

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-255699

(P2002-255699A)

(43)公開日 平成14年9月11日(2002.9.11)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テームコード\*(参考)

C 3 0 B 29/66  
29/46

C 3 0 B 29/66  
29/46

4 G 0 7 7

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2001-50188(P2001-50188)

(22)出願日 平成13年2月26日(2001.2.26)

特許法第30条第1項適用申請有り 2000年9月3日  
(社)応用物理学会発行の「2000年(平成12年)秋季  
第61回応用物理学会学術講演会 講演予稿集 第3分  
冊」に発表

(71)出願人 000001236

株式会社小松製作所

東京都港区赤坂二丁目3番6号

(72)発明者 丹田 聡

北海道札幌市白石区東札幌2条3丁目5-20

(72)発明者 棧敷 一明

神奈川県平塚市万田1200 株式会社小松製作所研究本部内

(72)発明者 常田 琢

北海道札幌市西区山の手3条1丁目2-12

(74)代理人 100091948

弁理士 野口 武男

最終頁に続く

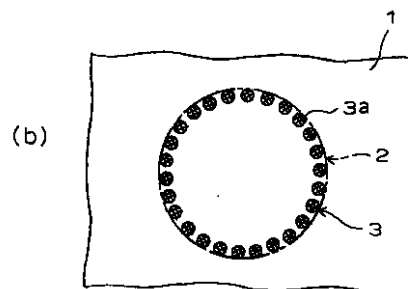
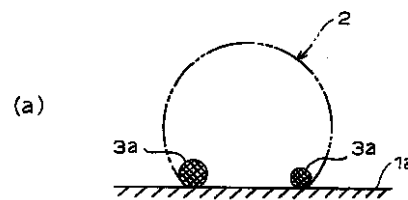
(54)【発明の名称】 環状結晶体及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】細線からなる小径の環状結晶体であって、リングに沿った電気伝導性が確保できる環状結晶体及びその製造方法を提供する。

【解決手段】基板(1)の表面(1a)に下地材料の液滴(2)を付着させ、その液滴(2)を蒸発させることにより、基板表面に微小な三次元構造を有する非連続の下地リング(3)を形成する。その後、前記基板に遷移金属ダイカルコゲナイド、遷移金属トリカルコゲナイド又は低次元導体などの原料ガスを蒸着すると、下地リング(3)に沿って前記原料からなる環状結晶体が成長する。

本発明による環状結晶体の製造方法における、下地リングの製造方法を概略的に示す説明図



- 1 基板
- 1 a 表面
- 2 液滴
- 3 下地リング
- 3 a 微粒子

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】環状に連続する結晶質の遷移金属ダイカルコゲナイド又は遷移金属トリカルコゲナイドからなることを特徴とする環状結晶体。

【請求項2】環状に連続する結晶質の低次元導体からなることを特徴とする環状結晶体。

【請求項3】前記結晶質が単結晶からなることを特徴とする請求項1又は2記載の環状結晶体。

【請求項4】基板表面に微小な三次元構造を有する連続又は非連続の下地リングを形成すること、及び、前記下地リングに沿って環状に結晶を成長させること、を含んでなることを特徴とする環状結晶体の製造方法。

【請求項5】基板表面に下地材料の液滴を付着させること、及び、前記液滴を蒸発させることにより、前記下地リングを形成すること、を含んでなることを特徴とする請求項4記載の環状結晶体の製造方法。

【請求項6】前記結晶を蒸着により成長させることを含んでなることを特徴とする請求項4記載の環状結晶体の製造方法。

【請求項7】前記結晶をスパッタリングにより成長させることを含んでなることを特徴とする請求項4記載の環状結晶体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、環状に連続する結晶質からなる環状結晶体及びその製造方法に関し、特に、従来のエッチングなどの方法では製造できない微細な環状結晶体及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来から、遷移金属(M)とカルコゲン元素(X=S, Se, Te)との間の化合物である遷移金属ダイカルコゲナイド(MX<sub>2</sub>)や遷移金属トリカルコゲナイド(MX<sub>3</sub>)は、絶縁体、半導体、半金属、金属また、強磁性、反強磁性からパウリ常磁性まで、電気的磁氣的に多様な性質が認められることから注目されている。

【0003】また、物質の結晶構造や電子構造の異方性を反映して、1次元又は2次元方向に大きい電気伝導性を示す化合物である低次元導体は、低温で金属特性から絶縁体へ転移する(パイエルズ転移)こと、低温で電気抵抗率に極大が出現し、それに伴って超周期の格子ひずみ(電荷密度波)が生じること、さらには特定の周期の格子振動で弾性率が著しく小さくなるコーン異常などの特徴を示す。一般の金属などの3次元導体には見られないこれらの特異的な物性をもつ低次元導体は、さまざまな分野での応用が期待されている。

【0004】また、環状に連続する結晶質からなる環状結晶体は、例えば超伝導量子干渉素子(SQUID: Superconducting Quantum Interference Device)として使用されている。このSQUIDは超伝導を利用した高感度の磁気セ

ンサーで、超伝導体を弱く結合させたジョセフソン素子を用い、 $10^{-12} \sim 10^{-15}$  Tのきわめて弱い磁束密度を測定することができ、生体の活動に伴う磁界の測定などに使用されている。

【0005】このSQUIDに用いられる環状結晶体は、従来、基板の表面に所定の広がりをもって、従来の薄膜製造方法により三次元導体からなる薄膜を製造し、その薄膜をリング状にエッチングして製造していた。

## 【0006】

10 【発明が解決しようとする課題】このSQUIDの製造は、エッチング技術の進歩により、直径が数 $\mu\text{m}$ 程度の微小なリングを製造することが可能になっている。しかしながら、現在のエッチング技術では、リングの径を小さくできても、リングの線幅はせいぜい100nm程度までしか細くできず、さらなる細線化が望まれている。また、薄膜をエッチングする方法では無駄が多く、コストダウンが困難であるといった問題もある。

20 【0007】また、例えば上述したような遷移金属トリカルコゲナイドであり且つ1次元導体であるNbSe<sub>3</sub>や、遷移金属ダイカルコゲナイドであり2次元導体であるNbSe<sub>2</sub>のような超伝導材料は、通常、薄膜状又はひげ状の結晶が得られることは知られている。かかるNbSe<sub>3</sub>やNbSe<sub>2</sub>からなる薄膜を形成し、エッチングして環状結晶体を製造した場合、これらは低次元導体であるため、そのリングに沿った電気伝導性が得られず、このことは、前記環状結晶体はリングに沿った電気伝導性を必須とするSQUIDとしての使用が不可能であることを意味する。そのためSQUIDには専ら3次元導体からなる環状結晶体を使用している。

30 【0008】しかしながら、超伝導体としての性能を考慮したときに、3次元導体に比べて2次元導体、更には1次元導体のほうが好ましく、かかる低次元導体からなり、且つリングに沿った電気伝導性をもつ環状結晶体を得ることができれば、SQUIDの性能が更に向上するものと考えられる。更には、1次元導体、2次元導体、及び3次元導体はそれぞれ、超伝導のなり方が異なり、低次元導体からなる環状結晶体はSQUIDのほかにも更なる用途が拡大されるものと考えられる。

40 【0009】そこで、本発明は、従来のエッチング技術では不可能であった、極細線からなる微小径の環状結晶体及びその新たな製造方法を得ることを目的としている。更には、例え低次元導体であっても、リングに沿った電気伝導性が確保できる環状結晶体及びその製造方法をも提供することを目的としている。

## 【0010】

50 【課題を解決するための手段及び作用効果】かかる課題を達成するために本件請求項1に係る発明は、環状に連続する結晶質の遷移金属ダイカルコゲナイド又は遷移金属トリカルコゲナイドからなることを特徴とする環状結晶体を主要な構成としている。更に本件請求項2に係る

発明は、環状に連続する結晶質の低次元導体からなることを特徴とする環状結晶体を提供している。

【0011】前記遷移金属ダイカルコゲナイド又は遷移金属トリカルコゲナイドとしては、例えばNbSe<sub>3</sub>、NbSe<sub>2</sub>、TaSe<sub>3</sub>、TaSe<sub>2</sub>、TaS<sub>2</sub>、MoS<sub>2</sub>などが挙げられる。また、これらNbSe<sub>3</sub>、NbSe<sub>2</sub>、TaSe<sub>3</sub>、TaSe<sub>2</sub>、TaS<sub>2</sub>、MoS<sub>2</sub>は低次元導体でもある。

【0012】これら材料からなる環状結晶体は、全く新規の構造体である。かかる遷移金属ダイカルコゲナイド又は遷移金属トリカルコゲナイドや、低次元導体には超伝導材料も含まれており、超伝導材料からなる環状結晶体は、例えば任意形状のSQUIDの素子として使用することができ、円環状である場合に、生物や生体が発する微小信号を正確に測定することができ極めて有用である。

【0013】更には、前記環状結晶体を一部切断し、多数個を連結してスプリング状に作成すればナノスプリングとすることができ、更には、上述した材料からなる環状結晶体は、微小領域に強力な磁場を発生させることができるため、前記環状結晶体を複数連結してコイル状に作成すれば、ナノアクチュエータとすることができ、他にも環状結晶体を二重に配してナノボールベアリングを製造することもできる。

【0014】その他、更には、量子コンピュータや、インターカレント作用を利用した微小な電池、永久電流によるメモリなどの用途としても使用でき、その利用範囲は広く、工業的にも極めて有用である。

【0015】前記環状結晶体の形状は略円形や楕円形であり、その寸法は、円形の場合には直径、楕円形の場合には長径が略0.1~10μm、その線幅は数~数10nmであることが好ましい。

【0016】更に本件請求項3に係る発明によれば、前記結晶質が単結晶であることを特徴としている。前記環状結晶体が低次元導体からなる場合であっても、その結晶質が単結晶である場合には、リングに沿った電気伝導性が得られるため、SQUIDの素子として使用することが可能になり、用途が広がる。

【0017】かかる微小な環状結晶体を製造するために、本件請求項4に係る発明によれば、基板表面に微小な三次元構造を有する連続又は非連続の下地リングを形成すること、及び前記下地リングに沿って環状に結晶を成長させることを含んでなることを特徴とする環状結晶体の新しい製造方法が提供される。前記基板の材料としては、ガラス、石英、シリコン、ダイヤモンド、サファイアなどを使用できる。

【0018】更に、前記下地リングとは、結晶の成長を開始する際のきっかけとなるものであり、好ましくは、後に成長させる結晶を構成する元素からなる連続した単一の環状の粒子や、或いは前記元素からなる多数の微粒子が環状に不連続で配列されたリングである。或いは前

記粒子及び微粒子は、結晶を構成する元素とは全く異なる元素であってもよい。たとえ結晶とは異なる元素からなる微粒子であっても、結晶内にかかる微粒子が拡散することはなく、結晶の汚染物質となることはない。

【0019】かかる方法によれば、従来は製造が不可能であった直径が0.1~10μm、線幅が10nm程度の極めて微細な寸法の環状結晶体を容易に製造することができる。更には、製造速度も高く、工業ベースで効率よく大量生産も可能である。また、高価な装置を必要とすることもないため、廉価な製品を提供することができる。

【0020】しかも形成された環状結晶体は、下地リングの寸法を変更することにより、いかなる径寸法のものをも製造することができ、また、結晶の成長を制御することにより、環状結晶体の線幅や厚みを自由に調整可能である。更には環状結晶体の厚みを大きくし、チューブ状に形成することもできる。

【0021】更に、前記環状結晶体は単結晶からなるため、例えばその結晶が低次元導体であったとしても、そのリングに沿って電流が流れるものであり、SQUIDの材料として使用することができる。

【0022】なお、この方法によれば、上述した遷移金属ダイカルコゲナイド、遷移金属トリカルコゲナイド及び低次元導体からなる環状結晶体を製造することはもちろん、その他の金属材料や有機材料からなる環状結晶体を製造することも可能である。

【0023】本件請求項5に係る発明は、基板表面に下地材料の液滴を付着させること、及び前記液滴を蒸発させることにより、前記下地リングを形成することを特徴としている。前記基板表面に液滴を付着させる方法としては、蒸着により下地材料の液滴を付着させる方法や、原子ピンセットにより、例えば微小な下地材料を基板表面に載置し、基板を加熱することにより下地材料を液化させ、その液滴を蒸発させて基板表面に付着させる方法などが挙げられる。

【0024】かかる液滴は基板表面で略真円の状態となり、更に加熱して蒸発させることにより、前記略真円の周縁部分に微粒子が配列して残る。なお、前記液滴の材質は基板との濡れ性や表面張力などを考慮して適宜選択される。

【0025】上記下地リングの寸法は前記液滴の寸法により決定され、例えば蒸着により基板表面に下地材料の液滴を付着させる場合に、その液滴の寸法は、蒸着する下地材料の供給量と基板の温度とにより制御することができる。前記液滴の直径は、略0.1~10μmの範囲で設定することが好ましい。

【0026】前記下地材料としては、後に成長させる結晶の構成元素を使用することができるが、これに限定されるものではない。例えば、遷移金属ダイカルコゲナイド又は遷移金属トリカルコゲナイドからなる環状結晶体

を製造する場合に、前記下地材料として前記結晶体に含まれるカルコゲン元素や、前記結晶体には含まれないカルコゲン元素を使用することができる。更には下地材料としてその他の、例えば $Al_2O_3$ 、 $MoS_2$ などの無機材料や有機材料を使用することができる。

【0027】なお、下地リングを略楕円形状としたい場合には、下地材料として例えばNiなどの磁性体材料を使用し、前記液滴に電場又は磁場を付与することにより、液滴の上面形状を楕円形状にすることができ、その状態で液滴を蒸発させることにより、略楕円形状の下地

リングを製造することができる。

【0028】また、基板表面に複数の液滴を互いに隣接して付着させれば、複数の円がつながった形状の下地リングを形成することができ、その下地リングに沿って複数の環状結晶体が連結した状態で製造可能である。

【0029】本件請求項6に係る発明は、前記結晶を蒸着により成長させることを含んでなることを特徴としている。或いは本件請求項7に係る発明は、前記結晶をスパッタリングにより成長させることを含んでなることを特徴としている。

【0030】前記蒸着には、例えば熱CVDやプラズマCVDなどの手段を採用することができ、半導体の製造における成膜技術として従来から公知の技術を採用することができる。

【0031】結晶を成長させる際の各種条件、蒸着の場合は基板の温度、原料ガスの流量等を制御することにより、得られる環状結晶体の線幅や厚み、更には結晶構造をも自由に制御することができ、単結晶からなる環状結晶体を形成することもできる。

【0032】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好適な実施態様による環状単結晶の製造方法について、図面を参照して具体的に説明する。図1及び図2は、下地リングの製造方法を概略的に示す説明図である。

【0033】まず、下地材料を基板1の表面1aに蒸着し、下地材料からなる液滴2を基板1の表面1aに付着させる。このときの液滴2の側面図を図1(a)に、上面図を図1(b)に示す。基板1の温度により液滴2の表面張力が変化するため、同基板1の温度により液滴2の径寸法を制御することができる。なお、このときの圧

力は、液滴と平衡蒸気圧が保てる程度の真空度とする。

【0034】更に、この液滴2が付着した基板1の温度を上げて前記液滴2を加熱し、液滴2を蒸発させる。この蒸発後の基板1の側面図を図2(a)に、同上面図を図2(b)に示す。下地材料の液滴2を蒸発させると、前記下地材料が融解中及び融解後に無機高分子となり、液滴2の周縁に沿って多数の微粒子3aが不連続に環状に配列された下地リング3が形成される。

【0035】この下地リング3が形成された基板1に、蒸着やスパッタリングなどの従来から公知の処理を施す

ことにより、前記下地リング3に沿って結晶質の環状結晶体が製造される。このとき、蒸着やスパッタリングの条件を適宜設定することにより、単結晶又は多結晶からなる環状結晶体が得られる。

【0036】以下、本発明について具体的な実施例を挙げて説明する。

(実施例1)下地材料としてSeの液滴をガラス基板の表面に蒸着により付着させた。このときの基板温度は約300、真空度を約133~1330Paに設定した。更に基板の温度を600まで上げて液滴を蒸発させると、直径が300nm~500μmの略真円の下地

リングが形成された。

【0037】この下地リングの形成された基板を石英の管状炉内で700~800の温度で原料ガス( $NbSe_3$ )を流して蒸着させると、前記下地リングに沿って $NbSe_3$ の結晶が環状に成長し、環状結晶体が製造された。この環状結晶体の電顕写真を図3に示す。

【0038】この $NbSe_3$ の環状結晶体をX線回折及び電子線回折により観察したところ、単結晶であることが確認された。更に、電気伝導性について調べたところ、環状に沿った電気伝導性が得られることがわかった。また、この $NbSe_3$ の環状結晶体を更に超伝導化させ、SQUID素子として使用した場合、高性能なSQUIDが得られると考えられる。

【0039】更に、下地材料として、上記Seに代えてS系の $TaAs_3$ 、 $NbS_3$ や、Te系の $NbTe_3$ 、 $TaTe_3$ を使用して上述したSeと同様に下地リングを製造し、その下地リングに $NbSe_3$ を上記条件で蒸着すると、Seの場合と同一の単結晶からなる環状結晶体

が得られた。

【0040】(実施例2)実施例1と同一の蒸着条件で、下地材料としてSeやNiなどの液滴を基板表面に付着させる。その後、前記液滴に電場又は磁場を付与した状態で、実施例1と同一の条件で液滴を蒸発させると、略楕円形状をなす下地リングが形成された。この略楕円形状の下地リングに $NbSe_3$ を蒸着させると、略楕円形状の環状結晶体が得られた。この結晶体をX線回折及び電子線回折により観察したところ、単結晶であることが確認された。また、楕円形状に沿った電気伝導性が得られた。

【0041】(実施例3)実施例1と同一の蒸着条件で、下地材料としてSeの液滴を2つ、隣接させた状態でガラス基板の表面に付着させた。その後、実施例1と同一の条件で液滴を蒸発させると2つの円が連結された略8の字状に下地リングが形成された。この下地リングを略8の字状の捻じれた形態として真空中に浮揚させた状態で $NbSe_3$ を蒸着させると、2つの環状結晶体が連結された略8の字状に捻じれた連続する結晶体が得られた。この結晶体の電顕写真を図4に示す。この結晶体をX線回折及び電子線回折により観察したところ、8の

字状の結晶体が単一の単結晶であることが確認された。更に、8の字に沿った連続した電気伝導性が得られた。

【0042】(実施例4)実施例1と同一の条件で、ガラス基板上に直径が300nm~500μmの略真円のSeの下地リングを形成した。この下地リングの形成された基板を石英の管状炉内で700~800の温度でNbSe<sub>2</sub>を流して蒸着させると、前記下地リングに沿ってNbSe<sub>2</sub>の結晶が環状に成長し、環状結晶体が製造された。このNbSe<sub>2</sub>の環状結晶体をX線回折及び電子線回折により観察したところ、単結晶であることが確認された。更に、電気伝導性について調べたところ、環状に沿った電気伝導性が得られることがわかった。また、このNbSe<sub>2</sub>の環状結晶体を更に超伝導化させ、SQUID素子として使用した場合、高性能なSQUIDが得られると考えられる。

【0043】(実施例5)実施例1と同一の条件で略真円の下地リングが形成し、この下地リングの形成された基板を石英の管状炉内で700~800の温度で原料ガス(NbSe<sub>3</sub>)を流して蒸着させると、前記下地リングに沿ってNbSe<sub>3</sub>の結晶が環状に成長し、環状結晶体が製造された。さらにNbSe<sub>3</sub>ガスの蒸着を続けると、チューブ状の環状結晶体が得られた。このチューブ状環状結晶体の電顕写真を図5に示す。このNbSe<sub>3</sub>のチューブ状環状結晶体をX線回折及び電子線回折により観察したところ、単結晶であることが確認された。更に、電気伝導性について調べたところ、環状に沿った電気伝導性が得られることがわかった。\*

\*【0044】なお、本発明は上述した実施例に限定されるものではなく、下地リング形成時や蒸着時の各種条件を変更することにより、ひねりの入った8の字状、いわゆるメビウスの輪のような結晶体や、コイル状の結晶体を得ることもできる。

【0045】また、上述した遷移金属ダイカルコゲナイド(MX<sub>2</sub>)又は遷移金属トリカルコゲナイド(MX<sub>3</sub>)以外にも、M=Nb, Ta, Moと、X=S, Se, Teとの各種の組合せが可能である。更には各種有機材料からなる環状結晶体を製造することもできる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による環状結晶体の製造方法における、下地リングの製造方法を概略的に示す説明図である。

【図2】本発明による環状結晶体の製造方法における、下地リングの製造方法を概略的に示す説明図である。

【図3】本発明の好適な実施例であるNbSe<sub>3</sub>の環状結晶体の電顕写真である。

【図4】本発明の他の好適な実施例である8の字状の環状結晶体の電顕写真である。

【図5】本発明の他の好適な実施例であるチューブ状の環状結晶体の電顕写真である。

【符号の説明】

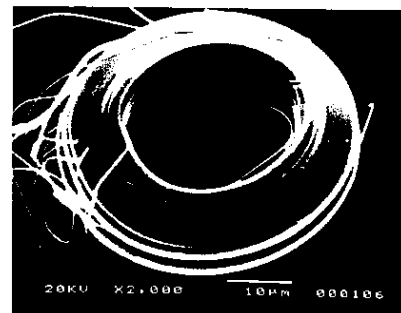
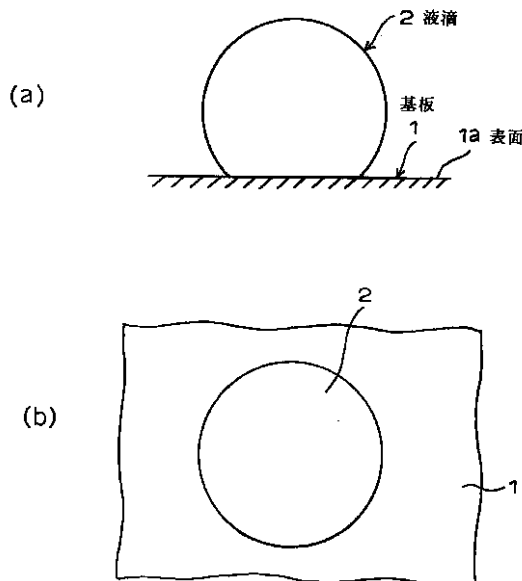
- 1 基板
- 1a 表面
- 2 液滴
- 3 下地リング
- 3a 微粒子

【図1】

【図3】

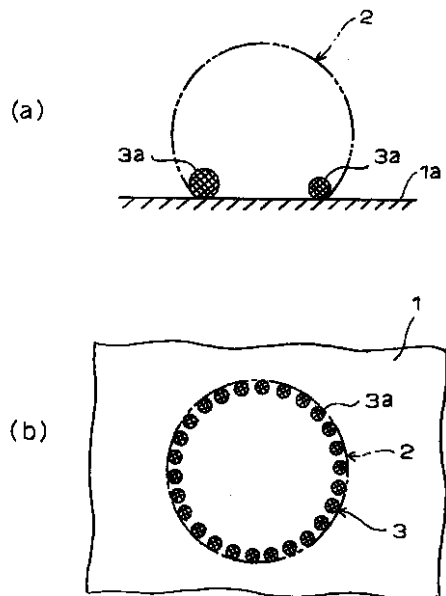
本発明による環状結晶体の製造方法における、下地リングの製造方法を概略的に示す説明図

本発明の好適な実施例であるNbSe<sub>3</sub>の環状結晶体の電顕写真



【図2】

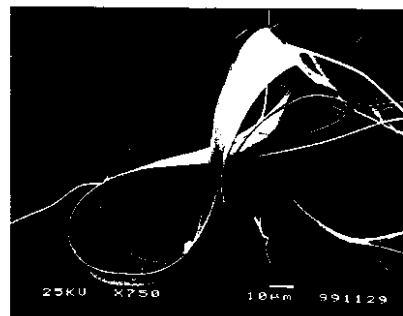
本発明による環状結晶体の製造方法における、下地リングの製造方法を概略的に示す説明図



- 1 基板
- 1a 表面
- 2 液滴
- 3 下地リング
- 3a 微粒子

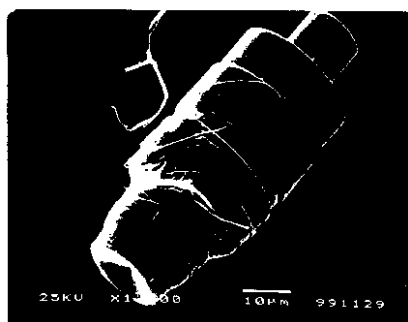
【図4】

本発明の他の好適な実施例である8字状の環状結晶体の電顕写真



【図5】

本発明の他の好適な実施例であるチューブ状の環状結晶体の電顕写真



フロントページの続き

(72)発明者 岡島 吉俊  
 北海道札幌市中央区宮の森3条9丁目1番  
 30-706号

(72)発明者 山谷 和彦  
 北海道札幌市北区新川3条4丁目12-26  
 Fターム(参考) 4G077 AA10 BE22 BE25 BE26 DA17  
 SA01