

(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2005-294505

(P2005-294505A)

(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)
H O 1 G 9/00	H O 1 G 9/24	C
H O 1 G 9/028	H O 1 G 9/05	L
H O 1 G 9/04	H O 1 G 9/24	A
	H O 1 G 9/02	3 3 1 H
	H O 1 G 9/02	3 3 1 G
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 19 頁)		

(21) 出願番号 特願2004-106926 (P2004-106926)

(22) 出願日 平成16年3月31日 (2004. 3. 31)

(71) 出願人 000228578

日本ケミコン株式会社

東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1

(74) 代理人 100081961

弁理士 木内 光春

(72) 発明者 吉澤 篤志

東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1

日本ケミコン株式会社内

(72) 発明者 玉光 賢次

東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1

日本ケミコン株式会社内

(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】 静電容量の向上及び耐圧の向上と、小型大容量化及びリフロー後のLC変動の抑制を可能とした固体電解コンデンサの製造方法を提供する。

【解決手段】 表面に酸化皮膜層が形成された陽極箔と陰極箔とをセパレータを介して巻回してコンデンサ素子を形成し修復化成を施す。このコンデンサ素子をポリイミドシリコン溶液に浸漬して、酸化皮膜の表面にポリイミドシリコンからなる皮膜を形成する。このコンデンサ素子に、濃度を5wt%以下に調製した導電性ポリアニリン溶液を含浸し、陽極箔に電圧印加した後（あるいは、電圧印加しながら）、溶媒を除去して、コンデンサ素子内で導電性ポリアニリンフィルムを形成する。その後、重合性モノマーと酸化剤を含浸して、導電性ポリマーからなる固体電解質層を形成する。その後、このコンデンサ素子を外装ケースに挿入し、開口端部に封口ゴムを装着して封止した後、エージングを行い、固体電解コンデンサを形成する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

誘電体酸化皮膜を形成した陽極電極体を有するコンデンサ素子の該陽極電極体上に、導電性ポリマーからなる固体電解質層を形成する固体電解コンデンサの製造方法において、前記コンデンサ素子をポリイミドシリコン溶液に浸漬して、電子をブロックする皮膜を形成する工程と、

前記誘電体酸化皮膜を形成した陽極電極体に、導電性ポリアニリン溶液を含浸し、この陽極電極体に電圧印加した後、溶媒除去して、導電性ポリアニリンフィルムを形成しつつ、この導電性ポリアニリンフィルムを前記誘電体酸化皮膜上に被着させる工程と、を有することを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

10

【請求項 2】

誘電体酸化皮膜を形成した陽極電極体を有するコンデンサ素子の該陽極電極体上に、導電性ポリマーからなる固体電解質層を形成する固体電解コンデンサの製造方法において、前記コンデンサ素子をポリイミドシリコン溶液に浸漬して、電子をブロックする皮膜を形成する工程と、

前記誘電体酸化皮膜を形成した陽極電極体に、導電性ポリアニリン溶液を含浸し、この陽極箔に電圧印加しながら溶媒除去して、導電性ポリアニリンフィルムを形成しつつ、この導電性ポリアニリンフィルムを前記誘電体酸化皮膜上に被着させる工程と、を有することを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 3】

前記ポリイミドシリコン溶液の濃度が、2.0 wt %～10 wt %であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

20

【請求項 4】

前記ポリイミドシリコン溶液の濃度が、0.05 wt %～2 wt %であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 5】

前記コンデンサ素子に、ビニル基を有する化合物を存在させたことを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 6】

前記コンデンサ素子は、陽極電極体と陰極電極体とをセパレータを介して巻回して形成されたものであり、前記ビニル基を有する化合物が、前記セパレータに含有されていることを特徴とする請求項 5 に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

30

【請求項 7】

前記ビニル基を有する化合物が、ポリビニルアルコールであることを特徴とする請求項 5 又は請求項 6 に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 8】

前記導電性ポリアニリンフィルム上に、前記導電性ポリマーからなる電解質層を形成することを特徴とする請求項 1 乃至請求項 7 のいずれかに記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 9】

前記導電性ポリマーが、チオフェン誘導体の重合体であることを特徴とする請求項 8 に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

40

【請求項 10】

前記チオフェン誘導体が、3,4-エチレンジオキシチオフェンであることを特徴とする請求項 9 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】

【技術分野】

【0001】

本発明は、固体電解コンデンサの製造方法に係り、特に、固体電解コンデンサの静電容量及び耐圧の向上と、小型大容量化、及びリフロー後の LC 変動の抑制を図るべく改良を

50

施した固体電解コンデンサの製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

タンタルあるいはアルミニウム等のような弁作用を有する金属を利用した電解コンデンサは、陽極側対向電極としての弁作用金属を焼結体あるいはエッチング箔等の形状にして誘電体を拡面化することにより、小型で大きな容量を得ることができることから、広く一般に用いられている。特に、電解質に固体電解質を用いた固体電解コンデンサは、小型、大容量、低等価直列抵抗であることに加えて、チップ化しやすく、表面実装に適している等の特質を備えていることから、電子機器の小型化、高機能化、低コスト化に欠かせないものとなっている。

10

【0003】

この種の固体電解コンデンサにおいて、小型、大容量用途としては、一般に、アルミニウム等の弁作用金属からなる陽極箔と陰極箔をセパレータを介在させて巻回してコンデンサ素子を形成し、このコンデンサ素子に駆動用電解液を含浸し、アルミニウム等の金属製ケースや合成樹脂製のケースにコンデンサ素子を収納し、密閉した構造を有している。なお、陽極材料としては、アルミニウムを初めとしてタンタル、ニオブ、チタン等が使用され、陰極材料には、陽極材料と同種の金属が用いられる。

【0004】

また、固体電解コンデンサに用いられる固体電解質としては、二酸化マンガンや7、7、8、8-テトラシアノキノジメタン(TCNQ)錯体が知られているが、近年、反応速度が緩やかで、かつ陽極電極の酸化皮膜層との密着性に優れたポリエチレンジオキシチオフェン(以下、PEDTと記す)等の導電性ポリマーに着目した技術(特許文献1参照)が存在している。

20

【0005】

このような巻回型のコンデンサ素子にPEDT等の導電性ポリマーからなる固体電解質層を形成するタイプの固体電解コンデンサは、以下のようにして作成される。まず、アルミニウム等の弁作用金属からなる陽極箔の表面を塩化物水溶液中での電気化学的なエッチング処理により粗面化して、多数のエッチングピットを形成した後、ホウ酸アンモニウム等の水溶液中で電圧を印加して誘電体となる酸化皮膜層を形成する(化成)。陽極箔と同様に、陰極箔もアルミニウム等の弁作用金属からなるが、その表面にはエッチング処理を

30

【0006】

このようにして表面に酸化皮膜層が形成された陽極箔とエッチングピットのみが形成された陰極箔とを、セパレータを介して巻回してコンデンサ素子を形成する。続いて、修復化成を施したコンデンサ素子に、3,4-エチレンジオキシチオフェン(以下、EDTと記す)等の重合性モノマーと酸化剤溶液をそれぞれ吐出し、あるいは両者の混合液に浸漬して、コンデンサ素子内で重合反応を促進し、PEDT等の導電性ポリマーからなる固体電解質層を生成する。その後、このコンデンサ素子を有底筒状の外装ケースに収納し、ケースの開口部を封ロゴムで封止して固体電解コンデンサを作成する。

【特許文献1】特開平2-15611号公報

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

ところで、近年、電子機器のデジタル化に伴い小型で大容量のコンデンサが要求されており、その方法としては、アルミニウム箔のエッチング倍率を高めることが考えられるが、エッチングが過大になるとアルミニウム箔表面の溶解が同時に進行し、かえって拡面率の増大を妨げるなど、電極材料からの静電容量の増大は困難であった。

なお、このような問題点は、重合性モノマーとしてEDTを用いた場合に限らず、他のチオフェン誘導体、ピロール、アニリン等を用いた場合にも同様に生じていた。

【0008】

50

本発明は、上述したような従来技術の問題点を解決するために提案されたものであり、その目的は、固体電解コンデンサの静電容量及び耐圧の向上と、小型大容量化、及びリフロー後のLC変動の抑制を可能とした固体電解コンデンサの製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者は、上記課題を解決すべく、静電容量及び耐圧の向上と、小型大容量化、及びリフロー後のLC変動の抑制を可能とした固体電解コンデンサの製造方法について鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至ったものである。

すなわち、本発明者は、陽極箔の酸化皮膜層と導電性ポリマー層との間に金属の腐食物が存在することを見出し、この金属の腐食物の存在が、固体電解コンデンサの容量出現率を低下させている要因であることを見出した。特に、陽極箔の化成電圧が低いものほど、この容量出現率は低くなることがわかった。

【0010】

そこで、この知見に基づき種々検討した結果、陰極箔と誘電体酸化皮膜を形成した陽極箔とからなるコンデンサ素子をポリイミドシリコン溶液に浸漬して、電子をブロックする皮膜を形成すると共に、このコンデンサ素子に導電性ポリアニリン溶液を含浸して、陽極箔に電圧を印加した後、または電圧を印加しながら溶媒を除去し、導電性ポリアニリンフィルムを形成しつつ、この導電性ポリアニリンフィルムを誘電体酸化皮膜上に被着させ、その上に導電性ポリマー層を形成することにより、良好な結果が得られることが判明した。

なお、酸化皮膜層の上にポリイミドシリコン層、導電性ポリアニリンフィルムの順に形成することが好ましい。

【0011】

上記のようにして得られた固体電解コンデンサを分析したところ、陽極箔の酸化皮膜と導電性ポリマー層との間に金属の腐食物は生じず、この固体電解コンデンサの特性を調べたところ、静電容量が上昇し、耐電圧特性も向上することが分かった。

【0012】

さらに、本発明によれば、重合性モノマー溶液と酸化剤溶液をコンデンサ素子に含浸する化学重合や、重合性モノマー溶液をコンデンサ素子に含浸して電圧を印加する電解重合とは異なり、導電化されたポリアニリンを含有する溶液をコンデンサ素子内に含浸し、その後その溶媒を除去するという簡単な製造工程を付加することにより、導電層となるポリアニリンフィルムを容易に形成することができるという利点もある。

【0013】

(1) 固体電解コンデンサの製造方法

本発明に係る固体電解コンデンサの製造方法は以下の通りである。すなわち、表面に酸化皮膜層が形成された陽極箔と陰極箔とをセパレータを介して巻回してコンデンサ素子を形成し、このコンデンサ素子に修復化成を施す。その後、このコンデンサ素子をポリイミドシリコン溶液に浸漬して、酸化皮膜の表面にポリイミドシリコンからなる皮膜を形成する。

続いて、このコンデンサ素子に、濃度を5wt%以下に調製した導電性ポリアニリン溶液を含浸し、陽極箔に電圧印加した後（あるいは、電圧印加しながら）、溶媒を除去して、コンデンサ素子内で導電性ポリアニリンフィルムを形成する。

その後、重合性モノマーと酸化剤を含浸して、コンデンサ素子内で導電性ポリマーの重合反応を発生させ、固体電解質層を形成する。その後、このコンデンサ素子を外装ケースに挿入し、開口端部に封口ゴムを装着して、加締め加工によって封止した後、エージングを行い、固体電解コンデンサを形成する。

【0014】

このようにポリイミドシリコン溶液へのコンデンサ素子の浸漬によるポリイミドシリコン皮膜の形成は、上述したように修復化成後、導電性ポリアニリン溶液に含浸する前

10

20

30

40

50

、又は修復化成前に行うことで、ポリアニリンフィルムは前記ポリイミドシリコーン皮膜を介して酸化皮膜上に形成されるが、これに限らず、ポリイミドシリコーン溶液へのコンデンサ素子の浸漬を、導電性ポリアニリン溶液に含浸した後に行い、酸化皮膜上にポリアニリンフィルム、ポリイミドシリコーン皮膜の順で形成しても良い。また、ポリイミドシリコーン溶液及び導電性ポリアニリン溶液の混合溶液を用い、酸化皮膜上にこれらの混合層を形成しても良い。

【0015】

なお、一連の含浸、電圧印加、溶媒除去工程を複数回行っても良い。一連の含浸、電圧印加、溶媒除去工程を複数回行うと、導電性ポリアニリンフィルム層がエッチングピット内まで形成され、密着性が向上するため、静電容量がより向上する。

10

【0016】

また、重合性モノマー及び酸化剤をコンデンサ素子に含浸する方法としては、重合性モノマー溶液にコンデンサ素子を浸漬した後、酸化剤溶液に浸漬する方法、または、酸化剤溶液にコンデンサ素子を浸漬した後、重合性モノマー溶液に浸漬する方法、あるいはコンデンサ素子に重合性モノマーを注入した後、酸化剤溶液を注入する方法、または、コンデンサ素子に酸化剤溶液を注入した後、重合性モノマーを注入する方法、さらに、重合性モノマー及び酸化剤を混合した混合溶液にコンデンサ素子を浸漬する方法、または、該混合溶液をコンデンサ素子に注入する方法を用いることができる。

【0017】

(2) 適用形態

20

本発明は、コンデンサ素子として、アルミニウム、タンタル、ニオブ、チタン等の弁作金属からなる電極箔とセパレータを介して巻回した巻回素子を用いた固体電解コンデンサ、アルミニウム電極箔単板からなる素子を用いた固体電解コンデンサ、タンタル、ニオブの焼結体からなる素子を用いた固体電解コンデンサに適用することができる。

【0018】

(3) ポリイミドシリコーン溶液への浸漬

(3-1) 耐圧の向上とリフロー後のLC変動の抑制を目的とする場合

(ポリイミドシリコーン溶液)

耐圧の向上とリフロー後のLC変動の抑制を目的とする場合には、コンデンサ素子を浸漬するポリイミドシリコーン溶液は、以下のようにして調製することが好ましい。

30

ポリイミドシリコーンを溶解する溶媒としては、ポリイミドシリコーンの溶解性の良好なケトン系溶媒が好ましく、シクロヘキサノン、アセトン、メチルエチルケトン等を用いることができる。

また、ポリイミドシリコーン溶液の濃度は、2～10wt%、好ましくは2.0～9wt%、さらに好ましくは5～8wt%である。濃度がこの範囲未満では耐圧が十分ではなく、この範囲を超えると静電容量が低下する。

【0019】

(浸漬条件)

修復化成後、コンデンサ素子を上記のポリイミドシリコーン溶液に浸漬し、引き上げた後、40～100℃で溶媒を蒸発させ、その後、150～200℃で熱処理することが好ましい。

40

【0020】

(作用・効果)

本構成により、耐電圧の向上とリフロー後のLC変動の抑制効果が得られる理由は、以下の通りと考えられる。

すなわち、修復化成後にコンデンサ素子をポリイミドシリコーン溶液に浸漬することにより、酸化皮膜の表面に電子の飛び越えを防ぐ皮膜（以下、電子ブロック層という）が形成されることが考えられる。

【0021】

そして、この電子ブロック層により、耐圧が上昇し、初期のLCが低減される。また、

50

タブコートも行え、リフローでのLCの上昇抑制効果が得られる。さらに、静電容量、ESRに影響をあまり与えにくく、この電子ブロック層の膜厚をコントロールすることにより、耐電圧もコントロールできると考えられる。また、現在用いられている箔のVFを下げるができることから、固体電解コンデンサの小型化、容量UP等に効果を発揮する。

【0022】

(3-2) 静電容量の向上を目的とする場合

(ポリイミドシリコン溶液)

静電容量の向上を目的とする場合には、コンデンサ素子を浸漬するポリイミドシリコン溶液は、以下のようにして調製することが好ましい。

ポリイミドシリコンを溶解する溶媒としては、ポリイミドシリコンの溶解性の良好なケトン系溶媒が好ましく、シクロヘキサノン、アセトン、メチルエチルケトン等を用いることができる。

また、ポリイミドシリコン溶液の濃度は、0.05wt%以上、2wt%未満が好ましい。ポリイミドシリコンの濃度が2wt%以上であると、形成されるポリイミドシリコン層の絶縁性が高くなるため、静電容量は低下する。一方、0.05wt%未満では、十分な静電容量が得られない。

【0023】

(浸漬条件)

修復化成後、コンデンサ素子を上記のポリイミドシリコン溶液に浸漬し、引き上げた後、40～100℃で溶媒を蒸発させ、その後、150～200℃で熱処理することが好ましい。

【0024】

(作用・効果)

本構成で、静電容量の向上効果が得られる理由は、以下の通りと考えられる。

すなわち、ポリイミドシリコンの濃度が0.05wt%以上、2wt%未満の範囲内の場合に静電容量が増大する理由は、以下の通りであると考えられる。すなわち、ポリイミドシリコンを構成するポリイミドとPEDT等の導電性ポリマーは共に有機化合物なので接着性が良く、また、ポリイミドシリコン中のSiと誘電体酸化皮膜(Al_2O_3)は共に無機化合物なので接着性が良いため、結果として、ポリイミドシリコン層を介して導電性ポリマーと誘電体酸化皮膜との接着性が向上して、静電容量が増大すると考えられる。

【0025】

(4) 導電性ポリアニリン溶液について

導電性ポリアニリン溶液の溶媒は、パラキシレンまたは水が好ましい。また、濃度は5wt%以下とすることが好ましい。濃度が10%を超えると均一なポリアニリンフィルムが形成できないからである。

【0026】

(5) 導電性ポリアニリン溶液の含浸方法

上記のようにして形成したコンデンサ素子に導電性ポリアニリン溶液を含浸する方法としては、以下の2つの方法がある。

第1の方法は、所定の濃度に調製した導電性ポリアニリン溶液を所定の容器に入れ、この溶液の中にコンデンサ素子を浸漬し、浸漬した状態で、陽極リードを介して陽極箔に電圧を印加する方法である。なお、この場合、陰極は陰極リード、または容器内に新たに設けた陰極端子板に接続する。電極箔単板からなる素子や焼結体からなる素子等、素子の状態で陰極リードを有しない場合は、前記陰極端子板を用いる。

また、第2の方法は、所定の濃度に調製した導電性ポリアニリン溶液を、ノズル等を用いて直接コンデンサ素子に注入して含浸し、その後、陽極リードを介して陽極箔に電圧を印加する方法である。なお、この場合、陰極は陰極リードに接続する。

【0027】

10

20

30

40

50

なお、陽極箔への電圧印加としては、パルス電圧を印加しても良い。また、陽極箔に印加する電圧は、陽極箔の化成電圧以下が好ましい。陽極箔の化成電圧以上で行うと、導電性ポリアニリン溶液中で陽極箔が化成され、酸化皮膜が厚く形成されてしまい、所望の静電容量が得られないからである。ただし、導電性ポリアニリン溶液として陽極箔が化成されない溶液を用いた場合には、陽極箔の化成電圧より高い電圧を印加しても良い。

また、予め低めの電圧で化成された陽極箔を用い、導電性ポリアニリン溶液中にて陽極箔の化成電圧より高い電圧を印加して、所望の酸化皮膜の厚みになるように陽極箔の化成を実施することもできる。

【0028】

(6) 溶媒の除去方法

コンデンサ素子に導電性ポリアニリン溶液を含浸した後、導電性ポリアニリン溶液の溶媒を除去する方法としては、陽極箔に電圧を印加した後、または電圧を印加しながら、コンデンサ素子を容器内に浸漬した状態で、恒温槽中などにおいて加熱処理して溶媒を除去する方法を用いることができる。

【0029】

あるいは、上記のようにして電圧を印加した後、コンデンサ素子を容器から引き上げ、さらに電圧を印加しながら加熱処理、または電圧を印加せずに加熱処理して溶媒を除去する方法を用いることができる。

なお、上記「(5) 導電性ポリアニリン溶液の含浸方法」の項で示した第2の方法は、加熱処理を行いやすいため、より好ましい。

【0030】

なお、この場合も、陽極箔に印加する電圧は、陽極箔の化成電圧以下が好ましい。陽極箔の化成電圧以上で行うと、導電性ポリアニリン溶液中で陽極箔が化成され、酸化皮膜が厚く形成されてしまい、所望の静電容量が得られないからである。ただし、導電性ポリアニリン溶液として陽極箔が化成されない溶液を用いた場合には、陽極箔の化成電圧より高い電圧を印加しても良い。

【0031】

(7) EDT

重合性モノマーとしてEDTを用いた場合、コンデンサ素子に含浸するEDT溶液としては、その濃度が25～32wt%となるようにEDTを揮発性溶媒に溶解させたものを用いることが好ましい。

前記揮発性溶媒としては、ペンタン等の炭化水素類、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ギ酸エチル等のエステル類、アセトン等のケトン類、メタノール等のアルコール類、アセトニトリル等の窒素化合物等を用いることができるが、なかでも、メタノール、エタノール、アセトン等が好ましい。

【0032】

(8) 酸化剤

酸化剤としては、エタノールに溶解したパラトルエンスルホン酸第二鉄、過ヨウ素酸もしくはヨウ素酸の水溶液を用いることができ、酸化剤の溶媒に対する濃度は45～55wt%が好ましく、50～55wt%がより好ましい。酸化剤の溶媒に対する濃度が高い程、ESRは低減する。なお、酸化剤の溶媒としては、上記モノマー溶液に用いた揮発性溶媒を用いることができ、なかでもエタノールが好適である。酸化剤の溶媒としてエタノールが好適であるのは、蒸気圧が低いため蒸発しやすく、残存する量が少ないためであると考えられる。

【0033】

(9) 修復化成の化成液

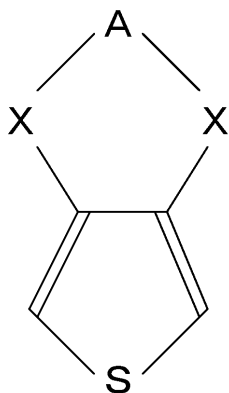
修復化成の化成液としては、リン酸二水素アンモニウム、リン酸水素二アンモニウム等のリン酸系の化成液、ホウ酸アンモニウム等のホウ酸系の化成液、アジピン酸アンモニウム等のアジピン酸系の化成液を用いることができるが、なかでも、リン酸二水素アンモニウムを用いることが望ましい。また、浸漬時間は、5～120分が望ましい。

【0034】

(10) 他の重合性モノマー

本発明に用いられる重合性モノマーとしては、上記 EDT の他に、EDT 以外のチオフェン誘導体、アニリン、ピロール、フラン、アセチレンまたはそれらの誘導体であって、所定の酸化剤により酸化重合され、導電性ポリマーを形成するものであれば適用することができる。なお、チオフェン誘導体としては、下記の構造式のものをを用いることができる。

【化1】



10

20

XはO又はS

XがOのとき、Aはアルキレン、又はポリオキシアルキレン

Xの少なくとも一方がSのとき：

Aはアルキレン、ポリオキシアルキレン、
置換アルキレン、置換ポリオキシアルキレン

ここで、置換基はアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基

30

【0035】

(11) ポリイミドシリコン皮膜を形成する他の手段

ポリイミドシリコンからなる皮膜を形成する方法としては、上記(3)の方法の他、以下のような方法を用いることができる。

【0036】

(11-1) その1

コンデンサ素子内に、例えば、ポリビニルアルコール(PVA)等のビニル基を有する化合物を存在させ、その後にポリイミドシリコンからなる皮膜を形成しても良い。なお、本明細書中において、「ビニル基を有する化合物」と記載するものには、「ビニル基を有する化合物の重合体」をも含むものとする。

40

ビニル基を有する化合物としては、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド等を用いることができるが、なかでもPVAがより好ましい。

【0037】

(PVA溶液)

ビニル基を有する化合物としてPVAを用いる場合、PVA溶液の溶媒は、PVAが溶解するものであれば良く、主として水が用いられる。また、PVA溶液の濃度は、0.005wt%~1.5wt%が好ましく、より好ましくは0.01wt%~0.5wt%で

50

ある。

PVA溶液への浸漬温度は、PVAが溶媒に溶解し得る温度で良く、常温～100℃前後が好ましい。また、浸漬時間は5秒以上が好ましい。また、乾燥温度は、PVA溶液の溶媒が蒸発すれば良いので、常温～150℃が好ましく、乾燥時間は3分以上が好ましい。また、乾燥方法としては、通常、熱風、赤外線方式の乾燥炉等が用いられるが、PVA溶液の溶媒を蒸発させることができるものであれば良く、真空乾燥等を用いることもできる。

【0038】

(PVAをコンデンサ素子内に存在させる時期)

上記PVAをコンデンサ素子内に存在させる時期は、導電性ポリマーを形成する工程の前の段階であれば、どの段階でも良い。すなわち、その時期は、修復化成前であっても良いし、コンデンサ素子を形成する前に電極箔に付着させても良く、例えば、以下の(1)～(3)の方法が考えられる。

なお、下記の(1)～(3)の方法の中で、PVAを電極箔上及びセパレータ中に良好な状態で存在させることができる(1)の方法が最も好適である。

【0039】

(1)コンデンサ素子形成後～修復化成前…図1参照

化成→コンデンサ素子形成→PVA溶液に浸漬→修復化成→ポリイミドシリコン溶液に浸漬→導電性ポリアニリン溶液の含浸→重合性モノマーと酸化剤の含浸→重合→外装ケースへの挿入→樹脂封止→エージング

【0040】

(2)コンデンサ素子形成前…図2参照

化成→両極電極箔の少なくともいずれか一方をPVA溶液に浸漬→コンデンサ素子形成→修復化成→ポリイミドシリコン溶液に浸漬→導電性ポリアニリン溶液の含浸→重合性モノマーと酸化剤の含浸→重合→外装ケースへの挿入→樹脂封止→エージング

【0041】

(3)修復化成後…図3参照

化成→コンデンサ素子形成→修復化成→PVA溶液に浸漬→ポリイミドシリコン溶液に浸漬→導電性ポリアニリン溶液の含浸→重合性モノマーと酸化剤の含浸→重合→外装ケースへの挿入→樹脂封止→エージング

【0042】

(作用・効果)

コンデンサ素子あるいは電極箔をPVA溶液に浸漬し、乾燥することにより、PVAが電極箔に付着する。ただし、PVAが電極箔に付着しただけでは、電極箔の静電容量は上昇しないが、その後、電極箔の表面に導電性ポリマーを形成すると、電極箔に付着したPVAが、導電性ポリマーの電極箔への付着、形成を促進し、また、セパレータ中に存在するPVAが、導電性ポリマーの酸化皮膜への形成性を含めた特性を向上させると考えられる。

【0043】

なお、上記(1)～(3)の方法は、導電性ポリアニリン溶液の含浸前に、コンデンサ素子をポリイミドシリコン溶液に浸漬する方法であり、酸化皮膜上にポリイミドシリコン皮膜を介してポリアニリンフィルムが形成されるが、これに限らず、導電性ポリアニリン溶液を含浸した後に、ポリイミドシリコン溶液に浸漬して、酸化皮膜上にポリアニリンフィルム、ポリイミドシリコン皮膜の順に形成しても良い。

また、ポリイミドシリコン溶液及び導電性ポリアニリン溶液の混合溶液を用いて、酸化皮膜上にこれらの混合層を形成しても良い。

【0044】

なお、電極箔へのPVAの付着については、両極電極箔の少なくともいずれか一方にPVAを付着させれば良い。その理由は以下の通りである。すなわち、静電容量を上昇させるためには、静電容量への寄与が大きい陽極箔にPVAを付着させる方がより効果的であ

るが、E S Rを低減させるためには、陽極箔と陰極箔の両電極箔へのP V Aの付着の効果はそれぞれ同等である。したがって、陽極箔と陰極箔の少なくともいずれか一方にP V Aを付着させれば良く、両方にP V Aを付着させた場合にはより効果的であると考えられる。

また、P V Aからなる層を電極箔の表面に形成すれば良いので、P V Aを浸漬する方法以外にも、P V A溶液を電極箔の表面に塗布する方法や、P V A溶液を電極箔の表面に吹き付ける方法等を用いることができる。

【0045】

(11-2) その2

セパレータにビニル基を有する化合物を含有させ、このセパレータを用いて巻回したコンデンサ素子を、ポリイミドシリコン溶液に浸漬して、酸化皮膜の表面にビニル基を有する化合物とポリイミドシリコンからなる皮膜を形成しても良い。 10

【0046】

または、セパレータにビニル基を有する化合物を含有させ、このセパレータを用いて巻回したコンデンサ素子を、ポリイミドシリコン溶液に浸漬して、酸化皮膜の表面にビニル基を有する化合物とさらにその上に形成されたポリイミドシリコンの2層からなる皮膜を形成しても良い。

【0047】

(セパレータ)

通常、合成繊維を主体とする固体電解コンデンサ用セパレータは、合成繊維とこれらを接合するバインダーから構成されている。このバインダーとしては、合成樹脂そのものを用いたり、合成樹脂を繊維状にして、セパレータの作成工程で溶融させて主体繊維を接合させている。本発明においては、このようなセパレータの主体繊維又はバインダーにビニル基を有する化合物を含有させたセパレータを用いることにより、良好な結果が得られたものである。 20

【0048】

なお、セパレータの主体繊維又はバインダーに含有させるビニル基を有する化合物の量は、セパレータ重量の5～40wt%が好ましい。その理由は、この範囲とすることで、巻回工程に必要なセパレータの強度を得ることができるからである。さらに、煮沸処理でビニル基を有する化合物を溶出させてセパレータの密度を下げ、その後の素子内に形成される導電性ポリマーを増大させ、さらに、導電性の低いビニル基を有する化合物を除去して、E S Rを下げることができるからである。 30

【0049】

ここで、ビニル基を有する化合物としては、ポリビニルアルコール（以下、P V Aと記す）、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド等を用いることができるが、なかでもP V Aがより好ましい。具体的には、セパレータの主体繊維にP V A繊維（ビニロン）や未延伸のビニロンを用いても良いし、バインダーにP V Aポリマーや未延伸のビニロンを用いても良い。例えば、繊維径が3.0～12.0μmのビニロン繊維を所定のカット長の短繊維とし、所定のバインダーを用いて、任意の手段により不織布としたものを用いることができる。 40

【0050】

なお、セパレータにビニル基を有する化合物を含有させる方法としては、上述したような主体繊維やバインダーを、ビニル基を有する化合物から構成する方法（言い換えれば、ビニル基を有する化合物をセパレータの構成成分として含有させる方法）の他に、セパレータを、ビニル基を有する化合物の溶液に浸漬する方法や、ビニル基を有する化合物を塗布する方法を用いることもできる。

【0051】

(ポリイミドシリコン)

ポリイミドシリコンを溶解する溶媒としては、ポリイミドシリコンの溶解性の良好なケトン系溶媒が好ましく、シクロヘキサノン、アセトン、メチルエチルケトン等を用い 50

ることができる。

また、ポリイミドシリコンの濃度は、10 wt %以下、好ましくは1.5～9 wt %、さらに好ましくは5～8 wt %である。濃度がこの範囲未満では耐圧が十分ではなく、この範囲を超えると静電容量が低下する。

【0052】

(作用・効果)

本構成により、耐電圧の向上とリフロー後のLC変動の抑制効果が得られる理由は、以下の通りと考えられる。

すなわち、修復化成後にコンデンサ素子をポリイミドシリコン溶液に浸漬することにより、酸化皮膜の表面に、PVAとポリイミドシリコンの2層からなる上記電子の飛び越えを防ぐ皮膜（以下、電子ブロック層という）が形成され则认为られる。 10

【0053】

そして、この電子ブロック層により、耐圧が上昇し、初期のLCが低減される。また、タブコートも行え、リフローでのLCの上昇抑制効果が得られる。さらに、静電容量、ESRに影響をあまり与えにくく、この電子ブロック層の膜厚をコントロールすることにより、耐電圧もコントロールできると考えられる。また、現在用いられている箔のVFを下げるができることから、固体電解コンデンサの小型化、容量UP等に効果を発揮する。

【0054】

(11-3) その3

セパレータにビニル基を有する化合物を含有させ、このセパレータを用いて巻回したコンデンサ素子を煮沸処理した後、修復化成を行い、その後にコンデンサ素子をポリイミドシリコン溶液に浸漬しても良い。 20

【0055】

(セパレータ)

セパレータとしては、上記(11-2)に記載したと同様のセパレータを用いる。

【0056】

(ポリイミドシリコン)

ポリイミドシリコンを溶解する溶媒としては、ポリイミドシリコンの溶解性の良好なケトン系溶媒が好ましく、シクロヘキサノン、アセトン、メチルエチルケトン等を用いることができる。 30

また、ポリイミドシリコンの濃度は、0.05～20 wt %、好ましくは1.5～9 wt %、さらに好ましくは2～6 wt %である。濃度がこの範囲未満では耐圧が十分ではなく、この範囲を超えると静電容量が低下する。

【0057】

(煮沸処理)

煮沸処理は、100℃に加熱した水にコンデンサ素子を浸漬し、数分間加熱を続けることにより行う。そして、この煮沸処理により、セパレータに含まれるビニル基を有する化合物の残存量を5～50%とすることが好ましく、5～25%とすることがより好ましい。 40

なお、セパレータに含まれるビニル基を有する化合物の残存量の調整は、煮沸回数を変えることにより行うことが好ましい。煮沸処理時間を長くすると、水中のビニル基を有する化合物の濃度が上がって、溶出しにくくなるためである。

【0058】

(作用・効果)

本構成により、静電容量が高く、ESR特性が良好で、耐電圧特性をさらに向上させることができる固体電解コンデンサを得ることができる理由は、以下の通りと考えられる。

すなわち、ビニル基を有する化合物を含有するセパレータを用いてコンデンサ素子を形成し、このコンデンサ素子を煮沸処理することにより、セパレータに含有されたビニル基を有する化合物が溶出し、溶出したビニル基を有する化合物とポリイミドシリコンの層 50

が形成され、その結果、酸化皮膜と導電性ポリマーとの密着性が向上し、さらに、この2層構造によって耐電圧が上昇するためであると考えられる。

【0059】

(11-4) その4

コンデンサ素子に含浸する重合性モノマーと酸化剤のモル比を、酸化剤を1とした場合に4:1~10:1とした重合液を用いると、より良好な結果が得られることが分かった。

【0060】

(ポリイミドシリコン)

ポリイミドシリコンを溶解する溶媒としては、ポリイミドシリコンの溶解性の良好なケトン系溶媒が好ましく、シクロヘキサノン、アセトン、メチルエチルケトン等を用いることができる。 10

また、ポリイミドシリコンの濃度は、0.05~20wt%、好ましくは1.5~9wt%、さらに好ましくは2~6wt%である。濃度がこの範囲未満では耐圧が十分ではなく、この範囲を超えると静電容量が低下する。

【0061】

(作用・効果)

本構成により、エージング工程でのショートの発生とリフロー後のLC変動の抑制効果が得られる理由は、以下の通りと考えられる。すなわち、修復化成後にコンデンサ素子をポリイミドシリコン溶液に浸漬することにより、酸化皮膜の表面にポリイミドシリコン層が形成され、このポリイミドシリコン層は酸化皮膜との接合性が良い、すなわち、酸化皮膜の被覆性が良好なので、耐圧が上昇し、初期のLCが低減される。また、このポリイミドシリコンは耐熱性が良好なので、高温リフローによっても劣化せずに耐圧特性が維持されて、リフローでのLCの上昇抑制効果が得られる。 20

【0062】

また、コンデンサ素子に含浸する重合性モノマーと酸化剤を、重合性モノマーと酸化剤のモル比が酸化剤を1とした場合に4:1~10:1、好ましくは5:1~8:1となるように混合することにより、鉛フリーリフローによる耐電圧特性の劣化を防止することができると共に、エージング工程でショートが発生する割合を大幅に低減することができる。 30

【0063】

このように、エージング工程でショートが発生する割合を大幅に低減することができる理由は、重合性モノマーが多い状態で重合反応を進行させると、残余する酸化剤が減少するため、結果的に重合反応に関与しなかったモノマーや酸化剤及びその他の反応残余物を減少させることができるためと考えられる。また、鉛フリーリフローによる耐電圧特性の劣化を防止することができる理由は、残余する酸化剤が減少するため、結果として電解質層の耐熱性が向上するためと考えられる。

【0064】

(11-5) その5

陰極箔として、予めその表面に金属窒化物又は金属炭化物又は金属炭窒化物又はカーボン又はインジウム酸化スズからなる皮膜を形成した陰極箔を用いても良い。 40

【0065】

(皮膜を形成する金属窒化物、金属炭化物、金属炭窒化物)

金属窒化物としては、TiN、ZrN、HfN、VN、Ta₂N、NbNのいずれかを用いることが好ましい。また、金属炭化物としては、TiC、WC、ZrC、HfC、VC、TaC、NbCのいずれかを用いることが好ましく、金属炭窒化物としては、TiCN、WCN、ZrCN、HfCN、VCN、TaCN、NbCNのいずれかを用いることが好ましい。

【0066】

また、陰極箔の表面に形成する金属窒化物又は金属炭化物又は金属炭窒化物又はカーボ 50

ン又はインジウム酸化スズからなる皮膜の厚みは、 $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ とすることが好ましく、 $0.2 \sim 3 \mu\text{m}$ とすることがより好ましい。その理由は、この範囲未満では、静電容量向上効果が少なく、この範囲を超えると、陰極箔と皮膜の接合強度が低下するからである。

【0067】

(陰極箔に皮膜を形成する方法)

陰極箔の表面に金属窒化物又は金属炭化物又は金属炭窒化物からなる皮膜を形成する方法としては、形成される皮膜の強度、陰極との密着性、成膜条件の制御等を考慮すると、蒸着法が好ましく、なかでも、陰極アークプラズマ蒸着法がより好ましい。

この陰極アークプラズマ蒸着法の適用条件は以下の通りである。すなわち、電流値は $80 \sim 300 \text{ A}$ 、電圧値は $15 \sim 20 \text{ V}$ である。なお、窒化チタンを用いる場合は、窒素を含む全圧が $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ の雰囲気で行う。

【0068】

(ポリイミドシリコーン)

ポリイミドシリコーンを溶解する溶媒としては、ポリイミドシリコーンの溶解性の良好なケトン系溶媒が好ましく、シクロヘキサノン、アセトン、メチルエチルケトン等を用いることができる。

また、ポリイミドシリコーンの濃度は、 $0.05 \sim 20 \text{ wt}\%$ 、好ましくは $1.5 \sim 9 \text{ wt}\%$ 、さらに好ましくは $2 \sim 6 \text{ wt}\%$ である。濃度がこの範囲未満では耐圧が十分ではなく、この範囲を超えると静電容量が低下する。

【0069】

(作用・効果)

本発明の構成により静電容量の向上が可能となる理由は、以下の通りと考えられる。すなわち、導体材料からなる陰極箔に金属窒化物又は金属炭化物又は金属炭窒化物からなる皮膜を形成すると、金属窒化物又は金属炭化物又は金属炭窒化物が陰極箔金属と導通して、陰極箔の容量成分がなくなり、コンデンサの合成容量は最大となって、静電容量が増大すると考えられる。

【0070】

また、本発明においては、コンデンサ素子の修復化成後にポリイミドシリコーン溶液に浸漬することにより、ポリイミドシリコーンを構成するポリイミドと P E D T 等の導電性ポリマーは共に有機化合物であるため接着性が良く、また、S i と金属窒化物等との接着性が良いため、結果として、ポリイミドシリコーン層を介して、導電性ポリマーと金属窒化物等との接着性が向上して、静電容量が増大すると考えられる。

【0071】

(11-6) その6

セパレータとして、その表面にポリイミドシリコーンを付着させたセパレータを用い、このセパレータを陽極箔及び陰極箔と共に巻回したコンデンサ素子を修復化成した後、ポリイミドシリコーンの可溶性溶剤に浸漬し、その後に、導電性ポリアニリン溶液に浸漬しても良い。

【0072】

(ポリイミドシリコーン)

セパレータに付着させるポリイミドシリコーンとしては、ポリイミドシリコーン溶液を用いることが好ましく、その溶媒としては、ポリイミドシリコーンの溶解性の良好なケトン系溶媒が好ましく、シクロヘキサノン、アセトン、メチルエチルケトン等を用いることができる。

【0073】

(セパレータへのポリイミドシリコーンの付着方法)

ポリイミドシリコーンのセパレータへの付着方法は、(a) ポリイミドシリコーン溶液にセパレータを浸漬した後、乾燥させる方法、(b) セパレータにポリイミドシリコーン溶液を塗布する方法等を用いることができる。また、セパレータに塗布する方法としては

、コーターで塗工する方法、散布する方法等を用いることができる。

【0074】

(ポリイミドシリコーンの可溶性溶剤)

セパレータに付着させたポリイミドシリコーンを溶解する溶剤としては、ケトン系溶剤が好ましく、シクロヘキサノン、アセトン、メチルエチルケトン等を用いることができる。

【0075】

(作用・効果)

本構成により、エージング工程でのショートの発生とリフロー後のLC変動の抑制効果が得られる理由は、以下の通りと考えられる。

すなわち、予めセパレータにポリイミドシリコーンを付着させておき、コンデンサ素子を形成後、セパレータに付着させたポリイミドシリコーンを可溶性溶剤で溶解させることにより、溶解したポリイミドシリコーンによって、酸化皮膜の表面にポリイミドシリコーン層を形成することができる。このポリイミドシリコーン層は酸化皮膜との接合性が良く、酸化皮膜の被覆性が良好なので、耐圧が上昇し、初期のLCが低減され则认为られる。また、このポリイミドシリコーンは耐熱性が良好なので、高温リフローによっても劣化せずに耐圧特性が維持されて、リフローでのLCの上昇抑制効果が得られると认为られる。

【0076】

(11-7) その7

陽極箔及び陰極箔の少なくとも一方の表面に、ポリイミドシリコーン皮膜を形成しても良い。

【0077】

(電極箔表面へのポリイミドシリコーン皮膜の形成方法)

電極箔表面へのポリイミドシリコーン皮膜の形成方法は、(a)ポリイミドシリコーン溶液に電極箔を浸漬した後、乾燥させる方法、(b)電極箔表面にポリイミドシリコーン溶液を塗布する方法等を用いることができる。また、電極箔表面に塗布する方法としては、コーターで塗工する方法、散布する方法等を用いることができる。なお、ポリイミドシリコーン皮膜を形成する電極箔は、陽極箔あるいは陰極箔の少なくとも一方が良いが、陽極箔の方がより好適である。

【0078】

(ポリイミドシリコーン)

電極箔表面にポリイミドシリコーン皮膜を形成するために用いられるポリイミドシリコーンとしては、ポリイミドシリコーン溶液を用いることが好ましく、その溶媒としては、ポリイミドシリコーンの溶解性の良好なケトン系溶媒が好ましく、シクロヘキサノン、アセトン、メチルエチルケトン等を用いることができる。

【0079】

また、付着させるポリイミドシリコーン溶液の濃度は、0.05~20wt%が好ましく、電極箔に形成するポリイミドシリコーン皮膜の厚さは、1~100nmが好ましい。その理由は、この範囲であると耐電圧が向上するからである。

なお、電極箔に形成するポリイミドシリコーン皮膜の厚さは、ポリイミドシリコーン溶液の濃度を高くしたり、浸漬時間を長くしたり、コータの隙間を広くすることにより、適宜調整することができる。

【0080】

(ポリイミドシリコーンの可溶性溶剤)

本発明の製造方法によって固体電解コンデンサを作成したにもかかわらず、所望の耐電圧が得られない場合、コンデンサ素子の形成工程や修復化成工程で、電極箔の表面に形成したポリイミドシリコーン皮膜が損傷を受けた可能性がある。このような場合には、修復化成後に、コンデンサ素子をポリイミドシリコーンの可溶性溶剤に浸漬することが望ましい。その理由は、コンデンサ素子をポリイミドシリコーンの可溶性溶剤に浸漬することに

10

20

30

40

50

より、電極箔表面に形成されたポリイミドシリコーン皮膜を溶解させて、損傷部にポリイミドシリコーン皮膜を再形成させることができるからである。

なお、ポリイミドシリコーンを溶解する溶剤としては、ケトン系溶剤が好ましく、シクロヘキサノン、アセトン、メチルエチルケトン等を用いることができる。

【0081】

(作用・効果)

本構成により、エージング工程でのショートが発生を低減し、初期及びリフロー後の漏れ電流特性を改善することができる理由は、以下の通りと考えられる。

通常、印加電圧を上げていくと、陽極酸化皮膜の最も脆弱な部分でショートが発生する。ところが、本発明のように、ポリイミドシリコーン層がこの脆弱部の皮膜表面（陽極箔に形成した場合）か、固体電解質を介した面（陰極箔に形成した場合）に形成されると、この脆弱部が覆われて、次に脆弱な部分でショートすることになるため、ショート電圧は上昇する。また、ポリイミドシリコーンは耐熱性が高いため、リフロー後のショート電圧も高くなる。

【0082】

特に、コンデンサ素子の形成工程や修復化成工程で、電極箔の表面に形成したポリイミドシリコーン皮膜が損傷を受ける可能性が高い場合には、修復化成後に、コンデンサ素子をポリイミドシリコーンの可溶性溶剤に浸漬することにより、電極箔表面に形成されたポリイミドシリコーン皮膜を溶解させて、損傷部にポリイミドシリコーン皮膜を再形成させることができるので、より有用性が高い。

【発明の効果】

【0083】

本発明によれば、固体電解コンデンサの静電容量の向上及び耐圧の向上と、小型大容量化、及びリフロー後のLC変動の抑制を可能とした固体電解コンデンサの製造方法を提供することができる。

【実施例】

【0084】

続いて、以下のようにして製造した実施例及び従来例に基づいて本発明をさらに詳細に説明する。

【0085】

(実施例1)

アルミニウム箔の表面にエッチング層および酸化皮膜層（化成電圧4V）が形成された陽極箔と、アルミニウム箔の表面にエッチング層が形成された陰極箔とを、セパレータを介して巻回してコンデンサ素子を形成し、修復化成を行った（リン酸二水素アンモニウム溶液、温度60℃）。なお、セパレータとしては、40μmの6-ナイロンのナノ繊維からなる不織布を用いた。

修復化成の後、このコンデンサ素子をポリイミドシリコーンの6wt%シクロヘキサノン溶液に浸漬し、引き上げた後、80℃で乾燥した後、170℃で1時間熱処理した。

続いて、このコンデンサ素子を、導電化された導電性ポリアニリンを含有する溶液を入れた容器内に浸漬し、陽極箔に電圧を印加した（3V）。その後、コンデンサ素子を溶液から引き出し、50℃で90分間熱処理して溶媒を除去した。この導電性ポリアニリンフィルムの形成工程を3回行った。なお、導電性ポリアニリン溶液としては、パラキシレンを溶媒とした2wt%の導電性ポリアニリン溶液を用いた。

続いて、酸化剤（P-トルエンスルホン酸第二鉄）とEDTモノマーの混合溶液（ブタノール溶液）に浸漬し、60℃で30分、150℃で60分の加熱重合を行い、導電性ポリマー層を形成した。

そして、このコンデンサ素子を有底筒状の外装ケース（アルミニウムケース）に挿入し、開口端部に封口ゴム（ブチルゴム）を装着して、加締め加工によって封止した。その後に、150℃、120分、3.5Vの電圧印加によってエージングを行い、固体電解コンデンサを形成した。

10

20

30

40

50

【0086】

(実施例2)

実施例1における導電性ポリアニリンフィルムの形成方法を変えたものであって、導電化されたポリアニリンを含有する溶液を、ノズルを用いてコンデンサ素子に含浸した後、コンデンサ素子を恒温槽内に入れ、電圧(3V)印加しながら加熱処理して溶媒を除去した。その他の条件及び工程は、実施例1と同様とした。

【0087】

(実施例3)

アルミニウム箔の表面にエッチング層および酸化皮膜層が形成された陽極箔と、アルミニウム箔の表面にエッチング層が形成された陰極箔とを、PET繊維を主成分として、PVVAバインダーを15%含有したセパレータを介して巻回してコンデンサ素子を形成し、修復化成を行った(リン酸二水素アンモニウム溶液、温度60℃)。その他の条件及び工程は、実施例1と同様とした。

【0088】

(実施例4)

実施例3における導電性ポリアニリンフィルムの形成方法を変えたものであって、導電化されたポリアニリンを含有する溶液を、ノズルを用いてコンデンサ素子に含浸した後、コンデンサ素子を恒温槽内に入れ、電圧(3V)印加しながら加熱処理して溶媒を除去した。その他の条件及び工程は、実施例3と同様とした。

【0089】

(実施例5)

コンデンサ素子を浸漬するポリイミドシリコーンのシクロヘキサノン溶液の濃度を0.5wt%とした。その他の条件及び工程は、実施例1と同様とした。

【0090】

(実施例6)

実施例5における導電性ポリアニリンフィルムの形成方法を変えたものであって、導電化されたポリアニリンを含有する溶液を、ノズルを用いてコンデンサ素子に含浸した後、コンデンサ素子を恒温槽内に入れ、電圧(3V)印加しながら加熱処理して溶媒を除去した。その他の条件及び工程は、実施例5と同様とした。

【0091】

(従来例)

導電性ポリアニリンフィルムを形成せずに、コンデンサ素子形成後、重合工程を行った。その他の条件及び工程は、実施例1と同様とした。

【0092】

[比較結果]

上記の方法により得られた実施例及び従来例について、電気的特性を調べたところ表1に示すような結果が得られた。

なお、リフロー試験は、ピーク温度250℃、230℃以上40秒保持の鉛フリーリフローを行った後の漏れ電流を測定した。また、耐電圧の比較は、上記各実施例及び従来例のそれぞれにおいて、陽極箔の化成電圧を42Vにし、導電性ポリアニリンフィルム形成時における陽極箔への電圧印加を35Vとしたものを用いた。

10

20

30

40

【表 1】

	ポリイミドシリコーン溶液の濃度	セパレータのバインダー	Cap(μ F)	耐圧	リフロー後のLC
実施例1	6%		290	34.5	0.7
実施例2	6%		300	35	0.7
実施例3	6%	PVA含有	300	36.5	0.7
実施例4	6%	PVA含有	310	37.5	0.7
実施例5	0.5%		310	33	1.2
実施例6	0.5%		315	33.5	1.1
従来例			270	30	2.0

10

20

【0093】

表1から明らかなように、ポリイミドシリコーン溶液（6wt%）にコンデンサ素子を浸漬すると共に、導電性ポリアニリン溶液に浸漬した実施例1及び実施例2は、従来例に比べて静電容量はそれぞれ約1.07倍、約1.11倍に増加した。また、耐圧は、従来例に比べてそれぞれ約1.15倍、約1.17倍に増加した。

また、導電性ポリアニリンフィルムの形成方法が異なる実施例1と実施例2とを比較すると、電圧印加しながら溶媒を除去した実施例2の方が、より良好な結果が得られた。

30

【0094】

また、PET繊維を主成分として、PVAバインダーを15%含有してなるセパレータを用い、ポリイミドシリコーン溶液（6wt%）にコンデンサ素子を浸漬すると共に、コンデンサ素子に導電性ポリアニリン溶液を含浸した実施例3及び実施例4は、従来例に比べて静電容量はそれぞれ約1.11倍、約1.15倍に増加した。また、耐圧は、従来例に比べてそれぞれ約1.22倍、約1.25倍に増加した。

また、導電性ポリアニリンフィルムの形成方法が異なる実施例3と実施例4とを比較すると、電圧印加しながら溶媒を除去した実施例4の方が、より良好な結果が得られた。

40

【0095】

また、ポリイミドシリコーン溶液（0.5wt%）にコンデンサ素子を浸漬すると共に、導電性ポリアニリン溶液に浸漬した実施例5及び実施例6は、従来例に比べて静電容量はそれぞれ約1.15倍、約1.17倍に増加し、ポリイミドシリコーン溶液の濃度が異なる実施例1及び実施例2より、良好な結果が得られた。また、耐圧は、従来例に比べてそれぞれ約1.10倍、約1.12倍に増加した。

また、導電性ポリアニリンフィルムの形成方法が異なる実施例5と実施例6とを比較すると、電圧印加しながら溶媒を除去した実施例6の方が、より良好な結果が得られた。

【0096】

また、リフロー後のLCを調べたところ、ポリイミドシリコーン溶液の濃度を6.0wt%とした実施例1～実施例4の方が、0.5wt%とした実施例5及び実施例6よりも

50

良好な結果が得られた。

【図面の簡単な説明】

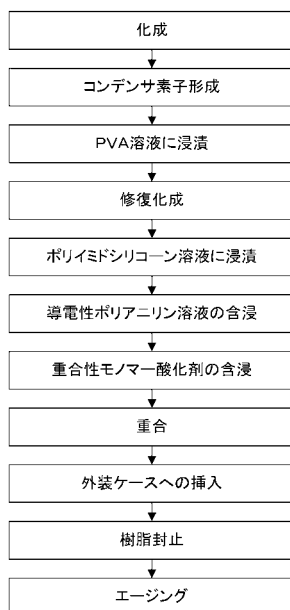
【0097】

【図1】 本発明に係る固体電解コンデンサの製造工程の一例を示すフローチャート

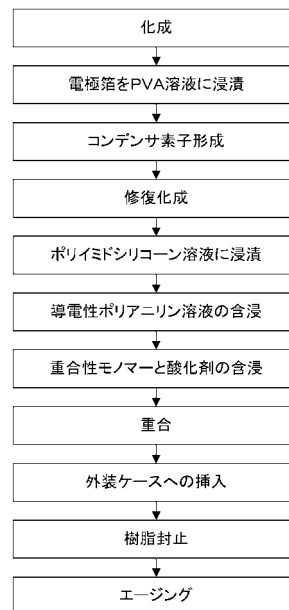
【図2】 本発明に係る固体電解コンデンサの製造工程の一例を示すフローチャート

【図3】 本発明に係る固体電解コンデンサの製造工程の一例を示すフローチャート

【図1】



【図2】



【図 3】

