

(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 12 日 (12.07.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/077883 A1

(51) 国際特許分類:
H01G 9/04 (2006.01) *H01G 9/00* (2006.01)
H01G 4/10 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2006/326092

(22) 国際出願日: 2006 年 12 月 27 日 (27.12.2006)

(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 2005-377040
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): 昭和電工株式会社 (SHOWA DENKO K. K.) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大旗 英樹 (OOHATA, Hideki) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 白川 彰彦 (SHIRAKAWA, Akihiko) [JP/JP]; 〒2670056 千葉県千葉市緑区大野台一丁目 1 番 1 号 昭和電工株式会社 研究開発センター内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 大家 邦久, 外 (OHIE, Kunihisa et al.); 〒1030013 東京都中央区日本橋人形町二丁目 1 4 番 6 号 セルバ人形町 6 階 大家特許事務所 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, 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, JP, 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, SM, 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, 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), 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。

(54) Title: CAPACITOR AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: コンデンサ及びその製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a capacitor having high capacity, low ESR (equivalent series resistance) in high frequency range and low leakage current. The capacitor is obtained by the following procedure: an oxide coating film is formed by electrolytically oxidizing a base surface containing a valve metal element; then a solution, in which metal ions and an organic base are dissolved, is reacted with the oxide coating film and then the resulting is fired, thereby obtaining a complex oxide film; and after that a solid electrolyte layer is formed on the complex oxide film and a conductor layer is formed thereon. Also disclosed are a method for producing such a capacitor and an electronic device and the like using such a capacitor.

(57) 要約: 本発明は、弁作用金属元素を含んでなる基体表面を電解酸化して酸化物被膜を得、その酸化物被膜に、金属イオン及び有機塩基が溶解した溶液を反応させ、次いで焼成して複合酸化物膜を得、その複合酸化物膜の上に固体電解質層を形成し、さらにその上に導体層を形成することによって得られる大容量で、高周波数域での ESR (等価直列抵抗) が低く、漏れ電流が低いコンデンサおよびその製造方法、さらにそれを用いた電子機器等に関する。

WO 2007/077883 A1

明 細 書

コンデンサ及びその製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、コンデンサ及びその製造方法に関する。さらに詳しく言えば、大容量で、高周波数域でのESR(等価直列抵抗)が低く、漏れ電流が低いコンデンサ及びその製造方法に関する。

背景技術

- [0002] 近年の電子機器の小型化、デジタル化及び高周波化に代表される高性能化に伴い、電子部品特にコンデンサに対しても、より大容量で、高周波数域でのESR(等価直列抵抗)が低く、漏れ電流が低いなどが要求されるようになってきた。

静電容量は比誘電率に比例し誘電体層の厚さに反比例するので、高い比誘電率を持つ誘電体層を薄く均一に製膜することが求められている。

- [0003] 誘電体層の製膜方法として、乾式製膜法と湿式製膜法とがある。乾式製膜法としては、スパッタリング、CVD法、真空蒸着法などの成膜方法が例示される。乾式製膜法では高真空の維持や高価な成膜装置の導入など、設備コストが嵩むことが懸念される。また複雑な形状を有する多孔質上の物体に対しては、凹凸部の存在などによって均一な成膜が困難であり、その膜厚制御や組成制御の困難さが指摘される。

- [0004] 一方、湿式製膜法として、特開昭60-116119号公報(特許文献1)及び特開昭61-30678号公報(特許文献2)には、バリウムイオンを含む強アルカリ性水溶液中で金属チタン基材を化成処理することでチタン酸バリウム薄膜を形成する技術が開示されている。特開平5-124817号公報(特許文献3;関連出願US 5328718)には、アルコキンド法により基材上にチタン酸バリウム薄膜を形成する技術が開示されている。

- [0005] また、特開2003-206135号公報(特許文献4;関連出願 EP 1445348)には、金属チタン基体をアルカリ金属の水溶液中で処理して基体表面にアルカリ金属のチタン酸塩を形成させた後、ストロンチウム、カルシウム等の金属イオンを含む水溶液で処理してアルカリ金属をストロンチウム、カルシウム等の金属に置換することによって

複合チタン酸化被膜を形成する技術が開示されている。さらに特開平11-172489号公報(特許文献5)には、基板上に電気化学的手法によりチタン酸化物被膜を形成し、その被膜をバリウム水溶液中で陽極酸化することによってチタン酸バリウム被膜を製造する方法が開示されている。

[0006] 特許文献1:特開昭60-116119号公報

特許文献2:特開昭61-30678号公報

特許文献3:特開平5-124817号公報

特許文献4:特開2003-206135号公報

特許文献5:特開平11-172489号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は大容量で、高周波数域でのESR(等価直列抵抗)が低く、漏れ電流が低いコンデンサおよびその製造方法、さらにそれを用いた電子機器等を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題に鑑み鋭意検討した結果、本発明者らは、弁作用金属材料を電解酸化して得られる酸化被膜を原料として得られる複合酸化物膜を用いることによって、小型で大容量、低ESR、低漏れ電流のコンデンサを実現できることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

[0009] 即ち、本発明は以下の通りである。

[1] 弁作用金属元素を含んでなる基体表面を電解酸化して得られる酸化物被膜に、金属イオン及び有機塩基が溶解した溶液を反応させて得られる複合酸化物膜を備えるコンデンサ。

[2] 弁作用金属元素を含んでなる基体表面を電解酸化して得られる酸化物被膜に、金属イオン及び有機塩基が溶解した溶液を反応させ、次いで焼成して得られる複合酸化物膜を備えるコンデンサ。

[3] 弁作用金属元素を含んでなる基体、

該基体表面を電解酸化して得られる酸化物被膜に、金属イオン及び有機塩基が溶

解した溶液を反応させて得られる複合酸化物膜、

該複合酸化物膜の上に積層される固体電解質層、及び

該固体電解質層の上に積層される導体層を備える固体電解コンデンサ。

〔4〕 酸化物被膜と、金属イオン及び有機塩基が溶解した溶液との反応が、非電場下の化学反応を利用したものである前記〔1〕～〔3〕のいずれかに記載のコンデンサ。

〔5〕 金属イオン及び有機塩基が溶解した溶液のpHが11以上である前記〔1〕～〔4〕のいずれかに記載のコンデンサ。

〔6〕 複合酸化物膜の比誘電率が80～15000である前記〔1〕～〔5〕のいずれかに記載のコンデンサ。

〔7〕 複合酸化物膜の厚みが1nm～4000nmである前記〔1〕～〔6〕のいずれかに記載のコンデンサ。

〔8〕 弁作用金属元素がチタン元素である前記〔1〕～〔7〕のいずれかに記載のコンデンサ。

〔9〕 金属イオンがバリウムイオンである前記〔1〕～〔8〕のいずれかに記載のコンデンサ。

〔10〕 前記〔1〕～〔9〕のいずれかに記載のコンデンサを使用した電子部品。

〔11〕 前記〔1〕～〔9〕のいずれかに記載のコンデンサを使用したプリント基板。

〔12〕 前記〔1〕～〔9〕のいずれかに記載のコンデンサを使用した民生用電子機器。

〔13〕 弁作用金属元素の電解酸化によって酸化物被膜を形成する工程と、形成した酸化物被膜を有機溶媒中に溶解した金属イオンと反応させる工程を少なくとも含むことを特徴とするコンデンサの製造方法。

〔14〕 弁作用金属元素の電解酸化によって酸化物被膜を形成する工程と、形成した酸化物被膜を金属イオン及び有機塩基が溶解した溶液と反応させる工程と、焼成する工程を少なくとも含むコンデンサの製造方法。

〔15〕 弁作用金属元素の電解酸化によって酸化物被膜を形成する工程と、形成した酸化物被膜を金属イオン及び有機塩基が溶解した溶液と反応させる工程と、該複合酸化物膜の上に固体電解質層を積層する工程と、該固体電解質層の上に導体層を積層する工程を少なくとも含む固体電解コンデンサの製造方法。

発明の効果

- [0010] 本発明によれば、弁作用金属材料を電解酸化して得られる酸化被膜を金属イオン及び有機塩基が溶解した溶液と反応させることによって高い比誘電率の複合酸化物膜が得られ、その複合酸化物膜を用いることによって、小型大容量で、低ESR、低漏れ電流のコンデンサを得ることができる。

発明を実施するための最良の形態

- [0011] 本発明のコンデンサは、弁作用金属元素を含んでなる基体表面を電解酸化して得られる酸化物被膜と、金属イオン及び有機塩基が溶解した溶液とを反応させて得られる複合酸化物膜を備えるものである。
- [0012] 弁作用金属元素は、安定な酸化被膜を形成して弁作用を示す金属の元素である。弁作用金属元素としては、アルミニウム、タンタル、ニオブ、チタン、ハフニウム、ジルコニウム、亜鉛、タングステン、ビスマス、アンチモンなどが知られている。これらのうちでアルミニウム、タンタル、チタン、ニオブが好ましく、特にチタンが好ましい。
- [0013] 弁作用金属元素を含んで成る基体は、弁作用金属元素を含むものであればよく、例えば、弁作用金属単体や弁作用金属を含む合金などで形成されたものが挙げられる。該基体は電解酸化が可能であれば、その形状によって特に制限はないが、板状、箔状、棒状をしたものが好ましく、箔状をしたものが特に好ましい。箔状の基体は箔の厚みが好ましくは5～150 μm である。また大きさは使用目的によっても異なるが、平板形素子単位として好ましくは幅約1～50mm及び長さ約1～50mm、より好ましくは幅2～20mm及び長さ2～20mm、さらに好ましくは幅2～5mm及び長さ2～6mmの矩形であるものが好適に用いられる。
- [0014] 基体は焼結体であってもよい。焼結体、弁作用金属元素を含む粉体を所定の形状に加圧成形して成形体を得、その成形体を、例えば、500～2000℃に加熱して焼結させることによって得ることができる。成形時に、タンタル、ニオブ、アルミニウム等の弁作用金属を主成分とする金属線(または金属箔)の一部を成形体に埋設しておき、成形体と同時に焼結することにより、焼結体から突出した部分の金属線(または金属箔)を焼結体の陽極引き出し線(箔の場合も引き出し線と略す。以下同じ)として設計することができる。また、焼結後に前記金属線(または金属箔)を溶接等により接続

して陽極引き出し線とすることも可能である。このような金属線の線径は、通常1mm以下であり、金属箔の場合の厚みは通常1mm以下である。また、金属線の代わりに、アルミニウム、タンタル、ニオブなどの弁作用金属箔に弁作用金属元素を含む粉体を付着させておき、焼結することにより、該弁作用金属箔の一部を陽極引き出し部とした焼結体としてもよい。

[0015] 基体は電解酸化前にエッチング処理等の公知の方法でその表面を清浄化してもよく、また多孔質化などの公知の方法等で比表面積を大きくする処理をしておくことが好ましい。

[0016] 電解酸化処理では、弁作用金属元素を含んで成る基体の所定の領域を化成液に浸漬して所定の電圧電流密度で化成を行う。その際、化成液の浸漬液面レベルを安定化させるために、所定の位置にマスキング材を塗布して化成を施すことが望ましい。マスキング材は、その材料によって限定されない。マスキング材としては、例えば、一般的な耐熱性樹脂、好ましくは溶剤に可溶あるいは膨潤しうる耐熱性樹脂またはその前駆体、無機質微粉とセルロース系樹脂からなる組成物(特開平11-80596号公報)などが使用できる。マスキング材に用いる材料のより具体的な例としては、ポリフェニルスルホン(PPS)、ポリエーテルスルホン(PES)、シアン酸エステル樹脂、フッ素樹脂(テトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体)、ポリイミド及びそれらの誘導体などが挙げられる。これらは、有機溶剤に溶解あるいは分散可能であり、塗布操作に適した任意の固形分濃度(従って粘度)の溶液あるいは分散液を容易に調製することができる。

[0017] 化成液としては、酸及び/またはその塩の溶液、例えばリン酸、硫酸、蔞酸、ホウ酸、アジピン酸及びそれらの塩の少なくとも一種を含む溶液が挙げられる。化成液の濃度は通常、0.1~30質量%、好ましくは1~20質量%、である。化成液の温度は通常0~90℃、好ましくは20~80℃である。

[0018] 化成液に基体を浸漬した後、通常、先ず定電流化成を行い、規定電圧に達した後、定電圧化成を行う。定電流化成及び定電圧化成は、通常、電流密度0.1~1000 mA/cm²、電圧2~400V、時間1ミリ秒~400分の条件で、好ましくは電流密度1~400mA/cm²、電圧5~70V、時間1秒~300分の条件で行う。

[0019] この電解酸化によって基体の表面に酸化物被膜が形成される。この酸化物被膜の厚みは、次工程において複合酸化物膜が形成され得る厚みであれば制限は無く、好ましくは1～4000nmの範囲であり、更に好ましくは、5～2000nmの範囲である。

[0020] 上述の電化酸化工程により形成した酸化物被膜を、金属イオン及び有機塩基が溶解した溶液と反応させることによって複合酸化物膜に変化させる。

[0021] 金属イオン及び有機塩基が溶解した溶液に用いる溶媒としては、水、またはアルコール、ケトンなどの有機溶媒またはこれらの混合溶媒などが挙げられるが、本発明においては水が好ましい。

該溶液に溶解させる金属イオンとしては、弁金属と反応し、複合酸化物膜として高い比誘電率が得られるものであれば、特に限定はされない。弁作用金属との組合せで強誘電体膜が得られるイオンが好ましい。好ましい例としては、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等のアルカリ土類金属や鉛が挙げられ、これらのうちバリウムが好ましい。

[0022] 前記溶液に溶解させる金属化合物としては、水溶性のものが好ましく、具体的には塩化カルシウム、硝酸カルシウム、酢酸カルシウム、塩化ストロンチウム、硝酸ストロンチウム、水酸化バリウム、塩化バリウム、硝酸バリウム、酢酸バリウム、硝酸鉛、酢酸鉛等が挙げられ、これらの金属化合物は1種類単独でまたは2種以上を任意の比率で混合して用いても良い。さらに、Sn、Zr、La、Ce、Mg、Bi、Ni、Al、Si、Zn、B、Nb、W、Mn、Fe、Cu、及びDyよりなる群より選ばれる少なくとも一種の元素を含む化合物を、反応後の複合酸化物膜中にこれらの元素が5mol%未満含まれるように添加しても良い。

[0023] 添加する有機塩基は特に制限はないが、後述する乾燥または焼成時の温度以下で、かつ、大気圧下または減圧下で、蒸発、昇華及び／または熱分解のうちの少なくとも一つの手段で気体となる有機塩基が好ましく、例えば、TMAH(水酸化テトラメチルアンモニウム)、水酸化テトラエチルアンモニウム、コリン等の有機塩基が挙げられる。前記金属イオン及び有機塩基が溶解した溶液は、そのpHが11以上、より好ましくは13以上、特に好ましくは14以上である。pHを高くすることで、より結晶性の高い複合酸化物膜を製造することができる。結晶性が高いほど膜の比誘電率が高くなる

ため望ましい。

[0024] 溶液のpHを調製するために用いるpH調整剤としては、前述の有機塩基を用いることができる。水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物(無機塩基)を添加すると、得られた複合酸化物膜中にアルカリ金属が残存してしまい、製品とした際に誘電材料、圧電材料等の機能材料としての特性が劣る可能性があるので、水酸化テトラメチルアンモニウム等の有機塩基を添加することが好ましい。

[0025] このように調整された金属イオン及び有機塩基が溶解した溶液を攪拌しながら常圧において、通常40℃～溶液の沸点、好ましくは80℃から溶液の沸点の範囲の温度に加熱保持し、前記弁金属の酸化物被膜に接触させて反応させる。反応時間は通常、10分以上であり、好ましくは1時間以上である。なお、この反応は非電場下で行うことが好ましい。その機構の詳細は不明であるが、有機塩基存在下に反応させる条件で、複合酸化物膜への転化が非電場下でも良好に進む。

上記反応後、必要に応じて電気透析、イオン交換、水洗、浸透膜などの方法を用い、反応部位から不純物イオンを除去し、次いで乾燥する。乾燥は通常、通常室温～150℃で1～24時間行われる。乾燥の雰囲気は特に制限は無く、大気中または減圧中で行うことができる。

酸化物被膜は実質的にその全てを複合酸化物膜に転化し得るが、部分的な転化にとどめてもよい。

[0026] 以上の方法によって、複合酸化物膜が形成されるが、この複合酸化物膜の比誘電率をさらに高くするために、焼成することが好ましい。焼成条件は、複合酸化物膜の誘電率を高めることができれば如何なる温度、時間等でも可能であり、その条件は焼成する複合酸化物によって実験的に決められるものであり、一概には決められないが、好ましくは、比誘電率が焼成前よりも10倍以上向上する温度、時間等が好ましい。

[0027] 焼成後の複合酸化物膜は、焼成する雰囲気によっては酸素欠陥が生じ、半導体状態になっている場合がある。その場合には、酸化性雰囲気下においてアニールする工程を導入することが好ましい。アニールの条件は複合酸化物膜の半導体状態を解

消して絶縁化できる時間及び温度であれば如何なる条件でも可能である。その条件はアニールする複合酸化物によって個別に実験的に決められるものであり、一概には決められないが、好ましくは、複合酸化物膜をコンデンサとして使用可能なレベルまで、酸素欠陥による漏れ電流値が低くなれば、如何なる条件でも良い。そして、本発明コンデンサを構成する複合酸化物膜は、比誘電率が80～15000であることが好ましい。

[0028] 本発明のコンデンサは前記の複合酸化物膜を備えるものであるが、コンデンサ素子を形成するために電極が備わっている。電極は一般的にコンデンサで使用される電極材料で形成されたものである。電極材料としては酸化マンガニ;導電性高分子;ニッケル、銀、銅に代表される金属などが用いられる。通常、基体表面に形成された複合酸化物膜上にカーボンペーストを付着させ、更に銀ペーストを付着させ外部リードと導通させる。これによって、基体ー複合酸化物膜ー電極からなるコンデンサが形成できる。なお、酸化物被膜が部分的に複合酸化物膜に転化された構造も本発明に含まれる。

[0029] 本発明の固体電解コンデンサは、弁作用金属元素を含んでなる基体、該基体表面を電解酸化して酸化物被膜と金属イオン及び有機塩基が溶解した溶液とを反応させて得られる複合酸化物膜、該複合酸化物膜の上に積層される固体電解質層、及び該固体電解質層の上に積層される導体層を備えるものである。基体はコンデンサの陽極として作用し、固体電解質層及び導体層はコンデンサの陰極として作用する。

[0030] 本発明のコンデンサで用いられる固体電解質層を形成するものとして導電性重合体が挙げられる。導電性重合体としては、チオフェン骨格を有する化合物、キノキサリン骨格を有する化合物、ピロール骨格を有する化合物、フラン骨格を有する化合物、アニリン骨格を有する化合物等で示される構造を繰り返し単位として含むものが挙げられる。なお、固体電解質層を形成する導電性重合体はこれらに限られるものではない。

[0031] 導電性重合体を得るために用いるチオフェン骨格を有する化合物としては、3-メチルチオフェン、3-エチルチオフェン、3-プロピルチオフェン、3-ブチルチオフェン、3-ペンチルチオフェン、3-ヘキシルチオフェン、3-ヘプチルチオフェン、3-オ

クチルチオフェン、3-ノニルチオフェン、3-デシルチオフェン、3-フルオロチオフェン、3-クロロチオフェン、3-ブロモチオフェン、3-シアノチオフェン、3,4-ジメチルチオフェン、3,4-ジエチルチオフェン、3,4-ブチレンチオフェン、3,4-メチレンジオキシチオフェン、3,4-エチレンジオキシチオフェン、及びこれらの誘導体を挙げることができる。これらの化合物は、一般には市販されている化合物または公知の方法(例えばSynthetic Metals誌、1986年、15巻、169頁)で準備できるが、本発明においてはこれらに限るものではない。

[0032] さらにチオフェン骨格を有する化合物としては、ベンゼン環やナフタレン環などの環がチオフェン環に縮合したものが挙げられ、具体的には1,3-ジヒドロベンゾ[c]チオフェン骨格を有する化合物、1,3-ジヒドロナフト[2,3-c]チオフェン骨格を有する化合物、1,3-ジヒドロアントラ[2,3-c]チオフェン骨格を有する化合物、1,3-ジヒドロナフタセノ[2,3-c]チオフェン骨格を有する化合物、1,3-ジヒドロベンゾ[a]アントラセノ[7,8-c]チオフェン誘導体、1,3-ジヒドロナフト[1,2-c]チオフェン骨格を有する化合物、1,3-ジヒドロフェナントラ[2,3-c]チオフェン誘導体、1,3-ジヒドロトリフェニロ[2,3-c]チオフェン骨格を有する化合物などを挙げるができ、公知の方法、例えば特開平8-3156号公報記載の方法により準備することができる。

[0033] キノキサリン骨格を有する化合物としては、1,3-ジヒドロチエノ[3,4-b]キノキサリンや、1,3-ジヒドロチエノ[3,4-b]キノキサリン-4-オキシド、1,3-ジヒドロチエノ[3,4-b]キノキサリン-4,9-ジオキシド等を挙げるができる。

[0034] ピロール骨格を有する化合物としては、3-メチルピロール、3-エチルピロール、3-プロピルピロール、3-ブチルピロール、3-ペンチルピロール、3-ヘキシルピロール、3-ヘプチルピロール、3-オクチルピロール、3-ノニルピロール、3-デシルピロール、3-フルオロピロール、3-クロロピロール、3-ブロモピロール、3-シアノピロール、3,4-ジメチルピロール、3,4-ジエチルピロール、3,4-ブチレンピロール、3,4-メチレンジオキシピロール、3,4-エチレンジオキシピロール等の誘導体を挙げることができる。これらの化合物は、市販品または公知の方法で準備できるが、本発明においてはこれらに限るものではない。

- [0035] フラン骨格を有する化合物としては、3-メチルフラン、3-エチルフラン、3-プロピルフラン、3-ブチルフラン、3-ペンチルフラン、3-ヘキシルフラン、3-ヘプチルフラン、3-オクチルフラン、3-ノニルフラン、3-デシルフラン、3-フルオロフラン、3-クロロフラン、3-ブロモフラン、3-シアノフラン、3, 4-ジメチルフラン、3, 4-ジエチルフラン、3, 4-ブチレンフラン、3, 4-メチレンジオキシフラン、3, 4-エチレンジオキシフラン等の誘導体を挙げることができる。これらの化合物は市販品または公知の方法で準備できるが、本発明においてはこれらに限るものではない。
- [0036] また、アニリン骨格を有する化合物としては、2-メチルアニリン、2-エチルアニリン、2-プロピルアニリン、2-ブチルアニリン、2-ペンチルアニリン、2-ヘキシルアニリン、2-ヘプチルアニリン、2-オクチルアニリン、2-ノニルアニリン、2-デシルアニリン、2-フルオロアニリン、2-クロロアニリン、2-ブロモアニリン、2-シアノアニリン、2, 5-ジメチルアニリン、2, 5-ジエチルアニリン、3, 4-ブチレンアニリン、3, 4-メチレンジオキシアニリン、3, 4-エチレンジオキシアニリン等の誘導体を挙げることができる。これらの化合物は、市販品または公知の方法で準備できるが、本発明においてはこれらに限るものではない。
- [0037] また上記化合物群から選ばれる化合物を併用し、多元系共重合体として用いても良い。その際重合性モノマーの組成比などは重合条件等に依存するものであり、好ましい組成比、重合条件は簡単なテストにより確認できる。
- [0038] 導電性重合体は、化学酸化重合法または電解酸化重合法によって得ることができる。この酸化重合反応に用いられる酸化剤としては、工業的に安価であり、製造上取り扱いが容易である化合物が好まれる。例えば、 FeCl_3 、 FeClO_4 、 Fe (有機酸アニオン)塩等の Fe (III)系化合物；無水塩化アルミニウム／塩化第一銅；アルカリ金属の過硫酸塩類；過硫酸アンモニウム塩類；過酸化物類；過マンガン酸カリウム等のマンガン酸類；2, 3-ジクロロ-5, 6-ジシアノ-1, 4-ベンゾキノン(DDQ)、テトラクロロ-1, 4-ベンゾキノン、テトラシアノ-1, 4-ベンゾキノン等のキノン類；沃素、臭素等のハロゲン類；過酸；硫酸、発煙硫酸、三酸化硫黄、クロロ硫酸、フルオロ硫酸、アミド硫酸、スルホン酸、オゾン等が挙げられる。これら酸化剤は単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。

- [0039] この中で、前記Fe(有機酸アニオン)塩を形成する有機酸アニオンの基本化合物としては、有機スルホン酸または有機カルボン酸、有機リン酸、有機硼酸；高分子電解質アニオンが挙げられる。有機スルホン酸としては、ベンゼンスルホン酸やp-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、 α -スルホナフタレン、 β -スルホナフタレン、ナフタレンジスルホン酸、アルキルナフタレンスルホン酸(アルキル基としてはブチル、トリイソプロピル、ジ-*t*-ブチル等)等が挙げられる。有機カルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸、安息香酸、蔞酸等が挙げられる。さらに高分子電解質アニオンとしては、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリビニル硫酸、ポリ- α -メチルスルホン酸、ポリエチレンスルホン酸、ポリリン酸等が挙げられる。なおこれら有機酸アニオンはこれらに限定されない。
- [0040] また、前記アニオンの対カチオンとして、 H^+ ； Na^+ 、 K^+ 等のアルカリ金属イオン；テトラメチル基、テトラエチル基、テトラブチル基、テトラフェニル基等で置換されたアンモニウムイオンなどが挙げられるが、本発明においては特にこれらに限定されない。
- [0041] 本発明においては、前記の酸化剤のうち、特に3価のFe系化合物、塩化第一銅系、過硫酸アルカリ塩類、過硫酸アンモニウム塩類、マンガン酸類、キノン類が好適である。
- [0042] 本発明に用いる固体電解質層はドーパント能を有する対アニオンが共存したものであってもよい。ドーパント能を有する対アニオンとしては、前記酸化剤から産生される酸化剤アニオン(酸化剤の還元体)を対イオンに持つ電解質化合物または他のアニオン系電解質を挙げることができる。具体的には、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- のような5B族元素のハロゲン化アニオン； BF_4^- のような3B族元素のハロゲン化アニオン； I^- (I_3^-)、 Br^- 、 Cl^- のようなハロゲンアニオン； ClO_4^- のようなハロゲン酸アニオン； $AlCl_4^-$ や $FeCl_4^-$ 、 $SnCl_5^-$ 等のようなルイス酸アニオン； NO_3^- 、 SO_4^{2-} のような無機酸アニオン；p-トルエンスルホン酸やナフタレンスルホン酸、炭素数1乃至5のアルキル置換スルホン酸、 $CH_3SO_3^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ のような有機スルホン酸アニオン； CF_3COO^- 、 $C_6H_5COO^-$ のようなカルボン酸アニオン等のプロトン酸アニオンを挙げることができる。また同じく、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニル

スルホン酸、ポリビニル硫酸、ポリ- α -メチルスルホン酸、ポリエチレンスルホン酸、ポリリン酸等の高分子電解質アニオン等をあげることができるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

[0043] これらドーパント能を有する対アニオンのうち、高分子系または低分子系の有機スルホン酸化合物、あるいはポリリン酸が好ましく、アリアルスルホン酸塩系ドーパントが特に好ましい。アリアルスルホン酸塩系ドーパントとしては、例えば、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、アントラセンスルホン酸、アントラキノンスルホン酸及びそれらの誘導体などの塩を挙げることができる。

[0044] 導電性重合体を製造する際のモノマー濃度は、モノマーとして用いる化合物中の置換基の種類や溶媒等の種類によって異なるが、一般的には 10^{-3} ~ 10 モル/リットルの範囲が望ましく、また 10^{-2} ~ 5 モル/リットルの範囲がさらに好ましい。また反応温度はそれぞれ反応方法によって定められるもので特に限定できるものではないが、一般的には -70°C から 250°C の温度範囲で選ばれる。望ましくは -30 ~ 150°C であり、さらに -10 ~ 30°C の温度範囲で行われることが望ましい。

[0045] 導電性重合体を製造する際に用いる反応溶媒は、モノマー、酸化剤、ドーパント能を有する対アニオンを共に、またはそれぞれを単独で溶解可能な溶媒であれば良く、例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル等のエーテル類、あるいはジメチルホルムアミド、アセトニトリル、ベンゾニトリル、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒；酢酸エチルや酢酸ブチル等のエステル類；クロロホルムや塩化メチレン等の非芳香族性の塩素系溶媒；ニトロメタン、ニトロエタン、ニトロベンゼン等のニトロ化合物；メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類；蟻酸、酢酸、プロピオン酸等の有機酸または該有機酸の酸無水物（例、無水酢酸等）；ケトン類；水等が挙げられ、これらは混合して用いることもできる。

[0046] 導電性重合体の製造では、モノマー、酸化剤、及び／またはドーパント能を有する対アニオンを全て反応溶媒に溶解した一つの溶液にして用いても良いし；酸化剤及び／またはドーパント能を有する対アニオンを反応溶媒に溶解したものと、モノマーを反応溶媒に溶解したものとからなる二つの溶液にして用いても良いし；また酸化剤、ドーパント能を有する対アニオン、及びモノマー、それぞれを反応溶媒に溶解した

三つの溶液にして用いてもよい。これらの溶液を複合酸化物膜の上に塗布し酸化重合させることによって複合酸化物上に固体電解質層を形成できる。本発明に用いる固体電解質層は、その電導度が、 $1\text{S}/\text{cm}$ 以上が好ましく、 $5\text{S}/\text{cm}$ 以上がより好ましく、 $10\text{S}/\text{cm}$ 以上が特に好ましい。

[0047] 固体電解質層の上に積層される導体層は、コンデンサの電極となるものであれば、特に制限されない。例えば、蒸着、スパッタ等の物理的な成膜によって、また金属含有ペースト等のペースト類を塗布することによって得られる金属薄膜からなるものが挙げられる。またカーボンペースト層と金属粉含有導電性層からなるものであってもよい。金属粉含有導電性層はカーボンペースト層を介して固体電解質層と密着され、コンデンサの陰極として作用すると同時に最終コンデンサ製品の陰極リード端子を接合するための接着層となるものである。金属含有導電性層の厚さは限定されないが、一般には $1\sim 100\mu\text{m}$ 程度、好ましくは $5\sim 50\mu\text{m}$ 程度である。

[0048] 以上のようにして得られたコンデンサ素子の各電極に公知の方法等によってリードフレーム(リード端子)を形成または接続し、エポキシ樹脂等の電気絶縁性樹脂で封止することによってコンデンサを得ることができる。リードフレームの材料は、一般的に使用されるものであれば特に制限は無いが、好ましくは銅系(例えばCu-Ni系、Cu-Ag系、Cu-Su系、Cu-Fe系、Cu-Ni-Ag系、Cu-Ni-Sn系、Cu-Co-P系、Cu-Zn-Mg系、Cu-Sn-Ni-P系合金等)の材料もしくは表面に銅系の材料のめっき処理を施した材料で構成すればリードフレームの面取り作業性が良好になる等の効果が得られる。

[0049] 本発明のコンデンサは、電子部品や電子機器に用いることができる。またプリント基板に内蔵して、すなわちビルドアップ基板のような多層基板そのものにコンデンサ素子の機能を実装することによって、高密度多機能の回路基板を得ることができる。本発明のコンデンサは低ESR、低漏れ電流という特性を有するのでICチップ等の高速化、高集積化にも対応することができる。

実施例

[0050] 以下、実施例を挙げて本発明を詳しく説明する。本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0051] (実施例1)

厚み $20\mu\text{m}$ の純度99.9%のチタン箔(株式会社サンクメタル製)を3.3mm幅に切断したものを13mmずつの長さに切り取り、この箔片の一方の短辺部を金属製ガイドに溶接して固定した。前記チタン箔の固定していない側の端から7mmの箇所にポリイミド樹脂溶液(宇部興産株式会社製)で0.8mm幅の線を描き、約 180°C で30分乾燥させマスキングした。

チタン箔の固定していない側の端からマスキングした部分までの部分を、5質量%リン酸水溶液に浸漬し、電流密度 $30\text{mA}/\text{cm}^2$ 、化成電圧15V、温度 40°C で120分間電解酸化処理し、次いでリン酸水溶液から引き出して、水洗、乾燥して、チタン箔の表面に酸化チタン層を形成させた。

次に20%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に水酸化バリウムを20mMとなるように溶解して溶液を得た。この溶液のpHは14であった。この溶液に前記酸化チタン層を形成した箔を 125°C で4時間浸漬して反応させ、酸化チタンをチタン酸バリウム(複合酸化物)に変換した。このチタン酸バリウム膜は、厚さ38nm、比誘電率330であった。

前記処理を施した箔を水洗乾燥し、前記箔の先端から5mmの部分を中心として幅0.8mmでポリイミド樹脂を複合酸化物膜層の上に線状に塗布し、 180°C で1時間乾燥させマスキングした。

先端から4.6mmまでの部分(陰極部:幅3.5mm×長さ4.6mm)の片面にドーパントとしてポリスチレンスルホン酸を含む3,4-エチレンジオキシチオフェン重合体の水分散液を $5\mu\text{L}$ 滴下して、陰極部全体に引き伸ばし1時間自然乾燥し、次いで 125°C で30分間乾燥して、固体電解質層を形成した。その固体電解質層の上にカーボンペースト及び銀ペーストを順に塗布してコンデンサ素子を完成した。

このコンデンサ素子をリードフレーム上に置き、コンデンサ素子の固体電解質層の部分を陰極リード端子にAgペーストで接合し、チタン箔が露出した部分を陽極リード端子に溶接し、次いでコンデンサ素子及びリードフレーム全体をエポキシ樹脂で封止して、チップ型コンデンサを30個作製した。

これら30個のコンデンサについて、初期特性として120Hzにおける容量と損失係

数($\tan \delta$)、100kHzにおける等価直列抵抗(以下ESRとする。)、それに漏れ電流を測定した。なお、漏れ電流は電圧2Vを印加して1分後に測定した。測定結果は以下の通りであった。

容量(平均値)	: 2.5 μ F
$\tan \delta$ (平均値)	: 5.0%
ESR(平均値)	: 20m Ω
漏れ電流(平均値)	: 50 μ A

[0052] (実施例2)

厚み20 μ mの純度99.9%のチタン箔(株式会社サンクメタル製)を3.3mm幅に切断したものを13mmずつの長さに切り取り、この箔片の一方の短辺部を金属製ガイドに溶接して固定した。前記チタン箔の固定していない側の端から7mmの箇所にポリイミド樹脂溶液(宇部興産株式会社製)で0.8mm幅の線を描き、約180℃で30分乾燥させマスキングした。

チタン箔の固定していない側の端からマスキングした部分までの部分を、5質量%リン酸水溶液に浸漬し、電流密度30mA/cm²、化成電圧15V、温度40℃で120分間段階酸化処理し、次いでリン酸水溶液から引き出して、水洗、乾燥して、チタン箔の表面に酸化チタン層を形成させた。

次に20%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に水酸化バリウムを20mMとなるように溶解して溶液を得た。この溶液のpHは14であった。この溶液に前記酸化チタン層を形成した箔を125℃で4時間浸漬して反応させ、酸化チタンをチタン酸バリウムに変換した。このチタン酸バリウム膜は、厚さ38nm、比誘電率12000であった。次いで前記箔を水洗乾燥し、真空下、800℃で焼成し、さらに大気中、300℃で2時間アニールした。

前記処理を施した箔の先端から5mmの部分を中心として幅0.8mmでポリイミド樹脂を複合酸化物膜層の上に線状に塗布し、180℃で1時間乾燥させマスキングした。

先端から4.6mmまでの部分(陰極部:幅3.5mm×長さ4.6mm)の片面にドーパントとしてポリスチレンスルホン酸を含む3,4-エチレンジオキシチオフェン重合体の

水分散液を5 μ L滴下して、陰極部全体に引き伸ばし1時間自然乾燥し、次いで125℃で30分間乾燥して、固体電解質層を形成した。その固体電解質層の上にカーボンペースト及び銀ペーストを順に塗布してコンデンサ素子を完成した。

このコンデンサ素子をリードフレーム上に置き、コンデンサ素子の固体電解質層の部分を陰極リード端子にAgペーストで接合し、チタン箔が露出した部分を陽極リード端子に溶接し、次いでコンデンサ素子及びリードフレーム全体をエポキシ樹脂で封止して、チップ型コンデンサを30個作製した。

これら30個のコンデンサについて、初期特性として120Hzにおける容量と損失係数($\tan \delta$)、100kHzにおける等価直列抵抗(以下ESRとする。)、それに漏れ電流を測定した。なお、漏れ電流は電圧2Vを印加して1分後に測定した。測定結果は以下の通りであった。

容量(平均値)	: 87 μ F
$\tan \delta$ (平均値)	: 5. 8%
ESR(平均値)	: 13m Ω
漏れ電流(平均値)	: 200 μ A

[0053] (比較例1)

厚み20 μ mの純度99. 9%のチタン箔(株式会社サルクメタル製)を3. 3mm幅に切断したものを13mmずつの長さに切り取り、陰極部となる3. 3mm×4. 6mmの部分にスパッタリング法でチタン酸バリウム膜を1 μ mの厚さで成膜した。このチタン酸バリウム膜の比誘電率220であった。成膜面にドーパントとしてポリスチレンスルホン酸を含む3, 4-エチレンジオキシチオフェン重合体の水分散液を5 μ L滴下して、陰極部全体に引き伸ばし1時間自然乾燥し、次いで125℃で30分間乾燥して、固体電解質層を形成した。その固体電解質層の上にカーボンペースト及び銀ペーストを順に塗布してコンデンサ素子を完成した。

このコンデンサ素子をリードフレーム上に置き、コンデンサ素子の固体電解質層の部分を陰極リード端子にAgペーストで接合し、チタン箔が露出した部分を陽極リード端子に溶接し、次いでコンデンサ素子及びリードフレーム全体をエポキシ樹脂で封止して、チップ型コンデンサを30個作製した。

これら30個のコンデンサについて、初期特性として120Hzにおける容量と損失係数($\tan \delta$)、100kHzにおける等価直列抵抗(以下ESRとする。)、それに漏れ電流を測定した。なお、漏れ電流は電圧2Vを印加して1分後に測定した。測定結果は以下の通りであった。

容量(平均値) : 0.03 μ F

$\tan \delta$ (平均値) : 15%

ESR(平均値) : 60m Ω

漏れ電流(平均値) : 400 μ A

請求の範囲

- [1] 弁作用金属元素を含んでなる基体表面を電解酸化して得られる酸化物被膜に、金属イオン及び有機塩基が溶解した溶液を反応させて得られる複合酸化物膜を備えるコンデンサ。
- [2] 弁作用金属元素を含んでなる基体表面を電解酸化して得られる酸化物被膜に、金属イオン及び有機塩基が溶解した溶液を反応させ、次いで焼成して得られる複合酸化物膜を備えるコンデンサ。
- [3] 弁作用金属元素を含んでなる基体、
該基体表面を電解酸化して得られる酸化物被膜に、金属イオン及び有機塩基が溶解した溶液を反応させて得られる複合酸化物膜、
該複合酸化物膜の上に積層される固体電解質層、及び
該固体電解質層の上に積層される導体層を備える固体電解コンデンサ。
- [4] 酸化物被膜と、金属イオン及び有機塩基が溶解した溶液との反応が、非電場下の化学反応を利用したものである請求項1～3のいずれかに記載のコンデンサ。
- [5] 金属イオン及び有機塩基が溶解した溶液のpHが11以上である請求項1～3のいずれかに記載のコンデンサ。
- [6] 複合酸化物膜の比誘電率が80～15000である請求項1～3のいずれかに記載のコンデンサ。
- [7] 複合酸化物膜の厚みが1nm～4000nmである請求項1～3のいずれかに記載のコンデンサ。
- [8] 弁作用金属元素がチタン元素である請求項1～3のいずれかに記載のコンデンサ。
- [9] 金属イオンがバリウムイオンである請求項1～3のいずれかに記載のコンデンサ。
- [10] 請求項1～9のいずれかに記載のコンデンサを使用した電子部品。
- [11] 請求項1～9のいずれかに記載のコンデンサを使用したプリント基板。
- [12] 請求項1～9のいずれかに記載のコンデンサを使用した電子機器。
- [13] 弁作用金属元素の電解酸化によって酸化物被膜を形成する工程と、形成した酸化物被膜を金属イオン及び有機塩基が溶解した溶液と反応させる工程を少なくとも含むコンデンサの製造方法。

- [14] 弁作用金属元素の電解酸化によって酸化物被膜を形成する工程と、形成した酸化物被膜を金属イオン及び有機塩基が溶解した溶液と反応させる工程と、焼成する工程を少なくとも含むコンデンサの製造方法。
- [15] 弁作用金属元素の電解酸化によって酸化物被膜を形成する工程と、形成した酸化物被膜を金属イオン及び有機塩基が溶解した溶液と反応させる工程と、該複合酸化物膜の上に固体電解質層を積層する工程と、該固体電解質層の上に導体層を積層する工程を少なくとも含む固体電解コンデンサの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/326092

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01G9/04(2006.01)i, H01G4/10(2006.01)i, H01G9/00(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)

H01G9/04, H01G4/10, H01G9/00

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.
A	JP 2003-146659 A (Toho Titanium Co., Ltd.), 21 May, 2003 (21.05.03), Full text; all drawings & US 2004-238848 A1 & EP 1445348 A1 & WO 03/42425 A1 & CN 1582344 A	1-15
A	JP 5-315197 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 26 November, 1993 (26.11.93), Full text; all drawings (Family: none)	1-15
A	JP 4-111408 A (Hitachi Condenser Kabushiki Kaisha), 13 April, 1992 (13.04.92), Full text; all drawings (Family: none)	1-15

☒ 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
30 March, 2007 (30.03.07)

Date of mailing of the international search report
10 April, 2007 (10.04.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/326092

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 61-64112 A (NEC Corp.), 02 April, 1986 (02.04.86), Full text; all drawings (Family: none)	1-15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01G9/04(2006.01)i, H01G4/10(2006.01)i, H01G9/00(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（I P C））

Int.Cl. H01G9/04, H01G4/10, H01G9/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 7 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
A	J P 2 0 0 3 - 1 4 6 6 5 9 A（東邦チタニウム株式会社） 2 0 0 3. 5. 2 1, 全文, 全図 & U S 2 0 0 4 - 2 3 8 8 4 8 A 1 & E P 1 4 4 5 3 4 8 A 1 & W O 0 3 / 4 2 4 2 5 A 1 & C N 1 5 8 2 3 4 4 A	1 - 1 5
A	J P 5 - 3 1 5 1 9 7 A（松下電器産業株式会社） 1 9 9 3. 1 1. 2 6, 全文, 全図（ファミリーなし）	1 - 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

3 0 . 0 3 . 2 0 0 7

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 4 . 2 0 0 7

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 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

大澤 孝次

5 R

7 9 2 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 6 5

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	J P 4 - 1 1 1 4 0 8 A (日立コンデンサ株式会社) 1 9 9 2 . 4 . 1 3 , 全文, 全図 (ファミリーなし)	1 - 1 5
A	J P 6 1 - 6 4 1 1 2 A (日本電気株式会社) 1 9 8 6 . 4 . 2 , 全文, 全図 (ファミリーなし)	1 - 1 5