

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010年6月10日(10.06.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/064686 A1

- (51) 国際特許分類:
C01G 49/00 (2006.01) H01B 19/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/070323
- (22) 国際出願日: 2009年12月3日(03.12.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2008-308780 2008年12月3日(03.12.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人岡山大学(National University Corporation Okayama University) [JP/JP]; 〒7008530 岡山県岡山市北区津島中一丁目1番1号 Okayama (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤井 達生 (FUJII Tatsuo) [JP/JP]; 〒7008530 岡山県岡山市北区津島中三丁目1番1号 国立大学法人岡山大学大学院自然科学研究科内 Okayama (JP). 高田 潤(TAKADA Jun) [JP/JP]; 〒7008530 岡山県岡山市北区津島中三丁目1番1号 国立大学法人岡山大学大学院自然科学研究科内 Okayama (JP). 池田 直 (IKEDA Naoshi) [JP/JP]; 〒7008530

岡山県岡山市北区津島中三丁目1番1号 国立大学法人岡山大学大学院自然科学研究科内 Okayama (JP). 中西 真 (NAKANISHI Makoto) [JP/JP]; 〒7008530 岡山県岡山市北区津島中三丁目1番1号 国立大学法人岡山大学大学院自然科学研究科内 Okayama (JP).

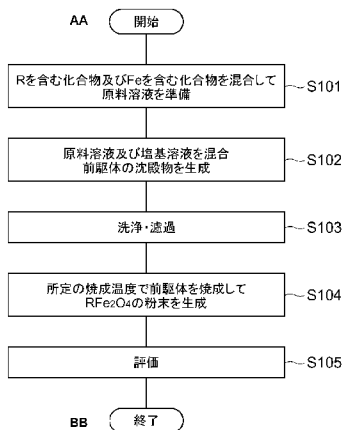
- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1040061 東京都中央区銀座一丁目10番6号銀座ファーストビル 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ,

[続葉有]

(54) Title: DIELECTRIC COMPOUND AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(54) 発明の名称: 誘電体化合物及びその製造方法

[図1]



- AA Start
- BB End
- S101 A starting material solution is prepared by mixing a compound containing R and a compound containing Fe
- S102 A precursor precipitate is created by mixing the starting material solution with a base solution
- S103 Cleaning/filtering
- S104 An RFe₂O₄ powder is created by calcination of the precursor at a prescribed calcination temperature
- S105 Evaluation

(57) Abstract: Provided are a dielectric compound and a method for manufacturing said compound with which dielectric compounds such as RFe₂O₄ can be efficiently synthesized. In the manufacture of a dielectric compound which is represented by (RMbO_{3-δ})_n(MaO)_m and has a stratified triangular lattice structure, a compound containing R as the dielectric compound starting material, a compound containing Ma, and a compound containing Mb are mixed in order to prepare a starting material solution containing each of the elements, namely, R, Ma, and Mb (S101, preparation step); and a solid precursor of the dielectric compound is created from the starting material solution using a liquid phase method, such as coprecipitation (S102, liquid phase synthesis step). Then, the obtained solid precursor is heated at a prescribed calcination temperature in order to obtain a dielectric compound powder (S104, calcination step).

(57) 要約: RFe₂O₄などの誘電体化合物を効率良く合成することが可能な誘電体化合物及びその製造方法を提供する。組成が(RMbO_{3-δ})_n(MaO)_mで表され、層状三角格子構造を有する誘電体化合物の製造において、誘電体化合物の原料となるRを含む化合物、Maを含む化合物、及びMbを含む化合物を混合して、R、Ma、Mbの各元素を含む原料溶液を準備し(S101、準備工程)、原料溶液から共沈法などの液相法によって誘電体化合物の前駆体固体を生成する(S102、液相合成工程)。そして、得られた前駆体固体を所定の焼成温度で加熱することで、誘電体化合物の粉末を得る(S104、焼成工程)。

WO 2010/064686 A1

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

CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：誘電体化合物及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、組成が $(R M b O_{3-\delta})_n (M a O)_m$ で表され、層状三角格子構造を有する誘電体化合物及びその製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、従来の誘電体とは異なる原理で誘電性を発現する物質として、 $R F e_2 O_4$ に代表される層状三角格子化合物が注目されている。例えば、化合物 $R F e_2 O_4$ の結晶は、 R 、 $F e$ 、 O によりそれぞれ構成される三角格子が c 軸方向に層状に積み重なった積層構造を有している（例えば特許文献 1、非特許文献 1、2 を参照）。

[0003] 上記した $R F e_2 O_4$ の層状三角格子構造は、 $F e-O$ で構成される三角格子層が 2 枚積み重なった構造を含んでおり、このような結晶構造は、三角形が持つ幾何学的特徴などにより、 $R F e_2 O_4$ に特徴的な物性の発現機構の主要な役割を担っている。具体的には、 $F e-O$ の三角格子層の積層構造では、その一方の層での $F e$ の電荷数と、他方の層での $F e$ の電荷数とが、一方で $F e^{2+}$ が多く、他方で $F e^{3+}$ が多くなることによって一致しなくなる。

[0004] また、この構造では、 $F e$ の平均電荷数 $F e^{2.5+}$ からみて、 $F e^{2+}$ は電子が過剰な負電荷としての役割を持ち、 $F e^{3+}$ は電子が欠損した正電荷としての役割を持つ。したがって、上記のような $F e^{2+}$ 及び $F e^{3+}$ の秩序配列構造と、その配置の偏りにより、双極子状の電子配置、電子密度分布が形成される。 $R F e_2 O_4$ では、このような電子の双極子構造により、強誘電性が現れる。また、より一般的に $(R M b O_3)_n (M a O)_m$ について考えた場合、 $M a-O$ あるいは $M b-O$ で構成する三角格子層が 2 枚積み重なった構造により、 $R F e_2 O_4$ と同様に特徴的な物性が発現する。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2007-223886号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：N. Ikeda et al., "Ferroelectricity from iron valence ordering in the charge-frustrated system LuFe_2O_4 ", *Nature*, Vol. 436, No. 7054, pp. 1136-1138 (2005)

非特許文献2：N. Ikeda et al., "Charge Frustration and Dielectric Dispersion in LuFe_2O_4 ", *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 69, No. 5, pp. 1526-1532 (2000)

非特許文献3：N. Kimizuka et al., "The systems $\text{R}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}_3\text{-M}'\text{O}$ ", *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 13, edited by K. A. Gschneidner Jr. and L. Eyring, pp. 283-384 (1990)

非特許文献4：N. Kimizuka et al., "The Stability of the Phases in the $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3$ Systems Which Are Stable at Elevated Temperatures (Ln: Lanthanide Elements and Y)", *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 49, pp. 65-76 (1983)

非特許文献5：J. Iida et al., "Single crystal growth of LuFe_2O_4 , LuFeCoO_4 and YbFeMgO_4 by the floating zone method", *Journal of Crystal Growth*, Vol. 102, pp. 398-400 (1990)

非特許文献6：B. K. Bang et al., "Mössbauer study of iron ordering in mixed valence system LuFe_2O_4 ", *Phys. Stat. Sol. (b)* Vol. 244, No. 12, pp. 4566-4569 (2007)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 上記した誘電体化合物 RFe_2O_4 の合成は、従来、固相反応法を用いて行われている（非特許文献3～5参照）。しかしながら、このような固相反応法による合成では、その反応速度が遅いため、最低でも数時間以上、通常は12時間以上の加熱、焼成が必要となる。この場合、合成時間が長くなってしまいうため、 RFe_2O_4 の合成を効率良く行うことができないという問題が

ある。

[0008] また、従来の固相反応法による合成では、例えば1100℃以上の高温で合成が行われている。このような条件で合成を行った場合、焼成時に原料粉末が焼結、粒成長して粗大粒が生成されてしまうという問題がある。このような粗大粒では、 RFe_2O_4 を電子部品の材料等として利用する上で、その成形性、加工性などが劣ることとなる。また、上記のような高温、長時間の合成では、合成時のエネルギー消費が大きくなり、コスト的にも問題がある。このような問題は、一般的に誘電体化合物 $(RMbO_3)_n(MaO)_m$ についても同様に生じる。

[0009] 本発明は、以上の問題点を解決するためになされたものであり、層状三角格子構造を有する RFe_2O_4 などの誘電体化合物を効率良く合成することが可能な誘電体化合物の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] このような目的を達成するために、本発明による誘電体化合物の製造方法は、その組成が $(RMbO_{3-\delta})_n(MaO)_m$ (Rは、In, Sc, Y, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ti, Ca, Sr, Ce, Sn, Hfから選ばれる少なくとも1種類の元素、Ma、Mbは、Ti, Mn, Fe, Co, Cu, Ga, Zn, Al, Mg, Cdから重複を許して選ばれる少なくとも1種類の元素、nは1以上の整数、mは0以上の整数、 δ は0以上0.2以下の実数) で表され、層状三角格子構造を有する誘電体化合物の製造方法であって、(1) 誘電体化合物 $(RMbO_{3-\delta})_n(MaO)_m$ の原料となるRを含む化合物、Maを含む化合物、及びMbを含む化合物を混合して、R、Ma、Mbの各元素を含む原料溶液を準備する準備工程と、(2) 原料溶液から液相法によって誘電体化合物の前駆体固体を得る液相合成工程と、(3) 液相合成工程で得られた前駆体固体を所定の焼成温度で加熱することで、誘電体化合物の粉末を得る焼成工程とを備えることを特徴とする。

[0011] このように液相法を用いる方法では、反応速度が固相法を用いた場合と比べて速く、短時間の加熱で化合物を合成することが可能である。また、その

焼成温度を低温とした場合でも化合物の合成を好適に行うことができ、得られる誘電体化合物の粉末についても、十分な微粒子化を達成することができる。以上より、上記方法によれば、層状三角格子構造を有する誘電体化合物 $(RMbO_{3-\delta})_n(MaO)_m$ を効率良く、かつ好適な条件で合成することが可能となる。

[0012] ここで、誘電体化合物の具体的な合成方法については、焼成工程では、酸素分圧を $10^{-12} \sim 1 Pa$ とした $700^\circ C$ 以上の炉内で、前駆体固体を1分以上加熱することが好ましく、焼成工程で $700^\circ C$ 以上に加熱した状態から、30分以内で $200^\circ C$ 以下にまで冷却することが好ましい。また、 Ma 及び Mb は Fe であって、原料溶液中の Fe^{2+} の Fe^{3+} に対する存在比率を $0.5 \sim 1.5$ としていることが好ましい。そして、前駆体固体を焼成して得られた粉末の粒径を $1 \sim 100 nm$ としていることが好ましい。

[0013] また、本発明の誘電体化合物では、組成が $(RMbO_{3-\delta})_n(MaO)_m$ (R は、 $In, Sc, Y, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ti, Ca, Sr, Ce, Sn, Hf$ から選ばれる少なくとも1種類の元素、 Ma, Mb は、 $Ti, Mn, Fe, Co, Cu, Ga, Zn, Al, Mg, Cd$ から重複を許して選ばれる少なくとも1種類の元素、 n は1以上の整数、 m は0以上の整数、 δ は0以上0.2以下の実数) で表され、層状三角格子構造を有する誘電体化合物であって、誘電体化合物 $(RMbO_{3-\delta})_n(MaO)_m$ の原料となる R を含む化合物、 Ma を含む化合物、及び Mb を含む化合物を混合して生成した R, Ma, Mb の各元素を含む原料溶液を用いて、液相法により誘電体化合物の前駆体固体を生成し、この前駆体固体を所定の焼成温度に加熱して得た粉末としている。

[0014] 特に、粉末の粒径は $1 \sim 100 nm$ としていることが好ましい。

[0015] また、前駆体固体は、酸素分圧を $10^{-12} \sim 1 Pa$ とした $700^\circ C$ 以上の炉内で1分以上加熱して粉末とすることが好ましく、粉末は、30分以内で $700^\circ C$ 以上から $200^\circ C$ 以下にまで冷却していることが好ましい。

[0016] また、 Ma 及び Mb は Fe として、原料溶液中の Fe^{2+} の Fe^{3+} に対する

存在比率を0.5～1.5としていることが好ましい。

発明の効果

[0017] 本発明の誘電体化合物の製造方法及びこの製造方法で生成された誘電体化合物は、組成が $(R M b O_{3-\delta})_n (M a O)_m$ で表される誘電体化合物の合成において、R、Ma、Mbの各元素を含む原料溶液を用意して液相法によって誘電体化合物の前駆体固体を生成させ、それを所定の焼成温度で加熱して誘電体化合物の粉末を得ることにより、層状三角格子構造を有する $R F e_2 O_4$ などの誘電体化合物を効率良く合成することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1] 図1は、誘電体化合物の製造方法の一実施形態を示すフローチャートである。

[図2] 図2は、液相法及び固相法を用いて得られた誘電体化合物の粉末のX線回折パターンを示すグラフである。

[図3] 図3は、液相法及び固相法を用いて得られた誘電体化合物の粉末のSEM画像を示す図である。

[図4] 図4は、共沈法で塩基溶液中に原料溶液を滴下する方法を用いて得られた誘電体化合物の粉末のX線回折パターンを示すグラフである。

[図5] 図5は、共沈法で原料溶液中に塩基溶液を滴下する方法を用いて得られた誘電体化合物の粉末のX線回折パターンを示すグラフである。

[図6] 図6は、焼成後に異なる冷却条件で冷却して得られた誘電体化合物の粉末のX線回折パターンを示すグラフである。

[図7] 図7は、誘電体化合物の粉末の磁気特性を示すグラフである。

[図8] 図8は、誘電体化合物の粉末のメスバウアスペクトルを示すグラフである。

[図9] 図9は、誘電体化合物の粉末のX線回折パターンを示すグラフである。

[図10] 図10は、誘電体化合物の粉末のX線回折パターンを示すグラフである。

発明を実施するための形態

- [0019] 以下、図面とともに本発明による誘電体化合物の製造方法の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、図面の説明においては同一要素には同一符号を付し、重複する説明を省略する。また、図面の寸法比率は、説明のものとは必ずしも一致していない。
- [0020] 図1は、誘電体化合物の製造方法の一実施形態を示すフローチャートである。なお、本実施形態の製造方法では、合成の対象となる化合物を、層状三角格子構造を有する誘電体化合物 $RFe_2O_{4-\delta}$ としている。ここで、Rは、In, Sc, Y, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ti, Ca, Sr, Ce, Sn, Hfから選ばれる少なくとも1種類の元素、また、酸素欠損を示す δ は0以上0.2以下の実数である。
- [0021] このような誘電体化合物 $RFe_2O_{4-\delta}$ は、上述したように、近年、従来の強誘電体とは異なる原理で誘電性を発現する物質として注目されているものである。なお、以下においては、酸素欠損 δ について、特に必要な場合を除いて記載を省略し、単に RFe_2O_4 と表記する。
- [0022] まず、本実施形態による誘電体化合物の製造方法の概略について説明する。
- [0023] 図1に示す製造方法では、まず、誘電体化合物 RFe_2O_4 の原料として、Rを含む化合物、及びFeを含む化合物を用意する。そして、それらの化合物を混合して、R、Feの各元素を含む原料溶液を準備する（ステップS101、準備工程）。
- [0024] 次に、R、Feを含む原料溶液と、別に用意した塩基溶液とを混合し、液相法の一つの共沈法によって RFe_2O_4 の前駆体固体である前駆体（水酸化物）の沈殿物を生成する（S102、共沈工程、液相合成工程）。
- [0025] また、得られた RFe_2O_4 の前駆体の沈殿物に対し、必要であれば、洗浄、濾過等の処理を行う（S103、洗浄工程）。
- [0026] 続いて、共沈法によって得られた前駆体の沈殿物に対して、所定の焼成温度で、所定の焼成時間にわたって加熱処理を行う。これによって、誘電体化合物 RFe_2O_4 の粉末が生成される（S104、焼成工程）。

- [0027] また、生成された RFe_2O_4 の粉末に対し、その特性測定などによる評価処理を行う（S105、評価工程）。なお、この評価工程については、不要であれば行わない構成としても良い。
- [0028] 上記実施形態による誘電体化合物 $RFe_2O_{4-\delta}$ の製造方法の効果について説明する。
- [0029] 図1に示した製造方法においては、誘電体化合物 RFe_2O_4 の合成において、従来用いられている固相反応法ではなく、R、Feの各元素を含む原料溶液を用意して液相法の一つである共沈法によって前駆体の沈殿物（前駆体固体）を生成させる。そして、その前駆体の沈殿物を所定の条件下で焼成して誘電体化合物の粉末を得る方法によって、化合物 RFe_2O_4 の合成を行っている。
- [0030] このように共沈法を用いる方法では、反応速度が固相法を用いた場合と比べて速く、短時間の加熱で化合物を合成することが可能である。また、その焼成温度を低温とした場合でも化合物の合成を好適に行うことができ、得られる化合物 RFe_2O_4 の粉末についても、十分な微粒子化を達成することができる。以上より、上記の製造方法によれば、層状三角格子構造を有する誘電体化合物 RFe_2O_4 を効率良く、かつ好適な条件で合成することが可能となる。
- [0031] 上記した製造方法において合成の対象となる誘電体化合物については、図1の実施形態では $RFe_2O_{4-\delta}$ を対象としている。一般には、このような製造方法は、 RFe_2O_4 と同様の結晶構造及び特性を有し、組成が $(RMbO_3-\delta)_n(MaO)_m$ で表され、層状三角格子構造を有する誘電体化合物に対して好適に適用することが可能である。
- [0032] ここで、Rは、In, Sc, Y, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ti, Ca, Sr, Ce, Sn, Hfから選ばれる少なくとも1種類の元素、Ma、Mbは、Ti, Mn, Fe, Co, Cu, Ga, Zn, Al, Mg, Cdから重複を許して選ばれる少なくとも1種類の元素、nは1以上の整数、mは0以上の整数、 δ は0以上0.2以下の実数である。

- [0033] 上記実施形態で例示した $RFe_2O_{4-\delta}$ は、組成式 $(RbO_{3-\delta})_n(MaO)_m$ において $Ma=Mb=Fe$ 、 $n=m=1$ とした場合に相当する。
- [0034] また、化合物 $(RbO_{3-\delta})_n(MaO)_m$ を合成対象とする場合、準備工程（図1のステップS101）では、化合物の原料となるRを含む化合物、Maを含む化合物、及びMbを含む化合物、好ましくはそれらの化合物の溶液を混合して、R、Ma、Mbの各元素を含む原料溶液を準備する。
- [0035] その後の共沈工程（液相合成工程）、洗浄工程、焼成工程（S102～S104）については、 $RFe_2O_{4-\delta}$ の場合と同様である。
- [0036] また、上記実施形態では、誘電体化合物の前駆体を生成する液相合成工程について、原料溶液及び塩基溶液を混合し、共沈法によって誘電体化合物の前駆体固体である前駆体の沈殿物を得る共沈工程を用いている。このように液相法の一つである共沈法を用いて合成を行うことにより、誘電体化合物の合成を好適かつ確実に行うことができる。
- [0037] また、液相法については、具体的には共沈法以外にも他の方法を用いても良い。一般には、液相合成工程では、原料溶液から液相法によって誘電体化合物の前駆体固体を得る方法を用いることが可能である。このように、誘電体化合物の前駆体固体の合成に液相法を用いることにより、原料の原子レベルでの均一な混合が実現され、低温の焼成温度での合成が容易化される。また、得られる化合物粉末についても、その微粒子化や特性の向上等の効果が期待できる。
- [0038] 図1に示した誘電体化合物の製造方法の具体的な一例について説明する。ここでは、合成対象の化合物 RFe_2O_4 を $LuFe_2O_4$ とする。最初に、化合物の合成の準備段階として、Lu(=R)、Feを含む原料溶液の作製を行う（S101）。
- [0039] 具体的に説明すると、まず、Luを含む化合物の溶液からなる第1溶液を作製する。この第1溶液では、0.5g(1.25mmol)に秤量した Lu_2O_3 を、4mlの熱濃硝酸(HNO_3 、60wt%)に溶かすことにより、 Lu^{3+} 溶液としている。そして、一度、溶媒を完全に蒸発させた後、あらた

めて常温で4 m lの濃硝酸を加え、完全に溶解させている。

- [0040] 次に、F eを含む化合物の溶液からなる第2溶液を作製する。この第2溶液では、最も簡単には、0.9 g (5 mmol)に秤量した $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を、蒸留水10 m lを加えることにより、 Fe^{2+} 溶液としている。この段階では、蓚酸鉄は完全には溶解していない。
- [0041] ここで、蓚酸鉄だけでなく硫酸鉄も合わせて用いることにより、F eを含む化合物の溶液において、 Fe^{2+} と Fe^{3+} が存在する溶液とすることができる。特に、蓚酸鉄と硫酸鉄との配合比を調整することにより、溶液中の Fe^{2+} の Fe^{3+} に対する存在比率を0.5~1.5に調整できる。
- [0042] 続いて、原料溶液となる第1溶液と第2溶液の混合溶液を作製する。この混合溶液は、上記の工程で得られた第1溶液に対して第2溶液を加えることによって作製している。このとき、第2溶液では、ビーカの底に残った蓚酸鉄または硫酸鉄も完全に第1溶液側に移るように、少量の蒸留水でビーカの中身を洗い出している。
- [0043] これにより、第2溶液において溶け残った蓚酸鉄または硫酸鉄も、第1溶液との混合後は完全に溶解して、透明な混合溶液が得られる。この混合溶液が、 LuFe_2O_4 合成の原料溶液となる。
- [0044] 次に、共沈反応による LuFe_2O_4 の前駆体(水酸化物)の粉末の合成を行う(S102、S103)。
- [0045] 共沈反応に際して、本実施形態では、塩基溶液である10 m lの NH_3 水(28 wt%)に、上記の工程で得られた混合原料溶液を、攪拌しながらスポイトで一滴ずつ滴下して、原料溶液と塩基溶液とを混合している。なお、原料溶液と塩基溶液との混合にともなって金属成分の沈殿が生じない場合には、 NH_3 水の代わりに NaOH 水を用いてもよい。
- [0046] 原料溶液と塩基溶液とを混合させて共沈反応を生じさせることにより、ビーカの底に沈殿物として誘電体化合物 LuFe_2O_4 の前駆体固体が生成する。
- [0047] 続いて、生成した沈殿物をメンブレンフィルタ(0.2 μm)で濾過し、

沈殿物を蒸留水で1回すすぐ。そして、得られた沈殿物を100℃にて24時間、乾燥機に入れて乾燥させる。

- [0048] 乾燥した前駆体固体は、粒径が1～100nmの粉末状となっており、この前駆体固体をそのまま焼成すれば、粒径が1～100nmの粉末状となった誘電体化合物とすることができる。
- [0049] 続いて、焼成によるLuFe₂O₄相の合成を行う(S104)。なお、以下においては、物性値の計測のため、ペレット状として焼成する場合について説明する。
- [0050] まず、上記の工程で作製された前駆体の沈殿物の乾燥粉をφ12mmの金型に入れ、ペレット状にプレス成型する。
- [0051] そして、得られたペレット状の試料の真空焼成を行う。具体的には、片方を封じた石英管に試料を入れ、もう片方からロータリポンプで真空に引く。この石英管を電気炉に入れ、室温から所定の焼成温度(例えば900℃)まで、所定の昇温速度(例えば10℃/分)で昇温する。このとき、石英管の内部は、ロータリポンプで真空に引き続ける。
- [0052] 電気炉が所定の温度に達したら、その温度で所定の焼成時間(例えば1時間)だけ保持する。この間も同様に、石英管の内部は、ロータリポンプで真空に引き続ける。
- [0053] 焼成時間が経過したら、電気炉から石英管をすばやく取り出し、直ちに水中に入れて急冷する。このとき、石英管の内部は、同様にロータリポンプで真空に引き続ける。以上により、誘電体化合物LuFe₂O₄の粉末が得られる。
- [0054] なお、上記の製造工程においてロータリポンプで真空に引く部分については、石英管内にCO/CO₂混合ガスを流すことで、反応場のO₂分圧を厳密に制御する方法を用いても良い。
- [0055] また、上記方法によって得られた化合物LuFe₂O₄の粉末については、必要があればその特性評価を行っても良い(S105)。この場合の化合物粉末の評価方法としては、具体的には例えば、X線回折による生成相の同定

、走査型電子顕微鏡（SEM）による粒子形態、サイズの評価、試料振動式磁力計（VSM）による磁性の評価、メスバウア分光による電子状態の評価などが挙げられる。

[0056] このように共沈法などの液相法を用いた LuFe_2O_4 の粉末の合成方法では、上述したように、固相法に比べて短時間、低温で化合物の合成を好適に行うことができ、また、得られる化合物の粉末についても、十分な微粒子化が可能である。

[0057] すなわち、固相法による合成では、その反応速度が遅いため、最低でも数時間以上、通常は12時間以上の加熱、焼成が必要となる。これに対して、液相法による合成では、反応速度が速いために短時間での合成が可能である。

[0058] 図2は、液相法及び固相法を用いて得られた誘電体化合物の粉末のX線回折パターンを示すグラフであり、図2（a）は、焼成温度 900°C で1時間の焼成を行って得られた化合物粉末のX線回折結果を示し、図2（b）は、焼成温度 1200°C で1時間の焼成を行って得られた化合物粉末のX線回折結果を示している。ここでは、X線回折装置としてリガクRINT2000を用い、 $\text{Cu-K}\alpha$ 線（出力 40 kV 、 200 mA ）による粉末X線回折法によって測定を行っている。

[0059] また、図2（a）、（b）のそれぞれにおいて、グラフA1、A3は液相法による化合物の合成結果を示し、グラフA2、A4は従来の固相法による合成結果を示している。これらのグラフに示すように、 900°C 焼成、 1200°C 焼成のいずれにおいても、固相法と比較して液相法の方が、短時間の焼成で LuFe_2O_4 相がほぼ単相で得られていることがわかる。

[0060] また、これらのX線回折結果から LuFe_2O_4 の粉末の結晶子サイズを求めると、 900°C 、1時間の焼成条件では、液相法で 49.7 nm 、固相法で 63.3 nm 、 1200°C 、1時間の焼成条件では、液相法で 73.5 nm 、固相法で 72.9 nm であった。

[0061] また、図3は、液相法及び固相法を用いて得られた誘電体化合物の粉末の

SEM画像を示す図であり、図3(a)は、液相法による合成粉末を焼成温度900°Cで1時間焼成して得られた化合物粉末のSEM写真を示し、図3(b)は、固相法による合成粉末を焼成温度900°Cで1時間焼成して得られた化合物粉末のSEM写真を示している。

[0062] これらの結果に示すように、最終的に得られる化合物粉末については、焼成温度1200°Cでは固相法と液相法とでほぼ同等の結果が得られているが、焼成温度900°Cの低温合成では、固相法よりも液相法の方が得られるLuFe₂O₄が微粒子化していることがわかる。

[0063] 次に、図1に示した共沈法による誘電体化合物RFe₂O₄の粉末の合成における具体的な合成方法、合成条件について対応する測定データとともに説明する。

[0064] 図4は、共沈法を用いて得られた誘電体化合物の粉末のX線回折パターンの一例を示すグラフである。ここでは、共沈法による化合物LuFe₂O₄の前駆体の沈殿物の生成方法として、塩基溶液であるNH₃水中に原料溶液である混合溶液を滴下して沈殿物を生成する方法を用い、得られた沈殿物を所定の焼成温度で1時間、真空中で加熱して合成された化合物粉末のX線回折結果を示している。

[0065] また、図4において、グラフB1、B2、B3は、それぞれ焼成温度を900°C、800°C、700°Cとした場合の合成結果を示している。これらのグラフに示すように、共沈法を用いた化合物の合成では、焼成温度700°Cでもある程度、LuFe₂O₄相が生成されており、さらに、焼成温度800°C、900°Cでは、LuFe₂O₄相が大量に生成されていることがわかる。

[0066] 図5は、共沈法を用いて得られた誘電体化合物の粉末のX線回折パターンの他の例を示すグラフである。ここでは、共沈法による化合物LuFe₂O₄の前駆体の沈殿物の生成方法として、上記の方法とは異なり、混合溶液中にNH₃水を滴下して沈殿物を生成する方法を用い、得られた沈殿物を所定の焼成温度で1時間、真空中で加熱して合成された化合物粉末のX線回折結果を示している。

- [0067] また、図5において、グラフC1、C2、C3は、それぞれ焼成温度を900°C、800°C、700°Cとした場合の合成結果を示している。これらのグラフに示すように、共沈法において原料溶液中に塩基溶液を滴下する方法では、 LuFe_2O_4 相が生成されているものの、塩基溶液中に原料溶液を滴下する方法を用いた場合に比べると、焼成温度を900°Cとした場合においても Lu_2O_3 、 FeO などの異相が多量に混入しており、1時間の焼成条件では LuFe_2O_4 の単相化は難しいことがわかる。
- [0068] このように、誘電体化合物の前駆体の生成に共沈法を用いる場合、その具体的な合成条件、合成方法については、共沈工程において、塩基溶液中に原料溶液を攪拌しながら滴下することによって、原料溶液と塩基溶液とを混合することが好ましい。
- [0069] ここで、通常の共沈法では、原料溶液側に塩基溶液を滴下し、所定の値までpHを上昇させることで前駆体（水酸化物）の沈殿物を得る（図5参照）。この場合、一般的にイオンの溶解度はイオン種によって異なるため、例えば RFe_2O_4 の合成では、共沈反応による沈殿の初期と終期とで、 R^{3+} と Fe^{2+} 、 Fe^{3+} とによる組成が変化してしまう可能性がある。
- [0070] これに対して、塩基溶液中に原料溶液を強攪拌しながら滴下することにより（図4参照）、沈殿の初期から終期まで均一な組成で前駆体の沈殿物を生成することが可能となる。
- [0071] また、共沈工程において用いられる塩基溶液としては、アンモニア溶液（ NH_3 溶液）を用いることが好ましい。また、 NH_3 溶液以外にも、例えば NaOH 溶液などの様々な塩基溶液を用いることが可能である。ただし、 NaOH 溶液を用いた場合、得られる誘電体化合物の粉末に Na が不純物として入り、その物性に影響する可能性があるため、この点でも NH_3 溶液の方がより好ましい。
- [0072] また、原料溶液に用いる具体的な原料化合物については、上記の例では、合成対象の化合物 LuFe_2O_4 に対して、 Lu_2O_3 、硝酸、 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を用いているが、具体的には上記に限らず、様々な原料を用いて良い。

例えば、Luを含む化合物（Rを含む化合物）としては、上記したLu₂O₃が安価で入手可能であるが、他の化合物を原料としても良い。また、Feを含む化合物についても、例えば塩化鉄、硫酸鉄など、他の鉄化合物を用いても良い。上記した例では、合成後の残留元素の影響を考慮して硫酸鉄を用いている。

[0073] また、Lu₂O₃を水に溶かすための酸についても、上記した硝酸以外にも、例えば硫酸、塩酸など、他の酸を用いても良い。ただし、硫酸、塩酸などの場合、最終生成物であるLuFe₂O₄結晶中にS、Clなどの元素が不純物として微量に残る可能性があると考えられるため、上記した例では硝酸を用いている。

[0074] また、共沈法などの液相法によって得られた前駆体の焼成条件については、焼成工程において、前駆体固体の加熱を900℃以下の焼成温度で行うことが好ましい。この場合、誘電体化合物の合成を十分に低温で実行することができる。

[0075] 図4、図5では、700℃～900℃の焼成温度での化合物の合成結果が示されており、700℃以上で焼成することにより、前駆体を確実に焼結させることができる。また、図2に示したように、900℃よりも高い焼成温度においても合成は可能である。

[0076] さらに、焼成時間については、焼成工程において、前駆体固体の加熱を2時間以下の焼成時間で行うことが好ましい。この場合、誘電体化合物の合成を十分に短時間で実行することができる。

[0077] 特に、酸素分圧を10⁻¹²～1Paに調整した雰囲気下で焼成する場合には、700℃以上の状態を1分以上維持するだけで前駆体固体を焼結させることができ、焼成工程の処理時間を大きく短縮できるとともに、製造コストを大きく削減できる。

[0078] このような焼成を行うために、ロータリーキルン炉を用いることにより、前駆体固体を効果的に焼成することができる。特に、ロータリーキルン炉を用いる場合には、粉末状態の前駆体固体から直接的に誘電体化合物とするこ

とができ、製造コストを低減させやすくすることができる。

- [0079] また、焼結された誘電体化合物は、急冷することにより粒成長や異なる結晶状態が出現することを抑制することが好ましく、700°C以上に加熱した状態から、30分以内で200°C以下にまで冷却することが好ましい。
- [0080] 最も簡単には、700°C以上に加熱されて焼結された誘電体化合物を加熱炉の外に取り出すだけでもよく、適宜の排出手段で誘電体化合物を加熱炉の外に排出させて、自然冷却させるだけでもよい。
- [0081] 図6は、800°Cに加熱して焼結した誘電体化合物を、異なる冷却条件で冷却した場合の誘電体化合物 LuFe_2O_4 の粉末のX線回折パターンを示すグラフである。図6中のF1は、前駆体固体を800°Cで1時間加熱して焼成した後に、加熱炉から取り出すことにより急冷した場合のグラフであり、図6中のF2は、前駆体固体を800°Cで1時間加熱して焼成した後に、加熱炉の加熱条件を制御して、約3時間かけて200°C以下に冷却した場合のグラフである。
- [0082] グラフに示すように、急冷することにより LuFe_2O_4 相が効果的に生成できることがわかる。
- [0083] 図7は、共沈法を用いた上記方法によって合成された LuFe_2O_4 の粉末の磁気特性（磁化—温度曲線）を示すグラフである。
- [0084] また、図8は、 LuFe_2O_4 の粉末の室温メスバウアスペクトルを示すグラフである。ここでは、塩基溶液である NH_3 水中に混合溶液を滴下して得られた沈殿物を900°Cで焼成して合成された化合物粉末についての測定結果を示している。
- [0085] これらのグラフに示すように、上記方法で得られた LuFe_2O_4 の結晶粉末では、固相法を用いて合成された LuFe_2O_4 結晶と同様の特性が得られている（非特許文献6参照）。すなわち、このように共沈法を用いて合成された RFe_2O_4 結晶についても、これまでに固相法を用いて合成された RFe_2O_4 結晶と同様の興味深い物性を示すものと考えられる。
- [0086] 次に、共沈法によって得られた誘電体化合物の前駆体固体の焼成における

焼成時間について説明する。

- [0087] 図9は、上記の合成方法で得られた誘電体化合物 LuFe_2O_4 の粉末のX線回折パターンを示すグラフである。ここでは、塩基溶液である NH_3 水中に混合溶液を滴下して得られた沈殿物を 900°C で焼成して合成された化合物粉末についての測定結果を示している。
- [0088] また、図9において、グラフD1、D2、D3、D4は、それぞれ焼成時間を2時間、1時間、0.5時間、0時間とした場合の合成結果を示している。なお、焼成時間が0時間とは、試料が入った石英管を室温から焼成温度 900°C まで所定の昇温速度で昇温し、 900°C に達したところで、試料を焼成温度に保持せずに直ちに加熱処理を終了した場合を示している。
- [0089] これらのグラフに示すように、焼成時間（焼成温度 900°C での保持時間）が0時間の場合においても、 LuFe_2O_4 相はかなり生成されている。このことから、上記の合成方法によれば、非常に短時間の焼成でも化合物粉末の合成が可能となっていることがわかる。ただし、図9に示す合成例では、焼成が短時間の場合、 Lu_2O_3 相がある程度存在している。一方、1時間以上で比較的長時間の焼成を行った場合には、 $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ 相が出現している。
- [0090] 次に、共沈法における原料溶液の濃度、具体的には塩基溶液である NH_3 水中に滴下する混合溶液の濃度について説明する。
- [0091] 図10は、上記の合成方法で得られた誘電体化合物 LuFe_2O_4 の粉末のX線回折パターンを示すグラフである。ここでは、 NH_3 水中に Lu^{3+} 、 Fe^{2+} 水溶液を滴下して得られた沈殿物を 900°C 、1時間で焼成して合成された化合物粉末についての測定結果を示している。
- [0092] また、図10において、グラフE1、E2、E3は、それぞれ LuFe_2 水溶液の濃度を 0.05mol/l 、 0.1mol/l 、 0.2mol/l とした場合の合成結果を示している。
- [0093] これらのグラフでは、全ての濃度範囲において LuFe_2O_4 相が生成されている。また、各濃度での合成結果を比較すると、 LuFe_2 水溶液の濃度が

0. 1 mol/l の場合が最も LuFe_2O_4 相の単相に近く、それ以外の場合は異相である LuFeO_3 相が混入している。

[0094] なお、焼成時間、及び原料溶液の濃度について図9、図10に示した結果については、例えば焼成時の酸素分圧等の他の合成条件を制御することで、さらに合成結果を向上することが可能と考えられる。

[0095] 本発明による誘電体化合物の製造方法は、上記実施形態及び構成例に限られるものではなく、様々な変形が可能である。

[0096] 例えば、共沈法による誘電体化合物の前駆体固体の生成条件、及び前駆体固体の焼成条件等については、上記した条件に限らず、必要に応じて様々な条件を変更して良い。

[0097] また、誘電体化合物の前駆体固体の生成に用いられる液相法については、上述したように、具体的には共沈法以外にも様々な方法を用いて良い。そのような液相法としては、例えば金属アルコキシドを原料とするゾル・ゲル法や、有機金属錯体を原料とする錯体重合法がある。

産業上の利用可能性

[0098] 本発明は、 RFe_2O_4 などの誘電体化合物を好適に合成することが可能な誘電体化合物の製造方法として利用可能である。

符号の説明

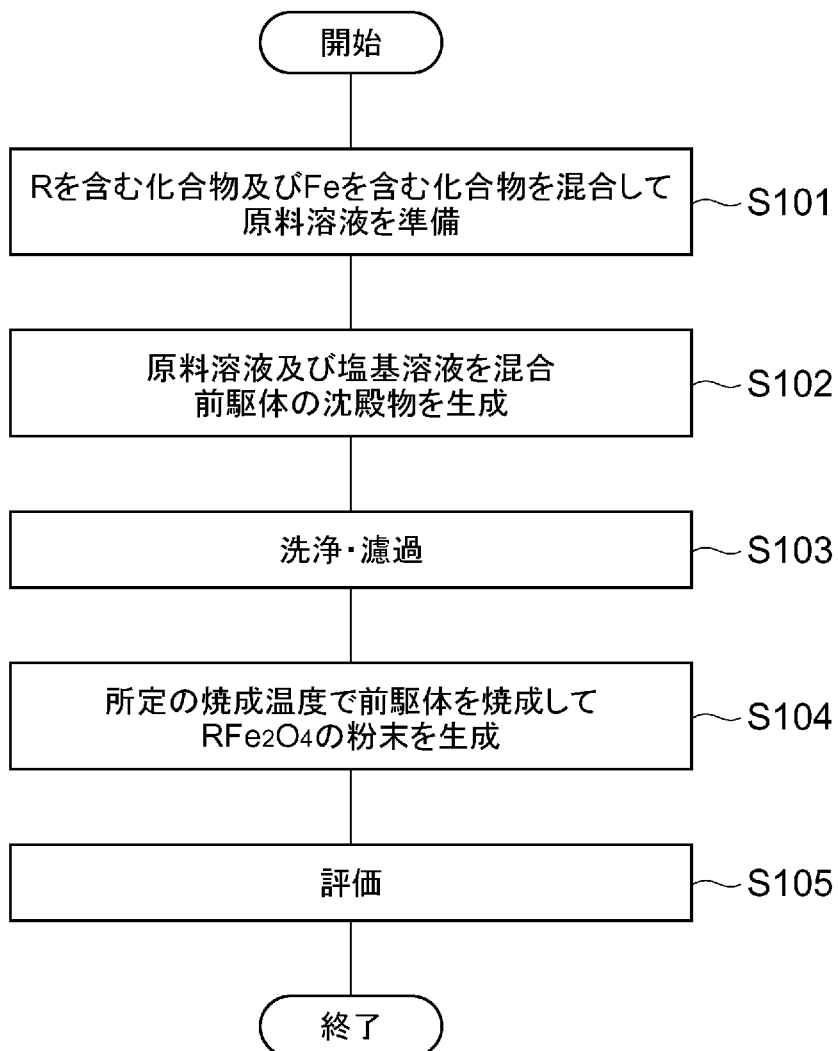
- [0099] S101 準備工程
S102 共沈工程（液相合成工程）
S103 洗浄工程
S104 焼成工程
S105 評価工程

請求の範囲

- [請求項1] 組成が $(R M b O_{3-\delta})_n (M a O)_m$ (Rは、In, Sc, Y, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ti, Ca, Sr, Ce, Sn, Hfから選ばれる少なくとも1種類の元素、Ma, Mbは、Ti, Mn, Fe, Co, Cu, Ga, Zn, Al, Mg, Cdから重複を許して選ばれる少なくとも1種類の元素、nは1以上の整数、mは0以上の整数、 δ は0以上0.2以下の実数)で表され、層状三角格子構造を有する誘電体化合物の製造方法であって、
- 誘電体化合物 $(R M b O_{3-\delta})_n (M a O)_m$ の原料となるRを含む化合物、Maを含む化合物、及びMbを含む化合物を混合して、R、Ma、Mbの各元素を含む原料溶液を準備する準備工程と、
- 前記原料溶液から液相法で前記誘電体化合物の前駆体固体を得る液相合成工程と、
- 前記液相合成工程で得られた前記前駆体固体を所定の焼成温度で加熱することで、前記誘電体化合物の粉末を得る焼成工程と
- を備えることを特徴とする誘電体化合物の製造方法。
- [請求項2] 前記焼成工程で得られた粉末の前記誘電体化合物の粒径を1~100nmとしていることを特徴とする請求項1に記載の誘電体化合物の製造方法。
- [請求項3] 前記焼成工程では、酸素分圧を 10^{-12} ~1Paとした700℃以上の炉内で、前記前駆体固体を1分以上加熱していることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の誘電体化合物の製造方法。
- [請求項4] 前記焼成工程で700℃以上に加熱した状態から、30分以内で200℃以下にまで冷却していることを特徴とする請求項3に記載の誘電体化合物の製造方法。
- [請求項5] 前記Ma及び前記MbはFeであって、前記原料溶液中の $F e^{2+}$ の $F e^{3+}$ に対する存在比率を0.5~1.5としていることを特徴とする請求項1~4のいずれか一項に記載の誘電体化合物の製造方法

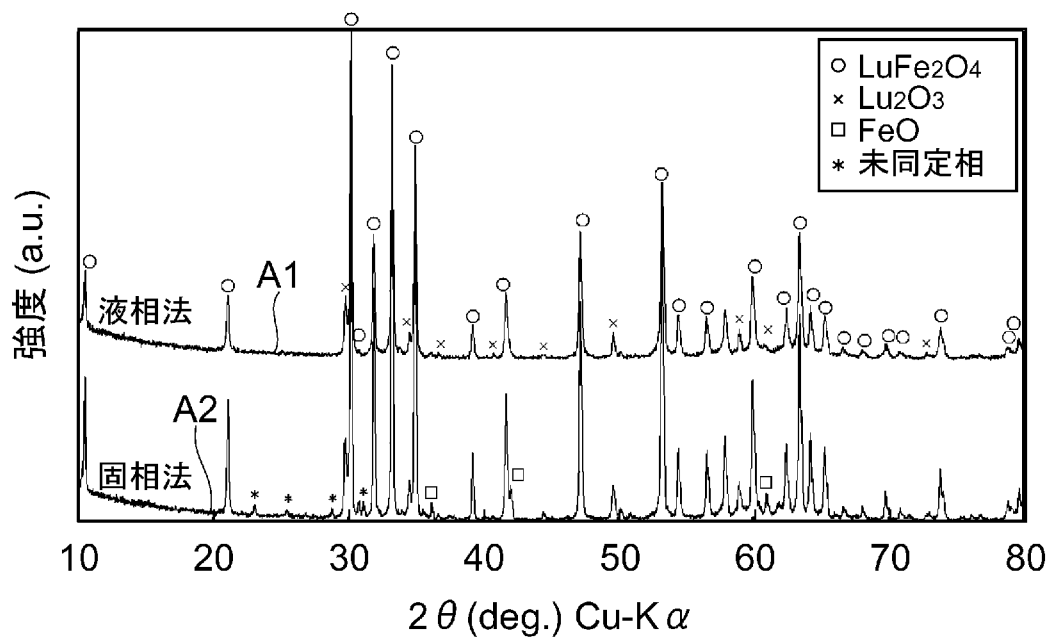
- 。
- [請求項6] 組成が $(R M b O_{3-\delta})_n (M a O)_m$ (Rは、I n, S c, Y, D y, H o, E r, T m, Y b, L u, T i, C a, S r, C e, S n, H f から選ばれる少なくとも1種類の元素、M a, M bは、T i, M n, F e, C o, C u, G a, Z n, A l, M g, C d から重複を許して選ばれる少なくとも1種類の元素、nは1以上の整数、mは0以上の整数、 δ は0以上0.2以下の実数) で表され、層状三角格子構造を有する誘電体化合物であって、
- 誘電体化合物 $(R M b O_{3-\delta})_n (M a O)_m$ の原料となるRを含む化合物、M aを含む化合物、及びM bを含む化合物を混合して生成したR、M a、M bの各元素を含む原料溶液を用いて、液相法により前記誘電体化合物の前駆体固体を生成し、この前駆体固体を所定の焼成温度に加熱して得た粉末であることを特徴とする誘電体化合物。
- [請求項7] 前記粉末の粒径を1~100nmとしていることを特徴とする請求項6に記載の誘電体化合物。
- [請求項8] 前記前駆体固体を、酸素分圧を 10^{-12} ~1Paとした700℃以上の炉内で1分以上加熱して前記粉末としたことを特徴とする請求項6または請求項7に記載の誘電体化合物。
- [請求項9] 前記粉末は、30分以内で700℃以上から200℃以下にまで冷却したことを特徴とする請求項8に記載の誘電体化合物。
- [請求項10] 前記M a及び前記M bはF eであって、前記原料溶液中のF e²⁺のF e³⁺に対する存在比率を0.5~1.5としたことを特徴とする請求項6~9のいずれか一項に記載の誘電体化合物。

[図1]

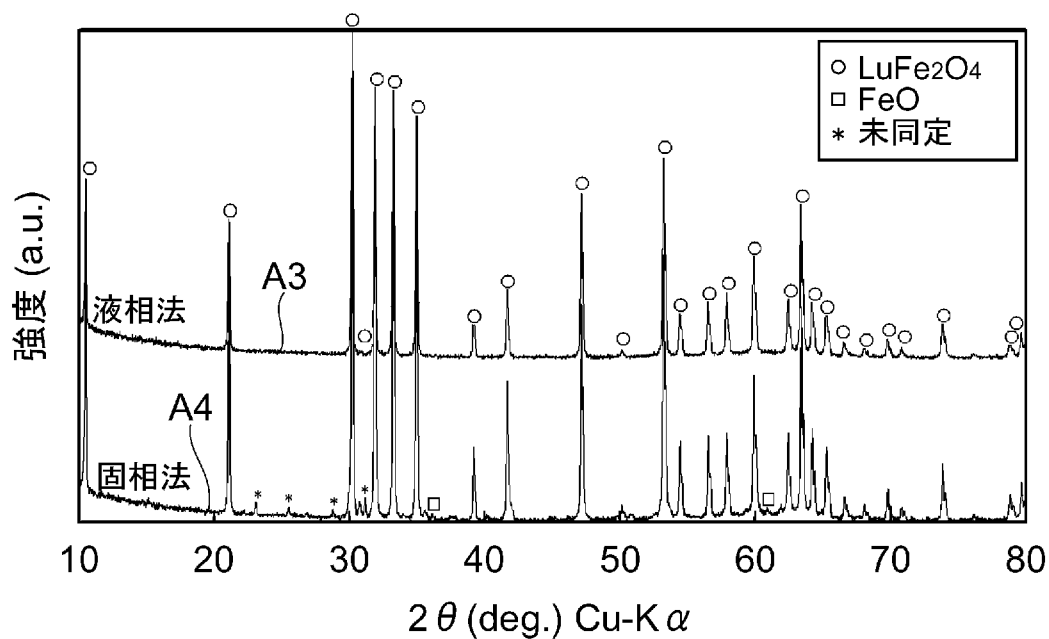


[図2]

(a)

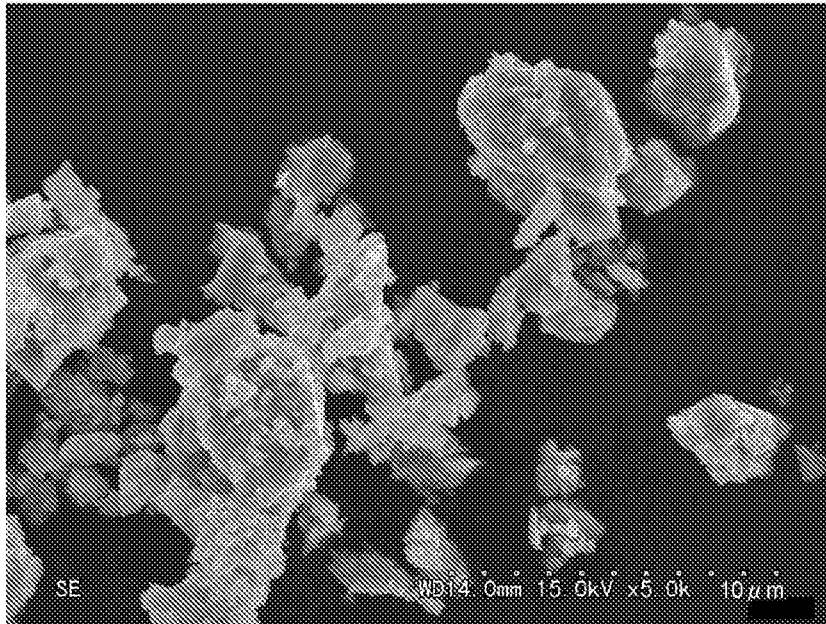


(b)

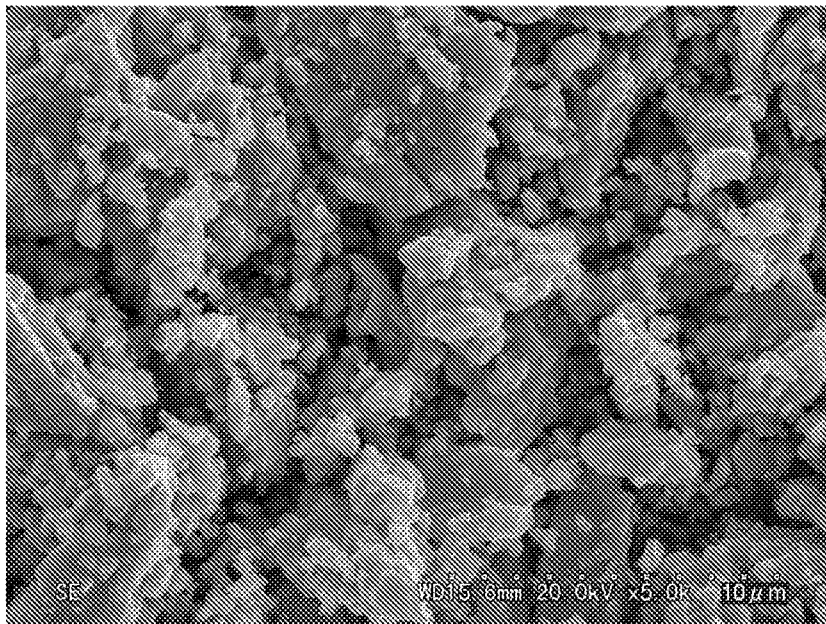


[図3]

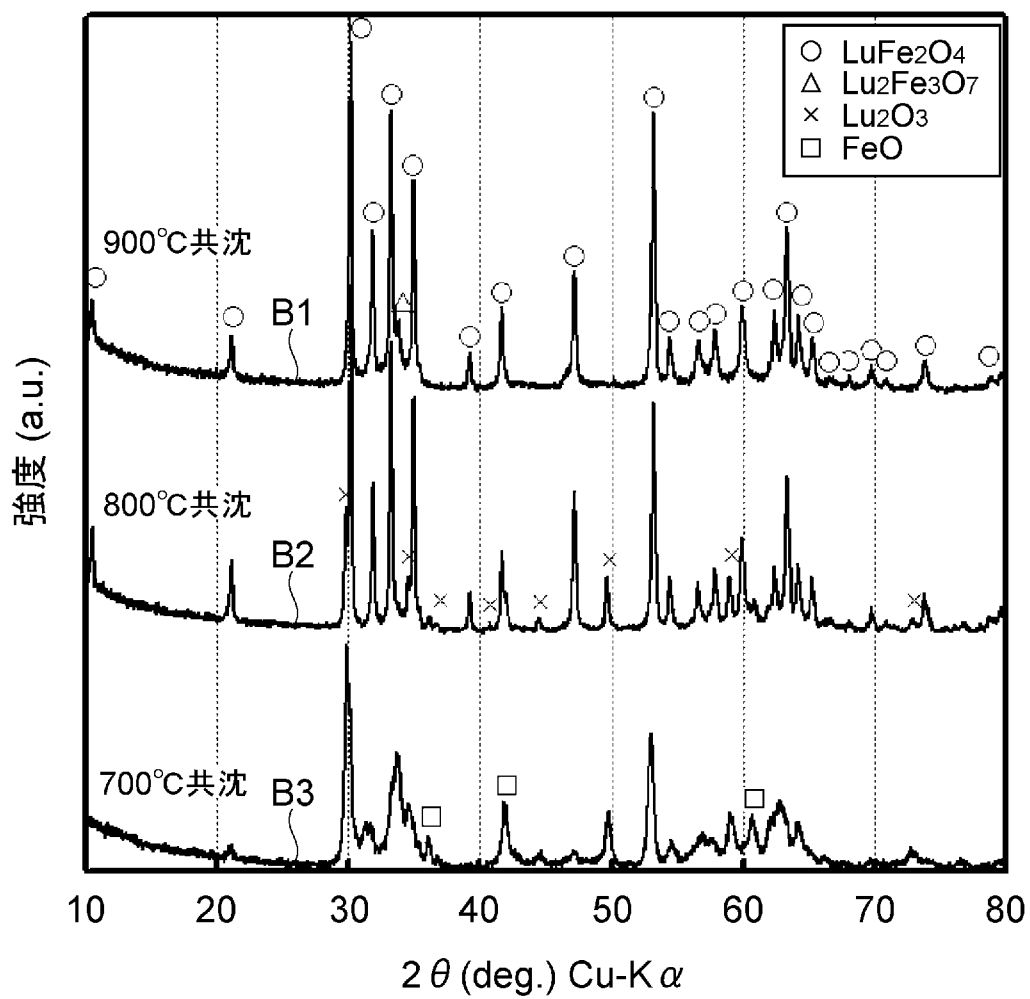
(a)



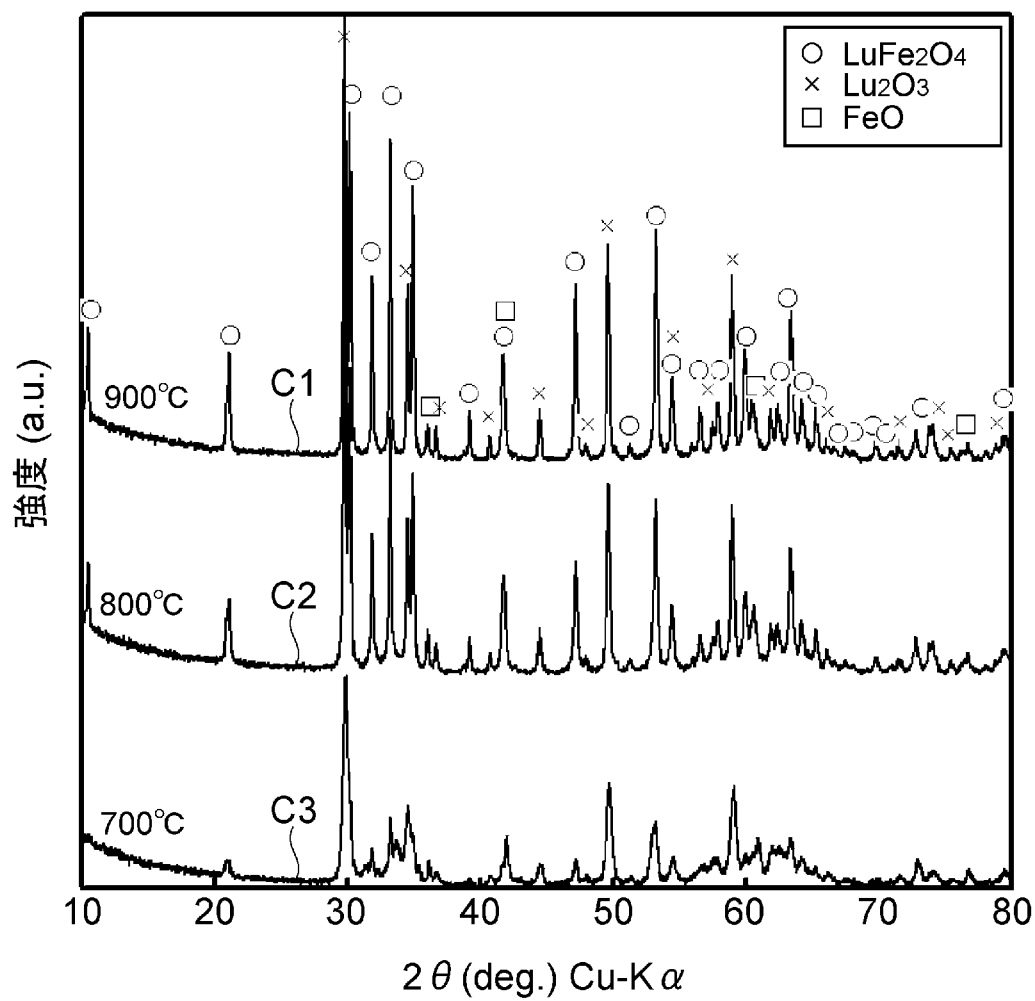
(b)



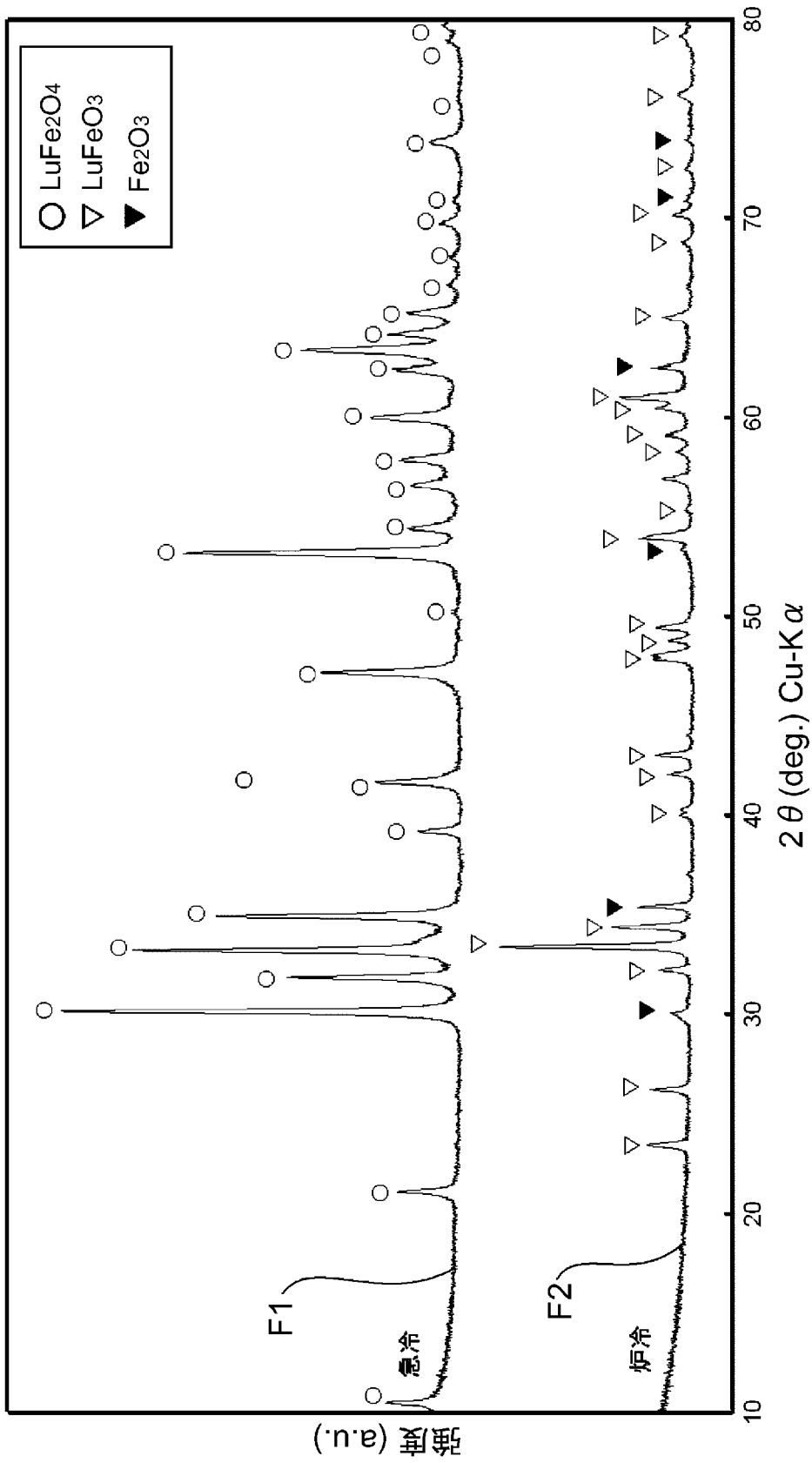
[図4]



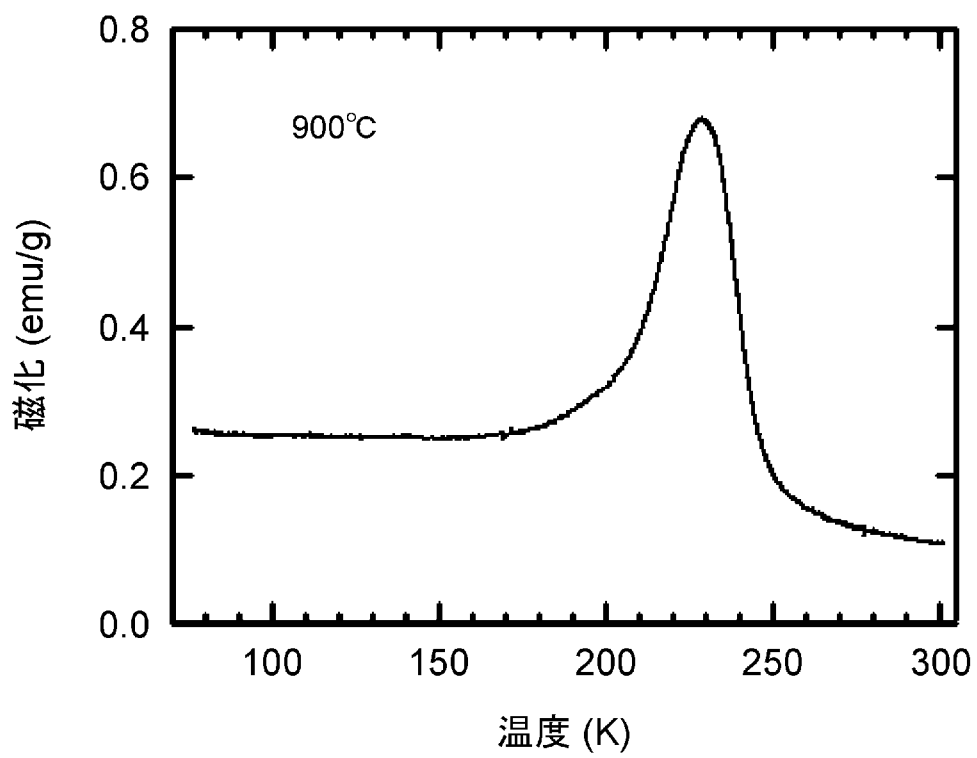
[図5]



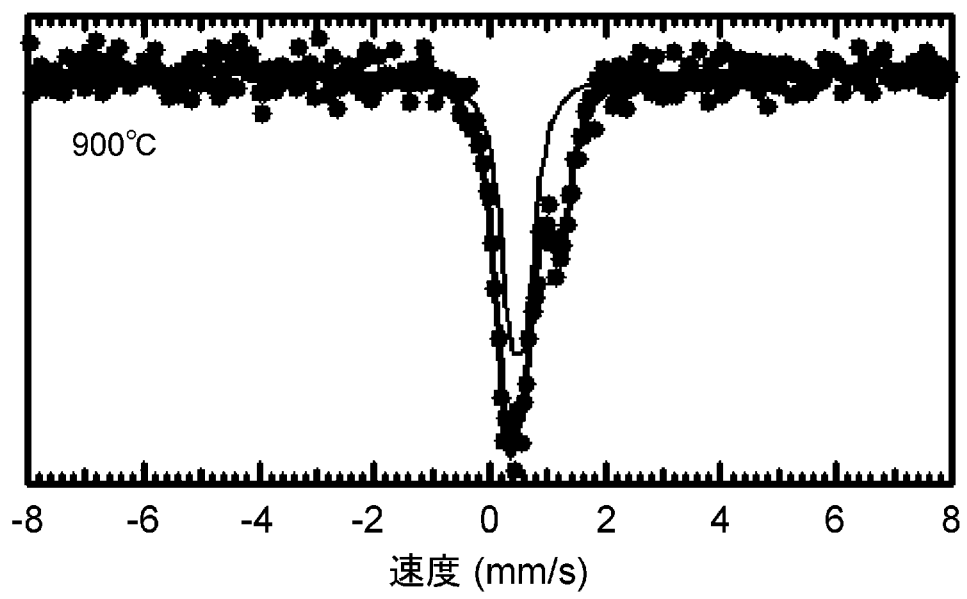
[図6]



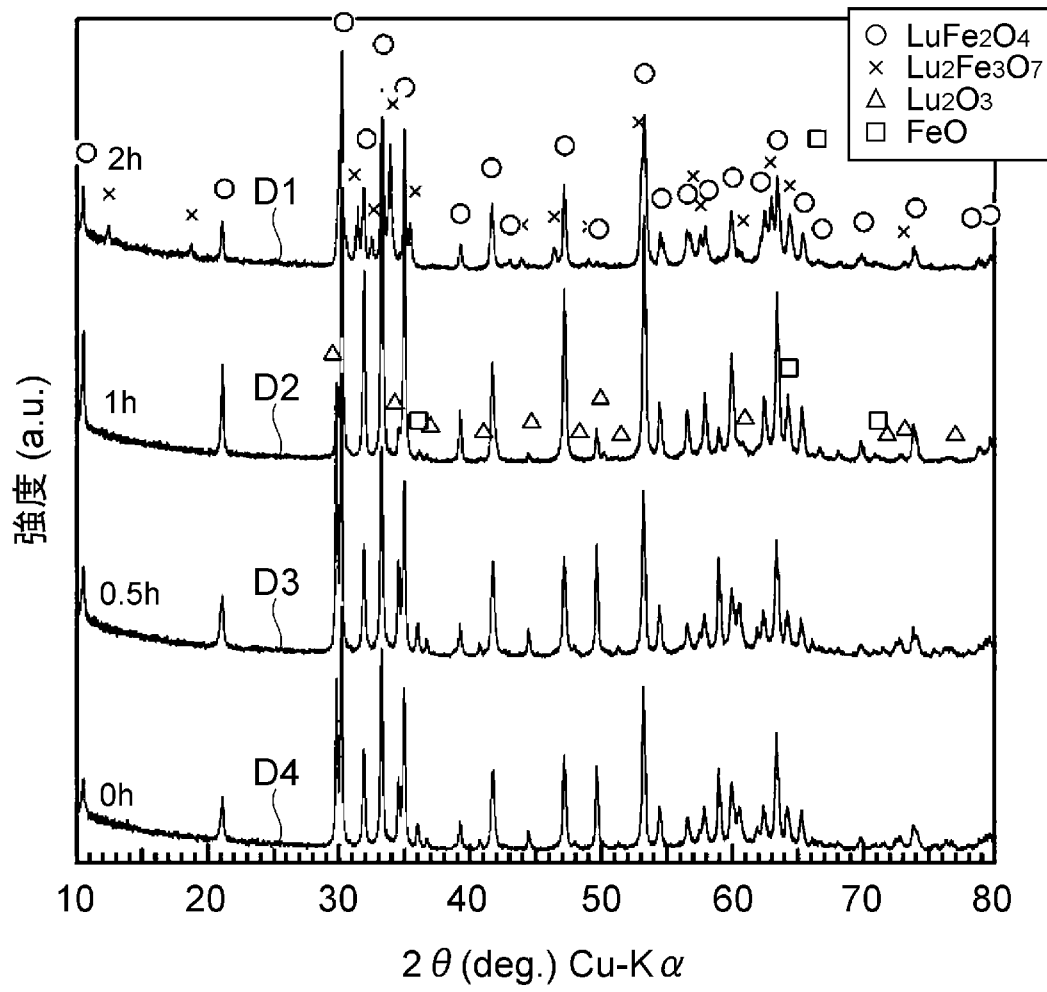
[図7]



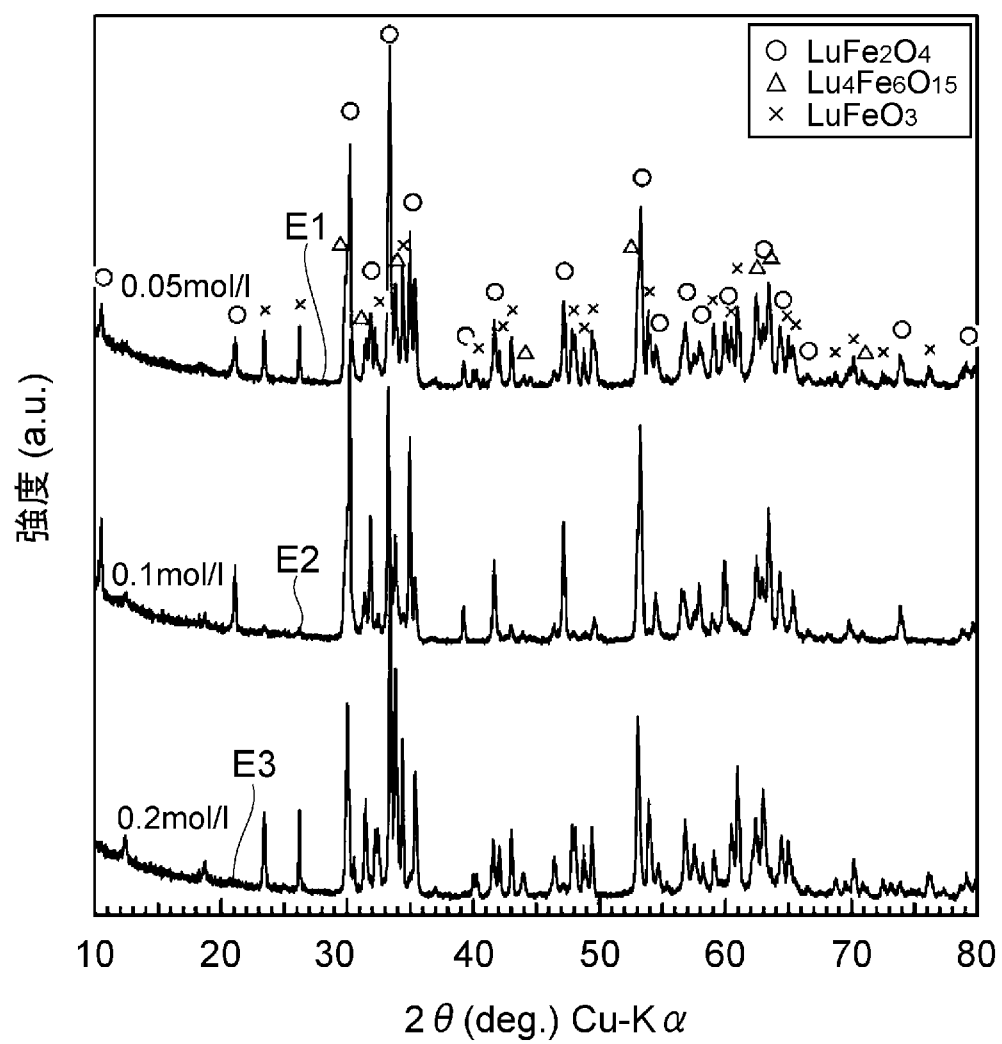
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/070323

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G49/00(2006.01) i, H01B19/00(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)

C01G49/00-49/08, H01B17/56-19/04

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 1996-2010

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

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

STN

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	S.Katano et al., Crystal and magnetic structure of stoichiometric YFe ₂ O ₄ , Physica B, Vol.213 & 214, 1995, p218-220	6-10 1-5
X A	JP 2007-223886 A (Japan Synchrotron Radiation Research Institute), 06 September 2007 (06.09.2007), claims; paragraphs [0009] to [0012]; examples; drawings & KR 10-2007-0054069 A	6-10 1-5
A	JP 52-101499 A (Director General of National Institute for Research in Inorganic Materials of Science and Technology Agency), 25 August 1977 (25.08.1977), claims; examples (Family: none)	1-10

 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
15 February, 2010 (15.02.10)Date of mailing of the international search report
02 March, 2010 (02.03.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/070323

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-352626 A (Central Research Institute of Electric Power Industry), 06 December 2002 (06.12.2002), claims; example 7; fig. 7 (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C01G49/00(2006.01)i, H01B19/00(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. C01G49/00-49/08, H01B17/56-19/04

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	1971-2010年
日本国実用新案登録公報	1996-2010年
日本国登録実用新案公報	1994-2010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)

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 A	S.Katano et al., Crystal and magnetic structure of stoichiometric YFe ₂₀ 4, Physica B, Vol.213 & 214, 1995, p218-220	6-10 1- 5
X A	JP 2007-223886 A (財団法人高輝度光科学研究センター) 2007.09.06, 特許請求の範囲、【0009】 - 【0012】、実施例、図面 & KR 10-2007-0054069 A	6-10 1- 5

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

15.02.2010

国際調査報告の発送日

02.03.2010

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)

大工原 大二

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

4G

9343

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 52-101499 A (科学技術庁無機材質研究所長) 1977. 08. 25, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2002-352626 A (財団法人電力中央研究所) 2002. 12. 06, 特許請求の範囲、実施例 7、図 7 (ファミリーなし)	1-10