

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 625 602

②1 N° d'enregistrement national :

87 18374

⑤1 Int Cl⁴ : H 01 G 9/24, 9/04.

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 30 décembre 1987.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 27 du 7 juillet 1989.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : COMPAGNIE EURO-
PEENNE DE COMPOSANTS ELECTRONIQUES LCC. —
FR.

⑦2 Inventeur(s) : Georges Boulloy et François Delalande,
Thomson-CSF.

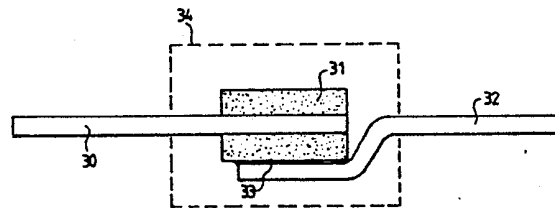
⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Jean Lehu, Thomson-CSF, S.C.P.I.

⑤4 Procédé de fabrication de condensateurs électrolytiques à l'aluminium et condensateur à anode intégrée obtenu par ce procédé.

⑤7 L'invention a pour objets un procédé de fabrication de condensateurs électrolytiques à l'aluminium et à électrolyte solide ou liquide gélifié ainsi que le condensateur obtenu par ce procédé. Le procédé comporte les étapes suivantes :

- obtention d'une bande de connexions en aluminium 30 comportant des contacts d'anodes,
- fixation sur les contacts d'anodes de pavés d'aluminium 31 soit par frittage, soit par projection d'aluminium en fusion,
- anodisation des pavés d'aluminium 31,
- imprégnation des pavés par l'électrolyte,
- mise en place des contacts de cathodes.



FR 2 625 602 - A1

D

PROCEDE DE FABRICATION DE CONDENSATEURS
ELECTROLYTIQUES A L'ALUMINIUM
ET CONDENSATEUR A ANODE INTEGREE
OBTENU PAR CE PROCEDE

La présente invention a pour objet un procédé de fabrication de condensateurs électrolytiques à l'aluminium et à électrolyte solide ou liquide gélifié ainsi que les condensateurs obtenus par ce procédé.

5 Les condensateurs électrolytiques sont surtout utilisés à cause de leur grande capacité dans un volume réduit. Actuellement, trois familles de condensateurs électrolytiques à faible produit CXV sont présents sur le marché. On trouve des condensateurs à l'aluminium et à électrolyte liquide : l'anode est en aluminium et la cathode est un liquide électrolytique. On
10 trouve aussi des condensateurs au tantale et à électrolyte solide : l'anode est au tantale et la cathode est un électrolyte semiconducteur solide. On trouve enfin des condensateurs à l'aluminium et à électrolyte solide : l'anode est en aluminium et la cathode est un électrolyte semiconducteur solide.

15 La dernière famille citée a connu récemment un développement certain. La Société Philips a développé plusieurs gammes de condensateurs électrolytiques à l'aluminium et à électrolyte solide. L'anode est réalisée à partir d'une feuille enroulée ou pliée. Le procédé de fabrication à partir d'une
20 anode en feuille comprend les étapes suivantes :

- découpe de la feuille d'aluminium,
- gravure de la feuille,
- pliage de la feuille d'aluminium gravée dans le cas de condensateurs radiaux ou enroulement dans le cas de
25 condensateurs axiaux,
- anodisation de la feuille pour former une mince couche d'alumine,

- formation de l'électrolyte solide (dioxyde de manganèse) par pyrolyse,
- mise en place de la cathode.

Le procédé de fabrication de ces condensateurs est assez compliqué. Il comprend une opération de pliage individualisé dans le cas des condensateurs radiaux ou d'enroulement individualisé dans le cas de condensateurs axiaux. L'étape de formation de l'électrolyte solide est la plus délicate. Plusieurs cycles de pyrolyse sont nécessaires (quatre en principe) et ces cycles doivent se dérouler dans des conditions de température et de durée bien déterminées. Ce sont des opérations très difficiles à maîtriser. En effet, le produit de base utilisé est une solution de nitrate de manganèse très agressive. La conversion en dioxyde de manganèse doit être très rapide. Une opération de post-formation est nécessaire pour réparer la couche d'alumine endommagée par le nitrate.

L'invention propose, afin d'éviter au moins une partie de ces étapes délicates, un procédé de fabrication permettant d'obtenir des condensateurs électrolytiques à l'aluminium et à électrolyte solide ou liquide gélifié à partir de pavés d'aluminium générés sur des contacts d'anodes soit par frittage, soit par projection de métal en fusion. L'invention permet également l'emploi d'un électrolyte organique à la place du dioxyde de manganèse.

25

L'invention a donc pour objet un procédé de fabrication de condensateurs électrolytiques à l'aluminium et à électrolyte solide ou liquide gélifié, comportant les étapes suivantes :

30

- obtention d'une bande de connexions en aluminium comportant des contacts d'anodes,

35

- fixation sur les contacts d'anodes de pavés d'aluminium soit par frittage, soit par projection d'aluminium en fusion,

- anodisation des pavés d'aluminium,
- imprégnation des pavés par ledit électrolyte,
- mise en place des contacts de cathodes.

L'invention a également pour objet un condensateur électrolytique à l'aluminium et à électrolyte solide ou liquide gélifié, constitué d'un pavé d'aluminium obtenu par frittage ou par projection d'aluminium en fusion sur un contact d'anode en aluminium, ledit pavé étant oxydé et enrobé d'un électrolyte, un contact de cathode étant fixé sur l'électrolyte.

10

L'invention sera mieux comprise, et d'autres avantages apparaîtront, au moyen de la description qui va suivre, donnée à titre non limitatif, et grâce aux figures annexées parmi lesquelles :

15

- les figures 1 à 3 représentent des bandes de connexions utilisables par le procédé selon l'invention,
- les figures 4 et 5 illustrent l'étape de fixation de pavés d'aluminium sur les bandes de connexions,
- les figures 6 et 7 représentent des condensateurs selon l'invention au cours de l'étape de mise en place des contacts de cathodes.

20

25

Selon l'invention, la première étape du procédé consiste à disposer d'une bande de connexions comportant des contacts d'anodes. Il peut s'agir d'une bande d'aluminium comportant des parties de natures différentes selon les fonctions que ces parties auront à assurer. Les figures 1, 2 et 3 illustrent trois configurations possibles pour cette bande de connexions.

30

La bande de connexions de la figure 1 comporte une série de contacts d'anodes 1 individualisés et reliés entre eux par une zone latérale 2 de la bande de connexions. Il est avantageux que la zone latérale 2 soit percée de trous 3

35

5 régulièrement espacés et qui serviront à son entraînement par un dispositif approprié dans le cadre d'une fabrication automatisée. La partie de la bande de connexions formée par les contacts d'anodes peut être gravée ou non. La partie constituée par la zone latérale 2 et les éléments de liaison 4 entre cette zone latérale et les contacts d'anodes peut être cuivrée électrochimiquement puis étamée, cette partie devant être par la suite soudable sur un circuit d'utilisation.

10 La bande de connexions de la figure 2 diffère de la précédente en ce que les contacts d'anodes 5 ne sont pas individualisés. Ils le seront lors d'une étape ultérieure du procédé. Comme précédemment et pour les mêmes raisons, la bande de connexions peut comporter des parties de natures différentes selon les fonctions à assurer.

15 La bande de connexions de la figure 3 diffère des précédentes par les deux séries de découpes 6 et 7 qu'elle possède, les deux séries étant décalées l'une par rapport à l'autre, et par les deux zones latérales 8 et 9 percées de trous d'entraînement 10. Comme précédemment, les zones latérales et la zone comprise entre les découpes 6 et 7 peuvent être de natures différentes.

20 La seconde étape de procédé consiste à fixer des pavés d'aluminium sur les contacts d'anodes. Ces pavés d'aluminium doivent disposer d'une surface active importante. C'est à cela que mène l'opération de gravure utilisée classiquement lors de la fabrication des condensateurs électrolytiques. Selon l'invention, on obtient une surface active importante soit par frittage d'aluminium, soit par projection d'aluminium en fusion, directement sur la bande de connexions. La bande de connexions sert alors de plan de joint pour l'opération de frittage ou de projection de métal.

25 Dans le cas du frittage, la matrice de frittage peut être réalisée par l'application d'un cadre rectangulaire sur la partie correspondant aux contacts d'anodes de la bande de connexions. La longueur du cadre est telle que la matrice couvre
35

un nombre entier de contacts d'anodes. L'aluminium fritté peut ne recouvrir qu'une face des contacts d'anodes mais il est avantageux d'effectuer l'opération de frittage sur les deux faces des contacts d'anodes au cours d'une même opération.

5 Dans le cas de projection d'aluminium en fusion, on peut procéder de la même manière. Le cadre rectangulaire appliqué sur une face des contacts d'anodes ou de chaque côté de ces contacts permettra de bien définir la géométrie de la masse de métal projeté. Cette projection de métal peut être
10 obtenue selon la technique connue du schoopage.

Les opérations de frittage ou de projection de métal doivent être menées sous des conditions favorisant le développement d'une surface active importante. Il est possible, notamment pour le frittage, de faire en sorte que l'aluminium
15 s'oxyde superficiellement lors du refroidissement du matériau fritté.

Les opérations de frittage ou de projection de métal réalisent une adhérence particulièrement forte entre les contacts d'anodes et la masse de métal fritté ou projeté. On
20 peut alors dire que les anodes sont intégrées à la masse de métal fritté ou projeté, même si cette masse de métal ne recouvre qu'une face des anodes.

La figure 4 représente une bande de connexions du type illustré par la figure 1 et supportant une masse
25 d'aluminium 15 obtenue soit par frittage, soit par projection de métal. Pour obtenir des pavés individualisés, il suffit de découper la masse d'aluminium entre les contacts d'anodes 1. Cette découpe peut être réalisée, par exemple, par tronçonnage à la scie circulaire ou grâce à un laser YAG.

30 Si on utilise la bande de connexions représentée à la figure 2, la découpe devra inclure également la bande de connexions selon les zones hachurées 12 pour individualiser les contacts d'anodes.

Il est également possible d'obtenir directement des
35 pavés individuels par frittage ou projection de métal avec une

matrice comportant des alvéoles à raison d'une alvéole par contact d'anode. Dans ce cas, l'utilisation d'une bande de connexions du type représenté à la figure 1 éviterait l'opération de découpe en pavés. En outre, si les pavés
5 d'aluminium sont obtenus par une opération de frittage dans des conditions favorisant l'oxydation superficielle du métal, on pourrait se dispenser de l'étape suivante du procédé qui consiste justement à oxyder les pavés d'aluminium.

Si on utilise une bande de connexions du type
10 représenté à la figure 3, la masse d'aluminium 17 sera déposée au milieu de la bande de connexions comme le montre la figure 5, sur une face ou sur les deux faces de cette bande. On procédera ensuite à des coupes selon les zones hachurées 18 et on obtiendra alors deux bandes de connexions séparées ayant
15 chacune une zone latérale percée de trous d'entraînement.

A titre d'exemple, l'épaisseur de la masse d'aluminium déposée peut être de 1 à 10 mm et les pavés peuvent avoir 4,5 mm de côté.

L'étape suivante du procédé consiste en l'anodisation
20 (oxydation) des pavés obtenus. Cette étape peut être réalisée de façon classique au moyen d'un bain de reformation. La partie de la bande de connexions ne comprenant pas les contacts d'anodes peut être maintenue en dehors de la solution. L'oxydation se faisant après la découpe en pavés, il n'est pas nécessaire de
25 reformer la couche d'oxyde contrairement aux procédés de fabrication collective selon l'art connu.

Les pavés gravés et oxydés subissent ensuite l'opération d'imprégnation qui permet la mise en place de l'électrolyte. La bande métallique peut être également utilisée
30 pour mener à bien cette opération en supportant les pavés de sorte que les parties non oxydées des pavés ne soient pas imprégnées.

Plusieurs électrolytes peuvent être utilisés tout en restant dans le cadre de l'invention. On peut utiliser des sels
35 de tétracyanoquinodiméthane (TCNQ), par exemple le Nn butyl

isoquinolinium TCNQ. Ce produit peut être mis en solution dans un solvant (lactone, acétonitrile, etc...). Les pavés sont alors trempés dans la solution. Après évaporation du solvant, les pavés oxydés se retrouvent enrobés d'électrolyte. On peut également réaliser l'imprégnation à partir de l'électrolyte en phase fondue. Dans le cas du Nn butyl isoquinolinium TCNQ, la température de cette phase sera choisie de préférence entre 240 et 290°C.

D'autres électrolytes organiques ou inorganiques peuvent être utilisés, par exemple le dioxyde de manganèse dont l'imprégnation peut être réalisée de façon connue en soi, par pyrolyse.

On peut encore utiliser un électrolyte liquide gélifié.

L'imprégnation des pavés permet d'obtenir, après solidification ou gélification de l'électrolyte, des condensateurs électrolytiques entre les contacts d'anodes et des contacts de cathodes à fixer sur la masse de l'électrolyte.

Pour réaliser l'opération d'imprégnation, les pavés peuvent être chauffés à l'aide de différents moyens : par conduction grâce à la bande de connexions, par rayonnement (infrarouge), par induction (haute fréquence, courants de Foucault).

L'étape suivante consiste à mettre en place les contacts de cathodes. Différentes solutions sont possibles pour cette mise en place. Elles dépendent de la conception finale retenue.

On peut implanter des contacts de cathodes (en cuivre étamé par exemple) à la fin de l'opération d'imprégnation par un électrolyte organique, l'électrolyte étant encore suffisamment liquide pour adhérer aux contacts. On peut aussi, après l'opération d'imprégnation, déposer sur l'électrolyte une résine conductrice, par exemple du type époxyde chargée à l'argent, en même temps que les contacts de cathodes. On peut encore déposer un métal (l'aluminium par exemple) par schoopage.

Il peut être nécessaire, pour améliorer la conductivité électrique entre la cathode constituée par l'électrolyte et le contact de cathode, de passer les pavés dans un bain de graphite et de les recouvrir ensuite d'une métallisation (une argenture par exemple). La zone latérale de la bande de connexions sert alors au transport des pavés pendant l'exécution de ces opérations. La figure 6 montre, dans une coupe réalisée perpendiculairement à la bande de connexions, la structure d'un condensateur à ce stade du procédé. La partie centrale est constituée par le contact d'anode 20 prolongé par une partie 21 restant de la bande de connexions et intégré dans le pavé d'aluminium 22. La couche 23 correspond à de l'oxyde d'aluminium obtenu lors de l'étape d'anodisation. La couche 24 correspond à l'électrolyte d'imprégnation, cette couche ne devant pas déborder de la couche d'oxyde 23 pour ne pas mettre en court-circuit l'anode de la cathode. La couche 25, recouvrant l'électrolyte 24, est constituée de graphite recouvert d'une métallisation.

Les contacts de cathodes peuvent faire partie d'une bande de connexions analogue à celle utilisée pour les anodes. A titre d'exemple, et pour avoir des contacts émergeant de façon symétrique du bloc condensateur, la bande de connexions de cathodes peut avoir, vue de profil, la forme représentée sur la figure 7. Sur cette figure on distingue : une bande de connexions d'anodes 30 dont les extrémités sont intégrées aux pavés d'aluminium 31 et une bande de connexions de cathodes 32 pour assurer les contacts électriques avec l'électrolyte. Dans cet exemple, les contacts de cathodes adhèrent aux pavés imprégnés grâce à une couche de colle conductrice 33. La ligne 34 en traits pointillés délimite la matière de surmoulage qui servira à englober les composants. Les bandes de connexions serviront à cette occasion de plan de joint. Sur la matière surmoulée, on pourra venir rabattre des parties découpées dans les bandes de connexions pour obtenir des électrodes d'anode et

de cathode et disposer ainsi de composants de type CMS
(composants pour le montage en surface).

REVENDECATIONS

1. Procédé de fabrication de condensateurs électrolytiques à l'aluminium et à électrolyte solide ou liquide gélifié, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

- 5 - obtention d'une bande de connexions en aluminium (30) comportant des contacts d'anodes,
 - fixation sur les contacts d'anodes de pavés d'aluminium (31) soit par frittage, soit par projection d'aluminium en fusion,
 - anodisation des pavés d'aluminium (31),
 - 10 - imprégnation des pavés par ledit électrolyte,
 - mise en place des contacts de cathodes.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les pavés d'aluminium sont obtenus par découpe d'une masse d'aluminium (15) fixée sur une pluralité de contacts d'anodes (1).

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la bande de connexions possédant des contacts d'anodes prédécoupés, les pavés d'aluminium sont obtenus par fixation de blocs d'aluminium sur les contacts d'anodes à raison d'un bloc par contact d'anode.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les pavés d'aluminium (22) sont fixés sur les contacts d'anodes (20) de façon à recouvrir leurs faces principales.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'aluminium est fixé sur la bande de connexions dans des conditions favorisant son oxydation superficielle.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'opération d'imprégnation se fait par trempage des pavés dans une solution contenant un électrolyte organique et évaporation du solvant de la solution.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'opération d'imprégnation se fait à partir d'un électrolyte organique en phase fondue.

5 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'opération d'imprégnation se fait par pyrolyse.

9. Procédé selon l'une des revendications 6 ou 7, caractérisé en ce que les contacts de cathodes sont fixés sur l'électrolyte à la fin de l'opération d'imprégnation.

10 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que les contacts de cathodes sont fixés sur l'électrolyte par l'intermédiaire d'une résine ou d'une colle conductrice (33).

15 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que les contacts de cathodes sont fixés sur l'électrolyte par schoopage.

20 12. Condensateur électrolytique à l'aluminium et à électrolyte solide ou liquide gélifié, caractérisé en ce qu'il est constitué d'un pavé d'aluminium (22) obtenu par frittage ou par projection d'aluminium en fusion sur un contact d'anode en aluminium (20), ledit pavé étant oxydé (23) et enrobé d'un électrolyte (24), un contact de cathode étant fixé sur l'électrolyte.

25 13. Condensateur selon la revendication 12, caractérisé en ce que le pavé d'aluminium (22) recouvre les deux faces principales du contact d'anode (20).

14. Condensateur selon l'une des revendications 12 ou 13, caractérisé en ce que l'électrolyte (24) utilisé est un électrolyte organique.

30 15. Condensateur selon la revendication 14, caractérisé en ce que ledit électrolyte est un sel de tétracyanoquinodiméthane.

35 16. Condensateur selon la revendication 15, caractérisé en ce que ledit sel est le Nn butyl isoquinolinium tétracyanoquinodiméthane.

17. Condensateur selon l'une des revendications 12 ou 13, caractérisé en ce que l'électrolyte utilisé est le dioxyde de manganèse.

1/3

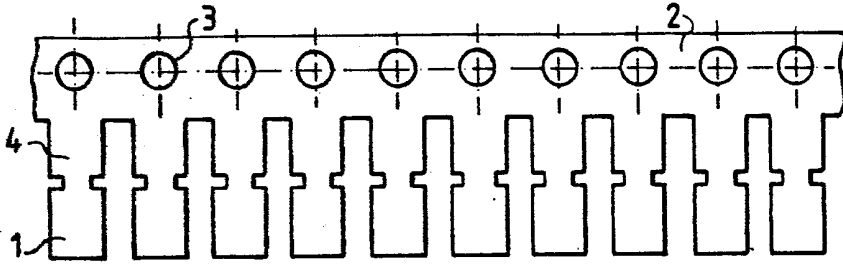


FIG. 1

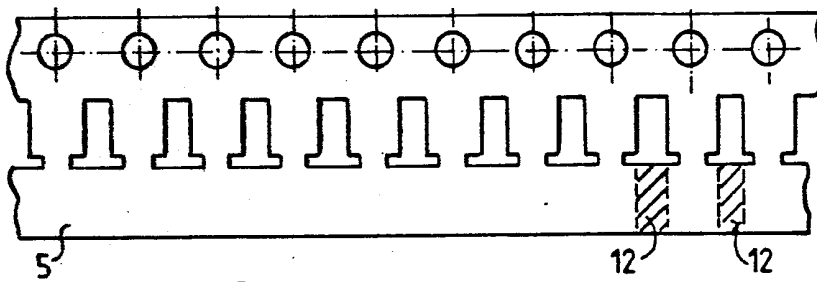
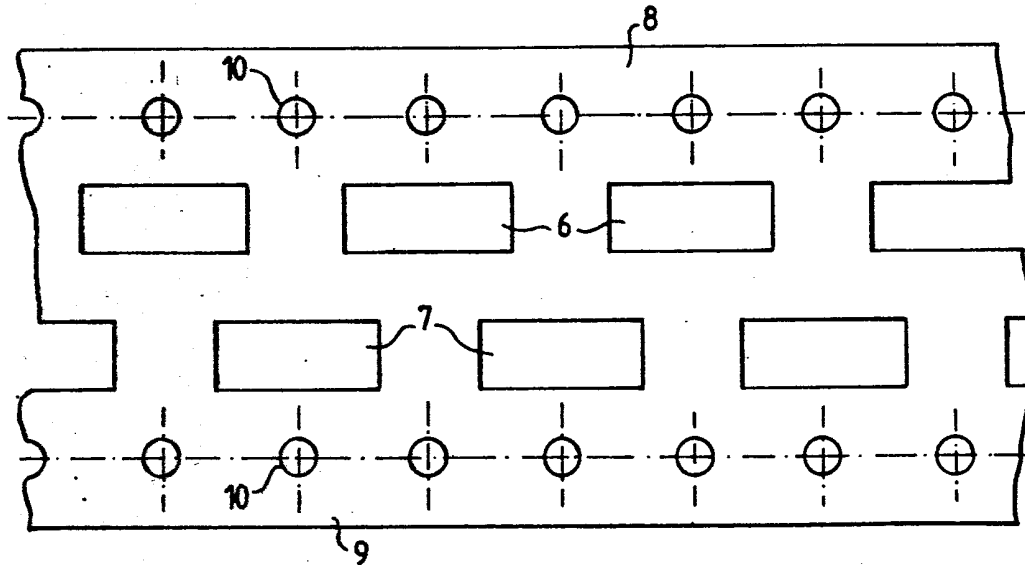


FIG. 2

FIG. 3



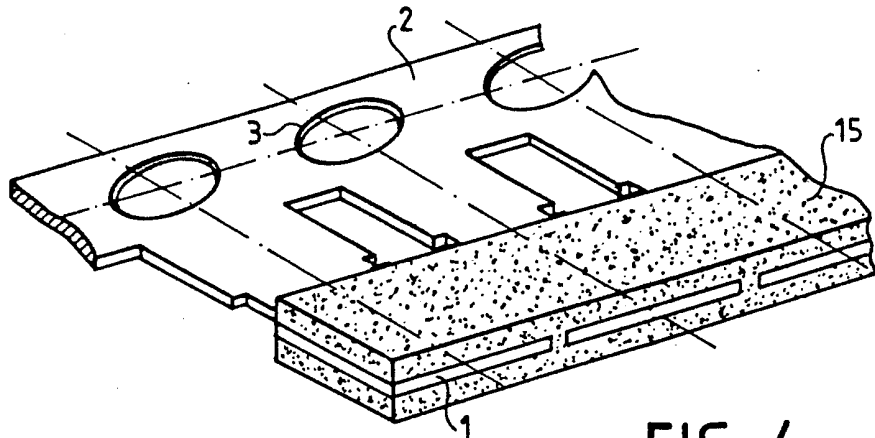
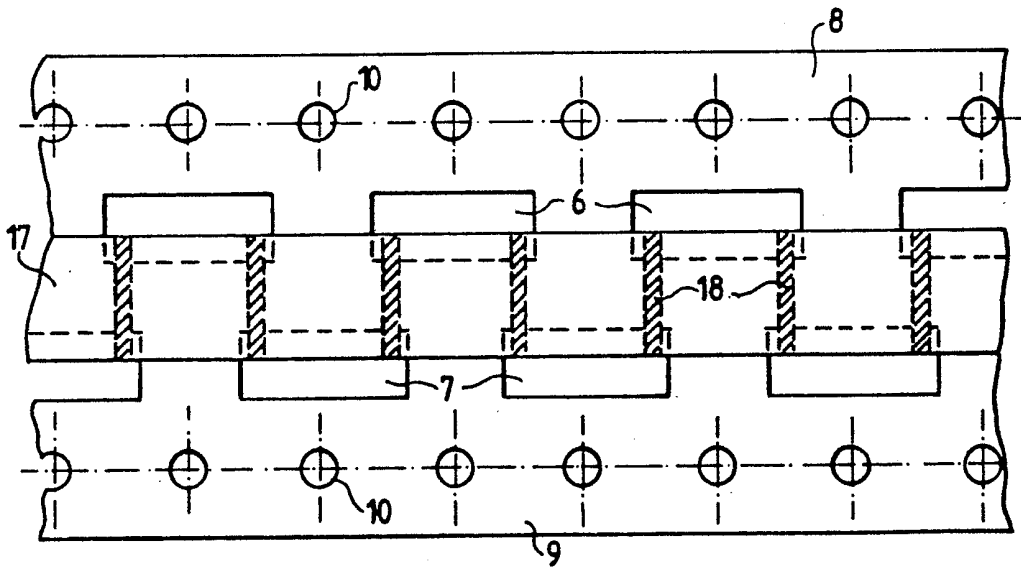


FIG. 4

FIG. 5



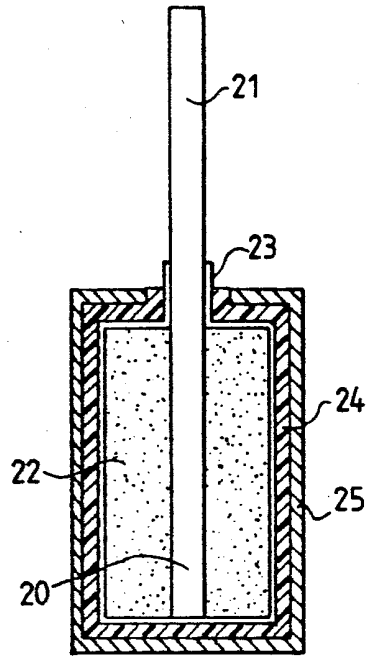


FIG. 6

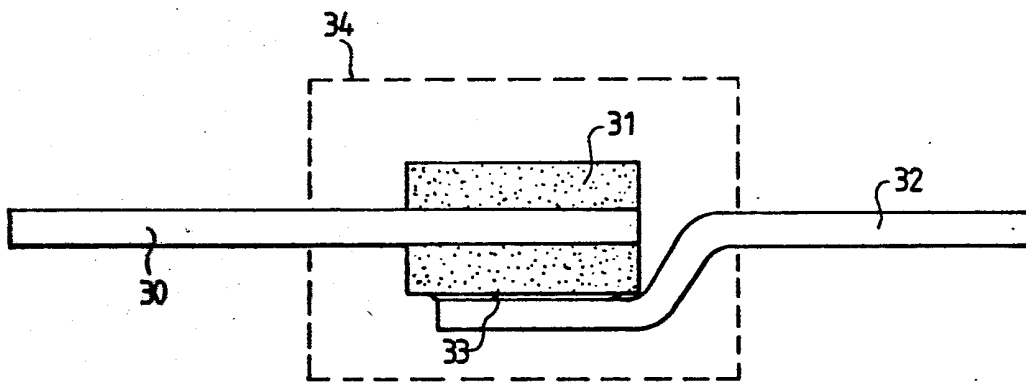


FIG. 7