

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年2月9日 (09.02.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/013826 A1

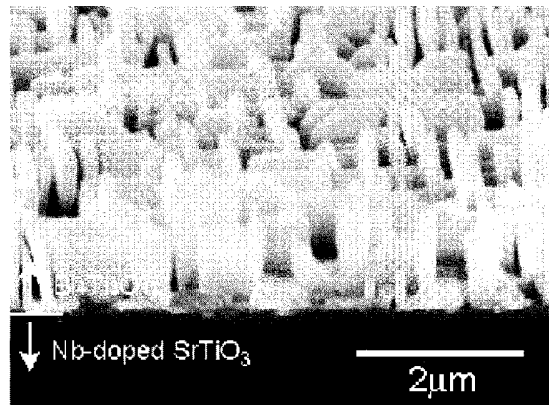
- (51) 国際特許分類:

C30B 29/22 (2006.01)	B01J 23/18 (2006.01)	
C30B 23/08 (2006.01)	B01J 35/02 (2006.01)	
C30B 29/32 (2006.01)	B82B 1/00 (2006.01)	
C23C 14/08 (2006.01)		
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/014047
- (22) 国際出願日: 2005年8月1日 (01.08.2005)
- (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2004-230529 2004年8月6日 (06.08.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人科学技術振興機構 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY) [JP/JP]; 〒3320012 埼玉県川口市本町4-1-8 Saitama (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鯉沼 秀臣 (KOINUMA, Hideomi) [JP/JP]; 〒1670051 東京都杉並区荻窪3-47-8 Tokyo (JP). 松本 祐司 (MATSUMOTO, Yuji) [JP/JP]; 〒2270063 神奈川県横浜市青葉区榎が丘14-3-407 Kanagawa (JP). 高橋 竜太 (TAKAHASHI, Ryota) [JP/JP]; 〒1580095 東京都世田谷区瀬田1-16-24 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 平山 一幸 (HIRAYAMA, Kazuyuki); 〒1600022 東京都新宿区新宿2-3-10 新宿御苑ビル6階 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,

[続葉有]

(54) Title: Bi LAYERED COMPOUND NANOPATE, ARRAY THEREOF, PROCESS FOR PRODUCING THEM, AND APPARATUS UTILIZING THE SAME

(54) 発明の名称: Bi層状化合物ナノプレート及びその配列体並びにそれらの製造方法とそれを用いた装置



(57) Abstract: Bi₄Ti₃O₁₂ nanoplates; an array of Bi₄Ti₃O₁₂ nanoplates; a process for producing them; and an apparatus utilizing the same. According to the vapor phase growing method, a flux layer of VO_x is deposited on SrTiO₃(001)-plane substrate, and Bi₄Ti₃O₁₂ is deposited on the flux layer. Thus, Bi₄Ti₃O₁₂ single-crystal nanoplates of rectangular parallelepiped shape are formed upright on the flux layer. The directions of three sides of each of these rectangular parallelepipeds agree with a given crystal orientation of the single-crystal substrate, the configuration thereof substantially fixed, and they are closely arranged without contact with each other. They are nanostructures according to bottom-up technology, and can find application in a low-cost ferroelectric memory, etc.

(57) 要約: Bi₄Ti₃O₁₂ナノプレート、このBi₄Ti₃O₁₂ナノプレートの配列体及びその製造方法並びにそれを用いた装置を提供する。気相成長法を用い、

[続葉有]



WO 2006/013826 A1



MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

SrTiO_3 (001) 面基板上に VO_x からなるフラックス層を堆積し、フラックス層上に $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ を堆積する。直方体形状の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 単結晶ナノプレートがフラックス層上に直立して形成され、この直方体の3辺の方向は単結晶基板の特定の結晶方向と一致し、形状がほぼ一定であり、且つ、互いに接触せずに密に配列する。ボトムアップ法によるナノ構造体であり、低コストの強誘電体メモリー等への応用が可能である。

明 細 書

Bi層状化合物ナノプレート及びその配列体並びにそれらの製造方法とそれを用いた装置

技術分野

[0001] 本発明は、Bi層状化合物ナノプレート、このナノプレートが配列したBi層状化合物ナノプレート配列体、及びそれらの製造方法、並びにそれらを用いた装置に関する。

背景技術

[0002] 近年、ビスマスを構成元素に含む多元系酸化物の中で、Aurivillius 系のBi層状化合物(非特許文献1参照)がその優れた強誘電特性のために注目されている。Aurivillius 系Bi層状化合物は、化学組成式 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)_{m-1} \text{A}_m \text{B}_3\text{O}_{12}$ (但し、AはSr, Ba, Ca又はBi、BはTi, Ta又はNb、 $m \geq 1$) で表される。上記化学組成式において、AをBiとし、BをTiとし、mを3とした $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ は特にその誘電特性が優れており、FeRAM (Ferroelectric Random Access Memory) 用強誘電体材料として実用化が検討されている。 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ は、ペロブスカイト型スラブ構造である TiO_6 八面体の3層と、 Bi_2O_2 層とが交互に積層された複雑な組成と構造を有する材料である。このため、FeRAMとして使用可能なレベルの結晶完全性を有した薄膜を形成するためには、従来のエピタキシャル成長法では困難であり、本発明者らはフラックスエピタキシー法を既に提案した(非特許文献2、特許文献1参照)。この方法によれば、FeRAMとして使用できる結晶完全性を有した $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 単結晶薄膜を製造できる。

[0003] Aurivillius 系Bi層状化合物は、強誘電特性のみでなく、圧電特性や焦電特性も優れている。ところで近年、MEMS (Microelectro-mechanical system) 技術が注目されている。MEMSとは、例えば、Si単結晶等の基板の上に、マイクロエレクトロニクス集積回路と超小型のセンサーやアクチュエータ等を集積したシステムであり、いわば頭脳と目や腕を一体化して小型、省エネルギー及び高信頼性を実現するシステムである。例えば、自動車のエアバッグシステムやパソコン用プリンタ等に使用され、現代社会においてなくてはならない技術となっている。また、携帯電話の高機能化、或いはバイオチップの高機能化等にもなくてはならない技術であり、精力的に研究・開発が

行われている。MEMSに要求されるセンサーやアクチュエータのサイズは μm 、或いはサブ μm サイズであり、このサイズで十分な機能を発揮できる材料及びこのサイズに形成する製造技術が求められている。

[0004] MEMSに必要な超小型のセンサーやアクチュエータ等の超小型部品の従来の製造方法は、所謂、トップダウン法と呼ばれる方法である。トップダウン法とは、バルク単結晶から、半導体フォトリソ技術を使用して、微細な形状の部品を削りだしていく方法である。しかしながらこの方法は、作製しようとする部品のサイズがサブ μm 以下になると極めてコストが高くなる。すなわち、サブ μm 以下のフォトリソ技術では、極短紫外線、さらにはX線を露光光源としなければならず、露光装置のコストが極めて高くなる。また、電子線露光を使用する場合には、スループットが低くなり、製造コストが高い。

[0005] このような課題を解決する方法として、近年、ボトムアップ法が注目されている。ボトムアップ法とは、原子や分子が本来持っている物性によって自然発生的に規則的な構造を実現する性質、すなわち自己組織化を利用して作製する方法である。ボトムアップ法の例として、例えば、Siナドットの製造方法が知られている(非特許文献3参照)。この方法は、フッ酸処理等により SiO_2 のSiを水酸基終端させ、この基板上にシランガスを用いてLPCVD(低圧化学気相成長)することにより、単結晶からなるSiナドットが自然発生的に島状に形成されるものであり、単電子トランジスター用量子ドットとして使用されている。また、 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ 基板上にBiが過剰な $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜をエピタキシャル成長すると、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜上に、Biのナドットが自然発生的に規則的な配列することが知られており(非特許文献5参照)、このナドットをFeRAMの電極として利用することが検討されている。

非特許文献1: J. F. Scott 著, 田中均洋、三浦薫、磯部千春 共訳 “強誘電体メモリー(物理から応用まで)”シュプリンガーフェアラーク東京、第1版 163頁

非特許文献2: 高橋竜太 他 “Tri-Phase Epitaxyによる高温超電導, 単結晶薄膜の作製” 日本金属学会誌 第66巻 第4号(2002)284-288 特集「最近の超伝導材料」

非特許文献3: S. Miyazaki et al., “Control of self-assembling formation of nanometer silicon dots by low pressure chemical deposition” Thin Solid Films 369 (2000) 55-5

9

非特許文献4: M. Alexe et al., "Self-patterning nano-electrode on ferroelectric thin films for gigabit memory applications" APPLIED PHYSICS LETTERS VOLUME 73. NUMBER 11, 14 September (1998) 1592-1594

非特許文献5: Wei F. Yao et al., "Synthesis and photocatalytic property of bismuth titanate $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ " Materials Letters 57(2003) 1899-1902

特許文献1: 特願2004-85232号

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] Aurivillius 系Bi層状化合物は、MEMSの超小型アクチュエータやセンサー材料として使用できる圧電特性、焦電特性を有した材料であるので、Aurivillius 系Bi層状化合物ナノ構造体をボトムアップ法で製造できれば、MEMSで必要とする超小型アクチュエータやセンサーを低コストで製造できるようになる。また、従来のAurivillius 系Bi層状化合物単結晶薄膜を用いたFeRAMにおいては、メモリーセルを電氣的に分離するために、Bi層状化合物単結晶薄膜を加工してセル分離を行うか、或いは、セル分離を行わずに電極間隔を十分離し集積度を犠牲にしてセル間の干渉を防止することが必要であるが、Aurivillius 系Bi層状化合物ナノ構造体が規則的に配列した構造体をボトムアップ法で製造できれば、ナノ構造体一つ一つをメモリーセルとすることができ、セル分離工程を必要とせず、また集積度を犠牲にせず強誘電体メモリーを構成できる。

[0007] 本発明は上記課題に鑑み、Aurivillius 系のBi層状化合物ナノプレート、このナノプレートの配列体、ナノプレート及びその配列体の製造方法、並びにそれを用いた装置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

[0008] 上記目的を達成するため、本発明のBi層状化合物ナノプレートは、

組成式 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)_{m-1} \text{A}_m \text{B}_m \text{O}_{3m+1}$ (但し、AはSr, Ba, Ca又はBi、BはTi, Ta又はNb、 $m \geq 1$) で表されるAurivillius 系Bi層状化合物単結晶からなることを特徴としている。

上記Bi層状化合物ナノプレートは、組成式が $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ で表され、結晶構造がペロ

ブスカイト・スラブ型層状単結晶構造であり、この結晶構造の $[1-10]$ 、 $[001]$ 及び $[110]$ 方向に3辺を有する直方体形状を有し、この直方体の $[110]$ 及び $[1-10]$ 方向の辺の長さが約 $1\mu\text{m}$ であり且つ $[001]$ 方向の辺の長さが約 300nm であり、又は $[110]$ 及び $[001]$ 方向の辺の長さが約 $1\mu\text{m}$ であり且つ $[1-10]$ 方向の辺の長さが約 300nm であることを特徴とする。

[0009] 本発明のBi層状化合物ナノプレート配列体は、単結晶基板と、単結晶基板上に配置した VO_x （但し、 x は組成比であり、 $1 \leq x \leq 2.5$ ）フラックス層と、フラックス層上に配置した複数の上記のAurivillius系Bi層状化合物ナノプレートとからなり、このナノプレートがフラックス層上でナノプレートの3辺の方向を単結晶基板の特定の結晶方向と一致して配列し、且つ複数のナノプレートが互いに接触せずに配列していることを特徴とする。

本発明のBi層状化合物ナノプレート配列体は、単結晶基板と、単結晶基板上に配置した VO_x （但し、 x は組成比であり、 $1 \leq x \leq 2.5$ ）フラックス層と、フラックス層上に配置した複数の上記の組成式が $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ で表され、結晶構造がペロブスカイト・スラブ型層状構造であるBi層状化合物ナノプレートとからなり、ナノプレートがフラックス層上でナノプレートの3辺の方向を単結晶基板の特定の結晶方向と一致して配列し、且つ複数のナノプレートが互いに接触せずに配列していることを特徴とする。

[0010] 単結晶基板は、 SrTiO_3 単結晶基板、Nbドープ SrTiO_3 単結晶基板、 LaAlO_3 単結晶基板、 $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0.7}$ 単結晶基板、Si単結晶基板、 NdGaO_3 単結晶基板、YSZ単結晶基板、 Al_2O_3 単結晶基板、 LaSrAlO_4 単結晶基板、 MgO 単結晶基板又は LaSrGaO_4 単結晶基板であれば好ましい。

導電性を有する単結晶基板は、 SrTiO_3 単結晶基板、 LaAlO_3 単結晶基板、 $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0.7}$ 単結晶基板、Si単結晶基板、 NdGaO_3 単結晶基板、YSZ単結晶基板、 Al_2O_3 単結晶基板、 LaSrAlO_4 単結晶基板、 MgO 単結晶基板及び LaSrGaO_4 単結晶基板からなるグループの内から選択した一つの単結晶基板であり、この何れかの単結晶基板上に、Pr、Ir、 IrO_2 、 RuO_2 、 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ 、 LaNiO_3 及び SrRuO_3 からなるグループの内から選択した一つの導電性物質の薄膜を堆積した単結晶基板であれば好ましい。

[0011] 上記Bi層状化合物ナノプレート配列体は、単結晶基板が SrTiO_3 単結晶基板であり、ナノプレートの3辺の方向が単結晶基板の特定の結晶方向と一致する配列が、ナノプレートの $[1-10]$ 方向の辺の方向と単結晶基板の $[100]$ 方向、ナノプレートの $[001]$ 方向の辺の方向と単結晶基板の $[010]$ 方向、及びナノプレートの $[110]$ 方向の辺の方向と単結晶基板の $[001]$ 方向とが一致する配列であり、互いに接触しない配列の配列間隔は500nm以下であることを特徴とする。

[0012] 本発明のBi層状化合物ナノプレート配列体の製造方法は、気相成長法において、所定の圧力の酸素雰囲気中で、所定の単結晶基板上に所定の基板温度で VO_x （但し、 $1 \leq x \leq 2.5$ ）からなるフラックス層を堆積し、このフラックス層上に所定の基板温度で組成式 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)_m(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})$ （但し、AはSr, Ba, Ca又はBi、BはTi, Ta又はNb、 $m \geq 1$ ）で表される物質をを堆積することを特徴とする。

さらに、本発明のBi層状化合物ナノプレート配列体の製造方法は、気相成長法において、所定の圧力の酸素雰囲気中で、所定の単結晶基板上に所定の基板温度で VO_x （但し、 $1 \leq x \leq 2.5$ ）からなるフラックス層を堆積し、このフラックス層上に所定の基板温度で $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ を堆積することを特徴とする。

[0013] 単結晶基板は、 SrTiO_3 単結晶基板、Nbドープ SrTiO_3 単結晶基板、 LaAlO_3 単結晶基板、 $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0.7}$ 単結晶基板、Si単結晶基板、 NdGaO_3 単結晶基板、YSZ単結晶基板、 Al_2O_3 単結晶基板、 LaSrAlO_4 単結晶基板又は LaSrGaO_4 単結晶基板であれば好ましい。また、用途により、導電性を有する単結晶基板を必要とする場合の単結晶基板は、 SrTiO_3 単結晶基板、 LaAlO_3 単結晶基板、 $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0.7}$ 単結晶基板、Si単結晶基板、 NdGaO_3 単結晶基板、YSZ単結晶基板、 Al_2O_3 単結晶基板、 LaSrAlO_4 単結晶基板、 MgO 単結晶基板及び LaSrGaO_4 単結晶基板からなるグループの内から選択した一つの単結晶基板であり、この何れかの単結晶基板上に、Pr、Ir、 IrO_2 、 RuO_2 、 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ 、 LaNiO_3 及び SrRuO_3 からなるグループの内から選択した一つの物質の薄膜を堆積した単結晶基板であれば好ましい。

[0014] $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレート配列体を製造する場合には、 VO_x からなるフラックス層の厚さを30nmから60nmとし、フラックスを堆積する際の基板温度を500℃から700℃の

範囲とし、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ を堆積する際の基板温度を 700°C とし、フラックス及び $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の堆積方法は、KrFエキシマパルスレーザーで VO_x ターゲット及び $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ターゲットを、酸素雰囲気中でアブレーションして堆積すれば好ましい。KrFエキシマパルスレーザーの強度は $1\text{J}/\text{cm}^2$ であり、パルス照射速度は 10Hz であれば好ましい。

[0015] 上記の方法によって、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレート配列体ができるメカニズムは詳細には不明であるが、 VO_x は $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ との間で共晶を形成する物質であり、且つ、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ との間で化合物を形成しない物質であるので、基板温度 700°C で VO_x 上に $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ を堆積する際に、 VO_x と $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ が相互に固相拡散し、共晶状態を形成しつつエピタキシー成長すると考えられる。共晶状態は液相であるので、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ のエピタキシャル成長条件は熱平衡状態からの結晶成長条件に近く、また VO_x の特殊な効果により、自然発生的に規則的な構造の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレートが成長すると考えられる。

[0016] 本発明のBi層状化合物ナノプレートは、上記の方法で製造したBi層状化合物ナノプレート配列体から、Bi層状化合物ナノプレートを物理的力又は化学薬品で剥離して製造する。

[0017] 本発明のBi層状化合物ナノプレート配列体からなる強誘電体メモリーは、上記Bi層状化合物ナノプレート配列体と、この配列体の上部に設けた読み出し・書き込み装置とからなり、ナノプレート配列体のナノプレートをメモリーセルとしたことを特徴とする。

また、読み出し・書き込み装置は、ナノプレート配列体上に配置した探針を有するカンチレバーと、カンチレバーを移動するカンチレバー移動装置と、カンチレバー移動装置を稼動して、探針をナノプレート配列体の選択したナノプレート上部に接触させて、探針と配列体の単結晶基板との間に印加する書き込み電圧を発生する電源と、カンチレバー移動装置を稼動して、探針をナノプレート配列体の選択したナノプレート上部に接触させて、探針と下部電極との間の電圧を読み出す電圧検出器と、外部からの命令に基づいて、移動装置、電源及び電圧検出器を制御し、命令に基づき選択したナノプレートに電气的分極を情報として書き込むか又は命令に基づき選択したナノプレートの電气的分極を情報として読み出すように制御するコンピュータ、とから成れば好ましい。

[0018] 本発明のBi層状化合物ナノプレートからなる圧電素子は、上記Bi層状化合物ナノプレートを圧電体としたことを特徴とする。

本発明のBi層状化合物ナノプレートからなる焦電素子は、上記Bi層状化合物ナノプレートを焦電体としたことを特徴とする。

本発明のBi層状化合物ナノプレート配列体からなる触媒アレーは、上記Bi層状化合物ナノプレート配列体からなることを特徴とする。

発明の効果

[0019] 本発明のBi層状化合物ナノプレートは、単結晶であり、形状がナノオーダーで均一であることから、超小型、高性能の圧電素子材料、焦電素子材料として使用できる。

本発明のBi層状化合物ナノプレート配列体は、ナノプレートが互いに接触せずに高密度に配列しているため、ナノプレート1個をメモリーセルとする高集積の強誘電体メモリーを実現できる。触媒アレーとして使用すれば、触媒能力の高い触媒アレーを実現することができる。

さらに、本発明の方法によれば、ボトムアップ法により、Bi層状化合物ナノプレート配列体、及びBi層状化合物ナノプレートを製造できるので、コストが低廉である。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]本発明の方法に用いるレーザーアブレーション装置の模式図である。

[図2]本発明の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレート配列体の製造工程を順に示す図である。

[図3]本発明の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレート配列体のXRD(X-ray Diffract Meter)の回折パターンを示す図である。

[図4]Nbドープ SrTiO_3 (001)面基板を用いて作製した本発明の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレート配列体の断面SEM(Secondary Electron Microscope)像を示す図である。

[図5] LaAlO_3 (001)面基板を用いて作製した本発明の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレート配列体の、基板面上方より撮影したSEM像である。

[図6] $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}$ $(\text{SrAlTaO}_6)_{0.7}$ (001)面基板を用いて作製した本発明の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレート配列体の、基板面上方より撮影したSEM像である。

[図7]本発明の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレートと単結晶基板との方位関係を示す図である。

[図8]本発明の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレートのTEM(Transverse Electron Microscope)像

及び電子線回折像を示す図である。

[図9]本発明の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレートの原子構造模型を示す図である。

[図10]本発明の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレートの圧電特性の測定に用いた測定系を示す図である。

[図11]本発明の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレートの圧電定数の測定結果を示す図である。

[図12]本発明の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレート配列体を用いた強誘電体メモリーの構成を示す図である。

[図13]本発明の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレート配列体を用いた触媒アレーの構成を示す図である。

符号の説明

- [0021] 1 レーザーアブレーション装置
- 2 真空槽
- 3 ターゲット
- 4 ターゲット
- 5 ヒーター
- 6 基板ホルダー
- 7 窓
- 8 レーザー光
- 9 基板
- 51 SrTiO_3 (001)面基板
- 52 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレート
- 53 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレートの結晶軸座標
- 54 SrTiO_3 (001)面基板の結晶軸座標
- 71 SrTiO_3 (001)面基板の原子模型
- 72 TiO_3 八面体ブロック
- 73 Sr
- 74 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 単位原子ブロック
- 75 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 単位原子ブロック

- 76 TiO_6 八面体ブロック
- 77 Bi_2O_2 ブロック
- 78 Bi
- 81 電源
- 82 探針
- 83 カンチレバー
- 84 カンチレバー駆動装置
- 85 反射レーザー光
- 86 光路検出器
- 87 コンピュータ
- 88 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレート配列体
- 89 VO_x 層
- 90 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレート
- 91 Nbドープ SrTiO_3 (001)面基板
- 101 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレート配列体強誘電体メモリー
- 102 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレート配列体
- 103 Nbドープ SrTiO_3 (001)面基板
- 104 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレート
- 105 読み出し・書き込み装置
- 106 探針
- 107 カンチレバー
- 108 移動装置
- 109 電源
- 110 電圧検出器
- 111 コンピュータ
- 120 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレート触媒アレー
- 121 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレート配列体
- 122 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレート

発明を実施するための最良の形態

[0022] 以下、本発明の実施の形態を図面に基づいて詳細に説明する。

なお、以下に説明する実施の形態は、化学組成式 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)_m \text{A}_{m-1} \text{B}_m \text{O}_{3m+1}$ (但し、AはSr, Ba, Ca又はBi、BはTi, Ta又はNb、 $m \geq 1$) で表されるAurivillius系Bi層状化合物のうち、AがBiで、BがTiで、mが3である $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ からなるBi層状化合物ナノプレート、及びBi層状化合物ナノプレート配列体の場合であり、説明を簡潔にするため、これらのBi層状化合物ナノプレート及びBi層状化合物ナノプレート配列体を、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレート及び $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレート配列体と呼ぶ。また、実施の形態は $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレート、及び、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレート配列体の場合について説明するが、Aurivillius系Bi層状化合物であれば同様に実施可能である。

[0023] 初めに、本発明の方法に用いる装置を説明し、この装置に基づいて本発明の方法と、この方法によって製造した本発明の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレート及び $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレート配列体の構造及び特性を説明し、次に本発明の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレートの応用例を説明することとする。

図1は、本発明の方法に用いるレーザーアブレーション装置の模式図である。レーザーアブレーション装置1は、真空引き可能な真空槽2中に、 VO_x の焼結体からなるターゲット3と、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 焼結体からなるターゲット4と、基板温度制御用ヒーター5を内蔵した基板ホルダー6を有している。真空槽2に設けられた透明材質からなる窓7を介してレーザー光パルス8をターゲット上に照射する。ターゲット3及びターゲット4は移動可能に構成されており、レーザー光パルス8の照射位置に所望のターゲットを移動してレーザー光パルス8を照射することにより、所望のターゲット物質をアブレーションして基板ホルダー6に配置した単結晶基板9上に堆積する。

[0024] 次に、本発明の方法を説明する。

図2は、本発明の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレート配列体の製造方法を示す図である。

初めに、単結晶基板温度を500°Cから700°Cの範囲に昇温し、 VO_x ターゲットをレーザーアブレーションすることにより、 VO_x を30nmから60nmの厚さで堆積する(工程1)。

単結晶基板は SrTiO_3 単結晶基板であれば好ましい。また、 LaAlO_3 単結晶基板、

(LaAlO_3)_{0.3} ($\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6$)_{0.7} 単結晶基板、Si単結晶基板、 NdGaO_3 単結晶基板、YSZ単結晶基板、 Al_2O_3 単結晶基板、 LaSrAlO_4 単結晶基板、 MgO 単結晶基板又は LaSrGaO_4 単結晶基板であつてもよい。

また、用途により基板に導電性を持たせる場合には導電性物質をドーブした基板、例えば、Nbドーブ SrTiO_3 単結晶基板を用いればよく、或いは、上記の単結晶基板上に導電性薄膜を堆積した基板でもよく、酸化に強い導電性薄膜として、例えば、Pr、Ir、 IrO_2 、 RuO_2 、 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ 、 LaNiO_3 又は SrRuO_3 からなる薄膜を用いれば好ましい。

レーザーアブレーションは、強度 $1\text{J}/\text{cm}^2$ のKrFエキシマパルスレーザーを10Hz程度の速度で照射するのが好ましい。

VO_x の組成比 x は $1 \leq x \leq 2.5$ の範囲に保つのが好ましく、 VO_x ターゲットの組成を $1 \leq x \leq 2.5$ に保つと共に、アブレーション中の酸素の抜けを防止するために、約67パスカルの酸素雰囲気中でアブレーションすることが好ましい。堆積する VO_x の厚さは30nmから60nmの範囲が好ましく、この範囲から外れると $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレートが成長しない。

[0025] 次に、単結晶基板温度を 700°C に保持して $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ターゲットをアブレーションすることにより、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ を約500nmから800nmの厚さで堆積する(工程2)。レーザーアブレーションの条件は工程1と同一でよく、また、アブレーション中の酸素の抜けを防止するために、約67パスカルの酸素雰囲気中で行うことが好ましい。堆積する $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の量は、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜に換算して約500nmから800nmの厚さであることが好ましく、この範囲を外れると、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレートが成長しない。

[0026] 工程3として、室温の N_2 ガス等を真空槽に導入し室温まで冷却する。冷却速度は特に制限はなく、1分間程度の急冷であつてもよい。

[0027] 次に、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレートの製造方法を説明する。

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレートは、上記のようにして製造した $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレート配列体から、物理的力又は化学薬品で $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレートを剥離することにより製造できる。 VO_x と $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ は互いに化合物を形成しない物質であるので、所定の大きさの物理的力で、または、通常化学薬品で、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレートを、単結晶基板か

ら損傷することなく剥離することができる。

実施例

[0028] 実施例に基づいて、本発明の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレート及び $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレート配列体の構造及び特性を説明する。

上記に説明した装置を用いて上記ナノプレート及びナノプレート配列体を作製した。実施例に用いた単結晶基板はNbドープ SrTiO_3 (001)面基板、 LaAlO_3 (001)面基板及び $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0.7}$ (001)面基板であり、その他の作製条件は上記した本発明の方法と同一である。また従来技術との比較のために、 VO_x フラックス層を堆積しないこと以外は同一の作製条件で、Nbドープ SrTiO_3 (001)面基板を用いた比較試料を作製した。

[0029] 図3は、Nbドープ SrTiO_3 (001)面基板を用いて作製した試料のXRDの回折パターンを示し、横軸は 2θ (degree)、縦軸は回折強度 (intensity) を示す。図3(a)は作製した試料のXRDパターンであり、同(b)は比較試料のXRDパターンである。●で示した回折ピークはペロブスカイト・スラブ型層状単結晶構造の(110)面回折ピークに相当し、○で示したピークはペロブスカイト・スラブ型層状単結晶構造の(001)面及び(001)面に近い面の回折ピークに相当する。図3(a)の回折パターンには(110)面回折ピークのみが観測されることから、本発明の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレートは(110)面が基板面に平行に配列、すなわち(110)配向したペロブスカイト・スラブ型層状単結晶構造の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ であることがわかる。一方、図3(b)の回折パターンには(001)面及び(001)面に近い面の回折ピークのみが観測されることから、 VO_x フラックス層を堆積しない比較試料は、(001)配向したペロブスカイト・スラブ型層状単結晶構造の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ であることがわかる。

[0030] 図4はNbドープ SrTiO_3 (001)面基板により作製した本発明の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレート配列体の断面SEM像であり、基板面に垂直に劈開し、斜め上方から撮影したものである。図において、下部の黒い部分はNbドープ SrTiO_3 単結晶基板であり、黒い部分の上部に、ほぼ同一の形状の板状の物体が互いに縦及び横方向を揃えて密に配列していることがわかる。この物体が本発明の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレートであり、基板とこの基板に配列した物体の全体は本発明の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレート配列体である。

。また、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレートと黒い部分の間にある灰色に見える層は VO_x である。

図5は LaAlO_3 (001)面基板を用いて作製した本発明の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレート配列体の、基板面上方より撮影したSEM像である。

図6は $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0.7}$ (001)面基板を用いて作製した本発明の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレート配列体の、基板面上方より撮影したSEM像である。

図5及び図6から、 SrTiO_3 (001)面基板以外の基板を用いても、 SrTiO_3 (001)面基板を用いた場合と同様に $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレート配列体が製造できることがわかる。

[0031] 図7は、図4に示したSEM像から求めた $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレートと単結晶基板との方位関係を示す図である。51は SrTiO_3 (001)基板であり、52は $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレートであり、53は $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレートの各辺の結晶方位を示す座標軸であり、54は SrTiO_3 (001)基板の結晶方位を示す座標軸である。なお、この図において、53の座標軸の $[1-10]$ 方向と54の座標軸の $[100]$ 方向は同じで、53の座標軸の $[001]$ 方向と54の座標軸の $[010]$ 方向は同じで、53の座標軸の $[110]$ 方向と54の座標軸の $[001]$ 方向は同じである。

[0032] 図3、図4及び図7から、本発明の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレートは、ペロブスカイト・スラブ型層状単結晶構造を有し、ペロブスカイト・スラブ型層状 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 単結晶の $[1-10]$ 、 $[001]$ 及び $[110]$ 方向に3辺を有する直方体であり、 $[1-10]$ 方向の辺は SrTiO_3 基板の $[100]$ 方向に平行であり、 $[001]$ 方向の辺は SrTiO_3 基板の $[010]$ 方向に平行であり、 $[110]$ 方向の辺は SrTiO_3 基板の $[001]$ 方向に平行であることがわかる。

また本発明の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレートのサイズは、 $[110]$ 及び $[1-10]$ 方向の辺の長さが略 $1\mu\text{m}$ であり且つ $[001]$ 方向の辺の長さが略 300nm であるか、又は $[110]$ 及び $[001]$ 方向の辺の長さが約 $1\mu\text{m}$ であり且つ $[1-10]$ 方向の辺の長さが約 300nm であることがわかる。また、これらの $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレートは互いに接触することなく、略 500nm 以下の距離で近接して配列していることがわかる。

[0033] 図8は、本発明の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレートの図7に示したA方向及びB方向から電子線を照射して測定したTEM像、及び電子線回折像を示す図である。図8(a)はA方

向、すなわち、 $[1-10]$ 方向から電子線を入射させて測定したTEM像であり、図8(b)はその電子線回折像である。図8(c)はB方向、すなわち、 $[001]$ 方向から電子線を入射させて測定したTEM像であり、図8(d)はその電子線回折像である。この図からも、本発明の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレートは、ペロブスカイト・スラブ型層状単結晶構造の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ であることがわかる。

[0034] 次に、本発明の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレートの原子構造を説明する。

図9は、XRD及び電子線回折測定結果に基づき求めた本発明の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレートの原子構造模型を示す図である。図において、71は SrTiO_3 (001)基板面の原子模型であり、そろばん玉状のブロック72は SrTiO_3 の TiO_6 八面体ブロックで、八面体ブロック72の層間に存在する灰色の○はSrである。

74及び75は $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の単位原子ブロックを示しており、そろばん玉状の76は図9(b)に示すように $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の TiO_6 八面体ブロックで、タツノオトシゴ状のブロック77は図9(c)に示すように Bi_2O_2 ブロックで、これらのブロック間に存在する灰色の○はBi原子を示す。74及び75の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 単位原子ブロックの長軸方向はペロブスカイト・スラブ型層状 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 結晶の $[001]$ 方向に対応する。

図3(b)に示したように、 VO_x を用いないで $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ を堆積すると(001)配向した $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 結晶が得られることから、この場合には、75に示したように、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 単位原子ブロックはその長軸を、 SrTiO_3 (001)基板面に対して垂直にして配列していることがわかる。

一方、 VO_x を用いた場合には、図3(a)に示すように、(110)配向した $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 結晶が得られることから、この場合には、74に示したように、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 単位原子ブロックはその長軸を、 SrTiO_3 (001)基板面に対して平行にして配列していることがわかる。この配列は従来知られておらず、本発明者らによって初めて見いだされたものである。

[0035] 本発明の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレートの圧電特性について説明する。

図10は本発明の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレートの圧電特性の測定に用いた測定系を示す。図に示すように、測定系は、電圧発生器81と、先端に探針82を有するカンチレバー83と、カンチレバー83を動かす駆動装置84と、カンチレバー83の背面で反射さ

れるレーザー光85の光路を検出する光路検出器86と、電圧発生器81の発生電圧を制御し、光路検出器86の検出信号を取り込むコンピュータ87とからなっている。

測定に用いた試料は、本発明の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレート配列体88であり、 VO_x 層89上に直立した $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレート90の上面に、探針82を接触させ、探針82と配列体88のNbドープ SrTiO_3 (001)面基板91との間に電圧発生器81の電圧を印加し、印加電圧によって $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレート90が伸びる又は縮むことによってカンチレバー83の撓みが増加し、撓みが増加することによって反射レーザー光85の光路が変化し、光路検出器86が検出する光路情報から、伸縮量を算出し圧電定数を求めた。

[0036] 図11は本発明の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレートの圧電定数の測定結果を示すグラフである。図11において、下の横軸は印加電圧 (Voltage) を、上の横軸は印加電界強度 (Electric Field) を、縦軸は移動量 (Displacement) を示す。このグラフの勾配から求めた圧電定数は、 $d_{33} = 21.5 \text{ pm/V}$ であり、この値は、バルクのペロブスカイト型 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 単結晶の値と同等である。このことから、本発明の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレートは、超小型圧電素子の圧電材料として使用できることがわかる。

[0037] 次に、本発明の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレート及び $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレート配列体の応用例について説明する。

図12は、本発明の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレート配列体を用いた強誘電体メモリーの構成を示す図である。図に示すように、本発明の強誘電体メモリー101は、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレート配列体102の導電性単結晶基板である下部電極103と、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレートであるメモリーセル104と、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレート104の上部に設けた読み出し・書き込み装置105とからなることを特徴とする。

読み出し・書き込み装置105は、探針106を有したカンチレバー107と、カンチレバー107を移動するカンチレバー移動装置108と、探針106と下部電極103との間に印加する書き込み電圧を発生する電源109と、探針106と下部電極103との間の電圧を読み出す電圧検出器110と、外部からの命令に基づいて移動装置108、電源109及び電圧検出器110を制御し、所定の位置のメモリーセルに情報を書き込むか又は所定の位置のメモリーセルから情報を読み出すように制御するコンピュータ111

とから構成される。

[0038] この構成によれば次のように作用する。外部より所定のメモリーセル104に情報1を書き込むようにコンピュータ111に命令が入力された場合、コンピュータ111はカンチレバー移動装置108に制御信号を送出し、カンチレバー107の探針106が所定のメモリーセル104の近傍上部に位置するように制御する。探針106はメモリーセル104の上部との間の原子間力により引きつけられメモリーセル104の上部に接触する。コンピュータ111は電源109に制御信号を送出し、書き込み電圧を発生するように制御する。書き込み終了後、コンピュータ111はカンチレバー移動装置108に制御信号を送出し、探針106がメモリーセル104から上昇するように制御する。

[0039] 外部より所定のメモリーセル104の情報を読み込むようにコンピュータ111に命令が入力された場合、コンピュータ111はカンチレバー移動装置108に制御信号を送出し、カンチレバー107の先端の探針106が所定のメモリーセル104の近傍上部に位置するように制御する。探針106はメモリーセル104の上部との間の原子間力により引きつけられメモリーセル104の上部に接触する。コンピュータ111は電圧検出器110に制御信号を送出し、所定のメモリーセル104の電圧を読み込むように制御する。読み込み終了後、コンピュータ111はカンチレバー移動装置108に制御信号を送出し、探針106がメモリーセル104から上昇するように制御する。

[0040] また、AFM (Atomic Force Microscope) に一般的に利用されている、カンチレバーの撓みによるレーザー反射光の光路変化検出を利用してもよい。すなわち、原子間力によってカンチレバーが撓むことによる反射レーザー光の光路変化情報から、原子間力が働く方向を検出し、この方向に移動するように制御すれば、素早く、目的とするメモリーセルに接触させることができる。

[0041] 本発明の強誘電体メモリーは、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレートが互いに接触せずに、且つ、極めて密に配列しているので、一つの $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレートが一つのメモリーセルとして機能し、極めて高密度の強誘電体メモリーが低コストで実現できる。

[0042] 次に、本発明の圧電素子及び焦電素子を説明する。

本発明の圧電素子は、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレートである圧電体と、この圧電体の対向する2つの面にそれぞれ設けた電極とからなるものであり、図示を省略する。また、本

発明の焦電素子は、本発明の圧電素子と同様に、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレートである焦電体と、この焦電体の対向する2つの面にそれぞれ設けた電極とからなる構成であり、図示を省略する。

VO_x と $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ は互いに化合物を形成しない物質であるので、通常の化学薬品で、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレートを、単結晶基板から損傷することなく剥離することができ、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレート一個からなる超小型圧電素子、或いは、焦電素子が実現できる。

[0043] 図13は、本発明の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレート配列体を用いた触媒アレーの構成を示す図である。本発明の触媒アレー120は、本発明の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレート配列体121をそのまま用いる。

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ は光触媒効果を有する物質(非特許文献4参照)であり、本発明の触媒アレーは、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ からなる $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレート122が互いに接触せずに、且つ、極めて密に配列しているので、薄膜形状の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 触媒に比べて触媒活性面積が大きく、従って光触媒作用が大きい。

産業上の利用可能性

[0044] 本発明によれば、Aurivillius 系のBi層状化合物単結晶であるBi層状化合物ナノプレートが互いに接触せずに、且つ、極めて密に配列したBi層状化合物ナノプレート配列体をボトムアップ法で作製できるので、高密度の強誘電体メモリーや光触媒作用の大きい触媒アレーを低コストで製造できることになる。また、Aurivillius 系のBi層状化合物単結晶であるBi層状化合物ナノプレートをボトムアップ法で作製したBi層状化合物ナノプレート配列体から容易に製造できるので、MEMS等で必要な超小型センサーやアクチュエータを低コストで製造することができる。

請求の範囲

- [1] 組成式 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)_m(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})$ (但し、AはSr, Ba, Ca又はBi、BはTi, Ta又はNb、 $m \geq 1$) で表されるAurivillius系Bi層状化合物単結晶からなる、Bi層状化合物ナノプレート。
- [2] 前記Bi層状化合物ナノプレートは、組成式が $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ で表され、結晶構造がペロブスカイト・スラブ型層状構造であり、この結晶構造の[1-10]、[001]及び[110]方向に3辺を有する直方体形状を有し、この直方体の[110]及び[1-10]方向の辺の長さが約1 μm であり且つ[001]方向の辺の長さが約300nmであり、又は、[110]及び[001]方向の辺の長さが約1 μm であり且つ[1-10]方向の辺の長さが約300nmであることを特徴とする、請求項1に記載のBi層状化合物ナノプレート。
- [3] 単結晶基板と、この単結晶基板上に配置した VO_x (但し、xは組成比であり、 $1 \leq x \leq 2.5$) フラックス層と、このフラックス層上に配置した複数の請求項1に記載のBi層状化合物ナノプレートとからなり、このナノプレートが上記フラックス層上に上記ナノプレートの3辺の方向を上記単結晶基板の特定の結晶方向と一致して配列し、且つ、上記複数のナノプレートが互いに接触せずに配列していることを特徴とする、Bi層状化合物ナノプレート配列体。
- [4] 単結晶基板と、この単結晶基板上に配置した VO_x (但し、xは組成比であり、 $1 \leq x \leq 2.5$) フラックス層と、このフラックス層上に配置した複数の請求項2に記載のBi層状化合物ナノプレートとからなり、このナノプレートが上記フラックス層上に上記ナノプレートの3辺の方向を上記単結晶基板の特定の結晶方向と一致して配列し、且つ、上記複数のナノプレートが互いに接触せずに配列していることを特徴とする、Bi層状化合物ナノプレート配列体。
- [5] 前記単結晶基板は、 SrTiO_3 単結晶基板、Nbドープ SrTiO_3 単結晶基板、 LaAlO_3 単結晶基板、 $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0.7}$ 単結晶基板、Si単結晶基板、 NdGaO_3 単結晶基板、YSZ単結晶基板、 Al_2O_3 単結晶基板、 LaSrAlO_4 単結晶基板、 MgO 単結晶基板又は LaSrGaO_4 単結晶基板であることを特徴とする、請求項3又は4に記載のBi層状化合物ナノプレート配列体。
- [6] 前記単結晶基板は、 SrTiO_3 単結晶基板、 LaAlO_3 単結晶基板、 $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0.7}$

AlTaO_6) 単結晶基板、 Si 単結晶基板、 NdGaO_3 単結晶基板、YSZ単結晶基板、 Al_2O_3 単結晶基板、 LaSrAlO_4 単結晶基板、 MgO 単結晶基板及び LaSrGaO_4 単結晶基板からなるグループの内から選択した一つの単結晶基板であり、この何れかの単結晶基板上に、 Pr 、 Ir 、 IrO_2 、 RuO_2 、 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ 、 LaNiO_3 及び SrRuO_3 からなるグループの内から選択した一つの物質の薄膜を堆積したことを特徴とする、請求項3又は4に記載のBi層状化合物ナノプレート配列体。

- [7] 前記単結晶基板は SrTiO_3 単結晶基板であり、前記ナノプレートの3辺の方向が単結晶基板の特定の結晶方向と一致する配列は、上記ナノプレートの $[1-10]$ 方向の辺の方向と上記単結晶基板の $[100]$ 方向、上記ナノプレートの $[001]$ 方向の辺の方向と上記単結晶基板の $[010]$ 方向、及び上記ナノプレートの $[110]$ 方向の辺の方向と上記単結晶基板の $[001]$ 方向とが一致する配列であり、前記互いに接触しない配列の配列間隔は500nm以下であることを特徴とする、請求項4に記載のBi層状化合物ナノプレート配列体。
- [8] 気相成長法において、所定の圧力の酸素雰囲気中で、所定の単結晶基板上に所定の基板温度で VO_x (但し、 $1 \leq x \leq 2.5$)からなるフラックス層を堆積し、このフラックス層上に所定の基板温度で組成式 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)_m(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})$ (但し、AはSr, Ba, Ca 又はBi, BはTi, Ta又はNb、 $m \geq 1$)で表される物質を堆積することを特徴とする、Bi層状化合物ナノプレート配列体の製造方法。
- [9] 気相成長法において、所定の圧力の酸素雰囲気中で、所定の単結晶基板上に所定の基板温度で VO_x (但し、 $1 \leq x \leq 2.5$)からなるフラックス層を堆積し、このフラックス層上に所定の基板温度で $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ を堆積することを特徴とする、Bi層状化合物ナノプレート配列体の製造方法。
- [10] 前記単結晶基板は、 SrTiO_3 単結晶基板、Nbドープ SrTiO_3 単結晶基板、 LaAlO_3 単結晶基板、 $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0.7}$ 単結晶基板、 Si 単結晶基板、 NdGaO_3 単結晶基板、YSZ単結晶基板、 Al_2O_3 単結晶基板、 LaSrAlO_4 単結晶基板又は LaSrGaO_4 単結晶基板であることを特徴とする、請求項8又は9に記載のBi層状化合物ナノプレート配列体の製造方法。
- [11] 前記単結晶基板は、 SrTiO_3 単結晶基板、 LaAlO_3 単結晶基板、 $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0.7}$ 単結晶基板、 Si 単結晶基板、 NdGaO_3 単結晶基板、YSZ単結晶基板、 Al_2O_3 単結晶基板、 LaSrAlO_4 単結晶基板又は LaSrGaO_4 単結晶基板であることを特徴とする、請求項8又は9に記載のBi層状化合物ナノプレート配列体の製造方法。

AlTaO_6 、 $\text{AlTaO}_{6.0.7}$ 単結晶基板、Si単結晶基板、 NdGaO_3 単結晶基板、YSZ単結晶基板、 Al_2O_3 単結晶基板、 LaSrAlO_4 単結晶基板、 MgO 単結晶基板及び LaSrGaO_4 単結晶基板からなるグループの内から選択した一つの単結晶基板であり、この何れかの単結晶基板上に、Pr、Ir、 IrO_2 、 RuO_2 、 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ 、 LaNiO_3 及び SrRuO_3 からなるグループの内から選択した一つの物質の薄膜を堆積したことを特徴とする、請求項8又は9に記載のBi層状化合物ナノプレート配列体の製造方法。

- [12] 前記 VO_x からなるフラックス層の厚さは30nmから60nmであり、前記フラックスを堆積する際の基板温度は500°Cから700°Cの範囲であり、前記 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ を堆積する際の基板温度は700°Cであり、前記フラックス及び $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ は、KrFエキシマパルスレーザーで VO_x ターゲット及び $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ターゲットを、酸素雰囲気中でアブレーションして堆積することを特徴とする、請求項9に記載のBi層状化合物ナノプレート配列体の製造方法。
- [13] 前記KrFエキシマパルスレーザーの強度は $1\text{J}/\text{cm}^2$ であり、パルス照射速度は10 Hzであることを特徴とする、請求項12に記載のBi層状化合物ナノプレート配列体の製造方法。
- [14] 請求項8～13の何れかに記載の方法で製造したBi層状化合物ナノプレート配列体から、Bi層状化合物ナノプレートを物理的力又は化学薬品で剥離することにより、請求項1又は2に記載のBi層状化合物ナノプレートを製造することを特徴とする、Bi層状化合物ナノプレートの製造方法。
- [15] 請求項3～7の何れかに記載のBi層状化合物ナノプレート配列体と、この配列体の上部に設けた読み出し・書き込み装置とからなり、上記ナノプレート配列体のナノプレートをメモリーセルとすることを特徴とする、Bi層状化合物ナノプレート配列体からなる強誘電体メモリー。
- [16] 前記読み出し・書き込み装置は、
前記ナノプレート配列体上に配置した探針を有するカンチレバーと、
このカンチレバーを移動するカンチレバー移動装置と、
このカンチレバー移動装置を稼動して、上記探針を上記ナノプレート配列体の選択したナノプレート上部に接触させて、上記探針と上記配列体の単結晶基板との間に

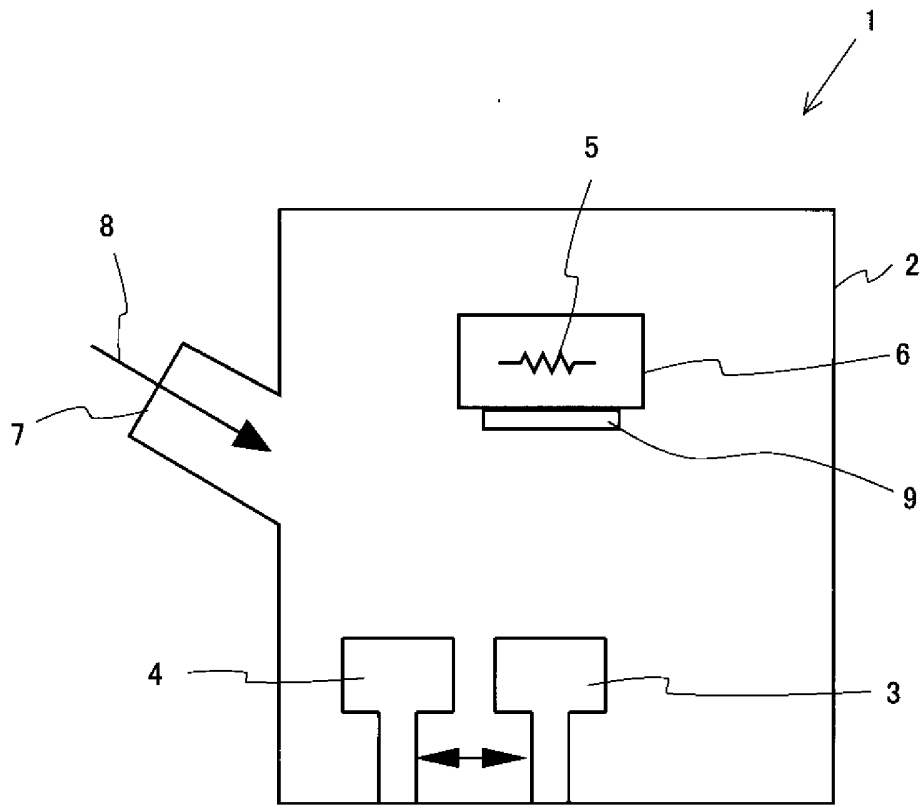
印加する書き込み電圧を発生する電源と、

上記カンチレバー移動装置を稼動して、上記探針を上記ナノプレート配列体の選択したナノプレート上部に接触させて、上記探針と上記下部電極との間の電圧を読み出す電圧検出器と、

外部からの命令に基づいて、上記移動装置、電源及び電圧検出器を制御し、上記命令に基づき選択したナノプレートに電气的分極を情報として書き込むか又は上記命令に基づき選択したナノプレートの電气的分極を情報として読み出すように制御するコンピュータと、から成ることを特徴とする、請求項15に記載のBi層状化合物ナノプレート配列体からなる強誘電体メモリー。

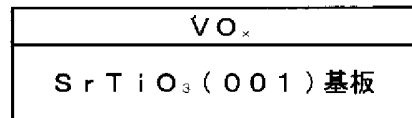
- [17] 請求項1又は2に記載のBi層状化合物ナノプレートを圧電体としたことを特徴とする、Bi層状化合物ナノプレートからなる圧電素子。
- [18] 請求項1又は2に記載のBi層状化合物ナノプレートを焦電体としたことを特徴とする、Bi層状化合物ナノプレートからなる焦電素子。
- [19] 請求項3又は4に記載のBi層状化合物ナノプレート配列体からなることを特徴とする、Bi層状化合物ナノプレート配列体からなる触媒アレー。

[図1]

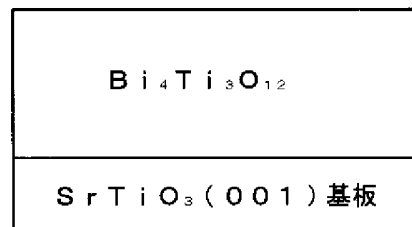


[図2]

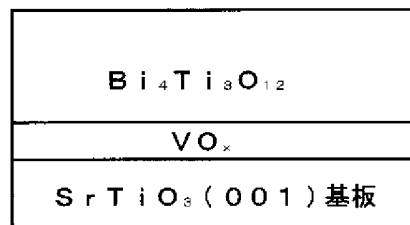
工程1 : $\text{SrTiO}_3(001)$ 基板の上に VO_x を堆積



工程2 : VO_x 上に $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ を堆積

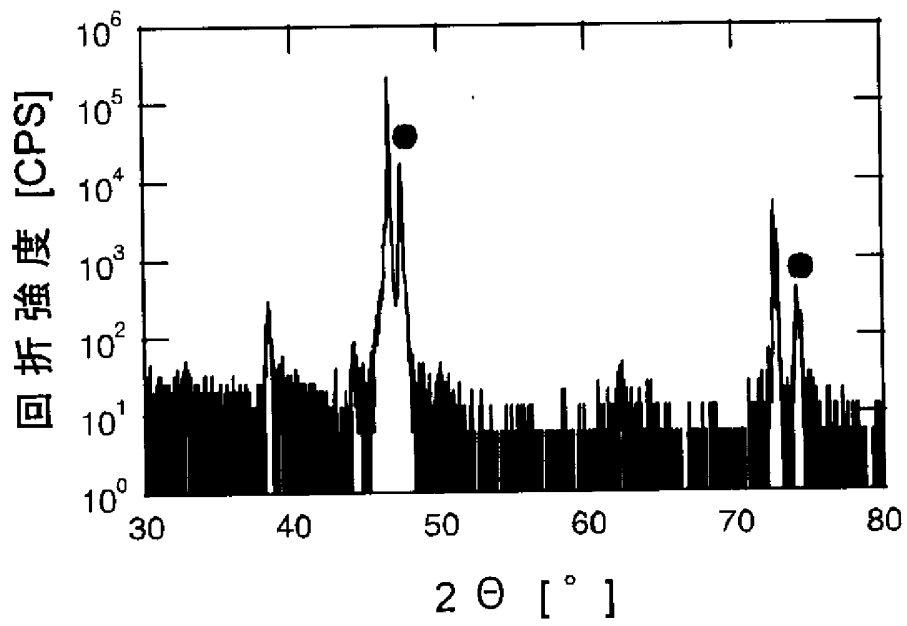


工程3 : 室温まで冷却

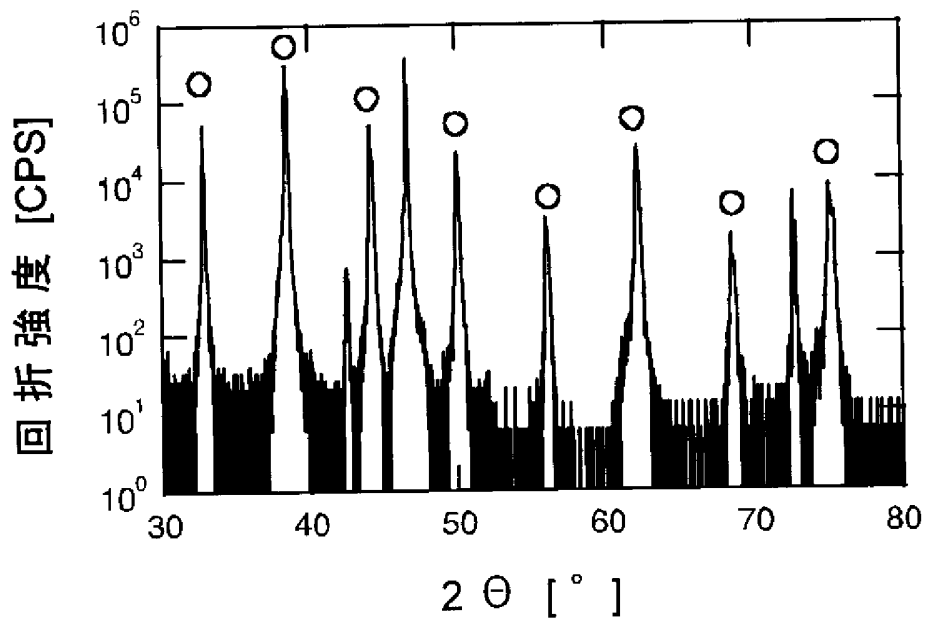


[図3]

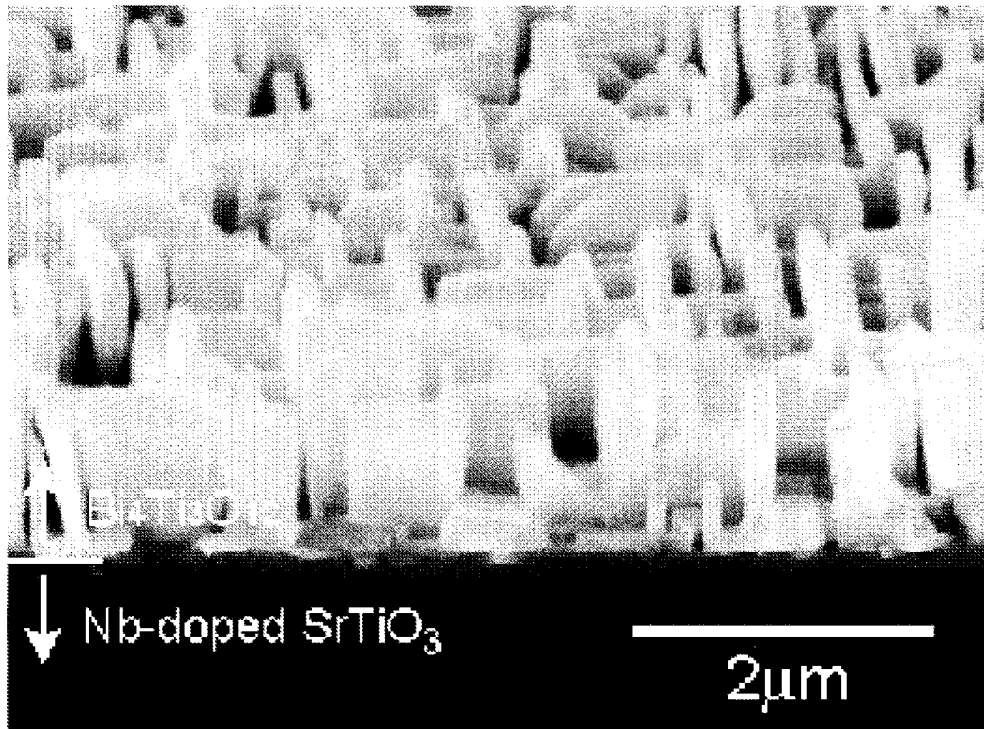
(a)



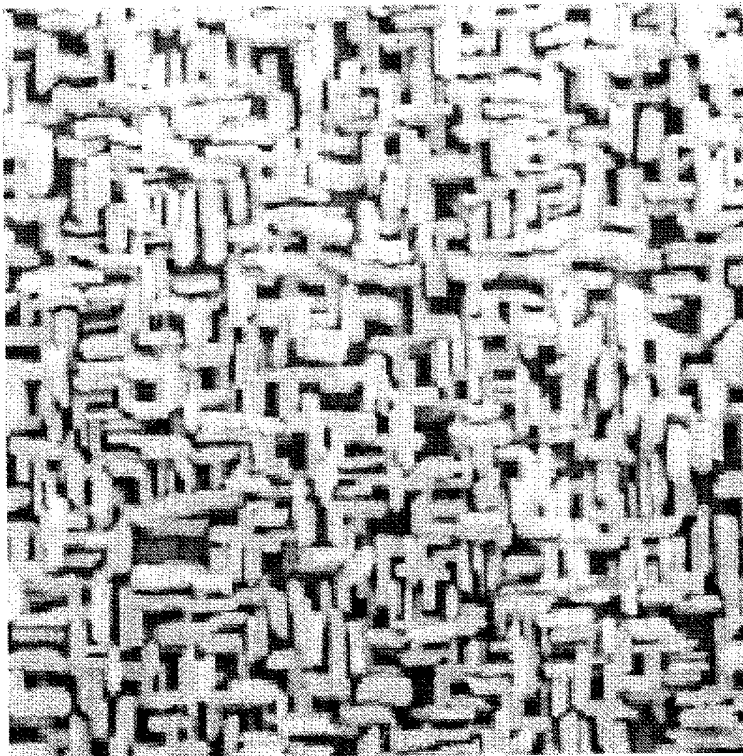
(b)



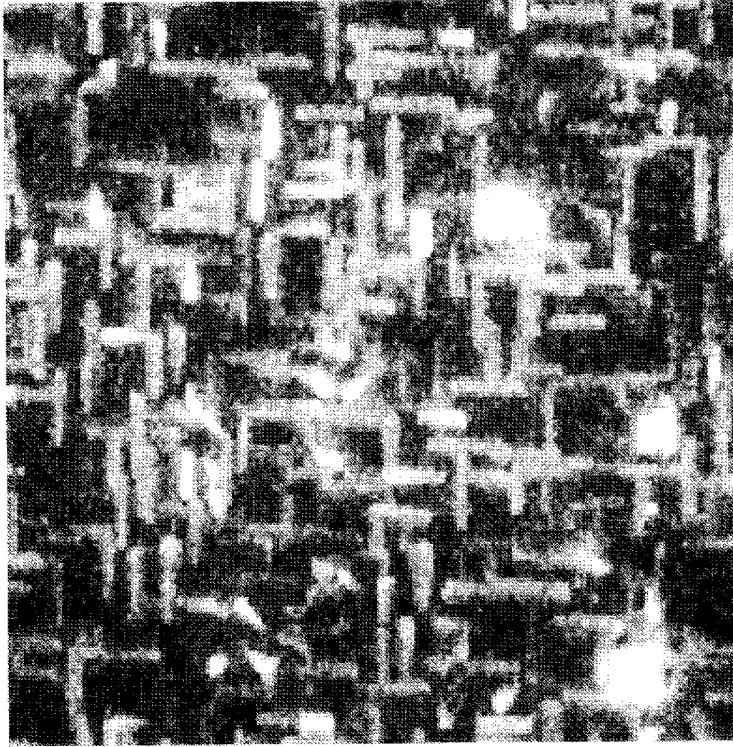
[図4]



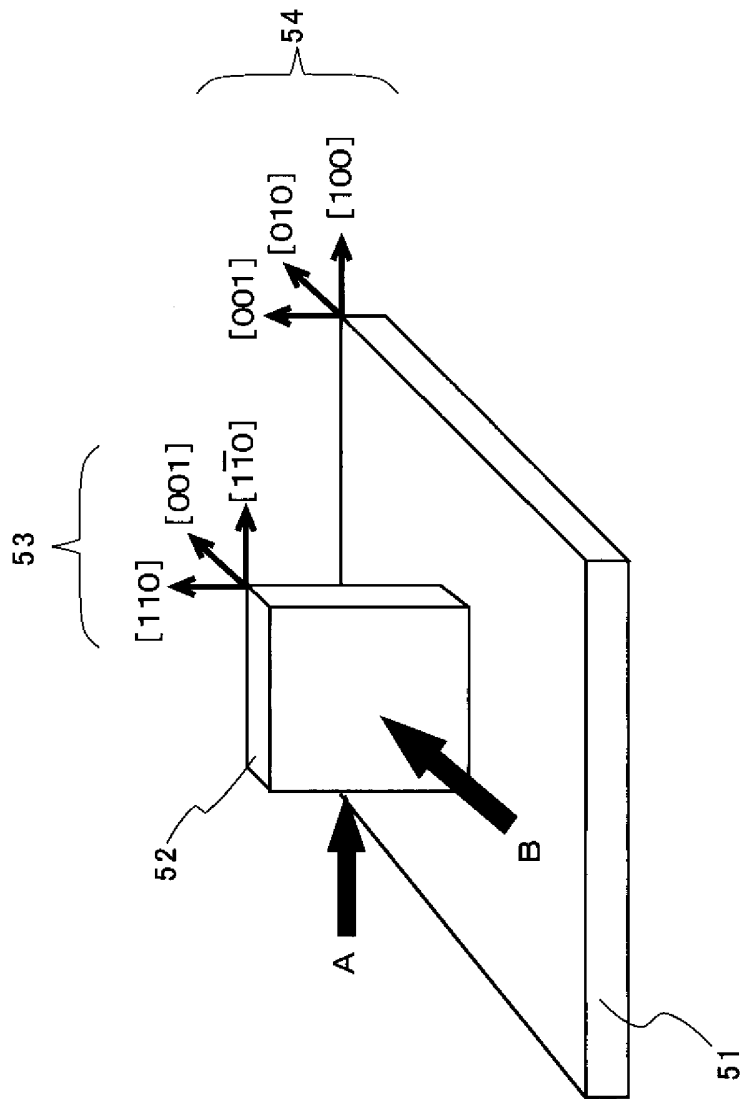
[図5]

 $3\mu\text{m}$

[図6]

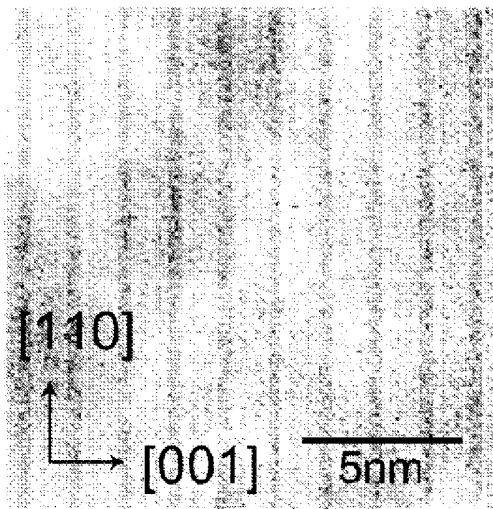
 $3 \mu\text{m}$

[図7]

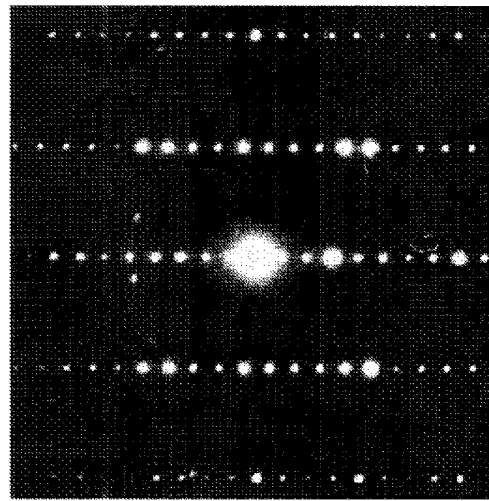


[図8]

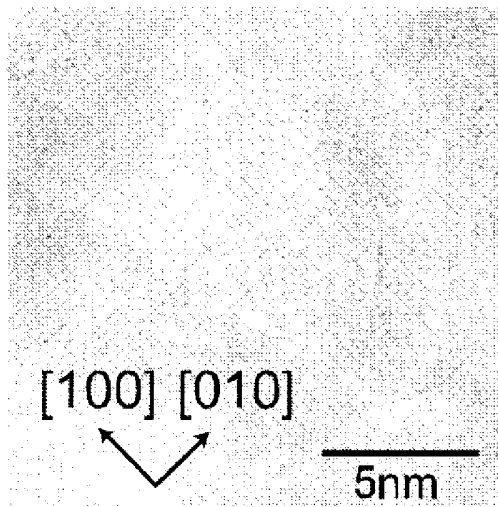
(a)



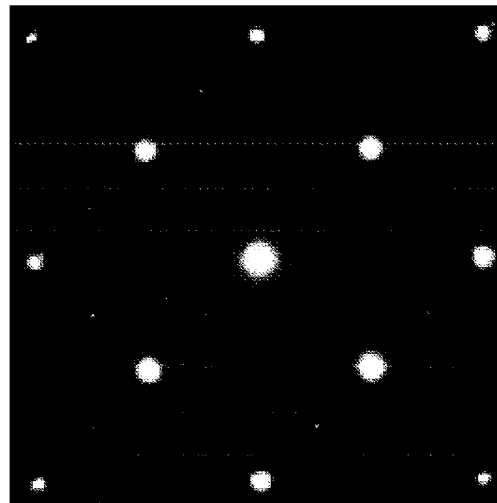
(b)



(c)

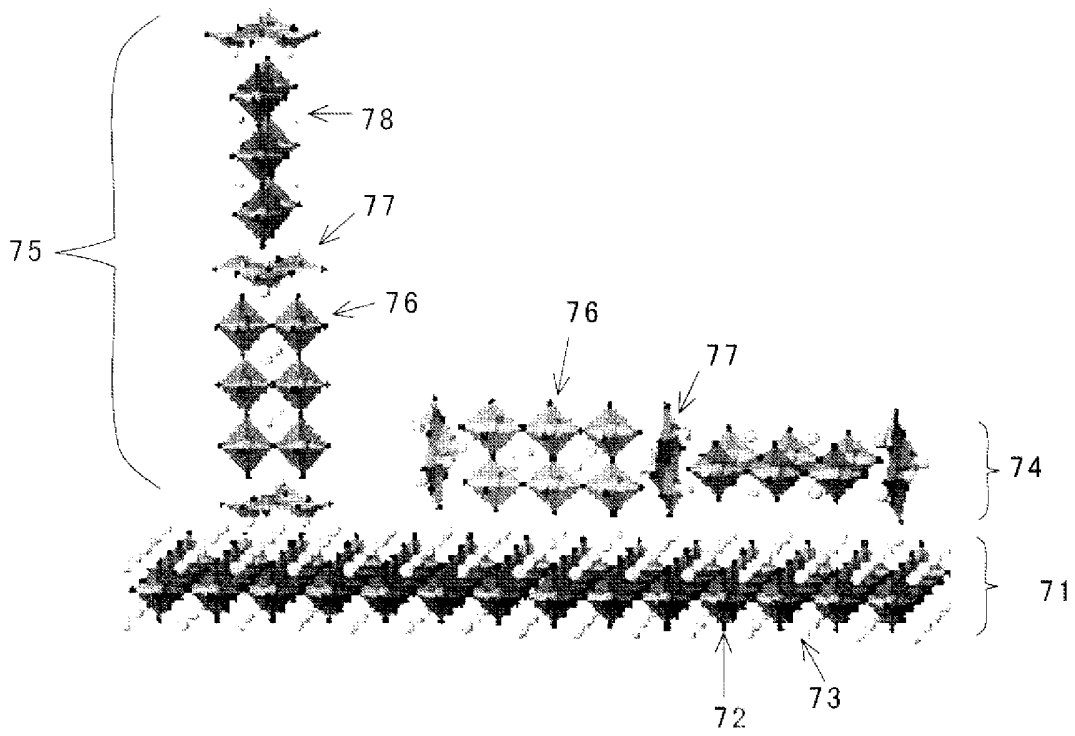


(d)

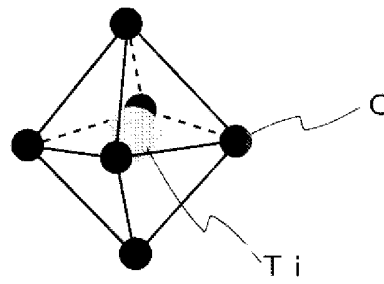


[図9]

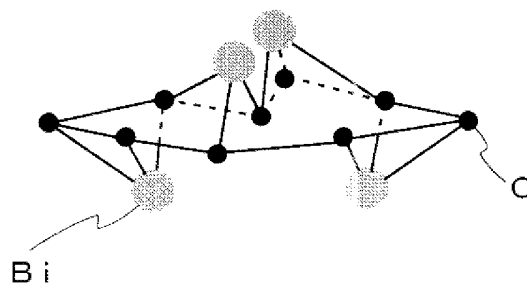
(a)



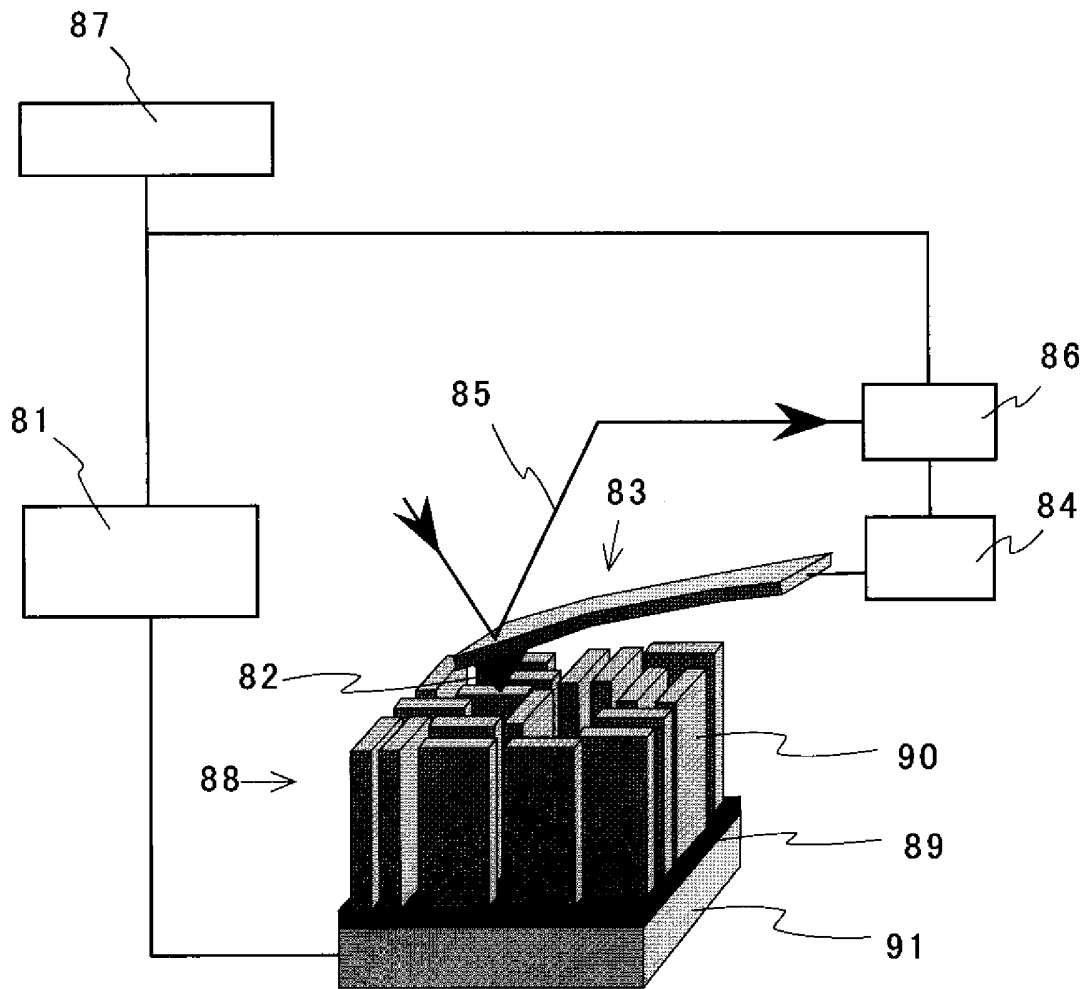
(b)



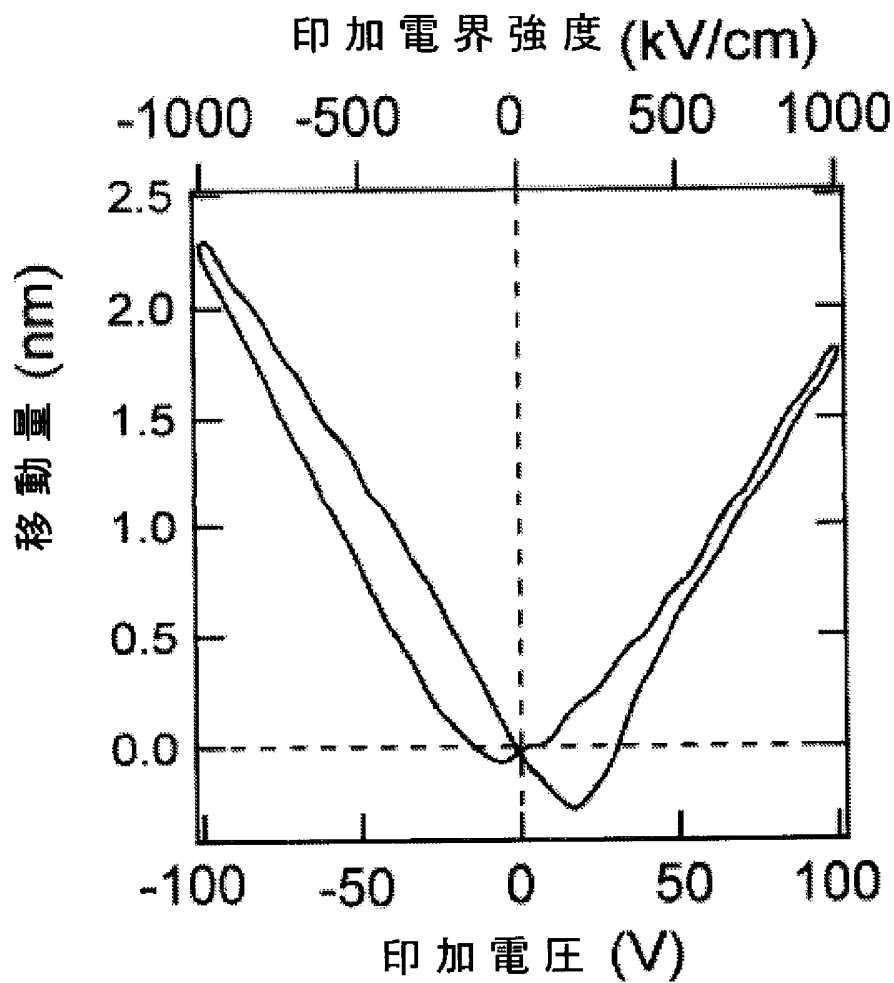
(c)



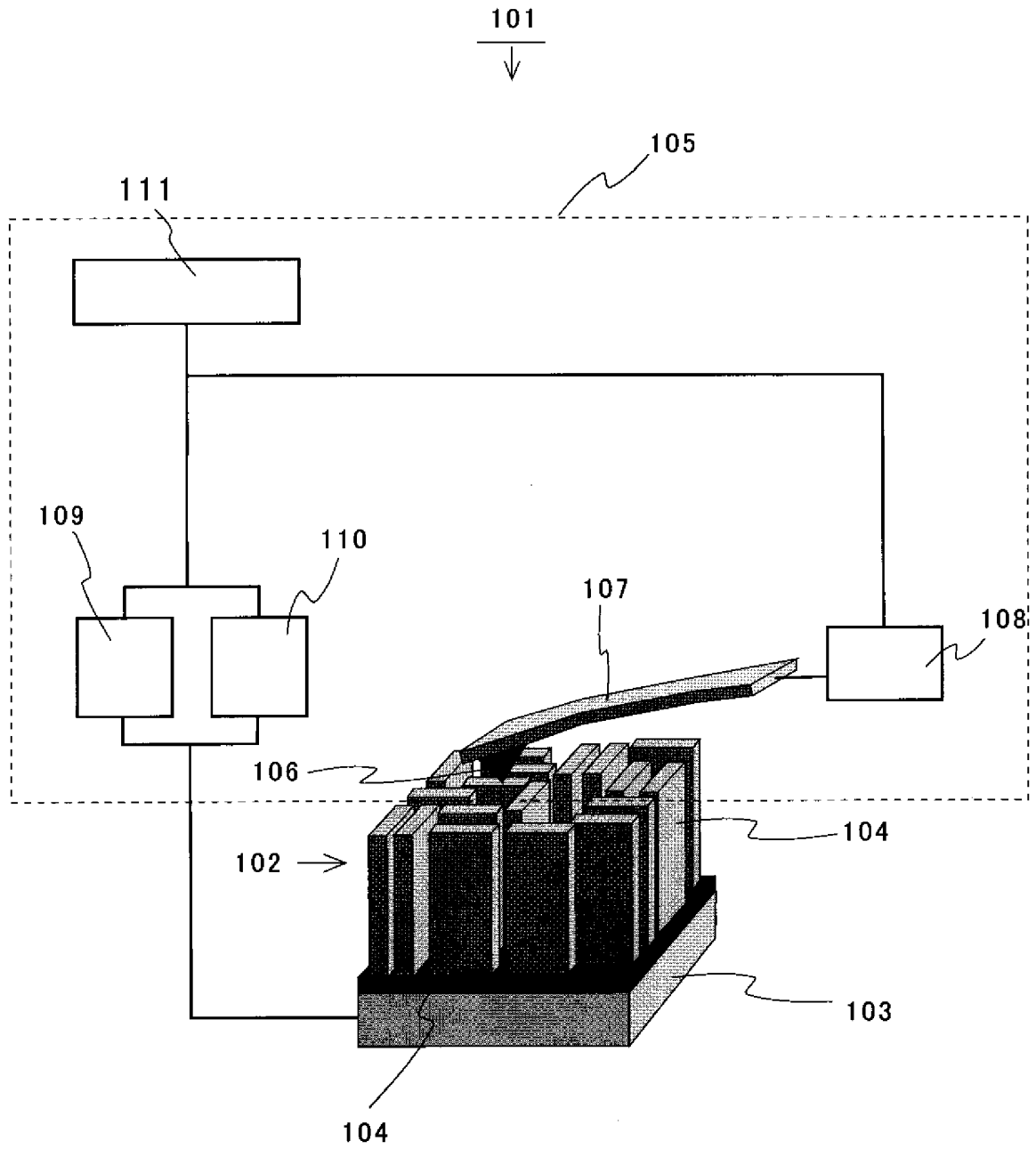
[図10]



[図11]

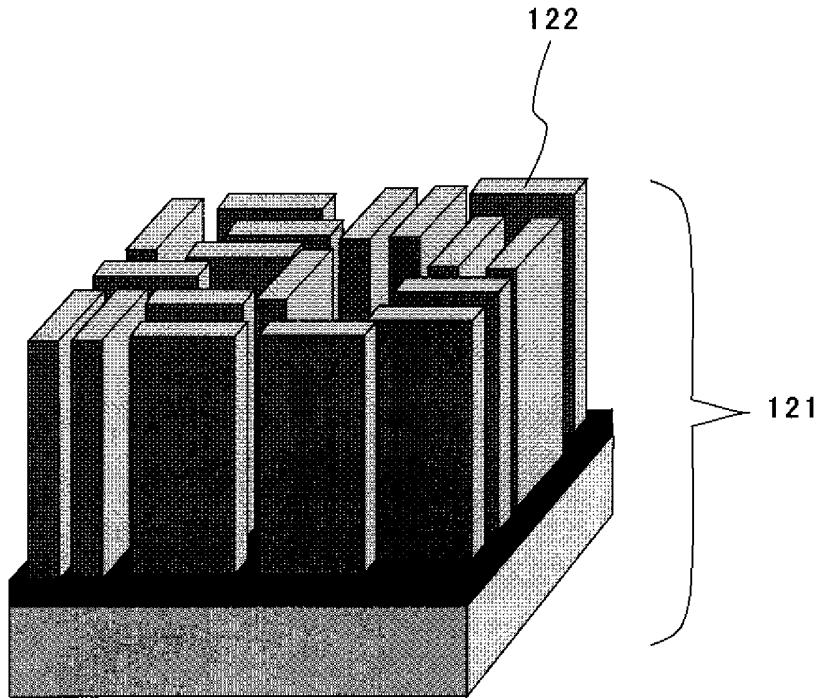


[図12]



[図13]

120



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/014047

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C30B29/22 (2006.01), C30B23/08 (2006.01), C30B29/32 (2006.01), C23C14/08 (2006.01), B01J23/18 (2006.01), B01J35/02 (2006.01), B82B1/00 (2006.01) 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) C30B29/22 (2006.01), C30B23/08 (2006.01), C30B29/32 (2006.01), C23C14/08 (2006.01), B01J23/18 (2006.01), B01J35/02 (2006.01), B82B1/00 (2006.01) 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 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPI, JSTPLUS, ELSEVIER		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-137553 A (The Institute of Physical and Chemical Research), 14 May, 2003 (14.05.03), Claims & EP 1308418 A1	1-19
A	X.J.Zhang et al., "Completely (001)-textured growth and electrical properties of Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ /LaNiO ₃ heterostructures prepared by pulsed laser deposition on LaAlO ₃ single crystal substrates", Microelectronic Engineering 66 (2003) 719-725	1-19
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 28 October, 2005 (28.10.05)	Date of mailing of the international search report 15 November, 2005 (15.11.05)	
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer	
Facsimile No.	Telephone No.	

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl.⁷ C30B29/22 (2006.01), C30B23/08 (2006.01), C30B29/32 (2006.01), C23C14/08 (2006.01), B01J23/18 (2006.01), B01J35/02 (2006.01), B82B1/00 (2006.01)</p>												
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl.⁷ C30B29/22 (2006.01), C30B23/08 (2006.01), C30B29/32 (2006.01), C23C14/08 (2006.01), B01J23/18 (2006.01), B01J35/02 (2006.01), B82B1/00 (2006.01)</p>												
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2005年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2005年	日本国実用新案登録公報	1996-2005年	日本国登録実用新案公報	1994-2005年	
日本国実用新案公報	1922-1996年											
日本国公開実用新案公報	1971-2005年											
日本国実用新案登録公報	1996-2005年											
日本国登録実用新案公報	1994-2005年											
<p>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)</p> <p>WPI JSTPLUS ELSEVIER</p>												
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求の範囲の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP 2003-137553 A(理化学研究所) 2003.05.14 特許請求の範囲 & EP 1308418 A1</td> <td>1-19</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>X. J. Zhang et al, ' Completely (001)-textured growth and electrical properties of Bi4Ti3012/LaNiO3 heterostructures prepared by pulsed laser deposition on LaAlO3 single crystal substrates', Microelectronic Engineering 66(2003)719-725</td> <td>1-19</td> </tr> </tbody> </table>				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 請求の範囲の番号	A	JP 2003-137553 A(理化学研究所) 2003.05.14 特許請求の範囲 & EP 1308418 A1	1-19	A	X. J. Zhang et al, ' Completely (001)-textured growth and electrical properties of Bi4Ti3012/LaNiO3 heterostructures prepared by pulsed laser deposition on LaAlO3 single crystal substrates', Microelectronic Engineering 66(2003)719-725	1-19
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 請求の範囲の番号										
A	JP 2003-137553 A(理化学研究所) 2003.05.14 特許請求の範囲 & EP 1308418 A1	1-19										
A	X. J. Zhang et al, ' Completely (001)-textured growth and electrical properties of Bi4Ti3012/LaNiO3 heterostructures prepared by pulsed laser deposition on LaAlO3 single crystal substrates', Microelectronic Engineering 66(2003)719-725	1-19										
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。										
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>		<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&」 同一パテントファミリー文献</p>										
<p>国際調査を完了した日</p> <p>28.10.2005</p>		<p>国際調査報告の発送日</p> <p>15.11.2005</p>										
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/JP)</p> <p>郵便番号100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>		<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p>真々田 忠博</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3416</p>										
		4G	8216									