(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
2024年10月31日(31.10.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/225389 A1

(51) 国際特許分類:
H01G 9/035 (2006.01) *H01G 9/145* (2006.01)
H01G 9/00 (2006.01) *H01G 9/15* (2006.01)
H01G 9/10 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/016279

(22) 国際出願日： 2024年4月25日(25.04.2024)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2023-073416 2023年4月27日(27.04.2023) JP

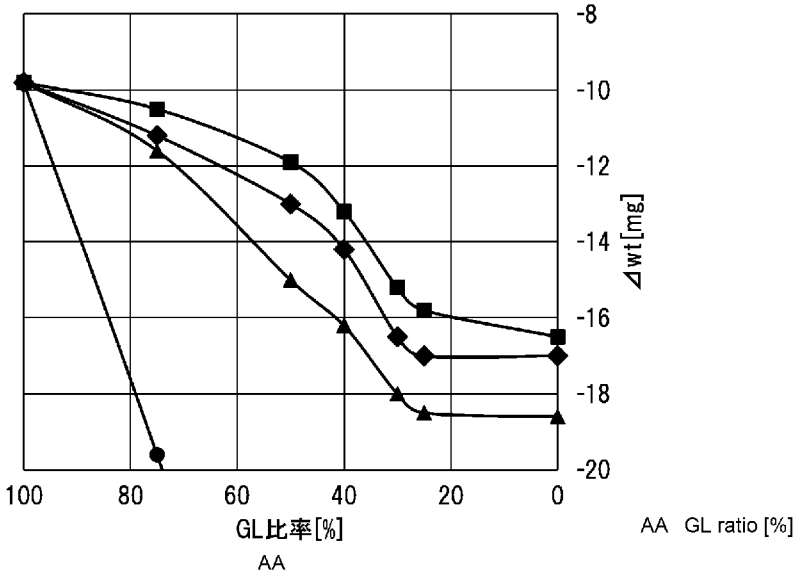
(71) 出願人: 日本ケミコン株式会社 (NIPPON CHEMI-CON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1418605 東京都品川区大崎五丁目６番４号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 佐藤 健太(SATO Kenta); 〒1418605 東京都品川区大崎五丁目６番４号 日本ケミコン株式会社内 Tokyo (JP). 中村 みづき (NAKAMURA Mizuki); 〒1418605 東京都品川区大崎五丁目６番４号 日本ケミコン株式会社内 Tokyo (JP). 前田 哲生(MAEDA Tetsuo); 〒1418605 東京都品川区大崎五丁目６番４号 日本ケミコン株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 木内 光春, 外 (KIUCHI Mitsuharu et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋１丁目６番１３号 虎ノ門吉荒ビルディング５階 Tokyo (JP).

(54) **Title:** SOLID ELECTROLYTE CAPACITOR AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称： 固体電解コンデンサ及びその製造方法



(57) **Abstract:** Provided are an electrolyte capacitor having an enhanced electrolyte loss-preventing effect, and a method for manufacturing the same. An electrolyte layer is interposed between an anode body and a cathode body. The electrolyte layer includes a solid electrolyte layer and an electrolyte. The anode body, the cathode body, and the electrolyte layer are housed in a case, and at least a part of the opening side of the case is covered with a resin member. The electrolyte contains glycerin that accounts for 30 wt% or more of the total amount of solvent.

(57) 要約：電解液の抜け抑制効果を高めた電解コンデンサ及び製造方法を提供する。陽極体と陰極体との間に電解質層を介在させる。電解質層は、固体電解質層と電解液を含む。陽極体、陰極体及び電解質層はケースに収容され、ケースの開口側の少なくとも一部は、樹脂部材で覆われる。電解液は、溶媒全量中の３０ｗｔ％以上を占めるグリセリンを含む。

WO 2024/225389 A1

［続葉有］

(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, CV, 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, MG, MK, MN, MU, 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, 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, CV, 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, ME, 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))

明　細　書

発明の名称 ： 固体電解コンデンサ及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、固体電解質層と電解液とを有する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] 電解コンデンサは、タンタルあるいはアルミニウム等のような弁作用金属を陽極体及び陰極体として備えている。陽極体は、弁作用金属を焼結体あるいはエッチング箔等の形状にすることで拡面化され、拡面化された表面に誘電体皮膜を有する。陽極箔と陰極箔の間には電解液が介在する。

[0003] 電解液は、陽極箔の凹凸面に密接し、真の陰極として機能する。また、電解液は、誘電体皮膜の修復作用を有する。しかしながら、電解液が時間経過とともに電解コンデンサの外部へ抜けてしまう蒸発揮散が起こる。そのため、電解コンデンサはドライアップに向けて経時的に静電容量が低下し、ついには寿命を迎える。

[0004] そこで、陽極体、陰極体及び電解液は有底の外装ケースに収容される。外装ケースの開口は封口体で封止される。封口体は、ブチルゴム等のエラストマーを含み、加締め加工によりケースの開口に密着する。この封口体により、電解液はケース内に閉じ込められ、蒸発揮散量は抑制され、電解コンデンサは長寿命化する。

[0005] 但し、電解液はケース内に完全に閉じ込められるわけではなく、封口体を少しずつ透過して、電解コンデンサの外部に徐々に揮散していく。そこでエラストマーよりも電解液の透過性が低い樹脂層で、封口体の上からケースの開口を覆う場合がある（例えば、特許文献１参照）。この樹脂層によってガスバリア特性が更に高められる。エラストマー層と樹脂層が積層された一個の封口体でケースの開口が封止されている場合もある。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開昭６０－２４５１０６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 近年、電解コンデンサは、例えば車載用途等のように、例えば１７０℃といった高温環境下で用いられることが多くなっている。高温環境下では、電解液が電解コンデンサから抜け易くなるため、高温環境下であっても電解液の抜け量が抑制された電解コンデンサが要望される。

[0008] 本発明は、上記課題を解決するために提案されたものであり、その目的は、電解液の抜け抑制効果を高めた電解コンデンサ及び製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 上記課題を解決すべく、本実施形態の電解コンデンサは、誘電体皮膜を有する陽極体と、前記陽極体と対向する陰極体と、前記陽極体と前記陰極体との間に介在し、固体電解質層と電解液を含む電解質層と、前記陽極体、前記陰極体及び前記電解質層を収容するケースと、前記ケースの開口側の少なくとも一部を覆う樹脂部材と、を備え、前記電解液は、溶媒全量中の３０ｗｔ％以上を占めるグリセリンを含む。

[0010] 前記電解液は、エチレングリコール、スルホラン、ポリエチレングリコール、又はこれらの複数を更に含むようにしてもよい。

[0011] 前記樹脂部材は、エポキシ樹脂又はアクリル樹脂を含むようにしてもよい。

[0012] 前記樹脂部材は、エポキシ樹脂を含むようにしてもよい。

[0013] 前記樹脂部材は、エステル結合がない前記エポキシ樹脂を含むようにしてもよい。

[0014] 前記樹脂部材は、前記エポキシ樹脂に加えて、アミン系硬化剤又はフェノール系硬化剤を含むようにしてもよい。

[0015] 前記固体電解質層は、沸点が１５０℃以上で、水酸基を有する高沸点の液体成分を含むようにしてもよい。

[0016] 前記高沸点の液体成分は、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、ジグリセリン、ポリエチレングリコール又はこれらの複数であるようにしてもよい。

[0017] 上記課題を解決すべく、本実施形態の電解コンデンサの製造方法は、陽極体の表面に誘電体皮膜を形成する工程と、前記陽極体および陰極体との間に固体電解質層を形成する工程と、前記陽極体、前記陰極体及び前記固体電解質層をケースに収容する工程と、前記陽極体、前記陰極体及び前記固体電解質層に、グリセリンが溶媒全量中の３０ｗｔ％以上含まれる電解液を含浸する工程と、前記ケースの開口側の少なくとも一部を樹脂部材で覆う工程と、を含む。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、固体電解コンデンサから電解液が抜ける量を抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]樹脂部材を有する固体電解コンデンサにおいて、電解液の溶媒組成別の抜け量と溶媒中のグリセリン比率との関係を示すグラフである。

[図2]樹脂部材を有する固体電解コンデンサにおいて、電解液の溶媒組成別の抜け量と溶媒中のグリセリン比率との関係を示す一部範囲のグラフである。

[図3]樹脂部材が無い固体電解コンデンサにおいて、電解液の溶媒組成別の抜け量と溶媒中のグリセリン比率との関係を示すグラフである。

[図4]樹脂部材の抜け量と重量変化率の相関関係を示す散布図である。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明を実施する形態について説明する。なお、本発明は、以下に説明する実施形態に限定されるものではない。

[0021] （全体構成）

本実施形態に係る固体電解コンデンサは、誘電体皮膜の誘電分極作用によ

り静電容量を得て、電荷の蓄電及び放電を行う受動素子である。この固体電解コンデンサは、固体電解質層と電解液とが併用された所謂ハイブリッドタイプである。以下、ハイブリッドタイプの固体電解コンデンサを単に固体電解コンデンサと呼ぶ。

[0022] 固体電解コンデンサは、陽極体、陰極体、電解質層及びセパレータを備えている。陽極体は、誘電体皮膜が表面に形成されている。陰極体は、誘電体皮膜に向いて陽極体と対向している。電解質層は、陽極体と陰極体との間に介在して、誘電体皮膜と接触し、固体電解コンデンサの真の陰極となっている。この電解質層は、固体電解質層と電解液とにより成る。セパレータは、陽極体と陰極体との間に介在することで、陽極体と陰極体を隔絶してショートを阻止している。

[0023] 固体電解コンデンサは、一端開口及び他端有底の筒状の外装ケースを有し、陽極体、陰極体、電解質層及びセパレータは、外装ケース内に収容されている。外装ケースの開口端部は、弾性部材及び樹脂部材で覆われている。陽極体には陽極リードが接続され、陰極体には陰極リードが接続されており、陽極リード及び陰極リードは、弾性部材及び樹脂部材を貫通して引き出されている。固体電解コンデンサは、これら陽極リードと陰極リードを介して実装回路に電気的に接続される。

[0024] （陽極体）

このような固体電解コンデンサにおいて、陽極体の基材は、弁作用金属を材料とする。巻回型の固体電解コンデンサでは、陽極体は、弁作用金属を延伸した長尺の帯形状であり、積層型の固体電解コンデンサでは、陽極体は、弁作用金属を延伸した平板、弁作用金属の粉末を平板形に整えた成型体、又は弁作用金属の粉末を焼結した焼結体である。弁作用金属は、アルミニウム、タンタル、ニオブ、酸化ニオブ、チタン、ハフニウム、ジルコニウム、亜鉛、タングステン、ビスマス及びアンチモン等である。純度は、陽極体に関して９９．９％以上が望ましいが、ケイ素、鉄、銅、マグネシウム等の不純物が含まれていてもよい。

[0025] 陽極体の片面又は両面には、拡面層が形成されている。拡面層は、基材にエッチング処理を施したエッチング層、基材に弁作用金属の粉体を焼結した焼結層、又は基材に弁作用金属粒子を蒸着した蒸着層である。即ち、拡面層は、多孔質構造を有し、トンネル状のピット、海綿状のピット、又は密集した粉体若しくは粒子間の空隙により成る。

[0026] トンネル状のエッチングピットは、箔厚み方向に掘り込まれた孔である。このトンネル状のエッチングピットは、典型的には、塩酸等のハロゲンイオンが存在する酸性水溶液中で直流電流を流すことで形成される。海綿状のエッチングピットによって、拡面層は、空間状に細かい空隙が連なり拡がったスポンジ状の層になる。この海綿状のエッチングピットは、塩酸等のハロゲンイオンが存在する酸性水溶液中で交流電流を流すことで形成される。

[0027] 焼結層は、箔体と同種又は異種の弁作用金属の粉末を粉砕法、アトマイズ法、メルトスピニング法、回転円盤法、回転電極法等によって得て、バインダや溶剤によってペースト化し、箔体に塗布及び乾燥させ、真空又は還元雰囲気等で加熱焼結させることにより作製される。アトマイズ法は、水アトマイズ法、ガスアトマイズ法、水ガスアトマイズ法のいずれでも良い。蒸着層は、例えば抵抗加熱式蒸着法又は電子線加熱式蒸着法により作製される。この蒸着層は、箔体と同種又は異種の弁作用金属を抵抗熱や電子線エネルギーによって加熱して蒸発させ、弁作用金属粒子の蒸気を箔体の表面に堆積させることで成膜する。

[0028] 誘電体皮膜は、拡面層の凹凸に沿って、陽極体の片面又は両面に形成されている。誘電体皮膜は、典型的には、陽極体の表層に形成される酸化皮膜であり、陽極体がアルミニウム製であれば、拡面層の表面を酸化させた酸化アルミニウム層である。誘電体皮膜を形成する化成処理では、化成液中で陽極体に対して、所望の耐電圧を目指して電圧印加する。化成液は、ハロゲンイオン不在の溶液であり、例えば、リン酸二水素アンモニウム等のリン酸系の化成液、ホウ酸アンモニウム等のホウ酸系の化成液、アジピン酸アンモニウム等のアジピン酸系の化成液である。

[0029] （陰極体）

陰極体は、巻回型の固体電解コンデンサの場合、弁作用金属を材料として延伸された箔体が好ましい。純度は、陰極体に関して９９％以上が望ましい。陰極体には陽極体と同じく拡面層が形成されてもよいし、拡面層のないプレーン箔を陰極体として用いてもよい。陰極体は、自然酸化皮膜、又は化成処理により形成された薄い酸化皮膜（１～１０Ｖ程度）を有していてもよい。自然酸化皮膜は、陰極体が空気中の酸素と反応することにより形成される。さらに、陰極体には、金属窒化物、金属炭化物、金属炭窒化物からなる層が蒸着法により形成されてもよいし、あるいは表面に炭素を含有した層が形成されてもよい。

[0030] または、陰極体は、積層型の固体電解コンデンサの場合、金属層とカーボン層の積層体が好ましい。陰極体のカーボン層は陽極体に向けて配置される。カーボン層は、ペースト状にして、陽極体上に電解質層を形成された後に電解質層上に塗工し、加熱より硬化させることで形成される。金属層は例えば銀層であり、ペースト状にして、カーボン層の上から塗工し、加熱により硬化させることで形成される。

[0031] （電解質層）

（電解液）

電解液の溶媒は、溶媒全量中の３０ｗｔ％以上の割合でグリセリンを含んで組成される。グリセリン以外の溶媒は、特に限定されず、プロトン性の極性溶媒又は非プロトン性の極性溶媒を用いることができる。プロトン性の極性溶媒として、多価アルコール類、オキシアルコール化合物類などが代表として挙げられ、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール及びポリエチレングリコールである。非プロトン性の極性溶媒としては、スルホン系、ラクトン類などが代表として挙げられ、例えばスルホラン、γ－ブチロラクトン、δ－バレロラクトン、エチレンカーボネート又はプロピレンカーボネートである。

[0032] 樹脂層を備える固体電解コンデンサにおいて、電解液の溶媒が溶媒全量中

の３０ｗｔ％以上の割合でグリセリンを含んで組成されると、グリセリンが溶媒全量中に３０ｗｔ％未満である場合と比べて、電解液が固体電解コンデンサから蒸散する抜け量が大きく改善する。尚、固体電解コンデンサから樹脂層が省かれた場合、３０ｗｔ％を境界とする抜け量の大きな変化は見られず、グリセリンを溶媒全量中の３０ｗｔ％以上にする方策は、樹脂層を備える固体電解コンデンサにおいて有用となる。

[0033] グリセリン以外の溶媒種としては、エチレングリコール、スルホラン、ポリエチレングリコール、又はこれらの２種類以上が好ましく、電解液が固体電解コンデンサから蒸散する抜け量が更に改善する。

[0034] 電解液には、グリセリン及びプロトン性又は非プロトン性の極性液体の他に、電解質が含まれていてもよい。電解質は、典型的には、有機酸の塩、無機酸の塩、又は有機酸と無機酸との複合化合物の塩であり、単独又は２種以上を組み合わせて用いられる。アニオンとなる酸及びカチオンとなる塩基を別々に液体に添加してもよい。

[0035] アニオン成分となる有機酸としては、シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、アジピン酸、安息香酸、トルイル酸、エナント酸、マロン酸、１，６－デカンジカルボン酸、１，７－オクタンジカルボン酸、アゼライン酸、レゾルシン酸、フロログルシン酸、没食子酸、ゲンチシン酸、プロトカテク酸、ピロカテク酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等のカルボン酸や、フェノール類、スルホン酸が挙げられる。また、アニオン成分となる無機酸としては、ホウ酸、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、炭酸、ケイ酸等が挙げられる。有機酸と無機酸の複合化合物としては、ボロジサリチル酸等が挙げられる。

[0036] また、有機酸、無機酸、ならびに有機酸と無機酸の複合化合物の少なくとも１種の塩としては、例えばアンモニウム塩、四級アンモニウム塩、四級化アミジニウム塩、アミン塩、ナトリウム塩、カリウム塩等が挙げられる。四級アンモニウム塩の四級アンモニウムイオンとしては、テトラメチルアンモ

ニウム、トリエチルメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム等が挙げられる。四級化アミジニウム塩としては、エチルジメチルイミダゾリニウム、テトラメチルイミダゾリニウム等が挙げられる。アミン塩としては、一級アミン、二級アミン、三級アミンの塩が挙げられる。一級アミンとしては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン等、二級アミンとしては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、エチルメチルアミン、ジブチルアミン等、三級アミンとしては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、エチルジメチルアミン、エチルジイソプロピルアミン等が挙げられる。

[0037] さらに、電解液には他の添加剤を添加することもできる。添加剤としては、ホウ酸と多糖類（マンニット、ソルビットなど）との錯化合物、ホウ酸と多価アルコールとの錯化合物、ホウ酸エステル、ニトロ化合物（ｏ－ニトロ安息香酸、ｍ－ニトロ安息香酸、ｐ－ニトロ安息香酸、ｏ－ニトロフェノール、ｍ－ニトロフェノール、ｐ－ニトロフェノール、ｐ－ニトロベンジルアルコールなど）、リン酸エステル、アルキルリン酸エステルなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0038] この電解液は、固体電解質層が形成したコンデンサ素子の空隙に含浸させる。コンデンサ素子は、陽極体、陰極体及び電解質層から成るアッセンブリである。電解液の槽内にコンデンサ素子を浸漬することで、電解液を含浸してもよいし、外装ケース内で電解液をコンデンサ素子に含浸させてもよい。含浸工程では、必要に応じて減圧処理や加圧処理を行っても良く、例えばコンデンサ素子内を減圧し、電解液を加圧してもよい。

[0039] （固体電解質層）

固体電解質層は、導電性高分子を含む。導電性高分子は、分子内ドーパント分子によりドーピングされた自己ドープ型の共役系高分子、又は外部ドーパント分子によりドーピングされた外部ドープ型の共役系高分子である。共役系高分子は、π共役二重結合を有するモノマー又はその誘導体を化学酸化重合または電解酸化重合することによって得られる。ドーパント又は外部ド

ーパント分子は、共役系高分子に電子を受け入れやすいアクセプター、もしくは電子を与えやすいドナーであり、これにより導電性高分子は高い導電性を発現する。

[0040] この固体電解質層の存在により、グリセリンを溶媒全量中の３０ｗｔ％以上の割合にすることができる。即ち、溶媒全量中の３０ｗｔ％以上の割合をグリセリンが占める電解液は、高粘度になるために、比抵抗が高い。しかし、固体電解質層は、電解液の比抵抗の高さを相殺して、固体電解コンデンサの内部抵抗に対する電解液の影響を小さくできるほど、高導電性を有する。

[0041] 共役系高分子としては、公知のものを特に限定なく使用することができる。例えば、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリフラン、ポリアニリン、ポリアセチレン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリアセン、ポリチオフェンビニレンなどが挙げられる。これら共役系高分子は、単独で用いられてもよく、２種類以上を組み合わせても良く、更に２種以上のモノマーの共重合体であってもよい。

[0042] 上記の共役系高分子の中でも、チオフェン又はその誘導体が重合されて成る共役系高分子が好ましく、３，４－エチレンジオキシチオフェン（すなわち、２，３－ジヒドロチエノ［３，４－ｂ］［１，４]ジオキシン）、３－アルキルチオフェン、３－アルコキシチオフェン、３－アルキル－４－アルコキシチオフェン、３，４－アルキルチオフェン、３，４－アルコキシチオフェン又はこれらの誘導体が重合された共役系高分子が好ましい。チオフェン誘導体としては、３位と４位に置換基を有するチオフェンから選択された化合物が好ましく、チオフェン環の３位と４位の置換基は、３位と４位の炭素と共に環を形成していても良い。アルキル基やアルコキシ基の炭素数は１～１６が適している。

[0043] 特に、ＥＤＯＴと呼称される３，４－エチレンジオキシチオフェンの重合体、即ち、ＰＥＤＯＴと呼称されるポリ（３，４－エチレンジオキシチオフェン）が特に好ましい。また、３，４－エチレンジオキシチオフェンに置換基が付加されていてもよい。例えば、置換基として炭素数が１～５のアルキ

ル基が付加されたアルキル化エチレンジオキシチオフェンが用いられてもよい。アルキル化エチレンジオキシチオフェンとしては、例えば、メチル化エチレンジオキシチオフェン（すなわち、２－メチル－２，３－ジヒドロ－チエノ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ジオキシン）、エチル化エチレンジオキシチオフェン（すなわち、２－エチル－２，３－ジヒドロ－チエノ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ジオキシン）、ブチル化エチレンジオキシチオフェン（すなわち、２－ブチル－２，３－ジヒドロ－チエノ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ジオキシン）、２－アルキル－３，４－エチレンジオキシチオフェンなどが挙げられる。

[0044] ドーパントは、公知のものを特に限定なく使用することができる。ドーパントは、単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。また、高分子又は単量体を用いてもよい。例えば、ドーパントとしては、ポリアニオン、ホウ酸、硝酸、リン酸などの無機酸、酢酸、シュウ酸、クエン酸、酒石酸、スクアリン酸、ロジゾン酸、クロコン酸、サリチル酸、ｐ－トルエンスルホン酸、１，２－ジヒドロキシ－３，５－ベンゼンジスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ボロジサリチル酸、ビスオキサレートボレート酸、スルホニルイミド酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、プロピルナフタレンスルホン酸、ブチルナフタレンスルホン酸などの有機酸が挙げられる。

[0045] ポリアニオンは、例えば、置換若しくは未置換のポリアルキレン、置換若しくは未置換のポリアルケニレン、置換若しくは未置換のポリイミド、置換若しくは未置換のポリアミド、置換若しくは未置換のポリエステルであって、アニオン基を有する構成単位のみからなるポリマー、アニオン基を有する構成単位とアニオン基を有さない構成単位とからなるポリマーが挙げられる。具体的には、ポリアニオンとしては、ポリビニルスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリアリルスルホン酸、ポリアクリルスルホン酸、ポリメタクリルスルホン酸、ポリ（２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸）、ポリイソプレンスルホン酸、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、

ポリマレイン酸などが挙げられる。

[0046] 固体電解質層内には、ヒドロキシ基を有し、沸点が１５０℃以上の高沸点の液体成分が含まれていてもよい。この高沸点の液体成分は、誘電体皮膜の化成性を向上させ、固体電解コンデンサの耐電圧を高める。ヒドロキシ基を有し、沸点が１５０℃以上の高沸点の液体成分としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、ジグリセリン、ポリエチレングリコール、又はこれらの２種以上の組み合わせが挙げられる。

[0047] ここで、導電性高分子を、導電性高分子液を陽極体、セパレータ、若しくはこれらの両方、若しくは更に陰極体、又はコンデンサ素子に含浸させて乾燥させることにより付着させる方法を採ってもよい。導電性高分子液は、導電性高分子が分散媒又は溶媒に分散又は溶解した分散液又は溶液である。そして、ヒドロキシ基を有し、沸点が１５０℃以上の高沸点の液体成分は、この導電性高分子液の分散媒又は溶媒を兼ねてもよい。乾燥工程で導電性高分子液を揮発させても、この高沸点の液体成分は固体電解質層に残留させることができる。

[0048] （セパレータ）

セパレータは、クラフト、マニラ麻、エスパルト、ヘンプ、レーヨン等のセルロースおよびこれらの混合紙、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、それらの誘導体などのポリエステル系樹脂、ポリテトラフルオロエチレン系樹脂、ポリフッ化ビニリデン系樹脂、ビニロン系樹脂、脂肪族ポリアミド、半芳香族ポリアミド、全芳香族ポリアミド等のポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、トリメチルペンテン樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂等があげられ、これらの樹脂を単独で又は混合して用いることができる。尚、固体電解質層によって陽極体及び陰極体を絶縁することができ、また固体電解質層がセパレータ無しで形状を保持できる場合、セパレータは排除することができる。

[0049] （弾性部材）

弾性部材は、外装ケースの開口端部を封口する。外装ケースは金属製であり、例えばアルミニウム、アルミニウムやマンガンを含有するアルミニウム合金、又はステンレス製である。この外装ケースの開口端部に弾性部材を挿嵌し、外装ケースを内側に折り曲げる加締め加工により弾性部材を密着させる。この弾性部材は、弾性力により加締められた外装ケースと密着し、弾性部材と外装ケースの間からの電解液の抜けを抑制できる。尚、弾性部材を有さず、樹脂部材で外装ケースの開口側を覆ってもよい。

[0050] 弾性部材は、エラストマーを含む。エラストマーは、ブチルゴムとも呼ばれるイソブチレンイソプレンゴム、ＥＰＤＭとも呼ばれるエチレンプロピレンジエンゴム、スチレンブタジエンゴム、イソプレンゴム、フッ素ゴム、アクリルゴム、ニトリルゴム、天然ゴムが挙げられる。これらエラストマーは、樹脂加硫、過酸化物加硫、硫黄加硫、キノイド加硫及びポリオール加硫等の加硫にて作製され、また熱可塑性エラストマーも挙げられる。エラストマーは、１種又は２種以上が用いられてもよい。

[0051] 加硫剤としては、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、２，５ジメチル－２，５ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキサン、アルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂類等が挙げられる。また、架橋促進剤には、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、過酸化鉛、ジベンゾチアジル、ジスルフィド、１，２－ポリブタジエン、トリアリルシアヌレートメタクリル酸及びアクリル酸の金属塩及びエステルステアリン酸Ｎ，Ｎ’－メタフェニルレンジマレインシド等が挙げられる。これら加硫剤と架橋促進剤の単独又は複数を組み合わせ、またエラストマーの種類ごとに選択されることにより、エラストマーの初期の架橋密度を調整できる。

[0052] この弾性部材には、エラストマーの他、カーボン及び無機充填剤が含まれるようにしてもよい。カーボン及び無機充填剤が添加されると、エラストマーが開裂し難くなり、弾性部材の軟化が抑えられる。無機充填剤としては、タルク、マイカ、シリカ、カオリン、チタニア、アルミナ及びこれらの混合が挙げられ、扁平形状を有するタルクやマイカ等が好ましい。扁平形状を有

する無機充填剤は、架橋が促進され、架橋密度を調整するために好適である。また、弾性部材は、エラストマー層の他、硬質合成樹脂板又は金属板を有し、エラストマー層と硬質合成樹脂板又は金属板の積層体であってもよい。

[0053] （樹脂部材）

樹脂部材は、外装ケースの開口側を覆い、電解液の蒸散を抑制する。また、樹脂部材は、リフロー工程時等において断熱層となり、固体電解コンデンサの耐熱性を高める。樹脂部材は、弾性部材の外面を覆うように設置されていることが好ましく、弾性部材を透過する電解液の蒸散を抑制することができる。その他、樹脂部材は、弾性部材に備えられ、エラストマー層と共に積層されていてもよい。この樹脂部材は、外装ケースの開口全面を覆わず、陽極リード及び陰極リードの引き出し領域等のように、一部非被覆の領域が存在していてもよい。

[0054] この樹脂部材は、弾性部材を設置した後、弾性部材の外面に液状状態で流し込み、固化させることで、外装ケースの開口側に形成する。樹脂部材の樹脂材料は、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂及び紫外線硬化樹脂等が挙げられる。具体的には、樹脂材料は、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、アリル樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエチレンテレフタラート樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂、ポリアミド樹脂、アルキッド系樹脂及びウレタン樹脂等が挙げられる。エポキシ樹脂は、酸無水物を用いた二液混合型のエポキシ樹脂であってもよいし、一液型のエポキシ樹脂であってもよい。

[0055] この中でも、樹脂部材の樹脂材料としては、エポキシ樹脂が好ましい。エポキシ樹脂は、合成樹脂の区分でも熱硬化型樹脂又は紫外線硬化樹脂に属し、熱可塑性樹脂のように熱で軟化せず、高温環境下に晒されても溶解しない。そして、熱硬化型樹脂の中でもエポキシ樹脂、シリコン樹脂及びアリル樹脂等は、１５０℃以上の耐熱性を有する。この中でも、エポキシ樹脂は、ガスバリア性も兼ね備え、導電性高分子の酸化劣化を抑制する。

[0056] 樹脂部材の樹脂材料は、エポキシ樹脂の中でも、化学構造中にエステル結

合がないエポキシ樹脂が好ましい。電解液中には意図的又は生産工程中に混入する水が存在する。エポキシ樹脂が化学構造中にエステル結合を有する場合、電解液が樹脂部材に触れたときに、エステル結合と水とが反応し、エポキシ樹脂が加水分解する。また、電解液中にヒドロキシ基を有する化合物が存在すると、加水分解により生成されたカルボニル基とこの化合物とがエステル化反応を引き起こす。水やヒドロキシ基を有する化合物と反応したエポキシ樹脂は、固体電解コンデンサ中の電解液に溶出し、固体電解コンデンサのＥＳＲを増大させてしまう。従って、樹脂部材の樹脂材料は、エポキシ樹脂の中でも、化学構造中にエステル結合がないエポキシ樹脂が好ましい。

[0057] 化学構造中にエステル結合がないエポキシ樹脂としては、アミン系硬化エポキシ樹脂及びフェノール系硬化エポキシ樹脂が挙げられる。アミン系硬化エポキシ樹脂は、アミン系硬化剤で硬化したエポキシ樹脂であり、化学構造中にアミン系硬化剤とエポキシ樹脂を含む。フェノール系硬化エポキシ樹脂は、フェノール系硬化剤で硬化したエポキシ樹脂であり、化学構造中にフェノール系硬化剤とエポキシ樹脂を含む。アミン系硬化エポキシ樹脂は、アミノ基とエポキシ基が反応して結合することで生成され、エーテル結合を有し、エステル結合がない。フェノール系硬化エポキシ樹脂は、フェノール性ヒドロキシ基とエポキシ基が反応して結合することで生成され、エーテル結合を有し、エステル結合がない。

[0058] フェノール系硬化エポキシ樹脂及びアミン系硬化エポキシ樹脂に含まれるエポキシ樹脂は、末端に反応性のエポキシ基を二個以上有するエポキシオリゴマーである。このエポキシ樹脂は、酸無水物硬化剤の付加反応によってエポキシ樹脂分子相互間を橋かけして液状物から固形樹脂に変化する。エポキシ樹脂としては、典型的にはビスフェノールＡとエピクロロヒドリンの縮合物であるビスフェノールＡジグリシジルエーテルが挙げられる。エポキシ樹脂としては、その他のグリシジル型エポキシ樹脂、及び３，４－エポキシシクロヘキシルメチル－３’，４’－エポキシシクロヘキサンカルボキシレート等の脂環族エポキサイドが挙げられる。

[0059] グリシジル型エポキシ樹脂としては、ビスフェノール類をグリシジル化したビスフェノール型が挙げられる。ビスフェノール類は、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＡＤ、ビスフェノールＳ、テトラメチルビスフェノールＡ、テトラメチルビスフェノールＦ、テトラメチルビスフェノールＡＤ、テトラメチルビスフェノールＳ、テトラブロモビスフェノールＡ、テトラクロロビスフェノールＡ、テトラフルオロビスフェノールＡ等が挙げられる。

[0060] また、グリシジル型エポキシ樹脂としては、２価フェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂が挙げられる。２価フェノール類は、ビフェノール、ジヒドロキシナフタレン、９，９－ビス（４－ヒドロキシフェニル）フルオレン等が挙げられる。

[0061] また、グリシジル型エポキシ樹脂としては、トリスフェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂が挙げられる。トリフェノール類としては、１，１，１－トリス（４－ヒドロキシフェニル）メタン、４，４－（１－（４－（１－（４－ヒドロキシフェニル）－１－メチルエチル）フェニル）エチリデン）ビスフェノール等が挙げられる。

[0062] また、グリシジル型エポキシ樹脂としては、テトラキスフェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂が挙げられる。テトラキスフェノール類としては、１，１，２，２－テトラキス（４－ヒドロキシフェニル）エタン等が挙げられる。

[0063] また、グリシジル型エポキシ樹脂としては、ノボラック類をグリシジル化したノボラック型エポキシ樹脂が挙げられる。ノボラック類は、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、ビスフェノールＡノボラック、臭素化フェノールノボラック、臭素化ビスフェノールＡノボラック等が挙げられる。

[0064] また、グリシジル型エポキシ樹脂としては、多価フェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂、グリセリンやポリエチレングリコール等の多価アルコールをグリシジル化した脂肪族エーテル型エポキシ樹脂が挙げられる。

[0065] また、グリシジル型エポキシ樹脂としては、ヒドロキシカルボン酸をグリシジル化したエーテルエステル型エポキシ樹脂、ポリカルボン酸をグリシジル化したエステル型エポキシ樹脂、アミン化合物のグリシジル化物やアミン型エポキシ樹脂が挙げられる。ヒドロキシカルボン酸としては、ｐ－オキシ安息香酸、β－オキシナフトエ酸等が挙げられる。ポリカルボン酸としては、フタル酸、テレフタル酸等が挙げられる。アミン化合物としては、４，４－ジアミノジフェニルメタン、ｍ－アミノフェノールが挙げられる。アミン型エポキシ樹脂としては、トリグリシジルイソシアヌレート等が挙げられる。

[0066] フェノール系硬化エポキシ樹脂に含まれるフェノール系硬化剤としては、二官能フェノール類及び多官能フェノール類等が挙げられる。二官能フェノール類としては、ヒドロキノン、レゾルシノール、ビスフェノールＦ、ビフェノール、テトラブロモビスフェノールＡ及びナフタレンジオール等が挙げられる。多官能フェノール類としては、例えばフェノールノボラック樹脂が挙げられる。

[0067] アミン系硬化エポキシ樹脂に含まれるアミン系硬化剤としては、脂肪族ポリアミン、芳香族ポリアミン及び変性アミン等が挙げられる。脂肪族ポリアミンとしては、ジエチレントリアミン及びトリエチレンテトラミン等が挙げられる。芳香族ポリアミンとしては、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン等が挙げられる。変性アミンとしては、アミンアダクト及びケチミン等が挙げられる。

実施例

[0068] 以下、実施例に基づいて固体電解コンデンサをさらに詳細に説明する。なお、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

[0069] （実施例１乃至１８）

各種の固体電解コンデンサを作製した。各種固体電解コンデンサは次の点で共通している。まず、アルミニウム箔を用いて陽極体及び陰極体を作製した。陽極体及び陰極体は、両方とも交流エッチングにより拡面化し、海綿状

のエッチングピットを形成した。陽極体及び陰極体には化成処理により箔の表面に誘電体皮膜を形成した。陽極体に対する化成処理の工程では、６６Ｖの化成電圧に到達させた後、１０分間保持した。陰極体に対する化成処理の工程では、３Ｖの化成電圧に到達させた後、１０分間保持した。

[0070] これら陽極体及び陰極体の各々にリード線を接続し、マニラ紙のセパレータを介して陽極箔と陰極箔を対向させて巻回した。巻回体は、直径１０ｍｍ及び高さ１０ｍｍである。巻回体に対して、液温９０℃のリン酸二水素アンモニウム水溶液内で５６．５Ｖの印加電圧及び１０ｍＡの電流密度の条件で１０分間通電することで、修復化成が行われた。

[0071] 巻回体には、最初に導電性高分子液を含浸させた。導電性高分子液は、ポリスチレンスルホン酸（ＰＳＳ）がドープされたポリ（３，４－エチレンジオキシチオフェン）（ＰＥＤＯＴ／ＰＳＳ）を分散させてある。ＰＥＤＯＴ／ＰＳＳは、導電性高分子液全体に対して１．２ｗｔ％の割合で添加されている。また、導電性高分子液には、当該導電性高分子分散液に対して１０ｗｔ％の割合でエチレングリコールが添加されている。室温及び－０．３ＭＰａの減圧環境において、１０分間、この導電性高分子液を巻回体に含浸させた。

[0072] 巻回体を導電性高分子液から引き上げた後は、更に１５０℃の温度環境下で３０分静置することで、巻回体を乾燥させた。これにより、陽極体の誘電体皮膜上に導電性高分子とエチレングリコールを含む電解質層が形成された。

[0073] 次に、巻回体に電解液を含浸させた。室温及び－０．３ＭＰａの減圧環境において、１０分間、電解液を巻回体に含浸させた。これにより陽極体、陰極体、セパレータ及び電解質層により成るコンデンサ素子が作成された。コンデンサ素子は、外装ケース内に収容し、外装ケースの開口端部を弾性部材で封口した。弾性部材と外装ケースとは加締め加工により密着させた。弾性部材は、ブチルゴム製である。

[0074] 弾性部材で外装ケースを封口した後、弾性部材の外面に樹脂を流し込んで

固化させることで、弾性部材の外面を覆うように樹脂部材を形成した。流し込んだ樹脂は、化学構造中にエステル結合がないアミン系硬化エポキシ樹脂である。

[0075] 各種固体電解コンデンサは、電解液の溶媒が異なる。尚、電解液全量に対して５ｗｔ％のアゼライン酸アンモニウムが添加されている点については、各種固体電解コンデンサで共通である。

[0076] 各種固体電解コンデンサのうち、第１のグループについては、電解液の溶媒がグリセリンとエチレングリコールで組成されており、溶媒中のグリセリンの比率が異なる。各種固体電解コンデンサのうち、第２のグループについては、電解液の溶媒がグリセリンとスルホランで組成されており、溶媒中のグリセリンの比率が異なる。各種固体電解コンデンサのうち、第３のグループについては、電解液の溶媒がグリセリンとポリエチレングリコールで組成されており、溶媒中のグリセリンの比率が異なる。第４のグループについては、電解液の溶媒がグリセリンとγ－ブチロラクトンで組成されており、溶媒中のグリセリンの比率が異なる。

[0077] 各種固体電解コンデンサは、１７０℃の温度下で５６０時間放置され、放置前後の重量差により、電解液の抜け量が測定された。各種固体電解コンデンサに係る電解液の抜け量を下表１乃至４に示す。

[0078] （表１）

	溶媒中のグリセリン比率[wt%]	他の溶媒種	抜け量[mg]	重量変化率[%]
実施例1	100	エチレングリコール	9.8	1.92
実施例2	75		10.5	-
実施例3	50		11.9	-
実施例4	40		13.2	4.18
実施例5	30		15.2	5.12
比較例1	25		15.8	5.52
比較例2	0		16.5	5.90

[0079] （表２）

	溶媒中の グリセリン比率[wt%]	他の溶媒種	抜け量[mg]
実施例6	100	スルホラン	9.8
実施例7	75		11.6
実施例8	50		15
実施例9	40		16.2
実施例10	30		18
比較例3	25		18.3
比較例4	0		18.6

[0080] （表３）

	溶媒中の グリセリン比率[wt%]	他の溶媒種	抜け量[mg]
実施例11	100	ポリエチレングリコール	9.8
実施例12	75		11.2
実施例13	50		13
実施例14	40		14.2
実施例15	30		16.5
比較例5	25		17
比較例6	0		17

[0081] （表４）

	溶媒中の グリセリン比率[wt%]	他の溶媒種	抜け量[mg]
実施例16	100	γ－ブチロラクトン	9.8
実施例17	75		19.6
実施例18	50		30
比較例7	25		43.8
比較例8	0		62.3

[0082] 上表１乃至４に基づき、電解液の溶媒組成別の抜け量と溶媒中のグリセリン比率との関係を図１及び図２のグラフに示す。図１及び図２において、四角印のプロットはエチレングリコールを含む第１グループであり、三角印のプロットはスルホランを含む第２グループであり、菱形印のプロットはポリエチレングリコールを含む第３グループであり、丸印のプロットはγ－ブチロラクトンを含む第４グループである。図２は、図１のグラフのうち、８ｍｇから２０ｍｇの抜け量の範囲を拡大して示してある。

[0083] 表１乃至４並びに図１及び図２に示すように、ケースの開口側の少なくとも一部を樹脂部材で覆った場合、電解液の溶媒中のグリセリン比率が３０ｗｔ％を境界にしてグリセリン比率が低い範囲では、電解液の抜け量が多くなり、３０ｗｔ％を境にしてグリセリン比率が高い範囲では、電解液の抜け量が抑制されている。この傾向は、電解液の溶媒がグリセリンとエチレングリコール、スルホラン又はポリエチレングリコールとで組成されている場合に顕著であることが確認された。

[0084] しかも、電解液の溶媒がグリセリンとエチレングリコール、スルホラン又はポリエチレングリコールとで組成されている場合、電解液の抜け量は特に少なく抑えられている。

[0085] ここで、参考例となる各種の固体電解コンデンサを作製し、電解液の抜け量を測定した。参考例となる各種の固体電解コンデンサは、樹脂部材が省かれている点を除き、電解液の組成を含め、各実施例及び各比較例と同じであ

る。この参考例となる各種の固体電解コンデンサを１７０℃の温度下で５６０時間放置し、放置前後の重量差により、電解液の抜け量を測定した結果を図３に示す。

[0086] 図３は、参考例の電解液の溶媒組成別の抜け量と溶媒中のグリセリン比率との関係を示すグラフであり、四角印のプロットはエチレングリコールを含む第１グループであり、三角印のプロットはスルホランを含む第２グループであり、菱形印のプロットはポリエチレングリコールを含む第３グループであり、丸印のプロットはγ－ブチロラクトンを含む第４グループである。

[0087] 図３に示すように、樹脂部材が省かれている場合には、電解液の抜け量の傾向が変わる特定のグリセリン比率はなく、グリセリン比率に沿った電解液の抜け量となる。従って、ケースの開口側の少なくとも一部を樹脂部材で覆った場合、電解液の溶媒中のグリセリン比率を３０ｗｔ％以上にすると、固体電解コンデンサの電解液の抜け量が大きく抑制されることが確認された。

[0088] （実施例１９乃至２４）

実施例１乃至１８では、樹脂部材として、化学構造中にエステル結合がないアミン系硬化エポキシ樹脂を用いた。次に、樹脂部材の種類を変えて、各種樹脂部材と各種電解液の溶媒の組み合わせに係る重量変化率を測定した。

[0089] 実施例１９乃至２１並びに比較例９及び１０には、樹脂部材として、化学構造中にエステル結合を有する酸無水物系硬化エポキシ樹脂が用いられた。実施例１９乃至２１並びに比較例９及び１０の電解液の溶媒はグリセリンとエチレングリコールで組成されており、溶媒中のグリセリンの比率が異なる。実施例１９は、溶媒の全てがグリセリンであり、実施例２０は、グリセリンが溶媒中に４０ｗｔ％含まれており、実施例２１は、グリセリンが溶媒中に３０ｗｔ％含まれており、比較例９は、グリセリンが溶媒中に２５ｗｔ％含まれており、比較例１０は、溶媒の全てがエチレングリコールである。

[0090] 実施例２２乃至２４並びに比較例１１及び１２には、樹脂部材としてアクリル樹脂が用いられた。実施例２２乃至２４並びに比較例１１及び１２の電解液の溶媒はグリセリンとエチレングリコールで組成されており、溶媒中の

グリセリンの比率が異なる。実施例２２は、溶媒の全てがグリセリンであり、実施例２３は、グリセリンが溶媒中に４０ｗｔ％含まれており、実施例２４は、グリセリンが溶媒中に３０ｗｔ％含まれており、比較例１１は、グリセリンが溶媒中に２５ｗｔ％含まれており、比較例１２は、溶媒の全てがエチレングリコールである。

[0091] 重量変化率は、樹脂部材に吸収された電解液により変化した樹脂部材の重量である。１７０℃の温度環境下において、０．５ｇの樹脂部材を５ｍＬの電解液の溶媒に浸漬し、４８時間静置した。４８時間後、樹脂部材を電解液の溶媒から取り出して表面から余分な液を拭き取り、樹脂部材の浸漬後重量を測定した。予め、この４９時間の浸漬試験の前にも樹脂部材の初期重量を測定した。そして、浸漬後重量から初期重量を差し引き、差分値の初期重量に対する百分率を重量変化率として算出した。

[0092] ここで、この重量変化率は、電解液の抜け量と高い相関関係を有する。上表１に示すように、実施例１、４及び５並びに比較例１及び２の抜け量と共に重量変化率を測定した。図４は、実施例１、４及び５並びに比較例１及び２の抜け量と共に重量変化率をプロットした散布図である。図４に示すように、重量変化率と電解液の抜け量と高い相関関係を有するものである。即ち、重量変化率により、電解液の抜け量を確認することができる。

[0093] 下表５に、実施例１、４及び５、実施例１９乃至２４、並びに比較例９乃至１２の重量変化率を示す。

（表５）

	重量変化率[%]				
樹脂部材	グリセリン100%	グリセリン40%	グリセリン30%	グリセリン25%	グリセリン0%
アミン系硬化エポキシ樹脂	実施例1 1．92	実施例4 4．18	実施例5 5．12	比較例1 5．52	比較例2 5．90
酸無水物系硬化エポキシ樹脂	実施例19 3．09	実施例20 4．89	実施例21 5．53	比較例9 5．78	比較例10 6．12
アクリル樹脂	実施例22 5．76	実施例23 13．6	実施例24 15．6	比較例11 18．3	比較例12 27．7

[0094] 上表５に示すように、樹脂部材として酸無水物系硬化エポキシ樹脂又はアクリル樹脂等の各種樹脂を用いた場合であっても、溶媒中のグリセリン比率が３０ｗｔ％を境界にして、グリセリン比率が低い範囲では重量変化率が高くなり、グリセリン比率が高い範囲では重量変化率が低くなっている。電解液の抜け量と高い相関関係を有するから、換言すると、樹脂部材として酸無水物系硬化エポキシ樹脂又はアクリル樹脂等の各種樹脂を用いた場合であっても、溶媒中のグリセリン比率が３０ｗｔ％を境界にして、グリセリン比率が低い範囲では抜け量が多くなり、グリセリン比率が高い範囲では抜け量が少なくなる。

[0095] 従って、ケースの開口側の少なくとも一部を樹脂部材で覆った場合、電解液の溶媒中のグリセリン比率が３０ｗｔ％以上にすると、樹脂部材の種類によらず、固体電解コンデンサの電解液の抜け量が大きく抑制されることが確認された。

[0096] 更に、上表５に示すように、アクリル樹脂の重量変化率に比べ、２種のエポキシ樹脂の重量変化率は、約３分の１に収まっている。これにより、ケースの開口側の少なくとも一部を樹脂部材で覆うとき、電解液の溶媒中に３０ｗｔ％以上のグリセリンを含有させるとともに、樹脂部材をエポキシ樹脂とすることで、固体電解コンデンサの電解液の抜け量が更に大きく抑制される

ことが確認された。

[0097] また、上表５に示すように、アミン系硬化エポキシ樹脂と酸無水物系硬化エポキシ樹脂の重量変化率を比べると、アミン系硬化エポキシ樹脂が更に良好である。アミン系硬化エポキシ樹脂はエステル結合がない化学構造を有し、酸無水物系硬化エポキシ樹脂はエステル結合を有する化学構造を有する。これにより、ケースの開口側の少なくとも一部を樹脂部材で覆うとき、電解液の溶媒中に３０ｗｔ％以上のグリセリンを含有させるとともに、樹脂部材をエステル結合がないエポキシ樹脂とすることで、固体電解コンデンサの電解液の抜け量が最も大きく抑制されることが確認された。

請求の範囲

[請求項1] 誘電体皮膜を有する陽極体と、

前記陽極体と対向する陰極体と、

前記陽極体と前記陰極体との間に介在し、固体電解質層と電解液を含む電解質層と、

前記陽極体、前記陰極体及び前記電解質層を収容するケースと、

前記ケースの開口側の少なくとも一部を覆う樹脂部材と、

を備え、

前記電解液は、溶媒全量中の３０ｗｔ％以上を占めるグリセリンを含むこと、

を特徴とする固体電解コンデンサ。

[請求項2] 前記電解液は、エチレングリコール、スルホラン、ポリエチレングリコール、又はこれらの複数を更に含むこと、

を特徴とする請求項１記載の固体電解コンデンサ。

[請求項3] 前記樹脂部材は、エポキシ樹脂又はアクリル樹脂を含むこと、

を特徴とする請求項１又は２記載の固体電解コンデンサ。

[請求項4] 前記樹脂部材は、エポキシ樹脂を含むこと、

を特徴とする請求項３記載の固体電解コンデンサ。

[請求項5] 前記樹脂部材は、エステル結合がない前記エポキシ樹脂を含むこと、

を特徴とする請求項４記載の固体電解コンデンサ。

[請求項6] 前記樹脂部材は、前記エポキシ樹脂に加えて、アミン系硬化剤又はフェノール系硬化剤を含むこと、

を特徴とする請求項４記載の固体電解コンデンサ。

[請求項7] 前記固体電解質層は、沸点が１５０℃以上で、水酸基を有する高沸点の液体成分を含むこと、

を特徴とする請求項１又は２記載の固体電解コンデンサ。

[請求項8] 前記高沸点の液体成分は、エチレングリコール、ジエチレングリコ

ール、グリセリン、ジグリセリン、ポリエチレングリコール又はこれらの複数であること、

を特徴とする請求項７記載の固体電解コンデンサ。

[請求項9] 陽極体の表面に誘電体皮膜を形成する工程と、

前記陽極体および陰極体との間に固体電解質層を形成する工程と、

前記陽極体、前記陰極体及び前記固体電解質層をケースに収容する工程と、

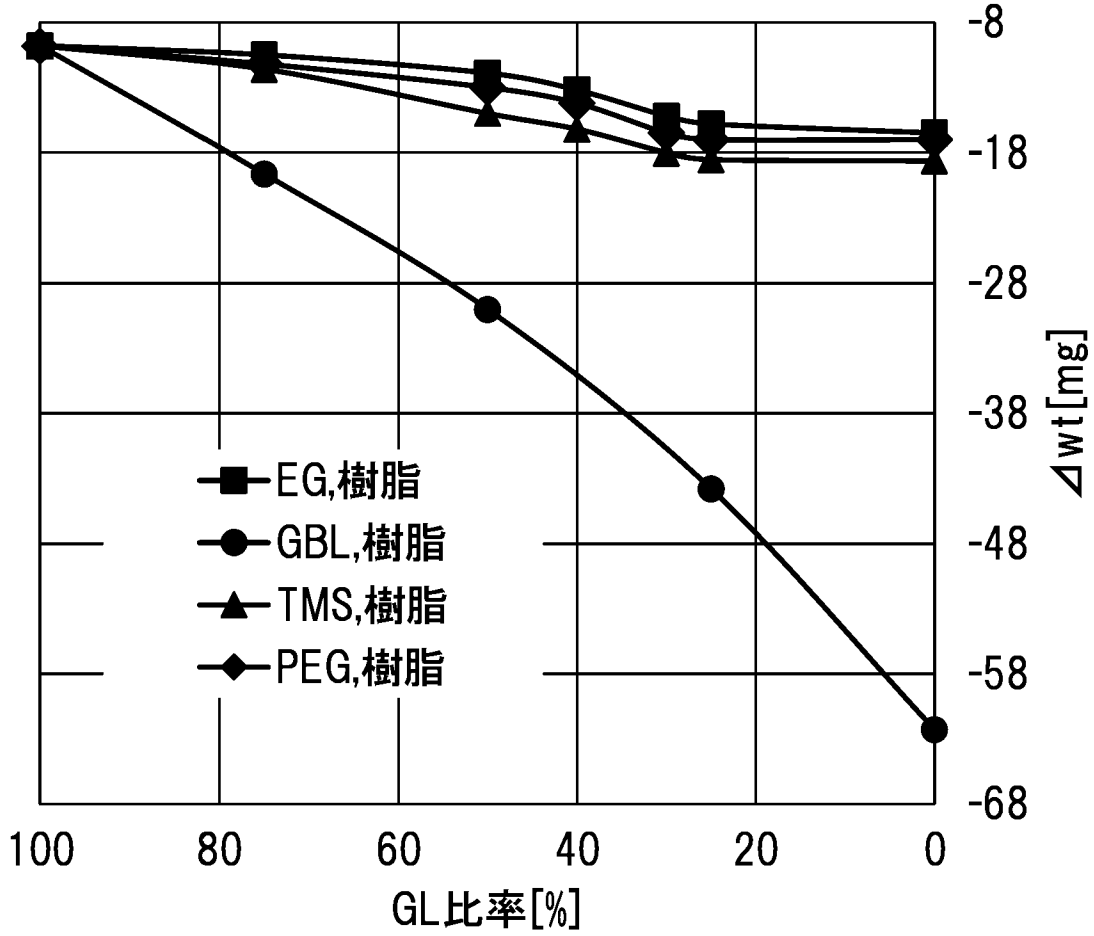
前記陽極体、前記陰極体及び前記固体電解質層に、グリセリンが溶媒全量中の３０ｗｔ％以上含まれる電解液を含浸する工程と、

前記ケースの開口側の少なくとも一部を樹脂部材で覆う工程と、

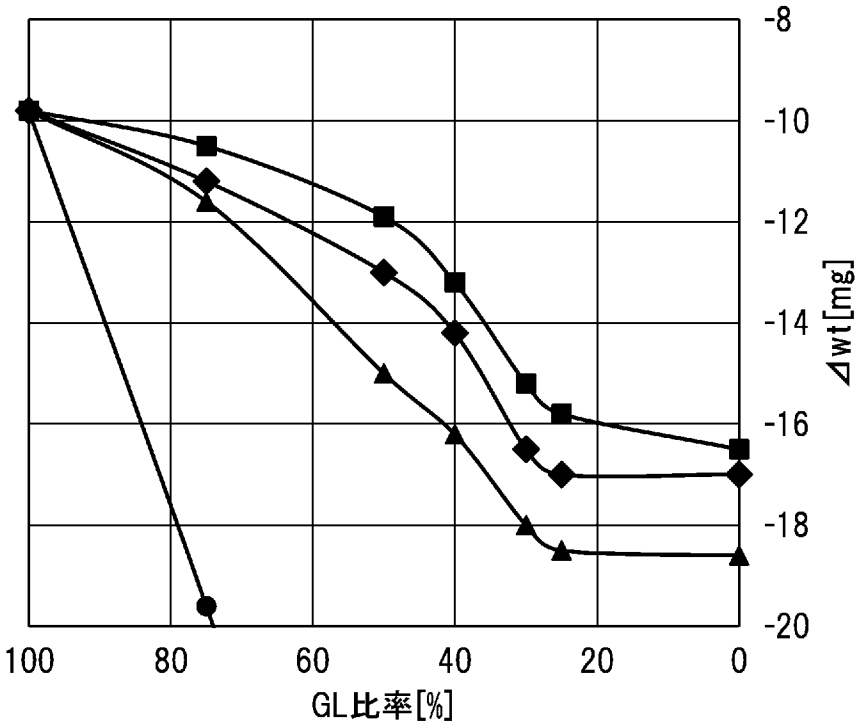
を含むこと、

を特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

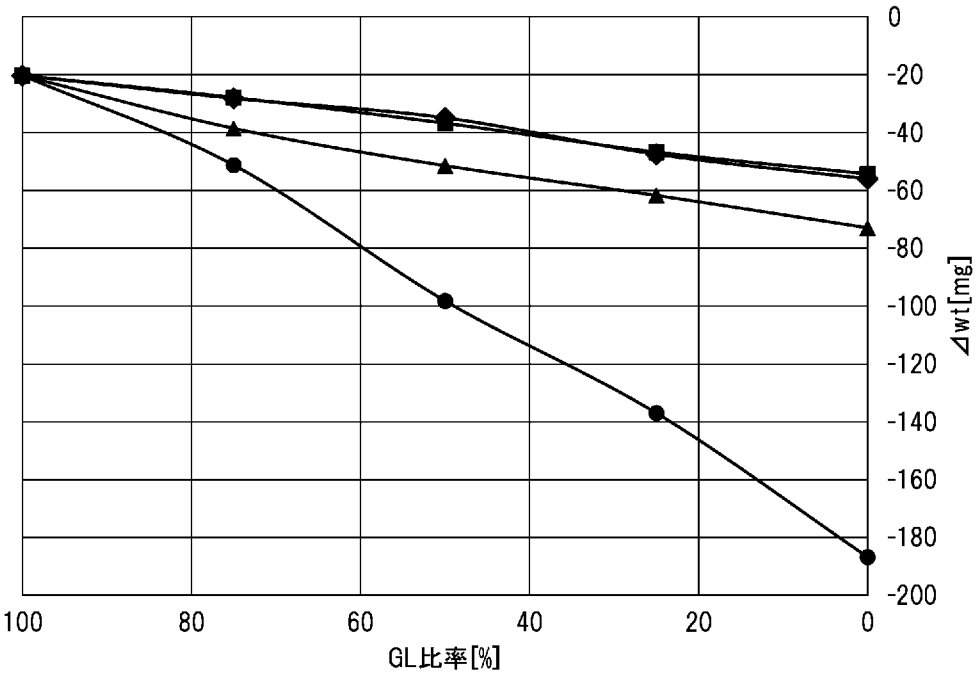
[図1]


-8
-18
-28
-38
-48
-58
-68
Δwt[mg]
EG,樹脂
GBL,樹脂
TMS,樹脂
PEG,樹脂
100
80
60
40
20
0
GL比率[%]

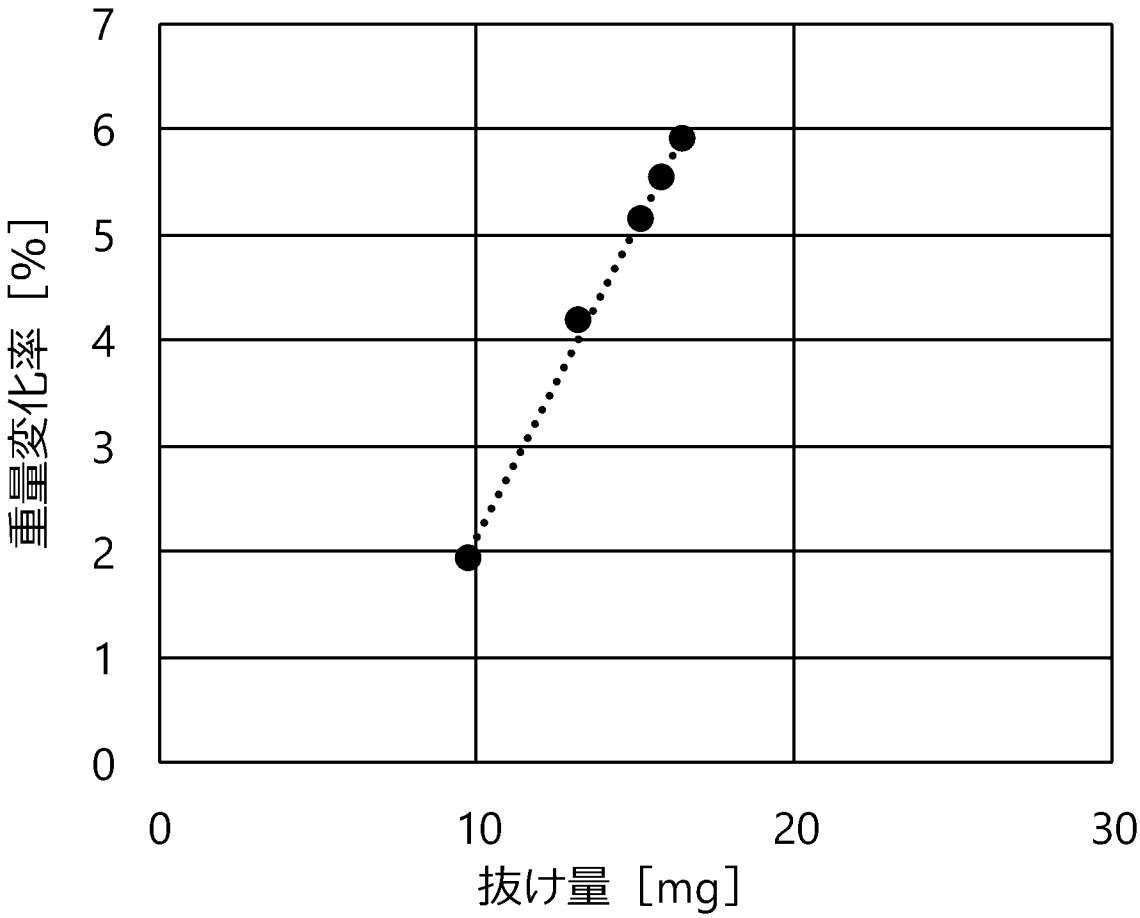
[図2]


-8
-10
-12
-14
-16
-18
-20
Δwt[mg]
100
80
60
40
20
0
GL比率[%]

[図3]


0
-20
-40
-60
-80
-100
-120
-140
-160
-180
-200
⊿wt[mg]
100
80
60
40
20
0
GL比率[%]

[図4]


7
6
5
4
3
2
1
0
重量変化率［%］
0
10
20
30
抜け量［mg］

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/016279

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01G 9/035(2006.01)i; ***H01G 9/00***(2006.01)i; ***H01G 9/10***(2006.01)i; ***H01G 9/145***(2006.01)i; ***H01G 9/15***(2006.01)i
FI: H01G9/035; H01G9/10; H01G9/00 290C; H01G9/145; H01G9/15

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; H01G9/00; H01G9/10; H01G9/145; H01G9/15

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 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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 2021/193291 A1 (NIPPON CHEMI-CON CORPORATION) 30 September 2021 (2021-09-30) paragraphs [0025]-[0027], [0040], [0061]-[0063], [0072]	1-9
Y	JP 2016-082053 A (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 16 May 2016 (2016-05-16) paragraphs [0072]-[0079]	1-9
Y	WO 2023/054502 A1 (NIPPON CHEMI-CON CORPORATION) 06 April 2023 (2023-04-06) paragraphs [0045], [0079]-[0086]	1-9
A	WO 2018/123525 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 05 July 2018 (2018-07-05)	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☑ 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"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	Date of mailing of the international search report
24 June 2024	**09 July 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/016279

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2021/193291 A1	30 September 2021	US 2023/0110194 A1 paragraphs [0028]-[0031], [0044]-[0045], [0071]-[0073], [0082] EP 4131302 A1 CN 115298780 A KR 10-2022-0158683 A	
JP 2016-082053 A	16 May 2016	(Family: none)	
WO 2023/054502 A1	06 April 2023	TW 202338873 A	
WO 2018/123525 A1	05 July 2018	JP 2023-002812 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/016279

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 9/00(2006.01)i; H01G 9/10(2006.01)i; H01G 9/145(2006.01)i; H01G 9/15(2006.01)i
FI: H01G9/035; H01G9/10; H01G9/00 290C; H01G9/145; H01G9/15

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; H01G9/00; H01G9/10; H01G9/145; H01G9/15

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	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４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 2021/193291 A1 (日本ケミコン株式会社) 30.09.2021 (2021-09-30) 段落[0025]-[0027], [0040], [0061]-[0063], [0072]	1-9
Y	JP 2016-082053 A (パナソニックＩＰマネジメント株式会社) 16.05.2016 (2016-05-16) 段落[0072]-[0079]	1-9
Y	WO 2023/054502 A1 (日本ケミコン株式会社) 06.04.2023 (2023-04-06) 段落[0045], [0079]-[0086]	1-9
A	WO 2018/123525 A1 (パナソニックＩＰマネジメント株式会社) 05.07.2018 (2018-07-05)	1-9

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ 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、一般的技術水準を示すもの
"D" 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
"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	国際調査報告の発送日
24.06.2024	09.07.2024

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）

小林　大介 5D 9848

電話番号 03-3581-1101 内線 3549

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/JP2024/016279

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2021/193291 A1	30.09.2021	US 2023/0110194 A1 段落[0028]-[0031], [0044]-[0045], [0071]-[0073], [0082] EP 4131302 A1 CN 115298780 A KR 10-2022-0158683 A	
JP 2016-082053 A	16.05.2016	（ファミリーなし）	
WO 2023/054502 A1	06.04.2023	TW 202338873 A	
WO 2018/123525 A1	05.07.2018	JP 2023-002812 A	