

(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
2013年8月1日(01.08.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/111438 A1

(51) 国際特許分類:
H01G 9/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/080540

(22) 国際出願日: 2012年11月27日(27.11.2012)

(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 2012-014708 2012年1月27日(27.01.2012) JP

(71) 出願人: 昭栄化学工業株式会社(SHOEI CHEMICAL INC.) [JP/JP]; 〒1630443 東京都新宿区西新宿二丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 遠藤 隆(ENDO, Takashi); 〒8410048 佐賀県鳥栖市藤木町字若桜5番3 昭栄化学工業株式会社鳥栖事業所内 Saga (JP). 大野 留治(OHNO, Tomeji); 〒1980025 東京都青梅市末広町2丁目9番地3 昭栄化学工業株式会社青梅事業所内 Tokyo (JP). 赤木 正美(AKAGI, Masami); 〒8410048 佐賀県鳥栖市藤木町字若桜5番3 昭栄化学工業株式会社鳥栖事業所内 Saga (JP). 内田 友子(UCHIDA, Tomoko); 〒1980025 東京都青

梅市末広町2丁目9番地3 昭栄化学工業株式会社青梅事業所内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 酒井 正己, 外(SAKAI, Masami et al.); 〒1070052 東京都港区赤坂4丁目13番5号赤坂オフィスハイツ Tokyo (JP).

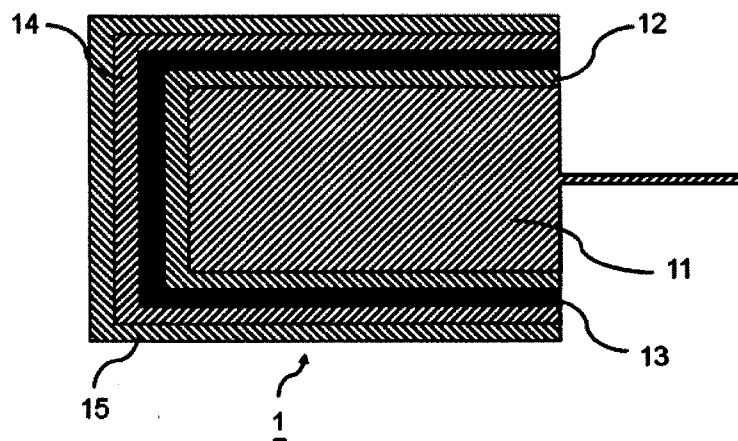
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシヤ (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,

[続葉有]

(54) Title: SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR ELEMENT, METHOD FOR MANUFACTURING SAME, AND CONDUCTIVE PASTE

(54) 発明の名称: 固体電解コンデンサ素子、その製造方法及び導電ペースト



(57) Abstract: Provided is a solid electrolytic capacitor element which is reduced in ESR deterioration due to thermal shock and suppressed in variation in ESR changes, while having good initial characteristics of ESR. This solid electrolytic capacitor element is provided, on the surface of a positive electrode body, with at least a dielectric layer, a solid electrolyte layer, a carbon layer that contains a first resin component and a conductive layer that contains a second resin component. Both of the first resin component and the second resin component have a hydroxyl group, and the difference between the hydrogen-bonding component value γ^h_1 [mN/m] of the carbon layer surface and the hydrogen-bonding component value γ^h_2 [mN/m] of the conductive layer surface, namely $\Delta\gamma^h (= \gamma^h_2 - \gamma^h_1)$ is within the range of $-3 \leq \Delta\gamma^h \leq 3$ [mN/m].

(57) 要約: ESRの初期特性が良好なだけでなく、熱衝撃によるESR劣化が小さく、ESR変化のばらつきも抑制された固体電解コンデンサ素子を提供する。該固体電解コンデンサ素子は、陽極体表面に、少なくとも誘電体層と、固体電解質層と、第1の樹脂成分を含むカーボン層と、第2の樹脂成分を含む導電体層とを備え、第1の樹脂成分及び前記第2の樹脂成分が共に水酸基を有し、前記カーボン層表面の水素結合性成分値 γ^h_1 [mN/m] と前記導電体層表面の水素結合性成分値 γ^h_2 [mN/m] との差 $\Delta\gamma^h (= \gamma^h_2 - \gamma^h_1)$ が、 $-3 \leq \Delta\gamma^h \leq 3$ [mN/m] の範囲内にある。



WO 2013/111438 A1

WO 2013/111438 A1



NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI 添付公開書類:

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
NE, SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称：

固体電解コンデンサ素子、その製造方法及び導電ペースト

技術分野

[0001] 本発明は固体電解コンデンサ素子、その製造方法及び導電ペーストに関し、特に、熱衝撃によるESR（等価直列抵抗）の劣化が抑制され、且つ、製品毎のESR変化のばらつきが小さく、歩留まりの良い固体電解コンデンサ素子に関する。

背景技術

[0002] 図1に固体電解コンデンサ素子の一例を示す。図1の固体電解コンデンサ素子1は、タンタル、ニオブ、チタン、アルミニウム等の弁作用金属を焼結させた焼結体11の表面に酸化被膜12が形成され、その上に、固体電解質層13、カーボン層14、導電体層15を含む構造を備えている。ここで焼結体11は陽極体として、酸化被膜12は誘電体層として用いられ、また固体電解質層13上のカーボン層14及び導電体層15は陰極体として用いられる。

酸化被膜12は、焼結体自体が酸化されたものが好ましく用いられるが、他の酸化物であっても良い。

また固体電解質層13としては、二酸化マンガンを導電性高分子等が広く用いられている。

通常、カーボン層14は、樹脂（バインダ樹脂とも言う）と溶剤を含むビヒクル中にカーボン粉末を分散させたカーボンペーストを塗布、乾燥させることによって形成される。このカーボン層14は、固体電解質層13と導電体層15との間の接触抵抗を下げ、ESRを低下させることができると考えられている。

また、通常、導電体層15は、ビヒクル中に銀等の金属粉末を分散させた導電ペーストを塗布、乾燥及び／又は硬化させることによって形成される。

[0003] このようなカーボン層と導電体層を備えた固体電解コンデンサ素子は、特許文献1や特許文献2に記載されているように、従来から広く知られている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2004-168966号公報

特許文献2：特開2008-004583号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 近年、電子機器の小型化、デジタル化、省電力化に伴い、これら機器に使用される固体電解コンデンサ素子に対してESR（等価直列抵抗）の低減が強く要望されている。

また、固体電解コンデンサ素子の初期特性としてのESRが低いだけでなく、ESRの経時変化と、これによって生じる製品毎（素子毎）のESRのばらつきを小さくしたいという要望も出ている。すなわち、固体電解コンデンサ素子は、当該素子の製造時のみならず、その後の熱履歴によりESRが変化することがある。例えば、素子の製造時に乾燥加熱工程が複数回行われ、その後、リフローはんだを行う際や、更には最終製品として完成後の使用時の発熱によりESRが劣化（増大）する場合がある。その変化の度合いが素子毎に大きく異なり、時間の経過と共にESRのばらつきが大きくなることは品質管理上の観点から好ましくない。

従来、上述したESR劣化やばらつきの問題を解決するために固体電解コンデンサ素子中の各層、例えばカーボン層や導電体層のそれぞれに対し個別の改良が試みられてきているが、十分な結果が得られていない。

[0006] 以上のような背景から本発明者等は各層に関する改良を検討すると共に、各層の組合せ、特にカーボン層と導電体層の組合せについて数多くの実験並びに検討を繰り返し行った結果、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明は上述した問題点を解決するために成されたものであり、E S Rの初期特性が良好なだけでなく、熱衝撃によるE S R劣化が小さく、E S R変化のばらつきも抑制された固体電解コンデンサ素子を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 上記問題を解決する本発明は、以下を特徴とする。

(1) 陽極体表面に、少なくとも誘電体層と、固体電解質層と、第1の樹脂成分を含むカーボン層と、第2の樹脂成分を含む導電体層とを備える固体電解コンデンサ素子において、

第1の樹脂成分及び前記第2の樹脂成分が共に水酸基を有し、

前記カーボン層表面の水素結合性成分値 γ^h_1 [mN/m]と前記導電体層表面の水素結合性成分値 γ^h_2 [mN/m]との差 $\Delta\gamma^h (= \gamma^h_2 - \gamma^h_1)$ が、 $-3 \leq \Delta\gamma^h \leq 3$ [mN/m]の範囲内にあることを特徴とする固体電解コンデンサ素子。

(2) 前記第1の樹脂成分及び／又は前記第2の樹脂成分が、ブチラール樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、フェノール樹脂、アミノ樹脂、ウレタン樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする前記(1)に記載の固体電解コンデンサ素子。

(3) 前記導電体層が銀を導電成分とするものであることを特徴とする前記(1)又は(2)に記載の固体電解コンデンサ素子。

(4) 陽極体表面に、少なくとも誘電体層と、固体電解質層と、カーボン層と、導電体層とを備える固体電解コンデンサ素子の製造方法において、

水酸基を有する第1のバインダ樹脂を含むカーボンペーストを用いて前記カーボン層を形成する工程と、

水酸基を有する第2のバインダ樹脂を含む導電ペーストを用いて前記導電体層を前記カーボン層上に形成する工程を含み、

前記カーボンペースト及び前記導電ペーストは、前記カーボン層表面の水素結合性成分値 γ^h_1 [mN/m]と前記導電体層表面の水素結合性成分値 γ^h_2

γ^h_2 [mN/m] との差 $\Delta \gamma^h (= \gamma^h_2 - \gamma^h_1)$ が、 $-3 \leq \Delta \gamma^h \leq 3$ [mN/m] の範囲内となるように組合されて使用されることを特徴とする製造方法。

(5) 前記第1のバインダ樹脂及び／又は前記第2のバインダ樹脂が、ブチラール樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、フェノール樹脂、アミノ樹脂、硬化してウレタン樹脂となる組成物からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする(4)に記載の製造方法。

(6) 固体電解コンデンサ素子において、水酸基を有する樹脂成分を含むカーボン層上に設けられる導電体層を形成するための導電ペーストであって、

前記導電ペーストに含まれるバインダ樹脂が、水酸基を有すると共に、

前記カーボン層表面の水素結合性成分値を γ^h_1 [mN/m] とし、前記導電体層表面の水素結合性成分値を γ^h_2 [mN/m] とした時に、前記水素結合性成分値の差 $\Delta \gamma^h (= \gamma^h_2 - \gamma^h_1)$ が $-3 \leq \Delta \gamma^h \leq 3$ [mN/m] の範囲内であることを特徴とする導電ペースト。

(7) 前記バインダ樹脂が、ブチラール樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、フェノール樹脂、アミノ樹脂、硬化してウレタン樹脂となる組成物からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする前記(6)に記載の導電ペースト。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、長時間にわたる高温負荷試験を行っても従来品と比べてESRの劣化が小さく、製品毎の経時的なESR変化のばらつきも抑制された固体電解コンデンサ素子を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]固体電解コンデンサ素子の一例を示す図である。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明は、カーボン層及び導電体層を有する固体電解コンデンサ素子に適用することができ、以下、図1に示した固体電解コンデンサ素子に対して適

用した例で説明する。

なお、本明細書中では、未乾燥／未硬化の状態のペースト中にある樹脂を「バインダ樹脂」と称し、当該ペーストを乾燥及び／又は硬化して形成された層中に含まれる「樹脂成分」と区別するものとし、以下では「第１のバインダ樹脂」を含むペーストを乾燥及び／又は硬化させた層中に含まれる樹脂を「第１の樹脂成分」、「第２のバインダ樹脂」を含むペーストを乾燥及び／又は硬化させた層中に含まれる樹脂を「第２の樹脂成分」と言う。

[0011] カーボン層１４には、カーボン粉末と第１の樹脂成分が含まれている。本発明において使用できるカーボン粉末に限定はないが、固体電解コンデンサ素子において一般的に用いられていることからグラファイト粉末が好ましい。

当該カーボン粉末は、第１のバインダ樹脂と溶剤とを含むビヒクル中に均一に分散され、カーボンペーストとされる。このカーボンペーストを固体電解質層１３の上に塗布後、乾燥及び／又は硬化することによりカーボン層が得られる。

[0012] 導電体層１５には、金属粉末と第２の樹脂成分が含まれている。当該金属粉末は、第２のバインダ樹脂と溶剤とを含むビヒクル中に均一に分散され、導電ペーストとされる。この導電ペーストをカーボン層１４（または乾燥及び／又は硬化される前のカーボンペースト層）の上に塗布後、乾燥及び／又は硬化することにより導電体層が得られる。

本発明において使用できる金属粉末に限定はないが、導電性やコスト上の観点から、銀粉末や、銅、ニッケル、アルミニウム等の銀以外の他の金属の何れか１種又は２種以上の粒子の表面に銀を被覆した複合粉末、或いは銀と前記他の金属の何れか１種又は２種以上との合金粉末（以下、併せて「銀系粉末」と称する）を用いることが好ましい。銀系粉末を用いることにより、銀を導電成分とする導電体層を得ることができ、銀系粉末に前記のように銀以外の他の金属が含まれている場合は「銀を導電成分とする導電体層」とはそのような他の金属をも含む導電体層であることを意味する。本発明の金属

粉末としては、これらの銀系粉末の中から１種だけを用いても良いが、２種以上を混合して用いても良く、またパラジウムや白金、銅、金属酸化物等の他の導電性粉末を前記銀系粉末に混合して用いても良い。

[0013] 上述したカーボンペースト及び導電ペーストには、その他に、通常、必要に応じて適宜配合される界面活性剤、消泡剤、可塑剤、分散剤等の添加剤や、無機フィラー等が添加されていても良い。これらの添加剤等を加えることによって、印刷性や形成される膜の特性を調整することができる。

[0014] 本発明においては、カーボン層に含まれる第１の樹脂成分と、導電体層に含まれる第２の樹脂成分は共に水酸基を有する。どちらか一方或いは両方の樹脂成分が水酸基を有していない場合には、ヒートサイクル試験後に接触抵抗値が上昇し、ＥＳＲが劣化する。

[0015] 第１、第２の樹脂成分が共に水酸基を有するために、カーボンペースト及び導電ペーストに用いる第１、第２のバインダ樹脂としては、水酸基を有するバインダ樹脂の１種又は２種以上を使用する。このようなバインダ樹脂の一例としては、積水化学工業製ＢＨ－Ｓ，ＫＳ－５等のブチラル樹脂、日立化成製ヒタロイド６５００や大成ファインケミカル製８ＡＴ－９３５、８ＵＡシリーズ１４６，３０１，３１８，３４７，３６６等のアクリル樹脂、新日鐵化学製エポトートＹＲ２０７，ＹＤＦ－２００１、長嶋特殊塗料製Ｒ－５３、三菱化学製エピコート１００１等のエポキシ樹脂、新日鐵化学製ＹＰ－５０，ＹＰ－７０等のフェノキシ樹脂、群栄化学工業製ＰＬ－２２２２等のフェノール樹脂、ＤＩＣ製尿素樹脂Ｐ－１３８，Ｐ－１９６Ｍ，Ｇ－１８５０や三井化学製メラミン樹脂ユーバン２０ＳＥ，２２Ｒ，８０Ｓ等のアミノ樹脂の他、硬化させてウレタン樹脂となる組成物（例えば、ＤＩＣ製エピクロンＨ－２０１等のエポキシ変性ポリオール樹脂とＤＩＣ製Ｄ－５５０等のブロック化イソシアネートを含む組成物）等が挙げられる。

ＥＳＲの劣化や製品毎の経時的なＥＳＲ変化のばらつきの改善のためには、特に第１及び第２の樹脂成分に含まれる水酸基の重量は、共に、当該樹脂成分の総量に対して２～１０重量％であることが好ましい。このような樹脂

成分を用いることにより、塗膜の耐湿性が損なわれて漏れ電流が増大する等の問題が生ずることなく、優れた改善効果が得られる。

[0016] なお、本発明は、水酸基を有するバインダ樹脂に更に水酸基を有していないバインダ樹脂を加えて混合し、これを含むペーストを乾燥／硬化させてカーボン層や導電体層を形成する態様を除外するものではない。その場合、水酸基を有していないバインダ樹脂は、各ペースト中におけるバインダ樹脂総量の30重量%未満とすることが好ましく、より好ましくは10重量%未満である。

[0017] 本発明は、互いに接するカーボン層と導電体層が備える物性の中で、両層の固体表面における水素結合性成分値 γ^h の差を後述する範囲内に制御／調整することにより、接触抵抗値の劣化やばらつき、ひいてはESRの劣化やばらつきを改善したものである。

[0018] ここで水素結合性成分値 γ^h はOwens-Wendtの方法によって求めることができる。具体的には表面エネルギー γ_L 、分散力成分値 γ^d_L 、水素結合性成分値 γ^h_L が既知の2種類の液体を、カーボン層及び導電体層のそれぞれの表面に滴下して接触角 θ を測定し、下式1から得られる連立方程式を解くことで、固体表面の水素結合性成分値 γ^h_s と分散力成分値 γ^d_s を求める。

$$[\text{式}1] \quad \gamma_L \cdot (1 + \cos \theta) = 2 (\gamma^d_L \cdot \gamma^d_s)^{1/2} + 2 (\gamma^h_L \cdot \gamma^h_s)^{1/2}$$

後述する例においては、表面エネルギー γ_L 、分散力成分値 γ^d_L 、水素結合性成分値 γ^h_L が既知の2種類の液体として水 ($\gamma_L = 72.8 \text{ mN/m}$ 、 $\gamma^d_L = 21.8 \text{ mN/m}$ 、 $\gamma^h_L = 51.0 \text{ mN/m}$) とヨウ化メチレン ($\gamma_L = 50.8 \text{ mN/m}$ 、 $\gamma^d_L = 49.5 \text{ mN/m}$ 、 $\gamma^h_L = 1.3 \text{ mN/m}$) を用い、ゴニオメーター式接触角測定機 (株式会社エルマ製 MODEL G-1) を用いて接触角 θ を測定した。そして、カーボン層表面の水素結合性成分値 γ^h_s を γ^h_1 、分散力成分値 γ^d_s を γ^d_1 とし、また導電体層表面の水素結合性成分値 γ^h_s を γ^h_2 、分散力成分値 γ^d_s を γ^d_2 として、前述の各値を式1に代入することによって得られる連立方程式から γ^h_1 、 γ^d_1 、 γ^h_2 、 γ^d_2 の各

値を求めた。

[0019] その結果、本発明者等は、カーボン層表面の水素結合性成分値 γ^h_1 と、導電体層表面における水素結合性成分値 γ^h_2 の差 $\Delta\gamma^h (= \gamma^h_2 - \gamma^h_1)$ に関して $-3 \leq \Delta\gamma^h \leq 3$ が満たされている場合に、接触抵抗値の劣化やばらつき、ひいてはESRの劣化やばらつきが改善されていることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0020] なお、後述するように、本発明者等は分散力成分値 γ^d や表面自由エネルギー $\gamma (= \gamma^h + \gamma^d)$ についても同様に検討を行ったが、接触抵抗値やESRに対する相関や影響を特に見出すことはできず、分散力成分値 γ^d や表面自由エネルギー γ は本発明における制御因子として有効であることが認められなかった。本発明では接触抵抗値やESRの改善において水素結合性成分値 γ^h が極めて有効な制御因子であることを見出し、本発明に至ったのであり、それ故に、水素結合性成分値 γ^h を制御因子として用いることは本発明の特徴の一つである。

[0021] カーボン層や導電体層の各表面における水素結合性成分値 γ^h は、カーボンペーストや導電ペーストに含まれるカーボン粉末や金属粉末、その他、必要に応じて添加される添加剤によっても変わるため一概には言えないが、ペーストに含まれるバインダ樹脂の種類その他、当該バインダ樹脂の極性官能基（アミノ基、カルボキシル基、水酸基、アセチル基等）の含有量や、カーボン粉末や金属粉末の表面処理（例えば疎水化処理等）の有無によって調整することができる。

[0022] 以上の要件を満足するカーボンペースト及び導電ペーストを組合わせて準備する以外は、本発明の固体電解コンデンサ素子は、従来例と同様に焼結体11、酸化被膜12、固体電解質層13、カーボン層14、導電体層15を形成することによって製造することができる。

実施例

[0023] ＜導電ペーストの準備＞

導電ペーストとして、銀粉末を含む以下の10種類の銀ペーストを準備し

た。

〔試料 A-1〕

銀粉末 53.0 重量%、ブチラール樹脂（積水化学工業製 BH-S と積水化学工業製 KS-5 を 1 : 1 で混合したもの）を樹脂固形量 15 重量%としてベンジルアルコールに溶解したワニス 30.0 重量%及びプロピレングリコールメチルエーテルアセテート 17.0 重量%を、三本ロールミルを用いて混練攪拌することにより銀ペースト A-1 を調製した。

〔試料 A-2〕

銀粉末 53.0 重量%、ブチラール樹脂（KS-5）を樹脂固形量 15 重量%としてベンジルアルコールに溶解したワニス 30.0 重量%及びプロピレングリコールメチルエーテルアセテート 17.0 重量%を、三本ロールミルを用いて混練攪拌することにより銀ペースト A-2 を調製した。

〔試料 A-3〕

銀粉末 53.0 重量%、ブチラール樹脂（BH-S : KS-5 = 1 : 1）を樹脂固形量 15 重量%としてベンジルアルコールに溶解したワニス 30.0 重量%、アクリル樹脂（大成ファインケミカル製 8AT-935）1.0 重量%及びプロピレングリコールメチルエーテルアセテート 16.0 重量%を、三本ロールミルを用いて混練攪拌することにより銀ペースト A-3 を調製した。

〔試料 A-4〕

銀粉末 53.0 重量%、ブチラール樹脂（KS-5）を樹脂固形量 15 重量%としてベンジルアルコールに溶解したワニス 30.0 重量%、アクリル樹脂（8AT-935）1.0 重量%及びプロピレングリコールメチルエーテルアセテート 16.0 重量%を、三本ロールミルを用いて混練攪拌することにより銀ペースト A-4 を調製した。

〔試料 A-5〕

銀粉末 42.0 重量%、フェノール樹脂（群栄化学工業製 PL-4222）9.5 重量%、ブチラール樹脂（KS-5）を樹脂固形量 15 重量%とし

てベンジルアルコールに溶解したワニス 30.0 重量%、エポキシ樹脂（新日鐵化学製エポトート Y R 207）1.0 重量%及びプロピレングリコールメチルエーテルアセテート 17.5 重量%を、三本ロールミルを用いて混練攪拌することにより銀ペースト A-5 を調製した。

〔試料 A-6〕

銀粉末 71.0 重量%、エポキシ変性ポリオール樹脂（DIC 製エピクロン H-201BT60）5.5 重量%、ブロック化イソシアネート（DIC 製 D-550）7.5 重量%及びターピネオール 16.0 重量%を、三本ロールミルを用いて混練攪拌することにより銀ペースト A-6 を調製した。

〔試料 A-7〕

銀粉末 73.5 重量%、メラミン樹脂（三井化学製ユーバン 20SE60）9.0 重量%、エポキシ樹脂（長嶋特殊塗料製 R-53）4.0 重量%、硬化促進剤（キングインダストリーズ製 Nacure 5225）1.0 重量%及びターピネオール 12.5 重量%を、三本ロールミルを用いて混練攪拌することにより銀ペースト A-7 を調製した。

〔試料 A-8〕

銀粉末 53.0 重量%、ポリビニルアセテート樹脂（日本合成化学製 PV-500）を樹脂固形量 15 重量%としてベンジルアルコールに溶解したワニス 30.0 重量%及びプロピレングリコールメチルエーテルアセテート 17.0 重量%を、三本ロールミルを用いて混練攪拌することにより銀ペースト A-8 を調製した。

〔試料 A-9〕

銀粉末 53.0 重量%、ポリエチレンビニルアセテート樹脂（日本ユニカ一製 NUC-3160）を樹脂固形分 15 重量%としてベンジルアルコールに溶解したワニス 30.0 重量%及びプロピレングリコールメチルエーテルアセテート 17.0 重量%を、三本ロールミルを用いて混練攪拌することにより銀ペースト A-9 を調製した。

〔試料 A-10〕

銀粉末 66.5 重量%、スチレンブタジエン樹脂 24.0 重量%（藤倉応用化工製 SBR-5）及びプロピレングリコールメチルエーテルアセテート 9.5 重量%を、三本ロールミルを用いて混練攪拌することにより銀ペースト A-10 を調製した。

[0024] <導電体層の分析>

準備した各試料をスクリーン印刷法によりアルミナ基板上に塗布して、乾燥及び／又は硬化後の膜厚が約 20 μm の導電体層を形成し、その後、前述した方法で水素結合性成分値 γ^{h}_2 と分散力成分値 γ^{d}_2 を算出した。その結果を表 1 に示す。また樹脂成分中の水酸基の有無は、日本分光製 FT-IR フーリエ変換赤外線分光光度計 6200 を用い、水酸基の吸収スペクトル 3500 cm^{-1} 付近のピークの有無によって判定し、表 1 中にその結果を併記した。

[0025]

[表1]

銀ペースト	樹脂バインダ	樹脂バインダ中のOH基の有無	水素結合性成分値 γ^h_2 [mN/m]	分散力成分値 γ^d_2 [mN/m]
試料A-1	ブチラール樹脂	有	6.76	22.54
試料A-2	ブチラール樹脂	有	1.63	23.42
試料A-3	ブチラール樹脂、アクリル樹脂	有	0.42	26.87
試料A-4	ブチラール樹脂、アクリル樹脂	有	5.75	21.19
試料A-5	フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ブチラール樹脂	有	0.98	28.33
試料A-6	ポリオール・ブロック化イソシアネート系ウレタン樹脂	有	3.54	24.84
試料A-7	エポキシ樹脂、メラミン樹脂	有	5.43	25.15
試料A-8	ポリビニルアセテート樹脂	無	15.39	22.84
試料A-9	ポリエチレンビニルアセテート樹脂	無	6.21	24.91
試料A-10	スチレンブタジエン樹脂	無	7.32	21.77

[0026] <カーボンペーストの準備>

カーボンペーストとして、グラファイト粉末を含む以下の3種類のグラファイトペーストを準備した。

[試料G-1]

グラファイト粉末4.8重量%、ポリエチレンビニルアセテート樹脂32.5重量%(NUC-3160)及びプロピレングリコールメチルエーテルアセテート62.7重量%を、ボールミルを用いて混練攪拌することによりグラファイトペーストG-1を調製した。

[試料G-2]

グラファイト粉末8.3重量%、ノボラックエポキシ樹脂12.5重量%(新日鐵化学製YDF-2001)、硬化剤2.2重量%(長嶋特殊塗料製

ハードナーN) 及び2-ブトキシエタノール77.0重量%を、ボールミルを用いて混練攪拌することによりグラファイトペーストG-2を調製した。

〔試料G-3〕

グラファイト粉末6.3重量%、ブチラル樹脂4.0重量% (BH-S : KS-5 = 1 : 1) 及びプロピレングリコールメチルエーテルアセテート89.7%を、ボールミルを用いて混練攪拌することによりグラファイトペーストG-3を調製した。

[0027] <カーボン層の分析>

準備した各試料をスプレーコート法によりアルミナ基板上に吹きつけて、乾燥及び／又は硬化後の膜厚が約20 μm のカーボン層を形成した。その後、前述した方法により水素結合性成分値 γ^h_1 と分散力成分値 γ^d_1 を算出した。その結果を表2に示す。また前述した方法により判定した樹脂成分中の水酸基の有無を、表2に併記した。

[0028] [表2]

グラファイトペースト	樹脂バインダ	樹脂バインダ中のOH基の有無	水素結合性成分値 γ^h_1 [mN/m]	分散力成分値 γ^d_1 [mN/m]
試料G-1	ポリエチレンビニルアセテート樹脂	無	0.47	42.15
試料G-2	ノボラックエポキシ樹脂	有	5.02	34.76
試料G-3	ブチラル樹脂	有	3.82	41.38

[0029] <カーボン層と導電体層の組合せに関する実験>

準備した導電ペーストとカーボンペーストを組合せ、ESR値に対する影響が最も大きい接触抵抗を計測した。

[0030] [実験例1]

アルミナ基板上に試料G-1のグラファイトペーストを用いて厚さ約20 μm のカーボン層を形成し、その上に、試料A-1の銀ペーストを用いて1 mm $\times$ 20 mmの細線形状パターンを等間隔に複数個形成した後、150℃

で60分間の乾燥及び／又は硬化によって試料基板を作成した。また、同様に同じ試料基板を計50個準備した。

[0031] 準備した50個の試料基板に対し、TLM (Transmission Line Model) 法に基づき接触抵抗を測定した後、 $-55^{\circ}\text{C}\sim 125^{\circ}\text{C}$ の熱負荷試験を300回繰り返し行った。こうしてヒートサイクル試験を経た50個の試料基板に対し、再度、接触抵抗を測定した。

得られたデータから以下の「変動係数 (CV値)」と「接触抵抗変化率」を算出した。

〔式2〕 〔変動係数 (CV値)〕 = 〔ヒートサイクル試験後の接触抵抗値の標準偏差〕 $\div$ 〔ヒートサイクル試験後の接触抵抗値の平均値〕 $\times 100$

〔式3〕 〔接触抵抗変化率 (%)〕 = (〔ヒートサイクル試験後の接触抵抗値の平均値〕 $\div$ 〔ヒートサイクル試験前の接触抵抗値の平均値〕 $\times 100$) $- 100$

変動係数 (CV値) が大きければ大きいほど、熱衝撃による接触抵抗の変化 (ひいてはESRの変化) のばらつきが大きく、また接触抵抗変化率が大きければ大きいほど、熱履歴による接触抵抗の劣化 (ひいてはESRの劣化) が大きいことを意味している。なお、接触抵抗変化率がマイナスであるものは、熱履歴によってオーミックコンタクトが向上したことを意味している。

[0032] 実験例1で得られた「変動係数 (CV値)」と「接触抵抗変化率」を表3に記載した。なお表3に、試料A-1、試料G-1で使用した樹脂成分中の水酸基の有無の組合せ、水素結合性成分値の差 $\Delta \gamma^h (= \gamma^h_2 - \gamma^h_1)$ 、更に参考として分散力成分値の差 $\Delta \gamma^d (= \gamma^d_2 - \gamma^d_1)$ を併記した。

[0033]

[表3]

	試料の組合せ	OH基の組合せ	水素結合性成分値の差 $\Delta\gamma^h$	分散力成分値の差 $\Delta\gamma^d$	変動係数 CV値	接触抵抗変化率(%)
* 実験例1	[A-1]×[G-1]	有×無	6.29	-19.61	6.35	11.9
実験例2	[A-1]×[G-2]	有×有	1.74	-12.22	3.12	-5.3
実験例3	[A-1]×[G-3]	有×有	2.94	-18.84	3.47	-5.7
* 実験例4	[A-2]×[G-1]	有×無	1.16	-18.73	3.22	8.9
* 実験例5	[A-2]×[G-2]	有×有	-3.39	-11.34	4.75	-0.2
実験例6	[A-2]×[G-3]	有×有	-2.19	-17.96	3.32	-5.2
* 実験例7	[A-3]×[G-1]	有×無	-0.05	-15.28	2.35	5.8
* 実験例8	[A-3]×[G-2]	有×有	-4.60	-7.89	5.55	-3.2
* 実験例9	[A-3]×[G-3]	有×有	-3.40	-14.51	4.52	-3.1
* 実験例10	[A-4]×[G-1]	有×無	5.28	-20.96	6.32	3.1
実験例11	[A-4]×[G-2]	有×有	0.73	-13.57	2.64	-7.0
実験例12	[A-4]×[G-3]	有×有	1.93	-20.19	2.98	-4.8
* 実験例13	[A-5]×[G-1]	有×無	0.51	-13.82	2.93	7.4
* 実験例14	[A-5]×[G-2]	有×有	-4.04	-6.43	6.38	0.7
実験例15	[A-5]×[G-3]	有×有	-2.84	-13.05	3.41	-0.5
* 実験例16	[A-6]×[G-1]	有×無	3.07	-17.31	4.33	7.5
実験例17	[A-6]×[G-2]	有×有	-1.48	-9.92	3.36	0.1
実験例18	[A-6]×[G-3]	有×有	-0.28	-16.54	2.30	0.4
* 実験例19	[A-7]×[G-1]	有×無	4.96	-17.00	5.19	2.8
実験例20	[A-7]×[G-2]	有×有	0.41	-9.61	2.37	-2.6
実験例21	[A-7]×[G-3]	有×有	1.61	-16.23	2.78	0.3
* 実験例22	[A-8]×[G-1]	無×無	14.92	-19.31	8.02	12.6
* 実験例23	[A-8]×[G-2]	無×有	10.37	-11.92	5.39	7.2
* 実験例24	[A-8]×[G-3]	無×有	11.57	-18.54	8.63	9.6
* 実験例25	[A-9]×[G-1]	無×無	5.74	-17.24	9.81	10.2
* 実験例26	[A-9]×[G-2]	無×有	1.19	-9.85	3.17	8.4
* 実験例27	[A-9]×[G-3]	無×有	2.39	-16.47	3.44	7.5
* 実験例28	[A-10]×[G-1]	無×無	6.85	-20.38	7.53	1.5
* 実験例29	[A-10]×[G-2]	無×有	2.30	-12.99	2.69	2.7
* 実験例30	[A-10]×[G-3]	無×有	3.50	-19.61	5.85	2.4

[0034] [実験例2～30]

表3に記載されている試料の組合せで、実験例1と同様の試験と測定を行った。その結果を表3に併記した。

[0035] <評価・検討>

表3中に*が付与されている例は本発明の範囲外である。

同表から明らかなように、導電体層、カーボン層のどちらか一方だけでも水酸基を有していない場合は、熱履歴により接触抵抗が上昇しているのに対し、共に水酸基を有している場合は接触抵抗が下がるか、上昇した場合でも1%未満に収まっている。

また、水素結合性成分値の差 $\Delta\gamma^h$ の絶対値が3以下の場合、変動係数 CV 値は3.5以下であり、熱履歴によるばらつきが非常に抑えられているが、

$\Delta \gamma^h$ の絶対値が3を越えると変動係数C V値が急激に上昇する。

産業上の利用可能性

[0036] 本発明は、電子部品や電気部品に用いられる固体電解コンデンサ素子に対して適用することができる。

符号の説明

- [0037]
- | | |
|-----|---------------|
| 1 | 固体コンデンサ素子 |
| 1 1 | 弁作用金属焼結体（陽極体） |
| 1 2 | 酸化被膜（誘電体層） |
| 1 3 | 固体電解質層 |
| 1 4 | カーボン層 |
| 1 5 | 導電体層 |

請求の範囲

- [請求項1] 陽極体表面に、少なくとも誘電体層と、固体電解質層と、第1の樹脂成分を含むカーボン層と、第2の樹脂成分を含む導電体層とを備える固体電解コンデンサ素子において、
- 第1の樹脂成分及び前記第2の樹脂成分が共に水酸基を有し、
- 前記カーボン層表面の水素結合性成分値 γ^h_1 [mN/m] と前記導電体層表面の水素結合性成分値 γ^h_2 [mN/m] との差 $\Delta\gamma^h (= \gamma^h_2 - \gamma^h_1)$ が、 $-3 \leq \Delta\gamma^h \leq 3$ [mN/m] の範囲内にあることを特徴とする固体電解コンデンサ素子。
- [請求項2] 前記第1の樹脂成分及び／又は前記第2の樹脂成分が、ブチラル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、フェノール樹脂、アミノ樹脂、ウレタン樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種である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素子。
- [請求項3] 前記導電体層が銀を導電成分とするものであることを特徴とする請求項1又は2に記載の固体電解コンデンサ素子。
- [請求項4] 陽極体表面に、少なくとも誘電体層と、固体電解質層と、カーボン層と、導電体層とを備える固体電解コンデンサ素子の製造方法において、
- 水酸基を有する第1のバインダ樹脂を含むカーボンペーストを用いて前記カーボン層を形成する工程と、
- 水酸基を有する第2のバインダ樹脂を含む導電ペーストを用いて前記導電体層を前記カーボン層上に形成する工程を含み、
- 前記カーボンペースト及び前記導電ペーストは、前記カーボン層表面の水素結合性成分値 γ^h_1 [mN/m] と前記導電体層表面の水素結合性成分値 γ^h_2 [mN/m] との差 $\Delta\gamma^h (= \gamma^h_2 - \gamma^h_1)$ が、 $-3 \leq \Delta\gamma^h \leq 3$ [mN/m] の範囲内となるように組合されて使用されることを特徴とする製造方法。

[請求項5] 前記第1のバインダ樹脂及び／又は前記第2のバインダ樹脂が、ブチラール樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、フェノール樹脂、アミノ樹脂、硬化してウレタン樹脂となる組成物からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項4に記載の製造方法。

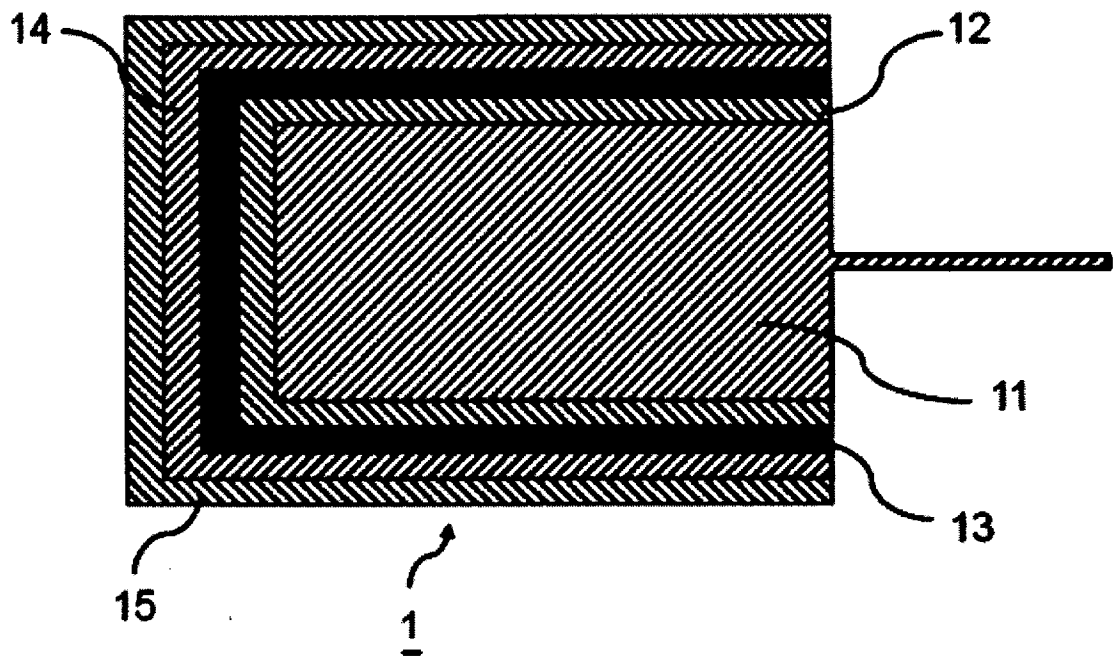
[請求項6] 固体電解コンデンサ素子において、水酸基を有する樹脂成分を含むカーボン層上に設けられる導電体層を形成するための導電ペーストであって、

前記導電ペーストに含まれるバインダ樹脂が、水酸基を有すると共に、

前記カーボン層表面の水素結合性成分値を γ^h_1 [mN/m] とし、前記導電体層表面の水素結合性成分値を γ^h_2 [mN/m] とした時に、前記水素結合性成分値の差 $\Delta\gamma^h (= \gamma^h_2 - \gamma^h_1)$ が $-3 \leq \Delta\gamma^h \leq 3$ [mN/m] の範囲内であることを特徴とする導電ペースト。

[請求項7] 前記バインダ樹脂が、ブチラール樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、フェノール樹脂、アミノ樹脂、硬化してウレタン樹脂となる組成物からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項6に記載の導電ペースト。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/080540

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01G9/04 (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)

H01G9/04

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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.
A	JP 2009-290088 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 10 December 2009 (10.12.2009), entire text; all drawings (Family: none)	1-7

☐ 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
26 February, 2013 (26.02.13)

Date of mailing of the international search report
12 March, 2013 (12.03.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01G9/04(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. H01G9/04

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

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 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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
A	JP 2009-290088 A（三洋電機株式会社）2009.12.10, 全文, 全図 （ファミリーなし）	1 - 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

の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

2 6 . 0 2 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 2 . 0 3 . 2 0 1 3

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）

山澤 宏

5 D

9 1 9 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 5 1