

(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
2016年1月14日(14.01.2016)

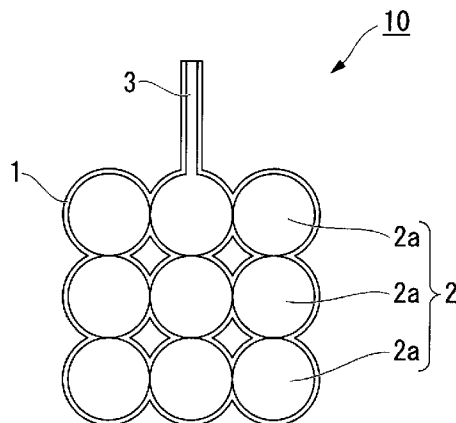


(10) 国際公開番号
WO 2016/006290 A1

- (51) 国際特許分類:
H01G 9/052 (2006.01) *H01G 9/07* (2006.01)
H01G 9/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/060720
- (22) 国際出願日: 2015年4月6日(06.04.2015)
- (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 2014-141485 2014年7月9日(09.07.2014) 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 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 光本 竜一(MITSUMOTO Ryuichi); 〒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: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 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, 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, ST, 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: CAPACITOR ANODE, SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR ELEMENT, SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR, AND METHOD FOR PRODUCING CAPACITOR ANODE

(54) 発明の名称: コンデンサ陽極体、固体電解コンデンサ素子、固体電解コンデンサおよびコンデンサ陽極体の製造方法



(57) Abstract: When forming a conductive polymer layer serving as a cathode of a solid electrolytic capacitor, in order to obtain a high capacitance even with a small number of times of polymerization, a capacitor anode according to the present invention includes a tungsten sintered body (2) and is provided with a dielectric film (1). A vanadium oxide is adhered to the surface of the dielectric film (1).

(57) 要約: 固体電解コンデンサの陰極となる導電性高分子層を形成する際、少ない重合処理回数でも高い容量を得るために、本発明のコンデンサ陽極体は、タンゲステン焼結体(2)を含み誘電体被膜(1)を備えるコンデンサ陽極体であって、前記誘電体被膜(1)表面上にバナジウム酸化物が付着している。



WO 2016/006290 A1

明 細 書

発明の名称：

コンデンサ陽極体、固体電解コンデンサ素子、固体電解コンデンサおよび
コンデンサ陽極体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、コンデンサ陽極体、固体電解コンデンサ素子、固体電解コンデンサおよびコンデンサ陽極体の製造方法に関する。

本願は、2014年7月9日に、日本に出願された特願2014-141485号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 固体電解コンデンサ素子は、弁作用金属粉の焼結体等の導電体を陽極体と、その陽極体の表層をリン酸などの電解質水溶液中で電解酸化して表面に形成した金属酸化物の誘電体層と、その上に電解重合等により形成された導電性高分子からなる固体の陰極層（半導体層）とで構成される。

[0003] 例えば特許文献1には、弁作用金属としてタンタル、ニオブ、チタン、アルミニウム、ハフニウム、ジルコニウム等を用いた電解コンデンサが記載されている。例えば特許文献2には、弁作用金属としてニオブを用いた電解コンデンサが記載されている。

[0004] 上記に挙げられた弁作用金属の他にも、例えば特許文献3には、タングステン粉の焼結体を用いた電解コンデンサが記載されている。タングステン粉の焼結体を用いた電解コンデンサは、他の弁作用金属の焼結体を用いた電解コンデンサと比べて大きな容量を得ることができる。これに対し、タングステン粉の焼結体を用いた電解コンデンサは、化成工程において被膜が割れてしまうという問題、漏れ電流が大きいという問題等があり、検討が進められている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2010-245115号公報

特許文献2：特開2009-38365号公報

特許文献3：特開2004-349658号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 化成工程において被膜が割れてしまうという問題、漏れ電流が大きいという問題は、化成条件やタングステン材料を改良することにより、改善が進んでいる。しかしながら、タングステンの焼結体を用いた固体電解コンデンサ素子は、半導体層を形成する際の電解重合時に十分な層厚を得るために時間がかかるという問題がある。この問題については十分な改善が進んでいなかった。

半導体層は、電解重合を複数回行うことで、焼結体内部の細孔表面まで均一に形成することができる。しかし、タングステンの焼結体を用いた固体電解コンデンサ素子では、その回数を多くしないと十分な層厚を得ることができなかった。この電解重合処理は一回毎に一時間以上の時間がかかるため、生産性の面で問題があった。

生産性を考慮して、電解重合処理回数を減らすと、半導体層が密に形成されず十分な容量を得ることができないという問題があった。

[0007] 本発明は、上記事情を鑑みてなされたものであり、少ない処理回数でも高い容量を得ることができるコンデンサ陽極体、固体電解コンデンサ素子、固体電解コンデンサおよびコンデンサ陽極体の製造方法を得ることを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、鋭意検討の結果、タングステン焼結体を含むコンデンサ陽極体の表面に形成された誘電体被膜表面上にバナジウム酸化物を付着させることで、少ない電解重合処理回数でも高い容量を得ることができるコンデンサ陽極体、固体電解コンデンサ素子、固体電解コンデンサおよびコンデンサ陽極体の製造方法を見出した。

すなわち、本発明は以下に示す構成を備えるものである。

- [0009] (1) 本発明の一態様にかかるコンデンサ陽極体は、タングステン焼結体を含み、表面に誘電体被膜を備えるコンデンサ陽極体であって、前記誘電体被膜表面上にバナジウム酸化物が付着している。
- [0010] (2) 上記(1)に記載のコンデンサ陽極体は、前記バナジウム酸化物が五酸化二バナジウムであってもよい。
- [0011] (3) 上記(1)または(2)に記載のコンデンサ陽極体は、バナジウム元素の含有量が、バナジウム元素及びタングステン元素の含有量の合計値に対して0.002～0.2質量%であってもよい。
- [0012] (4) 上記(1)～(3)のいずれか一つに記載のコンデンサ陽極体は、前記バナジウム酸化物が誘電体被膜の表面から5nmまでの範囲に付着しているてもよい。
- [0013] (5) 上記(1)～(4)のいずれか一つに記載のコンデンサ陽極体は、前記タングステン焼結体の少なくとも一部がケイ化されていてもよい。
- [0014] (6) 本発明の一態様にかかる固体電解コンデンサ素子は、上記(1)～(5)のいずれか一つに記載のコンデンサ陽極体の誘電体被膜の上に、さらに半導体層が積層されている。
- [0015] (7) 本発明の一態様にかかる固体電解コンデンサは、上記(6)に記載の固体電解コンデンサ素子を備える。
- [0016] (8) 本発明の一態様にかかるコンデンサ陽極体の製造方法は、タングステン焼結体を含み表面に誘電体被膜を備えるコンデンサ陽極体の、前記誘電体被膜表面上にバナジウム酸化物を付着させる付着工程を有する。
- [0017] (9) 上記(8)に記載のコンデンサ陽極体の製造方法は、前記付着工程が、バナジウム酸化物が溶解した水溶液に前記化成工程後のタングステン焼結体を浸漬する浸漬工程と、浸漬後のタングステン焼結体を乾燥する乾燥工程とを有してもよい。
- [0018] (10) 上記(9)に記載のコンデンサ陽極体の製造方法は、前記乾燥工程が、100℃～120℃の温度で行う第1乾燥工程と、190℃～300℃

の温度で行う第2乾燥工程とを有してもよい。

発明の効果

[0019] 固体電解コンデンサの陰極となる導電性高分子層を形成する際、少ない重合処理回数でも高い容量を得ることができるコンデンサ陽極体、固体電解コンデンサ素子、固体電解コンデンサおよびコンデンサ陽極体の製造方法を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]本発明の一実施形態であるコンデンサ陽極体の断面模式図である。

[図2]本発明の一実施形態であるコンデンサ陽極体の断面を走査型電子顕微鏡（SEM）で撮影した画像である。

[図3]本発明の一実施形態に係る固体電解コンデンサ素子の断面模式図である。

[図4]本発明の一実施形態に係る固体電解コンデンサを模式的に図示した断面模式図である。

[図5]実施例1および比較例1のX線光電子分光法の測定結果を示す。

発明を実施するための形態

[0021] 以下、本発明を適用したコンデンサ陽極体、固体電解コンデンサ素子、固体電解コンデンサについて、図を適宜参照しながら詳細に説明する。

以下の説明で用いる図面は、本発明の特徴をわかりやすくするために便宜上特徴となる部分を拡大して示している場合があり、各構成要素の寸法比率などは実際とは異なっていることがある。以下の説明において例示される材質、寸法等は一例であって、本発明はそれらに限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲で適宜変更して実施することが可能である。

[0022] [コンデンサ陽極体]

図1は、本発明の一実施形態であるコンデンサ陽極体の断面模式図である。図2は、本発明の一実施形態であるコンデンサ陽極体の断面を走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて25000倍に拡大した画像である。

本発明のコンデンサ陽極体10は、誘電体被膜1を備えるタングステン焼

結体 2 を含む。誘電体被膜 1 表面上にバナジウム酸化物が付着している（図示略）。タングステン焼結体 2 は複数のタングステン粉 2 a からなる。タングステン粉 2 a 同士は、互いに接着し、電氣的につながっている。タングステン焼結体 2 内部には、陽極リード線 3 が接続されている。タングステン粉 2 a 同士が電氣的につながっているため、陽極リード線 3 から通電された電気は、タングステン焼結体全体に行きわたることができる。

ここで「誘電体被膜表面」とは、タングステン焼結体の外表面及びタングステン焼結体内部の細孔表面に形成された誘電体被膜表面を意味する。後述するが、誘電体被膜はタングステン焼結体の外表面にも、タングステン焼結体の内部の細孔表面にも形成されるためである。

[0023] 誘電体被膜 1 の表面上には、バナジウム酸化物が付着している。誘電体被膜 1 の表面にバナジウム酸化物が付着していることで、誘電体被膜 1 上に形成される半導体層を密に形成することができる。すなわち、当該コンデンサ陽極体 10 を用いることで、固体電解コンデンサの容量を大きくすることができる。

誘電体被膜 1 は、タングステン焼結体 2 が化成処理によって酸化されたものであり、酸化タングステン (WO_3) を含む。タングステン焼結体を用いた固体電解コンデンサでは、半導体層が形成され難く、密に形成することができない。これは、この酸化タングステンが何らかの悪影響を及ぼすためと考えられる。これに対し、当該誘電体被膜 1 にバナジウム酸化物を付着させると、原因は明確ではないが半導体層を密に形成することができる。

[0024] ここで「バナジウム酸化物が付着」とは、バナジウム酸化物が誘電体被膜 1 上に層状に形成されているのではなく、微量のバナジウム酸化物が誘電体被膜 1 の表面付近に分散して付着していることを意味する。

このバナジウム酸化物は、X線光電子分光法（アルバックファイ社製、Quantera II）を用いて、 $\text{Al K}\alpha$ X線を 25 W、15 kV の条件で、 $\text{V } 2p_{3/2}$ 電子の光電子スペクトルにおいて 516 eV 付近のバナジウム酸化物由来のピークを観測することで測定することができる。Ar スパッ

タにより誘電体被膜表面上にバナジウム酸化物が付着しているタングステン焼結体の表面をエッチングして測定したところ、誘電体被膜表面から5 nm程度までの間でバナジウム酸化物が測定できた。

X線光電子分光法の具体的な測定条件を以下に示す。

装置：Quanteral I（アルバックファイ社製）

X線：Alモノクロ ビーム径100 μ m、25 W、15 kV

分析面積：直径100 μ m、電子・イオン中和銃：使用、光電子取出し角：45度

[測定条件]

Narrow scan

Pass Energy：112 eV、Step：0.2 eV、Dwell：20 ms

Sweep time：200 ms

結合エネルギー補正はC 1 sスペクトルのC-Cピークを284.6 eVとした。

[0025] これに対し、オージェ電子分光（AES）分析（アルバックファイ社製、PHI-680）を用いて、電子線10 kV、10 nAの条件で、マッピング分析を試みたところ、バナジウム酸化物の存在は測定できなかった。バナジウム由来のオージェ電子のピークが酸素由来のオージェ電子のピークに隣接するため、バックグラウンドが高くなってしまい、微量のバナジウムを検出することが出来なかったと考えられる。

[0026] すなわち、上記の条件のX線光電子分光法では測定可能だが、上記の条件のオージェ電子分光法のマッピング分析では測定できない程度の、微量のバナジウム酸化物が誘電体被膜の表面から5 nmまでの範囲に付着していることを意味する。

前述のように化成処理は、タングステン焼結体内部の細孔表面にもほぼ均一な誘電体被膜1を形成する。そのため、「タングステン焼結体の表面」として、直接測定している部分は「タングステン焼結体の外表面」ではあるが

、「タングステン焼結体の内部の細孔表面」を測定していると読み替えることもできる。

[0027] このとき付着したバナジウム酸化物は、特に限定されない。バナジウム酸化物としては、ⅠⅠ価、ⅠⅠⅠ価、ⅠⅤ価、Ⅴ価の価数のものがあり、これらが単体で存在していても複数の価数のものが混在していても良い。中でも、価数がⅤ価の五酸化二バナジウム (V_2O_5) であることが好ましい。五酸化二バナジウムは、安定であり、定量的に扱うことができる点で好ましい。後述する付着操作の性質上、一般に流通している五酸化二バナジウムが好ましい。

[0028] バナジウム元素の含有量は、バナジウム元素及びタングステン元素の含有量の合計値に対して0.002～0.2質量%であることが好ましく、0.002～0.1質量%であることがより好ましく、0.002～0.025質量%であることがさらに好ましい。

バナジウム元素の含有量が、バナジウム元素及びタングステン元素の含有量の合計値に対して0.002質量%以上であれば、コンデンサ陽極体10を固体電解コンデンサに用いた際に、半導体層を密に形成しやすくなり、電解コンデンサの容量を大きくできる傾向にある。特に、後述する実施例からも、バナジウム元素の含有量が0.01質量%を超えると、容量は十分飽和に達する。

バナジウム酸化物の誘電率は、酸化タングステンと比較して小さいが、バナジウム元素の含有量が、バナジウム元素及びタングステン元素の含有量の合計値に対して0.2質量%以下であれば、固体電解コンデンサの大きな容量を維持しやすい。

すなわち、前記範囲内であれば、固体電解コンデンサの容量を大きくしやすい。

[0029] バナジウム元素の定量分析は、C oを内部標準とする検量線法で算出することができる。具体的には、バナジウム酸化物が付着した誘電体被膜1を有するタングステン焼結体2を、フッ硝酸水溶液に60℃で加熱溶解させ、C

o 10 ng 相当の標準液を加えて、ICP質量分析装置を用いて定量することができる。この他にもアンモニア水溶液を用いて、バナジウム酸化物が付着した誘電体被膜1を有するタングステン焼結体2のうちバナジウム酸化物が付着した誘電体被膜1を溶解させて定量してもよい。

[0030] タングステン焼結体2は、タングステン粉2aを焼結成形することで得られる。

タングステン焼結体2は、細孔を有する。内部に細孔を有していることで、形成される誘電体被膜1の比表面積が大きくなる。すなわち、コンデンサ陽極体10を用いた固体電解コンデンサの容量を大きくすることができる。

[0031] 原料のタングステン粉2aは市販されているものを使用することができる。粒径の小さいタングステン粉を使用することが好ましい。より小さい粒径のタングステン粉2aは、例えば、酸化タングステン粉を水素雰囲気下で粉砕して得ることができる。またタングステン酸及びその塩（タングステン酸アンモニウム等）やハロゲン化タングステンを水素やナトリウム等の還元剤を使用し、還元条件を適宜選択することによっても得ることができる。さらに、タングステン含有鉱物から直接または複数の工程を得て、還元条件を選択することによっても得ることができる。

[0032] 原料のタングステン粉2aは、体積基準累計粒度分布における50%粒子径(D50)が、好ましくは0.1~1μmである。タングステン粉2aは、未造粒の粉（以下、「一次粉」ともいう）でも、造粒された造粒粉でもよい。造粒粉を用いると、コンデンサ陽極体に細孔を形成しやすくなるため好ましい。造粒粉は、例えばニオブ粉について特開2003-213302号公報に開示されている方法と同様の方法により細孔分布を調整したものでもよい。

[0033] タングステン焼結体2の少なくとも一部がケイ化されていることが好ましい。

一部がケイ化されたタングステン焼結体を得る方法としては、例えば、一部がケイ化されたタングステン粉を原料として用いる方法、または、タングス

テン粉 2 a にケイ素粉をよく混合し、焼結時に反応させることにより得る方法などを挙げることができる。タングステン焼結体 2 の少なくとも一部がケイ化されている場合に、ケイ素元素の含有量はタングステン元素に対して 0.05 ~ 7 質量% が好ましく、0.2 ~ 4 質量% がより好ましい。

当該範囲内であれば、当該タングステン焼結体 2 を用いた固体電解コンデンサ素子の漏れ電流 (LC) を小さく抑えることができる。

[0034] タングステン粉としては、さらに、表面の一部に、炭化タングステンとホウ化タングステンのいずれか、または、両方を有するものも好ましく用いられる。タングステン粉の表面の一部に窒素を含有するものも好ましく用いられる。

[0035] [固体電解コンデンサ素子、固体電解コンデンサ]

図 3 は、本発明の固体電解コンデンサ素子を模式的に図示した断面模式図である。図 3 に示す固体電解コンデンサ素子 100 は、上述のコンデンサ陽極体を対電極 (陰極) 20 が覆うように配置され、誘電体被膜 1 により固体電解コンデンサ素子として機能する。対電極 20 は、半導体層 21 と導電体層 22 からなる。対電極 20 は、陰極リード線 23 によって電氣的に外部と接続される。導電体層 22 は陰極リード線 23 との電氣的接続をよくするために形成されているものであり、除くこともできる。

半導体層 21 および導電体層 22 としては、特に限定されていないが、一般に使用されているものを用いることができる。

上述のように、コンデンサ陽極体の誘電体被膜 1 の表面上にはバナジウム酸化物が付着しているため、半導体層 21 を密に形成することができる。そのため、固体電解コンデンサ素子 100 の容量を高くすることができる。

[0036] 図 4 は、本発明の固体電解コンデンサを模式的に図示した断面模式図である。固体電解コンデンサ 1000 は、上記固体電解コンデンサ素子 100 を備える。例えば、図 4 に示すように、固体電解コンデンサ素子 100 の陽極リード線 3 が陽極端子 300 に接続され、導電体層 22 が導電性接着剤層 410 を介して陰極端子 400 に接続され、これらの陽極端子 300 と陰極端

子400の一部を除いて樹脂外装200で被覆された構成とすることができる。導電性接着剤層410は陰極リード線23に置換することもできる。樹脂外装200によって、固体電荷コンデンサ素子100が外部からの影響を受けることを抑制することができる。複数の固体電解コンデンサ素子を並列に方向を揃えて載置して、一つの固体電解コンデンサとして機能させることもできる。

[0037] [コンデンサ陽極体及び固体電解コンデンサの製造方法]

まずコンデンサ陽極体を作製する。ここでいうコンデンサ陽極体は、誘電体被膜が付加される前の状態であり、後述するタングステン焼結体そのものであってもよいし、タングステン焼結体に陽極引出リードを付加するなど、タングステン焼結体を加工したものであってもよい。タングステン焼結体は、タングステン粉を焼結成形することで得ることができ、一般に用いられる方法で作製することができる。タングステン焼結体を構成するタングステン粉は、上述の方法で作製することができる。

[0038] 次に、コンデンサ陽極体表面に化成処理によって誘電体被膜を形成する。化成処理は、一般に用いられる方法を使用することができる。例えば、電解質液中にコンデンサ陽極体を浸漬させ、電流量を制限しながら化成処理を行う。電解質液中の電解質としては、例えば、硝酸、硫酸及び過硫酸アンモニウム等が挙げられる。

化成処理の終了点は、定電流で化成処理を開始し、電圧が予め設定した化成電圧に達したところで定電圧処理を継続し、電流量がある一定値まで減少したところとするのが一般的である。

[0039] 次に、誘電体被膜が形成されたコンデンサ陽極体の誘電体被膜表面に、バナジウム酸化物を付着させる。バナジウム酸化物の付着は、バナジウム酸化物が溶解した水溶液にコンデンサ陽極体を浸漬した後に、浸漬後のコンデンサ陽極体を乾燥する方法により実現することが好ましい。この浸漬後のコンデンサ陽極体を乾燥することで、バナジウム酸化物がコンデンサ陽極体の外表面だけでなく、内部の細孔表面に対しても均一に付着する。

[0040] バナジウム酸化物が溶解した水溶液に化成処理後の誘電体被膜が形成されたコンデンサ陽極体を浸漬させる場合、バナジウム酸化物が溶解した水溶液は、中性であることが好ましい。水溶液が中性であると誘電体被膜へのダメージが少ない。ただし、過硫酸アンモニウム水溶液のように酸性溶液であっても酸化性の溶液であれば好ましく用いることができる。バナジウム酸化物の水への溶解度は高くないが、安価に十分な量を付着させる観点から、五酸化二バナジウムが溶解した水溶液が好ましい。五酸化二バナジウムの水溶液濃度は、0.05～0.5質量%が好ましい。

化成処理後のコンデンサ陽極体を五酸化二バナジウムの水溶液に浸漬させる際の水溶液の温度は、好ましく20℃～60℃、より好ましくは25℃～50℃、さらに好ましくは30℃～50℃である。五酸化二バナジウムの水溶液への浸漬時間は、陽極体の大きさなどを考慮して予備実験などから決定される。浸漬させる際には、濃度を均一に保つ観点から水溶液をスターラー等で攪拌させた状態で行うのが好ましい。

[0041] 浸漬によりバナジウム酸化物が付着したコンデンサ陽極体の乾燥は、溶媒が水であれば、常温減圧下において除去しても良いし、加熱して蒸発させても良い。雰囲気は、大気雰囲気下でも、ArやN₂雰囲気下でもよい。製造コストの観点からは、大気雰囲気下で行うことが好ましい。

乾燥工程は、100℃～120℃の温度で行う第1乾燥工程と、190℃～300℃の温度で行う第2乾燥工程とを有することが好ましい。100℃～120℃の温度条件で、第1乾燥工程を行うことで、付着した水分を除去することができる。第2乾燥工程としては190℃～300℃であることが好ましい。

[0042] 上記の方法を経ることにより、表面に誘電体被膜を有し、誘電体被膜表面上にバナジウム酸化物が付着しているコンデンサ陽極体を作製することができる。この得られたコンデンサ陽極体の誘電体被膜上に、半導体層を形成することで固体電解コンデンサ素子を得ることができる。陰極リード線との電氣的接続をよくするために導電体層をさらに形成してもよい。

このように得られる固体電解コンデンサ素子の陰極である半導体層は、一般に二酸化マンガンなどの無機半導体やドーパントをドーブした導電性高分子などの有機半導体により構成できる。固体電解コンデンサ素子が低い等価直列抵抗（ESR）を得るためには、誘電体被膜を有する陽極体上で重合を行い、導電性高分子層を形成して半導体層とすることが好ましい。

[0043] ここで、重合は、化学重合法、外部電極による電解重合法、陽極体への通電手段による電解重合法、またはそれらの組み合わせにより行うことができる。

[0044] 本発明のコンデンサ陽極体を用いると、半導体層が形成されるために要する時間を短縮することができる。具体的には、例えば、コンデンサ陽極体中の細孔が閉塞されないように、化学重合と電解重合を複数回に分けて行う場合、一回の化学重合と電解重合処理に1時間以上の時間が必要となる。すなわち、この回数を一回減らすだけでも、生産性を大きく向上することができる。

[0045] 導電体層は、特に限定されるものではないが、導電性の高いカーボンや銀等を用いることが多い。作製方法は特に限定されない。例えば、ペースト状のカーボンや銀を固化させることにより作製することができる。また、カーボンや銀を積層して導電体層としても良い。

最後に、得られた固体電解コンデンサ素子の、陽極リード線を外部の陽極端子に、陰極リード線を外部の陰極端子にそれぞれ電氣的に接続し、次いで樹脂外装をする。これらの工程を経ることで固体電解コンデンサを得ることができる。

実施例

[0046] 以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。本発明はこれらの実施例にのみ限定されるものではない。

[0047] [実施例1～4、比較例1及び2]

市販の50%粒子径0.5 μm のタングステン粉を1350℃で30分真空加熱した。

室温に戻してから塊状物を取り出し、解砕、次いで篩分により $26 \sim 180 \mu\text{m}$ を分級して平均粒径 $65 \mu\text{m}$ の造粒粉を得た。

造粒粉を精研製TAP2型成型器で成形した。直径 0.40 mm のタンタル線を植立させ陽極リードとした。この成形体を 1450°C で20分真空焼結し、大きさ $1.0 \times 2.8 \times 4.3 \text{ mm}$ ($1.0 \times 2.8 \text{ mm}$ 面にリード線が植立)のタングステン焼結体を500個得た。線を除いたタングステン焼結体の質量は、 $105 \pm 3 \text{ mg}$ であった。

次に、前記タングステン焼結体を、4質量%の過硫酸アンモニウム水溶液中に、ちょうど焼結体全体が浸かる位置まで浸漬して、 10°C 、 10 V で3時間化成処理し、タングステン焼結体表面および細孔内表面に酸化タングステンの誘電体被膜を形成した。そして水洗、エタノール洗浄後、 105°C で30分乾燥した。

続いて、化成処理を行ったタングステン焼結体を、表1に記載した各種濃度の五酸化二バナジウム水溶液に浸漬した。浸漬は、液温を 30°C に保ち、スターラーで攪拌させながら15分間行った。その後水溶液から引き揚げ、 105°C で15分乾燥し、次いで昇温して 190°C で30分乾燥して、誘電体被膜表層にバナジウム酸化物（主に、五酸化二バナジウム）を付着させた。

付着操作を行ったコンデンサ陽極体を、 0.5 ml の48%フッ酸 (HF) (関東化学社製特級品)と 0.5 ml の68%硝酸 (HNO_3) (関東化学社製超高純度品)とを混合したフッ硝酸水溶液に 60°C で加熱溶解させ、次いで水を加えて 30 ml とした。ここから 0.5 ml を取り出し、 $\text{Co } 10 \text{ ng}$ 相当の標準液 (関東化学社製 Co/HNO_3 (0.1 mol/l) 溶液)を加えて 10 ml とし、Agilent Technology社製のICP-MS 7500を用いて定量した。バナジウム元素とタングステン元素の合計質量に対するバナジウム元素の質量比を算出し、表1に併記した。

[0048] バナジウム元素の定量分析に使用した残りの前記付着操作を行ったコンデンサ陽極体を10質量%3,4-エチレンジオキシチオフェンエタノール溶

液に浸漬して引き上げ、別途用意した60℃の5質量%トルエンスルホン酸鉄(III)水溶液に10分間浸漬して重合反応させた。ここまでの操作を、前記3,4-エチレンジオキシチオフエンエタノール溶液に浸漬する操作から、さらに2回(合計3回)繰り返した。

さらに、モノマー溶液(10質量%3,4-エチレンジオキシチオフエンエタノール溶液)にコンデンサ陽極体を浸漬した後に、別途用意した飽和の3,4-エチレンジオキシチオフエンと3質量%のアントラキノンスルホン酸を溶解した溶液(溶媒は水70質量部エチレングリコール30質量部の混合溶媒)に漬け、コンデンサ陽極体1個あたり60 μ Aの電流値で室温60分間電解重合した。液から引き上げ、水洗、エタノール洗浄し、80℃乾燥後、さらに前記化成液で7V15分の後化成を行った。当該工程を複数回繰り返し導電性高分子からなる半導体層を形成した。この時の2回目~3回目の電解重合は、陽極体1個あたり70 μ Aの電流値で、4回目以降は陽極体1個あたり80 μ Aの電流値で行った。前記モノマー溶液含浸、電解重合、後化成の一連の半導体層形成の操作回数を表1に記載した。

続いて、半導体層上のリード線が植立している面を除いてカーボン層及び銀ペーストの固化による銀層を順次積層し、固体電解コンデンサ素子を各例64個ずつ作製した。

[0049] [実施例5~8、比較例3及び4]

実施例1で、造粒粉を作製する時に、市販の50%粒子径1 μ mのケイ素粉を0.8質量%タングステン粉に混合して陽極体を作製したこと、バナジウム酸化物の付着操作を行った後、3,4-エチレンジオキシチオフエンエタノール溶液に浸漬前に、1.5質量%の硝酸マンガン水溶液に前記付着操作後の陽極体を浸漬後200℃15分反応させて二酸化マンガン層(点在する部分もあり、均一に形成されないこともある)を形成したこと以外は、実施例1と同様にして固体電解コンデンサ素子を各例64個ずつ作製した。ケイ素を混合したことで、造粒粉の表層の一部が、タングステンとケイ素の合金になっていた。

[0050] 各例 6 4 素子の平均容量（1 2 0 H z、バイアス 2 V）と、各例と同様な方法で半導体層まで形成してその半導体層の質量（半導体層形成前後の陽極体質量の差分）を 1 0 素子の平均から求めた数値を表 1 に併記した。

[0051] [表1]

	五酸化 ニバナジウム 水溶液濃度 (質量%)	導電性高分子 からなる 半導体層形成の 操作回数 (回)	半導体層 の質量 (mg)	容量 (μ F)	$V/(V+W)^{*1}$ (質量ppm)
実施例 1	0.05	6	3.2	463	26
実施例 2	0.5	6	3.4	477	248
実施例 3	0.1	6	3.4	473	60
実施例 4	0.1	7	3.5	474	56
比較例 1	0	6	2.6	397	0.4
比較例 2	0	7	3.5	477	0.3
実施例 5	0.05	6	3.8	505	29
実施例 6	0.5	6	4.2	517	238
実施例 7	0.2	6	4.1	513	105
実施例 8	0.2	7	4.1	516	115
比較例 3	0	6	2.8	412	0.3
比較例 4	0	7	4.0	511	0.4

*1 バナジウム元素とタングステン元素質量の合計に対するバナジウム元素の質量比

[0052] たとえば、実施例 1～3 と比較例 1 または実施例 5～7 と比較例 3 を比較すると、バナジウム酸化物の付着操作を行ったコンデンサ陽極体を用いると、バナジウム酸化物の付着操作を行わなかったコンデンサ陽極体を用いた場合に比較して、半導体層の質量が大きく、かつ高い容量をもつ固体電解コンデンサ素子を得ることができる。

比較例 1 と比較例 2 または比較例 3 と比較例 4 を比較すると、バナジウム酸化物の付着操作を行っていないコンデンサ陽極体を用いる場合でも、一連の電解重合の操作回数を増やすことにより十分な容量をもつ固体電解コンデンサ素子を作製できることが分かる。言い換えると、バナジウム酸化物の付着操作を行うことで、一連の電解重合の操作回数を減らすことができる。

実施例 3 と実施例 4 および実施例 7 と実施例 8 を比較すると、バナジウム酸

化物の付着操作を行って、十分な半導体層が形成された化成済のコンデンサ陽極体に、さらにバナジウム酸化物の付着操作の回数を増やしても容量はおよそ変わらないことが分かる。

[0053] 実施例 1 および比較例 1 の X 線光電子分光法の測定結果を図 5 に示す。測定装置及び測定条件は、前述の装置及び条件で行った。その結果、実施例 1 のコンデンサ陽極体は、 $V 2 p 3 / 2$ 電子の光電子スペクトルにおいて、 $5 1 6 e V$ 付近にバナジウム酸化物由来のピークを観測された。すなわち、バナジウム酸化物が誘電体被膜上に付着していることが確認できる。これに対し、バナジウム酸化物の付着処理を行っていない比較例 1 ではピークが確認されない。

[0054] [参考例 1 ～ 2]

コンデンサ陽極体として、タンタル焼結体を用いた点が実施例 1 と異なる。より具体的には、市販の $1 0 万 \mu F \cdot V / g$ のタンタル粉を造粒粉として用いて成形体を作製して $1 3 6 0 ^\circ C$ で焼結したこと以外は、実施例 1 と同様にして陽極体を各例 6 4 個ずつ作製した。リード線を除いた陽極体の質量は、 $6 4 \pm 3 m g$ であった。

実施例 1 と同様にして、化成、付着操作および半導体層形成を行った。付着操作における五酸化バナジウム水溶液の濃度を表 2 に記した。

各例 6 4 素子の平均容量 ($1 2 0 H z$ 、バイアス $2 V$) と、半導体層の質量を 1 0 素子の平均から求めた数値を表 2 に併記した。

[0055] [表 2]

	五酸化 ニバナジウム 水溶液濃度 (質量%)	導電性高分子 からなる 半導体層形成の 操作回数 (回)	半導体層 の質量 (mg)	容量 (μF)	$V/(V+W)^{*2}$ (質量ppm)
参考例 1	0.05	6	3.3	468	28
参考例 2	0.0	6	3.5	476	0.4

*2 バナジウム元素とタングステン元素質量の合計に対するバナジウム元素の質量比

[0056] 参考例 1 及び 2 を比較すると、タンタル焼結体を用いた陽極体を用いた場合

には、バナジウム酸化物の付着操作による効果は見られないことが分かる。
すなわち、半導体層が形成されにくいという問題は、タングステン焼結体に固有の問題である。

産業上の利用可能性

[0057] 本発明のコンデンサ陽極体は、固体電解コンデンサとして携帯電話やパーソナルコンピュータ等、様々な分野で用いるのに好適である。

符号の説明

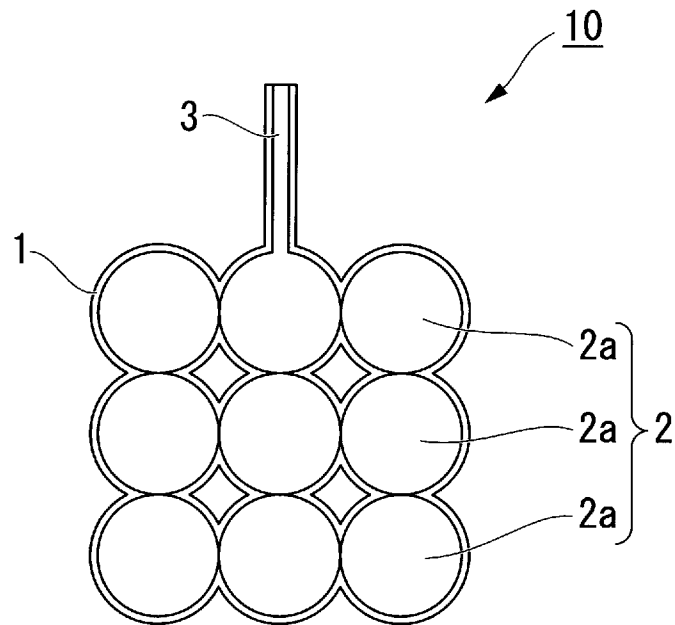
[0058] 1 : 誘電体被膜、2 : タングステン焼結体、2 a : タングステン粉、3 : 陽極リード線、10 : コンデンサ陽極体、21 : 半導体層、22 : 導電体層、20 : 対電極、23 : 陰極リード線、100 : 固体電解コンデンサ素子、200 : 樹脂外装、300 : 陽極端子、400 : 陰極端子、410 : 導電性接着剤層、1000 : 固体電解コンデンサ

請求の範囲

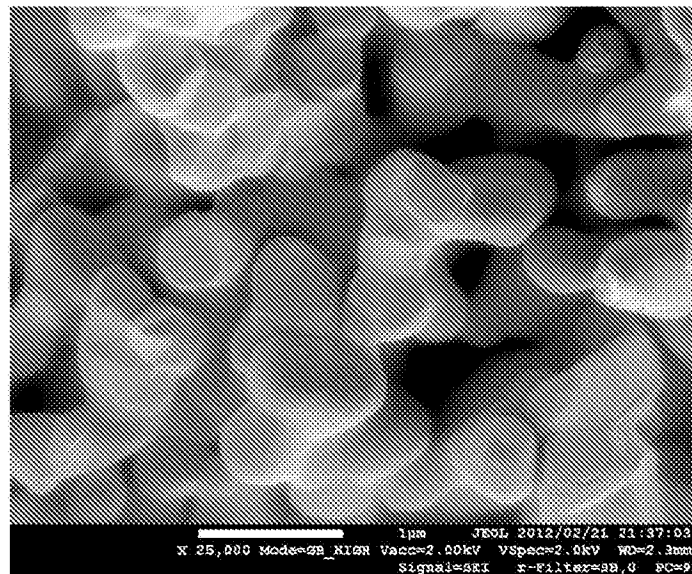
- [請求項1] タングステン焼結体を含み、表面に誘電体被膜を備えるコンデンサ陽極体であって、
- 前記誘電体被膜表面上にバナジウム酸化物が付着していることを特徴とするコンデンサ陽極体。
- [請求項2] 前記バナジウム酸化物が五酸化二バナジウムである請求項1に記載のコンデンサ陽極体。
- [請求項3] バナジウム元素の含有量が、バナジウム元素及びタングステン元素の含有量の合計値に対して0.002～0.2質量%である請求項1または2に記載のコンデンサ陽極体。
- [請求項4] 前記バナジウム酸化物が誘電体被膜の表面から5nmまでの範囲に付着している請求項1～3のいずれか一項に記載のコンデンサ陽極体。
- [請求項5] 前記タングステン焼結体の少なくとも一部がケイ化されている請求項1～4のいずれか一項に記載のコンデンサ陽極体。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか一項に記載のコンデンサ陽極体の誘電体被膜の上に、さらに半導体層が積層されている固体電解コンデンサ素子。
- [請求項7] 請求項6に記載の固体電解コンデンサ素子を備えた固体電解コンデンサ。
- [請求項8] タングステン焼結体を含み表面に誘電体被膜を備えるコンデンサ陽極体の、前記誘電体被膜表面上にバナジウム酸化物を付着させる付着工程を有することを特徴とするコンデンサ陽極体の製造方法。
- [請求項9] 前記付着工程が、
- バナジウム酸化物が溶解した水溶液に前記化成工程後のタングステン焼結体を浸漬する浸漬工程と、
- 浸漬後のタングステン焼結体を乾燥する乾燥工程とを有することを特徴とする請求項8に記載のコンデンサ陽極体の製造方法。

[請求項10] 前記乾燥工程が、
 100℃～120℃の温度で行う第1乾燥工程と、
 190℃～300℃の温度で行う第2乾燥工程とを有することを特
 徴とする請求項9に記載のコンデンサ陽極体の製造方法。

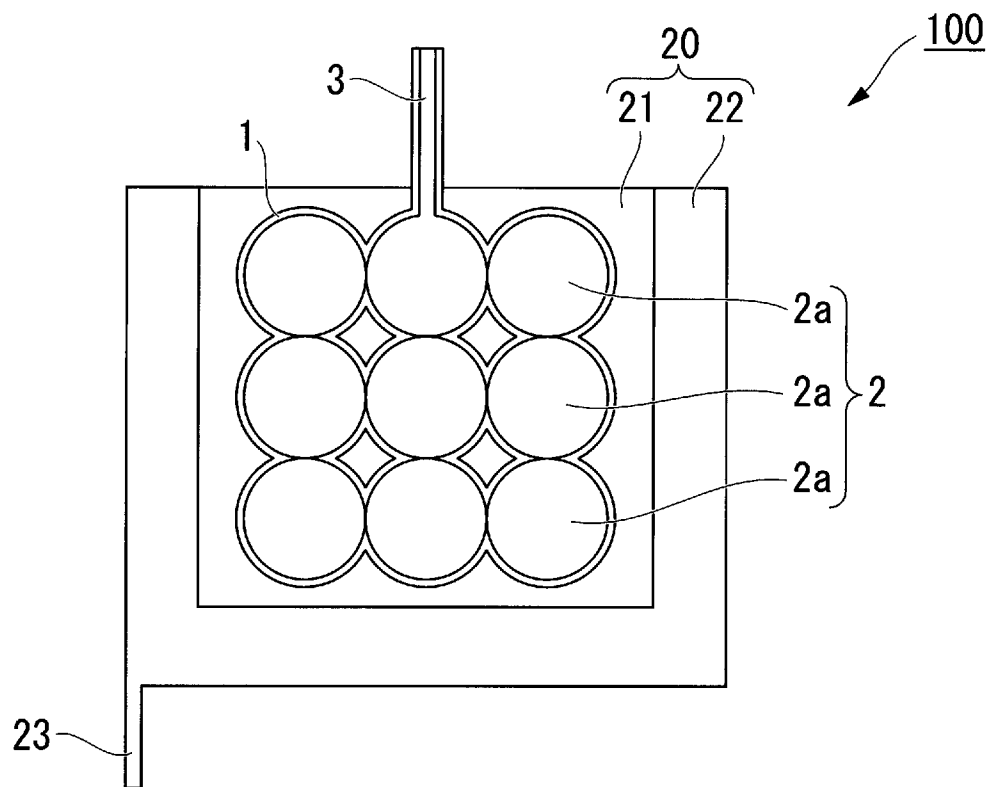
[図1]



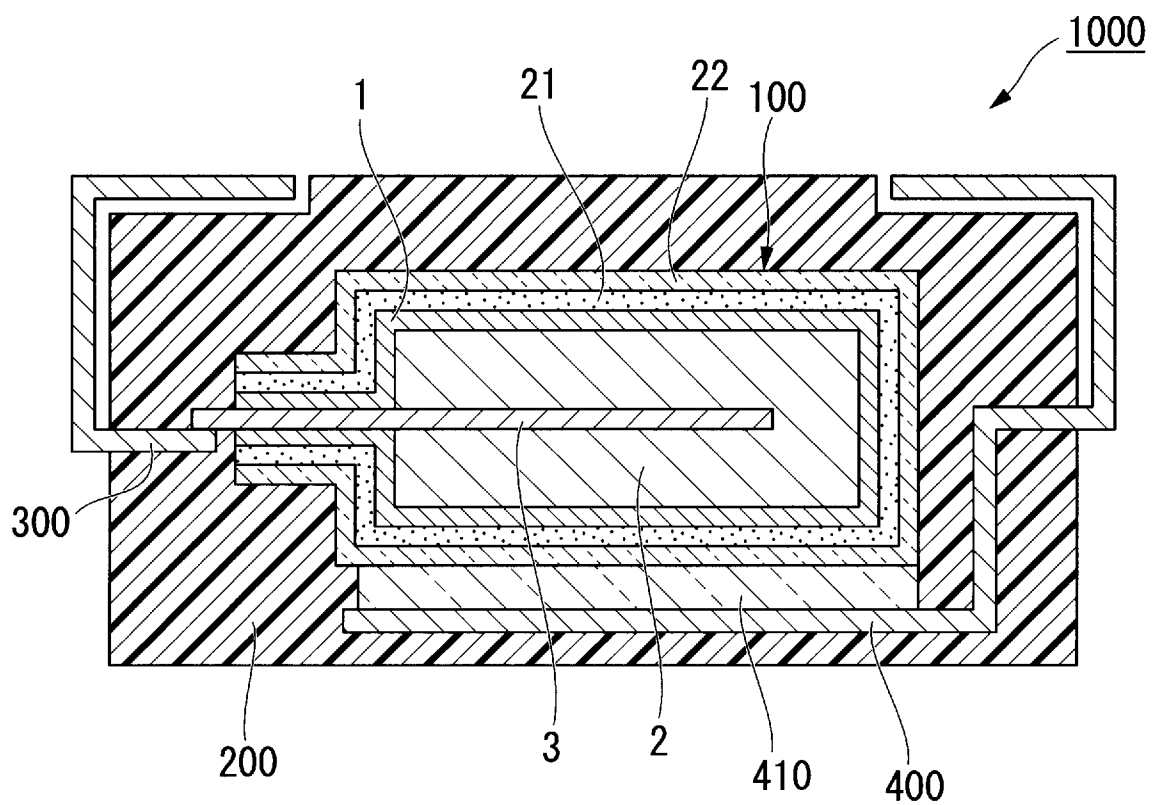
[図2]



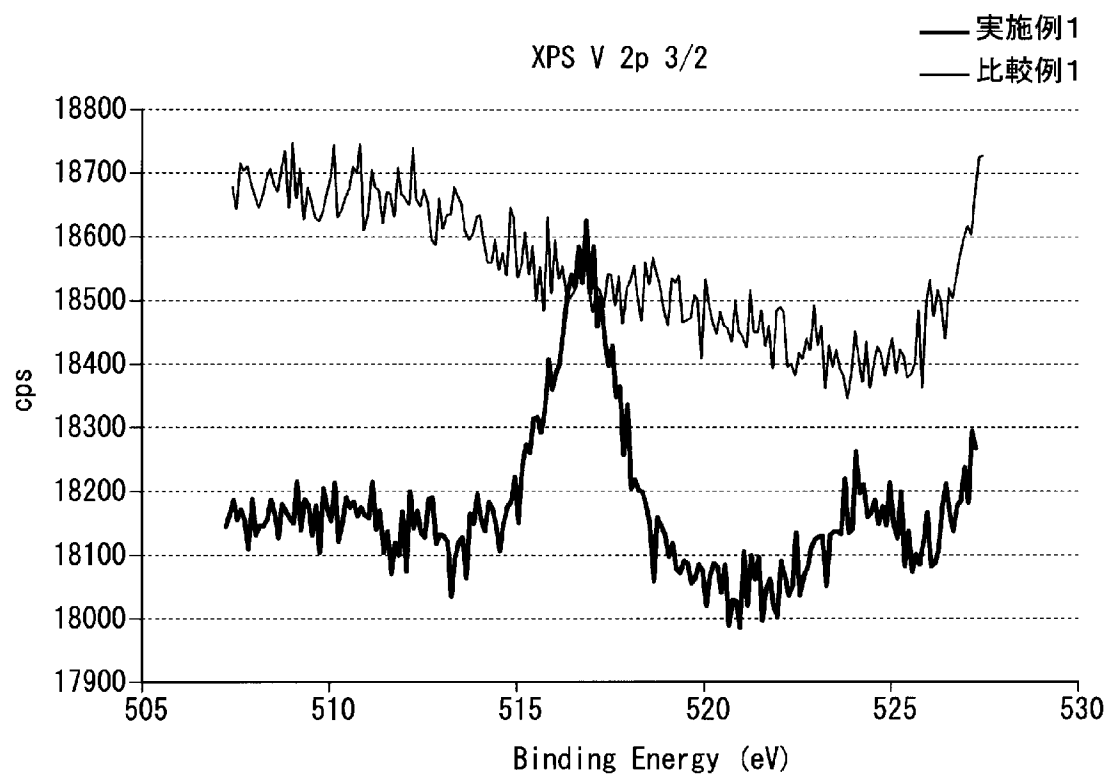
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/060720

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01G9/052(2006.01)i, H01G9/00(2006.01)i, H01G9/07(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)

H01G9/052, H01G9/00, H01G9/07, B22F1/00-8/00

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
Y A	JP 2009-038365 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 19 February 2009 (19.02.2009), paragraphs [0029] to [0034], [0037], [0047], [0068] & US 2009/0015989 A1	1, 3-4, 6-7 2, 5, 8-10
Y	JP 2004-349658 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 09 December 2004 (09.12.2004), paragraphs [0004], [0024] to [0027], [0042], [0048] to [0050], [0053], [0063] & US 2004/0016978 A1 & TW 200402745 A & CN 1474422 A	1, 3-4, 6-7



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
04 June 2015 (04.06.15)

Date of mailing of the international search report
16 June 2015 (16.06.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/060720

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/086272 A1 (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 28 June 2012 (28.06.2012), paragraphs [0024], [0026], [0039] & US 2013/0277626 A1 & EP 2656947 A1 & KR 10-2013-0052645 A & CN 103269815 A	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01G9/052(2006.01)i, H01G9/00(2006.01)i, H01G9/07(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. H01G9/052, H01G9/00, H01G9/07, B22F1/00-8/00											
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1 9 2 2 - 1 9 9 6 年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1 9 7 1 - 2 0 1 5 年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1 9 9 6 - 2 0 1 5 年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1 9 9 4 - 2 0 1 5 年</td> </tr> </table>				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 5 年	日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年	日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年
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 5 年										
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年										
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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									
Y A	JP 2009-038365 A（三洋電機株式会社）2009.02.19, 段落【0029】 - 【0034】、【0037】、【0047】、【0068】 & US 2009/0015989 A1	1, 3-4, 6-7 2, 5, 8-10									
Y	JP 2004-349658 A（三洋電機株式会社）2004.12.09, 段落【0004】、【0024】 - 【0027】、【0042】、【0048】 - 【0050】、 【0053】、【0063】 & US 2004/0016978 A1 & TW 200402745 A & CN 1474422 A	1, 3-4, 6-7									
☒ 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 0 4 . 0 6 . 2 0 1 5		国際調査報告の発送日 1 6 . 0 6 . 2 0 1 5									
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 1 0 0 - 8 9 1 5 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） 小林 大介 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 5 1	5 D 9 8 4 8								

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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	WO 2012/086272 A1 (昭和電工株式会社) 2012. 06. 28, 段落【0024】、【0026】、【0039】 & US 2013/0277626 A1 & EP 2656947 A1 & KR 10-2013-0052645 A & CN 103269815 A	1-10