

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-277724

(P2008-277724A)

(43) 公開日 平成20年11月13日(2008.11.13)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 G 4/32 (2006.01)	H 0 1 G 4/32 3 1 1 Z	5 E 0 8 2
	H 0 1 G 4/32 3 0 1 Z	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2007-217343 (P2007-217343)	(71) 出願人	000001889
(22) 出願日	平成19年8月23日 (2007. 8. 23)		三洋電機株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2007-90120 (P2007-90120)		大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(32) 優先日	平成19年3月30日 (2007. 3. 30)	(71) 出願人	504159235
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		国立大学法人 熊本大学
			熊本県熊本市黒髪二丁目39番1号
		(74) 代理人	100095382
			弁理士 目次 誠
		(74) 代理人	100086597
			弁理士 宮▲崎▼主税
		(72) 発明者	西村 康一
			大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

最終頁に続く

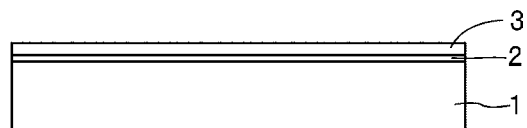
(54) 【発明の名称】 コンデンサ及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 チタン酸化物ナノシートを用いて誘電体層を形成した新規な誘電体構造を有する静電容量の大きなコンデンサ及びその製造方法を得る。

【解決手段】 陽極と、陰極と、陽極及び陰極の間に設けられる誘電体層とを備えるコンデンサであって、陽極または陰極として用いられる導電性基体1の表面上に付着補助層2が設けられており、該付着補助層2の上に誘電体層としてチタン酸化物ナノシート層3が設けられていることを特徴としている。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

陽極と、陰極と、前記陽極及び前記陰極の間に設けられる誘電体層とを備えるコンデンサであって、前記陽極または前記陰極として用いられる導電性基体の表面上に付着補助層が設けられており、該付着補助層の上に前記誘電体層としてチタン酸化物ナノシート層が設けられていることを特徴とするコンデンサ。

【請求項 2】

前記導電性基体の少なくとも表面または表面の一部が、チタンまたはチタンを主成分とする合金から形成されていることを特徴とする請求項 1 に記載のコンデンサ。

【請求項 3】

前記導電性基体の少なくとも表面または表面の一部が、金または金を主成分とする合金から形成されていることを特徴とする請求項 1 に記載のコンデンサ。

【請求項 4】

前記付着補助層が、前記導電性基体の表面上にカチオンを付着させることにより形成されたものであることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のコンデンサ。

【請求項 5】

陽極と、陰極と、前記陽極及び前記陰極の間に設けられる誘電体層とを備えるコンデンサであって、前記陽極または前記陰極として用いられる導電性基体の表面上に、Mg、Ba、La、ポリエチレンイミン、及びシステアミン塩酸塩から選ばれる少なくとも 1 種からなる付着補助層が設けられており、該付着補助層の上に前記誘電体層としてチタン酸化物ナノシート層が設けられていることを特徴とするコンデンサ。

【請求項 6】

前記導電性基体の表面上に、前記付着補助層及び前記チタン酸化物ナノシート層からなるユニットが複数繰り返して形成されていることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のコンデンサ。

【請求項 7】

請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載のコンデンサを製造する方法であって、
前記導電性基体の表面上に前記付着補助層を形成する工程と、
前記付着補助層の表面上に前記チタン酸化物ナノシート層を形成する工程とを備え、
前記付着補助層を形成する前に、前記導電性基板の表面を酸またはアルカリで洗浄するか、あるいはカソード還元処理することを特徴とするコンデンサの製造方法。

【請求項 8】

請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載のコンデンサを製造する方法であって、
前記導電性基体の表面上に前記付着補助層を形成する工程と、
前記付着補助層の表面上に前記チタン酸化物ナノシート層を形成する工程と、
前記チタン酸化物ナノシート層を形成した後、UV 光を照射する工程とを備えることを特徴とするコンデンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規な誘電体構造を有する静電容量の大きなコンデンサに関するものである。

【背景技術】

【0002】

コンデンサは、エネルギー貯蔵や電氣的フィルタの機能を有するため、電子機器には欠かせない部品である。近年の電子機器の小型化に伴い、より高容量のコンデンサが市場に求められている。

【0003】

一般的にコンデンサは、一対の電極の間に誘電体材料を設けた構造を有している。このような誘電体材料として、厚みの薄い層を形成することができる材料を用いれば、高容量

10

20

30

40

50

のコンデンサを形成することができる。近年、酸化物ナノシートが注目されており、このような酸化物ナノシートを用いて誘電体層を形成することにより、高容量のコンデンサが得られることが期待される。酸化物ナノシートとしては、酸化チタンナノシートなどが知られている。

【0004】

酸化チタンナノシートを用いた電気化学素子としては、特許文献1などに、酸化チタンナノシートと、導電性を付与するための炭素材料を含む電気化学素子用電極が開示されている。

【0005】

しかしながら、このような電極は、リチウムイオン二次電池に用いられるものであり、コンデンサ用の電極として用いることは難しい。

【特許文献1】特開2005-108595号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、チタン酸化物ナノシート層を用いて誘電体層を形成した新規な誘電体構造を有する静電容量の大きなコンデンサ及びその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、陽極と、陰極と、陽極及び陰極の間に設けられる誘電体層とを備えるコンデンサであって、陽極または陰極として用いられる導電性基体の表面上に付着補助層が設けられており、該付着補助層の上に誘電体層としてチタン酸化物ナノシート層が設けられていることを特徴としている。

【0008】

本発明においては、陽極または陰極として用いられる導電性基体の表面上に付着補助層を設け、この付着補助層の上に誘電体層としてチタン酸化物ナノシート層を設けている。付着補助層を設け、この付着補助層の上にチタン酸化物ナノシート層を設けているので、チタン酸化物ナノシート層を均一に導電性基体の上に付着させることができ、厚みが薄くかつ均一なチタン酸化物ナノシート層を誘電体層として形成することができる。このため、本発明によれば、静電容量の大きなコンデンサとすることができる。

【0009】

本発明において用いるチタン酸化物ナノシートは、ホスト層とゲスト層から構成される層状チタン酸化物を層間剥離して得ることができる二次元シートである。その厚さは、1のホスト層の厚さにほぼ対応しており、一般には0.4nm~2.0nm程度である。

【0010】

また、チタン酸化物ナノシートの大きさ、すなわち厚さ方向に垂直な方向における幅は、層間剥離される層状チタン酸化物の粒子径に依存している。例えば、数十ミクロンの粒子径を有する層状チタン酸化物粒子を層間剥離した場合には、縦方向及び横方向の大きさが数十ミクロンのチタン酸化物ナノシートが得られる。

【0011】

本発明において用いるチタン酸化物ナノシートは、例えば、層状チタン酸セシウムなどの層状チタン酸塩を酸処理して得られるチタン酸をメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミンなどの有機アミンで層間剥離することにより得ることができる。

【0012】

本発明における付着補助層は、チタン酸化物ナノシートの導電性基体への付着を補助するものであり、導電性基体の表面上に、例えばカチオンを付着させることにより形成することができる。このような付着補助層を導電性基体の表面上に設けることにより、導電性基体の上にチタン酸化物ナノシートを均一に付着させることができ、誘電体層としてのチタン酸化物ナノシート層を形成することができる。

【0013】

導電性基体の表面上に付着補助層を形成するため付着させるカチオンとしては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属などの金属元素のカチオンや、有機ポリカチオンなどが挙げられる。金属元素のカチオンとしては、Mg、Ba、Laなどが好ましく用いられる。また、有機ポリカチオンとしては、ポリエチレンイミン（PEI）、システアミン塩酸塩、ポリジメチルジアリルアンモニウム塩化物（PDDA）、塩酸ポリアリルアミンなどが挙げられる。

【0014】

本発明において用いる導電性基体は、陽極または陰極として用いることができる導電性基体であれば特に限定されるものではないが、金属または合金から形成されていることが好ましい。特に、導電性基体の少なくとも表面または表面の一部が、チタンまたはチタン

10

【0015】

導電性基体をチタンから形成する場合、付着補助層を形成するためのカチオンは、一価のカチオンであれば、理論的には、Ti原子1個に対して0.42個、2価のカチオンであれば、0.21個付着させることができる。実際に付着するカチオン量は、理論値の約1.3～1.5倍程度である。

【0016】

本発明においては、導電性基体の表面上に、付着補助層及びチタン酸化物ナノシート層からなるユニットが複数繰り返して形成されていてもよい。誘電体層の厚みを厚くする場合には、このように付着補助層及びチタン酸化物ナノシート層からなるユニットを複数繰り返して形成する。

20

【0017】

また、本発明においては、導電性基体の表面上に付着補助層を形成する前に、導電性基体の表面を酸またはアルカリで洗浄するか、あるいはカソード還元処理することが好ましい。

【0018】

すなわち、本発明の第1の局面に従う製造方法は、上記本発明のコンデンサを製造方法することができる方法であり、導電性基体の表面上に付着補助層を形成する工程と、付着補助層の表面上にチタン酸化物ナノシート層を形成する工程とを備え、付着補助層を形成する前に、導電性基体の表面を酸またはアルカリで洗浄するか、あるいはカソード還元処理することを特徴としている。

30

【0019】

導電性基体の表面を酸処理またはアルカリ処理することにより、静電容量を高めることができる。これは、酸処理またはアルカリ処理することにより、導電性基体表面の酸化皮膜等を除去できると共に、導電性基体の表面を粗面化して、その表面積を大きくすることができるからであると考えられる。

【0020】

同様に、導電性基板の表面をカソード還元処理することにより、静電容量を高めることができる。これは、酸処理等と同様に、導電性基板表面の酸化皮膜等を除去できると共に、導電性基板の表面積を大きくすることができるためであると考えられる。

40

【0021】

酸処理に用いることができる酸の種類は、特に限定されるものではないが、例えば、HCl、H₂SO₄、H₃PO₄、(COOH)₂などが挙げられる。また、アルカリで処理しても、酸処理と同様の効果を得ることができる。このようなアルカリとしてはKOH、NaOHなどが挙げられる。

【0022】

カソード還元処理は、導電性基体をカソードとして、電解質溶液中で、アノードとなる対極との間で電流を流すことにより、導電性基体の表面を還元処理する方法である。カソード還元処理としては、従来より公知の一般的な方法を採用することができる。

50

【0023】

また、本発明においては、チタン酸化物ナノシート層を形成した後、UV光（紫外光）を照射することが好ましい。

【0024】

すなわち、本発明の第2の局面に従う製造方法は、上記本発明のコンデンサを製造することができる方法であり、導電性基体の表面上に付着補助層を形成する工程と、付着補助層の表面上にチタン酸化物ナノシート層を形成する工程と、チタン酸化物ナノシートを形成した後、UV光を照射する工程とを備えることを特徴としている。

【0025】

チタン酸化物ナノシート層を形成した後、UV光を照射することにより、コンデンサの静電容量を高めることができる。UV光を照射することにより、付着補助層の一部を分解することができ、基体と誘電体層の層間距離が狭くなり、密着性が向上するため、静電容量が向上すると考えられる。

10

【0026】

UV光の照射としては、例えば、波長が365nm、出力密度10mw～100mw/cmのUV光源を用い、5～24時間照射することが好ましい。

【発明の効果】

【0027】

本発明によれば、チタン酸化物ナノシートを用いて誘電体層を形成した誘電体構造を有する静電容量の大きなコンデンサとすることができる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0028】

以下、本発明を具体的な実施例により説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0029】

図1は、本発明に従い、導電性基体上に付着補助層及び誘電体層を形成した状態を示す断面図である。導電性基体1の表面上には、例えばカチオンを付着させることにより、付着補助層2が形成されている。付着補助層2の上には、チタン酸化物ナノシート層からなる誘電体層3が形成されている。

【0030】

30

図2は、導電性基体1の表面上に、付着補助層及びチタン酸化物ナノシート層からなるユニットを複数繰り返して形成した状態を示している。導電性基体1の表面上には、例えばカチオンを付着させることにより、付着補助層2が形成されており、この付着補助層2の上には、チタン酸化物ナノシート層からなる誘電体層3が形成されている。誘電体層3の上には、さらに第2の付着補助層4が形成されており、第2の付着補助層4の上には、さらにチタン酸化物ナノシート層からなる第2の誘電体層5が形成されている。

【0031】

図3は、本発明に従う実施形態のコンデンサの一例を示す斜視図である。本発明のコンデンサは、図3に示すように、アルミニウム電解コンデンサと同様の構造で構成することができる。

40

【0032】

図3を参照して、コンデンサ10は、陽極11と陰極12の間に、セパレータ13を挟み、さらに陰極12の外側にセパレータ13を配置し、これらを巻き取ることにより形成された電極体を有している。電極体の外周部には、粘着テープ14が取り付けられている。陽極11と接続された陽極リード15及び陰極12に接続された陰極リード16が外部に取り出されている。陽極11または陰極12の表面上に、本発明に従い、付着補助層及びチタン酸化物ナノシート層を形成したものをを用いることにより、本発明のコンデンサとすることができる。

【0033】

以下、導電性基体の上に、付着補助層及びチタン酸化物ナノシート層を形成し、静電容

50

量を測定する実施例について説明する。

【0034】

<実施例1>

(ステップ1)

導電性基体として、厚さ0.1mmのチタン基板を20mm×10mmの大きさに切断した。チタン基板の表面を脱脂するため、アセトン中で5分間チタン基板を超音波洗浄した。

【0035】

(ステップ2)

アセトン洗浄後のチタン基板を、ポリエチレンイミン(PEI)溶液(濃度2.5g/リットル)に浸漬して、チタン基板の表面上にPEIのカチオンを吸着させ、付着補助層を形成した。

10

【0036】

(ステップ3)

その後、チタン酸化物ナノシートを分散した30℃の溶液中に10分間浸漬させ、付着補助層の表面上にチタン酸化物ナノシートを付着させ、チタン酸化物ナノシート層を形成した。

【0037】

チタン酸化物ナノシートの分散溶液は以下のようにして調製した。

【0038】

20

<チタン酸化物ナノシート分散溶液の調製>

層状チタン酸セシウム $\text{Cs}_{0.7}\text{Ti}_{1.825}\square_{0.175}\text{O}_4$ ($\square$: 欠陥) は、以下のように錯体重合反応を用いて合成した。メタノール120ml、エチレングリコール60ml、炭酸セシウム(Cs_2CO_3) 3.4983gをビーカーに入れ、ホットティングスターラーで攪拌した。攪拌しながらチタンテトライソプロポキシド($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$) 10.796mlを加え、徐々に温度を上げた。液温が50℃に達したときに、無水クエン酸28.2gを加えた。溶液が褐色になった時点でスターラーによる攪拌をやめ、マントルヒーターでガラス棒により断続的に攪拌した。溶液が褐色で粘性のある塊を経て、白い粉末状になるまで加熱・攪拌を続けた。その後電気炉で800℃、2時間の焼結をして層状チタン酸セシウムを得た。

30

【0039】

作製した層状チタン酸セシウム0.5gを1M塩酸水溶液中100mLで3日間攪拌後、ろ過・乾燥し、プロトン体 $\text{H}_{0.7}\text{Ti}_{1.825}\square_{0.175}\text{O}_4$ を得た。

【0040】

その後、プロトン体中に含まれる H^+ に対して8倍モル濃度の水酸化テトラブチルアンモニウム水溶液中で72時間攪拌した。攪拌温度は30℃とした。その後、剥離が不十分な粉末を沈殿させるために、3000回転で遠心分離処理を行い、遠心分離後に得られた上澄みをナノシート溶液とした。

【0041】

(ステップ4)

40

以上のようにして、チタン基板の上に付着補助層及びチタン酸化物ナノシート層を形成し、静電容量を測定した。なお、基板の片面を絶縁テープで覆い、電極面積が 1cm^2 になるようにして測定を実施した。本明細書における静電容量の測定は、一貫して以下の方法によるものである。すなわち、静電容量は、15重量%のホウ酸アンモニウム水溶液中に基板を浸漬させ、対極に白金黒を用いて、電極距離を2cmとし、0.1V、100Hzの交流電圧を印加して、LCRメータを用いて測定した。

【0042】

<実施例2>

実施例1の(ステップ2)の溶液を、濃度1M(モル/リットル)の $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ の溶液に代えた以外は、実施例1と同様にしてチタン基板の上に付着補助層及びチタン酸

50

化物ナノシート層を形成し、静電容量を測定した。

【0043】

＜実施例3＞

（ステップ1）

導電性基体として、厚さ0.1mmのチタン基板を20mm×10mmの大きさに切断した。チタン基板の表面を脱脂するため、アセトン中で5分間チタン基板を超音波洗浄した。その後、前処理として、室温で1Mの硝酸溶液中にチタン基板を2分間浸漬した。

【0044】

（ステップ2）

前処理後のチタン基板を、上記と同様のPEI溶液に10分間浸漬して、付着補助層を基板表面上に形成した。

10

【0045】

（ステップ3～4）

実施例1と同様にして、付着補助層の上に、チタン酸化物ナノシート層を形成した後、静電容量を測定した。

【0046】

＜実施例4＞

実施例3の（ステップ2）におけるPEI溶液を、濃度0.1MのBa(NO₃)₂溶液に代えた以外は、実施例1と同様にして付着補助層及びチタン酸化物ナノシート層を形成し、静電容量を測定した。

20

【0047】

＜実施例5＞

実施例3の（ステップ2）のPEI溶液を、濃度0.1MのLa(CH₃CO₂)₃の溶液に代えた以外は、実施例1と同様にして付着補助層及びチタン酸化物ナノシート層を形成し、静電容量を測定した。

【0048】

＜実施例6＞

（ステップ1）

導電性基体として、厚さ0.1mmのチタン基板を20mm×10mmの大きさに切断した。チタン基板の表面を脱脂するため、アセトン中で5分間チタン基板を超音波洗浄した。その後、前処理として、50℃の濃塩酸中に基板を10分間浸漬した。

30

【0049】

（ステップ2）

前処理後のチタン基板を、上記と同様のPEI溶液に10分間浸漬して付着補助層を基板表面上に形成した。

【0050】

（ステップ3～4）

実施例1と同様にして、付着補助層の上にチタン酸化物ナノシート層を形成し、静電容量を測定した。

【0051】

＜実施例7＞

（ステップ1）

導電性基体として、厚さ0.1mmのチタン基板を20mm×10mmの大きさに切断した。チタン基板の表面を脱脂するため、アセトン中で5分間チタン基板を超音波洗浄した。その後、前処理として、80℃の濃塩酸中に基板を3分間浸漬した。

40

【0052】

（ステップ2）

前処理後のチタン基板を、濃度0.1MのLa(CH₃CO₂)₃溶液に10分間浸漬して付着補助層を基板表面上に形成した。

【0053】

50

(ステップ 3～4)

実施例 1 と同様にして、付着補助層の上にチタン酸化物ナノシート層を形成した後、静電容量を測定した。

【0054】

<実施例 8>

(ステップ 1)

導電性基体として、厚さ 0.1 mm のチタン基板を 20 mm × 10 mm の大きさに切断した。チタン基板の表面を脱脂するため、アセトン中で 5 分間チタン基板を超音波洗浄した。その後、前処理として室温の濃硫酸中に基板を 180 分間浸漬した。

【0055】

10

(ステップ 2)

前処理後のチタン基板を、濃度 0.1 M の Ba(NO₃)₂ 溶液に 10 分間浸漬して、付着補助層を基板表面上に形成した。

【0056】

(ステップ 3～4)

実施例 1 と同様にして、付着補助層の上にチタン酸化物ナノシート層を形成した後、静電容量を測定した。

【0057】

<実施例 9>

(ステップ 1)

20

導電性基体として、厚さ 0.1 mm のチタン基板を 20 mm × 10 mm の大きさに切断した。チタン基板の表面を脱脂するため、アセトン中で 5 分間チタン基板を超音波洗浄した。その後、前処理として、カソード還元処理を実施した。具体的には、0.1 M の Ba(NO₃)₂ 溶液中で、5 mA で 10 分間電流を流した後、1 mA で 15 分間電流を流した。

【0058】

(ステップ 2)

前処理後のチタン基板を、上記と同様の PEI 溶液に 10 分間浸漬して、付着補助層を基板表面上に形成した。

【0059】

30

(ステップ 3～4)

実施例 1 と同様にして、付着補助層の上にチタン酸化物ナノシート層を形成した後、静電容量を測定した。

【0060】

<実施例 10>

実施例 10 の (ステップ 2) の PEI 溶液を、濃度 0.5 M の Ba(NO₃)₂ 溶液に代えた以外は、実施例 1 と同様にして基板に付着補助層及びチタン酸化物ナノシート層を形成し、静電容量を測定した。

【0061】

<実施例 11>

40

(ステップ 1)

導電性基体として、厚さ 0.1 mm のチタン基板を 20 mm × 10 mm の大きさに切断した。チタン基板の表面を脱脂するため、アセトン中で 5 分間チタン基板を超音波洗浄した。その後、前処理として、1 M の硝酸中に基板を 2 分間浸漬した。

【0062】

(ステップ 2)

前処理後のチタン基板を、上記と同様の PEI 溶液に 10 分間浸漬して、付着補助層を基板表面上に形成した。

【0063】

(ステップ 3)

50

その後、実施例 1 と同様の方法で、付着補助層の上にチタン酸化物ナノシート層を形成した。

【0064】

(ステップ 4)

その後、濃度 0.5 M の $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中に 10 分間浸漬させ、第 2 の付着補助層をチタン酸化物ナノシート層の表面上に形成した。

【0065】

(ステップ 5)

その後、実施例 1 と同様の方法で、第 2 の付着補助層の上に、第 2 のチタン酸化物ナノシート層を形成した。

10

【0066】

(ステップ 6)

実施例 1 と同様にして、第 2 のチタン酸化物ナノシート層を形成後の試料について、静電容量を測定した。

【0067】

<実施例 12>

(ステップ 1)

実施例 1 と同様にして、チタン基板の表面を超音波洗浄した。

【0068】

(ステップ 2)

洗浄後のチタン基板を、0.1 M の $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 溶液に 10 分間浸漬して付着補助層を基板表面上に形成した。

20

【0069】

(ステップ 3 ~ 6)

その後、実施例 11 と同様にして、チタン酸化物ナノシート層を形成し、その上に第 2 の付着補助層を形成し、その上に第 2 のチタン酸化物ナノシート層を形成し、静電容量を測定した。

【0070】

<実施例 13>

(ステップ 1)

実施例 9 と同様の方法で、チタン基板をアセトン洗浄した後、基板にカソード還元処理を施した。

30

【0071】

(ステップ 2 ~ 6)

実施例 11 と同様の方法で、カソード還元処理後のチタン基板の上に、第 1 の付着補助層、第 1 のチタン酸化物ナノシート層、第 2 の付着補助層、及び第 2 のチタン酸化物ナノシート層を形成し、静電容量を測定した。

【0072】

<比較例 1>

(ステップ 1)

実施例 1 と同様の方法で、チタン基板をアセトン中で 5 分間超音波洗浄した。

40

【0073】

(ステップ 2)

超音波洗浄後のチタン基板について、実施例 1 と同様の方法で静電容量を測定した。

【0074】

<比較例 2>

(ステップ 1)

実施例 1 と同様の方法で、チタン基板をアセトン中で 5 分間超音波洗浄した。

【0075】

(ステップ 2)

50

アセトン洗浄後のチタン基板を、上記と同様の P E I 溶液に 1 0 分間浸漬して、付着補助層を基板表面上に形成した。

【 0 0 7 6 】

(ステップ 3)

付着補助層を形成した後、チタン酸化物ナノシート層を形成せずに、静電容量を測定した。

【 0 0 7 7 】

< 比較例 3 >

(ステップ 1)

実施例 1 と同様の方法で、チタン基板をアセトン中で 5 分間超音波洗浄した。

10

【 0 0 7 8 】

(ステップ 2)

アセトン洗浄後のチタン基板を、室温のリン酸水溶液 (0 . 1 重量 %) を満たした S U S 製の容器に投入し、容器側がマイナス、チタン基板側がプラスになるように直流電源に接続して、5 V の電圧を 3 0 分間印加して、チタン基板表面上に酸化皮膜を形成した。

【 0 0 7 9 】

(ステップ 3)

実施例 1 と同様の方法で、静電容量を測定した。

【 0 0 8 0 】

実施例 1 ～ 1 3 及び比較例 1 ～ 3 において測定した静電容量の結果を表 1 に示す。なお、表 1 に示す静電容量は、比較例 1 の静電容量を 1 . 0 0 とした指数で示している。

20

【 0 0 8 1 】

【表 1】

	基板	付着補助層	チタン酸化物ナノシート	静電容量
比較例1	前処理なし	なし	なし	1.00
比較例2	前処理なし	PEI	なし	0.89
比較例3	前処理なし	なし	なし	0.33
実施例1	前処理なし	PEI	あり	1.23
実施例2	前処理なし	Ba(NO ₃) ₂	あり	1.16
実施例3	HNO ₃	PEI	あり	8.76
実施例4	HNO ₃	Ba(NO ₃) ₂	あり	10.08
実施例5	HNO ₃	La	あり	8.14
実施例6	HCl	PEI	あり	6.81
実施例7	HCl	La	あり	8.16
実施例8	H ₂ SO ₄	Ba(NO ₃) ₂	あり	11.77
実施例9	カソード還元	PEI	あり	12.18
実施例10	カソード還元	Ba(NO ₃) ₂	あり	16.46
実施例11	HNO ₃	PEI/Ba(NO ₃) ₂	あり	12.33
実施例12	HNO ₃	Ba(NO ₃) ₂ /Ba(NO ₃) ₂	あり	8.48
実施例13	カソード還元	PEI/Ba(NO ₃) ₂	あり	21.71

30

【 0 0 8 2 】

実施例 1 及び 2 と比較例 1 ～ 3 との比較から、導電性基体の上に付着補助層を設け、その上にチタン酸化物ナノシート層を形成して誘電体層とすることにより、大きな静電容量が得られることがわかる。これは、薄く緻密に形成されたチタン酸化物ナノシート層が、誘電体層として機能しているためであると考えられる。なお、チタン基板の上に、付着補助層を形成しない場合、チタン酸化物ナノシートはチタン基板の上に付着せず、チタン酸化物ナノシート層を基板の上に形成することができなかった。

【 0 0 8 3 】

実施例 3 ～ 8 に示す結果から明らかなように、付着補助層を形成する前に、基板を酸処

50

理することにより、静電容量を高めることができる。これは、チタン基板表面の酸化皮膜が酸処理により除去されると共に、基板表面が粗面化され、表面積が大きくなったためであると考えられる。

【0084】

また、実施例9及び10に示す結果から明らかなように、付着補助層を形成する前に、カソード還元処理をチタン基板表面に施すことにより、さらに静電容量を大きくすることができる。これは、酸処理と同様の効果、すなわち酸化皮膜の除去及び表面積の増大によるためであると考えられる。

【0085】

また、実施例11～13に示すように、導電性基体の表面上に、付着補助層及びチタン酸化物ナノシート層からなるユニットを複数設けることにより、静電容量をさらに高めることができる。

10

【0086】

＜実施例14＞

導電性基体として、実施例1において用いたチタン基板と同じサイズの金（Au）基板を用いた。また、ポリエチレンイミン溶液に代えて、システアミン塩酸塩水溶液（濃度20mM（ミリモル／リットル））を用いる以外は、実施例1と同様にして導電性基体の上にシステアミン塩酸塩（Cys）を吸着させて付着補助層を形成し、その上にチタン酸化物ナノシートを付着させてチタン酸化物ナノシート層を1層を形成し、電極を作製した。

【0087】

20

＜実施例15＞

付着補助層とチタン酸化物ナノシート層をそれぞれ2層交互に形成することにより、合計2層のチタン酸化物ナノシート層を形成する以外は、実施例14と同様にして電極を作製した。

【0088】

＜実施例16＞

付着補助層とチタン酸化物ナノシート層をそれぞれ3層交互に形成することにより、合計3層のチタン酸化物ナノシート層を形成する以外は、実施例14と同様にして電極を作製した。

【0089】

30

＜実施例17＞

付着補助層とチタン酸化物ナノシート層をそれぞれ5層交互に形成することにより、合計5層のチタン酸化物ナノシート層を形成する以外は、実施例14と同様にして電極を作製した。

【0090】

＜実施例18＞

電極を作製した後、超高圧水銀ランプ（365nm、67mw/cm）を用いて、UV光を1時間電極に照射する以外は、実施例14と同様にして電極を作製した。

【0091】

＜実施例19＞

電極を作製した後、超高圧水銀ランプ（365nm、67mw/cm）を用いて、UV光を24時間電極に照射する以外は、実施例14と同様にして電極を作製した。

40

【0092】

＜実施例20＞

電極を作製した後、200℃で、1時間熱処理する以外は、実施例14と同様にして電極を作製した。

【0093】

＜実施例21＞

電極を作製した後、300℃で、1時間熱処理する以外は、実施例14と同様にして電極を作製した。

50

【0094】

＜実施例22＞

電極を作製した後、400℃で、1時間熱処理する以外は、実施例14と同様にして電極を作製した。

【0095】

＜比較例4＞

実施例14と同様のAu基板を用いる以外は、比較例1と同様にしてアセトン中で超音波洗浄した後のAu基板の静電容量を測定した。

【0096】

＜比較例5＞

比較例4と同様にしてアセトンで洗浄したAu基板を用い、実施例14と同様の方法でシステアミン塩酸塩水溶液に浸漬し、付着補助層を基板上に形成した後、チタン酸化物ナノシート層を形成せずに、静電容量を形成した。

【0097】

＜静電容量の評価＞

実施例14～22の電極について、実施例1と同様にして静電容量を測定し、その測定結果を、比較例4及び5の測定結果とともに、表2に示す。なお、表2において、静電容量の値は、比較例4の値を1.00とした指数で示している。

【0098】

【表2】

	基板	付着補助層	チタン酸化物ナノシート	ナノシート付着後の処理	静電容量
実施例14	Au	Cys	1層	なし	1.72
実施例15	Au	Cys	2層	なし	1.70
実施例16	Au	Cys	3層	なし	1.57
実施例17	Au	Cys	5層	なし	1.38
実施例18	Au	Cys	1層	UV光1hr照射	1.73
実施例19	Au	Cys	1層	UV光24hr照射	2.57
実施例20	Au	Cys	1層	200℃熱処理	1.70
実施例21	Au	Cys	1層	300℃熱処理	1.67
実施例22	Au	Cys	1層	400℃熱処理	1.69
比較例4	Au	なし	なし	なし	1.00
比較例5	Au	Cys	なし	なし	0.94

【0099】

表2に示す結果から明らかなように、導電性基体としてAu基板を用い、その上にシステアミン塩酸塩（Cys）からなる付着補助層を設け、その上にチタン酸化物ナノシート層を形成した場合においても、大きな静電容量が得られる。

【0100】

また、実施例14と、実施例18及び19との比較から明らかなように、チタン酸化物ナノシート層を形成した後、UV光を照射することにより、静電容量を高めることができる。

【0101】

また、実施例14と、実施例20～22との比較から明らかなように、チタン酸化物ナノシート層を形成した後、熱処理を行っても静電容量の大幅な低下は認められない。従って、本発明によれば、リフローなどの処理を行った場合にも、静電容量が大幅に低下することがないことがわかる。

【図面の簡単な説明】

【0102】

【図1】本発明に従う一実施形態を示す模式的断面図。

【図2】本発明に従う他の実施形態を示す模式的断面図。

【図 3】 本発明に従うコンデンサの一例を示す斜視図。

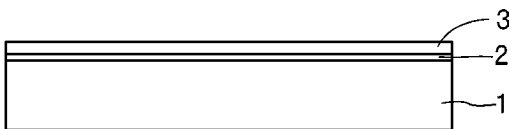
【符号の説明】

【 0 1 0 3 】

- 1 … 導電性基体
- 2 … 付着補助層
- 3 … チタン酸化物ナノシート層
- 4 … 第 2 の付着補助層
- 5 … 第 2 のチタン酸化物ナノシート層
- 10 … コンデンサ
- 11 … 陽極
- 12 … 陰極
- 13 … セパレータ
- 14 … 粘着テープ
- 15 … 陽極リード
- 16 … 陰極リード

10

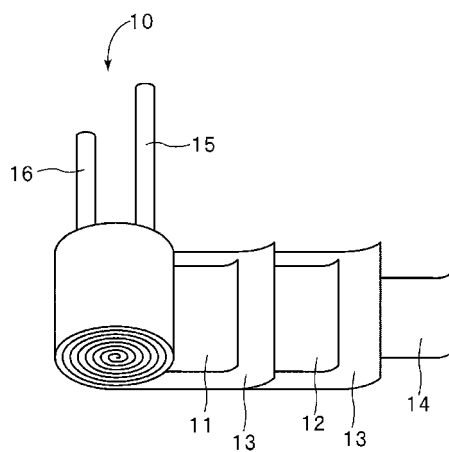
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(72)発明者 野々上 寛

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

(72)発明者 松本 泰道

熊本県熊本市黒髪2丁目39番1号 熊本大学内

(72)発明者 伊田 進太郎

熊本県熊本市黒髪2丁目39番1号 熊本大学内

Fターム(参考) 5E082 AB04 BB07 EE03 EE23 EE37 FF05 FH20 GG02 LL05