

(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
2017年8月10日(10.08.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/135030 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 35/488 (2006.01) H01F 1/00 (2006.01)
H01B 3/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/001463
- (22) 国際出願日: 2017年1月18日(18.01.2017)
- (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 2016-021133 2016年2月5日(05.02.2016) 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: 薄井 智靖(USUI, Tomoyasu); 〒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).
- (74) 代理人: 鮫島 睦, 外(SAMEJIMA, Mutsumi et al.); 〒5300017 大阪府大阪市北区角田町8番1号梅田阪急ビルオフィスタワー青山特許事務所 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, DJ, 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, KH, KN, KP, KR, KW, 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).

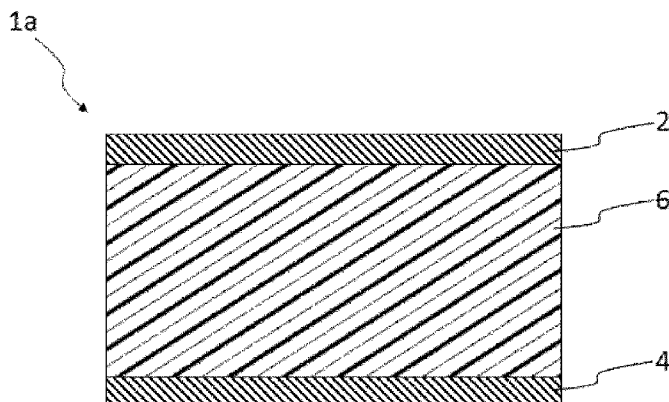
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: MAGNETIC COMPOSITION

(54) 発明の名称: 磁気組成物

図1



(57) Abstract: The invention provides a magnetic composition having as a main component a composite oxide represented by $100 \{(\text{Pb}_{(1-x)}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3\} \cdot \alpha\text{M1}$ [in the formula, M1 is at least one selected from La, Bi, V, Nb, Ta, Sb, Mo, and W, x is 0.15-0.34, y is 0.94-1.02, and α is 0.1-1.9].

(57) 要約: 本発明は、 $100 \{(\text{Pb}_{(1-x)}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3\} \cdot \alpha\text{M1}$ [式中、M1は、La、Bi、V、Nb、Ta、Sb、MoおよびWから選択される少なくとも1種であり、xは、0.15以上0.34以下であり、yは、0.94以上1.02以下であり、 α は、0.1以上1.9以下である。] で表される複合酸化物を主成分とする磁気組成物を提供する。



WO 2017/135030 A1

明 細 書

発明の名称：磁気組成物

技術分野

[0001] 本発明は、磁気組成物、具体的には電気熱量効果を示す磁気組成物およびそれを利用した熱搬送デバイスに関する。

背景技術

[0002] 近年、小型携帯機器（スマートフォン、タブレットPC）、さらにはデータサーバー等の電子機器においては、中央処理装置（CPU）やハードディスク（HDD）等の発熱による、機器のパフォーマンスの低下、電子機器の寿命の短命化、故障といった問題が顕在化している。このような問題に対しては、電子機器における熱マネジメントが重要である。しかしながら、スマートフォン等の小型電子機器では、その電源容量が小さく、また、大きな冷却デバイスを設置可能なスペースを有していない。したがって、このような小型電子機器では、現状、温度の制御は、筐体を介する放熱による手段しかなく、熱源と筐体をサーマルシートなどで熱結合し熱を逃がしている。一方、サーバーなどの大型電子機器では、電源容量およびスペースが十分にあるので、エアコンディショナーなどの空調設備、ペルチェ式冷却デバイス等が用いられている。

[0003] 一方、非特許文献1は、電気熱量効果（Electrocaloric effect：以下、「EC効果」ともいう）を奏する材料として、 $Pb_{0.8}Ba_{0.2}ZrO_3$ を報告している。非特許文献1では、この $Pb_{0.8}Ba_{0.2}ZrO_3$ をゾルーゲル法により薄膜状に形成し、EC効果の測定を行っている。その結果、非特許文献1に記載の $Pb_{0.8}Ba_{0.2}ZrO_3$ 薄膜は、室温近傍の290Kで大きなEC効果を示すことが記載されている。尚、電気熱量効果とは、電場の変化によって物質内の電気双極子モーメントが揃うまたは乱れる際のエントロピーの変化に起因する吸発熱現象である。

先行技術文献

非特許文献

- [0004] 非特許文献1: A Giant Electrocaloric Effect in Nanoscale Antiferroelectric and Ferroelectric Phases Coexisting in a Relaxor $\text{Pb}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{ZrO}_3$ Thin Film at Room Temperature, Biaolin Peng, Huiqing Fan, and Qi Zhang, Advanced Functional Materials, Volume 23, Issue 23, pages 2987-2992, June 20, 2013

発明の概要

発明が解決しようとする課題

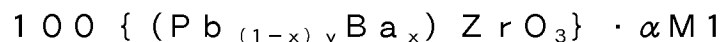
- [0005] 小型電子機器において、上記のような筐体を介する放熱は、筐体の表面積が限られていることから限界がある。したがって、各熱源の温度を測定し、温度が所定の温度以上になった場合に、CPUなどのパフォーマンスを制限する（発熱自体を抑制する）ことで対応している。即ち、筐体の温度上昇が、CPU等のパフォーマンスの妨げになっていることがある。
- [0006] また、大型電子機器では、上記のような空調設備等により十分な冷却効果を得ることはできるが、消費電力が非常に大きいため熱マネジメントのために電力コストがかかる問題がある。
- [0007] そこで、本発明者は、上記の電気熱量効果に着目し、この電気熱量効果を示す $\text{Pb}-\text{Ba}-\text{Zr}$ 複合酸化物のような磁気組成物を熱搬送デバイスに利用することに思い至った。本現象では制御電圧が必要であるが、上記複合酸化物は、絶縁性の高い強誘電体であるために消費電力は非常に小さく、電力コストが低く、電源容量の限られた小型携帯機器でも使用可能である。
- [0008] 一方、非特許文献1に記載のような磁気組成物を、より大きな熱量を取り扱う必要があるサーバーなどの大型電子機器の熱マネジメントに用いる場合、より高い電場を磁気組成物に印加し、より高いEC効果を得る必要がある。しかしながら、非特許文献1に記載のような磁気組成物は、高い電圧を印加するとリーク電流が生じ得るという問題がある。磁気組成物は、一般に温度が上昇すると絶縁性が低下することから、この問題は特に高温環境下において顕著である。

[0009] 本発明の目的は、大きな電気熱量効果を示し、かつ、絶縁性の高い磁気組成物、およびこの磁気組成物を用いた熱搬送デバイス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

[0010] 本発明者は、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、Pb-Ba-Zr複合酸化物において、Pbの含有量を特定の量に調製し、さらに、3価、5価または6価の金属をドーピングすることにより、大きな電気熱量効果を示し、かつ絶縁性の高い磁気組成物が得られることを見出し、本発明に至った。

[0011] 本発明の第1の要旨によれば、下記式：



[式中、M1は、La、Bi、V、Nb、Ta、Sb、MoおよびWから選択される少なくとも1種の元素であり、

xは、0.15以上0.30以下であり、

yは、0.94以上1.01以下であり、

αは、0.1以上1.0以下である。]

で表される複合酸化物を主成分とする磁気組成物が提供される。

[0012] 本発明の第2の要旨によれば、Pb、Ba、ZrおよびM2を含む複合酸化物であって、

M2が、La、Bi、V、Nb、Ta、Sb、MoおよびWから選択される少なくとも1種の元素であり、

Zr100モル部に対するBaの含有モル部がpモル部であり、

Zr100モル部に対するPbの含有モル部がqモル部であり、

pが15以上30以下であり、

qが、 $(100 - p) \times r$ (式中、rは、0.94以上1.01以下である) であり、

Zr100モル部に対するM2の含有モル部が、0.1モル部以上1.0モル部以下である

ことを特徴とする複合酸化物を主成分とする磁気組成物が提供される。

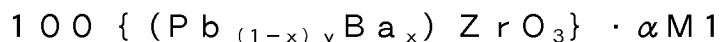
[0013] 本発明の第3の要旨によれば、少なくとも2つの電極と、電極の間に位置する上記の磁気組成物から構成される誘電体部とを有して成る熱搬送デバイスが提供される。

[0014] 本発明の第4の要旨によれば、上記の熱搬送デバイスを有してなる電子部品が提供される。

[0015] 本発明の第5の要旨によれば、上記の熱搬送デバイスまたは上記の電子部品を有してなる電子機器が提供される。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、特定の組成を有する磁気組成物、例えば



[式中、M1は、La、Bi、V、Nb、Ta、Sb、MoおよびWから選択される少なくとも1種であり、

xは、0.15以上0.30以下であり、

yは、0.94以上1.01以下であり、

αは、0.1以上1.0以下である。]

で示される材料を用いることにより、電気熱量効果が大きく、絶縁性が高い磁気組成物を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]図1は、本発明の第1の実施形態における熱搬送デバイスの概略断面図である。

[図2]図2は、本発明の第2の実施形態における熱搬送デバイスの概略断面図である。

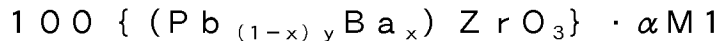
[図3]図3は、実施例における試料95および101についての温度-ΔT図(10MV/m)である。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明の磁気組成物について説明する。

[0019] 一の態様において、本発明の磁気組成物は、下記式で表される複合酸化物

を主成分とする。



[0020] 上記「主成分」とは、磁気組成物中に最も多く含まれる成分を意味し、例えば、50質量%以上含まれる成分を意味する。特に、主成分とは80質量%以上、好ましくは90質量%以上、より好ましくは95質量%以上、さらにより好ましくは98質量%以上、例えば98.0～99.8質量%含まれる成分、あるいは実質的に100%含まれる成分を意味する。

[0021] 上記式中、 x は、0.15以上0.30以下であり、好ましくは0.20以上0.30以下であり、より好ましくは0.20以上0.25以下である。このような範囲の x 値とすることにより、より大きな絶縁性およびEC効果を得ることができる。また、 x の値を変化させることにより、電場の変化による温度変化（以下、「 ΔT 」ともいう）がピーク値を示す温度を調整することができる。

[0022] 上記式中、 y は、0.94以上1.01以下である。

[0023] 一の態様において、 y は、0.94以上1.00未満であり、例えば0.94以上0.999以下、0.95以上0.999以下、0.965以上0.999以下、または0.98以上0.99以下であり得る。 y を1.00未満とすることにより、粒成長が起こりにくく、緻密な磁気組成物が得られ、絶縁性が向上し、より大きな電場を印加することが可能になる。

[0024] 別の態様において、 y は、1.00よりも大きく1.01以下であり、好ましくは、1.001以上1.010以下、例えば1.005以上1.010以下であり得る。 y を1.00より大きくすることにより、 ΔT の値をより大きくすることができる。

[0025] 上記式中、M1は、少なくとも1種のドーパ元素であり、La、Bi、V、Nb、Ta、Sb、MoおよびWから選択される。これらのドーパ元素のうち、LaおよびBiは、3価（即ち、 La^{3+} および Bi^{3+} ）、V、Nb、TaおよびSbは、5価（即ち、 V^{5+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} および Sb^{5+} ）であり、MoおよびWは6価（即ち、 Mo^{6+} および W^{6+} ）である。

[0026] 上記式中、 α は、0.1以上1.0以下であり、好ましくは0.5以上1.0以下である。 α を0.1以上1.0以下の範囲とすることにより、複合酸化物の絶縁性が向上する。

[0027] 一の態様において、本発明の磁気組成物は、Pb、Ba、ZrおよびM2を含む複合酸化物であって、

M2が、La、Bi、V、Nb、Ta、Sb、MoおよびWから選択される少なくとも1種であり、

Zr100モル部に対するBaの含有モル部がpモル部であり、

Zr100モル部に対するPbの含有モル部がqモル部であり、

pが15以上30以下であり、

qが、 $(100 - p) \times r$ （式中、rは、0.94以上1.01以下である）であり、

Zr100モル部に対するM2の含有モル部が、0.1モル部以上1.0モル部以下である

ことを特徴とする複合酸化物を主成分とする磁気組成物を主成分とする。当該複合酸化物は、上記した式 $100 \{ (Pb_{(1-x)}Ba_x)ZrO_3 \} \cdot \alpha M_1$ で表される複合酸化物に対応し得る。

[0028] 上記式中、pは、15以上30以下であり、好ましくは20以上30以下であり、より好ましくは20以上25以下である。pをこのような範囲とすることにより、より大きな絶縁性およびEC効果を得ることができる。また、pの値を変化させることにより、 ΔT がピーク値を示す温度を調整することができる。

[0029] 一の態様において、rは、0.94以上1.00未満であり、例えば0.94以上0.999以下、0.95以上0.999以下、0.965以上0.999以下、または0.98以上0.99以下であり得る。rを1.00未満とすることにより、粒成長が起こりにくく、緻密な磁気組成物が得られ、絶縁性が向上し、より大きな電場を印加することが可能になる。

[0030] 別の態様において、rは、1.00よりも大きく1.01以下であり、好

ましくは、 1.001 以上 1.010 以下、例えば 1.005 以上 1.010 以下であり得る。 r を 1.00 より大きくすることにより、 ΔT の値をより大きくすることができる。

[0031] 上記式中、 $M2$ は、少なくとも1種のドーパ元素であり、 La 、 Bi 、 V 、 Nb 、 Ta 、 Sb 、 Mo および W から選択される。これらのドーパ元素のうち、 La および Bi は、3価（即ち、 La^{3+} および Bi^{3+} ）、5価（即ち、 V^{5+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} および Sb^{5+} ）であり、 Mo および W は6価（即ち、 Mo^{6+} および W^{6+} ）である。

[0032] $Zr100$ モル部に対する $M2$ の含有モル部は、 0.1 以上 1.0 以下であり、好ましくは 0.5 以上 1.0 以下である。 $Zr100$ モル部に対する $M2$ の含有モル部を 0.1 以上 1.0 以下の範囲とすることにより、複合酸化物の絶縁性が向上する。

[0033] 上記の本発明の複合酸化物は、電場を印加した場合に発熱し、除去した場合に吸熱するEC効果を示す。

[0034] 上記の複合酸化物は、ペロブスカイト型であり得る。

[0035] 本発明の磁気組成物は、 $M1$ または $M2$ を有することにより、比較的広い鉛組成領域（即ち、比較的広範囲の y または r ）で大きなEC効果を示す。本発明は、いかなる理論にも拘束されないが、その理由は以下のように考えられる。 Pb を含むペロブスカイト構造を持つ強誘電体セラミックスでは、焼成中に PbO の高い蒸気圧によりセラミックスの Pb が揮発することで焼成後の最終組成において Pb の欠損がおきると考えられる。高温でのEC特性はこの Pb の欠損に影響を受けやすく、有効なEC効果が得られる鉛組成領域が非常に狭くなると考えられる。本発明においては、ドナーとなるイオン（ $M1$ または $M2$ ）が添加されているので、この Pb 欠損のEC効果への影響が、小さくなっていると考えられる。

[0036] 一の態様において、本発明の磁気組成物の平均粒径は、好ましくは $0.5\mu m$ 以上、より好ましくは $0.5\mu m$ 以上 $10\mu m$ 以下、さらに好ましくは $1\mu m$ 以上 $5\mu m$ 以下であり得る。このような粒径を有することにより、誘

電体部の耐電圧、電気熱量効果をより大きくすることができる。上記平均粒径は、電子走査顕微鏡を用いて測定することができる。

[0037] 本発明の磁気組成物は、特に323 K～453 K（50℃～180℃）において、大きなEC効果を示す。また、本発明の磁気組成物は、非常に高い絶縁性を示す。即ち、高い電圧を印加することができる。従って、本発明の磁気組成物を用いることにより、高い電気熱量効果を得ることができる。

[0038] 大きなEC効果を示す温度範囲は、Pb-Ba-Zr複合酸化物におけるPbおよびBaの含有量、特にBaの含有量を変更することにより、調整することができる。

[0039] 本発明の磁気組成物は、高い絶縁性を示し、例えば、 $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、 $1 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、好ましくは $1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、 $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、より好ましくは $1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、 $1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の比抵抗を有する。

[0040] 本発明の磁気組成物は、20 MV/mの電場を印加した場合、0.7 K以上、好ましくは1.0 K以上の ΔT を示す。

[0041] 本発明の磁気組成物は、30 MV/mの電場を印加した場合、1.0 K以上、好ましくは1.5 K以上、より好ましくは2.0 K以上の ΔT を示す。

[0042] 本発明の磁気組成物は、20 MV/m以上、好ましくは30 MV/m以上の耐電圧を示す。

[0043] 本発明の磁気組成物は、例えば、Pb、Ba、ZrおよびM1またはM2の酸化物または塩を混合し、焼成することにより得ることができる。Pb、Ba、ZrおよびM1またはM2が所定の割合となるように混合し、焼成の際、雰囲気中のPb濃度を調整することにより、得られる複合酸化物中のPb含有量を調整することができる。

[0044] 次に、本発明の熱搬送デバイスについて、図面を参照しながら説明する。但し、下記する実施形態の熱搬送デバイスおよび各構成要素の形状および配置等は、図示する例に限定されない。

[0045] 図1に示すように、本発明の第1の実施形態の熱搬送デバイス1aは、一

対の電極 2, 4 と、該一对の電極の間に位置する本発明の磁気組成物から構成される誘電体部 6 とを有して成る。電極 2, 4 間に電圧が印加されると、誘電体部 6 に電場が印加される。その結果、誘電体部 6 は発熱する。また、電極 2, 4 間の電圧が除去されると、誘電体部 6 に印加された電場が消失する。その結果、誘電体部 6 は吸熱する。

[0046] 誘電体部 6 の形状は、特に限定されず、例えばシート状、ブロック状、その他種々の形状に成形することができる。成形方法は、特に限定されず、圧縮、焼結等を用いることができる。また、樹脂またはガラス等のバインダーと混合して成形してもよい。

[0047] 電極 2, 4 を構成する材料としては、特に限定されないが、Ag、Cu、Pt、Ni、Al、Pd、Au、またはこれらの合金（例えば、Ag-Pd 等）が挙げられる。中でも、Pt、Ag、Pd または Ag-Pd が好ましい。

[0048] 電極 2, 4 は、誘電体部に電場を与える機能に加え、誘電体部の熱量を搬送する機能をも有し得る。従って、熱搬送の観点からは、電極を構成する材料は、熱伝導率が高い材料、例えば Ag が好ましい。

[0049] 電極 2, 4 の形状は、特に限定されないが、熱搬送の観点からは、誘電体部 6 の一の表面全体を覆うような形状が好ましい。

[0050] 本発明の熱搬送デバイスは、特に 323 K ~ 453 K (50℃ ~ 180℃) において、大きな EC 効果を示す材料から構成される誘電体部を用いている。従って、本発明の熱搬送デバイスは、発熱時の温度が 323 K ~ 453 K であるスマートフォン、タブレット PC、およびデータサーバー等の電子機器において、熱搬送デバイス、代表的には冷却デバイスとして好適に用いることができる。

[0051] 上記したように、本発明の磁気組成物は、非常に高い絶縁性を示す。従って、本発明の熱搬送デバイスの誘電体層は、耐電圧が高く、電極間に高い電圧を印加することができるので、電場の変化を大きくすることができる。その結果、電場の変化による温度変化 (ΔT) を大きくすることが可能になる。

。

[0052] 以上、本発明の第1の実施形態における熱搬送デバイスを説明したが、本発明は、上記の実施態様に限定されるものではなく、種々の改変が可能である。

[0053] 例えば、図2に示すような熱搬送デバイス1bとすることができる。本発明の第2の実施形態の熱搬送デバイス1bにおいて、複数の内部電極12a、12bと、複数の誘電体部14が交互に積層されている。内部電極12aおよび12bは、それぞれ、熱搬送デバイス1bの端面に配置される外部電極16aおよび16bに、電氣的に接続されている。外部電極16aおよび16bから電圧を印加すると、内部電極14aおよび14b間に電場が形成される。この電場により誘電体部14は発熱する。また、電圧が除去されると、電場が消失し、その結果、誘電体部14は吸熱する。

[0054] 一の態様において、積層される誘電体部14は、すべて同じ組成であってもよく、異なる組成を有する1またはそれ以上誘電体部を積層してもよい。

[0055] このような構造とすることにより、誘電体部14により強い電場を印加することが可能になり、より大きな ΔT を得ることができる。また、内部電極が、誘電体部内部への熱の伝搬経路としても機能することから、効率のよい熱マネジメントを可能にする。

[0056] 以上で説明した熱搬送デバイス1aおよび1bは、電極と誘電体部が、実質的に全面で接触しているが、本発明はこのような構造に限定されず、誘電体部に電場を印加できる構造であればよい。また、熱搬送デバイス1aおよび1bは、直方体のブロック状であるが、本発明の熱搬送デバイスの形状はこれに限定されず、例えば円筒状、シート状であってもよく、さらに凹凸または貫通孔等を有していてもよい。

[0057] 本発明の熱搬送デバイスは、主に電場が解除されて吸熱する際に、またはこの吸熱により熱搬送デバイスの温度が低下した際に、発熱源で生じた熱を吸収する。また、本発明の熱搬送デバイスは、主に電場が印加されて放熱する際に、吸収した熱を外部に放出する。従って、本発明の熱搬送デバイスは

、冷却デバイスとして利用することができる。

[0058] 本発明はまた、本発明の熱搬送デバイスを有して成る電子部品、ならびに本発明の熱搬送デバイスまたは電子部品を有して成る電子機器をも提供する。

[0059] 電子部品としては、特に限定するものではないが、例えば、中央処理装置（CPU）、ハードディスク（HDD）、パワーマネジメントIC（PMIC）、パワーアンプ（PA）、トランシーバーIC、ボルテージレギュレータ（VR）などの集積回路（IC）、発光ダイオード（LED）、白熱電球、半導体レーザーなどの発光素子、電界効果トランジスタ（FET）などの熱源となり得る部品、および、その他の部品、例えば、リチウムイオンバッテリー、基板、ヒートシンク、筐体等の電子機器に一般的に用いられる部品が挙げられる。

[0060] 電子機器としては、特に限定するものではないが、例えば、携帯電話、スマートフォン、パーソナルコンピュータ（PC）、タブレット型端末、ハードディスクドライブ、データサーバー等が挙げられる。

実施例

[0061] ・熱搬送デバイスの調製

$100 \{ (Pb_{(1-x)}Ba_x)ZrO_3 \} \cdot \alpha M1$ で表される複合酸化物の調製において、 Pb_3O_4 、 $BaCO_3$ 、 ZrO_2 および Nb_2O_5 または Ta_2O_5 原料を、下記表の組成となるように秤量し、部分安定化ジルコニア（PSZ : Partial Stabilized Zirconia）ボールとともに粉砕混合を行った。乾燥後、 1000°C で4時間仮焼し、仮焼後の粉体に有機溶剤とバインダーを加えて粉砕混合することでスラリーを形成した。得られたスラリーから、ドクターブレード法により、グリーンシート（厚み $40 \mu\text{m}$ ）を形成した。このグリーンシート上に、Ptペーストをスクリーン印刷した。Ptペーストを印刷したグリーンシートを、図2のような層構造となるように圧着して、積層し、その後カットして、グリーンチップ（ $5\text{mm} \times 7\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ ）を作製した。

[0062] グリーンチップ（2 g）を、450℃～550℃で脱脂した後、アルミナ密閉鞘に10 gの PbZrO_3 粉末とともに封入し、1300℃で4時間焼成して、積層体チップを作製した。得られた積層体チップの両端にAgペーストを塗布し、焼き付けを行い、外部電極を形成して、図2に示す構造を有する試料（熱搬送デバイス）を製造した。尚、試料の組成は、ICP（誘導結合プラズマ発光分光分析）およびXRF（蛍光X線測定）を併用して確認した。

[0063] （評価）

・電気熱量効果の評価（ ΔT 評価）

極細熱電対を試料に直接はりつけ、電場印加時・除去時の温度変化（ ΔT ）を測定した。結果を下記表に示す。

[0064] ・動作温度

上記で測定した ΔT の値が最大となる温度を動作温度として決定した。結果を下記表に示す。

[0065] 判定基準は下記の通りである。

下記（a）～（c）を満たす場合、「G」と判定し、1つでも満たさない場合、「NG」と判定した。

（a） ΔT が最大となる温度が、50℃～180℃の範囲にある。

（b）20 MV/mの電場印加が可能で、かつ、 ΔT が0.7 Kより大きい。

（c）30 MV/mの電場が印加可能である。

また、「×」は、ジュール熱が生じたことを示し、「－」は、測定していないことを示す。

[0066] 代表として、xが0.3であり、yが0.97であり、M1がNbであり、 α が0.1である試料番号101およびM1を含まない試料番号95を、10 MV/mの電場で測定した場合の、温度－ ΔT 図を図3に示す。

[0067]

[表1]

試料番号	Ba置換量x	Pb欠損率y	M1=Nb 添加量 αmol%	ΔTが最大の温度 (°C)	ΔT (K) 10MV/m	ΔT (K) 20MV/m	ΔT (K) 30MV/m	判定
1	0.10	0.93	0.0	196.0	—	—	—	NG
2	0.15	0.93	0.0	174.0	×	—	—	NG
3	0.20	0.93	0.0	148.0	×	—	—	NG
4	0.25	0.93	0.0	—	×	—	—	NG
5	0.30	0.93	0.0	—	×	—	—	NG
6	0.35	0.93	0.0	—	×	—	—	NG
7	0.10	0.93	0.1	194.8	—	—	—	NG
8	0.15	0.93	0.1	172.8	×	—	—	NG
9	0.20	0.93	0.1	146.8	×	—	—	NG
10	0.25	0.93	0.1	—	×	—	—	NG
11	0.30	0.93	0.1	—	×	—	—	NG
12	0.35	0.93	0.1	—	×	—	—	NG
13	0.10	0.93	0.5	190.0	—	—	—	NG
14	0.15	0.93	0.5	168.0	×	—	—	NG
15	0.20	0.93	0.5	142.0	×	—	—	NG
16	0.25	0.93	0.5	—	×	—	—	NG
17	0.30	0.93	0.5	—	×	—	—	NG
18	0.35	0.93	0.5	—	×	—	—	NG
19	0.10	0.93	1.0	183.9	—	—	—	NG
20	0.15	0.93	1.0	161.9	×	—	—	NG
21	0.20	0.93	1.0	135.9	×	—	—	NG
22	0.25	0.93	1.0	—	×	—	—	NG
23	0.30	0.93	1.0	—	×	—	—	NG
24	0.35	0.93	1.0	—	×	—	—	NG
25	0.10	0.93	2.0	180.5	—	—	—	NG
26	0.15	0.93	2.0	149.9	×	—	—	NG
27	0.20	0.93	2.0	123.9	×	—	—	NG
28	0.25	0.93	2.0	—	×	—	—	NG
29	0.30	0.93	2.0	—	×	—	—	NG
30	0.35	0.93	2.0	—	×	—	—	NG

[0068]

[表2]

試料番号	Ba置換量x	Pb欠損率y	M1=Nb 添加量 αmol%	ΔTが最大の温度 (°C)	ΔT (K) 10MV/m	ΔT (K) 20MV/m	ΔT (K) 30MV/m	判定
31	0.10	0.94	0.0	196.00	—	—	—	NG
32	0.15	0.94	0.0	180.1	—	—	—	NG
33	0.20	0.94	0.0	154.6	1.67	×	—	NG
34	0.25	0.94	0.0	127.4	0.97	×	—	NG
35	0.30	0.94	0.0	110.0	0.78	×	—	NG
36	0.35	0.94	0.0	106.0	0.51	×	—	NG
37	0.10	0.94	0.1	194.9	—	—	—	NG
38	0.15	0.94	0.1	178.0	2.72	3.51	3.69	G
39	0.20	0.94	0.1	153.3	1.75	2.52	2.72	G
40	0.25	0.94	0.1	139.1	1.16	1.55	1.75	G
41	0.30	0.94	0.1	110.0	0.78	1.16	1.40	G
42	0.35	0.94	0.1	110.0	0.49	0.92	×	NG
43	0.10	0.94	0.5	189.9	—	—	—	NG
44	0.15	0.94	0.5	172.0	1.97	2.55	2.67	G
45	0.20	0.94	0.5	147.9	1.61	2.33	2.50	G
46	0.25	0.94	0.5	121.1	1.07	1.42	1.60	G
47	0.30	0.94	0.5	103.7	0.66	0.99	1.19	G
48	0.35	0.94	0.5	110.2	0.44	0.83	×	NG
49	0.10	0.94	1.0	183.5	—	—	—	NG
50	0.15	0.94	1.0	168.0	1.80	2.33	2.45	G
51	0.20	0.94	1.0	144.0	1.49	2.16	2.32	G
52	0.25	0.94	1.0	114.7	1.11	1.47	1.66	G
53	0.30	0.94	1.0	110.4	0.52	0.79	0.94	G
54	0.35	0.94	1.0	110.0	0.37	0.69	—	NG
55	0.10	0.94	2.0	180.1	—	—	—	NG
56	0.15	0.94	2.0	149.8	1.53	1.98	×	NG
57	0.20	0.94	2.0	128.3	1.07	1.34	×	NG
58	0.25	0.94	2.0	102.0	0.82	1.10	×	NG
59	0.30	0.94	2.0	108.0	0.24	0.36	—	NG
60	0.35	0.94	2.0	104.0	0.23	0.44	—	NG

[0069]

[表3]

試料番号	Ba置換量x	Pb欠損率y	M1=Nb 添加量 αmol%	ΔTが最大の温度 (°C)	ΔT (K) 10MV/m	ΔT (K) 20MV/m	ΔT (K) 30MV/m	判定
61	0.10	0.965	0.0	196.0	—	—	—	NG
62	0.15	0.965	0.0	180.2	—	—	—	NG
63	0.20	0.965	0.0	154.6	1.72	×	—	NG
64	0.25	0.965	0.0	127.6	1.00	×	—	NG
65	0.30	0.965	0.0	110.0	0.80	×	—	NG
66	0.35	0.965	0.0	106.2	0.53	×	—	NG
67	0.10	0.965	0.1	195.0	—	—	—	NG
68	0.15	0.965	0.1	178.1	2.80	3.62	3.80	G
69	0.20	0.965	0.1	153.3	1.80	2.60	2.80	G
70	0.25	0.965	0.1	139.2	1.20	1.60	1.80	G
71	0.30	0.965	0.1	110.0	0.90	1.20	1.44	G
72	0.35	0.965	0.1	110.1	0.50	0.95	1.20	G
73	0.10	0.965	0.5	189.9	—	—	—	NG
74	0.15	0.965	0.5	172.1	2.03	2.62	2.76	G
75	0.20	0.965	0.5	147.9	1.66	2.40	2.58	G
76	0.25	0.965	0.5	121.2	1.10	1.47	1.65	G
77	0.30	0.965	0.5	103.7	0.68	0.91	1.09	G
78	0.35	0.965	0.5	110.4	0.45	0.86	1.08	G
79	0.10	0.965	1.0	183.6	—	—	—	NG
80	0.15	0.965	1.0	168.1	1.86	2.40	2.52	G
81	0.20	0.965	1.0	144.1	1.54	2.22	2.40	G
82	0.25	0.965	1.0	114.8	1.14	1.52	1.71	G
83	0.30	0.965	1.0	112.0	0.54	0.72	0.86	G
84	0.35	0.965	1.0	110.0	0.38	0.72	0.90	G
85	0.10	0.965	2.0	170.9	×	—	—	NG
86	0.15	0.965	2.0	149.8	1.58	2.04	2.14	G
87	0.20	0.965	2.0	128.4	1.10	1.38	1.71	G
88	0.25	0.965	2.0	102.2	0.85	1.13	1.28	G
89	0.30	0.965	2.0	109.0	0.25	0.33	—	NG
90	0.35	0.965	2.0	104.1	0.24	0.46	—	NG

[0070]

[表4]

試料番号	Ba置換量x	Pb欠損率y	M1=Nb 添加量 αmol%	ΔTが最大の温度 (°C)	ΔT (K) 10MV/m	ΔT (K) 20MV/m	ΔT (K) 30MV/m	判定
91	0.10	0.97	0.0	196.00	—	—	—	NG
92	0.15	0.97	0.0	180.1	—	—	—	NG
93	0.20	0.97	0.0	154.6	1.72	×	—	NG
94	0.25	0.97	0.0	127.4	1.00	×	—	NG
95	0.30	0.97	0.0	110.0	0.80	×	—	NG
96	0.35	0.97	0.0	106.0	0.53	×	—	NG
97	0.10	0.97	0.1	194.9	—	—	—	NG
98	0.15	0.97	0.1	178.0	2.80	3.62	3.80	G
99	0.20	0.97	0.1	153.3	1.80	2.60	2.80	G
100	0.25	0.97	0.1	139.1	1.20	1.60	1.80	G
101	0.30	0.97	0.1	110.0	0.90	1.20	1.44	G
102	0.35	0.97	0.1	110.0	0.50	0.95	1.20	G
103	0.10	0.97	0.5	189.9	—	—	—	NG
104	0.15	0.97	0.5	172.0	2.03	2.62	2.76	G
105	0.20	0.97	0.5	147.9	1.66	2.40	2.58	G
106	0.25	0.97	0.5	121.1	1.10	1.47	1.65	G
107	0.30	0.97	0.5	103.7	0.68	0.91	1.09	G
108	0.35	0.97	0.5	110.2	0.45	0.86	1.08	G
109	0.10	0.97	1.0	183.5	—	—	—	NG
110	0.15	0.97	1.0	168.0	1.86	2.40	2.52	G
111	0.20	0.97	1.0	144.0	1.54	2.22	2.40	G
112	0.25	0.97	1.0	114.7	1.14	1.52	1.71	G
113	0.30	0.97	1.0	112.0	0.54	0.72	0.86	G
114	0.35	0.97	1.0	110.0	0.38	0.72	0.90	G
115	0.10	0.97	2.0	170.8	×	—	—	NG
116	0.15	0.97	2.0	149.8	1.58	2.04	2.14	G
117	0.20	0.97	2.0	128.3	1.10	1.38	1.71	G
118	0.25	0.97	2.0	102.0	0.85	1.13	1.28	G
119	0.30	0.97	2.0	109.0	0.25	0.33	—	NG
120	0.35	0.97	2.0	104.0	0.24	0.46	—	NG

[0071]

[表5]

試料番号	Ba置換量x	Pb欠損率y	M1=Nb 添加量 αmol%	ΔTが最大の温度 (°C)	ΔT (K) 10MV/m	ΔT (K) 20MV/m	ΔT (K) 30MV/m	判定
121	0.10	0.999	0.0	196.00	—	—	—	NG
122	0.15	0.999	0.0	180.1	—	—	—	NG
123	0.20	0.999	0.0	154.6	1.72	×	—	NG
124	0.25	0.999	0.0	127.4	1.00	×	—	NG
125	0.30	0.999	0.0	110.0	0.80	×	—	NG
126	0.35	0.999	0.0	106.0	0.53	×	—	NG
127	0.10	0.999	0.1	194.9	—	—	—	NG
128	0.15	0.999	0.1	178.0	2.80	3.62	3.80	G
129	0.20	0.999	0.1	153.3	1.80	2.60	2.80	G
130	0.25	0.999	0.1	139.1	1.20	1.60	1.80	G
131	0.30	0.999	0.1	110.0	0.80	1.20	1.44	G
132	0.35	0.999	0.1	110.0	0.50	0.95	×	NG
133	0.10	0.999	0.5	189.9	—	—	—	NG
134	0.15	0.999	0.5	172.0	2.03	2.62	2.76	G
135	0.20	0.999	0.5	147.9	1.66	2.40	2.58	G
136	0.25	0.999	0.5	121.1	1.10	1.47	1.65	G
137	0.30	0.999	0.5	103.7	0.68	1.02	1.22	G
138	0.35	0.999	0.5	110.2	0.45	0.89	—	—
139	0.10	0.999	1.0	183.5	—	—	—	NG
140	0.15	0.999	1.0	168.0	1.86	2.40	2.52	G
141	0.20	0.999	1.0	144.0	1.54	2.22	2.40	G
142	0.25	0.999	1.0	114.7	1.14	1.52	1.71	G
143	0.30	0.999	1.0	112.0	0.54	0.81	0.97	G
144	0.35	0.999	1.0	110.0	0.38	0.72	—	—
145	0.10	0.999	2.0	180.5	×	—	—	NG
146	0.15	0.999	2.0	149.8	1.58	2.04	×	NG
147	0.20	0.999	2.0	128.3	1.10	1.38	×	NG
148	0.25	0.999	2.0	102.0	0.85	1.13	×	NG
149	0.30	0.999	2.0	84.6	0.25	0.38	—	NG
150	0.35	0.999	2.0	104.0	0.24	0.46	—	NG

[0072]

[表6]

試料番号	Ba置換量x	Pb欠損率y	M1=Nb 添加量 α mol%	ΔTが最大の温度 (°C)	ΔT (K) 10MV/m	ΔT (K) 20MV/m	ΔT (K) 30MV/m	判定
151	0.10	1.00	0.0	196.0	—	—	—	NG
152	0.15	1.00	0.0	180.1	×	—	—	NG
153	0.20	1.00	0.0	154.6	×	—	—	NG
154	0.25	1.00	0.0	127.4	×	—	—	NG
155	0.30	1.00	0.0	110.0	×	—	—	NG
156	0.35	1.00	0.0	106.0	×	—	—	NG
157	0.10	1.00	0.1	194.9	×	—	—	NG
158	0.15	1.00	0.1	178.0	2.38	3.08	3.23	G
159	0.20	1.00	0.1	153.3	1.53	2.21	2.38	G
160	0.25	1.00	0.1	139.1	1.02	1.36	1.53	G
161	0.30	1.00	0.1	110.0	0.68	1.02	1.22	G
162	0.35	1.00	0.1	110.0	0.43	0.81	1.02	G
163	0.10	1.00	0.5	189.9	—	—	—	NG
164	0.15	1.00	0.5	172.0	1.73	2.23	2.34	G
165	0.20	1.00	0.5	147.9	1.41	2.04	2.19	G
166	0.25	1.00	0.5	121.1	0.94	1.25	1.40	G
167	0.30	1.00	0.5	103.7	0.58	0.87	1.04	G
168	0.35	1.00	0.5	110.2	0.38	0.73	0.92	G
169	0.10	1.00	1.0	183.5	—	—	—	NG
170	0.15	1.00	1.0	168.0	1.58	2.04	2.15	G
171	0.20	1.00	1.0	144.0	1.31	1.89	2.04	G
172	0.25	1.00	1.0	114.7	0.97	1.29	1.45	G
173	0.30	1.00	1.0	111.3	0.46	0.80	0.85	G
174	0.35	1.00	1.0	110.0	0.32	0.61	—	NG
175	0.10	1.00	2.0	180.2	—	—	—	NG
176	0.15	1.00	2.0	149.8	1.34	1.74	×	NG
177	0.20	1.00	2.0	128.3	0.94	1.17	×	NG
178	0.25	1.00	2.0	102.0	0.72	0.96	×	NG
179	0.30	1.00	2.0	108.0	0.21	0.32	—	NG
180	0.35	1.00	2.0	104.0	0.20	0.39	—	NG

[0073]

[表7]

試料番号	Ba置換量x	Pb欠損率y	M1=Nb 添加量 α mol%	ΔTが最大の温度 (°C)	ΔT (K) 10MV/m	ΔT (K) 20MV/m	ΔT (K) 30MV/m	判定
181	0.10	1.01	0.0	196.0	—	—	—	NG
182	0.15	1.01	0.0	180.1	—	—	—	NG
183	0.20	1.01	0.0	154.6	1.72	×	—	NG
184	0.25	1.01	0.0	127.4	1.00	×	—	NG
185	0.30	1.01	0.0	110.0	0.80	×	—	NG
186	0.35	1.01	0.0	106.0	0.53	×	—	NG
187	0.10	1.01	0.1	194.9	—	—	—	NG
188	0.15	1.01	0.1	178.0	2.80	3.62	3.80	G
189	0.20	1.01	0.1	153.3	1.80	2.60	2.80	G
190	0.25	1.01	0.1	139.1	1.20	1.60	1.80	G
191	0.30	1.01	0.1	110.0	0.80	1.20	1.44	G
192	0.35	1.01	0.1	110.0	0.50	0.95	×	NG
193	0.10	1.01	0.5	189.9	—	—	—	NG
194	0.15	1.01	0.5	172.0	2.03	2.62	2.76	G
195	0.20	1.01	0.5	147.9	1.66	2.40	2.58	G
196	0.25	1.01	0.5	121.1	1.10	1.47	1.65	G
197	0.30	1.01	0.5	103.7	0.68	1.02	1.22	G
198	0.35	1.01	0.5	110.2	0.45	0.89	—	—
199	0.10	1.01	1.0	183.5	—	—	—	NG
200	0.15	1.01	1.0	168.0	1.86	2.40	2.52	G
201	0.20	1.01	1.0	144.0	1.54	2.22	2.40	G
202	0.25	1.01	1.0	114.7	1.14	1.52	1.71	G
203	0.30	1.01	1.0	112.0	0.54	0.81	0.97	G
204	0.35	1.01	1.0	110.0	0.38	0.72	—	—
205	0.10	1.01	2.0	180.5	×	—	—	NG
206	0.15	1.01	2.0	149.8	1.58	2.04	×	NG
207	0.20	1.01	2.0	128.3	1.10	1.38	×	NG
208	0.25	1.01	2.0	102.0	0.85	1.13	×	NG
209	0.30	1.01	2.0	84.6	0.25	0.38	—	NG
210	0.35	1.01	2.0	104.0	0.24	0.46	—	NG

[0074]

[表8]

試料番号	Ba置換量x	Pb欠損率y	M1=Nb 添加量 α mol%	ΔTが最大の温度 (°C)	ΔT (K) 10MV/m	ΔT (K) 20MV/m	ΔT (K) 30MV/m	判定
211	0.10	1.02	0.0	196.0	—	—	—	NG
212	0.15	1.02	0.0	174.0	×	—	—	NG
213	0.20	1.02	0.0	148.0	×	—	—	NG
214	0.25	1.02	0.0	—	×	—	—	NG
215	0.30	1.02	0.0	—	×	—	—	NG
216	0.35	1.02	0.0	—	×	—	—	NG
217	0.10	1.02	0.1	194.8	—	—	—	NG
218	0.15	1.02	0.1	172.8	×	—	—	NG
219	0.20	1.02	0.1	146.8	×	—	—	NG
220	0.25	1.02	0.1	—	×	—	—	NG
221	0.30	1.02	0.1	—	×	—	—	NG
222	0.35	1.02	0.1	—	×	—	—	NG
223	0.10	1.02	0.5	190.0	—	—	—	NG
224	0.15	1.02	0.5	168.0	×	—	—	NG
225	0.20	1.02	0.5	142.0	×	—	—	NG
226	0.25	1.02	0.5	—	×	—	—	NG
227	0.30	1.02	0.5	—	×	—	—	NG
228	0.35	1.02	0.5	—	×	—	—	NG
229	0.10	1.02	1.0	183.9	—	—	—	NG
230	0.15	1.02	1.0	161.9	×	—	—	NG
231	0.20	1.02	1.0	135.9	×	—	—	NG
232	0.25	1.02	1.0	—	×	—	—	NG
233	0.30	1.02	1.0	—	×	—	—	NG
234	0.35	1.02	1.0	—	×	—	—	NG
235	0.10	1.02	2.0	180.5	—	—	—	NG
236	0.15	1.02	2.0	149.9	×	—	—	NG
237	0.20	1.02	2.0	123.9	×	—	—	NG
238	0.25	1.02	2.0	—	×	—	—	NG
239	0.30	1.02	2.0	—	×	—	—	NG
240	0.35	1.02	2.0	—	×	—	—	NG

[0075] 上記の結果から、本発明の範囲にある試料は、電子機器での利用に適した動作温度において、高い絶縁性と、大きなΔTを有し、30MV/mの電場でも絶縁性を維持することが確認された。特に、xが0.25以下である場合、20MV/mの電場印加でのΔTが1.0K以上であり、より特性が向上することが確認された。また、図3に示されるように、M1をドーピングした本発明の試料101は、M1をドーピングしていない試料95よりもΔTが全体的に高く、使用可能領域が広いことが確認された。

産業上の利用可能性

[0076] 本発明の熱搬送デバイスは、種々の電子機器、例えば、熱対策問題が顕著化している携帯電話などの小型電子機器の冷却デバイスとして利用することができる。

符号の説明

[0077] 1 a, 1 b…熱搬送デバイス

2, 4…電極

6…誘電体部

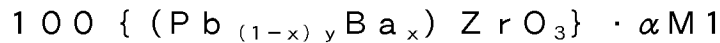
1 2 a, 1 2 b…内部電極

1 4…誘電体部

1 6 a, 1 6 b…外部電極

請求の範囲

[請求項1] 下記式：



[式中、M1は、La、Bi、V、Nb、Ta、Sb、MoおよびWから選択される少なくとも1種であり、

xは、0.15以上0.30以下であり、

yは、0.94以上1.01以下であり、

αは、0.1以上1.0以下である。]

で表される複合酸化物を主成分とする磁気組成物。

[請求項2] M1が、NbおよびTaから選択される少なくとも1種であることを特徴とする、請求項1に記載の磁気組成物。

[請求項3] yが、0.965以上0.999以下であることを特徴とする、請求項1または2に記載の磁気組成物。

[請求項4] Pb、Ba、ZrおよびM2を含む複合酸化物であって、
M2が、La、Bi、V、Nb、Ta、Sb、MoおよびWから選択される少なくとも1種であり、

Zr100モル部に対するBaの含有モル部がpモル部であり、

Zr100モル部に対するPbの含有モル部がqモル部であり、

pが15以上30以下であり、

qが、 $(100 - p) \times r$ (式中、rは、0.94以上1.01以下である) であり、

Zr100モル部に対するM2の含有モル部が、0.1モル部以上1.0モル部以下である

ことを特徴とする複合酸化物を主成分とする磁気組成物。

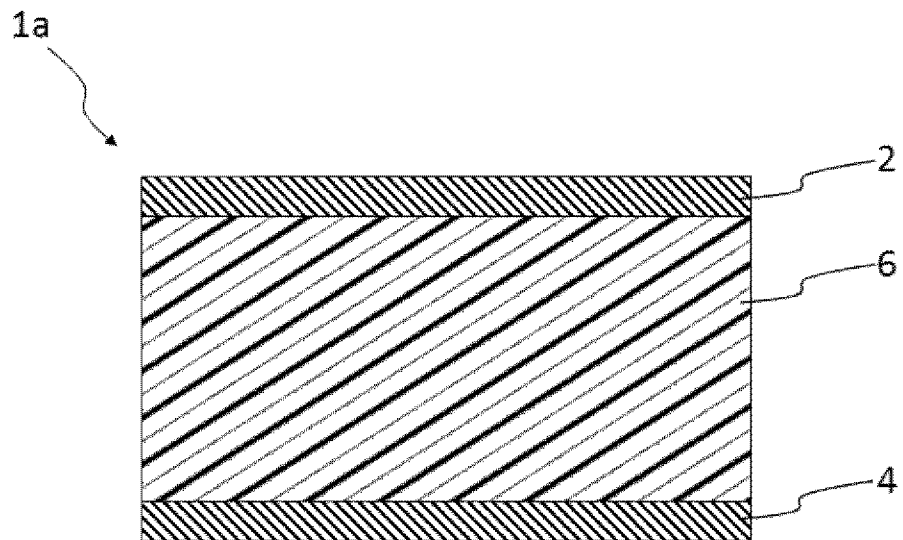
[請求項5] M2が、NbおよびTaから選択される少なくとも1種であることを特徴とする、請求項4に記載の磁気組成物。

[請求項6] rが、0.965以上0.999以下であることを特徴とする、請求項4または5に記載の磁気組成物。

- [請求項7] 少なくとも2つの電極と、電極の間に位置する請求項1～6のいずれか1項に記載の磁気組成物から構成される誘電体部とを有して成る熱搬送デバイス。
- [請求項8] 複数の電極と、複数の誘電体部とが交互に積層されていることを特徴とする、請求項7に記載の熱搬送デバイス。
- [請求項9] 冷却デバイスである、請求項7または8に記載の熱搬送デバイス。
- [請求項10] 請求項7～9のいずれか1項に記載の熱搬送デバイスを有してなる電子部品。
- [請求項11] 請求項7～9のいずれか1項に記載の熱搬送デバイスまたは請求項10に記載の電子部品を有してなる電子機器。

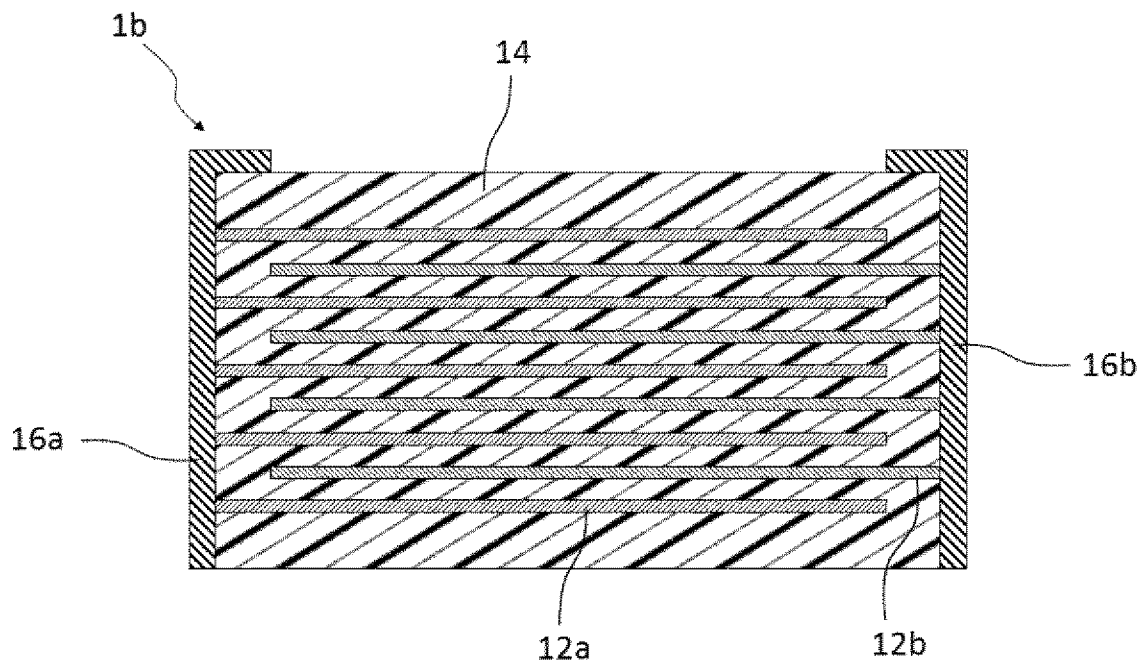
[図1]

図1



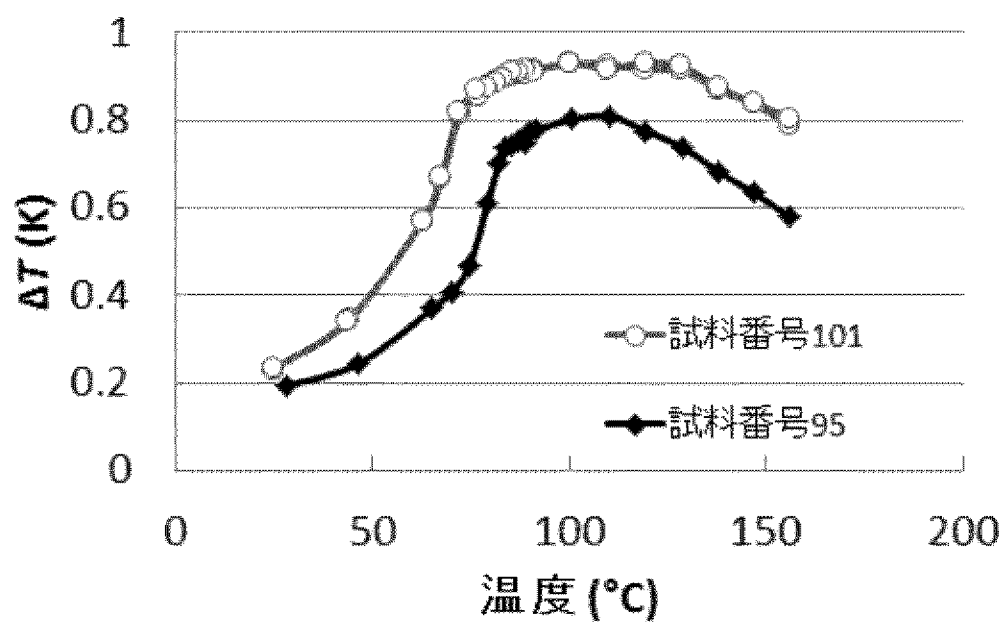
[図2]

図2



[図3]

図3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/001463

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B35/488(2006.01)i, H01B3/12(2006.01)i, H01F1/00(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)

C04B35/48-35/493, H01B3/12

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 1996-2017

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2017 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2017

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

Science Direct, JSTPlus(JDreamIII), JST7580(JDreamIII),
JSTChina(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	BARBARA Fraygola et al., Effects of Nb doping in lead barium zirconate ceramics, 2013 Joint UFFC, EFTF and PFM Symposium, 2014.02, Pages 89-92	1, 2, 4, 5 3, 6-11
X A	CHENG-Lung Hung et al., Effects of Nb doping on highly fatigue-resistant thin films of (Pb0.8Ba0.2)ZrO3 for ferroelectric memory application, Journal of Crystal Growth, 2005.02, Vol. 274, Issues 3-4, Pages 402-406	1, 2, 4, 5 3, 6-11
A	XIHONG Hao et al., Enhanced dielectric properties of lead barium zirconate thin films by manganese doping, Applied Surface Science, 2010.03, Vol. 256, Pages 4902-4905	1-11

☒ 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
07 March 2017 (07.03.17)Date of mailing of the international search report
21 March 2017 (21.03.17)Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/001463

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	BIAOLIN Peng et al., A Giant Electrocaloric Effect in Nanoscale Antiferroelectric and Ferroelectric Phases Coexisting in a Relaxor Pb _{0.8} Ba _{0.2} ZrO ₃ Thin Film at Room Temperature, Advanced Functional Materials, 2013.01, Vol. 23, Pages 2987-2992	1-11
A	JP 5-190376 A (Toshiba Corp.), 30 July 1993 (30.07.1993), full specification (Family: none)	1-11
A	JP 53-79299 A (Nippon Telegraph & Telephone Public Corp.), 13 July 1978 (13.07.1978), full specification (Family: none)	1-11
A	JP 2015-94552 A (Denso Corp.), 18 May 2015 (18.05.2015), full specification (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C04B35/488(2006.01)i, H01B3/12(2006.01)i, H01F1/00(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. C04B35/48-35/493, H01B3/12

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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)

Science Direct, JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII)

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	BARBARA Fraygola et al., Effects of Nb doping in lead barium zirconate ceramics, 2013 Joint UFFC, EFTF and PFM Symposium, 2014.02, Pages 89-92	1, 2, 4, 5 3, 6-11
X A	CHENG-Lung Hung et al., Effects of Nb doping on highly fatigue-resistant thin films of (Pb0.8Ba0.2)ZrO3 for ferroelectric memory application, Journal of Crystal Growth, 2005.02, Vol. 274, Issues 3-4, Pages 402-406	1, 2, 4, 5 3, 6-11

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

07.03.2017

国際調査報告の発送日

21.03.2017

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)

末松 佳記

4 T

3443

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	XIHONG Hao et al., Enhanced dielectric properties of lead barium zirconate thin films by manganese doping, Applied Surface Science, 2010.03, Vol. 256, Pages 4902-4905	1-11
A	BIAOLIN Peng et al., A Giant Electrocaloric Effect in Nanoscale Antiferroelectric and Ferroelectric Phases Coexisting in a Relaxor Pb0.8Ba0.2ZrO3 Thin Film at Room Temperature, Advanced Functional Materials, 2013.01, Vol. 23, Pages 2987-2992	1-11
A	JP 5-190376 A (株式会社東芝) 1993.07.30, 明細書全文 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 53-79299 A (日本電信電話公社) 1978.07.13, 明細書全文 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2015-94552 A (株式会社デンソー) 2015.05.18, 明細書全文 (ファミリーなし)	1-11