

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(10) 国際公開番号

WO 2013/088926 A1

(43) 国際公開日

2013年6月20日(20.06.2013)

W I P O | P C T

- (51) 国際特許分類 :
C04B 35/493 (2006.01) H01L 41/39 (2013.01)
H01L 41/187 (2006.01)
- (21) 国際出願番号 : PCT/JP20 12/080 147
- (22) 国際出願日 : 2012年11月21日(21.11.2012)
- (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 2011-271624 2011年12月12日(12.12.2011) JP
- (71) 出願人 : 株式会社村田製作所 (MURATA MANU -
FACTURING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6178555 京都府
長岡京市東神足1丁目10番1号 Kyoto (JP). 独
立行政法人物質・材料研究機構 (NATIONAL IN-
STITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) [JP/JP]; 〒
3050047 茨城県つくば市千現1丁目2番地1
Ibaraki (JP).
- (72) 発明者 : 三輪 恭也 (MIWA, Yasunari); 〒6178555
京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式

会社村田製作所内 Kyoto (JP). 川田 慎一郎
(KAWADA, Shinichiro); 〒6178555 京都府長岡京市
東神足1丁目10番1号 株式会社村田製作所
内 Kyoto (JP). 木村 雅彦 (KIMURA, Masahiko); 〒
6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1
号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 鈴木 達
(SUZUKI, Tohru); 〒3050047 茨城県つくば市千現
1丁目2番地1 独立行政法人物質・材料研究
機構内 Ibaraki (JP). 打越 哲郎 (UCHIKOSHI, Tet-
suo); 〒3050047 茨城県つくば市千現1丁目2番
地1 独立行政法人物質・材料研究機構内
Ibaraki (JP). 目 義雄 (SAKKA, Yoshio); 〒3050047 茨
城県つくば市千現1丁目2番地1 独立行政法
人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP).

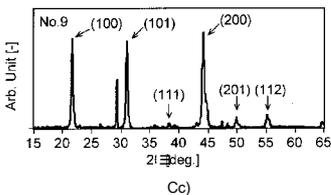
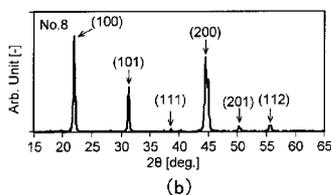
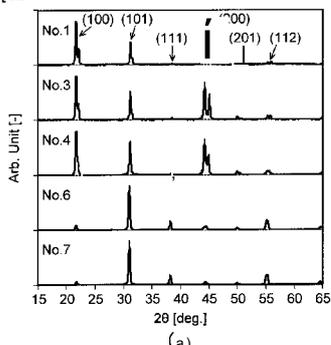
- (74) 代理人 : 岡田 全啓 (OKADA, Masahiro); 〒5410054
大阪府大阪市中央区南本町4丁目2番21号
イヨビル3階 岡田特許事務所内 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,

[続葉有]

(54) Title: PIEZOELECTRIC ORIENTED CERAMIC AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称 圧電配向セラミックスおよびその製造方法

[図]



(57) Abstract: Provided are: a piezoelectric oriented ceramic having a high degree of orientation and a high piezoelectric d constant, in a three-component PZT compound; and a production method therefor. The piezoelectric oriented ceramic has as the main component thereof a composition formula $(Pb_{1-x}(Ti_{1-x}Zr_x)_{1-y})(M_aM_b)_yO_3$, being a three-component PZT compound, and is characterized by: M_a being at least one type from among Ni, Mn, Cr, Mg, Sn, Fe, Co, and Zn; M_b being Nb; the condition $a+b=1$ being fulfilled; the total amount (y) of M_a and M_b being 0.06 ≦ y ≦ 0.40; the molar ratio $(1-x)/x$ between Ti and Zr being $1.0 ≦ (1-x)/x ≦ 2.0$; and the crystal phase thereof being tetragonal or having a morphotropic phase boundary.

(57) 要約 : 三成分系PZT化合物において、配向度が高く、かつ圧電d定数が高い圧電配向セラミックスおよびその製造方法を提供する。三成分系PZT化合物である組成式 $(Pb_{1-x}(Ti_{1-x}Zr_x)_{1-y})(M_aM_b)_yO_3$ を主成分とする圧電配向セラミックスであって、M_aがNi、Mn、Cr、Mg、Sn、Fe、Co、Znの少なくとも1種であり、M_bがNbであり、 $a+b=1$ を満たし、かつM_aとM_bとの合計量yが $0.06 ≦ y ≦ 0.40$ で、かつTiとZrのモル比率 $(1-x)/x$ が $1.0 ≦ (1-x)/x ≦ 2.0$ であり、結晶相が正方晶またはモルフォトピック相境界であることを特徴とする、圧電配向セラミックスである。



2 13/ 892 A1



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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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.

シア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ / < (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, 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肯) :ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ヨーラ

添付公開書類 :

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称 : 圧電配向セラミックスおよびその製造方法

技術分野

[0001] この発明は、三成分系 $PZT (Pb((Ti_{1-x}Zr_x)_y)(Ma_aMb_b)_y)_0_3$ 化合物を主成分とする圧電配向セラミックスおよびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、誘電体材料や圧電体材料として、ペロプスカイト構造を有する圧電配向セラミックスが使用されている。これらのペロプスカイト構造を有する圧電配向セラミックスにおいては、その結晶を配向させることによって、圧電配向セラミックスの電気特性が向上することが知られている。

[0003] ペロプスカイト構造を有する圧電配向セラミックスの製造方法として、例えば、特許文献1に記載の技術が提案されている。特許文献1に記載された技術は、ペロプスカイト構造を有する主成分100molに対して5mol以下(ただし0molを除く)の割合で含有される副成分とを含み、該副成分として、たとえば3d元素を含む仮焼粉末を溶媒と混合して作製したスラリーを磁場中で成形しようとする圧電配向セラミックスの製造方法である。

[0004] また、ペロプスカイト構造を有する圧電配向セラミックスの製造方法として、特許文献2に記載の技術が提案されている。特許文献2に記載された技術は、チタン酸ジルコン酸鉛系化合物を主成分とする圧電原料粉末を含むスラリーを磁場中で成形することを特徴とする圧電配向セラミックスの製造方法である。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1 : 特開2008_037064号公報
特許文献2 : 特開2010_090021号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献 1 に記載のペロプスカイト構造を有する主成分 100 mol に対して副成分 5 mol とした圧電配向セラミックスでは、配向した圧電配向セラミックスが得られるが、高い圧電 d 定数を得ることが困難であった。

[0007] また、特許文献 2 に記載の圧電配向セラミックスの製造方法において、圧電原料粉末の仮焼温度を高めると配向度は高くなるが、圧電 d 定数が大幅に低下することが明らかとなった。また、仮焼温度が低いと、配向度が低くなるという問題があった。

[0008] それゆえに、この発明の主たる目的は、三成分系 PZT 化合物において、結晶配向性が高く、かつ圧電 d 定数の高い圧電配向セラミックスおよびその製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] この発明にかかる圧電配向セラミックスは、組成式 $(Pb_{1-x}(Ti_{1-x}Zr_x)_{1-y})(M_aM_b)_yO_3$ を主成分とする圧電配向セラミックスであって、 M_a が Ni、Mn、Cr、Mg、Sn、Fe、Co、Zn の少なくとも 1 種であり、 M_b が Nb であり、 $a + b = 1$ を満たし、かつ M_a と M_b との合計量 y が $0.06 \leq y \leq 0.40$ で、かつ Ti と Zr のモル比率 $(1-x)/x$ が $1.0 \leq (1-x)/x \leq 2.0$ であり、結晶相が正方晶またはモルフォトロピック相境界であることを特徴とする、圧電配向セラミックスである。

また、この発明にかかる圧電配向セラミックスでは、圧電配向セラミックスを構成する粒子が球状であることが好ましい。

またこの発明にかかる圧電配向セラミックスの製造方法は、組成式 $(Pb_{1-x}(Ti_{1-x}Zr_x)_{1-y})(M_aM_b)_yO_3$ を主成分とする組成物粉末を含むスラリーを磁場中で成形することを特徴とする圧電配向セラミックスの製造方法であって、組成物粉末は、 M_a が Ni、Mn、Cr、Mg、Sn、Fe、Co、Zn の少なくとも 1 種であり、 M_b が Nb であり、 $a + b = 1$

を満たし、かつ M_a と M_b との合計量 y が $0.06 \leq y \leq 0.40$ であり、かつ T_i と Z_r のモル比率 $(1-x)/x$ が $1.0 \leq (1-x)/x \leq 2.0$ であり、前記組成式となるように調合された素原料粉末を含む、素原料混合スラリーを作製する工程と、素原料混合スラリーを乾燥したものを仮焼して仮焼粉末を作製する工程と、を含むことを特徴とする、圧電配向セラミックスの製造方法である。

また、この発明にかかる圧電配向セラミックスの製造方法では、組成物粉末として、仮焼粉末をアルカリ金属のハロゲン塩をフラックスとするフラックス中で熱処理した粉末を用いることが好ましい。

また、この発明にかかる圧電配向セラミックスの製造方法では、仮焼粉末を作製する工程において、 900°C 以下の温度で仮焼することが好ましい。

発明の効果

[0010] この発明にかかる圧電配向セラミックスによれば、Lotgering法により算出した配向度が高く、かつ圧電d定数が高い圧電配向セラミックスを得ることができる。

また、この発明にかかる圧電配向セラミックスでは、圧電配向セラミックスを構成する粒子が、形状異方性の小さい球状であるので、クラックの発生や進展を生じさせにくくすることができる。

さらに、この発明にかかる圧電配向セラミックスの製造方法によれば、Lotgering法により算出した配向度が高い圧電配向セラミックスを得ることができる。

また、この発明にかかる圧電配向セラミックスの製造方法では、組成物粉末として、仮焼粉末をアルカリ金属のハロゲン塩をフラックスとするフラックス中で熱処理した粉末を用いることにより、磁場中成形による高い配向度と高い圧電d定数を得ることができる。

さらに、この発明にかかる圧電配向セラミックスの製造方法では、仮焼粉末を作製する工程において、 900°C 以下の温度で仮焼することにより、Lotgering法により算出した配向度が高く、さらに圧電d定数の高い

圧電配向セラミックスを得ることができる。

[001 1] この発明の上述の目的，その他の目的，特徴および利点は、図面を参照して行う以下の発明を実施するための形態の説明から一層明らかとなろう。

図面の簡単な説明

[001 2] [図1]得られた試料 1ないし試料 17の粉末のうち、代表的なもののSEM像であり、(a)は、試料 1のSEM像であり、(b)は、試料 3のSEM像であり、(c)は、試料 4のSEM像であり、(d)は、試料 6のSEM像であり、(e)は、試料 7のSEM像であり、(f)は、試料 8のSEM像である。

[図2]試料 18ないし試料 20のセラミック粉末のSEM像であり、(a)は、試料 18のSEM像であり、(b)は、試料 19のSEM像であり、(c)は、試料 20のSEM像である。

[図3]得られた試料 1ないし試料 17のうち、代表的なものの圧電配向セラミックスの焼結体の所定の断面におけるXRDチャートであり、(a)は、試料 1、試料 3、試料 4、試料 6および試料 7のXRDチャートであり、(b)は、試料 8のXRDチャートであり(c)は、試料 9のXRDチャートである。

[図4]得られた試料 18ないし試料 20の圧電配向セラミックスの焼結体の所定の断面におけるXRDチャートであり、(a)は、試料 18のXRDチャートであり、(b)は、試料 19のXRDチャートであり、(c)は、試料 20のXRDチャートである。

発明を実施するための形態

[001 3] 本発明にかかる圧電配向セラミックスおよびその製造方法の一実施の形態について説明する。

[0014] (圧電配向セラミックス)

本発明にかかる圧電配向セラミックスは、複合ペロプスカイト構造を有する圧電配向セラミックスである。この圧電配向セラミックスを構成する粒子は、三成分系PZT化合物である組成式 $Pb((T_{1-x}Zr_x)_2)_{1-y}(Ma_a$

$Mb_b) y) \theta_3$ を主成分とする粒子を含む。また、この圧電配向セラミックスを構成する粒子は球状である。

[001 5] また、本発明にかかる圧電配向セラミックスは、組成式 $Pb((Ti_{1-x}Zr_x)_{1-y})((Ma_aMb_b)_y)O_3$ を主成分とし、 Ma がNi、Mn、Cr、Mg、Sn、Fe、Co、Znの少なくとも1種であり、 Mb がNbであり、 $a + b = 1$ を満たし、かつ Ma と Mb との合計量 y が $0.06 \leq y \leq 0.40$ であり、かつTiとZrのモル比率 $(1-x)/x$ が $1.0 \leq (1-x)/x \leq 2.0$ である。

[001 6] また、本発明にかかる圧電配向セラミックスは、結晶相が正方晶またはモルフォトロピック相境界である。

[001 7] 本発明にかかる圧電配向セラミックスにおいて、組成式 $Pb((Ti_{1-x}Zr_x)_{1-y})((Ma_aMb_b)_y)O_3$ の組成範囲を上記の範囲とすることで、結晶相が菱面体晶からモルフォトロピック相境界を介して正方晶となるため、磁場中成形による配向化が起こりやすくなると考えられる。また、 Ma 、 Mb の量をこの発明にかかる圧電配向セラミックスの組成範囲とすることで、結晶方位ごとの磁化率の差が大きくなり、磁場中成形すると配向化しやすくなり、かつ Ma 、 Mb を加えることにより電気特性が向上すると考えられる。

[001 8] したがって、本発明にかかる圧電配向セラミックスによれば、この圧電配向セラミックスの所定の断面におけるX線回折(XRD)パターンに基づいて、Lotgering(ロットゲーリング)法により算出した配向度が高く、かつ圧電定数が高い圧電配向セラミックスが得られる。

[001 9] (圧電配向セラミックスの製造方法)

次に、本発明にかかる圧電配向セラミックスの製造方法の一実施の形態について説明する。

[0020] 本発明にかかる圧電配向セラミックスを製造するため、複合ペロプスカイト構造を有している三成分系PZT化合物を含む組成物粉末を用意する。三成分系PZT化合物を含む組成物粉末を用意するため、例えば、酸化鉛、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ニッケルおよび酸化ニオブなどの素原料

を組成式 $P_b ((T_i t_x Z_r)_x t_y) ((M_a M_b)_y) O_3$ となるように調合した上で湿式混合して素原料を混合したスラリーが得られる。このとき、 M_a は、 Ni であり、 M_b は、 Nb であり、 $a + b = 1$ を満たし、かつ $0.06 \leq y \leq 0.40$ である。また、組成式 $P_b ((T_i t_x Z_r)_x t_y) ((M_a M_b)_y) O_3$ は、 T_i と Z_r のモル比率 $(1 - x) / x$ が $1.0 \leq (1 - x) / x \leq 2.0$ である。

[0021] 得られた素原料混合スラリーは、乾燥され、 900°C 以下で仮焼されて、三成分系 PZT 化合物の仮焼物が作製される。そして、この仮焼物を乾式粉碎して、組成物粉末として、仮焼粉末が作製される。続いて、この仮焼粉末をアルカリ金属のハロゲン塩をフラックスとするフラックス中で熱処理を行い、三成分系 PZT 化合物をフラックス中で熱処理した粉末が用意される。なお、本発明にかかる圧電配向セラミックスを製造するための組成物粉末としては、フラックス中で熱処理した粉末を用いることが好ましい。なお、高配向の圧電配向セラミックスを得るため、仮焼物を作製する際の仮焼温度は、 700°C 以上 1100°C 以下が好ましいが、さらに、高い圧電定数の圧電配向セラミックスを得るためには、 800°C 以上 900°C 以下が好ましい。

[0022] ここで、アルカリ金属のハロゲン塩をフラックスとする熱処理は、例えば、 KCl および $NaCl$ の少なくとも一方が有利に用いられるが、 KCl が特に好ましい。

[0023] また、三成分系 PZT 化合物の組成物粉末を用意するため、 M_a の材料のために酸化ニッケルを準備したが、 M_a のための材料としては、酸化マンガ、酸化クロム、酸化マグネシウム、酸化スズ、酸化鉄、酸化コバルト、酸化亜鉛の少なくとも1種でもよい。また、前記組成範囲になるように調合する範囲においては、素原料として前記酸化物の一部または全部を、複合酸化物や炭酸塩や水酸化物で置き換えても良い。

[0024] 続いて、上記の方法により用意された三成分系 PZT 化合物の組成物粉末を含む組成物粉末スラリーが作製される。そして、作製された組成物粉末ス

ラリーを使用して磁場中で成形することによって成形体を得られる。このように、作製された組成物粉末ラリーを磁場中で成形することによって、成形体に含まれる結晶の結晶軸が、付与された磁場に従って、所定の方向に配向される。

[0025] 次に、上記方法により製造された成形体を焼成して、圧電配向セラミックスが得られる。

[0026] 本発明にかかる圧電配向セラミックスの製造方法によれば、圧電配向セラミックスにおいて、組成式 $(Pb((Ti_{1-x}Zr_x)_{1-y})(Ma_aMb_b)_y)O_3$ を主成分とする組成物粉末の組成範囲を、MaがNi、Mn、Cr、Mg、Sn、Fe、Co、Znの少なくとも1種であり、MbがNbであり、 $a + b = 1$ を満たし、かつMaとMbとの合計量yが $0.06 \leq y \leq 0.40$ で、かつTiとZrのモル比率 $(1-x)/x$ が $1.0 \leq (1-x)/x \leq 2.0$ とすることで、Lotgering (ロットゲーリング)法により算出した配向度が高く、また、圧電d定数の高い圧電配向セラミックスを得ることができる。

[0027] また、本発明にかかる圧電配向セラミックスの製造方法によれば、仮焼粉末からフラックス中で熱処理した粉末を作製する工程において、仮焼粉末に対して、アルカリ金属のハロゲン塩をフラックスとする熱処理を行った組成物粉末を用いることにより、Lotgering法により算出した配向度が高い圧電配向セラミックスを得ることができる。さらに、仮焼粉末を作製する工程において、900℃以下の温度で仮焼することで、圧電d定数の高い圧電配向セラミックスを得ることができる。

[0028] 次に、本発明に係る圧電配向セラミックスの製造方法およびその製造方法により作製された圧電配向セラミックスの効果を確認するために行った実験例について以下に説明する。

[0029] 1. 試料の作製

(試料1～試料17)

試料1ないし試料17は、以下に記載の作製方法により作製された。試料

1ないし試料17は、組成式 $Pb((Ti_{1-x}Zr_x)_{1-y})(Ma_aMb_b)_yO_3$ を主成分とする組成物粉末において、Ti/Zrのモル比率、MaMb量およびMaの材料を変化させたものである。

[0030] 試料1〜試料10は、素原料として酸化鉛、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ニッケルおよび酸化ニオブが、組成として組成式 $Pb((Ti_{1-x}Zr_x)_{1-y})(Ma_{1/3}Mb_{2/3})_yO_3$ となるように調合された。なお、aは1/3であり、bは2/3であるので、 $a+b=1$ である。

[0031] また、試料11は、素原料として酸化鉛、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化マンガンおよび酸化ニオブが、組成として組成式 $Pb((Ti_{1-x}Zr_x)_{1-y})(Ma_{1/3}Mb_{2/3})_yO_3$ となるように調合され、試料12は、素原料として酸化鉛、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化クロムおよび酸化ニオブが、組成として組成式 $Pb((Ti_{1-x}Zr_x)_y)(Ma_{1/3}Mb_{2/3})_yO_3$ となるように調合され、試料13は、素原料として酸化鉛、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウムおよび酸化ニオブが、組成として組成式 $Pb((Ti_{1-x}Zr_x)_{1-y})(Ma_{1/3}Mb_{2/3})_yO_3$ となるように調合され、試料14は、素原料として酸化鉛、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化スズおよび酸化ニオブが、組成として $Pb((Ti_{1-x}Zr_x)_y)(Ma_{1/3}Mb_{2/3})_yO_3$ となるように調合された。

さらに、試料15は、素原料として酸化鉛、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化鉄および酸化ニオブが、組成として組成式 $Pb((Ti_{1-x}Zr_x)_{1-y})(Ma_{1/3}Mb_{2/3})_yO_3$ となるように調合され、試料16は、素原料として酸化鉛、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化コバルトおよび酸化ニオブが、組成として組成式 $Pb((Ti_{1-x}Zr_x)_y)(Ma_{1/3}Mb_{2/3})_yO_3$ となるように調合され、試料17は、素原料として酸化鉛、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛および酸化ニオブが、組成として組成式 $Pb((Ti_{1-x}Zr_x)_{1-y})(Ma_{1/3}Mb_{2/3})_yO_3$ となるように調合された。

[0032] ここで、試料1〜試料17の各試料に対する組成として組成式 $Pb((Ti_{1-x}Zr_x)_y)(Ma_{1/3}Mb_{2/3})_yO_3$ におけるTiとZrのモル比率 (Ti/

Z r 比) を表 1 に示す。また、試料 1—試料 17 の各試料に対する組成として組成式 $Pb((Ti_{1-x}Zr_x)_{1-y}(Ma_{1/3}Mb_{2/3})_y)_3O_3$ における $Ma Mb$ 量である y の値も表 1 に示す。

[0033] 次に、上記の記載のとおり調合されたものは、水を溶媒としてボールミルにより混合攪拌され、素原料混合スラリーが得られた。得られた素原料混合スラリーを乾燥したものは、900℃で仮焼され、仮焼粉末が得られた。続いて、得られた仮焼粉末とKClとは、重量比で1:1となるように混合され、アルミナるつぼ中で1000℃、12時間熱処理して室温まで冷却した後、KClを水洗除去して、組成物粉末として、組成式 $Pb((Ti_{1-x}Zr_x)_{1-y}(Ma_{1/3}Mb_{2/3})_y)_3O_3$ のフラックス中で熱処理した粉末が得られた。

[0034] ここで、得られた試料 1 ないし試料 17 のフラックス中で熱処理した粉末のうち、代表的なもののSEM像が、図 1 に示される。図 1 (a) は、試料 1 のSEM像であり、図 1 (b) は、試料 3 のSEM像であり、図 1 (c) は、試料 4 のSEM像であり、図 1 (d) は、試料 6 のSEM像であり、図 1 (e) は、試料 7 のSEM像であり、図 1 (f) は、試料 8 のSEM像である。図 1 によると、いずれのフラックス中で熱処理した粉末も球状であることがわかる。すなわち、図 1 に示される各試料に係るフラックス中で熱処理した粉末は、結晶粒が等方的に成長しており、形状異方性の小さいことがわかる。

[0035] 次に、得られたフラックス中で熱処理した粉末を25g取り出し、このフラックス中で熱処理した粉末100重量部に対し、分散剤1.5重量部、純水40重量部を加えて8時間ボールミル混合することにより、組成物粉末スラリーが得られた。

[0036] 次に、得られた組成物粉末スラリーは、12Tの磁場中で錶込み成形することにより、成形体が得られた。得られた成形体は、焼成温度1150℃、トップ温度での保持時間3時間の条件で焼成され、試料 1 ないし試料 17 の焼結体が得られた。

[0037] 続いて、試料 18 ないし試料 20 の作製において、仮焼粉末を得るための

仮焼温度を変化させ、さらに仮焼粉末に対するフラックス中での熱処理の有無の効果についての実験例が示される。

[0038] (試料 18)

試料 18 は、以下に記載の作製方法により作製された。なお、試料 18 は、900℃で仮焼された仮焼粉末を K C I フラックス中で熱処理した組成物粉末を用いた試料である。

試料 18 は、素原料として酸化鉛、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ニッケル、酸化ニオブが、組成として組成式 $Pb(Ti_{0.40}Zr_{0.33}(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{0.27})O_3$ となるように調合された。そして、調合されたものは、水を溶媒としてボールミルにより混合攪拌され、素原料混合スラリーが得られた。得られた素原料混合スラリーを乾燥したものは、900℃で仮焼され、仮焼粉末が得られた。得られた仮焼粉末と K C I とは、重量比で 1 : 1 となるように混合され、アルミナるつぼ中で 1000℃、12 時間熱処理して室温まで冷却した後、K C I を水洗除去して、組成物粉末として、組成式 $Pb(Ti_{0.40}Zr_{0.33}(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{0.27})O_3$ のフラックス中で熱処理した粉末が得られた。ここで、得られたフラックス中で熱処理した粉末の S E M 像は、図 2 (a) に示される。図 2 (a) によると、フラックス中で熱処理した粉末は球状であることがわかる。すなわち、図 2 (a) に示される各試料に係るフラックス中で熱処理した粉末は、結晶粒が等方的に成長しており、形状異方性が小さいことがわかる。

[0039] 次に、得られたフラックス中で熱処理した粉末を 25 g 取り出し、このフラックス中で熱処理した粉末 100 重量部に対し、分散剤 1.5 重量部、純水 40 重量部を加えて 8 時間ボールミル混合することにより、組成物粉末スラリーが得られた。

[0040] 次に、得られた組成物粉末スラリーは、12 T の磁場中で錶込み成形することにより、成形体を得られた。得られた成形体は、焼成温度 1150℃、トップ温度での保持時間 3 時間の条件で焼成され、試料 18 の焼結体を得られた。

[0041] (試料 19)

試料 19 は、以下に記載の作製方法により作製された。なお、試料 19 は、仮焼粉末を K C I フラックス中で熱処理されていない組成物粉末を用いた試料である。

[0042] 試料 19 は、素原料として酸化鉛、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ニッケル、酸化ニオブが、組成として組成式 $Pb(Ti_{0.40}Zr_{0.33}(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{0.27})O_3$ となるように調合された。そして、調合されたものは、水を溶媒としてボールミルにより混合攪拌され、素原料混合スラリーが得られた。得られた素原料混合スラリーを乾燥したものは、900℃で仮焼され、組成物粉末として、仮焼粉末が得られた。得られた仮焼粉末のSEM像は、図2(b)に示される。図2(b)によると、仮焼粉末は球状粒子として成長していないことがわかる。

[0043] 次に、得られた仮焼粉末を25g取り出し、この仮焼粉末100重量部に対し、分散剤1.5重量部、純水40重量部を加えて8時間ボールミル混合され、組成物粉末スラリーが得られた。

[0044] 次に、得られた組成物粉末スラリーは、12Tの磁場中で錶込み成形することにより、成形体を得られた。得られた成形体は、焼成温度1150℃、トップ温度での保持時間3時間の条件で焼成され、試料19の焼結体を得られた。

[0045] (試料 20)

試料 20 は、以下に記載の作製方法により作製された。なお、試料 20 は、1100℃で仮焼された仮焼粉末を K C I フラックス中で熱処理した組成物粉末を用いた試料である。

[0046] 試料 20 は、素原料として酸化鉛、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ニッケル、酸化ニオブが、組成として組成式 $Pb(Ti_{0.40}Zr_{0.33}(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{0.27})O_3$ となるように調合された。そして、調合されたものは、水を溶媒としてボールミルにより混合攪拌され、素原料混合スラリーが得られた。得られた素原料混合スラリーを乾燥したものは、1100℃で仮焼され、仮

焼粉末が得られた。得られた仮焼粉末とK C Iとは、重量比で1 : 1となるように混合されアルミナるつぼ中で1000℃、12時間熱処理し、室温まで冷却した後、K C Iを水洗除去して、組成物粉末として、組成式 $Pb (Ti_{0.40} Zr_{0.33} (Ni_{1/3} Nb_{2/3})_{0.27}) O_3$ のフラックス中で熱処理した粉末が得られた。得られたセラミック粉末のSEM像は、図2(c)に示される。図2(c)によると、フラックス中で熱処理した粉末は球状粒子として成長していないことがわかる。

[0047] 次に、得られたフラックス中で熱処理した粉末を25g取り出し、このフラックス中で熱処理した粉末100重量部に対し、分散剤1.5重量部、純水40重量部を加えて8時間ボールミル混合され、組成物粉末スラリーが得られた。

[0048] 次に、得られた組成物粉末スラリーは、12Tの磁場中で錶込み成形することにより、成形体を得た。得られた成形体は、焼成温度1150℃、トップ温度での保持時間3時間の条件で焼成され、試料20の焼結体を得られた。

[0049] 2. 評価

次に、まず、上述の作製方法により得られた各試料に係る焼結体の結晶相について調べた。各試料に係る結晶相が、Tetragonal (正方晶) が、Rhombohedral (菱面体晶) のいずれかについては、X線回析法により解析した。

[0050] また、上述の作製方法により得られた各試料に係る焼結体の配向度は、Lotgering (ロットゲーリング) 法により、以下の数式(1)から算出された。配向度の計算では、磁場を印加しない状態で成形した成形体を焼成することにより得られた組成式 $Pb (Ti_{0.40} Zr_{0.33} (Ni_{1/3} Nb_{2/3})_{0.27}) O_3$ の焼結体を基準試料とした。

[0051] [数1]

$$\text{配向度}^F = \frac{\frac{\sum I (HKL)}{\sum I (hkl)} - \frac{\sum I_o (HKL)}{\sum I_o (hkl)}}{1 - \frac{\sum I_o (HKL)}{\sum I_o (hkl)}} \times 100$$

- [0052] ここで、 $\sum I(HKL)$ は評価対象の焼結体における特定の結晶面 (HKL) のX線ピーク強度の総和であり、 $\sum I(hkl)$ は評価対象の焼結体の全結晶面 (hkl) のX線ピーク強度の総和である。また、 $\sum I_0(HKL)$ は基準試料における特定の結晶面 (HKL) のX線ピーク強度の総和であり、 $\sum I_0(hkl)$ は基準試料の全結晶面 (hkl) のX線ピーク強度の総和である。
- [0053] また、測定条件は、 $2\theta = 20 \sim 60 \text{ deg}$ とした。また、全結晶面 (hkl) のX線ピークの強度として、 $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 、 $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle 200 \rangle$ 、 $\langle 210 \rangle$ および $\langle 211 \rangle$ の各強度を使用した。特定の結晶面 (HKL) として、 $\langle 100 \rangle$ および $\langle 200 \rangle$ の各強度を使用した。
- [0054] さらに、上述の作製方法により得られた各試料に係る焼結体について 3 kV/mm で分極した上で、圧電 d_{33} 定数は、日本電子工業材料会標準規格「圧電セラミック振動子の電氣的試験方法」EMAS—6100に準拠し、インピーダンスアナライザ (ヒューレット・パッカート社製) を使用して、矩形振動子の長辺方向振動について、共振・反共振法によって測定した。
- [0055] 得られた試料 1 ないし試料 17 の焼結体の結晶系、配向度、および圧電 d 定数の測定結果が、表 1 に示される。また、得られた試料 1 ないし試料 17 のうち、代表的なものの圧電配向セラミックスの焼結体の所定の断面におけるXRDチャートが、図 3 に示される。図 3 (a) は、試料 1、試料 3、試料 4、試料 6 および試料 7 のXRDチャートであり、図 3 (b) は、試料 8 のXRDチャートであり、図 3 (c) は、試料 9 のXRDチャートである。
- [0056]

[表 1]

試料	Ti/Zr モル比	Ma	Mb	MaMb量	結晶相※	Lotgering法に よる配向度 [%]	圧電 d_{33} 定数 [pC/N]	本件の該当 範囲は○
No.1	2.2	Ni	Nb	0.27	T	72	215	—
No.2	2.0	Ni	Nb	0.27	T	70	247	○
No.3	1.6	Ni	Nb	0.27	T	67	287	○
No.4	1.2	Ni	Nb	0.27	T	57	539	○
No.5	1.0	Ni	Nb	0.27	T	54	660	○
No.6	0.9	Ni	Nb	0.27	R	0	269	—
No.7	0.7	Ni	Nb	0.27	R	0	186	—
No.8	1.2	Ni	Nb	0.40	T	72	702	○
No.9	1.2	Ni	Nb	0.07	T	53	252	○
No.10	1.2	Ni	Nb	0.05	T	46	168	—
No.11	1.0	Mn	Nb	0.06	T	54	242	○
No.12	1.0	Cr	Nb	0.06	T	52	270	○
No.13	1.1	Mg	Nb	0.06	T	59	289	○
No.14	1.1	Sn	Nb	0.06	T	63	311	○
No.15	1.3	Fe	Nb	0.20	T	51	235	○
No.16	1.3	Co	Nb	0.20	T	82	252	○
No.17	1.3	Zn	Nb	0.20	T	60	231	○

※T : Tetragonal
R : Rhombohedral

[0057] 表 1 における試料 1 ないし試料 7 は、Ti/Zr のモル比率を変化させ、MaMb 量を 0.27 に固定した場合の各試料における Lotgering 法により算出した配向度および圧電 d_{33} 定数の測定結果を示している。

[0058] この結果によると、表 1 における試料 1 ないし試料 5 に示すような、Ti/Zr の比率を 2.2 から 1.0 の範囲内においては、Lotgering

法により算出した配向度において、いずれも50%以上と高い配向度が得られた。これは、得られた各試料の結晶相が正方晶であることから、磁場中成形による配向化が起こりやすくなっているためであると考えられる。

[0059] 一方、試料6および試料7は、Lotgering法により算出した配向度は、いずれも0%であった。PZT化合物のようなペロプスカイト構造の結晶は、ビスマス層状化合物やタングステンブロンズ構造の結晶と比較して結晶の異方性が小さく、磁場による配向が難しい。また、正方晶のPZT化合物と比較して菱面体晶のPZT化合物は軸による磁化率の差が小さいと考えられる。このため、試料6および試料7の結晶相が菱面体晶のPZT化合物は、配向されないものと考えられる。

[0060] また、試料1では、Ti/Zrのモル比率が2.2の場合であるが、圧電 d_{33} 定数は、215 pC/Nであった。一方、試料2ないし試料5のように、Ti/Zrのモル比率を2.0から1.0の範囲内とすることで、いずれも230 pC/N以上の高い圧電 d_{33} 定数を有する焼結体を得られた。

[0061] 次に、表1における試料8ないし試料10は、Ti/Zrのモル比率を1.2で固定し、MaMb量を0.40から0.05まで変化させた場合の各試料における配向度および圧電 d_{33} 定数の測定結果を示している。

[0062] この結果によると、試料8および試料9では、MaMb量がそれぞれ0.40および0.07と高いことから、磁化率の異方性が高まる可能性があるため、その結果、高い配向度を得られた。一方、試料10は、MaMb量が0.05と低いため、Lotgering法により算出した配向度が50%より低くなった。

[0063] 次に、表1における試料11ないし試料14は、それぞれMaの材料をNiではなくMn、Cr、MgおよびSnとし、MaMb量は0.06で固定した場合の各試料における配向度および圧電 d_{33} 定数の測定結果を示している。なお、Ti/Zrのモル比率は、試料11および試料12は1.0とし、試料13および試料14は1.1であり、いずれの結晶相も正方晶としている。

また、表 1 における試料 15 ないし試料 17 は、Ma の材料を Ni ではなく、Fe、Co および Zr とし、Ma/Mb 量は 0.20 で固定した場合の各試料における配向度および圧電 d_{33} 定数の測定結果を示している。なお、Ti/Zr のモル比率は、1.3 とし、いずれの結晶相も正方晶としている。

[0064] この結果によると、各試料における Lotgering 法により算出した配向度は、いずれも 50% 以上の高配向度が得られた。また、各試料における圧電 d_{33} 定数は、いずれも 230 pC/N 以上の高い圧電 d_{33} 定数が得られた。

[0065] 従って、以上の結果より、組成式 $Pb((Ti_{1-x}Zr_x)_y(Ma_{1/3}Mb_{2/3})_y)O_3$ を主成分とする圧電配向セラミックスは、Ma が Ni、Mn、Cr、Mg、Sn、Fe、Co、Zn の少なくとも 1 種であり、Mb が Nb であり、 $a + b = 1$ を満たし、かつ Ma と Mb との合計量 y が $0.06 \leq y \leq 0.40$ で、かつ Ti と Zr のモル比率 $(1-x)/x$ が $1.0 \leq (1-x)/x \leq 2.0$ とし、さらに、結晶相を正方晶とすることで、Lotgering 法により算出した配向度および圧電 d_{33} 定数が、いずれも高い焼結体を得られることが明らかとなった。

[0066] なお、以上の結果を得た理由としては、以下のように考えることができる。すなわち、正方晶は、結晶方位 $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 、 $\langle 111 \rangle$ などの磁化率の差が大きい可能性があり、このため磁場中成形で高い配向度が得られたと考えられる。これに対し、試料 6 および試料 7 のような菱面体晶では、結晶方位ごとの磁化率の差が小さいと考えられ、そのため圧電配向セラミックスが得られなかったと考えられる。また、Ma は、チタン酸ジルコン酸鉛の結晶の磁化率の異方性を高めている可能性があり、このため Ma/Mb 量が多い場合に、高い配向度が得られたと考えられる。

[0067] 続いて、得られた試料 18 ないし試料 20 の焼結体の結晶相、配向度、および圧電 d 定数の測定結果が、表 2 に示される。得られた試料 18 ないし試料 20 の圧電配向セラミックスの焼結体の所定の断面における XRD チャートが、図 4 に示される。図 4 (a) は、試料 18 の XRD チャートであり、

図 4 (b) は、試料 19 の X R D チャートであり、図 4 (c) は、試料 20 の X R D チャートである。

[0068] [表2]

試料	Ti/Zr モル比	Ma	Mb	MaMb 量	結晶相 [*]	Lotgering 法に よる配向度 [%]	圧電d ₃₃ 定数 [pC/N]	本件の該当 範囲は○
No.18	1.2	Ni	Nb	0.27	T	52	603	○
No.19	1.2	Ni	Nb	0.27	T	0	454	—
No.20	1.2	Ni	Nb	0.27	T	63	141	—

*
T : ragonal
R : Rhombohedral

[0069] 表 2 における試料 18 ないし試料 20 は、Ti / Zr のモル比率は 1.2 であり、Ma Mb 量は 0.27 である。なお、試料 18 の作製工程においては、仮焼粉末を得るための仮焼温度を 900℃ とし、得られた仮焼粉末に対

して、K C I フラックス中での熱処理を行っている。また、試料 19 の作製工程においては、仮焼粉末を得るための仮焼温度を 900℃としたが、その後得られた仮焼粉末に対しては、K C I フラックス中での熱処理は行っていない。さらに、試料 20 の作製工程においては、仮焼粉末を得るための仮焼温度を 1100℃とし、得られた仮焼粉末に対して、K C I フラックス中での熱処理を行っている。

- [0070] この結果によると、試料 18 に対して、L o t g e r i n g 法により算出した配向度は 50% 以上の高い配向度であり、圧電 d_{33} 定数についても 603 pC/N と高い結果が得られた。
- [0071] 一方、試料 19 に対して、圧電 d_{33} 定数は 454 pC/N と高いものの、L o t g e r i n g 法により算出した配向度は、0% であった。また、試料 20 に対して、L o t g e r i n g 法により算出した配向度は 50% 以上と高いものの、圧電 d_{33} 定数は 141 と低い結果が得られた。
- [0072] 以上の表 2 における試料 18 ないし試料 20 の結果から、各試料の作製工程において、仮焼粉末を得るための仮焼温度を 900℃とし、さらに、得られた仮焼粉末に対して、K C I のフラックス中で熱処理を行うことで、配向度および圧電 d_{33} 定数といずれも高い焼結体を得ることができることが明らかとなった。
- [0073] なお、以上の結果を得た理由としては、以下のように考えることができる。すなわち、高い温度で仮焼した三成分系 P Z T 化合物の仮焼粉末は、固相反応による粒成長が進んでおり、また、未反応の酸化鉛なども少なくなっているため、焼結性が低下し、圧電 d 定数が低下しているものと考えられる。一方、低い温度で仮焼した三成分系 P Z T 化合物の仮焼粉末は、P b O などの未反応成分が多く残っているため焼結性が高く、圧電 d 定数の低下は小さいが、粒子同士の凝集が強いため、磁場中成形しても配向化しなかったと考えられる。
- [0074] また、低い温度で仮焼した後に、フラックス中で熱処理することにより得られたフラックス中で熱処理した粉末は、高い温度で熱処理を受けていない

ために焼結性が低下せず、他方、フラックス中で熱処理しているために、粒子同士が分散した状態で結晶性が高まり、このようにして得られたフラックス中で熱処理した粉末を使用することによって磁場中成形による高い配向度と高い圧電d定数が得られたものと考えられる。

[0075] この発明にかかる圧電配向セラミックスでは、組成式 $(Pb_{1-x}Zr_x)_{1-y}(Ma_aMb_b)_yO_3$ を主成分とする組成物粉末の組成範囲を、MaがNi、Mn、Cr、Mg、Sn、Fe、Co、Znの少なくとも1種であり、MbがNbであり、 $a + b = 1$ を満たし、かつMaとMbとの合計量yが $0.06 \leq y \leq 0.40$ で、かつTiとZrのモル比率 $(1-x)/x$ が $1.0 \leq (1-x)/x \leq 2.0$ とすることで、Lotgering法により算出した配向度が高く、また、圧電d定数の高い圧電配向セラミックスを得ることができる。

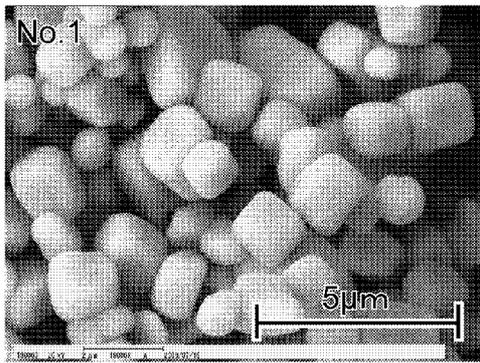
[0076] 本発明にかかる圧電配向セラミックスの製造方法によれば、仮焼粉末からフラックス中で熱処理した粉末を作製する工程において、仮焼粉末に対して、アルカリ金属のハロゲン塩をフラックスとする熱処理により、Lotgering法により算出した配向度が高い圧電配向セラミックスを得ることができる。また、この発明にかかる圧電配向セラミックスの製造方法によれば、組成物粉末として、仮焼粉末をアルカリ金属のハロゲン塩をフラックスとするフラックス中で熱処理した粉末を用いることにより、磁場中成形による高い配向度と高い圧電d定数を得ることができる。さらに、本発明にかかる圧電配向セラミックスの製造方法によれば、仮焼粉末を作製する工程において、仮焼温度を900℃以下の温度で仮焼することで、圧電d定数の高い圧電配向セラミックスを得ることができる。

請求の範囲

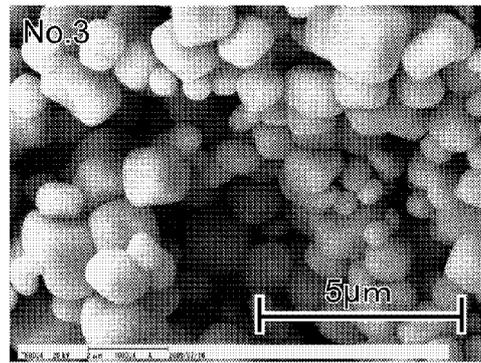
- [請求項1] 組成式 $(Pb((Ti_xZr_x)_{1-y})((Ma_aMb_b)_y)O_3)$ を主成分とする圧電配向セラミックスであって、
 Ma が Ni 、 Mn 、 Cr 、 Mg 、 Sn 、 Fe 、 Co 、 Zn の少なくとも1種であり、 Mb が Nb であり、 $a + b = 1$ を満たし、かつ Ma と Mb との合計量 y が $0.06 \leq y \leq 0.40$ で、かつ Ti と Zr のモル比率 $(1-x)/x$ が $1.0 \leq (1-x)/x \leq 2.0$ であり、結晶相が正方晶またはモルフォトロピック相境界であることを特徴とする、圧電配向セラミックス。
- [請求項2] 前記圧電配向セラミックスを構成する粒子が球状であることを特徴とする、請求項1に記載の圧電配向セラミックス。
- [請求項3] 組成式 $(Pb((Ti_xZr_x)_{1-y})((Ma_aMb_b)_y)O_3)$ を主成分とする組成物粉末を含むスラリーを磁場中で成形することを特徴とする圧電配向セラミックスの製造方法であって、
 前記組成物粉末は、 Ma が Ni 、 Mn 、 Cr 、 Mg 、 Sn 、 Fe 、 Co 、 Zn の少なくとも1種であり、 Mb が Nb であり、 $a + b = 1$ を満たし、かつ Ma と Mb との合計量 y が $0.06 \leq y \leq 0.40$ であり、かつ Ti と Zr のモル比率 $(1-x)/x$ が $1.0 \leq (1-x)/x \leq 2.0$ であり、
 前記組成式となるように調合された素原料粉末を含む、素原料混合スラリーを作製する工程と、
 前記素原料混合スラリーを乾燥したものを仮焼して仮焼粉末を作製する工程と、
 を含むことを特徴とする、圧電配向セラミックスの製造方法。
- [請求項4] 前記仮焼粉末を、アルカリ金属のハロゲン塩をフラックスとするフラックス中で熱処理をすることを特徴とする、請求項3に記載の圧電配向セラミックスの製造方法。
- [請求項5] 前記仮焼粉末を作製する工程において、

900℃以下の温度で仮焼することを特徴とする、請求項4に記載の圧電配向セラミックスの製造方法。

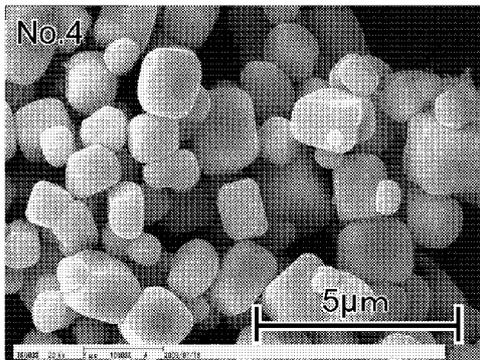
[図1]



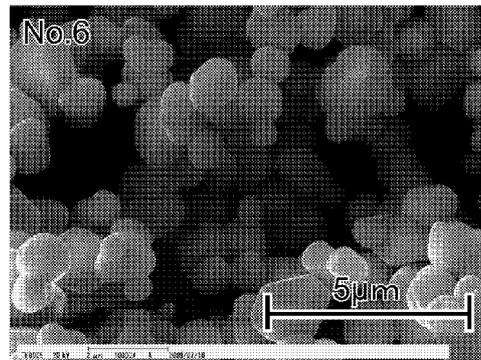
(a)



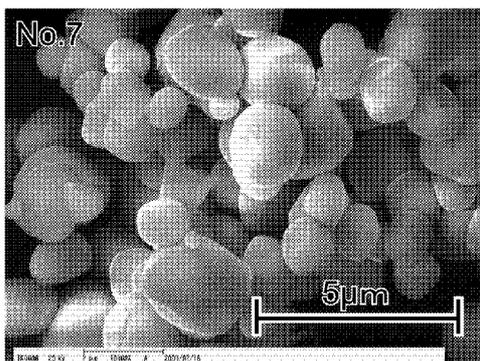
(b)



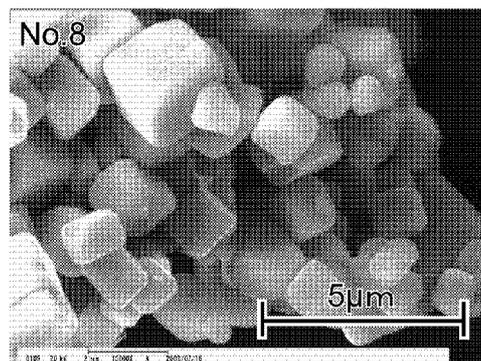
(c)



(d)

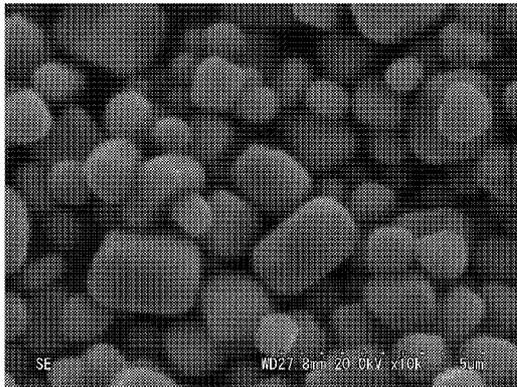


(e)

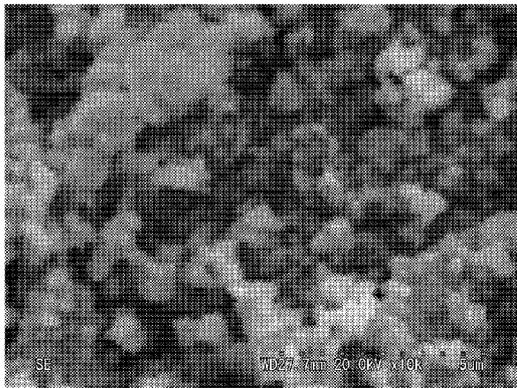


(f)

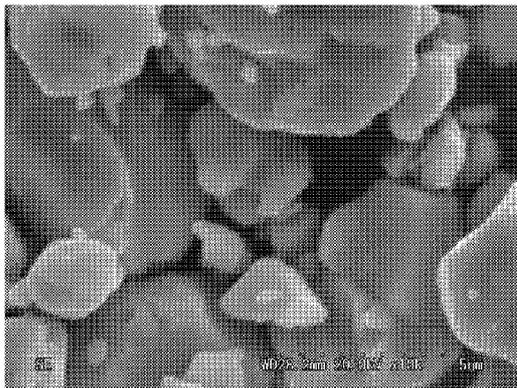
[図2]



(a)

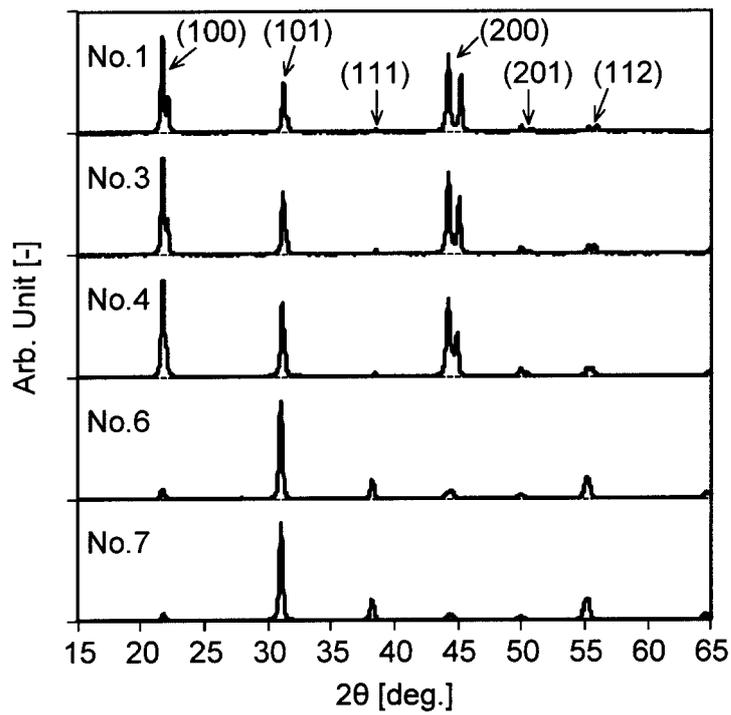


(b)

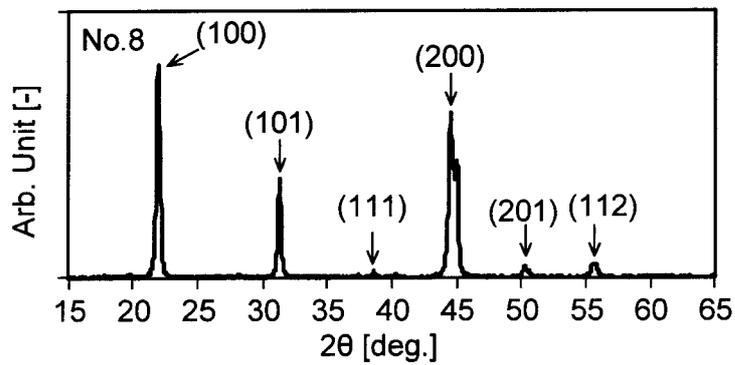


(c)

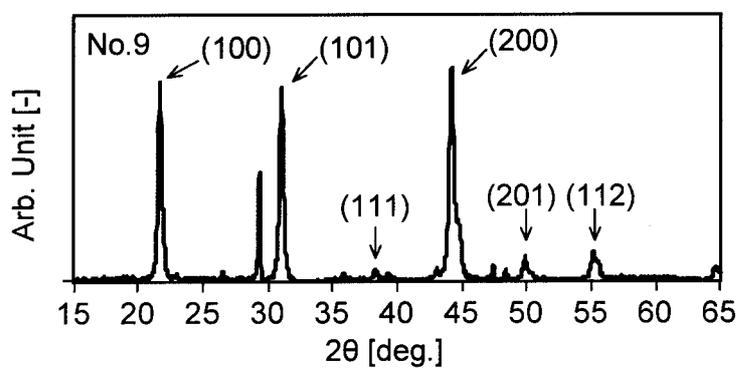
[Fig. 3]



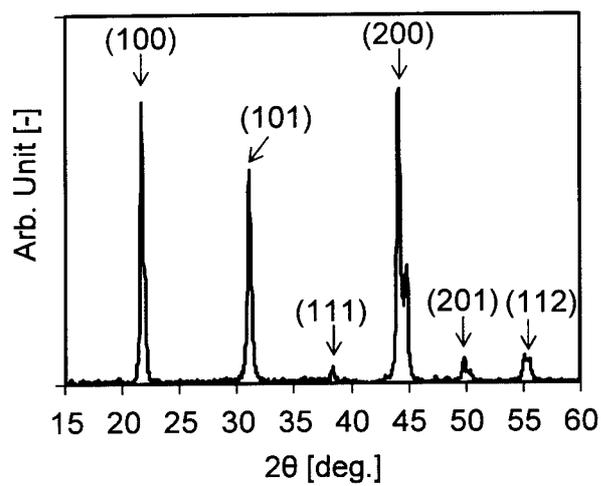
(a)



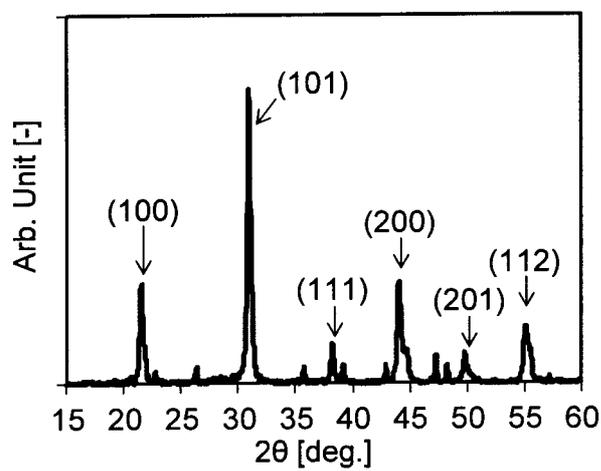
(b)



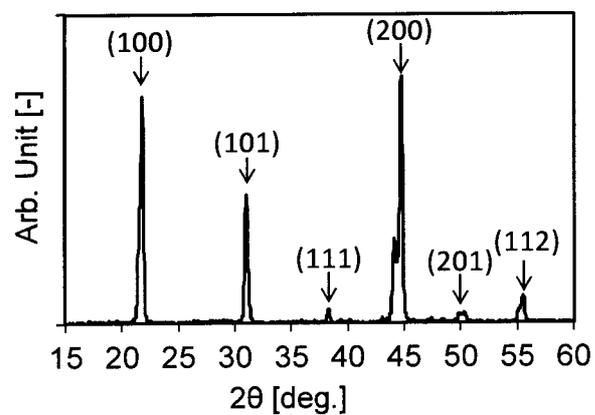
(c)

[]4]

(a)



(b)



(c)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 012 / 080147

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B35/493 (2006.01)i, H01L41/187 (2006.01)i, H01L41/39 (2013.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B35/493, H01L41/187, H01L41/39

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	1996-2013
Kokai	Jitsuyo	Shinan	1971-2013	Toroku	Jitsuyo	Shinan	Koho	1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2011-037696 A (NGK Insulators, Ltd.), 24 February 2011 (24.02.2011), paragraphs [0001], [0027] to [0038]; fig. 2 & US 2011/0014362 A1	1, 2 3-5
Y	JP 61-142781 A (Nippon Soken, Inc.), 30 June 1986 (30.06.1986), claim 1; page 2, upper left column, lines 11 to 17; page 2, lower left column, lines 4 to 16; page 4, table 1 & US 4765919 A	1-5
Y	WO 2010/041645 A1 (Murata Mfg. Co., Ltd.), 15 April 2010 (15.04.2010), claims 1 to 7; paragraphs [0002], [0015], [0022] (Family: none)	1-5

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

* Special categories of cited documents:

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

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

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 February, 2013 (13.02.13)Date of mailing of the international search report
26 February, 2013 (26.02.13)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 012 / 080147

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:

The invention of claim 1 does not have novelty and a special technical feature since the invention is disclosed in the following document 1, and consequently, the invention of claim 1 does not comply with the requirement of unity -

Document 1: JP 2011-037696 A (NGK Insulators, Ltd.), 24 February 2011 (24.02.2011), paragraphs [0001], [0027] to [0038], fig. 2 & US 2011/0014362 A1

The inventions of claims indicated below are relevant to a main invention group.

Claims 1 and 2

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.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C04B35/493 (2006. 01) i, H01L41/187 (2006. 01) i, H01L41/39 (2013. 01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C04B35/493, H01L41/187, H01L41/39

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-19
日本国公開実用新案公報	1971-20
日本国実用新案登録公報	1996-20
日本国登録実用新案公報	1994-20

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)
 8年

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 A	JP 2011-037696 A (日本碍子株式会社) 2011. 02. 24, 【0001】、 【0027】～【0038】、図2 & US 2011/0014362 A1	1,2 3-5
Y	JP 61-142781 A (株式会社日本自動車部品総合研究所) 1986. 06. 30, 請求項1、第2頁左上欄第11～17行、第2頁左下欄第4～16 f、第4頁第1表 & US 4765919 A	1-5
Y	WO 2010/041645 A1 (株式会社村田製作所) 2010. 04. 15, 請求項1～ 7、【0002】、【0015】、【0022】 (ファミリーなし)	1-5

Γ 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	の日の後に公表された文献
IA「特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの」	「」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
IE「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」	「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
「」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)	「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
IΘ「口頭による開示、使用、展示等に言及する文献」	「I&」同一パテントファミリー文献
IP「国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願」	

国際調査を完了した日 13. 02. 2013	国際調査報告の発送日 26. 02. 2013
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA / JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 武石 卓 電話番号 03-3581-1101 内線 3465

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。

請求項 1 に係る発明は、下記文献 1 に記載されているから、新規性が無く、特別な技術的特徴を有さず、事後的に単一性の要件を満足しない。

- 文献 1 : JP 2011-037696 A (日本碍子株式会社) 2011.02.24, [0 0 0 1]、[0 0 2 7] ~ [0 0 3 8]、図 2 & US 2011/0014362 A 1

次に示す請求項に係る発明が、主発明である。

- 請求項 1、2

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。