

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 2 月 27 日 (27.02.2003)

PCT

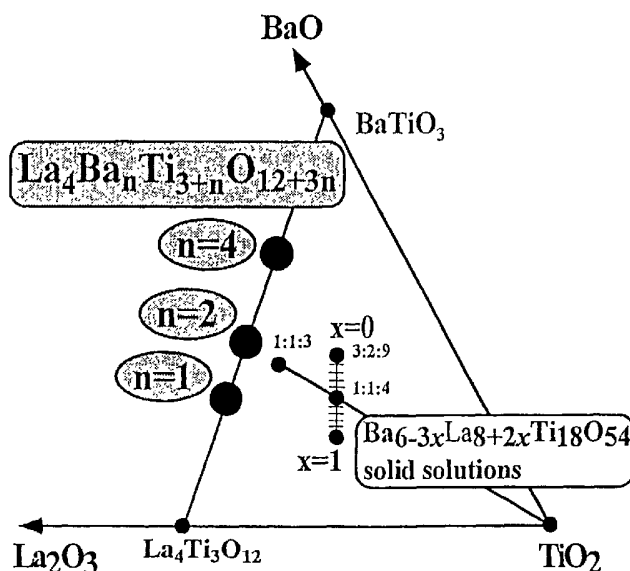
(10) 国際公開番号
WO 03/016237 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C04B 35/46, 35/50, H01B 3/12 (71) 出願人 および
(21) 国際出願番号: PCT/JP02/06823 (72) 発明者: 大里 齊 (OHSATO, Hitoshi) [JP/JP]; 〒468-0021 愛知県 名古屋市 天白区 天白町 大字 平針 字 黒石 2 8 4 5 番地 2 7 2 平針住宅 1 3-2 8 Aichi (JP).
(22) 国際出願日: 2002 年 7 月 4 日 (04.07.2002) (72) 発明者; および
(25) 国際出願の言語: 日本語 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 原田 昭雄 (HARADA, Akio) [JP/JP]; 〒536-0011 大阪府 大阪市 城東区 放出西 2 丁目 7 番 1 9 号 大研化学工業株式会社内 Osaka (JP). 大川 隆 (OKAWA, Takashi) [JP/JP]; 〒536-0011 大阪府 大阪市 城東区 放出西 2 丁目 7 番 1 9 号 大研化学工業株式会社内 Osaka (JP). 岡部 宏城 (OKABE, Hiroki) [JP/JP]; 〒536-0011 大阪府 大阪市 城東区 放出西 2 丁目 7 番 1 9 号 大研化学工業株式会社内 Osaka (JP).
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ: 特願2001-241708 2001 年 8 月 9 日 (09.08.2001) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大研化学工業株式会社 (DAIKEN CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒536-0011 大阪府 大阪市 城東区 放出西 2 丁目 7 番 1 9 号 Osaka (JP). (74) 代理人: 三木 久巳 (MIKI, Hisami); 〒541-0041 大阪府 大阪市 中央区 北浜 2 丁目 1 番 2 1 号 北浜カタノビル 7 0 1 号 Osaka (JP).

[続葉有]

(54) Title: MICROWAVE DIELECTRIC COMPOSITE COMPOSITION .

(54) 発明の名称: マイクロ波誘電体複合組成物



(57) Abstract: Various high quality microwave dielectric composite compositions prepared by replacing a part of Ba, La or Ti with another element in a dielectric material represented by $Ba_nLa_4Ti_{3+n}O_{12+3n}$. A first embodiment thereof comprises a ceramic composition represented by $(Ba_{1-x}A_x)_nLa_4Ti_{3+n}O_{12+3n}$, wherein A is an alkaline earth metal element except Ba, and $0.5 < n < 5$ and $0 < x$

[続葉有]



WO 03/016237 A1



(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

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。

< 0.5, which is a composite composition being homologous to the former dielectric material and having a chemical formula obtained by replacing a part of Ba with an alkaline earth metal element except Ba. Similarly, a part of La and a part of Ti can be replaced with a rare earth element except La and an element except Ti, respectively. The above various microwave dielectric composite compositions can be used for adjusting microwave dielectric characteristics of a material through replacing a part of a constituent element with another element and thus increasing the variety of the material for a dielectric resonator.

(57) 要約:

$Ba_n La_4 Ti_{3+n} O_{12+3n}$ からなる誘電体において、Ba や La や Ti に他の元素を一部置換して複合体を形成し、多様で良質なマイクロ波誘電体複合組成物を開発する。その第1発明であるマイクロ波誘電体複合組成物は、 $(Ba_{1-x} A_x)_n La_4 Ti_{3+n} O_{12+3n}$ (AはBa以外のアルカリ土類金属元素、 $0.5 < n < 5$ 、 $0 < x < 0.5$) で表されるセラミック組成物から構成される。この第1発明はBaの一部をBa以外のアルカリ土類金属元素に置換したホモログス複合組成物およびホモログス類似複合組成物で構成されている。同様に、Laの一部をLa以外の希土類元素又は3価の陽イオンで置換し、またTiの一部をTi以外の元素で置換することもできる。構成元素を一部置換することにより、マイクロ波誘電体特性を可変調整でき、誘電体共振器材料に多様性を導入できる。

明 細 書

マイクロ波誘電体複合組成物

(技術分野)

本発明は携帯電話等の移動体通信において誘電体共振器・誘電体基板・誘電体アンテナ等に利用されるマイクロ波誘電体組成物に関し、更に詳細には、優れた品質係数・誘電率・温度係数を有した新規なマイクロ波誘電体組成物に関する。

(従来技術)

最近の通信情報量の増加は高周波化を促進し、3GHz～30GHzのマイクロ波による通信が目覚ましい勢いで展開されている。その代表は携帯電話であり、回路部品の小型化と高品質化を通して、携帯電話の小型化・軽量化・高機能化が追求され、その普及は急速である。

発信器とフィルターは通信機器の重要な部品で、マイクロ波信号を送信及び受信する回路素子である。この回路素子にセラミックスの誘電体が利用され、マイクロ波に共振して送受信を行うため、マイクロ波誘電体共振器と称される。このマイクロ波誘電体共振器の高品質化と低価格化によって、今日の携帯電話の普及が見られるようになった。

このマイクロ波誘電体共振器には、次の3種の性質が要求される。

(1) 比誘電率 (ϵ_r) が大きいこと：真空中のマイクロ波の波長を λ_0 とすると、この誘電体中の波長 λ は $\lambda = \lambda_0 / \sqrt{\epsilon_r}$ となる。共振器の寸法を $\sqrt{\epsilon_r}$ 分の1にすることができるため、大きな ϵ_r の誘電体を用いれば共振器の小型化が可能になる。

(2) 品質係数 ($Q \cdot f$) が大きいこと：誘電体中をマイクロ波が通過するときにエネルギー損失があり、この誘電損失を $\tan \delta$ で表す。いわゆるQ値は $Q = 1 / \tan \delta$ で与えられるから、誘電損失が小さいものはQ値が大きくなる。このQ値は共振周波数 f に依存し、 $Q \cdot f = \text{一定}$ の関係が成立している。この $Q \cdot f$ を品質係数と呼び、 $Q \cdot f$ 値が大きいほど高品質であるので誘電体損失の評価

に用いられる。

(3) 共振周波数の温度係数 (τ_f) がゼロに近いこと：共振周波数が温度によって変化しないためには、回路系の共振周波数の温度係数 (τ_f) をゼロにするか、又はゼロに近づけることが望ましい。

これらの条件を満足する材料開発が進められているが、実際には3条件を全て具有する材料開発はなかなか困難である。そのため、従来、携帯電話・PHS等の1GHz帯では高誘電率の材料が用いられ、衛星放送用ダウンコンバーター等の10GHz帯では高いQ値を有する複合ペロブスカイト材料等が用いられてきた。つまり、周波数領域に合わせて、材料を使い分けているのが現状である。

本発明者等は良質のマイクロ波誘電体組成物を開発するため鋭意研究した結果、 $\text{BaO} \cdot \text{R}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{TiO}_2$ の組成を中心とするタングステンブロンズ型組成物を想到するに至った。このマイクロ波誘電体組成物は $\text{Ba}_{6-3X}\text{R}_{8+2X}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ (Rは希土類元素、 $0.5 \leq X \leq 0.7$) で表され、既に特願平10-274005号として公開している。

このタングステンブロンズ型組成物は、製造が比較的容易であり、短期間に大量生産を要求される携帯電話分野に適したマイクロ波材料である。しかし、比誘電率 ϵ_r 、品質係数 $Q \cdot f$ 及び共振周波数の温度係数 τ_f の3条件から判断する限り、更に良質のマイクロ波誘電体材料の実現に向けて開発が要求される段階にあると云える。

このような中で、本発明者等は、タングステンブロンズ型組成物の組成の近傍に、優れたマイクロ波誘電体特性を有する一連の組成物を発見するに至った。この組成物の組成式は $\text{Ba}_n\text{La}_4\text{Ti}_{3+n}\text{O}_{12+3n}$ ($n=1, 2, 4$) で表されることが分かった。

更に研究を続ける中で、この組成物は、C. Vineis, P.K. Davies, T. Negas 及び S. Bell の4名により、「ヘキサゴナルペロブスカイトのマイクロ波誘電体特性 (Microwave Dielectric Properties of Hexagonal Perovskites)」 (Materials Research Bulletin, Vol.31(1996)pp.431-437) として既に発表されていることを知るに至った。

この論文の中で、C. Vineis 等は、 $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 及び $\text{Ba}_2\text{La}_4\text{Ti}_5$

O_{18} の組成式で表される組成物の誘電体特性を開示している。これら2種の組成物は、本発明者等が独立して系統的に発見した一連のセラミック組成物、 $\text{Ba}_n\text{La}_4\text{Ti}_{3+n}\text{O}_{12+3n}$ の $n=1, 2$ に相当することが分かる。 n を1、2又は4とした場合におけるこの一般式で与えられる組成物をホモロガス組成物と称する。

このホモロガスシリーズの組成物は、C. Vineis 等も発表しているように、比誘電率 ϵ_r 、品質係数 $Q \cdot f$ 及び共振周波数の温度係数 τ_f の3条件をそれなりに満足したマイクロ波誘電体材料で、携帯電話などのマイクロ波製品に応用できる性能を有している。

このように優れた特性を有するホモロガス組成物を $\text{Ba}_n\text{La}_4\text{Ti}_{3+n}\text{O}_{12+3n}$ ($n=1, 2$ and 4) のような $\text{Ba}-\text{La}-\text{Ti}$ 系に限定せず、更に改良を加えて高品質化を図ることが要望されている。

しかし、現在のところ、この組成物は、組成式が $\text{Ba}_n\text{La}_4\text{Ti}_{3+n}\text{O}_{12+3n}$ の場合に限定され、しかも $n=1, 2, 4$ の整数により限定された純粋状態のセラミック組成物である。この種のホモロガス組成物だけでは材料選択の幅が狭く、品質改良や製品の多様化にも限界がある。

また、上記のように、成分組成、成分比及び純度に関する厳密な製造条件は、マイクロ波誘電体の製造単価の低減を困難にし、逆にマイクロ波誘電体共振器の価格上昇を誘引する原因となる。従って、携帯電話の更なる普及と高機能化を促進するためには、マイクロ波誘電体の製造原価の低減を実現する研究が是非とも必要になる。

従って、本発明の第1目的は、 $\text{Ba}_n\text{La}_4\text{Ti}_{3+n}\text{O}_{12+3n}$ のホモロガス構造を保持しながら、 Ba や La や Ti に他の元素を添加した複合体を形成して、多様で良質なマイクロ波誘電体複合組成物を開発することである。また、本発明の第2の目的は、指数 n を1、2、4の近傍にまで拡大して高品質でコストダウンを図ることのできるマイクロ波誘電体複合組成物を実現することである。

(発明の開示)

本発明は上記目的を達成するためになされたものであり、その第1の発明は、
 $(Ba_{1-x}A_x)_nLa_4Ti_{3+n}O_{12+3n}$ (AはBa以外のアルカリ土類金属元素、 $0.5 < n < 5$ 、 $0 < x < 0.5$) で表されるセラミック組成物からなることを特徴とするマイクロ波誘電体複合組成物である。

第2の発明は、 $Ba_n(La_{1-y}R_y)_4Ti_{3+n}O_{12+3n}$ (RはLa以外の希土類元素又はAl、 $0.5 < n < 5$ 、 $0 < y < 0.5$) で表されるセラミック組成物からなることを特徴とするマイクロ波誘電体複合組成物である。

第3の発明は、 $Ba_nLa_4(Ti_{1-z}M_z)_{3+n}O_{12+3n}$ (MはTi以外の添加元素、 $0.5 < n < 5$ 、 $0 < z < 0.5$) で表されるセラミック組成物からなることを特徴とするマイクロ波誘電体複合組成物である。

第4の発明は、 $(Ba_{1-x}A_x)_n(La_{1-y}R_y)_4Ti_{3+n}O_{12+3n}$ (AはBa以外のアルカリ土類金属元素、RはLa以外の希土類元素又はAl、 $0.5 < n < 5$ 、 $0 < x < 0.5$ 、 $0 < y < 0.5$) で表されるセラミック組成物からなることを特徴とするマイクロ波誘電体複合組成物である。

第5の発明は、 $(Ba_{1-x}A_x)_nLa_4(Ti_{1-z}M_z)_{3+n}O_{12+3n}$ (AはBa以外のアルカリ土類金属元素、MはTi以外の添加元素、 $0.5 < n < 5$ 、 $0 < x < 0.5$ 、 $0 < z < 0.5$) で表されるセラミック組成物からなることを特徴とするマイクロ波誘電体複合組成物である。

第6の発明は、 $Ba_n(La_{1-y}R_y)_4(Ti_{1-z}M_z)_{3+n}O_{12+3n}$ (RはLa以外の希土類元素又はAl、MはTi以外の添加元素、 $0.5 < n < 5$ 、 $0 < y < 0.5$ 、 $0 < z < 0.5$) で表されるセラミック組成物からなることを特徴とするマイクロ波誘電体複合組成物である。

第7の発明は、 $(Ba_{1-x}A_x)_n(La_{1-y}R_y)_4(Ti_{1-z}M_z)_{3+n}O_{12+3n}$ (AはBa以外のアルカリ土類金属元素、RはLa以外の希土類元素又はAl、MはTi以外の添加元素、 $0.5 < n < 5$ 、 $0 < x < 0.5$ 、 $0 < y < 0.5$ 、 $0 < z < 0.5$) で表されるセラミック組成物からなることを特徴とするマイクロ波誘電体複合組成物である。

本発明を説明するために、まず公知のホモロガス組成物について説明する。B

$a_n \text{La}_4 \text{Ti}_{3+n} \text{O}_{12+3n}$ ($n=1, 2, 4$) で表される組成物は、ホモロガス組成物と呼ばれている。本発明者等は、 $\text{BaO} \cdot \text{La}_2 \text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ の三成分系組成物を研究する中で、擬似タングステンブロンズ型組成物の近傍にこのホモロガス組成物を発見し、そのマイクロ波誘電体特性が優れていることを発見したのである。

図1は $\text{BaO} \cdot \text{La}_2 \text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ を示した三成分図である。前記ホモロガス組成物は、 BaTiO_3 と $\text{La}_4 \text{Ti}_3 \text{O}_{12}$ を結ぶライン上に位置しており、 $\text{La}_4 \text{Ti}_3 \text{O}_{12}$ が50mol%の所に $\text{BaLa}_4 \text{Ti}_4 \text{O}_{15}$ ($n=1$)が存在し、 $\text{La}_4 \text{Ti}_3 \text{O}_{12}$ が33mol%の所に $\text{Ba}_2 \text{La}_4 \text{Ti}_5 \text{O}_{18}$ ($n=2$)が存在し、 $\text{La}_4 \text{Ti}_3 \text{O}_{12}$ が20mol%の所に $\text{Ba}_4 \text{La}_4 \text{Ti}_7 \text{O}_{24}$ ($n=4$)が存在している。

図2は $n=1$ と $n=2$ のホモロガス組成物の結晶構造を示している。これらの結晶構造は、 Ti^{4+} を含む酸素6配位八面体と La^{3+} と Ba^{2+} とが特定位置に配列している構造である。この構造は、層状ペロブスカイト構造と考えることもできる。

ホモロガスとは部分構造のことで、大きな n の部分構造の中に、小さな n の部分構造が含まれていることを意味する。図2から分かるように、 $n=2$ の $\text{Ba}_2 \text{La}_4 \text{Ti}_5 \text{O}_{18}$ の結晶構造の中には $n=1$ の $\text{BaLa}_4 \text{Ti}_4 \text{O}_{15}$ の結晶構造が含まれている。図には示していないが、 $n=4$ の結晶構造の中には、 $n=1$ 及び $n=2$ の結晶構造が包含されていることが分かっている。

このように、 n が増加するに伴いホモロガス構造（部分構造）は系統的に高次化する性質を有する。このように、ホモロガス組成物は同じ元素構成であって、高次の結晶構造が低次構造を内蔵しながら系統的に変化する組成物である。そして、この $\text{Ba}-\text{La}$ 系のホモロガス構造に、優秀なマイクロ波誘電体特性が内包されていることが、本発明者等や前述したC. Vineis等によって発見されたのである。

本発明者等は更に研究を継続し、この $\text{Ba}-\text{La}$ 系のホモロガス構造が優秀なマイクロ波誘電体特性を発現するなら、 Ba の一部を他のアルカリ土類金属元素で置換したホモロガス構造も同様に優秀なマイクロ波誘電体特性を発現するに違

いないと考えるに到った。

同様に、L a の一部を他の希土類元素で置換したホモロガス構造、T i の一部を他の元素で置換したホモロガス構造でも同様に優秀なマイクロ波誘電体特性を発現するに違いないと考えるに到った。即ち、本発明のうち第 1 の部分は、セラミック組成物がホモロガス構造を有する場合には、マイクロ波誘電体特性が優れているという思想に基づいて為されている。

ホモロガス構造を不変にした組成物としては、他の 4 ケースも含まれる。つまり、構成元素の一部置換を前提として、B a と L a の両者を一部置換する場合、B a と T i の両者を一部置換する場合、L a と T i の両者を一部置換する場合、最後に B a と L a と T i の三者を一部置換する場合である。

つまり、B a と L a と T i の一部置換において、いずれか一者だけを一部置換する場合、二者を一部置換する場合、三者全部を一部置換する 7 ケースの場合は、 $n = 1, 2, 4$ が保証されている限り、組成物としてのホモロガス構造は維持されている。つまり、ホモロガス構造を不変に保持しながら、公知の B a - L a - T i 系組成物を変形させることによって本発明の第 1 の目的が達成された。

次に、本発明者等は、 $n = 1, 2, 4$ に限定されたホモロガス構造だけでなく、この整数から多少外れた位置にあるホモロガス類似構造も、優秀なマイクロ波誘電体特性を発現するのではないかと着想した。このホモロガス類似構造とは、 $n = 1$ と $n = 2$ のホモロガス構造の共存組成物のように、複数のホモロガス組成物の混合系や、 $n = 1$ や $n = 2$ 等のホモロガス組成物を主成分とする組成物などを意味している。この中でも、複数のホモロガス組成物の混合系が良好である。特に、 $n = 1, 2, 4$ の周辺の組成比 n でマイクロ波誘電体特性が良好になるのではないかと考えた。従って、組成比 n を整数から実数にまで拡張することにする。

$n = 1, 2, 4$ の近傍の組成比として、 $0.5 < n < 5$ の範囲の組成比を検討した。その結果、この範囲内にあるマイクロ波誘電体複合組成物であれば、携帯電話などに応用できるマイクロ波送受信器として利用可能であることが確認された。従って、前述したマイクロ波誘電体複合組成物において、組成比 n を $0.5 < n < 5$ で表される実数範囲にまで拡張することによって、本発明の第 2 の目的

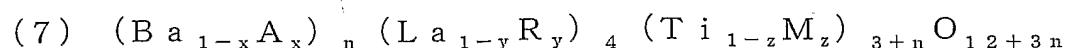
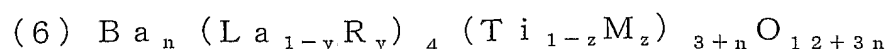
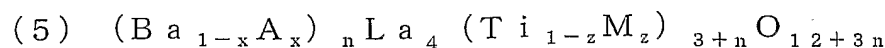
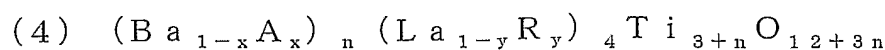
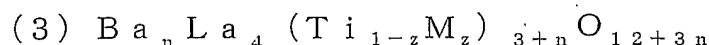
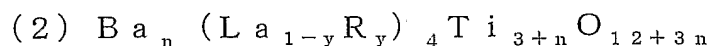
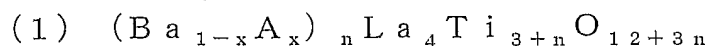
が達成された。以下では、本発明を組成式により説明する。

本発明では、Baの一部を他のアルカリ土類金属元素Aに置換してBa_{1-x}A_xとする。また、Laの一部を他の希土類元素又はAlに置換してLa_{1-y}R_yとし、Tiの一部を他の元素Mに置換してTi_{1-z}M_zとする。従って、本発明では従来の一元素系が二元素系に拡張される。この意味で、従来はマイクロ波誘電体組成物と称しているものを、本発明ではマイクロ波誘電体複合組成物と称することにする。

更に、本発明者等はLaの一部を他の希土類元素に置換する場合だけでなく、Laの一部を+3価の陽イオン、その中でもAlと置換する場合にも優秀なマイクロ波誘電体特性を発揮することを着想するに到った。Alは希土類元素と同じ+3価であり、希土類元素との置換性に優れていると考えたからである。

しかし、Alは+3価の元素であり、他の+3価の陽イオンと置換することによってもマイクロ波誘電体特性が改善されることが期待される。その中でも、Alと一部置換した場合には、他の+3価元素と置換する場合と比べて共振周波数の温度係数が極めて良好に改善されることを発見した。即ち、Alは温度係数をゼロに近づける作用をする。Al置換において特に温度特性が改善される理由は明確ではないが、この発見は本発明のマイクロ波誘電体組成物の発明に重要な貢献をなしている。

以上を簡単にまとめると、本発明により得られるホモロガス構造を有するマイクロ波誘電体複合組成物の組成式として、以下の7式が提案される。これらの組成式から、本発明の複合組成物が基本となるBa-La-Ti系組成物を変形して得られることが理解される。



前述したアルカリ土類金属元素Aとしては、Mg、Ca、Sr、Baが含まれる。また、希土類元素Rとしては、Sc、Y、ランタノイドであり、ランタノイドには、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luが含まれる。更に、チタンと一部置換される元素としては、+4価の元素、例えばZr、Si、Sn等があるが、勿論これらの元素に限られるものではない。

前述した一部置換量x、y及びzは、 $0 < x < 0.5$ 、 $0 < y < 0.5$ 、 $0 < z < 0.5$ の範囲内に限られる。即ち、主元素であるBa—La—Tiに副元素を置換により添加するから、置換の上限は0.5に限定される。これらの範囲内において、マイクロ波誘電体特性を良質化する組成比x、y、zが選択される。

本発明では、組成比nは $0.5 < n < 5$ の範囲にあり、 $n = 1, 2, 4$ のホモログス構造とそれ以外の範囲のホモログス類似構造を包含している。ホモログス構造とは、 $n = 1, 2$ 又は4に限定された単一種のホモログス構造である。 $0.5 < n < 5$ ($n = 1, 2, 4$ を除く)のホモログス類似構造とは、例えば $n = 1$ の構造と $n = 2$ の構造の共存組成物のように、複数のホモログス組成物の混合系や、 $n = 1, 2$ 又は4のホモログス組成物を主成分とした組成物などを意味している。

本発明のマイクロ波誘電体組成物の形状又は寸法は、特に制限されず、最終製品の形状等に応じて適宜設定すればよい。例えば、フィルム状、シート状、棒状、ペレット状、その他任意の形状で用いることができる。その使用方法是、公知のマイクロ波誘電体における使用方法と同様にすればよい。

主原料は $BaCO_3$ (又はBaO)、 La_2O_3 及び TiO_2 である。これに置換用の副原料として ACO_3 (又はAO)、 R_2O_3 、(Al_2O_3 を含む)、 MO_2 を所要量添加する。所要量とは、必要とする組成比n及び組成比x、y、zを与える量を意味する。ここで、Aはアルカリ土類金属元素、Rは希土類元素又はAl、Mは他の添加元素を表す。

ACO_3 は $MgCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 $SrCO_3$ 、 $BaCO_3$ を代表する。この中で、例えば $BaCO_3$ は仮焼する段階で CO_2 が脱気されてBaOになる。他の ACO_3 も同様の性質を有するから、最初から原料としてAOを使用してもよ

い。

また、 R_2O_3 は希土類酸化物で、 La_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Al_2O_3 等を代表する。 R_2O_3 は炭酸化しやすく、その中でも La_2O_3 は特に炭酸化しやすいため、事前にカンタル炉で $1000^{\circ}C$ 、10時間仮焼して脱水しておく。

これらの原料粉末を混合成形し、その成形体を焼成することによって目的組成物を製造できる。上記原料粉末材料の調製も、セラミックス分野で通常採用されている公知の粉末調製法（固相法、液相法、気相法、噴霧熱分解法など）をいづれも適用することができる。

固相法では、まず出発材料として上述した主原料及び副原料からなる各組成物を前記所定の組成比となるように秤量・採取し、クラッシャーミル、アトライター、ボールミル、振動ミル、サンドグラインドミル等の公知の粉砕機を用いて乾式又は湿式で混合・粉砕する。この場合、更に必要に応じて有機バインダー、焼結助剤を添加することもできる。

次いで、粉砕混合物をその焼成温度よりも低い温度で仮焼して、目的とする相を有する仮焼体を作製し、これを必要に応じてさらに粉砕することによって粉末原料を調製することができる。この場合、出発物質は前述した酸化物である。しかし、水酸化物、炭酸塩等のように仮焼により最終的に酸化物となるものであればいずれも使用できる。特に、粒径制御が容易であって混合性に優れている組成物がより好ましい。

液相法では、共沈法、水熱合成法等の公知の方法を用いて、溶液原料から所望の組成物を沈殿析出させたり、あるいは溶媒を蒸発させて蒸発固化物を得ることにより粉末原料を得ることができる。溶液原料としては、例えば水を溶媒とし、これにアルカリ土類金属元素、希土類元素、アルミニウム元素、チタン元素、その他元素の塩化物、硝酸塩、有機酸塩等の組成物を溶解させたもの、あるいは水以外の溶媒（メタノール、エタノール等の有機溶媒）を用い、上記組成物のアルコキシド等の溶液を用いることもできる。

液相法により合成される粉末原料は、容易に原料組成の均一化を図ることができる点で優れている。また、液相法では、アルカリ土類金属元素、希土類元素、

アルミニウム元素、チタン元素、その他元素を所定量含む溶液原料を適当な基材上に塗布し、この塗膜を直接焼成して焼結体とすることにより、薄膜状のマイクロ波誘電体複合組成物を基材と一体化した状態で製造することもできる。

気相法では、例えばCVD (Chemical Vapor Deposition) 法、液状原料を用いる気相分解法等が適用できる。気相法は、特に薄膜状のマイクロ波誘電体複合組成物を基材上に直接形成する場合、あるいは結晶性の高い粉末原料を調製する場合等に有利である。

これら粉末原料の平均粒径は、粉末原料の組成、最終製品の形態等に応じて適宜変更できるが、通常は $0.05 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度、好ましくは $0.1 \sim 8 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.2 \sim 6 \mu\text{m}$ とすればよい。

次に、粉末原料を混合して成形を行う。この場合の成形方法は、特に制限されず、例えば金型を用いる加圧成形法、冷間等方圧成形法 (CIP成型 (Cold Isostatic Pressing))、押出し成形法、ドクターブレードテープ成形法、鑄込み成形法等のセラミックス・粉末冶金分野で汎用されている成形方法を用いることができる。成形条件も、公知の各成形方法における成形条件内で調節すればよく、特に粉末の均一充填性が高くなるように適宜設定することが好ましい。

続いて、得られた成形体の焼結を行う。焼結方法も、特に制限されず、公知の常圧焼結、加圧焼結等の公知の焼結方法を採用することができる。焼結温度は、用いる粉末原料の種類、組成等に応じて適宜変更すればよく、通常は $1000 \sim 1700^\circ\text{C}$ 程度の範囲とすればよい。

焼結温度が低すぎると目的の緻密性を達成できず、また焼結体が具備すべき所定の特性が得られなくなることがある。また、焼結温度が高すぎると組成変化又は粒成長による微細構造の変化が生じるので、焼結体の物性制御が困難となるばかりでなく、エネルギー消費が増加したり、生産効率が低下する場合がある。

焼成雰囲気は、特に制限されず、例えば還元処理の必要性に応じて選択することができる。例えば、焼成と同時に還元処理が必要な場合には、還元雰囲気とすればよい。また、還元処理を必要としない場合には、例えば大気中で常圧焼結すればよい。酸素雰囲気下における焼成は、焼結体の組成、微細構造等の制御が特に必要な場合において、酸素分圧を制御するのに有効である。本発明では、酸化

雰囲気であれば酸素分圧は特に制限されない。

なお、本発明では、いずれの方法で合成された粉末原料においても、焼結に先立ち必要に応じて成形体を仮焼してもよい。仮焼温度は、その成形体における焼結温度よりも低い温度で適宜定めればよい。仮焼雰囲気も、上記焼結の場合と同様に適宜設定することができる。

作成されたマイクロ波誘電体複合組成物の結晶構造は粉末X線回折法により解析された。焼成された試料を乳鉢により粒径が約 $20\ \mu\text{m}$ 以下になるまで粉碎し、その粉末試料をガラスホルダーに充填して測定した。測定は理学電器製 Geigerflex RAD-B System を使用した。測定した結果は ICDD カードを利用して相の同定が行われた。

次に、WPPD 法により試料の格子定数の精密化が行われた。この場合には Philips 社製の X'pert System で測定したデータを用いた。WPPD とは、Whole-Powder-Pattern Decomposition Method の略で、実験粉末回折データと理論粉末回折図形の全体を同時にパターンフィッティングして、回折角、積分強度、及び半値幅の情報を一度に導出するものである。このようにして、作成された試料の結晶構造が解析された。

また、作成されたマイクロ波誘電体複合組成物の比誘電率 ϵ_r 、品質係数 $Q \cdot f$ 及び温度係数 τ_f は H a k k i & C o l e m a n 法（両端短絡型誘電体共振器法、平成4年3月社団法人日本ファインセラミックス協会発行「セラミックス系新素材の性能評価の標準化に関する調査研究報告書」参照）により測定した。尚、測定周波数は $4 \sim 5\ \text{GHz}$ で行った。温度係数 τ_f は $20 \sim 80^\circ\text{C}$ の温度範囲で共振周波数の変化から求めた。

（図面の簡単な説明）

図1は、 $\text{BaO} \cdot \text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ を示した三成分図である。

図2は、 $n=1$ と $n=2$ のホモロガス組成物の結晶構造図である。

(発明を実施するための最良の形態)

以下に、本発明に係るマイクロ波誘電体複合組成物の具体的実施例を表を参照しながら詳細に説明する。

<実施例 1 : $(Ba_{1-x}A_x)_nLa_4Ti_{3+n}O_{12+3n}$ >

実施例 1 は組成式 $(Ba_{1-x}A_x)_nLa_4Ti_{3+n}O_{12+3n}$ で表されるマイクロ波誘電体複合組成物である。アルカリ土類金属元素 A として、Mg、Ca、Sr が選択され、 $n=1$ のホモロガス複合組成物の試料が作成された。ホモロガス複合組成物の中では、 $n=1$ が $n=2$ 及び $n=4$ よりはマイクロ波誘電体特性が良好であると考えられるからである。また、 $A=Sr$ 及び $n=2$ のにおけるホモロガス類似複合組成物の試料が作成された。

主原料として $BaCO_3$ 、 La_2O_3 、 TiO_2 の 3 成分、副原料として $MgCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 $SrCO_3$ のどれか 1 成分が選択されて秤量された。 La_2O_3 は水酸化しやすいので、カンタル炉で $1000^\circ C$ 、1.0 時間の仮焼を施す。秤量した 4 種類の原料をアルミナ乳鉢の中でエタノールを加えて 2 時間湿式混合する。この混合した原料を $1000^\circ C$ で 2 時間仮焼して組成物を形成する。

この仮焼した試料にバインダーとして 1~3 wt % の PVA (ポリビニルアルコール) 水溶液を 1~2 mL 添加し、アルミナ乳鉢内で混合する。これを $300\mu m$ のふるいに通して造粒した。造粒し終わった試料を $12mm\phi$ の金型に 2.35 g 詰めて、10 MPa の圧力で一軸加圧を 1 分間行って円柱状のペレットを作成した。このペレットを真空パックして 100 MPa の静水圧で CIP (低温静水圧加圧、Cold Isostatic Pressing) を行った。この CIP により試料の成型が行なわれた。

CIP 後の試料を大気雰囲気下のカンタル炉で $300^\circ C$ 、2 時間の脱脂を行った。その後、各試料を $1600^\circ C$ で 2 時間、本焼成した。このペレットは Hakki and Coleman 法からの制約で、直径 d と高さ h の比が $d:h=2:1$ になるように成型される。

マイクロ波誘電測定時において、マイクロ波損失を局限させるために、ペレットの表面が鏡面研磨された。ペレットにエレクトロンワックスを塗着して装置に接着し、800 番の SiC 研磨剤を使用して研磨した。仕上げは 2000 番のエ

メリーペーパーで行った。

研磨後の試料はアセトンで超音波洗浄された。最後に、接着用のエレクトロニックワックスや脂分を除去するために、大気圧雰囲気下でカンタル炉により1000℃、2時間の熱処理が行われた。マイクロ波誘電特性の測定時には綿棒を用いて脂分や汚れが付着するのを防止した。

このようにして成形された試料の組成式は、 $n=1$ に関して $(Ba_{1-x}Mg_x)L a_4Ti_4O_{15}$ 、 $(Ba_{1-x}Ca_x)L a_4Ti_4O_{15}$ 、 $(Ba_{1-x}Sr_x)L a_4Ti_4O_{15}$ の3種類、及び $n=2$ 、2 に関して $(Ba_{1-x}Sr_x)_nL a_4Ti_{3+n}O_{12+n}$ の1種類である。

これら試料のマイクロ波誘電体特性を調べた。即ち、比誘電率 ϵ_r 、品質係数 $Q \cdot f$ 及び温度係数 τ_f が前記3種類の試料に対し測定された。測定方法は前述したHakki and Coleman 法である。置換組成比 x の値は適宜調整された。データは表1-1、表1-2及び表1-3に纏められている。

<表1-1> $(Ba_{1-x}Mg_x)L a_4Ti_4O_{15}$

	置換組成比	比誘電率	品質係数(GHz)	温度係数(ppm/℃)
①	0.01	45.3	29030	-15.1
②	0.05	37.5	15501	-4.4
③	0.05	45.9	30980	-12.0

(① 10℃/分-1570℃、②10℃/分-1550℃、③5℃/分-1570℃：①は1分間毎に10℃上昇させて1570℃で焼成することを示し、以下の表でも同様であるので説明を省略する。)

<表1-2> $(Ba_{1-x}Ca_x)L a_4Ti_4O_{15}$

	置換組成比	比誘電率	品質係数(GHz)	温度係数(ppm/℃)
①	0.01	45.9	43165	-12.5
②	0.05	44.8	45922	-13.1
③	0.10	35.1	26176	
④	0.20	32.3	28678	
⑤	0.50	37.3	32917	

(①~⑤：10℃/分-1550℃)

<表 1-3> $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$

	置換組成比	比誘電率	品質係数(GHz)	温度係数(ppm/°C)
①	0.05	46.5	33052	-11.9
②	0.10	38.4	31512	41.3
③	0.20	41.9	37714	-10.0
④	0.50	34.0	28995	-7.4

(①~④: 10°C/分—1550°C)

1200°Cで仮焼した後、粉碎工程を追加したデータは表 1-4 に示される。

<表 1-4> $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$

	置換組成比	比誘電率	品質係数(GHz)	温度係数(ppm/°C)
①	0.10	45.1	42548	-15.0
②	0.20	46.5	41584	
③	0.50	46.4	47163	-12.5

(①~③: 10°C/分—1550°C)

$n=2.2$ のホモロガス類似複合組成物のデータは表 1-5 に示される。

<表 1-5> $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_n\text{La}_4\text{Ti}_{3+n}\text{O}_{12+3n}$ $n=2.2$

	置換組成比	比誘電率	品質係数(GHz)	温度係数(ppm/°C)
①	0.10	43.6	31387	26.8

(①: 10°C/分—1550°C)

表 1-1 ~ 表 1-5 から判断する限り、Ba の一部を他のアルカリ土類金属元素で置換したホモロガス複合組成物及びホモロガス類似複合組成物は、Ba のホモロガス組成物と同様に優秀なマイクロ波誘電体特性を有していることが分かった。このようなマイクロ波誘電体特性を有しておれば、誘電体共振器として十分に活用することができる。

<実施例 2: $\text{Ba}_n(\text{La}_{1-y}\text{R}_y)_4\text{Ti}_{3+n}\text{O}_{12+3n}$ >

実施例 2 は組成式 $\text{Ba}_n(\text{La}_{1-y}\text{R}_y)_4\text{Ti}_{3+n}\text{O}_{12+3n}$ で表されるマイクロ波誘電体複合組成物である。R は La とは異なる希土類元素又は Al であり、この内 $n=1$ のホモロガス複合組成物の試料が作成された。また、 $R=\text{Al}$ 及び

$n = 2$. 2におけるホモロガス類似複合組成物の試料が作成された。

原料として BaCO_3 、 La_2O_3 、 R_2O_3 及び TiO_2 を秤量する。その後、実施例 1 と同様に、成分調整→湿式混合→仮焼→造粒→成型→本焼成→研磨の工程をへて、目的とする $\text{Ba}_n (\text{La}_{1-y}\text{R}_y)_4 \text{Ti}_{3+n} \text{O}_{12+3n}$ を得る。

このようにして、Rとして Al、Y、Sm、Nd、Gd についてホモロガス複合組成物の試料、そして $R = \text{Al}$ 及び $n = 2$. 2におけるホモロガス類似複合組成物の試料を作成した。これら 6 種の試料に対し、Hakki and Coleman 法により比誘電率 ϵ_r 、品質係数 $Q \cdot f$ 及び温度係数 τ_f が測定された。データは表 2-1～表 2-6 に記されている。

<表 2-1> $\text{Ba} (\text{La}_{1-y}\text{Al}_y)_4 \text{Ti}_4 \text{O}_{15}$

	置換組成比	比誘電率	品質係数(GHz)	温度係数(ppm/°C)
①	0.01	44.1	46997	1.3
②	0.05	44.9	22150	-20.1
③	0.20	35.1	11497	2.1

(①～③: 10°C/分—1550°C)

$X = 0.01$ と 0.20 で τ_f がゼロ近傍にまで小さくなることが分かる。

<表 2-2> $\text{Ba} (\text{La}_{1-y}\text{Y}_y)_4 \text{Ti}_4 \text{O}_{15}$

	置換組成比	比誘電率	品質係数(GHz)	温度係数(ppm/°C)
①	0.01	45.4	37914	-5.9
②	0.05	46.4	32665	-4.0
③	0.10	49.1	4385	
④	0.05	49.1	9230	

(①～③: 10°C/分—1550°C、④: 10°C/分—1570°C)

<表 2-3> $\text{Ba} (\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y)_4 \text{Ti}_4 \text{O}_{15}$

	置換組成比	比誘電率	品質係数(GHz)	温度係数(ppm/°C)
①	0.05	46.8	34459	-8.1
②	0.10	47.5	28982	-5.8

(①～②: 10°C/分—1570°C)

<表 2-4> $\text{Ba}(\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y)_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$

	置換組成比	比誘電率	品質係数(GHz)	温度係数(ppm/°C)
①	0.05	43.0	31900	-27.7
②	0.10	42.9	30400	-25.0
③	0.50	34.3	17873	-104.3

(①~③: 10°C/分-1550°C)

<表 2-5> $\text{Ba}(\text{La}_{1-y}\text{Gd}_y)_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$

	置換組成比	比誘電率	品質係数(GHz)	温度係数(ppm/°C)
①	0.01	45.9	33257	-12.9
②	0.05	47.1	9402	-7.5

(①~②: 10°C/分-1550°C)

$n=2.2$ のホモロガス類似複合組成物のデータは表 2-6 に示される。

<表 2-6> $\text{Ba}_n(\text{La}_{1-y}\text{Al}_y)_4\text{Ti}_{3+n}\text{O}_{12+3n}$ $n=2.2$

	置換組成比	比誘電率	品質係数(GHz)	温度係数(ppm/°C)
①	0.01	43.7	26363	48.1

(①: 10°C/分-1550°C)

表 2-1 ~ 表 2-6 から判断する限り、 La の一部を Al や他の希土類元素で置換したホモロガス複合組成物及びホモロガス類似複合組成物は、 La のホモロガス組成物と同様に優秀なマイクロ波誘電体特性を有していることが分かった。従って、このようなマイクロ波誘電体特性を有しておれば、誘電体共振器として十分に活用することができる。

<実施例 3: $\text{Ba}_n\text{La}_4(\text{Ti}_{1-z}\text{M}_z)_{3+n}\text{O}_{12+3n}$ >

実施例 3 は組成式 $\text{Ba}_n\text{La}_4(\text{Ti}_{1-z}\text{M}_z)_{3+n}\text{O}_{12+3n}$ で表されるマイクロ波誘電体複合組成物である。M は Ti とは異なる添加元素であり、この内 $n=1$ のホモロガス複合組成物の試料が作成された。また、 $M=\text{Zr}$ 及び $n=2.2$ におけるホモロガス類似複合組成物の試料が作成された。

原料として BaCO_3 、 La_2O_3 、 TiO_2 及び MO_2 を秤量する。元素 M の価数は Ti と置換する意味から +4 価が好ましい。その後、実施例 1 と同様に、

成分調整→湿式混合→仮焼→造粒→成型→本焼成→研磨の工程をへて、目的とする $Ba_n La_4 (Ti_{1-z} M_z)_{3+n} O_{12+3n}$ を得る。

このようにして、MとしてZr、Si、Snについてホモロガス複合組成物の試料、そしてM=Zr及びn=2.2におけるホモロガス類似複合組成物の試料を作成した。これら4種の試料に対し、Hakki and Coleman 法により比誘電率 ϵ_r 、品質係数Q・f及び温度係数 τ_f が測定された。データは表3-1～表3-4に記されている。

<表3-1> $Ba La_4 (Ti_{1-z} Zr_z)_4 O_{15}$

	置換組成比	比誘電率	品質係数(GHz)	温度係数(ppm/°C)
①	0.01	45.1	40955	-11.5
②	0.05	44.0	27037	-0.8
③	0.10	34.3	4040	95.9

(①～③: 10°C/分—1550°C)

<表3-2> $Ba La_4 (Ti_{1-z} Si_z)_4 O_{15}$

	置換組成比	比誘電率	品質係数(GHz)	温度係数(ppm/°C)
①	0.01	45.3	34919	-4.3
②	0.01	45.8	32376	
③	0.05	41.8	7562	31.7
④	0.01	46.1	35498	-3.9
⑤	0.01	48.1	13530	9.4
⑥	0.05	43.7	7929	

(①～③: 10°C/分—1500°C、④: 10°C/分—1520°C、⑤～⑥: 10°C/分—1550°C)

<表3-3> $Ba La_4 (Ti_{1-z} Sn_z)_4 O_{15}$

	置換組成比	比誘電率	品質係数(GHz)	温度係数(ppm/°C)
①	0.01	46.4	41391	-8.9
②	0.05	44.2	41415	-13.8

(①～②: 10°C/分—1550°C)

n=2.2のホモロガス類似複合組成物のデータは表3-4に示される。

<表 3-4> $Ba_n La_4 (Ti_{1-z} Zr_z)_{3+n} O_{12+3n}$ $n=2.2$

置換組成比 比誘電率 品質係数(GHz) 温度係数(ppm/°C)

① 0.05 43.6 31387 35.5

(①: 10°C/分—1550°C)

表 3-1 ~ 表 3-4 から判断する限り、Ti の一部を他の元素で置換したホモロガス複合組成物及びホモロガス類似複合組成物は、Ti のホモロガス組成物と同様に優秀なマイクロ波誘電体特性を有していることが分かった。従って、このようなマイクロ波誘電体特性を有しておれば、誘電体共振器として十分に活用することができる。

<実施例 4: $(Ba_{1-x} A_x)_n (La_{1-y} R_y)_4 Ti_{3+n} O_{12+3n}$ >

Ba の一部を Ba 以外のアルカリ土類金属元素 A で置換し、La の一部を La 以外の希土類元素又は Al で置換したホモロガス複合組成物及びホモロガス類似複合組成物について検討した。

実施例 1 及び実施例 2 から推定すると、Ba と La の一部を同時に置換すると、x 及び y の特定領域でマイクロ波誘電体特性が良くなると考えられる。2 元系の組み合わせは複雑になるので、まず $n=2.0$ に関して $A=Ca$ 、 $R=Al$ 、 $x=0.05$ 及び $y=0.01$ の試料を作成し、簡単にマイクロ波誘電体特性を測定した。その測定データは良好な結果を与えた。

そこで、置換元素を変更して詳細なマイクロ波誘電体特性を測定することにした。Ba の一部置換元素として Sr、La の一部置換元素として Al を選び、 $x=0.1$ 及び $y=0.01$ に設定した。これらの条件の下に、 $n=1.0$ と $n=2.2$ の試料を作成し、それらのマイクロ波誘電体特性は表 4 に示される。

<表 4> $(Ba_{1-x} Sr_x)_n (La_{1-y} Al_y)_4 Ti_{3+n} O_{12+3n}$

n 比誘電率 品質係数(GHz) 温度係数(ppm/°C)

① 1.0 44.8 47515 -3.5

② 2.2 40.7 29903 37.5

(①~②: 10°C/分—1550°C)

表 4 から分るように、これらの試料はマイクロ波共振器として活用できる性能

を保持していることが確認された。従って、 $(Ba_{1-x}A_x)_n(La_{1-y}R_y)_4Ti_{3+n}O_{12+3n}$ のホモロガス複合組成物もマイクロ波誘電体複合組成物として利用できることが分かった。

<実施例 5 : $(Ba_{1-x}A_x)_nLa_4(Ti_{1-z}M_z)_{3+n}O_{12+3n}$ >

Ba の一部を Ba 以外のアルカリ土類金属元素 A で置換し、Ti の一部を Ti 以外の添加元素 M で置換したホモロガス複合組成物及びホモロガス類似複合組成物について検討した。

実施例 1 及び実施例 3 から推定すると、Ba と Ti の一部を同時に置換すると、x 及び z の特定領域でマイクロ波誘電体特性が良くなると考えられる。2 元系の組み合わせは複雑になるので、まず $n = 2.0$ に関して $A = Sr$ 、 $M = Si$ 、 $x = 0.05$ 及び $z = 0.05$ の試料を作成し、簡単にマイクロ波誘電体特性を測定した。その測定データは良好な結果を与えた。

そこで、置換元素を変更して詳細なマイクロ波誘電体特性を測定することにした。Ba の一部置換元素として Sr、Ti の一部置換元素として Zr を選び、 $x = 0.1$ 及び $z = 0.05$ に設定した。これらの条件の下に、 $n = 1.0$ と $n = 2.2$ の試料を作成し、それらのマイクロ波誘電体特性は表 5 に示される。

<表 5> $(Ba_{1-x}Sr_x)_nLa_4(Ti_{1-z}Zr_z)_{3+n}O_{12+3n}$

	n	比誘電率	品質係数 (GHz)	温度係数 (ppm/°C)
①	1.0	48.7	32612	-7.4
②	2.2	61.7	2367	21.7

(①~② : 10°C/分—1550°C)

表 5 から分るように、これらの試料はマイクロ波共振器として活用できる性能を保持していることが確認された。また、 $n = 2.2$ において品質係数が小さくなる傾向がみられるが、使用範囲を限定することによって活用することが可能である。従って、 $(Ba_{1-x}A_x)_nLa_4(Ti_{1-z}M_z)_{3+n}O_{12+3n}$ のホモロガス複合組成物もマイクロ波誘電体複合組成物として利用できることが確認された。

<実施例6 : $Ba_n (La_{1-y}R_y)_4 (Ti_{1-z}M_z)_{3+n} O_{12+3n}$ >

Laの一部をLa以外の希土類元素又はAlで置換し、Tiの一部をTi以外の添加元素Mで置換したホモロガス複合組成物及びホモロガス類似複合組成物について検討した。

実施例2及び実施例3から推定すると、LaとTiの一部を同時に置換すると、y及びzの特定領域でマイクロ波誘電体特性が良くなると考えられる。2元素の組み合わせは複雑になるので、まず $n=2.0$ に関して $R=Al$ 、 $M=Si$ 、 $y=0.01$ 及び $z=0.05$ の試料を作成し、簡単にマイクロ波誘電体特性を測定した。その測定データは良好な結果を与えた。

そこで、置換元素を変更して詳細なマイクロ波誘電体特性を測定することにした。Laの一部置換元素としてAl、Tiの一部置換元素としてZrを選び、 $y=0.01$ 及び $z=0.05$ に設定した。これらの条件の下に、 $n=1.0$ と $n=2.2$ の試料を作成し、それらのマイクロ波誘電体特性は表6に示される。

<表6> $Ba_n (La_{1-y}Al_y)_4 (Ti_{1-z}Zr_z)_{3+n} O_{12+3n}$

	n	比誘電率	品質係数(GHz)	温度係数(ppm/°C)
①	1.0	48.5	37356	2.9
②	2.2	47.8	16485	42.0

(①~②: 10°C/分—1550°C)

表6から分るように、これらの試料はマイクロ波共振器として活用できる性能を保持していることが確認された。従って、 $Ba_n (La_{1-y}R_y)_4 (Ti_{1-z}M_z)_{3+n} O_{12+3n}$ のホモロガス複合組成物もマイクロ波誘電体複合組成物として利用できることが確認された。

<実施例7>

< $(Ba_{1-x}A_x)_n (La_{1-y}R_y)_4 (Ti_{1-z}M_z)_{3+n} O_{12+3n}$ >

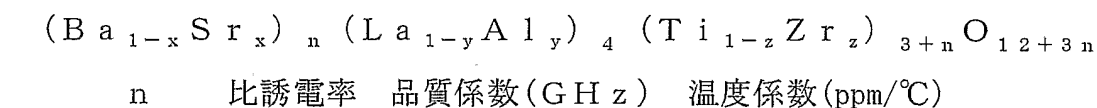
Baの一部をBa以外のアルカリ土類金属元素Aで置換し、Laの一部をLa以外の希土類元素又はAlで置換し、Tiの一部をTi以外の添加元素Mで置換したホモロガス複合組成物及びホモロガス類似複合組成物について検討した。

実施例1~3から推定すると、BaとLaとTiの一部を同時に置換すると、

x、y及びzの特定領域でマイクロ波誘電体特性が良くなると考えられる。しかし、3元系は極めて複雑になるので、まず $n=2.0$ に関して $A=Ca$ 、 $R=Al$ 、 $M=Si$ 、 $x=0.05$ 、 $y=0.01$ 及び $z=0.05$ の試料を作成し、簡単にマイクロ波誘電体特性を測定した。その測定データはまずまずの結果を与えた。

そこで、置換元素を変更して詳細なマイクロ波誘電体特性を測定することにした。Baの一部置換元素としてSr、Laの一部置換元素としてAl、Tiの一部置換元素としてZrを選び、 $x=0.1$ 、 $y=0.01$ 及び $z=0.05$ に設定した。これらの条件の下に、 $n=1.0$ と $n=2.2$ の試料を作成し、それらのマイクロ波誘電体特性は表7に示される。

<表7>



① 1.0 37.1 36988 -4.4

② 2.2 39.1 16307 36.1

(①~②: 10°C/分—1550°C)

表7から分るように、これらの試料はマイクロ波共振器として活用できる性能を保持していることが確認された。従って、 $(Ba_{1-x}A_x)_n (La_{1-y}R_y)_4 (Ti_{1-z}M_z)_{3+n} O_{12+3n}$ のホモロガス複合組成物もマイクロ波誘電体複合組成物として利用できることが確認された。

本発明においては、特性を著しく劣化させない範囲で、種々の不可避不純物が存在することがある。また、誘電体特性に悪影響を及ぼさない範囲で、種々の酸化物を添加したり、組成ずれをしてもよい。更に、低温焼成によって同様の効果を奏する場合があるが、これらの場合も基本的に本発明の技術的範囲内に含まれるものである。

このように、本発明は上記実施例に限定されるものではなく、本発明の技術的思想を逸脱しない範囲における種々の変形例、設計変更もその技術的範囲内に包含されることは言うまでもない。

(産業上の利用可能性)

第1の発明によれば、 $(Ba_{1-x}A_x)_n La_4 Ti_{3+n} O_{12+3n}$ で表されるマイクロ波誘電体複合組成物は、優れたマイクロ波誘電体特性を示し、携帯電話や移動体通信の誘電体共振器として大いに利用でき、共振器材料の豊富化と多様化に貢献することができる。特に、 $n=1, 2, 4$ のホモロガス構造だけでなく、 $0.5 < n < 5$ ($n=1, 2, 4$ を除く)の範囲におけるホモロガス類似構造においても優れた誘電体特性を発現することができる。

第2の発明によれば、 $Ba_n (La_{1-y}R_y)_4 Ti_{3+n} O_{12+3n}$ で表されるマイクロ波誘電体複合組成物は、優れたマイクロ波誘電体特性を示し、しかもRの置換量を増減する事によりマイクロ波誘電体特性を可変調整でき、共振器材料の豊富化と多様化に貢献することができる。特に、 $n=1, 2, 4$ のホモロガス構造だけでなく、 $0.5 < n < 5$ ($n=1, 2, 4$ を除く)の範囲におけるホモロガス類似構造においても優れた誘電体特性を発現することができる。

第3の発明によれば、 $Ba_n La_4 (Ti_{1-z}M_z)_{3+n} O_{12+3n}$ で表されるマイクロ波誘電体複合組成物は、優れたマイクロ波誘電体特性を示し、しかもMの置換量を増減する事によりマイクロ波誘電体特性を可変調整でき、共振器材料の豊富化と多様化に貢献することができる。特に、 $n=1, 2, 4$ のホモロガス構造だけでなく、 $0.5 < n < 5$ ($n=1, 2, 4$ を除く)の範囲におけるホモロガス類似構造においても優れた誘電体特性を発現することができる。

第4の発明によれば、 $(Ba_{1-x}A_x)_n (La_{1-y}R_y)_4 Ti_{3+n} O_{12+3n}$ で表されるマイクロ波誘電体複合組成物は、優れたマイクロ波誘電体特性を示し、しかもAとRの置換量を2次的に増減する事によりマイクロ波誘電体特性を可変調整できるため、共振器材料の豊富化と多様化に一層貢献することができる。特に、 $n=1, 2, 4$ のホモロガス構造だけでなく、 $0.5 < n < 5$ ($n=1, 2, 4$ を除く)の範囲におけるホモロガス類似構造においても優れた誘電体特性を発現することができる。

第5の発明によれば、 $(Ba_{1-x}A_x)_n La_4 (Ti_{1-z}M_z)_{3+n} O_{12+3n}$ で表されるマイクロ波誘電体複合組成物は、優れたマイクロ波誘電体特性を示し、しかもAとMの置換量を2次的に増減してマイクロ波誘電体特性を可変調整

できるから、共振器材料の豊富化と多様化に一層貢献することができる。特に、 $n=1, 2, 4$ のホモロガス構造だけでなく、 $0.5 < n < 5$ ($n=1, 2, 4$ を除く) の範囲におけるホモロガス類似構造においても優れた誘電体特性を発現することができる。

第6の発明によれば、 $Ba_n (La_{1-y}R_y)_4 (Ti_{1-z}M_z)_{3+n} O_{12+3n}$ で表されるマイクロ波誘電体複合組成物は、優れたマイクロ波誘電体特性を示し、しかもRとMの置換量を2次元的に増減してマイクロ波誘電体特性を可変調整できるから、共振器材料の豊富化と多様化に一層貢献することができる。特に、 $n=1, 2, 4$ のホモロガス構造だけでなく、 $0.5 < n < 5$ ($n=1, 2, 4$ を除く) の範囲におけるホモロガス類似構造においても優れた誘電体特性を発現することができる。

第7の発明によれば、 $(Ba_{1-x}A_x)_n (La_{1-y}R_y)_4 (Ti_{1-z}M_z)_{3+n} O_{12+3n}$ で表されるマイクロ波誘電体複合組成物は、優れたマイクロ波誘電体特性を示し、しかもAとRとMの置換量を3次元的に増減してマイクロ波誘電体特性を可変調整できるから、共振器材料の豊富化と多様化に貢献できるだけでなく、携帯電話や移動体通信の一層の発展に貢献することができる。特に、 $n=1, 2, 4$ のホモロガス構造だけでなく、 $0.5 < n < 5$ ($n=1, 2, 4$ を除く) の範囲におけるホモロガス類似構造においても優れた誘電体特性を発現することができる。

請 求 の 範 囲

1. $(Ba_{1-x}A_x)_n La_4 Ti_{3+n} O_{12+3n}$ (AはBa以外のアルカリ土類金属元素、 $0.5 < n < 5$ 、 $0 < x < 0.5$) で表されるセラミック組成物からなることを特徴とするマイクロ波誘電体複合組成物。
2. $Ba_n (La_{1-y}R_y)_4 Ti_{3+n} O_{12+3n}$ (RはLa以外の希土類元素又は3価の陽イオン、 $0.5 < n < 5$ 、 $0 < y < 0.5$) で表されるセラミック組成物からなることを特徴とするマイクロ波誘電体複合組成物。
3. $Ba_n La_4 (Ti_{1-z}M_z)_{3+n} O_{12+3n}$ (MはTi以外の添加元素、 $0.5 < n < 5$ 、 $0 < z < 0.5$) で表されるセラミック組成物からなることを特徴とするマイクロ波誘電体複合組成物。
4. $(Ba_{1-x}A_x)_n (La_{1-y}R_y)_4 Ti_{3+n} O_{12+3n}$ (AはBa以外のアルカリ土類金属元素、RはLa以外の希土類元素又は3価の陽イオン、 $0.5 < n < 5$ 、 $0 < x < 0.5$ 、 $0 < y < 0.5$) で表されるセラミック組成物からなることを特徴とするマイクロ波誘電体複合組成物。
5. $(Ba_{1-x}A_x)_n La_4 (Ti_{1-z}M_z)_{3+n} O_{12+3n}$ (AはBa以外のアルカリ土類金属元素、MはTi以外の添加元素、 $0.5 < n < 5$ 、 $0 < x < 0.5$ 、 $0 < z < 0.5$) で表されるセラミック組成物からなることを特徴とするマイクロ波誘電体複合組成物。
6. $Ba_n (La_{1-y}R_y)_4 (Ti_{1-z}M_z)_{3+n} O_{12+3n}$ (RはLa以外の希土類元素又は3価の陽イオン、MはTi以外の添加元素、 $0.5 < n < 5$ 、 $0 < y < 0.5$ 、 $0 < z < 0.5$) で表されるセラミック組成物からなることを特徴とするマイクロ波誘電体複合組成物。
7. $(Ba_{1-x}A_x)_n (La_{1-y}R_y)_4 (Ti_{1-z}M_z)_{3+n} O_{12+3n}$ (AはBa以外のアルカリ土類金属元素、RはLa以外の希土類元素又は3価の陽イオン、MはTi以外の添加元素、 $0.5 < n < 5$ 、 $0 < x < 0.5$ 、 $0 < y < 0.5$ 、 $0 < z < 0.5$) で表されるセラミック組成物からなることを特徴とするマイクロ波誘電体複合組成物。

Fig.1

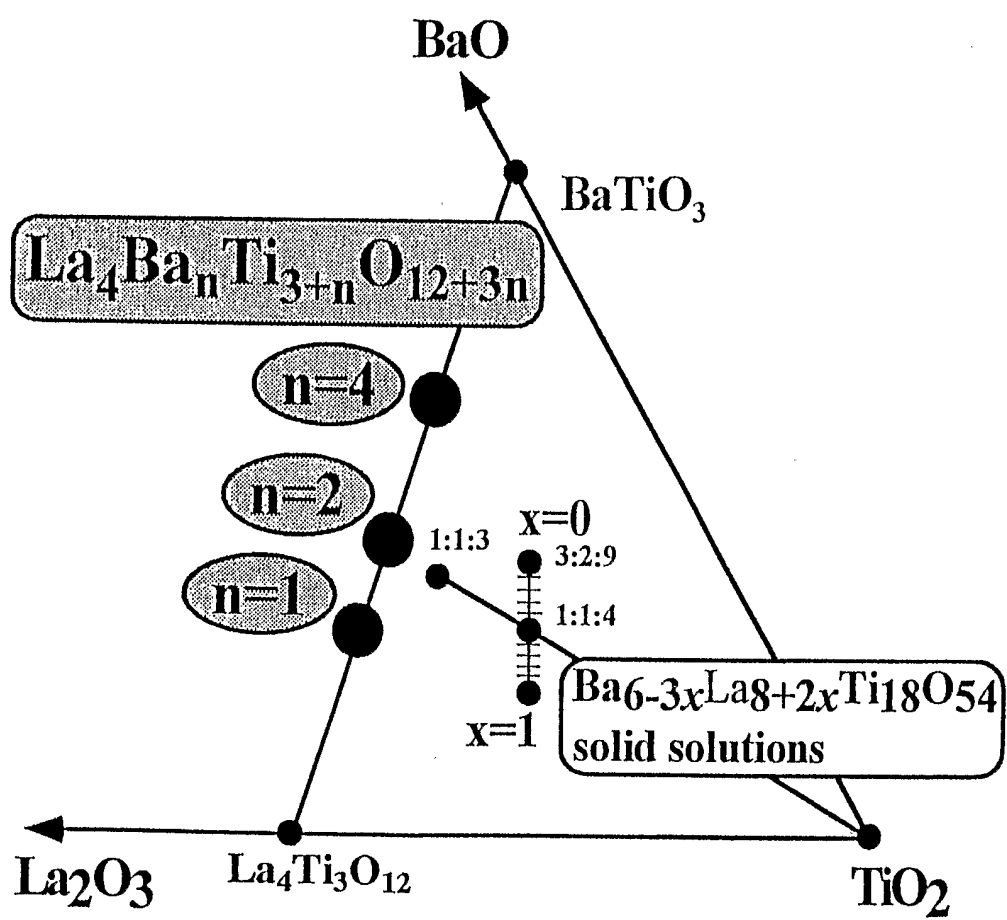
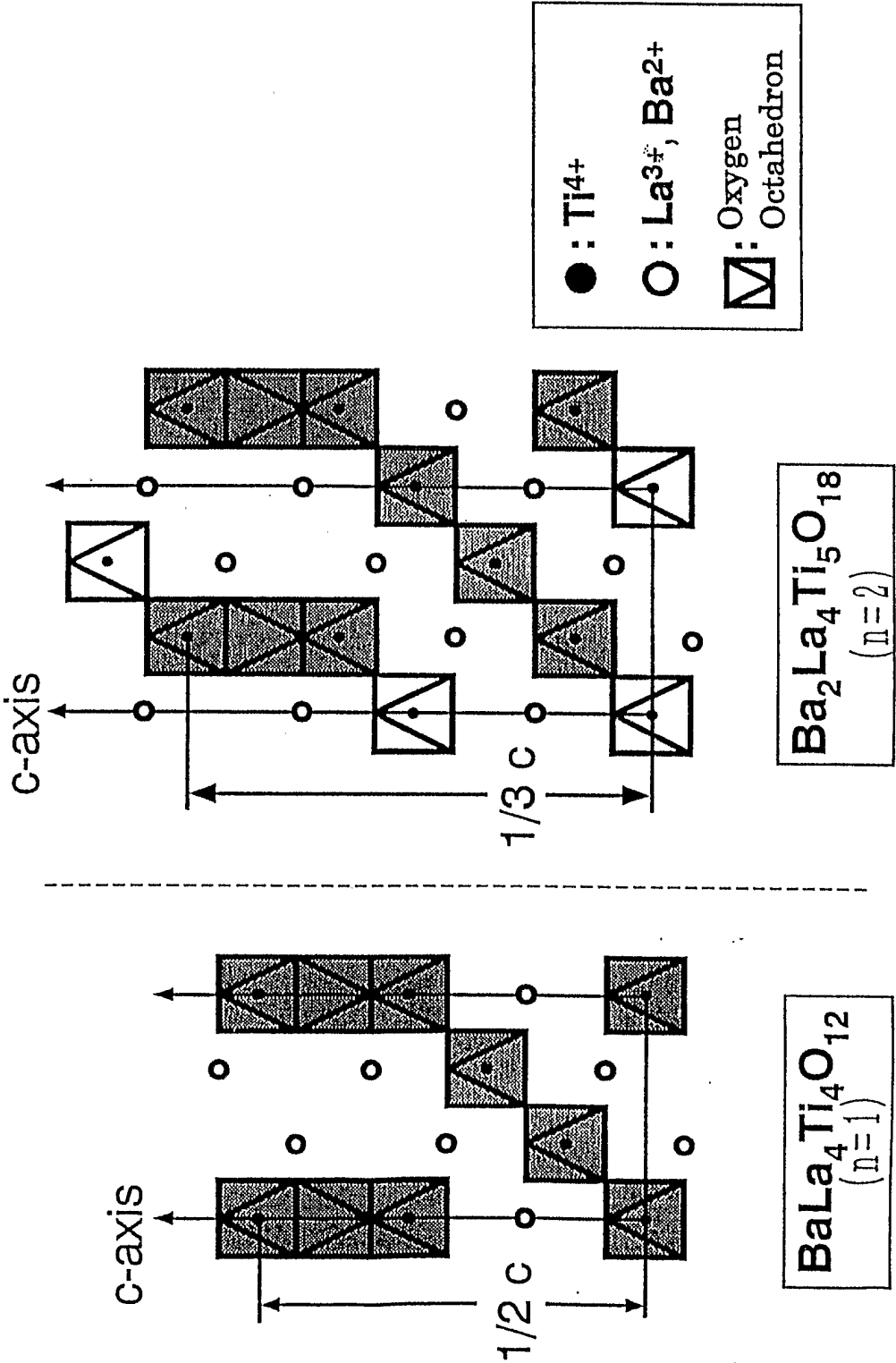


Fig.2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/06823

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C04B35/46, C04B35/50, H01B3/12

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)

Int.Cl⁷ C04B35/42-35/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

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

CA, 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	R. BONTCHEV, F. WEILL, J. DARRIET, "New 5H Hexagonal Perovskite-Like Oxides (The Series $Ala_4Ti_3RuO_{15}$, WHERE A=Ca, Sr, Ba)", Materials Research Bulletin, (1992), Vol.27, No.8, pages 931 to 938	3
X	S. SKAPIN, D. KOLAR, D. SUVOROV, "Chemical Reactions and Dielectric Properties of the $BaTiO_3$ - $LaAlO_3$ and $BaTiO_3$ - $LaAlO_3$ - $LaTi_{3/4}O_3$ Systems", Journal of Solid State Chemistry, (1997), Vol.129, No.2, pages 223 to 230	3
A	ГЕРМАН М., КОВБА Л.М., "ГЕКСАГОНАЛЬНЫЕ ПЕРОВСКИТНЫЕ ФАЗЫ В СИСТЕМАХ La_2O_3 - TiO_2 - MO (M=Mg, Ca, Sr, Ba)", ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ (1983), Vol.28, No.9, pages 2377 to 2379	1-7

☒ 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 document 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
21 August, 2002 (21.08.02)Date of mailing of the international search report
03 September, 2002 (03.09.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/06823

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Hitoshi OHSATO, Motoaki IMAEDA, Atsushi KOMURA, Takashi OKUDA, "Non-Linear Microwave Quality Factor Change Based on the Site Occupancy of Cations on the Tungstenbronze-Type $Ba_{6-3x}XR_{8+2x}Ti_{18}O_{54}$ (R=RARE EARTH) Solid Solutions", Ceramic Transactions (1999) Vol.100 (Dielectric Ceramic Materials), pages 42 to 50	1-7
P,A	Takashi OKAWA, Katsumasa KIKUCHI, Hiroki OKABE, Hitoshi OHSATO, "Microwave Dielectric Properties of $Ba_nLa_4Ti_{3+n}O_{12+3n}$ Homologous Series", Japanese Journal of Applied Physics Part1, Regular Papers, Short Notes & Review Papers (2001 September), Vol.40, No.9B, pages 5779 to 5782	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C04B35/46, C04B35/50, H01B3/12

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.Cl⁷ C04B35/42-35/50

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 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

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

CA, 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 請求の範囲の番号
X	R. BONTCHEV, F. WEILL, J. DARRIET, 「NEW 5H HEXAGONAL PEROVSKITE-LIKE OXIDES (THE SERIES $\text{AlaTi}_3\text{RuO}_{15}$, WHERE A=Ca, Sr, Ba)」, MATERIALS RESEARCH BULLETIN, (1992), 第27巻, 第8号, 第931-938頁	3
X	S. SKAPIN, D. KOLAR, D. SUVOROV, 「CHEMICAL REACTIONS AND DIELECTRIC PROPERTIES OF THE BaTiO_3 - LaAlO_3 AND BaTiO_3 - LaAlO_3 - $\text{LaTi}_{3/4}\text{O}_3$ SYSTEMS」, JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY, (1997), 第129巻, 第2号, 第223-230頁	3

☒ 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

21.08.02

国際調査報告の発送日

03.09.02

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)

武重 竜男

4T

9728

電話番号 03-3581-1101 内線 3463



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
A	ГЕРМАН М., КОВБА Л.М., «ГЕКСАГОНАЛЬ НЫЕ ПЕРОВСКИТНЫЕ ФАЗЫ В СИСТЕМАХ $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MO}$ (M=Mg, Ca, Sr, Ba)», ЖУРНАЛ НЕОРГАНИ ЧЕСКОЙ ХИМИИ (1983), 第28巻, 第9号, 第2377-2379頁	1 - 7
A	HITOSHI OHSATO, MOTOAKI IMAEDA, ATSUSHI KOMURA, TAKASHI OKUDA, 「NON-LINEAR MICROWAVE QUALITY FACTOR CHANGE BASED ON THE SIT E OCCUPANCY OF CATIONS ON THE TUNGSTENBRONZE-TYPE $\text{Ba}_{6-3x}\text{R}_{3+2x}\text{Ti}_{18}$ O_{54} (R=RARE EARTH) SOLID SOLUTIONS», CERAMIC TRANSACTIONS (1999) 第100巻 (DIELECTRIC CERAMIC MATERIALS), 第42-50頁	1 - 7
P A	TAKASHI OKAWA, KATSUMASA KIKUCHI, HIROKI OKABE, HITOSHI OHSATO, 「MICROWAVE DIELECTRIC PROPERTIES OF $\text{Ba}_n\text{La}_4\text{Ti}_{3+n}\text{O}_{12+3n}$ HOMOLOGOUS SERIES», JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS PART1, REGULAR PA PERS, SHORT NOTES & REVIEW PAPERS (2001年9月), 第40巻, 第9B号, 第 5779-5782頁	1 - 7