



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 11 2004 000 281 T5** 2005.12.22

(12)

Veröffentlichung

der internationalen Anmeldung mit der
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2004/072999**
in deutscher Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2 IntPatÜG)
(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2004 000 281.8**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP2004/001014**
(86) PCT-Anmeldetag: **02.02.2004**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **26.08.2004**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **22.12.2005**

(51) Int Cl.7: **H01G 9/028**

(30) Unionspriorität:
2003-034737 13.02.2003 JP

(74) Vertreter:
Glawe, Delfs, Moll, Patentanwälte, 80538 München

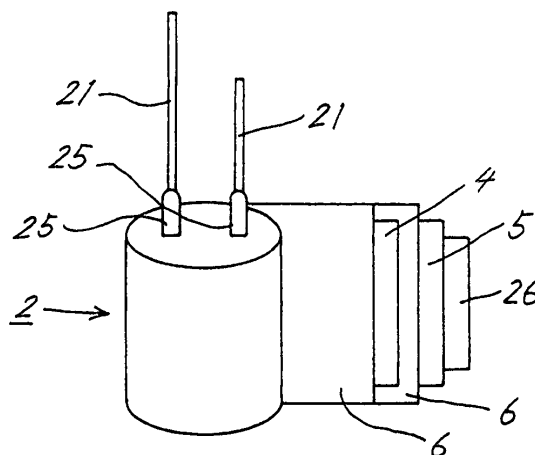
(71) Anmelder:
**Sanyo Electric Co., Ltd., Moriguchi, Osaka, JP;
Saga Sanyo Industries Co., Ltd., Saga, JP**

(72) Erfinder:
**Yoshimitsu, Satoru, Saga, JP; Fujimoto,
Kazumasa, Saga, JP**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung eines Festelektrolytkondensators**

(57) Hauptanspruch: Herstellungsverfahren für einen Festelektrolytkondensator, der ein Kondensatorelement (2) aufweist, das eine Anode, die mit einem dielektrischen Oxidfilm beschichtet ist, enthält, und mit einer darin vorgesehenen elektrisch leitfähigen Polymerschicht, wobei das Verfahren die Schritte aufweist:

Vermischen von wenigstens einem Metallsalz einer Alkoxybenzolsulfonsäure und einem Metallsalz einer Alkylsulfonsäure als oxidierendes Agens und einem elektrisch leitfähigen Polymer in einem Lösungsmittel; und Eintauchen des Kondensatorelementes (2) in das resultierende Lösungsgemisch und Ausbilden der elektrisch leitfähigen Polymerschicht in dem Kondensatorelement durch thermische Polymerisation.



Beschreibung

TECHNISCHES GEBIET

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Herstellungsverfahren für einen Festelektrolytkondensator, der eine Anodenfolie und eine Kathodenfolie aufweist, die zusammengerollt sind.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] [Fig. 2](#) ist eine Vorderansicht im Schnitt eines Festelektrolytkondensators **1** gemäß dem Stand der Technik, und [Fig. 1](#) ist eine perspektivische Ansicht eines Kondensatorelementes gemäß dem Stand der Technik (siehe beispielsweise die geprüfte japanische Patentveröffentlichung Nr. HEI4-19695 (1992)).

[0003] Der Festelektrolytkondensator **1** hat ein Aluminiumgehäuse **3** mit einer oberen Öffnung, wobei das Kondensatorelement **2** in dem Gehäuse **3** enthalten ist, und eine Gummidichtung **30**, die die Öffnung des Gehäuses **3** abdichtet. Ein oberer Kantenteil des Gehäuses **3** ist gekrümmt, um die Dichtung **30** zu befestigen, und an der Oberseite des Gehäuses **3** ist eine Kunststoff Sitzplatte **31** befestigt. Vom Kondensatorelement erstrecken sich Zuführungsdrähte **21**, **21** durch die Dichtung **30** und die Sitzplatte **31** und sind dann seitlich gebogen.

[0004] Wie in der [Fig. 1](#) gezeigt, hat das Kondensatorelement **2** eine Anodenfolie **4** aus einer Aluminiumfolie, die mit einem dielektrischen Oxidfilm beschichtet ist, und eine Kathodenfolie **5** aus einer Aluminiumfolie, die mit einem dazwischen liegenden Separator **6** aus einem isolierenden Material, wie beispielsweise Papier, zusammen zu einer Rolle aufgerollt sind. Das Kondensatorelement **2** hat eine elektrisch leitfähige Polymerschicht, die darin ausgebildet ist. Von der Anodenfolie **4** und der Kathodenfolie **5** erstrecken sich jeweils Leiterstreifen **25**, **25**, und die Leiterdrähte **21**, **21** erstrecken sich jeweils von den Leiterstreifen **25**, **25**.

[0005] Im Folgenden wird ein Verfahren zum Ausbilden der elektrisch leitfähigen Polymerschicht in dem Kondensatorelement **2** beschrieben. Zunächst wird ein Polymermaterial aus Thiophen in einer Alkohollösung, wie beispielsweise Ethylalkohol, gelöst und ein oxidierendes Agens, wie beispielsweise ein Metallsalz, wird der resultierenden Lösung zugefügt. Dann wird das Kondensatorelement **2** in die Lösung eingetaucht, gefolgt von einer thermischen Polymerisation bei einer Temperatur im Bereich von Raumtemperatur bis ungefähr 300°C. So wird die elektrisch leitfähige Polymerschicht in dem Kondensatorelement **2** ausgebildet.

[0006] Kationen in dem oxidierenden Agens werden als Dotiermittel in die Polymerstruktur der Polymerschicht inkorporiert, um positive Löcher in der Polymerschicht zu erzeugen; so dass dem Polymer elektrische Leitfähigkeit verliehen ist. Obwohl der Festelektrolytkondensator, der Polythiophen als elektrisch leitfähiges Polymer verwendet, allgemein bekannt ist (siehe beispielsweise ungeprüfte japanische Patentveröffentlichung Nr. HEI2-15611 (1990)), kann Pyrrol oder Anilin als Polymermaterial verwendet werden. Es ist auch bekannt, dass Polyethylenedioxythiophen als Elektrolyt verwendet wird und Eisen-(III)-p-Toluolsulfonat als oxidierendes Agens verwendet wird (siehe beispielsweise die ungeprüfte japanische Patentveröffentlichung Nr. HEI9-293639 (1997)). Die Polymerisationsgeschwindigkeit für Polyethylenedioxythiophen ist moderat, so dass aus dem elektrisch leitfähigen Polymer in dem Kondensatorelement **2** eine Elektrolytschicht gleichförmig ausgebildet werden kann.

[0007] Es besteht eine Marktnachfrage nach der Verringerung des ESR (Äquivalent-Reihenwiderstand) des Kondensators dieser Bauart. Der Kondensator, welcher Polyethylenedioxythiophen als Elektrolyt verwendet, wird herkömmlicherweise verwendet, aber hat keine ESR-Charakteristika, die die Anforderungen des Marktes erfüllen. Ferner variiert der Kondensator **1** dieser Bauart stark bezüglich der Kapazität und der Lebensdauerergebnisse. Dies ist wahrscheinlich deshalb der Fall, weil die Elektrolytschicht nicht ausreichend dicht und gleichförmig im Kondensatorelement **2** dispergiert ist.

OFFENBARUNG DER ERFINDUNG

[0008] Es ist daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Kondensator mit einem niedrigeren ESR zu schaffen.

[0009] Ein Herstellungsverfahren für einen Festelektrolytkondensator hat die Schritte Vermischen eines Metallalkoxybenzolsulfonats und/oder Metallalkylsulfonats als oxidierendes Agens mit einem elektrisch leitfähigen Polymer in einem Lösungsmittel, Eintauchen eines Kondensatorelementes **2** in das resultierende Lösungsgemisch.

misch und Ausbilden einer elektrisch leitfähigen Polymerschicht in dem Kondensatorelement **2** durch thermische Polymerisation.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0010] [Fig. 1](#) ist eine perspektivische Ansicht eines Kondensatorelementes gemäß dem Stand der Technik; und

[0011] [Fig. 2](#) ist eine Vorderansicht im Schnitt durch einen Festelektrolytkondensator gemäß dem Stand der Technik.

BESTE ART FÜR DIE DURCHFÜHRUNG DER ERFINDUNG

[0012] Eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird im Folgenden im Einzelnen unter Bezugnahme auf die anhängenden Zeichnungen beschrieben.

[0013] Ein Festelektrolytkondensator **1** hat im Wesentlichen die gleiche Gesamtkonstruktion wie der in der [Fig. 2](#) gezeigte Kondensator gemäß dem Stand der Technik. Wie in [Fig. 1](#) gezeigt, hat ein Kondensatorelement **2** eine Anodenfolie aus einer Aluminiumfolie mit einem elektrochemisch ausgebildeten Film und eine Kathodenfolie **5** aus einer Aluminiumfolie, die mit einem dazwischen angeordneten isolierenden Separator **6**, zu einer Rolle zusammen gerollt und durch ein Band **26** fixiert sind. Das Kondensatorelement hat eine Schicht aus einem elektrisch leitfähigen Polymer darin vorgesehen. Beispiele für das elektrisch leitfähige Polymer umfassen Polythiophen, Polypyrrol und Polyanilin, aber hier wird als Beispiel ein Polythiophenpolymer als das elektrisch leitfähige Polymer verwendet. Zwei Leiterdrähte **21**, **21** erstrecken sich vom Kondensatorelement **2**.

[0014] Der Festelektrolytkondensator **1** wird auf die folgende Art und Weise hergestellt. Da die Anodenfolie **4** durch Schneiden einer Aluminiumfolie hergestellt wird, sind die Endflächen der Anodenfolie **4** ohne dielektrischen Oxidfilm gebildet. Daher wird das Kondensatorelement **2** einem elektrochemischen Vorgang unterzogen, um auf den Endflächen der Anodenfolie **4** dielektrische Oxidfilme auszubilden. Danach wird das Kondensatorelement **2** bei 280°C zur Stabilisierung der Eigenschaften der Charakteristik der dielektrischen Oxidfilme thermisch behandelt.

[0015] Dann wird das Kondensatorelement **2** in ein Lösungsgemisch eingetaucht, das Ethylalkohol als Verdünnung, 3,4-Ethylendioxythiophen und ein Metallsalz als oxidierendes Agens enthält.

[0016] Danach wird die elektrisch leitfähige Polymerschicht in dem Kondensatorelement **2** durch thermische Polymerisation bei einer Temperatur im Bereich von Zimmertemperatur bis ungefähr 300°C ausgebildet, wodurch das Kondensatorelement **2** fertig gestellt wird. Dann wird das Kondensatorelement in einem Gehäuse **3** abgedichtet, wodurch der Festelektrolytkondensator **1** fertig gestellt wird.

[0017] Diese Ausführungsform ist dadurch gekennzeichnet, dass als oxidierendes Agens ein Metallalkoxy($C_nH_{2n+1}O$)-Benzolsulfonat und/oder ein Metallalkyl($C_nH_{2n+1}O$)-Benzolsulfonat verwendet wird. Ein Beispiel für ein zu verwendendes Alkoxybenzolsulfonat ist ein Methoxybenzolsulfonat und ein Beispiel für ein zu verwendendes Alkylsulfonat ist Methansulfonat.

[0018] Der Erfinder hat vier Bauarten von Kondensatorelementen **2** (20 Kondensatorelemente **2** für jede Bauart) als Beispiel gemäß dem Stand der Technik und Beispiele 1, 2, 3 durch Verwenden unterschiedlicher oxidierender Agenzien hergestellt. Die oxidierenden Agenzien, die bei dem Beispiel gemäß dem Stand der Technik und bei den Beispielen 1, 2, 3 verwendet worden sind, sind in der Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1

	Säureanteil des oxidierenden Agens	Übergangsmetall
Beispiel gemäß Stand der Technik	(p-Toluolsulfonsäure)	Eisen-(II)
Beispiel 1	(Methoxybenzolsulfonsäure)	
Beispiel 2	(p-Toluolsulfonsäure & Methansulfonsäure)	
Beispiel 3	(Methoxybenzolsulfonsäure & Methansulfonsäure)	

[0019] Wie in der Tabelle 1 gezeigt, wurden die Kondensatorelemente **2** gemäß dem Beispiel des Standes der Technik durch Verwenden von Eisen-(II)-p-Toluolsulfonat als oxidierendes Agens hergestellt. Ferner wurden die Kondensatorelemente **2** des Beispiels 1 durch Verwenden von Eisen-(II)-Methoxybenzolsulfonat als oxidierendes Agens hergestellt. Die Kondensatorelemente **2** des Beispiels 2 wurden durch Verwenden von einer Kombination aus Eisen-(II)-p-Toluolsulfonat und Eisen-(II)-Methansulfonat als oxidierendes Agens hergestellt. Die Kondensatorelemente **2** des Beispiels 3 wurden durch die Verwendung der Kombination aus Eisen-(II)-Methoxybenzolsulfonat und Eisen-(II)-Methansulfonat als oxidierendes Agens hergestellt. Die so hergestellten Kondensatorelemente **2** wurden jeweils in einem Gehäuse **3** abgedichtet, wodurch Festelektrolytkondensatoren **1** hergestellt wurden. Bei dem Beispiel gemäß dem Stand der Technik und den Beispielen 1, 2, 3 wurden Ethylalkohol als Lösungsmittel und 3,4-Ethylendioxythiophen als elektrisch leitfähiges Polymer verwendet.

[0020] Die so hergestellten Kondensatoren **1** hatten jeweils eine Nennspannung von 4 V und eine Kapazität von 150 μF , und die Gehäuse **3** der Kondensatoren hatten jeweils einen Außendurchmesser von 6,3 mm und eine Höhe von 6,0 mm.

[0021] Die Kapazitäten ("Cap" in Einheiten von μF) der Kondensatoren der Beispiele 1, 2, 3 und des Beispiels gemäß dem Stand der Technik wurden durch Anlegen einer Nennwechselspannung bei 120 Hz gemessen. Die Äquivalent-Reihenwiderstände (ESR) in Einheiten $\text{m}\Omega$ der Kondensatoren wurden durch Anlegen einer Nennwechselspannung bei 100 kHz gemessen. Die Messergebnisse sind in der Tabelle 2 gezeigt. Die Werte der elektrischen Charakteristik sind jeweils als 1 Mittelwert der Messwerte von 20 Proben berechnet.

Tabelle 2

	Cap	ESR
Beispiel gemäß Stand der Technik	150	20
Beispiel 1	152	15
Beispiel 2	150	16
Beispiel 3	151	15

[0022] Wie aus der Tabelle 2 zu ersehen ist, hatten die Kondensatoren, welche die Kondensatorelemente **2** enthielten, die gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellt wurden, jeweils einen verbesserten ESR und waren frei von Kapazitätsverringern.

[0023] Von dem Folgenden wird angenommen, dass er der Grund für die Verbesserung ist. Eine oxidierende Agenslösung, die ein Metallsalz einer Alkoxybenzolsulfonsäure (beispielsweise Methoxybenzolsulfonsäure) als oxidierendes Agens oder eine oxidierende Agenslösung, die ein Gemisch aus Metallsalz einer Alkylsulfonsäure (beispielsweise Methansulfonsäure) und ein Metallsalz einer aromatischen Sulfonsäure als oxidierendes Agens enthält, hat einen höheren Säuregehalt als eine oxidierende Agenslösung, die ein Metallsalz einer aromatischen Sulfonsäure (beispielsweise Toluolsulfonsäure) allein als oxidierendes Agens enthält. Als Ergebnis werden die Kationen in dem oxidierenden Agens leichter als Dotiermittel in die Polymerstruktur des Polymers

inkorporiert, so dass die Effizienz der Polymerisation für das elektrisch leitfähige Polymer erhöht wird. Daher wird angenommen, dass das Füllungsverhältnis des elektrisch leitfähigen Polymers in dem Kondensatorelement **2** erhöht ist.

[0024] Beispiele einer anderen Alkoxybenzolsulfonsäure als Methoxybenzolsulfonsäure enthalten Ethoxybenzolsulfonsäure und Butoxybenzolsulfonsäure. Beispiele einer anderen Alkylsulfonsäure als Methansulfonsäure umfassend Ethansulfonsäure, Propansulfonsäure und Butansulfonsäure. Im Allgemeinen hat ein Kondensatorelement **2**, das durch die Verwendung einer Säure mit einem höheren Molekulargewicht hergestellt ist, die Tendenz, einen verbesserten Wärmewiderstand und eine verbesserte Wärmestabilität und verbesserte stabile Charakteristikeigenschaften zu haben.

[0025] Beispiele des Übergangsmetalls für ein anderes Metallsalz als Eisen-(III) umfassen Kupfer, Chrom, Cer, Mangan und Zink.

[0026] In der vorstehend beschriebenen Ausführungsform hat das Kondensatorelement **2** eine rollenförmige Struktur, bestehend aus der Anodenfolie **4** und der Kathodenfolie **5**, die zusammengerollt sind. Alternativ kann das Kondensatorelement **2** eine Laminatstruktur aufweisen, bestehend aus gesinterten Blättern oder Platten eines Ventilmetalls. Ventilmetall bedeutet hier ein Metall, das natürlicherweise mit Oxid beschichtet ist und Beispiele hierfür umfassen Aluminium, Tantal und Niob. Die obere Öffnung des Gehäuses **3** kann durch ein Epoxidharz geschlossen sein. Ferner kann der Kondensator in einer radialen Leiterform konfiguriert sein.

INDUSTRIELLE ANWENDBARKEIT

[0027] Bei der Herstellung des Festelektrolytkondensators gemäß der vorliegenden Erfindung wird ein Metallalkoxybenzolsulfonat und/oder Metallalkylsulfonat als oxidierendes Agens verwendet, wodurch der ESR verbessert werden kann, ohne dass die Kapazität verringert wird.

[0028] Dies ist deshalb der Fall, weil eine oxidierende Agenslösung, die das Metallalkoxybenzolsulfonat und/oder das Metallalkylsulfonat als oxidierendes Agens enthält, einen höheren Säuregrad als eine oxidierende Agenslösung hat, die ein aromatisches Metallsulfonat allein als oxidierendes Agens enthält. Hieraus resultiert, dass Kationen in dem oxidierenden Agens leichter als Dotiermittel in der Polymerstruktur des Polymers inkorporiert werden, so dass die Effizienz der Polymerisation für das elektrisch leitfähige Polymer erhöht wird. Daher wird angenommen, dass das Füllungsverhältnis des elektrisch leitfähigen Polymers in dem Kondensatorelement **2** erhöht ist und daher die Elektrolytschicht ausreichend dicht und gleichmäßig in dem Kondensatorelement **2** ausgebildet wird.

Zusammenfassung

[0029] Herstellungsverfahren für einen Festelektrolytkondensator mit den Schritten Vermischen eines Metallalkoxybenzolsulfonats und/oder eines Metallalkylsulfonats als oxidierendes Agens und einem elektrisch leitfähigen Polymer in einem Lösungsmittel, Eintauchen eines Kondensatorelementes (**2**) in das resultierende Lösungsgemisch und Ausbilden einer elektrisch leitfähigen Polymerschicht in dem Kondensatorelement (**2**) durch thermische Polymerisation.

Patentansprüche

1. Herstellungsverfahren für einen Festelektrolytkondensator, der ein Kondensatorelement (**2**) aufweist, das eine Anode, die mit einem dielektrischen Oxidfilm beschichtet ist, enthält, und mit einer darin vorgesehenen elektrisch leitfähigen Polymerschicht, wobei das Verfahren die Schritte aufweist:

Vermischen von wenigstens einem Metallsalz einer Alkoxybenzolsulfonsäure und einem Metallsalz einer Alkylsulfonsäure als oxidierendes Agens und einem elektrisch leitfähigen Polymer in einem Lösungsmittel; und Eintauchen des Kondensatorelementes (**2**) in das resultierende Lösungsgemisch und Ausbilden der elektrisch leitfähigen Polymerschicht in dem Kondensatorelement durch thermische Polymerisation.

2. Herstellungsverfahren für einen Festelektrolytkondensator nach Anspruch 1, wobei ein Metall für das Metallsalz ein Übergangsmetall ist, das ausgewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus Eisen-(III), Kupfer, Chrom, Cer, Mangan und Zink.

3. Herstellungsverfahren für einen Festelektrolytkondensator nach Anspruch 1, wobei das oxidierende Agens ein Gemisch aus wenigstens einem Metallalkoxybenzolsulfonat und wenigstens einem Metallalkylsul-

fonat ist.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

FIG. 1

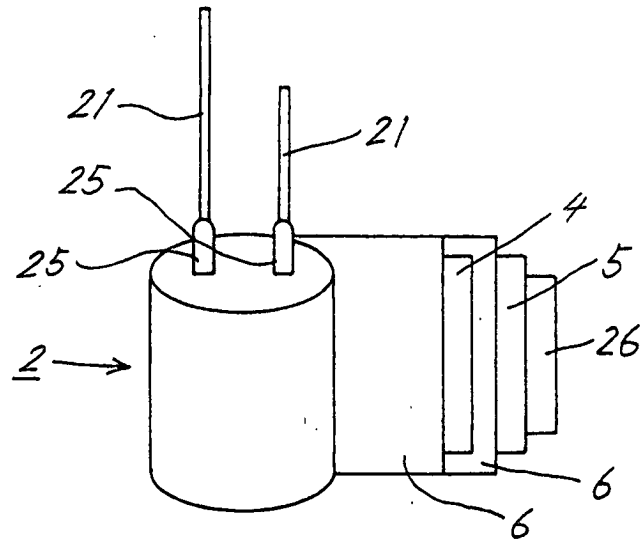


FIG. 2

