

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年2月12日(12.02.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/020185 A1

- (51) 国際特許分類:
H01G 9/04 (2006.01) H01G 9/052 (2006.01)
H01G 9/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/070978
- (22) 国際出願日: 2014年8月8日(08.08.2014)
- (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 2013-166159 2013年8月9日(09.08.2013) JP
- (71) 出願人: 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: 内藤 一美(NAITO, Kazumi); 〒1058518 東京都港区芝大門1丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 田村 克俊(TAMURA, Katsutoshi); 〒1058518 東京都港区芝大門1丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 菊間 忠之(KIKUMA, Tadayuki); 〒1080073 東京都港区三田二丁目14番5号 フロイントウ三田712 菊間川北特許事務所 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR ELEMENT

(54) 発明の名称: 固体電解コンデンサ素子

(57) Abstract: A solid electrolytic capacitor element which is provided with: a positive electrode body; a dielectric layer that is arranged so as to cover the positive electrode body; a semiconductor layer that is arranged on the dielectric layer; an insulating layer that is arranged on the semiconductor layer; a carbon layer that is arranged on the insulating layer; and a silver layer that is arranged on the carbon layer. The insulating layer is configured such that the ratio of a portion that has a thickness of from 10 nm to 100 nm (inclusive) is 2/3 or more relative to the whole insulating layer.

(57) 要約: 陽極体、該陽極体を覆うように設けられた誘電体層、該誘電体層の上に設けられた半導体層、該半導体層の上に設けられた絶縁体層、該絶縁体層の上に設けられたカーボン層、および該カーボン層の上に設けられた銀層を有し、且つ前記絶縁体層は、10nm以上100nm以下の厚さを有する部分の割合が、絶縁体層全体を基準にして、2/3以上である、固体電解コンデンサ素子。



WO 2015/020185 A1

明 細 書

発明の名称： 固体電解コンデンサ素子

技術分野

[0001] 本発明は、固体電解コンデンサ素子に関する。より詳細に、本発明は、長期間の放置においても容量が大きく変化しない固体電解コンデンサ素子に関する。

背景技術

[0002] 固体電解コンデンサ素子は、通常、陽極体、誘電体層および陰極層がこの順で積層されてなるものである。陰極層は、通常、誘電体層側から、半導体層、カーボン層および銀層がこの順で積層されてなるものである。このような固体電解コンデンサ素子は、樹脂などで封止せずに、長期間放置していると、所定値に設定されていた容量が変化することがある。例えば、タングステンからなる陽極体を用いた固体電解コンデンサ素子では容量が増加する。アルミニウム、タンタル、またはニオブからなる陽極体を用いた固体電解コンデンサ素子では容量が減少する。大きな容量変化は増加であっても減少であっても電子部品としては好ましくない。容量増加の現象はタングステンからなる陽極体を用いた固体電解コンデンサ素子において顕著である。

[0003] ところで、漏れ電流を少なくすることを目的とする技術が提案されている。例えば、特許文献1は、陽極体と、この陽極体の表面に設けた誘電体と、この誘電体の表面に設けた導電性高分子と、この導電性高分子の表面に島状に設けた絶縁部と、この絶縁部および前記導電性高分子の表面に設けた集電体とを有し、前記絶縁部がアルミナ、アルミナ水和物、シリカ、シリカ水和物からなる群から選択された少なくとも一つからなる固体電解コンデンサを開示している。

[0004] また特許文献2は、陽極部材の外側に誘電体層、固体電解質層、陰極引出し層、外殻樹脂層を順次形成した固体電解コンデンサにおいて、前記陰極引出し層と外殻樹脂層との間に、無機酸化物を主成分とする材料からなる保護

層を形成したことを特徴とする固体電解コンデンサを開示している。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2008-198681号公報

特許文献2：特開2000-323364号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明の目的は、長期間の放置においても容量が大きく変化しない固体電解コンデンサ素子を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、以下のような態様を包含する本発明を完成するに至った。

[0008] 〔1〕 陽極体、該陽極体を覆うように設けられた誘電体層、該誘電体層の上に設けられた半導体層、該半導体層の上に設けられた絶縁体層、該絶縁体層の上に設けられたカーボン層、および該カーボン層の上に設けられた銀層を有し、且つ

前記絶縁体層は、10nm以上100nm以下の厚さを有する部分の割合が、絶縁体層全体を基準にして、2/3以上である、固体電解コンデンサ素子。

[0009] 〔2〕 前記絶縁体層がシリコンからなるものである〔1〕に記載の固体電解コンデンサ素子。

〔3〕 前記絶縁体層が無機酸化物からなるものである〔1〕に記載の固体電解コンデンサ素子。

〔4〕 前記無機酸化物が、二酸化ケイ素、二酸化チタン、酸化ジルコニウムおよび酸化ハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一つを含むものである〔3〕に記載の固体電解コンデンサ素子。

〔5〕 前記絶縁体層が、平均粒子径1nm～90nmのナノ粒子からなるも

のである〔１〕～〔４〕のいずれかひとつに記載の固体電解コンデンサ素子。

〔６〕前記カーボン層が有機溶媒系カーボンペーストを用いて形成されたものである〔１〕～〔５〕のいずれかひとつに記載の固体電解コンデンサ素子。

〔７〕前記陽極体がタングステンからなるものである〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の固体電解コンデンサ素子。

〔８〕〔１〕～〔７〕のいずれかひとつに記載の固体電解コンデンサ素子を含む固体電解コンデンサ。

- [0010] 〔９〕陽極体を用意し、
陽極体を覆うように誘電体層を形成し、
誘電体層の上に半導体層を形成し、
半導体層の上に、絶縁体粒子の分散液を、得られる絶縁体層において１０ｎｍ以上１００ｎｍ以下の厚さを有する部分の割合が絶縁体層全体を基準にして２／３以上となるように、被覆することによって、絶縁体層を形成し、
絶縁体層の上にカーボン層を形成し、次いで
カーボン層の上に銀層を形成することを含む、
固体電解コンデンサ素子の製造方法。

発明の効果

- [0011] 本発明に係る固体電解コンデンサ素子は、長期間の放置においても容量が大きく変化しない。

発明を実施するための形態

- [0012] 本発明に係る固体電解コンデンサ素子は、陽極体、該陽極体を覆うように設けられた誘電体層、該誘電体層の上に設けられた半導体層、該半導体層の上に設けられた絶縁体層、該絶縁体層の上に設けられたカーボン層、および該カーボン層の上に設けられた銀層を有してなるものである。

- [0013] 本発明を構成する陽極体は、固体電解コンデンサ素子において陽極として機能するものであれば特に限定されない。陽極体は弁作用金属や弁作用金属

の導電性酸化物で製造されることが好ましい。弁作用金属としては、アルミニウム、タンタル、ニオブ、チタニウム、タングステンなどが挙げられる。陽極体としての性質を減じない範囲において他元素を含む合金であってもよい。これらのうち、本発明による効果が顕著であることから、タングステンが好ましい。

[0014] 陽極体は体積あたりの表面積を広く確保するために多孔質体であることが好ましい。多孔質体は、例えば、弁作用金属の粉を押し固めて成形体を得、該成形体を焼成して焼結させることによって得ることができる。なお、陽極体には、後述する陽極リードとの接続のために、通常、陽極リード線が植え付けられている。

原料としての弁作用金属粉は、その体積基準累積粒度分布における50%粒子径が好ましくは0.1~1 μ m、より好ましくは0.1~0.7 μ m、さらに好ましくは0.1~0.3 μ mである。弁作用金属粉は造粒粉であってもよい。造粒粉は原料金属粉を焼成・粉砕するなどして製造することができる。造粒粉の体積基準累積粒度分布における50%粒子径は、好ましくは20~170 μ m、より好ましくは26~140 μ mである。造粒粉は原料金属粉が焼結して成る多孔質粉であることが好ましい。なお、50%粒子径は、マイクロトラック社製 HRA 9320-X100などを用い、レーザー回折散乱法で体積基準粒度分布を測定して算出することができる。

[0015] 誘電体層は、前記陽極体を覆うように設けられる。多孔質体からなる陽極体の場合には、陽極体の外表面および細孔内表面に誘電体層が設けられる。誘電体層は、通常、陽極体を構成する材料の酸化物、具体的には弁作用金属の酸化物で構成される。誘電体層は、通常、化成処理によって設けることができる。化成処理は、例えば、陽極体を、化成液に浸漬して、電解酸化することを含む。誘電体層の厚さは、電解酸化時の電圧を調節することによって制御できる。化成液として、例えば、硫酸、ホウ酸、シュウ酸、アジピン酸、リン酸、硝酸などの酸；またはそれら酸のアルカリ金属塩やアンモニウム塩などの電解質を含有する溶液が用いられる。化成液には本発明の効果を損

なわない範囲で過酸化水素やオゾンなどの酸素を供給する酸化剤を含ませてもよい。化成液においては、電解質と酸化剤とを兼ねた化合物、例えば、過硫酸塩等を用いることもできる。化成処理が施された陽極体（以下、部材という。）を、化成液から引き上げて、純水で洗浄し、次いで乾燥する。乾燥は部材に付着した水を蒸散できる温度および時間であれば特に制限はなく行うことができる。乾燥するために熱処理を行ってもよい。熱処理は、好ましくは 250°C 以下、より好ましくは $160^{\circ}\text{C}\sim 230^{\circ}\text{C}$ で行う。この熱処理の後に、化成処理を再度行ってもよい。再化成処理は、1回目の化成処理と同じ条件にて行うことができる。再化成処理の後には、上記と同様に、純水洗浄、乾燥を行うことができる。

[0016] 半導体層は、上記のような方法で得られた誘電体層の上に設けられる。半導体層は固体電解コンデンサ素子の陰極として機能するものであれば特に限定されない。半導体層を構成する好適な物質としてはポリチオフェンなどの導電性高分子およびそれらの誘導体が挙げられる。導電性高分子からなる半導体層は、例えば、誘電体層表面にて導電性高分子の前駆体（モノマー）を化学酸化重合または電解酸化重合させることによって得られる。

[0017] 絶縁体層は、半導体層の上に設けられる。また、絶縁体層は、 10 nm 以上 100 nm 以下の厚さを有する部分の割合が、絶縁体層全体を基準にして、 $2/3$ 以上、好ましくは $3/4$ 以上、最も好ましくは $1/1$ である。絶縁体層の厚さ分布は、例えば、固体電解コンデンサ素子の破断面を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察し、該SEM観察像から、無作為に抽出した箇所の絶縁体層の厚さを計測することによって、または前記SEM観察像を公知の画像処理法によって解析することによって、得ることができる。

[0018] 絶縁体層は撥水性を有することが好ましい。

[0019] 絶縁体層は前記半導体層と後記カーボン層との間の電気抵抗を増大させないものであることが好ましい。具体的には、絶縁体層の構造や厚さをナノオーダーにて調節して、トンネル効果などによる電子の透過が生じるようにすることが好ましい。電子の透過を生じやすくするために、絶縁体層は、ナノ

粒子からなる層であることが好ましく、ナノ粒子からなる薄層が複数積層されてなるものであることがより好ましい。ナノ粒子の平均粒子径は、好ましくは1 nm～90 nm、より好ましくは2 nm～50 nm、さらに好ましくは3 nm～30 nmである。ナノ粒子の平均粒子径はX線小角散乱などで求めることができる。

[0020] 好ましい絶縁体層を構成するナノ粒子としては、シリコンナノ粒子などの有機ケイ素化合物からなるナノ粒子； 二酸化ケイ素、二酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウムなどの無機酸化物からなるナノ粒子が挙げられる。これらのうち、シリコンナノ粒子、二酸化チタンナノ粒子が好ましい。用いられる二酸化チタンナノ粒子としては、シリカで表面処理したもの、ステアリン酸を結合させたもの、ポリアクリル酸アンモニウムを加えたものなどが挙げられる。

[0021] 絶縁体層は、その形成法によって特に制限されない。絶縁体層は、例えば、水、アルコールなどの水溶性有機溶媒で濃度調整された、絶縁体粒子の分散液（例えば、シリコンナノ粒子若しくは二酸化チタンナノ粒子の水系分散液や、シリコンナノ粒子若しくは二酸化チタンナノ粒子からなるゾルなど）からなる被覆液を、半導体層の上に被覆し、次いで乾燥させることによって得ることができる。当該被覆液として市販品を用いてもよい。例えば、有限会社コメンス製のシリコンナノ粒子の液剤（例えば、商品名「ハジックス」）、石原産業株式会社製の二酸化チタンナノ粒子の液剤（例えば、水分散剤STS-21（型番）など）、テイカ株式会社製の二酸化チタンナノ粒子の液剤（例えば、コーティング剤TKC-304（型番）など）を挙げることができる。これらの方法によって作製された絶縁体層は撥水性を有する。

絶縁体層の厚さや層構造は被覆液中に含まれるナノ粒子の濃度や被覆液の被覆処理回数などによって調整できる。絶縁体層は、厚すぎると電気抵抗が増大し、薄すぎると効果が少ない。

[0022] カーボン層は、絶縁体層の上に設けられる。カーボン層は、例えば、カー

ボンブラックを含有するペーストで絶縁体層を被覆し、乾燥させることによって得ることができる。ペーストに使用する溶媒は水であってもよいが、絶縁体層が撥水性を有する場合には有機溶媒を用いることが好ましい。カーボン層の強度を高めるために、カーボン層にはバインダが含まれていてもよい。バインダとしては、樹脂製バインダなどが挙げられる。

[0023] 銀層は、カーボン層の上に設けられる。銀層は、例えば、銀を含有するペーストでカーボン層を被覆し、乾燥させることによって得ることができる。銀層の強度を高めるために、銀層にはバインダが含まれていてもよい。バインダとしては、メタクリル樹脂などの樹脂製バインダなどが挙げられる。

[0024] 陰極層の表面、具体的には銀層の表面に、陰極リードが電氣的に接続され、該陰極リードが固体電解コンデンサの外装の外部に露出して陰極外部端子となる。陰極層と陰極リードとの接続には、通常、銀ペーストなどが用いられる。一方、陽極体に植付けた線材（陽極リード線）を介して陽極リードが電氣的に接続され、該陽極リードが固体電解コンデンサの外装の外部に露出して陽極外部端子となる。陰極リードおよび陽極リードの取り付けには通常のリードフレームを用いることができる。次いで、樹脂などによる封止によって外装を形成して固体電解コンデンサを得ることができる。このようにして作製された固体電解コンデンサは、所望によりエージング処理を行うことができる。このようにして得られる固体電解コンデンサは様々な電子回路、電気回路に用いることができる。

実施例

[0025] 以下に本発明の実施例を示し、本発明をより具体的に説明する。なお、これらは説明のための単なる例示であって、本発明はこれらによって何ら制限されるものではない。

[0026] 本実施例では、以下の方法にて評価を行った。

[0027] （絶縁体層の厚さ度数分布）

固体電解コンデンサ素子の破断面試料を用意し、その断面の走査型電子顕微鏡（SEM）にて100,000倍の画像を得た。1試料につき、10 μ

m四方の視野において無作為に50か所の絶縁体層の厚さを計測した。計測データを10nm未満、10nm以上100nm以下、および100nm以上に区分した。10試料についての計測データを取りまとめ、10nm以上100nm以下の範囲に区分けされたデータ度数の割合を算出した。

[0028] (容量)

恒温乾燥器を用い、100℃の空气中で5分間固体電解コンデンサ素子を乾燥させた。その直後にLCR測定器に配線された導線をコンデンサ素子の陰極層とコンデンサ素子に植立した陽極リード線に当てた。バイアス電圧2.5Vにて、120Hzにおける容量を、アジレント社製LCR測定器で測定した。無作為に選んだコンデンサ素子30個の測定値の平均値を算出した。

[0029] (50%粒子径、粒径レンジ)

マイクロトラック社製HRA 9320-X100を用い、レーザー回折散乱法で粒度分布を測定し、体積基準累積粒度分布における50%粒子径(D50)、10%粒子径(D10)及び90%粒子径(D90)を求めた。D10からD90の範囲を「粒径レンジ」と定義した。

[0030] (元素分析)

ICP発光分析によって陽極体中の元素含有量を決定した。また、酸素・窒素分析装置(LECO社製TC600)を用いて陽極体中の窒素量と酸素量をそれぞれ熱伝導度法と赤外吸収法により決定した。無作為に選択した陽極体2個の平均値を算出した。

[0031] 実施例1

三酸化タングステン粉を水素還元して50%粒子径0.5μm(粒径レンジ0.08μm~20μm)のタングステン原料粉を得た。これを真空下1430℃で30分間放置して塊状物を得た。該塊状物を室温で瑪瑙鉢にて粉碎し、50%粒子径76μm(粒径レンジ26~180μm、嵩比重3.2g/cm³、酸素含有量4800質量ppm、窒素含有量550質量ppm、BET比表面積0.76m²/g)の造粒粉を得た。

この造粒粉を押し固めて成形体を得た。この成形体を真空下 1500°C にて20分間焼成して、 $1.0\text{ mm}\times 1.5\text{ mm}\times 4.5\text{ mm}$ の焼結体（粉質量 61 mg 、BET比表面積 $0.53\text{ m}^2/\text{g}$ ）を作製した。なお、焼結体の $1.0\times 1.5\text{ mm}$ 面の中央に、陽極リード線となる直径 0.29 mm のタantal線を植立させた。

[0032] 前記焼結体を3質量%過硫酸アンモニウム水溶液（化成液）に浸漬して、 45°C にて、焼結体1個あたり 2 mA の初期電流密度で電解酸化を開始し、電圧が 10 V に達した時点から 10 V に維持して5時間電解酸化を行って、焼結体の内部細孔表面および外表面並びに陽極リード線の付根から 3 mm までの表面を酸化物に化成して誘電体層を形成させた。化成液から引き上げて、水に浸漬して洗浄し、次いでエタノールに浸漬して、最後に 190°C にて15分間乾燥させた。

[0033] 次に、水70質量%およびエチレングリコール30質量%の混合溶媒と、4質量%のアントラキノンスルホン酸と、飽和濃度のエチレンジオキシチオフエンとを含む重合溶液を調製した。この重合溶液を攪拌機付の槽に溜め、それに誘電体層が形成された焼結体を、陽極リード線の付根まで浸漬し、 23°C にて焼結体1個あたり $60\text{ }\mu\text{A}$ の電流密度で60分間電解重合を行った。重合溶液から引き上げて、水に浸漬して洗浄し、次いでエタノールに浸漬して、最後に 105°C にて15分間乾燥させた。

続いて、3質量%過硫酸アンモニウム水溶液（化成液）に浸漬して、 23°C にて、焼結体1個あたり 0.5 mA の初期電流密度で電解酸化を開始、電圧が 7 V に達した時から 7 V に維持して15分間電解酸化（後化成）を行った。

[0034] この電解重合と後化成を6回繰り返し行い、誘電体層上に導電性高分子からなる半導体層を設けた。尚、2回目の電解重合は焼結体1個あたり $60\text{ }\mu\text{A}$ の電流密度で、3回目～5回目の電解重合は焼結体1個あたり $80\text{ }\mu\text{A}$ の電流密度で、6回目の電解重合は焼結体1個あたり $120\text{ }\mu\text{A}$ の電流密度でそれぞれ行った。

[0035] シリコンナノ粒子液剤（有限会社コメンス製「ハジックス」）３質量％、水７質量％、およびエタノール９０質量％を混ぜ合わせて被覆液剤を調製した。

被覆液剤に、半導体層が形成された焼結体を陽極リード線の付根まで浸漬した。被覆液剤から焼結体を引き上げて、１０５℃にて１５分間乾燥させて、半導体層の上にシリコンナノ粒子からなる絶縁体層を設けた。

[0036] アチゾン社製エレクトロダッグPR406のカーボン溶液（有機溶媒系）に、絶縁体層が設けられた焼結体を陽極リード線の植立した面が浸らない位置まで浸漬し、カーボン溶液から引き上げて乾燥させて、陽極リード線の植立した面を除いて絶縁体層の上にカーボン層を設けた。

次いで、銀ペースト液にカーボン層が設けられた焼結体を陽極リード線の植立した面が浸らない位置まで浸漬し、銀ペースト液から引き上げて乾燥させて、カーボン層の上に銀層を設けた。

以上の操作により４０個の固体電解コンデンサ素子を作製した。

[0037] 得られた固体電解コンデンサ素子から無作為に選択した１０個について、絶縁体層の厚さ度数分布を計測した。最初に計測した１個の固体電解コンデンサ素子の絶縁体層の厚さ度数分布を表１に示す。１０個の固体電解コンデンサ素子の絶縁体層は、いずれも、１０nm以上１００nm以下の厚さを有する部分の割合が、絶縁体層全体を基準にして、２／３以上であった。

残された固体電解コンデンサ素子３０個について、１２０Hzでの容量を測定し、その平均値（初期容量）を算出した。次いで、該固体電解コンデンサ素子３０個を１２５℃の空気雰囲気中に５日間放置した。その後、１２０Hzでの容量を測定し、その平均値（放置後容量）を算出した。その結果を表１に示す。

[0038] 実施例２～３、比較例１～３

表１に示す処方の被覆液剤に変えた以外は実施例１と同じ方法で固体電解コンデンサ素子４０個を作製した。該固体電解コンデンサ素子について実施例１と同じ方法で評価した。その結果を表１に示す。なお、比較例１および

2ではESRが大きくなりすぎ容量の測定ができなかった。

[0039] 比較例 4

絶縁体層を設けなかった以外は実施例 1 と同じ方法で固体電解コンデンサ素子 40 個を作製した。該固体電解コンデンサ素子について実施例 1 と同じ方法で評価した。その結果を表 1 に示す。

[0040] 実施例 4

実施例 1 で用いた被覆液剤を、チタニアナノ粒子液剤（石原産業株式会社製「STS-21」）2 質量%、水 18 質量%およびエタノール 80 質量%を混ぜ合わせて調製した被覆液剤に変えた以外は、実施例 1 と同じ方法で固体電解コンデンサ素子 40 個を作製した。該固体電解コンデンサ素子について実施例 1 と同じ方法で評価した。その結果を表 1 に示す。

[0041] 実施例 5、比較例 5～6

表 1 に示す処方 of 被覆液剤に変えた以外は実施例 4 と同じ方法で固体電解コンデンサ素子 40 個を作製した。該固体電解コンデンサ素子について実施例 1 と同じ方法で評価した。その結果を表 1 に示す。なお、比較例 5 では ESR が大きくなりすぎ容量の測定ができなかった。

[0042]

[表1]

表1

	実施例			比較例				実施例		比較例	
	1	2	3	1	2	3	4	4	5	5	6
被覆液剤 [質量%]											
ハジックス	3	1	0.4	10	4	0.3					
STS-21								2	0.7	8	0.1
水	7	4	1.6	80	26	0.7		18	2.3	22	0.9
エタノール	90	95	98	10	70	99		80	97	70	99
絶縁体層の厚さ度数分布											
10nm未満	0	0	9	8	9	19	—	2	12	1	27
10nm以上100nm以下	45	44	34	13	30	25	—	41	36	6	23
100nm超	5	6	7	29	11	6	—	7	2	43	0
10nm以上100nm以下の厚さを有する部分の割合	0.90	0.88	0.68	0.26	0.60	0.50	—	0.82	0.72	0.12	0.46
初期容量[μF]	247	255	258	—	—	260	262	244	250	—	253
初期容量に対する 放置後容量の割合	1.02	1.04	1.04	—	—	1.25	1.32	1.06	1.07	—	1.29

*絶縁体層の厚さ度数分布は、最初に測定した1個の固体電解コンデンサ素子についての計測結果である。

[0043] 実施例 6

実施例 1 と同じ方法で得たタングステン原料粉 500 g、および水 1500 g を 2 L のビーカーに入れ、100 rpm で 5 分間攪拌した。攪拌停止から 10 秒経過した時に液中に漂う粒子を水とともに注射器で吸い込んだ。吸い込んだ粒子を 80℃ で真空乾燥させた。乾燥物を室温にて瑪瑙鉢で解砕して粉末 96 g を得た。該粉末は、電子顕微鏡観察による測定で数平均一次粒子径が 0.25 μm であった。この粉末に 50% 粒子径 1 μm の結晶ケイ素粉を 0.2 質量% 加えて、混合粉を得た。これを真空下 1430℃ で 30 分間放置して塊状物を得た。該塊状物を室温で瑪瑙鉢にて解砕して、造粒粉を得た。造粒粉は、ICP 発光分析による元素分析から、0.2 質量% のケイ素を含んでいることが確認された。

該造粒粉を用いて、実施例 1 と同じ方法で、焼結体（粉質量 55 mg、BET 比表面積 1.3 m^2/g ）を作製した。

続いて実施例 1 と同じ方法にて、誘電体層、半導体層、絶縁体層、カーボ

ン層および銀層をそれぞれ設けて、固体電解コンデンサ素子40個を作製した。該固体電解コンデンサ素子について実施例1と同じ方法で評価した。その結果を表2に示す。

[0044] 実施例7～8、比較例7～9

表2に示す処方の被覆液剤に変えた以外は実施例6と同じ方法で固体電解コンデンサ素子40個を作製した。該固体電解コンデンサ素子について実施例1と同じ方法で評価した。比較例7および8ではESRが大きくなりすぎ容量の測定ができなかった。その結果を表2に示す。

[0045] 比較例10

絶縁体層を設けなかった以外は実施例6と同じ方法で固体電解コンデンサ素子40個を作製した。該固体電解コンデンサ素子について実施例1と同じ方法で評価した。その結果を表2に示す。

[0046] 実施例9

被覆液剤を、石原産業株式会社製のチタニアナノ粒子液剤「STS-21」2質量%、水18質量%およびエタノール80質量%を混ぜ合わせて調製した被覆液剤に変えた以外は、実施例6と同じ方法で固体電解コンデンサ素子40個を作製した。該固体電解コンデンサ素子について実施例1と同じ方法で評価した。その結果を表2に示す。

[0047] 実施例10、比較例11～12

表2に示す処方の被覆液剤に変えた以外は実施例9と同じ方法で固体電解コンデンサ素子40個を作製した。該固体電解コンデンサ素子について実施例1と同じ方法で評価した。比較例11ではESRが大きくなりすぎ容量の測定ができなかった。その結果を表2に示す。

[0048]

[表2]

表2

	実施例			比較例				実施例		比較例	
	6	7	8	7	8	9	10	9	10	11	12
被覆液剤 [質量%]											
ハジックス	3	1	0.4	10	4	0.3					
STS-21								2	0.7	8	0.1
水	7	4	1.6	80	26	0.7		18	2.3	22	0.9
エタノール	90	95	98	10	70	99		80	97	70	99
絶縁体層の厚さ度数分布											
10nm未満	6	2	7	4	3	21	—	3	2	0	35
10nm以上100nm以下	34	43	37	11	30	25	—	37	46	7	13
100nm超	10	5	6	35	17	4	—	10	2	43	2
10nm以上100nm以下の厚さを有する部分の割合	0.68	0.86	0.74	0.22	0.60	0.50	—	0.74	0.92	0.14	0.26
初期容量[μ F]	477	481	488	—	—	493	494	452	470	—	475
初期容量に対する 放置後容量の割合	1.03	1.01	1.01	—	—	1.21	1.25	1.02	1.01	—	1.28

*絶縁体層の厚さ度数分布は、最初に測定した1個の固体電解コンデンサ素子についての計測結果である。

請求の範囲

- [請求項1] 陽極体、該陽極体を覆うように設けられた誘電体層、該誘電体層の上に設けられた半導体層、該半導体層の上に設けられた絶縁体層、該絶縁体層の上に設けられたカーボン層、および該カーボン層の上に設けられた銀層を有し、且つ
- 前記絶縁体層は、10 nm以上100 nm以下の厚さを有する部分の割合が、絶縁体層全体を基準にして、2/3以上である、固体電解コンデンサ素子。
- [請求項2] 前記絶縁体層がシリコンからなるものである請求項1に記載の固体電解コンデンサ素子。
- [請求項3] 前記絶縁体層が無機酸化物からなるものである請求項1に記載の固体電解コンデンサ素子。
- [請求項4] 前記無機酸化物が、二酸化ケイ素、二酸化チタン、酸化ジルコニウムおよび酸化ハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一つを含むものである請求項3に記載の固体電解コンデンサ素子。
- [請求項5] 前記絶縁体層が、平均粒子径1 nm～90 nmのナノ粒子からなるものである請求項1～4のいずれかひとつに記載の固体電解コンデンサ素子。
- [請求項6] 前記カーボン層が有機溶媒系カーボンペーストを用いて形成されたものである請求項1～5のいずれかひとつに記載の固体電解コンデンサ素子。
- [請求項7] 前記陽極体がタングステンからなるものである請求項1～6のいずれかに記載の固体電解コンデンサ素子。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれかひとつに記載の固体電解コンデンサ素子を含む固体電解コンデンサ。
- [請求項9] 陽極体を用意し、
- 陽極体を覆うように誘電体層を形成し、
- 誘電体層の上に半導体層を形成し、

半導体層の上に、絶縁体粒子の分散液を、得られる絶縁体層において10nm以上100nm以下の厚さを有する部分の割合が絶縁体層全体を基準にして2/3以上となるように、被覆することによって、絶縁体層を形成し、

絶縁体層層の上にカーボン層を形成し、次いで
カーボン層の上に銀層を形成することを含む、
固体電解コンデンサ素子の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/070978

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01G9/04(2006.01)i, H01G9/00(2006.01)i, H01G9/052(2006.01)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)

H01G9/04, H01G9/00, H01G9/052

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
A	JP 2008-198681 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 28 August 2008 (28.08.2008), paragraphs [0016] to [0019]; fig. 2 (Family: none)	1-9
A	JP 10-50561 A (Hitachi AIC Inc.), 20 February 1998 (20.02.1998), paragraphs [0007], [0008]; fig. 1 (Family: none)	1-9
A	JP 2012-129293 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 05 July 2012 (05.07.2012), paragraphs [0019] to [0028]; fig. 2 & US 2012/0147530 A1	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* 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
29 August, 2014 (29.08.14)

Date of mailing of the international search report
09 September, 2014 (09.09.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/070978

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 2009-224568 A (Hitachi AIC Inc.), 01 October 2009 (01.10.2009), paragraph [0013]; fig. 1 (Family: none)	1-9
A	JP 2009-239145 A (Nippon Chemi-Con Corp.), 15 October 2009 (15.10.2009), paragraphs [0009] to [0020] (Family: none)	1-9

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, H01G9/052(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, H01G9/052

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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 請求項の番号
A	JP 2008-198681 A（松下電器産業株式会社） 2008.08.28, 段落【0016】－【0019】、【図2】 （ファミリーなし）	1-9
A	JP 10-50561 A（日立エーアイシー株式会社） 1998.02.20, 段落【0007】、【0008】、【図1】 （ファミリーなし）	1-9

☒ 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

の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

2 9 . 0 8 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 9 . 0 9 . 2 0 1 4

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）

柴垣 俊男

5 D

4 0 6 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 5 1

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 請求項の番号
A	JP 2012-129293 A (三洋電機株式会社) 2012.07.05, 段落【0019】－【0028】、【図2】 & US 2012/0147530 A1	1-9
A	JP 2009-224568 A (日立エーアイシー株式会社) 2009.10.01, 段落【0013】、【図1】 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2009-239145 A (日本ケミコン株式会社) 2009.10.15, 段落【0009】－【0020】 (ファミリーなし)	1-9