(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
2015 年 12 月 30 日(30.12.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/198746 A1

(51) 国際特許分類:
C04B 35/00 (2006.01) *H01L 41/187* (2006.01)
H01B 3/12 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/064068

(22) 国際出願日: 2015 年 5 月 15 日(15.05.2015)

(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 2014-129222 2014 年 6 月 24 日(24.06.2014) JP

(71) 出願人: 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: 廣瀬　左京 (HIROSE Sakyo); 〒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). 谷口　博基 (TANIGUCHI Hiroki); 〒4648601 愛知県名古屋市千種区不老町１番　国立大学法人名古屋大学内 Aichi (JP).

(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　新大阪トヨタビル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, 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, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, 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.

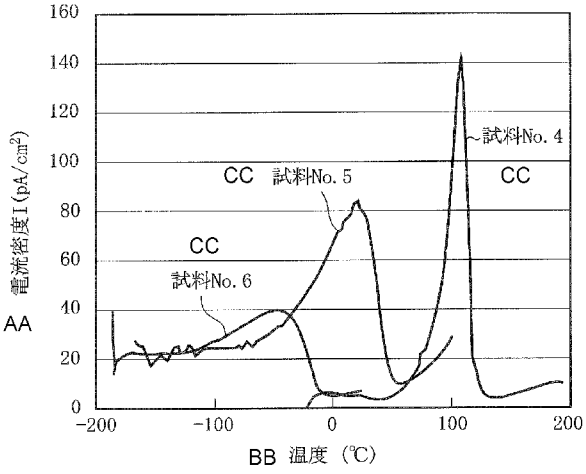
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, 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**: PORCELAIN COMPOSITION

(54) 発明の名称 : 磁器組成物

Fig. 5



AA Current density I
BB Temperature
CC Sample

(57) **Abstract**: The main component of this porcelain composition is represented by the general formula, $(Ca_{8-x}Sr_x)Al_{12}O_{24}(MO_4)_2$, (provided that x is $0 \leq x \leq 2.0$ and M is at least one of elements W and Mo) and x is preferably 1.5 or less. The porcelain composition exhibits ferroelectricity, or ferroelasticity and ferroelectricity in an application temperature range that is equal to or higher than room temperature. The porcelain composition has pyroelectric properties in an application temperature range that is equal to or higher than room temperature, and the polarity of electric polarization changes according to the polarity of the applied electric field. The Curie point (Tc) can be controlled in the range of from room temperature to a high-temperature range of 140-330°C according to the Sr content. As a result, a porcelain composition can be achieved which includes chemically stable elements, has good voltage endurance properties and a high Curie point (Tc), has temperature characteristics of having a good dielectric constant in an application temperature range that is equal to or higher than room temperature, and is ferroic.

(57) 要約: 主成分が、一般式（$Ca_{8-x}Sr_x$）$Al_{12}O_{24}$（MO_4）$_2$（ただし、ｘは０≦ｘ≦２．０であり、ＭはＷ及びＭｏのうちの少なくともいずれか一方の元素を示す。）で表され、ｘは１．５以下が好ましい。室温以上の実使用温度領域で強誘電性又は強弾性誘電性を示す。室温以上の実使用温度領域で焦電性を有すると共に、印加される電界の極性に応じて電気分極の極性が変動する。キュリー点Ｔｃは、Ｓｒの含有量に応じて室温から１４０～３３０℃の高温域までの間で制御可能である。これにより化学的に安定な元素で構成され、耐電圧性が良好で高いキュリー点Ｔｃを有し、室温以上の実使用温度領域で良好な誘電率の温度特性を有し、強秩序性を有する磁器組成物を実現する。

WO 2015/198746 A1

明　細　書

発明の名称 ： 磁器組成物

技術分野

[0001] 本発明は磁器組成物に関し、より詳しくは強秩序性（ferroic）を有する磁器組成物に関する。

背景技術

[0002] 近年、強誘電性、強弾性等の強秩序性を有する材料の研究・開発が盛んに行なわれている。そして、この強秩序性材料は、特異で有用な特性を示すことから、各種機能性デバイスに広く使用されている。

[0003] 例えば、強誘電体は、電界の印加により電気分極が反転することから、この電気分極の反転を利用したメモリ素子や、電圧印加時の誘電率の変化を利用した可変容量素子、或いは強誘電体の有する大きな誘電率を利用した静電容量素子（キャパシター）等に使用されており、また、圧電性や焦電性を有することからアクチュエータ素子や焦電センサ等にも応用されている。

[0004] この種の強誘電体材料としては、ペロブスカイト型結晶構造を有するＢａＴｉO_3、Ｐｂ（Ｚｒ，Ｔｉ）O_3や、ビスマス層状構造を有するＳｒＢｉ$_2$Ｔａ$_2O_9$、ＣａＢｉ$_4$Ｔｉ$_4O_{15}$等が知られている。

[0005] また、強弾性体は、応力負荷により歪が誘起され、応力除去後も歪が残留する特性を有している。強弾性体材料の中には、多重強秩序性（multiferroic）を有する強弾性誘電体も知られている。この強弾性誘電体は、応力負荷により強誘電性や誘電特性が変化することから、応力と歪との関係を利用した力学素子や、負荷された応力を電気信号に変換したり、電圧印加により歪や強弾性分域（ドメイン）をスイッチングさせるスイッチング素子や光学素子等への応用が期待される。

[0006] これら強秩序性を有する物質の中でも強誘電体材料は各種デバイスへの応用範囲が広く、小型通信端末や電気自動車等に搭載される電子機器の高性能化に伴い、広範に使用されている。

[0007] 特に、近年では、電気自動車、ハイブリッド自動車など大電力を使用する車や、パワー半導体、パワーエレクトロニクス機器の普及により、１５０～３００℃の高温での使用が可能で、かつ高い耐電圧を有する電子部品の需要が高まっている。したがって、強誘電体材料としては、これら大電力用途用の各種センサ、アクチュエータ、コンデンサ等の電子部品に使用可能となるように、高い耐電圧を有し、室温以上の広範な実使用温度領域で安定して使用することができ、しかも化学的にも安定した素材の実現が要請されている。

[0008] しかしながら、強誘電体材料として最も一般的なＢａＴｉO_3系材料は、強誘電相から常誘電相に相転移する相転移温度、すなわちキュリー点Ｔｃが約１２０～１３０℃と低く、また誘電率の温度特性にも劣る。このため高温で強誘電性を発現し、かつ室温以上の広い実使用温度領域で安定して使用するという用途には適さない。また、Ｂａの一部をＰｂで置換することによりキュリー温度Ｔｃを高くすることは可能であるが、Ｐｂは環境負荷が大きいことから、Ｐｂを含有した材料を使用するのは好ましくない。Ｐｂ（Ｚｒ，Ｔｉ）O_3も同様である。

[0009] 一方、ビスマス層状構造を有する材料は、キュリー温度Ｔｃを４００℃以上と高くすることができるものの、電気機械結合係数が小さく、アクチュエータ等の用途には適さない。

[0010] さらに、これらの材料では、高温で漏れ電流が大きくなりやすく、また、耐電圧の低下を招くおそれがある。

[0011] そこで、特許文献１では、ニオブ酸化合物を主成分とし、Ｂｉを含有した圧電組成物が提案されている。

[0012] この特許文献１では、ＫＮｂO_3等のニオブ酸アルカリ化合物に対しＢｉ$_2$$O_3$を０．２重量％以上１重量％未満、ＭｎＣ$O_3$を１重量％未満含有させることにより、ニオブ酸化合物における潮解性を解消し、キュリー点が高く、電気機械結合係数の大きな非鉛系圧電組成物を得ようとしている。

[0013] また、この特許文献１では、圧電組成物を固相反応法で作製しており、粉

末原料を所定の組成となるように秤量し、混合した後、焼成して合成している。

[0014] また、特許文献２には、化学式が（Sn_xK_{1-x}）（Ti_yNb_{1-y}）O_3で表され、ｘ、ｙがそれぞれ０＜ｘ＜１、０＜ｙ＜１を満足するとともに、ペロブスカイト構造を有する圧電組成物が提案されている。

[0015] この特許文献２では、上述した化学式を有する圧電組成物を使用することにより、４００℃以上の高いキュリー温度Ｔｃを有し、$PbTiO_3$と同等又はそれ以上の高い圧電性を有する非鉛系圧電組成物を得ようとしている。

先行技術文献

特許文献

[0016] 特許文献1：特開２００５－２８１０１３号公報（請求項１、７、８、段落番号〔００１５〕、〔００１６〕等）

特許文献2：特開２００８－２５４９６１号（請求項１、段落番号〔００１３〕、表６等）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0017] しかしながら、特許文献１では、アルカリ金属を含有した圧電組成物を固相反応法で合成しており、高温で焼成処理が行なわれることから、アルカリ金属が焼成処理中に揮発し、焼成後の圧電組成物は組成ずれが生じやすい。このため所望組成の圧電組成物を得るためには、仕込み量を調整しなければならず、製造工程の煩雑化を招くおそれがある。

[0018] また、特許文献２も、アルカリ金属であるＫ（カリウム）を含むため、特許文献１と同様、該アルカリ金属が焼成処理中に揮発し易く、このため所望組成の圧電組成物を得るためには仕込み量を調整しなければならず、製造工程の煩雑化を招くおそれがある。しかも、特許文献２では、大気中で容易に酸化するSn^{2+}を含有しているため化学的に不安定であり、焼成条件の許容範囲も狭く、化学的耐久性にも劣る。

[0019] また、これら特許文献１や２に記載の材料系も、ＢａＴｉO_3等と同様、高温で漏れ電流が大きくなりやすく、また耐電圧の低下を招くおそれがある。

[0020] 本発明はこのような事情に鑑みなされてものであって、化学的に安定な元素で構成され、耐電圧性が良好で高いキュリー点Ｔｃを有し、室温以上の実使用温度領域で良好な誘電率の温度特性を有し、強秩序性を有する磁器組成物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

[0021] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究を行ったところ、Ｃａ－Ａｌ－Ｍ系（ＭはW及び／又はＭｏ）のアルミネートソーダライトは、耐電圧が高く、また高いキュリー点Ｔｃを有し、室温以上の実使用温度領域で良好な誘電率の温度特性を有し、強秩序性を有するという知見を得た。しかも、Ｃａの一部を所定範囲内でＳｒと置換することにより、室温よりも高い広範な温度領域で強誘電相から常誘電相に相転移する相転移温度、すなわちキュリー点Ｔｃを制御できることも分かった。

[0022] さらに、本発明者らが鋭意研究を重ねたところ、本磁器組成物は、ＢａＴｉO_3やＰｂ（Ｚｒ，Ｔｉ）O_3等のようなイオン変位型の強誘電体ではなく、応力や歪に対し強い相関を有する外因性の強誘電性を有することが判明し、強弾性誘電体であることも分かった。

[0023] 本発明はこのような知見に基づいてなされたものであって、本発明に係る磁器組成物は、主成分がＣａ、Ａｌ、及び、W及びＭｏのうちの少なくともいずれか一方を含有した化合物で形成され、Ｓｒが、該Ｓｒと前記Ｃａの総量に対する前記Ｓｒの含有量をモル比換算でｘ／８としたときのｘが２．０以下の範囲で前記主成分中に含有されていることを特徴としている。

[0024] また、本発明の磁器組成物は、主成分が、一般式$(Ca_{8-x}Sr_x)Al_{12}O_{24}(MO_4)_2$（ただし、ｘは０≦ｘ≦２．０であり、ＭはW及びＭｏのうちの少なくともいずれか一方の元素を示す。）で表されるのが好ましい。

[0025] また、本発明の磁器組成物は、室温以上の実使用温度領域で焦電性を有すると共に、印加される電界の極性に応じて電気分極の極性が変動するのが好

ましい。

[0026] これにより室温以上の実使用温度領域で強誘電性を有する磁器組成物を得ることができる。

[0027] すなわち、本発明の磁器組成物は、室温以上の実使用温度領域で強誘電性を示すのが好ましい。

[0028] さらに、本発明の磁器組成物は、室温以上の実使用温度領域で強弾性誘電性を示すのが好ましい。

[0029] また、本発明の磁器組成物は、前記ｘが１．５以下であるのが好ましい。

[0030] これにより強誘電相から常誘電相への相転移を示す相転移温度、すなわちキュリー点Ｔｃが１４０℃以上の高温域で所望の強誘電性を有する磁器組成物を得ることができる。

[0031] 本発明の磁器組成物は、キュリー点Ｔｃが、前記Ｓｒの含有量に応じて室温から高温域までの間で制御可能であるのが好ましい。

[0032] Ｓｒの含有量をｘが２．０以下の範囲で必要に応じて調整することにより、室温から高温域までの広範囲に亙って所望のキュリー点Ｔｃを得ることが可能となる。

[0033] また、本発明の磁器組成物は、前記高温域は、１４０～３３０℃であるのが好ましい。

発明の効果

[0034] 本発明の磁器組成物によれば、主成分がＣａ、Ａｌ、及び、W及びＭｏのうちの少なくともいずれか一方を含有した化合物で形成され、Ｓｒが、該Ｓｒと前記Ｃａの総量に対する前記Ｓｒの含有量をモル比換算でｘ／８としたときのｘが２．０以下の範囲で前記主成分中に含有されているので、高い耐電圧を有し、キュリー点Ｔｃを高く、室温以上の実使用温度領域で良好な誘電率の温度特性を有し、強誘電性や強弾性誘電性等の強秩序性を有する磁器組成物を得ることができる。

[0035] しかも、Ｃａの一部をｘが２．０以下の範囲でＳｒと置換することにより、室温以上の広範な実使用温度領域でキュリー点Ｔｃを制御することができ

る。

図面の簡単な説明

[0036] [図1]動的粘弾性特性を説明するための図である。

[図2]実施例の試料番号１～５におけるＳｒの置換モル量ｘと耐電圧との関係を示す図である。

[図3]実施例の試料番号６～１０におけるＳｒの置換モル量ｘと耐電圧との関係を示す図である。

[図4]実施例の試料番号１～６における誘電率の温度特性を示す図である。

[図5]実施例の試料番号４～６における焦電電流の温度特性を示す図である。

[図6]実施例の試料番号４における焦電電流と電気分極の各温度特性を示す図である。

[図7]基準試料である$BaTiO_3$（ａ）と試料番号４（ｂ）の動的粘弾性特性を示す図である。

発明を実施するための形態

[0037] 次に、本発明の実施の形態を詳説する。

[0038] 本発明の一実施の形態としての磁器組成物は、主成分がＣａ、Ａｌ、及び、W及び／又はＭｏを含有した化合物で形成されている。また、Ｓｒが、前記Ｓｒと前記Ｃａの総量に対する前記Ｓｒの含有量をモル比換算でｘ／８としたときのｘが２．０以下の範囲で前記主成分中に含有されている。

[0039] 具体的には、本磁器組成物は、主成分がアルミネートソーダライト系化合物で形成され、前記主成分は一般式（１）で表すことがきる。

[0040] $(Ca_{8-x}Sr_x)Al_{12}O_{24}(MO_4)_2$ ...（１）

ここで、元素MはW及びＭｏのうちの少なくともいずれか一方の元素を示し、Ｓｒの置換モル量ｘは、数式（２）を満足している。

[0041] $0 \leqq x \leqq 2.0$ ...（２）

すなわち、本磁器組成物は、一般式（１）が数式（２）を満足することにより、高い耐電圧を有し、キュリー点Ｔｃが高く、温度特性が良好で、室温以上の実使用温度領域で強誘電性や強弾性誘電性等の強秩序性を有する磁器

組成物を得ることができる。

[0042] 具体的には１００ＭＶ／ｍの耐電圧を有し、キュリー点Ｔｃが３０～３３０℃となって室温以上のキュリー点Ｔｃを確保することができ、これにより室温以上の実使用温度領域で誘電率の温度特性が良好で、強秩序性を有する磁器組成物を得ることができる。

[0043] また、Ｓｒの置換モル量ｘを０～２．０の範囲で調整することにより室温から高温域の広い温度範囲で、キュリー点Ｔｃを制御することができ、用途に応じたキュリー点Ｔｃを有する強秩序性の磁器組成物を得ることができる。

[0044] ここで、Ｓｒの置換モル量ｘを２．０以下としたのは、Ｓｒの置換モル量ｘが増加するに従いキュリー点Ｔｃが低下し、特に上記Ｓｒの置換モル量ｘが２．０を超えるとキュリー点Ｔｃが室温未満の低温となり、低温での強誘電性の発現は可能であるが、室温以上の実使用温度領域では強誘電性を発現しなくなるからである。

[0045] このように本磁器組成物が、室温以上の高温域である実使用温度領域で強誘電性を有することは、以下の２点を満足することにより確認することができる。すなわち、

（ｉ）焦電電流の温度特性で焦電電流がピーク温度を有すること

（ii）印加電界の極性を反転させた場合、焦電電流の信号（符号）が反転し、電気分極の極性が反転すること

の上記２点を確認することにより、強誘電性を有すると把握することができる。

[0046] また、キュリー点Ｔｃは、上記（ｉ）の焦電電流の測定に代えて、誘電率のピーク温度や相転移時に生じる吸熱反応温度からも測定することが可能である。

[0047] そして、本磁器組成物は、後述する実施例から明らかなように、上記（ｉ）、（ii）を満足しており、室温以上の実使用温度領域で強誘電性を有している。

[0048] さらに、本磁器組成物は、応力や歪に強い相関を有する外因性強誘電体であり、強弾性を有する強弾性誘電体でもある。

[0049] 本磁器組成物が強弾性を有することは、例えば、非特許文献１に記載されているように、本磁器組成物に歪を負荷して動的粘弾性（Dynamic Mechanical Analysis;「以下、ＤＭＡ」という。）測定を行い、相転移温度であるキュリー点Ｔｃの前後における弾性挙動を調べることにより確認することができる。

[0050] 非特許文献1：Yan Ni et al.,"The effect of point defects on ferroelastic phase transition of lanthanum-doped calcium titanate ceramics"、Journal of Alloys and Compounds, Volume 577, Supplement 1, 15 November 2013, pp. S468-S471

[0051] 上記非特許文献１には、ＣａＴｉＯ$_3$にＬａを添加した組成式Ｃａ$_{0.55}$Ｌａ$_{0.3}$ＴｉＯ$_3$についてＤＭＡ測定した結果が報告されている。

[0052] 図１は、Ｃａ$_{0.55}$Ｌａ$_{0.3}$ＴｉＯ$_3$のＤＭＡ測定の測定結果を模式的に示した図である。横軸が温度Ｔ、縦軸は貯蔵弾性率Ｅ１及び損失係数tanδである。また、非特許文献１によれば、Ｃａ$_{0.55}$Ｌａ$_{0.3}$ＴｉＯ$_3$のキュリー点Ｔｃは、７１０℃である。そして、図中、ａ～ｅは測定周波数を示し、ａ、ｂ、・・・の順で測定周波数は高くなっている。

[0053] 動的粘弾性の指標となる動的弾性率には、貯蔵弾性率Ｅ１と損失弾性率Ｅ２がある。ここで、貯蔵弾性率Ｅ１は、歪により生じたエネルギーのうち、磁器組成物の内部に保存される成分をいい、損失弾性率Ｅ２は磁器組成物の外部に拡散する成分をいう。また、粘弾性の寄与度合を示す損失係数tanδは、貯蔵弾性率Ｅ１に対する損失弾性率Ｅ２の比Ｅ２／Ｅ１で表すことができる。

[0054] 磁器組成物が強弾性を有する場合、ＤＭＡ測定を行うと、貯蔵弾性率Ｅ１、損失弾性率Ｅ２、損失係数tanδ等の各要素は、キュリー点Ｔｃ以下の強弾性相（強弾性相と強誘電相の双方の強秩序性が共存する場合は、強弾性強誘電相）では周波数依存性を示すが、キュリー点Ｔｃを超えて常弾性相になる

と周波数依存性が消滅することが知られている。したがって、キュリー点Ｔｃ前後の弾性挙動を調べることにより、磁器組成物が強弾性を有するか否かを確認することができる。

[0055] すなわち、非特許文献１によれば、図１に示すように、$Ca_{0.55}La_{0.3}TiO_3$で表される磁器組成物を加熱し、キュリー点Ｔｃに近付くと損失係数tanδが大きくなり、それに伴い貯蔵弾性率Ｅ１が低下する。そして、キュリー点Ｔｃを超えると損失係数tanδは逆に小さくなり、それに伴い貯蔵弾性率Ｅ１は増加する。これはキュリー点Ｔｃの前後で弾性挙動が変化していることを示しており、しかも貯蔵弾性率Ｅ１及び損失係数tanδはキュリー点Ｔｃの前後で周波数依存性を有することから、同じ歪量を得るために必要な応力は測定周波数によって異なることを示している。このような動的粘弾性の周波数依存性は強弾性ドメインの移動に由来すると考えられている。

[0056] したがって、貯蔵弾性率Ｅ１がキュリー点Ｔｃ以下の温度で周波数依存性を有し、キュリー点Ｔｃを超えると周波数依存性が消滅する磁器組成物は強弾性体であると確認することができる。そして、キュリー点Ｔｃ以下で強誘電性を有する磁器組成物は、貯蔵弾性率Ｅ１がキュリー点Ｔｃ近傍で測定周波数に依存して弾性挙動が変化すると、強弾性と強誘電性とが共存した強弾性誘電体であると結論付けることができる。

[0057] そして、本磁器組成物は、後述する実施例から明らかなように、キュリー点Ｔｃ近傍で測定周波数に依存して弾性挙動が変化することから、強弾性と強誘電性とが共存した強弾性誘電体としての特性を有する。

[0058] また、本磁器組成物では、キュリー点Ｔｃよりも高い温度まで上昇させ、この状態で電界を印加し、電界を印加した状態で冷却すると、ドメインが一方向に揃いやすくなる。したがって、低温から温度を上昇させた場合、キュリー点Ｔｃでは強誘電性の消滅に起因する大きな焦電電流が検出されるが、キュリー点Ｔｃ以下では、ドメインは部分的に整列した状態で維持されるため、微弱な焦電電流しか検出されない。すなわち、キュリー点Ｔｃより低い温度では自発歪に基づく分極が残留して外因性の強誘電性を発現し、強弾性

誘電体として作用する。

[0059] したがって、この磁器組成物は、高温での絶縁性材料や誘電体材料に好適に使用することができ、また焦電センサ用材料としても有望であり、大電力を使用する電気自動車やハイブリッド自動車、パワー半導体、パワーエレクトロニクス機器等に搭載可能な各種センサ、アクチュエータ、コンデンサ等の電子部品用素材に好適である。

[0060] また、本磁器組成物は、上述したように強弾性誘電体としての特性を有することから、強弾性素子としても応用可能であり、形状記憶素子やＭＥＭＳ（Micro Electro Mechanical Systems；微小電気機械素子）への応用も期待される。

[0061] しかも、本磁器組成物は、化学的に安定した成分で構成されていることから化学的耐久性にも優れている。

[0062] このように本磁器組成物は、耐電圧やキュリー点Ｔｃが高く、室温以上の実使用温度領域の広範囲で誘電率の温度特性が良好で、かつ焦電性を有する化学的耐久性にも優れた強秩序性の磁器組成物を得ることができる。

[0063] 具体的には、本磁器組成物は、１００ＭＶ／ｍ以上の高い耐電圧を有し、３０℃以上のキュリー点Ｔｃを有し、またＳｒの置換モル量ｘが１．５以下の場合は１４０～３３０℃の高いキュリー点Ｔｃを有し、室温以上の実使用温度領域で誘電率の温度特性が良好でかつ焦電性を有する化学的耐久性にも優れた強秩序性の磁器組成物を得ることができる。

[0064] 次に、本磁器組成物の製造方法を詳述する。

[0065] まず、セラミック素原料として$CaCO_3$等のＣａ化合物、Al_2O_3等のＡｌ化合物、MoO_3等のＭｏ化合物及び／又はWO_3等のW化合物、更に必要に応じて$SrCO_3$等のＳｒ化合物を用意する。

[0066] そして、焼成後に上記一般式（１）が数式（２）を満足するように、各セラミック素原料を秤量する。

[0067] 次に、これら秤量されたセラミック素原料を部分安定化ジルコニウム（以下、「ＰＳＺ」という。）ボール等の粉砕媒体、分散剤及び純水等の溶媒と

共にポットミル等の粉砕機に投入し、十分に混合粉砕し、混合物を得る。

[0068] 次に、上記混合物を乾燥させ、整粒した後、１２５０～１３５０℃の温度で大気雰囲気下、所定時間仮焼し、仮焼物を得る。

[0069] 次いで、この仮焼物を整粒した後、粉砕媒体、分散剤、及びトルエンやイソプロピルアルコール等の有機溶媒と共に、再度粉砕機に投入し、十分に混合粉砕を行い、その後、有機バインダを添加し、十分に混合し、これによりセラミックスラリーを得る。

[0070] 尚、有機バインダは、特に限定されるものではなく、例えばポリビニルブチラール樹脂等の有機バインダをエタノールやトルエン等の有機溶媒に溶解させ、必要に応じて可塑剤等の添加物を添加したものを使用することができる。

[0071] 次いで、このように形成されたセラミックスラリーをドクターブレード法等の成形加工法を使用してシート状に成形し、所定寸法に切断し、セラミックグリーンシートを得る。そして、このセラミックグリーンシートを所定枚数積層して圧着した後、所定寸法に切断し、セラミック成形体を得る。

[0072] 次に、このセラミック成形体を、大気雰囲気下、３００～５００℃で脱バインダ処理し、その後１３００～１４５０℃で大気雰囲気下、焼成処理を行ない、これにより磁器組成物は作製される。

[0073] 尚、本発明は上記実施の形態に限定されるものではない。本発明の磁器組成物は、主成分がＣａ、Ａｌ、W及び／又はＭｏを含有した化合物で形成され、必要に応じて所定量のＳｒが含有されていればよく、特性に影響を与えない範囲で微量の各種添加物を含ませたり、或いは不可避不純物を含むことは許容される。

[0074] 次に、本発明の実施例を具体的に説明する。

実施例

[0075] 〔試料の作製〕

セラミック素原料として、$CaCO_3$、$SrCO_3$、Al_2O_3、MoO_3、及びWO_3を用意した。

[0076] そして、セラミック焼結体である磁器組成物が、表１に示す組成となるようにセラミック素原料を秤量した。

[0077] 次に、このようにして秤量されたセラミック素原料を純水及びＰＳＺボールと共にポリエチレン製のポットミルに投入し、２４時間湿式で混合粉砕し、混合物を得た。

[0078] 次に、上記混合物を乾燥させ、整粒した後、大気雰囲気下、１３００℃の温度で４時間仮焼し、仮焼物を得た。

[0079] 次いで、上記仮焼物を造粒した後、該仮焼物をトルエンとイソプロピルアルコールの混合溶媒及び分散剤をＰＳＺボールと共にポットミルに投入し、２４時間混合粉砕し、その後、有機バインダや可塑剤を添加して混合し、これによりセラミックスラリーを得た。

[0080] 次いで、このように作製されたセラミックスラリーを、ドクターブレード法を使用して厚みが約５０μｍのシート状に成形し、金型を使用して所定寸法に切断し、セラミックグリーンシートを得た。そして、このセラミックグリーンシートを所定枚数積層し、１９６ＭＰａの圧力で圧着し、切断して長さ：１２ｍｍ、幅：１２ｍｍ、厚み：０．５ｍｍの試料番号１～１３のセラミック成形体を作製した。

[0081] 次に、試料番号１～１３のセラミック成形体を、大気雰囲気下、４５０℃で脱バインダ処理を行った後、１３００～１４５０℃で大気雰囲気下、２時間焼成処理を行ない、試料番号１～１３の磁器組成物を作製した。

[0082] 作製された磁器組成物は、長さＬが１０ｍｍ、幅Ｗが１０ｍｍ、厚みＴが０．４ｍｍであった。

[0083] また、試料番号１～１３と同様の成分組成を有する磁器組成物を別途作製し、厚みＴが０．１ｍｍ程度になるまで表面研磨を行い、耐電圧測定用の試料を得た。

[0084] 次に、ＤＣスパッタ法を使用し、試料番号１～１３の磁器組成物の両主面にＰｔからなる一対の電極を形成し、これにより試料番号１～１３の試料を作製した。

[0085] 〔試料の特性測定〕

（耐電圧の測定）

異常放電を防止するためにフッ素系不活性液体（住友スリーエム社製、商品名「フロリナート」）を貯留した耐電圧測定装置を用意し、各試料を測定治具と共に耐電圧測定装置の所定位置に配し、各試料の端子間に直流電圧を印加して耐電圧を測定した。

[0086] 具体的には各試料の端子間に直流電圧を印加しながら、電圧を一定速度で上昇させ、端子間に流れる漏れ電流をデジタルマルチメータ（エーディーシー社製、ＡＤ７４６１Ａ）で測定し、試料が破損して測定不能になるか、或いは測定開始時の初期抵抗値よりも抵抗値が２桁低下したときの印加電圧を試料の耐電圧とした。

[0087] （誘電率の温度特性）

各試料を恒温槽に配し、－４０℃～＋３００℃の温度範囲で恒温槽内の温度を変化させながらＬＣＲメータ（ヒューレット・パッカード社製、４２８４Ａ）を使用して静電容量を測定し、測定値と試料寸法から誘電率を算出し、－４０℃～＋３００℃の温度範囲で誘電率の温度依存性、すなわち誘電率の温度特性を得た。

[0088] （キュリー点Ｔｃの測定）

示差走査熱量計（Differential Scanning Calorimetry；以下、「ＤＳＣ」という。）を使用し、キュリー点Ｔｃを測定した。

[0089] すなわち、試料を粉砕すると共に、熱的に不活性なα－アルミナを基準物質に使用し、これら試料と基準物質とを試料ホルダーにセットし、ＤＳＣ装置を－５０～＋４００℃の範囲で、一定速度で加熱・冷却させた。この場合、基準物質は装置内温度に比例して一定速度で上昇又は下降する。一方、試料は、熱的変化が生じない場合は基準物質と同様な挙動を示すが、熱的変化が生じて相転移すると基準物質とは異なる挙動を呈し、吸熱反応が生じる。したがって、基準物質と試料の温度差を時間に対してプロットすると、吸熱反応が生じると凹状の吸熱ピークが生じる。そして、この吸熱ピークを試料が

強誘導相から常誘電相に相転移する温度とし、キュリー点Ｔｃとした。

[0090]（焦電電流の測定及び電気分極Ｐの算出）

焦電電流を以下の方法で測定した。まず、各試料のキュリー点Ｔｃよりも高い温度まで加熱し、次いでこの状態で２．５ＭＶ／ｍの電界を試料に印加し、その後、温度をキュリー点Ｔｃ以下に冷却して１０分間放置し、その後、電界を非印加状態とし、２Ｋ／minの昇温速度で再び試料を昇温させながら、試料から放出される電荷を焦電電流としてエレクトロメーター（ケースレーインスツルメント社製、６５１７Ａ）で測定し、これにより焦電電流の温度特性を得た。

[0091] また、電気分極Ｐと、焦電電流の電流密度Ｉとの間には数式（３）で示す関係がある。

[0092] Ｉ＝ｄＰ／ｄｔ...（３）

したがって、この電流密度Ｉを時間ｔで積分し、電気分極Ｐを求めた。

[0093]（ＤＭＡ測定）

強誘電体であり、強弾性を有することが知られている$BaTiO_3$を基準試料として使用し、基準試料と本発明試料とを対比し強弾性特性を評価した。

[0094] まず、以下の方法で基準試料を作製した。

[0095] すなわち、$BaCO_3$とTiO_2とを用意し、焼成後の成分組成が$BaTiO_3$となるように$BaCO_3$及びTiO_2を秤量し、実施例と同様の方法・手順で粉砕混合し、乾燥後に大気中で１２００℃で４時間仮焼し、セラミックグリーンシートを作製した後、打ち抜き加工を施し、積層して厚みが約０．８ｍｍのセラミック成形体を作製した。次いで、このセラミック成形体を縦：１０ｍｍ、横：４０ｍｍの短冊状に切断した。その後、４５０℃の温度で加熱して脱脂した後、試料が反らないようにZrO_2製の板状部材で狭持し、１３００℃の温度で４時間大気中で焼成し、これにより基準試料を作製した。

[0096] 次いで、基準試料及び本発明試料について、動的粘弾性測定装置（ＴＡインスツルメント社製、Ｑ８００）を使用し、カンチレバー方式で、歪量を０．０３％とし、０．１Ｈｚ、０．３Ｈｚ、１Ｈｚ、及び３Ｈｚのそれぞれの

測定周波数において、貯蔵弾性率Ｅ１を室温から２２０℃までの温度範囲で測定した。

[0097] 〔試料の評価〕

表１は、試料番号１～１３の試料の組成、及びキュリー点Ｔｃ、耐電圧、及び電気分極の反転有無を示している。

[0098] 表１中、キュリー点Ｔｃは、室温（２５℃）を超える試料を良品、室温以下の試料を不良品と判断した。

[0099] 耐電圧は、５０ＭＶ／ｍ以上の試料を良品とし、５０ＭＶ／ｍ未満の試料を不良品と判断した。

[0100] 電気分極の反転有無は、電界の極性を正から負又は負から正に反転させて焦電電流の信号（符号）が反転するか否かを調べ、焦電電流の信号が反転した場合は電気分極の極性も反転したと判断し、焦電電流の信号が反転しなかった場合は電気分極の極性も反転しなかったと判断した。

[0101] [表1]

試料No.	$Ca_{8-x}Sr_x(Al_{12}O_{24})(MO_4)_2$		測定結果		
	x	M	キュリー点Tc (℃)	耐電圧 (MV/m)	電気分極の反転有無
1	0	Mo	330	129.9	○
2	0.5	Mo	250	164.4	○
3	1.0	Mo	220	119.5	○
4	1.5	Mo	140	156.3	○
5	2.0	Mo	30	165.2	○
6*	2.5	Mo	-10	-	○
7	0	W	320	134.5	○
8	0.5	W	240	147.1	○
9	1.0	W	210	141.4	○
10	1.5	W	150	148.3	○
11	2.0	W	40	132.8	○
12*	2.5	W	-10	-	○
13	1.5	W/Mo(=0.5/0.5)	140	142.3	○

＊は本発明範囲外

[0102] この表１から明らかなように、すべての試料で電気分極が反転することが

確認された。

[0103] しかしながら、試料番号６及び１２は、Ｓｒの置換モル量ｘが２．５と過剰であるため、元素ＭがＭｏ及びＷのいずれの場合であっても、キュリー点Ｔｃは－１０℃と低く、強誘電性は室温以下でしか発現せず、室温では強誘電性を発現しないことが分かった。

[0104] これに対し試料番号１～５及び７～１１は、キュリー点Ｔｃが３０～３３０℃であり、室温以上の高い温度領域で強誘電性を維持し、かつ耐電圧も１９～１６４ＭＶ／ｍと大きく、耐電圧が高く、良好な強誘電性を有する磁器組成物が得られることが分かった。

[0105] また、Ｓｒの置換モル量ｘが少ないほどキュリー点Ｔｃは高くなった。すなわち、Ｓｒの置換モル量ｘが１．５以下ではキュリー点Ｔｃは１４０℃～１５０℃となり、試料中にＳｒが含まれていない場合は、キュリー点Ｔｃは３２０～３３０℃と高くなり、高温領域においても良好な強誘電性材料が得られることが分かった。

[0106] また、試料番号１～５と試料番号７～１２との対比から明らかなように、キュリー点Ｔｃは、元素Ｍの種類に依存することなく、Ｓｒの置換モル量ｘに依存することが分かった。このことは元素ＭがＭｏで形成されている試料番号４、Ｗで形成されている試料番号１０、及びＷとＭｏが等モルずつ含んでいる試料番号１３との対比からも明らかである。

[0107] 図２及び図３は、Ｓｒの置換モル量ｘと耐電圧との関係を示す図であり、図２は試料番号１～５の耐電圧を示し、図３は試料番号７～１１の耐電圧を示している。横軸はＳｒの置換モル量ｘ（－）、縦軸が耐電圧（ＭＶ／ｍ）である。

[0108] この図２及び図３から明らかなように本発明試料である試料番号１～５、及び試料番号７～１１は、いずれも１００ＭＶ／ｍ以上の高耐電圧を有しており、高い耐電圧が要求される絶縁体用途や誘電体用途に好適に使用できることが分かる。

[0109] 図４は、試料番号１～６の誘電率の温度特性を示している。横軸は温度（

℃）、縦軸は誘電率（－）である。

[0110] 試料番号１は、Ｓｒの置換モル量ｘが０であり、－４０℃～＋３００℃の広範な温度範囲で誘電率は殆ど変動しないことが分かった。

[0111] 試料番号２は、Ｓｒの置換モル量ｘが０．５であり、－４０℃～＋２３０℃付近までは、誘電率の温度特性は平坦であるが、＋２４０℃近辺から誘電率は緩やかに上昇することが分かった。

[0112] 試料番号３は、Ｓｒの置換モル量ｘが１．０であり、－４０℃～＋２００℃付近までは温度特性は平坦であるが、その後温度上昇と共に誘電率も上昇し、２２０℃の温度で誘電率のピークが存在することが分かった。

[0113] 試料番号４は、Ｓｒの置換モル量ｘが１．５であるが、－４０℃～＋１００℃付近までは温度特性は平坦であるが、＋１００℃を超えると緩やかな山形曲線を描き、１４０℃の温度で誘電率のピークが存在することが分かった。

[0114] 試料番号５及び６は、Ｓｒの置換モル量ｘがそれぞれ２．０、２．５であるが、－４０℃～＋３００℃の温度範囲で誘電率に明瞭な変化が見られなかった。

[0115] そして、試料番号３、４のキュリー点Ｔｃの測定結果と誘電率ピークの存在位置は近似しており、斯かる誘電率のピークが生じるピーク温度で相転移が生じているものと思われる。

[0116] また、試料番号２では、誘電率の温度特性を－４０℃～＋３００℃の範囲で測定していることから、誘電率のピーク温度は確認できなかったが、試料番号３、４の温度特性から類推すると、３００℃近辺をピークに誘電率の温度特性は下降してゆくものと思われる。

[0117] 同様に、試料番号１では、誘電率のピーク温度は確認できなかったが、３３０℃近辺のより高温域で誘電率のピーク温度が存在するものと推察される。

[0118] また、試料番号５及び６では、３０℃（試料番号５のキュリー点Ｔｃ）や－１０℃（試料番号６のキュリー点Ｔｃ）の各近傍域で明瞭なピーク温度は

確認できなかったが、これは誘電率がブロード状に変化しているため、明瞭なピーク温度を確認できなかったものと思われる。

[0119] 尚、この図４では、元素ＭをＭｏで形成した試料番号１～６について、誘電率の温度特性を示したが、元素ＭをＷで形成した試料番号７～１２及び元素ＭをＷ／Ｍｏで形成した試料番号１３についても、誘電率の温度特性は、Ｓｒの置換モル量ｘに応じて略同様になることを確認した。

[0120] 図５は、試料番号４～６の焦電電流の温度特性を示している。横軸は温度（℃）、縦軸は焦電電流の電流密度Ｉ（ｐＡ／ｃｍ^2）である。

[0121] この図５から明らかなように、試料番号４では約１００℃で焦電電流のピークが存在し、試料番号５では約３０℃で焦電電流のピークが存在し、試料番号６では約－４０℃で焦電電流のピークが存在し、いずれもキュリー点Ｔｃ及び誘電率のピーク温度と対応するような形で、焦電電流のピークが存在することが分かった。

[0122] このようにＳｒの置換モル量ｘが少なく、キュリー点Ｔｃが高い程、焦電電流のピークは急峻かつ大きな焦電電流が得られ、強誘電性を発現することが確認された。

[0123] さらに、この試料番号４は、焦電電流のピーク温度よりも低温側では微弱な焦電電流しか検出されておらず、これにより強弾性誘電性を発現しているものと考えられる。

[0124] すなわち、本実施例では、上述したように焦電測定の測定に際し、試料をキュリー点Ｔｃ以上に加熱した後、電界を印加した状態でキュリー点Ｔｃ以下に冷却し、これによりドメインを動きやすくなってドメインが部分的に整列し、これにより自発歪を誘起すると考えられる。そして、焦電電流のピーク温度よりも低温側では自発歪に起因して外因性強誘電性を示し、残留分極の存在により微弱な焦電電流しか検出できず、これにより強弾性誘電性が発現していると考えられる。

[0125] このように図５の焦電電流の温度特性は、本磁器組成物が室温以上の高温領域で強誘電性のみならず強弾性誘電体の発現も可能であることを示してい

る。

[0126] 図６は、試料番号４について、分極処理を行なう印加電界の極性を異ならせた場合の焦電電流特性と電気分極特性の関係を示している。横軸は温度（℃）、右縦軸は電気分極Ｐ（μＣ／ｃｍ^2）、縦軸は焦電電流の電流密度Ｉ（ｐＡ／ｃｍ^2）である。

[0127] この図６から明らかなように、分極処理時に正の電界が印加されると、焦電電流の信号が正の場合は電気分極の極性も正であるが、印加電界の極性が反転して負の電界が印加されると、焦電電流の信号が負になり、電気分極の極性も負に反転しており、これにより本磁器組成物は強誘電性を有することが確認された。

[0128] このように本実施例から明らかなように、ＤＳＣ測定で吸熱反応から得られたキュリー点Ｔｃ、誘電率の温度特性から得られた誘電率のピーク温度、焦電電流の温度特性から得られた焦電電流のピーク温度は近似しており、しかも、印加電界の極性を反転させると焦電電流の信号も反転し、電気分極の極性も反転することから、本磁器組成物は強誘電性を有することが確認された。

[0129] 図７は、基準試料と試料番号４のＤＭＡ測定の測定結果を示し、図７（ａ）は基準試料（$BaTiO_3$）、図７（ｂ）は試料番号４の測定結果である。また、図中、Ａ～Ｄは、測定周波数０．１Ｈｚ、０．３Ｈｚ、１Ｈｚ、及び３Ｈｚでそれぞれ測定した場合の粘弾性特性を示している。尚、横軸は温度Ｔ（℃）、縦軸は貯蔵弾性率Ｅ１（ＭＰａ）である。

[0130] 基準試料である$BaTiO_3$は約１３０℃で強誘電相から常誘電相へと転移し、強誘電相のときに強弾性を示すことが知られている。

[0131] そして、この図７（ａ）から明らかなように、強弾性相（強誘電相）では貯蔵弾性率が周波数依存性を有しており、同一の歪量であっても、測定周波数により貯蔵弾性率Ｅ１が異なっている。これは強弾性ドメインの移動に由来するものと考えられている。そして、キュリー点Ｔｃを超えて常弾性相になると、周波数依存性が消滅している。すなわち、強誘電体である基準試料

としてのＢａＴｉＯ$_3$は、キュリー点Ｔｃの前後で周波数に依存して弾性挙動が大きく変化しており、強誘電性と強弾性が共存した強弾性誘電体であることが確認された。

[0132] 一方、試料番号４は、焦電電流測定から明らかなようにキュリー点Ｔｃは１４０℃である。そして、貯蔵弾性率Ｅ１は、図７（ｂ）に示すように、キュリー点Ｔｃ以下の強弾性相（強誘電相）では、基準試料と同様、周波数依存性を有しながら変動し、キュリー点Ｔｃを超えて常弾性相（常誘電相）になると、基準試料と同様、周波数依存性が消滅していることが分かった。

[0133] このように基準試料と試料番号４とでは、貯蔵弾性率Ｅ１は、キュリー点Ｔｃ以下では周波数依存性を有しながら変化し、キュリー点Ｔｃを超えると周波数依存性が消滅していることから、試料番号４は、基準試料と同様、強誘電性に加え強弾性を有しており、強弾性誘電体であることが確認された。

産業上の利用可能性

[0134] 化学的に安定であり、高い耐電圧を有し、キュリー点Ｔｃも高く、室温以上の実使用温度領域で強誘電性、強弾性誘電性等の強秩序性を有する磁器組成物を得る。この磁器組成物は、大電力の使用する車やパワー半導体、パワーエレクトロニクス機器に搭載可能な各種センサ、アクチュエータ、コンデンサ等の電子部品素材として使用可能であり、また、形状記憶素子やＭＥＭＳへの応用も可能である。

請求の範囲

[請求項1] 主成分がＣａ、Ａｌ、及び、W及びＭｏのうちの少なくともいずれか一方を含有した化合物で形成され、

Ｓｒが、該Ｓｒと前記Ｃａの総量に対する前記Ｓｒの含有量をモル比換算でｘ／８としたときのｘが２．０以下の範囲で前記主成分中に含有されていることを特徴とする磁器組成物。

[請求項2] 前記主成分が、一般式（$Ca_{8-x}Sr_x$）$Al_{12}O_{24}$（MO_4）$_2$（ただし、ｘは０≦ｘ≦２．０であり、MはW及びＭｏのうちの少なくともいずれか一方の元素を示す。）で表されることを特徴とする請求項１記載の磁器組成物。

[請求項3] 室温以上の実使用温度領域で焦電性を有すると共に、印加される電界の極性に応じて電気分極の極性が変動することを特徴とする請求項１又は請求項２記載の磁器組成物。

[請求項4] 室温以上の実使用温度領域で強誘電性を示すことを特徴とする請求項１乃至請求項３のいずれかに記載の磁器組成物。

[請求項5] 室温以上の実使用温度領域で強弾性誘電性を示すことを特徴とする請求項１乃至請求項４のいずれかに記載の磁器組成物。

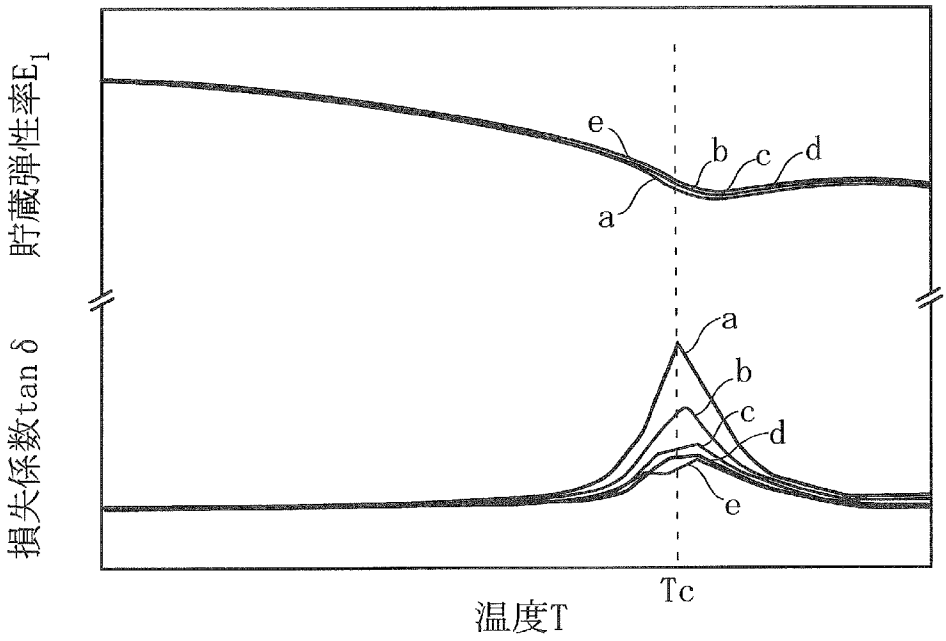
[請求項6] 前記ｘは１．５以下であることを特徴とする請求項１乃至請求項５のいずれかに記載の磁器組成物。

[請求項7] 強誘電相から常誘電相への相転移を示す相転移温度が、前記Ｓｒの含有量に応じて室温から高温域までの間で制御可能であることを特徴とする請求項１乃至請求項６のいずれかに記載の磁器組成物。

[請求項8] 前記高温域は、１４０～３３０℃であることを特徴とする請求項７記載の磁器組成物。

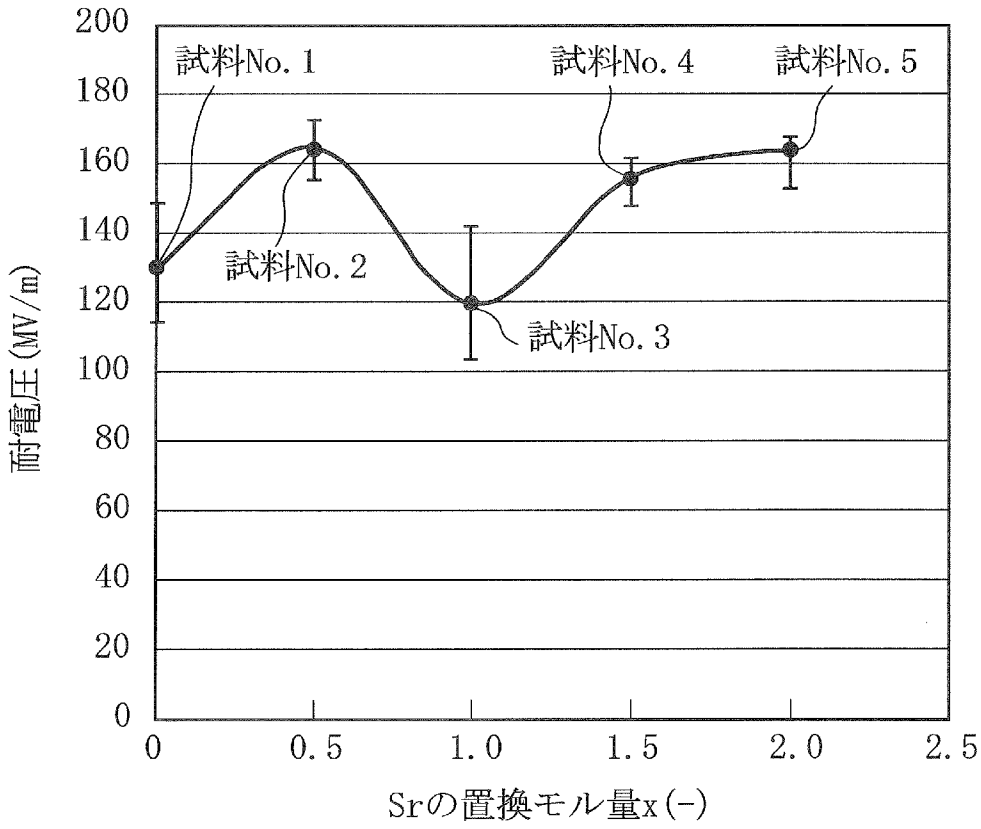
[図1]

Fig. 1



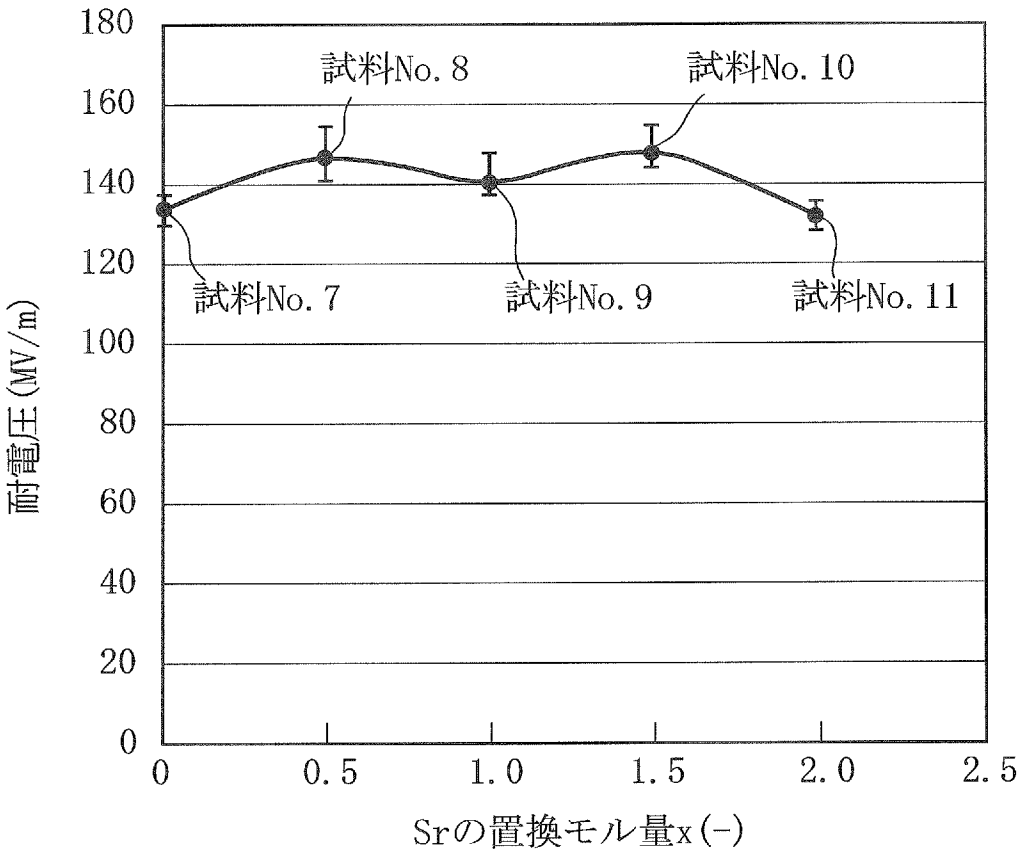
[図2]

Fig. 2


200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
耐電圧(MV/m)
試料No. 1
試料No. 2
試料No. 3
試料No. 4
試料No. 5
0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
Srの置換モル量x(-)

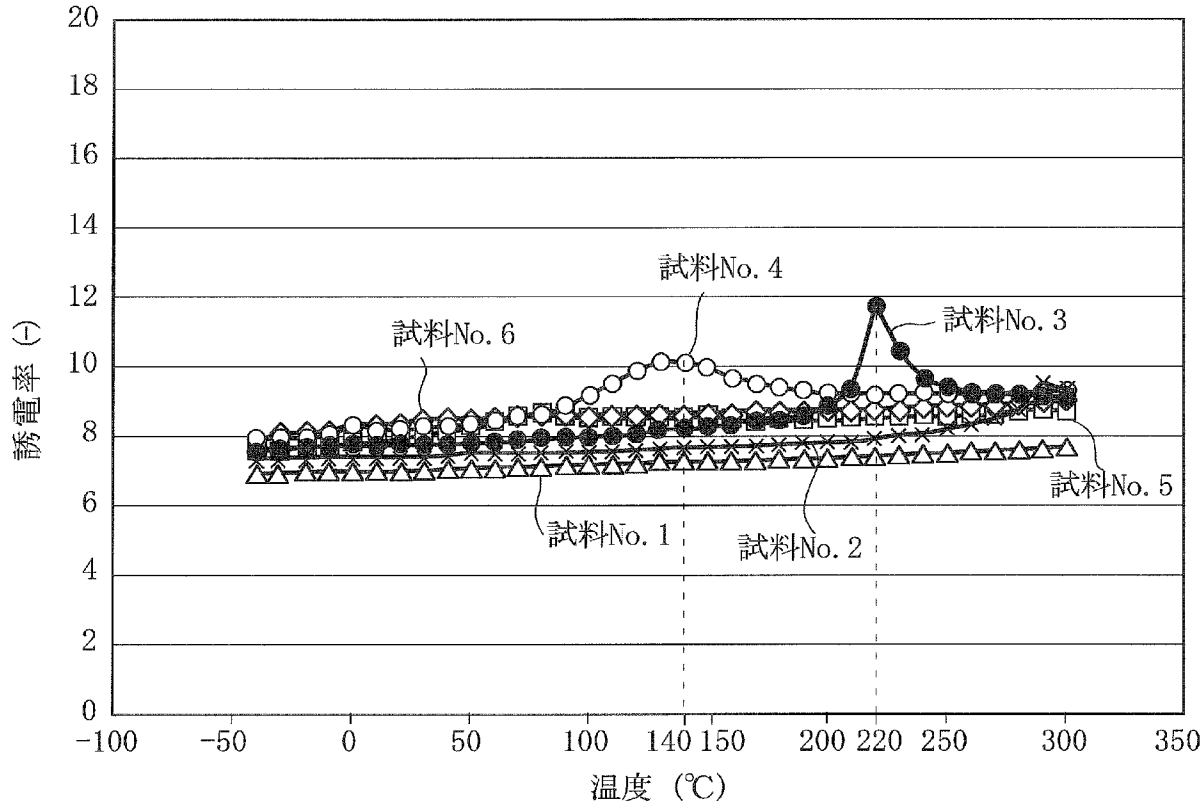
[図3]

Fig. 3


180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
耐電圧(MV/m)
試料No. 8
試料No. 10
試料No. 7
試料No. 9
試料No. 11
0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
Srの置換モル量x(-)

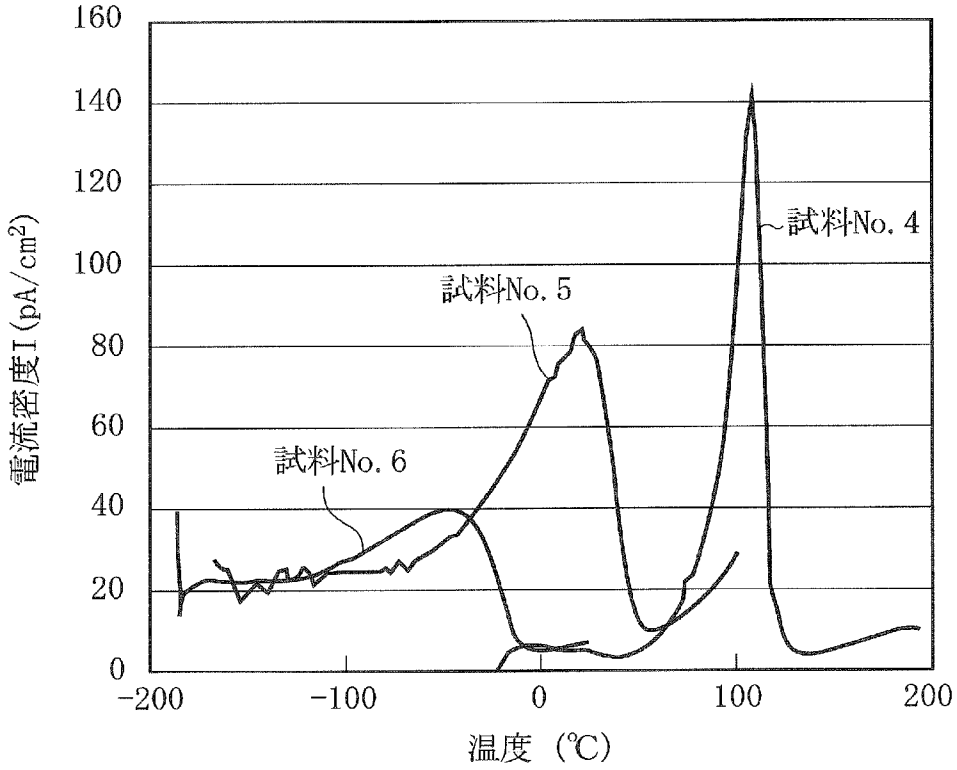
[図4]

Fig. 4


誘電率（-）
温度（℃）
試料No. 4
試料No. 3
試料No. 6
試料No. 5
試料No. 1
試料No. 2
20
18
16
14
12
10
8
6
4
2
0
-100
-50
0
50
100
140
150
200
220
250
300
350

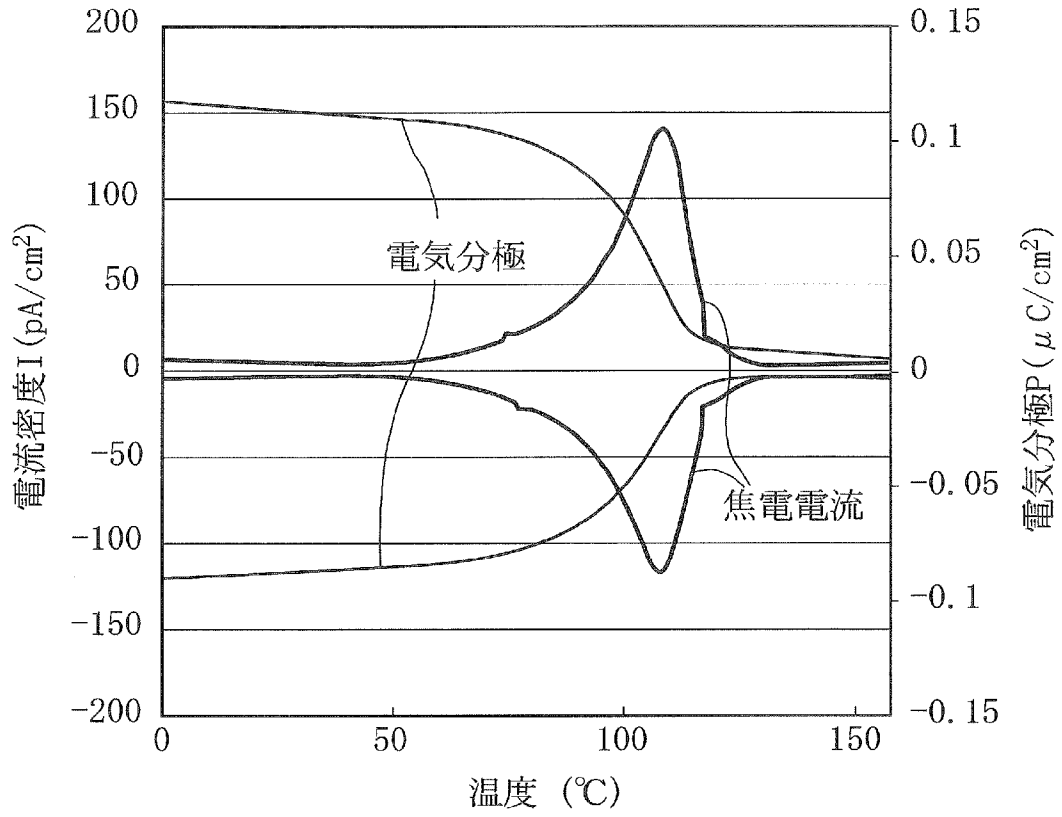
[図5]

Fig. 5


160
140
120
100
80
60
40
20
0
電流密度I(pA/cm²)
試料No. 4
試料No. 5
試料No. 6
−200
−100
0
100
200
温度（℃）

[図6]

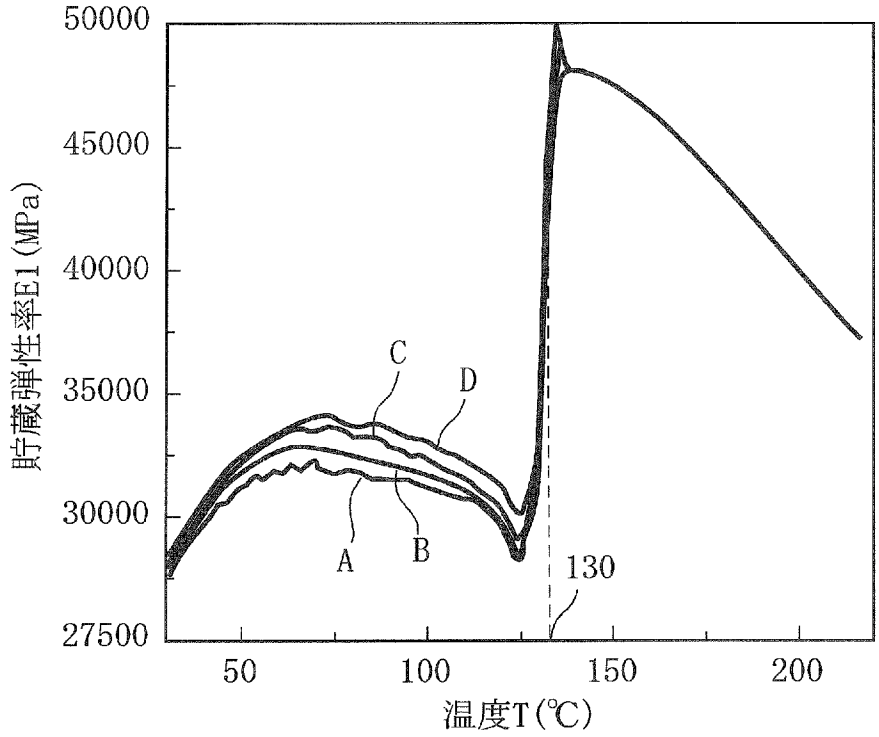
Fig. 6


200
150
100
50
0
-50
-100
-150
-200
0
50
100
150
0.15
0.1
0.05
0
-0.05
-0.1
-0.15
電流密度I (pA/cm²)
電気分極P (μC/cm²)
温度 (℃)
電気分極
焦電電流

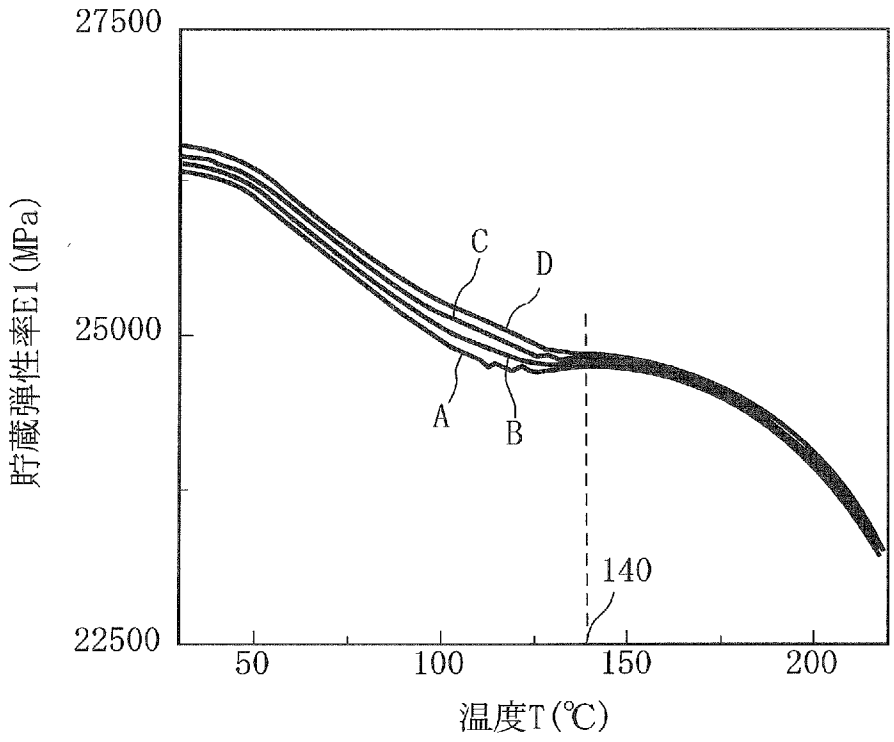
[図7]

Fig. 7

(a)


50000
45000
40000
35000
30000
27500
貯蔵弾性率E1(MPa)
C
D
A
B
130
50
100
150
200
温度T(℃)

(b)


27500
25000
22500
貯蔵弾性率E1(MPa)
C
D
A
B
140
50
100
150
200
温度T(℃)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/064068

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C04B35/00(2006.01)i, *H01B3/12*(2006.01)i, *H01L41/187*(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)
C04B35/00, H01B3/12, H01L41/187

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JST7580(JDreamIII), CAplus/REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	D. M. TOBBENS et al., Intermediate Phases in the Ca-rich part of the system $(Ca_{1-x}Sr_x)_8[Al_{12}O_{24}](WO_4)_2$), Zeitschrift fuer Kristallographie, 1998, vol. 213 No. 10, p.522-531	1-8
X	JP 2008-536995 A (Etech AG), 11 September 2008 (11.09.2008), paragraph [0081] & US 2009/0127508 A1 & WO 2006/111568 A2 & EP 1877519 A & KR 10-2008-0003435 A & CN 101208407 A	1-8
A	X. HU et al., New phase transitions in the solid solution system $(Ca_{1-x}Sr_x)_8[Al_{12}O_{24}](WO_4)_2$, Zeitschrift fuer Kristallographie, Vol. 211 No. 10, 1996, p.679-688	1-8

☐ 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	Date of mailing of the international search report
27 July 2015 (27.07.15)	11 August 2015 (11.08.15)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０６４０６８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C04B35/00(2006.01)i, H01B3/12(2006.01)i, H01L41/187(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.　C04B35/00, H01B3/12, H01L41/187

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	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５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）

JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)、CAplus/REGISTRY (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	関連する請求項の番号
X	D. M. TOBBENS et al., Intermediate Phases in the Ca-rich part of the system $(Ca_{1-x}Sr_x)_8[Al_{12}O_{24}](WO_4)_2$, Zeitschrift fuer Kristallographie, 1998, vol. 213 No. 10, p.522-531	1-8
X	JP 2008-536995 A (イーテク　アーゲー) 2008.09.11, [0081] & US 2009/0127508 A1 & WO 2006/111568 A2 & EP 1877519 A & KR 10-2008-0003435 A & CN 101208407 A	1-8

☑　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	国際調査報告の発送日
２７．０７．２０１５	１１．０８．２０１５

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）　４Ｔ　４６６０
立木　林
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４６５

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	X. HU et al., New phase transitions in the solid solution system $(Ca_{1-x}Sr_x)_8[Al_{12}O_{24}](WO_4)_2$, Zeitschrift fuer Kristallographie, Vol. 211 No. 10, 1996, p.679-688	1-8