

(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2014-3322

(P2014-3322A)

(43) 公開日 平成26年1月9日(2014.1.9)

(51) Int.Cl.

H01G 9/028 (2006.01)

F I

H01G 9/02 331H

テーマコード (参考)

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2013-181072 (P2013-181072)	(71) 出願人	000001889 三洋電機株式会社
(22) 出願日	平成25年9月2日 (2013.9.2)		大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(62) 分割の表示	特願2009-265322 (P2009-265322) の分割	(71) 出願人	000171768 佐賀三洋工業株式会社
原出願日	平成21年11月20日 (2009.11.20)		佐賀県杵島郡大町町大字福母217番地
		(74) 代理人	100109667 弁理士 内藤 浩樹
		(74) 代理人	100120156 弁理士 藤井 兼太郎
		(74) 代理人	100137202 弁理士 寺内 伊久郎
		(72) 発明者	石丸 慶明 佐賀県杵島郡大町町大字福母217番地 佐賀三洋工業株式会社内

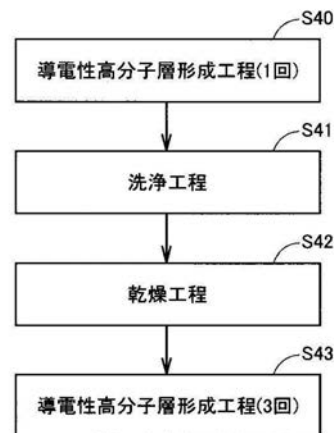
(54) 【発明の名称】 電解コンデンサの製造方法

(57) 【要約】

【課題】均一な導電性高分子層を有する固体電解コンデンサおよびその製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】表面に誘電体被膜が形成された陽極体と、誘電体被膜上に形成された導電性高分子層とを備える固体電解コンデンサの製造方法において、誘電体被膜が形成された陽極体に導電性固体および第1溶媒を含む分散体を接触させて、陽極体上に導電性高分子層を形成する工程と、導電性高分子層を形成した後に、陽極体を、導電性固体を分散でき、かつ第1溶媒の沸点よりも高い沸点を有する第2溶媒で洗浄する工程と、第2溶媒で洗浄された陽極体を、第1溶媒の沸点以上第2溶媒の沸点未満の温度で乾燥させる工程を有する固体電解コンデンサの製造方法である。

【選択図】 図4



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

表面に誘電体被膜が形成された陽極体と、前記誘電体被膜上に形成された導電性高分子層と、を備える電解コンデンサの製造方法において、

前記誘電体被膜が形成された前記陽極体に、導電性高分子の粒子または凝集体が第 1 溶媒に分散された分散体を接触させて、前記陽極体上に前記導電性高分子の粒子または凝集体を付着させる工程と、

前記陽極体に付着させた前記導電性高分子の粒子または凝集体に、前記第 1 溶媒の沸点よりも高い沸点を有する第 2 溶媒を接触させる工程と、

前記導電性高分子の粒子または凝集体に前記第 2 溶媒を接触させた後、前記陽極体を前記第 1 溶媒の沸点以上の温度で乾燥させる工程を有する電解コンデンサの製造方法。

10

## 【請求項 2】

前記導電性高分子の粒子または凝集体を付着させる工程では、

前記誘電体被膜が形成された前記陽極体に前記分散体を接触させた後、前記陽極体を乾燥させる請求項 1 に記載の電解コンデンサの製造方法。

## 【請求項 3】

前記導電性高分子粒子または凝集体を付着させる工程は複数回繰り返され、該繰り返しの間に、前記導電性高分子粒子または凝集体に前記第 2 溶媒を接触させる工程および前記第 1 溶媒の沸点以上の温度で乾燥させる工程を含む一連の工程が少なくとも 1 回行われる請求項 1 または 2 に記載の電解コンデンサの製造方法。

20

## 【請求項 4】

前記第 1 溶媒は水または水を主成分とする混合溶媒である請求項 1 から 3 のいずれかに記載の電解コンデンサの製造方法。

## 【請求項 5】

前記第 2 溶媒は前記第 1 溶媒との混和性を有する請求項 1 から 4 のいずれかに記載の電解コンデンサの製造方法。

## 【請求項 6】

前記第 2 溶媒の粘度が 100 mPa s 以下である請求項 1 から 5 のいずれかに記載の電解コンデンサの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

30

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、電解コンデンサの製造方法に関し、特に、分散体を用いて、導電性高分子層を有する電解コンデンサを製造する方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、電子機器のデジタル化および高周波化に伴い、小型で大容量であり、高周波領域においてもインピーダンスの低いコンデンサが要求されている。この要求に対応するコンデンサとして、導電性高分子層を有する固体電解コンデンサが開発されている。固体電解コンデンサとしては、巻回型の固体電解コンデンサおよび積層型の固体電解コンデンサがある。たとえば、特許文献 1 には、積層型の固体電解コンデンサのうち、金属板を用いた積層型の固体電解コンデンサが開示されている。

40

## 【0003】

導電性高分子層としては、高い導電性を有するポリピロール、ポリチオフェン、ポリフラン、およびポリアニリンなどが用いられる。このような導電性高分子層は、たとえば、陽極体に導電性高分子の前駆体モノマー、酸化剤およびドーパントを含む重合液を含浸させ、化学重合反応を引き起こすことによって形成することができる。

## 【0004】

上記のような化学重合反応によって形成された導電性高分子層には、過剰な酸化剤または未反応の前駆体モノマーが残存する場合がある。この場合、残存する酸化剤または前駆

50

体モノマーの挙動によって固体電解コンデンサの特性が低下するという問題がある。なお、静電容量が大きいほど、等価直列抵抗（ESR）値が低いほど、または漏れ電流（LC）値が低いほど、固体電解コンデンサの特性が高いと言える。

【0005】

上記問題に対応して、たとえば、特許文献2には、固体電解コンデンサの導電性高分子層に残存する過剰な酸化剤を除去するために、エタノールなどの洗浄液を用いて導電性高分子層を洗浄する方法が記載されている。また、特許文献3には、固体電解コンデンサの導電性高分子層に残存する未反応の前駆体モノマーを除去するために、溶質を含んだ洗浄液を用いて導電性高分子層を洗浄する方法が記載されている。

【0006】

ところで、上述のように、陽極体上で化学重合反応を引き起こして導電性高分子層を形成する方法においては、重合液を準備した時から重合液内において重合反応が徐々に進行することから、重合液の取扱いには多くの注意が必要であった。また、陽極体上で化学重合反応がおこるために、陽極体表面の誘電体被膜が損傷する場合があった。

【0007】

これに対応して、近年、分散体を用いて、導電性高分子層を形成する方法が開発されている。分散体は、溶媒に、粒子状または凝集体状の高分子からなる導電性固体が分散されたものであり、たとえば、分散体に陽極体を浸漬させて導電性固体と陽極体とを物理的に接触させることによって、陽極体上に導電性高分子層を形成することができる。たとえば、特許文献4には、ポリチオフェンを含む分散体が開示されている。この方法によれば、誘電体被膜上で化学重合反応がおこることはないため、誘電体被膜を損傷させることがない。また、分散体において、上述の重合液のように重合反応が進行することがないため、その取扱いは容易である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2007-294495号公報

【特許文献2】特開2000-106329号公報

【特許文献3】特開2008-251629号公報

【特許文献4】特表2004-532298号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、分散体に含まれる導電性高分子の粒子または凝集体の大きさを均一にすることは難しく、このため、分散体中には粗大な粒子または凝集体が存在する場合が多い。この場合、多孔質体である陽極体に粗大な粒子が入り込めないために導電性高分子層の均一性が低くなり、結果として、固体電解コンデンサの特性を低下させるという問題があった。

【0010】

そこで、本発明は、均一な導電性高分子層を有する電解コンデンサの製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明は、表面に誘電体被膜が形成された陽極体と、誘電体被膜上に形成された導電性高分子層と、を備える電解コンデンサの製造方法において、誘電体被膜が形成された陽極体に、導電性高分子の粒子または凝集体が第1溶媒に分散された分散体を接触させて、陽極体上に導電性高分子の粒子または凝集体を付着させる工程と、陽極体に付着させた導電性高分子の粒子または凝集体に、第1溶媒の沸点よりも高い沸点を有する第2溶媒を接触させる工程と、導電性高分子の粒子または凝集体に第2溶媒を接触させた後、陽極体を第1溶媒の沸点以上の温度で乾燥させる工程を有する電解コンデンサの製造方法である。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 2 】

上記電解コンデンサの製造方法において、導電性高分子の粒子または凝集体を付着させる工程では、誘電体被膜が形成された陽極体に分散体を接触させた後、陽極体を乾燥させることが好ましい。

## 【 0 0 1 3 】

上記電解コンデンサの製造方法において、導電性高分子粒子または凝集体を付着させる工程は複数回繰り返され、該繰り返しの間に、導電性高分子粒子または凝集体に第2溶媒を接触させる工程および第1溶媒の沸点以上の温度で乾燥させる工程を含む一連の工程が少なくとも1回行われることが好ましい。

## 【 0 0 1 4 】

上記電解コンデンサの製造方法において、第1溶媒は水または水を主成分とする混合溶媒であることが好ましい。

## 【 0 0 1 5 】

上記電解コンデンサの製造方法において、第2溶媒は第1溶媒との混和性を有することが好ましい。

## 【 0 0 1 6 】

上記電解コンデンサの製造方法において、第2溶媒の粘度が100 m P a s 以下であることが好ましい。

## 【 0 0 1 7 】

本明細書において、A溶媒に対するB溶媒の混和性とは、A溶媒とB溶媒とが外力を加えることなく均一に混合できる特性をいう。

## 【 発明の効果 】

## 【 0 0 1 8 】

本発明によれば、高い耐熱性を有する電解コンデンサおよびその製造方法を提供することができる。

## 【 図面の簡単な説明 】

## 【 0 0 1 9 】

【 図 1 】 本実施の形態に係る積層型の固体電解コンデンサの構造を概略的に示す断面図である。

【 図 2 】 本実施の形態に係るコンデンサ素子の構成を説明するための図である。

【 図 3 】 洗浄工程による効果を説明するための概念図である。

【 図 4 】 実施例1における導電性高分子層を作製する際の処理手順を示すフローチャートである。

## 【 発明を実施するための形態 】

## 【 0 0 2 0 】

本発明の実施形態について、図を参照して詳細に説明する。なお、以下に示す実施の形態においては、同一または対応する部分について同一の符号を付し、その説明は繰り返さない。

## 【 0 0 2 1 】

## &lt; 固体電解コンデンサ &gt;

まず、本実施の形態に係る固体電解コンデンサの製造方法によって製造される固体電解コンデンサの構成について説明する。当該製造方法は、焼結体からなる陽極体を有するチップ型の固体電解コンデンサ、金属箔からなる陽極体を有する巻回型の固体電解コンデンサおよび金属板からなる陽極体を有する積層型の固体電解コンデンサに適用可能であるが、ここでは、積層型の固体電解コンデンサを用いて説明する。

## 【 0 0 2 2 】

図1は、本実施の形態に係る積層型の固体電解コンデンサの構造を概略的に示す断面図である。

## 【 0 0 2 3 】

図1において、固体電解コンデンサ100は、3つのコンデンサ素子10a, 10b,

10

20

30

40

50

10 cを備え、各コンデンサ素子10 a～cは、それぞれ、陰極部11 aおよび陽極部12 a、陰極部11 bおよび陽極部12 b、ならびに陰極部11 cおよび陽極部12 cからなる。各コンデンサ素子10 a～10 cはそれぞれ陰極部側と陽極部側が同じ位置になるように配列されて積層される。

【0024】

陰極部11 aおよび陰極部11 bの間には、陰極端子14が配置され、陰極部11 aおよび陰極端子14、ならびに陰極部11 bおよび陰極端子14は、接着性を有する導電性ペースト13によってそれぞれ接着固定される。陰極端子11 bおよび陰極端子11 cも、導電性ペースト13によってそれぞれ接着固定される。また、陽極部12 aおよび陽極部12 bの間に陽極端子15が配置され、陽極部12 a、陽極端子15、陽極部12 bおよび陽極部12 cの順に積層されて圧着固定される。

10

【0025】

そして、陰極端子14および陽極端子15の一端が露出するように、上記各部は外装樹脂16によって被覆される。外装樹脂16から露出する陰極端子14および陽極端子15は、固体電解コンデンサ100の側面および底面に沿って折り曲げられる。なお、本実施の形態は、コンデンサ素子10を3つ有する固体電解コンデンサ100を用いて説明するが、コンデンサ素子10の数は3つに限られず、1つ以上であればよい。また、各陰極部および陽極部は、それぞれ陰極端子および陽極端子に電氣的に接続されれば良く、図1の配置に限られない。

【0026】

20

図2は、図1のコンデンサ素子の構造を概略的に示す断面図である。

図2において、コンデンサ素子10は、アルミニウム、ニオブまたはタンタル等のバルブ金属箔からなる陽極体21を有し、陽極体21の表面には誘電体被膜22が形成されている。誘電体被膜22は、公知の技術によって形成することができ、例えば、バルブ金属箔をリン酸等の水溶液に浸し、所定電圧を印加して化成処理することによって形成することができる。また、誘電体被膜22上には、導電性高分子層23、カーボン層24、および銀ペースト層25が順次積層されている。導電性高分子層23、カーボン層24、および銀ペースト層25は陰極層を構成し、コンデンサ素子10のうち、陽極体21上に陰極層が積層された部分が陰極部11となり、陰極層が積層されずに陽極体21または誘電体被膜22が露出している部分が陽極部12となる。

30

【0027】

< 固体電解コンデンサの製造方法 >

以下に、固体電解コンデンサ100の製造方法について説明する。

【0028】

導電性高分子層形成工程

本実施の形態において、まず、導電性高分子層形成工程として、誘電体被膜22が形成された陽極体21に、導電性固体および第1溶媒を含有する分散体を接触させて、陽極体21上に導電性高分子層23を形成する。

【0029】

ここで、導電性固体とは、導電性高分子が粒子状となっているもの、または凝集体となっているものをいう。導電性高分子としては、固体電解コンデンサに適用可能な導電性高分子であれば良く、たとえば、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリフラン若しくはポリアニリン、またはこれらの誘導体などの導電性高分子を挙げることができる。ポリチオフェンまたはその誘導体の導電性が高いことから、ポリチオフェンまたはその誘導体からなる高分子が好ましく、特に、ポリエチレンジオキシチオフェンからなる導電性高分子が好ましい。

40

【0030】

また、第1溶媒としては、導電性固体を分散可能な溶媒であればよく、水または水を主成分とする混合溶媒を挙げることができる。取り扱い性や導電性固体の分散性等を考慮すると、分散体の溶媒は水であることが好ましい。

50

## 【0031】

上記分散体を調製する方法としては、特に制限されないが、たとえば第1溶媒に導電性高分子等の導電性固体を分散させて調製する方法、第1溶媒中で、導電性高分子の前駆体であるモノマーを重合させて導電性固体としての導電性高分子を合成し、導電性高分子を含む分散体を得る方法、などを挙げることができる。後者の方法の場合、重合反応を行なった後、未反応のモノマーや不純物等を除去する精製工程を設けることが好ましい。

## 【0032】

誘電体被膜22が形成された陽極体21に上記分散体を接触させる方法は、特に限定されるものではなく、従来公知の方法が用いられる。なかでも、操作が比較的容易であることから、容器に収容された分散体に陽極体21を浸漬させる方法が好ましく用いられる。

10

## 【0033】

分散体に陽極体21を浸漬させ、その後、陽極体21を分散体から引き上げることにより、陽極体21上、すなわち、陽極体21の表面に形成された誘電体被膜22上に導電性固体が付着する。分散体から引き上げた直後の陽極体21の表面には、導電性固体のみならず、第1溶媒も存在している状態であるが、第1溶媒が蒸発することによって、導電性固体のそれぞれが絡まりあって付着し、結果的に導電性高分子層23が形成されると考えられる。このため、陽極体21に付着した第1溶媒を素早く蒸発させて、緻密な導電性高分子層23を形成させるために、陽極体21を分散体から引き上げた後、陽極体21を加熱して乾燥させることが好ましい。たとえば、第1溶媒として水を用いる場合には、陽極体21を100で乾燥させることによって第1溶媒を素早く蒸発させることができる。

20

## 【0034】

この導電性高分子層形成工程は、複数回繰り返すことができる。当該工程を複数回繰り返すことによって、導電性固体を緻密に、または厚く付着させることができ、結果的に、特性の高い導電性高分子層23を形成することができる。

## 【0035】

## 洗浄工程

次に、洗浄工程として、導電性高分子層23を陽極体21上に形成した後に、陽極体21を、導電性固体を分散でき、第1溶媒よりも高い沸点を有する第2溶媒で洗浄する。

## 【0036】

導電性固体を分散できる第2溶媒として、たとえば、第1溶媒と混和性を有する有機溶媒がある。第2溶媒が第1溶媒と混和性を有する場合、第2溶媒は、第1溶媒と同様に、導電性固体を分散させることができる。また、導電性固体を分散できる第2溶媒として、その粘度が100 mPa s以下のものがある。第2溶媒の粘度が100 mPa sよりも高い場合、導電性固体が第2溶媒中に分散することが難しい。第2溶媒としては、粘度が60 mPa s以下の有機溶媒が好ましく、さらに、粘度が25 mPa s以下の有機溶媒が好ましい。特に、粘度が20 mPa s以下の有機溶媒が好ましい。

30

## 【0037】

第2溶媒は、上記特性を有する有機溶媒のうちの一つでもよく、2つ以上を混合したものでよい。たとえば、分散体の第1溶媒が水である場合、導電性固体を分散でき、粘度が100 mPa s以下であり、かつ水よりも高い沸点を有する第2溶媒としては、たとえば、 $\gamma$ -ブチラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、3-メチル-2-オキサゾリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチル-2-プロピレン、2-エトキシエタノール、エチレンオキシド、プロピレンオキシドなどがある。

40

## 【0038】

また、第2溶媒中には水が混合されていてもよい。第2溶媒が水との混合溶媒である場合には、導電性固体の分散性能がさらに高まると考えられる。ただし、第2溶媒における水の混合割合が高すぎると、後述する導電性固体の流動性が低下するため、水の混合割合は50%以下であることが好ましい。

## 【0039】

陽極体21を第2溶媒で洗浄する方法としては、特に限定されるものではなく、従来公

50

知の方法が用いられる。なかでも、操作が比較的容易であることから、容器に収容された第2溶媒に、陽極体21を浸漬させる方法が好ましく用いられる。

【0040】

本発明者は、導電性高分子層23が形成された陽極体21を上述のような第2溶媒で洗浄することによって、固体電解コンデンサ100の特性を向上させることができることを知見している。この理由は明確ではないが、以下のような仮説が考えられる。

【0041】

図3(a)~(c)は、洗浄工程による効果を説明するための概念図である。

図3(a)に示されるように、一般的に、誘電体被膜22が形成された陽極体21の表面には穴30が存在している。ここでの穴30とは、固体電解コンデンサ100の静電容量を大きくするために、陽極体21をエッチング処理することによって形成されるピットのことであり、穴30の表面にも誘電体被膜22が形成されている。

10

【0042】

一方、分散体31中の導電性固体の粒子の大きさまたは凝集体の大きさにはばらつきがあり、分散体31中において、比較的粒子の小さい導電性固体32aと、導電性固体32aよりも粒子の大きい導電性固体32bとが第1溶媒33中に混在している状態となっている。

【0043】

このため、上述の導電性高分子層形成工程の後、陽極体21の表面は、図3(b)に示されるように、導電性固体32aのみならず、導電性固体32bが付着している状態となる。導電性固体32bは他の導電性固体32aよりも大きな粒子または凝集体であるため、陽極体21の穴30を大きな導電性固体32bが不均一に塞いでしまい、導電性高分子層23が不均一となってしまう。この場合、穴30内に陰極層を入り込ませて接触させることができず、穴30の領域における静電容量を取り出すことができないため、固体電解コンデンサ100の特性を低下させてしまう。

20

【0044】

上記問題に対して、本実施の形態では、図3(b)に示されるような導電性高分子層23を有する陽極体21に対して、上述の第2溶媒34を用いて洗浄を行う。この際の導電性高分子層23の変化を図3(c)に示す。第2溶媒34は、上述のように、導電性固体32aおよび32bを分散できる性質を有しているため、陽極体21に付着していない粗大な導電性固体32bが第2溶媒34中に分散されて、導電性高分子層23から除去される。あるいは、第2溶媒34は、粗大な導電性固体32bそのものを分散させることができ、導電性固体32bは第2溶媒34中で再分散して、小さな粒子または凝集体に再構成される。したがって、図3(c)において粗大な導電性固体32bを構成していた導電性固体は、除去されるか、あるいは小さな粒子または凝集体となって陽極体21上に再付着されると考えられる。

30

【0045】

また、穴30内の導電性固体32aは、粗大な導電性固体32bの存在により、それぞれの付着の度合いが他の部分に配置された導電性固体32aよりも低いことが考えられる。第2溶媒34は、付着の度合いの低い、穴30内の導電性固体32aを再配置させることもでき、結果的に、穴30内の導電性固体32aを流動させて均一に再配置させて陽極体21上に最付着させることができると考えられる。

40

【0046】

上述の粗大な導電性固体32bの再分散・再付着または除去、および穴30内の導電性固体32aの再配置・再付着といった作用は、第2溶媒が第1溶媒よりも高い沸点を有する、換言すれば、第1溶媒よりも蒸発し難いために、導電性固体の流動性を長く保つことができることによって生じると考えられる。このような作用により、導電性高分子層23が均一となり、結果として、固体電解コンデンサの特性を向上させることができる。

【0047】

本洗浄工程は、上述の導電性高分子層形成工程の後に行われるが、導電性高分子層形成

50

工程が複数回繰り返される場合、繰り返しの間に随時洗浄工程を行っても良く、繰り返しの間のすくなくとも1箇所で行われればよい。また、導電性高分子層形成工程の繰り返しの間のすくなくとも1箇所で行う場合、早い段階、すなわち繰り返し数の少ない段階で洗浄工程を行うことが好ましい。たとえば、導電性高分子層形成工程を1回行った後、洗浄工程を行い、その後、導電性高分子層形成工程を繰り返した場合に、固体電解コンデンサの特性を効果的に向上させることができる。

【0048】

さらに、洗浄工程を行う前の導電性高分子層形成工程において、第1溶媒の乾燥を行わなくても良い。ただし、この場合、導電性固体の陽極体への付着度合いが低いと考えられるため、分散体が付着している陽極体を第2溶媒に浸漬する時間を短くするなどの調節を行うことが好ましい。

10

【0049】

また、本発明者は、所定の容量を有する固体電解コンデンサを製造する場合に、本洗浄工程を行った場合の導電性高分子層形成工程の繰り返し数は、本洗浄工程を行わない場合の繰り返し数よりも少なくてもよいことを知見している。この理由は明確ではないが、洗浄によって粗大な導電性固体が除去されて、陽極体上の穴への導電性固体の浸透が容易となり、結果的に、導電性高分子層形成工程の繰り返し数、すなわち、分散体の浸漬回数が少なくても、所望の容量の固体電解コンデンサを作製できると考えられる。

【0050】

乾燥工程

次に、乾燥工程として、上記洗浄工程の後に、陽極体21を第1溶媒の沸点以上第2溶媒の沸点未満の温度で乾燥する。

20

【0051】

この工程により、陽極体21上に残存していた第1溶媒のみが除去され、陽極体21上に存在する第2溶媒は完全には除去されずに一部が残存することになる。残存した第2溶媒は第1溶媒よりも高い沸点を有するため、ゆっくりと、たとえば、乾燥工程後の導電性高分子層形成工程が繰り返されることによって、徐々に除去される。

【0052】

したがって、本乾燥工程において、第2溶媒を陽極体21上に残して導電性固体の流動性を維持したまま、導電性高分子層23を乾燥させることができるため、導電性高分子層23の不均一な部分を再構成しながら、導電性高分子層23を緻密化することができる。

30

【0053】

以上説明した本実施の形態に係る固体電解コンデンサの製造方法によれば、分散体を用いて形成される導電性高分子層の均一性が向上し、結果として、特性の高い固体電解コンデンサを製造することができる。

【0054】

本発明に係る固体電解コンデンサの製造方法は、上記の実施の形態に係る固体電解コンデンサを製造する場合に限定されず、公知の他の形状の固体電解コンデンサの製造方法に適用することができる。公知の他の形状としては、チップ型の固体電解コンデンサ、巻回型の固体電解コンデンサなどがある。チップ型の固体電解コンデンサの場合、誘電体被膜を有する焼結体に分散体を接触させた後、該焼結体を第2溶媒で洗浄することができる。巻回型の固体電解コンデンサの場合、陽極箔および陰極箔がセパレータを介して巻回された巻回体に分散体を含浸させた後、該巻回体を第2溶媒で洗浄することができる。

40

【実施例】

【0055】

<実施例1>

前準備

(1) 分散体の調製

3, 4 - エチレンジオキシチオフエンと、ドーパントとしてのポリスチレンスルホン酸

50

とを、第1溶媒としてのイオン交換水に溶かした混合溶液を調製した。得られた混合溶液を攪拌しながら、イオン交換水に溶かした酸化剤としてのp-トルエンスルホン酸第二鉄塩溶液を添加して反応液を得た。次に、得られた反応液を透析して、未反応モノマーおよび過剰な酸化剤を除去して約5質量%のポリスチレンスルホン酸ドープのポリエチレンジオキシチオフエンを含む溶液を得た。そして、この溶液にイミダゾールを均一に分散させて分散体を得た。

#### 【0056】

##### (2) 誘電体被膜を有する陽極体の作製

厚さが0.1mmの大判のアルミニウム箔をアジピン酸アンモニウム水溶液に浸漬し、3Vの電圧を印加して化成処理を行い、アルミニウム箔の表面に誘電体被膜としての酸化アルミニウム被膜を形成させた。そして、このアルミニウム箔を縦×横が6mm×3.5mmの大きさになるように裁断し、該裁断面に対して上述の同様の化成処理を行うことにより陽極体を作製した。

10

#### 【0057】

##### 導電性高分子層の作製

次に、作製した陽極体および調製した分散体を用いて導電性高分子層を作製した。図4は、実施例1における導電性高分子層を作製する際の処理手順を示すフローチャートである。以下、図4を用いて、導電性高分子層の作製について説明する。

#### 【0058】

##### (1) 導電性高分子層形成工程(1回目)

まず、図4のステップS40において、陽極体を分散体に5分間浸漬し、その後陽極体を1mm/sの速さで分散体から引き上げた。次に、引き上げた陽極体をオープンに入れて、100で10分間乾燥させた。

20

#### 【0059】

##### (2) 洗浄工程

次に、ステップS41において、乾燥後の陽極体を、第2溶媒である炭酸プロピレン(PC)に5分間浸漬し、その後陽極体を1mm/sの速さで炭酸プロピレンから引き上げた。

#### 【0060】

##### (3) 乾燥工程

次に、ステップS42において、炭酸プロピレンから引き上げた陽極体をオープンに入れて、150で10分間乾燥させた。

30

#### 【0061】

##### (4) 導電性高分子層形成工程(2~4回目)

次に、ステップS43において、導電性高分子層形成工程(1回目)と同様の処理を3回繰り返した。したがって、最終的に分散体に陽極体を浸漬させる操作は4回行ったことになる。

#### 【0062】

##### 他の構成要素の作製

上記工程によって作製された導電性高分子層上に、公知の方法により、カーボン層および銀ペースト層を積層させて、コンデンサ素子を作製した。このコンデンサ素子を3つ作製し、図1に示すように、各コンデンサ素子を積層し、各陰極部の間の1つに陰極端子を配置し、積層された3つのコンデンサ素子の陰極部および陰極端子の間に導電性ペーストを介在させて、それぞれ隣接する部材を接着固定した。また、各コンデンサ素子の陽極部の間の1つに陽極端子を配置し、積層された3つのコンデンサ素子の陽極部および陽極端子を圧着して成形した。

40

#### 【0063】

そして、外装樹脂としてエポキシ樹脂を用いて、トランスファーモールドによって、陰極端子および陽極端子の一端が露出するように、各部材を被覆した。次に、外装樹脂から露出する陰極端子および陽極端子を、成形された外装樹脂の側面および底面に沿って折り

50

曲げ、最後にダイシング処理を行って、図 1 に示される構成の固体電解コンデンサを完成させた。

【0064】

<実施例 2 >

第 2 溶媒として、水を 50 wt % 含有する炭酸プロピレンを用いた以外は、実施例 1 と同様の処理手順に従って、固体電解コンデンサを作製した。

【0065】

<実施例 3 >

1 回目の導電性高分子層形成工程の後だけでなく、2 回目の導電性高分子層形成工程の後にも洗浄工程を行った以外は、実施例 1 と同様の処理手順に従って、固体電解コンデンサを作製した。

10

【0066】

<実施例 4 ~ 7 >

第 2 溶媒として、実施例 4 では  $\gamma$ -ブチロラクトン ( $\gamma$ -BL)、実施例 5 では N-メチル-2-プロピレン (NMP)、実施例 6 ではエチレングリコール (EG)、実施例 7 ではプロピレングリコール (PG) を用いた以外は、それぞれ実施例 1 と同様の手順に従って、固体電解コンデンサを作製した。

【0067】

<実施例 8 >

第 2 溶媒としてエチレングリコールモノエチルエーテル (EGmEE) を用い、洗浄工程後の乾燥工程を 100 で行った以外は、実施例 1 と同様の手順に従って、固体電解コンデンサを作製した。

20

【0068】

<比較例 1 >

洗浄工程を行わずに、導電性高分子層形成工程を 7 回繰り返した以外は、実施例 1 と同様の手順に従って、固体電解コンデンサを作製した。

【0069】

<比較例 2 >

第 2 溶媒としてエタノールを用いた以外は、実施例 1 と同様の手順に従って、固体電解コンデンサを作製した。

30

【0070】

<比較例 3 >

乾燥工程後の導電性高分子層形成工程を 6 回繰り返した以外は、比較例 2 と同様の手順に従って、固体電解コンデンサを作製した。したがって、最終的に分散体に陽極体を浸漬させる操作は 7 回行ったことになる。

【0071】

<比較例 4 >

洗浄工程後の乾燥工程を 100 で行った以外は、比較例 3 と同様の手順に従って、固体電解コンデンサを作製した。したがって、最終的に分散体に陽極体を浸漬させる操作は 7 回行ったことになる。

40

【0072】

<比較例 5 >

洗浄工程後の乾燥工程を 150 で行い、乾燥工程後の導電性高分子層形成工程を 6 回繰り返した以外は、実施例 8 と同様の手順に従って、固体電解コンデンサを作製した。したがって、最終的に分散体に陽極体を浸漬させる操作は 7 回行ったことになる。

【0073】

<比較例 6 >

第 2 溶媒として、粘度の高い 1,5-ペンタンジオール (1,5-PD) を用い、乾燥工程後の導電性高分子層形成工程を 6 回繰り返した以外は、実施例 1 と同様の手順に従って、固体電解コンデンサを作製した。したがって、最終的に分散体に陽極体を浸漬させる

50

操作は7回行ったことになる。

【0074】

<性能評価>

静電容量

各実施例および各比較例の固体電解コンデンサ50個ずつの固体電解コンデンサを、4端子測定用のLCRメータを用いて、それぞれの固体電解コンデンサの周波数120Hzにおける静電容量( $\mu\text{F}$ )を測定した。測定された結果のそれぞれの平均値を算出した。

【0075】

ESR値

各実施例および各比較例における50個ずつの固体電解コンデンサについて、4端子測定用のLCRメータを用いて、それぞれの固体電解コンデンサの周波数100kHzにおけるESR(m)を測定した。測定された結果のそれぞれの平均値算出した。

10

【0076】

LC値

各実施例および各比較例における50個ずつの固体電解コンデンサに対して、定格電圧を2分間印加し、その後の各固体電解コンデンサの漏れ電流量を測定した。なお、各固体電解コンデンサの定格電圧は2.0Vであった。

【0077】

以上の実施例1~8および比較例1~6の対比が容易となるように、各実施例に用いた第2溶媒の種類、第2溶媒の性質、製造条件および測定された各値の結果を表1にまとめ、各比較例に用いた第2溶媒の種類、第2溶媒の性質、製造条件および測定された各値の結果を表2にまとめた。

20

【0078】

【 表 1 】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
種類	PC	PC+水	PC	$\gamma$ -BL	NMP	EG	PG	EGmEE
有機溶媒	1.4	-	1.4	1.7	1.7	25.7	56	2.1
粘度(mPas)	242	-	242	204	202	197	187.4	136
沸点(°C)	1	1	2	1	1	1	1	1
洗淨回数(回)	150	150	150	150	150	150	150	100
乾燥温度(°C)	4	4	4	4	4	4	4	4
総浸漬回数(回)	96.9	101.4	103.2	97.8	95.4	98.7	94.5	98.4
静電容量( $\mu$ F)	13.9	12.2	13	13.4	13.5	14.3	14.5	13.7
ESR 値(m $\Omega$ )	2.9	2.7	1.5	2.1	2.2	3.3	3.1	2.9
LC 値( $\mu$ A)								

【 0 0 7 9 】

10

20

30

40

【表 2】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
種類	-	エタノール	エタノール	エタノール	EGmEE	1.5-PD
有機溶媒	-	1.1	1.1	1.1	2.1	128
粘度(mPas)	-	78.3	78.3	78.3	136	238
沸点(°C)	-	1	1	1	1	1
洗浄回数(回)	-	150	150	100	150	150
製造条件	7	4	7	7	7	7
乾燥温度(°C)	-	59.1	60.9	89.1	70.5	77.7
総浸漬回数(回)	88.2	23.6	20.4	19.6	19.9	24.5
性能	16.3	43.2	15.8	9.2	10.8	36
静電容量(μF)	7.2					
ESR 値(mΩ)						
LC 値(μA)						

10

20

30

## 【0080】

実施例 1 および比較例 1 を比較すると、炭酸プロピレンを用いて洗浄工程を行うことにより、洗浄工程を行わない場合に比べて、分散体の浸漬回数が少ないにも関わらず、静電容量が高く、ESR 値が低く、かつ LC 値が低い、すなわち、固体電解コンデンサの特性が高い結果となった。これは、導電性固体を容易に分散できる炭酸プロピレンを用いて導電性高分子層を洗浄し、さらに、洗浄後の陽極体を、第 1 溶媒である水の沸点よりも高い温度であって、炭酸プロピレンの沸点よりも低い温度で乾燥させることにより、導電性高分子層の均一性が向上したためと考えられる。したがって、洗浄工程を行うことにより、固体電解コンデンサの特性が向上するだけでなく、製造工程を簡略化することができる。

40

## 【0081】

また、実施例 1 および実施例 2 を比較すると、洗浄工程に炭酸プロピレンを用いた場合よりも炭酸プロピレンに水を含ませた場合のほうが、固体電解コンデンサの特性が高い結果となった。これは、水を含んだ炭酸プロピレンのほうが、導電性固体の分散性、陽極体上の水との混和性が高いためと考えられる。

50

## 【0082】

また、実施例1および実施例3を比較すると、導電性高分子層形成工程の繰り返しの間に、洗浄工程を1回行った場合よりも、洗浄工程を2回行った場合のほうが、固体電解コンデンサの特性が高い結果となった。これは、図3に示されるような粗大な導電性固体の除去または再分散の効率が上がったためと考えられる。

## 【0083】

また導電性高分子層形成工程を複数回行った後に洗浄工程を行う場合よりも、実施例1のように、導電性高分子層形成工程を1回行った後に洗浄工程を行う場合のほうが、固体電解コンデンサの特性が高いと考えられる。これは、粗大な導電性固体が陽極体上の穴を塞ぐのを早い段階で抑制することにより、導電性高分子層形成工程を繰り返すことによる導電性高分子層の緻密化などが効率的に行われるためである。

10

## 【0084】

また、実施例4～8により、導電性固体を容易に分散でき、かつ水の沸点よりも高い沸点を有する種々の第2溶媒を用いて洗浄工程を行うことによって、製造される固体電解コンデンサの特性が向上することがわかる。

## 【0085】

また、実施例1と比較例2とを比較すると、第2溶媒としてエタノールを用いた場合には、固体電解コンデンサの特性は炭酸プロピレンを用いた場合よりも、低下することが分かった。さらに、比較例2の固体電解コンデンサの特性は、比較例1の固体電解コンデンサの特性よりも低かった。エタノールのような分子極性が極めて高い第2溶媒は、陽極体上での導電性固体の実質的な分散性が悪いためと考えられる。また、エタノールは水よりも沸点が低いため、陽極体上で導電性固体の流動性を長く保つことができないと考えられる。

20

## 【0086】

また、第2溶媒としてエタノールを用いた場合に、比較例3のように導電性高分子層形成工程の数を増やしたり、比較例4のように導電性高分子層形成工程の数を増やし、さらに洗浄工程後の乾燥工程での乾燥温度を低下させ場合でも、実施例1～8のように、固体電解コンデンサの特性を向上させることはできなかった。

## 【0087】

また、実施例8と比較例5とを比較すると、洗浄工程後の乾燥温度を第2溶媒の沸点以上とした場合には、第2溶媒の沸点未満とした場合よりも、固体電解コンデンサの特性を低下させてしまうことがわかった。また、比較例5の固体電解コンデンサは、比較例1の固体電解コンデンサよりも特性が低かった。したがって、洗浄工程後の乾燥工程は、第2溶媒の沸点未満の温度で行うことが重要であることがわかった。

30

## 【0088】

さらに、実施例6において、粘度が100 mPa sを超えている1,5-ペンタンジオールを用いたが、この場合、固体電解コンデンサの特性は、実施例1の場合よりも低く、さらに比較例1の場合よりも低かった。これは、第2溶媒の粘度が100 mPa sを超える場合、陽極体上での導電性固体の実質的な分散性が悪いためと考えられる。また、粘度が100 mPa s以上の場合、導電性固体の流動性を保つことも難しいと考えられる。

40

## 【0089】

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

## 【産業上の利用可能性】

## 【0090】

本発明は、固体電解コンデンサとしての特性を向上させるために広く利用することができる。

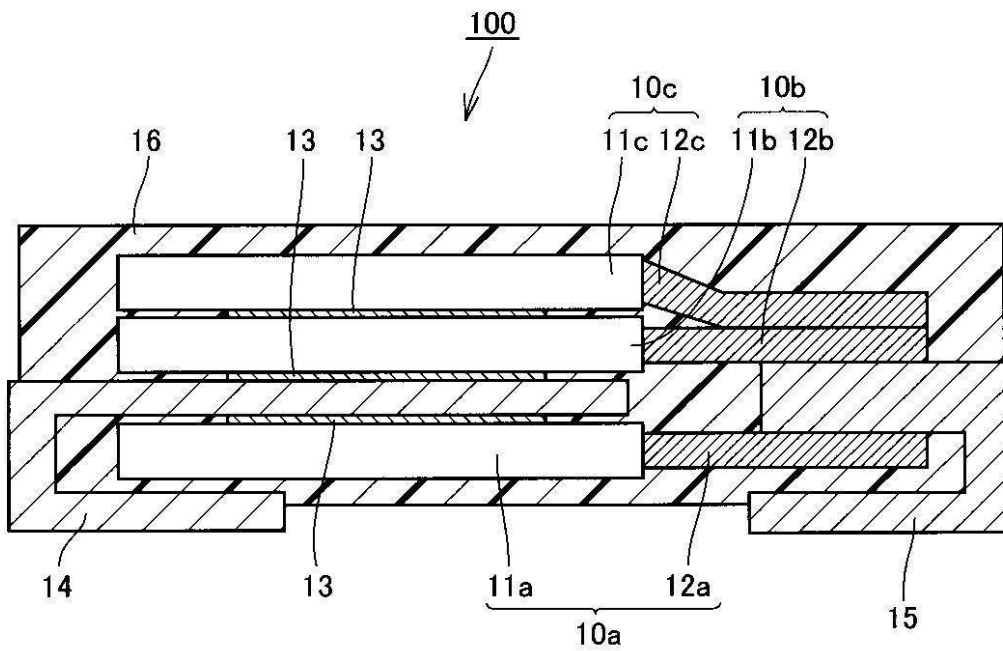
## 【符号の説明】

50

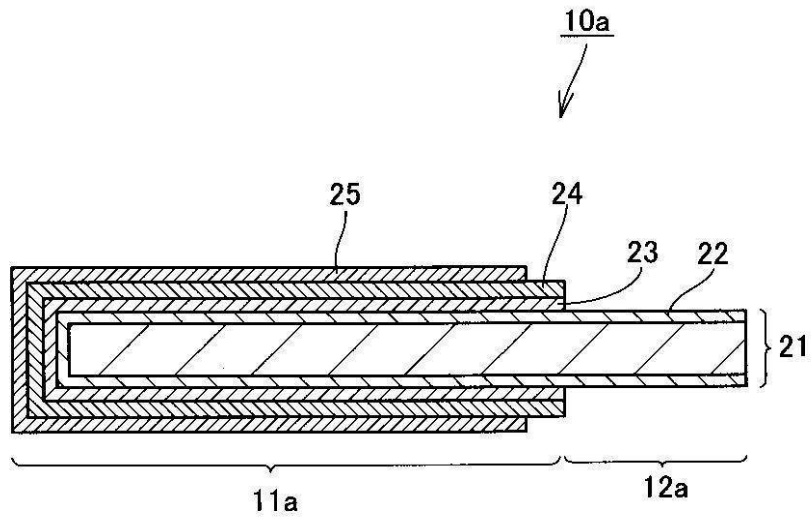
【0091】

10a~c コンデンサ素子、11a~c 陰極部、12a~c 陽極部、13 導電性ペースト、14 陰極端子、15 陽極端子、16 外装樹脂、21 陽極体、22 誘電体被膜、23 導電性高分子層、24 カーボン層、25 銀ペースト層、31 分散体、32a, 32b 導電性固体、33 第1溶媒、34 第2溶媒。

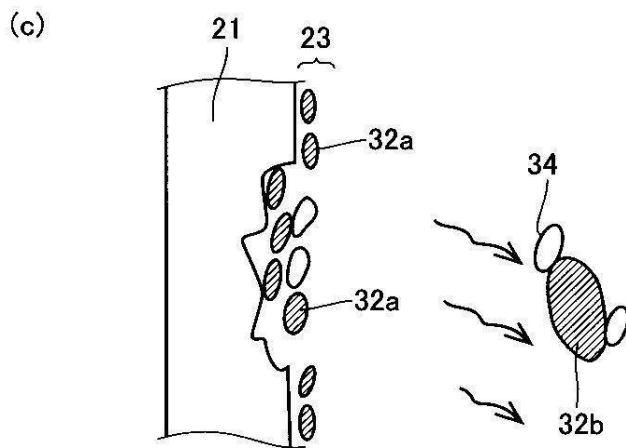
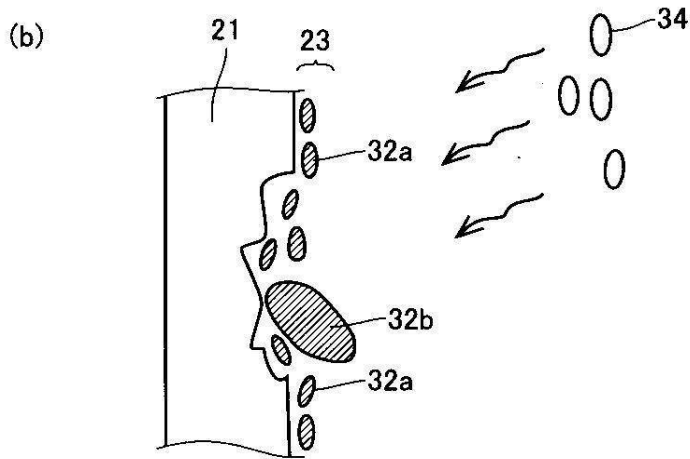
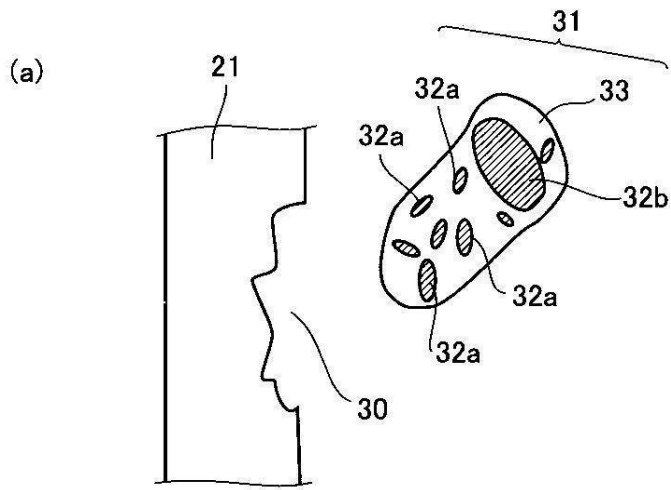
【図1】



【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】

