

(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2005-294401

(P2005-294401A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005.10.20)

(51) Int.Cl.⁷

H01G 9/032

H01G 9/00

H01G 9/04

F I

H01G 9/02 321

H01G 9/24 A

H01G 9/05 G

テーマコード (参考)

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2004-104841 (P2004-104841)

(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 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 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 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

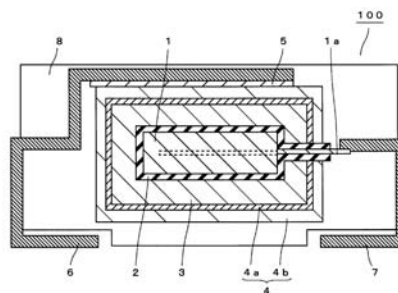
(54) 【発明の名称】 固体電解コンデンサおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】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の周囲にタンタルなどの金属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、酸化タンタルなどからなる誘電体層2が形成されている。誘電体層2上には、電解質層として作用するニッケル酸化物からなる酸化物層3が形成されている。酸化物層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】**

金属からなる陽極と、
前記陽極上に形成され、前記金属の酸化物からなる誘電体層と、
前記誘電体層上に形成され、ニッケル酸化物からなる酸化物層と、
前記酸化物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】

前記酸化物層は、マンガン、亜鉛およびマグネシウム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、請求項 1 に記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 3】

前記陽極は、タンタル、アルミニウム、ニオブおよびチタ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、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】

金属からなる陽極上に、前記金属の酸化物からなる誘電体層を形成する工程と、
ニッケルイオンを含む水溶液を酸化することにより前記誘電体層上にニッケル酸化物からなる酸化物層を形成する工程と、
前記酸化物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。

【請求項 5】

前記水溶液は、マンガンイオン、亜鉛イオンおよびマグネシウムイオンからなるグループより選択される少なくとも 1 つのイオンをさらに含む、請求項 4 に記載の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、金属からなる基体を陽極酸化することにより酸化皮膜を形成し、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、陽極には、併作用を有する金属が用いられる。

【0003】

また、従来の固体電解コンデンサにおいては、誘電体層と陰極層との間に電解質層として作用する二酸化マンガン層を形成することにより、等価直列抵抗（ESR）の低減を図っている。

【特許文献 1】特開平 9 - 167719 号公報**【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

しかしながら、上記のように誘電体層と陰極層との間に二酸化マンガン層を形成した従来の固体電解コンデンサにおいては、二酸化マンガンの導電性は金属などと比べると小さいので、特に、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。

【0005】

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。

【0006】

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】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 7 】

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、金属からなる陽極と、陽極上に形成され、金属の酸化物からなる誘電体層と、誘電体層上に形成され、ニッケル酸化物からなる酸化物層と、酸化物層上に形成された陰極層とを備える。

【 0 0 0 8 】

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、誘電体層と陰極層との間に形成されるニッケル酸化物からなる酸化物層は電解質層として作用する。ここで、ニッケル酸化物からなる酸化物層は二酸化マンガンよりも高い導電性を有するので、誘電体層と陰極層との間の抵抗を小さくすることができる。これにより、固体電解コンデンの ESR を小さくすることができる。 10

【 0 0 0 9 】

上記第 1 の局面による固体電解コンデンサにおいて、好ましくはニッケル酸化物からなる酸化物層は、マンガン、亜鉛およびマグネシウム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。このように構成すれば、ニッケル酸化物の化学的な安定性が向上するので、長期にわたって誘電体層と陰極層との間の抵抗を小さくすることができる。これにより、固体電解コンデンの ESR を小さく維持することができる。

【 0 0 1 0 】

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、陽極は、タンタル、アルミニウム、ニオブおよびチタ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。陽極をタンタルまたはアルミニウムとした場合には、誘電体層を構成する陽極酸化皮膜である酸化タンタルまたは酸化アルミニウムは耐電圧性が高いので、誘電体層の膜厚を非常に薄くすることができるので、固体電解コンデンサの耐電圧性および容量を大きくすることができる。また、陽極をニオブまたはチタンとした場合には、誘電体層を構成する陽極酸化皮膜である酸化ニオブまたは酸化チタンの誘電率は大きいので、高容量の固体電解コンデンサを得ることができる。 20

【 0 0 1 1 】

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、金属からなる陽極上に、金属の酸化物からなる誘電体層を形成する工程と、ニッケルイオンを含む水溶液を酸化することにより誘電体層上にニッケル酸化物からなる酸化物層を形成する工程と、酸化物層上に陰極層を形成する工程とを備える。 30

【 0 0 1 2 】

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、ニッケルイオンを含む水溶液を酸化することにより、ニッケル酸化物からなる酸化物層を形成しているので、二酸化マンガンよりも高い導電性を有するニッケル酸化物からなる酸化物層を誘電体層上に容易に形成することができる。これにより、誘電体層と陰極層との間に電解質層として作用する低抵抗のニッケル酸化物からなる酸化物層を形成することができるので、ESR を小さくすることができる固体電解コンデンサを容易に製造することができる。

【 0 0 1 3 】

上記第 2 の局面による固体電解コンデンサの製造方法において、好ましくは、水溶液は、マンガンイオン、亜鉛イオンおよびマグネシウムイオンからなるグループより選択される少なくとも 1 つのイオンをさらに含む。このように構成すれば、ニッケル酸化物からなる酸化物層中にマンガン、亜鉛およびマグネシウムからなるグループより選択される少なくとも 1 つの元素を含ませることができるので、ニッケル酸化物の化学的な安定性を向上させることができる。その結果、長期にわたって誘電体層と陰極層との間の抵抗を小さくすることができるので、ESR を小さく維持することができる固体電解コンデンサを、容易に製造することができる。 40

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 4 】

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 50

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。

【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の周囲にタンタル、アルミニウム、ニオブまたはチタンなどの金属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、酸化タンタル、酸化アルミニウム、酸化ニオブまたは酸化チタンなどからなる誘電体層2が形成されている。ここで、タンタル、アルミニウム、ニオブまたはチタンは、本発明の「金属」の一例である。誘電体層2上には、電解質層として作用するニッケル酸化物からなる酸化物層3が形成されている。酸化物層3上には、陰極層4が形成されており、陰極層4は、酸化物層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。

10

【0017】

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

20

【0018】

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。

【0019】

まず、図1を参照して、陽極リード1aの周囲にタンタル、アルミニウム、ニオブまたはチタンなどの金属粒子を真空中で焼結成形することにより、金属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。

【0020】

次に、陽極1をリン酸水溶液中などで陽極酸化を行う。これにより、陽極1の表面に、陽極酸化皮膜である酸化タンタル、酸化アルミニウム、酸化ニオブまたは酸化チタンなどからなる誘電体層2を形成する。

30

【0021】

次に、硫酸ニッケル水溶液などのニッケルイオンを含む水溶液中に、誘電体層2が形成された陽極1を浸漬した後、この水溶液中に過塩素酸ナトリウムなどの酸化剤を添加する。これにより、この水溶液中のニッケルイオンは酸化され、誘電体層2上にニッケル酸化物が堆積される。その結果、誘電体層2上に電解質層として作用するニッケル酸化物からなる酸化物層3を形成する。

【0022】

この陽極1を水洗・乾燥した後で、酸化物層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。

40

【0023】

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、酸化物層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。

【0024】

本発明の一実施の形態では、誘電体層2と陰極層4との間に形成されるニッケル酸化物からなる酸化物層3は電解質層として作用する。ここで、ニッケル酸化物からなる酸化物

50

層 3 は二酸化マンガンよりも高い導電性を有するので、誘電体層 2 と陰極層 4 との間の抵抗を小さくすることができる。これにより、固体電解コンデンサの ESR を小さくすることができる。

【0025】

また、本発明の一実施の形態では、陽極 1 は、タンタル、アルミニウム、ニオブまたはチタンなどの弁作用を有する金属からなるので、その陽極酸化皮膜は誘電体層 2 として用いることができる。特に、陽極 1 をタンタルまたはアルミニウムとした場合には、誘電体層 2 を構成する陽極酸化皮膜である酸化タンタルまたは酸化アルミニウムは耐電圧性が高いので、誘電体層 2 の膜厚を非常に薄くすることができる。これにより、固体電解コンデンサの耐電圧性および容量を大きくすることができる。また、陽極 1 をニオブまたはチタンとした場合には、誘電体層 2 を構成する陽極酸化皮膜である酸化ニオブまたは酸化チタンの誘電率は大きいので、高容量の固体電解コンデンサを得ることができる。

10

【0026】

また、本発明の一実施の形態では、ニッケルイオンを含む水溶液を酸化することによりニッケル酸化物からなる酸化物層 3 を形成しているので、二酸化マンガンよりも高い導電性を有するニッケル酸化物からなる酸化物層 3 を誘電体層 2 上に容易に形成することができる。これにより、誘電体層 2 と陰極層 4 との間に電解質層として作用する低抵抗のニッケル酸化物からなる酸化物層 3 を形成することができるので、誘電体層 2 と陰極層 4 との間の抵抗を小さくすることができる。その結果、ESR を小さくすることができる固体電解コンデンサを容易に製造することができる。

20

【0027】

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。また、陽極 1 は、タンタル、アルミニウム、ニオブまたはチタンの単体だけでなく、これらの元素同士あるいは他の元素を含む合金や化合物から構成されていてもよい。

【0028】

さらに、本発明の一実施形態では、酸化物層 3 はニッケル酸化物から構成されているが、本発明はこれに限らず、酸化物層 3 中にマンガン、亜鉛およびマグネシウムからなるグループより選択される少なくとも 1 つの元素を含ませてもよい。これにより、ニッケル酸化物の化学的な安定性を向上させることができる。その結果、長期にわたって誘電体層と陰極層との間の抵抗を小さくすることができるので、固体電解コンデンサの ESR を小さく維持することができる。

30

【0029】

また、本発明の一実施形態では、ニッケルイオンを含む水溶液を酸化することによりニッケル酸化物からなる酸化物層 3 を形成しているが、本発明はこれに限らず、ニッケルイオンを含む水溶液中にマンガンイオン、亜鉛イオンおよびマグネシウムイオンからなるグループより選択される少なくとも 1 つのイオンをさらに含ませてもよい。これにより、酸化物層 3 の形成と同時にこれらの元素を酸化物層 3 中に容易に含ませることができる。

【0030】

また、本発明の一実施形態では、誘電体層 2 は陽極酸化を行うことにより形成しているが、本発明はこれに限らず、陽極 1 を酸化性雰囲気中で熱酸化やプラズマ酸化することにより、陽極 1 の表面に酸化膜を形成し、これを誘電体層 2 としてもよく、あるいは、これらの酸化物からなる薄膜を真空プロセスなどにより陽極 1 上に形成することにより、誘電体層 2 を形成してもよい。

40

【実施例】

【0031】

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。

【0032】

(実施例 1)

50

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。

【0033】

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。ここで、タンタルは、本発明の「金属」の一例である。

【0034】

次に、その陽極 1 を約 60 分に保持した約 0.5 重量 % のリン酸水溶液中において約 10 V の定電圧で約 10 時間陽極酸化を行い、陽極 1 上に約 16 nm の厚さを有する酸化タ

10

【0035】

次に、約 2.6 重量 % の硫酸ニッケル水溶液中に、誘電体層 2 が形成された陽極 1 を約 5 分間浸漬した後、この水溶液中に約 16 重量 % の過塩素酸ナトリウムを添加した。これにより、この水溶液中のニッケルイオンは酸化され、電解質層として作用するニッケル酸化物からなる酸化物層 3 を誘電体層 2 上に形成する。

【0036】

さらに、ニッケル酸化物からなる酸化物層 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、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

20

【0037】

(比較例 1)

比較例 1 では、実施例 1 のニッケル酸化物からなる酸化物層 3 に代えて、二酸化マンガ

【0038】

具体的には、上記の誘電体層 2 が形成された陽極 1 を、約 30 重量 % の硝酸マンガ

30

【0039】

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、LCR メータを用いて、陽極 1 と陰極層 4 との間に電圧を印加することにより、約 100 kHz の周波数における等価直列抵抗 (ESR) 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 100 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。

40

【0040】

【表 1】

	ESR
固体電解コンデンサ A	70
固体電解コンデンサ X	100

表 1 に示すように、実施例 1 の固体電解コンデンサ A の ESR は、比較例 1 の固体電解コンデンサ X の ESR の約 70 % に低減していることがわかった。これより、誘電体層 2 と陰極層 4 と間にニッケル酸化物からなる酸化物層 3 を形成することにより、ESR が低

50

減することがわかった。

【0041】

(実施例2)

実施例2においては、本発明の酸化物層中の添加元素とESRとの相関について検証を行った。

【0042】

ここで、実施例2においては、上記の実施例1の約2.6重量%の硫酸ニッケル水溶液中に、約2.6重量%の硫酸マンガン水溶液、約3.0重量%の硫酸亜鉛水溶液および約3.0重量%の硫酸マグネシウム水溶液を添加する以外は実施例1と同様に固体電解コンデンサB1～B3を作製した。これにより、固体電解コンデンサB1のニッケル酸化物からなる酸化物層中にはマンガン、固体電解コンデンサB2のニッケル酸化物からなる酸化物層中には亜鉛、固体電解コンデンサB3のニッケル酸化物からなる酸化物層中にはマグネシウムをそれぞれ含ませた。

10

【0043】

さらに、固体電解コンデンサA、B1～B3およびXについて、実施例1と同様に、その作製直後にESRを測定した。また、固体電解コンデンサA、B1～B3およびXについて、作製後約60で10日間保持した後で、再度、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として、実施例2の測定結果を規格化した値を示している。

【0044】

20

【表2】

	ESR (作製直後)	ESR (60℃、10日後)
固体電解コンデンサA	70	77
固体電解コンデンサB1	71	71
固体電解コンデンサB2	72	73
固体電解コンデンサB3	71	73
固体電解コンデンサX	100	101

30

表2より、実施例2の固体電解コンデンサB1～B3では、いずれも作製直後においては、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、作製後、約60で10日間保存した後の結果については、比較例1の固体電解コンデンサXのESRが作製直後よりもESRが大きくなっているのに対して、実施例1の固体電解コンデンサAおよび実施例2の固体電解コンデンサB1～B3では、いずれも作製直後のESRとほぼ同じ値を示していることがわかった。

これより、ニッケル酸化物からなる酸化物層中にマンガン、亜鉛またはマグネシウムが含まれている方がニッケル酸化物の化学的な安定性が向上することが判明した。また、この結果より、ニッケル酸化物中に含有される元素としては、マンガンが好ましいことがわかった。また、ニッケル酸化物中には、マンガン、亜鉛およびマグネシウムからなるグループより選択される少なくとも1つの元素が含まれていればよいと考えられ、これらの元素が2つ以上含有されていてもよいと考えられる。

40

【図面の簡単な説明】

【0045】

【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】

【0046】

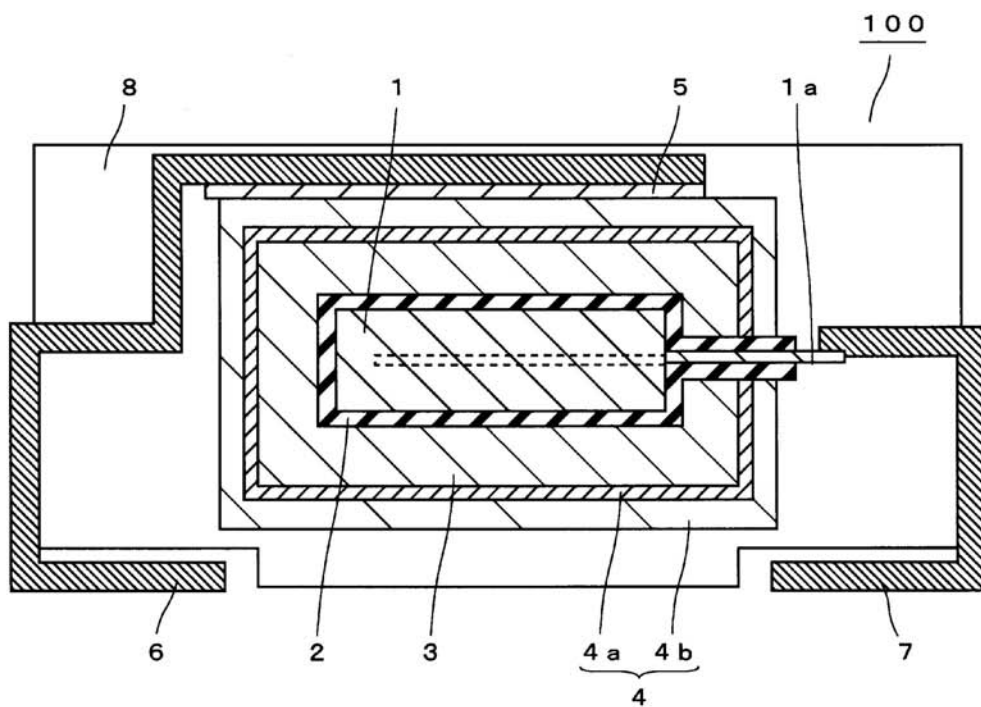
1 陽極

1a 陽極リード

50

- 2 誘電体層
- 3 酸化物層（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

【図1】



【図 2】

