

# 260°Cリフロー対応・ 電気二重層キャパシタ

小川 恵一・飛岡 和弘・黄賀 啓介  
山口 浩平・宮田 晋嗣

## 要 旨

電気二重層キャパシタ（スーパーキャパシタ）は、電気二重層と呼ばれる固体と液体との界面に正負の電荷が蓄えられる現象を利用したエネルギー蓄積・供給デバイスです。

NECトーキンでは、これまでに表面実装対応のスーパーキャパシタとして、リフロー温度235°C対応のFCシリーズを発売してきました。今回、鉛フリーはんだのリフロー条件（リフロー温度260°C）にも対応できる高耐熱タイプ（スーパーキャパシタFCSタイプ）の開発に成功しましたので、その詳細について紹介します。

## キーワード

●表面実装 ●鉛フリー ●リフロー ●電気二重層キャパシタ ●高耐熱 ●85°C保証

## 1. まえがき

電気二重層キャパシタ（スーパーキャパシタ）は、固体と液体の相異なる二相が接触すると、その界面に極めて短い距離を隔てて正負の電荷が対抗して分布する電気二重層を利用したエネルギー蓄積・供給デバイスです。

近年、電子機器の小型化・高機能化に伴い、プリント回路基板の高密度化が進んでおり、電子部品に対してもリフローによる表面実装対応への要求が高まっています。これに応えNECトーキンでは、リフローによる表面実装に対応するスーパーキャパシタFCシリーズを2000年度より製品化してきました。しかしながら昨今では、地球環境保全に対する関心と対応機運の高まりから、融点の高い鉛フリーはんだを使用する電子機器が増加しています。このため、実装時のはんだ付け温度も高くなる傾向にあります。

一方、電気二重層キャパシタは、内部に電解液を使用していることから、実装時のはんだ付け温度（リフロー温度）が高くなると、特性劣化、寿命の短期化をまねく要因となり、これまで、さらに高温が要求される鉛フリーはんだリフローに対応することが困難でした。

このような中、弊社では、FCシリーズの材料から構造に至るまで検討を加え、260°Cリフロー対応可能で、最大使用温度85°Cを満たす高耐熱のスーパーキャパシタ「FCシリーズ FCSタイプ（写真）」の開発に成功しました。本稿では、その詳細について紹介します。



写真 スーパーキャパシタFCS0H104ZFの製品外観

## 2. スーパーキャパシタの製品概要

電気二重層キャパシタの特徴として「静電容量が大きい」「充放電回数が原理的に無制限につき長寿命」「環境負荷物質を使っていない」といった利点があり、カーナビやDVDなどのメモリバックアップなどに多く使われています。

図1にスーパーキャパシタの基本セル構造概略図、図2にFCシリーズ（リフロー対応品）の構造概略図を示します。

スーパーキャパシタの基本セル構造は、電極材として、粉末活性炭（固体）と希硫酸（液体）を使用し、＋電極（粉末活性炭）間にセパレータを介在する構造となっています。

さらに、両電極（粉末活性炭）の背面に導電性ゴムを配置して、この基本セルに電圧が印加できる構造となっています。また、電解液の封口と導電性材料の絶縁のため封止用ゴムを電極（粉末活性炭）の側面に配置しています。

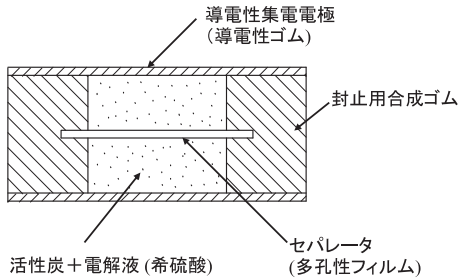


図1 スーパーキャパシタの基本セル構造概略図

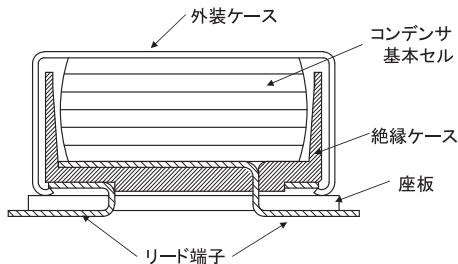


図2 FCシリーズ（リフロー対応品）の構造概略図

基本セルの耐電圧は、電解液の電気分解電圧で決まります。水系電解液（希硫酸）を使用しているスーパーキャパシタの電気分解電圧は約1.2Vです。そこで、最大使用電圧5.5Vのスーパーキャパシタは、基本セルを直列に5セル以上積層することで設計しています。

積層した基本セルは、基本セル間、粉末活性炭間、粉末活性炭と導電性ゴム間の電氣的接続を安定化させるために、一定の圧力を加えて外装する構造としています。

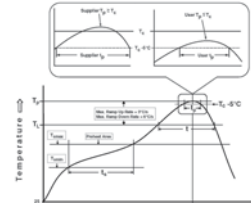
### 3. 鉛フリーリフロー対応のための課題

鉛フリー品のリフロー条件市場要求として、JEDEC（EIA米国電子工業会の一団体）、JEITA（電子情報技術産業協会）では、ピーク温度は、245°Cから260°C、本加熱220°C以上の時間は、30秒から150秒程度が要求されています（図3）。しかしながら、従来のスーパーキャパシタFCシリーズでは、ピーク温度は、235°C、本加熱200°C以上の時間は、30秒以内までしか電気特性を満足することができませんでした。

特に、ESR特性がリフロー前後で上昇し、そのバラツキも大きくなります。この傾向はリフロー温度が高くなるに従い、大きくなります（図4）。

#### 1. JEDEC (EIA米国電子工業会の一団体)

余熱	本加熱	ピーク
150~200°C 60~120sec	217°C以上 60~150sec	245~260°C



#### 2. JEITA (電子情報技術産業協会)

余熱	220°C以上	ピーク
150~180°C 90~120sec	30~60sec	240~250°C Max. 10sec
150~180°C 90sec	30~40sec	260°C

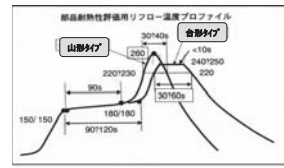


図3 鉛フリー品のリフロー条件市場要求

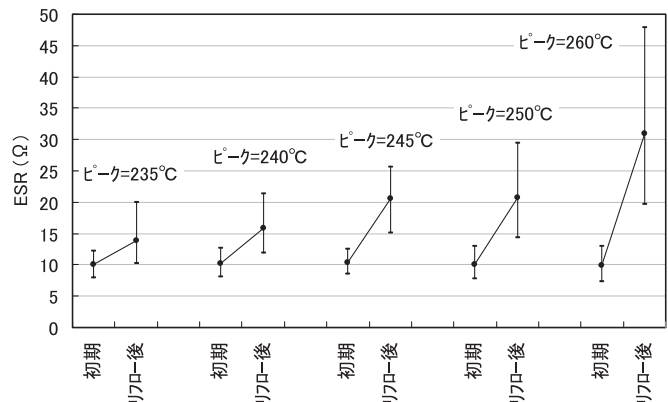


図4 FC0H104ZFのリフロー温度によるESR変化

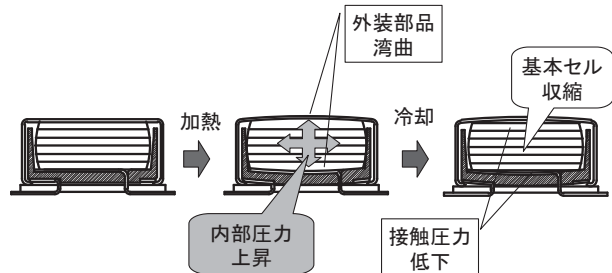


図5 リフローによるESR上昇メカニズム

リフロー前後でESRが変化するメカニズムとしては、以下のように考えられます（図5）。

- 1) リフローにより、製品に高熱が付加される。
- 2) 高熱が付加されることにより、密閉された基本セル内の

電解液が気化し熱膨張する。

- 3) 気体が熱膨張することにより、製品の内部圧力が上昇。
- 4) 内部圧力が上昇することにより、外装部品が湾曲し、塑性変形する。
- 5) リフローが完了し、製品が冷却される。
- 6) 冷却されることにより、気化した電解液が液化し、元の電解液状態に戻る。
- 7) 電解液が液化することにより、製品の内部圧力が減少する。
- 8) 外装部品は、冷却されても塑性変形した状態を保持するため、基本セルと外装部品間の接触圧力が減少する。
- 9) 接触圧力が減少することにより、ESRが上昇する。

#### 4. リフロー耐熱の向上

スーパーキャパシタのリフロー耐熱を向上するためには、リフロー前後でのESR特性の上昇を小さくする必要があります。そのカギとなるのが、熱による製品の内部圧力上昇を抑制すること。そして、内部圧力上昇時の外装部品の塑性変形量を抑制することです。

##### 4.1 製品の内部圧力上昇の抑制

スーパーキャパシタは、電解液に希硫酸を使用しています。このため、基本セルに希硫酸の沸点以上の熱負荷がかかると、電解液が気化し、基本セル内部の圧力が上昇します。

スーパーキャパシタの内部圧力上昇を抑制するためには、リフロー熱による希硫酸の気化を抑制することが重要です。

そこでまず希硫酸水溶液に関する諸特性について再考しました。図6に硫酸の蒸気圧データを示します。希硫酸の沸点は、一定の圧力化では硫酸濃度に依存し濃度が高いほど沸点も高くなります。また濃度が一定の場合は、圧力が高いほど沸点が高くなります。

つまり希硫酸の濃度を上昇させるか希硫酸にかかる圧力を高くすることにより、電解液の沸点を高くできることが分かります。しかしながら、希硫酸の濃度を上昇させた場合、電気伝導率の低下が起こります。

図7に各種水溶液の電気伝導率を示します。硫酸水溶液は濃度が30%付近で電気伝導率が極大点を示します。すなわち、濃度の高い硫酸を電気二重層キャパシタに使用すると内部抵

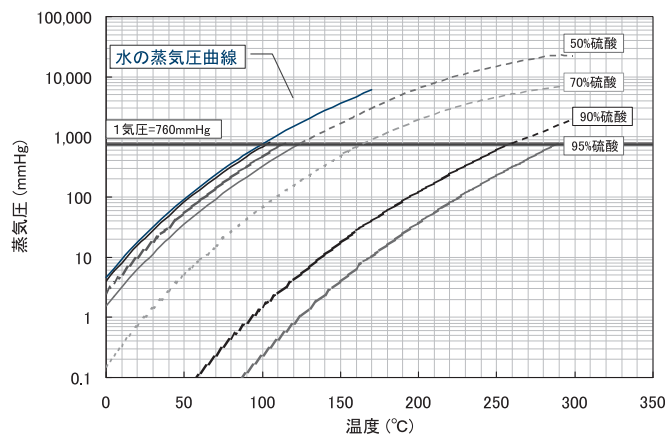


図6 硫酸の蒸気圧データ

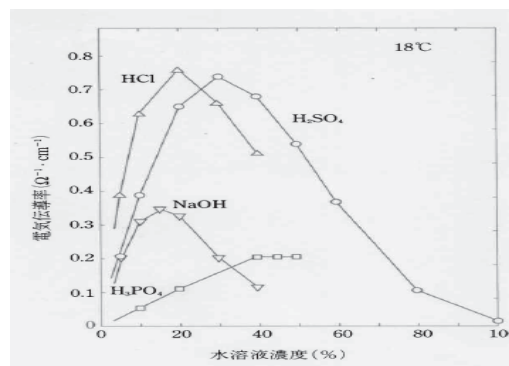


図7 各種水溶液の電気伝導率

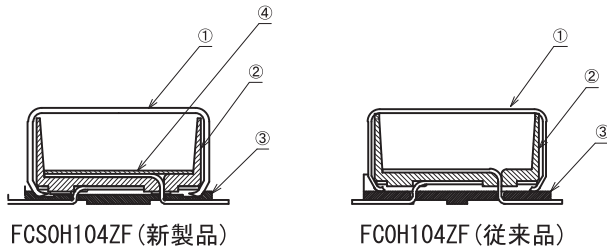
抗が高くなってしまいます。したがって今回、希硫酸水溶液の圧力を高くし、基本セルの耐熱性を向上させることにしました。基本セルを加圧する圧力を従来の1.5倍にすることにより、希硫酸の気化温度を上昇させ、260°Cの温度でも基本セルの内圧上昇を抑制することができました。

##### 4.2 外装部品の強度アップ

基本セルを加圧する圧力を従来の1.5倍の圧力とし加圧保持するためには外装部品の強度を向上させる必要があります。

また、基本セルの内圧が上昇しても、外装部品が変形しなければESR特性は変化しません。そこで外装部品の強度アップを図りました。

一般に強度アップを行う場合、部品点数は増え、部品の厚



No.	部位・項目	FCS0H104ZF	FC0H104ZF
①	外装ケース	t=0.3mm	t=0.2mm
②	絶縁ケース	底面厚み=0.3mm	底面厚み=0.5mm
③	座板	材質=PPS (カシメカール部逃し溝)	材質=PPS
④	補強板	t=0.2mm	なし

図8 FCS0H104ZF とFC0H104ZFの構造比較

みは厚くなり製品寸法は大きくなる傾向にあります。しかしながら今回の開発では、製品外形寸法を従来品と同等のまま、耐熱を向上させることを目標としました。そこで次に示す工夫を施し、外装部品強度の1.5倍アップを実現しました。

まず、外装ケースの厚さを従来の0.2mmから0.3mmと1.5倍の厚さにしました。一方、絶縁ケースの厚さを0.5mmから0.3mmと薄くし、薄くした厚みの分、樹脂よりも強度の強いSUS製の補強板を追加しました。また、外装ケースの厚さを厚くした分、座板に外装ケースのカシメカールの高さを逃がす溝を設置し製品の外形寸法が大きくなるように調整しました。図8に今回開発したFCS0H104ZFと従来品FC0H104ZFの構造比較図を示します。

### 5. リフロー耐熱評価

基本セルを従来の1.5倍の圧力で加圧保持し、外装部品の強度をアップした開発品と従来品とのリフロー耐熱の比較結果を報告します。

図9に、FCS0H104ZF（開発品）とFC0H104ZF（従来品）のリフロー260°C、2回の熱負荷をかけた時のリフロー前後でのESR特性の変化を示します。

FCS0H104ZFは、リフロー260°Cの熱負荷をかけても、ESRの上昇が抑制されており、そのバラツキも小さいことが分かります。

また高温負荷評価において、最大使用温度も従来のFCシ

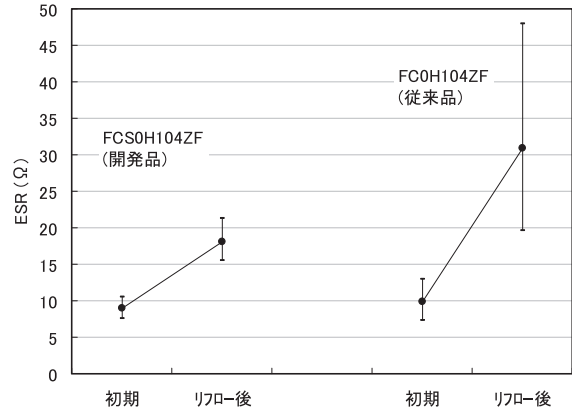


図9 リフロー260°CにおけるESR特性

リーズ70°Cに対し、FCSタイプは、85°Cを保証できる構造と強度を保持していることも分かりました。

### 6. まとめ

今回開発したFCS0H104ZF（5.5V / 0.1F）により、鉛フリーリフロー条件対応が可能な、高耐熱タイプを実現できました。今後は、製品系列を拡充し、お客様のニーズに合った製品をラインナップしていきたいと考えています。

#### 参考文献

- 1) 硫酸ハンドブック、改訂版、Part1
- 2) News Release 2008年9月24日、「260°Cリフロー対応 電気二重層コンデンサ「FCシリーズFCSタイプ」を開発
- 3) NEC技報、Vol.60, No.4、2007年10月「電子デバイス特集」

#### 執筆者プロフィール

小川 恵一  
NECトーキン  
兵庫事業所 技術部

飛岡 和弘  
NECトーキン  
兵庫事業所 技術部  
主任

黄賀 啓介  
NECトーキン  
兵庫事業所 技術部  
マネージャー

山口 浩平  
NECトーキン  
兵庫事業所 技術部

宮田 晋嗣  
NECトーキン  
兵庫事業所 技術部