

(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2018-101795
(P2018-101795A)

(43) 公開日 平成30年6月28日(2018.6.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO1G 9/028 (2006.01)	HO1G 9/02 331H	
HO1G 9/00 (2006.01)	HO1G 9/02 331F	
	HO1G 9/02 331G	
	HO1G 9/24 A	

審査請求 有 請求項の数 57 O L 外国語出願 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2018-19954 (P2018-19954)	(71) 出願人	511231986
(22) 出願日	平成30年2月7日(2018.2.7)		ケメット エレクトロニクス コーポレー ション
(62) 分割の表示	特願2016-514054 (P2016-514054) の分割		アメリカ合衆国 29681 サウス カ ロライナ シンプソンビル ケメット ウ エイ 2835
原出願日	平成26年5月14日(2014.5.14)	(74) 代理人	110000796
(31) 優先権主張番号	13/896,672		特許業務法人三枝国際特許事務所
(32) 優先日	平成25年5月17日(2013.5.17)	(72) 発明者	チャン ホン
(33) 優先権主張国	米国 (US)		中華人民共和国 ピー. アール. 215 024 チャンスー シップ スーチョウ ヤン プー ロード ナンバー 99

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体電解コンデンサ、および固体電解コンデンサの改良された製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 静電容量またはESR特性について、厳しい条件によって有害な影響を受けないコンデンサの製造方法及び該製造方法によって製造されたコンデンサを提供する。

【解決手段】 コンデンサ10の改良された製造方法は、誘電体16を有する陽極12を供給する工程と、コンデンサ前駆体を形成するために、前記誘電体上に導電性ポリマーの第1の層を供給する工程と、導電性ポリマーの第1の層上に、分散体から1以上の導電性ポリマーのさらなる層を供給する工程と、50 以上200 以下の温度および25~100%の相対湿度で、コンデンサ前駆体を処理する工程または前記層構造を液体によって膨張させ、少なくとも部分的に前記液体を除去することによって層構造を融解する工程と、を有する。

【選択図】 図1

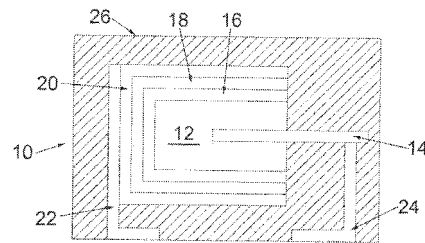


Fig. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

コンデンサの製造方法であって、
 その上に誘電体を有する陽極を供給する工程と、
 コンデンサ前駆体を形成するために、前記誘電体上に導電性ポリマーの第 1 の層を供給する工程と、
 前記第 1 の層上に、分散体から 1 以上の導電性ポリマーのさらなる層を供給する工程と、
 50 以上 200 以下の温度および 25 ~ 100 % の相対湿度で、前記コンデンサ前駆体を処理する工程と、
 を有する、コンデンサの製造方法。

10

【請求項 2】

前記誘電体上に前記導電性ポリマーの第 1 の層を供給する工程の前、または、前記導電性ポリマーのさらなる層を供給する工程の前に、プライマー層を供給する工程をさらに有する、請求項 1 に記載のコンデンサの製造方法。

【請求項 3】

前記プライマー層は、弱イオン性対イオンを含む、請求項 2 に記載のコンデンサの製造方法。

【請求項 4】

前記弱対イオンは、0.25 以上 6 以下の pKa 値を有する、請求項 3 に記載のコンデンサの製造方法。

20

【請求項 5】

前記弱対イオンは、2.15 以上 6 以下の pKa 値を有する、請求項 4 に記載のコンデンサの製造方法。

【請求項 6】

前記弱イオン性対イオンは、複合カルボン酸基を含む、請求項 5 に記載のコンデンサの製造方法。

【請求項 7】

前記弱イオン性対イオンの炭素数は 1 ~ 20 である、請求項 6 に記載のコンデンサの製造方法。

30

【請求項 8】

前記弱イオン性対イオンは、酢酸、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸、リジンおよびブタンテトラ酢酸からなる群から選択される、請求項 6 に記載のコンデンサの製造方法。

【請求項 9】

前記プライマー層は架橋剤を含む、請求項 2 に記載のコンデンサの製造方法。

【請求項 10】

前記架橋剤はアミンである、請求項 9 に記載のコンデンサの製造方法。

【請求項 11】

前記架橋剤は、ジアミン、トリアミン、オリゴアミンおよびそれらの誘導体から選択される、請求項 10 に記載のコンデンサの製造方法。

40

【請求項 12】

前記プライマーは、ドデカンジアミンおよび 1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸を含む、請求項 2 に記載のコンデンサの製造方法。

【請求項 13】

前記導電性ポリマーの前記第 1 の層を供給する工程、または、前記導電性ポリマーの前記さらなる層を供給する工程は、前記導電性ポリマーの分散体に浸す工程を含む、請求項 1 に記載のコンデンサの製造方法。

【請求項 14】

前記陽極は、バルブ金属または該バルブ金属の導電性酸化物である、請求項 1 に記載の

50

コンデンサの製造方法。

【請求項 15】

前記陽極は、タンタル、アルミニウム、ニオブおよび酸化ニオブからなる群から選択される、請求項 14 に記載のコンデンサの製造方法。

【請求項 16】

前記陽極はアルミニウムを含む、請求項 15 に記載のコンデンサの製造方法。

【請求項 17】

115 以上 130 以下の温度で前記コンデンサ前駆体を処理する、請求項 1 に記載のコンデンサの製造方法。

【請求項 18】

75%以上の相対湿度で前記コンデンサ前駆体を処理する、請求項 1 に記載のコンデンサの製造方法。

【請求項 19】

前記導電性ポリマーは、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールおよびそれらの誘導体からなる群から選択される、請求項 1 に記載のコンデンサの製造方法。

【請求項 20】

前記導電性ポリマーは、ポリチオフェンまたはその誘導体である、請求項 1 に記載のコンデンサの製造方法。

【請求項 21】

前記導電性ポリマーは、ポリ 3, 4 - エチレンジオキシチオフェンである、請求項 20 に記載のコンデンサの製造方法。

【請求項 22】

請求項 1 に記載のコンデンサの製造方法によって製造されたコンデンサ。

【請求項 23】

コンデンサの製造方法であって、
その上に誘電体を有する陽極を供給する工程と、
コンデンサ前駆体を形成するために、前記誘電体上に導電性ポリマーの第 1 の層を供給する工程と、
前記第 1 の層上に、分散体から 1 以上の導電性ポリマーのさらなる層を供給することにより、層構造を形成する工程と、
前記層構造を融解する工程と、
を有し、
前記層構造を融解する工程は、
前記層構造を液体によって膨張させる工程と、
少なくとも部分的に前記液体を除去する工程と、
により行われる、コンデンサの製造方法。

【請求項 24】

前記膨張させる工程は、前記液体に浸す工程を含む、請求項 23 に記載のコンデンサの製造方法。

【請求項 25】

前記膨張させる工程は、前記液体を蒸気として用いる工程を含む、請求項 23 に記載のコンデンサの製造方法。

【請求項 26】

前記液体は極性液体である、請求項 23 に記載のコンデンサの製造方法。

【請求項 27】

前記液体は、水、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ジメチルスルホキシド (DMSO)、N - メチルピロリドン (NMP) または N, N - ジメチルホルムアミド (DMF) からなる群から選択される、請求項 26 に記載のコンデンサの製造方法。

【請求項 28】

前記液体を除去する工程は、熱を加えることによって行われる、請求項 2 3 に記載のコンデンサの製造方法。

【請求項 2 9】

前記熱は 2 5 以上 1 5 0 以下である、請求項 2 8 に記載のコンデンサの製造方法。

【請求項 3 0】

前記液体は溶液である、請求項 2 3 に記載のコンデンサの製造方法。

【請求項 3 1】

前記溶液は溶剤を含む、請求項 3 0 に記載のコンデンサの製造方法。

【請求項 3 2】

前記溶剤は、水、アルコール、ケトン、エーテルおよび環系極性溶剤からなる群から選択される、請求項 3 1 に記載のコンデンサの製造方法。 10

【請求項 3 3】

前記溶剤は、水、エタノール、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、ジメチルエーテル、ジエチルエーテルおよびテトラヒドロフランからなる群から選択される、請求項 3 2 に記載のコンデンサの製造方法。

【請求項 3 4】

前記溶液はポリオールを含む、請求項 3 0 に記載のコンデンサの製造方法。

【請求項 3 5】

前記ポリオールは、ソルビトール、マンニトール、蔗糖およびラクトーゼからなる群から選択される、請求項 3 4 に記載のコンデンサの製造方法。 20

【請求項 3 6】

前記溶液はアミノ酸を含む、請求項 3 0 に記載のコンデンサの製造方法。

【請求項 3 7】

前記アミノ酸は、グリシン、アラニンおよびリジンからなる群から選択される、請求項 3 6 に記載のコンデンサの製造方法。

【請求項 3 8】

前記膨張させる工程は、浸潤またはスプレーによって行われる、請求項 2 3 に記載のコンデンサの製造方法。

【請求項 3 9】

前記少なくとも部分的に前記液体を除去する工程は、減圧および加熱の少なくともいずれかを含む、請求項 2 3 に記載のコンデンサの製造方法。 30

【請求項 4 0】

前記加熱の温度は、2 5 以上 1 5 0 以下である、請求項 3 9 に記載のコンデンサの製造方法。

【請求項 4 1】

前記導電性ポリマーの第 1 の層を供給する工程の前に、プライマー層を供給する工程をさらに有する、請求項 2 3 に記載のコンデンサの製造方法。

【請求項 4 2】

前記プライマー層は、弱イオン性対イオンを含む、請求項 4 1 に記載のコンデンサの製造方法。 40

【請求項 4 3】

前記弱対イオンは、0 . 2 5 以上 6 以下の p K a 値を有する、請求項 4 2 に記載のコンデンサの製造方法。

【請求項 4 4】

前記弱対イオンは、2 . 1 5 以上 6 以下の p K a 値を有する、請求項 4 3 に記載のコンデンサの製造方法。

【請求項 4 5】

前記弱イオン性対イオンは、複合カルボン酸基を含む、請求項 4 4 に記載のコンデンサの製造方法。

【請求項 4 6】

前記弱イオン性対イオンの炭素数は 1 ~ 20 である、請求項 45 に記載のコンデンサの製造方法。

【請求項 47】

前記弱イオン性対イオンは、酢酸、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸、リジンおよびブタンテトラ酢酸からなる群から選択される、請求項 45 に記載のコンデンサの製造方法。

【請求項 48】

前記導電性ポリマーまたは前記プライマー層は、架橋剤を含む、請求項 41 に記載のコンデンサの製造方法。

【請求項 49】

前記架橋剤はアミンである、請求項 48 に記載のコンデンサの製造方法。

【請求項 50】

前記架橋剤は、ジアミン、トリアミン、オリゴアミンおよびそれらの誘導体から選択される、請求項 49 に記載のコンデンサの製造方法。

【請求項 51】

前記プライマーは、ドデカンジアミンおよび 1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸を含む、請求項 41 に記載のコンデンサの製造方法。

【請求項 52】

前記導電性ポリマーの前記第 1 の層を供給する工程は、前記導電性ポリマーの分散体に浸す工程を含む、請求項 23 に記載のコンデンサの製造方法。

【請求項 53】

前記陽極は、バルブ金属または該バルブ金属の導電性酸化物である、請求項 23 に記載のコンデンサの製造方法。

【請求項 54】

前記導電性ポリマーは、ポリアニリン、ポリチオフエン、ポリピロールおよびそれらの誘導体からなる群から選択される、請求項 23 に記載のコンデンサの製造方法。

【請求項 55】

前記導電性ポリマーは、ポリチオフエンまたはその誘導体である、請求項 23 に記載のコンデンサの製造方法。

【請求項 56】

前記導電性ポリマーは、ポリ 3, 4 - エチレンジオキシチオフエンである、請求項 55 に記載のコンデンサの製造方法。

【請求項 57】

請求項 23 に記載のコンデンサの製造方法によって製造されたコンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、改良された固体電解コンデンサ、および固体電解コンデンサの改良された製造方法に関する。より具体的には、本発明は、完成したコンデンサのコーティング品質および物理的性質を向上させるための、改良された処理方法に関する。

【背景技術】

【0002】

固体電解コンデンサは、長年にわたって当該産業に広く使用されている。ここでは、ポリアニリン、ポリチオフエンまたはポリピロールのような導電性ポリマーの陰極を備えた固体電解コンデンサに、特に注目する。ポリマーは通常、その場で (in-situ) 形成されるか、またはポリマーのスラリーに浸すことにより形成されるかのいずれかである。その場で形成される場合、コンデンサ前駆体は、モノマー溶液に導入される。当該モノマー溶液において、モノマーは、電気化学的に重合されるか、あるいは化学的手段によって重合される。

【0003】

10

20

30

40

50

ポリマーのスラリーからコーティングを形成する場合、端部および角部において適切なコーティングを実現することが非常に困難であることは、当該技術において周知である。スラリーは、端部および角部から後退しやすく、その原因は、毛細管効果によって引き起こされる表面張力であると考えられる。その結果、層が薄くなったり、場合によっては、コーティング内に欠損または穴が発生し、高品質コンデンサの実現が阻害される。一般的な当業者は、端部および角部の適切な被覆を保証するため、コンデンサにとって必要な数以上に多数の層を供給していた。

【0004】

端部および角部の薄膜化を軽減するための研究が、例えば特許文献1に開示されている。特許文献1では、少なくとも1つのジアミン、トリアミン、オリガミン(oligamine)又は重合体アミンを含む架橋剤が、ポリマースラリーをコーティングする前に用いられる。一方、架橋技術による強イオン酸性陰イオンを用いることは、下部の陽極を腐食させるため、現在では有害であると考えられている。これは、腐食が急速に生じるアルミニウム陽極において特に問題となる。

10

【0005】

架橋のさらに他の問題は、各スラリー層は、乾燥して薄皮(skin)を形成しやすいことである。これにより、後に形成される層は、薄皮を通して前に形成された層の中に十分に移動せず、層同士は結合ではなく接着によって接合される。その結果、形成された陰極では、厳しい条件下で不連続の層が分離または剥離し、これにより、隣接層間の導電性が低下し、等価直列抵抗(ESR)が増加する。導電性ポリマー層状のコーティングで形成されたコンデンサの安定性および信頼性も低下する。

20

【0006】

当該技術において進歩しているにもかかわらず、陽極の腐食、または陰極の変質および層分離によるESRの増加に起因する静電容量の損失がなく、厳しい条件下において特性が維持されるコンデンサへのニーズは、依然として高い。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】米国特許出願公開第2012/0057275号明細書

【発明の概要】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、改良されたコンデンサ、特に、静電容量またはESR特性について、厳しい条件によって有害な影響を受けないコンデンサを提供することである。

【0009】

本発明の他の目的は、端部および角部が適切に被覆され、厳しい環境条件下で、静電容量やESRといったコンデンサの特性に有害な影響を受けないコンデンサの改良された製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

40

これらおよび他の利点は、下記のコンデンサの製造方法によって提供されることが、理解されるであろう。該コンデンサの製造方法は、

その上に誘電体を有する陽極を供給する工程と、

コンデンサ前駆体を形成するために、前記誘電体上に導電性ポリマーの第1の層を供給する工程と、

前記第1の層上に、分散体から1以上の導電性ポリマーのさらなる層を供給する工程と、

50 以上200 以下の温度および25~100%の相対湿度で、前記コンデンサ前駆体を処理する工程と、

を有する。

50

【0011】

さらに他の実施形態は、下記のコンデンサの製造方法を提供する。該コンデンサの製造方法は、

その上に誘電体を有する陽極を供給する工程と、

コンデンサ前駆体を形成するために、前記誘電体上に導電性ポリマーの第1の層を供給する工程と、

前記第1の層上に、分散体から1以上の導電性ポリマーのさらなる層を供給することにより、層構造を形成する工程と、

前記層構造を融解する工程と、

を有し、

前記層構造を融解する工程は、

前記層構造を液体によって膨張させる工程と、

少なくとも部分的に前記液体を除去する工程と、

により行われる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本発明の一実施形態の概略的な断面図である。

【図2】本発明の一実施形態の概略的な部分分解断面図である。

【図3】本発明の一実施形態のフローチャートである。

【図4】本発明の処理を行っていない陰極の断面図である。

【図5】本発明の処理を行った陰極の断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明は、改良されたコンデンサ、およびコンデンサの改良された製造方法に関する。具体的には、本発明は、不利な製造条件下における安定性が改良された、導電性ポリマーを含む固体電解コンデンサに関する。より具体的には、本発明は、高温高湿処理を用いることにより、液体または固体に層構造を浸すことにより、または、特殊な層を膨張させ融解させることを促進する、ある選択された液体で蒸気処理することにより、導電性ポリマー層を融解する方法を提供する。これにより、導電性ポリマーの隣接層間の接着が改善する。

【0014】

本発明は、不可欠で制限的でない要素を開示する図面を参照することにより、説明される。図面の全体にわたって、異なる構成要素には異なる符合が付される。

【0015】

本発明の一実施形態が、図1の概略的な断面図に示されている。図1において、概略的に10で表されるコンデンサは、陽極ワイヤ14を有する陽極12を備え、陽極ワイヤは、陽極から延伸している。誘電体16は、陽極上に形成され、少なくとも陽極の一部を包んでいる。導電性ポリマー陰極18は、誘電体上に形成され、誘電体によって陽極から分離されている。接着層20は、陰極外部端子22への接着を可能とする層である。陰極外部端子24は、陽極ワイヤと電氣的に接続されている。陽極の下部と陰極外部端子を除く、コンデンサの全体は、好ましくは、非導電性樹脂26によって包まれるが、当業者に公知の密封容器に封止される。

【0016】

本発明の一実施形態が図2に示されている。図2において、コンデンサは概略的に110で表されている。一連の陽極120が並列に配置されている。各陽極上には誘電体116が形成されている。導電性ポリマー陰極118が、各誘電体上に形成されている。陽極は123において融解されており、陰極は一般に終端している。

【0017】

本発明は、高温高湿処理を用いることにより、液体または溶液に層構造を浸すことにより、または、特殊な層を膨張させ融解させることを促進する、ある選択された液体で蒸気

10

20

30

40

50

処理することにより、導電性ポリマー層を融解する方法を提供する。これにより、導電性ポリマーの隣接層間の接着が改善し、その結果、ESRが改善され安定化する。

【0018】

本発明の一実施形態が、図3のフロー図の形態で示されている。図3において、陽極が30で供給される。誘電体が32で陽極上に形成される。34で、プライマーの最初のコーティングが行われ、その後36で、導電性ポリマー（好ましくはスラリー）でコーティングする。さらなる層が38で提供される。少なくとも2つのポリマーコーティングが、所望の厚さおよび完全な被覆度に基づいた個数で提供される。特に好ましい導電性ポリマーは、ポリ3,4-エチレンジオキシチオフエン（PEDT）である。PEDTスラリーは、Heraeus社からClevios（登録商標）として市販されている。40で、層が50以上200以下の温度および25～100%の相対湿度で乾燥され融解される。より好ましくは、温度は115以上130以下である。より好ましくは、相対湿度は75%以上である。一旦、導電性ポリマーが所望の厚さおよび被覆度になると、42で、陽極外部端子と陰極外部端子を形成し、任意でコンデンサを包囲または封止することにより、コンデンサが完成する。

10

【0019】

どんな理論にも制限されないが、湿気によって層が膨張し、加熱によって層が本質的に結合または融解することで、判別不能な筋を有するさらなる同質のコーティングを形成することが推測される。

【0020】

他の実施形態では、層構造は、膨張を増強する液体（好ましくは極性液体）で処理することができる。層構造を膨張するための特に好ましい液体としては、水、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ジメチルスルホキシド（DMSO）、N-メチルピロリドンまたはN,N-ジメチルホルムアミド（DMF）が挙げられる。本発明の実施に適したスプレーなどの他の技術によって得られる製造効率のために、浸潤によって処理を行うことが好ましい。膨張を達成するための処理を充分に行った後、表面の乾燥または薄皮化を防止するために十分な割合の液体を除去する。液体の除去は、減圧、加熱、またはこれらの組み合わせのいずれかによって行われる。たとえば、沸点を超える温度でさらに急速に液体を除去しても表面が乾燥しないのであれば、温度は液体の沸点以下であることが好ましい。グリセリンによって本発明を実施するために適切な温度は25～150である。

20

30

【0021】

さらに他の実施形態では、層構造は、層構造の膨張を促進することができる化学物質の水溶性または非水溶性で処理することができる。特に好ましい溶剤としては、水；エタノールまたはイソプロパノールなどのアルコール；アセトンまたはメチルエチルケトンなどのケトン；エーテル；酢酸エチルまたはイソアミルアセテートなどのエステル；テトラヒドロフラン（THF）などの環系極性溶剤が挙げられる。適切な溶質には、層構造の膨張を促進するあらゆる化合物が含まれる。上記実施形態において述べた極性液体の他に、特に好ましい溶質としては、ソルビトール、マンニトール、蔗糖およびラクトーゼを含むポリオール、並びに、グリシン、アラニンおよびリジンを含むアミノ酸などの極性固体化合物が挙げられる。本発明の実施に適したスプレーなどの他の技術によって得られる製造効率のために、浸潤によって処理を行うことが好ましい。膨張を達成するための処理を充分に行った後、一部を乾燥して溶剤を少なくとも部分的に除去する。溶剤の除去は、表面の乾燥または薄皮化を防止するのに十分な割合で、減圧、加熱、またはこれらの組み合わせのいずれかによって行われる。たとえば、沸点を超える温度でさらに急速に液体を除去しても表面が乾燥しないのであれば、温度は液体の沸点以下であることが好ましい。水溶液を用いて本発明を実施するために適切な温度は25～150である。

40

【0022】

さらに他の実施形態では、上記実施形態において述べた液体または溶質の蒸気によって、層構造を処理することができる。導電性ポリマー層の膨張および融解を速めるために、

50

任意で加熱してもよい。

【0023】

プライマーは、架橋剤および弱イオン酸性対イオンを含むことが好ましい。

【0024】

弱イオン酸性対イオンは、複合カルボン酸基を含むことが好ましく、0.25以上約6以下のpKa値を有することが好ましい。弱イオン酸性対イオンは、2.15以上約6以下のpKa値を有することがさらに好ましい。約0.25pKa未満の完成部品は、加速信頼性試験に不合格となる。約6pKaを超えるイオン酸は、適切な対イオンとして機能するためには不十分なイオン性である。酸は、炭素数1~20の直鎖または分岐の炭化水素の多数のカルボキシル基を含むことが特に好ましい。炭素数が20を超えると、弱イオン酸性対イオンの可溶性が制限される。弱イオン酸性対イオンは、酢酸、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸、リジンおよびブタンテトラ酢酸 (butanetetraacetic acid) からなる群から選択されることが特に好ましい。

10

【0025】

典型的なプライマー、特に、架橋剤は、おそらくイオンの性質に起因して、湿気によって有害な影響を受けることが知られている。特にアルミニウムは、湿気の存在によって有害な影響を受けることが知られている。したがって、特にプライマーの存在による導電性ポリマーを利用したコンデンサを製造する間は、高湿度の環境を回避する必要があると考えられる。驚くべき進歩において、比較的高湿および高温を利用することにより、本明細書で後述するように、導電性ポリマーの隣接層が融解し、結果として、特性の優れたコンデンサ (特にESR) を実現することができる。この結果は、当業者の予想に反する。湿気および熱が、導電性ポリマー層内の中間層の接着を改善するという驚くべき現実によって、従来は適切ではなかった弱対イオンを用いることができるようになる。これにより、コンデンサの信頼性が大幅に改善される。その結果、コンデンサの経時変化および連続使用に対する安定性が向上する。

20

【0026】

架橋剤は、ジアミン、トリアミン、オリゴアミン (oligoamine) またはそれらの誘導体であることが好ましい。ここで、オリゴアミンは、テトラミン (tetramine)、ペンタミン (pentamine)、ヘキサミン (hexamine)、ヘプタミン (heptamine)、オクタミン (octamine)、非アミン (nonamine)、デカミン (decamine)、ウンデカミン (undecamine)、ドデカミン (dodecamine) 等のようなアミン群の少なくとも4つを含む化合物を意味する。アミンは、脂肪族アミン、アミド、芳香族アミン、アミノ酸、重合体のアミンおよびポリエーテルアミンから選択されることが特に好ましい。

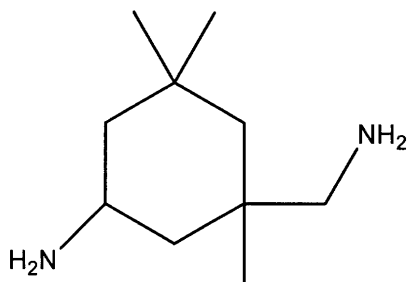
30

【0027】

脂肪族アミンは、1, 4-ジアミノシクロヘキサン若しくは1, 4-ビスアミノメチル (シクロヘキサン) のような , -ジアミン、または

【0028】

【化1】



40

【0029】

を含む。

【0030】

50

エチレンジアミン、1、6 - ヘキサレンジアミン、1、7 - ヘプタンジアミン、1、8 - オクタンジアミン、1、9 - ノナンジアミン、1、10 - デカンジアミンまたは1、12 - ドデカンジアミン、N、N - ジメチルエチレンジアミン、N、N、N'、N' - テトラメチル - 1、4、ブタンジアミン、N、N、N、N'、N'、N - ヘキサメチルヘキサメチレン - ニアンモニウムジプロミ - ド、ピペラジン、1、4 - ジアザピシクロ [2.2.2] オクタン、N、N、N'、N - テトラキス (2 - ヒドロキシプロピル) エチレンジアミン、N - [3 - (トリメトキシシリル) プロピル] エチレンジアミンまたは1、4 - ビス (3 - アミノ - プロピル) ピペラジンなどの直鎖脂肪族、 - エチレンジアミンまたはその誘導体 ; N、N' - ジアセチル - 1、6 - ヘキサレンジアミン、N、N、N'、N' - テトラアセチルエチレン - ジアミン、1、4 - ジホルミルピペラジン (1,4-diformylpiperazines) またはN、N' - エチレンビス (ステアルアミド) などのアミド ; 1、4 - ビス (3 - アミノプロピル) ピペラジン、N - (6 - アミノヘキシル) - 1、6 - ジアミノヘキサンまたはN - (3 - アミノプロピル) - 1、4 - ジアミノブタンまたは3 - [2 - (2 - アミノエチルアミノ) エチレンアミノ] プロピルトリメトキシシランのようなアミノ基の少なくとも3つを有する直鎖脂肪族アミンを含む脂肪族アミン ; プリリアントグリ - ン、4、4' - メチレンビス (N、N - ジグリシジルアニリン (diglycidylaniline))、o - フェニレンジアミン、m - フェニレンジアミン、p - フェニレンジアミン、1、5 - ジアミノナフタレン、1、8 - ジアミノナフタレン、2、3 - ジアミノナフタレン、3 - アミノフェニルスルホン、4 - アミノフェニルスルホン、4 - アミノフェニルエーテル、3 - 3' - ジアミノベンジジン、2 - (4 - アミノフェニル) エチルアミン、4、4' - メチレンジアニリン (methylenedianiline)、2、6 - ジアミノトルエン (diamiotoluene)、N、N、N'、N' - テトラメチル - p - フェニレンジアミン、4、4' - ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン、4、4' - ビス (ジメチル - アミノ) ベンズヒドロール、3、3'、5、5' - テトラメチルベンジジン、オーラミンO、ルピンS、m - キシレンジアミン、フタレイン、コンプレクソン、プリリアントブルーG、葉酸などのアミノ基を少なくとも2つ有する芳香族アミン ; 4'、4、4'' - メチルジテトリス (methyliditetrakis) (N、N - ジメチルアニリン) などの芳香族トリアミン ; ポリ (プロピレンエチレングリコ - ル) ビス (2 - アミノプロピル) エーテル、ポリエチレンイミンおよびポリ (アリルアミン)、エトキシ化ポリエチレンイミン (polyethyleimine) などの重合体アミン ; および $NH_2 - (CH_2)_x - (CH_2CH_2O)_y - (CH_2)_z - NH_2$ (x および z は 0 ~ 3 の整数、 y は 2 ~ 8 の整数)、イミダゾール誘導体などのポリエーテルである。

【 0 0 3 1 】

一般に、固体電解コンデンサは、多孔質の金属陽極、陽極上の酸化被膜 (典型的には陽極金属の酸化物) および導電性の固体陰極 (二酸化マンガンまたは導電性ポリマー) を含み、それらは細孔内部および誘電体上に組み込まれている。多孔質の構造によって表面積が大きくなる。大きい表面積の利点は、非常に高い静電容量が達成できることである。その後、銀層およびカーボン層などのさらなる層が、コンタクトの形成のために付加される。

【 0 0 3 2 】

固体電解コンデンサは、典型的にはタンタル、アルミニウム、ニオブおよび酸化ニオブなどのバルブ金属またはその導電性酸化物と結合することが特に好ましいと言われている。

【 0 0 3 3 】

誘電体は、典型的には陽極金属の酸化物として形成されるが、これに限定されない。誘電体の形成は、本技術の中で十分証明されており、誘電体の形成方法はこれに制限されない。

【 0 0 3 4 】

導電性ポリマーは、導電性の固体陰極として用いるために特に適しており、ポリアニリン、ポリピロールおよびポリチオフエンを含む固体陰極が最も好ましい。陰極として用いるために特に好ましいポリマーは、ポリチオフエンである。細孔内部のポリマー層は、化

学重合によって形成することができる。化学重合では、導電性ポリマーのモノマーの溶液に、陽極酸化処理された基板を浸すことにより、中間導電層を形成する。乾燥工程の後、酸化剤およびドーパントを含む溶液に陽極体を浸す。細孔内部の表面を十分に被覆するために、化学重合のサイクルを複数回繰り返してもよい。また、細孔内部のポリマー層は、導電性ポリマーの溶液または分散体を用いたディップコーティングによって形成することができる。導電性ポリマーの溶液を用いる場合、溶液を希釈することが好ましい。これにより、溶液の粘性が十分に低くなり、溶液を細孔構造の内部に拡散させることができる。導電性ポリマーの分散体を用いる場合、粒子の大きさは、細孔構造に注入できるように十分に小さくしなければならない。

【0035】

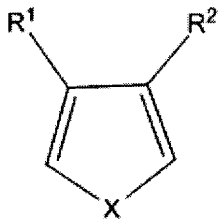
導電性ポリマー層は、導電性ポリマーのスラリーまたは分散体によって供給することができる。本技術において公知であるように、ポリマーはドーパントを含むことが好ましい。特に好ましいドーパントはポリスチレンスルホン酸(PSS)またはポリエーテルスルホン酸(PES)のナトリウム塩である。

【0036】

導電性ポリマーは、式1のモノマーの繰り返し単位を含む導電性ポリマーであることが好ましい。

【0037】

【化2】



式1

【0038】

式IのR¹およびR²は、環の - 部位での重合を禁止するように選択されることが好ましい。 - 部位の重合のみを進行させることが最も好ましい。したがって、R¹およびR²は水素でないことが好ましい。より好ましくは、R¹およびR²は - ディレクタである。したがって、エーテル結合はアルキル結合よりも好ましい。基は、立体障害を回避するのに小さいことが最も好ましい。これらの理由から、一緒になって - O - (CH₂)₂ - O - となるR¹およびR²が最も好ましい。

【0039】

式Iにおいて、XはS、SeまたはNである。最も好ましくは、XはSである。

【0040】

R¹およびR²は、独立して、線状または分岐状のC₁~C₁₆アルキルまたはC₁~C₁₈アルコキシアルキルを表すか；または、置換されていないまたはC₁~C₆アルキル、C₁~C₆アルコキシ、ハロゲンもしくはOR³によって置換されているC₃~C₈シクロアルキル、フェニルまたはベンジルであり；あるいは、R¹およびR²が、一緒になって、置換されていないまたはC₁~C₆アルキル、C₁~C₆アルコキシ、ハロゲン、C₃~C₈シクロアルキル、フェニル、ベンジル、C₁~C₄アルキルフェニル、C₁~C₄アルコキシフェニル、ハロフェニル、C₁~C₄アルキルベンジル、C₁~C₄アルコキシベンジルもしくはハロベンジル、2つの酸素元素を含む5、6もしくは7員ヘテロ環構造によって置換されている線状C₁~C₆アルキレンである。R³は、水素、線状または分岐状のC₁~C₁₆アルキルまたはC₁~C₁₈アルコキシアルキルを表すか；あるいは、置換されていないまたはC₁~C₆アルキルによって置換されているC₃~C₈シクロアルキル、フェニルまたはベンジルである。

【0041】

より好ましくは、 R_1 および R_2 は、独立した $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ ； $-OCH_3$ ； $-OCH_2CH_3$ を表す。または、最も好ましくは、 R_1 および R_2 は、 $-OCH_2CH_2O-$ を表し、水素を、可溶基、ハロゲン化物またはアルキルと置換することができる。

【0042】

溶剤は、単一溶剤または溶剤の混合物として定義される。

【0043】

pHが10以下の導電性ポリマーを含む分散体を供給することが好ましく、さらに好ましくはpHが8以下、さらに好ましくはpHが7未満、特に好ましくはpHが6未満である。

10

【0044】

導電性ポリマーの分散体をプライマー上に形成することにより、陽極の端部および角部を被覆する層を形成する。十分な厚さで完全に被覆するために、プライマー層および導電性ポリマー層の形成を複数回繰り返してもよい。回数は制限されないが、本発明の実施のために、プライマー層および導電性ポリマー層の形成は2～10回が適切である。導電性ポリマーの各々は、特有の構造および特有の溶液を用いて形成してもよいし、あるいは、浸潤工程のそれぞれにおいて、同一または類似の材料を用いてもよい。導電性ポリマー層の好ましい厚さは、2マイクロメートル以上50マイクロメートル以下である。導電性ポリマー層のより好ましい厚さは、2マイクロメートル以上40マイクロメートル以下である。導電性ポリマー層の特に好ましい厚さは、3マイクロメートル以上30マイクロメートル以下である。導電性ポリマー層の厚さが約2マイクロメートル未満である場合、誘電体が十分に被覆されず、その結果、欠陥のあるコンデンサとなる。導電性ポリマー層の厚さが約50マイクロメートルを超える場合、コンデンサの等価直列抵抗が悪化する。

20

【0045】

一実施形態では、最初の導電性ポリマー層の形成後、およびその後の導電性ポリマー層の形成後に、ナノ粒子分散体が形成される。ナノ粒子分散体の供給およびその後の導電性ポリマー層の形成のシーケンスは、所望の層厚になるまで繰り返される。回数は制限されないが、本発明の実施のために、ナノ粒子分散体および導電性ポリマー層の形成は2～10回が適切である。ナノ粒子分散体はナノ粒子を含み、該ナノ粒子の粒子径は、100nm以下、より好ましくは50nm以下である。ナノ粒子分散体のナノ粒子は、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、シリコン酸化物および酸化セリウムから選択される。これらのナノ粒子分散体は、商品名Nanobyk3600（酸化アルミニウム）、Nanobyk3810（酸化セリウム）およびNanobyk3820（酸化亜鉛）が、Byk Additives And Instruments社から入手可能である。

30

【0046】

HASTは、121℃、85%RHの電氣的バイアス条件下の耐腐食性についてサンプルをテストすることができる、高加速ストレス試験である。HAST試験は、典型的には約1～200時間を要する。即時に明らかにすることを目的とするb-HASTは、電氣的バイアス条件下の試験を意味する。また、ub-HASTは電氣的バイアスのない同様の試験である。

40

【0047】

本開示においては、驚くべき結果が示された。弱イオン性対イオン（以下、本明細書ではこのように定義する）を、特に架橋剤と共に用いた場合、最初の結果は否定的であり、誘電体の被覆が充分であることが観察されたとしても、ESRは受け入れられないレベルにまで上昇する。このため、当業者は弱対イオンを回避していた。驚くべきことに、本明細書で後述するように、ある温度と湿度で湿気を帯びた熱を加えると、ESRは、強酸対イオンを用いた従来技術のレベルよりも低下することが見出された。理論には制限されないが、この改良された処理は、中間層の接着性を改善すると考えられる。図4は、従来の乾燥技術によって処理された固体電解コンデンサにおける、従来のプライマー（Clevios

50

(登録商標)K Primer W)によって被覆された、重合体ポリマー陰極層の断面を示している。経時変化によって剥離すると考えられる、中間層の筋が容易に観察される。図5は、121、85%の相対湿度で同様に準備された層を示している。図5では、筋は観察されず、導電性ポリマー層は、経時変化によって容易には剥離しない連続層であることは明らかである。

【0048】

特にアルミニウムの場合、湿気を帯びた熱は有害であり、陽極劣化の原因になると、長年考えられていた。驚くべきことに、弱イオン対の湿気を帯びた熱を、好ましくは加熱工程の前に用いると、改良されたコンデンサが提供されることが見出された。該コンデンサは、比較的低いESRを示し、製造工程中の安定性が良好であり、アルミニウムの陽極の漏電流が低く、信頼性も向上した。従来技術では強酸対イオンを用いて実現していたのと同様に、陽極は腐食の影響を受けない。さらに驚くべき結果では、その後、本発明のコンデンサを乾燥させた場合、ESRおよび漏電流は、乾燥工程の間も大きくならなかった。

10

【0049】

特別に選択された弱イオン性対イオンと特定の処理条件との特有の組み合わせによって、厳しい条件下においても、ESRが低く、陰極の積層が均一で、陽極の腐食が最小限であり、その後の工程においてもESRおよび漏電流が大きくなりえないコンデンサが提供される。他の技術でこれらの効果を同時に得ることは困難である。

【0050】

理論には制限されないが、架橋剤と弱イオン性対イオンとの組み合わせは、導電性ポリマー層の内部における接着性または結合が改善された、特徴づけされていない生産物を形成するように反応することを、実験結果は示唆している。本明細書において下記に示すように処理されたドデシルアミンおよびブタンテトラカルボン酸を用いた実施例における熱分析では、融解特性が、ドデシルアミンおよびブタンテトラカルボン酸のいずれとも一致しないことが示された。

20

【実施例】

【0051】

試験1

酸化アルミニウム誘電体を含むアルミニウム陽極上に、一連のコンデンサを形成した。ドデカンジアミンおよびトルエンスルホン酸を含む市販のプライマー(Heraeus社からClevios(登録商標)K Primer Wとして入手可能)を用いて、誘電体を被覆した。導電性ポリマーである3,4-ポリエチレンジオキシチオフエン(Heraeus社からClevios(登録商標)KV2として入手可能)を、乾燥させたプライマー上に形成した。ESR、被覆厚さの端部と本体との比率、およびb-HASTについて、コンデンサを試験した。その結果を表1において比較例1として示す。

30

【0052】

試験2

酸化アルミニウム誘電体を含むアルミニウム陽極上に、一連のコンデンサを形成した。ドデカンジアミンおよび1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸を1:1のモル比で含むプライマーを用いて、誘電体を被覆した。一連の導電性ポリマーである3,4-ポリエチレンジオキシチオフエン(Heraeus社からClevios(登録商標)KV2として入手可能)を、乾燥させたプライマー上に形成した。ESR、被覆厚さの端部と本体との比率、およびb-HASTについて、コンデンサを試験した。その結果を表1において実施例1として示す。

40

【0053】

【表 1】

サンプル	固体ESR (オーム)	端部/本体の比率	b-HAST
比較例 1	0.025	0.7	不合格
実施例 1	0.050	0.9	合格

【0054】

表 1 の結果は、実施例 1 では、端部と本体の厚さがほぼ等しく、厚みの均一性が良好であることを示している。また、実施例 1 は、加速信頼性試験における結果も優れている。実施例 1 では、ESR が増加している。

10

【0055】

試験 3

比較例 1 および実施例 1 の一連のコンデンサを分離して、260 で赤外線熱処理を行い、125、150 および 175 でオープン熱処理を 2 時間行った。赤外線熱処理では、両方のサンプルの ESR が若干増大した。断面において、明らかな絶縁層は観察されなかった。また、一連のコンデンサを、85、85% の湿度で、一方は定格電圧を印加しながら、他方は電圧を印加せずに加熱した。ESR は低下しなかった。

【0056】

試験 4

比較例 1 および実施例 1 の一連のコンデンサを分離して、121、85% の相対湿度で、一方は定格電圧を印加しながら、他方は電圧を印加せずに加熱した。実施例 1 では、ESR が平均約 0.050 オームから平均 0.020 オームに大幅に低下した。これは、上記処理を行わない場合の比較例 1 と同等である。さらにその後、125 の加熱を 24 時間行って乾燥処理した後の漏電流は、電圧を印加した場合および印加しなかった場合のいずれも、変動がなく、許容できるものであった。

20

【0057】

試験 5

導電性ポリマー層が 2 つ連続的に設けられたことを除いて、比較例 1 および実施例 1 と同一の一連のコンデンサを準備した。それらのサンプルを分離して、121、85% の相対湿度で、一方は定格電圧を印加しながら、他方は電圧を印加せずに加湿処理した。実施例 1 では、ESR が平均約 0.050 オームから平均 0.020 オームに大幅に低下した。これは、加湿処理を行わない場合の比較例 1 と同等である。さらなる工程において、ESR は成形後も安定していた。カプセル化されたコンデンサの完成品に対し、21 時間、HAST 条件下で試験した。漏電流は一定で許容可能であった。これに対し、比較例 1 で製造されたコンデンサでは、漏電流の著しい増加が観察された。

30

【0058】

カプセル化されたコンデンサの完成品の他のグループに対し、ピーク温度が 260 の鉛フリーのリフローはんだ付けを 5 回行った。ESR は一定で許容可能であった。これに対し、比較例 1 で製造されたコンデンサでは、ESR の著しい増大が観察された。表 2 は、比較例 1 および実施例 1 で製造された部品の、異なる試験における ESR 値 (オーム) を示している。

40

【0059】

【表 2】

サンプル	成形後	ラインの終端	5 回のリフロー	b-HAST 後
比較例 1	0.014	0.023	0.036	0.143
実施例 1	0.011	0.014	0.016	0.022

【0060】

実施例から理解されるように、特に弱イオン性対イオンのプライマー上に形成された導

50

電性ポリマー層の加湿処理の結果、中間層の接着性が改善する。経時変化特性によって証明されたように、その後の加熱によって、最終的なコンデンサがさらに改善する。

【 0 0 6 1 】

試験 6

比較例 1 および実施例 1 の一連のコンデンサを分離して、グリセリンに 5 分間浸し、その後、130 で 30 分間かけて乾燥させる処理を行った。実施例 1 では、ESR が平均約 0.050 オームから平均 0.026 オームに大幅に低下した。これは、上記処理を行わない場合の比較例 1 と同等である。

【 0 0 6 2 】

本発明を、制限的でない好ましい実施形態を特に参照して説明した。後述する請求項に特に記載された発明の趣旨の範囲内で、当業者は追加的な実施形態および改善を実現するであろう。

10

【 図 1 】

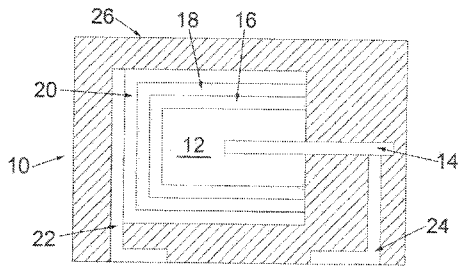


Fig. 1

【 図 3 】

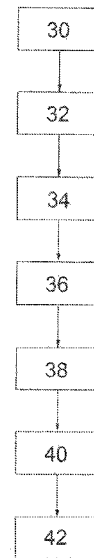


Fig. 3

【 図 2 】

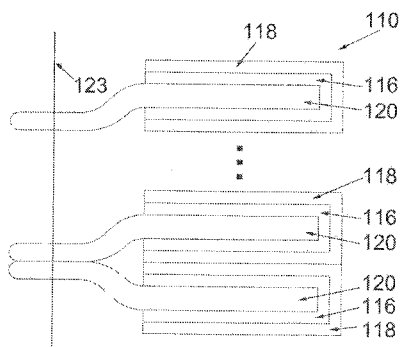


Fig. 2

【 図 4 】



Fig 4

【 図 5 】

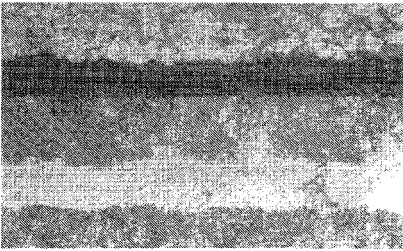


Fig 5

フロントページの続き

(72)発明者 チェン チンピン

アメリカ合衆国 サウス カロライナ シンプソンビル ケメット ウェイ 2835

(72)発明者 ハーン ランドルフ エス.

アメリカ合衆国 サウス カロライナ 29681 シンプソンビル ケメット ウェイ 2835

【外国語明細書】

2018101795000001.pdf

2018101795000002.pdf

2018101795000003.pdf

2018101795000004.pdf