

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年12月7日(07.12.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/233610 A1

(51) 国際特許分類:
H01G 9/035 (2006.01) H01G 9/052 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/022431

(22) 国際出願日: 2022年6月2日(02.06.2022)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人: ルビコン株式会社 (RUBYCON CORPORATION) [JP/JP]; 〒3994593 長野県伊那市西箕輪 1 9 3 8 番地 1 Nagano (JP). 陽光東洋メタルズ株式会社(YOKO-TOYO METALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1040043 東京都中央区湊一丁目 8 番 1 5 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 中島 洋平 (NAKAJIMA Yohei); 〒3994593 長野県伊那市西箕輪 1 9 3 8 番地 1 ルビコン株式会社内 Nagano (JP). 金子 努 (KANEKO Tsutomu); 〒3994593 長野県伊那市西箕輪 1 9 3 8 番地 1 ルビコン株式会社内 Nagano (JP). 櫻井 美成 (SAKURAI

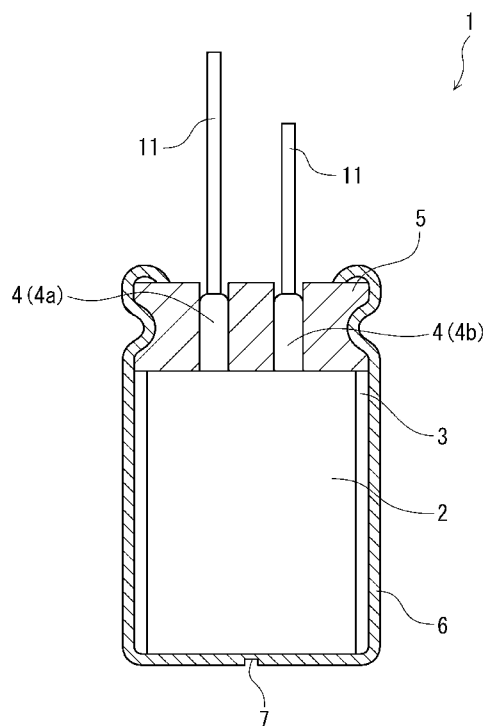
Yoshishige); 〒3994593 長野県伊那市西箕輪 1 9 3 8 番地 1 ルビコン株式会社内 Nagano (JP). 野澤 隆 (NOZAWA Takashi); 〒3994593 長野県伊那市西箕輪 1 9 3 8 番地 1 ルビコン株式会社内 Nagano (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人綿貫国際特許・商標事務所 (WATANUKI PATENT SERVICE BUREAU); 〒3800935 長野県長野市中御所 3 丁目 1 2 番 9 号 Nagano (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) Title: ELECTROLYTIC CAPACITOR AND PRODUCTION METHOD FOR ELECTROLYTIC CAPACITOR

(54) 発明の名称: 電解コンデンサおよび電解コンデンサの製造方法



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing: an electrolytic capacitor that uses a sintered foil having a metal sinter at least the surface thereof as an electrode foil and stably exhibits the relatively large capacitance that is characteristic of sintered foils; and a production method for the electrolytic capacitor. An electrolytic capacitor (1) comprises: a capacitor element (2) that includes a positive electrode foil (8) having a dielectric layer, a negative electrode foil (9), and a separator (10) between the positive electrode foil (8) and the negative electrode foil (9); and an electrolyte (3) that permeates the capacitor element (2). The positive electrode foil (8) or the negative electrode foil (9) is obtained by shaping a sinter of a composition that contains a metal powder into a foil (is a foil-shaped sinter (8c)) or is obtained by forming a sinter coating film (8b) of the sinter on the surface of a substrate. The viscosity μ [cP] of the electrolyte (3) at 25[°C] is no more than 400 [cP].



WO 2023/233610 A1

ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 電極箔として少なくともその表面に金属焼結体を有する焼結箔が適用された電解コンデンサにおいて、焼結箔特有の比較的大きな静電容量を安定して出現可能な電解コンデンサおよびその製造方法を提供することを課題とする。解決手段として、本発明に係る電解コンデンサ(1)は、誘電体層が形成された陽極箔(8)と、陰極箔(9)と、前記陽極箔(8)と前記陰極箔(9)との間に配設されたセパレータ(10)と、を有するコンデンサ素子(2)と、前記コンデンサ素子(2)内に含浸された電解液(3)と、を備える電解コンデンサであって、前記陽極箔(8)または前記陰極箔(9)は、金属粉末を含有する組成物の焼結体が箔状に形成されてなり(箔状焼結体(8c)からなり)、または、前記焼結体からなる焼結体皮膜(8b)が基材の表面に形成されてなり、前記電解液(3)の25 [°C]における粘度 μ [cP]が、400 [cP]以下である。

明 細 書

発明の名称：電解コンデンサおよび電解コンデンサの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は電解コンデンサおよび電解コンデンサの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 誘電体層としての酸化皮膜等が形成された陽極箔と陰極箔との間にセパレータが配設されたコンデンサ素子内に、電解液が含浸された電解コンデンサが知られている。

[0003] 従来、電解コンデンサにおいては、高容量化を実現するために、電極箔には、拡面処理により比表面積を増大させた金属箔が用いられている。拡面処理は、一般的には、電気化学的なエッチング処理によって金属箔の表面に多数の細孔を形成させることが行われる（以下、エッチング処理が施された金属箔を「エッチング箔」と表記する場合がある）。しかしながら、エッチング処理による比表面積の増大には限界があり、高まる高容量化要求を満たせなくなりつつある。また、エッチング処理には、環境負荷や経済負担が比較的大きい塩酸等の薬剤を使用することや、金属箔を電気化学的に溶解させることで箔強度の低下を招くことがあるといった欠点がある。

[0004] こうしたことを踏まえて、特許文献1（特開2008-98279号公報）には、基材（当該文献では、アルミニウム箔）の表面に、金属粉末（当該文献では、アルミニウム粉末）を含有する組成物を塗布し、加熱して焼結させた焼結体皮膜を形成させることで、比表面積を増大させる拡面処理法が記載されている（以下、少なくともその表面に金属焼結体を有する箔を「焼結箔」と表記する場合がある）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2008-98279号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献1に例示される焼結箔によれば、従来のエッチング箔と比較して環境負荷や経済負担を低減することができる。また、製造工程における箔強度の低下を防止でき、さらに、金属粉末の粉末粒またはその焼結粒の粒子径や、焼結体皮膜の厚さ等を調整することで、比較的大きな静電容量が実現できる。しかしながら、電解液の性状によっては、静電容量が安定せず、十分に出現させられないことがあった。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、上記事情に鑑みてなされ、電極箔として少なくともその表面に金属焼結体を有する焼結箔が適用された電解コンデンサにおいて、焼結箔特有の比較的大きな静電容量を安定して出現可能な電解コンデンサおよびその製造方法を提供することを目的とする。

[0008] 本発明は、一実施形態として以下に記載するような解決手段により、前記課題を解決する。

[0009] 本発明に係る電解コンデンサは、誘電体層が形成された陽極箔と、陰極箔と、前記陽極箔と前記陰極箔との間に配設されたセパレータと、を有するコンデンサ素子と、前記コンデンサ素子内に含浸された電解液と、を備える電解コンデンサであって、前記陽極箔または前記陰極箔は、金属粉末を含有する組成物の焼結体が箔状に形成されてなり、または、前記焼結体からなる焼結体皮膜が基材の表面に形成されてなり、前記電解液の25 [°C]における粘度 μ [cP]が、400 [cP]以下であることを特徴とする。

[0010] また、本発明に係る電解コンデンサの製造方法は、誘電体層が形成された陽極箔と、陰極箔と、前記陽極箔と前記陰極箔との間に配設されたセパレータと、を有するコンデンサ素子と、前記コンデンサ素子内に含浸された電解液と、を備える電解コンデンサの製造方法であって、前記陽極箔および前記陰極箔の少なくとも一方を、金属粉末を含有する組成物の焼結体を箔状に形成して構成し、または、前記焼結体からなる焼結体皮膜を基材の表面に形成させて構成し、前記電解液の25 [°C]における粘度 μ [cP]を、400

[c P] 以下に調整することを特徴とする。

[0011] これによれば、焼結箔との関係で電解液の性状（粘度 μ ）が適切な状態に構成されることで、焼結箔特有の比較的大きな静電容量を安定して出現させることができる。

[0012] 本発明に係る電解コンデンサは、前記金属粉末の粉末粒または該金属粉末の焼結粒の粒子径D [μm] が、5.0 [μm] 以下であることが好ましい。また、本発明に係る電解コンデンサの製造方法は、前記金属粉末の粉末粒または該金属粉末の焼結粒の粒子径D [μm] を、5.0 [μm] 以下に調整することが好ましい。ただし、粒子径Dは、レーザ回折・散乱法により測定される前記粉末粒、または走査型電子顕微鏡による観察により測定される前記焼結粒の体積基準の粒子径分布における累積50 [%] の中位径を意味する。なお、焼結粒の粒子径分布においては、個数基準の粒子径分布から体積基準の粒子径分布を計算する。

[0013] これによれば、微細な焼結粒によって比表面積を増大させることで、より大きな静電容量を実現できる。また、そのような大きな静電容量を安定して出現させることができる。

[0014] また、本発明に係る電解コンデンサは、前記電解液の25 [$^{\circ}\text{C}$] における粘度 μ [c P] が、さらに以下の式（1）を満たすとより好ましい。

$$\mu \leq 9.438D + 227 \quad \dots (1)$$

[0015] また、本発明に係る電解コンデンサの製造方法は、前記電解液の25 [$^{\circ}\text{C}$] における粘度 μ [c P] を、さらに以下の式（1）を満たすように調整するとより好ましい。

$$\mu \leq 9.438D + 227 \quad \dots (1)$$

[0016] ただし、上記の式（1）におけるDは、前記金属粉末の粉末粒または該金属粉末の焼結粒の粒子径D [μm] を意味し、該粒子径Dは、レーザ回折・散乱法により測定される前記粉末粒、または走査型電子顕微鏡による観察により測定される前記焼結粒の体積基準の粒子径分布における累積50 [%] の中位径を意味する。なお、焼結粒の粒子径分布においては、個数基準の粒

子径分布から体積基準の粒子径分布を計算する。

[0017] これによれば、例えば電解コンデンサの使用による経時劣化（粘度 μ 上昇）等に対しても、焼結箔に特有の大きな静電容量を殆ど低下させることなく、長期に亘って安定して出現させることができる。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、焼結箔が適用された電解コンデンサにおいて、焼結箔特有の比較的大きな静電容量を安定して出現させることができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]図1は、本実施形態に係る電解コンデンサの例を示す概略図（正面断面図）である。

[図2]図2 Aは、本実施形態に係る電解コンデンサにおけるコンデンサ素子の例を説明する説明図である。図2 Bは、本発明の実施形態に係る電解コンデンサにおけるコンデンサ素子の他の例を説明する説明図である。

[図3]図3は、本実施形態に係る電解コンデンサの製造方法の例を説明する説明図である。図3 Aは、図2 Aに示すコンデンサ素子の全体図である。図3 Bは、図3 Aに示すコンデンサ素子の一部をより詳細に示す部分図である。

[図4]図4は、表1の容量出現率（A）をグラフ化したものである。

[図5]図5 Aは、表2の粘度10 [%] 上昇時の容量出現率変化（C）をグラフ化したものである。図5 Bは、図5 Aの散布図に近似直線を表示したグラフである。

[図6]図6 Aは、焼結箔の焼結粒（粉末粒）の粒子径Dと準粘度臨界値との関係を示す散布図に近似直線を表示したグラフである。図6 Bは、焼結箔の焼結粒（粉末粒）の粒子径Dと粘度臨界値との関係を示す散布図に近似直線を表示したグラフである。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、図面を参照して、本発明を実施するための形態について詳しく説明する。図1は、本実施形態に係る電解コンデンサ1の例を示す概略図（正面断面図）である。図2 Aは、本実施形態に係る電解コンデンサ1におけるコ

ンデンサ素子 2 の例を説明する説明図である。図 2 B は、当該コンデンサ素子 2 の他の例を説明する説明図である。図 2 A および図 2 B は、いずれもコンデンサ素子 2 の基本構成の例を模式的に示している。以下、一実施形態として、巻回型の電解コンデンサ 1 を例にして説明するが、この形態に限定されず、例えば、積層型、コイン型等でもよい。また、一実施形態として、アルミニウムまたはアルミニウム合金を主材料とする電極材からなり、酸化皮膜 8 d を誘電体層とする陽極箔 8 を有するアルミニウム電解コンデンサ 1 を例にして説明するが、この形態に限定されず、例えば、アルミニウム以外の弁金属またはその合金を主材料としてもよい。

[0021] 本実施形態に係る電解コンデンサ 1 は、図 1 に示すように、コンデンサ素子 2 が外装材 6 内に收容されている。外装材 6 の開口部が封止材 5 で封止されると共に、外装材 6 の開口縁が封止材 5 に加締められて密封されて構成されている。封止材 5 に設けられた二箇所の貫通穴にリード端子 4（陽極端子 4 a および陰極端子 4 b）が通されてリード線 1 1 が電解コンデンサ 1 外へ引き出されている。なお、外装材 6 には安全弁として圧力弁である防爆弁 7 が設けられ、電解コンデンサ 1 の内圧が一定以上に達した際に作動し（開弁し）、電解コンデンサ 1 内のガスを放出して防爆されるようになっている。防爆弁 7 の数および位置は限定されず、封止材 5 に設けられてもよく、外装材 6 および封止材 5 の両方に設けられてもよい。

[0022] 続いて、本実施形態に係るコンデンサ素子 2 は、図 2 A に示すように、陽極箔 8 と、陰極箔 9 と、陽極箔 8 と陰極箔 9 との間に配設されたセパレータ 1 0 と、を備えている。なお、陽極箔 8 および陰極箔 9 のそれぞれに陽極端子 4 a および陰極端子 4 b が取り付けられている。

[0023] 電極箔（陽極箔 8 および陰極箔 9）は、アルミニウム、タンタル等の弁金属またはその合金を主材料とする電極材からなり、さらに電極材を支持する基材 8 a を任意に有している。基材 8 a の主材料は特に限定されないが、基材 8 a もまたアルミニウム、タンタル等の弁金属またはその合金を用いることができる。なお、ここで材料を「主材料」としているのは、後述のように

微量の不純物の含有を許容するという意味である。

[0024] 本実施形態に係る電極材は、アルミニウムまたはアルミニウム合金が主材料とされている。アルミニウムまたはアルミニウム合金におけるアルミニウムは、不純物に起因する不具合を防止する観点から純度が99.80 [質量%] 以上であることが好ましく、さらに高温負荷に対する漏れ電流の増大を抑制する観点から純度が99.99 [質量%] 以上であることが好ましい。また、アルミニウム合金は、例えば、ケイ素、鉄、銅、マンガン、マグネシウム、クロム、亜鉛、チタン、バナジウム、ガリウム、ニッケル、ホウ素、ジルコニウム等の元素のうち一種類または二種類以上を含む合金を用いることができる。この場合、これらの元素の含有量は、それぞれ100 [質量ppm] 以下、特に50 [質量ppm] 以下であることが好ましい。

[0025] 本実施形態に係る電極箔8、9は、陽極箔8が、焼結箔として構成され、陰極箔9が、エッチング箔として構成され、どちらも表面に拡面構造を有している。陽極箔8の焼結箔は、少なくともその表面に金属焼結体を有する箔である。一方、陰極箔9は、一例として、電極材であるアルミニウム箔にエッチング処理が施されて構成されるが、陰極箔9もまた焼結箔として構成されてもよい。なお、エッチング処理は、直流電解法または交流電解法等によって行われればよい。一例として、直流電解法では、80 [°C] の塩酸および硫酸の混合水溶液（塩酸：1 [mol/L]、硫酸：3 [mol/L]）中で、直流電流500 [mA/cm²] で1 [分] 処理し、次いで75 [°C] の硝酸水溶液（硝酸：1 [mol/L]）中で、直流電流100 [mA/cm²] で5 [分] 処理することで、エッチング処理を行うことができる。

[0026] これに対して、焼結箔は、一例として、基材8aであるアルミニウム箔の表面に少なくともアルミニウム粉末を含有する組成物を塗布し、加熱して焼結させる方法によって形成することができる。これにより、図2Aに示すように、アルミニウム箔の表面にアルミニウム粉末を含有する組成物の焼結体からなる焼結体皮膜8bが形成された焼結箔を形成することができる。ただし、電極材である焼結体皮膜8bは、基材8aであるアルミニウム箔の少な

くとも陰極箔9と対向する片面に形成されていればよく、必ずしも、図2Aに示すように、アルミニウム箔の両面（すなわち、図3Bに示すように、アルミニウム箔の表面全体）に形成されていなくてもよい。したがって、特許請求の範囲の「基材の表面」は、基材8aの片面を意味する場合がある。また、基材8aおよび焼結体皮膜8bの材料（主材料）は必ずしも一致しなくてもよい。一例として、基材8aであるアルミニウム箔の表面にアルミニウム合金粉末を含有する組成物の焼結体からなる焼結体皮膜8bが形成されてもよい。

[0027] また、焼結箔は、他の例として、基材8aを有することなく、少なくともアルミニウム粉末を含有する組成物を加熱して焼結させ、その前後で箔状にする方法によって形成することもできる。これにより、図2Bに示すように、アルミニウム粉末を含有する組成物の焼結体が箔状に形成された箔状焼結体8cからなる焼結箔を形成することができる。

[0028] 焼結体皮膜8bおよび箔状焼結体8cは、図2Aおよび図2Bに示すように、アルミニウムまたはアルミニウム合金粉末の粉末粒同士が互いに空隙を維持しながら焼結したものである。すなわち、各焼結粒8eが空隙を有しながら繋がって三次元網目構造に形成された多孔質焼結体である。当該焼結箔は、粉末粒もしくは焼結粒8eの粒子径Dや、焼結体皮膜8bの厚さもしくは空隙率等によっては、その表面にエッチング箔を上回る比表面積の拡面構造を有する。その結果、本実施形態に係る電解コンデンサ1は、エッチング箔が適用された電解コンデンサを上回る大きな静電容量を実現できる。ただし、図2Aおよび図2Bの焼結箔にエッチング処理が施されて、さらに拡面化されてもよい。

[0029] なお、一例として、一般に、アルミニウム粉末の粉末粒またはその焼結粒8eの粒子径Dが小さい程、比表面積が増大されて焼結箔の静電容量が大きくなる。このことから、アルミニウム粉末の粉末粒または当該アルミニウム粉末の焼結粒8eの粒子径Dが、例えば5.0[μm]以下であることが好ましく、3.0[μm]以下であることがより好ましい。

[0030] ここで、本願でいう粒子径Dは、以下のように定義される単位 [μm] の値である（本定義記載の有無に関わらず、全ての「粒子径D」の記載で同じ）。粉末粒の粒子径D [μm] は、レーザ回折・散乱法により測定される粉末粒の体積基準の粒子径分布における頻度の累積が50 [%] の中位径（メジアン径（ D_{50} ））を意味する。また、焼結粒8eの粒子径D [μm] は、焼結体皮膜8bまたは箔状焼結体8cの表面または断面を走査型電子顕微鏡による観察により測定される焼結粒8eの体積基準の粒子径分布における頻度の累積が50 [%] の中位径（メジアン径（ D_{50} ））を意味する。観察される焼結粒8eは、その直径を粒子径として測定する。ただし、焼結粒8eは、焼結した粉末粒が溶融して形状が一部崩れた状態、あるいは焼結した粉末粒同士が一部繋がった状態となっていることがある。その場合は、略円形状を有する部位を近似的に一粒の焼結粒8eと見なして、その最大径を粒子径として測定する。一方、略円形状が判別困難な部位は除外する。所定数の焼結粒8eの粒子径を測定し、これらの個数基準の粒子径分布から体積基準の粒子径分布を計算する。そして、当該粒子径分布における頻度の累積が50 [%] の中位径（メジアン径（ D_{50} ））を、焼結粒8eの粒子径D [μm] として得る。なお、焼結前後で金属粉末の粒子径Dが変化することは殆どなく、上記の方法で求められる粉末粒の粒子径D [μm] と、当該粉末粒の焼結粒8eの粒子径D [μm] とは殆ど同じである。つまり、本願において粒子径Dを「金属粉末の粉末粒または当該金属粉末の焼結粒8eの粒子径D」と規定しているのは、粒子径Dの測定を、焼結前の粉末粒および焼結後の焼結粒8eのいずれを試料にして行ってもよいことを意図している。

[0031] 焼結箔の形成に際して、アルミニウムまたはアルミニウム合金粉末を含有する組成物には、必要に応じてバインダ、溶媒、焼結助剤、界面活性剤等の添加物を含有させてもよい。これらの添加物は適宜公知品や市販品を用いることができる。一例として、バインダには、カルボキシ変性ポリオレフィン樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合樹脂、ビニルアルコール樹脂、ブチラール樹脂、フッ化ビニル樹脂、アクリル

樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、尿素樹脂、フェノール樹脂、アクリロニトリル樹脂、ニトロセルロース樹脂、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス等の合成樹脂や、ろう（蠟）、タール（乾留液）、にかわ（膠）、うるし（漆）、まつやに（松脂）、みつろう（蜜蝋）等の天然樹脂等を用いることができる。また、一例として、溶媒には、水の他、エタノール、トルエン、ケトン類、エステル類等の有機溶媒を用いることができる。これらの添加物のうち、例えばバインダおよび／または溶媒を含有させることで、アルミニウムまたはアルミニウム合金粉末を含有する組成物が成形性および保形性を有して、焼結体皮膜 8 b および箔状焼結体 8 c を最適な厚さに形成することができる。これらの添加物の種類や含有量を調整することで、焼結体皮膜 8 b および箔状焼結体 8 c の空隙率や当該添加物の残存程度を調整できる。これにより、電解コンデンサ 1 の静電容量を調整することができる。

[0032] 組成物の焼結条件は限定されないが、一例として、560 [°C] 以上660 [°C] 以下で5 [時間] から24 [時間] 程度までの範囲で設定するとよい。焼結雰囲気は、真空、アルゴンガス等の不活性ガス雰囲気、大気雰囲気、酸化雰囲気、還元雰囲気等のいずれでもよい。圧力環境も、常圧下、減圧下および加圧下のいずれでもよい。

[0033] また、組成物中に有機バインダ等の有機添加物を含有する場合、一例として、焼結に先立って予め100 [°C] 以上600 [°C] 以下で5 [時間] 以上の加熱を行うとよい。このような前処理（「脱脂処理」と呼称されることがある）および焼結処理によって有機添加物を蒸発させて殆ど残存させないようにすることができる。

[0034] 以上のような焼結箔として構成される陽極箔 8 の表面には、化成処理によって、誘電体層としての酸化皮膜 8 d が形成されている。化成処理は、一例として、対象金属を陽極として化成液槽に浸漬した状態で電圧を印加して酸化皮膜 8 d を形成する陽極酸化処理によって行われてもよく、または対象金属を単に化成液槽に浸漬する処理によって行われてもよい。一例として、陽

極酸化処理では、30 [°C] 以上100 [°C] 以下のほう酸水溶液（ほう酸：0.01 [mol/L] 以上5 [mol/L] 以下）中で、直流電流10 [mA/cm²] 以上400 [mA/cm²] で5 [分] 以上処理することで、酸化皮膜8dを形成させることができる。一方、本実施形態に係る有極性の電解コンデンサ1においては、基本的に陰極箔9に対しては化成処理が行われませんが、陰極箔9の表面には、空気中の酸素によって自然酸化皮膜（不図示）が形成されている。

[0035] また、陽極箔8と陰極箔9との間に配設されてこれらを仕切るセパレータ10は、特に構成は限定されないが、一例として、マニラ麻パルプ等の天然のセルロース繊維からなる紙や、ナイロン等の合成繊維で形成された布、シート、フィルム等を適用することができる。また、天然繊維と合成繊維との混抄品、混紡品等が適用されてもよい。なお、図2には、コンデンサ素子2の基本構成の例を模式的に示し、セパレータ10を一枚示しているが、実際にはその数は限定されず、一例として、図3Bに示すように、二枚（第1のセパレータ10aおよび第2のセパレータ10b）設けられてもよい。

[0036] また、コンデンサ素子2内には電解液3が含浸されている。電解液3は、両電極箔8、9間における空隙に含まれており、また、セパレータ10の構成や材料によっては、電解液3の一部がセパレータ10内にも含浸されている。電解液3は、陽極箔8に形成された誘電体層（酸化皮膜8d）に接触して、実質的に陽極箔8の対極をなす真の陰極として機能するように構成されている。ただし、電解液3は、当該機能が発揮できる範囲であれば、両電極箔8、9間に完全に充満していなくてもよく、両電極箔8、9間に電解液3が充満していない領域が存在していてもよい。

[0037] 電解液3は、流動性を有する液状成分である。電解液3は、溶媒と、電解質である溶質とを含有し、さらに所定の添加剤を含有している。溶媒には、有機溶媒のみからなる溶媒、または、有機溶媒を主溶媒として、これに所定量の水を添加した水-有機溶媒系の溶媒等を適用することができる。なお、水-有機溶媒系の溶媒によれば、電解質の溶解能およびイオンの移動度を大

きくして、電解液3の比抵抗を低くすることができる。また、溶媒の凝固点を低下させて、それより低温での電気特性を確保できる。一方、有機溶媒のみからなる溶媒によれば、電解液3中に水を含有しないことから、高温下での電極箔8、9と水との水和反応を防止してこれによるコンデンサ素子2の内圧上昇を防止できる。

[0038] 有機溶媒としては、一例として、プロトン性溶媒として、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール等の一価アルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール等の二価アルコール、グリセリン等の三価アルコール等や、これらの誘導体等が挙げられる。また、非プロトン性溶媒として、 γ -ブチロラクトン等のラクトン化合物、スルホラン、メチルスルホラン、ジメチルスルホラン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ピロリジン、2-ピロリジノン、N-メチル-2-ピロリジノン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ニトロベンゼン等や、これらの誘導体等が挙げられる。これらのうち、一種類が単独で用いられてもよく、二種類以上が混合されて用いられてもよい。例えば、プロトン性溶媒および非プロトン性溶媒が共に用いられてもよい。

[0039] また、電解質である溶質には、有機酸、無機酸、有機酸と無機酸との複合化合物、もしくはこれらの誘導体、またはこれらの塩を適用することができる。これらのうち、一種類が単独で用いられてもよく、二種類以上が混合されて用いられてもよい。例えば、有機酸および無機酸が共に用いられてもよい。

[0040] 有機酸およびその誘導体としては、一例として、モノカルボン酸として、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、安息香酸、カプリル酸等や、これらの誘導体が挙げられる。また、ジカルボン酸として、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、フマル酸、マレイン酸、フタル酸、アゼラ

イン酸、セバシン酸、1,6-デカンジカルボン酸、5,6-デカンジカルボン酸、1,10-デカンジカルボン酸等や、これらの誘導体が挙げられる。また、ヒドロキシカルボン酸として、クエン酸、サリチル酸等や、これらの誘導体が挙げられる。また、無機酸およびその誘導体としては、一例として、リン酸、ほう酸、スルファミン酸等や、これらの誘導体が挙げられる。また、有機酸と無機酸との複合化合物およびその誘導体としては、ジカルボン酸またはヒドロキシカルボン酸のホウ素錯体等に例示され、一例として、ボロジシュウ酸、ボロジマロン酸、ボロジコハク酸、ボロジアジピン酸、ボロジマレイン酸、ボロジフタル酸、ボロジグリコール酸、ボロジクエン酸、ボロジサリチル酸等や、これらの誘導体が挙げられる。

[0041] また、有機酸、無機酸、有機酸と無機酸との複合化合物、およびこれらの誘導体の塩としては、一例として、アンモニウム塩、アルキルアンモニウム塩、アミン塩、アミジン塩、ナトリウム塩、カリウム塩等が挙げられる。

[0042] 電解質は、所望の電導度が確保できて且つ溶媒に溶かすことができる範囲で、種類に応じた最適用量が添加されればよい。一例として、有機酸もしくはその誘導体またはそれらの塩では、電解液3全質量の3 [質量%] ~ 30 [質量%] 程度の範囲で添加されればよい。また、無機酸もしくはその誘導体またはそれらの塩では、電解液3全質量の0.1 [質量%] ~ 15 [質量%] 程度の範囲で添加されればよい。また、上記の有機酸系の成分と無機酸系の成分とが混合されて用いられる場合も、電解液3全質量の0.1 [質量%] ~ 15 [質量%] 程度の範囲で添加されればよい。

[0043] また、電解液3は、溶媒および溶質以外に、適宜所定の添加物を含有していてもよい。これらの添加物は、溶媒や溶質になり得る機能を有する物質を含むが、それ以外の機能による作用効果を主目的として、主溶媒や主溶質とは別に、通常、比較的少量添加されるものをいう。添加物の例として、キレート化合物、糖、グルコン酸、ニトロ化合物等が挙げられる。

[0044] ここで、本実施形態に係る電解液3は、粘度 μ が400 [cP] 以下に設定され、より好ましくは300 [cP] に設定される。ここで、本願でいう

粘度 μ は、振動式粘度計により25 [°C]の電解液3で測定される粘度 μ で、単位 [cP] の値である（以下、本定義記載の有無に関わらず、全ての「粘度 μ 」の記載で同じ）。焼結箔との関係で電解液3の粘度 μ が適切な状態に構成されることで、焼結箔特有の比較的大きな静電容量を安定して出現させることができる。

[0045] 前述のように、焼結箔では、アルミニウム粉末の粉末粒またはその焼結粒8eの粒子径Dが小さい程、当該焼結箔の静電容量を大きくできて好ましいが、当該粒子径Dが小さい程、電解液3の性状との関係で静電容量が不安定になり易い性質を有する。これに対して、本実施形態では、電解液3の粘度 μ が調整されることで、焼結粒8eの大きさに関わらず（すなわち、比較的小さな焼結粒8eにより構成される焼結箔に対しても）、静電容量が安定して出現するようになる。その結果、後述の実施例によれば、焼結粒8eが例えば5.0 [μm] または3.0 [μm] の焼結箔に対して、粘度 μ が400 [cP] 以下に設定されることで、箔容量（箔の静電容量）を80 [%] を超える出現率で出現させることができる。また、粘度 μ が300 [cP] 以下に設定されることで、箔容量（箔の静電容量）を90 [%] を超える出現率で出現させることができる。したがって、本実施形態に係る焼結箔は、アルミニウム粉末の粉末粒またはその焼結粒8eの粒子径Dを、例えば5.0 [μm] 以下、より好ましくは3.0 [μm] 以下に小さくして静電容量を十分に大きくすることができ、また、そのような大きな静電容量を安定して出現させることができる。

[0046] なお、電解液3の粘度 μ は、前述の電解液成分（溶媒成分および溶質成分）の組み合わせ（例えば、物質の選択やそれらの混合比の調整）や、濃度等を調整することによって、所望の粘度 μ に調整することができる。

[0047] また、電解液3の粘度 μ が例えば400 [cP] 以下に設定されることは、電解コンデンサ1の製造工程において、コンデンサ素子2内に含浸される電解液3が当該粘度 μ に設定されることを意味する。電解液3の粘度 μ は、含浸直後にコンデンサ素子2中の水分を吸収して僅かに低下したり、経時的

に水分が蒸散して僅かに上昇したりする可能性がある。しかしながら、このような可能性を考慮しても、その後の製造工程を経て完成された電解コンデンサ1は、未使用状態であれば、電解液3の粘度 μ は含浸時のそれと殆ど変わらないと考えられる。したがって、例えば、「電解液3の粘度 μ が400 [cP] 以下に設定されること」は、同義の構成として「電解コンデンサ1における電解液3の粘度 μ が400 [cP] 以下であること」と規定することもできる。なお、電解液3の粘度 μ 測定時にも、一部の成分が揮発して粘度 μ が僅かに変化する可能性も考えられるが、当該変化はごく僅かであって問題はない。

[0048] 一方、電解コンデンサ1の使用が進むと、水分の蒸散が進むことで電解液3の粘度 μ が上昇する。その結果、電解液3の性状（粘度 μ ）と焼結粒8eの構造（粒子径D）とのバランスが崩れること等によって静電容量が低下することがある。そこで、電解コンデンサ1の使用後の経時劣化に対する静電容量の安定性を図るために、電解液3の粘度 μ が、アルミニウム粉末の粉末粒またはその焼結粒8eの粒子径Dとの関係で、以下のように、より厳密に設定されると好ましい。すなわち、電解液3の25 [°C]における粘度 μ が、以下の不等式(1)を満たすと好ましく、さらに以下の不等式(2)を満たすとより好ましい。

$$\mu \leq 9.438D + 227 \quad \dots (1)$$

$$\mu \leq 6.726D + 162 \quad \dots (2)$$

[0049] ただし、上記の不等式(1)および不等式(2)におけるDは、金属粉末（ここでは、アルミニウム粉末）の粉末粒または当該金属粉末（ここでは、当該アルミニウム粉末）の焼結粒8eの粒子径D [μm]を意味し、当該粒子径Dは、レーザ回折・散乱法により測定される当該粉末粒、または走査型電子顕微鏡による観察により測定される当該焼結粒8eの体積基準の粒子径分布における累積50 [%]の中位径を意味する。なお、焼結粒8eの粒子径分布においては、個数基準の粒子径分布から体積基準の粒子径分布を計算する。

[0050] 後述の実施例の分析によれば、焼結箔が適用された電解コンデンサ1においては、焼結粒8e（粉末粒）の大きさに関わらず、電解液3の粘度 μ が所定の上昇をすると、静電容量が殆ど変化しないより低粘度の領域（安定領域）と、静電容量が比較的大きく低下するより高粘度の領域（不安定領域）とが存在することが分かった。そこで、当該安定領域と当該不安定領域との境界値の粘度 μ 値を「粘度臨界値」と規定し、また、不安定領域に在るが、粘度臨界値の近くに在って静電容量の低下が比較的小さい領域の粘度 μ 値を「準粘度臨界値」と規定した。具体的には、粘度臨界値を、容量出現率変化の近似直線に基づいて当該変化が0 [%]のときの粘度 μ 値と規定し、準粘度臨界値を、当該変化が許容される-1 [%]のときの粘度 μ 値と規定した。電解液3の粘度 μ を、粘度臨界値以下（不等式（2））または準粘度臨界値以下（不等式（1））に設定することで、電解コンデンサ1の使用による経時劣化（粘度 μ 上昇）に対しても、静電容量を安定して出現できるようになる。

[0051] 上記の不等式（1）は、電解液3の粘度 μ を準粘度臨界値以下に設定可能なパラメータ、また、上記の不等式（2）は電解液3の粘度 μ を粘度臨界値以下に設定可能なパラメータに該当する。粒子径Dの異なる焼結粒8eにより構成される焼結箔について、それぞれ粘度臨界値および準粘度臨界値を算出し、粒子径D [μm]と、粘度臨界値 [cP] または準粘度臨界値 [cP]との関係をグラフ上にプロットして算出した近似直線に基づく不等式が、上記の不等式（1）および不等式（2）である。これによれば、焼結箔を構成する焼結粒8eまたは粉末粒の粒子径Dによって、目標とすべき電解液3の粘度 μ 範囲が明らかになる。当該粘度 μ 範囲を達成することで、準粘度臨界値（不等式（1））を満たせば、電解コンデンサ1の使用による経時劣化（粘度 μ 上昇）に対しても、焼結箔に特有の大きな静電容量を殆ど低下させることなく、長期に亘って安定して出現させることができ、さらに粘度臨界値（不等式（2））を満たせば、静電容量をより長期に亘って安定して出現させることができる。その結果、電解コンデンサ1の長寿命化を実現できる

。

[0052] 不等式(1)によれば、粒子径 $D=9.0$ [μm] のとき $\mu\leq 312$ [cP]、粒子径 $D=5.0$ [μm] のとき $\mu\leq 274$ [cP]、粒子径 $D=3.0$ [μm] のとき $\mu\leq 255$ [cP]となる。また、不等式(2)によれば、粒子径 $D=9.0$ [μm] のとき $\mu\leq 223$ [cP]、粒子径 $D=5.0$ [μm] のとき $\mu\leq 196$ [cP]、粒子径 $D=3.0$ [μm] のとき $\mu\leq 182$ [cP]となる。いずれも前述の電解液3の粘度 μ が400 [cP]以下の条件を満たす。

[0053] なお、本実施形態では、電解液3の粘度 μ の下限は特に設けられない。ただし、コンデンサ素子2に対する電解液3の一定の保持性を確保する観点では、一例として、電解液3の粘度 μ が2 [cP]以上であると好ましく、10 [cP]以上であるとより好ましく、30 [cP]以上であるとさらに好ましい。

[0054] 以上の構成を備える本実施形態に係る電解コンデンサ1は、電極箔8、9のうち少なくとも陽極箔8を所定の粒子径 D の焼結粒8eにより構成される焼結箔に構成したり、電解液3を所定の性状に構成したりするが、こうした構成以外のコンデンサ素子2の基本的な作製および電解コンデンサ1の組み立ては従来例に則して行うことができる。本実施形態に係る巻回型の電解コンデンサ1は、一例として、化成処理により酸化皮膜8d(図3Bには、図示を省略)を形成させた焼結箔にリード端子4(陽極端子4a)を加締め等により接合した陽極箔8と、エッチング箔にリード端子4(陰極端子4b)を加締め等により接合した陰極箔9との間にセパレータ10(第1のセパレータ10aおよび第2のセパレータ10b)を挟んだ状態で、図3Aおよび図3Bに示すように、これらを巻回して略円柱形状を形成する。得られた巻回体に必要に応じて再度化成処理を行った後、これを本実施形態に係る組成の電解液3槽に浸漬することにより、両電極箔8、9間における空隙に電解液3を導入(含浸)して、コンデンサ素子2を製造することができる。なお、リード端子4には、適時にリード線11を接続する(図3Aには、リード

端子4およびリード線11の図示を省略)。また、電解液3の導入は、必要に応じて減圧下で行ってもよい。

- [0055] 次いで、コンデンサ素子2を外装材6内に收容し、封止材5を外装材6の開口部に配置して封止する。このとき、封止材5に設けられた二箇所の貫通穴にリード端子4（陽極端子4aおよび陰極端子4b）を通して引き出す。次いで、外装材6の開口縁を封止材5に加締めて密封する。これにより電解コンデンサ1を製造することができる。その後、必要に応じて、高温条件下で所定時間、電圧を印加して箔の裁断時や巻回時に生じた酸化皮膜8dの欠損箇所を修復するエージング処理を行ってもよい。

実施例

- [0056] 粉末粒の粒子径Dを3.0 [μm]、5.0 [μm]、または9.0 [μm]とするアルミニウム粉末を焼結させて焼結箔を製造した。以下、3.0 [μm]の焼結粒（粉末粒）により構成される焼結箔を「3.0 [μm]箔」、5.0 [μm]の焼結粒（粉末粒）により構成される焼結箔を「5.0 [μm]箔」、9.0 [μm]の焼結粒（粉末粒）により構成される焼結箔を「9.0 [μm]箔」と、それぞれ表記する場合がある。粉末粒の粒子径Dは、レーザ回折・散乱法により測定される体積基準の粒子径分布における累積50 [%]の中位径である。
- [0057] 先ず、各粒子径Dを有するアルミニウム粉末60 [質量部]とアクリル系バイнда40 [質量部]とを混合し、トルエンに分散させた塗液を、アルミニウム箔の片面にアプリケータを用いて塗布して皮膜を形成し、乾燥させた。次いで、このアルミニウム箔をアルゴンガス雰囲気にて655 [°C]で7 [時間]加熱して焼結させた。次いで、ここでは定格電圧400 [V]あるいは450 [V]以上の中高電圧用の電解コンデンサへの適用を想定して、当該焼結箔に所定の陽極酸化処理を行って650 [V]以上の皮膜耐電圧を有する酸化皮膜を形成させた。
- [0058] その後、一般社団法人電子情報技術産業協会（Japan Electronics and Information Technology Industries Association）（（旧）日本電子機械工業

会 (Electronic Industries Association of Japan)) による J E I T A 規格 : E I A J R C - 2 3 6 4 A 「アルミニウム電解コンデンサ用電極はくの試験方法」 (1 9 9 9 年 3 月 改正) (https://www.jeita.or.jp/japanese/standard/book/RC-2364A/#target/page_no=1) の記載に従って、所定の寸法の試験片に切断した。

[0059] こうして作製した評価用焼結箔は、上記の規格 (E I A J R C - 2 3 6 4 A) の記載に従って、中高圧用陽極化成はく (電圧区分 : 定格皮膜耐電圧 1 7 0 [V] 以上) 用の静電容量の測定液 「 C 」 に該当する五ほう酸アンモニウム水溶液を測定液 (1) として、 1 2 0 [H z] における箔容量 (静電容量) [$\mu F / c m^2$] を測定した。当該箔を洗浄して乾燥させた後、測定液 (1) に代えて表 1 に示す各粘度 μ に調整した所定の成分からなる各電解液を測定液 (2) として、同様に 1 2 0 [H z] における箔容量 (静電容量) [$\mu F / c m^2$] を測定した。粘度 μ は、前述の通り、振動式粘度計により 2 5 [$^{\circ}C$] の電解液で測定された粘度 μ [c P] である。具体的には、株式会社セコニック製の振動式粘度計 (商品名 : ビスコメイト V M - 1 A) を使用した。また、箔容量 [$\mu F / c m^2$] は、測定した箔容量値 [μF] から算出した単位面積 (1 c m²) 当たり箔容量値 [$\mu F / c m^2$] である。

[0060] 下記の式の通り、測定液 (2) での箔容量値 [$\mu F / c m^2$] を、測定液 (1) での箔容量値 [$\mu F / c m^2$] で除して、容量出現率 (A) を算出した。

$$\text{容量出現率 (A)} = \text{測定液 (2) での箔容量値 [} \mu F / c m^2 \text{]} / \text{測定液 (1) での箔容量値 [} \mu F / c m^2 \text{]}$$

[0061] 容量出現率 (A) は、焼結箔の電解液の性状 (粘度 μ) との関係における静電容量の安定性 (または不安定性) を表し、値が 1 ([%] 単位換算では 1 0 0 [%]) に近い程、静電容量が安定して出現されていることを表す。容量出現率 (A) を [%] 単位に換算して表 1 および図 4 に示す (ただし、表 1 の (A) 値 [%] は小数第二位を四捨五入した値である) 。

[0062]

[表1]

測定液(2) の粘度 μ [cP]	測定液(1)での箔容量 [pF/cm ²]			測定液(2)での箔容量 [pF/cm ²]			容量出現率(A) [%]		
	3.0[μ m]箔	5.0[μ m]箔	9.0[μ m]箔	3.0[μ m]箔	5.0[μ m]箔	9.0[μ m]箔	3.0[μ m]箔	5.0[μ m]箔	9.0[μ m]箔
52	0.8552	0.5828	0.4350	0.8466	0.5752	0.4326	99.0%	98.7%	99.4%
63	0.8512	0.5802	0.4392	0.8422	0.5706	0.4316	98.9%	98.3%	98.3%
94	0.8530	0.5788	0.4444	0.8370	0.5690	0.4352	98.1%	98.3%	97.9%
200	0.8506	0.5790	0.4376	0.8166	0.5632	0.4256	96.0%	97.3%	97.3%
280	0.8550	0.5852	0.4382	0.8000	0.5594	0.4212	93.6%	95.6%	96.1%
340	0.8520	0.5810	0.4374	0.7654	0.5374	0.4096	89.8%	92.5%	93.6%
540	0.8532	0.5780	0.4410	0.6832	0.4936	0.3824	80.1%	85.4%	86.7%
600	0.8584	0.5806	0.4408	0.6354	0.4618	0.3624	74.0%	79.5%	82.2%
670	0.8532	0.5842	0.4408	0.5772	0.4350	0.3440	67.7%	74.5%	78.0%

[0063] 表1に示すように、焼結粒（粉末粒）の粒子径Dが小さい程、焼結箔の静電容量が大きくなることが分かる。一方、表1および図4に示すように、電解液の粘度 μ が高いと容量出現率（A）が低くなり、例えば、粘度 μ が670 [cP] のとき、3.0 [μ m] 箔で67.7 [%]、5.0 [μ m] 箔で74.5 [%]、9.0 [μ m] 箔で78.0 [%] であった。このことから、焼結粒（粉末粒）の粒子径Dが小さい程、電解液の粘度 μ との関係で、静電容量が比較的不安定になり易い性質を有することが分かる。これに対して、電解液の粘度 μ が一定以下の低い設定では、焼結粒（粉末粒）の粒子径Dに関わらず、容量出現率（A）が100 [%] に近くなり、静電容量が安定して出現した。具体的には、電解液の粘度 μ が400 [cP] 以下のとき、静電容量の低下が-20 [%] 未満に確実に抑えられ（容量出現率（A）が80 [%] を上回り）、さらに電解液の粘度 μ が300 [cP] 以下のとき、静電容量の低下が-10 [%] 未満に抑えられた（容量出現率（A）が90 [%] を上回った）。

[0064] したがって、焼結箔が適用された電解コンデンサにおいては、電解液の粘度 μ が400 [cP] 以下、より好適には300 [cP] 以下に構成されると、箔容量を安定して出現させることができて好ましい。さらに、焼結粒（粉末粒）の粒子径Dが5.0 [μ m] 以下、より好適には3.0 [μ m] 以下で構成されると、箔容量自体を向上させてより大きな静電容量を実現できる共に、当該容量を安定して出現させることができてより好ましい。

[0065] 次に、単位粘度（1 [cP]）当たりの容量出現率変化（B）として、各粘度 μ 値での容量出現率（A）値の微分係数を算出した。微分係数の算出には、下記の不等間隔の二次精度差分の公式を適用した。

$$f' (x_i) = (s^2 f_{i+1} + (t^2 - s^2) f_i - t^2 f_{i-1}) / st (s + t)$$

$$f_i \equiv f (x_i)$$

$$t \equiv (x_{i+1} - x_i)$$

$$s \equiv (x_i - x_{i-1})$$

[0066] 次に、電解液の粘度 μ が所定の上昇をしたときの容量出現率変化（C）を評価するために、任意の変動量（上昇量）として、ここでは10 [%]の上昇を想定し、下記の式の通り、単位粘度当たりの容量出現率変化（B）（容量出現率（A）の微分係数）に粘度変動率（ここでは各粘度 μ 値の10 [%]）を乗じて、粘度10 [%]上昇時の容量出現率変化（C）を算出した。

$$\text{粘度10 [%] 上昇時の容量出現率変化 (C)} = \text{「単位粘度当たりの容量出現率変化 (B) (容量出現率 (A) の微分係数)」} \times (\text{粘度} \mu \text{ 値} \times 0.1)$$

[0067] 粘度10 [%] 上昇時の容量出現率変化（C）を [%] 単位に換算して表2および図5Aに示す（ただし、表2の（C）値 [%] は小数第三位を四捨五入した値である）。

[0068]

[表2]

測定液(2) の粘度 μ [cP]	粘度10[%]上昇時の 容量出現率変化(C)		
	3.0[μ m]箔	5.0[μ m]箔	9.0[μ m]箔
52	—	—	—
63	-0.07%	-0.15%	-0.52%
94	-0.23%	-0.03%	-0.09%
200	-0.52%	-0.32%	-0.22%
280	-1.36%	-1.08%	-0.83%
340	-2.01%	-1.63%	-1.35%
540	-4.80%	-4.50%	-3.55%
600	-5.78%	-5.16%	-4.07%
670	—	—	—

[0069] 表2および図5Aに示すように、容量出現率変化(C)には、焼結粒(粉末粒)の粒子径Dに関わらず、すなわちいずれの粒子径Dの焼結粒により構成される焼結箔においても、静電容量が殆ど変化しない粘度 μ 領域(安定領域)と、静電容量が比較的大きく低下する粘度 μ 領域(不安定領域)とが存在することが分かる。さらに、図5Aからは、当該安定領域と当該不安定領域との境界値(これを「粘度臨界値」と表記する)が、概ね200[cP]付近に存在することが確認できる。

[0070] そこで、不安定領域に在る280[cP]、340[cP]、540[cP]および600[cP]の4点について、最小二乗法により3.0[μ m]箔、5.0[μ m]箔、9.0[μ m]箔それぞれの近似直線式を算出した。近似直線式の算出は、当該三つの焼結箔の残差の二乗和の総和を最小化する解として、各近似直線式 $f(x)$ 、 $g(x)$ 、 $h(x)$ それぞれの縦軸切片および横軸交点を算出した。なお、このとき、縦軸切片の値は全ての近似直線式で同値とみなし、制約条件を付した。図5Bは、図5Aの散布図に、算出された近似直線を表示したグラフである。

[0071] 算出された縦軸切片の値は、2.48[%](小数第三位を四捨五入)で

あった。また、横軸交点の値は、3.0 [μm] 箔で182.6 [cP]、5.0 [μm] 箔で195.1 [cP]、9.0 [μm] 箔で222.7 [cP]（それぞれ小数第二位を四捨五入）であった。この横軸交点は、近似直線において容量出現率変化（C）が0 [%] となるときの粘度 μ 値 [cP] を表しており、これを前述の「粘度臨界値」として規定した。さらに、近似直線において容量出現率変化（C）が-1 [%] となるときの粘度 μ 値 [cP] を算出して、これを「準粘度臨界値」として規定した。準粘度臨界値は、3.0 [μm] 箔で256.2 [cP]、5.0 [μm] 箔で273.8 [cP]、9.0 [μm] 箔で312.5 [cP]（それぞれ小数第二位を四捨五入）であった。

[0072] こうして得られた各焼結箔の準粘度臨界値を、各焼結粒（粉末粒）の粒子径D [μm] との関係でグラフ上にプロットし、最小二乗法により以下の近似直線式（1）を得た。図6Aにグラフを示す。

$$y = 9.4383x + 227.35 \quad \dots (1)$$

$$\doteq 9.438x + 227$$

[0073] また、こうして得られた各焼結箔の粘度臨界値を、同様に各焼結粒（粉末粒）の粒子径D [μm] との関係でグラフ上にプロットし、最小二乗法により以下の近似直線式（2）を得た。図6Bにグラフを示す。

$$y = 6.7263x + 162.03 \quad \dots (2)$$

$$\doteq 6.726x + 162$$

[0074] 前述の通り、粘度臨界値は、粘度 μ が所定の上昇をしたときに、静電容量が殆ど変化しない粘度 μ 領域（安定領域）と、静電容量が比較的大きく低下する粘度 μ 領域（不安定領域）との境界の粘度 μ 値を表し、近似直線において容量出現率変化（C）が0 [%] となるときの粘度 μ 値として規定した。一方、準粘度臨界値は、近似直線において容量出現率変化（C）が許容される-1 [%] となるときの粘度 μ 値として規定し、これは、不安定領域に在るが、粘度臨界値の近くに在って静電容量の低下が比較的小さい領域の粘度 μ 値を表す。

[0075] したがって、焼結箔が適用された電解コンデンサにおいて、電解液の粘度 μ [cP] を、近似直線式 (1) に基づいて、焼結粒 (粉末粒) の粒子径 D を変数とする不等式 (1) 「 $\mu \leq 9.438D + 227$ 」を満たす状態 (すなわち、準粘度臨界値以下) に設定することで、粘度 μ が粘度臨界値の近くまたは安定領域に設定される。その結果、例えば、電解コンデンサが使用されて経時的に水分の蒸散が進んで粘度 μ が上昇しても、焼結箔に特有の大きな静電容量を殆ど低下させることなく、長期に亘って安定して出現させることができ、電解コンデンサの長寿命化を実現できる。さらに、電解液の粘度 μ [cP] を、近似直線式 (2) に基づいて、焼結粒 (粉末粒) の粒子径 D を変数とする不等式 (2) 「 $\mu \leq 6.726D + 162$ 」を満たす状態 (すなわち、粘度臨界値以下) に設定することで、粘度 μ が安定領域に確実に設定される。その結果、静電容量をより長期に亘って安定して出現させることができ、寿命特性をさらに向上させることができる。

[0076] さらに、不等式 (1) および不等式 (2) における粘度 μ の理論上の最小値として、 $D=0$ とすると、不等式 (1) から「 $\mu \leq 227$ 」、不等式 (2) 「 $\mu \leq 162$ 」がそれぞれ導き出される。このことから、電解液の粘度 μ が少なくとも 227 [cP] 以下、より好ましくは少なくとも 162 [cP] 以下であれば、焼結粒 (粉末粒) の粒子径 D に関わらず、電解液の所定の粘度 μ の上昇に対して、静電容量の安定性が確保できる。

[0077] なお、上記の不等式を満たすか否かの適用に当たっては、粒子径 D [μm] 値は、小数第一位までの値 (第二位以下まで測定される場合、四捨五入して第一位までとする) で代入する。また、粘度 μ 値 [cP] は、解の小数第一位を四捨五入して整数値で算出する。

請求の範囲

- [請求項1] 誘電体層が形成された陽極箔と、陰極箔と、前記陽極箔と前記陰極箔との間に配設されたセパレータと、を有するコンデンサ素子と、前記コンデンサ素子内に含浸された電解液と、を備える電解コンデンサであって、
- 前記陽極箔または前記陰極箔は、金属粉末を含有する組成物の焼結体が箔状に形成されてなり、または、前記焼結体からなる焼結体皮膜が基材の表面に形成されてなり、
- 前記電解液の25℃における粘度 μ [cP] が、400cP以下であること
- を特徴とする電解コンデンサ。
- [請求項2] 前記金属粉末の粉末粒または該金属粉末の焼結粒の粒子径D [μm] が、5.0 μm 以下であること
- (ただし、粒子径Dは、レーザ回折・散乱法により測定される前記粉末粒、または走査型電子顕微鏡による観察により測定される前記焼結粒の体積基準の粒子径分布における累積50%の中位径を意味する。)
- を特徴とする請求項1記載の電解コンデンサ。
- [請求項3] 前記電解液の25℃における粘度 μ [cP] が、さらに以下の式(1)を満たすこと
- を特徴とする請求項1または請求項2記載の電解コンデンサ。
- $$\mu \leq 9.438D + 227 \quad \dots (1)$$
- (ただし、Dは、前記金属粉末の粉末粒または該金属粉末の焼結粒の粒子径D [μm] を意味し、該粒子径Dは、レーザ回折・散乱法により測定される前記粉末粒、または走査型電子顕微鏡による観察により測定される前記焼結粒の体積基準の粒子径分布における累積50%の中位径を意味する。)
- [請求項4] 誘電体層が形成された陽極箔と、陰極箔と、前記陽極箔と前記陰極

箔との間に配設されたセパレータと、を有するコンデンサ素子と、

前記コンデンサ素子内に含浸された電解液と、を備える電解コンデンサの製造方法であって、

前記陽極箔および前記陰極箔の少なくとも一方を、金属粉末を含有する組成物の焼結体を箔状に形成して構成し、または、前記焼結体からなる焼結体皮膜を基材の表面に形成させて構成し、

前記電解液の25℃における粘度 μ [cP] を、400cP以下に調整すること

を特徴とする電解コンデンサの製造方法。

[請求項5] 前記金属粉末の粉末粒または該金属粉末の焼結粒の粒子径D [μm] を、5.0 μm 以下に調整すること

(ただし、粒子径Dは、レーザ回折・散乱法により測定される前記粉末粒、または走査型電子顕微鏡による観察により測定される前記焼結粒の体積基準の粒子径分布における累積50%の中位径を意味する。)

を特徴とする請求項4記載の電解コンデンサの製造方法。

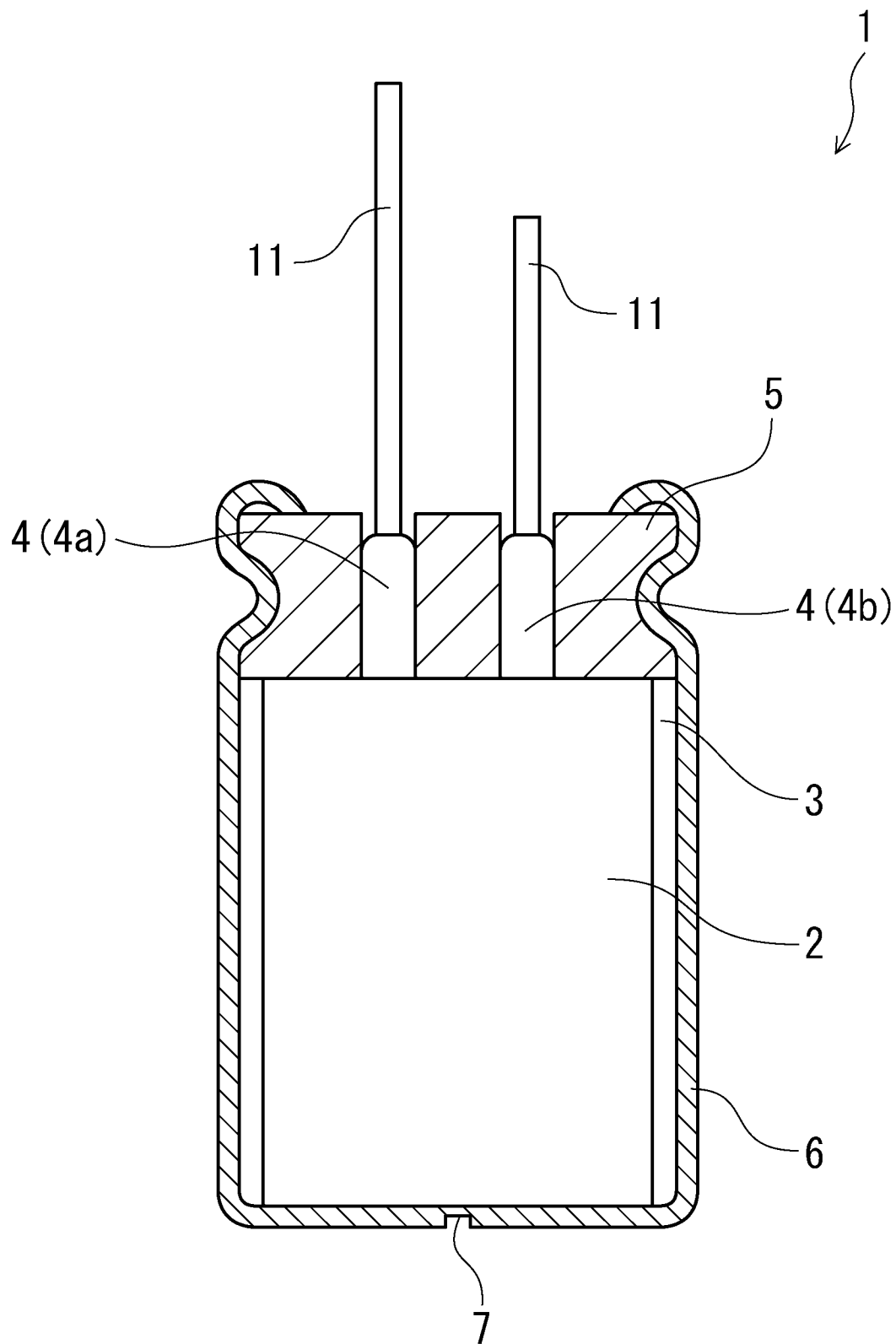
[請求項6] 前記電解液の25℃における粘度 μ [cP] を、さらに以下の式(1)を満たすように調整すること

を特徴とする請求項4または請求項5記載の電解コンデンサの製造方法。

$$\mu \leq 9.438D + 227 \quad \dots (1)$$

(ただし、Dは、前記金属粉末の粉末粒または該金属粉末の焼結粒の粒子径D [μm] を意味し、該粒子径Dは、レーザ回折・散乱法により測定される前記粉末粒、または走査型電子顕微鏡による観察により測定される前記焼結粒の体積基準の粒子径分布における累積50%の中位径を意味する。)

[図1]



[図2]

図 2 A

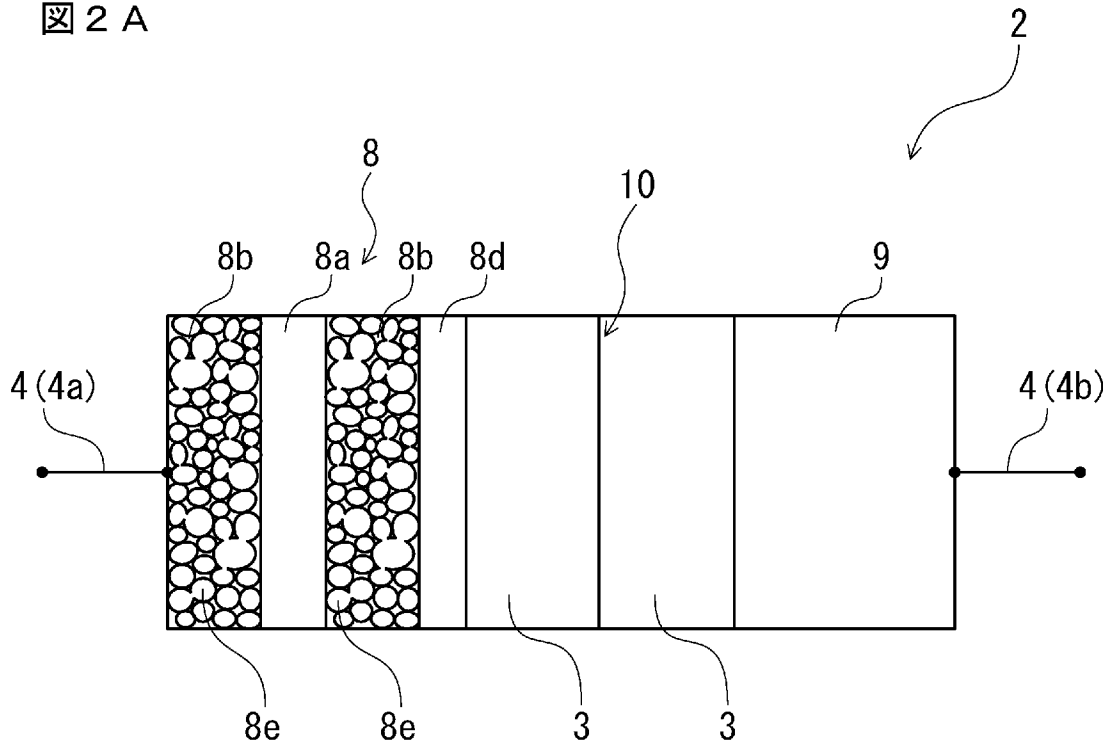
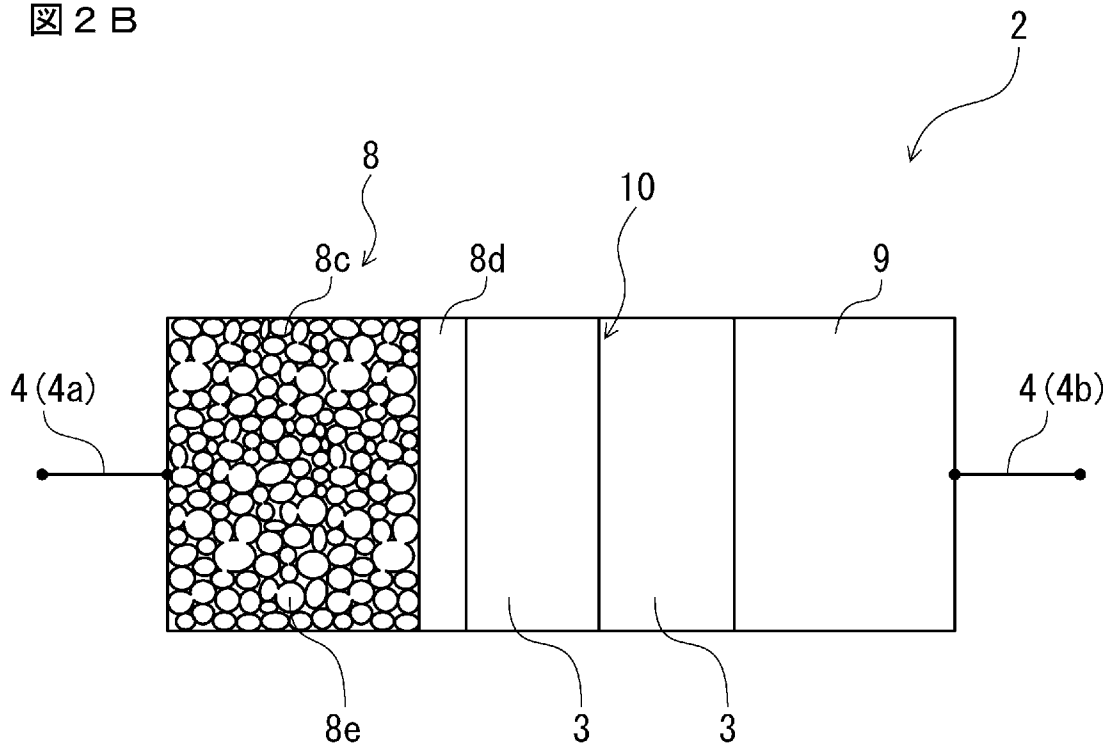


図 2 B



[図3]

図 3 A

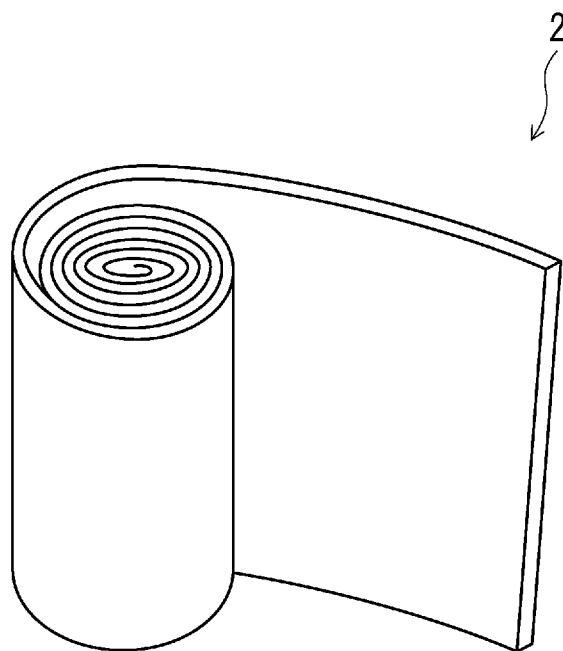
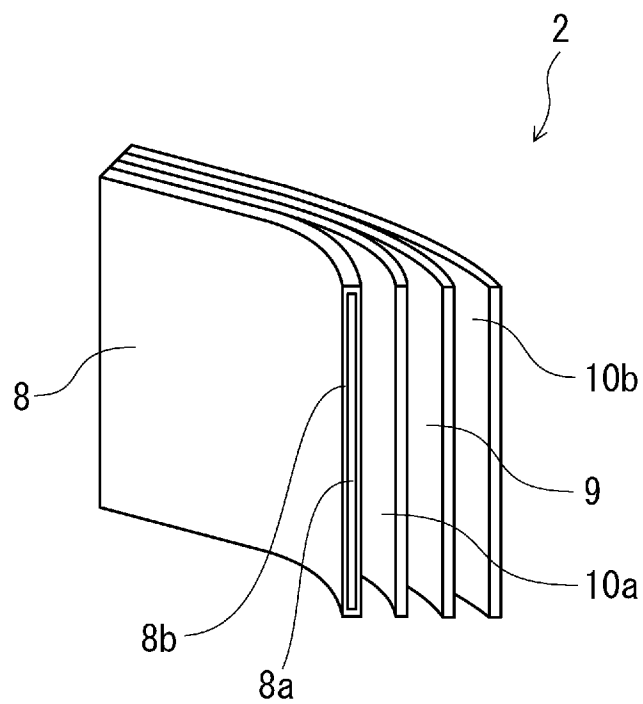
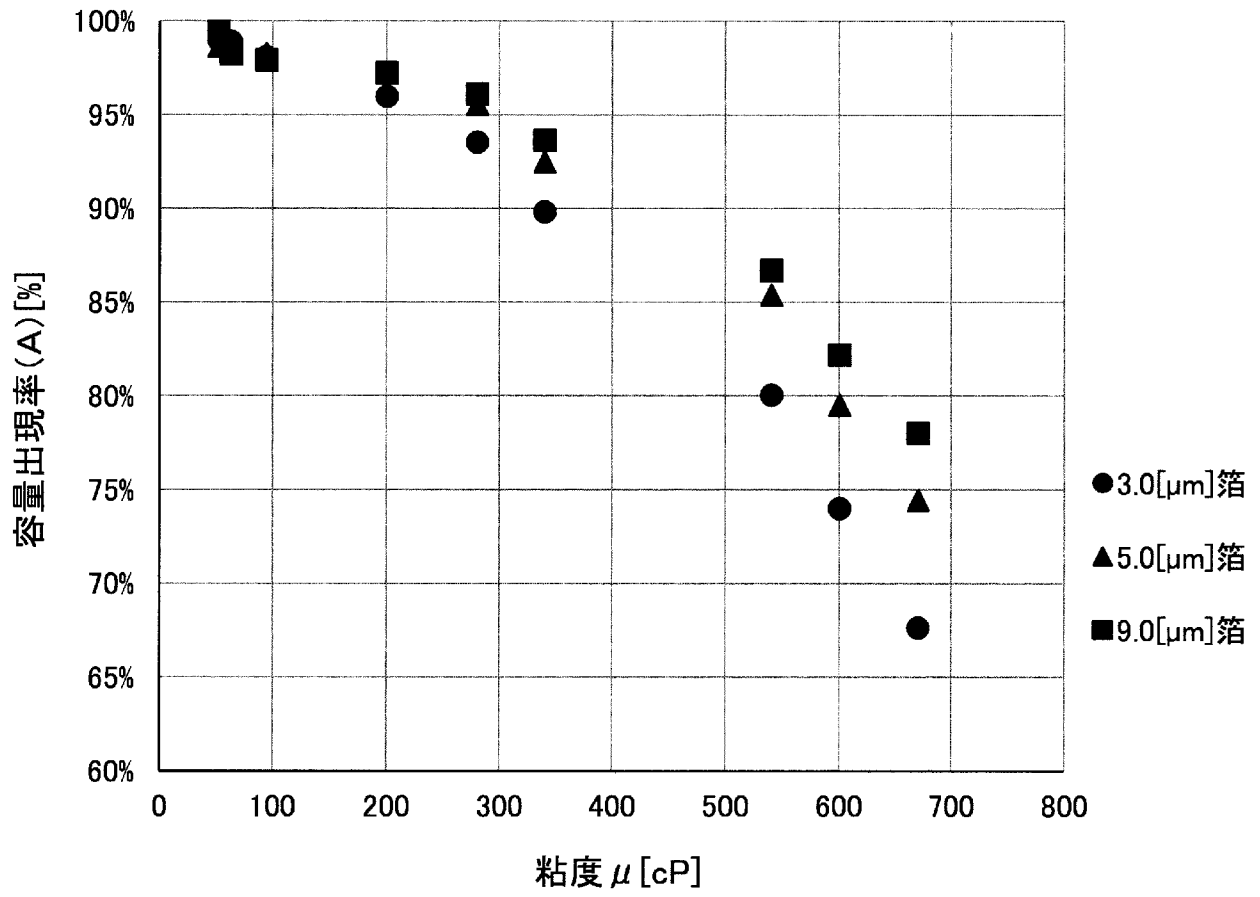


図 3 B



[図4]



[図5]

図5 A

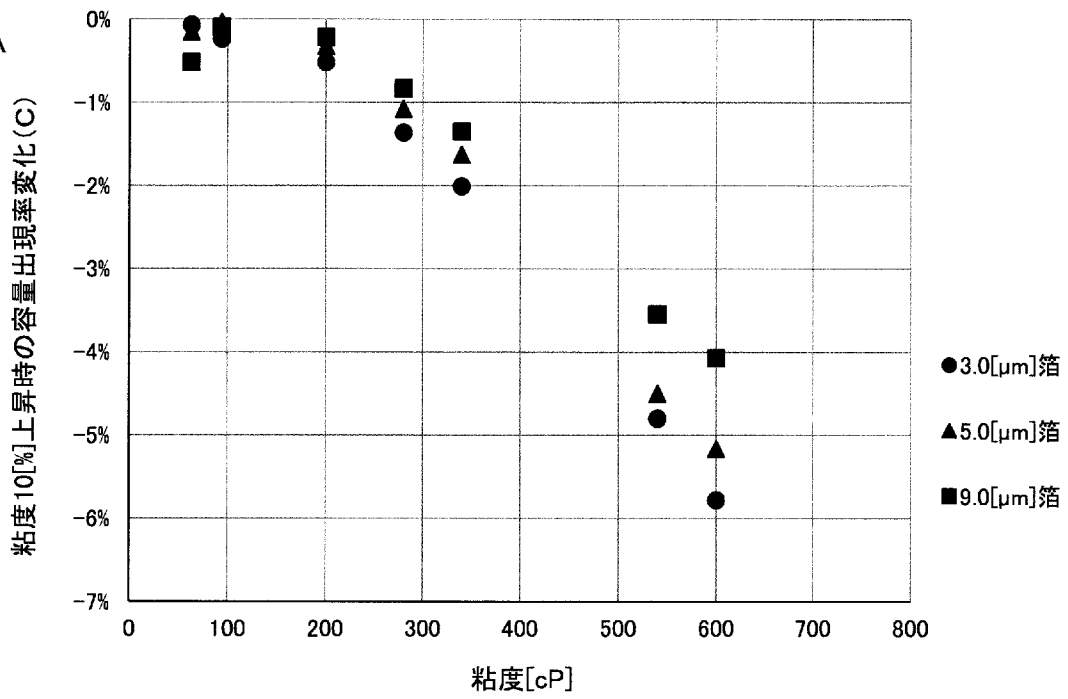
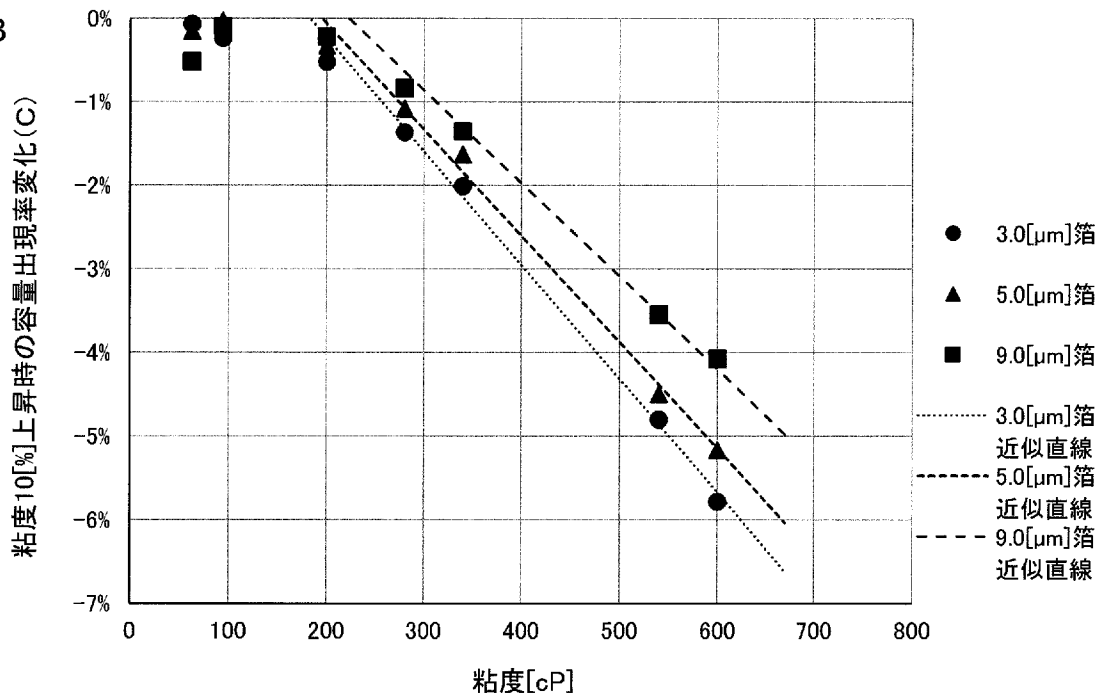


図5 B



[図6]

図 6 A

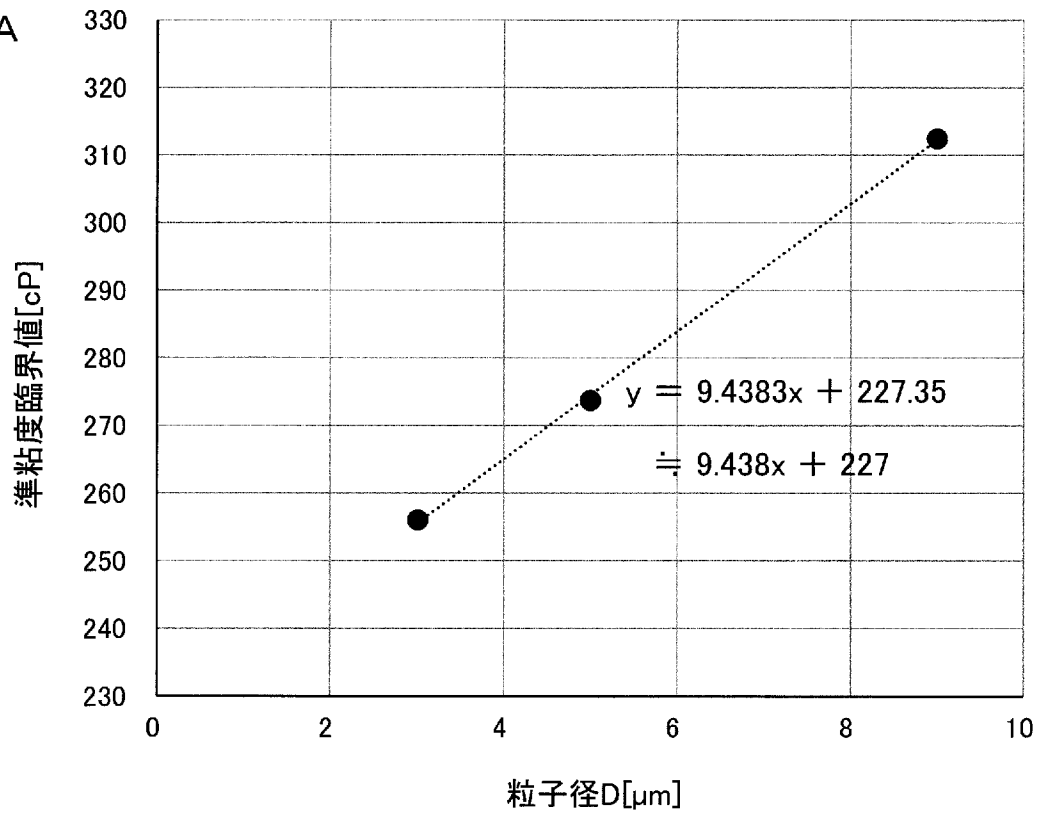
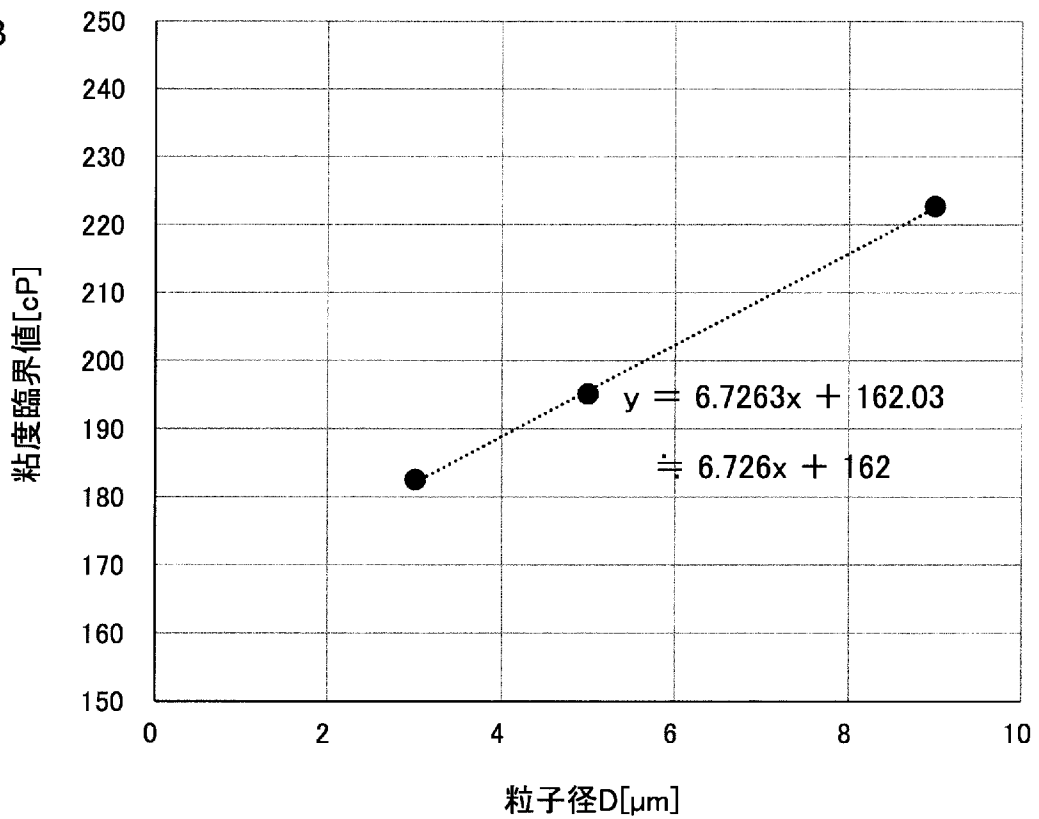


図 6 B



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/022431

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01G 9/035</i> (2006.01)i; <i>H01G 9/052</i> (2006.01)i FI: H01G9/035; H01G9/052 500		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01G9/035; H01G9/052		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2019/026701 A1 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 07 February 2019 (2019-02-07) paragraphs [0019]-[0022], [0037], [0044]-[0057]	1-6
Y	JP 2005-303062 A (RUBYCON CORP.) 27 October 2005 (2005-10-27) paragraphs [0041], [0134], tables 1, 3, fig. 3	1-6
Y	JP 2006-524913 A (HONEYWELL INTERNATIONAL INC.) 02 November 2006 (2006-11-02) paragraphs [0013], [0021], [0029]-[0031]	1-6
A	JP 2008-034257 A (SANYO CHEM. IND. LTD.) 14 February 2008 (2008-02-14) paragraphs [0085]-[0086]	1-6
A	JP 2008-098279 A (TOYO ALUMINIUM KK) 24 April 2008 (2008-04-24) paragraph [0011]	1-6
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 18 August 2022		Date of mailing of the international search report 30 August 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/022431

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2019/026701	A1	07 February 2019	(Family: none)	
JP	2005-303062	A	27 October 2005	US 2007/0121276 A1 paragraphs [0040], [0134], tables 1, 3, fig. 3	
				EP 1760737 A1	
				TW 200534310 A	
				CN 1886811 A	
				KR 10-2007-0005922 A	
JP	2006-524913	A	02 November 2006	US 2005/0014070 A1 paragraphs [0014], [0035], [0044]-[0046]	
				WO 2004/084335 A2	
				EP 1604421 A2	
JP	2008-034257	A	14 February 2008	(Family: none)	
JP	2008-098279	A	24 April 2008	TW 200945388 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01G 9/035(2006.01)i; H01G 9/052(2006.01)i FI: H01G9/035; H01G9/052 500		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01G9/035; H01G9/052 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2019/026701 A1（日立化成株式会社）07.02.2019（2019-02-07） [0019]-[0022], [0037], [0044]-[0057]	1-6
Y	JP 2005-303062 A（ルビコン株式会社）27.10.2005（2005-10-27） [0041], [0134], 第1表, 第3表, 図3	1-6
Y	JP 2006-524913 A（ハネウエル・インターナショナル・インコーポレーテッド） 02.11.2006（2006-11-02） [0013], [0021], [0029]-[0031]	1-6
A	JP 2008-034257 A（三洋化成工業株式会社）14.02.2008（2008-02-14） [0085]-[0086]	1-6
A	JP 2008-098279 A（東洋アルミニウム株式会社）24.04.2008（2008-04-24） [0011]	1-6
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	18.08.2022	国際調査報告の発送日 30.08.2022
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 北原 昂 5D 5381 電話番号 03-3581-1101 内線 3551	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
 PCT/JP2022/022431

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2019/026701	A1	07.02.2019	(ファミリーなし)	
JP	2005-303062	A	27.10.2005	US 2007/0121276 A1 [0040], [0134], 第1表, 第3表, 図3	
				EP 1760737 A1	
				TW 200534310 A	
				CN 1886811 A	
				KR 10-2007-0005922 A	
JP	2006-524913	A	02.11.2006	US 2005/0014070 A1 [0014], [0035], [0044]- [0046]	
				WO 2004/084335 A2	
				EP 1604421 A2	
JP	2008-034257	A	14.02.2008	(ファミリーなし)	
JP	2008-098279	A	24.04.2008	TW 200945388 A	