

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 1 区分

【発行日】平成24年4月26日(2012.4.26)

【公開番号】特開2010-208923(P2010-208923A)

【公開日】平成22年9月24日(2010.9.24)

【年通号数】公開・登録公報2010-038

【出願番号】特願2009-59753(P2009-59753)

【国際特許分類】

C 3 0 B 29/68 (2006.01)

C 0 1 G 23/00 (2006.01)

C 3 0 B 29/32 (2006.01)

C 3 0 B 29/66 (2006.01)

【F I】

C 3 0 B 29/68

C 0 1 G 23/00 C

C 3 0 B 29/32 C

C 3 0 B 29/66

【手続補正書】

【提出日】平成24年3月12日(2012.3.12)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

核となる粒子の表面に、前記核となる粒子とは化学組成の異なる第 1 の化合物を積層し、前記第 1 の化合物の表面にさらに前記第 1 の化合物とは化学組成の異なる第 2 の化合物を積層したことを特徴とする人工超格子ナノ粒子。

【請求項 2】

前記第 1 の化合物と前記第 2 の化合物の層が交互に積層したことを特徴とする請求項 1 に記載の人工超格子ナノ粒子。

【請求項 3】

前記第 1 の化合物または前記第 2 の化合物は、誘電特性を有する化合物であることを特徴とする請求項 1 および 2 に記載の人工超格子ナノ粒子。

【請求項 4】

前記第 1 の化合物または前記第 2 の化合物は、それぞれ金属酸化物であることを特徴とする請求項 1 から 3 に記載の人工超格子ナノ粒子。

【請求項 5】

前記第 1 の化合物または前記第 2 の化合物は、それぞれ、Ba, Sr, Ca, Pbの中から選ばれる少なくとも 1 種以上の第一の金属と、Ti, Zrの中から選ばれる少なくとも 1 種以上の第二の金属とを含む金属酸化物であることを特徴とする請求項 1 から 4 に記載の人工超格子ナノ粒子。

【請求項 6】

前記第 1 の化合物と前記第 2 の化合物はそれぞれ、一方がチタン酸バリウムを含み、他方がチタン酸ストロンチウムを含むことを特徴とする請求項 1 から 5 に記載の人工超格子ナノ粒子。

【請求項 7】

前記核となる粒子はチタン酸バリウムであることを特徴とする請求項 1 から 6 に記載の人工超格子ナノ粒子。

【請求項 8】

核となる粒子の表面上に、前記核となる粒子とは化学組成の異なる第 1 の化合物を積層する工程と、前記第 1 の化合物を積層した表面にさらに前記第 1 の化合物とは異なる第 2 の化合物を積層する工程を備えたことを特徴とする人工超格子ナノ粒子の製造方法。

【請求項 9】

前記第 1 の化合物を積層する工程と、前記第 2 の化合物を積層する工程を交互に繰り返すことを特徴とする請求項 8 に記載の人工超格子ナノ粒子の製造方法。

【請求項 10】

前記第 1 の化合物を積層する工程または前記第 2 の化合物を積層する工程が、ヘテロエピタキシャル成長であることを特徴とする請求項 8 および 9 に記載の人工超格子ナノ粒子の製造方法。

【請求項 11】

前記第 1 の化合物または前記第 2 の化合物が、チタン酸バリウムまたはチタン酸ストロンチウムを含み、チタン源はジイソプロポキシドジアセチルアセトナートであることを特徴とする請求項 8 から 10 に記載の人工超格子ナノ粒子の製造方法。

【請求項 12】

前記第 1 の化合物または前記第 2 の化合物が、チタン酸バリウムを含み、前記チタン酸バリウムを含む化合物の積層を行う溶液の溶媒が水とエタノールの混合液であり、前記混合液の水とエタノールの溶媒比が、0.3 以上、0.7 以下であることを特徴とする請求項 8 から 11 に記載の人工超格子ナノ粒子の製造方法。

【請求項 13】

前記第 1 の化合物または前記第 2 の化合物が、チタン酸バリウムを含み、前記チタン酸バリウムを含む化合物の積層を行う温度が、180 以上であることを特徴とする請求項 8 から 12 に記載の人工超格子ナノ粒子の製造方法。

【請求項 14】

前記第 1 の化合物または前記第 2 の化合物が、チタン酸バリウムを含み、前記チタン酸バリウムを含む化合物の積層を行う Ba 原料と Ti 源の Ba/Ti モル比が、1.5 以上であることを特徴とする請求項 8 から 13 に記載の人工超格子ナノ粒子の製造方法。

【請求項 15】

前記第 1 の化合物または前記第 2 の化合物が、チタン酸ストロンチウムを含み、前記チタン酸ストロンチウムを含む化合物の積層を行う溶液の溶媒が水とエタノールの混合液であることを特徴とする請求項 8 から 14 に記載の人工超格子ナノ粒子の製造方法。

【請求項 16】

前記第 1 の化合物または前記第 2 の化合物が、チタン酸ストロンチウムを含み、前記チタン酸ストロンチウムを含む化合物の積層を行う温度が、190 以上であることを特徴とする請求項 8 から 15 に記載の人工超格子ナノ粒子の製造方法。

【請求項 17】

前記第 1 の化合物または前記第 2 の化合物が、チタン酸ストロンチウムを含み、前記チタン酸ストロンチウムを含む化合物の積層を行う Sr 原料と Ti 源の Sr/Ti モル比が、1.0 以上であることを特徴とする請求項 8 から 16 に記載の人工超格子ナノ粒子の製造方法。

【請求項 18】

前記 1 から 7 に記載の人工超格子ナノ粒子を備えたことを特徴とするフィルムキャパシタ。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【 0 0 1 4 】

( 2 ) TPAを用いたBTの核生成をせずに、ヘテロ核成長のみがおこる条件

( ア ) 水 エタノール溶媒混合比依存性

まず、ソルボサーマル法によるBTの合成を、溶媒混合比を0～1.0まで変えて行った。Ba/Ti仕込み比を1.5とし、Ba(OH)<sub>2</sub> 2.570 g ( 0.015 mol ) と TPA 4.820ml (0.010 mol) を、混合比を変えた水-エタノール混合溶液(250 ml) に入れ5分程度攪拌を行った。できた溶液を500 ml のオートクレーブ内に移し変えた。(図2)のような装置に取り付け、密閉状態で260℃、18時間保持し、昇温速度は120℃/hとした。オートクレーブ内は、密閉中は常時、300 rpmで攪拌した。その後、容器内が室温まで冷めるまで空冷し、反応物を取り出して高速遠心分離機を用いてろ過採集を行い、採取した沈殿物を20時間程度乾燥した。得られた試料は乳鉢で軽く粉碎し、X線回折測定(XRD)、または56走査型電子顕微鏡(FESEM)および透過型電子顕微鏡(TEM)による観察を行った。電子顕微鏡観察用の試料はエタノールに混ぜ、超音波によって分散処理を行った。また、不純物である炭酸バリウム(BaCO<sub>3</sub>)、炭酸ストロンチウム(SrCO<sub>3</sub>)が多く含まれている粉体は、薄い酢酸溶液により10分程度洗浄を行い、高速遠心分離機でろ過採集した後、乾燥機内で乾燥した。

## 【 手続補正 3 】

【 補正対象書類名 】 明細書

【 補正対象項目名 】 0 0 1 5

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

## 【 0 0 1 5 】

水 エタノール溶媒混合比をエタノールの割合0～100%(以下、Et0～Et1.0)をEt0、Et0.3、Et0.5、Et0.7、Et1.0の5点に決め、合成したもののXRD測定を行った。(図3)この結果からEt0.3、Et0.5、Et0.7の3点においてBTの生成が確認できた。Et0、Et1.0においてはBTの生成はみられず、Et0ではXRDのプロファイルからBa<sub>4</sub>Ti<sub>12</sub>O<sub>27</sub>、Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub>等のTiリッチのバリウムチタン酸化物が含まれており、それ以外の4点においては、不純物である炭酸バリウム(BaCO<sub>3</sub>)が含まれていた。

( イ ) 反応温度依存性

溶媒混合比を0.5水：0.5エタノール、Ba/Ti仕込み比を1.5、Ti濃度を0.04mol/lに固定し、反応温度を170～260℃で変化させ実験を行った。反応温度を170～260℃で合成した7点のXRD測定を行った結果、180℃以上の反応温度においてBTが生成し、175℃以下ではBTの生成が確認できなかった。(図4)また、BTが生成した5点では、高温になるにつれてX線の回折強度が強くなった。

( ウ ) Ba/Ti仕込み比依存性

溶媒混合比を0.5水：0.5エタノール、反応温度を240℃、Ba濃度を0.06mol/lに固定し、Ba/Ti仕込み比を0.75～15で変化させ、実験を行った。Ba/Ti仕込み比を0.75～15まで変化させて合成した4点のXRD測定を行った結果、Ba/Ti=1.5～15においてBTの生成が確認できた。(図5) Ba/Ti=3のメインピークが最も高くなっており、不純物であるBaCO<sub>3</sub>のメインピークがBa/Ti=15と比較して3分の1程度になっていることがわかる。Ba/Ti=0.75ではBTは生成されず、非晶質がほとんどであった。

( エ ) BT生成反応におけるまとめ

図6は3軸のそれぞれを水-エタノール比、Ba/Ti比、反応温度とし、BTが生成した領域を示した3次元図である。BT生成はBTの核生成、核成長が実際に起きたことを意味する。従って、BTが生成しなかった領域では、BTの核生成が起らなかったことを示唆する。

( 3 ) TPAを用いたSTの核生成をせずに、ヘテロ核成長のみがおこる条件

( ア ) 水 エタノール溶媒混合比依存性

STにおいてもBTと同様の実験を行った。反応温度240℃、Sr/Ti仕込み比を1.5に固定し、Sr(OH)<sub>2</sub> 1.825 g ( 0.015 mol ) と TPA 4.820ml (0.010 mol)として、水 エタノール溶

媒混合比を0～1.0まで変化させた。STでは、Et0、Et0.5、Et1.0の3点の合成を行った。このXRD測定結果を図10に示す。この結果から、BTとは異なりEt0.5だけでなく、Et0、Et1.0の点においてもSTの合成が確認できた。また、BTと比較して全体的にX線の回折強度がはるかに強くなっていることがわかった。

#### (イ) 反応温度依存性

溶媒混合比を0.5水：0.5エタノール、Sr/Ti仕込み比を1.5、Ti濃度を0.04mol/lに固定し、反応温度を180～260℃で変化させた。反応温度180～260℃の6点で変化させた合成のXRD測定結果を図8に示す。この結果から190℃以上の温度でSTが生成し、185℃以下の温度では不純物であるSrCO<sub>3</sub>のみの生成であることがわかった。

#### (ウ) Ba/Ti仕込み比依存性

溶媒混合比を0.5水：0.5エタノール、反応温度を240℃、Sr濃度を0.06mol/lに固定し、Sr/Ti仕込み比を0.75～3で変化させた。Sr/Ti仕込み比を0.75～3で変化させ合成した4点のXRD測定結果を図9に示す。この測定結果からSr/Ti=1.5、3においてSTの生成し、Sr/Ti=0.75では酸化チタン(TiO<sub>2</sub>(Anatase))が生成することが確認できた。さらにSTの生成ポイントとTiO<sub>2</sub>のそれとの間のSr/Ti=1.0においても実験を行ったところ、大部分が非晶質で、少量のSrCO<sub>3</sub>が生成していた。

#### (エ) ST生成反応におけるまとめ

図10は3軸のそれぞれを水-エタノール比、Sr/Ti比、反応温度とし、STが生成した領域を示した3次元図である。ST生成はSTの核生成、核成長が実際におこったことを意味する。従って、STが生成しなかった領域が、STの核生成が起らなかったことを示唆する。

#### (4) BTとST生成機構

反応温度を変化させる実験において、BTでは180℃以上、STでは190℃以上でそれぞれの生成が確認できた。これはBa(OH)<sub>2</sub>、Sr(OH)<sub>2</sub>の溶解度を考慮すると、どちらも水に対してよく溶け、密閉容器内の温度が180℃になる前に溶解していると考えられるので、TPAからTiが溶解し始める温度とほぼ同じと考えられる。また、BTとSTのどちらにおいても生成し始める温度は5℃以内の差であることは、実験結果から明白であるのでTi濃度がBTでは175～180℃、STでは185～190℃の間で急激に高くなっていると考えられる。

#### 【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0021】

次に、第2段階として、そのままの装置状態で、190℃から、冷却せず、そのまま加熱温度を240℃まで120℃/hで昇温し、18時間保持した後、空冷により室温まで冷却した。

低温において合成された複合粒子のXRD測定結果およびSEMおよびTEM観察写真を(図11, 12, 13)に示す。まず、SEM観察によりBT-01の周囲を層が覆っていることがわかる。(図12)BT-01の周囲を覆う層から、キューブ状で30から40nmの粒子が部分的に生成されている粒子も見られた。このキューブ状の粒子はXRD測定結果(図11)よりSTであることを確認した。さらにTEMによる観察(図13)を行った。このTEM観察の結果から、内側に見られる100nm程度の球状粒子はBa元素とTi元素が同一の座標に存在することから、BT-01であることが確認できたが、表面にみられる層状の物質はSr元素のみ存在していることから、ストロンチウム酸化物等のSrを含むアモルファス物質、つまりSTの前駆体であることを確認した。

#### 【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【 0 0 2 2 】

高温において合成された複合粒子のXRD測定結果およびSEM観察写真を図 1 4 , 1 5 に示す。高温で合成されたため、XRDプロファイルにはSTのX線回折強度がBT-01と同程度検出され、高い結晶性のSTが含まれることが分かった。また、SEM写真による観察においては、STの粒子がBT-01に付着するものもみられるが、同程度の頻度でSTの結晶がBT-01の周囲を覆い、多層を形成している。これにより、BT- ST系の多層構造を持つ複合粒子であることを確認した。