

(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2005-294522

(P2005-294522A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005. 10. 20)

(51) Int. Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

H 0 1 G 9/04

H 0 1 G 9/05

G

H 0 1 G 9/00

H 0 1 G 9/14

A

H 0 1 G 9/14

H 0 1 G 9/14

Z

H 0 1 G 9/24

C

H 0 1 G 9/24

H

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2004-107215 (P2004-107215)

(22) 出願日 平成16年3月31日 (2004. 3. 31)

(71) 出願人 000003067

T D K 株式会社

東京都中央区日本橋 1 丁目 1 3 番 1 号

(74) 代理人 100109656

弁理士 三反崎 泰司

(74) 代理人 100098785

弁理士 藤島 洋一郎

(72) 発明者 繁田 徳彦

東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 T

D K 株式会社内

(72) 発明者 門田 敦志

東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 T

D K 株式会社内

(72) 発明者 小林 正明

東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 T

D K 株式会社内

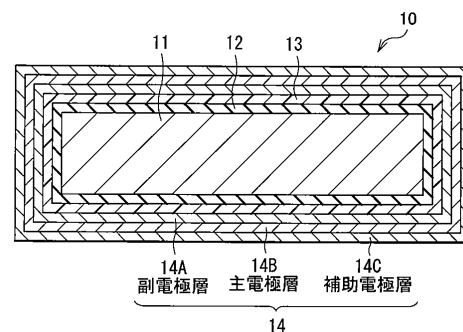
(54) 【発明の名称】 電解コンデンサおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 PTC機能を有する電解コンデンサの抵抗特性を可能な限り低下させることが可能な電解コンデンサの製造方法を提供する。

【解決手段】 固体電解質層 1 3 上に PTC機能を有するように 3 層構造 (副電極層 1 4 A, 主電極層 1 4 B, 補助電極層 1 4 C) の陰極 1 4 を形成する際に、金属粒子および導電性セラミック粒子のうちの少なくとも一方を含むように補助電極層 1 4 C を形成する。金属粒子または導電性セラミック粒子の低抵抗特性に基づいて電解コンデンサの抵抗特性が低下するため、PTC機能を利用して短絡時の発熱に起因する電解コンデンサの破損を防止しつつ、その電解コンデンサの抵抗特性を低下させることが可能となる。

【選択図】 図 2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第 1 の電極層と、誘電体層と、固体電解質層と、金属粒子および導電性セラミック粒子のうちの少なくとも一方を含むと共に所定の温度範囲内において温度の上昇に伴って抵抗が上昇する第 2 の電極層と、がこの順に積層された積層構造を有する

ことを特徴とする電解コンデンサ。

【請求項 2】

前記第 2 の電極層が、2 層以上の層が積層された積層構造を有しており、

その 2 層以上の層のうちの少なくとも 1 つの層において、前記金属粒子および前記導電性セラミック粒子のうちの少なくとも一方を含むと共に所定の温度範囲内において温度の上昇に伴って抵抗が上昇する

ことを特徴とする請求項 1 記載の電解コンデンサ。

【請求項 3】

前記第 2 の電極層が、

導電性を確保するための主電極層と、

この主電極層と前記固体電解質層との間に配設され、前記主電極層を前記固体電解質層に電氣的に接合させるための副電極層と、

前記主電極層を挟んで前記副電極層と反対側に配設され、前記金属粒子および前記導電性セラミック粒子のうちの少なくとも一方を含むと共に所定の温度範囲内において温度の上昇に伴って抵抗が上昇する補助電極層と、を含む 3 層構造を有している

ことを特徴とする請求項 2 記載の電解コンデンサ。

【請求項 4】

前記主電極層が金属を含んで構成されており、前記副電極層がカーボンを含んで構成されている

ことを特徴とする請求項 3 記載の電解コンデンサ。

【請求項 5】

前記第 2 の電極層が、単層構造を有している

ことを特徴とする請求項 1 記載の電解コンデンサ。

【請求項 6】

前記金属粒子が、ニッケル (Ni)、銅 (Cu)、アルミニウム (Al)、タングステン (W)、モリブデン (Mo)、亜鉛 (Zn)、コバルト (Co)、白金 (Pt)、金 (Au) および銀 (Ag) を含む群のうちの少なくとも 1 種であり、

前記導電性セラミック粒子が、炭化タングステン (WC)、窒化チタン (TiN)、窒化ジルコニウム (ZrN)、窒化チタン (TiN)、ホウ化チタン (TiB₂)、ケイ化モリブデン (MoSi₂) およびホウ化タンタル (TaB₂) を含む群のうちの少なくとも 1 種である

ことを特徴とする請求項 1 ないし請求項 5 のいずれか 1 項に記載の電解コンデンサ。

【請求項 7】

所定の温度範囲内において温度の上昇に応じて抵抗を上昇させるための材料が、前記金属粒子および前記導電性セラミック粒子のうちの少なくとも一方を含む液状高分子であり

、前記第 2 の電極層が、前記液状高分子が膜化されることにより形成された膜状高分子と、その膜状高分子中に保持された前記金属粒子および前記導電性セラミック粒子のうちの少なくとも一方とを含んで構成されている

ことを特徴とする請求項 1 ないし請求項 6 のいずれか 1 項に記載の電解コンデンサ。

【請求項 8】

前記液状高分子が、熱硬化性高分子および可溶性熱可塑性高分子のうちの少なくとも一方を含んでいる

ことを特徴とする請求項 7 記載の電解コンデンサ。

【請求項 9】

前記第2の電極層が、60℃以上150℃以下の温度範囲内において抵抗が1000倍以上上昇するものである

ことを特徴とする請求項1ないし請求項8のいずれか1項に記載の電解コンデンサ。

【請求項10】

前記第1の電極層が弁作用金属を含んで構成されており、

前記誘電体層が、前記第1の電極層の表層が陽極酸化されることにより形成されたものである

ことを特徴とする請求項1ないし請求項9のいずれか1項に記載の電解コンデンサ。

【請求項11】

第1の電極層、誘電体層および固体電解質層がこの順に積層された積層構造のうちの前記固体電解質層上に、金属粒子および導電性セラミック粒子のうちの少なくとも一方を含むと共に所定の温度範囲内において温度の上昇に応じて抵抗が上昇するように第2の電極層を形成する

ことを特徴とする電解コンデンサの製造方法。

【請求項12】

前記金属粒子として、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、アルミニウム(Al)、タングステン(W)、モリブデン(Mo)、亜鉛(Zn)、コバルト(Co)、白金(Pt)、金(Au)および銀(Ag)を含む群のうちの少なくとも1種を使用し、

前記導電性セラミック粒子として、炭化タングステン(WC)、窒化チタン(TiN)、窒化ジルコニウム(ZrN)、窒化チタン(TiN)、ホウ化チタン(TiB₂)、ケイ化モリブデン(MoS₂)およびホウ化タンタル(TaB₂)を含む群のうちの少なくとも1種を使用する

ことを特徴とする請求項11記載の電解コンデンサの製造方法。

【請求項13】

所定の温度範囲内において温度の上昇に応じて抵抗を上昇させるための材料として、前記金属粒子および前記導電性セラミック粒子のうちの少なくとも一方を含む液状高分子を使用し、

その液状高分子が膜化した膜状高分子と、その膜状高分子中に保持された前記金属粒子および前記導電性セラミック粒子のうちの少なくとも一方とを含むように、前記第2の電極層を形成する

ことを特徴とする請求項11または請求項12に記載の電解コンデンサの製造方法。

【請求項14】

前記液状高分子として、熱硬化性高分子および可溶性熱可塑性高分子のうちの少なくとも一方を使用する

ことを特徴とする請求項13記載の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】

本発明は、固体電解質層を備えた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】

近年、高周波用途に適した電子部品のうちの1つとして、多様な電子機器に電解コンデンサが搭載されている。この電解コンデンサに関しては、例えば、電子機器のデジタル化、小型化および高速化が加速的に進行している情勢下において、大容量化や低インピーダンス化が要望されていると共に、動作安定性や動作信頼性の確保、ならびに高寿命化も併せて要望されている。

【0003】

電解コンデンサの主要部(コンデンサ素子)は、例えば、弁作用金属により構成された陽極と、この陽極の表層が陽極酸化されることにより形成された酸化皮膜(誘電体層)と、電解質層と、陰極とがこの順に積層された積層構造を有している。

10

20

30

40

50

【0004】

この電解コンデンサは、主に、電解質層の種類に応じて2種類に大別される。すなわち、液体材料により構成された電解質層（電解液）を含んでコンデンサ素子が構成され、主にイオン伝導性を利用した導電機構を有する液体電解コンデンサと、錯塩や導電性高分子などの固体材料により構成された電解質層（固体電解質層）を含んでコンデンサ素子が構成され、主に電子伝導性を利用した導電機構を有する固体電解コンデンサである。これらの2種類の電解コンデンサを作動特性の安定性の観点において比較すると、例えば、液体電解コンデンサでは電解液の漏洩や蒸発に起因して作動特性が経時劣化し得るのに対して、この電解液の漏洩や蒸発に起因する作動特性の経時劣化は固体電解コンデンサでは起こり得ないため、今後主流になり得る電解コンデンサとして、最近では液体電解コンデンサに代えて固体電解コンデンサに関する研究開発が活発に進められている。この固体電解コンデンサに関する研究過程では、例えば、漏れ電流特性、インピーダンス特性ならびに耐熱特性などの一連の作動特性を考慮して、固体電解質層の主要部が二酸化マンガンを錯塩から共役系の導電性高分子に急速に移行しつつある。

10

【0005】

この固体電解コンデンサに関しては、特に、以下で説明する技術的背景に基づき、短絡時の発熱に起因して破壊されること（発火や燃焼を含む）を防止するために、所定の温度範囲内において温度の上昇に応じて抵抗が上昇する機能（いわゆる PTC (Positive Temperature Coefficient) 機能）が要望されている。

【0006】

すなわち、固体電解コンデンサは、上記したように多様な電子機器（電子回路）に搭載されており、一般に故障率が低い点において利点を有している。ところが、例えば、電子回路上のトラブルに起因して固体電解コンデンサに過電圧（定格電圧よりも大きい電圧）や逆電圧（正負が逆の電圧）が印加された場合に、それらの過電圧や逆電圧に起因して誘電体層が部分的に破損すると、陽極と固体電解質層および陰極とが意図せずに導通するため、固体電解コンデンサが短絡してしまう。この短絡が発生した場合に、固体電解コンデンサに過電流（短絡電流）が流れると、その固体電解コンデンサが発熱し、場合によっては発熱に起因して発火または燃焼することにより破壊されてしまう。

20

【0007】

この固体電解コンデンサの短絡時の発熱に起因する破壊を防止すると共に、固体電解コンデンサと共に電子回路に搭載されている回路部品の破壊も併せて防止する対策としては、例えば、固体電解コンデンサにヒューズを搭載する技術が考えられる。このヒューズを搭載した固体電解コンデンサとしては、例えば、陰極と陰極リード（通電用のリード）とがヒューズを介して電氣的に接続された構成を有するものが知られている。この種の固体電解コンデンサでは、短絡時の発熱に起因してヒューズが溶解切断されることにより回路機構が遮断され、すなわち過電流の電流経路が遮断されるため、固体電解コンデンサの破壊が防止される。ところが、ヒューズを利用した固体電解コンデンサでは、そのヒューズの構造的および機構的要因に起因していくつかの問題がある。第1に、固体電解コンデンサにヒューズを搭載すると、その固体電解コンデンサの構造が複雑化かつ大型化してしまう。第2に、ヒューズは機械的強度が弱く、すなわちヒューズは取り扱いが困難なため、固体電解コンデンサの製造工程が複雑化すると共に製造歩留まりが低下してしまう。第3に、ヒューズを搭載した固体電解コンデンサでは、場合によっては信頼性の観点において不安がある。具体的には、例えば、ヒューズの周囲がモールド樹脂で強固に覆われている場合には、短絡時の発熱に起因してヒューズが溶解したとしても、そのヒューズがモールド樹脂の存在に起因して完全に切断されない可能性があるため、依然として回路機構が遮断されない場合に固体電解コンデンサが破壊されるおそれがある。したがって、固体電解コンデンサの破壊防止に関する信頼性を高めるために、ヒューズに代わる安全機構が模索されており、その安全機構として PTC 機能が要望されているのである。

30

40

【0008】

この PTC 機能を有する電解コンデンサとしては、既にいくつかの態様を有するものが

50

提案されている。具体的には、例えば、P T Cサーミスタがコンデンサ素子に対向配置され、それらのP T Cサーミスタおよびコンデンサ素子がモールド樹脂で覆われた構成を有するものが知られている（例えば、特許文献1参照。）。なお、この電解コンデンサでは、ヒューズに代わる安全機構としてP T Cサーミスタが設けられているわけではない。また、例えば、コンデンサ素子の陽極（内部端子）と陽極リード（外部端子）とがP T Cサーミスタ（半導体セラミック層）を介して電氣的に接続された構成を有するものが知られている（例えば、特許文献2参照。）。さらに、例えば、コンデンサ素子の一方の電極（外部電極）と電極リード（金属端子）とがP T Cサーミスタ（P T C機能を有する過電流・過熱保護素子）を介して電氣的に接続された構成を有するものが知られている（例えば、特許文献3参照。）。 10

【特許文献1】実開平05-006826号公報

【特許文献2】実開平05-023529号公報

【特許文献3】特開平11-176695号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

ところで、P T C機能を有する固体電解コンデンサの高性能化を図るためには、その固体電解コンデンサの抵抗特性を可能な限り低下させる必要がある。しかしながら、従来の電解コンデンサの製造方法では、P T Cサーミスタに基づくP T C機能を利用することにより短絡時の発熱に起因する電解コンデンサの破壊は防止されるが、電解コンデンサの高性能化を図る上では抵抗特性の低さが未だ十分とは言えないため、その抵抗特性の観点において未だ改善の余地がある。したがって、P T C機能を利用して短絡時の発熱に起因する破壊を防止しつつ、固体電解コンデンサの高性能化を高めるためには、そのP T C機能を有する固体電解コンデンサの抵抗特性を可能な限り低下させることが可能な技術の確立が急務である。 20

【0010】

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その第1の目的は、P T C機能を有する電解コンデンサの抵抗特性を可能な限り低下させることが可能な電解コンデンサの製造方法を提供することにある。

【0011】

また、本発明の第2の目的は、可能な限り低抵抗でP T C機能が確保された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】

【0012】

本発明に係る電解コンデンサは、第1の電極層と、誘電体層と、固体電解質層と、金属粒子および導電性セラミック粒子のうちの少なくとも一方を含むと共に所定の温度範囲内において温度の上昇に伴って抵抗が上昇する第2の電極層とがこの順に積層された積層構造を有するものである。

【0013】

本発明に係る電解コンデンサでは、所定の温度範囲内において温度の上昇に応じて抵抗が上昇する機能（いわゆるP T C機能）が第2の電極層において確保されつつ、抵抗特性が低下する。 40

【0014】

本発明に係る電解コンデンサの製造方法は、第1の電極層、誘電体層および固体電解質層がこの順に積層された積層構造のうちの固体電解質層上に、金属粒子および導電性セラミック粒子のうちの少なくとも一方を含むと共に所定の温度範囲内において温度の上昇に応じて抵抗が上昇するように第2の電極層を形成したものである。

【0015】

本発明に係る電解コンデンサの製造方法では、所定の温度範囲内において温度の上昇に応じて抵抗が上昇する機能（いわゆるP T C機能）を有するように第2の電極層が形成さ 50

れる際に、金属粒子および導電性セラミック粒子のうちの少なくとも一方を含むように第2の電極層が形成される。これらの金属粒子または導電性セラミック粒子の低抵抗特性に基づいて電解コンデンサの抵抗特性が低下するため、PTC機能を利用して短絡時の発熱に起因する電解コンデンサの破壊を防止しつつ、その電解コンデンサの抵抗特性を低下させることが可能となる。

【0016】

特に、本発明に係る電解コンデンサでは、第2の電極層が、2層以上の層が積層された積層構造を有し、その2層以上の層のうちの少なくとも1つの層において金属粒子および導電性セラミック粒子のうちの少なくとも一方を含むと共に所定の温度範囲内において温度の上昇に伴って抵抗が上昇してもよいし、あるいは単層構造を有していてもよい。第2の電極層が積層構造を有する場合には、導電性を確保するための主電極層と、この主電極層と固体電解質層との間に配設され、主電極層を固体電解質層に電氣的に接合させるための副電極層と、主電極層を挟んで副電極層と反対側に配設され、金属粒子および導電性セラミック粒子のうちの少なくとも一方を含むと共に所定の温度範囲内において温度の上昇に伴って抵抗が上昇する補助電極層とを含む3層構造を有し、主電極層が金属を含んで構成され、副電極層がカーボンを含んで構成されていてもよい。この場合には、金属粒子がニッケル(Ni)、銅(Cu)、アルミニウム(Al)、タングステン(W)、モリブデン(Mo)、亜鉛(Zn)、コバルト(Co)、白金(Pt)、金(Au)および銀(Ag)を含む群のうちの少なくとも1種であり、導電性セラミック粒子が炭化タングステン(WC)、窒化チタン(TiN)、窒化ジルコニウム(ZrN)、窒化チタン(TiN)、
20
、ホウ化チタン(TiB₂)、ケイ化モリブデン(MoS₂)およびホウ化タンタル(TaB₂)を含む群のうちの少なくとも1種であるのが好ましい。また、所定の温度範囲内において温度の上昇に応じて抵抗を上昇させるための材料が金属粒子および導電性セラミック粒子のうちの少なくとも一方を含む液状高分子であり、第2の電極層が液状高分子が膜化されることにより形成された膜状高分子とその膜状高分子中に保持された金属粒子および導電性セラミック粒子のうちの少なくとも一方とを含んで構成されていてもよく、この場合には、液状高分子が熱硬化性高分子および可溶性熱可塑性高分子のうちの少なくとも一方を含んでいるのが好ましい。特に、第2の電極層が60℃以上150℃以下の温度範囲内において抵抗が1000倍以上上昇するものであるのが好ましい。なお、第1の電極層が弁作用金属を含んで構成されており、誘電体層が第1の電極層の表層が陽極酸化
30

【0017】

また、本発明に電解コンデンサの製造方法では、金属粒子としてニッケル(Ni)、銅(Cu)、アルミニウム(Al)、タングステン(W)、モリブデン(Mo)、亜鉛(Zn)、コバルト(Co)、白金(Pt)、金(Au)および銀(Ag)を含む群のうちの少なくとも1種を使用し、導電性セラミック粒子として炭化タングステン(WC)、窒化チタン(TiN)、窒化ジルコニウム(ZrN)、窒化チタン(TiN)、ホウ化チタン(TiB₂)、ケイ化モリブデン(MoS₂)およびホウ化タンタル(TaB₂)を含む群のうちの少なくとも1種を使用するのが好ましい。また、所定の温度範囲内において温度の上昇に応じて抵抗を上昇させるための材料として金属粒子および導電性セラミック
40
粒子のうちの少なくとも一方を含む液状高分子を使用し、その液状高分子が膜化した膜状高分子とその膜状高分子中に保持された金属粒子および導電性セラミック粒子のうちの少なくとも一方とを含むように第2の電極層を形成してもよく、この場合には、液状高分子として熱硬化性高分子および可溶性熱可塑性高分子のうちの少なくとも一方を使用するのが好ましい。

【0018】

なお、「液状高分子」とは、室温(意図的に設定された高温環境を除き、一般的に電解コンデンサの製造工程が実施される通常環境の雰囲気温度であり、具体的には約15℃以上30℃以下の範囲内の雰囲気温度)において溶媒を利用せずに直接的、あるいは溶媒を利用して(溶媒に溶解されることにより)間接的に液体状態(流動状態)となり、塗布法
50

、浸漬法または印刷法などの手法を使用して下地の表面に供給されることにより直接的に膜化可能な特性を有する高分子である。この液状高分子としては、具体的には、不溶性熱可塑性高分子（室温において直接的に液体状態にならない上、室温において溶解可能な溶媒が存在しないために間接的にも液体状態にならない熱可塑性高分子）を除き、上記した熱硬化性高分子や可溶性熱可塑性高分子（室温において直接的に液体状態にならないが、室温において溶解可能な溶媒が存在するために間接的に液体状態になる熱可塑性高分子）が挙げられる。上記した「液体状態（流動状態）」とは、下地の表面に供給可能な限りにおいてペースト状態なども含む概念であり、例えば、約 100 cP 以上 100000 cP 以下の範囲内の粘度を有する状態である。

【発明の効果】

10

【0019】

本発明に係る電解コンデンサによれば、所定の温度範囲内において温度の上昇に応じて抵抗が上昇する機能（いわゆる PTC 機能）が第 2 の電極層において確保されつつ抵抗特性が低下することに基づき、可能な限り低抵抗で PTC 機能を確保することができる。

【0020】

本発明に係る電解コンデンサの製造方法によれば、所定の温度範囲内において温度の上昇に応じて抵抗が上昇する機能（いわゆる PTC 機能）を有するように第 2 の電極層が形成される際に、金属粒子および導電性セラミック粒子のうち少なくとも一方を含むように第 2 の電極層が形成されることに基づき、これらの金属粒子または導電性セラミック粒子の低抵抗特性に基づいて電解コンデンサの抵抗特性が低下するため、PTC 機能を有する電解コンデンサの抵抗特性を可能な限り低下させることができる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

まず、図 1 および図 2 を参照して、本発明の一実施の形態に係る電解コンデンサの構成について簡単に説明する。図 1 および図 2 は電解コンデンサの主要部（コンデンサ素子 10）の構成を表しており、図 1 は外観構成を示し、図 2 は図 1 に示した I I - I I 線に沿った断面構成を拡大して示している。

【0022】

この電解コンデンサは、図 1 および図 2 に示したコンデンサ素子 10 に陽極リードおよび陰極リード（いずれも図示せず）が接続され、それらの陽極リードおよび陰極リードの双方が部分的に露出するようにコンデンサ素子 10 がモールド樹脂（図示せず）により周囲を覆われた構造を有するものである。コンデンサ素子 10 は、電解コンデンサの主要部として電気的応答を生じるものであり、例えば、図 1 および図 2 に示したように、陽極 11 と、この陽極 11 の周囲（一端部）を部分的に覆うように配設された誘電体層 12 と、この誘電体層 12 を覆うように配設された固体電解質層 13 と、この固体電解質層 13 を覆うように配設された陰極 14 とを含み、すなわち陽極 11、誘電体層 12、固体電解質層 13 および陰極 14 がこの順に積層された積層構造を有している。

30

【0023】

陽極 11 は、拡面化（または粗面化）された表面凹凸構造を有する第 1 の電極層であり、例えば、アルミニウム（Al）、チタン（Ti）、タンタル（Ta）またはニオブ（Nb）などの弁作用金属を含んで構成されている。具体的には、陽極 11 は、例えば、アルミニウムまたはチタンなどの金属箔や、タンタルまたはニオブなどの金属焼結体である。なお、拡面化された陽極 11 の表面凹凸構造の詳細に関しては後述する（図 3 参照）。

40

【0024】

誘電体層 12 は、例えば、弁作用金属により構成された陽極 11 の表層が陽極酸化されることにより形成された酸化皮膜である。この誘電体層 12 は、例えば、陽極 11 がアルミニウムより構成されている場合には、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）により構成されている。

【0025】

固体電解質層 13 は、例えば、導電性高分子と、この導電性高分子の導電率を制御する

50

ためのドーパントとを含み、すなわち導電性高分子にドーパントが含有（ドーピング）された構成を有している。導電性高分子は、例えば、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリフランおよびこれらの誘導体を含む群のうちの少なくとも1種により構成されており、具体的な一例を挙げれば、ポリチオフェンの誘導体であるポリエチレンジオキシチオフェンなどにより構成されている。また、ドーパントは、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸およびその塩、アルキルナフタレンスルホン酸およびその塩、ならびにリン酸を含む群のうちの少なくとも1種により構成されており、具体的な一例を挙げれば、パラトルエンスルホン酸鉄またはイソピロピルナフタレンスルホン酸鉄などにより構成されている。この固体電解質層13を含んでコンデンサ素子10が構成されている電解コンデンサは、いわゆる固体電解コンデンサである。

10

【0026】

陰極14は、誘電体層12および固体電解質層13を挟んで陽極11に対向配置された第2の電極層である。この陰極14は、本来の電極としての機能の他に、所定の温度範囲内において温度の上昇に応じて抵抗が上昇し、より具体的には抵抗が指数関数的に上昇する機能（いわゆるPTC機能）を有しており、導電性粒子として金属粒子および導電性セラミック粒子のうちの少なくとも一方を含んで構成されている。このPTC機能を有する陰極14は、例えば、約60℃以上150℃以下の温度範囲内において抵抗が（常温の抵抗と比較して）約1000倍以上上昇するものである。

【0027】

特に、陰極14は、例えば、2層以上の層が積層された積層構造を有しており、その2層以上の層のうちの少なくとも1つの層において、導電性粒子を含むと共にPTC機能を有している。具体的には、陰極14は、例えば、図2に示したように、導電性を確保するための主電極層14Bと、その主電極層14Bと固体電解質層13との間に配設され、主電極層14Bを固体電解質層13に電氣的に接合させるための副電極層14Aと、主電極層14Bを挟んで副電極層14Aと反対側に配設され、導電性粒子を含むと共にPTC機能を有する補助電極層14Cとを含み、すなわち副電極層14A、主電極層14Bおよび補助電極層14Cがこの順に積層された3層構造を有している。この陰極14では、例えば、上記したように、副電極層14Aおよび主電極層14BがPTC機能を有しておらず、補助電極層14CのみがPTC機能を有している。

20

【0028】

副電極層14Aは、例えば、カーボンを含んで構成されている。なお、副電極層14Aは、上記したように主電極層14Bを固体電解質層13に電氣的に接合させる機能の他に、例えば、主電極層14Bを固体電解質層13に直接的に接触させた場合に、高温高湿環境中において主電極層14B中の特定成分（例えば銀（Ag））のマイグレーションを防止する機能も有している。

30

【0029】

主電極層14Bは、例えば、金属を含んで構成されており、具体的には銀（Ag）を含んで構成されている。

【0030】

補助電極層14Cは、例えば、PTC機能を確保するための材料が下地（ここでは主電極層14B）の表面において膜化されることにより形成されたものであり、具体的にはPTC機能を確保するための材料（金属ペースト）として導電性粒子を含む液状高分子が膜化されることにより形成されたものである。「液状高分子」とは、室温（意図的に設定された高温環境を除き、一般的に電解コンデンサの製造工程が実施される通常環境の雰囲気温度であり、具体的には約15℃以上30℃以下の範囲内の雰囲気温度）において溶媒を利用せずに直接的、あるいは溶媒を利用して（溶媒に溶解されることにより）間接的に液体状態（流動状態）となり、塗布法、浸漬法または印刷法などの手法を使用して主電極層14Bの表面に供給されることにより直接的に膜化可能な特性を有する高分子である。上記した「液体状態（流動状態）」とは、主電極層14Bの表面に供給可能な限りにおいてペースト状態なども含む概念であり、例えば、約100cP以上1000000cP以下

40

50

の範囲内の粘度を有する状態である。

【0031】

この補助電極層14Cは、例えば、上記した液状高分子が膜化されることにより形成された主成分としての膜状高分子と、その膜状高分子中に保持された副成分としての導電性粒子とを含んで構成されている。すなわち、補助電極層14Cは、いわゆるポリマーPTC(P(Polymer)-PTC)層である。液状高分子は、例えば、不溶性熱可塑性高分子(室温において直接的に液体状態にならない上、室温において溶解可能な溶媒が存在しないために間接的にも液体状態にならない熱可塑性高分子)を除き、熱硬化性高分子および可溶性熱可塑性高分子(室温において直接的に液体状態にならないが、室温において溶解可能な溶媒が存在するために間接的に液体状態になる熱可塑性高分子)のうちの少なくとも1種を含むものである。この熱硬化性高分子としては、例えば、エポキシ樹脂などが挙げられ、一方、可溶性熱可塑性高分子としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン(PVDF; Poly Vinylidene Fluoride)などが挙げられる。また、導電性粒子は、例えば、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、アルミニウム(Al)、タングステン(W)、モリブデン(Mo)、亜鉛(Zn)、コバルト(Co)、白金(Pt)、金(Au)および銀(Ag)などの金属粒子、ならびに炭化タングステン(WC)、窒化チタン(TiN)、窒化ジルコニウム(ZrN)、炭化チタン(TiC)、ホウ化チタン(TiB₂)、ケイ化モリブデン(MoSi₂)およびホウ化タンタル(TaB₂)などの導電性セラミック粒子を含む群のうちの少なくとも1種である。

10

20

【0032】

なお、参考までに、陽極リードおよび陰極リードは、例えば、いずれも鉄(Fe)または銅(Cu)などの金属や、これらの金属にめっき処理(例えば錫(Sn)めっきまたは錫鉛(SnPb)めっき)が施されためっき処理金属により構成されており、それぞれコンデンサ素子10のうちの陽極11および陰極14に接続されている。モールド樹脂は、例えば、エポキシ樹脂などの絶縁性樹脂により構成されている。

【0033】

次に、図3を参照して、コンデンサ素子10の詳細な構成について説明する。図3は、図2に示したコンデンサ素子10の断面構成を部分的に拡大して表している。

【0034】

コンデンサ素子10では、例えば、図3に示したように、陽極11を覆うように誘電体層12、固体電解質層13および陰極14(副電極層14A、主電極層14B、補助電極層14C)がこの順に積層されている。このコンデンサ素子10では、陽極11の表面積を増大させることにより高容量化を実現するために、上記したように、その陽極11に拡面化処理(または粗面化処理)が施されており、すなわち陽極11が微細な表面凹凸構造を有している。この陽極11の表面凹凸構造を反映して、その陽極11を覆うように配設されている誘電体層12は微細な凹凸構造を有しており、この微細な凹凸構造を有する誘電体層12を覆うように固体電解質層13および陰極14(副電極層14A、主電極層14B、補助電極層14C)が配設されている。特に、誘電体層12は、凹凸構造のうちの凹部として複数の細孔12Hを構成しており、固体電解質層13は、誘電体層12により構成された複数の細孔12Hに部分的に入り込んでいる。

30

40

【0035】

図1~図3に示した電解コンデンサでは、図示しない陽極リードおよび陰極リードを通じてコンデンサ素子10が通電されることにより、そのコンデンサ素子10において電荷が蓄えられる。この際、PTC機能を有する陰極14(補助電極層14C)を利用して、短絡時の発熱に起因する電解コンデンサの破壊が防止される。すなわち、例えば、電解コンデンサに過電圧や逆電圧が印加された場合に、誘電体層12が部分的に破損して短絡したことにより起因して陽極11と固体電解質層13および陰極14(副電極層14A、主電極層14B、補助電極層14C)との間に過電流が流れて発熱すると、その短絡時の発熱に基づいて補助電極層14Cの温度が上昇することにより抵抗が指数関数的に上昇する結果、コンデンサ素子10中を流れる過電流が抑制されるため、その過電流に起因してコンデ

50

ンサ素子 10 が破壊されにくくなる。なお、補助電極層 14 C の温度が上昇する要因としては、例えば、上記した短絡時の発熱の他に、過電流に起因するジュール熱も含まれる。このうち、補助電極層 14 C の温度が低下すると、その温度低下に応じて補助電極層 14 C の抵抗が低下するため、コンデンサ素子 10 が通電可能な状態に復帰する。

【0036】

なお、補助電極層 14 C が PTC 機能を有する原理は、以下の通りである。すなわち、温度上昇前の段階では、補助電極層 14 C を構成している膜状高分子中において導電性粒子がチェーン（いわゆる導電パス）を構築しており、そのチェーンが膜状高分子により安定に保持されているため、そのチェーンの存在に基づいて補助電極層 14 C が低抵抗状態にある。しかしながら、補助電極層 14 C の温度が上昇すると、膜状高分子の膨張現象に起因してチェーンが切断されるため、補助電極層 14 C が高抵抗状態になる。もちろん、補助電極層 14 C の温度が低下すると、膜状高分子の収縮現象に基づいてチェーンが再構築されるため、補助電極層 14 C が再び低抵抗状態となる。したがって、上記したチェーンの構築・切断・再構築メカニズムを利用して補助電極層 14 C の抵抗状態が可逆的に変化可能なため、その補助電極層 14 C が PTC 機能を有するのである。

【0037】

次に、図 1～図 4 を参照して、本発明の一実施の形態に係る電解コンデンサの製造方法として、図 1～図 3 に示したコンデンサ素子 10 を備えた電解コンデンサの製造方法について説明する。図 4 は、電解コンデンサの製造方法に関する製造工程の流れを説明するためのものである。なお、以下では、電解コンデンサ（コンデンサ素子 10）を構成する各構成要素の材質に関しては既に詳細に説明したので、その説明を随時省略するものとする。

【0038】

電解コンデンサを製造する際には、まず、図 1～図 3 に示したコンデンサ素子 10 を形成する。すなわち、まず、陽極 11 として、例えば、拡面化処理が施された処理済みの弁作用金属箔（例えばアルミニウム箔やチタン箔）、すなわち微細な表面凹凸構造を有する陽極 11 を準備する（図 4；ステップ S101）。この陽極 11 としては、例えば、上記した拡面化処理済みの弁作用金属箔に代えて、タンタルまたはニオブなどの弁作用金属焼結体も使用可能である。なお、陽極 11 を準備する際には、例えば、上記したように拡面化処理済みの弁作用金属箔を使用する代わりに、未処理の弁作用金属箔を使用し、化学的または電気化学的エッチングを使用して弁作用金属箔に拡面化処理を施すことにより陽極 11 を形成してもよい。

【0039】

続いて、陽極 11 の表層を陽極酸化することにより、その陽極 11 の周囲を部分的に覆うように酸化皮膜よりなる誘電体層 12 を形成する（図 4；ステップ S102）。この誘電体層 12 としては、例えば、陽極 11 の形成材料としてアルミニウム箔を使用した場合には、酸化アルミニウムの皮膜により構成されるように誘電体層 12 を形成可能である。この誘電体層 12 を形成する際には、例えば、陽極 11 を化成溶液に浸漬させたのち、その陽極 12 に電圧を印加することにより陽極酸化反応を進行させるようにする。この化成溶液としては、例えば、ホウ酸アンモニウム、リン酸アンモニウムまたは有機酸アンモニウムなどを含む緩衝溶液を使用し、具体的にはアジピン酸アンモニウム水溶液などを使用する。なお、陽極 11 に印加する電圧は、例えば、誘電体層 12 の形成厚さに応じて数 V～数百 V の範囲内で自由に設定可能である。

【0040】

続いて、誘電体層 12 を覆うように、ドーパントがドーブされた導電性高分子を生成することにより、その導電性高分子を含むように固体電解質層 13 を形成する（図 4；ステップ S103）。この固体電解質層 13 を形成する際には、例えば、単量体、ドーパントおよび酸化剤を溶媒に分散させた溶液（単量体溶液）を調製し、その単量体溶液を誘電体層 12 の表面に塗布したのち、単量体溶液を加熱し、その単量体溶液中の酸化剤を使用して単量体を酸化重合させることにより導電性高分子を生成する。なお、導電性高分子を生

成したのちには、例えば、水、アルコール、アセトンまたはヘキサンなどを使用して導電性高分子を洗浄することにより、導電性高分子に含まれている未重合の単量体、導電性高分子にドーパされなかった過剰なドーパント、ならびに使用済みの酸化剤などを洗い流して除去するのが好ましい。単量体溶液の加熱温度および加熱時間は、例えば、単量体の反応性（重合性）や酸化剤の反応性（酸化力）等を考慮して適宜設定可能である。

【0041】

なお、単量体溶液を調整する際には、単量体として、例えば、アニリン、ピロール、チオフェン、フラン、チオフェンビニレン、イソチアナフテン、アセチレン、p-フェニレン、フェニレンビニレン、メトキシビニレン、メトキシフェニレン、フェニレンスルファイド、フェニレンオキシド、アントラセン、ナフタレン、ピレン、アズレン、セレノフェン、テルロフェンおよびこれらの誘導体を含む群のうちの少なくとも1種を使用し、具体的には3, 4-エチレンジオキシチオフェンなどを使用する。

10

【0042】

また、ドーパントとして、例えば、ドナー型またはアクセプター型のいずれのドーパントも使用可能であり、下記の一連の材料を含む群のうちの少なくとも1種を使用する。ドナー型のドーパントとしては、例えば、リチウム(Li)、ナトリウム(Na)またはカリウム(K)などのアルカリ金属や、カルシウム(Ca)などのアルカリ土類金属等が挙げられる。一方、アクセプター型のドーパントとしては、例えば、塩素(Cl₂)、臭素(Br₂)またはヨウ素(I₂)などのハロゲンや、フッ化リン(PF₃)、フッ化ヒ素(AsF₅)またはフッ化ホウ素(BF₃)などのルイス酸や、フッ化水素(HF)、塩化水素(HCl)、硝酸(HNO₃)、硫酸(H₂SO₄)、リン酸(H₃PO₄)または過塩素酸(HClO₄)などのプロトン酸や、アルキルベンゼンスルホン酸（例えばパラトルエンスルホン酸）、アルキルナフタレンスルホン酸またはこれらの塩（例えばパラトルエンスルホン酸ナトリウムまたはアルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム）や、塩化鉄(FeCl₃)、過塩素酸鉄(FeOCl₂)、塩化チタン(TiCl₄)または塩化タングステン(WCl₃)などの遷移金属化合物や、塩素イオン(Cl⁻)、臭素イオン(Br⁻)、ヨウ素イオン(I⁻)、過塩素酸イオン(ClO₄⁻)、フッ化リンイオン(PF₃⁻)、フッ化ホウ素イオン(BF₃⁻)またはフッ化ヒ素イオン(AsF₃⁻)などの電解質アニオン等が挙げられる。

20

【0043】

さらに、酸化剤として、例えば、ヨウ素または臭素などのハロゲンや、五フッ化ケイ素(SiF₅)などの金属ハロゲン化物や、硫酸などのプロトン酸や、三酸化硫黄(SO₃)などの酸素化合物や、硫酸セリウム(Ce(SO₄)₂)などの硫酸塩や、過硫酸ナトリウム(Na₂S₂O₈)などの過硫酸塩や、過酸化水素(H₂O₂)などの過酸化物や、アルキルベンゼンスルホン酸塩（例えばパラトルエンスルホン酸鉄）などを使用する。

30

【0044】

なお、溶媒として、例えば、水や、ブタノールなどの有機溶媒等を使用する。

【0045】

上記した酸化重合反応を経て生成される導電性高分子は、例えば、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリフラン、ポリチオフェンビニレン、ポリイソチアナフテン、ポリアセチレン、ポリ-p-フェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリメトキシビニレン、ポリメトキシフェニレン、ポリフェニレンスルファイド、ポリフェニレンオキシド、ポリアントラセン、ポリナフタレン、ポリピレン、ポリアズレン、ポリセレノフェン、ポリテルロフェンおよびこれらの誘導体を含む群のうちの少なくとも1種であり、具体的にはポリエチレンジオキシチオフェンである。この導電性高分子としては、例えば、高分子骨格中に一次元的連鎖を有し、かつ電子供与性機能または電子受容性機能（いわゆるドーパミン機能）を有する共役系高分子が好ましい。

40

【0046】

引き続き、電解コンデンサの製造工程について説明する。陽極11、誘電体層12および固体電解質層13がこの順に積層された積層構造を形成したのち、その固体電解質層1

50

3を覆うように、P T C機能を有する陰極14を形成する（図4；ステップS104）。

【0047】

この陰極14の形成手順は、例えば、以下の通りである。すなわち、まず、固体電解質層13の表面にカーボンペーストを塗布したのち、そのカーボンペーストを乾燥して膜化することにより、副電極層14Aを形成する（ステップS1041）。続いて、副電極層14Aの表面に金属ペーストを塗布したのち、その金属ペーストを乾燥して膜化することにより、主電極層14Bを形成する（ステップS1042）。この主電極層14Bを形成する際には、例えば、金属ペーストとして銀（Ag）ペーストを使用する。続いて、P T C機能を確保するための材料として、液状高分子および導電性粒子を含む金属ペーストを準備する（ステップS1043）。この金属ペーストを準備する際には、例えば、液状高分子としてエポキシ樹脂などの熱硬化性高分子やポリフッ化ビニリデン（PVDF）などの可溶性熱可塑性高分子のうちの少なくとも1種を使用すると共に、導電性粒子として金属粒子および導電性セラミック粒子のうちの少なくとも一方を使用し、具体的にはニッケル（Ni）、銅（Cu）、アルミニウム（Al）、タングステン（W）、モリブデン（Mo）、亜鉛（Zn）、コバルト（Co）、白金（Pt）、金（Au）および銀（Ag）などの金属粒子、ならびに炭化タングステン（WC）、窒化チタン（TiN）、窒化ジルコニウム（ZrN）、炭化チタン（TiC）、ホウ化チタン（TiB₂）、ケイ化モリブデン（MoSi₂）およびホウ化タンタル（TaB₂）などの導電性セラミック粒子を含む群のうちの少なくとも1種を使用する。特に、導電性粒子として金属粒子を使用する場合には、例えば、フィラメント状の金属粒子を使用するのが好ましい。最後に、主電極層14Bの表面に金属ペーストを供給したのち、その金属ペーストを乾燥して膜化することにより、液状高分子が膜化した膜状高分子と、その膜状高分子中に保持された導電性粒子とを含むように、P T C機能を有する補助電極層14Cを形成する（ステップS1044）。この金属ペーストの供給方法としては、例えば、塗布法（例えばスプレー法、ローラ法またはスピコート法）、浸漬法（いわゆるディップ法）、あるいは印刷法（例えばスクリーン印刷またはタンポ印刷）などを使用可能である。これにより、副電極層14A、主電極層14Bおよび補助電極層14Cを含む3層構造を有するように陰極14が形成される。この結果、陽極11、誘電体層12、固体電解質層13および陰極14（副電極層14A、主電極層14B、補助電極層14C）がこの順に積層された積層構造を有するコンデンサ素子10が完成する。

【0048】

コンデンサ素子10を形成したのち、このコンデンサ素子10を使用して電解コンデンサを組み立てる。すなわち、例えば、コンデンサ素子10のうちの陽極11に陽極リードを接続させると共に、陰極14に陰極リードを接続させたのち（図4；ステップS105）、陽極リードおよび陰極リードの双方が部分的に露出するようにコンデンサ素子10の周囲をモールド樹脂で被覆する（図4；ステップS106）。これにより、コンデンサ素子10に陽極リードおよび陰極リードが接続され、それらの陽極リードおよび陰極リードの双方が部分的に露出するようにコンデンサ素子10がモールド樹脂により周囲を覆われた構造を有する電解コンデンサが完成する。なお、コンデンサ素子10に陽極リードおよび陰極リードを接続させる際には、例えば、溶接処理またはかしめ加工を使用して直接的に接続させるようにしてもよいし、あるいは導電性接着剤を使用して間接的に接続させるようにしてもよい。

【0049】

本実施の形態に係る電解コンデンサの製造方法では、P T C機能を有するように陰極14、具体的には補助電極層14Cを形成したので、上記したP T C機能の原理に基づき、陰極14のうちの補助電極層14CにP T C機能が付与される。この場合には、導電性粒子として金属粒子および導電性セラミック粒子のうちの少なくとも一方を含むように補助電極層14Cを形成したことにより、それらの金属粒子または導電性セラミック粒子の低抵抗特性に基づいて電解コンデンサの抵抗特性が低下する。これにより、P T C機能を利用して短絡時の発熱に起因する電解コンデンサの破壊を防止しつつ、その電解コンデンサ

の抵抗特性を低下させることが可能となる。したがって、P T C機能を有する電解コンデンサの抵抗特性を可能な限り低下させることができる。

【0050】

特に、本実施の形態では、P T C機能を有する補助電極層14Cを形成する際に、主電極層14Bの表面に金属ペースト（液状高分子，導電性粒子）を供給して膜化することにより補助電極層14C（膜状高分子，導電性粒子）を形成したので、例えば、あらかじめ補助電極層14Cをシート状（導電性高分子シート）に成形し、そのシート状の補助電極層14Cを主電極層14Bの表面に接合（例えば接着または熱圧着）させる場合と比較して、その接合箇所に基づく接触抵抗が含まれない分だけ電解コンデンサの抵抗特性が低下する。したがって、この観点においても電解コンデンサの低抵抗化に寄与することができる。 10

【0051】

また、上記した他、本実施の形態に係る電解コンデンサでは、P T C機能が陰極14（補助電極層14C）において確保されつつ抵抗特性が低下するため、可能な限り低抵抗でP T C機能を確保することができる。

【0052】

なお、本実施の形態では、P T C機能を有する補助電極層14Cを形成する際に、P T C機能を確保するための材料（液状高分子，導電性粒子）を主電極層14Bの表面に供給して膜化することにより補助電極層14Cを形成するようにしたが、必ずしもこれに限られるものではなく、例えば、図5に示したように、主電極層14Bの表面において補助電極層14Cを膜化形成する手法に代えて、別途形成した補助電極層14Cを主電極層14Bの表面に接続させるようにしてもよい。図5は電解コンデンサの製造方法に関する変形例を説明するためのものであり、図4に対応する製造工程の流れを示している。この電解コンデンサの製造方法では、図1～図3および図5に示したように、陽極11を準備し（ステップS201）、その陽極11上に誘電体層12および固体電解質層13を形成したのち（ステップS202，S203）、その固体電解質層13上に、副電極層14Aおよび主電極層14Bと共に別途形成した補助電極層14Cを含むように陰極14を形成する（ステップS204）。具体的には、固体電解質層13上に副電極層14Aを形成し（ステップS2041）、引き続き副電極層14A上に主電極層14Bを形成したのち（ステップS2042）、P T C機能を確保するための材料（液状高分子，導電性粒子）をシート状に成形することにより導電性高分子シートを形成し（ステップS2043）、その導電性高分子シートを補助電極層14Cとして主電極層14Bの表面に接合させることにより（ステップS2044）、副電極層14A、主電極層14Bおよび補助電極層14Cを含む3層構造を有するように陰極14を形成する。この導電性高分子シートを主電極層14Cに接合させる処理としては、例えば、接着処理や熱圧着処理を使用可能である。なお、導電性高分子シートを使用して補助電極層14Cを形成する際には、例えば、その導電性高分子シートの形成材料として、熱硬化性高分子や可溶性熱可塑性高分子などの液状高分子に限らず、ポリエチレン（PE；Polyethylene）などの不溶性熱可塑性高分子も使用可能である。これにより、陽極11、誘電体層12、固体電解質層13および陰極14（副電極層14A，主電極層14B，補助電極層14C）がこの順に積層された積層構造を有するコンデンサ素子10が形成される。こののち、コンデンサ素子10のうちの陽極11および陰極14に陽極リードおよび陰極リードをそれぞれ接続させると共に（ステップS205）、陽極リードおよび陰極リードの双方が部分的に露出するようにコンデンサ素子10の周囲をモールド樹脂で被覆することにより（ステップS206）、電解コンデンサが完成する。この場合においても、陰極14のうちの補助電極層14CにP T C機能が付与されるため、上記実施の形態と同様の効果を得ることができる。ただし、上記したように、補助電極層14Cを主電極層14Bに接合させた場合には、主電極層14Bの表面において補助電極層14Cを膜化形成した場合と比較して、主電極層14Bと補助電極層14Cとの間の接触抵抗分だけ電解コンデンサの抵抗特性が上昇し得るため、留意する必要がある。なお、図5に示した電解コンデンサの製造方法に関する上記した以外の手順は 50

、例えば、図 4 に示した場合と同様である。

【0053】

また、本実施の形態では、陰極 14（補助電極層 14A、主電極層 14B、補助電極層 14C）のうちの補助電極層 14Cのみが PTC 機能を有するようにしたが、必ずしもこれに限られるものではなく、例えば、補助電極層 14C に代えて副電極層 14A のみが PTC 機能を有するようにしてもよいし、主電極層 14A のみが PTC 機能を有するようにしてもよいし、副電極層 14A、主電極層 14B および補助電極層 14C のうちの任意の 2 つの組み合わせのみが PTC 機能を有するようにしてもよいし、あるいは副電極層 14A、主電極層 14B および補助電極層 14C の全てが PTC 機能を有するようにしてもよい。副電極層 14A のみが PTC 機能を有するようにする場合には、例えば、副電極層 14A の形成材料（PTC 機能を確保するための材料）として導電性粒子を含むカーボンペーストを使用し、上記実施の形態において補助電極層 14C を形成した場合と同様の工程を経て副電極層 14A を形成することにより、その副電極層 14A に PTC 機能を付与することが可能である。この場合には、例えば、導電性粒子として上記実施の形態において説明した金属粒子および導電性粒子のうちの少なくとも一方を使用すると共に、主電極層 14B および補助電極層 14C の形成材料（PTC 機能を確保し得ない材料）として一般的な金属ペースト（例えば銀ペースト等）を使用する。また、主電極層 14B のみが PTC 機能を有するようにする場合には、例えば、上記実施の形態において補助電極層 14C を形成した場合と同様の工程を経て主電極層 14B を形成することにより、その主電極層 14B に PTC 機能を付与することが可能である。この場合には、例えば、補助電極層 14C の形成材料（PTC 機能を確保し得ない材料）として一般的な金属ペースト（例えば銀ペースト等）を使用する。なお、副電極層 14A、主電極層 14B および補助電極層 14C の全てが PTC 機能を有するようにする場合には、例えば、上記した PTC 機能を有する副電極層 14A、PTC 機能を有する主電極層 14B、ならびに PTC 機能を有する補助電極層 14C を組み合わせればよい。これらの場合においても、陰極 14 に PTC 機能が付与されるため、上記実施の形態と同様の効果を得ることができる。

【0054】

また、本実施の形態では、陰極 14 が 3 層構造（副電極層 14A、主電極層 14B、補助電極層 14C）を有するようにしたが、必ずしもこれに限られるものではなく、その陰極 14 の積層構造数は 2 層以上の範囲で自由に変更可能である。この場合においても、陰極 14 が電極として機能し得るだけの抵抗特性を有すると共に PTC 機能を確保し得る限り、上記実施の形態と同様の効果を得ることができる。もちろん、この場合においても、例えば、陰極 14 の積層構造中の一部の層のみが PTC 機能を有するようにしてもよいし、あるいは積層構造中の全ての層が PTC 機能を有するようにしてもよい。

【0055】

また、本実施の形態では、PTC 機能を有する陰極 14 が積層構造（副電極層 14A、主電極層 14B、補助電極層 14C）を有するようにしたが、必ずしもこれに限られるものではなく、例えば、図 6 に示したように、陰極 14 が単層構造を有するようにしてもよい。この場合には、上記実施の形態において説明した PTC 機能を有する補助電極層 14C に相当する構成となるように、陰極 14 を構成する。この場合においても、上記実施の形態と同様の効果を得ることができる。なお、図 6 に示したコンデンサ素子 10 に関する上記以外の構成的特徴は、例えば、図 2 に示した場合と同様である。

【実施例】

【0056】

次に、本発明の具体的な実施例について説明する。

【0057】

上記実施の形態において説明した電解コンデンサの製造方法を使用して、電解コンデンサを製造した。すなわち、まず、陽極として処理済み（拡面化処理済み）のアルミニウム箔を準備したのち、化成溶液中においてアルミニウム箔に電圧（＝23V）を印加し、陽極酸化反応を進行させて酸化アルミニウム皮膜を形成することにより、誘電体層を形成し

た。この誘電体層の形成後、アジピン酸アンモニウム水溶液中で容量を測定したところ、理論容量は約100 μ Fであった。続いて、単量体、ドーパントおよび酸化剤を溶媒に分散させた単量体溶液を準備し、誘電体層を形成済みの陽極を単量体溶液に30秒間に渡って浸漬させることにより、その誘電体層の表面に単量体溶液を付着させたのち、陽極を0.5 mm/秒で引き上げて室温乾燥させた。続いて、単量体溶液に浸漬済みの陽極を乾燥器に投入して加熱し、その単量体溶液に含まれている酸化剤を使用して単量体を酸化重合させることにより、ドーパントがドーブされた導電性高分子を含むように固体電解質層を形成した。続いて、固体電解質層の表面にカーボンペーストを塗布して乾燥させることにより副電極層を形成し、引き続き副電極層の表面に銀ペーストを塗布して乾燥させることにより主電極層を形成したのち、その主電極層層を覆うようにPTC機能を有する補助電極層を形成することにより、これらの副電極層、主電極層および補助電極層を含む3層構造を有するようにPTC機能を有する陰極を形成した。これにより、陽極、誘電体層、固体電解質層および陰極（副電極層、主電極層、補助電極層）がこの順に積層された積層構造を有するコンデンサ素子が形成された。最後に、導電性接着剤（銀接着剤）を使用してコンデンサ素子に銅製の陽極リードおよび陰極リードを接続させたのち、モールド樹脂としてエポキシ樹脂で陽極リードおよび陰極リードが部分的に露出するようにコンデンサ素子の周囲を覆うことにより、電解コンデンサが完成した。

【0058】

なお、固体電解質層の形成手順は、以下の通りである。すなわち、まず、単量体として3, 4-エチレンジオキシチオフエン（バイエル株式会社製Baytron M（商品名））、ならびにドーパント兼酸化剤としてパラトルエンスルホン酸鉄（III）50%ブタノール溶液（バイエル株式会社製Baytron C（商品名））を氷水で十分に冷却したのち、これらの単量体およびドーパント兼酸化剤をそれぞれ0.867 g, 10.4 g秤量し、氷水で冷却しながらマグネチックスターラーで混合・攪拌することにより単量体溶液を調製した。続いて、誘電体層を形成済みの陽極を上記した浸漬条件で単量体溶液に浸漬させることにより、その誘電体層の表面に単量体溶液を付着させた。続いて、単量体溶液が付着された誘電体層を室温下において1時間程度放置したのち、その単量体溶液を加熱して単量体を酸化重合させることにより、誘電体層を覆うように導電性高分子としてポリエチレンジオキシチオフエンを生成した。この際、加熱条件は加熱温度=100℃、加熱時間=15分間とした。最後に、蒸留水を使用して導電性高分子を十分に洗浄することにより、未重合の単量体、過剰なドーパント、ならびに使用済みの酸化剤などを洗い流したのち、その導電性高分子を乾燥させた。なお、導電性高分子を形成する際には、上記した導電性高分子の生成手順を3回繰り返し、特に、酸化重合反応の完了時ごとに蒸留水やエタノールを使用して導電性高分子を洗浄することにより、未重合の単量体、余剰なドーパントならびに使用済みの酸化剤を随時除去した。これにより、導電性高分子を含む固体電解質層が形成された。

【0059】

上記した電解コンデンサの製造方法を使用して、PTC機能を有する陰極（補助電極層）の構成を以下のように変化させながら本発明の電解コンデンサ（実施例1～7）を製造したのち、各電解コンデンサの諸特性を調べた。なお、本発明の電解コンデンサの諸特性を調べる際には、その性能を比較評価するために、陰極の構成を以下のように変化させながら比較例の電解コンデンサ（比較例1～4）を製造し、各電解コンデンサの諸特性も併せて調べた。

【0060】

（実施例1）

補助電極層の形成材料（金属ペースト）として、液状高分子（膜状高分子）として熱硬化性高分子、具体的には大日本インキ化学工業株式会社製のエポキシ樹脂 E P I C L O N 8 5 0（エポキシ当量=190 g/e q）と旭電化工業株式会社製のエポキシ樹脂 E P 4 0 0 5（エポキシ当量=510 g/e q）との混合物（エポキシ樹脂 α ；配合重量比（E P I C L O N 8 5 0 : E P 4 0 0 5）=75:25）を使用すると共に、導電性粒子

として金属粒子、具体的にはINCO Limited社製のフィラメント状ニッケルパウダ (Ni) Type 255 (平均粒径 = $2.2 \mu\text{m} \sim 2.8 \mu\text{m}$, 見かけ密度 = $0.50 \text{ g/cm}^3 \sim 0.65 \text{ g/cm}^3$, 比表面積 = $0.68 \text{ m}^2/\text{g}$, 添加重量比 (液状高分子: 導電性粒子) = 40 : 60) を使用し、主電極層の表面に金属ペーストを塗布したのちに窒素雰囲気下において 130°C で加熱硬化させることにより、 0.3 mm の厚さとなるように補助電極層を形成した。なお、金属ペーストとしては、上記した液状高分子および導電性粒子と共に、硬化補助剤として、大日本インキ化学工業株式会社製の硬化剤 B570 (酸無水物当量 = 168 g/eq , 液状高分子に対して当量比 = 1 : 1) と、味の素ファインテクノ株式会社製の硬化促進剤 PN-40J (添加量 = 液状高分子の重量に対して 1 重量%) とを含むものを使用した。

10

【0061】

(実施例 2)

液状高分子 (膜状高分子) としてエポキシ樹脂 α に代えて日本化薬株式会社製のエポキシ樹脂 (エポキシ樹脂 β) AK-601 (エポキシ当量 = 153 g/eq) を使用した点を除き、実施例 1 と同様の手順を経ることにより補助電極層を形成した。

【0062】

(実施例 3)

導電性粒子として金属粒子に代えて導電性セラミック粒子、具体的には日本新金属株式会社製の炭化タングステン (WC) WC-F (粒径 = $0.62 \mu\text{m}$, 添加容量比 (液状高分子: 導電性粒子) = 70 : 30) を使用した点を除き、実施例 1 と同様の手順を経ることにより補助電極層を形成した。

20

【0063】

(実施例 4)

液状高分子 (膜状高分子) として可溶性熱可塑性高分子、具体的にはアセトンおよびトルエンの混合溶媒に溶解させたAtofina Chemicals 社製のポリフッ化ビニリデン (PVDF; PVDF α) Kynar 7201 (融点 = $122^\circ\text{C} \sim 126^\circ\text{C}$, 比重 = 1.88) を使用すると共に、導電性粒子として導電性セラミック粒子、具体的には実施例 3 で使用した炭化タングステン (WC; 添加容量比 (液状高分子: 導電性粒子) = 70 : 30) を使用し、ボールミルで液状高分子中において導電性粒子を攪拌することにより調製した金属ペーストを主電極層の表面に塗布したのちに 100°C で真空乾燥させることにより、 $0.3 \mu\text{m}$ の厚さとなるように補助電極層を形成した。

30

【0064】

(実施例 5)

導電性粒子として炭化タングステンに代えて日本新金属株式会社製のホウ化タンタル (TaB_2) $\text{TaB}_2\text{-O}$ (粒径 = $1.00 \mu\text{m}$, 添加容量比 (液状高分子: 導電性粒子) = 68 : 32) を使用した点を除き、実施例 4 と同様の手順を経ることにより補助電極層を形成した。

【0065】

(実施例 6)

液状高分子 (膜状高分子) として可溶性熱可塑性高分子、具体的にはN-メチル-2-ピロリドンに溶解させた住友スリーエム株式会社製のポリフッ化ビニリデン (PVDF; PVDF β) THV 200P (融点 = $115^\circ\text{C} \sim 125^\circ\text{C}$, 比重 = 1.91) を使用すると共に、導電性粒子として金属粒子、具体的には実施例 1 で使用したニッケルパウダを使用し、ボールミルで液状高分子中において導電性粒子を攪拌することにより調製した金属ペーストを主電極層の表面に塗布したのちに 100°C で真空乾燥させることにより、 $0.3 \mu\text{m}$ の厚さとなるように補助電極層を形成した。

40

【0066】

(実施例 7)

補助電極層の形成材料として金属ペーストを使用せず、主電極層の表面に熱可塑性の導電性高分子シートを接合させることにより、補助電極層を形成した。なお、導電性高分子

50

シートを作製する際には、不溶性熱可塑性高分子、具体的には日本ポリエチレン株式会社製の高密度ポリエチレン（H D P E ; High Dnsity Polyethylene） H Y 5 4 0（融点＝1 3 5℃，比重＝0．9 6 1）を使用すると共に、導電性粒子として金属粒子、具体的にはINCO Limited社製のフィラメント状ニッケルパウダ T y p e 2 1 0（平均粒径＝0．5 μ m～1．0 μ m，見かけ密度＝0．8 0 g / c m³，比表面積＝1．5 0 m² / g～2．5 0 m² / g，添加容量比（高分子：導電性粒子）＝6 5：3 5）を使用し、1 5 0℃の混練ミル中で高分子および導電性粒子を加熱溶融して混練させたのち、その混練物を熱プレスで0．2 mmの厚さとなるようにシート状に成形した。この導電性高分子シートを主電極層の表面に接合させる際には、藤倉化成株式会社製の導電性接着剤 ドータイト X A－8 7 4を使用して導電性高分子シートを主電極層の表面に接着させた。

10

【0 0 6 7】

(比較例 1)

導電性粒子として金属粒子（ニッケルパウダ）に代えてカーボン粒子、具体的には東海カーボン株式会社製のカーボンブラック（C B ; Carbon Black） # 4 5 0 0 トーカブラック（粒径＝4 0 n m，D B P 給油量＝1 6 8 c c / 1 0 0 g，比表面積＝5 8 m² / g，添加容量比（非液状高分子：導電性粒子）＝6 8：3 2）を使用した点を除き、実施例 7と同様の手順を経ることにより補助電極層を形成した。

【0 0 6 8】

(比較例 2)

導電性高分子シートを主電極層の表面に接着せずに1 5 0℃で熱プレスすることにより熱圧着させた点を除き、比較例 1と同様の手順を経ることにより補助電極層を形成した。

20

【0 0 6 9】

(比較例 3)

補助電極層の形成材料（金属ペースト）として、液状高分子（膜状高分子）として実施例 4で使用したポリフッ化ビニリデン（P V D F α ）を使用するとともに、導電性粒子として比較例 1で使用したカーボン粒子を使用し、ボールミルで液状高分子中において導電性粒子を攪拌することにより調製した金属ペーストを主電極層の表面に塗布したのちに1 0 0℃で真空乾燥させることにより、0．3 μ mの厚さとなるように補助電極層を形成した。

【0 0 7 0】

(比較例 4)

P T C機能を有する補助電極層を形成せず、すなわち副電極層および主電極層のみを含んでP T C機能を有しないように陰極を形成した。

30

【0 0 7 1】

これらの実施例 1～7および比較例 1～4の電解コンデンサの諸特性を調べたところ、表 1に示した結果が得られた。表 1は電解コンデンサの諸特性を表しており、その諸特性として「E S R（Equivalent Series Resistance；等価直列抵抗，m Ω ）」、「漏れ電流（ μ A）」および「逆電圧試験」を示している。「E S R」としては、インピーダンスアナライザを使用して測定した各電解コンデンサの1 0 0 k H zのE S R値を示している。「漏れ電流」としては、各電解コンデンサに電圧（＝6．3 V）を5分間に渡って印加したのちに測定した漏れ電流値を示している。「逆電圧試験」としては、各電解コンデンサに逆電圧（＝6 0 V）を印加した際に不具合（例えば発火または発煙等）が観察されたものを「N G」と示し、不具合が観察されなかったものを「O K」と示している。なお、表 1には、参考までに、補助電極層の材料構成（液状高分子（膜状高分子），導電性粒子）と共に、P T C機能の有無、ならびに補助電極層の形成手法を併せて示している。

40

【0 0 7 2】

【表 1】

	液状高分子 (膜状高分子)	導電性粒子	PTC機能	形成手法	ESR (mΩ)	漏れ電流 (μ A)	逆電圧試験
実施例1	ポロキシ樹脂 α	Ni	有	塗布(硬化)	48.8	3.5	OK
実施例2	ポロキシ樹脂 β	Ni	有	塗布(硬化)	47.2	4.3	OK
実施例3	ポロキシ樹脂 α	WC	有	塗布(硬化)	53.4	5.2	OK
実施例4	PVDF α	WC	有	塗布(乾燥)	56.2	3.1	OK
実施例5	PVDF α	TaB ₂	有	塗布(乾燥)	59.8	5.5	OK
実施例6	PVDF β	Ni	有	塗布(乾燥)	43.6	4.9	OK
実施例7	導電性高分子シート		有	接合(接着)	82.1	4.7	OK
比較例1	導電性高分子シート		有	接合(接着)	162.0	5.8	OK
比較例2	導電性高分子シート		有	接合(熱圧着)	213.0	750.0	OK
比較例3	PVDF α	CB	有	塗布(乾燥)	151.0	7.2	OK
比較例4	—		無	—	35.0	1.2	NG

【0073】

表1に示した結果から判るように、電解コンデンサの実使用上の諸特性として、ESRが100mΩ以下、漏れ電流が10.0 μ A以下、ならびに逆電圧試験がOKである条件(適性条件)が必要であるとすると、導電性粒子として金属粒子または導電性セラミック粒子を使用した実施例1～7の電解コンデンサでは、ESR、漏れ電流および逆電圧試験の全てが適性条件を満たした。すなわち、実施例1～7の電解コンデンサでは、(1)導電性粒子として金属粒子または導電性セラミック粒子を含んでいるため、それらの金属粒子または導電性セラミック粒子の低抵抗特性に基づいてESRが小さくなり、(2)製造途中において誘電体層に過度な外力が加わらず、その誘電体層が力学的要因に起因して破

10

20

30

40

50

損しにくいために漏れ電流が小さくなり、(3)逆電圧を印加した際に瞬間的に過電流が流れたが、補助電極層のPTC機能を利用して陰極が高抵抗化することにより過電流が抑制されたため、発火または発煙等が生じなかった。これに対して、比較例1～3の電解コンデンサでは、ESR、漏れ電流および逆電圧試験の一部が適性条件を満たさなかった。具体的には、比較例1, 3の電解コンデンサでは、漏れ電流および逆電圧試験の双方が適性条件を満たした一方で、ESRが適性条件を満たさず、比較例2の電解コンデンサでは、逆電圧試験のみが適性条件を満たし、ESRおよび漏れ電流の双方が適性条件を満たさなかった。すなわち、比較例1～3の電解コンデンサでは、導電性粒子として金属粒子または導電性粒子を含まずにカーボン粒子を含んでいるため、そのカーボン粒子の抵抗特性に起因していずれの電解コンデンサにおいてもESRが適性条件を満たさなかった。参考までに、比較例4の電解コンデンサでは、ESRおよび漏れ電流の双方が適性条件を満たしたものの、PTC機能を有していないために逆電圧試験で発煙が生じた。これらのことから、実施例1～7の電解コンデンサでは、ESRおよび漏れ電流の双方が抑制されると共に、発火や発煙などの不具合の発生が防止され、特に、それらの電解コンデンサの抵抗特性を低下させることが可能であることが確認された。

10

【0074】

特に、実施例1～7の電解コンデンサ間でESRを比較すると、補助電極層を形成するために接合(接着)処理を使用した実施例7の電解コンデンサよりも、塗布(硬化または乾燥)処理を使用した実施例1～6の電解コンデンサにおいてESRがより低下した。すなわち、実施例1～6の電解コンデンサでは、実施例7の電解コンデンサと比較して主電極層と補助電極層との間の接触抵抗が小さくなるため、その接触抵抗の低下分だけESRが小さくなった。これらのことから、実施例1～6の電解コンデンサにおいて抵抗特性をより低下させることが可能であることが確認された。

20

【0075】

なお、具体的にデータを示した上で説明しないが、3層構造(副電極層、主電極層、補助電極層)を有する陰極のうちの補助電極層のみがPTC機能を有するように電解コンデンサを製造する代わりに、副電極層のみがPTC機能を有する電解コンデンサ、主電極層のみがPTC機能を有する電解コンデンサ、副電極層、主電極層および補助電極層のうちの任意の2つの組み合わせのみがPTC機能を有する電解コンデンサ、ならびに副電極層、主電極層および補助電極層の全てがPTC機能を有する電解コンデンサを製造して同様に諸特性を調べたところ、いずれの電解コンデンサにおいても実施例1～7の電解コンデンサに関して得られた結果と同様の結果が得られた。このことから、陰極の構造にかかわらず、導電性粒子として金属粒子または導電性セラミック粒子を含むように陰極を形成することにより、電解コンデンサの抵抗特性を低下させることが可能であることが確認された。

30

【0076】

参考までに、実施例1～7および比較例1～3の陰極に関してPTC特性を調べたところ、表2に示した結果が得られた。表2は陰極のPTC特性を表しており、そのPTC特性として「室温抵抗(mΩ)」、「動作開始温度(℃)」および「抵抗変化率(桁数)」を示している。この「動作開始温度」は、25℃で示した抵抗値と比較して、その抵抗値の5倍の抵抗値を示した温度である。また、「抵抗変化率」は、抵抗の上昇桁数を表しており、すなわち室温抵抗R1とPTC機能に基づいて上昇した抵抗R2との間に $R2 = 10^x \times R1$ の関係が成立している場合の桁数xを表している。PTC特性を調べる際には、実施例1～6および比較例3に関しては、補助電極層の形成材料(金属ペースト)を2枚の電解ニッケル箔電極(25μm厚)間において0.2mmの厚さとなるように膜化することにより電極付きPTCシートを作製し、直径10mmの円盤状に打ち抜いたのち、その電極付きPTCシートを恒温槽中に投入し、25℃～160℃の範囲内において2℃/分で昇温させながら4端子法で2℃ごとに抵抗を測定した。一方、実施例7および比較例1, 2に関しては、2枚の電解ニッケル箔電極間に導電性高分子シートを熱圧着した点を除いて実施例1～6および比較例3の場合と同様の手順を経ることにより電極付きPT

40

50

Cシートを作製し、その電極付きPTCシートの抵抗を測定した。なお、表2には、参考までに、補助電極層の材料構成（液状高分子（膜状高分子）、導電性粒子）を併せて示している。

【0077】

【表2】

	液状高分子 (膜状高分子)	導電性粒子	室温抵抗 (mΩ)	動作開始温度 (°C)	抵抗変化率 (桁数)
実施例1	エポキシ樹脂 α	Ni	1.2	125	5.5
実施例2	エポキシ樹脂 β	Ni	1.4	128	5.3
実施例3	エポキシ樹脂 α	WC	2.0	119	4.9
実施例4	PVDF α	WC	1.5	117	8.2
実施例5	PVDF α	TaB ₂	2.4	120	7.6
実施例6	PVDF β	Ni	1.2	125	8.7
実施例7	導電性高分子シート		0.7	127	9.0
比較例1, 2	導電性高分子シート		27.2	126	5.2
比較例3	PVDF α	CB	29.7	124	5.1

【0078】

表2に示した結果から判るように、実施例1～7および比較例1～3の陰極では、いずれの場合においても3桁以上の抵抗変化率が得られ、すなわち抵抗が1000倍以上に上昇した。このことから、実施例1～7および比較例1～3の陰極は、PTC機能を発揮し得るだけの十分な抵抗変化率を有していることが確認された。なお、具体的にデータを示した上で説明しないが、確認までに、PTC機能を有していないカーボンプラックペースト（実施例1～7および比較例1～3の副電極層）および同様にPTC機能を有していない銀ペースト（実施例1～6および比較例1～3の主電極層）の抵抗特性を調べ、具体的には、ディップ法を使用して30mm×30mm寸法のガラス板上に各ペーストを成膜（

10

20

30

40

50

加熱・乾燥を含む)したのち、金属クリップで挟んで各ペーストの室温抵抗を測定すると共に、150℃の恒温槽中で同様に各ペーストの抵抗を測定したところ、各ペーストの抵抗の上昇率は20%以内に留まり、PTC機能を発揮し得るだけの十分な抵抗変化率が得られなかった。

【0079】

以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明はこれらの実施の形態や実施例に限定されず、導電性粒子として金属粒子および導電性セラミック粒子のうちの少なくとも一方を含むように形成されたPTC機能を有する陰極を備える限り、電解コンデンサの構成、材質または寸法、ならびに電解コンデンサの製造手順等は自由に変更可能である。

10

【産業上の利用可能性】

【0080】

本発明に係る電解コンデンサおよびその製造方法は、電氣的反応を生じる主要部(コンデンサ素子)が固体材料(導電性高分子)を含んで構成された固体電解コンデンサおよびその製造方法に適用することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【0081】

【図1】本発明の一実施の形態に係る電解コンデンサ(コンデンサ素子)の外観構成を表す外観図である。

【図2】図1に示した電解コンデンサのI-I'-I-I'線に沿った断面構成を拡大して表す断面図である。 20

【図3】図2に示した電解コンデンサの断面構成を部分的に拡大して表す断面図である。

【図4】本発明の一実施の形態に係る電解コンデンサの製造方法に関する製造工程の流れを説明するための流れ図である。

【図5】本発明の一実施の形態に係る電解コンデンサの製造方法に関する変形例を説明するための流れ図である。

【図6】本発明の一実施の形態に係る電解コンデンサの構成に関する変形例を表す断面図である。

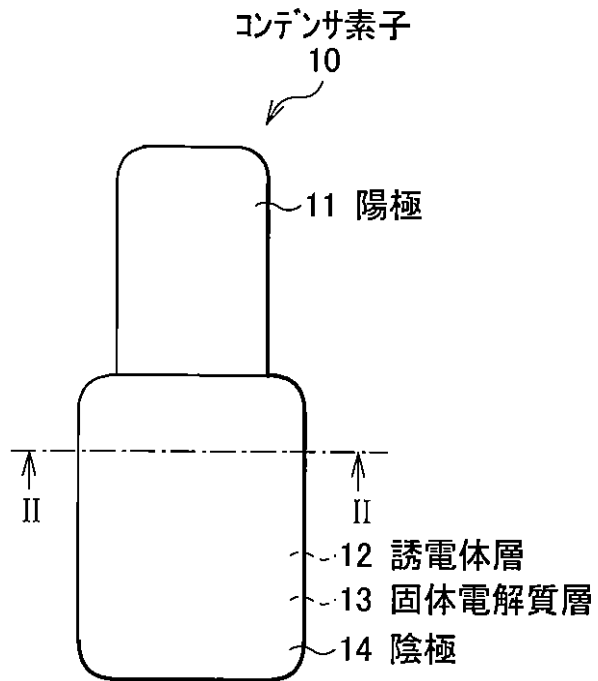
【符号の説明】

【0082】

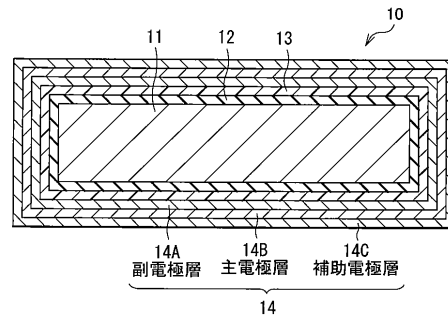
30

10…コンデンサ素子、11…陽極、12…誘電体層、12H…細孔、13…固体電解質層、14…陰極、14A…副電極層、14B…主電極層、14C…補助電極層。

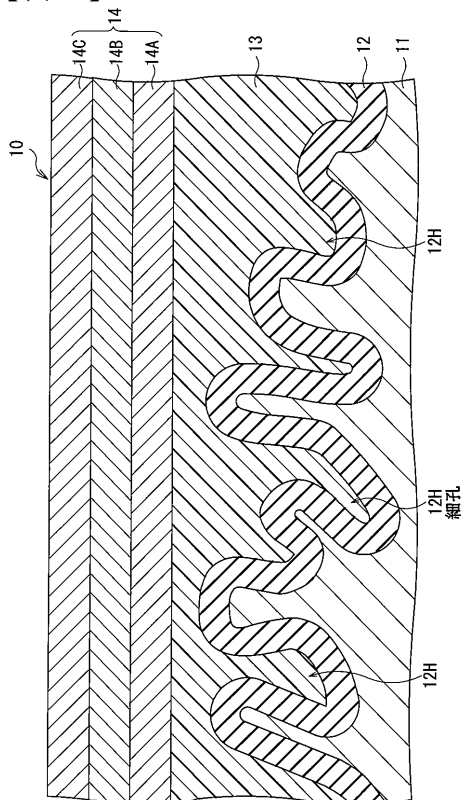
【図 1】



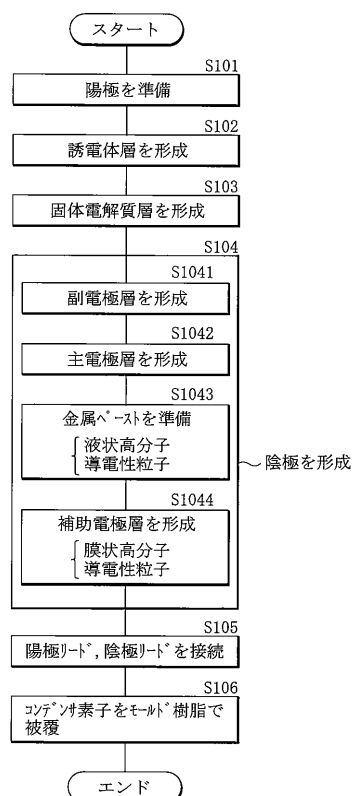
【図 2】



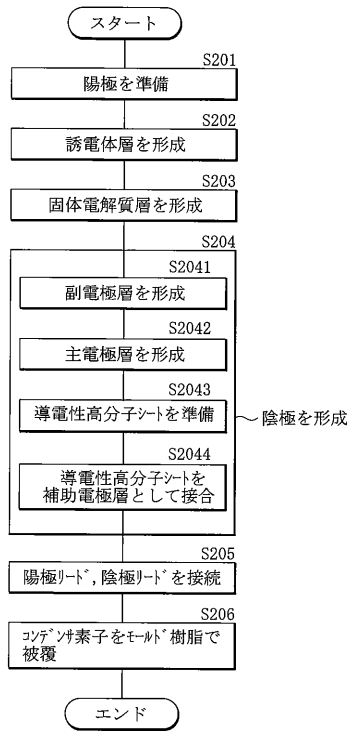
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【図 6】

