

(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2011-187935

(P2011-187935A)

(43) 公開日 平成23年9月22日(2011.9.22)

(51) Int.Cl. F I テーマコード (参考)
 HO 1 G 9/028 (2006.01) HO 1 G 9/02 3 3 1 H
 HO 1 G 9/02 3 3 1 C

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2011-13637 (P2011-13637)
 (22) 出願日 平成23年1月26日 (2011. 1. 26)
 (31) 優先権主張番号 特願2010-27479 (P2010-27479)
 (32) 優先日 平成22年2月10日 (2010. 2. 10)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000006035
 三菱レイヨン株式会社
 東京都港区港南一丁目6番4 1 号
 (72) 発明者 山崎 明
 神奈川県横浜市鶴見区大黒町 1 0 番 1 号
 三菱レイヨン株式会社横浜先端技術研究所
 内
 (72) 発明者 山東 丈夫
 神奈川県横浜市鶴見区大黒町 1 0 番 1 号
 三菱レイヨン株式会社横浜先端技術研究所
 内
 (72) 発明者 鶴澤 正志
 神奈川県横浜市鶴見区大黒町 1 0 番 1 号
 三菱レイヨン株式会社横浜先端技術研究所
 内

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】 固体電解コンデンサの製造方法の提供。

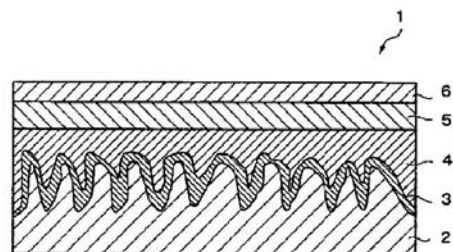
【解決手段】

水または含水有機溶媒と導電性高分子を含み、表面張力を 6 7 mN / m 未満の導電性組成物を用いて、下記工程 1 および 2 を有する固体電解コンデンサの製造方法。

[工程 1] 前記導電性組成物を、表面に陽極酸化皮膜を形成した多孔質の弁作用金属体上に塗布する工程

[工程 2] 塗布された前記導電性組成物を乾燥し、前記皮膜上に導電性高分子層を形成する工程

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水または含水有機溶媒と導電性高分子を含み、表面張力を 67 mN/m 未満の導電性組成物を用いて、下記工程 1 および 2 を有する固体電解コンデンサの製造方法。

[工程 1] 前記導電性組成物を、表面に陽極酸化皮膜を形成した多孔質の弁作用金属体上に塗布する工程

[工程 2] 塗布された前記導電性組成物を乾燥し、前記陽極酸化皮膜上に導電性高分子層を形成する工程

【請求項 2】

前記含水有機溶媒が、有機溶剤の含有量が 4 質量% 以上 70 質量% 未満である、請求項 1 記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 3】

水または含水有機溶媒と導電性高分子を含む導電性組成物を用いて、下記工程 1 ~ 3 を有する固体電解コンデンサの製造方法。

[工程 1] 表面に陽極酸化皮膜を形成した多孔質の弁作用金属体上に、有機溶剤を含む溶液を塗布する工程

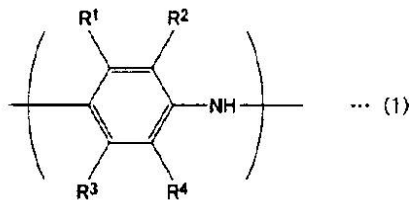
[工程 2] 前記導電性組成物を、前記弁作用金属体上に塗布する工程

[工程 3] 塗布された前記導電性組成物を乾燥し、前記陽極酸化皮膜上に導電性高分子層を形成する工程

【請求項 4】

前記導電性高分子が、下記一般式 (1) で表される繰り返し単位を有する請求項 1 または請求項 2 に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【化 1】

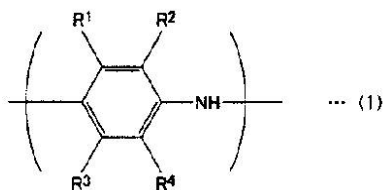


式 (1) 中、 $R^1 \sim R^4$ は、各々独立に、 $-H$ 、炭素数 1 ~ 24 の直鎖もしくは分岐のアルキル基、炭素数 1 ~ 24 の直鎖もしくは分岐のアルコキシ基、酸性基、水酸基、ニトロ基、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ または $-I$ であり、 $R^1 \sim R^4$ のうちの少なくとも一つは酸性基である。ここで、酸性基とはスルホン酸基またはカルボキシ基である。

【請求項 5】

前記導電性高分子が、下記一般式 (1) で表される繰り返し単位を有する請求項 3 に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【化 1】



式 (1) 中、 $R^1 \sim R^4$ は、各々独立に、 $-H$ 、炭素数 1 ~ 24 の直鎖もしくは分岐のアルキル基、炭素数 1 ~ 24 の直鎖もしくは分岐のアルコキシ基、酸性基、水酸基、ニトロ基、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ または $-I$ であり、 $R^1 \sim R^4$ のうちの少なくとも一つは酸性基である。ここで、酸性基とはスルホン酸基またはカルボキシ基である。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、固体電解質として導電性高分子層を備えた固体電解コンデンサの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、アルミニウム、ニオブ、タンタル、チタン、マグネシウムなどの弁作用を有する多孔質の金属体からなる陽極体の表面に、陽極酸化法により陽極酸化皮膜を形成し、次いで前記陽極酸化皮膜上に導電性高分子層をさらに形成して、この導電性高分子層を固体電解質として用いる固体電解コンデンサが開発されている。

10

このような固体電解コンデンサは、固体電解質として二酸化マンガンをを用いた従来の固体電解コンデンサと比較して、固体電解質の導電率が10～100倍高く、またESR（等価直列抵抗）を大きく減少させることが可能であり、小型電子機器の高周波ノイズの吸収用など様々な用途への応用が期待されている。

【0003】

一般的に、固体電解コンデンサの固体電解質として用いられる導電性高分子層を陽極酸化皮膜上に形成する方法としては、化学酸化重合法や、電解重合法が用いられている。

化学酸化重合法は、3,4-エチレンジオキシチオフェン（EDOT）、ピロール、アニリンなどの導電性高分子のモノマーと、酸化剤やドーパント（導電補助剤）を含む溶液に、表面に陽極酸化皮膜が形成された金属体（陽極体）を浸漬させ、陽極酸化皮膜においてモノマーと酸化剤とを直接反応させて導電性高分子層を形成させる方法である。

20

一方、電解重合法は、予め陽極酸化皮膜上に導電性の下地層を形成しておき、該下地層上に導電性高分子のモノマーおよびドーパントを含む電解質液を塗布して塗膜を形成し、該塗膜と下地層との間に電圧を印加して導電性高分子層を形成する方法である。

【0004】

例えば、特許文献1には、化学酸化重合法による導電性高分子層の形成方法が開示されている。具体的には、EDOTと、酸化剤およびドーパントを兼ねるp-トルエンスルホン酸鉄(III)とを有機溶媒に溶解させた溶液を、表面酸化が施されたアルミニウム電極の表面に塗布して高分子塗膜を形成した上で、有機溶媒を除去して導電性高分子層を形成している。

30

また、特許文献2には、化学酸化重合法により形成されたポリピロールもしくはポリアニリンの導電性高分子層を下地とし、該下地の表面に同質の導電性高分子層を電解重合法によってさらに形成する方法が開示されている。

【0005】

しかし、これら化学酸化重合法や電解重合法は、陽極酸化皮膜上で重合反応を進行させるため、固体電解コンデンサの製造工程を制御するのが困難となることがあった。

そこで、陽極酸化皮膜上で化学酸化重合を行わずに導電性高分子層を形成するスラリーポリマー塗布法が提案されている。スラリーポリマー塗布法は、予めモノマーを重合させてポリマー（導電性高分子）とし、該ポリマーを含む分散液を陽極酸化皮膜上に含浸させて乾燥し、塗膜とすることにより導電性高分子層を形成する方法である。

40

スラリーポリマー塗布法は、化学酸化重合法や電解重合法とは異なり、陽極酸化皮膜上で重合反応を進行させるのではなく、予めモノマーと酸化剤とドーパントを化学酸化させて重合反応が完了した導電性高分子を用いる。従って、重合反応を陽極酸化皮膜上で行う必要がないため、製造工程の制御が比較的容易であるという特徴を有する。

【0006】

ところで、陽極酸化皮膜内部への導電性高分子の分散液の含浸性と、導電性高分子の分子量の大きさとの間には相反関係があることが知られている。一方、スラリーポリマー塗布法によって形成される塗膜の導電率は、導電性高分子の分子量に比例する傾向がある。

従って、スラリーポリマー塗布法により導電性高分子層を形成する場合に、その導電率を上げてESRを低下させるためには、分子量の大きな導電性高分子を用いればよい。

50

【0007】

しかし、上述したように、分子量の大きな導電性高分子の分散液は、陽極酸化皮膜内部への含浸性が低いので、陽極酸化皮膜の微細な凹凸の内部には導電性高分子層が形成されにくく、表層のみに導電性高分子層が形成されるため、得られる固体電解コンデンサの静電容量が低くなるという問題があった。

【0008】

そこで、導電性高分子層を少なくとも2段階に分けて形成する方法が提案されている。この方法では、まず化学酸化重合法により陽極酸化皮膜上に第一の導電性高分子層を形成し、ついでスラリーポリマー塗布法により、分子量が大きく導電性の高い導電性高分子の分散液を用いて、高導電率の第二の導電性高分子層を形成する。

10

【0009】

このように、スラリーポリマー塗布法を用いる場合でも、静電容量を確保したり、導電性高分子層の導電率を高めたりするためには、予め化学酸化重合を行って2段階に分けて導電性高分子層を形成する必要があった。また、化学酸化重合による第一の導電性高分子層の形成は、通常、モノマー、酸化剤、ドーパントを含む溶液に金属体を浸漬させる工程を複数回行うため、製造工程が煩雑になり製品管理上の問題が生じることがあった。

【0010】

そこで、製造工程の制御性に優れた固体電解コンデンサの製造方法として、例えば特許文献3には、表面に陽極酸化皮膜を形成した多孔質の弁作用金属体に、ポリエチレンジオキシチオフエンとポリスチレンスルホン酸の水分散体を、吐出機を用いて塗布した後、水洗浄する方法が開示されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】特許第3040113号公報

【特許文献2】特公平3-61331号公報

【特許文献3】特開2009-147122号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

30

しかしながら、特許文献3に記載のように吐出機を用いる方法は、機械装置の初期投資が嵩む上、比較的高価な導電性高分子の利用率が低いため、無駄が増えコスト高になりやすかった。

また、ポリジオキシチオフエンは、分子量は小さいものの水や有機溶剤に難溶であり、分散液中で凝集しやすく、陽極酸化皮膜の微細な凹凸の内部に含浸しにくかった。

【0013】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、静電容量が高く、高導電率の導電性高分子層を備えた固体電解コンデンサを、制御性のよい製造工程により製造できる方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

40

【0014】

本発明者らは鋭意検討した結果、水や有機溶剤に溶けやすい導電性高分子を用いることで、導電性高分子を分散液ではなく水や有機溶剤に溶解した状態（ポリマー溶液）で使用できるため、導電性高分子が陽極酸化皮膜の微細な凹凸の内部へ含浸しやすくなることを見出した。

しかし、近年、多孔質の金属体はさらに微細化されていたり、様々な形態の微細孔を有していたりする。従って、このような金属体の表面に形成された陽極酸化皮膜も内部はより微細で複雑であり、該陽極酸化皮膜の内部に導電性高分子を含浸させるには、上述したポリマー溶液を単に用いるだけでは不十分であった。

そこで、さらに検討を重ねた結果、ポリマー溶液の表面張力を規定することで、陽極酸

50

化皮膜の微細な凹凸の内部への含浸性が著しく改善されることを見出し、本発明を完成するに至った。

なお、本発明において、「含浸（性）」とは、可溶性導電性高分子が、コンデンサ素子の陽極酸化皮膜の微細な凹凸の内部に浸漬（浸透）すること、あるいは、該陽極酸化皮膜の微細な凹凸の内部にどの程度浸漬（浸透）しているかを示すものである。

含浸性は、例えば、コンデンサ素子の断面を、走査型電子顕微鏡等で観察することにより、相対的に評価することができる。

【 0 0 1 5 】

すなわち、本発明の第一の観点は、水または含水有機溶媒と導電性高分子を含み、表面張力を 6 7 m N / m 未満の導電性組成物を用いて、下記工程 1 および 2 を有する固体電解コンデンサの製造方法である。

[工程 1] 前記導電性組成物を、表面に陽極酸化皮膜を形成した多孔質の弁作用金属体上に塗布する工程

[工程 2] 塗布された前記導電性組成物を乾燥し、前記陽極酸化皮膜上に導電性高分子層を形成する工程

【 0 0 1 6 】

また、本発明の第二の観点は、前記含水有機溶媒が、有機溶剤の含有量が 4 質量%以上 7 0 質量% 未満である前記固体電解コンデンサの製造方法であり、第三の観点は、水または含水有機溶媒と導電性高分子を含む導電性組成物を用いて、下記工程 1 ~ 3 を有する固体電解コンデンサの製造方法である。

[工程 1] 表面に陽極酸化皮膜を形成した多孔質の弁作用金属体上に、有機溶剤を含む溶液を塗布する工程

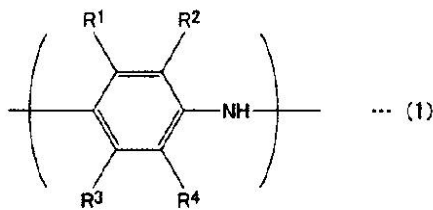
[工程 2] 前記導電性組成物を、前記弁作用金属体上に塗布する工程

[工程 3] 塗布された前記導電性組成物を乾燥し、前記陽極酸化皮膜上に導電性高分子層を形成する工程

【 0 0 1 7 】

さらに、本発明の第四の観点は、前記導電性高分子が、下記一般式 (1) で表される繰り返し単位を有する前記固体電解コンデンサの製造方法である。

【 化 1 】



式 (1) 中、 $R^1 \sim R^4$ は、各々独立に、- H、炭素数 1 ~ 2 4 の直鎖もしくは分岐のアルキル基、炭素数 1 ~ 2 4 の直鎖もしくは分岐のアルコキシ基、酸性基、水酸基、ニトロ基、- F、- Cl、- Br または - I であり、 $R^1 \sim R^4$ のうちの少なくとも一つは酸性基である。ここで、酸性基とはスルホン酸基またはカルボキシ基である。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 8 】

本発明の固体電解コンデンサの製造方法によれば、静電容量が高く、高導電率の導電性高分子層を備えた固体電解コンデンサを、制御性のよい製造工程により製造できる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 9 】

【 図 1 】 図 1 は固体電解コンデンサ素子の概略構成図である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 0 】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0021】

<弁作用金属体>

弁作用金属体は、導電性を有し、かつ多孔質である。このような弁作用金属体としては、固体電解コンデンサに用いられる通常の電極を使用でき、具体的にはアルミニウム、タンタル、ニオブ、ニッケル等の金属材料（被膜形成金属）からなる電極が挙げられる。その形態としては、金属箔、金属焼結体などが挙げられる。

なお、本発明において「導電性」とは、 10^9 ・cm以下の体積抵抗率を有することである。

【0022】

<陽極酸化皮膜>

陽極酸化皮膜は、弁作用金属体を陽極酸化して形成されたものである。

多孔質の弁作用金属体を陽極酸化して形成される陽極酸化皮膜は、図1に示すように弁作用金属体の表面状態を反映し、表面が微細な凹凸状となっている。この凹凸の周期は、弁作用金属体の種類などに依存するが、通常、200nm以下程度である。また、凹凸を形成する凹部（微細孔）の深さは、弁作用金属体の種類などに特に依存しやすいので一概には決められないが、例えばアルミニウムを用いる場合、凹部の深さは数十nm～1μm程度である。

【0023】

<導電性高分子層>

導電性高分子層は、水または有機溶剤に可溶性導電性高分子（以下、「可溶性導電性高分子」という。）を含む。

可溶性導電性高分子としては、水または有機溶剤に溶解するものであれば特に限定されないが、スルホン酸基（ $-SO_3H$ ）および/またはカルボキシ基（ $-COOH$ ）を有するものが、溶解性の観点で好ましく用いられる。なお、可溶性導電性高分子において、スルホン酸基、カルボキシ基は、それぞれ、酸の状態（ $-SO_3H$ 、 $-COOH$ ）で含まれていてもよく、イオンの状態（ $-SO_3^-$ 、 $-COO^-$ ）で含まれていてもよい。

本発明において「可溶」とは、10gの水または有機溶剤（液温25℃）に、0.1g以上均一に溶解することを意味する。

【0024】

可溶性導電性高分子としては、例えば特開昭61-197633号公報、特開昭63-39916号公報、特開平01-301714号公報、特開平05-504153号公報、特開平05-503953号公報、特開平04-32848号公報、特開平04-328181号公報、特開平06-145386号公報、特開平06-56987号公報、特開平05-226238号公報、特開平05-178989号公報、特開平06-293828号公報、特開平07-118524号公報、特開平06-32845号公報、特開平06-87949号公報、特開平06-256516号公報、特開平07-41756号公報、特開平07-48436号公報、特開平04-268331号公報に示された水溶性導電性高分子が挙げられる。

【0025】

また、可溶性導電性高分子としては、導電性の観点から、下記一般式(1)で表される繰り返し単位を有する化合物が好ましい。

【0026】

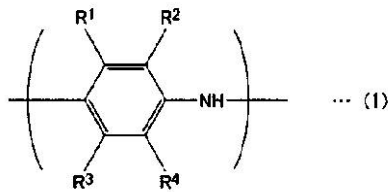
10

20

30

40

【化 2】



【0027】

式(1)中、 $R^1 \sim R^4$ は、各々独立に、 $-H$ 、炭素数1～24の直鎖もしくは分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖もしくは分岐のアルコキシ基、酸性基、水酸基、ニトロ基、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ または $-I$ であり、 $R^1 \sim R^4$ のうちの少なくとも一つは酸性基である。

10

ここで、酸性基とはスルホン酸基またはカルボキシ基である。つまり、式(1)中、 $R^1 \sim R^4$ のうちの少なくとも一つは、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-COOH$ または $-COO^-$ である。特に、製造が容易な点で、 $R^1 \sim R^4$ のうち、いずれか一つが炭素数1～4の直鎖または分岐のアルコキシ基であり、他のいずれか一つが $-SO_3^-$ または $-SO_3H$ であり、残りが H であるものが好ましい。

【0028】

可溶性導電性高分子は、当該可溶性導電性高分子を構成する全繰り返し単位(100モル%)のうち、上記一般式(1)で表される繰り返し単位を20～100モル%含有することが好ましく、50～100モル%含有することがより好ましく、 pH に関係なく水および有機溶剤への溶解性に優れる点で、100モル%含有することが特に好ましい。

20

また、可溶性導電性高分子は、導電性に優れる観点で、上記一般式(1)で表される繰り返し単位を1分子中に10以上含有することが好ましい。

【0029】

上記一般式(1)で表される繰り返し単位を有する化合物としては、溶解性に優れる点で、ポリ(2-スルホ-5-メトキシ-1,4-イミノフェニレン)が特に好ましい。

【0030】

可溶性導電性高分子は、質量平均分子量が3000～1000000であることが好ましく、3000～50000であることがより好ましい。可溶性導電性高分子の質量平均分子量が3000以上であれば、導電性、成膜性および膜強度に優れる。可溶性導電性高分子の質量平均分子量が100000以下であれば、水および有機溶剤への溶解性に優れる。

30

なお、可溶性導電性高分子の質量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により分子量を測定し、ポリエチレングリコール換算した値である。

【0031】

可溶性導電性高分子は、化学重合または電解重合などの各種合成法によって得られる。また、例えば特開平7-196791号公報、特開平7-324132号公報に記載の合成方法により製造することもできる。

40

【0032】

導電性高分子層は、可溶性導電性高分子の他に、可溶性導電性高分子以外の導電性高分子(他の導電性高分子)や、界面活性剤等の添加剤など、他の材料などを含有してもよい。

他の導電性高分子としては、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)、ポリピロール、ポリアニリンなどが挙げられる。

【0033】

界面活性剤としては、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤、非イオン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤などが挙げられる。

【0034】

50

アニオン界面活性剤としては、例えば、アルキルスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルカルボン酸、アルキルナフタレンスルホン酸、 α -オレフィンスルホン酸、ジアルキルスルホコハク酸、 α -スルホン化脂肪酸、N-メチル-N-オレイルタウリン、石油スルホン酸、アルキル硫酸、硫酸化油脂、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル硫酸、アルキルリン酸、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物およびこれらの塩などが挙げられる。

カチオン系界面活性剤としては、例えば第一～第三脂肪アミン、四級アンモニウム、テトラアルキルアンモニウム、トリアルキルベンジルアンモニウムアルキルピリジニウム、2-アルキル-1-アルキル-1-ヒドロキシエチルイミダゾリニウム、N,N-ジアルキルモルホリニウム、ポリエチレンポリアミン脂肪酸アミド、ポリエチレンポリアミン脂肪酸アミドの尿素縮合物、ポリエチレンポリアミン脂肪酸アミドの尿素縮合物の第四級アンモニウムおよびこれらの塩などが挙げられる。

両性界面活性剤としては、例えば、N,N-ジメチル-N-アルキル-N-カルボキシメチルアンモニウムベタイン、N,N,N-トリアルキル-N-スルホアルキレンアンモニウムベタイン、N,N-ジアルキル-N,N-ビスポリオキシエチレンアンモニウム硫酸エステルベタイン、2-アルキル-1-カルボキシメチル-1-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインなどのベタイン類、N,N-ジアルキルアミノアルキレンカルボン酸塩などのアミノカルボン酸類などが挙げられる。

非イオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンアルキルエーテル、多価アルコール脂肪酸部分エステル、ポリオキシエチレン多価アルコール脂肪酸部分エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン化ヒマシ油、脂肪酸ジエタノールアミド、ポリオキシエチレンアルキルアミン、トリエタノールアミン脂肪酸部分エステル、トリアルキルアミンオキサイドなどが挙げられる。

フッ素系界面活性剤としては、例えば、フルオロアルキルカルボン酸、パーフルオロアルキルカルボン酸、パーフルオロアルキルベンゼンスルホン酸、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノールなどが挙げられる。

ここで、アルキル基は炭素数1～24が好ましく、炭素数3～18がより好ましい。

これら界面活性剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0035】

導電性高分子層が界面活性剤を含有する場合、その含有量は、可溶性導電性高分子100質量部に対して0.001～5質量部が好ましい。界面活性剤の含有量が0.001質量部以上であれば、詳しくは後述するが、導電性高分子層の形成に用いる、可溶性導電性高分子が溶媒に溶解した導電性組成物の表面張力を低下させることができる。その結果、陽極酸化皮膜の微細な凹凸の内部への含浸性が向上し、導電性高分子層の導電率が高まる。一方、界面活性剤の含有量が5質量部以下であれば、導電性を良好に維持できる。

【0036】

<グラファイト層>

グラファイト層は、グラファイト液を導電性高分子層上に塗布、または陽極酸化皮膜および導電性高分子層が順次形成された弁作用金属体をグラファイト液に浸漬して形成されたものである。

【0037】

<金属層>

金属層としては、接着銀などの銀層の他、アルミ電極、タンタル電極、ニオブ電極、アルミニウム電極、チタン電極、ジルコニウム電極、マグネシウム電極、ハフニウム電極などが挙げられる。

【0038】

10

20

30

40

50

< 固体電解コンデンサの製造方法 >

本発明の固体電解コンデンサの製造方法は、弁作用金属体上に形成された陽極酸化皮膜上に、導電性高分子層を形成する工程を有する。

本発明においては、導電性高分子層を形成する工程以外の工程は、公知の技術により行われる。例えば、図1に示す固体電解コンデンサを製造する場合、アルミニウム箔などの弁作用金属体の表層近傍をエッチングにより多孔質体化した後、陽極酸化により陽極酸化皮膜を形成する。ついで、陽極酸化皮膜上に導電性高分子層を形成した後、これをグラファイト液に浸漬させて、またはグラファイト液を塗布して導電性高分子層上にグラファイト層を形成し、さらにグラファイト層上に金属層を形成する。さらに、陰極部および陽極部（いずれも図示略）に外部端子（図示略）を接続して外装し、固体電解コンデンサとする。

10

【0039】

ここで、導電性高分子層を形成する工程について、詳しく説明する。

導電性高分子層は、弁作用金属体上に形成された陽極酸化皮膜上に、上述した可溶性導電性高分子を含む溶液（導電性組成物）を塗装し、陽極酸化皮膜の微細な凹凸の内部に可溶性導電性高分子を含浸させた後、乾燥することで形成できる。

【0040】

< 塗布 >

本発明で、塗布とは膜を形成させる事を指し、塗装や浸漬も塗布に含まれる。

【0041】

導電性組成物は、可溶性導電性高分子、および必要に応じて他の導電性高分子や、界面活性剤などの添加剤を溶媒に溶解することで得られる。

本発明の一実施態様において、導電性組成物は、表面張力が67mN/m未満になるように調整する。

導電性組成物の表面張力が67mN/m未満であれば、陽極酸化皮膜が形成された弁作用金属体に対する濡れ性が向上するため、分子量の大きい可溶性導電性高分子を用いても、可溶性導電性高分子は陽極酸化皮膜の表面に堆積することなく、微細な凹凸の内部へ含浸させることができる。

導電性組成物の表面張力は、含浸性の観点から、67mN/m未満、特に、60mN/m以下が好ましい。

20

30

【0042】

導電性組成物の表面張力は、可溶性導電性高分子の種類や量、溶媒の種類などによって調整できる。

導電性組成物に用いる溶媒としては、詳しくは後述するが、水、有機溶剤、水と有機溶剤の混合溶媒を用いる。例えば溶媒として混合溶媒を用いる場合、有機溶剤の割合が多くなるに連れて、導電性組成物の表面張力は低くなる傾向にある。

また、導電性組成物の表面張力は、前記界面活性剤を配合することでも調整できる。特に、溶剤として水のみを用いる場合は、導電性組成物の表面張力が高くなる傾向にある。そのような場合は、界面活性剤を配合することで表面張力を低下させることができる。

【0043】

なお、導電性組成物の表面張力は、自動表面張力計（協和界面科学株式会社 C B V P - Z型）を用いて、プレート法（ウィルヘルミ法）で測定した。

すなわち、測定子（白金プレート）を測定溶液につけて、測定子が溶液に引っ張られる力（表面張力）と測定子を固定しているバネの力が釣りあったときの、測定子が溶液に沈んだ変位から、表面張力を測定した。

【0044】

導電性組成物に用いる溶媒としては、上述したように、水、有機溶剤、水と有機溶剤の混合溶媒が挙げられる。

有機溶剤としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、プロピルアルコール、ブタノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、エチルイソブチ

40

50

ルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；エチレングリコール、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル等のエチレングリコール類；プロピレングリコール、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールブチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテル等のプロピレングリコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン等のピロリドン類；乳酸メチル、乳酸エチル、 γ -メトキシイソ酪酸メチル、 γ -ヒドロキシイソ酪酸メチル等のヒドロキシエステル類や γ -ブチロラクトンなどが挙げられる。これら有機溶剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。導電性高分子の溶解性の観点から、有機溶剤の含有量として、好ましくは4質量%~70質量%、更に好ましくは10質量%~50質量%である。

水への可溶性及び取り扱いの観点から、好ましくはメタノールやイソプロプルアルコールなどのアルコール類が好ましい。

【0045】

導電性組成物における可溶性導電性高分子と溶媒との配合割合は、溶媒100質量部に対して、可溶性導電性高分子の割合が0.5~20質量部であることが好ましく、より好ましくは1~15質量部である。可溶性導電性高分子の割合が0.5質量部以上であれば、十分な膜厚の導電性高分子層を形成できる。一方、可溶性導電性高分子の割合が20質量部以下であれば、導電性組成物中で可溶性導電性高分子が凝集するのを抑制でき、導電性組成物が高粘度化しにくくなり、可溶性導電性高分子が陽極酸化皮膜の微細な凹凸の内部により含浸しやすくなる。

【0046】

導電性組成物の塗装方法としては、ディップコート法、刷毛塗り法、スピンコート法、キャスト法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、スプレーコート法、フローコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等などが挙げられる。特に、操作が容易である点で、ディップコート法（浸漬法）が好ましい。

ディップコート法により導電性組成物を塗装する場合、導電性組成物への浸漬時間は、作業の効率性から1~30分が好ましい。

【0047】

また、本発明の一実施態様として、弁作用金属体上に形成された陽極酸化皮膜上に、導電性高分子層を形成する工程としては、導電性組成物における可溶性導電性高分子と溶媒を混合してから塗布させる方法と、溶剤を弁作用金属体上に形成された陽極酸化皮膜に先に塗布させた後に、可溶性導電性高分子溶液を塗布させて、陽極酸化皮膜上で混合させる二つが考えられる。

【0048】

<有機溶剤塗布（先漬け）工程>

本発明の更なる態様は、弁作用金属体上に形成された陽極酸化皮膜上に、有機溶剤を塗布（先漬け）し、その後、上記導電性組成物を、弁作用金属体上に形成された陽極酸化皮膜上に塗布し、次いで、塗布された前記導電性組成物を乾燥し、前記陽極酸化皮膜上に導電性高分子層を形成する方法である。

当該方法を用いる場合には、導電性組成物は、表面張力が67mN/m未満である必要はない。有機溶剤を先漬けすることにより、表面張力が67mN/mを超える導電性組成物を用いても、可溶性導電性高分子は陽極酸化皮膜の表面に堆積することなく、微細な凹凸の内部へ含浸させることができる。

なお、当該方法に用いられる有機溶剤は、上述した導電性組成物に用いられる有機溶剤と同様のものを用いることができる。

【0049】

スプレーコート法などは、外部からの物理的な力によって可溶性導電性高分子を陽極酸化皮膜の微細な凹凸の内部に含浸させることが可能であるが、機械装置の初期投資が嵩ん

だり、導電性組成物が陽極酸化皮膜以外の部分に飛び散りやすく可溶性導電性高分子の利用率が低下したりしやすい。

しかし、本発明であれば、前記導電性組成物を用いて塗装を行うので、可溶性導電性高分子が陽極酸化皮膜の微細な凹凸の内部に含浸しやすい。従って、スプレーコート法などを用いなくても、操作が容易で、初期投資がかかりにくく、しかも可溶性導電性高分子を無駄なく利用できるディップコート法を使用でき、経済的にも有益である。

【0050】

導電性組成物を塗装した後の乾燥方法としては、加熱乾燥が好ましいが、他にも例えば風乾や、スピンさせて物理的に乾燥させる方法などを用いてもよい。

また、乾燥条件は、可溶性導電性高分子や溶媒の種類により決定されるが、通常、乾燥温度は溶媒を乾燥させる観点から20～190℃が好ましく、乾燥時間は1～30分が好ましい。

【0051】

以上説明したように、本発明によれば、多孔質の弁作用金属体上に形成された陽極酸化皮膜上に、可溶性導電性高分子を含み、表面張力を規定した導電性組成物を塗装して導電性高分子層を形成するので、分子量の大きい可溶性導電性高分子を用いても、陽極酸化皮膜の微細な凹凸の内部へ十分に含浸する。よって、陽極酸化皮膜上に高導電率の導電性高分子層を形成できる。

【0052】

特に、近年は、多孔質の弁作用金属体はさらに微細化されていたり、様々な形態の微細孔を有していたりするので、陽極酸化皮膜も内部はより微細で複雑になっているが、本発明であれば、より微細で複雑な陽極酸化皮膜の内部にも、十分に可溶性導電性高分子を含浸できる。

【0053】

よって、本発明により得られる固体電解コンデンサは、陽極酸化皮膜上に、その微細な凹凸の内部にまで十分に可溶性導電性高分子が含浸した導電性高分子層が形成されるので、静電容量が高く、コンデンサとしての性能に優れる。

【0054】

また、本発明は、陽極酸化皮膜上で化学酸化重合を行わずに導電性高分子層を形成できるので、製造工程の制御が容易であり、制御性に優れる。

【実施例】

【0055】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0056】

<製造例1：可溶性導電性高分子(a-1)の合成>

a-1：ポリ(2-スルホ-5-メトキシ-1,4-イミノフェニレン)の合成

2-アミノアニソール-4-スルホン酸100mmolを、25℃で100mmolのトリエチルアミンを含む水に攪拌溶解し、ペルオキソ二硫酸アンモニウム100mmolの水溶液を滴下した。滴下終了後、25℃で12時間更に攪拌した後に反応生成物を濾別洗浄後乾燥し、粉末状のポリ(2-スルホ-5-メトキシ-1,4-イミノフェニレン)(a-1)15gを得た。得られたa-1の体積抵抗値は9.0・cmであった。また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によりポリエチレングリコール換算で求めた質量平均分子量は約10000であった。

【0057】

<導電性組成物(B-1～B-8)の調製>

B-1：a-1(5質量部)と、溶媒として水(100質量部)を混合した。

B-2：a-1(5質量部)と、溶媒として水(90質量部)とメタノール(10質量部)の混合溶媒とを混合した。

B-3：a-1(5質量部)と、溶媒として水(75質量部)とメタノール(25質量部

10

20

30

40

50

)の混合溶媒とを混合した。

B - 4 : a - 1 (5 質量部) と、溶媒として水 (5 0 質量部) とメタノール (5 0 質量部) の混合溶媒とを混合した。

B - 5 : a - 1 (5 質量部) と、溶媒として水 (1 0 0 質量部) と、界面活性剤としてジオクチルスルホコハク酸ナトリウム (花王株式会社製の「ペレックスOT - P」(c - 1) を 0 . 5 質量部) とを混合した。

B - 6 : a - 1 (5 質量部) と、溶媒として水 (9 0 質量部) とイソプロピルアルコール (IPA) (1 0 質量部) の混合溶媒とを混合した。

B - 7 : a - 1 (5 質量部) と、溶媒として水 (7 5 質量部) とイソプロピルアルコール (IPA) (2 5 質量部) の混合溶媒とを混合した。

B - 8 : a - 1 (5 質量部) と、溶媒として水 (5 0 質量部) とイソプロピルアルコール (5 0 質量部) の混合溶媒とを混合した。

【 0 0 5 8 】

(導電性組成物の表面張力の測定)

導電性組成物 (B - 1 ~ B - 8) を調整し、各々の表面張力を測定した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 9 】

【 表 1 】

導電性組成物	a-1	溶剤	添加剤	表面張力(mN/m)
B-1	5質量部	水	-	69.1
B-2	5質量部	水/メタノール=90/10(質量比)	-	56
B-3	5質量部	水/メタノール=75/25(質量比)	-	41.3
B-4	5質量部	水/メタノール=50/50(質量比)	-	32.5
B-5	5質量部	水	界面活性剤(C-1) 0.5質量部	21.5
B-6	5質量部	水/IPA=90/10(質量比)	-	51.2
B-7	5質量部	水/IPA=75/25(質量比)	-	40.5
B-8	5質量部	水/IPA=50/50(質量比)	-	31.7

【 0 0 6 0 】

[実施例 1]

陽極酸化皮膜を有するタンタル素子 (株式会社高純度物質研究所製、「タンタルコンデンサ陽極素子 (ペレット) 」) を、導電性組成物 (B - 2) に 5 分間浸漬させた。その後、タンタル素子を取り出し、130 x 15 分の条件で加熱乾燥させて、陽極酸化皮膜上に導電性高分子層 (陽極酸化皮膜の表面からの厚さは 1 0 μ m 程度) を形成し、これを試験片とし、含浸性および浸漬性を評価した。評価結果を表 2 に示す。

【 0 0 6 1 】

< 評価 1 (含浸性) >

試験片を縦方向 (積層方向) に切断し、これを走査型電子顕微鏡 (株式会社日立ハイテクノロジーズ、「S - 4 3 0 0 S E / N」、) にて、観察倍率 1 0 0 0 ~ 3 0 0 0 0 倍で観察して、陽極酸化皮膜の微細な凹凸の内部への可溶性導電性高分子の含浸状態を確認した。そして、以下に示す評価基準にて含浸性の評価を行った。結果を表 2 に示す。

○ : 可溶性導電性高分子が陽極酸化皮膜の微細な凹凸の内部に十分含浸している。

△ : 可溶性導電性高分子が陽極酸化皮膜の微細な凹凸の内部に含浸している。

× : 可溶性導電性高分子の陽極酸化皮膜の微細な凹凸の内部への含浸が不十分である。

【 0 0 6 2 】

< 評価 2 (浸漬 (浸透) 性) >

本発明において、「浸漬 (浸透) 性」とは、可溶性導電性高分子 (溶液) が、コンデンサ素子の陽極酸化皮膜の微細な凹凸の内部に浸漬する特性で、短時間に浸漬するほど、浸漬性が優れていることを示す。

陽極酸化皮膜を有するタンタル素子 (株式会社高純度物質研究所製、「タンタルコンデンサ陽極素子 (ペレット) 」) の上部に導電性組成物 B - 1 ~ 1 0 の溶液を一定量垂らし

て、上部からマイクロスコープ（株式会社キーエンス、「デジタルマイクロスコープVHX-200」）にて、観察倍率100倍で浸漬する様子を観察した。同量の溶液をタンタル素子に垂らしてから、浸漬し終わるまでの時間を計測した。

結果を表2に示す。表中の変化なしとは、デジタルマイクロスコープで5分以上観察しても、溶液の状態が変化していない事を示す。

【0063】

[実施例2～7、比較例1]

表1に示す種類の導電性組成物（実施例2～7：B-3～B-7、比較例1：B-1）を用いた以外は、実施例1と同様にして陽極酸化皮膜上に導電性高分子層を形成し、含浸性及び浸漬性の評価を行った。結果を表2に示す。

【0064】

【表2】

	導電性組成物	表面張力(mN/m)	評価1	評価2
比較例1	B-1	69.1	×	変化なし
実施例1	B-2	56	○	4分
実施例2	B-3	41.3	○	180秒
実施例3	B-4	32.5	○	21秒
実施例4	B-5	21.5	○	4分40秒
実施例5	B-6	51.2	○	60秒
実施例6	B-7	40.5	○	33秒
実施例7	B-8	31.7	○	13秒

【0065】

[実施例8]

陽極酸化皮膜を有するタンタル素子にイソプロピルアルコールを浸漬させた後に、B-1の溶液を浸漬させ、タンタル素子の表面で混合を行った。その後、タンタル素子を130×15分の条件で加熱乾燥させて、陽極酸化皮膜上に導電性高分子層（陽極酸化皮膜の表面からの厚さは10μm程度）を形成し、これを試験片とし、含浸性及び浸漬性を評価した。評価結果を表3に示す。

【0066】

[実施例9]

陽極酸化皮膜を有するタンタル素子にメタノールを浸漬させた後に、B-1の溶液を浸漬させ、タンタル素子の表面で混合を行った。その後、タンタル素子を130×15分の条件で加熱乾燥させて、陽極酸化皮膜上に導電性高分子層（陽極酸化皮膜の表面からの厚さは10μm程度）を形成し、これを試験片とし、含浸性及び浸漬性を評価した。評価結果を表3に示す。

【0067】

【表3】

	導電性組成物	備考	評価1	評価2
実施例8	B-1	IPA先漬け	○	6秒
実施例9	B-1	メタノール先漬け	○	5秒

【0068】

表2から明らかなように、表面張力が67mN/m未満である導電性組成物（B-2～B-8）を用いた実施例1～7の場合、可溶性導電性高分子が陽極酸化皮膜の微細な凹凸の内部に含浸していた。

また、表3から明らかなように、表面張力が67.0mN/mと高い導電性組成物（B-1）を用いた場合でも、先に弁作用金属体上に有機溶剤を含む溶液を塗布＜有機溶剤塗布（先漬け）工程＞することで、可溶性導電性高分子を陽極酸化皮膜の微細な凹凸の内部

へ含浸させることが可能となる。

一方、表面張力が67.0 mN/mと高い導電性組成物(B-1)を用いた比較例1の場合、可溶性導電性高分子が陽極酸化皮膜の微細な凹凸の内部に含浸しにくかった。

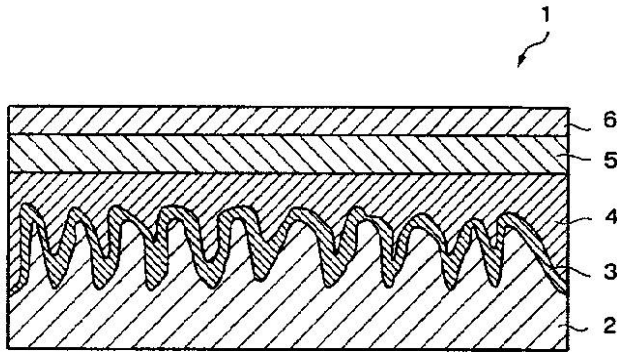
したがって、本発明であれば、陽極酸化皮膜の微細な凹凸の内部にまで十分に導電性高分子層を形成できる。

【符号の説明】

【0069】

図1

10



20

1 : 固体電解コンデンサ

2 : 弁作用金属体

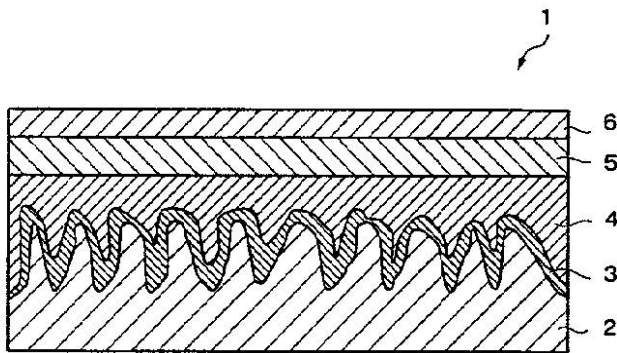
3 : 陽極酸化皮膜

4 : 導電性高分子層

5 : グラファイト層

6 : 金属層

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 入山 浩彰

愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三菱レイヨン株式会社豊橋事業所内