

(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2005-294420

(P2005-294420A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005.10.20)

| | | |
|----------------------------|-------------|-------------|
| (51) Int. Cl. ⁷ | F I | テーマコード (参考) |
| HO 1 G 9/04 | HO 1 G 9/05 | G |
| HO 1 G 2/14 | HO 1 G 9/14 | Z |
| HO 1 G 9/14 | HO 1 G 1/11 | 1 O 4 |

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 18 頁)

| | | | |
|-----------|------------------------------|----------|-------------------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2004-105231 (P2004-105231) | (71) 出願人 | 000003067 TDK株式会社 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 |
| (22) 出願日 | 平成16年3月31日(2004.3.31) | (74) 代理人 | 100109656 弁理士 三反崎 泰司 |
| | | (74) 代理人 | 100098785 弁理士 藤島 洋一郎 |
| | | (72) 発明者 | 門田 敦志 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 小林 正明 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 繁田 徳彦 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内 |

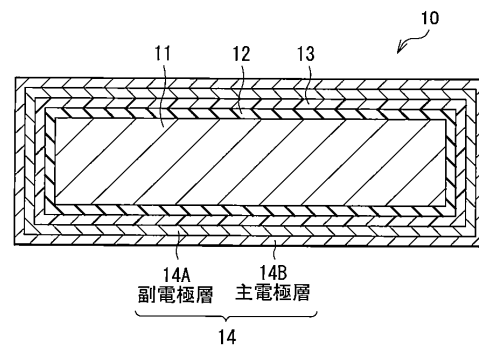
(54) 【発明の名称】 電解コンデンサまたはその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 PTC機能を有する電解コンデンサを可能な限り容易に製造することが可能な電解コンデンサの製造方法を提供する。

【解決手段】 PTC機能を有するように、陰極14のうちの主電極層14Bを形成する。電解コンデンサにPTC機能を付与するためにコンデンサ素子にPTCサーミスタを接続させており、そのPTCサーミスタの接続工程を要する分だけ電解コンデンサの製造工程が煩雑化すると共に製造工程数が増加してしまう従来の電解コンデンサの製造方法とは異なり、コンデンサ素子10にPTCサーミスタを接続させる工程が不要なため、そのPTCサーミスタの接続工程に起因する電解コンデンサの製造工程の煩雑化および製造工程数の増加が防止される。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第 1 の電極層と、誘電体層と、固体電解質層と、所定の温度範囲内において温度の上昇に応じて抵抗が上昇する第 2 の電極層と、がこの順に積層された積層構造を有することを特徴とする電解コンデンサ。

【請求項 2】

前記第 2 の電極層が、2 層以上の層が積層された積層構造を有しており、その 2 層以上の層のうち少なくとも 1 つの層において、所定の温度範囲内において温度の上昇に応じて抵抗が上昇することを特徴とする請求項 1 記載の電解コンデンサ。

10

【請求項 3】

前記第 2 の電極層が、導電性を確保するための主電極層と、その主電極層と前記固体電解質層との間に配設され、前記主電極層を前記固体電解質層に電氣的に接合させるための副電極層と、を含む 2 層構造を有していることを特徴とする請求項 2 記載の電解コンデンサ。

【請求項 4】

前記主電極層が金属を含んで構成されており、前記副電極層がカーボンを含んで構成されていることを特徴とする請求項 3 記載の電解コンデンサ。

【請求項 5】

前記第 2 の電極層が、単層構造を有していることを特徴とする請求項 1 記載の電解コンデンサ。

20

【請求項 6】

前記第 2 の電極層が、高分子と、その高分子中に保持された導電性粒子とを含んで構成されていることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 5 のいずれか 1 項に記載の電解コンデンサ。

【請求項 7】

前記第 2 の電極層が、60 以上 150 以下の温度範囲内において抵抗が 1000 倍以上上昇するものであることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 6 のいずれか 1 項に記載の電解コンデンサ。

30

【請求項 8】

前記第 1 の電極層が弁作用金属を含んで構成されており、前記誘電体層が、前記第 1 の電極層の表層が陽極酸化されることにより形成されたものであることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 7 のいずれか 1 項に記載の電解コンデンサ。

【請求項 9】

第 1 の電極層、誘電体層および固体電解質層がこの順に積層された積層構造のうちの前記固体電解質層上に、所定の温度範囲内において温度の上昇に応じて抵抗が上昇するように第 2 の電極層を形成することを特徴とする電解コンデンサの製造方法。

40

【請求項 10】

高分子と、その高分子中に保持された導電性粒子とを含むように、前記第 2 の電極層を形成することを特徴とする請求項 9 記載の電解コンデンサの製造方法。

【請求項 11】

60 以上 150 以下の温度範囲内において抵抗が 1000 倍以上上昇するように、前記第 2 の電極層を形成することを特徴とする請求項 9 または請求項 10 に記載の電解コンデンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【0001】

本発明は、固体電解質層を備えた電解コンデンサまたはその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、高周波用途に適した電子部品のうちの1つとして、多様な電子機器に電解コンデンサが搭載されている。この電解コンデンサに関しては、例えば、電子機器のデジタル化、小型化および高速化が加速的に進行している情勢下において、大容量化や低インピーダンス化が要望されていると共に、動作安定性や動作信頼性の確保、ならびに高寿命化も併せて要望されている。

【0003】

電解コンデンサの主要部（コンデンサ素子）は、例えば、弁作用金属により構成された陽極と、この陽極の表層が陽極酸化されることにより形成された酸化皮膜（誘電体層）と、電解質層と、陰極とがこの順に積層された積層構造を有している。

【0004】

この電解コンデンサは、主に、電解質層の種類に応じて2種類に大別される。すなわち、液体材料により構成された電解質層（電解液）を含んでコンデンサ素子が構成され、主にイオン伝導性を利用した導電機構を有する液体電解コンデンサと、錯塩や導電性高分子などの固体材料により構成された電解質層（固体電解質層）を含んでコンデンサ素子が構成され、主に電子伝導性を利用した導電機構を有する固体電解コンデンサである。これらの2種類の電解コンデンサを作動特性の安定性の観点において比較すると、例えば、液体電解コンデンサでは電解液の漏洩や蒸発に起因して作動特性が経時劣化し得るのに対して、この電解液の漏洩や蒸発に起因する作動特性の経時劣化は固体電解コンデンサでは起こり得ないため、今後主流になり得る電解コンデンサとして、最近では液体電解コンデンサに代えて固体電解コンデンサに関する研究開発が活発に進められている。この固体電解コンデンサに関する研究過程では、例えば、漏れ電流特性、インピーダンス特性ならびに耐熱特性などの一連の作動特性を考慮して、固体電解質層の主要部が二酸化マンガンを共役系の導電性高分子に急速に移行しつつある。

【0005】

この固体電解コンデンサに関しては、特に、以下で説明する技術的背景に基づき、短絡時の発熱に起因して破壊されること（発火や燃焼を含む）を防止するために、所定の温度範囲内において温度の上昇に応じて抵抗が上昇する機能（いわゆるPTC（Positive Temperature Coefficient）機能）が要望されている。

【0006】

すなわち、固体電解コンデンサは、上記したように多様な電子機器（電子回路）に搭載されており、一般に故障率が低い点において利点を有している。ところが、例えば、電子回路上のトラブルに起因して固体電解コンデンサに過電圧（定格電圧よりも大きい電圧）や逆電圧（正負が逆の電圧）が印加された場合に、それらの過電圧や逆電圧に起因して誘電体層が部分的に破損すると、陽極と固体電解質層および陰極とが意図せずに導通するため、固体電解コンデンサが短絡してしまう。この短絡が発生した場合に、固体電解コンデンサに過電流（短絡電流）が流れると、その固体電解コンデンサが発熱し、場合によっては発熱に起因して発火または燃焼することにより破壊されてしまう。

【0007】

この固体電解コンデンサの短絡時の発熱に起因する破壊を防止すると共に、固体電解コンデンサと共に電子回路に搭載されている回路部品の破壊も併せて防止する対策としては、例えば、固体電解コンデンサにヒューズを搭載する技術が考えられる。このヒューズを搭載した固体電解コンデンサとしては、例えば、陰極と陰極リード（通電用のリード）とがヒューズを介して電氣的に接続された構成を有するものが知られている。この種の固体電解コンデンサでは、短絡時の発熱に起因してヒューズが溶解切断されることにより回路機構が遮断され、すなわち過電流の電流経路が遮断されるため、固体電解コンデンサの破壊が防止される。ところが、ヒューズを利用した固体電解コンデンサでは、そのヒューズ

10

20

30

40

50

の構造的および機構的要因に起因していくつかの問題がある。第1に、固体電解コンデンサにヒューズを搭載すると、その固体電解コンデンサの構造が複雑化かつ大型化してしまう。第2に、ヒューズは機械的強度が弱く、すなわちヒューズは取り扱いが困難なため、固体電解コンデンサの製造工程が複雑化すると共に製造歩留まりが低下してしまう。第3に、ヒューズを搭載した固体電解コンデンサでは、場合によっては信頼性の観点において不安がある。具体的には、例えば、ヒューズの周囲がモールド樹脂で強固に覆われている場合には、短絡時の発熱に起因してヒューズが溶解したとしても、そのヒューズがモールド樹脂の存在に起因して完全に切断されない可能性があるため、依然として回路機構が遮断されない場合に固体電解コンデンサが破壊されるおそれがある。したがって、固体電解コンデンサの破壊防止に関する信頼性を高めるために、ヒューズに代わる安全機構が模索されており、その安全機構としてPTC機能が要望されているのである。

10

【0008】

このPTC機能を有する電解コンデンサとしては、既にいくつかの態様を有するものが提案されている。具体的には、例えば、PTCサーミスタがコンデンサ素子に対向配置され、それらのPTCサーミスタおよびコンデンサ素子がモールド樹脂で覆われた構成を有するものが知られている（例えば、特許文献1参照。）。なお、この電解コンデンサでは、ヒューズに代わる安全機構としてPTCサーミスタが設けられているわけではない。また、例えば、コンデンサ素子の陽極（内部端子）と陽極リード（外部端子）とがPTCサーミスタ（半導体セラミック層）を介して電氣的に接続された構成を有するものが知られている（例えば、特許文献2参照。）。さらに、例えば、コンデンサ素子の一方の電極（外部電極）と電極リード（金属端子）とがPTCサーミスタ（PTC機能を有する過電流・過熱保護素子）を介して電氣的に接続された構成を有するものが知られている（例えば、特許文献3参照。）。

20

【特許文献1】実開平05-006826号公報**【特許文献2】**実開平05-023529号公報**【特許文献3】**特開平11-176695号公報**【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0009】**

ところで、PTC機能を有する固体電解コンデンサの製造工程では、固体電解コンデンサの量産性を高めるために、その固体電解コンデンサを可能な限り容易に製造する必要がある。しかしながら、従来の電解コンデンサの製造方法では、PTCサーミスタに基づくPTC機能を利用することにより、短絡時の発熱に起因する電解コンデンサの破壊は防止されるが、電解コンデンサにPTC機能を付与するために、コンデンサ素子にPTCサーミスタを接続させているため、そのPTCサーミスタの接続工程を要する分だけ電解コンデンサの製造工程が煩雑化すると共に製造工程数が増加する結果、その電解コンデンサの量産性を高めることが困難であるという問題があった。したがって、PTC機能を利用して短絡時の発熱に起因する破壊を防止しつつ、固体電解コンデンサの量産性を高めるためには、そのPTC機能を有する固体電解コンデンサを可能な限り容易に製造することが可能な技術の確立が急務である。特に、PTC機能を有する固体電解コンデンサを可能な限り容易に製造することが可能な技術を確立する場合には、固体電解コンデンサの小型化を考慮して、その固体電解コンデンサの構成を可能な限り簡素化することも重要である。

30

40

【0010】

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その第1の目的は、PTC機能を有する電解コンデンサを可能な限り容易に製造することが可能な電解コンデンサの製造方法を提供することにある。

【0011】

また、本発明の第2の目的は、可能な限り簡素な構成でPTC機能が確保された電解コンデンサを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

50

【0012】

本発明に係る電解コンデンサは、第1の電極層と、誘電体層と、固体電解質層と、所定の温度範囲内において温度の上昇に応じて抵抗が上昇する第2の電極層とがこの順に積層された積層構造を有するものである。

【0013】

本発明に係る電解コンデンサでは、所定の温度範囲内において温度の上昇に応じて抵抗が上昇する機能（いわゆるPTC機能）が第2の電極層に付与される。これにより、電解コンデンサの構成部品を増やさずにPTC機能が確保されるため、そのPTC機能を確保する上で電解コンデンサの構成の複雑化が防止される。

【0014】

本発明に係る電解コンデンサの製造方法は、第1の電極層、誘電体層および固体電解質層がこの順に積層された積層構造のうちの固体電解質層上に、所定の温度範囲内において温度の上昇に応じて抵抗が上昇するように第2の電極層を形成したものである。

【0015】

本発明に係る電解コンデンサの製造方法では、固体電解質層上に、所定の温度範囲内において温度の上昇に応じて抵抗が上昇する機能（いわゆるPTC機能）を有するように第2の電極層が形成される。電解コンデンサにPTC機能を付与するためにコンデンサ素子にPTCサーミスタを接続させており、そのPTCサーミスタの接続工程を要する分だけ電解コンデンサの製造工程が煩雑化すると共に製造工程数が増加してしまう場合とは異なり、コンデンサ素子にPTCサーミスタを接続させる工程が不要なため、そのPTCサーミスタの接続工程に起因する電解コンデンサの製造工程の煩雑化および製造工程数の増加が防止される。しかも、このPTC機能を有する第2の電極層を形成するためには、その第2の電極層の形成材料としてPTC機能を確保し得ない形成材料に代えてPTC機能を確保し得る形成材料を使用するだけで済み、すなわちPTC機能を確保するための形成材料を使用して第2の電極層を形成する変更点だけで、PTC機能を有していない現行の電解コンデンサの製造方法をそのまま流用して電解コンデンサを製造することが可能なため、電解コンデンサの製造工程が何ら煩雑化しない。

【0016】

特に、本発明に係る電解コンデンサでは、第2の電極層が、2層以上の層が積層された積層構造を有し、その2層以上の層のうち少なくとも1つの層において所定の温度範囲内において温度の上昇に応じて抵抗が上昇してもよいし、あるいは単層構造を有していてもよい。第2の電極層が積層構造を有する場合には、導電性を確保するための主電極層と、その主電極層と固体電解質層との間に配設され、主電極層を固体電解質層に電気的に接合させるための副電極層とを含む2層構造を有し、主電極層が金属を含んで構成され、副電極層がカーボンを含んで構成されているのが好ましく、特に、第2の電極層が、60以上150以下の温度範囲内において抵抗が1000倍以上上昇するものであるのが好ましい。なお、第1の電極層が弁作用金属を含んで構成され、誘電体層が第1の電極層の表層が陽極酸化されることにより形成されたものであってもよい。

【0017】

また、本発明に係る電解コンデンサの製造方法では、高分子とその高分子中に保持された導電性粒子とを含み、特に、60以上150以下の温度範囲内において抵抗が1000倍以上上昇するように第2の電極層を形成するのが好ましい。

【発明の効果】

【0018】

本発明に係る電解コンデンサによれば、電解コンデンサの構成部品を増やすことなく、所定の温度範囲内において温度の上昇に応じて抵抗が上昇する機能（いわゆるPTC機能）が第2の電極層に付与されるため、可能な限り簡素な構成でPTC機能を確保することができる。

10

20

30

40

50

【0019】

本発明に係る電解コンデンサの製造方法によれば、固体電解質層上に、所定の温度範囲内において温度の上昇に応じて抵抗が上昇する機能（いわゆるPTC機能）を有するように第2の電極層が形成されることに基づき、PTCサーミスタの接続工程に起因する電解コンデンサの製造工程の煩雑化および製造工程数の増加が防止されると共に、PTC機能を有していない現行の電解コンデンサの製造方法をそのまま流用して電解コンデンサを製造することが可能となる。したがって、PTC機能を有する電解コンデンサを可能な限り容易に製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

まず、図1および図2を参照して、本発明の一実施の形態に係る電解コンデンサの構成について簡単に説明する。図1および図2は電解コンデンサの主要部（コンデンサ素子10）の構成を表しており、図1は外観構成を示し、図2は図1に示したII-II線に沿った断面構成を拡大して示している。

10

【0021】

この電解コンデンサは、図1および図2に示したコンデンサ素子10に陽極リードおよび陰極リード（いずれも図示せず）が接続され、それらの陽極リードおよび陰極リードの双方が部分的に露出するようにコンデンサ素子10がモールド樹脂（図示せず）により周囲を覆われた構造を有するものである。コンデンサ素子10は、電解コンデンサの主要部として電気的応答を生じるものであり、例えば、図1および図2に示したように、陽極11と、この陽極11の周囲（一端部）を部分的に覆うように配設された誘電体層12と、この誘電体層12を覆うように配設された固体電解質層13と、この固体電解質層13を覆うように配設された陰極14とを含み、すなわち陽極11、誘電体層12、固体電解質層13および陰極14がこの順に積層された積層構造を有している。

20

【0022】

陽極11は、拡面化（または粗面化）された表面凹凸構造を有する第1の電極層であり、例えば、アルミニウム（Al）、チタン（Ti）、タンタル（Ta）またはニオブ（Nb）などの弁作用金属を含んで構成されている。具体的には、陽極11は、例えば、アルミニウムまたはチタンなどの金属箔や、タンタルまたはニオブなどの金属焼結体である。なお、拡面化された陽極11の表面凹凸構造の詳細に関しては後述する（図3参照）。

30

【0023】

誘電体層12は、例えば、弁作用金属により構成された陽極11の表層が陽極酸化されることにより形成された酸化皮膜である。この誘電体層12は、例えば、陽極11がアルミニウムより構成されている場合には、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）により構成されている。

【0024】

固体電解質層13は、例えば、導電性高分子と、この導電性高分子の導電率を制御するためのドーパントとを含み、すなわち導電性高分子にドーパントが含有（ドーブ）された構成を有している。導電性高分子は、例えば、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリフランおよびこれらの誘導体を含む群のうちの少なくとも1種により構成されており、具体的な一例を挙げれば、ポリチオフェンの誘導体であるポリエチレンジオキシチオフェンなどにより構成されている。また、ドーパントは、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸およびその塩、アルキルナフタレンスルホン酸およびその塩、ならびにリン酸を含む群のうちの少なくとも1種により構成されており、具体的な一例を挙げれば、パラトルエンスルホン酸鉄またはイソピロピルナフタレンスルホン酸鉄などにより構成されている。この固体電解質層13を含んでコンデンサ素子10が構成されている電解コンデンサは、いわゆる固体電解コンデンサである。

40

【0025】

陰極14は、誘電体層12および固体電解質層13を挟んで陽極11に対向配置された第2の電極層である。この陰極14は、本来の電極としての機能の他に、所定の温度範囲

50

内において温度の上昇に応じて抵抗が上昇し、より具体的には抵抗が指数関数的に上昇する機能（いわゆる P T C 機能）を有している。この P T C 機能を有する陰極 1 4 は、例えば、約 6 0 以上 1 5 0 以下の温度範囲内において抵抗が（常温の抵抗と比較して）約 1 0 0 0 倍以上上昇するものである。

【 0 0 2 6 】

特に、陰極 1 4 は、例えば、2 層以上の層が積層された積層構造を有しており、その 2 層以上の層のうち少なくとも 1 つの層において P T C 機能を有している。具体的には、陰極 1 4 は、例えば、図 2 に示したように、導電性を確保するための主電極層 1 4 B と、その主電極層 1 4 B と固体電解質層 1 3 との間に配設され、主電極層 1 4 B を固体電解質層 1 3 に電氣的に接合させるための副電極層 1 4 A とを含み、すなわち副電極層 1 4 A 上に主電極層 1 4 B が配置された 2 層構造を有している。この陰極 1 4 では、例えば、副電極層 1 4 A が P T C 機能を有しておらず、主電極層 1 4 B のみが P T C 機能を有している。

10

【 0 0 2 7 】

副電極層 1 4 A は、例えば、カーボンを含んで構成されている。なお、副電極層 1 4 A は、上記したように主電極層 1 4 B を固体電解質層 1 3 に電氣的に接合させる機能の他に、例えば、主電極層 1 4 B を固体電解質層 1 3 に直接的に接触させた場合に、高温高湿環境中において主電極層 1 4 B 中の特定成分（例えば銀（ A g ））のマイグレーションを防止する機能も有している。

【 0 0 2 8 】

主電極層 1 4 B は、例えば、金属を含んで構成されており、具体的には、主成分としての高分子と、この高分子中に保持された副成分としての導電性粒子とを含んで構成されている。すなわち、主電極層 1 4 B は、いわゆるポリマー P T C（ P（ Polymer ） - P T C ）層である。この高分子は、例えば、エポキシ樹脂、ポリフッ化ビニリデン（ P V D F ; Poly Vinylidene Fluoride ）およびポリエチレン（ P E ; Polyethylene ）を含む群のうちの少なくとも 1 種である。また、導電性粒子は、例えば、ニッケル（ N i ）、銅（ C u ）、アルミニウム（ A l ）、タングステン（ W ）、モリブデン（ M o ）、亜鉛（ Z n ）、コバルト（ C o ）、白金（ P t ）、金（ A u ）および銀（ A g ）などの金属粒子、ならびに炭化タングステン（ W C ）、窒化チタン（ T i N ）、窒化ジルコニウム（ Z r N ）、炭化チタン（ T i C ）、ホウ化チタン（ T i B₂ ）、ケイ化モリブデン（ M o S i₂ ）およびホウ化タンタル（ T a B₂ ）などの導電性セラミック粒子を含む群のうちの少なくとも 1 種である。

20

30

【 0 0 2 9 】

なお、参考までに、陽極リードおよび陰極リードは、例えば、いずれも鉄（ F e ）または銅（ C u ）などの金属や、これらの金属にめっき処理（例えば錫（ S n ）めっきまたは錫鉛（ S n P b ）めっき）が施されためっき処理金属により構成されており、それぞれコンデンサ素子 1 0 のうちの陽極 1 1 および陰極 1 4 に接続されている。モールド樹脂は、例えば、エポキシ樹脂などの絶縁性樹脂により構成されている。

【 0 0 3 0 】

次に、図 3 を参照して、コンデンサ素子 1 0 の詳細な構成について説明する。図 3 は、図 2 に示したコンデンサ素子 1 0 の断面構成を部分的に拡大して表している。

40

【 0 0 3 1 】

コンデンサ素子 1 0 では、例えば、図 3 に示したように、陽極 1 1 を覆うように誘電体層 1 2、固体電解質層 1 3 および陰極 1 4（副電極層 1 4 A、主電極層 1 4 B）がこの順に積層されている。このコンデンサ素子 1 0 では、陽極 1 1 の表面積を増大させることにより高容量化を実現するために、上記したように、その陽極 1 1 に拡面化処理（または粗面化処理）が施されており、すなわち陽極 1 1 が微細な表面凹凸構造を有している。この陽極 1 1 の表面凹凸構造を反映して、その陽極 1 1 を覆うように配設されている誘電体層 1 2 は微細な凹凸構造を有しており、この微細な凹凸構造を有する誘電体層 1 2 を覆うように固体電解質層 1 3 および陰極 1 4（副電極層 1 4 A、主電極層 1 4 B）が配設されて

50

いる。特に、誘電体層 12 は、凹凸構造のうちの凹部として複数の細孔 12 H を構成しており、固体電解質層 13 は、誘電体層 12 により構成された複数の細孔 12 H に部分的に入り込んでいる。

【0032】

図 1 ~ 図 3 に示した電解コンデンサでは、図示しない陽極リードおよび陰極リードを通じてコンデンサ素子 10 が通電されることにより、そのコンデンサ素子 10 において電荷が蓄えられる。この際、PTC 機能を有する陰極 14 (主電極層 14 B) を利用して、短絡時の発熱に起因する電解コンデンサの破壊が防止される。すなわち、例えば、電解コンデンサに過電圧や逆電圧が印加された場合に、誘電体層 12 が部分的に破損して短絡したことに起因して陽極 11 と固体電解質層 13 および陰極 14 (副電極層 14 A, 主電極層 14 B) との間に過電流が流れて発熱すると、その短絡時の発熱に基づいて主電極層 14 B の温度が上昇することにより抵抗が指数関数的に上昇する結果、コンデンサ素子 10 中を流れる過電流が抑制されるため、その過電流に起因してコンデンサ素子 10 が破壊されにくくなる。なお、主電極層 14 B の温度が上昇する要因としては、例えば、上記した短絡時の発熱の他に、過電流に起因するジュール熱も含まれる。このうち、主電極層 14 B の温度が低下すると、その温度低下に応じて主電極層 14 B の抵抗が低下するため、コンデンサ素子 10 が通電可能な状態に復帰する。

10

【0033】

なお、主電極層 14 B が PTC 機能を有する原理は、以下の通りである。すなわち、温度上昇前の段階では、主電極層 14 B を構成している高分子中において導電性粒子がチェーン (いわゆる導電パス) を構築しており、そのチェーンが高分子により安定に保持されているため、そのチェーンの存在に基づいて主電極層 14 B が低抵抗状態にある。しかしながら、主電極層 14 B の温度が上昇すると、高分子の膨張現象に起因してチェーンが切断されるため、主電極層 14 B が高抵抗状態になる。もちろん、主電極層 14 B の温度が低下すると、高分子の収縮現象に基づいてチェーンが再構築されるため、主電極層 14 B が再び低抵抗状態となる。したがって、上記したチェーンの構築・切断・再構築メカニズムを利用して主電極層 14 B の抵抗状態が可逆的に変化可能なため、その主電極層 14 B が PTC 機能を有するのである。

20

【0034】

次に、図 1 ~ 図 4 を参照して、本発明の一実施の形態に係る電解コンデンサの製造方法として、図 1 ~ 図 3 に示したコンデンサ素子 10 を備えた電解コンデンサの製造方法について説明する。図 4 は、電解コンデンサの製造方法に関する製造工程の流れを説明するためのものである。なお、以下では、電解コンデンサ (コンデンサ素子 10) を構成する各構成要素の材質に関しては既に詳細に説明したので、その説明を随時省略するものとする。

30

【0035】

電解コンデンサを製造する際には、まず、図 1 ~ 図 3 に示したコンデンサ素子 10 を形成する。すなわち、まず、陽極 11 として、例えば、拡面化処理が施された処理済みの弁作用金属箔 (例えばアルミニウム箔やチタン箔)、すなわち微細な表面凹凸構造を有する陽極 11 を準備する (図 4 ; ステップ S 101)。この陽極 11 としては、例えば、上記した拡面化処理済みの弁作用金属箔に代えて、タンタルまたはニオブなどの弁作用金属焼結体も使用可能である。なお、陽極 11 を準備する際には、例えば、上記したように拡面化処理済みの弁作用金属箔を使用する代わりに、未処理の弁作用金属箔を使用し、化学的または電気化学的エッチングを使用して弁作用金属箔に拡面化処理を施すことにより陽極 11 を形成してもよい。

40

【0036】

続いて、陽極 11 の表層を陽極酸化することにより、その陽極 11 の周囲を部分的に覆うように酸化皮膜よりなる誘電体層 12 を形成する (図 4 ; ステップ S 102)。この誘電体層 12 としては、例えば、陽極 11 の形成材料としてアルミニウム箔を使用した場合には、酸化アルミニウムの皮膜により構成されるように誘電体層 12 を形成可能である。

50

この誘電体層 1 2 を形成する際には、例えば、陽極 1 1 を化成溶液に浸漬させたのち、その陽極 1 2 に電圧を印加することにより陽極酸化反応を進行させるようにする。この化成溶液としては、例えば、ホウ酸アンモニウム、リン酸アンモニウムまたは有機酸アンモニウムなどを含む緩衝溶液を使用し、具体的にはアジピン酸アンモニウム水溶液などを使用する。なお、陽極 1 1 に印加する電圧は、例えば、誘電体層 1 2 の形成厚さに応じて数 V ~ 数百 V の範囲内で自由に設定可能である。

【 0 0 3 7 】

続いて、誘電体層 1 2 を覆うように、ドーパントがドーブされた導電性高分子を生成することにより、その導電性高分子を含むように固体電解質層 1 3 を形成する（図 4 ; ステップ S 1 0 3 ）。この固体電解質層 1 3 を形成する際には、例えば、単量体、ドーパントおよび酸化剤を溶媒に分散させた溶液（単量体溶液）を調製し、その単量体溶液を誘電体層 1 2 の表面に塗布したのち、単量体溶液を加熱し、その単量体溶液中の酸化剤を使用して単量体を酸化重合させることにより、導電性高分子を生成する。なお、導電性高分子を生成したのちには、例えば、水、アルコール、アセトンまたはヘキサンなどを使用して導電性高分子を洗浄することにより、導電性高分子に含まれている未重合の単量体、導電性高分子にドーブされなかった過剰なドーパント、ならびに使用済みの酸化剤などを洗い流して除去するのが好ましい。単量体溶液の加熱温度および加熱時間は、例えば、単量体の反応性（重合性）や酸化剤の反応性（酸化力）等を考慮して適宜設定可能である。

10

【 0 0 3 8 】

なお、単量体溶液を調整する際には、単量体として、例えば、アニリン、ピロール、チオフェン、フラン、チオフェンビニレン、イソチアナフテン、アセチレン、p - フェニレン、フェニレンビニレン、メトキシビニレン、メトキシフェニレン、フェニレンスルファイド、フェニレンオキシド、アントラセン、ナフタレン、ピレン、アズレン、セレノフェン、テルロフェンおよびこれらの誘導体を含む群のうちの少なくとも 1 種を使用し、具体的には 3 , 4 - エチレンジオキシチオフェンなどを使用する。

20

【 0 0 3 9 】

また、ドーパントとして、例えば、ドナー型またはアクセプター型のいずれのドーパントも使用可能であり、下記の一連の材料を含む群のうちの少なくとも 1 種を使用する。ドナー型のドーパントとしては、例えば、リチウム (Li)、ナトリウム (Na) またはカリウム (K) などのアルカリ金属や、カルシウム (Ca) などのアルカリ土類金属等が挙げられる。一方、アクセプター型のドーパントとしては、例えば、塩素 (Cl₂)、臭素 (Br₂) またはヨウ素 (I₂) などのハロゲンや、フッ化リン (PF₃)、フッ化ヒ素 (AsF₅) またはフッ化ホウ素 (BF₃) などのルイス酸や、フッ化水素 (HF)、塩化水素 (HCl)、硝酸 (HNO₃)、硫酸 (H₂SO₄)、リン酸 (H₃PO₄) または過塩素酸 (HClO₄) などのプロトン酸や、アルキルベンゼンスルホン酸（例えばパラトルエンスルホン酸）、アルキルナフタレンスルホン酸またはこれらの塩（例えばパラトルエンスルホン酸ナトリウムまたはアルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム）や、塩化鉄 (FeCl₃)、過塩素酸鉄 (FeOCl₂)、塩化チタン (TiCl₄) または塩化タングステン (WCl₃) などの遷移金属化合物や、塩素イオン (Cl⁻)、臭素イオン (Br⁻)、ヨウ素イオン (I⁻)、過塩素酸イオン (ClO₄⁻)、フッ化リンイオン (PF₃⁻)、フッ化ホウ素イオン (BF₃⁻) またはフッ化ヒ素イオン (AsF₃⁻) などの電解質アニオン等が挙げられる。

30

40

【 0 0 4 0 】

さらに、酸化剤として、例えば、ヨウ素または臭素などのハロゲンや、五フッ化ケイ素 (SiF₅) などの金属ハロゲン化物や、硫酸などのプロトン酸や、三酸化硫黄 (SO₃) などの酸素化合物や、硫酸セリウム (Ce (SO₄)₂) などの硫酸塩や、過硫酸ナトリウム (Na₂S₂O₈) などの過硫酸塩や、過酸化水素 (H₂O₂) などの過酸化物や、アルキルベンゼンスルホン酸塩（例えばパラトルエンスルホン酸鉄）などを使用する。

【 0 0 4 1 】

なお、溶媒として、例えば、水や、ブタノールなどの有機溶媒等を使用する。

50

【0042】

上記した酸化重合反応を経て生成される導電性高分子は、例えば、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリフラン、ポリチオフェンビニレン、ポリイソチアナフテン、ポリアセチレン、ポリ-p-フェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリメトキシビニレン、ポリメトキシフェニレン、ポリフェニレンスルファイド、ポリフェニレンオキシド、ポリアントラセン、ポリナフタレン、ポリピレン、ポリアズレン、ポリセレノフェン、ポリテルロフェンおよびこれらの誘導体を含む群のうちの少なくとも1種であり、具体的にはポリエチレンジオキシチオフェンである。この導電性高分子としては、例えば、高分子骨格中に一次元的連鎖を有し、かつ電子供与性機能または電子受容性機能（いわゆるドーパミン機能）を有する共役系高分子が好ましい。

10

【0043】

引き続き、電解コンデンサの製造工程について説明する。陽極11、誘電体層12および固体電解質層13がこの順に積層された積層構造を形成したのち、その固体電解質層13を覆うようにPTC機能を有する陰極14を形成する（図4；ステップS104）。

【0044】

この陰極14の形成手順は、例えば、以下の通りである。すなわち、まず、固体電解質層13の表面にカーボンペーストを塗布したのち、そのカーボンペーストを乾燥して膜化することにより、副電極層14Aを形成する（ステップS1041）。続いて、PTC機能を確保するための金属ペーストとして、高分子および導電性粒子を含む金属ペーストを準備する（ステップS1042）。この金属ペーストを準備する際には、例えば、高分子としてエポキシ樹脂、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）およびポリエチレン（PE）を含む群のうちの少なくとも1種を使用すると共に、導電性粒子としてニッケル（Ni）、銅（Cu）、アルミニウム（Al）、タングステン（W）、モリブデン（Mo）、亜鉛（Zn）、コバルト（Co）、白金（Pt）、金（Au）および銀（Ag）などの金属粒子、ならびに炭化タングステン（WC）、窒化チタン（TiN）、窒化ジルコニウム（ZrN）、炭化チタン（TiC）、ホウ化チタン（TiB₂）、ケイ化モリブデン（MoSi₂）およびホウ化タンタル（TaB₂）などの導電性セラミック粒子を含む群のうちの少なくとも1種を使用する。この導電性粒子として金属粒子を使用する場合には、例えば、フィラメント状の金属粒子を使用するのが好ましい。特に、金属ペーストを準備する際には、例えば、第1に、高分子が常温で液状である場合には、その液状の高分子をそのまま使用してもよいし、第2に、高分子が常温で液状でない場合には、その高分子を溶媒に溶解させて液状にすることにより使用してもよいし、第3に、高分子が常温で非常に硬く、その高分子を常温で溶解させる適当な溶媒が存在しない場合には、その高分子を加熱して低粘度化させることにより液状に近い状態にして使用してもよい。最後に、副電極層14Aの表面に金属ペーストを供給したのち、その金属ペーストを乾燥して膜化することにより、高分子中に導電性粒子が保持された構成を有するように、PTC機能を有する主電極層14Bを形成する（ステップS1043）。この金属ペーストの供給方法としては、例えば、塗布法（例えばスプレー法、ローラ法またはスピンコート法）、浸漬法（いわゆるディップ法）、あるいは印刷法（例えばスクリーン印刷またはタンポ印刷）などを使用可能である。これにより、副電極層14Aおよび主電極層14Bを含む2層構造を有するよう

20

30

40

【0045】

コンデンサ素子10を形成したのち、このコンデンサ素子10を使用して電解コンデンサを組み立てる。すなわち、例えば、コンデンサ素子10のうちの陽極11に陽極リードを接続させると共に、陰極14に陰極リードを接続させたのち（図4；ステップS105）、陽極リードおよび陰極リードの双方が部分的に露出するようにコンデンサ素子10の周囲をモールド樹脂で被覆する（図4；ステップS106）。これにより、コンデンサ素子10に陽極リードおよび陰極リードが接続され、それらの陽極リードおよび陰極リード

50

の双方が部分的に露出するようにコンデンサ素子 10 がモールド樹脂により周囲を覆われた構造を有する電解コンデンサが完成する。なお、コンデンサ素子 10 に陽極リードおよび陰極リードを接続させる際には、例えば、溶接処理またはかしめ加工を使用して直接的に接続させるようにしてもよいし、あるいは導電性接着剤を使用して間接的に接続させるようにしてもよい。

【0046】

本実施の形態に係る電解コンデンサの製造方法では、PTC機能を有するように陰極 14、具体的には主電極層 14B を形成したので、上記した PTC 機能の原理に基づき、陰極 14 のうちの主電極層 14B に PTC 機能が付与される。この場合には、電解コンデンサに PTC 機能を付与するためにコンデンサ素子に PTC サーミスタを接続させており、その PTC サーミスタの接続工程を要する分だけ電解コンデンサの製造工程が煩雑化すると共に製造工程数が増加してしまう従来の電解コンデンサの製造方法とは異なり、コンデンサ素子 10 に PTC サーミスタを接続させる工程が不要なため、その PTC サーミスタの接続工程に起因する電解コンデンサの製造工程の煩雑化および製造工程数の増加が防止される。しかも、この PTC 機能を有する主電極層 14B を形成するためには、その主電極層 14B の形成材料として PTC 機能を確保し得ない形成材料に代えて PTC 機能を確保し得る形成材料（高分子、導電性粒子）を使用するだけで済み、すなわち PTC 機能を確保するための形成材料を使用して主電極層 14B を形成する変更点だけで、PTC 機能を有していない現行の電解コンデンサの製造方法をそのまま流用して電解コンデンサを製造することが可能なため、電解コンデンサの製造工程が何ら煩雑化しない。したがって、PTC 機能を利用して短絡時の発熱に起因する電解コンデンサの破壊を防止しつつ、その電解コンデンサを容易に製造することが可能となるため、PTC 機能を有する電解コンデンサを可能な限り容易に製造することができる。この結果、PTC 機能を有する電解コンデンサの製造歩留まりを高めることにより生産性を確保することができる。

【0047】

また、上記した他、本実施の形態に係る電解コンデンサでは、陰極 14、具体的には陰極 14 の一部を構成する主電極層 14B が PTC 機能を有するようにしたので、コンデンサ素子にそのコンデンサ素子以外の構成部品として PTC サーミスタが外付けされた従来の電解コンデンサとは異なり、コンデンサ素子 10 のもともとの構成部品である陰極 14 が PTC 機能を有することとなる。この場合には、従来の場合とは異なり、電解コンデンサの構成部品を増やさずに PTC 機能が確保されるため、その PTC 機能を確保する上で電解コンデンサの構成の複雑化が防止される。したがって、可能な限り簡素な構成で PTC 機能を確保することができる。

【0048】

なお、本実施の形態では、PTC 機能を有する主電極層 14B を形成する際に、PTC 機能を確保するための材料（高分子、導電性粒子）を副電極層 14A の表面に供給して膜化することにより主電極層 14B を形成するようにしたが、必ずしもこれに限られるものではなく、例えば、図 5 に示したように、副電極層 14A 上で主電極層 14B を膜化形成する手法に代えて、別途形成した主電極層 14B を副電極層 14A に接続させるようにしてもよい。図 5 は電解コンデンサの製造方法に関する変形例を説明するためのものであり、図 4 に対応する製造工程の流れを示している。この電解コンデンサの製造方法では、図 1 ~ 図 3 および図 5 に示したように、陽極 11 を準備し（ステップ S201）、その陽極 11 上に誘電体層 12 および固体電解質層 13 を形成したのち（ステップ S202, S203）、その固体電解質層 13 上に、別途形成した主電極層 14B を含むように陰極 14 を形成する（ステップ S204）。具体的には、固体電解質層 13 上に副電極層 14A を形成したのち（ステップ S2041）、PTC 機能を確保するための材料（高分子、導電性粒子）をシート状に成形することにより導電性高分子シートを形成し（ステップ S2042）、その導電性高分子シートを主電極層 14B として副電極層 14A の表面に接続させることにより（ステップ S2043）、副電極層 14A および主電極層 14B を含む 2 層構造を有するように陰極 14 を形成する。この導電性高分子シートを副電極層 14A に

接続させる際には、例えば、副電極層 14 A に対する主電極層 14 B の接合性を確保するために、接続処理として熱圧着処理を使用するのが好ましい。これにより、陽極 11、誘電体層 12、固体電解質層 13 および陰極 14 (副電極層 14 A, 主電極層 14 B) がこの順に積層された積層構造を有するコンデンサ素子 10 が形成される。このうち、コンデンサ素子 10 のうちの陽極 11 および陰極 14 に陽極リードおよび陰極リードをそれぞれ接続させると共に (ステップ S 205)、陽極リードおよび陰極リードの双方が部分的に露出するようにコンデンサ素子 10 の周囲をモールド樹脂で被覆することにより (ステップ S 206)、電解コンデンサが完成する。この場合においても、陰極 14 のうちの主電極層 14 B に PTC 機能が付与されるため、上記実施の形態と同様の効果を得ることができる。なお、図 5 に示した電解コンデンサの製造方法に関する上記した以外の手順は、例えば、図 4 に示した場合と同様である。

10

【0049】

また、本実施の形態では、陰極 14 のうちの主電極層 14 B のみが PTC 機能を有するようにしたが、必ずしもこれに限られるものではなく、例えば、主電極層 14 B に代えて副電極層 14 A のみが PTC 機能を有するようにしてもよいし、あるいは副電極層 14 A および主電極層 14 B の双方が PTC 機能を有するようにしてもよい。主電極層 14 B に代えて副電極層 14 A のみが PTC 機能を有するようにする場合には、例えば、副電極層 14 A の形成材料 (PTC 機能を確保するための材料) として高分子および導電性粒子を含むカーボンペーストを使用し、上記実施の形態において主電極層 14 B を形成した場合と同様の工程を経て副電極層 14 A を形成することにより、その副電極層 14 A に PTC 機能を付与することが可能である。この場合には、例えば、高分子として上記実施の形態において説明した場合と同様の高分子を使用し、導電性粒子としてカーボンブラック (CB; Carbon Black) 粒子などのカーボン粒子を使用すると共に、主電極層 14 の形成材料 (PTC 機能を確保し得ない材料) として一般的な金属ペースト (例えば銀ペースト等) を使用する。なお、副電極層 14 A および主電極層 14 B の双方が PTC 機能を有するようにする場合には、例えば、上記した PTC 機能を有する副電極層 14 A と PTC 機能を有する主電極層 14 B とを組み合わせればよい。これらの場合においても、陰極 14 に PTC 機能が付与されるため、上記実施の形態と同様の効果を得ることができる。

20

【0050】

また、本実施の形態では、陰極 14 が 2 層構造 (副電極層 14 A, 主電極層 14 B) を有するようにしたが、必ずしもこれに限られるものではなく、その陰極 14 の積層構造数は 2 層以上の範囲で自由に変更可能である。この場合においても、陰極 14 が電極として機能し得るだけの抵抗特性を有すると共に PTC 機能を確保し得る限り、上記実施の形態と同様の効果を得ることができる。もちろん、この場合においても、例えば、陰極 14 の積層構造中の一部の層のみが PTC 機能を有するようにしてもよいし、あるいは積層構造中の全ての層が PTC 機能を有するようにしてもよい。

30

【0051】

また、本実施の形態では、PTC 機能を有する陰極 14 が積層構造 (副電極層 14 A, 主電極層 14 B) を有するようにしたが、必ずしもこれに限られるものではなく、例えば、図 6 に示したように、陰極 14 が単層構造を有するようにしてもよい。この場合には、上記実施の形態において説明した PTC 機能を有する主電極層 14 B に相当する構成となるように陰極 14 を構成してもよいし、あるいは上記変形例において説明した PTC 機能を有する副電極層 14 A に相当する構成となるように陰極 14 を構成してもよい。ただし、例えば、PTC 機能を有する副電極層 14 A に含まれる導電性粒子 (例えばカーボン粒子) と PTC 機能を有する主電極層 14 B に含まれる導電性粒子 (例えば金属粒子または導電性セラミック粒子) との間で抵抗特性を比較すると、導電性粒子に基づく抵抗値はカーボン粒子よりも金属粒子または導電性セラミック粒子において低くなるため、陰極 14 が PTC 機能と共に電極機能を担うことを考慮すれば、PTC 機能を有する主電極層 14 B に相当する構成となるように陰極 14 を構成するのが好ましい。この場合においても、上記実施の形態と同様の効果を得ることができる。なお、図 6 に示したコンデンサ素子 1

40

50

0 に関する上記以外の構成的特徴は、例えば、図 2 に示した場合と同様である。

【実施例】

【0052】

次に、本発明の具体的な実施例について説明する。

【0053】

上記実施の形態において説明した電解コンデンサの製造方法を使用して、電解コンデンサを製造した。すなわち、まず、陽極として、銅製の陽極リードが埋設されたタンタル粉末の焼結体（タンタル焼結体）を準備したのち、化成溶液中においてタンタル焼結体に電圧（= 5 V）を印加し、陽極酸化反応を進行させてタンタル皮膜を形成することにより、誘電体層を形成した。続いて、単量体、ドーパントおよび酸化剤を溶媒に分散させた単量体溶液を準備し、誘電体層を形成済みの陽極を単量体溶液に 30 秒間に渡って浸漬させることにより、その誘電体層の表面に単量体溶液を付着させたのち、陽極を 0.5 mm / 秒で引き上げて室温乾燥させた。続いて、単量体溶液に浸漬済みの陽極を乾燥器（温度 = 95）に投入して加熱し、その単量体溶液に含まれている酸化剤を使用して単量体を酸化重合させることにより、ドーパントがドーパされた導電性高分子を含むように固体電解質層を形成した。続いて、固体電解質層を覆うように副電極層を形成したのち、その副電極層を覆うように主電極層を形成することにより、これらの副電極層および主電極層を含む 2 層構造を有するように、PTC 機能を有する陰極を形成した。この際、陰極の PTC 機能として、120 ~ 150 の温度範囲内において抵抗が（常温の抵抗と比較して）約 100000 倍以上上昇するようにした。これにより、陽極、誘電体層、固体電解質層および陰極（副電極層、主電極層）がこの順に積層された積層構造を有するコンデンサ素子が形成された。最後に、導電性接着剤（銀接着剤）を使用してコンデンサ素子に銅製の陰極リードを接続させたのち、モールド樹脂としてエポキシ樹脂で陽極リードおよび陰極リードが部分的に露出するようにコンデンサ素子の周囲を覆うことにより、電解コンデンサが完成した。

10

20

【0054】

なお、固体電解質層の形成手順は、以下の通りである。すなわち、まず、単量体として 3,4-エチレンジオキシチオフエン（バイエル株式会社製 Baytron M（商品名））、ならびにドーパント兼酸化剤としてパラトルエンスルホン酸鉄（III）50%ブタノール溶液（バイエル株式会社製 Baytron C（商品名））を氷水で十分に冷却したのち、これらの単量体およびドーパント兼酸化剤をそれぞれ 0.867 g, 10.4 g 秤量し、氷水で冷却しながらマグネチックスターラーで混合・攪拌することにより単量体溶液を調製した。続いて、誘電体層を形成済みの陽極を単量体溶液に浸漬させることにより、その誘電体層の表面に単量体溶液を付着させた。続いて、単量体溶液が付着された誘電体層を室温下において 1 時間程度放置したのち、その単量体溶液を加熱して単量体を酸化重合させることにより、誘電体層を覆うように導電性高分子としてポリエチレンジオキシチオフエンを生成した。この際、加熱条件は加熱温度 = 100、加熱時間 = 15 分間とした。最後に、蒸留水を使用して導電性高分子を十分に洗浄することにより、未重合の単量体、過剰なドーパント、ならびに使用済みの酸化剤などを洗い流したのち、その導電性高分子を乾燥させた。なお、導電性高分子を形成する際には、上記した導電性高分子の生成手順を 3 回繰り返す。特に、酸化重合反応の完了時ごとに蒸留水やエタノールを使用して導電性高分子を洗浄することにより、未重合の単量体、余剰なドーパントならびに使用済みの酸化剤を随時除去した。これにより、導電性高分子を含む固体電解質層が形成された。

30

40

【0055】

上記した電解コンデンサの製造方法を使用して、PTC 機能を有する陰極（副電極層、主電極層）の構成を以下のように変化させながら本発明の電解コンデンサ（実施例 1 ~ 3）を製造したのち、その電解コンデンサの諸特性を調べた。なお、本発明の電解コンデンサの諸特性を調べる際には、その性能を比較評価するために、陰極の構成を以下のように設定することにより比較例の電解コンデンサ（比較例）を製造し、その電解コンデンサの諸特性も併せて調べた。

50

【0056】

(実施例1)

以下の手順を経ることにより、主電極層のみがPTC機能を有するように陰極を形成した。すなわち、副電極層の形成材料(カーボンペースト)として田中貴金属工業株式会社製のカーボンブラック(CB)ペースト TC-8263を使用し、固体電解質層の表面にカーボンペーストを塗布したのちに125で乾燥させることにより、副電極層を形成した。また、高分子および導電性粒子を含む混合材料をシート状に成形することにより導電性高分子シートを作製したのち、その導電性高分子シートを副電極層の表面に接続させることにより主電極層を形成した。この導電性高分子シートを作製する際には、高分子としてAtofina Chemicals社製のポリフッ化ビニリデン(PVDF) Kynar 7201 (融点=122~126, 比重=1.88)を使用すると共に、導電性粒子としてINCO Limited社製のフィラメント状ニッケルパウダ(Ni) Type 210(平均粒径=0.5 μ m~1.0 μ m, 見かけ密度=0.80g/cm³, 比表面積=1.50m²/g~2.50m²/g, 添加容量比(高分子:導電性粒子)=65:35)を使用し、150の混練ミル中で高分子および導電性粒子を加熱溶解して混練させたのち、その混練物を熱プレスして約0.2mmの厚さとなるようにシート状に成形することにより、導電性高分子シートを作製した。この導電性高分子シートの接続処理としては、熱圧着処理を使用した。

10

【0057】

(実施例2)

高分子として日本ポリエチレン株式会社製の直鎖状低密度ポリエチレン(L-LDPE; Linear-Low Density Polyethylene) UJ960(融点=127, 比重=0.921)を使用すると共に、導電性粒子として日本新金属株式会社製の炭化チタン(TiC) TiC-01(平均粒径=0.9 μ m~1.5 μ m, 添加容量比(高分子:導電性粒子)=68:32)を使用して導電性高分子シートを作製した点を除き、実施例1と同様の手順を経ることにより陰極を形成した。

20

【0058】

(実施例3)

以下の手順を経ることにより、副電極層のみがPTC機能を有するように陰極を形成した。すなわち、高分子および導電性粒子を含む混合材料をシート状に成形することにより導電性高分子シートを作製したのち、その導電性高分子シートを固体電解質層の表面に接続させることにより、副電極層を形成した。この導電性高分子シートを作製する際には、高分子として日本ポリエチレン株式会社製の高密度ポリエチレン(HDPE; High Density Polyethylene) HY540(融点=135, 比重=0.961)を使用すると共に、導電性粒子としてColumbian Chemicals Company社製のカーボンブラック(CB) Raven 430(添加容量比(高分子:導電性粒子)=67:33)を使用し、150の混練ミル中で高分子および導電性粒子を加熱溶解して混練させたのち、その混練物を熱プレスして約0.2mmの厚さとなるようにシート状に成形することにより、導電性高分子シートを作製した。この導電性高分子シートの接続処理としては、熱圧着処理を使用した。また、主電極層の形成材料(金属ペースト)として田中貴金属工業株式会社製の銀ペースト NH-1429Nを使用し、副電極層の表面に銀ペーストを塗布したのちに乾燥させることにより、主電極層を形成した。

30

40

【0059】

(比較例)

以下の手順を経ることにより、PTC機能を有しないように陰極を形成した。すなわち、副電極層の形成材料として実施例1で使用したカーボンペーストを使用し、そのカーボンペーストを固体電解質層の表面に塗布したのちに125で乾燥させることにより副電極層を形成すると共に、主電極層の形成材料として実施例3で使用した銀ペーストを使用し、その銀ペーストを副電極層の表面に塗布したのちに乾燥させることにより主電極層を形成した。

50

【0060】

これらの実施例1～3および比較例の電解コンデンサに関して作動試験を実施することにより、各電解コンデンサの作動特性を調べたところ、表1に示した結果が得られた。表1は電解コンデンサの作動特性を表しており、各電解コンデンサの作動特性結果を「評価」として「OK」または「NG」と示している。電解コンデンサの作動状況を調べる際には、各電解コンデンサに逆電圧(=30V)を印加したのちに目視で観察することにより、発火しなかったものを「OK」、発火したものを「NG」としてそれぞれ判定した。なお、表1には、参考までに、陰極(副電極層、主電極層)の構成(高分子、導電性粒子)、ならびに副電極層および主電極層のPTC機能の有無を併せて示している。

【0061】

10

【表1】

| | 副電極層 | | | 主電極層 | | | 評価 |
|------|---------------------|---------------------|-------|--------|--------------------|-------|----|
| | 高分子 | 導電性粒子 | PTC機能 | 高分子 | 導電性粒子 | PTC機能 | |
| 実施例1 | CB ^o -スト | | 無 | PVDF | Ni | 有 | OK |
| 実施例2 | CB ^o -スト | | 無 | L-LDPE | TiC | 有 | OK |
| 実施例3 | HDPE | CB | 有 | | 銀 ^o -スト | 無 | OK |
| 比較例 | | CB ^o -スト | 無 | | 銀 ^o -スト | 無 | NG |

20

30

40

【0062】

表1に示した結果から判るように、主電極層がPTC機能を有する実施例1, 2の電解コンデンサおよび副電極層がPTC機能を有する実施例3の電解コンデンサでは、逆電圧の印加に応じて短絡が生じたことに起因して瞬間的に過電流(短絡電流)が流れたが、P

50

TC機能を利用して過電流が直ちに抑制されたために発火しなかった。なお、実施例1～3の電解コンデンサに関して、PTC機能を有する主電極層または副電極層の抵抗変化を調べたところ、その抵抗は温度上昇に応じて1000倍以上上昇しており、PTC機能を発揮し得るだけの十分な抵抗変化率を有していた。これに対して、PTC機能を有していない比較例の電解コンデンサでは、逆電圧の印加に応じて短絡が生じたことに起因して過電流が流れると、PTC機能を有していないために過電流が継続的に流れることにより発熱したため、最終的に発火した。このことから、実施例1～3の電解コンデンサでは、PTC機能を利用することにより短絡時の発熱に起因する破壊を防止可能であることが確認された。

【0063】

なお、具体的にデータを示した上で説明しないが、副電極層および主電極層の双方がPTC機能を有するように製造した電解コンデンサ、具体的には実施例1,2の副電極層(PTC機能無)を実施例3の副電極層(PTC機能有)に置き換えた電解コンデンサ、あるいは実施例3の主電極層(PTC機能無)を実施例1,2の主電極層(PTC機能有)に置き換えた電解コンデンサの諸特性を調べたところ、いずれの電解コンデンサにおいても実施例1～3の電解コンデンサに関して得られた結果と同様の結果が得られた。このことから、副電極層および主電極層の双方がPTC機能を有するようにした場合においても、電解コンデンサを安定に製造可能であることが確認された。

【0064】

以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明はこれらの実施の形態や実施例に限定されず、PTC機能を有する陰極を備えるように電解コンデンサを構成または製造可能な限り、その電解コンデンサの構成、材質または寸法、ならびに電解コンデンサの製造手順等は自由に変更可能である。

【産業上の利用可能性】

【0065】

本発明に係る電解コンデンサおよびその製造方法は、電気的応答を生じる主要部(コンデンサ素子)が固体材料(導電性高分子)を含んで構成された固体電解コンデンサおよびその製造方法に適用することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【0066】

【図1】本発明の一実施の形態に係る電解コンデンサ(コンデンサ素子)の外観構成を表す外観図である。

【図2】図1に示した電解コンデンサのII-II線に沿った断面構成を拡大して表す断面図である。

【図3】図2に示した電解コンデンサの断面構成を部分的に拡大して表す断面図である。

【図4】本発明の一実施の形態に係る電解コンデンサの製造方法に関する製造工程の流れを説明するための流れ図である。

【図5】本発明の一実施の形態に係る電解コンデンサの製造方法に関する変形例を説明するための流れ図である。

【図6】本発明の一実施の形態に係る電解コンデンサの構成に関する変形例を表す断面図である。

【符号の説明】

【0067】

10...コンデンサ素子、11...陽極、12...誘電体層、12H...細孔、13...固体電解質層、14...陰極、14A...副電極層、14B...主電極層。

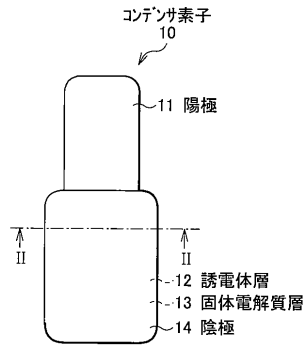
10

20

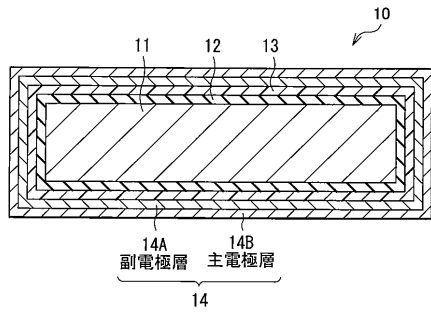
30

40

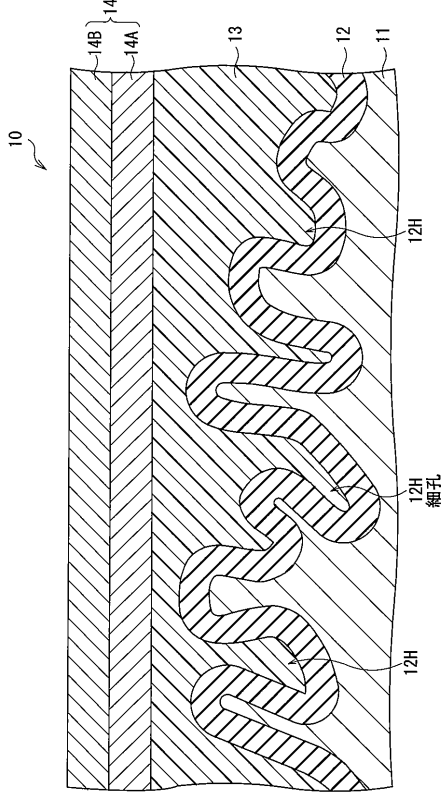
【図1】



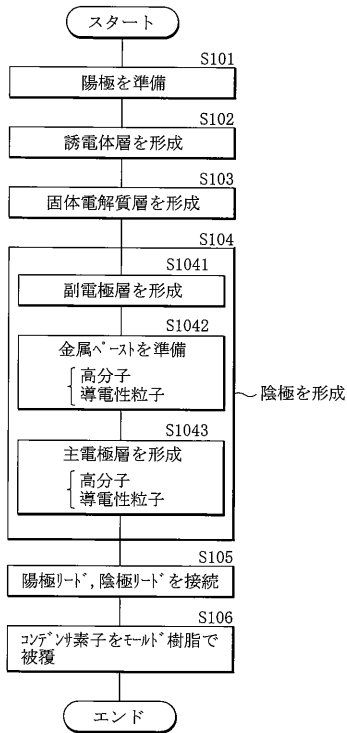
【図2】



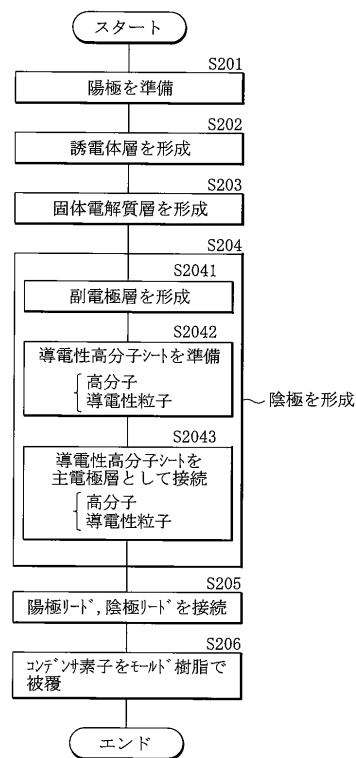
【図3】



【図4】



【図5】



【 図 6 】

