

纳米 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 粉体的低温合成与微波介电性能

王焕平^{*,1} 徐时清¹ 张启龙² 杨 辉²

(¹ 中国计量学院材料科学与工程学院, 杭州 310018)

(² 浙江大学材料与化工学院, 杭州 310027)

摘要: 以硝酸锂、偏钒酸铵、硝酸钙、硝酸镁、正硅酸乙酯为原料, 采用溶胶-凝胶法低温合成纳米 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 微波介质陶瓷粉体, 研究了不同粒径粉体的烧结行为与微波介电性能。结果表明, 通过在钙镁硅溶胶中引入锂钒烧结助剂可大大降低陶瓷粉体的晶相合成温度, 干凝胶在 750 °C 煅烧后可获得主晶相为 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 、分散性良好、粒径为 78~98 nm 的陶瓷粉体, 可满足微型片式元器件用超薄陶瓷介质层的制备要求; 该粉体在 890 °C 烧结后获得致密结构的陶瓷, 具有良好的微波介电性能; 介电常数为 7.68, 品质因数为 24 542 GHz, 频率温度系数为 $-57.25 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 。

关键词: 溶胶-凝胶; $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$; 微波介质陶瓷; 纳米粉体; 微型片式元器件

中图分类号: O613.72; O614; TQ174.75

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)12-2101-05

Synthesis and Microwave Dielectric Properties of $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ Nanopowder Prepared at Low Temperature

WANG Huan-Ping^{*,1} XU Shi-Qing¹ ZHANG Qi-Long² YANG Hui²

(¹ College of Materials Science and Engineering, China Jiliang University, Hangzhou 310018)

(² College of Materials Science and Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract: Using LiNO_3 , NH_4VO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ as raw materials, $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ microwave dielectric ceramic nanopowders were prepared at low temperature by sol-gel method. The sintering characteristic and dielectric properties of powders were studied. The results show that the crystallization temperature is decreased enormously by introduction of Li-V liquid phase sintering aids into Ca-Mg-Si materials, and the powder calcined at 750 °C has particle sizes of 78~98 nm with the $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ as the main crystalline phase. The dielectric ceramic made from powders calcined at 750 °C achieves more compact structure at the sintering temperature of 890 °C, and then has good microwave dielectric properties; the dielectric constant, quality factor and temperature coefficient of resonant frequency is 7.68, 24 542 GHz and $-57.25 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, respectively, which is appropriate to prepare low temperature cofired minisize multilayer component.

Key words: sol-gel; $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$; microwave dielectric ceramic; nanopowder; minisize multilayer component

为满足移动通信、无线局域网、卫星定位系统等设备轻量便携的要求, 片式多层微波元器件亟需实现轻量化、小型化、微型化; 实现上述途径的最佳方法是采用超薄的微波介质陶瓷介质层, 而制备超薄介质层的惟一途径是采用粒径在纳米级的陶瓷粉体^[1]。

在纳米微波介质陶瓷粉体的制备上, 国内外已

经开展了大量研究, 如纳米 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ^[2,3]、 BaTi_4O_9 ^[4]、 $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ ^[5]、 $(\text{Zr}, \text{Sn})\text{TiO}_4$ ^[6]、 ZnTiO_3 ^[7]、 MgTiO_3 ^[8]、 CaTiO_3 ^[9]等。但上述研究主要集中在利用湿化学方法提高组分纯度以及细化粉体粒径上, 粉体在制备成陶瓷过程中的烧结温度均偏高, 如纳米 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ 的烧结温度在 1 400 °C 以上^[3], BaTi_4O_9 的烧结温

收稿日期: 2007-08-29。收修改稿日期: 2007-10-10。

浙江省重大科技攻关计划(NO.2006C11119)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: wanghuanping@cjluc.edu.cn

第一作者: 王焕平, 男, 31 岁, 博士, 讲师; 研究方向: 功能陶瓷材料与器件。

度超过了 1 300 °C^[10], MgTiO_3 与 CaTiO_3 的烧结温度亦在 1 200 °C 以上^[8,9]。如此高的烧结温度导致纳米粉体缺乏实用性, 因为在片式多层微波元器件的制备过程中, 必须实现介质陶瓷与 Cu 或 Ag 等金属电极的共烧 (Cu 熔点为 1 064 °C, Ag 熔点为 961 °C); 目前, 在降低纳米微波介质陶瓷粉体烧结温度方面的研究还未见报道。

透辉石($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$)是一种重要的矿物原料, 其结构、相变以及相关热力学数据已经得到广泛研究^[11-14]; 本课题组通过 Mg 对 CaSiO_3 中 Ca 的取代发现, $(\text{Ca}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})\text{SiO}_3$ 陶瓷在 1 290 °C 烧结后得到单一的 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 相, 具有良好的微波介电性能: $\varepsilon_r = 7.46$, $Q \times f = 59\,638 \text{ GHz}^{[15]}$ 。 $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$ 经常用作烧结助剂来降低微波介质陶瓷的烧结温度^[16]。本文拟在钙镁硅溶胶中引入锂钒烧结助剂先驱体, 利用溶胶-凝胶法低温合成出能与银电极共烧的纳米级 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 微波介质陶瓷粉体, 探讨凝胶在不同温度煅烧后的物相和粒子形貌, 并研究不同粒径粉体的烧结行为及微波介电性能, 为微型片式多层微波元器件的开发奠定材料基础。

1 实验部分

1.1 样品制备

原料采用 LiNO_3 ($\geq 99\%$)、 NH_4VO_3 ($\geq 99\%$)、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99\%$)、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99\%$)、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ($\geq 98.5\%$)。首先将 3.03 g 硝酸锂与 6.96 g 偏钒酸铵溶于 50 mL 无水乙醇中, 滴加 3 g 浓度为 65%~68% 的浓硝酸促进溶解; 同时将 59.04 g 硝酸钙、64.10 g 硝酸镁以及 104.16 g 正硅酸乙酯分别溶于 130 mL 无水乙醇中。将上述几种溶液混合, 滴加 1 g 浓硝酸与 50 mL 乙酸将混合溶液的 pH 值调至 2~3, 加入 10 g 聚乙二醇(PEG400)作为分散剂, 加入 36 g 去离子水促进正硅酸乙酯的水解。将上述溶液搅拌 2 h 后放置于 60 °C 的水浴中陈化成胶。

将凝胶置于 90 °C 的烘箱中烘 24 h, 得到干凝胶。将干凝胶在 700~800 °C 煅烧 1 h, 煅烧后的粉体加入质量分数为 5% 的聚乙烯醇(PVA)水溶液造粒, 在 135 MPa 下压成直径为 18 mm、厚度为 9 mm 的圆块。圆块在 860~950 °C 烧结 2 h。

1.2 测试分析

采用 CRT-2 型高温差热分析仪和 WRT-3P 微量热天平分析仪对干凝胶进行差热 (DTA)-失重 (TG) 分析, 测试气氛为空气, 升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。采用

Rigaku D/max-RA 型 X 射线衍射仪对粉体与陶瓷进行物相分析, Cu K α 辐射 ($\lambda = 0.154\,06 \text{ nm}$), 石墨单色器滤波, 靶电压 40 kV, 靶电流 80 mA, 测量范围 $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$, 闪烁计数器记录强度。将粉体放入无水乙醇中超声波分散 10 min, 用 Zetasizer 3000HSA 型激光粒度分析仪对粉体的粒径进行分析。用扫描电镜 (SEM, FEI SIRION-100) 观察粉体形貌以及陶瓷的微观结构, 首先将铜台表面抛光并干燥, 然后将微量粉体均匀分布在铜台表面, 或将陶瓷样品利用导电胶粘贴在铜台上, 再置于扫描电镜室进行观察。采用排水法测定烧结试样的体积密度。样品表面抛光后, 用 Agilent 8719ET (0.05~13.5 GHz) 网络分析仪, 根据 Hakki-Coleman 测定介电常数 ε_r 及品质因数 $Q \times f$ 值; 谐振频率温度系数 τ_f 采用空腔法在 25~80 °C 下测定, 由下列公式来计算: $\tau_f = (f_{80} - f_{25}) / (f_{25} \times 55)$, 其中 f_{80} 和 f_{25} 分别为 80 °C 和 25 °C 下的谐振中心频率。

2 结果与讨论

2.1 干凝胶的差热-热重分析

图 1 示出了干凝胶粉体的差热-热重分析曲线。从图中可以观察到 DTA 曲线上出现了 4 个明显的峰值: 119 与 161 °C 附近的吸热峰主要是由于干凝胶中的溶剂乙醇与残余水的挥发造成的, 此阶段对应的 TG 曲线上显示样品失重率达 20%; 307 °C 附近的放热峰对应着干凝胶中各种有机物的分解与燃烧, 同时伴随着硝酸盐结晶水的逐步失去以及偏钒酸铵与硝酸镁的分解, 此阶段下干凝胶的失重率超过了 40%; 545 °C 附近的吸热峰对应着先驱体中硝酸钙的分解, 此阶段对应的 TG 曲线显示样品存在约 5% 的失重; 809 °C 附近的放热峰主要是由于烧结助剂的液相润湿促使晶相形成与晶粒长大所致, 这可由后继的 XRD 分析与 SEM 表征得到证实。

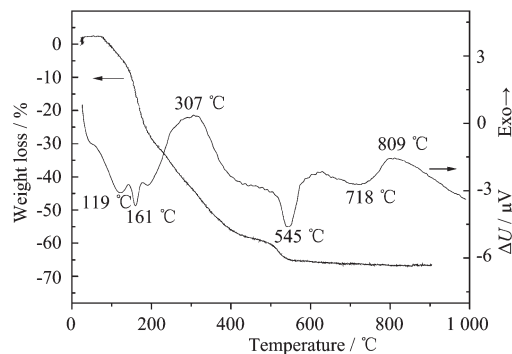


图 1 干凝胶的差热-失重分析

Fig.1 TG and DTA curves for dried gels

2.2 干凝胶在不同温度煅烧后的物相分析

根据干凝胶的差热-失重分析曲线, 对凝胶在 700、750、800 $^{\circ}\text{C}$ 进行煅烧, 得到粉体的 XRD 图如图 2 所示。干凝胶经过 700 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧后, 主晶相为 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 相, 同时存在微量的 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 与 V_8O_{15} 相, 继续升高煅烧温度, 衍射峰的位置基本不变, 只是强度随煅烧温度的升高而持续增加。曲线(a)示出了在 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧($\text{Ca}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{SiO}_3$)干凝胶(未引入锂钒烧结

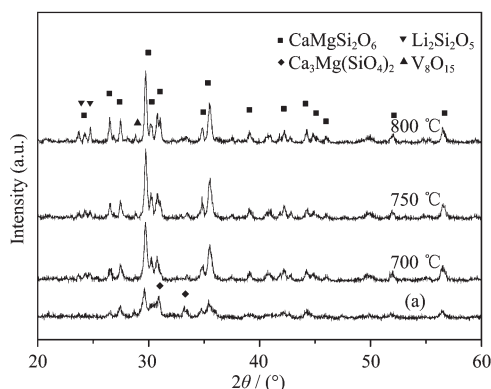
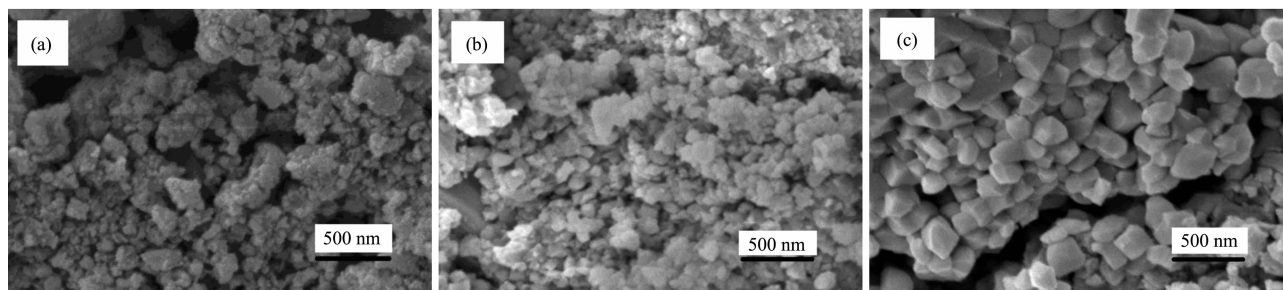


图 2 干凝胶在不同温度煅烧后的 XRD 图

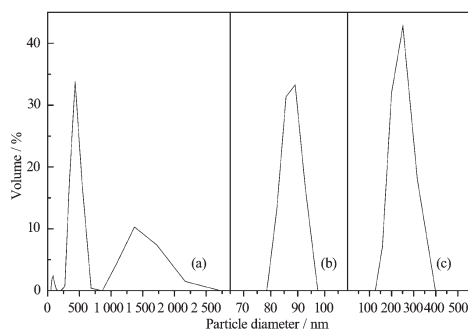
Fig.2 XRD patterns of powders calcined at different temperatures



(a) 700 $^{\circ}\text{C}$, (b) 750 $^{\circ}\text{C}$, (c) 800 $^{\circ}\text{C}$

图 3 干凝胶在不同温度煅烧后的扫描(SEM)照片

Fig.3 SEM photographs of powders calcined at different temperatures



(a) 700 $^{\circ}\text{C}$, (b) 750 $^{\circ}\text{C}$, (c) 800 $^{\circ}\text{C}$

图 4 干凝胶在不同温度煅烧后的激光粒径分析

Fig.4 Laser Particle Size distribution of powders calcined at different temperatures

助剂先驱体)的 XRD 图,从图中可以观察到,所获得 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 相的衍射峰强度相对较弱,并存在一定量的 $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ 相。由此可见,烧结助剂的液相润湿作用能在较低温度下促进干凝胶粉体中 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 相的合成。

2.3 粉体的形貌与粒径分析

图 3 与图 4 分别示出了干凝胶在不同温度煅烧后获得粉体的扫描电镜图与激光粒径分析。从图中可以观察到,经过 700 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧后,粒子的直径在 50~60 nm 之间,同时存在严重的团聚现象;由于在该温度下煅烧获得的粉体粒径细小,具有高的比表面能,由此造成团聚的发生,从而致使在激光粒径分析结果上出现 3 个峰值。750 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧后,粒子的直径长大较少,平均粒径处于 80~90 nm 之间;同时从激光粒径分析结果上可以观察到单一的粒径分布峰 (78~98 nm), 由此说明 750 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧获得的粉体在有机溶剂中具有良好的分散性,能有效避免团聚的产生。经过 800 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧后,粒子发生急剧长大,大部分晶粒长大到 150~400 nm,而且呈方形的烧结状,这主要是由于烧结助剂的液相润湿作用促进了粉体颗粒的长大,这与 DTA 曲线上 809 $^{\circ}\text{C}$ 附近的放热峰相对应。

2.4 粉体的烧结性能

图 5 示出了不同温度煅烧过的粉体压成圆块的体积密度随烧结温度的变化曲线。当烧结温度低于 890 $^{\circ}\text{C}$ 时,800 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧的粉体具有最好的烧结性能,这主要是由于 800 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧过的粉体粒径分布在 150~400 nm 之间,在压片后能得到较高的素坯密度(如表 1 所示),从而提高了烧结性能;700 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧的粉体,由于粒径细小,利用其高的比表面能有效促进了陶瓷的烧结,显示出比 750 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧过的粉体具有更好的烧结性能。当烧结温度达到 890 $^{\circ}\text{C}$ 时,所有样品均达到饱和体积密度。继续升高烧结温度,烧结曲线显示出完全不同的规律,750 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧过粉体的体

积密度最大,而 800 °C 煅烧过粉体的体积密度出现急剧下降;造成上述现象的主要原因在于,700 °C 煅烧的粉体,由于粒径细小,难以获得高的素坯密度,相对较多的粉体接触界面导致烧结过程中的气孔增多,对陶瓷的体积密度产生负面影响;800 °C 煅烧过的粉体,虽然素坯密度较高,但在煅烧过程中出现相对多的液相助剂促进粉体的晶相形成及粒径长大,导致在烧结过程中助剂的挥发速度加快,致使陶瓷体积密度出现急剧下降。由此可见,煅烧温度太低或太高的粉体,具有不稳定的烧结性能,烧结性能最好的粉体是 750 °C 煅烧获得的粒径在 78~98 nm 的粉体。

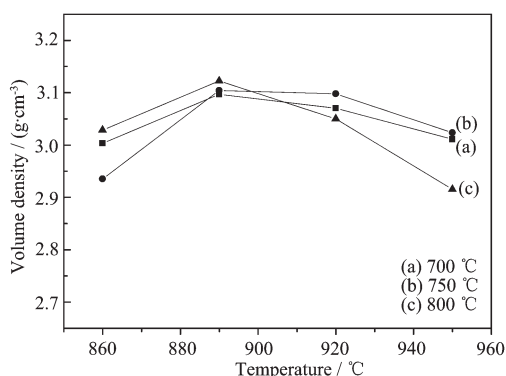


图 5 不同温度煅烧获得的粉体压成的圆块经不同温度烧结后的体积密度

Fig.5 Bulk densities of pellets as a function of sintering temperature

表 1 不同温度煅烧粉体在压片后的素坯密度

Table 1 Densities of pellets at different calcining temperatures

$t / ^\circ\text{C}$	$\rho / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$
700	1.59
750	1.62
800	1.69

表 1 示出了干凝胶在不同温度煅烧获得的粉体压成圆块后的素坯密度。从表中可以观察到,700 °C 煅烧获得的粉体,虽然表面活性高,但由于粒径太小,单位质量粉体的表面积过大,在压片时容易引入气孔,难以压制成高密度的素坯;随着煅烧温度的升高,粉体粒径增大,相应的圆块素坯密度也随之增大。

2.5 陶瓷的物相分析

从上述对粉体的分析得知,700 °C 煅烧干凝胶获得的粉体粒径在 50~60 nm 之间,粒径虽小但存在严重的团聚现象;800 °C 煅烧获得的粉体粒径在

150~400 nm 之间,虽然具有良好的分散性,但对超薄陶瓷介质层的制备来说粉体粒径偏大;750 °C 煅烧获得的粉体粒径在 78~98 nm 之间,不但具有良好的分散性,而且烧结性能最佳。因而,本文将 750 °C 煅烧过的粉体压成圆块,烧结后研究陶瓷的物相、微观结构以及微波介电性能。

图 6 示出了不同烧结温度下陶瓷的 XRD 图。从图中可以观察到,无论是在 890 °C 烧结,还是在 950 °C 烧结,陶瓷中的主晶相均为 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 相,仅存在微量的 Li_2SiO_3 相;随着烧结温度的升高, $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 相的衍射峰强度进一步增强。从图 2 中已知,干凝胶在 700~800 °C 煅烧后,生成了微量的 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 与 V_8O_{15} 相; $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 的熔点为 1030 °C,经常作为一种烧结助剂用于降低陶瓷的烧结温度,具有良好的降温烧结作用^[17]; V_8O_{15} 也是一种具有良好降温烧结性能的低熔点氧化物。而图 6 示出:890 与 950 °C 烧结后,陶瓷中的微量物相为 Li_2SiO_3 相,经 800 °C 煅烧出现的微量 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 与 V_8O_{15} 已经检测不到;这可能是由于钒的氧化物在烧结过程中以液相润湿作用促进 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 陶瓷的烧结并发生挥发致使含量减少,而锂的化合物继续与基体材料反应生成新相并促进基体材料的烧结,冷却后最终得到 Li_2SiO_3 相。

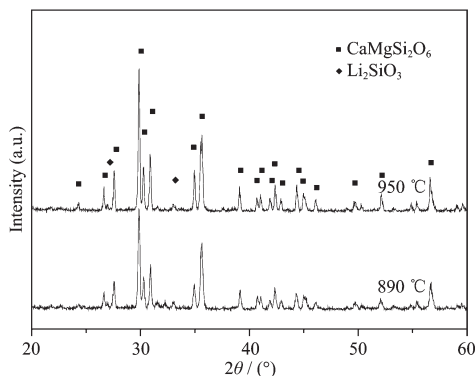


图 6 不同温度烧结获得陶瓷的 XRD 图

Fig.6 XRD patterns of ceramics sintered at different temperatures

2.6 陶瓷的介电性能与微观结构

图 7 示出了不同温度烧结后陶瓷的微波介电性能。从图中可以观察到,陶瓷的介电性能随烧结温度的变化规律与体积密度随烧结温度的变化规律基本一致;860 °C 烧结后,由于陶瓷体还未烧结致密,导致介电常数与品质因数 $Q \times f$ 值均较小;890 °C 烧结后,陶瓷的体积密度达到饱和,获得最佳的微波介电性能: $\epsilon_r=7.68$, $Q \times f=24\,542$ GHz;继续升高烧结温度,

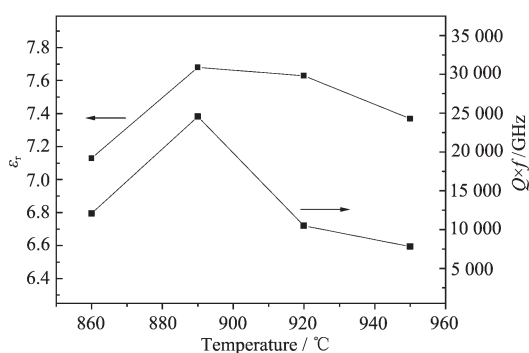
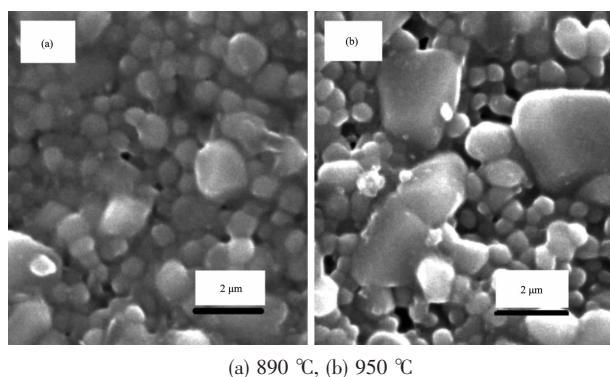


图 7 不同温度烧结后陶瓷的微波介电性能

Fig.7 Microwave dielectric properties of pellets sintered at different temperatures

由于低温烧结助剂的挥发,致使陶瓷的体积密度出现下降,从而导致陶瓷介电性能出现恶化。890 °C 烧结后陶瓷的频率温度系数为: $\tau_f = -57.25 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 。

图 8 示出了不同烧结温度下陶瓷的扫描电镜照片。从图中可以观察到,890 °C 烧结的陶瓷结构致密,陶瓷的平均粒径在 1 μm 以下,最大晶粒直径亦未超过 2 μm ,说明该陶瓷适合超薄陶瓷介质层的制备(若陶瓷晶粒过大,将出现沿介质层厚度方向只存在一个或少数几个晶粒的情况,由此导致晶界损耗对多层器件性能产生致命影响);950 °C 烧结的陶瓷,气孔较多,部分晶粒直径超过 2 μm ,这主要是由于烧结温度过高,导致低温烧结助剂出现大量挥发,在陶瓷体内形成气孔并通过液相润湿作用促进陶瓷晶粒的长大。



(a) 890 °C, (b) 950 °C

图 8 不同温度烧结下陶瓷的扫描(SEM)照片

Fig.8 SEM photographs of pellets sintered at different temperatures

3 结 论

通过在 $(\text{Ca}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})\text{SiO}_3$ 溶胶中引入锂钒烧结助剂先驱体,利用烧结助剂的液相润湿作用,能有效促进陶瓷粉体的晶相形成与晶粒长大;在 750 °C 煅烧干

凝胶,可以获得粒径 78~98 nm、分散性良好、主晶相为 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 的纳米级陶瓷粉体。

通过对不同粒径粉体的烧结行为研究发现,采用常规烧结法时,过小或过大的粉体粒径都不利于介质陶瓷的致密烧结。750 °C 煅烧获得的、粒径分布在 78~98 nm 的粉体,具有较宽的烧结温度范围,在 890 °C 烧结后具有良好的介电性能: $\epsilon_r = 7.68$, $Q \times f = 24\,542 \text{ GHz}$, $\tau_f = -57.25 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, 可用于制备与银电极共烧的微型片式多层微波元器件。

参考文献:

- [1] LIU Xiao-Lin(刘晓林), ZHANG Jing-Qiang(张靖强), CHENG Jian-Feng(陈建峰), et al. *Beijing Huagong Daxue Xuebao(J. Beijing Univ. Chem. Tech.)*, **2004**, *31*(5):6~9
- [2] Bian J J, Zhao M Y, Yin Z W. *Materials Letters*, **1998**, *34*(3-6):275~279
- [3] Katayama S, Yoshinaga I, Yamada N, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1996**, *79*(8):2059-2062
- [4] Choy J H, Han Y S, Sohn J H, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1995**, *78*(5):1169~1172
- [5] Chu L W, Hsiue G H, Lin I N. *J. Euro. Ceram. Soc.*, **2006**, *26*(10-11):2081~2085
- [6] Ho Y S, Weng M H, Dai B T, et al. *Jap. J. Appl. Phys.*, **2005**, *44*(8):6152~6155
- [7] Hosono E, Fujihara S, Onuki M, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2004**, *87*(9):1785~1788
- [8] Miao Y M, Zhang Q L, Yang H, et al. *Mater. Sci. Eng. B*, **2006**, *128*:103~106
- [9] ZHANG Qi-Long(张启龙), WANG Huan-Ping(王焕平), YANG Hui(杨 辉). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2006**, *22*(9):1657~1662
- [10] Cernea M, Chirtop E, Neacsu D, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2002**, *85*(2):499~503
- [11] Tamai H, Yogis T. *Physics of the Earth & Planetary Interiors*, **1989**, *54*:370~377
- [12] Oguri K, Funamori N, Sakai F, et al. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, **1997**, *104*(4):363~370
- [13] Reid J E, Poe B T, Rubie D C, et al. *Chemical Geology*, **2001**, *174*(1-3):77~86
- [14] Shimoda K, Miyamoto H, Kikuchi M, et al. *Chemical Geology*, **2005**, *222*(1-2):83~93
- [15] Sun H P, Zhang Q L, Yang H, et al. *Mater. Sci. Eng. B*, **2007**, *138*:46~50
- [16] Kang D H, Nam K C, Cha H J. *J. Euro. Ceram. Soc.*, **2006**, *26*(10-11):2117~2121
- [17] Li R, Tang Q, Yin S, et al. *Mater. Sci. Eng. A*, **2004**, *373*(1-2):175~179