

(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 4 月 21 日(21.04.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/046205 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 35/00 (2006.01) H01G 4/12 (2006.01)
C04B 35/46 (2006.01) H01G 4/30 (2006.01)
C04B 35/49 (2006.01) H01G 4/33 (2006.01)
H01B 3/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/068169
- (22) 国際出願日: 2010 年 10 月 15 日(15.10.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-239495 2009 年 10 月 16 日(16.10.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本化学工業株式会社 (NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1368515 東京都江東区亀戸 9 丁目 1 1 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): 田邊 信司 (TANABE Shinji) [JP/JP]; 〒1368515 東京都江東区亀戸 9 丁目 1 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (74) 共通の代表者: 日本化学工業株式会社 (NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.); 〒1368515 東京都江東区亀戸 9 丁目 1 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, 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))

(54) Title: COMPOSITION FOR FORMATION OF DIELECTRIC CERAMIC, AND DIELECTRIC CERAMIC MATERIAL

(54) 発明の名称: 誘電体セラミック形成用組成物及び誘電体セラミック材料

(57) Abstract: Disclosed is a composition for forming a dielectric ceramic, which comprises: a perovskite (ABO_3) ceramic raw material powder; and a glass powder comprising, in terms of oxide contents, 35 to 90 wt% of Bi_2O_3 , 2.5 to 20 wt% of ZnO , 1 to 20 wt% of B_2O_3 , 0.5 to 15 wt% of SiO_2 , 0.5 to 15 wt% of an alkali metal oxide and 0.1 to 35 wt% of an alkali earth metal oxide. The composition is characterized in that the glass powder is contained in an amount of 1 to 15 wt% relative to the amount of the composition. The composition enables the formation of a dielectric ceramic material that can be burned at a lower temperature and has a higher relative permittivity compared to those of conventional dielectric ceramic materials.

(57) 要約: ペロブスカイト (ABO_3) 系セラミック原料粉末と、酸化物換算で 35 重量%~90 重量%の Bi_2O_3 、2.5 重量%~20 重量%の ZnO 、1 重量%~20 重量%の B_2O_3 、0.5 重量%~15 重量%の SiO_2 、0.5 重量%~15 重量%のアルカリ金属酸化物及び 0.1 重量%~35 重量%のアルカリ土類金属酸化物を含有するガラス粉末とを含む誘電体セラミック形成用組成物であって、該ガラス粉末が、該誘電体セラミック形成用組成物に対して 1 重量%~15 重量%配合されていることを特徴とする誘電体セラミック形成用組成物であり、従来よりも更に低温焼成可能で、且つ高い比誘電率を有する誘電体セラミック材料とすることができる。



WO 2011/046205 A1

明 細 書

発明の名称：

誘電体セラミック形成用組成物及び誘電体セラミック材料

技術分野

[0001] 本発明は、低温焼結が可能な誘電体セラミック形成用組成物及びこれを焼結して得られる誘電体セラミック材料に関するものである。

背景技術

[0002] ペロブスカイト型セラミックは、積層コンデンサ等の誘電材料、圧電材料、半導体等の電子材料として用いられている。代表的なペロブスカイト型セラミックとしては、チタン酸バリウムがよく知られている。

近年、電子部品の小型化に対する要求が高まっており、それに伴い、電子部品を構成する誘電体セラミック焼結体層の薄層化が進んでいる。焼結体層の厚みを薄くするには、誘電体セラミック焼結体層中の結晶粒子の粒径を小さくすることが必要となる。通常、高温で焼結すると結晶粒子が成長してしまう。このため、チタン酸バリウム等の原料粉末には低温で焼結可能であることが強く要求される。

[0003] 従来、チタン酸バリウム粉末の製造方法として、酸化チタン粉末と炭酸バリウム粉末との均一混合物を 1300°C 以上の高温に加熱して固相反応させる固相法が知られている。しかしながら、固相法では、均一な微粒子が得られにくく、また低温で焼結し難いという欠点がある。一方、湿式法は、固相法に比べ、均一な微粒子が得られ易く、しかも得られたチタン酸バリウム粉末は低温焼結し易いという特性を有しているため、低温焼結用チタン酸バリウム粉末の製造方法として期待されている。このような湿式法としては、具体的には、(1) 水溶液中で、 TiCl_4 、 BaCl_2 及びシュウ酸を反応させて $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の沈殿を生成させた後、生成した沈殿を熱分解するシュウ酸塩法、(2) 水酸化バリウムと水酸化チタンとの混合物を水熱処理し、得られた反応物を仮焼する水熱合成法、(3) バリウムアルコキ

シドとチタンアルコキシドとの混合アルコキシド溶液を加水分解し、得られた加水分解物を仮焼するアルコキシド法、（４）水酸化バリウム水溶液中におけるチタンアルコキシドの加水分解により得られた反応物を仮焼する常圧加熱反応等が提案されている。

[0004] しかしながら、これらの湿式法により得られたチタン酸バリウム粉末は、固相法により得られる粉末よりは焼結温度を多少低くすることができるものの、焼結温度は 1200°C 以上の高温であり、これ以上の低温焼結化は難しいという問題があった。

そのため、更に低温焼成可能なペロブスカイト型セラミックを得る方法が種々提案されている。例えば、 $95\text{重量}\%\sim 99.0\text{重量}\%$ のチタン酸バリウム及び $1.0\text{重量}\%\sim 5.0\text{重量}\%$ のフッ化リチウムを含有するもの（例えば、特許文献１を参照）、チタン酸バリウムに副成分としてアルカリ金属成分と、ニオブ成分、アルカリ土類金属成分、ビスマス成分、亜鉛成分、銅成分、ジルコニウム成分、ケイ素成分、ホウ素成分及びコバルト成分の少なくとも１種とを含有させたもの（例えば、特許文献２を参照）、平均粒径が $0.01\sim 0.5\mu\text{m}$ のペロブスカイト（ ABO_3 ）系セラミック原料粉末と平均粒径が $0.1\sim 5\mu\text{m}$ のガラス粉末とを含有し、且つ前記ガラス粉末の配合量を $3\text{重量}\%\sim 12\text{重量}\%$ にしたもの（特許文献３参照）等が提案されているが、更なる低温焼成化が可能で、且つ誘電率の高い材料の開発が望まれていた。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献１：特開昭 $62-20201$ 号公報

特許文献２：特開 $2002-173368$ 号公報

特許文献３：特開 $2006-265003$ 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 従って、本発明の目的は、従来よりも更に低温焼成可能で、且つ高い比誘電率を有する誘電体セラミック材料とすることができる誘電体セラミック形成用組成物及びそれを用いた誘電体セラミック材料を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を行なった結果、ペロブスカイト (ABO_3) 系セラミック原料粉末に、Bi、Zn、B、Si、アルカリ金属及びアルカリ土類金属を特定の割合で含むガラス粉末を特定量配合したものが、 $650^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$ 程度の低温でも容易に焼結し、また、このような低温で焼結したものであっても高い比誘電率を有する誘電体セラミック材料になることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明に係る誘電体セラミック形成用組成物は、ペロブスカイト (ABO_3) 系セラミック原料粉末と、酸化物換算で35重量%～90重量%の Bi_2O_3 、2.5重量%～20重量%の ZnO 、1重量%～20重量%の B_2O_3 、0.5重量%～15重量%の SiO_2 、0.5重量%～15重量%のアルカリ金属酸化物及び0.1重量%～35重量%のアルカリ土類金属酸化物を含有するガラス粉末とを含む誘電体セラミック形成用組成物であって、該ガラス粉末が、該誘電体セラミック形成用組成物に対して1重量%～15重量%配合されていることを特徴とする。

本発明に係る誘電体セラミック材料は、上記した誘電体セラミック形成用組成物を焼成して得られるものである。

発明の効果

[0008] 本発明による誘電体セラミック形成用組成物は、従来よりも低温で焼結を行っても、高い比誘電率を有する誘電体セラミック材料を得ることができる。得られた誘電体セラミック材料は、例えば、薄層セラミックコンデンサの誘電体材料として用いることができるだけでなく、プリント配線板や多層プリント配線板、電極セラミック回路基板、ガラスセラミック回路基板、回路周辺材料、無機EL、プラズマディスプレイ等の電子部品の誘電体材料としても好適に用いることができる。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明をその好ましい実施形態に基づき説明する。

本発明の誘電体セラミック形成用組成物に用いられるペロブスカイト (ABO_3) 系セラミック原料粉末としては、Aサイト元素が、Ca、Sr及びBaからなる群から選ばれる金属元素の少なくとも1種であり、且つBサイト元素が、Ti及びZrからなる群から選ばれる少なくとも1種であるものが、高い比誘電率を有する誘電体セラミック材料を得る点で好ましい。このような好ましいペロブスカイト (ABO_3) 系セラミックとしては、チタン酸バリウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、チタンジルコン酸バリウムカルシウム、チタンジルコン酸バリウム、チタン酸バリウムストロンチウム、ジルコン酸バリウム、ジルコン酸カルシウム、ジルコン酸ストロンチウム、ジルコン酸バリウムカルシウム、ジルコン酸バリウムストロンチウム及びジルコン酸カルシウムストロンチウムが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。これらの中でも、低温焼成でより高い比誘電率を有する誘電体セラミック材料を得るという点で、チタン酸バリウムを用いることが最も好ましい。

また、ペロブスカイト系セラミック原料粉末の平均粒径は、好ましくは $0.1\mu m \sim 2\mu m$ であり、より好ましくは $0.2\mu m \sim 1.5\mu m$ である。ペロブスカイト系セラミック原料粉末の平均粒径が当該範囲にあると、粒子本来の電気的特性、焼結諸特性、ハンドリング特性が良好であるので好ましい。なお、本発明におけるペロブスカイト系セラミック原料粉末の平均粒径は、レーザー回折法による体積分布計測におけるD50粒径により求めた値である。

また、ペロブスカイト系セラミック原料粉末のBET比表面積は、好ましくは $1.0m^2/g$ 以上であり、より好ましくは $1.0m^2/g \sim 10m^2/g$ である。BET比表面積が当該範囲にあると、焼結性及びハンドリング性が良好となり、安定した品質の誘電体セラミック材料が得られるので好ましい。

本発明では、平均粒径やBET比表面積等の物性の異なる2種以上のペロ

ブスカイト系セラミック原料粉末を用いてもよい。

ペロブスカイト系セラミック原料粉末の調製方法は、特に限定されるものではなく、例えば、共沈法、加水分解法、水熱合成法、常圧加熱反応法等の湿式法、或いは固相法が挙げられる。また、市販のペロブスカイト系セラミック原料粉末を用いてもよい。

[0010] 本発明の誘電体セラミック形成用組成物で用いられるガラス粉末は、その組成に一つの特徴がある。

即ち、ガラス粉末の組成は、酸化物換算で35重量%～90重量%、好ましくは40重量%～80重量%の Bi_2O_3 、2.5重量%～20重量%、好ましくは5重量%～10重量%の ZnO 、1重量%～20重量%、好ましくは5重量%～15重量%の B_2O_3 、0.5重量%～15重量%、好ましくは1重量%～10重量%の SiO_2 、0.5重量%～15重量%、好ましくは1重量%～12重量%の Li 、 Na 及び K からなる群から選ばれる1種以上のアルカリ金属の酸化物、並びに0.1重量%～35重量%、好ましくは3重量%～25重量%の Mg 、 Ca 、 Sr 及び Ba からなる群から選ばれる1種以上のアルカリ土類金属の酸化物である。このような範囲の組成を有するガラス粉末をペロブスカイト(ABO_3)系セラミック原料粉末に添加及び混合することにより、低温、特に700℃程度であっても焼成可能であり、且つ高い比誘電率を有する誘電体セラミック材料とすることができる。

更に、本発明において、上記したガラス粉末が、酸化物換算で0.1重量%～5重量%、好ましくは0.2重量%～2重量%の CuO を更に含有するものであると、より低温焼成可能で、且つ高い比誘電率を有する誘電体セラミック材料とすることができる。

[0011] 本発明におけるガラス粉末は、上記した成分の他に、本発明の効果を損なわない程度の少量成分を含んでいても良い。このようなガラス粉末の成分としては、例えば Al 、 Ga 、 Ge 、 Sn 、 P 、 Se 、 Te 及び希土類元素等の元素からなる酸化物を挙げることができる。

[0012] また、本発明におけるガラス粉末は、 Pb 及び Cd の酸化物を使用しない

ことも特徴の一つである。これは言うまでもなく、Pb及びCdの毒性、有害性を考慮したものである。しかし、低温焼成可能で、且つ高い比誘電率を有する誘電体セラミック材料を提供するという本発明の目的を鑑みると、Pb及びCdの酸化物を使用することに何ら優位性はなく、前記したガラス粉末を使用することに本発明の優位性がある。

[0013] 上記したガラス粉末の配合量は、目的とする誘電体セラミック形成用組成物の量に対して1重量%～15重量%であり、好ましくは2重量%～10重量%である。ガラス粉末の配合量が1重量%未満では、十分な焼結性が得られなくなり、一方、15重量%を超えると、ガラス過多による電気特性劣化が顕著となるからである。

[0014] 本発明において、上記した組成を有するガラス粉末を調製するため、組成の異なる2種以上のガラス粉末の混合物を用いてもよい。例えば、 Bi_2O_3 及び ZnO を成分として含有する第1のガラス粉末と、 B_2O_3 、 SiO_2 、アルカリ金属の酸化物及びアルカリ土類金属の酸化物を成分として含有とする第2のガラス粉末との混合物を用いることができる。

[0015] Bi_2O_3 及び ZnO を成分として含有する第1のガラス粉末と、 B_2O_3 、 SiO_2 、アルカリ金属の酸化物及びアルカリ土類金属の酸化物を成分として含有する第2のガラス粉末との混合物の好ましい実施形態についてより詳細に説明する。

第1のガラス粉末は、 Bi_2O_3 及び ZnO を成分として含有するものであり、比誘電率障害がより少ないという点で、酸化物換算で、好ましくは70重量%～95重量%、より好ましくは75重量%～90重量%の Bi_2O_3 及び好ましくは2.5重量%～20重量%、より好ましくは5重量%～15重量%の ZnO を含む。

第1のガラス粉末は、 Bi_2O_3 及び ZnO 以外の成分として、アルカリ金属の酸化物、アルカリ土類金属の酸化物、 B_2O_3 、 TiO_2 、炭素、 CuO 等を含んでもよい。特に、 CuO を含有する第1のガラス粉末を用いると、700℃程度の低温であっても焼結を行うことができ、得られる誘電体セラミック

材料の比誘電率が高いので好ましい。

[0016] 第1のガラス粉末の平均粒径は、好ましくは $0.1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ であり、より好ましくは $0.2\mu\text{m}\sim 6.5\mu\text{m}$ である。第1のガラス粉末の平均粒径が当該範囲にあると、誘電体粉末との均質混合、成形性、焼結性が向上するので好ましい。なお、本発明における第1のガラス粉末の平均粒径は、レーザー回折法による体積分布計測におけるD50粒径により求めた値である。

また、第1のガラス粉末のBET比表面積は、好ましくは $0.2\text{m}^2/\text{g}\sim 20\text{m}^2/\text{g}$ であり、より好ましくは $0.2\text{m}^2/\text{g}\sim 15\text{m}^2/\text{g}$ である。第1のガラス粉末のBET比表面積が当該範囲にあると、誘電体粉末との均質混合、成形性、焼結性が向上するので好ましい。

また、より低温からの焼結性向上という点で、第1のガラス粉末のガラス転移温度は、好ましくは 450°C 以下、より好ましくは $300^\circ\text{C}\sim 400^\circ\text{C}$ であり、ガラス軟化温度は、好ましくは 500°C 以下、より好ましくは $350^\circ\text{C}\sim 450^\circ\text{C}$ である。

[0017] 第2のガラス粉末は、 B_2O_3 、 SiO_2 、アルカリ金属の酸化物及びアルカリ土類金属の酸化物を成分として含有するものであり、焼成時の体積収縮性がより優れるという点で、好ましくは10重量%～30重量%、より好ましくは15重量%～27重量%の B_2O_3 、好ましくは5重量%～25重量%、より好ましくは10重量%～20重量%の SiO_2 、好ましくは10重量%～30重量%、より好ましくは15重量%～25重量%のLi、Na及びKからなる群から選ばれる1種以上のアルカリ金属の酸化物並びに好ましくは30重量%～50重量%、より好ましくは35重量%～45重量%のMg、Ca、Sr及びBaからなる群から選ばれる1種以上のアルカリ土類金属の酸化物を含む。

中でも、第2のガラス粉末としては、ガラス粉末としての安定作製という点で、 B_2O_3 、 SiO_2 、 Li_2O 、 BaO 及び CaO を成分として含有するものが好ましく、15%～25重量%の B_2O_3 、10重量%～20重量%のSi

O_2 、15重量%～25重量%の Li_2O 、15重量%～25重量%の BaO 及び15重量%～25重量%の CaO を含有するものがより好ましい。

第2のガラス粉末は、 B_2O_3 、 SiO_2 、アルカリ金属の酸化物及びアルカリ土類金属の酸化物以外の成分として、 Al_2O_3 等を含んでもよい。

[0018] 第2のガラス粉末の平均粒径は、好ましくは $0.1\mu m \sim 10\mu m$ であり、より好ましくは $0.2\mu m \sim 2\mu m$ である。第2のガラス粉末の平均粒径が当該範囲にあると、誘電体粉末との均質混合、成形性、焼結性が向上するので好ましい。なお、本発明における第2のガラス粉末の平均粒径は、レーザー回折法による体積分布計測におけるD50粒径により求めた値である。

また、第2のガラス粉末のBET比表面積は、好ましくは $1m^2/g \sim 50m^2/g$ であり、より好ましくは $2m^2/g \sim 20m^2/g$ である。第2のガラス粉末のBET比表面積が当該範囲にあると、誘電体粉末との均質混合、成形性、焼結性が向上するので好ましい。

また、より低温からの焼結性向上という点で、第2のガラス粉末のガラス転移温度は、好ましくは $450^\circ C$ 以下、より好ましくは $300^\circ C \sim 400^\circ C$ であり、ガラス軟化温度は、好ましくは $500^\circ C$ 以下、より好ましくは $350^\circ C \sim 450^\circ C$ である。

[0019] 第1のガラス粉末と第2のガラス粉末との重量比は、好ましくは $20:1 \sim 1:1$ の範囲であり、より好ましくは $10:1 \sim 1:1$ の範囲である。第2のガラス粉末が多過ぎると、電気特性の劣化が顕著になる傾向があり、第2のガラス粉末が少な過ぎると、焼結性が極端に悪化する傾向があるため、いずれも好ましくない。

[0020] 上記したような第1のガラス粉末、第2のガラス粉末等のガラス粉末は、市販品を用いることができる。

[0021] また、本発明の誘電体セラミック形成用組成物は、ペロブスカイト(ABO_3)系セラミック原料粉末及びガラス粉末以外に、電気特性及び温度特性を補正する目的で、 Sc 、 Y 、 La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb 及び Lu からなる希土類元素、 Mg 、

Ca、Sr、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mn、Cr、Mo及びWからなる群から選ばれる少なくとも1種の副成分元素を含有する副成分元素含有化合物粉末を含有させることができる。副成分元素含有化合物としては、副成分元素を含む酸化物、水酸化物、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、塩化物、カルボン酸塩、アンモニウム塩及び有機酸塩等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。これらの中でも、温度特性の平坦化及び誘電損失の低減化という点で、Nd(OH)₃、Nd₂O₃等のNd含有化合物、Pr(OH)₃、Pr₆O₁₁等のPr含有化合物、La(OH)₃、La₂O₃等のLa含有化合物、Sm(OH)₃、Sm₂O₃等のSm含有化合物、Eu(OH)₃、Eu₂O₃等のEu含有化合物等が好ましい。

[0022] 副成分元素含有化合物粉末の平均粒径は、好ましくは0.01 μ m～5 μ mであり、より好ましくは0.02 μ m～3 μ mである。副成分元素含有化合物粉末の平均粒径が当該範囲にあると、誘電体粉末及びガラス粉末との均質配合性向上、焼結性向上が図れるので好ましい。なお、本発明における副成分元素含有化合物粉末の平均粒径は、レーザー回折法による体積分布計測におけるD50粒径により求めた値である。

また、副成分元素含有化合物粉末のBET比表面積は、好ましくは2 m²/g～200 m²/gであり、より好ましくは2 m²/g～100 m²/gである。副成分元素含有化合物粉末のBET比表面積が当該範囲にあると、誘電体粉末及びガラス粉末の均質配合性向上、焼結性向上が図れるので好ましい。

[0023] 上記した副成分元素含有化合物粉末の配合量は、使用するペロブスカイト(ABO₃)系セラミック原料粉末をモル換算した量に対して、副成分元素として、好ましくは0.1モル%～5モル%であり、より好ましくは1モル%～3モル%である。副成分元素含有化合物粉末の配合量が当該範囲にあると、焼結性と電気特性とのバランスが良好な焼結用組成が得られるので好ましい。なお、この場合、実際に使用するペロブスカイト(ABO₃)系セラミック原料粉末量は、配合する副成分元素含有化合物粉末量と合わせて100モル%となるように調整する。

[0024] 本発明の誘電体セラミック形成用組成物は、ペロブスカイト (ABO_3) 系セラミック原料粉末、ガラス粉末及び必要に応じて用いられる副成分元素含有化合物粉末が所望の配合割合となるように混合され、調製される。混合方法は、特に限定されるものではなく、湿式法、乾式法等が挙げられる。

湿式法には、ボールミル、ビーズミル、ディスパーミル、ホモジナイザー、振動ミル、サンドグラインドミル、アトライター、強力攪拌機等の公知の装置を用いることができる。また、乾式法には、ハイスピードミキサー、スーパーミキサー、ターボスフェアミキサー、ヘンシェルミキサー、ナウターミキサー、リボンブレンダー等の公知の装置を用いることができる。

より均一な混合物とし、より高い誘電率を有する誘電体セラミック材料を得るという点で、本発明の誘電体セラミック形成用組成物は湿式法により調製することが好ましい。湿式混合に用いる溶媒としては、例えば、水、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、トルエン、キシレン、アセトン、塩化メチレン、酢酸エチル、ジメチルホルムアミド、ジエチルエーテル等が挙げられる。これらの中でも、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコールを用いると、組成変化が少ないものが得られるので、得られる誘電体セラミック材料の誘電率をより向上させることができる。

[0025] 本発明の誘電体セラミック材料は、上記した誘電体セラミック形成用組成物を焼成して得られるものである。焼成温度は、誘電体セラミック形成用組成物が焼結できる温度であれば特に制限されるものではないが、本発明の利点を考えれば、 1000°C 以下、好ましくは $650^{\circ}\text{C}\sim 970^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $700^{\circ}\text{C}\sim 950^{\circ}\text{C}$ である。焼成時間は、通常、1時間以上であり、好ましくは1時間～2時間である。焼成は、大気雰囲気中、酸素雰囲気中又は不活性雰囲気中のいずれで行ってもよく、特に制限されるものではない。また、焼成は、必要に応じて複数回行ってもよい。

[0026] 本発明の誘電体セラミック材料は、上記した誘電体セラミック形成用組成物をバインダー樹脂と混合し、造粒した後、当該造粒物をハンドプレス、打

錠機、ブリケットマシン、ローラコンパクター等を用いて加圧成形し、当該成形品を焼成して得られるものであってもよい。また、本発明の誘電体セラミック材料は、上記した誘電体セラミック形成用組成物に、当該技術分野で公知の樹脂、溶剤、必要により可塑剤、分散剤等を配合してスラリー（或いはペースト）とし、当該スラリー（或いはペースト）を所望の基材上に塗布した後、乾燥し、焼成して得られるものであってもよい。

[0027] その一例として、例えば、グリーンシート法により調製する方法について説明する。本発明の誘電体セラミック形成用組成物に、エチルセルロース、ポリビニルブチラール、アクリル樹脂、メタクリル樹脂等の樹脂、ターピネオール、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸-*n*-ブチル、酢酸アミル、乳酸エチル、乳酸-*n*-ブチル、メチルセロソルブアアセテート、エチルセロソルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルー3-エトキシプロピオネート、2, 2, 4-トリメチルー1, 3-ペンタジオールモノイソブチレート、トルエン、キシレン、イソプロピルアルコール、メタノール、エタノール、ブタノール、*n*-ペンタノール、4-メチルー2-ペンタノール、シクロヘキサノール、ジアセトンアルコール、ジエチルケトン、メチルブチルケトン、ジプロピルケトン、ヘキサノン等の溶剤、必要によりフタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ブチルベンジル、フタル酸ジカプリル等の可塑剤、必要により界面活性剤等の分散剤を加えてスラリーとする。このスラリーをポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエステルフィルム、ポリイミドフィルム、アラミド、カプトン、ポリメチルペンテン等の基材上にドクターブレード法等の方法によってシート状に成形し、これを乾燥して溶剤を除去しグリーンシートを得る。このグリーンシートを1000℃以下、好ましくは650℃～900℃、より好ましくは750℃～880℃で焼成することで

、薄い板状の誘電体セラミック材料が得られる。基材は、プラスチック基材に限らず、金属箔、プラズマディスプレイパネルに用いられるガラス板等であってもよい。

- [0028] 本発明の誘電体セラミック材料は、 1000°C 以下、好ましくは 650°C ～ 970°C 、より好ましくは 700°C ～ 950°C という低温で焼結を行ったものであるにも関わらず、周波数 1kHz において好ましくは 500 以上、さらに好ましくは 900 以上、より好ましくは 1000 以上、最も好ましくは 2000 以上の高い比誘電率を有し、また、周波数 1kHz において好ましくは 5% 以下、より好ましくは 3.5% 以下、最も好ましくは 2.5% 以下の低い誘電損失を有することから、例えば、薄層セラミックコンデンサの誘電体材料として用いることができるだけでなく、プリント配線板や多層プリント配線板、電極セラミック回路基板、ガラスセラミックス回路基板、回路周辺材料、無機EL、プラズマディスプレイ等の電子部品の誘電体材料としても好適に用いることができる。

実施例

- [0029] 以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

＜ペロブスカイト (ABO_3) 系セラミック原料粉末試料＞

シュウ酸塩法により調製された表1に示す物性を有する市販のチタン酸バリウムをペロブスカイト (ABO_3) 系セラミック原料粉末として使用した。

- [0030] [表1]

セラミック原料粉末試料	平均粒径 (μm)	BET比表面積 (m^2/g)
A	0.69	2.00
B	0.57	2.67
C	0.53	3.58
D	0.47	4.29

- [0031] ＜ガラス粉末試料＞

表2及び表3に示す物性を有する市販のガラス粉末を第1のガラス粉末及

び第2のガラス粉末として使用した。また、第1のガラス粉末及び第2のガラス粉末を所定の重量比で混合したものの組成を表4に示す。

[0032] [表2]

		第1のガラス粉末試料			
		a1	b1	c1	d1
組成 (重量%)	Bi ₂ O ₃	84.9	84.6	88.3	82.7
	ZnO	10.8	8.8	11.1	7.8
	B ₂ O ₃	3.9	—	—	3.9
	BaO	0.4	4.4	—	3.7
	CuO	—	2.2	0.6	1.9
物性	平均粒径(μm)	0.9	5.3	1.1	0.6
	BET比表面積(m ² /g)	1.87	0.31	1.51	2.96

[0033] [表3]

		第2のガラス粉末試料				
		a2	b2	c2	d2	e2
組成 (重量%)	SiO ₂	19	16.2	18.1	16	16
	B ₂ O ₃	19.1	24.4	24.9	22	21
	BaO	25.3	19.9	22.7	20	21
	CaO	21.8	18.4	21.5	20	21
	Li ₂ O	14.8	21.1	12.8	22	21
物性	平均粒径(μm)	1.8	2.1	1.5	1.0	1.0
	BET比表面積(m ² /g)	2.47	2.95	3.81	5.75	8.5

[0034]

[表4]

第1のガラス粉末＋ 第2のガラス粉末の混合物 (重量比)		組成(重量%)							
		Bi ₂ O ₃	ZnO	B ₂ O ₃	SiO ₂	Li ₂ O	BaO	CaO	CuO
m1	a1:a2=9:1	76.4	9.7	5.4	1.9	1.5	2.9	2.2	0
m2	a1:a2=4:1	67.9	8.6	6.9	3.8	3.0	5.4	4.4	0
m3	a1:a2=7:3	59.4	7.6	8.5	5.7	4.4	7.9	6.5	0
m4	a1:a2=3:2	50.9	6.5	10.0	7.6	5.9	10.4	8.7	0
m5	a1:a2=1:1	42.5	5.4	11.5	9.5	7.4	12.9	10.9	0
m6	a1:b2=9:1	76.4	9.7	6.0	1.6	2.1	2.4	1.8	0
m7	a1:b2=4:1	67.9	8.6	8.0	3.2	4.2	4.3	3.7	0
m8	a1:b2=7:3	59.4	7.6	10.1	4.9	6.3	6.3	5.5	0
m9	a1:b2=3:2	50.9	6.5	12.1	6.5	8.4	8.2	7.4	0
m10	a1:b2=1:1	42.5	5.4	14.2	8.1	10.6	10.2	9.2	0
m11	a1:c2=7:3	59.4	7.6	10.2	5.4	3.8	7.1	6.5	0
m12	a1:d2=7:3	59.4	7.6	9.3	4.8	6.6	6.3	6.0	0
m13	b1:b2=7:3	59.2	6.2	7.3	4.9	6.3	9.1	5.5	1.5
m14	b1:d2=7:3	59.2	6.2	6.6	4.8	6.6	9.1	6.0	1.5
m15	c1:b2=7:3	61.8	7.8	7.3	4.9	6.3	6.0	5.5	0.4
m16	c1:d2=7:3	61.8	7.8	6.6	4.8	6.6	6.0	6.0	0.4
m17	d1:b2=7:3	57.9	5.5	10.1	4.9	6.3	8.6	5.5	1.3
m18	d1:d2=7:3	57.9	5.5	9.3	4.8	6.6	8.6	6.0	1.3
m19	a1:b2=31:9	65.8	8.4	8.5	3.6	4.8	4.8	4.1	0
m20	a1:b2=3:1	63.7	8.1	9.0	4.1	5.3	5.3	4.6	0
m21	a1:b2=29:11	61.6	7.8	9.5	4.5	5.8	5.8	5.1	0
m22	a1:e2=7:3	59.4	7.6	9.0	4.8	6.3	6.6	6.3	0
m23	c1:e2=7:3	61.8	7.7	6.3	4.8	6.3	6.3	6.3	0.5

[0035] <副成分元素含有化合物の試料>

市販の表5に示す物性を有する化合物を副成分元素含有化合物として使用した。

[0036] [表5]

副成分元素含有化合物		平均粒径 (μm)	BET比表面積 (m^2/g)
a3	Nd(OH) ₃	1.0	25.79
b3	Nd ₂ O ₃	0.6	14.15
c3	La ₂ O ₃	1.1	12.33
d3	Pr ₆ O ₁₁	0.4	12.91
e3	MnO ₂	2.7	36.67

[0037] [実施例1～21及び比較例1～4]

容量700mlのナイロン製ポットに、1150gのZrO₂ボール（直径5mm）と、セラミック原料粉末及びガラス粉末を表6に示す配合割合となるように合計60gを仕込み、次いで95gのエタノールを仕込んだ。ポッ

トミルの回転数を80 rpmとして2時間運転し、スラリーを得た後、スラリーからZrO₂ボールを分離し、次いで、全量のスラリーを乾燥して、誘電体セラミック形成用試料を得た。

得られた誘電体セラミック形成用試料10 gを秤量し、ポリビニルアセタール樹脂の5重量%溶液（トルエン：n-ブタノール＝6：4混合溶媒）を1.3 g添加し、乳鉢中で十分に混合し造粒物を得た。得られた造粒物を目開き150 μmのナイロン製篩いにて裏ごしした後、80℃で1時間乾燥し、乾燥品を得た。

次いで、得られた乾燥品を11.5 mmφの超硬製金型を用いて470 MPaの圧力にて一軸加圧成形を行い、ディスク状の成形体を得た。

最後に、得られたディスク状の成形体を、大気雰囲気中で、表6に示す焼成温度まで毎時200°で昇温し、そのまま2時間保持した後、冷却して誘電体セラミック試料を得た。

[0038]

[表6]

	セラミック原料 粉末の種類	ガラス粉末		焼成温度(°C)
		種類	配合量* (重量%)	
実施例1	A	m1	9	650
実施例2	A	m2	9	650
実施例3	A	m3	9	650
実施例4	A	m4	9	650
実施例5	A	m5	9	650
実施例6	A	m3	10	650
実施例7	A	m3	8	650
実施例8	A	m3	7	650
実施例9	A	m3	6	650
実施例10	A	m3	5	650
実施例11	A	m1	9	700
実施例12	A	m2	9	700
実施例13	A	m3	9	700
実施例14	A	m4	9	700
実施例15	A	m5	9	700
実施例16	A	m3	10	700
実施例17	A	m3	8	700
実施例18	A	m3	7	700
実施例19	A	m3	6	700
実施例20	A	m3	5	700
実施例21	A	m3	9	750
比較例1	A	a1	9	650
比較例2	A	a1	9	700
比較例3	A	a2	9	650
比較例4	A	a2	9	700

*)ガラス粉末の配合量は、目的とする誘電体セラミック形成用組成物の量に対する量(重量%)である。

[0039] <特性評価>

得られた誘電体セラミック試料について、焼結密度、体積収縮率、比誘電率及び誘電損失をそれぞれ評価した。評価結果を表7に示す。

(1) 焼結密度の評価

誘電体セラミック試料の重量、厚み及び直径を計測し、これらの値から焼結密度を求めた。

(2) 体積収縮率の評価

ディスク状の成形体の厚み及び直径を計測して求めた焼成前体積と、誘電体セラミック試料の厚み及び直径を計測して求めた焼成後体積とから、体積収縮率(%) = (焼成前体積 - 焼成後体積) / 焼成前体積 × 100を求めた

。

(3) 電気特性（比誘電率及び誘電損失）の評価

誘電体セラミック試料の両面に、蒸着法にて厚さ20nmの白金膜を電極として形成した後、LCRメーター（アジレントテクノロジー株式会社製4284A）にて、周波数1kHz、印加電圧1Vにおける比誘電率及び誘電損失の計測を行った。また、温度特性を評価する場合は、恒温槽を用いて、-55℃から150℃の範囲において5℃刻みで比誘電率及び誘電損失を計測し、基準温度（25℃）における比誘電率を基準値として、各測定温度における比誘電率の変化割合（変化率）を下記の式で求めた。

測定温度における比誘電率の変化割合（変化率）＝〔（測定温度の比誘電率）－（基準温度の比誘電率）〕／（基準温度の比誘電率）×100

求めた変化率から、温度特性を以下の規格に従って評価した。

X7R：-55℃～125℃の温度範囲において、全ての変化率が-15%～15%以内

X8R：-55℃～150℃の温度範囲において、全ての変化率が-15%～15%以内

[0040]

[表7]

	焼結密度 (g/cm^3)	体積収縮率 (%)	比誘電率 (-)	誘電損失 (%)
実施例1	4.04	2.64	509	0.87
実施例2	4.06	3.72	567	0.99
実施例3	4.07	5.39	707	1.08
実施例4	4.06	6.19	738	1.00
実施例5	3.98	5.64	750	0.92
実施例6	4.07	5.88	707	1.07
実施例7	4.06	5.70	723	0.97
実施例8	4.08	5.88	770	0.97
実施例9	4.06	4.74	751	0.94
実施例10	4.02	4.14	677	1.19
実施例11	4.36	9.88	1057	1.09
実施例12	4.37	10.99	1145	1.18
実施例13	4.36	11.46	1186	1.06
実施例14	4.34	12.23	1118	1.00
実施例15	4.25	11.62	1028	0.90
実施例16	4.38	12.52	1072	1.09
実施例17	4.37	12.01	1175	1.10
実施例18	4.38	12.14	1160	1.13
実施例19	4.29	9.99	1137	1.08
実施例20	4.18	8.02	989	1.06
実施例21	4.85	20.8	1674	1.16
比較例1	4.11	3.40	477	0.86
比較例2	4.25	6.76	826	1.01
比較例3	3.66	-0.22	351	0.66
比較例4	3.75	5.48	531	0.66

[0041] [実施例22～49及び比較例5～6]

容量700mlのナイロン製ポットに、1150gの ZrO_2 ボール（直径5mm）と、セラミック原料粉末及びガラス粉末を表8に示す配合割合となるように合計60gを仕込み、次いで95gのエタノールを仕込んだ。ポットミルの回転数を80rpmとして2時間運転し、スラリーを得た後、スラリーから ZrO_2 ボールを分離し、次いで、全量のスラリーを乾燥して、誘電体セラミック形成用試料を得た。

得られた誘電体セラミック形成用試料10gを秤量し、ポリビニルアセタール樹脂の5重量%溶液（トルエン：n-ブタノール＝6：4混合溶媒）を1.3g添加し、乳鉢中で十分に混合し造粒物を得た。得られた造粒物を目開き150 μm のナイロン製篩いにて裏ごしした後、80℃で1時間乾燥し

、乾燥品を得た。

次いで、得られた乾燥品を $11.5\text{ mm}\phi$ の超硬製金型を用いて 470 MPa の圧力にて一軸加圧成形を行い、ディスク状の成形体を得た。

最後に、得られたディスク状の成形体を、大気雰囲気中で、表8に示す焼成温度まで毎時 200° で昇温し、そのまま2時間保持した後、冷却して誘電体セラミック試料を得た。

[0042] [表8]

	セラミック原料 粉末の種類	ガラス粉末		焼成温度 ($^{\circ}\text{C}$)
		種類	配合量*) (重量%)	
実施例22	A	m6	9	650
実施例23	A	m7	9	650
実施例24	A	m8	9	650
実施例25	A	m9	9	650
実施例26	A	m10	9	650
実施例27	A	m8	10	650
実施例28	A	m8	8	650
実施例29	A	m8	7	650
実施例30	A	m8	6	650
実施例31	A	m8	5	650
実施例32	A	m6	9	700
実施例33	A	m7	9	700
実施例34	A	m8	9	700
実施例35	A	m9	9	700
実施例36	A	m10	9	700
実施例37	A	m8	10	700
実施例38	A	m8	8	700
実施例39	A	m8	7	700
実施例40	A	m8	6	700
実施例41	A	m8	5	700
実施例42	A	m8	8	750
実施例43	A	m8	8	800
実施例44	A	m11	9	650
実施例45	A	m11	9	700
実施例46	A	m11	9	750
実施例47	A	m12	9	650
実施例48	A	m12	9	700
実施例49	A	m12	9	750
比較例5	A	b2	9	650
比較例6	A	b2	9	700

*) ガラス粉末の配合量は、目的とする誘電体セラミック形成用組成物の量に対する量(重量%)である。

[0043] <特性評価>

実施例 1 ～ 2 1 と同様にして、得られた誘電体セラミック試料について、焼結密度、体積収縮率、比誘電率及び誘電損失を求めた。結果を表 9 に示す。

[0044] [表9]

	焼結密度 (g/cm ³)	体積収縮率 (%)	比誘電率 (—)	誘電損失 (%)
実施例22	4.06	2.63	526	0.87
実施例23	4.12	5.88	706	0.92
実施例24	4.16	7.62	919	0.98
実施例25	4.12	7.86	765	0.85
実施例26	4.01	6.84	599	0.80
実施例27	4.15	7.43	747	0.92
実施例28	4.18	7.77	928	1.11
実施例29	4.19	7.62	973	0.93
実施例30	4.15	6.87	970	1.03
実施例31	4.1	5.51	908	1.01
実施例32	4.35	9.41	1019	1.09
実施例33	4.45	12.41	1245	1.05
実施例34	4.52	15.07	1367	1.14
実施例35	4.51	16.27	1323	0.99
実施例36	4.38	14.47	1077	1.00
実施例37	4.5	14.50	1322	1.10
実施例38	4.56	15.60	1448	1.20
実施例39	4.5	14.22	1374	1.08
実施例40	4.38	11.86	1265	1.13
実施例41	4.3	9.99	1277	1.08
実施例42	5.03	22.65	2044	1.21
実施例43	5.49	29.14	2527	1.35
実施例44	4.07	4.51	616	0.87
実施例45	4.26	8.64	902	0.98
実施例46	4.51	13.80	1355	1.15
実施例47	4.16	7.20	758	1.04
実施例48	4.56	15.58	1508	0.94
実施例49	4.95	22.00	1809	1.11
比較例5	3.72	-0.11	376	0.65
比較例6	3.84	5.40	551	0.68

[0045] [実施例 50 ～ 87]

容量 700 ml のナイロン製ポットに、1150 g の ZrO₂ ボール（直径 5 mm）と、セラミック原料粉末及びガラス粉末を表 10 に示す配合割合となるように合計 60 g を仕込み、次いで 95 g のエタノールを仕込んだ。ポットミルの回転数を 80 rpm として 2 時間運転し、スラリーを得た後、ス

ラリーから ZrO_2 ボールを分離し、次いで、全量のスラリーを乾燥して、誘電体セラミック形成用試料を得た。

得られた誘電体セラミック形成用試料 10 g を秤量し、ポリビニルアセタール樹脂の 5 重量%溶液（トルエン：n-ブタノール＝6：4 混合溶媒）を 1.3 g 添加し、乳鉢中で十分に混合し造粒物を得た。得られた造粒物を目開き $150\ \mu m$ のナイロン製篩いにて裏ごしした後、 $80^\circ C$ で 1 時間乾燥し、乾燥品を得た。

次いで、得られた乾燥品を $11.5\ mm\ \phi$ の超硬製金型を用いて $470\ MPa$ の圧力にて一軸加圧成形を行い、ディスク状の成形体を得た。

最後に、得られたディスク状の成形体を、大気雰囲気中で、表 10 に示す焼成温度まで毎時 200° で昇温し、そのまま 2 時間保持した後、冷却して誘電体セラミック試料を得た。

[0046]

[表10]

	セラミック原料 粉末の種類	ガラス粉末		焼成温度 (°C)
		種類	配合量*) (重量%)	
実施例50	B	m4	9	650
実施例51	B	m8	8	650
実施例52	B	m12	8	650
実施例53	B	m13	8	650
実施例54	B	m14	8	650
実施例55	B	m15	8	650
実施例56	B	m16	8	650
実施例57	B	m17	8	650
実施例58	B	m18	8	650
実施例59	B	m23	8	650
実施例60	B	m9	9	700
実施例61	B	m8	8	700
実施例62	B	m12	8	700
実施例63	B	m13	8	700
実施例64	B	m14	8	700
実施例65	B	m15	8	700
実施例66	B	m16	8	700
実施例67	B	m17	8	700
実施例68	B	m18	8	700
実施例69	B	m23	8	700
実施例70	B	m8	8	750
実施例71	B	m12	8	750
実施例72	B	m13	8	750
実施例73	B	m14	8	750
実施例74	B	m15	8	750
実施例75	B	m16	8	750
実施例76	B	m17	8	750
実施例77	B	m18	8	750
実施例78	B	m23	8	750
実施例79	B	m8	8	800
実施例80	B	m12	8	800
実施例81	B	m13	8	800
実施例82	B	m14	8	800
実施例83	B	m15	8	800
実施例84	B	m16	8	800
実施例85	B	m17	8	800
実施例86	B	m18	8	800
実施例87	B	m23	8	800

*) ガラス粉末の配合量は、目的とする誘電体セラミック形成用組成物の量に対する量(重量%)である。

[0047] <特性評価>

実施例1～21と同様にして、得られた誘電体セラミック試料について、焼結密度、体積収縮率、比誘電率及び誘電損失を求めた。結果を表11に示

す。

[0048] [表11]

	焼結密度 (g/cm ³)	体積収縮率 (%)	比誘電率 (-)	誘電損失 (%)
実施例50	4.15	7.26	778	0.76
実施例51	4.26	9.83	981	0.80
実施例52	4.23	9.83	913	0.76
実施例53	4.31	11.42	1043	0.79
実施例54	4.24	9.85	900	0.69
実施例55	4.36	12.28	1084	0.79
実施例56	4.24	9.93	947	0.67
実施例57	4.30	11.59	1043	0.80
実施例58	4.23	9.87	876	0.74
実施例59	4.29	10.80	1047	0.79
実施例60	4.54	15.10	1311	0.89
実施例61	4.72	18.79	1502	0.90
実施例62	4.68	18.61	1626	1.05
実施例63	4.76	19.83	1488	0.95
実施例64	4.70	18.72	1602	0.91
実施例65	4.76	19.82	1509	0.96
実施例66	4.71	18.91	1632	0.92
実施例67	4.76	20.05	1525	0.91
実施例68	4.70	18.82	1612	0.84
実施例69	4.71	18.87	1795	0.93
実施例70	5.25	27.10	2115	1.19
実施例71	5.11	25.41	2123	1.23
実施例72	5.85	27.85	2076	1.20
実施例73	5.16	26.16	2228	1.17
実施例74	5.25	27.39	2030	1.17
実施例75	5.10	25.26	2459	1.17
実施例76	5.30	28.21	2104	1.18
実施例77	5.17	26.35	2004	0.97
実施例78	5.11	25.19	2491	1.19
実施例79	5.52	30.75	2293	1.35
実施例80	5.43	29.66	2278	1.27
実施例81	5.52	31.02	2232	1.32
実施例82	5.45	30.15	2380	1.28
実施例83	5.50	30.78	2212	1.30
実施例84	5.43	29.69	2677	1.32
実施例85	5.58	31.89	2309	1.33
実施例86	5.52	30.91	2235	1.06
実施例87	5.43	29.64	2796	1.41

[0049] [実施例88～94]

容量700mlのナイロン製ポットに、1150gのZrO₂ボール（直径5mm）と、セラミック原料粉末及びガラス粉末を表12に示す配合割合と

なるように合計 60 g を仕込み、次いで 95 g のエタノールを仕込んだ。ポットミルの回転数を 80 rpm として 2 時間運転し、スラリーを得た後、スラリーから ZrO₂ ボールを分離し、次いで、全量のスラリーを乾燥して、誘電体セラミック形成用試料を得た。

得られた誘電体セラミック形成用試料 10 g を秤量し、ポリビニルアセタール樹脂の 5 重量% 溶液（トルエン：n-ブタノール＝6：4 混合溶媒）を 1.3 g 添加し、乳鉢中で十分に混合し造粒物を得た。得られた造粒物を目開き 150 μm のナイロン製篩いにて裏ごしした後、80℃で 1 時間乾燥し、乾燥品を得た。

次いで、得られた乾燥品を 11.5 mm φ の超硬製金型を用いて 470 MPa の圧力にて一軸加圧成形を行い、ディスク状の成形体を得た。

最後に、得られたディスク状の成形体を、大気雰囲気中で、表 12 に示す焼成温度まで毎時 200° で昇温し、そのまま 2 時間保持した後、冷却して誘電体セラミック試料を得た。

[0050] [表12]

	セラミック原料 粉末の種類	ガラス粉末		焼成温度 (°C)
		種類	配合量*) (重量%)	
実施例88	C	m4	9	650
実施例89	C	m8	8	650
実施例90	D	m4	9	650
実施例91	C	m9	9	700
実施例92	C	m8	8	700
実施例93	D	m9	8	700
実施例94	C	m8	8	800

*) ガラス粉末の配合量は、目的とする誘電体セラミック形成用組成物の量に対する量(重量%)である。

[0051] <特性評価>

実施例 1 ～ 21 と同様にして、得られた誘電体セラミック試料について、焼結密度、体積収縮率、比誘電率及び誘電損失を求めた。結果を表 13 に示す。

[0052]

[表13]

	焼結密度 (g/cm^3)	体積収縮率 (%)	比誘電率 (—)	誘電損失 (%)
実施例88	4.04	9.57	729	0.81
実施例89	4.33	13.77	990	0.92
実施例90	4.13	11.13	770	0.84
実施例91	4.57	20.01	1234	1.08
実施例92	4.88	23.83	1461	1.02
実施例93	4.67	21.67	1130	0.92
実施例94	5.54	32.36	1829	1.45

[0053] [実施例95～121]

容量700mlのナイロン製ポットに、1150gの ZrO_2 ボール（直径5mm）と、セラミック原料粉末、ガラス粉末及び副成分元素含有化合物（ $\text{Nd}(\text{OH})_3$ ）粉末を表14に示す配合割合となるように合計60gを仕込み、次いで95gのエタノールを仕込んだ。ポットミルの回転数を80rpmとして2時間運転し、スラリーを得た後、スラリーから ZrO_2 ボールを分離し、次いで、全量のスラリーを乾燥して、誘電体セラミック形成用試料を得た。

得られた誘電体セラミック形成用試料10gを秤量し、ポリビニルアセタール樹脂の5重量%溶液（トルエン：n-ブタノール＝6：4混合溶媒）を1.3g添加し、乳鉢中で十分に混合し造粒物を得た。得られた造粒物を目開き150 μm のナイロン製篩いにて裏ごしした後、80℃で1時間乾燥し、乾燥品を得た。

次いで、得られた乾燥品を11.5mm ϕ の超硬製金型を用いて470MPaの圧力にて一軸加圧成形を行い、ディスク状の成形体を得た。

最後に、得られたディスク状の成形体を、大気雰囲気中で、表14に示す焼成温度まで毎時200℃で昇温し、そのまま2時間保持した後、冷却して誘電体セラミック試料を得た。

[0054]

[表14]

	副成分元素 含有化合物粉末		セラミック原料 粉末の種類	ガラス粉末		焼成温度 (°C)
	種類	配合量 ^{*1)} (モル%)		種類	配合量 ^{*2)} (重量%)	
実施例95	a3	1.0	B	m9	8	700
実施例96	a3	1.1	B	m9	8	700
実施例97	a3	1.2	B	m9	8	700
実施例98	a3	1.3	B	m9	8	750
実施例99	a3	1.4	B	m9	8	750
実施例100	a3	1.5	B	m9	8	750
実施例101	a3	1.5	B	m9	8	800
実施例102	a3	1.6	B	m9	8	800
実施例103	a3	1.9	B	m9	8	800
実施例104	a3	2.1	A	m9	8	850
実施例105	a3	2.4	A	m8	8	850
実施例106	a3	2.4	A	m8	7	850
実施例107	a3	2.4	A	m8	6	850
実施例108	a3	2.4	A	m8	5	850
実施例109	a3	2.4	A	m8	4	850
実施例110	a3	2.4	A	m8	3	850
実施例111	a3	2.4	A	m8	2	850
実施例112	a3	2.2	A	m8	8	900
実施例113	a3	2.3	A	m8	8	900
実施例114	a3	2.4	A	m8	8	900
実施例115	a3	2.0	A	m6	3	850
実施例116	a3	2.0	A	m7	3	850
実施例117	a3	2.1	A	m19	3	850
実施例118	a3	2.2	A	m20	3	850
実施例119	a3	2.3	A	m21	3	850
実施例120	a3	2.4	A	m8	3	850
実施例121	a3	2.0	A	m8	3	850

* 1) 副成分元素含有化合物粉末の配合量は、セラミック原料粉末をモル換算した量に対する副成分元素としての量(モル%)である。

* 2) ガラス粉末の配合量は、目的とする誘電体セラミック形成用組成物の量に対する量(重量%)である。

[0055] <特性評価>

実施例1～21と同様にして、得られた誘電体セラミック試料について、焼結密度、体積収縮率、比誘電率、誘電損失及び温度特性を求めた。結果を表15に示す。

[0056]

[表15]

	焼結密度 (g/cm ³)	体積収縮率 (%)	比誘電率 25℃ (—)	誘電損失		温度特性
				25℃ (%)	MAX (%)	
実施例95	4.51	16.54	1138	0.67	1.72	X8R
実施例96	4.45	15.46	1071	0.67	1.60	X8R
実施例97	4.37	13.64	980	0.61	1.50	X8R
実施例98	4.89	23.10	1424	0.62	1.61	X8R
実施例99	4.65	19.00	1257	0.63	1.53	X8R
実施例100	4.49	15.05	1112	0.68	1.57	X8R
実施例101	5.62	32.81	1999	0.79	2.11	X8R
実施例102	5.63	33.22	1984	0.67	1.96	X8R
実施例103	5.56	32.69	2016	0.70	1.85	X8R
実施例104	5.72	32.82	2042	0.73	2.61	X7R
実施例105	5.73	32.74	2183	0.74	2.50	X7R
実施例106	5.75	32.25	2351	0.79	2.41	X7R
実施例107	5.74	32.24	2501	0.73	2.33	X7R
実施例108	5.70	31.40	2573	0.86	2.32	X7R
実施例109	5.64	30.38	2690	0.77	2.19	X7R
実施例110	5.50	28.68	2941	0.89	2.25	X7R
実施例111	5.17	24.04	2573	0.96	2.08	X7R
実施例112	5.80	33.23	2292	0.79	3.49	X7R
実施例113	5.80	33.08	2291	0.69	3.31	X7R
実施例114	5.80	32.94	2323	0.71	3.24	X7R
実施例115	5.02	21.05	2455	0.90	2.28	X7R
実施例116	5.35	26.55	2622	0.87	2.20	X7R
実施例117	5.40	27.17	2558	0.80	2.11	X7R
実施例118	5.43	27.89	2727	0.82	2.15	X7R
実施例119	5.45	28.37	2843	0.76	2.16	X7R
実施例120	5.50	28.68	2941	0.89	2.25	X7R
実施例121	5.51	29.10	2901	0.86	2.30	X7R

[0057] [実施例122～163]

容量700mlのナイロン製ポットに、1150gのZrO₂ボール（直径5mm）と、セラミック原料粉末、ガラス粉末及び副成分元素含有化合物粉末を表16に示す配合割合となるように合計60gを仕込み、次いで95gのエタノールを仕込んだ。ポットミルの回転数を80rpmとして2時間運転し、スラリーを得た後、スラリーからZrO₂ボールを分離し、次いで、全量のスラリーを乾燥して、誘電体セラミック形成用試料を得た。

得られた誘電体セラミック形成用試料10gを秤量し、ポリビニルアセタール樹脂の5重量%溶液（トルエン：n-ブタノール＝6：4混合溶媒）を

1. 3 g 添加し、乳鉢中で十分に混合し造粒物を得た。得られた造粒物を目開き 150 μ m のナイロン製篩いにて裏ごしした後、80 °C で 1 時間乾燥し、乾燥品を得た。

次いで、得られた乾燥品を 11.5 mm ϕ の超硬製金型を用いて 470 MPa の圧力にて一軸加圧成形を行い、ディスク状の成形体を得た。

最後に、得られたディスク状の成形体を、大気雰囲気中で、表 16 に示す焼成温度まで毎時 200 ° で昇温し、そのまま 2 時間保持した後、冷却して誘電体セラミック試料を得た。

[0058]

[表16]

	副成分元素含有化合物		セラミック原料 粉末の種類	ガラス粉末		焼成温度 (°C)
	種類	配合量*1) (モル%)		種類	配合量*2) (重量%)	
実施例122	c3	2.4	A	m8	3	850
実施例123	c3	2.1	A	m12	3	850
実施例124	c3	2.1	A	m12	3	875
実施例125	c3	2.1	A	m22	3	850
実施例126	c3	2.1	A	m22	3	875
実施例127	c3	2.2	A	m22	4	800
実施例128	c3	2.2	A	m22	4	825
実施例129	c3	2.2	A	m22	4	850
実施例130	c3	2.2	A	m22	4	875
実施例131	c3	2.2	A	m22	5	800
実施例132	c3	2.2	A	m22	5	825
実施例133	c3	2.2	A	m22	5	850
実施例134	c3	2.2	A	m22	5	875
実施例135	c3	2.1	A	m22	5	900
実施例136	c3	2.4	A	m22	5	900
実施例137	c3	2.6	A	m22	5	900
実施例138	c3	2.2	A	m22	6	800
実施例139	c3	2.2	A	m22	6	825
実施例140	c3	2.2	A	m22	6	850
実施例142	c3	2.2	A	m22	6	875
実施例143	c3	2.1	A	m22	6	900
実施例144	c3	2.1	B	m12	3	850
実施例145	c3	2.1	B	m12	3	875
実施例146	c3	2.1	B	m22	3	850
実施例147	c3	2.1	B	m22	3	875
実施例148	c3	2.2	B	m22	5	800
実施例149	c3	2.2	B	m22	5	825
実施例150	c3	2.2	B	m22	5	850
実施例151	c3	2.2	B	m22	5	875
実施例152	c3	2.2	B	m22	7.5	800
実施例153	c3	2.2	B	m22	7.5	825
実施例154	c3	2.2	B	m22	7.5	850
実施例155	c3	2.2	B	m22	7.5	875
実施例156	c3	2.2	B	m22	10	800
実施例157	c3	2.2	B	m22	10	825
実施例158	c3	2.2	B	m22	10	850
実施例159	c3	2.2	B	m22	10	875
実施例160	d3	2.4	A	m8	3	860
実施例161	b3	2.4	A	m8	3	850
実施例162	b3 e3	2.2 0.1	A	m8	3	860
実施例163	b3	2.1	A	m9	8	850

*1) 副成分元素含有化合物粉末の配合量は、セラミック原料粉末をモル換算した量に対する副成分元素としての量(モル%)である。

*2) ガラス粉末の配合量は、目的とする誘電体セラミック形成用組成物の量に対する量(重量%)である。

[0059] <特性評価>

実施例1～21と同様にして、得られた誘電体セラミック試料について、焼結密度、体積収縮率、比誘電率、誘電損失及び温度特性を求めた。結果を

表 17 に示す。

[0060] [表17]

	焼結密度 (g/cm ³)	体積収縮率 (%)	比誘電率 25℃ (-)	誘電損失		温度特性
				25℃ (%)	MAX (%)	
実施例122	5.22	24.89	2475	0.76	2.29	X7R
実施例123	5.19	23.44	2674	0.71	1.86	X7R
実施例124	5.55	28.49	3313	1.72	2.35	X7R
実施例125	5.21	24.14	2471	0.72	1.83	X7R
実施例126	5.47	27.59	3062	0.79	2.11	X7R
実施例127	4.74	17.74	1532	0.86	1.58	X8R
実施例128	5.04	22.14	2098	0.85	1.81	X8R
実施例129	5.42	27.70	2826	0.87	2.66	X7R
実施例130	5.67	31.01	3098	0.89	2.43	X7R
実施例131	4.86	19.72	1604	0.71	1.59	X8R
実施例132	5.17	24.08	2016	0.76	1.77	X8R
実施例133	5.50	28.72	2617	0.84	2.24	X7R
実施例134	5.68	31.13	2887	0.82	2.50	X7R
実施例135	5.78	32.97	2945	0.84	2.40	X7R
実施例136	5.82	32.62	3383	0.75	2.65	X7R
実施例137	5.81	32.46	3460	0.88	2.55	X7R
実施例138	4.99	21.90	1732	0.83	1.74	X8R
実施例139	5.29	25.46	1962	0.68	1.71	X8R
実施例140	5.55	29.51	2286	0.72	2.06	X8R
実施例142	5.69	31.27	2438	0.77	2.34	X7R
実施例143	5.76	33.09	2807	0.93	2.47	X7R
実施例144	5.43	28.46	2309	0.86	1.86	X7R
実施例145	5.68	31.51	2949	0.89	2.08	X7R
実施例146	5.57	30.77	2333	0.73	1.85	X7R
実施例147	5.75	32.90	2609	0.88	1.98	X7R
実施例148	5.25	26.78	2009	1.06	1.65	X8R
実施例149	5.53	30.49	2406	0.92	2.00	X7R
実施例150	5.70	32.38	2589	0.79	2.36	X7R
実施例151	5.79	33.43	2475	0.79	2.21	X7R
実施例152	5.50	30.02	2056	1.53	2.10	X8R
実施例153	5.63	31.45	1857	1.06	2.12	X8R
実施例154	5.73	32.88	1971	0.72	2.15	X8R
実施例155	5.75	33.26	2072	0.78	2.47	X7R
実施例156	5.60	31.39	1936	0.72	1.97	X8R
実施例157	5.69	32.46	2009	0.71	2.24	X8R
実施例158	5.76	33.25	1833	0.68	2.34	X8R
実施例159	5.75	33.52	1883	0.75	2.72	X7R
実施例160	5.69	30.56	3387	0.87	2.35	X7R
実施例161	5.51	28.69	2858	0.82	2.29	X7R
実施例162	5.59	30.08	3113	0.78	2.20	X7R
実施例163	5.71	32.92	2132	0.81	2.75	X7R

産業上の利用可能性

[0061] 本発明による誘電体セラミック形成用組成物は、従来よりも低温で焼結を行っても、高い比誘電率を有する誘電体セラミック材料を得ることができるため、得られた誘電体セラミック材料は、薄層セラミックコンデンサの誘電体材料として用いる他に、プリント配線板や多層プリント配線板、電極セラミック回路基板、ガラスセラミック回路基板、回路周辺材料、無機ＥＬ、プラズマディスプレイ等の電子部品の誘電体材料としても好適に用いることができる。

請求の範囲

- [請求項1] ペロブスカイト (ABO_3) 系セラミック原料粉末と、酸化物換算で35重量%~90重量%の Bi_2O_3 、2.5重量%~20重量%の ZnO 、1重量%~20重量%の B_2O_3 、0.5重量%~15重量%の SiO_2 、0.5重量%~15重量%のアルカリ金属酸化物及び0.1重量%~35重量%のアルカリ土類金属酸化物を含有するガラス粉末とを含む誘電体セラミック形成用組成物であって、該ガラス粉末が、該誘電体セラミック形成用組成物に対して1重量%~15重量%配合されていることを特徴とする誘電体セラミック形成用組成物。
- [請求項2] 前記ペロブスカイト (ABO_3) 系セラミック原料粉末の平均粒径が、 $0.1\mu m \sim 2\mu m$ であることを特徴とする請求項1に記載の誘電体セラミック形成用組成物。
- [請求項3] 前記ペロブスカイト (ABO_3) 系セラミック原料粉末のBET比表面積が、 $1.0m^2/g$ 以上であることを特徴とする請求項1に記載の誘電体セラミック形成用組成物。
- [請求項4] 前記ガラス粉末が、酸化物換算で0.1重量%~5重量%の CuO を更に含有することを特徴とする請求項1に記載の誘電体セラミック形成用組成物。
- [請求項5] 前記ガラス粉末が、 Bi_2O_3 及び ZnO を成分として含有する第1のガラス粉末と、 B_2O_3 、 SiO_2 、アルカリ金属酸化物及びアルカリ土類金属酸化物を成分として含有する第2のガラス粉末との混合物であることを特徴とする請求項1に記載の誘電体セラミック形成用組成物。
- [請求項6] 前記第2のガラス粉末が、 B_2O_3 、 SiO_2 、 Li_2O 、 BaO 及び CaO を成分として含有することを特徴とする請求項5に記載の誘電体セラミック形成用組成物。
- [請求項7] 前記第1のガラス粉末と前記第2のガラス粉末との重量比が、 $20:1 \sim 1:1$ の範囲であることを特徴とする請求項5又は6に記載の

誘電体セラミック形成用組成物。

[請求項8] 前記ペロブスカイト (ABO_3) 系セラミック原料粉末のAサイト元素がBa、Ca及びSrからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、且つBサイト元素がTi及びZrからなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1に記載の誘電体セラミック形成用組成物。

[請求項9] 前記ペロブスカイト (ABO_3) 系セラミック原料粉末が、チタン酸バリウムであることを特徴とする請求項1に記載の誘電体セラミック形成用組成物。

[請求項10] Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及びLuからなる希土類元素、Mg、Ca、Sr、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mn、Cr、Mo及びWからなる群から選ばれる少なくとも1種の副成分元素を含有する副成分元素含有化合物粉末を更に含むことを特徴とする請求項1に記載の誘電体セラミック形成用組成物。

[請求項11] 請求項1～10の何れか1項に記載の誘電体セラミック形成用組成物を焼成して得られることを特徴とする誘電体セラミック材料。

[請求項12] 前記焼成は1000℃以下で行われることを特徴とする請求項11に記載の誘電体セラミック材料。

[請求項13] 周波数1kHzにおける比誘電率が500以上であることを特徴とする請求項11又は12に記載の誘電体セラミック材料。

[請求項14] 周波数1kHzにおける誘電損失が5%以下であることを特徴とする請求項11又は12に記載の誘電体セラミック材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/068169

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B35/00(2006.01)i, C04B35/46(2006.01)i, C04B35/49(2006.01)i, H01B3/02(2006.01)i, H01G4/12(2006.01)i, H01G4/30(2006.01)i, H01G4/33(2006.01)n

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)

C04B35/00, C04B35/46, C04B35/49, H01B3/02, H01G4/12, H01G4/30, H01G4/33

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-265003 A (The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), 05 October 2006 (05.10.2006), claim 1; paragraphs [0006], [0033], [0038] & US 2008/0280748 A1 & WO 2006/101059 A1 & CA 2598982 A & KR 10-2007-0120503 A	1-14
A	JP 2009-132606 A (Samsung Electro-Mechanics Co., Ltd.), 18 June 2009 (18.06.2009), claim 1; paragraphs [0009], [0048] & US 2009/0141427 A1 & KR 10-2009-0056039 A	1-14

☒ 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
17 January, 2011 (17.01.11)

Date of mailing of the international search report
25 January, 2011 (25.01.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/068169

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-189542 A (Mitsubishi Electric Corp.), 21 August 2008 (21.08.2008), claims 1, 2; paragraphs [0006], [0013], [0016], [0026] (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C04B35/00(2006.01)i, C04B35/46(2006.01)i, C04B35/49(2006.01)i, H01B3/02(2006.01)i, H01G4/12(2006.01)i, H01G4/30(2006.01)i, H01G4/33(2006.01)n

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. C04B35/00, C04B35/46, C04B35/49, H01B3/02, H01G4/12, H01G4/30, H01G4/33

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）

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
A	JP 2006-265003 A（日本化学工業株式会社）2006.10.05, 請求項1、 【0006】、【0033】、【0038】 & US 2008/0280748 A1 & WO 2006/101059 A1 & CA 2598982 A & KR 10-2007-0120503 A	1-14
A	JP 2009-132606 A（三星電機株式会社）2009.06.18, 請求項1、【0 009】、【0048】 & US 2009/0141427 A1 & KR 10-2009-0056039 A	1-14
A	JP 2008-189542 A（三菱電機株式会社）2008.08.21, 請求項1、請 求項2、【0006】、【0013】、【0016】、【0026】（ファ ミリーなし）	1-14

❑ 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 7 . 0 1 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 5 . 0 1 . 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

4 T

3 7 6 7