

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第4868601号
(P4868601)

(45) 発行日 平成24年2月1日(2012.2.1)

(24) 登録日 平成23年11月25日(2011.11.25)

(51) Int.Cl.

HO 1 G 9/028 (2006.01)

F I

HO 1 G 9/02 3 3 1 G

HO 1 G 9/02 3 3 1 H

請求項の数 2 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2007-314338 (P2007-314338)	(73) 特許権者	000134257
(22) 出願日	平成19年12月5日 (2007.12.5)		N E C トーキン株式会社
(65) 公開番号	特開2009-141042 (P2009-141042A)		宮城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号
(43) 公開日	平成21年6月25日 (2009.6.25)	(72) 発明者	菅原 康久
審査請求日	平成22年6月9日 (2010.6.9)		宮城県仙台市太白区郡山六丁目7番1号
		(72) 発明者	N E C トーキン株式会社内
		(72) 発明者	大家 昌子
			宮城県仙台市太白区郡山六丁目7番1号
		(72) 発明者	N E C トーキン株式会社内
		(72) 発明者	加藤 一幸
			宮城県仙台市太白区郡山六丁目7番1号
			N E C トーキン株式会社内
		審査官	田中 晃洋
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体電解コンデンサ及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

弁作用金属の表面を陽極酸化して得た誘電体酸化皮膜層上に、化学酸化重合させて導電性高分子層を形成し固体電解質層とした固体電解コンデンサにおいて、前記導電性高分子層は添加剤として平均重合度が2～100の、ポリエステル及びポリエーテルから選ばれる1つ以上の有機オリゴマーを含有し、前記添加剤の含有量は0.1質量%～30質量%であることを特徴とする固体電解コンデンサ。

【請求項2】

弁作用金属の表面を陽極酸化して得た誘電体酸化皮膜層上に、化学酸化重合させて導電性高分子層を形成し固体電解質層とする工程を有する固体電解コンデンサの製造方法において、ポリエステル及びポリエーテルから選ばれる1つ以上の有機オリゴマーを添加剤として0.1質量%～30質量%加えた導電性高分子モノマー液を重合して前記導電性高分子層を形成する工程を含むことを特徴とする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、固体電解質として導電性高分子を用いた固体電解コンデンサ及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電子機器の小型化、高速化、デジタル化に伴って固体電解コンデンサの分野においても小型、大容量で高周波領域でのインピーダンスの低いコンデンサが強く要求されている。

【0003】

従来、100kHz～数十MHzの高周波領域で使用されるコンデンサには、マイカコンデンサ、積層セラミックコンデンサがあるが、これらのコンデンサでは形状が大きくなり大容量化が難しい。一方、大容量のコンデンサとしてはアルミニウム電解コンデンサやタンタル固体電解コンデンサなどの電解コンデンサが存在する。しかしこれらの電解コンデンサは用いられている電解質（アルミニウム電解コンデンサでは電解液、タンタル電解コンデンサでは二酸化マンガ）の導電率が低いことから、高周波領域でのインピーダンスが十分に低いコンデンサを得ることは困難である。

10

【0004】

この課題を解決するために、電解質として導電率の高いポリピロールやポリチオフェンなどの導電性高分子を用いたアルミニウム及びタンタル固体電解コンデンサが、例えば特許文献1に開示されている。この導電性高分子を用いた固体電解コンデンサは、電解質の導電率が高いため、高周波領域でのインピーダンスが十分に低いという大きな特徴を有する。

【0005】

上記の固体電解質層に導電性高分子を用いた固体電解コンデンサは、誘電体酸化皮膜層と導電性高分子層の密着性が悪いと、導電性高分子層が誘電体酸化皮膜からはがれ、接触抵抗が上昇するため等価直列抵抗（ESR）が良好なものが得られない問題がある。

20

【0006】

この問題を解決するため、導電性高分子モノマーにアクリル系樹脂やセルロース系樹脂を添加させたのち重合反応より導電性高分子を形成することで誘電体酸化皮膜上に良好に形成される固体電解コンデンサの製造方法が特許文献2に開示されている。

【0007】

【特許文献1】特公平4-56445号公報

【特許文献2】特許第3241636号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0008】

しかしながら、従来技術の導電性モノマーにアクリル系樹脂やセルロース系樹脂を含有させて固体電解コンデンサを製造した場合、添加剤なしのものに比べ誘電体酸化皮膜層と導電性高分子層との密着性は向上するが、一部に導電性高分子層のはがれが発生し接触抵抗の上昇があることが判明した。

【0009】

従って本発明の目的は、誘電体酸化皮膜層と導電性高分子層の密着性をさらに高める添加剤を用いることで誘電体酸化皮膜層と導電性高分子層の接触抵抗を下げ、高周波領域でのインピーダンスが十分に低い固体電解コンデンサとその製造方法を提供することにある。

40

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は上記課題を解決すべく、以下に掲げる構成とした。

【0011】

即ち本発明の固体電解コンデンサは、弁作用金属の表面を陽極酸化して得た誘電体酸化皮膜層上に、化学酸化重合させて導電性高分子層を形成し固体電解質層とした固体電解コンデンサにおいて、前記導電性高分子層は添加剤として平均重合度が2～100の、ポリエステル及びポリエーテルから選ばれる1つ以上の有機オリゴマーを含有し、前記添加剤の含有量は0.1質量%～30質量%であることを特徴とする。

【0013】

50

本発明の固体電解コンデンサの製造方法は、弁作用金属の表面を陽極酸化して得た誘電体酸化皮膜層上に、化学酸化重合させて導電性高分子層を形成し固体電解質層とする工程を有する固体電解コンデンサの製造方法において、ポリエステル及びポリエーテルから選ばれる1つ以上の有機オリゴマーを添加剤として0.1質量%～30質量%加えた導電性高分子モノマー液を重合して前記導電性高分子層を形成する工程を含むことを特徴とする。

【0015】

上記の構成のうちでも、アクリル系樹脂やセルロース系樹脂よりも導電性高分子との相溶性に優れ、誘電体酸化皮膜層とも良好に接着するポリエステルやポリエーテルを添加剤として導電性高分子層に0.1質量%～30質量%含有したものは、誘電体酸化皮膜層と導電性高分子層の密着性が特に良くなり、誘電体酸化皮膜から導電性高分子層のはがれを抑制するので接触抵抗の上昇を抑えたESR特性に優れる低インピーダンスの固体電解コンデンサが容易に得られる。

10

【発明の効果】

【0016】

以上のように本発明では、導電性高分子層に添加剤として平均重合度2～100の有機オリゴマーを0.1質量%から30質量%含有させることで、誘電体酸化皮膜層と導電性高分子層の密着性が向上するため、高周波領域でのインピーダンスが十分に低い固体電解コンデンサとその製造方法が得られるという効果がある。

【発明を実施するための最良の形態】

20

【0017】

以下、本発明の実施の形態について図を参照しながら詳細に説明する。図1は本発明に係る固体電解コンデンサの構造を示す模式的な断面図である。なお、図1上部の断面図は固体電解コンデンサの全体断面を示し、図1下部の部分拡大図は誘電体酸化皮膜層の近傍の部分拡大図を示す。

【0018】

本発明の実施の形態での固体電解コンデンサは、固体電解質の導電性高分子層3に添加剤として平均重合度2～100の有機オリゴマーを0.1質量%から30質量%含有する以外は、基本的には従来の固体電解コンデンサの構成とほぼ同様である。即ち、添加剤以外の材質、形状等も公知のものが採用でき、特に制限はない。

30

【0019】

また、本発明の実施の形態での固体電解コンデンサは、弁作用金属1にその金属の誘電体酸化皮膜層2を形成する工程と、誘電体酸化皮膜2上に添加剤として平均重合度2～100の有機オリゴマーを0.1質量%～30質量%添加した導電性高分子層3を形成する工程と、前記導電性高分子層3の上に導電ペーストからなる陰極層4を形成する工程から得られる。

【0020】

前記添加剤がポリエステルとポリエーテルであることが特に好ましく、それらの混合物を添加するのもよい。

【0021】

40

本発明に使用されるポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリペンタメチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリnメチレンフタレート（ $n > 6$ ）、ポリシクロヘキサジメチルテレフタレート、ポリジエチレングリコールテレフタレート、ポリエチレンフタレート、ポリトリメチレンフタレート、ポリブチレンフタレート、ポリペンタメチレンフタレート、ポリヘキサメチレンフタレート、ポリnメチレンフタレート（ $n > 6$ ）、ポリシクロヘキサジメチルフタレート、ポリジエチレングリコールフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリトリメチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリペンタメチレンナフタレート、ポリヘキサメチレンナフタレート、ポリnメチレンナフタレート（ $n > 6$ ）、ポリシクロヘキサジメチルナフタレート、ポリジエチレン

50

グリコールナフタレート、多価アルコールと多塩基酸から重合されるアルキド樹脂などが挙げられる。

【0022】

また、本発明に使用されるポリエーテルとしては、ポリエチレングリコール、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミドなどが挙げられる。

【0023】

なお、本発明でのポリとは重合度が2以上のものを指す。また、本発明での添加剤は分子鎖末端がヒドロキシシル基などに置換されているものを含む。

【0024】

ところで、本発明の添加剤としてのオリゴマーの平均重合度は2～100のものが望ましい。

【実施例】

【0025】

以下に、本発明のいくつかの好適な実施例について、従来の技術による固体電解コンデンサと比較して説明する。

【0026】

(実施例1)

本実施例の固体電解コンデンサの断面図は実施の形態で説明した図1と同様であるので、この図を参照して説明する。

【0027】

図1に示すように、本実施例の固体電解コンデンサは、陽極側電極としての弁作用金属1と、この弁作用金属1の表面を陽極酸化して得た誘電体酸化皮膜層2と、固体電解質としての導電性高分子層3と、導電ペーストからなる陰極層4、陽極の外部電極61、陰極の外部電極62及び外装樹脂8から構成されている。

【0028】

この固体電解コンデンサを製造する方法を、図1を参照しつつ説明する。まず、縦3.5mm、横3.0mm、厚さ1.5mmのタンタル微粉末の焼結体を作製した。これをリン酸水溶液中、30Vの電圧を印加して陽極酸化し、タンタル微粉末表面全体が誘電体酸化皮膜層2で被覆されたペレットを得た。

【0029】

次に、酸化剤である20質量%のドデシルベンゼンスルホン酸第二鉄メタノール溶液にこの誘電体酸化皮膜層2で被覆されたペレットを10分間浸漬し、次いで60℃で30分乾燥させた後、平均重合度が8のポリヘキサメチレンフタレートに1質量%添加したピロロールに10分間浸漬して室温で30分間保持してピロロールの重合を行った。これら酸化剤の充填、添加剤を添加したピロロールの充填を行う一連の重合操作を5回繰り返して、導電性ポリピロロール層からなる導電性高分子層3を形成した。

【0030】

続いて、エタノールで洗浄し、乾燥後、導電性ポリピロロール層の表面に銀ペーストを塗布、加熱硬化させることにより、厚さ10～50μmの陰極層4を形成した。

【0031】

その後、接着層5を用いてコンデンサ素子の陰極層4と外部電極62とを接続した。またコンデンサ素子の陽極側は、予めタンタル焼結体から引き出された弁作用金属ワイヤー7を外部電極61に溶接した。さらに外部をエポキシ樹脂で外装して外装樹脂8を形成し、図1に示す構造をもつ実施例1の固体電解コンデンサを完成させた。

【0032】

また、本実施例では導電性高分子層3としてポリピロロールを形成したが、ポリチオフェンやポリアニリン、これら導電性高分子の誘導体等でも同一の効果を得ることができる。

【0033】

(実施例2)

10

20

30

40

50

添加剤として平均重合度が8のポリヘキサメチレンフタレートを実例1と同様な方法でコンデンサを完成させた。

【0034】

即ち、実施例1におけるのと同じ焼結体を用いて、実施例1と同様な方法で誘電体酸化皮膜層2を形成した。

【0035】

次に、酸化剤である20質量%のドデシルベンゼンスルホン酸第二鉄メタノール溶液にこの誘電体酸化皮膜層2で被覆されたペレットを10分間浸漬し、次いで60℃で30分乾燥させた後、平均重合度が8のポリヘキサメチレンフタレートを10質量%添加したピロールに10分間浸漬して室温で30分間保持してピロールの重合を行った。これら酸化剤の充填、添加剤を添加したピロールの充填を行う一連の重合操作を5回繰り返して、導電性ポリピロール層からなる導電性高分子層3を形成した。

10

【0036】

また、本実施例では導電性高分子層3としてポリピロールを形成したが、ポリチオフェンやポリアニリン、これら導電性高分子の誘導体等でも同一の効果を得ることができる。

【0037】

(実施例3)

添加剤として平均重合度が8のポリフェニレンエーテルを実例1と同様な方法でコンデンサを完成させた。

【0038】

20

即ち、実施例1におけるのと同じ焼結体を用いて、実施例1と同様な方法で誘電体酸化皮膜層2を形成した。

【0039】

次に、酸化剤である20質量%のドデシルベンゼンスルホン酸第二鉄メタノール溶液にこの誘電体酸化皮膜層2で被覆されたペレットを10分間浸漬し、次いで60℃で30分乾燥させた後、平均重合度が8のポリフェニレンエーテルを実例1と同様な方法でコンデンサを完成させた。

【0040】

30

また、本実施例では導電性高分子層3としてポリピロールを形成したが、ポリチオフェンやポリアニリン、これら導電性高分子の誘導体等でも同一の効果を得ることができる。

【0041】

(実施例4)

添加剤として平均重合度が20のポリヘキサメチレンフタレートを10質量%添加した以外は実施例1と同様な方法でコンデンサを完成させた。

【0042】

即ち、実施例1におけるのと同じ焼結体を用いて、実施例1と同様な方法で誘電体酸化皮膜層2を形成した。

【0043】

40

次に、酸化剤である20質量%のドデシルベンゼンスルホン酸第二鉄メタノール溶液にこの誘電体酸化皮膜層2で被覆されたペレットを10分間浸漬し、次いで60℃で30分乾燥させた後、平均重合度が20のポリヘキサメチレンフタレートを10質量%添加したピロールに10分間浸漬して室温で30分間保持してピロールの重合を行った。これら酸化剤の充填、添加剤を添加したピロールの充填を行う一連の重合操作を5回繰り返して、導電性ポリピロール層からなる導電性高分子層3を形成した。

【0044】

また、本実施例では導電性高分子層3としてポリピロールを形成したが、ポリチオフェンやポリアニリン、これら導電性高分子の誘導体等でも同一の効果を得ることができる。

【0045】

50

(実施例 5)

添加剤として平均重合度が 100 のポリヘキサメチレンフタレート を 10 質量% 添加した以外は実施例 1 と同様な方法でコンデンサを完成させた。その詳細については、説明を省略する。

【0046】

(実施例 6)

添加剤として平均重合度が 8 のポリヘキサメチレンフタレート を 0.1 質量% 添加した以外は実施例 1 と同様な方法でコンデンサを完成させた。その詳細については、説明を省略する。

【0047】

10

(実施例 7)

添加剤として平均重合度が 8 のポリヘキサメチレンフタレート を 30 質量% 添加した以外は実施例 1 と同様な方法でコンデンサを完成させた。その詳細については、説明を省略する。

【0048】

(実施例 8)

添加剤として平均重合度が 2 のポリヘキサメチレンフタレート を 5 質量% 添加した以外は実施例 1 と同様な方法でコンデンサを完成させた。その詳細については、説明を省略する。

【0049】

20

(比較例 1)

導電性高分子モノマーに添加剤を添加しないこと以外は実施例 1 と同様な方法でコンデンサを完成させた。

【0050】

即ち、実施例 1 におけるのと同じ焼結体を用いて、実施例 1 と同様の方法で誘電体酸化皮膜層 2 を形成した。

【0051】

次に、酸化剤である 20 質量% のドデシルベンゼンスルホン酸第二鉄メタノール溶液にこの誘電体酸化皮膜層 2 で被覆されたペレットを 10 分間浸漬し、次いで 60℃ で 30 分乾燥させた後、ピロールに 10 分間浸漬して室温で 30 分間保持してピロールの重合を行った。これら酸化剤の充填、ピロールの充填を行う一連の重合操作を 5 回繰り返して、導電性ポリピロール層からなる導電性高分子層 3 を形成した。

30

【0052】

(比較例 2)

添加剤としてアクリル樹脂を 1 質量% 添加した以外は実施例 1 と同様な方法でコンデンサを完成させた。

【0053】

即ち、実施例 1 におけるのと同じ焼結体を用いて、実施例 1 と同様の方法で誘電体酸化皮膜層 2 を形成した。

【0054】

40

次に、酸化剤である 20 質量% のドデシルベンゼンスルホン酸第二鉄メタノール溶液にこの誘電体酸化皮膜層 2 で被覆されたペレットを 10 分間浸漬し、次いで 60℃ で 30 分乾燥させた後、アクリル樹脂を 1 質量% 添加したピロールに 10 分間浸漬して室温で 30 分間保持してピロールの重合を行った。これら酸化剤の充填、添加剤を添加したピロールの充填を行う一連の重合操作を 5 回繰り返して、導電性ポリピロール層からなる導電性高分子層 3 を形成した。

【0055】

実施例 1 ～ 8 及び比較例 1 ～ 2 の固体電解コンデンサの、静電容量 (120 Hz)、 $\tan \delta$ (120 Hz)、ESR 特性 (100 kHz) を表 1 に示す。なお、サンプル数は各水準 20 個ずつとし、各特性の値はその平均を算出した。

50

【0056】

【表1】

	静電容量(μ F) [120Hz]	$\tan \delta$ (%) [120Hz]	E S R (m Ω) [100kHz]	添加剤	添加量 (質量%)	平均 重合度
実施例1	67.3	1.7	75	PHMP	1	8
実施例2	67.4	1.4	62	PHMP	10	8
実施例3	66.9	1.5	74	ポリフェニレンエーテル	10	8
実施例4	65.0	1.7	76	PHMP	10	20
実施例5	63.9	1.8	80	PHMP	10	100
実施例6	67.8	2.2	88	PHMP	0.1	8
実施例7	63.1	2.1	94	PHMP	30	8
実施例8	67.5	1.8	72	PHMP	5	2
比較例1	67.7	2.3	98	—	—	—
比較例2	62.4	1.8	83	アクリル樹脂	1	—

注) ポリヘキサメチレンフタレート を PHMP と略記

【0057】

表1を参照して始めに実施例1から4と比較例1から2のそれぞれの固体電解コンデンサについて結果を評価する。

【0058】

まず、 $\tan \delta$ とE S Rに関して、添加剤を添加していない比較例1とアクリル樹脂を添加した比較例2に対し、ポリエステル的一种であるポリヘキサメチレンフタレートやポリエーテルの一种であるポリフェニレンエーテルを添加した実施例1から4のそれぞれの固体電解コンデンサでは各特性が良好である。特に平均重合度が8のポリヘキサメチレンフタレートやポリフェニレンエーテルを添加した実施例1から3では各特性の数値が低減されており、また、実施例2及び3では絶縁物である添加剤を10質量%添加したにもかかわらず静電容量も比較例1とほぼ変わらない値を示している。

【0059】

ところで、固体電解質層に導電性高分子を用いた固体電解コンデンサは、無機物である誘電体酸化皮膜層2上に有機物である導電性高分子層3を重ねているので層間の密着性が良くない。密着性が悪いと導電性高分子層3が誘電体酸化皮膜層2からはがれ、接触抵抗が上昇するのでE S Rが良好なものが得られない。これを解決するため、導電性高分子層3に誘電体酸化皮膜層2との密着性を高める添加剤を含有させると、誘電体酸化皮膜層2から導電性高分子層3がはがれるのを抑制して接触抵抗の上昇を防ぐ。この結果、高周波領域でのインピーダンスの低い固体電解コンデンサが得られる。

【0060】

実施例1から4では添加剤としてアクリル樹脂よりも導電性高分子との相溶性に優れ、誘電体酸化皮膜層2とも良好に接着する効果を与えるポリエステルの一种であるポリヘキサメチレンフタレートやポリエーテルの一种であるポリフェニレンエーテルを添加しており、比較例2のアクリル樹脂に比べ、誘電体酸化皮膜層2と導電性高分子層3の密着性が向上し、E S Rが低い固体電解コンデンサが得られる。特に、平均重合度が8の添加剤を10質量%添加した実施例2及び3では、添加剤の分子が小さいため導電性高分子の導電パスを邪魔することがないので、 $\tan \delta$ とE S Rの各特性が小さい値に抑えられ、静電容量の低下も起こさない固体電解コンデンサが得られる。

【0061】

次に実施例5～8について、比較例1～2との特性比較を行う。

【0062】

実施例 5 は、比較例 1 に対し、比較例 2 と同等の ESR 低減効果が得られた。また、比較例 2 に対し、静電容量の低下も少なかった。

【0063】

実施例 6 は、比較例 1 に対して、 $\tan \delta$ 、ESR の特性向上が見られる。静電容量は同等であった。また、比較例 2 に見られる静電容量の低下が起きなかった。

【0064】

実施例 7 は、比較例 1 に対して、 $\tan \delta$ 、ESR の点で特性向上があった。また、比較例 2 に対し、静電容量の低下も少なかった。

【0065】

実施例 8 は、比較例 1 に対して、 $\tan \delta$ 、ESR の点で特性向上があった。また、比較例 2 で見られる静電容量の低下が起らずに、ESR の特性が向上した。

10

【0066】

以上の結果について ESR に着目して説明すると、0.1 質量%の添加剤を加えることで効果が現れ、1 質量%、5 質量%、10 質量%と添加量が増加するとさらに ESR が低減され、30 質量%においても効果を確認できる。

【0067】

これまで説明したように平均重合度 2～100 の有機オリゴマーを添加剤として導電性高分子層に 0.1 質量%～30 質量%添加することで、静電容量を維持しながら、高周波でのインピーダンス特性に優れた固体電解コンデンサが得られる。

【図面の簡単な説明】

20

【0068】

【図 1】本発明に係る固体電解コンデンサの構造を示す模式的な断面図。

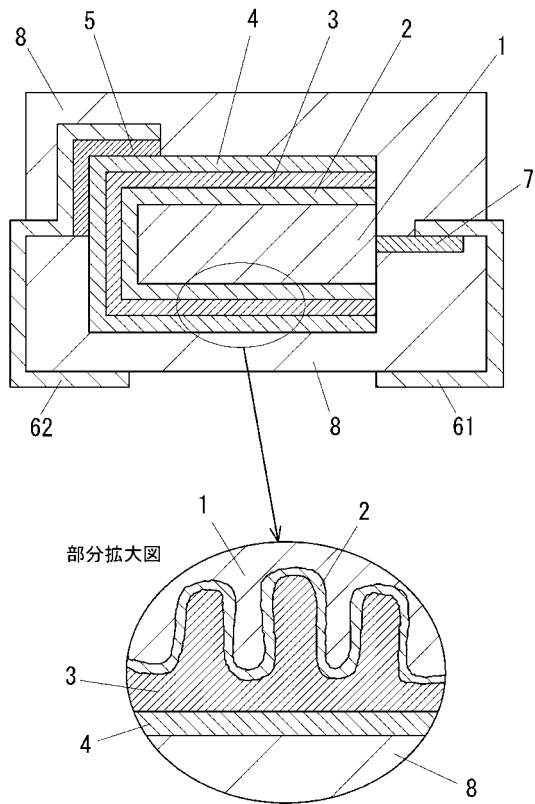
【符号の説明】

【0069】

- 1 弁作用金属
- 2 誘電体酸化皮膜層
- 3 導電性高分子層
- 4 陰極層
- 5 接着層
- 7 弁作用金属ワイヤー
- 8 外装樹脂
- 61, 62 外部電極

30

【図 1】



フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2007/097364 (WO, A1)

特開平08-222483 (JP, A)

特開平03-056567 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01G 9/028