

(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
2010年9月10日(10.09.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/101153 A1

- (51) 国際特許分類:
C01G 49/00 (2006.01) C04B 35/00 (2006.01)
C01B 13/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/053350
- (22) 国際出願日: 2010年3月2日(02.03.2010)
- (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 2009-050505 2009年3月4日(04.03.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人京都大学 (KYOTO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町3番地1 Kyoto (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 龍 有文 (LONG, Youwen) [CN/JP]; 〒6110011 京都府宇治市五ヶ庄 国立大学法人京都大学化学研究所内 Kyoto (JP). 島川 祐一 (SHIMAKAWA, Yuichi) [JP/JP]; 〒6110011 京都府宇治市五ヶ庄 国立大学法人京都大学化学研究所内 Kyoto (JP). 林 直顕 (HAYASHI, Naoaki) [JP/JP]; 〒6068501 京都府京都市左京区吉田二本松町 国立大学法人京都大学大学院人間・環境学研究科内 Kyoto (JP). 齊藤 高志 (SAITO, Takashi) [JP/JP]; 〒6110011 京都府宇治市五ヶ庄 国立大学法人京都大学化学研究所内 Kyoto (JP). 東 正樹 (AZUMA, Masaki) [JP/JP]; 〒6110011 京都府宇治市五ヶ庄 国立大学法人京都大学化学研究所内 Kyoto (JP). 村中

重利 (MURANAKA, Shigetoshi) [JP/JP]; 〒6068501 京都府京都市左京区吉田二本松町 国立大学法人京都大学大学院人間・環境学研究科内 Kyoto (JP).

- (74) 代理人: 特許業務法人三枝国際特許事務所 (Sae-gusa & Partners); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜T N Kビル Osaka (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: A-SITE ORDERED PEROVSKITE-TYPE OXIDE

(54) 発明の名称: Aサイト秩序型ペロブスカイト酸化物

(57) Abstract: Disclosed is a metal oxide material of which the volume is decreased in a practically effective temperature range. Specifically disclosed is a perovskite-type oxide represented by general formula (1). $A'A_3B_4O_{12}$ (1) (In the formula, A' and A are elements occupying the A-site in a perovskite-type oxide, wherein A' represents at least one metal element selected from a group consisting of La, Bi, Y, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ca, Sr, Ba, Pb, Na and K, and A represents at least one transition metal element selected from a group consisting of Cu, Mn, Fe and Ni; and B is an element occupying the B-site in a perovskite-type oxide and represents at least one transition metal element selected from a group consisting of Fe, Ti, V, Cr, Cu, Mn, Co, Ni, Ge, Sn, Zr and Ru.)

(57) 要約: 本発明は、実用的な温度領域で体積が減少する金属酸化物材料を提供する。一般式(1) $A'A_3B_4O_{12}$ (1) (式中、A'及びAはペロブスカイト型酸化物のAサイトを占める元素であって、A'はLa、Bi、Y、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Ca、Sr、Ba、Pb、Na及びKからなる群から選ばれる少なくとも一種の金属元素を示し、AはCu、Mn、Fe及びNiからなる群から選ばれる少なくとも一種の遷移金属元素を示し、Bはペロブスカイト型酸化物のBサイトを占める元素であって、Fe、Ti、V、Cr、Cu、Mn、Co、Ni、Ge、Sn、Zr及びRuからなる群から選ばれる少なくとも一種の遷移金属元素を示す。)で表されるペロブスカイト型酸化物。

WO 2010/101153 A1

明 細 書

発明の名称： Aサイト秩序型ペロブスカイト酸化物

技術分野

[0001] 本発明は、新規Aサイト秩序型ペロブスカイト酸化物に関する。

背景技術

[0002] 各種デバイスを構成する光学部品、精密部品、複合・スタック部品等は、使用時において熱膨張しないことが求められている。

[0003] そのため、前記構成部材の材料として、従来より、熱膨張が抑制された金属酸化物材料が注目されている。特に、近年における光学部品等の高密度大容量化に伴い、熱膨張がより一層抑制された金属酸化物材料が求められている。

[0004] 例えば、特許文献1には、固体電解質型燃料電池（SOFC）の空気極を構成する原料粉末として、 $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Fe}_{0.80}\text{Co}_{0.20}\text{O}_3$ 、 $\text{LaFe}_{0.75}\text{Co}_{0.20}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$ 等のペロブスカイト型酸化物が報告されている（特許文献1の〔表1〕等）。

[0005] 特許文献2には、SOFCの構造部材同士を電氣的に接合する場合に用いられる接合材料として、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$ 等のランタンクロマイト系酸化物が報告されている（特許文献2の〔表2〕等）。

[0006] 特許文献3には、強誘電体層を有する圧電体として、Nbがドーピングされたチタン酸ジルコン酸鉛（PZT）圧電体膜が報告されている（特許文献3の実施例1等）。

[0007] しかしながら、特許文献1～3において具体的に報告されている金属酸化物材料は、熱膨張がある程度抑制されているものの、近年における光学部品等の高密度大容量化を考慮した場合、さらなる熱膨張の防止又は抑制が求められる。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2008-305669号公報

特許文献2：特開2008-207188号公報

特許文献3：特開2008-306164号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

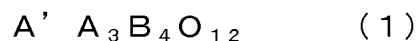
[0009] 本発明は、実用的な温度領域で体積が減少する金属酸化物材料を提供することを主な目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者は、鋭意研究を重ねた結果、特定のペロブスカイト型酸化物が上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0011] 即ち、本発明は、下記のペロブスカイト型酸化物及びその製造方法に係る。

1. 一般式（1）



（式中、 A' 及び A はペロブスカイト型酸化物の A サイトを占める元素であって、 A' は La 、 Bi 、 Y 、 Pr 、 Nd 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb 、 Lu 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Pb 、 Na 及び K からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属元素を示し、 A は Cu 、 Mn 、 Fe 及び Ni からなる群から選ばれる少なくとも一種の遷移金属元素を示し、 B はペロブスカイト型酸化物の B サイトを占める元素であって、 Fe 、 Ti 、 V 、 Cr 、 Cu 、 Mn 、 Co 、 Ni 、 Ge 、 Sn 、 Zr 及び Ru からなる群から選ばれる少なくとも一種の遷移金属元素を示す。）

で表されるペロブスカイト型酸化物。

2. 一般式（1）中、 A' は La 、 Bi 及び Y からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属元素を示し、 A は Cu 及び Mn の少なくとも一種の遷移金属元素を示し、 B は Fe を示す、上記項1に記載のペロブスカイト型酸化物。

3. 熱膨張緩衝材として用いる上記項1又は2に記載のペロブスカイト型

酸化物。

4. A' の酸化物、 A の酸化物及び B の酸化物の混合物を、圧力 6 GPa 以上及び温度 800°C 以上の条件下で熱処理することを特徴とする上記項 1 又は 2 に記載のペロブスカイト型酸化物の製造方法。

[0012] 本発明のペロブスカイト型酸化物は、図 1 に示すように、ペロブスカイト構造の A サイトの $1/4$ を上記金属元素 A' が占有し、 $3/4$ を上記遷移金属元素 A が占有することにより A サイトが秩序化された酸化物（ A サイト秩序型ペロブスカイト酸化物）である。

[0013] 本発明のペロブスカイト型酸化物は、このように A サイトが秩序化されていることにより、各種デバイスの使用時の温度等の実用的な温度領域（ $25 \sim 450^\circ\text{C}$ （ $298 \sim 723\text{ K}$ ）程度）において体積が減少する。すなわち、本発明のペロブスカイト型酸化物は、前記温度領域で熱収縮する（負の熱膨張が起こる）。例えば、一般式（1）中の上記 A' が La 、 A が Cu 、 B が Fe であるペロブスカイト型酸化物（ $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ ）の場合、図 2 に示すように、 120°C （ 393 K ）付近で体積が劇的に減少する。

[0014] また、本発明のペロブスカイト型酸化物は、前記温度領域において、磁気転移及び絶縁体－金属転移が起こる。これは、前記温度領域において A サイト－ B サイト間で電荷移動が起こるためである。例えば、前記 $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ の温度を上昇させた場合、図 3 に示すように、 120°C （ 393 K ）付近で、前記 $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ は反強磁性から常磁性へと転移し、さらに、同温度付近で、絶縁体から金属へと転移する。従って、本発明のペロブスカイト型酸化物は、外部磁場や電流によって体積の増減を好適に制御できる。

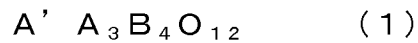
[0015] 本発明のペロブスカイト型酸化物は、各種デバイス用の部品等の構成材料として用いることにより、熱膨張が防止又は抑制された部品等を製造できる。

[0016] しかも、従来の金属酸化物材料は、体積の変動が異方的に起こるのに対し、本発明のペロブスカイト型酸化物は、体積の変動（前記熱収縮）が等方的に起こる。そのため、本発明のペロブスカイト型酸化物を材料とした部品は

、各種デバイス上で高精度での位置制御が可能になる。

[0017] Aサイト秩序型ペロブスカイト酸化物

本発明のペロブスカイト型酸化物は、一般式（１）



（式中、 A' 及び A はペロブスカイト型酸化物の A サイトを占める元素であって、 A' は La 、 Bi 、 Y 、 Pr 、 Nd 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb 、 Lu 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Pb 、 Na 及び K からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属元素を示し、 A は Cu 、 Mn 、 Fe 及び Ni からなる群から選ばれる少なくとも一種の遷移金属元素を示し、 B はペロブスカイト型酸化物の B サイトを占める元素であって、 Fe 、 Ti 、 V 、 Cr 、 Cu 、 Mn 、 Co 、 Ni 、 Ge 、 Sn 、 Zr 及び Ru からなる群から選ばれる少なくとも一種の遷移金属元素を示す。）

で表される。

[0018] A' としては、特に、 La 、 Bi 及び Y からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属元素が好ましく、 La がより好ましい。

[0019] A としては、特に、 Cu 及び Mn の少なくとも一種の遷移金属元素が好ましく、 Cu がより好ましい。

[0020] B としては、特に、 Fe が好ましい。

[0021] 本発明のペロブスカイト型酸化物としては、特に、 $LaCu_3Fe_4O_{12}$ 、 $BiCu_3Fe_4O_{12}$ 及び $(La, Ca)Cu_3Fe_4O_{12}$ が好ましく、 $LaCu_3Fe_4O_{12}$ がより好ましい。

[0022] 本発明のペロブスカイト型酸化物の形状、大きさ等は特に限定されず、目的の部品等に応じて適宜設定すればよいが、部品の加工容易性等の観点から粒子状であることが好ましい。前記ペロブスカイト型酸化物が粒子状である場合、平均粒径は、 $1 \sim 1000 \mu m$ 程度が好ましい。平均粒径の測定方法には、公知の方法を採用すればよい。例えば、透過型電子顕微鏡法等が挙げられる。

[0023] 本発明のペロブスカイト型酸化物の結晶構造は、例えば、 X 線回折法、メ

スバウアー分光法等によって確認できる。

- [0024] 本発明のペロブスカイト型酸化物は、構成する各元素が特殊なイオン状態にある。例えば、 $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ を例にとると、室温下で $\text{La}^{3+}\text{Cu}^{3+}_3\text{Fe}^{3+}_4\text{O}^{2-}_{12}$ となり、Aサイトで Cu^{3+} という特殊なイオン状態が生じている。さらに、393 K (120°C) より上の温度では、Bサイトの Fe^{3+} が異常高原子価と称される高い酸化状態の $\text{Fe}^{3.75+}$ イオンになるのと同時に、Aサイトの Cu^{3+} が Cu^{2+} イオンへと変化する。
- [0025] 本発明のペロブスカイト型酸化物は、前記イオン状態の変化に伴い、室温下で反強磁性状態であるものが393 K (120°C) より上の温度ではから常磁性へと変化する。また、室温下で絶縁体状態であるものが、393 K (120°C) より上の温度では電流が流れる金属状態へと変化する。
- [0026] 本発明のペロブスカイト型酸化物は、各種デバイスを構成する部品の材料として使用できる。特に、本発明のペロブスカイト型酸化物は、使用時における熱膨張の問題がないので、高集積・高出力のエレクトロニクス部品（例えば、集積回路等）、精密光学部品（例えば、ミラー、レンズ等）、精密機械部品（例えば、工作機械部品等）等の構成材料として好適に使用できる。例えば、サブミクロンサイズの位置制御を必要とするDVD等のピックアップ装置の材料として好適に用いることができる。
- [0027] 本発明のペロブスカイト型酸化物を用いて各種部品を製造する際、該ペロブスカイト型酸化物と熱膨張作用を示す材料とを混合し、焼結させることにより、温度による体積変化が実質ゼロである部品を製造することが可能になる。すなわち、本発明のペロブスカイト型酸化物は、熱膨張緩衝材としても使用できる。前記ペロブスカイト型酸化物と前記材料との配合割合は、該材料の熱膨張率等に応じて適宜調整すればよい。また、前記ペロブスカイト型酸化物は一種単独で使用してもよいし、二種以上を組み合わせ使用してもよい。
- [0028] 本発明のペロブスカイト型酸化物を熱膨張緩衝材として用いることにより、各種部品の熱膨張率を高精度で調節することができる。例えば、高温、温

度履歴環境下で用いる複合・スタック部品は、各部材の熱膨張率の違いによって各部材間で剥離してしまうという問題がある。本発明のペロブスカイト型酸化物によれば、各種部品の熱膨張率を高精度で調節できるため、前記問題を好適に回避できる。従って、本発明のペロブスカイト型酸化物は、例えば、燃料電池用スタック部材、エレクトロニクス基板等における材料としても有用である。

[0029] Aサイト秩序型ペロブスカイト酸化物の製造方法

本発明のペロブスカイト型酸化物は、例えば、A' の酸化物、Aの酸化物及びBの酸化物を混合後、高温高圧下で、熱処理（焼成）することにより製造できる。

[0030] A' の酸化物、Aの酸化物及びBの酸化物の配合割合は、特に限定されず、一般式（1）（A' A₃B₄O₁₂）で示されるペロブスカイト型酸化物が得られるよう適宜設定すればよい。例えば、LaCu₃Fe₄O₁₂のペロブスカイト型酸化物を製造する場合、La₂O₃、CuO及びFe₂O₃をモル比で1：6：4の割合で用いることにより、本発明のペロブスカイト型酸化物が好適に得られる。

[0031] 前記熱処理は、公知の方法に従って行うことができる。例えば、白金カプセルに、A' の酸化物、Aの酸化物及びBの酸化物の混合物を充填後、得られたカプセルを公知の装置を用いて加圧及び加熱する方法が挙げられる。公知の装置としては、例えば、立方体アンビル型高圧発生装置等が挙げられる。

[0032] A' の酸化物、Aの酸化物及びBの酸化物の混合物を熱処理する際の圧力は、6 GPa程度以上が好ましく、10～15 GPa程度がより好ましい。

[0033] 熱処理温度は、800℃以上程度が好ましく、1000～1200℃程度がより好ましい。

[0034] 特に、前記熱処理が、10 GPa程度以上の圧力及び1000℃以上の温度で行われることにより、本発明のペロブスカイト型酸化物が好適に得られる。

[0035] 熱処理時間は、原料が十分に反応するよう熱処理温度等の熱処理条件に応じて適宜調整すればよいが、通常30分～2時間程度である。

[0036] 前記熱処理に先だって、前記混合物には公知の添加剤を含有させてもよい。公知の添加剤としては、例えば $KClO_4$ 等の酸化剤が挙げられる。

発明の効果

[0037] 本発明のペロブスカイト型酸化物は、Aサイトが秩序化されていることにより、各種デバイスの使用時の温度等の実用的な温度領域（25～450℃程度（298～723K程度））で熱収縮する。また、本発明のペロブスカイト型酸化物は、外部磁場や電流によって体積の増減を好適に制御できる。

[0038] さらに、本発明のペロブスカイト型酸化物は、体積の変動（前記熱収縮）が等方的に起こる。

[0039] このような特性を示す本発明のペロブスカイト型酸化物は、高集積・高出力のエレクトロニクス部品、精密光学部品、精密機械部品等の構成材料として好適に使用できる。例えば、本発明のペロブスカイト型酸化物を熱膨張緩衝材として用いることにより、温度による体積変化が実質ゼロである高集積・高出力エレクトロニクス部品等を製造できる。また、高温、温度履歴環境下で用いた場合に各部材間での剥離が防止又は抑制された、複合・スタック部品を製造できる。

図面の簡単な説明

[0040] [図1]図1は、Aサイト秩序型ペロブスカイト型酸化物の結晶構造（立方晶結晶構造、空間群： $Im\bar{3}$ ）を示す。

[図2]図2は、実施例1で得られたペロブスカイト型酸化物の熱による体積変化を示す。

[図3]図3は、実施例1で得られたペロブスカイト型酸化物の熱による磁気転移及び絶縁体－金属転移を示すグラフである。

[図4]図4は、実施例1及び2で用いた立方体アンビル型高圧発生装置の模式図を示す。

[図5]図5は、実施例1で得られた $LaCu_3Fe_4O_{12}$ のX線回折スペクトル

を示す。

[図6] 図6は、実施例2で得られた $\text{BiCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ のX線回折スペクトルを示す。

発明を実施するための形態

[0041] 以下に実施例を示し、本発明をより具体的に説明する。但し、本発明は実施例に限定されない。

[0042] 実施例1

$\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ のペロブスカイト型酸化物を製造した。

[0043] まず、市販の La_2O_3 、 CuO 及び Fe_2O_3 をモル比で1 : 6 : 4の割合で混合した後、 KClO_4 を添加し、混合物を得た。なお、 KClO_4 は、前記混合物中における含有量が20重量%となるように添加した。

[0044] 得られた混合物を白金カプセルに充填後、得られたカプセルを図4に示すような立方体アンビル型高圧発生装置を用いて、圧力10GPa、温度1400Kの条件下、約1時間加熱した。

[0045] 加熱後、希酸を用いてKCl及び少量の未反応原料を除去した。

[0046] 以上の方法により、 $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ のペロブスカイト型酸化物を得た。

[0047] 得られた $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ のX線回折スペクトルを図5に示す。

[0048] 実施例2

$\text{BiCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ のペロブスカイト型酸化物を製造した。

[0049] まず、市販の Bi_2O_3 、 CuO 及び Fe_2O_3 をモル比で1 : 6 : 4の割合で混合した後、 KClO_4 を添加し、混合物を得た。なお、 KClO_4 は、前記混合物中における含有量が20重量%となるように添加した。

[0050] 得られた混合物を白金カプセルに充填後、得られたカプセルを図4に示すような立方体アンビル型高圧発生装置を用いて、圧力10GPa、温度1300Kの条件下、約1時間加熱した。

[0051] 加熱後、希酸を用いてKCl及び少量の未反応原料を除去した。

[0052] 以上の方法により、 $\text{BiCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ のペロブスカイト型酸化物を得た。

。

[0053] 得られた $\text{BiCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ の X 線回折スペクトルを図 6 に示す。

[0054] 試験例 1

実施例 1 及び実施例 2 で得られたペロブスカイト型酸化物の熱による体積変化率を確認した。

[0055] 具体的には、X 線回折装置（リガク社製 RINT2500）を用いて、実施例 1 及び実施例 2 で得られたペロブスカイト型酸化物の温度を除々に上げながら、各温度下での結晶の格子定数を測定し体積を計算した。

[0056] 実施例 1 で得られたペロブスカイト型酸化物の熱による体積変化を図 2 に示す。

[0057] 加熱温度が 393 K のときの実施例 1 のペロブスカイト型酸化物の体積変化率を下記式により求めた。

$$\left\{ \left(\text{加熱温度が } 423 \text{ K のときの体積} - \text{加熱温度が } 373 \text{ K ときの体積} \right) / \right. \\ \left. \text{加熱温度が } 373 \text{ K ときの体積} \right\} \times 100 (\%)$$

[0058] また、加熱温度が 450 K のときの実施例 2 のペロブスカイト型酸化物の体積変化率を下記式により求めた。

$$\left\{ \left(\text{加熱温度が } 473 \text{ K のときの体積} - \text{加熱温度が } 423 \text{ K ときの体積} \right) / \right. \\ \left. \text{加熱温度が } 423 \text{ K ときの体積} \right\} \times 100 (\%)$$

結果を表 1 に示す。

[0059] [表1]

	組成	加熱前の体積	加熱後の体積	体積変化率
実施例 1	$\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$	373 K	423 K	-1.0%
		417.75 Å ³	410.64 Å ³	
実施例 2	$\text{BiCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$	423 K	473 K	-0.4%
		410.92 Å ³	409.28 Å ³	

[0060] 表 1 から明らかなように、実施例 1 及び実施例 2 で得られたペロブスカイト型酸化物は、120°C（393 K）、177°C（450 K）という実用的な温度で加熱された際、体積が減少することがわかる。

[0061] 試験例 2

実施例 1 で得られたペロブスカイト型酸化物の熱による磁気転移及び絶縁体－金属転移を確認した。

[0062] 磁気転移については、磁力計（クワンタムデザイン社製「MPMS」）を用いて確認した。また、絶縁体－金属転移については、物理特性測定装置（クワンタムデザイン社製「PPMS」）を用いて確認した。

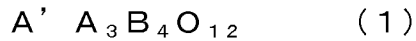
[0063] 実施例 1 で得られたペロブスカイト型酸化物の熱による磁気転移及び絶縁体－金属転移を示すグラフを図 3 に示す。

[0064] 図 3 から明らかなように、実施例 1 のペロブスカイト型酸化物は、上記試験例 1 で体積が減少した温度を境に、反強磁性から常磁性への磁気転移が起こり、さらに、絶縁体から金属への転移が起こることがわかる。かかる結果から、本発明のペロブスカイト型酸化物は、外部磁場や電流によって体積の増減を制御できることがわかる。

請求の範囲

[請求項1]

一般式 (1)



(式中、A' 及びAはペロブスカイト型酸化物のAサイトを占める元素であって、A' はLa、Bi、Y、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Ca、Sr、Ba、Pb、Na及びKからなる群から選ばれる少なくとも一種の金属元素を示し、AはCu、Mn、Fe及びNiからなる群から選ばれる少なくとも一種の遷移金属元素を示し、Bはペロブスカイト型酸化物のBサイトを占める元素であって、Fe、Ti、V、Cr、Cu、Mn、Co、Ni、Ge、Sn、Zr及びRuからなる群から選ばれる少なくとも一種の遷移金属元素を示す。)

で表されるペロブスカイト型酸化物。

[請求項2]

一般式 (1) 中、A' はLa、Bi及びYからなる群から選ばれる少なくとも一種の金属元素を示し、AはCu及びMnの少なくとも一種の遷移金属元素を示し、BはFeを示す、請求項1に記載のペロブスカイト型酸化物。

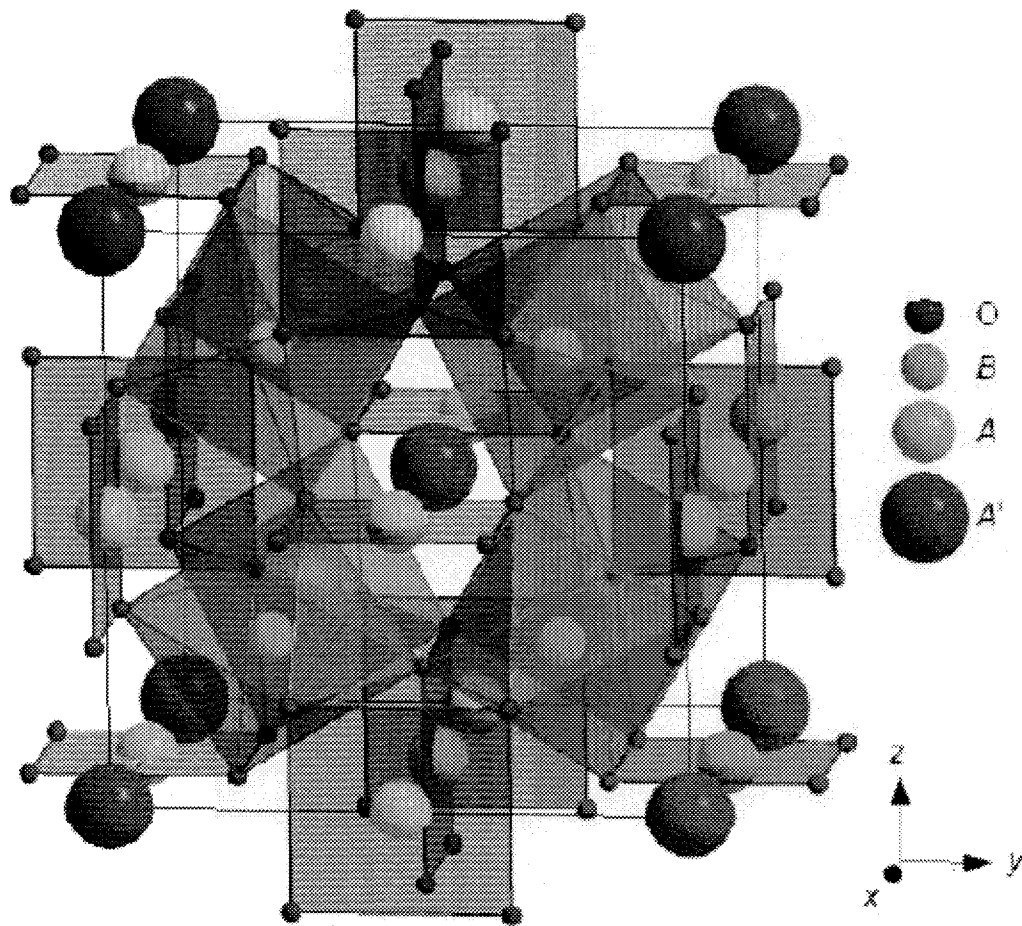
[請求項3]

熱膨張緩衝材として用いる請求項1又は2に記載のペロブスカイト型酸化物。

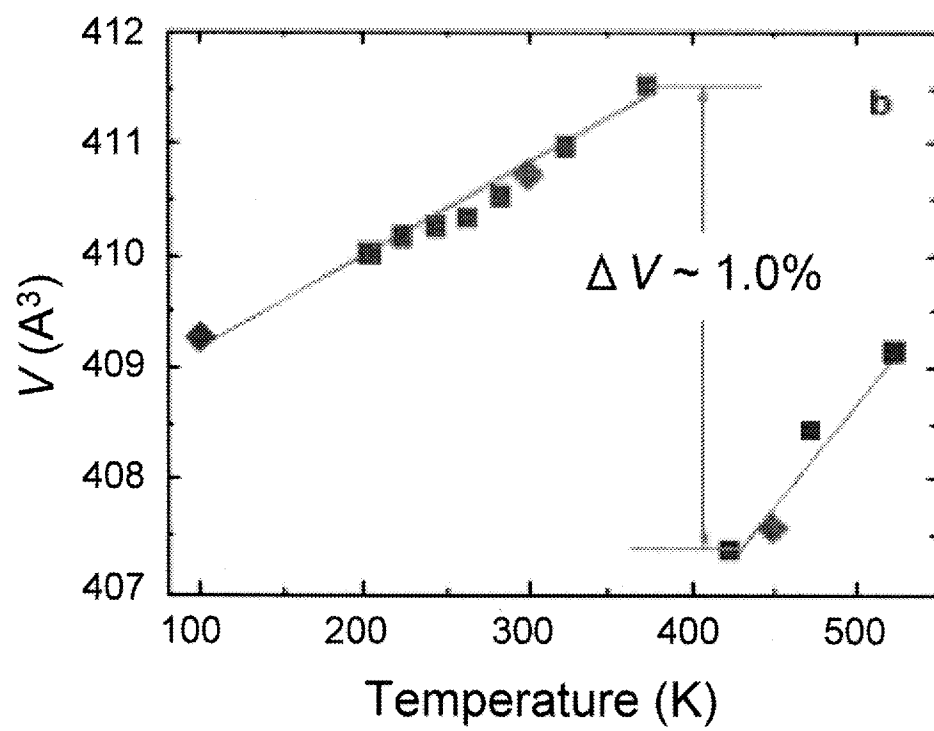
[請求項4]

A' の酸化物、Aの酸化物及びBの酸化物の混合物を、圧力6 GPa以上及び温度800℃以上の条件下で熱処理することを特徴とする請求項1又は2に記載のペロブスカイト型酸化物の製造方法。

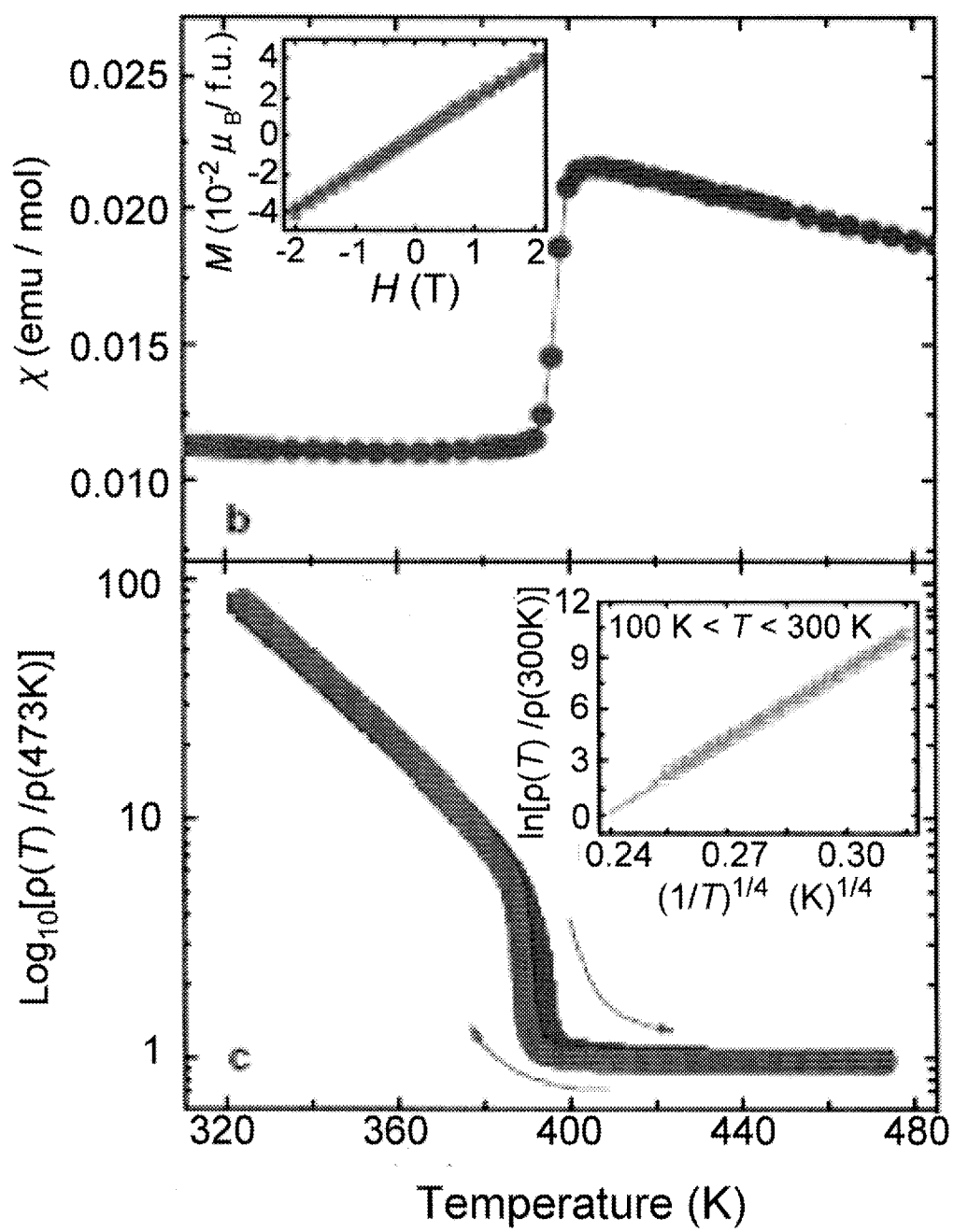
[図1]



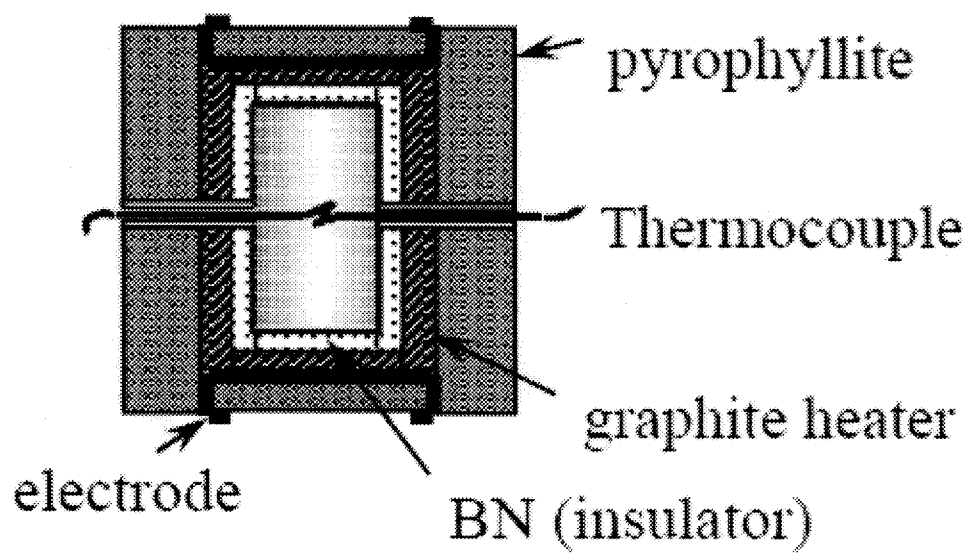
[図2]



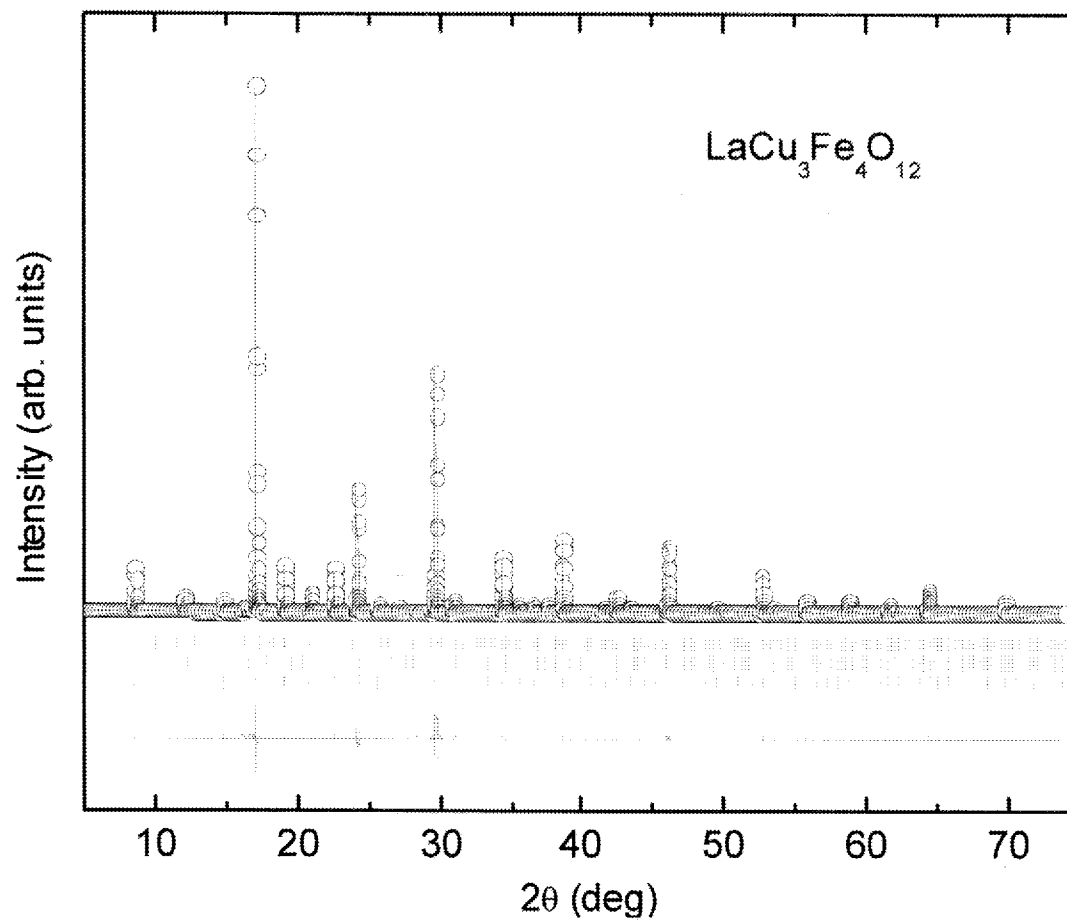
[図3]



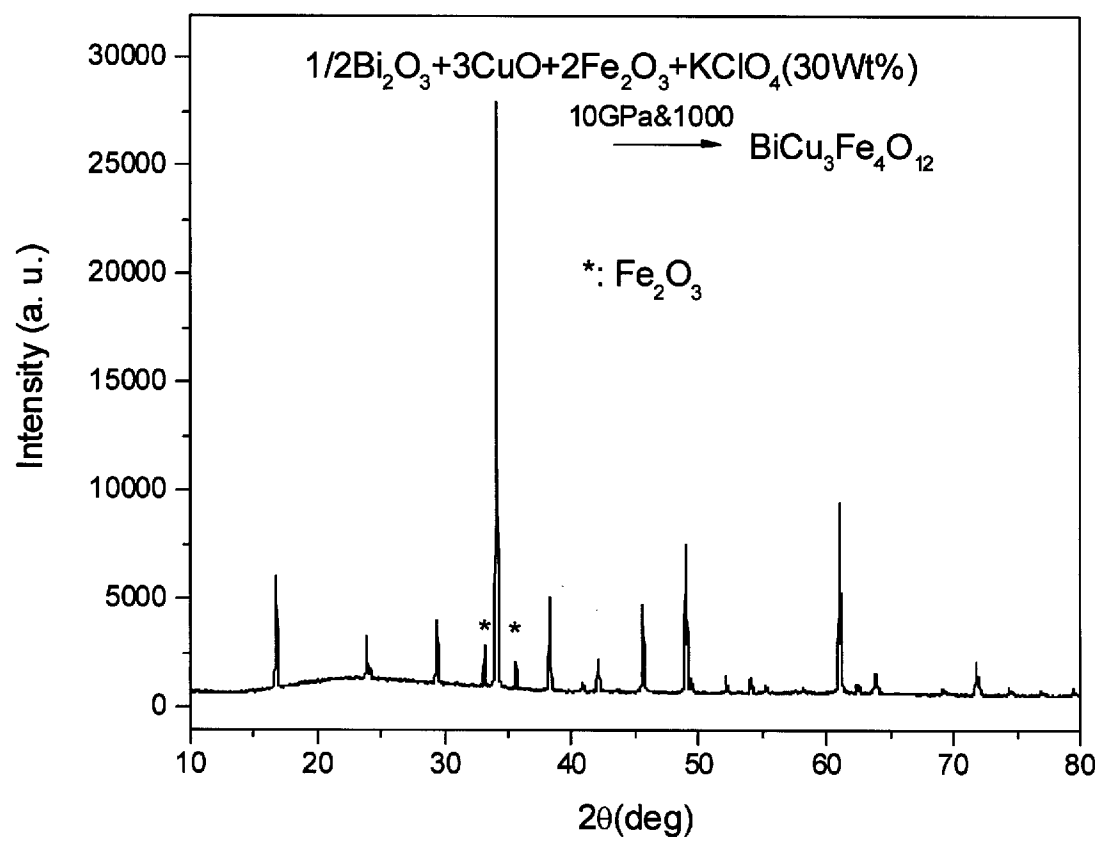
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/053350

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G49/00(2006.01)i, C01B13/14(2006.01)i, C04B35/00(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)

C01G49/00, C01B13/14, C04B35/00

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2010

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

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

CAplus(STN), REGISTRY(STN), JSTplus/JMEDplus/JST7580(JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Y.W.Long et al., Intersite Charge Transfer in A-Site-Ordered $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ Perovskite, Abstracts of the Meeting of the Physical Society of Japan, 03 March 2009 (03.03.2009), vol.64, no.1, separate vol.3, page 638	1-4
X A	Masaichiro MIZUMAKI et al., "Jikien Nishokusei ni yoru A-site Kisokugata Perovskite Sankabutsu A(A=Ca,Bi) Cu_3M (M=Fe,Mn) O_{12} no Jikiteki Ketsugo no Kettei", Abstracts of the Meeting of the Physical Society of Japan, 25 August 2008 (25.08.2008), vol.63, no.2, separate vol.3, page 488	1,2 3,4

☒ 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

"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

"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
06 May, 2010 (06.05.10)Date of mailing of the international search report
25 May, 2010 (25.05.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/053350

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	Y.Shimakawa, A-Site-Ordered Perovskites with Intriguing Physical Properties, Inorganic Chemistry, 2008.10.06, Vol.47, No.19, pp.8562-8570	1, 4 2, 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/053350

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/053350

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

The perovskite-type oxide defined in claim 1 is described in the documents 1 - 3 cited in this international search report, and the invention in claim 1 cannot be considered to be novel in the light of the inventions described in the documents 1 - 3 and does not have a special technical feature.

As a result of judging special technical features with respect to claims dependent on claim 1, the inventions in claims 1 - 3 are classified into main invention, and the inventions in other claims are classified into other inventions.

Document 1: Y.W.Long et al., Intersite Charge Transfer in A-Site-Ordered $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ Perovskite, Abstracts of the Meeting of the Physical Society of Japan, 03 March 2009 (03.03.2009), vol.64, no.1, separate vol.3, page 638

Document 2: Masaichiro MIZUMAKI et al., "Jikien Nishokusei ni yoru A-site Kisokugata Perovskite Sankabutsu $\text{A}(\text{A}=\text{Ca}, \text{Bi})\text{Cu}_3\text{M}(\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn})_4\text{O}_{12}$ no Jikiteki Ketsugo no Kettei", Abstracts of the Meeting of the Physical Society of Japan, 25 August 2008 (25.08.2008), vol.63, no.2, separate vol.3, page 488

Document 3: Y.Shimakawa, A-Site-Ordered Perovskites with Intriguing Physical Properties, Inorganic Chemistry, 2008.10.06, Vol.47, No.19, pp.8562-8570

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C01G49/00(2006.01)i, C01B13/14(2006.01)i, C04B35/00(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 (I P C))

Int.Cl. C01G49/00, C01B13/14, C04B35/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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(STN), REGISTRY(STN), JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)

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.W.Long et al., Intersite Charge Transfer in A-Site-Ordered LaCu ₃ Fe ₄ O ₁₂ Perovskite, 日本物理学会講演概要集, 2009.03.03, 第64巻, 第1号, 第3分冊, 第638頁	1-4
X A	水牧仁一朗他, 磁気円二色性による A サイト規則型ペロブスカイト酸化物 A(A=Ca,Bi)Cu ₃ M(M=Fe,Mn) ₄ O ₁₂ の磁氣的結合の決定, 日本物理学会講演概要集, 2008.08.25, 第63巻, 第2号, 第3分冊, 第488頁	1, 2 3, 4

☒ 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

0 6 . 0 5 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 5 . 0 5 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

壺内 信吾

4 G

3 7 7 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

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 A	Y.Shimakawa, A-Site-Ordered Perovskites with Intriguing Physical Properties, Inorganic Chemistry, 2008.10.06, Vol.47, No.19, pp.8562-8570	1, 4 2, 3

下記の国際調査報告で引用した文献1-3には、請求項1に規定されるペロブスカイト型酸化物が記載されており、請求項1に係る発明は、文献1-3に記載された発明に対して新規性が認められず、特別な技術的特徴を有しない。

そこで、請求項1の従属請求項について特別な技術的特徴を判断すると、請求項1-3に係る発明が主発明に区分され、それ以外の請求項に係る発明は別発明に区分される。

文献1 : Y.W.Long et al., Intersite Charge Transfer in A-Site-Ordered $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ Perovskite, 日本物理学会講演概要集, 2009.03.03, 第64巻, 第1号, 第3分冊, 第638頁

文献 2 : 水牧仁一郎他, 磁気円二色性による A サイト規則型ペロブスカイト酸化物 $\text{A}(\text{A}=\text{Ca}, \text{Bi})\text{Cu}_3\text{M}(\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn})_4\text{O}_{12}$ の磁氣的結合の決定, 日本物理学会講演概要集, 2008.08.25, 第 63 巻, 第 2 号, 第 3 分冊, 第 488 頁

文献 3 : Y.Shimakawa, A-Site-Ordered Perovskites with Intriguing Physical Properties, Inorganic Chemistry, 2008.10.06, Vol.47, No.19, pp.8562-8570

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T 規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

特別ページ参照

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。