

(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
2010年3月18日(18.03.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/029909 A1

- (51) 国際特許分類:
C01G 33/00 (2006.01) H01G 9/052 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/065632
- (22) 国際出願日: 2009年9月8日(08.09.2009)
- (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 2008-232797 2008年9月11日(11.09.2008) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三井金属鉱業株式会社(MITSUI MINING & SMELTING CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎1丁目11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): 米田 佳弘(YONEDA, Yoshihiro) [JP/JP]; 〒3620021 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社 総合研究所内 Saitama (JP). 茂出木 暁宏

(MODEKI, Akihiro) [JP/JP]; 〒3620021 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社 総合研究所内 Saitama (JP).

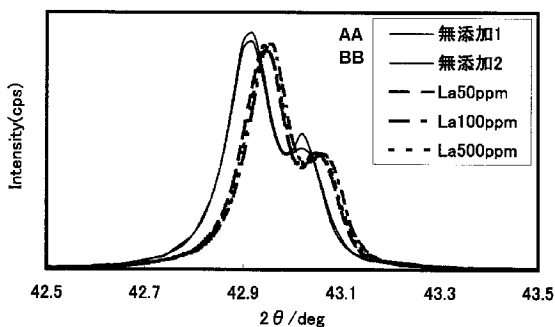
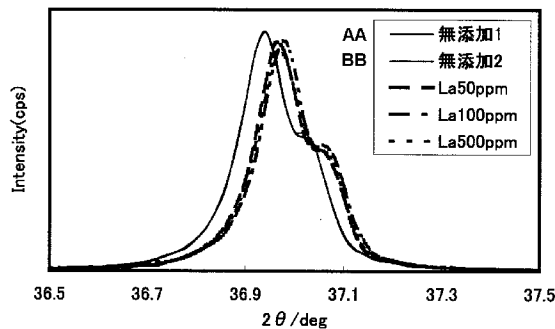
- (74) 代理人: 特許業務法人 田中・岡崎アンドアソシエイツ(TANAKA AND OKAZAKI); 〒1130033 東京都文京区本郷3丁目30番10号 本郷K&Kビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, 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, 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,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING NIOBIUM MONOXIDE AND NIOBIUM MONOXIDE

(54) 発明の名称: 一酸化ニオブの製造方法及び一酸化ニオブ

[図1]



AA NOTHING ADDED 1
BB NOTHING ADDED 2

(57) Abstract: A method for producing niobium monoxide which is suitable for a capacitor material and composed of fine particles each having a large specific surface area. Specifically disclosed is a method for producing niobium monoxide by reduction-firing of niobium pentoxide or niobium dioxide, which is characterized in that niobium pentoxide or niobium dioxide and a salt containing a rare earth element are wet blended and fired, and after the firing, the resulting niobium oxide, wherein the rare earth element is doped at the position of niobium atom, is mixed with a reducing agent and subjected to reduction firing.

(57) 要約: 【課題】コンデンサ材料として好適な比表面積が大きく、且つ微細な粒子からなる一酸化ニオブの製造技術を提供する。【解決手段】本発明は、五酸化ニオブまたは二酸化ニオブを還元焼成して一酸化ニオブを生成する一酸化ニオブの製造方法において、五酸化ニオブまたは二酸化ニオブと、希土類元素を含む塩とを湿式混合して焼成処理を行い、焼成処理後、希土類元素がニオブ原子位置にドーブされた状態のニオブ酸化物と還元剤とを混合して、還元焼成処理を行うことを特徴とする。



NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL,
NO, PL, PT, RO, 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))

明 細 書

発明の名称：一酸化ニオブの製造方法及び一酸化ニオブ

技術分野

[0001] 本発明は、比表面積が大きく、微細な粒径から構成される一酸化ニオブを製造する技術に関する。

背景技術

[0002] 近年、ニオブ酸化物は、周波数フィルターやコンデンサなどのような電子部品の原料や、スパッタリングのターゲット原料等としての使用量が急増している。特に、一酸化ニオブ（以下、NbOと記載する場合がある）は、新しいタイプのコンデンサ原料として採用されており、小型サイズのチップで大容量を実現でき、優れた電氣的安定性と難燃性という特徴を持ったコンデンサとして広く普及し始めている。

[0003] 近年のニオブコンデンサは、小型化、低背化（薄型化）が求められており、それに伴って高容量化が求められている。静電容量に対応する原料粉体パラメーターは比表面積であり、誘電体及びアノードとなる原料粉体の比表面積が大きいほど、大きな静電容量を実現できる。そのため、ニオブコンデンサの原料となるNbOは、より微細で、比表面積が大きい粉体であることが要求される。

[0004] このような一酸化ニオブについては、各種の製造方法が提案されている。例えば、特許文献1では、五酸化ニオブをマグネシウムで還元して得られた一酸化ニオブに対して、酸化物、炭酸塩或いは硝酸塩、有機物などの賦活剤を投入し、賦活処理をする製造方法が提案されている。この賦活剤を用いた製造方法によると、多くの細孔を有した一酸化ニオブを得ることができ、比表面積を大きくすることができる。しかしながら、この賦活剤を用いる先行技術では、賦活剤の添加、及び洗浄による除去工程が必要となり、工程数の増加に伴うコストアップが考えられる。また、除去工程の程度によっては、多量の不純物が一酸化ニオブに混入することになり、コンデンサの電気特性

の悪化を招く恐れがあり、好ましいものとはいえない。

[0005] 特許文献1：国際公開WO 2002/093596号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、上述した事情の下でなされたものであり、コンデンサ材料として好適な比表面積が大きく、且つ微細な粒子からなる一酸化ニオブの製造技術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

[0007] 上記課題を解決するため、本発明者等は、従来の還元焼成による一酸化ニオブの製造方法について鋭意検討を行った結果、比表面積が大きく、微細な粒子からなり、コンデンサ特性を良好にすることができ一酸化ニオブを製造する技術を見出した。具体的には、本発明は、五酸化ニオブまたは二酸化ニオブを還元焼成して一酸化ニオブを生成する一酸化ニオブの製造方法において、五酸化ニオブまたは二酸化ニオブと、希土類元素を含む塩とを混合して焼成処理を行い、焼成処理後、希土類元素がニオブ原子位置にドーピングされた状態のニオブ酸化物と還元剤とを混合して、還元焼成処理を行うことを特徴とする。

[0008] 本発明によれば、五酸化ニオブまたは二酸化ニオブと、希土類元素を含む塩とを混合して、不活性雰囲気中もしくは酸素を含む雰囲気中で焼成することで、希土類元素がニオブ原子の位置に一部置換された状態の希土類元素含有のニオブ酸化物が得られる。そして、このようにして得られた希土類元素含有のニオブ酸化物と還元剤とを混合して還元焼成すると、含有した希土類元素による焼結抑制効果が生じるため、希土類元素を含有していないニオブ酸化物を還元焼成する場合に比較すると、明らかに一酸化ニオブの一次粒子が微細となるのである。本発明により得られた一酸化ニオブは、希土類元素を含有するものであるが、原子レベルで置換された状態で含有されているため、上記した特許文献1の先行技術のような除去作業を要しない。混合後の焼成条件は、大気中、700℃～1100℃、5時間～24時間の焼成時間

が好ましく、その後の還元焼成条件は、水素雰囲気中、 $1200^{\circ}\text{C}\sim 1500^{\circ}\text{C}$ 、5時間 $\sim$ 24時間の焼成時間が好ましい。

[0009] 本発明の製造方法において、希土類元素を含む塩は、炭酸塩、硝酸塩、蓚酸塩の少なくともいずれかを用いることが好ましい。炭酸塩、硝酸塩、蓚酸塩のいずれかの希土類塩化合物と、五酸化ニオブまたは二酸化ニオブとを混合して焼成処理すると、炭酸根、硝酸根、蓚酸根がそれぞれ気相となり揮発することで、希土類元素がニオブ原子の位置に、均一に分布しやすくなるからである。

[0010] また、本発明の製造方法における還元剤は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、ニオブ炭化物、ニオブ窒化物、ニオブ硫化物、ニオブ水素化物、ニオブ金属の一群より選択されることが望ましい。これらの還元剤であると、焼成処理をした希土類元素を含有したニオブ酸化物から、一酸化ニオブを効率よく製造できるからである。

[0011] そして、本発明の製造方法においては、希土類元素は、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luの一群から選択されることが好ましい。さらにY、La、Ceから少なくとも1種の元素が選ばれることがより好ましい。これらの希土類元素であれば、希土類元素がニオブ原子の位置に置換された状態になることで、焼結抑制作用がより効果的になるからである。五酸化ニオブまたは二酸化ニオブと混合させる希土類元素を含む塩の混合量は、最終的に得られる一酸化ニオブ中の希土類元素含有量が $50\text{ ppm}\sim 1000\text{ ppm}$ になるように調整することが好ましい。 50 ppm 未満であると、焼結抑制効果が小さくなり、 1000 ppm を超えると、希土類元素がニオブ原子の位置に置換できないものが多くなり、不純物としての、希土類元素とニオブとの複合酸化物を生成してしまうからである。

[0012] さらに、本発明の製造方法において、五酸化ニオブと希土類元素と混合する場合、乾式混合や湿式混合のいずれでもよいが、混合後の均質性や作業性を考慮すると湿式混合が好ましい。湿式混合する場合は、純水やアルコール

などの有機溶剤を溶媒として用いることができる。

[0013] 本発明の製造方法によれば、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luの一群から選択される希土類元素を50ppm～1000ppm含有する一酸化ニオブを生成することができる。この本発明の一酸化ニオブは、微細な一次粒子から構成された、比表面積が大きな一酸化ニオブの粉末であるため、コンデンサ特性である静電容量を向上することが可能となる。この希土類元素の含有量は、50ppm未満であると、焼結抑制効果が小さくなり、微細な一次粒子の形成ができなくなり、1000ppmを超えると、不純物としての、希土類元素とニオブとの複合酸化物を生成したものになるからである。

[0014] 本発明の一酸化ニオブは、希土類金属がニオブ原子の位置に置換した状態で取り込まれているため、X線回折により得られる一酸化ニオブの示すピークが、高角度側にシフトする。具体的には、X線回折により得られる一酸化ニオブ(NbO)の示す通常のピークとしては、JCPDSカード(71-2146)によれば第一ピークが $2\theta = 36.9517^\circ$ 、第2ピークが $2\theta = 42.9296^\circ$ の位置に出現するが、本発明の一酸化ニオブでは、これらの第1ピーク及び第2ピークの位置が高角度側にシフトする。この理由は、希土類金属がニオブ原子の位置に置換した際に、電荷補償するためにニオブ原子の位置に欠陥が生じ、単位格子が歪んでしまい、格子定数が小さくなることにより、そのピークが高角度側にシフトするものと考えられる。希土類元素がニオブ原子位置にドーパされ、本発明の効果である比表面積が大きく、微細な粒径から構成される一酸化ニオブを得るという観点より、この高角度側へのピークのシフトは 0.01° 以上であることが好ましく、均一な結晶構造を維持するという観点より、高角度側へのピークのシフトは 0.05° 以下であることが好ましい。

発明の効果

[0015] 本発明に係る一酸化ニオブの製造方法によると、比表面積が大きく、微細な粒子からなる一酸化ニオブを容易に生成することができる。また、本発明

に係る一酸化ニオブは、細孔容積及び比表面積が大きいので、コンデンサ特性の静電容量を大きくすることが可能となる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1] X線回折測定チャート。

[図2] X線回折測定チャート。

[図3] 実施例 1 の一酸化ニオブのSEM観察写真（1000倍）。

[図4] 実施例 1 の一酸化ニオブのSEM観察写真（5000倍）。

[図5] 実施例 2 の一酸化ニオブのSEM観察写真（1000倍）。

[図6] 実施例 2 の一酸化ニオブのSEM観察写真（5000倍）。

[図7] 希土類元素を含有しない一酸化ニオブのSEM観察写真（1000倍）。

。

[図8] 希土類元素を含有しない一酸化ニオブのSEM観察写真（5000倍）。

。

発明を実施するための最良の形態

[0017] 以下、最良と考えられる本発明の実施形態について、実施例を基にして説明する。尚、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

実施例 1

[0018] この実施例 1 では、希土類元素としてLa（ランタン）を用いた場合を例にして説明する。

[0019] まず、100gの粉末状の五酸化ニオブ（ Nb_2O_5 ）に対して、44.3mgの硝酸ランタン6水和物と1000mLの純水を準備し、これら混合した（この硝酸ランタン6水和物の量は、最終的に得られる一酸化ニオブ粉に対してランタン換算で50ppmに相当する）。混合は、ボールミルによって行い、1mmφのジルコニアボールを混合メディアとして用い、混合時間は60minとした。そして、この混合物を固液分離し、得られたケーキを、120℃、6時間乾燥し、さらに800℃の大気雰囲気中で焼成を6時間行い、ランタンがニオブ原子の位置に置換した五酸化ニオブ粉を得た。

[0020] このランタン含有の五酸化ニオブ80gと、9.5gの炭化ニオブ（Nb

C) と、純水 100 mL を湿式混合した。混合は、ボールミルによって行い、1 mm ϕ のジルコニアボールを混合メディアとして用い、混合時間は 60 min とした。この混合物を固液分離し、得られたケーキを、120°C、6 時間乾燥し、さらに水素雰囲気中、1350°C で 6 時間の焼成処理行い、一酸化ニオブを製造した。尚、この実施例 1 では、最終的に得られる一酸化ニオブに対するランタン量が 50 ppm、100 ppm、500 ppm、1000 ppm となる一酸化ニオブを作製して評価した。

[0021] また、比較のために、希土類元素を含有しない一酸化ニオブを次のようにして製造した。この比較例としての一酸化ニオブは、五酸化ニオブ 50 g と、5.9 g の炭化ニオブ (NbC) と、純水 100 mL を湿式混合した。混合は、ボールミルによって行い、1 mm ϕ のジルコニアボールを混合メディアとして用い、混合時間は 60 min とした。この混合物を固液分離し、得られたケーキを、120°C、6 時間乾燥し、さらに水素雰囲気中、1350°C で 5 時間の焼成処理行い、一酸化ニオブを製造した。

[0022] 以上のようにして得られた各一酸化ニオブについて、その物性として細孔容積及び比表面積を測定した。また、コンデンサを形成して、コンデンサ特性である CV 値、静電容量、耐圧、誘電損失 ($\tan \delta$) を調べた。各測定条件を以下に示す。

[0023] 細孔容積：一酸化ニオブの粉体をペレット (ϕ 5 mm $\times$ 4.5 mm) に成形した後、そのペレットを用いて細孔分布測定用水銀圧入ポロシメーター (マイクロメリティックス社製、Auto Pore IV) により測定した。

[0024] 比表面積：BET 法によるもので、吸着ガスである窒素を約 30 容量%、キャリアガスであるヘリウムを約 70 容量%含有する窒素-ヘリウム混合ガスを用いて、BET 比表面積測定装置 ((株) 島津製作所製、マイクロメリティックス フローソーブ II 2300) により、JIS R 1626 「ファインセラミック粉体の気体吸着 BET 法による比表面積の測定方法」の 6.2 流動法の (3.5) 一点法に従って行った。

[0025] コンデンサ特性：コンデンサ特性である CV 値、静電容量、耐圧、 $\tan \delta$

の電気特性については、得られた一酸化ニオブを用いて次のような多孔性焼結体を作製して行った。まず、0.25 gの一酸化ニオブの粉体を、 $\phi 0.3$ mmのタンタル（Ta）ワイヤーが挿入されたプレス金型に投入し、ペレット状に成型した。成型したペレット（ $\phi 5$ mm $\times$ 4.5 mm）を1400℃、10分間で焼成した。そして、80℃、0.1 M-H₃PO₄浴中にペレットを浸せきして、定電流密度0.375 A/m²、化成電圧30 Vで60分間保持して、アノード酸化処理を行った。このようなアノード酸化処理をしたペレットを、80℃、0.1 M-H₃PO₄に再度浸せきし、電流密度0.1 A/m²、で5分間保持して耐圧を測定した。また、アノード酸化処理をしたペレットを、150 g/Lのアジピン酸アンモニウム溶液に浸せきし、常温で30分間保持後、120 Hzの条件で、CV値、静電容量、誘電損失（Tan δ ）を測定した。

[0026] 表1及び表2には、実施例1で得られた物性及びコンデンサ特性の評価結果を示す。尚、表1の物性値については、3つのサンプルの平均測定結果を示している。

[0027] [表1]

L a 含有量 (ppm)	細孔容積 (mL/g)	比表面積 (m ² /g)
50	0.234	1.04
100	0.206	1.04
500	0.198	1.08
1000	0.196	1.08
—	0.215	0.94

[0028]

[表2]

L a 含有量 (ppm)	C V 値 (μ F V / g)	静電容量 (μ F / g)	耐圧 (V)	誘電損失 (Tan δ)
5 0	81200	2430	33.4	2. 3 8
1 0 0	79000	2350	33.6	2. 3 5
5 0 0	88400	2640	33.5	2. 5 5
1 0 0 0	89500	2680	33.4	2. 5 2
—	64700	1930	33.5	1. 9 1

[0029] 表 1 より、ランタンを含有した一酸化ニオブは、ランタンを含有しないものに比べて、明らかに比表面積が大きくなっていることが判明した。また、コンデンサ特性については、目標 C V 値 80000μ F V / g に対して、ほぼ目標レベルの C V 値を、実施例 1 の一酸化ニオブが実現できることが判明した。

実施例 2

[0030] この実施例 2 では、希土類元素として C e (セリウム) を用いた場合を例にして説明する。

[0031] まず、 100 g の粉末状の五酸化ニオブ (Nb_2O_5) に対して、 44.3 mg の硝酸セリウム 6 水和物と 1000 mL の純水を準備し、これら混合した (この硝酸セリウム 6 水和物の量は、最終的に得られる一酸化ニオブ粉に対してセリウム換算で 50 ppm に相当する)。混合は、ボールミルによって行い、 1 mm ϕ のジルコニアボールを混合メディアとして用い、混合時間は 60 min とした。そして、この混合物を固液分離し、得られたケーキを、 120°C 、 6 時間乾燥し、さらに 800°C の大気雰囲気中で焼成を 6 時間行い、セリウムがニオブ原子の位置に置換した五酸化ニオブ粉を得た。

[0032] このセリウム含有の五酸化ニオブ 80 g と、 9.5 g の炭化ニオブ (NbC) と、純水 100 mL を湿式混合した。混合は、ボールミルによって行い、 1 mm ϕ のジルコニアボールを混合メディアとして用い、混合時間は 60

minとした。この混合物を固液分離し、得られたケーキを、120℃、6時間乾燥し、さらに水素雰囲気中、1350℃で6時間の焼成処理を行い、一酸化ニオブを製造した。尚、この実施例2では、最終的に得られる一酸化ニオブに対するセリウム量が100ppm、500ppmとなる一酸化ニオブを作製して評価した。

[0033] また、比較としての希土類元素を含有しない一酸化ニオブは、上記実施例1における比較のための一酸化ニオブを用いた。

[0034] このようにして得られたセリウム含有の一酸化ニオブについて、その物性として細孔容積及び比表面積を測定した。また、コンデンサを形成して、コンデンサ特性であるCV値、静電容量、耐圧、誘電損失(Tanδ)を調べた。各測定条件を上記実施例1と同様にした。表3及び表4には、実施例2で得られた物性及びコンデンサ特性の評価結果を示す。尚、表3の物性値については、3つのサンプルの平均測定結果を示している。

[0035] [表3]

Ce添加量 (ppm)	細孔容積 (mL/g)	細孔面積 (m ² /g)
100	0.216	1.02
500	0.203	1.08
—	0.215	0.94

[0036] [表4]

Ce添加量 (ppm)	CV値 (μFV/g)	静電容量 (μF/g)	耐圧 (V)	誘電損失 (Tanδ)
100	80300	2390	33.6	2.34
500	83500	2460	33.9	2.46
—	64700	1930	33.5	1.91

[0037] 表3より、セリウムを500ppm含有した一酸化ニオブは、希土類元素を含有しないものに比べて、明らかに比表面積が大きくなっていることが判

明した。また、コンデンサ特性については、目標C V値80000に対して、目標レベルのC V値を、実施例2の一酸化ニオブが実現できることが判明した。

[0038] 最後に、一酸化ニオブの粉体観察の結果について説明する。図1及び図2に、実施例1及び実施例2で得られた一酸化ニオブを、X線回折により分析した結果を示す。X線回折測定は、X線回折装置（MXP18：マックスエンス（株）社製）を用い、銅（Cu）ターゲットを使用して、Cu-K α 線による回折X線強度（管電圧40kV、管電流150mA、測定範囲 $2\theta = 10^\circ$ から 90° 、サンプリング幅 0.02° 、走査速度 $4.0^\circ/\text{分}$ ）を測定した。その結果として、図1には、実施例1の場合で、ランタン含有量が50ppm、100ppm、500ppm相当の一酸化ニオブを測定したもので、上が $2\theta = 36.9^\circ$ 付近のピークを拡大したもので、下が $2\theta = 42.9^\circ$ 付近のピークを拡大して示している。また、ランタンを含有しない一酸化ニオブについても同様に測定した（無添加1、無添加2）。また、図2には、セリウム含有量が500ppm相当の一酸化ニオブを測定した結果を示している。無添加1、無添加2のデータは、図1と同様である。尚、JCPDSカードによれば第一ピークが $2\theta = 36.9517^\circ$ 、第2ピークが $2\theta = 42.9296^\circ$ の位置に出現することとなっている。

[0039] この図1及び図2に示すように、実施例1及び実施例2の一酸化ニオブは、NbOを示す第1ピーク（ $2\theta = 36.9517^\circ$ ）も、第2ピーク（ $2\theta = 42.9296^\circ$ ）もともに、高角度側にシフトしていることが判明した。

[0040] さらに、図3～図8には、一酸化ニオブのSEM観察写真を示す。図3及び図4が実施例1のランタン含有量が500ppm相当の一酸化ニオブであり、図5及び図6が実施例2のセリウム含有量が500ppm相当の一酸化ニオブであり、図7及び図8が希土類元素を含有しない一酸化ニオブのものである。図7及び8に示すように希土類元素を含有していない一酸化ニオブよりも、図3～図6に示す実施例1及び実施例2の一酸化ニオブの方が、一

次粒子が微細化していることが判明した。そして、細孔の形成状態も、実施例 1 及び実施例 2 の一酸化ニオブの方が非常に細かなものとなっていたことが判った。

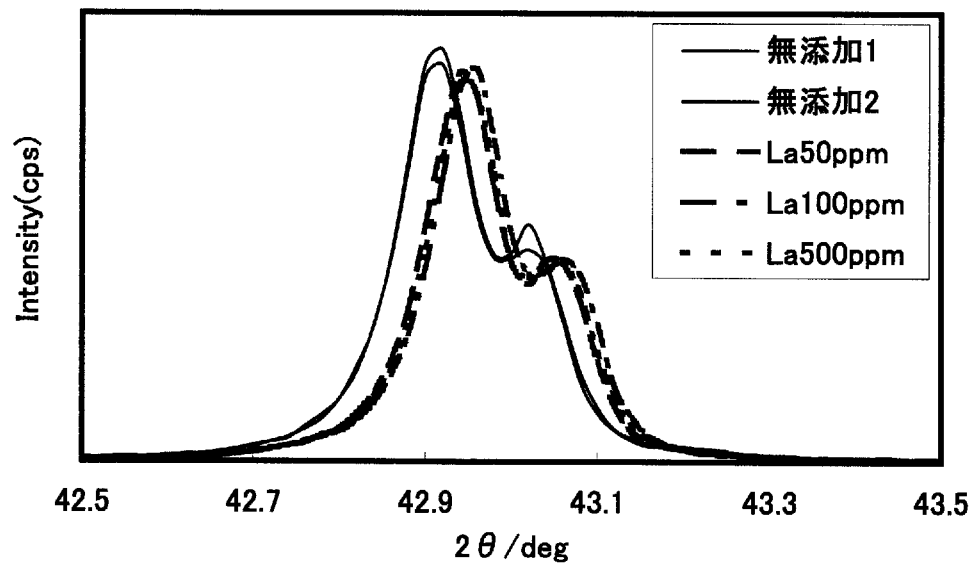
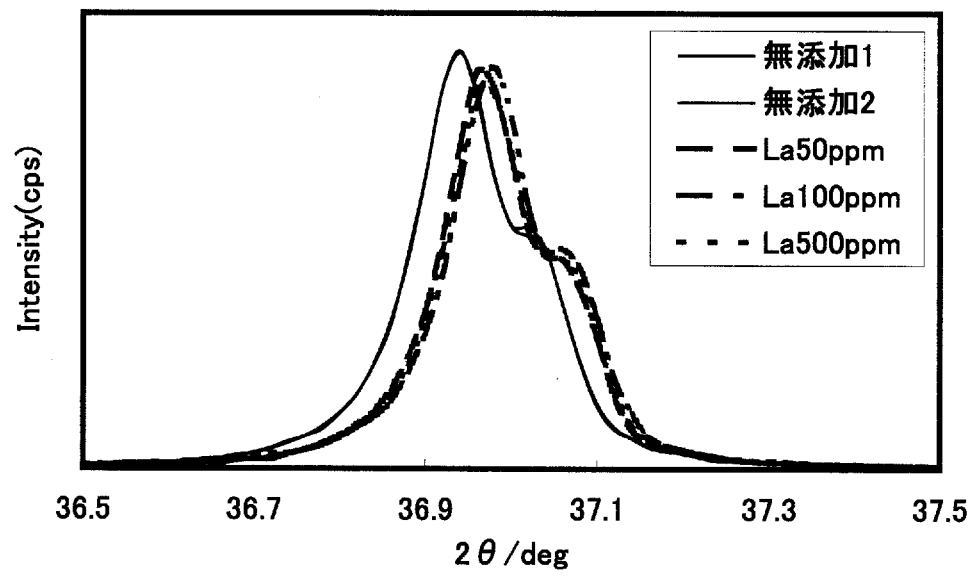
産業上の利用可能性

[0041] 本発明によると、比表面積が大きく、微細な粒子からなる一酸化ニオブを提供できるため、静電容量が大きなコンデンサを容易に実現することが可能となる。

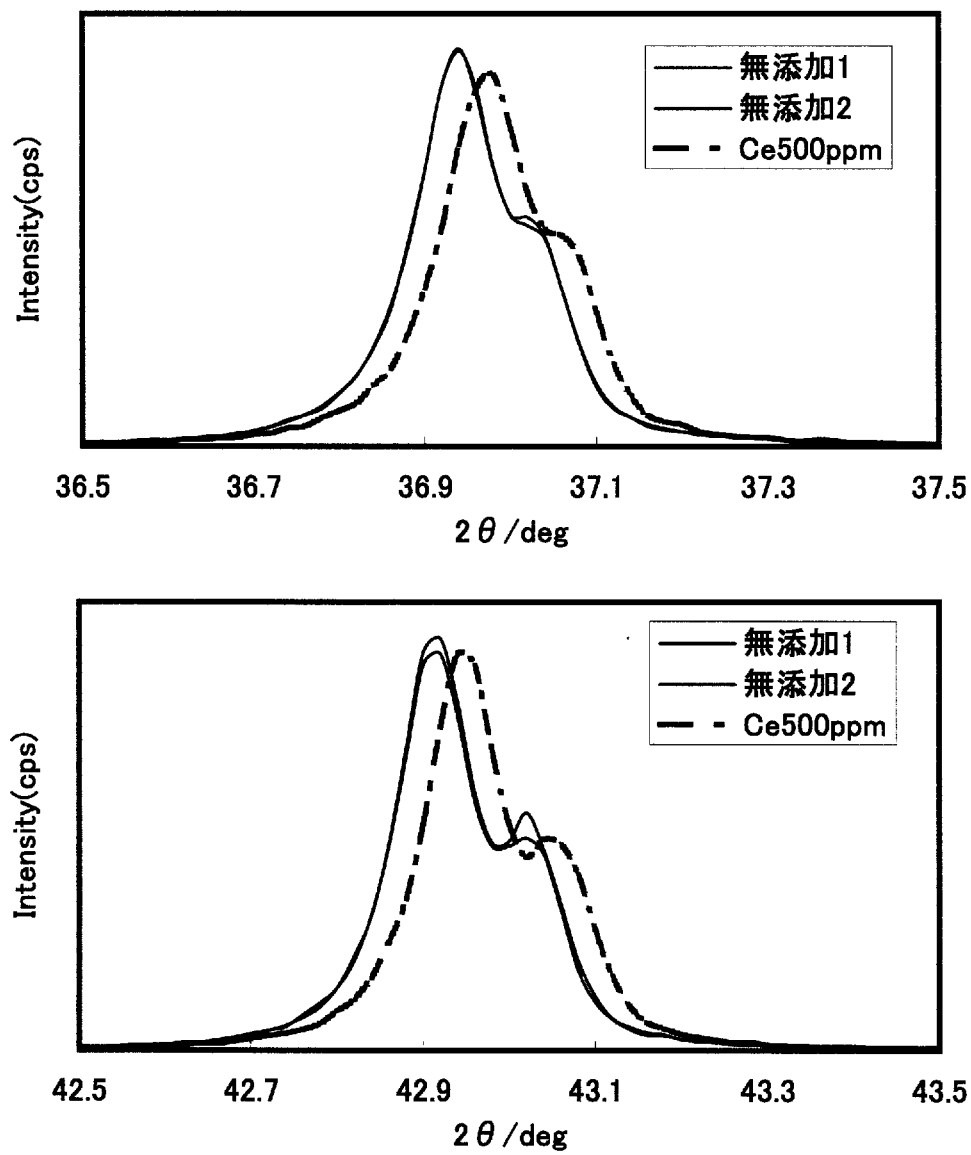
請求の範囲

- [請求項1] 五酸化ニオブまたは二酸化ニオブを還元焼成して一酸化ニオブを生成する一酸化ニオブの製造方法において、
五酸化ニオブまたは二酸化ニオブと、希土類元素を含む塩とを混合して焼成処理を行い、
焼成処理後、希土類元素がニオブ原子位置にドーパされた状態のニオブ酸化物と還元剤とを混合して、還元焼成処理を行うことを特徴とする一酸化ニオブの製造方法。
- [請求項2] 希土類元素を含む塩は、炭酸塩、硝酸塩、蓚酸塩の少なくともいずれかである請求項1に記載の一酸化ニオブの製造方法。
- [請求項3] 還元剤は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、ニオブ炭化物、ニオブ窒化物、ニオブ硫化物、ニオブ水素化物、ニオブ金属の一群より選択される請求項1または請求項2に記載の一酸化ニオブの製造方法。
- [請求項4] 希土類元素は、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luの一群から選択される請求項1～請求項3いずれかに記載の一酸化ニオブの製造方法。
- [請求項5] Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luの一群から選択される希土類元素を50ppm～1000ppm含有することを特徴とする一酸化ニオブ。
- [請求項6] X線回折により得られる一酸化ニオブの示すピークが、高角度側にシフトしている請求項5に記載の一酸化ニオブ。

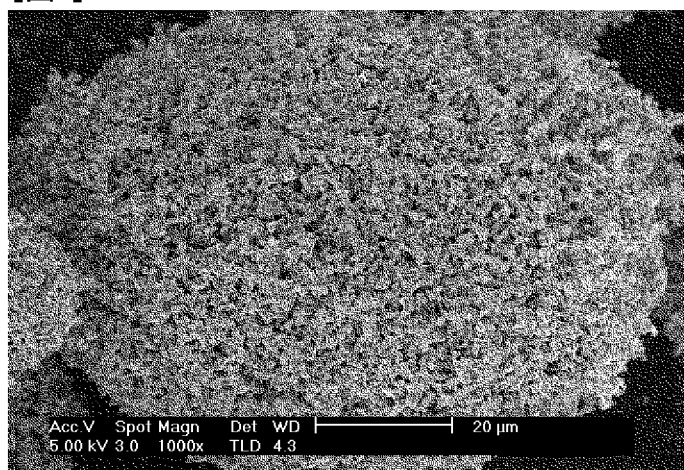
[図1]



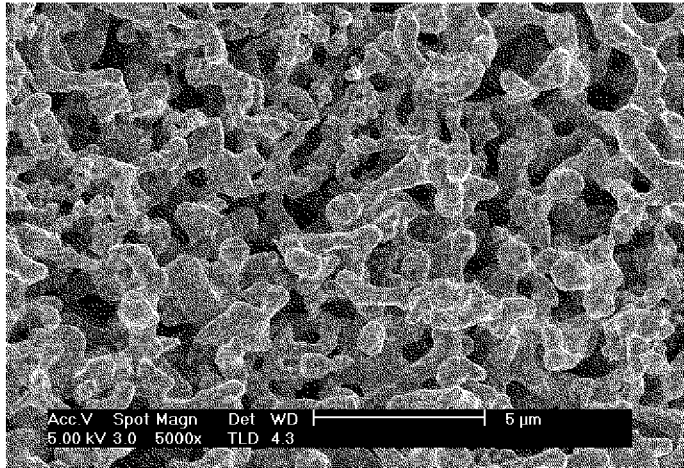
[図2]



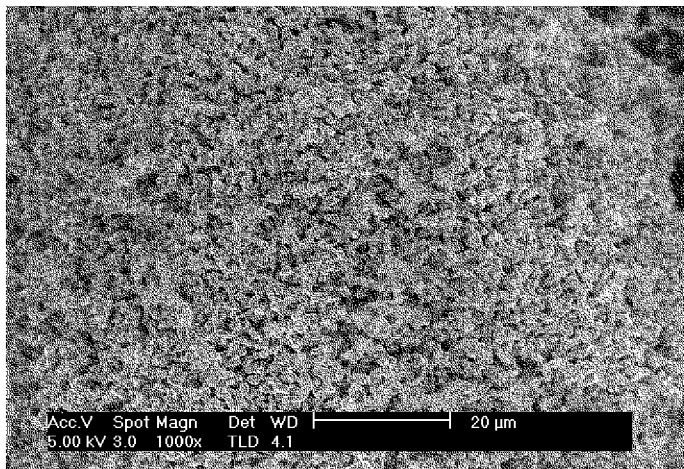
[図3]



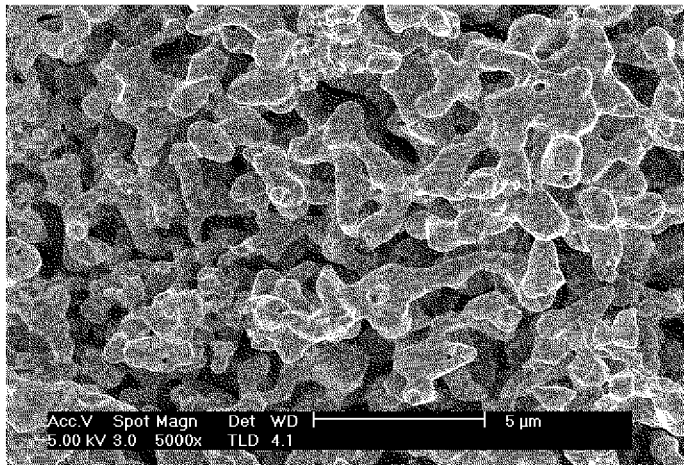
[図4]



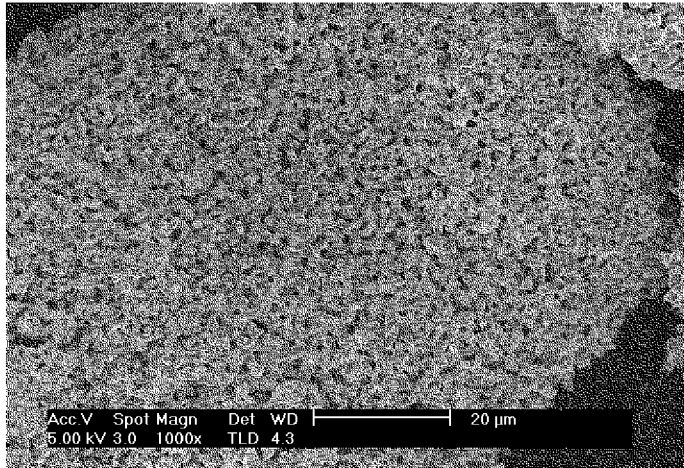
[図5]



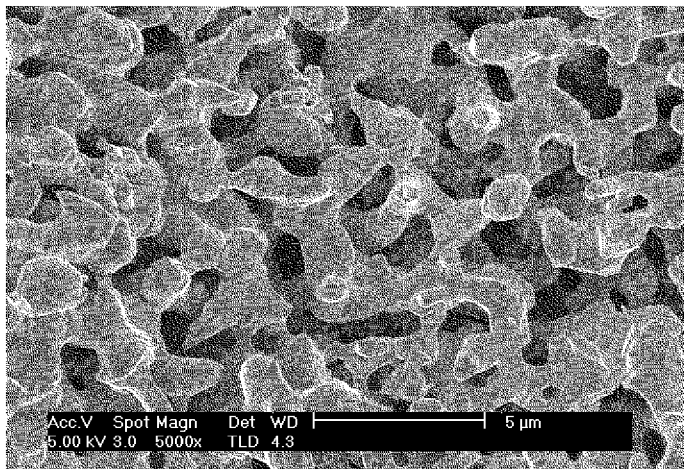
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/065632

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G33/00(2006.01) i, H01G9/052(2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01G33/00, H01G9/052

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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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

CAPLUS(STN), JSTPLUS(JDREAMII), JST7580(JDREAMII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2002/093596 A1 (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 21 November 2002 (21.11.2002), claims 1 to 2, 4 & JP 2003-213302 A & JP 2007-123925 A & US 2003/0170169 A1 & US 2003/0104923 A1 & US 2003/0218857 A1 & US 2005/0139037 A1 & EP 1388870 A1 & EP 1402079 A	5-6 1-4
A	JP 2007-230865 A (H.C. Starck GmbH), 13 September 2007 (13.09.2007), claims 1 to 2 & JP 2007-230865 A & JP 2000-119710 A & JP 2006-336112 A & US 6136062 A & EP 997542 A1	1-6

☒ 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
09 October, 2009 (09.10.09)

Date of mailing of the international search report
27 October, 2009 (27.10.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/065632

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 2002-524378 A (Cabot Corp.), 06 August 2002 (06.08.2002), claims 1 to 3, 10 & US 2002/0141936 A1 & EP 1115658 A & EP 1357086 A1	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
Int.Cl. C01G33/00(2006.01)i, H01G9/052(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C01G33/00, H01G9/052

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

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	WO 2002/093596 A1 (昭和電工株式会社) 2002. 11. 21, 請求項 1-2, 4 & JP 2003-213302 A & JP 2007-123925 A & US 2003/0170169 A1 & US 2003/0104923 A1 & US 2003/0218857 A1 & US 2005/0139037 A1 & EP 1388870 A1 & EP 1402079 A	5-6 1-4
A	JP 2007-230865 A (エイチ・シー・スタルク・ゲゼルシャフト・ミ ット・ベシユレンクテル・ハフツング) 2007. 09. 13, 請求項 1-2 & JP 2007-230865 A & JP 2000-119710 A & JP 2006-336112 A & US 6136062 A & EP 997542 A1	1-6

☒ 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
「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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

0 9 . 1 0 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

2 7 . 1 0 . 2 0 0 9

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

磯部 香

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

4 G

3 6 3 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2002-524378 A (キャボット コーポレイション) 2002.08.06, 請求項 1-3, 10 & US 2002/0141936 A1 & EP 1115658 A & EP 1357086 A1	1-6