



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1823397 B

(45) 授权公告日 2010.06.09

---

(21) 申请号 200480020258.2 代理人 杨晓光 李峥  
(22) 申请日 2004.07.16 (51) Int. Cl.  
(30) 优先权数据 H01G 9/04 (2006.01)  
199201/2003 2003.07.18 JP (56) 对比文件  
(85) PCT申请进入国家阶段日 JP 2000-323360 A, 2000.11.24, 全文.  
2006.01.13 JP 平 2562368 B2, 1996.12.11, 全文.  
(86) PCT申请的申请数据 JP 昭 54-127564 A, 1979.10.03, 全文.  
PCT/JP2004/010526 2004.07.16 审查员 赵特技  
(87) PCT申请的公布数据  
W02005/008701 EN 2005.01.27  
(73) 专利权人 昭和电工株式会社  
地址 日本东京都  
(72) 发明人 内藤一美 矢部正二  
(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所  
11247

权利要求书 1 页 说明书 9 页

---

(54) 发明名称

制造固体电解电容器的方法

(57) 摘要

本发明提供了一种制造装配后具有良好 LC 值的可靠固体电解电容器的方法,其中固体电解电容器元件包括阳极体、通过电解氧化(电化学形成)在所述阳极体上形成的并包括氧化物作为主要组分的介质层、在所述介质层上形成的半导体层,以及在所述半导体层上层叠的导电层,其中所述阳极体由包括选自酸性土金属、包括酸性土金属作为主要组分的合金、酸性土金属的导电氧化物及其中两种或多种的混合物的至少一种成分的材料构成,并且所述固体电解电容器元件经受用树脂模制、固化及随后的施加电压(老化)处理,所述方法包括,在所述用树脂模制和固化的步骤后,顺序重复两次或多次将所述树脂模制体搁置于 225 至 305℃ 的温度下的步骤和老化所述树脂模制体的步骤。

1. 一种制造固体电解电容器的方法,其中固体电解电容器元件包括阳极体、通过电化形成在所述阳极体上形成的并包括氧化物作为主要组分的介质层、在所述介质层上形成的半导体层,以及在所述半导体层上层叠的导电层,其中所述阳极体由包括选自酸性土金属、包括酸性土金属作为主要组分的合金、酸性土金属的导电氧化物及其中两种或多种的混合物的至少一种成分的材料构成,其中所述酸性土金属是指属于周期表中 V 族的金属元素,并且所述固体电解电容器元件经受用树脂模制、固化及随后的通过施加电压而进行的老化处理,所述方法包括,在所述用树脂模制和固化的以上步骤后,顺序重复将所述树脂模制体搁置于 225 至 305°C 的温度下的步骤以及老化所述树脂模制体的步骤两次或多次。

2. 根据权利要求 1 的制造固体电解电容器的方法,其中所述将所述树脂模制体搁置于 225 至 305°C 的温度下的步骤是先 在 225 至 305°C 的温度下搁置之后,再降温到 200°C 以下的温度一次,将该过程重复多次的步骤。

3. 根据权利要求 1 的制造固体电解电容器的方法,其中所述在将所述树脂模制体搁置于 225 至 305°C 的温度下之后的老化步骤是将所述树脂模制体冷却到 200°C 或更低至 -55°C,然后施加电压的步骤。

4. 根据权利要求 1 至 3 中任何一项的制造固体电解电容器的方法,其中所述酸性土金属为钽。

5. 根据权利要求 1 至 3 中任何一项的制造固体电解电容器的方法,其中所述酸性土金属为铌。

6. 根据权利要求 1 至 3 中任何一项的制造固体电解电容器的方法,其中所述酸性土金属的导电氧化物为氧化铌。

7. 一种通过根据权利要求 1 至 6 中任何一项的制造方法制造的固体电解电容器。

8. 一种利用根据权利要求 7 的固体电解电容器的电子电路。

9. 一种利用根据权利要求 7 的固体电解电容器的电子器件。

## 制造固体电解电容器的方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请是基于 35U. S. C. 第 111(a) 节提交的申请, 根据 35U. S. C. 第 119(e) (1) 节, 要求基于 35U. S. C. 111 (b) 条款于 2003 年 7 月 25 日提交的美国临时申请 No. 60/489, 910 的优先权。

### 技术领域

[0003] 本发明涉及制造具有良好抗热性的固体电解电容器的方法。

### 背景技术

[0004] 要求用于例如蜂窝式电话和个人计算机的电子设备的电容器具有大电容和小尺寸。在这些电容器中, 钽固体电解电容器在其尺寸下具有大电容, 且具有良好的性能, 因此, 优选利用该种电容器。除钽固体电解电容器之外, 最近研究了将不贵重材料铌用于阳极的铌固体电解电容器。在制造这种固体电解电容器的过程中, 将包括通过电化学形成在阳极表面上形成的介质层、在介质层上顺序层叠的半导体层, 以及在半导体层上形成的导电层的电容器元件连接到外部接线端, 然后装套 (jacket) 以完成固体电解电容器。将制造出的固体电解电容器与其它电子部件一起装配到电路板上等, 并在实际中使用, 但在一些情况下, 由于在装配时的焊接热量, 电容器的漏电流 (在下文中简称为“LC”) 值增大。

[0005] 为解决这个问题, 例如, 在 JP-A-6-310382 (在此所用词语“JP-A”的意思是“未审查的已公开日本专利申请”) 中提出了一种将半导体层搁置于高于装套树脂的固化温度的温度下, 从而防止 LC 增大的方法。

### 发明内容

[0006] 近年来, 从环境保护的角度, 有将作为焊料的主要组分的铅改变为其它金属的趋势。在这种情况下, 装配温度变得高于利用常规焊料的情况, 因此, 也要求所装配的固体电解电容器具有较高的抗热性。为满足这个要求, 有时上述方法改善抗热性的效果不足, 需要进一步的改进。

[0007] 为解决这个问题进行强化研究的结果是, 本发明人发现装配时 LC 的增大可归因于介质层的热不稳定性, 当对制造的固体电解电容器实施两次或多次修复 LC 的热劣化的操作之后, 该问题可以得到解决。基于该发现实现了本发明。

[0008] 也就是说, 如下所述, 本发明涉及一种制造固体电解电容器的方法, 一种通过所述方法得到的固体电解电容器, 以及各利用所述固体电解电容器的一种电子电路和一种电子设备。

[0009] 1. 一种制造固体电解电容器的方法, 其中固体电解电容器元件包括阳极体、通过电解氧化 (电化学形成) 在所述阳极体上形成的并包括氧化物作为主要组分的介质层、在所述介质层上形成的半导体层, 以及在所述半导体层上层叠的导电层, 其中所述阳极体由包括选自酸性土 (earth-acid) 金属、包括酸性土金属作为主要组分的合金、酸性土金属的

导电氧化物及其中两种或多种的混合物的至少一种成分的材料构成,并且所述固体电解电容器元件经受用树脂模制、固化及随后的施加电压(老化)处理,所述方法包括,在所述用树脂模制和固化的以上步骤后,顺序重复两次或多次将所述树脂模制体搁置于 225 至 305°C 的温度下的步骤以及老化所述树脂模制体的步骤。

[0010] 2. 如以上 1 所述的制造固体电解电容器的方法,其中所述将所述树脂模制体搁置于 225 至 305°C 的温度下的步骤是多次进行搁置于 225 至 305°C 的温度下的步骤。

[0011] 3. 如以上 1 所述的制造固体电解电容器的方法,其中所述在将所述树脂模制体搁置于 225 至 305°C 的温度下之后的老化步骤是将所述树脂模制体冷却至 200°C 或更低,到达所述电容器的抗冷性温度,然后施加电压的步骤。

[0012] 4. 如以上 1 至 3 所述的制造固体电解电容器的方法,其中所述酸性土金属为钽。

[0013] 5. 如以上 1 至 3 所述的制造固体电解电容器的方法,其中所述酸性土金属为铌。

[0014] 6. 如以上 1 至 3 所述的制造固体电解电容器的方法,其中所述酸性土金属的导电氧化物为氧化铌。

[0015] 7. 一种通过以上 1 至 6 中任何一项所述的制造方法制造的固体电解电容器。

[0016] 8. 一种利用以上 7 所述的固体电解电容器的电子电路。

[0017] 9. 一种利用以上 7 所述的固体电解电容器的电子器件。

[0018] 下面说明本发明的电容器的制造方法的一种模式。

[0019] 用于本发明的电容器的电极的阳极体包括的材料包括选自酸性土金属、包括酸性土金属作为主要组分的合金、酸性土金属的氧化物,及其中两种或多种的混合物的至少一种成分。

[0020] 此处所用的“主要组分”是指含量为 50 质量%或更多的组分。此处所用的电容器电极可具有箔、板、条和烧结体的任何形状。可以蚀刻电极的表面以增大表面积。在烧结体形状的情况下,通常可通过使上述金属、合金、氧化物或混合物的粉末(原料粉末)与粘合剂一起成形为合适的形状,并且在去除粘合剂之后或同时,烧结成形的制品,制造电极。不具体限制制造烧结体成形的电极(以下简称为“烧结体”)的方法,但下面说明其中的一个实例。

[0021] 首先,将原料粉末压制成预定形状以得到成形制品。在  $10^{-4}$  至  $10^{-1}$  Pa 下 500 至 2,000°C 下加热该成形制品几分钟至几小时,以得到烧结体。此处,成形时,包括例如钽、铌和铝的阀作用(valve-acting)金属作为主要组分的部分金属丝可被嵌入成形制品,并与成形制品同时烧结,从而从烧结体中突出的部分金属丝可用作烧结体的引出线。并且,在烧结和用作阳极引出线后,可通过焊接等连接该金属丝。该金属丝的直径通常为 1mm 或更小。

[0022] 除了利用金属丝,可将上述粉末粘附到阀作用金属箔例如钽和铌上,并烧结以制造烧结体,其中部分阀作用金属箔用作阳极引出部分。

[0023] 在本发明中,酸性土金属是指属于周期表中第 5 族的元素,具体地说,钒、钽和铌。该酸性土金属优选为钽或铌。包括酸性土金属作为主要组分的合金的实例包括这样一些材料,其包括钽和 / 或铌作为主要组分,并且包括属于周期表第 2 至 16 族的元素中的至少一种元素作为合金组分。酸性土金属的导电氧化物的实例包括氧化钽和氧化铌。其典型实例为一氧化铌。并且,在使用前,部分酸性土金属、合金或酸性土金属的导电氧化物可经受选自碳化、磷化、硼化、氮化和硫化中的至少一种处理。可以使用的粘合剂的实例包括各种丙

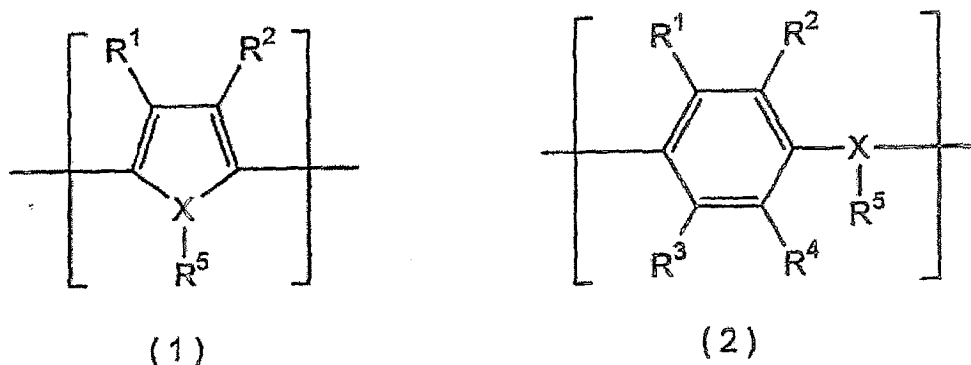
烯酸树脂、各种乙烯基树脂例如聚乙烯醇、各种丁缩醛树脂、各种乙烯醇缩乙醛树脂、樟脑  
和碘化物。该粘合剂可用作固体,或者可使其在合适溶剂中溶解或半溶解后再使用。所用  
的粘合剂的量通常是酸性土金属、合金和 / 或导电氧化物的质量的 0.1% 至 20%。

[0024] 在本发明中,输出金属丝可以连接到上述电容器电极,并用作阳极引出部分。可选  
地,部分电容器电极可以保持空白,在其上不形成稍后将说明的半导体层和导电层(而在  
该部分可以但未必形成介质层),并且该部分可以在以后用作阳极引出部分。

[0025] 在电容器电极(阳极)表面上形成的介质层的实例包括,包括五氧化二钽或五氧  
化二铌作为主要组分的介质层。具体地说,可通过在电解溶液中电化学形成钽电极作为电  
容器电极,得到包括五氧化二钽作为主要组分的介质层。通常通过利用质子酸水溶液,例  
如,0.1 质量%的乙酸水溶液、0.1 质量%的磷酸水溶液或 0.01 质量%的硫酸水溶液,在电  
解溶液中电化学形成钽电极。

[0026] 另一方面,在本发明的介质层上形成的半导体层的典型实例包括选自有机半导体  
和无机半导体的至少一种化合物。有机半导体的特定实例包括,包括苯并吡咯啉四聚物和  
氯醌的有机半导体、包括四硫代并四苯作为主要组分的有机半导体、包括四氰代二甲基苯  
醌作为主要组分的有机半导体,以及包括由向包括以下分子式(1)或(2)表示的重复单元  
的聚合物中掺杂掺杂剂得到的导电聚合物作为主要组分的有机半导体:

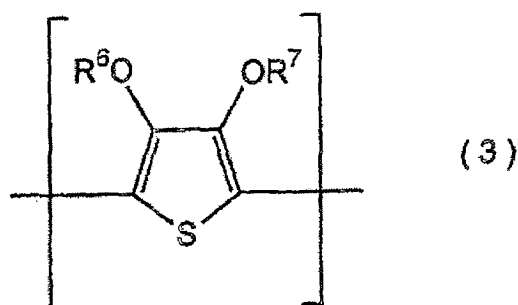
[0027]



[0028] 其中可以相同或不同的  $R^1$  至  $R^4$  各自表示氢原子、具有 1 至 6 个碳原子的烷基团或  
具有 1 至 6 个碳原子的烷氧基团,  $X$  表示氧原子、硫原子或氮原子,仅仅当  $X$  为氮原子时  $R^5$   
存在,  $R^5$  表示氢原子或具有 1 至 6 个碳原子的烷基团,并且各  $R^1$  与  $R^2$  对及  $R^3$  与  $R^4$  对可以  
相互结合形成环结构。

[0029] 在本发明中,包括由分子式(1)表示的重复单元的导电聚合物优选为包括由以下  
分子式(3)表示的结构单元作为重复单元的导电聚合物:

[0030]



[0031] 其中  $R^6$  和  $R^7$  各自单独表示氢原子、具有 1 至 6 个碳原子的线形或支化的、饱和或

不饱和的烷基团,或者当烷基团在任意位置相互结合时用于形成包括两个氧原子的至少一个 5-、6-,或 7- 元的饱和烃环结构的取代基,并且该环结构包括具有可被替代的亚乙烯基键的结构,以及可被替代的亚苯基结构,亦可以被替代。

[0032] 包括这种化学结构的导电聚合物被充电,并在其中掺杂掺杂剂。对于掺杂剂,可利用已知的掺杂剂而不进行限制。

[0033] 包括由分子式 (1)、(2) 或 (3) 表示的重复单元的聚合物的实例包括聚苯胺、聚苯醚、聚苯硫醚、聚噻吩、聚呋喃、聚吡咯、聚甲基吡咯,及其替代衍生物和共聚物。在这些聚合物中,优选聚吡咯、聚噻吩及其替代衍生物(例如,聚(3,4-亚乙基二氧噻吩))。

[0034] 无机半导体的特定实例包括选自二氧化钼、二氧化钨、二氧化铅和二氧化锰的至少一种化合物。

[0035] 当所用的有机或无机半导体的电导率为  $10^{-2}$  至  $10^3$ S/cm,制造的电容器可具有小 ESR 值,这是优选的。

[0036] 通常,由于装配时的高温,有机半导体具有较高的劣化可能性,因此,当用于利用有机半导体的固体电解电容器时,本发明的制造方法尤其有效。

[0037] 在本发明中,在通过上述方法或类似方法形成的半导体层上设置导电层。例如,可通过固化导电胶、镀敷、气相沉积金属,或层压抗热性导电树脂膜形成导电层。导电胶的优选实例包括银胶、铜胶、铝胶、碳胶和镍胶,可以单独使用或其中两种或多种结合使用这些导电胶。在使用两种或多种胶的情况下,可以使其混合,或者使其作为单独的层一种叠加在另一种之上。然后通过将其搁置于空气中或加热下固化施加的导电胶。镀敷的实例包括镍镀敷、铜镀敷、银镀敷和铝镀敷。气相沉积的金属的实例包括铝、镍、铜和银。

[0038] 更具体地说,例如,在具有在其上形成的半导体层的电容器电极上以此顺序层叠碳胶和银胶,从而形成导电层。

[0039] 以此方式制造固体电解电容器元件,其中在电容器电极上顺序层叠介质层、半导体层和导电层。

[0040] 例如,通过树脂模型、树脂外壳、金属套外壳、树脂浸泡或层压膜为具有本发明的这种结构的固体电解电容器元件装套,从而完成为用于各种用途的电容器产品。在本发明中,尤其优选通过树脂模型装套的芯片固体电解电容器,因为可以简单地装配。

[0041] 以下具体说明通过树脂模型的装套。将如上制造的固体电解电容器元件的部分导电层置于具有一对相反设置的端部部分的单独制备的引线框架的一个端部部分上,并将阳极引出部分(可在切割阳极引出部分的末端后使用该阳极引出部分,以调整尺寸)置于引线框架的另一端部部分上,电或机械接合各部分,例如,通过固化导电胶接合前者而通过点焊接接合后者,用树脂模制该整体,而留下将引线框架的部分端部部分未模制,并且在树脂模型外部的预定部分切割并弯曲引线框架,从而制造本发明的固体电解电容器。如上所述切割引线框架,并最终形成固体电解电容器的外部接线端。其形状为箔或扁平的形状,并且对于材料,主要利用铁、铜、铝或包括此类金属作为主要组分的合金。引线框架可部分地或者整体镀敷有焊料、锡、钛等。在引线框架与镀敷之间,可以设置底层镀敷,例如镍或铜。在该引线框架中,存在一对相反设置的端部部分,并且在其端部部分之间设置间隙,从而各固体电解电容器元件的阳极部分和阴极部分可相互绝缘。

[0042] 对于用于模制本发明的固体电解电容器的树脂,可以使用用于模制固体电解电容

器的已知树脂,例如环氧树脂、苯酚树脂和醇酸树脂。用于进行用树脂模制的制造机器优选传送机。

[0043] 然后,在所用树脂的预定固化温度或者在此温度附近下,通常在 150 至 250°C 的温度下(根据情况,可仅仅通过传送机的模制温度(通常从 150 至 200°C)完成树脂的固化)固化用树脂模制的固体电解电容器

[0044] 在本发明中,在用树脂模制和固化之后,顺序重复两次或多次将树脂模制体搁置于 225 至 305°C,优选 230 至 270°C 的温度下的步骤,以及老化树脂模制体步骤,以稳定介质层,但在重复这两个步骤之前进行老化处理的附加步骤也包括在本发明的范围中。

[0045] 在高温下的搁置时间从几分钟到几十小时。在高温下搁置之后,有必要降低温度一次,使温度降低到 200°C 或更低,优选 150°C 或更低,更优选 80°C 或更低,进一步优选室温或更低。可将该温度降低至制造的电容器的抗冷性温度(通常为 -55°C)。在高温下的搁置可在空气气氛中或在 Ar、N<sub>2</sub>、He 等气体气氛中进行,也可在降低的压力、大气压力或外加压力下选行。若在提供水汽的同时进行在高温下的搁置时,可能由于促进了介质层的稳定化的原因,在装配制造的电容器之后,LC 值有时改善得更多。水蒸汽可以通过,例如,可通过提供由来自水池的热量产生的水汽的方法提供水汽,该水池置于用于高温下搁置的炉子中。

[0046] 在上文中说明了当将固体电解电容器搁置于高温气氛中时的最高温度。在达到该温度之前,可以从低温逐渐提高电容器的温度,以达到最高温度。可以任意选择提高温度的办法。另外,由装置的特性引起的上述最高温度的波动,例如,在约 ±30°C 范围内的波动,不对本发明产生不利影响。并且,即使设定温度以给出在最高温度下热量的人为波动,这基本上也没有问题。此外,也可采用多次将电容器搁置于高温范围中,例如,搁置于最高温度下,一次降低至任意温度,并再搁置于 225 至 305°C 的任意温度下的温度模式。换句话说,重要的是将电容器至少一次搁置于 225 至 305°C 的温度下。在本发明中,在高温下搁置的温度为 305°C 或更低。如果该温度超过 305°C,介质层不稳定而变为有缺陷,这不是优选的。

[0047] 通过对固体电解电容器施加预定电压进行老化。根据电容器的种类、电容和电压,老化时间和温度的最优值变化。因此,例如,通过预先进行实验,确定在老化温度下引起 LC 值降低至 0.1CV 或更低的条件,但考虑到施加电压的夹具的热劣化,通常在 300°C 或更低的温度下进行老化,时间为几分钟至几天。老化可在空气气氛中或在 Ar、N<sub>2</sub>、He 等气体气氛中进行,也可在降低的压力、大气压力或外加压力条件下进行。当在提供水汽的同时或之后进行老化时,有时促进介质层的稳定化。水蒸汽可以通过,例如,可通过提供由来自水池的热量产生的水汽的方法提供水汽,该水池置于用于高温下搁置的炉子中。

[0048] 对于施加电压的方法,可以设计使任意的电流,例如直流、具有任意波形的交流以及叠加于直流上的交流通过。也可以在老化过程中停止施加电压一次,然后再次施加电压。

[0049] 在本发明中可通过顺序重复两次或多次高温搁置步骤和老化步骤得到良好抗热性的原因尚不完全清楚,但可以作如下考虑。由装配时热量本身引起的介质层的劣化(以及用于模制的树脂的热应力)比预期的更严重,并且不能通过常规的老化处理修复。然而,通过进行上述两个步骤两次或多次,以致通过在高温下搁置使介质层劣化一次,并通过老化使其恢复,进行劣化/恢复操作的次数越多,介质层已通过的热经历也越多,因此,介质层可以耐受装配时的热应力,从而可稳定介质层并可降低装配时的热劣化。

[0050] 在本发明中制造的电容器优选用于,例如,利用高电容电容器的电路,例如电功率电路。这些电路可用于各种数字设备中,例如个人计算机、服务器、照相机、游戏机、DVD、AV设备、蜂窝式电话,以及电子设备例如各种电功率源。在本发明中制造的电容器在装配之后不会引起漏电流的增大,因此,通过使用该电容器,可以得到具有低初始故障率的电子电路和电子设备。

### 具体实施方式

[0051] 以下将通过参考实例更详细说明本发明,然而,本发明不限于这些实例。

[0052] 实例 1 至 5 以及比较实例 1 和 2:

[0053] 通过利用 0.12g 的 CV 值为  $80,000 \mu\text{F} \cdot \text{V/g}$  的钽粉末,制造尺寸为  $4 \times 3.2 \times 1.7\text{mm}$  的烧结体(烧结条件:温度为  $1,340^\circ\text{C}$ ,30 分钟,烧结体密度: $5.5\text{g/cm}^3$ ,Ta 引线金属丝: $0.29\text{mm} \phi$ )。将除了部分引线金属丝之外的烧结体浸入 0.1 质量%的磷酸水溶液中,并通过在烧结体与作为负极的 Ta 板(plate)电极之间施加 18V 的电压,在  $80^\circ\text{C}$  下持续 3 小时,用电化学形成烧结体,以形成包括  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  的介质层。随后,根据日本专利 2,054,506 所述的方法,在介质层的表面上形成半导体层,其中通过将其浸入氧化剂对烧结体进行氧化剂处理,然后对其进行电解聚合。更具体地说,重复 6 次顺序进行聚合和后电化学(post-electrochemical)形成的步骤,即通过利用 13 质量%的葱醌磺酸水溶液作为氧化剂,亚乙基二氧噻吩(以水溶液的形式使用,其中单体浓度低于饱和浓度)作为单体,葱醌磺酸作为掺杂剂,以及水作为溶剂,在电解聚合时在烧结体与负极(Ta 板电极)之间施加 14V 的电压的同时,在室温下进行聚合 5 小时,然后在 0.1 质量%的乙酸水溶液中 13V 下进行后电化学形成,以形成半导体层。

[0054] 在该半导体层上顺序层叠碳胶和银胶,以制造电容器元件。

[0055] 下一步,在具有锡镀敷表面的单独制备的引线框架的两个突出部分上,将烧结体的引线金属丝置于阳极侧,将烧结体的银胶侧置于阴极侧,通过点焊接连接前者,并通过银胶连接后者。此后,通过传送机模制,用环氧树脂模制除了部分引线框架之外的整体,在树脂模型外部的预定位置切割并随后弯曲该引线框架,以制造尺寸为  $7.3 \times 4.3 \times 2.8\text{mm}$  的芯片固体电解电容器。

[0056] 制备这样制造的电容器的多个单元(每个实例中 30 个单元,共计 210 个单元),并在表 1 所示的条件下进行热处理电容器的步骤(在加热之后,将温度降低至室温)以及老化电容器的步骤。

[0057] 在制造的电容器的装配试验中,使通过无铅膏状焊料在衬底上固定的电容器三次经过回流炉,该回流炉设定为这样的温度模式,该温度模式在达到  $280^\circ\text{C}$  的最高温度的过程中在  $260^\circ\text{C}$  下持续 15 秒,然后,测量 LC 值(在 4V 和室温下持续 30 秒的值)。在表 2 中以无缺陷比率的方式,示出了各实例中 30 个单元( $n = 30$ )的测量结果,其中小于等于  $0.1\text{CV} \mu\text{A}$ (C:电容器的电容,V:额定 4V)的单元为无缺陷单元,无缺陷比率即为无缺陷单元数量与 n 的比率。

[0058] 实例 6 和 7 以及比较实例 3 至 5:

[0059] 使通过利用铌铤的氢脆化研磨的铌初级粉末(平均颗粒尺寸: $0.5 \mu\text{m}$ )粒化,得到平均颗粒尺寸为  $100 \mu\text{m}$ ,并包括 85,000ppm 的氧的铌粉末(该铌粉末为微粉末,因此被

自然氧化)。将得到的铌粉末搁置于 450℃ 下氮气气氛中,并进一步搁置于 700℃ 下 Ar 中,以提供氮化量为 11,000ppm 的部分氮化的铌粉末 (CV :150,000  $\mu\text{F} \cdot \text{V}/\text{g}$ )。产生的铌粉末与 0.29mm $\Phi$  的铌金属丝一起成形,并在 1,300℃ 下烧结。以这种方式,制造多个尺寸为 4.0 $\times$ 3.5 $\times$ 1.7mm (质量 :0.08g) 的烧结体 (阳极) (每个实例中 30 个单元,共计 150 个单元)。在 80℃ 和 20V 下持续 10 小时在 0.1 质量% 的磷酸水溶液中电化学形成各烧结体,以在阳极表面上形成包括氧化铌作为主要组分的介质层。随后,通过在国际 PCT 专利申请 PCT/JP2004/001235 中所述的方法,在介质层表面上形成半导体层,其中在介质层中制造微缺陷部分,然后使其通过电流。更具体地说,将亚乙基二氧噻吩以及具有在其中溶解的葱醌磺酸和过硫酸铵的水溶液引至介质层上,以粘附微聚合物颗粒,从而制造微缺陷部分,并且此后,重复 8 次顺序进行聚合和后电化学形成的操作,即通过利用亚乙基二氧噻吩 (以水溶液的形式使用,其中单体浓度低于饱和浓度) 作为单体,葱醌磺酸作为掺杂剂,以及水作为溶剂,在电解聚合时在烧结体与负极 (Ta 板电极) 之间施加 13V 的电压的同时,在室温下进行聚合 7 小时,然后在 0.1 质量% 的乙酸水溶液中,在 14V 下进行后电化学形成,以形成半导体层。此后,进行与实例 1 相同的步骤,以得到芯片固体电解电容器。

[0060] 制备这样制造的电容器的多个单元 (每个实例中 30 个单元,共计 150 个单元),并在表 1 所示的条件下进行热处理电容器的步骤和老化电容器的步骤。

[0061] 实例 8 :

[0062] 除了通过将贮有水的容器置于炉子中存在水汽时进行热处理电容器的步骤之外,以与实例 6 相同的方式制造芯片固体电解电容器。

[0063] 实例 9 :

[0064] 除了在各自己的老化步骤之前,将电容器搁置于 60℃ 下,90% RH 的湿度控制室中 24 小时之外,以与实例 6 相同的方式制造芯片固体电解电容器。

[0065] 在制造的电容器的装配试验中,使通过无铅膏状焊料在衬底上固定的电容器三次经过回流炉,该回流炉设定为这样的温度模式,该温度模式在达到 260℃ 的最高温度的过程中在 230℃ 下持续 30 秒,然后测量 LC 值 (在 4V 和室温下持续 30 秒的值)。在表 2 中以无缺陷比率的方式,示出了各实例中 30 个单元 ( $n = 30$ ) 的测量结果,其中小于等于 0.1CV  $\mu\text{A}$  (C :电容器的电容,V :额定 4V) 的单元为无缺陷单元,无缺陷比率即为无缺陷单元数量与  $n$  的比率。

[0066] 表 1

[0067]

		在加热下搁置		老化			操作总次数
		温度 (°C)	时间 (分钟)	电压 (V)	温度 (°C)	时间 (小时)	
实例	1	230	0.5	6.5	105	3	7
	2	250	0.5	6.5	105	3	6
	3	250	0.5	6.5	105	3	2
	4	270	0.2	6.5	105	6	6
	5	300	0.1	6.5	105	10	6
	6	230	0.5	4.5	85	8	8
	7	250	0.2	4.5	85	8	6
	8	230	0.5	4.5	85	8	8
	9	230	0.5	4.5	85	8	8
比较实例	1	220	0.5	6.5	105	3	7
	2	230	0.5	6.5	105	3	1
	3	220	1	4.5	85	8	8
	4	230	0.5	4.5	85	8	1
	5	310	0.1	4.5	85	10	6

[0068] 表 2

[0069]

		产品初始值		装配后无缺陷比率
		电容 ( $\mu\text{F}$ )	LC ( $\mu\text{A}$ )	
实例	1	453	6	30/30
	2	445	8	30/30
	3	448	5	30/30
	4	441	10	30/30
	5	428	24	30/30
	6	476	19	30/30
	7	455	21	30/30
	8	485	14	30/30
	9	488	12	30/30
比较实例	1	456	5	28/30
	2	458	4	23/30
	3	481	17	25/30
	4	479	16	11/30
	5	497	157 *	0/5

[0070]

[0071] 在各实例中, 示出的值为 30 个单元 ( $n = 30$ ) 的平均值。

[0072] \* 由于 25 个单元有缺陷 (超过 0.1CV), 示出的值为剩余 5 个单元的平均值。

[0073] 由实例 1 至 5 与比较实例 1 和 2 的比较, 以及实例 6 至 9 与比较实例 3 至 5 的比较可以看出, 当顺序重复两次或多次将电容器搁置于 225 至 305°C 的温度下的步骤和老化电容器的步骤, 装配之后的 LC 稳定。

[0074] 工业适用性

[0075] 根据本发明的制造固体电解电容器的方法, 其中用树脂模制并固化电容器元件, 该电容器元件包括阳极体、在阳极体上的介质层、在介质层上的半导体层以及在半导体层上层叠的导电层, 并且此后, 重复两次或多次将树脂模制体搁置于 225 至 305°C 的温度下的步骤和老化树脂模制体的步骤, 可得到装配之后改善了漏电流 (LC) 值的固体电解电容器。