

(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2010-34589

(P2010-34589A)

(43) 公開日 平成22年2月12日(2010.2.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 G 9/052 (2006.01)	H O 1 G 9/05 K	
H O 1 G 9/028 (2006.01)	H O 1 G 9/02 3 3 1 C	

審査請求 有 請求項の数 21 O L (全 45 頁)

(21) 出願番号	特願2009-256036 (P2009-256036)	(71) 出願人	000002004
(22) 出願日	平成21年11月9日 (2009.11.9)		昭和電工株式会社
(62) 分割の表示	特願2004-96223 (P2004-96223)		東京都港区芝大門1丁目13番9号
	の分割	(74) 代理人	100081086
原出願日	平成16年3月29日 (2004.3.29)		弁理士 大冢 邦久
(31) 優先権主張番号	特願2003-123208 (P2003-123208)	(74) 代理人	100121050
(32) 優先日	平成15年4月28日 (2003.4.28)		弁理士 林 篤史
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	大森 和弘
			神奈川県川崎市川崎区大川町5-1 昭和
			電工株式会社研究開発センター内
		(72) 発明者	渋谷 義紀
			神奈川県川崎市川崎区大川町5-1 昭和
			電工株式会社研究開発センター内

(54) 【発明の名称】造粒粉、固体電解コンデンサ陽極用焼結体及び固体電解コンデンサ

(57) 【要約】

【課題】優れた物性を示す固体電解コンデンサの陽極用弁作用金属焼結体とその焼結体を用いた固体電解コンデンサの提供。

【解決手段】弁作用金属、弁作用金属化合物及び弁作用金属合金から選択される少なくとも1種の一次粉末、二次凝集粉末またはそれらの造粒粉と、細孔形成剤と、有機バインダーとを含む混合物からなる造粒物の短軸径と長軸径の比が、短軸1に対し長軸が50以下である造粒物。体積が 10 mm^3 以上で、比表面積が $0.005\text{ m}^2/\text{mm}^3$ 以上であるか、体積が 10 mm^3 以上、空孔率が5体積%以上で、細孔直径分布の最大ピークが $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、直径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の細孔の容積が全空孔容積の10体積%以上であることを特徴とする固体電解コンデンサ陽極用の弁作用金属、弁作用金属化合物または弁作用金属合金の焼結体、及びその焼結体を用いた固体電解コンデンサ。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

弁作用金属、弁作用金属化合物及び弁作用金属合金から選択される少なくとも 1 種の一次粉末、二次凝集粉末またはそれらの造粒粉と細孔形成剤と有機バインダーとを含む混合物からなる造粒物の短軸径と長軸径の比が、短軸 1 に対し長軸が 50 以下であることを特徴とする造粒物。

【請求項 2】

弁作用金属化合物および弁作用金属合金が、水素、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、タンタル、ニオブ、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、ルテニウム、オスミウム、ロジウム、イリジウム、パラジウム、プラチナ、銀、金、亜鉛、カドミウム、水銀、硼素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、炭素、珪素、ゲルマニウム、スズ、鉛、窒素、リン、砒素、アンチモン、ビスマス、酸素、硫黄、セレン、テルル、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、及びルテチウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素を含む請求項 1 に記載の造粒物。

10

【請求項 3】

弁作用金属化合物および弁作用金属合金が、タンタルまたはニオブの元素を含む請求項 1 または 2 に記載の造粒物。

20

【請求項 4】

弁作用金属化合物および弁作用金属合金が、一酸化ニオブ、窒化珪素及びアンチモンからなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含む請求項 1 または 2 に記載の造粒物。

【請求項 5】

窒化珪素が、 $Si\alpha N\beta$ （式中、 α 及び β は正の整数を表す。）で示される化合物である請求項 4 に記載の造粒物。

【請求項 6】

体積が 10 mm^3 以上で、比表面積が $0.005\text{ m}^2/\text{mm}^3$ 以上であることを特徴とする固体電解コンデンサ陽極用の弁作用金属、弁作用金属化合物または弁作用金属合金の焼結体。

30

【請求項 7】

体積が 10 mm^3 以上、空孔率が 55 体積% 以上で、細孔直径分布の最大ピークが $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、直径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の細孔の容積が全空孔容積の 10 体積% 以上であることを特徴とする固体電解コンデンサの陽極用弁作用金属、弁作用金属化合物または弁作用金属合金の焼結体。

【請求項 8】

細孔直径分布のピークが $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以上に複数存在する請求項 6 または 7 に記載の焼結体。

【請求項 9】

直径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の細孔の容積が、全空孔容積の 13 体積% 以上である請求項 6 ~ 8 のいずれかに記載の焼結体。

40

【請求項 10】

弁作用金属化合物及び弁作用金属合金が、水素、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、タンタル、ニオブ、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、ルテニウム、オスミウム、ロジウム、イリジウム、パラジウム、プラチナ、銀、金、亜鉛、カドミウム、水銀、硼素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、炭素、珪素、ゲルマニウム、スズ、鉛、窒素、リン、砒素、アンチモン、ビスマス、酸素、硫黄、セレン、テルル、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エ

50

ルビウム、ツリウム、イッテルビウム、及びルテチウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素を含む請求項 6 ~ 9 のいずれかに記載の焼結体。

【請求項 1 1】

1 2 0 0 で焼結した場合に焼結体の C V 値が 4 0 0 0 0 ~ 4 0 0 0 0 0 μ F V / g となる請求項 6 ~ 1 0 のいずれか 1 項に記載の陽極用焼結体。

【請求項 1 2】

請求項 6 ~ 1 0 のいずれか 1 項に記載の固体電解コンデンサの陽極用焼結体を一方の電極とし、対電極との間に介在した誘電体とから構成される固体電解コンデンサ。

【請求項 1 3】

誘電体の主成分が酸化ニオブまたは酸化タンタルである請求項 1 2 に記載の固体電解コンデンサ。

10

【請求項 1 4】

対電極の材料が、固体電解質、有機半導体及び無機半導体からなる群より選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 2 または 1 3 に記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 1 5】

対電極の材料が有機半導体であって、その有機半導体が、ベンゾピロリン 4 量体とクロラニルからなる有機半導体、テトラチオテトラセンを主成分とする有機半導体、テトラシアノキノジメタンを主成分とする有機半導体及び導電性高分子からなる群より選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 4 に記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 1 6】

有機半導体が導電性高分子であって、その導電性高分子がポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン及びこれらの置換誘導体から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 5 に記載の固体電解コンデンサ。

20

【請求項 1 7】

導電性高分子が、ポリ(3, 4 - エチレンジオキシチオフェン)にドーパントをドーブした導電性高分子である請求項 1 6 に記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 1 8】

対電極の材料が、層状構造を少なくとも一部に有する請求項 1 5 ~ 1 7 のいずれかに記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 1 9】

請求項 1 2 ~ 1 8 のいずれかに記載の固体電解コンデンサを使用した電子回路。

30

【請求項 2 0】

請求項 1 2 ~ 1 8 のいずれかに記載の固体電解コンデンサを使用した電子機器。

【請求項 2 1】

発振器搭載機器、I C 搭載機器、C P U 搭載機器または電源機器である請求項 1 2 ~ 1 8 のいずれかに記載の固体電解コンデンサを使用した機器。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、固体電解コンデンサの陽極用弁作用金属焼結体の製造方法及びその焼結体を陽極に用いた固体電解コンデンサに関する。さらに詳しくいえば、弁作用金属としてニオブ、ニオブ化合物、ニオブ合金粉、タンタル、タンタル化合物、タンタル合金粉を用い、単位質量あたり容量が高い陽極用ニオブ焼結体およびタンタル焼結体の製造方法およびその焼結体を陽極に用いた固体電解コンデンサに関する。

40

【背景技術】

【0 0 0 2】

携帯電話やパーソナルコンピュータ等の電子機器に使用されるコンデンサは、小型で大容量のものが望まれている。このようなコンデンサの中でもタンタルコンデンサ、ニオブコンデンサは大きさの割には容量が大きく、しかも性能が良好なため、好んで使用されている。さらに、最近の電子デバイスは、低電圧での作動、高周波での作動、低ノイズ化が

50

求められており、固体電解コンデンサにおいても、より高容量、低ESR（等価直列抵抗）、 $\tan \delta$ 特性の向上が求められている。

【0003】

弁作用金属を用いたコンデンサの陽極体として、一般的に弁作用金属粉の焼結体が使用されている。例えば、ニオブ粉末と液状バインダーとを混合することによりニオブ粉の造粒を行い、これを圧縮成形により成形し、さらにこの成形体に陽極リードを植設したものを高温、高真空焼結することにより焼結体と言われる電極となる。

この焼結体内部は、前記粉体が電氣的・機械的に連結した三次元の複雑な形状をとる。この焼結体の内部空隙の表面も含んだ表面に誘電体皮膜層を形成した後、対電極となる材料を含浸してコンデンサが構成される。作製されたコンデンサの容量は、誘電体皮膜層が焼結体内外部の表面に均一に付着している限り、ミクロ的には、対電極材料と誘電体皮膜層との接触状況に大きく依存する。

10

【0004】

これら弁作用金属コンデンサの容量を上げるためには、焼結体質量を増大させるか、または弁作用金属粉を微粉化して表面積を増加させた焼結体を用いる必要がある。

【0005】

焼結体質量を増加させる方法では、コンデンサの形状が必然的に増大して小型化の要求を満たさない。一方、弁作用金属粉を微粉化して比表面積を増加させる方法では、弁作用金属焼結体の細孔直径が小さくなり、また焼結段階で閉鎖孔が多くなり、後工程における陰極剤の含浸が困難になる。

20

【0006】

例えば、対電極材料として、磷酸水溶液を用いたとき、誘電体皮膜層層との接触状況が完全として、その時の容量出現率（陰極剤含浸率とも言う）を100%とすると、粘性の大きな電極材料、特に固体の電極材料を使用した場合、容量出現率を100%とすることは、困難であった。とりわけ、弁作用金属粉の平均粒径が小さい場合や、弁作用金属粉から作製した焼結体の形状が大きな場合、困難さが増加し、極端な場合には、容量出現率は、50%にも満たないこともあった。また、このような低容量出現率の場合、高容量な弁作用金属コンデンサを作製できないことはもちろんのこと、ESRを低くすることができず、 $\tan \delta$ 特性に劣り、耐湿性を十分得ることが出来なかった。

【0007】

高容量な弁作用金属焼結体におけるこれらの欠点を解決する手段の一つとして、焼結体の細孔を大きくし、粘性の大きな対電極材料、特に固体の電極材料の陰極剤含浸性を向上させ、高容量と共に、低ESR、低 $\tan \delta$ 値、長期信頼性を達成できる弁作用金属焼結体を作製し、これを電極としたコンデンサが考えられる。

30

【0008】

特許文献1（特開昭48-25859号公報）には、タンタル、ニオブ等の金属粉末に、焼結温度より低い蒸発点を持つ化合物を添加し、焼結時に蒸発飛散させ細孔を形成させるコンデンサ用多孔質電極の製造方法が開示されている。添加する化合物として、フッ化アルミニウム、フッ化ビスマス、フッ化亜鉛、フッ化鉛、フッ化カドミウムの粉末が例示されている。これら化合物は、焼結工程で徐々に蒸散し、設定された温度では完全に蒸散されることが記載されている。蒸散して形成された細孔は1500 という高温に曝されるため焼き締まりをおこし、有効に残存しない。その結果、作製されたコンデンサの容量は、10～16 μF と極めて小さく、 $\tan \delta$ も7～9%と極めて大きいものとなる。

40

【0009】

特許文献2（特開昭56-45015号公報）には、タンタル、ニオブ等の弁作用金属粉末に該粉末より融点の低い物質を添加し、真空中高温に曝すことによりこれら添加した物質を蒸発飛散させ細孔を形成させる陽極体の製造方法が開示されている。添加する物質として亜鉛、アルミニウム金属が記載されている。この方法も、焼結中に蒸発飛散するため焼き締まりをおこし、細孔が有効に残存しない。その結果、作製されたコンデンサの容量は2.4～2.5 μF と極めて小さく、ESRも140 m Ω と極めて大きなものとなって

50

いる。

【0010】

特許文献3（特開平10-275746号公報）には、50 μm 以下の顆粒状バインダーを混合した弁作用金属粉を真空中、2000 程度の高温で焼結して空孔を残す、コンデンサ用焼結体の製造方法が開示されている。顆粒状のバインダーとして、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラート、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレンカーボネート、メタクリル酸メチル、ポリエチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、メタクリル系樹脂等が記載されている。これらのバインダーは有機系のポリマーであり、焼結中に解重合等の反応を起こして分解飛散するために細孔が有効に残存しない。

【0011】

特許文献4（特開平11-181505号公報）には、タンタル、ニオブ、アルミニウムなどの弁作用金属凝集粉または造粒粉と固形有機物を組み合わせて成形し、この成形体を高温、高真空で焼結する固体電解コンデンサ用陽極焼結体の製造方法が開示されている。固形有機物としてPVA（ポリビニルアルコール）系またはアクリル系固形バインダー、あるいは樟腦の使用が好ましいとの記載がある。これら、固形有機物は、特許文献3（特開平10-275746号公報）に記載されているバインダーと同種の化合物であり、焼結中に解重合等の反応を起こして分解飛散するために細孔が有効に残存しない。その結果、ESRの改善は見られるものの約150 m Ω と極めて高いものとなっている。

【0012】

特許文献5（特開平9-74051号公報）には、タンタル、チタン、ニオブ、アルミニウムなどの弁作用金属粉末に、糸状に加工したメタクリル酸エステル重合体、ポリエチレンカーボネート、ポリプロピレンカーボネート、ポリブチレンカーボネート等からなる繊維を添加混合し、成形した後、高温真空中で焼結する固体電解コンデンサ用焼結体の製造方法が開示されている。これらの化合物は、形状が繊維状であるだけで、特許文献3（特開平10-275746号公報）に記載されているバインダーと同種の化合物で同じ物性をもつため、焼結中に解重合等の反応を起こして分解飛散するために細孔が有効に残存しない。

【0013】

特許文献6（特開平6-252011号公報）には、弁作用金属粉を成形、焼結して多孔性のコンデンサ用焼結体を作製するに当たり、空孔パスを短くするために薄い焼結体を作製し、多数の焼結体を積層する製造方法が開示されている。この方法は、コンデンサの単位容積に多数の薄い焼結体を積層しなければならないため工程数が増加し経済的に不利であるとともに、1個の焼結体でコンデンサを作製する場合に比べて容積効率が悪化し、容量の大きなコンデンサが作製できない。

【0014】

特許文献7（特開平4-136102号公報）には、電解コンデンサ用タンタル粉に液状バインダーを混合した後、この造粒粉の流れ性を良好にするために、粒度を20～400 μm に整えて、成形、焼結する技術が開示されている。粒度を整えることにより微細な粒子は取り除かれ、造粒粉間の空隙が一旦は大きくなる。しかし、成形時の圧縮加工によりその空隙は小さくなり、結果的には整粒しない場合とほとんど変わらない空隙となり、ESR等の物性を改善できない。

【0015】

特許文献8（特開2001-345238号公報）には、フッ化タンタルカリウムを850 で還元処理して得た粉体をビーズミルで粉砕して平均粒子径が約2 μm のタンタル粉を得、樟腦エマルジョンを混合した後噴霧乾燥して得た凝集力の弱い造粒粉を1100 に加熱して硬い凝集粉を作製した後、マグネシウムチップを添加して800 で脱酸素反応させて1～20 μm の空孔を形成させたタンタルまたはニオブの凝集粉を得、4.5～5.0 g / cm^3 の密度を持つようにプレス成形し、1000～1400 で焼結させ、0.08～0.5 μm の範囲と1～20 μm の範囲に細孔のピークを有し、全空孔容積のうち5体積%以上が1～20 μm の空孔径を有する多孔質焼結体の製法が開示されている。

10

20

30

40

50

実施例には、全空孔容積のうち7～9体積%が1～20 μm の空孔径である焼結体が開示されているが、1 μm 以下の空孔が全空孔容積の90体積%以上と多く、かつその空孔ピークトップは0.08～0.5 μm の範囲に存在する極めて小さい空孔なため、陰極剤の含浸性は不十分であり、99000～101000 $\mu\text{FV/g}$ の焼結体でESRが550～600m Ω と非常に高い値となっている。また、800以上の高温に曝される回数が4回と多く、熱履歴の回数と共にCVの減少がおこる問題がある。

【0016】

特許文献9（国際公開第02/092864号パンフレット）には、細孔直径分布において、0.2～0.7 μm と0.7～3 μm に2つのピークトップをもち、後者のピークトップの相対強度が大きいニオブ焼結体の製造方法が開示されている。これら2つのピークを持つニオブ焼結体は、成形時の加圧を特定の加圧値に調節することにより製造できることが記載されている。この方法では、加圧値を低くした場合、電極線のリードワイヤーと成形体の接着強度が低下して、LCが高くなる場合があった。また、焼結体の体積が25 mm^3 を超えるような大きな焼結体については、細孔形成が不十分で陰極剤の含浸率が80%を下回ることがあり、高容量と低ESRを同時に達成できない場合があった。

10

【0017】

特許文献10（特開平6-128604号公報）には、タングステン、モリブデン、タンタル、ニオブ、クロム、コバルト、レニウム、鉄、ニッケル、銅などのマトリクスとなる金属に、マトリクス金属より酸化物生成自由エネルギーが低く、かつ化学量論組成より低い酸素量の酸化物を添加して焼結して、緻密な焼結部材を製造する方法が開示されている。この方法は、酸素欠損型の酸化物が還元剤として働く作用を利用している。これら酸素欠損させた酸化物として、アルミニウム、イットリウムなどが例示されている。この方法で作製された部材の相対密度は93～99%で、ほとんど空孔が存在しない。したがって、陰極剤の含浸ができず高容量、低ESRのコンデンサにならない。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0018】

【特許文献1】特開昭48-25859号公報

【特許文献2】特開昭56-45015号公報

【特許文献3】特開平10-275746号公報

30

【特許文献4】特開平11-181505号公報

【特許文献5】特開平9-74051号公報

【特許文献6】特開平6-252011号公報

【特許文献7】特開平4-136102号公報

【特許文献8】特開2001-345238号公報

【特許文献9】国際公開第02/092864号パンフレット

【特許文献10】特開平6-128604号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0019】

40

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、弁作用金属、弁作用金属化合物及び/または弁作用金属合金を主成分とする固体電解コンデンサの陽極用弁作用金属焼結体であって、陰極剤の含浸性が高く、高容量出現率で低ESR、 $\tan\delta$ 特性が良好で、かつ耐湿性、高温負荷などの長期信頼性に優れるコンデンサを作製できる焼結体、特にCV値が40000 CV/g を超える高容量の焼結体、とりわけ焼結体の体積が10 mm^3 以上の大型の焼結体およびその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0020】

本発明の固体電解コンデンサ用焼結体の製造方法は、コンデンサ用弁作用金属粉末を圧縮・成形し成形体を形成する工程と、前記成形体を高温で焼結する工程を有するコンデン

50

サ用焼結体の製造方法において、前記成形体を、コンデンサ用弁作用金属の一次粉、二次凝集粉または造粒粉と細孔形成剤と有機バインダーとを含む混合造粒物により形成し、その成形体を焼結した後に細孔形成剤を除去する工程を有するところに特徴がある。またこの形成体は混合造粒物の分散液を塗布・印刷することでも形成される。焼結温度では除去されない細孔形成剤を用いて焼結し、焼結後に焼結体に残存する細孔形成剤を除去することにより、焼結体に細孔が形成される。細孔形成剤の種類、平均粒径、添加量を制御することにより、陰極剤の種類に最適な細孔ピーク位置、数、量を調整でき、陰極材の含浸性を向上させることができる。

【0021】

本発明の方法にしたがえば、陽極として用いる焼結体の細孔直径分布のピークの位置、数、量を調節することが可能であり、特に焼結体の体積が 10 mm^3 以上で空孔率が55体積%以上の大型焼結体について、 $1\text{ }\mu\text{ m}$ 以上の細孔容積が全空孔容積の10体積%以上となり、高容量で、陰極剤の含浸性が高くなり、かつ低ESRおよび $\tan\delta$ 特性が良好で、長期信頼性における固体電解コンデンサが生産できる。

【0022】

すなわち、本発明は、以下の固体電解コンデンサの陽極用弁作用金属焼結体の製造方法及びその焼結体を陽極として用いた固体電解コンデンサに関する。

【0023】

1. 弁作用金属、弁作用金属化合物及び弁作用金属合金から選択される少なくとも1種の一次粉末、二次凝集粉末またはそれらの造粒粉と細孔形成剤と、有機バインダーとを含む混合物を、分散させ塗工・成形する工程、または前記混合物の造粒物を圧縮・成形する工程、得られた成形体を焼結する工程、及び得られた焼結体に含まれる細孔形成剤を除去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陽極用弁作用金属焼結体の製造方法。

2. ニオブ、ニオブ化合物及びニオブ合金から選択される少なくとも1種の一次粉末、二次凝集粉末またはそれらの造粒粉と、細孔形成剤と、有機バインダーとを含む混合物の造粒物を圧縮・成形する工程、得られた成形体を焼結する工程、及び得られた焼結体に含まれる細孔形成剤を除去する工程を有することを特徴とする固体電解コンデンサの陽極用ニオブ焼結体の製造方法。

3. 成形体を形成する工程の前に、混合物の造粒物に対して、窒素、酸素、ホウ素、リン、硫黄、セレン、テルルからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素をドーピングする工程を有する前記1または2に記載の製造方法。

4. 成形体を形成する工程後、焼結工程の前に、成形体に対して、窒素、酸素、ホウ素、リン、硫黄、セレン、テルルからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素をドーピングする工程を有する前記1または2に記載の製造方法。

5. 焼結工程後、細孔形成剤除去工程前に、細孔形成剤を含む焼結体に対して、窒素、酸素、ホウ素、リン、硫黄、セレン、テルルからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素をドーピングする工程を有する前記1または2に記載の製造方法。

6. 弁作用金属化合物および弁作用金属合金が、水素、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、タンタル、ニオブ、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、ルテニウム、オスミウム、ロジウム、イリジウム、パラジウム、プラチナ、銀、金、亜鉛、カドミウム、水銀、硼素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、炭素、珪素、ゲルマニウム、スズ、鉛、窒素、リン、砒素、アンチモン、ビスマス、酸素、硫黄、セレン、テルル、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム及びルテチウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含む前記1～5のいずれかに記載の製造方法。

7. 弁作用金属化合物および弁作用金属合金が、タンタルまたはニオブの元素を含む前記6に記載の製造方法。

10

20

30

40

50

8．弁作用金属化合物および弁作用金属合金が、一酸化ニオブ、窒化珪素及びアンチモンからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む前記6に記載の製造方法。

9．窒化珪素が、 $Si\alpha N\beta$ （式中、 α 及び β は正の整数を表す。）で示される化合物である前記8記載の製造方法。

10．窒化珪素が、 SiN 、 Si_2N_2 、 Si_2N_3 及び Si_3N_4 の中から選ばれる少なくとも1種である前記9に記載の製造方法。

11．弁作用金属、弁作用金属化合物及び弁作用金属合金から選択される少なくとも1種の一次粉末の平均粒径が $0.01 \sim 2 \mu m$ である前記1、3～10のいずれかに記載の製造方法。

12．弁作用金属、弁作用金属化合物及び弁作用金属合金から選択される少なくとも1種の二次凝集粉末の平均粒径が $0.1 \sim 20 \mu m$ である前記1、3～10のいずれかに記載の製造方法。 10

13．弁作用金属、弁作用金属化合物及び弁作用金属合金から選択される少なくとも1種の一次粉末または二次凝集粉末の造粒粉の平均粒径が $0.2 \sim 200 \mu m$ である前記1、3～10のいずれかに記載の製造方法。

14．弁作用金属、弁作用金属化合物及び弁作用金属合金が、ニオブ、ニオブ化合物及びニオブ合金である前記11～13のいずれかに記載の製造方法。

15．細孔形成剤が、成形体を焼結する温度で固体として存在する酸化物である前記1～14のいずれかに記載の製造方法。

16．酸化物が、周期律表1～5族、7～15族の酸化物である前記15記載の製造方法 20

17．酸化物が、リチウム、ナトリウム、カリウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、レニウム、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、銅、カドミウム、水銀、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、珪素、ゲルマニウム、鉛、アンチモン、ビスマス、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム及びルテチウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の酸化物である前記15に記載の製造方法。

18．酸化物を与える化合物が、水酸化物、炭酸塩及び炭酸水素塩からなる群から選ばれる少なくとも1種である前記15に記載の製造方法。 30

19．細孔形成剤が、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、酸化リチウム、炭酸リチウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、炭酸水素マグネシウム、炭酸マグネシウムカルシウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、酸化バリウム、炭酸バリウム、酸化ハフニウム、酸化イットリウム、水酸化イットリウム、炭酸イットリウム、酸化ランタン、水酸化ランタン、炭酸ランタン、酸化セリウム、水酸化セリウム、炭酸セリウム、酸化ネオジウム、水酸化ネオジウム、炭酸ネオジウム、酸化サマリウム、水酸化サマリウム、炭酸サマリウム、炭酸マンガン、酸化鉄、水酸化鉄、炭酸鉄、酸化マグネシウム鉄、酸化鉛鉄、酸化亜鉛バリウム、酸化ホウ素、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、酸化鉛、及び炭酸鉛からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物である前記1～15のいずれかに記載の製造方法。 40

20．造粒物の調製に用いられる細孔形成剤が、 $0.1 \mu m \sim 100 \mu m$ の平均粒径を有する粉体である前記1～19のいずれかに記載の製造方法。

21．細孔形成剤が、複数のピークを有する粒度分布である前記20に記載の製造方法。

22．複数のピークが、粒子径 $0.1 \sim 1.0 \mu m$ に少なくとも一つと、粒子径 $1.0 \mu m$ 以上に少なくとも一つ存在する前記21に記載の製造方法。

23．有機バインダーが、樟脳、ナフタリン、石けん脂肪酸、カーボワックス、植物ワックス、精製パラフィン、アクリル系ポリマー、メタクリル系ポリマー、ビニル系ポリマー及びポリエチレンカーボネートからなる群から選ばれる少なくとも1種である前記1～22のいずれかに記載の製造方法。 50

24．細孔形成剤の除去工程が、水、有機溶媒、酸性溶媒、アルカリ性溶媒、アミン溶媒、アミノ酸溶媒、ポリリン酸溶媒、クラウンエーテル溶媒、キレート溶媒、アンモニウム塩溶媒及びイオン交換樹脂分散溶媒からなる群から選ばれる少なくとも1種の溶剤により除去する工程である前記1～23のいずれかに記載の製造方法。

25．さらに、弁作用金属のリードを設ける工程を含む前記1～24のいずれかに記載の製造方法。

26．リードを設ける工程が、圧縮・成形工程中で、造粒物を弁作用金属リードと共に圧縮・成形して弁作用金属リードを植設することにより行われる前記25に記載の製造方法。

27．リードを設ける工程が、除去工程の後に、焼結体に弁作用金属リードを溶接することにより行われる前記25に記載の製造方法。

28．弁作用金属、弁作用金属化合物及び弁作用金属合金から選択される少なくとも1種の一次粉末、二次凝集粉末またはそれらの造粒粉と細孔形成剤と有機バインダーとを含む混合物からなり、造粒物の平均粒子径が $10 \sim 1000 \mu\text{m}$ であることを特徴とする前記1または2に記載の製造方法。

29．弁作用金属、弁作用金属化合物及び弁作用金属合金から選択される少なくとも1種の一次粉末、二次凝集粉末またはそれらの造粒粉と細孔形成剤と有機バインダーとを含む混合物からなり、造粒物の安息角が 60° 以下であることを特徴とする前記1または2に記載の製造方法。

30．弁作用金属、弁作用金属化合物及び弁作用金属合金から選択される少なくとも1種の一次粉末、二次凝集粉末またはそれらの造粒粉と細孔形成剤と有機バインダーとを含む混合物からなり、造粒物の流れ性が $0.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であることを特徴とする前記1または2に記載の製造方法。

31．弁作用金属、弁作用金属化合物及び弁作用金属合金から選択される少なくとも1種の一次粉末、二次凝集粉末またはそれらの造粒粉と細孔形成剤と有機バインダーとを含む混合物からなる造粒物の短軸径と長軸径の比が、短軸1に対し長軸が50以下であることを特徴とする造粒物。

32．弁作用金属化合物および弁作用金属合金が、水素、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、タンタル、ニオブ、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、ルテニウム、オスミウム、ロジウム、イリジウム、パラジウム、プラチナ、銀、金、亜鉛、カドミウム、水銀、硼素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、炭素、珪素、ゲルマニウム、スズ、鉛、窒素、リン、砒素、アンチモン、ビスマス、酸素、硫黄、セレン、テルル、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、及びルテチウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含む前記31に記載の造粒物。

33．弁作用金属化合物および弁作用金属合金が、タンタルまたはニオブの元素を含む前記31または32に記載の造粒物。

34．弁作用金属化合物および弁作用金属合金が、一酸化ニオブ、窒化珪素及びアンチモンからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む前記31または32に記載の造粒物。

35．窒化珪素が、 $\text{Si}\alpha\text{N}\beta$ （式中、 α 及び β は正の整数を表す。）で示される化合物である前記34記載の造粒物。

36．体積が 10 mm^3 以上で、比表面積が $0.005 \text{ m}^2/\text{mm}^3$ 以上であることを特徴とする固体電解コンデンサ陽極用の弁作用金属、弁作用金属化合物または弁作用金属合金の焼結体。

37．体積が 10 mm^3 以上、空孔率が55体積%以上で、細孔直径分布の最大ピークが $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下であり、直径 $1 \mu\text{m}$ 以上の細孔の容積が全空孔容積の10体積%以上であることを特徴とする固体電解コンデンサの陽極用弁作用金属、弁作用金属化合物または弁作用金属合金の焼結体。

10

20

30

40

50

38．細孔直径分布のピークが $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以上に複数存在する前記36または37に記載の焼結体。

39．直径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の細孔の容積が、全空孔容積の13体積%以上である前記36～38のいずれかに記載の焼結体。

40．弁作用金属化合物及び弁作用金属合金が、水素、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、タンタル、ニオブ、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、ルテニウム、オスミウム、ロジウム、イリジウム、パラジウム、プラチナ、銀、金、亜鉛、カドミウム、水銀、硼素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、炭素、珪素、ゲルマニウム、スズ、鉛、窒素、リン、砒素、アンチモン、ビスマス、酸素、硫黄、セレン、テルル、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、及びルテチウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含む前記36～39のいずれかに記載の焼結体。

41．弁作用金属、弁作用金属化合物及び弁作用金属合金から選択される少なくとも1種の一次粉末、二次凝集粉末またはそれらの造粒粉と細孔形成剤と有機バインダーと溶剤を含み、溶剤以外の固形分濃度が1～80質量%である前記1記載の分散液。

42．20における粘度が $0.1\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上である前記41に記載の分散液。

43．20におけるチクソトロピー指数が $0.2\sim 2$ である前記41に記載の分散液。

44．前記41～43のいずれかに記載の分散液を塗工してなることを特徴とする塗工体。

45．前記41～43にいずれかに記載の分散液を型に入れてなることを特徴とする成形体。

46．弁作用金属、弁作用金属化合物及び弁作用金属合金から選択される少なくとも1種の一次粉末、二次凝集粉末またはそれらの造粒粉と細孔形成剤と有機バインダーとを含む混合物の造粒物を圧縮・成形してなることを特徴とする成形体。

47．弁作用金属、弁作用金属化合物及び弁作用金属合金が、ニオブ、ニオブ化合物及びニオブ合金である前記46に記載の成形体。

48．前記44に記載の塗工体または前記45～47のいずれかに記載の成形体を、焼結してなる細孔形成剤を含む焼結体。

49．前記48に記載の焼結体に含まれる細孔形成剤を除去してなることを特徴とする細孔形成剤を含まない固体電解コンデンサの陽極用焼結体。

50．1200で焼結した場合に焼結体の CV 値が $40000\sim 400000\text{ }\mu\text{F V/g}$ となる前記36～40及び前記48、49のいずれか1項に記載の陽極用焼結体。

51．前記36～40及び前記48、49のいずれか1項に記載の固体電解コンデンサの陽極用焼結体を一方の電極とし、対電極との間に介在した誘電体とから構成される固体電解コンデンサ。

52．誘電体の主成分が酸化ニオブまたは酸化タンタルである前記51に記載の固体電解コンデンサ。

53．対電極の材料が、固体電解質、有機半導体及び無機半導体からなる群より選ばれる少なくとも1種である前記51または52に記載の固体電解コンデンサ。

54．対電極の材料が有機半導体であって、その有機半導体が、ベンゾピロリン4量体とクロラニルからなる有機半導体、テトラチオテトラセンを主成分とする有機半導体、テトラシアノキノジメタンを主成分とする有機半導体及び導電性高分子からなる群より選ばれる少なくとも1種である前記53に記載の固体電解コンデンサ。

55．有機半導体が導電性高分子であって、その導電性高分子がポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン及びこれらの置換誘導体から選ばれる少なくとも1種である前記54に記載の固体電解コンデンサ。

56．導電性高分子が、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)にドーパントをドーブした導電性高分子である前記55に記載の固体電解コンデンサ。

10

20

30

40

50

５７．対電極の材料が、層状構造を少なくとも一部に有する前記５４～５６のいずれかに記載の固体電解コンデンサ。

５８．前記５１～５７のいずれかに記載の固体電解コンデンサを使用した電子回路。

５９．前記５１～５７のいずれかに記載の固体電解コンデンサを使用した電子機器。

６０．発振器搭載機器、ＩＣ搭載機器、ＣＰＵ搭載機器または電源機器である前記５１～５７のいずれかに記載の固体電解コンデンサを使用した機器。

６１．弁作用金属化合物および弁作用金属合金が、水素、イットリウム、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、タンタル、ニオブ、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、亜鉛、硼素、アルミニウム、珪素、窒素、アンチモン、酸素、ネオジム、エルビウム、イッテルビウム及びルテチウムからなる群から選ばれる少なくとも１種の元素を含む前記６に記載の製造方法。

10

６２．弁作用金属化合物および弁作用金属合金が、珪素と窒素を含む前記６１に記載の製造方法。

６３．弁作用金属化合物および弁作用金属合金が、水素、イットリウム、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、タンタル、ニオブ、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、亜鉛、硼素、アルミニウム、珪素、窒素、アンチモン、酸素、ネオジム、エルビウム、イッテルビウム及びルテチウムからなる群から選ばれる少なくとも１種の元素を含む前記３２に記載の造粒物。

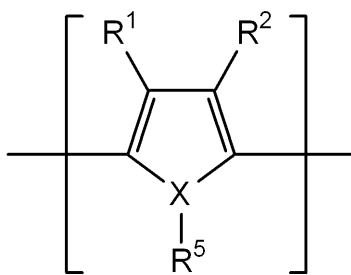
６４．弁作用金属化合物および弁作用金属合金が、タンタル、ニオブ、珪素、窒素、アンチモンおよび酸素からなる群から選ばれる少なくとも１種の元素を含む前記６３に記載の造粒物。

20

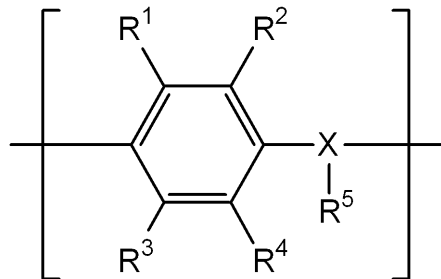
６５．弁作用金属化合物及び弁作用金属合金が、水素、イットリウム、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、タンタル、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、亜鉛、硼素、アルミニウム、珪素、窒素、アンチモン、酸素、ネオジム、エルビウム、イッテルビウム及びルテチウムからなる群から選ばれる少なくとも１種の元素を含む前記４０に記載の焼結体。

６６．導電性高分子が、下記一般式（１）または一般式（２）

【化１】



(1)



(2)

30

（式中、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立して水素原子、炭素数１～１０の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、アルコキシ基あるいはアルキルエステル基、またはハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、１級、２級もしくは３級アミノ基、 CF_3 基、フェニル基及び置換フェニル基からなる群から選ばれる一価基を表わし、

40

R^1 と R^2 及び R^3 と R^4 の炭化水素鎖は互いに任意の位置で結合して、かかる基により置換を受けている炭素原子と共に少なくとも１つ以上の３～７員環の飽和または不飽和炭化水素の環状構造を形成する二価鎖を形成してもよく、

前記環状の結合鎖は、その任意の位置にカルボニル、エーテル、エステル、アミド、スルフィド、スルフィニル、スルホニル、イミノの結合を含んでもよく、

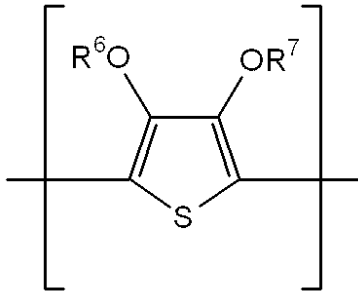
Xは酸素、硫黄または窒素原子を表し、 R^5 はXが窒素原子の時のみ存在して、独立して水素原子または炭素数１～１０の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基を表す。）

50

で示される繰り返し単位を含む重合体に、ドーパントをドーブした導電性高分子である前記 5 5 に記載の固体電解コンデンサ。

6 7 . 導電性高分子が、下記一般式 (3)

【化 2】



(3)

(式中、 R^6 及び R^7 は、各々独立して水素原子、炭素数 1 ~ 6 の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、または該アルキル基が互いに任意の位置で結合して、2 つの酸素元素を含む少なくとも 1 つ以上の 5 ~ 7 員環の飽和炭化水素の環状構造を形成する置換基を表わし、

前記環状構造には置換されていてもよいビニレン結合を有するもの、置換されていてもよいフェニレン構造のものが含まれる。)

で示される繰り返し単位を含む導電性高分子である前記 6 6 に記載の固体電解コンデンサ。

6 8 . 対電極の材料が、有機スルホン酸アニオンをドーパントとして含む前記 5 4 乃至 5 7 および 6 6、6 7 のいずれかに記載の固体電解コンデンサ。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 4 】

【図 1】実施例 2 7 ~ 3 4 及び比較例 3 ~ 1 0 のコンデンサの容量出現率を示すグラフである。

【図 2】実施例 6 0 ~ 6 7 及び比較例 1 4 ~ 2 1 のコンデンサの容量出現率を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 5 】

以下、本発明を具体的に説明する。

[1] 造粒物

本発明の焼結体の製造に用いる造粒物は、弁作用金属、弁作用金属化合物及び弁作用金属合金から選択される少なくとも 1 種の一次粉末、二次凝集粉末またはそれらの造粒粉 (以下、単に「弁作用金属粉」または「コンデンサ用弁作用金属粉」ということがある。) と細孔形成剤と有機バインダーとを含む混合物からなる。弁作用金属は好ましくはニオブ及びタンタルであり、特に好ましくはニオブである。

【 0 0 2 6 】

本発明で用いる弁作用金属、弁作用金属化合物及び弁作用金属合金とは、ニオブまたはタンタルを主成分とし、コンデンサを製造するための素材となりうるものをいう。これには、純ニオブまたは純タンタルのほか、ニオブまたはタンタルと他の成分との合金や複合体、窒素 (5 0 ~ 5 0 0 0 0 p p m) 及び / または酸素 (2 0 0 0 ~ 2 0 0 0 0 0 p p m) 等の成分を含む導電性 (半導体を含む) ニオブまたはタンタル化合物であってもよい。ニオブにおいては窒素および / または酸素を含む導電性 (半導体を含む) 化合物の形態が、一窒化ニオブおよび / または一酸化ニオブおよび / または一酸化六ニオブであってもよい。これらの化合物は、無定形、非晶質、ガラス状、コロイド状、結晶などの形態を取っている物であっても良い。また、これら純ニオブまたは純タンタル、ニオブ合金、タン

10

20

30

40

50

タル合金、ニオブ化合物あるいはタンタル化合物の水素化物であっても良い。

【0027】

前記弁作用金属合金および弁作用金属化合物の弁作用金属以外の成分としては、水素、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、タンタル、ニオブ、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、ルテニウム、オスミウム、ロジウム、イリジウム、パラジウム、プラチナ、銀、金、亜鉛、カドミウム、水銀、硼素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、炭素、珪素、ゲルマニウム、スズ、鉛、窒素、リン、砒素、アンチモン、ビスマス、酸素、硫黄、セレン、テルル、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、及びルテチウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素が挙げられる。好ましくは、水素、イットリウム、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、タンタル、ニオブ、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、亜鉛、硼素、アルミニウム、珪素、窒素、リン、アンチモン、酸素、ネオジウム、エルビウム、イッテルビウム及びルテチウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素である。これらの弁作用金属合金および弁作用金属化合物は、無定形、非晶質、ガラス状、コロイド状、結晶などの形態を取っている物であっても良い。より高容量で低ESRのコンデンサ用弁作用金属粉を得るためには、窒素、酸素、タンタル、アンチモン、珪素の少なくとも1種の元素を含むことが好ましい。窒素と珪素を含むニオブ化合物の場合、その形態が窒化珪素であってもよい。窒化珪素の具体例としては、 SiN 、 Si_2N_2 、 Si_2N_3 、 Si_3N_4 、などが例示され、その形態としては、無定形、非晶質、ガラス状、コロイド状、結晶などの形態を取っている物であっても良い。

10

20

【0028】

本発明の製造方法では、弁作用金属粉として、一次粉、それが凝集してなる二次凝集粉、及び一次粉または二次凝集粉を造粒してなる造粒粉のいずれもが使用できる。一次粉としては平均粒径が $0.01 \sim 2 \mu\text{m}$ のものが好ましく、二次凝集粉としては平均粒径が $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ のものが好ましく、造粒粉としては平均粒径が $0.2 \sim 200 \mu\text{m}$ のものが好ましい。弁作用金属粉は、球状、棒状、扁平状、フレーク状など、形状に左右されず好適に使用できる。より高容量のコンデンサ用弁作用金属焼結体を得るためには、熱履歴が少なく、比表面積の大きい弁作用金属粉を用いることが望ましい。

30

【0029】

このような弁作用金属粉は、米国特許4,084,965号公報、特開平10-242004号公報、特開2002-25864号公報などに記載されている粉砕によるニオブ粉、ニオブ化合物粉、ニオブ合金粉の製造方法、米国特許1,728,941号公報、米国特許4,687,632号公報、特開2000-119710号公報などに記載されているニオブ酸化物やニオブハロゲン化物の還元によるニオブ粉の製造方法などの公知の方法を用いて製造することができる。

【0030】

本発明で用いる細孔形成剤は、後の焼結工程前あるいは焼結工程中に、前記した弁作用金属、弁作用金属化合物または弁作用金属合金と反応せず、焼結温度（通常、 700 以上）で固体のまま存在する物質、具体的には酸化物または焼結工程を経ることによりそのような酸化物を与える化合物が好ましい。焼結温度において固体のまま存在する細孔形成剤を用いることにより、焼結時において弁作用金属粉の必要以上の凝集をブロックして、弁作用金属同士の接点でのみ弁作用金属同士の融着を起こさせることができる。焼結温度において液体または気体となる細孔形成剤も使用できるが、その場合には弁作用金属粉の凝集をブロックする効果が小さくなり、望む細孔より小さな細孔を形成する場合がある。

40

また、弁作用金属粉の必要以上の凝集をブロックすることは、コンデンサ作製時の陰極剤の含浸性に最適な焼結体の密度をコントロールすることができ、焼結体の比表面積を大きく残し、焼結体のもつ単位体積あたりの容量を大きくすることができる。

【0031】

細孔形成剤としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ベリリウム、マグネ

50

シウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、レニウム、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、銅、カドミウム、水銀、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、珪素、ゲルマニウム、鉛、アンチモン、ビスマス、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウムの酸化物や、これら酸化物を与える水酸化物、炭酸塩または炭酸水素塩を単独でまたは二種以上混合して用いることができる。

なお、本発明において、焼結工程後における細孔形成剤には、成形体作製時に使用した細孔形成剤が焼結処理により酸化物となるものも含まれる。

10

【0032】

細孔形成剤は、焼結後の工程において溶媒により除去されるため、溶媒に対する溶解性のよいものが好ましい。さらに、溶解除去されるため安価な細孔形成剤が経済的に有利である。したがって、特に好ましい細孔形成剤としては、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、酸化リチウム、炭酸リチウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、炭酸水素マグネシウム、炭酸マグネシウムカルシウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、酸化バリウム、炭酸バリウム、酸化ハフニウム、酸化イットリウム、水酸化イットリウム、炭酸イットリウム、酸化ランタン、水酸化ランタン、炭酸ランタン、酸化セリウム、水酸化セリウム、炭酸セリウム、酸化ネオジウム、水酸化ネオジウム、炭酸ネオジウム、酸化サマリウム、水酸化サマリウム、炭酸サマリウム、炭酸マンガン、酸化鉄、水酸化鉄、炭酸鉄、酸化マグネシウム鉄、酸化鉛鉄、酸化亜鉛バリウム、酸化ホウ素、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、酸化鉛、炭酸鉛からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物が挙げられる。

20

【0033】

細孔形成剤の粒径は、本発明の焼結体の細孔直径に影響し、焼結体の細孔直径はコンデンサの容量及びコンデンサ製造工程における陰極剤の含浸性に影響する。陰極剤の含浸性が良好であると、高容量、かつ低ESRのコンデンサとすることができる。特に焼結体の最も薄い部分の厚さが、1mm以上あり、焼結体の体積が10mm³以上の大型のコンデンサ用陽極焼結体については、含浸性の差が顕著に現れる。細孔直径分布のピークが小さい焼結体には陰極剤が良好に含浸しないので、コンデンサ用弁作用金属焼結体の望ましい細孔直径は、平均径として0.1μm以上、さらに0.3μm以上である。特に、焼結体の体積が10mm³以上で空孔率が55体積%以上の大型のコンデンサの陽極用弁作用金属焼結体については、1μm以上の細孔容積の合計が全空孔容積の10体積%以上であることが好ましい。また、細孔直径分布のピークが0.3μm以上に複数存在すること、及び1μm以上の細孔容積の合計が全空孔容積の13体積%以上であることがさらに好ましい。

30

【0034】

前述のように、細孔形成剤は焼結温度において固体で存在し、適当な溶剤で除去されるため、本発明の焼結体の平均細孔直径は、細孔形成剤の平均粒径とほとんど変わらない。したがって、細孔形成剤の平均粒径は0.1μm以上、100μm以下、さらに0.5μm以上、20μm以下であることが望ましい。また、平均粒径1.0μm以下の細孔形成剤1種類のみで用いる場合は、細孔形成剤の粒度分布のうち、1μm以上の分布が、10体積%以上あることが好ましい。

40

【0035】

また、平均粒径の異なる複数の細孔形成剤を混合して、粒度分布が複数のピークを有する細孔形成剤として用いることもできる。具体的には、平均粒径が0.1~1μm、好ましくは0.3~1μmの細孔形成剤と、平均粒径が1μm以上、好ましくは1~20μm、さらに好ましくは1~5μmの細孔形成剤とを組み合わせることで、陽極焼結体への陰極剤の含浸性が向上する。これらの異なる平均粒径を有する細孔形成剤は、さらにそれぞれ平均粒径の異なる複数の細孔形成剤を混合して用いることもできる。平均粒

50

径の異なる複数の細孔形成剤を組み合わせる場合であっても、細孔形成剤混合物は、粒径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上のものが 10 体積% 以上あることが好ましく、さらに 13 ~ 80 体積% であることが好ましく、特に 15 ~ 50 体積% であることが好ましい。例えば、焼結体の細孔直径分布のピークを $0.7\text{ }\mu\text{m}$ と $2\text{ }\mu\text{m}$ に持たせ、かつ直径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の細孔容積が全細孔容積の 13 体積% 以上になるように調整するためには、平均粒径が約 $0.7\text{ }\mu\text{m}$ と約 $2\text{ }\mu\text{m}$ の細孔形成剤を組み合わせる用い、平均粒径 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上の細孔形成剤の割合を 13 体積% 以上とすればよい。

【0036】

弁作用金属に対する細孔形成剤の添加量は、成形体密度、焼結体密度に関係する。本発明の焼結体の密度は、陰極剤の含浸のしやすさ、焼結体の強度を考慮すれば、ニオブに対しては $2.5\sim 4.0\text{ g/ml}$ が好ましく、 $2.8\sim 3.8\text{ g/ml}$ がさらに好ましく、 $3.0\sim 3.6\text{ g/ml}$ が特に好ましい。タンタルに対しては $4.5\sim 7.8\text{ g/ml}$ が好ましく、 $4.8\sim 7.3\text{ g/ml}$ がさらに好ましく、 $5.0\sim 6.8\text{ g/ml}$ が特に好ましい。また、成形体の弁作用金属換算密度（細孔形成剤とバインダーとリード線を除いた前述の弁作用金属、弁作用金属化合物、弁作用金属合金などの成形体密度）は、焼き締まりの関係からニオブに対しては $2.0\sim 3.8\text{ g/ml}$ が好ましく、 $2.5\sim 3.6\text{ g/ml}$ がさらに好ましく、 $2.8\sim 3.4\text{ g/ml}$ が特に好ましい。タンタルに対しては $4.0\sim 7.5\text{ g/ml}$ が好ましく、 $4.5\sim 7.0\text{ g/ml}$ がさらに好ましく、 $4.8\sim 6.3\text{ g/ml}$ が特に好ましい。

【0037】

添加する細孔形成剤の量は、焼結体密度が上記範囲内となるように選択すればよい。細孔形成剤の分子量、形状、平均粒径、嵩密度、タッピング密度によっても異なるが、通常は、弁作用金属粉と細孔形成剤の合計量を基準にして 70 質量% 以下が好ましく、50 質量% 以下がさらに好ましい。

【0038】

本発明における弁作用金属粉と細孔形成剤とバインダーの混合物に用いるバインダーは公知の有機系バインダーが使用できる。例えば、樟腦、ナフタリン、ステアリン酸等の石けん脂肪酸、カーボワックス、植物ワックス、精製パラフィン、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、ポリアクリルアミドなどのアクリル系ポリマー、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸エステル、ポリメタクリルアミドなどのメタクリル系ポリマー、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリ酢酸ビニルなどのポリビニル系ポリマー、ポリエチレンカーボネートなどが使用できる。これらのバインダーは、通常溶液に溶かして用いられる。使用できる溶媒としては、水、アルコール類、エーテル類、セルソルブ類、ケトン類、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類などが挙げられる。

【0039】

有機バインダーの使用量は、その種類によって一概には言えないが、弁作用金属粉及び細孔形成剤の合計を 100 質量部としたときに、通常 1 ~ 15 質量部であり、好ましくは 3 ~ 10 質量部、さらに好ましくは 4 ~ 8 質量部である。

【0040】

本発明における弁作用金属粉と細孔形成剤とバインダーの混合物からなる造粒物は、例えば以下のようにして製造することができる。

【0041】

コンデンサ用弁作用金属粉、細孔形成剤及び有機バインダーを溶剤（トルエン等）に入れ、十分に混合する。混合には混合機を用いることができる。混合機としては、振とう混合機、V 型混合機、ピーズ混合機、ナウターミキサーなど、通常の装置が問題なく使用できる。混合における温度は、溶媒の沸点、凝固点により制限されるが、一般には、 -50 以上 120 以下、好ましくは -50 以上 50 以下、さらに好ましくは -10 以上 30 以下である。混合に要する時間は、5 分以上であれば特に制限はないが、通常 1 ~ 6 時間である。窒素、アルゴンなどの不活性ガスを用いて無酸素雰囲気下で行うことが

10

20

30

40

50

望ましい。その後、溶媒を留去しながら造粒する。

【0042】

溶媒の留去には、乾燥造粒機を用いることができる。乾燥造粒機としては、コニカルドライヤー、流動乾燥機、ナウターミキサー、ヘンシェルミキサーなどが挙げられる。溶媒の留去は、使用する溶媒の沸点にもよるが、減圧から加圧の適当な圧力のもと、常温から200で行われる。一般的には、減圧下、常温以上120以下が好ましい。

本発明における造粒物は、その平均粒径が10 μ m~1000 μ mが好ましく、15 μ m~500 μ mがさらに好ましく、20 μ m~300 μ mが特に好ましい。

【0043】

併作用金属粉と細孔形成剤は、前述のように各々単独に用いて混合物を調製しても良いし、併作用金属粉と細孔形成剤とをあらかじめ混合造粒した後に有機バインダーを用いて混合物を調製しても良い。併作用金属粉と細孔形成剤をあらかじめ混合造粒する場合、例えばトルエンなどの有機溶剤に併作用金属粉と細孔形成剤を入れ、上記の混合機及び乾燥造粒機を用いて混合し分散液を調製する。

この分散液は塗布または印刷を行うことができる。このときの分散液の溶剤を除く部分すなわち固形分の濃度範囲は1~80質量%が好ましく、1~50質量%が特に好ましい。

またこのときの分散液の粘度はJIS Z 8803に記載の方法で求められる。粘度の測定はB型粘度計、E型粘度計など一般の装置で求めることができる。粘度の範囲は20において0.1Pa $\cdot$ s以上であることが好ましく、0.2Pa $\cdot$ s以上が特に好ましい。またこのときのチクソトロピー指数の範囲は0.2~2であることが好ましく、0.3~1.6が特に好ましい。

上記分散液を用いて混合物を調製するには、これを造粒、乾燥した後、適当な圧力で300~1700の温度で、1分から100時間加熱することにより製造することができる。この時、無機バインダーや有機バインダーを用いても良い。熱履歴（温度、時間、回数）は、その温度にもよるが焼結体の比表面積の低下を招き、その結果、容量の低下を招く。したがって、熱履歴は少ない方が望ましい。

【0044】

本発明においては、併作用金属粉または成形体とする前の造粒物に、窒素、ホウ素、リン、硫黄、セレン、テルルからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素をドーブする工程を設けても良い。例えば、窒素ドーブでは、ガス窒化、イオン窒化、固体窒化等の方法が用いられる。中でも、ガス窒化法が、窒素をニオブ粒子の表面に均一にドーブできることから好ましい。また、このドーブ処理は、焼結する前の成形体に対して行なってもよいし、焼結後、細孔形成剤を除去する工程の前、あるいは細孔形成剤を除去した工程の後に行なっても良い。

【0045】

[2] 成形体

本発明における、成形とは、前記分散液を印刷または塗布する方法、併作用金属粉と細孔形成剤とバインダーの混合物からなる造粒物を圧縮成形する方法を言う。成形体とは、前記方法により成形されたものを言う。

分散液を印刷または塗布する方法による成形は、例えばドクターブレード、スクイズコートなどロール塗布法、メタルマスクなどによるスクリーン印刷法、凹版印刷法など公知の印刷手法によって分散液を基材に印刷する方法、鋳型に分散液を流し込むことによって成形する方法（ピロー成形、泥漿鋳込）などを用いることができる。

本発明における、併作用金属粉と細孔形成剤とバインダーの混合物からなる造粒物の成形体（以下、単に「成形体」と記載することがある。）は好ましくは自動成型機により作製できる。具体的には、造粒物を自動成型機のホッパーから金型に自然落下させながら計量し、リード線と共に成形する。このため、適度な流れ性や安息角を持たない造粒物では、ホッパーから金型に流れにくく安定に成形できない。結果として、成形体の質量、焼結体強度や形状のバラツキが大きくなり、欠け、割れが発生することもあり、漏れ電流値が

10

20

30

40

50

悪くなることがある。造粒物の平均粒子径が、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下では流れ性が悪くなり、 $1000\text{ }\mu\text{m}$ 以上では金型の角の部分への充填量にバラツキが生じる。したがって、造粒物の平均粒子径は、前述したように $10\text{ }\mu\text{m}\sim 1000\text{ }\mu\text{m}$ が好ましく、 $15\text{ }\mu\text{m}\sim 500\text{ }\mu\text{m}$ がさらに好ましく、 $20\text{ }\mu\text{m}\sim 300\text{ }\mu\text{m}$ が特に好ましい。また、本発明における造粒物は、傾斜法における安息角が 60° 以下、特に $10\sim 50^\circ$ が好ましい。本発明における造粒物の流れ性（日本工業規格 Z 2504の方法で測定）としては、単位時間あたり流れる体積としては多ければ多いほどよい。通常、 $0.1\text{ cm}^3/\text{s}$ 以上であることが好ましく、 $0.2\text{ cm}^3/\text{s}$ 以上さらに好ましく、 $0.3\text{ cm}^3/\text{s}$ 以上であることが特に好ましい。流れ性が良好であれば、球状、棒状、扁平状、フレーク状など、形状に左右されず好適に使用できるが、通常、球状または棒状が好ましい。造粒物の短軸径と長軸径の比が、短軸1に対して長軸が50以下が好ましく、長軸が10以下がさらに好ましく、長軸が5以下が特に好ましい。

10

20

30

40

50

【0046】

リード線を用いずに成形体を作製し、焼結後の細孔形成剤を含む焼結体、または焼結及び細孔形成剤除去をした後の焼結体にリード線を溶接しても良い。この溶接には、スポット溶接が好んで用いられる。リード線としては、弁作用をもつタンタル、ニオブ、アルミニウム、およびそれらの化合物、合金などが好適に使用できるが、例えば焼結したニオブ粉との接着性の関係からニオブ、一部窒化したニオブ、ニオブ合金が好ましい。本発明のニオブ粉と同じ組成のニオブリード線が更に好ましい。すなわち、一部窒化したニオブ粉を用いる場合は、一部窒化したニオブリード線を用い、ニオブ合金粉を用いる場合はニオブ合金リード線を用いることが好ましい。

【0047】

[3] 焼結処理

このようにして得られた成形体は焼結処理に付される。焼結条件は、使用する細孔形成剤の融点、沸点、および/または使用する弁作用金属粉、弁作用金属化合物、弁作用金属合金の融点、沸点により左右されるが、アルゴン、ヘリウムなどの不活性ガス存在下、または高減圧下（例えば $10^{-4}\sim 10^{-1}\text{ Pa}$ ）、 $700\sim 2000$ で1分から100時間加熱して行われる。好ましい焼結温度は $800\sim 1500$ 、さらに好ましい焼結温度は $1000\sim 1300$ である。

【0048】

焼結温度に達する前に有機バインダーを除去する工程を設けることができる。有機バインダーの除去は、例えば減圧下（ $10^{-1}\sim 10^{-3}\text{ Pa}$ ）、焼結温度よりも低い $200\sim 600$ で10分～10時間処理することにより行なうことができる。焼結処理前に有機バインダーの除去処理工程を設けることにより、有機バインダーをより完全に除去することができる。

また、金属粉として弁作用金属、弁作用金属化合物または弁作用金属合金の水素化物を用いた場合は、焼結工程中または焼結工程前に水素を除去する工程を設けることができる。水素の除去（脱水素）は、例えば減圧下（ $10^{-1}\sim 10^{-3}\text{ Pa}$ ）、 $300\sim 600$ で10分～100時間処理することにより行なうことができる。

【0049】

焼結終了後、弁作用金属焼結体の温度（品温とも略する。）が 30 以下になるまで冷却し、 0.01 体積%～ 10 体積%、好ましくは 0.1 体積%～ 1 体積%の酸素を含む窒素やアルゴンなどの不活性ガスを品温が 30 を超えないように徐々に加え、8時間以上放置後取り出す。

【0050】

[4] 細孔形成剤の除去

焼結後、焼結体に含まれる細孔形成剤を除去して、本発明のコンデンサ陽極用弁作用金属焼結体を製造する。細孔形成剤を除去する方法としては、溶媒に溶解することにより除去する方法が挙げられる。用いる溶媒は、溶解すべき細孔形成剤の溶解度が十分に得られる溶媒であればよく、好ましくは安価で残留しにくいものがよい。

例えば、細孔形成剤が水溶性ならば、溶媒としては水を用いることができる。

細孔形成剤が有機溶剤可溶性ならば、溶媒としては有機溶媒を用いることができる。有機溶媒としては、メタノール、エタノール等のアルコール類、アセトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、ジメチルスルホキシド(DMSO)等が使用できる。

細孔形成剤が酸可溶性ならば、溶媒として硝酸、硫酸、リン酸、硼酸、炭酸、フッ化水素酸、塩酸、臭化水素酸、沃化水素酸、有機酸等の酸性溶媒を用いることができる。

細孔形成剤がアルカリ可溶性ならば、溶媒としてアルカリ金属の水酸化物、アルカリ土類金属の水酸化物、アンモニア等のアルカリ性溶媒を用いることができる。

細孔形成剤が可溶性錯体を形成するならば、溶媒としてその配位子となるアンモニア、エチレンジアミン等のアミン類、グリシン等のアミノ酸類、トリポリリン酸ナトリウム等のポリリン酸類、クラウンエーテル類、チオ硫酸ナトリウム等のチオ硫酸塩、エチレンジアミン四酢酸等のキレート剤等の溶液を用いることができる。

また、塩化アンモニウム、硝酸アンモニウム、硫酸アンモニウムなどのアンモニウム塩の溶液や、陽イオン交換樹脂、陰イオン交換樹脂なども好適に使用できる。

【0051】

細孔形成剤の溶媒による除去を考慮した場合の細孔形成剤と溶媒との組み合わせとしては、例えば、酸化バリウムと水、炭酸カルシウムと塩酸、酸化アルミニウムと水酸化ナトリウム水溶液、酸化ハフニウムとメチルイソブチルケトン、炭酸マグネシウムとエチレンジアミン四酢酸4ナトリウム塩水溶液等が挙げられる。

【0052】

細孔形成剤を溶解除去する温度は、低いことが望ましい。弁作用金属は酸素との親和性が高いため、溶解除去する温度が高いと弁作用金属表面が酸化される。したがって、溶解除去する温度は50以下が好ましい。さらには-10~40が好ましく、特に0~30が好ましい。また、前記理由により、溶解除去する際に発熱が少ない方法を選択することが好ましい。例えば、細孔形成剤に金属酸化物や金属炭酸物を用いた場合、酸で溶解除去する方法は、中和熱などが発生する。したがって、例えば、水や有機溶剤に溶解させる方法、硝酸アンモニウム塩水溶液やエチレンジアミン4酢酸などを用いて可溶性錯体を形成する方法、イオン交換樹脂を含む溶液に溶解する方法などの発熱しにくい方法を選択することが好ましい。

【0053】

これら溶媒を用いて細孔形成剤を除去した後、十分に水洗して、溶媒を除去する。例えば、硝酸や塩化アンモニウムなどを溶媒として細孔形成剤を除去し、イオン交換水を用いて硝酸や塩化アンモニウム溶媒を水洗除去する場合、水洗後のイオン交換水の電気伝導度が $5\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下となるまで水洗することが望ましい。十分に洗浄した後、適当な圧力の下、120以下、好ましくは80以下、さらに好ましくは50以下で乾燥する。減圧下の方が乾燥時間が短く、乾燥温度も低くできる。乾燥終了後、徐酸化して本発明の焼結体が得られる。

【0054】

本発明の製造方法で作製した焼結体は、陰極剤の含浸に適した細孔直径分布のピークトップが、 $0.01\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ の範囲内にある。体積が 10mm^3 未満の小さな焼結体はもちろんなこと、特に焼結体の最も薄い部分の厚さが1mm以上あり、焼結体の体積が 10mm^3 以上である大型の焼結体においても、細孔ピークトップを $0.3\mu\text{m}$ 以上、さらには $0.5\mu\text{m}$ 以上に調整することが可能である。

さらに、焼結体の体積が 10mm^3 以上で空孔率が55体積%以上である大型の焼結体についても、直径 $1\mu\text{m}$ 以上の細孔容積が全空孔容積の10体積%以上に調整でき、細孔直径分布のピークを $0.3\mu\text{m}$ 以上、さらには $0.5\mu\text{m}$ 以上に複数存在させることが可能であり、直径 $1\mu\text{m}$ 以上の細孔容積を全空孔容積の13体積%以上にすることも可能である。

【0055】

本発明の製造方法により得られる焼結体の密度は、ニオブでは通常 $4.0\text{g}/\text{ml}$ 以下

、タンタルでは通常 8.0 g / ml 以下となる。密度がニオブで 4.0 g / ml 以下、タンタルで 8.0 g / ml 以下であれば、陰極剤の種類にもよるが、その含浸性が良好となる。例えば、 CV 値が $200000 \mu\text{F V / g}$ の高容量のニオブ粉を、本発明の方法で、成形体密度 2.8 g / ml 、成形体体積 25 mm^3 に調整して 1150 で焼結した場合、焼結体体積は約 22 mm^3 になり、焼結体密度は 3.2 g / ml 、比表面積 $0.17 \text{ m}^2 (0.0077 \text{ m}^2 / \text{mm}^3)$ になるが、細孔形成剤を用いない場合、必要以上に焼結が進み、焼結体体積は約 17 mm^3 になり、焼結体密度は 4.2 g / ml 、比表面積 $0.10 \text{ m}^2 (0.0059 \text{ m}^2 / \text{mm}^3)$ になる。

焼結体密度の増加は陰極剤の含浸性をより困難にしてコンデンサにおける容量出現率を低下させ、比表面積の低下は焼結体の容量の低下を招く。細孔形成剤を用いない方法では、 $200000 \mu\text{F / g}$ の高容量ニオブ粉を用いても、約 $400 \mu\text{F / 個}$ (約 20 mm^3 の焼結体) 程度のコンデンサしか得られない。

【0056】

本発明の方法を用いれば、高い容量出現率と高い焼結体の容量を同時に達成でき、約 $750 \mu\text{F / 個}$ (約 20 mm^3 の焼結体) コンデンサを作製することができる。前述のように熱履歴の少ない1次粉を用いれば、より低い温度での焼結が可能で、その結果、約 20 mm^3 の焼結体について $800 \mu\text{F / 個}$ 以上、さらには $1000 \mu\text{F / 個}$ 以上の容量を持つ焼結体も作製可能である。

【0057】

本発明の方法で 10 mm^3 の焼結体を作製した場合の比表面積は $0.005 \text{ m}^2 / \text{mm}^3$ 以上であり、前述のように熱履歴の少ない1次粉を用いれば、比表面積を $0.01 \text{ m}^2 / \text{mm}^3$ 以上にすることもできる。また、焼結体の体積を 50 mm^3 、 100 mm^3 と大きくしても陰極剤含浸率の大きな低下が見られず、ESRは安定している。

【0058】

本発明の焼結体は、一例として、 1200 で焼結した場合、 CV 値 (0.1 質量% 磷酸水溶液中で、 80 120 分化成した場合の化成電圧値と 120 Hz での容量との積) が、 $40000 \sim 400000 \mu\text{F V / g}$ となる。

【0059】

[5] コンデンサ素子

次に、コンデンサ素子の製造について説明する。

前述した焼結体を一方の電極とし、対電極との間に介在した誘電体とからコンデンサを製造することができる。例えば、ニオブ焼結体を一方の電極とし、その焼結体表面 (細孔内表面含む。) 上に誘電体を形成し、前記誘電体上に対電極を設け、コンデンサを構成する。

【0060】

ここでコンデンサの誘電体としては、酸化ニオブを主体とする誘電体が好ましく、特に五酸化ニオブを主体とする誘電体が好ましい。五酸化ニオブを主体とする誘電体は、例えば、一方の電極であるニオブ焼結体を電解酸化することによって得られる。ニオブ電極を電解液中で電解酸化するには、通常プロトン酸水溶液、例えば、 0.1% リン酸水溶液、硫酸水溶液または 1% の酢酸水溶液、アジピン酸水溶液等を用いて行われる。このように、ニオブ電極を電解液中で化成して酸化ニオブ誘電体を得る場合、本発明のコンデンサは、電解コンデンサとなりニオブ電極が陽極となる。

【0061】

本発明のコンデンサにおいて、ニオブ焼結体の対電極 (対極) は格別限定されるものではなく、例えば、アルミ電解コンデンサ業界で公知である電解液、有機半導体及び無機半導体から選ばれた少なくとも1種の材料 (化合物) が使用できる。

【0062】

電解液の具体例としては、イソブチルトリプロピルアンモニウムボロテトラフルオリド電解質を 5 質量% 溶解したジメチルホルムアミドとエチレングリコールの混合溶液、テトラエチルアンモニウムボロテトラフルオリドを 7 質量% 溶解したプロピレンカーボネ

10

20

30

40

50

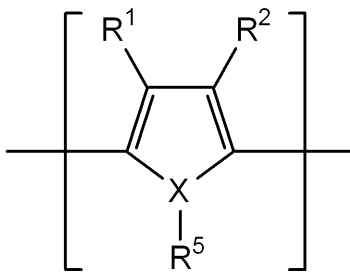
ートとエチレングリコールの混合溶液などが挙げられる。

【 0 0 6 3 】

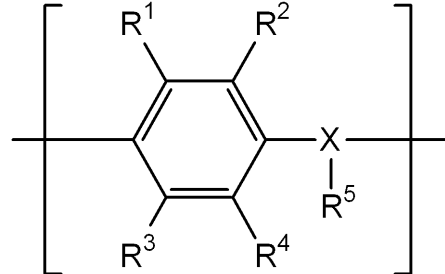
有機半導体の具体例としては、ベンゾピロリン 4 量体とクロラニルからなる有機半導体、テトラチオテトラセンを主成分とする有機半導体、テトラシアノキノジメタンを主成分とする有機半導体、あるいは下記一般式 (1) または一般式 (2) で表される繰り返し単位を含む導電性高分子が挙げられる。

【 0 0 6 4 】

【 化 3 】



(1)



(2)

10

【 0 0 6 5 】

式中、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立して水素原子、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、アルコキシ基あるいはアルキルエステル基、またはハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、1 級、2 級もしくは 3 級アミノ基、 CF_3 基、フェニル基及び置換フェニル基からなる群から選ばれる一価基を表わす。 R^1 と R^2 及び R^3 と R^4 の炭化水素鎖は互いに任意の位置で結合して、かかる基により置換を受けている炭素原子と共に少なくとも 1 つ以上の 3 ~ 7 員環の飽和または不飽和炭化水素の環状構造を形成する二価鎖を形成してもよい。前記環状の結合鎖は、その任意の位置にカルボニル、エーテル、エステル、アミド、スルフィド、スルフィニル、スルホニル、イミノの結合を含んでもよい。X は酸素、硫黄または窒素原子を表し、 R^5 は X が窒素原子の時のみ存在して、独立して水素原子または炭素数 1 ~ 10 の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基を表す。

20

30

【 0 0 6 6 】

さらに、本発明においては前記一般式 (1) または一般式 (2) の $R^1 \sim R^4$ は、好ましくは、それぞれ独立して水素原子、炭素数 1 ~ 6 の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基またはアルコキシ基を表し、 R^1 と R^2 及び R^3 と R^4 は互いに結合して環状になっていてもよい。

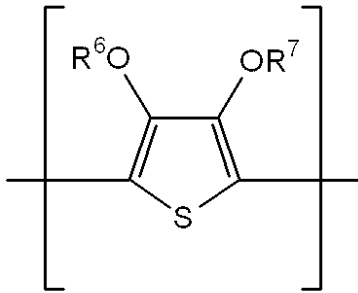
【 0 0 6 7 】

本発明においては、前記一般式 (1) で表される繰り返し単位を含む導電性高分子は、好ましくは下記一般式 (3) で示される構造単位を繰り返し単位として含む導電性高分子である。

【 0 0 6 8 】

40

【化 4】



(3)

10

【0069】

式中、 R^6 及び R^7 は、各々独立して水素原子、炭素数1～6の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、または該アルキル基が互いに任意の位置で結合して、2つの酸素元素を含む少なくとも1つ以上の5～7員環の飽和炭化水素の環状構造を形成する置換基を表わす。また、前記環状構造には置換されていてもよいビニレン結合を有するもの、置換されていてもよいフェニレン構造のものが含まれる。

【0070】

このような化学構造を含む導電性高分子は、ドーパントがドーブされる。ドーパントには公知のドーパントが制限なく使用できる。

20

【0071】

一般式(1)または一般式(2)で表される繰り返し単位を含む重合体としては、例えば、ポリアニリン、ポリオキシフェニレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリチオフェン、ポリフラン、ポリピロール、ポリメチルピロール、及びこれらの置換誘導体や共重合体などが挙げられる。中でもポリピロール、ポリチオフェン及びこれらの置換誘導体(例えば、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)等)が好ましい。

【0072】

無機半導体の具体例としては、二酸化鉛または二酸化マンガンの主成分とする無機半導体、四三酸化鉄からなる無機半導体などが挙げられる。このような半導体は単独でも、または二種以上組み合わせて使用してもよい。

30

【0073】

上記有機半導体及び無機半導体として、電導度 $10^{-2} S/cm \sim 10^3 S/cm$ の範囲のものを使用すると、作製したコンデンサのインピーダンス値がより小さくなり高周波での容量を更に一層大きくすることができる。

【0074】

前記導電性高分子層を製造する方法としては、例えばアニリン、チオフェン、フラン、ピロール、メチルピロールまたはこれらの置換誘導体の重合性化合物を、脱水素的2電子酸化の酸化反応を充分行わせ得る酸化剤の作用で重合する方法が採用される。重合性化合物(モノマー)からの重合反応は、例えばモノマーの気相重合、溶液重合等があり、誘電体を有するニオブ焼結体の表面に形成される。導電性高分子が有機溶媒可溶性であり、溶液として塗布可能な場合には、表面に塗布して形成する方法が採用される。

40

【0075】

溶液重合による好ましい製造方法の1つとして、誘電体層を形成したニオブ焼結体を、酸化剤を含む溶液(溶液1)に浸漬し、次いでモノマー及びドーパントを含む溶液(溶液2)に浸漬して重合し、表面に導電性高分子層を形成する方法が例示される。また、前記焼結体を、溶液2に浸漬した後で溶液1に浸漬してもよい。また、前記溶液2を、ドーパントを含まないモノマー溶液としてもよい。また、ドーパントを使用する場合、酸化剤を含む溶液に共存させて使用してもよい。

【0076】

50

このような重合工程の操作を、誘電体を有する前記ニオブ焼結体に対して1回以上、好ましくは3～20回繰り返すことによって緻密で層状の導電性高分子層を容易に形成することができる。

【0077】

本発明のコンデンサの製造方法においては、酸化剤はコンデンサ性能に悪影響を及ぼすことなく、その酸化剤の還元体がドーパントになって導電性高分子の電動度を向上させるものであれば良く、工業的に安価で製造上取り扱いの容易な酸化剤が好まれる。

【0078】

このような酸化剤としては、具体的には、例えば FeCl_3 や FeClO_4 、 Fe （有機酸アニオン）塩等の Fe （III）系化合物類、または無水塩化アルミニウム／塩化第一銅、アルカリ金属過硫酸塩類、過硫酸アンモニウム塩類、過氧化物類、過マンガン酸カリウム等のマンガノ類、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-1,4-ベンゾキノ（DDQ）、テトラクロロ-1,4-ベンゾキノ、テトラシアノ-1,4-ベンゾキノ等のキノノ類、よう素、臭素等のハロゲン類、過酸、硫酸、発煙硫酸、三酸化硫黄、クロロ硫酸、フルオロ硫酸、アミド硫酸等のスルホン酸、オゾン等及びこれら複数の酸化剤の組み合わせが挙げられる。

【0079】

これらの中で、前記 Fe （有機酸アニオン）塩を形成する有機酸アニオンの基本化合物としては、有機スルホン酸または有機カルボン酸、有機リン酸、有機ホウ酸等が挙げられる。有機スルホン酸の具体例としては、ベンゼンスルホン酸やp-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、 α -スルホ-ナフタレン、 β -スルホ-ナフタレン、ナフタレンジスルホン酸、アルキルナフタレンスルホン酸（アルキル基としてはブチル、トリイソプロピル、ジ-t-ブチル等）等が使用される。

【0080】

一方、有機カルボン酸の具体例としては、酢酸、プロピオン酸、安息香酸、シュウ酸等が挙げられる。さらに本発明においては、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリビニル硫酸ポリ- α -メチルスルホン酸、ポリエチレンスルホン酸、ポリリン酸等の高分子電解質アニオンも使用される。なお、これら有機スルホン酸または有機カルボン酸は単なる例示であり、これらに限定されるものではない。また、前記アニオンの対カチオンとしては、 H^+ 、 Na^+ 、 K^+ 等のアルカリ金属イオン、または水素原子やテトラメチル基、テトラエチル基、テトラブチル基、テトラフェニル基等で置換されたアンモニウムイオン等が例示されるが、これらに限定されるものではない。前記の酸化剤のうち、特に好ましいのは、3価の Fe 系化合物類、または塩化第一銅系、過硫酸アルカリ塩類、過硫酸アンモニウム塩類酸類、キノノ類を含む酸化剤である。

【0081】

導電性高分子の製造方法において必要に応じて共存させるドーパント能を有するアニオン（酸化剤の還元体アニオン以外のアニオン）は、前述の酸化剤から産生される酸化剤アニオン（酸化剤の還元体）を対イオンに持つ電解質アニオンまたは他の電解質アニオンを使用することができる。具体的には例えば、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- の如き15族元素のハロゲン化物アニオン、 BF_4^- の如き13族元素のハロゲン化物アニオン、 I^- （ I_3^- ）、 Br^- 、 Cl^- の如きハロゲンアニオン、 ClO_4^- の如き過ハロゲン酸アニオン、 AlCl_4^- 、 FeCl_4^- 、 SnCl_5^- 等の如きルイス酸アニオン、あるいは NO_3^- 、 SO_4^{2-} の如き無機酸アニオン、またはp-トルエンスルホン酸やナフタレンスルホン酸、炭素数1～5のアルキル置換ナフタレンスルホン酸等のスルホン酸アニオン、 CF_3SO_3^- 、 CH_3SO_3^- の如き有機スルホン酸アニオン、または CH_3COO^- 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ のごときカルボン酸アニオン等のプロトン酸アニオンを挙げることができる。

【0082】

また、同じく、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリビニル硫酸、ポリ- α -メチルスルホン酸、ポリエチレンスルホン

10

20

30

40

50

酸、ポリリン酸等の高分子電解質のアニオン等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。好ましくは、高分子系及び低分子系の有機スルホン酸化合物あるいはポリリン酸化合物のアニオンが挙げられ、望ましくは芳香族系のスルホン酸化合物（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ナフタレンスルホン酸ナトリウム等）がアニオン供出化合物として用いられる。

【0083】

有機スルホン酸アニオンのうち、さらに有効なドーバントとしては、分子内に一つ以上のスルホアニオン基（ $-SO_3^-$ ）とキノン構造を有するスルホキノン化合物や、アントラセンスルホン酸アニオンが挙げられる。

【0084】

前記スルホキノン化合物のスルホキノンアニオンの基本骨格として、p - ベンゾキノン、o - ベンゾキノン、1, 2 - ナフトキノン、1, 4 - ナフトキノン、2, 6 - ナフトキノン、9, 10 - アントラキノン、1, 4 - アントラキノン、1, 2 - アントラキノン、1, 4 - クリセンキノン、5, 6 - クリセンキノン、6, 12 - クリセンキノン、アセナフトキノン、アセナフテンキノン、カンホルキノン、2, 3 - ボルナンジオン、9, 10 - フェナントレンキノン、2, 7 - ピレンキノンが挙げられる。

【0085】

対電極（対極）が固体の場合には、所望により用いられる外部引き出しリード（例えば、リードフレームなど）との電氣的接触をよくするため、その上に導電体層を設けてもよい。

【0086】

導電体層は、例えば、導電ペーストの固化、メッキ、金属蒸着、耐熱性の導電樹脂フィルムなどにより形成することができる。導電ペーストとしては、銀ペースト、銅ペースト、アルミペースト、カーボンペースト、ニッケルペーストなどが好ましいが、これらは、1種を用いても2種以上を用いてもよい。2種以上を用いる場合、混合してもよく、または別々の層として重ねてもよい。導電ペースト適用した後、空気中に放置するか、または加熱して固化せしめる。メッキとしては、ニッケルメッキ、銅メッキ、銀メッキ、アルミメッキなどが挙げられる。また、蒸着金属としては、アルミニウム、ニッケル、銅、銀などが挙げられる。

【0087】

具体的には、例えば第二の電極上にカーボンペースト、銀ペーストを順次積層し、エポキシ樹脂のような材料で封止してコンデンサが構成される。このコンデンサは、ニオブ焼結体と一体に焼結成形された、または後で溶接されたニオブまたはタンタルリードを有していてもよい。

【0088】

以上のような構成の本発明のコンデンサは、例えば、樹脂モールド、樹脂ケース、金属性の外装ケース、樹脂のディッピング、ラミネートフィルムによる外装により各種用途のコンデンサ製品とすることができる。

【0089】

また、対電極が液体の場合には、前記両極と誘電体から構成されたコンデンサを、例えば、対電極と電氣的に接続した缶に収納してコンデンサが形成される。この場合、ニオブ焼結体の電極側は、前記したニオブまたはタンタルリードを介して外部に導出すると同時に、絶縁性ゴムなどにより缶との絶縁がはかられるように設計される。

【0090】

以上、説明した本発明の実施態様にしたがって製造したコンデンサ用弁作用金属焼結体は、特に焼結体の体積が 10 mm^3 以上である大型の焼結体の陰極剤の含浸性に効果があり、該焼結体からコンデンサを製造することにより、高容量、低ESR、低 $\tan\delta$ が達成でき、漏れ電流値の小さい長期信頼性の良好なコンデンサを得ることができる。

【0091】

また、本発明のコンデンサは、従来のタンタルコンデンサよりも容積の割に静電容量が

10

20

30

40

50

大きく、より小型のコンデンサ製品を得ることができる。

【0092】

このような特性を持つ本発明のコンデンサは、例えば、アナログ回路及びデジタル回路中で多用されるバイパスコンデンサ、カップリングコンデンサとしての用途や電源回路の平滑用、ノイズフィルター用として、従来のタンタルコンデンサの用途にも適用できる。

【0093】

一般に、このようなコンデンサは電子回路中で多用されるので、本発明のコンデンサを用いれば、電子部品の配置や排熱の制約が緩和され、信頼性の高い電子回路を、従来より狭い空間に収めることができる。

【0094】

さらに、本発明のコンデンサを用いれば、従来より小型で信頼性の高い電子機器、例えば、コンピュータ、PCカード等のコンピュータ周辺機器、携帯電話などのモバイル機器、家電製品、車載機器、人工衛星、通信機器等を得ることができる。

【実施例】

【0095】

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。なお、各例におけるタッピング密度、安息角、粒子径、細孔直径、コンデンサの容量、漏れ電流値、容量出現率、及び耐湿性は以下の方法により測定した。

【0096】

(1) 焼結体の空孔率

焼結体の外形寸法と質量から焼結体の嵩密度を求め、ピクノメータにより焼結体の真密度を求め、下記式に従い焼結体の空孔率を算出した。

【数1】

$$\text{空孔率 (\%)} = \{1 - (\text{嵩密度} / \text{真密度})\} \times 100$$

【0097】

(2) 粒子径測定

マイクロトラック社製粒度分布測定装置 (Microtrac, Inc; HRA 9320-X100) を用い、粒度分布をレーザー回折散乱法で測定した。その累積体積%が、50体積%に相当する粒径値 (D_{50} ; μm) を平均粒子径とした。

【0098】

(3) 細孔直径測定

マイクロメリティクス社製装置 (Micromeritics Instrument Corporation; Poresier 9320) を用い細孔分布を水銀圧入法で測定した。

なお、本発明では、圧入量の変化率から極大値を求め、極大値が示す細孔直径をピークトップとした。極大値が複数ある場合は、それぞれをピークトップとした。

【0099】

(4) 1 μm 以上の細孔容積率

マイクロメリティクス社製装置 (Micromeritics Instrument Corporation; Poresier 9320) を用い細孔分布を水銀圧入法で測定した。

本発明では、全細孔容積量 (ml) 中の 1 μm 以上の細孔容積量 (ml) の割合を 1 μm 以上の細孔容積率 (体積%) とした。

【0100】

(5) 陽極焼結体の容量

0.1% 燐酸水溶液中で、80 , 20 V の条件で 600 分間化成したときの焼結体を、室温下、30% 硫酸中、バイアス 1.5 V、120 Hz で測定した容量を陽極焼結体の容量とした。

【0101】

(6) コンデンサの容量及び $\tan \delta$ の測定

室温において、作製したチップの端子間にヒューレットパッカード社製 L C R 測定器を接続し、バイアス 1.5 V、120 Hz での容量および $\tan \delta$ 測定値をチップ加工したコンデンサの容量、および $\tan \delta$ とした。

【0102】

(7) コンデンサの漏れ電流測定

室温において、作製したチップの端子間に直流電圧 6.3 V を 1 分間印加し続けた後に測定された電流値をチップに加工したコンデンサの漏れ電流値とした。

【0103】

(8) コンデンサの E S R 測定

室温において、作製したチップの端子間にヒューレットパッカード社製 L C R 測定器を接続し、100 kHz、1.5 V D C、0.5 V r m s . での E S R 測定値をチップ加工したコンデンサの E S R とした。

【0104】

(9) コンデンサの容量出現率

0.1 % 燐酸水溶液中で、80 , 20 V の条件で 600 分間化成したときの焼結体について、30 % 硫酸中、バイアス 1.5 V、120 Hz で測定した容量に対するコンデンサ形成後の容量の割合 (%) で表現した。

(10) コンデンサの耐湿性

作製したコンデンサを 60 95 % R H で 2000 時間放置したときの容量が、初期値の 110 % 未満の個数で表現した。110 % 未満の個数が多いほど、耐湿性は良好と判断した。

(11) コンデンサの E S R 安定性

作製したコンデンサを 60 95 % R H で 2000 時間放置したときの E S R 値が、初期値の 100 ± 10 % 未満の個数で表現した。 100 ± 10 % 未満の個数が多いほど、E S R の安定性は良好と判断した。

【0105】

また、実施例及び比較例の焼結体からのコンデンサの作製は以下の 1 ~ 4 のいずれかの方法により行なった。

【0106】

コンデンサの作製法 1 :

20 V の電圧で、0.1 % リン酸水溶液を用い、6 時間電解酸化して、表面に誘電体酸化皮膜を形成した弁作用金属陽極焼結体を各 100 個用意した。次に、60 % 硝酸マンガノ水溶液に浸漬後 220 で 30 分加熱する操作を繰り返して、誘電体酸化皮膜上に対電極層として二酸化マンガン層を形成した。引き続き、その上に、カーボン層、銀ペースト層を順次積層した。次にリードフレームを載せた後、全体をエポキシ樹脂で封止して、チップ型コンデンサを作製した。

【0107】

コンデンサの作製法 2 :

20 V の電圧で、0.1 % リン酸水溶液を用い、6 時間電解酸化して、表面に誘電体酸化皮膜を形成した弁作用金属焼結体を各 100 個用意した。次に、35 % 酢酸鉛水溶液と 35 % 過硫酸アンモニウム水溶液の 1 : 1 (容量比) 混合液に浸漬後、40 で 1 時間反応させる操作を繰り返して、誘電体酸化皮膜上に対電極層として二酸化鉛と硫酸鉛の混合層を形成した。引き続き、その上に、カーボン層、銀ペースト層を順次積層した。次にリードフレームを載せた後、全体をエポキシ樹脂で封止して、チップ型コンデンサを作製した。

【0108】

コンデンサの作製法 3 :

20 V の電圧で、0.1 % リン酸水溶液を用い、6 時間電解酸化して、表面に誘電体酸化皮膜を形成した弁作用金属焼結体を各 100 個用意した。次に、誘電体酸化被膜の上に、過硫酸アンモニウム 10 % 水溶液とアントラキノンスルホン酸 0.5 % 水溶液の等量混

10

20

30

40

50

合液を接触させた後、ピロール蒸気を触れさせる操作を少なくとも5回行うことによりポリピロールからなる対電極（対極）を形成した。引き続き、その上に、カーボン層、銀ペースト層を順次積層した。次にリードフレームを載せた後、全体をエポキシ樹脂で封止して、チップ型コンデンサを作製した。

【0109】

コンデンサの作製法4：

20Vの電圧で、0.1%リン酸水溶液を用い、6時間電解酸化して、表面に誘電体酸化皮膜を形成した弁作用金属焼結体を各100個用意した。次に、この弁作用金属焼結体を、過硫酸アンモニウム25質量%を含む水溶液（溶液1）に浸漬した後引き上げ、80で30分乾燥させ、次いで誘電体を形成した焼結体を、3,4-エチレンジオキシチオフエン18質量%を含むイソプロパノール溶液（溶液2）に浸漬した後引き上げ、60の雰囲気中に10分放置することにより酸化重合を行った。これを再び溶液1に浸漬し、さらに前記と同様に処理した。溶液1に浸漬してから酸化重合を行うまでの操作を8回繰り返した後、50の温水で10分洗浄を行い、100で30分乾燥を行うことにより、導電性のポリ（3,4-エチレンジオキシチオフエン）からなる対電極（対極）を形成した。引き続き、その上に、カーボン層、銀ペースト層を順次積層した。次にリードフレームを載せた後、全体をエポキシ樹脂で封止して、チップ型コンデンサを作製した。

【0110】

実施例1：

室温下、樟脳500gをトルエン10Lに溶解させた。この溶液に、水素化ニオブを粉碎する方法で作製した平均粒径0.5μmの水素化ニオブ粉8.4kg、平均粒径0.7μmの酸化バリウム粉800g、平均粒径2μmの酸化バリウム粉800gを分散させた。ジルコニアビーズを用いて、ダイノミルで1時間混合した。このスラリーをナウターミキサーに入れ、 1×10^2 Pa、80の条件で減圧乾燥すると共に造粒して、平均粒径が120μmの水素化ニオブと酸化バリウムと樟脳の混合造粒物を得た。この混合造粒物を 1×10^2 Pa以下の減圧下、480で脱水素して水素化ニオブをニオブに変換すると共に樟脳を除去して、平均粒径が120μmの硬いニオブと酸化バリウムの混合造粒物10kgを得た。トルエン5Lにポリイソブチルメタクリレート300gを溶解した溶液に硬いニオブと酸化バリウムの混合造粒物を分散し、コニカルドライヤーを用い、 1×10^2 Pa、80の条件で減圧乾燥して、平均粒径が120μmのニオブと酸化バリウムとポリイソブチルメタクリレートの混合造粒物を得た。

【0111】

このようにして得られた、混合造粒物をタンタル素子自動成型機（株式会社精研製、TAP-2R）のホッパーに入れ、0.3mmφのニオブ線と共に自動成形し、大きさがおよそ3.3mm×1.8mm×4.3mm（約25mm³）となるように成形体を得た。この成形体のニオブ換算成形体密度は2.8g/ml（ニオブ量72mg）であった。

【0112】

次にこれらの成形体を $10^{-2} \sim 10^2$ Pa、250～400で3時間加熱し、ポリイソブチルメタクリレートを分解除去し、 4×10^{-3} Paの減圧下、1150で30分間放置して焼結した後、品温が30以下になるまで冷却した。0.1体積%の酸素を含む窒素ガスを品温が30を超えないように徐々に加えて減圧除去する操作を、品温が変化しなくなるまで繰り返した後、8時間以上放置して酸化バリウム混合のニオブ焼結体を取り出した。

【0113】

この酸化バリウム混合のニオブ焼結体1000個とイオン交換水1000gをポリテトラフルオロエチレン製の容器に入れ、15以下になるように冷却した。これとは別に、15以下に冷却した、60%硝酸600g、30%過酸化水素150g、イオン交換水750gの混合水溶液を用意し、この水溶液500gを攪拌しながら、水温が20を超えないように酸化バリウム混合のニオブ焼結体とイオン交換水の入っている容器に滴下し、酸化バリウムを溶解した。滴下終了後、さらに2時間攪拌を継続し、30分静置した後

、デカンテーションした。イオン交換水 2000 g を加え、30 分攪拌後、30 分静置した後、デカンテーションした。この操作を 5 回繰り返し、さらに、ニオブ焼結体をポリテトラフルオロエチレン製のカラム入れ、イオン交換水を流しながら 4 時間水洗浄を行い、酸化バリウムをバリウム塩として除去した。この時の洗浄水の電気伝導度は $0.9 \mu\text{S}/\text{cm}$ であった。

【0114】

このニオブ焼結体を $1 \times 10^2 \text{ Pa}$ 、50 の条件で減圧乾燥した後、品温が 30 以下になるまで冷却した。0.1 体積%の酸素を含む窒素ガスを品温が 30 を超えないように徐々に加えて減圧除去する操作を、品温が変化しなくなるまで繰り返した後、8 時間以上放置してニオブリード線が植設されたニオブ焼結体を得た。この焼結体は、体積約 22 mm^3 、焼結体密度 $3.2 \text{ g}/\text{ml}$ 、比表面積 $0.0077 \text{ m}^2/\text{mm}^3$ 、空孔率は 63 % であった。また、 $0.7 \mu\text{m}$ と $2 \mu\text{m}$ に細孔直径ピークトップを有し、 $1 \mu\text{m}$ 以上の細孔容積は全空孔容積の 17 体積% であった。

10

【0115】

次に、この焼結体 100 個を用意し、20 V の電圧で、0.1 % リン酸水溶液を用い、600 分間電解化成して、表面に誘電体酸化皮膜を形成した。

この化成したニオブ陽極焼結体について、コンデンサの作製方法 4 を用いてチップ型コンデンサを作製した。このコンデンサの容量出現率は 98 % であり、容量は $766 \mu\text{F}$ / 個であった。

20

【0116】

実施例 2 ~ 4 :

成形する前 (実施例 2)、成形した後焼結する前 (実施例 3)、または焼結した後酸化バリウムを除去する前 (実施例 4) に、窒素雰囲気下、300 で 2 時間窒化処理した以外は、実施例 1 と同様の方法でニオブリード線が植設されたニオブ焼結体を得た。この焼結体 100 個を用意し、20 V の電圧で、0.1 % リン酸水溶液を用い、600 分間電解化成して、表面に誘電体酸化皮膜を形成した。さらにこれらの化成したニオブ陽極焼結体について、コンデンサの作製方法 1 ~ 3 を用いてチップ型コンデンサを作製した。この焼結体の物理物性とこのコンデンサの容量出現率、電気特性を表 1 ~ 3 に示す。

【0117】

実施例 5 :

30

酸化ニオブを還元する方法で、平均粒径約 $0.5 \mu\text{m}$ の一次粒子が凝集した平均粒径 $7 \mu\text{m}$ のニオブ二次凝集粉を用意した。室温下、ポリメチルメタクリル酸メチルエステル 300 g をトルエン 10 L に溶解させた。この溶液に、ニオブ凝集粉 8.5 kg、平均粒径 $0.9 \mu\text{m}$ の酸化カルシウム粉 1.5 kg を分散させた。ジルコニアビーズを用いて、ダイノミルで 1 時間混合した。このスラリーをナウターミキサーに入れ、 $1 \times 10^2 \text{ Pa}$ 、80 の条件で減圧乾燥すると共に造粒して、平均粒径が $180 \mu\text{m}$ のニオブと酸化カルシウムとのポリメチルメタクリル酸メチルエステル混合造粒物を得た。このようにして得られた混合造粒物をタンタル素子自動成型機 (株式会社精研製 TAP-2R) ホッパーに入れ、リード線を用いずに自動成形し、大きさがおよそ $3.3 \text{ mm} \times 1.8 \text{ mm} \times 4.3 \text{ mm}$ (約 25 mm^3) となるように成形体を作製した。この成形体のニオブ換算成形体密度は $3.0 \text{ g}/\text{ml}$ (ニオブ量 76 mg) であった。

40

【0118】

次にこの成形体を $10^{-2} \sim 10^2 \text{ Pa}$ 、250 ~ 400 で 3 時間加熱し、ポリメチルメタクリル酸メチルエステルを分解除去し、 $4 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ の減圧下、1200 で 30 分間放置して焼結したのち、品温が 30 以下になるまで冷却した。0.1 体積%の酸素を含む窒素ガスを品温が 30 を超えないように徐々に加え減圧除去する操作を、品温が変化しなくなるまで繰り返した後、8 時間以上放置して酸化カルシウム混合のニオブ焼結体を取り出した。

【0119】

この酸化カルシウム混合ニオブ焼結体 1000 個とイオン交換水 1000 g をポリテト

50

ラフルオロエチレン製の容器に入れ、15 以下になるように冷却した。これとは別に、20 以下に冷却した、60%硝酸600g、30%過酸化水素150g、イオン交換水750gの混合水溶液を用意し、この水溶液500gを攪拌しながら、水温が20 を超えないように酸化カルシウム混合のニオブ焼結体とイオン交換水の入っている容器に滴下し、酸化カルシウムを溶解した。滴下終了後、さらに2時間攪拌を継続し、30分静置した後、デカンテーションした。イオン交換水2000gを加え、30分攪拌の後、30分静置した後、デカンテーションした。この作業を5回繰り返し、さらに、ニオブ焼結体をポリテトラフルオロエチレン製のカラム入れ、イオン交換水を流しながら4時間水洗浄を行い、酸化カルシウムをカルシウム塩として除去した。この時の洗浄水の電気伝導度は、 $0.9 \mu S / cm$ であった。

10

【0120】

このニオブ焼結体を $1 \times 10^2 Pa$ 、50 の条件で減圧乾燥したのち、品温が30 以下になるまで冷却した。0.1体積%の酸素を含む窒素ガスを品温が30 を超えないように徐々に加えては減圧除去する操作を、品温が変化しなくなるまで繰り返した後、8時間以上放置してニオブ焼結体を得た。この焼結体に0.3mmφのニオブリード線をスポット溶接し、陽極用ニオブ焼結体を作製した。

【0121】

この焼結体は、体積約 $23 mm^3$ 、焼結体密度 $3.3 g / ml$ 、比表面積 $0.0073 m^2 / mm^3$ 、空孔率61%であった。また、 $0.8 \mu m$ に細孔直径ピークトップを有し、 $1 \mu m$ 以上の細孔容積は全空孔容積の19体積%であった。

20

【0122】

次に、この焼結体100個を用意し、20Vの電圧で、0.1%リン酸水溶液を用い、600分間電解化成して、表面に誘電体酸化皮膜を形成した。さらにこれらの化成したニオブ陽極焼結体について、コンデンサの作製方法4を用いてチップ型コンデンサを作製した。このコンデンサの容量出現率、及び電気特性を表1～3に示す。

【0123】

実施例6～24：

実施例1または実施例5と同様の方法で、平均粒径の異なるニオブ粉と、平均粒径の異なる複数の細孔形成剤を用い、パラフィン、植物油、樟脳、ポリアクリル系ポリマー、ポリメタクリル系ポリマーまたはポリビニル系ポリマーのバインダーを用いてニオブと細孔形成剤とバインダーの混合造粒物を得た後、成形し、1000 ～ 1500 で焼結し、細孔形成剤に適した溶媒を用いて細孔形成剤を除去した。この焼結体を実施例1または5と同様な方法で処理して、陽極用ニオブ焼結体を得た。さらに、この焼結体100個を用意し、20Vの電圧で、0.1%リン酸水溶液を用い、600分間電解化成して、表面に誘電体酸化皮膜を形成した。さらにこれらの化成したニオブ焼結体について、コンデンサの作製方法1～4を用いてチップ型コンデンサを作製した。この焼結体の物理物性とこのコンデンサの容量出現率、及び電気特性を表1～3に示す。

30

【0124】

実施例25：

五酸化ニオブを還元する方法で、平均粒径約 $0.3 \mu m$ の一次粒子が凝集した平均粒径 $6 \mu m$ の一酸化ニオブ二次凝集粉を用意した。室温下、ポリメチルメタクリル酸メチルエステル300gをトルエン10Lに溶解させた。この溶液に、ニオブ凝集粉8.5kg、平均粒径 $0.9 \mu m$ の酸化カルシウム粉1.5kgを分散させた。ジルコニアビーズを用いて、ダイノミルで1時間混合した。このスラリーをナウターミキサーに入れ、 $1 \times 10^2 Pa$ 、80 の条件で減圧乾燥すると共に造粒して、平均粒径が $170 \mu m$ の一酸化ニオブと酸化カルシウムとのポリメチルメタクリル酸メチルエステル混合造粒物を得た。このようにして得られた混合造粒物をタンタル素子自動成型機(株式会社精研製 TAP-2R)ホッパーに入れ、リード線を用いずに自動成形し、大きさがおよそ $3.3 mm \times 1.8 mm \times 4.3 mm$ (約 $25 mm^3$)となるように成形体を作製した。この成形体の一酸化ニオブ換算成形体密度は $3.0 g / ml$ (一酸化ニオブ量76mg)であった。

40

50

【0125】

次にこの成形体を $10^{-2} \sim 10^2 \text{ Pa}$ 、 $250 \sim 400$ で3時間加熱し、ポリメチルメタクリル酸メチルエステルを分解除去し、 $4 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ の減圧下、 1200 で30分間放置して焼結したのち、品温が 30 以下になるまで冷却した。 0.1 体積%の酸素を含む窒素ガスを品温が 30 を超えないように徐々に加え減圧除去する操作を、品温が変化しなくなるまで繰り返した後、8時間以上放置して酸化カルシウム混合の一酸化ニオブ焼結体を取り出した。

【0126】

この酸化カルシウム混合一酸化ニオブ焼結体 1000 個とイオン交換水 1000 g をポリテトラフルオロエチレン製の容器に入れ、 15 以下になるように冷却した。これとは別に、 20 以下に冷却した、 60% 硝酸 600 g 、 30% 過酸化水素 150 g 、イオン交換水 750 g の混合水溶液を用意し、この水溶液 500 g を攪拌しながら、水温が 20 を超えないように酸化カルシウム混合の一酸化ニオブ焼結体とイオン交換水の入っている容器に滴下し、酸化カルシウムを溶解した。滴下終了後、さらに2時間攪拌を継続し、 30 分静置した後、デカンテーションした。イオン交換水 2000 g を加え、 30 分攪拌の後、 30 分静置した後、デカンテーションした。この作業を5回繰り返し、さらに、一酸化ニオブ焼結体をポリテトラフルオロエチレン製のカラム入れ、イオン交換水を流しながら4時間水洗浄を行い、酸化カルシウムをカルシウム塩として除去した。この時の洗浄水の電気伝導度は、 $0.8 \mu\text{S} / \text{cm}$ であった。

【0127】

この一酸化ニオブ焼結体を $1 \times 10^2 \text{ Pa}$ 、 50 の条件で減圧乾燥したのち、品温が 30 以下になるまで冷却した。 0.1 体積%の酸素を含む窒素ガスを品温が 30 を超えないように徐々に加えては減圧除去する操作を、品温が変化しなくなるまで繰り返した後、8時間以上放置して一酸化ニオブ焼結体を得た。この焼結体に $0.3 \text{ mm } \phi$ のニオブリード線をスポット溶接し、陽極用一酸化ニオブ焼結体を作製した。

【0128】

この焼結体は、体積約 23 mm^3 、焼結体密度 $3.3 \text{ g} / \text{ml}$ 、比表面積 $0.0115 \text{ m}^2 / \text{mm}^3$ 、空孔率 61% であった。また、 $0.7 \mu\text{m}$ に細孔直径ピークトップを有し、 $1 \mu\text{m}$ 以上の細孔容積は全空孔容積の 17 体積%であった。次に、この焼結体 100 個を用意し、 20 V の電圧で、 0.1% リン酸水溶液を用い、 600 分間電解化成して、表面に誘電体酸化皮膜を形成した。さらにこれらの化成した一酸化ニオブ陽極焼結体について、コンデンサの作製方法4を用いてチップ型コンデンサを作製した。このコンデンサの容量出現率、及び電気特性を表2～3に示す。

【0129】

比較例1：

実施例1と同様の方法で細孔形成剤を用いずにニオブ粉を成形、焼結してニオブ焼結体を得た。さらに、この焼結体 100 個を用意し、 20 V の電圧で、 0.1% リン酸水溶液を用い、 600 分間電解化成して、表面に誘電体酸化皮膜を形成した。この化成した焼結体について、コンデンサの作製方法4を用いてチップ型コンデンサを作製した。この焼結体の物理物性とこのコンデンサの容量出現率、及び電気特性を表1～3に示す。

【0130】

比較例2：

実施例5と同様の方法で細孔形成剤を用いずにニオブ粉を成形、焼結してニオブ焼結体を得た。さらに、この焼結体 100 個を用意し、 20 V の電圧で、 0.1% リン酸水溶液を用い、 600 分間電解化成して、表面に誘電体酸化皮膜を形成した。この化成した焼結体について、コンデンサの作製方法4を用いてチップ型コンデンサを作製した。この焼結体の物理物性とこのコンデンサの容量出現率、及び電気特性を表1～3に示す。

【0131】

【表 1】

表 1

	ニオブの 平均粒径 μm	ニオブに含ま れる他成分	細孔形成剤		
			種類	平均粒径 μm	添加量* 質量%
実施例1	0.5	酸素	酸化バリウム 〃	0.7 2	8 8
実施例2	0.5	窒素	酸化バリウム 〃	0.9 3	12 6
実施例3	0.5	窒素	酸化バリウム 〃	0.7 3	8 6
実施例4	0.5	窒素	酸化バリウム	1.0	15
実施例5	7	――	酸化カルシウム	0.9	15
実施例6	0.5	レニウム	炭酸マグネシウム 〃	0.5 3	7 9
実施例7	0.5	窒素	酸化マグネシウム	0.9	6
			〃	2	6
			〃	8	10
実施例8	0.3	窒素	酸化マグネシウム 酸化バリウム	0.5 2	8 8
実施例9	0.5	アルミニウム	炭酸マグネシウム	0.9	12
実施例10	0.5	タングステン	水酸化マグネシウム	0.8	12
実施例11	0.5	タンタル	酸化マグネシウム	0.7	8
			〃	2	8
実施例12	0.5	ハフニウム	水酸化カルシウム	0.7	8
実施例13	0.5	ジルコニウム	酸化バリウム	0.7	8
			酸化カルシウム	2	10
実施例14	0.5	ネオジム	酸化ネオジム	0.9	12
実施例15	0.6	亜鉛	水酸化バリウム	0.9	7
実施例16	0.5	ホウ素	酸化マグネシウム	0.6	8
			〃	4	8
実施例17	0.5	イットリウム エルビウム	酸化イットリウム	0.6	8
			酸化ランタン	2	8
実施例18	0.5	イッテルビウム ルテチウム	酸化セリウム	0.8	8
			酸化サマリウム	3	5
実施例19	0.3	タンタル 窒素	酸化マグネシウム	0.7	8
			酸化マンガン	2	8
実施例20	0.5	マンガン	酸化カルシウム	0.9	6
実施例21	0.5	モリブデン バナジウム	酸化セリウム	0.8	8
			酸化マグネシウム	2	8
実施例22	0.3	アンチモン	酸化バリウム	0.7	8
実施例23	0.3	珪素 窒素	酸化バリウム	0.7	8
			〃	2	8
実施例24	0.3	窒化珪素	酸化マグネシウム	0.7	8
			〃	2	8
実施例25	6**	――	酸化カルシウム	0.9	15
比較例1	0.5	――	――	――	――
比較例2	7	――	――	――	――

* 細孔形成剤の添加量は、ニオブ成分と細孔形成剤の合計量に対する割合

** 一酸化ニオブの平均粒径

【表 2】

表 2：焼結体の物性

	焼結体体積 mm ³	空孔率 体積%	細孔 ピークトップ μm	1 μm以上の 空孔容積 体積%	比表面積 m ² /mm ³
実施例1	22	63	0.7 2.0	17	0.0077
実施例2	23	64	0.8 2.8	21	0.0076
実施例3	22	61	0.7 2.9	19	0.0078
実施例4	24	59	1.0	15	0.0070
実施例5	23	61	0.8	19	0.0073
実施例6	22	67	0.5 2.9	16	0.0088
実施例7	24	62	0.8 1.9 6.1	24	0.0078
実施例8	22	62	0.5 2.0	16	0.0127
実施例9	23	64	0.9	15	0.0085
実施例10	22	63	0.8	15	0.0088
実施例11	23	63	0.7 1.9	16	0.0074
実施例12	22	60	0.7	15	0.0090
実施例13	23	64	0.7 2.1	18	0.0095
実施例14	22	61	0.8	16	0.0097
実施例15	23	62	0.9	18	0.0074
実施例16	22	62	0.6 3.5	20	0.0080
実施例17	23	61	0.6 1.9	17	0.0076
実施例18	22	61	0.8 2.8	17	0.0078
実施例19	23	61	0.7 2.1	16	0.0118
実施例20	22	60	0.8	15	0.0082
実施例21	23	63	0.8 1.9	18	0.0080
実施例22	23	63	0.7	17	0.0105
実施例23	22	62	0.7 2.0	17	0.0109
実施例24	22	64	0.7 1.9	16	0.0127
実施例25	23	61	0.7	17	0.0115
比較例1	17	52	0.5	4	0.0059
比較例2	18	51	0.5	5	0.0058

【表 3】

表 3 : コンデンサの特性

	コンデンサの 作成方法	容量出現率 %	容量 $\mu\text{F}/\text{個}$	ESR $\text{m}\Omega$	$\tan \delta$ %
実施例1	4	98	766	18	3
実施例2	1	97	789	27	3
実施例3	2	98	771	26	3
実施例4	3	95	759	19	3
実施例5	4	95	751	19	3
実施例6	2	98	874	27	3
実施例7	4	98	844	17	3
実施例8	4	98	1253	17	4
実施例9	3	95	886	18	3
実施例10	4	95	956	17	4
実施例11	3	97	768	19	3
実施例12	4	95	894	17	3
実施例13	3	97	980	18	4
実施例14	4	96	963	18	4
実施例15	3	95	764	18	3
実施例16	4	98	795	17	3
実施例17	3	98	787	18	3
実施例18	4	98	769	18	3
実施例19	3	98	1226	18	4
実施例20	4	95	812	19	3
実施例21	3	98	832	17	3
実施例22	3	96	1041	15	4
実施例23	4	97	1083	14	3
実施例24	3	98	1261	13	3
実施例25	4	96	1141	13	3
比較例1	4	70	330	128	11
比較例2	4	71	423	101	10

【 0 1 3 4 】

実施例 2 6 :

室温下、ポリメチルメタクリル酸メチルエステル 3 0 0 g をトルエン 1 0 L に溶解させた。この溶液に、水素化ニオブを粉砕する方法で作製した平均粒径 0 . 5 μm の水素化ニオブ粉 8 . 5 k g 、平均粒径 0 . 9 μm の酸化カルシウム粉 1 . 5 k g を分散させた。ジルコニアビーズを用いて、ダイノミルで 1 時間混合した。このスラリーをロータリーエバポレータに入れ、 $1 \times 10^2 \text{ Pa}$ 、4 0 の条件で溶剤除去しニオブと酸化カルシウムとのポリメチルメタクリル酸メチルエステル混合分散液を得た。次にこの分散液を厚さ 0 . 2

mmのメタルマスク、メタルブレードを用い清浄なニオブ箔上に10mm×5mmのパターンを印刷した。この印刷物を常圧下、温度80の条件で乾燥し、分散液を箔上に定着させた。

【0135】

次にこれらの印刷物を $10^{-2} \sim 10^2$ Pa、250～400で3時間加熱し、ポリメチルメタクリル酸メチルエステルを分解除去すると同時に脱水素を行い、 4×10^{-3} Paの減圧下、1150で30分間放置して焼結した後、品温が30以下になるまで冷却した。0.1体積%の酸素を含む窒素ガスを品温が30を超えないように徐々に加えて減圧除去する操作を、品温が変化しなくなるまで繰り返した後、8時間以上放置して酸化カルシウム混合のニオブ焼結体を取り出した。

この酸化カルシウム混合のニオブ焼結体100枚とイオン交換水1000gをポリテトラフルオロエチレン製の容器に入れ、15以下になるように冷却した。これとは別に、15以下に冷却した、60%硝酸600g、30%過酸化水素150g、イオン交換水750gの混合水溶液を用意し、この水溶液500gを攪拌しながら、水温が20を超えないように酸化カルシウム混合のニオブ焼結体とイオン交換水の入っている容器に滴下し、酸化カルシウムを溶解した。滴下終了後、さらに2時間攪拌を継続し、30分静置した後、デカンテーションした。イオン交換水2000gを加え、30分攪拌後、30分静置した後、デカンテーションした。この操作を5回繰り返し、さらに、ニオブ焼結体をポリテトラフルオロエチレン製のカラム入れ、イオン交換水を流しながら4時間水洗浄を行い、酸化カルシウムをカルシウム塩として除去した。この時の洗浄水の電気伝導度は0.9 μ S/cmであった。

【0136】

このニオブ焼結体を 1×10^2 Pa、50の条件で減圧乾燥した後、品温が30以下になるまで冷却した。0.1体積%の酸素を含む窒素ガスを品温が30を超えないように徐々に加えて減圧除去する操作を、品温が変化しなくなるまで繰り返した後、8時間以上放置した後、印刷面に沿って箔を切断しニオブリード線を溶接してニオブ焼結体を得た。この焼結体は、体積約50mm³、空孔率は74%であった。また、0.9 μ mに細孔直径ピークトップを有し、1 μ m以上の細孔容積は全空孔容積の16体積%であった。印刷されたニオブ粉末は14.2mgであった。

【0137】

次に、この焼結体を、20Vの電圧で、0.1%リン酸水溶液を用い、600分間電解化成して、表面に誘電体酸化皮膜を形成した。

【0138】

この化成したニオブ陽極焼結体について、コンデンサの作製方法4を用いてチップ型コンデンサを作製した。このコンデンサの容量出現率は98%であり、容量は149 μ F/個であった。またこのコンデンサに使用した粉末の重量を、圧縮成形の場合のニオブ重量(72mg)に換算すると、その容量は755 μ F/個となり、実施例1～5と同等の水準であった。

【0139】

実施例27～34：

実施例1と同様の方法でニオブと酸化バリウムとポリイソブチルメタクリレートの混合造粒物を得た。焼結体の体積が約1～約500mm³になるように、この混合造粒物をタンタル素子自動成型機(株式会社精研製 TAP-2R)のホッパーに入れ、ニオブ線と共に自動成形し、大きさがおよそ表4の値となるような成形体を得、これを1150で焼結した。さらに、この焼結体100個を用意し、20Vの電圧で、0.1%リン酸水溶液を用い、600分間電解化成して、表面に誘電体酸化皮膜を形成し、コンデンサの作製方法4を用いてチップ型のコンデンサを作製した。このコンデンサの容量出現率を表4および図1に示す。

【0140】

比較例3～10：

10

20

30

40

50

比較例 1 と同様の方法で、細孔形成剤を用いずに焼結体の体積が約 1 ～ 約 5 0 0 m m³ になるように、タンタル素子自動成型機（株式会社精研製 T A P - 2 R ）のホッパーに入れ、ニオブ線と共に自動成形し、大きさがおよそ表 4 の値となるような成形体を得、これを 1 1 5 0 で焼結した。さらに、この焼結体 1 0 0 個を用意し、2 0 V の電圧で、0 . 1 % リン酸水溶液を用い、6 0 0 分間電解化成して、表面に誘電体酸化皮膜を形成した。コンデンサの作製方法 4 を用いてチップ型のコンデンサを作製した。このコンデンサの容量出現率を表 4 および図 1 に示す。

【 0 1 4 1 】

表 4 および図 1 から明らかなように、比較例 3 ～ 1 0 で作製したコンデンサでは焼結体体積が 5 m m³ 以下程度までは優れた容量出現率を示すが、焼結体体積が 1 0 m m³ を超えるあたりから容量出現率は急激に低下する。一方、実施例 2 7 ～ 3 4 で作製したコンデンサでは、焼結体体積が 1 0 m m³ 以上のものでも高い容量出現率を維持している。すなわち、実施例で作製したコンデンサは、体積が 1 0 m m³ 以上の大型焼結体を用いた場合に、特に優れた容量出現率を示すことが分かる。

【 0 1 4 2 】

【表 4】

表 4

例番号	成形体のサイズ mm	焼結体体積 mm ³	容量出現率 %
実施例27	1. 1×1. 0×1. 1	1	98
実施例28	1. 9×1. 1×2. 6	4.6	98
実施例29	2. 6×1. 4×3. 4	11	98
実施例30	3. 3×1. 8×4. 3	22	97
実施例31	4. 3×2. 3×5. 6	48	95
実施例32	5. 0×2. 7×6. 5	76	92
実施例33	5. 5×3. 0×7. 2	105	89
実施例34	9. 2×5. 0×12. 1	503	81
比較例3	1. 1×1. 0×1. 1	0.9	98
比較例4	1. 9×1. 1×2. 6	4.8	98
比較例5	2. 6×1. 4×3. 4	10	91
比較例6	3. 3×1. 8×4. 3	23	73
比較例7	4. 3×2. 3×5. 6	52	43
比較例8	5. 0×2. 7×6. 5	74	37
比較例9	5. 5×3. 0×7. 2	103	34
比較例10	9. 2×5. 0×12. 1	509	27

【 0 1 4 3 】

実施例 3 5 :

実施例 1、2、5、6、8、1 0、1 4、1 9、3 1、3 2、3 3 及び 3 4 と同じ方法で焼結体を各々 1 0 0 個ずつ作製し、各焼結体を 0 . 1 % リン酸水溶液中で 8 0 , 6 0 0 分, 2 0 V で化成し、焼結体表面に誘電体酸化皮膜層を形成した。次にこの化成済み焼結体を各々 5 0 個ずつに分け、各 5 0 個組の化成済みの焼結体にコンデンサの作製方法 2

と4により2種類の陰極剤を含浸させた後、カーボンペースト、銀ペーストを順に積層し、エポキシ樹脂で封口してチップ型コンデンサを作製した。作製したコンデンサの容量出現率、耐湿性及びESRの安定性を表5に示す。

【0144】

比較例11：

比較例1、2、7、8、9及び10と同じ方法で焼結体を各々100個ずつ作製し、各焼結体を0.1%リン酸水溶液中で80 , 600分、20Vで化成し、焼結体表面に誘電体酸化皮膜層を形成した。次にこの化成済み焼結体を各々50個ずつに分け、各50個組の化成済みの焼結体にコンデンサの作製方法2と4により2種類の陰極剤を含浸させた後、カーボンペースト、銀ペーストを順に積層し、エポキシ樹脂で封口してチップ型コンデンサを作製した。作製したコンデンサの容量出現率、耐湿性及びESRの安定性を表5に示す。

【0145】

表5から、実施例35で作製したコンデンサは、比較例11で作製したコンデンサに比べて、耐湿性及びESR安定性に優れていることが分かる。

【0146】

【表 5】

表 5

実施例	焼結体作成の 実施例	コンデンサの 作成方法	耐湿性 110%未満の 個数	ESR安定性 100±10% 未満の個数
実施例35	実施例1	2	50/50	50/50
		4	50/50	50/50
	実施例2	2	50/50	50/50
		4	50/50	50/50
	実施例5	2	50/50	50/50
		4	50/50	50/50
	実施例6	2	50/50	50/50
		4	50/50	50/50
	実施例8	2	50/50	50/50
		4	50/50	50/50
	実施例10	2	50/50	50/50
		4	50/50	50/50
	実施例14	2	50/50	50/50
		4	50/50	50/50
	実施例19	2	50/50	50/50
		4	50/50	50/50
	実施例31	2	50/50	50/50
		4	50/50	50/50
	実施例32	2	48/50	49/50
		4	48/50	47/50
	実施例33	2	48/50	48/50
		4	48/50	49/50
	実施例34	2	47/50	48/50
		4	48/50	47/50
比較例11	比較例1	2	37/50	37/50
		4	32/50	29/50
	比較例2	2	39/50	35/50
		4	34/50	30/50
	比較例7	2	15/50	3/50
		4	12/50	2/50
	比較例8	2	5/50	1/50
		4	2/50	0/50
	比較例9	2	5/50	1/50
		4	1/50	1/50
	比較例10	2	2/50	0/50
		4	0/50	0/50

10

20

30

40

【 0 1 4 7 】

実施例 3 6 :

50

実施例 1 と同様の手法で、水素化タンタルを粉砕する方法で作製した平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ の水素化タンタル粉 9 kg 、平均粒径 $0.7 \mu\text{m}$ の酸化バリウム粉 500 g 、平均粒径 $2 \mu\text{m}$ の酸化バリウム粉 500 g を用い、平均粒径が $120 \mu\text{m}$ のタンタルと酸化バリウムとポリイソブチルメタクリレートの混合造粒物を得た。得られた混合造粒物を自動成形し、大きさがおよそ $3.3 \text{ mm} \times 1.8 \text{ mm} \times 4.2 \text{ mm}$ (約 25 mm^3) となるように成形体を得た。この成形体のタンタル換算成形体密度は 5.0 g/ml (タンタル量 125 mg) であった。

【0148】

次にこれらの成形体を焼結し酸化バリウム混合のタンタル焼結体を得、酸洗浄、乾燥後にタンタル焼結体を得た。この焼結体は、体積約 22 mm^3 、焼結体密度 5.7 g/ml 、比表面積 $0.0059 \text{ m}^2/\text{mm}^3$ 、空孔率は 66% であった。また、 $0.7 \mu\text{m}$ と $2 \mu\text{m}$ に細孔直径ピークトップを有し、 $1 \mu\text{m}$ 以上の細孔容積は全空孔容積の 18 体積% であった。

10

【0149】

次にこの焼結体 100 個を用意し、 20 V の電圧で、 0.1% リン酸水溶液を用い、 600 分間電解化成して、表面に誘電体酸化皮膜を形成した。

【0150】

この化成したタンタル陽極焼結体について、コンデンサの作製方法 4 を用いてチップ型コンデンサを作製した。このコンデンサの容量出現率は 98% であり、容量は $703 \mu\text{F}$ / 個であった。

20

【0151】

実施例 37 ~ 39 :

成形する前 (実施例 37)、成形した後焼結する前 (実施例 38)、または焼結した後酸化バリウムを除去する前 (実施例 39) に、窒素雰囲気下、 300°C で 2 時間窒化処理した以外は、実施例 36 と同様の方法でタンタルリード線が植設されたタンタル焼結体を得た。この焼結体 100 個を用意し、 20 V の電圧で、 0.1% リン酸水溶液を用い、 600 分間電解化成して、表面に誘電体酸化皮膜を形成した。さらにこれらの化成したタンタル陽極焼結体について、コンデンサの作製方法 1 ~ 3 を用いてチップ型コンデンサを作製した。この焼結体の物理物性とこのコンデンサの容量出現率、電気特性を表 6 ~ 8 に示す。

30

【0152】

実施例 40 :

フッ化タンタルカリウムを還元する方法で、平均粒径約 $0.5 \mu\text{m}$ の一次粒子が凝集した平均粒径 $5 \mu\text{m}$ のタンタル二次凝集粉を用意した。室温下、ポリメチルメタクリル酸メチルエステル 300 g をトルエン 10 L に溶解させた。この溶液に、タンタル凝集粉 9 kg 、平均粒径 $0.9 \mu\text{m}$ の酸化カルシウム粉 1 kg を分散させ、実施例 34 の手法を用いて成形体を作製した。この成形体のタンタル換算成形体密度は 5.5 g/ml (タンタル量 135 mg) であった。

【0153】

次にこれらの成形体を焼結し酸化カルシウム混合のタンタル焼結体を得、酸洗浄、乾燥後にタンタル焼結体を得た。この焼結体は、体積約 22 mm^3 、焼結体密度 5.9 g/ml 、比表面積 $0.0055 \text{ m}^2/\text{mm}^3$ 、空孔率 61% であった。また、 $0.8 \mu\text{m}$ に細孔直径ピークトップを有し、 $1 \mu\text{m}$ 以上の細孔容積は全空孔容積の 19 体積% であった。

40

【0154】

次に、この焼結体 100 個を用意し、 20 V の電圧で、 0.1% リン酸水溶液を用い、 600 分間電解化成して、表面に誘電体酸化皮膜を形成した。さらにこれらの化成したタンタル陽極焼結体について、コンデンサの作製方法 4 を用いてチップ型コンデンサを作製した。このコンデンサの容量出現率、及び電気特性を表 6 ~ 8 に示す。

【0155】

実施例 41 ~ 59 :

50

実施例 36 または実施例 40 と同様の方法で、平均粒径の異なるタンタル粉と、平均粒径の異なる複数の細孔形成剤を用い、パラフィン、植物油、樟脳、ポリアクリル系ポリマー、ポリメタクリル系ポリマーまたはポリビニル系ポリマーのバインダーを用いてタンタルと細孔形成剤とバインダーの混合造粒物を得た後、成形し、1000 ～ 1500 で焼結し、細孔形成剤に適した溶媒を用いて細孔形成剤を除去した。この焼結体を実施例 36 または 40 と同様な方法で処理して、陽極用タンタル焼結体を得た。さらに、この焼結体 100 個を用意し、20 V の電圧で、0.1 % リン酸水溶液を用い、600 分間電解化成して、表面に誘電体酸化皮膜を形成した。さらにこれらの化成したタンタル焼結体について、コンデンサの作製方法 1 ～ 4 を用いてチップ型コンデンサを作製した。この焼結体の物理物性とこのコンデンサの容量出現率、及び電気特性を表 6 ～ 8 に示す。

10

【0156】

比較例 12 :

実施例 36 と同様の方法で細孔形成剤を用いずにタンタル粉を成形、焼結してタンタル焼結体を得た。さらに、この焼結体 100 個を用意し、20 V の電圧で、0.1 % リン酸水溶液を用い、600 分間電解化成して、表面に誘電体酸化皮膜を形成した。この化成した焼結体について、コンデンサの作製方法 4 を用いてチップ型コンデンサを作製した。この焼結体の物理物性とこのコンデンサの容量出現率、及び電気特性を表 6 ～ 8 に示す。

【0157】

比較例 13 :

実施例 40 と同様の方法で細孔形成剤を用いずにタンタル粉を成形、焼結してタンタル焼結体を得た。さらに、この焼結体 100 個を用意し、20 V の電圧で、0.1 % リン酸水溶液を用い、600 分間電解化成して、表面に誘電体酸化皮膜を形成した。この化成した焼結体について、コンデンサの作製方法 4 を用いてチップ型コンデンサを作製した。この焼結体の物理物性とこのコンデンサの容量出現率、及び電気特性を表 6 ～ 8 に示す。

20

【0158】

【表 6】

表 6

	タンタルの 平均粒径 μm	タンタルに含ま れる他成分	細孔形成剤		
			種類	平均粒径 μm	添加量* 質量%
実施例36	0.5	窒素	酸化バリウム 〃	0.7 2	5 5
実施例37	0.5	窒素	酸化バリウム 〃	0.9 3	6 4
実施例38	0.5	窒素	酸化バリウム 〃	0.7 2	6 4
実施例39	0.5	窒素	酸化バリウム	1.0	10
実施例40	7	---	酸化カルシウム	0.9	10
実施例41	0.5	レニウム	炭酸マグネシウム 〃	0.5 3	3 4
実施例42	0.5	窒素	酸化マグネシウム 〃 〃	0.9 2 8	2 2 5
実施例43	0.3	窒素	酸化マグネシウム 酸化バリウム	0.5 2	5 5
実施例44	0.5	アルミニウム	炭酸マグネシウム	0.9	7
実施例45	0.5	タングステン	水酸化マグネシウム	0.8	7
実施例46	0.5	ニオブ	酸化マグネシウム 〃	0.7 2	5 3
実施例47	0.5	ハフニウム	水酸化カルシウム	0.7	10
実施例48	0.5	ジルコニウム	酸化バリウム 酸化カルシウム	0.7 2	5 3
実施例49	0.5	ネオジム	酸化ネオジム	0.9	11
実施例50	0.6	亜鉛	水酸化バリウム	0.9	10
実施例51	0.5	ホウ素	酸化マグネシウム 〃	0.6 4	8 2
実施例52	0.5	イットリウム エルビウム	酸化イットリウム 酸化ランタン	0.6 2	5 5
実施例53	0.5	イッテルビウム ルテチウム	酸化セリウム 酸化サマリウム	0.8 3	8 2
実施例54	0.3	タンタル 窒素	酸化マグネシウム 酸化マンガン	0.7 2	4 3
実施例55	0.5	マンガン	酸化カルシウム	0.9	8
実施例56	0.5	モリブデン バナジウム	酸化セリウム 酸化マグネシウム	0.8 2	8 4
実施例57	0.5	アンチモン	酸化バリウム	0.7	8
実施例58	0.5	珪素 窒素	酸化マグネシウム 〃	0.7 2	5 3
実施例59	0.5	窒化珪素	酸化マグネシウム 〃	0.7 2	5 3
比較例12	0.5	---	---	---	---
比較例13	7	---	---	---	---

* 細孔形成剤の添加量は、タンタル成分と細孔形成剤の合計量に対する割合

【表 7】

表 7 : 焼結体の物性

	焼結体体積 mm ³	空孔率 体積%	細孔 ピークトップ μm	1 μm以上の 空孔容積 体積%	比表面積 m ² /mm ³
実施例36	22	66	0.7 2.0	18	0.0059
実施例37	22	67	0.8 2.8	19	0.0060
実施例38	22	66	0.7 2.9	19	0.0064
実施例39	23	64	1.0	15	0.0058
実施例40	23	62	0.8	19	0.0068
実施例41	22	68	0.5 2.9	16	0.0058
実施例42	23	61	0.8 1.9 6.1	24	0.0059
実施例43	21	60	0.5 2.0	16	0.0093
実施例44	23	63	0.9	15	0.0068
実施例45	22	63	0.8	15	0.0071
実施例46	22	64	0.7 1.9	16	0.0066
実施例47	22	63	0.7	15	0.0069
実施例48	22	64	0.7 2.1	18	0.0068
実施例49	23	62	0.8	16	0.0067
実施例50	23	62	0.9	18	0.0053
実施例51	23	63	0.6 3.5	20	0.0064
実施例52	22	61	0.6 1.9	17	0.0062
実施例53	23	60	0.8 2.8	17	0.0060
実施例54	21	61	0.7 2.1	16	0.0095
実施例55	22	64	0.8	15	0.0064
実施例56	23	64	0.8 1.9	18	0.0066
実施例57	23	64	0.7	17	0.0092
実施例58	23	62	0.7 2.0	17	0.0088
実施例59	22	62	0.7 1.9	16	0.0104
比較例12	17	52	0.5	4	0.0047
比較例13	18	51	0.5	5	0.0043

【表 8】

表 8：コンデンサの特性

	コンデンサの 作成方法	容量出現率 %	容量 $\mu\text{F}/\text{個}$	ESR $\text{m}\Omega$	$\tan \delta$ %
実施例36	4	98	703	15	3
実施例37	1	97	714	22	3
実施例38	2	98	757	21	4
実施例39	3	95	692	24	3
実施例40	4	95	810	24	3
実施例41	2	98	687	28	3
実施例42	4	98	708	19	3
実施例43	4	95	1103	19	4
実施例44	3	95	806	28	3
実施例45	4	95	846	23	4
実施例46	3	97	791	26	3
実施例47	4	95	817	25	3
実施例48	3	96	810	24	3
実施例49	4	96	802	25	3
実施例50	3	97	627	28	3
実施例51	4	98	765	28	3
実施例52	3	98	735	24	3
実施例53	4	98	709	24	3
実施例54	3	95	1131	22	5
実施例55	4	97	764	27	3
実施例56	3	98	782	26	3
実施例57	3	96	1107	28	4
実施例58	4	97	1048	27	3
実施例59	3	98	1236	24	5
比較例12	4	68	559	102	11
比較例13	4	67	517	85	11

10

20

30

【0161】

実施例 60～67：

実施例 36 と同様の方法でタンタルと酸化バリウムとポリイソブチルメタクリレートの混合造粒物を得た。焼結体の体積が約 1 ～ 約 500 mm³ になるように、この混合造粒物をタンタル素子自動成型機（株式会社精研製 TAP-2R）のホッパーに入れ、タンタル線と共に自動成形し、大きさがおよそ表 9 の値となるような成形体を得、これを 1250 で焼結した。さらに、この焼結体 100 個を用意し、20 V の電圧で、0.1 % リン酸水溶液を用い、600 分間電解化成して、表面に誘電体酸化皮膜を形成し、コンデンサの作製方法 4 を用いてチップ型のコンデンサを作製した。このコンデンサの容量出現率を表 9 および図 2 に示す。

40

【0162】

比較例 14～21：

比較例 12 と同様の方法で、細孔形成剤を用いずに焼結体の体積が約 1 ～ 約 500 mm³ になるように、タンタル素子自動成型機（株式会社精研製 TAP-2R）のホッパーに入れ、タンタル線と共に自動成形し、大きさがおよそ表 9 の値となるような成形体を得、これを 1250 で焼結した。さらに、この焼結体 100 個を用意し、20 V の電圧で、0.1 % リン酸水溶液を用い、600 分間電解化成して、表面に誘電体酸化皮膜を形成

50

した。コンデンサの作製方法 4 を用いてチップ型のコンデンサを作製した。このコンデンサの容量出現率を表 9 および図 2 に示す。

【 0 1 6 3 】

表 9 および図 2 から明らかなように、比較例 1 4 ~ 2 1 で作製したコンデンサでは焼結体体積が 5 mm^3 以下程度までは優れた容量出現率を示すが、焼結体体積が 10 mm^3 を超えるあたりから容量出現率は急激に低下する。一方、実施例 6 0 ~ 6 7 で作製したコンデンサでは、焼結体体積が 10 mm^3 以上のものでも高い容量出現率を維持している。すなわち、実施例で作製したコンデンサは、体積が 10 mm^3 以上の大型焼結体を用いた場合に、特に優れた容量出現率を示すことが分かる。

【 0 1 6 4 】

【表 9】

表 9

例番号	成形体のサイズ mm	焼結体体積 mm^3	容量出現率 %
実施例60	1.1×1.0×1.1	1	98
実施例61	1.9×1.1×2.5	4.6	98
実施例62	2.6×1.4×3.3	11	98
実施例63	3.3×1.8×4.2	22	98
実施例64	4.3×2.3×5.6	49	95
実施例65	5.0×2.7×6.5	78	92
実施例66	5.5×3.0×7.2	106	89
実施例67	9.2×5.0×12.1	512	81
比較例14	1.1×1.0×1.1	0.8	98
比較例15	1.9×1.1×2.5	3.8	94
比較例16	2.6×1.4×3.3	9	85
比較例17	3.3×1.8×4.2	17	55
比較例18	4.3×2.3×5.6	39	35
比較例19	5.0×2.7×6.5	62	31
比較例20	5.5×3.0×7.2	85	25
比較例21	9.2×5.0×12.1	421	21

【 0 1 6 5 】

実施例 6 8 :

実施例 3 6、3 7、4 0、4 1、4 3、4 5、4 9、5 4、6 4、6 5、6 6 及び 6 7 と同じ方法で焼結体を各々 1 0 0 個ずつ作製し、各焼結体を 0.1 % リン酸水溶液中で 8 0 , 6 0 0 分, 2 0 V で化成し、焼結体表面に誘電体酸化皮膜層を形成した。次にこの化成済み焼結体を各々 5 0 個ずつに分け、各 5 0 個組の化成済みの焼結体にコンデンサの作製方法 2 と 4 により 2 種類の陰極剤を含浸させた後、カーボンペースト、銀ペーストを順に積層し、エポキシ樹脂で封口してチップ型コンデンサを作製した。作製したコンデンサの容量出現率、耐湿性及び E S R の安定性を表 1 0 に示す。

【 0 1 6 6 】

比較例 2 2 :

比較例 1 2、1 3、1 8、1 9、2 0 及び 2 1 と同じ方法で焼結体を各々 1 0 0 個ずつ作製し、各焼結体を 0 . 1 % リン酸水溶液中で 8 0 , 6 0 0 分, 2 0 V で化成し、焼結体表面に誘電体酸化皮膜層を形成した。次にこの化成済み焼結体を各々 5 0 個ずつに分け、各 5 0 個組の化成済みの焼結体にコンデンサの作製方法 2 と 4 により 2 種類の陰極剤を含浸させた後、カーボンペースト、銀ペーストを順に積層し、エポキシ樹脂で封口してチップ型コンデンサを作製した。作製したコンデンサの容量出現率、耐湿性及び E S R の安定性を表 1 0 に示す。

【 0 1 6 7 】

表 1 0 から、実施例 6 8 で作製したコンデンサは、比較例 2 2 で作製したコンデンサに比べて、耐湿性及び E S R 安定性に優れていることが分かる。 10

【 0 1 6 8 】

【表 10】

表 10

実施例	焼結体作成の 実施例	コンデンサの 作成方法	耐湿性 110%未満の 個数	ESR安定性 100±10% 未満の個数
実施例68	実施例36	2	50/50	50/50
		4	50/50	50/50
	実施例37	2	50/50	50/50
		4	50/50	50/50
	実施例40	2	50/50	50/50
		4	50/50	50/50
	実施例41	2	50/50	50/50
		4	50/50	50/50
	実施例43	2	50/50	50/50
		4	50/50	50/50
	実施例45	2	50/50	50/50
		4	50/50	50/50
	実施例49	2	50/50	50/50
		4	50/50	50/50
	実施例54	2	50/50	50/50
		4	50/50	50/50
	実施例64	2	50/50	50/50
		4	50/50	50/50
	実施例65	2	49/50	49/50
		4	48/50	48/50
	実施例66	2	48/50	48/50
		4	48/50	49/50
	実施例67	2	47/50	47/50
		4	48/50	47/50
比較例22	比較例12	2	41/50	36/50
		4	43/50	34/50
	比較例13	2	36/50	36/50
		4	37/50	35/50
	比較例18	2	10/50	2/50
		4	8/50	2/50
	比較例19	2	3/50	1/50
		4	2/50	0/50
	比較例20	2	0/50	1/50
		4	1/50	1/50
	比較例21	2	0/50	0/50
		4	0/50	0/50

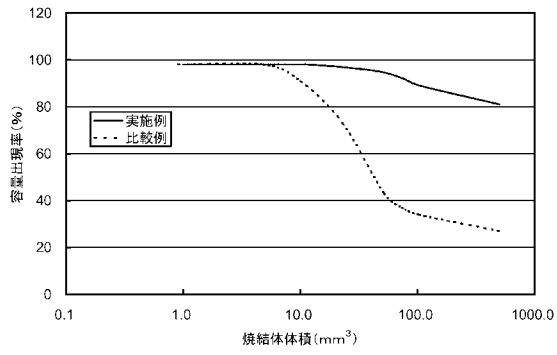
10

20

30

40

【図 1】



【図 2】

