

(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2014-112653

(P2014-112653A)

(43) 公開日 平成26年6月19日(2014.6.19)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 G 9/028 (2006.01)	HO 1 G 9/02 3 3 1 F	
HO 1 G 9/04 (2006.01)	HO 1 G 9/02 3 3 1 G	
HO 1 G 9/00 (2006.01)	HO 1 G 9/05 G	
	HO 1 G 9/24 C	

審査請求 未請求 請求項の数 32 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2013-204338 (P2013-204338)	(71) 出願人	000116024 ローム株式会社
(22) 出願日	平成25年9月30日 (2013. 9. 30)		京都府京都市右京区西院溝崎町2 1 番地
(31) 優先権主張番号	特願2012-245942 (P2012-245942)	(74) 代理人	100086380 弁理士 吉田 稔
(32) 優先日	平成24年11月8日 (2012. 11. 8)	(74) 代理人	100103078 弁理士 田中 達也
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100115369 弁理士 仙波 司
		(74) 代理人	100130650 弁理士 鈴木 泰光
		(74) 代理人	100135389 弁理士 臼井 尚
		(74) 代理人	100161274 弁理士 土居 史明

最終頁に続く

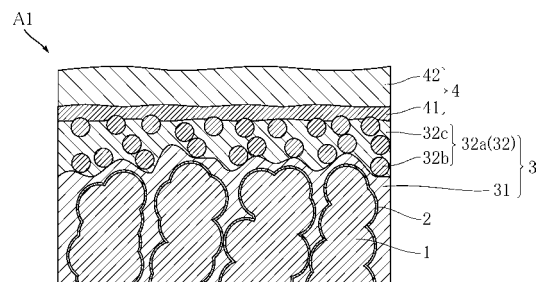
(54) 【発明の名称】 固体電解コンデンサおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 低ESR化を図ることが可能な固体電解コンデンサおよびその製造方法を提供すること。

【解決手段】 固体電解コンデンサA 1は、弁作用金属からなり、陽極を構成する多孔質焼結体1と、多孔質焼結体1上に形成された誘電体層2と、誘電体層2上に形成された固体電解質層3と、固体電解質層3上に形成された陰極層4と、を備えており、固体電解質層3は、多孔質焼結体1の内部において誘電体層2を覆う内部電極層3 1と、多孔質焼結体1の外部において内部電極層3 1を覆う外部電極層3 2と、からなり、外部電極層3 2は、導電性ポリマー分散体、固体粒子3 2 bおよび溶媒を含む分散体液を内部電極層3 1上に塗布した後に上記溶媒を除去することによって形成されている固体粒子含有層3 2 aを含む。

【選択図】 図2



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

弁作用金属からなり、陽極を構成する多孔質焼結体と、  
上記多孔質焼結体上に形成された誘電体層と、  
上記誘電体層上に形成された固体電解質層と、  
上記固体電解質層上に形成された陰極層と、を備えており、  
上記固体電解質層は、上記多孔質焼結体の内部において上記誘電体層を覆う内部電極層と、上記多孔質焼結体の外部において上記内部電極層を覆う外部電極層と、からなり、  
上記外部電極層は、導電性ポリマー分散体、固体粒子および溶媒を含む分散体液を上記内部電極層上に塗布した後に上記溶媒を除去することによって形成されている固体粒子含有層を含むことを特徴とする、固体電解コンデンサ。

10

## 【請求項 2】

上記陰極層は、上記固体電解質層を覆う下地層、およびこの下地層上に積層された上層からなる、請求項 1 に記載の固体電解コンデンサ。

## 【請求項 3】

上記固体粒子は、上記下地層と同じ材質からなる、請求項 2 に記載の固体電解コンデンサ。

## 【請求項 4】

上記固体粒子は、グラファイトからなる、請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の固体電解コンデンサ。

20

## 【請求項 5】

上記固体粒子は、偏平形状である、請求項 4 に記載の固体電解コンデンサ。

## 【請求項 6】

上記固体粒子は、長手方向寸法に対する厚さ寸法の比が、 $1 : 0.05 \sim 1 : 0.3$  である、請求項 5 に記載の固体電解コンデンサ。

## 【請求項 7】

上記固体粒子 3 2 b の濃度は、上記導電性ポリマー分散体に対して 5 重量% ~ 70 重量% である、請求項 5 または 6 に記載の固体電解コンデンサ。

## 【請求項 8】

上記固体粒子 3 2 b の濃度は、上記導電性ポリマー分散体に対して 20 重量% ~ 60 重量% である、請求項 5 または 6 に記載の固体電解コンデンサ。

30

## 【請求項 9】

上記固体粒子は、金属からなる、請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の固体電解コンデンサ。

## 【請求項 10】

上記金属は、Ta またはステンレスである、請求項 9 に記載の固体電解コンデンサ。

## 【請求項 11】

上記固体粒子は、金属酸化物からなる、請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の固体電解コンデンサ。

## 【請求項 12】

上記金属酸化物は、酸化すずまたはヘロブスカイト型酸化物である、請求項 11 に記載の固体電解コンデンサ。

40

## 【請求項 13】

上記固体粒子含有層の表面は、凹凸状である、請求項 1 ないし 12 のいずれかに記載の固体電解コンデンサ。

## 【請求項 14】

上記固体粒子含有層の表面の凸部分には、上記固体粒子が存在する、請求項 13 に記載の固体電解コンデンサ。

## 【請求項 15】

上記固体粒子含有層は、上記陰極層に接している、請求項 1 ないし 14 のいずれかに記

50

載の固体電解コンデンサ。

【請求項 16】

上記固体粒子含有層は、上記内部電極層に接している、請求項 1 ないし 14 のいずれかに記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 17】

上記外部電極層は、上記固体粒子混合層のみからなる、請求項 1 ないし 16 のいずれかに記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 18】

弁作用金属からなり、陽極を構成する多孔質焼結体を形成する工程と、  
上記多孔質焼結体上に誘電体層を形成する工程と、  
上記誘電体層上に固体電解質層を形成する工程と、  
上記固体電解質層上に陰極層を形成する工程と、を備えており、  
上記固体電解質を形成する工程は、上記多孔質焼結体の内部において上記誘電体層を覆う内部電極層を形成する工程と、上記多孔質焼結体の外部において上記内部電極層を覆う外部電極層を形成する工程と、を有しており、

上記外部電極層を形成する工程においては、導電性ポリマー分散体、固体粒子および溶媒を含む分散体液を上記内部電極層上に塗布した後に上記溶媒を除去することにより固体粒子含有層を形成する工程を含むことを特徴とする、固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 19】

上記陰極層を形成する工程においては、上記固体電解質層を覆う下地層を形成した後に、この下地層上に上層を形成する、請求項 18 に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 20】

上記固体粒子は、上記下地層と同じ材質からなる、請求項 19 に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 21】

上記固体粒子は、グラファイトからなる、請求項 18 ないし 20 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 22】

上記固体粒子は、扁平形状である、請求項 21 に記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 23】

上記固体粒子は、長手方向寸法に対する厚さ寸法の比が、 $1 : 0.05 \sim 1 : 0.3$  である、請求項 22 に記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 24】

上記固体粒子 32b の濃度は、上記導電性ポリマー分散体に対して 5 重量% ~ 70 重量% である、請求項 21 ないし 23 のいずれかに記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 25】

上記固体粒子 32b の濃度は、上記導電性ポリマー分散体に対して 20 重量% ~ 60 重量% である、請求項 21 ないし 23 のいずれかに記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 26】

上記固体粒子は、金属からなる、請求項 18 ないし 20 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 27】

上記金属は、Ta またはステンレスである、請求項 24 に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 28】

上記固体粒子は、金属酸化物からなる、請求項 18 ないし 20 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 29】

上記金属酸化物は、酸化すずまたはヘロブスカイト型酸化物である、請求項 26 に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

10

20

30

40

50

## 【請求項 30】

上記外部電極層を形成する工程においては、上記固体粒子含有層を形成する工程を最後に行う、請求項 18 ないし 29 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 31】

上記外部電極層を形成する工程においては、上記固体粒子含有層を形成する工程を最初に行う、請求項 18 ないし 29 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 32】

上記外部電極層を形成する工程においては、上記固体粒子含有層を形成する工程のみを行う、請求項 18 ないし 31 のいずれか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】

10

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、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】

固体電解コンデンサは、陽極となる多孔質焼結体に、誘電体層、固体電解質層および陰極層が積層された構造が一般的である。このうち、上記固体電解質層を、上記多孔質焼結体の内部に位置する内部電極層と、上記多孔質焼結体の外部に位置する外部電極層とに分割して形成する手法が提案されている（たとえば特許文献 1）。この手法においては、導電性ポリマー分散体と溶媒からなる分散体液を上記誘電体層および上記内部電極層が形成された上記多孔質焼結体に塗布し、上記溶媒を除去することによって上記外部電極層が形成される。上記外部電極層の形成においては、上記多孔質焼結体の微小な細孔内に上記分散体液を浸透させる必要がない。このため、上記導電性ポリマー分散体として、たとえば上記固体電解コンデンサの ESR を低減させるのに適した材質を選ぶにあたり制約が少ないといった利点がある。

20

## 【0003】

しかしながら、上記手法を用いて形成された上記外部電極層は、たとえば化学重合の手法を用いて形成された固体電解質層と比べて、その表面が平滑になる傾向が顕著である。このため、上記固体電解質層と上記陰極層との間にクラックが生じるおそれがある。また、上記外部電極層と上記陰極層とは、顕著に異なる材質からなるため、その接触面において接触抵抗が大きくなりやすい。これらにより、上記固体電解コンデンサにおいては、ESR が大きくなるという問題があった。

30

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0004】

【特許文献 1】特開 2008 - 311582 号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

本発明は、上記した事情のもとで考え出されたものであって、低 ESR 化を図ることが可能な固体電解コンデンサおよびその製造方法を提供することをその課題とする。

40

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

本発明の第 1 の側面によって提供される固体電解コンデンサは、弁作用金属からなり、陽極を構成する多孔質焼結体と、上記多孔質焼結体上に形成された誘電体層と、上記誘電体層上に形成された固体電解質層と、上記固体電解質層上に形成された陰極層と、を備えており、上記固体電解質層は、上記多孔質焼結体の内部において上記誘電体層を覆う内部電極層と、上記多孔質焼結体の外部において上記内部電極層を覆う外部電極層と、からなり、上記外部電極層は、導電性ポリマー分散体、固体粒子および溶媒を含む分散体液を上記内部電極層上に塗布した後に上記溶媒を除去することによって形成されている固体粒子

50

含有層を含むことを特徴としている。

【0007】

本発明の好ましい実施の形態においては、上記陰極層は、上記固体電解質層を覆う下地層、およびこの下地層上に積層された上層からなる。

【0008】

本発明の好ましい実施の形態においては、上記固体粒子は、上記下地層と同じ材質からなる。

【0009】

本発明の好ましい実施の形態においては、上記固体粒子は、グラファイトからなる。

【0010】

本発明の好ましい実施の形態においては、上記固体粒子は、扁平形状である。

【0011】

本発明の好ましい実施の形態においては、上記固体粒子は、長手方向寸法に対する厚さ寸法の比が、1:0.05~1:0.3である。

【0012】

本発明の好ましい実施の形態においては、上記固体粒子32bの濃度は、上記導電性ポリマー分散体に対して5重量%~70重量%である。

【0013】

本発明の好ましい実施の形態においては、上記固体粒子32bの濃度は、上記導電性ポリマー分散体に対して20重量%~60重量%である。

【0014】

本発明の好ましい実施の形態においては、上記固体粒子は、金属からなる。

【0015】

本発明の好ましい実施の形態においては、上記金属は、Taまたはステンレスである。

【0016】

本発明の好ましい実施の形態においては、上記固体粒子は、金属酸化物からなる。

【0017】

本発明の好ましい実施の形態においては、上記金属酸化物は、酸化ずまたはヘロブスカイト型酸化物である。

【0018】

本発明の好ましい実施の形態においては、上記固体粒子含有層の表面は、凹凸状である。

【0019】

本発明の好ましい実施の形態においては、上記固体粒子含有層の表面の凸部分には、上記固体粒子が存在する。

【0020】

本発明の好ましい実施の形態においては、上記固体粒子含有層は、上記陰極層に接している。

【0021】

本発明の好ましい実施の形態においては、上記固体粒子含有層は、上記内部電極層に接している。

【0022】

本発明の好ましい実施の形態においては、上記外部電極層は、上記固体粒子混合層のみからなる。

【0023】

本発明の第2の側面によって提供される固体電解コンデンサの製造方法は、弁作用金属からなり、陽極を構成する多孔質焼結体を形成する工程と、上記多孔質焼結体上に誘電体層を形成する工程と、上記誘電体層上に固体電解質層を形成する工程と、上記固体電解質層上に陰極層を形成する工程と、を備えており、上記固体電解質層を形成する工程は、上記多孔質焼結体の内部において上記誘電体層を覆う内部電極層を形成する工程と、上記多

10

20

30

40

50

孔質焼結体の外部において上記内部電極層を覆う外部電極層を形成する工程と、を有しており、上記外部電極層を形成する工程においては、導電性ポリマー分散体、固体粒子および溶媒を含む分散体液を上記内部電極層上に塗布した後に上記溶媒を除去することにより固体粒子含有層を形成する工程を含むことを特徴としている。

【0024】

本発明の好ましい実施の形態においては、上記陰極層を形成する工程においては、上記固体電解質層を覆う下地層を形成した後に、この下地層上に上層を形成する。

【0025】

本発明の好ましい実施の形態においては、上記固体粒子は、上記下地層と同じ材質からなる。

【0026】

本発明の好ましい実施の形態においては、上記固体粒子は、グラファイトからなる。

【0027】

本発明の好ましい実施の形態においては、上記固体粒子は、偏平形状である。

【0028】

本発明の好ましい実施の形態においては、上記固体粒子は、長手方向寸法に対する厚さ寸法の比が、 $1:0.05 \sim 1:0.3$ である。

【0029】

本発明の好ましい実施の形態においては、上記固体粒子32bの濃度は、上記導電性ポリマー分散体に対して5重量%～70重量%である。

【0030】

本発明の好ましい実施の形態においては、上記固体粒子32bの濃度は、上記導電性ポリマー分散体に対して20重量%～60重量%である。

【0031】

本発明の好ましい実施の形態においては、上記固体粒子は、金属からなる。

【0032】

本発明の好ましい実施の形態においては、上記金属は、Taまたはステンレスである。

【0033】

本発明の好ましい実施の形態においては、上記固体粒子は、金属酸化物からなる。

【0034】

本発明の好ましい実施の形態においては、上記金属酸化物は、酸化すずまたはヘロプスカイト型酸化物である。

【0035】

本発明の好ましい実施の形態においては、上記外部電極層を形成する工程においては、上記固体粒子含有層を形成する工程を最後に行う。

【0036】

本発明の好ましい実施の形態においては、上記外部電極層を形成する工程においては、上記固体粒子含有層を形成する工程を最初に行う。

【0037】

本発明の好ましい実施の形態においては、上記外部電極層を形成する工程においては、上記固体粒子含有層を形成する工程のみを行う。

【0038】

このような構成によれば、上記固体粒子含有層は、上記固体粒子を含むことにより、表面が凹凸状となる。これにより、上記固体電解質層の上記外部電極層に対して、上記陰極層が入り込んだ構造となる。この構造がいわゆるアンカー効果を発揮することにより、上記固体電解質層と上記陰極層との間にクラックが発生しすることを抑制することができる。また、接触抵抗を生じうる上記固体電解質層と上記陰極層との界面の面積を増大させることができる。したがって、上記固体電解コンデンサの低ESR化を図ることができる。

【0039】

本発明のその他の特徴および利点は、添付図面を参照して以下に行う詳細な説明によっ

10

20

30

40

50

て、より明らかとなろう。

【図面の簡単な説明】

【0040】

【図1】本発明の第1実施形態に基づく固体電解コンデンサを模式的に示す断面図である。

【図2】図1の固体電解コンデンサを模式的に示す要部拡大断面図である。

【図3】本発明の第1実施形態に基づく固体電解コンデンサの製造方法を示すフロー図である。

【図4】図3に示す固体電解コンデンサの製造方法における外部電極層を形成する工程を示すフロー図である。

【図5】本発明の第2実施形態に基づく固体電解コンデンサを模式的に示す要部拡大断面図である。

【図6】本発明の第3実施形態に基づく固体電解コンデンサを模式的に示す要部拡大断面図である。

【図7】図6の固体電解コンデンサを示す断面拡大写真である。

【図8】図6の固体電解コンデンサを示す断面拡大図である。

【図9】図6の固体電解コンデンサの固体粒子含有層の表面形状の測定結果を示すグラフである。

【図10】図6の固体電解コンデンサの固体粒子含有層の表面形状の測定結果を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0041】

以下、本発明の好ましい実施の形態につき、図面を参照して具体的に説明する。

【0042】

図1および図2は、本発明の第1実施形態に基づく固体電解コンデンサを示している。本実施形態の固体電解コンデンサA1は、多孔質焼結体1、陽極ワイヤ11、誘電体層2、固体電解質層3、陰極層4、封止樹脂5、陽極外部端子6、および陰極外部端子7を備えている。

【0043】

多孔質焼結体1は、誘電体層2に対して陽極をなすものであり、弁作用金属であるたとえばタンタルまたはニオブなどからなる。多孔質焼結体1は、たとえば直方体形状である。陽極ワイヤ11は、多孔質焼結体1の内部にその一部が進入している。陽極ワイヤ11は、たとえば弁作用金属であるたとえばタンタルまたはニオブなどからなる。多孔質焼結体1は、その内部に微小な多数の細孔を有している。

【0044】

誘電体層2は、多孔質焼結体1の表面に積層されている。多孔質焼結体1は、多数の細孔を有する構造であり、誘電体層2が覆う表面は、多孔質焼結体1の外観に表れる表面だけでなく、それぞれの細孔の内表面を含んでいる。誘電体層2は、一般的に弁作用金属の酸化物からなり、たとえば五酸化タンタルまたは五酸化ニオブなどからなる。

【0045】

固体電解質層3は、誘電体層2を覆っている。図2によく表れているように、固体電解質層3は、内部電極層31および外部電極層32からなる。内部電極層31は、誘電体層2のうち、多孔質焼結体1の細孔の内表面を覆っている部分を覆っており、多孔質焼結体1の細孔を埋める形態となっている。内部電極層31は、たとえば二酸化マンガンまたは導電性ポリマーからなる。

【0046】

外部電極層32は、内部電極層31上に積層されており、多孔質焼結体1の外部において内部電極層31を覆う形態となっている。本実施形態においては、外部電極層32は、固体粒子含有層32aのみからなる。固体粒子含有層32aは、固体粒子32bおよび導電性ポリマー32cを含んでいる。固体粒子32bは、固体粒子含有層32aに分散して

10

20

30

40

50

含まれている。固体粒子32bを含むことにより、固体粒子含有層32aは、その表面が凹凸状となっている。このような凹凸状の表面性状を実現するには、たとえば固体粒子含有層32aの厚さが2~30 $\mu$ m程度である場合に、固体粒子32bの平均粒径が5 $\mu$ m以下であることが好ましい。固体粒子32bは、本実施形態においては、グラファイトからなる。なお、グラファイトは、固体粒子32bの材質の一例であり、固体粒子32bの材質としては、たとえばTaまたはステンレスなどの金属、酸化すずまたはヘロブスカイト型酸化物など金属酸化物など、粒子の形態を取りうる導電性材料を採用することができる。

#### 【0047】

陰極層4は、固体電解質層3の外部電極層32上に積層されており、下地層41および上層42からなる。下地層41は、たとえばグラファイトからなる。本実施形態においては、固体電解質層3の外部電極層32をなす固体粒子含有層32aと陰極層4の下地層41とが直接接している。また、固体粒子含有層32aの固体粒子32bと陰極層4の下地層41とは、同じ材質であるグラファイトからなる。さらに、下地層41は、凹凸状とされた固体粒子含有層32a上に形成された格好となっている。上層42は、下地層41上に積層されており、たとえば銀からなる。

10

#### 【0048】

封止樹脂5は、多孔質焼結体1、陽極ワイヤ11、誘電体層2、固体電解質層3、および陰極層4を覆っており、たとえばエポキシ樹脂からなる。

#### 【0049】

陽極外部端子6は、陽極ワイヤ11に接合されており、その一部が封止樹脂5から露出している。陽極外部端子6は、たとえば銅メッキが施された、42アロイなどのNi-Fe合金からなる。陽極外部端子6のうち封止樹脂5から露出した部位は、固体電解コンデンサA1を面実装するための実装端子として用いられる。

20

#### 【0050】

陰極外部端子7は、たとえば銀などからなる導電性接合材71を介して陰極層4に接合されており、その一部が封止樹脂5から露出している。陰極外部端子7は、たとえば銅メッキが施された、42アロイなどのNi-Fe合金からなる。陰極外部端子7のうち封止樹脂5から露出した部位は、固体電解コンデンサA1を面実装するための実装端子として用いられる。

30

#### 【0051】

次に、固体電解コンデンサA1の製造方法について、以下に説明する。

#### 【0052】

図3および図4は、固体電解コンデンサA1の製造方法のフローを示している。まず、多孔質焼結体1を形成する。この工程においては、たとえばタンタルまたはニオブなどの弁作用金属の微粉末を用意する。この微粉末を陽極ワイヤ11となるワイヤ材料とともに金型に装填する。そして、この金型によって加圧成形することにより、ワイヤ材料が侵入した多孔質体を得られる。この多孔質体および上記ワイヤ材料に焼結処理を施す。この焼結処理により、弁作用金属の微粉末どうしが焼結し、多数の細孔を有する多孔質焼結体1が形成される。

40

#### 【0053】

次いで、誘電体層2を形成する。たとえば、上記ワイヤ材料によって多孔質焼結体1を支持しながら、リン酸水溶液の化成液に多孔質焼結体1を漬ける。そして、この化成液中において、多孔質焼結体1に対して陽極酸化処理を施す。これにより、多孔質焼結体1の外表面および内表面を覆うようにたとえば五酸化タンタルまたは五酸化ニオブなどからなる誘電体層2が形成される。

#### 【0054】

次いで、固体電解質層3を形成する。固体電解質層3を形成する工程においては、まず、内部電極層31を形成する。たとえば、多孔質焼結体1を既知の酸化剤溶液に浸漬し、引き上げる。この多孔質焼結体1を既知のモノマー溶液に浸漬し、引き上げた後に乾燥さ

50



せる。これにより、化学重合反応を起こさせる。そして、必要に応じて洗浄や再化成処理を行う。これにより、導電性ポリマーからなる内部電極層31が形成される。または、モノマーおよびドーパントを含む電解質液を塗布し、電流を流すことにより導電性ポリマーからなる内部電極層31を形成する電解重合法を用いてもよい。あるいは、多孔質焼結体1を硝酸マンガン水溶液に浸漬させた後に、多孔質焼結体1を硝酸マンガン水溶液から引き揚げる。そして、硝酸マンガン水溶液が付着した多孔質焼結体1に対して焼成処理を施す。これにより、二酸化マンガンからなる内部電極層31が形成される。

#### 【0055】

次に、外部電極層32を形成する。まず、ポリマー分散体と溶媒とを混合する。上記ポリマー分散体は、あらかじめ重合反応させた導電性ポリマー粒子であり、たとえばポリピロール、ポリチオフェン、ポリ(N-メチルピロール)、ポリ(3-メチルチオフェン)、ポリ(3-メトキシチオフェン)、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)から選ばれる1種または2種からなる重合体または共重合体が導電率の観点から好適に用いられる。さらには、ポリピロール、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)は、導電性をより向上させるとともに、耐熱性を高めることが可能である点から、より好ましい。上記溶媒は、上記ポリマー分散体を均一に分散させるものであり、たとえば水、エタノール、有機溶剤などが適宜採用できる。ついで、ポリマー分散体と溶媒との混合物に固体粒子32bを追加し、混合する。固体粒子32bは、本実施形態においては、グラファイトからなる。なお、グラファイトは、固体粒子32bの材質の一例であり、固体粒子32bの材質としては、たとえばTaまたはステンレスなどの金属、酸化せずまたはヘロプスカイト型酸化物など金属酸化物など、粒子の形態を取りうる導電性材料を採用することができる。本実施形態においては、固体粒子32bの平均粒径は5 $\mu$ m以下である。また、固体粒子32bの濃度は、上記ポリマー分散体に対して5重量%~70重量%であり、より好ましくは20重量%~60重量%である。これにより、固体粒子32bを含む分散体液が得られる。

#### 【0056】

次いで、上記分散体液を多孔質焼結体1に形成された内部電極層31に塗布する。この塗布は、多孔質焼結体1を上記分散体液に浸漬させること、あるいは、多孔質焼結体1に上記分散体液を吹き付けること、など、多孔質焼結体1の内部電極層31に適切に塗布可能な手法が採用される。次いで、塗布した上記分散体液をたとえば乾燥させることにより、上記溶媒を除去する。これにより、導電性ポリマー32cおよび分散配置された固体粒子32bを含む固体粒子含有層32aが形成される。本実施形態においては、この固体粒子含有層32aによって外部電極層32が構成される。

#### 【0057】

次いで、陰極層4を形成する。まず、下地層41を形成する。下地層41の形成は、たとえば、グラファイトと有機溶剤との溶液に多孔質焼結体1を浸漬させ、引き上げた後に乾燥あるいは焼成する。次いで、上層42を形成する。上層42の形成は、たとえばAgフィラーと有機溶剤との溶液に多孔質焼結体1を浸漬させ、引き上げた後に、乾燥あるいは焼成する。これにより、上層42が形成され、陰極層4が得られる。

#### 【0058】

この後は、陽極外部端子6の接合、および導電性接合材71を用いた陰極外部端子7の接合を行う。そして、金型成型などにより、封止樹脂5を形成する。以上の工程を経ることにより、図1および図2に示す固体電解コンデンサA1が得られる。

#### 【0059】

次に、固体電解コンデンサA1およびその製造方法の作用について説明する。

#### 【0060】

本実施形態によれば、固体粒子含有層32aは、固体粒子32bを含むことにより、表面が凹凸状となる。これにより、固体電解質層3の外部電極層32に対して、陰極層4が入り込んだ構造となる。この構造がいわゆるアンカー効果を発揮することにより、固体電解質層3と陰極層4との間にクラックが発生しすることを抑制することができる。また、

10

20

30

40

50

接触抵抗を生じうる固体電解質層3と陰極層4との界面の面積を増大させることができる。したがって、固体電解コンデンサA1の低ESR化を図ることができる。

【0061】

固体粒子含有層32aと陰極層4の下地層41とは、直接接している。そして、固体粒子32bと下地層41とは、ともに材質がグラファイトである。これにより、下地層41が固体粒子含有層32aに対して、馴染みよく接合する効果が期待できる。これは、固体電解質層3と陰極層4との接合強度を高めるのに適している。

【0062】

外部電極層32を固体粒子含有層32aのみによって構成することにより、固体電解コンデンサA1の製造方法において、外部電極層32を形成するために、過度に複雑な工程を経る必要がない。したがって、比較的効率良く固体電解コンデンサA1を製造することができる。

10

【0063】

図5～図10は、本発明の他の実施形態を示している。なお、これらの図において、上記実施形態と同一または類似の要素には、上記実施形態と同一の符号を付している。

【0064】

図5は、本発明の第2実施形態に基づく固体電解コンデンサを示している。本実施形態の固体電解コンデンサA2においては、外部電極層32が固体粒子含有層32aと導電性ポリマー層32dとが積層された構成となっている点が、上述した実施形態と異なる。導電性ポリマー層32dは、内部電極層31と固体粒子含有層32aとの間に介在しており、多孔質焼結体1の外部において内部電極層31を覆っている。導電性ポリマー層32dは、たとえば、図4に示したフローにおいて、固体粒子32bの追加を行わない分散体液を多孔質焼結体1に形成された内部電極層31に塗布し、上記溶媒を除去することによって形成される。

20

【0065】

このような実施形態によっても、固体電解コンデンサA2の低ESR化を図ることができる。

【0066】

また、上述した実施形態とは異なり、導電性ポリマー層32dが固体粒子含有層32aと陰極層4との間に介在する構成であってもよい。この場合、固体粒子32bが下地層41に積極的に接する構成とはならない。しかし、凹凸状である固体粒子含有層32aの表面に形成された導電性ポリマー層32dは、凹凸状となることが期待できる。これにより、固体電解質層3と陰極層4との接合強度を高めることができる。

30

【0067】

図6～図8は、本発明の第3実施形態に基づく固体電解コンデンサを示している。本実施形態の固体電解コンデンサA3は、上述した固体電解コンデンサA1と同様の構成であり、主な相違点は固体粒子32bの形状である。なお、図6は、固体電解コンデンサA3を模式的に示す断面図である。図7は、固体電解コンデンサA3の拡大断面写真である。図8は、図7の拡大断面写真に対してエッジ検出処理を施して得られた拡大断面図である。

40

【0068】

本実施形態においては、固体粒子32bは、グラファイトからなり、偏平形状である。典型的には、固体粒子32bの長手方向寸法に対する厚さ寸法の比が、1:0.05～1:0.5である。図6～図8に示すように、ほとんどの固体粒子32bは、厚さ方向が図中上下方向に沿っており、長手方向が図中上下方向と直角である方向に沿っている。

【0069】

固体粒子含有層32aの表面は、凹凸状となっている。このような凹凸状の表面性状を実現するには、たとえば固体粒子含有層32aの厚さが2～30μm程度である場合に、固体粒子32bの平均粒径が5μm以下であることが好ましい。なお、偏平形状の固体粒子32bにおいては、平均粒径は長手方向寸法を指す。図6によく表れているように、固

50

体粒子含有層 3 2 a の凹凸状となった表面の凸部分には、固体粒子 3 2 b の少なくとも一部が存在している。

【 0 0 7 0 】

固体電解コンデンサ A 3 の製造工程においては、固体粒子 3 2 b の濃度は、上述したポリマー分散体に対して 5 重量% ~ 7 0 重量% であり、より好ましくは 2 0 重量% ~ 6 0 重量% である。これにより、固体電解コンデンサ A 3 においては、導電性ポリマー 3 2 c に対する固体粒子 3 2 b の濃度が、5 重量% ~ 7 0 重量% となり、より好ましくは 2 0 重量% ~ 6 0 重量% となる。

【 0 0 7 1 】

図 9 は、固体粒子含有層 3 2 a の表面形状の計測結果を示している。同図の横軸は、固体粒子含有層 3 2 a の表面が広がる方向に含まれる一方向であり、縦軸は、固体粒子含有層 3 2 a の表面の各部の高さ H である。図示されたプロファイル P r 1 は、固体電解コンデンサ A 3 における測定結果である。プロファイル P r 0 は、参考例としての固体粒子 3 2 b を含有しない従来技術による固体電解コンデンサにおける測定結果である。測定方法は、レーザスリット光を上記表面に照射し、その像を撮影して画像解析することによって高さ H を算出する手法である。

10

【 0 0 7 2 】

プロファイル P r 0 とプロファイル P r 1 とを比較すると、固体粒子 3 2 b を含有する固体電解コンデンサ A 3 の表面形状 (プロファイル P r 1) が、固体粒子 3 2 b を有しない固体電解コンデンサの表面形状 (プロファイル P r 0) よりも、凹凸の密度が顕著に高いことが理解される。たとえば、図中において白丸が付された点は、高さ H が概ね 2  $\mu$ m 以上であると認められる凸部分である。ある一定の長さにおける白丸の個数 (凸部分の個数) は、プロファイル P r 0 においては、4 個であったのに対し、プロファイル P r 1 においては、3 4 個であった。

20

【 0 0 7 3 】

図 1 0 は、固体電解コンデンサ A 3 における E S R の測定結果を示している。最上段の数値は、固体粒子 3 2 b の導電性ポリマー 3 2 c に対する濃度であり、単位は重量% である。最左欄の数値は、E S R の測定値であり、単位は m である。下欄の x は、測定された E S R の平均値であり、 $\sigma$  は標準偏差である。図中の複数の黒丸は、各々がある固体電解コンデンサ A 3 の測定結果を表している。

30

【 0 0 7 4 】

まず、固体粒子 3 2 b の濃度が 5 重量% 以上であると、E S R の測定値のばらつきが明瞭に小さくなるという効果が得られている。さらに、固体粒子 3 2 b の濃度が 2 0 重量% 以上であると、E S R の測定値のばらつきがより小さくなるとともに、E S R の平均値が 0 . 0 3 7 m と、0 . 0 4 m を確実に下回る値となっている。固体粒子 3 2 b の濃度がさらに高くなると、E S R の平均値を 0 . 0 2 7 m まで低下させることができることが分かる。一方、発明者らの研究によると、固体粒子 3 2 b の濃度が高すぎると固体粒子含有層 3 2 a にクラックが生じやすくなるという現象が見出された。このクラックの発生を抑制するには、固体粒子 3 2 b の濃度を 7 0 重量% 以下とすることが必要であり、6 0 重量% 以下であれば、より効果的にクラックの発生を防止できることが確認された。

40

【 0 0 7 5 】

本発明に係る固体電解コンデンサおよびその製造方法は、上述した実施形態に限定されるものではない。本発明に係る固体電解コンデンサおよびその製造方法の具体的な構成は、種々に設計変更自在である。

【符号の説明】

【 0 0 7 6 】

A 1 , A 2 固体電解コンデンサ

1 多孔質焼結体

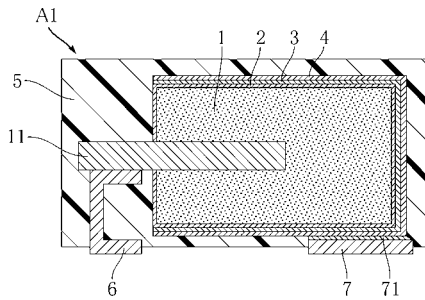
1 1 陽極ワイヤ

2 誘電体層

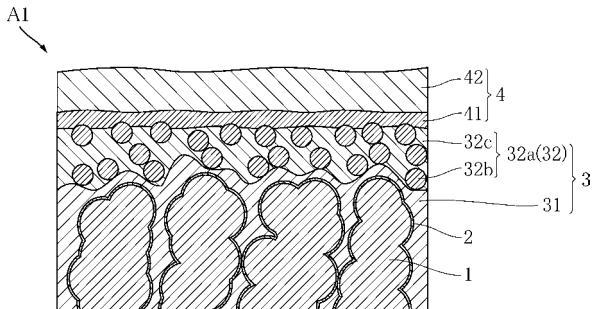
50

- 3 固体電解質層
- 3 1 内部電極層
- 3 2 外部電極層
- 3 2 a 固体粒子含有層
- 3 2 b 固体粒子
- 3 2 c 導電性ポリマー
- 3 2 d 導電性ポリマー層
- 4 陰極層
- 4 1 下地層
- 4 2 上層
- 5 封止樹脂
- 6 陽極外部端子
- 7 陰極外部端子
- 7 1 導電性接合材

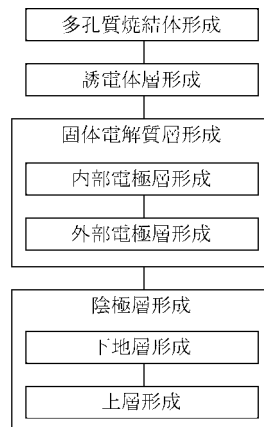
【 図 1 】



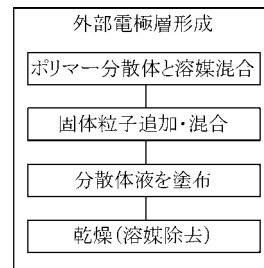
【 図 2 】



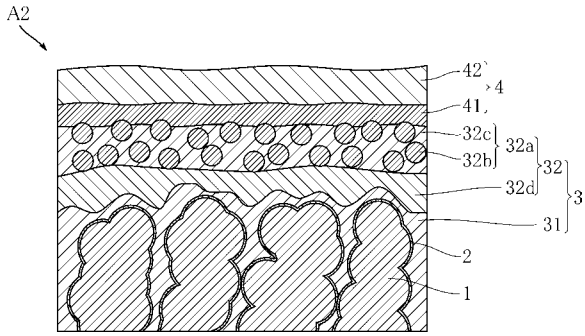
【 図 3 】



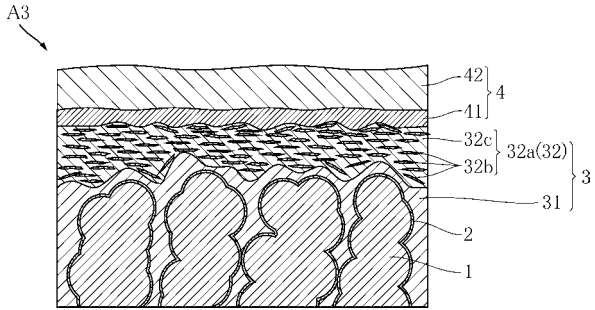
【 図 4 】



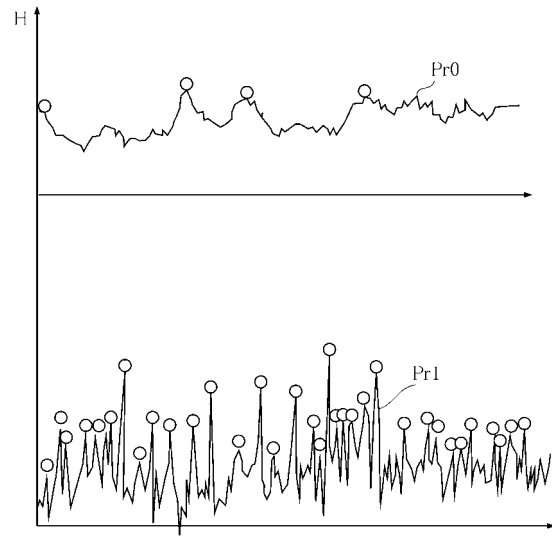
【図5】



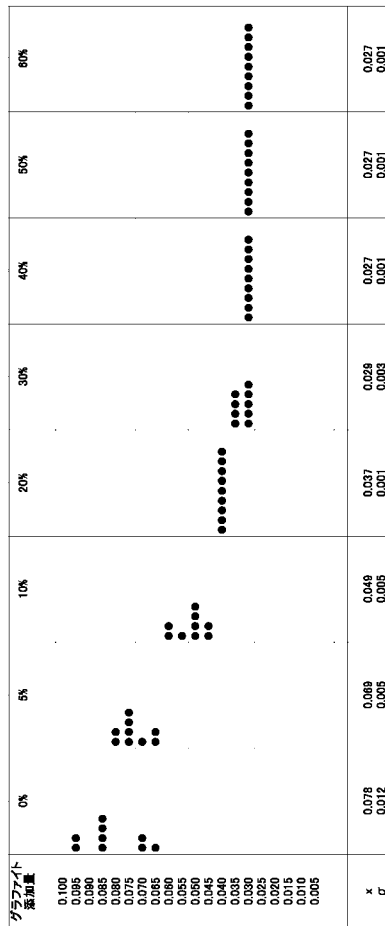
【図6】



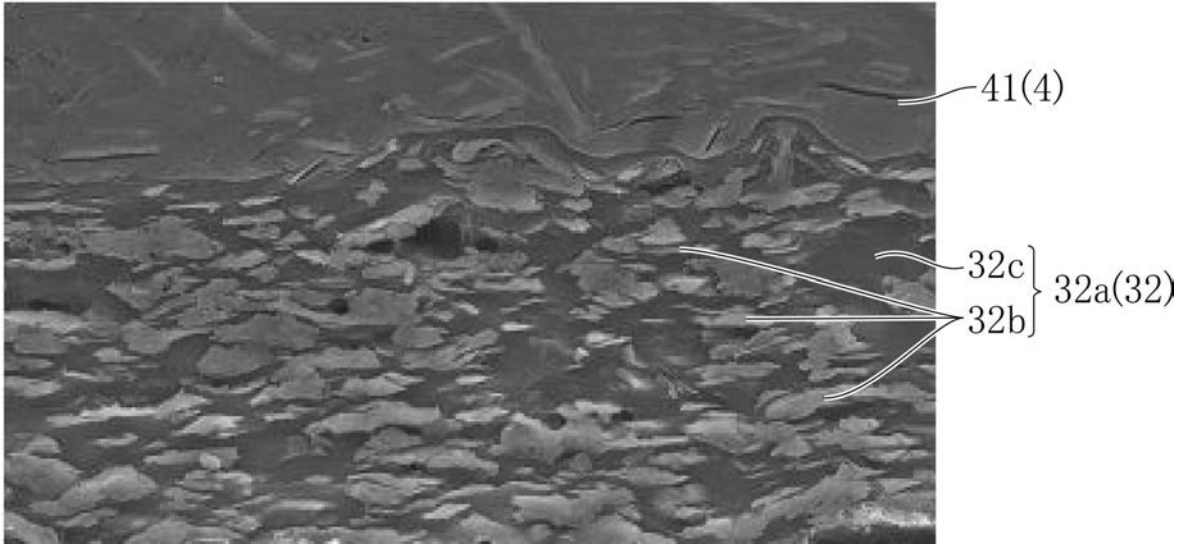
【図9】



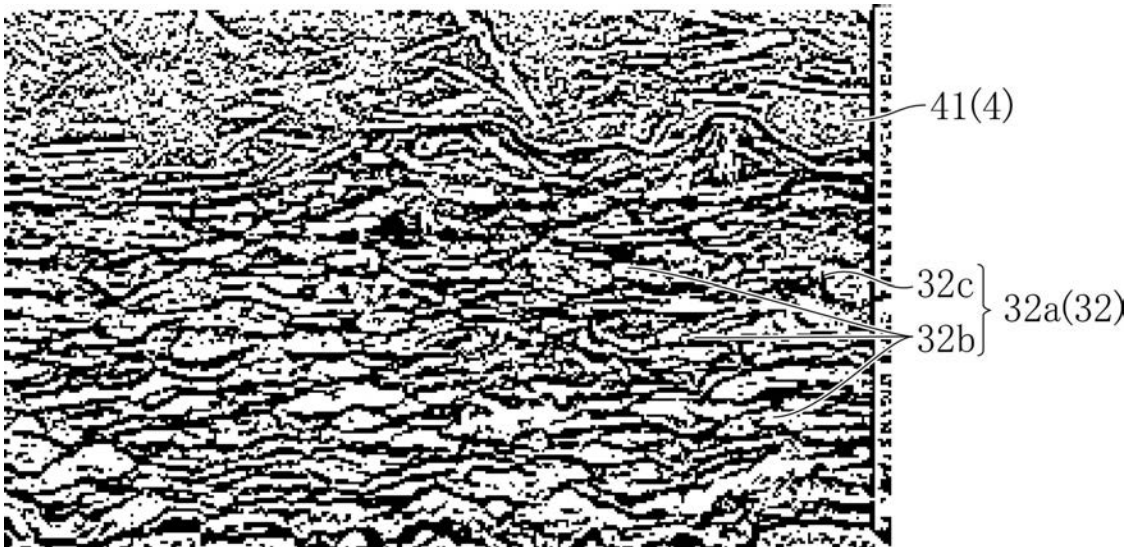
【図10】



【 図 7 】



【 図 8 】



---

フロントページの続き

(74)代理人 100168099

弁理士 鈴木 伸太郎

(74)代理人 100168044

弁理士 小淵 景太

(72)発明者 梶村 直嗣

京都市右京区西院溝崎町2-1番地 ローム株式会社内