



(21)申請案號：112135320

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 09 月 15 日

(51)Int. Cl.：

H01G9/012 (2006.01)

H01G9/04 (2006.01)

H01G9/07 (2006.01)

H01G9/15 (2006.01)

(30)優先權：2022/09/16 日本 2022-148259

(71)申請人：日商日本貴彌功股份有限公司 (日本) NIPPON CHEMI-CON CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：大須賀祐喜 OSUGA, YUKI (JP)；牧野猛 MAKINO, TAKESHI (JP)

(74)代理人：葉璟宗；卓俊傑

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：4 共 45 頁

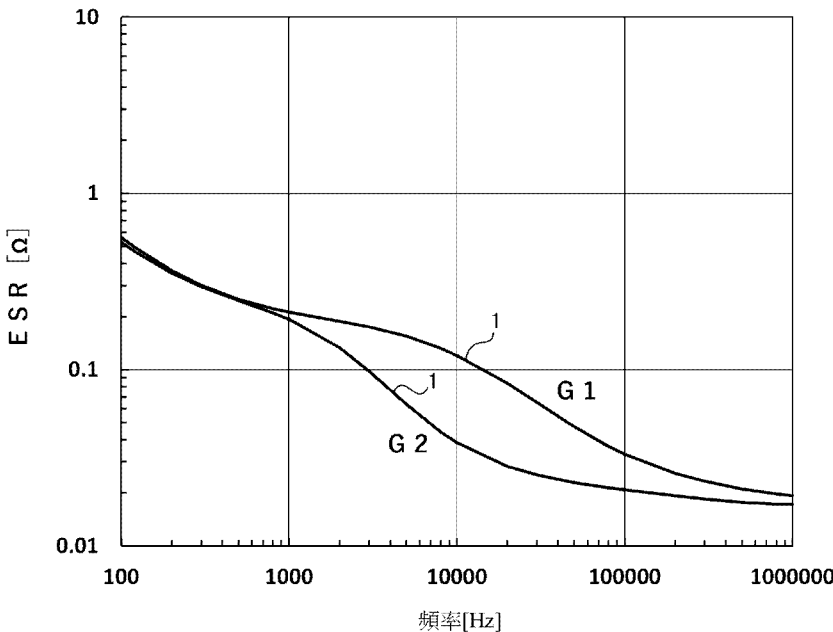
(54)名稱
固體電解電容器及製造方法

(57)摘要

本發明提供一種即便於在陰極箔上形成導電層的情況下 ESR 亦低的固體電解電容器。固體電解電容器包括具有電介質皮膜的陽極體、陰極體、以及介隔存在於陽極體與所述陰極體之間的電解質層。陰極體包括包含閥作用金屬的陰極箔、以及形成於陰極箔上的導電層。電解質層包含導電性高分子，至少與導電層接觸。陰極箔具有 $20\text{ }\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 以上的箔電容。

指定代表圖：

符號簡單說明：
1:峰區域
G1、G2:對數曲線



【圖3】

【發明摘要】

【中文發明名稱】固體電解電容器及製造方法

【中文】

本發明提供一種即便於在陰極箔上形成導電層的情況下 ESR 亦低的固體電解電容器。固體電解電容器包括具有電介質皮膜的陽極體、陰極體、以及介隔存在於陽極體與所述陰極體之間的電解質層。陰極體包括包含閥作用金屬的陰極箔、以及形成於陰極箔上的導電層。電解質層包含導電性高分子，至少與導電層接觸。陰極箔具有 $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 以上的箔電容。

【指定代表圖】圖 3。

【代表圖之符號簡單說明】

1:峰區域

G1、G2:對數曲線

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 固體電解電容器及製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種於電解質中包含導電性高分子且藉由電介質皮膜的介電極化作用而獲得靜電電容並進行電荷的蓄電及放電的固體電解電容器及製造方法。

【先前技術】

【0002】 固體電解電容器是藉由靜電電容進行電荷的蓄電及放電的被動元件。固體電解電容器包括如鈹或鋁等般的閥作用金屬作為陽極體及陰極體。於陽極體的表面形成有電介質皮膜。電解質層介隔存在於陽極體與陰極體之間。電解質層至少與陽極體的電介質皮膜密接，作為真正的陰極發揮功能。

【0003】 有時使用導電性高分子作為固體電解質。包含導電性高分子作為電解質的固體電解電容器除了小型、大電容、低等效串聯電阻之外，還具有容易晶片化、適合於表面安裝等特質。因此，包含導電性高分子作為電解質的固體電解電容器於電子設備的小型化、高功能化、低成本化方面不可缺少。近年來，作為導電性高分子，大多使用與電介質皮膜的密接性優異且可提高靜電電容的聚(3,4-伸乙基二氧噻吩)(poly(3,4-ethylenedioxythiophene), PEDOT)。

【0004】 此處，將固體電解電容器視為陽極體的靜電電容與陰極體的靜電電容串聯的電容器。於所述情況下，藉由使陰極體的靜電

電容漸近無限大，固體電解電容器的靜電電容與陽極體的靜電電容相等，可進一步提高固體電解電容器的靜電電容。因此，有如下技術方案：藉由在陰極箔的表面蒸鍍金屬氮化物，而於陰極箔的表面形成金屬氮化物層，使金屬氮化物與陰極箔的閥作用金屬導通（例如，參照專利文獻 1）。

【0005】 再者，由於金屬皮膜可形成微細的凹凸而擴大表面積，可獲得大的靜電電容，因此已經提出了代替對陰極箔進行蝕刻而藉由蒸鍍在陰極箔的表面形成金屬皮膜的方案（例如，參照專利文獻 2）。

【0006】 不過，近年來，於併用導電性高分子與電解液作為電解質的固體電解電容器中，亦提出了包括蝕刻坑與無機系導電層此兩者的方案（例如，參照專利文獻 3）。若以到達陰極箔的蝕刻坑的內部的方式形成無機系導電層，則於無機系導電層的表面亦會產生仿照陰極箔的凹凸的凹凸。無機系導電層的凸部與導電性高分子接觸，抑制電解液進入。電解液滲入無機系導電層的凹部。其結果，藉由抑制導電性高分子與無機系導電層的密接性降低及抑制界面電阻的增加，固體電解電容器的等效串聯電阻（equivalent series resistance，ESR）下降。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0007】 [專利文獻 1]日本專利特開 2000-114109 號

[專利文獻 2]日本專利特開昭 59-167009 號

第2頁，共 38 頁(發明說明書)

[專利文獻 3]國際公開 2016/174806 號

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0008】 圖 1 是表示 ESR 與頻率的關係的對數曲線圖。如圖 1 的虛線所示的對數曲線圖般，理想的是自共振頻率前的電容性區域中的 ESR 隨著頻率的上升而緩慢下降。關於該 ESR，越為高頻頻帶，相對於頻率的下降程度越鈍化。ESR 與頻率的關係平坦化至自共振頻率。

【0009】 然而，若於陰極箔上形成導電層且電解質層的導電性高分子附著於導電層，則該 ESR 與頻率的關係發生變化，如實線所示的對數曲線圖般，產生峰區域 1。ESR 於 1 kHz 以上的頻率區域中，相對於頻率的下降程度鈍化。而且，於較自共振頻率而言低得多的低頻頻帶中，ESR 與頻率的關係接近平坦。於該大致平坦的區域持續後，ESR 相對於頻率的下降程度急劇化，到自共振頻率為止相對於頻率的下降程度再次鈍化而平坦化。

【0010】 ESR 相對於該頻率的下降程度暫時鈍化，ESR 與頻率的關係接近平坦，ESR 相對於頻率的下降程度再次急劇化的區域是峰區域 1。於以陰極箔上的導電層與導電性高分子的存在為前提，於附加各種條件時，峰區域 1 顯著地顯現。

【0011】 本發明是為了解決所述課題而提出，其目的在於提供一種即便於在陰極箔上形成導電層的情況下 ESR 亦低的固體電解電容器及製造方法。

[解決課題之手段]

【0012】 本發明者等人進行了努力研究，結果獲得如下見解：由於導電層與導電性高分子的接觸而於陰極體內產生電阻 R_p ，理論上，該電阻 R_p 產生 ESR 與頻率的關係中的峰區域 1，除了 1 kHz 以下以外，於包含 100 kHz 頻帶的電容性區域中使 ESR 增加。而且，本發明者等人進一步努力研究，結果獲得如下見解：藉由產生與電阻 R_p 並聯的靜電電容 C_p ，使峰區域 1 減少，特別是若將靜電電容 C_p 設為 $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 以上，則峰區域 1 的減少波及到 100 kHz 頻帶，ESR 減少。

【0013】 因此，為了解決所述課題，本實施方式的固體電解電容器是基於該見解而成，包括：陽極體，包含閥作用金屬，具有電介質皮膜；陰極體，包括包含閥作用金屬的陰極箔、以及形成於所述陰極箔上的導電層；以及電解質層，介隔存在於所述陽極體與所述陰極體之間，包含至少與所述導電層接觸的導電性高分子，所述陰極箔具有 $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 以上的箔電容。

【0014】 所述陰極箔可具有：蝕刻層，包含蝕刻坑；以及電介質皮膜，形成於箔表面。只要根據基於蝕刻層的陰極箔的擴面倍率與電介質皮膜的厚度，將陰極箔的箔電容設為 $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 以上即可。

【0015】 亦可於所述蝕刻坑的一部分或全部的深部具有未接觸所述導電層的區域。於未接觸導電層的區域，取而代之，可使導電性高分子與陰極箔接觸。另一方面，本發明者等人進行了努力研究，結果確認到若存在導電性高分子與陰極體的導電層且存在該未接

觸的區域，則 ESR 與頻率的關係中的峰區域 1 增長而變得顯著。而且，於存在該未接觸的區域的情況下，若將陰極箔的箔電容設為 $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 以上，則峰區域 1 的減少會明顯波及到 100 kHz 頻帶，ESR 會顯著減少。

【0016】 所述導電層可為至少與所述陰極箔接觸的蒸鍍層。藉由使導電層為蒸鍍層，於蝕刻坑的一部分或全部的深部容易產生與導電層未接觸的區域。

【0017】 所述導電層可包含碳化鈦。包含碳化鈦的導電層與具有 $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 以上的箔電容的陰極箔的組合大大減少 ESR。

【0018】 所述電解質層可使所述導電性高分子的溶液或分散液內的所述導電性高分子附著而形成。本發明者等人進行了努力研究，結果確認到若存在導電性高分子與陰極體的導電層且使用導電性高分子的溶液或分散液使導電性高分子附著，則 ESR 與頻率的關係中的峰區域 1 增長而變得顯著。而且，於存在該未接觸的區域的情況下，若將陰極箔的箔電容設為 $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 以上，則峰區域 1 的減少會明顯波及到 100 kHz 頻帶，ESR 會顯著減少。

【0019】 所述陰極箔可具有 $250 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 以下的箔電容。另外，若是產生 $500 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 以下的箔電容般的蝕刻層的擴面倍率，則減低由陰極箔的脆弱化導致的 ESR 增加會削弱峰區域 1 的減少效果的可能性。

【0020】 所述電解質層可包含電解液。若存在電解液，則與沒有電解液的情況相比，峰區域 1 小，藉由將陰極箔的箔電容設為 20

$\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 以上，容易成為低 ESR。

【0021】 所述電解液可相對於所述電解液的溶媒整體而包含 25 wt%以上的乙二醇。

【0022】 所述電解液中溶媒可由 γ -丁內酯及環丁砜此兩者組成。

【0023】 另外，為了解決所述課題，本實施方式的固體電解電容器的製造方法包括：陰極體形成步驟，於包含閥作用金屬且箔電容為 $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 以上的陰極箔上形成導電層而形成陰極體；以及電解質層形成步驟，於具有電介質皮膜的陽極體與所述陰極體之間形成包含至少與所述導電層接觸的導電性高分子的電解質層。

[發明的效果]

【0024】 藉由本發明，可將包括形成有導電層的陰極體的固體電解電容器的 ESR 抑制得低。

【圖式簡單說明】

【0025】

圖 1 是表示 ESR 與頻率的關係的對數曲線圖。

圖 2 是表示陰極體的剖面的示意圖。

圖 3 是表示實施例 2 及實施例 5 的 ESR 與頻率的關係的實測結果的對數曲線圖。

圖 4 是表示導電層為 TiC 系列與 TiN 系列的陰極箔箔電容與 ESR 的關係的圖表。

【實施方式】

【0026】 以下，對本發明的電極箔及電解電容器的實施方式進行

第6頁，共 38 頁(發明說明書)

138511.tif

詳細說明。再者，本發明並不限定於以下說明的實施方式。

【0027】 （整體結構）

固體電解電容器是藉由電介質皮膜的介電極化作用而獲得靜電電容並進行電荷的蓄電及放電的被動元件。該固體電解電容器包括在表面形成有電介質皮膜的陽極體及陰極體。陽極體與陰極體相向配置。為了阻止陽極體與陰極體的短路，於陽極體與陰極體之間介隔存在隔板。陽極體與陰極體例如具有帶狀的箔形狀，以夾著隔板且帶長度方向呈圓形的方式捲繞。

【0028】 電解質層密接於陽極體的電介質皮膜的至少一部分，介隔存在於陽極體與陰極體之間。電解質層中包含導電性高分子。導電性高分子是藉由分子內摻雜劑摻雜的自摻雜型的共軛系高分子或藉由外部摻雜劑分子摻雜的共軛系高分子。藉由將該導電性高分子配置成連接於電介質皮膜與陰極體之間，而產生由陽極體、電介質皮膜及導電性高分子形成的陽極側的靜電電容。

【0029】 （導電性高分子）

共軛系高分子是藉由對具有 π 共軛雙鍵的單體或其衍生物進行化學氧化聚合或電解氧化聚合而獲得。作為共軛系高分子，可無特別限定地使用公知者。例如可列舉：聚吡咯、聚噻吩、聚呋喃、聚苯胺、聚乙炔、聚伸苯、聚伸苯伸乙烯 (polyphenylene vinylene)、多並苯 (polyacene)、聚噻吩伸乙烯等。該些共軛系高分子可單獨使用，亦可組合兩種以上，進而亦可為兩種以上單體的共聚物。

【0030】 於所述共軛系高分子中，較佳為噻吩或其衍生物聚合而

成的共軛系高分子，較佳為 3,4-伸乙基二氧噻吩（即 2,3-二氫噻吩並[3,4-b][1,4]二噁英）、3-烷基噻吩、3-烷氧基噻吩、3-烷基-4-烷氧基噻吩、3,4-烷基噻吩、3,4-烷氧基噻吩或該些的衍生物聚合而成的共軛系高分子。作為噻吩衍生物，較佳為選自於 3 位及 4 位具有取代基的噻吩中的化合物，噻吩環的 3 位及 4 位的取代基可與 3 位及 4 位的碳一同形成環。烷基或烷氧基的碳數適合為 1～16。

【0031】 尤其是較佳為被稱為 EDOT 的 3,4-伸乙基二氧噻吩的聚合物，即被稱為 PEDOT 的聚(3,4-伸乙基二氧噻吩)。另外，亦可於 3,4-伸乙基二氧噻吩上加成取代基。例如，亦可使用加成了碳數為 1～5 的烷基作為取代基的烷基化伸乙基二氧噻吩。作為烷基化伸乙基二氧噻吩，例如可列舉：甲基化伸乙基二氧噻吩（即 2-甲基-2,3-二氫-噻吩並〔3,4-b〕〔1,4〕二噁英）、乙基化伸乙基二氧噻吩（即 2-乙基-2,3-二氫-噻吩並〔3,4-b〕〔1,4〕二噁英）、丁基化伸乙基二氧噻吩（即 2-丁基-2,3-二氫-噻吩並〔3,4-b〕〔1,4〕二噁英）、2-烷基-3,4-伸乙基二氧噻吩等。

【0032】 摻雜劑或外部摻雜劑分子是容易自共軛系高分子接受電子的受體、或容易向共軛系高分子賦予電子的施體，藉此導電性高分子顯現出高的導電性。摻雜劑可無特別限定地使用公知者。摻雜劑可單獨使用，亦可將兩種以上組合使用。另外，亦可使用高分子或單量體。

【0033】 例如，作為摻雜劑，可列舉：聚陰離子、硼酸、硝酸、磷酸等無機酸；乙酸、草酸、檸檬酸、酒石酸、方酸（squaric acid）、

第8頁，共 38 頁(發明說明書)

138511.tif

玫棕酸 (rhodizonic acid)、克酮酸 (croconic acid)、水楊酸、對甲
 苯磺酸、1,2-二羥基-3,5-苯二磺酸、甲磺酸、三氟甲磺酸、硼合二
 水楊酸 (borodisalicylic acid)、雙草酸硼酸酯酸、磺醯基醯亞胺酸、
 十二烷基苯磺酸、丙基萘磺酸、丁基萘磺酸等有機酸。

【0034】聚陰離子例如是經取代或未經取代的聚伸烷基、經取代
 或未經取代的聚伸烯基、經取代或未經取代的聚醯亞胺、經取代或
 未經取代的聚醯胺、經取代或未經取代的聚酯，可列舉僅包含具有
 陰離子基的結構單元的聚合物、包含具有陰離子基的結構單元及
 不具有陰離子基的結構單元的聚合物。具體而言，作為聚陰離子，
 可列舉：聚乙烯磺酸、聚苯乙烯磺酸、聚烯丙基磺酸、聚丙烯酸磺
 酸、聚甲基丙烯酸磺酸、聚(2-丙烯醯胺-2-甲基丙磺酸)、聚異戊二
 烯磺酸、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚馬來酸等。

【0035】（陰極體）

導電性高分子亦與陰極體接觸。此處，陰極體包括陰極箔及
 導電層。導電層積層於陰極箔的單面或兩面，位於陰極體的最表
 層。若導電性高分子與陰極體的導電層接觸，則於陰極體側產生電
 阻 R_p 。該電阻 R_p 不限於此，推測為導電性高分子與導電層的接
 觸電阻、體積電阻、導電層與陰極箔的接觸電阻。陰極體的電阻 R_p
 產生 ESR 與頻率的關係中的峰區域 1。即，除了 1 kHz 以下以外，
 於包含 100 kHz 頻帶的電容性區域中，使 ESR 增加。

【0036】其中，若與該電阻 R_p 並聯地產生靜電電容 C_p ，則可抑
 制峰區域 1 的膨脹。因此，於陰極體側亦產生靜電電容 C_p 。其中，

第9頁，共 38 頁(發明說明書)

138511.tif

陰極體側的靜電電容 C_p 不漸近於無限大，固體電解電容器的靜電電容成為陽極側與陰極側的合成電容。

【0037】 為了使陰極體產生靜電電容 C_p ，陰極箔藉由由多個坑形成的蝕刻層進行擴面化，形成電介質皮膜。該陰極箔是將閥作用金屬延伸而成的長條箔體。閥作用金屬為鋁、鈮、鈮、氧化鈮、鈦、鉛、銻、鋅、鎢、鉍及銻等。關於純度，陰極體理想為 99% 以上，亦可包含矽、鐵、銅、鎂、鋅等。

【0038】 蝕刻層包含隧道狀的坑或海綿狀的坑。隧道狀的蝕刻坑是於箔厚度方向上挖入的孔。可利用隧道狀的坑貫通箔，亦可以未到達箔的中心的長度形成。該隧道狀的蝕刻坑典型而言藉由在鹽酸等存在鹵素離子的酸性水溶液中流通直流電流而形成。隧道狀的蝕刻坑進而藉由在硝酸等酸性水溶液中流通直流電流而擴徑。藉由海綿狀的蝕刻坑，擴面層成為由細小的空隙連成空間狀而擴大的海綿狀的層。該海綿狀的蝕刻坑藉由在鹽酸等存在鹵素離子的酸性水溶液中流通交流電流而形成。

【0039】 電介質皮膜形成於蝕刻層的凹凸表面。電介質皮膜典型而言為形成於擴面層的凹凸表層的氧化皮膜，例如若陰極箔為鋁製，則是使擴面層的凹凸表面氧化的氧化鋁層。於形成電介質皮膜的化學轉化處理中，於化學轉化液中對陰極箔施加電壓。化學轉化液是不存在鹵素離子的溶液，例如是磷酸二氫銨等磷酸系的化學轉化液、硼酸銨等硼酸系的化學轉化液、己二酸銨等己二酸系的化學轉化液。

【0040】 或者，電介質皮膜亦可為與陰極箔不同的氧化物粒子，且使用氣相成膜法或液相成膜法而於蝕刻層的凹凸表面成膜。作為氣相成膜法，可列舉化學氣相法(化學氣相沈積法(Chemical Vapor Deposition, CVD))或物理氣相法(物理氣相沈積法(physical vapor deposition, PVD))，作為液相成膜法，可列舉鍍敷或塗敷等。

【0041】 藉此，陰極箔具有 $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 以上的箔電容。箔電容是陰極箔具有的靜電電容。陰極箔的箔電容設為如下值：自陰極箔切出兩片規定面積的試驗片，使該兩片試驗片相向，浸漬於玻璃製的測定槽內的靜電電容測定液中，並使用靜電電容計測量而得的值的 2 倍值。例如，規定面積設為 1 cm^2 ，靜電電容測定液設為 30°C 的己二酸銨水溶液，靜電電容計設為電感-電容-電阻 (inductance capacitance resistance, LCR) 儀，作為測定條件，將交流振幅設為 0.5 Vms 以及將測定頻率設為 120 Hz 。

【0042】 為了實現 $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 以上的箔電容，調整基於蝕刻層的陰極箔的擴面率，另外藉由施加電壓而調整電介質皮膜的厚度。即，按照 $C=\epsilon S/d$ ，藉由提高擴面倍率，而增大表面積，增加箔電容，藉由使電介質皮膜變薄而增加箔電容，將箔電容調整為 $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 以上。

【0043】 再者，代替電介質皮膜，可使用藉由陰極箔與空氣中的氧反應而形成的自然氧化皮膜，於所述情況下，專門藉由擴面倍率而調整為 $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 以上。

【0044】 若陰極箔的箔電容為 $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 以上，則峰區域 1 的膨脹

第11頁，共 38 頁(發明說明書)

減少，於各頻帶中，固體電解電容器的 ESR 下降。特別是若陰極箔的箔電容為 $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 以上，則確認到 100 kHz 下的 ESR 明顯減少。另一方面，若陰極箔的箔電容小於 $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ，則峰區域 1 的整體減少程度小，包含 100 kHz 頻帶的高頻頻帶的 ESR 減少率低。

【0045】 陰極箔的箔電容越大，越會自低頻率電平開始消除峰區域 1，ESR 自低頻率電平開始下降。其中，陰極箔的箔電容較佳為 $500 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 以下，特佳為 $250 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 以下。於低於 $250 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 的箔電容下，已經修正了峰區域 1 的膨脹接近理想 ESR 曲線，特別是於 100 kHz 頻帶中實現了充分的 ESR 減少。另一方面，若陰極箔的箔電容超過 $500 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ，則為了提高表面積，需要加深蝕刻層，陰極箔的剩餘芯部變薄。剩餘芯部是蝕刻層不會到達的區域。若剩餘芯部變薄，則陰極箔的強度下降。由於陰極箔的強度下降，而有陰極箔產生龜裂或孔隙的可能性，龜裂或孔隙會削弱因消除峰區域 1 而引起的 ESR 減少效果。

【0046】 導電層只要形成於形成有該蝕刻層及電介質皮膜的陰極箔上即可。作為導電層，只要主要含有導電性較陰極箔的電介質皮膜而言高的無機物或無機化合物即可。該導電層可積層多層，各層亦可為包含不同種類的無機化合物的層。導電層的厚度較佳為 50 nm 以上。

【0047】 導電層中所含的無機物或無機化合物只要主要由無機物或無機化合物組成即可，例如亦可如碳黑般包含羧基般的有機系

的官能基或混合物。作為無機物或無機化合物，可列舉：鈦、鋅、鋁、鎳、該些的氮化物或碳化物、碳化鋁、碳素材以及該些的複合材料或混合材料。作為碳素材，是纖維狀碳、碳粉末或該些的混合。

【0048】 碳粉末例如為棕櫚殼等天然植物組織、苯酚等合成樹脂、以源自煤、焦炭、瀝青等化石燃料的物質為原料的活性碳、科琴黑、乙炔黑、槽製碳黑等碳黑、碳奈米角（Carbon Nanohorn）、無定形碳、天然石墨、人造石墨、石墨化科琴黑、中孔碳等。纖維狀碳例如為碳奈米管、碳奈米纖維等。碳奈米管可為石墨烯片為一層的單層碳奈米管，亦可為兩層以上的石墨烯片同軸狀地呈圓形、管壁形成有多層的多層碳奈米管（Multi-Walled Carbon Nanotubes，MWCNT）。

【0049】 導電層中所含的無機化合物較佳為鈦的碳化物即碳化鈦。於形成包含碳化鈦的導電層的情況下，若陰極箔的箔電容小於 $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ，則峰區域 1 反而整體大幅膨脹，固體電解電容器的 ESR 變大。但是，於形成包含碳化鈦的導電層的情況下，若陰極箔的箔電容為 $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 以上，則峰區域 1 突然良好地被消除，固體電解電容器的 ESR 大幅下降。

【0050】 導電層只要藉由塗佈、蒸鍍或熱處理等附著於陰極箔即可。塗佈方法是藉由漿料澆鑄法、刮刀法或噴霧法等將包含無機物或無機化合物、黏合劑及溶媒的漿料塗佈於陰極箔並進行乾燥，視需要藉由壓製而使陰極箔與導電層密接。蒸鍍方法可列舉真空電弧蒸鍍、濺鍍蒸鍍或電子束蒸鍍。熱處理使無機物或無機化合物的

第13頁，共 38 頁(發明說明書)

138511.tif

粉末附著於陰極箔的表面，並使其燒結。

【0051】 真空電弧蒸鍍是於真空腔室內對材料源施加電壓使其熔融並蒸發，使蒸發的材料源與反應氣體反應，將與反應氣體反應的材料源成膜於陰極箔。濺鍍蒸鍍是於配置有靶、填充有反應氣體的環境下產生電漿，自靶敲打出材料源，並且使敲打出的材料源與反應氣體反應，將與反應氣體反應的材料源成膜於陰極箔。電子束蒸鍍於真空腔室內對材料源照射電子束使其熔融並蒸發，使蒸發的材料源與反應氣體反應，將與反應氣體反應的材料源成膜於陰極箔。

【0052】 圖 2 是表示陰極體的剖面的示意圖。如圖 2 所示，較佳為於形成導電層時，於蝕刻層的坑 21 的一部分或全部的深部產生與作為導電層的區域的導電層區域 31 不接觸的區域、即作為未接觸的區域的未接觸區域 22。於坑 21 中，在未接觸區域 22 亦形成有陰極側電介質皮膜 33。導電性高分子的粒子進入未接觸區域 22 而代替導電層區域 31，亦可實現作為導電性高分子的區域的導電性高分子區域 32 與陰極側電介質皮膜 33 的接觸。

【0053】 因此，較佳為以如下方式形成導電層，即使導電性高分子或電解液能夠浸入坑 21 內，於導電層區域 31 中不會堵塞坑 21。或者，較佳為形成如下導電層：即便於導電層區域 31 中堵塞坑 21 的開口，導電性高分子或電解液亦能夠通過導電層區域 31 浸入坑 21 內。例如，增大無機物或無機化合物的粒徑或調整密度，以使構成導電層的無機物或無機化合物之間的細孔大於導電性高分子

或電解質。

【0054】 另一方面，於具有導電層且在固體電解質層中包含導電性高分子的情況下，若設置未接觸區域 22，則 ESR 與頻率的關係中的峰區域 1 變得顯著。即，ESR 的下降程度的鈍化顯著，ESR 的平坦區域變長。但是，若將陰極箔的箔電容設為 $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 以上，則峰區域 1 的消除亦變得顯著。因此，產生未接觸區域 22 的固體電解電容器包括箔電容為 $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 以上的陰極箔成為適宜的實施態樣。

【0055】 作為設置未接觸區域 22 的方法，較佳為於形成導電層時以蒸鍍方法為基礎。其中，與化學蒸鍍相比，較佳為選擇物理蒸鍍，藉由選擇物理蒸鍍，無機物或無機化合物的粒子難以到達蝕刻層的深部。另外，蝕刻層較佳為由海綿狀的坑 21 形成。若是複雜的孔形狀的海綿狀的坑 21，則無機物或無機化合物的粒子更難以到達蝕刻層的深部。海綿狀的坑 21 的直徑較佳為與無機物或無機化合物相同或較其而言小，較佳為 $1 \mu\text{m}$ 以下。進而佳為海綿狀的坑 21 的直徑為 $50 \text{ nm} \sim 300 \text{ nm}$ 。藉此，可進一步降低無機物或無機化合物到達海綿狀的坑的最深部的可能性。

【0056】 再者，若可於蝕刻層的坑 21 的一部分或全部的深部形成作為與導電層區域 31 未接觸的區域的未接觸區域 22，則可獲得一定的效果，導電層的形成方法不限於蒸鍍法。

【0057】 （製造方法）

此種固體電解電容器以如下方式製造。即，藉由陽極體形成

第15頁，共 38 頁(發明說明書)

步驟及陰極體形成步驟分別製作陽極體與陰極體。於帶箔狀的陽極體與陰極體之間夾著隔板捲繞，製作由陽極箔、陰極箔及隔板形成的圓筒狀的捲繞體。於電解質形成步驟中，藉由使導電性高分子附著於捲繞體內，而形成電容器元件。將電容器元件插入有底筒狀的外裝殼體，藉由鉚接加工並利用封口體密封外裝殼體的開口端部。然後，經過老化步驟，固體電解電容器的製造完成。

【0058】 於導電性高分子的附著步驟中，較佳為調整導電性高分子液，並將導電性高分子含浸於捲繞體中。關於利用含浸導電性高分子液的方法來填充導電性高分子的固體電解電容器，ESR 與頻率的關係中的峰區域 1 顯著地產生。因此，包括箔電容為 $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 以上的陰極體成為適宜的實施態樣。

【0059】 導電性高分子液分散或溶解有導電性高分子的粒子或粉末。使捲繞體含浸於該導電性高分子液中，並藉由乾燥使溶媒至少揮發一部分，藉此導電性高分子附著於陽極體與陰極體。

【0060】 導電性高分子藉由電解聚合或化學聚合而生成。於化學聚合中，將包含成為導電性高分子的單量體單元的單體的溶液與氧化劑混合並使其進行聚合反應。作為氧化劑，若為釋放出摻雜劑的化合物，則可為公知的任一種，可使用對甲苯磺酸鐵（III）、萘磺酸鐵（III）、蒽醌磺酸鐵（III）等三價鐵鹽、或者過氧二硫酸、過氧二硫酸銨、過氧二硫酸鈉等過氧二硫酸鹽等，可使用單獨的化合物，亦可使用兩種以上的化合物。聚合溫度並無嚴格的限制，但一般為 $10^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 的範圍。聚合時間一般為 10 分鐘～30 小時的

第16頁，共 38 頁(發明說明書)

138511pif

範圍。

【0061】 於電解聚合中，將成為導電性高分子的單量體單元的單體與支撐電解質混合並藉由恆電位法、恆電流法或電位掃描法進行聚合反應。支撐電解質中包含選自由硼合二水楊酸及硼合二水楊酸鹽所組成的群組中的至少一種化合物。作為鹽，可例示：鋰鹽、鈉鹽、鉀鹽等鹼金屬鹽、銨鹽、乙基銨鹽、丁基銨鹽等烷基銨鹽、二乙基銨鹽、二丁基銨鹽等二烷基銨鹽、三乙基銨鹽、三丁基銨鹽等三烷基銨鹽、四乙基銨鹽、四丁基銨鹽等四烷基銨鹽。

【0062】 於利用恆電位法的情況下，較佳為相對於基準電極而為 1.0 V～1.5 V 的電位，於利用恆電流法的情況下，較佳為 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ～10000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的電流值，於利用電位掃描法的情況下，較佳為以 5 mV/秒～200 mV/秒的速度掃描相對於基準電極而為 0 V～1.5 V 的範圍。聚合溫度並無嚴格的限制，但一般為 10℃～60℃ 的範圍。聚合時間一般為 10 分鐘～30 小時的範圍。

【0063】 於電解聚合及化學聚合中，添加單體及氧化劑或支撐電解質的溶媒可溶解所期望的量的單體及支撐電解質，可無特別限定地使用對電解聚合未造成不良影響的溶媒。例如，作為溶媒，可列舉：水、甲醇、乙醇、異丙醇、丁醇、乙二醇、乙腈、丁腈、丙酮、甲基乙基酮、四氫呋喃、1,4-二噁烷、 γ -丁內酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯、硝基甲烷、硝基苯、環丁砜、二甲基環丁砜。該些溶媒可單獨使用，亦可將兩種以上混合使用。

第17頁，共 38 頁(發明說明書)

138511pif

【0064】 於生成導電性高分子後，導電性高分子液藉由將電解聚合或化學聚合後的溶液利用超濾、陽離子交換及陰離子交換等進行精製，去除殘留單體或雜質，分散或溶解於溶液中來製備。

【0065】 導電性高分子液的溶媒只要分散或溶解導電性高分子即可，較佳為水或水與有機溶媒的混合物。作為有機溶媒，可列舉：極性溶媒、醇類、酯類、烴類、碳酸酯化合物、醚化合物、鏈狀醚類、雜環化合物、腈化合物等。

【0066】 作為極性溶媒，可列舉：N-甲基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、二甲基亞砷等。作為醇類，可列舉：甲醇、乙醇、丙醇、丁醇等。作為酯類，可列舉：乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯等。作為烴類，可列舉：己烷、庚烷、苯、甲苯、二甲苯等。作為碳酸酯化合物，可列舉碳酸伸乙酯、碳酸伸丙酯等。作為醚化合物，可列舉二噁烷、二乙醚等。作為鏈狀醚類，可列舉：乙二醇二烷基醚、丙二醇二烷基醚、聚乙二醇二烷基醚、聚丙二醇二烷基醚等。作為雜環化合物，可列舉 3-甲基-2-噁唑啉酮等。作為腈化合物，可列舉：乙腈、戊二腈、甲氧基乙腈、丙腈、苯甲腈等。

【0067】 導電性高分子液的 pH 可被調整，且視需要亦可加入多元醇及各種添加劑。作為 pH 調整劑，例如可列舉氨水、氫氧化鈉、一級胺、二級胺、三級胺。作為多元醇，可列舉：山梨糖醇、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚氧乙二醇、甘油、聚甘油、聚氧乙烯甘油、木糖醇、赤藻糖醇、甘露醇、二季戊四醇、季戊四醇、或該

第18頁，共 38 頁(發明說明書)

138511.tif

些的兩種以上的組合。由於多元醇的沸點高，因此即便於使導電性高分子液含浸於附著對象物中並進行乾燥後亦會殘留於電解質層中，可獲得電解電容器的 ESR 減少或耐電壓提高效果。作為添加劑，例如可列舉：有機黏合劑、界面活性劑、分散劑、消泡劑、偶合劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑等。

【0068】 於藉由乾燥步驟來去除溶媒時，乾燥步驟中的溫度環境例如為 40℃ 以上且 200℃ 以下，乾燥時間例如為 3 分鐘以上且 180 分鐘以下的範圍。乾燥步驟可重覆進行多次。亦可於減壓環境下進行乾燥，例如於 5 kPa 以上且 100 kPa 以下的壓力下進行減壓。可將乾燥步驟分為預乾燥及正式乾燥的步驟。除了浸漬以外，亦可滴加塗佈或噴霧塗佈導電性高分子溶液。

【0069】 再者，導電性高分子亦可藉由在作為導電性高分子的單量體單元的單體及氧化劑或支撐電解質的溶液中浸漬捲繞體並利用聚合反應生成，從而形成於電解電容器內。

【0070】 亦可於電解質層中加入電解液。電解質層包含導電性高分子及電解液，電解液以填埋電介質皮膜與導電性高分子之間的空隙的方式填充。電解液是於溶媒中溶解溶質，並視需要添加添加劑的混合液。電解液可不含溶質而僅為溶媒，亦可為溶媒及添加劑的混合液。

【0071】 作為電解液的溶媒，可列舉質子性的有機極性溶媒或非質子性的有機極性溶媒，可單獨或組合兩種以上。另外，作為電解液的溶質，包含陰離子成分或陽離子成分。溶質典型而言為有機酸

的鹽、無機酸的鹽、或有機酸與無機酸的複合化合物的鹽，可單獨使用或組合使用兩種以上。亦可將作為陰離子的酸及作為陽離子的鹼分別添加於溶媒中。

【0072】 作為溶媒的質子性的有機極性溶媒可列舉一元醇類、多元醇類及氧基醇化合物類等。作為一元醇類，可列舉：乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇、環丁醇、環戊醇、環己醇、苄醇等。作為多元醇類及氧基醇化合物類，可列舉：乙二醇、丙二醇、甘油、聚甘油、甲基溶纖劑、乙基溶纖劑、甲氧基丙二醇、二甲氧基丙醇、聚乙二醇或聚氧乙烯甘油等多元醇的環氧烷加成物等。

【0073】 作為溶媒的非質子性的有機極性溶媒可列舉礬系、醯胺系、內酯類、環狀醯胺系、腈系、亞礬系等作為代表。作為礬系，可列舉：二甲基礬、乙基甲基礬、二乙基礬、環丁礬、3-甲基環丁礬、2,4-二甲基環丁礬等。作為醯胺系，可列舉：N-甲基甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N-乙基甲醯胺、N,N-二乙基甲醯胺、N-甲基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-乙基乙醯胺、N,N-二乙基乙醯胺、六甲基磷醯胺等。作為內酯類、環狀醯胺系，可列舉： γ -丁內酯、 γ -戊內酯、 δ -戊內酯、N-甲基-2-吡咯啉酮、碳酸伸乙酯、碳酸伸丙酯、碳酸伸丁酯、碳酸伸異丁酯等。作為腈系，可列舉：乙腈、3-甲氧基丙腈、戊二腈等。作為亞礬系，可列舉二甲基亞礬等。

【0074】 其中，溶媒較佳為乙二醇、甘油。藉由乙二醇及甘油，發生導電性高分子的高階結構的變化，初期的 ESR 特性良好，進而高溫特性亦變得良好。特別是，由於陰極箔的坑內的導電性高分子

第20頁，共 38 頁(發明說明書)

138511pif

及導電層附近的導電性高分子的高階結構的變化，導電性高分子與導電層的密接性的提高及陰極箔的電容引出效果變大，初期的ESR特性變得良好。若乙二醇於溶媒中為25 wt%以上則更好。若乙二醇於溶媒中佔25 wt%以上，則亦可包含 γ -丁內酯或環丁砜等其他溶媒。

【0075】於使用 γ -丁內酯或環丁砜作為溶媒的情況下，相較於僅由 γ -丁內酯組成溶媒或僅由環丁砜組成溶媒而言，較佳為設為由 γ -丁內酯及環丁砜組成的溶媒。相較於僅由 γ -丁內酯組成溶媒或僅由環丁砜組成溶媒而言，於設為由 γ -丁內酯及環丁砜此兩者組成的溶媒的情況下，固體電解電容器的ESR下降。

【0076】作為溶質而成為陰離子成分的有機酸可列舉：草酸、琥珀酸、戊二酸、庚二酸、辛二酸、癸二酸、鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、馬來酸、己二酸、苯甲酸、甲苯酸、庚酸、丙二酸、1,6-癸烷二羧酸、1,7-辛烷二羧酸、壬二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、十三烷二酸、第三丁基己二酸、11-乙基-8-十八烯二酸、間苯二酚酸、均苯三酚酸、五倍子酸、龍膽酸、原兒茶酸、兒茶酚甲酸、偏苯三甲酸、均苯四甲酸等羧酸、或苯酚類、磺酸。

【0077】另外，作為無機酸，可列舉：硼酸、磷酸、亞磷酸、次磷酸、碳酸、矽酸等。作為有機酸與無機酸的複合化合物，可列舉：硼二水楊酸、硼二草酸、硼二乙醇酸、硼二丙二酸、硼二琥珀酸、硼二己二酸、硼二壬二酸、硼二苯甲酸、硼二馬來酸、硼二乳酸、硼二蘋果酸、硼二酒石酸、硼二檸檬酸、硼二鄰苯二甲酸、硼二(2-

羥基)異丁酸、硼二間苯二酚酸、硼二甲基水楊酸、硼二萘甲酸、硼二苦杏仁酸及硼二(3-羥基)丙酸等。

【0078】 另外，作為有機酸、無機酸、以及有機酸與無機酸的複合化合物中的至少一種鹽，例如可列舉：銨鹽、四級銨鹽、四級化脒鎘鹽、胺鹽、鈉鹽、鉀鹽等。作為四級銨鹽的四級銨離子，可列舉：四甲基銨、三乙基甲基銨、四乙基銨等。作為四級化脒鎘，可列舉：乙基二甲基咪唑啉鎘、四甲基咪唑啉鎘等。作為胺鹽，可列舉：一級胺、二級胺、三級胺的鹽。作為一級胺，可列舉：甲基胺、乙基胺、丙基胺等，作為二級胺，可列舉：二甲基胺、二乙基胺、乙基甲基胺、二丁基胺等，作為三級胺，可列舉：三甲基胺、三乙基胺、三丁基胺、乙基二甲基胺、乙基二異丙基胺等。

【0079】 進而，亦可於電解液中添加其他添加劑。作為添加劑，可列舉：聚乙二醇或聚氧乙烯甘油等多元醇的環氧烷加成物、硼酸與多糖類（甘露醇、山梨糖醇等）的錯合化合物、硼酸與多元醇的錯合化合物、硼酸酯、硝基化合物（鄰硝基苯甲酸、間硝基苯甲酸、對硝基苯甲酸、鄰硝基苯酚、間硝基苯酚、對硝基苯酚、對硝基苄醇等）、磷酸酯等。該些可單獨使用，亦可將兩種以上組合使用。添加劑的添加量並無特別限定，較佳為以不使固體電解電容器的特性惡化的程度添加，例如電解液為 30 wt% 以下。

【0080】 於以上的固體電解電容器中，陽極體亦是將閥作用金屬延伸而成的箔體，純度理想為 99.9% 以上。於陽極體的箔單面或兩面形成有擴面層。擴面層除了設為蝕刻層以外，亦可設為將閥作用

第22頁，共 38 頁(發明說明書)

138511.tif

金屬的粉體燒結而成的燒結層、或者蒸鍍閥作用金屬的粒子而成的蒸鍍層。作為燒結及蒸鍍的方法，可列舉原子層堆積法或蒸鍍、粉末燒結積層造形法等。即，擴面層除了設為隧道狀的坑或海綿狀的坑以外，亦可設為包含密集的粉體或粒子間的空隙的多孔結構。藉由化學轉化處理、氣相成膜法或液相成膜法而於陽極體的擴面層的凹凸表面形成電介質皮膜。

【0081】 隔板可設為牛皮紙、馬尼拉麻（Manila hemp）、西班牙草（esparto）、麻（hemp）、嫫縈等纖維素及該些的混合紙、聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚萘二甲酸乙二酯及該些的衍生物等聚酯系樹脂、聚四氟乙烯系樹脂、聚偏二氟乙烯系樹脂、維尼綸（vinylon）系樹脂、脂肪族聚醯胺、半芳香族聚醯胺、全芳香族聚醯胺等聚醯胺系樹脂、聚醯亞胺系樹脂、聚乙烯樹脂、聚丙烯樹脂、三甲基戊烯樹脂、聚苯硫醚樹脂、丙烯酸樹脂、以及聚乙烯基醇樹脂等，該些樹脂可單獨使用或者混合使用。其中，若可阻止陽極體與陰極體的短路，並且保持導電性高分子及電解液，則可排除隔板。

【0082】 固體電解電容器亦可為於平板上的陽極體上與電解質層及陰極體積層的積層型。於積層型中，除了設為省略了外裝的平板型以外，例如利用層壓膜來被覆電容器元件，或者對耐熱性樹脂或絕緣樹脂等樹脂進行模塑（mold）、浸塗或印刷，藉此進行密封。

【0083】 （作用效果）

理想的是自共振頻率前的電容性區域中的 ESR 於對數曲線圖

第23頁，共 38 頁(發明說明書)

138511.tif

中隨著頻率的上升而緩慢下降。關於該 ESR，越為高頻頻帶，相對於頻率的下降程度越鈍化。ESR 與頻率的關係平坦化至自共振頻率。

【0084】 然而，若於陰極箔上形成導電層且電解質層的導電性高分子附著於導電層，則該 ESR 與頻率的關係發生變化，產生峰區域 1。ESR 於 1 kHz 以上的頻率區域中，相對於頻率的下降程度鈍化。而且，於較自共振頻率而言低得多的低頻頻帶中，ESR 與頻率的關係接近平坦。於該大致平坦的區域持續後，ESR 相對於頻率的下降程度急劇化，到自共振頻率為止相對於頻率的下降程度再次鈍化而平坦化。

【0085】 ESR 相對於該頻率的下降程度暫時鈍化，ESR 與頻率的關係接近平坦，ESR 相對於頻率的下降程度再次急劇化的區域是峰區域 1。若存在導電層與蝕刻坑的一部分或全部的深部未接觸的未接觸區域 22，則峰區域 1 顯著地顯現。即，ESR 的下降程度的鈍化顯著，ESR 的平坦區域變長。另外，若使用導電性高分子液形成導電性高分子的電解質層，則峰區域 1 顯著地顯現。另外，峰區域 1 在不併用電解液的固體電解電容器中顯著地顯現。

【0086】 接著，自共振頻率前的電容性區域中的陰極箔的阻抗的大小 $1/(2\pi fC_p)$ [$|Z_p|$] 於對數曲線圖中與頻率成比例地下降。而且，若電阻 $R_p > |Z_p|$ ，則可增大因峰區域 1 的產生而鈍化的 ESR 的下降程度。即，可消除峰區域 1。而且，可整體地降低至自共振頻率為止的 ESR。

【0087】 阻抗的大小為 $|Z_p| = 1/(2\pi f C_p)$ ，若增大陰極箔的箔電容 C_p ，則表示阻抗的大小與頻率的關係的對數曲線圖向減小阻抗的大小整體的方向平行移動，成為電阻 $R_p > |Z_p|$ 的頻率變低。於 100 kHz 的頻率下，若為 $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 以上，則由與電阻 R_p 並聯的陰極箔的箔電容 C_p 帶來的 ESR 減低效果顯著顯現。

[實施例]

【0088】 以下，基於實施例更詳細地說明固體電解電容器。再者，本發明並不限定於下述實施例。

【0089】 （實施例 1 至實施例 5）

如以下般製作實施例 1 至實施例 5、比較例 1 以及參考例 1 及參考例 2 的固體電解電容器。

【0090】 陽極箔設為呈長條延伸、且具有 $110 \mu\text{m}$ 的厚度的帶狀鋁箔。陽極箔藉由交流蝕刻而被擴面化。於陽極箔的擴面層的形成中，於包含鹽酸的水溶液中向鋁箔流通交流電流，藉此形成海綿狀的蝕刻坑。關於陽極體，藉由化學轉化處理而於箔的表面形成電介質皮膜。

【0091】 陰極箔設為呈長條延伸、且具有 $50 \mu\text{m}$ 的厚度的帶狀鋁箔。為了於陰極箔中亦產生與各固體電解電容器對應的 $10 \mu\text{F}/\text{cm}^2 \sim 250 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 的箔電容 C_p ，而形成蝕刻層，並且於蝕刻層的凹凸面形成電介質皮膜。藉由在包含鹽酸的水溶液中向鋁箔流通交流電流，而形成包含海綿狀的蝕刻坑的蝕刻層。於各陰極箔積層碳化鈦 TiC 作為導電層。TiC 藉由真空電弧蒸鍍法於陰極箔上以 110 nm

的厚度積層。另外，以於坑 21 的深部產生未接觸區域 22 的方式積層 TiC。

【0092】 於對陰極箔的交流蝕刻處理中，在以鹽酸為主要電解質的酸性水溶液中浸漬陰極箔，使鋁箔的兩面擴面化。繼而，於對陰極箔的化學轉化處理中，在利用磷酸水溶液去除交流蝕刻處理時附著的氯後，在磷酸二氫銨的水溶液內施加與電介質皮膜的厚度對應的電壓。箔電容 C_p 是以如下方式獲得：以理論式 $C_p = \epsilon S/d$ 為基礎，反覆進行蝕刻層的擴面倍率與電介質皮膜的厚度的調整，以達到所期望的值。

【0093】 將隔板夾在中間，使陽極體與陰極體的帶朝向一致，使兩電極體重合，以帶長度方向呈圓形的方式捲繞，製成捲繞體。於實施例 1 至實施例 5 及比較例 1 中，隔板設為馬尼拉麻系。於參考例 1 及參考例 2 中，隔板設為特殊尼龍纖維。將製作的捲繞體於液溫為 90℃ 的磷酸二氫銨水溶液內，通入電流密度為 2.5 mA/cm² 的電流，使其達到 56 V 的化學轉化電壓後，保持 15 分鐘。

【0094】 藉由在實施例 1 至實施例 5 以及比較例 1 的捲繞體中含浸導電性高分子液而使導電性高分子附著。導電性高分子液於水中分散有摻雜了聚苯乙烯磺酸 (polystyrene sulfonic acid, PSS) 的聚(3,4-伸乙基二氧噻吩) (PEDOT/PSS)。PEDOT/PSS 以相對於導電性高分子液整體而為 1.2 wt% 的比例添加。於導電性高分子液中，以相對於導電性高分子液整體而為 10 wt% 的比例添加乙二醇。於室溫及減壓環境中，使導電性高分子液含浸於捲繞體中 5 分鐘。

第26頁，共 38 頁(發明說明書)

含浸步驟共計進行兩次。藉由在各含浸步驟後在 150°C 的溫度環境下靜置 30 分鐘而使捲繞體乾燥。

【0095】 於參考例 1 及參考例 2 的捲繞體中藉由化學聚合而生成並附著導電性高分子。將捲繞體浸漬於添加有 3,4-伸乙基二氧噻吩的單體及作為釋放摻雜劑的氧化劑的對甲苯磺酸鐵（III）的混合液中，使其進行聚合反應。聚合溫度為 150°C，聚合時間為 30 分鐘。

【0096】 於實施例 1 至實施例 5 及比較例 1 中，對附著有導電性高分子的捲繞體進一步含浸電解液。電解液是對乙二醇添加壬二酸銨來製備。參考例 1 及參考例 2 的固體電解電容器不併用電解液。

【0097】 所製作的各電容器元件收容於圓筒殼體中，利用封口體密封圓筒殼體的開口。對各固體電解電容器施加電壓，實施老化處理。藉此，作為實施例 1 至實施例 5 以及比較例 1，製作額定電壓為 35 WV、額定電容為 56 μ F、直徑 6.3 mm 及高度 6.1 mm 的固體電解電容器。另外，作為參考例 1 及參考例 2，製作額定電壓為 25 WV、額定電容為 47 μ F 的固體電解電容器。

【0098】 （ESR 測定）

測定實施例 1 至實施例 5、比較例 1 以及參考例 1 及參考例 2 的 ESR。ESR 是將 LCR 儀的端子連接於陽極體與陰極體，作為測定條件，將周圍溫度設為 20°C、測定頻率設為 100 kHz 來進行測定。將測定結果示於以下的表 1 中。將 ESR 的測定結果與各陰

第27頁，共 38 頁(發明說明書)

138511.tif

極箔的箔電容一起示於下表 1 中。再者，自陰極箔切出兩片規定面積的試驗片，使該兩片試驗片相向，浸漬於玻璃製的測定槽內的靜電電容測定液中，並使用靜電電容計進行測量，將所獲得的值的 2 倍值作為各陰極箔的箔電容。規定面積設為 1 cm²，靜電電容測定液設為 30℃ 的己二酸銨水溶液，靜電電容計設為 LCR 儀，作為測定條件，將交流振幅設為 0.5 V_{ms}、測定頻率設為 120 Hz。

【0099】 （表 1）

	導電層	導電性高分子 附著態樣	電解液	陰極箔 箔電容 [μF/cm ²]	100 kHz ESR[Ω]
實施例 1	TiC	導電性高分子液 含浸	有	250	0.024
實施例 2				150	0.024
實施例 3				50	0.024
實施例 4				40	0.025
實施例 5				20	0.033
比較例 1				10	0.055
參考例 1		化學聚合	無	40	0.017
參考例 2				20	0.017

【0100】 如表 1 所示，與比較例 1 相比，實施例 1 至實施例 5 的固體電解電容器的 ESR 被抑制得低。實施例 1 至實施例 5 的固體電解電容器中，使陰極箔的箔電容為 20 μF/cm² 以上。特別是若陰極箔的箔電容為 40 μF/cm² 以上且 250 μF/cm² 以下，則 ESR 下降至最低限度。另外，若將實施例與參考例進行對比，則確認到於使用導電性高分子液使導電性高分子附著的固體電解電容器中，由將陰極箔的箔電容設為 20 μF/cm² 以上而帶來的 ESR 減低效果顯著。

【0101】 （實施例 6 及實施例 7）

如以下般製作實施例 6 及實施例 7 的固體電解電容器。實施例 6 及實施例 7 於未併用電解液的方面與實施例 1 至實施例 5 不同。除了未併用電解液的方面以外，實施例 6 及實施例 7 的固體電解電容器與實施例 1 為相同的結構、相同的組成，於相同的製法及相同的條件下製作而成。實施例 6 的陰極箔的箔電容設為 $150 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ，實施例 7 的箔電容設為 $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 。

【0102】 （ESR 測定）

測定實施例 6 及實施例 7 的 ESR。ESR 的測定方法及測定條件與實施例 1 相同。將 ESR 的測定結果與各陰極箔的箔電容一起示於下表 2 中。

【0103】 （表 2）

	導電層	導電性高分子 附著態樣	電解液	陰極箔 箔電容 [$\mu\text{F}/\text{cm}^2$]	100 kHz ESR[Ω]
實施例 6	TiC	導電性高分子液 含浸	無	150	0.037
實施例 7				20	0.069

【0104】 如表 2 所示，於沒有電解液的實施例 6 至實施例 7 的固體電解電容器中，亦確認到藉由使陰極箔的箔電容於 $20\ \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 以上的範圍內增加，ESR 向下降的方向變化。另外，如表 1 及表 2 所示，確認到若併用電解液，則 ESR 整體變低。

【0105】 （ESR 與頻率的關係）

一邊使測定頻率於 100 Hz 至 1000 kHz 的範圍內變化，一邊測量陰極箔的箔電容為 $150\ \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 的實施例 2 的固體電解電容器、以及陰極箔的箔電容為 $20\ \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 的實施例 5 的固體電解電容器的 ESR。將測定結果示於圖 3 中。圖 3 是表示陰極體包括 TiC 的導電層、利用導電性高分子液使導電性高分子附著且併用電解液、並且陰極箔的箔電容為 $150\ \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 或 $20\ \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 的固體電解電容器的頻率與 ESR 的關係的對數曲線圖。

【0106】 於圖 3 中，箔電容 C_p 為 $20[\mu\text{F}/\text{cm}^2]$ 的實施例 5 用對數曲線 G1 表示，箔電容 C_p 為 $150[\mu\text{F}/\text{cm}^2]$ 的實施例 2 用對數曲線 G2 表示。

【0107】 如圖 3 所示，於包含 1 kHz 以上且 100 kHz 的範圍內產生峰區域 1。關於該峰區域 1，較對數曲線 G1 而言，於對數曲線

G2 中膨脹被消除。即，可確認到陰極箔的箔電容 C_p 越大，峰區域 1 越被消除，ESR 越減少。

【0108】 另外，可確認到，於由陰極箔的箔電容 C_p 產生的阻抗的大小 $1/(2\pi f C_p)$ [$|Z_p|$] 在對數曲線圖中成為電阻 $R_p > |Z_p|$ 的頻帶中，ESR 以仿照阻抗的大小的變化的方式變化。因此，可確認到由於峰區域 1 的產生而鈍化的 ESR 的下降程度仿照阻抗的大小而大幅恢復。即，可確認到消除峰區域 1 的傾向。

【0109】 而且，阻抗的大小為 $|Z_p| = 1/(2\pi f C_p)$ ，若增大陰極箔的箔電容 C_p ，則成為電阻 $R_p > |Z_p|$ 的頻率變低。於 100 kHz 的頻率下，若為 $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 以上，則可確認到由與電阻 R_p 並聯的陰極箔的箔電容 C_p 帶來的 ESR 減低效果顯著顯現。

【0110】 （實施例 8 至實施例 12）

如以下般製作實施例 8 至實施例 12 以及比較例 2 的固體電解電容器。實施例 1 至實施例 5 是於陰極箔上積層包含碳化鈦 TiC 的導電層，相對於此，實施例 8 至實施例 12 以及比較例 2 的不同方面在於，於陰極箔積層導電層中包含氮化鈦 TiN 的導電層。除了導電層中所含的無機化合物的種類以外，實施例 8 至實施例 12 的固體電解電容器與實施例 1 至實施例 5 為相同的結構、相同的組成，於相同的製法及相同的條件下製作而成。

【0111】 實施例 8 的陰極箔的箔電容設為 $250 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ，實施例 9 的陰極箔的箔電容設為 $150 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ，實施例 10 的陰極箔的箔電容設為 $50 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ，實施例 11 的陰極箔的箔電容設為 $40 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ，實

第31頁，共 38 頁(發明說明書)

138511.tif

施例 12 的陰極箔的箔電容設為 20 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 。另外，比較例 2 的陰極箔的箔電容設為 10 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 。

【0112】（ESR 測定）

測定實施例 8 至實施例 12 以及比較例 2 的 ESR。ESR 的測定方法及測定條件與實施例 1 相同。將 ESR 的測定結果與各陰極箔的箔電容一起示於下表 3 中。另外，如圖 4 所示，基於表 3，導電層分為 TiC 系列與 TiN 系列，製成橫軸為陰極箔箔電容、縱軸為 ESR 的圖表。圖 4 中，空心圓標記的繪圖是 TiC 系列，實心圓標記的繪圖是 TiN 系列。

【0113】（表 3）

	導電層	導電性高分子 附著態樣	電解液	陰極箔 箔電容 [$\mu\text{F}/\text{cm}^2$]	100 kHz ESR[Ω]
實施例 1	TiC	導電性高分子液 含浸	有	250	0.024
實施例 2				150	0.024
實施例 3				50	0.024
實施例 4				40	0.025
實施例 5				20	0.033
比較例 1				10	0.055
實施例 8	TiN	導電性高分子液 含浸	有	250	0.035
實施例 9				150	0.035
實施例 10				50	0.035
實施例 11				40	0.038
實施例 12				20	0.044
比較例 2				10	0.051

【0114】如表 3 所示，確認到即便導電層中所含的無機化合物為 TiN，如實施例 8 至實施例 12 所示，藉由使陰極箔的箔電容於 20 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 以上的範圍內增加，固體電解電容器的 ESR 亦向下降的方向變化。

【0115】 另外，如表 3 及圖 4 所示，確認到導電層中包含 TiC 的實施例 1 至實施例 5 以及比較例 1 的系列與導電層中包含 TiN 的實施例 8 至實施例 12 以及比較例 2 的系列相比，若陰極箔的箔電容小於 $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ，則 ESR 高，但若陰極箔的箔電容為 $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 以上，則 ESR 急劇下降，較 TiN 系列而言良化。藉此，確認到若導電層中包含 TiC 且陰極箔的箔電容為 $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 以上，則固體電解電容器的 ESR 尤其下降。

【0116】 （實施例 13 至實施例 37）

製作實施例 13 至實施例 37 以及比較例 3 至比較例 7 的固體電解電容器。實施例 13 至實施例 37 以及比較例 3 至比較例 7 的電解液的溶媒與實施例 1 至實施例 5 以及比較例 1 的系列不同。實施例 1 至實施例 5 以及比較例 1 中，電解液的溶媒全部使用乙二醇。

【0117】 相對於此，實施例 13 至實施例 17 以及比較例 3 中，溶媒由 25 wt% 的乙二醇及 75 wt% 的 γ -丁內酯組成。實施例 18 至實施例 22 以及比較例 4 中，溶媒由 10 wt% 的乙二醇及 90 wt% 的 γ -丁內酯組成。實施例 23 至實施例 27 以及比較例 5 中，電解液全部使用 γ -丁內酯。實施例 28 至實施例 32 以及比較例 6 中，溶媒由 50 wt% 的 γ -丁內酯及 50 wt% 的環丁砜組成。實施例 33 至實施例 37 以及比較例 7 中，電解液的溶媒全部使用環丁砜。

【0118】 實施例 13 至實施例 17 以及比較例 3 的陰極箔的箔電容不同。實施例 13 的陰極箔的箔電容設為 $250 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ，實施例 14 的

陰極箔的箔電容設為 $150\ \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ，實施例 15 的陰極箔的箔電容設為 $50\ \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ，實施例 16 的陰極箔的箔電容設為 $40\ \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ，實施例 17 的陰極箔的箔電容設為 $20\ \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 。另外，比較例 3 的陰極箔的箔電容設為 $10\ \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 。

【0119】 實施例 18 至實施例 22 以及比較例 4 的陰極箔的箔電容不同。實施例 18 的陰極箔的箔電容設為 $250\ \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ，實施例 19 的陰極箔的箔電容設為 $150\ \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ，實施例 20 的陰極箔的箔電容設為 $50\ \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ，實施例 21 的陰極箔的箔電容設為 $40\ \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ，實施例 22 的陰極箔的箔電容設為 $20\ \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 。另外，比較例 4 的陰極箔的箔電容設為 $10\ \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 。

【0120】 實施例 23 至實施例 27 以及比較例 5 的陰極箔的箔電容不同。實施例 23 的陰極箔的箔電容設為 $250\ \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ，實施例 24 的陰極箔的箔電容設為 $150\ \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ，實施例 25 的陰極箔的箔電容設為 $50\ \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ，實施例 26 的陰極箔的箔電容設為 $40\ \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ，實施例 27 的陰極箔的箔電容設為 $20\ \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 。另外，比較例 5 的陰極箔的箔電容設為 $10\ \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 。

【0121】 實施例 28 至實施例 32 以及比較例 6 的陰極箔的箔電容不同。實施例 28 的陰極箔的箔電容設為 $250\ \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ，實施例 29 的陰極箔的箔電容設為 $150\ \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ，實施例 30 的陰極箔的箔電容設為 $50\ \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ，實施例 31 的陰極箔的箔電容設為 $40\ \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ，實施例 32 的陰極箔的箔電容設為 $20\ \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 。另外，比較例 6 的陰極箔的箔電容設為 $10\ \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 。

【0122】 實施例 33 至實施例 37 以及比較例 7 的陰極箔的箔電容不同。實施例 33 的陰極箔的箔電容設為 $250\text{ }\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ，實施例 34 的陰極箔的箔電容設為 $150\text{ }\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ，實施例 35 的陰極箔的箔電容設為 $50\text{ }\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ，實施例 36 的陰極箔的箔電容設為 $40\text{ }\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ，實施例 37 的陰極箔的箔電容設為 $20\text{ }\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 。另外，比較例 7 的陰極箔的箔電容設為 $10\text{ }\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 。

【0123】 除了電解液的溶媒的種類以外，實施例 13 至實施例 37 以及比較例 3 至比較例 7 的固體電解電容器與實施例 1 為相同的結構、相同的組成，於相同的製法及相同的條件下製作而成。

【0124】 （ESR 測定）

測定實施例 13 至實施例 37 以及比較例 3 至比較例 7 的 ESR。ESR 的測定方法及測定條件與實施例 1 相同。將 ESR 的測定結果與各陰極箔的箔電容一起示於下表 4 至表 8 中。表中，EG 為乙二醇，BL 為 γ -丁內酯，TMS 為環丁砜。表中，溶媒種類之後的括號內的數值為在溶媒中所佔的重量百分比濃度。

【0125】 （表 4）

	導電層	導電性高分子 附著態樣	電解液的 溶媒	陰極箔 箔電容 [$\mu\text{F}/\text{cm}^2$]	100 kHz ESR[Ω]
實施例 13	TiC	導電性高分子液 含浸	EG（25） BL（75）	250	0.024
實施例 14				150	0.024
實施例 15				50	0.024
實施例 16				40	0.025
實施例 17				20	0.033
比較例 3				10	0.055

【0126】（表 5）

	導電層	導電性高分子 附著態樣	電解液的 溶媒	陰極箔 箔電容 [μF/cm ²]	100 kHz ESR[Ω]
實施例 18	TiC	導電性高分子液 含浸	EG（10） BL（90）	250	0.026
實施例 19				150	0.026
實施例 20				50	0.026
實施例 21				40	0.027
實施例 22				20	0.035
比較例 4				10	0.059

【0127】（表 6）

	導電層	導電性高分子 附著態樣	電解液的 溶媒	陰極箔 箔電容 [μF/cm ²]	100 kHz ESR[Ω]
實施例 23	TiC	導電性高分子液 含浸	BL （100）	250	0.029
實施例 24				150	0.029
實施例 25				50	0.029
實施例 26				40	0.031
實施例 27				20	0.040
比較例 5				10	0.067

【0128】（表 7）

	導電層	導電性高分子 附著態樣	電解液的 溶媒	陰極箔 箔電容 [μF/cm ²]	100 kHz ESR[Ω]
實施例 28	TiC	導電性高分子液 含浸	BL（50） TMS （50）	250	0.028
實施例 29				150	0.028
實施例 30				50	0.028
實施例 31				40	0.029
實施例 32				20	0.038
比較例 6				10	0.064

【0129】 （表 8）

	導電層	導電性高分子 附著態樣	電解液的 溶媒	陰極箔 箔電容 [$\mu\text{F}/\text{cm}^2$]	100 kHz ESR[Ω]
實施例 33	TiC	導電性高分子液 含浸	TMS (100)	250	0.029
實施例 34				150	0.029
實施例 35				50	0.031
實施例 36				40	0.036
實施例 37				20	0.044
比較例 7				10	0.064

【0130】 如上表 1 及表 4 所示，於實施例 1 至實施例 5 以及實施例 13 至實施例 17 中，在陰極箔的箔電容為 $20\ \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 時，固體電解電容器的 ESR 為 $0.033\ \Omega$ ，若陰極箔的箔電容為 $50\ \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 以上，則固體電解電容器的 ESR 為 $0.024\ \Omega$ 。如上表 1、表 4 至表 8 所示，可知該些 ESR 與實施例 18 至實施例 37 中的相同的陰極箔箔電容相比更低。

【0131】 實施例 1 至實施例 5 以及實施例 13 至實施例 17 中，於電解液的溶媒中包含 25 wt%以上的乙二醇。藉此，確認到若相對於電解液的溶媒整體而包含 25 wt%以上的乙二醇，則 ESR 變得更良好。

【0132】 另外，如表 6 至表 8 所示，若比較實施例 23 至實施例 37，則可知與實施例 23 至實施例 27 以及實施例 33 至實施例 37 相比，實施例 28 至實施例 32 於陰極箔的各箔電容中，ESR 更低。

【0133】 實施例 28 至實施例 32 中，電解液的溶媒由 γ -丁內酯及環丁砜此兩者組成。藉此，確認到相較於僅由 γ -丁內酯組成溶媒

或僅由環丁砜組成溶媒而言，於設為由 γ -丁內酯及環丁砜此兩者組成的溶媒的情況下，固體電解電容器的 ESR 下降。

【符號說明】

【0134】

- 1:峰區域
- 21:坑
- 22:未接觸區域
- 31:導電層區域
- 32:導電性高分子區域
- 33:陰極側電介質皮膜
- G1、G2:對數曲線

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種固體電解電容器，其特徵在於包括：

陽極體，包含閥作用金屬，具有電介質皮膜；

陰極體，包括包含閥作用金屬的陰極箔、以及形成於所述陰極箔上的導電層；以及

電解質層，介隔存在於所述陽極體與所述陰極體之間，包含至少與所述導電層接觸的導電性高分子，

所述陰極箔具有 $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 以上的箔電容。

【請求項2】 如請求項 1 所述的固體電解電容器，其中，所述陰極箔具有：

蝕刻層，包含蝕刻坑；以及

電介質皮膜，形成於箔表面。

【請求項3】 如請求項 2 所述的固體電解電容器，其中，

於所述蝕刻坑的一部分或全部的深部具有未接觸所述導電層的區域。

【請求項4】 如請求項 3 所述的固體電解電容器，其中，

所述導電層是至少與所述陰極箔接觸的蒸鍍層。

【請求項5】 如請求項 1 至 4 中任一項所述的固體電解電容器，其中，

所述導電層包含碳化鈦。

【請求項6】 如請求項 1 至 4 中任一項所述的固體電解電容器，其中，

所述電解質層是使所述導電性高分子的溶液或分散液內的所述導電性高分子附著而形成。

【請求項7】 如請求項 1 至 4 中任一項所述的固體電解電容器，其中，

所述陰極箔具有 $250 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 以下的箔電容。

【請求項8】 如請求項 1 至 4 中任一項所述的固體電解電容器，其中，

所述電解質層包含電解液。

【請求項9】 如請求項 8 所述的固體電解電容器，其中，

所述電解液相對於所述電解液的溶媒整體而包含 25 wt% 以上的乙二醇。

【請求項10】 如請求項 8 所述的固體電解電容器，其中，

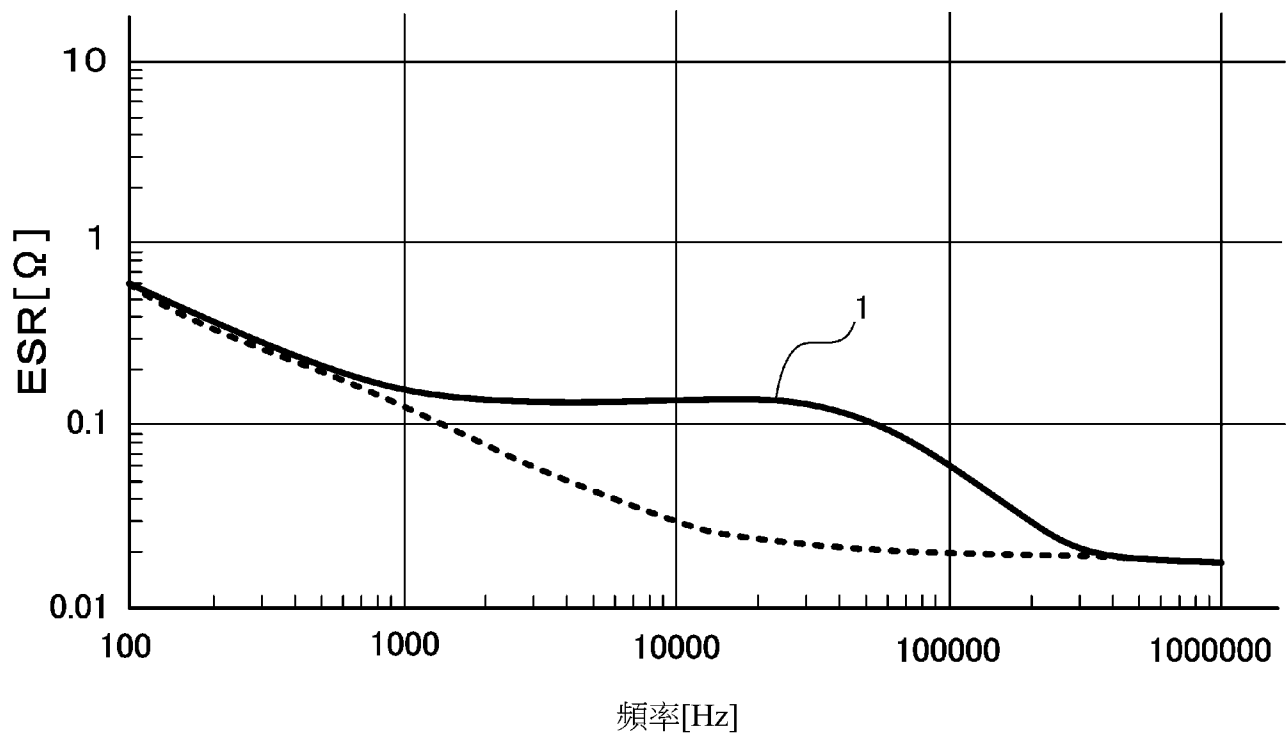
所述電解液中溶媒由 γ -丁內酯及環丁砜此兩者組成。

【請求項11】 一種固體電解電容器的製造方法，其特徵在於包括：

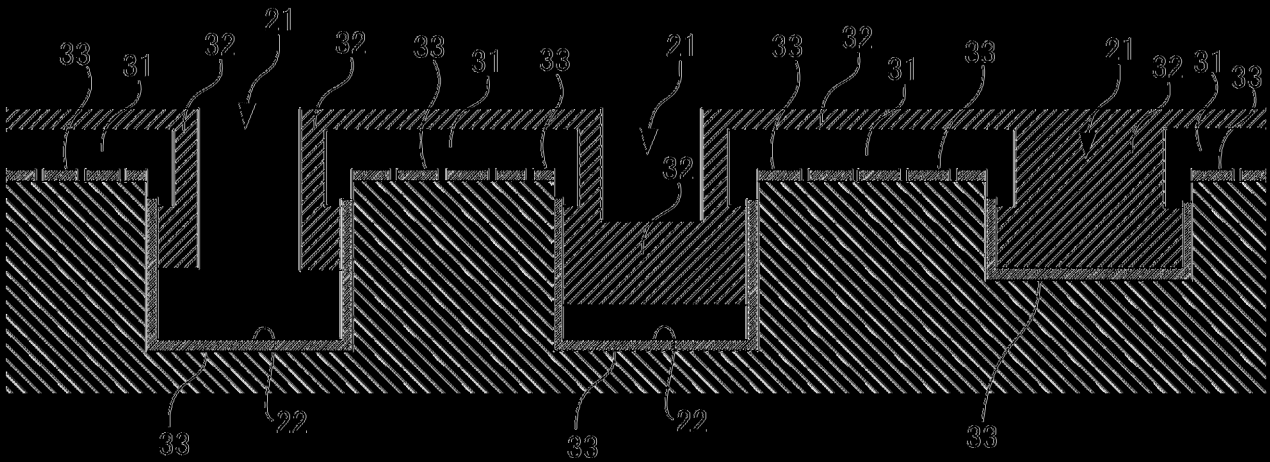
陰極體形成步驟，於包含閥作用金屬且箔電容為 $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 以上的陰極箔上形成導電層而形成陰極體；以及

電解質層形成步驟，於具有電介質皮膜的陽極體與所述陰極體之間形成包含至少與所述導電層接觸的導電性高分子的電解質層。

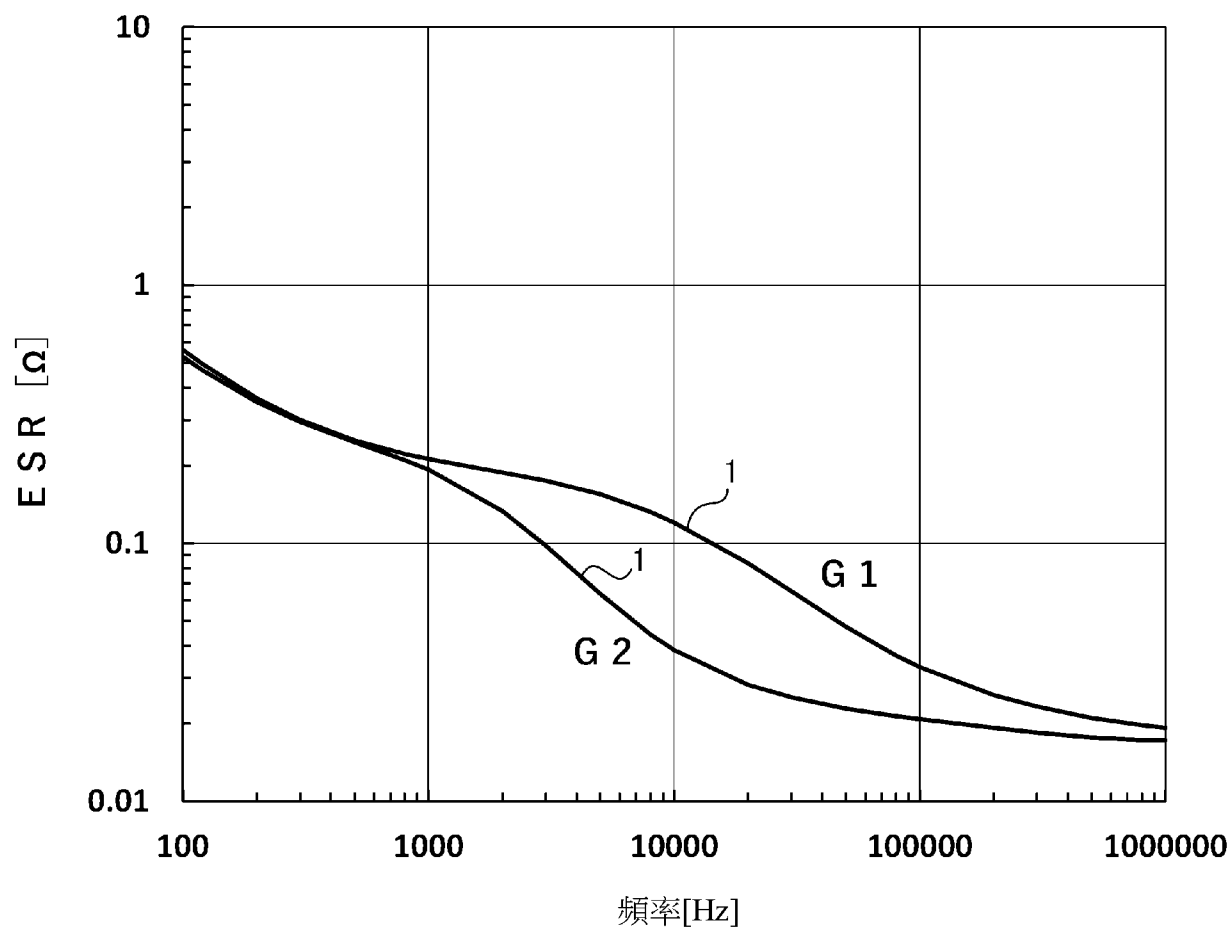
【發明圖式】



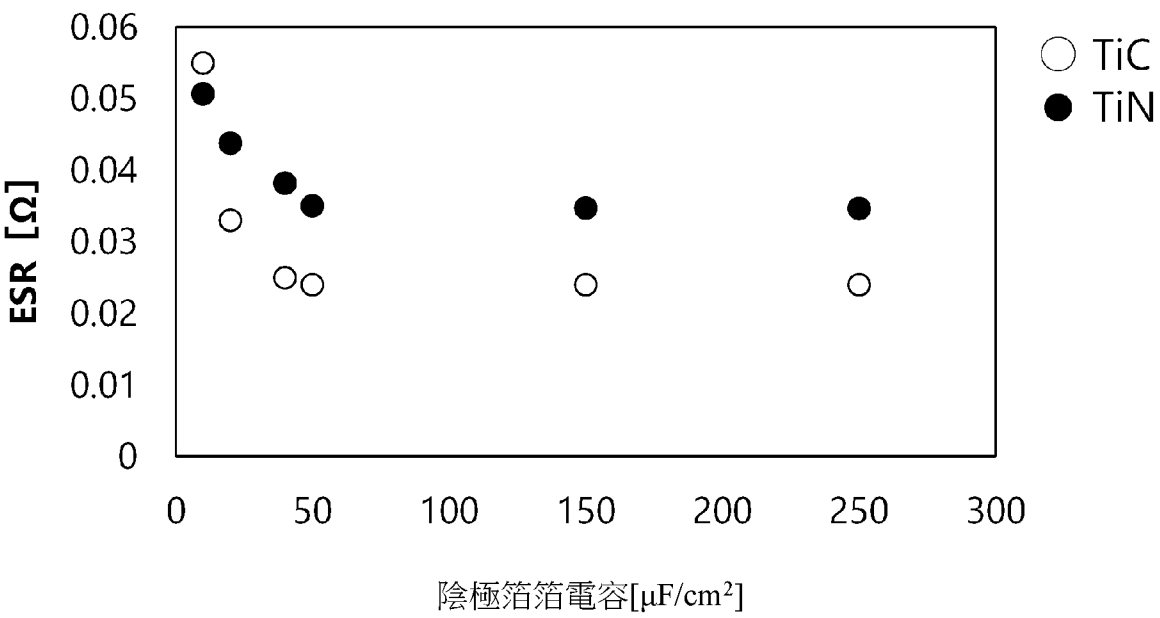
【圖1】



[(圖2)]



【圖3】



【圖4】