

(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2010-141323

(P2010-141323A)

(43) 公開日 平成22年6月24日(2010.6.24)

(51) Int.Cl.		F I			テーマコード (参考)
H O 1 G	9/04	(2006.01)	H O 1 G	9/04	3 O 1
H O 1 G	9/028	(2006.01)	H O 1 G	9/02	3 3 1 E
			H O 1 G	9/05	L
			H O 1 G	9/04	3 4 3

審査請求 未請求 請求項の数 29 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2009-276158 (P2009-276158)	(71) 出願人	507113867
(22) 出願日	平成21年12月4日 (2009. 12. 4)		エイヴィーエックス コーポレーション
(31) 優先権主張番号	12/330, 943		アメリカ合衆国 サウスカロライナ州 2
(32) 優先日	平成20年12月9日 (2008. 12. 9)		9 5 7 8 マートル ビーチ セヴンティ
(33) 優先権主張国	米国 (US)		ーンズ アベニュー サウス 8 O 1
		(74) 代理人	100082005
			弁理士 熊倉 禎男
		(74) 代理人	100067013
			弁理士 大塚 文昭
		(74) 代理人	100086771
			弁理士 西島 孝喜
		(74) 代理人	100109070
			弁理士 須田 洋之
		(74) 代理人	100109335
			弁理士 上杉 浩

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 湿式コンデンサで使用する陰極

(57) 【要約】

【課題】 スパーク陽極酸化により与えられたマイクロ粗面を有する金属基板を含む陰極を提供する。

【解決手段】 この面は、基板を電解液と接触させ、電圧を印加して誘電性亜酸化層を形成することにより形成される。基板の表面で「スパークング」を開始するのに十分高いレベルに電圧が高められ、これにより基板をエッチング除去するのに十分な高い局所的表面温度が生じると考えられる。この結果、複数の隆起領域を有する「マイクロ粗面化した」表面が形成されるようになる。これらの隆起領域は有効表面積を増加させることができ、ひいては所定のサイズのために陰極容量を増やしたコンデンサ及び／又は所定の静電容量のためにサイズを小型化したコンデンサを形成できるようになる。隆起領域は、追加の電気化学的活性材料への優れた付着性も示し、特定の液体電解質内において高い安定性を実現する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

陽極と、

電気化学的活性材料でコーティングされた、複数の隆起領域を含むマイクロ粗面を有するスパーク陽極酸化した金属基板を備えた陰極と、

前記陰極と前記陽極との間に配置された作動電解質と、
を備えることを特徴とする湿式コンデンサ。

【請求項 2】

前記金属基板がタンタルを含む、

ことを特徴とする請求項 1 に記載の湿式コンデンサ。

10

【請求項 3】

前記金属基板が箔である、

ことを特徴とする請求項 1 に記載の湿式コンデンサ。

【請求項 4】

前記隆起領域の少なくとも一部が、約 200～約 2500 ナノメートルの高さを有する、
ことを特徴とする請求項 1 に記載の湿式コンデンサ。

【請求項 5】

前記隆起領域の少なくとも一部が、約 500～約 1500 ナノメートルの高さを有する、
ことを特徴とする請求項 1 に記載の湿式コンデンサ。

20

【請求項 6】

前記マイクロ粗面が、100 平方マイクロメートル当たり 1～20 個の隆起領域を含む、
ことを特徴とする請求項 1 に記載の湿式コンデンサ。

【請求項 7】

前記マイクロ粗面が、100 平方マイクロメートル当たり 3～10 個の隆起領域を含む、
ことを特徴とする請求項 1 に記載の湿式コンデンサ。

【請求項 8】

前記基板が導電性である、

ことを特徴とする請求項 1 に記載の湿式コンデンサ。

30

【請求項 9】

前記電気化学的活性材料が導電性ポリマーを含む、
ことを特徴とする請求項 1 に記載の湿式コンデンサ。

【請求項 10】

前記電気化学的活性材料が、金属粒子、金属酸化物粒子、又はこれらの組み合わせを含む、
ことを特徴とする請求項 1 に記載の湿式コンデンサ。

【請求項 11】

前記陽極が、タンタル、ニオブ、又はこれらの導電性酸化物を含む、
ことを特徴とする請求項 1 に記載の湿式コンデンサ。

40

【請求項 12】

前記陽極が、陽極酸化されるとともに誘電体膜を含む、
ことを特徴とする請求項 1 に記載の湿式コンデンサ。

【請求項 13】

導電性の陰極であって、電気化学的活性材料でコーティングされた、スパーク陽極酸化したタンタル箔を備え、前記箔が複数の隆起領域を含むマイクロ粗面を有し、前記隆起領域の少なくとも一部が約 200～約 2500 ナノメートルの高さを有する、
ことを特徴とする陰極。

【請求項 14】

前記隆起領域の少なくとも一部が、約 500～約 1500 ナノメートルの高さを有する

50

、
ことを特徴とする請求項 13 に記載の陰極。

【請求項 15】

前記マイクロ粗面が、100 平方マイクロメートル当たり 1～20 個の隆起領域を含む、
ことを特徴とする請求項 13 に記載の陰極。

【請求項 16】

前記マイクロ粗面が、100 平方マイクロメートル当たり 3～10 個の隆起領域を含む、
ことを特徴とする請求項 13 に記載の陰極。

【請求項 17】

前記電気化学的活性材料が、導電性ポリマー、金属粒子、金属酸化物粒子、又はこれら
の組み合わせを含む、
ことを特徴とする請求項 13 に記載の陰極。 10

【請求項 18】

前記陰極が、平方センチメートル当たり約 25～約 100 ミリファラッドの比容量を有
する、
ことを特徴とする請求項 13 に記載の陰極。

【請求項 19】

前記陰極が、約 100 マイクロメートル以下の厚みを有する、
ことを特徴とする請求項 13 に記載の陰極。

【請求項 20】

陰極を形成する方法であって、
金属基板を陽極酸化液に浸漬するステップと、
約 90～約 275 ボルトの電圧で電流を印加してスパーク陽極酸化を開始し、前記基板
上に複数の隆起領域を有するマイクロ粗面を形成するステップと、
を含むことを特徴とする方法。 20

【請求項 21】

前記陽極酸化液が、イオン化合物及び腐食性化合物を含む、
ことを特徴とする請求項 20 に記載の方法。

【請求項 22】

前記イオン化合物がリン酸を含み、前記腐食性化合物が硫酸を含む、
ことを特徴とする請求項 21 に記載の方法。 30

【請求項 23】

前記溶液内に硫酸が約 4 重量%～約 6 重量%の量で存在し、前記溶液内にリン酸が約 3
重量%～約 5 重量%の量で存在する、
ことを特徴とする請求項 22 に記載の方法。

【請求項 24】

前記電圧が約 115～約 220 ボルトである、
ことを特徴とする請求項 20 に記載の方法。

【請求項 25】

前記陽極酸化液の温度が約 20℃～約 55℃である、
ことを特徴とする請求項 20 に記載の方法。 40

【請求項 26】

前記金属基板がタンタルを含む、
ことを特徴とする請求項 20 に記載の方法。

【請求項 27】

前記隆起領域の少なくとも一部が、約 500～約 1500 ナノメートルの高さを有する
、
ことを特徴とする請求項 20 に記載の方法。

【請求項 28】

前記マイクロ粗面が、100 平方マイクロメートル当たり 3～10 個の隆起領域を含む、 50

ことを特徴とする請求項 20 に記載の方法。

【請求項 29】

前記基板を電気化学的活性材料でコーティングするステップをさらに含む、
ことを特徴とする請求項 20 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

湿式コンデンサは、その体積効率、信頼性、及びプロセス適合性の理由から、回路設計
においてますます使用されるようになってきている。湿式コンデンサは、通常、一部の他の種
10 類のコンデンサよりも単位体積当たりの静電容量が大きく、これが高電流、高出力、及び
低周波の電気回路において湿式コンデンサの価値を高めている。開発されてきた湿式コン
デンサの 1 つの種類に、バルブ金属陽極と、陰極と、液体電解質とを含む湿式電解コンデ
ンサがある。この種のコンデンサにおける単位セル電圧は、陽極表面上の誘電性酸化金属
膜の形成により、一般的に高い。湿式電解コンデンサは、高容量と低リーク電流との良好
な組み合わせを提供する傾向にある。別の種類の湿式コンデンサに、構造及び組成面にお
いて陽極と陰極とが類似する湿式対称コンデンサがある。この種のコンデンサにおける単
位セル電圧は、電解質が必然的に高電圧で分解されるため、一般的に低い。しかしながら
、電解型であろうと、或いは対称型であろうと、湿式コンデンサは通常、基板と、誘導電
20 流又は非誘導電流メカニズムを通じて高容量を実現するコーティングとを含む。コーティ
ングの付着力を高めるために、時に基板が機械的及び／又は化学的にエッチングされる。
しかしながら、水性電解質が存在するような特定の条件下では、コーティングが依然とし
て容易に剥離するようになることがある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0002】

【特許文献 1】米国特許第 5, 457, 862 号公報

【特許文献 2】米国特許第 5, 473, 503 号公報

【特許文献 3】米国特許第 5, 729, 428 号公報

【特許文献 4】米国特許第 5, 812, 367 号公報

【特許文献 5】米国特許第 5, 726, 118 号公報

【特許文献 6】米国特許第 5, 858, 911 号公報

【特許文献 7】米国特許出願公開第 2003/0158342 号

【特許文献 8】米国特許第 6, 322, 912 号公報

【特許文献 9】米国特許第 7, 099, 143 号公報

【特許文献 10】米国特許第 6, 191, 936 号公報

【特許文献 11】米国特許第 5, 949, 639 号公報

【特許文献 12】米国特許第 3, 345, 545 号公報

【特許文献 13】米国特許出願公開第 2005/0270725 号

【特許文献 14】米国特許第 5, 369, 547 号公報

【特許文献 15】米国特許第 6, 594, 140 号公報

【非特許文献】

【0003】

【非特許文献 1】T. Trip 著「窒化タンタル：固体電解コンデンサのための新しい基
板」、CARTS 2000：第 20 回コンデンサ及び抵抗器技術シンポジウム会報、2
000 年 3 月 6 日～20 日

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

このため、湿式コンデンサで使用するための改良された陰極に対するニーズが現存する
。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明の1つの実施形態によれば、陽極と、陰極と、陽極と陰極との間に配置された作動電解質とを備えた湿式コンデンサが開示される。陰極は、電気化学的活性材料でコーティングされたスパーク陽極酸化した金属基板を備える。基板は、複数の隆起領域を含むマイクロ粗面を有する。

【0006】

本発明の別の実施形態によれば、電気化学的活性材料でコーティングされた、スパーク陽極酸化したタンタル箔を備えた導電性の陰極が開示される。この箔は、複数の隆起領域を含むマイクロ粗面を有し、隆起領域の少なくとも一部が約200～約2500ナノメートルの高さを有する。本発明のさらに別の実施形態によれば、陰極を形成する方法が開示される。この方法は、金属基板を陽極酸化液に浸漬するステップと、約90～約275ボルトの電圧で電流を印加してスパーク陽極酸化を開始し、複数の隆起領域を有するマイクロ粗面を基板上に形成するステップとを含む。

【0007】

本発明の他の特徴及び態様については、以下でさらに詳細に説明する。

【0008】

当業者を対象とする本発明の最良の形態を含む本発明の完全な及び実施可能な開示について、本明細書の残りの部分において添付の図を参照しながらさらに詳細に説明する。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】本発明のマイクロ粗面の1つの実施形態の断面図である。

【図2】本発明によって形成されるコンデンサの1つの実施形態の断面図である。

【図3】実施例2において形成されるタンタル電極の断面のSEM写真（15kV、5,000×）である。

【図4】実施例2において形成されるタンタル電極の断面のSEM写真（15kV、10,000×）であり、マイクロ粗面の隆起領域をより良く示すように図3よりも高い倍率で示している。

【図5】実施例2において形成されるタンタル電極の上面のSEM写真（15kV、60×）である。

【図6】実施例2において形成されるタンタル電極の上面のSEM写真（20kV、2,500×）であり、マイクロ粗面をより良く示すように図5よりも高い倍率で示している。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本明細書及び図面における参照符号の反復使用は、本発明の同じ又は類似の特徴又は要素を表すことを意図するものである。

【0011】

当業者であれば、本考察は例示的な実施形態について説明するものにすぎず、例示的な構成において具体化される本発明のより広い態様を限定することを意図するものではないことを理解すべきである。

【0012】

大まかに言えば、本発明は、スパーク陽極酸化により与えられたマイクロ粗面を有する金属基板を含む陰極に関する。この面は、基板を電解液と接触させ、電圧を印加して誘電性亜酸化層を形成することにより形成される。基板の表面で「スパーク」を開始するのに十分高いレベルに電圧が高められ、これにより基板をエッチング除去するのに十分な高い局所的表面温度が生じると考えられる。この結果、複数の隆起領域を有する「マイクロ粗面化した」表面が形成されるようになる。これらの隆起領域は有効表面積を増加させることができ、ひいては所定のサイズのために陰極容量を増やしたコンデンサ及び／又は所定の静電容量のためにサイズを小型化したコンデンサを形成できるようになる。隆起領域は、追加の電気化学的活性材料への優れた付着性も示し、特定の液体電解質内において高い

安定性を実現する。

【0013】

金属基板は、タンタル、ニオブ、アルミニウム、ニッケル、ハフニウム、チタン、銅、銀、（ステンレスなどの）鋼、及び（導電性酸化物などの）これらの合金などのあらゆる金属を含むことができる。タンタル及びニオブ金属並びにこれらの合金は、本発明における使用に特に適する。一般に、基板の幾何学的構造は、当業者の間で周知のようにコンテナ、カン、ホイル、シート、スクリーンなどの形のように様々であってもよい。スパーク陽極酸化前の基板の表面積は、約0.05～約5平方センチ、実施形態によっては約0.1～約3平方センチ、及び実施形態によっては約0.5～約2平方センチの範囲に及ぶことができる。

10

【0014】

浸漬法、噴霧法、コーティング法などのあらゆる技術を使用して、基板を陽極酸化液と接触させることができる。これとは関係なく、一般に陽極酸化液は、陽極酸化を開始するための1又はそれ以上のイオン化合物（すなわち1又はそれ以上のイオンを含み、或いは溶液内で1又はそれ以上のイオンを生成できる化合物）を含む。適当なイオン化合物として、例えば、硫酸、リン酸、ポリリン酸、ホウ酸、ボロン酸などの無機酸と、硫酸リチウム、過硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、過硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、過硫酸カリウム、硫酸水素リチウム、硫酸水素ナトリウム、硫酸水素カリウム、リン酸二水素リチウム、リン酸水素二リチウム、リン酸リチウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸カリウム、及びこれらの組み合わせなどを含む無機塩とを挙げることができる。

20

【0015】

化合物を使用して酸化膜の分解を促進することもできる。1つの実施形態では、例えば、誘電性亜酸化膜が形成されたときに、これを溶解するのに役立つ（酸又は塩などの）腐食性化合物を使用することができる。このような腐食性化合物の例として、例えば、塩酸、フッ化アンモニウム、バッファ酸化物エッチング剤（フッ化水素酸及びフッ化アンモニウムの溶液）、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウムなど、及びこれらのいずれかの組み合わせが挙げられる。使用する場合、（単複の）腐食性化合物の（単複の）イオン化合物に対する重量比は、通常約0.2～約5.0、実施形態によっては約0.5～約4.0、及び実施形態によっては約0.8～約3.0である。1つの特定の実施形態では、陽極酸化液が硫酸及びリン酸を含むことができる。硫酸は、例えば、約20体積%～約80体積%、実施形態によっては約30体積%～約70体積%、及び実施形態によっては約40体積%～約60体積%（例えば50体積%）の量で溶液内に存在することができる。同様に、リン酸も、約20体積%～約80体積%、実施形態によっては約30体積%～約70体積%、及び実施形態によっては約40体積%～約60体積%（例えば50体積%）の量で溶液内に存在することができる。

30

【0016】

基板がスパーク陽極酸化を開始するために、絶縁破壊電圧（「破壊」段階）を上回る（正電圧などの）電圧で（DC電流などの）電流が溶液に印加される。例えば、定電流又はパルス電圧の形でこれを行うことができる。絶縁破壊電圧は、約90ボルト～約275ボルト、実施形態によっては約100ボルト～約250ボルト、及び実施形態によっては約115ボルト～約220ボルトの範囲内にすることが多い。電圧レベルは（上昇などのように）変化してもよいし、或いは一定のままであってもよい。1つの実施形態では、例えば、既存電圧の約50%以下、実施形態によっては約25%以下、及び実施形態によっては約10%以下などの単位で電圧レベルが増加的に高められる。例えば、この増加的上昇は、既存電圧を約30ボルト以下、実施形態によっては約15ボルト以下、及び実施形態によっては約5ボルト以下上回るものであってもよい。電圧を単純に上昇させるのではなく、公知の反転パルス電圧技術を使用することもできると理解されたい。

40

【0017】

他のパラメータを制御して、望ましいレベルの基板の粗面処理を達成することもできる

50

。スパーク陽極酸化中の陽極酸化液の温度は、例えば、約 10°C ～約 70°C 、実施形態によっては約 15°C ～約 60°C 、及び実施形態によっては約 20°C ～約 55°C であってもよい。電流密度も、通常は約 $0.005\sim 1\text{ A/cm}^2$ 、実施形態によっては約 $0.01\sim 0.7\text{ A/cm}^2$ 、及び実施形態によっては約 $0.02\sim 0.5\text{ A/cm}^2$ である。スパーク陽極酸化中、温度及び電流密度は変化してもよいし、或いは一定のままであってもよい。

【0018】

必要に応じて、基板に加熱ステップを施して金属基板の酸化を最小に抑えることもできる。基板を加熱する温度は、陽極体に使用する成分の種類に応じて決まる。例えば、通常基板は、約 200°C ～約 1400°C の温度で、実施形態によっては約 300°C ～約 1200°C 、及び実施形態によっては約 400°C ～約 1000°C の温度で動作する加熱炉により加熱される。このような加熱を、約 $5\sim 300$ 分間、実施形態によっては約 $10\sim 200$ 分間、及び実施形態によっては約 $15\sim 90$ 分間行うことができる。通常、真空内、不活性ガス内、水素内などの還元性雰囲気内で加熱処理を行うこともできる。必要に応じて、加熱処理中に除去されるあらゆる酸素原子に結合できるタンタル、ニオブ、炭素、マグネシウムなど、又はこれらの組み合わせのようなゲッター材料を使用して、導電率をさらに高めることもできる。

【0019】

上述のプロセスの結果、複数の隆起領域を含むマイクロ粗面を有する基板が形成される。例えば、図1を参照すると、マイクロ粗面110を含む基板100の1つの実施形態を示している。図示のように、表面110は、複数のくぼみ114間に間隔をあけた複数の隆起領域112を含む。一般に、隆起領域112は、基板の表面積を効果的に増やすのに十分なサイズを有する。この点に関して、隆起領域112の平均高さ（「H」）は、通常約 $200\sim 2500$ ナノメートル、実施形態によっては約 $300\sim 2000$ ナノメートル、及び実施形態によっては約 $500\sim 1500$ ナノメートルである。同様に、隆起領域112の形状は、円形、管状、正方形、長方形、円筒形などであってもよい。例えば、図示の実施形態では、隆起領域は実質的に円筒形である。隆起領域112を基板の表面上に配置する程度も様々であってもよい。例えば、隆起領域112は、「島状」構造を形成するように表面上に間隔を空けて存在することができる。このように、陰極コーティングの成分を実質的にこれらの隣り合う粒子の空間に配置して、これらの成分の基板100に対する付着力を高めることができる。隆起領域112が空ける間隔の程度は様々であってもよい。例えば、隣り合う隆起領域は、約 $20\sim 500$ マイクロメートル、実施形態によっては約 $30\sim 400$ マイクロメートル、及び実施形態によっては約 $50\sim 200$ マイクロメートルの範囲に及ぶ「頂点間の」距離だけ間隔を空けることができる。隆起領域112の数もまた、表面積を望むように増加させるのに十分なほど多くてもよい。例えば、表面110は、 100 平方マイクロメートル当たり $1\sim 20$ 個、実施形態によっては $2\sim 15$ 個、及び実施形態によっては $3\sim 10$ 個の隆起領域を有することができる。

【0020】

隆起領域の特定の形状にかかわらず、結果として得られるマイクロ粗面は、スパーク陽極酸化前の基板の面積よりも広い面積を有する。上述したように、このような増加した有効表面積により、所定のサイズのために陰極容量を増やし、及び／又は所定の静電容量のためにコンデンサのサイズを小型化できるようになる。例えば、当初の基板の表面積に対するマイクロ粗面化した基板の表面積の比率は、約 $1.00\sim 5.00$ 、実施形態によっては約 $1.05\sim 3.50$ 、及び実施形態によっては約 $1.10\sim 3.00$ になり得る。

【0021】

実際には、基板は、スパーク陽極酸化プロセスが基板の表面上にいずれかの酸化膜を堆積する程度に極めて薄く、表面上に連続したコーティングを形成しない。すなわち表面は、金属及び酸化被覆された金属の両方の領域により定められる。このため、マイクロ粗面化した基板は高い導電率を保つことができる。約 20°C における「抵抗性」の面から導電率

の程度を特徴付けることができ、これは一般に約 1 ohm-cm 未満、実施形態によっては、約 $1 \times 10^{-2} \text{ ohm-cm}$ 、実施形態によっては約 $1 \times 10^{-3} \text{ ohm-cm}$ 、及び実施形態によっては約 $1 \times 10^{-4} \text{ ohm-cm}$ である。基板は導電性であるが、なおも導電性材料の追加層でコーティングして、表面の導電率をさらに向上させることができる。このような材料の例として、金、白金、パラジウム、銅、銀などの金属を挙げることができる。

【0022】

必要に応じて、ミクロ粗面化した基板に任意に電気化学的活性材料を加えて、電解質を基板と電気化学的に連通させる有効表面積をさらにもっと増加させることができる。一般に、様々な公知の電気化学的活性材料のいずれを使用することもできる。1つの実施形態では、ポリピロール、ポリ(3, 4-エチレンジオキシチオフエン)(PEDT)などのポリチオフエン、ポリアニリン、ポリアセチレン、ポリ-p-フェニレン、及びこれらの誘導体などの導電性ポリマーを使用することができる。当業で公知のように、アモルファスな非結晶性形状を呈するように重合するモノマーからこのような導電性ポリマーを形成することができ、これを走査型電子顕微鏡で見た場合、幾分ウェブの様に見える。このことは、得られた導電性ポリマーコーティングが広い表面積を有し、従ってこのコーティングを施した基板の有効表面積を増加させるための役割を果たすことを意味する。

【0023】

導電性ポリマーコーティングは1又は複数の導電性ポリマー層を含むことができ、様々な公知の技術を使用してこのコーティングを形成することができる。例えば、スクリーン印刷法、浸漬法、電着コーティング法、及び噴霧法などの技術を使用してコーティングを形成することができる。1つの実施形態では、(PEDTなどの)導電性ポリマーの形成に使用する(単複の)モノマーを、最初に重合触媒と混合して分散液を形成する。1つの適当な重合触媒に、CLEVIOS C (Bayer Corporation社)があり、これはトルエンスルホン酸鉄(III)及びn-ブタノールである。CLEVIOS Cは、これもまたBayer Corporationにより販売されているPEDTのモノマーであるCLEVIOS M用の市販の触媒であり、このCLEVIOS Mは3, 4-エチレンジオキシチオフエンである。分散液が生成されると、この分散液に基板を浸漬することにより導電性ポリマーを形成できるようになる。或いは、触媒と(単複の)モノマーとを別々に加えることもできる。例えば、触媒を(ブタノールなどの)溶媒内で溶解し、その後浸漬液として加えることができる。様々な方法について上述したが、導電性ポリマーコーティングを含むコーティングを施すための他のあらゆる方法を利用することもできると理解されたい。例えば、1又はそれ以上の導電性ポリマーを含むこのようなコーティングを施すための他の方法が、Sakata他に付与された米国特許第5, 457, 862号、Sakata他に付与された5, 473, 503号、Sakata他に付与された5, 724, 428号、及びKudoh他に付与された5, 812, 367号に記載されており、これらの特許はあらゆる目的によるこれらへの参照によりその全体が本明細書に組み入れられる。

【0024】

導電性ポリマーに加えて、或いはこれの代わりに、ルテニウム、イリジウム、ニッケル、ロジウム、レニウム、コバルト、タングステン、マンガン、タンタル、ニオブ、モリブデン、鉛、チタン、白金、パラジウム、及びオスミウム、並びにこれらの金属の組み合わせから形成される金属粒子などの金属を使用することもできる。1つの特定の実施形態では、例えば、電気化学的活性材料がパラジウム粒子を含む。本発明では非絶縁性酸化物粒子を使用することもできる。適当な酸化物として、ルテニウム、イリジウム、ニッケル、ロジウム、レニウム、コバルト、タングステン、マンガン、タンタル、ニオブ、モリブデン、鉛、チタン、白金、パラジウム、及びオスミウム、並びにこれらの金属の組み合わせからなる群から選択される金属を挙げることができる。特に適した金属酸化物として、二酸化レニウム、酸化ニオブ、二酸化ニオブ、酸化イリジウム、及び二酸化マンガンが挙げられる。活性炭、カーボンブラック、グラファイトなどの、所望のレベルの導電率を有す

10

20

30

40

50

る炭素質粒子を使用することもできる。いくつかの適した形の活性炭及びこれらを形成するための技術が、I v e y他に付与された米国特許第5, 726, 118号；W e l l e n他に付与された第5, 858, 911号；並びにS h i n o z a k i他に付与された米国特許出願公開第2003/0158342号に記載されており、これらの特許の全てはあらゆる目的によるこれらへの参照によりその全体が本明細書に組み入れられる。

【0025】

必要に応じて、結合剤を使用して電気化学的活性材料の基板への付着を促進できることもある。必要なレベルの付着強度を提供するあらゆる結合剤を使用することができる。例えば、適当な結合剤として、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、カルボキシメチルセルロース、フルオロオレフィンコポリマー架橋ポリマー、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリイミド、石油ピッチ、及びフェノール樹脂を挙げることができる。実施形態によっては、導電性充填剤を使用して電気化学的活性材料の導電率をさらに高めることもできる。このような導電性充填剤は、電気化学的活性材料の表面の一部を覆う結合剤から生じる可能性のあるあらゆる導電率の損失を妨げる上で特に役立つことができる。（銀、銅、ニッケル及びアルミニウムなどの）金属粒子、（カーボンブラック及びグラファイトなどの）非金属粒子のようなあらゆる導電性充填剤を使用することができる。

【0026】

本発明の結果、比較的比容量の高い陰極を形成することができる。例えば、陰極の比容量は、120Hzの周波数で5.0モルH₂SO₄溶液内で測定したときに、平方センチメートルあたり約10ミリファラッド（「mF/cm²」）以上、実施形態によっては約15mF/cm²以上、及び実施形態によっては約25～約100mF/cm²であることができる。全体の厚みが約100マイクロメートル以下、実施形態によっては約75マイクロメートル以下、及び実施形態によっては約10～約50マイクロメートルという比較的薄い場合においても高い容量値を達成することができる。このような薄く、高容量の電極は、対称型及び非対称型湿式コンデンサ、複合コンデンサ及びバッテリーなどを含む様々な用途における使用によく適している。1つの実施形態では、例えば、陽極と、陰極と、これらの間に配置されるとともに陽極及び陰極に接触する作動電解質とを含む非対称型湿式電解コンデンサにこの陰極を使用することができる。この点に関して、以下、本発明により形成することができるこのような湿式電解コンデンサの様々な実施形態についてさらに詳細に説明する。以下の説明は単なる例示に過ぎず、本発明によって数多くの他の実施形態も企図されることを理解すべきである。

【0027】

一般に、様々な異なる材料から湿式電解コンデンサの陽極を形成することができる。例えば、主にバルブ金属（すなわち酸化能力がある金属）により構成される粉末、又はバルブ金属を構成要素として含む組成物から陽極を形成することができる。使用できる適当なバルブ金属として、以下に限定されるわけではないが、タンタル、ニオブ、アルミニウム、ハフニウム、チタン、及びこれらの金属の合金などを挙げることができる。例えば、一般に半導電性又は高導電性材料であると考えられる（酸化ニオブ、酸化タンタル、窒化タンタル、窒化ニオブなどの）バルブ金属酸化物又は窒化物から陽極を形成することができる。陽極における使用に特に適したバルブ金属酸化物として、ニオブの酸素に対する原子比が1:2.5未満、実施形態によっては1:1.5未満、実施形態によっては1:1.1未満、及び実施形態によっては1:1.0±0.2の酸化ニオブが挙げられる。例えば、酸化ニオブは、NbO_{0.7}、NbO_{1.0}、NbO_{1.1}、及びNbO₂であってもよい。このようなバルブ金属酸化物のさらなる例が、F i f eに付与された米国特許第6, 322, 912号に記載されており、該特許はあらゆる目的によるこの特許への参照によりその全体が本明細書に組み入れられる。バルブ金属窒化物の例もまた、T. T r i p 著「窒化タンタル：固体電解コンデンサのための新しい基板」、C A R T S 2000：第20回コンデンサ及び抵抗器技術シンポジウム会報、2000年3月6日～20日に記載されている。

10

20

30

40

50

【0028】

一般に、様々な従来の製造手順を利用して陽極を形成することができる。例えば、当業で公知のように、箔、圧縮粉末などの形で陽極を形成することができる。例示的な圧縮粉末陽極が、例えば、F i f e 他に付与された米国特許第7, 099, 143号に記載されており、該特許はあらゆる目的によるこの特許への参照によりその全体が本明細書に組み入れられる。或いは、化学的に還元されて(NbO 、 Ta などの)導電性材料を形成する(Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 などの)セラミック粒子から陽極を形成することもできる。例えば、セラミック粒子を含むスリップ組成物を最初に形成し、これを薄層の形で基板上に堆積することができる。必要に応じて、複数の層を形成して、陽極のターゲット厚を達成することができる。形成されると、(単複の)層に熱処理を施してセラミック粒子を化学的に還元し、導電性陽極を形成することができる。このようなスリップ形成した陽極は、小さな厚み、高いアスペクト比(すなわち幅の厚みに対する比率)、及び均一な密度を示すことができる。これがさらに、体積効率及び等価直列抵抗(「ESR」)の向上をもたらすことができる。例えば、陽極は、約1500マイクロメートル以下の厚み、実施形態によっては約1000マイクロメートル以下、及び実施形態によっては約50～約500マイクロメートルの厚みを有することができる。同様に、陽極は約1以上のアスペクト比、実施形態によっては約5以上、及び実施形態によっては約15以上のアスペクト比を有することができる。

10

【0029】

陽極は、正方形、長方形、円形、楕円形、三角形、円筒形などのあらゆる所望の形状を有することができる。(六角形、八角形、七角形、五角形などの)4よりも多い辺を有する多角形形状が、これらの比較的大きな表面積に起因して特に望ましい。陽極は、体積に対する表面の割合を増やしてESRを最小化するとともに静電容量の周波数応答を拡げるために、1又はそれ以上の畝、溝、凹部、又は窪みを含むという点において「溝付き」形状を有することもできる。このような「溝付き」陽極は、例えば、Webber 他に付与された米国特許第6, 191, 936号、Maeda 他に付与された第5, 949, 639号、及びBouqault 他に付与された第3, 345, 545号、並びにHahn 他に付与された米国特許出願公開第2005/0270725号に記載されており、これらの特許の全てはあらゆる目的によるこれらへの参照によりその全体が本明細書に組み入れられる。

20

30

【0030】

形成されると、陽極を陽極酸化して、陽極上及び陽極内に誘電体膜が形成されるようにすることができる。例えば、酸化ニオブ(NbO)陽極を陽極酸化して五酸化ニオブ(Nb_2O_5)を生成することができる。具体的には、1つの実施形態では、(約85℃などの)高温の(リン酸、ポリリン酸、及びこれらの混合物などの)弱酸性溶液内に酸化ニオブが浸漬され、これに制御した量の電圧及び電流が供給されて一定の厚みを有する五酸化ニオブが生成される。必要な化成電圧に達するまで、電源装置は当初一定の電流に保たれる。その後、電源装置を一定の電圧に保って、陽極の表面上に所望の誘電体厚が形成されるのを確実にする。陽極酸化電圧は、通常約10～約200ボルト、及び実施形態によっては約20～約100ボルトの範囲に及ぶ。通常、誘電体酸化膜の一部は、陽極の表面上に形成されることに加え、材料の細孔の表面上にも形成されることになる。他の種類の材料から、及び様々な技術を使用して誘電体膜を形成できることを理解されたい。

40

【0031】

作動電解質は、陽極と陰極との間に接続経路を提供する電気的活性材料であり、一般に(水溶液又は非水溶液などの)溶液のような液体、分散物、ゲルなどの形をとる。例えば、作動電解質は、(硫酸、リン酸、又は硝酸などの)酸、(水酸化カリウムなどの)塩基、又は(硝酸塩のようなアンモニウム塩などの)塩の水溶液、並びに(グリコールベースの溶液に溶解したアンモニウム塩などの)有機溶媒に溶解した塩のような当業で公知の他のあらゆる適当な作動電解質であってもよい。様々な他の電解質が、Evans 他に付与された米国特許第5, 369, 547号及び第6, 594, 140号に記載されており、

50

これらの特許はあらゆる目的によるこれらへの参照によりその全体が本明細書に組み入れられる。

【0032】

1つの特定の実施形態では、電解質は比較的中性であり、約4.0～約8.0の、実施形態によっては約4.0～約7.5の、及び実施形態によっては約5.0～約7.5のpHを有する。中性のpHレベルを有するにもかかわらず、電解質は導電性である。例えば、電解質は、25℃の温度で測定した場合、センチメートルあたり約10ミリシーメンス/(mS/cm)又はそれ以上の導電率を有し、実施形態によっては約30mS/cm又はそれ以上、及び実施形態によっては約40mS/cm～約100mS/cmの導電率を有することができる。(Oakton Con Series 11などの)いずれかの公知の導電率計を25℃の温度で使用することにより、導電率の値を得ることができる。

10

【0033】

作動電解質は、その導電率、pH、及びコンデンサの保存中及び使用中の安定性を最適化するのに役立つ様々な成分を含むことができる。例えば、電解質の他の成分の担体として機能する溶媒を使用することができる。この溶媒は、電解質の約30重量%～約90重量%、実施形態によっては約40重量%～約80重量%、及び実施形態によっては約45重量%～約70重量%を構成することができる。(脱イオン水などの)水、(ジエチルエーテル及びテトラヒドロフランなどの)エーテル、(メタノール、エタノール、エチレングリコール、n-プロパノール、イソプロパノール、及びブタノールなどの)アルコール、トリグリセリド、(アセトン、メチルエチルケトン、及びメチルイソブチルケトンなどの)ケトン、(炭酸ジメチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレンなどの)炭酸塩、(酢酸エチル、酢酸ブチル、ジエチレングリコール酢酸エーテル、及びメトキシプロピルアセテートなどの)エステル、(ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルカプリリック/カプリック脂肪酸アミド、及びN-アルキルピロリドンなどの)アミド、(アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、及びベンゾニトリルなどの)ニトリル、(ジメチルスルホキシド(DMSO)及びスルホランなどの)スルホキシド又はスルホンなどの様々な溶媒のいずれか又は混合溶媒系を使用することができる。必ずしも必要ではないが、電解質のpHを比較的中性レベルで維持するのに役立つために(水などの)水性溶媒を使用することが多くの場合望ましい。実際に、水は電解質に使用する溶媒の約50重量%以上、実施形態によっては約70重量%以上、及び実施形態によ

20

30

【0034】

上述したような1又はそれ以上のイオン化合物により、作動電解質の導電性を与えることができる。イオン化合物の濃度は、導電率とpHとの間で所望のバランスが得られるように選択される。すなわち、イオン化合物として(リン酸などの)強酸を使用することができるが、通常、その濃度は所望の中性pHレベルを維持するように制限される。使用する場合、通常強酸は、電解質の約0.001重量%～約5重量%、実施形態によっては約0.01重量%～約2重量%、及び実施形態によっては約0.1重量%～約1重量%を構成する。他方、所望の導電率が得られる限り、(酢酸などの)弱酸を使用することができる。使用する場合、通常弱酸は、電解質の約1重量%～約40重量%、実施形態によっては約2重量%～約30重量%、及び実施形態によっては約5重量%～約25重量%を構成する。必要に応じて、電解質内に弱酸と強酸との混合物を使用することができる。イオン化合物の全体の濃度は様々であってもよいが、通常は電解質の約1重量%～約50重量%、実施形態によっては約2重量%～約40重量%、及び実施形態によっては約5重量%～約30重量%である。

40

【0035】

必要に応じて、イオン化合物がpHに及ぼす影響のバランスを保つのに効果的な量で、電解質内に塩基性pH調整剤を使用することもできる。適当な塩基性pH調整剤として、以下に限定されるわけではないが、アンモニア、モノアルキルアミン、ジアルキルアミン及びトリアルキルアミン、モノアルカノールアミン、ジアルカノールアミン及びトリアル

50

カノールアミン、アルカリ金属及びアルカリ土類金属水酸化物、アルカリ金属及びアルカリ土類金属ケイ酸塩；及びこれらの混合物を挙げることができる。塩基性pH調整剤の具体的な例としては、アンモニア、水酸化ナトリウム、カリウム、及びリチウム、メタケイ酸ナトリウム、カリウム、及びリチウム、モノエタノールアミン、トリエチルアミン、イソプロパノールアミン、ジエタノールアミン、及びトリエタノールアミンがある。

【0036】

電解質が通常の保存及び使用状態中に安定したままであることを確実にするために、一般に電解質の凝固点は約 -20°C 以下、及び実施形態によっては約 -25°C 以下であることが望ましい。必要に応じて、（エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、ヘキシレングリコール、ポリエチレングリコール、エトキシジグリコール、ジプロピレングリコールなどの）グリコール、（メチルグリコールエーテル、エチルグリコールエーテル、イソプロピルエーテルなどの）グリコールエーテルなどの1又はそれ以上の凝固点降下剤を使用することができる。凝固点降下剤の濃度は様々であってもよいが、通常、電解質の約5重量%～約50重量%、実施形態によっては約10重量%～約40重量%、及び実施形態によっては約20重量%～約30重量%の量で存在する。電解質が高温で安定した状態を保つように、電解質の沸点は通常約 85°C 以上、及び実施形態によっては約 100°C 以上であることにも留意されたい。

【0037】

減極剤を使用して、電解コンデンサの陰極における水素ガスの放出を抑えるのに役立つこともでき、そうでなければ水素ガスの放出によりコンデンサが膨れ上がり、最終的には機能しなくなる可能性がある。使用する場合、減極剤は、通常、電解質の約1～約500ppm、実施形態によっては約10～約200ppm、及び実施形態によっては約20～約150ppmを構成する。

【0038】

適当な減極剤として、2-ニトロフェノール、3-ニトロフェノール、4-ニトロフェノール、2-ニトロ安息香酸、3-ニトロ安息香酸、4-ニトロ安息香酸、2-ニトロアセトフェノン、3-ニトロアセトフェノン、4-ニトロアセトフェノン、2-ニトロアニソール、3-ニトロアニソール、4-ニトロアニソール、2-ニトロベンツアルデヒド、3-ニトロベンツアルデヒド、4-ニトロベンツアルデヒド、2-ニトロベンジルアルコール、3-ニトロベンジルアルコール、4-ニトロベンジルアルコール、2-ニトロフタル酸、3-ニトロフタル酸、4-ニトロフタル酸などのニトロ芳香族化合物を挙げることができる。本発明における使用に特に適したニトロ芳香族減極剤は、（メチル、エチル、プロピル、ブチルなどの）1又はそれ以上のアルキル基で置換したニトロ安息香酸、この無水物又は塩である。このようなアルキル置換ニトロ安息香酸化合物の具体的な例として、例えば、2-メチル-3-ニトロ安息香酸、2-メチル-6-ニトロ安息香酸、3-メチル-2-ニトロ安息香酸、3-メチル-4-ニトロ安息香酸、3-メチル-6-ニトロ安息香酸、4-メチル-3-ニトロ安息香酸、及びこれらの無水物又は塩などが挙げられる。理論によって制限することを意図するわけではないが、アルキル置換ニトロ安息香酸化合物は、陰極電位が低い領域に到達し、或いはセル電圧が高い場合には、陰極表面の活性部位に優先的に電気化学的に吸着することができ、また陰極電位が上昇し、或いはセル電圧が低い場合には、その後そこから電解質内へと脱着することができると考えられる。このように、この化合物は「電気化学的に可逆的」であり、これにより水素ガスの発生をさらに抑えることができるようになる。

【0039】

一般に、コンデンサの陽極、陰極、及び作動電解質の物理的配置は、当業で公知のように様々であってもよい。図2を参照すると、例えば、陽極20と陰極43との間に配置された作動電解質44を含む湿式電解コンデンサ40の1つの実施形態を示している。陽極20は、誘電体膜21を含むとともに（タンタル線などの）リード42を埋め込まれる。陰極43は、上述したようなマイクロ粗面化した陰極基板41及び電気化学的活性材料49から形成される。図示してはいないが、陰極43と陽極20との間にセパレータを配置し

10

20

30

40

50

て、陽極と陰極との間の直接の接触を防ぎ、さらに電極への作動電解質 44 のイオン電流フローを可能にすることができる。公知の電解質型でセパレータとして使用されるあらゆる材料を、本発明におけるセパレータとして使用することができる。例として、紙、プラスチック繊維、ガラス繊維、これらの繊維から作られた紙、多孔質膜、及び (N a f i o n (商標) などの) イオン透過性材料が挙げられる。通常、陽極及び陰極は約 10 マイクロメートル～約 1000 マイクロメートルの間隔で分離される。この実施形態では、マイクロ粗面化した陰極基板 41 は、付属の蓋を有する円筒形の「カン」の形をとる。陽極 20 を陰極 43 に接続して密封する (ガラス金属などの) シール 23 を使用することもできる。図示してはいないが、コンデンサ 40 は、陽極 20 を陰極 43 内に固定して保持するスペーサ (図示せず) を含むこともできる。例えば、スペーサはプラスチック製であってもよいし、かつワッシャ形状であってもよい。

10

【0040】

本発明の電解コンデンサは、以下に限定されるわけではないが、植込型除細動器、ペースメーカー、心臓除細動器、神経刺激装置、薬剤投与装置などの医療機器、自動車用途、R A D A R システムなどの軍用途、及びラジオ、テレビなどの家庭用電化製品などを含む様々な用途に使用することができる。1つの実施形態では、例えば、(約 500 ボルト～約 850 ボルト、又は望ましくは約 600 ボルト～約 800 ボルトなどの) 治療用高電圧を患者に与えるように構成された植込型医療機器にコンデンサを使用することができる。この機器は、密封されるとともに生物学的に不活性なコンテナ又はハウジングを含むことができる。静脈を介して機器と患者の心臓との間に 1 又はそれ以上のリード線が電氣的に結合される。心臓活動を検知し、及び/又は心臓に電圧を供給するために心臓電極が設けられる。(リードの先端部などの) リードの少なくとも一部を、心臓の心室及び心房の 1 又はそれ以上に近接又は接触させて配置することができる。機器はまた、通常 2 又はそれ以上のコンデンサを含むコンデンサバンクも含み、これらのコンデンサは直列に接続されるとともに、機器の内部又は外部に存在してコンデンサバンクにエネルギーを供給するバッテリーに結合される。本発明のコンデンサは、ひとつには高い導電率により優れた電気特性を実現することができ、従って植込型医療機器のコンデンサバンクにおける使用に適することができる。例えば、電気回路内における放電又は充電の際にコンデンサが抵抗のように振る舞う程度を示す等価直列抵抗 (「E S R」) は、1000 H z の周波数で 2 ボルトバイアス及び 1 ボルト信号で計測した場合、約 1500 ミリオーム未満、実施形態によっては 1000 ミリオーム未満、及び実施形態によっては約 500 ミリオーム未満であることができる。

20

30

【0041】

以下の実施例を参照することにより、本発明をさらに良く理解することができる。

【実施例 1】

【0042】

本発明によるタンタル電極を形成する能力をデモンストレーションした。まず最初に、タンタル箔 (1 平方センチメートルの表面積) をタンタル線にスポット溶接し、超音波浴内で A l c o n o x 洗浄剤の水溶液 (脱イオン水内に 10 重量%) に漬けて 30 分間脱脂した。次に、タンタル箔を脱イオン水ですすぎ、室温で乾燥した。その後、タンタル箔をワニ口クリップで保持するために、タンタル線をステンレス製のバーにスポット溶接した。100 ミリリットルビーカーに入れた 60 ミリリットルの 1 モル H_3PO_4 及び 40 ミリリットルの 1 モル H_2SO_4 を含む電解液内にタンタル箔を入れた。陽極として上記調製したタンタル箔を、陰極として白金線の小片を使用して電気化学セルを作成した。白金線とタンタル箔との間隔が 1 センチメートルとなるように、タンタル線にスポット溶接したステンレス製のバーに陰極への接続部を取り付けた。陽極への結線を白金線に取り付けた。電気化学セルを介して $0.05 A/cm^2$ の密度で D C 電流を流すことにより、タンタル箔のスパーク陽極酸化を開始した。10 分後、試料を取り外した。電源装置の設定を 400 V 及び 0.05 A に設定した。これらの設定で、約 60 秒以内に約 190 V の電圧に到達し、この電圧を、スパーク陽極酸化の継続時間の間比較的一定に保った。実験の継続時

40

50

間は10分間であり、この間にタンタル箔付近の温度は25℃から50℃に上昇した。

【実施例2】

【0043】

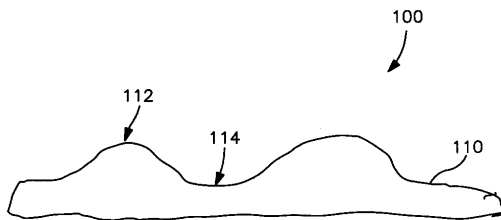
電解液が50ミリリットルの1モル H_3PO_4 及び50ミリリットルの1モル H_2SO_4 を含み、白金線とタンタル箔との間隔を0.5センチメートルにした以外、実施例1で説明したようにタンタル電極を形成した。実験の継続時間は10分間であり、この間にタンタル箔付近の温度は25℃から50℃に上昇した。結果として得られた電極のSEM写真を図2～図5に示す。図4を使用して、1つの隆起領域の面積を推定した。より具体的には、円筒に関する次式を使用して面積を計算し、すなわち、 $\text{面積} = \pi r^2 + 2\pi h$ 、式中 r （基準半径）は2マイクロメートルと推定され、 h （高さ）は1.3マイクロメートルと推定された。以上から、隆起領域は約28.9 μm^2 の面積を有すると判断された。

10

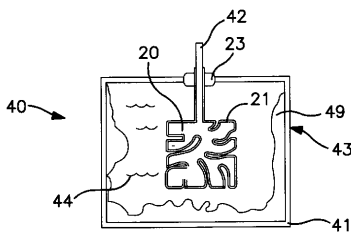
【0044】

当業者であれば、本発明の思想及び範囲から逸脱することなく本発明のこれらの及びその他の修正及び変更を実施することができる。また、全体又は一部分の両方において、様々な実施形態の態様を入れ替えることができることを理解すべきである。さらに、当業者であれば、上述の説明は例示を目的としたものにすぎず、以下に添付する特許請求の範囲にさらに記載するように本発明を限定することを意図するものではないことが理解できよう。

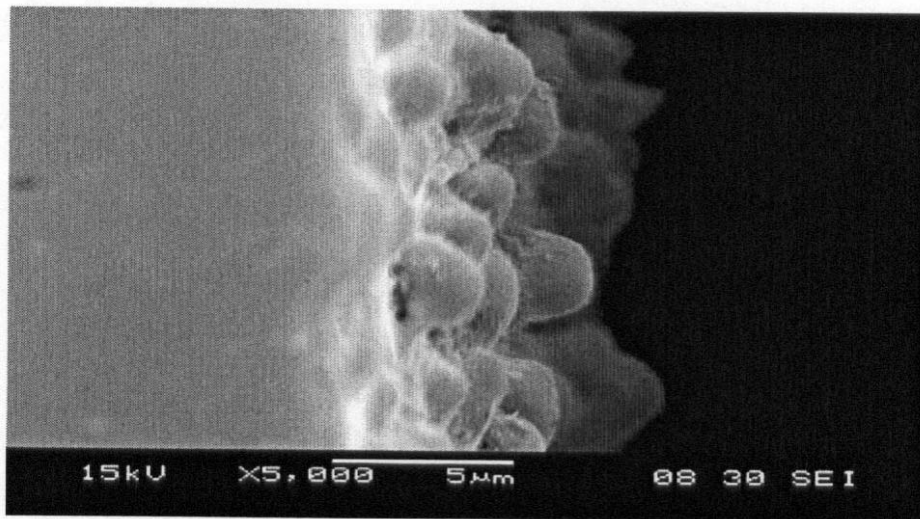
【図1】



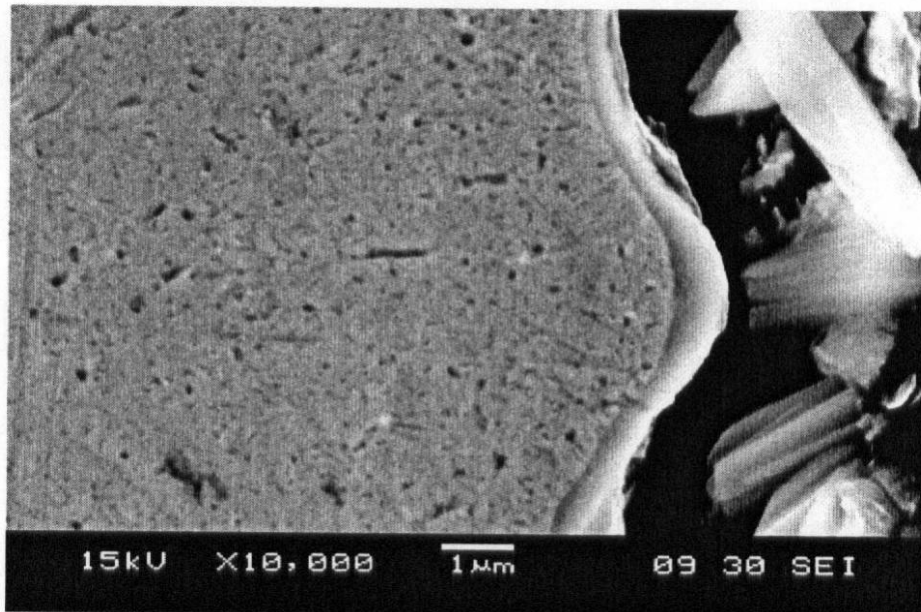
【図2】



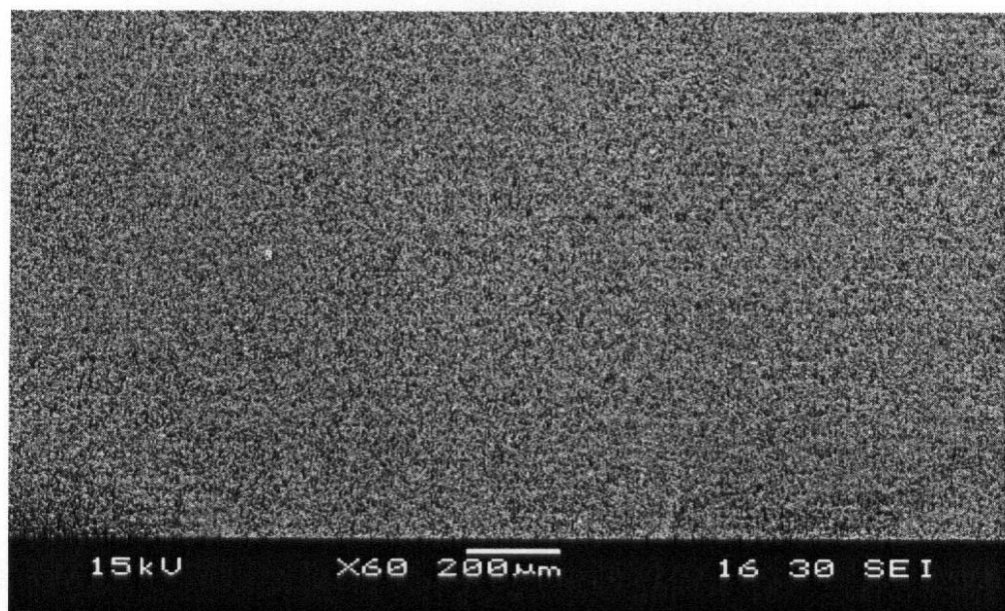
【図 3】



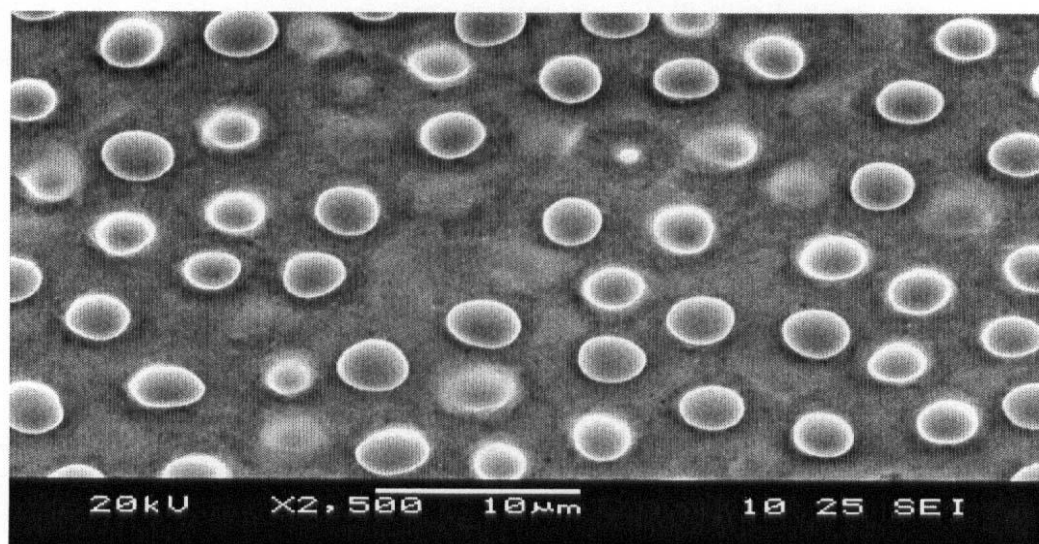
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(72)発明者 デイルク ドライシーク

アメリカ合衆国 サウスカロライナ州 29579 マートル ビーチ オーガスタ プランテイ
ション ドライヴ 151

(72)発明者 バラット ラウル

アメリカ合衆国 サウスカロライナ州 29575 サーフサイド ビーチ リンクス ロード
1374