

(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2007-305684
(P2007-305684A)

(43) 公開日 平成19年11月22日(2007.11.22)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO1G 9/028 (2006.01)	HO1G 9/02	331E
HO1G 9/055 (2006.01)	HO1G 9/04	337
HO1G 9/00 (2006.01)	HO1G 9/24	A
HO1G 9/04 (2006.01)	HO1G 9/24	C
	HO1G 9/05	H

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2006-130580 (P2006-130580)	(71) 出願人	000228578 日本ケミコン株式会社 東京都品川区大崎五丁目6番4号
(22) 出願日	平成18年5月9日(2006.5.9)	(74) 代理人	100081961 弁理士 木内 光春
		(72) 発明者	奈良谷 一徳 東京都品川区大崎五丁目6番4号 日本ケミコン株式会社内
		(72) 発明者	村上 敏行 東京都品川区大崎五丁目6番4号 日本ケミコン株式会社内
		(72) 発明者	新井 孝 東京都品川区大崎五丁目6番4号 日本ケミコン株式会社内

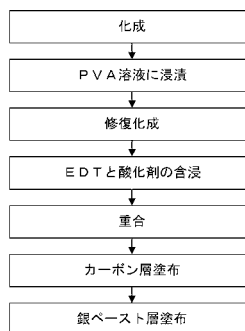
(54) 【発明の名称】 固体電解コンデンサ及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 単位体積当たりの静電容量を上昇させ、ESRを低減させ、耐電圧を上昇させることができる固体電解コンデンサの製造方法を提供する。

【解決手段】 弁作用金属からなるコンデンサ素子基材を化成する工程と、このコンデンサ素子基材に修復化成を行う工程と、このコンデンサ素子基材に重合性モノマーと酸化剤を含浸させて固体電解質層を形成する工程とを有する固体電解コンデンサの製造方法において、固体電解質層を形成する工程の前に、コンデンサ素子基材を所定濃度のポリビニルアルコール溶液に浸漬する工程を備える。あるいは、修復化成を行う工程の前に、コンデンサ素子基材を所定濃度のポリビニルアルコール溶液に浸漬する工程を備える。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

弁作用金属からなるコンデンサ素子基材により陽極体を構成し、この陽極体の内部及び外周に導電性高分子からなる固体電解質層を形成し、さらにその外側に陰極層を積層してなる固体電解コンデンサにおいて、

前記陽極体の表面にポリビニルアルコールを付着させたことを特徴とする固体電解コンデンサ。

【請求項 2】

前記陽極体にポリビニルアルコールを付着させる手段が、前記陽極体を所定濃度のポリビニルアルコール溶液に浸漬するものであることを特徴とする請求項 1 に記載の固体電解コンデンサ。

10

【請求項 3】

前記ポリビニルアルコール溶液の濃度が、0.005wt%～1.5wt%であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 4】

弁作用金属からなるコンデンサ素子基材を化成する工程と、

前記コンデンサ素子基材に修復化成を行う工程と、

前記コンデンサ素子基材に重合性モノマーと酸化剤を含浸させて固体電解質層を形成する工程とを有する固体電解コンデンサの製造方法において、

前記固体電解質層を形成する工程の前に、前記コンデンサ素子基材を所定濃度のポリビニルアルコール溶液に浸漬する工程を備えたことを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

20

【請求項 5】

弁作用金属からなるコンデンサ素子基材を化成する工程と、

前記コンデンサ素子基材に修復化成を行う工程と、

前記コンデンサ素子基材に重合性モノマーと酸化剤を含浸させて固体電解質層を形成する工程とを有する固体電解コンデンサの製造方法において、

前記修復化成を行う工程の前に、前記コンデンサ素子基材を所定濃度のポリビニルアルコール溶液に浸漬する工程を備えたことを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

30

【請求項 6】

前記ポリビニルアルコール溶液の濃度が、0.005wt%～1.5wt%であることを特徴とする請求項 4 又は請求項 5 に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、導電性高分子を陰極導電層に用いた固体電解コンデンサ及びその製造方法に関するものである。

【背景技術】**【0002】**

近年、電気機器のデジタル化に伴って、コンデンサについても、小型大容量で高周波領域でのインピーダンスの低いものが要求されている。このような大容量のコンデンサとしては、アルミニウム乾式電解コンデンサ、またはアルミニウムもしくはタンタル固体電解コンデンサ等の電解コンデンサが知られている。

40

【0003】

これらのコンデンサにおいては、誘電体となる酸化皮膜が極めて薄いために大容量化が実現できるものの、酸化皮膜の損傷が起こり易いために、それを修復するための真の陰極を兼ねた電解質層を設ける必要がある。

【0004】

例えば、アルミニウム乾式コンデンサでは、エッチングを施した陽極、陰極アルミニウム箔を、セパレータを介して巻取り、液状の電解質をセパレータに含浸して用いている。

50

しかしながら、この液状電解質には、イオン伝導性で比抵抗が大きいため損失が大きく、インピーダンスの周波数特性、温度特性が著しく劣るといった問題点があった。さらに、液漏れ、蒸発等が避けられず、時間経過と共に容量の減少及び損失の増加が起こるといった問題点もあった。

【0005】

このような課題を解決するために、近年、電解質に固体電解質を用いた固体電解コンデンサが開発されている。この固体電解コンデンサに用いられる電気伝導度の高い固体電解質としては、二酸化マンガンを7、7、8、8-テトラシアノキノジメタン(TCNQ)錯体が知られているが、近年、反応速度が緩やかで、かつ陽極電極の酸化皮膜層との密着性に優れたポリエチレンジオキシチオフエン(以下、PEDOTと記す)に着目した技術が存在している(特許文献1参照)。

10

【0006】

特許文献1に示されたPEDOTからなる固体電解質層を形成するタイプの固体電解コンデンサは、3,4-エチレンジオキシチオフエン(以下、EDOTと記す)と酸化剤をコンデンサ素子に含浸して重合することにより作成している。すなわち、図5に示すように、アルミニウム等の弁作用金属からなる陽極箔1の表面を塩化物水溶液中での電気化学的なエッチング処理により粗面化して、多数のエッチングピット8を形成した後、ホウ酸アンモニウム等の水溶液中で電圧を印加して誘電体となる酸化皮膜層4を形成する(化成)。

【0007】

次に、以上のようにして表面に酸化皮膜層4が形成された陽極箔1を、EDOTと酸化剤の混合溶液(重合液)に浸漬することにより、この重合液をコンデンサ素子に含浸する。あるいはまた、コンデンサ素子をEDOTと酸化剤溶液に交互に浸漬して含浸する。いずれの場合でも、コンデンサ素子にEDOTと酸化剤を含浸した後、重合反応させ、図5に示すようなPEDOTからなる固体電解質層5を生成する。

20

【0008】

このようにして得られたPEDOTを用いた固体電解コンデンサは、陽極箔の化成電圧に対してコンデンサの耐電圧を高く設定することができるという特徴を有しているため、小型・大容量の固体電解コンデンサを実現することができる。

【特許文献1】特開平2-15611号公報

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、上記のような方法によって作製されたPEDOTを用いた固体電解コンデンサにおいては、その単位体積当たりの静電容量及びESR、さらには耐電圧が未だ十分ではなく、さらなる改良が望まれていた。

【0010】

本発明は、上述したような従来技術の問題点を解決するために提案されたものであり、その目的は、単位体積当たりの静電容量を上昇させ、ESRを低減させ、さらには耐電圧を上昇させることができる固体電解コンデンサ及びその製造方法を提供することにある。

40

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者等は、上記課題を解決すべく、単位体積当たりの静電容量を上昇させ、ESRを低減させ、さらには耐電圧を上昇させることができる固体電解コンデンサ及びその製造方法について鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至ったものである。

【0012】

すなわち、本発明者等は、ポリビニルアルコール(以下、PVAと記す)に着目し、PVAを固体電解コンデンサの製造工程の種々の時期に存在させることによって、単位体積当たりの静電容量及びESRの向上を図ることができるか否かについて検討した。その結果、陽極体上にPEDOTを形成する前の工程において、PVAを存在させることにより

50

、良好な結果が得られることが判明したものである。

【0013】

(固体電解コンデンサの製造方法)

続いて、本発明に係る固体電解コンデンサの製造方法の一例について説明する。すなわち、所定の大きさ(例えば、10×10mm)を有する平板状のアルミニウムエッチド箔(コンデンサ素子基材)の表面に、アジピン酸アンモニウム水溶液中で5V、30分間化成することにより、アルミニウム誘電体酸化皮膜を形成する。この電極箔を0.005wt%~1.5wt%のPVA水溶液に、常温~100前後の温度で5秒以上浸漬し、常温~150で3分以上乾燥する。続いて、この電極箔をリン酸二水素アンモニウム水溶液に浸漬し、電圧印加して5~120分間修復化成を行う。

10

【0014】

その後、酸化剤(p-トルエンスルホン酸第二鉄)と3,4-エチレンジオキシチオフェン(ブタノール溶液)に浸漬し、60で30分間、150で60分間の加熱重合を行い、導電性高分子層を形成する。さらに、この導電性高分子層の上にカーボン層を塗布して150で30分間乾燥し、次いで銀ペースト層を塗布して180で60分間乾燥することにより陰極導電体層を形成する。

【0015】

このように、陽極体上に導電性高分子層を形成する前に、陽極体をPVA溶液に浸漬して乾燥する工程を経て作製した固体電解コンデンサについて、静電容量、ESR及び耐電圧を調べたところ、良好な結果が得られたものである。

20

【0016】

なお、図1は、上記本発明に係る固体電解コンデンサの製造方法を用いて作製した固体電解コンデンサの構成を示す断面図であり、1はアルミニウム箔、2はエッチング層、3は固体電解質層、4はカーボン層を示している。

【0017】

(PVA溶液)

本発明に用いられるPVA溶液の溶媒は、PVAが溶解するものであれば良く、主として水が用いられる。また、PVA溶液の濃度は、0.005wt%~1.5wt%が好ましく、より好ましくは0.01wt%~0.5wt%である。PVA溶液の濃度がこの範囲外の場合、効果が低下した。その理由は、PVA溶液の濃度が1.5wt%以上であると、電極箔表面に形成されたエッチングピット内でPVAの厚い層又はPVAの固まりが形成され、その後のPEDOTの重合工程でPEDOTの形成状態が悪化するためであると考えられる。

30

【0018】

次に、PVA溶液への浸漬温度は、PVAが溶媒に溶解し得る温度で良く、常温~100前後が好ましい。また、浸漬時間は5秒以上が好ましい。コンデンサ素子あるいは電極箔をPVA溶液に浸漬すると、表面張力によってPVA溶液が電極箔のエッチングピットに直ちに浸透していくからである。

【0019】

また、乾燥温度は、PVA溶液の溶媒が蒸発すれば良いので、常温~150が好ましく、乾燥時間は3分以上が好ましい。また、乾燥方法としては、通常、熱風、赤外線方式の乾燥炉等が用いられるが、PVA溶液の溶媒を蒸発させることができるのであれば良く、真空乾燥等を用いることもできる。

40

【0020】

(PVAをコンデンサ素子基材に存在させる時期)

さらに、本発明者等は、上記PVAをコンデンサ素子基材内に存在させる時期について種々検討した。その結果、陽極体上にPEDOTを形成する工程の前の段階であれば、どの段階でも良いことが判明した。すなわち、その時期は、上述したように、修復化成前であっても良いし、修復化成後であっても良く、例えば、以下の(1)及び(2)の方法が考えられる。

50

【0021】

(1) 修復化成前... 図2 参照

コンデンサ素子基材を化成 PVA 溶液に浸漬 修復化成 EDO T と酸化剤の含浸
重合 カーボン層塗布 銀ペースト層塗布

(2) 修復化成後... 図3 参照

コンデンサ素子基材を化成 修復化成 PVA 溶液に浸漬 EDO T と酸化剤の含浸
重合 カーボン層塗布 銀ペースト層塗布

なお、これらの方法における PVA 溶液の濃度、温度、含浸時間、乾燥温度、乾燥時間は、上記 (PVA 溶液) の項に記載した条件と同様である。

【0022】

(重合性モノマー)

重合性モノマーとして EDO T を用いた場合、コンデンサ素子基材に含浸する EDO T としては、EDO T モノマーを用いることができるが、EDO T と揮発性溶媒とを 1 : 0 ~ 1 : 3 の体積比で混合したモノマー溶液を用いることもできる。

【0023】

前記揮発性溶媒としては、ペンタン、ヘキサン等の炭化水素類、テトラヒドロフラン、ジプロピルエーテル等のエーテル類、ギ酸エチル、酢酸エチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類、アセトニトリル等の窒素化合物等を用いることができるが、なかでも、メタノール、エタノール、アセトン等が好ましい。

【0024】

(酸化剤)

酸化剤としては、ブタノールに溶解したパラトルエンスルホン酸第二鉄、過ヨウ素酸もしくはヨウ素酸の水溶液を用いることができ、酸化剤の溶媒に対する濃度は 40 ~ 65 wt % が好ましく、45 ~ 57 wt % がより好ましい。酸化剤の溶媒に対する濃度が高い程、ESR は低減する。

【0025】

(修復化成の化成液)

修復化成の化成液としては、リン酸二水素アンモニウム、リン酸水素二アンモニウム等のリン酸系の化成液、ホウ酸アンモニウム等のホウ酸系の化成液、アジピン酸アンモニウム等のアジピン酸系の化成液を用いることができるが、なかでも、リン酸二水素アンモニウムを用いることが望ましい。また、コンデンサ素子を化成液に浸漬し、電圧印加して修復化成する時間は、5 ~ 120 分が望ましい。

【0026】

(他の重合性モノマー)

本発明に用いられる重合性モノマーとしては、上記 EDO T の他に、EDO T 以外のチオフェン誘導体、アニリン、ピロール、フラン、アセチレンまたはそれらの誘導体であって、所定の酸化剤により酸化重合され、導電性ポリマーを形成するものであれば適用することができる。なお、チオフェン誘導体としては、下記の構造式のものを用いることができる。

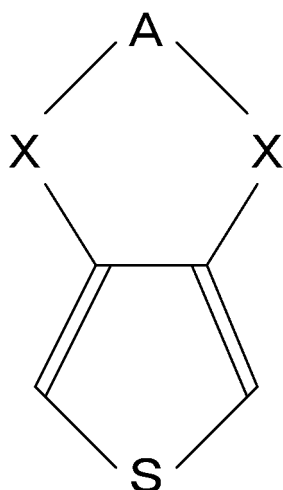
10

20

30

40

【化 1】



10

XはO又はS

XがOのとき、Aはアルキレン、又はポリオキシアルキレン

20

Xの少なくとも一方がSのとき:

Aはアルキレン、ポリオキシアルキレン、
置換アルキレン、置換ポリオキシアルキレン

ここで、置換基はアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基

【0027】

30

(作用・効果)

このように、PVAを固体電解コンデンサの製造工程中の所定の時期に存在させることによって、静電容量を上昇させることができた理由について検討したところ、以下の結論に到達した。すなわち、コンデンサの静電容量に対する寄与は、一般に陽極体の静電容量が大きいことに起因することから、図4に示すように、固体電解コンデンサの固体電解質(PEDOT)の部分に金線を挿入して、陽極体の静電容量を測定したところ、陽極体の静電容量が上昇していることが分かった。

【0028】

次に、陽極体の静電容量の上昇が、陽極体をPVA溶液に浸漬したことのみによる効果であるか否かを調べるために、陽極体をPVA溶液に浸漬した後、この陽極体の静電容量を測定したところ、PVA溶液に浸漬したものと、浸漬しないものとの間で差は認められなかった。

40

【0029】

これらのことから、PVAを固体電解コンデンサの製造工程中の所定の時期に存在させることによって良好な効果が得られたのは、以下の理由によるものと考えられる。すなわち、陽極体をPVA溶液に浸漬し、乾燥することにより、PVAが陽極体に付着する。ただし、PVAが陽極体に付着しただけでは、陽極体の静電容量は上昇しないが、その後、陽極体の表面にPEDOTを形成することにより、陽極体に付着したPVAが、PEDOTの陽極体への付着、形成を促進したものと考えられる。

【0030】

50

また、PVAからなる層を陽極体の表面に形成すれば良いので、PVAを浸漬する方法以外にも、PVA溶液を陽極体の表面に塗布する方法や、PVA溶液を陽極体の表面に吹き付ける方法等を用いることができる。

【発明の効果】

【0031】

本発明によれば、単位体積当たりの静電容量を上昇させ、ESRを低減させ、さらには耐電圧を上昇させることができる固体電解コンデンサ及びその製造方法を提供することができる。

【実施例】

【0032】

以下、実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明する。

なお、本発明に係る固体電解コンデンサは、以下の実施例1及び実施例2のように作成した。また、従来例として、従来の方法により作製した固体電解コンデンサを用いた。

【0033】

(実施例1)

大きさが10×10mmの平板状のアルミニウムエッチド箔を、アジピン酸アンモニウム水溶液中で5V、30分間化成し、その表面にアルミニウム誘電体酸化皮膜を形成した。この電極箔を0.025wt%のPVA水溶液に、25℃で1分間浸漬し、その後、100℃で10分間乾燥した。続いて、リン酸二水素アンモニウム水溶液に浸漬し、電圧印加して40分間修復化成を行った。

【0034】

その後、酸化剤(p-トルエンスルホン酸第二鉄)と3,4-エチレンジオキシチオフェン(ブタノール溶液)に浸漬し、60℃で30分間、150℃で60分間の加熱重合を行い、導電性高分子層を形成した。さらに、この導電性高分子層の上にカーボン層を塗布して150℃で30分間乾燥し、次いで銀ペースト層を塗布して180℃60分間乾燥することにより陰極導電体層を形成して、固体電解コンデンサを形成した。

なお、この固体電解コンデンサの定格電圧は2.5WV、定格容量は200μFである。

【0035】

(実施例2)

実施例2においては、実施例1と同様にして形成した陽極体を、0.025wt%のPVA水溶液に25℃で1分間浸漬し、その後、100℃で10分間乾燥し、この処理を2回繰り返した。その後の工程は実施例1と同様とした。

【0036】

(従来例)

上述した従来技術の製造方法に従って、PVA溶液に浸漬することなく、固体電解コンデンサを形成した。

【0037】

[比較結果]

上記の方法により得られた実施例1及び実施例2と、従来例の固体電解コンデンサについて電気的特性を調べたところ、表1に示すような結果が得られた。なお、耐電圧の測定は以下のようにして行った。すなわち、固体電解コンデンサを105℃で、0Vより0.1V/秒の速度で電圧を上昇させ、漏れ電流が2Aを超えた場合を「短絡状態」とし、この際の短絡状態直前の印加電圧を耐電圧とした。

【0038】

10

20

30

40

【表 1】

		コンデンサ容量 (μF)	ESR ($\text{m}\Omega/100\text{kHz}$)	耐電圧 (V)
実施例1	0.025wt%PVA溶液 25°C1分浸漬→100°C10分乾燥	220	7.0	5.2
実施例2	(0.025wt%PVA溶液 25°C1分浸漬→100°C10分乾燥) ×2サイクル	210	7.0	5.7
従来例	浸漬なし	200	7.5	5.0

10

【0039】

表1から明らかなように、PVA溶液に浸漬することなく、固体電解コンデンサを形成した従来例においては、固体電解コンデンサの静電容量が200 μF であったのに対し、実施例1および実施例2では、それぞれ220 μF 、210 μF に上昇した。

20

【0040】

また、ESRについてみると、従来例においては7.5 $\text{m}\Omega$ であったのに対し、実施例1、実施例2においては、それぞれ7.0 $\text{m}\Omega$ 、7.0 $\text{m}\Omega$ に低減した。さらに、耐電圧についてみると、従来例においては5.0Vであったのに対し、実施例1及び実施例2においては、それぞれ5.2V、5.7Vに上昇した。

【0041】

なお、PVA溶液に浸漬する工程を1サイクルとした実施例1と、2サイクルとした実施例2との間では大きな差はみられず、陽極体を所定濃度のPVA溶液に所定時間浸漬して乾燥すれば、本発明の目的は達成できることが判明した。

【図面の簡単な説明】

30

【0042】

【図1】本発明に係る固体電解コンデンサの構成を示す断面図。

【図2】本発明に係る固体電解コンデンサの製造工程の一例を示すフローチャート

【図3】本発明に係る固体電解コンデンサの製造工程の一例を示すフローチャート

【図4】陽極箔の静電容量を調べるための接続方法を示す図

【図5】コンデンサ素子の陽極箔を示す拡大断面図

【符号の説明】

【0043】

1 ... 陽極箔

2 ... 陰極箔

3 ... セパレータ

4 ... 酸化皮膜層

5 ... 固体電解質層

8 ... エッチングピット

11 ... アルミニウム箔

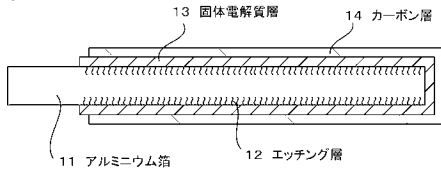
12 ... エッチング層

13 ... 固体電解質層

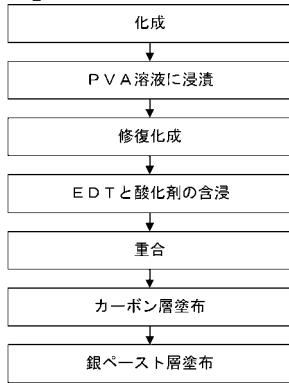
14 ... カーボン層

40

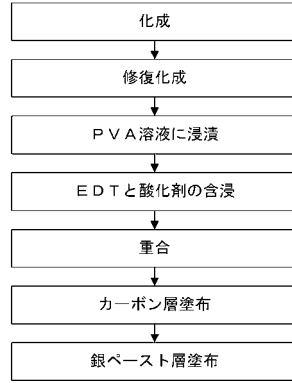
【 図 1 】



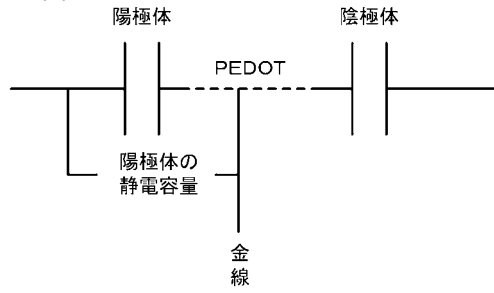
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】

