(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3721440号
(P3721440)
(45)発行日　平成17年11月30日(2005.11.30)　(24)登録日　平成17年9月22日(2005.9.22)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
C30B 33/08	C30B 33/08	ZAA
C01G 1/00	C01G 1/00	S
C04B 41/91	C04B 41/91	Z
C30B 29/22	C30B 29/22	501P
H01B 13/00	H01B 13/00	565D

請求項の数 3　(全 7 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平7-216413
(22)出願日　平成7年8月24日(1995.8.24)
(65)公開番号　特開平9-59099
(43)公開日　平成9年3月4日(1997.3.4)
審査請求日　平成14年7月31日(2002.7.31)

(73)特許権者　000001889
三洋電機株式会社
大阪府守口市京阪本通２丁目５番５号
(74)代理人　100071825
弁理士　阿形　明
(73)特許権者　301021533
独立行政法人産業技術総合研究所
東京都千代田区霞が関１－３－１
(74)復代理人　100071825
弁理士　阿形　明
(72)発明者　向田　広巳
大阪府守口市京阪本通２丁目５番５号　三洋電機株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】層状物質材料の加工方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
探針を備えた走査型トンネル顕微鏡を用いて、層状物質材料の表面を加工するに当り、炭化水素を付着させた探針を走査して、加工すべき材料表面上の所定部位に該炭化水素を堆積し、該表面の層状物質材料の一部を堆積物に付着させたのち探針を走査してこの堆積物を取り除くことを特徴とする層状物質材料の加工方法。
【請求項２】
加工すべき材料表面上の所定部位において、この材料表面と炭化水素を付着させた探針との間に、走査型トンネル顕微鏡像を得る際に設定されるバイアス電圧よりもプラス側又はマイナス側に高い電圧をパルス的又は連続的に印加して、該炭化水素を堆積させ、次いで、走査型トンネル顕微鏡像を得る際に設定されるバイアス電圧及びトンネル電流値と同じバイアス電圧及びトンネル電流値、又はそれより低いバイアス電圧及び高いトンネル電流値にて走査を繰り返し、堆積物を取り除くことを特徴とする請求項１記載の層状物質材料の加工方法。
【請求項３】
堆積物を取り除く際の走査において、堆積物と探針とが機械的な接触を繰り返す請求項１又は２記載の層状物質材料の加工方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】

本発明は、層状物質材料の加工方法の改良に関するものである。さらに詳しくいえば、本発明は、走査型トンネル顕微鏡を用いて層状物質材料を加工するに際し、材料表面の劣化及び走査型トンネル顕微鏡探針の損傷をもたらすことなく、層状物質材料の表面に効率よく微細加工を施す方法に関するものである。

【０００２】

【従来の技術】

超伝導体は温度が下がると電気抵抗が減少し、ある有限の温度（臨界温度）で電気抵抗がゼロとなる物質であるが、近年、このような性質を利用した超伝導材料の応用研究が積極的になされており、例えば、電磁石のコイルやジョセフソン素子などの電子デバイスへの利用がはかられている。

【０００３】

ところで、超伝導材料を実用に供するには、できるだけ高い臨界温度を有するものが有利であり、このため、各種金属・合金系材料や酸化物材料などが提案されているが、これらの中で、酸化物超伝導材料は、金属・合金系超伝導材料よりも、臨界温度がはるかに高いことから、実用性あるものとして注目されている。

【０００４】

このような酸化物超伝導材料の実用化に際しては、これを加工する必要があるが、この加工方法の１つとして、走査型トンネル顕微鏡を用いる方法が知られている。この走査型トンネル顕微鏡を用いて、酸化物超伝導材料を加工する方法としては、これまで（１）探針を加工すべき表面に機械的に当てて加工する機械的加工（ミリング）法、（２）探針からの電子ビームにより材料を変質させる電子ビームダメージ法、（３）高バイアス電圧、高トンネル電流による局所的な発熱で材料を蒸発させる蒸発法、（４）二酸化炭素及び水分の存在する雰囲気中において、探針走査下の部位で化学反応を起こして、エッチングする電気化学エッチング法、（５）バイアス電圧及びトンネル電流により酸素を移動させ材質を変質させる酸素の電気的移動法、（６）探針と材料表面間に閾値以上のパルス及び連続的な電圧を加えることにより、表面原子を蒸発あるいは昇華させる電界蒸発法、などが報告されている。

【０００５】

これらの加工方法のうち、数十ナノメートル以下のスケールでの微細加工が可能な方法は、前記（１）の機械的加工法、（４）の電気化学エッチング法及び（６）の電界蒸発法である。しかしながら、前記（１）の機械的加工法は、探針を直接材料表面に当てるために、探針自体が損傷するのを免れないし、（４）の電気化学エッチング法は、材料全体を水分を含む雰囲気中に保持するため、材料表面が劣化しやすいという欠点がある。また、（６）の電界蒸発法は、加工度の制御がむずかしく、再現性の点で問題がある。

【０００６】

一方、前記の走査型トンネル顕微鏡を用いる方法以外の酸化物超伝導材料を微細加工する方法としては、集束イオンビームを用いる方法が知られており、例えば（１）集束イオンビームを超伝導薄膜に打ち込んだのち、臭素を含むエタノール溶液により、照射部を増幅エッチングする、（２）集束イオンビームを基板（例えば酸化マグネシウム基板）に線状に打ち込んで、その部位にダメージを与えたのち、超伝導薄膜を成長させ、ダメージを与えた箇所を含む両側でジョセフソン接合を形成させる、などの技術が報告されている。しかしながら、このような集束イオンビームを用いる方法においては、集束イオンビームの径が５０ｎｍ程度であるため、数十ナノメートル以下の微細加工ができないという欠点がある。

【０００７】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような従来技術がもつ欠点を克服し、走査型トンネル顕微鏡を用いて酸化物超伝導材料のような層状物質材料を加工するに際し、材料表面の劣化及び走査型トンネル顕微鏡探針の損傷をもたらすことなく、層状物質材料の表面に、幅が数十ナノメートル以下で、かつ深さが数ナノメートル程度の微細加工を効率よく施す方法を提供すること

を目的としてなされたものである。

【０００８】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、炭化水素を付着させた探針を走査して、加工すべき層状物質材料表面上の所定部位に該炭化水素を堆積し、該表面の層状物質材料の一部を堆積物に付着させたのち、探針を走査してこの堆積物を取り除くことにより、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【０００９】

すなわち、本発明は、探針を備えた走査型トンネル顕微鏡を用いて、層状物質材料の表面を加工するに当り、炭化水素を付着させた探針を走査して、加工すべき材料表面上の所定部位に該炭化水素を堆積し、該表面の層状物質材料の一部を堆積物に付着させたのち、探針を走査してこの堆積物を取り除くことを特徴とする層状物質材料の加工方法を提供するものである。

【００１０】

ここで層状物質材料とは、酸化物超伝導材料のほか、K_2NiF_4構造、$Sr_3Ti_2O_7$構造、$Bi_4Ti_3O_{12}$構造を含む層状ペロブスカイト型の化合物の中で電気伝導性を有するものや、遷移金属ダイカルコゲナイド、ハロゲン化金属、グラファイトなどの層状構造を有し、物理的な力により表面部分が剥離可能な物質から成る材料を意味する。

【００１１】

また、本発明によれば加工すべき材料表面上の所定部位において、この材料表面と炭化水素を付着させた探針との間に、走査型トンネル顕微鏡像を得る際に設定されるバイアス電圧よりもプラス側又はマイナス側に高い電圧をパルス的又は連続的に印加して、該炭化水素を堆積させ、次いで、走査型トンネル顕微鏡像を得る際に設定されるバイアス電圧及びトンネル電流値と同じバイアス電圧及びトンネル電流値、又はそれより低いバイアス電圧及び高いトンネル電流値にて走査を繰り返して、堆積物を取り除くことにより層状物質材料を加工することができる。

【００１２】

【発明の実施の形態】

本発明方法において用いられる層状物質材料の種類については特に制限はなく、従来公知のもの、例えばランタン系、イットリウム系、ビスマス系、タリウム系などの酸化物超伝導材料、いずれも使用することができる。また、伝導性を有する層状ペロブスカイト化合物、遷移金属ダイカルコゲナイド、ハロゲン化金属、グラファイトなどから成る層状物質材料も用いることができる。

【００１３】

本発明方法においては、探針を備えた走査型トンネル顕微鏡を用いて、層状物質材料を加工するが、該探針として、炭化水素を付着させたものが用いられる。探針の材質としては例えばイリジウム含有量が１０～２０重量％の白金－イリジウム合金、白金、タングステン、金などが挙げられる。また、探針の先端は、電界研磨処理などを施し、曲率半径が２０～１００ｎｍ程度の形状にしておくのが望ましい。

【００１４】

この探針に付着させる炭化水素は、単独で用いてもよいし、２種以上組み合せて用いてもよい。この炭化水素を探針に付着させる方法としては、例えば炭化水素化合物を含む雰囲気中に探針を放置しておく方法、炭化水素を含む雰囲気中に放置した金属板の表面を、走査型トンネル顕微鏡像を得る条件で走査して付着させる方法、あるいは真空中、炭化水素を含む雰囲気下で探針に電子線を照射して付着させる方法などを用いることができる。

【００１５】

また、層状物質材料の構成元素やその化合物を探針に付着させる方法としては、例えば酸化物超伝導材料の表面を、走査型トンネル顕微鏡像を得る条件で走査する方法、あるいは蒸着法などを用いることができる。

【００１６】
本発明方法においては、まず、このようにして炭化水素を付着させた探針を走査して、加工すべき層状物質材料表面上の部位に該炭化水素を堆積させる。この堆積方法としては、例えば材料表面と炭化水素を付着させた探針との間に、走査型トンネル顕微鏡像を得る際に設定されるバイアス電圧よりもプラス側又はマイナス側に高い電圧をパルス的又は連続的に印加することにより、材料表面上の加工すべき部位に炭化水素を堆積させる方法が、一般的に用いられる。この際、バイアス電圧は、探針に対して、例えば－２．５ボルトよりも大きくマイナス側に印加するか、あるいは＋３ボルトよりも大きくプラス側に印加するのがよい。パルスの印加時間は、通常数マイクロ秒ないし数十ミリ秒の範囲で選ばれる。

このようにして堆積された堆積物は、層状物質材料の表面上に、通常数十ナノメートル以下の半径をもった面積を有している。

【００１７】
次に、前記堆積物を探針を走査して取り除くが、この堆積物を取り除く方法としては、例えば走査型トンネル顕微鏡像を得る際に設定されるバイアス電圧及びトンネル電流値と同じバイアス電圧及びトンネル電流値、又はそれより低いバイアス電圧及び高いトンネル電流値にて走査を繰り返すことにより、該堆積物を取り除く方法が、一般的に用いられる。この際、探針は材料表面に十分近づいて走査されるので、この走査を繰り返すと、探針が堆積物のある部分で、堆積物に微弱に機械的に接触し、堆積物がその箇所から取り除かれる。この堆積物は堆積された箇所の材料表面をはぎ取るようにして取り除かれるので、結果として堆積面積とほぼ同じ面積で加工が施されることになる。

【００１８】
このようにして、材料表面の劣化及び走査型トンネル顕微鏡探針の損傷をもたらすことなく、層状物質材料の表面に幅が数十ナノメートル以下で、かつ深さが数ナノメートル程度の微細加工が施される。

【００１９】
図１（ａ）ないし（ｄ）は本発明方法を実施するための手順を示す説明図であって、まず、層状物質材料１の表面の目的位置まで、炭化水素３が付着した探針２を移動させる［（ａ）図］。次いで、電圧パルス印加により、材料１の表面に炭化水素３を堆積させる［（ｂ）図］。次に探針を走査し、該探針と堆積物との機械的作用により、堆積物とそれに付着した超伝導材料を除去する［（ｃ）図］。このようにして、ナノメートルスケールの微細加工４が、層状物質材料１の表面上に施される（ｄ）。

【００２０】
【発明の効果】
本発明方法によると、走査型トンネル顕微鏡を用いて層状物質材料を加工するに際し、材料表面の劣化及び走査型トンネル顕微鏡探針の損傷をもたらすことなく、層状物質材料の表面に効率よく微細加工を施すことができる。

【００２１】
【実施例】
次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によって何ら限定されるものではない。

【００２２】
実施例
超高真空走査型トンネル顕微鏡を用いて、$Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$単結晶からなる酸化物超伝導材料の加工を行った。
（１）探針への炭化水素の付着処理
イリジウム含有量１５重量％の白金－イリジウム合金から成る探針に、以下に示す方法により、炭化水素を付着させた。すなわち、塩化カルシウムと塩酸を含む溶液中で電界研摩法により作製した探針を１０日間大気中で保管した後、真空中で電子線を照射しながら大気中に１０日間保管してあったステンレス鋼板上を走査型トンネル顕微鏡により１時間

走査してC_2～C_8炭化水素混合物を付着させた。

【００２３】

（２）試料の準備

$Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$単結晶試料の裏面を、銀ペーストで試料ホルダーに接着したのち、この試料に粘着テープを貼り付けた。次いで、これを試料準備用超高真空チャンバーに導入したのち、チャンバー内の真空度を10^{-8}Ｐａ台に保持し、試料に貼り付けた粘着テープを剥がした。粘着テープの剥離は、超高真空中で動作するスティックを用いてテープの端をつかみ、試料からテープを引き離すように動作させることにより行った。これにより、$Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$単結晶はへき開され、清浄表面を得ることができた。

【００２４】

（３）走査型トンネル顕微鏡像の観察

このようにして、準備した清浄表面をもつ単結晶試料を、超高真空走査型トンネル顕微鏡を有し、真空度が10^{-8}Ｐａ台に保持された測定用チャンバーに移動させ、該顕微鏡の試料ステージに取り付けた。なお、試料準備用チャンバーから測定用チャンバーまでの移動中試料は3×10^{-8}Ｐａの真空度に保持した。

次に、試料表面の走査型トンネル顕微鏡像を観察した。なお、観察条件は、トンネル電圧を探針に対して試料側に１．２ボルト印加したとき、トンネル電流が０．３ｎＡ流れるように設定した。また、走査型トンネル顕微鏡像を観察している間は、前記観察条件の電流値が常に一定に保たれるように、測定器でフィードバックをかけた。このフィードバックは、探針を取り付けているピエゾ素子への印加電圧を制御することにより、ピエゾ素子の伸縮を調整し、これにより探針と試料表面の距離の微調整を行った。

【００２５】

（４）試料表面の加工

測定器のディスプレイに表示された走査型トンネル顕微鏡像を確認して、探針を画像の所定の点に移動させ、トンネル電圧を１．２ボルトに保持したまま、トンネル電流を新たに設定した電流値（例えば０．３ｎＡ）になるように調整した。なお、トンネル電流値を大きくすると探針は試料表面に近づく。次いで、ピエゾ素子にかけているフィードバックを遮断し、探針と試料表面間の距離を一定に保持したのち、探針と試料表面間に４ボルトのパルス電圧を５ミリ秒間印加した。

図２に探針からの炭化水素の堆積が可能な条件を示す。図２において、横軸にパルス電圧が、縦軸にパルス電圧を印加する前に設定したトンネル電流値が示されており、斜線部分の領域が堆積可能な条件を示している。

次に、パルス電圧の印加を終了すると同時に、フィードバック回路を回復し、走査型トンネル顕微鏡像の観察条件であるトンネル電圧及びトンネル電流値で試料表面を観察したところ、探針に付着していた炭化水素が、試料表面に堆積しているのが確認された。その後、この観察条件で観察走査を連続して繰り返すことにより、堆積物を徐々に取り除いた。堆積物が取り除かれた跡に、表面が凹に加工されていることが確認された。鮮明に凹が確認されたところで走査を終了した。

図３に、このようにして施された試料表面の微細加工の形状をグラフで示す。横軸は微細加工の両端Ａ，Ｂ間の距離を示し、縦軸は深さを示す。

【図面の簡単な説明】

【図１】　本発明方法を実施するための工程概略図。

【図２】　本発明方法において、材料表面への炭化水素の堆積が可能な条件の１例を示す図。

【図３】　本発明方法による微細加工の形状の１例を示すグラフ。

【符号の説明】

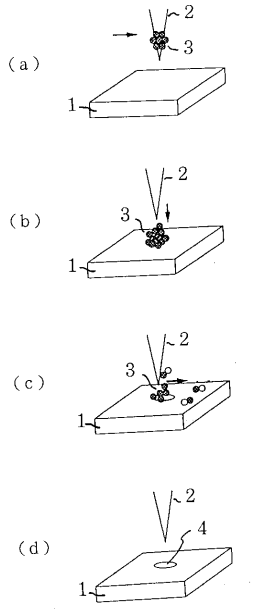
１　酸化物超伝導材料

２　探針

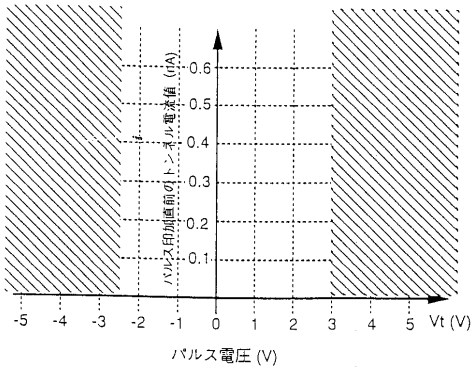
３　炭化水素

４　微細加工

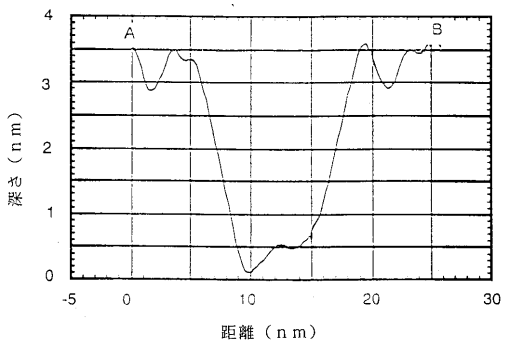
【図１】


(a)
(b)
(c)
(d)
1
2
3
4

【図２】


0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
-5
-4
-3
-2
-1
0
1
2
3
4
5
Vt (V)
パルス電圧 (V)

【図３】


A
B
4
3
2
1
0
深さ（ｎｍ）
-5
0
10
20
30
距離（ｎｍ）

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]	FI	
H01L 39/02	H01L 39/02	D
H01L 39/24	H01L 39/24	F
// C01G 29/00	C01G 29/00	

(72)発明者 徳本 洋志
茨城県つくば市東１－１－４ 産業技術融合領域研究所内 アトムテクノロジー研究体

審査官 安齋 美佐子

(56)参考文献 特開平０２－１７３２７８（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－０５１３００（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－０６０１９６（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－２３８７４４（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－３４５０４７（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－０００１０９（ＪＰ，Ａ）
Kazuo TERASHIMA et al., Surface modification of Bi-Sr-Ca-Cu-O films deposited in situ by radio frequency plazma flash, Applied Physics Letters, １９９１年 ８月, Vol. 59 No. 6, 644-646

(58)調査した分野(Int.Cl.[7], ＤＢ名)
C30B 1/00-35/00
G01N 13/12
G01B 105:22
C01G 1/00-23/08
B01J 10/00-12/02
14/00-19/32