

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年10月17日(17.10.2019)



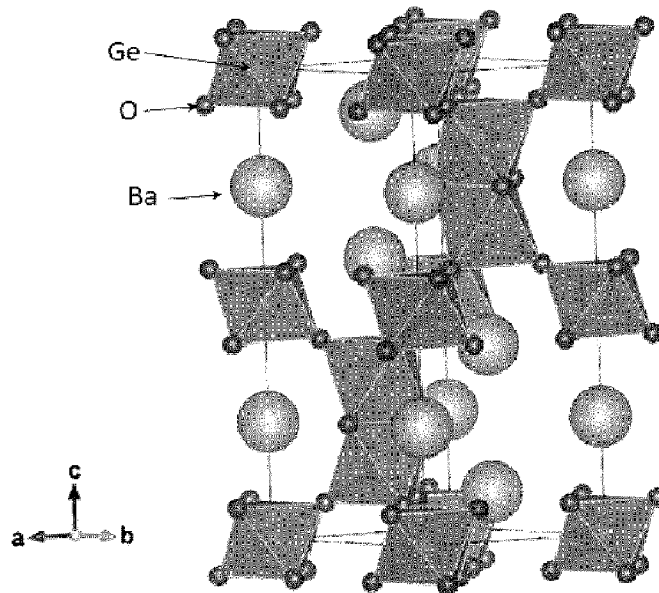
(10) 国際公開番号

WO 2019/198384 A1

- (51) 国際特許分類:
C01G 17/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/008477
- (22) 国際出願日: 2019年3月4日(04.03.2019)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2018-076475 2018年4月12日(12.04.2018) JP
- (71) 出願人: 国立研究開発法人物質・材料研究機構(NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 Ibaraki (JP).
- (72) 発明者: 遊佐 斉(YUSA, Hitoshi); 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立研究開発法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 宮川 仁(MIYAKAWA, Masashi); 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立研究開発法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 相川 俊彦(AIKAWA, Toshihiko); 〒1710022 東京都豊島区南池袋2丁目12番5号第3中野ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,

(54) Title: HEXAGONAL 6H BARIUM GERMANIUM OXIDE, METHOD FOR PRODUCING SAME, SINTERED BODY, AND TARGET

(54) 発明の名称: 六方晶系6H型バリウムゲルマニウム酸化物、その製造方法、焼結体、および、ターゲット



(57) Abstract: Provided are a barium germanium oxide having a 3-4 eV band gap, a method for producing the same, a sintered body, and a target. The barium germanium oxide: contains crystals that contain at least barium (Ba), germanium (Ge), and oxygen (O), and that are represented by the general formula ABO_3 (wherein A contains at least Ba, and B contains at least Ge); and has a hexagonal 6H perovskite structure.

(57) 要約: 3~4 eVのバンドギャップを有するバリウムゲルマニウム酸化物、その製造方法、焼結体、および、ターゲットを提供すること。本発明のバリウムゲルマニウム酸化物は、少なくともBa(バリウム)と、Ge(ゲルマニウム)と、O(酸素)とを含有し、一般式 ABO_3 (ただし、Aは、少なくともBaを含有し、Bは、少なくともGeを含有する)で示される結晶を含有し、六方晶系6H型ペロブスカイト構造を有する。

[続葉有]



WO 2019/198384 A1

KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

六方晶系 6 H 型バリウムゲルマニウム酸化物、その製造方法、焼結体、および、ターゲット

技術分野

[0001] 本発明は、バリウムゲルマニウム酸化物、その製造方法、焼結体、および、ターゲットに関し、詳細には、六方晶系 6 H 型バリウムゲルマニウム酸化物、その製造方法、焼結体、および、ターゲットに関する。

背景技術

[0002] スマートフォンやタブレット等に代表される携帯型情報端末のディスプレイには、透明導電性物質が使われている。現在使用されている透明導電性物質は、酸化インジウム等の希少金属を主成分としているため、資源面から代替物質の探索が求められている。例えば、Ba（バリウム）やSi（シリコン）、あるいは、Siと同族のGe（ゲルマニウム）などは、資源的に豊富であり、これらの元素を用いた材料が開発されることが望ましい。

[0003] 立方晶系、菱面対称系 9 R 型および六方晶系 6 H 型ペロブスカイト構造を有する $BaSiO_3$ で表される酸化物が開発されている（例えば、非特許文献 1 および 2 を参照）。非特許文献 1 によれば、立方晶系 $BaSiO_3$ が得られるが、大気圧下でアモルファス化するため、透明導電性物質としては使用できない。非特許文献 2 によれば、9 R 型および 6 H 型 $BaSiO_3$ が得られるが、いずれも、大気圧下においてアモルファスになるため、使用できない。

[0004] また、六方晶系 9 H 型および六方晶系 4 H 型ペロブスカイト構造を有する $BaGeO_3$ で表される酸化物が開発されている（例えば、非特許文献 3 を参照）。9 H 型 $BaGeO_3$ は、偽珪灰石構造を有する $BaGeO_3$ を、650℃～850℃の温度範囲、9.5 GPa～12 GPa の範囲において処理することによって合成される。同様に、4 H 型 $BaGeO_3$ は、偽珪灰石構造を有する $BaGeO_3$ を、950℃～1400℃の温度範囲、9.5 GPa～1

2 G P a の範囲において処理することによって合成される。しかしながら、これらのバンドギャップについては報告がない。また、斜方晶系の $B a G e O_3$ は常圧において得られるが、そのバンドギャップは、5.7 e V と大きく、透明導電性物質には使用できないとされている。

先行技術文献

非特許文献

- [0005] 非特許文献1: H. Hiramatsuら, *Inorg. Chem.*, 56, 10535-10542, 2017
非特許文献2: H. Yusaら, *Am. Mineral.*, 92, 648-654, 2007
非特許文献3: Y. Shimizuら, *High-Temperature-High Pressures*, 2, 113-120, 1970

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 以上から、本発明の課題は、4 e V 以下のバンドギャップを有するバリウムゲルマニウム酸化物、その製造方法、焼結体、および、ターゲットを提供することである。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明によるバリウムゲルマニウム酸化物は、少なくとも $B a$ (バリウム) と、 $G e$ (ゲルマニウム) と、 O (酸素) とを含有し、一般式 $A B O_3$ (ただし、 A は、少なくとも $B a$ を含有し、 B は、少なくとも $G e$ を含有する) で示される結晶を含有し、前記 $A B O_3$ で示される結晶は、六方晶系 6 H 型ペロブスカイト構造を有することができる。これにより上記課題が、解決されてもよい。

前記 $A B O_3$ で示される結晶は、空間群 $P 6_3/m m c$ の対称性を有し、格子定数 a 、 b および c は、それぞれ、

$$a = 0.56006 \pm 0.05 \text{ (nm)}$$

$$b = 0.56006 \pm 0.05 \text{ (nm)}$$

$$c = 1.3653 \pm 0.1 \text{ (nm)}$$

の範囲を満たしてもよい。

2. 5 eV以上4 eV以下の範囲のバンドギャップを有してもよい。

2. 5 eV以上3. 5 eV以下の範囲のバンドギャップを有してもよい。

前記Aは、La（ランタン）、Ce（セリウム）、Pr（プラセオジウム）、Nd（ネオジウム）、Sm（サマリウム）、Eu（ユーロピウム）、Gd（ガドリニウム）、Tb（テルビウム）、Dy（ジスプロシウム）、Ho（ホロニウム）、Er（エルビウム）、Tm（ツリウム）、Yb（イットリビウム）、Lu（ルテチウム）、Y（イットリウム）、Sc（スカンジウム）、および、In（インジウム）からなる群から選択される元素をさらに含有してもよい。

前記Aは、0.05モル%以上15モル%以下の範囲で前記選択される元素をさらに含有してもよい。

前記Bは、Siをさらに含有してもよい。

本発明によるバリウムゲルマニウム酸化物を製造する方法は、少なくとも斜方晶を有するBaGeO₃で示されるバリウムゲルマニウム酸化物を含有する原料粉末を、900℃以上2300℃以下の温度範囲で、7.5 GPa以上45 GPa以下の圧力範囲で処理する工程を包含してもよい。これにより上記課題が解決されてもよい。

前記処理する工程は、ダイヤモンドアンビル装置、マルチアンビル装置およびベルト型高圧装置からなる群から選択される少なくとも1つの装置を用いた高温高圧処理法または衝撃圧縮法によって行われてもよい。

前記処理する工程は、ダイヤモンドアンビル装置またはマルチアンビル装置を用いた高温高圧処理法によって行われ、前記圧力範囲は、処理前において、12 GPa以上44 GPa以下の範囲であり、処理後において、7.5 GPa以上40 GPa以下の範囲であってもよい。前記圧力範囲は、処理前において、12 GPa以上24 GPa以下の範囲であり、処理後において

、 8. 0 G P a 以上 1 8. 5 G P a 以下の範囲であってもよい。

前記温度範囲は、 1 2 0 0 ° C 以上 2 0 0 0 ° C 以下の範囲であってもよい。

前記温度範囲は、 1 3 0 0 ° C 以上 1 5 0 0 ° C 以下の範囲であり、前記圧力範囲は、処理前において、 1 9. 5 G P a 以上 2 4 G P a 以下の範囲であり、処理後において、 1 2. 5 G P a 以上 1 6. 5 G P a 以下の範囲であってもよい。

前記原料粉末は、 1 0 0 n m 以上 5 0 0 μ m 以下の粒径を有する粉末であってもよい。

前記処理する工程は、前記原料粉末を 5 分以上 2 4 時間以下の時間反応させてもよい。

前記原料粉末は、 Y、 S c、 I n、 S i、 L a、 C e、 P r、 N d、 S m、 E u、 G d、 T b、 D y、 H o、 E r、 T m、 Y b および L u からなる群から選択される少なくとも 1 種類の元素を含有する物質をさらに含有してもよい。

上述のようなバリウムゲルマニウム酸化物を含む焼結体であってもよい。このような焼結体は、上述するような課題を解決し得る。

上述のような焼結体を含む物理的気相成長用ターゲットであってもよい。このようなターゲットにより上記課題を解決し得る。

発明の効果

[0008] 上述するようなバリウムゲルマニウム酸化物は、六方晶系 6 H 型ペロブスカイト構造を有することができる。このようにして、結晶の対称性が下がり、バンドギャップを 4 e V 以下に下げることができるであろう。このようなバリウムゲルマニウム酸化物は、ドーパントや欠陥制御により透明導電性物質となり得る。

[0009] 上述するようなバリウムゲルマニウム酸化物の製造方法は、斜方晶を有する B a G e O₃ で示されるバリウムゲルマニウム酸化物を含有する原料粉末を、 9 0 0 ° C 以上 2 3 0 0 ° C 以下の温度範囲で、 7. 5 G P a 以上 4 5 G P a 以下の圧力範囲で熱処理する工程を含んでもよい。このようにすると、得ら

れた生成物は、1気圧下であっても結晶構造が壊れ難く、安定なバリウムゲルマニウム酸化物となり得る。

図面の簡単な説明

- [0010] [図1]本発明のバリウムゲルマニウム酸化物の結晶構造を示す模式図
[図2]本発明のバリウムゲルマニウム酸化物を製造するプロセスを説明する図
[図3]ダイヤモンドアンビルセルを備えたダイヤモンドアンビル装置の全体を示す模式図
[図4]図3のダイヤモンドアンビル装置の細部を示す模式図
[図5]本発明のバリウムゲルマニウム酸化物の製造に用いるカプセルを備えた高圧セルの断面を模式的に示す図
[図6]本発明のバリウムゲルマニウム酸化物の製造に用いるベルト型高圧装置を模式的に示す図
[図7]X線構造解析のための測定系を示す図
[図8]例8の試料 (@ 1気圧) のXRDパターンを示す図
[図9]例20の試料 (@ 1気圧) のXRDパターンを示す図
[図10]例21の試料 (@ 1気圧) のXRDパターンを示す図
[図11]例8、例20および例21の試料のa軸の単位格子長のL a添加量依存性を示す図
[図12]例8、例20および例21の試料のc軸の単位格子長のL a添加量依存性を示す図
[図13]例8、例20および例21の試料の単位格子体積のL a添加量依存性を示す図
[図14]例8の試料の拡散反射スペクトルを示す図

発明を実施するための形態

- [0011] 以下、図面を参照しながら本発明の実施の形態を説明する。なお、同様の要素には同様の番号を付し、その説明を省略する。
- [0012] 本発明の実施例において、六方晶系6H型ペロブスカイト構造を有するバリウムゲルマニウム酸化物、および、その製造方法を説明する。

- [0013] 図1は、本発明の実施例において、バリウムゲルマニウム酸化物の結晶構造を示す模式図である。
- [0014] 本発明の実施例において、バリウムゲルマニウム酸化物は、少なくともBa（バリウム）、Ge（ゲルマニウム）およびO（酸素）を含有するものあってよく、一般式 ABO_3 （ただし、A元素は、少なくともBaを含有し、B元素は、少なくともGeを含有する）で表されてもよい。さらに本発明の実施例について、バリウムゲルマニウム酸化物において、 ABO_3 で示される結晶は、六方晶系6H型ペロブスカイト構造を有してもよい。なお、本願明細書において、「 ABO_3 」における酸素は、酸素過剰あるいは酸素欠損した状態も含んでよく、本明細書ではそのように解釈され得る。
- [0015] 本願の発明者らは、既存のバリウムゲルマニウム酸化物の結晶構造とは異なる六方晶系6H型ペロブスカイト構造を有するバリウムゲルマニウム酸化物を見出した。これにより結晶の対称性を低下させることに成功した。この結果、本発明の実施例において、バリウムゲルマニウム酸化物のバンドギャップは、4 eV以下となることを見出した。
- [0016] ここで、本発明者らが合成した6H型 $BaGeO_3$ は、上述の ABO_3 で示される結晶のうち、A元素のすべてがBaであり、B元素のすべてがGeである結晶であり、6H型 $BaGeO_3$ について行った結晶構造解析によれば、六方晶系に属し、 $P6_3/mmc$ 空間群（International Tables for Crystallographyの194番の空間群）に属するものであった。表1に、結晶パラメータおよび原子座標位置を示す。このような結晶パラメータを有する6H型 $BaGeO_3$ は、本発明者らの知る限りにおいて、以前には報告されていない。
- [0017]

[表1]

結晶組成	6H型BaGeO ₃			
式量 (Z)	6			
結晶系	六方晶			
空間群	P6 ₃ /mmc			
空間群番号	No.194			
格子定数	a	5.6006	Å	
	b	5.6006	Å	
	c	13.653	Å	
	a	90	度	
	b	90	度	
	g	120	度	
原子	原子座標			席占有率
	x	y	z	
Ba1	0	0	1/4	1
Ba2	1/3	2/3	0.0946	1
Ge1	0	0	0	1
Ge2	1/3	2/3	0.8447	1
O1	0.5236	0.0473	1/4	1
O2	0.835	0.67	0.0815	1

表1：6H型BaGeO₃結晶構造パラメータ

[0018] 表1において、格子定数a、bおよびcは単位格子の軸の長さを示し、 α 、 β 、 γ は単位格子の軸間の角度を示す。原子座標は、単位格子中の各原子の位置を示す。

[0019] この結晶中には、Ba、GeおよびOの各原子が存在し、Baは、2種類の席（Ba1～Ba2）に存在し、Geは、2種類の席（Ge1～Ge2）に存在し、Oは、2種類の席（O1～O2）に存在するとの解析結果を得た。表1のデータを使った解析の結果、6H型BaGeO₃は、図1に示す構造を有しており、GeとOとの結合で構成される四面体が連なった骨格中にBaが含有された構造を持つことが分かった。

[0020] 合成した6H型BaGeO₃と同一の結晶構造を有する結晶として、上述したようにABO₃で示される結晶（A元素は、Ba以外にLa（ランタン）、Ce（セリウム）、Pr（プラセオジウム）、Nd（ネオジウム）、Sm（サマ

リウム)、Eu (ユーロピウム)、Gd (ガドリニウム)、Tb (テルビウム)、Dy (ジスプロシウム)、Ho (ホロニウム)、Er (エルビウム)、Tm (ツリウム)、Yb (イットリビウム)、Lu (ルテチウム)、Y (イットリウム)、Sc (スカンジウム)、および、In (インジウム) かなる群から選択される少なくとも1種類の元素をさらに含有してもよい。B元素は、Ge以外にSiをさらに含有してもよい。)がある。このようにBaおよびGe以外の種類の元素が含まれることによって格子定数が変化し得る。このような結晶構造と、原子が占めるサイトおよびその座標によって与えられる原子位置とが、本質的に変わらないものも、本発明の実施例におけるバリウムゲルマニウム酸化物としてもよい。格子定数が変化しても、骨格原子間の化学結合が切れるほどには大きく変わることはないものも、本発明の実施例におけるバリウムゲルマニウム酸化物としてもよい。本発明の実施例において、対象となる物質のX線回折や中性子回折の結果を $P6_3/mmc$ の空間群でリートベルト解析して求めた格子定数と原子座標とから計算されたGe-OおよびGe-Baの化学結合(近接原子間距離)の長さが、表1に示す結晶の格子定数と原子座標とから計算されたそれと比べて±5%以内の場合は同一の結晶構造と判定できる。化学結合の長さが±5%を超えると、化学結合が切れて別の結晶となり得る。別の簡易的な判定方法として、6H型BaGeO₃のX線回折の主要ピーク(例えば、回折強度の強い10本程度)と、対象となる物質のそれとを比較して実質的に一致することから、同一の結晶構造と判定してもよい。

[0021] 特にA元素に含有され得るLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y、ScおよびInは、いずれもドーパントとして機能し得る。これらは、キャリア制御を可能にするかもしれないため、本発明の実施例において、バリウムゲルマニウム酸化物を透明導電性材料とするに有利であるかもしれない。これらのドーパントは、結晶構造が維持される範囲内のドーパ量が許容されてもよい。例示的には、ドーパ量は、A元素サイトの0.05モル%以上15モル%以下の範囲であ

ってもよく、好ましくは、0.05モル%以上10モル%以下の範囲であってもよい。また、例えば、0.01モル%以上又は0.05モル%以上であってもよく、15モル%以下又は10モル%以下であってもよい。

[0022] また、酸素欠損によってもキャリアドーピングすることができる。これにより、透明導電体材料として機能してもよい。その欠損量は0.05%以上10%以下の範囲であってもよい。なお、欠損量は乾燥酸素雰囲気中における熱天秤(TG)測定によって測定できる。

[0023] さらに、 ABO_3 で示される結晶は、空間群 $P6_3/mmc$ の対称性を有してもよい。また、格子定数 a 、 b および c は、好ましくは、それぞれ、

$$a = 0.56006 \pm 0.05 \text{ (nm)}$$

$$b = 0.56006 \pm 0.05 \text{ (nm)}$$

$$c = 1.3653 \pm 0.1 \text{ (nm)}$$

の範囲を満たしてもよい。これにより、結晶が特に安定となってもよい。また、バンドギャップを低下させることができてもよい。

[0024] 本発明の実施例において、バリウムゲルマニウム酸化物は、上述の ABO_3 で示される結晶からなってもよい。また、2.5 eV以上4 eV以下の範囲のバンドギャップを有してもよい。さらに詳細には、本発明の実施例において、バリウムゲルマニウム酸化物は、A元素がBaであり、B元素がGeである場合、2.5 eV以上3.5 eV以下の範囲のバンドギャップを有することができる。このようなバンドギャップを有すれば、本発明の実施例において、バリウムゲルマニウム酸化物を透明導電性材料として利用でき得る。さらに組成の調整によって、2.9 eV以上3.3 eV以下の範囲のバンドギャップを有し得る。

[0025] 次に、本発明の実施例において、バリウムゲルマニウム酸化物を製造する例示的な方法を説明する。

図2は、本発明の実施例において、バリウムゲルマニウム酸化物を製造するプロセスを説明する図である。

[0026] 本発明の実施例において、原料粉末として、少なくとも斜方晶を有するB

BaGeO_3 で示されるバリウムゲルマニウム酸化物を含有する原料粉末を用いる製造方法を例示できる。一般に、斜方晶を有する BaGeO_3 は、大気圧下において焼成されるバリウムゲルマニウム酸化物であり、入手可能なバリウムゲルマニウム酸化物である。このような観点から常圧相 BaGeO_3 と称する場合がある。本願発明者らは、少なくとも常圧相 BaGeO_3 を含有する原料粉末を、 900°C 以上 2300°C 以下の温度範囲で、 7.5 GPa 以上 45 GPa 以下の圧力範囲で高温高压処理（以降では単に処理と称する）することにより、上述の六方晶系6H型ペロブスカイト構造を有するバリウムゲルマニウム酸化物を製造できることを見出した。 900°C 未満の温度、ならびに、 7.5 GPa 未満の圧力では、低压型バリウムゲルマニウム酸化物となり易い。 2300°C より高い温度、ならびに、 45 GPa より高い圧力では、得られるバリウムゲルマニウム酸化物は、生成物を常温で1気圧下におくと、アモルファスとなり易い。なお、本明細書において低压型バリウムゲルマニウム酸化物とは、四配位である GeO_4 を構造に含む酸化物のことを意味することができる。例えば、 BaGe_2O_5 と Ba_3GeO_4 との複相もこのような酸化物に含まれ得る。

[0027] ここで、上述した非特許文献3に記載の4H型 BaGeO_3 の製造方法と本発明の実施例における製造方法との違いについて述べたい。非特許文献3では、原料として、偽珪灰石構造を有する BaGeO_3 を用いるが、本願発明者らは、原料として、常圧相 BaGeO_3 を用いる点において異なる。本願発明者らは、常圧相 BaGeO_3 を用い、上述の条件を満たすことにより、常温で1気圧下であっても生成物の結晶構造が壊れることがないことを見出した。このようにして、安定して六方晶系6H型ペロブスカイト構造を有するバリウムゲルマニウム酸化物を製造することができることを見出した。

[0028] なお、原料粉末は、 100 nm 以上 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒径を有する粉末が好ましい。これにより、反応をさらに促進させることができる。好ましくは、 200 nm 以上 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒径を有する粉末であってもよい。なお、本願明細書において、粒径は、マイクロトラックやレーザ散乱法によって

測定される体積基準のメディアン径 (d_{50}) とする。

- [0029] 原料粉末は、Y、Sc、In、Si、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuからなる群から選択される少なくとも1種類の元素を含有する物質をさらに含有してもよい。これにより、 ABO_3 で示される結晶（A元素は、Ba以外にLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y、ScおよびInからなる群から選択される少なくとも1種類の元素をさらに含有してもよい。B元素は、Ge以外にSiをさらに含有してもよい。）が得られる。なお、添加する量は、表1に示す結晶構造と同一の結晶構造が維持され得る範囲内であってもよい。例えば、Siを添加する場合、Siを含有する物質として、常圧相 $BaSiO_3$ および/またはSi金属を用いてもよい。
- [0030] Y、Sc、In、Si、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuからなる群から選択される少なくとも1種類の元素を含有する物質は、これらの金属単体、酸化物、炭酸塩等であってもよい。さらに、これらの添加物質に加えて、酸化ゲルマニウム粉末を組成の調整のために添加してもよい。
- [0031] なお、高温高压処理の時間は、原料の量や用いる装置によって異なるが、例示的には、5分以上24時間以下の時間であってもよい。
- [0032] 上述の処理工程は、例えば、ダイヤモンドアンビル装置、マルチアンビル装置およびベルト型高压装置からなる群から選択される少なくとも1種類の装置を用いた高温高压処理法または衝撃圧縮法によって行われてもよい。これらの方法は、上述の温度範囲および圧力範囲を達成できる。上述の高温および高压条件を達成できる装置でよい。なお、上述する装置に限定される必要はない。
- [0033] ここで、原料粉末をダイヤモンドアンビルセルに充填したダイヤモンドアンビル装置により処理する場合を説明する。
- [0034] 図3は、ダイヤモンドアンビルセルを備えたダイヤモンドアンビル装置の

全体を示す模式図である。

図4は、図3のダイヤモンドアンビル装置の細部を示す模式図である。

[0035] ダイヤモンドアンビル装置は既存のものを使用でき、図3に示すように、底面が平らになるよう研磨されたダイヤモンドが、底面を対向した状態で設置されており、この底面に圧力が印加される。図4に示すように、常圧相 BaGeO_3 を含有する原料粉末を、ガスケットとダイヤモンドとで保持する。

[0036] 次に、ダイヤモンドアンビル装置に上述の圧力を印加し、ファイバーレーザ等のレーザビームを原料粉末に照射すればよい。加熱温度は、色温度から判断され、レーザの照射時間は、温度が一定になってから数分～数十分等であってもよい。

[0037] 上述の処理を図3や図4に示すダイヤモンドアンビル装置またはマルチアンビル装置を用いた高温高圧処理法によって行う場合、好ましくは、圧力範囲は、処理前において、12 GPa以上44 GPa以下の範囲であり、処理後において、7.5 GPa以上40 GPa以下の範囲を満たしてもよい。本発明の実施例においては、加熱前（処理前）の圧力と加熱後（処理後）の圧力とが大きく異なり得ることが分かっており、これらの圧力がそれぞれ上述の範囲を満たすように調整することにより、上述の六方晶系6H型ペロブスカイト構造を有するバリウムゲルマニウム酸化物を製造でき得る。さらに好ましくは、圧力範囲は、処理前において、12 GPa以上24 GPa以下の範囲であってよく、処理後において、8 GPa以上18.5 GPa以下の範囲を満たしてもよい。加熱前の圧力と加熱後の圧力とがそれぞれ上述の範囲を満たすように調整することができる。このようにして、上述の六方晶系6H型ペロブスカイト構造を有するバリウムゲルマニウム酸化物を単相にて製造することができる。

[0038] また、上述の処理を図3や図4に示すダイヤモンドアンビル装置またはマルチアンビル装置を用いた高温高圧処理法によって行う場合、好ましくは、温度範囲は、1200℃以上2000℃以下の温度範囲であってもよい。この範囲内において、上述の六方晶系6H型ペロブスカイト構造を有するバリ

ウムゲルマニウム酸化物を製造することができる。さらに好ましくは、温度範囲は、 1300°C 以上 1500°C 以下の温度範囲であってもよい。また、圧力範囲は、処理前において、 19.5 GPa 以上 24 GPa 以下の範囲であってもよい。また、処理後において、 12.5 GPa 以上 16.5 GPa 以下の範囲を満たしてもよい。このような条件を選択することができる。このようにして、上述の六方晶系6H型ペロブスカイト構造を有するバリウムゲルマニウム酸化物を単相にて高収率で製造することができる。

[0039] 次に、原料粉末を充填したカプセルを備えた高圧セルを用い、ベルト型高圧装置により処理する場合を説明する。

[0040] 図5は、本発明のバリウムゲルマニウム酸化物の製造に用いるカプセルを備えた高圧セルの断面を模式的に示す図である。

[0041] 高圧セルは、円筒状のパイロフィライト1と、パイロフィライト1の筒内に、筒内壁面上部側および下部側に接するように配置された2つのスチールリング2と、スチールリング2の中心軸側に配置された円筒状のカーボンヒーター4と、カーボンヒーター4の内部に配置された金属製カプセル8と、金属製カプセル8の内部に充填された原料粉末7と備える。パイロフィライト1とカーボンヒーター4との間の隙間には充填用粉末3が充填されており、カーボンヒーター4と金属製カプセル8との間の隙間にも充填用粉末3が充填されている。カーボンヒーター4にはMo等の金属電極6が配置される。図5では、金属製カプセル8内に常圧相 BaGeO_3 の粉末7が充填されている様子を示す。

[0042] 一端側を円板状の蓋で閉じた円筒状のカーボンヒーター4の内底部に充填用粉末5を敷き詰めてから、金属製カプセル8を円筒状のカーボンヒーター4内に同軸となるように配置し、金属製カプセル8とカーボンヒーター4の内壁面との隙間に充填用粉末3を充填し、更に、金属製カプセル8の上部に充填用粉末5を敷き詰めてから、他端側を円板状の蓋で密封する。

[0043] この円筒状のカーボンヒーター4を、筒状のパイロフィライト1内に同軸となるように配置してから、カーボンヒーター4とパイロフィライト1の内

壁面との隙間に充填用粉末3を充填する。充填用粉末3および5としては、例えば、 $\text{NaCl} + 10\text{wt}\% \text{ZrO}_2$ を挙げることができる。

[0044] 次に、パイロフィライト1の内壁面上部側の充填用粉末3に埋め込むようにスチールリング2を押し込むとともに、パイロフィライト1の内壁面下部側の充填用粉末3に埋め込むように別のスチールリングを押し込む。以上のようにして、原料粉末7を金属製カプセル8に充填した高圧セルが得られる。

[0045] 図6は、本発明のバリウムゲルマニウム酸化物の製造に用いるベルト型高圧装置を模式的に示す図である。

[0046] ベルト型高圧装置21のシリンダー27A、27Bの間であって、アンビル25A、25Bの間の所定の位置に、薄い金属板からなる導電体26A、26Bを接触させて、図5を参照して説明した高圧セルを配置する。次に、これらの部材と高圧セルとの間に、パイロフィライト28を充填する。

[0047] アンビル25A、25B及びシリンダー27A、27Bを高圧セル側に移動して、高圧セルを上述の条件を満たすように加圧する。加圧した状態で、上述の条件を満たすように加熱し、所定時間、保持すればよい。例えば、ベルト型高圧装置21を用いた場合、 1100°C 以上 1300°C 以下の温度範囲で 9GPa 以上 10GPa 以下の圧力範囲で処理すれば、上述の六方晶系6H型ペロブスカイト構造を有するバリウムゲルマニウム酸化物を単相にて製造できる。

[0048] これまで、本発明のバリウムゲルマニウム酸化物は固化体またはそれから得られる粉体として説明してきたが、本発明のバリウムゲルマニウム酸化物は、粉体、焼結体、薄膜等形状を問わない。例えば、上述の方法によって得られた粉末状の本発明のバリウムゲルマニウム酸化物を成形し、焼結すれば、焼結体を得られる。焼結には、ホットプレス法、冷間等方圧加圧法(CIP)、熱間等方圧加圧法(HIP)、パルス通電焼結法が採用される。このようにして得られた焼結体を、物理的气相成長法におけるターゲットに用いれば、本発明のバリウムゲルマニウム酸化物薄膜を提供できる。

[0049] 次に具体的な実施例を用いて本発明を詳述するが、本発明がこれら実施例に限定されないことに留意されたい。

実施例

[0050] [例1～18]

例1～18では、原料粉末として斜方晶を有するBaGeO₃で示されるバリウムゲルマニウム酸化物（以下、斜方晶BaGeO₃粉末と称する）を用い、表2に示す圧力範囲および温度範囲で、図3および図4に示すダイヤモンドアンビル装置を用いたレーザ加熱による高温高圧処理法を実施した。

[0051] まず、原料粉末である斜方晶BaGeO₃粉末を以下のようにして合成した。GeO₂粉末（アルドリッチ製、純度99.99%）およびBaCO₃（アルドリッチ製、純度99.99%）を、モル比で1:1となるよう秤量し、コランダム乳鉢中で混合した。この混合粉を圧粉し、ペレット（直径：10mm、厚さ：5mm）にした。このペレットを電気炉に配置し、大気中、1200℃、8時間焼成した。焼成後のペレットを、コランダム乳鉢で再粉砕し、再度、ペレットにし、同様の条件で焼成した。焼成体を、粉末X線回折（XRD）を行い同定した。XRDパターンから得られた結晶構造パラメータは、Pearson's Crystal Data #1827134に一致し、得られた焼成体が、斜方晶BaGeO₃であることを確認した。

[0052] 図4に示すように原料粉末である斜方晶BaGeO₃粉末を、ガスケットとダイヤモンドとで保持した。ここで、充填した斜方晶BaGeO₃粉末は、粒径約100μmを有し、約0.3～0.8μgであった。

[0053] 次に、表2に示すように、ダイヤモンドアンビル装置の処理前（加熱前）の圧力を印加し、100Wのファイバーレーザからレーザビームを原料粉末に照射した。なお、レーザビームは、10μmφに集光されており、原料粉末全体をスキャンし、表2に示す温度範囲内とした。なお、加熱温度は色温度から判断した。レーザの照射時間は、温度が一定になってから数分（5分～10分）であった。また、処理後（加熱後）の圧力が表2に示す圧力となるよう制御した。なお、圧力値は、DAC高圧観察実験の場合はダイヤモ

ンドアンビルのラマン散乱スペクトルと試料とに混合した金のX線回折線を用いて測定し、DAC回収実験の場合はダイヤモンドアンビルのラマン散乱スペクトルのみから測定した、後者の圧力は前者の圧力測定の結果により補正している。

[0054] 図7は、X線構造解析のための測定系を示す図である。

[0055] 処理後の試料について、図7に示すように、ダイヤモンドアンビルセルを減圧することなくそのまま測定系セルに使用し、X線構造解析を行った。放射光からのX線をシリコンで単色化し ($\lambda = 0.041476 \text{ nm}$ 、もしくは 0.033242 nm 、もしくは 0.074996 nm)、X線回折パターンを得た。得られたX線回折パターンからX線構造解析を行い、格子定数等結晶構造パラメータを求めた。結果を表3に示す。

[0056] 次に、処理後の試料について、ダイヤモンドアンビルセルを1気圧に減圧し、セルから試料を取り出し、X線構造解析を行い、格子定数等の結晶構造パラメータを求めた。結果を図8および表3に示す。

[0057] さらに、処理後の試料について、拡散反射測定装置を用いて拡散反射スペクトルを測定した。結果を図14に示す。

[0058] [例19]

例19では、原料粉末として斜方晶BaGeO₃粉末を用い、表2に示す圧力範囲および温度範囲で、図5および図6に示すベルト型高圧装置を用いた高温高圧処理法を実施した。

[0059] 例1で合成した斜方晶BaGeO₃粉末を、一端側を円板状の蓋で閉じたAu（金）製の円筒状の金属製カプセル（図5の8）内に充填してから、他端側を円板状のMo製の蓋で密封した。このとき、充填時の嵩密度は、 1.4 g/cm^3 であった。次に、一端側を円板状の蓋で閉じた円筒状のカーボンヒーター（図5の4）の内底部に充填用粉末（NaCl + 10wt%ZrO₂）を敷き詰めてから、この金属製カプセルを円筒状のカーボンヒーター内に同軸となるように配置し、金属製カプセルとカーボンヒーターの内壁面との隙間に充填用粉末（NaCl + 10wt%ZrO₂）を充填し、更に、金属製カ

プセルの上部に充填用粉末 ($\text{NaCl} + 10 \text{ wt} \% \text{ZrO}_2$) を敷き詰めてから、他端側を円板状の蓋で密封した。

[0060] 次に、この円筒状のカーボンヒーターを、筒状のパイロフィライト内に同軸となるように配置してから、カーボンヒーターとパイロフィライトの内壁面との隙間に充填用粉末 ($\text{NaCl} + 10 \text{ wt} \% \text{ZrO}_2$) を充填した。

[0061] 次に、パイロフィライトの内壁面上部側の充填用粉末にスチールリングを押し込むとともに、パイロフィライトの内壁面下部側の充填用粉末に別のスチールリングを押し込んだ。以上のようにして、高圧セルを作製した。

[0062] 高圧セルを、図6に示すベルト型加圧装置の所定の位置に配置した。高圧セルを、表2に示す圧力値まで加圧した。次に、加圧した状態で、表2に示す温度で加熱した。この状態で、温度・圧力を30分間保持した。これにより、原料粉末を高温高圧処理した。

[0063] 室温・常圧に戻し、金属製カプセル内部の生成物を取り出した。次に、生成物を80℃に加熱した水中で処理した。これにより、生成物に付着したNaClを溶解除去した。このようにして試料を得た。得られた試料について、例1～18と同様に、X線構造解析を行い、拡散反射スペクトルを測定した。結果を表3に示す。

[0064] [例20～21]

例20～21では、原料粉末として斜方晶 BaGeO_3 粉末(例1で合成した粉末)と、 La_2O_3 粉末(アルドリッチ製、純度99.99%)と、 GeO_2 粉末(アルドリッチ製、純度99.999%)を用い、表2に示す圧力範囲および温度範囲で、図3および図4に示すダイヤモンドアンビル装置を用いたレーザ加熱による高温高圧処理法を実施した。

[0065] 詳細には、 $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{GeO}_3$ ($x=0.05, 0.10$) で表される式において金属イオンの量が合致するよう、斜方晶 BaGeO_3 粉末と La_2O_3 粉末と GeO_2 粉末とを混合した。図4に示すように混合粉末をガスケットとダイヤモンドとで保持した。ここで、充填した混合粉末の重さは、約0.3～0.8 μg であった。以降の手順は、例1～例18と同様であるため、説

明を省略する。

[0066] 処理後の試料について、ダイヤモンドアンビルセルを1気圧に減圧し、セルから試料を取り出し、X線構造解析を行い、格子定数等の結晶構造パラメータを求めた。結果を図8および表3に示す。

[0067] [表2]

例	加熱前圧力(GPa)	加熱後圧力(GPa)	加熱温度(°C)	装置
1	39.4	33.8	2000	DAC
2	12	8.1	2000	DAC
3	43.1	39.6	1800	DAC
4	53.7	48.4	1800	DAC
5	35.3	30.8	1500	DAC
6	9.9	7.7	1500	DAC
7	51.4	47.2	1500	DAC
8	22.5	16	1500	DAC
9	19.9	12.5	1500	DAC
10	30.3	23.5	1500	DAC
11	23.1	18.1	1500	DAC
12	19.5	14.5	1500	DAC
13	34.6	27.8	1300	DAC
14	23.8	16.3	1300	DAC
15	7.3	5.5	1200	DAC
16	6.4	5.6	1200	DAC
17	15.1	8.5	1200	DAC
18	7.2	5.8	1200	DAC
19	10	—	1200	ベルト型
20	25.6	18.8	2000	DAC
21	24.2	16.9	2000	DAC

表2：例1～21の実験条件の一覧

[0068] 以上の結果を、表3および図8～図14を参照して説明する。

[0069] 図8は、例8の試料(@1気圧)のXRDパターンを示す図である。

図9は、例20の試料(@1気圧)のXRDパターンを示す図である。

図10は、例21の試料(@1気圧)のXRDパターンを示す図である。

[0070] 図8によれば、回折ピークは、いずれも、六方晶系6H型 $P6_3/mmc$ 空間群の対称性を示すペロブスカイト構造を有するバリウムゲルマニウム酸化

物（6H型BaGeO₃）に指数付けできた。図9および図10も同様に、回折ピークは、いずれも、六方晶系6H型P6₃/mmc空間群の対称性を示すペロブスカイト構造を有するバリウムゲルマニウム酸化物（6H型BaGeO₃）に指数付けできた。また、それ以外の第二相を示すピークは見られなかった。図示しないが、例2、9、11、12、14、17および19の試料も同様のXRDパターンを示した。

[0071] また、例1、3、5、10および13の試料は、例8のそれと同様のXRDパターンを示すとともに、ブロードなハローパターンを示した。このことから、これらの試料は、6H型BaGeO₃とともにアモルファスを含有することが分かった。例6の試料は、複数の回折ピークが見られ、一部は、6H型BaGeO₃に指数付けされ、一部は、低圧型BaGeO₃に指数付けされた。例4、7、15、16および18の試料は、いずれも、6H型BaGeO₃に相当するピークを示さなかった。

[0072] 以上の結果を表3にまとめる。

[0073]

[表3]

例	高压状態相	回収相
1	—	アモルファス+6H
2	6H BaGeO ₃	6H BaGeO ₃
3	—	アモルファス+6H
4	—	アモルファス
5	—	アモルファス+6H
6	—	低圧型+ 6 H
7	—	アモルファス
8	—	6H BaGeO ₃
9	—	6H BaGeO ₃
10	—	アモルファス+6H
11	6H BaGeO ₃	6H BaGeO ₃
12	6H BaGeO ₃	6H BaGeO ₃
13	—	アモルファス+6H
14	6H BaGeO ₃	6H BaGeO ₃
15	—	低圧型BaGeO ₃
16	—	低圧型BaGeO ₃
17	6H BaGeO ₃	6H BaGeO ₃
18	低圧型BaGeO ₃	低圧型BaGeO ₃
19		6H BaGeO ₃
20	—	6H BaGeO ₃
21	—	6H BaGeO ₃

表3：例1～21の試料の生成相の一覧

[0074] これらから、原料粉末として斜方晶BaGeO₃粉末を用い、900℃以上2300℃以下の温度範囲で、7.5GPa以上45GPa以下の圧力範囲で処理することによって、少なくとも6H型BaGeO₃が製造されることが示された。

[0075] 図11は、例8、例20および例21の試料のa軸の単位格子長のLa添加量依存性を示す図である。

図12は、例8、例20および例21の試料のc軸の単位格子長のLa添加量依存性を示す図である。

図13は、例8、例20および例21の試料の単位格子体積のLa添加量依存性を示す図である。

[0076] 図11～図13には、La添加をしていない例8の結果を併せて示す。図11～図13によれば、La添加量が増大するにつれて、a軸およびc軸の格子定数が伸びることが分かった。また、La添加量が増大するにつれて、格子体積が増大した。このことから、添加したLaは、Baサイトに固溶し、その添加量は15モル%を上限とすることは妥当であることが分かった。

[0077] また、斜方晶BaGeO₃粉末に加えて、原料粉末として、Y、Sc、In、Si、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuからなる群から少なくとも1種選択される元素を含有する物質を添加することにより、Baの一部またはGeの一部が置換した6H型BaGeO₃が製造されることが示された。また、GeO₂のさらなる添加は、組成の調整に有効であることが示された。

[0078] 図14は、例8の試料の拡散反射スペクトルを示す図である。

[0079] 図14に示すように、拡散反射スペクトルの吸収端から求めたバンドギャップ(E_g)は、3.1eVと算出された。なお図示しないが、6H型BaGeO₃単相である例2、9、11、12、14、17、19、20および21の試料のバンドギャップは、いずれも、2.5eV以上3.5eV以下の範囲内であった。

産業上の利用可能性

[0080] 本発明のバリウムゲルマニウム酸化物は4eV以下のバンドギャップを有するため、ドーパントや欠陥制御により透明導電性物質となり得る。また、本発明のバリウムゲルマニウム酸化物を焼結体とし、それをターゲットに用いれば、薄膜のバリウムゲルマニウム酸化物を提供でき、ディスプレイ等に適用され得る。

符号の説明

- [0081]
- 1 パイロフィライト容器 (筒)
 - 2 スチールリング
 - 3、5 充填用粉末 ($\text{NaCl} + 10 \text{wt} \% \text{ZrO}_2$)
 - 4 カーボンヒーター
 - 6 Mo電極
 - 7 原料粉末
 - 8 金属製カプセル
 - 21 ベルト型高圧装置
 - 25 A、25 B アンビル
 - 26 A、26 B 導電体
 - 27 A、27 B シリンダー
 - 28 パイロフィライト (充填用)

請求の範囲

- [請求項1] 一般式 ABO_3 (ただし、Aは、少なくともBaを含有し、Bは、少なくともGeを含有する) で示される結晶を含有し、
前記 ABO_3 で示される結晶は、六方晶系6H型ペロブスカイト構造を有する、バリウムゲルマニウム酸化物。
- [請求項2] 前記 ABO_3 で示される結晶は、空間群 $P6_3/mmc$ の対称性を有し、格子定数 a 、 b および c は、それぞれ、
 $a = 0.56006 \pm 0.05$ (nm)
 $b = 0.56006 \pm 0.05$ (nm)
 $c = 1.3653 \pm 0.1$ (nm)
の範囲を満たす、請求項1に記載のバリウムゲルマニウム酸化物。
- [請求項3] 2.5 eV以上4 eV以下の範囲のバンドギャップを有する、請求項1または2に記載のバリウムゲルマニウム酸化物。
- [請求項4] 2.5 eV以上3.5 eV以下の範囲のバンドギャップを有する、請求項3に記載のバリウムゲルマニウム酸化物。
- [請求項5] 前記Aは、La (ランタン)、Ce (セリウム)、Pr (プラセオジウム)、Nd (ネオジウム)、Sm (サマリウム)、Eu (ユーロピウム)、Gd (ガドリニウム)、Tb (テルビウム)、Dy (ジスプロシウム)、Ho (ホロニウム)、Er (エルビウム)、Tm (ツリウム)、Yb (イットリビウム)、Lu (ルテチウム)、Y (イットリウム)、Sc (スカンジウム)、および、In (インジウム) からなる群から選択される少なくとも1種類の元素をさらに含有する、請求項1～4のいずれかに記載のバリウムゲルマニウム酸化物。
- [請求項6] 前記Aとしてさらに含有される前記少なくとも1種類の元素は、0.05モル%以上15モル%以下の範囲である、請求項5に記載のバリウムゲルマニウム酸化物。
- [請求項7] 前記Bは、Siをさらに含有する、請求項1～6のいずれかに記載のバリウムゲルマニウム酸化物。

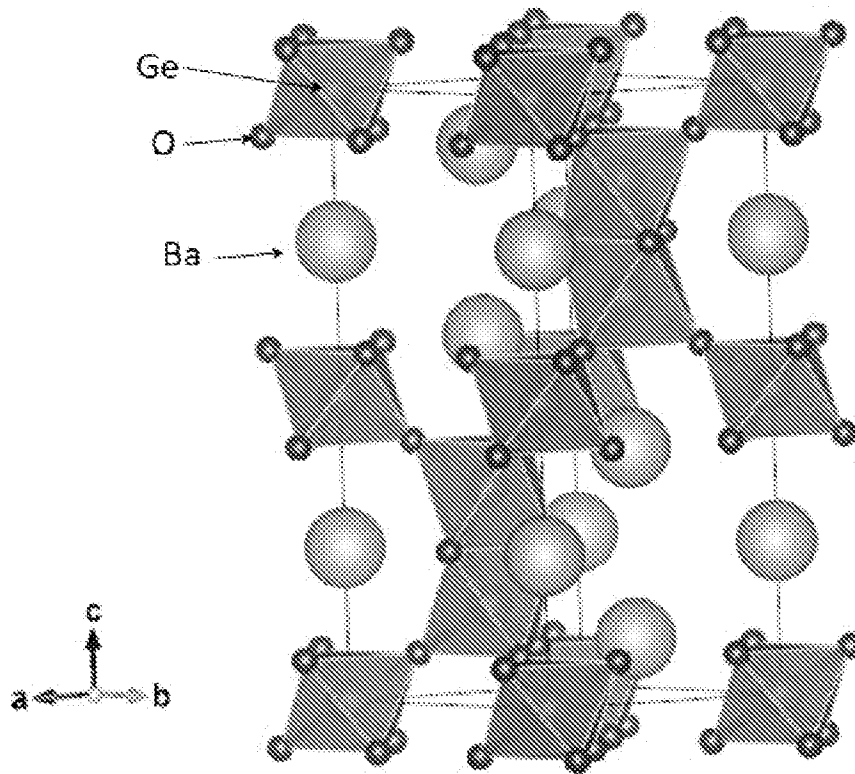
- [請求項8] 少なくとも斜方晶を有するBaGeO₃で示されるバリウムゲルマニウム酸化物を含有する原料粉末を、900℃以上2300℃以下の温度範囲で、7.5 GPa以上45 GPa以下の圧力範囲で処理する工程を包含する、バリウムゲルマニウム酸化物を製造する方法。
- [請求項9] 前記処理する工程は、ダイヤモンドアンビル装置、マルチアンビル装置およびベルト型高圧装置からなる群から選択される少なくとも1種類の装置を用いた高温高圧処理法または衝撃圧縮法によって行われる、請求項8に記載の方法。
- [請求項10] 前記処理する工程は、ダイヤモンドアンビル装置またはマルチアンビル装置を用いた高温高圧処理法によって行われ、前記圧力範囲は、処理前において、12 GPa以上44 GPa以下の範囲であり、処理後において、7.5 GPa以上40 GPa以下の範囲である、請求項9に記載の方法。
- [請求項11] 前記圧力範囲は、処理前において、12 GPa以上24 GPa以下の範囲であり、処理後において、8.0 GPa以上18.5 GPa以下の範囲である、請求項10に記載の方法。
- [請求項12] 前記温度範囲は、1200℃以上2000℃以下の範囲である、請求項11に記載の方法。
- [請求項13] 前記温度範囲は、1300℃以上1500℃以下の範囲であり、前記圧力範囲は、処理前において、19.5 GPa以上24 GPa以下の範囲であり、処理後において、12.5 GPa以上16.5 GPa以下の範囲である、請求項12に記載の方法。
- [請求項14] 前記原料粉末は、100 nm以上500 μm以下の粒径を有する粉末である、請求項8～13のいずれかに記載の方法。
- [請求項15] 前記処理する工程は、前記原料粉末を5分以上24時間以下の時間反応させる、請求項8～14のいずれかに記載の方法。
- [請求項16] 前記原料粉末は、Y、Sc、In、Si、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびL

uからなる群から選択される少なくとも1種の元素を含有する物質をさらに含有する、請求項8～15のいずれかに記載の方法。

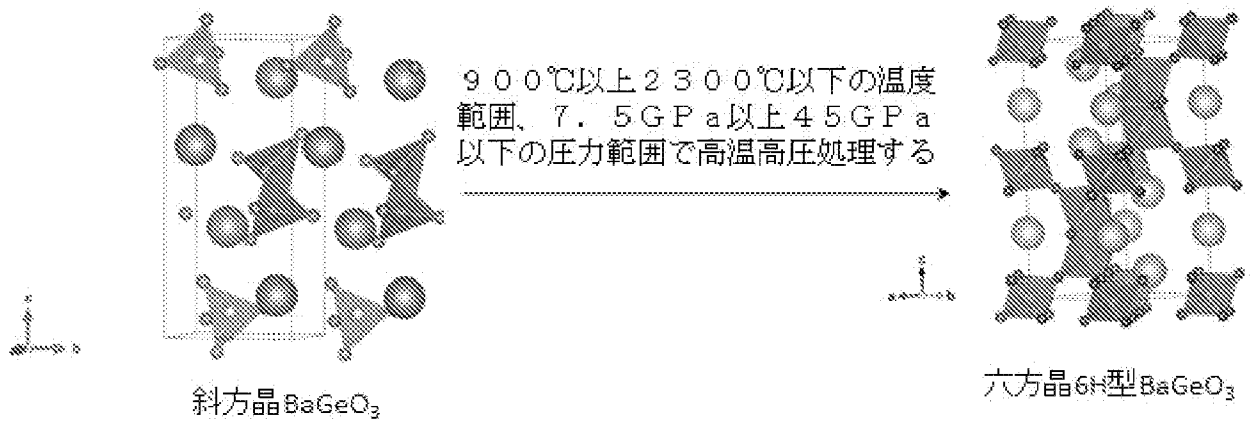
[請求項17] 請求項1～7のいずれかに記載のバリウムゲルマニウム酸化物からなる、焼結体。

[請求項18] 請求項17に記載の焼結体からなる、物理的气相成長用ターゲット。
。

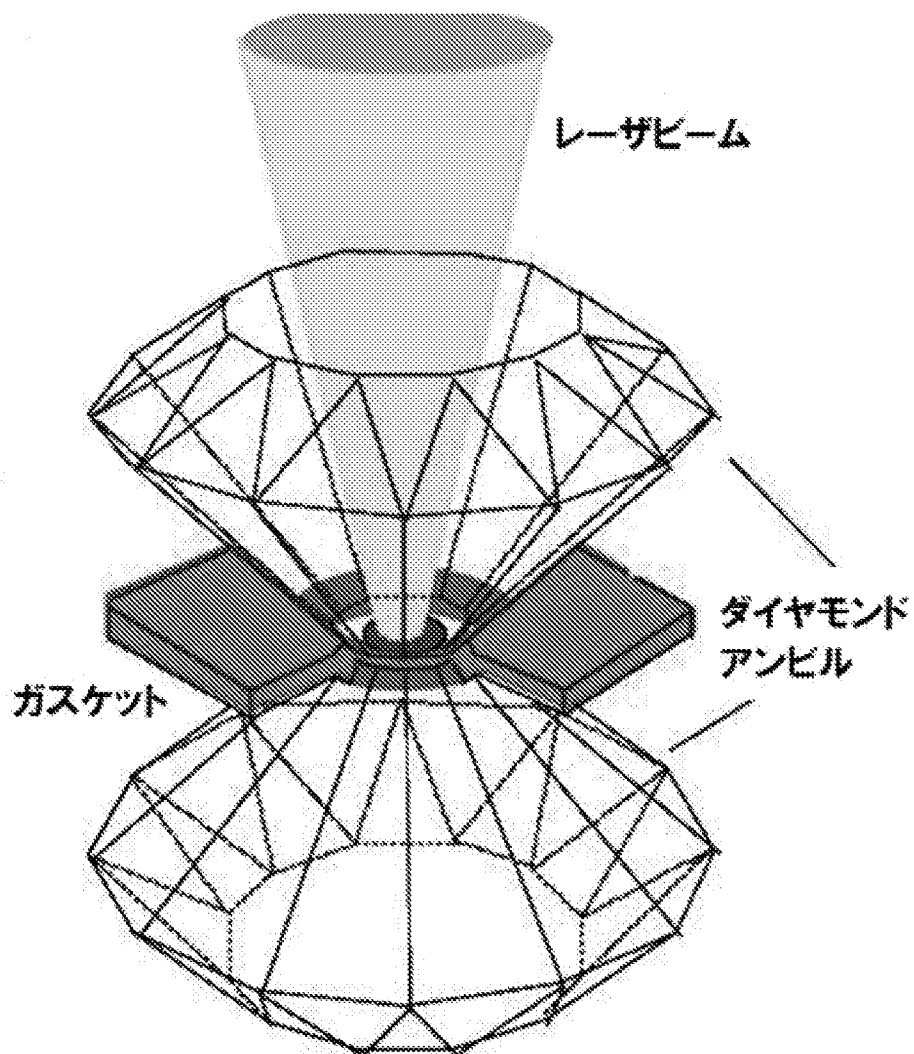
[図1]



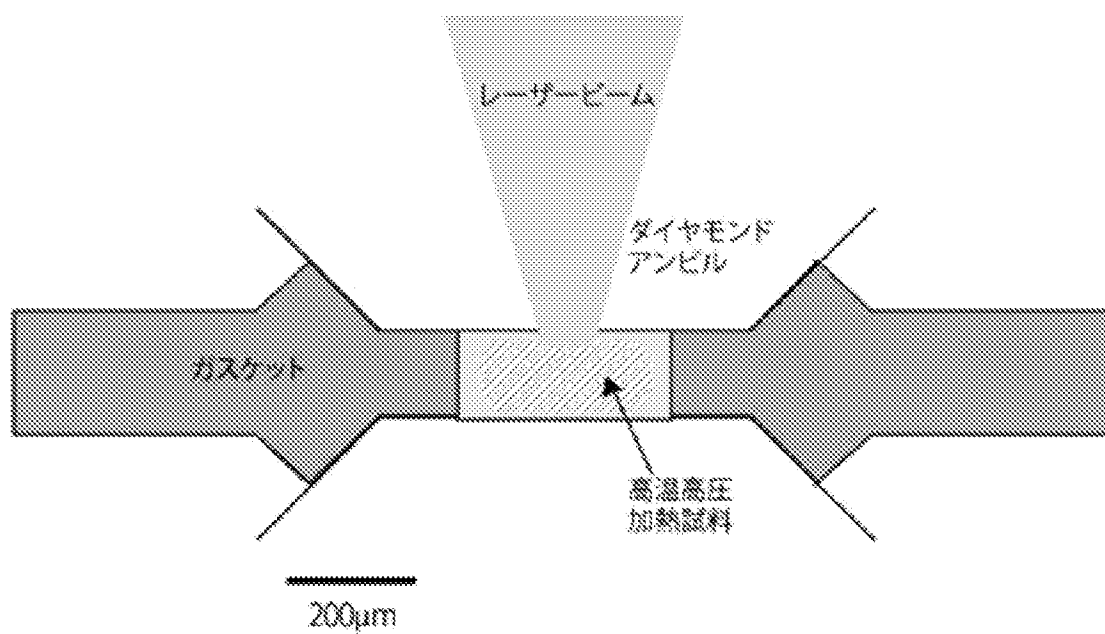
[図2]



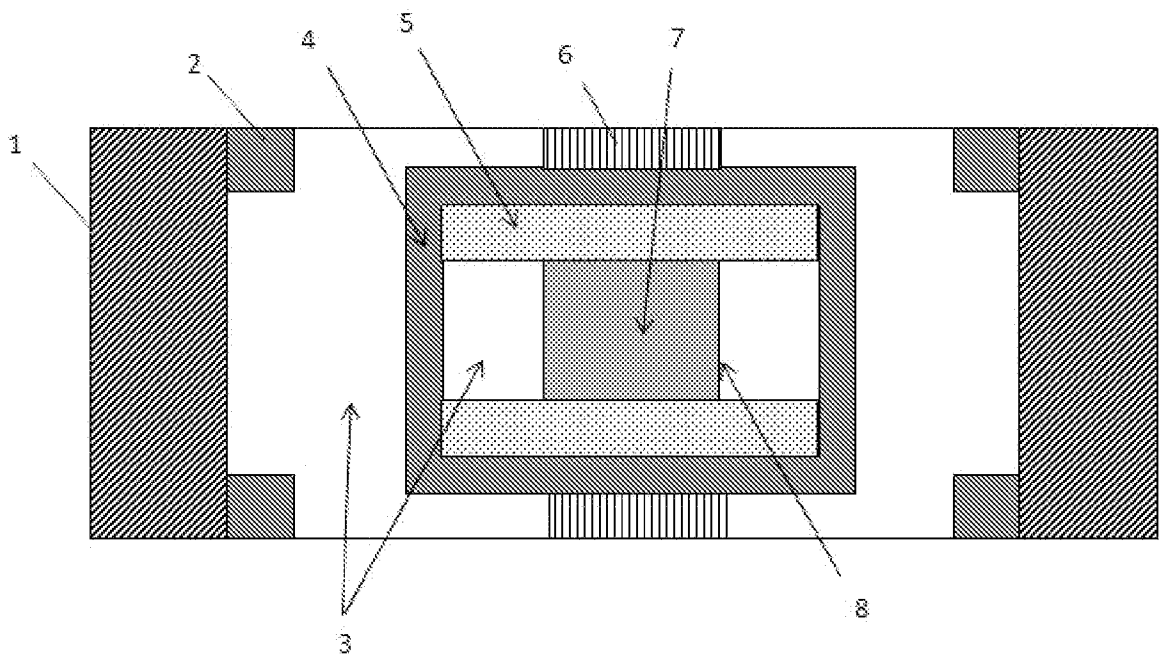
[図3]



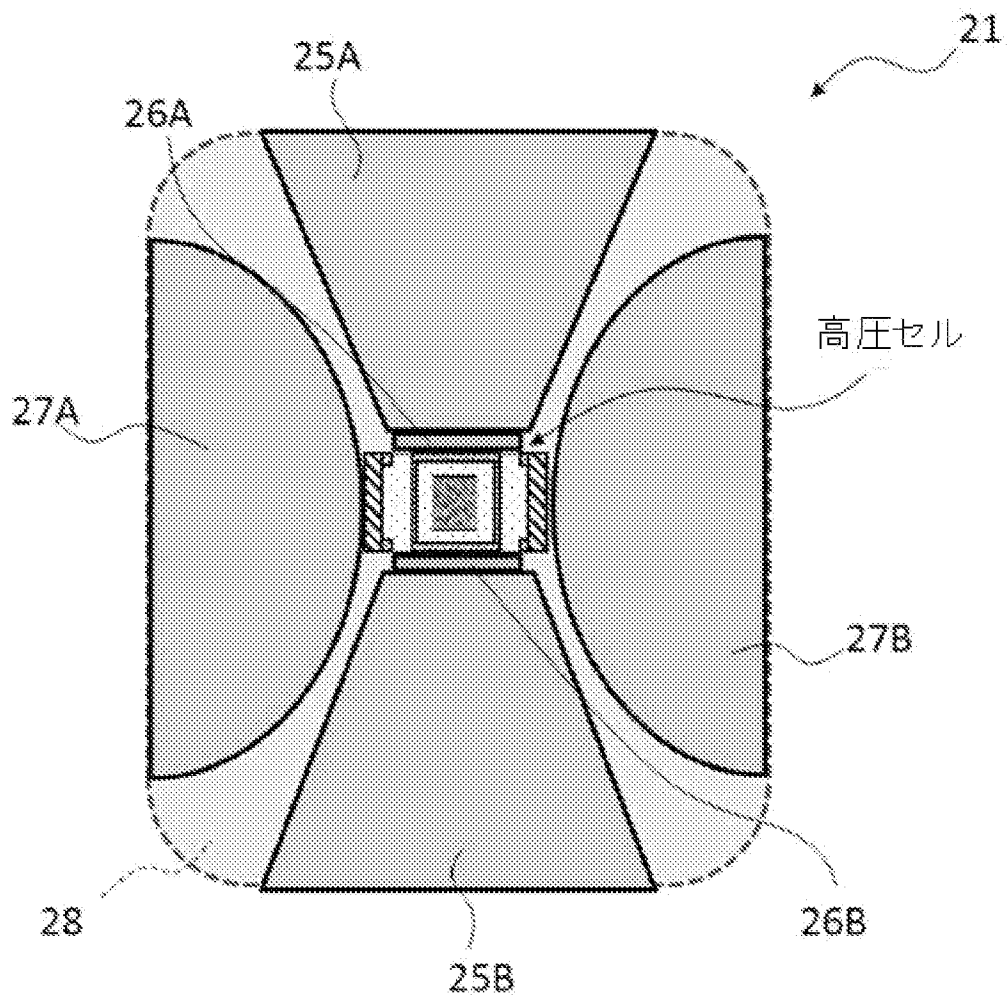
[図4]



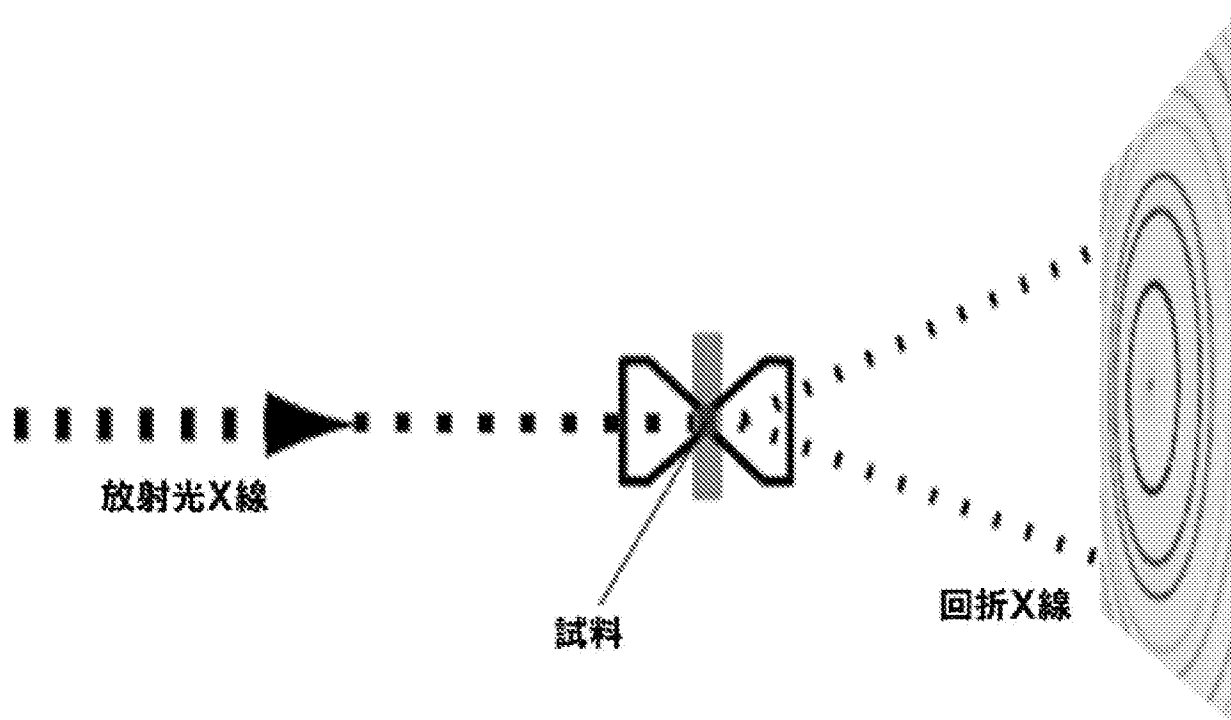
[図5]



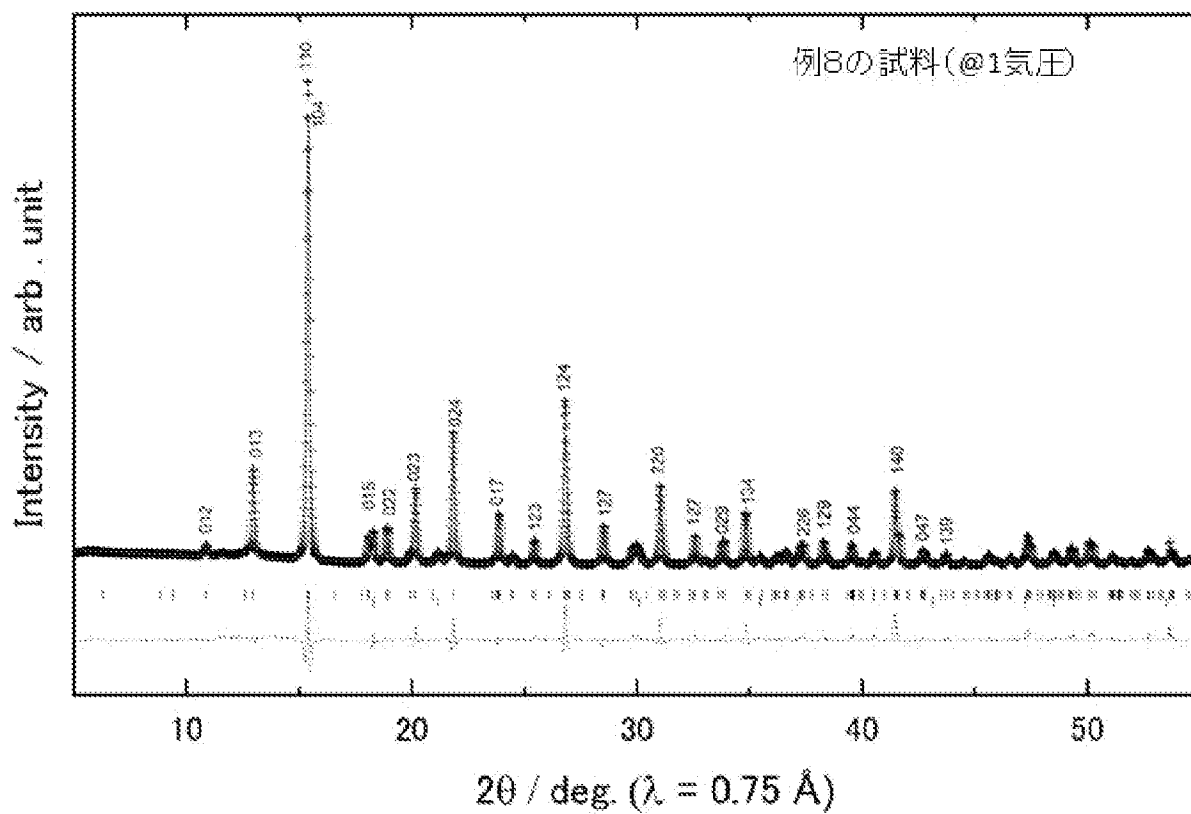
[図6]



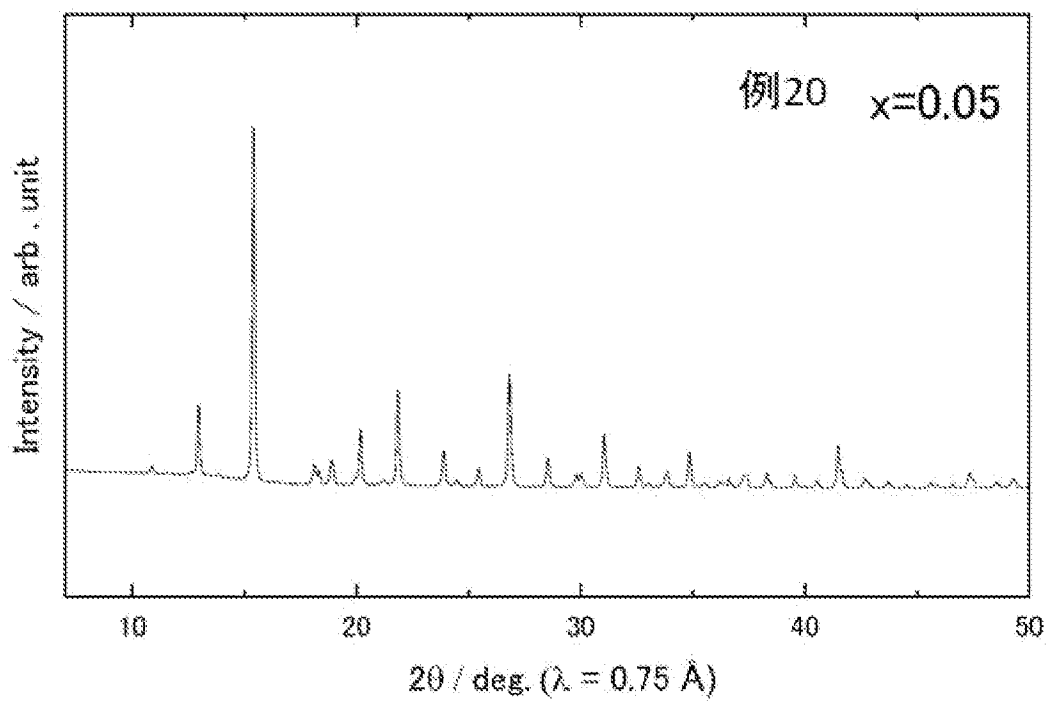
[図7]



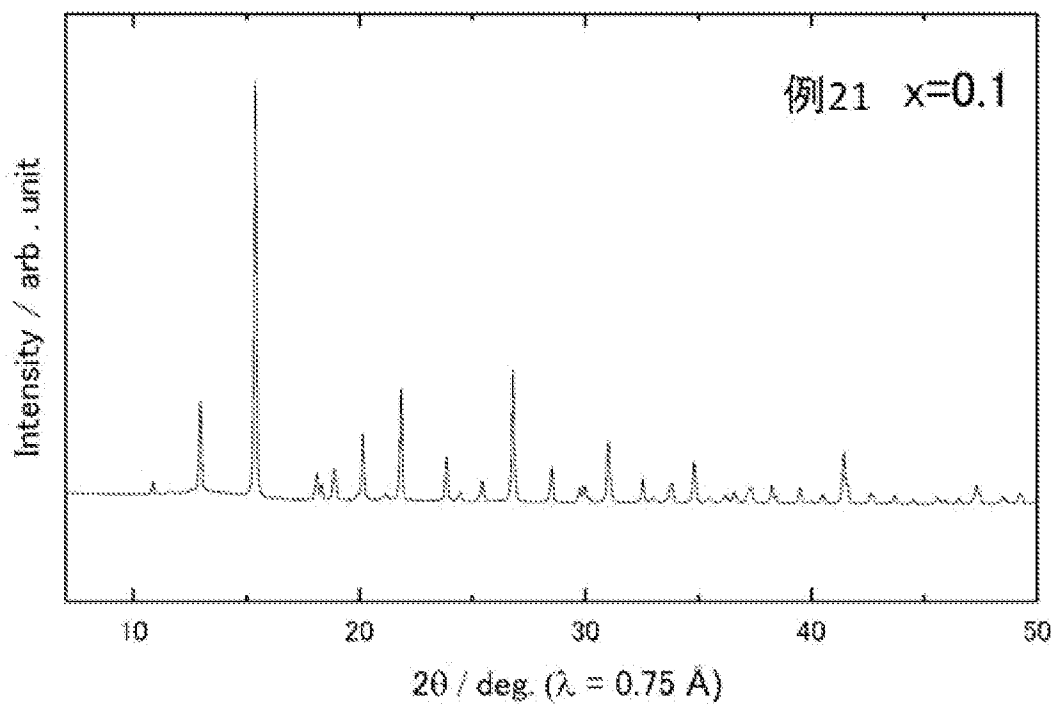
[図8]



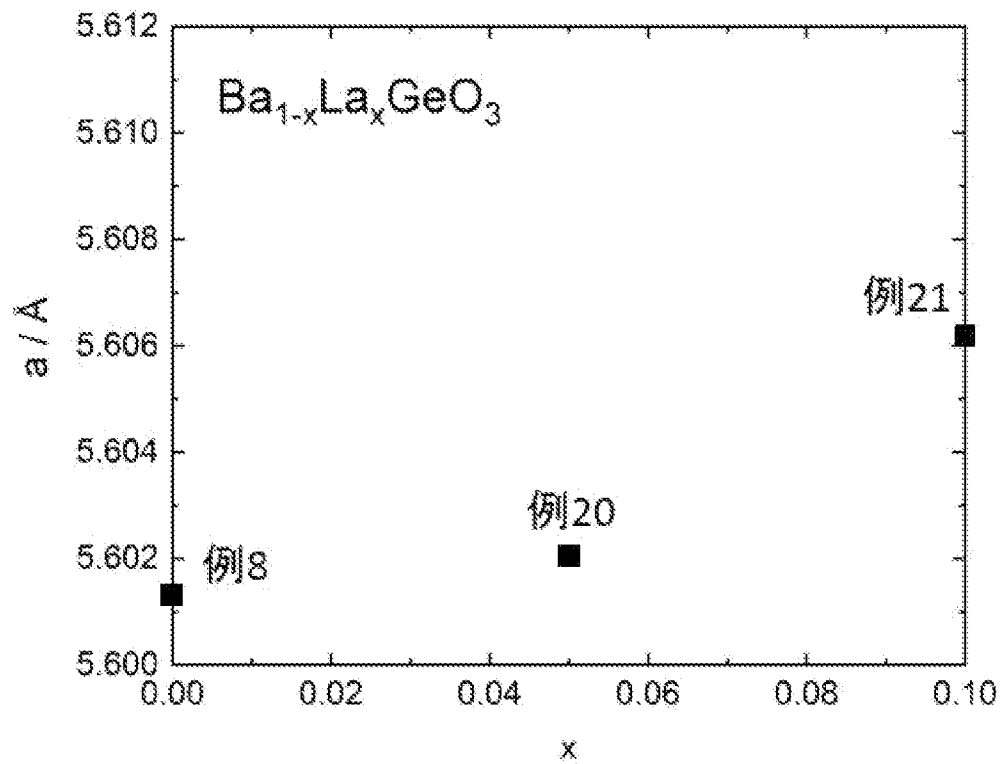
[図9]



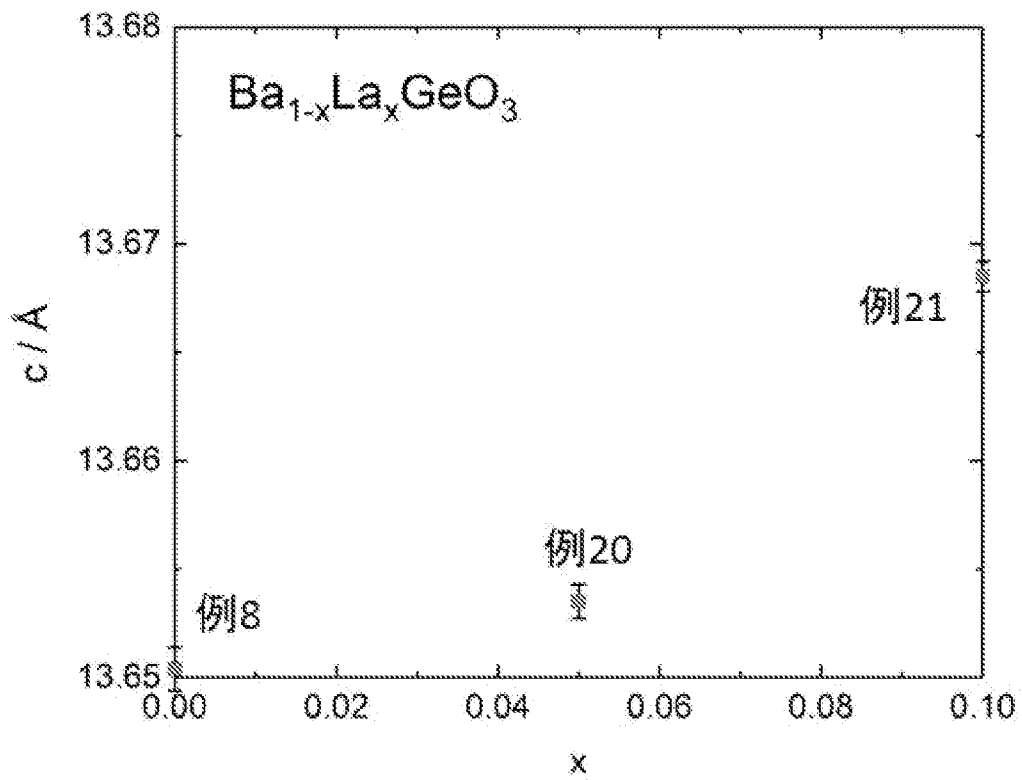
[図10]



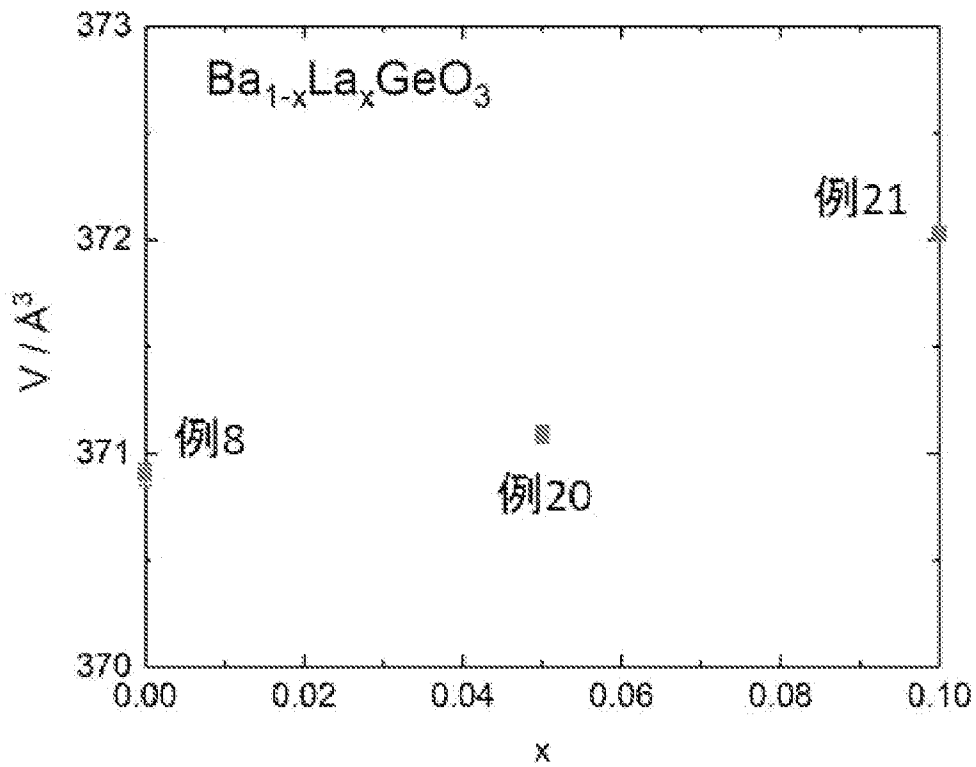
[図11]



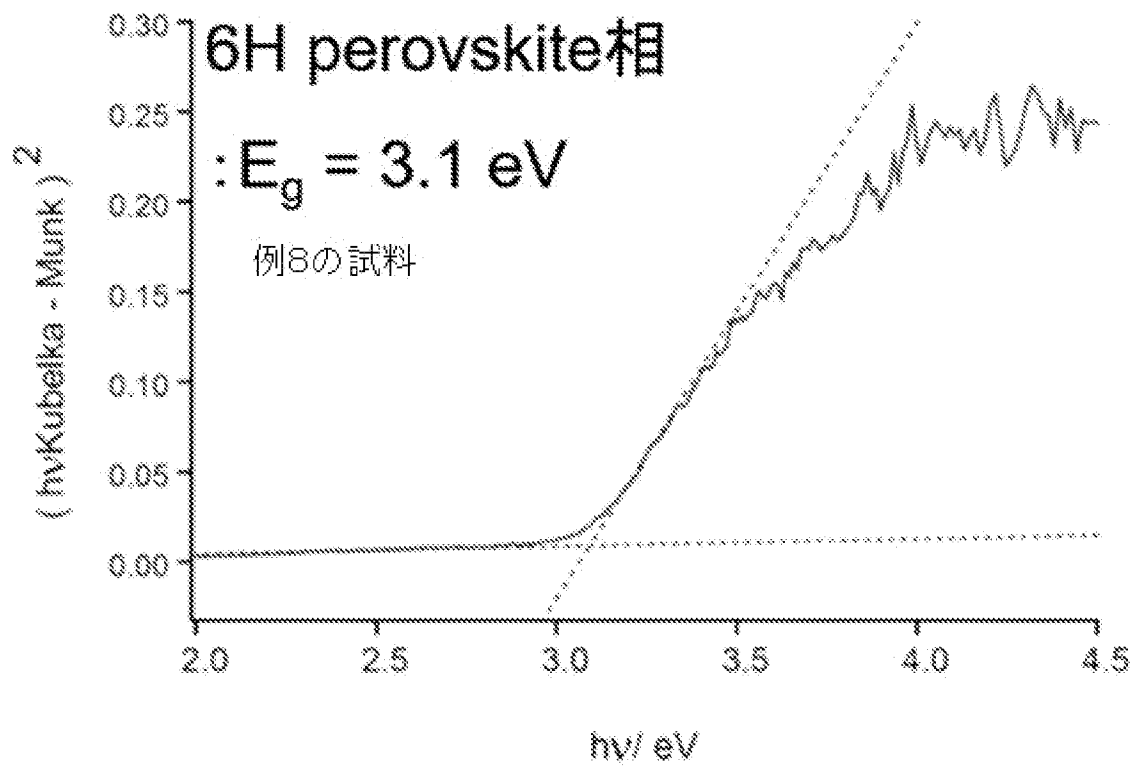
[図12]



[図13]



[図14]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/008477

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C01G17/00 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C01G1/00-23/08, C01G25/00-47/00, C01G49/10-99/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus/REGISTRY (STN), JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-6688 A (CANON INC.) 14 January 2010, entire text & US 2009/0315432 A1, entire text	1-18
A	OZIMA, Mituko et al., Journal of Solid State Chemistry, 1982, 44, pp. 307-317	1-18
A	GUHA, J. P., Journal of Materials Science, 1979, 14, pp. 1744-1748	1-18

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 20.05.2019	Date of mailing of the international search report 04.06.2019
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/008477

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	TOBBENS, D. M. et al., Acta Crystallographica Section B: Structural Science, 2006, 62, pp. 1002-1009	1-18

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C01G17/00(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C01G1/00-23/08, C01G25/00-47/00, C01G49/10-99/00			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2019年 日本国実用新案登録公報 1996-2019年 日本国登録実用新案公報 1994-2019年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAPLUS/REGISTRY (STN), JSTPLUS (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
A	JP 2010-6688 A (キヤノン株式会社) 2010.01.14, 全文 & US 2009/0315432 A1, 全文	1-18	
A	OZIMA Mituko et al., JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY, 1982, 44, p.307-317	1-18	
A	GUHA J.P., JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, 1979, 14, p.1744-1748	1-18	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 20.05.2019		国際調査報告の発送日 04.06.2019	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 廣野 知子	4G 9266
		電話番号 03-3581-1101 内線 3416	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	TOBBENS Daniel Maria et al., ACTA CRYSTALLOGRAPHICA SECTION B : STRUCTURAL SCIENCE, 2006, 62, p.1002-1009	1 - 18