

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002年3月7日 (07.03.2002)

PCT

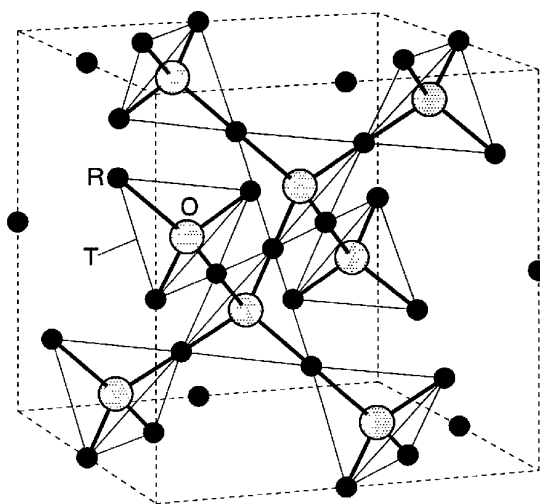
(10) 国際公開番号  
WO 02/18274 A1

- (51) 国際特許分類7: **C01G 55/00**
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/07234
- (22) 国際出願日: 2001年8月23日 (23.08.2001)
- (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2000-260319 2000年8月30日 (30.08.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 科学技術振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県川口市本町四丁目1番8号 Saitama (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 前野悦輝
- (74) 代理人: 小林良平 (KOBAYASI, Ryohei); 〒600-8091 京都府京都市下京区東洞院通四条下ル元悪王子町37豊元四条烏丸ビル7階 小林特許商標事務所 Kyoto (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

[続葉有]

(54) Title: IRIDIUM-BASED PYROCHLORE TYPE ELECTRICALLY CONDUCTIVE SUBSTANCE AND METHOD FOR PREPARATION THEREOF

(54) 発明の名称: イリジウム系パイロクロア型導電性物質およびその製造方法



(57) Abstract: An electrically conductive substance having a pyrochlore structure which is represented by the general formula  $R_2Ir_2O_7$ , wherein R represents one or more elements selected from the rare earth elements: La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu and Z. The substance is a novel substance which exhibits both of useful characteristics of the geometrically frustrated state, wherein magnetic state is controllable by an external magnetic field or the like, and a good electrical conductivity which leads to electric controllability and utilization of accumulated heat. In particular, the above conductive substance wherein R represents one or more elements selected from among La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, and Eu exhibits metallic electrical conductivity characteristics, and therefore is useful as a functional electronic material having magnetic controllability and a heat accumulating material having a large heat capacity.

[続葉有]



WO 02/18274 A1



(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (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。

(57) 要約:

本発明は、磁気制御性を有する幾何学的フラストレーション状態と、電気制御性および蓄熱利用に道を拓く良導電性という双方の有用な特性を同時に満足する新物質を開発することを目的として成されたものである。このような目的は、一般式 $R_2Ir_2O_7$  (ただし、Rは希土類元素La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, およびYから選ばれる1種または2種以上の元素) で表されるパイロクロア構造を有する導電性物質により達成される。特に、RがLa, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Euから選ばれる1種または2種以上の元素であるものは金属電気伝導特性を有するため、磁気制御性を有する機能電子材料および大熱容量蓄熱材料として有用である。

## 明 細 書

イリジウム系パイロクロア型導電性物質およびその製造方法

### 技術分野

本発明は、結晶中における磁性イオンと電気伝導を担う電子系との相互作用を利用した電子機能材料、および広範囲の温度域で大きな熱容量を持つ良熱伝導性（伝熱性）の蓄熱材料に関するものである。

### 背景技術

固体中の磁性イオンと電気伝導を担う電子系との相互作用による量子効果を利用した従来の電子機能素子としては、各種磁気記憶素子や巨大磁気抵抗素子などが挙げられる。これらの機能性物質で利用される磁気状態は、与えられた条件のもとでエネルギー的に安定となる長距離秩序状態である。

これに対し、結晶格子上の磁性元素の幾何学的な配置とその磁性元素の磁気モーメント（スピン）の間の相互作用がある条件を満たせば、「幾何学的フラストレーション」のためにスピンの配列は原理的に一義的には決まらず、たとえ絶対零度近傍でも等しいエネルギーをもつ多くの状態が縮重して存在することになる。

しかし、そのような場合でも、外部磁場などの外的条件を加えることによりその縮重が破れ、各状態のエネルギーに差が生じるようになることがある。これは、外部磁場等によってその結晶の磁気状態を制御することが可能となることを意味する。また、物質内の局所磁場による異常ホール効果等の量子現象が生じることも知られている。

その一方で、希土類元素を含む化合物では電子の軌道角運動量とスピンの結合のため、結晶場効果も重要となってくる。この効果によってもまた、磁場によりそのエネルギー準位を変化させることができる。その結果、磁気状態を制御することが可能である。

第1図に示すパイロクロア構造の酸化物では、頂点を共有した（酸素0を中心と

する) 正四面体構造のために、正四面体Tの各頂点に磁性元素Rがあると幾何学的フラストレーションが生じる。また、これに希土類元素を用いることにより結晶場効果も重要になる。すなわち、幾何学的フラストレーションと結晶場効果がともに重要な系となる。

なお、一部のパイロクロア構造酸化物では、このような幾何学的フラストレーション状態は、その酸素-磁性イオンの配置と氷の結晶における酸素-水素の空間配置との等価性から、スピンアイス状態とも呼ばれている (M. J. Harris *et al.*, Phys. Rev. Lett. **79**, 2554-2557 (1997))。

これまでに知られているそのような化合物には、Ti系 (例えば、 $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ; M. J. Harris *et al.*, Phys. Rev. Lett. **79**, 2554-2557 (1997);  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ; A. R. Ramirez *et al.*, Nature **399**, 333-335 (1999)) およびSn系パイロクロア型酸化物がある。しかし、これらはいずれも絶縁体であるため、電子機能素子への応用範囲はきわめて限られてくる。

一方、Mo系 (例えば、 $\text{Y}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ; M. J. P. Gingras *et al.*, Phys. Rev. Lett. **78**, 947-950 (1997))、Mn系、Ru系パイロクロア型酸化物では導電性物質も一部存在するが、いずれの場合にも物質に含まれる不規則性や比較的高温で起こる構造相転移のために、スピングラス秩序や反強磁性秩序など従来からよく知られた磁気秩序状態が生じ、幾何学的フラストレーションが存在する場合に発現すべき低温における大きな比熱が存在しない。

上記の通り、幾何学的フラストレーションを持った状態は外部磁場等を加えることによりその磁気状態を制御することが可能な「制御性を含んだ磁気状態」ということができるが、産業的には、その制御を行う何らかのデバイス、あるいは、その磁気状態を検出するための何らかのセンサ等と組み合わせることができなければ、その応用範囲は極めて限られたものとなる。そこで、その産業界への応用のために、スピンアイス状態若しくはそれに類似した機能の状態を示し、なおかつ良導電性である物質の開発が待望されている。

また、低温まで長距離磁気秩序状態への磁気転移を起こさない物質は、広い温度域にわたって大きな比熱をもち得ることも大きな特長として挙げることができる。しかし、この性質を利用した蓄熱材料への応用に際しては、熱交換のために

伝熱率の高いことがきわめて重要であり、この点からも絶縁体ではなく金属または良導電体であることが強く望まれる。

#### 発明の開示

本発明はこのような要求に応えるべく、磁気制御性を有する幾何学的フラストレーションを持った状態と、電気制御性および蓄熱利用に道を拓く良導電性という双方の有用な特性を同時に満足する新物質を開発することにより、上記課題を解決したものである。

すなわち、本発明に係る新物質系は、一般式 $R_2Ir_2O_7$ （ただし、RはLa, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, およびYから選ばれる1種または2種以上の元素）で表されるパイロクロア構造を有するイリジウム系パイロクロア型導電性物質（酸化物）である。

#### 図面の簡単な説明

第1図 パイロクロア構造の原子・イオン配置図。

第2図 本発明に係る $R_2Ir_2O_7$ パイロクロア構造酸化物の、酸素O及び希土類元素Rのイオンにより構成される正四面体構造を抜き出した図(a)、及び、Ir及び残りの酸素Oで構成される八面体構造を抜き出した図(b)。

第3図 本発明に係る $R_2Ir_2O_7$ パイロクロア構造酸化物の原子・イオン配置図。

第4図 本発明に係るパイロクロア構造物質の一種である $Pr_2Ir_2O_7$ の温度－比熱グラフ。

第5図 本発明に係るパイロクロア構造を有する各種Ir酸化物の温度－電気伝導率グラフ。

#### 発明を実施するための最良の形態

イリジウム系パイロクロア型酸化物は組成式 $R_2Ir_2O_7$ で表されるが、これまでRとして磁気モーメントを持たないPbとBiを用いた物質の存在が知られていた。また、 $Eu_2Ir_2O_7$ も合成可能であることが知られていたが、室温以上で導電性があることしか知られていなかった(R. J. Bouchard and J. L. Gillson, Mat. Res. Bull. 6

、669-680(1971))。本発明は、このRとして希土類元素、すなわちランタンLa (57)、セリウムCe(58)、プラセオジウムPr(59)、ネオジウムNd(60)、プロメチウムPm(61)、サマリウムSm(62)、ユウロピウムEu(63)、ガドリニウムGd(64)、テルビウムTb(65)、ジスプロシウムDy(66)、ホルミウムHo(67)、エルビウムEr(68)、ツリウムTm(69)、イッテルビウムYb(70)、ルテチウムLu(71)およびイットリウムY(39) (括弧内の数字は原子番号) から選ばれる1種または2種以上の元素の組み合わせを用いたものである。

希土類元素は酸化数3の化合物が一般に安定であり、そのイオンは、不対電子をもたない $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{4+}$ 、 $\text{Lu}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{2+}$ 、 $\text{Y}^{3+}$ などは反磁性であるが、一般に磁気モーメントをもち、常磁性である(理化学辞典第5版、岩波書店1998年)。本発明に係る $\text{R}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ パイロクロア構造酸化物では、酸素Oを中心とする正四面体構造の各頂点を上記希土類元素Rの3価のイオンが占め(第2図(a)、 $\text{R}_2\text{O}$ )、その間をIr及び残りの酸素Oで構成される八面体が占める(第2図(b)、 $\text{IrO}_3 \times 2 = \text{Ir}_2\text{O}_6$ )。すなわち、その結晶構造は第3図に示すようになっている。

これらの物質の磁氣的性質は室温から10ケルビン(K)程度までの温度範囲では $\text{R}^{3+}$ イオンによる局在磁性でよく説明できる。本発明に係る物質の一種である $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ についてのさらに低温での磁氣的性質および比熱特性の測定結果(第4図)によると、 $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ では明らかに結晶場効果に特徴的な緩やかな比熱ピークの存在が見られる。

幾何学的フラストレーションを持った状態では、多数のエネルギー的に等しい状態が縮重しているが、外部からある方向の磁場を加える等の外乱が与えられると、これらの状態のエネルギーに差異が生じ、この縮重状態は破れる。すると、この物質の磁気状態は、外部磁場等を与えない場合とは異なったものとなる。これを何らかの方法で検出する手段を設けることにより、この物質をスイッチあるいはメモリ等の電子機能材料として用いることが可能となる。量子的縮重状態を破るに必要な外部磁場の大きさは一般に極めて微弱なもので十分であるため、本発明に係る物質から作製される磁気デバイスは、非常に高感度なものとなりうる。

本発明に係る物質は、第5図に示すように、元素Rのイオン半径が比較的大きい

場合 (Pr, Nd, Sm, Eu) は温度が下がるにつれ電気抵抗率が低下する金属伝導特性を示す。従って、Rとしてこれらの希土類元素 (一般的には、Y(39)を除き、Eu(63)よりも小さい原子番号を持つLa, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu) を用いた場合には、本発明に係る物質は金属性の物質となり、電子機能材料あるいは蓄熱材料としての応用の可能性を大きく拓く。

また、イオン半径が比較的小さい場合 (第5図ではGd, Tb, Ho, Yb, Y。一般的にはYおよびGd(64)よりも大きい原子番号を持つGd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) は低温で電気抵抗率が上昇する非金属伝導特性を示すが、それでも電気抵抗率の絶対値は金属に近い値を示し、良導電性物質に分類される。

本発明に係る物質では電気伝導は主にイリジウム4価イオンIr<sup>4+</sup>が担っているが、金属・非金属の間の転移は、小さなR<sup>3+</sup>イオンによる結晶格子の歪みによって伝導バンド幅が減少した結果、電子相関効果によってエネルギーギャップが開いたものとして説明することができる。

本発明に係る希土類元素Rを用いた物質群の合成方法は以下のとおりである。酸化物の原料R<sub>n</sub>O<sub>m</sub> (n, mは整数) とIrO<sub>2</sub>とをRとIrのモル数が等しくなるように計量・混合し、空气中で700℃から1100℃ (望ましくは800℃から950℃) の温度で4日間程度反応させる。この間、2日間おきに取り出して、よく混合することが重要である。IrO<sub>2</sub>は昇華しやすいため、反応前、あるいは反応の途中で補充することが、より純粋な物質の合成には望ましい。

本発明に係る物質 (酸化物) は、粉末あるいはその焼結体の状態でも上記のような良導電性・良伝熱性の磁気制御性電子機能材料として使用することが可能であるが、浮遊帯域法等による単結晶育成も可能であり、その場合には、それらの特性がより強く現れ、強力な制御磁性材料あるいは電子機能材料として使用することが可能になると予想される。また、薄膜化による応用範囲の拡大も期待できる。

以上のように本発明では、希土類元素Rと遷移金属Irからなるパイロクロア構造の酸化物R<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub>を用いて、制御性の高い幾何学的フラストレーションを持った磁気状態と金属又は非金属良導電性を合わせもつ量子状態を実現し、僅かの外部磁場等の印加による磁性状態の大きな制御性を利用した磁気スイッチング素子、磁気

記憶素子等への応用が考えられる。また、局所的に存在する内部磁場によって外部磁場の印加を必要としない異常ホール効果等の量子現象を利用した電子機能材料としての応用も可能である。さらに、内部磁場を伴う超伝導物質の開発と応用が期待できる。

さらに、本発明に係るイリジウム系パイロクロア構造の酸化物 $R_2Ir_2O_7$ は低温での比較的広い温度範囲にわたって大きな熱容量をもつ。そして、一部の物質は金属であるため、高い伝熱性も備えている。これらの両特性より、本発明に係る金属性物質及びそれらを主成分とする材料は、極低温冷凍機等に必要な蓄熱材料への応用も考えられる。



## 請 求 の 範 囲

1. 一般式 $R_2Ir_2O_7$ （ただし、Rは希土類元素La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, およびYから選ばれる1種または2種以上の元素）で表されるパイロクロア構造を有する導電性物質。
2. RがLa, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Euから選ばれる1種または2種以上の元素である請求項1記載のパイロクロア型導電性物質。
3. RがPrである請求項1または2に記載のパイロクロア型導電性物質。
4. 原料である酸化物 $R_nO_m$ （ただし、Rは希土類元素La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, およびYから選ばれる1種または2種以上の元素。n, mは整数。）と $IrO_2$ とをRとIrのモル数が等しくなるように計量・混合し、空气中で700℃から1100℃の温度で4日間程度反応させることを特徴とするパイロクロア型導電性物質の製造方法。
5. 反応温度が800℃から950℃である請求項4に記載のパイロクロア型導電性物質の製造方法。
6. 反応途中にも混合操作を加える請求項4または5に記載のパイロクロア型導電性物質の製造方法。

Fig. 1

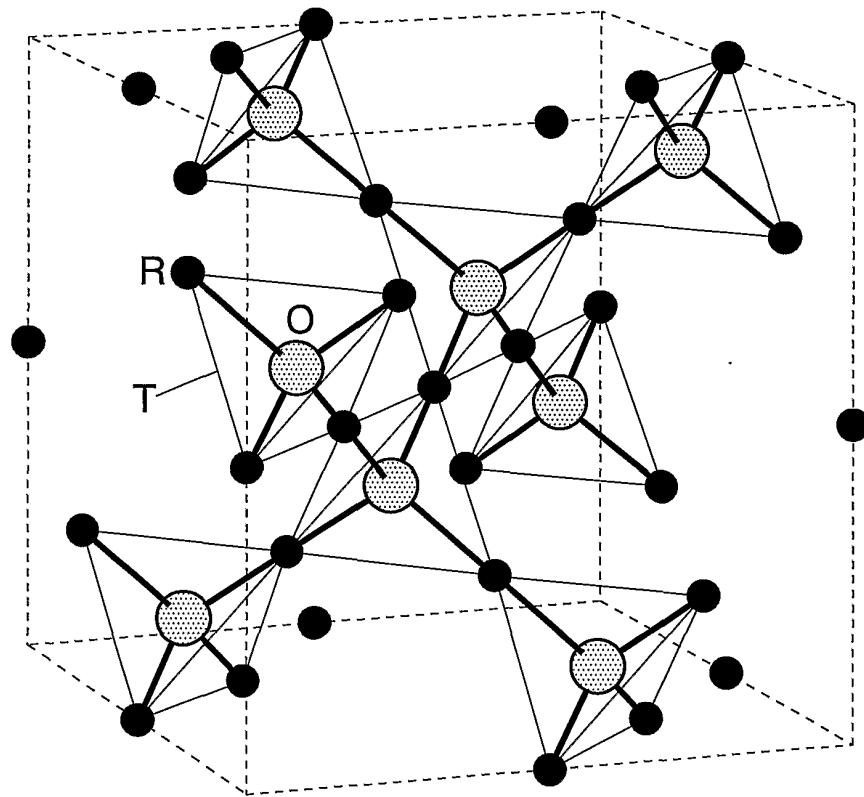
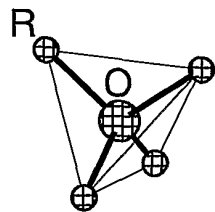


Fig. 2

(a)



(b)

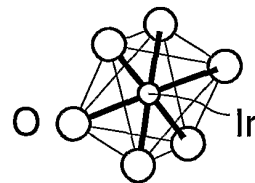


Fig. 3

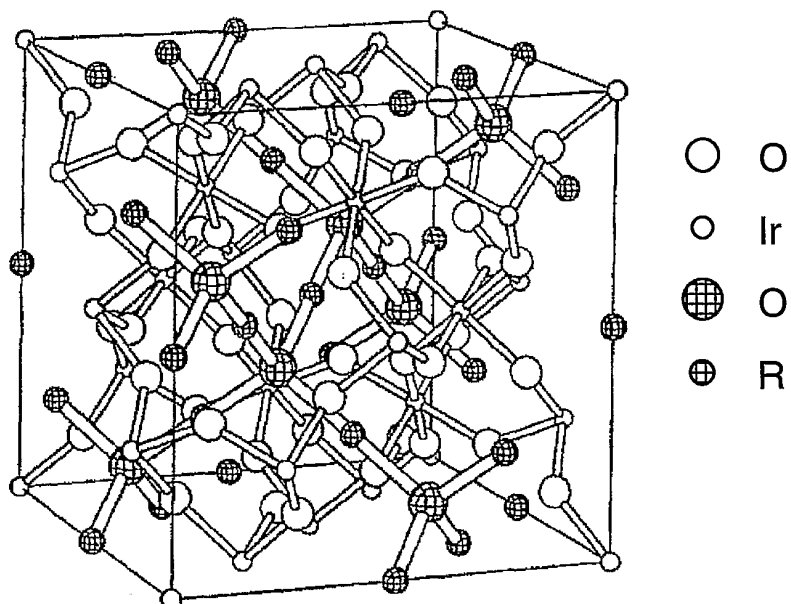


Fig. 4

比 熱

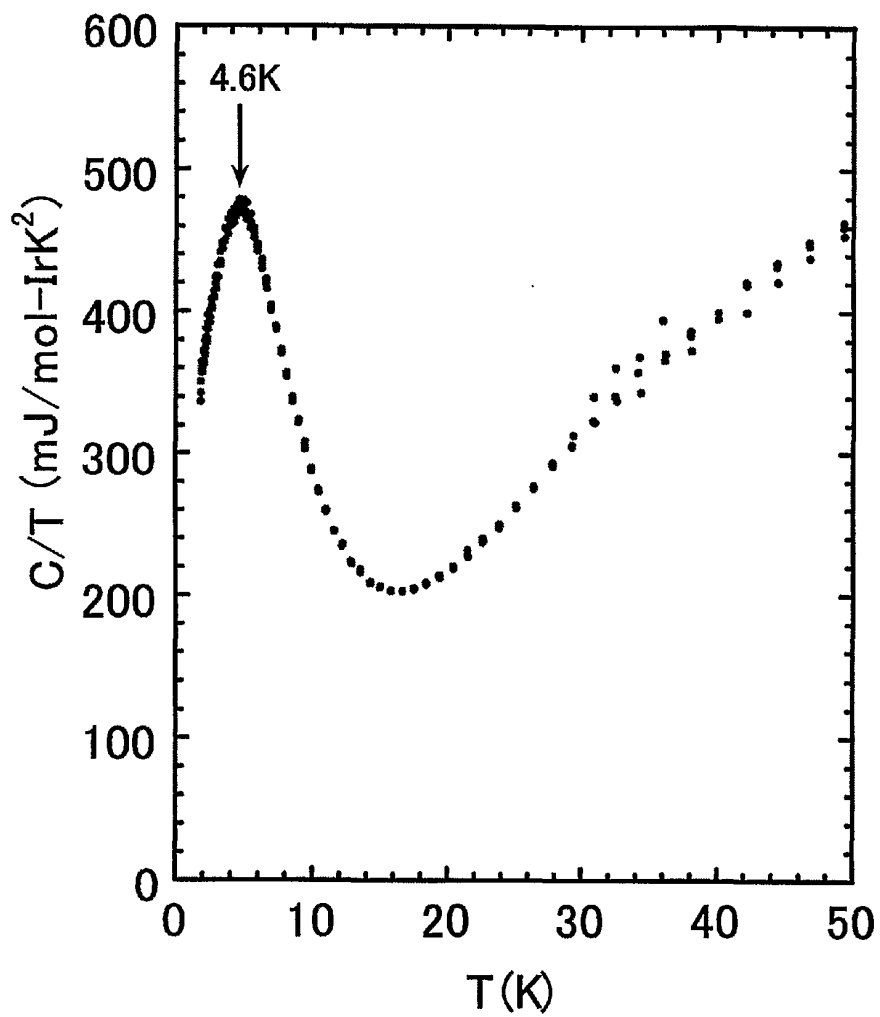
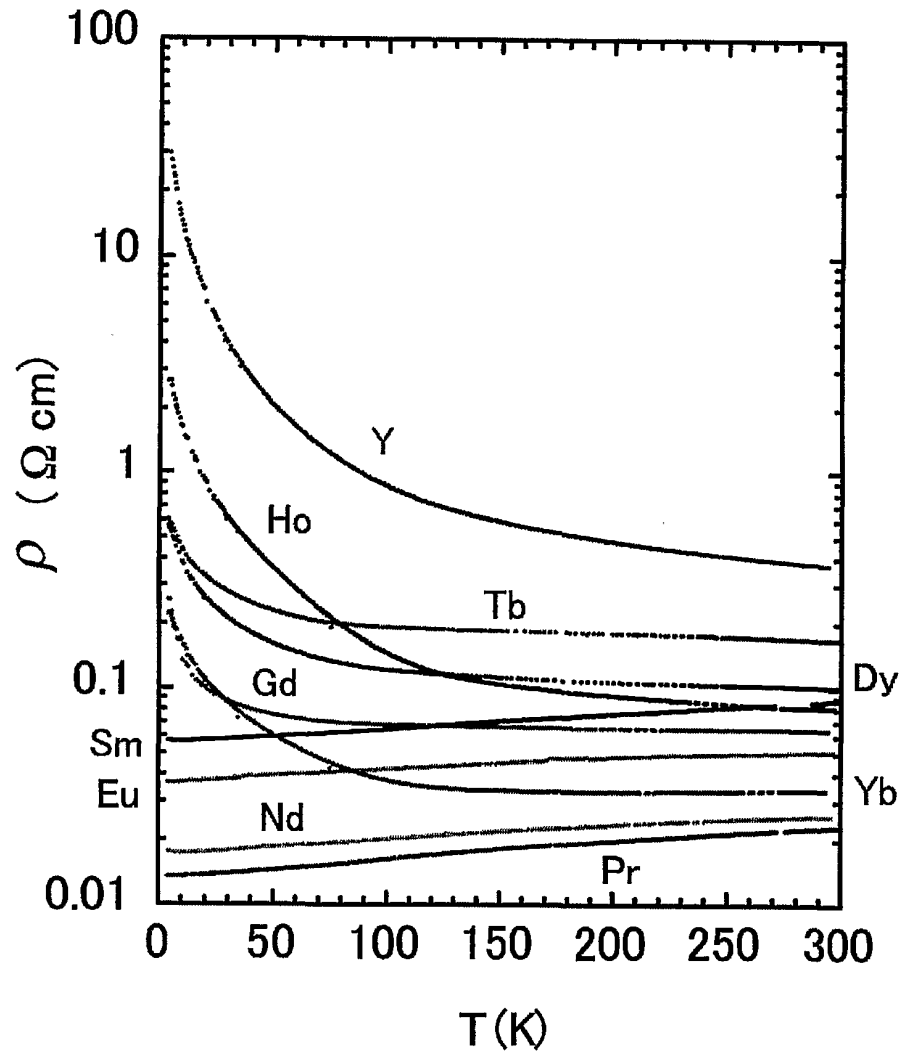
 $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ 

Fig. 5

## 電気伝導率

 $R_2Ir_2O_7$  (R = Y, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Yb)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/07234

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl.<sup>7</sup> C01G55/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl.<sup>7</sup> C01G55/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

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

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Brendan J. KENNEDY, "Structural trends in pyrochlore-type oxides", Physica B, August, 1997, Vols.241 to 243, pages 303 to 310	1-6
X	A. T. Ashcroft et al., "An In Situ Study of Pyrochlore-type Catalysts for the Formation of Synthesis Gas from Methane and CO <sub>2</sub> ", R. Soc. Chem., (1992), Vol.114, (Catalysis and Surface Characterization), pages 184 to 189	1-6
X	M. V. ten KORTENAAR et al., "Oxygen evolution and reduction on iridium oxide compounds", J. Power Sources, (1995), Vol.56, pages 51 to 60	1-6
X	JP 6-244469 A (NEC Corporation), 02 September, 1994 (02.09.94), Claims; working example 1	1
A	JP 3-013599 A (Nippon Steel Corporation), 22 January, 1991 (22.01.91), Claims; working example 1	1-6

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" 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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search  
10 October, 2001 (10.10.01)

Date of mailing of the international search report  
23 October, 2001 (23.10.01)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/07234

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 9-092536 A (NEC Corporation), 04 April, 1997 (04.04.97), Claims; working example 1	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int Cl <sup>7</sup> C01G55/00		
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 <sup>7</sup> C01G55/00		
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 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2001年 日本国登録実用新案公報 1994-2001年 日本国実用新案登録公報 1996-2001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) CAS pyrochl?, Iridium		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
	関連する 請求の範囲の番号	
X	Brendan J. KENNEDY Structural trends in pyrochlore-type oxides Physica B August 1997 Vol 241-243 p303-310	1-6
X	A. T. Ashcroft et al An In Situ Study of Pyrochlore-type Catalysts for the Formation of Synthesis Gas from Methane and CO2 R. Soc. Chem. 1992 Vol 114(Catalysis and Surface Characterisation) p184-189	1-6
X	M. V. ten KORTENAAR et al Oxygen evolution and reduction on iridium oxide compounds J. Power Sources 1995 Vol 56 p51-60	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 10.10.01	国際調査報告の発送日 23.10.01	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 大工原 大二 4G 9343 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	



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
X	JP 6-244469 A(日本電気株式会社)02. 9月. 1994(02. 09. 94)特許請求 の範囲, 実施例1	1
A	JP 3-013599 A(新日本製鐵株式会社)22. 1月. 1991(22. 01. 91)特許請 求の範囲, 実施例1	1-6
A	JP 9-092536 A(日本電気株式会社)04. 4月. 1997(04. 04. 97)特許請求 の範囲, 実施例1	1-6