項に記載の鉄酸化物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、鉄酸化物の製造方法、詳しくは電子線を利用した鉄酸化物の製造方法に関する。さらに詳しくは、鉄化合物からなる基板ないしは鉄化合物が形成されてなる基板に電子ビームを照射して、基板ないし基板上に形成された鉄化合物を励起し、酸化し、鉄酸化物に変換させることを特徴とする、鉄酸化物の製造方法に関する。特に、基板上の鉄化合物に電子ビームを任意の位置、形状に走査して、照射し、所望とする位置、形状に鉄酸化物を生成させることを特徴とする、鉄酸化物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

鉄酸化物は、その種類を例示すると FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 など種々の組成の酸化物が知られている。各酸化物はそれぞれ性質が異なり、それぞれがその性質に応じ各種分野に利用されている。例えば、 Fe_3O_4 は優れた磁気性質を持つため、磁気記録装置に使われている。また、他の酸化物は金属性と絶縁体性に変化する性質を持ち、最近では光エネルギー変換システムにも利用されている。

【0003】

このように鉄の酸化物は、用途分野が電子、磁性体、触媒、防食など多岐にわたり、多くの技術分野に使われており、いまや欠くことの出来ない重要な材料、高度な機能性材料

10

20

30

40

50

の一つに数えられている。最近では微細化技術の進展によって、鉄酸化物も含め、各種酸化物はその材料設計において、一層高度な設計が求められ、物理的、化学的性質はおろか機械的加工精度の高い材料設計が求められるようになってきた。

【0004】

このような動向を反映して、鉄酸化物も含め最近では、酸化物の生成機構そのものに着目し、その生成機構、反応機構に関する基礎的研究論文（非特許文献1）や、Al（111）試料表面に電子ビームを照射し、励起することにより酸化膜を作製したとの報告（非特許文献2）、あるいはまた、電子ビーム誘起沈着方法により基板にナノサイズ構造物を作製することにつき紹介した技報（非特許文献3）等、各種提案が発表されている。しかし、いずれにしても、鉄化合物に電子ビームを照射して酸化鉄を生成させることについて、これを直接的に記載した文献は見当たらない。

【0005】

【非特許文献1】G. W. R. Leibbrandt, G. Hoogers, F. H. P. M. Habraken, Phys. Rev. Lett. 68 (1992) p. 1947

【非特許文献2】V. Zhukov, I. Popova, J. T. Yates, Jr. Phys. Rev. B 65 (2002) 195409

【非特許文献3】K. Mitsuishi, M. Shimojo, M. Han, K. Furuya, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 2064

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

一般に、鉄酸化物は、酸化還元反応によってその構成する鉄と酸素の比を調製し、これによって所定のものを得ることが知られている。しかしながら酸化還元反応だけで近年要求が高まってきた微細化技術に対応することは極めて困難になってきた。このような酸化物の種類の多い高次酸化物の場合、反応を正確にコントロールして、所定の物性を持った一定の組成比の酸化物を得ようとしても、目的とする物性の酸化物以外に、異なる物性を持った酸化物が副次的に生成することが往々にして生じ、高純度設計の酸化物を得ることは決して容易なことではなく、困難なことであった。

【0007】

これに加え、すなわち目的とする性質や組成設計に加え、鉄酸化物を生成させる位置や形状についてまで厳格な品質が求められるようになると、その困難性は倍化し、高度微細化技術の求めに応じることは困難になってきた。さらにまた、酸化還元反応は、液相または気相での熱的反応操作を伴うことから、熱的履歴を受けることを嫌うような場合にはこの方法は採用することができないし、また、マスクングによって位置的、形状的制御を行おうとしても、ガスや、液体の拡散によって高精度に制御することには限界のあるものであった。

【0008】

本発明は、このような状況に鑑み、鉄酸化物を高純度、高精度に設計可能な、鉄酸化物の製造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】

【0009】

そのため本発明者らにおいては、鋭意研究した結果、Fe-N、Fe-C、Fe-Pなど鉄化合物基板に電子ビームを照射することによって、照射した領域部分だけ励起し、鉄化合物から鉄酸化物への相変態を確実に実現しうることを、この相変態は室温でも、さらに室温以上の高温でも実現できること、また、酸素雰囲気環境だけでなく、高い真空環境でも残留酸素ガスによって上記の相変態が誘起されること、その生成位置や形状は電子ビームにより極めて正確に制御でき、実現可能であることを見いだした。

【0010】

本発明は以上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）ないし（8）のとおりである。

10

20

30

40

50

(1) 電子ビームを鉄化合物に照射し、鉄化合物を分解し、生成した鉄に酸素を反応させて鉄酸化物を生成させることを特徴とする、鉄酸化物の製造方法。

(2) 該電子ビーム照射が、酸素分子が残留している真空容器あるいは低圧酸素雰囲気有する反応容器内にて行われる、前記(1)項に記載の鉄化合物の製造方法。

(3) 該鉄化合物としては炭化物、窒化物、燐化物からなるものを使用する、前記(1)項に記載の鉄酸化物の製造方法。

(4) 電子ビーム照射が、鉄化合物からなる基板ないしは鉄化合物が形成されてなる基板に対して行われ、基板ないし基板上に形成された鉄化合物を励起し、酸化し、鉄酸化物に変換させることを特徴とする、前記(1)ないし(3)の何れか1項に記載の鉄酸化物の製造方法。

10

(5) 電子ビームを、鉄化合物からなる基板ないしは鉄化合物が形成されてなる基板に、任意の位置、任意の形状に照射し、照射条件、照射時間をコントロールすることによって、任意の鉄酸素組成比の鉄酸化物をドット状、線状、二次元形状あるいは三次元構造に生成させることを特徴とする、前記(4)項に記載の鉄酸化物の製造方法。

【0011】

(6) 該鉄化合物形成基板としては金属、ガラス、高分子フィルムから選ばれる1種が用いられ、その上に形成される鉄化合物は、該選択した基板材料上に金属鉄あるいは鉄を含む金属を蒸着し、次いで蒸着金属鉄に鉄化合物形成元素をスパッタリングさせて鉄化合物を生成せしめてなるものである、前記(4)または(5)項に記載の鉄酸化物の製造方法。

20

(7) 電子ビーム照射の際、基板温度をコントロールして電子ビーム照射することを中心とした、前記(4)ないし(6)の何れか1項に記載の鉄酸化物の製造方法。

(8) 鉄酸化物が基板材料との組み合わせを含んで生成させることを特徴とする、前記(4)ないし(7)の何れか1項に記載の鉄酸化物の製造方法。

を生成させることを特徴とする、鉄酸化物の製造方法。

【発明の効果】

【0012】

本発明の特徴は、電子ビームを利用し、これによって鉄酸素比、生成位置、形状を極めて正確に制御することが出来、実現することが容易になったもので、その意義は極めて大きい。しかも、電子ビームの照射条件をコントロールすることにより、生成する鉄酸化物は、いずれもナノサイズでも、またドット状、線状、二次元形状あるいは三次元構造を問わず極めて容易に制御可能であり、微細化技術に大いに寄与し、鉄酸化物の利用度を高め大いに産業の発展に寄与するものと期待される。さらに、この発明のもうひとつの利点は、鉄化合物基板表面に局在的に鉄酸化物作製ができ、鉄化合物と鉄酸化物との組み合わせによる新たな性質の発現と高度な利用設計が可能となり、この点でも今後大いに産業の発展に寄与するものと期待される。

30

【0013】

電子ビームを利用して、鉄化合物基板の上に特定位置や形状あるいはサイズに制御して鉄酸化物を作製する方法は今までなかった。本発明は、鉄酸化物のサイズと位置を問題とする設計技術に直ちに利用可能であり、大いに寄与するものと期待される。この発明に提案した鉄酸化物作製のメカニズムは従来の熱酸化法での作製方法のメカニズムとは基本的に異なっている。その詳細な紹介、言及等は本旨ではないので、ここではおき、今後の研究にゆだねる。いずれにしても、本発明の鉄酸化物の合成方法は新規であり、その意義は上記したように大である。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下本発明を、実施例および図面に基づいて説明する。ただし、この実施例は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、本発明はこれによって限定されることはない。

【0015】

50

(実施例) ;

鉄化合物として Fe_4N 試料基板を用意した。これに照射する電子ビーム照射装置としては、透過型電子顕微鏡装置を利用した。試料を顕微鏡装置真空容器内にセットし、室温で該 Fe_4N 試料に 1000keV 電子ビームを照射した。この電子ビーム照射によって、試料に以下の変化が生じたことが確認された。すなわち、 Fe_4N は電子ビーム照射によって分解され、分解によって離脱した N 元素は真空中に脱離し、 Fe 元素だけが基板に残り、この Fe 元素に真空室内に残留する酸素が吸着され、 Fe と反応し、 Fe_3O_4 が生成された。これを確認するために、 700nm の大きさの電子ビームを用いた。図 1 は電子ビームで照射した Fe_4N 試料を示す。図 1 a に円盤で示した領域に強い電子ビームで照射した。その制限視野電子回折像は図 1 a' に示している。その結果、 Fe_3O_4 特有の回折斑点が現れた。他方、強い電子ビーム照射を行わなかった試料領域を図 1 b に円盤で示しており、その制限視野回折像を図 1 b' に示している。 Fe_3O_4 による回折斑点は現れなかった。これは Fe_4N から Fe_3O_4 の相変態が電子ビームの照射により誘起されたこと、及び電子ビームの制御によりその相変態の位置とサイズを制御できることを示している。電子ビームを収束し、小さいサイズ、たとえば 0.8nm サイズの電子ビームを用いれば、ナノメートルサイズの Fe_3O_4 構造物を作製できることが明らかにされた。

10

【0016】

次に、図 2 には強い電子ビーム照射前の試料と、照射後の試料の電子エネルギー損失分光スペクトル (EELS) を示し、これによって測定領域の組成を確認した。スペクトル 1 は照射前とスペクトル 2 は照射後のものである。これによると酸素のピークがスペクトル 2 に現れ、これより鉄酸化物が作製されたことが明らかにされた。次に、図 3 は試料の高分解能透過電子顕微鏡法で撮影した写真である。上部で示しているものは強い電子ビームで照射する前の Fe_4N の $[001]$ 、 $[011]$ 、 $[111]$ 及び $[211]$ 方向から観察した像であり、下部で示しているものは強い電子ビームで照射した後生成した Fe_3O_4 の $[001]$ 、 $[011]$ 及び $[211]$ 方向から観察した像である。この図からも、電子ビーム照射によって鉄酸化物が生成したことが明らかにされた。

20

【産業上の利用可能性】

【0017】

本発明は、簡単に収束可能な電子ビームを利用し、電子ビームを鉄化合物に照射して鉄酸化物を生成するものであるから、電子ビーム照射条件、照射位置等を自在に制御することができ、これによって、鉄酸素原子比の調整と位置、形状を正確にコントロールでき、近年の微細加工技術に沿ったニーズに対応し、極めて実用性のある技術的提言をなしたもので、鉄酸化物を利用した素子、デバイス等電子材料の分野をはじめ、各種技術分野に大いに利用される可能性が大である。勿論、ナノレベルの制御が可能であり、ナノデバイス、ナノ設計に大いに利用されることが期待される。

30

【図面の簡単な説明】

【0018】

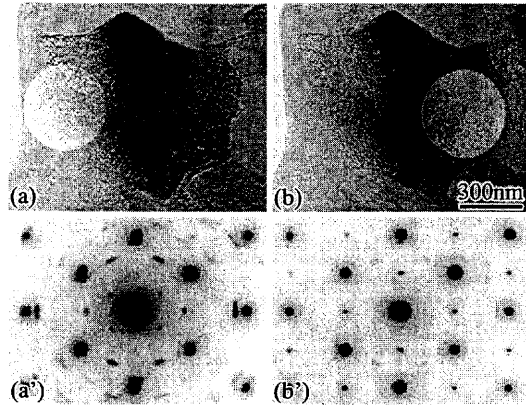
【図 1】 Fe_4N 試料を強い電子ビームで照射した領域 ((a)、(a')) と照射を行わなかった領域 ((b)、(b')) の制限視野電子回折像を示す図。

【図 2】 強い電子ビーム照射前 (1)、照射後 (2) の Fe_4N 試料電子エネルギー損失分光スペクトル (EELS) を示す図。

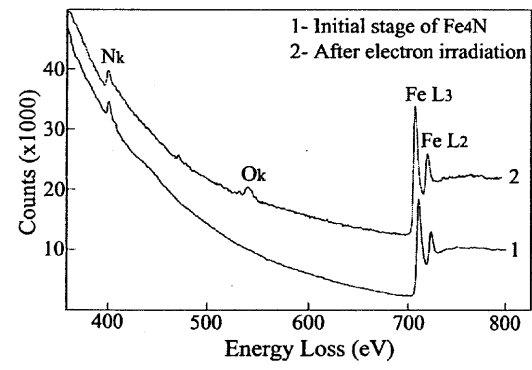
40

【図 3】 試料を高分解能透過電子顕微鏡で観察した像 (写真) を示す図。(a~d) ; 強い電子ビームを照射する前の Fe_4N の $[001]$ 、 $[011]$ 、 $[111]$ 及び $[211]$ 方向から観察した像。(a'~d') ; 強い電子ビームで照射した後生成した Fe_3O_4 の $[001]$ 、 $[011]$ 、 $[111]$ 及び $[211]$ 方向から観察した像。

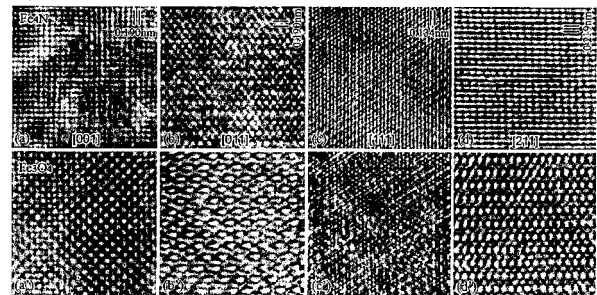
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(72)発明者 橋本初次郎

岡山県岡山市理大町1番1号 岡山理科大学

Fターム(参考) 4G002 AA02 AA03 AA04 AB01 AD02 AE02 AE05 AF01

4K029 AA02 AA09 AA11 BA09 BA41 BB02 BB03 BC06 BD11 CA01

CA05 GA02