



(43) 国際公開日
2006年12月28日 (28.12.2006)

PCT

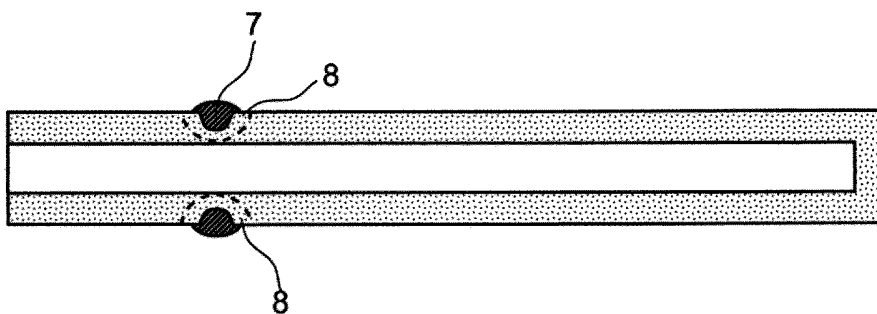
(10) 国際公開番号
WO 2006/137482 A1

- (51) 国際特許分類:
H01G 9/04 (2006.01) H01G 9/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/312506
- (22) 国際出願日: 2006年6月22日 (22.06.2006)
- (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2005-183664 2005年6月23日 (23.06.2005) JP
60/696,537 2005年7月6日 (06.07.2005) US
- (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13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13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 齊田 義弘 (SAIDA, Yoshihiro) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 篠田 雅幸 (SHINODA, Masayuki) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (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14番6号 セルパ人形町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, 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, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, 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

/ 続葉有 /

(54) Title: SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 固体電解コンデンサ及びその製造方法



(57) Abstract: Disclosed are a base material for solid electrolytic capacitors, a solid electrolytic capacitor using such a base material, and a method for manufacturing such a solid electrolytic capacitor. Specifically disclosed is a base material for solid electrolytic capacitors having a porous layer in the surface, wherein at least a part of the porous layer between a positive electrode region and a negative electrode region is reduced and preferably a recessed portion produced by the reduction is filled with a masking material. The base material for solid electrolytic capacitors therefore has such a structure wherein the positive and negative electrodes are reliably separated from each other. This base material for solid electrolytic capacitors enables to obtain a solid electrolytic capacitor which is excellent in leakage current characteristics and reliability.

(57) 要約: 本発明は、固体電解コンデンサ基材及びそれを用いた固体電解コンデンサ並びにその製造方法に関する。表面に多孔質層を有する本発明固体電解コンデンサ用基材において、陽極部領域と陰極部領域の間の多孔質層の少なくとも一部を縮小し、好ましくは縮小により形成された凹部をマスキング材で充填することにより、陰陽両極が確実に分離される構造にすることができ、漏れ電流特性及び信頼性に優れた固体電解コンデンサが得られる。



WO 2006/137482 A1



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。

明 細 書

固体電解コンデンサ及びその製造方法

関連出願との関係

- [0001] この出願は、米国法典第35巻第111条(b)項の規定に従い、2005年7月6日に提出した米国仮出願第60/696, 537の出願日の利益を同第119条(e)項(1)により主張する同第111条(a)項の規定に基づく出願である。

技術分野

- [0002] 本発明は、固体電解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、陽極部と陰極部とを確実に絶縁できる遮蔽構造を有する固体電解コンデンサ基材及びそれを用いた固体電解コンデンサ並びにその製造方法に関する。

背景技術

- [0003] 固体電解コンデンサは、一般的にアルミニウム、タンタル、ニオブ、チタン及びその合金などの弁作用金属からなる陽極体の表面をエッチングにより粗面化してマイクロオーダーの微細孔を形成して表面積を拡大し、その上に化成工程によって誘電体酸化皮膜を形成し、さらに陽極部との間にセパレータを介して固体電解質を含浸させまたは固体電解質層を形成し、その上にカーボンペースト、金属含有導電性ペーストからなる陰極導電層を形成した後に、外部電極となるリードフレームに溶接し、エポキシ樹脂等の外装部を形成して構成される。
- [0004] 特に、固体電解質として導電性重合物を用いた固体電解コンデンサは、二酸化マンガンを固体電解質とする固体電解コンデンサに比べて等価直列抵抗及び漏れ電流を小さくでき、電子機器の高性能化、小型化に対応できるコンデンサとして有用であるため、多くの製造方法が提案されている。
- [0005] 導電性重合物を用いて高性能の固体電解コンデンサを製造する際、特に弁作用金属箔を使用する場合には、陽極端子となる陽極部と導電性重合体を含む導電体層からなる陰極部とを電氣的に確実に絶縁することが不可欠である。しかし、固体電解質の含浸または形成工程では、固体電解質が陽極領域側に侵入するいわゆる這い上がりが起こることがあり、この場合、陽極部と陰極部との間で絶縁不良が発生す

る。

[0006] 固体電解コンデンサの陽極部と陰極部を絶縁する遮蔽手段としては、例えば弁作用金属の固体電解質を形成しない部分の少なくとも一部に、ポリアミック酸塩を含む溶液を電着してポリアミック酸の膜を形成した後、加熱により脱水硬化させてポリイミド膜を形成する方法(特開平5-47611号公報)、固体電解質の這い上がり防止のためにポリプロピレン、ポリエステル、シリコン系樹脂またはフッ素系樹脂製のテープもしくは樹脂コートフィルム部を形成する方法(特開平5-166681号公報)、誘電体皮膜中に浸透し、かつ前記浸透部の上にマスキング層を形成するマスキング材溶液を塗布する工程を有した固体電解質の製造方法(国際出願公開第00/67267号パンフレット(EP1193727))などが提案されている。

[0007] 電着法でポリイミド膜を形成する方法(特開平5-47611号公報)は通常の塗布法に比べて細孔部まで膜を形成できるが、電着工程を必要とするため生産コストが嵩み、またポリイミド膜を形成させるために高温の脱水工程を必要とする。作製時における固体電解質の這い上がり防止のため絶縁樹脂製のテープもしくはコートフィルムを利用する方法(特開平5-166681号公報)は、基材の端部をテープ(フィルム)で確実に貼付することが困難であり、固体電解質が陽極側に進入することがある。誘電体皮膜中に浸透し、かつ前記浸透部の上にマスキング層を形成するマスキング材溶液を塗布する工程を有した固体電解質の製造方法(国際出願公開第00/67267号パンフレット)は、マスキング材の粘性等の影響と考えられるが、使用する誘電体皮膜の表面状態や細孔分布等の細孔形成状態によっては、細孔内深部への浸透性が十分でない。

[0008] 以上のように、従来のマスキング手段はいずれも十分満足できるものではなく、固体電解コンデンサの陽極部と陰極部とを確実に絶縁できるマスキング形態(構造)が求められていた。

[0009] 特許文献1:特開平5-47611号公報

特許文献2:特開平5-166681号公報

特許文献3:国際出願公開第00/67267号パンフレット

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0010] 従って、本発明は上記従来技術の問題点を解決し、固体電解コンデンサの品質を安定化させ、かつ生産性を向上させるため、陽極部領域と陰極部領域をより確実に絶縁した固体電解コンデンサ用陽極基体(本明細書及び特許請求の範囲において「固体電解コンデンサ用基材」という。)及びその製造方法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

- [0011] 上記課題に鑑み鋭意検討した結果、本発明者らは、表面に多孔質層を有する固体電解コンデンサ用基材において、陽極部領域と陰極部領域の間の多孔質層の少なくとも一部を縮少し、好ましくは縮少により形成された凹部をマスキング材で充填することにより、陰陽両極が確実に分離される構造が得られ、コンデンサ諸特性の向上がもたらされることを見出し本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明によれば、以下の固体電解コンデンサ用基材、固体電解コンデンサ及びその製造方法が提供される。

- [0012] 1. 表面に多孔質層を有する固体電解コンデンサ用基材において、陽極部領域と陰極部領域の間の多孔質層の少なくとも一部が縮少されていることを特徴とする固体電解コンデンサ用基材。
2. 多孔質層の少なくとも一部が縮少されている部位における多孔質層の厚みが、縮少されていない多孔質層の部位の厚みを1として0～0.95の範囲である前記1に記載の固体電解コンデンサ用基材。
3. 多孔質層の少なくとも一部が縮少されている部位の幅が、陰極部領域の長軸方向の長さを1として0.0005～0.1の範囲である前記1または2に記載の固体電解コンデンサ用基材。
4. 多孔質層の少なくとも一部が縮少されている部位に凹部が形成され、その凹部がマスキング材で充填されている前記1～3のいずれかに記載の固体電解コンデンサ用基材。
5. マスキング材が耐熱性樹脂である前記4に記載の固体電解コンデンサ用基材。
6. 基材が非作用金属材料からなる前記1～5のいずれかに記載の固体電解コンデ

ンサ用基材。

7. 弁作用金属材料が、アルミニウム、タンタル、ニオブ、チタン、ジルコニウムのうち少なくとも一種の金属を含むことを特徴とする前記6に記載の固体電解コンデンサ用基材。

8. 基材の表面に誘電体皮膜が形成されている前記1～7のいずれかに記載の固体電解コンデンサ用基材。

9. 基材が平板状であり、陽極部領域と陰極部領域の間において基材の両面で多孔質層が縮少されている前記1～8のいずれかに記載の固体電解コンデンサ用基材。

10. 基材が平板状であり、陽極部領域と陰極部領域の間において、基材の横断面を巡って周状に多孔質層が縮少されている前記1～8のいずれかに記載の固体電解コンデンサ用基材。

11. 前記1～10のいずれかに記載の固体電解コンデンサ用基材を用いたことを特徴とする固体電解コンデンサ。

12. 前記1～10のいずれかに記載の固体電解コンデンサ用基材を用いたことを特徴とする固体電解コンデンサ素子。

13. 固体電解コンデンサ用基材の陽極部領域と陰極部領域の間の多孔質層の少なくとも一部を縮少する工程を含むことを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

14. 縮少が、多孔質層を除去することにより行なわれる前記13に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

15. 縮少が、多孔質層を圧縮することにより行なわれる前記13に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

16. 固体電解コンデンサ用基材の陽極部領域と陰極部領域の間の多孔質層の少なくとも一部を縮小する工程がレーザ光を照射する工程を含む前記13～15のいずれかに記載の固体電解コンデンサの製造方法。

17. 水流コラム内に封じ込めたレーザ光を照射する工程を含む前記13～16のいずれかに記載の固体電解コンデンサの製造方法。

18. レーザ光が0.1～11ミクロンの波長を有している前記16または17に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

発明の効果

- [0013] 本発明の好ましい実施態様によれば、表面に多孔質層を有する固体電解コンデンサ用基材において、陽極部領域と陰極部領域の間の多孔質層の少なくとも一部を除去または押し、好ましくは除去により形成された凹部をマスキング材で充填することにより、コンデンサ製造工程における固体電解質または固体電解質形成用処理液の這い上がりを防止して陰極部と陽極部の絶縁性をより高め、絶縁不良に起因する漏れ電流特性の悪化を防ぎ、収率及び信頼性の向上に寄与する。

発明を実施するための最良の形態

- [0014] 以下、添付の図面を参照しつつ、本発明の好ましい実施態様における固体電解コンデンサ用基材及びそれを用いたコンデンサ及びその製造方法を説明する。

本発明の好ましい実施態様における固体電解コンデンサ基材は、表面に多孔質層を有するコンデンサ用材料であり、好ましくは、微細孔を有する弁作用金属材料、特に好ましくは、表面に誘電体酸化皮膜を有する弁作用金属である。弁作用金属はアルミニウム、タンタル、ニオブ、チタン、ジルコニウムあるいはこれらを基質とする合金系の弁作用を有する金属箔、棒、あるいはこれらを主成分とする焼結体等から選ばれる。これらの金属は空気中の酸素により表面が酸化された結果としての誘電体酸化皮膜を有しているが、予め公知の方法によりエッチング処理等をして多孔質化する。次に公知の方法等に従って、化成処理し確実に誘電体酸化皮膜を形成しておくことが好ましい。

- [0015] 弁作用を有する金属基材は、粗面化後、予め固体電解コンデンサの形状に合わせた寸法に裁断したものを使用するのが好ましい。

弁作用を有する金属箔としては、使用目的によって厚さが変わるが、一般的に厚みが約40～150 μ mの箔が使用される。また、弁作用を有する金属箔の大きさ及び形状は用途により異なるが、平板要素子単位として幅約1～50mm、長さ約1～50mmの矩形のものが好ましく、より好ましくは幅約2～20mm、長さ約2～20mm、さらに好ましくは幅約2～5mm、長さ約2～6mmである。

- [0016] 本発明は、上記のような表面に多孔質層を有する固体電解コンデンサ基材において、陽極部領域と陰極部領域の間の多孔質層の少なくとも一部を縮小したことを特

徴とする。

すなわち、多孔質層を有する固体電解コンデンサ基材、例えば、微細孔を有する弁作用金属材料の表面に誘電体皮膜が形成された固体電解コンデンサ用基材において陽極が形成される領域(陽極部領域)と陰極が形成される領域(陰極部領域)との間の領域、通常はその境界部分の多孔質層の少なくとも一部について多孔質層の縮少を行なう。

多孔質層の縮少には、多孔質層そのものを基材から取り除くだけでなく、前記処理液の這い上り可能な細孔をできるだけなくすことも含まれる。例えば、多孔質層の除去、多孔質層の圧縮等が挙げられるほか、多孔質層の部分的な溶融、及びこれら以外の方法による緻密化が含まれる。

固体電解コンデンサ基材の形状は特に限定されないが、図1に断面を示す平板型素子単位用エッチング済みアルミ箔を例とすると、市販されているこのエッチングされたアルミ箔は、箔の中心部に芯材(アルミニウム)5を有し、その両側にエッチングされた多孔質層4を有する。通常、これを固体電解コンデンサ基材として用いる場合、一方の端部近傍領域を陽極部領域1、反対側の領域を陰極部領域2とする(図1(a))。その中間領域3が、陽極部領域1と陰極部領域2を隔離する境界部領域3であり、従来はこの領域にマスキング材7が塗布されている(図1(b))。

[0017] 本発明では、この領域の少なくとも一部について多孔質層の縮少を行なう。例えば、図2に示すように、前記境界部領域3において除去または圧縮を行なう。このように多孔質層の縮少を行なった場合、多孔質層の厚みが減少するため、凹部6が形成される。この結果、陰極部領域2に固体電解質形成処理を行なった場合、陽極部領域1への固体電解質の這い上がりが抑制される。

特に図3に示すように、マスキング材(陰極部領域と陽極部領域とを電氣的に絶縁し、固体電解質または固体電解質形成用処理液が陰極部領域から陽極部領域に侵入するのを防止する遮蔽材)7を凹部6に充填した場合、マスキング材7による遮蔽層は、多孔質内部への浸透部分8を含め、基材深部まで形成される。圧縮処理を行なった場合には、圧縮後に残っている多孔質層が緻密化されるため、固体電解質または固体電解質形成用処理液が浸透して陰極部領域から陽極部領域に浸み上がる

現象が確実に防止される。

- [0018] 多孔質層の除去方法は、多孔質体を精度良く除去でき、他の領域、特に陰極部へ悪影響を及ぼさない手法であれば、いかなる手法でも良く、例えば機械的、電氣的、化学的(例えば、溶解)、熱的(例えば、揮散)手法等が利用できる。好ましくはレーザー光を利用した切削手法、水流コラム内に封じ込められたレーザー光を利用した切削手法、針状金属片で削り取る手法、円盤状金属板で回転研磨しながら切削する手法等が挙げられる。
- [0019] レーザー光を利用した切削方法では、0.1～11ミクロンの波長を有するレーザー光が使用でき、具体的にはルビー、ガラス、YAG等の固体レーザー、GaAs、InGaAsP等の半導体レーザー、色素レーザー等の液体レーザー、He-Ne、Ar、ArF、F₂、CO₂等の気体レーザー等が挙げられる。特に好ましくは、YAG、CO₂のレーザー光を使用した切削方法及び水流コラム内に封じ込められたYAGのレーザー光を利用した切削方法が好ましい。
- [0020] 例えば、水圧10～50MPa、コラム径30～180 μ mとして、水を細い糸のように吹き出し、YAGレーザーをこの水の中に導いて切削することができる。水流コラム内に封じ込められたYAGのレーザー光は、レーザー光照射部分に発生する熱を照射と同時に水流によって除去することができる。このため基板に残存する多孔質層の表面が溶解するのを低減することができるため、マスキング材の浸透性が良くなり、さらに溶解粉による汚染やバリの発生が防止される点で、切削方法として有効である。
- 水流コラム内に封じ込められたYAGのレーザー光を利用した場合の切削の幅は水流圧力とレーザーによる相乗効果のため、コラム径の1～3倍の範囲に拡大される。
- [0021] 圧縮方法も多孔質体を精度良く圧縮でき、他の領域、特に陰極部へ悪影響を及ぼさない手法であれば、いかなる手法でも良く、例えば、機械的手法が利用できる。さらに詳しく言えば、針状金属片や薄片の縁部を押し当てる、円盤状金属板を回転させつつ押し当てる方法などが挙げられるが、これに限られるものではない。
- [0022] 多孔質層を縮少することにより形成される凹部の割合は、好ましくは、多孔質層の全体の厚み(縮少されていない部位の多孔質層の厚みを)を1とした場合、縮少された部位の多孔質層の厚みが0～0.95の比となる範囲である。例えば110 μ mの厚

みの箔で、多孔質層がその両面に $35\mu\text{m}$ ずつ対称に存在しているとすると、縮少部位とそうでない部位の多孔質層の厚みの差が $1.75\mu\text{m}$ (多孔質の表裏面を合わせた深さで $3.5\mu\text{m}$)未満では、前記比は0.95を超えるため、本発明の効果は少なくなる。更に好ましい範囲としては、多孔質層の全体の厚みを1とした時、縮少された多孔質層の厚みが0.05～0.90であり、更に好ましくは0.2～0.8である。

[0023] 除去の場合、除去部位の多孔質層をすべて除去する(図2(a))ことも可能であるが、その場合、基材の強度が相対的に減少し、後の加工工程に影響を及ぼす。従って、後工程に影響を及ぼさない範囲で除去(図2(b))することが好ましい。

[0024] 縮少される多孔質層の幅は、陰極部領域の長軸方向の長さを1とした場合、0.0005～0.1の比で表される。例えば、陰極部領域の長軸方向の長さが5mmであるとすると、縮少される領域の長軸方向の長さは $2.5\mu\text{m}$ ～ $500\mu\text{m}$ となる。更に好ましい範囲としては、0.001～0.075の範囲、更に好ましくは0.002～0.05の範囲である。縮少される領域が長軸方向の長さに対して0.001以下であると、マスキング材が内部に浸透しにくくなり、陰極部領域と陽極部領域とを電氣的に絶縁し、固体電解質または固体電解質形成用処理液が陰極部領域から陽極部領域に侵入するのを防止する遮蔽効果が少なくなる。また0.1以上であると、コンデンサの基本特性である容量への影響を無視することができず、必要容量を得るためには基材面積を大きくする必要がある。なお、本発明の目的から、固体電解コンデンサ用基材が平板状である場合、陽極部領域と陰極部領域の間において基材の両面で、または基材の横断面を巡って周状に多孔質層の除去または圧縮処理を施すことが好ましい。

[0025] 所定の形状に裁断された弁作用を有する金属の化成処理は種々の方法によって行なうことができる。化成処理の条件は特に限定されるものではないが、例えばシュウ酸、アジピン酸、ホウ酸、リン酸等の少なくとも1種を含む電解液を用い、その電解液濃度が0.05質量%～20質量%、温度が 0°C ～ 90°C 、電流密度が $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ ～ $200\text{mA}/\text{cm}^2$ 、電圧は処理する化成箔の既に形成されている皮膜の化成電圧に応じた数値、化成時間が60分以内の条件で化成を行なう。さらに好ましくは前記電解液濃度が0.1質量%～15質量%、温度が 20°C ～ 70°C 、電流密度が $1\text{mA}/\text{cm}^2$ ～ $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 、化成時間が30分以内の範囲で条件を選定する。

[0026] 前記の化成処理の条件は工業的方法として好適なものではあるが、弁作用金属材料表面に既に形成されている誘電体酸化皮膜を破壊または劣化させない限り、電解液の種類、電解液濃度、温度、電流密度、化成時間等の諸条件は任意に選定することができる。

[0027] マスキング材7(図3)は、陰極部領域と陽極部領域とを電氣的に絶縁し、固体電解質または固体電解質形成用処理液が陰極部領域から陽極部領域に侵入するのを防止するための遮蔽材として設けられる。

このようなマスキング材(遮蔽材)としては、上記の目的に適合する限りにおいて特に限定されず、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。具体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。ポリイミド、ポリエーテルスルホン、フッ素樹脂及びそれらの前駆体が好ましく、特に弁作用金属に十分な密着力、充填性を有し、約450℃までの高温処理に耐えられる絶縁性に優れたポリイミドが好ましい。ポリイミドとしては、200℃以下、好ましくは100～200℃の低温度での熱処理により硬化が十分可能であり、陽極箔の表面上の誘電体層の熱による破損・破壊などの外的衝撃が少ないポリイミドが好適に使用できる。

ポリイミドの好ましい平均分子量としては約1000～1000000であり、より好ましくは約2000～200000である。

[0028] 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。好ましい濃度としては、約10～60質量%、より好ましい濃度としては、約15～40質量%である。濃度が低すぎるとマスキング材(遮蔽材)による描線がにじみ、高過ぎると糸引き等が起こり、線幅が不安定になる。

[0029] ポリイミド溶液の具体例としては、塗布後の加熱処理により硬化する低分子ポリイミドを2-メトキシエチルエーテルやトリエチレングリコールジメチルエーテルなどの吸

湿性の少ない溶剤に溶した(例えば宇部興産(株)から「ユピコートTMFS-100L」として販売されている。)、あるいは前記式(5)で示されるポリイミド樹脂をNMP(N-メチル-2-ピロリドン)やDMAc(ジメチルアセトアミド)に溶解した溶液(例えば、新日本理化(株)から「リカコートTM」として販売されている。)が好ましく使用できる。

本発明の好適実施態様においては、上に述べた液状のマスキング材を前述のように縮小した多孔質層上に塗布して遮蔽材層を形成する。溶液状のマスキング材を用いることにより多孔質層の縮小部分がマスキング材によって確実に充填される。マスキング材(遮蔽材)溶液によって形成される遮蔽材層は、遮蔽材溶液の塗布後、必要に応じて乾燥、加熱、光照射などの処理を行なっても良い。

[0030] 本発明においては、上記の固体電解コンデンサ用基材を用い、その陰極部領域に固体電解質を設けることにより、陽極部と陰極部との絶縁性に優れた固体電解コンデンサが得られる。

固体電解質としてはチオフェン骨格を有する化合物、多環状スルフィド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導電性重合物が挙げられるが、固体電解質を形成する導電性重合物はこれに限られるものではない。

[0031] 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romo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等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] また、例えば、多環状スルフィド骨格を有する化合物としては、具体的には1, 3-ジヒドロ多環状スルフィド(別名、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が使用できる。さらには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を挙げることができ、公知の方法、例えば特開平8-3156号公報(US5530139)記載の方法により準備することができる。

[0033] また、例えば、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が、1, 3-ジヒドロフェナントラ[2, 3-c]チオフェン誘導体や、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が、1, 3-ジヒドロベンゾ[a]アントラセノ[7, 8-c]チオフェン誘導体なども使用できる。

[0034] 縮合環に窒素またはN-オキンドを任意に含んでいる場合もあり、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-オキンド、1, 3-ジヒドロチエノ[3, 4-b]キノキサリン-4, 9-ジオキンド等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

[0035] また、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。

[0036] また、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。

- [0037] 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。
- [0038] また上記化合物群から選ばれる化合物を併用し、3元系共重合体として用いても良い。その際重合性単量体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。
- [0039] 本発明において、固体電解質として用いる導電性重合物の製造に用いられる酸化剤は脱水素的4電子酸化反応の酸化反応を十分行なわせ得る酸化剤であれば良い。詳しくは、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。具体的には例えば、 FeCl_3 、 FeClO_4 、Fe(有機酸アニオン)塩等のFe(III)系化合物、または無水塩化アルミニウム／塩化第一銅、アルカリ金属過硫酸塩類、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、アミド硫酸等のスルホン酸、オゾン等及びこれら複数の酸化剤の組み合わせが挙げられる。
- [0040] 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、有機硼酸が挙げられる。有機スルホン酸の具体例としては、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)等が使用される。
- [0041] 一方、有機カルボン酸の具体例としては、酢酸、プロピオン酸、安息香酸、蔞酸等

が挙げられる。さらに本発明においては、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、ポリリン酸等の高分子電解質アニオンも使用されるが、これら有機スルホン酸または有機カルボン酸の例は単なる例示であってこの限りではない。また、前記アニオンの対カチオンは H^+ 、 Na^+ 、 K^+ 等のアルカリ金属イオン、または水素原子やテトラメチル基、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であるが、本発明においては特に限定を受けない。前記の酸化剤のうち、特に好ましくは3価のFe系化合物、または塩化第一銅系、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、キノン類を含む酸化剤が好適に使用できる。

[0042] 本発明において、固体電解質として用いる導電性重合物の製造において、必要に応じて共存されるドーパント能を有する対アニオンは、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。具体的には例えば、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- の如き5B族元素のハロゲン化アニオン、 BF_4^- の如き3B族元素のハロゲン化アニオン、 I^- (I_3^-)、 Br^- 、 Cl^- の如きハロゲンアニオン、 ClO_4^- の如きハロゲン酸アニオン、 $AlCl_4^-$ や $FeCl_4^-$ 、 $SnCl_5^-$ 等の如きルイス酸アニオン、あるいは NO_3^- 、 SO_4^{2-} の如き無機酸アニオン、または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、 $CH_3SO_3^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ の如き有機スルホン酸アニオン、または CF_3COO^- 、 $C_6H_5COO^-$ の如き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挙げることができるが、必ずしも限定されるものではない。

[0043] しかしながら好ましくは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挙げられ、望ましくはアリールスルホン酸塩系ドーパントが好適に使用される。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用い

ることができる。

- [0044] 本発明に用いられる固体電解質に使用する導電性重合物を形成するモノマーの濃度はその化合物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 ～ 250°C の温度範囲で選ばれる。望ましくは -30°C ～ 150°C であり、さらに -10°C ～ 30°C の温度範囲で行なわれることが望ましい。
- [0045] 本発明において、用いられる反応溶媒は単量体あるいは酸化剤、ドーパント能を有する対アニオンを共に、またはそれぞれ単独に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やジオキサン、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やアセトニトリル、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、ニトロメタンやニトロエタン、ニトロベンゼン等のニトロ化合物、あるいはメタノールやエタノール、プロパノール等のアルコール類、または蟻酸や酢酸、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)、水、アルコール類またはケトン類あるいはこれらの混合溶媒を用いることができる。また前記酸化剤または／及びドーパント能を有する対アニオン及び単量体はそれぞれ単独に溶解した溶媒系、すなわち二液系、もしくは三液系で取り扱っても良い。
- [0046] このようにして製造された固体電解質の電導度は、 $1\text{S}/\text{cm}$ 以上であるが、望ましい条件では $5\text{S}/\text{cm}$ 以上、さらに好ましくは $10\text{S}/\text{cm}$ 以上である。
- [0047] 更に、固体電解質層の表面にカーボンペースト層と金属粉含有導電性層を設けてコンデンサの陰極部が形成される。金属粉含有導電性層は固体電解質層と密着接合し、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り、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] 本発明の固体電解コンデンサ用基材は、通常、積層型のコンデンサ素子に用いら

れる。積層型固体電解コンデンサにおいては、リードフレームを面取り、つまり稜角の部分若干平らに削ったり、丸みをつけたりするリードフレーム形状にしても良い。またリード端子の役目を、リードフレームの対向する陰極ボンディング部に持たせたものとして使用しても良い。

[0049] 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。

[0050] 固体電解コンデンサは陽極部に接合したリードフレームにリード端子を接合し、固体電解質層、カーボンペースト層及び金属粉含有導電性層からなる陰極部にリード線を接合し、さらに全体をエポキシ樹脂等の絶縁性樹脂で封止して得られる。

但し、本発明は、表面に多孔質層を有する固体電解コンデンサ用基材を用いたコンデンサ全般に及び、上に詳述した固体電解質やその他の構成によって限定されるものではない。

実施例

[0051] 以下、実施例を挙げて本発明を詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。なお、以下の例において、切削／圧縮深さは箔両面の合計値である。

(実施例1)

厚み110 μ mの化成アルミ箔(片面当たり厚さ約35 μ mの多孔質層を有する。)を3.5mm幅に切断したものを13mmずつの長さに取り、この箔片の一方の短辺部を金属製ガイドに溶接により固定した。切断部を化成処理するために、固定していない端から7mmの箇所にポリイミド樹脂溶液(宇部興産(株)製)を0.8mm幅に線状に描き、約180℃で30分乾燥させた。固定していないアルミ箔の先端から塗布されたポリイミド樹脂までの部分をアジピン酸アンモニウム水溶液中に浸漬して3Vの電圧を印加して切口部の未化成部を化成し、誘電体皮膜を形成した。

[0052] 次にアルミ箔の先端から5mmの部分を中心として、針状突起を有する金属棒を走

らせ、深さ $20\mu\text{m}$ 、幅 $40\mu\text{m}$ の切削溝を形成した(図4に切削部位近傍の断面写真(300倍)を示す)。この上に、陽極部と陰極部を遮蔽するポリイミド樹脂を、アルミ箔の先端から5mmの部分を中心として0.8mm幅に線状に描き、塗布した。

陰極部領域には以下のようにして固体電解質を形成した。

[0053] すなわち、陰極部領域(3.5mm×4.6mm)を3,4-エチレンジオキシチオフェン20質量%を含むイソプロパノール溶液(溶液1)に浸漬し、引き上げて25℃で5分放置した。次に過硫酸アンモニウム30質量%を含む水溶液(溶液2)に浸漬し、これを45℃で10分間乾燥し、酸化重合を行なった。溶液1に浸漬してから溶液2に浸漬し、酸化重合を行なう操作を15回繰り返した。次に50℃の温水で30分洗浄した後、100℃で30分乾燥させた。固体電解質層を形成した。更に、陰極部にカーボンペースト、銀ペーストで電極を形成し、コンデンサ素子を完成させた。

[0054] 切削された領域に塗布した遮蔽材層を含む部分をリードフレーム上にAgペーストで接合しながら3枚重ね、固体電解質のついていない部分に陽極リード端子を溶接により接続し、全体をエポキシ樹脂で封止し、135℃で定格電圧を印加して3時間エージングして合計30個のチップ型固体電解コンデンサを作製した。

[0055] 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。)及び漏れ電流を測定した。なお、漏れ電流は定格電圧を印加して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) : $98\mu\text{F}$

$\tan\delta$ (平均値) : 1.2%

ESR(平均値) : $7\text{m}\Omega$

漏れ電流(平均値) : $0.15\mu\text{A}$

また $1.0\mu\text{A}$ (0.005CV)以上の漏れ電流を不良品とした時の不良率は0%であった。

[0056] さらにリフロー試験及びこれに続いて行なった耐湿試験での結果を示した。リフロー試験(ハンダ耐熱性試験)は次の方法で評価した。すなわち30個のコンデンサ素子を準備し、該素子を245℃の温度下に10秒間通過させ、この作業を3回繰り返す、定

格電圧印加1分後の漏れ電流を測定し、そしてその値が $8.0\mu\text{A}$ (0.04CV)以上の素子を不良品とした。また、耐湿試験は 60°C 、 $90\%\text{RH}$ の高温高湿下に500時間放置し、定格電圧印加1分後漏れ電流値が $60\mu\text{A}$ (0.3CV)以上を不良品とした。

リフロー試験後の漏れ電流 : $0.20\mu\text{A}$

耐湿試験後の漏れ電流 : $11.7\mu\text{A}$

いずれも不良率0であった。

これらの結果を他の実施例及び比較例の結果とともに表1に示す。なお、表1中、「切削／圧縮比(深さ)」は多孔質層の全体の厚み(除去または圧縮していない多孔質層の厚み)を1とした場合の除去または圧縮後の多孔質層の厚みを示す。「処理部の寸法比(幅)」は、陰極部領域の長軸方向の長さを1とした場合の除去または圧縮した多孔質層の幅を示す。

[0057] (実施例2)

除去工程として、深さ $6\mu\text{m}$ 、幅 $4\mu\text{m}$ の切削溝を形成した以外は実施例1と同様にコンデンサを作成し、評価した。

[0058] (実施例3)

除去工程として、深さ $70\mu\text{m}$ 、幅 $400\mu\text{m}$ の切削溝を形成した以外は実施例1と同様にコンデンサを作成し、評価した。

[0059] (実施例4)

針状突起を有する金属棒の代わりに、幅 0.1mm の金属円盤を箔に押し当てながら回転させ、箔両面の多孔質層を圧縮し、深さ $20\mu\text{m}$ 、幅 $130\mu\text{m}$ の圧縮溝を形成した以外は実施例1と同様にコンデンサを作成し、評価した。

[0060] (実施例5)

除去工程として、深さ $3\mu\text{m}$ 、幅 $1\mu\text{m}$ の切削溝を形成した以外は実施例1と同様にコンデンサを作成し、評価した。

[0061] (実施例6)

除去工程として、深さ $3\mu\text{m}$ 、幅 $500\mu\text{m}$ の切削溝を形成した以外は実施例1と同様にコンデンサを作成し、評価した。

[0062] (実施例7)

除去工程として、レーザ光(YAG(MIYACHI製ECOMARKER, ML-7064A, 波長1064nm))を使用し、深さ10 μ m、幅70 μ mの切削溝を形成した以外は実施例1と同様にコンデンサを作成し、評価した。なお、図5に切削部位近傍の断面写真(300倍)を示す。

[0063] (実施例8)

除去工程として、水流コラム内に封じ込められたレーザ光(YAG(澁谷工業(株)製アクアレーザ, 波長532nm))を使用し、深さ65～66 μ m、幅55～120 μ mの切削溝を形成した以外は実施例1と同様にコンデンサを作成し、評価した。なお、図6に切削部位近傍の断面写真(300倍)を示す。

[0064] (比較例1)

除去または圧縮を行わずに化成アルミ箔上に陽極部と陰極部を遮蔽するポリイミド樹脂を塗布した以外は上記各実施例と同様にしてコンデンサを作成し、評価した。

[0065] [表1]

表1. 切削／圧縮条件

	切削／圧縮深さ [μ m]	切削／圧縮比 (深さ)	切削／圧縮幅 [μ m]	処理部の寸法比 (幅)
実施例1	20	0.71	40	0.0087
実施例2	6	0.914	4	0.00087
実施例3	70	0	400	0.087
実施例4	20	0.71	130	0.028
実施例5	3	0.957	1	0.00043
実施例6	3	0.957	500	0.109
実施例7	20	0.71	80	0.017
実施例8	65～66	0.06～0.07	55～120	0.012～0.026
比較例1	0	1	0	0

[0066] [表2]

表2. コンデンサ初期特性

	初期特性					
	容量 [μ F]	損失係数 [%]	インピーダンス [m Ω]	漏れ電流 [μ A]	不良率 [%]	ショート数 [個]
実施例1	98	1.2	7	0.15	0	0
実施例2	100	1.2	9	0.11	0	0
実施例3	95	1.1	8	0.12	0	0
実施例4	93	1.2	7	0.18	0	0
実施例5	96	1.2	7	0.31	3	2
実施例6	98	1.1	8	0.53	8	3
実施例7	97	1.2	8	0.14	0	0
実施例8	98	1.1	8	0.11	0	0
比較例1	98	1.1	8	0.69	10	4

[0067] [表3]

表3. コンデンサ信頼性試験結果

	リフロー試験			耐湿試験		
	漏れ電流 [μ A]	不良数	ショート数	漏れ電流 [μ A]	不良数	ショート数
実施例1	0.20	0	0	11.7	0	0
実施例2	0.22	0	0	30.7	0	0
実施例3	0.33	0	0	22.4	0	0
実施例4	0.35	0	0	26.4	0	0
実施例5	0.45	2	2	40.6	2	2
実施例6	0.67	3	3	50.7	2	2
実施例7	0.27	0	0	27.2	0	0
実施例8	0.21	0	0	10.9	0	0
比較例1	0.79	4	3	55.4	3	2

[0068] これらの結果に示されるように、本発明によれば、全般的に漏れ電流が低減し、不良品発生率も有意に改善されている。特に多孔質層の除去／圧縮を好適範囲内で行なった場合(実施例1～4)の改善効果は著しく、本発明の手法が非常に有効であることが確認できる。

産業上の利用可能性

[0069] 本発明によれば、表面に多孔質層を有する固体電解コンデンサ用基材において、陽極部領域と陰極部領域の間の多孔質層の少なくとも一部を除去し、好ましくは除去により形成した凹部をマスキング材で充填する簡便な操作により、コンデンサ製造工程における固体電解質または固体電解質形成用処理液の這い上がりを防止して陰極部と陽極部間の絶縁性をより高めることができる。この結果、絶縁不良に起因する漏れ電流特性の悪化を防ぎ、収率及び信頼性の改善がもたらされる。従って、本発明は表面に多孔質層を有する固体電解コンデンサを基材とする固体電解コンデンサに広く利用できる。

図面の簡単な説明

[0070] [図1]一般的な固体電解コンデンサ用基材の模式的断面図である。

[図2]本発明に従い固体電解コンデンサ用基材の多孔質層の一部を除去または圧縮した状態を示す模式的断面図である。

[図3]本発明に従いさらにマスキング材を充填した状態を示す模式的断面図である。

[図4]本発明に従い多孔質層の一部を除去した固体電解コンデンサ用基材(箔)の断面写真の一例である(300倍)。

[図5]本発明に従いレーザ光を用いて多孔質層の一部を除去した固体電解コンデンサ用基材(箔)の断面写真の一例である(300倍)。

[図6]本発明に従い水流コラム内に封じ込められたレーザ光を用いて多孔質層の一部を除去した固体電解コンデンサ用基材(箔)の断面写真の一例である(150倍)。

符号の説明

- [0071]
- 1 陽極部領域
 - 2 陰極部領域
 - 3 境界部
 - 4 多孔質層
 - 5 芯
 - 6 除去または圧縮した領域
 - 7 遮蔽材(マスキング材)
 - 8 多孔質層内における遮蔽材(マスキング材)浸透領域

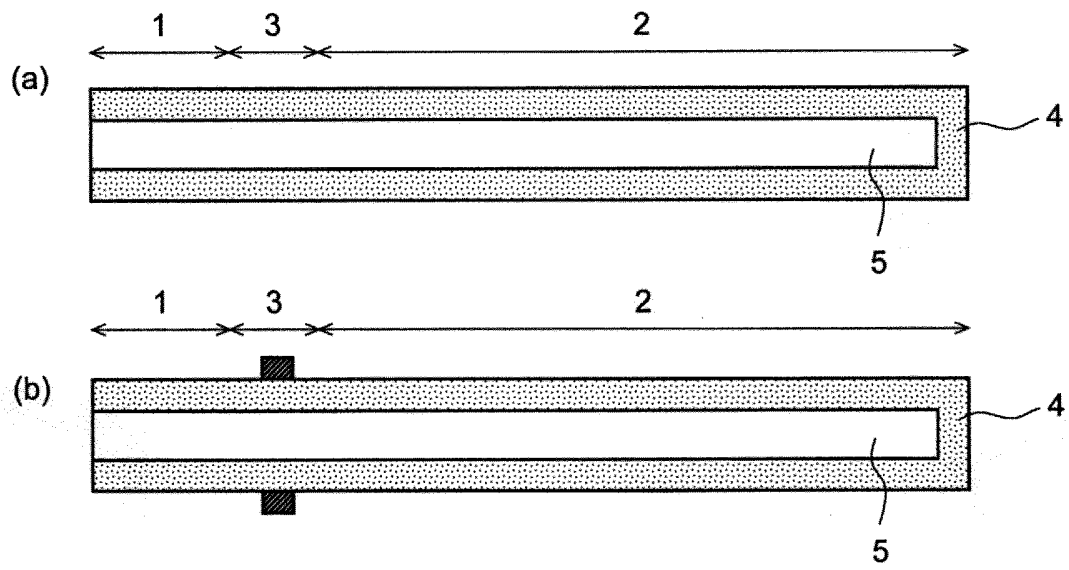
請求の範囲

- [1] 表面に多孔質層を有する固体電解コンデンサ用基材において、陽極部領域と陰極部領域の間の多孔質層の少なくとも一部が縮少されていることを特徴とする固体電解コンデンサ用基材。
- [2] 多孔質層の少なくとも一部が縮少されている部位における多孔質層の厚みが、縮少されていない多孔質層の部位の厚みを1として0～0.95の範囲である請求項1に記載の固体電解コンデンサ用基材。
- [3] 多孔質層の少なくとも一部が縮少されている部位の幅が、陰極部領域の長軸方向の長さを1として0.0005～0.1の範囲である請求項1または2に記載の固体電解コンデンサ用基材。
- [4] 多孔質層の少なくとも一部が縮少されている部位に凹部が形成され、その凹部がマスキング材で充填されている請求項1～3のいずれかに記載の固体電解コンデンサ用基材。
- [5] マスキング材が耐熱性樹脂である請求項4に記載の固体電解コンデンサ用基材。
- [6] 基材が弁作用金属材料からなる請求項1～5のいずれかに記載の固体電解コンデンサ用基材。
- [7] 弁作用金属材料が、アルミニウム、タンタル、ニオブ、チタン、ジルコニウムのうち少なくとも一種の金属を含むことを特徴とする請求項6に記載の固体電解コンデンサ用基材。
- [8] 基材の表面に誘電体皮膜が形成されている請求項1～7のいずれかに記載の固体電解コンデンサ用基材。
- [9] 基材が平板状であり、陽極部領域と陰極部領域の間において基材の両面で多孔質層が縮少されている請求項1～8のいずれかに記載の固体電解コンデンサ用基材。
- [10] 基材が平板状であり、陽極部領域と陰極部領域の間において、基材の横断面を巡って周状に多孔質層が縮少されている請求項1～8のいずれかに記載の固体電解コンデンサ用基材。
- [11] 請求項1～10のいずれかに記載の固体電解コンデンサ用基材を用いたことを特徴

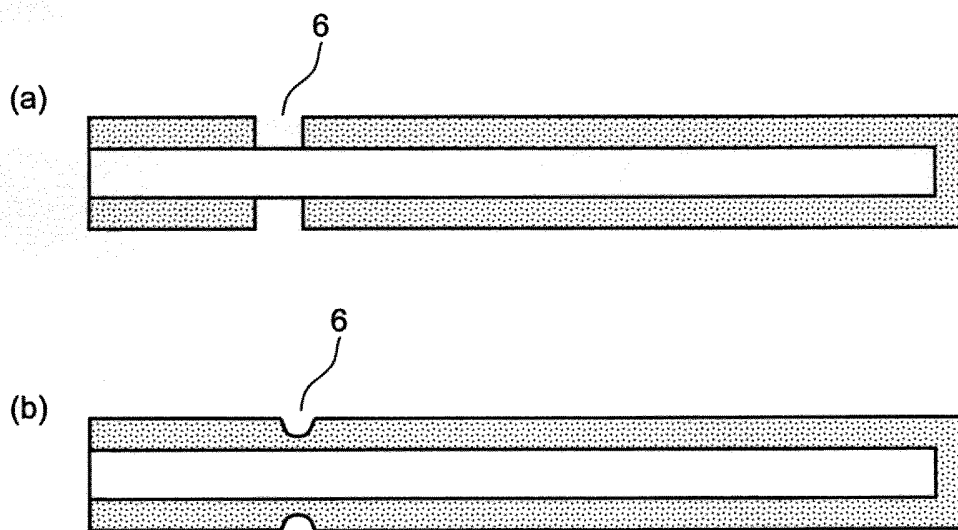
とする固体電解コンデンサ。

- [12] 請求項1～10のいずれかに記載の固体電解コンデンサ用基材を用いたことを特徴とする固体電解コンデンサ素子。
- [13] 固体電解コンデンサ用基材の陽極部領域と陰極部領域の間の多孔質層の少なくとも一部を縮少する工程を含むことを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。
- [14] 縮少が、多孔質層を除去することにより行なわれる請求項13に記載の固体電解コンデンサの製造方法。
- [15] 縮少が、多孔質層を圧縮することにより行なわれる請求項13に記載の固体電解コンデンサの製造方法。
- [16] 固体電解コンデンサ用基材の陽極部領域と陰極部領域の間の多孔質層の少なくとも一部を縮小する工程がレーザ光を照射する工程を含む請求項13～15のいずれかに記載の固体電解コンデンサの製造方法。
- [17] 水流コラム内に封じ込めたレーザ光を照射する工程を含む請求項13～16のいずれかに記載の固体電解コンデンサの製造方法。
- [18] レーザ光が0.1～11ミクロンの波長を有している請求項16または17に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

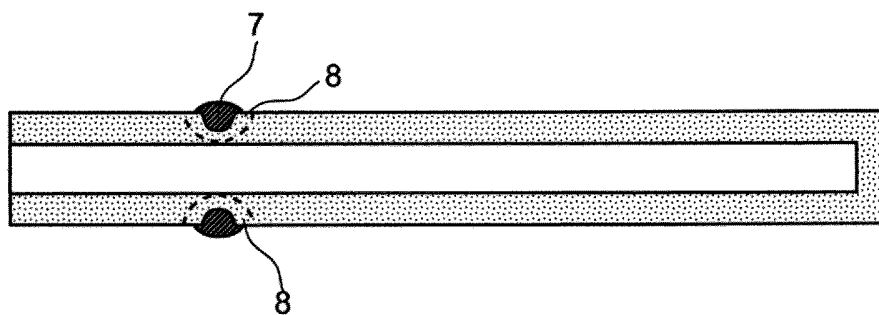
[図1]



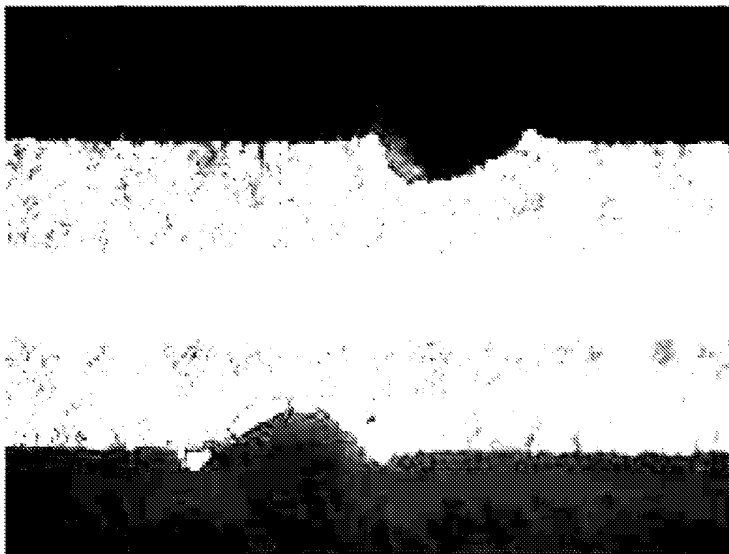
[図2]



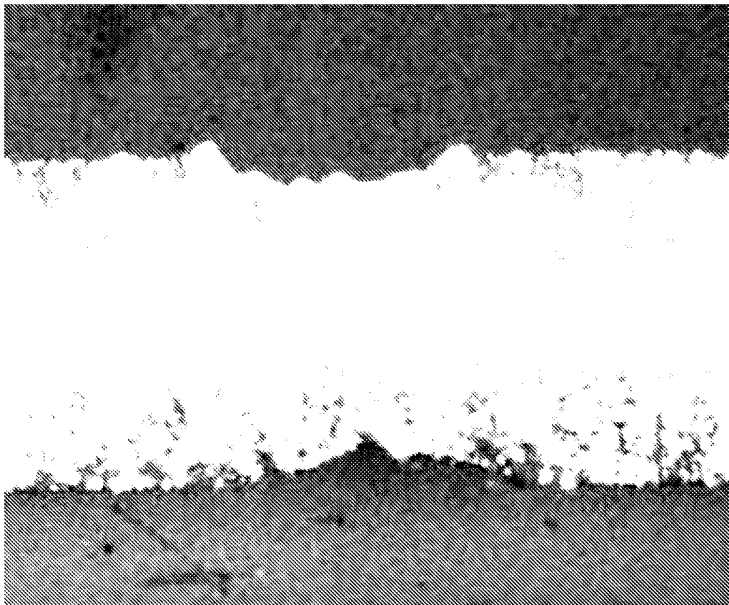
[図3]



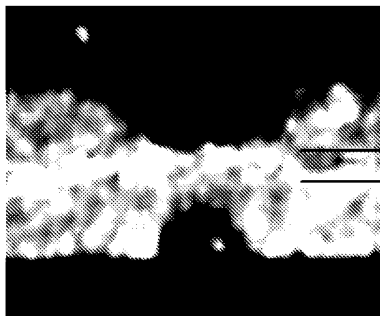
[図4]



[図5]



[図6]



} 多孔質層
} アルミニウム芯金

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/312506

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>H01G9/04(2006.01) i, H01G9/00(2006.01) i</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) <i>H01G9/04, H01G9/00</i>				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <i>Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2006</i> <i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006</i>				
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.		
X A	<i>JP 2000-243665 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.),</i> <i>08 September, 2000 (08.09.00),</i> <i>Claims 6, 15, 17 to 20; Par. Nos. [0012],</i> <i>[0026], [0033], [0046]</i> <i>& US 6320742 B1 & EP 1030326 A2</i> <i>& CN 1264137 A & TW 0473753 B</i>	<i>1, 4-16</i> <i>2-3, 17-18</i>		
X A	<i>JP 2002-359162 A (TDK Corp.),</i> <i>13 December, 2002 (13.12.02),</i> <i>Claim 8; Par. Nos. [0131], [0139]; Figs. 1 to 2</i> <i>(Family: none)</i>	<i>1, 6-13, 15</i> <i>2-5, 14, 16-18</i>		
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.				
<table border="0"> <tr> <td> * 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 </td> <td> "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 </td> </tr> </table>			* 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
* 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 14 September, 2006 (14.09.06)		Date of mailing of the international search report 26 September, 2006 (26.09.06)		
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer		
Facsimile No.		Telephone No.		

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, 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, 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 日本国公開実用新案公報 日本国実用新案登録公報 日本国登録実用新案公報 1 9 2 2－1 9 9 6年 1 9 7 1－2 0 0 6年 1 9 9 6－2 0 0 6年 1 9 9 4－2 0 0 6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	
X	J P 2 0 0 0－2 4 3 6 6 5 A（松下電器産業株式会社） 2 0 0 0. 9. 8, 請求項6, 15, 17－20, 【0012】, 【0026】, 【0033】, 【0046】	1, 4-16	
A	& U S 6 3 2 0 7 4 2 B 1 & E P 1 0 3 0 3 2 6 A 2 & C N 1 2 6 4 1 3 7 A & T W 0 4 7 3 7 5 3 B	2-3, 17-18	
X	J P 2 0 0 2－3 5 9 1 6 2 A（ティーディーケー株式会社） 2 0 0 2. 1 2. 1 3, 請求項8, 【0131】, 【0139】, 図1	1, 6-13, 15	
A	－2（ファミリーなし）	2-5, 14, 16-18	
☐ 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 1 4. 0 9. 2 0 0 6		国際調査報告の発送日 2 6. 0 9. 2 0 0 6	
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 電話番号 03-3581-1101 内線 3565	5 R 7 9 2 4