(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2005-294403
(P2005-294403A)
(43)公開日 平成17年10月20日(2005.10.20)

(51) Int.Cl.⁷	F I		テーマコード（参考）
H01G 9/052	H01G 9/05	K	
H01G 9/00	H01G 9/05	H	
H01G 9/04	H01G 9/24	C	

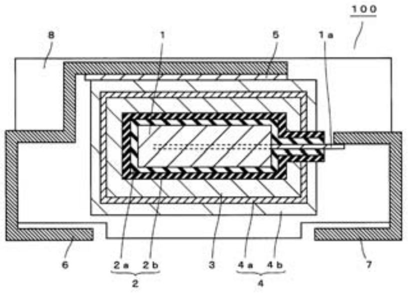
審査請求 未請求　請求項の数 4　ＯＬ　（全 12 頁）

(21)出願番号 特願2004-104843 (P2004-104843)
(22)出願日 平成16年3月31日 (2004.3.31)

(71)出願人 000001889
三洋電機株式会社
大阪府守口市京阪本通２丁目５番５号
(74)代理人 100111383
弁理士 芝野 正雅
(72)発明者 矢野 睦
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 高谷 和宏
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 木本 衛
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

(54)【発明の名称】固体電解コンデンサおよびその製造方法

(57)【要約】
【課題】陽極と陰極層との間の漏れ電流を低減することが可能な固体電解コンデンサおよびその製造方法を提供する。
【解決手段】この固体電解コンデンサ１００では、陽極リード１ａの周囲にチタン粒子を真空中で焼結成形することにより得られる多孔質焼結体からなる板状の陽極１の表面に、フッ素と、リン、ホウ素、硫黄およびタングステンからなるグループより選択される少なくとも１つの元素とを含む誘電体層２が形成されている。誘電体層２上には、電解質層３が形成されている。電解質層３上には、陰極層４が形成されている。陰極層４上には、導電性接着剤５を介して陰極端子６が接続され、陽極１の陽極リード１ａには、陽極端子７が接続されている。陽極端子７および陰極端子６の端部が外部に引き出されるようにモールド外装樹脂８が形成されている。
【選択図】図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
チタンからなる陽極と、
前記陽極上に形成され、フッ素と、リン、ホウ素、硫黄およびタングステンからなるグループより選択される少なくとも１つの元素とを含む酸化チタンからなる誘電体層と、
前記誘電体層上に形成された陰極層とを備える、固体電解コンデンサ。
【請求項２】
前記誘電体層中のリン、ホウ素、硫黄およびタングステンからなるグループより選択される少なくとも１つの元素の濃度は、前記陰極層側が大きく、前記陽極側が小さい、請求項１に記載の固体電解コンデンサ。
【請求項３】
前記誘電体層の厚さは、４ｎｍ～２０ｎｍ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。
【請求項４】
チタンからなる陽極を陽極酸化することにより誘電体層を形成する工程と、
前記誘電体層上に陰極層を形成する工程とを備え、
前記誘電体層を形成する工程は、フッ素イオンを含む水溶液中で前記陽極を陽極酸化する第１工程と、前記第１工程の後、前記陽極をリン酸イオン、ホウ酸イオン、硫酸イオンおよびタングステン酸イオンからなるグループより選択される少なくとも１つのイオンを含む水溶液中で陽極酸化する第２工程とを有する、固体電解コンデンサの製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
この発明は、固体電解コンデンサおよびその製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
従来、酸化アルミニウムに比べて誘電率が約５倍大きい酸化チタンからなる誘電体層を用いる固体電解コンデンサが知られている。（例えば、特許文献１、特許文献２参照）。ここで、酸化チタンからなる誘電体層は、チタン金属板またはチタン粉末の焼結体からなる陽極を陽極酸化することによって形成される。
【特許文献１】特開平５－１２１２７５号公報
【特許文献２】特開平１１－３１２６２８号公報
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００３】
しかしながら、上記のように陽極酸化によって酸化チタンからなる誘電体層を形成した従来の固体電解コンデンサにおいては、陽極酸化の過程で酸化チタンが結晶化し易く、これにより、誘電体層の絶縁性が低下し、陽極と陰極層との間の漏れ電流が大きくなるという問題点があった。
【０００４】
この発明は、上記のような課題を解決するためになされたものであり、
この発明の１つの目的は、陽極と陰極層との間の漏れ電流を低減することが可能な固体電解コンデンサを提供することである。
【０００５】
この発明のもう１つの目的は、陽極と陰極層との間の漏れ電流を低減することが可能な固体電解コンデンサの製造方法を提供することである。
【課題を解決するための手段】
【０００６】
上記目的を達成するために、この発明の第１の局面による固体電解コンデンサは、チタンからなる陽極と、陽極上に形成され、フッ素と、リン、ホウ素、硫黄およびタングステ

ンからなるグループより選択される少なくとも１つの元素とを含む酸化チタンからなる誘電体層と、誘電体層上に形成された陰極層とを備える。

【０００７】

この第１の局面による固体電解コンデンサでは、上記のように、酸化チタンからなる誘電体層は、フッ素と、リン、ホウ素、硫黄およびタングステンからなるグループより選択される少なくとも１つの元素とを含んでいる。これにより、酸化チタンの結晶化を抑制することができるので、誘電体層中には、絶縁性が小さい結晶質の酸化チタンが増加しにくい。その結果、誘電体層の絶縁性の低下を抑制することができ、陽極と陰極層との間の漏れ電流を低減することが可能な固体電解コンデンサを得ることができる。

【０００８】

上記第１の局面による固体電解コンデンサにおいて、好ましくは、誘電体層中のリン、ホウ素、硫黄およびタングステンからなるグループより選択される少なくとも１つの元素の濃度は、陰極層側が大きく、陽極側が小さい。このように構成すれば、誘電体層の表面側である陰極層側の酸化チタンの結晶化をより一層、抑制することができるので、陰極層側の誘電体層には酸化チタンの結晶化に伴う体積変化が生じにくい。これにより、誘電体層の表面からのひび割れの発生を抑制することができるので、誘電体層の絶縁性の低下をさらに抑制することができる。

【０００９】

上記第１の局面による固体電解コンデンサにおいて、好ましくは、誘電体層の厚さは、４ｎｍ～２０ｎｍの範囲である。また、より好ましくは、誘電体層の厚さは、６ｎｍ～１５ｎｍの範囲である。誘電体層の厚さが小さい場合、十分な絶縁性を確保することができず、また、誘電体層の厚さが大きい場合には、誘電体層形成のための陽極酸化時間が長くなり、陽極酸化を行うプロセス中に酸化チタンの結晶化が進行しやすいので、誘電体層の絶縁性が低下する。したがって、誘電体層の厚さを上記範囲とすることにより、誘電体層の絶縁性を十分大きくすることができる。

【００１０】

また、この発明の第２の局面による固体電解コンデンサの製造方法は、チタンからなる陽極を陽極酸化することにより誘電体層を形成する工程と、誘電体層上に陰極層を形成する工程とを備え、誘電体層を形成する工程は、フッ素イオンを含む水溶液中で陽極を陽極酸化する第１工程と、第１工程の後、陽極をリン酸イオン、ホウ酸イオン、硫酸イオンおよびタングステン酸イオンからなるグループより選択される少なくとも１つのイオンを含む水溶液中で陽極酸化する第２工程とを有する。

【００１１】

この第２の局面による固体電解コンデンサの製造方法では、上記のように、第１工程により、フッ素を含む酸化チタンからなる第１の陽極酸化皮膜が形成され、第２工程によりリン、ホウ素、硫黄およびタングステンからなるグループより選択される少なくとも１つの元素を含む酸化チタンからなる第２の陽極酸化皮膜が形成される。これにより、陽極上に上記第１の陽極酸化皮膜と上記第２の陽極酸化皮膜とがこの順で積層した誘電体層を形成することができる。

【００１２】

ここで、第１の陽極酸化皮膜中のフッ素は拡散しやすいので、第１の陽極酸化皮膜上に第２の陽極酸化皮膜を形成することにより、第２の陽極酸化皮膜中にもフッ素を含ませることができる。これに対して、第２の陽極酸化皮膜に含まれる、リン、ホウ素、硫黄およびタングステンからなるグループより選択される少なくとも１つの元素は拡散しにくいので、これらの元素濃度は、第１の陽極酸化皮膜および第２の陽極酸化皮膜からなる誘電体層において、陰極層側で大きく、陽極側で濃度が小さくなる。これらにより、第１の陽極酸化皮膜と第２の陽極酸化皮膜とから構成される酸化チタンからなる誘電体層中に、フッ素と、リン、ホウ素、硫黄およびタングステンからなるグループより選択される少なくとも１つの元素とを含ませることができるので、酸化チタンの結晶化を抑制することができる。その結果、誘電体層中には、絶縁性が小さい結晶質の酸化チタンが増加しにくく、誘

電体層の絶縁性の低下を抑制することができる。

【００１３】

また、リン、ホウ素、硫黄およびタングステンからなるグループより選択される少なくとも１つの元素は、誘電体層中の陰極層側で濃度が大きくなるので、誘電体層の表面側である陰極層側の酸化チタンの結晶化をより一層抑制することができる。これにより、陰極層側の誘電体層には酸化チタンの結晶化に伴う体積変化が生じにくいので、誘電体層の表面からのひび割れの発生を抑制することができる。その結果、誘電体層の絶縁性の低下をさらに抑制することができる。したがって、この第２の局面においては、誘電体層としての絶縁性の低下を抑制し、陽極と陰極層との間の漏れ電流を低減することが可能な固体電解コンデンサを容易に製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１４】

以下、本発明を実施の形態に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施の形態に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【００１５】

図１は本発明の一実施形態に係る固体電解コンデンサの断面構造図である。図１を参照して、以下に、本発明の一実施形態による固体電解コンデンサの構造について説明する。

【００１６】

まず、本発明の一実施形態による固体電解コンデンサ１００では、図１に示すように、陽極リード１ａの周囲にチタン粒子を真空中で焼結成形することにより得られる多孔質焼結体からなる板状の陽極１の表面に、フッ素を含む酸化チタンからなる誘電体層２が形成されている。

【００１７】

誘電体層２は、陽極１側に位置する第１の陽極酸化皮膜２ａと陰極層４側に位置する第２の陽極酸化皮膜２ｂとから構成されており、第２の陽極酸化皮膜２ｂは、フッ素と、リン、ホウ素、硫黄およびタングステンからなるグループより選択される少なくとも１つの元素とを含んでいる。

【００１８】

誘電体層２上には、ポリピロール、ポリチオフェンなどの導電性高分子や二酸化マンガンなどからなる電解質層３が形成されている。電解質層３上には、陰極層４が形成されており、陰極層４は、電解質層３上に形成されるカーボンペーストなどからなる第１導電層４ａと、第１導電層４ａ上に形成される銀ペーストなどからなる第２導電層４ｂとから構成されている。

【００１９】

また、陰極層４上には、導電性接着剤５を介して陰極端子６が接続され、陽極１の陽極リード１ａには、陽極端子７が接続されている。陽極端子７および陰極端子６の端部が外部に引き出されるようにモールド外装樹脂８が形成されている。これにより、本発明の一実施の形態に係る固体電解コンデンサ１００が構成されている。

【００２０】

次に、本発明の一実施形態に係る固体電解コンデンサの製造方法について説明する。

【００２１】

まず、図１を参照して、陽極リード１ａの周囲にチタン粒子を真空中で焼結成形することにより、チタン粒子間が溶着してなる多孔質焼結体からなる板状の陽極１を形成する。

【００２２】

次に、陽極１をフッ化アンモニウム水溶液などのフッ素イオンを含む水溶液中で陽極酸化する第１工程を行う。これにより、陽極１の表面にフッ素を含む酸化チタンからなる第１の陽極酸化皮膜２ａを形成する。

【００２３】

続いて、上記陽極１をリン酸二水素アンモニウム水溶液などのリン酸イオンを含む水溶

液、ホウ酸アンモニウム水溶液などのホウ酸イオンを含む水溶液、硫酸水溶液などの硫酸イオンを含む水溶液、および、タングステン酸ナトリウム水溶液などのタングステン酸イオンを含む水溶液を含む水溶液中で陽極酸化する第２工程を行う。これにより、第１の陽極酸化皮膜２ａ上にリン、ホウ素、硫黄およびタングステンから選択される少なくとも１つの元素を含む酸化チタンからなる第２の陽極酸化皮膜２ｂを形成する。
【００２４】
これより、第１の陽極酸化皮膜２ａおよび第２の陽極酸化皮膜２ｂからなる誘電体層２を形成する。ここで、上記第２工程中に、容易に、第１の陽極酸化皮膜２ａから第２の陽極酸化皮膜２ｂにフッ素が拡散するので、第２の陽極酸化皮膜２ｂ中にもフッ素が含まれる。これに対して、第２の陽極酸化皮膜２ｂ中に含まれているリン、ホウ素、硫黄およびタングステンから選択される少なくとも１つの元素は、第１の陽極酸化皮膜２ａ中に拡散しにくいので、第１の陽極酸化皮膜２ａおよび第２の陽極酸化皮膜２ｂから構成される誘電体層２中では、陰極層４側でこれらの元素の濃度が大きく、陽極側でこれらの元素の濃度が小さくなっている。
【００２５】
次に、各種重合法や熱分解などの方法により、誘電体層２上にポリピロール、ポリチオフェンなどの導電性高分子や二酸化マンガンなどからなる電解質層３を形成する。導電性高分子などからなる電解質層３を用いた場合、電解質層３が陽極１の多孔質焼結体の表面の誘電体層２の隙間を埋めるように誘電体層２の表面に形成される。
【００２６】
その後、電解質層３上にカーボンペーストなどを塗布することにより第１導電層４ａを形成し、第１導電層４ａ上に銀ペーストなどを塗布することにより第２導電層４ｂを形成する。これにより、第１導電層４ａおよび第２導電層４ｂからなる陰極層４を形成する。
【００２７】
次に、陰極層４上に導電性接着剤５を介して陰極端子６を接続する。また、誘電体層２、電解質層３および陰極層４から露出した陽極１の陽極リード１ａに陽極端子７を接続する。その後、陽極端子７および陰極端子６の端部が外部に引き出されるようにモールド外装樹脂８を形成する。以上の方法により、固体電解コンデンサ１００が作製される。
【００２８】
本発明の一実施の形態では、酸化チタンからなる誘電体層２は、フッ素と、リン、ホウ素、硫黄およびタングステンからなるグループより選択される少なくとも１つの元素とを含んでいるので、酸化チタンの結晶化を抑制することができる。これにより、誘電体層２中には、絶縁性が小さい結晶質の酸化チタンが増加しにくいので、誘電体層２の絶縁性の低下を抑制することができ、陽極１と陰極層４との間の漏れ電流を低減することができる。
【００２９】
また、本発明の一実施の形態では、誘電体層２中において、リン、ホウ素、硫黄およびタングステンからなるグループより選択される少なくとも１つの元素の濃度は、陰極層４側が大きく、陽極１側が小さいので、誘電体層２の表面側である陰極層４側の酸化チタンの結晶化をより一層抑制することができる。これにより、陰極層４側の誘電体層２には酸化チタンの結晶化に伴う体積変化が生じにくいので、誘電体層２の表面からのひび割れの発生を抑制することができる。その結果、誘電体層２の絶縁性の低下をさらに抑制することができる。
【００３０】
また、本発明の一実施の形態では、陽極酸化によりフッ素を含む酸化チタンからなる第１の陽極酸化皮膜２ａを形成した後、陽極酸化によりリン、ホウ素、硫黄およびタングステンからなるグループより選択される少なくとも１つの元素を含む酸化チタンからなる第２の陽極酸化皮膜２ｂを形成することにより第１の陽極酸化皮膜２ａと第２の陽極酸化皮膜２ｂとから構成される誘電体層２を形成しているので、誘電体層２中にフッ素と、リン、ホウ素、硫黄およびタングステンからなるグループより選択される少なくとも１つの元

素とを含ませることができるとともに、容易に、リン、ホウ素、硫黄およびタングステンからなるグループより選択される少なくとも１つの元素の濃度が陰極層４側で大きくすることができる。これにより、誘電体層２中の酸化チタンの結晶化を抑制することができるとともに、誘電体層２の表面からのひび割れの発生を抑制することができるので、誘電体層２の絶縁性の低下が抑制された固体電解コンデンサを容易に作製することができる。

【００３１】

また、本発明の一実施形態では、陽極１は、多孔質焼結体からなる板状の基体から構成されているが、本発明はこれに限らず、板状および箔状のチタン基体から構成されてもよい。

【００３２】

また、本発明の一実施形態では、誘電体層２と陰極層４と間には電解質層３が形成されているが、本発明はこれに限らず、電解質層３を形成することなく、陰極層４を誘電体層２上に直接形成してもよい。

【実施例】

【００３３】

以下の実施例では、固体電解コンデンサを作製し、上記実施形態に用いる陽極および誘電体層の評価を行った。

【００３４】

（実施例１）

図２は、本発明の実施例１の固体電解コンデンサの構造および評価方法を示す図である。図２を参照して、以下に、本発明の実施例１による固体電解コンデンサおよびその作製方法について説明する。

【００３５】

（酸化ステップ１）

まず、約５０ｍｍ長×約１０ｍｍ幅×約１００μｍ厚の約９９．９９％の純度を有するチタン板からなる陽極１１を約５０℃に保持した約０．１重量％のフッ化アンモニウム水溶液（フッ酸イオン濃度：約０．０５重量％）中において約５Ｖの定電圧で約３０分間陽極酸化を行い、陽極１１上に酸化チタンからなる第１の陽極酸化皮膜２ａを形成した。ここで、フッ化アンモニウム水溶液は、本発明の「フッ素イオンを含む水溶液」の一例である。

【００３６】

（酸化ステップ２）

続いて、上記陽極１１を約５０℃に保持した約０．１重量％のリン酸二水素アンモニウム水溶液中において約５Ｖの定電圧で約３０分間陽極酸化を行い、第１の陽極酸化皮膜２ａ上に酸化チタンからなる第２の陽極酸化皮膜２ｂを形成した。ここで、リン酸二水素アンモニウム水溶液は、本発明の「リン酸イオンを含む水溶液」の一例である。

【００３７】

以上の酸化ステップ１および酸化ステップ２により、陽極１１上に第１の陽極酸化皮膜２ａおよび第２の陽極酸化皮膜２ｂからなる約１０ｎｍの厚さを有する酸化チタンからなる誘電体層２を形成した。

【００３８】

（電解質層および陰極層の形成）

次に、電解重合により、誘電体層２上に、ポリピロールからなる電解質層３を形成し、さらに、電解質層３上にカーボンペーストおよび銀ペーストをそれぞれ塗布することにより、第１導電層４ａおよび第２導電層４ｂからなる陰極層４を形成した。このようにして、実施例１の固体電解コンデンサＡを作製した。

【００３９】

（比較例１）

比較例１では、実施例１で行った酸化ステップ２を行わない以外は、実施例１と同様に固体電解コンデンサＸを作製した。このとき、酸化ステップ１の陽極酸化時間を約６０分

とすることで、陽極上に約１０ｎｍの厚さを有する第１の陽極酸化皮膜を形成した。すなわち、比較例１の固体電解コンデンサＸでは、第２の陽極酸化皮膜がなく、第１の陽極酸化皮膜だけからなる誘電体層が形成されている。

【００４０】

（比較例２）

比較例２では、実施例１で行った酸化ステップ１を行わない以外は、実施例１と同様に固体電解コンデンサＹを作製した。このとき、酸化ステップ２の陽極酸化時間を約６０分とすることで、陽極上に約１０ｎｍの厚さを有する第２の陽極酸化皮膜を形成した。すなわち、比較例２の固体電解コンデンサＹでは、第１の陽極酸化皮膜がなく、第２の陽極酸化皮膜だけからなる誘電体層が形成されている。

【００４１】

（評価）

図３は、本発明の実施例１の固体電解コンデンサＡについて、ＥＳＣＡ（Ｅｌｅｃｔｒｏｎ Ｓｐｅｃｔｒｏｓｃｏｐｙ ｆｏｒ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ａｎａｌｙｓｉｓ）による測定結果を示す図である。なお、本測定時には、電解質層３および陰極層４を形成していない試料を用いた。図３において、縦軸はコンデンサ中の元素の含有量を示し、横軸はＥＳＣＡの測定におけるスパッタ時間を示す。スパッタ時間は、コンデンサの厚み方向の位置に対応し、スパッタ時間１分あたりのスパッタ深さは約１ｎｍとなっている。

【００４２】

図３に示すように、実施例１の固体電解コンデンサＡの陽極１１および誘電体層２では、酸素（Ｏ）の分布より、陽極１１上にチタン（Ｔｉ）および酸素（Ｏ）を含み、約１０ｎｍの厚さを有する誘電体層２が形成されていることがわかった。これより、誘電体層２では酸化チタンが形成されていることがわかった。また、図３において、誘電体層２の図中右側に位置する酸素（Ｏ）がほとんど存在しない領域は陽極１１である。

【００４３】

また、図３より、誘電体層２は、表面側（陰極層４側）に位置するフッ素（Ｆ）とリン（Ｐ）とを含む約６ｎｍの厚さを有する領域（ｉ）と、陽極１１側に位置し、フッ素（Ｆ）を含むがリン（Ｐ）を含まない約４ｎｍの厚さを有する領域（ｉｉ）とからなり、領域（ｉ）は、上記酸化ステップ２で形成された第２の陽極酸化皮膜２ｂであり、領域（ｉｉ）は、上記酸化ステップ１で形成された第１の陽極酸化皮膜２ａであることがわかった。

【００４４】

領域（ｉｉ）の内部には、フッ素（Ｆ）が約３原子％含まれており、このフッ素（Ｆ）が領域（ｉ）に拡散したと考えられる。また、領域（ｉ）には、リン（Ｐ）の濃度が表面側（陰極層４側）で最も大きく（約４原子％）、内部に向かって減少していることがわかった。

【００４５】

同様に、比較例１および比較例２の固体電解コンデンサＸおよびＹについてもＥＳＣＡによる組成評価を行った。その結果、固体電解コンデンサＸの誘電体層中には、フッ素が含まれているがリンは含まれていないことがわかった。また、固体電解コンデンサＹの誘電体層中にはリンが含まれているが、フッ素は含まれていないことがわかった。

【００４６】

次に、実施例１および比較例１および比較例２の各固体電解コンデンサについて、図２に示すように、陽極と陰極層との間に約２．５Ｖの定電圧を印加し、約２０秒後の漏れ電流を測定した。これらの結果を表１に示す。なお、表１においては、実施例１の測定結果を１００として、比較例１および２の測定結果を規格化した値を示している。

【００４７】

【表１】

	漏れ電流
固体電解コンデンサA	１００
固体電解コンデンサX	７００
固体電解コンデンサY	１０００

表１に示すように、実施例１の固体電解コンデンサＡの漏れ電流は、比較例１の固体電解コンデンサＸの漏れ電流の約１／７に、比較例２の固体電解コンデンサＹの漏れ電流の約１／１０に、それぞれ低減していることがわかった。以上のことから、実施例１の固体電解コンデンサＡは、誘電体層２中にフッ素およびリンが含まれることにより、漏れ電流が低減されていることが判明した。

【００４８】

（実施例２）

実施例２では、実施例１で行った酸化ステップ２において、約０．１重量％のリン酸二水素アンモニウム水溶液に代えて約０．１重量％のホウ酸アンモニウム水溶液を用いた以外は、実施例１と同様に固体電解コンデンサＡ１を作製した。ここで、ホウ酸アンモニウム水溶液は、本発明の「ホウ酸イオンを含む水溶液」の一例である。

【００４９】

そして、実施例１と同様にＥＳＣＡによる誘電体層の組成分析を行った結果、チタンからなる陽極上に、約１０ｎｍの厚さを有する誘電体層が形成されており、この誘電体層では、フッ素を含む酸化チタンからなる第1の陽極酸化皮膜と、フッ素およびホウ素を含む酸化チタンからなる第２の陽極酸化皮膜とがこの順で積層されていることがわかった。

【００５０】

（実施例３）

実施例３では、実施例１で行った酸化ステップ２において、約０．１重量％のリン酸二水素アンモニウム水溶液に代えて約０．１重量％のタングステン酸アンモニウム水溶液を用いた以外は、実施例１と同様に固体電解コンデンサＡ２を作製した。ここで、タングステン酸アンモニウム水溶液は、本発明の「タングステン酸イオンを含む水溶液」の一例である。

【００５１】

そして、実施例１と同様にＥＳＣＡによる誘電体層の組成分析を行った結果、チタンからなる陽極上に、約１０ｎｍの厚さを有する誘電体層が形成されており、この誘電体層では、フッ素を含む酸化チタンからなる第1の陽極酸化皮膜と、フッ素およびタングステンを含む酸化チタンからなる第２の陽極酸化皮膜とがこの順で積層されていることがわかった。

【００５２】

（実施例４）

実施例４では、実施例１で行った酸化ステップ２において、約０．１重量％のリン酸二水素アンモニウム水溶液に代えて約０．１重量％の硫酸水溶液を用いた以外は、実施例１と同様に固体電解コンデンサＡ３を作製した。ここで、硫酸水溶液は、本発明の「硫酸イオンを含む水溶液」の一例である。

【００５３】

そして、実施例１と同様にＥＳＣＡによる誘電体層の組成分析を行った結果、チタンからなる陽極上に、約１０ｎｍの厚さを有する誘電体層が形成されており、この誘電体層では、フッ素を含む酸化チタンからなる第1の陽極酸化皮膜と、フッ素およびイオウを含む酸化チタンからなる第２の陽極酸化皮膜とがこの順で積層されていることがわかった。

【００５４】

（実施例５）

実施例５では、実施例１で行った酸化ステップ２において、約０．１重量％のリン酸二

水素アンモニウム水溶液に代えて、約０．１重量％のリン酸二水素アンモニウム水溶液と約０．１重量％のタングステン酸水溶液とを重量比で約１：１に混合した水溶液を用いた以外は、実施例１と同様に固体電解コンデンサＡ４を作製した。ここで、リン酸二水素アンモニウム水溶液およびタングステン酸水溶液を混合した水溶液は、本発明の「リン酸イオンおよびタングステン酸イオンを含む水溶液」の一例である。

【００５５】

そして、実施例１と同様にＥＳＣＡによる誘電体層の組成分析を行った結果、チタンからなる陽極上に、約１０ｎｍの厚さを有する誘電体層が形成されており、この誘電体層では、フッ素を含む酸化チタンからなる第１の陽極酸化皮膜と、フッ素、リンおよびタングステンを含む酸化チタンからなる第２の陽極酸化皮膜とがこの順で積層されていることがわかった。

【００５６】

次に、実施例１と同様に、実施例２～５の固体電解コンデンサＡ１～Ａ４についても、陽極と陰極層との間に約２．５Ｖの定電圧を印加し、約２０秒後の漏れ電流を測定した。これらの結果を表２に示す。なお、表２においても、表１と同様に、実施例１の測定結果を１００として、実施例２～５の測定結果を規格化した値を示している。

【００５７】

【表２】

	漏れ電流
固体電解コンデンサＡ	１００
固体電解コンデンサＡ１	１５０
固体電解コンデンサＡ２	１０２
固体電解コンデンサＡ３	１２０
固体電解コンデンサＡ４	１１０

表２に示すように、実施例２～５に示す固体電解コンデンサでは、いずれも表１に示す比較例１および比較例２の固体電解コンデンサＸおよびＹよりも漏れ電流が小さいことがわかる。以上のことから、実施例２～５の固体電解コンデンサＡ１～Ａ４は、誘電体層中にフッ素と、リン、ホウ素、硫黄およびタングステンからなるグループより選択される少なくとも１つの元素とが含まれることにより、漏れ電流が低減されていることが判明した。

【００５８】

また、表２より、誘電体層の漏れ電流の低減に対しては、第２の陽極酸化皮膜中にリンおよびタングステンの少なくともいずれかが含まれることが有効であり、より好ましくは、リンおよびタングステンのいずれか１つの元素が第２の陽極酸化皮膜中に含まれているのがよいことがわかった。

【００５９】

（実施例６）

実施例６においては、本発明の誘電体層の厚みと陽極と陰極層との間の漏れ電流との相関について検証を行った。

【００６０】

ここで、実施例６においては、上記の実施例１の固体電解コンデンサＡの作製において、酸化ステップ１および酸化ステップ２の陽極酸化時の電圧を等しくするとともに、その値をそれぞれ約１Ｖ、約２Ｖ、約３Ｖ、約７．５Ｖ、約１０Ｖ、約１２．５Ｖと変え、それ以外は、上記実施例１の固体電解コンデンサＡ１と同様に各固体電解コンデンサＢ１～Ｂ６をそれぞれ作製した。

【００６１】

そして、実施例１と同様にＥＳＣＡによる各固体電解コンデンサＢ１～Ｂ６の誘電体層の組成分析を行った結果、チタンからなる陽極上に誘電体層が形成されており、この誘電

体層では、フッ素を含む酸化チタンからなる第１の陽極酸化皮膜と、フッ素およびリンを含む酸化チタンからなる第２の陽極酸化皮膜とがこの順で積層されていることがわかった。また、各固体電解コンデンサＢ１～Ｂ６の誘電体層の厚さは、それぞれ、約２ｎｍ、約４ｎｍ、約６ｎｍ、約１５ｎｍ、約２０ｎｍおよび約２５ｎｍであることがわかった。

【００６２】

次に、実施例１と同様に、実施例６の各固体電解コンデンサＢ１～Ｂ６についても、陽極と陰極層との間に陽極酸化時の印加電圧の約１／２の電圧、すなわち、約０．５Ｖ、約１Ｖ、約１．５Ｖ、約３．８Ｖ、約５Ｖ、約６．３Ｖの定電圧をそれぞれ印加し、約２０秒後の漏れ電流を測定した。これらの結果を表３に示す。なお、表３においても、表１と同様に、実施例１の測定結果を１００として、実施例６の測定結果を規格化した値を示している。

【００６３】

【表３】

	誘電体層厚み（nm）	漏れ電流
固体電解コンデンサＢ１	2	５５０
固体電解コンデンサＢ２	4	１３０
固体電解コンデンサＢ３	6	１０２
固体電解コンデンサＡ	１０	１００
固体電解コンデンサＢ４	１５	１０４
固体電解コンデンサＢ５	２０	１２５
固体電解コンデンサＢ６	２５	５００

表３に示すように、実施例６の固体電解コンデンサＢ１～Ｂ６では、いずれも表１に示す比較例１および比較例２の固体電解コンデンサＸおよびＹよりも漏れ電流が小さいことがわかる。また、表３の結果より、誘電体層の厚さは、４ｎｍ～２０ｎｍの範囲が好ましく、さらに好ましくは、６ｎｍ～１５ｎｍの範囲であることが判明した。

【図面の簡単な説明】

【００６４】

【図１】本発明の一実施形態に係る固体電解コンデンサの断面構造図である。

【図２】本発明の実施例１の固体電解コンデンサの構造および評価方法を示す図である。

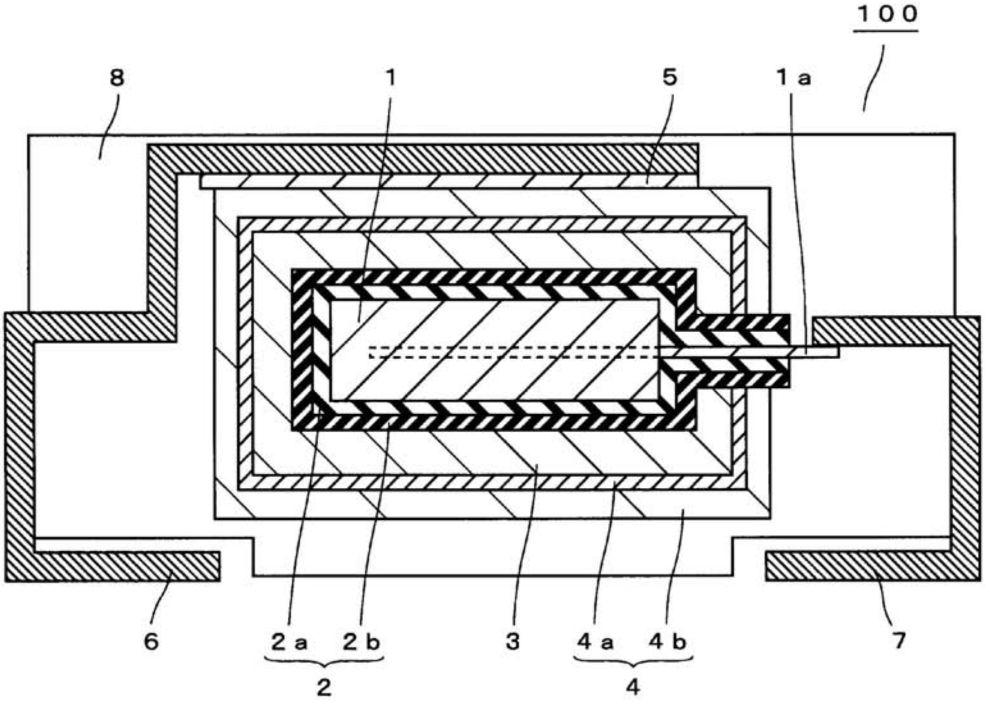
【図３】本発明の実施例１の固体電解コンデンサで用いた陽極および誘電体層についてのＥＳＣＡによる測定結果を示す図である。

【符号の説明】

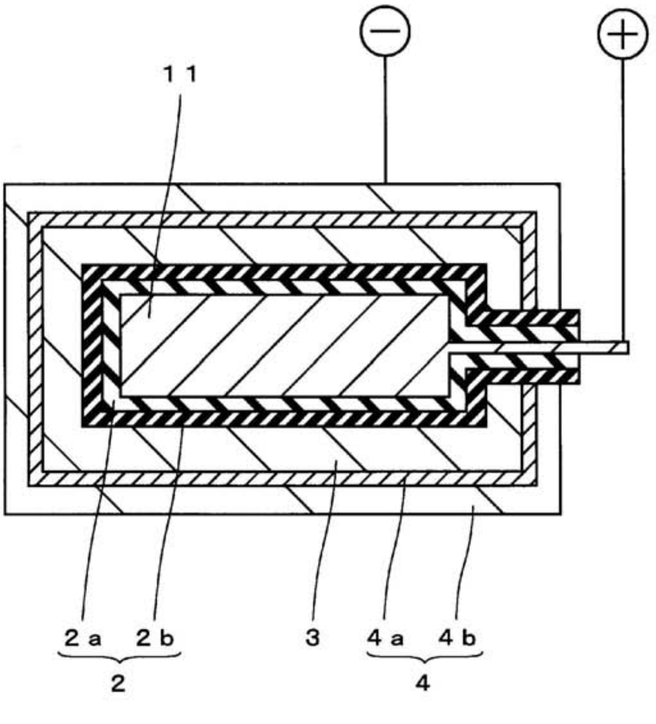
【００６５】

１、１１　陽極
１ａ　陽極リード
2　誘電体層
２ａ　第１の陽極酸化皮膜
２ｂ　第２の陽極酸化皮膜
3　電解質層
4　陰極層
４ａ　第１導電層
４ｂ　第２導電層
5　導電性接着剤
6　陰極端子
7　陽極端子
8　モールド外装樹脂
１００　固体電解コンデンサ

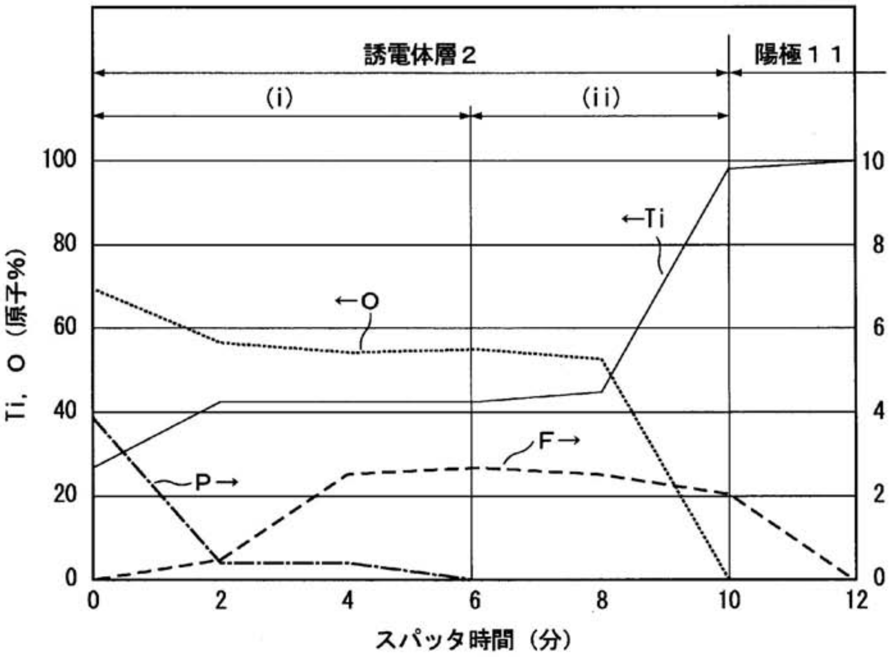
【図１】



【図２】



【図３】


誘電体層２
陽極１１
(i)
(ii)
←Ti
←O
F→
P→
Ti, O（原子%）
F, P（原子%）
0
20
40
60
80
100
0
2
4
6
8
10
12
スパッタ時間（分）