

(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2006-196653

(P2006-196653A)

(43) 公開日 平成18年7月27日(2006.7.27)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 G 9/04 (2006.01)	HO 1 G 9/05	G
HO 1 G 9/02B (2006.01)	HO 1 G 9/02	3 3 1 G
HO 1 G 9/00 (2006.01)	HO 1 G 9/24	C

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2005-6238 (P2005-6238)
 (22) 出願日 平成17年1月13日 (2005.1.13)

(71) 出願人 000001889
 三洋電機株式会社
 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
 (71) 出願人 000171768
 佐賀三洋工業株式会社
 佐賀県杵島郡大町町大字福母217番地
 (74) 代理人 100064746
 弁理士 深見 久郎
 (74) 代理人 100085132
 弁理士 森田 俊雄
 (74) 代理人 100083703
 弁理士 仲村 義平
 (74) 代理人 100096781
 弁理士 堀井 豊

最終頁に続く

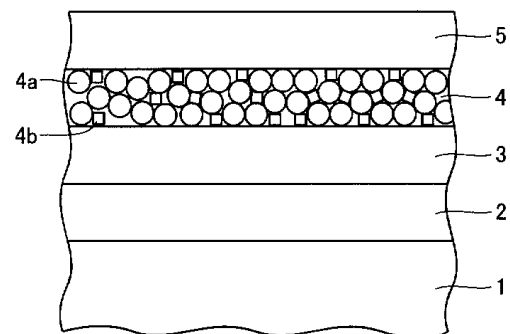
(54) 【発明の名称】 固体電解コンデンサおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ESRおよびLCが小さい固体電解コンデンサおよびその製造方法を提供する。

【解決手段】 陽極体1表面に、誘電体皮膜2、固体電解質層3、カーボン層4が順次形成されている固体電解コンデンサであって、カーボン層4がシランカップリング剤4bを含有することを特徴とする固体電解コンデンサ。陽極体1表面に誘電体皮膜2を形成する工程と、誘電体皮膜2上に固体電解質層3を形成する工程と、固体電解質層3上にカーボン層4を形成する工程とを含み、カーボン層4を形成する工程において、カーボン層4にシランカップリング剤4bを添加することを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

陽極体表面に、誘電体皮膜、固体電解質層、カーボン層が順次形成されている固体電解コンデンサであって、前記カーボン層がシランカップリング剤を含有することを特徴とする固体電解コンデンサ。

【請求項 2】

前記固体電解質層が、ポリチオフェン類、ポリピロール類およびポリアニリン類からなる群から選択されるいずれかを含有する導電性高分子化合物により形成されてい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。

【請求項 3】

陽極体表面に誘電体皮膜を形成する工程と、前記誘電体皮膜上に固体電解質層を形成する工程と、前記固体電解質層上にカーボン層を形成する工程とを含み、

前記カーボン層を形成する工程において、前記カーボン層にシランカップリング剤を添加することを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 4】

前記カーボン層にシランカップリング剤を添加する際に、シランカップリング剤を 0.1 質量% ~ 20 質量% 含むカーボン粒子含有液を用いることを特徴とする請求項 3 に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 5】

前記固体電解質層を形成する工程において、チオフェン類、ピロール類およびアニリン類からなる群から選択される少なくともいずれかを重合させる工程を含む請求項 3 または請求項 4 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、陽極体、誘電体皮膜、固体電解質層およびカーボン層を含む固体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、電子機器の小型化、軽量化に伴って、小型で大容量の高周波用のコンデンサが要求されるようになり、かかるコンデンサとして、タンタル、ニオブ、チタンまたはアルミニウムなどの弁金属の焼結体から形成される陽極体の表面を酸化して誘電体皮膜を形成し、この誘電体皮膜上に二酸化マンガン層または導電性高分子化合物層などから形成される固体電解質層を有する固体電解コンデンサが提案されている。かかる固体電解コンデンサは、誘電体皮膜が非常に薄いため、他の紙コンデンサ、フィルムコンデンサに比べて小型で大容量のコンデンサである。

【0003】

しかし、上記固体電解コンデンサにおいては、陽極体表面に形成される誘電体皮膜と、この誘電体皮膜上に形成される固体電解質層との間の密着性の低下による LC (Leak Current; 漏れ電流) の増大、ESR (Equivalent Series Resistance; 等価直列抵抗) の増大による信頼性の低下という問題がある。

【0004】

かかる問題を解決するため、陽極体表面に誘電体皮膜を形成し、さらに、その表面をシランカップリング剤により処理した後、その表面に固体電解質層として導電性高分子化合物層を形成することにより、誘電体皮膜と固体電解質層との間にシランカップリング剤を介在させて誘電体皮膜と固体電解質層との間の密着性を向上させることが提案されている (たとえば、特許文献 1 から特許文献 3 を参照)。

【0005】

しかし、上記特許文献 1 から特許文献 3 における固体電解コンデンサにおいても、固体電解質層とカーボン層との間、カーボン層と陰極引出層との間およびカーボン層内のカー

10

20

30

40

50

ボン粒子間の密着性が低く、導電性が低下し、ESRが増大するという問題があった。

【0006】

また、固体電解質層が二酸化マンガで形成されている固体電解コンデンサにおいて、固体電解質層にカップリング剤を含有させることにより、固体電解質層における二酸化マンガ粉末の分散性を向上させて、均一な固体電解質層を形成して、静電容量を向上させLCおよびESRを低減することが提案されている（たとえば、特許文献4および特許文献5を参照）。

【0007】

しかし、上記特許文献4および特許文献5における固体電解コンデンサにおいても、固体電解質層とカーボン層との間、カーボン層と陰極引出層との間およびカーボン層内のカーボン粒子間の密着性が低く、導電性が低下し、ESRが増大するという問題があった。

10

【特許文献1】特開平02-074021号公報

【特許文献2】特開平04-073924号公報

【特許文献3】特開平08-293436号公報

【特許文献4】特開平11-074158号公報

【特許文献5】特開平11-274009号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、ESRおよびLCが小さい固体電解コンデンサおよびその製造方法を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、陽極体表面に、誘電体皮膜、固体電解質層、カーボン層が順次形成されている固体電解コンデンサであって、カーボン層がシランカップリング剤を含有することを特徴とする固体電解コンデンサである。

【0010】

本発明にかかる固体電解コンデンサにおいて、固体電解質層をポリチオフェン類、ポリピロール類およびポリアニリン類から選択されるいずれかを含有する導電性高分子化合物により形成することができる。

30

【0011】

本発明は、陽極体表面に誘電体皮膜を形成する工程と、誘電体皮膜上に固体電解質層を形成する工程と、固体電解質層上にカーボン層を形成する工程とを含み、カーボン層を形成する工程において、カーボン層にシランカップリング剤を添加することを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法である。

【0012】

本発明にかかる固体電解コンデンサの製造方法において、カーボン層にシランカップリング剤を添加する際に、シランカップリング剤を0.1質量%～20質量%含むカーボン粒子含有液を用いることができる。また、固体電解質層を形成する工程において、チオフェン類、ピロール類およびアニリン類から選択される少なくともいずれかを重合させる工程を含むことができる。

40

【発明の効果】

【0013】

上記のように、本発明によれば、ESRおよびLCが小さい固体電解コンデンサおよびその製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明にかかる一の固体電解コンデンサは、図1および図2を参照して、陽極体1表面に、誘電体皮膜2、固体電解質層3、カーボン層4が順次形成されている固体電解コンデンサであって、カーボン層4がシランカップリング剤4bを含有することを特徴とする。

50

【0015】

すなわち、上記固体電解コンデンサは、図1を参照して、タンタル、ニオブ、チタンまたはアルミニウムなどの弁金属の焼結体により形成される陽極体1の表面に、この陽極体1表面を酸化させた誘電体皮膜2、固体電解質層3、シランカップリング剤4bと導電性のカーボン粒子4aとを含有するカーボン層4、銀ペーストを含有する陰極引出層5が順次形成されてコンデンサ素子8が構成され、上記陽極体1の一端面に植立された陽極リード部材10に陽極端子20が電氣的に接続され、上記陰極引出層5に導電性接着剤6を介して陰極端子21が電氣的に接続され、上記コンデンサ素子8がエポキシ樹脂などの外装樹脂7によって被覆密封された構造を有する。

【0016】

上記固体電解コンデンサは、図2を参照して、カーボン層4に導電性のカーボン粒子4aに加えてシランカップリング剤4bが含まれることにより、シランカップリング剤4bのカップリング作用のため、固体電解質層3とカーボン層4内のカーボン粒子4aとの結合、カーボン層4内のカーボン粒子4aと陰極引出層5との結合およびカーボン層4内のカーボン粒子4aとカーボン粒子4aの結合が強固になり、固体電解質層3とカーボン層4との密着性、カーボン層4と陰極引出層5との密着性およびカーボン層4内のカーボン粒子4a間の密着性が向上して、ESRが低減する。

【0017】

また、上記固体電解コンデンサは、図2を参照して、カーボン層4に導電性のカーボン粒子4aに加えてシランカップリング剤4bが含まれることにより、固体電解コンデンサ製造の際の熱処理工程において、カーボン層4と固体電解質層3との熱膨脹率の違いにより生じ得る誘電体皮膜2と固体電解質層3との剥離が抑制され、LCを低く維持することができる。これは、カーボン層4と固体電解質層3との熱膨脹率の差によって誘電体皮膜2と固体電解質層3間に生じる応力が、カーボン層4に含有されているシランカップリング剤4bによって、緩和されるためと考えられる。

【0018】

上記固体電解コンデンサにおいて、カーボン層4に含有されるシランカップリング剤4bには、特に制限はないが、固体電解質層3とカーボン層4との密着性、カーボン層4と陰極引出層5との密着性およびカーボン層4内のカーボン粒子4a間の密着性を大きくする観点ならびに誘電体皮膜2と固体電解質層3間に生じる応力の緩和を大きくする観点から、
 - (2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、
 - (2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、
 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、
 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、
 - メリカプトプロピルトリメトキシシラン、
 - メチルトリメトキシシラン、
 - メチルトリエトキシシラン、
 - ビニルトリアセトキシシラン、
 - クロロプロピルトリメトキシシラン、
 - アニリノプロピルトリメトキシシラン、
 - ビニルトリメトキシシラン、
 - クロロプロピルメチルジメトキシシラン、
 - メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、
 - メチルトリクロロシラン、
 - ジメチルジクロロシラン、
 - トリメチルクロロシランなどが好ましい。

【0019】

上記固体電解コンデンサにおいて、固体電解質層を形成する材料は、特に制限はないが、ポリチオフェン類、ポリピロール類およびポリアニリン類から選択されるいずれかを含有することが好ましい。これらの導電性高分子化合物により形成される固体電解質層は、薄膜形成が可能で導電性に優れるからである。ここで、ポリチオフェン類とは、チオフェンまたはその誘導体を重合して得られる高分子化合物を、ポリピロール類とはピロールまたはその誘導体を重合して得られる高分子化合物を、ポリアニリン類とはアニリンまたはその誘導体を重合して得られる高分子化合物をいう。

【0020】

本発明にかかる一の固体電解コンデンサの製造方法は、図1および図2を参照して、陽極体1表面に誘電体皮膜2を形成する工程と、誘電体皮膜2上に固体電解質層3を形成する工程と、固体電解質層3上にカーボン層4を形成する工程とを含み、このカーボン層4

10

20

30

40

50

を形成する工程において、カーボン層 4 にシランカップリング剤 4 b を添加することを特徴とする。

【0021】

図 1 および図 2 を参照して、上記固体電解コンデンサの製造方法を詳細に説明する。まず、陽極体 1 の表面に誘電体皮膜 2 を形成する工程において、タンタル、ニオブ、チタンまたはアルミニウムなどの弁金属の焼結体により形成される陽極体 1 の表面を酸化させて誘電体である皮膜（誘電体皮膜 2）を形成する。この誘電体皮膜 2 を形成する方法には、特に制限はないが、たとえば陽極体 1 をリン酸水溶液中で陽極酸化を行なう方法が好ましく用いられる。

【0022】

誘電体皮膜 2 上に固体電解質層 3 を形成する方法には、特に制限はないが、化学酸化重合法または電解酸化重合法が好ましく用いられる。ここで、化学酸化重合法は、モノマーを酸化重合する方法であり、陽極体の小さな細孔内まで固体電解質層である導電性高分子化合物層を形成できる点で優れた方法である。化学酸化重合法においては、必要に応じて酸化剤が用いられる。酸化剤としては、特に制限はないが、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウムなどの過硫酸塩、塩化第二鉄、塩化アルミニウムなどの金属ハロゲン化物、過酸化水素などの過氧化物などが用いられる。電解酸化重合は、アノードで起こる酸化反応を利用してモノマーをアノード上に酸化重合する方法であり、固体電解質層である導電性高分子化合物層の厚さおよび物性を制御し易い点で優れた方法である。

【0023】

また、固体電解質層となる導電性高分子化合物層を形成するためのモノマーは、重合して導電性高分子化合物を形成するものであれば特に制限はないが、チオフェン類、ピロール類およびアニリン類から選択される少なくともいずれかであることが好ましい。これらのモノマーを重合して得られるポリチオフェン類、ポリピロール類およびポリアニリン類から選択されるいずれかを含有する導電性高分子化合物層は、薄膜形成が可能で、導電性に優れるからである。ここで、チオフェン類とはチオフェンおよびその誘導体をいい、チオフェン、3,4-エチレンジオキシチオフェン、3-アルキルチオフェンなどが挙げられる。ピロール類とはピロールおよびその誘導体をいい、ピロール、N-メチルピロールなどが挙げられる。アニリン類とはアニリンおよびその誘導体をいい、アニリン、N,N-ジメチルアニリン、N-アルキルアニリンなどが挙げられる。

【0024】

また、固体電解質層の形成において、導電性の発現および向上のために、モノマー重合の際に、ドーパントが添加される。ドーパントは、導電性高分子に容易に取り込まれその導電性を高めるものであれば特に制限はないが、ベンゼンスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、アルキルナフタレンスルホン酸などのスルホン酸またはそれらの塩が、導電性が高い観点から好ましく用いられる。

【0025】

固体電解質層 3 上にカーボン層 4 を形成する方法には、特に制限はないが、誘電体皮膜 2 上に固体電解質層 3 が形成された素子を、シランカップリング剤を含むカーボン粒子含有液に浸漬することが、カーボン粒子およびシランカップリング剤が均一に分散したカーボン層が得られる観点から、好ましい。またカーボン粒子含有液におけるシランカップリング剤の含有量は、0.1質量%～20質量%であることが、カーボン層におけるカーボン粒子およびシランカップリング剤の均一性の観点から好ましい。かかる観点から、シランカップリング剤の含有量は、0.5質量%～10質量%であることがより好ましい。

【0026】

次に、カーボン層 4 上に銀ペーストを含有する陰極引出層 5 が形成され、この陰極引出層 5 に導電性接着剤 6 を介して陰極端子 21 を電氣的に接続し、陽極リード部材 10 に陽極端子 20 を電氣的に接続した後、コンデンサ素子 8 を外装樹脂 7 で被覆することにより、固体電解コンデンサが形成される。

【実施例】

10

20

30

40

50

【0027】

(実施例1)

図1を参照して、一端面(2.3mm×1.0mm)に陽極リード部材10が植立されたタンタル(Ta)焼結体で形成された2.3mm×1.8mm×1.0mmの直方体の陽極体1をリン酸水溶液中で電解酸化することにより誘電体皮膜2を形成した。

【0028】

次に、この素子を、モノマーとしての3,4-エチレンジオキシチオフェン1.0M(モル/リットルの濃度を示す、以下同じ)と、ドーパントとしてのp-トルエンスルホン酸鉄(III)とを含む25程度の1-ブタノール溶液に5分間浸漬した後、160の大気中で30分間熱処理を行なう工程を繰り返して、化学酸化重合法により、誘電体皮膜2上に、導電性高分子化合物としてポリチオフェン類を含有する固体電解質層3を形成した。

10

【0029】

次に、この素子を、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(信越化学社製シランカップリング剤「KBN-403」)5質量%と、導電性のカーボン粒子70質量%とを含む25程度のカーボン粒子懸濁液に5分間浸漬した後、100以上の大気中で50分間熱処理を行なう工程を5回繰り返して、固体電解質層3上に導電性のカーボン粒子4aとシランカップリング剤4bとを含有するカーボン層4を形成した。

【0030】

次に、カーボン層4上に、銀ペーストを含有する陰極引出層5を形成して、コンデンサ素子8とした。さらに、陽極リード部材10に陽極端子20を電氣的に接続し、陰極引出層5に導電性接着剤6を介して陰極端子21を電氣的に接続した後、コンデンサ素子8の外側をエポキシ樹脂で形成される外装樹脂7により被覆密閉した後、100以上の大気中で1~2時間熱処理(エージング処理)を施して固体電解コンデンサを作製した。

20

【0031】

上記のようにして得られた300個の固体電解コンデンサについて、平均ESR(単位:m)およびLC歩留まり(単位:%)を測定したところ、それぞれ75.7m、99.6%であった。結果を表1にまとめた。ここで、平均ESRとは、LCRメータ(リアクタンス-キャパシタンス-レジスタンス測定装置)を用いて測定した300個の固体電解コンデンサのESR値の平均をいう。CLの歩留まりとは、得られた300個の固体電解コンデンサについて、定格電圧(25V)を印加して40秒後のLCが30μA以下であった固体電解コンデンサの個数を測定した個体電解コンデンサの総個数(300個)で除した百分率をいう。LCの測定および算出は、測定すべき固体電解コンデンサに1kの抵抗を直列につなぎ、その抵抗に対して並列に電圧計を接続して、測定された電圧を抵抗値で除してCLを求めることにより行なった。

30

【0032】

(比較例1)

固体電解質層上にカーボン層を形成する際に、導電性のカーボン粒子を70質量%含むカーボン粒子懸濁液にシランカップリング剤を含有させなかった以外は、実施例1と同様にして、固体電解コンデンサを作製した。得られた300個の固体電解コンデンサについて、平均ESRは86.3m、LC歩留まりは92.0%であった。

40

【0033】

【表1】

	実施例1	比較例1
平均ESR (mΩ)	75.7	86.3
LC歩留まり (%)	99.6	92.0

【0034】

表1から明らかのように、カーボン層にシランカップリング剤を含有することにより、

50

固体電解コンデンサの平均 ESR は 86.3 m から 75.7 m に低減し、LC 歩留まりは 92.0% から 99.6% に向上した。

【0035】

今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は、上記した説明でなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内のすべての変更が含まれることが意図される。

【図面の簡単な説明】

【0036】

【図1】本発明にかかる一の固体電解コンデンサを示す模式断面図である。

10

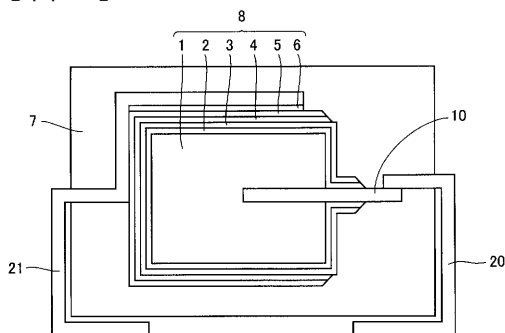
【図2】本発明にかかる一の固体電解コンデンサの要部を示す模式断面図である。

【符号の説明】

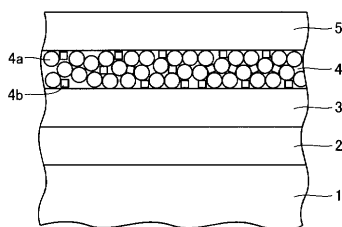
【0037】

1 陽極体、2 誘電体皮膜、3 固体電解質層、4 カーボン層、4a カーボン粒子、4b シランカップリング剤、5 陰極引出層、6 導電性接着剤、7 外装樹脂、8 コンデンサ素子、10 陽極リード部材、20 陽極端子、21 陰極端子。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

- (74)代理人 100098316
弁理士 野田 久登
- (74)代理人 100109162
弁理士 酒井 將行
- (72)発明者 糸山 清史
佐賀県杵島郡大町町大字福母2 1 7 番地 佐賀三洋工業株式会社内
- (72)発明者 荒木 正治
佐賀県杵島郡大町町大字福母2 1 7 番地 佐賀三洋工業株式会社内