

(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
2011年10月20日(20.10.2011)

(10) 国際公開番号
WO 2011/129341 A1

(51) 国際特許分類:

C01G 33/00 (2006.01) C01G 53/00 (2006.01)
C01G 23/00 (2006.01) C04B 35/622 (2006.01)
C01G 25/00 (2006.01) C23C 14/08 (2006.01)
C01G 29/00 (2006.01) H01L 41/187 (2006.01)
C01G 35/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/059106

(22) 国際出願日: 2011年4月12日(12.04.2011)

(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 2010-092312 2010年4月13日(13.04.2010) JP
特願 2010-274161 2010年12月9日(09.12.2010) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政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1丁目3番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中島 智彦 (NAKAJIMA Tomohiko) [JP/JP]; 〒3058565 茨城県つくば市東1-1-1 中央第5 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 土屋 哲男(TSUCHIYA Tetsuo) [JP/JP]; 〒3058565 茨城県つくば市東1-1-1 中央第5 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 真部 高明(MANABE Takaaki) [JP/JP]; 〒3058565 茨城県つくば市東1-1-1 中央第5 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).

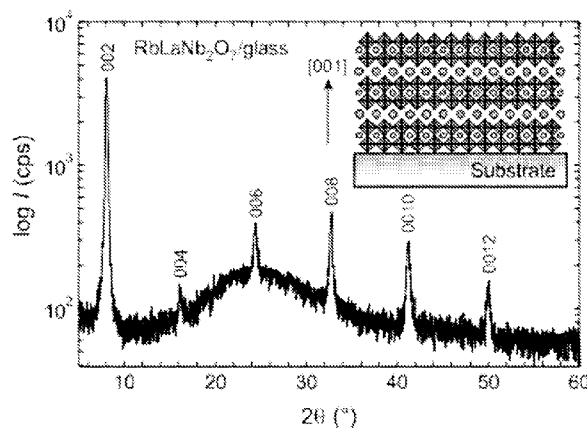
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, 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.

[続葉有]

(54) Title: ORIENTED PEROVSKITE OXIDE THIN FILM

(54) 発明の名称: 配向ペロブスカイト酸化物薄膜

[図3]



(57) Abstract: A thin film which comprises an organic metal salt or an alkoxide salt or an amorphous thin film is formed on a substrate, wherein each of the thin films enables the formation of a Dion-Jacobson perovskite-type metal oxide represented by formula $A(B_{n-1}M_nO_{3n+1})$ (wherein n represents a natural number of 2 or more; A represents at least one monovalent cation selected from Na, K, Rb and Cs; B comprises at least one component selected from a trivalent rare earth ion, Bi, a bivalent alkali earth metal ion and a monovalent alkali metal ion; and M comprises at least one component selected from Nb and Ta; wherein Ti and Zr may be dissolved to form a solid solution) on a non-oriented substrate. The resulting product is maintained at a temperature ranging from room temperature to 600°C, and crystallization is achieved while irradiating the amorphous thin film or the thin film comprising the organic metal salt or the alkoxide salt on the substrate with ultraviolet light such as ultraviolet laser. In this manner, it becomes possible to produce an oriented Dion-Jacobson perovskite-type oxide thin film characterized in that the thin film can be oriented on the substrate in the (001) direction.

(57) 要約:

[続葉有]



(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, 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 (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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明では、無配向基板上に形成された組成式 $A(B_{n-1}M_nO_{3n+1})$ (n は 2 以上の自然数で、 A は Na 、 K 、 Rb 、 Cs より選ばれる 1 種以上の 1 価カチオンであり、 B は 3 価の希土類イオン及び Bi 、2 価のアルカリ土類金属イオン、1 価のアルカリ金属イオンより選択される 1 種以上で構成され、 M は Nb 、 Ta の 1 種以上で構成され、 Ti 、 Zr が固溶していてもよい) で表される $Dion-Jacobsen$ ペロブスカイト型金属酸化物を形成することができる有機金属塩あるいはアルコキシド塩からなる薄膜又は非晶質薄膜を基板上に形成し、室温から $600^{\circ}C$ の温度に保持し、基板上的非晶質薄膜又は有機金属塩あるいはアルコキシド塩からなる薄膜に紫外レーザ等の紫外光を照射しつつ結晶化を行うことによって、基板上に (001) 方向に配向することを特徴とする配向 $Dion-Jacobsen$ ペロブスカイト型酸化物薄膜が形成される。

明 細 書

発明の名称： 配向ペロブスカイト酸化物薄膜

技術分野

[0001] 本発明は、無配向基板上に（００１）配向酸化物薄膜を形成する技術に関する。より具体的には、（００１）配向D i o n－J a c o b s o nペロブスカイト型酸化物薄膜やその上部に（００１）配向し高特性が期待できる種々のペロブスカイト型酸化物薄膜を形成する製造方法及びそのような製造方法によって得られる高度に配向し高特性が期待できる各種ペロブスカイト型（００１）配向多層膜に関する。

背景技術

[0002] 近年の電子デバイスの高密度化、さらにはインターネットを中心とした情報化社会の発展に伴い、ディスプレイやエレクトロニクス材料中に用いられる電子材料の高性能化は喫緊の課題となっている。

[0003] 現在、電子材料に用いられている酸化物の中でもペロブスカイト型と呼ばれる結晶格子を持つ材料は極めて多い。ペロブスカイト型酸化物 ABO_3 は図１に示すように酸素が八面体配位したＢイオン（Ｂは主に遷移金属元素）が頂点共有して形成する格子の空隙をＡイオン（Ａは主にアルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素）が占有する結晶構造を持つ。Ａイオンの価数と大きさによって、Ｂイオンのｄ電子数が制御され、結晶構造の歪みが変わる。この多彩な制御パラメータにより、伝導性、誘電性、発光特性、磁性などの物性が発現し応用に利用されている。そのためペロブスカイト型酸化物はこれまで非常に多くの研究が行われてきた。

[0004] 実際の応用ではこれら酸化物材料は、薄膜の形態で利用されることが多い。通常、様々な物理特性の多くは結晶性がより高い方が高特性を現す。それはペロブスカイト型酸化物の場合でも同様であり、単結晶基板を用いて作製されるエピタキシャル薄膜（特許文献１）において最も良い特性が発現する場合が多い。しかしながら酸化物材料の応用上、単結晶基板の利用は稀であ

り通常は無配向な多結晶セラミクスやガラス、多結晶金属基板等が用いられる。そのため、酸化物薄膜材料の高特性化を目指して、結晶性の向上、特に結晶粒の配向技術が開発されてきた。（特許文献 2、3）しかしながら、従来の配向技術の多くはスパッタリングやイオンビームアシスト法などの気相法を主としており、製膜雰囲気の精密制御等の製膜環境の制限があり薄膜材料の大面积化やスループットなどに問題があった。これまでにある種の金属酸化物膜を作製する方法として、金属有機酸塩ないし有機金属化合物 $M_m R_n$ （ただし $M = Si, Ge, Sn, Pb$ の 4 b 族元素、 Cr, Mo, W の 6 a 族元素、 Mn, Tc, Re の 7 a 族元素： $R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9$ などのアルキル基、あるいは $CH_3COO^-, C_2H_5COO^-, C_3H_7COO^-, C_4H_9COO^-$ などのカルボキシル基、あるいは CO のカルボニル基： m, n は整数）を可溶性溶媒に溶かし、あるいは液体のものはそのまま、該溶液を基板上に分散塗布した後、酸素雰囲気下でエキシマレーザを照射することを特徴とし、オンデマンド性の高い製膜手法であるエキシマレーザによる金属酸化物および金属酸化物薄膜の製造方法（塗布光照射法）が知られている（特許文献 4）。

[0005] ここでは、金属有機化合物を溶媒に溶解させて溶液状とし、これを基板上に塗布した後に、乾燥させ、波長 400 nm 以下のレーザ光、例えば、 ArF 、 KrF 、 $XeCl$ 、 XeF 、 F_2 から選ばれるエキシマレーザを用いて照射することにより基板上に金属酸化物を形成することを特徴とする金属酸化物の製造方法が記載され、波長 400 nm 以下のレーザ光の照射を、複数段階で行い、最初の段階の照射は金属有機化合物を完全に分解させるに至らない程度の弱い照射で行い、次に酸化物にまで変化させることができる強い照射を行うことも記載されている。また、金属有機化合物が異なる金属からなる 2 種以上の化合物であり、得られる金属酸化物が異なる金属からなる複合金属酸化物であって、金属有機酸塩の金属が、鉄、インジウム、錫、ジルコニウム、コバルト、鉄、ニッケル、鉛から成る群から選ばれるものであることも知られている。

[0006] ペロブスカイト型酸化物については、 La 、 Mn および Ca 、 Sr もしくは Ba の各酸化物の原料成分を含む前駆体塗布液を被塗布物の表面に塗布して成膜した後、被塗布物表面に形成された薄膜を結晶化させて、組成式 $(\text{La}_{1-x}\text{M}_x)\text{MnO}_{3-\delta}$ ($\text{M} : \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, 0.09 \leq x \leq 0.50$) で表わされる複合酸化物膜（超電導を示さない）を形成する複合酸化物膜の製造方法において、前記前駆体塗布液を被塗布物の表面に塗布して成膜した後、被塗布物表面に形成された薄膜に対し波長が 360nm 以下である光を照射して薄膜を結晶化させることを特徴とする複合酸化物膜の製造方法が知られている。（特許文献5）ここでは、被塗布物の表面に形成された薄膜に対して光を照射する光源が、 ArF エキシマレーザ、 KrF エキシマレーザ、 XeCl エキシマレーザ、 XeF エキシマレーザ、 YAG レーザの3倍波光または YAG レーザの4倍波光が用いられ、被塗布物の表面に塗布される前駆体塗布液が、 La のアルカノールアミン配位化合物と、 Mn のカルボン酸塩と、 M の金属またはアルコキシドとを、炭素数が1～4である一級アルコール中で混合させ反応させて調整することが記載されている。また、蛍光体であるペロブスカイト型酸化物薄膜では ABO_3 型の単純ペロブスカイト構造の他に組成式 $\text{A}(\text{B}_{n-1}\text{M}_n\text{O}_{3n+1})$ (n は2以上の自然数で A がアルカリ金属イオンであり、 B は3価の希土類イオンもしくは Bi 、2価のアルカリ土類金属イオン、1価のアルカリ金属イオンで構成され、 M は Nb 、 Ta で構成され Ti が固溶している場合もある) で表される Dion-Jacobsen 相、あるいは組成式 $\text{A}_2(\text{B}_{n-1}\text{M}_n\text{O}_{3n+1})$ で表される Ruddlesden-Popper 相と呼ばれるペロブスカイト関連構造物質についての薄膜製造法も示されている。（特許文献6）

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2009-70926号公報

特許文献2：特表2004-530046号公報

特許文献3：特開昭63-236793号公報

特許文献4：特開2001-31417号公報

特許文献5：特開2000-256862号公報

特許文献6：特開2008-75073号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、エキシマレーザを用いる塗布光照射法において薄膜の配向制御に関する技術については確立されたものはなかった。また、特に無配向基板上において良好な特性が期待できるペロブスカイト型酸化物薄膜やその積層薄膜材料を簡便な手順により700度以下のプロセス温度で製造できる製造技術についても確立されたものはなかった。

そこで本発明では、塗布光照射法等を用いてガラスや多結晶基板などの無配向基板であっても、基板上に高度に配向し高特性が期待できるペロブスカイト型酸化物薄膜を製造できるようにする新たな製造方法、及び、その配向積層薄膜材料を提供する。

また、本発明では、塗布光照射法等を用いてガラスや多結晶基板などの無配向基板であっても、基板上に良好な特性が期待できるペロブスカイト型酸化物薄膜やその積層薄膜材料を700度以下のプロセス温度で製造できるようにする新たな製造方法を提供する。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明は塗布光照射法等を用いてペロブスカイト型酸化物薄膜を配向させるものである。特に本発明はペロブスカイト型酸化物の(001)方向への配向技術を提供する。ペロブスカイト型酸化物の(001)方向とは図1で示される結晶構造においてc軸方向、すなわちペロブスカイト型構造をCub eと考えた場合にCub eの面方向を表し、立方晶の場合には(100)、(010)、(001)方向は等価であり、また正方晶、斜方晶、単斜晶、三斜晶、菱面体晶であってもCub eの一辺にあたる格子定数が単純ペロブスカイト構造で一般的な3.60~4.20 Å程度の範囲にあり、それぞれの軸が直交に近い角度をもっていれば、(100)、(010)方向であ

っても上述した（００１）方向とほぼ等価と考えてよい。（実際に配向する方向が（００１）、（１００）、（０１０）のうちどれが選ばれるかは材料の結晶成長特性に依存する。）

[0010] 本発明者らは、各種の試験研究を行い、D i o n - J a c o b s o n ペロブスカイト物質を特定の製膜法で成膜すると、基板がガラスや多結晶基板などの無配向のものであっても（００１）方向に高配向した薄膜が得られること、及び、この薄膜は、各種ペロブスカイト物質の高配向膜を得る際の種結晶層として非常に有効であることを知見した。本発明は、このような知見に基づくものである。

まず本発明では、ペロブスカイト型酸化物の（００１）配向膜を提供するために安定的に（００１）配向させることの出来る種結晶層の作製法を提供する。無配向基板上に上述したD i o n - J a c o b s o n ペロブスカイト物質の製膜を行う。組成式 $A(B_{n-1}M_nO_{3n+1})$ （ n は２以上の自然数で、 A はNa、K、Rb、Csより選ばれる１種以上の１価カチオンであり、 B は３価の希土類イオン及びBi、２価のアルカリ土類金属イオン、１価のアルカリ金属イオンより選ばれる１種以上で構成され、 M はNb、Taの１種以上で構成され、Ti、Zrが固溶していてもよい）で表されるD i o n - J a c o b s o n ペロブスカイト型金属酸化物を形成することができる非晶質薄膜又は有機金属塩あるいはアルコキシド塩からなる薄膜を基板上に形成し、室温から６００℃の温度に保持し、基板上的非晶質薄膜又は有機金属塩あるいはアルコキシド塩からなる薄膜に紫外レーザ等の紫外光を照射しつつ結晶化を行うことによって、基板上に（００１）方向に配向することの特徴とする配向D i o n - J a c o b s o n ペロブスカイト型酸化物薄膜の製造方法である。D i o n - J a c o b s o n 相の（００１）面とは便宜上、図２に示すようにAサイトカチオンが層状に規則配列する層状方向とする。組成に関しては上記組成に加え、数パーセント程度の不純物イオンを導入しても、その結晶成長に影響するものではない。

[0011] さらに、本発明においては、金属酸化物又は有機金属塩の薄膜を、MBE

、真空蒸着、CVD、塗布熱分解法のいずれかにより作製することができる。又、本発明においては、有機金属塩中の有機化合物を、 β -ジケトナト、炭素数6以上の長鎖のアルコキシド、ハロゲンを含んでもよい有機酸塩から選ぶことができる。また、本発明では、紫外光として400nm以下のパルスレーザを用いることができる。さらに、本発明では、金属酸化物又は有機金属塩の薄膜に紫外ランプを照射した後、室温から600℃の温度で紫外レーザを照射することができる。また、本発明では、金属酸化物又は有機金属塩の薄膜を300～600℃で加熱後、室温から600℃の温度で紫外レーザを照射することができる。さらにまた、本発明では、金属酸化物又は有機金属塩の薄膜を室温でアブレーションが起こらない周波数とフルエンスの組み合わせからなる条件で紫外レーザを照射後、フルエンス40～100mJ/cm²以上のレーザ光を複数のフルエンスで照射することができる。上記の手法によって製造されたDion-Jacobson配向種結晶層の上部に同じく塗布光照射法を用いて単純ペロブスカイト格子において格子定数が3.60～4.20Åであるペロブスカイト酸化物を(001)配向させたペロブスカイト型酸化物多層膜を得ることができる。

[0012] 以上のような本願発明の特徴をまとめると、次のとおりである。

(1) 組成式 $A(B_{n-1}M_nO_{3n+1})$ (n は2以上の自然数で、 A はNa、K、Rb、Csより選ばれる1種以上の1価カチオンであり、 B は3価の希土類イオン及びBi、2価のアルカリ土類金属イオン、1価のアルカリ金属イオンより選ばれる1種以上で構成され、 M はNb、Taの1種以上で構成され、Ti、Zrが固溶していてもよい)で表されるDion-Jacobson相と呼ばれるペロブスカイト型金属酸化物を形成することができる有機金属塩あるいはアルコキシド塩からなる薄膜又は非晶質薄膜を基板上に形成し、室温から600℃の温度に保持し、基板上の非晶質薄膜又は有機金属塩あるいはアルコキシド塩からなる薄膜に紫外光を照射しつつ結晶化を行うことによって、基板上にAカチオンが層状に規則配列する層状方向である(001)方向に配向することを特徴とする配向Dion-Jacobsonペ

ロブスカイト型酸化物薄膜の製造方法。

(2) 前記組成式におけるAの1価カチオンは、配向膜製造後に一般的な溶液法または固相法によるイオン交換手法によって一部または全てが Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 H^+ 、 H_3O^+ 、 Cu^+ 、 Ag^+ 、 Tl^+ 、 $(\text{CuX})^+$ 、 $(\text{VX})^+$ 、 $(\text{CrX})^+$ 、 $(\text{MnX})^+$ 、 $(\text{FeX})^+$ 、 $(\text{CoX})^+$ 、 $(\text{NiX})^+$ (XはCl、Br、Iより選ばれる1種以上の1価陰イオン)で置換することもできるものであることを特徴とする(1)に記載の配向Dion-Jacobsonペロブスカイト型酸化物薄膜の製造方法。

(3) 非晶質薄膜は、MBE、真空蒸着、CVD、塗布熱分解法のいずれかにより作製することを特徴とし、有機金属塩又はアルコキシド塩膜中の有機化合物は、 β -ジケトナト、炭素数6以上の長鎖のアルコキシド、ハロゲンを含んでもよい有機酸塩から選ばれる1種であることを特徴とする(1)又は(2)に記載した(001)配向Dion-Jacobsonペロブスカイト型酸化物薄膜の製造方法。

(4) 紫外光が400nm以下のパルスレーザであり、一度のレーザ照射につき製膜結晶化後の膜厚が300nm以下の膜厚に対してレーザフルエンスを40~100mJ/cm²の範囲で照射を行うことを特徴とする(1)ないし(3)のいずれかひとつに記載した(001)配向Dion-Jacobsonペロブスカイト型酸化物薄膜の製造方法。

(5) 非晶質薄膜又は有機金属塩あるいはアルコキシド塩からなる薄膜に紫外ランプを照射する工程及び300℃~600℃の温度で加熱する工程の少なくとも一つの工程を行った後、室温から600℃の温度で紫外レーザを照射することを特徴とする(1)ないし(4)のいずれかひとつに記載した(001)配向Dion-Jacobsonペロブスカイト型酸化物薄膜の製造方法。

(6) 非晶質薄膜又は有機金属塩あるいはアルコキシド塩からなる薄膜を室温でアブレーションが起こらない周波数とフルエンスの組み合わせからなる条件で紫外レーザを照射後、フルエンス40~100mJ/cm²の範囲のレ

ーザ光を複数のフルエンスで照射することを特徴とする（１）ないし（４）のいずれかひとつに記載した（００１）配向Dion-Jacobsonペロブスカイト型酸化物薄膜の製造方法。

（７）非晶質のガラス基板上に（１）、（５）、（６）のいずれかひとつの方法で作製した（００１）配向Dion-Jacobsonペロブスカイト型酸化物薄膜。

（８）ガラス、多結晶又は単結晶からなる基板上に（１）、（５）、（６）のいずれかひとつの方法で作製した（００１）配向Dion-Jacobsonペロブスカイト型酸化物薄膜。

（９）単純ペロブスカイト格子において格子定数が $3.60 \sim 4.20 \text{ \AA}$ であるペロブスカイト酸化物を（７）又は（８）に記載した（００１）配向Dion-Jacobsonペロブスカイト型酸化物薄膜を配向種結晶として、その上部に（００１）配向させることを特徴とする（００１）配向ペロブスカイト型酸化物多層膜。

（１０） LaNiO_3 を形成することが出来る非晶質薄膜又は有機金属塩あるいはアルコキシド塩からなる薄膜をガラス基板上に形成し、室温から 600°C の温度に保持し、基板上的非晶質薄膜又は有機金属塩あるいはアルコキシド塩からなる薄膜に 90 mJ/cm^2 以下のフルエンスで紫外レーザを照射しつつ結晶化を行うことを特徴とする LaNiO_3 薄膜の製造方法。

（１１） LaNiO_3 を形成することが出来る非晶質薄膜又は有機金属塩あるいはアルコキシド塩からなる薄膜を（７）又は（８）に記載した（００１）配向Dion-Jacobsonペロブスカイト型酸化物薄膜上に形成し、室温から 600°C の温度に保持し、基板上的非晶質薄膜又は有機金属塩あるいはアルコキシド塩からなる薄膜に 60 mJ/cm^2 以下のフルエンスで紫外レーザを照射しつつ結晶化を行うことによって、（００１）配向して成長することを特徴とする（００１）配向 LaNiO_3 薄膜の製造方法。

（１２）（１０）又は（１１）に記載した 600°C 以下のプロセス温度で作製されることを特徴とする下部電極用として用いることが可能な LaNiO_3 。

薄膜。

(13) $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{K}_z\text{Nb}_a\text{Ta}_b\text{O}_3$ ($x+y+z=0.8\sim 1.5$ であり、 $a+b=0.9\sim 1.1$ であり、Cu、Zn、Al、Bのうち少なくともひとつがドーピングされていてもよく、酸素欠損が存在していてもよい)を形成することが出来る非晶質薄膜又は有機金属塩あるいはアルコキシド塩からなる薄膜を基板上に形成し、室温から600℃の温度に保持し、基板上の非晶質薄膜又は有機金属塩あるいはアルコキシド塩からなる薄膜に30～60 mJ/cm²の範囲のフルエンスで紫外レーザを照射しつつ結晶化を行うことを特徴とする $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{K}_z\text{Nb}_a\text{Ta}_b\text{O}_3$ 薄膜の製造方法。

(14) (13)に記載した $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{K}_z\text{Nb}_a\text{Ta}_b\text{O}_3$ を形成することが出来る非晶質薄膜又は有機金属塩あるいはアルコキシド塩からなる薄膜を(7)又は(8)に記載した(001)配向Dion-Jacobsonペロブスカイト型酸化物薄膜上に形成し、室温から600℃の温度に保持し、基板上の非晶質薄膜又は有機金属塩あるいはアルコキシド塩からなる薄膜に30～60 mJ/cm²の範囲のフルエンスで紫外レーザを照射しつつ結晶化を行うことによって(001)配向して成長することを特徴とする(001)配向 $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{K}_z\text{Nb}_a\text{Ta}_b\text{O}_3$ 薄膜の製造方法。

(15) (13)又は(14)に記載した非鉛誘電体 $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{K}_z\text{Nb}_a\text{Ta}_b\text{O}_3$ をPtのような金属基板、又は(12)に記載した LaNiO_3 薄膜上に600℃以下のプロセス温度で作製されることを特徴とする圧電体材料。

(16) $\text{Ba}_x\text{Sr}_y\text{Ca}_z\text{Ti}_a\text{Zr}_b\text{O}_3$ ($x+y+z=0.9\sim 1.1$ であり、 $a+b=0.9\sim 1.1$ 、また酸素欠損が存在していてもよい)を形成することが出来る非晶質薄膜又は有機金属塩あるいはアルコキシド塩からなる薄膜を(7)又は(8)に記載した(001)配向Dion-Jacobsonペロブスカイト型酸化物薄膜上に形成し、室温から600℃の温度に保持し、基板上の非晶質薄膜又は有機金属塩あるいはアルコキシド塩からなる薄膜に50～100 mJ/cm²の範囲のフルエンスで紫外レーザを照射しつつ結晶化を行うことによって(001)配向して成長することを特徴とす

る誘電体（001）配向 $Ba_xSr_yCa_zTi_aZr_bO_3$ 薄膜。

（17） $Ba_xSr_yCa_zTi_aZr_bO_3$ （ $x+y+z=0.9\sim 1.1$ であり、 $a+b=0.9\sim 1.1$ 、また酸素欠損が存在していてもよい）を形成することが出来る非晶質薄膜又は有機金属塩あるいはアルコキシド塩からなる薄膜を（11）に記載した（001）配向 $LaNiO_3$ 薄膜電極上に形成し、室温から600℃の温度に保持し、基板上的非晶質薄膜又は有機金属塩あるいはアルコキシド塩からなる薄膜に50～100mJ/cm²の範囲のフルエンスで紫外レーザを照射しつつ結晶化を行うことによって（001）配向して成長することを特徴とする誘電体（001）配向 $Ba_xSr_yCa_zTi_aZr_bO_3$ 薄膜を利用した圧電体材料。

（18）AがCa, Sr, Baより選ばれるアルカリ土類金属元素であり、BがTi, Snより選ばれる金属元素であって、 ABO_3 、 A_2BO_4 、 $A_3B_2O_7$ の組成式で表される金属酸化物に、Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luからなる群れより選ばれる元素を少なくとも一つ添加した金属酸化物、又は金属酸化物を形成することができる有機金属塩の薄膜を（7）又は（8）に記載した（001）配向Dion-Jacobsonペロブスカイト型酸化物薄膜上に形成し、室温から600℃の温度に保持し、形成した上記金属酸化物、又は有機金属塩の薄膜に紫外レーザを照射しつつ、結晶化を行うことによって得た（001）配向ペロブスカイト型酸化物蛍光体薄膜。

（19）（1）又は（2）に記載した組成式 $A(B_{n-1}M_nO_{3n+1})$ で表されるDion-Jacobson相のうち $n=3$ としたときの $AB_2M_3O_{10}$ を形成することができる非晶質薄膜又は有機金属塩あるいはアルコキシド塩からなる薄膜を基板上に形成し、室温から600℃の温度に保持し、基板上的非晶質薄膜又は有機金属塩あるいはアルコキシド塩からなる薄膜に紫外レーザを100mJ/cm²以上のフルエンスで照射しつつ結晶化を行うことによって、基板上にAカチオンが層状に規則配列する層状方向と直交する方向である（100）方向に配向することを特徴とする配向Dion-Jacobson

s o n ペロブスカイト型酸化物薄膜の製造方法。

(20) アナターゼ型酸化チタン (TiO_2 : Ti サイトに異種金属がドーピングされていてもよく、酸素サイトは欠損していても S や N がドーピングされていてもよい) を (7) 又は (8) に記載した (001) 配向 Dion-Jacobson ペロブスカイト型酸化物薄膜を配向種結晶として、その上部に形成してアナターゼ型酸化チタンの正方晶正方格子面を ab 面とする場合において、これを (001) 配向させることを特徴とする (001) 配向アナターゼ型酸化チタン薄膜。

(21) (20) に記載の (001) 配向アナターゼ型酸化チタン薄膜を用いた光触媒材料。

(22) AgNbO_3 (Ag サイトにはアルカリ土類イオン及び／又は希土類イオンが固溶していてもよく、Nb サイトには Ti、Zr、Ta の 1 種以上が固溶していてもよい) を形成することが出来る非晶質薄膜又は有機金属塩あるいはアルコキシド塩からなる薄膜を (7) 又は (8) に記載した (001) 配向 Dion-Jacobson ペロブスカイト型酸化物薄膜を配向種結晶として、その上部に形成し、700℃から950℃の温度に保持して結晶化を行うことによって得た (001) 配向ペロブスカイト型 AgNbO_3 薄膜。

(23) (22) に記載の (001) 配向ペロブスカイト型 AgNbO_3 薄膜を用いた光触媒材料。

(24) A_xWO_3 (A にはアルカリ金属イオン及び／又はプロトンが固溶していてもよく、x は 0 ~ 0.4 の範囲である) を形成することが出来る非晶質薄膜又は有機金属塩あるいはアルコキシド塩からなる薄膜を (7) 又は (8) に記載した (001) 配向 Dion-Jacobson ペロブスカイト型酸化物薄膜を配向種結晶として、その上部に形成し、400℃から900℃の温度に保持して結晶化を行うことによって得た (100) 配向 A_xWO_3 薄膜。

発明の効果

[0013] 本発明は、従来不可能であったガラスや多結晶基板などの無配向基板上に低温で製造効率が良く、大量生産に適する、(001)配向種結晶薄膜であるDion-Jacobsonペロブスカイト薄膜を製膜し、その上部に(001)配向させた高特性の種々のペロブスカイト酸化物薄膜を得ることを可能とする発明である。

また、本発明によれば、基板上に配向Dion-Jacobsonペロブスカイト型酸化物薄膜を設けることなく直接に各種のペロブスカイト型酸化物薄膜を形成した場合においても、良好な特性が期待できるペロブスカイト型酸化物薄膜やその積層薄膜材料を700度以下のプロセス温度で形成することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]ペロブスカイト型酸化物(ABO_3)の結晶構造模型図

[図2]Dion-Jacobsonペロブスカイト型酸化物(ABM_2O_7)の結晶構造模型図

[図3]無アルカリガラス基板上に作製された(001)配向 $RbLaNb_2O_7$ 薄膜のX線回折図

[図4]無アルカリガラス基板上の(001)配向 $RbLaNb_2O_7$ 薄膜上に積層して作製した(001)配向 $SrTiO_3$ 薄膜及び種結晶層無しで作製した $SrTiO_3$ 薄膜のX線回折図(添え字のR, Sはそれぞれ $RbLaNb_2O_7$ 及び $SrTiO_3$ を示す)

発明を実施するための形態

[0015] 本発明を実施するための1つの好ましい形態は、(001)配向Dion-Jacobsonペロブスカイト種結晶薄膜及びその上部に積層する(001)配向ペロブスカイト薄膜を形成する金属の有機化合物溶液を支持体上に塗布し、乾燥工程、仮焼成工程、本焼成工程の各工程で、紫外レーザ等の紫外光を照射することを特徴とする(001)配向ペロブスカイト酸化物薄膜の製造方法である。

本発明で用いる紫外光としては、パルスレーザ光であるエキシマレーザを

挙げることができる。エキシマレーザとしては、波長400nm以下のArF、KrF、XeCl、XeF、F₂等から選ぶことができる。紫外光照射は、目的に応じて、所定の工程途中や各工程の前後を選ぶことが出来る。また、金属の有機化合物溶液を基板にスピコートし、溶媒除去のため恒温槽中130℃で乾燥及び仮焼後、紫外レーザ照射をスキャンニングして大面積膜を作製することもできる。

[0016] 本発明においては、基板上のペロブスカイト型酸化物を(001)配向させるために、まず、基板上に(001)配向Dion-Jacobsonペロブスカイト種結晶薄膜を作製する。

Dion-Jacobsonペロブスカイト型酸化物は、組成式A(B_{n-1}M_nO_{3n+1}) (nは2以上の自然数で、AはNa、K、Rb、Csより選ばれる1種以上の1価カチオンであり、Bは3価の希土類イオン及びBi、2価のアルカリ土類金属イオン、1価のアルカリ金属イオンより選ばれる1種以上で構成され、MはNb、Taの1種以上で構成され、Ti、Zrが固溶していてもよい)で表されるが、例えば代表的なものとして図2に示した構造を持つRbLaNb₂O₇が挙げられる。

前記組成式のBにおける3価の希土類イオンとしては、好ましくは、La、Pr、Y、Sc等が、2価のアルカリ土類金属イオンとしては、好ましくは、Ca、Sr、Ba等が、それぞれ挙げられる。

[0017] 前記組成式のDion-Jacobsonペロブスカイト型酸化物を基板上に形成するためには、この組成を生成する非晶質薄膜を基板上に形成する。非晶質薄膜を形成する手段としては、MBE、真空蒸着、CVD、塗布熱分解法等が挙げられるが、製膜雰囲気制限が少なく大面積化が容易なこと等から、塗布熱分解法が望ましい。

塗布熱分解法は、スピコート法、ディップ法、スプレー法、インクジェット法を含む化学溶液法を基にした前駆溶液塗布手法を用いるものであり、上記組成を生成する金属有機化合物の溶液をスピコート、スプレー等の塗布法やインクジョット法等により基板上に塗布、乾燥後、金属有機化合物中

の有機成分を分解して非晶質薄膜を形成する。金属有機化合物としては、好ましくは、有機金属塩やアルコキシド塩が挙げられ、その有機化合物としては、 β -ジケトナト、炭素数6以上の長鎖のアルコキシド、ハロゲンを含んでもよい有機酸塩が挙げられる。そのような有機酸としては、2-エチルヘキサン酸、ナフテン酸、カプリル酸、ステアリン酸等が挙げられる。金属有機化合物中の有機成分の分解は、例えば、300～600℃の温度に加熱保持することによる仮焼成、紫外ランプによる紫外光照射等により行うことができる。

基板上に形成された非晶質薄膜は、室温から600℃（好ましくは、300～500℃）の温度（基板ないし雰囲気温度）で紫外レーザ等の紫外光を照射することにより結晶化され、（001）方向に配向したDion-Jacobsonペロブスカイト型酸化物薄膜が形成される。紫外光を照射する際の雰囲気は、特に限定されないが、大気下で行うこともできる。結晶化の際に用いる紫外レーザ等の紫外光は、金属有機化合物中の有機成分の分解とそれに引き続く結晶化の両方を行うものとすることもできる。Dion-Jacobsonペロブスカイト型酸化物薄膜の膜厚は、その上に形成する酸化物薄膜が十分に配向するのであれば如何なる数値でも良いが、一般的には10～400nm、良好な配向性を得る観点から好ましくは20～100nmとすることができる。

- [0018] 基板上に配向Dion-Jacobsonペロブスカイト型酸化物薄膜を形成した後、配向Dion-Jacobsonペロブスカイト型酸化物薄膜の上に、必要な用途や特性に応じた各種のペロブスカイト型酸化物薄膜を形成する。このペロブスカイト型酸化物としては、どのようなものでも良いが、例えば、誘電体、圧電体、蛍光体等のいずれかとして機能するものが挙げられ、具体的には、 LaNiO_3 、 $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{K}_z\text{Nb}_a\text{Ta}_b\text{O}_3$ （ $x+y+z=0.8\sim 1.5$ であり、 $a+b=0.9\sim 1.1$ であり、Cu、Zn、Al、Bのうち少なくともひとつがドーピングされていてもよく、酸素欠損が存在していてもよい）、 $\text{Ba}_x\text{Sr}_y\text{Ca}_z\text{Ti}_a\text{Zr}_b\text{O}_3$ （ $x+y+z=0.9$

～1.1であり、 $a+b=0.9\sim 1.1$ 、また酸素欠損が存在していてもよい)、単純ペロブスカイト格子において格子定数が $3.60\sim 4.20\text{ \AA}$ であるもの等が挙げられる。

このペロブスカイト型酸化物薄膜は、ガラスや多結晶基板などの無配向基板を用いるものであっても、配向Dion-Jacobsonペロブスカイト型酸化物薄膜を種結晶層とすることにより高度に配向したものとなる。本発明によれば、ペロブスカイト型酸化物薄膜の配向度が、Lotgeringファクターでみて0.9以上、場合によっては0.95以上や1に近いものも得ることができる。

このペロブスカイト型酸化物薄膜は、配向Dion-Jacobsonペロブスカイト型酸化物薄膜の形成方法と同様の方法により形成することができる。すなわち、このペロブスカイト型酸化物の組成を生成する非晶質薄膜を、MBE、真空蒸着、CVD、塗布熱分解法等により配向Dion-Jacobsonペロブスカイト型酸化物薄膜上に形成する。塗布熱分解法による場合は、上記組成を生成する金属有機化合物の溶液を基板上に塗布、乾燥後、金属有機化合物中の有機成分を加熱による仮焼成や紫外光照射等により分解して非晶質薄膜を形成する。配向Dion-Jacobsonペロブスカイト型酸化物薄膜上に形成された非晶質薄膜は、室温から 600°C （好ましくは、 $300\sim 500^{\circ}\text{C}$ ）の温度で紫外レーザ等の紫外光を照射することにより結晶化され、(001)方向に配向したペロブスカイト型酸化物薄膜が形成され、基板上には配向積層薄膜が形成される。

[0019] 上記のような塗布熱分解法により非晶質薄膜を形成し、室温から 600°C （好ましくは、 $300\sim 500^{\circ}\text{C}$ ）の温度で紫外レーザ等の紫外光を非晶質薄膜に照射することにより結晶化し、ペロブスカイト型酸化物薄膜を形成する方法（塗布光照射法）によれば、基板上に良好な特性が期待できるペロブスカイト型酸化物薄膜やその積層薄膜材料を 700 度以下のプロセス温度で製造できる。そのため、ガラスや多結晶基板などの無配向基板上に配向Dion-Jacobsonペロブスカイト型酸化物薄膜を設けることなく直接

に各種のペロブスカイト型酸化物薄膜を形成した場合においても、高度な配向は得られないものの、良好な特性が期待できるペロブスカイト型酸化物薄膜やその積層薄膜材料を700度以下、好ましくは600℃以下、より好ましくは500℃以下のプロセス温度で形成することができる。

[0020] (実験例)

$\text{RbLaNb}_2\text{O}_7$ の組成を生成する金属有機化合物の溶液をガラス基板上に塗布、乾燥後、金属の有機化合物中の有機成分を400℃で熱分解させる仮焼成を行った後に、400℃以下の温度でエキシマレーザを60mJ/cm²のエネルギーで照射することにより、結晶化が促進され、(001)方向に配向した60nm程度の膜厚を持つ薄膜が得られたことが判明した。(図3) また、得られた(001)配向 $\text{RbLaNb}_2\text{O}_7$ 薄膜の上部に同じく塗布光照射法を用いて SrTiO_3 薄膜を形成したところ、 $\text{RbLaNb}_2\text{O}_7$ 薄膜表面から選択的に結晶成長が進行し、(001)配向した SrTiO_3 薄膜を得ることに成功した。(図4)

[0021] 塗布光照射法によるDion-Jacobson相の成長法(特許文献6)でも照射エネルギーを最終膜厚に対して最適化しなければ(001)方向に配向した薄膜を得ることは出来なかったが、最終膜厚が20~100nmに対してレーザフルエンスを40~100mJ/cm²の範囲で照射を行うと、ほぼ100%(001)方向に配向したDion-Jacobson・ $\text{RbLaNb}_2\text{O}_7$ 薄膜を得ることができた。塗布光照射法では種結晶がある場合には、そこから選択的に結晶成長が起こるため、得られた種結晶薄膜上部に形成したペロブスカイト薄膜も(001)配向して成長したと考えられる。基板材料は結晶性であってもガラスであっても構わないが、本手法では全ての工程を400℃以下の温度で行うことも可能であるため、基板材料を熱耐性の低い、工業用ガラスやSi基板上でのプロセッシングも可能である。

なお、良好な配向薄膜を得るためのレーザのフルエンスの条件は、照射時の温度(基板ないし雰囲気温度)条件によっては調整が必要な場合もあるが、良好な配向薄膜を得るための適切なフルエンス条件は、以下の実施例や

参考例等の記載から明らかになるであろう。

実施例

[0022] 以下、本発明の具体例を示し、さらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。本発明の実施例で使用した基板は、無アルカリガラス基板及び多結晶Pt基板であり、原料溶液は、各導入金属の2エチルヘキサン酸塩トルエン溶液を用いた。紫外光照射は、KrFエキシマレーザを用いた。

[0023] (実施例1)

2エチルヘキサン酸ルビジウム溶液に2エチルヘキサン酸ランタン溶液、2エチルヘキサン酸ニオブ溶液を金属比1:1:2で混合した溶液(C1)を作製した。C1溶液を無アルカリガラス基板に4000rpm、10秒間でスピコートし、400℃で10分間仮焼成した。その後、基板温度を400℃に保ち、大気中でKrFパルスレーザをフルエンス:60mJ/cm²(50Hz)で3分照射した。このようにして作製した膜について照射部のみ(001)配向したRbLaNb₂O₇薄膜が成長した。(001)配向のLotgeringファクターはほぼ1であった。

[0024] (実施例2)

実施例1において、レーザのフルエンス:50mJ/cm²で照射した場合、照射部のみ(001)配向したRbLaNb₂O₇薄膜が成長した。(001)配向のLotgeringファクターはほぼ1であった。

[0025] (実施例3)

実施例1において、レーザのフルエンス:70mJ/cm²で照射した場合、照射部のみ(001)配向したRbLaNb₂O₇薄膜が成長した。(001)配向のLotgeringファクターはほぼ1であった。

[0026] (実施例4)

実施例1において、仮焼温度を300℃とした場合、レーザ照射部のみ(001)配向したRbLaNb₂O₇薄膜が成長した。(001)配向のLotgeringファクターはほぼ1であった。

[0027] (実施例 5)

実施例 1 において、仮焼温度を 600°C とした場合、レーザ照射部のみ (001) 配向した $\text{RbLaNb}_2\text{O}_7$ 薄膜が成長した。(001) 配向の Lotgering ファクターはほぼ 1 であった。

[0028] (実施例 6)

実施例 1 において、レーザ照射時の基板温度を 500°C とした場合、レーザ照射部のみ (001) 配向した $\text{RbLaNb}_2\text{O}_7$ 薄膜が成長した。(001) 配向の Lotgering ファクターはほぼ 1 であった。

[0029] (実施例 7)

実施例 1 において、基板を無アルカリガラス基板に変えて表面に多結晶 Pt をスパッタリングしたガラス基板とした場合、レーザ照射部のみ (001) 配向した $\text{RbLaNb}_2\text{O}_7$ 薄膜が成長した。

[0030] (実施例 8)

2 エチルヘキサン酸ストロンチウム溶液に 2 エチルヘキサン酸チタン溶液を金属比 1 : 1 で混合した溶液 (C2) を作製した。C2 溶液を実施例 1 で作製した (001) 配向した $\text{RbLaNb}_2\text{O}_7$ 薄膜上に 4000rpm 、10 秒間でスピコートし、 400°C で 10 分間仮焼成した。その後、基板温度を 400°C に保ち、大気中で KrF パルスレーザをフルエンス: $75\text{mJ}/\text{cm}^2$ (50Hz) で 3 分照射した。このようにして作製した多層膜について照射部のみ (001) 配向した SrTiO_3 薄膜が成長した。(001) 配向の Lotgering ファクターは 0.98 であった。

[0031] (実施例 9)

2 エチルヘキサン酸ランタン溶液に 2 エチルヘキサン酸ニッケル溶液を金属比 1 : 1 で混合した溶液 (C3) を作製した。C3 溶液を無アルカリガラス基板に 4000rpm 、10 秒間でスピコートし、 400°C で 10 分間仮焼成した。その後、基板温度を 400°C に保ち、大気中で KrF パルスレーザをフルエンス: $85\text{mJ}/\text{cm}^2$ (50Hz) で 3 分照射した。このようにして作製した膜について照射部のみ電気抵抗率が $4.42 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$

mとなる LaNiO_3 薄膜が成長した。

[0032] (実施例 10)

C3溶液を実施例1で作製した(001)配向した $\text{RbLaNb}_2\text{O}_7$ 薄膜上に4000 rpm、10秒間でスピコートし、400°Cで10分間仮焼成した。その後、基板温度を400°Cに保ち、大気中でKrFパルスレーザをフルエンス: $50 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ (50 Hz) で3分照射した。このようにして作製した多層膜について照射部のみ電気抵抗率が $1.02 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ となる(001)配向 LaNiO_3 薄膜が成長した。(001)配向のLotgeringファクターは0.97であった。

[0033] (実施例 11)

2エチルヘキサン酸ナトリウム溶液に2エチルヘキサン酸カリウム溶液及び2エチルヘキサン酸ニオブ溶液を金属比1:1:2で混合した溶液(C4)を作製した。C4溶液を実施例9で作製した LaNiO_3 薄膜上に4000 rpm、10秒間でスピコートし、400°Cで10分間仮焼成した。その後、基板温度を400°Cに保ち、大気中でKrFパルスレーザをフルエンス: $45 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ (50 Hz) で3分照射した。このようにして作製した多層膜について照射部のみ誘電体 $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ 薄膜が成長した。

[0034] (実施例 12)

C4溶液を実施例10で作製した(001)配向した LaNiO_3 薄膜上に4000 rpm、10秒間でスピコートし、400°Cで10分間仮焼成した。その後、基板温度を400°Cに保ち、大気中でKrFパルスレーザをフルエンス: $45 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ (50 Hz) で3分照射した。このようにして作製した多層膜について照射部のみ誘電体(001)配向 $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ 薄膜が成長した。(001)配向のLotgeringファクターは0.93であった。

[0035] (実施例 13)

2エチルヘキサン酸バリウム溶液に2エチルヘキサン酸ストロンチウム溶液、2エチルヘキサン酸カルシウム溶液及び2エチルヘキサン酸チタン溶液

を金属比0.693 : 0.077 : 0.23 : 1で混合した溶液(C5)を作製した。C5溶液を実施例1で作製した(001)配向した $\text{RbLaNb}_2\text{O}_7$ 薄膜上に4000 rpm、10秒間でスピコートし、400°Cで10分間仮焼成した。その後、基板温度を400°Cに保ち、大気中でKrFパルスレーザをフルエンス: 75 mJ/cm^2 (50 Hz) で3分照射した。このようにして作製した多層膜について照射部のみ誘電体(001)配向($\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}$) $_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{TiO}_3$ 薄膜が成長した。Lotgeringファクターは0.95であった。

[0036] (実施例14)

2エチルヘキサン酸カルシウム溶液に2エチルヘキサン酸ストロンチウム溶液、2エチルヘキサン酸プラセオジウム溶液及び2エチルヘキサン酸チタン溶液を金属比0.648 : 0.349 : 0.002 : 1で混合した溶液(C6)を作製した。C6溶液を実施例1で作製した(001)配向した $\text{RbLaNb}_2\text{O}_7$ 薄膜上に4000 rpm、10秒間でスピコートし、400°Cで10分間仮焼成した。その後、基板温度を400°Cに保ち、大気中でKrFパルスレーザをフルエンス: 65 mJ/cm^2 (50 Hz) で3分照射した。このようにして作製した多層膜について照射部のみ蛍光体(001)配向($\text{Ca}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}$) $_{0.997}\text{Pr}_{0.02}\text{TiO}_3$ 薄膜が成長し、赤色蛍光を示した。Lotgeringファクターは0.98であった。

[0037] (実施例15)

2エチルヘキサン酸ルビジウム溶液に2エチルヘキサン酸カルシウム溶液、2エチルヘキサン酸ニオブ溶液を金属比1 : 2 : 3で混合した溶液(C7)を作製した。C7溶液を石英ガラス基板に4000 rpm、10秒間でスピコートし、400°Cで10分間仮焼成した。その後、基板温度を400°Cに保ち、大気中でKrFパルスレーザをフルエンス: 110 mJ/cm^2 (50 Hz) で3分照射した。このようにして作製した膜について照射部のみ(100)配向した $\text{RbCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 薄膜が成長した。(100)配向のLotgeringファクターはほぼ1であった。

[0038] (実施例 16)

2エチルヘキサン酸チタン溶液をトルエンでTi濃度0.2Mに希釈した溶液(C8)を作製した。C8溶液を実施例1で作製した(001)配向した $\text{RbLaNb}_2\text{O}_7$ 薄膜上に4000rpm、10秒間でスピコートし、300°Cで10分間仮焼成した。その後、基板温度を700°Cに保ち、結晶化させた。このようにして作製した酸化チタン薄膜はアナターゼ型となり(001)配向を示した。(アナターゼ型酸化チタンの正方晶正方格子面をab面とする)Lotgeringファクターは0.92であった。また、得られた(001)配向アナターゼ型酸化チタン薄膜は光触媒活性を示し、紫外線照射下においてメチレンブルーの分解が確認された。

[0039] (実施例 17)

2エチルヘキサン酸銀をトルエン、ピリジン、プロピオン酸に溶解し、2エチルヘキサン酸ニオブ溶液、2エチルヘキサン酸ストロンチウム溶液、2エチルヘキサン酸チタン溶液を、金属濃度が $\text{Ag}:\text{Sr}:\text{Nb}:\text{Ti}=0.75:0.25:0.75:0.25$ となるように混合した溶液(C9)を作製した。C9溶液を実施例1で作製した(001)配向した $\text{RbLaNb}_2\text{O}_7$ 薄膜上に4000rpm、10秒間でスピコートし、400°Cで10分間仮焼成した。その後、基板温度を900°Cに保ち、結晶化させた。このようにして作製した $\text{Ag}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Nb}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$ 薄膜は(001)配向を示した。Lotgeringファクターは0.96であった。

[0040] (実施例 18)

タングステンエトキシドをエタノールに溶解させた溶液(C10)を作製した。C10溶液を実施例1で作製した(001)配向した $\text{RbLaNb}_2\text{O}_7$ 薄膜上に4000rpm、10秒間でスピコートし、300°Cで10分間仮焼成した。その後、基板温度を500°Cに保ち、結晶化させた。このようにして作製した $\text{Rb}_{0.28}\text{WO}_3$ 薄膜は(100)配向を示した。

[0041] (参考例 1)

実施例1において、基板温度が400°Cのときにはレーザのフルエンス:4

0 mJ / cm²で照射した場合、照射部にR b L a N b₂ O₇薄膜は十分に結晶成長が進行しなかった。

[0042] (参考例 2)

実施例 1 において、レーザのフルエンス: 1 1 0 mJ / cm²で照射した場合、照射部にわずかにR b L a N b₂ O₇薄膜は成長したが結晶性が悪く (0 0 1) 配向度は低かった。

[0043] (参考例 3)

実施例 9 において、基板温度が 4 0 0 °C のときにはレーザのフルエンスを 6 0 mJ / cm²あるいは 1 0 0 mJ / cm²で照射した場合、照射部に生成するL a N i O₃薄膜の電気抵抗率は1. 0 0 × 1 0⁻¹ Ω · cm程度にしか低減できなかった。

[0044] (参考例 4)

実施例 1 0 において、基板温度が 4 0 0 °C のときにはレーザのフルエンスを 3 0 mJ / cm²あるいは 7 0 mJ / cm²で照射した場合、照射部に生成するL a N i O₃薄膜の電気抵抗率は1. 0 0 × 1 0⁻¹ Ω · cm程度にしか低減できなかった。

[0045] (参考例 5)

実施例 1 1 において、基板温度が 4 0 0 °C のときにはレーザのフルエンスを 3 0 mJ / cm²以下にした場合、照射部に効率的にN a_{0. 5} K_{0. 5} N b O₃薄膜が結晶化しなかった。

[0046] (参考例 6)

実施例 1 2 において、レーザのフルエンスを 8 0 mJ / cm²以上にした場合、照射部で結晶化するN a_{0. 5} K_{0. 5} N b O₃薄膜は (0 0 1) 配向しなかった。

産業上の利用可能性

[0047] 本発明により製造されるペロブスカイト型配向積層材料は、高度に配向し、高特性が期待できるものであり、誘電体、圧電体、蛍光体等の各種の電子

材料などとして幅広く利用され得る。

請求の範囲

- [請求項1] 組成式 $A(B_{n-1}M_nO_{3n+1})$ (n は 2 以上の自然数で、 A は Na 、 K 、 Rb 、 Cs より選ばれる 1 種以上の 1 価カチオンであり、 B は 3 価の希土類イオン及び Bi 、2 価のアルカリ土類金属イオン、1 価のアルカリ金属イオンより選ばれる 1 種以上で構成され、 M は Nb 、 Ta の 1 種以上で構成され、 Ti 、 Zr が固溶していてもよい) で表される $Dion-Jacobson$ 相と呼ばれるペロブスカイト型金属酸化物を形成することができる有機金属塩あるいはアルコキシド塩からなる薄膜又は非晶質薄膜を基板上に形成し、室温から $600^{\circ}C$ の温度に保持し、基板上の非晶質薄膜又は有機金属塩あるいはアルコキシド塩からなる薄膜に紫外光を照射しつつ結晶化を行うことによって、基板上に A カチオンが層状に規則配列する層状方向である (001) 方向に配向することを特徴とする配向 $Dion-Jacobson$ ペロブスカイト型酸化物薄膜の製造方法。
- [請求項2] 前記組成式における A の 1 価カチオンは、配向膜製造後に一般的な溶液法または固相法によるイオン交換手法によって一部または全てが Li^{+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 、 Rb^{+} 、 Cs^{+} 、 H^{+} 、 H_3O^{+} 、 Cu^{+} 、 Ag^{+} 、 Tl^{+} 、 $(CuX)^{+}$ 、 $(VX)^{+}$ 、 $(CrX)^{+}$ 、 $(MnX)^{+}$ 、 $(FeX)^{+}$ 、 $(CoX)^{+}$ 、 $(NiX)^{+}$ (X は Cl 、 Br 、 I より選ばれる 1 種以上の 1 価陰イオン) で置換することもできるものであることを特徴とする請求項 1 に記載の配向 $Dion-Jacobson$ ペロブスカイト型酸化物薄膜の製造方法。
- [請求項3] 非晶質薄膜は、 MBE 、真空蒸着、 CVD 、塗布熱分解法のいずれかにより作製することを特徴とし、有機金属塩又はアルコキシド塩膜中の有機化合物は、 β -ジケトナト、炭素数 6 以上の長鎖のアルコキシド、ハロゲンを含んでもよい有機酸塩から選ばれる 1 種であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載した (001) 配向 $Dion-Jacobson$ ペロブスカイト型酸化物薄膜の製造方法。

- [請求項4] 紫外光が400nm以下のパルスレーザであり、一度のレーザ照射につき製膜結晶化後の膜厚が300nm以下の膜厚に対してレーザフルエンスを40～100mJ/cm²の範囲で照射を行うことを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれかひとつに記載した(001)配向Dion-Jacobsonペロブスカイト型酸化物薄膜の製造方法。
- [請求項5] 非晶質薄膜又は有機金属塩あるいはアルコキシド塩からなる薄膜に紫外ランプを照射する工程及び300℃～600℃の温度で加熱する工程の少なくとも一つの工程を行った後、室温から600℃の温度で紫外レーザを照射することを特徴とする請求項1ないし請求項4のいずれかひとつに記載した(001)配向Dion-Jacobsonペロブスカイト型酸化物薄膜の製造方法。
- [請求項6] 非晶質薄膜又は有機金属塩あるいはアルコキシド塩からなる薄膜を室温でアブレーションが起こらない周波数とフルエンスの組み合わせからなる条件で紫外レーザを照射後、フルエンス40～100mJ/cm²の範囲のレーザ光を複数のフルエンスで照射することを特徴とする請求項1ないし請求項4のいずれかひとつに記載した(001)配向Dion-Jacobsonペロブスカイト型酸化物薄膜の製造方法。
- [請求項7] 非晶質のガラス基板上に請求項1、請求項5、請求項6のいずれかひとつの方法で作製した(001)配向Dion-Jacobsonペロブスカイト型酸化物薄膜。
- [請求項8] ガラス、多結晶又は単結晶からなる基板上に請求項1、請求項5、請求項6のいずれかひとつの方法で作製した(001)配向Dion-Jacobsonペロブスカイト型酸化物薄膜。
- [請求項9] 単純ペロブスカイト格子において格子定数が3.60～4.20Åであるペロブスカイト酸化物を請求項7又は請求項8に記載した(001)配向Dion-Jacobsonペロブスカイト型酸化物薄膜

を配向種結晶として、その上部に（００１）配向させることを特徴とする（００１）配向ペロブスカイト型酸化物多層膜。

[請求項10] LaNiO_3 を形成することが出来る非晶質薄膜又は有機金属塩あるいはアルコキシド塩からなる薄膜をガラス基板上に形成し、室温から600℃の温度に保持し、基板上の非晶質薄膜又は有機金属塩あるいはアルコキシド塩からなる薄膜に90mJ/cm²以下のフルエンスで紫外レーザを照射しつつ結晶化を行うことを特徴とする LaNiO_3 薄膜の製造方法。

[請求項11] LaNiO_3 を形成することが出来る非晶質薄膜又は有機金属塩あるいはアルコキシド塩からなる薄膜を請求項7又は請求項8に記載した（００１）配向Dion-Jacobsonペロブスカイト型酸化物薄膜上に形成し、室温から600℃の温度に保持し、基板上の非晶質薄膜又は有機金属塩あるいはアルコキシド塩からなる薄膜に60mJ/cm²以下のフルエンスで紫外レーザを照射しつつ結晶化を行うことによって、（００１）配向して成長することを特徴とする（００１）配向 LaNiO_3 薄膜の製造方法。

[請求項12] 請求項10又は請求項11に記載した600℃以下のプロセス温度で作製されることを特徴とする下部電極用として用いることが可能な LaNiO_3 薄膜。

[請求項13] $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{K}_z\text{Nb}_a\text{Ta}_b\text{O}_3$ （ $x+y+z=0.8\sim1.5$ であり、 $a+b=0.9\sim1.1$ であり、Cu、Zn、Al、Bのうち少なくともひとつがドーピングされていてもよく、酸素欠損が存在していてもよい）を形成することが出来る非晶質薄膜又は有機金属塩あるいはアルコキシド塩からなる薄膜を基板上に形成し、室温から600℃の温度に保持し、基板上の非晶質薄膜又は有機金属塩あるいはアルコキシド塩からなる薄膜に30～60mJ/cm²の範囲のフルエンスで紫外レーザを照射しつつ結晶化を行うことを特徴とする $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{K}_z\text{Nb}_a\text{Ta}_b\text{O}_3$ 薄膜の製造方法。

[請求項14] 請求項13に記載した $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{K}_z\text{Nb}_a\text{Ta}_b\text{O}_3$ を形成することが出来る非晶質薄膜又は有機金属塩あるいはアルコキシド塩からなる薄膜を請求項7又は請求項8に記載した(001)配向Dion-Jacobsonペロブスカイト型酸化物薄膜上に形成し、室温から600℃の温度に保持し、基板上の非晶質薄膜又は有機金属塩あるいはアルコキシド塩からなる薄膜に30～60mJ/cm²の範囲のフルエンスで紫外レーザを照射しつつ結晶化を行うことによって(001)配向して成長することを特徴とする(001)配向 $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{K}_z\text{Nb}_a\text{Ta}_b\text{O}_3$ 薄膜の製造方法。

[請求項15] 請求項13又は請求項14に記載した非鉛誘電体 $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{K}_z\text{Nb}_a\text{Ta}_b\text{O}_3$ をPtのような金属基板、又は請求項12に記載した LaNiO_3 薄膜上に600℃以下のプロセス温度で作製されることを特徴とする圧電体材料。

[請求項16] $\text{Ba}_x\text{Sr}_y\text{Ca}_z\text{Ti}_a\text{Zr}_b\text{O}_3$ ($x+y+z=0.9\sim1.1$ であり、 $a+b=0.9\sim1.1$ 、また酸素欠損が存在していてもよい)を形成することが出来る非晶質薄膜又は有機金属塩あるいはアルコキシド塩からなる薄膜を請求項7又は請求項8に記載した(001)配向Dion-Jacobsonペロブスカイト型酸化物薄膜上に形成し、室温から600℃の温度に保持し、基板上の非晶質薄膜又は有機金属塩あるいはアルコキシド塩からなる薄膜に50～100mJ/cm²の範囲のフルエンスで紫外レーザを照射しつつ結晶化を行うことによって(001)配向して成長することを特徴とする誘電体(001)配向 $\text{Ba}_x\text{Sr}_y\text{Ca}_z\text{Ti}_a\text{Zr}_b\text{O}_3$ 薄膜。

[請求項17] $\text{Ba}_x\text{Sr}_y\text{Ca}_z\text{Ti}_a\text{Zr}_b\text{O}_3$ ($x+y+z=0.9\sim1.1$ であり、 $a+b=0.9\sim1.1$ 、また酸素欠損が存在していてもよい)を形成することが出来る非晶質薄膜又は有機金属塩あるいはアルコキシド塩からなる薄膜を請求項11に記載した(001)配向 LaNiO_3 薄膜電極上に形成し、室温から600℃の温度に保持し、基板

上の非晶質薄膜又は有機金属塩あるいはアルコキシド塩からなる薄膜に $50 \sim 100 \text{ mJ/cm}^2$ の範囲のフルエンスで紫外レーザを照射しつつ結晶化を行うことによって (001) 配向して成長することを特徴とする誘電体 (001) 配向 $\text{Ba}_x\text{Sr}_y\text{Ca}_z\text{Ti}_a\text{Zr}_b\text{O}_3$ 薄膜を利用した圧電体材料。

[請求項18] AがCa, Sr, Baより選ばれるアルカリ土類金属元素であり、BがTi, Snより選ばれる金属元素であって、 ABO_3 、 A_2BO_4 、 $\text{A}_3\text{B}_2\text{O}_7$ の組成式で表される金属酸化物に、Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luからなる群れより選ばれる元素を少なくとも一つ添加した金属酸化物、又は金属酸化物を形成することができる有機金属塩の薄膜を請求項7又は請求項8に記載した (001) 配向 Dion-Jacobson ペロブスカイト型酸化物薄膜上に形成し、室温から 600°C の温度に保持し、形成した上記金属酸化物、又は有機金属塩の薄膜に紫外レーザを照射しつつ、結晶化を行うことによって得た (001) 配向ペロブスカイト型酸化物蛍光体薄膜。

[請求項19] 請求項1又は請求項2に記載した組成式 $\text{A}(\text{B}_{n-1}\text{M}_n\text{O}_{3n+1})$ で表される Dion-Jacobson 相のうち $n=3$ としたときの $\text{AB}_2\text{M}_3\text{O}_{10}$ を形成することができる非晶質薄膜又は有機金属塩あるいはアルコキシド塩からなる薄膜を基板上に形成し、室温から 600°C の温度に保持し、基板上の非晶質薄膜又は有機金属塩あるいはアルコキシド塩からなる薄膜に紫外レーザを 100 mJ/cm^2 以上のフルエンスで照射しつつ結晶化を行うことによって、基板上にAカチオンが層状に規則配列する層状方向と直交する方向である (100) 方向に配向することを特徴とする配向 Dion-Jacobson ペロブスカイト型酸化物薄膜の製造方法。

[請求項20] アナターゼ型酸化チタン (TiO_2 : Tiサイトに異種金属がドーピングされていてもよく、酸素サイトは欠損していてもSやNがドーピングさ

れていてもよい)を請求項7又は請求項8に記載した(001)配向Dion-Jacobsonペロブスカイト型酸化物薄膜を配向種結晶として、その上部に形成してアナターゼ型酸化チタンの正方晶正方格子面をab面とする場合において、これを(001)配向させることを特徴とする(001)配向アナターゼ型酸化チタン薄膜。

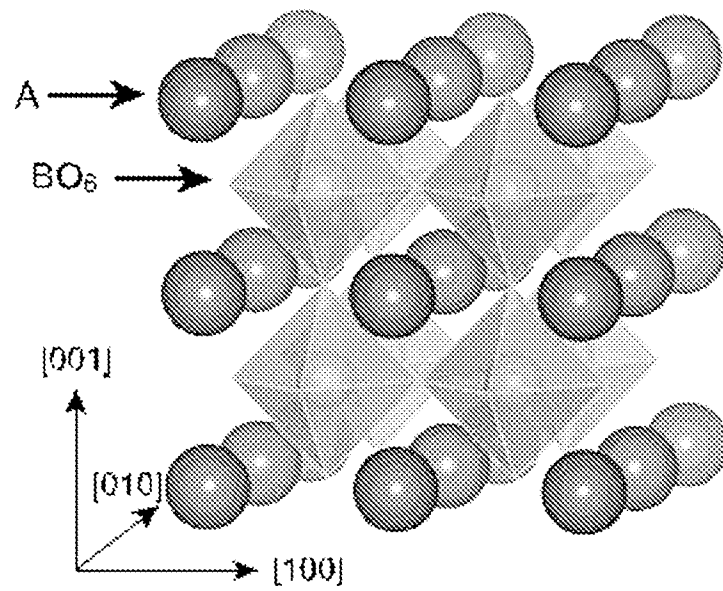
[請求項21] 請求項20に記載の(001)配向アナターゼ型酸化チタン薄膜を用いた光触媒材料。

[請求項22] AgNbO_3 (Agサイトにはアルカリ土類イオン及び／又は希土類イオンが固溶していてもよく、NbサイトにはTi、Zr、Taの1種以上が固溶していてもよい)を形成することが出来る非晶質薄膜又は有機金属塩あるいはアルコキシド塩からなる薄膜を請求項7又は請求項8に記載した(001)配向Dion-Jacobsonペロブスカイト型酸化物薄膜を配向種結晶として、その上部に形成し、700℃から950℃の温度に保持して結晶化を行うことによって得た(001)配向ペロブスカイト型 AgNbO_3 薄膜。

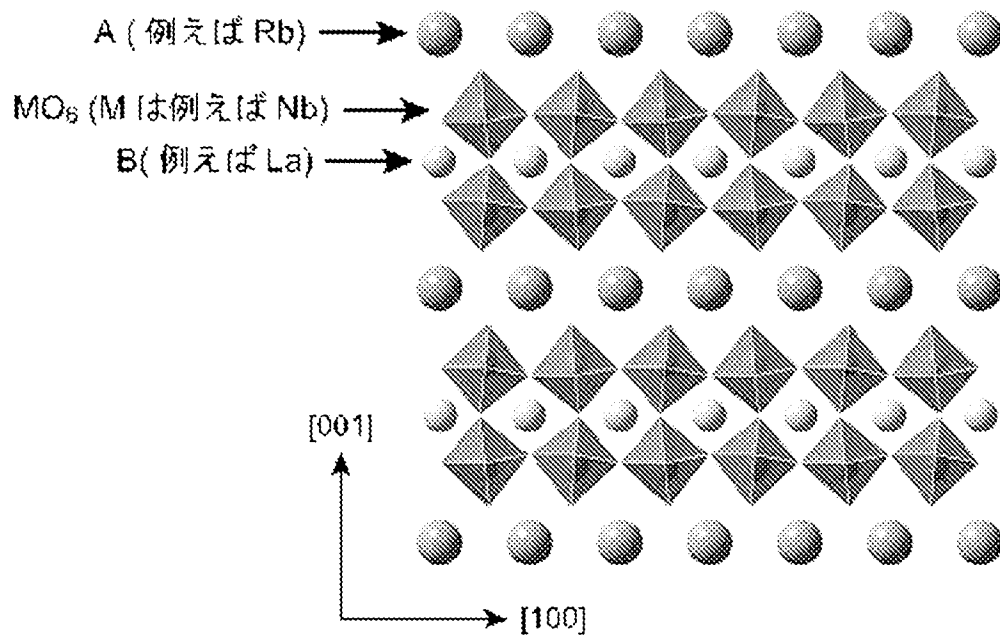
[請求項23] 請求項22に記載の(001)配向ペロブスカイト型 AgNbO_3 薄膜を用いた光触媒材料。

[請求項24] A_xWO_3 (Aにはアルカリ金属イオン及び／又はプロトンが固溶していてもよく、xは0～0.4の範囲である)を形成することが出来る非晶質薄膜又は有機金属塩あるいはアルコキシド塩からなる薄膜を請求項7又は請求項8に記載した(001)配向Dion-Jacobsonペロブスカイト型酸化物薄膜を配向種結晶として、その上部に形成し、400℃から900℃の温度に保持して結晶化を行うことによって得た(100)配向 A_xWO_3 薄膜。

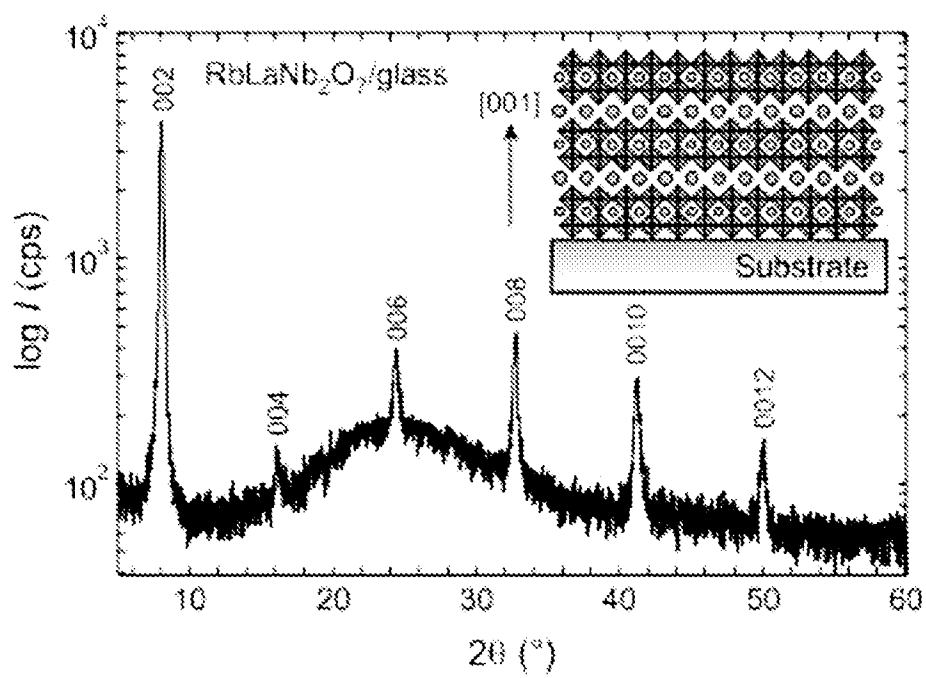
[図1]



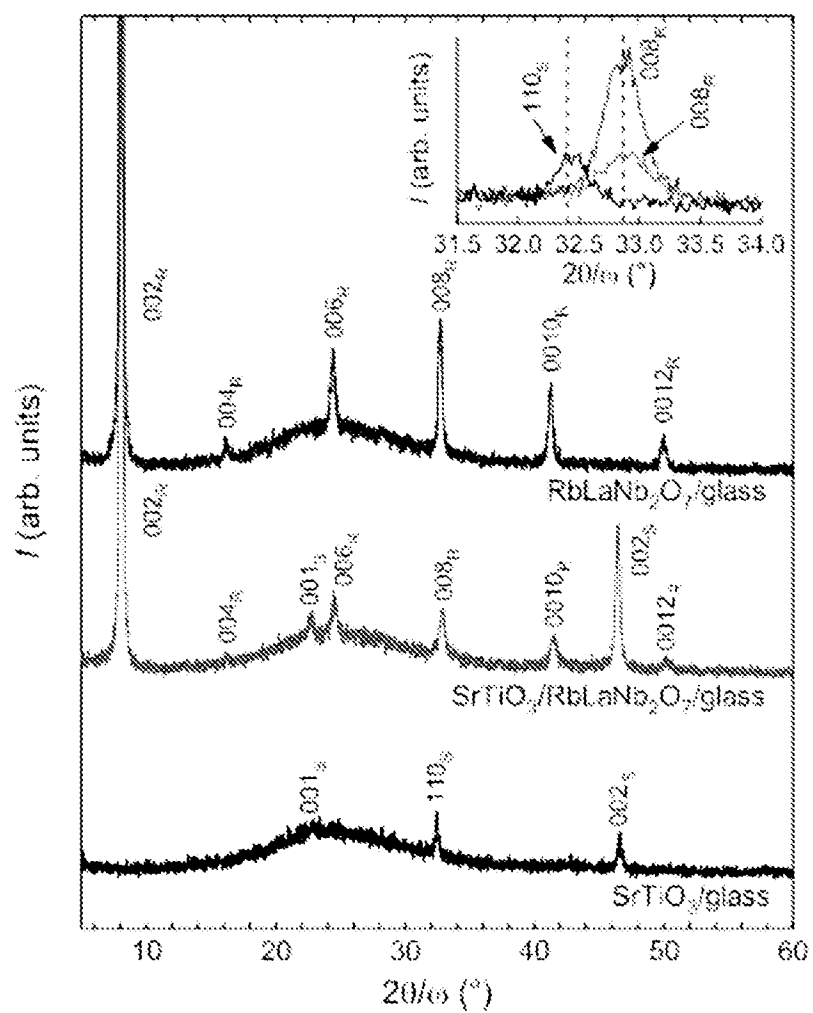
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/059106

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G33/00(2006.01)i, C01G23/00(2006.01)i, C01G25/00(2006.01)i, C01G29/00(2006.01)i, C01G35/00(2006.01)i, C01G53/00(2006.01)i, C04B35/622(2006.01)i, C23C14/08(2006.01)i, H01L41/187(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)

C01G33/00, C01G23/00, C01G25/00, C01G29/00, C01G35/00, C01G53/00, C04B35/622, C23C14/08, H01L41/187

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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

CAPLUS(STN), Science Direct, WPI, JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDREAMII), CINI

C. 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 2008-75073 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 03 April 2008 (03.04.2008), claims 1 to 14; paragraphs [0008] to [0041]; fig. 1 to 4 & US 2008/0044590 A1 & KR 10-2008-0017284 A	1-8 9-12, 16-19 13-15, 20-24
Y	Tomohiro MITSUYAMA, et al., Relationship between interlayer hydration and photocatalytic water splitting of $A'_{1-x}Na_xCa_2Ta_3O_{10} \cdot nH_2O$ ($A' = K$ and Li), Journal of Solid State Chemistry, 2008, Vol.181, pp.1419-1424, entire text	9

☒ 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
11 May, 2011 (11.05.11)

Date of mailing of the international search report
24 May, 2011 (24.05.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/059106

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Andrew T. HERMANN, et al., Thermal stability of Dion-Jacobson mixed-metal-niobate double-layered perovskites, Materials Research Bulletin, 6 May 2009, Vol.44, pp.1046-1050, entire text	9
Y	JP 2002-503623 A (Forschungszentrum Juelich GmbH), 05 February 2002 (05.02.2002), claims 1 to 17 & EP 1060151 A1 & WO 1999/041212 A1 & DE 19806013 A & DE 298015601 U & DE 59905837 D	10-12, 16-19
Y	JP 2005-277412 A (Fujitsu Ltd.), 06 October 2005 (06.10.2005), claims 1 to 10 & US 2005/0211135 A1	10-12
A	JP 63-236793 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 03 October 1988 (03.10.1988), (Family: none)	1-24
A	JP 11-92961 A (The Standard Oil Co.), 06 April 1999 (06.04.1999), (Family: none)	1-24
A	JP 2001-31417 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 06 February 2001 (06.02.2001), & US 6576302 B1 & GB 2347145 A & AU 2518900 A & AU 742356 B & CA 2303549 A	1-24
A	JP 2008-28381 A (TDK Corp.), 07 February 2008 (07.02.2008), & US 2008/0044673 A1	1-24
A	JP 2010-56454 A (TDK Corp.), 11 March 2010 (11.03.2010), (Family: none)	1-24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/059106

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:

Since method for production of Perovskite-type oxide thin film which satisfies the definition in claim 1 is described in the document 1, the invention in claim 1 cannot be considered to be novel in the light of the invention described in the document 1 and does not have a special technical feature.

(continued to 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/JP2011/059106

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

Therefore, nine inventions (invention groups), which comprise the inventions in claims 1 - 6; the inventions in claims 7 - 9; the inventions in claims 10 - 12; the inventions in claims 13 - 15; the inventions in claims 16 - 17; the inventions in claims 18 - 19; the inventions in claims 20 - 21; the inventions in claims 22 - 23; and the invention in claim 24, are involved in claims.

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
Y	Andrew T. HERMANN, et al., Thermal stability of Dion-Jacobson mixed-metal-niobate double-layered perovskites, Materials Research Bulletin, 6 May 2009, Vol.44, pp.1046-1050, 全文	9
Y	JP 2002-503623 A (フォルシュングスツェントルム・ユーリッヒ・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング) 2002.02.05, 請求項 1-17 & EP 1060151 A1 & WO 1999/041212 A1 & DE 19806013 A & DE 298015601 U & DE 59905837 D	10-12, 16-19
Y	JP 2005-277412 A (富士通株式会社) 2005.10.06, 請求項 1-10 & US 2005/0211135 A1	10-12
A	JP 63-236793 A (松下電器産業株式会社) 1988.10.03 (ファミリーなし)	1-24
A	JP 11-92961 A (ザ スタンダード オイル カンパニー) 1999.04.06 (ファミリーなし)	1-24
A	JP 2001-31417 A (工業技術院長) 2001.02.06 & US 6576302 B1 & GB 2347145 A & AU 2518900 A & AU 742356 B & CA 2303549 A	1-24
A	JP 2008-28381 A (T D K株式会社) 2008.02.07 & US 2008/0044673 A1	1-24
A	JP 2010-56454 A (T D K株式会社) 2010.03.11 (ファミリーなし)	1-24

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C01G33/00(2006.01)i, C01G23/00(2006.01)i, C01G25/00(2006.01)i, C01G29/00(2006.01)i,
C01G35/00(2006.01)i, C01G53/00(2006.01)i, C04B35/622(2006.01)i, C23C14/08(2006.01)i,
H01L41/187(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. C01G33/00, C01G23/00, C01G25/00, C01G29/00, C01G35/00, C01G53/00, C04B35/622, C23C14/08, H01L41/187

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 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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), Science Direct, WPI, JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII), CiNii

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 2008-75073 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2008.04.03, 請求項 1-14, [0008]-[0041], 図 1-4 & US 2008/0044590 A1 & KR 10-2008-0017284 A	1-8 9-12, 16-19 13-15, 20-24
Y	Tomohiro MITSUYAMA, et al., Relationship between interlayer hydration and photocatalytic water splitting of A' _{1-x} Na _x Ca ₂ Ta ₃ O ₁₀ · nH ₂ O (A' = K and Li), Journal of Solid State Chemistry, 2008, Vol.181, pp.1419-1424, 全文	9

☒ 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

1 1 . 0 5 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 4 . 0 5 . 2 0 1 1

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)

横山 敏志

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

4 G

2 9 2 7

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（PCT17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PCT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。

文献1には、請求項1の規定を満たすペロブスカイト型酸化物薄膜の製造方法が記載されているから、請求項1に係る発明は、文献1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。

したがって、請求の範囲には、請求項1-6に係る発明、請求項7-9に係る発明、請求項10-12に係る発明、請求項13-15に係る発明、請求項16-17に係る発明、請求項18-19に係る発明、請求項20-21に係る発明、請求項22-23に係る発明、請求項24に係る発明の9の発明(群)が含まれる。

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。