

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第5259603号
(P5259603)

(45) 発行日 平成25年8月7日(2013.8.7)

(24) 登録日 平成25年5月2日(2013.5.2)

(51) Int.Cl.	F I
B 2 1 C 1/00 (2006.01)	B 2 1 C 1/00 C
H 0 1 G 9/04 (2006.01)	H 0 1 G 9/05 L
B 2 1 C 23/00 (2006.01)	B 2 1 C 23/00 A

請求項の数 5 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2009-530540 (P2009-530540)	(73) 特許権者	399051962
(86) (22) 出願日	平成19年9月21日 (2007.9.21)		コンポジット マテリアルズ テクノロジ
(65) 公表番号	特表2010-504858 (P2010-504858A)		ー インコーポレイテッド
(43) 公表日	平成22年2月18日 (2010.2.18)		COMPOSITE MATERIALS
(86) 国際出願番号	PCT/US2007/079249		TECHNOLOGY, INC.
(87) 国際公開番号	W02008/039707		アメリカ合衆国 01545 マサチュー
(87) 国際公開日	平成20年4月3日 (2008.4.3)		セッツ シュールズベリー ボストン タ
審査請求日	平成22年9月21日 (2010.9.21)		ーンパイク ロード 830
(31) 優先権主張番号	60/827,036	(74) 代理人	100098729
(32) 優先日	平成18年9月26日 (2006.9.26)		弁理士 重信 和男
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100116757
			弁理士 清水 英雄
		(74) 代理人	100123216
			弁理士 高木 祐一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改良型電解コンデンサ陽極の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

バルブ金属と延性金属の交互層を組み合わせてビレットを形成し、前記ビレットを押出成形および伸線加工によって機械的に圧縮し、その後エッチングする多孔質電解電極の形成方法であって、前記バルブ金属の層は連続薄板を含み、且つ、前記機械的圧縮の前に前記ビレットにバルブ金属層及び延性金属層を貫いて1つ以上のスロットを形成し、前記延性金属を前記1つ以上のスロットに充填する方法。

【請求項 2】

- (a) 前記バルブ金属としてタンタルを含み、延性金属として銅を含むこと、
 - (b) 前記ビレットの外面の周囲に等間隔で複数のスロットを形成すること、
 - (c) 前記ビレットが円形断面を有し、前記ビレットの外面の周囲に等間隔かつ半径方向に前記スロットを形成すること、
 - (d) 前記ビレットの周囲に約90°間隔で4つのスロットを形成すること、
 - (e) 前記交互の薄板をコア金属の周囲にジェリーロール状に形成すること、
 - (f) 前記交互の薄板を積層として形成すること、
 - (g) 前記交互の薄板を、好ましくは銅である前記延性金属と同じ金属を含有するコア金属の周囲にジェリーロール状に形成すること、および
 - (h) タンタル板および銅板を銅芯の周囲にジェリーロール状に巻き付けて、前記ビレットを形成すること
- のうち1つ以上の特徴を備える、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記交互の薄板を積層として形成し、バルブ金属と延性金属による前記積層をバルブ金属と延性金属の前記交互層から形成されるジェリーロールによって取り囲むことを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

バルブ金属と延性金属の連続薄板の交互層を組み合わせてパケットを形成するために積層として形成され、複数のパケットはビレットを形成するために単層又は多層の延性金属の薄板で分離されて形成され、前記ビレットを押出成形および伸線加工によって機械的に圧縮し、延性金属を除去するために圧縮して得られたビレットをエッチングする多孔質電解電極の形成方法。

10

【請求項 5】

(a) 前記バルブ金属としてタンタルを含み、前記延性金属として銅を含むこと、
(b) 前記パケット状の前記延性金属の層および前記延性金属分離層が、同じ金属、好ましくは銅であること、
(c) 複数のパケットを互いに対して異なる配向に配列するとともに、銅の薄板によって分離すること、および
(d) バルブ金属と延性金属による複数のパケットを、バルブ金属と延性金属の交互層から形成されるジェリーロールによって取り囲むこと
のうち 1 つ以上の特徴を備える、請求項 4 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は電解材料の製造に関する。本発明は、特に電解コンデンサ陽極として有用なタンタル系材料の製造に好適であり、以下にその有用性に関して説明するが、その他の有用性も考えられる。

【0002】

超小型電子技術におけるタンタル系電解コンデンサの利用が増加している。実装寸法の小ささ、動作温度に対する非感受性および優れた信頼性を兼ね備えているため、セラミック多層アルミニウム箔系コンデンサよりもこれらのコンデンサが多く用途で選ばれている。超小型電子技術の水準向上に伴い、より小さな、より経済的なタンタル電解コンデンサへの需要が高まっている。この需要には、そのようなコンデンサの中核となるタンタル成形体の品質と性能の向上が必要になる。

30

【背景技術】

【0003】

これまで、電解タンタルコンデンサは主に微粒子タンタル粉末を用いて製造されていた。粉末から圧粉体 (20 ~ 50 パーセントの高密度) を形成し、それを温度が 1500 ~ 2000 の真空下で 15 ~ 30 分間焼結し、タンタルが電気的に連通した多孔質かつ機械的に強固な本体を形成する。場合によっては、焼結プロセスはリード線の成形体への接続が基本となる。このような場合、リード線は焼結前の圧粉体に挿入される。リード線がこのように接続されていない場合、通常は成形体の焼結直後にリード線を所定の位置に溶接する。焼結工程による重要な副次的便益はタンタル粒子表面の清浄化であり、これによって酸素等の不純物が排除される。

40

【0004】

焼結後、成形体を陽極酸化し、露出表面上に誘電性五酸化タンタル (Ta_2O_5) を形成する。すると、陽極酸化した成形体の多孔質領域に導電性電解質が浸透する。一般的に、電解質として二酸化マンガン (MnO_2) または硫酸を用いる。 MnO_2 の場合、硝酸マンガン溶液に含浸させて熱分解し MnO_2 を得る。集電装置の組立とコンデンサの実装が、コンデンサ製造の最終段階である。

【0005】

従来技術において、 K_2TaF_7 (フッ化タンタルカリウム) のナトリウム低減プロセ

50

スによってタンタル粉末を製造する。プロセスの改良によって、 $23,000\text{ CV/g}$ を超える比静電容量を得ることができる市販の粉末が得られた。投入するタンタルの粒度、反応温度およびその他の変数をより適切に制御することによって、比静電容量の向上に繋がった。重要な進歩は、ドーパ剤の導入によって、非常に高い比静電容量を有する粉末の製造が可能になったことである。ドーパ剤は、焼結中の表面損失を防ぐのに役立つ。代表的な添加剤は、 $50 \sim 500\text{ ppm}$ の範囲内の窒素、酸素、硫黄およびリン化合物である。ドーパ剤の選択が有益である一方で、その他の汚染物質を制限することも重要である。というのも、汚染物質によって誘電体膜が弱まったり連続的な Ta_2O_5 層の形成が妨げられたりする可能性があり、その結果、誘電体膜の早期の破壊や静電容量の低下に繋がりが得るからである。

10

【0006】

粉末をボールミル粉砕することによって、より高い静電容量を有するタンタル粒子が得られる。略球状の粉末粒子を、ボールミル粉砕によってフレーク化する。このフレークは、粒子粉末よりも高い表面積対体積比を有する点で有利である。これにより、陽極を形成する時のフレークの体積効率が向上する。粉末性能向上の目的において、ボールミル粉砕およびその他のプロセスによってタンタル粒子を高アスペクト比化することは効果的ではあるが、製造コストの増加や製品収量の著しい減少など、実用面での欠点がある。現在のところ、規格品に比べて、非常に高い静電容量を有する粉末のコストは2～3倍割高である。

【0007】

20

市販の非常に微細なタンタル粉末は、今日、陽極の製造に関していくつかの深刻な問題を抱えている。特に重大な問題の1つは、焼結中の表面積の減少に対応する感受性である。高温かつ短時間であることが、理想的な焼結条件である。タンタル表面の清浄化と機械的に強固な成形体の形成には、より高温であることが役立つ。焼結温度を高くすると、より低い等価直列抵抗(ESR)および等価直列インダクタンス(ESL)を有するコンデンサを製造することができる。残念なことに、高い静電容量の粉末およびフレークの微粒子は、 1500 を超える温度で表面積が減少する。表面積が減少すると、静電容量が低下し、高い比静電容量の粉末を用いる利点が損なわれる。コンデンサ製造業者は、コンデンサ性能を最大限にするために、焼結温度、機械特性、ESRおよびESLレベルのバランスを取らなくてはならない。

30

【0008】

微粉末およびフレークは、陽極酸化中に発生する電圧に対する感受性も高い。陽極酸化プロセスにおいては、金属タンタルの一部を消費して誘電体層を形成する。発生する電圧が高くなるにつれて、より多くのタンタルが消費されて、静電容量の低下が生じる。粉末がより微細になるにつれて、この問題はますます深刻になる。

【0009】

今日の実用において、高表面積粉末は低温(1500 未満)で焼結され、 50 ボルト未満の電圧で陽極酸化される。これらのコンデンサの動作電圧はたいいてい、 16 ボルト未満に制限される。

【0010】

40

微粉末の別の欠点は、電解質充填率の悪化の原因となり得る「ねじれ」である。粒度が減少するにつれて、電解質が成形体に浸透するために辿らなくてはならない経路がますます狭く、より回旋状、すなわち蛇行状になる。最終的には、不可能ではないにしても、成形体に完全に電解質が浸透することは非常に難しくなる。浸透が不完全であると、静電容量の低下が生じる。

【0011】

高い比静電容量のタンタル粉末を用いることの決定的な問題点は、このように流動性が低いことである。従来技術によるコンデンサ製造プロセスでは、タンタル粉末を金型に計量供給し、圧粉体を成形する。各コンデンサが同量の粉末を含有するためには、計量プロセスが正確かつ信頼性が高いことが非常に重要である。フレークや高アスペクト比を有す

50

る粉末は一樣に流動しない傾向があり、製造工程が様々に異なる原因となることがある。

【 0 0 1 2 】

当社の先の特許文献 1 において、コンデンサ用途の非常に微細なバルブ金属フィラメント、好ましくはタンタルの製造方法を開示している。微粉末と比べて微細なフィラメントの利点は、陽極酸化のために大きな表面積を維持しながらも、純度が高く、コストが低く、断面が均一で、誘電体の浸透が容易なことである。断面を均一にすると、微粉末成形体と比較して、高い比静電容量を有するとともに、E S R および E S L が低く、発生電圧および焼結温度に対する感受性が低いコンデンサが得られる。

【 0 0 1 3 】

前述の特許文献 1 で開示したように、好ましくはタンタルであるバルブ金属フィラメントは、ピレットを形成するようにフィラメントと延性金属を組み合わせることによって製造される。第 2 の延性金属は、フィラメントを形成する金属とは異なる。フィラメントは互いに対して実質的に平行かつ分離されており、第 2 の延性金属によってピレット表面から分離されている。ピレットは、従来の手段、例えば押出成形および伸線加工によって、フィラメント径が直径 0 . 2 ~ 5 . 0 ミクロンの範囲になる時点まで圧縮される。その時点で、第 2 の延性金属が、好ましくは鉬酸に浸出させることによって除去されて、バルブ金属フィラメントがそのまま残される。フィラメントは、タンタルコンデンサ製造への適用に好適である。本発明は、前述の特許文献 1 で開示した技術を改良したものである。

【 0 0 1 4 】

バルブ金属フィラメントおよび繊維、それらの製造、またはそこから作られる製品に関するその他の特許には、特許文献 2 (W e b b e r)、特許文献 3 (W e b b e r)、特許文献 4 (R o b e r t s)、特許文献 5 (Y o b l i n)、特許文献 6 (R o b e r t s)、特許文献 7 (D o u g l a s s)、特許文献 8 (F i f e)、特許文献 9 (F i f e)、特許文献 1 0 (F i f e)、特許文献 1 1 (F i f e) および特許文献 1 2 (F i f e) がある。

【 0 0 1 5 】

前述の先行技術文献は、電解コンデンサの製造用に多孔質金属成形体として用いられる微細バルブ金属フィラメントの製造プロセスを説明している、当社の先の特許文献 1 3 に一部由来する。特許文献 1 3 によれば、好ましくはタンタルであるバルブ金属の複数のフィラメントからなる金属ピレットが内部に含まれており、延性金属、好ましくは銅によって分離されている。ピレットは、従来の手段、例えば押出成形および伸線加工によって圧縮され、得られた複合製品は長さを切り揃えられ、バルブ金属成分を分離する延性金属は酸に浸出させることによって除去される。タンタルおよび銅板をジェリーロール状に積み重ねた連続層を提供することによる、複合体を製造するための同様の圧縮技術が提案されている。その際、ジェリーロールは、押出成形および伸線加工によって小直径寸法に圧縮される。タンタルおよび銅の薄板から加工を開始することには、フィラメントを用いて作業するのに勝る利点がある。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 6 】

【 特許文献 1 】 米国特許第 5 , 0 3 4 , 8 5 7 号明細書

【 特許文献 2 】 米国特許第 3 , 2 7 7 , 5 6 4 号明細書

【 特許文献 3 】 米国特許第 3 , 3 7 9 , 0 0 0 号明細書

【 特許文献 4 】 米国特許第 3 , 3 9 4 , 2 1 3 号明細書

【 特許文献 5 】 米国特許第 3 , 5 6 7 , 4 0 7 号明細書

【 特許文献 6 】 米国特許第 3 , 6 9 8 , 8 6 3 号明細書

【 特許文献 7 】 米国特許第 3 , 7 4 2 , 3 6 9 号明細書

【 特許文献 8 】 米国特許第 4 , 5 0 2 , 8 8 4 号明細書

【 特許文献 9 】 米国特許第 5 , 2 1 7 , 5 2 6 号明細書

【 特許文献 1 0 】 米国特許第 5 , 3 0 6 , 4 6 2 号明細書

10

20

30

40

50

【特許文献 1 1】米国特許第 5, 2 8 4, 5 3 1 号明細書

【特許文献 1 2】米国特許第 5, 2 4 5, 5 1 4 号明細書

【特許文献 1 3】米国特許第 5, 8 6 9, 1 9 6 号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

しかしながら、サイズを圧縮すると、連続的なタンタル層の存在により、銅は容易に浸出することができない。

【課題を解決するための手段】

【0018】

本発明は、ピレットの開始段階で 1 つ以上の開放スロットを形成し、押出成形および伸線加工前にスロットに延性金属を充填することによって、上述の従来技術、特に特許文献 1 3 のプロセスにおける改良がもたらされる。小さな寸法への押出成形および伸線加工後も、スロットは残存する。そのため、延性金属を容易に浸出させ、タンタル層の間から除去することができる。得られた製品は、各々の幅が徐々に小さくなる一連の圧縮タンタル層である。本発明の一実施形態において、タンタルと銅の連続層はジェリーロール状に積み重ねられて、断面が円形のピレットに形成され、スロットはピレットの周囲で半径方向に同心円状に均一に離間配置される。得られた製品は、各々が中心に向かって徐々に直径が小さくなる一連の同心分割管である。

【0019】

フィラメントと対照的にタンタルの箔または薄板を使用することで、ピレットの組立が非常に簡単になる。また、タンタル板を使用すると、複数の個別フィラメントを用いる場合よりも種板の厚さの制御がより容易なるので、より高い均一性が保証される。このため、実質的により均質なコンデンサ材料を製造できるようになり、かなり良好な値の CV/g が得られる。

【発明の効果】

【0020】

本発明は、以下のような従来技術に勝るいくつかの利点がある。

(1) 多数の個別フィラメントを用いる代わりに、連続タンタル板を用いてもよい。これにより、ピレットの組立が非常に簡単になり、完成品の品質がより安定する。

(2) さらに、フィラメントの数を大幅に減らすことによって、最終実装がより容易になる。ジェリーロール設計によって接続が強化されるため、等価直列抵抗 (ESR) の改善が可能になる。

(3) さらに、タンタル成分の均質性により、非常に良好な CV/g 値を得ることができる。

(4) プロセスは、断面の均一性と、高い表面对体積比を保証する。この要素は両方とも、高い静電容量のコンデンサを工業規模で確実に製造するために重要である。

(5) 得られたワイヤを丸まった状態で用いることができる、すなわち巻くか、撚ってから巻いてもよい。さらに、より高い静電容量のコンデンサ用に、複数のストランドを、例えば編むか撚り合わせるによって組み立てることができる。

(6) ワイヤを巻く際、ワイヤは、商業市場で現在用いられるチップコンデンサの形状のアスペクト比をとることとする。

(7) プロセスは柔軟性があり、主なピレット設計を変更することによって、シース内の体積密度が要求するのであれば、要求に応じてタンタルの量を多くすることも少なくすることもできる。

(8) プロセスは、粉末またはフィラメントを使用するその他のプロセスに比して経済的である。

【0021】

本発明のさらなる特徴および利点は、添付図面と併せて以下の詳細な説明から明らかとなるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1】本発明の一実施形態で用いられる主なビレットのプロセスの初期段階の断面図である。

【図2】図1と同様の次の段階の図である。

【図3】図2と同様のプロセスの次の段階の図である。

【図4】本発明のプロセスの概略ブロック図である。

【図5】本発明のその他の実施形態による主なビレットの断面図である。

【図6】本発明のその他の実施形態による主なビレットの断面図である。

【図7】本発明のその他の実施形態による主なビレットの断面図である。

【図8】本発明のその他の実施形態による主なビレットの断面図である。

【図9】本発明のその他の実施形態による主なビレットの断面図である。

【図10】本発明のその他の実施形態による主なビレットの断面図である。

【図11】本発明のその他の実施形態による主なビレットの断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0023】

図1～図4を参照すると、本発明の好適な実施形態において、プロセスは、銅芯16の周りに巻き付けられたタンタル12および銅14の薄板から形成されるジェリーロール10の作製から始まる。ジェリーロール10は銅押出缶18内に密封され、複数のスロット20がビレットの長さに沿って半径方向に機械加工された後(図2)、スロットは銅充填剤22で充填される(図3)。

【0024】

ビレットは、通常の加工手順によって、真空化され、押出成形され、伸線加工される。例えば、16回の圧縮を華氏1400度で行うことで押出成形し、伸線加工によって最終寸法を得てもよい。ビレットは、タンタル板が約1～0.2ミクロンの厚さに圧縮されるまで、押出成形および伸線加工される。その後、この複合製品は1フィートの長さに切り揃えられてから、エッチングを施される。銅にスロットが形成されていることにより、浸出剤によってタンタル層の間から銅が除去される。

【0025】

浸出後は、各々が中心に向かって徐々に直径が小さくなり、均一に離間配置された一連の非常にコンパクトな分割管が残る。例えば、タンタルおよび銅板の厚さが等しいと仮定すると、体積比/厚さは50パーセント、すなわち理論密度の50パーセントになるだろう。そのような密度の場合、コンデンサとして用いるにはこれ以上の圧縮を必要としない。

【0026】

以下の実施例を用いて、本発明を説明する。

【実施例1】

【0027】

0.381ミリメートル厚の銅板および0.305ミリメートル厚のタンタル板を2.54センチメートルの円形銅ロッドの周囲にジェリーロール状に巻き付けて、直径が約3.30センチメートルのジェリーロールを形成した。ジェリーロールを銅押出缶に入れて、先端および後端を所定の位置に溶接した。2.20ミリメートル幅の4つの半径方向スロットを缶の外面から、90度間隔で銅ロッドに機械加工した。その後、溶接によって、スロットを銅缶に密封された銅で埋め戻した。

得られたビレットを、押出成形して、0.127ミリメートルの直径に伸線加工した。得られた押出成形および伸線加工ロッドを硝酸1対水1の溶液に浸漬して、銅を浸出させた。そして、得られたタンタルフィラメントを1500で20分間真空焼結した。得られたタンタルセグメントは、分割管のセグメントの形状を有し、その厚みは約1ミクロンであった。

【実施例2】

【 0 0 2 8 】

実施例 1 のジェリーロール設計の他にも、他のいくつかの変更例が実施可能である。例えば、図 5 および図 6 に示すように、タンタルおよび銅板を交互に水平方向の積層 3 0 として形成し、銅押出缶に入れて先端および後端を所定の位置に溶接することができる。その後、缶の外表面から 4 つの半径方向スロット（図示せず）を 9 0 度間隔で機械加工してもよく、銅でスロットを充填し、得られたピレットを実施例 1 で説明した手順に従って押出成形および伸線加工することができる。そして、得られた押出成形および伸線加工ロッドを硝酸の溶液に浸漬して銅を浸出させた後、得られたタンタルフィラメントを実施例 1 のように真空焼結してもよい。

【 実施例 3 】

10

【 0 0 2 9 】

あるいは、タンタルおよび銅板を交互にパケット 4 0 として積層したものを配列し、連続銅板 4 2 によってさまざまな配向に分離し、図 7 ~ 図 1 0 に示すように銅押出缶に入れて、先端および後端を所定の位置に溶接することができる。あるいは、タンタルおよび銅板の積層を、例えば図 1 1 に示すように、タンタルと銅の交互層から形成されるジェリーロールによって取り囲んでもよい。

【 0 0 3 0 】

そして、得られたピレットを押出成形および伸線加工し、実施例 1 の手順に従って銅の浸出および焼結を行ってもよい。

【 0 0 3 1 】

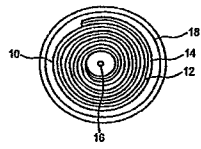
20

別の押出ピレットをさらに積層させるために、実施例 1 および実施例 2 のロッドを直径を大きくして適用してもよく、これによりタンタル繊維の大量生産が容易になる。

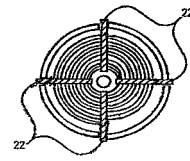
【 0 0 3 2 】

本発明をタンタルおよび銅の使用に関して説明したが、ニオブやタンタルまたはニオブの合金等のその他のバルブ金属およびアルミニウムまたは鉛等のその他の延性金属を使用してもよい。また、ピレットに機械加工するスロットの数は 4 つより少なくても多くてもよい。本発明の精神および範囲から逸脱することなく、さらに他の変更が可能である。

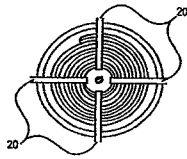
【図 1】



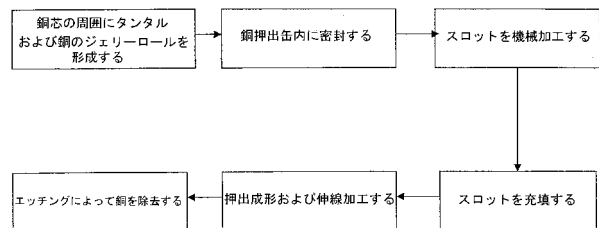
【図 3】



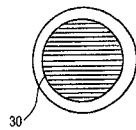
【図 2】



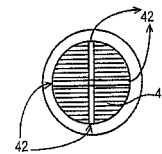
【図 4】



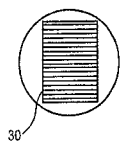
【図 5】



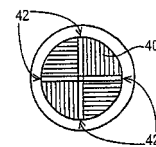
【図 7】



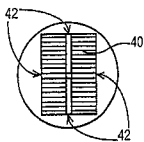
【図 6】



【図 8】

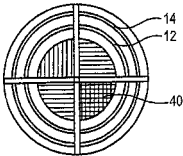
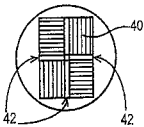


【図 9】



【図 11】

【図 10】



フロントページの続き

(74)代理人 100089336

弁理士 中野 佳直

(74)代理人 100148161

弁理士 秋庭 英樹

(72)発明者 ウォン, ジェームス

アメリカ合衆国 01545 マサチューセッツ州, シュルーズベリー, ボストン ターンパイク
ロード 830, コンポジット マテリアルズ テクノロジー インコーポレイテッド内

審査官 宇田川 辰郎

(56)参考文献 特開昭52-035744(JP, A)

特表2001-509739(JP, A)

特開2005-097671(JP, A)

特開平09-204828(JP, A)

特表平07-507421(JP, A)

国際公開第2004/059754(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B21C 1/00

B21C 23/00

H01G 9/05