

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7089874号
(P7089874)

(45)発行日 令和4年6月23日(2022.6.23)

(24)登録日 令和4年6月15日(2022.6.15)

(51)国際特許分類		F I			
H 0 1 G	9/035(2006.01)	H 0 1 G	9/035		
H 0 1 G	9/00 (2006.01)	H 0 1 G	9/00	2 9 0 G	
H 0 1 G	9/055(2006.01)	H 0 1 G	9/055	1 0 5	

請求項の数 5 (全16頁)

(21)出願番号	特願2017-515366(P2017-515366)	(73)特許権者	314012076 パナソニックIPマネジメント株式会社 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号
(86)(22)出願日	平成28年3月10日(2016.3.10)	(74)代理人	110002745 特許業務法人河崎・橋本特許事務所
(86)国際出願番号	PCT/JP2016/001334	(72)発明者	津田 康裕 大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内
(87)国際公開番号	WO2016/174807	合議体	
(87)国際公開日	平成28年11月3日(2016.11.3)	審判長	清水 稔
審査請求日	平成30年12月18日(2018.12.18)	審判官	井上 信一
審判番号	不服2021-6645(P2021-6645/J1)	審判官	畑中 博幸
審判請求日	令和3年5月24日(2021.5.24)		
(31)優先権主張番号	特願2015-91448(P2015-91448)		
(32)優先日	平成27年4月28日(2015.4.28)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電解コンデンサ

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

コンデンサ素子と電解液とを備え、
前記コンデンサ素子は、
誘電体層が形成された陽極箔と、
前記陽極箔と対向し、かつカーボン層を含む無機系導電層が形成された陰極箔と、
前記陽極箔と前記陰極箔との間に介在し、かつ導電性高分子を含む導電性高分子層と、を
備え、
前記電解液は、第1溶媒を含み、
前記第1溶媒は、沸点を有さないか、または180以上の沸点を有し、
前記導電性高分子層は、前記導電性高分子を含む分散体または溶液を用いて形成され、
前記電解液に含まれる水分量は、0.1～6.0質量%である、電解コンデンサ。

【請求項2】

前記第1溶媒はポリオールを含む、請求項1に記載の電解コンデンサ。

【請求項3】

前記ポリオールは、グリセリン類を含む、請求項2に記載の電解コンデンサ。

【請求項4】

前記電解液中に含まれる前記第1溶媒の量は、3～90質量%である、請求項1～3のいずれか1つに記載の電解コンデンサ。

【請求項5】

前記無機系導電層は、チタンおよびニッケルから選ばれる少なくとも1種の金属または前記金属の化合物の層を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の電解コンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、導電性高分子層を有するコンデンサ素子と電解液とを含む電解コンデンサに関する。

【背景技術】

【0002】

小型かつ大容量で低ESRのコンデンサとして、誘電体層を形成した陽極体と、誘電体層の少なくとも一部を覆うように形成された導電性高分子層とを具備する電解コンデンサが有望視されている。

10

【0003】

特許文献1では、誘電体層が形成された陽極箔と、陰極箔と、これらに介在するセパレータと、誘電体層、セパレータおよび陰極箔の表面に形成された導電性高分子層とを含むコンデンサ素子に、電解液を含浸させた電解コンデンサが提案されている。

【0004】

特許文献2では、固体電解コンデンサの陰極において、アルミニウムとその表面に形成された炭素含有層との間に、密着性を高める観点から、アルミニウム炭化物を含む介在層を形成することが提案されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特開2008-010657号公報

特開2006-100478号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

特許文献2の固体電解コンデンサでは、容量を高める観点から、陰極に炭素含有層を設けており、陰極の導電性が向上することでESRが低くなると期待される。また、特許文献1のように電解液を用いた電解コンデンサでは、陽極に形成された誘電体層の欠陥が修復され易いため、漏れ電流の増加や耐電圧の低下を抑制することができる。しかし、実際に、陰極に炭素含有層を形成したコンデンサ素子と、電解液とを組み合わせても、修復性が十分に得られない場合があり、炭素含有層の密着性を十分に確保することが難しく、ESRが上昇する場合がある。

30

【0007】

本発明の目的は、電解液を用いる電解コンデンサにおいて、ESRの増加を抑えながら、高容量を確保するとともに、漏れ電流を低減することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の一面は、コンデンサ素子と電解液とを備え、前記コンデンサ素子は、誘電体層が形成された陽極箔と、前記陽極箔と対向し、かつ導電性カーボンを含むカーボン層を備える導電層が形成された陰極箔と、前記陽極箔および前記陰極箔の間に介在し、かつ導電性高分子を含む導電性高分子層と、を備え、前記導電性高分子層は、前記導電性高分子を含む分散体または溶液を用いて形成され、前記電解液の水分量（水分含有量）は、0.1～6.0質量%である、電解コンデンサに関する。

40

50

【発明の効果】**【0009】**

本発明の上記の局面によれば、電解液を用いる電解コンデンサにおいて、高容量を確保することができ、ESRの増加を抑えることができるとともに、漏れ電流を低減することができる。

【図面の簡単な説明】**【0010】**

【図1】本発明の一実施形態に係る電解コンデンサの断面模式図である。

【図2】図1の電解コンデンサにおけるコンデンサ素子の構成を説明するための概略図である。

10

【発明を実施するための形態】**【0011】**

以下に、図面を適宜参照しながら、本発明の電解コンデンサの実施形態について説明する。ただし、以下の実施形態は本発明を限定するものではない。

電解コンデンサ

図1は、本発明の一実施形態に係る電解コンデンサの断面模式図である。図2は、同電解コンデンサが含むコンデンサ素子の一部を展開した概略図である。

【0012】

図1において、電解コンデンサは、コンデンサ素子10を備え、電解液（図示せず）とともに、外装ケース（具体的には、有底ケース11）内に收容されている。外装ケースは、内部にコンデンサ素子10を收容する有底ケース11と、有底ケース11の開口を塞ぐ絶縁性の封止部材12と、封止部材12を覆う座板13とを備える。有底ケース11の開口端近傍は、内側に絞り加工されており、開口端は封止部材12に加締めるようにカール加工されている。

20

【0013】

図2に示すように、コンデンサ素子10は、リードタブ15Aに接続された陽極箔21と、リードタブ15Bに接続された陰極箔22と、セパレータ23とを備える。陽極箔21および陰極箔22は、セパレータ23を介して巻回されている。巻回された陽極箔、陰極箔およびセパレータは、巻回体とも呼ばれる。コンデンサ素子10の最外周は、巻止めテープ24により固定される。なお、図2は、コンデンサ素子10の最外周を止める前の、一部が展開された状態を示している。

30

【0014】

コンデンサ素子10において、陽極箔21は、表面が凹凸を有するように粗面化された金属箔であり、凹凸を有する金属箔上に誘電体層が形成されている。陽極箔21と対向する陰極箔22は、金属箔であり、金属箔上に導電層が形成されている。陰極箔22上に形成された導電層は、導電性カーボンを含むカーボン層を含む。陽極箔21上の誘電体層の表面の少なくとも一部および陰極箔22上の導電層の表面の少なくとも一部には、導電性高分子が付着して導電性高分子層を形成している。導電性高分子は陽極箔21と陰極箔22との間のどの位置に付着していてもよい。例えば、導電性高分子は、陽極箔21上に形成された誘電体層の表面の少なくとも一部および陰極箔22上の導電層の表面の少なくとも一部を被覆し、さらにセパレータ23の表面の少なくとも一部を被覆していてもよい。このように、陽極箔21と陰極箔22の間には導電性高分子層が介在している。

40

【0015】

なお、電解コンデンサにおいては、一般に、陽極箔、陰極箔およびセパレータなどの表面の少なくとも一部を覆う導電性高分子（具体的には、導電性高分子を含む被膜）を、固体電解質層（または導電性高分子層）と称することがある。

【0016】

以下に、本発明の実施形態に係る電解コンデンサの構成について、より詳細に説明する。

【0017】

コンデンサ素子は、誘電体層が形成された陽極箔、導電層が形成された陰極箔、および陽

50

極箔と陰極箔との間に介在する導電性高分子層を含んでいる。コンデンサ素子は、必要に応じて、さらにセパレータを含んでもよい。

(コンデンサ素子)

(陽極箔)

陽極箔としては、例えば、表面が粗面化された金属箔が挙げられる。金属箔を構成する金属の種類は特に限定されないが、誘電体層の形成が容易である点から、アルミニウム、タンタル、ニオブなどの弁作用金属、または弁作用金属を含む合金を用いることが好ましい。

【0018】

金属箔表面の粗面化は、公知の方法により行うことができる。粗面化により、金属箔の表面に、複数の凹凸が形成される。粗面化は、例えば、金属箔をエッチング処理することにより行うことが好ましい。エッチング処理は、例えば、直流電解法または交流電解法などにより行ってもよい。

10

【0019】

(誘電体層)

誘電体層は、陽極箔の表面に形成される。具体的には、誘電体層は、粗面化された金属箔の表面に形成されるため、陽極箔の表面の孔や窪み(ピット)の内壁面に沿って形成される。

【0020】

誘電体層の形成方法は特に限定されないが、金属箔を化成処理することにより形成することができる。化成処理は、例えば、金属箔をアジピン酸アンモニウム溶液などの化成液に浸漬することにより行ってもよい。化成処理では、必要に応じて、金属箔を化成液に浸漬した状態で、電圧を印加してもよい。

20

【0021】

通常は、量産性の観点から、大判の弁作用金属などで形成された金属箔に対して、粗面化処理および化成処理が行われる。その場合、処理後の箔を所望の大きさに裁断することによって、誘電体層が形成された陽極箔21が準備される。

【0022】

(陰極箔)

陰極箔22にも、陽極箔と同様、金属箔が用いられる。金属の種類は特に限定されないが、アルミニウム、タンタル、ニオブなどの弁作用金属または弁作用金属を含む合金を用いることが好ましい。

30

【0023】

陰極箔の表面に、導電性高分子を含む分散体または溶液を用いて導電性高分子層を形成する場合、均質性や柔軟性が高い導電性高分子層が得られる。

【0024】

(導電層)

導電層は、層全体として、導電性を有する無機材料(金属、金属化合物、および/または導電性カーボンなど)で形成されることが望ましく、有機系材料で形成される導電性高分子層とは区別される。導電層は、層全体として無機材料で形成されるため、無機系導電層と呼ぶこともできる。導電層は、導電性高分子層と接するカーボン層を少なくとも含む。

40

【0025】

カーボン層は、導電性カーボンを含む。導電性カーボンとしては、非晶質炭素、アセチレンブラックなどのカーボンブラック、ソフトカーボン、ハードカーボン、黒鉛、カーボンナノチューブなどの炭素繊維などが挙げられる。カーボン層は、これらの導電性カーボンを一種含んでいてもよく、二種以上含んでいてもよい。

【0026】

カーボン層は、導電性カーボンとバインダとを含む層であってもよいが、導電性カーボンの割合ができるだけ高い方が好ましい。カーボン層中の導電性カーボンの量は、例えば、95質量%以上または99質量%以上であることが好ましい。カーボン層は、導電性カーボンとバインダとを含む層を形成し、熱処理でバインダを除去することにより形成される

50

ものであってもよい。特に、カーボン層は、導電性カーボンからなる層であることが好ましい。中でも、導電性カーボン（特に、非晶質炭素）の堆積膜であることが好ましい。

【0027】

導電層は、カーボン層のみを含んでもよく、密着性を高める観点から、さらに導電性のベース層を含んでもよい。ベース層は、陰極箔の表面に形成され、カーボン層は、ベース層上に形成できる。導電層がベース層を含む場合、カーボン層は、ベース層の表面に直接形成してもよく、ベース層との間に導電性の他の層を介在させた状態でベース層上に形成してもよい。

【0028】

導電層の一部を構成するベース層は、例えば、金属、導電性の金属化合物などの非炭素質の導電性の無機材料を含む。金属としては、例えば、チタン、および/またはニッケルなどが例示できる。金属化合物としては、窒化チタンなどの金属窒化物が好ましい。

10

【0029】

特許文献2のように、陰極箔上に形成される導電層がアルミニウム炭化物（アルミニウムカーバイドなど）などのカーバイド成分を含む場合には、ライフ特性が低下することがある。例えば、導電性のアルミニウムカーバイドは、電解コンデンサ内（特に電解液中）の水分と反応して、メタンと絶縁性の水酸化アルミニウムとを生成し、このうち、絶縁性の水酸化アルミニウムが、陰極箔と導電性高分子層との間に存在することになる。その結果、充放電を繰り返した場合、陰極箔と導電性高分子層との電氣的接続を確保し難くなる。そのため、ライフ特性を高める観点からは、導電層は、カーバイド成分（アルミニウムカーバイドなど）を実質的に含まないことが好ましい。導電層中のカーバイド成分（アルミニウムカーバイドなど）は、1質量%以下であることが好ましい。

20

【0030】

導電層の厚みは、例えば、1nm～10μmである。カーボン層が堆積膜である場合、導電層の厚みは、例えば、1nm～100nmであってもよく、カーボン層が導電性の無機材料とバインダとを含む層から形成される場合、導電層の厚みは、例えば、100nm～10μmであってもよい。導電層の厚みがこのような範囲である場合、高い導電性を確保し易く、高容量を確保し易い。

【0031】

なお、導電層の厚みは、断面の画像において複数箇所（例えば、10箇所）について測定した厚みを平均化した平均厚みであってもよい。

30

【0032】

（セパレータ）

セパレータ23としては、例えば、セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ビニロン、ポリアミド（例えば、脂肪族ポリアミド、アラミドなどの芳香族ポリアミド）の繊維を含む不織布などを用いてもよい。

【0033】

コンデンサ素子10は、公知の方法により作製することができる。例えば、コンデンサ素子10は、誘電体層を形成した陽極箔21と導電層を形成した陰極箔22とを、セパレータ23を介して重ね合わせた後、陽極箔21と陰極箔22との間に導電性高分子層を形成することにより作製してもよい。誘電体層を形成した陽極箔21と導電層を形成した陰極箔22とを、セパレータ23を介して巻回することにより、図2に示されるような巻回体を形成し、陽極箔21と陰極箔22との間に導電性高分子層を形成することにより作製してもよい。巻回体を形成する際、リードタブ15A、15Bを巻き込みながら巻回することにより、図2に示すように、リードタブ15A、15Bを巻回体から植立させてもよい。

40

【0034】

リードタブ15A、15Bの材料も特に限定されず、導電性材料であればよい。リードタブ15A、15Bは、その表面が化成処理されていてもよい。また、リードタブ15A、15Bの封止部材12と接触する部分や、リード線14A、14Bとの接続部分が、樹脂材料で覆われていてもよい。

50

【 0 0 3 5 】

リードタブ 1 5 A , 1 5 B の各々に接続されるリード線 1 4 A , 1 4 B の材料についても、特に限定されず、導電性材料などを用いてもよい。

【 0 0 3 6 】

陽極箔 2 1、陰極箔 2 2 およびセパレータ 2 3 のうち、巻回体の最外層に位置するもの（図 2 では、陰極箔 2 2）の外側表面の端部は、巻止めテープ 2 4 で固定される。なお、陽極箔 2 1 を大判の金属箔を裁断することによって準備した場合には、陽極箔 2 1 の裁断面に誘電体層を設けるために、巻回体などの状態のコンデンサ素子に対し、さらに化成処理を行ってもよい。

【 0 0 3 7 】

（導電性高分子層）

導電性高分子層は、陽極箔 2 1 と陰極箔 2 2 との間に介在する。導電性高分子層は、陽極箔 2 1 の表面に形成された誘電体層の少なくとも一部の表面に、誘電体層を覆うように形成することが好ましく、誘電体層のできるだけ多くの領域を覆うように形成することがより好ましい。導電性高分子層は、陰極箔 2 2 の表面に形成された導電層の少なくとも一部の表面に、導電層を覆うように形成することが好ましく、導電層のできるだけ多くの領域を覆うように形成することがより好ましい。コンデンサ素子が、セパレータを含む場合、導電性高分子層は、誘電体層および導電層の表面だけでなく、セパレータの表面に形成されていてもよい。

【 0 0 3 8 】

導電性高分子層の製法には、一般に、導電性高分子の微粒子を分散媒に分散させた分散体または導電性高分子を溶媒に溶解させた溶液を用いて形成される場合と、導電性高分子の前駆体（導電性高分子の原料となるモノマーまたはオリゴマーなど）と陽極箔および陰極箔を接触させた状態で重合させて形成される場合とがある。

【 0 0 3 9 】

後者の場合、重合反応のための酸化剤やモノマー自体の強い反応性によって、陰極箔や陽極箔が腐食し、その結果、箔と導電性高分子層とのコンタクト、および陰極箔と導電層とのコンタクトも悪くなり、容量が低下したり、E S R が上昇したりする。重合後残留した酸化剤やモノマーは、洗浄によっても十分とりきれず、電解コンデンサの寿命にも悪影響を与える。

【 0 0 4 0 】

本発明では、導電性高分子の微粒子を分散媒に分散させた分散体または導電性高分子を溶媒に溶解させた溶液を用いて導電性高分子層を形成する。このような導電性高分子層は、分散体または溶液を陽極箔および陰極箔に接触させることにより、導電性高分子が陽極箔および陰極箔の周辺に付着することで形成される。このような導電性高分子層を用いることで、陰極箔や陽極箔の腐食が抑制され、陽極箔や陰極箔の導電層と導電性高分子層とのコンタクト、および陰極箔と導電層とのコンタクトを確保することができる。よって、E S R の増加を抑制することができ、高容量を確保し易い。

【 0 0 4 1 】

（導電性高分子）

導電性高分子層に含まれる導電性高分子としては、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリフラン、ポリアニリン、ポリアセチレン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリアセン、ポリチオフェンビニレンなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせて用いてもよく、2 種以上のモノマーの共重合体でもよい。

【 0 0 4 2 】

なお、本明細書では、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリフラン、ポリアニリンなどは、それぞれ、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリフラン、ポリアニリンなどを基本骨格とする高分子を意味する。したがって、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリフラン、ポリアニリンなどには、それぞれの誘導体も含まれ得る。例えば、ポリチオフェンには、ポリ(3, 4 - エチレンジオキシチオフェン)などが含まれる。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 3 】

導電性高分子は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【 0 0 4 4 】

導電性高分子の重量平均分子量は、特に限定されないが、例えば 1,000 ~ 1,000,000 である。

【 0 0 4 5 】

(ドーパント)

導電性高分子層は、ドーパントを含んでいてもよい。ドーパントは、導電性高分子にドーパされた状態で導電性高分子層に含まれていてもよく、導電性高分子と結合した状態で導電性高分子層に含まれていてもよい。

10

【 0 0 4 6 】

ドーパントとしては、ポリアニオンを用いることができる。ポリアニオンの具体例としては、ポリビニルスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリアリルスルホン酸、ポリアクリルスルホン酸、ポリメタクリルスルホン酸、ポリ(2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸)、ポリイソブレンスルホン酸、ポリアクリル酸などのポリアニオンが挙げられる。なかでも、ポリスチレンスルホン酸由来のポリアニオンが好ましい。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。また、これらは単独モノマーの重合体であってもよく、2種以上のモノマーの共重合体であってもよい。

【 0 0 4 7 】

ポリアニオンの重量平均分子量は、特に限定されないが、例えば 1,000 ~ 1,000,000 である。このようなポリアニオンを含む導電性高分子は、溶媒中に均質に分散し易く、誘電体層や導電層の表面に均一に付着しやすい。

20

【 0 0 4 8 】

(電解液)

固体電解コンデンサでは、電解液を用いると、誘電体層の修復性が高まり、漏れ電流を抑制できると期待される。しかし、実際にカーボン層と電解液とを組み合わせると、誘電体層の修復性を十分に得ることができない場合がある。

【 0 0 4 9 】

ところが、実際に、カーボン層を含む導電層が形成された陰極箔と電解液とを組み合わせた場合、電解液の水分量を 0.1 質量%以上とすることで、誘電体層の修復効果を得ることができ、これにより漏れ電流を低減することができる。

30

【 0 0 5 0 】

一方、電解液が水分を含む場合、電解コンデンサの使用時間の経過に伴って、容量が低下したり、ESRが増加したりする。これらは、電解液中の水分により、陰極箔と、カーボン層を含む導電層との密着性が低下することによるものと考えられる。また、水分を含む電解液を用い、かつ、導電性高分子層を、導電性高分子の前駆体を陰極箔と接触した状態で重合させて形成する場合には、残存する酸化剤や前駆体が電解液中の水分の作用により活性となるため、箔が腐食して、陰極箔と導電層との間の密着性、陽極箔や導電層と導電性高分子層との間の密着性が低下する。

【 0 0 5 1 】

本実施形態では、導電性高分子層を、導電性高分子を含む分散体または溶液を用いて形成するとともに、電解液中の水分を 6.0 質量%以下とすることで、陰極箔と導電層との密着性、陽極箔や導電層と導電性高分子層との密着性の低下を抑制できる。よって、高容量を確保しながらも、ESRの増加を抑制することができる。

40

【 0 0 5 2 】

電解液中の水分が 0.1 質量%未満では、誘電体層の修復性に劣るため、漏れ電流を抑制できず、6.0 質量%を超えると、ESRが増加する。このように、本実施形態では、電解液中の水分を、0.1 質量%以上、6.0 質量%以下とすることが重要である。ESRをさらに低減する観点からは、電解液中の水分は、5.0 質量%以下であることが好ましい。漏れ電流をさらに低減する観点からは、電解液中の水分は、0.5 質量%以上である

50

ことが好ましく、1.0質量%以上であることがさらに好ましい。これらの下限値と上限値とは任意に組み合わせることができる。電解液中の水分は、例えば、0.1～5.0質量%または0.5～5.0質量%であってもよい。

【0053】

電解液中の水分は、必ずしも、電解コンデンサを組み立てる際に使用する電解液に含まれている必要はなく、電解コンデンサを組み立てる過程で、電解液中に混入したものであってもよい。水分は、例えば、電解コンデンサの構成要素に予め含まれていてもよく、導電性高分子を含む分散液または溶液に含まれていてもよい。

【0054】

電解液としては、上記の水分量を有する限り特に制限されず、非水溶媒を用いてもよく、非水溶媒と非水溶媒に溶解したイオン性物質（溶質）とを含む溶液を用いてもよい。なお、非水溶媒とは、水および水を含む液体を除く液体の総称であり、有機溶媒やイオン性液体が含まれる。

10

【0055】

電解液に含まれる非水溶媒としては、例えば、ポリオール（エチレングリコール、プロピレングリコールなどのアルキレングリコール；ポリエチレングリコールなどのポリアルキレングリコール；グリセリン、ポリグリセリンなどのグリセリン類など）、スルホランなどの環状スルホン類、 γ -ブチロラクトン（BL）などのラクトン類、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどのアミド類、酢酸メチルなどのエステル類、1,4-ジオキサンなどのエーテル類、メチルエチルケトンなどのケトン類、ホルムアルデヒドなどが挙げられる。非水溶媒は、一種を単独でまたは二種以上を組み合わせて使用してもよい。

20

【0056】

電解液は、上記非水溶媒のうち、沸点を有さないか、または沸点が高い（例えば、180以上である）溶媒（第1溶媒）を少なくとも含むことが好ましい。電解液が第1溶媒を含む場合、電解コンデンサを長期間使用しても、電解液の枯渇を抑制できるため、長期にわたり高い信頼性を確保できる。

【0057】

第1溶媒の沸点は、180以上であればよく、200以上であってもよい。第1溶媒としては、ポリオールが好ましい。ポリエチレングリコールやポリグリセリンなどは、分子量によって沸点を有さない場合もあるが、このような化合物（ただし、液体のもの）も第1溶媒として好ましい。

30

【0058】

なお、第1溶媒は、必ずしも、電解コンデンサを組み立てる際に使用する電解液に含まれている必要はなく、電解コンデンサを組み立てる過程で用いられる処理液に含まれていてもよい。例えば、導電性高分子を含む分散液または溶液が第1溶媒を含んでいてもよい。第1溶媒は、沸点を有さないか、高沸点であるため、組み立てられた電解コンデンサ内に残存する。残存した第1溶媒は、電解コンデンサ内に収容された電解液に染み出すため、電解コンデンサ内の電解液には第1溶媒が含まれることになる。導電性高分子層と導電層との密着性を確保し易い観点からは、分散体に含ませる第1溶媒の量は、分散体または溶液の50質量%以下であることが好ましい。

40

【0059】

電解液中に含まれる第1溶媒の量は、3～90質量%であることが好ましい。第1溶媒の量がこのような範囲である場合、導電性高分子層と導電層との密着性が低下することが抑制されるとともに、誘電体層の修復機能をさらに高めることができる。

【0060】

電解液に含まれる溶質としては、アニオンおよびカチオンの塩が挙げられ、アニオンおよびカチオンの少なくとも一方が有機物である有機塩が好ましい。有機塩としては、マレイン酸トリメチルアミン、ボロジサリチル酸トリエチルアミン、フタル酸エチルジメチルアミン、フタル酸モノ1,2,3,4-テトラメチルイミダゾリニウム、フタル酸モノ1,

50

3 - ジメチル - 2 - エチルイミダゾリニウムなどが例示できる。溶質は、一種を単独でまたは二種以上を組み合わせ使用してもよい。

電解コンデンサの製造方法

以下に、本発明の実施形態に係る電解コンデンサの製造方法の一例について、工程ごとに説明する。

【0061】

電解コンデンサは、導電性高分子を含む分散体または溶液（第1処理液）を調製する工程（第1工程）と、誘電体層が形成された陽極箔を準備する工程（第2工程）と、導電層が形成された陰極箔を準備する工程（第3工程）と、陽極箔、陰極箔、および必要により陽極箔と陰極箔との間に介在するセパレータに、第1処理液を含浸させてコンデンサ素子を得る工程（第4工程）と、コンデンサ素子に電解液を含浸させる工程（第5工程）を経ることにより得ることができる。第4工程を経ることにより、導電性高分子層を形成することができる。適当な段階で、溶媒成分を除去してもよい。

10

(i) 第1工程

第1工程では、導電性高分子（およびドーパント）と、溶媒（第2溶媒）とを含む第1処理液を調製する。

【0062】

第1処理液は、例えば、導電性高分子（およびドーパント）を、第2溶媒に分散または溶解させることにより得ることができる。また、第1処理液は、例えば、第2溶媒中で、ドーパントの存在下、導電性高分子の原料（例えば、導電性高分子のモノマーおよび/またはオリゴマーなどの前駆体）を重合させることにより得ることもできる。重合により第1処理液を調製する場合、必要に応じて、未反応の原料や副生成物を除去してもよい。また、第2溶媒の一部を用いて重合を行った後、得られた混合物に第2溶媒の残部を添加してもよい。

20

【0063】

第2溶媒は、特に限定されず、水でもよく、非水溶媒（有機溶媒、イオン性液体など）でもよい。なかでも、第2溶媒は、極性溶媒であることが好ましい。極性溶媒は、プロトン性溶媒であっても、非プロトン性溶媒であってもよい。

【0064】

プロトン性溶媒としては、例えば、一価アルコール（メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなど）、ポリオール（エチレングリコール、プロピレングリコールなどのアルキレングリコール；ポリエチレングリコールなどのポリアルキレングリコール；グリセリン、ポリグリセリンなどのグリセリン類など）、ジエチレングリコールモノブチルエーテルなどのグリコールモノエーテル、ホルムアルデヒドおよび水などが挙げられる。

30

【0065】

非プロトン性溶媒としては、例えば、N - メチルアセトアミド、N , N - ジメチルホルムアミド、N - メチル - 2 - ピロリドンなどのアミド類、酢酸メチルなどのエステル類、メチルエチルケトン、 γ - ブチロラクトンなどのケトン類、1 , 4 - ジオキサンなどのエーテル類（環状エーテルなど）、ジメチルスルホキシド、スルホランなどのスルホン類、炭酸プロピレンなどのカーボネート化合物（環状カーボネートなど）などが挙げられる。

40

【0066】

なかでも、第2溶媒は、プロトン性溶媒であることが好ましい。第1処理液の取り扱い性および導電性高分子の分散性を高める観点からは、第2溶媒が水を含むことが好ましい。第2溶媒が、ポリオールを含む場合、導電性高分子層の導電性を高め易い（つまり、ESRをさらに低下し易い）。よって、第2溶媒がポリオールを含む場合も好ましく、少なくとも水およびポリオールを含む第2溶媒を用いる場合も好ましい。

【0067】

第1処理液としては、導電性高分子（およびドーパント）が第2溶媒中に分散した分散体が好ましい。分散体において、導電性高分子および/またはドーパントは、粒子（または粉末）であることが好ましい。分散体中に分散された粒子の平均粒径は、5 ~ 100 nm

50

であることが好ましい。平均粒径は、例えば、動的光散乱法による粒径分布から求めることができる。

【0068】

第1処理液に含まれるドーパントの量は、導電性高分子100質量部に対して、10～1000質量部であることが好ましく、50～200質量部であることがさらに好ましい。

【0069】

第1処理液における導電性高分子（ドーパントもしくはポリアニオンを含む）の濃度は、例えば、0.5～3質量%であることが好ましい。このような濃度の第1処理液は、適度な量の導電性高分子を付着させるのに適するとともに、含浸されやすいため、生産性を向上させる上でも有利である。

【0070】

第1処理液は、必要に応じて、公知の添加剤などを含んでいてもよい。

(ii) 第2工程

第2工程では、前述のように、陽極箔の表面を例えば化成処理することにより、陽極箔の表面に誘電体層を形成する。

(iii) 第3工程

第3工程では、表面に、カーボン層を含む導電層が形成された陰極箔を準備する。より具体的には、例えば、陰極箔上に導電性カーボンを含むカーボン層を形成することで導電層を形成することができる。

【0071】

カーボン層は、粉末状の導電性カーボンを陰極箔の表面に付着させることにより形成してもよい。また、カーボン層は、導電性カーボンとバインダを含む混合物（例えば、スラリー）を陰極箔の表面に塗布して塗膜を形成し、塗膜を乾燥することで形成してもよく、塗膜を熱処理してバインダを除去することにより形成してもよい。

【0072】

カーボン層を含む導電層は、気相法を利用して、陰極箔の表面に導電性カーボンを堆積させることにより形成することが好ましい。気相法としては、例えば、化学気相蒸着、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティングなどが挙げられる。

【0073】

第3工程では、必要に応じて、陰極箔の表面にベース層を形成し、ベース層上に上記のようにしてカーボン層を形成することで、導電層を形成してもよい。導電層を構成するベース層は、非炭素質の導電性の無機材料を用いて、カーボン層の場合と同様にして形成することができる。ベース層は、気相法を利用して非炭素質の導電性の無機材料を陰極箔の表面に堆積させることにより形成することが好ましい。

(iv) 第4工程

第4工程では、第1処理液を、誘電体層が形成された陽極箔、導電層が形成された陰極箔、および必要によりセパレータに含浸させる。より具体的には、第4工程では、誘電体層が形成された陽極箔と、導電層が形成された陰極箔とを、これらの間にセパレータを介在させた状態で巻回された巻回体に、第1処理液を含浸させてもよい。第1処理液の含浸は、巻回体を第1処理液に浸漬することにより行ってもよく、巻回体に第1処理液を注液することにより行ってもよい。

【0074】

第1処理液の含浸は、大気圧下で行ってもよいが、減圧下、例えば、10～100kPa、好ましくは40～100kPaの雰囲気下で行ってもよい。含浸は、必要に応じて、超音波振動下で行ってもよい。含浸時間は、コンデンサ素子10のサイズにもよるが、例えば1秒～5時間、好ましくは1分～30分である。

【0075】

第1処理液を陽極箔および陰極箔（さらにセパレータ）に含浸させた後、必要に応じて、乾燥させてもよい。乾燥により、第2溶媒の少なくとも一部が除去される。乾燥は、加熱下で行ってもよく、必要に応じて、減圧下で行ってもよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 6 】

このように、第 4 工程を経ることにより、陽極箔と陰極箔との間に導電性高分子層が形成され、これにより、コンデンサ素子 1 0 が形成される。

(v) 第 5 工程

第 5 工程では、第 4 工程で得られたコンデンサ素子に、電解液を含浸させる。

【 0 0 7 7 】

コンデンサ素子 1 0 への電解液の含浸は、特に制限されず公知の方法で行うことができる。例えば、電解液にコンデンサ素子 1 0 を浸漬させてもよく、コンデンサ素子 1 0 を収容した容器内に電解液を注液してもよい。コンデンサ素子 1 0 への電解液の含浸は、必要に応じて、減圧下（例えば、1 0 ~ 1 0 0 k P a）で行ってもよい。

10

【 0 0 7 8 】

使用する電解液は、電解コンデンサを組み立てた後の電解液に含まれる水分量が上記の範囲となるように、水分量を適宜調節することが好ましい。

(その他)

コンデンサ素子 1 0 は、封止してもよい。より具体的には、まず、リード線 1 4 A , 1 4 B が有底ケース 1 1 の開口する上面に位置するように、コンデンサ素子 1 0 を有底ケース 1 1 に収納する。有底ケース 1 1 の材料としては、アルミニウム、ステンレス鋼、銅、鉄、真鍮などの金属あるいはこれらの合金を用いることができる。

【 0 0 7 9 】

次に、リード線 1 4 A , 1 4 B が貫通するように形成された封止部材 1 2 を、コンデンサ素子 1 0 の上方に配置し、コンデンサ素子 1 0 を有底ケース 1 1 内に封止する。封止部材 1 2 は、絶縁性物質であればよい。絶縁性物質としては弾性体が好ましく、中でも耐熱性の高いシリコンゴム、フッ素ゴム、エチレンプロピレンゴム、クロロスルホン化ポリエチレンゴム（ハイパロンゴムなど）、ブチルゴム、イソプレンゴムなどが好ましい。

20

【 0 0 8 0 】

次に、有底ケース 1 1 の開口端近傍に、横絞り加工を施し、開口端を封止部材 1 2 に加締めてカール加工する。そして、カール部分に座板 1 3 を配置することによって、図 1 に示すような電解コンデンサが完成する。その後、定格電圧を印加しながら、エージング処理を行ってもよい。

【 0 0 8 1 】

上記の実施形態では、巻回型の電解コンデンサについて説明したが、本発明の適用範囲は上記に限定されず、他の電解コンデンサ、例えば、陽極箔に代えて金属の焼結体を用いるチップ型の電解コンデンサや、陽極箔に代えて金属板を用いる積層型の電解コンデンサにも適用することができる。

30

【 実施例 】**【 0 0 8 2 】**

以下、本発明を実施例および比較例に基づいて具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

《 実施例 1 》

下記の手順で、図 1 に示すような、定格電圧 3 5 V、定格静電容量 4 7 μ F の巻回型の電解コンデンサを作製し、評価を行った。

40

(1) 電解コンデンサの製造**(誘電体層を有する陽極箔の準備)**

厚さ 1 0 0 μ m のアルミニウム箔にエッチング処理を行い、アルミニウム箔の表面を粗面化した。その後、アルミニウム箔の表面に、アジピン酸アンモニウム水溶液を用いる化成処理により、誘電体層を形成し、誘電体層を有する陽極箔を準備した。

【 0 0 8 3 】**(導電層を有する陰極箔の準備)**

厚さ 3 0 μ m のアルミニウム箔の表面に、導電性カーボンのイオンプレーティングにより導電層が形成された陰極箔を準備した。導電層の厚みは、3 n mであった。

50

【 0 0 8 4 】

(巻回体の作製)

陽極箔および陰極箔に陽極リードタブおよび陰極リードタブを接続し、陽極箔と陰極箔とを、リードタブを巻き込みながら、セパレータを介して巻回することにより巻回体を得た。巻回体から突出する各リードタブの端部には、陽極リード線および陰極リード線をそれぞれ接続した。そして、作製された巻回体に対して、再度化成処理を行い、陽極箔の切断された端部に誘電体層を形成した。次に、巻回体の外側表面の端部を巻止めテープで固定した。

【 0 0 8 5 】

(第1処理液の調製)

3, 4 - エチレンジオキシチオフェンと、ドーパントとしてのポリスチレンスルホン酸とを、イオン交換水に溶かした混合溶液を調製した。得られた溶液を攪拌しながら、イオン交換水に溶解させた硫酸第二鉄および過硫酸ナトリウム(酸化剤)を添加し、重合反応を行った。反応後、得られた反応液を透析して、未反応モノマーおよび過剰な酸化剤を除去し、ポリスチレンスルホン酸がドーパされたポリ3, 4 - エチレンジオキシチオフェン(PEDOT - PSS)を含む分散液を得た。分散液中のPEDOT - PSSの濃度は約2質量%であり、PSSとPEDOTとの質量比(=PSS : PEDOT)は、約2 : 1であった。得られた分散液に5質量%のエチレングリコール(第2溶媒)を添加して攪拌することにより、分散液状の第1処理液を調製した。

【 0 0 8 6 】

(第1処理液の含浸)

第1処理液を、巻回体に5分間含浸させた。次いで、巻回体を、150℃で20分間加熱することにより、溶媒成分を除去した。このようにして、陽極箔と陰極箔との間に導電性高分子層が形成されたコンデンサ素子を作製した。

(電解液の含浸)

次いで、コンデンサ素子に、減圧下で電解液を含浸させた。電解液としては、BL : グリセリン : フタル酸モノ(エチルジメチルアミン)(溶質) = 50 : 25 : 25(質量比)で含む溶液を用いた。使用するBLおよびグリセリンに含まれる水分量を予め測定し、電解液中の水分が目的とする水分量となるように、電解液に水を添加したり、加温により水分を蒸発させたりすることにより、電解液中の水分量を調節した。電解液において、BLおよびグリセリンは第1溶媒である。

(コンデンサ素子の封止)

電解液を含浸させたコンデンサ素子を、図1に示すような外装ケースに収容し、封止して、電解コンデンサを作製した。同様にして、合計300個の電解コンデンサを作製した。

(2) 評価

ランダムに選択した120個の電解コンデンサについて、下記の評価を行い、平均値を算出した。

(a) 水分量

組み立てた電解コンデンサから電解液を取り出して、カールフィッシャー法により、電解液中の水分量(質量%)を測定した。その結果、電解液中の水分量は、0.10質量%であった。

(b) 電解液中の第1溶媒量

電解コンデンサから電解液を抜き出して、ガスクロマトグラフィーにより、電解液中に含まれる第1溶媒の量(質量%)を測定した。その結果、電解液中の第1溶媒の量は75.0質量%であった。

(c) 静電容量およびESR値

電解コンデンサの初期特性として、静電容量(μF)およびESR値(m Ω)を測定した。具体的には、電解コンデンサについて4端子測定用のLCRメータを用いて、周波数120Hzにおける初期静電容量(μF)を測定した。また、4端子測定用のLCRメータを用いて、電解コンデンサの周波数100kHzにおけるESR値(m Ω)を測定した。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 7 】

温度 1 2 5 で、4 0 0 0 時間高温放置試験をした後の静電容量 (μF) および E S R 値 (m) についても、上記の初期特性の場合と同様にして測定した。

【 0 0 8 8 】

静電容量および E S R 値は、それぞれ、ランダムに選択した 1 2 0 個の電解コンデンサについて測定し、平均値を算出した。

(d) 漏れ電流 (L C)

電解コンデンサの初期特性として、電解コンデンサに定格電圧を印加し、2 分後の漏れ電流 (μA) を測定した。

【 0 0 8 9 】

温度 1 2 5 で、4 0 0 0 時間高温放置試験をした後の漏れ電流 (μA) についても、上記の初期特性の場合と同様にして測定した。

《 実施例 2 ~ 6 および比較例 1 ~ 2 》

組み立てた電解コンデンサの電解液中の水分量が表 1 に示す値となるように、電解液中の水分量を調節した以外は、実施例 1 と同様に、電解コンデンサを作製し、評価を行った。組み立てた電解コンデンサの電解液中の第 1 溶媒の量は、以下の通りであった。

【 0 0 9 0 】

実施例 2 : 7 6 . 0 質量 %

実施例 3 : 7 5 . 8 質量 %

実施例 4 : 7 5 . 6 質量 %

実施例 5 : 7 5 . 7 質量 %

実施例 6 : 7 5 . 6 質量 %

比較例 1 : 7 5 . 8 質量 %

比較例 2 : 7 5 . 1 質量 %

《 比較例 3 》

重合性モノマーである 3 , 4 - エチレンジオキシチオフェン 1 質量部と、酸化剤兼ドーパント成分としての p - トルエンスルホン酸第二鉄 2 質量部と、溶剤である n - ブタノール 4 質量部とを混合して溶液を調製した。得られた溶液中に、実施例 1 と同様に作製した巻回体を浸漬し、引き上げた後、8 5 で 6 0 分間放置することにより、陽極箔と陰極箔との間に導電性高分子層が形成されたコンデンサ素子を作製した。得られたコンデンサ素子を用いる以外は、実施例 3 と同様に、電解コンデンサを作製し、評価を行なった。

【 0 0 9 1 】

電解コンデンサの電解液中の第 1 溶媒の量は 7 4 . 4 質量 % であった。

《 比較例 4 》

比較例 4 では、アルミニウム箔の表面に導電層を形成しなかった以外は、実施例 3 と同様に、電解コンデンサを作製し、評価を行った。

《 比較例 5 》

比較例 5 では、電解液を用いない固体電解コンデンサを作製した。より具体的には、実施例 1 と同様に、陽極箔と陰極箔との間に導電性高分子層が形成されたコンデンサ素子を作製した。得られたコンデンサ素子を外装ケースに収容し、封止して、固体電解コンデンサとし、実施例 1 と同様に評価を行なった。

【 0 0 9 2 】

実施例および比較例の結果を表 1 に示す。実施例 1 ~ 6 は A 1 ~ A 6 であり、比較例 1 ~ 5 は B 1 ~ B 5 である。

【 0 0 9 3 】

10

20

30

40

50

【表 1】

	電解液中 の水分量 (質量%)	静電容量(μF)		ESR(mΩ)		LC(μA)	
		初期	4000 時間後	初期	4000 時間後	初期	4000 時間後
B1	0.05	55.5	49.8	63.0	120.2	4.8	330.1
A1	0.10	55.5	49.6	63.0	100.0	4.8	15.8
A2	0.50	55.5	49.5	63.0	97.8	4.7	9.3
A3	1.00	55.5	49.5	63.0	98.2	4.7	7.9
A4	3.00	55.5	49.3	63.0	98.2	4.7	7.6
A5	5.00	55.5	49.1	65.0	100.3	4.6	7.2
A6	6.00	55.5	49.1	65.0	122.7	4.5	7.2
B2	8.00	55.5	48.5	70.0	153.0	4.5	7.2
B3	1.00	55.5	49.5	72.0	255.6	4.7	8.1
B4	1.00	47.0	43.0	63.0	120.2	4.7	7.9
B5	-	55.5	49.9	63.0	130.1	4.8	484.4

【0094】

表 1 に示されるように、実施例では、初期、および 4000 時間高温で放置した後のいずれの場合にも、高容量が得られ、初期の ESR および漏れ電流も低く抑えられている。電解液の水分量が 0.05 質量% である比較例 1 では、誘電体層の修復効果が十分に得られず、高温で放置した後の漏れ電流が著しく増加した。電解液の水分量が 8.00 質量% である比較例 2 および導電性高分子層を重合により形成した比較例 3 では、高温で放置した後の ESR が実施例に比べて顕著に高くなった。導電層を有さない比較例 4 では、初期の容量が実施例に比べて低かった。固体電解コンデンサである比較例 5 では、4000 時間放置後の漏れ電流が大きくなった。

【産業上の利用可能性】

【0095】

本発明は、導電性高分子層を有するコンデンサ素子と電解液とを含む電解コンデンサに利用することができる。

【符号の説明】

10

20

30

40

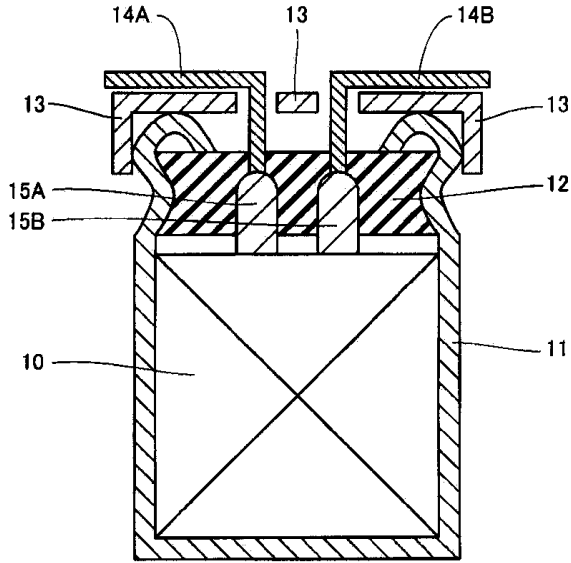
50

【 0 0 9 6 】

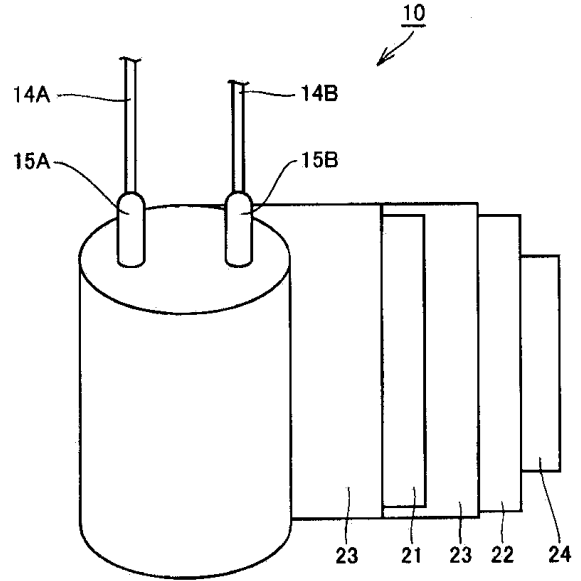
10 : コンデンサ素子、11 : 有底ケース、12 : 封止部材、13 : 座板、14A , 14B : リード線、15A , 15B : リードタブ、21 : 陽極箔、22 : 陰極箔、23 : セパレータ、24 : 巻止めテープ

【 図 面 】

【 図 1 】



【 図 2 】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開 2 0 1 3 - 2 6 5 3 6 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 1 / 0 9 9 2 6 1 (W O , A 1)
特開 2 0 1 4 - 1 3 0 8 5 4 (J P , A)
特開平 5 - 2 9 1 8 0 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 1 9 0 8 7 8 (J P , A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
H01G 9/035
H01G 9/055