

(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
2015年8月13日(13.08.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/119020 A1

- (51) 国際特許分類:
H01G 9/028 (2006.01) H01G 9/035 (2006.01)
H01G 9/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/052395
- (22) 国際出願日: 2015年1月28日(28.01.2015)
- (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 2014-020718 2014年2月5日(05.02.2014) JP
特願 2014-242367 2014年11月28日(28.11.2014) 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: 小関 良弥(KOSEKI, Kazuya); 〒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). 坂倉 正郎(SAKAK-
URA, Masao); 〒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(KIUCHI, Mitsuharu); 〒
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).
- (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, 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, SM,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, 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, 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:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR AND PRODUCTION METHOD FOR 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 a solid electrolytic capacitor having superior properties during high pressure use of 80V or more, and a production method for the same. A solid electrolyte layer is formed on a capacitor element, around which a positive electrode foil and a negative electrode foil are wound with a separator therebetween, using a conductive polymer dispersion in which conductive polymer particles are dispersed in a solvent, and the solid electrolytic capacitor is formed by a gap inside the capacitor element on which the solid electrolyte layer is formed being filled with an electrolytic solution containing, as a solute, less than 9wt% of a salt of a composite compound of an inorganic acid and an organic acid.

(57) 要約: 80V以上の高圧用途での特性に優れた固体電解コンデンサ及びその製造方法を提供する。陽極電極箔と陰極電極箔とをセパレータを介して巻回したコンデンサ素子に、導電性高分子の粒子が溶媒に分散した導電性高分子分散体を用いて固体電解質層を形成するとともに、該固体電解質層が形成されたコンデンサ素子内の空隙部に、溶質として無機酸と有機酸との複合化合物の塩を9wt%未満含有した電解液を充填させて固体電解コンデンサとした。



WO 2015/119020 A1

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、固体電解コンデンサ及びその製造方法に係り、特に、80V以上の高圧用途に好適な固体電解コンデンサ及びその製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] タンタルあるいはアルミニウム等のような弁作用を有する金属を利用した電解コンデンサは、陽極側対向電極としての弁作用金属を焼結体あるいはエッチング箔等の形状にして誘電体を拡面化することにより、小型で大きな容量を得ることができることから、広く一般に用いられている。特に、電解質に固体電解質を用いた固体電解コンデンサは、小型、大容量、低等価直列抵抗であることに加えて、チップ化しやすく、表面実装に適している等の特質を備えていることから、電子機器の小型化、高機能化、低コスト化に欠かせないものとなっている。

[0003] この種の固体電解コンデンサにおいて、小型、大容量用途としては、一般に、アルミニウム等の弁作用金属からなる陽極箔と陰極箔をセパレータを介在させて巻回してコンデンサ素子を形成し、このコンデンサ素子に駆動用電解液を含浸し、アルミニウム等の金属製ケースや合成樹脂製のケースにコンデンサ素子を収納し、密閉した構造を有している。なお、陽極材料としては、アルミニウムを初めとしてタンタル、ニオブ、チタン等が使用され、陰極材料には、陽極材料と同種の金属が用いられる。

[0004] また、固体電解コンデンサに用いられる固体電解質としては、二酸化マンガンの7, 7, 8, 8-テトラシアノキノジメタン(TCNQ)錯体が知られているが、近年、反応速度が緩やかで、かつ陽極電極の酸化皮膜層との密着性に優れたポリエチレンジオキシチオフェン(以下、PEDOTと記す)等の導電性ポリマーに着目した技術(特許文献1)が存在している。

[0005] このような巻回型のコンデンサ素子にPEDOT等の導電性ポリマーからなる固体電解質層を形成するタイプの固体電解コンデンサは、以下のようにして作製される。まず、アルミニウム等の弁作用金属からなる陽極箔の表面を塩化物水溶液中での電気化学的なエッチング処理により粗面化して、多数のエッチングピットを形成した後、ホウ酸アンモニウム等の水溶液中で電圧を印加して誘電体となる酸化皮膜層を形成する（化成）。陽極箔と同様に、陰極箔もアルミニウム等の弁作用金属からなり、その表面にはエッチング処理が施される。

[0006] このようにして表面に酸化皮膜層が形成された陽極箔と陰極箔とを、セパレータを介して巻回してコンデンサ素子を形成する。続いて、修復化成を施したコンデンサ素子に、3,4-エチレンジオキシチオフェン（以下、EDOTと記す）等の重合性モノマーと酸化剤溶液をそれぞれ吐出し、あるいは両者の混合液に浸漬して、コンデンサ素子内で重合反応を促進し、PEDOT等の導電性ポリマーからなる固体電解質層を生成する。その後、このコンデンサ素子を有底筒状の外装ケースに収納して固体電解コンデンサを作製する。

[0007] また、ポリピロール又はポリアニリンを含む導電性ポリマーと、 γ -ブチロラクトン又はエチレングリコールを含む電解液とを組み合わせ用いて、電解液による化成皮膜の欠陥部の修復作用により、漏れ電流を低減するとともにESRを改善することが行われている（特許文献2）。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開平2-15611号公報

特許文献2：特開平11-186110号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] ところで、近年、車載用や一般電源回路用として用いられるような25V

や63V程度の低圧用途のみならず、80V以上の高圧用途に使用すべく、高温でのESR特性が良好な固体電解コンデンサが要望されている。

[0010] 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、80V以上の高圧用途での特性に優れた固体電解コンデンサ及びそ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

[0011] 本発明者等は、上記課題を解決すべく、種々検討を重ねた結果、コンデンサ素子に充填する電解液の溶質としてボロジサリチル酸塩を用い、この塩濃度を所定量以下とすることで高圧領域における高温でのESR特性が良好になるとの知見を得、この知見に基づき本発明を完成させるに至った。

[0012] すなわち、本発明の固体電解コンデンサは、陽極電極箔と陰極電極箔とをセパレータを介して巻回したコンデンサ素子に、導電性高分子の粒子が溶媒に分散した導電性高分子分散体を用いて固体電解質層を形成するとともに、該固体電解質層が形成されたコンデンサ素子内の空隙部に、溶質として無機酸と有機酸との複合化合物の塩を9wt%未満含有した電解液を充填させたことを特徴とする。

[0013] また、前記のような固体電解コンデンサを製造するための方法も本発明の1つである。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、80V以上の高圧用途での特性に優れた固体電解コンデンサ及びその製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明に係る固体電解コンデンサを製造するための代表的な製造手順を開示しつつ、本発明を更に詳しく説明する。

[0016] (固体電解コンデンサの製造方法)

本発明に係る固体電解コンデンサの製造方法の一例は、以下の通りである。すなわち、表面に酸化皮膜層が形成された陽極箔と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、このコンデンサ素子に修復化成

を施す（第１の工程）。続いて、このコンデンサ素子に、導電性高分子の粒子が溶媒に分散した導電性高分子分散体を含浸させて固体電解質層を形成する（第２の工程）。その後、このコンデンサ素子を所定の電解液に浸漬して、固体電解質層が形成されたコンデンサ素子内の空隙部にこの電解液を充填する（第３の工程）。そして、このコンデンサ素子を外装ケースに挿入し、開口端部に封口ゴムを装着して、加締め加工によって封止した後、エージングを行い、固体電解コンデンサを形成する（第４の工程）。

[0017] （電極箔）

陽極箔としては、アルミニウム等の弁作用金属からなり、その表面をエッチング処理により粗面化して多数のエッチングピットを形成している。更にこの陽極箔の表面には、ホウ酸アンモニウム等の水溶液中で電圧を印加して誘電体となる酸化皮膜層を形成している。陰極箔としては、陽極箔と同様にアルミニウム等からなり、表面にエッチング処理が施されているものを用いる。また、必要に応じて、化成処理を施したものや、金属窒化物、金属炭化物、金属炭窒化物からなる層を蒸着法により形成したもの、あるいは表面に炭素を含有したものを用いても良い。

[0018] （セパレータ）

セパレータとしては、合成繊維を主体とする不織布からなるセパレータや、ガラス繊維からなるセパレータを用いることができる。合成繊維としては、ポリエステル繊維、ナイロン繊維、レーヨン繊維等が好適である。また、天然繊維からなるセパレータを用いてもよい。

[0019] （第１の工程における修復化成の化成液）

修復化成の化成液としては、リン酸二水素アンモニウム、リン酸水素二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を用いることができるが、なかでも、リン酸二水素アンモニウムを用いることが望ましい。また、浸漬時間は、５～１２０分が望ましい。

[0020] （第２の工程における導電性高分子分散体）

導電性高分子分散体は、PEDOTの粉末とポリスチレンスルホン酸からなるドーパントの固形分を混合したものが好ましい。また、導電性高分子分散体の溶媒は、導電性高分子の粒子または粉末が溶解するものであれば良く、主として水が用いられる。ただし、必要に応じて分散体の溶媒としてエチレングリコールを単独で又は混合して用いてもよい。分散体の溶媒としてエチレングリコールを用いると、製品の電気的特性のうち、特にESRを低減できることが判明している。

[0021] また、導電性高分子分散体の含浸性、電導度の向上のため、導電性高分子分散体に各種添加剤を添加したり、カチオン添加による中和を行っても良い。特に、添加剤としてソルビトール又はソルビトール及び多価アルコールを用いると、ESRを低減し、鉛フリーリフロー等による耐電圧特性の劣化を防止することができる。

[0022] (導電性高分子分散体への含浸)

コンデンサ素子を導電性高分子分散体に含浸する時間は、コンデンサ素子の大きさによって決まるが、直径5mm×長さ3mm程度のコンデンサ素子では5秒以上、直径9mm×長さ5mm程度のコンデンサ素子では10秒以上が望ましく、最低でも5秒間は含浸することが必要である。なお、長時間含浸しても特性上の弊害はない。また、このように含浸した後、減圧状態で保持すると好適である。その理由は、揮発性溶媒の残留量が少なくなるためであると考えられる。また、導電性高分子分散体の含浸ならびに乾燥は、必要に応じて複数回行ってもよい。

[0023] (第3の工程における電解液)

電解液に使用できる溶媒としては、その沸点が、寿命試験温度である120℃以上の溶媒を用いることが好ましい。溶媒の例としては、γ-ブチロラクトン、エチレングリコールなどの多価アルコール、スルホラン、ジメチルホルムアミド等が挙げられる。多価アルコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,2-プロパンジオール、グリセリン、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール

、2-メチル-2,4-ペンタジオールなどの低分子量の多価アルコールがよい。特に、エチレングリコールなどの低分子量の多価アルコールおよび γ -ブチロラクトンからなる混合溶媒を用いると、初期のESR特性が良好となり、さらに高温特性も良好となる。

[0024] 即ち、エチレングリコールおよび γ -ブチロラクトンからなる混合溶媒を用いた場合、エチレングリコールを含まない溶媒を用いた場合と比較して、初期のESRが低下するとともに、長時間の使用において静電容量の変化率(ΔC_{ap})が小さいことが判明している。その理由は、エチレングリコールは、導電性ポリマーのポリマー鎖の伸張を促進する効果があるため、電導度が向上し、ESRが低下すると考えられる。また、 γ -ブチロラクトンやスルホランよりも、エチレングリコールのようなヒドロキシル基を有するプロトン性溶媒の方がセパレータや電極箔、導電性ポリマーとの親和性が高いため、電解コンデンサ使用時の電解液が蒸散する過程において、セパレータや電極箔、導電性ポリマーと電解液との間で電荷の受け渡しが行われやすく、 ΔC_{ap} が小さくなると考えられる。また、混合溶媒中におけるエチレングリコールの添加量は、好ましくは5wt%以上、さらに好ましくは40wt%以上、最も好ましくは60wt%以上である。

[0025] また、電解液の溶媒として γ -ブチロラクトンを所定量添加させることで、電解液のコンデンサ素子への含浸性を改善できる。比較的粘性の高いエチレングリコールと粘性が低い γ -ブチロラクトンを用いることで、コンデンサ素子への含浸性を高め、初期特性及び長時間の使用での良好な特性を維持とともに、低温での充放電特性が良好となる。混合溶媒中における γ -ブチロラクトンの添加量は、好ましくは、40wt%以下である。

[0026] さらに、イオン伝導性物質のエチレングリコールおよび γ -ブチロラクトンからなる混合溶媒に、スルホラン、3-メチルスルホラン、2,4-ジメチルスルホランから選ばれる少なくとも1種の溶媒を追加的に用いてもよい。これらスルホラン系の溶媒は高沸点であるため、電解液の蒸散を抑制し、高温特性が良好になる。混合溶媒中のこれらスルホラン系の溶媒の添加量は

、好ましくは、40 wt %以下である。

[0027] 電解液の溶質としては、有機酸と無機酸との複合化合物の塩を用いる。塩としては、少なくとも1種のアンモニウム塩、四級アンモニウム塩、四級化アミジニウム塩、アミン塩等を挙げることができる。上記有機酸としては、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、サリチル酸、蔞酸、グリコール酸等のカルボン酸、フェノール類が挙げられる。また、無機酸としては、ホウ酸、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、リン酸エステル、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、ボロジ蔞酸、ボロジグリコール酸等が挙げられる。

[0028] また、上記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、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、アミン塩等が挙げられる。4級アンモニウム塩の4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などが挙げられる。アミン塩のアミンとしては、1級アミン、2級アミン、3級アミンが挙げられる。1級アミンとしては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミンなど、2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、ジブチルアミンなど、3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、エチルジイソプロピルアミン等が挙げられる。

[0029] 上記電解液においては、後述する実施例の結果からも明らかなとおり、有機酸と無機酸の複合化合物の塩、特にボロジサリチル酸塩を用いた溶質の添加量を9 wt %未満、好ましくは7 wt %以下、最も好ましくは5 wt %未満とする。この理由については、種々の塩を評価した結果、複合化合物の塩は、電解液としての化成性の向上に加え、導電性高分子との相性が良く、

高温耐久試験における導電性高分子層を劣化させにくいものと考えられ、これは溶質濃度が低いほど導電性高分子層の劣化が抑制されるものと考えられる。

[0030] さらに、電解液の添加剤として、ポリオキシエチレングリコール、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、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*-ニトロフェノールなど）、リン酸エステルなどが挙げられる。

[0031] （電解液の充填条件）

上記のような電解液をコンデンサ素子に充填する場合、その充填量は、コンデンサ素子内の空隙部に充填できれば任意であるが、コンデンサ素子内の空隙部の3～100%が好ましい。

[0032] （作用・効果）

上記のように、コンデンサ素子内に導電性ポリマーを形成した後、このコンデンサ素子を所定の電解液に含浸させて、コンデンサ素子内の空隙部にこの電解液を充填することにより、高温でのESR特性が良好になる。

[0033] この理由については、上記のとおり作製したコンデンサ素子内には従来のような重合反応残余物がそもそも存在せず、導電性ポリマーの耐電圧より低い反応残余物による耐電圧の低下を抑制できる結果、耐電圧を向上させることができる。そしてこのような高圧の用途において、上述したように、所定の有機酸と無機酸の複合化合物を所定量用いることにより、電解液としての化成性の向上に加え、導電性高分子との相性が向上し、高温耐久試験における導電性高分子層の劣化が抑制され、高温下でのESR特性が良好となるものと考えられる。

実施例

[0034] 続いて、以下のようにして製造した実施例及び比較例に基づいて本発明をさらに詳細に説明する。

[0035] まず、表1に示すように、表1に示すように、エチレングリコールとボロ

ジサリチル酸アンモニウムとの配合比を変化させた電解液を作製し（実施例 1～4、比較例 1）、また、参考例 1 として、エチレングリコールとフタル酸トリエチルアミンとを 99：1 の割合で配合した電解液を作製した。そして、これらの電解液の耐電圧を評価した。

[表1]

	電解液	wt%	耐電圧
実施例1	エチレングリコール ボロジサリチル酸アンモニウム	99 1	281V
実施例2	エチレングリコール ボロジサリチル酸アンモニウム	97 3	272V
実施例3	エチレングリコール ボロジサリチル酸アンモニウム	95 5	251V
実施例4	エチレングリコール ボロジサリチル酸アンモニウム	93 7	220V
比較例1	エチレングリコール ボロジサリチル酸アンモニウム	91 9	171V
参考例1	エチレングリコール フタル酸トリエチルアミン	99 1	100V

[0036] 実施例 1～4、比較例 1 および参考例 1 で作製した電解液を測定用のコンデンサ素子に含浸し耐電圧を測定した結果を表 1 に併せて示す。測定方法は、酸化皮膜を有する陽極箔と陰極箔をセパレータを介して巻回したコンデンサ素子に導電性高分子層を形成せずに、実施例 1～4、比較例 1 および参考例 1 で作製した電解液を含浸し、10mA の電流密度で室温下でブレイクダウン電圧を測定した。

[0037] 表 1 の結果より、ボロジサリチル酸アンモニウムの量が 9wt% では耐電圧が 171V であったが（比較例 1）、7wt% で 220V（実施例 4）、5wt% で 251V（実施例 3）、3wt% で 272V（実施例 2）、1wt% で 281V（実施例 1）となり、溶質のボロジサリチル酸アンモニウムの量が減少するに従って耐電圧が向上した。また、実施例 1 と参考例 1 とを比較すると、溶質の量は同じであるにもかかわらず、耐電圧は 3 倍近くに向上している。

このため、ボロジサリチル酸アンモニウムの量を 9 w t %未満、特に 7 w t %以下とすることにより、耐電圧が飛躍的に向上することが判明した。

[0038] 次に、表 2 に示すように、電解液としてエチレングリコールとボロジサリチル酸トリメチルアミンの配合比を変えたもの（実施例 5 ～実施例 8、比較例 2）について、上記と同様の方法で耐電圧を測定した。結果を表 2 に示す。

[表2]

	電解液	wt%	耐電圧
実施例5	エチレングリコール ボロジサリチル酸トリメチルアミン	99 1	280V
実施例6	エチレングリコール ボロジサリチル酸トリメチルアミン	97 3	270V
実施例7	エチレングリコール ボロジサリチル酸トリメチルアミン	95 5	250V
実施例8	エチレングリコール ボロジサリチル酸トリメチルアミン	93 7	220V
比較例2	エチレングリコール ボロジサリチル酸トリメチルアミン	91 9	170V
参考例1	エチレングリコール フタル酸トリエチルアミン	99 1	100V

[0039] 表 2 の結果より、ボロジサリチル酸トリメチルアミンの量が 9 w t %では耐電圧が 1 7 0 Vであったが（比較例 2）、7 w t %で 2 2 0 V（実施例 8）、5 w t %で 2 5 0 V（実施例 7）、3 w t %で 2 7 0 V（実施例 6）、1 w t %で 2 8 0 V（実施例 5）となり、溶質のボロジサリチル酸トリメチルアミンの量が減少するに従って耐電圧が向上した。また、実施例 5 と参考例 1 とを比較すると、溶質の量は同じであるにもかかわらず、耐電圧は 3 倍近くに向上している。

[0040] このため、ボロジサリチル酸トリエチルアミンの量を 9 w t %未満、特に 7 w t %以下とすることにより、耐電圧が飛躍的に向上することが判明した。

[0041] 次に、導電性高分子層と電解液を備えた固体電解コンデンサについて、電

解液の溶媒や溶質の種類を変えて評価を行った。実施例 9～実施例 18、および参考例 2 の固体電解コンデンサについては、次の様に作製した。

まず、表面に酸化皮膜層が形成された陽極箔と陰極箔に電極引き出し手段を接続し、両電極箔をセパレータを介して巻回して、素子形状が直径 10 mm×長さ 12.5 mm のコンデンサ素子を形成した。そして、このコンデンサ素子をリン酸二水素アンモニウム水溶液に 40 分間浸漬して、修復化成を行った。その後、PEDOT の微粒子とポリスチレンスルホン酸をエチレングリコールを 5 wt % 含む水溶液に分散した導電性高分子分散体に浸漬し、コンデンサ素子を引き上げて約 150℃ で乾燥した。さらに、このコンデンサ素子の導電性高分子分散体への浸漬－乾燥を複数回繰り返して、コンデンサ素子に導電性高分子からなる導電性高分子層を形成した。その後、このコンデンサ素子に、表 3 に示すように、電解液の種類と溶媒の配合比を変化させた電解液を充填した（実施例 9～18、および参考例 2）。なお、表 3 に示す電解液の配合比は重量部で示している。そして、これらのコンデンサ素子を有底筒状の外装ケースに挿入し、開口端部に封口ゴムを装着して、加締め加工によって封止した。その後、電圧印加によってエージングを行い、固体電解コンデンサを形成した。なお、この固体電解コンデンサの定格電圧は 100 WV、定格容量は 33 μ F である。

[0042] これらの固体電解コンデンサにて、初期の ESR 特性および 125℃、1500 時間無負荷放置試験を行ったときの ESR 特性、 ΔC_{ap} の結果を表 3 に示す。なお、本明細書において、ESR 特性はすべて 100 kHz (20℃) における値を示している。

[表3]

	電解液	初期ESR [mΩ]	125°C、1500h無負荷放置後	
			ESR[mΩ]	ΔCap[%]
実施例9	エチレングリコール ボロジサリチル酸アンモニウム 100 %	21	28	-4.5
実施例10	エチレングリコール γ-ブチロラクトン スルホラン ボロジサリチル酸アンモニウム 90 5 5 %	23	30	-4.7
実施例11	エチレングリコール γ-ブチロラクトン ボロジサリチル酸アンモニウム 80 20 %	25	32	-5.1
実施例12	エチレングリコール γ-ブチロラクトン ボロジサリチル酸アンモニウム 60 40 %	26	36	-5.3
実施例13	エチレングリコール γ-ブチロラクトン スルホラン ボロジサリチル酸アンモニウム 40 40 20 %	27	47	-5.7
実施例14	エチレングリコール γ-ブチロラクトン スルホラン ボロジサリチル酸アンモニウム 20 40 40 %	30	55	-5.8
実施例15	エチレングリコール γ-ブチロラクトン スルホラン ボロジサリチル酸アンモニウム 5 90 5 %	31	65	-10.3
実施例16	エチレングリコール γ-ブチロラクトン スルホラン ボロジサリチル酸トリメチルアミン 90 5 5 %	25	34	-4.9
実施例17	エチレングリコール γ-ブチロラクトン スルホラン ボロジサリチル酸トリエチルアミン 90 5 5 %	26	52	-5.0
実施例18	エチレングリコール γ-ブチロラクトン スルホラン ポリオキシエチレングリコール ボロジサリチル酸アンモニウム 70 5 5 20 %	30	39	-4.2
参考例2	エチレングリコール フタル酸トリエチルアミン 100 %	25	80	-5.0

[0043] 表3の結果より、実施例9は、他の実施例に比べて電解液の溶媒としてエチレングリコールの含有量を100%とすることにより、初期ESR、高温試験後における特性劣化が最小となることが分かった。一方、参考例2に示す通り、電解液の溶媒としてエチレングリコールの含有量を100%とした場合であっても、電解液の溶質としてフタル酸トリエチルアミンを用いると、初期のESRがわずかに上昇した。さらに、実施例9よりも、試験後における特性劣化が大きく、特にESRは3倍近く大きいことが分かった。

[0044] また、実施例10と実施例16を比較すると、ボロジサリチル酸アンモニウムを用いた実施例10の方がボロジサリチル酸トリメチルアミンを用いた

実施例 16 よりも、初期の ESR が低く、さらに高温試験後においても特性劣化が小さいことが分かった。

[0045] また、実施例 16 と実施例 17 を比較すると、ボロジサリチル酸トリメチルアミンを用いた実施例 16 の方がボロジサリチル酸トリエチルアミンを用いた実施例 17 よりも、初期の ESR が低く、さらに高温試験後においても特性劣化が小さいことが分かった。なお、別途行った耐電圧試験の結果では、実施例 16 と実施例 17 とで特性は同等であった。

[0046] さらに、実施例 10 と実施例 18 を比較すると、溶媒としてエチレングリコールだけでなくポリオキシエチレングリコールを加えた実施例 18 の方が、溶媒としてポリオキシエチレングリコールを用いていない実施例 10 よりも、高温試験後の $\Delta C a p$ が改善した。これにより、ポリオキシエチレングリコールは、高温試験後の $\Delta C a p$ の改善に効果があるものと考えられる。

[0047] 次に、導電性高分子層と電解液を備えた固体電解コンデンサについて、電解液の溶媒や溶質の種類を変えて評価を行った。実施例 19～実施例 21、および比較例 3 の固体電解コンデンサについては、次の様に作製した。

まず、表面に酸化皮膜層が形成された陽極箔と陰極箔に電極引き出し手段を接続し、両電極箔をセパレータを介して巻回して、素子形状が直径 10 mm×長さ 12.5 mm のコンデンサ素子を形成した。そして、このコンデンサ素子をリン酸二水素アンモニウム水溶液に 40 分間浸漬して、修復化成を行った。その後、PEDOT の微粒子とポリスチレンスルホン酸をエチレングリコールを 5 wt % 含む水溶液に分散した導電性高分子分散体に浸漬し、コンデンサ素子を引き上げて約 150℃ で乾燥した。さらに、このコンデンサ素子の導電性高分子分散体への浸漬－乾燥を複数回繰り返して、コンデンサ素子に導電性高分子からなる導電性高分子層を形成した。その後、このコンデンサ素子に、表 4 に示すように、エチレングリコールとボロジサリチル酸アンモニウムの配合比を変化させた電解液を充填した（実施例 19～21、および比較例 3）。各電解液に、添加剤としてリン酸エステルおよびニトロ化合物を添加した。添加剤の添加量は、リン酸エステルとニトロ化合物の

電解液中の合計量が2.5wt%となるように調製した。そして、これらのコンデンサ素子を有底筒状の外装ケースに挿入し、開口端部に封口ゴムを装着して、加締め加工によって封止した。その後に、電圧印加によってエージングを行い、固体電解コンデンサを形成した。なお、この固体電解コンデンサの定格電圧は100WV、定格容量は33 μ Fである。

[0048] これらの固体電解コンデンサにて、初期のESR特性および150℃、1000時間無負荷放置試験を行ったときのESR特性の結果を表4に示す。

[表4]

			ESR[m Ω]	
	電解液	wt%	初期	試験後
実施例19	エチレングリコール ボロジサリチル酸アンモニウム	99 1	21	35
実施例20	エチレングリコール ボロジサリチル酸アンモニウム	95 5	21	84
実施例21	エチレングリコール ボロジサリチル酸アンモニウム	93 7	22	293
比較例3	エチレングリコール ボロジサリチル酸アンモニウム	91 9	22	513

[0049] 表4の結果より、ボロジサリチル酸アンモニウムの量が9wt%では、試験後のESRが513m Ω であったが（比較例3）、7wt%で293m Ω （実施例21）、5wt%で84m Ω （実施例20）、1wt%で35m Ω （実施例19）であった。すなわち、溶質のボロジサリチル酸アンモニウムの量が減少するに従って試験後のESRが低減しており、放置試験後における特性劣化が小さいことが分かった。以上より、ボロジサリチル酸アンモニウムの量を9wt%未満、特に7wt%以下とすることにより、ESRが大幅に低減することが判明した。参考として、同仕様の素子を用いた場合であっても、電解質として電解液のみを使用した電解コンデンサの初期ESRは、470m Ω 程度である。本発明のハイブリッドコンデンサでは、初期ESRはもちろん、放置試験後においてもESRが470m Ω 以下であり、電気

特性が優れていることが分かった。

請求の範囲

- [請求項1] 陽極電極箔と陰極電極箔とをセパレータを介して巻回したコンデンサ素子に、導電性高分子の粒子が溶媒に分散した導電性高分子分散体を用いて固体電解質層を形成するとともに、該固体電解質層が形成されたコンデンサ素子内の空隙部に、溶質として無機酸と有機酸との複合化合物の塩を9 w t %未満含有した電解液を充填させたことを特徴とする固体電解コンデンサ。
- [請求項2] 前記電解液の溶媒としてエチレングリコール及び／又はポリオキシエチレングリコールを用いることを特徴とする請求項1に記載の固体電解コンデンサ。
- [請求項3] 前記複合化合物の塩は、アンモニウム塩であることを特徴とする請求項1または2に記載の固体電解コンデンサ。
- [請求項4] 前記無機酸と有機酸との複合化合物は、ボロジサリチル酸、ボロジグリコール酸又はボロジシュウ酸であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の固体電解コンデンサ。
- [請求項5] 80 V以上の高圧用途に用いることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の固体電解コンデンサ。
- [請求項6] 陽極電極箔と陰極電極箔とをセパレータを介して巻回したコンデンサ素子に、導電性高分子の粒子が溶媒に分散した導電性高分子分散体を含浸させて固体電解質層を形成する工程と、該固体電解質層が形成されたコンデンサ素子内の空隙部に、溶質として無機酸と有機酸との複合化合物の塩を9 w t %未満含有した電解液を含浸させる工程と、を有することを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/052395

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01G9/028(2006.01)i, H01G9/00(2006.01)i, H01G9/035(2006.01)i

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)

H01G9/028, H01G9/00, H01G9/035

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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	JP 2009-016770 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 22 January 2009 (22.01.2009), claims & US 2009/0021893 A1 & CN 101345138 A	1-6
Y	JP 02-091917 A (Shin'ei Tsushin Kogyo Kabushiki Kaisha), 30 March 1990 (30.03.1990), page 2, upper right column, line 3 to lower right column, line 20 (Family: none)	1-6
Y	JP 03-091225 A (Japan Carlit Co., Ltd.), 16 April 1991 (16.04.1991), page 2, upper right column, line 4 to page 3, lower left column, line 2 (Family: none)	1-6

☒ 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

"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
30 March 2015 (30.03.15)

Date of mailing of the international search report
07 April 2015 (07.04.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/052395

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-134458 A (Tomiya Pure Chemical Industries, Ltd.), 30 April 2004 (30.04.2004), paragraphs [0004] to [0013] (Family: none)	1-6
Y	JP 2004-134655 A (Tomiya Pure Chemical Industries, Ltd.), 30 April 2004 (30.04.2004), paragraphs [0004] to [0013] (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01G9/028(2006.01)i, H01G9/00(2006.01)i, H01G9/035(2006.01)i

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（I P C））

Int.Cl. H01G9/028, H01G9/00, H01G9/035

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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	JP 2009-016770 A（三洋電機株式会社）2009.01.22, 特許請求の範囲 & US 2009/0021893 A1 & CN 101345138 A	1-6
Y	JP 02-091917 A（信英通信工業株式会社）1990.03.30, 第2頁右上欄第3行－右下欄20行（ファミリーなし）	1-6
Y	JP 03-091225 A（日本カーリット株式会社）1991.04.16, 第2頁右上欄第4行－第3頁左下欄第2行（ファミリーなし）	1-6

☒ 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
「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矛盾するものではなく、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

3 0 . 0 3 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 7 . 0 4 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

田中 晃洋

5 D

3 8 0 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 5 1

C (続き) . 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	JP 2004-134458 A (富山薬品工業株式会社) 2004. 04. 30, 段落 [0004] - [0013] (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 2004-134655 A (富山薬品工業株式会社) 2004. 04. 30, 段落 [0004] - [0013] (ファミリーなし)	1-6