

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4841131号  
(P4841131)

(45) 発行日 平成23年12月21日(2011.12.21)

(24) 登録日 平成23年10月14日(2011.10.14)

(51) Int.Cl.		F I	
HO 1 G	9/14 (2006.01)	HO 1 G	9/14 A
HO 1 G	9/032 (2006.01)	HO 1 G	9/02 3 2 1
HO 1 G	9/028 (2006.01)	HO 1 G	9/02 3 3 1 F
HO 1 G	9/052 (2006.01)	HO 1 G	9/02 3 3 1 G
HO 1 G	9/00 (2006.01)	HO 1 G	9/02 3 3 1 H

請求項の数 31 外国語出願 (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2004-302521 (P2004-302521)	(73) 特許権者	307046626
(22) 出願日	平成16年10月18日(2004.10.18)		ハー・ツェー・シュタルク・ゲゼルシャフ
(65) 公開番号	特開2005-123630 (P2005-123630A)		ト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツン
(43) 公開日	平成17年5月12日(2005.5.12)		グ
審査請求日	平成19年8月14日(2007.8.14)		H. C. Starck GmbH
審判番号	不服2008-30425 (P2008-30425/J1)		ドイツ連邦共和国38642 Goslar、イ
審判請求日	平成20年12月1日(2008.12.1)		ム・シュレーケ78-91番
(31) 優先権主張番号	10349112-0	(74) 代理人	100081422
(32) 優先日	平成15年10月17日(2003.10.17)		弁理士 田中 光雄
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)	(74) 代理人	100101454
(31) 優先権主張番号	102004022674-1		弁理士 山田 卓二
(32) 優先日	平成16年5月7日(2004.5.7)	(74) 代理人	100104592
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		弁理士 森住 憲一
早期審査対象出願		(74) 代理人	100083356
			弁理士 柴田 康夫

最終頁に続く

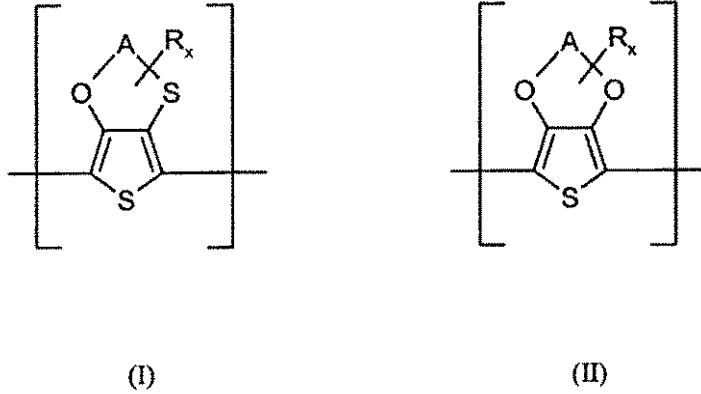
(54) 【発明の名称】 ポリマー外層を有する電解コンデンサ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

- ・電極物質の多孔質電極体、
- ・この電極物質の表面を被覆する誘電体、
- ・全体的または部分的に誘電体表面を被覆する導電性物質を含む固体電解質、
- ・前記誘電体により被覆され、さらに全体的または部分的に前記固体電解質により被覆されている多孔質電極体の全外面または外面の一部上の層であって、少なくとも1種のポリマーアニオンおよび一般式(Ⅰ)、(Ⅱ)で示される反復単位若しくは一般式(Ⅰ)および(Ⅱ)で示される反復単位：

## 【化 1】



10

〔式中、

A は、任意に置換されていてよい  $C_1 \sim C_5$  アルキレン基を表し、

R は、直鎖または分枝の任意に置換されていてよい  $C_1 \sim C_{18}$  アルキル基、任意に置換されていてよい  $C_5 \sim C_{12}$  シクロアルキル基、任意に置換されていてよい  $C_6 \sim C_{14}$  アリール基、任意に置換されていてよい  $C_7 \sim C_{18}$  アラルキル基、任意に置換されていてよい  $C_1 \sim C_4$  ヒドロキシアルキル基またはヒドロキシシル基を表し、

x は、0 ~ 8 の整数を表し、

複数の R 基が A と結合している場合、これらは、同じまたは異なるものであり得る。〕

を有する少なくとも 1 種のポリチオフェンを含む ポリマー外層 を含んでなり、

20

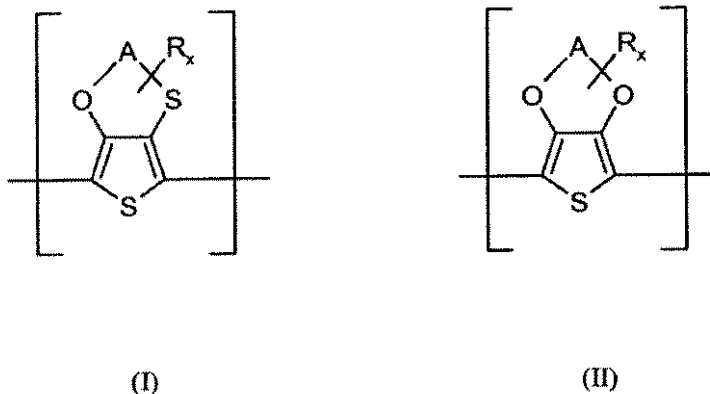
少なくとも 1 種のポリマーアニオンおよび一般式 (I)、(II) で示される反復単位若しくは一般式 (I) および (II) で示される反復単位を有する少なくとも 1 種のポリチオフェンを含む ポリマー外層 が、少なくとも 1 種の結合剤を含むことを特徴とする電解コンデンサ。

## 【請求項 2】

- ・電極物質の多孔質電極体、
- ・この電極物質の表面を被覆する誘電体、
- ・全体的または部分的に誘電体表面を被覆する導電性ポリマーを含む固体電解質、
- ・前記誘電体により被覆され、さらに全体的または部分的に前記固体電解質により被覆されている多孔質電極体の全外面または外面の一部上の層であって、少なくとも 1 種のポリマーアニオンおよび一般式 (I)、(II) で示される反復単位若しくは一般式 (I) および (II) で示される反復単位：

30

## 【化 2】



40

〔式中、

A は、任意に置換されていてよい  $C_1 \sim C_5$  アルキレン基を表し、

R は、直鎖または分枝の任意に置換されていてよい  $C_1 \sim C_{18}$  アルキル基、任意に置換されていてよい  $C_5 \sim C_{12}$  シクロアルキル基、任意に置換されていてよい  $C_6 \sim C_{14}$  アリール

50

ル基、任意に置換されていてよい $C_7 \sim C_{18}$ アラルキル基、任意に置換されていてよい $C_1 \sim C_4$ ヒドロキシアルキル基またはヒドロキシル基を表し、

$x$  は、 $0 \sim 8$  の整数を表し、

複数の R 基が A と結合している場合、これらは、同じまたは異なるものであり得る。] を有する少なくとも 1 種のポリチオフェンを含むポリマー外層を含んでなり、

少なくとも 1 種のポリマーアニオンおよび一般式 (I)、(II) で示される反復単位若しくは一般式 (I) および (II) で示される反復単位を有する少なくとも 1 種のポリチオフェンを含むポリマー外層が、少なくとも 1 種の結合剤を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の電解コンデンサ。

10

【請求項 3】

100kHz で測定した等価直列抵抗 (ESR) と多孔質電極体の幾何表面積との積が、 $4,000 \text{ m}^2 \text{ mm}^2$  未満であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の電解コンデンサ。

【請求項 4】

100kHz で測定した等価直列抵抗 (ESR) が、 $51 \text{ m}^2$  未満であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の電解コンデンサ。

【請求項 5】

固体電解質中に含有されている導電性ポリマーが、任意に置換されていてよいポリチオフェン、任意に置換されていてよいポリピロール、または任意に置換されていてよいポリアニリンであることを特徴とする請求項 2 ~ 4 のいずれかに記載の電解コンデンサ。

20

【請求項 6】

固体電解質中に含有されている導電性ポリマーが、一般式 (I)、(II) で示される反復単位または一般式 (I) および (II) で示される反復単位を有するポリチオフェンであることを特徴とする請求項 2 ~ 5 のいずれかに記載の電解コンデンサ。

【請求項 7】

固体電解質が、モノマーアニオンを含むことを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の電解コンデンサ。

【請求項 8】

導電性物質が、電荷移動錯体、二酸化マンガンまたは塩であることを特徴とする請求項 1 に記載の電解コンデンサ。

30

【請求項 9】

前記ポリマー外層中に含有されているポリチオフェンが、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)であることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の電解コンデンサ。

【請求項 10】

前記ポリマー外層中に含有されているポリマーアニオンが、ポリマーカルボン酸またはスルホン酸のアニオンであることを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の電解コンデンサ。

【請求項 11】

前記ポリマー外層中に含有されているポリマーアニオンが、ポリスチレンスルホン酸のアニオンであることを特徴とする請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の電解コンデンサ。

40

【請求項 12】

前記ポリマー外層中に含有されている結合剤が、ポリマー有機結合剤であることを特徴とする請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の電解コンデンサ。

【請求項 13】

固体電解質が、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)およびモノマー対イオンを含み、前記ポリマー外層が、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)/ポリスチレンスルホン酸錯体および 1 種またはそれ以上のポリマー有機結合剤を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 7 および 9 ~ 12 のいずれかに記載の電解コンデンサ。

50

## 【請求項 14】

電極物質が、バルブ金属またはバルブ金属の電気的性質を有する化合物であることを特徴とする請求項 1 ~ 13 のいずれかに記載の電解コンデンサ。

## 【請求項 15】

バルブ金属または同等の性質を有する化合物が、タンタル、ニオブ、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、少なくとも 1 種のこれら金属と他の元素との合金若しくは化合物、NbO<sub>2</sub>、または NbO<sub>2</sub> と他の元素との合金若しくは化合物であることを特徴とする請求項 14 に記載の電解コンデンサ。

## 【請求項 16】

誘電体が、バルブ金属の酸化物またはバルブ金属の電気的性質を有する化合物の酸化物であることを特徴とする請求項 14 または 15 に記載の電解コンデンサ。

10

## 【請求項 17】

電解コンデンサが、誘電体で被覆されている電極体の質量を基準に 10,000 μC/g より高い電荷 - 質量比を有することを特徴とする請求項 1 ~ 16 のいずれかに記載の電解コンデンサ。

## 【請求項 18】

前記ポリマー外層の平均膜厚が、1 ~ 100 μm であることを特徴とする請求項 1 ~ 17 のいずれかに記載の電解コンデンサ。

## 【請求項 19】

導電性ポリマーを製造するための前駆体、1 種またはそれ以上の酸化剤および任意に対イオンを、一緒にまたは連続して、任意に溶液の形態で、任意にさらなる層で被覆されている多孔質電極体の誘電体に適用し、-10 ~ 250 の温度での化学的酸化により重合させることによって、または導電性ポリマーを製造するための前駆体および対イオンを、任意に溶液から、任意にさらなる層で被覆されている多孔質電極体の誘電体上で、-78 ~ 250 の温度での電気化学重合により重合させることによって、少なくとも 1 種の導電性ポリマーを含む固体電解質を製造し、任意にコンデンサ体へのさらなる層の適用後に、前記少なくとも 1 種のポリマーアニオン、前記少なくとも 1 種のポリチオフェン及び前記少なくとも 1 種の結合剤を含む分散体からポリマー外層を形成することを特徴とする、請求項 2 ~ 7 および 9 ~ 18 のいずれかに記載の電解コンデンサの製造方法。

20

## 【請求項 20】

任意に置換されていてよいチオフェン、ピロールまたはアニリンを、導電性ポリマーを製造するための前駆体として使用することを特徴とする請求項 19 に記載の方法。

## 【請求項 21】

3,4 - エチレンジオキシチオフェンを、導電性ポリマーを製造するための前駆体として使用することを特徴とする請求項 19 または 20 に記載の方法。

## 【請求項 22】

アルカリ金属またはアンモニウムのペルオキシ二硫酸塩、過酸化水素、アルカリ金属過ホウ酸塩、有機酸の鉄(III)塩、無機酸の鉄(III)塩、または有機基を有する無機酸の鉄(II)塩を、酸化剤として使用する特徴とする請求項 19 ~ 21 のいずれかに記載の方法。

40

## 【請求項 23】

固体電解質を、重合後および任意に乾燥後に適当な溶媒で洗浄することを特徴とする請求項 19 ~ 22 のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 24】

金属酸化物層を、電気化学的に後陽極処理(改質)することを特徴とする請求項 19 ~ 23 のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 25】

導電性ポリマー層の適用および任意に乾燥および洗浄、並びに酸化物層の改質を、数回行うことを特徴とする請求項 19 ~ 24 のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 26】

50

対イオンが、モノマーアルカンまたはシクロアルカンスルホン酸または芳香族スルホン酸のアニオンおよびそれらの組合せであることを特徴とする請求項 19 ~ 25 のいずれかに記載の方法。

【請求項 27】

少なくとも 1 種のポリマーアニオンおよび一般式 (I)、(II) で示される反復単位若しくは一般式 (I) および (II) で示される反復単位を有する少なくとも 1 種のポリチオフェンおよび少なくとも 1 種の結合剤を含む分散体が、有機溶媒、水またはそれらの混合物を溶媒として含むことを特徴とする請求項 19 ~ 26 のいずれかに記載の方法。

【請求項 28】

分散体が、架橋剤、界面活性物質および/またはさらなる添加剤を含むことを特徴とする請求項 19 ~ 27 のいずれかに記載の方法。

10

【請求項 29】

分散体が、エーテル、ラクトン、アミドまたはラクタムの基を有する化合物、スルホン、スルホキシド、糖、糖誘導体、糖アルコール、フラン誘導体および/またはジ-若しくはポリアルコールをさらなる添加剤として含むことを特徴とする請求項 28 に記載の方法。

【請求項 30】

35,000  $\mu\text{C/g}$  より高い電荷-質量比を有する電極物質の粉末を、多孔質電極体の製造のために使用することを特徴とする請求項 19 ~ 29 のいずれかに記載の方法。

【請求項 31】

請求項 1 ~ 18 のいずれかに記載の電解コンデンサを含む電子回路。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、導電性ポリマーから製造された固体電解質および導電性ポリマー並びにポリマーアニオンを含有する外層からなり、低い等価直列抵抗および低い漏れ電流を有する電解コンデンサ、その製造、およびそのような電解コンデンサの使用に関する。

【背景技術】

【0002】

固体電解コンデンサは、一般に多孔質金属電極、金属表面に設置された酸化物層、多孔質構造物中に挿入された導電性固体、外部電極、例えば銀層、およびさらなる電気接点並びに封入からなる。

30

固体電解コンデンサの例は、タンタル、アルミニウム、電荷移動錯体を有するニオブおよび酸化ニオブコンデンサ、二酸化マンガンまたはポリマー固体電解質である。多孔質体の使用は、非常に高い容量密度、即ち高いキャパシタンスが、大きな表面積の故に小さなスペースで達成できるという利点を有する。

【0003】

共役ポリマーは、それらの高い導電性の故に、固体電解質として特に適している。共役ポリマーは、いわゆる導電性ポリマーまたは合成金属とも呼ばれる。それらは、経済的にますます重要になっている。なぜならポリマーは、加工性、質量、および化学変性による目的とする性質調節に関し、金属に対して利点を有するからである。ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリアセチレン、ポリフェニレンおよびポリ(p-フェニレンビニレン)は、既知の共役ポリマーの例であり、しばしばポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)とも呼ばれるポリ-3,4-(エチレン-1,2-ジオキシ)チオフェンは、それが酸化形態で非常に高い導電性を有するので、特に重要な工業的に使用されるポリチオフェンである。

40

【0004】

エレクトロニクスにおける技術の発展により、非常に低い等価直列抵抗(ESR)を有する固体電解コンデンサが、ますます必要とされる。これは、例えば集積回路における論理電圧の減少、より高い集積密度およびクロック周波数の向上による。低いESRは、エ

50

エネルギー消費も減少させ、これは、特に携帯のバッテリー稼動用途のために特に有利である。それゆえ、固体電解コンデンサのESRをできる限り低下させるという要請が存在する。

#### 【0005】

欧州特許出願公開第340 512号は、3,4-エチレン-1,2-ジオキシチオフェンから製造される固体電解質の製造および酸化重合により製造されるカチオン性ポリマーの電解コンデンサ中における固体電解質としての使用を記載している。固体電解コンデンサ中における二酸化マンガンをまたは電荷移動錯体の代用品としてのポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)は、より高い導電性の故にコンデンサの等価直列抵抗を低下させ、周波数挙動を向上させる。

10

#### 【0006】

低いESRに加えて、現代の固体電解コンデンサには、低い漏れ電流および外部応力に対する良好な安定性が要求される。コンデンサアノードの漏れ電流を大幅に上昇させ得る高い機械的応力は、特に製造プロセスの際のコンデンサアノードの封入時に生ずる。

そのような応力に対する安定性、およびそれによる低い漏れ電流は、主として、コンデンサアノード上に導電性ポリマーから形成された厚さ約5~50 $\mu$ mの外層により達成することができる。そのような層は、コンデンサアノードおよびカソード側電極の間の機械的バッファとして使用される。これは、例えば機械的応力を受けたときに、電極がアノードと直接接触することを防ぐか、またはそれが損傷して、コンデンサの漏れ電流を上昇することを防ぐ。導電性ポリマーの外層自体は、自己修復挙動として知られるものを示す。バッファ効果にもかかわらず生ずる外部アノード表面上における誘電体中の比較的小さな欠陥は、電流による欠陥点で破壊される外層の導電性によって、電気的に絶縁される。

20

#### 【0007】

厚い外層のインサイチュー重合による形成は、非常に困難である。層形成は、非常に多数の被覆サイクルをこの方法において要求する。多数の被覆サイクルの結果として、外層は非常に不均一に被覆され、特にコンデンサアノードのエッジは、しばしば不十分にしか被覆されない。特開2003-188052号公報は、均一なエッジ被覆が費用のかかる加工パラメータの整合を必要とすることを記載している。しかしながらこれにより、製造方法は非常に中断しやすくなる。急速な層構築のための結合剤物質の添加も、結合剤物質が酸化インサイチュー重合を妨げるので困難である。さらにインサイチューで重合された層は、一般に、ポリマー層にホールを生じさせる残留塩を、洗浄により無くす必要がある。

30

#### 【0008】

良好なエッジ被覆を有する密な外層を、電気化学重合により達成することができる。しかしながら電気化学重合は、まず導電性箔を、コンデンサアノードの絶縁酸化物層に付着させ、次いでこの層を、各コンデンサのために電気的に接触させることを必要とする。この接触は、大量生産では非常に複雑であり、酸化物層を損傷し得る。

導電性ポリマーおよび結合剤の粉末を含有する配合物の使用は、個々の粉末粒子間の高い接触抵抗の故に、それらから低いESRを有する固体電解コンデンサを製造させるためには過剰の電気抵抗を有する。

#### 【0009】

特開2001-102255号公報および特開2001-060535号公報では、ポリエチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホン酸(PEDT/PSS)(ポリエチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホン酸錯体またはPEDT/PSS錯体とも呼ばれる。)の層が、酸化物膜を保護するため、および酸化物膜への固体電解質の向上した接着のために、直接酸化物膜に適用される。次いでこの外層は、インサイチュー重合により、またはコンデンサアノードのテトラシアノキノジメタン塩溶液での含浸によりこの層に適用される。しかしながらこの方法は、PEDT/PSS錯体が、小さな孔を有する多孔質アノード体に浸透しないという欠点を有する。その結果、現代の多孔質アノード物質を使用することができない。

40

#### 【0010】

50

米国特許第6,001,281号は、実施例において、インサイチューで製造されたポリエチレンジオキシチオフェン（PEDT）から製造された固体電解質およびPEDT/PSS錯体から製造された外層を有するコンデンサを記載している。しかしながらこれらコンデンサの欠点は、それらが130m およびそれ以上の高いESRを有することである。

【特許文献1】欧州特許出願公開第340 512号

【特許文献2】特開2003-188052号公報

【特許文献3】特開2001-102255号公報

【特許文献4】特開2001-060535号公報

【特許文献5】米国特許第6,001,281号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

それゆえ、良好なエッジ被覆を持つ密なポリマー外層および低い漏れ電流を有し、低い等価直列抵抗（ESR）を有する固体電解コンデンサに対する要求がなお存在する。また、そのようなコンデンサの製造方法に対する要求がなお存在する。

従って本発明の目的は、そのようなコンデンサを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

驚くべきことに、導電性ポリマーから製造された固体電解質、並びにポリチオフェンおよび結合剤を含有する外層を有する固体電解コンデンサが、これらの要件を満たすことが見出された。

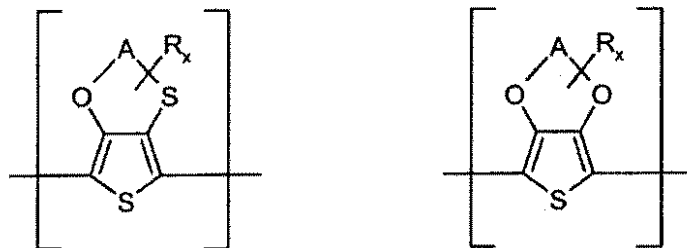
【発明を実施するための最良形態】

【0013】

即ち、本発明は、

- ・電極物質の多孔質電極体、
- ・この電極物質の表面を被覆する誘電体、
- ・全体的または部分的に誘電体表面を被覆する導電性物質を含む固体電解質、
- ・前記誘電体により被覆され、さらに全体的または部分的に前記固体電解質により被覆されている多孔質電極体の全外面または外面の一部上の層であって、少なくとも1種のポリマーアニオンおよび一般式（I）、（II）で示される反復単位若しくは一般式（I）および（II）で示される反復単位：

【化1】



(I)

(II)

〔式中、

Aは、任意に置換されていてよいC<sub>1</sub>～C<sub>5</sub>アルキレン基を表し、

Rは、直鎖または分枝の任意に置換されていてよいC<sub>1</sub>～C<sub>18</sub>アルキル基、任意に置換されていてよいC<sub>5</sub>～C<sub>12</sub>シクロアルキル基、任意に置換されていてよいC<sub>6</sub>～C<sub>14</sub>アリール基、任意に置換されていてよいC<sub>7</sub>～C<sub>18</sub>アラルキル基、任意に置換されていてよいC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>ヒドロキシアルキル基またはヒドロキシシル基を表し、

x は、0 ~ 8 の整数を表し、

複数の R 基が A と結合している場合、これらは、同じまたは異なるものであり得る。] を有する少なくとも 1 種のポリチオフェンを含む ポリマー外層 を含んでなり、

少なくとも 1 種のポリマーアニオンおよび一般式 (I)、(II) で示される反復単位若しくは一般式 (I) および (II) で示される反復単位を有する少なくとも 1 種のポリチオフェンを含む ポリマー外層 が、少なくとも 1 種の結合剤を含むことを特徴とする電解コンデンサに関する。

【0014】

一般式 (I) および (II) は、x 個の置換基 R がアルキレン基 A と結合することができるというように理解されるべきである。

電極物質は、好ましくは多孔質焼結圧縮物または蝕刻箔の形態の大きな表面積を有する多孔質体を本発明の電解コンデンサ中に形成する。これは、以下で電極体とも略される。

誘電体で被覆されている電極体は、以下で酸化電極体とも略される。用語「酸化電極体」は、電極体の酸化では製造されていない誘電体により被覆されている電極体も含む。

【0015】

誘電体および全体的または部分的に固体電解質で被覆されている電極体は、以下でコンデンサ体とも略される。

少なくとも 1 種のポリマーアニオンおよび一般式 (I)、(II) で示される反復単位若しくは一般式 (I) および (II) で示される反復単位を有する少なくとも 1 種のポリチオフェンを含み、外面上に設置されている層は、以下でポリマー外層とも略される。

【0016】

ポリマー外層は、好ましくは少なくとも 1 種の有機結合剤を含む。ポリマー有機結合剤の例は、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリ酪酸ビニル、ポリアクリル酸エステル、ポリアクリル酸アミド、ポリメタクリル酸エステル、ポリメタクリル酸アミド、ポリアクリロニトリル、スチレン/アクリル酸エステル、酢酸ビニル/アクリル酸エステルおよびエチレン/酢酸ビニルコポリマー、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリスチレン、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリアミド、ポリイミド、ポリスルホン、メラミンホルムアルデヒド樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂またはセルロースを含む。本発明の範囲内のさらなるポリマー有機結合剤は、架橋剤、例えばメラミン化合物、マスクドイソシアネートまたは官能性シラン、例えば 3 - グリシドキシプロピルトリアルコキシシラン、テトラエトキシシランおよびテトラエトキシシラン水解物または架橋性ポリマー、例えばポリウレタン、ポリアクリレートまたはポリオレフィンを添加し、次いで架橋することにより製造することができるものを含む。ポリマー架橋剤として適しているこの種の架橋性生成物を、例えば添加された架橋剤とポリマーアニオンとの反応によっても形成し得る。この場合、ポリマー外層中の架橋化ポリアニオンは、次いでポリマーアニオンおよび結合剤の機能を引き受ける。この種の架橋化ポリアニオンを含有するコンデンサも、本発明の範囲内におけるコンデンサとして理解されるべきである。完成コンデンサがその後さらされる温度、例えば 220 ~ 260 °C のはんだ付け温度に耐えるために十分に耐熱性である結合剤が、好ましい。

外層中のポリマー結合剤含有量は、1 ~ 90 %、好ましくは 5 ~ 80 %、より好ましくは 20 ~ 60 % である。

【0017】

本発明にとって用語「ポリマー」は、1 つよりも多い同じまたは異なる反復単位を有するあらゆる化合物を含む。

導電性ポリマーは、酸化または還元後に導電性を有する共役ポリマーの種類を意味するために用いられる。酸化後に導電性を有する導電性ポリマーからの共役ポリマーが、本発明にとって好ましい。

【0018】

10

20

30

40

50

本発明において接頭辞ポリは、1つよりも多い同じまたは異なる反復単位が、ポリマーまたはポリチオフエン中に含有されることを意味するために用いられる。ポリチオフエンは、合計 $n$ 個の一般式(Ⅰ)、(Ⅱ)または一般式(Ⅰ)および(Ⅱ)で示される反復単位を有し、 $n$ は、2 ~ 2,000、好ましくは2 ~ 1000の整数である。一般式(Ⅰ)および/または(Ⅱ)で示される反復単位は、それぞれ、ポリチオフエン中で同じまたは異なるものであり得る。各場合に一般式(Ⅰ)、(Ⅱ)または(Ⅰ)および(Ⅱ)で示される同じ反復単位を有するポリチオフエンが、好ましい。

末端基でポリチオフエンは、それぞれ、好ましくはHを有する。

#### 【0019】

固体電解質は、任意に置換されていてよいポリチオフエン、ポリピロールおよびポリアニリンを導電性ポリマーとして含有し得る。

10

本発明の好ましい導電性ポリマーは、式中のA、Rおよび $x$ が、一般式(Ⅰ)および(Ⅱ)のために上で与えられた意味を有する、一般式(Ⅰ)、(Ⅱ)で示される反復単位または一般式(Ⅰ)および(Ⅱ)で示される反復単位を有するポリチオフエンである。

#### 【0020】

式中のAが任意に置換されていてよい $C_2 \sim C_3$ アルキレン基を表し、 $x$ が0または1を表す、一般式(Ⅰ)、(Ⅱ)で示される反復単位または一般式(Ⅰ)および(Ⅱ)で示される反復単位を有するポリチオフエンが、特に好ましい。

ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)が、固体電解質の導電性ポリマーとして最も好ましい。

20

#### 【0021】

本発明の範囲内において $C_1 \sim C_5$ アルキレン基Aは、メチレン、エチレン、 $n$ -プロピレン、 $n$ -ブチレンまたは $n$ -ペンチレンである。本発明において $C_1 \sim C_{18}$ アルキルは、直鎖または分枝 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル基、例えばメチル、エチル、 $n$ -若しくはイソプロピル、 $n$ -、イソ-、sec-若しくは $t$ -ブチル、 $n$ -ペンチル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、1-エチルプロピル、1,1-ジメチルプロピル、1,2-ジメチルプロピル、2,2-ジメチルプロピル、 $n$ -ヘキシル、 $n$ -ヘプチル、 $n$ -オクチル、2-エチルヘキシル、 $n$ -ノニル、 $n$ -デシル、 $n$ -ウンデシル、 $n$ -ドデシル、 $n$ -トリデシル、 $n$ -テトラデシル、 $n$ -ヘキサデシルまたは $n$ -オクタデシルを表し、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキルは、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキル基、例えばシクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニルまたはシクロデシルを表し、 $C_5 \sim C_{14}$ アリールは、 $C_5 \sim C_{14}$ アリール基、例えばフェニルまたはナフチルを表し、 $C_7 \sim C_{18}$ アラルキルは、 $C_7 \sim C_{18}$ アラルキル基、例えばベンジル、 $o$ -、 $m$ -、 $p$ -トリル、2,3-、2,4-、2,5-、2,6-、3,4-、3,5-キシリルまたはメシチルを表す。前記のリストは、例として本発明を説明するために使用され、決定的なものとはみなされるべきではない。

30

#### 【0022】

多くの有機基、例えばアルキル、シクロアルキル、アリール、ハロゲン、エーテル、チオエーテル、ジスルフィド、スルホキシド、スルホン、スルホネート、アミノ、アルデヒド、ケト、カルボン酸エステル、カルボン酸、カーボネート、カルボン酸塩、シアノ、アルキルシランおよびアルコキシシランの基並びにカルボキシアミド基を、 $C_1 \sim C_5$ アルキレン基Aのための任意のさらなる置換基として考慮することができる。

40

#### 【0023】

本発明の電解コンデンサ中に固体電解質として含有されるポリチオフエンは、中性またはカチオン性であり得る。好ましい実施態様において、それらはカチオン性である。「カチオン性」は、単にポリチオフエン主鎖上に位置する電荷を指す。R基上の置換基に応じてポリチオフエンは、正および負の電荷を構造単位中に帯びることができ、正電荷は、ポリチオフエン主鎖上に位置し、負電荷は、任意に、スルホネートまたはカルボキシレート基により置換されているR基上に位置する。この場合にポリチオフエン主鎖の正電荷を、部分的または全体的に、R基上に任意に存在するアニオン性基により補うことができる

50

。全体的に見て、これらの場合のポリチオフエンは、カチオン性、中性、またはアニオン性でさえあり得る。それにもかかわらずそれらは、全て、本発明の範囲内においてカチオン性ポリチオフエンとして考察される。なぜならポリチオフエン主鎖上の正電荷が重要だからである。正電荷は、式中に示されていない。なぜならそれらの正確な数および位置を、完全に確定することができないからである。しかしながら正電荷数は、少なくとも1および多くてnであり、nは、ポリチオフエン中における全ての反復単位(同じまたは異なるもの)の総数である。

#### 【0024】

正電荷を補うために、これが、任意にスルホネートまたはカルボキシレートで置換され、そうして負に帯電したR基の結果として既になされていない場合に、カチオン性ポリチ

10

オフエンは、対イオンとしてアニオンを必要とする。  
対イオンは、モノマーまたはポリマーアニオンであり得、後者は以下でポリアニオンとも呼ばれる。

#### 【0025】

好ましいポリマーアニオンは、例えば、ポリマーカルボン酸、例えばポリアクリル酸、ポリメタクリル酸若しくはポリマレイン酸、またはポリマーシルホン酸、例えばポリスチレンシルホン酸およびポリビニルシルホン酸のアニオンであり得る。これらのポリカルボン酸およびシルホン酸はまた、ビニルカルボン酸およびビニルシルホン酸と、他の重合性モノマー、例えばアクリル酸エステルおよびスチレンとのコポリマーであり得る。

#### 【0026】

好ましくはモノマーアニオンが、固体電解質のために使用される。なぜならそれらは、酸化電極体に良好に浸透するからである。

20

適当なモノマーアニオンは、例えば $C_1 \sim C_{20}$ アルカンシルホン酸、例えばメタン、エタン、プロパン、ブタン若しくは高級シルホン酸、例えばドデカンシルホン酸のアニオン、脂肪族パーフルオロシルホン酸、例えばトリフルオロメタンシルホン酸、パーフルオロブタンシルホン酸若しくはパーフルオロオクタンシルホン酸のアニオン、脂肪族 $C_1 \sim C_{20}$ カルボン酸、例えば2-エチルヘキシルカルボン酸のアニオン、脂肪族パーフルオロカルボン酸、例えばトリフルオロ酢酸若しくはパーフルオロオクタン酸のアニオン、任意に $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基により置換されている芳香族シルホン酸、例えばベンゼンシルホン酸、*o*-トルエンシルホン酸、*p*-トルエンシルホン酸若しくはドデシルベンゼンシル

30

#### 【0027】

酸のアニオン、およびシクロアルカンシルホン酸、例えばカンファースルホン酸のアニオン、またはテトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェート、パークロレート、ヘキサフルオロアンチモネート、ヘキサフルオロアルセナート若しくはヘキサクロロアンチモネートを含む。

好ましい。  
電荷補償のために対イオンとしてアニオンを含有するカチオン性ポリチオフエンは、しばしば専門家にポリチオフエン/(ポリ)アニオン錯体としても知られている。

#### 【0028】

導電性ポリマーおよびまた任意に対イオンとは別に、固体電解質は、結合剤、架橋剤、界面活性物質、例えばイオン若しくは非イオン界面活性剤または接着剤および/またはさらなる接着剤も含有し得る。

40

接着剤は、例えば有機官能性シランおよびそれらの水解物、例えば3-グリシドキシプロピルトリアルコキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリルオキシ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またはオクチルトリエトキシシランである。

#### 【0029】

固体電解質は、好ましくは導電性ポリマーおよび対イオンとしてのモノマーアニオンを基本的に含む。

50

固体電解質は、誘電体表面上で、好ましくは200nm未満、特に好ましくは100nm未満、より好ましくは50nm未満の厚さを有する層を形成する。

【0030】

誘電体の固体電解質による被覆は、本発明の範囲内において以下のように定められる：コンデンサのキャパシタンスは、乾燥および湿潤状態において120Hzで測定される。被覆率は、割合(%)として表される湿潤状態のキャパシタンスに対する乾燥状態でのキャパシタンスの比である。乾燥状態は、コンデンサが、その測定前に高温(80~120)で数時間乾燥されたことを意味する。湿潤状態は、コンデンサが、例えば蒸気圧容器内において高压で数時間、飽和大気水分にさらされたことを意味する。水分は、固体電解質により被覆されていない孔に浸透し、その中で液体電解質として作用する。

10

誘電体の固体電解質による被覆は、好ましくは50%を超え、特に好ましくは70%を超え、より好ましくは80%を超える。

【0031】

外面は、コンデンサ体の外側の面を意味するために用いられる。本発明により、並びに概略的および例として図1および図2で示されるように、ポリマー外層は、他の面の全部またはその一部の上に設置される。

【0032】

図1は、

- 1 コンデンサ体
- 5 ポリマー外層
- 6 グラファイト/銀層
- 7 電極体へのワイヤ接点
- 8 接点
- 9 封入
- 10 詳細

20

を含む、タンタルコンデンサの例における固体電解コンデンサの構造を示す該略図である。

【0033】

図2は、

- 10 詳細
- 2 多孔質電極体
- 3 誘電体
- 4 固体電解質
- 5 ポリマー外層
- 6 グラファイト/銀層

30

を含む、タンタルコンデンサの概略的な層構造を再現する、実施例1からの拡大した詳細を示す。

【0034】

幾何表面積は、幾何寸法から得られるコンデンサ体の外面を意味するために以下で用いられる。直角平行の焼結圧縮物に対する幾何表面積は、従って：

40

$$\text{幾何表面積} = 2(L \times B + L \times H + B \times H)$$

[式中、Lは該体の長さであり、Bは幅であり、Hは高さであり、×は乗法の記号を表す。]

である。ポリマー外層が設置されているコンデンサ体の一部分のみが調べられる。

【0035】

複数のコンデンサ体がコンデンサ中で使用される場合、個々の幾何表面積の合計が、総幾何表面積となる。

例えば巻かれた箔を多孔質電極体として含有する固体電解コンデンサのために、展開された箔(長さ、幅)の寸法が、測定値として使用される。

固体電解質中におけるポリチオフェンのためのものと同じ優先範囲が、ポリマー外層中

50

にある一般式(Ⅰ)、(Ⅱ)で示される反復単位または一般式(Ⅰ)および(Ⅱ)で示される反復単位を有するポリチオフェンに当てはまる。

【0036】

ポリマーアニオンは、一般式(Ⅰ)、(Ⅱ)で示される反復単位若しくは一般式(Ⅰ)および(Ⅱ)で示される反復単位を有するポリチオフェンのための対イオンとして機能し得る。しかしながら追加の対イオンも、層中に供給することができる。しかしながらポリマーアニオンが、好ましくはこの層で対イオンとして使用される。

【0037】

ポリマーアニオンは、例えばポリマーカルボン酸、例えばポリアクリル酸、ポリメタクリル酸若しくはポリマレイン酸、またはポリマースルホン酸、例えばポリスチレンスルホン酸およびポリビニルスルホン酸のアニオンであり得る。これらのポリカルボン酸およびスルホン酸はまた、ビニルカルボン酸およびビニルスルホン酸と、他の重合性モノマー、例えばアクリル酸エステルおよびスチレンとのコポリマーであり得る。

ポリマーカルボン酸またはスルホン酸のアニオンが、ポリマーアニオンとして好ましい。

ポリスチレンスルホン酸(PSS)のアニオンが、ポリマーアニオンとして好ましい。

【0038】

ポリアニオンを供給するポリ酸の分子量は、好ましくは1,000~2,000,000、好ましくは2,000~500,000である。ポリ酸またはそのアルカリ金属塩は、市販されている、例えばポリスチレンスルホン酸およびポリアクリル酸であるか、または代わりに既知の方法により製造することができる(例えば Houben Weyl, *Processen der organischen Chemie*, 第E 20巻 *Makromolekulare Stoffe*, 第2部, (1987), p. 1141 以降を参照)。

【0039】

ポリマーアニオンおよびポリチオフェンは、ポリマー外層中に、0.5:1~50:1、好ましくは1:1~30:1、特に好ましくは2:1~20:1の質量比で存在し得る。ここでポリチオフェンの質量は、重合中に完全な転化があることを想定して、使用モノマーの計量部分に対応する。

ポリマー外層は、モノマーアニオンも含有し得る。固体電解質のために上で列挙したものと同一好ましい範囲が、モノマーアニオンに当てはまる。

【0040】

ポリマー外層は、さらなる成分、例えば界面活性物質、例えばイオンおよび非イオン界面活性剤または接着剤、例えば有機官能性シランおよびそれらの水解物、例えば3-グリシドキシプロピルトリアルコキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリルオキシ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またはオクチルトリエトキシシランも含有し得る。

【0041】

ポリマー外層の厚さは、1~1,000 μm、好ましくは1~100 μm、特に好ましくは2~50 μm、より好ましくは4~20 μmである。膜厚は、外面上で変わり得る。特に膜厚は、コンデンサ体の側面よりもキャパシタ体のエッジでより厚くまたは薄くなり得る。実質的に均一な厚さの層が好ましい。

ポリマー外層は、結合剤、導電性ポリマーおよびポリマーアニオンに関するその組成について均一または不均一な分布を有し得る。均一な分布が好ましい。

【0042】

ポリマー外層は、コンデンサ体の外層を形成する多層系の構成要素であり得る。それゆえ1枚またはそれ以上のさらなる機能層を、本発明の固体電解質およびポリマー外層の間に設置することができる。さらなる機能層を、本発明のポリマー外層上に設置することもできる。複数の本発明のポリマー外層を、コンデンサ体上に設置することもできる。

ポリマー外層は、好ましくは固体電解質上に直接設置される。ポリマー外層は、固体電解質との良好な電気接触を達成するためおよびコンデンサ体への接着を向上させるために

10

20

30

40

50

、好ましくはコンデンサ体のエッジ領域に浸透するが、全ての孔の全部の深さには浸透しない（例えば図2参照）。

【0043】

特に好ましい実施態様において本発明の電解コンデンサは、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)(PEDT)を含有する固体電解質、並びにポリスチレンスルホン酸(PSS)およびポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)(これは、しばしばPEDOT/PSSまたはPEDT/PSSとも呼ばれる。)を含有するポリマー外層を含有する。

特に好ましい実施態様において本発明の電解コンデンサは、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)およびモノマー対イオンから製造された固体電解質、並びにPEDT/PSSおよび結合剤から製造されたポリマー外層を含む。

10

【0044】

本発明は、好ましくは、電極物質がバルブ金属または同等の性質を有する化合物であることを特徴とする、本発明による電解コンデンサにも関する。

本発明の範囲内においてバルブ金属は、酸化物層が等しい双方向の電流の流れを許さない金属を意味するために用いられる。アノードに適用される電圧では、バルブ金属の酸化物層は、電流の流れを遮断し、一方カソードに適用される電圧では、酸化物層を破壊することができる大電流が生ずる。バルブ金属は、Be、Mg、Al、Ge、Si、Sn、Sb、Bi、Ti、Zr、Hf、V、Nb、TaおよびW、並びに少なくとも1種のこれら金属と他の元素との合金または化合物を含む。バルブ金属の最もよく知られている典型は、Al、TaおよびNbである。同等の性質を有する化合物は、酸化され得る金属的な導電性を有する化合物であり、その酸化物層は、上記の性質を有する。例えばNbOは、金属的な導電性を有するが、一般にバルブ金属とはみなされない。しかしながら酸化NbO層は、バルブ金属酸化物層の典型的な性質を有し、そうしてNbO、またはNbOと他の元素との合金もしくは化合物は、そのような同等の性質を有する化合物の典型例である。

20

【0045】

従って用語「被酸化性金属」は、金属だけでなく、それらが金属的な導電性を有し、酸化され得る限り、金属と他の元素との合金または化合物も意味するために用いられる。

それゆえ本発明は、特に好ましくは、バルブ金属または同等の性質を有する化合物が、タンタル、ニオブ、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、少なくとも1種のこれら金属と他の元素との合金若しくは化合物、NbO、またはNbOと他の元素との合金若しくは化合物であることを特徴とする電解コンデンサに関する。

30

誘電体は、好ましくは電極物質の酸化物からなる。それは、任意にさらなる元素および/または化合物を含有する。

【0046】

酸化電極体のキャパシタンスは、誘電体の種類に加えて、誘電体の表面積および厚さに依存する。電荷-質量比は、酸化電極体が、質量の単位あたりにどれほど電荷を吸収することができるかの尺度である。電荷-質量比は、以下のように計算される：

電荷-質量比 = (キャパシタンス × 電圧) / 酸化電極体の質量。

該キャパシタンスは、120 Hzで測定される完成コンデンサのキャパシタンスから得られ、該電圧は、コンデンサの運転電圧である(定格電圧)。該酸化電極体の質量は、ポリマー、接点および封入の無い、単に誘電体で被覆された多孔質電極物質の質量に基づく。

40

本発明の電解コンデンサは、好ましくは10,000 μC/gより高い、特に好ましくは20,000 μC/gより高い、より好ましくは30,000 μC/gより高い、最もこのましくは40,000 μC/gより高い電荷-質量比を有する。

【0047】

本発明の固体電解コンデンサは、低い漏れ電流および低い等価直列抵抗により特徴づけられる。ポリマー外層が、コンデンサ体のまわりに密な層を形成し、そのエッジを非常に良好に被覆するので、コンデンサ体は、機械的応力に対して丈夫である。さらにポリマー

50



〔式中、A、Rおよびxは、一般式(Ⅰ)および(Ⅱ)のために上で与えられた意味を有する。〕

を有する少なくとも1種のポリチオフェン並びに少なくとも1種の結合剤を含む分散体から、少なくとも1種のポリマーアニオンおよび一般式(Ⅰ)、(Ⅱ)で示される反復単位若しくは一般式(Ⅰ)および(Ⅱ)で示される反復単位を有する少なくとも1種のポリチオフェンおよび少なくとも1種の結合剤を含む層を、任意にさらなる層の適用後に、コンデンサ体に適用する。

【0052】

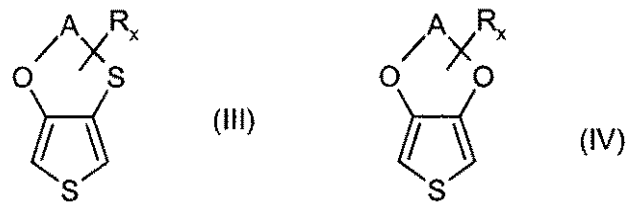
導電性ポリマーを製造するための前駆体(以下で前駆体とも呼ばれる。)は、対応するモノマーまたはその誘導体を意味するために用いられる。異なる前駆体の混合物も使用することができる。適当なモノマー前駆体は、例えば任意に置換されていてよいチオフェン、ピロールまたはアニリン、好ましくは任意に置換されていてよいチオフェン、特に好ましくは任意に置換されていてよい3,4-アルキレンジオキシチオフェンを含む。

10

【0053】

置換3,4-アルキレンジオキシチオフェンの例は、一般式(Ⅲ)、(Ⅳ)：

【化3】



20

〔式中、

Aは、任意に置換されていてよいC<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>アルキレン基、好ましくは任意に置換されていてよいC<sub>2</sub>~C<sub>3</sub>アルキレン基を表し、

Rは、直鎖または分枝の任意に置換されていてよいC<sub>1</sub>~C<sub>18</sub>アルキル基、好ましくは直鎖または分枝の任意に置換されていてよいC<sub>1</sub>~C<sub>14</sub>アルキル基、任意に置換されていてよいC<sub>5</sub>~C<sub>12</sub>シクロアルキル基、任意に置換されていてよいC<sub>6</sub>~C<sub>14</sub>アリール基、任意に置換されていてよいC<sub>7</sub>~C<sub>18</sub>アラルキル基、任意に置換されていてよいC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>ヒドロキシアルキル基、好ましくは任意に置換されていてよいC<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>ヒドロキシアルキル基、またはヒドロキシシル基を表し、

30

xは、0~8、好ましくは0~6、特に好ましくは0または1の整数を表し、

複数のR基がAと結合している場合、これらは、同じまたは異なるものであり得る。〕  
で示される化合物、または一般式(Ⅲ)および(Ⅳ)で示されるチオフェンの混合物を含む。

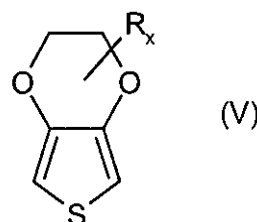
【0054】

とりわけ好ましいモノマー前駆体は、任意に置換されていてよい3,4-エチレンジオキシチオフェンである。

置換3,4-エチレンジオキシチオフェンの例は、一般式(V)：

40

【化4】



〔式中、Rおよびxは、一般式(Ⅲ)および(Ⅳ)のために与えられた意味を有する。

〕

50

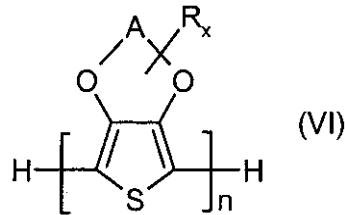
で示される化合物を含む。

【0055】

これらモノマー前駆体の誘導体は、本発明により、例えばこれらモノマー前駆体のダイマーまたはトリマーを含むと理解される。モノマー前駆体の高分子量誘導体、即ちテトラマー、ペンタマーなども、誘導体として可能である。

一般式(VI)：

【化5】



10

〔式中、

nは、2～20、好ましくは2～6、特に好ましくは2または3の整数を表し、

A、Rおよびxは、一般式(III)および(IV)のために与えられた意味を有する。〕  
で示される化合物が、置換3,4-アルキレンジオキシチオフェンの誘導体例として挙げられる。

【0056】

20

誘導体を、同じまたは異なるモノマー単位から製造することができ、純粋形態並びに相互および/またはモノマー前駆体との混合物で使用することができる。これら前駆体の酸化または還元形態も、その重合中に上で列挙した前駆体の場合と同じ導電性ポリマーが製造される場合、本発明の範囲内における用語「前駆体」により包含される。

【0057】

一般式(III)および(IV)のRのために挙げられる基は、前駆体のため、特にチオフェンのため、好ましくは3,4-アルキレンジオキシチオフェンのための置換基として考慮することができる。

C<sub>1</sub>～C<sub>5</sub>アルキレン基A、およびC<sub>1</sub>～C<sub>5</sub>アルキレン基Aのさらなる任意の置換基は、一般式(I)および(II)で示されるポリマーのために上で列挙されたものに相当する。

30

【0058】

導電性ポリマーおよびそれらの誘導体を製造するためのモノマー前駆体の製造方法は、当業者に知られており、例えば L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik および J. R. Reynolds, Adv. Mater. 12 (2000) 481-494、およびその中で引用されている文献に記載されている。

使用されるポリチオフェンの製造のために必要な、式(III)で示される3,4-アルキレンジオキシチオフェンは、当業者に知られており、または既知の方法により(例えば P. Blanchard, A. Cappon, E. Levillain, Y. Nicolas, P. Frere および J. Roncali, Org. Lett. 4 (4), 2002, p. 607-609 により)製造することができる。

【0059】

40

前駆体、酸化剤および任意に対イオンが、好ましくは溶液形態で、別に連続的にまたは一緒に電極体の誘電体に適用され、使用酸化剤の活性に応じて、任意に被覆を加熱することにより酸化重合が完了させられることによって、導電性ポリマーは、誘電体により被覆されている電極体上で、導電性ポリマーを製造するための前駆体の酸化重合により製造される。

【0060】

電極体の誘電体への適用は、直接に、または接着剤、例えばシラン、例えば有機官能性シラン若しくはそれらの水解物、例えば3-グリシドキシプロピルトリアルコキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリルオキシ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若しく

50

はオクチルトリエトキシシラン、および/または1種またはそれ以上の異なる官能性層を使用して行うことができる。

式(III)または(IV)で示されるチオフェンの化学的酸化による重合は、使用酸化剤および所望の反応時間に応じて、一般に-10 ~ 250の温度で、好ましくは0 ~ 200の温度で行われる。

#### 【0061】

反応条件下で不活性である以下の有機溶媒が、主として導電性ポリマーを製造するための前駆体および/または酸化剤および/または対イオンのための溶媒として挙げられる：脂肪族アルコール、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノールおよびブタノール、脂肪族ケトン、例えばアセトンおよびメチルエチルケトン、脂肪族カルボン酸エステル、例えば酢酸エチルおよび酢酸ブチル、芳香族炭化水素、例えばトルエンおよびキシレン、脂肪族炭化水素、例えばヘキサン、ヘプタンおよびシクロヘキサン、クロロ炭化水素、例えばジクロロメタンおよびジクロロエタン、脂肪族ニトリル、例えばアセトニトリル、脂肪族スルホキシドおよびスルホン、例えばジメチルスルホキシドおよびスルホラン、脂肪族カルボン酸アミド、例えばメチルアセトアミド、ジメチルアセトアミドおよびジメチルホルムアミド、脂肪族および芳香族脂肪族エーテル、例えばジエチルエーテルおよびアニソール。水または水と上記有機溶媒との混合物も、溶媒として使用することができる。

#### 【0062】

チオフェン、アニリンまたはピロールの酸化重合のために適しており、当業者に知られているあらゆる金属塩を、酸化剤として使用することができる。

適当な金属塩は、元素周期表の主族または亜族金属(亜族金属は、以下で遷移金属とも呼ばれる。)の金属塩を含む。適当な遷移金属塩は、特に、遷移金属、例えば鉄(III)、銅(II)、クロム(VI)、セリウム(IV)、マンガン(IV)、マンガン(VII)およびルテニウム(II)の、無機若しくは有機酸、または有機基を有する無機酸の塩を含む。

#### 【0063】

好ましい遷移金属塩は、鉄(III)の塩を含む。通例の鉄(III)塩は、有利に安価であり、容易に入手することができ、容易に取り扱うことができ、例えば無機酸の鉄(III)塩、例えばハロゲン化鉄(III)(例えば $FeCl_3$ )、または他の無機酸の鉄(III)塩、例えば $Fe(ClO_4)$ 若しくは $Fe_2(SO_4)_3$ 、並びに有機酸および有機基を有する無機酸の鉄(III)塩である。

$C_1 \sim C_{20}$ アルカノールの硫酸モノエステルの鉄(III)塩、例えば硫酸ラウリル鉄(III)塩は、有機基を有する無機酸の鉄(III)塩の例として挙げられる。

#### 【0064】

特に好ましい遷移金属塩は、有機酸の塩、特に有機酸の鉄(III)塩を含む。

有機酸の鉄(III)塩の例は、 $C_1 \sim C_{20}$ アルカンスルホン酸、例えばメタン、エタン、プロパン、ブタンまたは高級スルホン酸、例えばドデカンスルホン酸の鉄(III)塩、脂肪族パーフルオロスルホン酸、例えばトリフルオロメタンスルホン酸、パーフルオロブタンスルホン酸またはパーフルオロオクタンスルホン酸の鉄(III)塩、脂肪族 $C_1 \sim C_{20}$ カルボン酸、例えば2-エチルヘキシルカルボン酸の鉄(III)塩、脂肪族パーフルオロカルボン酸、例えばトリフルオロ酢酸またはパーフルオロオクタン酸の鉄(III)塩、および $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基により任意に置換されていてよい芳香族スルホン酸、例えばベンゼンスルホン酸、o-トルエンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸またはドデシルベンゼンスルホン酸の鉄(III)塩、およびシクロアルカンスルホン酸、例えばカンファースルホン酸の鉄(III)塩を含む。

#### 【0065】

これら上記の有機酸鉄(III)塩のあらゆる混合物も使用することができる。

有機酸および有機基を有する無機酸の鉄(III)塩の使用は、それらが腐食性ではないという大きな利点を有する

p-トルエンスルホン酸鉄(III)、o-トルエンスルホン酸鉄(III)、またはp-トルエンスルホン酸鉄(III)およびo-トルエンスルホン酸鉄(III)の混合物が、金属塩としてと

10

20

30

40

50

りわけ好ましい。

【0066】

好ましい実施態様において金属塩は、その使用前に、イオン交換体、好ましくは塩基性アニオン交換体で処理されている。適当なイオン交換体の例は、例えば商品名 Lewatit (商標) で Bayer AG、レーフェルクーゼンにより販売されているような、スチレンおよびジビニルベンゼンから製造されており、第3級アミンを使用して官能化されているマクロ孔質ポリマーを含む。イオン交換体で処理されたそのような金属塩の製造は、独国特許出願公開第103 24 534号 (DE 103 24 534) で記載されている。

【0067】

任意に触媒量の金属イオン、例えば鉄、コバルト、ニッケル、モリブデンまたはバナジウムイオンの存在下における、ペルオキシ化合物、例えばペルオキシ二硫酸塩 (過硫酸塩)、特にアンモニウムおよびアルカリ金属のペルオキシ二硫酸塩、例えばペルオキシ二硫酸ナトリウムおよびカリウム、またはアルカリ金属過ホウ酸塩、並びに遷移金属酸化物、例えば二酸化マンガ (酸化マンガ (IV)) または酸化セリウム (IV) も、適当な酸化剤である。

【0068】

式 (III) または (IV) で示されるチオフェンの酸化重合のために、理論的に 2.25 当量の酸化剤が、1 モルあたりに要求される (例えば J. Polym. Sc. Part A Polymer Chemistry 第26巻, p. 1287 (1988) を参照)。しかしながらより低いまたはより高い当量の酸化剤を使用することもできる。本発明により、1 当量またはそれ以上、特に好ましくは 2 当量またはそれ以上の酸化剤が、チオフェン 1 モルあたりに使用される。

【0069】

前駆体、酸化剤および任意に対イオンが別に適用される場合、電極体の誘電体は、好ましくは初めに酸化剤および任意に対イオンの溶液で、次いで前駆体の溶液で被覆される。前駆体、酸化剤および任意に対イオンの好ましい組合せ適用により、電極体の誘電体は、1 つの溶液、即ち前駆体、酸化剤および任意に対イオンを含有する溶液だけで被覆される。

【0070】

さらなる成分、例えば有機溶媒に溶解性の 1 種またはそれ以上の有機結合剤、例えばポリ酢酸ビニル、ポリカーボネート、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリエーテル、ポリエステル、シリコーン、スチレン/アクリル酸エステル、酢酸ビニル/アクリル酸エステルおよびエチレン/酢酸ビニルコポリマー、または水溶性結合剤、例えばポリビニルアルコール、架橋剤、例えばメラミン化合物、マスクドイソシアネートまたは官能性シラン (例えばテトラエトキシシラン、アルコキシシラン水解物、例えばテトラエトキシシランをベースとするもの、エポキシシラン、例えば 3 - グリシドキシプロピルトリアルコキシシラン)、ポリウレタン、ポリアクリレートまたはポリオレフィン分散体、および/または添加剤、例えば界面活性物質、例えばイオン若しくは非イオン界面活性剤、または接着剤、例えば有機官能性シラン若しくはそれらの水解物、例えば 3 - グリシドキシプロピルトリアルコキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3 - メタクリルオキシ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、オクチルトリエトキシシランも、溶液に添加することもできる。

【0071】

電極体の酸化物層に適用される溶液は、好ましくは 1 ~ 30 質量% の一般式 (III) で示されるチオフェンまたは一般式 (III) および (IV) で示されるチオフェン混合物、並びに 0 ~ 50 質量% の結合剤、架橋剤および/または添加剤を含有する。ここで両方の質量割合 (%) は、混合物の全質量を基準とする。

溶液は、電極体の誘電体上に既知の方法により、例えば含浸、流し込み、滴下適用、噴射、吹付け、ナイフ塗布、はけ塗、スピン塗布、または印刷、例えばインクジェット、ス

10

20

30

40

50

クリーン、密着若しくはパッド印刷により適用される。

【0072】

溶媒を、溶液適用後に、簡単に室温で蒸発させることにより除去することができる。しかしながらより高い処理速度を達成するために溶媒を、高温で、例えば20～300、好ましくは40～250の温度で除去することがより有利である。熱後処理を、溶媒除去と直接関連させることができ、または代わりに被覆完了後から遅れて行うこともできる。

被覆に使用するポリマー種に応じて、熱処理の継続時間は、5秒～数秒である。熱処理のために、異なる温度および遅延時間を有する温度プロファイルも使用し得る。

【0073】

例えば選択温度での所望の遅延時間が達成されるような速度で、被覆電極体が、所望の温度で加熱室を通して移動されるか、またはホットプレートと、所望の温度で所望の遅延時間で接触させられるように、熱処理を行うことができる。熱処理を、例えば1つの加熱炉、またはそれぞれ異なる温度を有する複数の加熱炉で行うこともできる。

溶媒除去（乾燥）後、および任意に熱後処理の後に、過剰の酸化剤および残留塩を被覆から適当な溶媒、好ましくは水またはアルコールを使用して洗浄することが有利であり得る。ここで残留塩は、酸化剤の還元形態の塩、および場合によりさらに存在する塩を意味するために用いられる。

【0074】

酸化物膜中の潜在的欠陥を修正し、その結果として完成コンデンサの漏れ電流を減少させるために、金属酸化物誘電体、例えばパルブ金属の酸化物を、重合後、好ましくは洗浄中またはその後に、電気化学的に酸化物膜に疑似化することが有利であり得る。この改質プロセスの際にコンデンサ体は電解質中に沈積され、正の電圧が電極体に適用される。電流は、酸化物膜中の欠陥点で酸化物を模倣し、高電流が流れる欠陥で導電性ポリマーを破壊する。

酸化電極体の種類に応じて、より厚いポリマー層を達成するために、好ましくは洗浄プロセス後に、酸化電極体を数回混合物で含浸させることが有利であり得る。

【0075】

ポリチオフェンを、前駆体から電気化学的酸化重合によっても製造することができる。

電気化学重合中に、誘電体で被覆されている電極を、まず導電性ポリマーの薄層で被覆することができる。この層に電圧を適用した後に、導電性ポリマーを含有する層はその上で成長する。他の導電層も、付着層として使用することができる。例えば Y. Kudoh らは、Journal of Power Sources 60 (1996) 157163 中で酸化マンガンの付着層の使用を記載している。

【0076】

前駆体の電気化学的酸化重合は、-78 から、使用溶媒の沸点までの温度で行うことができる。電気化学重合は、好ましくは -78 ～250、特に好ましくは -20 ～60 の温度で行われる。

反応時間は、使用される前駆体、使用される電解質、選択温度および適用される電流密度に応じて、1分～24時間である。

【0077】

前駆体が液状である場合、電解重合を、電解重合の条件下で不活性である溶媒の存在下または不存在下で行うことができる。固体前駆体の電解重合は、電解重合の条件下で不活性である溶媒の存在下で行われる。或る場合に、溶媒混合物を使用すること、および/または可溶化剤（洗剤）を溶媒に添加することが有利であり得る。

【0078】

電解重合の条件下で不活性である溶媒の例は、水、アルコール、例えばメタノールおよびエタノール、ケトン、例えばアセトフェノン、ハロゲン化炭化水素、例えば塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素およびフッ化炭化水素、エステル、例えば酢酸エチルおよび酢酸ブチル、炭酸エステル、例えばプロピレンカーボネート、芳香族炭化水素、例えば

10

20

30

40

50

ベンゼン、トルエン、キシレン、脂肪族炭化水素、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタンおよびシクロヘキサン、ニトリル、例えばアセトニトリルおよびベンゾニトリル、スルホキシド、例えばジメチルスルホキシド、スルホン、例えばジメチルスルホン、フェニルメチルスルホンおよびスルホラン、液状脂肪族アミド、例えばメチルアセトアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ピロリドン、N-メチルピロリドン、N-メチルカプロラクタム、脂肪族および混合脂肪族-芳香族エーテル、例えばジエチルエーテルおよびアニソール、液状尿素、例えばテトラメチル尿素、またはN,N-ジメチルイミダゾリジノンを含む。

#### 【0079】

電解重合のために電解質添加剤が、前駆体またはその溶液に添加される。使用溶媒中でいくらかの溶解性を有する遊離酸または通例の支持電解質が、好ましくは電解質添加剤として使用される。遊離酸、例えばp-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、並びに例えばアルカンスルホネート、芳香族スルホネート、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェート、パークロレート、ヘキサフルオロアンチモネート、ヘキサフルオロアルセナートおよびヘキサクロロアンチモネートのアニオンと、アルカリ金属、アルカリ土類金属、または任意にアルキル化されているアンモニウム、ホスホニウム、スルホニウムおよびオキシニウムのカチオンとを有する塩が、電解質添加剤であることが分かっている。

10

前駆体の濃度は、0.01~100質量%（液状前駆体でのみ100質量%）の間であり得、濃度は、好ましくは0.1~20質量%である。

20

#### 【0080】

電解重合を、非連続または連続に行うことができる。

電解重合のための電流密度は、広い範囲にわたり得るが、通常0.0001~100 mA/cm<sup>2</sup>、好ましくは0.01~40 mA/cm<sup>2</sup>の電流密度が用いられる。約0.1~50 Vの電圧が、これらの電流密度で得られる。

電気化学重合後に、酸化物膜中の潜在的な欠陥を修正し、その結果として完成コンデンサの漏れ電流を減少させるために、金属酸化物誘電体を、電気化学的に酸化物膜に似せさせることが有利であり得る（改質）。

#### 【0081】

上で既に挙げたモノマーまたはポリマーアニオンは、対イオンとして適当であり、好ましくはモノマーまたはポリマーのアルカン若しくはシクロアルカンスルホン酸または芳香族スルホン酸のものである。モノマーのアルカン若しくはシクロアルカンスルホン酸または芳香族スルホン酸のアニオンは、本発明の電解コンデンサにおいて適用するために好ましい。なぜならこれらを含む溶液は、誘電体で被覆されている多孔質アノード物質中へより多く浸透することができ、そうしてこれと固体電解質との間のより大きな接触面積を形成することができるからである。対イオンは、例えばそのアルカリ金属塩の形態で、または遊離酸として溶液に添加される。電気化学重合中にこれらの対イオンは、溶液またはチオフェンに、場合により電解質添加剤または支持電解質として添加される。

30

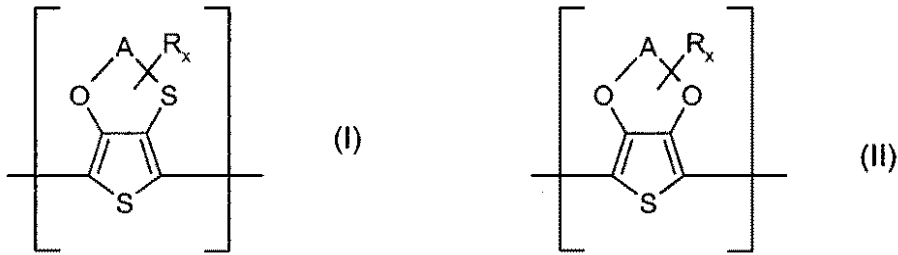
さらに、任意に存在する使用酸化剤のアニオンを、対イオンとして使用することができ、そうして追加の対イオンの添加は、化学的酸化重合の場合に必須ではない。

40

#### 【0082】

固体電解質の製造後、および任意にさらなる層のコンデンサ体への適用後に、少なくとも1種のポリマーアニオンおよび一般式(I)、(II)で示される反復単位若しくは一般式(I)および(II)で示される反復単位：

## 【化6】



〔式中、A、Rおよびxは、一般式(I)、(II)のために上で与えられた意味を有する。〕

10

を有する少なくとも1種のポリチオフェン並びに少なくとも1種の結合剤を含む分散体から、少なくとも1種のポリマーアニオンおよび一般式(I)、(II)で示される反復単位若しくは一般式(I)および(II)で示される反復単位を有する少なくとも1種のポリチオフェンおよび少なくとも1種の結合剤を含む層が形成される。

## 【0083】

分散体は、1種またはそれ以上の溶媒も含有し得る。前駆体のために既に上で挙げた溶媒を、その溶媒として使用することができる。好ましい溶媒は、水または他のプロトン性溶媒、例えばアルコール、例えばメタノール、エタノール、i-プロパノールおよびブタノール並びに水とこれらのアルコールとの混合物であり、特に好ましい溶媒は水である。

20

本発明の電解コンデンサに関連して既に上で列挙したポリマーアニオンおよび結合剤を、ポリマー外層中のポリマーアニオンおよび結合剤として考慮することができる。好ましい範囲は、同様にあらゆる組合せに当てはまる。

## 【0084】

結合剤の添加は、ポリマー外層のコンデンサ体への接着が向上するという大きな利点を有する。結合剤は、分散体中の不揮発分も増加させ、そうして十分な外層の厚みを含浸させ達成することができ、エッジ被覆が大幅に向上する。

本発明の電解コンデンサに関連して上で既に述べたことが、ポリマー外層中の一般式(I)および/または(II)で示される反復単位を有するポリチオフェンに当てはまる。好ましい範囲は、同様にあらゆる組合せに当てはまる。

30

## 【0085】

少なくとも1種のポリマーアニオンおよび一般式(I)、(II)で示される反復単位若しくは一般式(I)および(II)で示される反復単位を有する少なくとも1種のポリチオフェンを含有する分散体は、架橋剤、界面活性物質、例えばイオン若しくは非イオン界面活性剤または接着剤および/または添加剤も含有し得る。架橋剤、界面活性物質および/または添加剤を使用し得る。

分散体は、モノマーアニオンも含有し得る。

## 【0086】

分散体は、導電性を向上させるさらなる添加剤、例えばエーテル基含有化合物、例えばテトラヒドロフラン、ラクトン基含有化合物、例えばγ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、アミド若しくはラクタム基含有化合物、例えばカプロラクタム、N-メチルカプロラクタム、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、N-メチルホルムアミド、N-メチルホルムアニリド、N-メチルピロリドン(NMP)、N-オクチルピロリドン、ピロリドン、スルホンおよびスルホキシド、例えばスルホラン(テトラメチレンスルホン)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、糖若しくは糖誘導体、例えばサッカロース、グルコース、フルクトース、ラクトース、糖アルコール、例えばソルビトール、マンニトール、フラン誘導体、例えば2-フランカルボン酸、3-フランカルボン酸、および/またはポリアルコール、例えばエチレングリコール、グリセロール、ジ-若しくはトリエチレングリコールを、好ましくは含有する。テトラヒドロフラン、N-メチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ジメチル

40

50

スルホキッドまたはソルビトールが、特に好ましくは導電性を向上させる添加剤として使用される。

【0087】

分散体は、一般式(III)、(IV)で示されるチオフェンまたは一般式(III)および(IV)で示されるチオフェン混合物から、例えば欧州特許出願公開第440 957号に挙げられている条件と同様に製造される。既に上で列挙した酸化剤、溶媒およびポリマーアニオンを、その酸化剤、溶媒およびポリマーアニオンとして使用し得る。

ポリチオフェン/ポリアニオン錯体の製造およびその後の1種またはそれ以上の溶媒中での分散または再分散も可能である。

【0088】

分散体は、既知の方法により、例えばスピン塗布、含浸、流し込み、滴下適用、噴射、吹付け、ナイフ塗布、はけ塗、または印刷、例えばインクジェット、スクリーン若しくはパッド印刷によりコンデンサ体上に適用される。

少なくとも1種のポリマーアニオンおよび一般式(I)、(II)で示される反復単位若しくは一般式(I)および(II)で示される反復単位を有する少なくとも1種のポリチオフェンを含む、乾燥状態で10 S/cmより高い、特に好ましくは20 S/cmより高い、より好ましくは50 S/cmより高い、最も好ましくは100 S/cmより高い比導電率を有する分散体が、好ましくは使用される。

【0089】

既に固体電解質のために上で記載したような乾燥、洗浄による層のクリーニング、改質および繰返し適用も、ポリマー外層の適用後に行い得る。使用される結合剤または架橋剤に応じて、さらなる処理工程、例えば温度または光による硬化または架橋も用いることができる。さらなる層もポリマー外層に適用し得る。

【0090】

驚くべきことに、低いESRおよび低い漏れ電流を有する固体電解質を製造するための分散体の適用および乾燥後に、酸化金属誘電体のために、層のさらなる処理工程は必要ではないことを見出した。ポリマー外層を製造する他の方法では、酸化物層は、通例、低い漏れ電流を達成するために導電性ポリマーの適用後に改質する必要がある。ポリマー外層は、電極におけるこの改質の結果として或る点でコンデンサ体から離れることがあり、それによりESRが上昇する。本発明の方法を使用する場合、改質プロセスを省略することができ、それによる漏れ電流の上昇は無い。

【0091】

電解コンデンサのために上で列挙したバルブ金属または同等の性質を有する化合物が、好ましくは電極体の製造のために使用される。好ましい範囲は同様に当てはまる。

被酸化性金属が、例えば粉末形態で多孔質電極体を形成するために焼結されるか、または多孔質構造物が、金属体上に印加される。これを、例えば箔を蝕刻することによっても行うことができる。

多孔質電極体は、例えば適当な電解質、例えばリン酸中で電圧を適用することにより酸化される。この化成電圧のレベルは、達成される酸化物層の厚さまたはコンデンサのその後の適用電圧に依存する。好ましい電圧は、1~300 V、特に好ましくは1~80 Vである。

【0092】

好ましくは35,000 μC/gより高い電荷-質量比、特に好ましくは45,000 μC/gより高い電荷-質量比、より好ましくは65,000 μC/gより高い電荷-質量比、最も好ましくは95,000 μC/gより高い電荷-質量比を有する金属粉末が、電極体の製造のために使用される。140,000 μC/gより高い電荷-質量比を有する金属粉末が、本発明の方法の好ましい実施態様で使用される。

【0093】

ここで電荷-質量比は、以下のように計算される：

電荷-質量比 = (キャパシタンス × 電圧) / 酸化電極体の質量

10

20

30

40

50

ここで該キャパシタンスは、120 Hzで水性電解質中において測定される酸化電極体のキャパシタンスから得られる。ここで該電解質の導電性は十分に大きく、そうして該電解質の電気抵抗の故に120 Hzではキャパシタンス降下はまだ無い。例えば18%の水性硫酸電解質が、測定のために使用される。上の式中の電圧は、最大化成電圧(酸化電圧)に対応する。

#### 【0094】

良好なエッジ被覆および接着を有する密なポリマー外層を持つ固体電解コンデンサを、本発明の方法を使用して特に平易に製造することができる。該コンデンサは、低い漏れ電流および低いESRによっても特徴づけられる。

本発明の電解コンデンサおよび本発明により製造される電解コンデンサは、それらの低い漏れ電流および低いESRの故に電子回路中の構成要素として優れて適している。例えばコンピューター(デスクトップ、ラップトップ、サーバ)中、携帯電子装置、例えば携帯電話およびデジタルカメラ中、電子エンターテインメント装置、例えばCD/DVDプレーヤーおよびコンピューターゲームコンソール中、ナビゲーションシステム中および電気通信装置中で見出される種類のデジタル電子回路が好ましい。

#### 【実施例】

#### 【0095】

実施例1:

本発明のコンデンサの製造

##### 1. 酸化電極体の製造

比キャパシタンス50,000  $\mu\text{FV/g}$ を有するタンタル粉末を、ペレットに圧縮し、焼結して、寸法4.2 mm x 3 mm x 1.6 mmを有する多孔質電極体を形成した。該ペレット(アノードペレット)を、リン酸電解質中で30 Vに陽極処理した。

#### 【0096】

##### 2. アノードペレットの化学インサイチュー被覆

3,4-エチレンジオキシチオフェン(BAYTRON(商標) M, H. C. Starck GmbH) 1質量部および40%のp-トルエンスルホン酸鉄(III)エタノール溶液(BAYTRON(商標) C-E, H. C. Starck GmbH) 20質量部を含む溶液を製造した。

該溶液を、9個のアノードペレットを含浸させるために使用した。アノードペレットを、この溶液中に浸し、次いで周囲温度(20 )で30分間乾燥させた。次いでそれらを、乾燥オープン内において50 で15分間および150 で15分間熱処理した。次いでペレットを、水中で30分間洗浄した。アノードペレットを、0.25質量%のp-トルエンスルホン酸水溶液中で30分間改質し、次いで蒸留水中ですすぎ、乾燥した。記載した含浸、乾燥、熱処理および改質を、さらに2回行った。

#### 【0097】

##### 3. ポリマー外層の適用

次いでアノードペレットを、水性PEDT/PSS分散体(BAYTRON(商標) P, H. C. Starck GmbH) 90部、NMP 4部、スルホン化ポリエステル(Eastek(商標) 1400、水中の不揮発分30質量%、Eastman) 4.2部および界面活性剤(Zonyl(商標) FS 300、Du Pont) 0.2部からなる水性分散体中に浸し、80 で15分間乾燥させた。

次いでペレットを、グラファイトおよび銀層で被覆した。

#### 【0098】

9個のコンデンサは、平均して以下の電気値を有した:

キャパシタンス: 147  $\mu\text{F}$

ESR: 26 m

漏れ電流: 5  $\mu\text{A}$

幾何表面積とESRとの積は1250  $\text{m}^2 \text{mm}^2$ であった。

この目的のためにキャパシタンスを120 Hzで測定し、等価直列抵抗(ESR)を100 kHzでLCRメーター(Agilent 4284A)を使用して測定した。漏れ電流を、Keithley 199 マルチメーターを使用して10 Vの電圧を適用した後3分で測定した。

## 【0099】

実施例2：

本発明のコンデンサの製造

比キャパシタンス $50,000\mu\text{F V/g}$ を有するタンタル粉末を、ペレットに圧縮し、焼結して、寸法 $4.2\text{mm}\times 3\text{mm}\times 0.8\text{mm}$ を有する多孔質電極体を形成した。該ペレット（アノードペレット）を、リン酸電解質中で $30\text{V}$ に陽極処理した。

## 【0100】

化学インサイチュー被覆およびポリマー外層の適用を、実施例1（工程2および3）により行った。

ポリマー外層適用後にアノードペレットを、光学顕微鏡で観察した。全外面は、密なポリマーフィルムで被覆されている。エッジは、連続のポリマーフィルム被覆を示した。

10

## 【0101】

図3は、本発明のコンデンサの破面の光学顕微鏡写真を示す。コンデンサペレットのエッジを非常に有効に囲む厚さ約 $5\sim 10\mu\text{m}$ のポリマー外層が、明らかに見られる。

2つのアノードペレットを、グラファイトおよび銀層で被覆した。

本発明のコンデンサは、平均して $15\text{m}^2$ のESRを有した。幾何表面積とESRとの積は $551\text{m}^2\text{mm}^2$ であった。

## 【0102】

比較例1：

結合剤を外層中に有さない、本発明ではないコンデンサの製造

20

9個のコンデンサを実施例1と同様に製造したが、結合剤およびさらなる添加剤無しで水性PEDT/PSS分散体（BAYTRON(商標)P、H. C. Starck GmbH）のみを、ポリマー外層のために使用した。十分な厚みの層を達成するために、ペレットを2回浸して乾燥させた。

## 【0103】

結合剤を有さないPEDT/PSSのポリマー外層は、グラファイトおよび銀層を適用したときにはがれた。全てのコンデンサは電氣的に短絡し、さらに測定することができなかった。

実施例1との比較は、結合剤の添加が、ポリマー外層の多孔質コンデンサ体への接着を向上させ、その結果として低い漏れ電流を有するコンデンサを可能にすることを示す。

30

## 【0104】

比較例2

インサイチュー重合無しでの、本発明ではないコンデンサの製造

9個のコンデンサを実施例1と同様に製造したが、化学インサイチュー被覆を行わなかった（実施例1の第1および第3工程のみ）。

該コンデンサは、 $0.9\mu\text{F}$ の平均キャパシタンスしか有さない。実施例1からの本発明のコンデンサは、 $147\mu\text{F}$ で対照すると、約160倍大きなキャパシタンスを有した。これは、PEDT/PSSのみが、コンデンサ体のエッジ領域の多孔質構造に浸透し、ポリマー外層は、実質的にコンデンサ体の全外面に設置されることを示す。

40

## 【0105】

比較例3：

インサイチュー重合されたポリマー外層を有する、本発明ではないコンデンサの製造

A) 9個のコンデンサを実施例1と同様に製造したが、PEDT/PSSのポリマー外層（実施例1の第3工程）の代わりに、インサイチューで重合した外層を、2つのさらなる含浸サイクル（実施例1の第2工程）を追加して行うことにより製造したが、各場合に改質を行わなかった。

$10\text{V}$ の電圧を適用したとき、全てのコンデンサは電氣的に短絡した。

## 【0106】

B) 9個のコンデンサをA)と同様に製造したが、2つのさらなる含浸サイクル中に改質を行った。

50

9個のコンデンサ中の3個が短絡し、残りの6個が、10Vで平均して1 $\mu$ Aの漏れ電流を示した。

【0107】

この例は、インサイチュー重合により形成された外層では、外層適用後の改質が、低い漏れ電流を達成するために必要であることを示す。実施例1からの本発明のコンデンサでは、この改質は必要ではない。さらに例Bからのコンデンサの33%が欠陥であり、一方実施例1からの本発明のコンデンサの100%が、低い漏れ電流を有した。それゆえコンデンサを製造する本発明の方法は、より単純であるだけでなく、より信頼性もある。それゆえ本発明の製造方法における機能コンデンサの収率はかなり高い。

【0108】

実施例3：

本発明のコンデンサの機械的応力に対する耐性

実施例1からの本発明のコンデンサを、漏れ電流の測定のために、金属スプリングボルト（スプリング力3N、直径1.5mmを有する丸形ベアリング表面、ベアリング圧力約170N/cm<sup>2</sup>または17bar）により銀層と接触させた。

10Vでの漏れ電流は、この高い機械的応力で平均して5 $\mu$ Aから144 $\mu$ Aに上昇した。

【0109】

例4Aからのインサイチュー重合された外層を有する、本発明ではないコンデンサを、同じ応力試験に付した。10Vの電圧を、例4Aからの漏れ電流1 $\mu$ Aを有する6個のコンデンサに適用すると、電気短絡が生じた。0.5Vでさえ該コンデンサは、ほとんど2,000 $\mu$ Aの平均漏れ電流を示した。

この例は、本発明のコンデンサが機械的応力に対して高い安定性を有することを示す。

【0110】

実施例4：

異なるポリマー分散体を有するコンデンサの本発明による製造

1. 酸化電極体の製造

比キャパシタンス50,000 $\mu$ FV/gを有するタンタル粉末を、ペレットに圧縮し、焼結して、寸法4.2mm $\times$ 3mm $\times$ 1.6mmを有する多孔質電極体を形成した。該ペレット（アノードペレット）を、リン酸電解質中で30Vに陽極処理した。

【0111】

2. アノードペレットの化学インサイチュー被覆

3,4-エチレンジオキシチオフエン（BAYTRON(商標) M, H. C. Starck GmbH）1質量部および40質量%のp-トルエンスルホン酸鉄(III)エタノール溶液（BAYTRON(商標) C-E, H. C. Starck GmbH）20質量部から構成される溶液を製造した。

該溶液を、12個のアノードペレットを含浸させるために使用した。アノードペレットを、この溶液中に浸し、次いで周囲温度で30分間乾燥させた。次いでそれらを、乾燥オーブン内において50 $^{\circ}$ Cで15分間および150 $^{\circ}$ Cで15分間熱処理した。次いでペレットを、水中で30分間洗浄した。アノードペレットを、0.25質量%のトルイール酸水溶液中で30分間改質し、次いで蒸留水中ですすぎ、乾燥した。記載した含浸、乾燥、熱処理および改質を、さらに2回行った。

【0112】

3. ポリマー外層の適用

次いで各場合に6個のペレットを、以下の分散体の1つの中に浸し、次いで80 $^{\circ}$ Cで15分間乾燥させた。

分散体A：

水性PEDT/PSS分散体（BAYTRON(商標) P, H. C. Starck GmbH）90部、ジメチルスルホキシド（DMSO）4部、スルホン化ポリエステル（Eastek(商標) 1400、水中の不揮発分30質量%、Eastman）4.2部および界面活性剤（Zonyl(商標) FS 300、Du Pont）0.2部

10

20

30

40

50

分散体 B :

水性 P E D T / P S S 分散体 (BAYTRON(商標) P, H. C. Starck GmbH) 9 0 部、N M P 4 部、スルホン化ポリエステル (Eastek(商標) 1400、水中の不揮発分 3 0 質量%、Eastman) 4 . 2 部および界面活性剤 (Zonyl(商標) FS 300、Du Pont) 0 . 2 部

次いでペレットを、グラファイトおよび銀層で被覆した。

【 0 1 1 3 】

6 個のコンデンサは、平均して以下の各電気値を有した :

【表 1】

	分散体 A	分散体 B
E S R ( m Ω )	3 4	3 3
漏れ電流 ( μ A )	2 . 6	1 0

10

等価直列抵抗 ( E S R ) を 1 0 0 k H z で L C R メーター (Agilent 4284A) を使用して測定した。漏れ電流を、1 0 V の電圧を適用した後に Keithley 199 マルチメーターを使用して 3 分間で測定した。

【 0 1 1 4 】

実施例 5 :

本発明のコンデンサの等価直列抵抗の熱安定性

分散体 B を使用して製造した実施例 4 からの 4 個のコンデンサを、乾燥オープン内において 2 6 0 ° C で 3 分間貯蔵した。

20

熱暴露後の E S R は、平均して 3 2 m Ω であった。これは、本発明のコンデンサが、コンデンサのプリント回路基板へのはんだ付け中に生ずる典型的な熱暴露に耐えることを示す。

【 0 1 1 5 】

実施例 6 :

導電層の製造

導電層を、実施例 4 の分散体 B から製造した。この目的のために分散体の一部を、スピコーター (Chematec Technology KW-4A) を 1 , 0 0 0 r p m で 5 秒間使用してガラス対象キャリア ( 2 6 m m × 2 6 m m × 1 m m ) にスピン塗布した。試料を 8 0 ° C で 1 5 分間乾燥させた。対象キャリアの 2 つの対向エッジを、次いで導電性銀で被覆した。導電性銀の乾燥後に、2 つの銀片を接触させ、表面抵抗を、Keithley 199 マルチメーターを使用して確認した。膜厚を、Tencor Alpha Step 500 Surface Profiler を使用して測定した。比導電率を、表面抵抗および膜厚から確認した。膜厚は 3 4 5 n m であり、比導電率は 5 5 S / c m であった。

30

【図面の簡単な説明】

【 0 1 1 6 】

【図 1】タンタルコンデンサの例における固体電解コンデンサの構造を示す該略図である。

【図 2】タンタルコンデンサの概略的な層構造を再現する、実施例 1 からの拡大した詳細を示す図である。

40

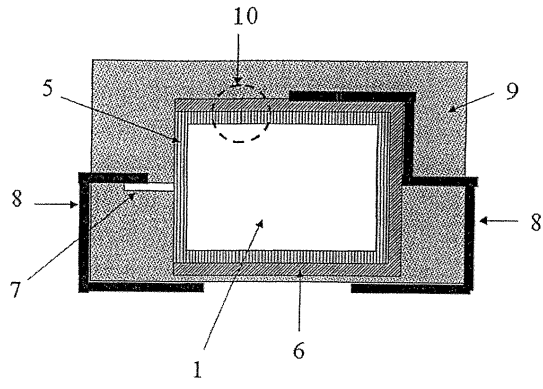
【図 3】本発明のコンデンサの破面の光学顕微鏡写真を示す図である。

【符号の説明】

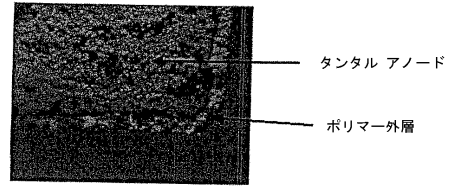
【 0 1 1 7 】

1 : コンデンサ体、2 : 多孔質電極体、3 : 誘電体、4 : 固体電解質、5 : ポリマー外層、6 : グラファイト / 銀層、7 : 電極体へのワイヤ接点、8 : 接点、9 : 封入、1 0 : 詳細

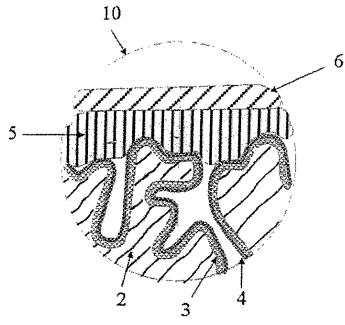
【図1】



【図3】



【図2】



## フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I  
H 0 1 G 9/05 K  
H 0 1 G 9/24 A
- (74)代理人 100088801  
弁理士 山本 宗雄
- (72)発明者 ウド・メルカー  
ドイツ連邦共和国5 0 6 7 9ケルン、オイメニウスシュトラセ1番
- (72)発明者 クラウス・ヴソヴ  
ドイツ連邦共和国5 7 2 5 0ネットフェン、オーベルリンヴェーク8番
- (72)発明者 フリードリッヒ・ヨナス  
ドイツ連邦共和国5 2 0 6 6アーヘン、クルゲンオーフェン15番

## 合議体

審判長 齋藤 恭一  
審判官 松田 成正  
審判官 小野田 誠

- (56)参考文献 特開2 0 0 2 - 2 5 8 6 2 ( J P , A )  
特開2 0 0 1 - 1 0 2 2 5 5 ( J P , A )  
特開平 1 1 - 1 2 1 2 8 1 ( J P , A )  
特開2 0 0 1 - 1 4 8 3 3 0 ( J P , A )  
特開2 0 0 4 - 9 6 0 9 8 ( J P , A )  
特開2 0 0 0 - 1 9 1 9 0 6 ( J P , A )  
特開2 0 0 3 - 1 0 0 5 6 1 ( J P , A )

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)  
H01G 9/00