(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第6035518号
(P6035518)

(45)発行日　平成28年11月30日(2016.11.30)　(24)登録日　平成28年11月11日(2016.11.11)

(51)Int.Cl.　F I
H01G 9/028 (2006.01)　H01G 9/02 331G

請求項の数 4　(全 17 頁)

(21)出願番号　特願2013-505878(P2013-505878)
(86)(22)出願日　平成24年3月8日(2012.3.8)
(86)国際出願番号　PCT/JP2012/055908
(87)国際公開番号　WO2012/128052
(87)国際公開日　平成24年9月27日(2012.9.27)
審査請求日　平成27年2月26日(2015.2.26)
(31)優先権主張番号　特願2011-64430(P2011-64430)
(32)優先日　平成23年3月23日(2011.3.23)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(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
(74)代理人　100106116
弁理士　鎌田　健司
(74)代理人　100170494
弁理士　前田　浩夫
(72)発明者　吉満　聡
佐賀県杵島郡大町町大字福母２１７番地
佐賀三洋工業株式会社内

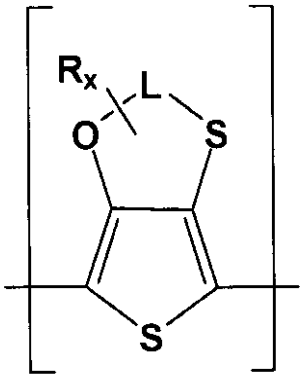
審査官　小池　秀介

最終頁に続く

(54)【発明の名称】固体電解コンデンサ

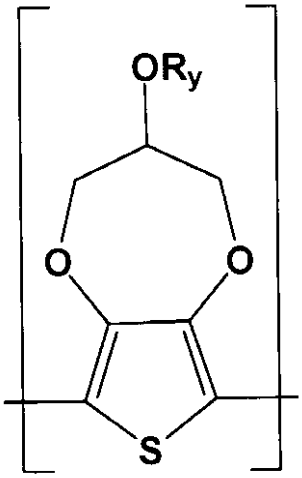
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
誘電体被膜が表面に設けられた陽極体と、
陰極体と、
前記陽極体と前記陰極体との間に設けられた固体電解質と、を備え、
前記固体電解質は、下記式（１）の第１繰り返し単位（Ａ）および下記式（２）の第２繰り返し単位（Ｂ）を含む導電性高分子であり、前記導電性高分子において、前記第１繰り返し単位（Ａ）の重量と前記第２繰り返し単位（Ｂ）の重量との比（Ａ：Ｂ）が、１：１以上９：１以下である固体電解コンデンサ。

【化１】



・・・（１）

【化２】



・・・（２）

（但し、Ｌは、任意に置換される炭素数が２または３のアルキレン基またはシリル基であり、R_xおよびR_yは、任意に置換されるアルキル基であって、それぞれ異なり、ｘおよびｙが１以上１４以下の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基である。）

【請求項２】

前記導電性高分子において、前記第１繰り返し単位（Ａ）の重量と前記第２繰り返し単位（Ｂ）の重量との比（Ａ：Ｂ）が、３：２以上である、請求項1に記載の固体電解コンデンサ。

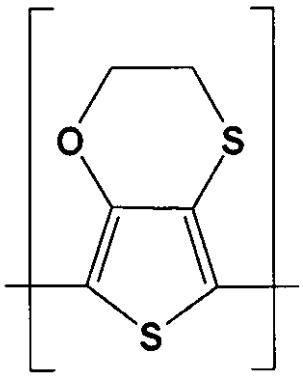
【請求項３】

前記導電性高分子において、前記第１繰り返し単位（Ａ）の重量と前記第２繰り返し単位（Ｂ）の重量との比（Ａ：Ｂ）が、７：３以下である、請求項2に記載の固体電解コンデンサ。

【請求項４】

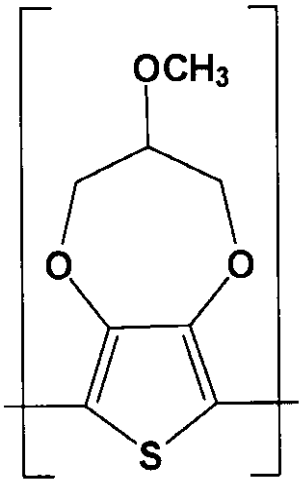
前記第１繰り返し単位（Ａ）は、下記式（３）で示す構造であり、前記第２繰り返し単位（Ｂ）は、下記式（４）で示す構造である、請求項１から3のいずれかに記載の固体電解コンデンサ。

【化３】



・・・(3)

【化４】



・・・(4)

【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であって、特に、導電性高分子からなる固体電解質を備える固体電解コンデンサに関する。

【背景技術】

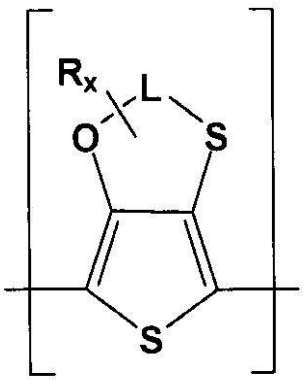
【０００２】

従来より、コンデンサの小型化と大容量化を図るべく、様々なコンデンサが開発されている。なかでも、小型化に適したコンデンサとして、固体電解コンデンサが広く知られている。固体電解コンデンサの１つとして、ニオブ、タンタルおよびアルミニウムなどの弁作用金属からなる焼結体、または上記弁作用金属からなり、エッチングなどによりその表面が粗面化された箔を陽極体として備える固体電解コンデンサがある。このような固体電解コンデンサは、大きな表面積を有する陽極体を備えることができるため、誘電体被膜を拡面化することができ、結果的に、小型化、大容量化が可能となる。

【０００３】

特に、導電性高分子からなる固体電解質を備える固体電解コンデンサは、小型かつ大容量で、等価直列抵抗（以下「ＥＳＲ」という。）が低く、さらに、表面実装に適しているなどの特性に優れている。このため、導電性高分子からなる固体電解質を備える固体電解コンデンサは、電子機器の小型化、高機能化、および低コスト化に欠かせない素子となっ

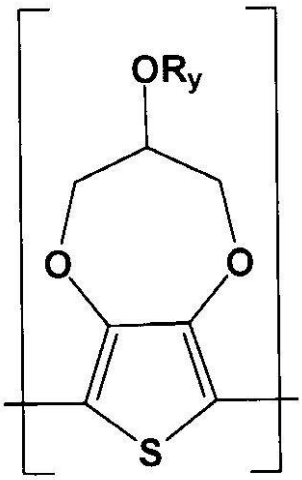
ている。
【０００４】
そして、上記固体電解コンデンサについては、さらなる電子機器の小型化の求めに対応すべく、特性のさらなる向上のための開発が進められている。たとえば、特許文献１および２には、固体電解コンデンサの導電性、ＥＳＲなどの特性を向上させることのできる導電性高分子の材料が記載されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００５】
【特許文献１】特開２００４－９６０９８号公報
【特許文献２】特開２００５－１２３６３０号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
しかしながら、固体電解コンデンサのさらなる性能向上は現在も求められ続けており、この求めに対応して、より高性能な固体電解コンデンサを提供する必要がある。
【０００７】
そこで、本発明の目的は、高性能の固体電解コンデンサを提供することにある。
【課題を解決するための手段】
【０００８】
本発明は、誘電体被膜が表面に設けられた陽極体と、陰極体と、陽極体と陰極体との間に設けられた固体電解質と、を備え、固体電解質は、下記式（１）の第１繰り返し単位（Ａ）および下記式（２）の第２繰り返し単位（Ｂ）を含む導電性高分子である、固体電解コンデンサである。
【０００９】
【化１】



・・・(1)

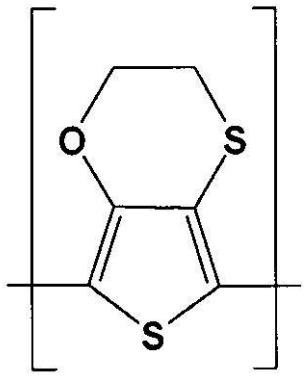
【００１０】

【化２】



・・・(２)

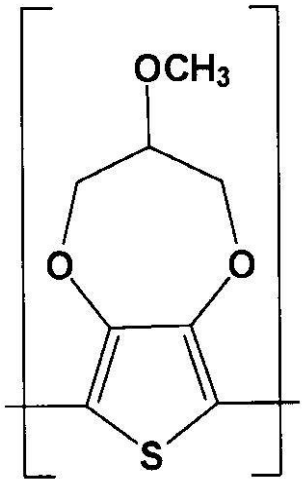
【００１１】
（但し、Ｌは、任意に置換される炭素数が２または３のアルキレン基またはシリル基であり、ＲｘおよびＲｙは、任意に置換されるアルキル基であって、それぞれ異なり、ｘおよびｙが１以上１４以下の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基である。）
上記固体電解コンデンサは、導電性高分子において、第１繰り返し単位（Ａ）の重量と第２繰り返し単位（Ｂ）の重量との比（Ａ：Ｂ）が、１：１以上９：１以下であることが好ましい。
【００１２】
上記固体電解コンデンサは、導電性高分子において、第１繰り返し単位（Ａ）の重量と第２繰り返し単位（Ｂ）の重量との比（Ａ：Ｂ）が、３：２以上であることが好ましい。
【００１３】
上記固体電解コンデンサは、導電性高分子において、第１繰り返し単位（Ａ）の重量と第２繰り返し単位（Ｂ）の重量との比（Ａ：Ｂ）が、７：３以下であることが好ましい。
【００１４】
上記固体電解コンデンサにおいて、第１繰り返し単位（Ａ）は、下記式（３）で示す構造であり、第２繰り返し単位（Ｂ）は、下記式（４）で示す構造であることが好ましい。
【００１５】
【化３】



・・・(３)

【００１６】

【化４】



・・・(4)

【発明の効果】

【００１７】

本発明によれば、ＥＳＲの低い固体電解コンデンサを提供することができ、もって、高性能な固体電解コンデンサの製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【００１８】

【図１】実施の形態の固体電解コンデンサの模式的な断面図である。

【図２】図１のコンデンサ素子の構成を説明するための概略図である。

【図３】陽極体と陰極体との間の構成を説明するための模式的な断面図である。

【発明を実施するための形態】

【００１９】

以下、図面を参照しながら、本発明に係る固体電解コンデンサの製造方法の実施の形態を説明する。以下の実施の形態は一例であり、本発明の範囲内で種々の実施の形態での実施が可能である。なお、本発明の図面において、同一の参照符号は、同一部分または相当部分を表わすものとする。

【００２０】

まず、図１～図３を用いて、本実施の形態に係る固体電解コンデンサ１００の構成について説明する。

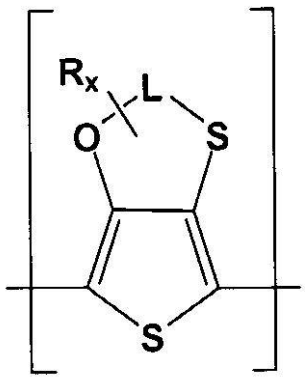
【００２１】

図１において、固体電解コンデンサ１００は、コンデンサ素子１０と、有底ケース１１と、封止部材１２と、座板１３と、リード線１４Ａ，１４Ｂと、リードタブ１５Ａ，１５Ｂとを備える。コンデンサ素子１０にはリードタブ１５Ａ，１５Ｂが接続され、リードタブ１５Ａ，１５Ｂのそれぞれにはリード線１４Ａ，１４Ｂが電気的に接続されている。このコンデンサ素子１０は、上面に開口端を有する有底ケース１１に収納されており、リード線１４Ａ，１４Ｂが貫通するように形成された封止部材１２がコンデンサ素子１０の上面に配置されることによって、有底ケース１１内に封止されている。また、有底ケース１１の開口端近傍は、横絞りされてカール加工されており、加工されたカール部分には座板１３が配置されている。

【００２２】

図２において、コンデンサ素子１０は、リードタブ１５Ａと接続した陽極体２１と、リードタブ１５Ｂと接続した陰極体２２と、セパレータ２３とを備える。陽極体２１および陰極体２２は、セパレータ２３を介して一体的に巻回されており、巻回された巻回体の最外周は、巻止めテープ２４により止められる。なお、図２では、巻回体の最外周を止める前の状態を示している。

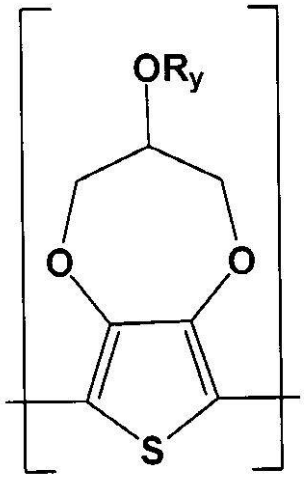
【００２３】
陽極体２１は、図３に示すように、表面が粗面化された金属箔３０と、金属箔３０の表面に設けられた誘電体被膜３１とからなる。また、陽極体２１と陰極体２２との間には固体電解質３２が設けられている。なお、固体電解質３２は、セパレータ２３の内部にも含浸されている。
【００２４】
次に、図１～図３を用いて、固体電解コンデンサ１００の各部について詳細に説明する。
【００２５】
陽極体２１において、金属箔３０の材料は特に限定されず、たとえば、タンタル、ニオブ、アルミニウムなどの弁作用金属を用いることができる。また、金属箔３０の表面は、たとえば、エッチングによって粗面化することができる。誘電体被膜３１は、たとえば、金属箔３０の表面を化成処理することによって形成することができる。また、誘電体被膜３１の材料を金属箔３０上に積層させることによっても、誘電体被膜３１を形成することができる。
【００２６】
陰極体２２は金属箔からなり、その材料は特に限定されず、たとえば、タンタル、ニオブ、アルミニウムなどの弁作用金属を用いることができる。陽極体２１と陰極体２２を構成する金属は同じでも良く、異なっていても良い。
【００２７】
セパレータ２３の材料は、特に限定されず、たとえば、合成セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ビニロン、アラミド繊維を主成分とする不織布などを用いることができる。
【００２８】
固体電解質３２は、下記式（１）の第１繰り返し単位（Ａ）および下記式（２）の第２繰り返し単位（Ｂ）を含む導電性高分子である。Ｌは、任意に置換される炭素数が２または３のアルキレン基またはシリル基であり、R_xおよびR_yは、任意に置換されるアルキル基であって、それぞれ異なり、ｘおよびｙが１以上１４以下の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基である。すなわち、固体電解質３２は、第１繰り返し単位（Ａ）と第２繰り返し単位（Ｂ）とを有する共重合体からなる高分子に、ドーパントが付与された構造を有している。
【００２９】
【化５】



・・・（１）

【００３０】

【化６】



・・・（２）

【００３１】
一般的に、固体電解質を構成する高分子を、第１繰り返し単位と第２繰り返し単位との共重合体とした場合、この共重合体を有する固体電解質（以下、「共重合固体電解質」という。）の特性は、第１繰り返し単位のみで構成した高分子を有する固体電解質（以下、「第１固体電解質」という。）の特性と、第２繰り返し単位のみで構成した高分子を有する固体電解質（以下、「第２固体電解質」という。）の特性との中間となる。

【００３２】
すなわち、たとえば、第１固体電解質を有する固体電解コンデンサのＥＳＲが２×Ｒ（ｍΩ）（但し、Ｒは正数）であり、第２固体電解質を有する固体電解コンデンサのＥＳＲがＲ（ｍΩ）の場合、共重合固体電解質を有する固体電解コンデンサのＥＳＲは、２Ｒより小さくなるのが通常である。このように、固体電解質として、共重合固体電解質を用いる場合、その固体電解コンデンサの特性は、第１固体電解質を有する固体電解コンデンサの特性と第２固体電解質を有する固体電解コンデンサの特性とが互いに平均化されると考えられている。

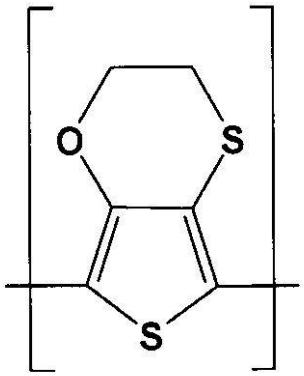
【００３３】
これに対し、本発明者は、上記式（１）の第１繰り返し単位（Ａ）および上記式（２）の第２繰り返し単位（Ｂ）とを含む固体電解質を有する固体電解コンデンサにおいて、第１繰り返し単位（Ａ）のみからなる固体電解質を有する固体電解コンデンサのＥＳＲ特性、および第２繰り返し単位（Ｂ）のみからなる固体電解質を有する固体電解コンデンサのＥＳＲ特性よりも、優れたＥＳＲ特性を有することを知見した。なお、優れたＥＳＲ特性とは、固体電解コンデンサの初期ＥＳＲ値が低いことを意味する。

【００３４】
特に、上記式（１）において、Ｌは炭素数が２または３のアルキレン基であることが好ましい。なお、上記式（１）において、R_xは、任意に置換されるアルキル基であって、ｘが１以上１４以下の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基であれば、各第１繰り返し単位（Ａ）の化学的性質は一致する。上記式（２）のR_yについても同様である。

【００３５】
なかでも、第１繰り返し単位（Ａ）として、下記式（３）に示す３，４－エチレンオキシチアチオフェン骨格を用いることが好ましく、第２繰り返し単位（Ｂ）として、下記式（４）に示す３－メトキシ－３，４－ブチレンジオキシチオフェン骨格を用いることが好ましい。

【００３６】

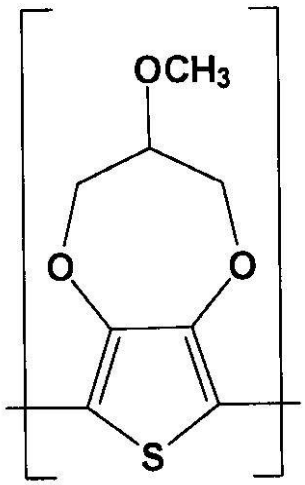
【化７】



・・・(３)

【００３７】

【化８】



・・・(４)

【００３８】

ドーパントとしては、特に限定されず、炭素数が１～１８のアルキル基またはアルコキシル基を１つ以上含有し、かつ１つ以上のスルホン基を含有するスルホン酸化合物などを用いることができる。スルホン酸化合物としては、たとえば、アルキルスルホン酸化合物、芳香族スルホン酸化合物、多環芳香族スルホン酸化合物などが挙げられるが、なかでも、パラトルエンスルホン酸化合物およびメトキシベンゼンスルホン酸化合物が、高分子に高い導電性を付与できる点で好ましい。なお、ドーパントは、固体電解質３２中でイオンの状態となることによって、ドーパントとして機能することができる。

【００３９】

本発明者は、さらに、固体電解質３２中に含まれる第１繰り返し単位（Ａ）の重量と第２繰り返し単位（Ｂ）の重量との比（Ａ：Ｂ）が１：１以上９：１以下の場合に、ＥＳＲがより低く、また、十分な静電容量を有する固体電解コンデンサを得られることを知見している。また、本発明者は、上記比（Ａ：Ｂ）が３：２以上１：９以下の場合に、固体電解コンデンサ１００のＥＳＲがさらに低いことを知見している。さらに、上記比（Ａ：Ｂ）が３：２以上７：３以下の場合に、固体電解コンデンサ１００において、上記特性に加え、さらに、高い耐熱特性を有することを知見している。

【００４０】

ここで、固体電解質３２中に、第１繰り返し単位（Ａ）および第２繰り返し単位（Ｂ）が含まれることは、たとえば、固体電解コンデンサ１００から固体電解質３２の一部を取り出し、これに対してＸ線構造解析を行なうことによって確認することができる。また、

第１繰り返し単位（Ａ）の重量と第２繰り返し単位（Ｂ）の重量との比についても、Ｘ線構造解析の結果から算出されるＡとＢとの分子数比から算出することができる。

【００４１】

有底ケース１１は特に限定されず、たとえば、アルミニウム、ステンレス、銅、鉄、真鍮などの金属、あるいはこれらの合金からなるケースを用いることができる。また、封止部材１２は、絶縁性の物質であれば特に限定されない。たとえば、絶縁性の弾性体、なかでも耐熱性や密封性の比較的高い材料である、シリコンゴム、フッ素ゴム、エチレンプロピレンゴム、ハイパイロンゴム、ブチルゴム、イソプレンゴムなどの絶縁ゴムを用いることができる。また、リード線１４Ａ，１４Ｂおよびリードタブ１５Ａ，１５Ｂは導電性を有していれば特に限定されず、公知の材料を用いることができる。

【００４２】

本実施の形態の固体電解コンデンサ１００は、たとえば、以下の製造方法により製造することができる。

【００４３】

すなわち、まず、弁作用金属からなる金属箔３０を準備し、これをエッチング処理することによって、金属箔３０の表面を粗面化する。次に、粗面化された金属箔３０を化成処理することによって、金属箔３０の表面に誘電体被膜３１を形成する。これにより、陽極体２１が形成される。

【００４４】

次に、陽極体２１と陰極体２２とを、セパレータ２３を介して巻回する。このとき、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を巻回体中に立設させることができる。なお、巻回体とは、固体電解質３２が形成される前のコンデンサ素子１０の構成に相当する。

【００４５】

そして、巻回体の最外層を巻止めテープ２４で止めることによって、巻回体を作製する。なお、陽極体２１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、陽極体２１の裁断面に誘電体被膜を設けるために、巻回体に対し、さらに化成処理を行ってもよい。

【００４６】

次に、巻回体内部の陽極体２１および陰極体２２との間に固体電解質３２を形成する。具体的には、まず、第１繰り返し単位（Ａ）のモノマー（以下、「モノマーＡ」という。）と第２繰り返し単位（Ｂ）のモノマー（以下、「モノマーＢ」という。）とを含むモノマー混合物と、ドーパントを含むドーパント溶液を準備する。

【００４７】

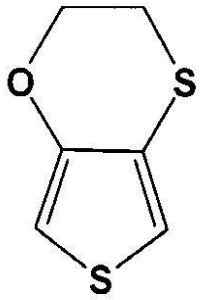
ここで、重合反応によって形成される共重合体からなる導電性高分子中の第１繰り返し単位（Ａ）と第２繰り返し単位（Ｂ）との重量比と、重合反応に用いるモノマー混合物におけるモノマーＡとモノマーＢとの重量比とは一致する。したがって、モノマー混合物中のモノマーＡとモノマーＢとの重量比が、固体電解コンデンサにおいて所望される第１繰り返し単位（Ａ）と第２繰り返し単位（Ｂ）との重量比と一致するように、各モノマーＡ，Ｂの混合比が調製される。

【００４８】

たとえば、上記式（３）に示す第１繰り返し単位（Ａ）と上記式（４）に示す第２繰り返し単位（Ｂ）との重量比が１：１の固体電解質３２を形成する場合には、下記式（５）に示す３，４－エチレンオキシチアチオフェン（モノマーＡ）と、下記式（６）に示す３－メトキシ－３，４－ブチレンジオキシチオフェン（モノマーＢ）との重量比が１：１となるように、各モノマーＡ，Ｂを混合すればよい。

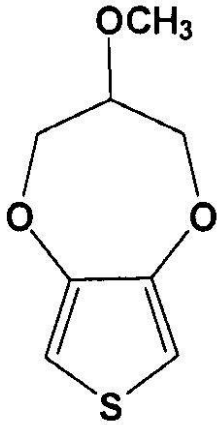
【００４９】

【化９】



・・・(5)

【００５０】
【化１０】



・・・(6)

【００５１】
また、ドーパント溶液に含まれるドーパントとしては、スルホン酸化合物を用いることが好ましく、たとえば、スルホン酸金属塩を用いることが好ましい。スルホン酸金属塩由来のスルホン酸イオンは、共重合体中でドーパントとして機能することができ、スルホン酸金属塩由来の金属イオンは、重合反応を促進させる酸化剤として機能することができる。なかでも、ドーパントとしての機能と酸化剤としての機能とのいずれもが高い、パラトルエンスルホン酸第二鉄、またはメトキシベンゼンスルホン酸第二鉄を用いることが好ましい。
【００５２】
ドーパント溶液中のドーパントの濃度は、ＥＳＲの低減、およびドーパント溶液の安定性の観点から、４０重量％以上６５重量％以下が好ましく、特に、５０重量％以上６０重量％以下が好ましい。ドーパント溶液の溶媒は特に限定されないが、除去の容易性から、揮発性溶媒を用いることが好ましい。たとえば、ペンタンなどの炭化水素系溶媒、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒、蟻酸エチルなどのエステル系溶媒、アセトンなどのケトン系溶媒、メタノールなどのアルコール系溶媒、アセトニトリルなどの窒素含有有機系溶媒などを用いることができる。なかでも、工業的に安価で、かつ、作業環境上安全なアルコール系溶媒を用いることが好ましく、特に、エタノールを用いることが好ましい。
【００５３】
次に、準備したモノマー混合物とドーパント溶液とを混合して、重合液を調製する。モノマー混合物とドーパント溶液の混合比は、静電容量の増加、およびＥＳＲの低減の観点から、３：１以上５：１以下であることが好ましい。
【００５４】
そして、調製した重合液に巻回体を浸漬して、巻回体中に重合液を含浸させ、その後、

巻回体を重合液から引上げる。これにより、巻回体中に含浸された重合液中でモノマーＡおよびモノマーＢの共重合反応が起こり、結果的に、固体電解質３２を形成することができる。なお、本実施の形態は、一実施形態に過ぎず、たとえば、巻回体をモノマー混合物およびドーパント溶液にそれぞれ別途浸漬させてもよい。また、上述の方法は、化学重合によって固体電解質３２を形成する方法であるが、電解重合によって固体電解質３２を形成してもよい。

【００５５】

以上の工程により、コンデンサ素子１０が作製される。そして、リード線１４Ａ，１４Ｂが有底ケース１１の開口する上面に位置するように、コンデンサ素子１０を有底ケース１１に収納する。次に、リード線１４Ａ，１４Ｂが貫通するように形成された封止部材１２を、コンデンサ素子１０の上方に配置して、コンデンサ素子１０を有底ケース１１内に封止する。次に、コンデンサ素子１０を封止する有底ケース１１の開口端近傍を、横絞り加工およびカール加工し、加工されたカール部分に座板１３を配置することによって、図１に示す固体電解コンデンサ１００が製造される。

【００５６】

本実施の形態において、固体電解コンデンサ１００は、上記式（１）の第１繰り返し単位（Ａ）および上記式（２）の第２繰り返し単位（Ｂ）とを含む固体電解質３２を有する。したがって、上述のように、優れたＥＳＲ特性を有し、また、静電容量などの他の特性も十分に高い。したがって、本発明によれば、ＥＳＲ以外の他の特性、たとえば、静電容量の特性を平均化できる一方で、ＥＳＲ値の低下が可能となるため、結果的に、特性の高い固体電解コンデンサを提供することができる。

【００５７】

以上、本発明について、図１に示す巻回型の固体電解コンデンサ１００を用いて説明したが、本発明の固体電解コンデンサはこれに限られず、たとえば、焼結体からなる陽極体上に、固体電解質を備える構成の固体電解コンデンサや、金属板からなる陽極体上に固体電解質を備える、単層または積層型の固体電解コンデンサであってもよい。

【実施例】

【００５８】

以下、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【００５９】

（実施例１）

まず、アルミニウム箔にエッチング処理を行ってアルミニウム箔の表面を粗面化した後、該アルミニウム箔の表面に、化成処理によって誘電体被膜を形成した。化成処理は、アジピン酸アンモニウムを２重量％含有する水溶液にアルミニウム箔を浸漬し、これに５Ｖの電圧を印加することによって行なった。そして、このアルミニウム箔を裁断して、陽極体を形成した。

【００６０】

次に、アルミニウム箔からなる陰極体とセパレータとを準備し、陽極体の表面および陰極体の表面に、それぞれ陽極リードタブおよび陰極リードタブを配置して、これを巻き込みながら、陽極体、陰極体およびセパレータを巻回し、この外側表面を巻止めテープで貼着して巻回素子を作製した。そして、作製された巻回素子の切り口、すなわち、陽極体の切り口に対して、上記と同様の化成処理によって切り口化成を行なった。

【００６１】

次に、作製された巻回素子を、重合液中におけるモノマーＡの重量とモノマーＢの重量との比（Ａ：Ｂ）が、９：１となるように調製された重合液に浸漬して、巻回素子に重合液を含浸させた後、巻回素子を重合液から引上げて加熱することによって、巻回素子内に固体電解質を形成させた。重合液は、以下の方法に従って調製した。

【００６２】

すなわち、まず、パラトルエンスルホン酸第二鉄を５７重量％の濃度で含有するエタノ

ール溶液を準備した。一方で、上記式（５）に示す３，４－エチレンオキシチアチオフェン（モノマーＡ）と、上記式（６）に示す３－メトキシ－３，４－ブチレンジオキシチオフェン（モノマーＢ）との重量比が９：１となるように、各化合物（モノマーＡ，Ｂ）を混合して、５０ｍｇのモノマー混合物を準備した。そして、モノマー混合物の重量とエタノール溶液の重量との比が１：３となるように、混合物をエタノール溶液に添加して、２００ｍｇの重合液を調製した。したがって、重合液中におけるモノマーＡの重量とモノマーＢの重量との比（Ａ：Ｂ）は、９：１であった。

【００６３】

上記の処理により、モノマーＡとモノマーＢとの共重合体からなる高分子を有する固体電解質が形成された。すなわち、固体電解質中には、上記式（３）に示す第１繰り返し単位および上記式（４）に示す第２繰り返し単位とが含まれる。

【００６４】

次に、作製したコンデンサ素子を、リード線が有底ケースの開口する上面に位置するように有底ケースに収納し、リード線が貫通するように形成された封止部材であるゴムパッキングをコンデンサ素子の上方に配置して、コンデンサ素子を有底ケース内に封止した。そして、有底ケースの開口端近傍を、横絞り後にカール加工し、加工されたカール部分に座板を配置し、最後にエージング処理行うことによって、巻回型の固体電解コンデンサを製造した。

【００６５】

（実施例２）

用いた重合液中におけるモノマーＡの重量とモノマーＢの重量との比（Ａ：Ｂ）を４：１とした以外は、実施例１と同様の方法により、固体電解コンデンサを製造した。

【００６６】

（実施例３）

用いた重合液中におけるモノマーＡの重量とモノマーＢの重量との比（Ａ：Ｂ）を７：３とした以外は、実施例１と同様の方法により、固体電解コンデンサを製造した。

【００６７】

（実施例４）

用いた重合液中におけるモノマーＡの重量とモノマーＢの重量との比（Ａ：Ｂ）を３：２とした以外は、実施例１と同様の方法により、固体電解コンデンサを製造した。

【００６８】

（実施例５）

用いた重合液中におけるモノマーＡの重量とモノマーＢの重量との比（Ａ：Ｂ）を１：１とした以外は、実施例１と同様の方法により、固体電解コンデンサを製造した。

【００６９】

（比較例１）

モノマーＢを用いず、モノマーＡの重量とエタノール溶液の重量との比が１：３となるように、モノマーＡをエタノール溶液に添加して、２００ｍｇの重合液を調製した以外は、実施例１と同様の方法により、固体電解コンデンサを製造した。

【００７０】

（比較例２）

モノマーＡを用いず、モノマーＢの重量とエタノール溶液の重量との比が１：３となるように、モノマーＢをエタノール溶液に添加して、２００ｍｇの重合液を調製した以外は、実施例１と同様の方法により、固体電解コンデンサを製造した。

【００７１】

上述の実施例１～５および比較例１，２では、それぞれ固体電解コンデンサを１００個ずつ作製した。作製された各固体電解コンデンサの外形は直径８ｍｍ×高さ１２ｍｍで同一であり、定格電圧および定格容量はそれぞれ３５ＲＶおよび２２μＦで同一であった。

【００７２】

（初期特性：ＥＳＲおよび初期静電容量）

各実施例および各比較例の固体電解コンデンサ１００個ずつからそれぞれランダムに２０個を選択した。選択した各実施例および各比較例における固体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、それぞれの固体電解コンデンサの周波数１００ｋＨｚにおける初期ＥＳＲ（ｍΩ）を測定した。測定された結果のそれぞれの平均値を表１に示した。

【００７３】

また、選択した各実施例および各比較例における２０個ずつの固体電解コンデンサを、４端子測定用のＬＣＲメータを用いて、それぞれの固体電解コンデンサの周波数１２０Ｈｚにおける初期静電容量（μＦ）を測定した。測定された結果のそれぞれの平均値を表２に示した。

【００７４】

（リフロー試験）

初期特性を測定した後、各固体電解コンデンサに対してリフロー試験を行った。具体的には、１２１℃以上、２気圧の環境下に各実施例および比較例の固体電解コンデンサを１２時間放置して強制吸湿させ、その後、２３０℃以上、最高温度２５０℃で３０秒間保持した。

【００７５】

（試験後特性：ＥＳＲおよび静電容量）

リフロー試験後の各固体電解コンデンサのＥＳＲおよび静電容量を上記と同様の方法に従って測定した。測定された結果のそれぞれの平均値を表１および表２に示した。

【００７６】

（変化率：ＥＳＲおよび静電容量）

各固体電解コンデンサにおいて、初期ＥＳＲをR_0、リフロー試験後のＥＳＲをＲとして下記計算式（１）に代入して、ＥＳＲの変化率（ΔＲ）を算出した。結果を表１に示した。

ΔＲ（倍）＝Ｒ／R_0・・・（１）

また、各固体電解コンデンサにおいて、初期静電容量をC_0、リフロー試験後の静電容量をＣとして下記計算式（２）に代入して、静電容量の変化率（ΔＣ）を算出した。結果を表２に示した。

ΔＣ（％）＝（Ｃ－C_0）／C_0×１００・・・（２）

【００７７】

【表１】

	モノマー	初期 ESR (mΩ)	試験後 ESR (mΩ)	変化率 (倍)
実施例 1	A:B=9:1	13.2	18.7	1.42
実施例 2	A:B=4:1	12.2	16.2	1.33
実施例 3	A:B=7:3	11.0	14.3	1.30
実施例 4	A:B=3:2	12.5	16.1	1.29
実施例 5	A:B=1:1	13.4	16.5	1.23
比較例 1	A	15.3	23.4	1.53
比較例 2	B	13.4	25.5	1.11

【００７８】

【表２】

	モノマー	初期静電容量 (μF)	試験後静電容量 (μF)	変化率 (%)
実施例１	A:B=9:1	22.0	21.4	-2.9
実施例２	A:B=4:1	22.2	21.7	-2.4
実施例３	A:B=7:3	22.2	21.8	-1.9
実施例４	A:B=3:2	22.4	21.9	-2.3
実施例５	A:B=1:1	22.5	22.0	-2.4
比較例１	A	20.9	19.9	-4.9
比較例２	B	23.0	22.5	-2.4

【００７９】
（評価）
表１を参照し、実施例１～５におけるＥＳＲは、モノマーＡのみを用いた比較例２と同じまたはそれよりも高い値を示した。上述のように、一般的には、モノマーを２つ用いて共重合体を作製した場合、その固体電解コンデンサのＥＳＲは、各モノマーを個別に用いて作製された固体電解コンデンサの各ＥＳＲの間の値に平均化されるもの考えられるが、実施例１～５では異なる結果となった。また、実施例１～５において、ＥＳＲの変化率は、比較例１および比較例２との間の値に平均化されているにもかかわらず、ＥＳＲ特性は比較例１および比較例２以上であって、その値は低いことが分かった。
【００８０】
したがって、表１より、モノマーＡおよびモノマーＢを共重合させて固体電解質を形成させることにより、それぞれを単独で用いる場合よりも、優れたＥＳＲ特性を有する固体電解コンデンサを得られることがわかった。特に、表１に示されるように、Ａ：Ｂが３：２～９：１の場合に、ＥＳＲをより低下させることができ、Ａ：Ｂが３：２～４：１の場合に、ＥＳＲをさらに低下させることができた。
【００８１】
また、表２を参照し、実施例１～５における初期静電容量は比較例１における初期静電容量と比較例２における初期静電容量との間の値であり、その静電容量はモノマーＢの重量比が大きくなるにつれて、比較例２における初期静電容量に近づくことが分かった。このことから、モノマーＡおよびモノマーＢを共重合させることによって、固体電解コンデンサの初期静電容量が、モノマーＡのみを用いて作製された固体電解コンデンサの初期静電容量と、モノマーＢのみを用いて作製された固体電解コンデンサの初期静電容量との間の値に平均化されることがわかった。
【００８２】
また、表２に示されるように、実施例２～５において、初期静電容量は、比較例１および比較例２との間の値に平均化されているにもかかわらず、静電容量の変化率は比較例１における変化率および比較例２における変化率以下であることが分かった。このことから、実施例２～５における固体電解コンデンサによれば、耐熱特性が比較的低いモノマーＡと、耐熱特性が比較的高いモノマーＢとを混合させているにも関わらず、その耐熱特性はモノマーＡが有する耐熱特性以上の耐熱特性を有することができることが分かった。特に、表２に示されるように、Ａ：Ｂが３：２～７：３の場合に、耐熱特性をさらに向上させることができた。
【００８３】
以上のように本発明の実施の形態および実施例について説明を行なったが、実施の形態および実施例の特徴を適宜組み合わせることも当初から予定している。また、今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えら

れるべきである。本発明の範囲は上記した実施の形態および実施例ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

【産業上の利用可能性】

【００８４】

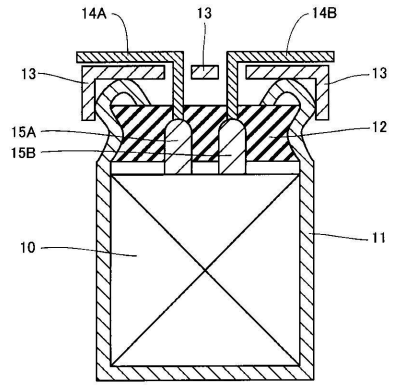
本発明は、固体電解コンデンサ、特に、導電性高分子からなる固体電解質を備える固体電解コンデンサの製造方法に広く利用することができる。

【符号の説明】

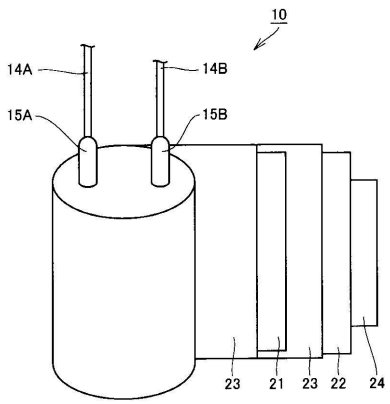
【００８５】

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　陽極体、２２　陰極体、２３　セパレータ、２４　巻止めテープ、３０　金属箔、３１　誘電体被膜、３２　固体電解質。

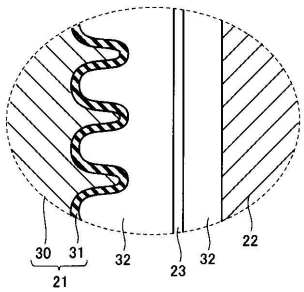
【図１】



【図２】



【図３】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開２００５－０３９２７６（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－０９６０９８（ＪＰ，Ａ）
特開２００９－０５９８３１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｇ２／００－２／３８
６１／００－６１／１２
Ｈ０１Ｂ１／００－１／２４
Ｈ０１Ｇ９／０２－９／０２２
９／０２８－９／０３５