

(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2003-94399
(P2003-94399A)

(43) 公開日 平成15年4月3日 (2003.4.3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
B 8 2 B 1/00		B 8 2 B 1/00	4 G 0 4 2
C 0 1 B 13/14		C 0 1 B 13/14	Z 4 G 0 7 7
C 2 3 C 14/06		C 2 3 C 14/06	S 4 K 0 2 9
	14/28		
C 3 0 B 23/08		C 3 0 B 23/08	Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-284477 (P2001-284477)

(22) 出願日 平成13年9月19日 (2001.9.19)

(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 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 庭月野 義行

神奈川県平塚市万田1200 株式会社小松製作所研究本部内

(74) 代理人 100110777

弁理士 宇都宮 正明 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多元素系酸化物のナノチューブ

(57) 【要約】

【課題】 新たな特性を有し各種デバイスへの適用が期待される多元素系酸化物のナノチューブを提供する。

【解決手段】 このナノチューブは、Bi、Y、La、Scの少なくとも1つを成分とする多元素系酸化物を含み、管の直径が 1×10^{-6} m未満であることを特徴とする。



サブ基板に付着した多元素系酸化物の TEM 写真

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Bi、Y、La、Scの少なくとも1つを成分とする多元素系酸化物を含み、管の直径が 1×10^{-6} m未満であるナノチューブ。

【請求項2】 層状2次元構造を有する多元素系酸化物をターゲットとして0.1気圧以上のガス雰囲気下でパルスレーザーを用いてレーザーアブレーションを行うことにより形成され、管の直径が 1×10^{-6} m未満であるナノチューブ。

【請求項3】 前記多元素系酸化物が、Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O系、Bi-Sr-Ca-Cu-O系、Bi-Sr-Cu-O系、Bi-Pb-Sr-Cu-O系、Y-Ba-Cu-O系、La-Ba-Cu-O系、La-Sr-Cu-O系、及び、Sc-Ba-Cu-O系からなる群から選ばれる1つであることを特徴とする請求項1又は2記載のナノチューブ。

【請求項4】 前記レーザーアブレーションにおいて、ガスの温度が0～40であることを特徴とする請求項2記載のナノチューブ。

【請求項5】 前記レーザーアブレーションにおいて、パルスレーザーのパルス時間幅が 1×10^{-6} 秒以下であることを特徴とする請求項2又は4記載のナノチューブ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、多元素系酸化物を材料として作製され、管の直径が 1×10^{-6} m未満であるナノチューブに関する。

【0002】

【従来の技術】多元素系酸化物には、超電導体、強磁性体、又は、強誘電体等の性質を有する物質が含まれている。その中でも、金属酸化物系超電導材料は、世界各国で精力的に研究が行われている新しい高温超電導材料であり、現在、臨界遷移温度(Tc)の零抵抗点を高温にするために各種超電導材料の構成物質とその組成に関する研究報告がなされている。これらの超電導材料としては、例えば、Y-Ba-Cu-O系、La-Ba-Cu-O系、La-Sr-Cu-O系、Sc-Ba-Cu-O系、Bi系等の多元素系酸化物が挙げられる。

【0003】多元素系酸化物の薄膜は、CVD(化学気相成長:Chemical Vapor Deposition)法、スパッタリング法、PLD(Pulsed Laser Deposition)法等の方法により形成されていた。例えば、特開平2-196098号公報には、レーザービームの照射と同時に、酸素を含有する高温のガスを吹き付けることにより、酸化物高温超伝導体の薄膜を形成する方法が開示されている。このような薄膜は、集積回路における配線や素子として利用されている。

【0004】また、「レーザー研究」2000年6月号第348～353頁には、レーザーアブレーションにより金属酸化物のナノ微粒子を調製する方法が開示されてい

る。金属酸化物の微小粒子は、バルク材料と比較して非常にユニークな物理的特性や化学的特性を有する。例えば、鉄やコバルトの酸化物のような磁性酸化物ナノ微粒子は、超常磁性や量子トンネル磁化といった磁気特性を有し、特に、磁気記録や磁性流体をはじめ医療分野への展開が期待されている。また、ナノ微粒子の高密度界面を利用したナノフェースセンサとしての応用も考えられている。

【0005】一方、「レーザー研究」2000年6月号第342～347頁には、レーザー蒸発法により単層カーボンナノチューブを合成する方法が開示されている。カーボンナノチューブは、グラファイトの単原子層からなる円筒物質であり、多層構造のもと単層構造のものが知られている。また、雲母の仲間であるカオリン(Al_2SiO_5)には、環状晶のあることが知られている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、多元素系酸化物に関しては、今までのところ、ナノチューブの形態のものは作製されていない。多元素系酸化物のナノチューブが実現できれば、新たな特性が発見される可能性が非常に高く、各種エレクトロニクスデバイスへの適用や、更なる分野への適用の拡大が期待される。例えば、直径が数百nm以下の超電導体チューブは、超微小SQUID(量子的な干渉効果を利用した磁気センサの一種)やナノ超電導デバイスを創出することが期待される。

【0007】そこで、上記の点に鑑み、本発明は、新たな特性を有し各種デバイスへの適用が期待される多元素系酸化物のナノチューブを提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段及び作用効果】上記課題を解決するため、本発明の第1の観点に係るナノチューブは、Bi、Y、La、Scの少なくとも1つを成分とする多元素系酸化物を含み、管の直径が 1×10^{-6} m未満であることを特徴とする。本発明に係るナノチューブは、今まで存在しなかった新規な物質であり、超電導体、強磁性体、又は、強誘電体等の性質を利用することにより、低消費電力の集積回路、磁気記録や磁性流体、大容量メモリ、さらには医療分野等への適用が期待される。

【0009】本発明の第2の観点に係るナノチューブは、層状2次元構造を有する多元素系酸化物をターゲットとして0.1気圧以上のガス雰囲気下でパルスレーザーを用いてレーザーアブレーションを行うことにより形成され、管の直径が 1×10^{-6} m未満であることを特徴とする。このようにレーザーアブレーション法により、新たな特性が期待されるナノチューブを、容易に形成することができる。

【0010】本発明において、多元素系酸化物は、Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O系、Bi-Sr-Ca-

Cu-O系、Bi-Sr-Cu-O系、Bi-Pb-Sr-Cu-O系、Y-Ba-Cu-O系、La-Ba-Cu-O系、La-Sr-Cu-O系、及び、Sc-Ba-Cu-O系からなる群から選ばれてもよい。多元素系酸化物の選択の仕方によって、異なった特性を有するナノチューブが期待される。

【0011】本発明において、レーザアブレーションを行う場合には、ガスの温度が0～40であることが望ましい。容易に設定することができる温度であり、製造工程が容易になる。また、レーザアブレーションにおいて、パルスレーザのパルス時間幅は 1×10^{-6} 秒以下であることが望ましい。このようなパルス時間幅のレーザビームを照射することにより、ターゲットの表面を短時間に強く励起することができる。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について、図面を参照しながら詳しく説明する。本発明の一実施形態に係るナノチューブは、層状2次元構造を有する多元素系酸化物をターゲットとして、レーザアブレーションを行うことにより形成される。

【0013】ここで、層状2次元構造として、例えば、いわゆる層状ペロブスカイト構造を含む構造が該当する。図1を用いて、層状ペロブスカイト構造を含む層状2次元構造の例を説明する。図1は、Bi-Sr-Cu-O系の多元素系酸化物の結晶構造を示している。Cu原子の周りを6個の酸素原子が囲み、8面体のペロブスカイト構造pが形成されている。このペロブスカイト構造4個を環状に配置した中央に、環の中心軸方向と一致するようにSr原子が2個配置されている。4個のペロブスカイト構造pと2個のSr原子とからなる構造体qを上下から挟むように、Bi原子とO原子からなるBiO面が配置されている。この構造体qの上下にBiO面を有する構成単位rを、1つおきに少しずつしながら図中縦方向に複数重ねた構造が、層状ペロブスカイト構造である。ここで、隣接する2つの構成単位rの境目においてはBiO面同士が重なるが、BiO面同士は弱いファン・デル・ワールス力によって結合されており、この面から層状に剥離し易くなっている。

【0014】本実施形態においてナノチューブが形成される原理としては、外部から加えられたエネルギーによって層状2次元構造が上記BiO面から層状に剥離してシート状物質となり、そのシート状物質が丸まって端と端とが結合することによりナノチューブが形成されると考えられる。

【0015】また、多元素系酸化物とは、2種類以上の原子と酸素とを含む酸化物であり、例えば、Y-Ba-Cu-O系、La-Ba-Cu-O系、La-Sr-Cu-O系、Sc-Ba-Cu-O系、及び、Bi系等の材料が該当する。層状ペロブスカイト構造を有するBi系材料の代表的なものとしては、Bi-2223系(Bi

$i_2Sr_2Ca_2Ca_3CuO_{10}$)、Bi-2212系(Bi $i_2Sr_2Ca_1Ca_2CuO_8$)、Bi-2201系(Bi $i_2Sr_2CuO_6$)等を挙げることができる。Bi-2223系の超電導転移温度は120Kであり、Bi2212系の超電導転移温度は85Kであり、Bi-2201系は転移しない。また、高温に対する熱的安定性を図るために、これらの材料にPb等をドーブして使用しても良い。

【0016】本実施形態においては、上記のような多元素系酸化物をターゲットとして、パルスレーザを用いたレーザアブレーション法を使用する。レーザアブレーションとは、レーザビームをターゲットに集光することにより集光部のターゲットの表面を高温熔融状態にした際に、ビームエネルギーを吸収した物質が爆発的に蒸発気化し、ガス状粒子(励起原子、励起分子、イオン)が放出される現象をいう。放出されたガス状粒子は高温高压状態を作って発光し、この発光部分がブルームと呼ばれる。さらに、ガス状粒子は雰囲気ガスと衝突しながら冷却されて凝集し、基板の表面に付着・堆積して薄膜等の微粒子を形成する。このように、レーザアブレーションを利用して薄膜等の微粒子を形成する方法を、レーザアブレーション法という。

【0017】次に、図2を参照しながら、本実施形態に係るナノチューブの製造方法について詳しく説明する。図2に示すように、ターゲット1とサンプル基板2とが、所定の位置関係で配置されている。ターゲット1は、層状2次元構造を有する多元素系酸化物を成分としている。パルスレーザを用いてパルス状のレーザビーム5をターゲット1に対して斜め方向から照射することにより、ターゲット1からガス状粒子が放出される。放出されたガス状粒子は、高温高压状態の発光部分であるブルーム3を形成し、さらにその外側に、ガス状粒子が雰囲気ガスと衝突しながら冷却されて凝集した凝集領域4が形成される。サンプル基板2は、この凝集領域4中に位置しており、凝集したガス状粒子が微粒子となってサンプル基板2の表面に付着・堆積する。

【0018】材料ガスとなるガス状粒子が十分な密度で存在する場合には、これらの微粒子は、高温下でさらに凝集してナノチューブを形成する。このように、多元素系酸化物をターゲットとしたレーザアブレーション法によるナノ微粒子の生成過程においては、図1に示すような層状2次元構造が層状に剥離してシート状物質となり、レーザアブレーションによって生成した原子や分子等の化学種が雰囲気ガス中で成長することによりシート状物質が丸まって端と端とが結合し、ナノチューブが形成されると考えられる。このようにして形成されるナノチューブの直径は、 1×10^{-6} m未満となる。

【0019】形成されたナノチューブは、雰囲気ガスによってかなり広い範囲に拡散する。従って、形成されたナノチューブを回収するためのサンプル基板2の設置場

所には広い自由度があり、ナノチューブの捕集効率や材料特性等を考慮して最適位置が決定されることが望ましい。例えば、サンプル基板2の設置場所がターゲット1におけるレーザ照射位置に近すぎると、ガス状粒子が微粒子状態のままサンプル基板2の表面に付着・堆積してナノチューブが形成されなかったり、一旦形成されたナノチューブが熱的ダメージを受けて破損してしまう。具体的には、サンプル基板2とレーザ照射位置との間の距離が5cm~20cmの範囲内であることが望ましい。また、サンプル基板2は、レーザ照射位置における法線から60度以内の位置にあることが望ましい。

【0020】上記のような製造方法において、パルスレーザとしては、例えば、KrFエキシマレーザ、ArFエキシマレーザ、F₂(フッ素分子)レーザ等を用いることができる。ここで、ターゲット表面を短時間に強く励起するために、レーザビームのパルス時間幅は、1μs(1×10⁻⁶秒)以下であることが望ましい。また、パルスの繰返し周波数は、1Hz~50Hzであることが望ましい。

【0021】本実施形態においては、反応が行われるガス雰囲気大気中(ガス種として空気、ガス圧が約1気圧、反応温度が室温)としたが、所定のガス種を含む雰囲気下でレーザアブレーションを行っても良い。所定のガス種としては、酸素、窒素、二酸化炭素等を使用することができる。ただし、所定のガス種の雰囲気下でレーザアブレーションを行う場合には、図2に示す装置を全部覆うようなガス容器が必要になる。ここで、ガス状粒子と雰囲気ガスとの衝突回数を増やすために、雰囲気ガスの圧力は、0.1気圧以上であることが望ましい。一方、ガス容器の強度を考慮すると、ガス雰囲気の圧力は、10気圧以下であることが望ましい。また、雰囲気ガスの温度は、0~40であることが望ましい。

【0022】

【実施例】以下に、実施例を示して、本発明を具体的に説明する。ターゲットの材料として、るつぽに粉碎混合した原料粉末を過剰に混入したCuOをフラックスとして用いるセルフ-フラックス法によりBi₂Sr₂CuO₆にPbをドーピングしたBi_{1.9}Pb_{0.2}Sr_{1.9}CuO₆の単結晶を作製した。結晶作製工程において、Bi₂Sr₂CuO₆が高温に対して不安定であるため、Pbをドーピングすることにより改善を図ったものである。ターゲットの大きさは、直径が約10mm、厚さが約3mmである。このターゲットを、図2に示すように、大気中に設置した。温度は、室温に近い約25とした。

【0023】サンプル基板としては、透過電子顕微鏡(TEM)観察用のマイクログリッドメッシュ(以下、「TEMメッシュ」と称す)を用いた。このTEMメッシュを、ターゲットの上方5~20cmの位置に、レーザ照射光軸から45度の角度となるように設置した。

【0024】KrFエキシマレーザを用いて、パルス状

のレーザビームをターゲット面に照射することにより、レーザアブレーションを行った。ここで、レーザビームの波長は248nm、パルス時間幅は30ns(HWHM)、パルス繰返し周波数は10Hzとして、5分間に渡り約3000パルスのレーザビームを照射した。ターゲット面に入射するレーザビームの強度は、800mJ/cm²とした。

【0025】レーザアブレーションの実施後、サンプル基板をTEM観察したところ、サンプル基板上の全ての位置において多元素系酸化物の付着が認められた。このことから、雰囲気ガス中で成長したナノチューブは、広い範囲に拡散することが確認された。ただし、レーザ照射位置からの距離により、多元素系酸化物の捕集量は異なっている。また、ターゲットに近い位置においては、TEMメッシュが部分的に破損していた。その理由としては、ターゲットに近い位置においてはガス状粒子が高温状態にあるので、TEMメッシュに熱的ダメージを与えたものと考えられる。

【0026】図3に、サンプル基板に付着した多元素系酸化物のTEM写真を示す。図3においては、長さ1μm程度、太さ200nm程度の細長い形状の物体が映っていることが確認できる。

【0027】また、図4に、サンプル基板に付着した多元素系酸化物の逆格子像を表す電子線回折パターンを示す。この電子線回折パターンから、多元素系酸化物が単結晶であることが確認できる。さらに、この電子線回折パターンに、細長い形状の物体の長手方向と垂直な方向に、図面左上から右下方向に流れる線が確認された。これは、カーボンナノチューブ(CNT)における回折パターンと同じ特徴を示すものであり、チューブ特有のパターンである。従って、サンプル基板に付着した多元素系酸化物はチューブであると推定される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態に係る多元素系酸化物のナノチューブの製造に使用されるターゲットの結晶構造を示す図である。

【図2】本発明の一実施形態に係る多元素系酸化物のナノチューブの製造装置及び方法を説明するための図である。

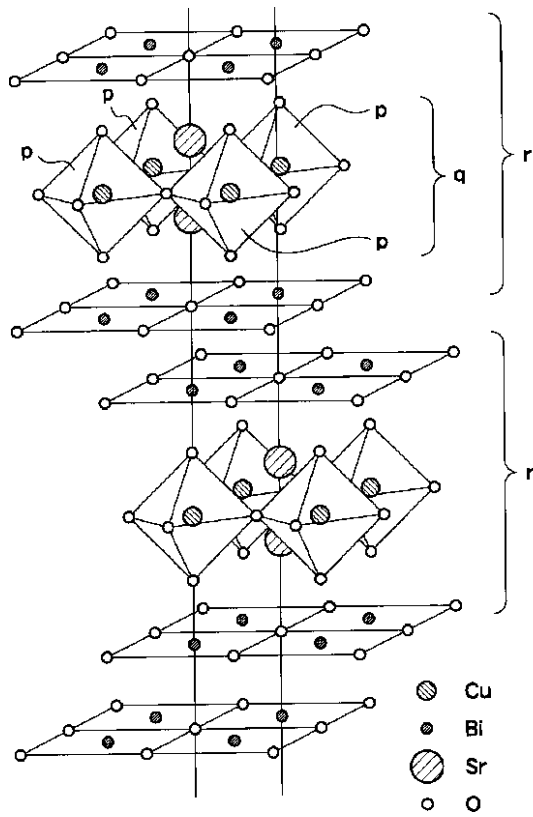
【図3】本発明の実施例において得られた多元素系酸化物のナノチューブのTEM写真である。

【図4】本発明の実施例において得られた多元素系酸化物のナノチューブの回折パターンを示す写真である。

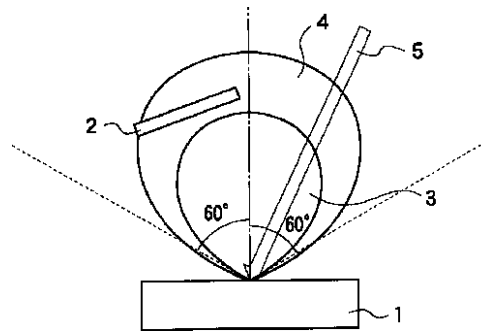
【符号の説明】

- 1 ターゲット
- 2 サンプル基板
- 3 ブルーム
- 4 凝集領域
- 5 レーザビーム

【図1】



【図2】

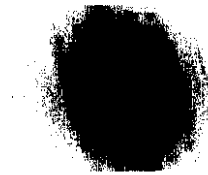


【図3】



シリコン基板に付着した多元素系酸化物のTEM写真

【図4】



シリコン基板に付着した多元素系酸化物の電子線回折パターン

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

C 3 0 B 29/22
29/66

識別記号

5 0 1

F I

C 3 0 B 29/22
29/66

テーム(参考)

5 0 1 D

(72) 発明者 丹田 聡

北海道札幌市北区北13条西8丁目

F ターム(参考) 4G042 DA02 DB16 DD06 DE01 DE03

DE12

4G077 AA10 BC53 BC54 BC55 DA03

EA01 HA08 SB10

4K029 BA50 BC04 DB20 EA03