

(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2005-294402  
(P2005-294402A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005.10.20)

| (51) Int. Cl. <sup>7</sup> | F I         | テーマコード (参考) |
|----------------------------|-------------|-------------|
| HO 1 G 9/052               | HO 1 G 9/05 | K           |
| HO 1 G 9/00                | HO 1 G 9/14 | A           |
| HO 1 G 9/012               | HO 1 G 9/05 | E           |
| HO 1 G 9/14                | HO 1 G 9/24 | C           |

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

|           |                              |          |  |
|-----------|------------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2004-104842 (P2004-104842) | (71) 出願人 | 000001889<br>三洋電機株式会社<br>大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 |
| (22) 出願日  | 平成16年3月31日(2004.3.31)        | (74) 代理人 | 100111383<br>弁理士 芝野 正雅                     |
|           |                              | (72) 発明者 | 高谷 和宏<br>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 | 矢野 睦<br>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<br>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        |

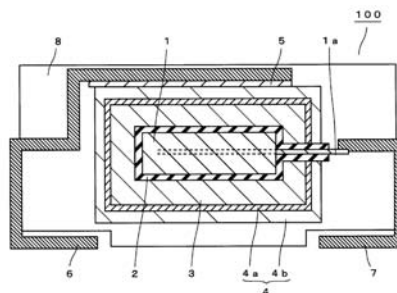
(54) 【発明の名称】 固体電解コンデンサおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 等価直列抵抗が小さい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の周囲にタンタル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、フッ素を含む酸化タンタルからなる誘電体層2が形成されている。誘電体層2上には、二酸化マンガ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、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。そして、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】**

タンタルからなる陽極と、  
前記陽極上に形成され、フッ素を含む酸化タンタル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】**

前記誘電体層中のフッ素濃度は、0.01重量%～1.0重量%の範囲である、請求項 1 に記載の固体電解コンデンサ。

**【請求項 3】**

タンタルからなる陽極をフッ素イオンを含む水溶液中で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、タンタルからなる基体を陽極酸化することにより酸化タンタルを形成し、これを誘電体層として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 参照）。ここで、従来の固体電解コンデンサでは、等価直列抵抗（ESR）を低減するために、誘電体層と陰極層との間に、二酸化マンガンをポリピロール、ポリアニリンなどの導電性高分子などが電解質層として形成される。

【特許文献 1】特開平 10 - 135080 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、上記のように酸化タンタルを誘電体層として用いる従来の固体電解コンデンサにおいても、100kHz 付近の高周波領域での ESR 特性については未だ十分でない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、等価直列抵抗が小さい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、等価直列抵抗が小さい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、タンタルからなる陽極と、陽極上に形成され、フッ素を含む酸化タンタル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、酸化タンタルからなる誘電体層は、フッ素を含んでいる。これにより、誘電体層の損失抵抗が減少するので、等価直列抵抗の小さい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、誘電体層中のフッ素濃度は、0.01重量%～1.0重量%の範囲である。また、より好ましいフッ素濃度は、0.02重量%～0.75重量%の範囲である。また、さらに好ましいフッ素濃度は、

10

20

30

40

50

0.1重量%～0.5重量%の範囲である。このように構成すれば、容易に、高周波領域での等価直列抵抗を小さくすることができる。

【0009】

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、タンタルからなる陽極をフッ素イオンを含む水溶液中で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る。

【0010】

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、フッ素イオンを含む水溶液中で陽極酸化を行うことにより、フッ素を含む酸化タンタルからなる誘電体層を形成することができる。これにより、誘電体層の損失抵抗が減少し、等価直列抵抗を小さくすることができる。

10

【0011】

さらに、フッ素イオンを含む水溶液中で陽極酸化を行うことにより、フッ素イオンがタンタルからなる陽極の表面を凹凸形状を有するように溶解するので、陽極の表面積が増大する。これにより、陽極とその上に形成される誘電体層との界面の接触面積が増加し、陽極と誘電体層との接触抵抗がさらに低減される。その結果、等価直列抵抗を小さく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】

【0012】

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。

20

【0013】

図1は本発明の一実施形態によ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。

【0014】

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の周囲にタンタル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、フッ素を含む酸化タンタルからなる誘電体層2が形成されている。誘電体層2上には、二酸化マンガンやポリピロール、ポリアニリンなどの導電性高分子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。

30

【0015】

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。そして、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。

【0016】

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

40

【0017】

まず、図1を参照して、陽極リード1aの周囲にタンタル粒子を真空中で焼結成形することにより、タンタル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。

【0018】

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を行う。これにより、陽極1の表面にフッ素を含む酸化タンタルからなる誘電体層2を形成する。

【0019】

50

次に、各種重合法や熱分解などの方法などにより、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。

【0020】

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 4 a を形成し、第 1 導電層 4 a 上に銀ペーストなどを塗布することにより第 2 導電層 4 b を形成する。これにより、第 1 導電層 4 a および第 2 導電層 4 b からなる陰極層 4 を形成する。

【0021】

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 1 a 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。

10

【0022】

本発明の一実施の形態では、陽極 1 上に形成されている酸化タンタルからなる誘電体層 2 は、フッ素を含んでおり、これにより、誘電体層 2 の損失抵抗が減少するので、等価直列抵抗の小さい固体電解コンデンサを得ることができる。

【0023】

また、本発明の一実施の形態では、フッ素イオンを含む水溶液中で陽極酸化を行うことにより、フッ素イオンがタンタルからなる陽極 1 の表面を凹凸形状を有するように溶解するので、陽極 1 の表面積が増大する。これにより、陽極 1 とその上に形成される誘電体層 2 との界面の接触面積が増加し、陽極 1 と誘電体層 2 との接触抵抗がさらに低減される。その結果、等価直列抵抗を小さく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。

20

【0024】

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、棒状や箔状の基体から構成されてもよい。

【0025】

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。

30

【実施例】

【0026】

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。

【0027】

(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。

40

【0028】

まず、陽極リード 1 a 上に約 99% の純度を有するタンタル粒子を真空中で焼結成形することにより、約 4 mm 長 × 約 4 mm 幅 × 約 500 μm 厚の板状のタンタル多孔質焼結体からなる陽極 1 を形成する。

【0029】

次に、その陽極 1 を約 60 度に保持した約 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 15 V の定電圧で約 10 時間陽極酸化を行い、陽極 1 上に約 30 nm の厚さを有する酸化タンタルからなる誘電体層 2 を形成した。

【0030】

50

この誘電体層 2 を E S C A ( E l e c t r o n S p e c t r o s c o p y f o r C h e m i c a l A n a l y s i s ) により測定した結果、誘電体層 2 中のフッ素濃度は、約 0 . 1 重量%であった。

【 0 0 3 1 】

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 4 a および第 2 導電層 4 b を形成した。これにより、電解質層 3 上に、第 1 導電層 4 a および第 2 導電層 4 b 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。

【 0 0 3 2 】

( 比較例 1 )

比較例 1 では、実施例 1 の陽極酸化の工程で用いた約 0 . 1 重量%のフッ化アンモニウム水溶液に代えて、約 0 . 1 重量%の硝酸水溶液を用いる以外は、実施例 1 と同様に固体電解コンデンサ X を作製した。すなわち、比較例 1 の固体電解コンデンサ X では、陽極上にフッ素を含まない酸化タンタルからなる誘電体層が形成されている。

【 0 0 3 3 】

次に、実施例 1 および比較例 1 の各固体電解コンデンサについて、図 2 に示すように、L C R メータを用いて、陽極と陰極層との間に電圧を印加することにより、約 1 0 0 k H z の周波数における等価直列抵抗 ( E S R ) 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、比較例 1 の測定結果を 1 0 0 として、実施例 1 の測定結果を規格化した値を示している。

【 0 0 3 4 】

【 表 1 】

|             | E S R |
|-------------|-------|
| 固体電解コンデンサ A | 6 0   |
| 固体電解コンデンサ X | 1 0 0 |

表 1 に示すように、実施例 1 の固体電解コンデンサ A の E S R は、比較例 1 の固体電解コンデンサ X の E S R の約 6 0 % に低減していることがわかった。これより、酸化タンタルからなる誘電体層 2 中にフッ素が含まれることにより、E S R が低減することがわかった。また、この誘電体層 2 の形成は、フッ素イオンを含む水溶液中で陽極酸化することにより行っているため、水溶液中のフッ素イオンがタンタルからなる陽極 1 の表面は凹凸形状を有するように溶解されていると考えられる。その結果、陽極 1 の表面積が増大し、陽極 1 とその上に形成される誘電体層 2 との界面の接触面積が増加したことにより、陽極 1 と誘電体層 2 との接触抵抗がさらに低減されていると考えられる。

【 0 0 3 5 】

( 実施例 2 )

実施例 2 においては、本発明の誘電体層中のフッ素濃度と E S R との相関について検証を行った。

【 0 0 3 6 】

ここで、実施例 2 においては、上記の実施例 1 の陽極酸化の工程で用いた約 0 . 1 重量%のフッ化アンモニウム水溶液に代えて、それぞれ、約 0 . 0 0 6 重量%、約 0 . 0 1 重量%、約 0 . 0 2 重量%、約 0 . 0 5 重量%、約 0 . 5 重量%、約 0 . 7 5 重量%、約 1 . 0 重量%、および約 1 . 2 重量%のフッ化アンモニウム水溶液を用いる以外は、実施例 1 と同様に固体電解コンデンサ B 1 ~ B 8 を作製した。

【 0 0 3 7 】

この固体電解コンデンサ B 1 ~ B 8 の各誘電体層を E S C A により測定した結果、誘電体層中のフッ素濃度は、それぞれ、約 0 . 0 0 5 重量%、約 0 . 0 1 重量%、約 0 . 0 2 重量%、約 0 . 0 5 重量%、約 0 . 5 重量%、約 0 . 7 5 重量%、約 1 . 0 重量%、およ

10

20

30

40

50

び約 1.2 重量%であった。

【0038】

さらに、固体電解コンデンサ B 1 ~ B 8 について、実施例 1 と同様に、ESR を測定した。これらの結果を表 2 に示す。なお、表 2 においては、比較例 1 の測定結果を 100 とし、実施例 2 の測定結果を規格化した値を示している。

【0039】

【表 2】

|               | フッ素含有量 (重量%) | ESR |
|---------------|--------------|-----|
| 固体電解コンデンサ B 1 | 0.005        | 90  |
| 固体電解コンデンサ B 2 | 0.01         | 66  |
| 固体電解コンデンサ B 3 | 0.02         | 62  |
| 固体電解コンデンサ B 4 | 0.05         | 62  |
| 固体電解コンデンサ A   | 0.1          | 60  |
| 固体電解コンデンサ B 5 | 0.5          | 58  |
| 固体電解コンデンサ B 6 | 0.75         | 61  |
| 固体電解コンデンサ B 7 | 1.0          | 66  |
| 固体電解コンデンサ B 8 | 1.2          | 84  |

10

表 2 より、実施例 2 の固体電解コンデンサ B 1 ~ B 8 では、いずれも表 1 に示す比較例 1 の固体電解コンデンサ X よりも ESR が小さいことがわかった。また、表 2 より、誘電体層中のフッ素濃度が小さい場合および誘電体層中のフッ素濃度が大きい場合には、ESR がともに増加する傾向があることがわかった。これより、誘電体層中のフッ素濃度は、0.01 重量% ~ 1.0 重量% の範囲が好ましく、より好ましくは、0.02 重量% ~ 0.75 重量% の範囲であり、さらに好ましくは、0.1 重量% ~ 0.5 重量% の範囲であることが判明した。

20

【0040】

(実施例 3)

実施例 3 においては、本発明の陽極酸化時に用いる水溶液の種類について検討を行った。

【0041】

ここで、実施例 1 の陽極酸化の工程で用いた約 0.1 重量% のフッ化アンモニウム水溶液に代えて、約 0.16 重量% のフッ化カリウム水溶液、約 0.11 重量% のフッ化ナトリウム水溶液、および約 0.05 重量% のフッ酸水溶液を用いる以外は、実施例 1 と同様に固体電解コンデンサ C 1 ~ C 3 を作製した。このとき、各水溶液中のフッ素イオン濃度はいずれも約 0.05 重量% であった。また、形成された各誘電体層を ESCA により測定した結果、誘電体層中のフッ素濃度は、いずれも約 0.1 重量% であった。

30

【0042】

さらに、固体電解コンデンサ C 1 ~ C 3 について、実施例 1 と同様に、ESR を測定した。これらの結果を表 3 に示す。なお、表 3 においては、比較例 1 の測定結果を 100 とし、実施例 3 の測定結果を規格化した値を示している。

40

【0043】

【表 3】

|               | ESR |
|---------------|-----|
| 固体電解コンデンサ C 1 | 60  |
| 固体電解コンデンサ C 2 | 60  |
| 固体電解コンデンサ C 3 | 60  |
| 固体電解コンデンサ A   | 60  |

表 3 より、実施例 3 の固体電解コンデンサ C 1 ~ C 3 では、いずれも表 1 に示す比較例

50

1の固体電解コンデンサXよりもESRが小さく、実施例1の固体電解コンデンサAと同等の特性が得られていることがわかった。

これより、陽極酸化に用いる水溶液としては、フッ化アンモニウム水溶液に代えて、フッ化カリウム水溶液、フッ化ナトリウム水溶液、フッ酸水溶液を用いてもESRの低減が可能であることが判明した。

【図面の簡単な説明】

【0044】

【図1】本発明の一実施形態によ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。

【符号の説明】

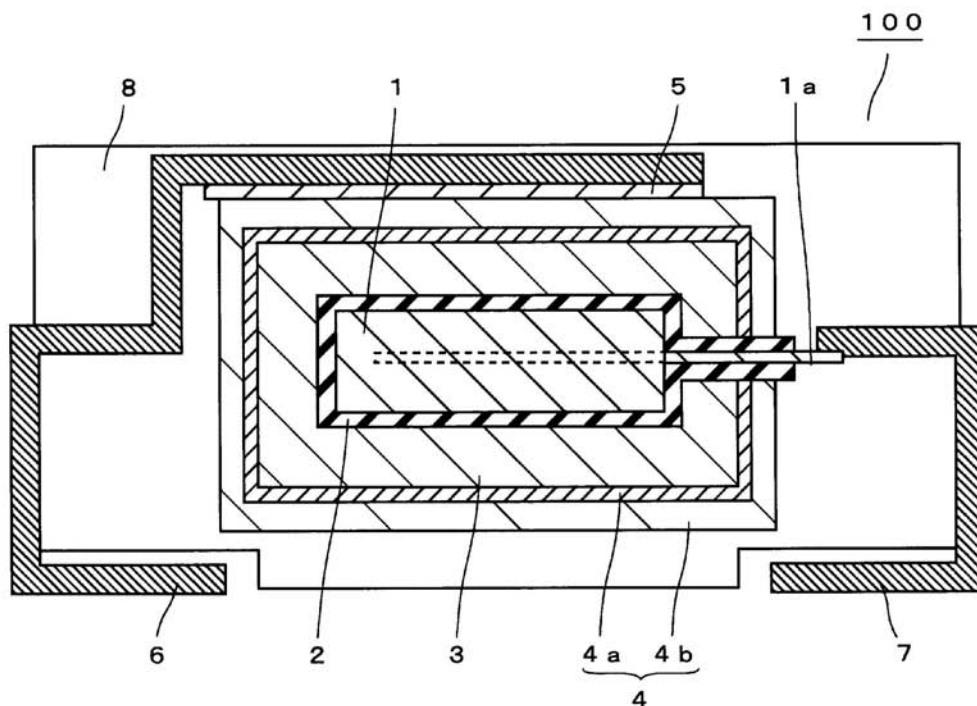
10

【0045】

- 1 陽極
- 1 a 陽極リード
- 2 誘電体層
- 3 電解質層
- 4 陰極層
- 4 a 第1導電層
- 4 b 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

20

【図1】



【 図 2 】

