

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5340708号
(P5340708)

(45) 発行日 平成25年11月13日(2013.11.13)

(24) 登録日 平成25年8月16日(2013.8.16)

(51) Int.Cl. F I
H O 1 G 9/02 (2006.01) H O 1 G 9/02 3 3 1 G
 H O 1 G 9/02 3 3 1 F

請求項の数 6 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2008-304514 (P2008-304514)	(73) 特許権者	000001889
(22) 出願日	平成20年11月28日(2008.11.28)		三洋電機株式会社
(65) 公開番号	特開2010-129864 (P2010-129864A)		大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(43) 公開日	平成22年6月10日(2010.6.10)	(74) 代理人	100095382
審査請求日	平成23年10月27日(2011.10.27)		弁理士 目次 誠
		(74) 代理人	100086597
			弁理士 宮▲崎▼ 主税
		(72) 発明者	高谷 和宏
			大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
		(72) 発明者	菊池 和仁
			大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体電解コンデンサ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

弁作用金属または弁作用金属を主成分とした合金からなる陽極と、
 前記陽極の表面上に形成される誘電体層と、
 前記誘電体層の上に設けられる3層の導電性高分子層からなる電解質層と、
 前記電解質層の上に設けられる陰極層とを備える固体電解コンデンサであって、
前記誘電体層に接する第1の導電性高分子層にポリエチレングリコールが含有されてお
り、前記陰極層に接する第2の導電性高分子層にポリエチレングリコールが含有されてお
り、前記第1の導電性高分子層と第2の導電性高分子層の間に設けた第3の導電性高分子
層にはポリエチレングリコールが含有されていないことを特徴とする固体電解コンデンサ

10

【請求項2】

前記第1の導電性高分子層及び/又は前記第2の導電性高分子層における前記ポリエチレングリコールの平均分子量が、100以上1000未満の範囲内であ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】

前記第2の導電性高分子層中の前記ポリエチレングリコールの含有量が、0.01~1.0重量%の範囲内であることを特徴とする請求項1又は2に記載の固体電解コンデンサ

【請求項4】

20

前記第1の導電性高分子層中の前記ポリエチレングリコールの含有量が、0.001～0.05重量%の範囲であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の固体電解コンデンサ。

【請求項5】

弁作用金属または弁作用金属を主成分とした合金からなる陽極と、前記陽極の表面上に形成される誘電体層と、前記誘電体層の上に設けられる少なくとも2層以上の導電性高分子層からなる電解質層と、

前記電解質層の上に設けられる陰極層とを備える固体電解コンデンサであって、前記陰極層に接する前記導電性高分子層がポリグリセリンを含有していることを特徴とする固体電解コンデンサ。

10

【請求項6】

前記陰極層に接する前記導電性高分子層がポリエチレングリコールを含有していないことを特徴とする請求項5に記載の固体電解コンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、弁作用金属または弁作用金属を主成分とする合金からなる陽極を用いた固体電解コンデンサに関するものである。

20

【背景技術】

【0002】

固体電解コンデンサは、タンタルやニオブなどの弁作用金属からなる陽極を陽極酸化することにより、その表面に主に酸化物からなる誘電体層を形成し、その誘電体層の上に電解質層を形成し、その上に陰極層を形成することにより構成されている。近年、携帯機器の小型化・高性能化に伴い、固体電解コンデンサの等価直列抵抗(ESR)の低減化が市場から強く望まれている。

【0003】

ESRを低減する方法として、電解質層を導電性高分子から形成することが提案されている。特許文献1においては、ポリチオフエンまたはその誘導体からなる第1の導電性高分子層を形成し、その上にポリピロールまたはその誘導体からなる第2の導電性高分子層を形成することが提案されている。

30

【0004】

しかしながら、導電性高分子からなる電解質層を形成した固体電解コンデンサにおいては、高温条件下で保存した場合に、ESRが増大するという問題があった。

【特許文献1】特開平10-321471号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、高温条件下での保存特性に優れた固体電解コンデンサを提供することにある。

40

【課題を解決するための手段】

【0006】

本願の第1の発明は、弁作用金属または弁作用金属を主成分とした合金からなる陽極と、陽極の表面上に形成される誘電体層と、誘電体層の上に設けられる3層の導電性高分子層からなる電解質層と、電解質層の上に設けられる陰極層とを備える固体電解コンデンサであって、誘電体層に接する第1の導電性高分子層にポリエチレングリコールが含有されており、陰極層に接する第2の導電性高分子層にポリエチレングリコールが含有されており、第1の導電性高分子層と第2の導電性高分子層の間に設けた第3の導電性高分子層にはポリエチレングリコールが含有されていないことを特徴としている。

50

【0007】

本願の第1の発明においては、電解質層を3層の導電性高分子層から形成し、陰極層に接する導電性高分子層にポリエチレングリコールを含有させている。陰極層に接する導電性高分子層に、ポリエチレングリコールを含有させることにより、この導電性高分子層と陰極層との密着性が向上し、高温条件下で保存した場合におけるESRの増大を抑制することができる。従って、本発明によれば、高温条件下での保存特性に優れた固体電解コンデンサとすることができる。

【0008】

本願の第1の発明において、誘電体層に接する導電性高分子層にもポリエチレングリコールが含有されている。誘電体層と接する導電性高分子層にポリエチレングリコールが含有されることにより、高温条件下で保存した場合における静電容量の低下も抑制することができる。従って、高温条件下での保存した場合におけるESRの増大及び静電容量の低下を抑制することができ、高温条件下での保存特性に優れた固体電解コンデンサとすることができる。また、陰極層に接する導電性高分子層と誘電体層に接する導電性高分子層との間に配置される導電性高分子層には、ポリエチレングリコールが含有されていない。これにより、ESRの増大及び静電容量の低下をより抑制することができる。

【0010】

第1の導電性高分子層及び/又は第2の導電性高分子層におけるポリエチレングリコールの平均分子量は100以上1000未満であることが好ましい。また、ポリエチレングリコール鎖を有する非イオン性界面活性剤を用いる場合、ポリエチレングリコール鎖の部分の平均分子量が100以上1000未満であることが好ましい。平均分子量を上記の範囲内とすることにより、高温条件下での保存特性がさらに優れた固体電解コンデンサを得ることができる。

【0011】

第2の導電性高分子層中のポリエチレングリコールの含有量は、0.01~1.0重量%の範囲内であることが好ましい。含有量をこのような範囲内とすることにより、陰極層と導電性高分子層との密着性をさらに高めることができ、高温条件下で保存した場合におけるESRの増大をより抑制することができる。

【0012】

また、第1の導電性高分子層にポリエチレングリコールを含有させる場合に、ポリエチレングリコールの含有量は0.001~0.05重量%の範囲内であることが好ましい。含有量をこのような範囲内とすることにより、誘電体層と導電性高分子層との密着性を高めることができ、高温条件下で保存した場合における静電容量の低下をさらに抑制することができる。

【0013】

本願の第2の発明は、弁作用金属または弁作用金属を主成分とした合金からなる陽極と、陽極の表面上に形成される誘電体層と、誘電体層の上に設けられる少なくとも2層以上の導電性高分子層からなる電解質層と、電解質層の上に設けられる陰極層とを備える固体電解コンデンサであって、陰極層に接する導電性高分子層がポリグリセリンを含有していることを特徴としている。

陰極層に接する導電性高分子層がポリエチレングリコールを含有していないことが好ましい。

【0014】

本発明において、陽極を形成する弁作用金属としては、固体電解コンデンサに用いることができるものであれば限定されるものではないが、例えば、タンタル、ニオブ、チタン、アルミニウム、ハフニウム、ジルコニウム等が挙げられる。これらの中でも、誘電体である酸化物が高温でも比較的安定であるタンタル、ニオブ、アルミニウム、チタンが特に好ましい。

【0015】

また、弁作用金属を主成分とする合金としては、タンタルとニオブ等の2種類以上からなる弁作用金属同士の合金が挙げられる。

【0016】

本発明における導電性高分子層の形成方法は特に限定されるものではなく、化学重合法または電解重合法により形成することができる。誘電体層に接する導電性高分子層は、化学重合法により形成されることが好ましい。また、陰極層に接する導電性高分子層は、電解重合法により形成されることが好ましい。また、これら以外の導電性高分子層は、電解重合法により形成されることが好ましい。

【0017】

陰極層としては、固体電解コンデンサに用いるものであれば特に限定されるものではないが、一般には、カーボン層及び銀ペースト層を積層して形成される。カーボン層は、例えばカーボンペーストを塗布した後、これを乾燥させることにより形成することができる。銀ペースト層は、銀ペーストを塗布した後、これを乾燥させることにより形成することができる。

【発明の効果】

【0018】

本発明により、導電性高分子層と陰極層との密着性を高めることができ、高温条件下で保存した場合におけるESRの増大を抑制することができる。従って、高温条件下での保存特性を高めることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

以下、本発明を実施形態に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施形態に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない限りにおいて、適宜変更して実施することが可能なものである。

【0020】

図1は、本発明の一実施形態の固体電解コンデンサを示す模式的断面図である。本実施形態においては、電解質層4が、第1及び第2の導電性高分子層4a及び4bの2層から形成されている。

【0021】

図1に示すように、陽極2には、陽極リード1が埋設されている。陽極2は、弁作用金属または弁作用金属を主成分とする合金からなる粉末を成形し、この成形体を焼結することにより作製されている。従って、陽極2は、多孔質体から形成されている。同図において図示されていないが、この多孔質体には、その内部から外部に連通する微細な孔が多数形成されている。このように作製された陽極2は、本実施形態において外形が略直方体となるよう作製されている。

【0022】

陽極2の表面には、誘電体層3が形成されている。誘電体層3は、陽極2の孔の表面上にも形成されている。図1においては、陽極2の外周側に形成された誘電体層3を模式的に示しており、上述の多孔質体の孔の表面に形成された誘電体層は図示していない。

【0023】

誘電体層3の表面上には、陽極2側から順に第1の導電性高分子層4a及び第2の導電性高分子層4bが形成されている。これらの第1及び第2の導電性高分子層4a及び4bは、陽極2の孔の表面上の誘電体層3の上にも形成されている。第1の導電性高分子層4

10

20

30

40

50

a及び第2の導電性高分子層4bにより電解質層4が構成されている。

【0024】

第2の導電性高分子層4bの上には、カーボン層5が形成され、カーボン層5の上には、銀ペースト層6が形成されている。カーボン層5と銀ペースト層6から陰極層が構成されている。このように陰極層を形成することにより、第2の導電性高分子層4bが陰極層と接している。

【0025】

銀ペースト層6の上には、導電性接着剤層7を介して、陰極端子9が接続されている。また、陽極リード1には、陽極端子8が接続されている。陽極端子8及び陰極端子9の端部が、外部に引き出されるように、モールド外装樹脂10が形成されている。

【0026】

本実施形態の固体電解コンデンサにおいては、陰極層を構成するカーボン層5に接する第2の導電性高分子層4bに非イオン性界面活性剤が含有されている。第2の導電性高分子層4bに非イオン性界面活性剤が含有されることにより、陰極層を構成するカーボン層5と第2の導電性高分子層4bとの密着性を向上させることができ、高温条件下で保存した場合におけるESRの増大を抑制することができる。

【0027】

図2は、本発明の他の実施形態の固体電解コンデンサを示す模式的断面図である。本実施形態においては、電解質層4が、第1、第2及び第3の導電性高分子層4a、4b及び4cの3層から形成されている。

【0028】

図2に示すように、誘電体層3の表面上には、第1の導電性高分子層4a、第3の導電性高分子層4c、及び第2の導電性高分子層4bの順でそれぞれが形成されている。このように、第1、第2及び第3の導電性高分子層4a、4b及び4cにより電解質層4が構成されている。第2の導電性高分子層4bの上には、カーボン層5が形成され、カーボン層5の上には図1に示す実施形態と同様に、銀ペースト層6が形成されている。カーボン層5と銀ペースト層6から陰極層が構成されている。このように陰極層を形成することにより、第2の導電性高分子層4bが陰極層と接している。その他の構成については、図1に示す実施形態と同様であるので、同一の参照番号を付して説明を省略する。

【0029】

本実施形態においては、陰極層を構成するカーボン層5に接する第2の導電性高分子層4bに、非イオン性界面活性剤が含有されている。第2の導電性高分子層4bに非イオン性界面活性剤が含有されることにより、陰極層を構成するカーボン層5と第2の導電性高分子層4bとの密着性が向上し、高温条件下で保存した場合におけるESRの増大を抑制することができる。

【0030】

また、本実施形態においては、誘電体層3と接する第1の導電性高分子層4aに、非イオン性界面活性剤が含有されていることが好ましい。第1の導電性高分子層4aに非イオン性界面活性剤が含有させることにより、誘電体層3と第1の導電性高分子層4aとの密着性が向上し、高温条件下で保存した場合における静電容量の低下を抑制することができる。

【実施例】

【0031】

以下、具体的な実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではなく、その要旨を変更しない限りにおいて、適宜変更して実施することが可能なものである。

【0032】

〔予備実験〕

ピロールを2モル/リットル、ナフタレンスルホン酸を0.1モル/リットル、ポリエチレングリコール(PEG:平均分子量400)を、モノマーであるピロールに対し約0

10

20

30

40

50

． 0 2 重量%となるように含有させたアセトニトリル溶液を調製した。このアセトニトリル溶液中に白金板を浸漬し、この白金板に約 1 m A の電流を 5 時間通電し、電解重合により白金板上にポリピロール (P P y) からなる導電性高分子層を形成した。得られた導電性高分子層のポリピロール中におけるポリエチレングリコールの含有量を、ガスクロマトグラフィー法により定量分析した。その結果、約 0 . 0 2 重量%のポリエチレングリコールがポリピロールからなる導電性高分子層に含有されていた。

【 0 0 3 3 】

以上の結果から、モノマー中に含有させた非イオン性界面活性剤の濃度と同様の濃度で、導電性高分子層中に非イオン性界面活性剤が含有されることが確認された。

【 0 0 3 4 】

〔 実験 1 〕

(参考例 1)

< ステップ 1 >

平均粒子径約 2 μ m のニオブ粉末を用い、ニオブからなるリード線を埋設させた成形体を作製し、この成形体を約 1 4 0 0 ° C で焼結させることにより、ニオブからなる陽極リードを埋設させた多孔質焼結体からなる陽極を作製した。この陽極を、約 6 0 ° C に保持した約 0 . 1 重量%のリン酸水溶液中で、約 2 0 V の定電圧で、約 1 0 時間陽極酸化して、陽極の表面に主に酸化ニオブからなる誘電体層を形成した。

【 0 0 3 5 】

< ステップ 2 >

ステップ 1 で作製したものを約 2 モル / リットルのエチレンジオキシチオフエン水溶液中に約 1 0 分間浸漬した。その後、酸化剤として約 0 . 5 モル / リットルの過硫酸アンモニウムを含む水溶液に約 1 0 分間浸漬し、化学重合法によりエチレンジオキシチオフエンを重合させて、ポリエチレンジオキシチオフエン (P E D O T) からなる第 1 の導電性高分子層を誘電体層上に形成した。

【 0 0 3 6 】

< ステップ 3 >

次に、ピロールを約 2 モル / リットル、ナフタレンスルホン酸を約 0 . 1 モル / リットル、ポリエチレングリコール (P E G : 平均分子量 4 0 0) をモノマーであるピロールに対し約 0 . 0 2 重量%含有したアセトニトリル溶液を調製し、このアセトニトリル溶液中にステップ 2 で作製した陽極を浸漬し、陽極に約 1 m A の電流を約 5 時間通電して、電解重合法によりポリエチレングリコールを含むポリピロール (P P y) からなる第 2 の導電性高分子層を、ポリエチレンジオキシチオフエン (P E D O T) からなる第 1 の導電性高分子層の上に形成した。

【 0 0 3 7 】

< ステップ 4 >

次に、ステップ 3 で形成したポリピロールからなる第 2 の導電性高分子層の上に、カーボンペーストを塗布した後乾燥してカーボン層を形成した。またカーボン層の上に銀ペースト層を塗布した後乾燥し、銀ペースト層を形成した。銀ペースト層の上に導電性接着剤層を介して陰極端子を接続すると共に、陽極リード線に陽極端子を接続し、その後モールド樹脂を被覆して、固体電解コンデンサ A 1 を作製した。

【 0 0 3 8 】

(参考例 2)

参考例 1 のステップ 2 において、エチレンジオキシチオフエン水溶液の代わりにピロール水溶液を用いる以外は、参考例 1 と同様にして、固体電解コンデンサ A 2 を作製した。

【 0 0 3 9 】

(参考例 3)

参考例 1 のステップ 2 において、約 2 モル / リットルのエチレンジオキシチオフエン及

10

20

30

40

50

びモノマーであるエチレンジオキシチオフエンに対し約0.02重量%のポリエチレングリコール(PEG:平均分子量400)を用い、ポリエチレングリコールを含有するポリエチレンジオキシチオフエンからなる第1の導電性高分子層を形成する以外は、参考例1と同様にして固体電解コンデンサA3を作製した。

【0040】

(実施例4)

<ステップ1>

平均粒子径約2 μ mのニオブ粉末を用い、ニオブからなるリード線を埋設した成形体を作製し、この成形体を約1400℃で焼結することにより、陽極リードを埋設させた多孔質焼結体からなる陽極を作製した。この陽極を、約60℃に保持した約0.1重量%のリン酸水溶液中で、約20Vの定電圧で約10時間陽極酸化して、陽極の表面に、主に酸化ニオブからなる誘電体層を形成した。

10

【0041】

<ステップ2>

ステップ1で作製した陽極を、約2モル/リットルのエチレンジオキシチオフエン、及びモノマーであるエチレンジオキシチオフエンに対し約0.02重量%のポリエチレングリコール(PEG:平均分子量400)を含有させた水溶液中に約10分間浸漬した。その後、酸化剤として、約0.5モル/リットルの過硫酸アンモニウムを含む水溶液に約10分間浸漬し、化学重合法によりエチレンジオキシチオフエンを重合させて、ポリエチレングリコール(PEG)を含むポリエチレンジオキシチオフエン(PEDOT)からなる第1の導電性高分子層を誘電体層の上に形成した。

20

【0042】

<ステップ3>

次に、ピロールを約2モル/リットル、ナフタレンスルホン酸を約0.1モル/リットル含むアセトニトリル溶液を調製した。このアセトニトリル溶液に、ステップ2の後の陽極を浸漬し、陽極に約1mAの電流を約5時間通電し、電解重合法により、ポリピロール(PPy)からなる第3の導電性高分子層を、ステップ2で形成したポリエチレンジオキシチオフエン(PEDOT)からなる第1の導電性高分子層の上に形成した。

30

【0043】

<ステップ4>

ピロールを約2モル/リットル、ナフタレンスルホン酸を約0.1モル/リットル、及びモノマーであるピロールに対し約0.02重量%のポリエチレングリコール(PEG:平均分子量400)を含有したアセトニトリル溶液を調製した。このアセトニトリル溶液に、ステップ3の後の陽極を浸漬し、陽極に約1mAの電流を約5時間通電し、電解重合法によりポリエチレングリコールを含むポリピロール(PPy)からなる第2の導電性高分子層を、ステップ3で形成したポリピロール(PPy)からなる第3の導電性高分子層の上に形成した。

【0044】

<ステップ5>

次に、ステップ4で形成したポリエチレングリコールを含むポリピロール(PPy)からなる第2の導電性高分子層の上に、カーボンペーストを塗布した後乾燥し、カーボン層を形成した。次に、カーボン層の上に、銀ペーストを塗布した後乾燥し、銀ペースト層を形成した。銀ペースト層に導電性接着剤層を介して陽極端子を接続するとともに、陽極リードに陽極端子を接続し、その後モールド樹脂を被覆して、固体電解コンデンサA4を作製した。

40

【0045】

(参考例5)

実施例4のステップ2において、ポリエチレングリコールを含まないエチレンジオキシチオフエン溶液を用いてポリエチレンジオキシチオフエン(PEDOT)からなる第1の

50

導電性高分子層を形成する以外は、実施例 4 と同様にして、固体電解コンデンサ A 5 を作製した。

【 0 0 4 6 】

(実施例 6)

実施例 4 のステップ 2 において、エチレンジオキシチオフエン水溶液の代わりに、ピロール水溶液を用い、ポリエチレングリコールを含むポリピロールからなる第 1 の導電性高分子層を形成する以外は、実施例 4 と同様にして、固体電解コンデンサ A 6 を作製した。

【 0 0 4 7 】

(参考例 7)

実施例 4 のステップ 3 において、モノマー水溶液に、モノマーに対し、約 0 . 0 2 重量 % のポリエチレングリコール (P E G : 平均分子量 4 0 0) を含有させることにより、ポリエチレングリコールを含有したポリピロール (P P y) からなる第 3 の導電性高分子層を形成する以外は、実施例 4 と同様にして、固体電解コンデンサ A 7 を作製した。

10

【 0 0 4 8 】

(比較例 1)

参考例 1 のステップ 3 において、ポリエチレングリコールを含まないピロール溶液を用いて第 2 の導電性高分子層を形成する以外は、参考例 1 と同様にして、固体電解コンデンサ X 1 を作製した。

20

【 0 0 4 9 】

(比較例 2)

参考例 1 のステップ 2 において、エチレンジオキシチオフエン水溶液の代わりにピロール水溶液を用い、ステップ 3 においてポリエチレングリコールを含まないピロール溶液を用いた以外は、参考例 1 と同様にして固体電解コンデンサ X 2 を作製した。

【 0 0 5 0 】

(比較例 3)

実施例 4 のステップ 2 及びステップ 4 において、ポリエチレングリコールを添加していないエチレンジオキシチオフエン溶液またはピロール水溶液を用い、ポリエチレングリコールを含有していない第 1 及び第 2 の導電性高分子層をステップ 2 及びステップ 4 において形成する以外は、実施例 4 と同様にして固体電解コンデンサ X 3 を作製した。

30

【 0 0 5 1 】

(比較例 4)

実施例 4 のステップ 4 において、ピロールのモノマーにポリエチレングリコールを添加せず、ポリエチレングリコールを含まないポリピロール (P P y) からなる第 2 の導電性高分子層を形成する以外は、実施例 4 と同様にして固体電解コンデンサ X 4 を作製した。

【 0 0 5 2 】

[分析]

導電性高分子層中にポリエチレングリコールが含有されていることについては、フーリエ変換型赤外分光光度計 (F T - I R) を用いた反射法による赤外吸収測定により確認した。また、各導電性高分子層中のポリエチレングリコールの含有量は、予備実験からの推定値である。

40

【 0 0 5 3 】

[長期信頼性実験]

各実施例、各参考例及び各比較例で作製した固体電解コンデンサを、約 1 0 5 中に約 5 0 0 時間保存する試験を行った。固体電解コンデンサの E S R の初期値を 1 0 0 % とし、E S R の増大率を以下のようにして算出した。なお、E S R は、周波数約 1 0 0 k H z で L C R メーターを用いて測定した。

50

【 0 0 5 4 】

$E S R$ 増大率 (%) = (保存試験後の $E S R$ 値 / 保存試験前の $E S R$ 値) × 1 0 0

また、静電容量の初期の値を 1 0 0 % とし、静電容量維持率を以下のようにして算出した。なお、静電容量は、周波数約 1 2 0 H z で L C R メーターを用いて測定した。

【 0 0 5 5 】

静電容量維持率 (%) = (保存試験後の静電容量 / 保存試験前の静電容量) × 1 0 0

測定結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 6 】

【表 1】

固体電解 コンデンサ	誘電体層側の第1の導電性高分子層		第3の導電性高分子層		陰極層側の第2の導電性高分子層		ESR 増大率 (%)	静電容 量 維持率
	導電性高分子	界面活性化剤	導電性高分子	界面活性化剤	導電性高分子	界面活性化剤		
A1	PEDOT	—	—	—	PPy	PEG	106	84
A2	PPy	—	—	—	PPy	PEG	108	84
A3	PEDOT	PEG	—	—	PPy	PEG	111	85
A4	PEDOT	PEG	PPy	—	PPy	PEG	105	95
A5	PEDOT	—	PPy	—	PPy	PEG	110	84
A6	PPy	PEG	PPy	—	PPy	PEG	111	94
A7	PEDOT	PEG	PPy	PEG	PPy	PEG	112	85
X1	PEDOT	—	—	—	PPy	—	164	54
X2	PPy	—	—	—	PPy	—	163	53
X3	PEDOT	—	PPy	—	PPy	—	160	53
X4	PEDOT	PEG	PPy	—	PPy	—	145	93

【 0 0 5 7 】

固体電解コンデンサ A 1 ~ A 3 及び X 1 ~ X 2 は、電解質層として 2 層の導電性高分子

10

20

30

40

50

層を形成している。また、固体電解コンデンサ A 4 ~ A 7 及び X 3 ~ X 4 は、電解質層として、3層の導電性高分子層を形成している。

【0058】

参考例の固体電解コンデンサ A 1 ~ A 3 と比較例の固体電解コンデンサ X 1 ~ X 2 との比較、並びに実施例の固体電解コンデンサ A 4・A 6 及び参考例 A 5・A 7 と比較例の固体電解コンデンサ X 3 ~ X 4 との比較から明らかなように、本発明に従い、陰極層に接する第2の導電性高分子層に非イオン性界面活性剤を含有させることにより、高温条件下での保存試験後の ESR 増大率を抑制できることがわかる。

【0059】

また、電解質層を3層の導電性高分子層から形成する場合、固体電解コンデンサ A 4 と A 5 の比較から明らかなように、誘電体層と接する第1の導電性高分子層に非イオン性界面活性剤を含有させることにより、高温条件下での保存特性における静電容量の低下を抑制できることがわかる。

【0060】

また、固体電解コンデンサ A 4 と A 6 の比較から、誘電体層に接する第1の導電性高分子層はポリエチレンジオキシチオフェン (PEDOT) から形成することが好ましいことがわかる。

【0061】

また、固体電解コンデンサ A 4 と A 7 の比較から、導電性高分子層を3層以上形成する場合、誘電体層に接する第1の導電性高分子層と、陰極層に接する第2の導電性高分子層の間に配置される第3の導電性高分子層には、非イオン性界面活性剤を含有させないことが好ましいことがわかる。

【0062】

〔実験2〕

(実施例8~23)

ここでは、非イオン性界面活性剤の含有量について検討した。実施例4のステップ4において、ポリエチレングリコールの含有量を、約0.005重量%、約0.01重量%、約0.05重量%、約0.10重量%、約0.50重量%、約1.00重量%、約1.20重量%、及び約1.50重量%にそれぞれ変化させた以外には、実施例4と同様にして、固体電解コンデンサ B 1 ~ B 8 を作製した。

【0063】

また、実施例4のステップ2において、ポリエチレングリコールの含有量を、約0.0005重量%、約0.001重量%、約0.005重量%、約0.010重量%、約0.030重量%、約0.050重量%、約0.070重量%、及び約0.10重量%にそれぞれ変化させた以外は、実施例4と同様にして、固体電解コンデンサ B 9 ~ B 16 を作製した。

【0064】

得られた固体電解コンデンサ B 1 ~ B 16 について、上記と同様にして、長期信頼性試験を行い、ESRの増大率及び静電容量の維持率を測定した。測定結果を表2及び表3に示す。なお、表2及び表3には、固体電解コンデンサ A 4 の測定結果を併せて示している。

【0065】

10

20

30

40

【表 2】

	陰極層側の第2の導電性高分子層			ESRの増大率(%)	静電容量の維持率(%)
	導電性高分子	非イオン性界面活性剤	含有量(重量%)		
B1	PPy	PEG	約0.005	115	94
B2	PPy	PEG	約0.01	108	95
A4	PPy	PEG	約0.02	105	95
B3	PPy	PEG	約0.05	105	95
B4	PPy	PEG	約0.10	106	95
B5	PPy	PEG	約0.50	106	95
B6	PPy	PEG	約1.00	108	95
B7	PPy	PEG	約1.20	115	93
B8	PPy	PEG	約1.50	117	93

10

【 0 0 6 6 】

【表 3】

	誘電体層側の第1の導電性高分子層			ESRの増大率(%)	静電容量の維持率(%)
	導電性高分子	非イオン性界面活性剤	含有量(重量%)		
B9	PEDOT	PEG	約0.0005	108	87
B10	PEDOT	PEG	約0.001	106	94
B11	PEDOT	PEG	約0.005	106	94
B12	PEDOT	PEG	約0.010	105	95
A4	PEDOT	PEG	約0.020	105	95
B13	PEDOT	PEG	約0.030	105	95
B14	PEDOT	PEG	約0.050	106	93
B15	PEDOT	PEG	約0.070	108	89
B16	PEDOT	PEG	約0.10	108	88

20

【 0 0 6 7 】

表 2 及び表 3 に示すように、固体電解コンデンサ B 1 ~ B 1 6 は、表 1 に示す比較例の固体電解コンデンサ X 3 に比べ、E S R の増大率が抑制されており、静電容量の維持率が高くなっている。従って、高温条件下において良好な保存特性を示しており、長期信頼性において優れていることがわかる。

【 0 0 6 8 】

特に、表 2 に示すように、陰極層側の第 2 の導電性高分子層中（陰極層に接する第 2 の導電性高分子層）における非イオン性界面活性剤の含有量が、約 0 . 0 1 重量% ~ 約 1 . 0 重量%である範囲において、特に低い E S R 増大率が得られており、高温保存特性すなわち長期信頼性において特に優れていることがわかる。

40

【 0 0 6 9 】

また、表 3 に示す結果から明らかなように、誘電体層上の第 1 の導電性高分子層（誘電体層に接する第 1 の導電性高分子層）中における非イオン性界面活性剤の含有量が、約 0 . 0 0 1 重量% ~ 約 0 . 0 5 重量%である範囲内において、E S R の増大率が低く、静電容量維持率がさらに高くなっており、高温保存特性すなわち長期信頼性において特に優れていることがわかる。

【 0 0 7 0 】

50

〔実験3〕

(実施例24~35)

ここでは、非イオン性界面活性剤の種類について検討した。

【0071】

(参考例24)

実施例4のステップ2において、誘電体層上の第1の導電性高分子層を形成する溶液として、ポリエチレングリコールを含む溶液の代わりに、モノマーに対し約0.02重量%のポリグリセリン(PG:平均分子量400)を含む溶液を用いて誘電体層上の第1の導電性高分子層を形成する以外は、実施例4と同様にして固体電解コンデンサC1を作製した。

10

【0072】

(参考例25)

実施例4のステップ2において、誘電体層上の第1の導電性高分子層を形成する溶液として、ポリエチレングリコールを含む溶液の代わりに、モノマーに対し約0.02重量%のポリビニルアルコール(PVA:平均分子量400)を含む溶液を用いて誘電体層上の第1の導電性高分子層を形成する以外は、実施例4と同様にして、固体電解コンデンサC2を作製した。

【0073】

(参考例26)

実施例4のステップ2において、誘電体層上の第1の導電性高分子層を形成する溶液として、ポリエチレングリコールを含む溶液の代わりに、モノマーに対し約0.02重量%のポリエチレングリコールモノオレイルエーテル(PEGMOE:平均分子量400)を含む溶液を用いて誘電体層上の第1の導電性高分子層を形成する以外は、実施例4と同様にして、固体電解コンデンサC3を作製した。

20

【0074】

(参考例27)

実施例4のステップ2において、誘電体層上の第1の導電性高分子層を形成する溶液として、ポリエチレングリコールを含む溶液の代わりに、モノマーに対し約0.02重量%のポリエチレングリコールモノラウリルエーテル(PEGMLE:平均分子量400)を含む溶液を用いて誘電体層上の第1の導電性高分子層を形成する以外は、実施例4と同様にして、固体電解コンデンサC4を作製した。

30

【0075】

(参考例28)

実施例4のステップ2において、誘電体層上の第1の導電性高分子層を形成する溶液として、ポリエチレングリコールを含む溶液の代わりに、モノマーに対し約0.02重量%のポリエチレングリコールモノステアレート(PEGMS:平均分子量400)を含む溶液を用いて誘電体層上の第1の導電性高分子層を形成する以外は、実施例4と同様にして、固体電解コンデンサC5を作製した。

40

【0076】

(実施例29)

実施例4のステップ2において、誘電体層上の第1の導電性高分子層を形成する溶液として、ポリエチレングリコールを含む溶液の代わりに、モノマーに対し約0.01重量%のポリエチレングリコール(PEG:平均分子量400)及び約0.01重量%のポリグリセリン(PG:平均分子量400)を含む溶液を用いて誘電体層上の第1の導電性高分子層を形成する以外は、実施例4と同様にして、固体電解コンデンサC6を作製した。

50

【 0 0 7 7 】

(実施例 3 0)

実施例 4 のステップ 4 において、陰極層側の第 2 の導電性高分子層を形成する溶液として、ポリエチレングリコールを含む溶液の代わりに、モノマーに対し約 0 . 0 2 重量 % のポリグリセリン (P G : 平均分子量 4 0 0) を含む溶液を用いて陰極層側の第 2 の導電性高分子層を形成する以外は、実施例 4 と同様にして、固体電解コンデンサ C 7 を作製した。

【 0 0 7 8 】

(参考例 3 1)

実施例 4 のステップ 4 において、陰極層側の第 2 の導電性高分子層を形成する溶液として、ポリエチレングリコールを含む溶液の代わりに、モノマーに対し約 0 . 0 2 重量 % のポリビニルアルコール (P V A : 平均分子量 4 0 0) を含む溶液を用いて陰極層側の第 2 の導電性高分子層を形成する以外は、実施例 4 と同様にして、固体電解コンデンサ C 8 を作製した。

10

【 0 0 7 9 】

(参考例 3 2)

実施例 4 のステップ 4 において、陰極層側の第 2 の導電性高分子層を形成する溶液として、ポリエチレングリコールを含む溶液の代わりに、モノマーに対し約 0 . 0 2 重量 % のポリエチレングリコールモノオレイルエーテル (P E G M O E : 平均分子量 4 0 0) を含む溶液を用いて陰極層側の第 2 の導電性高分子層を形成する以外は、実施例 4 と同様にして、固体電解コンデンサ C 9 を作製した。

20

【 0 0 8 0 】

(参考例 3 3)

実施例 4 のステップ 4 において、陰極層側の第 2 の導電性高分子層を形成する溶液として、ポリエチレングリコールを含む溶液の代わりに、モノマーに対し約 0 . 0 2 重量 % のポリエチレングリコールモノラウリルエーテル (P E G M L E : 平均分子量 4 0 0) を含む溶液を用いて陰極層側の第 2 の導電性高分子層を形成する以外は、実施例 4 と同様にして、固体電解コンデンサ C 1 0 を作製した。

30

【 0 0 8 1 】

(参考例 3 4)

実施例 4 のステップ 4 において、陰極層側の第 2 の導電性高分子層を形成する溶液として、ポリエチレングリコールを含む溶液の代わりに、モノマーに対し約 0 . 0 2 重量 % のポリエチレングリコールモノステアレート (P E G M S : 平均分子量 4 0 0) を含む溶液を用いて陰極層側の第 2 の導電性高分子層を形成する以外は、実施例 4 と同様にして、固体電解コンデンサ C 1 1 を作製した。

【 0 0 8 2 】

(実施例 3 5)

実施例 4 のステップ 4 において、陰極層側の第 2 の導電性高分子層を形成する溶液として、ポリエチレングリコールを含む溶液の代わりに、モノマーに対し約 0 . 0 1 重量 % のポリエチレングリコール (P E G : 平均分子量 4 0 0) 及び約 0 . 0 1 重量 % のポリグリセリン (P G : 平均分子量 4 0 0) を含む溶液を用いて陰極層側の第 2 の導電性高分子層を形成する以外は、実施例 4 と同様にして、固体電解コンデンサ C 1 2 を作製した。

40

【 0 0 8 3 】

以上のようにして得られた各固体電解コンデンサについて、上記と同様にして、長期信頼性試験を行い、E S R の増大率及び静電容量の維持率を測定した。測定結果を表 4 に示す。

50

【 0 0 8 4 】
【 表 4 】

	誘電体層側の第1の導電性高分子層		第3の導電性高分子層		陰極層側の第2の導電性高分子層		ESRの増大率 (%)	静電容量の維持率
	導電性高分子	非イオン性界面活性剤	導電性高分子	非イオン性界面活性剤	導電性高分子	非イオン性界面活性剤		
C1	PEDOT	PG	PPy	—	PPy	PEG	108	96
C2	PEDOT	PVA	PPy	—	PPy	PEG	109	88
C3	PEDOT	PEGMOE	PPy	—	PPy	PEG	109	86
C4	PEDOT	PEGMLE	PPy	—	PPy	PEG	109	86
C5	PEDOT	PEGMS	PPy	—	PPy	PEG	108	90
C6	PEDOT	PEG+PG	PPy	—	PPy	PEG	109	94
C7	PEDOT	PEG	PPy	—	PPy	PG	107	94
C8	PEDOT	PEG	PPy	—	PPy	PVA	115	95
C9	PEDOT	PEG	PPy	—	PPy	PEGMOE	118	95
C10	PEDOT	PEG	PPy	—	PPy	PEGMLE	116	94
C11	PEDOT	PEG	PPy	—	PPy	PEGMS	116	94
C12	PEDOT	PEG	PPy	—	PPy	PEG+PG	109	94

10

20

30

40

50

【 0 0 8 5 】

表 4 に示すように、非イオン性界面活性剤として、PEG の代わりに、PG、PVA、PEGMOE、PEGMLE、PEGMS 等を用いても、PEG の場合と同様に、ESR の増大率を抑制できることができ、静電容量の低下を抑制できることがわかる。また、表 4 に示す結果から、非イオン性界面活性剤としては、PEG 及び PG が特に好ましいことがわかる。

【 0 0 8 6 】

〔 実験 4 〕

(実施例 3 6 ~ 5 3)

ここでは、非イオン性界面活性剤の分子量について検討した。

10

【 0 0 8 7 】

表 5 は、実施例 4 において、陰極層側の第 2 の導電性高分子層に含有させるポリエチレングリコールの平均分子量を、80、100、200、300、600、800、900、1000、及び 2000 に変化させた固体電解コンデンサ D 1 ~ D 9 の長期信頼性試験結果を示している。表 5 には、固体電解コンデンサ A 4 の結果も併せて示している。

【 0 0 8 8 】

表 6 は、実施例 4 において、誘電体層側の第 1 の導電性高分子層に含有させるポリエチレングリコールの平均分子量を、80、100、200、300、600、800、900、1000、及び 2000 に変化させた固体電解コンデンサ D 1 0 ~ D 1 8 の長期信頼性試験結果を示している。なお、表 5 には、固体電解コンデンサ A 4 の結果を併せて示している。

20

【 0 0 8 9 】

【 表 5 】

	陰極層側の第2の導電性高分子層			ESRの 増大率(%)	静電容量の 維持率(%)
	導電性高分子	非イオン性 界面活性剤	平均分子量		
D1	PPy	PEG	80	115	94
D2	PPy	PEG	100	107	94
D3	PPy	PEG	200	106	95
D4	PPy	PEG	300	105	95
A4	PPy	PEG	400	105	95
D5	PPy	PEG	600	106	95
D6	PPy	PEG	800	106	95
D7	PPy	PEG	900	107	94
D8	PPy	PEG	1000	115	94
D9	PPy	PEG	2000	117	94

30

【 0 0 9 0 】

40

【表 6】

	誘電体層側の第1の導電性高分子層			ESRの 増大率(%)	静電容量の 維持率(%)
	導電性高分子	非イオン性 界面活性剤	平均分子量		
D10	PEDOT	PEG	80	109	86
D11	PEDOT	PEG	100	107	93
D12	PEDOT	PEG	200	106	93
D13	PEDOT	PEG	300	105	94
A4	PEDOT	PEG	400	105	95
D14	PEDOT	PEG	600	105	95
D15	PEDOT	PEG	800	107	95
D16	PEDOT	PEG	900	107	94
D17	PEDOT	PEG	1000	109	88
D18	PEDOT	PEG	2000	110	86

10

【0091】

表5及び表6に示す結果から明らかなように、ポリエチレングリコール(PEG)の平均分子量は100以上1000未満の範囲において、ESRの増大及び静電容量の低下が特に抑制されており、高温保存特性すなわち長期信頼性において特に優れていることがわかる。

【0092】

表7は、実施例30において、陰極層側の第2の導電性高分子層に含有させるポリグリセリンの平均分子量を、100、200、800、1000、1200、1500、1800、2000及び3000に変化させたときの固体電解コンデンサD19～D27における長期信頼性試験結果を示している。なお、表7においては、固体電解コンデンサC7の結果を併せて示している。

20

【0093】

表8は、参考例24において、誘電体層側の第1の導電性高分子層に含有させるポリグリセリンの平均分子量を、100、200、800、1000、1200、1500、1800、2000、及び3000に変化させた固体電解コンデンサE1～E9における長期信頼性試験結果を示している。なお、表8には、固体電解コンデンサC1の測定結果も併せて示している。

30

【0094】

【表 7】

	陰極層側の第2の導電性高分子層			ESRの 増大率(%)	静電容量の 維持率(%)
	導電性高分子	非イオン性 界面活性剤	平均分子量		
D19	PPy	PG	100	117	94
D20	PPy	PG	200	109	95
C7	PPy	PG	400	107	94
D21	PPy	PG	800	108	96
D22	PPy	PG	1000	109	96
D23	PPy	PG	1200	110	95
D24	PPy	PG	1500	110	95
D25	PPy	PG	1800	111	95
D26	PPy	PG	2000	116	94
D27	PPy	PG	3000	117	94

40

【0095】

【表 8】

	誘電体層側の第1の導電性高分子層			ESRの 増大率(%)	静電容量の 維持率(%)
	導電性高分子	非イオン性 界面活性剤	平均分子量		
E1	PEDOT	PG	100	112	88
E2	PEDOT	PG	200	110	95
C1	PEDOT	PG	400	108	96
E3	PEDOT	PG	800	108	96
E4	PEDOT	PG	1000	108	96
E5	PEDOT	PG	1200	108	95
E6	PEDOT	PG	1500	108	95
E7	PEDOT	PG	1800	109	94
E8	PEDOT	PG	2000	112	88
E9	PEDOT	PG	3000	113	87

10

【0096】

表7及び表8に示す結果から明らかなように、ポリグリセリンの平均分子量が200以上2000未満の範囲において、ESRの増大率及び静電容量の低下が特に抑制されており、高温保存特性すなわち長期信頼性において特に優れていることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【0097】

20

【図1】本発明の一実施形態の固体電解コンデンサを示す模式的断面図

【図2】本発明の他の実施形態の固体電解コンデンサを示す模式的断面図

【符号の説明】

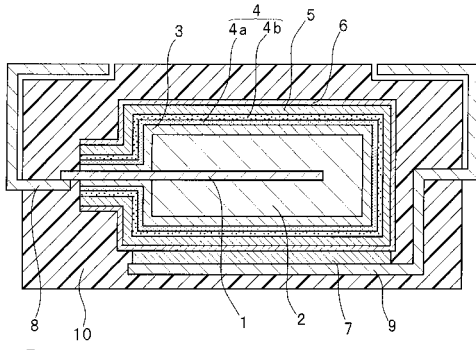
【0098】

- 1 ... 陽極リード
- 2 ... 陽極
- 3 ... 誘電体層
- 4 ... 電解質層
- 4 a ... 第1の導電性高分子層
- 4 b ... 第2の導電性高分子層
- 4 c ... 第3の導電性高分子層
- 5 ... カーボン層
- 6 ... 銀ペースト層
- 7 ... 導電性接着剤層
- 8 ... 陽極端子
- 9 ... 陰極端子
- 10 ... モールド外装樹脂

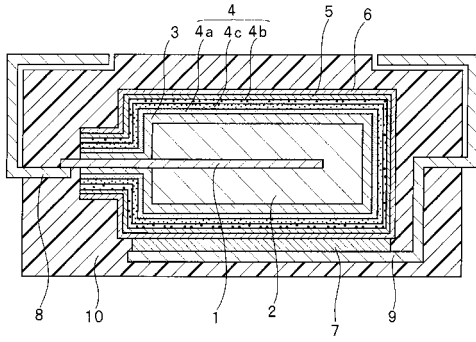
30

40

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(72)発明者 矢野 睦

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

審査官 山澤 宏

(56)参考文献 特開平11-121281(JP,A)
特開平03-064014(JP,A)
特開平07-094367(JP,A)
特開2000-012393(JP,A)
特開平02-235321(JP,A)
特開2008-182098(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01G 9/028