

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7292003号
(P7292003)

(45)発行日 令和5年6月16日(2023.6.16)

(24)登録日 令和5年6月8日(2023.6.8)

(51)国際特許分類		F I			
H O 1 G	9/052(2006.01)	H O 1 G	9/052	5 0 9	
H O 1 G	9/00 (2006.01)	H O 1 G	9/00	2 9 0 A	
H O 1 G	9/048(2006.01)	H O 1 G	9/048	B	
H O 1 G	9/055(2006.01)	H O 1 G	9/055		
H O 1 G	9/10 (2006.01)	H O 1 G	9/10	E	
					請求項の数 8 (全17頁)
(21)出願番号 特願2017-193056(P2017-193056)			(73)特許権者 000228578		
(22)出願日 平成29年10月2日(2017.10.2)			日本ケミコン株式会社		
(65)公開番号 特開2019-67961(P2019-67961A)			東京都品川区大崎五丁目 6 番 4 号		
(43)公開日 平成31年4月25日(2019.4.25)			(74)代理人 100081961		
審査請求日 令和2年8月3日(2020.8.3)			弁理士 木内 光春		
審判番号 不服2022-1592(P2022-1592/J1)			(74)代理人 100112564		
審判請求日 令和4年2月2日(2022.2.2)			弁理士 大熊 考一		
			(74)代理人 100163500		
			弁理士 片桐 貞典		
			(74)代理人 230115598		
			弁護士 木内 加奈子		
			(72)発明者 半谷 博光		
			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		
			(72)発明者 安藤 拓海		
					最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電解コンデンサ及びこの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

帯状の陽極箔及び陰極箔がセパレータを介して巻回され、電解液が含浸されて成るコンデンサ素子と、

前記コンデンサ素子が収容される外装ケースと、

前記コンデンサ素子を収容した前記外装ケースの開口を封止する封口体と、

を備え、

前記陽極箔は、

当該陽極箔の表面に形成された拡面部と、

前記拡面部を除いた残部である芯部と、

前記拡面部を分断し、平均ピッチが2.1mm以下の間隔を空けて設けられている複数の分断部と、

前記巻回前に前記分断部の内表面に形成された誘電体皮膜と、

を有し、

前記コンデンサ素子は、前記巻回時に率先して開く前記分断部を有する前記陽極箔を用いて前記巻回して成り、

前記封口体はブチルゴムを含み構成されること、

を特徴とする電解コンデンサ。

【請求項 2】

前記分断部は、

前記陽極箔を完全に横断し、又は部分的に横断するように延在すること、
を特徴とする請求項 1 記載の電解コンデンサ。

【請求項 3】

前記分断部は、
平均ピッチが $220\text{ }\mu\text{m}$ 以下の間隔を空けて設けられていること、
を特徴とする請求項 1 又は 2 記載の電解コンデンサ。

【請求項 4】

前記分断部は、
平均ピッチが 1.0 mm 以下の間隔を空けて設けられていること、
を特徴とする請求項 1 又は 2 記載の電解コンデンサ。

10

【請求項 5】

前記分断部は、前記陽極箔を平坦にした状態で溝幅が 0 を含む $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であること、
を特徴とする請求項 1 乃至 4 の何れかに記載の電解コンデンサ。

【請求項 6】

前記分断部は、前記拡面部が割れて成り、前記陽極箔を平坦にした状態で溝幅が実質的に 0 であること、
を特徴とする請求項 1 乃至 4 の何れかに記載の電解コンデンサ。

【請求項 7】

前記拡面部と前記分断部の表面に誘電体皮膜を有すること、
を特徴とする請求項 1 乃至 6 の何れかに記載の電解コンデンサ。

20

【請求項 8】

带状の陽極箔を形成する箔形成工程と、
前記陽極箔と带状の陰極箔をセパレータとを介して巻回する巻回工程と、
前記巻回工程により得られたコンデンサ素子に電解液を含浸させる含浸工程と、
前記コンデンサ素子を封止する封止工程と、
を含み、
前記箔形成工程は、
前記陽極箔の芯部を除いた表面に拡面部を形成する第 1 の工程と、
前記第 1 の工程以降、前記巻回工程の前に、前記拡面部を分断し、平均ピッチが 2.1 mm 以下の間隔を空けて複数の分断部を設ける第 2 の工程と、
前記第 2 の工程以降、前記巻回工程の前に、前記拡面部及び前記分断部の内表面に誘電体皮膜を形成する第 3 の工程と、
を有し、
前記巻回工程では、前記箔形成工程で形成された前記分断部を率先して開きながら巻回し、
前記封止工程は、前記コンデンサ素子を外装ケースに收容して、当該外装ケースの開口を、ブチルゴムを含み構成される封口体で封止すること、
を特徴とする電解コンデンサの製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、陽極箔及び陰極箔がセパレータを介して巻回され、電解液が含浸された電解コンデンサ及びこの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

電解コンデンサは、陽極の誘電体皮膜を対向電極と密着させるべく、電解質で空隙を埋めて成り、電解質が液体である非固体電解コンデンサ、電解質として液体と固体を備えたハイブリッド形電解コンデンサ、電極双方に誘電体皮膜を形成した両極性電解コンデンサが含まれる。このコンデンサ素子は、アルミニウムなどの弁金属箔に誘電体皮膜を形成した陽極箔と、同種または他の金属の箔によりなる陰極箔とを対向させ、陽極箔と陰極箔と

50

の間にセパレータを介在させて構成されている。そして、コンデンサ素子には電解液が含浸している。

【0003】

電解液は、エチレングリコールやγ-ブチロラクトンを溶媒とし、1,6-デカンジカルボン酸、1,7-オクタンジカルボン酸、アゼライン酸等のカルボン酸又はその塩等を溶質として含有する。この電解液は誘電体皮膜に直接接触して真の陰極として作用するとともに、誘電体皮膜の修復作用を有する。しかしながら、電解液や修復時に発生した水素ガス等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、また経時的に損失角の正接 ($\tan \delta$) が上昇し、ついには寿命を迎える。

10

【0004】

そこで、コンデンサ素子は有底の外装ケースに收容され、外装ケースの開口を封口体で封止することで、コンデンサ素子に含浸した電解液を密閉し、電解液の蒸発揮散を抑制し、長寿命化を図っている。但し、誘電体酸化皮膜の修復により発生した水素ガスも外装ケース内に閉じ込められることになる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特開平08-250381号公報

【発明の開示】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

封口体にはブチルゴムやエチレンプロピレンジエンゴム (EPDM) 等のエラストマーが用いられる。封口体はエラストマーの種類によってガス透過率が様々である。ガス透過率が低いブチルゴム等を用いると、電解コンデンサの発熱等によって蒸気化した電解液や修復により発生した水素ガス等のガスが外装ケースの内圧を上昇させる。電解コンデンサには規定内圧に達すると開弁する圧力弁が封口体や外装ケースに設けられており、外装ケースの内圧が上昇した場合には弁動作して電解液を周囲の電子回路や電子部品にまき散らしてしまう。

【0007】

30

一方、ガス透過率がブチルゴムと比べて高いエチレンプロピレンジエンゴム等をエラストマーとして用いると、圧力弁が開弁し難くなるが、電解液が徐々に電解コンデンサの外部に蒸発揮散し、ガス透過性の低いエラストマーを用いた場合と比べて経時的な静電容量の低下や経時的な $\tan \delta$ の上昇が激しくなる。

【0008】

本発明は、上記のような従来技術の問題点を解決するため、性能劣化を抑制しつつ長寿命化した電解コンデンサ及びこの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】

上記目的を達成するため、本発明に係る電解コンデンサは、帯状の陽極箔及び陰極箔がセパレータを介して巻回され、電解液が含浸されて成るコンデンサ素子と、前記コンデンサ素子が收容される外装ケースと、前記コンデンサ素子を收容した前記外装ケースの開口を封止する封口体と、を備え、前記陽極箔は、当該陽極箔の表面に形成された拡面部と、前記拡面部を除いた残部である芯部と、前記拡面部を分断する複数の分断部と、を有し、前記封口体はブチルゴムを含み構成されること、を特徴とする。

40

【0010】

前記分断部は、前記箔を完全に横断し、又は部分的に横断するように延在するようにしてもよい。

【0011】

前記分断部は、平均ピッチが2.1mm以下の間隔を空けて設けられているようにして

50

もよい。

【0012】

前記分断部は、平均ピッチが1.0mm以下の間隔を空けて設けられているようにしてもよい。

【0013】

前記分断部は、前記箔を平坦にした状態で溝幅が0を含む50μm以下であるようにしてもよい。

【0014】

前記分断部は、前記拡面部が割れて成り、前記陽極箔を平坦にした状態で溝幅が実質的に0であるようにしてもよい。

【0015】

前記拡面部と前記分断部の表面に誘電体皮膜を有するようにしてもよい。また、上記目的を達成するため、本発明の電解コンデンサの製造方法は、帯状の陽極箔を形成する箔形成工程と、前記陽極箔と帯状の陰極箔をセパレータとを介して巻回する巻回工程と、前記巻回工程により得られたコンデンサ素子に電解液を含浸させる含浸工程と、前記コンデンサ素子を封止する封止工程と、を含み、前記箔形成工程は、前記陽極箔の芯部を除いた表面に拡面部を形成する第1の工程と、前記第1の工程以降、前記巻回工程の前に、前記拡面部を分断し、平均ピッチが2.1mm以下の間隔を空けて複数の分断部を設ける第2の工程と、前記第2の工程以降、前記巻回工程の前に、前記拡面部及び前記分断部の内表面に誘電体皮膜を形成する第3の工程と、を有し、前記巻回工程では、前記箔形成工程で形成された前記分断部を率先して開きながら巻回し、前記封止工程は、前記コンデンサ素子を外装ケースに収容して、当該外装ケースの開口を、ブチルゴムを含み構成される封口体で封止する。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、誘電体皮膜の修復時に発生する水素ガスが分断部の存在により少なくなるので、ガス透過性の低いブチルゴムを封口体のエラストマーとして用いても開弁に至るような内圧上昇が起りにくく、またガス透過性の低いブチルゴムであれば電解液の外部への蒸発揮散が抑制され、これにより性能劣化の抑制と長寿命化が両立できる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】電解コンデンサの模式図である。

【図2】陽極箔の構造を示し、(a)は長手方向に沿った切断図であり、(b)は上面図である。

【図3】巻回された陽極箔の状態を示す模式図であり、(a)は分断部を有する陽極箔、(b)は分断部が未形成の陽極箔を示す。

【図4】(a)は分断部の内表面に形成された誘電体皮膜を示し、(b)は巻回によって発生したクラックの表面に形成された誘電体皮膜を示す。

【図5】実施例1に係る、本実施形態の分断部を備えた陽極箔の長手方向に沿った断面写真である。

【図6】実施例1に係る、本実施形態の分断部を備えた陽極箔の表面を示す写真であり、写真長辺方向が陽極箔の幅方向であり、写真短辺方向が陽極箔の長手方向である。

【図7】比較例1に係る陽極箔の長手方向に沿った断面写真である。

【図8】実施例1乃至5及び比較例1のエリクセン試験の結果を示すグラフである。

【図9】実施例1及び比較例1を巻回したコンデンサ素子の写真である。

【図10】実施例6及び比較例2の電解コンデンサのエージング処理において流した電流を経過時間毎に示したグラフである。

【図11】実施例7、比較例3及び4の電解コンデンサのtanδの時間経過を示すグラフである。

【図12】実施例7、比較例3及び4の電解コンデンサの重量変化の時間経過を示すグラ

10

20

30

40

50

フである。

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、本発明に係る電解コンデンサの実施形態について詳細に説明する。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ない。

【0019】

(電解コンデンサ)

図1に示す電解コンデンサは、静電容量により電荷の蓄電及び放電を行う受動素子である。この電解コンデンサは、円筒状のコンデンサ素子10を有底筒状の外装ケース20に軸を一致させて収容した上で、外装ケース20の開口部を封口体30で封口して成る。

【0020】

コンデンサ素子10は、陽極箔1と陰極箔11とをセパレータ12を介して対向させて巻回し、電解液が含浸して成る。セパレータ12は、その一端が陽極箔1及び陰極箔11の一端よりも飛び出すように重ね合わせておく。そして、飛び出したセパレータ12を先に巻き始めて巻芯部を作成し、続けて其の巻芯部を巻軸にして、陽極箔1及び陰極箔11とセパレータ12の層を巻回していく。陽極箔1と陰極箔11にはステッチ、コールドウェルド、超音波溶接又はレーザー溶接などによって引出端子13が接続され、引出端子13は封口体30を貫通して外装ケース20の外部に引き出される。

【0021】

外装ケース20とコンデンサ素子10との隙間には絶縁樹脂が充填され、コンデンサ素子10は外装ケース20に固定されてもよい。また外装ケース20の胴部開口側は胴回りがカシメ加工によって絞られ、封口体30の側面に食い込み、或いは封口体30の上面周縁に張り出し、封口体30と外装ケース20との密着性は高められている。この封口体30は、電解液の蒸発揮散を抑制する。

【0022】

外装ケース20にコンデンサ素子10を収納して封口体30で開口を閉じた後は、電解コンデンサを通電させることでエージング処理し、巻回等の製造工程中に発生した誘電体皮膜5の欠陥を電解液によって修復する。

【0023】

(電極箔)

陽極箔1及び陰極箔11は、アルミニウム、タンタル、チタン、ニオブ及び酸化ニオブ等の弁金属を材料とする帯状の薄箔である。弁金属の地金が延伸され、又は薄板の両表面に粉体が焼結され、陽極箔1及び陰極箔11は箔体形状となる。図2に示すように、陽極箔1は、厚み方向中心の芯部2を残して両面に拡面部3が形成され、拡面部3の一方又は両方に複数の分断部4が形成される。誘電体皮膜5は拡面部3と分断部4の表面に形成される。

【0024】

尚、陰極箔11にも拡面部3を形成し、また誘電体皮膜5を形成し、更に分断部4を形成してもよいが、柔軟性と延伸性を失わない程度に拡面化され、又は拡面化せずにプレーンのままとすることが好ましい。

【0025】

拡面部3は多孔質構造を有する。電極箔の表面から厚み中心に向けて掘り下げられて整列したトンネル状のピット、海綿状のピット、又は密集した粉体間の空隙により成る。電極箔の厚み中心には、柔軟性と延伸性に富む、弁金属の地金である芯部2が残る。この拡面部3は、直流エッチング又は交流エッチングにより形成され、若しくは芯部2に金属粒子等を蒸着又は焼結することにより形成される。拡面部3及び芯部2の厚みは特に限定されないが、陽極箔1については、拡面部3の厚みが両面合わせて40～200 μm 、芯部2の厚みが8～60 μm の範囲が好ましい。

【0026】

分断部4は、陽極箔1の表面から芯部2に向けて深さを有する溝である。この分断部4

10

20

30

40

50

は、芯部 2 を完全に分断するまでに至らなければ良く、芯部 2 に至らない深さ、最深部がちょうど芯部 2 に到達する深さ、及び最深部が芯部 2 に食い込む深さの何れであってもよい。また、全ての分断部 4 の深さが統一されている必要はない。

【0027】

この分断部 4 は、陽極箔 1 の帯長手方向に対して直交する幅方向に形成される。分断部 4 は、陽極箔 1 を完全に横断し、又は部分的に横断するように延びる。すなわち、ある分断部 4 は、陽極箔 1 の一方の長辺から延びて他方の長辺に至る。また、ある分断部 4 は、陽極箔 1 の一方の長辺から箔中心線未満又は箔中心線を越えて延び、他方の長辺には至らない。また、ある分断部 4 は、陽極箔 1 の他方の長辺から箔中心線未満又は箔中心線を越えて延び、一方の長辺には至らない。幅手方向に沿って形成されている分断部 4 同士が繋がっていてもよい。全ての分断部 4 の延びる向き及び長さが統一されている必要はない。

10

【0028】

分断部 4 の溝幅は、陽極箔 1 を湾曲させずに平坦にならした際、0 を含む $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。分断部 4 の溝幅は、陽極箔 1 の長手方向に沿った長さであり、陽極箔 1 の表層付近で計測される。分断部 4 の溝幅が $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であれば、陽極箔 1 の柔軟性及び延伸性を損なうことなく、誘電体皮膜 5 の表面積減少に伴う、電解コンデンサの静電容量の大きな低下を抑止できる。

【0029】

また、分断部 4 は、巻回時に率先して開くことで曲げ応力を分散させ、微細なクラックの発生を抑制し、また芯部 2 をも破壊するクラックの発生を阻止する。但し、分断部 4 の数が少ないと、曲げによる引張り応力に負けて微細なクラックが生じ、更には分断部 4 から芯部 2 をも破壊するクラックが生じやすくなる。そこで、分断部 4 は、陽極箔 1 の帯長手方向において、 10 mm の範囲当たり、4 箇所以上設けられている。隣接する分断部 4 の間隔は、平均ピッチが 2.1 mm 以下であればよく、より望ましくは平均ピッチが 1.0 mm 以下である。平均ピッチが 2.1 mm 以下であれば、分断部 4 が未形成の陽極箔 1 と比べて、エリクセン値が大きくなる。

20

【0030】

尚、平均ピッチは、陽極箔 1 の長手方向に沿った断面を数箇所任意に選択し、各断面写真から任意で選択した連続する 4 本の分断部 4 の間隔の平均値を各々算出し、更に各平均値の平均値を取って算出した。分断部 4 の間隔は、陽極箔 1 の表面付近を計測して得た。

30

【0031】

分断部 4 は、陽極箔 1 の長手方向に沿って均一な平均ピッチや単位範囲内の数で形成されてもよい。また、陽極箔 1 が巻回された際の、当該分断部 4 が形成される箇所における曲率を加味して、平均ピッチや単位範囲内の数を変更することもできる。曲率が小さくなればなるほど、すなわち巻回されたときに外周側になればなるほど、曲げ応力は小さくなり、クラックの発生の虞が低減するからである。

【0032】

この分断部 4 は、拡面部 3 をひび割れさせ、拡面部 3 を裂き、陽極箔 1 の厚み方向に沿って拡面部 3 に切り込みを入れ、拡面部 3 を切り欠き、又は陽極箔 1 の厚み方向に沿って拡面部 3 を掘り込むことにより形成される。従って、分断部 4 の実態の例は、割れ目、裂け目、切り込み、切り欠き又は掘り込みである。但し、拡面部 3 を分断していれば、分断部 4 の態様は特に限られない。分断部 4 を割れ、裂き、又は切り込みにより形成した場合、分断部 4 の溝幅は実質的に 0 となる。実質的に 0 とは、陽極箔 1 を湾曲させずに平坦にならした際、分断部 4 の界面が少なくとも部分的に接している状態をいう。

40

【0033】

このような分断部 4 は、例えば、丸棒へ電極箔を押し付けることで、ひび割れにより形成される。丸棒を利用する形成方法では、陽極箔 1 の芯部 2 が長手方向に伸び、その結果芯部 2 の厚みが薄くなる。しかしながら、分断部 4 の溝幅を $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることで、芯部 2 の厚みが薄くなり難しく、陽極箔 1 の柔軟性及び延伸性は向上する。この点においても、分断部 4 の溝幅を $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。

50

【0034】

分断部4は、巻軸への陽極箔1の巻き始め部分にのみ形成されてもよい。陽極箔1の巻き始め部分は曲率が大きく、クラックが発生しやすい。また、分断部4が位置する箇所における巻回半径に比例させて、平均ピッチを大きく取ったり、当該半径に反比例させて、単位範囲内の数を減少させるようにしてもよい。分断部4の数が減れば減るほど、静電容量への影響が低減する。

【0035】

この分断部4は、両面の拡面部3に各々形成されることが望ましいが、巻回時の陽極箔1の延びの観点から、少なくとも、陽極箔1の巻回時に箔外側になって引張り応力を受ける拡面部3に形成されるとよい。

【0036】

誘電体皮膜5は、電解コンデンサの誘電体となる層であり、陽極箔1がアルミニウム製であれば拡面部3と分断部4を酸化させた酸化アルミニウム層である。この誘電体皮膜5は、拡面部3の表面と分断部4の内表面に形成される。分断部4の内表面とは、溝の内側壁及び溝の底面の全部若しくは一部である。

【0037】

この誘電体皮膜5は、拡面部3と分断部4の形成後の化成処理により形成される。化成処理では、誘電体皮膜形成ステップの後、所謂減極処理ステップを経て再び誘電体皮膜形成ステップを繰り返す。化成処理では、これら一連のステップを1巡又は2巡以上繰り返す。減極処理ステップは、熱処理ステップ、リン酸処理ステップ又は両方を含む。

【0038】

まず、誘電体皮膜形成ステップでは誘電体皮膜5を形成する。この誘電体皮膜形成ステップでは、弁金属や酸化物の溶解性が低く、電気抵抗が低い化成液を用いる。この化成液内で電極箔に電圧が印加される。化成液は、リン酸、クエン酸、アジピン酸、ホウ酸又はこれらの塩を含む水溶液であり、ハロゲンイオン不在の溶液が望ましい。具体的な化成液としては、リン酸二水素アンモニウム、クエン酸アンモニウム、アジピン酸アンモニウム、ホウ酸アンモニウム、有機酸アンモニア等が挙げられる。好ましくは、リン酸二水素アンモニウムを用いる。

【0039】

陽極箔1の化成液に対する浸漬及び電圧印加の時間は、5～120分が望ましく、誘電体皮膜5の耐電圧が所望電圧に達し、電流が一定値に落ち着けばよい。化成の電気を削減するため、誘電体皮膜形成ステップの前に80℃以上の高温の純水に陽極箔1を浸漬し、予めベーマイト皮膜を形成してもよい。

【0040】

この誘電体皮膜形成ステップでは、誘電体皮膜5の内部にボイドが孤立している虞がある。そこで、次に熱処理ステップ、リン酸処理ステップ又はこれらの両方を含む減極処理によってボイドを暴露する。

【0041】

熱処理ステップでは、例えば大気中で450℃以上の温度環境下に晒す。この熱処理ステップでは、陽極箔1の芯部2と誘電体皮膜5の熱膨張率の相違により、誘電体皮膜が伸張させられて表面からボイドに向けた亀裂が入り、またはボイドに封入されていたガスが膨張してボイドが開孔する。これにより、誘電体皮膜内部のボイドが開門し、誘電体皮膜5内部のボイドが表面に暴露される。

【0042】

リン酸処理ステップでは、ボイドに通じた亀裂や開孔を拡大する。このリン酸処理ステップでは、リン酸溶液又はリン酸二水素アンモニウム溶液に電極箔を浸漬する。これにより、誘電体皮膜形成ステップにおいて化成液がボイドに浸透し易くなる。そのため、再び誘電体皮膜形成ステップが繰り返されると、ボイドにも化成液が浸透し、ボイドを消失させ、又はボイドの大きさやボイドの数を減少させる。更にリン酸処理ステップでは表面の水和酸化物も除去できる。この化成処理により分断部4の内表面にも誘電体皮膜5が形成

10

20

30

40

50

されると陽極箔 1 の安定性が増す。また、分断部 4 の内表面にも誘電体皮膜 5 を形成しておく、誘電体皮膜 5 を修復するためのエージング処理に必要な電気量 ($A \cdot s / F$) が少なくて済む。

【0043】

(封口体)

封口体 30 は、外装ケース 20 に嵌まる厚みの有る概略円盤である。封口体 30 には、両面を貫いた貫通穴が中心軸を挟んで等間隔に形成される。これら貫通穴からは一対の引出端子 13 が引き出される。また封口体 30 には規定圧力になると開弁する圧力弁が形成されていてもよい。圧力弁は、誘電体皮膜 5 の修復時に発生する水素ガス等のガスによって内圧が上昇し、規定圧力に達すると開弁する。尚、この圧力弁は外装ケース 20 に形成されていてもよい。

【0044】

この封口体 30 はエラストマーを含み構成されている。エラストマーの他、封口体 30 には硬質基板や樹脂層等が含まれていてもよい。硬質基板は、金属板、合成樹脂板、セラミック板等の硬質材で組成されており、金属板は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、又はステンレスから成り、合成樹脂板は例えばフェノール樹脂、エポキシ樹脂又はポリエチレンサルファイド樹脂からなる。樹脂層としては種々の樹脂が使用可能であり、エポキシ樹脂、フッ素樹脂、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂、シリコン樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等が挙げられる。

【0045】

封口体 30 にはガス透過性の低いエラストマーが用いられ、例えば架橋又は未架橋のブチルゴムが主に含まれる。ブチルゴムには塩素化ブチルゴム及び臭素化ブチルゴムが含まれる。その他、このエラストマー 34 には、ブチルゴム (イソブチレンイソプレンゴム) を主材として、イソプレンゴム、シリコンゴム、エチレンプロピレンジエンゴム (EPDM)、フッ素ゴム (FKM) 又はスチレンブタジエンゴム (SBR) を含有させてもよい。架橋剤としてはアルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂、過酸化物、キノイド及びイオウ等を用いることができる。充填剤としてはマイカやタルク、焼成クレイ、含水ケイ素、無水ケイ素、カーボンブラック等を用いることができる。

【0046】

(巻回状態)

図 3 (a) は、分断部 4 を形成した後に誘電体皮膜 5 を形成する化成処理を行った電解コンデンサにおいて巻回された陽極箔 1 の状態を示す模式図であり、(b) は分断部 4 が形成されていない電解コンデンサにおいて巻回された陽極箔の状態を示す模式図である。

【0047】

図 3 (a) に示すように、分断部 4 が形成された陽極箔 1 では、巻回時に分断部 4 が率先して開くため、誘電体皮膜 5 の伸張が緩和され、引張り応力が小さくなる。そのため、陽極箔 1 に微細なクラック 6 が発生することが抑制される。また、複数の分断部 4 が曲げ応力を分担して引き受け、各分断部 4 に曲げ応力が分散する。そのため、芯部 2 の破壊に至るような応力集中が抑止され、芯部 2 の破壊は免れ、陽極箔 1 は折れ曲がらずに滑らかに湾曲して巻回される。

【0048】

一方、図 3 (b) に示すように、分断部 4 が形成されていない陽極箔では、柔軟性及び伸縮性が低下した誘電体皮膜 5 が巻回時に伸張させられるため、柔軟性及び伸縮性が低下した誘電体皮膜 5 に引張り応力による微細なクラック 6 が多数発生する。また、最悪の場合には、そのクラック 6 のうちの応力集中箇所で、芯部 2 をも破壊するクラック 6 が発生する。

【0049】

また、図 4 (a) は分断部 4 を形成した後に化成処理を行った電解コンデンサにおける分断部 4 の拡大図であり、図 4 (b) は分断部 4 が形成されていない電解コンデンサにお

10

20

30

40

50

ける誘電体皮膜 5 の拡大図である。

【0050】

図 4 (a) に示すように、分断部 4 が形成された後に減極処理を伴う化成処理が施された陽極箔 1 では、分断部 4 の内表面にも誘電体皮膜 5 が形成されている。また、分断部 4 の内表面に形成された誘電体皮膜 5 内のボイド 7 は、減極処理によって消失或いは減少している。一方、図 4 (b) に示すように、分断部 4 が形成されていない陽極箔では、巻回により発生したクラック 6 の内表面にエージング処理による誘電体皮膜 5 が形成されている。しかしながら、エージング処理では減極処理ができないために、クラック 6 の内表面に形成された誘電体皮膜 5 にはボイド 7 が残存していると考えられる。

【0051】

そのため、推測ではあるが、陽極箔に分断部 4 が形成されていない場合、電解コンデンサの使用に伴う欠陥が発生し易くなっている。そうすると、分断部 4 が形成されていない陽極箔は電解液により多くの修復を要し、水素ガスの発生量は多くなる。一方、分断部 4 が形成された陽極箔 1 は微細なクラック 6 が起り難くなっている。また分断部 4 の内表面にも減極処理を伴う化成処理によって誘電体皮膜 5 が形成されている。従って、分断部 4 が形成された陽極箔 1 を備える電解コンデンサは、分断部 4 が未形成の場合と比べて使用に伴う欠陥が生じにくい。そのため、電解コンデンサからの水素ガス発生量は抑制される。

【0052】

そうすると、この電解コンデンサは、水素ガス発生量が抑制されており、またガス透過性の低いブチルゴムを封口体 30 のエラストマーに用いているので、圧力弁が開弁し難く、電解液も蒸発揮散し難く、長寿命化と時間経過による性能劣化の抑制が両立される。また、この電解コンデンサでは、クラック 6 が生じにくく、滑らかに湾曲した良好な巻回が可能となる。そのため、密に巻回されたコンデンサ素子 10 を外装ケース 20 に収容でき、体積当たりの静電容量が向上し、または小型で大容量の電解コンデンサが実現できる。

【0053】

(実施例 1)

この実施形態を示す陽極箔 1 を次のように作成した。まず、基材として厚みが $110\text{ }\mu\text{m}$ 、幅が 10 mm 、長さが 55 mm 、純度 $99.9\text{ 重量\%}$ 以上のアルミニウム箔を用いた。そして、このアルミニウム箔の両面に拡面部 3 を形成した。具体的には、アルミニウム箔を、液温 25°C 及び約 $8\text{ 重量\%}$ の塩酸を主たる電解質とする酸性水溶液に浸し、エッチング処理を行った。エッチング処理では、交流 10 Hz 及び電流密度 0.14 A/cm^2 の電流を基材に約 20 分間印加し、アルミニウム箔の両面を拡面化した。

【0054】

エッチング処理後、両面がエッチング処理されたアルミニウム箔に分断部 4 を形成した。分断部 4 は、アルミニウム箔の帯長手方向と直交して発生させた。具体的には、物理的な処理方法として、 $\phi 0.5\text{ mm}$ の丸棒に対し、当該丸棒とアルミニウム箔の接触する領域の広さを示すラップ角を 180 度として、アルミニウム箔を押し付けて分断部 4 を形成した。更に、分断部 4 の形成後、化成処理を行い、拡面部 3 と分断部 4 の表面に誘電体皮膜 5 を形成した。

【0055】

この結果、図 5 及び図 6 に示すように、実施例 1 の陽極箔 1 は、誘電体皮膜 5 を有する拡面部 3 が芯部 2 の両面に各々厚さ $36\text{ }\mu\text{m}$ で存在し、厚さ $38\text{ }\mu\text{m}$ の芯部 2 が残った。分断部 4 の溝幅は $10\text{ }\mu\text{m}$ であった。丸棒の押し付けによって、分断部 4 は割れにより形成され、分断部 4 の平均ピッチは $70\text{ }\mu\text{m}$ で、分断部 4 の 10 mm 範囲当たりの個数は 143 個であった。

【0056】

(実施例 2)

実施例 1 と同一の基材を用い、実施例 1 と同一のエッチング処理及び化成処理を行った。分断部 4 の形成処理については、 $\phi 6\text{ mm}$ の丸棒を用いた他は同一条件である。エッチング処理、分断部 4 の形成処理、及び化成処理の順番も実施例 1 と同じく、この順番で行

10

20

30

40

50

った。

【0057】

この結果、実施例2の陽極箔1は、実施例1と同一の芯部2、拡面部3及び誘電体皮膜5の厚さを備えていた。分断部4は割れにより形成され、分断部4の平均ピッチは220 μm で、分断部4の10mm範囲当たりの個数は45個であった。

【0058】

(実施例3)

実施例1及び2と同一の基材を用い、実施例1と同一のエッチング処理及び化成処理を行った。分断部4の形成処理について ϕ 13mmの丸棒を用いた他は、実施例1及び2と同一条件である。この結果、実施例3の陽極箔1は、分断部4において、割れにより形成されている他、分断部4の平均ピッチは950 μm で、10mm範囲当たりの個数は10個であった。

【0059】

(実施例4)

実施例1乃至3と同一の基材を用い、実施例1乃至3と同一のエッチング処理及び化成処理を行った。分断部4の形成処理について ϕ 16mmの丸棒を用いた他は、実施例1乃至3と同一条件である。この結果、実施例4の陽極箔1は、分断部4において、割れにより形成されている他、分断部4の平均ピッチは2100 μm で、10mm範囲当たりの個数は4個であった。

【0060】

(参考例)

実施例1乃至4と同一のエッチング処理及び化成処理を行った。分断部4の形成処理について ϕ 22mmの丸棒を用いた他は、実施例1乃至4と同一条件である。この結果、参考例の陽極箔1は、分断部4において、割れにより形成されている他、分断部4の平均ピッチ3100 μm で、10mm範囲当たりの個数は3個であった。

【0061】

(比較例1)

実施例1乃至4及び参考例と同一の基材を用い、実施例1乃至4及び参考例と同一のエッチング処理及び化成処理を行った。但し、分断部4の形成処理を省いており、分断部4は未形成である。この結果、図7に示すように、実施例1乃至4及び参考例と同じく、比較例1の陽極箔は、芯部2の両面に各々拡面部3を備え、各拡面部3は、誘電体皮膜5を備え、誘電体皮膜5を備えた拡面部3の厚さは各々厚さ36 μm となり、芯部2の厚さは38 μm となっていた。

【0062】

(エリクセン試験)

これら実施例1乃至4及び参考例の陽極箔1、及び比較例1の陽極箔に対してエリクセン試験を行った。エリクセン試験では、内径33mmを有するダイスとしわ押えで、実施例1乃至4及び参考例の陽極箔1及び比較例1の陽極箔を10kNで挟み込み、たがね状を有するポンチで押し込んだ。たがね状のポンチは、幅30mmで、先端部が断面視 ϕ 4mmの球面である。陽極箔1の帯長手方向に直交させるようにして、ポンチのたがね部位を押し込んだ。ポンチの押し込み速度は0.5mm/minとした。

【0063】

このエリクセン試験の結果を図8に示す。図8は、横軸を分断部4の平均ピッチ、縦軸をエリクセン値としたグラフである。図8に示すように、比較例1のエリクセン値が1.4mmであったのに対し、参考例のエリクセン値は1.5mmとなっていた。すなわち、分断部4を設けることで巻回時の曲げ応力が分散し、陽極箔1の柔軟性及び延伸性が向上することがわかる。

【0064】

また、分断部4の平均ピッチを2100 μm 以下とすると、エリクセン値は1.7mm以上となり、分断部4が未形成であった場合と比べて明確な差が生じた。すなわち、平均

10

20

30

40

50

ピッチ $2100\text{ }\mu\text{m}$ 以下で分断部 4 を設けることで巻回時の曲げ応力が良好に分散し、陽極箔 1 に良好な柔軟性及び延伸性が付与されることがわかる。

【0065】

特に、分断部 4 の平均ピッチを $950\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすると、エリクセン値は 2.0 mm 以上となり、分断部 4 が未形成であった場合と比べて飛躍的に優れた結果となった。すなわち、平均ピッチ $950\text{ }\mu\text{m}$ 以下で分断部 4 を設けることで巻回時の曲げ応力が極めて良好に分散し、陽極箔 1 に極めて良好な柔軟性及び延伸性が付与されることがわかる。さらには、分断部 4 の平均ピッチを $220\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすると、エリクセン値は 2.6 mm 以上となり、分断部 4 が未形成であった場合と比べてさらに飛躍的に優れた結果となった。

【0066】

(巻回試験)

実施例 1 の陽極箔 1 と比較例 1 の陽極箔を実際に巻回し、コンデンサ素子 10 を作成した。巻回した実施例 1 の陽極箔 1 と比較例 1 の陽極箔は、共に、幅が 5.6 mm 、長さが 125 mm の寸法を有していた。結果を図 9 に示す。図 9 は、巻回された実施例 1 の陽極箔 1 と比較例 1 の陽極箔の写真である。図 9 の (a) に示すように、比較例 1 の陽極箔を巻回すると、巻芯部付近については各所で多数の折れ曲がりが発生していることがわかる。また、巻芯部から離れて曲率が大きくなった中層付近でも、各所で多数の折れ曲がりが発生していることがわかる。更に、コンデンサ素子の外周面付近でも、一部に折れ曲がりが発生していることがわかる。

【0067】

一方、図 9 の (b) に示すように、実施例 1 の陽極箔 1 を巻回すると、コンデンサ素子 10 の外周面付近はおろか、巻芯部付近であっても、折れ曲がりが発生せず、滑らかに湾曲して巻回されていることがわかる。従って、図 9 の (a) に示すように、同長の陽極箔を巻回したコンデンサ素子の直径は、比較例 1 において 7.36 mm にまで広がっているのに対し、図 9 の (b) に示すように、同長の陽極箔 1 を巻回したコンデンサ素子 10 の半径は、実施例 1 において 7.10 mm に収まった。

【0068】

(実施例 6)

誘電体皮膜 5 が表面に形成された分断部 4 を有する実施例 1 の陽極箔 1 として用いて巻回し、実施例 6 の電解コンデンサを作製した。実施例 6 の陽極箔 1 は、幅が 5.6 mm 、長さが 125 mm の寸法を有していた。陰極箔 11 にはアルミニウム箔を用いた。陰極箔 11 には、拡面部 3 を形成し、誘電体皮膜 5 は形成しなかった。セパレータ 12 にはセルロース繊維を用いた。電解液は、フタル酸アミジニウム塩の γ -ブチロラクトン溶液を用いた。そして、ブチルゴムを用いた封口体 30 で外装ケース 20 の開口を封口し、カシメ加工を施した。

【0069】

(比較例 2)

分断部 4 が未形成の比較例 1 の陽極箔として用いて巻回し、比較例 2 の電解コンデンサを作製した。比較例 2 の電解コンデンサは、陽極箔に分断部 4 が未形成である点を除き、実施例 6 の電解コンデンサと同様に作製された。

【0070】

(エージング評価)

作製された実施例 6 と比較例 2 の電解コンデンサをエージング処理し、エージング処理に要した電気を測定した。エージング処理では、 100°C の温度条件にて定格電圧を印加してエージング処理を行った。このエージング処理の間、陽極端子と陰極端子との間に流れた電流変化を測定した。尚、実施例 6 と比較例 2 の電解コンデンサに対してエージング処理開始時点で流した電流値は同値である。図 10 は、エージング処理開始時点の電流値を 100% とし、エージング処理開始時点に対する各経過時間の電流値の百分率を示すグラフである。

【0071】

10

20

30

40

50

図10に示すように、実施例1の陽極箔1を用いた実施例6のコンデンサでは、2分待たずに電流値が減少し始め、3分程度でエージング開始時点の約30%まで電流値が減少した。これに対し、比較例1の陽極箔を用いた比較例2の電解コンデンサでは、2分を超えて3分弱で電流値の減少が見られ、電流値がエージング開始時点の約30%まで減少するのに5分程度かかった。即ち、図10に示すように、実施例6は比較例2と比べて1分以上早く電流値が減少し始め、エージング開始から5分経過までの電流値と時間の積において、誘電体皮膜5が表面に形成された分断部4を陽極箔1に備えると、分断部4が未形成の場合と比べてエージング処理に要する電氣量が削減されていることが確認された。

【0072】

(実施例7)

誘電体皮膜5が表面に形成された分断部4を有する実施例1の陽極箔1として用いて巻回し、実施例7の電解コンデンサを作製した。この電解コンデンサは定格電圧が450Vで静電容量が68 μ Fであった。陰極箔11にはアルミニウム箔を用いた。陰極箔11には、拡面部3を形成し、誘電体皮膜5は形成しなかった。セパレータ12にはセルロース繊維を用いた。そして、ブチルゴムを用いた封口体30で外装ケース20の開口を封口し、カシメ加工を施した。

【0073】

尚、電解液は、エチレングリコールとポリアルキレングリコールとアゼライン酸と1,7-オクタジカルボン酸と硼酸とマンニットとジエチルアミンを含む。電解液には、電解液全量に対して73wt%のエチレングリコールと、12wt%のポリアルキレングリコールと、5wt%のアゼライン酸と、3wt%の1,7-オクタジカルボン酸と、1wt%の硼酸と、2wt%のマンニットと、4wt%のジエチルアミンが添加された。

【0074】

(比較例3)

誘電体皮膜5が表面に形成された分断部4を備える実施例1の陽極箔1として用いて巻回し、比較例3の電解コンデンサを作製した。この電解コンデンサは、エチレンプロピレンジエンゴム(EPDM)を用いた封口体30で外装ケース20の開口を封口し、カシメ加工を施した。比較例3の電解コンデンサは、封口体30がEPDMである点を除き、陽極箔1に分断部4が形成されている点を含め、実施例7の電解コンデンサと同様に作製された。

【0075】

(比較例4)

分断部4が未形成の比較例1の陽極箔として用いて巻回し、比較例4の電解コンデンサを作製した。比較例4の電解コンデンサは、陽極箔に分断部4が未形成である点を除き、封口体30がブチルゴムである点を含め、実施例7の電解コンデンサと同様に作製された。

【0076】

(電解液揮散評価)

実施例7及び比較例3及び4の電解コンデンサのtan δ の変化、重量変化及び開弁時間を測定した。各電解コンデンサには、125 $^{\circ}$ Cの温度環境下で最大6000時間の間、定格電圧を印加し続けた。その結果を下記表1、図11及び図12に示す。表1中においては、封口ゴムの種別及び分断部4の有無別に初期のtan δ と5000時間経過後のtan δ と開弁時間を示した。図11には、tan δ と経過時間との関係を示した。図12には、電解コンデンサの重量変化と経過時間の関係を示した。

【0077】

10

20

30

40

50

【表 1】

	封口ゴム	分断部 有無	$\tan \delta$ (初期)	$\tan \delta$ (5000h後)	開弁時間
実施例7	ブチルゴム	有り	0.052	0.175	無し
比較例3	EPDM	有り	0.052	0.355	無し
比較例4	ブチルゴム	無し	0.053	0.177	5000h

10

【0078】

表1に示すように、分断部4が形成された陽極箔1を用いた実施例7と比較例3の電解コンデンサは、5000時間経過しても開弁することはなかったが、比較例4の電解コンデンサは、5000時間で開弁してしまった。即ち、分断部4が陽極箔1に形成されていると、ガス透過性の低いブチルゴムを封口体30に用いても、ガス透過性の高いEPDMを封口体30に用いることと同等に、圧力弁32が開弁することなく、長寿命化が達成された。また、比較例4の電解コンデンサは6000時間における $\tan \delta$ が測定できなかった。これは5000時間で開弁して電解液が蒸発揮散し、電解コンデンサとして機能しなかったためだと考えられる。

【0079】

20

また、表1、図11及び図12に示すように、分断部4が形成された陽極箔1を用い、ブチルゴムを封口体30に用いた実施例7の電解コンデンサは、分断部4が形成された陽極箔1を用いている点は共通するが、EPDMを封口体30に用いた比較例3の電解コンデンサと比べて、 $\tan \delta$ が上昇し難く、5000時間経過後も良好な範囲に収まった。

【0080】

以上を総合すると、分断部4を形成した陽極箔1によりガス発生量が抑えられるため、ガス透過性の低いブチルゴムを封口体30として用いることが可能となり、ガス透過性の低いブチルゴムを封口体30として用いることができると、電解液の蒸散揮発が抑制され、これにより電解コンデンサの性能劣化抑制と長寿命化の両立が図られることが確認された。

30

【符号の説明】

【0081】

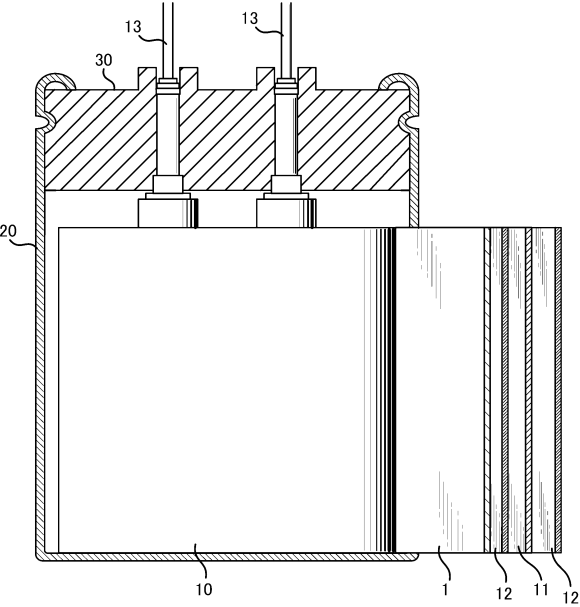
- 1 陽極箔
- 2 芯部
- 3 拡面部
- 4 分断部
- 5 誘電体皮膜
- 6 クラック
- 7 ボイド
- 10 コンデンサ素子
- 11 陰極箔
- 12 セパレータ
- 13 引出端子
- 20 外装ケース
- 30 封口体

40

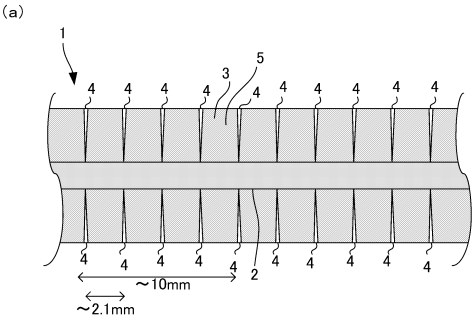
50

【図面】

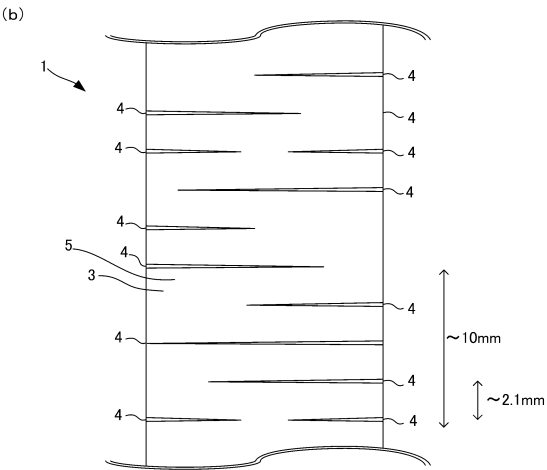
【図 1】



【図 2】

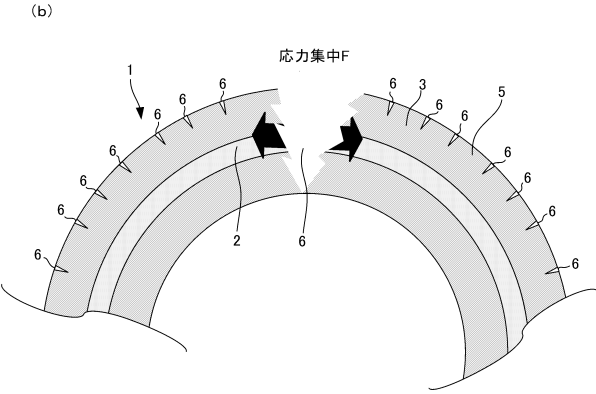
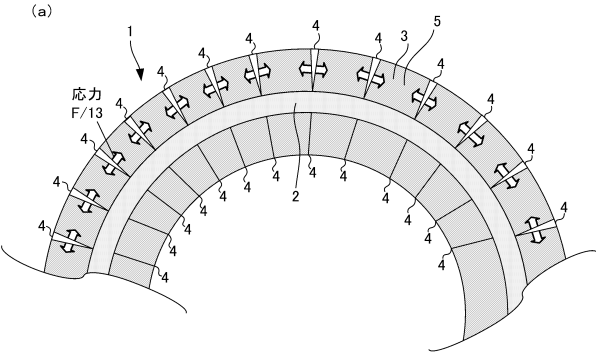


10

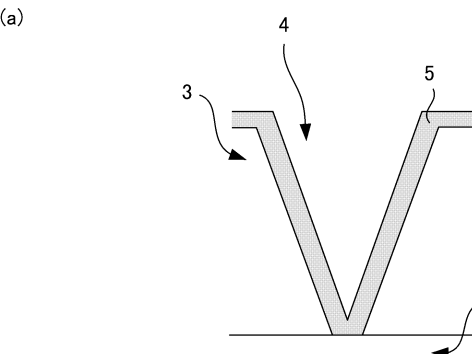


20

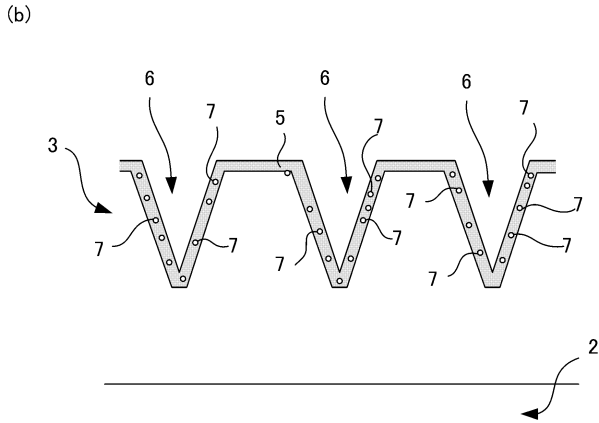
【図 3】



【図 4】



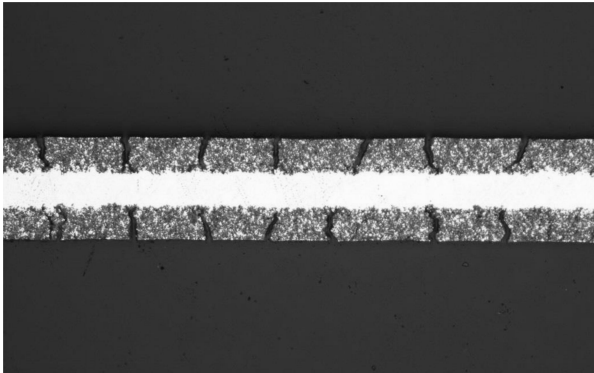
30



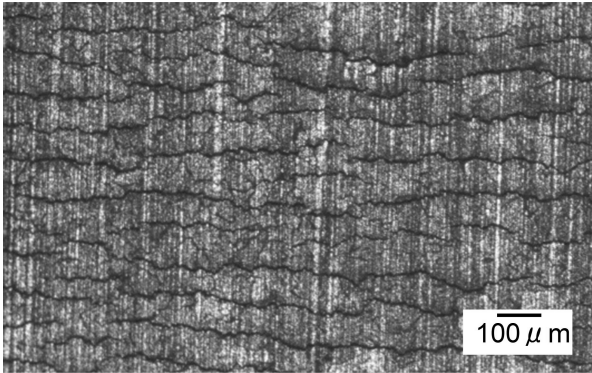
40

50

【図 5】

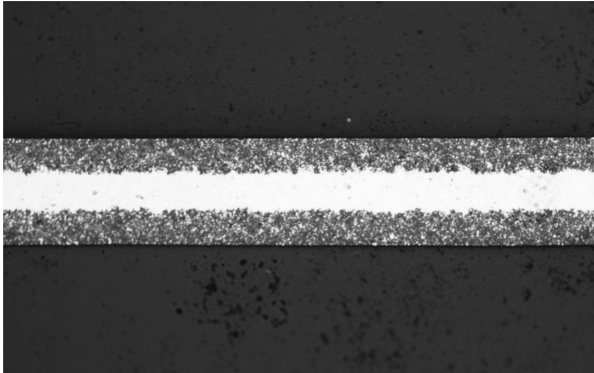


【図 6】

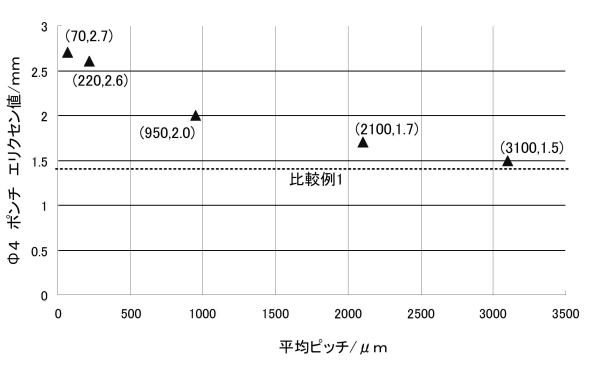


10

【図 7】



【図 8】



20

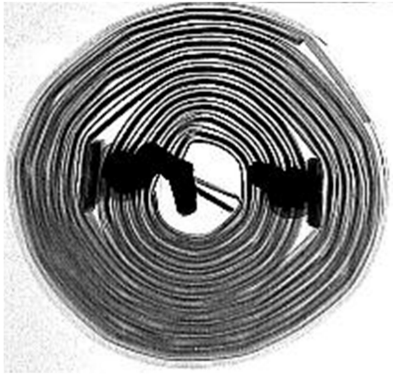
30

40

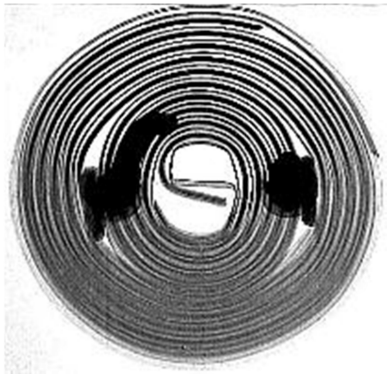
50

【図 9】

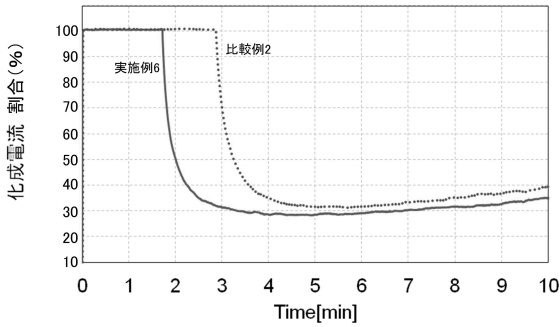
(a)比較例1



(b)実施例1



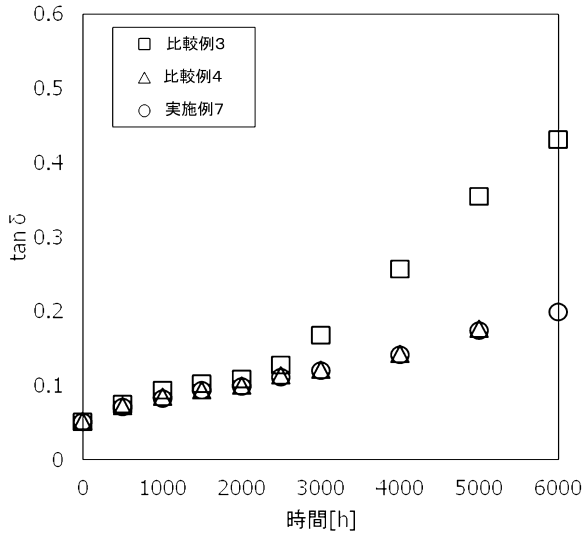
【図 10】



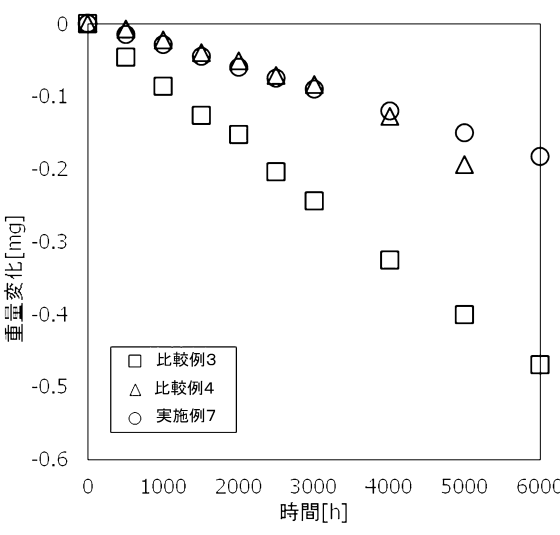
10

20

【図 11】



【図 12】



30

40

50

フロントページの続き

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

合議体

審判長 井上 信一

審判官 山本 章裕

審判官 畑中 博幸

(56)参考文献 特開 2014-135481 (JP, A)

特開 2010-050492 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H01G 9/04, 9/055, 9/10