

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6745580号
(P6745580)

(45) 発行日 令和2年8月26日 (2020.8.26)

(24) 登録日 令和2年8月6日 (2020.8.6)

(51) Int. Cl.	F I
H O 1 G 9/028 (2006.01)	H O 1 G 9/028 F
H O 1 G 9/00 (2006.01)	H O 1 G 9/028 G
H O 1 G 9/035 (2006.01)	H O 1 G 9/00 2 9 0 C
	H O 1 G 9/035

請求項の数 4 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2014-242367 (P2014-242367)	(73) 特許権者	000228578
(22) 出願日	平成26年11月28日 (2014.11.28)		日本ケミコン株式会社
(65) 公開番号	特開2015-165550 (P2015-165550A)		東京都品川区大崎五丁目6番4号
(43) 公開日	平成27年9月17日 (2015.9.17)	(74) 代理人	100081961
審査請求日	平成29年10月13日 (2017.10.13)		弁理士 木内 光春
審判番号	不服2019-5661 (P2019-5661/J1)	(72) 発明者	小関 良弥
審判請求日	平成31年4月26日 (2019.4.26)		東京都品川区大崎五丁目6番4号 日本ケ
(31) 優先権主張番号	特願2014-20718 (P2014-20718)		ミコン株式会社内
(32) 優先日	平成26年2月5日 (2014.2.5)	(72) 発明者	坂倉 正郎
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体電解コンデンサ及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【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であるポロジサリチル酸の塩のみを 1 以上 9 w t % 未満含有し、エチレングリコールを溶媒中 2 0 w t % 以上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 記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 3】

8 0 V 以上の高圧用途に用いる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】

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であるポロジサリチル酸の塩のみを 1 以上 9 w t % 未満含有し、エチレングリコールを溶媒中 2 0 w t % 以上含有した電解液を含浸させる工程と、を有するこ

10

20

とを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【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。

10

【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。

20

【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、二酸化マンガンを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。

30

【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。

40

【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】

50

【 0 0 0 8 】

【特許文献 1】特開平 2 - 1 5 6 1 1 号公報

【特許文献 2】特開平 1 1 - 1 8 6 1 1 0 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 9 】

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 2 5 V や 6 3 V 程度の低圧用途のみならず、8 0 V 以上の高圧用途に使用すべく、高温での E S R 特性が良好な固体電解コンデンサが要望されている。

【 0 0 1 0 】

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、8 0 V 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】

【 0 0 1 1 】

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 E S R 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。

【 0 0 1 2 】

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であるボロジサリチル酸の塩のみを 1 以上 9 w t % 未満含有し、エチレングリコールを溶媒中 2 0 w t % 以上含有した電解液を充填させたことを特徴とする。

【 0 0 1 3 】

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】

【 0 0 1 4 】

本発明によれば、8 0 V 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】

【 0 0 1 5 】

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。

【 0 0 1 6 】

(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）。

【 0 0 1 7 】

(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

10

20

30

40

50

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。

10

【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)

20

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、鉛フリーフロア等による耐電圧特性の劣化を防止することができる。

30

【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よい。

40

【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-ペンタン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

50

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。

10

【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】

20

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、40wt%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。

30

【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。

40

【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9wt%未満、好ましくは7wt%以下、最も好ましくは5wt%未満とする。この理由については、種々

50

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】

10

（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】

20

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。

30

【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9wt%未満、特に7wt%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エ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9wt%では耐電圧が170Vであったが(比較例2)、7wt%で220V(実施例8)、5wt%で250V(実施例7)、3wt%で270V(実施例6)、1wt%で280V(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9wt%未満、特に7wt%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10mm×長さ12.5mm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5wt%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100WV、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100kHz(20)における値を示している。

【表 3】

	電解液	初期ESR [mΩ]	125℃、1500h無負荷放置	
			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 1	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 1	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 1	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 1	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 1	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 1	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 1	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 1	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 1	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 1	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 1	25	80	-5.0

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。

10

【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。

20

【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 2.5 wt% 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、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 μF である。

30

40

【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】

	電解液	wt%	ESR[mΩ]	
			初期	試験後
実施例19	エチレングリコール ポ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 ポ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 ポ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 ポロジサリチル酸アンモニウム	91 9	22	513

10

【0049】

20

表4の結果より、ポ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513mΩであったが（比較例3）、7wt%で293mΩ（実施例21）、5wt%で84mΩ（実施例20）、1wt%で35mΩ（実施例19）であった。すなわち、溶質のポ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、ポ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、470mΩ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470mΩ以下であり、電気特性が優れていることが分かった。

30

フロントページの続き

合議体

審判長 井上 信一

審判官 五十嵐 努

審判官 石川 亮

- (56)参考文献 特開2009-16770(JP,A)
特開平2-91917(JP,A)
特開2012-9653(JP,A)
特開2000-315629(JP,A)
特開2006-108158(JP,A)
特開2009-239291(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01G9/00,9/02-9/035