

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2007年7月5日 (05.07.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/074635 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 35/46 (2006.01) H01G 4/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/324732
- (22) 国際出願日: 2006年12月12日 (12.12.2006)
- (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 2005-377538
2005年12月28日 (28.12.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 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: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 川本 光俊

(KAWAMOTO, Mitsutoshi) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社 村田製作所内 Kyoto (JP). 谷 晋輔 (TANI, Shinsuke) [JP/JP]; 〒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).

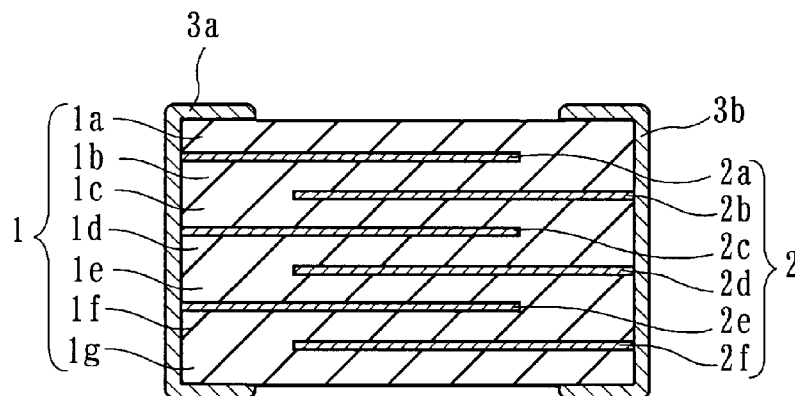
(74) 代理人: 國弘 安俊 (KUNIHIRO, Yasutoshi); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目14-10 カトキチ新大阪ビル10階 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

[続葉有]

(54) Title: SEMICONDUCTOR CERAMIC AND STACKED SEMICONDUCTOR CERAMIC CAPACITOR

(54) 発明の名称: 半導体セラミック、及び積層型半導体セラミックコンデンサ



(57) Abstract: This invention provides a semiconductor ceramic in which the mixing molar ratio m between Sr site and Ti site is brought to $1.000 \leq m < 1.020$, a donor element such as La having a larger valency than the Sr element is dissolved in amount of 0.8 to 2.0 moles based on 100 moles of the Ti element in an Sr site to form a solid solution, a transition metal element such as Mn is contained in an amount of 0.3 to 1.0 moles based on 100 moles of the Ti element to cause segregation in the grain boundary, whereby the average grain diameter of the crystal grains is brought to not more than $1.0 \mu\text{m}$. A component element assembly (1) comprising semiconductor ceramic layers (1a) to (1g) stacked on top of one another is formed of the semiconductor ceramic, and an internal electrode (2) is buried in the component element assembly (1). The above constitution can provide an SrTiO_3 -type grain boundary insulation-type semiconductor ceramic, which has a large apparent specific permittivity of not less than 5000 even when the average diameter of crystal grains is reduced to not more than $1 \mu\text{m}$, and a semiconductor ceramic capacitor using the SrTiO_3 -type grain boundary insulation-type semiconductor ceramic, which can simultaneously realize a further reduced layer thickness and improved dielectric properties.

(57) 要約: 本発明の半導体セラミックは、SrサイトとTiサイトとの配合モル比 m を $1.000 \leq m < 1.020$ とし、Sr元素よりも価数の大きなLa等のドナー元素をTi元素100モルに対し0.8~2.0モルの範囲でSrサイトに固溶させ、Mn等の遷移金属元素をTi元素100モル

[続葉有]

WO 2007/074635 A1



SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

- (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, 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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

添付公開書類:

— 国際調査報告書

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。

に対し0.3～1.0モルの範囲で含有させて結晶粒界に偏析させ、結晶粒子の平均粒径を1.0 μ m以下とする。そして、半導体セラミック層1a～1gが積層されてなる部品素体1をこの半導体セラミックで構成し、部品素体1に内部電極2を埋設させる。これにより結晶粒子の平均粒径を1 μ m以下に微粒化しても5000以上の大きな見掛け比誘電率を有するSrTiO₃系粒界絶縁型の半導体セラミック、及びこれを用いることにより薄層化の促進と誘電特性の向上の両立が可能な半導体セラミックコンデンサを提供する。

明 細 書

半導体セラミック、及び積層型半導体セラミックコンデンサ

技術分野

[0001] 本発明は半導体セラミック、及び積層型半導体セラミックコンデンサに関し、より詳しくは SrTiO_3 系粒界絶縁型の半導体セラミック、及びこれを用いた積層型半導体セラミックコンデンサに関する。

背景技術

[0002] 近年のエレクトロニクス技術の発展に伴い、電子部品の小型化が急速に進んでいる。そして、積層セラミックコンデンサの分野でも、小型化・大容量化の要求が高まっており、このため比誘電率の高いセラミック材料の開発と誘電体セラミック層の薄層化・多層化が進められている。

[0003] 例えば、特許文献1には、一般式： $\{\text{Ba}_{1-x-y}\text{Ca}_x\text{Re}_y\text{O}_m\}\text{TiO}_2 + \alpha\text{MgO} + \beta\text{MnO}$ (Reは、Y、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、及びYbの群から選ばれる希土類元素、 α 、 β 、 m 、 x 、および y は、それぞれ、 $0.001 \leq \alpha \leq 0.05$ 、 $0.001 \leq \beta \leq 0.025$ 、 $1.000 < m \leq 1.035$ 、 $0.02 \leq x \leq 0.15$ 、及び $0.001 \leq y \leq 0.06$)で表される誘電体セラミックが提案されている。

[0004] 特許文献1には、上記誘電体セラミックを使用した積層セラミックコンデンサが開示されており、セラミック層1層当たりの厚みが $2\mu\text{m}$ 、有効誘電体セラミック層の総数が5で比誘電率 ϵ_r が1200～3000、誘電損失が2.5%以下の積層セラミックコンデンサを得ることができる。

[0005] 一方、特許文献1の積層セラミックコンデンサは、セラミック自体の誘電体としての作用を利用したものであるが、これとは原理的に異なる半導体セラミックコンデンサの研究・開発も盛んに行われている。

[0006] このうち SrTiO_3 系粒界絶縁型の半導体セラミックは、セラミック成形体を強還元雰囲気下で焼成(一次焼成)してセラミック成形体を半導体化した後、再度酸化雰囲気下で焼成(二次焼成)することにより、結晶粒界を誘電体化したものであり、 SrTiO_3 自体の比誘電率 ϵ_r は約200と小さいが、結晶粒界で静電容量を取得しているので、結晶

粒径を大きくして結晶粒界の個数を少なくすることにより見掛け比誘電率 ϵr_{APP} を大きくすることができる。

[0007] 例えば、特許文献2では、結晶粒子の平均粒径が $10\mu m$ 以下で最大粒径が $20\mu m$ 以下の $SrTiO_3$ 系粒界絶縁型半導体磁器素体が提案されており、単層構造の半導体セラミックコンデンサであるが、結晶粒子の平均粒径が $8\mu m$ の場合で見掛け比誘電率 ϵr_{APP} が9000の半導体磁器素体を得ることができる。

[0008] 特許文献1:特開平11-302072号公報

特許文献2:特許第2689439号明細書

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、特許文献1の誘電体セラミックを使用してセラミック層の薄層化・多層化を推し進めると、比誘電率が低下したり、静電容量の温度特性が悪化し、また短絡不良が急増するという問題点があった。

[0010] このため、例えば $100\mu F$ 以上の大容量を有する薄層の積層セラミックコンデンサを得ようとした場合、誘電体セラミック層1層当たりの厚みを $1\mu m$ 程度とし、かつ、700層～1000層程度の積層数が必要となることから、実用化が困難な状況にある。

[0011] 一方、特許文献2に記載されているような $SrTiO_3$ 系粒界絶縁型の半導体セラミックは、良好な周波数特性や温度特性を有し、誘電損失 $\tan \delta$ も小さく、また見掛け比誘電率 ϵr_{APP} の電界依存性も小さく、しかもバリスタ特性を有しており、高電圧が印加されても素子が破壊してしまうのを回避することができることから、コンデンサ分野への応用が期待されている。

[0012] しかしながら、この種の半導体セラミックは、上述したように結晶粒子粒径を大きくすることによって大きな見掛け比誘電率 ϵr_{APP} を得ているため、結晶粒子の粒径を小さくすると見掛け比誘電率 ϵr_{APP} も小さくなって誘電特性の低下を招き、したがって薄層化の促進と誘電特性の向上を両立させるのは困難であるという問題点があった。

[0013] すなわち、コンデンサの静電容量 C は周知のように一般に数式(1)で表される。

[0014] $C = \epsilon \cdot S / d \cdots (1)$

ここで、 ϵ は誘電率、 S は電極面積、 d は電極間距離である。

- [0015] この数式(1)から明らかなように、静電容量Cを大きくするためには電極間距離dを小さくする必要があり、そのためには半導体セラミック層を薄くしなければならず、したがって半導体セラミックを構成する結晶粒子の平均粒径を小さくする必要がある。
- [0016] 一方、上述したように結晶粒子の平均粒径を小さくすると結晶粒界の個数が増加することから、見掛け比誘電率 ϵr_{APP} が小さくなる。
- [0017] このように従来のSrTiO₃系粒界絶縁型半導体セラミックコンデンサでは半導体セラミック層を薄層化するために結晶粒径を小さくすると見掛け比誘電率 ϵr_{APP} も小さくなって誘電特性の低下を招くことから、薄層化の促進と誘電特性の向上を両立させるのは困難であるという問題点があった。
- [0018] 本発明はこのような事情に鑑みなされたものであって、結晶粒子の平均粒径を1 μ m以下に微粒化しても5000以上の大きな見掛け比誘電率 ϵr_{APP} を有するSrTiO₃系粒界絶縁型の半導体セラミック、及びこれを用いることにより薄層化の促進と誘電特性の向上の両立が可能な積層型半導体セラミックコンデンサ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

- [0019] 本発明者らは上記目的を達成すべく鋭意研究を行ったところ、Srサイトの含有モル量を化学量論組成よりも所定量過剰にすると共に、Sr元素よりも価数の大きなドナー元素をTi元素100モルに対し0.8～2.0モルの範囲でSrサイトに固溶させ、かつ所定の遷移金属元素を前記Ti100モルに対し0.3～1.0モルの範囲で含有させて結晶粒界に偏析させることにより、結晶粒子の平均粒径を1 μ m以下に微粒化しても、5000以上の大きな見掛け比誘電率 ϵr_{APP} を有するSrTiO₃系粒界絶縁型の半導体セラミック半導体セラミックを得ることができるという知見を得た。
- [0020] 本発明はこのような知見に基づきなされたものであって、本発明に係る半導体セラミックは、SrTiO₃系粒界絶縁型の半導体セラミックであって、SrサイトとTiサイトとの配合モル比mが $1.000 \leq m < 1.020$ であり、Sr元素よりも価数の大きなドナー元素が、Ti元素100モルに対し0.8～2.0モルの範囲でSrサイトに固溶されると共に、所定の遷移金属元素が、前記Ti元素100モルに対し0.3～1.0モルの範囲で含有されて結晶粒界に偏析され、かつ、結晶粒子の平均粒径が1.0 μ m以下であることを

特徴としている。

[0021] また、本発明の半導体セラミックは、前記ドナー元素が、La及びSmのうちの少なくとも1種の元素を含むことを特徴としている。

[0022] さらに、本発明の半導体セラミックは、前記所定の遷移金属元素には、Mn、Co、Ni、及びCrのうちの少なくとも1種の元素が含まれることを特徴としている。

[0023] また、本発明者らが更なる鋭意研究を行ったところ、低融点酸化物を、前記Ti元素100モルに対し0.1モル以下の範囲で含有させることにより、上記遷移金属元素の結晶粒界への偏析を促進できることが分かった。

[0024] すなわち、本発明の半導体セラミックは、低融点酸化物が、前記Ti元素100モルに対し0.1モル以下の範囲で含有されていることを特徴としている。

[0025] また、本発明の半導体セラミックは、前記低融点酸化物が、 SiO_2 であることを特徴としている。

[0026] また、本発明に係る積層型半導体セラミックコンデンサは、上記半導体セラミックで部品素体が形成されると共に、内部電極が前記部品素体に設けられ、かつ前記部品素体の表面に前記内部電極と電氣的に接続可能とされた外部電極が形成されていることを特徴としている。

発明の効果

[0027] 本発明の SrTiO_3 系粒界絶縁型の半導体セラミックによれば、SrサイトとTiサイトとの配合モル比 m が $1.000 \leq m < 1.020$ であり、Sr元素よりも価数の大きなLaやSm等のドナー元素が、Ti元素100モルに対し0.8～2.0モルの範囲でSrサイトに固溶されると共に、Mn、Co、Ni、Cr等の遷移金属元素が、前記Ti元素100モルに対し0.3～1.0モルの範囲で含有されて結晶粒界に偏析され、かつ、結晶粒子の平均粒径が $1.0 \mu\text{m}$ 以下であるので、結晶粒子の平均粒径が $1.0 \mu\text{m}$ 以下であっても5000以上の大きな見掛け比誘電率 $\epsilon_{r \text{ APP}}$ を有する半導体セラミックを得ることができ、薄層であっても従来の誘電体セラミックに比べ大きな静電容量を有する半導体セラミックを得ることが可能となる。

[0028] また、 SiO_2 等の低融点酸化物が、前記Ti元素100モルに対し0.1モル以下の範囲で含有されているので、Mn、Co、Ni、Crの結晶粒界への偏析が促進され、所望

の誘電特性を有する半導体セラミックを容易に得ることができる。

- [0029] また、本発明の積層型半導体セラミックコンデンサによれば、上記半導体セラミックで部品素体が形成されると共に、内部電極が前記部品素体に設けられ、かつ前記部品素体の表面に前記内部電極と電氣的に接続可能とされた外部電極が形成されているので、部品素体を構成する半導体セラミック層を $1\mu\text{m}$ 程度に薄層化しても大きな見掛け比誘電率 $\epsilon_{r_{\text{APP}}}$ を有する積層型の半導体セラミックコンデンサを得ることができ、したがって従来の積層セラミックコンデンサに比べ、薄層・大容量の積層型半導体セラミックコンデンサを実現することが可能となる。

図面の簡単な説明

- [0030] [図1]本発明に係る半導体セラミックを使用して製造された積層型半導体セラミックコンデンサの一実施の形態を模式的に示した断面図である。

符号の説明

- [0031] 1 部品素体
1a～1g 半導体セラミック層
2 内部電極

発明を実施するための最良の形態

- [0032] 次に、本発明の実施の形態を詳説する。

- [0033] 本発明の一実施の形態としての半導体セラミックは、 SrTiO_3 系粒界絶縁型の半導体セラミックであって、SrサイトとTiサイトとの配合モル比 m が $1.000 \leq m < 1.020$ であり、Sr元素よりも価数の大きなドナー元素が、Ti元素100モルに対し0.8～2.0モルの範囲でSrサイトに固溶されると共に、所定の遷移金属元素が、前記Ti元素100モルに対し0.3～1.0モルの範囲で含有されて結晶粒界に偏析され、かつ、結晶粒子の平均粒径が $1.0\mu\text{m}$ 以下とされている。

- [0034] すなわち、前記ドナー元素をTi元素100モルに対し0.8～2.0モルの範囲でSrサイトに固溶させることによりセラミックを半導体化させることを可能とし、SrサイトとTiサイトとの配合モル比 m を $1.000 \leq m < 1.020$ としてSrサイトの含有モル量を化学量論組成又は化学量論組成よりも過剰とし、さらに所定の遷移金属元素を、前記Ti元素100モルに対し0.3～1.0モルの範囲で含有させて結晶粒界に偏析させることに

より、良好な誘電損失 $\tan \delta$ を維持しつつ見掛け比誘電率 ϵr_{APP} を大きくすることができる。

[0035] 具体的には、結晶粒子の平均粒径が $1.0 \mu m$ 以下であっても、5000以上の見掛け比誘電率 ϵr_{APP} を有する半導体セラミックを得ることができ、したがって薄層化・多層化に好適し、小型・大容量の積層型半導体セラミックコンデンサを得ることが可能となる。すなわち、特許文献1のような積層セラミックコンデンサとの比較において、本半導体セラミックを使用した積層型半導体セラミックコンデンサは、積層数が約半数の場合でも同等の静電容量を得ることができ、また、積層数が同等の場合は従来の積層セラミックコンデンサの約2倍の大容量を有するコンデンサを得ることができる。

[0036] 以下、配合モル比 m 、及びドナー元素や遷移金属元素の含有モル量を上記範囲に限定した理由を述べる。

[0037] (1) 配合モル比 m

SrサイトとTiサイトの配合モル比 m は、半導体セラミックの誘電特性や結晶粒子の平均粒径に影響を及ぼす。

[0038] すなわち、配合モル比 m が1.000未満となってTiサイトの含有モル量が化学量論組成よりも過剰になると、結晶粒子の粒径が大きくなって結晶粒子の平均粒径が $1 \mu m$ 以下の半導体セラミックを得るのが困難となる。一方、配合モル比 m が1.020以上になると、化学量論組成からの偏位が大きくなって焼結が困難となる。

[0039] そこで、本実施の形態では、配合モル比 m を $1.000 \leq m < 1.020$ となるように調製している。

[0040] (2) ドナー元素の含有モル量

Sr元素よりも価数の大きなドナー元素をSrサイトに固溶させ、かつ還元雰囲気中で焼成処理を行うことによりセラミックを半導体化することが可能となるが、その含有モル量は見掛け比誘電率 ϵr_{APP} に影響を与える。すなわち、前記ドナー元素がTi元素100モルに対し0.8モル未満の場合は所望の大きな見掛け比誘電率 ϵr_{APP} を得ることができない。一方、ドナー元素がTi100モルに対し2.0モルを超えるとSrサイトへの固溶限界を超えてしまってドナー元素が結晶粒界に析出してしまい、このため見掛け比誘電率 ϵr_{APP} が極端に低下し、誘電特性の劣化を招く。

[0041] そこで、本実施の形態ではドナー元素の含有モル量がTi100モルに対し0.8～2.0モルとなるように調製している。

[0042] そして、このようなドナー元素としては、Srサイトに固溶しかつSr元素よりも価数が大きければ特に限定されるものではないが、La、Sm等の希土類元素が好んで使用される。

[0043] (3)遷移金属元素の含有モル量

半導体セラミック中に遷移金属元素を含有させて結晶粒界に偏析させると、二次焼成時に前記遷移金属元素が酸素を結晶粒界に吸着し、これにより誘電特性を向上させることができる。

[0044] しかしながら、遷移金属元素の含有モル量がTi元素100モルに対し0.3モル未満の場合は、遷移金属元素の添加による所期の作用効果を発揮することができず、静電容量を十分に向上させることができない。一方、遷移金属元素の含有モル量がTi元素100モルに対し1.0モルを超えてしまうと、該遷移金属元素がTiサイトに固溶してしまって誘電特性が悪化し、しかも平均粒径も1 μ m以上となって結晶粒子の粗大化を招く。

[0045] そこで、本実施の形態では、遷移金属元素の含有モル量をTi元素100モルに対し0.3～1.0モルとなるように調製している。

[0046] このような遷移金属元素としては、特に限定されるものではないが、Mn、Co、Ni、Cr等を使用することができ、特にMnが好んで使用される。

[0047] また、上記半導体セラミック中に、Ti元素100モルに対し、0.1モル以下の範囲で低融点酸化物を添加するのも好ましく、このような低融点酸化物を添加することにより、焼結性を向上させることができると共に上記遷移金属元素の結晶粒界への偏析を促進することができる。

[0048] 尚、低融点酸化物の含有モル量を上記範囲としたのは、その含有モル量がTi元素100モルに対し、0.1モルを超えると見掛け比誘電率 ϵ_{r_APP} の低下を招き、所望の誘電特性を得ることができなくなるからである。

[0049] また、低融点酸化物としては、特に限定されるものではなく、 SiO_2 、Bやアルカリ金属元素(K、Li、Na等)を含有したガラスセラミック、銅－タングステン酸化物等を使用

することができるが、 SiO_2 が好んで使用される。

[0050] 尚、半導体セラミックの結晶粒子の平均粒径は、上述した組成範囲と相俟って製造条件を制御することにより、容易に $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下に制御することができる。

[0051] 図1は本発明に係る半導体セラミックを使用して製造された積層型半導体セラミックコンデンサの一実施の形態を模式的に示した断面図である。

[0052] 該積層型半導体セラミックコンデンサは、本発明の半導体セラミックからなる部品素体1に内部電極2(2a～2f)が埋設されると共に、該部品素体1の両端部には外部電極3a、3bが形成されている。

[0053] すなわち、部品素体1は、複数の半導体セラミック層1a～1gの積層焼結体からなり、半導体セラミック層1a～1gと内部電極2a～2fとが交互に積層された構造とされ、内部電極2a、2c、2eは外部電極3aと電氣的に接続され、内部電極2b、2d、2fは外部電極3bと電氣的に接続されている。そして、内部電極2a、2c、2eと内部電極2b、2d、2fとの対向面間で静電容量を形成している。

[0054] 上記積層型半導体セラミックコンデンサは、以下のような方法で製造される。

[0055] まず、セラミック素原料として SrCO_3 等のSr化合物、LaやSm等のドナー元素を含有したドナー化合物、及び好ましくは比表面積が $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上(平均粒径:約 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下)とされた TiO_2 等のTi化合物をそれぞれ用意し、ドナー元素の含有モル量がTi元素100モルに対し、 $0.8\sim 2.0$ モルとなるようにドナー化合物を秤量し、さらに配合モル比mが $1.000\leq m < 1.020$ となるようにSr化合物及びTi化合物を秤量する。

[0056] 次いで、この秤量物に所定量の分散剤を添加し、PSZ(Partially Stabilized Zirconia;「部分安定化ジルコニア」)ボール等の粉碎媒体及び水と共にボールミルに投入し、該ボールミル内で十分に湿式混合してスラリーを作製する。

[0057] 次に、このスラリーを蒸発乾燥させた後、大気雰囲気下、所定温度(例えば、 $1300^\circ\text{C}\sim 1450^\circ\text{C}$)で2時間程度、仮焼処理を施し、ドナー元素が固溶した半導体の仮焼粉末を作製する。

[0058] 次に、 SiO_2 等の低融点酸化物の含有モル量がTi元素100モルに対し $0\sim 0.1$ モルとなるように前記低融点酸化物を添加し、再度前記仮焼粉末及び水並びに必要な

応じて分散剤と共にボールミルに投入し、該ボールミル内で十分に湿式混合した後、蒸発乾燥を行い、その後大気雰囲気下、所定温度（例えば、600℃）で5時間程度、熱処理を行い、熱処理粉末を作製する。

[0059] 次に、Mn等の遷移金属元素の含有モル量が、Ti元素100モルに対し、0.3～1.0モルとなるように遷移金属化合物を添加し、さらにトルエン、アルコール燃料等の有機溶媒や分散剤を適量添加する。そしてこの後、再度前記粉碎媒体及び水と共にボールミルに投入し、該ボールミル内で十分に湿式で混合し、その後、有機バインダや可塑剤を適量添加して十分に長時間湿式で混合し、これによりセラミックスラリーを得る。

[0060] 次に、ドクターブレード法等の成形加工法を使用してセラミックスラリーに成形加工を施し、焼成後の厚みが所定厚み（例えば、1～2 μm 程度）となるようにセラミックグリーンシートを作製する。

[0061] 次いで、内部電極用導電性ペーストを使用してセラミックグリーンシート上にスクリーン印刷を施し、前記セラミックグリーンシートの表面に所定パターンの導電膜を形成する。

[0062] 尚、内部電極用導電性ペーストに含有される導電性材料としては特に限定されるものではないが、半導体セラミック層とのオーミック接触の確実性や低コスト化の観点からは、NiやCu等の卑金属材料を使用するのが好ましい。

[0063] 次いで、導電膜が形成されたセラミックグリーンシートを所定方向に複数枚積層し、導電膜の形成されていないセラミックグリーンシートで挟持し、圧着し、所定寸法に切断してセラミック積層体を作製する。

[0064] そしてこの後、大気雰囲気下、温度300～500℃で脱バインダ処理を行い、次いで、 H_2 ガスと N_2 ガスが所定の流量比（例えば、 $\text{H}_2:\text{N}_2=1:100$ ）に調製された強還元雰囲気下、1150～1300℃の温度で2時間、一次焼成を行ってセラミック積層体を半導体化する。すなわち、仮焼温度（1300～1450℃）以下の低温で一次焼成を行い、セラミック積層体を半導体化する。

[0065] そしてその後、大気雰囲気下、NiやCu等の内部電極材料が酸化しないように600～900℃の低温度で1時間、二次焼成を行い、半導体セラミックを再酸化して粒界絶

縁層を形成し、これにより内部電極2が埋設された部品素体1が作製される。

- [0066] 次に、部品素体1の両端面に外部電極用導電性ペーストを塗布し、焼付処理を行い、外部電極3a、3bを形成し、これにより積層型半導体セラミックコンデンサが製造される。
- [0067] 尚、外部電極用導電性ペーストに含有される導電性材料についても特に限定されるものではないが、オーミック接触に好適なGa、In、Ni、Cu等の材料を使用するのが好ましい。さらに、これらのオーミック接触に好適な電極上にAg電極を形成することも可能である。
- [0068] また、外部電極3a、3bの形成方法として、セラミック積層体の両端面に外部電極用導電性ペーストを塗布した後、セラミック積層体と同時に焼成処理を施すようにしてもよい。
- [0069] このように本実施の形態では、上述した半導体セラミックを使用して積層型半導体セラミックコンデンサを製造しているので、各半導体セラミック層1a～1gの層厚を $1\mu\text{m}$ 以下に薄層化することが可能となり、しかも薄層化しても1層当たりの見掛け比誘電率 $\varepsilon_{r_{APP}}$ を5000以上と大きくすることができ、小型・大容量の積層型半導体セラミックコンデンサを得ることができる。しかも、大容量のタンタルコンデンサに比べ、極性を気にする必要がなく取扱性が容易であり、高周波数域でも抵抗が小さいことから、これらタンタルコンデンサの代替品としても有用である。
- [0070] また、 SrTiO_3 系粒界絶縁型の半導体セラミックは、〔発明が解決しようとする課題〕の項でも述べたように、バリスタ特性を有することが知られているが、本実施の形態では結晶粒子の平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下と微粒であるため、バリスタ電圧を高くすることができ、したがって電圧－電流特性が直線性を示す通常の電界強度領域（例えば、 $1\text{V}/\mu\text{m}$ ）でコンデンサとして使用することにより、コンデンサとしての汎用用途が広がる。しかも、バリスタ特性を有することから、異常な高電圧が素子に印加されても、素子が破壊されるのを防止することができ、信頼性の優れたコンデンサを得ることができる。
- [0071] また、上述したようにバリスタ電圧を高くすることができることから、サージ電圧等に対しても破壊するのを回避することができるコンデンサを実現することができる。すな

わち、ESD (electro-static discharge; 静電気放電) 用途に使用される低容量コンデンサでは耐サージ特性が求められるが、破壊電圧が高いため耐ESD保証コンデンサとしての用途としても使用することができる。

[0072] また、図1では、多数の半導体セラミック層1a～1gと内部電極2a～2fとが交互に積層されてなる積層型半導体セラミックコンデンサを示したが、半導体セラミックの単板（例えば、厚みが200 μ m程度）に内部電極を蒸着等で形成し、この単板の数層（例えば、2、3層）を接着剤等で貼り合わせた構造を有する積層型半導体セラミックコンデンサも可能である。このような構造は、例えば、低容量の用途に用いられる積層型半導体セラミックコンデンサに有効である。

[0073] 尚、本発明は上記実施の形態に限定されるものではない。上記実施の形態では、固溶体を固相法で作製しているが、固溶体の作製方法は特に限定されるものではなく、例えば水熱合成法、ゾル・ゲル法、加水分解法、共沈法等任意の方法を使用することができる。

[0074] また、上記の実施の形態では、粒界絶縁層を形成するための二次焼成（再酸化処理）を大気雰囲気中で行っているが、必要に応じ大気雰囲気よりも若干酸素濃度を下げても所期の作用効果を得ることができる。

[0075] 次に、本発明の実施例を具体的に説明する。

[0076] 本発明者らは、[実施例1]～[実施例3]で単層構造の半導体セラミックコンデンサを作製し、誘電特性を評価した。

実施例 1

[0077] セラミック素原料として SrCO_3 、 LaCl_3 、及び比表面積が $30\text{m}^2/\text{g}$ （平均粒径：約30nm）の TiO_2 を用意し、半導体セラミックが表1の組成を有するようにこれらセラミック素原料を秤量し、さらにこの秤量物100重量部に対し2重量部のポリカルボン酸アンモニウム塩を分散剤として添加し、次いで、直径2mmのPSZボール及び水と共にボールミルに投入し、該ボールミル内で16時間湿式混合してスラリーを作製した。

[0078] 次に、このスラリーを蒸発乾燥させた後、大気雰囲気下、1400℃の温度で2時間仮焼処理を施し、La元素が固溶した半導体の仮焼粉末を得た。

[0079] 次に、Ti元素100モルに対し、 SiO_2 の含有モル量が表1のようになるようにケイ酸

エチル($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)を添加し、再び直径2mmのPSZボール及び水と共にボールミルに投入し、該ボールミル内で16時間湿式混合した後に蒸発乾燥を行い、その後大気雰囲気下、600℃の温度で5時間、熱処理を行い、熱処理粉末を得た。

[0080] 次に、前記Ti100モルに対し、MnOの含有モル量が表1のようになるようにオクチル酸マンガン($\text{Mn}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_2)_2$)溶液を添加し、さらにトルエン、アルコール燃料等の有機溶媒、及び上記ポリカルボン酸アンモニウム塩を前記熱処理粉末に適量添加し、再び直径2mmのPSZボール及び水と共にボールミルに投入し、該ボールミル内にて湿式で4時間混合した。そしてこの後、バインダとしてのポリビニルビチラール(PVB)や可塑剤としてのジオクチルフタレート(DOP)を適量添加し、さらに湿式で16時間混合処理を行い、これによりセラミックスラリーを作製した。

[0081] 次に、ドクターブレード法を使用してこのセラミックスラリーに成形加工を施し、セラミックグリーンシートを作製し、さらに、このセラミックグリーンシートを所定の大きさに打ち抜き、厚みが1mm程度となるように重ね合わせ、熱圧着を行ってセラミック成形体を作製した。

[0082] 次に、このセラミック成形体を縦5mm、横5mmに切断した後、大気雰囲気下、400℃の温度で10時間脱バインダ処理を行い、次いで、 $\text{H}_2:\text{N}_2=1:100$ の流量比に調製された強還元雰囲気下、1150～1300℃の温度で2時間、一次焼成を行い、セラミック成形体の一部を半導体化した。そしてその後、大気雰囲気下、900℃の温度で1時間、二次焼成を行って再酸化処理を施し、粒界絶縁型の半導体セラミックを作製した。

[0083] 次に、In-Gaを両端面に塗布し、これにより試料番号1～試料番号15の試料を作製した。

[0084] 次に、各試料を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察し、試料表面や破断面のSEM写真を画像解析し、結晶粒子の平均粒径(平均結晶粒径)を求めた。

[0085] また、各試料について、インピーダンスアナライザ(ヒューレット・パッカード社製:HP4194A)を使用し、周波数1kHz、電圧1Vの条件で静電容量を測定し、測定した静電容量と試料寸法から見掛け比誘電率 $\epsilon_{r, \text{APP}}$ を算出した。

[0086] また、上記インピーダンスアナライザを使用し、誘電損失 $\tan \delta$ を測定した。

[0087] 表1は試料番号1～15の組成及び測定結果を示している。

[0088] [表1]

試料 No.	配合モル比 m (—)	固溶元素	添加物質		誘電特性		平均結晶粒径 (μm)
		La (モル)	MnO (モル)	SiO ₂ (モル)	見掛け 比誘電率 $\epsilon_{r\text{APP}}$ (—)	誘電損失 $\tan \delta$ (%)	
1	1.005	0.8	0.3	0.1	5120	1.1	0.4
2	1.005	0.8	0.5	0.1	6520	1.2	0.5
3	1.005	0.8	1.0	0.1	6760	0.8	0.6
4	1.005	0.8	0.5	0	6430	0.9	0.4
5	1.005	1.6	0.5	0.1	6310	1.0	0.5
6	1.005	2.0	0.5	0.1	6230	1.3	0.4
7	1.000	0.8	0.5	0.1	5880	1.4	0.7
8	1.010	0.8	0.5	0.1	6610	1.5	0.3
9*	0.995	0.8	0.5	0.1	4700	0.9	1.0
10*	1.020	0.8	0.5	0.1	—	—	—
11*	1.005	0.6	0.5	0.1	4000	0.7	0.5
12*	1.005	2.3	0.5	0.1	1920	1.7	0.4
13*	1.005	0.8	0.25	0.1	2500	1.3	0.5
14*	1.005	0.8	1.5	0.1	4500	1.2	1.8
15*	1.005	0.8	0.5	0.2	3500	1.0	0.8

* は本発明範囲外

[0089] この表1から明らかなように試料番号9は、配合モル比mが0.995であり、Tiサイトの含有モル量が化学量論組成よりも過剰であるため、平均結晶粒径は1.0 μm であるが、見掛け比誘電率 $\epsilon_{r\text{APP}}$ が4700となって5000以下に低下し、所望の大きな見掛け比誘電率 $\epsilon_{r\text{APP}}$ を得ることができなかった。

[0090] 試料番号10は、配合モル比mが1.020であり、Srサイトの含有モル量が過度に多いため焼結が困難となり、平均結晶粒径や誘電特性を測定できなかった。

[0091] 試料番号11は、ドナー元素であるLaの含有モル量が主成分100モルに対し0.6モルであり0.8モル未満であるため、見掛け比誘電率 $\epsilon_{r\text{APP}}$ が4000となって5000未

満に低下した。

- [0092] 試料番号12は、ドナー元素であるLaの含有モル量が主成分100モルに対し2.3モルと過剰であるため、見掛け比誘電率 ϵ_{r_APP} が1920となり、極端に低下した。
- [0093] 試料番号13は、MnOの含有モル量が主成分100モルに対し0.25モルであり、0.3モル未満であるため、見掛け比誘電率 ϵ_{r_APP} が2500となって5000未満に低下した。
- [0094] 試料番号14は、MnOの含有モル量が主成分100モルに対し1.5モルであり、1.0モルを超えているため、見掛け比誘電率 ϵ_{r_APP} が4500となって5000未満に低下し、しかも平均結晶粒径も1.8 μm と大きく、所望の薄層化も困難であることが分かった。
- [0095] 試料番号15は、 SiO_2 の含有モル量が主成分100モルに対し0.2モルであり、0.1モルを超えているため、見掛け比誘電率 ϵ_{r_APP} が3500となって5000未満に低下することが分かった。
- [0096] これに対し試料番号1～8は、配合モル比 m が $1.000 \leq m < 1.020$ 、ドナー元素であるLaの含有モル量がTi元素100モルに対し0.8～2.0モルであり、かつ、MnOの含有モル量が、前記Ti元素100モルに対し0.3～1.0モルであり、また、 SiO_2 を含有させた場合であってもその含有モル量は主成分100モルに対し0.1モル以下であるので、平均結晶粒径は0.3～0.6 μm となって1.0 μm 以下であり、しかも見掛け比誘電率 ϵ_{r_APP} は5120～6760となって5000以上であり、したがって平均結晶粒径が1 μm 以下であっても5000以上の大きな見掛け比誘電率 ϵ_{r_APP} を有する半導体セラミックを得ることができることが分かった。

実施例 2

- [0097] セラミック素原料として $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 LaCl_3 、及び比表面積が $300\text{m}^2/\text{g}$ (平均粒径:約5nm)の TiO_2 を用意し、表2の組成を有するようにこれらセラミック素原料を秤量した。次いで、固溶体スラリーの容積が $4.0 \times 10^{-4}\text{m}^3$ (400cc)となるように純水を添加してフッ素樹脂製のビーカーに投入した。そしてこの後、このビーカーを攪拌型オートクレーブにセットし、温度 200°C 、 8.5s^{-1} (500rpm)(圧力:約 $1.5 \times 10^5\text{Pa}$)の条件で4時間水熱合成反応を生じさせ、La元素がナノメートルレベルで均一に

含有されたスラリーを作製した。

[0098] 次いで、得られたスラリーを蒸発乾燥させて粉末を作製した。

[0099] 次に、この粉末100重量部に対し2重量部のポリカルボン酸アンモニウム塩を分散剤として添加し、次いで、直径2mmのPSZボール及び水と共にボールミルに投入し、該ボールミル内で16時間湿式で粉碎し、この後蒸発乾燥させた後、大気雰囲気下、1400℃の温度で2時間仮焼処理を施し、La元素が固溶された半導体の仮焼粉末を得た。

[0100] そしてその後は、[実施例1]と同様の方法・手順で、 SiO_2 添加→湿式混合→乾燥→熱処理→Mn添加→湿式混合→乾燥→熱処理→成形加工→脱バインダ処理→一次焼成→二次焼成→電極形成の各処理を順次行い、試料番号21～23の試料を作製した。

[0101] 次に、各試料について、[実施例1]と同様の方法・手順で平均結晶粒径、見掛け比誘電率 ϵ_{r_APP} 、及び誘電損失 $\tan \delta$ を求めた。

[0102] 表2は試料番号21～23の組成及び測定結果を示している。

[0103] [表2]

試料 No.	配合モル比 m (—)	固溶元素	添加物質		誘電特性		平均結晶粒径 (μm)
		La (モル)	MnO (モル)	SiO_2 (モル)	見掛け 比誘電率 ϵ_{r_APP} (—)	誘電損失 $\tan \delta$ (%)	
21	1.005	0.8	0.5	0.05	6560	1.0	0.6
22	1.010	0.8	0.7	0.1	7010	0.9	0.4
23	1.013	0.8	1.0	0.1	6920	1.1	0.3

[0104] この実施例2では水熱合成法で固溶体スラリーを作製しているが、得られた半導体セラミックは平均結晶粒径が0.3～0.6 μm であり、したがって1.0 μm 以下であり、しかも見掛け比誘電率 ϵ_{r_APP} は6560～7010となって5000以上の見掛け比誘電率 ϵ_{r_APP} を得ることができた。すなわち、本実施例2によれば、固溶体の製法種に関係なく、平均結晶粒径が1 μm 以下であっても5000以上の大きな見掛け比誘電率 ϵ_{r_APP} を有する半導体セラミックを得ることができると確認された。

実施例 3

[0105] 添加物質を LaCl_3 に代えて SmCl_3 を使用した以外は、[実施例1]と同様の方法・手順で試料番号31～33の試料を作製し、また[実施例1]と同様の方法・手順で平均結晶粒径、見掛け比誘電率 $\epsilon_{r_{APP}}$ 、及び誘電損失 $\tan \delta$ を求めた。

[0106] 表3は試料番号31～33の組成及び測定結果を示している。

[0107] [表3]

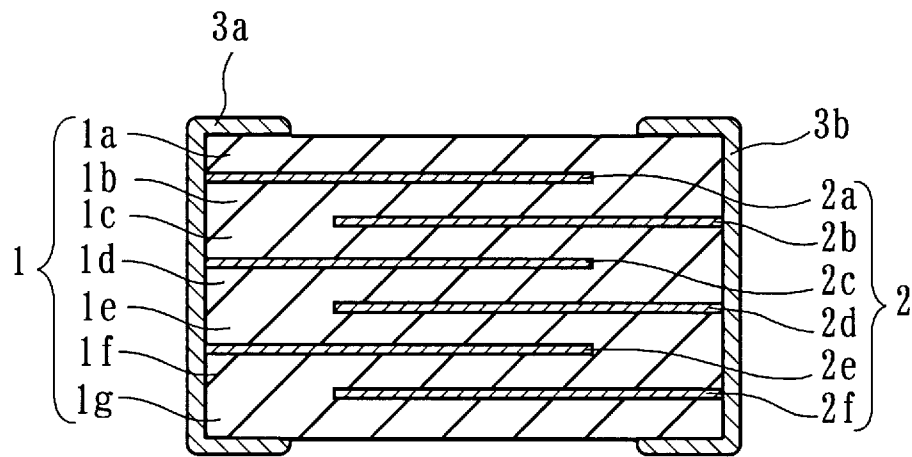
試料 No.	配合モル比 m (-)	固溶元素	添加物質		誘電特性		平均結晶粒径 (μm)
		Sm (モル)	MnO (モル)	SiO_2 (モル)	見掛け 比誘電率 $\epsilon_{r_{APP}}$ (-)	誘電損失 $\tan \delta$ (%)	
31	1.002	1.2	0.4	0.05	5850	1.4	0.6
32	1.004	1.6	0.5	0	6310	0.9	0.8
33	1.008	1.8	0.9	0.07	6750	0.8	0.7

[0108] この実施例3では固溶元素としてSmを使用しているが、得られた半導体セラミックは平均結晶粒径が $0.6 \sim 0.8 \mu\text{m}$ であり、したがって $1.0 \mu\text{m}$ 以下であり、しかも見掛け比誘電率 $\epsilon_{r_{APP}}$ は $5850 \sim 6750$ となって5000以上の見掛け比誘電率 $\epsilon_{r_{APP}}$ を得ることが分かった。すなわち、本実施例3によれば、Srサイトに固溶するドナー元素であれば、[実施例1]及び[実施例2]と同様、平均結晶粒径が $1 \mu\text{m}$ 以下であっても5000以上の大きな見掛け比誘電率 $\epsilon_{r_{APP}}$ を有する半導体セラミックを得ることが確認された。

請求の範囲

- [1] SrTiO_3 系粒界絶縁型の半導体セラミックであって、
SrサイトとTiサイトとの配合モル比 m が $1.000 \leq m < 1.020$ であり、
Sr元素よりも価数の大きなドナー元素が、Ti元素100モルに対し0.8～2.0モルの範囲でSrサイトに固溶されると共に、
所定の遷移金属元素が、前記Ti元素100モルに対し0.3～1.0モルの範囲で含有されて結晶粒界に偏析され、
かつ、結晶粒子の平均粒径が $1.0 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする半導体セラミック。
- [2] 前記ドナー元素が、La及びSmのうちの少なくとも1種の元素を含むことを特徴とする請求項1記載の半導体セラミック。
- [3] 前記所定の遷移金属元素には、Mn、Co、Ni、及びCrのうちの少なくとも1種の元素が含まれることを特徴とする請求項1又は請求項2記載の半導体セラミック。
- [4] 低融点酸化物が、前記Ti元素100モルに対し0.1モル以下の範囲で含有されていることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれかに記載の半導体セラミック。
- [5] 前記低融点酸化物が、 SiO_2 であることを特徴とする請求項4記載の半導体セラミック。
- [6] 請求項1乃至請求項5のいずれかに記載の半導体セラミックで部品素体が形成されると共に、内部電極が前記部品素体に設けられ、かつ前記部品素体の表面に前記内部電極と電氣的に接続可能とされた外部電極が形成されていることを特徴とする積層型半導体セラミックコンデンサ。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/324732

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B35/46(2006.01) i, H01G4/12(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)

C04B35/46, H01G4/12

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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 7-69635 A (Titan Kogyo Kabushiki Kaisha), 14 March, 1995 (14.03.95), Claim 4; Par. Nos. [0013], [0024], [0025]; examples 1 to 5 (Family: none)	1-6
Y	JP 8-330107 A (TDK Corp.), 13 December, 1996 (13.12.96), Par. No. [0021] & US 6160472 A & EP 734031 A2	1-6
Y	JP 2005-158895 A (TDK Corp.), 16 June, 2005 (16.06.05), Par. Nos. [0003], [0024] (Family: none)	1-6

☒ 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
09 January, 2007 (09.01.07)

Date of mailing of the international search report
16 January, 2007 (16.01.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/324732

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-158896 A (TDK Corp.), 16 June, 2005 (16.06.05), Par. Nos. [0003], [0024] (Family: none)	1-6
Y	JP 2005-158897 A (TDK Corp.), 16 June, 2005 (16.06.05), Par. Nos. [0003], [0027] (Family: none)	1-6
Y	JP 10-64703 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 06 March, 1998 (06.03.98), Par. No. [0040] (Family: none)	4-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C04B35/46(2006.01)i, H01G4/12(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 (I P C))

Int.Cl. C04B35/46, H01G4/12

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	1971-2007年
日本国実用新案登録公報	1996-2007年
日本国登録実用新案公報	1994-2007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)

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
Y	JP 7-69635 A (チタン工業株式会社) 1995.03.14, 請求項4, 【0013】, 【0024】【0025】, 実施例1~5 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 8-330107 A (ティーディーケイ株式会社) 1996.12.13, 【0021】 & US 6160472 A & EP 734031 A2	1-6
Y	JP 2005-158895 A (TDK株式会社) 2005.06.16, 【0003】, 【0024】 (ファミリーなし)	1-6

☒ 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

09.01.2007

国際調査報告の発送日

16.01.2007

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / 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)

三崎 仁

4T

8928

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 請求の範囲の番号
Y	JP 2005-158896 A (T D K株式会社) 2005.06.16, 【0 0 0 3】, 【0 0 2 4】 (ファミリーなし)	1 - 6
Y	JP 2005-158897 A (T D K株式会社) 2005.06.16, 【0 0 0 3】, 【0 0 2 7】 (ファミリーなし)	1 - 6
Y	JP 10-64703 A (住友金属工業株式会社) 1998.03.06, 【0 0 4 0】 (ファミリーなし)	4 - 6