

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5933397号
(P5933397)

(45) 発行日 平成28年6月8日(2016.6.8)

(24) 登録日 平成28年5月13日(2016.5.13)

(51) Int.Cl.	F 1
HO 1 G 9/032	(2006.01)
HO 1 G 9/028	(2006.01)
HO 1 G 9/00	(2006.01)
	HO 1 G 9/02 3 2 1
	HO 1 G 9/02 3 3 1 H
	HO 1 G 9/24 A
	HO 1 G 9/02 3 3 1 F

請求項の数 7 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2012-189520 (P2012-189520)
(22) 出願日	平成24年8月30日 (2012.8.30)
(65) 公開番号	特開2014-49520 (P2014-49520A)
(43) 公開日	平成26年3月17日 (2014.3.17)
審査請求日	平成26年5月12日 (2014.5.12)

(73) 特許権者	511167272 エイヴィーエックス コーポレイション アメリカ合衆国 サウスカロライナ州 2 9644-9039 ファウンテン イン ワン エイヴィーエックス ブルバ ド
(74) 代理人	100092093 弁理士 辻居 幸一
(74) 代理人	100082005 弁理士 熊倉 穎男
(74) 代理人	100067013 弁理士 大塚 文昭
(74) 代理人	100086771 弁理士 西島 幸喜

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体電解コンデンサの製造方法および固体電解コンデンサ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

弁作用金属粉末からなる成形体を焼結させてなる焼結体の表面、または粗面化された弁作用金属箔の表面に誘電体酸化皮膜を形成して陽極体とし、前記陽極体の表面に固体電解質層を形成する固体電解コンデンサの製造方法であって、

前記固体電解質層を形成する工程として、

前記誘電体酸化皮膜の表面に、被覆率が1～20%となるように、平均径が10～102nmの二酸化マンガンからなる突起部を島状に点在形成する突起部形成工程と、

前記突起部および前記誘電体酸化皮膜の表面に、導電性高分子層を形成する導電性高分子層形成工程と、

を行うことを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 2】

前記突起部形成工程は、

前記陽極体を湿度8g/m³以上の加湿環境下に放置する前処理工程と、

前記前処理工程後の陽極体を硝酸マンガン水溶液に浸漬する浸漬処理工程と、

前記浸漬処理工程後の陽極体を湿度8g/m³以上の加湿環境下に放置する中間処理工

程と、

前記中間処理工程後の陽極体を所定相対湿度の雰囲気下で熱処理する熱処理工程と、
を含むことを特徴とする請求項1に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 3】

10

20

前記硝酸マンガン水溶液に、界面活性剤が添加されていることを特徴とする請求項 2 に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 4】

前記所定相対湿度は、50 ~ 80 %であることを特徴とする請求項 2 または 3 に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 5】

前記突起部形成工程と前記導電性高分子層形成工程との間に、前記誘電体酸化皮膜を再化成する再化成工程をさらに行うことの特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 6】

前記導電性高分子層形成工程において、前記導電性高分子層を化学重合で形成することの特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 7】

弁作用金属粉末からなる成形体を焼結させてなる焼結体の表面、または粗面化された弁作用金属箔の表面に誘電体酸化皮膜が形成され、前記誘電体酸化皮膜の表面に固体電解質層が形成された固体電解コンデンサであって、

前記固体電解質層は、

前記誘電体酸化皮膜の表面に被覆率が1 ~ 20 %となるように島状に点在形成された、平均径が10 ~ 102 nmの二酸化マンガンからなる複数の突起部と、

前記突起部および前記誘電体酸化皮膜の表面に形成された導電性高分子層と、からなることを特徴とする固体電解コンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、固体電解コンデンサの製造方法および固体電解コンデンサに関する。

【背景技術】

【0002】

従来から、固体電解質に二酸化マンガンのみを用いた固体電解コンデンサの製造方法や、固体電解質に導電性高分子のみを用いた固体電解コンデンサの製造方法や、固体電解質に二酸化マンガンと導電性高分子とを用いた固体電解コンデンサの製造方法（例えば、特許文献 1 ~ 3 参照）が知られている。

【0003】

特許文献 1 には、導電性高分子を誘電体酸化皮膜の表面に島状に形成した後、該導電性高分子を覆うように誘電体酸化皮膜の表面全体に二酸化マンガン層を形成する固体電解コンデンサの製造方法が開示されている。

【0004】

この製造方法によれば、二酸化マンガンよりも導電率の高い導電性高分子が誘電体酸化皮膜の表面に形成されるので、固体電解質に二酸化マンガンのみを用いた固体電解コンデンサよりも ESR 特性の優れた固体電解コンデンサを得ることができる。また、この製造方法によれば、誘電体酸化皮膜との密着性が良好な二酸化マンガン層が島状の導電性高分子を覆うように誘電体酸化皮膜の表面全体に形成されるので、導電性高分子と誘電体酸化皮膜との密着性を向上させることができる。

【0005】

特許文献 2 には、誘電体酸化皮膜の表面全体に厚さ 1 μm 以上の二酸化マンガン層を形成した後、酸化剤を用いた化学重合により二酸化マンガン層の表面に導電性高分子層を形成する固体電解コンデンサの製造方法が開示されている。

【0006】

この製造方法によれば、二酸化マンガン層が誘電体酸化皮膜の表面全体に形成されるので、化学重合の際に誘電体酸化皮膜が直接酸にさらされて誘電体酸化皮膜が損傷してしまうのを防ぐことができる。

10

20

30

40

50

【0007】

また、特許文献3には、誘電体酸化皮膜の表面全体に二酸化マンガン層が形成された陽極体を、導電性高分子の粉末が懸濁された懸濁水溶液に浸漬して、二酸化マンガン層の表面に導電性高分子層を形成する固体電解コンデンサの製造方法が開示されている。

【0008】

この製造方法によれば、懸濁水溶液への浸漬により二酸化マンガン層の表面に均一かつ十分な厚さの導電性高分子層を形成することができるので、実装時の熱応力等により二酸化マンガン層や誘電体酸化皮膜が損傷してESR特性や漏れ電流特性が悪化してしまうのを防ぐことができる。

【先行技術文献】

10

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2008-263167号公報

【特許文献2】特開平6-69082号公報

【特許文献3】特開2006-147900号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

しかしながら、上記特許文献1に記載の製造方法により製造された固体電解コンデンサは、二酸化マンガン層が島状の導電性高分子を覆うように誘電体酸化皮膜の表面全体に形成されているので、固体電解質に導電性高分子のみを用いた固体電解コンデンサと比べると、ESR特性が劣ることになる。しかも、この製造方法では、島状の導電性高分子を形成した後に二酸化マンガン層を形成するので、二酸化マンガン層形成時に行われる熱処理によって島状の導電性高分子が劣化してしまい、より一層ESR特性が悪化してしまう。

20

【0011】

また、上記特許文献2に記載の製造方法により製造された固体電解コンデンサは、誘電体酸化皮膜と導電性高分子層の間に厚さ1μm以上の二酸化マンガン層が形成されているので、固体電解質に導電性高分子のみを用いた固体電解コンデンサと比べると、ESR特性が劣ることになる。

【0012】

30

上記特許文献3に記載の製造方法により製造された固体電解コンデンサも、誘電体酸化皮膜の表面全体に二酸化マンガン層が形成されているので、固体電解質に導電性高分子のみを用いた固体電解コンデンサと比べて、ESR特性が劣ることになる。また一般に、懸濁水溶液の導電性高分子は粒子径が比較的大きいため、導電性高分子が陽極体の内部まで行き渡らないおそれがある。したがって、この製造方法では、導電性高分子層と二酸化マンガン層の接触部分が少なくなり、さらにESR特性が悪化してしまうおそれがある。

【0013】

すなわち、上記特許文献1～3に記載の製造方法で製造された固体電解コンデンサは、いずれも、二酸化マンガン層を形成したことによるメリットが得られる一方、固体電解質に導電性高分子のみを用いた固体電解コンデンサと比べてESR特性が劣っているという問題があった。

40

【0014】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであって、その課題とするところは、ESR特性に優れた固体電解コンデンサの製造方法および固体電解コンデンサを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0015】

上記課題を解決するために、本発明に係る固体電解コンデンサの製造方法は、(1)弁作用金属粉末からなる成形体を焼結させてなる焼結体の表面、または粗面化された弁作用金属箔の表面に誘電体酸化皮膜を形成して陽極体とし、陽極体の表面に固体電解質層を形

50

成する固体電解コンデンサの製造方法であって、固体電解質層を形成する工程として、誘電体酸化皮膜の表面に、被覆率が1～20%となるように、平均径が10～102nmの二酸化マンガンからなる突起部を島状に点在形成する突起部形成工程と、突起部および誘電体酸化皮膜の表面に、導電性高分子層を形成する導電性高分子層形成工程と、を行うことを特徴とする。

【0016】

この構成によれば、誘電体酸化皮膜の表面に二酸化マンガンからなる突起部が島状に点在形成されるので、突起部間に於いて誘電体酸化皮膜に導電性高分子層を接触させることができ。したがって、この構成によれば、二酸化マンガンを用いたことによるESR特性の悪化を抑えることができる。

10

【0017】

また、この構成によれば、導電性高分子層形成時に誘電体酸化皮膜の表面に形成された複数の突起部が導電性高分子層に噛み込んだ状態になるので、誘電体酸化皮膜と導電性高分子層との密着性を向上させることができる。したがって、この構成によれば、ESR特性を向上させることができ、かつ熱ストレス等により導電性高分子層が誘電体酸化皮膜から剥離してESR特性および漏れ電流特性が悪化してしまうのを防ぐことができる。

【0018】

さらに、この構成によれば、化学重合により導電性高分子層を形成する場合、複数の突起部により重合液の保持量が増えるので、容量出現率（内部含浸性）を向上させることができ。したがって、この構成によれば、容易に大容量の固体電解コンデンサを製造したり、重合液への浸漬回数を減らすことができる。

20

【0019】

なお、本発明における「平均径」とは、平面視した場合における突起部の長径（最大径）の平均値をいう。

【0020】

上記（1）の製造方法では、例えば、（2）突起部形成工程は、陽極体を湿度8g/m³以上の加湿環境下に放置する前処理工程と、前処理工程後の陽極体を硝酸マンガン水溶液に浸漬する浸漬処理工程と、浸漬処理工程後の陽極体を湿度8g/m³以上の加湿環境下に放置する中間処理工程と、中間処理工程後の陽極体を所定相対湿度の雰囲気下で熱分解反応させる熱処理工程と、を含むよう構成できる。

30

【0021】

上記（2）の製造方法では、（3）硝酸マンガン水溶液に、界面活性剤が添加されていることがより好ましい。

【0022】

この構成によれば、界面活性剤により表面張力を下げるができるので、陽極体への硝酸マンガン水溶液の内部含浸性を向上させることができ。

【0023】

上記（2）または（3）の製造方法では、例えば、（4）所定相対湿度を、50～80%とすることができます。

40

【0024】

上記（1）～（4）の製造方法は、（5）突起部形成工程と導電性高分子層形成工程との間に、誘電体酸化皮膜を再化成する再化成工程をさらに行ってもよい。

【0025】

この構成によれば、再化成工程により誘電体酸化皮膜の欠陥が修復されるので、漏れ電流特性を向上させることができ。

【0026】

上記（1）～（5）の製造方法では、（6）導電性高分子層形成工程において導電性高分子層を化学重合で形成することが好ましい。

【0027】

また、上記課題を解決するために、本発明に係る固体電解コンデンサは、（7）弁作用

50

金属粉末からなる成形体を焼結させてなる焼結体の表面、または粗面化された弁作用金属箔の表面に誘電体酸化皮膜が形成され、誘電体酸化皮膜の表面に固体電解質層が形成された固体電解コンデンサであって、固体電解質層は、誘電体酸化皮膜の表面に被覆率が1～20%となるように島状に点在形成された、平均径が10～102nmの二酸化マンガンからなる複数の突起部と、突起部および誘電体酸化皮膜の表面に形成された導電性高分子層と、からなることを特徴とする。

【0028】

この構成によれば、二酸化マンガンからなる突起部間ににおいて誘電体酸化皮膜に導電性高分子層が接触しているので、二酸化マンガンを用いたことによるESR特性の悪化を防ぐことができる。

10

【0029】

また、この構成によれば、誘電体酸化皮膜の表面に形成された複数の突起部が導電性高分子層に噛み込み、誘電体酸化皮膜と導電性高分子層との密着性が向上しているので、ESR特性を向上させることができ、かつ熱ストレス等により導電性高分子層が誘電体酸化皮膜から剥離してESR特性および漏れ電流特性が悪化してしまうのを防ぐことができる。

【0030】

さらに、この構成によれば、化学重合により導電性高分子層が形成された場合、複数の突起部により重合液の保持量を増やすことができるので、容量出現率（内部含浸性）を向上させることができ、その結果、静電容量を向上させることができる。

20

【発明の効果】

【0031】

本発明によれば、ESR特性に優れた固体電解コンデンサの製造方法および固体電解コンデンサを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0032】

【図1】本発明の一実施例に係る固体電解コンデンサの製造方法のフロー図である。

【図2】本発明における突起部形成工程のフロー図である。

【発明を実施するための形態】

【0033】

30

以下、添付図面を参照して、本発明に係る固体電解コンデンサの製造方法および固体電解コンデンサの好ましい実施例について説明する。

【0034】

[実施例1]

図1に、本発明の実施例1に係る固体電解コンデンサの製造方法を示す。同図に示すように、本実施例では、まず多孔質体作製工程(S1)および酸化皮膜形成工程(S2)を行った。

【0035】

多孔質体作製工程(S1)では、タンタル粉末に陽極リードを埋設し、プレス成形後、焼結して1.0mm×1.5mm×0.5mmの直方体状の多孔質体(焼結体)を作製した。

40

【0036】

酸化皮膜形成工程(S2)では、多孔質体作製工程(S1)で作製した多孔質体の陽極酸化をリン酸水溶液中において印加電圧10Vで行い、多孔質体の表面に誘電体酸化皮膜を形成した。これにより、陽極体が得られた。

【0037】

次に、固体電解質層を形成する工程(固体電解質形成工程)として、誘電体酸化皮膜の表面に二酸化マンガンからなる突起部を島状に点在形成する突起部形成工程(S3)と、突起部および誘電体酸化皮膜の表面に導電性高分子層を形成する導電性高分子層形成工程(S4)とを行った。なお、二酸化マンガンからなる複数の突起部および導電性高分子層

50

が、本発明の「固体電解質層」に相当する。

【0038】

突起部形成工程(S3)では、図2に示すように、前処理工程(S3-1)、浸漬処理工程(S3-2)、中間処理工程(S3-3)および熱処理工程(S3-4)をこの順に行つた。

【0039】

前処理工程(S3-1)では、酸化皮膜形成工程(S2)により得られた陽極体を、温度30、湿度8g/m³の加湿環境下に30分間放置した。

【0040】

浸漬処理工程(S3-2)では、前処理工程(S3-1)後の陽極体を、硝酸マンガン濃度20wt%の硝酸マンガン水溶液に浸漬した。硝酸マンガン水溶液には、ポリオキシエチレンアルキルエーテルからなる界面活性剤を1wt%添加した。 10

【0041】

中間処理工程(S3-3)では、浸漬処理工程(S3-2)後の陽極体を、再び温度30、湿度8g/m³の加湿環境下に30分間放置した。

【0042】

熱処理工程(S3-4)では、中間処理工程(S3-3)後の陽極体を、温度250、相対湿度80%の雰囲気下で熱処理することで、誘電体酸化皮膜の表面に付着した硝酸マンガンを熱分解して、二酸化マンガンからなる突起部を島状に点在形成した。具体的には、誘電体酸化皮膜表面に対する全突起部の被覆率が10%になり、突起部の平均径が10nmになった。 20

【0043】

ここで被覆率とは、誘電体酸化皮膜の表面に形成した二酸化マンガンからなる突起部の誘電体酸化皮膜に対する被覆の割合を示している。具体的には、二酸化マンガンからなる突起部形成後のコンデンサ素子内に導電性溶液を十分に含有させた後の容量値(該コンデンサ素子が本来有する容量値:容量値A)と、上記コンデンサ素子内から導電性溶液を洗浄し、水分を十分に乾燥させた後の容量値(二酸化マンガンからなる突起部形成後の該コンデンサ素子が実際に有する容量値:容量値B)から算出した。

以下に被覆率の算出式を示す。

【0044】

【数1】

$$\text{被覆率} = \frac{\text{コンデンサ素子が実際に有する容量値(容量値B)}}{\text{コンデンサ素子が本来有する容量値(容量値A)}} \times 100 \text{ (%)}$$

【0045】

導電性高分子層形成工程(S4)では、3,4-エチレンジオキシチオフェンを含むモノマー溶液とp-トルエンスルホン酸第二鉄を含む酸化剤溶液とを混合し、温度-5に保持した混合溶液(重合液)に、突起部形成工程(S3)後の陽極体を浸漬し、引き上げた後に温度25で化学重合した。本実施例では、かかる導電性高分子層形成工程(S4)を計7回繰り返して、導電性高分子層を形成した。 40

【0046】

なお、導電性高分子層形成工程(S4)では、酸化剤溶液に含まれる酸化剤として、二酸化マンガンよりも酸化力が強いもの(本実施例では、p-トルエンスルホン酸第二鉄)を使用したので、化学重合時に突起部の二酸化マンガンが酸化剤として消費されることは実質的になかったといえる。

【0047】

次に、導電性高分子層形成工程(S4)で形成された導電性高分子層の表面に、カーボンペーストおよび銀ペーストを塗布、乾燥してカーボン層および銀層からなる陰極層を形 50

成する陰極層形成工程 (S 5) を行った。

【0048】

最後に、陰極層の表面に陰極端子を接続し、かつ陽極体から突出した陽極リードに陽極端子を接続した後に、トランスファー・モールドにより外装樹脂を施すことで、定格 4 V - 100 μ F (2012 サイズ) の固体電解コンデンサを作製する組立工程 (S 6) を行った。

【0049】

[実施例 2]

本発明の実施例 2 に係る固体電解コンデンサの製造方法は、(1) 浸漬処理工程 (S 3 - 2) で使用する硝酸マンガン水溶液の硝酸マンガン濃度が 5 w t % であること、(2) 熱処理工程 (S 3 - 4) の相対湿度が 70 % であること、以外の点について実施例 1 に係る固体電解コンデンサの製造方法と共通している。本実施例では、誘電体酸化皮膜表面に対する全突起部の被覆率が 1 % になり、突起部の平均径が 48 nm になった。

【0050】

[実施例 3]

本発明の実施例 3 に係る固体電解コンデンサの製造方法は、熱処理工程 (S 3 - 4) の相対湿度が 70 % であること、以外の点について実施例 1 に係る固体電解コンデンサの製造方法と共通している。本実施例では、誘電体酸化皮膜表面に対する全突起部の被覆率が 10 % になり、突起部の平均径が 51 nm になった。

【0051】

[実施例 4]

本発明の実施例 4 に係る固体電解コンデンサの製造方法は、(1) 浸漬処理工程 (S 3 - 2) で使用する硝酸マンガン水溶液に界面活性剤を添加していないこと、(2) 熱処理工程 (S 3 - 4) の相対湿度が 70 % であること、以外の点について実施例 1 に係る固体電解コンデンサの製造方法と共通している。本実施例では、誘電体酸化皮膜表面に対する全突起部の被覆率が 9 % になり、突起部の平均径が 50 nm になった。

【0052】

[実施例 5]

本発明の実施例 5 に係る固体電解コンデンサの製造方法は、(1) 熱処理工程 (S 3 - 4) の相対湿度が 70 % であること、(2) 突起部形成工程 (S 3) と導電性高分子層形成工程 (S 4) との間に 1 回の再化成工程を行ったこと、以外の点について実施例 1 に係る固体電解コンデンサの製造方法と共通している。再化成工程では、リン酸水溶液中において印加電圧 8 V で陽極酸化を行い、誘電体酸化皮膜を再化成した。本実施例では、誘電体酸化皮膜表面に対する全突起部の被覆率が 10 % になり、突起部の平均径が 51 nm になった。

【0053】

[実施例 6]

本発明の実施例 6 に係る固体電解コンデンサの製造方法は、(1) 熱処理工程 (S 3 - 4) の相対湿度が 70 % であること、(2) 突起部形成工程 (S 3) を計 2 回行ったこと、以外の点について実施例 1 に係る固体電解コンデンサの製造方法と共通している。本実施例では、誘電体酸化皮膜表面に対する全突起部の被覆率が 20 % になり、突起部の平均径が 54 nm になった。

【0054】

[実施例 7]

本発明の実施例 7 に係る固体電解コンデンサの製造方法は、熱処理工程 (S 3 - 4) の相対湿度が 50 % であること、以外の点について実施例 1 に係る固体電解コンデンサの製造方法と共通している。本実施例では、誘電体酸化皮膜表面に対する全突起部の被覆率が 11 % になり、突起部の平均径が 102 nm になった。

【0055】

[従来例]

10

20

30

40

50

従来例における固体電解コンデンサの製造方法は、(1)突起部形成工程(S3)を行わなかったこと、(2)導電性高分子層形成工程(S4)を計10回行ったこと、以外の点について実施例1に係る固体電解コンデンサの製造方法と共通している。

【0056】

【比較例1】

比較例1における固体電解コンデンサの製造方法は、突起部形成工程(S3)を行わなかったこと、以外の点について実施例1に係る固体電解コンデンサの製造方法と共通している。換言すれば、比較例1における固体電解コンデンサの製造方法は、導電性高分子層形成工程(S4)を計7回行ったこと、以外の点について従来例における固体電解コンデンサの製造方法と共通している。

10

【0057】

【比較例2】

比較例2における固体電解コンデンサの製造方法は、熱処理工程(S3-4)の相対湿度が90%であること、以外の点について実施例1に係る固体電解コンデンサの製造方法と共通している。比較例2では、誘電体酸化皮膜表面に対する全突起部の被覆率が10%になり、突起部の平均径が5nmになった。

【0058】

【比較例3】

比較例3における固体電解コンデンサの製造方法は、(1)熱処理工程(S3-4)の相対湿度が70%であること、(2)突起部形成工程(S3)を計3回行ったこと、以外の点について実施例1に係る固体電解コンデンサの製造方法と共通している。比較例3では、誘電体酸化皮膜表面に対する全突起部の被覆率が29%になり、突起部の平均径が57nmになった。

20

【0059】

【比較例4】

比較例4における固体電解コンデンサの製造方法は、熱処理工程(S3-4)の相対湿度が20%であること、以外の点について実施例1に係る固体電解コンデンサの製造方法と共通している。比較例4では、誘電体酸化皮膜表面に対する全突起部の被覆率が11%になり、突起部の平均径が160nmになった。

30

実施例1～7、従来例および比較例1～4における固体電解コンデンサの製造方法の主要な製造条件をまとめると表1の通りとなる。

【0060】

【0061】

【表1】

	硝酸マンガン 濃度 (wt%)	硝酸マンガン 水溶液への 界面活性剤添加	相対湿度 (%)	突起部形成 工程の回数 (回)	再化成工程
実施例1	20	有り	80	1	—
実施例2	5	有り	70	1	—
実施例3	20	有り	70	1	—
実施例4	20	—	70	1	—
実施例5	20	有り	70	1	有り
実施例6	20	有り	70	2	—
実施例7	20	有り	50	1	—
従来例	突起部形成工程なし、導電性高分子層形成工程の回数が10回				
比較例1	導電性高分子層形成工程の回数(7回)以外、従来例と同条件				
比較例2	20	有り	90	1	—
比較例3	20	有り	70	3	—
比較例4	20	有り	20	1	—

10

【0062】

20

実施例1～7、従来例および比較例1～4における固体電解コンデンサの製造方法で製造された各固体電解コンデンサの突起部の平均径、突起部の被覆率、静電容量、ESR、漏れ電流、耐熱試験後のESRおよび耐熱試験後の漏れ電流の値を表2に示す。なお、表2に示す値は、いずれも固体電解コンデンサ12個の平均値である。また、表2に示す耐熱試験では、温度240℃で10秒間のリフローを行った。

【0063】

【表2】

	突起部 の平均径 (nm)	突起部 の被覆率 (%)	静電容量 (μ F at 120Hz)	ESR ($m\Omega$ at 100kHz)	漏れ電流 (μ A at 4V1分値)	耐熱試験 後のESR ($m\Omega$ at 100kHz)	耐熱試験後 の漏れ電流 (μ A at 4V1分値)
比較例1	—	—	85.5	107	3.2	135	12.2
従来例	—	—	91.5	97	3.2	113	6.2
比較例2	5	10	91.9	96	3.0	110	6.0
実施例1	10	10	96.0	89	2.8	92	3.5
実施例2	48	1	94.9	90	3.0	98	3.8
実施例3	51	10	98.1	86	2.9	89	3.2
実施例4	50	9	94.9	93	3.0	99	3.9
実施例5	51	10	98.3	84	1.5	86	1.5
実施例6	54	20	98.0	89	2.6	93	2.8
比較例3	57	29	97.8	119	1.8	128	1.7
実施例7	102	11	97.6	91	2.1	95	2.4
比較例4	160	11	91.4	105	2.2	112	2.4

30

【0064】

(突起部の有無)

表2から、実施例1～7における固体電解コンデンサは、二酸化マンガンからなる複数の突起部が形成されていない従来例および比較例1における固体電解コンデンサと比べて

40

50

、 E S R 特性、静電容量、漏れ電流特性、耐熱試験後の E S R 特性および耐熱試験後の漏れ電流特性が優れていることが分かる。

【 0 0 6 5 】

E S R 特性が優れているのは、誘電体酸化皮膜と導電性高分子層とが接触し、かつ誘電体酸化皮膜と導電性高分子層との密着性が高いためであると考えられる。具体的には、実施例 1 ~ 7 における製造方法では、誘電体酸化皮膜の表面に二酸化マンガンからなる突起部が島状に点在形成されるので、突起部間に於いて誘電体酸化皮膜に導電性高分子層を接触させることができ、二酸化マンガンを用いたことによる E S R 特性の悪化を抑えることができると考えられる。さらに、実施例 1 ~ 7 における製造方法では、導電性高分子層形成時に誘電体酸化皮膜の表面に形成された複数の突起部が導電性高分子層に噛み込んだ状態になるので、誘電体酸化皮膜と導電性高分子層との密着性を高めることができ、 E S R 特性を向上させることができると考えられる。

【 0 0 6 6 】

静電容量が優れているのは、誘電体酸化皮膜と導電性高分子層との接触面積が大きいいためである。具体的には、実施例 1 ~ 7 における製造方法では、複数の突起部により重合液の保持量が増えるので、容量出現率（内部含浸性）を向上させることができ。その結果、誘電体酸化皮膜と導電性高分子層との接触面積を増やすことができるので、静電容量を向上させることができる。

【 0 0 6 7 】

漏れ電流特性が優れているのは、二酸化マンガンからなる複数の突起部が形成されているためであると考えられる。二酸化マンガンは、導電性高分子と比べて強度が高く、外部からのストレスに強いため、導電性高分子よりも漏れ電流特性が優れている。このため、実施例 1 ~ 7 における製造方法では、漏れ電流特性を向上させることができ。

【 0 0 6 8 】

耐熱試験後の E S R および耐熱試験後の漏れ電流が優れているのは、上述のように誘電体酸化皮膜と導電性高分子層との密着性が高まり、熱ストレスに対して導電性高分子層が誘電体酸化皮膜から剥離しにくくなつたためであると考えられる。

【 0 0 6 9 】

また、比較例 1 における固体電解コンデンサは、従来例における固体電解コンデンサと比べて、静電容量、 E S R 特性、耐熱試験後の E S R 特性、および耐熱試験後の漏れ電流特性が劣っている。これは、比較例 1 における製造方法では、導電性高分子層形成工程（S 4 ）が計 7 回しか行われておらず、良好な導電性高分子層を形成できないためであると考えられる。

【 0 0 7 0 】

一方、実施例 1 ~ 7 における固体電解コンデンサは、従来例における固体電解コンデンサと比べて、静電容量、 E S R 特性、耐熱試験後の E S R 特性、および耐熱試験後の漏れ電流特性が優れている。このことから、実施例 1 ~ 7 における製造方法では、導電性高分子層形成工程（S 4 ）が計 7 回しか行われていなくても、良好な導電性高分子層を形成できていることが分かる。これは、上述のように複数の突起部により重合液の保持量が増えて、内部含浸性が向上したためである。

【 0 0 7 1 】

（突起部の平均径）

比較例 2 における固体電解コンデンサは、複数の突起部（平均径が 5 n m ）が形成されているのにもかかわらず、従来例における固体電解コンデンサと比べて、静電容量、 E S R 特性、耐熱試験後の E S R 特性および耐熱試験後の漏れ電流特性がほとんど変わっていない。これは、突起部の平均径が 5 n m と非常に小さいので、突起部が誘電体酸化皮膜と導電性高分子層との密着性や内部含浸性にほとんど影響を及ぼさないためであると考えられる。

【 0 0 7 2 】

なお、比較例 2 において、突起部の平均径が 5 n m と非常に小さくなるのは、熱処理工

10

20

30

40

50

程 (S 3 - 4) 時の相対湿度が 90 % と高いので、水蒸気の存在により二酸化マンガンの熱分解反応が遅くなり、二酸化マンガンが分散して形成されたためであると考えられる。

【0073】

また、比較例 4 における固体電解コンデンサも、複数の突起部 (平均径が 160 nm) が形成されているのにもかかわらず、従来例における固体電解コンデンサと比べて、静電容量、ESR 特性、および耐熱試験後の ESR 特性がほとんど変わっていない。静電容量が変わらないのは、突起部の平均径が 160 nm と非常に大きいので、突起部により重合液の保持量が増えても内部含浸性が向上しないためであり、ESR 特性および耐熱試験後の ESR 特性が変わらないのは、突起部の平均径が大きすぎて誘電体酸化皮膜と導電性高分子層との密着性が向上しない (または低下した) ためであると考えられる。

10

【0074】

一方、実施例 1 における固体電解コンデンサ (突起部の平均径が 10 nm) や、実施例 7 における固体電解コンデンサ (突起部の平均径が 102 nm) は、従来例における固体電解コンデンサと比べて、ESR 特性、静電容量、漏れ電流特性、耐熱試験後の ESR 特性および耐熱試験後の漏れ電流特性が優れている。このことから、突起部の平均径は、10 ~ 102 nm が好ましいことが分かる。

【0075】

(突起部の被覆率)

比較例 3 における固体電解コンデンサ (突起部の被覆率が 29 %) は、従来例における固体電解コンデンサと比べて、ESR 特性および耐熱試験後の ESR 特性が劣っている。これは、誘電体酸化皮膜と導電性高分子層と接触面積が減り、誘電体酸化皮膜と二酸化マンガンからなる複数の突起部との接触面積が増えたことで、二酸化マンガンを用いたことによる ESR 特性の悪化の影響が大きくなつたためである。

20

【0076】

一方、実施例 2 における固体電解コンデンサ (突起部の被覆率が 1 %) や、実施例 6 における固体電解コンデンサ (突起部の被覆率が 20 %) は、従来例における固体電解コンデンサと比べて、ESR 特性および耐熱試験後の ESR 特性が優れている。このことから、突起部の被覆率は、1 ~ 20 % が好ましいことが分かる。

【0077】

(その他)

30

実施例 4 における固体電解コンデンサは、従来例における固体電解コンデンサと比べて、ESR 特性、静電容量、漏れ電流特性、耐熱試験後の ESR 特性および耐熱試験後の漏れ電流特性が優れている。このことから、浸漬処理工程 (S 3 - 2) において、界面活性剤を含まない硝酸マンガン水溶液を用いてもよいことが分かる。

【0078】

また、実施例 3 における固体電解コンデンサが、実施例 4 における固体電解コンデンサと比べて、突起部の被覆率が若干高くなっていることから、浸漬処理工程 (S 3 - 2) で界面活性剤を含む硝酸マンガン水溶液を用いると、突起部の被覆率が増加することが分かる。これは、界面活性剤により表面張力が下がり、硝酸マンガン水溶液の内部含浸性が向上したためである。

40

【0079】

さらに、実施例 5 における固体電解コンデンサが、実施例 1 ~ 4、6 および 7 における固体電解コンデンサと比べて、漏れ電流特性および耐熱試験後の漏れ電流特性が優れることから、突起部形成工程 (S 3) と導電性高分子層形成工程 (S 4) との間に、誘電体酸化皮膜を再化成する再化成工程を行うことで、漏れ電流特性および耐熱試験後の漏れ電流特性が向上することが分かる。これは、再化成工程により誘電体酸化皮膜の欠陥等が修復されたためであると考えられる。

【0080】

以上、本発明に係る固体電解コンデンサの製造方法および固体電解コンデンサの好ましい実施例について説明したが、本発明は上記各実施例に限定されるものではない。

50

【0081】

例えば、上記表1に示す相対湿度や突起部形成工程(S3)の回数等の製造条件は任意に変更することができる。なお、上記実施例における相対湿度は、突起部の平均径を増減させるパラメータであり、突起部形成工程(S3)の回数は、突起部の被覆率を増減させるパラメータであるが、誘電体酸化皮膜の表面に、被覆率が1~20%となるように、平均径が10~102nmの二酸化マンガンからなる突起部を島状に点在形成できれば、どのような製造条件でも同様の効果が得られる。

【0082】

また、上記各実施例では、導電性高分子層形成工程(S4)において化学重合を行っているが、化学重合以外の公知の方法、例えば、導電性高分子溶液や、導電性高分子が分散した溶液に浸漬後、溶媒を除去する方法で導電性高分子層を形成してもよい。但し、これらの方法は化学重合と比較し、当初から導電性高分子の分子量が大きいため、導電性高分子層形成時に誘電体酸化皮膜の表面に形成された複数の突起部が導電性高分子層に噛み込んだ状態となる本発明の効果を最大限発揮できるのは、化学重合を実施した場合となる。また、上記各実施例では、導電性高分子として3,4-エチレンジオキシチオフェンを使用したが、これに限定されるものではなく、固体電解コンデンサに使用される導電性高分子として一般に知られているポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリンまたはそれらの誘導体等がいずれも使用できる。

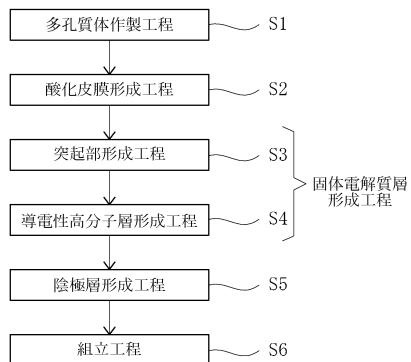
10

【0083】

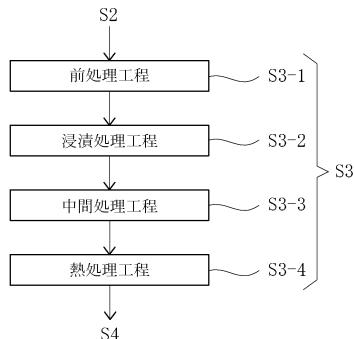
さらに、上記各実施例では、陽極体の材料としてタンタル焼結体を用いたが、ニオブやアルミニウムのような弁作用金属焼結体や粗面化された箔状弁作用金属を用いてもよい。箔状弁作用金属の場合、例えば、厚さ0.1mmのアルミニウム箔の表面を電気化学的にエッティングしたものを用いることができる。

20

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(74)代理人 100109070

弁理士 須田 洋之

(74)代理人 100109335

弁理士 上杉 浩

(72)発明者 青木 清文

京都府京都市中京区烏丸通御池上る二条殿町551番地 ニチコン株式会社内

(72)発明者 上尾 浩正

京都府京都市中京区烏丸通御池上る二条殿町551番地 ニチコン株式会社内

(72)発明者 辰野 純也

京都府京都市中京区烏丸通御池上る二条殿町551番地 ニチコン株式会社内

(72)発明者 稲澤 幸治

京都府京都市中京区烏丸通御池上る二条殿町551番地 ニチコン株式会社内

審査官 堀 拓也

(56)参考文献 特開2005-123605 (JP, A)

特開2010-034384 (JP, A)

特開平03-096210 (JP, A)

特開平01-253226 (JP, A)

特開2006-351609 (JP, A)

特開平07-022285 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01G 9/032

H01G 9/00

H01G 9/028