



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119234286 A

(43) 申请公布日 2024. 12. 31

(21) 申请号 202380041614.1

(22) 申请日 2023.05.31

(30) 优先权数据

2022-088857 2022.05.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.11.20

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/020255 2023.05.31

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/234342 JA 2023.12.07

(71) 申请人 松下知识产权经营株式会社

地址 日本

(72) 发明人 河村直弥 福井齐

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 李茂家

(51) Int.Cl.

H01G 9/08 (2006.01)

H01G 9/15 (2006.01)

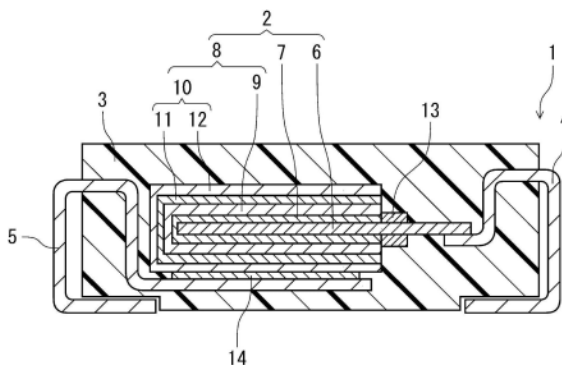
权利要求书1页 说明书13页 附图2页

(54) 发明名称

固体电解电容器

(57) 摘要

公开的固体电解电容器(1)包含:电容器元件(2)、与电容器元件(2)电连接的引线端子(4)和引线端子(5)、以及密封引线端子(4)的一部分和引线端子(5)的一部分和电容器元件(2)的外装体(3)。外装体(3)包含含有树脂的树脂部。将在树脂部中通过利用纳米压痕法的纳米级动态粘弹性测定所测定的损耗模量从增加转变为减少的温度设为树脂的玻璃化转变温度 T_g 时,玻璃化转变温度 T_g 为 140°C 以下,在玻璃化转变温度 T_g 以上且 260°C 以下的温度范围内,通过纳米压痕法测定的树脂部的硬度为 0.08GPa 以下。



1. 一种固体电解电容器,其包含:电容器元件、与所述电容器元件电连接的引线端子、以及密封所述引线端子的一部分和所述电容器元件的外装体,

所述外装体包含含有树脂的树脂部,

将在所述树脂部中通过利用纳米压痕法的纳米级动态粘弹性测定所测定的损耗模量从增加转变为减少的温度设为所述树脂的玻璃化转变温度 T_g 时,所述玻璃化转变温度 T_g 为 140°C 以下,

在所述玻璃化转变温度 T_g 以上且 260°C 以下的温度范围内,通过纳米压痕法测定的所述树脂部的硬度为 0.08GPa 以下。

2. 根据权利要求1所述的固体电解电容器,其中,所述树脂的所述玻璃化转变温度 T_g 为 125°C 以下。

3. 根据权利要求1所述的固体电解电容器,其中,所述树脂为环氧树脂。

4. 根据权利要求1所述的固体电解电容器,其中,所述外装体还包含分散于所述树脂部中的填料。

5. 根据权利要求4所述的固体电解电容器,其中,所述外装体中的所述填料的含有率在75质量%~90质量%的范围内。

6. 根据权利要求4所述的固体电解电容器,其中,所述填料的粒径为 $55\mu\text{m}$ 以下。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的固体电解电容器,其中,

由下式表示的静电容量变化率的平均值为 -5.0% 以上,

静电容量变化率($\%$) $=100\times(C1-C0)/C0$

式中, $C0$ 为初始的静电容量, $C1$ 为 125°C 下加热7000小时后的静电容量。

固体电解电容器

技术领域

[0001] 本公开涉及一种固体电解电容器。

背景技术

[0002] 固体电解电容器的等效串联电阻 (ESR) 低, 频率特性优异, 因此搭载于各种电子设备。固体电解电容器包含: 电容器元件、与电容器元件电连接的引线端子、以及密封一部分引线端子与电容器元件的外装体。通过使用为固体的导电性高分子作为电容器元件中所含的电解质, 固体电解电容器示出低ESR和优异的频率特性。

[0003] 固体电解电容器通常经过暴露于高温的回流焊工序而与基板焊接。此时, 有时由于热应力而在外装体上形成裂纹, 外装体的密封性降低。当密封性降低时, 由于侵入固体电解电容器内部的水分或氧, 固体电解质层中所含的导电性高分子氧化劣化。其结果, 固体电解质层的导电性降低, 会引起固体电解电容器的静电容量的降低、ESR的增大。因此, 提出了以提高外装体的密封性为目的的各种固体电解电容器。

[0004] 例如, 专利文献1公开了: “一种固体电解电容器, 其包含: 电容器元件, 其包含烧结多孔质阳极体、配置于所述阳极体上的电介质和配置于所述电介质上的固体电解质; 阳极引线, 其自所述电容器元件的表面延伸; 与所述阳极引线电连接的阳极终端和与所述固体电解质电连接的阴极终端; 以及封装有所述电容器元件和所述阳极引线的壳体材料, 其由在高于树脂状基体的玻璃化转变温度的温度下具有约42ppm/°C以下的热膨胀系数的固化性树脂状基体形成, 其中, 所述电容器示出在100kHz的工作频率和23°C的温度下求出的约200毫欧以下的初始等效串联电阻, 在125°C的温度下暴露560小时后的所述电容器的等效串联电阻与所述电容器的初始等效串联电阻之比约为2.0以下。”。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1: 日本特表2021-528851号公报

发明内容

[0008] 发明要解决的问题

[0009] 高温下, 在固体电解电容器的内部, 会产生外装体、电容器元件、引线端子等的热膨胀和热收缩。外装体在密封电容器元件的同时也密封一部分引线端子, 因此对外装体也施加来自电容器元件和引线端子的应力。因此, 在外装体内部容易形成裂纹。同时, 在外装体与电容器元件的界面以及外装体与引线端子的界面也容易形成裂纹、剥离。

[0010] 为了抑制由这些内部应力引起的裂纹、剥离的形成, 并提高外装体的密封性, 也存在如现有技术那样减轻外装体的热膨胀和热收缩的方法。但是, 根据外装体的热膨胀系数与作为被粘物的电容器元件及引线端子的热膨胀系数的相互关系, 有可能会使内部应力增加, 现有技术那样的方法作为技术措施是不充分的。因此, 规定单独有助于内部应力的外装体的材料物性、即外装体的弹性模量和硬度这一点对于抑制在外装体与电容器元件和引线

端子的界面产生的裂纹、剥离且提高密封性这一点而言是重要的。

[0011] 在这样的状况下,本公开的目的在于提供一种即使在高温下外装体的密封性也高、耐热性也优异的固体电解电容器。

[0012] 用于解决问题的方案

[0013] 本公开涉及一种固体电解电容器。该固体电解电容器为包含电容器元件、与所述电容器元件电连接的引线端子、以及密封所述引线端子的一部分和所述电容器元件的外装体的固体电解电容器,所述外装体包含含有树脂的树脂部,将在所述树脂部中通过利用纳米压痕法的纳米级动态粘弹性测定所测定的损耗模量从增加转变为减少的温度设为所述树脂的玻璃化转变温度 T_g 时,所述玻璃化转变温度 T_g 为 140°C 以下,在所述玻璃化转变温度 T_g 以上且 260°C 以下的温度范围内,通过纳米压痕法测定的所述树脂部的硬度为 0.08GPa 以下。

[0014] 只要组合是可能的,就可以对从所附权利要求书中记载的多个权利要求中任意选择的两个或多个权利要求的内容进行组合。另外,只要组合是可能的,就可以对实施方式所述的构成任意地进行组合。

[0015] 发明的效果

[0016] 根据本公开,可以得到耐热性优异的固体电解电容器。

[0017] 虽然在所附权利要求书中描述了本发明的新特征,但是通过以下涉及结构和内容这两者、且结合本发明的其它目的和特征并参照附图的下述详细描述,可以更好地理解本发明。

附图说明

[0018] 图1为示意性地示出本公开的一个实施方式涉及的固体电解电容器的纵截面图。

[0019] 图2为示出固体电解电容器的外装体中所含的树脂的温度与损耗模量的关系的图表。

[0020] 图3为示出固体电解电容器的外装体中所含的树脂部的温度与硬度的关系的图表。

具体实施方式

[0021] 以下,举例说明本公开涉及的实施方式,但本公开不限于以下说明的例子。在下述说明中,有时会示例具体的数值、材料,但只要能够实施本公开涉及的发明也可以采用其他数值、材料。在该说明书中,“数值A~数值B”这一记载包含数值A和数值B,可以读作“数值A以上且数值B以下”。在下述说明中,在示例了与特定的物性、条件等相关的数值的下限和上限的情况下,只要下限不为上限以上,就可以对所示例的下限中的任一个与所示例的上限中的任一个任意进行组合。

[0022] 本实施方式涉及的固体电解电容器包含:电容器元件、与电容器元件电连接的引线端子、以及密封一部分引线端子和电容器元件的外装体。外装体包含含有树脂的树脂部。以下,有时将该树脂称为“树脂(R)”。将在该树脂部中通过利用纳米压痕法的纳米级动态粘弹性测定所测定的损耗模量从增加转变为减少的温度设为树脂(R)的玻璃化转变温度 T_g 时,玻璃化转变温度 T_g 为 140°C 以下。另外,在玻璃化转变温度 T_g 以上且 260°C 以下的温度范

围内,通过纳米压痕法测定的树脂部的硬度(换言之,通过纳米压痕法测定树脂部时求出的硬度)为0.08GPa以下。在另一方式中,在140°C以上且260°C以下的温度范围内,通过纳米压痕法测定的树脂部的硬度可以为0.08GPa以下。

[0023] 如上所述,为了提高固体电解电容器的耐热性,抑制在外装体与电容器元件和引线端子的界面产生的裂纹、剥离是重要的。研究的结果为,本发明人等新发现了,在外装体中,通过控制外装体中所含的树脂(R)的玻璃化转变温度 T_g 和含有树脂(R)的树脂部的硬度,由电容器元件和引线端子施加于外装体的应力松弛。

[0024] 具有玻璃化转变温度 T_g 的树脂在升温时,在玻璃化转变温度 T_g 从玻璃状态向橡胶状态变化。本实施方式涉及的固体电解电容器的外装体中所含的树脂(R)的玻璃化转变温度 T_g 为140°C以下,在玻璃化转变温度 T_g 以上且260°C以下的温度范围内成为橡胶状态。此外,在该温度范围内,含有树脂(R)的树脂部通过纳米压痕法测定的硬度低至0.08GPa以下。

[0025] 固体电解电容器通常在回流焊工序等中暴露于高温(例如180°C~260°C的范围的温度)。另外,固体电解电容器有时也在高温下使用。当固体电解电容器暴露于高温下时,固体电解电容器的各部件发生热膨胀。但是,各部件的热膨胀系数不同,因此在固体电解电容器的内部产生热应力。其结果,在以往的固体电解电容器暴露于高温时,在外装体与电容器元件的界面、外装体与引线端子的界面处容易产生裂纹、剥离。

[0026] 在本实施方式涉及的固体电解电容器暴露于玻璃化转变温度 T_g 以上的温度的情况下,外装体中所含的树脂(R)成为橡胶状态,进而含有树脂(R)的树脂部的硬度低至0.08GPa以下。因此,外装体可以将由电容器元件和引线端子施加于外装体的应力分散并松弛于外装体整体。其结果,可以抑制外装体内部的裂纹的产生,并且还可以抑制在外装体与电容器元件和引线端子的界面产生的裂纹、剥离。如上所述,本实施方式涉及的固体电解电容器即使在高温下外装体的密封性也高,耐热性也优异。

[0027] (树脂部)

[0028] 树脂部包含树脂(R)。树脂部可以仅由树脂(R)构成,也可以包含树脂(R)以外的成分。树脂(R)以外的成分的例子中包括固化助剂(固化促进剂)、低应力剂(挠性剂)、脱模剂、偶联剂、着色剂、离子捕捉剂等。树脂(R)在树脂部中所占的比例可以为70~100质量%的范围、80~100质量%的范围或90~100质量%的范围。

[0029] (树脂(R))

[0030] 树脂部中含有的树脂(R)可以仅由1种树脂构成,也可以包含多种树脂。在树脂(R)包含多种树脂的情况下,构成树脂(R)的树脂的50质量%以上满足上述条件(玻璃化转变温度 T_g)即可。优选为,树脂(R)中所含的所有树脂满足上述条件(玻璃化转变温度 T_g)。

[0031] 树脂(R)的玻璃化转变温度 T_g 可以通过利用纳米压痕法的纳米级动态粘弹性测定(纳米DMA)来求出。例如,通过切出一部分外装体,对其截面的树脂部进行该测定而求出。通过实施例来对测定方法的一个例子的详细情况进行说明。在树脂部包含填料的情况下,使三角锥压头与不存在填料的部位接触来测定。边升温边测定各温度下的树脂(R)的损耗模量时,在损耗模量增加后,可以观察到减少的行为。此时,将损耗模量从增加转变为减少的温度设为玻璃化转变温度 T_g 。即,通过利用纳米压痕法的纳米级动态粘弹性测定,边使树脂部升温边测定该树脂部的损耗模量时,将损耗模量从增加转变为减少的温度设为树脂(R)的玻璃化转变温度 T_g 。需要说明的是,损耗模量例如可以通过对树脂部的任意5处进行动态

粘弹性测定,求出测定值的平均值来决定。

[0032] 树脂(R)的玻璃化转变温度 T_g 可以为 125°C 以下。在树脂(R)的玻璃化转变温度 T_g 为 125°C 以下的情况下,外装体能够在较宽的温度范围内松弛应力,且可以维持高密封性。

[0033] 玻璃化转变温度 T_g 取决于树脂的种类、结构、交联密度等。例如,通过降低树脂的交联密度,玻璃化转变温度 T_g 有降低的倾向。

[0034] 含有树脂(R)的树脂部的硬度也与树脂(R)的玻璃化转变温度同样地利用纳米压痕法来测定。例如,可以通过切出一部分外装体,对其截面的树脂部进行连续刚性测定而求出。通过实施例来对测定方法的一个例子的详细情况进行说明。在树脂部包含填料的情况下,使三角锥压头与不存在填料的部位接触来测定。硬度例如可以通过对树脂部的任意5处进行测定,求出测定值的平均值来决定。从在高温下充分松弛外装体从电容器元件和引线端子受到的应力并维持高密封性的角度来看,在玻璃化转变温度 T_g 以上且 260°C 以下的温度范围内的树脂部的硬度可以为 0.05GPa 以下,也可以为 0.03GPa 以下。在另一方式中,在 140°C 以上且 260°C 以下的温度范围内的树脂部的硬度可以为 0.05GPa 以下,也可以为 0.03GPa 以下。

[0035] 与玻璃化转变温度 T_g 同样地,可以通过改变树脂(R)的种类、结构、交联密度等来改变树脂部的硬度。例如,当延长树脂部中所含的树脂(R)的交联点间距离时,硬度有降低的倾向。

[0036] 树脂(R)只要为具有上述性质的树脂,则并无特别限定。例如,可以为热固化性树脂,也可以为热塑性树脂。

[0037] 作为热固化性树脂,例如可列举出环氧树脂、酚醛树脂、尿素树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、聚氨酯树脂、邻苯二甲酸二烯丙基酯树脂、不饱和聚酯树脂等。树脂(R)可以单独使用这些树脂中的1种,也可以将2种以上组合使用。

[0038] 作为热塑性树脂,例如可以使用聚苯硫醚(PPS)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)等。树脂(R)可以单独使用这些树脂中的1种,也可以将2种以上组合使用。

[0039] 树脂(R)可以包含环氧树脂,也可以为环氧树脂。环氧树脂的电绝缘性、耐水性、耐化学药品性等优异,进而容易控制树脂(R)的玻璃化转变温度 T_g 和树脂部的硬度。环氧树脂通常通过为具有环氧基的单体或聚合物(预聚物)的主剂与固化剂的交联反应而得到。作为主剂,可以使用多芳香环型环氧树脂、联苯型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、二环戊二烯型环氧树脂等预聚物。需要说明的是,多芳香环型环氧树脂为在主骨架上具有多个多环芳香环的环氧树脂。多芳香环型环氧树脂在高温下粘性低。因此,例如,在对引线端子实施了喷砂处理的情况下,包含多芳香环型环氧树脂的外装体与引线端子之间的粘接强度由于锚固效果而物理上变高。

[0040] 当树脂(R)包含环氧树脂时,树脂(R)的玻璃化转变温度 T_g 取决于环氧树脂的交联密度、结构等。因此,玻璃化转变温度 T_g 例如可以通过主剂和固化剂的种类、主剂与固化剂的配比、主剂的分子量等来控制。例如,当主剂的官能团(环氧基)的浓度低时或主剂的环氧当量低时,环氧树脂的交联密度变小、玻璃化转变温度 T_g 容易变低。另外,如果是具有相同骨架结构的主剂,则核数越少,官能团数越少,环氧树脂的交联密度越小,玻璃化转变温度 T_g 越容易变低。同样地,如果是具有相同程度的环氧当量的主剂,则核数越少,官能团数越少,环氧树脂的交联密度越小,玻璃化转变温度 T_g 越容易变低。另一方面,当环氧树脂的骨

架结构为刚性或对称性高时,玻璃化转变温度 T_g 有变高的倾向。同样地,当环氧树脂具有体积大的取代基时,玻璃化转变温度 T_g 也有变高的倾向。

[0041] 固化剂并无特别限定,可以根据主剂的种类来适当选择。作为固化剂,可列举出苯酚酚醛清漆等多官能型或多芳香环型的酚醛清漆系固化剂、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐等酸酐系固化剂、乙二胺、芳香族胺等胺系固化剂等。为了使主剂和固化剂反应得到树脂(R),除了主剂和固化剂以外,还可以使用聚合引发剂、催化剂等。聚合引发剂、催化剂等也可以根据主剂的种类来适当选择。作为催化剂,可列举出三苯基磷及其改性品等磷化合物、胺类、咪唑类等。

[0042] (填料)

[0043] 外装体还可以包含分散于树脂部中的填料。外装体可以由树脂部和分散于树脂部中的填料构成。填料分散于含有树脂(R)的树脂部中。作为填料,并无特别限定,可以使用公知的填料。例如,使用绝缘性的颗粒、绝缘性的纤维等绝缘性填料。作为构成绝缘性填料的绝缘性材料,例如可列举出二氧化硅、氧化铝、氮化铝、氮化硼等绝缘性的化合物、玻璃、矿物材料(滑石、云母、粘土等)等。外装体中所含的填料可以为1种,也可以为2种以上。

[0044] 当外装体中的填料的含有率高时,外装体的强度变高,成型时的收缩率也变低。另外,吸湿性变低,阻燃性变高。另一方面,当填料的含有率低时,外装体对电容器元件和引线端子的粘接性变高。另外,外装体的弹性变低,测定的硬度容易变低。此外,当填料的含有率低时,树脂部容易填充于电容器元件与引线端子的间隙中。另外,在包含多个电容器元件的情况下,也容易填充于电容器元件彼此的间隙中。为了均衡地实现这些特性,外装体中的填料的含有率优选在75质量%~90质量%的范围内。另外,含有率可以为78质量%以上,也可以为86质量%以下。

[0045] 在外装体中的填料的含有率相同的情况下,填料的粒径小的外装体中,存在于填料间的树脂(R)起到缓冲材料的作用,容易松弛应力。其结果,外装体整体能够松弛的应力变大。此外,当填料的粒径小时,树脂部容易填充于电容器元件与引线端子的间隙中。另外,在包含多个电容器元件的情况下,也容易填充于电容器元件彼此的间隙中。因此,填料的最大粒径可以为 $100\mu\text{m}$ 以下(例如 $55\mu\text{m}$ 以下)。通过使最大粒径为 $55\mu\text{m}$ 以下,如上所述,容易松弛应力。其中,最大粒径是指外装体中所含的填料颗粒中最大的颗粒的粒径。最大粒径通过拍摄外装体的截面,任意选择100个颗粒,测定颗粒的截面积而求出。在具有与各个颗粒的截面积相同的面积的当量圆中,最大的当量圆的直径成为最大粒径。

[0046] 本实施方式涉及的固体电解电容器的耐热性高,即使在高温下也能够维持外装体的密封性。因此,能够抑制水分、氧侵入固体电解电容器内部,不易引起电容器元件中所含的固体电解质中的导电性高分子的劣化。因此,即使暴露于高温下,也能够维持固体电解电容器的静电容量和ESR。

[0047] 由下式表示的静电容量变化率的平均值可以为-5.0%以上。

[0048] 静电容量变化率(%) = $100 \times (C1 - C0) / C0$

[0049] (式中, $C0$ 为初始的静电容量, $C1$ 为在 125°C 下加热7000小时后的静电容量)

[0050] 该平均值可以为-3.0%以上或-1.0%以上。其中,该平均值为至少60个(例如100个)的固体电解电容器的静电容量变化率的平均值。静电容量例如可以使用LCR测试仪来测定。一个固体电解电容器的静电容量变化率优选为-5.0%以上,更优选为-3.0%以上。

[0051] 本实施方式涉及的固体电解电容器包含电容器元件、引线端子、以及外装体,且根据需要包含其它构成要素。以下,对固体电解电容器的构成的例子进行说明。其中,固体电解电容器的构成不限于下述示例。对于本实施方式涉及的固体电解电容器的特征性构成以外的构成,也可以采用公知的构成。需要说明的是,固体电解电容器除了上述外装体以外,还可以包含由金属等形成的壳体。

[0052] [电容器元件]

[0053] 固体电解电容器具有1个或2个以上的电容器元件。需要说明的是,固体电解电容器中所含的电容器元件的数量根据用途而决定。当包含2个以上的电容器元件时,电容器元件通常层叠设置。在这种情况下,阳极引线端子与层叠有多个阳极部的阳极层叠部连接,阴极引线端子与层叠有多个阴极部的阴极层叠部连接。

[0054] (阳极体)

[0055] 阳极体可以包含阀作用金属、含阀作用金属的合金和含阀作用金属的化合物等。这些材料可以单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。作为阀作用金属,例如优选使用铝、钼、铌、钛。阳极体的表面可以具有多孔结构。例如,通过蚀刻等使含阀作用金属的基材(箔状或板状的基材等)的表面粗糙化来得到多孔结构。另外,阳极体可以为含阀作用金属的颗粒的成型体或其烧结体。在阳极体为烧结体的情况下,阳极部可以包含一部分埋设于烧结体的阳极导线。在这种情况下,阳极引线端子的一端与阳极导线连接。

[0056] (电介质层)

[0057] 电介质层为以覆盖阳极体的至少一部分表面的方式形成的绝缘性的层。只要作为电介质层发挥作用则并无特别限定,例如,通过化学转化处理等对阳极体的表面的阀作用金属进行阳极氧化而形成。在这种情况下,电介质层包含阀作用金属的氧化物。例如,使用钽作为阀作用金属时的电介质层包含 Ta_2O_5 ,使用铝作为阀作用金属时的电介质层包含 Al_2O_3 。

[0058] (固体电解质层)

[0059] 固体电解质层以覆盖至少一部分电介质层的方式形成。固体电解质层包含导电性高分子。作为导电性高分子,可以使用聚吡咯、聚噻吩、聚呋喃、聚苯胺、聚乙炔、聚苯撑、聚苯撑乙烯撑、多并苯、聚噻吩乙烯撑及它们的衍生物等。作为衍生物,例如,包含聚(3,4-乙撑二氧噻吩)等。

[0060] 可以在导电性高分子中添加掺杂剂。掺杂剂可以根据导电性高分子来选择,也可以使用公知的掺杂剂。作为掺杂剂,可列举出萘磺酸、对甲苯磺酸、聚苯乙烯磺酸及它们的盐等。

[0061] 包含导电性高分子的固体电解质层可以通过将作为原料的单体在电介质层上聚合而形成。或者,也可以在将包含导电性高分子的液体配置于电介质层上后使其干燥,从而形成固体电解质层。

[0062] (阴极引出层)

[0063] 阴极引出层只要具备覆盖至少一部分固体电解质层的第1层即可,也可以具备第1层和覆盖第1层的第2层。第1层和第2层均为具有导电性的层。第1层例如由包含导电性颗粒的层、金属箔等形成。作为导电性颗粒,例如可列举出导电性碳、金属粉等。另外,第2层例如由包含金属粉的层或金属箔等形成。包含金属粉的层例如使用包含银颗粒等金属粉和树脂

(粘结剂树脂)的组合物(金属糊剂)来形成。

[0064] (粘接层)

[0065] 粘接层连接阴极引线端子和阴极部。粘接层包含导电性颗粒。作为导电性颗粒,可列举出金属颗粒(例如银颗粒)。粘接层使用包含金属颗粒和树脂的金属糊剂来形成。

[0066] [引线端子]

[0067] 引线端子包含阳极引线端子和阴极引线端子。阳极引线端子和阴极引线端子的一端部侧与电容器元件一起被外装体密封。阳极引线端子的一端部与电容器元件的阳极部电连接,另一端部露出至外装体的外部。阴极引线端子的一端部与电容器元件的阴极部电连接,另一端部露出至外装体的外部。自外装体露出的阳极引线端子和阴极引线端子用于与应搭载固体电解电容器的基板之间的焊接等。

[0068] 作为阳极引线端子和阴极引线端子,可以没有特别限制地使用通常在固体电解电容器中使用的引线端子。作为原材料,例如,可列举出铜等金属或其合金等。也可以对阳极引线端子和阴极引线端子的表面实施喷砂处理。通过喷砂处理,引线端子与外装体的密合强度提高,因此难以产生界面处的裂纹、剥离。

[0069] [外装体]

[0070] 外装体密封电容器元件、以及一部分阳极引线端子和阴极引线端子。作为外装体使用上述外装体。

[0071] 外装体可以使用注射成型、嵌入成型、压缩成型等成型技术来形成。在成型中,使用未固化的树脂混合物。例如,使用包含作为树脂(R)的原料的主剂(单体、预聚物等)、固化剂、以及填料等的树脂混合物等。例如,使用规定的模具,以覆盖电容器元件和引线端子的一端部的方式在规定的部位填充树脂混合物而进行成型。通过成型,树脂混合物固化,形成包含含有树脂(R)的树脂部的外装体。

[0072] 本实施方式涉及的固体电解电容器的制造方法并无特别限定,可以使用公知的工序。例如,电容器元件通过具有下述工序的制造方法来制造:以覆盖至少一部分阳极体的方式形成电介质层的工序;以覆盖至少一部分电介质层的方式形成固体电解质层的工序;以及在至少一部分固体电解质层上形成阴极引出层的工序。形成阴极引出层的工序例如具有形成碳层的工序、以及在至少一部分碳层上形成银糊剂层的工序。此外,在电介质层的形成工序之前,也可以具有准备阳极体的工序。

[0073] 固体电解电容器例如通过具有将引线端子电连接至电容器元件的工序和用外装体覆盖电容器元件和一部分引线端子的工序(密封工序)的制造方法来制造。固体电解电容器可以为卷绕型,也可以任选为芯片型或层叠型。

[0074] 使用图1来对本实施方式涉及的固体电解电容器的一个例子的构成进行说明。在以下说明的一个例子的构成要素中,可以应用上述构成要素。另外,以下说明的一个例子的构成要素可以根据上述记载进行变更。

[0075] 图1为简要地示出本实施方式涉及的一个例子的固体电解电容器1的结构的截面图。固体电解电容器1包含:电容器元件2、引线端子(阳极引线端子4和阴极引线端子5)、以及密封引线端子的一部分和电容器元件2的外装体3。一部分阳极引线端子4和一部分阴极引线端子5自外装体3露出。作为外装体3,使用上述外装体。

[0076] 电容器元件2包含:构成阳极部的阳极体6、覆盖阳极体6的电介质层7、以及覆盖电

介质层7的阴极部8。

[0077] 阳极体6包括与阴极部8相对的区域和不相对的区域。在阳极体6的不与阴极部8相对的区域中的与阴极部8相邻的部分,以带状覆盖阳极体6的表面的方式形成绝缘性的分离层13,限制阴极部8与阳极体6的接触。阳极体6的不与阴极部8相对的区域中的另一部分通过焊接与阳极引线端子4电连接。阴极引线端子5经由由导电性粘接剂形成的粘接层14而与阴极部8电连接。

[0078] 阴极部8包含覆盖电介质层7的固体电解质层9和覆盖固体电解质层9的阴极引出层10。阴极引出层10具有碳层11和银糊剂层12。

[0079] (附记)

[0080] 上述记载公开了下述技术。

[0081] (技术1)

[0082] 一种固体电解电容器,其包含:电容器元件、与所述电容器元件电连接的引线端子、以及密封所述引线端子的一部分和所述电容器元件的外装体,

[0083] 所述外装体包含含有树脂的树脂部,

[0084] 将在所述树脂部中通过利用纳米压痕法的纳米级动态粘弹性测定所测定的损耗模量从增加转变为减少的温度设为所述树脂的玻璃化转变温度 T_g 时,所述玻璃化转变温度 T_g 为 140°C 以下,

[0085] 在所述玻璃化转变温度 T_g 以上且 260°C 以下的温度范围内,通过纳米压痕法测定的所述树脂部的硬度为 0.08GPa 以下。

[0086] (技术2)

[0087] 根据技术1所述的固体电解电容器,其中,所述树脂的所述玻璃化转变温度 T_g 为 125°C 以下。

[0088] (技术3)

[0089] 根据技术1或2所述的固体电解电容器,其中,所述树脂为环氧树脂。

[0090] (技术4)

[0091] 根据技术1~3中任一项所述的固体电解电容器,其中,所述外装体还包含分散于所述树脂部中的填料。

[0092] (技术5)

[0093] 根据技术4所述的固体电解电容器,其中,所述外装体中的所述填料的含有率在75质量%~90质量%的范围内。

[0094] (技术6)

[0095] 根据技术4或5所述的固体电解电容器,其中,所述填料的粒径为 $55\mu\text{m}$ 以下。

[0096] (技术7)

[0097] 根据技术1~6中任一项所述的固体电解电容器,其中,

[0098] 由下式表示的静电容量变化率的平均值为 -5.0% 以上,

[0099] 静电容量变化率($\%$) $=100 \times (C1 - C0) / C0$

[0100] (式中, $C0$ 为初始的静电容量, $C1$ 为 125°C 下加热7000小时后的静电容量)。

[0101] 实施例

[0102] 以下,基于实施例对本公开具体地进行说明,但本公开不限于以下的实施例。在该

实施例中,制作外装体不同的固体电解电容器,并对耐热性进行评价。

[0103] (1) 固体电解电容器A1、B1和B2的制作

[0104] 按照下述要领,制作固体电解电容器A1、B1和B2。

[0105] (1-1) 电容器元件的制作

[0106] (1-a) 阳极体的制作

[0107] 对铝箔(厚度:100 μm)的两面实施蚀刻处理,制作阳极体。

[0108] (1-b) 电介质层的形成

[0109] 将阳极体浸于浓度0.3质量%的磷酸溶液(液温70 $^{\circ}\text{C}$)中,施加70V的直流电压20分钟,由此在阳极体的表面形成包含氧化铝(Al_2O_3)的电介质层。

[0110] (1-c) 固体电解质层的形成

[0111] 在形成有电介质层的阳极体中,通过在形成固体电解质层的区域和不形成固体电解质层的区域之间粘贴绝缘性的抗蚀剂带,来形成分离部。制备包含吡咯单体和对甲苯磺酸的水溶液。水溶液中的吡咯单体浓度为0.5mol/L,对甲苯磺酸的浓度为0.3mol/L。在得到的水溶液中浸渍在上述(1-b)中形成有电介质层的阳极体和对电极。在该状态下,通过在25 $^{\circ}\text{C}$ 下以聚合电压3V(相对于银参比电极的聚合电位)进行电解聚合,来形成固体电解质层。

[0112] (1-d) 阴极引出层的形成

[0113] 将在(1-c)中得到的阳极体浸渍于使石墨颗粒分散于水中而成的分散液中。然后,使涂布于阳极体的分散液干燥,在固体电解质层的表面形成碳层。干燥在150 $^{\circ}\text{C}$ 下进行30分钟。

[0114] 接着,在碳层的表面涂布包含银颗粒和粘结剂树脂(环氧树脂)的银糊剂,在150 $^{\circ}\text{C}$ 下加热30分钟,由此使粘结剂树脂固化,形成银糊剂层。通过这样,形成由碳层和银糊剂层构成的阴极引出层,并形成包含固体电解质层和阴极引出层的阴极部。通过(1-a)~(1-d)的工序,制作电容器元件。

[0115] (1-2) 固体电解电容器的组装

[0116] 通过使用了导电性粘接剂的粘接层将在(1-d)中得到的电容器元件的阴极部与阴极引线端子的一端部接合。通过激光焊接将从电容器元件突出的阳极体的一端部与阳极引线端子的一端部接合。

[0117] 接着,通过模制成形,使用下述树脂混合物1~3在电容器元件和引线端子的周围形成外装体。此时,阳极引线端子的另一端部和阴极引线端子的另一端部自外装体露出。通过这样,完成固体电解电容器A1、B1和B2。需要说明的是,作为外装体的材料,在固体电解电容器A1中使用下述树脂混合物1,在固体电解电容器B1中使用下述树脂混合物2,在固体电解电容器B2中使用下述树脂混合物3。由树脂混合物1形成的外装体的树脂部包含多芳香环型环氧树脂作为树脂(R)。需要说明的是,以下的树脂混合物中分散有填料。

[0118] 树脂混合物1为如下的树脂混合物:在固化形成的树脂部中,通过纳米DMA测定的玻璃化转变温度 T_g 为125 $^{\circ}\text{C}$ 左右,在高于玻璃化转变温度 T_g 的温度区域中,树脂部的硬度为0.08以下。

[0119] 树脂混合物2为如下的树脂混合物:在固化形成的树脂部中,通过纳米DMA测定的玻璃化转变温度 T_g 为145 $^{\circ}\text{C}$ 左右,在高于玻璃化转变温度 T_g 的温度区域中,树脂部的硬度大于0.08。

[0120] 树脂混合物3为如下的树脂混合物:在固化形成的树脂部中,通过纳米DMA测定的玻璃化转变温度 T_g 为 165°C 左右,在高于玻璃化转变温度 T_g 的温度区域中,树脂部的硬度大于0.08。

[0121] (2) 评价

[0122] 对于(1)中制作的固体电解电容器A1、B1和B2,进行下述评价。

[0123] (2-1) 外装体的评价

[0124] (2-a) 树脂的玻璃化转变温度 T_g

[0125] 切出固体电解电容器A1、B1和B2的外装体的一部分,设为试样。对于在试样的截面中不含填料的部分的5处,如上所述,进行利用纳米压痕法的纳米级动态粘弹性测定(纳米DMA)。具体而言,使用Hysitron公司制造的Triboindenter TI950,测定室温(25°C)、 85°C 、 105°C 、 125°C 、 145°C 、 165°C 、 260°C 下的纳米级动态粘弹性(特别是损耗模量)。测定是在氮气气氛下阶段性地使试样升温而进行的。具体而言,以 $20^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的升温速度使试样升温,到达测定温度后将该温度保持20分钟后,进行在该测定温度下的测定。测定频率为 100Hz 。纳米级动态粘弹性测定通过以下的方法进行。使金刚石制三角锥压头(Berkovich压头)与试样的截面中不含填料的部分(树脂部)接触,并使压头微小振动。作为时间的函数,获得对振动的响应振幅和相位差,算出刚度和试样阻尼。在各温度下,使用算出的试样阻尼的结果来计算损耗模量。各温度下的损耗模量通过求出5处的测定值的平均值来决定。结果如图2所示。

[0126] 从 25°C 升温至 260°C 时,损耗模量增加,之后减少。将损耗模量从增加转变为减少的点设为玻璃化转变温度 T_g 。固体电解电容器A1、B1和B2的外装体中所含的树脂的玻璃化转变温度 T_g 分别为 125°C 、约 145°C ($145^{\circ}\text{C} \sim 165^{\circ}\text{C}$ 的范围的温度)、 165°C 。

[0127] (2-b) 树脂部的硬度

[0128] 切出固体电解电容器A1、B1和B2的外装体的一部分,设为试样。对于试样的截面的树脂部的5处,通过利用纳米压痕法的连续刚性测定法来对室温(25°C)、 85°C 、 105°C 、 125°C 、 145°C 、 165°C 、 260°C 下的硬度进行测定。测定装置使用上述装置,通过上述升温方法来进行测定。硬度的测定通过以下的方法来进行。在试样的截面中不含填料的部分(树脂部)中,使用金刚石制三角锥压头(Berkovich压头),进行连续测定载荷和压痕深度的压痕负荷和卸载试验。通过这些试验,得到了与载荷和压痕深度相关的曲线。使用压入后弹性变形部分恢复时残留的压痕的投影面积和载荷来算出硬度。各温度下的硬度通过求出5处的测定值的平均值来决定。结果如图3所示。

[0129] 在树脂的玻璃化转变温度 T_g (125°C)以上且 260°C 以下的温度范围内,固体电解电容器A1中所含的树脂部的硬度为 0.08GPa 以下。另一方面,在树脂的玻璃化转变温度 T_g (固体电解电容器B1的树脂:约 145°C 、固体电解电容器B2的树脂: 165°C)以上且 260°C 以下的温度范围内,固体电解电容器B1和B2中所含的树脂部的硬度为高于 0.08GPa 的值。

[0130] 根据上述(2-a)和(2-b),可以确认到,固体电解电容器A1为本实施方式涉及的固体电解电容器。固体电解电容器B1和B2为比较例的固体电解电容器。

[0131] (2-2) 固体电解电容器的评价

[0132] (2-c) 静电容量变化率

[0133] 按照下述顺序来测定固体电解电容器A1、B1和B2在 125°C 下的静电容量的变化。需

要说明的是,准备了100个固体电解电容器A1、60个固体电解电容器B1、60个固体电解电容器B2。

[0134] 在20℃的环境下,使用4端子测定用的LCR测试仪,将各固体电解电容器的频率120Hz下的静电容量(μF)作为初始的静电容量C0(μF)来测定。然后,在与根据IPC/JEDEC J-STD-020D的回流焊处理相同的温度条件下加热各固体电解电容器(最高温度为260℃,在255℃以上加热30秒)。接着,进行在125℃的环境下将固体电解电容器放置7000小时的高温放置试验。用与C0同样的方法测定相当于回流焊处理的热处理刚结束后(回流焊刚结束后)的固体电解电容器和在高温放置试验中经过规定的时间后的固体电解电容器的静电容量C1(μF)。使用测定的静电容量,根据下式求出静电容量的变化率。

[0135] 静电容量变化率(%) = $100 \times (C1 - C0) / C0$

[0136] 对100个固体电解电容器A1的静电容量变化率进行算术平均,求出平均值。同样地,求出60个固体电解电容器B1的静电容量变化率的平均值和60个固体电解电容器B2的静电容量变化率的平均值。评价结果如表1所示。固体电解电容器的劣化变大时,静电容量变化率负增长。静电容量变化率接近0(或正值越大)表明固体电解电容器的劣化少。

[0137] [表1]

高温放置试验时间 (小时)	静电容量变化率的平均值 (%)		
	A1	B1	B2
初始 (20℃)	0.00	0.00	0.00
0 (回流焊刚结束后)	2.34	3.54	-1.10
750	1.50	1.66	-9.05
1250	0.81	1.47	-11.72
2000	0.79	0.50	-14.63
3000	0.38	-1.42	-17.41
4000	-0.15	-2.65	-19.80
5000	-0.37	-5.04	-22.41
6000	-0.72	-6.97	-23.87
7000	-0.90	-7.97	-25.60

[0138] 如表1所示,高温放置试验后的固体电解电容器A1的静电容量变化率的平均值为-5%以上(即, $-5.0 \leq 100 \times (C1 - C0) / C0$)。需要说明的是,在不进行相当于回流焊处理的热处理而仅进行高温放置试验的情况下,固体电解电容器的劣化变得更少(即,静电容量变化率的值进一步正向变化)。另一方面,固体电解电容器B1和B2的高温放置试验后的静电容量变化率的平均值低于-5%。这意味着固体电解电容器A1与固体电解电容器B1和B2不同,即使长时间暴露于高温下,静电容量的降低也少。

[0140] (2-d) ESR变化率

[0141] 按照下述顺序来测定固体电解电容器A1、B1和B2在125℃下的ESR(等效串联电阻)的变化。

[0142] 在20℃的环境下,使用4端子测定用的LCR测试仪,将各固体电解电容器的频率120kHz下的ESR(mΩ)作为初始的ESR(E0)(mΩ)来测定。然后,在与根据IPC/JEDEC J-STD-020D的回流焊处理相同的温度条件下加热各固体电解电容器(最高温度为260℃,在255℃

以上加热30秒)。用与E0相同的方法来测定经过规定的时间后的ESR(E1) (mΩ)。使用测定的静电容量,根据下式求出ESR的变化率。

$$[0143] \quad \text{ESR变化率}(\%) = 100 \times (E1 - E0) / E0$$

[0144] 此外,对100个固体电解电容器A1的ESR变化率进行算术平均,求出平均值。同样地,求出60个固体电解电容器B1的ESR变化率的平均值和60个固体电解电容器B2的ESR变化率的平均值。结果如表2所示。当固体电解电容器的劣化变大时,ESR变化率变大。ESR变化率越小,表明固体电解电容器的劣化越少。

[0145] [表2]

高温放置试验时间 (小时)	ESR变化率的平均值 (%)		
	A1	B1	B2
初始 (20℃)	0.00	0.00	0.00
0 (回流焊刚结束后)	1.88	-3.54	7.57
750	5.11	3.00	19.16
1250	11.88	15.52	27.00
2000	17.72	47.75	44.75
3000	32.28	122.56	82.78
4000	23.61	485.41	143.57
5000	34.72	928.05	249.56
6000	47.56	1489.61	384.37
7000	54.48	2620.55	547.46

[0147] 如表2所示,固体电解电容器A1的ESR变化率与固体电解电容器B1和B2的ESR变化率相比为显著低的值。

[0148] (2-e) 气密性

[0149] 按照下述顺序来评价固体电解电容器A1、B1和B2的气密性。在与根据IPC/JEDEC J-STD-020D的回流焊处理相同的温度条件下加热各固体电解电容器以进行热处理(最高温度为260℃,在255℃以上加热30秒)。然后,进行温度冲击处理。具体而言,通过将各固体电解电容器置于-55℃的环境下,接着重复100次置于125℃的环境下的操作,来进行温度冲击处理。在初始(热处理前)、热处理后和温度冲击处理后,进行粗检漏试验。具体而言,将各固体电解电容器配置于小型胶囊内,测量小型胶囊内的内压漏入到外装体内而产生的微小的压力下降。并且,将此时的压力变化大于规定值的电容器判断为气密不良,并求出气密不良率(%)。

[0150] 准备固体电解电容器A1、固体电解电容器B1和固体电解电容器B2各100个,进行上述试验,根据下式求出气密不良率。

[0151] 气密不良率(%) = 100 × (判断为气密不良的固体电解电容器的个数) / (试验中使用的固体电解电容器的个数)

[0152] 分别算出初始、热处理后和温度冲击处理后的固体电解电容器A1、固体电解电容器B1和固体电解电容器B2的气密不良率。结果如表3所示。表3中,综合的气密不良率是指,初始、热处理后和温度冲击处理后判断为气密不良的固体电解电容器的总数与初始进行了试验的固体电解电容器的个数(固体电解电容器A1、固体电解电容器B1、固体电解电容器B2

均为100个)的比例(%)。

[0153] [表3]

	气密不良率 (%)		
	A1	B1	B2
[0154] 初始	0	0	30
热处理后	0	1	60
温度冲击处理后	0	0	7
综合	0	1	74

[0155] 如表3所示,固体电解电容器A1的气密性高,即使在热处理后和温度冲击处理后,气密性也被维持,另一方面,确认到了固体电解电容器B1和B2的气密性的降低。特别是,明确了固体电解电容器B2在初始已经存在气密不良品。

[0156] 如上所述,固体电解电容器A1为本实施方式涉及的固体电解电容器。确认到了,固体电解电容器A1即使暴露于高温下,也能抑制静电容量的降低和ESR的增大。

[0157] 固体电解电容器A1的外装体中所含的树脂在进行了高温放置试验的125°C下成为橡胶状态,包含该树脂的树脂部的硬度也降低至0.08GPa以下。因此,可以认为,对于整个外装体来说,能够松弛由电容器元件和引线端子施加于外装体的应力,裂纹、剥离的发生被抑制,气密性提高。其结果,可以推测,外装体即使在高温下也能够维持高密封性。

[0158] 另一方面,可以认为,在固体电解电容器B1和B2的外装体中,施加至外装体的应力没有被充分地松弛,外装体内部、外装体与电容器元件和引线端子的界面产生裂纹、剥离,气密性降低。可以认为,由于外装体的密封性降低,电容器元件中的固体电解质层的导电性变低,引起了固体电解电容器的静电容量的降低、ESR的增大。

[0159] 产业上的可利用性

[0160] 本公开的固体电解电容器即使在高温下外装体的密封性也高,可以抑制静电容量的降低和ESR的增大。因此,可用于要求高可靠性的各种用途。

[0161] 通过当前优选的实施方式说明了本发明,但不能对这样的公开限定性地解释。各种变形和改变对于本发明所属的技术领域中的本领域技术人员而言通过阅读上述公开,毫无疑问是显而易见的。因此,所附的权利要求书应当被解释为在不脱离本发明的真正精神以及范围的情况下包含所有的变形和改变。

[0162] 附图标记说明

[0163] 1:电解电容器;2:电容器元件;3:外装体;4:阳极引线端子;5:阴极引线端子;6:阳极极体;7:电介质层;8:阴极部;9:固体电解质层;10:阴极引出层;11:碳层;12:银糊剂层;13:分离层;14:粘接层。

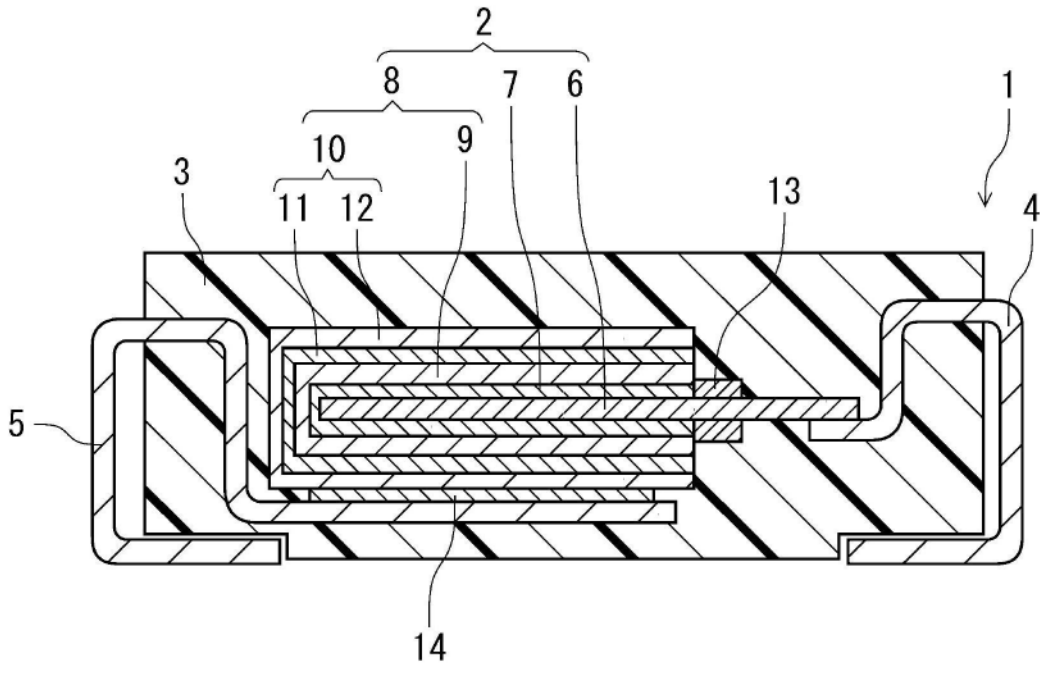


图1

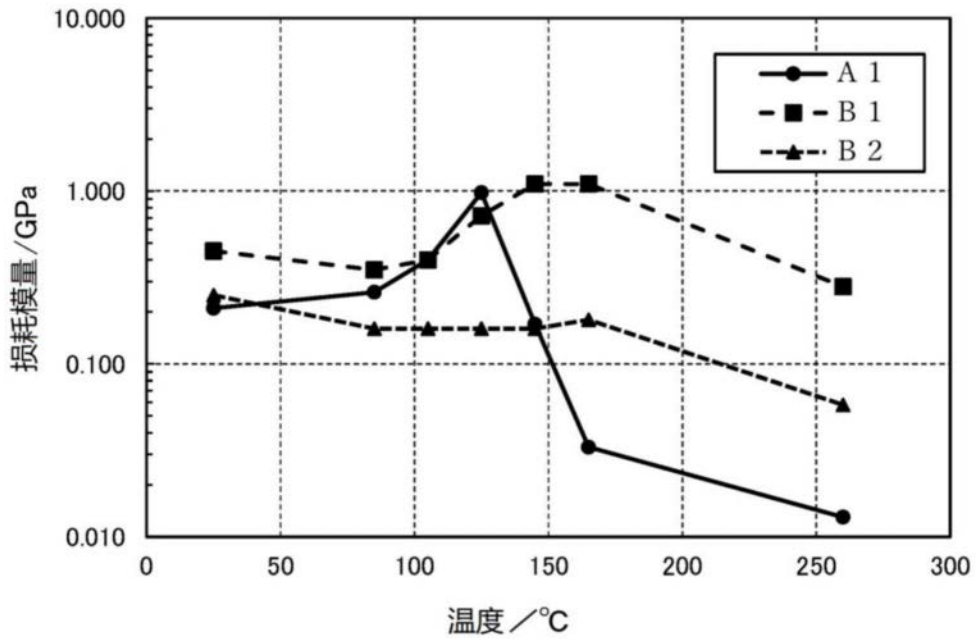


图2

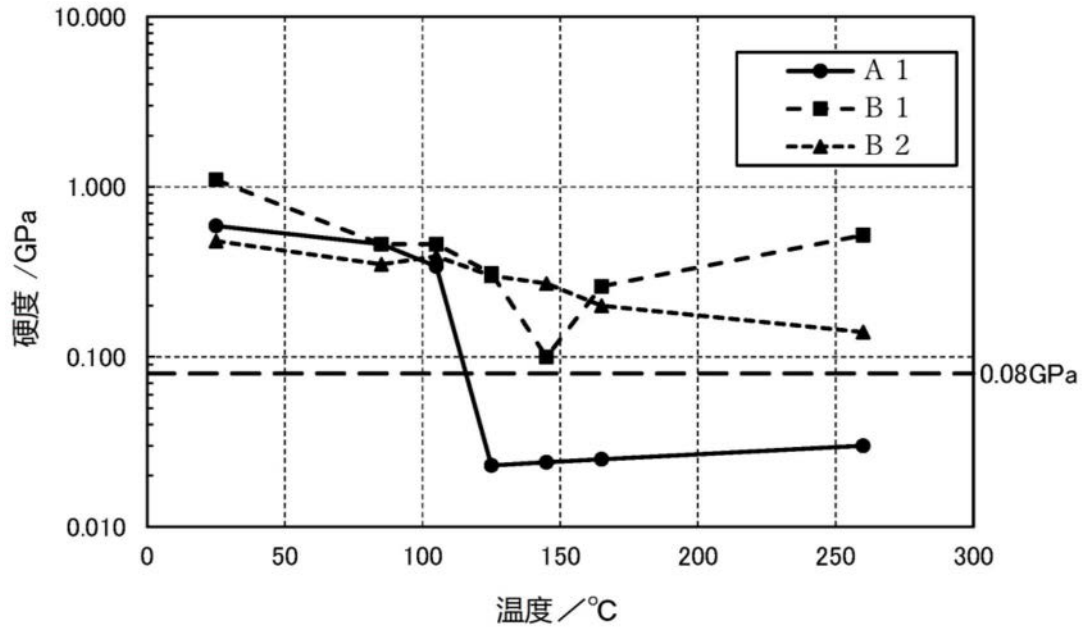


图3