

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2006年11月9日 (09.11.2006)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2006/117985 A1

- (51) 国際特許分類: *H01G 9/04* (2006.01) *H01G 9/055* (2006.01)  
市新富 20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内 Chiba (JP). 木村 正雄 (KIMURA, Masao) [JP/JP]; 〒2938511 千葉県富津市新富 20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内 Chiba (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/307683
- (22) 国際出願日: 2006年4月5日 (05.04.2006)
- (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2005-130455 2005年4月27日 (27.04.2005) JP  
特願2005-130457 2005年4月27日 (27.04.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日本製鐵株式会社 (NIPPON STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区大手町二丁目 6番 3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): 田中 幸基 (TANAKA, Koki) [JP/JP]; 〒2938511 千葉県富津市新富 20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内 Chiba (JP). 田中 智仁 (TANAKA, Tomohito) [JP/JP]; 〒2938511 千葉県富津市新富 20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内 Chiba (JP). 松崎 洋市 (MATSUZAKI, Youichi) [JP/JP]; 〒2938511 千葉県富津市新富 20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内 Chiba (JP). 荏司 浩雅 (SHOJI, Hiromasa) [JP/JP]; 〒2938511 千葉県富津市新富 20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内 Chiba (JP). 小倉 豊史 (OGURA, Toyoshi) [JP/JP]; 〒2938511 千葉県富津
- (74) 代理人: 青木 篤, 外(AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目 5番 1号 虎ノ門 37 森ビル 青和特許法律事務所 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, 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, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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: ELECTRODE FOIL FOR CAPACITOR

(54) 発明の名称: コンデンサ用電極箔

(57) Abstract: This invention provides an electrode foil for a high-capacitance capacitor that has excellent leakage current characteristics, and a capacitor using the same. An electrode foil for a capacitor, characterized by being an aluminum foil comprising at least a film containing titanium oxide, which has a crystal size of not more than 2.5 nm or is amorphous, and a capacitor using the same. An electrode foil for a capacitor, characterized by being an aluminum foil comprising at least a film containing titanium oxide, which contains aluminum (not less than 0.1 atomic% and not more than 25 atomic%) as an additive, and a capacitor using the same.

(57) 要約: 本発明は、漏れ電流特性に優れた、高容量のコンデンサ用電極箔及びこれを用いたコンデンサを提供する。結晶サイズが2.5nm以下もしくはアモルファスの酸化チタンを有する被膜を少なくとも有するアルミニウム箔であることを特徴とするコンデンサ用電極箔及びこれを用いたコンデンサである。また、本発明は、添加元素としてアルミニウムを0.1原子数%以上25原子数%以下含有する酸化チタンを有する被膜を少なくとも有するアルミニウム箔であることを特徴とするコンデンサ用電極箔及びこれを用いたコンデンサである。

WO 2006/117985 A1

## 明 細 書

## コンデンサ用電極箔

## 技術分野

本発明は、コンデンサ用電極箔に関するもので、特に静電容量と漏れ電流特性に優れた電極箔に関するものである。

## 背景技術

一般に、電解コンデンサを構成するアルミニウム電極箔は、酸水溶液中でアルミニウム箔に直流電流または交流電流を印加して電解エッチングし、箔表面に多数のピットを形成させて表面積を拡大させた後、化成液中で陽極酸化して箔表面に酸化アルミニウム被膜を形成させて電極材料として使用する。静電容量を増大させるには、箔の表面積の増大や誘電体である酸化被膜を薄くすることが挙げられ、これらについては従来より種々検討されている。

更に、酸化被膜の誘電率の増大も静電容量を増大させる方法であり、誘電率の高い酸化チタン被膜、酸化チタンと酸化アルミニウムの複合酸化被膜の形成による高容量化についても検討されているが、十分な容量増大がなされていないのが現状である。

静電容量を増大に関し、特開2003-224036号公報では、酸化チタン被膜の形成にCVD法、スパッタリング法、ゾルゲル法、ゾルゲル電気泳動電着法を挙げて検討しているが、CVD法やスパッタリング法ではエッチングさせたアルミニウム箔への成膜が極めて困難であるため、十分な静電容量が得られない上に、漏れ電流も大きくなる。また、これらCVD法やスパッタリング法は何れも大規模な真空装置が必要であり、生産性が低く、製造コストが高くなるという問題

点を有している。また、ゾルゲル法やゾルゲル電気泳動電着法では緻密な酸化物被膜の形成が困難であるため、十分な静電容量が得られない上に、漏れ電流も大きくなる。

そこで、特開2003-257796号公報では、ゾルゲル法を改善して高重合度のバルブ金属酸化物高分子-芳香族化合物溶媒錯体の含有について検討しているが、この場合も酸化被膜形成のために熱処理が必須であり、その際の揮発分による緻密さの低減により十分な静電容量が得られない上に、漏れ電流の改善も不十分である。

一方、低コストで酸化チタン被膜を形成する方法として、チタンフッ化アンモニウム、或いはチタンフッ化水素酸水溶液にホウ酸を添加して調整した処理液に基材を浸漬し、基材表面に酸化チタン薄膜を析出させる方法が、特開平10-158014号公報、特開2001-294408号公報などで知られている。これらの液相析出法では、基材の凹凸や種類を問わないため、複雑な形状を有するエッチングしたアルミニウム箔表面上にも均一に酸化チタン被膜を形成できることが予想され、十分な高容量化が期待できる。

しかしながら、本発明者らが調べたところ、チタンフッ化アンモニウムにホウ酸を添加した処理液を用いて、アルミニウム箔表面上に析出した酸化チタン被膜では、漏れ電流が大きいという問題点が認められた。

コンデンサの静電容量は、電極面積が大きく、誘電体膜厚が薄いほど、大きい容量が得られる。コンデンサの静電容量を大きくする目的で、液相析出法によって誘電体膜の厚さを薄く成膜すると、得られる酸化チタン膜は、膜の厚さのばらつきが大きくなり、一定の所望の膜厚に制御することが困難となり、ピンホール等の欠陥が多くなると言う問題があった。

## 発明の開示

本発明は、上記問題点に考慮してなされたもので、欠陥が少なく、漏れ電流が小さく、高容量の酸化チタンを有する被膜をコンデンサ用電極箔およびこれを用いたコンデンサを低コストで提供することを目的とする。本発明者らは、上記課題を解決する手段を鋭意検討した結果、結晶サイズが2.5nm以下もしくはアモルファス構造を有する酸化チタンの被膜を有するアルミニウム箔をコンデンサ用電極箔に用いると、静電容量が大きく、漏れ電流特性が優れていることを見い出した。また、本発明者らは、この酸化チタンの被膜中に0.1原子数%以上25原子数%以下のアルミニウムを含有させることで、更に静電容量を大きくしうることを見い出した。本発明はこれらの知見に基づいてなされたもので、その要旨は次のとおりである。

(1) 結晶サイズが2.5nm以下もしくはアモルファス構造を有する酸化チタンの被膜を有するアルミニウム箔からなることを特徴とするコンデンサ用電極箔。

(2) 酸化アルミニウムからなる被膜と、結晶サイズが2.5nm以下もしくはアモルファス構造を有する酸化チタンの被膜とを有するアルミニウム箔からなることを特徴とするコンデンサ用電極箔。

(3) 結晶サイズが2.5nm以下もしくはアモルファス構造を有する酸化チタンの被膜と、アルミニウムおよびチタンの複合酸化物または混合酸化物の一方または両方を有する被膜を有するアルミニウム箔からなることを特徴とするコンデンサ用電極箔。

(4) 酸化アルミニウムからなる被膜と、アルミニウムおよびチタンの複合酸化物または混合酸化物の一方または両方を有する被膜と、結晶サイズが2.5nm以下もしくはアモルファス構造を有する酸化チタンの被膜とを有するアルミニウム箔からなることを特徴とす

るコンデンサ用電極箔。

(5) (1) ~ (4) の何れかの項に記載の酸化チタンからなる被膜中に0.1原子数%以上25原子数%以下のアルミニウムを含有することを特徴とするコンデンサ用電極箔。

(6) (1) ~ (4) の何れかの項に記載の酸化チタンからなる被膜中にアルミニウムを含有し、かつ前記アルミニウム濃度が0.1原子数%以上25原子数%以下で、被膜表面から被膜内部にかけて深さ方向に前記濃度が増加していることを特徴とするコンデンサ用電極箔。

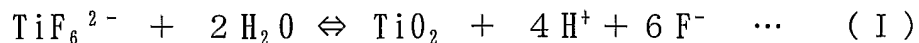
(7) (1) ~ (4) の何れかの項に記載の酸化チタンからなる被膜中に0.1原子数%以上25原子数%以下のアルミニウムを含有し、かつ前記被膜中にアルミニウム濃度が異なる2層の酸化チタン層を有することを特徴とするコンデンサ用電極箔。

(8) (1) ~ (7) の何れかの項に記載のコンデンサ用電極箔を用いたことを特徴とするコンデンサ。

発明を実施するための最良の形態

本発明のコンデンサ用電極箔は、結晶サイズが2.5nm以下もしくはアモルファスの酸化チタンを有する被膜を少なくとも有するアルミニウム箔である。酸化チタンは、従来のアルミ電解コンデンサの誘電体に使用される酸化アルミニウムに比べ誘電率が大きいため、酸化チタンで被覆されたアルミニウム箔は、アルミ電解コンデンサに比べて静電容量の増大が見込まれる。ここで言う酸化チタンを有する被膜とは、チタンの含有量が10原子数%以上35原子数%以下であり、残りの成分が酸素原子を含む被膜である。不純物として水素を0.1原子数%以上5原子数%以下、フッ素を0.1原子数%以上5原子%以下含有しても良い。

このような酸化チタンを成膜するために、例えば液相析出法を用いることができる。液相析出法によりアルミニウム箔上に酸化チタンを析出させる反応は、下記（I）式に示す加水分解平衡反応により行う。即ち、チタンフッ化アンモニウムが水分子と反応し、酸化チタンと $H^+$ イオン及び $F^-$ イオンになる反応である。



ここで、式（I）の平衡反応を右辺側に進めるための駆動剤を添加することによって、酸化チタンを析出させるのである。

特開2003-224036号公報および特開2003-257796号公報に開示されているように、式（I）の加水分解平衡反応を右辺側へ進めるための駆動剤にホウ酸を用いる方法もある。しかし、駆動剤にホウ酸を用いると、前述したように、得られた酸化チタン被膜の漏れ電流が大きく、実用に耐えないものとなる。そこで、この被膜を解析したところ、処理条件によらず、形成される酸化チタンは、結晶サイズが2.5nm超に成長していた。理由は明確ではないが、酸化チタンの結晶サイズが2.5nm超になると、漏れ電流特性が著しく劣化することが明らかとなった。したがって、漏れ電流特性の優れた電極箔を作製するためには、結晶サイズが2.5nm以下あるいはアモルファス構造を有する酸化チタンを被覆すればよく、このような構造を有する酸化チタンが作製できれば、その成膜手法は液相析出法に限定されない。

本発明者らは、各種条件で形成した酸化チタン膜を調査した結果、10～90℃で、0.01～1.2mol/lのチタンフッ化アンモニウム水溶液を作製し、この水溶液中に基材のアルミニウム箔を浸漬させて、酸化チタンを基材表面上に析出させることで、上記構造を有する酸化チタンが得られることを見出した。本発明では、式（I）を酸化チタン析出側に進める駆動剤として、基材のアルミニウム箔から溶

出したアルミニウムイオンを用いることを特徴としているものである。即ち、本発明における処理液は、チタンフッ化アンモニウム水溶液にアルミニウムイオンを溶解した液である。該処理液中のアルミニウムイオンの作用によって、結晶粒子サイズが2.5nm以下もしくはアモルファスの酸化チタンが基材表面に析出する。

上記処理液のpHは4～7が好ましく、より好ましくは5～6である。その理由は、処理液pHが4未満では、健全な成膜ができるものの、得られるコンデンサは、所望の容量が得られ難い場合があり、処理液のpHが7より大きい場合は、液が不安定となり易く、処理液中で酸化チタンが凝集したものが析出し、基材表面に均一な膜ができ難くなり易いと言う問題があるためである。処理液pHの調整は周知の方法で良く、本発明の析出反応のその他の条件は、特に限定されない。また、処理液の温度やチタンフッ化アンモニウム濃度の増加に伴い、酸化チタン成膜速度が増加するため、酸化チタンを所望の厚みに被覆するためには、反応温度や反応時間は適宜設定すればよい。

また、本発明のコンデンサ用電極箔の他の態様は、酸化アルミニウムを有する被膜と、結晶サイズが2.5nm以下もしくはアモルファスの酸化チタンとを少なくとも有するアルミニウム箔である。ここで言う酸化アルミニウムを有する被膜とは、アルミニウムの含有量が10原子数%以上45原子数%以下であり、残りの成分が酸素原子を含む被膜である。不純物として水素を0.1原子数%以上5原子数%以下、フッ素を0.1原子数%以上5原子数%以下含有しても良い。本発明において、酸化チタン被膜と酸化アルミニウム被膜を組み合わせることにより、漏れ電流特性に優れた被膜が得られることが分かった。このような被膜構造をアルミニウム箔上に形成するためには、前述の酸化チタン被膜形成方法と公知のアルミニウム箔の陽極

酸化処理を組み合わせれば良い。酸化チタン膜と酸化アルミニウム膜の上下関係は特に問わない。例えば、陽極酸化法を用いて酸化アルミニウムをアルミニウム箔表面上に成長させた後、液相析出法を用いて酸化チタンを酸化アルミニウム上に成膜し、続いて加熱処理を行う。この場合、被膜構造はアルミニウム箔基材側から、アルミニウム／酸化アルミニウム／酸化チタン、となった。各層の好ましい膜厚は、漏れ電流特性と静電容量との兼ね合いで決まるため、適宜設定すればよい。

陽極酸化処理用電解液としては、例えば、ホウ酸アンモニウム、リン酸、アジピン酸、シュウ酸、硫酸、セバシン酸、又は、これらのアンモニウム塩から一つ又は二つ以上を含有する溶液を挙げることができるが、これに限定されるものではない。陽極酸化処理条件については、公知の条件で行えばよく、特に限定されるものではない。例えば、アジピン酸水溶液を電解液とし、酸化膜の厚みが10nm程度に成長するように陽極酸化電圧を設定すればよい。

また、本発明のコンデンサ用電極箔の他の態様は、結晶サイズが2.5nm以下もしくはアモルファスの酸化チタンを有する被膜と、アルミニウムとチタンの複合酸化物又は混合酸化物の一方又は両方を有する被膜とを少なくとも有するアルミニウム箔である。ここで言うアルミニウムとチタンの複合酸化物又は混合酸化物の一方又は両方を有する被膜とは、チタンの含有量が10原子数%以上35原子数%以下であり、アルミニウムの含有量が0.1原子数%以上25原子数%以下であり、残りが酸素原子を含む被膜である。不純物として水素を0.1原子数%以上5原子数%以下、フッ素を0.1原子数%以上5原子数%以下含有しても良い。酸化チタン被膜とアルミニウム-チタン複合酸化物又は混合酸化物とを組み合わせることにより、漏れ電流の少ない被膜が形成されることが明らかとなった。例えば、液相



析出法により酸化チタンをアルミニウム箔表面上に成膜した後、陽極酸化電圧 3 V で陽極酸化処理、続いて加熱処理を施すことにより、アルミニウム-チタン複合酸化物層を形成した。被膜構造は、アルミニウム箔基材側から、アルミニウム/アルミニウム-チタン複合酸化物/酸化チタン、であった。各層の好ましい膜厚は、漏れ電流特性と静電容量との兼ね合いで決まるため、適宜設定すればよい。また、各層間の上下関係も特に問わない。

また、本発明のコンデンサ用電極箔の他の態様は、酸化アルミニウムを有する被膜と、アルミニウムとチタンの複合酸化物又は混合酸化物の一方又は両方を有する被膜と、結晶サイズが 2.5nm 以下もしくはアモルファスの酸化チタンを有する被膜とを少なくとも有するアルミニウム箔である。酸化チタン被膜、アルミニウム-チタン複合又は混合酸化被膜、酸化アルミニウム被膜の 3 層構造により、漏れ電流特性に優れた被膜となることが分かった。例えば、液相析出法により酸化チタンをアルミニウム箔表面上に成膜した後、60V の陽極酸化電圧で陽極酸化処理を行い、続いて加熱処理を施した。被膜構造はアルミニウム箔基材側から、アルミニウム/酸化アルミニウム/アルミニウム-チタン複合酸化物/酸化チタン、が形成された。各層の好ましい膜厚は、漏れ電流特性と静電容量との兼ね合いで決まるため、適宜設定すればよい。また、各層間の上下関係も特に問わない。

これらのアルミニウムとチタンの複合酸化物又は混合酸化物の一方又は両方を有する被膜は、前記の酸化チタンを被覆したアルミニウム箔を陽極酸化及び熱処理することによって得ることができる。陽極酸化条件や熱処理条件によって、酸化チタン被膜と複合又は混合酸化物被膜の 2 層構造及び、酸化チタン被膜、複合又は混合酸化物被膜、酸化アルミニウム被膜の 3 層構造に作り分けることができ

る。

熱処理温度は650℃以下が好ましく、より好ましくは250～600℃である。200℃未満では熱処理の効果が十分に確認されない場合があり、650℃を超えると静電容量低下が確認された。熱処理時の雰囲気は、真空中、又は、窒素やアルゴン等の不活性ガス中が好ましい。真空するにあたり、大気から減圧しても良いし、不活性ガスで雰囲気置換した後に減圧しても良い。

なお、用いるアルミニウム箔は、特に限定されるものではなく、例えば、アルミニウム純度99.99以上の1N99、アルミニウム純度99.90以上の1N90等の高純度アルミニウム箔が挙げられ（アルミニウム協会の合金番号）、これら高純度アルミニウム箔はコンデンサに使われる。さらに、アルミニウム焼結体でも構わない。エッチングに関しては、粗化処理の程度に依らない。また、用いる箔の厚みは特に問わないが、好ましい厚さは20～150 $\mu$ m程度である。これは、箔厚が薄過ぎると生産性が低下し、厚過ぎると単位質量当りの静電容量が低下してしまうためである。

更に、本発明は、添加元素としてアルミニウムを0.1原子数%以上25原子数%以下含有する酸化チタンを有する被膜を少なくとも有するアルミニウム箔であることを特徴とするコンデンサ用電極箔である。ここで言う酸化チタンを有する被膜とは、チタンの含有量が10原子数%以上35原子数%以下であり、残りの成分が酸素原子を含む被膜である。不純物として水素を0.1原子数%以上5原子数%以下含有しても良い。

酸化チタンは、高誘電率物質であるので、コンデンサ電極表面に酸化チタンの膜を成膜すると、高誘電体として作用し、高容量のコンデンサが得られる。成膜する酸化チタンの厚さは、薄いほど高容量のコンデンサが得られるが、ピンホール等の欠陥が増加するので

、好ましい厚さは $0.1\mu\text{m}$ 以上 $0.5\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $0.3\mu\text{m}$ 以下である。また、酸化チタン被膜中に $0.1$ 原子%～ $25$ 原子%のAlを含有させることによって、さらに誘電率の高い被膜が得られる。酸化チタン被膜中にAlが含有されることで誘電率が高くなることを、本発明者らは、以下に述べる分子軌道計算により知見し、本発明に至った。本発明では、酸化チタン被膜の誘電率に対する各種添加元素の影響を調べるため、表1に示すモデル分子の電子分極率と振動分極率をGaussian 98プログラムのHartree-Fock法を用いて算出した。用いた基底関数は、“gaussian basis sets for molecular calculations”, S. Hujinaga (eds.), Elsevier (1984)に記載のsplit valence plus polarizationレベルのものである。表1に示す計算結果から、電子分極に由来する誘電率は、ここで検討した添加元素の種類によらず、ほぼ一定であることが判る。一方、振動分極に由来する誘電率は、Al原子が $-\text{Al}(\text{OH})_2$ の形態で酸化チタン被膜中に存在すると、大幅に増大することが判明した。即ち、酸化チタン中に酸素原子とチタン原子が形成するネットワーク構造に、Al原子が $-\text{Al}(\text{OH})_2$ の形態で取り込まれると、他の元素が取り込まれた場合と比較して、振動分極率が大きくなる。このことが、酸化チタン被膜にAlを添加することによる誘電率向上効果の理由と考えられる。

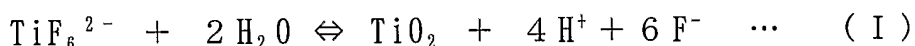
表 1 分子軌道法による電子分極率と振動分極率の計算値

(原子数で規格化した値)

モデル分子	電子分極率 / 原子数 ( $\times 10^{-3} \text{ nm}^3$ )	振動分極率 / 原子数 ( $\times 10^{-3} \text{ nm}^3$ )
$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\   \quad   \\ \text{HO}-\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}-\text{OH} \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	0.71	5.9
$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\   \quad   \\ \text{HO}-\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}-\text{OH} \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	0.60	4.1
$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\   \quad   \\ \text{HO}-\text{Ti}-\text{O}-\text{Zr}-\text{OH} \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	0.72	4.4
$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\   \quad / \quad \backslash \\ \text{HO}-\text{Ti}-\text{O}-\text{B} \\   \quad \quad \quad \backslash \quad / \\ \text{OH} \quad \quad \quad \text{OH} \end{array}$	0.59	4.5
$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\   \quad / \quad \backslash \\ \text{HO}-\text{Ti}-\text{O}-\text{Al} \\   \quad \quad \quad \backslash \quad / \\ \text{OH} \quad \quad \quad \text{OH} \end{array}$	0.64	10.6
$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{F} \\   \quad / \quad \backslash \\ \text{HO}-\text{Ti}-\text{O}-\text{Al} \\   \quad \quad \quad \backslash \quad / \\ \text{OH} \quad \quad \quad \text{F} \end{array}$	0.66	4.8

このようにAlを添加することによって、得られる酸化チタン被膜の誘電率が大きくなるため、被膜の厚さを薄くしなくとも所望のコンデンサ容量が得られる。したがって、液相析出法で酸化チタン被膜を成膜する場合において、被膜の厚さを薄くすると、得られる酸化チタン膜の厚さのばらつきが大きく、ピンホール等の欠陥が多くなると言う問題を解決できる。

このような被膜を形成するためには、液相析出法を用いて酸化チタンをAl箔表面上に成膜すると良い。液相析出法によりアルミニウム箔上に酸化チタンを析出させる反応は、下記（I）式に示す加水分解平衡反応により行う。即ち、チタンフッ化アンモニウムが水分子と反応し、酸化チタンとH<sup>+</sup>イオン及びF<sup>-</sup>イオンになる反応である。



ここで、式（I）の平衡反応を右辺側に進めるための駆動剤として、Alイオンを添加することによって、酸化チタンを析出させる。

本発明において、チタンフッ化アンモニウム水溶液は、0.01mol/l以上0.5mol/l以下であることが好ましい。チタンフッ化アンモニウム水溶液の濃度が0.01mol/l未満であっても、酸化チタン被膜の成膜は可能であるが、被膜の成膜速度が遅く、生産性が低い。一方、チタンフッ化アンモニウム水溶液の濃度が0.5mol/l超では、酸化チタン粒子が水溶液中でパウダー状に析出し易くなり、Al箔基材上に均一な厚さの酸化チタン被膜を得ることが困難になることがある。

上記処理液のpHは3～8が好ましく、より好ましくは5～6である。その理由は、処理液pHが3未満では、健全な成膜ができるものの、得られるコンデンサは、所望の容量が得られ難く、処理液のpHが8より大きい場合は、液が不安定であり、処理液中で酸化チタン

が凝集したものが析出し、基材表面に均一な膜ができ難いという問題があるからである。処理液pHの調整は周知の方法で良く、本発明の析出反応のその他の条件は、特に限定されない。

上記のチタンフッ化アンモニウム水溶液中にAl箔基材を浸漬させて、酸化チタン被膜を基材表面上に $0.05\mu\text{m}\sim 0.5\mu\text{m}$ の厚さで析出させる。このとき用いるアルミニウム箔基材は、例えばアルミニウム純度99.99以上の1N99、アルミニウム純度99.90以上の1N90等高純度アルミニウム箔が挙げられ（アルミニウム協会の合金番号）、これら高純度アルミニウム箔はコンデンサに使われる。さらに、アルミニウム焼結体でも構わない。エッチングAl箔に関しては、粗化处理の程度に依らない。Al箔を浸漬する上記処理液の温度や、浸漬時間は適宜設定すればよいが、処理液の温度は、常温 $\sim 50^{\circ}\text{C}$ の間が好ましく、浸漬時間は10分 $\sim 120$ 分が好ましい。

成膜した酸化チタン被膜中にAlを添加する方法については、特に規定するものではない。

イオン注入法等によるAlイオンを酸化チタン被膜の表面から注入する方法によって、酸化チタン被膜にAlを添加しても良い。イオン注入法によれば、注入するAlイオンのイオン注入量によって、酸化チタン被膜中に所望の濃度でAlを添加でき、注入エネルギーの制御によって、酸化チタン被膜中のAl濃度の深さ方向分布を所望の分布状態になるように制御できる。

低コストで製造できる方法として、陽極酸化処理によって基材のAl箔から酸化チタン被膜へAl原子を拡散させる方法によって、チタン被膜中にAlを添加しても良い。即ち、液相析出法を用いて酸化チタンを成膜したアルミニウム箔表面に、以下に述べる方法で陽極酸化処理を施す。

陽極酸化処理用電解液としては、例えば、ホウ酸アンモニウム、

リン酸、アジピン酸、シュウ酸、硫酸、セバシン酸、又は、これらのアンモニウム塩から一つ又は二つ以上を含有する溶液を挙げることができるが、限定されない。

陽極酸化では、陽極酸化処理用電解液中でAl箔基材に電圧を印加することにより、Al箔基材と酸化チタン被膜の中間に酸化アルミニウム層を形成する。

陽極酸化処理における、設定温度、印加電圧については、特に規定するものではなく、公知の条件で処理を行えばよい。例えば、陽極酸化処理液の温度を50℃～80℃に設定し、Al箔に10V～400Vの範囲の電圧を印加する。Al箔に流れる電流密度が $0.1\text{mA}/\text{cm}^2 \sim 30\text{mA}/\text{cm}^2$ の値で一定になるように通電し、Al箔基材と上記酸化チタン被膜の間に陽極酸化膜を成長させる。通電する電流密度を制御することによって、基材から溶出するAlイオン量を調整し、酸化チタン被膜に取り込まれるAlの濃度を調整する。

陽極酸化膜の成長に伴って、通電時間と共に電圧が増加するが、陽極酸化膜厚と電圧の間には比例関係があるので、電圧をモニターすることによって所望の陽極酸化膜厚が得られたことがわかる。印加電圧の値が、陽極酸化膜の厚さで10nm～500nmに対応する値に達した段階で、電圧が一定になるように制御し、一定時間保持する。この保持時間によって、酸化チタン被膜中のAl濃度の分布が、陽極酸化膜側で高濃度になり、酸化チタン被膜表面側で低濃度となるように、酸化チタン被膜の表面から酸化チタン被膜と陽極酸化層の界面にかけてAlの濃度分布に傾斜があるような被膜が得られる。上記保持時間は、チタン被膜中のAl濃度分布が所望の分布となるように設定すればよく、特に規定するものではないが、例えば、10分間～60分間保持すればよい。

また、陽極酸化中に電流密度を変えることで、該酸化チタン層が

、含有アルミニウム濃度が異なる2層の酸化チタン層からなる被膜構造となる。酸化チタン中のAl濃度が基材側に近いほど高くなるような分布を持つようにすることで、酸化チタン被膜と基材との密着性を高くすることができる。例えば、陽極酸化の電流密度を $1\text{ mA/cm}^2 \sim 10\text{ mA/cm}^2$ に設定することによって、酸化チタン被膜の基材側界面近傍にAl濃度が10原子数%～25原子数%の高Al濃度層を作り、続いて、陽極酸化の電流密度を $10\text{ mA/cm}^2 \sim 30\text{ mA/cm}^2$ に設定することによって、残りの酸化チタン被膜表面までの領域にAl濃度が0.1原子数%～10原子数%の低Al濃度層を形成する。上記高Al濃度層の厚さは $10\text{ nm} \sim 50\text{ nm}$ であり、より好ましくは $10\text{ nm} \sim 30\text{ nm}$ である。

最後に、上記の陽極酸化を施した酸化チタン付アルミニウム箔を加熱処理し、電極箔を得る。陽極酸化後の熱処理温度は $400^\circ\text{C}$ 以下が好ましく、より好ましくは $200 \sim 400^\circ\text{C}$ である。 $200^\circ\text{C}$ 未満では熱処理の効果が十分に確認されない場合があり、 $400^\circ\text{C}$ を超えると静電容量低下が確認された。熱処理時の雰囲気は、真空中、又は、窒素やアルゴン等の不活性ガス中が好ましい。雰囲気を真空にするには、大気から直接減圧しても良いし、不活性ガスで雰囲気置換した後減圧しても良い。この加熱処理によって、酸化チタン被膜中のAl濃度及びその分布状態が変化することはない。

以上述べたAlを添加物として含有する酸化チタン被膜を有するアルミニウム箔を陽極として用い、コンデンサとすればよい。なお、電解質や陰極については限定されず、適宜選択して用いれば良い。

#### 実施例 1

以下の如く、各種処理液を用いて成膜後、静電容量、漏れ電流及び結晶サイズを評価した。

処理液、処理条件及び結果等を表1～3に示す。基材は、エッチ



ング加工を施していない未化成のAl箔（1 N 99）を用いた。酸化チタン成膜反応における処理液は、チタンフッ化アンモニウム水溶液中にホウ酸を、（1）添加しない場合、（2）添加した場合、の二種類を用意した。（1）について、処理液は、0.1M（mol/l）チタンフッ化アンモニウム水溶液に、アンモニア水を加えてpHを3，4，5，6，7，8に調整した。（2）について、処理液は、0.1Mチタンフッ化アンモニウム水溶液を用い、0.1Mホウ酸を添加後、アンモニア水を加えてpHを3，4，5，6，7，8に調整し作製した。（1），（2）の条件で作製した処理液中に、常温において5分間基材を浸漬した。陽極酸化を行う場合は、12%アジピン酸アンモニウム水溶液を用いて、温度80℃、所定の電圧を60分間印加して行った。陽極酸化後、真空中で90℃、300℃、650℃に3時間保持する熱処理を行った。

静電容量は、12%アジピン酸アンモニウム水溶液を用いて、LCRメータを用いて120Hzで測定した。漏れ電流は5Vを印加して測定した。評価は、下記の比較例である実験No.91との比較で、以下の基準によって行った。

- ・ 静電容量   ×   :   No.91と同等もしくは低下
- :   No.91より1倍超から1.5倍以下増加
- ◎   :   No.91より1.5倍超増加
- ・ 漏れ電流   ×   :   No.91より増加
- :   No.91と同等
- ◎   :   No.91より低下

薄膜の結晶サイズについては、X線回折測定から得られたピークの半価幅をシェラーの式に代入し求めた。また、薄膜の断面構造は電子顕微鏡で観察した。

[実験No. 1～18]

処理液は、0.1Mヘキサフルオロチタン酸アンモニウム水溶液を用い、アンモニア水でpHを3, 4, 5, 6, 7, 8に調整した。成膜は、常温で処理液中に基材を5分間浸漬することで行い、成膜後水洗し、風乾した。続いて真空中で90℃、300℃、650℃に3時間保持する熱処理をした。

〔実験No. 19～36〕

基材を陽極酸化電圧60Vで陽極酸化した。続いて、アンモニア水でpHを3, 4, 5, 6, 7, 8に調整した0.1Mヘキサフルオロチタン酸アンモニウム水溶液を処理液として、酸化チタンを成膜した。成膜は、常温で処理液中に陽極酸化後の基材を5分間浸漬することで行い、成膜後水洗し、風乾した。続いて真空中で90℃、300℃、650℃に3時間保持する熱処理をした。その結果を表2に示した。

表 2

実験 No.	基材	処理液条件			陽極酸化 電圧	熱処理 条件	酸化チタン 結晶サイズ	被膜構造(アルミニ ウム箔基材側から)	特性評価		備考
		(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> 濃度	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 濃度	液温					pH	容量変化	
1	Al箔平坦	0.1M	-	常温	-	90°C	1.2nm	アルミニウム/酸化チタン	○	○	実施例
2							>0.5nm		○	○	
3							>0.5nm		○	○	
4							>0.5nm		○	○	
5							1.9nm		○	○	
6							1.5nm		○	○	
7						1.5nm	○		○		
8						>0.5nm	○		○		
9						>0.5nm	○		○		
10						>0.5nm	○		○		
11						1.5nm	○		○		
12						1.8nm	○		○		
13						2.5nm	○		○		
14						2.4nm	○		○		
15						2.2nm	○		○		
16						2.2nm	○		○		
17						2.2nm	○		○		
18						2.8nm	○		○		
19	Al箔平坦	0.1M	-	常温	60V	90°C	1.2nm	アルミニウム/酸化チタン	○	○	
20							>0.5nm		○	○	
21							>0.5nm		○	○	
22							>0.5nm		○	○	
23							1.9nm		○	○	
24							1.5nm		○	○	
25						1.5nm	○		○		
26						>0.5nm	○		○		
27						>0.5nm	○		○		
28						>0.5nm	○		○		
29						1.5nm	○		○		
30						1.8nm	○		○		
31						2.5nm	○		○		
32						2.4nm	○		○		
33						2.2nm	○		○		
34						2.2nm	○		○		
35						2.2nm	○		○		
36						2.8nm	○		○		

## 〔実験No. 37～54〕

処理液は、0.1Mヘキサフルオロチタン酸アンモニウム水溶液を用い、アンモニア水でpHを3, 4, 5, 6, 7, 8に調整した。成膜は、常温で処理液中に基材を5分間浸漬することで行い、成膜後水洗し、風乾した。陽極酸化電圧3Vで陽極酸化後、真空中で90℃、300℃、650℃に3時間保持する熱処理をした。その結果を表2に示した。

## 〔実験No. 55～72〕

処理液は、0.1Mヘキサフルオロチタン酸アンモニウム水溶液を用い、アンモニア水でpHを3, 4, 5, 6, 7, 8に調整した。成膜は、常温で処理液中に基材を5分間浸漬することで行い、成膜後水洗し、風乾した。陽極酸化電圧60Vで陽極酸化後、真空中で90℃、300℃、650℃に3時間保持する熱処理をした。その結果を表3に示した。

表 3

実験 No.	基材	処理液条件			陽極酸化電圧	熱処理条件	酸化チタン結晶サイズ	被膜構造 (アルミニウム箔基材側から)	特性評価		備考
		(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> 濃度	H <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> 濃度	pH					容量変化	漏れ電流変化	
37	Al箔平坦	0.1M	-	常温	3V	90°C	1.2nm	アルミニウム/アルミニウム-チタン複合酸化物/酸化チタン	○	○	実施例
38							>0.5nm		○	○	
39							>0.5nm		○	○	
40							>0.5nm		○	○	
41							1.9nm		○	○	
42							1.5nm		○	○	
43							1.5nm		○	○	
44							>0.5nm		○	○	
45							>0.5nm		○	○	
46							>0.5nm		○	○	
47							1.5nm		○	○	
48							1.8nm		○	○	
49	2.5nm	○	○								
50	2.4nm	○	○								
51	2.2nm	○	○								
52	2.2nm	○	○								
53	2.2nm	○	○								
54	2.3nm	○	○								
55	Al箔平坦	0.1M	-	常温	60V	90°C	1.2nm	アルミニウム/酸化アルミニウム/アルミニウム-チタン複合酸化物/酸化チタン	○	○	実施例
56							>0.5nm		○	○	
57							>0.5nm		○	○	
58							>0.5nm		○	○	
59							1.9nm		○	○	
60							1.5nm		○	○	
61							1.5nm		○	○	
62							>0.5nm		○	○	
63							>0.5nm		○	○	
64							>0.5nm		○	○	
65							1.5nm		○	○	
66							1.8nm		○	○	
67	2.5nm	○	○								
68	2.4nm	○	○								
69	2.2nm	○	○								
70	2.2nm	○	○								
71	2.2nm	○	○								
72	2.3nm	○	○								

(比較例)

[実験No. 73~90]

処理液は、0.1Mヘキサフルオロチタン酸アンモニウム水溶液を用い、酸化チタン析出駆動剤として0.1Mホウ酸を添加した。成膜は、常温で処理液中に基材を5分間浸漬することで行い、成膜後水洗し、風乾した。陽極酸化電圧60Vで陽極酸化後、真空中で90℃、300℃、650℃に3時間保持する熱処理をした。その結果を表4に示した。

表 4

実験 No.	基材	処理液条件			陽極酸化 電圧	熱処理 条件	酸化チタン 結晶サイズ	被膜構造 (アルミニウム箔基材側から)	特性評価		備考
		(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> 濃度	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 濃度	液温					容量変化	漏れ電流変化	
73	Al箔平坦	0.1M	0.1M	常温	60V	90°C	3.0nm	アルミニウム/酸化チタン	○	×	比較例
74							3.1nm		○	×	
75							3.2nm		○	×	
76							3.9nm		○	×	
77							4.7nm		○	×	
78							3.8nm		○	×	
79							4.4nm		○	×	
80							4.3nm		◎	×	
81						4.6nm	◎		×		
82						4.1nm	◎		×		
83						4.5nm	◎		×		
84						4.8nm	○		×		
85						6.2nm	○		×		
86						6.0nm	○		×		
87						6.3nm	○		×		
88						5.3nm	○		×		
89	6.5nm	○	×								
90	6.0nm	○	×								
91	Al箔平坦	—	—	—	60V	300°C	—	アルミニウム/酸化アルミニウム	基準	基準	

## 〔実験No. 91〕

基材を陽極酸化電圧60Vで陽極酸化後、真空中で300℃、3時間保持の熱処理をした。その結果を表4に示した。

表2及び表3に示される本発明の電極箔は、比較材に比して優れた特性を有し、その効果が確認された。一方、表4に示される処理液中にホウ酸を添加して成膜したアルミニウム箔では、比較材に比して漏れ電流特性が劣化することが確認された。

## 実施例2

Al箔基材として、エッチング加工を施していない未化成のAl箔（1N99）を用いた。

液相析出処理液中のチタンフッ化アンモニウムの濃度を0.05mol/lとし、水溶液にアンモニア水を加えてpHを5.5に調整した。処理液の温度を常温に設定し、上記のチタンフッ化アンモニウム水溶液中にAl箔基材を20分間浸漬させて、酸化チタン被膜を基材表面上に約200nmの厚さで析出させた。本実施例では、低コストで製造できる方法として、陽極酸化処理によって基材のAl箔から酸化チタン被膜へAl原子を拡散させる方法によって、チタン被膜中にAlを添加した。

陽極酸化処理は、10%アジピン酸アンモニウム水溶液を用いて、液温を70℃に設定し、電流密度を0.1mA/cm<sup>2</sup>~50mA/cm<sup>2</sup>とした。Al箔基材に、電流密度が一定になるように通電すると、Al箔基材と上記酸化チタン被膜の間に陽極酸化膜が成長した。通電する電流密度を制御することによって、基材から溶出するAlイオン量を調整し、酸化チタン被膜に取り込まれるAlの濃度を調整した。

陽極酸化膜の成長に伴って、通電時間と共に電圧が増加するが、陽極酸化膜厚と電圧の間には比例関係があるので、電圧をモニターすることによって所望の陽極酸化膜厚が得られたことがわかる。電



圧が、陽極酸化膜厚が50nmに対応する値に達した段階で、電圧が一定になるように制御し、一定時間保持した。この保持時間によって酸化チタン被膜中のAl濃度の分布が陽極酸化側で高濃度になり、酸化チタン被膜表面側で低濃度になるように、酸化チタン被膜の表面から酸化チタン被膜と陽極酸化層の界面にかけてAlの濃度が直線的に増加するような濃度分布に傾斜がある被膜が得られた。また、保持時間を60分以上にすると、酸化チタン被膜中のAl濃度は均一になった。

酸化チタン被膜を高Al濃度層と低Al濃度層の2層構造とする場合には、高Al濃度層形成時の陽極酸化電流密度と低Al濃度層形成時の陽極酸化電流密度、及び、定電圧保持時間を、表6に示す条件に設定して、陽極酸化を行った。

実施例の詳細を表5及び表6に示す。成膜後、静電容量、漏れ電流及び酸化チタン被膜中のAl濃度を評価した。酸化チタン被膜中のAl濃度分布は、X線光電子分光分析法によって定量評価した。

陽極酸化後に、真空中において250℃に加熱して熱処理を行った。

静電容量は、12%アジピン酸アンモニウム水溶液を用いて、LCRメータを用いて120Hzで測定した。

評価は、以下の基準によって行った。

- ・ 静電容量 × :  $2.0 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  以下
- :  $2.0 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  超、 $10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  以下
- ◎ :  $10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  超

表 5

陽極酸化電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	陽極酸化時の低電圧状態保持時間 (分)	酸化チタン被膜中のAl濃度分布状態	酸化チタン被膜中のAl濃度 (原子数%)	酸化チタン表面のAl濃度 (原子数%)	酸化チタン/陽極酸化層界面近傍の酸化チタン層のAl濃度 (原子数%)	静電容量	備考
25	60	均一	1	1	1	○	実施例
20	60	均一	5	5	5	○	実施例
10	60	均一	10	10	10	◎	実施例
10	60	均一	12	12	12	◎	実施例
8	60	均一	15	15	15	◎	実施例
10	60	均一	10	10	10	◎	実施例
18	60	均一	6	6	6	○	実施例
6	60	均一	20	20	20	◎	実施例
5	60	均一	22	22	22	◎	実施例
20	60	均一	5	5	5	○	実施例
18	60	均一	7	7	7	○	実施例
12	60	均一	9	9	9	○	実施例
10	60	均一	13	13	13	◎	実施例
10	60	均一	11	11	11	◎	実施例
9	60	均一	14	14	14	◎	実施例
1	60	均一	25	25	25	◎	実施例
0.5	60	均一	30	30	30	×	比較例
0.7	60	均一	28	28	28	×	比較例
40	60	均一	ND	ND	ND	×	比較例
50	60	均一	ND	ND	ND	×	比較例
20	10	傾斜		1	25	◎	実施例
25	5	傾斜		0.5	15	◎	実施例
5	40	傾斜		10	25	◎	実施例
8	15	傾斜		5	20	◎	実施例
10	10	傾斜		3	10	◎	実施例
10	30	傾斜		7	20	◎	実施例

ND : 検出せず

表 6

高Al濃度層 形成時の陽極 酸化電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	低Al濃度層 形成時の陽極 酸化電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	陽極酸化時の 定電圧状態 保持時間(分)	高Al濃度 層のAl濃度 (原子数%)	低Al濃度 層のAl濃度 (原子数%)	高Al濃度 層の厚さ (nm)	低Al濃度 層の厚さ (nm)	静電 容量	備考
5	25	15	20	1	10	190	◎	実施例
0.5	40	30	30	ND	10	190	×	比較例

いずれの条件でも、本発明の電極箔は、比較例に対して優れた容量特性を示し、その効果が確認できた。

#### 産業上の利用可能性

本発明によると、漏れ電流特性の優れた、高容量のコンデンサ用電極箔を低コストで提供することが可能となる。本発明の電極箔を用いることにより、コンデンサの小型化および高容量化が可能となり、ひいては該コンデンサを用いたモバイル機器等の小型化が可能となる。

## 請 求 の 範 囲

1. 結晶サイズが2.5nm以下もしくはアモルファス構造を有する酸化チタンの被膜を有するアルミニウム箔からなることを特徴とするコンデンサ用電極箔。

2. 酸化アルミニウムからなる被膜と、結晶サイズが2.5nm以下もしくはアモルファス構造を有する酸化チタンの被膜とを有するアルミニウム箔からなることを特徴とするコンデンサ用電極箔。

3. 結晶サイズが2.5nm以下もしくはアモルファス構造を有する酸化チタンの被膜と、アルミニウムおよびチタンの複合酸化物または混合酸化物の一方または両方を有する被膜を有するアルミニウム箔からなることを特徴とするコンデンサ用電極箔。

4. 酸化アルミニウムからなる被膜と、アルミニウムおよびチタンの複合酸化物または混合酸化物の一方または両方を有する被膜と、結晶サイズが2.5nm以下もしくはアモルファス構造を有する酸化チタンの被膜とを有するアルミニウム箔からなることを特徴とするコンデンサ用電極箔。

5. 前記1～4の何れかの項に記載の酸化チタンからなる被膜中に0.1原子数%以上25原子数%以下のアルミニウムを含有することを特徴とするコンデンサ用電極箔。

6. 前記1～4の何れかの項に記載の酸化チタンからなる被膜中にアルミニウムを含有し、かつ前記アルミニウム濃度が0.1原子数%以上25原子数%以下で、被膜表面から被膜内部にかけて深さ方向に前記濃度が増加していることを特徴とするコンデンサ用電極箔。

7. 前記1～4の何れかの項に記載の酸化チタンからなる被膜中に0.1原子数%以上25原子数%以下のアルミニウムを含有し、かつ前記被膜中にアルミニウム濃度が異なる2層の酸化チタン層を有す

ることを特徴とするコンデンサ用電極箔。

8. 請求項1～7の何れかの項に記載のコンデンサ用電極箔を用いたことを特徴とするコンデンサ。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2006/307683

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  <b>H01G9/04</b> (2006.01) , <b>H01G9/055</b> (2006.01)</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>											
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  <b>H01G9/04</b> (2006.01) , <b>H01G9/055</b> (2006.01)</p> <p>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    1996-2006                  Kokai Jitsuyo Shinan Koho            1971-2006    Toroku Jitsuyo Shinan Koho    1994-2006</p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>											
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">Category*</th> <th style="width:70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width:20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td align="center">A</td> <td>JP 4-42519 A (Toyo Aluminium Kabushiki Kaisha), 13 February, 1992 (13.02.92), Full text; all drawings (Family: none)</td> <td align="center">1-8</td> </tr> <tr> <td align="center">A</td> <td>JP 2-65219 A (North American Philips Corp.), 05 March, 1990 (05.03.90), Full text; all drawings &amp; US 4861439 A1                      &amp; EP 350108 A1</td> <td align="center">1-8</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	JP 4-42519 A (Toyo Aluminium Kabushiki Kaisha), 13 February, 1992 (13.02.92), Full text; all drawings (Family: none)	1-8	A	JP 2-65219 A (North American Philips Corp.), 05 March, 1990 (05.03.90), Full text; all drawings & US 4861439 A1                      & EP 350108 A1	1-8
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
A	JP 4-42519 A (Toyo Aluminium Kabushiki Kaisha), 13 February, 1992 (13.02.92), Full text; all drawings (Family: none)	1-8									
A	JP 2-65219 A (North American Philips Corp.), 05 March, 1990 (05.03.90), Full text; all drawings & US 4861439 A1                      & EP 350108 A1	1-8									
<p><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.                      <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>											
<table border="0" style="width:100%;"> <tr> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>							
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>										
<p>Date of the actual completion of the international search 05 July, 2006 (05.07.06)</p>		<p>Date of mailing of the international search report 11 July, 2006 (11.07.06)</p>									
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office</p>		<p>Authorized officer</p>									
<p>Facsimile No.</p>		<p>Telephone No.</p>									

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. H01G9/04(2006.01), H01G9/055(2006.01)

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. H01G9/04(2006.01), H01G9/055(2006.01)

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 1971-2006年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2006年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2006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 4-42519 A (東洋アルミニウム株式会社) 1992. 2. 13, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-8
A	J P 2-65219 A (ノース・アメリカン・フィリップス・ コーポレーション) 1990. 3. 5, 全文, 全図 & US 4861439 A1 & EP 350108 A1	1-8

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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日  
05.07.2006

国際調査報告の発送日  
11.07.2006

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)  
 大澤 孝次  
 5 R 7924  
 電話番号 03-3581-1101 内線 3565