

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年10月25日 (25.10.2007)

PCT

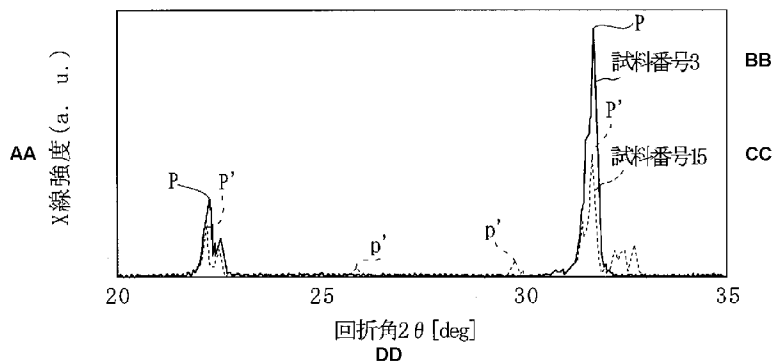
(10) 国際公開番号
WO 2007/119653 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 35/626 (2006.01) H01L 41/187 (2006.01)
C04B 35/00 (2006.01) H01L 41/24 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/057441
- (22) 国際出願日: 2007年4月3日 (03.04.2007)
- (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2006-110593 2006年4月13日 (13.04.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 村田製作所 (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 Kyoto (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 片山 良子 (KATAYAMA, Ryoko) [JP/JP]; 〒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)
- (74) 代理人: 國弘 安俊 (KUNIHIRO, Yasutoshi); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目14-10 カトキチ新大阪ビル10階 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, 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, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,

[続葉有]

(54) Title: CERAMIC POWDER, AND METHOD FOR PRODUCTION OF CERAMIC POWDER

(54) 発明の名称: セラミック粉末、及びセラミック粉末の製造方法



AA INTENSITY OF X RAY (a.u.)
 BB SAMPLE NO.3
 CC SAMPLE NO.15
 DD DIFFRACTION ANGLE 2θ (deg)

(57) **Abstract:** Disclosed is a ceramic powder which comprises, as the main ingredient, a perovskite-type composite oxide represented by the general formula: $ANbO_3$ (wherein A represents at least one element selected from alkali metal elements, provided that K is contained in an amount of at least 10 mol%, wherein at least one element selected from Yb, Y, In, Nd, Eu, Gd, Dy, Sm, Ho, Er, Tb and Lu is contained in an amount of 0.0001 mole per mole of the main ingredient. Preferably, the ceramic powder contains at least one element selected from Ti, Zr and Sn. It becomes possible to produce a niobate alkali-type ceramic powder which can be synthesized at a high speed and has no deliquescency.

[続葉有]



WO 2007/119653 A1



CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LI, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(57) 要約: セラミック粉末が、一般式 $ANbO_3$ (Aはアルカリ金属元素の中から選択された1種以上の元素であって、少なくとも10モル%以上のKを含む。) で表されるペロブスカイト型複合酸化物を主成分とし、Yb、Y、In、Nd、Eu、Gd、Dy、Sm、Ho、Er、Tb、及びLuの中から選択された少なくとも1種の元素が、前記主成分1モルに対し、0.0001モル以上含有されている。また、Ti、Zr、及びSnの中から選択された少なくとも1種の元素を含有するのも好ましい。これにより合成度が高く、潮解性を有さないニオブ酸アルカリ系のセラミック粉末を実現する。

明 細 書

セラミック粉末、及びセラミック粉末の製造方法

技術分野

[0001] 本発明はセラミック粉末、及びセラミック粉末の製造方法に関し、より詳しくはニオブ酸化合物を主成分としたセラミック粉末、及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 圧電部品等の電子部品用セラミック材料としては、近年、環境面等への配慮から、Pbを含まない非鉛系のセラミック材料の研究・開発が盛んに行われている。

[0003] これら非鉛系のセラミック材料のうち、ニオブ酸化合物、特にニオブ酸アルカリはキュリー点が高く、また電気機械結合係数も大きいことから、圧電部品用セラミック材料として有望視されている。

[0004] しかしながら、このニオブ酸アルカリは、通常、潮解性を有することから、保存管理が困難であるという欠点があった。

[0005] そこで、従来より、ニオブ酸アルカリを主成分とし、Biを含有した圧電磁器組成物が提案されている(特許文献1)。

[0006] 特許文献1では、ニオブ酸アルカリにBiを添加することにより、圧電磁器組成物の潮解性を抑制することができ、これにより圧電磁器組成物の保存性を向上させている。

[0007] 特許文献1:特開2005-281013号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、特許文献1では、ニオブ酸アルカリにBiを添加することにより、最終生成物である圧電磁器組成物の状態では潮解性を解消することができるものの、本発明者らが実験を行ったところ、Aサイト成分としてKを含む場合には、中間生成物であるセラミック粉末(仮焼粉)の段階では未だ潮解性を有しており、このため量産に支障が生じていた。

[0009] すなわち、圧電磁器組成物は、セラミック素原料を秤量し、混合、粉碎した後、仮焼

(熱処理)してセラミック粉末を作製し、その後セラミック粉末にバインダ等を添加して有機溶剤中でスラリー化し、成形加工を施した後、焼成処理を行って得られる。

[0010] しかしながら、圧電磁器組成物の製造過程では、中間生成物であるセラミック粉末が作製された後、直ちに次工程に移行するわけではなく、一定時間経過後に次工程に進むのが通常である。

[0011] ところが、特許文献1では、前記セラミック粉末が潮解性を有しているため、その保存管理が困難であり、量産に際し支障が生じていた。

[0012] また、一般に、Aサイト成分にKを含むニオブ酸アルカリは、高い合成度を得るのが困難とされており、合成反応に寄与しない未反応のアルカリ金属が残存し易い。しかも、これら未反応のアルカリ金属は水溶性を示すことから、合成後も有機溶剤中で粉碎し、成形加工時にも有機バインダを使用する必要がある。また、焼成処理を行ってセラミック焼結体を量産する場合にも、防爆施設が必要となり、製造コストが嵩むという問題があった。

[0013] さらに、上述したようにニオブ酸アルカリは合成度が低いため、焼成時に未反応のアルカリ金属が蒸発しやすく、このため組成にずれが生じて所望の組成物を得ることができなくなるおそれがある。

[0014] 本発明はこのような事情に鑑みなされたものであって、合成度が高く、潮解性を有さないニオブ酸アルカリ系のセラミック粉末、及び該セラミック粉末の製造方法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

[0015] ニオブ酸化合物、特にニオブ酸アルカリはキュリー点が高く、電気機械結合係数も高いことから、非鉛系の圧電セラミック材料として有望である。その中でもニオブ酸カリウム(KNbO_3)は格別に良好な圧電特性を有することが知られている。

[0016] そこで、本発明者らは、少なくともKを含んだニオブ酸アルカリ系のペロブスカイト型複合酸化物(一般式 ANbO_3)について鋭意研究を行ったところ、Aサイト中のKのモル比を10モル%以上とし、かつ特定の3価の金属元素を所定量添加することにより、合成度を向上させることができ、かつ潮解性を有さないセラミック粉末を得ることができるという知見を得た。

[0017] 本発明はこのような知見に基づきなされたものであって、本発明に係るセラミック粉末は、一般式 $ANbO_3$ (Aはアルカリ金属元素の中から選択された1種以上の元素であって、少なくとも10モル%以上のKを含む。)で表されるペロブスカイト型複合酸化物を主成分とし、Yb、Y、In、Nd、Eu、Gd、Dy、Sm、Ho、Er、Tb、及びLuの中から選択された少なくとも1種の元素が、前記主成分1モルに対し、0.0001モル以上含有されていることを特徴としている。

[0018] また、本発明者らの更なる鋭意研究の結果、特定の4価の金属元素、具体的には、Ti、Zr、及びSnを含有させた場合であっても同様の効果を得ることができるということが分かった。

[0019] すなわち、本発明のセラミック粉末は、さらにTi、Zr、及びSnの中から選択された少なくとも1種の元素が含有されていることを特徴としている。

[0020] また、本発明に係るセラミック粉末の製造方法は、少なくとも10モル%以上のKを含むアルカリ金属Aを含有したA化合物と、Nb化合物と、In、Yb、Y、Nd、Eu、Gd、Dy、Sm、Ho、Er、Tb、及びLuの中から選択された少なくとも1種の元素M1を含有した第1の化合物とを、A:Nb:M1がモル比で1:1:x(ただし、xは0.0001以上)となるように秤量して混合する混合工程と、該混合工程で混合された混合物に熱処理を施し、セラミック粉末を作製するセラミック粉末作製工程とを含むことを特徴としている。

[0021] また、本発明のセラミック粉末の製造方法は、さらに前記混合工程が、Ti、Zr、及びSnの中から選択された少なくとも1種の元素M2を含有した第2の化合物を、前記A化合物、前記第1の化合物と共に秤量して混合することを特徴としている。

発明の効果

[0022] 本発明のセラミック粉末によれば、一般式 $ANbO_3$ (Aはアルカリ金属元素の中から選択される1種以上の元素であって、少なくとも10モル%以上のKを含む。)で表されるペロブスカイト型複合酸化物を主成分とし、3価の特定元素(Yb、Y、In、Nd、Eu、Gd、Dy、Sm、Ho、Er、Tb、及びLu)が、前記主成分1モルに対し、0.0001モル以上含有されているので、セラミック粉末の合成度を向上させることができる。したがって合成後には水溶性のアルカリ金属が殆ど残存せず、仮焼粉であるセラミック粉

末の状態に潮解性を有さないようにすることができ、保存管理が容易なニオブ酸アルカリ系のセラミック粉末を得ることができる。

- [0023] しかも、上記セラミック粉末は、合成後に水溶性のアルカリが殆ど残存しないことから、セラミック粉末の合成後は磁器組成物の製造過程で有機溶剤を使用する必要はなくなる。したがって水系プロセスを使用することができ、製造コストを抑制することができる。さらに、磁器組成物の製造過程での焼成処理でアルカリ金属の蒸発に起因した組成のずれが生じることもない。
- [0024] また、上記セラミック粉末に、4価の特定元素(Ti, Zr, Sn)が含有されているので、上述と同様、合成度を向上させることができると共に、潮解性を有さないようにすることができ、用途に応じた種々の組成を有するニオブ酸アルカリ系のセラミック粉末を得ることができる。
- [0025] 本発明のセラミック粉末の製造方法によれば、少なくとも10モル%以上のKを含むアルカリ金属Aを含有したA化合物と、Nb化合物と、特定の3価の元素M1(In, Yb, Y, Nd, Eu, Gd, Dy, Sm, Ho, Er, Tb, 及びLu)を含有した第1の化合物とを、A:Nb:M1がモル比で1:1:x(ただし、xは0.0001以上)となるように秤量して混合する混合工程と、該混合工程で混合された混合物に熱処理を施し、セラミック粉末を作製するセラミック粉末作製工程とを含むので、合成度が高く、潮解性を有さないニオブ酸アルカリ系のセラミック粉末を低コストで製造することができる。
- [0026] また、上記セラミック粉末の製造方法によれば、さらに前記混合工程が、特定の4価の元素M2(Ti, Zr, Sn)を含有した第2の化合物を、前記A化合物、前記第1の化合物と共に秤量して混合するので、前記セラミック素原料混合工程で秤量されるセラミック素原料には、Ti, Zr, 及びSnの中から選択された少なくとも1種の金属元素M2を含有した第2の金属化合物を含むので、上述と同様の効果を有するニオブ酸アルカリ系のセラミック粉末を低コストで製造することができる。
- [0027] このように本発明のセラミック粉末及びその製造方法によれば、潮解性を有さないことから保存管理が容易であり、また合成度が高く未反応のアルカリ金属が残存しないことから、後工程で焼成処理を行っても組成のずれが生じることのないニオブ酸アルカリ系のセラミック粉末を低コストで得ることが可能となる。

図面の簡単な説明

- [0028] [図1]ペロブスカイトの酸素八面体構造を模式的に示した立体図である。
- [図2]合成度の指標となるX線回折スペクトルを示す図である。
- [図3]試料番号3のX線回折スペクトルを試料番号15との対比で示した図である。

発明を実施するための最良の形態

- [0029] 次に、本発明の実施の形態を詳説する。
- [0030] 本発明の一実施の形態としてのセラミック粉末は、一般式 $ANbO_3$ で表されるペロブスカイト型複合酸化物を主成分とし、3価の特定元素M1が主成分1モルに対し、0.0001モル以上含有されている。
- [0031] ここで、Aは少なくとも10モル%以上のK(カリウム)を含むアルカリ金属からなる。すなわち、Aは10モル%以上のKを必ず含み、必要に応じ、その他のアルカリ金属であるLi、Na、Rb、Cs、Frの中から選択された少なくとも1種以上の元素が含まれる。
- [0032] このようにAサイト中、少なくとも10モル%以上のKを含むこととしたのは以下の理由による。
- [0033] Aサイトに固溶するアルカリ元素としては、Kの他、上述したようにLi、Na、Rb、Cs、Frがあるが、通常はLi、Naが好んで使用される。この場合、LiやNaのイオン半径はKのイオン半径よりも小さく、このためKのAサイト中のモル比が10モル%未満に低下すると、潮解性を示さないか、又は潮解性が非常に低く、本発明の課題自体が存在しないからである。
- [0034] また、3価の特定元素M1としては、表1に示すようなイオン半径を有する金属元素を使用することができる。
- [0035] [表1]

元素M1のイオン	イオン半径 (nm)	元素M1のイオン	イオン半径 (nm)
Yb^{3+}	0.1008	Dy^{3+}	0.1052
Y^{3+}	0.104	Sm^{3+}	0.1098
In^{3+}	0.094	Ho^{3+}	0.1041
Nd^{3+}	0.1123	Er^{3+}	0.1033
Eu^{3+}	0.1087	Tb^{3+}	0.1063
Gd^{3+}	0.1078	Lu^{3+}	0.1001

[0036] 尚、表1中のイオン半径は、R.D.Shannon (Acta Cryst. A32 751(1976))によるものに準拠している。

[0037] そして、このように3価の特定元素M1を ANbO_3 (Aは少なくとも10モル%以上のKを含むアルカリ金属)に添加することにより、合成度を向上させることができる。その結果、合成反応に寄与しない未反応のアルカリ金属が殆ど生じず、潮解性を有さないニオブ酸アルカリ系のセラミック粉末を得ることができる。

[0038] その理由は、以下のように考えられる。

[0039] ANbO_3 はペロブスカイト型構造を有するが、該ペロブスカイト型構造は、図1に示すように、Bサイトイオンを中心とした酸素八面体構造が骨組みとなり、該骨組み内の空間にAサイトイオンが配位した構造を有している。図中、Qが酸素八面体構造の骨組み、黒球がBサイトイオン、斜線球がAサイトイオン、白球が O^{2-} イオンを示している。

[0040] したがって、例えば、AサイトがKで構成された KNbO_3 の場合は、Bサイトイオンである Nb^{5+} を中心とした酸素八面体構造の骨組みの空間にAサイトイオンである K^+ が配位することになる。

[0041] しかるに、K化合物とNb化合物とを混合し、仮焼して KNbO_3 を合成しようとした場

合、 Nb^{5+} のイオン半径は0.078nmであるのに対し、 K^+ のイオン半径は0.152nmであり、 K^+ のイオン半径は Nb^{5+} のイオン半径よりも遥かに大きい。しかも、Bサイトはイオン半径の小さい Nb^{5+} のみで骨組みが形成されているため、骨組み内の空間が狭い。このためイオン半径の大きな K^+ はAサイトに入り難く、Aサイトに固溶されず合成反応に寄与しなかった未反応のKが残存することとなり、したがって KNbO_3 単独では、高い合成度を得るのは困難であると考えられている。

[0042] 一方、 KNbO_3 に In^{3+} を添加した場合、 In^{3+} のイオン半径は0.094nmであり K^+ のイオン半径(0.152nm)に比べて小さいことから、 In^{3+} は K^+ に比べてAサイトに入り易く、このため添加されたInの一部はKの一部と置換してAサイトに固溶する。この場合、Kは1価であるのに対し、Inは3価であるため、電荷バランスが崩れるが、この電荷バランスを補償するために、添加されたInの一部はアクセプターとしてBサイトにも固溶される。そして、 Nb^{5+} のイオン半径(0.078nm)と In^{3+} のイオン半径(0.094nm)とでは In^{3+} のイオン半径の方が大きいことから、InがBサイトに固溶することにより酸素八面体構造の骨組みの間の空間が広がる。その結果 K^+ がAサイトに配位され易くなって合成反応に寄与しない未反応のKが殆ど残存しなくなり、これにより合成度が向上すると考えられる。

[0043] 尚、3価の元素であっても La^{3+} や Bi^{3+} を使用するのは好ましくない。すなわち、 La^{3+} や Bi^{3+} のイオン半径はいずれも0.117nmであり、イオン半径は K^+ よりも小さいものの、 Nb^{5+} のみで形成された骨組み内の空間は狭いため、Aサイトに容易に入ることが出来る程、イオン半径は小さくない。したがって、LaやBiを添加しても表1に示す特定元素M1のような作用効果を得ることはできず、合成度を向上させることはできない。

[0044] また、3価の特定元素M1の含有量としては主成分1モルに対し、0.0001モル以上とする必要がある。これは前記特定元素M1の含有量が主成分1モルに対し、0.0001モル未満になると添加量が少なすぎるため、所期の作用効果を得ることができないからである。

[0045] 特定元素M1の含有量の上限は特に限定されないが、含有量が過剰となるとアルカリ金属との置換に消費されない特定元素M1が不純物として残存する。具体的に

は、特定元素M1の含有量が主成分1モルに対して0.1モル以上となると不純物として残存する特定元素M1の量が多くなりすぎるおそれがある。したがって、特定元素M1の含有量は主成分1モルに対し0.1モル未満が好ましい。

[0046] 尚、合成度は、特性X線（例えば、CuK α 線）を使用してX線回折スペクトルを測定し、ANbO₃の最大ピーク強度I_{KN}に対する異相の最大ピーク強度I_Dを算出することによって定量的に評価することができる。

[0047] 図2は、上記セラミック粉末のX線スペクトルの一例を示す図であって、横軸が回折角(°)、縦軸がX線強度(a.u.)である。

[0048] この図2に示すように異相が存在する場合はANbO₃のピークP1、P2間に少なくとも1つ以上の異相のピークp1、p2、p3が存在する。そして、数式(1)に示すように、ANbO₃のピークの最大値(最大ピーク強度)I_{KN}に対する異相のピークの最大値(最大ピーク強度)I_Dとの比Xを求めることにより、ANbO₃の合成度を定量的に算出することができる。

[0049]
$$X = (I_D / I_{KN}) \times 100 \quad \dots (1)$$

また、ANbO₃が潮解性を有する場合、その水溶液がアルカリ性を示すことから、pH試験紙を使用することにより潮解性の有無を判断することができる。

[0050] すなわち、ANbO₃を主成分とするセラミック粉末の合成度が低く、未反応のアルカリ金属が存在する場合、アルカリ金属は空気中のCO₂と反応して炭酸塩(A₂CO₃)となる。

[0051] 一方、アルカリ金属の炭酸塩は、化学反応式(A)で示すように、水と反応して水酸イオンを生成し、アルカリ性を示す。

[0052]
$$A_2CO_3 + 2H_2O \rightarrow 2A^+ + H_2CO_3 + 2OH^- \quad \dots (A)$$

アルカリ金属の炭酸塩は周知のように潮解性を有することから、pH試験紙をA₂CO₃水溶液に接触させてpH試験紙の色変化を確認することによりANbO₃が潮解性を有しているか否かを判断することができる。

[0053] このように本実施の形態のセラミック粉末は、一般式ANbO₃ (Aは少なくとも10モル%以上のKを含むアルカリ金属)で表される主成分1モルに対し、0.0001モル以上の3価の特定元素M1が含有されているので、合成度が高く、合成後に水溶性のA

ルカリが殆ど残存するのを回避できる。これによりセラミック粉末が潮解性を有することがなくなり、保存管理が容易となる。

[0054] また、合成後に水溶性のアルカリが殆ど残存しないので、合成後は磁器組成物の製造過程で有機溶剤を使用する必要もなくなり、水系プロセスを使用することができ、製造コストを抑制することができる。

[0055] さらに、未反応のアルカリ金属が残存しないことから、磁器組成物の製造過程における焼成処理でアルカリ金属の蒸発に起因した組成のずれが生じることもない。

[0056] 次に、上記セラミック粉末の製造方法を詳述する。

[0057] まず、セラミック素原料として、少なくとも10モル%以上のKを含むアルカリ金属Aを含有したアルカリ金属化合物、及び3価の特定元素M1を含有した第1の化合物を用意する。

[0058] 次に、セラミック粉末の組成が、A:Nb:M1がモル比で1:1:x(xは0.0001以上、ただし、好ましくは0.1未満)となるように、前記セラミック素原料を秤量する。その後、これらの秤量物をエタノール等の有機溶剤やPSZ(部分安定化ジルコニア)等の粉碎媒体と共にボールミルに投入し、有機溶剤中で湿式混合する。得られた混合物を乾燥した後、700~1000°Cの温度で1~10時間仮焼処理(熱処理)を施し、これによりセラミック粉末を製造することができる。

[0059] このように本実施の形態では、アルカリ金属AとNbと3価の特定元素M1が1:1:x(xは0.0001モル以上)となるように、セラミック素原料を秤量し、その後、これらの秤量物を混合した後、仮焼処理を行ってセラミック粉末を得ている。これにより合成度が高く、潮解性を有さないセラミック粉末を容易に製造することができ、圧電部品等のセラミック電子部品の量産に適したニオブ酸アルカリ系のセラミック粉末を得ることが可能となる。

[0060] 次に、本発明の第2の実施の形態に係るセラミック粉末を詳説する。

[0061] 本第2の実施の形態のセラミック粉末は、上記第1の実施の形態に加え、4価の特定元素M2が含有されており、これによっても上記第1の実施の形態と略同様、合成度を向上させることができ、潮解性を有さないセラミック粉末を得ることができる。

[0062] ここで、4価の特定元素M2としては、Nb⁵⁺のイオン半径(0.078nm)に近似するイ

オン半径を有する表2に示す金属元素、すなわちTi、Zr、Snを使用することができる。

[0063] [表2]

元素M2のイオン	イオン半径 (nm)
Ti ⁴⁺	0.075
Zr ⁴⁺	0.086
Sn ⁴⁺	0.083

[0064] 尚、表2中のイオン半径も、表1と同様、R.D.Shannonによるものに準拠している。

[0065] そして、このように3価の特定元素M1に加え、4価の特定元素M2をANbO₃に添加した場合であっても、第1の実施の形態と同様、セラミック粉末の合成度を向上させることができ、潮解性を有さないようにすることができる。

[0066] その理由は、以下のように考えられる。

例えば、KNbO₃にIn³⁺及びTi⁴⁺を添加する場合、In³⁺とTi⁴⁺の両者のイオン半径の関係からIn³⁺はAサイトに固溶し、Ti⁴⁺はBサイトに固溶し、これにより電荷バランスが補償される。すなわち、Kは1価であるのに対し、Inは3価であるため、InがAサイトに配位されると電荷バランスが崩れるが、Bサイトにはイオン半径がNb⁵⁺に近似するTi⁴⁺が優先的に配位される。つまり、TiがアクセプターとしてBサイトに固溶され、これにより電荷バランスが保たれる。

[0067] そして、K⁺のイオン半径(0.152nm)とIn³⁺のイオン半径(0.094nm)とを比較すると、In³⁺のイオン半径が小さいことから、イオン半径の小さいInがAサイトに配位することによってInの配位箇所以外のAサイトの空間が広がる。そしてこれによりイオン半径の大きなKがAサイトに容易に配位されて固溶されることとなり、未反応のKが残存することもなく、第1の実施の形態と同様、合成度を向上させることができる。

- [0068] また、4価の特定元素M2の含有量は特に限定されない。すなわち、少なくとも3価の特定元素M1は常に添加されているのであるから、4価の特定元素M2の含有量が過少であっても、3価の特定元素M1の一部がアクセプターとしてBサイトに配位されて酸素八面体の骨組みの間の空間が拡がり、KはAサイトに容易に固溶される。一方、4価の特定元素M2が3価の特定元素M1に加えて適当量添加された場合は、4価の特定元素M2によって電荷補償がなされると共にイオン半径の小さいAサイトに固溶された3価の特定元素M1の配位箇所以外の部分が拡がり、KはAサイトに容易に固溶されることとなる。つまり、3価の特定元素M1が添加されていれば、4価の特定元素M2の添加の有無に拘わらず、KはAサイトに固溶されることとなる。したがって、4価の特定元素M2の含有量は特に限定されるものではない。
- [0069] ただし、4価の特定元素M2が過剰となると、Nbとの置換に消費されない特定元素M2が不純物として残存する。具体的には、4価の特定元素M2の含有量が主成分1モルに対して0.1モル以上となると、不純物として残存する特定元素M2の量が多くなりすぎるおそれがある。したがって、特定元素M2の含有量は主成分1モルに対し0.1モル未満が好ましい。
- [0070] また、本第2の実施の形態においても、上記第1の実施の形態と略同様の方法・手順で製造することができる。
- [0071] すなわち、セラミック素原料として、少なくとも10モル%以上のKを含むアルカリ金属Aを含有したアルカリ金属化合物、3価の特定元素M1を含有した第1の化合物に加え、4価の特定元素M2を含有した第2の化合物を用意する。
- [0072] 次いで、セラミック粉末の組成が、A:Nb:M1:M2がモル比で1:1:x:y(xは0.0001以上、yは任意のモル量、ただし好ましくは0.1未満)となるように、前記セラミック素原料を秤量する。その後、これらの秤量物をエタノール等の有機溶剤やPSZ等の粉碎媒体と共にボールミルに投入し、有機溶剤中で湿式混合する。得られた混合物を乾燥した後、700～1000℃の温度で1～10時間仮焼処理(熱処理)を施し、これによりセラミック粉末を製造することができる。
- [0073] このように本第2の実施の形態においても、高い合成度を有し、潮解性を有さない保存性の優れた所望のニオブ酸アルカリ系のセラミック粉末を低コストで得ることがで

き、したがって用途に応じた種々の組成を有するニオブ酸アルカリ系のセラミック粉末を実現することができる。

[0074] 尚、本発明は上記実施の形態に限定されるものではない。例えば、アルカリ化合物や3価の特定元素M1又は4価の特定元素M2の添加形態についても特に限定されるものではなく、炭酸塩、酸化物等を使用することができるのはいうまでもない。

[0075] 次に、本発明の実施例を具体的に説明する。

実施例 1

[0076] セラミック素原料として、 K_2CO_3 、 Nb_2O_5 、 Yb_2O_3 、 Y_2O_3 、 In_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Lu_2O_3 、 La_2O_3 、及び Bi_2O_3 を用意した。

[0077] 次いで、一般式： $KNbO_3 + xM1O_{3/2}$ において、表3に示すような組成となるようにこれらセラミック素原料を秤量した。

[0078] そして、これらの秤量物をエタノール及びPSZと共にボールミルに投入し、エタノール中で湿式混合した。得られた混合物を乾燥した後、900°Cの温度で2時間仮焼し、試料番号1～20の各試料(セラミック粉末)を作製した。

[0079] 次いで、X線回折装置を使用し、各試料について仮焼直後のX線回折スペクトルを、CuK α 線をX線源として測定し、 $KNbO_3$ の最大ピーク強度 I_{KN} に対する異相の最大ピーク強度 I_D の強度比Xを算出し、合成度を評価した。

[0080] また、仮焼直後の各試料、及び仮焼後1000時間経過したときの各試料をそれぞれ3g採取して500ccの純水中に投入し、攪拌した後、pH試験紙を使用してpHを測定し、潮解性を評価した。

[0081] 表3は試料番号1～20の各試料の組成及び測定結果を示している。

[0082] 尚、表3中、強度比が0%以外は試料に異相が発生したことを示しており、またpHが7の中性的場合は、試料が潮解性を有さないことを示している。

[0083] [表3]

試料 No.	組成: $\text{KNbO}_3 + x\text{M1O}_{3/2}$		強度比 (%)	仮焼直後 pH	仮焼後1000h. pH
	x	M1			
1	0.02	Yb	0	7	7
2	0.02	Y	0	7	7
3	0.02	In	0	7	7
4	0.02	Nd	0	7	7
5	0.02	Eu	0	7	7
6	0.02	Gd	0	7	7
7	0.02	Dy	0	7	7
8	0.02	Sm	0	7	7
9	0.02	Ho	0	7	7
10	0.02	Er	0	7	7
11	0.02	Tb	0	7	7
12	0.02	Lu	0	7	7
13*	0.02	La	14.1	12	13
14*	0.02	Bi	14.1	12	13
15*	0	—	14.1	12	13
16	0.0001	Yb	0.3	7	7.5
17	0.001	Yb	0	7	7
18	0.01	Yb	0	7	7
19	0.05	Yb	0	7	7
20	0.1	Yb	0	7	7

*は本発明範囲外

[0084] 試料番号1～12は本発明範囲の特定元素M1が添加されているので、強度比は0%であり異相は発生せず、またpHも仮焼直後及び仮焼後1000時間経過したときのいずれにおいても7であり中性を示し、潮解性を有さないことが分かった。これは、これら特定元素M1のイオン半径は0.094～0.1123nmであり Nb^{5+} のイオン半径(0.078nm)よりも大きいものの、 K^+ のイオン半径(0.152nm)に比べて十分に小さいことから、これら特定元素M1は Nb^{5+} のみで組まれたBサイトの骨組みに対してAサイトに固溶すると共に、その一部は電荷補償のためにアクセプターとしてBサイトに配位

されて固溶する。そして特定元素M1がBサイトに配位することにより酸素八面体構造の骨組みの間の空間が拡がり、 K^+ がAサイトに配位して固溶し、その結果合成反応に寄与しない未反応のKが殆どなくなり、合成度が向上するものと考えられる。

[0085] また、試料番号16から明らかなように、 $KNbO_3$ 1モルに対し、特定元素M1を0.001モル添加することにより、強度比は0.3%となって異相は殆ど生じなくなり、また仮焼直後のpHは7となって中性となり、仮焼後1000時間経過したときもpHは7.5と略中性であることが分かった。

[0086] さらに、試料番号17～20から明らかなように、 $KNbO_3$ 1モルに対し、特定元素M1を0.001モル以上添加した場合は、強度比は0%となって異相は全く生じなくなり、また仮焼直後及び仮焼後1000時間経過したときのpHは7であった。したがって合成度が向上し、潮解性を有さないようになるのが分かった。

[0087] 一方、試料番号13は元素M1として本発明範囲外のLaを使用しているため、強度比Xは14.1%となって異相が発生し、合成度が低いことが分かった。また、pHについても仮焼直後で12、仮焼後1000時間経過したときで13となっていていずれもアルカリ性を示し、潮解性を有することが分かった。これは La^{3+} のイオン半径が0.117nmと大きいことから、 Nb^{5+} のみで形成されている骨組みに対してLaがAサイトに入り難く、このため本発明範囲の特定元素のような添加効果を得ることができず、したがって合成度を上げることができず、潮解性が生じるのを回避できなかつたものと思われる。

[0088] また、試料番号14は、元素M1として本発明範囲外のBiを使用しているため、強度比Xは14.1%となって異相が発生し、合成度が低いことが分かった。また、pHについても仮焼直後で12、仮焼後1000時間経過したときで13となっていていずれもアルカリ性を示し、潮解性を有することが分かった。これは Bi^{3+} のイオン半径も、 La^{3+} と同様、0.117nmと大きく、試料番号13と同様の理由から、本発明範囲の特定元素のような添加効果を得ることができず、したがって合成度を上げることができず、潮解性が生じるのを回避できなかつたものと思われる。

[0089] 試料番号15は、 $KNbO_3$ 単独であるため、強度比Xは14.1%となって異相が発生し、合成度が低かつた。また、pHは仮焼直後で12、仮焼後1000時間経過したときで13となっていていずれもアルカリ性を示し、潮解性を有することが分かった。これは、B

サイトが K^+ よりもイオン半径の小さい Nb^{5+} のみで骨組みが形成されているため、骨組み内の空間が狭く、このためイオン半径の大きな K^+ はAサイトに配位し難く、合成反応に寄与しない未反応のKが残存し、合成度を上げることができず、また潮解性を有するものと思われる。

- [0090] 図3は試料番号3と試料番号15のX線回折スペクトルであり、実線が試料番号3、破線が試料番号15を示している。尚、図3中、横軸が回折角($^{\circ}$)、縦軸はX線強度を示している。
- [0091] この図3から明らかなように試料番号15は異相ピーク p' が発生し、 $KNbO_3$ のピーク P' も小さくなり、このため強度比 X が大きくなって合成度が低下している。
- [0092] これに対し試料番号3は異相が発生せず、また $KNbO_3$ のピーク P も大きく、強度比 X は0%となり、合成度が向上しているのが分かる。

実施例 2

- [0093] [実施例1]のセラミック素原料に加え、 Na_2CO_3 を新たに用意し、[実施例1]と同様の方法・手順により、一般式 $\{(K_{1-\alpha}Na_{\alpha})NbO_3 + xM1O_{3/2}\}$ (ただし、 α は0.5又は0.9)出表される試料番号21~42の各試料(セラミック粉末)を作製した。
- [0094] 次いで、試料番号21~42の各試料について、[実施例1]と同様の方法・手順で、強度比 X 、仮焼直後、及び仮焼後1000時間経過したときのpHを測定した。
- [0095] 表4は試料番号21~42の各試料の組成及び測定結果を示している。
- [0096] [表4]

試料 No.	組成: $(K_{1-\alpha}Na_{\alpha})NbO_3 + xM1O_{3/2}$			強度比 (%)	仮焼直後 pH	仮焼後1000h. pH
	α	x	M1			
21	0.5	0.02	Yb	0	7	7
22	0.5	0.02	Y	0	7	7
23	0.5	0.02	In	0	7	7
24	0.5	0.02	Nd	0	7	7
25	0.5	0.02	Eu	0	7	7
26	0.5	0.02	Gd	0	7	7
27	0.5	0.02	Dy	0	7	7
28	0.5	0.02	Sm	0	7	7
29	0.5	0.02	Ho	0	7	7
30	0.5	0.02	Er	0	7	7
31	0.5	0.02	Tb	0	7	7
32	0.5	0.02	Lu	0	7	7
33*	0.5	0.02	La	14.4	12	13
34*	0.5	0.02	Bi	14.3	12	13
35*	0.5	0	—	14.3	12	13
36	0.5	0.0001	Yb	0.3	7	7.6
37	0.5	0.001	Yb	0	7	7
38	0.5	0.01	Yb	0	7	7
39	0.5	0.05	Yb	0	7	7
40	0.5	0.1	Yb	0	7	7
41	0.9	0.001	Yb	0	7	7
42*	0.9	0	—	12.2	11	13

*は本発明範囲外

[0097] 試料番号21～32は本発明範囲の元素M1が添加されているので、[実施例1]の試料番号1～12と同様、強度比は0%であり異相は発生せず、またpHも仮焼直後及び仮焼後1000時間経過したときのいずれにおいても7となって中性を示し、潮解性を有さないことが分かった。

[0098] また、試料番号36から明らかなように、 $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ 1モルに対し、元素M1を0.0001モル添加することにより、強度比は0.3%となって異相は殆ど発生しなくなり、

また仮焼直後のpHは7であり、仮焼後1000時間経過したときもpHは7.6と略中性を維持することができることが分かった。

[0099] さらに、試料番号37～40から明らかなように、 $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ 1モルに対し、特定元素M1を0.001モル以上添加した場合は、強度比は0%となって異相は生じず、また仮焼直後及び仮焼後1000時間経過したときのpHは7であった。したがって合成度が向上し、潮解性を有さないことが確認された。

[0100] また、試料番号41から明らかなように、 $(K_{0.1}Na_{0.9})NbO_3$ 1モルに対し、特定元素M1であるYbを0.001モル添加した場合は、強度比は0%となって異相は生じなかった。また仮焼直後及び仮焼後1000時間経過したときのpHは7となった。すなわち、Aサイト中のKのモル比が10モル%の場合でも、 $(K_{0.1}Na_{0.9})NbO_3$ 1モルに対しYbを0.001モル添加するだけで、合成度が向上し、潮解性を有さないことが確認された。

[0101] 一方、試料番号33は元素M1として本発明範囲外のLaを使用しているため、[実施例1]の試料番号13で述べたのと同様の理由から、強度比Xが14.4%となって異相が発生し、合成度が低くなった。また、pHについても仮焼直後で12、仮焼後1000時間経過したときで13となり、いずれもアルカリ性を示し、潮解性を有することが分かった。

[0102] また、試料番号34も、元素M1として本発明範囲外のBiを使用しているため、[実施例1]の試料番号14で述べたのと同様の理由から、強度比Xは14.3%となって異相が発生し、合成度が低くなった。また、pHについても仮焼直後で12、仮焼後1000時間経過したときで13となり、いずれもアルカリ性を示し、潮解性を有することが分かった。

[0103] 試料番号35は、 $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ 単独であり、特定元素M1が全く添加されていないため、[実施例1]の試料番号15で述べたのと同様の理由から強度比Xは14.3%となって異相が発生し、合成度が低くなった。また、pHは仮焼直後で12、仮焼後1000時間経過したときで13となり、いずれもアルカリ性を示し、潮解性を有することが分かった。

[0104] 試料番号42は、 $(K_{0.1}Na_{0.9})NbO_3$ 単独であり、特定元素M1が全く添加されていないため、試料番号35と同様、強度比Xは12.2%となって異相が発生し、合成度が

低くなった。また、pHは仮焼直後で11、仮焼後1000時間経過したときで13となり、いずれもアルカリ性を示し、潮解性を有することが分かった。

実施例 3

[0105] セラミック素原料として、 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 Nb_2O_5 、 Yb_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、及び SnO_2 を用意した。

[0106] 次いで、一般式： $ANbO_3 + 0.02YbO_{3/2} + 0.04M2O_2$ において、表5に示すような組成となるようにこれらセラミック素原料を秤量した。

[0107] そしてその後は〔実施例1〕と同様の方法・手順で試料番号51～56の各試料（セラミック粉末）を作製した。

[0108] 次いで、試料番号51～56の各試料について、〔実施例1〕と同様の方法・手順で、強度比X、仮焼直後、及び仮焼後1000時間経過したときのpHを測定した。

[0109] 表5は試料番号51～56の各試料の組成及び測定結果を示している。

[0110] [表5]

試料 No.	組成： $ANbO_3 + 0.02YbO_{3/2} + 0.04M2O_2$		強度比 (%)	仮焼直後 pH	仮焼後1000h. pH
	A	M2			
51	K	Ti	0	7	7
52	K	Zr	0	7	7
53	K	Sn	0	7	7
54	$K_{0.5}Na_{0.5}$	Ti	0	7	7
55	$K_{0.5}Na_{0.5}$	Zr	0	7	7
56	$K_{0.5}Na_{0.5}$	Sn	0	7	7

[0111] この表5から明らかなように元素M2として4価のTi、Zr、Snを試料番号1又は試料番号21の組成に添加した場合であっても、強度比は0%であって異相は発生していなかった。また仮焼直後及び仮焼後1000時間経過したときのいずれについても、pHは7となって中性を示し、潮解性が生じないことが確認された。

実施例 4

[0112] セラミック素原料として、 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 Nb_2O_5 、 Yb_2O_3 、及び TiO_2 を用意した

[0113] 次いで、一般式： $ANbO_3 + 0.02YbO_{3/2} + yTiO_2$ において、表6に示すような組成となるようにこれらセラミック素原料を秤量した。

[0114] そしてその後は[実施例1]と同様の方法・手順で試料番号61～70の各試料(セラミック粉末)を作製した。

[0115] 次いで、試料番号61～70の各試料について、[実施例1]と同様の方法・手順で、強度比X、仮焼直後、及び仮焼後1000時間経過したときのpHを測定した。

[0116] 表6は試料番号61～70の各試料の組成及び測定結果を示している。

[0117] [表6]

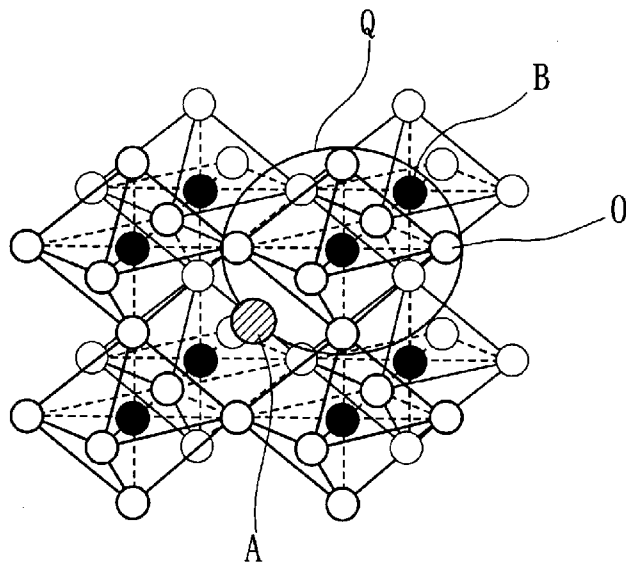
試料 No.	組成： $ANbO_3 + 0.02YbO_{3/2} + yTiO_2$		強度比 (%)	仮焼直後 pH	仮焼後1000h. pH
	A	y			
61	K	0.0001	0	7	7
62	K	0.001	0	7	7
63	K	0.01	0	7	7
64	K	0.05	0	7	7
65	K	0.1	0	7	7
66	$K_{0.5}Na_{0.5}$	0.0001	0	7	7
67	$K_{0.5}Na_{0.5}$	0.001	0	7	7
68	$K_{0.5}Na_{0.5}$	0.01	0	7	7
69	$K_{0.5}Na_{0.5}$	0.05	0	7	7
70	$K_{0.5}Na_{0.5}$	0.1	0	7	7

[0118] この表6から明らかなようにTiの添加量を $ANbO_3$ 1モルに対し0.0001～0.1モルの範囲で種々異ならせた場合であっても、強度比は0%であり、異相は発生していなかった。また仮焼直後及び仮焼後1000時間経過したときのいずれにおいても、pHは7となって中性を示し、潮解性が生じないことが確認された。

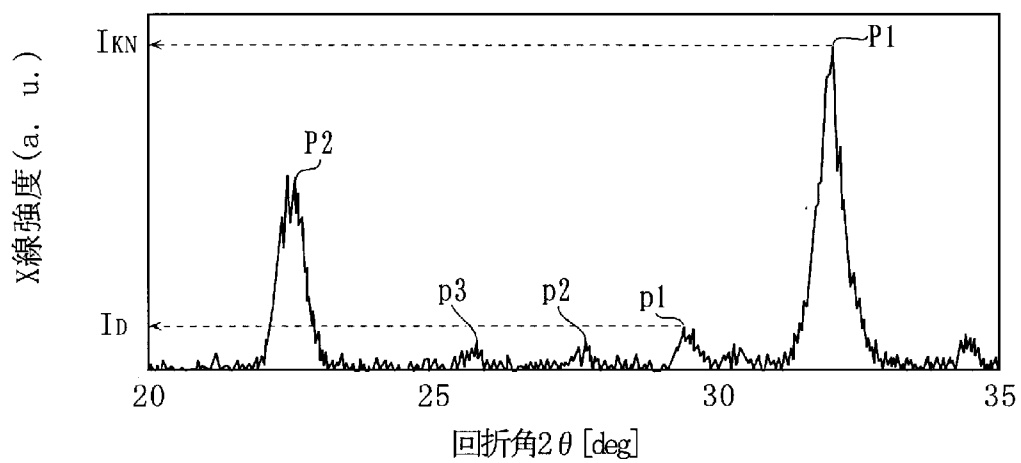
請求の範囲

- [1] 一般式 $ANbO_3$ (Aはアルカリ金属元素の中から選択された1種以上の元素であつて、少なくとも10モル%以上のKを含む。)で表されるペロブスカイト型複合酸化物を主成分とし、
Yb、Y、In、Nd、Eu、Gd、Dy、Sm、Ho、Er、Tb、及びLuの中から選択された少なくとも1種の元素が、前記主成分1モルに対し、0.0001モル以上含有されていることを特徴とするセラミック粉末。
- [2] Ti、Zr、及びSnの中から選択された少なくとも1種の元素が含有されていることを特徴とする請求項1記載のセラミック粉末。
- [3] 少なくとも10モル%以上のKを含むアルカリ金属Aを含有したA化合物と、Nb化合物と、In、Yb、Y、Nd、Eu、Gd、Dy、Sm、Ho、Er、Tb、及びLuの中から選択された少なくとも1種の元素M1を含有した第1の化合物とを、A:Nb:M1がモル比で1:1:x(ただし、xは0.0001以上)となるように秤量して混合する混合工程と、該混合工程で混合された混合物に熱処理を施し、セラミック粉末を作製するセラミック粉末作製工程とを含むことを特徴とするセラミック粉末の製造方法。
- [4] 前記混合工程は、Ti、Zr、及びSnの中から選択された少なくとも1種の元素M2を含有した第2の化合物を、前記A化合物、前記第1の化合物と共に秤量して混合することを特徴とする請求項3記載のセラミック粉末の製造方法。

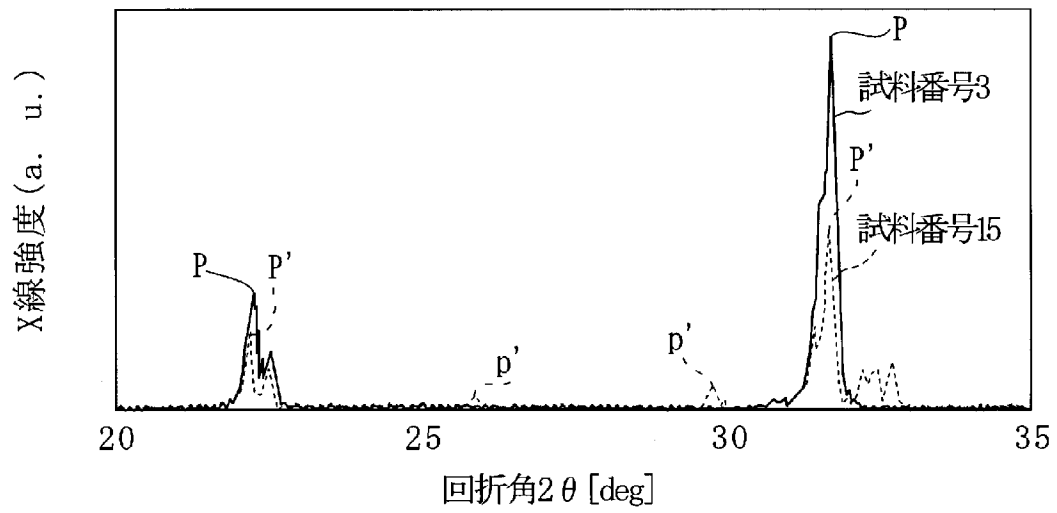
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/057441

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C04B35/626(2006.01) i, C04B35/00(2006.01) i, H01L41/187(2006.01) i,
H01L41/24(2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C04B35/626, C04B35/00, H01L41/187, H01L41/24

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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	MURTY, S.N., PIEZOELECTRIC (NaK)NbO ₃ CERAMICS FOR ULTRASONIC DELAY LINE APPLICATIONS, Ferroelectrics, Vol.154, No.1-4, 1994, pp.171-176 especially pp.171,172	1-3 4
X Y	MURTY, S.N. et al., PHASE TRANSITIONS IN EUROPIUM DOPED (NaK)NbO ₃ CERAMICS, Ferroelectrics, Vol.94, 1989, pp.285-290 especially pp.285	1-3 4
X Y	JP 2004-359539 A (Nagoya Industrial Science Research Institute), 24 December, 2004 (24.12.04), Par. Nos. [0009], [0022] to [0031] (Family: none)	1-3 4

Further documents are listed in the continuation of Box C. 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 24 April, 2007 (24.04.07)	Date of mailing of the international search report 15 May, 2007 (15.05.07)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/057441

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-255641 A (Kyocera Corp.), 11 September, 2002 (11.09.02), Claim 1 (Family: none)	4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C04B35/626(2006.01)i, C04B35/00(2006.01)i, H01L41/187(2006.01)i, H01L41/24(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C04B35/626, C04B35/00, H01L41/187, H01L41/24

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 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2007年
 日本国実用新案登録公報 1996-2007年
 日本国登録実用新案公報 1994-2007年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
 CAplus(STN)

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 請求の範囲の番号
X Y	MURTY, S. N., PIEZOELECTRIC (NaK)NbO ₃ CERAMICS FOR ULTRASONIC DELAY LINE APPLICATIONS, Ferroelectrics, Vol.154, No.1-4, 1994, pp.171-176 especially pp.171,172	1-3 4
X Y	MURTY, S. N. et al., PHASE TRANSITIONS IN EUROPIUM DOPED (NaK)NbO ₃ CERAMICS, Ferroelectrics, Vol.94, 1989, pp.285-290 especially pp.285	1-3 4

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

<p>* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な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</p>	<p>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</p>
--	---

国際調査を完了した日 24.04.2007	国際調査報告の発送日 15.05.2007
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/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) 長部 淳子 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G	3767
---	--	----	------

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2004-359539 A (財団法人名古屋産業科学研究所) 2004. 12. 24, 【0009】、【0022】～【0031】 (ファミリーなし)	1-3 4
Y	JP 2002-255641 A (京セラ株式会社) 2002. 09. 11, 請求項1 (ファミリーなし)	4