

(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1月3日(03.01.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/004372 A1

- (51) 国際特許分類:
C01G 23/00 (2006.01) *H01L 41/187* (2006.01)
C01G 25/00 (2006.01) *H01L 41/317* (2013.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/024651
- (22) 国際出願日: 2018年6月28日(28.06.2018)
- (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 2017-129716 2017年6月30日(30.06.2017) JP
- (71) 出願人: 国立研究開発法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY)

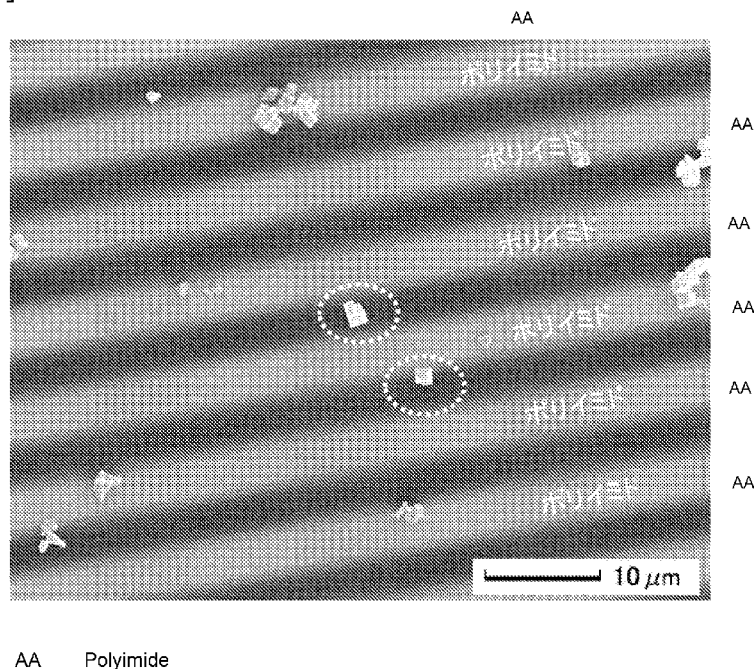
[JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関一丁目3番1号 Tokyo (JP).

- (72) 発明者: 三村 憲一 (MIMURA Ken-ichi); 〒4638560 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞2266番地の98 国立研究開発法人産業技術総合研究所中部センター内 Aichi (JP). 加藤 一実 (KATO Kazumi); 〒3058560 茨城県つくば市梅園1-1-1 中央第1 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). ▲高▼田 瑤子 (TAKADA Yoko); 〒4638560 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞2266番地の98 国立研究開発法人産業技術総合研究所中部センター内 Aichi (JP).

(54) Title: METAL OXIDE NANOCRYSTALLINE FILM FIXATION SUBSTRATE, METAL OXIDE NANOCRYSTALL PRODUCTION METHOD, AND PRODUCTION METHOD FOR METAL OXIDE NANOCRYSTALLINE FILM FIXATION SUBSTRATE

(54) 発明の名称: 金属酸化物ナノ結晶膜固定化基板、金属酸化物ナノ結晶の製造方法、金属酸化物ナノ結晶膜固定化基板の製造方法

[図12]



(57) Abstract: This metal oxide nanocrystal production method is for producing metal oxide nanocrystals that contain a metal oxide formed of lead titanate or lead zirconium titanate, said method comprising a mixed solution formation step for forming a mixed solution by mixing: a lead acetate aqueous solution; a water-soluble titanium complex aqueous



(74) 代理人: 西澤 和純, 外(NISHIZAWA Kazuyoshi et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 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, 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))

solution, or a water-soluble titanium complex aqueous solution and a water-soluble zirconium complex aqueous solution; and a quaternary ammonium compound. Said method further comprises a heating step for heating the mixed solution to synthesize metal oxide nanocrystals, and a separation step for separating the metal oxide nanocrystals from the residual liquid.

(57) 要約: この金属酸化物ナノ結晶の製造方法は、チタン酸鉛またはチタン酸ジルコン酸鉛からなる金属酸化物を含む金属酸化物ナノ結晶の製造方法であって、酢酸鉛水溶液と、水溶性チタン錯体水溶液、または水溶性チタン錯体水溶液および水溶性ジルコニウム錯体水溶液と、四級アンモニウム化合物と、を混合して混合溶液を形成する混合溶液形成工程と、前記混合溶液を加熱して金属酸化物ナノ結晶を合成する加熱工程と、前記金属酸化物ナノ結晶と残液とを分離する分離工程と、を備えている。

明 細 書

発明の名称：

金属酸化物ナノ結晶膜固定化基板、金属酸化物ナノ結晶の製造方法、金属酸化物ナノ結晶膜固定化基板の製造方法

技術分野

[0001] この発明は、金属酸化物ナノ結晶膜固定化基板、金属酸化物ナノ結晶の製造方法、金属酸化物ナノ結晶膜固定化基板の製造方法に関する。

本願は、2017年6月30日に、日本に出願された特願2017-129716号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 金属酸化物であるチタン酸鉛（PT）やチタン酸ジルコン酸鉛（PZT）は、優れた圧電効果を示す圧電体として知られている。こうしたチタン酸鉛やチタン酸ジルコン酸鉛のナノ結晶（ナノキューブ）は、サイズに起因した特徴的な物性を発現し、新規材料としての応用が期待されている。

[0003] 従来のチタン酸ジルコン酸鉛の製造方法として、例えば、非特許文献1には、酢酸鉛粉末およびEDTAを水に分散し、これに酸化チタン粉末およびオキシ塩化ジルコニウムを水に分散した原料粉末を加えて、オートクレーブを用いて水熱合成することにより、チタン酸ジルコン酸鉛の粉末を製造することが記載されている。

非特許文献1に記載されたチタン酸ジルコン酸鉛の製造方法によれば、立方体形状であり、サイズが数 μm 程度に揃ったチタン酸ジルコン酸鉛の微粒子を製造できるとされている。

[0004] また、特許文献1には、鉛化合物、チタン化合物、およびジルコニウム化合物を特定範囲の混合比率で混合し、この混合原料を特定のpH範囲で熟成してから塩基性物質を加えて水熱合成することにより、0.5～10 μm などのミクロンサイズの粒子のチタン酸ジルコン酸鉛が得られることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開 2 0 1 4 - 1 6 2 6 8 5 号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：R.E.Riman et al., Langmuir 2005, 21, 3207-3212

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、非特許文献 1 や特許文献 1 に記載されているチタン酸ジルコン酸鉛の微粒子の製造方法では、そのサイズに起因した特徴的な物性の発現が期待される、例えばサイズが数十 nm から数百 nm 程度のチタン酸鉛およびチタン酸ジルコン酸鉛のナノ結晶（ナノキューブ）を安定して製造することが困難である。

[0008] また、従来、こうしたチタン酸鉛やチタン酸ジルコン酸鉛の微粒子を用いて、基板の表面にチタン酸鉛やチタン酸ジルコン酸鉛の微粒子を配列集積させた膜や、単独で基板上に分散させた膜の形成（以下、固定化という）の際には、膜を形成した後の基板の焼成や、基板に凹凸を形成するためにエッチングを行うなどの複雑な工程が必要であった。このため、チタン酸鉛やチタン酸ジルコン酸鉛の微粒子を含む膜が形成された基板を低コストで簡易に製造する方法が望まれている。

[0009] 本発明は、前述した状況に鑑みてなされたものであって、金属酸化物であるチタン酸鉛およびチタン酸ジルコン酸鉛のナノ結晶（ナノキューブ）を用いた金属酸化物ナノ結晶膜固定化基板を提供することを目的とする。

また、本発明は、金属酸化物であるチタン酸鉛やチタン酸ジルコン酸鉛のナノ結晶（ナノキューブ）を製造することが可能な金属酸化物ナノ結晶の製造方法、および簡易な工程で金属酸化物ナノ結晶の膜を基板の表面に固定化することが可能な金属酸化物ナノ結晶膜固定化基板の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0010] 本発明者は、上記目的を達成するべく鋭意検討を行なった結果、酢酸鉛水溶液と、水溶性チタン錯体の水溶液、または水溶性チタン錯体の水溶液および水溶性ジルコニウム錯体の水溶液と、四級アンモニウム化合物とを混合して混合溶液を得て、この混合溶液を加熱して合成することによって、六面体状の構造を有するナノサイズのチタン酸鉛ナノ結晶、チタン酸ジルコン酸鉛ナノ結晶が得られることを見出し、本発明に想到した。
- [0011] [1] 本発明の一態様に係る金属酸化物ナノ結晶膜固定化基板は、基板と、該基板上に配列あるいは固定化した金属酸化物ナノ結晶からなるナノ結晶膜と、を備え、前記金属酸化物ナノ結晶を構成する金属酸化物は、チタン酸鉛またはチタン酸ジルコン酸鉛である。
- [0012] 上記態様によれば、チタン酸鉛およびチタン酸ジルコン酸鉛のナノ結晶（ナノキューブ）を用いた金属酸化物ナノ結晶膜固定化基板を提供することが可能になる。
- [0013] [2] 上記[1]に記載の金属酸化物ナノ結晶膜固定化基板において、前記金属酸化物は、一般式 $PbZr_xTi_{(1-x)}O_3$ ($0 \leq x \leq 0.7$) で表されるものであることが好ましい。
- [0014] [3] 上記[1]または[2]のいずれかに記載の金属酸化物ナノ結晶膜固定化基板において、前記金属酸化物ナノ結晶の結晶形状が六面体であり、かつ、前記金属酸化物ナノ結晶の結晶サイズが10nm以上、1500nm以下であることが好ましい。
- [0015] [4] 上記[3]に記載の金属酸化物ナノ結晶膜固定化基板において、前記金属酸化物ナノ結晶の前記六面体を構成する各面の対角線における中心線平均粗さが5nm以下となり、かつ前記六面体を構成する各面の40%以上の領域における平均面粗さが30nm以下となるような表面平滑性を有することが好ましい。
- [0016] [5] 上記[1]～[3]のいずれか一つに記載の金属酸化物ナノ結晶膜固定化基板において、前記金属酸化物ナノ結晶の圧電応答顕微鏡測定によって

求まる圧電定数 (d_{33-PFM}) の飽和値の絶対値の平均が、 25 pm/V 以上であることが好ましい。

[0017] [6] 上記 [1] ～ [5] のいずれか一つに記載の金属酸化物ナノ結晶膜固定化基板において、前記基板は、表面に凹凸が形成され、前記基板の厚さ方向からの平面視において、該凹凸は、直線状、曲線状、円形状のうち、いずれか1つのパターン形状を成し、前記凹凸はエッチングによって除去可能に形成されていることが好ましい。

[0018] [7] 本発明の一態様に係る金属酸化物ナノ結晶の製造方法は、チタン酸鉛またはチタン酸ジルコン酸鉛からなる金属酸化物を含む金属酸化物ナノ結晶の製造方法であって、酢酸鉛水溶液と、水溶性チタン錯体水溶液、または水溶性チタン錯体水溶液および水溶性ジルコニウム錯体水溶液と、四級アンモニウム化合物と、を混合して混合溶液を形成する混合溶液形成工程と、前記混合溶液を加熱して金属酸化物ナノ結晶を合成する加熱工程と、前記金属酸化物ナノ結晶と残液とを分離する分離工程と、を備えている。

[0019] 上記態様によれば、簡易な方法で、チタン酸鉛およびチタン酸ジルコン酸鉛のナノ結晶（ナノキューブ）を安定して合成することが可能になる。

[0020] [8] 上記 [7] に記載の金属酸化物ナノ結晶の製造方法において、前記水溶性チタン錯体の配位子がヒドロキシカルボン酸であることが好ましい。

[0021] [9] 上記 [7] または [8] のいずれかに記載の金属酸化物ナノ結晶の製造方法において、前記水溶性ジルコニウム錯体の配位子がヒドロキシカルボン酸であることが好ましい。

[0022] [10] 上記 [7] ～ [9] のいずれか一つに記載の金属酸化物ナノ結晶の製造方法において、前記四級アンモニウム化合物がテトラメチルアンモニウムヒドロキシドであることが好ましい。

[0023] [11] 上記 [7] ～ [10] のいずれか一つに記載の金属酸化物ナノ結晶の製造方法において、前記混合溶液において、チタンとジルコニウムとのモル比が、 $100:0 \sim 30:70$ の範囲であることが好ましい。

[0024] [12] 上記 [7] ～ [11] のいずれか一つに記載の金属酸化物ナノ結晶

の製造方法において、前記混合溶液において、鉛と、チタンまたはチタンおよびジルコニウムと、のモル比が1：1以上、2：1以下であることが好ましい。

[0025] [13] 上記[7]～[12]のいずれか一つに記載の金属酸化物ナノ結晶の製造方法において、前記混合溶液は、鉛1モルに対する四級アンモニウム化合物のモル数が2以上100以下であることが好ましい。

[0026] [14] 上記[7]～[13]のいずれか一つに記載の金属酸化物ナノ結晶の製造方法において、前記加熱工程は、140℃以上240℃以下の温度範囲で、かつ1時間以上120時間以下の時間範囲で実施することが好ましい。

[0027] [15] 上記[7]～[14]のいずれか一つに記載の金属酸化物ナノ結晶の製造方法において、前記分離工程は、前記残液から遠心分離によって前記金属酸化物ナノ結晶を分離回収する工程であることが好ましい。

[0028] [16] 本発明の一態様に係る金属酸化物ナノ結晶膜固定化基板の製造方法は、上記[1]～[6]のいずれか一つに記載の金属酸化物ナノ結晶膜固定化基板の製造方法であって、前記各項記載の上記[7]～[15]のいずれか一つに記載の金属酸化物ナノ結晶の製造方法で得た金属酸化物ナノ結晶を、アルコール溶媒またはpH3以下の酸性溶媒に分散させてから遠心分離を行い、上澄みを回収してナノ結晶分散液を得る分散工程と、前記ナノ結晶分散液を前記基板上に塗布した後に乾燥させることによって、前記ナノ結晶膜を前記基板上に固定化させる固定化工程と、を有する。

発明の効果

[0029] 本発明によれば、金属酸化物であるチタン酸鉛およびチタン酸ジルコン酸鉛のナノ結晶（ナノキューブ）を用いた金属酸化物ナノ結晶膜固定化基板を提供することが可能になる。また、本発明によれば、チタン酸鉛やチタン酸ジルコン酸鉛のナノ結晶（ナノキューブ）を製造することが可能な金属酸化物ナノ結晶の製造方法、および簡易な工程で金属酸化物ナノ結晶の膜を基板の表面に固定化することが可能な、金属酸化物ナノ結晶膜固定化基板の製造

方法を提供することが可能になる。

図面の簡単な説明

[0030] [図1]実施例1で作製したチタン酸鉛ナノ結晶を含む分散液をシリコンウェハ基板上に室温にて滴下乾燥することにより作製したサンプルの表面のSEM像である。

[図2]実施例2で作製したチタン酸鉛ナノ結晶を含む分散液をシリコンウェハ基板上に室温にて滴下乾燥することにより作製したサンプルの表面のSEM像である。

[図3]実施例2で作製したチタン酸鉛ナノ結晶についてX線回折装置を用いて粉末XRD測定を行った結果を示すグラフである。

[図4]実施例3で作製したチタン酸ジルコン酸鉛ナノ結晶を含む分散液をシリコンウェハ基板上に室温にて滴下乾燥することにより作製したサンプルの表面のSEM像である。

[図5]実施例4で作製したチタン酸ジルコン酸鉛ナノ結晶を含む分散液をシリコンウェハ基板上に室温にて滴下乾燥することにより作製したサンプルの表面のSEM像である。

[図6]実施例5で作製したチタン酸ジルコン酸鉛ナノ結晶を含む分散液をシリコンウェハ基板上に室温にて滴下乾燥することにより作製したサンプルの表面のSEM像である。

[図7]実施例6で作製したチタン酸ジルコン酸鉛ナノ結晶を含む分散液をシリコンウェハ基板上に室温にて滴下乾燥することにより作製したサンプルの表面のSEM像である。

[図8]実施例3で作製したチタン酸鉛ナノ結晶についてX線回折装置を用いて粉末XRD測定を行った結果を示すグラフである。

[図9]実施例4～6で作製したチタン酸鉛ナノ結晶についてX線回折装置を用いて粉末XRD測定を行った結果を示すグラフである。

[図10]実施例7で作製したチタン酸ジルコン酸鉛ナノ結晶を含む分散液をシリコンウェハ基板上に室温にて滴下乾燥することにより作製したサンプルの

表面のSEM像である。

[図11]実施例7で作製したチタン酸鉛ナノ結晶についてX線回折装置を用いて粉末XRD測定を行った結果を示すグラフである。

[図12]乾燥後のモールドが付いた状態でナノ結晶膜が基板上に固定化されたサンプルのSEM像である。

[図13]乾燥後のモールドが付いた状態でナノ結晶膜が基板上に固定化されたサンプルのSPM像である。

[図14]金属酸化物ナノ結晶膜固定化基板を用いた圧電特性の測定結果(1)を示すグラフである。

[図15]金属酸化物ナノ結晶膜固定化基板を用いた圧電特性の測定結果(2)を示すグラフである。

[図16]金属酸化物ナノ結晶膜固定化基板を用いた圧電特性の測定結果(3)を示すグラフである。

[図17]金属酸化物ナノ結晶膜固定化基板を用いた圧電特性の測定結果(4)を示すグラフである。

[図18]塩酸によるpH調整後の上澄み液を1日静置したものをシリコンウェハ基板上に室温にて滴下乾燥することにより作製したサンプルのSEM像である。

[図19]ポリイミドのモールドが付いた状態でナノ結晶膜が基板上に固定化されたサンプルのSEM像である。

[図20]ポリイミドのモールドが付いた状態でナノ結晶膜が基板上に固定化されたサンプルのSEM像である。

[図21]シリコンモールドが付いた状態でナノ結晶膜が基板上に固定化されたサンプルのSEM像である。

[図22]チタン酸ジルコン酸鉛ナノ結晶のSEM像と、チタン酸ジルコン酸鉛ナノ結晶の中心線平均粗さ、平均面粗さに関する測定結果をまとめた表である。

[図23]チタン酸ジルコン酸鉛ナノ結晶のSEM像と、チタン酸ジルコン酸鉛

ナノ結晶の中心線平均粗さ、平均面粗さに関する測定結果をまとめた表である。

発明を実施するための形態

[0031] 以下、図面を参照して、本発明の一実施形態の金属酸化物ナノ結晶膜固定化基板、金属酸化物ナノ結晶の製造方法、金属酸化物ナノ結晶膜固定化基板の製造方法について説明する。なお、以下に示す各実施形態は、発明の趣旨をより良く理解させるために具体的に説明するものであり、特に指定のない限り、本発明を限定するものではない。また、以下の説明で用いる図面は、本発明の特徴をわかりやすくするために、便宜上、要部となる部分を拡大して示している場合があり、各構成要素の寸法比率などが実際と同じであるとは限らない。なお、本明細書において、「～」を用いて数値範囲を示す時、両端の数値を含む。

[0032] まず、本発明の金属酸化物ナノ結晶の製造方法と、それによって得られる金属酸化物ナノ結晶について説明する。

なお、本明細書において「ナノ結晶」とは、六面体状の結晶である、いわゆるナノキューブの他、ナノキューブの合成若しくは作製工程において同時に合成される、六面体の頂点が面取りされた不完全な六面体状の結晶をも含む。なお、この六面体の頂点が面取りされた不完全な六面体状の結晶は六面体状の結晶になる途上のものである。また、そのサイズとしては、チタン酸鉛やチタン酸ジルコン酸鉛が六面体状になりえるナノメートルサイズであれば、結晶のサイズに制限はないが、例えば、10 nm以上、1500 nm以下の範囲を想定することができる。また、このサイズは、100 nm以上、1500 nm以下であることが好ましく、800 nm以上、1500 nm以下であればより好ましい。なお、ここでのサイズは、各ナノ結晶の各面を平面視した際の最大の一辺の長さを意味している。

[0033] また、本明細書において「チタン酸ジルコン酸鉛」は、一般式 $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.7$) で表わされる。そして、この一般式において $x = 0$ の場合がチタン酸鉛である。

[0034] 本発明の金属酸化物ナノ結晶の製造方法において、結晶サイズがナノメートルサイズであるチタン酸鉛ナノ結晶を製造する場合、その原料として、酢酸鉛水溶液と、水溶性チタン錯体水溶液と、四級アンモニウム化合物と、を用意し、それらを混合して、ナノ結晶の合成原料である混合溶液を形成する（混合溶液形成工程）。

また、結晶サイズがナノメートルサイズであるチタン酸ジルコン酸鉛を製造する場合、その原料として、酢酸鉛水溶液と、水溶性チタン錯体水溶液および水溶性ジルコニウム錯体水溶液と、四級アンモニウム化合物と、を用意し、それらを混合して、ナノ結晶の合成原料である混合溶液を形成する（混合溶液形成工程）。

[0035] 本発明で用いる水溶性チタン錯体としては、水に溶解された後チタン原子から配位子がはずれてチタン原子と酸素原子との結合が形成されるような化合物を用いることができる。そのような化合物としては、水溶性チタン錯体の配位子がヒドロキシカルボン酸であることが好ましい。

[0036] ヒドロキシカルボン酸の具体例としては、乳酸、リンゴ酸、クエン酸、酒石酸、グリセリン酸、2-ヒドロキシ酪酸、ロイシン酸（=2-ヒドロキシー-4-メチルペンタン酸）、キナ酸、マンデル酸（=2-ヒドロキシー-2-フェニル酢酸）、グリコール酸等を挙げることができる。水溶性チタン錯体としては例えば、配位子が乳酸であるチタニウムビス（アンモニウムラクテート）ジヒドロキシド（Titanium bis(ammonium lactate) dihydroxide、以下「TALH」）、配位子がグリコール酸（ HOCH_2COOH ）である $(\text{NH}_4)_6[\text{Ti}_4(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3)_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2(\text{O}_2)_4\text{O}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、配位子がクエン酸（ $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH}$ ）である $(\text{NH}_4)_8[\text{Ti}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_4(\text{O}_2)_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、又は配位子がリンゴ酸（ $\text{CH}_2\text{CHOH}(\text{COOH})_2$ ）若しくは酒石酸（ $(\text{CHOH})_2(\text{COOH})_2$ ）であるチタン錯体などが挙げられる。

[0037] 本実施形態では、水溶性チタン錯体としてTALHを用いている。TALHは水に可溶なチタンを含む酸化物の前駆体であり、TALHを用いた酸化物の形成反応は、他の方法と比べて穏やかな条件で反応が進行し、TALHが水に可溶であるため水溶液中での反応が可能である。こうした配位子がヒ

ドロキシカルボン酸である水溶性チタン錯体を用いることにより、制御されたナノメートルサイズの六面体状の構造を有するチタン酸鉛ナノ結晶やチタン酸ジルコン酸鉛ナノ結晶の合成に寄与する。

[0038] 本発明で用いる水溶性ジルコニウム錯体としては、水に溶解された後ジルコニウム原子から配位子がはずれてジルコニウム原子と酸素原子との結合が形成されるような化合物を用いることができる。そのような化合物としては、水溶性ジルコニウム錯体の配位子がヒドロキシカルボン酸であることが好ましい。

[0039] ヒドロキシカルボン酸の具体例としては、乳酸、リンゴ酸、クエン酸、酒石酸、グリセリン酸、2-ヒドロキシ酪酸、ロイシン酸（＝2-ヒドロキシ-4-メチルペンタン酸）、キナ酸、マンデル酸（＝2-ヒドロキシ-2-フェニル酢酸）、グリコール酸等を挙げることができる。水溶性ジルコニウム錯体としては例えば、ジルコニウムラクテートアンモニウム塩などが挙げられる。

[0040] 本実施形態では、水溶性ジルコニウム錯体としてジルコニウムラクテートアンモニウム塩 ($\text{Zr}(\text{OH})[(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{COO}^-)_3(\text{NH}_4^+)_3]$) を用いている。具体的には、オルガチックスズC-300（商品名、マツモトファインケミカル製）が挙げられる。こうした配位子がヒドロキシカルボン酸である水溶性ジルコニウム錯体を用いることにより、制御されたナノメートルサイズの六面体状の構造を有するチタン酸ジルコン酸鉛ナノ結晶の合成に寄与する。

[0041] 本発明では、上述した混合溶液において、チタンとジルコニウムとのモル比が、100：0～30：70の範囲になるように、水溶性チタン錯体と水溶性ジルコニウム錯体とを混合する。すなわち、チタンのモル比が30以上100以下、ジルコニウムのモルが0以上70以下であり、かつチタンとジルコニウムのモル比の合計が100の範囲になるように、水溶性チタン錯体と水溶性ジルコニウム錯体とを混合する。なお、ジルコニウムのモル比が0の場合は、チタン酸鉛ナノ結晶を合成する場合に相当する。

[0042] また、本発明では、製造後（合成後）に、チタンのモル数が、鉛のモル数

の0.3倍以上1倍以下となるように、かつチタンおよびジルコニウムのモル数の合計が、鉛のモル数と同じになるように、酢酸鉛と、水溶性チタン錯体、水溶性ジルコニウム錯体とを混合する。そのために、上述した混合溶液において、鉛とチタン、または、鉛とチタンおよびジルコニウムとのモル比 ($Pb : Ti + Zr$) が、1 : 1 以上、2 : 1 以下の範囲となるように、酢酸鉛と、水溶性チタン錯体、水溶性ジルコニウム錯体とを混合する。すなわち、混合開始時においては、チタン1モル、または、チタンおよびジルコニウムの混合物1モルに対して、鉛を1モル以上2モル以下とする。

[0043] 本発明で用いる四級アンモニウム化合物としては、例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (Tetramethylammonium hydroxide) 以下「TMAH」) が挙げられる。TMAHは比較的安定した固体の五水和物の形で存在し、水に溶解すると水溶液は強塩基性を示す。

[0044] 本発明では、上述した混合溶液において、鉛1モルに対する四級アンモニウム化合物のモル数が2以上100以下の範囲になるように、酢酸鉛と、四級アンモニウム化合物とを混合する。これにより、後述する加熱工程においてナノ結晶の合成反応を十分に進行させることができ、かつ合成するナノ結晶の凝集を十分に抑制して、ナノメートルサイズにすることができる。

[0045] 鉛1モルに対する四級アンモニウム化合物のモル数が2未満の場合には、後述する加熱工程において合成反応が十分に進行せず、また、ナノ結晶の形状が十分に制御されず、きれいな六面体にならないという問題点がある。また、鉛1モルに対する四級アンモニウム化合物のモル数が100を超える場合、加熱工程での合成反応終了後に残渣を完全に取り除くのが困難になるという問題点がある。

[0046] 次に、上述した混合溶液を加熱して、金属酸化物ナノ結晶を合成する（加熱工程）。

本発明で用いる反応溶液の加熱は、140℃以上、240℃以下の温度で実施されることが好ましい。また、200℃以上230℃以下の温度で実施されることがより好ましい。加熱温度が140℃未満の場合には、ナノ結晶

の合成反応が十分に進行しないという問題点がある。また、加熱温度が240℃を超える場合には、制御された六面体状の構造が最終的に得られないという問題点がある。

[0047] 本発明で用いる反応溶液の加熱は、1時間以上120時間以下の間実施されることが好ましく、70時間以上100時間以下の間実施されることがより好ましい。加熱時間が1時間未満の場合には、ナノ結晶の合成反応が十分に進行しないという問題点がある。また、加熱時間が120時間を超えてもナノ結晶の形状はさほど変化しないため、これ以上の加熱は必要ではないと考えられる。

[0048] 本発明の反応溶液を加熱して反応を進行させるには既に知られている様々な方法を適宜使用することができるが、水熱合成を用いることが好ましい。

[0049] 本発明の金属酸化物ナノ結晶の製造方法によれば、加熱工程を140℃以上240℃以下の温度で、かつ1時間以上120時間以下の間実施することにより、ナノ結晶の合成反応を十分に進行させかつ無駄な加熱を実施することなく、制御された六面体状の構造を成すナノメートルサイズのチタン酸鉛ナノ結晶、チタン酸ジルコン酸鉛ナノ結晶を得ることができる。

[0050] この後、金属酸化物ナノ結晶を合成した後の混合溶液の遠心分離を行う。そして、金属酸化物ナノ結晶を沈殿させ、濾過などによって残液と分離（分離回収）する（分離工程）。こうした分離工程によって、不要な小さな結晶などを取り除き、サイズが制御された六面体状の構造を持つチタン酸鉛ナノ結晶、チタン酸ジルコン酸鉛ナノ結晶を得ることができる。

[0051] 以上の本発明の金属酸化物ナノ結晶の製造方法によって得られた、金属酸化物ナノ結晶（チタン酸鉛ナノ結晶、チタン酸ジルコン酸鉛ナノ結晶）は、以下の特性を備えている。

（1）結晶形状が六面体（状）であり、かつ、結晶サイズが10nm以上、1500nm以下である。また、好ましくは100nm以上、1500nm以下である。更に、より好ましくは800nm以上、1500nm以下である。なお、このサイズとは、各ナノ結晶を平面視した際の最大の一辺の長さ

を意味する。

(2) 圧電応答顕微鏡 (P F M) 測定によって求まる圧電定数 (d_{33-PFM}) の飽和値の絶対値の平均が 25 p m/V 以上である。d 定数は電圧を印加した際の変形のし易さを表す量であり、 d_{33} は電極面に垂直 (厚み方向) の伸縮を示す。

(3) S P M (走査型プローブ顕微鏡) により測定した形状像において、六面体の任意の一面 (六面体を構成する各面) の対角線における中心線平均粗さが 5 nm 以下となり、かつ六面体の任意の一面の面積の 40% 以上の領域における平均面粗さが 30 nm 以下となるような表面平滑性を有している。なお、S E M によるナノ結晶の観察像から推察すると基本的に平滑性は六面体の全面で保たれている。

[0052] 次に、本発明の金属酸化物ナノ結晶膜固定化基板の製造方法について説明する。

本発明の金属酸化物ナノ結晶膜固定化基板の製造方法によって得られる金属酸化物ナノ結晶膜固定化基板は、基板と、この基板上に配列あるいは固定化した金属酸化物ナノ結晶からなるナノ結晶膜と、を備えたものである。金属酸化物ナノ結晶を構成する金属酸化物は、チタン酸鉛またはチタン酸ジルコン酸鉛である。

[0053] 基板としては、溶媒に対して安定でかつ吸湿性がないものであれば適用可能であり、平坦な表面を有するものが好ましく、例えば、F T O、I T O、ガラス、シリコン、金属、セラミックス、ポリマー、紙、ゴム、及び、低耐熱性基材の群から選択されたものを用いることができる。

[0054] また、基板の表面には、エッチングによって除去可能な凹凸を形成しておくことができる。こうした凹凸によって、ナノ結晶膜を基板上で任意の形状に形成することができる。基板の厚さ方向からの平面視における凹凸の形状としては、例えば、直線状、曲線状、円形状のうち、いずれか1つのパターン形状にすることができる。

[0055] 本実施形態では、こうした基板として、シリコンウェハに白金薄膜を形成

したものを用いた。そして、ナノ結晶膜をこの基板上に多数の線状に形成するために、基板の表面に凹凸として、例えば、ポリイミドからなるモールドを幅数ミクロンのストライプ状に予め形成した。

[0056] 次に、前述した本発明の金属酸化物ナノ結晶の製造方法によって得られたチタン酸鉛ナノ結晶またはチタン酸ジルコン酸鉛ナノ結晶を、アルコール溶媒またはpH3以下の酸性溶媒に分散させてから遠心分離を行い、上澄みを回収してナノ結晶分散液を得る（分散工程）。

[0057] そして、この分散工程で得られたナノ結晶分散液を基板上に塗布し、乾燥させる。これにより、ナノ結晶分散液が乾燥したナノ結晶膜が、基板上に固定化される（固定化工程）。この後、本実施形態のように、ストライプ状に形成したモールドを除去すれば、線状のモールド同士の間の溝に入り込んで固定化されたナノ結晶膜が残り、基板上にストライプパターンのナノ結晶膜を備えた金属酸化物ナノ結晶膜固定化基板を得ることができる。

[0058] 本発明の金属酸化物ナノ結晶膜固定化基板の製造方法によれば、チタン酸鉛ナノ結晶やチタン酸ジルコン酸鉛ナノ結晶を分散したナノ結晶膜を基板上に形成する際に、ナノ結晶分散液を基板に塗布して乾燥させるだけで、ナノ結晶膜が基板上に固定化されるので、従来のように、微細な結晶膜を基板上に形成するために焼成などの熱処理を行う必要が無い。これにより、例えばポリマー、紙、ゴム、などの低耐熱性基材で形成された基板であっても、チタン酸鉛ナノ結晶やチタン酸ジルコン酸鉛ナノ結晶を分散したナノ結晶膜を固定化させることができる。

[0059] また、ナノ結晶分散液を基板に塗布して乾燥させるといった簡易な工程で、低コストに、かつ容易に金属酸化物ナノ結晶膜固定化基板を得ることができる。

更に、基板上に予め任意のパターンのモールドなど、除去が容易な凹凸を形成しておけば、基板を予めエッチングしなくても、任意のパターンでチタン酸鉛ナノ結晶やチタン酸ジルコン酸鉛ナノ結晶を分散したナノ結晶膜を固定化させた金属酸化物ナノ結晶膜固定化基板を容易に形成することができる。

。

[0060] 以上、本発明の実施形態を説明したが、これらの実施形態は、例として提示したものであり、発明の範囲を限定することは意図していない。これら実施形態は、その他の様々な形態で実施されることが可能であり、発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々の省略、置き換え、変更を行うことができる。これら実施形態やその変形は、発明の範囲や要旨に含まれると同様に、特許請求の範囲に記載された発明とその均等の範囲に含まれるものである。

実施例

[0061] [チタン酸鉛ナノ結晶の合成及び同定]

(1) チタン酸鉛ナノ結晶の合成 (製造)

以下の手順に従ってチタン酸鉛ナノ結晶を合成した。酢酸鉛 ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 6 mmol を水 15 ml に溶解した。この酢酸鉛水溶液に濃度 6 mmol の T A L H 水溶液を攪拌しながら添加し、次いで T M A H 6.726 g を水 15 ml に溶解した T M A H 水溶液を添加して混合溶液 (反応液) を調製した。この段階において、混合溶液に含まれる鉛とチタンとのモル比 ($\text{Pb} : \text{Ti}$) を、2 : 1 となるようにした。得られた混合溶液をオートクレーブに入れて密閉し、24 時間加熱した後に室温まで冷却した。この時の加熱温度が 180℃ のものを実施例 1、加熱温度が 200℃ のものを実施例 2 とした。

[0062] (2) チタン酸鉛ナノ結晶の同定

チタン酸鉛ナノ結晶は、走査電子顕微鏡 (日本電子株式会社製 J E O L、J S M - 6 3 3 5 F M、10 k V) を用いて解析した。結晶相の同定を X 線回折装置 (株式会社リガク製、S m a r t L a b、40 k V / 30 m A) を用いて同定した。

[0063] 実施例 1 および実施例 2 のチタン酸鉛ナノ結晶の各種同定用サンプルは、遠心分離により回収した粉末をイソプロピルアルコールに再分散させたコロイド溶液を用い、シリコンウェハ基板へ室温にて滴下乾燥することにより作製した。サンプルに紫外線照射 2 時間を行った後、インキュベータ内におい

て200℃で1.5時間保持して、表面の清浄化を行った。

[0064] 図1に、上記のサンプル作製方法によって、実施例1で作製したチタン酸鉛ナノ結晶（混合開始時のモル比 $Pb : Ti = 2 : 1$ 、加熱温度180℃）を含む分散液を、シリコンウェハ基板上に室温にて滴下乾燥することにより作製した、サンプルの表面のSEM像を示す。

SEM像から、実施例1において、ほぼ六面体状でかつ、ほぼ100nmのサイズのナノ結晶を合成できたことが確認できた。ナノ結晶のサイズ及びその分布は合成条件に依存するが、実施例1においては、100nmのサイズのナノ結晶は全体の90%程度であった。

[0065] 図2に、上記のサンプル作製方法によって、実施例2で作製したチタン酸鉛ナノ結晶（混合開始時のモル比 $Pb : Ti = 2 : 1$ 、加熱温度200℃）を含む分散液を、シリコンウェハ基板上に室温にて滴下乾燥することにより作製した、サンプルの表面のSEM像を示す。

SEM像から、実施例2において、ほぼ六面体状でかつほぼ100nmのサイズのナノ結晶を合成できたことが確認できた。ナノ結晶のサイズ及びその分布は合成条件に依存するが、実施例2においては、100nmサイズのナノ結晶は全体の80%程度であった。

[0066] 図3に、実施例2で作製したチタン酸鉛ナノ結晶について、X線回折装置を用いて粉末XRD測定を行った結果を示す。実施例1で作製したチタン酸鉛ナノ結晶は、 $PbTiO_3$ とほぼ同じ位置にピークを有しており、結晶構造及びその格子定数が近い。この結果から、作製（合成）されたチタン酸鉛ナノ結晶のうち、鉛とチタンとのモル比（ $Pb : Ti$ ）が、1 : 1となっていることを確認することができる。

[0067] [チタン酸ジルコン酸鉛ナノ結晶（ $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ ）の合成及び同定：組成1]

（1）チタン酸ジルコン酸鉛ナノ結晶（ $Zr : Ti = 52 : 48$ ）の合成（製造）

以下の手順に従ってチタン酸ジルコン酸鉛ナノ結晶（組成1）を合成した

。酢酸鉛 ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 0.3 mmol、TALHO. 072 mmol、ジルコニウムラクテートアンモニウム塩（マツモトファインケミカル株式会社製、ZC-300（商品名））0.078 mmolを水15 mlに溶解した。この水溶液にTMAH 1.6815 gを水15 mlに溶解したTMAH水溶液を添加して混合溶液（反応液）を調製した。この段階において、混合溶液に含まれる鉛とジルコニウムおよびチタンとのモル比（ $\text{Pb} : \text{Zr} + \text{Ti}$ ）を、2 : 1となるようにした。得られた混合溶液をオートクレーブに入れて密閉し加熱した後に室温まで冷却した。この時の加熱温度が180℃、加熱時間が24時間のものを実施例3、加熱温度が180℃、加熱時間が6時間のものを実施例4、加熱温度が200℃、加熱時間が6時間のものを実施例5、加熱温度が220℃、加熱時間が6時間のものを実施例6とした。

[0068] （2）チタン酸ジルコン酸鉛ナノ結晶（ $\text{Zr} : \text{Ti} = 52 : 48$ ）の同定
チタン酸ジルコン酸鉛ナノ結晶は、走査電子顕微鏡（日本電子株式会社製 JEOL、JSM-6335 FM、10 kV）を用いて解析した。結晶相の同定をX線回折装置（株式会社リガク製、SmartLab、40 kV / 30 mA）を用いて同定した。

[0069] 実施例3～6のチタン酸ジルコン酸鉛ナノ結晶の各種同定用サンプルは、遠心分離により回収した粉末を、イソプロピルアルコールに再分散させたコロイド溶液を用い、シリコンウェハ基板へ室温にて滴下乾燥することにより作製した。サンプルに紫外線照射2時間を行った後、インキュベータ内において200℃で1.5時間保持して、表面の清浄化を行った。

[0070] 図4に、上記のサンプル作製方法によって、実施例3で作製したチタン酸ジルコン酸鉛ナノ結晶（加熱温度180℃、加熱時間24時間）を含む分散液をシリコンウェハ基板上に室温にて滴下乾燥することにより作製したサンプルの表面のSEM像を示す。

SEM像から、実施例3において、ほぼ六面体状でかつ、800 nm～1000 nmのサイズのナノ結晶を合成できたことが確認できた。ナノ結晶の

サイズ及びその分布は合成条件に依存するが、実施例3においては、800 nm～1000 nmのサイズのナノ結晶は全体の90%程度であった。

[0071] 図5に、上記のサンプル作製方法によって、実施例4で作製したチタン酸ジルコン酸鉛ナノ結晶（加熱温度180℃、加熱時間6時間）を含む分散液をシリコンウェハ基板上に室温にて滴下乾燥することにより作製したサンプルの表面のSEM像を示す。

SEM像から、実施例4において、ほぼ六面体状でかつ、1000 nmのサイズのナノ結晶を合成できたことが確認できた。ナノ結晶のサイズ及びその分布は合成条件に依存するが、実施例4においては、1000 nmのサイズのナノ結晶は全体の90%程度であった。

[0072] 図6に、上記のサンプル作製方法によって、実施例5で作製したチタン酸ジルコン酸鉛ナノ結晶（加熱温度200℃、加熱時間6時間）を含む分散液をシリコンウェハ基板上に室温にて滴下乾燥することにより作製したサンプルの表面のSEM像を示す。

SEM像から、実施例5において、ほぼ六面体状でかつ、1200 nm～1300 nmのサイズのナノ結晶を合成できたことが確認できた。ナノ結晶のサイズ及びその分布は合成条件に依存するが、実施例5においては、1200 nm～1300 nmのサイズのナノ結晶は全体の90%程度であった。

[0073] 図7に、上記のサンプル作製方法によって、実施例6で作製したチタン酸ジルコン酸鉛ナノ結晶（加熱温度220℃、加熱時間6時間）を含む分散液をシリコンウェハ基板上に室温にて滴下乾燥することにより作製したサンプルの表面のSEM像を示す。

SEM像から、実施例6において、ほぼ四角柱状でかつ、幅1 μm、長さ5～10 μmのサイズのナノ結晶を合成できたことが確認できた。ナノ結晶のサイズ及びその分布は合成条件に依存するが、実施例6においては、四角柱状でかつ、幅1 μm、長さ5～10 μmのサイズのナノ結晶は全体の90%程度であった。

[0074] 図8に、実施例3で作製したチタン酸ジルコン酸鉛ナノ結晶についてX線

回折装置を用いて粉末XRD測定を行った結果を示す。実施例3で作製したチタン酸鉛ナノ結晶は、 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ とほぼ同じ位置にピークを有しており、結晶構造及びその格子定数が近い。この結果から、作製（合成）されたチタン酸ジルコン酸鉛ナノ結晶のうち、鉛とジルコニウムおよびチタンとのモル比（ $Pb : Zr + Ti$ ）が、1 : 1となっていることを確認することができる。

[0075] 図9に、実施例4～6で作製したチタン酸鉛ナノ結晶についてX線回折装置を用いて粉末XRD測定を行った結果を示す。実施例4～6で作製したチタン酸鉛ナノ結晶のうち、実施例6（加熱温度220℃、加熱時間6時間）は、3元系遷移金属酸化物を示すペロブスカイト構造が得られなかった。一方、実施例4、5は、ペロブスカイト構造が得られた。

[0076] [チタン酸ジルコン酸鉛ナノ結晶（ $Pb(Zr_{0.7}Ti_{0.3})O_3$ ）の合成及び同定：組成2]

（1）チタン酸ジルコン酸鉛ナノ結晶（ $Zr : Ti = 70 : 30$ ）の合成（製造）

以下の手順に従ってチタン酸ジルコン酸鉛ナノ結晶（組成2）を合成した。酢酸鉛（ $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ ）0.3mmol、TALHO.045mmol、ジルコニウムラクテートアンモニウム塩（マツモトファインケミカル株式会社製、ZC-300（商品名））0.105mmolを水15mlに溶解した。この水溶液にTMAH1.6815gを水15mlに溶解したTMAH水溶液を添加して混合溶液（反応液）を調製した。この段階において、混合溶液に含まれる鉛とジルコニウムおよびチタンとのモル比（ $Pb : Zr + Ti$ ）を、2 : 1となるようにした。得られた混合溶液をオートクレーブに入れて密閉し、加熱温度180℃、加熱時間6時間の条件で加熱した後に室温まで冷却したものを実施例7とした。

[0077] （2）チタン酸ジルコン酸鉛ナノ結晶（ $Zr : Ti = 70 : 30$ ）の同定

チタン酸ジルコン酸鉛ナノ結晶は、走査電子顕微鏡（日本電子株式会社製JEOL、JSM-6335FM、10kV）を用いて解析した。結晶相の

同定をX線回折装置（株式会社リガク製、SmartLab、40kV／30mA）を用いて同定した。

[0078] 実施例7のチタン酸ジルコン酸鉛ナノ結晶の同定用サンプルは、遠心分離により回収した粉末をイソプロピルアルコールに再分散させたコロイド溶液を用い、シリコンウェハ基板へ室温にて滴下乾燥することにより作製した。サンプルに紫外線照射2時間を行った後、インキュベータ内において200℃で1.5時間保持して、表面の清浄化を行った。

[0079] 図10に、上記のサンプル作製方法によって、実施例7で作製したチタン酸ジルコン酸鉛ナノ結晶（加熱温度180℃、加熱時間6時間）を含む分散液をシリコンウェハ基板上に室温にて滴下乾燥することにより作製したサンプルの表面のSEM像を示す。

SEM像から、実施例7において、ほぼ六面体状でかつ、1000nmのサイズのナノ結晶を合成できたことが確認できた。ナノ結晶のサイズ及びその分布は合成条件に依存するが、実施例7においては、1000nmのサイズのナノ結晶は全体の90%程度であった。

[0080] 図11に、実施例7で作製したチタン酸ジルコン酸鉛ナノ結晶についてX線回折装置を用いて粉末XRD測定を行った結果を示す。実施例7で作製したチタン酸鉛ナノ結晶は、 $Pb(Zr_{0.7}Ti_{0.3})O_3$ とほぼ同じ位置にピークを有しており、結晶構造及びその格子定数が近く、ペロブスカイト構造が得られている。この結果から、作製（合成）されたチタン酸ジルコン酸鉛ナノ結晶のうち、鉛とジルコニウムおよびチタンとのモル比（ $Pb : Zr + Ti$ ）が、1 : 1となっていることを確認することができる。

[0081] [金属酸化物ナノ結晶膜固定化基板の作製]

上述した実施例3で得られたチタン酸ジルコン酸鉛ナノ結晶（ $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ ）の粉末0.1gをイソプロピルアルコール（2-プロパノール）に加えて超音波によって分散させ、ナノ結晶分散液を得た。次に、シリコンウェハに白金膜を形成した基板を用意し、この基板に、ポリイミドからなるストライプ状のマイクロパターン（幅2～3mm）をもつモールド

(凹凸)を形成した。そして、このモールドを備えた基板にナノ結晶分散液を滴下した後、乾燥させた。

[0082] この乾燥後のモールドが付いた状態でナノ結晶膜が基板上に固定化されたサンプルのSEM像を図12に示す。図12によれば、モールドの溝の中にチタン酸ジルコン酸鉛ナノ結晶が集積している個所(丸囲い点線部)が見られた。

[0083] 次に、上述したサンプルのSPM(走査型プローブ顕微鏡、日立ハイテクサイエンス社製NanoNav i Real)像を図13に示す。図13によれば、ナノ結晶分散液を滴下して乾燥させることでチタン酸ジルコン酸鉛のナノ結晶膜が基板上に固定化されたため、SPM(走査型プローブ顕微鏡)によって形状測定が可能になっている。

[0084] [圧電応答顕微鏡を用いたチタン酸ジルコン酸鉛ナノ結晶の圧電特性の測定]

上述した金属酸化物ナノ結晶膜固定化基板をサンプルとして、圧電応答顕微鏡(PFM)を用いてチタン酸ジルコン酸鉛ナノ結晶の圧電特性の測定を行った。

圧電応答顕微鏡としては、日立ハイテクサイエンス社製NanoNav i Real圧電応答顕微鏡を用いて解析した。それぞれ基板上で測定位置を4か所設定し、それぞれ複数回の測定を行った。

それぞれの測定位置のSPM像と、圧電特性の測定結果(1)～(4)を図14～図17に示す。

[0085] 図14～図17に示す圧電特性の測定結果から、本発明のチタン酸ジルコン酸鉛ナノ結晶の圧電応答顕微鏡測定によって求まる圧電定数(d_{33-PFM})の飽和値の絶対値の平均が25 pm/V以上であることが確認された。

[0086] [ナノ結晶分散液の調整と、ナノ結晶膜の基板への固定化手法と、基板表面の微細構造の観察]

上述した実施例4のチタン酸ジルコン酸鉛ナノ結晶($Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$:加熱温度180℃、加熱時間6時間)の粉末0.1gをイソプロ

ピルアルコール（２－プロパノール）に加えて洗浄し、塩酸（１０ｍｍｏｌ）を１５ｍｌ添加してｐＨ調整を行い、チタン酸ジルコン酸鉛ナノ結晶の分散を試みた。そして、５８００ｒｐｍの回転数で５分間攪拌し、上澄み液を採取した。この上澄み液のｐＨは１．９であった。なお、ｐＨ調整を行わない上澄み液のｐＨは１２．５３であった。

[0087] 図１８に、塩酸によるｐＨ調整後の上澄み液を１日静置したものをシリコンウェハ基板上に室温にて滴下乾燥することにより作製したサンプルのＳＥＭ像を示す。

図１８のＳＥＭ像では、サイズが８００ｎｍ～１５００ｎｍ程度の整った六面体が観察できた。

[0088] 次に、シリコンウェハに白金膜を形成した基板に、ポリイミドからなるストライプ状のマイクロパターン（幅２～３ｍｍ）をもつモールド（凹凸）を形成し、塩酸によるｐＨ調整後の上澄み液（ナノ結晶分散液）を滴下した後、乾燥させた。

また、シリコンウェハに白金膜を形成した基板に、シリコンからなるストライプ状のマイクロパターン（幅２～３ｍｍ）をもつモールド（凹凸）を形成し、塩酸によるｐＨ調整後の上澄み液（ナノ結晶分散液）を滴下した後、乾燥させた。

[0089] 上述したポリイミドのモールドが付いた状態でナノ結晶膜が基板上に固定化されたサンプルのＳＥＭ像を図１９および図２０に示す。また、シリコンモールドが付いた状態でナノ結晶膜が基板上に固定化されたサンプルのＳＥＭ像を図２１に示す。

図１９～図２１によれば、ポリイミドおよびシリコンのいずれのモールドであっても、モールドの溝の中にチタン酸ジルコン酸鉛ナノ結晶が集積している個所が観察された。

[0090] 〔金属酸化物ナノ結晶の中心線平均粗さおよび平均面粗さの観察〕

上述した塩酸によるｐＨ調整後の上澄み液（ナノ結晶分散液）を、シリコンからなるストライプ状のマイクロパターン（幅２～３μｍ）をもつモールド

ド（凹凸）を形成した2つの基板（シリコンウェハに白金膜を形成）に、それぞれ滴下して乾燥させた。これらの金属酸化物ナノ結晶膜固定化基板を用いて、チタン酸ジルコン酸鉛ナノ結晶（ $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ：加熱温度180℃、加熱時間6時間）の中心線平均粗さおよび平均面粗さを測定した。

[0091] 2つの測定の結果を、それぞれ図22、23に示す。チタン酸ジルコン酸鉛ナノ結晶（ $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ：加熱温度180℃、加熱時間6時間）の六面体の任意の一面の対角線における中心線平均粗さは4.7 nm（図22）、3.9 nm（図23）であった。また、チタン酸ジルコン酸鉛ナノ結晶の六面体の任意の一面の平均面粗さは27 nm（図22）、28 nm（44%）（図23）であった。これらの結果から、本発明のチタン酸ジルコン酸鉛ナノ結晶は、六面体の任意の一面の対角線における中心線平均粗さが5 nm以下、かつ六面体の任意の一面の40%以上の領域における平均面粗さが30 nm以下であることが確認された。

産業上の利用可能性

[0092] 本PZTキューブは、圧電デバイス素子および強誘電体メモリ素子に、好適に利用される。

請求の範囲

- [請求項1] 基板と、該基板上に配列あるいは固定化した金属酸化物ナノ結晶からなるナノ結晶膜と、を備え、前記金属酸化物ナノ結晶を構成する金属酸化物は、チタン酸鉛またはチタン酸ジルコン酸鉛であることを特徴とする金属酸化物ナノ結晶膜固定化基板。
- [請求項2] 前記金属酸化物は、一般式 $PbZr_xTi_{(1-x)}O_3$ ($0 \leq x \leq 0.7$) で表されるものであることを特徴とする請求項1に記載の金属酸化物ナノ結晶膜固定化基板。
- [請求項3] 前記金属酸化物ナノ結晶の結晶形状が六面体であり、かつ、前記金属酸化物ナノ結晶の結晶サイズが10nm以上、1500nm以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の金属酸化物ナノ結晶膜固定化基板。
- [請求項4] 前記金属酸化物ナノ結晶の前記六面体を構成する各面の対角線における中心線平均粗さが5nm以下となり、かつ前記六面体の各面の40%以上の領域における平均面粗さが30nm以下となるような、表面平滑性を有することを特徴とする請求項3に記載の金属酸化物ナノ結晶膜固定化基板。
- [請求項5] 前記金属酸化物ナノ結晶は、圧電応答顕微鏡測定によって求まる圧電定数 (d_{33-PFM}) の飽和値の絶対値の平均が、25pm/V以上であることを特徴とする請求項1ないし3いずれか一項に記載の金属酸化物ナノ結晶膜固定化基板。
- [請求項6] 前記基板は、表面に凹凸が形成され、前記基板の厚さ方向からの平面視において、該凹凸は、直線状、曲線状、円形状のうち、いずれか1つのパターン形状を成し、前記凹凸はエッチングによって除去可能に形成されていることを特徴とする請求項1ないし5いずれか一項に記載の金属酸化物ナノ結晶膜固定化基板。
- [請求項7] チタン酸鉛またはチタン酸ジルコン酸鉛からなる金属酸化物を含む金属酸化物ナノ結晶の製造方法であって、

酢酸鉛水溶液と、水溶性チタン錯体水溶液、または水溶性チタン錯体水溶液および水溶性ジルコニウム錯体水溶液と、四級アンモニウム化合物と、を混合して混合溶液を形成する混合溶液形成工程と、前記混合溶液を加熱して金属酸化物ナノ結晶を合成する加熱工程と、前記金属酸化物ナノ結晶と残液とを分離する分離工程と、を備えたことを特徴とする金属酸化物ナノ結晶の製造方法。

[請求項8] 前記水溶性チタン錯体の配位子がヒドロキシカルボン酸であることを特徴とする請求項7に記載の金属酸化物ナノ結晶の製造方法。

[請求項9] 前記水溶性ジルコニウム錯体の配位子がヒドロキシカルボン酸であることを特徴とする請求項7または8に記載の金属酸化物ナノ結晶の製造方法。

[請求項10] 前記四級アンモニウム化合物がテトラメチルアンモニウムヒドロキシドであることを特徴とする請求項7ないし9いずれか一項に記載の金属酸化物ナノ結晶の製造方法。

[請求項11] 前記混合溶液において、チタンとジルコニウムとのモル比が、100 : 0 ~ 30 : 70の範囲であることを特徴とする請求項7ないし10いずれか一項に記載の金属酸化物ナノ結晶の製造方法。

[請求項12] 前記混合溶液において、鉛と、チタン、またはチタンおよびジルコニウムと、のモル比が1 : 1以上、2 : 1以下であることを特徴とする請求項7ないし11いずれか一項に記載の金属酸化物ナノ結晶の製造方法。

[請求項13] 前記混合溶液は、鉛1モルに対する四級アンモニウム化合物のモル数が2以上100以下であることを特徴とする請求項7ないし12いずれか一項に記載の金属酸化物ナノ結晶の製造方法。

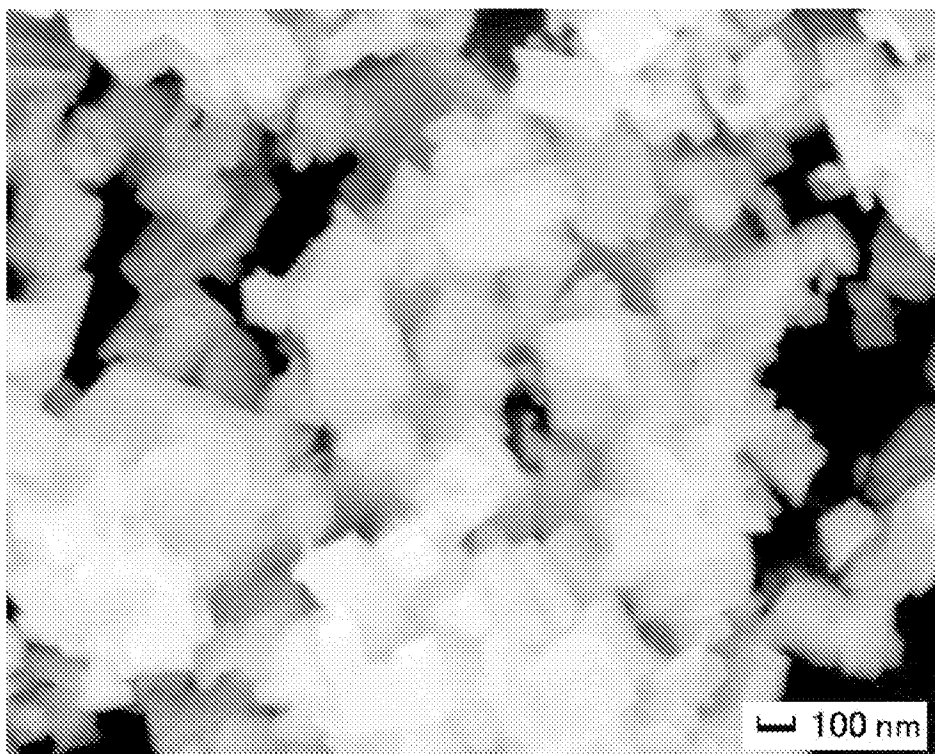
[請求項14] 前記加熱工程は、140℃以上240℃以下の温度範囲で、かつ1時間以上120時間以下の時間範囲で実施することを特徴とする請求項7ないし13いずれか一項に記載の金属酸化物ナノ結晶の製造方法。

[請求項15] 前記分離工程は、前記残液から遠心分離によって前記金属酸化物ナノ結晶を分離回収する工程であることを特徴とする請求項7ないし14いずれか一項に記載の金属酸化物ナノ結晶の製造方法。

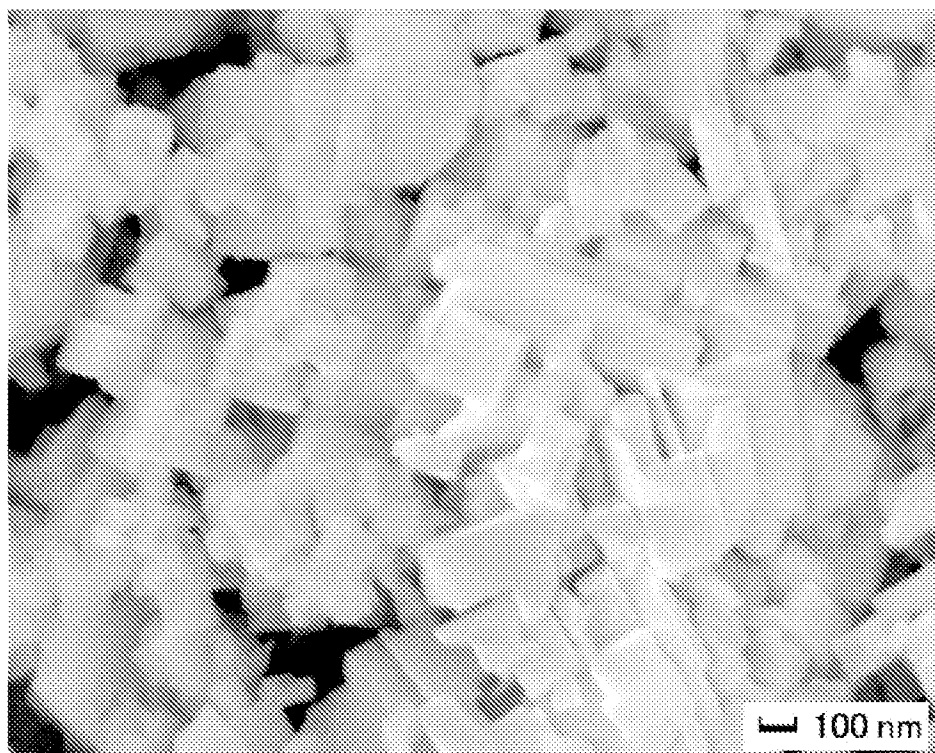
[請求項16] 請求項1ないし6いずれか一項に記載の金属酸化物ナノ結晶膜固定化基板の製造方法であって、

請求項7ないし15いずれか一項に記載の金属酸化物ナノ結晶の製造方法で得た金属酸化物ナノ結晶を、アルコール溶媒またはpH3以下の酸性溶媒に分散させてから遠心分離を行い、上澄みを回収してナノ結晶分散液を得る分散工程と、前記ナノ結晶分散液を前記基板上に塗布した後に乾燥させることによって、前記ナノ結晶膜を前記基板上に固定化させる固定化工程と、を有することを特徴とする金属酸化物ナノ結晶膜固定化基板の製造方法。

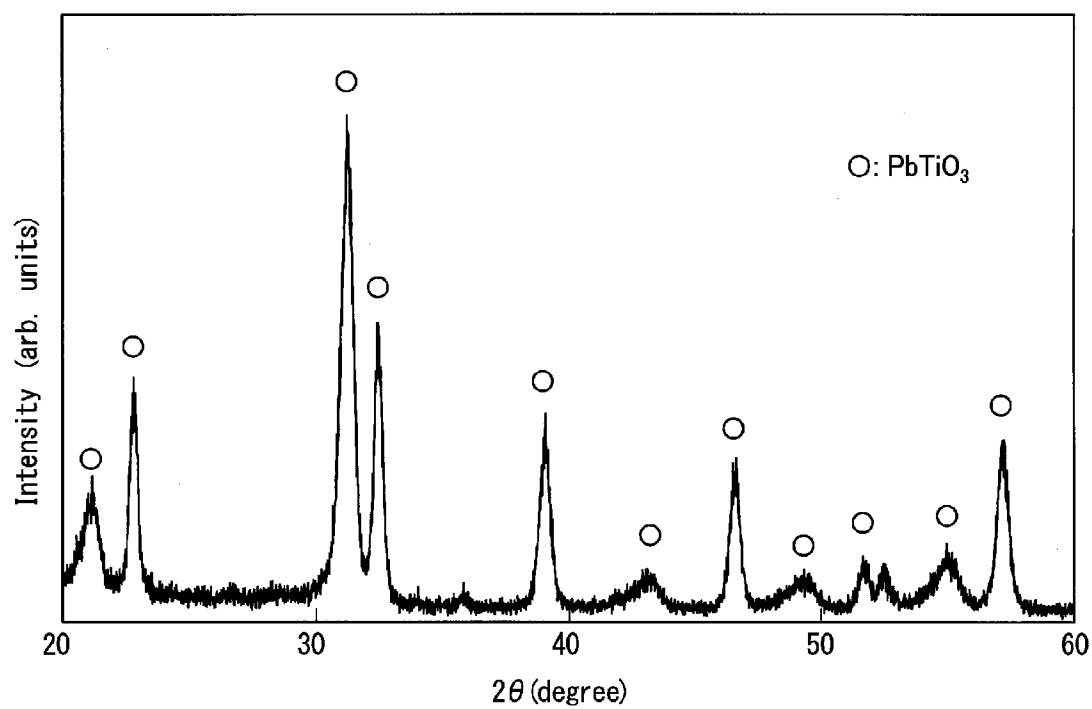
[図1]



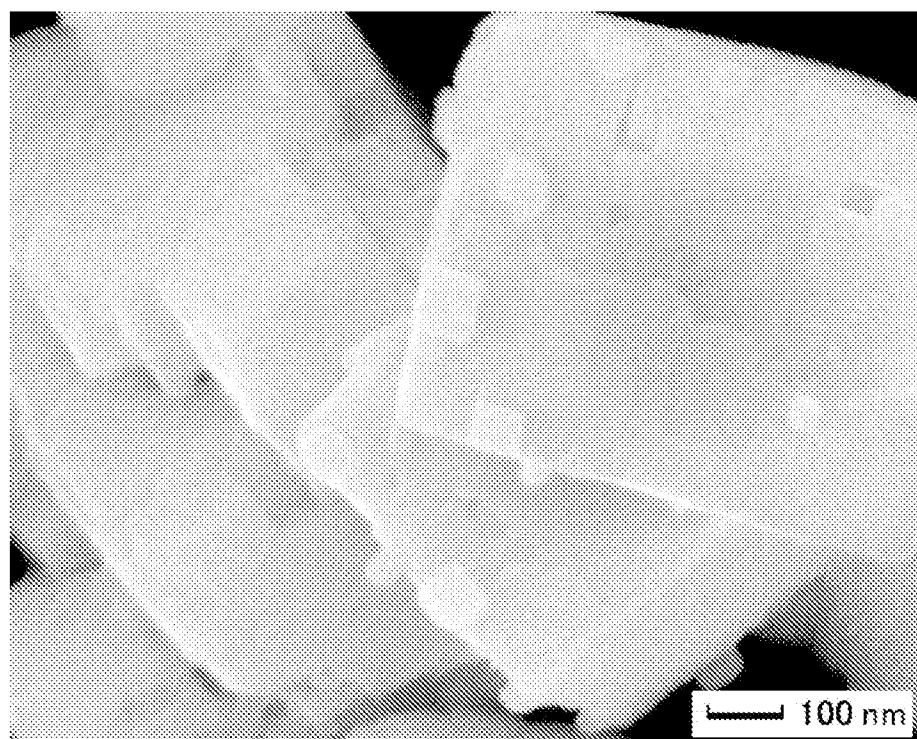
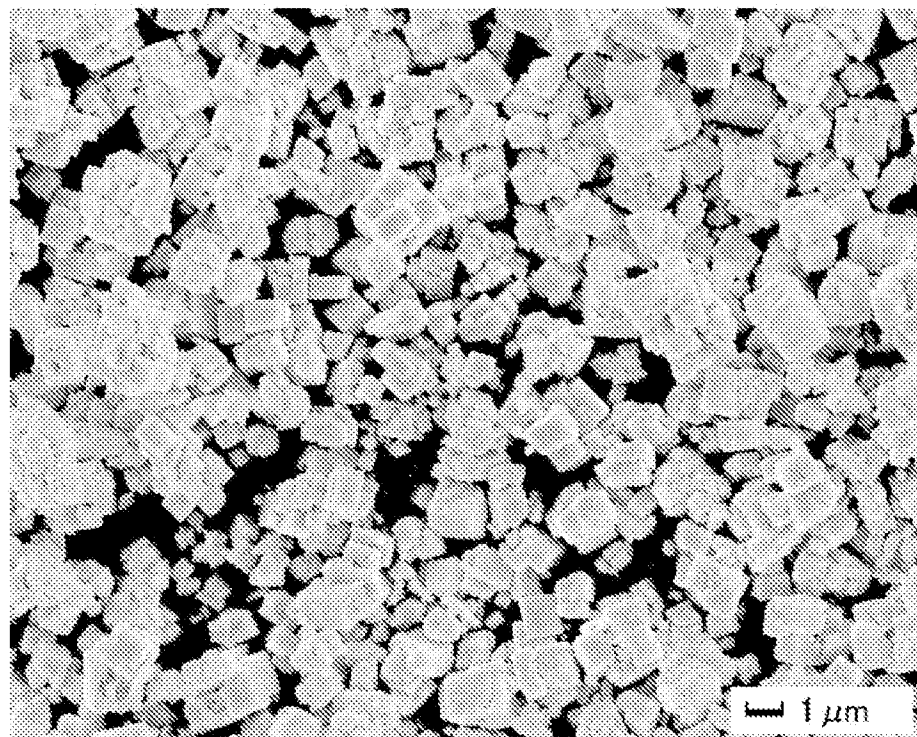
[図2]



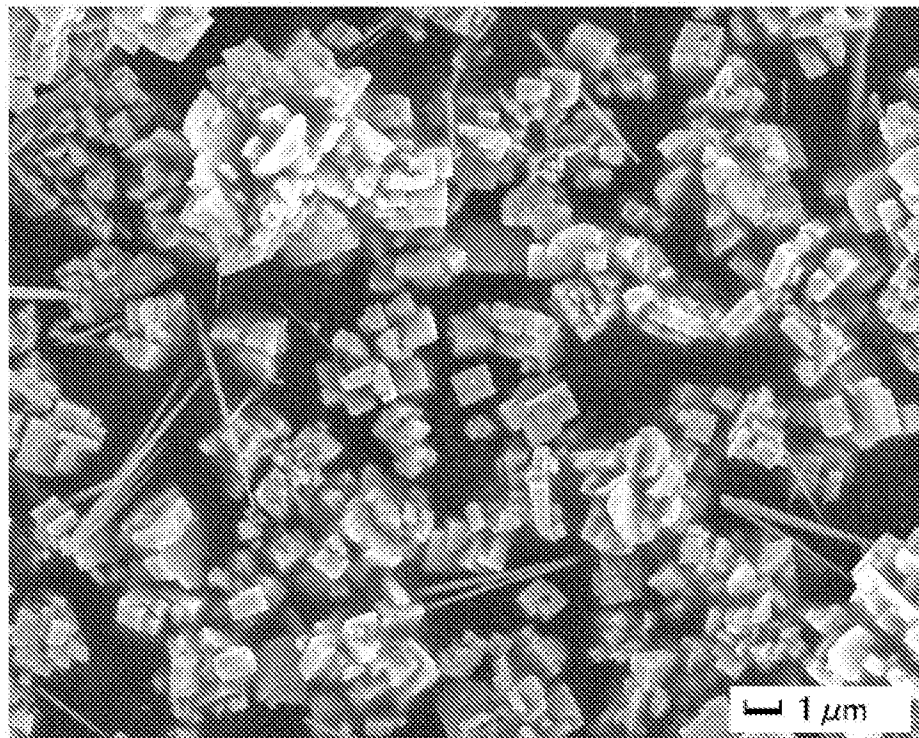
[図3]



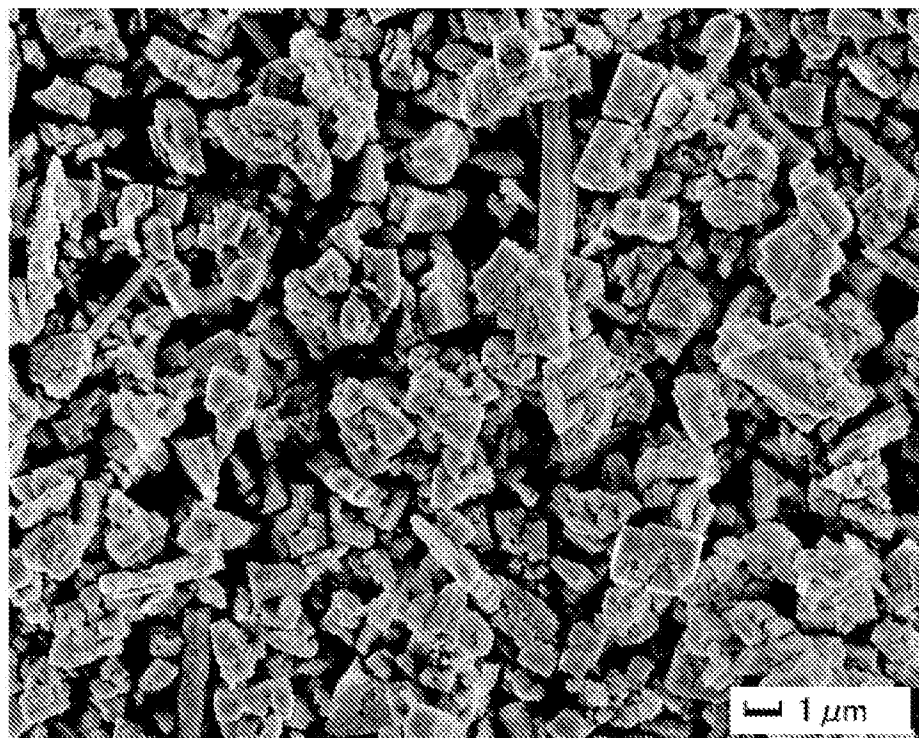
[図4]



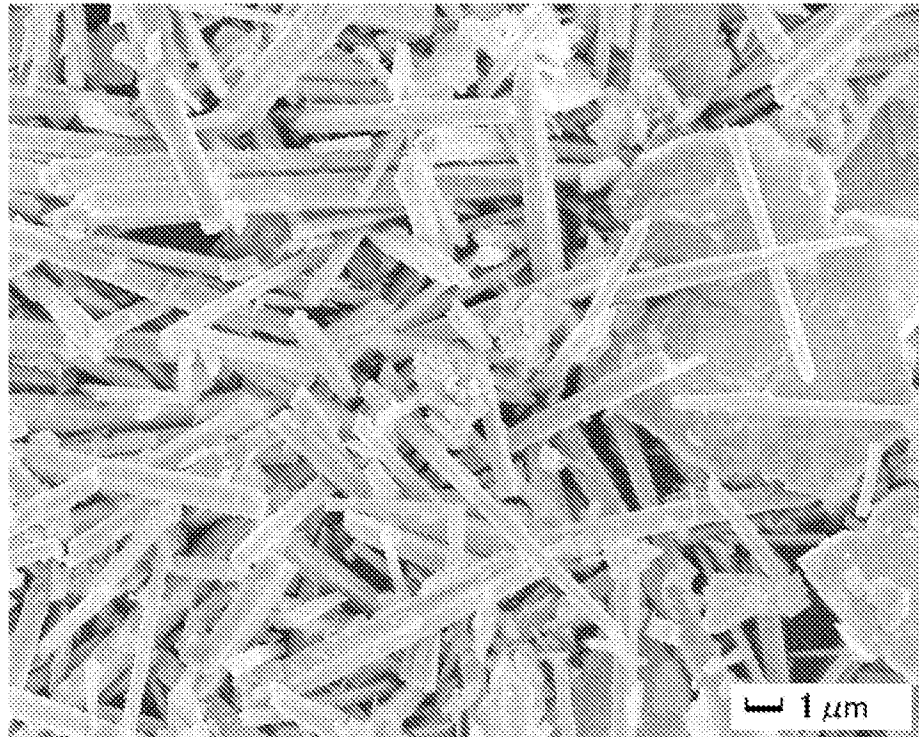
[図5]



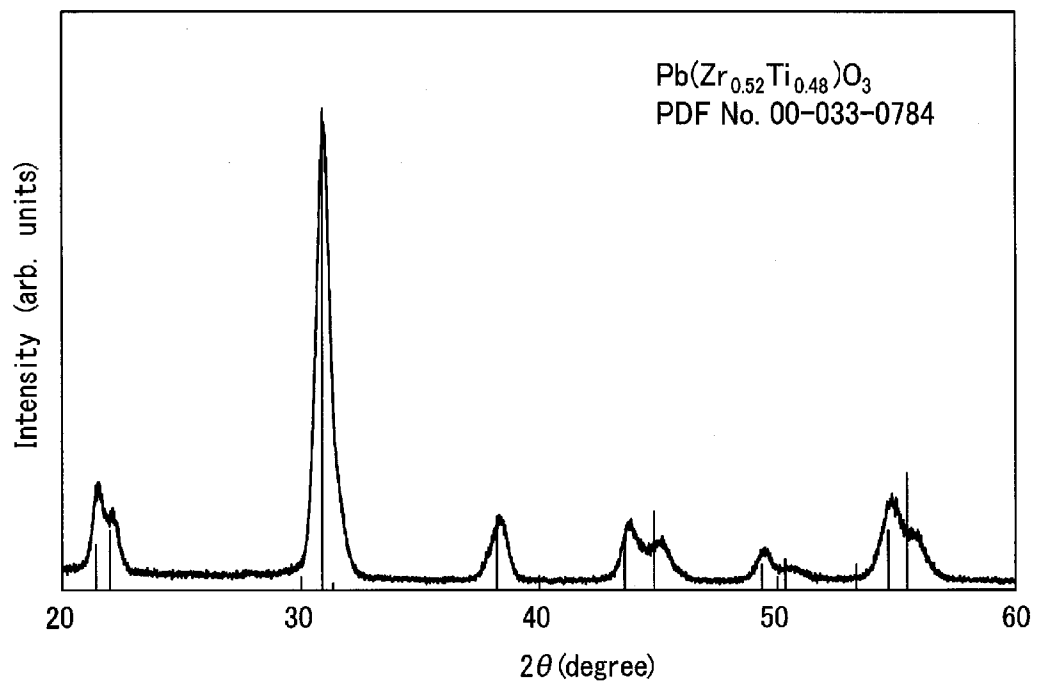
[図6]



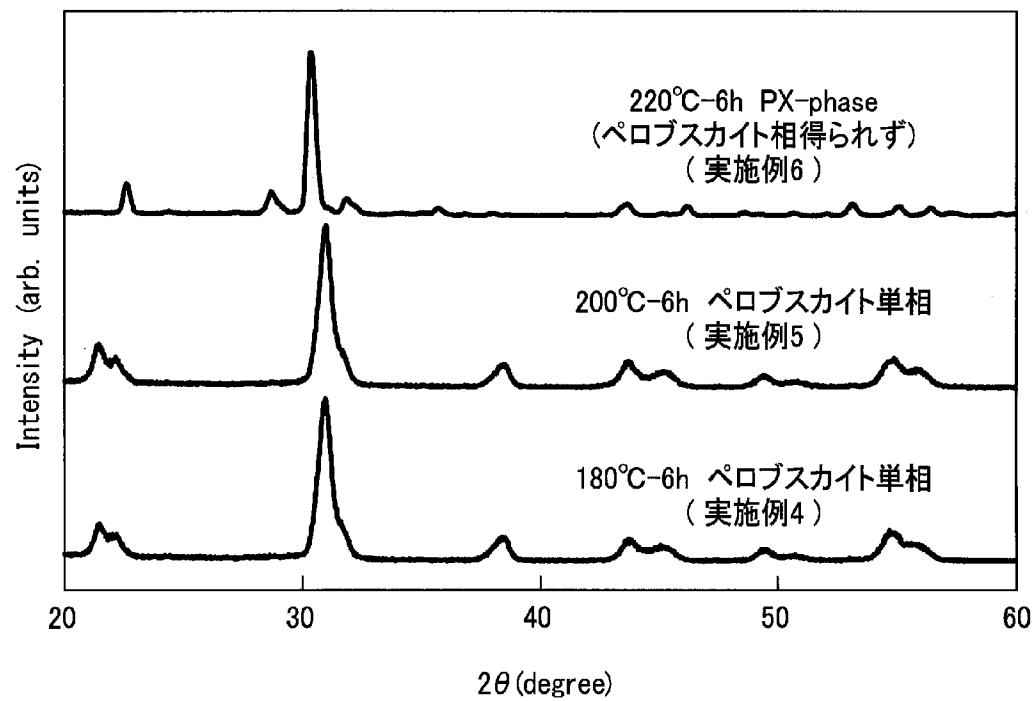
[図7]



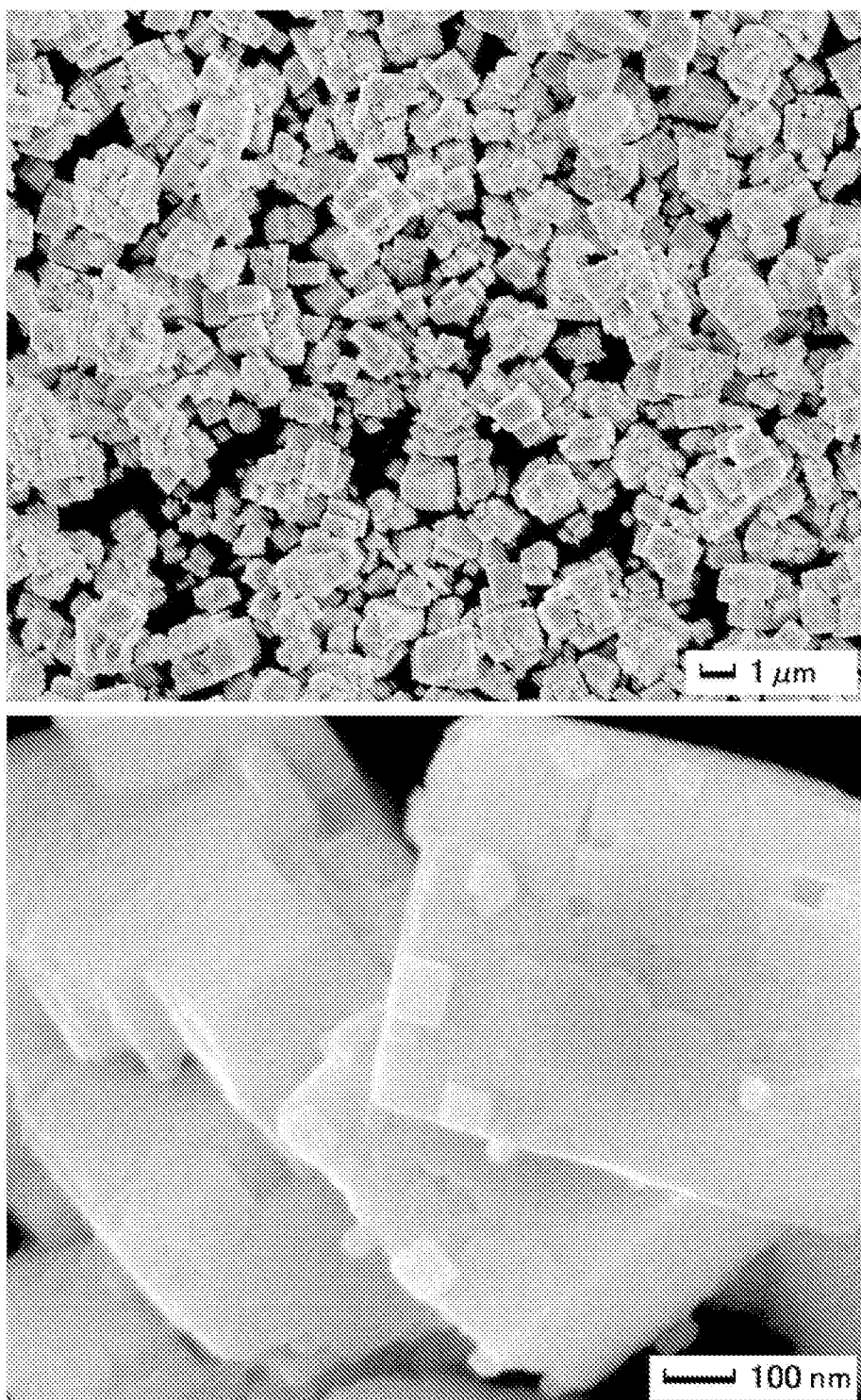
[図8]



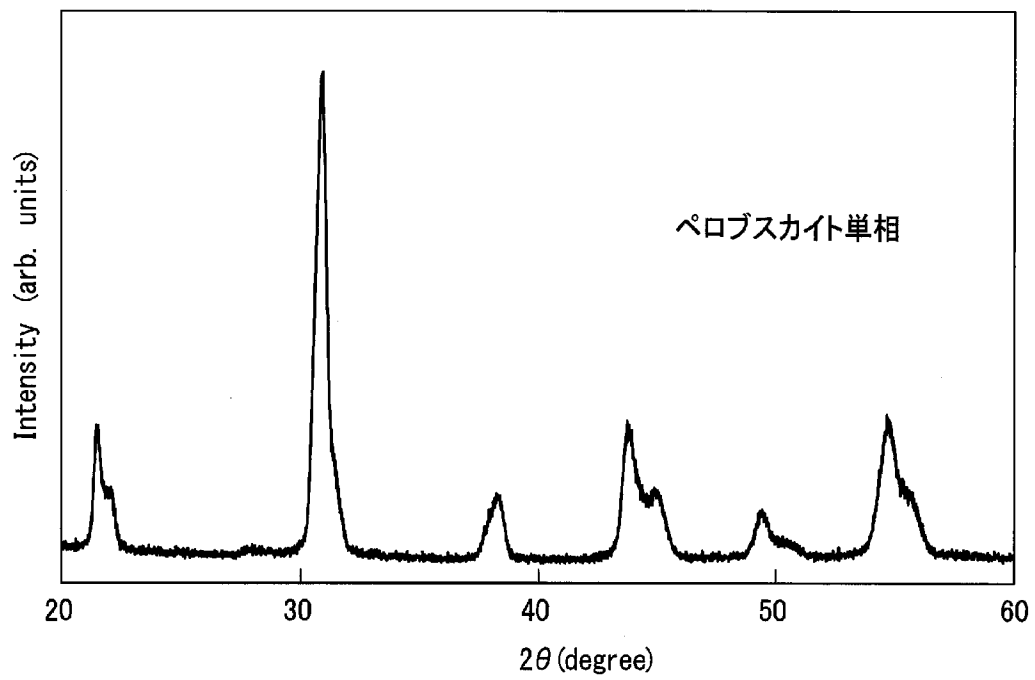
[図9]



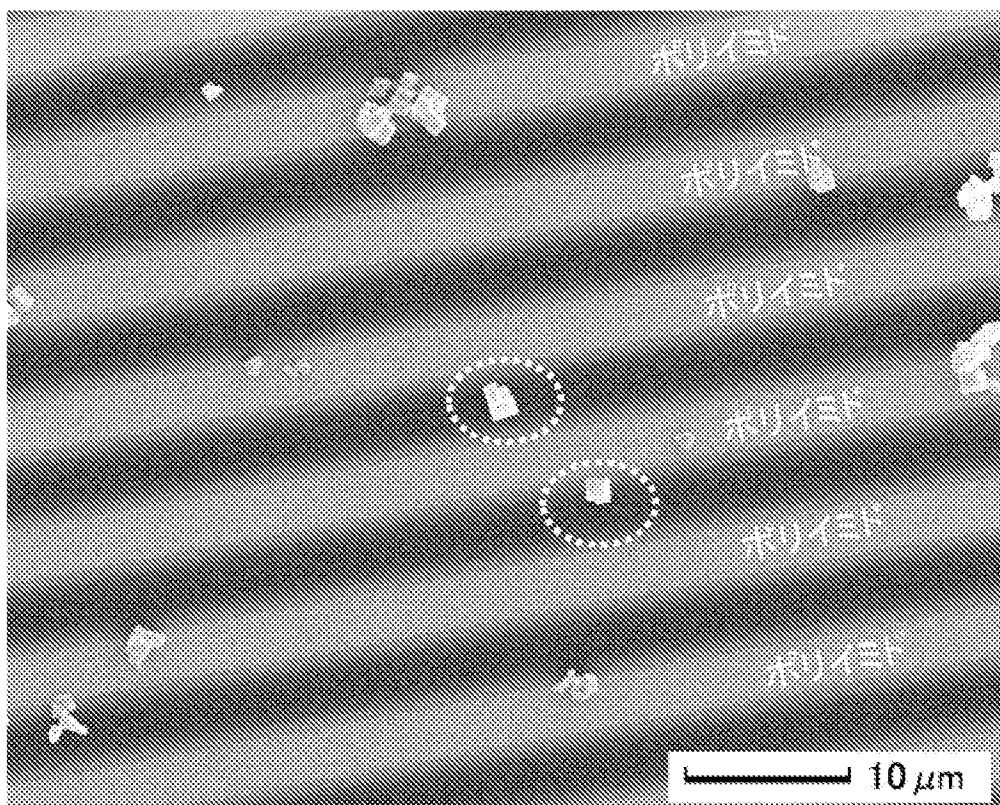
[図10]



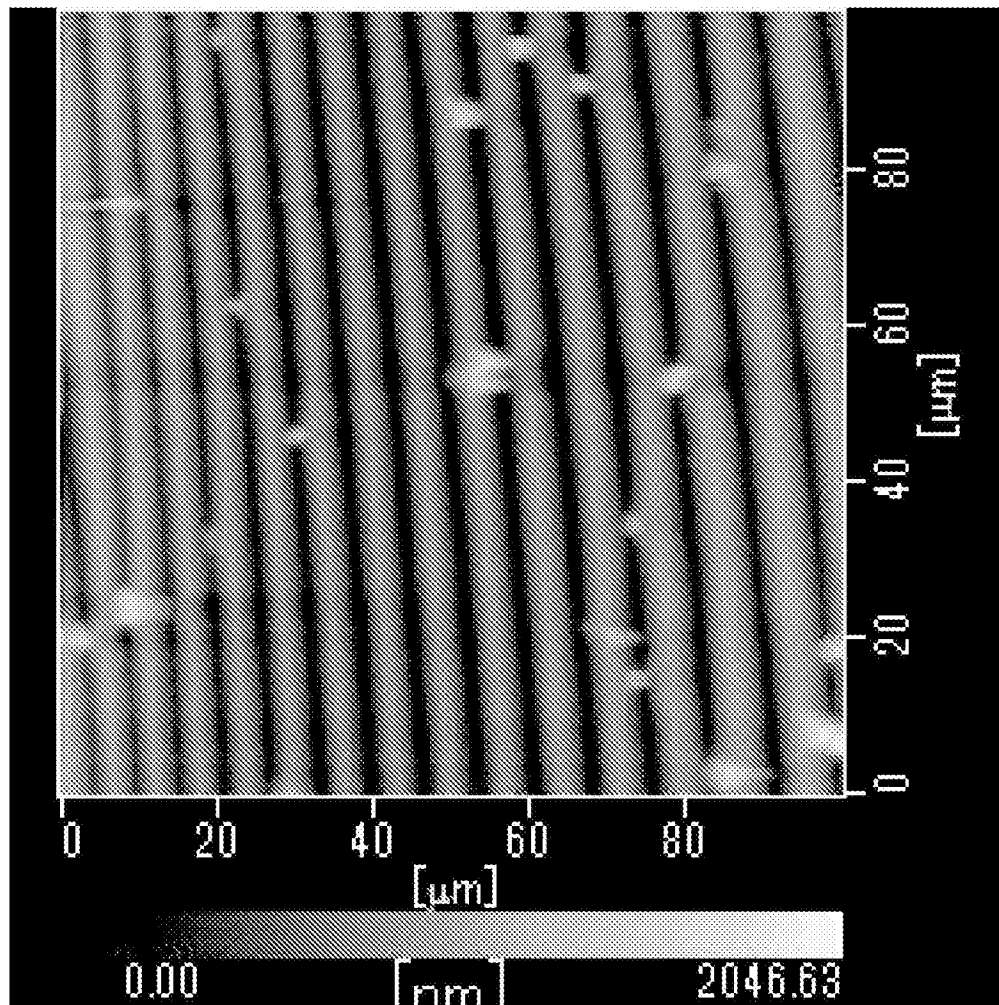
[図11]



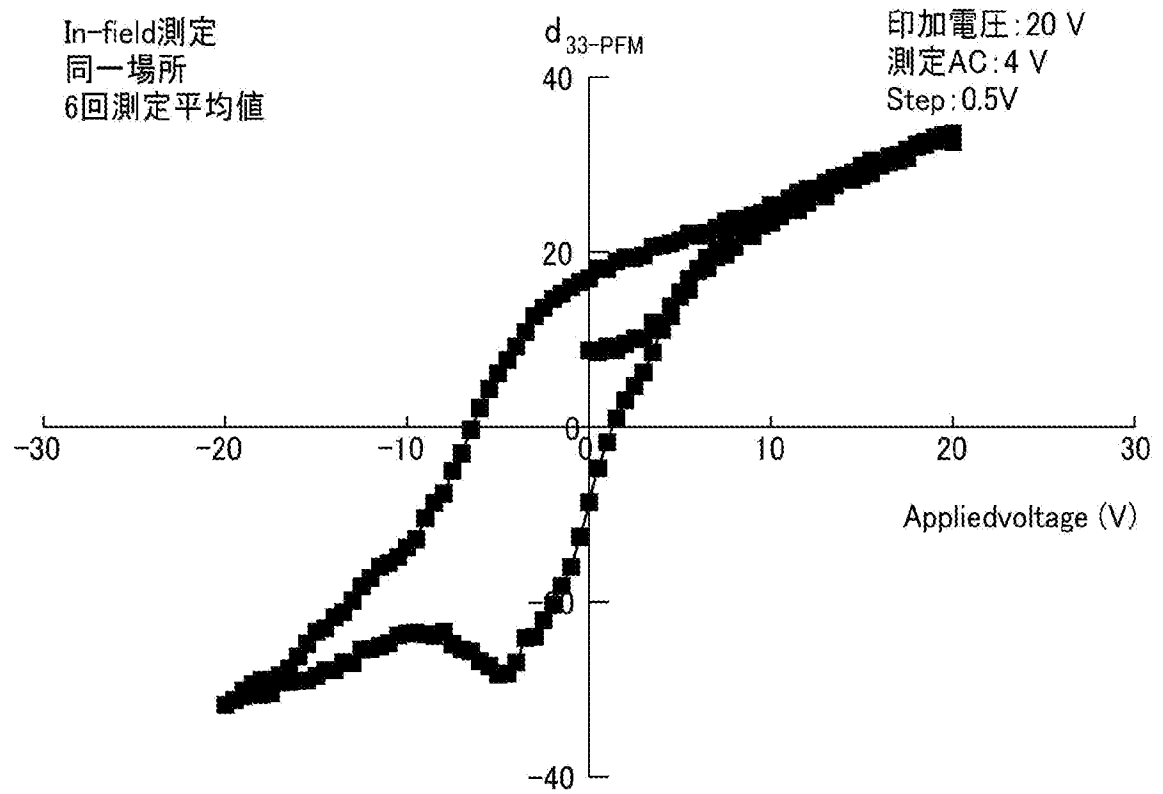
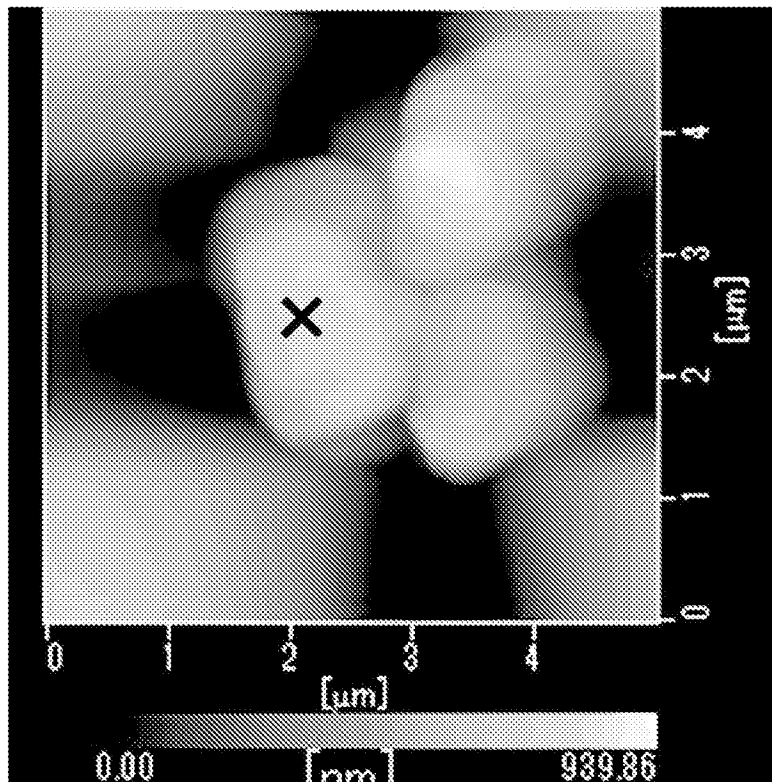
[図12]



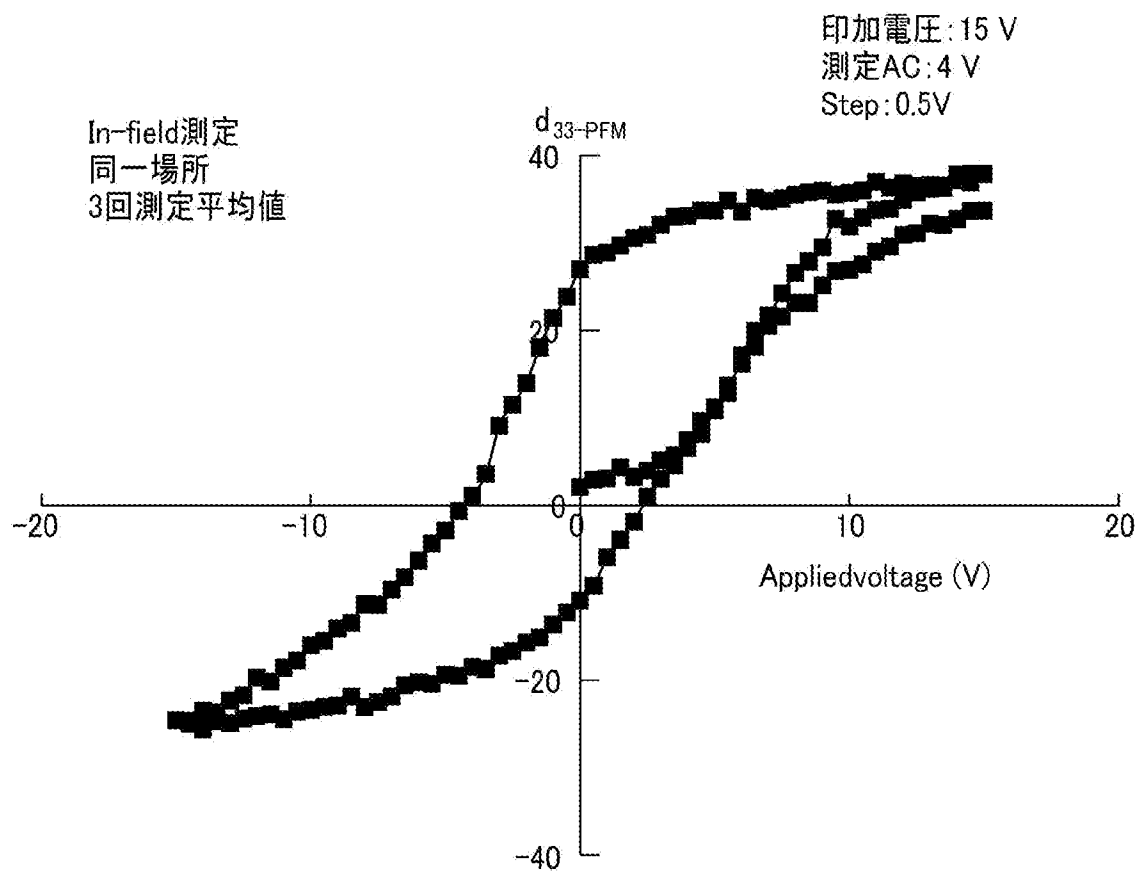
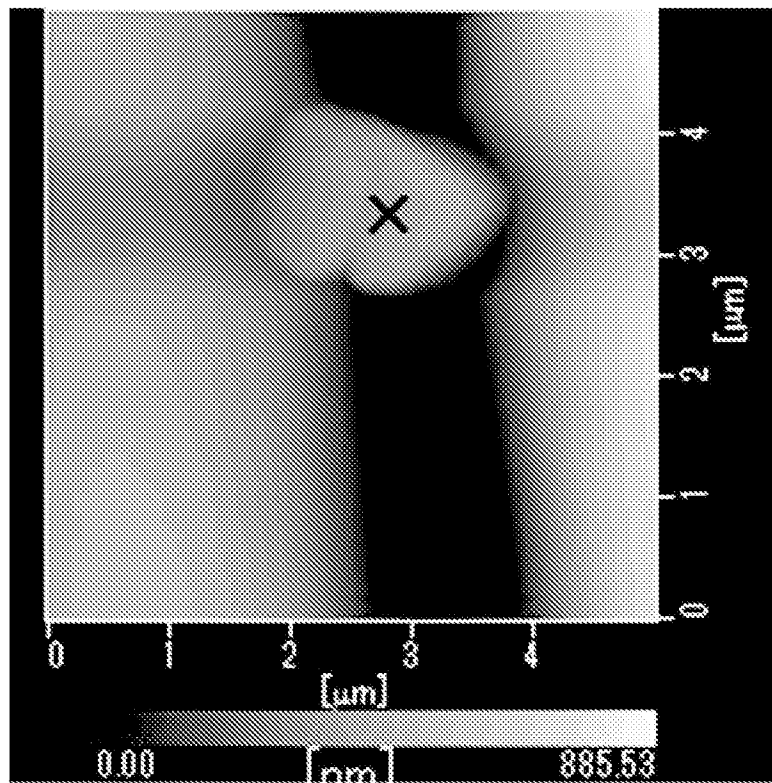
[図13]



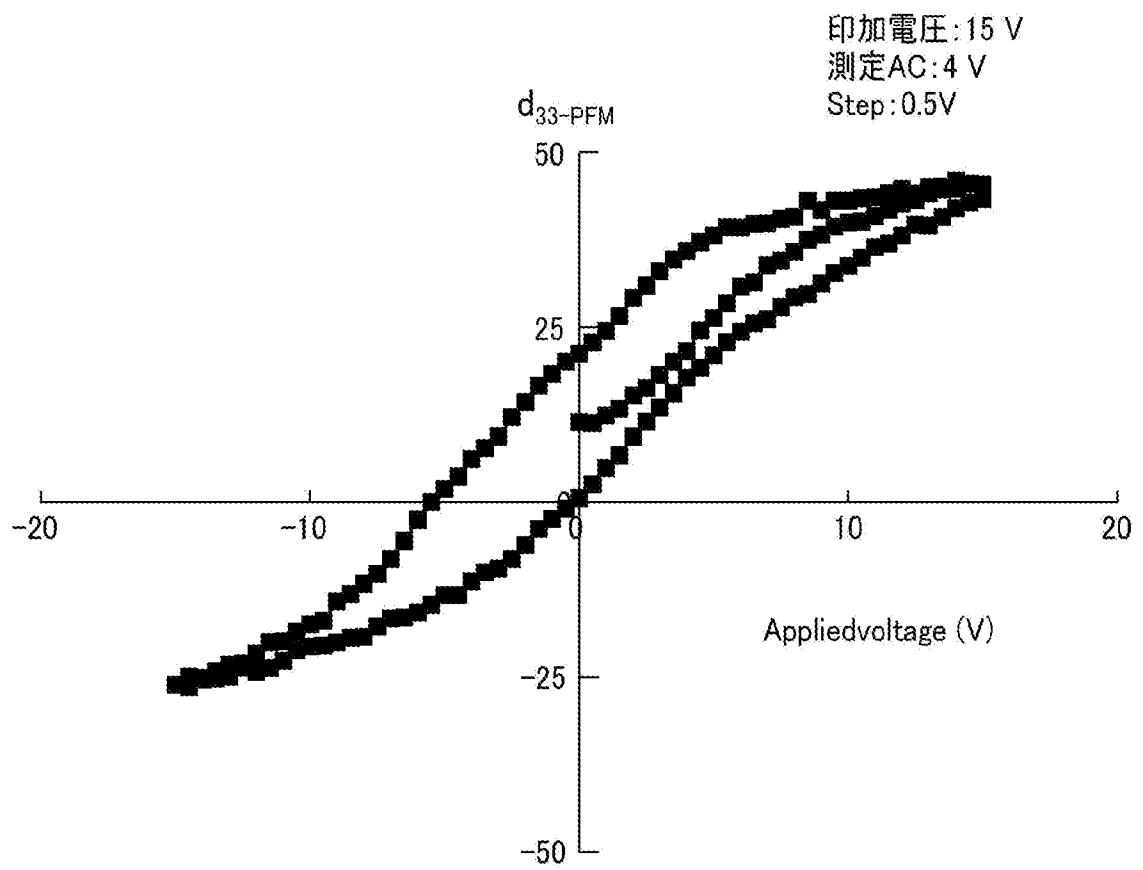
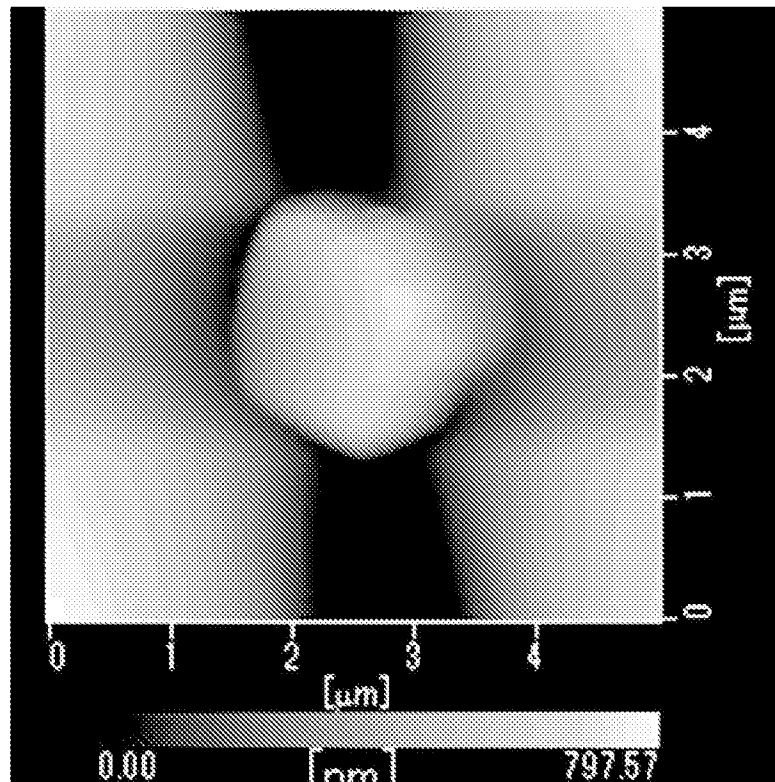
[図14]



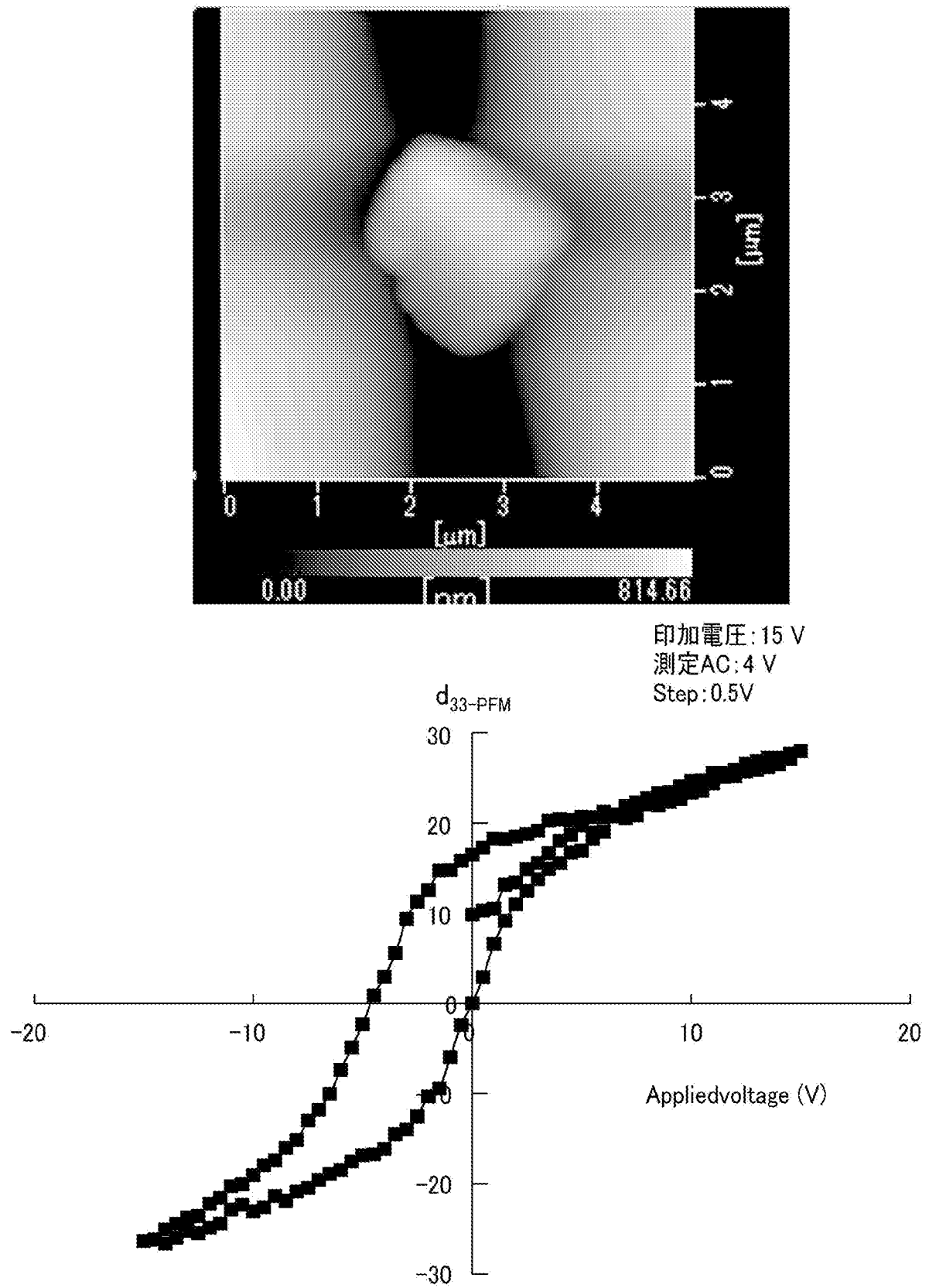
[図15]



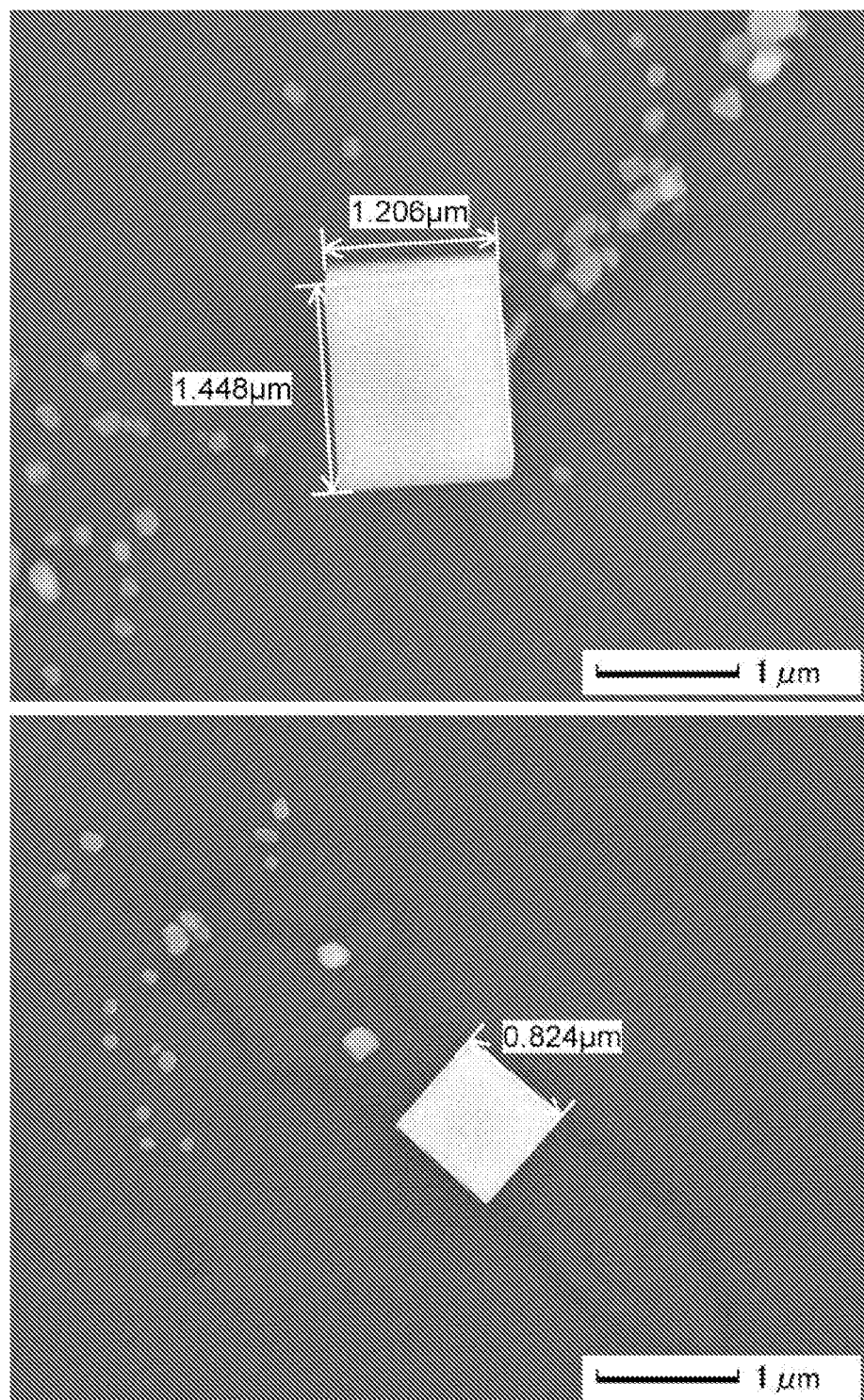
[図16]



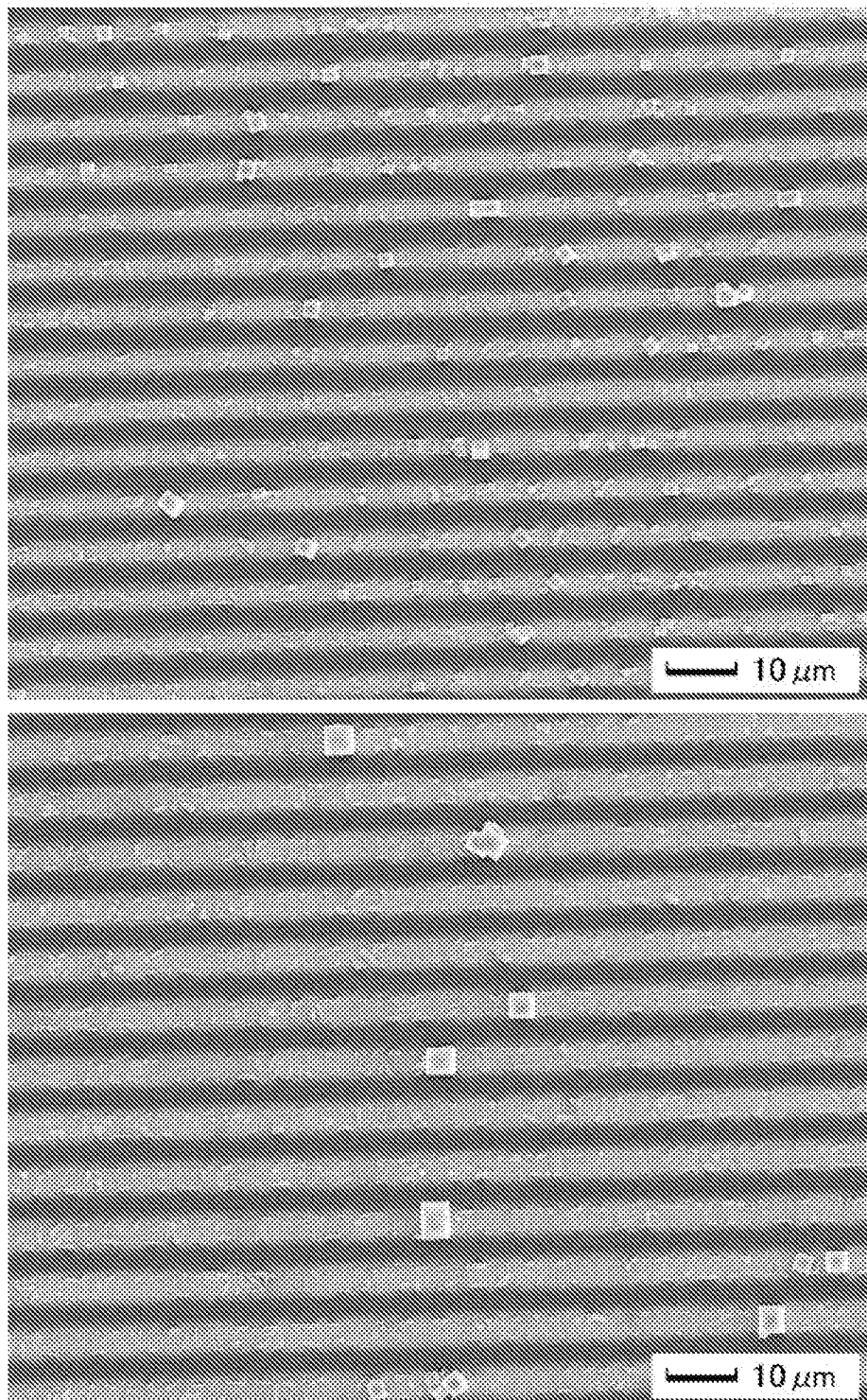
[図17]



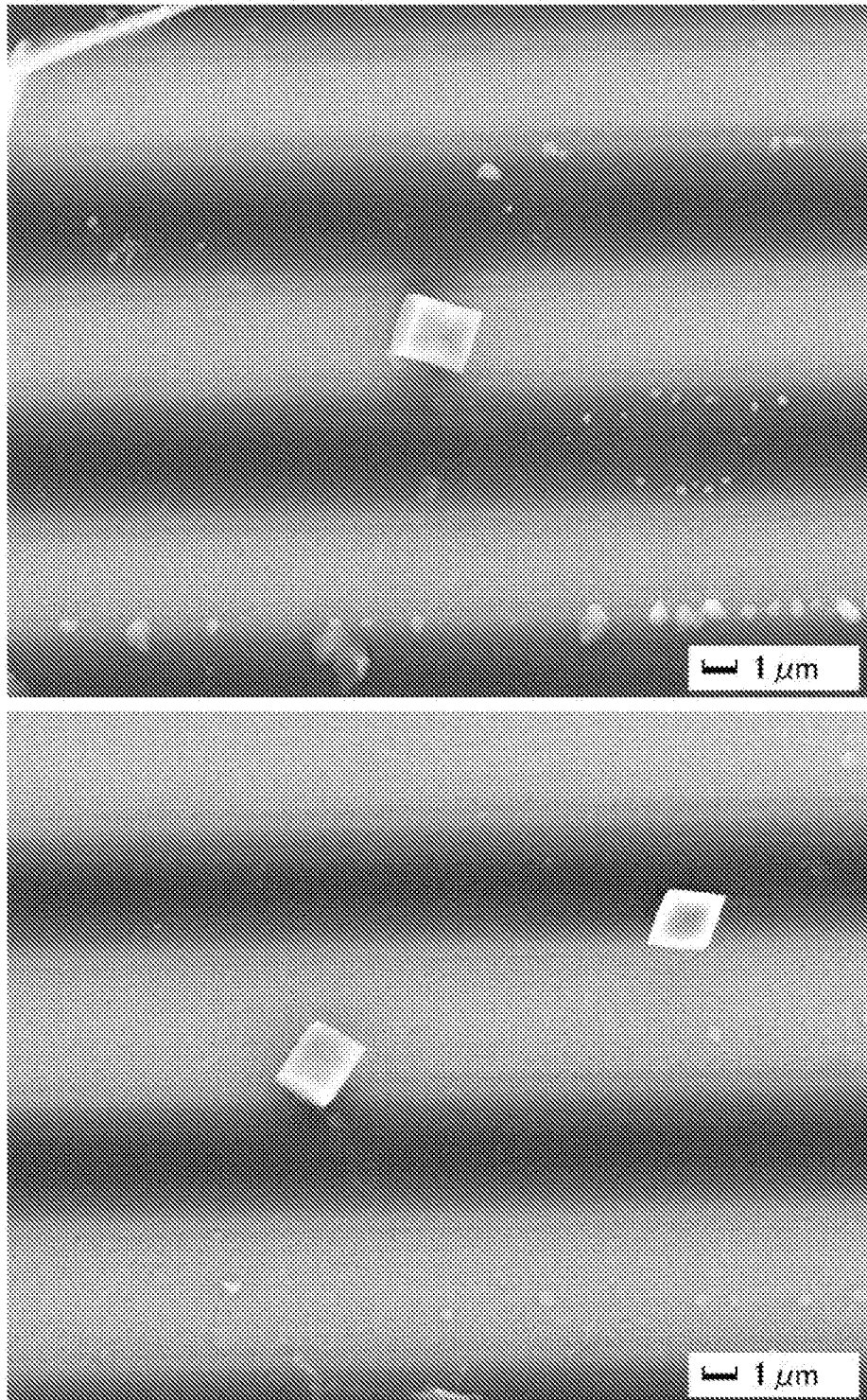
[図18]



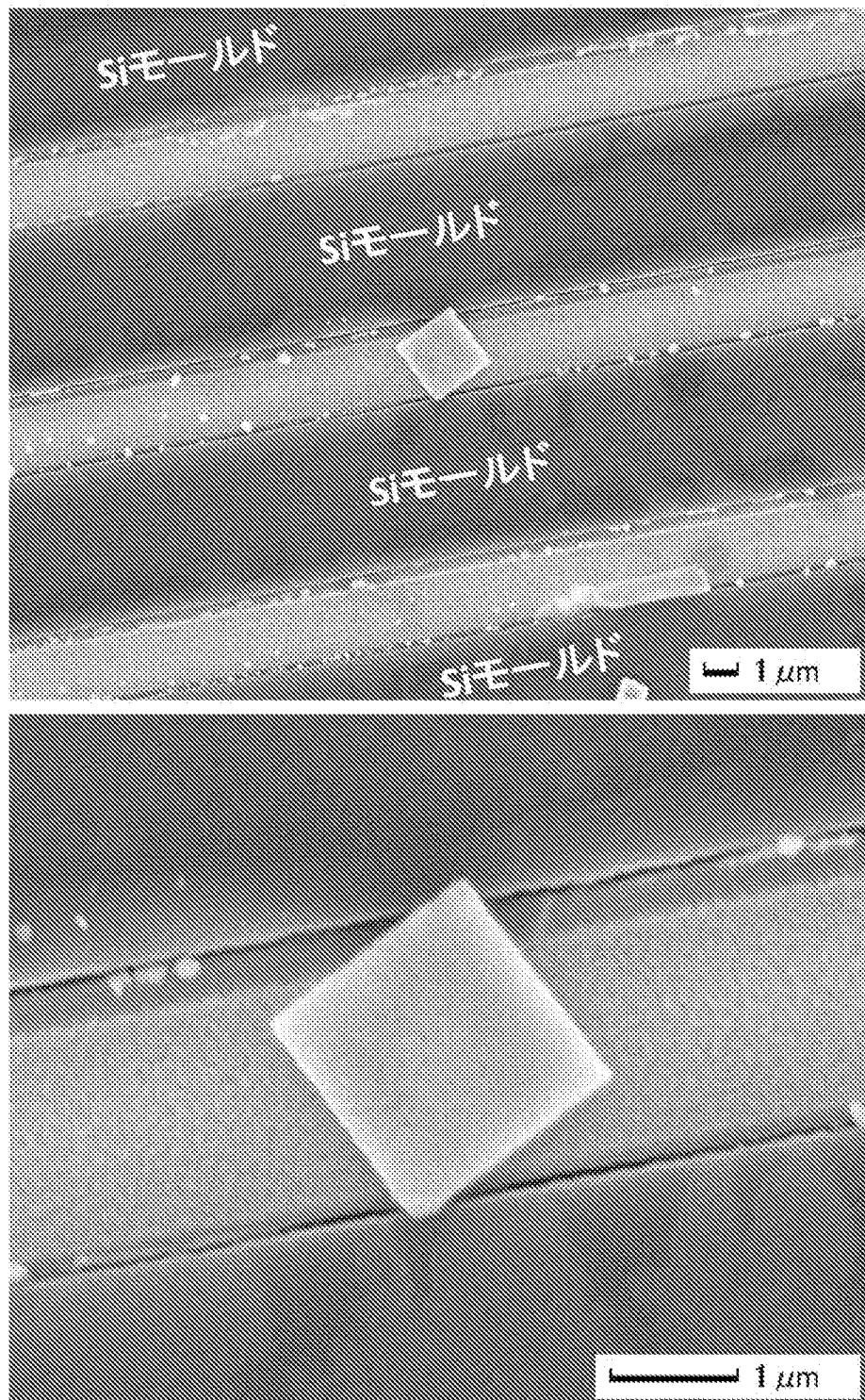
[図19]



[図20]



[図21]



中心線平均粗さ 4.7nm

中心緯平均値	4741'E+00	mm	測定長さ	2.428E+03	mm
最大高位置	5439'E+01	mm	幅17個	8.09'E+02	mm
2点平均値	4077'E+01	mm	平均傾角	5.947E+00	°

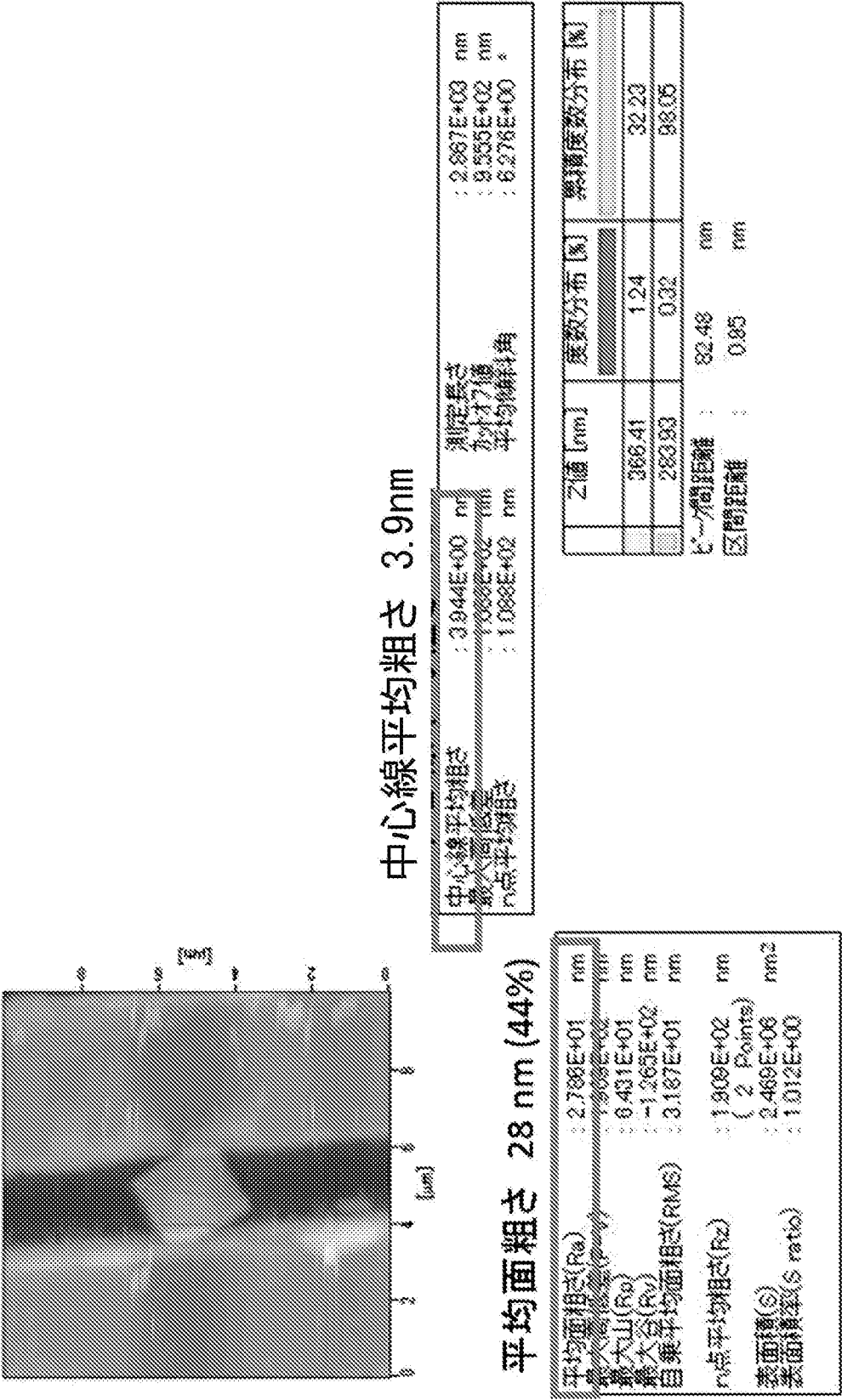
平均面粗之 27 nm

平均面粗さ(Ra)	: 2.685E+01	nm
最大高度差(P-V)	: 1.787E+02	nm
最大山(Rp)	: 5.834E+01	nm
最大谷(Rv)	: -1.204E+02	nm
自乗平均面粗さ(RMS)	: 3.021E+01	nm
n点平均粗さ(Rz)	: 1.787E+02	nm
	(2 Points)	
表面積(S)	: 2.151E+06	mm ²
表面積率(S ratio)	: 1.012E+00	

Z 値 [nm]	度数分布 [%]	累積度数分布 [%]
		
360.74	0.85	40.70
373.65	0.58	92.48

ピーク間距離 : 55.69 nm
 区間距離 : 0.89 nm

[図23]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/024651

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C01G23/00 (2006.01) i, C01G25/00 (2006.01) i, H01L41/187 (2006.01) i,
H01L41/317 (2013.01) 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. C01G23/00, C01G25/00, H01L41/187, H01L41/317

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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

JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2014-162685 A (FUJIFILM CORP.) 08 September	1-5
Y	2014, claim 1, paragraphs [0030], [0093]-[0094],	6
A	each example & US 2015/0364674 A1, claim 1, paragraphs [0081]-[0082], [0233]-[0240], each example & WO 2014/132720 A1	7-16



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"I" 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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 September 2018 (10.09.2018)

Date of mailing of the international search report
18 September 2018 (18.09.2018)

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/JP2018/024651

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2012-096962 A (NGK INSULATORS, LTD.) 24 May 2012, paragraphs [0007], [0012], each example, table 2 & US 2012/0104309 A1, paragraphs [0010], [0015], each example, table 2 & EP 2447234 A2 & CN 102531594 A	1-5 6 7-16
X Y A	US 2014/0374642 A1 (SHEN, Iyeu) 25 December 2014, paragraphs [0030], [0040], example 2 & WO 2013/026003 A2	1-5 6 7-16
X A	JP 11-135495 A (UBE INDUSTRIES, LTD.) 21 May 1999, paragraph [0034] (Family: none)	1-3 4-16
Y	WO 2016/060042 A1 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 21 April 2016, claims 1, 7, each example & US 2017/0225964 A1, claims 1, 7, each example & EP 3208238 A1 & KR 10-2017-0072256 A & CN 107074580 A	6
A	ZHANG, Yong et al., "A microcube-based hybrid piezocomposite as a flexible energy generator", RSC Advances, 26 June 2017, vol. 7, pp. 32502-32507	1-16
A	CHO, Seung-Beom et al., "Low temperature hydrothermal synthesis and formation mechanisms of lead titanate (PbTiO ₃) particles using tetramethylammonium hydroxide: thermodynamic modelling and experimental verification", Journal of the European Ceramic Society, 2003, vol. 23, pp. 2323-2335	1-16

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C01G23/00(2006.01)i, C01G25/00(2006.01)i, H01L41/187(2006.01)i, H01L41/317(2013.01)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. C01G23/00, C01G25/00, H01L41/187, H01L41/317

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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）

JSTPlus/JST7580 (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
X Y A	JP 2014-162685 A（富士フイルム株式会社）2014.09.08, 請求項1, 段落0030, 0093-0094, 各実施例 & US 2015/0364674 A1, claim 1, paragraphs 0081-0082, 0233-0240, each example & WO 2014/132720 A1	1-5 6 7-16

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ 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

の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

10.09.2018

国際調査報告の発送日

18.09.2018

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）

村岡 一磨

4G

3448

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
X Y A	JP 2012-096962 A (日本碍子株式会社) 2012. 05. 24, 段落 0007, 0012, 各実施例, 表 2 & US 2012/0104309 A1, paragraphs 0010, 0015, each example, table 2 & EP 2447234 A2 & CN 102531594 A	1-5 6 7-16
X Y A	US 2014/0374642 A1 (SHEN, I-Yeu) 2014. 12. 25, paragraphs 0030, 0040, example 2 & WO 2013/026003 A2	1-5 6 7-16
X A	JP 11-135495 A (宇部興産株式会社) 1999. 05. 21, 段落 0034 (ファ ミリーなし)	1-3 4-16
Y	WO 2016/060042 A1 (国立研究開発法人産業技術総合研究所) 2016. 04. 21, 請求項 1, 7, 各実施例 & US 2017/0225964 A1, claims 1, 7, each example & EP 3208238 A1 & KR 10-2017-0072256 A & CN 107074580 A	6
A	ZHANG, Yong et al., A microcube-based hybrid piezocomposite as a flexible energy generator, RSC Advances, 2017. 06. 26, Vol. 7, P. 32502-32507	1-16
A	CHO, Seung-Beom et al., Low temperature hydrothermal synthesis and formation mechanisms of lead titanate (PbTiO ₃) particles using tetramethylammonium hydroxide: thermodynamic modelling and experimental verification, Journal of the European Ceramic Society, 2003, Vol. 23, P. 2323-2335	1-16