

(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2004-265927

(P2004-265927A)

(43) 公開日 平成16年9月24日(2004.9.24)

(51) Int.Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

H O 1 G 9/028

H O 1 G 9/02 3 3 1 H

H O 1 G 9/00

H O 1 G 9/14 A

H O 1 G 9/14

H O 1 G 9/02 3 3 1 G

H O 1 G 9/24 A

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2003-34737 (P2003-34737)

(22) 出願日 平成15年2月13日 (2003.2.13)

(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2 1 7 番地

(74) 代理人 100066728

弁理士 丸山 敏之

(74) 代理人 100100099

弁理士 宮野 孝雄

(74) 代理人 100111017

弁理士 北住 公一

(74) 代理人 100119596

弁理士 長塚 俊也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体電解コンデンサの製造方法

(57) 【要約】

【課題】より E S R の低いコンデンサを提供する。

【解決手段】固体電解コンデンサの製造方法は、アルコキシベンゼンスルホン酸金属塩、又はアルキルスルホン酸金属塩を酸化剤として、導電性高分子とともに溶媒に混合する工程と、該混合溶媒内に、コンデンサ素子2を浸漬し、熱重合反応により、コンデンサ素子2内に導電性高分子層を形成する工程を具えている。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

陽極側に誘電体酸化被膜を形成するとともに、内部に導電性高分子層が形成されたコンデンサ素子(2)を具える固体電解コンデンサの製造方法であって、
アルコキシベンゼンスルホン酸金属塩、又はアルキルスルホン酸金属塩を酸化剤として、
導電性高分子材料とともに溶媒に混合する工程と、
該混合溶媒内に、コンデンサ素子(2)を浸漬し、熱重合反応により、コンデンサ素子(2)内に導電性高分子層を形成する工程を具えた固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 2】

金属塩を構成する遷移金属は、第二鉄、第三鉄、銅、クロム、セリウム、マンガン、亜鉛の何れかである請求項 1 に記載の固体電解コンデンサの製造方法。 10

【請求項 3】

酸化剤として、アルコキシベンゼンスルホン酸金属塩又はアルキルスルホン酸金属塩から夫々 1 種以上を選択し、2 種以上を混合した金属塩を使用する請求項 1 又は 2 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】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、陽極箔と陰極箔を巻き取った固体電解コンデンサの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

図 2 は、従来の固体電解コンデンサ(1)の断面正面図であり、図 1 は、従来のコンデンサ素子(2)の斜視図である(例えば、特許文献 1 参照)。

これは、上面が開口したアルミニウム製のケース(3)内に、コンデンサ素子(2)を収納して、ゴム製のパッキング(30)にてケース(3)の開口を封止している。ケース(3)の上端部をカールしてパッキング(30)を固定し、ケース(3)の上面には、プラスチック製の座板(31)が取り付けられている。コンデンサ素子(2)から延びたリード線(21)(21)はパッキング(30)及び座板(31)を貫通した後、横向きに折曲されている。

コンデンサ素子(2)は、図 1 に示すように、誘電体酸化被膜を形成したアルミニウム箔である陽極箔(4)と、アルミニウム箔である陰極箔(5)とを、紙等の絶縁体であるセパレータ(6)を介してロール状に巻回して構成される。コンデンサ素子(2)の内部には、導電性高分子層が形成されている。陽極箔(4)と陰極箔(5)からは一対のリードタブ(25)(25)が引き出され、該リードタブ(25)(25)から前記リード線(21)(21)が延びている。 30

【0003】

コンデンサ素子(2)内に、導電性高分子層を形成する手順を以下に示す。まず、チオフェンである高分子材料を、エチルアルコールであるアルコール溶媒に溶かすとともに、金属塩等の酸化剤を加え、コンデンサ素子(2)を溶媒内に浸漬する。室温 - 約 300 にて熱重合反応を起こさせ、コンデンサ素子(2)内に導電性高分子層を生成する。 40

該高分子が導電性を持つのは、酸化剤の陰イオンが高分子構造内にドーパントとして取り込まれ、正孔が形成されるためである。尚、ポリチオフェンを導電性高分子として用いる固体電解コンデンサは、周知であるが(例えば、特許文献 2 参照)、高分子材料として、ピロール、アニリンを用いてもよい。また、ポリエチレンジオキシチオフェンを電解質とし、酸化剤に p - トルエンスルホン酸第三鉄を用いたものも知られている(例えば、特許文献 3 参照)。ポリエチレンジオキシチオフェンの重合反応速度が緩やかであるから、均一な導電性高分子から成る電解質層がコンデンサ素子(2)内に形成される。

【0004】

【特許文献 1】

特公平 4 - 19695 号(第 2 図)

【 0 0 0 5 】

【 特 許 文 献 2 】

特開平 2 - 1 5 6 1 1 号 (明 細 書 第 1 頁)

【 0 0 0 6 】

【 特 許 文 献 3 】

特開平 9 - 2 9 3 6 3 9 号 (明 細 書 『 0 0 3 2 』)

【 0 0 0 7 】

【 発 明 が 解 決 し よ う と す る 課 題 】

斯種コンデンサにあっては、市場から E S R (等価直列抵抗) を低くすることが求められている。ポリエチレンジオキシチオフエンを電解質としたコンデンサは、従来用いられてきたものではあるが、市場の要求を満たす E S R 特性が得られるものではない。また、コンデンサ (1) の静電容量及び寿命試験に於けるバラ付きが大きい故に、コンデンサ素子 (2) 内部で電解質が十分緻密且つ均一に形成されていないことが考えられる。

本発明の目的は、より E S R の低いコンデンサを提供することにある。

【 0 0 0 8 】

【 課 題 を 解 決 す る 為 の 手 段 】

固体電解コンデンサの製造方法は、アルコキシベンゼンスルホン酸、又はアルキルスルホン酸金属塩を酸化剤として、導電性高分子材料とともに溶媒に混合する工程と、該混合溶媒内に、コンデンサ素子 (2) を浸漬し、熱重合反応により、コンデンサ素子 (2) 内に導電性高分子層を形成する工程を具えている。

【 0 0 0 9 】

【 作 用 及 び 効 果 】

本例にあっては、酸化剤として、アルコキシベンゼンスルホン酸、又はアルキルスルホン酸金属塩を用いており、これにより、静電容量を低下させることなく、E S R を改善することができた。

この改善された理由として、以下のことが考えられる。トルエンスルホン酸のような芳香族スルホン酸金属塩のみを酸化剤として用いるよりも、アルコキシベンゼンスルホン酸金属塩、又はアルキルスルホン酸金属塩を用いることにより、酸化剤溶液の酸性度が高くなる。この結果、酸化剤の陰イオンが高分子構造内にドーパントとして取り込まれ易くなって、導電性高分子の重合効率が高くなり、コンデンサ素子 (2) 内の導電性高分子の充填率が上昇したことが考えられる。従って、コンデンサ素子 (2) 内部で電解質が十分緻密且つ均一に形成されていると推測される。

【 0 0 1 0 】

【 発 明 の 実 施 の 形 態 】

以下、本発明の一例を図を用いて詳述する。

固体電解コンデンサ (1) の全体形状は、図 2 に示す従来品と同様である。コンデンサ素子 (2) は、図 3 に示すように、化成被膜を形成したアルミニウム箔である陽極箔 (4) と、アルミニウム箔である陰極箔 (5) を、絶縁体であるセパレータ (6) を介してロール状に巻回し、テープ (2 6) で止めて構成される。コンデンサ素子 (2) の内部に導電性高分子層が形成されている。導電性高分子には、ポリチオフエン、ポリピロール、ポリアニリン等があるが、本例ではチオフエン系高分子を例示する。コンデンサ素子 (2) からは一對のリード線 (2 1) (2 1) が延びている。

【 0 0 1 1 】

固体電解コンデンサ (1) は、以下の手順で形成される。陽極箔 (4) は、アルミニウム製シートから切り出されて作成されるので、陽極箔 (4) の端面には、誘電体酸化被膜が形成されていない。従って、先ず、コンデンサ素子 (2) の切り口化成を行って、陽極箔 (4) の端面に誘電体酸化被膜を形成する。この後、巻取り素子 (2 0) を 2 8 0 ° で熱処理して、誘電体酸化被膜の特性を安定させる。

次に、希釈剤としてエチルアルコールを含む 3 , 4 - エチレンジオキシチオフエン及び酸化剤となる金属塩の混合溶液に、コンデンサ素子 (2) を浸漬する。

10

20

30

40

50

室温 - 約 300 にて熱重合反応を起こさせて、コンデンサ素子 (2) 内に導電性高分子層を形成し、コンデンサ素子 (2) が完成する。コンデンサ素子 (2) を前記ケース (3) に封入して、固体電解コンデンサ (1) が完成する。

【0012】

本例にあっては、酸化剤として、アルコキシ ($C_n H_{2n+1} O -$) ベンゼンスルホン酸、又はアルキル ($C_n H_{2n+1} -$) スルホン酸金属塩を用いたことに特徴がある。アルコキシベンゼンスルホン酸としては、メトキシベンゼンスルホン酸、アルキルスルホン酸としては、メタンスルホン酸を使用した。

出願人は、従来例及び実施例 1、2、3 として、酸化剤を違えて、コンデンサ素子 (2) を 20 ケずつ作成した。従来例及び実施例 1、2、3 にて用いた酸化剤を表 1 に示す。

10

【表 1】

	酸化剤の酸の種類	金属
従来例	$\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_3\text{H}$ <p>(p-トルエンスルホン酸)</p>	第二鉄
実施例 1	$\text{CH}_3\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_3\text{H}$ <p>(メトキシベンゼンスルホン酸)</p>	
実施例 2	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{SO}_3\text{H} \\ + \\ \text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_3\text{H} \end{array}$ <p>(p-トルエンスルホン酸とメタンスルホン酸)</p>	
実施例 3	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{SO}_3\text{H} \\ + \\ \text{CH}_3\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_3\text{H} \end{array}$ <p>(メトキシベンゼンスルホン酸とメタンスルホン酸)</p>	

10

20

30

40

【0013】

表 1 にて、従来例として p-トルエンスルホン酸第二鉄を酸化剤として、コンデンサ素子 (2) を作成した。次に、実施例 1 としてメトキシベンゼンスルホン酸第二鉄のみを酸化剤として、コンデンサ素子 (2) を作成した。実施例 2 として、p-トルエンスルホン酸第二鉄とメタンスルホン酸第二鉄の混合物を酸化剤として、コンデンサ素子 (2) を作成

50

した。実施例 3 として、メトキシベンゼンスルホン酸第二鉄にメタンスルホン酸第二鉄の混合物を酸化剤として、コンデンサ素子 (2) を作成した。各種のコンデンサ素子 (2) をケース (3) に入れて封口し、固体電解コンデンサ (1) を作成した。尚、溶媒は何れもエチルアルコールであり、導電性高分子は、3, 4 - エチレンジオキシチオフェンである。

コンデンサ (1) は、何れも定格電圧 4 V で、静電容量 150 μ F、ケース (3) の外形寸法が直径 6.3 mm で高さ 6.0 mm のコンデンサである。

【0014】

実施例及び従来例のコンデンサに 120 Hz の交流定格電圧を印加して、静電容量 (Cap、単位: μ F) を測定し、100 kHz の交流定格電圧を印加して、等価直列抵抗 (ESR、単位: m Ω) を測定した。測定結果を表 2 に示す。電気的特性値は、20 ケの平均値である。

10

【表 2】

	Cap	ESR
従来例	150	20
実施例 1	152	15
実施例 2	150	16
実施例 3	151	15

20

30

【0015】

上記の表 1 から、本例の方法にて、コンデンサ素子 (2) を製作すると、静電容量を低下させることなく、ESR を改善することができた。

この改善された理由として、以下のことが考えられる。トルエンスルホン酸のような芳香族スルホン酸金属塩のみを酸化剤として用いるよりも、メトキシベンゼンスルホン酸のようなアルコキシベンゼンスルホン酸金属塩、又はメタンスルホン酸のようなアルキルスルホン酸金属塩と芳香族スルホン酸金属塩の混合物を用いることにより、酸化剤溶液の酸性度が高くなる。この結果、酸化剤の陰イオンが高分子構造内にドーパントとして取り込まれ易くなって、導電性高分子の重合効率が高くなり、コンデンサ素子 (2) 内の導電性高分子の充填率が上昇したことが考えられる。

40

尚、アルコキシベンゼンスルホン酸には、メトキシベンゼンスルホン酸のみならず、エトキシベンゼンスルホン酸、ブトキシベンゼンスルホン酸がある。また、アルキルスルホン酸には、メタンスルホン酸のみならず、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、ブタンスルホン酸がある。一般に分子量の大きな酸を用いてコンデンサ素子 (2) を形成すると、耐熱性、熱安定性が向上し、特性が安定する傾向にある。

また、金属塩を構成する遷移金属には、第二鉄のみならず、第三鉄、銅、クロム、セリウム、マンガ、亜鉛がある。

50

【 0 0 1 6 】

上記実施例の説明は、本発明を説明するためのものであって、特許請求の範囲に記載の発明を限定し、或は範囲を減縮する様に解すべきではない。又、本発明の各部構成は上記実施例に限らず、特許請求の範囲に記載の技術的範囲内で種々の変形が可能であることは勿論である。

例えば、本例ではコンデンサ素子（２）を陽極箔（４）と陰極箔（５）を巻き取って構成したが、コンデンサ素子（２）を弁金属の焼結体又は板材の積層構造から構成してもよい。ここで、弁金属とは表面に酸化被膜を形成する金属であり、アルミニウム、タンタル、ニオブ等が該当する。また、ケース（３）の上面開口は、エポキシ樹脂で塞いでも構わない。更に、コンデンサの形状は、ラジアルリードタイプでもよい。

10

【図面の簡単な説明】

【図１】従来のコンデンサ素子の斜視図である。

【図２】従来の固体電解コンデンサの断面正面図である。

【符号の説明】

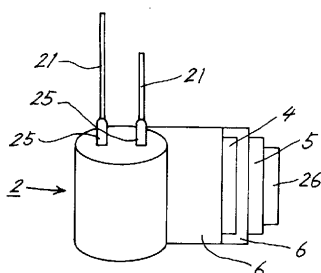
（２） コンデンサ素子

（４） 陽極箔

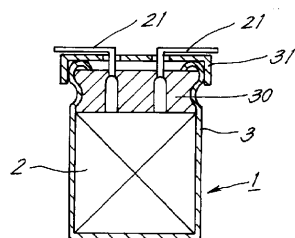
（５） 陰極箔

（６） セパレータ

【図１】



【図２】



フロントページの続き

- (72)発明者 吉満 聡
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 藤本 和雅
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