

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-294600

(P2005-294600A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005.10.20)

(51) Int.Cl.⁷

H01G 9/055

H01G 9/035

F I

H01G 9/04 337

H01G 9/02 311

テーマコード (参考)

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2004-108546 (P2004-108546)

(22) 出願日 平成16年3月31日 (2004.3.31)

(71) 出願人 000228578

日本ケミコン株式会社

東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1

(72) 発明者 北川 修一

東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1

日本ケミコン株式会社内

(72) 発明者 長谷部 朝一

東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1

日本ケミコン株式会社内

(72) 発明者 遠藤 総芳

東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1

日本ケミコン株式会社内

(54) 【発明の名称】 電解コンデンサ

(57) 【要約】

【課題】 高圧領域で高いリップル特性を有する電解コンデンサを提供する。

【解決手段】 本発明の電解コンデンサは、アルミニウム上の均一に結晶化した層とこの層上のけい素を含む層からなる誘電体皮膜を有する陽極箔を備えるコンデンサ素子内に、炭素数9以上の脂肪族ジカルボン酸またはそれらの塩を溶質とする電解液を含有しているので、均一に結晶化した層の安定性とけい素を含む層と本発明の電解コンデンサ用電解液との低い反応性によって、高圧領域で高いリップル特性を有している。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルミニウム上の均一に結晶化した層とこの層上のけい素を含む層からなる誘電体皮膜を有する陽極箔を備えるコンデンサ素子内に、炭素数 9 以上の脂肪族ジカルボン酸またはそれらの塩を溶質とする電解液を含有した電解コンデンサ。

【請求項 2】

炭素数 9 以上の脂肪族ジカルボン酸がアゼライン酸、セバシン酸、1, 6 - デカンジカルボン酸、1, 7 - オクタンジカルボン酸である請求項 1 記載の電解コンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

この発明は、電解コンデンサにかかり、特に高リップル特性の良好な電解コンデンサに関する。

【背景技術】

【0002】

アルミ電解コンデンサは一般的には以下のような構成を取っている。すなわち、帯状に形成された高純度のアルミニウム箔を化学的あるいは電気化学的にエッチングを行って拡面処理するとともに、拡面処理したアルミニウム箔をホウ酸アンモニウム水溶液等の化成液中にて化成処理することによりアルミニウム箔の表面に誘電体皮膜を形成させた陽極箔と、同じく高純度のアルミニウム箔を拡面処理した陰極箔をセパレータを介して巻回してコンデンサ素子が形成される。そしてこのコンデンサ素子には駆動用の電解液が含浸され、金属製の有底筒状の外装ケースに収納される。さらに外装ケースの開口端部は弾性ゴムよりなる封口体が収納され、さらに外装ケースの開口端部を絞り加工により封口を行い、アルミ電解コンデンサを構成する。

20

【0003】

ところで、近年、電子情報機器の心臓部であるマイクロプロセッサの駆動周波数の高速化が進んでいる。これに伴って、主にこれらの電源の一次側に用いられる電解コンデンサのリップル電流は大きくなり、このような高リップルに耐えられるような電解コンデンサが望まれている。また、一次側に入力する電圧が高圧の場合、さらに高いリップルがかかると特性の劣化は著しくなる。

30

【0004】

このような高リップル対策として、陰極箔に接続された陰極内部端子の陽極箔側の表面をエッチング処理すること（特許文献 1 参照）や、表面に金属を被着した基材により陰極内部端子の陽極箔と対向する部分を覆うこと（特許文献 1 参照）が提案されている。

【特許文献 1】特開 2000 - 277384 号公報

【特許文献 2】特開 2000 - 22934 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、前記の電解コンデンサでは陰極内部端子の陽極箔側の表面をエッチング処理したり、表面に金属を被着した基材により陰極内部端子を覆ったり、通常の電解コンデンサの構成以外の処理を施さなければならないという制約があって、小型化、低コスト化等に問題があり、このような制約のない高リップル特性を有する電解コンデンサが望まれていた。

40

【0006】

そこで、本発明は、このような従来技術の問題点を解決するために提案されたものであり、その目的は、高いリップル特性を有し、さらに高圧用の電解コンデンサを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

50

本発明の電解コンデンサは、アルミニウム上の均一に結晶化した層とこの層上のけい素を含む層からなる誘電体皮膜を有する陽極箔を備えるコンデンサ素子内に、炭素数 9 以上の脂肪族ジカルボン酸またはそれらの塩を溶質とする電解液を含有したことを特徴とする。

また、炭素数 9 以上の脂肪族ジカルボン酸がアゼライン酸、セバシン酸、1, 6 - デカンジカルボン酸、1, 7 - オクタンジカルボン酸であることを特徴とする。

【0008】

本発明の電解コンデンサに用いるアルミニウム陽極箔について説明する。本発明に用いるアルミニウム陽極箔の誘電体皮膜は従来の陽極箔に比べて、均一に結晶化した層を有し、さらにこの層上の均一に結晶化した層からなる。そして、このけい素を含む層の厚みは誘電体皮膜の 30 % 以下である。そして、TEM - EDX の元素分析でのけい素の含有率は、誘電体皮膜の表面で 40 ~ 60 wt % である。さらに誘電体皮膜の表面には 3 ~ 9 wt % のリンを含有しており、このリンは表面からアルミニウム層にむかって 30 % を越える厚みの地点で 1 wt % 以下に減少している。

【0009】

本発明の電解コンデンサに用いる電解液は、炭素数 9 以上の脂肪族ジカルボン酸またはそれらの塩を溶質としている。このような炭素数 9 以上の脂肪族ジカルボン酸としては、アゼライン酸、セバシン酸等の直鎖脂肪族ジカルボン酸、または以下のような側鎖を有するジカルボン酸 またはその誘導体を挙げることができる。すなわち、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、1, 7 - オクタンジカルボン酸、2, 4, 7, 6 - テトラメチル - 1, 10 - デカンジカルボン酸、2, 4, 7, 9 - テトラメチル - 1, 6 - デカンジカルボン酸、2, 4, 7, 6 - テトラメチル - 5, 6 - デカンジカルボン酸、7 - メチル - 7 - メトキシカルボニル - 1, 9 - デカンジカルボン酸等を、その誘導体としては、7, 9 - ジメチル - 7, 9 - ジメトキシカルボニル - 1, 11 - ドデカンジカルボン酸、7, 8 - ジメチル - 7, 8 - ジメトキシカルボニル - 1, 14 - テトラデカンジカルボン酸、等を挙げることができる。

【0010】

そして、これらの塩としては、アンモニウム塩、アミン塩、四級アンモニウム塩および環状アミジン化合物の四級塩が挙げられる。アミン塩を構成するアミンとしては一級アミン（メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、エチレンジアミン等）、二級アミン（ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、メチルエチルアミン、ジフェニルアミン等）、三級アミン（トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリフェニルアミン、1, 8 - ジアザビシクロ（5, 4, 0）-ウンデセン - 7 等）が挙げられる。第四級アンモニウム塩を構成する第四級アンモニウムとしてはテトラアルキルアンモニウム（テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、メチルトリエチルアンモニウム、ジメチルジエチルアンモニウム等）、ピリジウム（1 - メチルピリジウム、1 - エチルピリジウム、1, 3 - ジエチルピリジウム等）が挙げられる。また、環状アミジン化合物の四級塩を構成するカチオンとしては、以下の化合物を四級化したカチオンが挙げられる。すなわち、イミダゾール単環化合物（1 - メチルイミダゾール、1, 2 - ジメチルイミダゾール、1, 4 - ジメチル - 2 - エチルイミダゾール、1 - フェニルイミダゾール等のイミダゾール同族体、1 - メチル - 2 - オキシメチルイミダゾール、1 - メチル - 2 - オキシエチルイミダゾール等のオキシアルキル誘導体、1 - メチル - 4（5）- ニトロイミダゾール、1, 2 - ジメチル - 5（4）- アミノイミダゾール等のニトロおよびアミノ誘導体）、ベンゾイミダゾール（1 - メチルベンゾイミダゾール、1 - メチル - 2 - ベンジルベンゾイミダゾール等）、2 - イミダゾリン環を有する化合物（1 - メチルイミダゾリン、1, 2 - ジメチルイミダゾリン、1, 2, 4 - トリメチルイミダゾリン、1, 4 - ジメチル - 2 - エチルイミダゾリン、1 - メチル - 2 - フェニルイミダゾリン等）、テトラヒドロピリミジン環を有する化合物（1 - メチル - 1, 4, 5, 6 - テトラヒドロピ

リミジン、1, 2 - ジメチル - 1, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジン、1, 8 - ジアザビシクロ〔5.4.0〕ウンデセン - 7、1, 5 - ジアザビシクロ〔4.3.0〕ノネン - 5 等) 等である。

【0011】

電解コンデンサ電解液の溶媒としては、プロトン性の有機極性溶媒として、一価アルコール類(エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロブタノール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール等)、多価アルコール類およびオキシアルコール化合物類(エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メトキシプロピレングリコール、ジメトキシプロパノール等)などが挙げられる。また、非プロトン性の有機極性溶媒 10
としては、アミド系(N - メチルホルムアミド、N, N - ジメチルホルムアミド、N - エチルホルムアミド、N, N - ジエチルホルムアミド、N - メチルアセトアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、N - エチルアセトアミド、N, N - ジエチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホリックアミド等)、ラクトン類(γ - ブチロラクトン、 δ - バレロラクトン、 γ - バレロラクトン等)、環状アミド系(N - メチル - 2 - ピロリドン、エチレンカーボネイト、プロピレンカーボネイト、イソブチレンカーボネイト等)、ニトリル系(アセトニトリル等)、オキシド系(ジメチルスルホキシド等)、2 - イミダゾリジノン系(1, 3 - ジアルキル - 2 - イミダゾリジノン(1, 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン、1, 3 - ジエチル - 2 - イミダゾリジノン、1, 3 - ジ(n - プロピル) - 2 - イミダゾリジノン等)、1, 3, 4 - トリアルキル - 2 - イミダゾリジノン(1, 3, 4 - トリ 20
メチル - 2 - イミダゾリジノン等))などが代表として挙げられる。

【0012】

また、本発明の電解コンデンサ用電解液に、ほう酸系化合物、例えばほう酸、ほう酸と多糖類(マンニット、ソルビットなど)との錯化合物、ほう酸と多価アルコール(エチレングリコール、グリセリンなど)との錯化合物等、界面活性剤、コロイダルシリカ等を添加することによって、さらに、耐電圧の向上をはかることができる。

【0013】

また、漏れ電流の低減や水素ガス吸収等の目的で種々の添加剤を添加することができる。添加剤としては、例えば、芳香族ニトロ化合物、(p - ニトロ安息香酸、p - ニトロフェノールなど)、リン系化合物(リン酸、亜リン酸、ポリリン酸、酸性リン酸エステル化合物)、オキシカルボン酸化合物等を挙げることができる。 30

【0014】

このような電解コンデンサ用アルミニウム陽極箔は均一に結晶化した層を有しているので、安定性が高く、さらにけい素を含む層が本発明に用いる電解液との反応性を抑制しているためと思われるが、高いリップル特性を有し、さらに高い耐電圧特性を有している。

【発明の効果】

【0015】

以上の本発明の電解コンデンサは、アルミニウム上の均一に結晶化した層とこの層上のけい素を含む層からなる誘電体皮膜を有する陽極箔を備えるコンデンサ素子内に、炭素数 9 以上の脂肪族ジカルボン酸またはそれらの塩を溶質とする電解液を含有しているので、 40
高いリップル特性を有し、さらに高い耐電圧特性を有している。

【実施例】

【0016】

次に本発明の電解コンデンサの実施例を示す。

【0017】

電解コンデンサ用アルミニウム陽極箔は以下のようなものである。100 μm のアルミニウム箔にピット径が1 μm のエッチングを行い、化成処理によって0.5 μm の均一に結晶化した層と0.14 μm の均一に結晶化した層からなる誘電体皮膜を形成した。このようにして形成した陽極箔のピット径は0.45 μm であった。この誘電体皮膜のTEM - EDXの元素分析結果は以下のようなであった。誘電体皮膜表面の各元素の含有率はけい素 5 50

0 w t %、アルミニウム 4 0 w t %、リン 6 w t %、表面から 0 . 1 μ m の地点ではけい素 0 . 5 w t %、アルミニウム 9 0 w t %、リン 4 . 5 w t %、表面から 0 . 2 μ m の地点ではけい素 0 . 1 w t % 以下、アルミニウム 9 9 w t % 以上、リン 0 . 5 w t % であった。

【 0 0 1 8 】

以上の陽極箔とアルミニウムエッチング箔からなる陰極箔をセパレータを介して巻回してコンデンサ素子を形成した。このコンデンサ素子に電解コンデンサ用電解液を含浸し、アルミニウムケースに入れてゴム封口し、次いで、加熱して再化成して、定格電圧 4 5 0 V のアルミニウム電解コンデンサを作成した。

【 0 0 1 9 】

用いた電解コンデンサ用電解液の組成は、エチレングリコール 1 0 0 部、1 . 7 - オクタンジカルボン酸 3 部、ほう酸とマンニットの錯化合物 1 0 部、パラニトロフェノール 1 部である。

【 0 0 2 0 】

以上の電解コンデンサを実施例として 3 9 0 V、1 秒オン-オフの充放電試験を行った。また、比較例として従来のほう酸を含む誘電体皮膜を有する陽極箔を用い、実施例と同様に電解コンデンサを形成して同様の試験を行った。(表 1) に結果を示す。

【 0 0 2 1 】

(表 1)

	初期特性			100回			500回		
	Cap (μ F)	$\tan \delta$	LC (μ A)	Δ Cap (%)	$\tan \delta$	LC (μ A)	Δ Cap (%)	$\tan \delta$	LC (μ A)
実施例	290	0.065	36	-0.1	0.076	180	-0.1	0.082	180
比較例	285	0.066	38	-0.5	0.130	800	開弁		

Cap: 静電容量 $\tan \delta$: 誘電損失の正接 LC: 漏れ電流

【 0 0 2 2 】

以上のように、比較例は 1 0 0 回で漏れ電流が増大し、その後安全弁が開弁した。これに比べて実施例は 1 0 0 回から 5 0 0 回にいたっても漏れ電流が安定しており、充放電特性は格段に向上しており、本発明の電解コンデンサは 4 5 0 V という高圧領域において高いリップル特性を有していることがわかる。