



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119923703 A

(43) 申请公布日 2025. 05. 02

(21) 申请号 202380068500.6

(22) 申请日 2023.09.08

(30) 优先权数据

2022-158874 2022.09.30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.03.25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/032913 2023.09.08

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/070604 JA 2024.04.04

(71) 申请人 日本贵弥功株式会社

地址 日本东京品川区大崎五丁目6番4号

(72) 发明人 井上涉 村越和

(74) 专利代理机构 华进联合专利商标代理有限公司 44224

专利代理师 黎艳

(51) Int.Cl.

H01G 9/00 (2006.01)

H01G 9/02 (2006.01)

H01G 9/028 (2006.01)

H01G 9/145 (2006.01)

H01G 9/15 (2006.01)

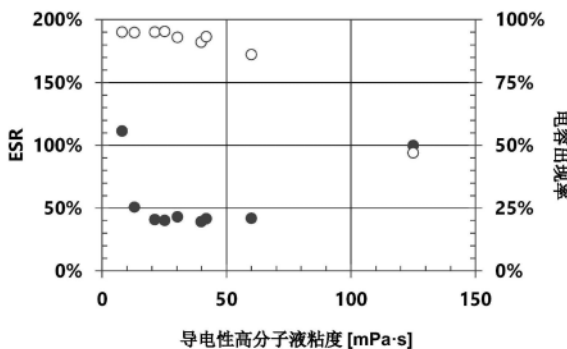
权利要求书1页 说明书14页 附图5页

(54) 发明名称

固体电解电容器及制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种提高固体电解电容器的电容出现率的制造方法及提高了电容出现率的固体电解电容器。将形成有电介质皮膜的阳极箔与阴极箔相向地卷绕而成的卷绕体1利用疏水性的粘着带2缠绕。导电性高分子是使用分散或溶解所述导电性高分子且粘度为10mPa·s以上且60mPa·s以下的导电性高分子液而形成。即,通过将利用粘着带2缠绕的卷绕体1浸渍于粘度为10mPa·s以上且60mPa·s以下的导电性高分子液中而使导电性高分子附着于卷绕体1内。



1. 一种固体电解电容器的制造方法,其特征在于,包括:
卷绕工序,使形成有电介质皮膜的阳极箔与阴极箔相向地卷绕而形成卷绕体;
缠绕工序,利用疏水性的粘着带缠绕所述卷绕体的周面;以及
固体电解质形成工序,通过将利用所述粘着带缠绕的所述卷绕体浸渍于分散或溶解有导电性高分子的导电性高分子液中,而使所述导电性高分子附着于所述卷绕体内,
在所述固体电解质形成工序中,将所述卷绕体浸渍于粘度为 $10\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上且 $60\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下的所述导电性高分子液中。
2. 根据权利要求1所述的固体电解电容器的制造方法,其特征在于,
所述导电性高分子液包含水作为溶媒。
3. 根据权利要求1或2所述的固体电解电容器的制造方法,其特征在于,
在所述卷绕工序中,使透气阻力度为 $5.5[\text{s}/100\text{mL}]$ 以下的隔板介隔存在于所述阳极箔与所述阴极箔之间并进行卷绕。
4. 根据权利要求1或2所述的固体电解电容器的制造方法,其特征在于,
平坦部与圆棒部及引出线一连串地连接而成的引线端子通过所述平坦部而与所述阳极箔及所述阴极箔连接,使所述圆棒部自所述卷绕体的一端面伸出,并引出所述引出线,
在所述固体电解质形成工序中,将所述卷绕体在所述导电性高分子液中浸渍至少所述卷绕体的一端面的高度以上。
5. 根据权利要求1所述的固体电解电容器的制造方法,其特征在于,
所述导电性高分子液还包含高沸点溶媒。
6. 根据权利要求1所述的固体电解电容器的制造方法,其特征在于,
还包括将电解液含浸于所述卷绕体中的电解液含浸工序。
7. 一种固体电解电容器,其特征在于,包括:
卷绕体,使形成有电介质皮膜的阳极箔与阴极箔相向地卷绕而成;
粘着带,为疏水性,并缠绕所述卷绕体的周面;以及
导电性高分子,至少附着于所述电介质皮膜,
所述导电性高分子是使用分散或溶解所述导电性高分子且粘度为 $10\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上且 $60\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下的导电性高分子液而形成。
8. 根据权利要求7所述的固体电解电容器,其特征在于,
包括在所述卷绕体内介隔存在于所述阳极箔与所述阴极箔之间且透气阻力度为 $5.5[\text{s}/100\text{mL}]$ 以下的隔板。
9. 根据权利要求7所述的固体电解电容器,其特征在于,
包括引线端子,所述引线端子由平坦部与圆棒部及引出线一连串地连接而成,通过所述平坦部而与所述阳极箔及所述阴极箔连接,使所述圆棒部自所述卷绕体的一端面伸出,并引出所述引出线,
所述导电性高分子附着于所述卷绕体的一端面的高度以上。
10. 根据权利要求7所述的固体电解电容器,其特征在于,还包括含浸于所述卷绕体中的电解液。

固体电解电容器及制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种包含导电性高分子作为电解质的卷绕形的固体电解电容器及制造方法。

背景技术

[0002] 电解电容器包括如钽或铝等那样的阀作用金属作为阳极箔及阴极箔。阳极箔通过将阀作用金属制成烧结体或蚀刻箔等形状而被扩面化,在被扩面化后的表面具有电介质皮膜。在阳极箔与阴极箔之间介隔存在电解质。电解质与阳极箔的凹凸面密接,作为真正的阴极发挥功能。

[0003] 作为电解电容器的形态,已知有卷绕形。卷绕形的电解电容器包括包含阳极箔、阴极箔及隔板的卷绕体。阳极箔及阴极箔是带状的箔体。阴极箔与阳极箔隔着隔板相向。而且,以使带宽度方向与卷轴一致、带长度方向弯曲的方式卷绕。在卷绕体的外周缠着带状的粘着带,以卷绕体不解开的方式缠绕(例如参照专利文献1)。

[0004] 近年来,在卷绕体内填充有导电性高分子作为电解质的固体电解电容器迅速普及。导电性高分子由具有 π 共轭双键的单体衍生。导电性高分子例如是与电介质皮膜的密接性优异的聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)(poly(3,4-ethylenedioxythiophene), PEDOT)。导电性高分子中,在化学氧化聚合或电解氧化聚合时使用有机磺酸等聚阴离子作为掺杂剂,显现出高导电性。

[0005] 固体电解电容器除了为低等效串联电阻以外,也具有如下优点:不用担心因电解液经时地向外部蒸发挥发而迎来干燥,寿命长。不过,为了赋予电介质皮膜的缺陷部修复作用,减少固体电解电容器的漏电流,也普及了并用导电性高分子及电解液的所谓混合型固体电解电容器(例如参照专利文献2)。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本专利特开平1-201911号公报

[0009] 专利文献2:日本专利特开2006-114540号公报

发明内容

[0010] 发明所要解决的问题

[0011] 导电性高分子通过将卷绕体浸渍于导电性高分子液中而使其附着于卷绕体内。导电性高分子液是以水为主要的溶媒并使导电性高分子分散或溶解于所述水中而制备的分散液或溶液。含浸导电性高分子液的方法与将卷绕体浸渍于聚合液中而使其进行聚合反应的电解聚合及氧化聚合相比,不会使卷绕体暴露于高热,且在卷绕体中不会残留杂质。

[0012] 然而,为了缠绕卷绕体的外周而使用的粘着带在固体电解电容器的制造过程中使用水的情况多,因此具有聚丙烯等疏水性的基材。疏水性的粘着带弹出导电性高分子液,妨碍导电性高分子液向卷绕体内部的渗透。因此,有进一步改善导电性高分子与电介质皮膜

的密接性并改善例如提高固体电解电容器的静电电容等特性的余地。

[0013] 本发明是为了解决所述课题而提出者,其目的在于提供一种提高固体电解电容器的电容出现率的制造方法以及提高了电容出现率的固体电解电容器。

[0014] 解决问题的技术手段

[0015] 为了解决所述课题,本实施方式的固体电解电容器的制造方法包括:卷绕工序,使形成有电介质皮膜的阳极箔与阴极箔相向地卷绕而形成卷绕体;缠绕工序,利用疏水性的粘着带缠绕所述卷绕体的周面;以及固体电解质形成工序,通过将利用所述粘着带缠绕的所述卷绕体浸渍于分散或溶解有导电性高分子的导电性高分子液中,而使所述导电性高分子附着于所述卷绕体内,在所述固体电解质形成工序中,将所述卷绕体浸渍于粘度为 $10\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上且 $60\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下的所述导电性高分子液中。

[0016] 另外,为了解决所述课题,本实施方式的固体电解电容器包括:卷绕体,使形成有电介质皮膜的阳极箔与阴极箔相向地卷绕而成;粘着带,为疏水性,并缠绕所述卷绕体的周面;以及导电性高分子,至少附着于所述电介质皮膜,所述导电性高分子是使用分散或溶解所述导电性高分子且粘度为 $10\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上且 $60\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下的导电性高分子液而形成。

[0017] 所述导电性高分子可使所述导电性高分子液含浸并附着于所述卷绕体中。所述导电性高分子液可包含水作为溶媒。所述导电性高分子可使用包含水作为溶媒的所述导电性高分子液而形成。所述导电性高分子液可还包含高沸点溶媒。

[0018] 在所述卷绕工序中,可使透气阻力度为 $5.5[\text{s}/100\text{mL}]$ 以下的隔板介隔存在于所述阳极箔与所述阴极箔之间并进行卷绕。可包括在所述卷绕体内介隔存在于所述阳极箔与所述阴极箔之间且透气阻力度为 $5.5[\text{s}/100\text{mL}]$ 以下的隔板。

[0019] 可为,平坦部与圆棒部及引出线一连串地连接而成的引线端子通过所述平坦部而与所述阳极箔及所述阴极箔连接,使所述圆棒部自所述卷绕体的一端面伸出,并引出所述引出线,在所述固体电解质形成工序中,将所述卷绕体在所述导电性高分子液中浸渍至少所述卷绕体的一端面的高度以上。

[0020] 可包括引线端子,所述引线端子由平坦部与圆棒部及引出线一连串地连接而成,通过所述平坦部而与所述阳极箔及所述阴极箔连接,使所述圆棒部自所述卷绕体的一端面伸出,并引出所述引出线,所述导电性高分子附着于所述卷绕体的一端面的高度以上。

[0021] 发明的效果

[0022] 根据本发明,固体电解电容器的电容出现率提高。

附图说明

[0023] [图1]是本实施方式的固体电解电容器的示意图。

[0024] [图2]是本实施方式的固体电解电容器所包括的引线端子与电极箔连接的状态的示意图。

[0025] [图3]是表示导电性高分子液的液面位置或导电性高分子的附着位置的示意图。

[0026] [图4]是表示ESR及电容出现率与导电性高分子液的粘度的关系的图表。

[0027] [图5]是表示导电性高分子液的浸渍液面高度与导电性高分子的附着量的关系的曲线图。

[0028] [图6]是表示导电性高分子液的浸渍液面高度与固体电解电容器的 $\tan\delta$ 的关系的

曲线图。

[0029] [图7]是表示导电性高分子液的浸渍液面高度与固体电解电容器的电容出现率的关系的曲线图。

[0030] [图8]是表示ESR及电容出现率与导电性高分子液的粘度的关系的散布图。

具体实施方式

[0031] 以下,对本发明的实施方式的固体电解电容器及制造方法进行说明。此外,本发明并不限定于以下说明的实施方式。另外,在各图式中,为了容易理解,有时强调示出厚度、尺寸、位置关系、比率、数量或形状等,本发明并不限定于这些强调。

[0032] (整体的结构及制法)

[0033] 固体电解电容器是通过电介质皮膜的介电极化作用而获得静电电容并进行电荷的蓄电及放电的无源元件。所述固体电解电容器包括在表面形成有电介质皮膜的阳极箔及阴极箔。阳极箔与阴极箔相向配置。为了阻止阳极箔与阴极箔的短路,在阳极箔与阴极箔之间介隔存在隔板。

[0034] 导电性高分子附着于阳极箔的电介质皮膜。导电性高分子是固体电解电容器的电解质,以连接于电介质皮膜与阴极体之间的方式配置而产生导电通路,成为真正的阴极。固体电解电容器中可并用电解液。电解液填充电介质皮膜与导电性高分子之间的空隙。

[0035] 图1是固体电解电容器所包括的卷绕体的示意图。固体电解电容器为卷绕形。即,固体电解电容器包括卷绕体1。卷绕体1是将阳极箔、阴极箔及隔板的层叠体以螺旋状多次卷入而成,具有圆筒形状。阳极箔与阴极箔是带状的箔体。以使带宽度方向与卷绕体1的中心轴一致、带长度方向呈圆形的方式进行卷绕。将所述阳极箔、阴极箔及隔板卷绕而形成卷绕体1的工序称为卷绕工序。

[0036] 在卷绕工序之前,在阳极箔及阴极箔分别连接有各引线端子3。引线端子3通过冷焊、超声波熔接或激光熔接等而与阳极箔及阴极箔电连接及机械连接。引线端子3是自卷绕体1一方的导出端面1a突出,将固体电解电容器及安装基板电连接的电导体。

[0037] 在卷绕工序后,在卷绕体1的外周缠着带状的粘着带2。粘着带2至少缠绕带外侧终端,以使卷绕体1不解开。将利用粘着带2缠绕卷绕体1的周面的工序称为缠绕工序。为了实现在固体电解电容器的制造工序中对水分的耐水性,粘着带2具有聚丙烯等疏水性的基材。在所述疏水性的基材上层叠有粘着层,粘着带2为疏水性。

[0038] 所述粘着带2的带宽度方向的宽度与卷绕体1的轴长度为相同长度或大致相同长度。以至少覆盖卷绕体1的带外侧终端的方式,将粘着带2缠在卷绕体1上。另外,以粘着带2的带长度方向的边缘与卷绕体1的导出端面1a及相反端面1b共面或大致共面的方式,将粘着带2缠在卷绕体1上。

[0039] 在卷绕工序之后,转移至固体电解质形成工序。不过,也可在卷绕工序之后不立即转移至固体电解质形成工序,而夹着例如修复由卷绕工序引起的电介质皮膜的损伤的再化学转化处理及其他处理。在固体电解质形成工序中,使导电性高分子附着于卷绕体1内。导电性高分子至少覆盖电介质皮膜的一部分。

[0040] 导电性高分子使用导电性高分子液而形成于卷绕体1内。导电性高分子液是分散或溶解有导电性高分子的分散液或溶液。导电性高分子液的主要的溶媒是水,使导电性高

分子的粉末或粒子分散或溶解于水中。在固体电解质形成工序中,将卷绕体1浸渍于导电性高分子液中,将导电性高分子液含浸于卷绕体1内。卷绕体1可在导电性高分子液中浸渍一次或多次。也可在减压环境下使导电性高分子液含浸于卷绕体1内。

[0041] 在将导电性高分子液含浸于卷绕体1内后,通过干燥而去除导电性高分子液的溶媒。温度环境例如为40°C以上且200°C以下,干燥时间例如为3分钟以上且180分钟以下的范围。干燥工序可重复进行多次。也可在减压环境下进行干燥,例如在5kPa以上且100kPa以下的压力下进行减压。

[0042] 在含浸电解液的情况下,在固体电解质形成工序之后,转移至含浸电解液的含浸工序。对于附着有导电性高分子的卷绕体1,在大气压环境或减压环境下含浸一次或多次的电解液。然后,在固体电解质形成工序之后或电解液含浸工序之后,填充有导电性高分子及电解液此两者的卷绕体1、即电容器元件插入至有底筒状的外装壳体41中,并利用封口构件42进行密封。

[0043] 封口构件42是用于将电容器元件密闭于外装壳体1内的弹性体,具有引线端子3贯通的插入孔43。引线端子3被压入插入孔43,自封口构件42引出。固体电解电容器经过老化工序而制造完成。在老化工序中,对固体电解电容器施加直流电压,修复电介质皮膜层等的缺陷部位。

[0044] 此外,电容器元件也可由层压膜代替外装壳体来被覆。另外,电容器元件也可利用耐热性树脂或绝缘树脂等树脂进行模塑(mold)。也可通过使用浸涂或印刷等方法将所述树脂形成成为薄膜状来对电容器元件进行密封。

[0045] (详细的结构及制法)

[0046] (电极箔)

[0047] 阳极箔是以阀作用金属为材料的长条箔体。阀作用金属为铝、钽、铌、氧化铌、钛、钪、锆、铈、钨、铋及铟等。阴极箔是以与阳极箔相同的阀作用金属、银等其他金属为材料的长条箔体。阴极箔也可将碳层层叠于银层而成的层状箔体。关于纯度,阳极箔理想为99.9%以上,阴极箔理想为99%以上,也可包含硅、铁、铜、镁、锌等。

[0048] 长条箔体可将阀作用金属等拉伸而形成,也可将阀作用金属的粉末烧结而形成。在阳极箔的单面或两面形成有扩面层。扩面层是对箔体实施了蚀刻处理的蚀刻层、将阀作用金属的粉体烧结而成的烧结层、或者在箔体上蒸镀阀作用金属粒子而成的蒸镀层。即,扩面层具有多孔质结构,包含隧道状的坑(pit)、海绵状的坑、或密集粉体或粒子间的空隙。

[0049] 隧道状的蚀刻坑是在箔厚度方向上挖入的孔。所述隧道状的蚀刻坑典型来说通过在盐酸等存在卤素离子的酸性水溶液中流通直流电流而形成。隧道状的蚀刻坑进而通过在硝酸等酸性水溶液中流通直流电流而扩径。通过海绵状的蚀刻坑,扩面层成为由细小的空隙连成空间状而扩大的海绵状的层。所述海绵状的蚀刻坑通过在盐酸等存在卤素离子的酸性水溶液中流通交流电流而形成。

[0050] 烧结层通过如下方式制作而成:利用粉碎法、雾化法、旋喷熔炼法(Melt Spinning Method)、旋转圆盘法、旋转电极法等获得与箔体为同种或异种的阀作用金属的粉末,利用粘合剂或溶剂进行膏化,涂布于箔体并使其干燥,在真空或还原环境等下进行加热烧结。雾化法可为水雾化法、气体雾化法、水气体雾化法中的任一种。蒸镀层例如通过电阻加热式蒸镀法或电子束加热式蒸镀法制作而成。所述蒸镀层通过利用电阻热或电子束能量对与箔体

为同种或异种的阀作用金属进行加热并使其蒸发,使阀作用金属粒子的蒸气堆积于箔体的表面而成膜。

[0051] 电介质皮膜形成于扩面层的凹凸表面。电介质皮膜典型来说为形成于扩面层的凹凸表面的氧化皮膜,如果阳极箔为铝制,则是使扩面层的凹凸表面氧化的氧化铝层。在形成电介质皮膜的化学转化处理中,在化学转化液中对阳极箔以所期望的耐电压为目标施加电压。化学转化液是不存在卤素离子的溶液,例如是磷酸二氢铵等磷酸系的化学转化液、硼酸铵等硼酸系的化学转化液、己二酸铵等己二酸系的化学转化液。

[0052] 关于阴极箔,视需要也与阳极箔同样地形成扩面层。也可使用无扩面层的平面箔作为阴极箔。阴极箔也可与阳极箔同样地形成电介质皮膜。也可具有自然氧化皮膜或通过化学转化处理形成的薄的氧化皮膜(1V~10V左右)作为电介质皮膜。自然氧化皮膜通过阴极箔与空气中的氧反应而形成。

[0053] 此外,对于阴极箔,也可在箔表面层叠导电层。导电层例如是包含钛、锆、钽或铌等金属氮化物、金属碳化物、金属碳氮化物或碳的层。金属氮化物、金属碳化物、金属碳氮化物及碳通过蒸镀法或浆料涂布法等形成。

[0054] (引线端子)

[0055] 图2是引线端子3的示意图。引线端子3贯通封口构件4而被引出,由引出线31、圆棒部32及平坦部33一连串地排列而构成。封口构件42是用于将电容器元件密闭于外装壳体内的弹性体,具有引线端子3贯通的插入孔43。引出线31是较封口构件42来说更向外部延伸且将固体电解电容器与安装基板电连接的电线。所述引出线31通常是被称为铜包钢(Copper-Clad Steel,CP)线的铜被覆钢线,在表面实施铅或锡等焊锡镀敷。

[0056] 圆棒部32典型来说为铝制,是大致圆柱形状的圆棒。其中,圆棒部32的剖面形状不限于正圆,也可为椭圆,也可为三角形或四边形等多边形形状,也可为其他形状。引出线31与圆棒部32通过电弧熔接等连接,通过熔接而形成的连接部34介入引出线31与圆棒部32之间。或者也可由圆棒部32的一部分形成引出线31。圆棒部32设定为较封口构件42的插入孔43大一圈。圆棒部32压入至插入孔43,由于铆接后的封口构件42的内压上升而与插入孔43的内壁密接。

[0057] 关于平坦部33,圆棒部32中与引出线31相反的一侧通过压制加工等被压扁而形成平坦的板状。此外,圆棒部32与平坦部33的边界为厚度呈直线性减少至平坦部33的厚度为止的倾斜部。所述倾斜部包含于圆棒部32中。

[0058] 平坦部33使用缝合连接、冷轧、超声波熔接或激光熔接等各种连接方法之一而与作为阳极箔及阴极箔的总称的各电极箔5电连接及机械连接。使平坦部33与电极箔5的单面及长边的其中一侧接触,使圆棒部32及引出线31以与电极箔5的长边正交的方式自电极箔5伸出,连接平坦部33与电极箔5。卷绕工序在所述引线端子3与各电极箔5连接之后进行。

[0059] (隔板)

[0060] 隔板阻止阳极箔与阴极箔的短路并保持导电性高分子及电解液。所述隔板为牛皮纸、马尼拉麻(Manila hemp)、西班牙草(esparto)、麻(hemp)、人造丝等纤维素及这些的混合纸、聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯、聚萘二甲酸乙二酯及这些的衍生物等聚酯系树脂、聚四氟乙烯系树脂、聚偏二氟乙烯系树脂、维尼纶(vinylon)系树脂、脂肪族聚酰胺、半芳香族聚酰胺、全芳香族聚酰胺等聚酰胺系树脂、聚酰亚胺系树脂、聚乙烯树脂、聚丙

烯树脂、三甲基戊烯树脂、聚苯硫醚树脂、丙烯酸树脂、以及聚乙烯基醇树脂等,这些树脂可单独使用或者混合使用。

[0061] 隔板例如可如原纤化纤维素那样以自原始纤维的表面分枝的方式生成细纤维而使其原纤化。原纤化例如可通过打浆而形成。经原纤化的纤维彼此使用经原纤化的细纤维进行缠结,隔板的强度提高。因此,可使隔板薄壁化。

[0062] 另外,卷绕体1中优选为使用透气阻力度为 $5.5[s/100mL]$ 以下的隔板。如果隔板的透气阻力度为 $5.5[s/100mL]$ 以下,则在固体电解质形成工序中导电性高分子液容易渗入卷绕体1中。因此,导电性高分子液向卷绕体1内的含浸量及卷绕体1内的导电性高分子的附着量增加,使固体电解电容器的出现率提高。

[0063] 此处,透气阻力度也被称为格利(Gurley)值,是100mL的空气透过隔板所需的时间。透气阻力度通过依据日本工业标准(Japanese Industrial Standards, JIS) P8117:2009的格利法进行测定。测定使用内径28.6mm的垫片(gasket)。其中,透气阻力度为 $1[s/100mL]$ 以内者使用内径6mm的垫片进行测定,并换算成以内径28.6mm测定时的值。具体来说,使用将以内径6mm获得的值乘以 $6^2/28.6^2$ 的换算式。

[0064] (导电性高分子)

[0065] 导电性高分子是通过分子内掺杂剂掺杂的自掺杂型的共轭系高分子或通过外部掺杂剂分子掺杂的共轭系高分子。共轭系高分子是通过具有 π 共轭双键的单体或其衍生物进行化学氧化聚合或电解氧化聚合而获得。掺杂剂或外部掺杂剂分子是容易自共轭系高分子接受电子的受体、或容易向共轭系高分子赋予电子的施体,由此导电性高分子显现出高的导电性。

[0066] 作为共轭系高分子,可无特别限定地使用公知者。例如可列举:聚吡咯、聚噻吩、聚呋喃、聚苯胺、聚乙炔、聚亚苯、聚亚苯亚乙烯(polyphenylene vinylene)、多并苯(polyacene)、聚噻吩亚乙烯等。这些共轭系高分子可单独使用,也可组合两种以上,进而也可作为两种以上单体的共聚物。

[0067] 在所述共轭系高分子中,优选为噻吩或其衍生物聚合而成的共轭系高分子,优选为3,4-亚乙基二氧噻吩(即2,3-二氢噻吩并[3,4-b][1,4]二噻英)、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-烷氧基噻吩或这些的衍生物聚合而成的共轭系高分子。作为噻吩衍生物,优选为选自在3位及4位具有取代基的噻吩中的化合物,噻吩环的3位及4位的取代基可与3位及4位的碳一同形成环。烷基或烷氧基的碳数适合为1~16。

[0068] 尤其是优选为被称为EDOT的3,4-亚乙基二氧噻吩的聚合物,即被称为PEDOT的聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)。另外,也可在3,4-亚乙基二氧噻吩上加成取代基。例如,也可使用加成了碳数为1~5的烷基作为取代基的烷基化亚乙基二氧噻吩。作为烷基化亚乙基二氧噻吩,例如可列举:甲基化亚乙基二氧噻吩(即2-甲基-2,3-二氢-噻吩并(3,4-b)(1,4)二噻英)、乙基化亚乙基二氧噻吩(即2-乙基-2,3-二氢-噻吩并(3,4-b)(1,4)二噻英)、丁基化亚乙基二氧噻吩(即2-丁基-2,3-二氢-噻吩并(3,4-b)(1,4)二噻英)、2-烷基-3,4-亚乙基二氧噻吩等。

[0069] 掺杂剂可无特别限定地使用公知者。掺杂剂可单独使用,也可将两种以上组合使用。另外,也可使用高分子或单量体。例如,作为掺杂剂,可列举:聚阴离子、硼酸、硝酸、磷酸

等无机酸;乙酸、草酸、柠檬酸、酒石酸、方酸(squaric acid)、玫棕酸(rhodizonic acid)、克酮酸(croconic acid)、水杨酸、对甲苯磺酸、1,2-二羟基-3,5-苯二磺酸、甲磺酸、三氟甲磺酸、硼合二水杨酸(borodisalicylic acid)、双草酸硼酸、磺酰基酰亚胺酸、十二烷基苯磺酸、丙基萘磺酸、丁基萘磺酸等有机酸。

[0070] 聚阴离子例如是经取代或未经取代的聚亚烷基、经取代或未经取代的聚亚烯基、经取代或未经取代的聚酰亚胺、经取代或未经取代的聚酰胺、经取代或未经取代的聚酯,可列举仅包含具有阴离子基的结构单元的聚合物、包含具有阴离子基的结构单元及不具有阴离子基的结构单元的聚合物。具体来说,作为聚阴离子,可列举: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-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸)、聚异戊二烯磺酸、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚马来酸等。

[0071] 作为此种导电性高分子,例如可列举掺杂了聚苯乙烯磺酸的聚(3,4-亚乙基二氧噻吩),以下,将所述导电性高分子称为PEDOT/PSS(聚苯乙烯磺酸(polystyrene sulfonic acid))。

[0072] 在固体电解质形成工序中,通过在导电性高分子液中浸渍卷绕体1,使导电性高分子附着于卷绕体1内。导电性高分子液是分散有导电性高分子的分散液或溶解的溶液。导电性高分子液通过将电解聚合或化学聚合后的溶液利用超滤、阳离子交换及阴离子交换等进行精制,去除残留单体或杂质,使其分散或溶解于溶媒中来制备,或者通过将导电性高分子的粒子或粉末添加于溶媒中进行分散或溶解来制备。

[0073] 导电性高分子液的主要的溶媒是水。导电性高分子液例如通过利用超声波均质器或喷射混合等分散方法的处理时间、分散介质的种类及其量、添加剂的种类及其量、聚合物聚合度、聚合物浓度等而将粘度调整为 $10\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上且 $60\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下。如果粘度为所述范围内,则可将固体电解电容器维持为良好的等效串联电阻(equivalent series resistance,ESR),并且导电性高分子液容易渗透至卷绕体1内,使固体电解电容器的电容出现率良好。其中,如果粘度小于 $10\text{mPa}\cdot\text{s}$,则ESR会急剧增大。另外,如果粘度超过 $60\text{mPa}\cdot\text{s}$,则电容出现率会急剧减少。

[0074] 电容出现率是固体电解电容器的静电电容相对于阳极箔及阴极箔的合成电容的比例,是固体电解电容器的静电电容除以阳极箔及阴极箔的合成电容而得的结果的百分率。阳极箔及阴极箔的合成电容是将固体电解电容器视为阳极侧及阴极侧串联的电容器的合成电容。在阴极箔具有导电层的情况下,或者说阴极体的静电电容收敛至无限大的情况下,阳极箔及阴极箔的合成电容是阳极箔的静电电容。

[0075] 此外,导电性高分子液的主要的溶媒是水。如果导电性高分子的粒子或粉末分散或溶解,则导电性高分子分散液的溶媒可为水与有机溶媒的混合液。作为有机溶媒,可优选地例示极性溶媒、醇类、酯类、烃类、碳酸酯化合物、醚化合物、链状醚类、杂环化合物、腈化合物等。

[0076] 作为极性溶媒,可列举:N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砷等。作为醇类,可列举:甲醇、乙醇、丙醇、丁醇等。作为酯类,可列举:乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯等。作为烃类,可列举:己烷、庚烷、苯、甲苯、二甲苯等。作为碳酸酯化合物,可列举碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯等。作为醚化合物,可列举二噁烷、二乙醚等。作为链状醚类,可列举: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。作为杂环化合物,可列举3-甲基-2-噁唑烷酮等。作为腈化合物,可列举:乙腈、戊二腈、甲氧基乙腈、丙腈、苯甲腈等。

[0077] 导电性高分子液的pH可被调整,且视需要也可加入多元醇及各种添加剂。作为pH调整剂,例如可列举氨水、氢氧化钠、一级胺、二级胺、三级胺等。作为多元醇,可列举:山梨糖醇、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚氧乙二醇、聚氧丙二醇、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、或这些的两种以上的组合。由于多元醇为沸点高的高沸点溶媒,因此即便在使导电性高分子液含浸于卷绕体1中并进行干燥后也会残留于卷绕体1中。而且,多元醇可获得固体电解电容器的ESR减少或耐电压提高效果。作为添加剂,例如可列举:有机粘合剂、表面活性剂、分散剂、消泡剂、偶合剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂等。

[0078] 在固体电解质形成工序中,使卷绕体1的相反端面1b朝下,使卷绕体1浸渍于导电性高分子液中。图3是表示导电性高分子液的液面位置或导电性高分子的附着位置的示意图。如图3所示,将引线端子3的引出线31与连接部34的上端的边界位置设为连接部上端A1。将引线端子3的连接部34的下端与圆棒部32的边界位置设为连接部下端A2。将自卷绕体1的导出端面1a起1mm以上的位置设为A3。A3例如在圆棒部32的长度方向上为一半的高度位置。而且,将卷绕体1的导出端面1a设为端面位置A4。

[0079] 此时,卷绕体1优选为以导电性高分子液的液面位于至少卷绕体1的导出端面1a的方式浸渍于导电性高分子液中。另外,优选为以导电性高分子液的液面位于自卷绕体1的导出端面1a起1mm以上的高度位置A3到连接部上端A1之间、例如圆棒一半位置A3的方式浸渍于导电性高分子液中。换句话说,优选为除了使导电性高分子附着于卷绕体1内以外,使导电性高分子附着于引线端子3的至少位置A3到连接部上端A1之间的范围。由于疏水性的粘着带与导电性高分子液的接触角大,因此形成弯液面。因此,需要将卷绕体1在导电性高分子液中浸渍超过疏水性的粘着带2的上端缘。

[0080] 导电性高分子液自相反端面1b吸起导电性高分子液,且自导出端面1a垂下。通过使用透气阻力度为5.5[s/100mL]以下的隔板,自导出端面1a与相反端面1b进入的导电性高分子液通过隔板渗透至卷绕体1内。

[0081] 因此,在固体电解质形成工序中,通过在导电性高分子液中浸渍至少圆棒部32的位置A3的高度以上而包括除了附着于卷绕体1以外也附着于至少圆棒部32的位置A3的高度以上的导电性高分子,从而固体电解电容器的电容出现率提高,介电损耗正切($\tan\delta$)减少。

[0082] 导电性高分子液的含浸时间可根据卷绕体1的大小适宜设定。即便长时间含浸,也无特性上的弊端。在含浸于卷绕体1中时,为了促进含浸,也可视需要进行减压处理或加压处理。固体电解质形成工序也可重复多次。导电性高分子液的溶媒视需要通过干燥而蒸发去除。为了去除溶媒,也可视需要进行加热干燥或减压干燥。

[0083] 此外,在卷绕工序与固体电解质形成工序之间,为了修复因电介质皮膜的形成不足、卷绕引起的弯曲应力而引起的电介质皮膜的各处的孔隙、龟裂或伤痕等缺陷部,也可进行修复化学转化处理。作为修复化学转化的化学转化液,使用使磷酸二氢铵、磷酸氢二铵等磷酸系、硼酸铵等硼酸系、己二酸铵等己二酸系溶解于水中而成的水溶液。电压优选为设为例如相对于化学转化电压而为0.1倍~1.2倍的值。然后,为了自卷绕体1去除化学转化液,利用纯水等化学转化液清洗液对浸渍于化学转化液中的卷绕体1进行清洗。

[0084] (电解液)

[0085] 在固体电解电容器中并用电解液的情况下,在固体电解质形成工序之后,转移至电解液含浸工序。电解液是在溶媒中溶解溶质,并视需要添加添加剂的混合液。电解液可不溶解溶质,也可仅为溶媒,也可包含溶媒及添加剂。作为电解液的溶媒,可列举质子性的有机极性溶媒或非质子性的有机极性溶媒,可单独或组合两种以上。另外,作为电解液的溶质,包含阴离子成分或阳离子成分。溶质典型来说为有机酸的盐、无机酸的盐、或有机酸与无机酸的复合化合物的盐,可单独使用或组合使用两种以上。也可将作为阴离子的酸及作为阳离子的碱分别添加于溶媒中。

[0086] 作为溶媒的质子性的有机极性溶媒可列举一元醇类、多元醇类及氧基醇化合物类等。作为一元醇类,可列举:乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇、环丁醇、环戊醇、环己醇、苜醇等。作为多元醇类及氧基醇化合物类,可列举:乙二醇、丙二醇、甘油、聚甘油、甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、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环氧烷加合物等。其中,溶媒理想为多元醇,特别优选为乙二醇、甘油。由于乙二醇或甘油而发生导电性高分子的高阶结构的变化,初期的ESR特性良好,进而高温特性也变得良好。如果乙二醇在溶媒中为30wt%以上则更优选。

[0087] 作为溶媒的非质子性的有机极性溶媒可列举砒系、酰胺系、内酯类、环状酰胺系、腈系、亚砒系等作为代表。作为砒系,可列举:二甲基砒、乙基甲基砒、二乙基砒、环丁砒、3-甲基环丁砒、2,4-二甲基环丁砒等。作为酰胺系,可列举:N-甲基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N-乙基甲酰胺、N,N-二乙基甲酰胺、N-甲基乙酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-乙基乙酰胺、N,N-二乙基乙酰胺、六甲基磷酰胺等。作为内酯类、环状酰胺系,可列举: γ -丁内酯、 γ -戊内酯、 δ -戊内酯、N-甲基-2-吡咯烷酮、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、碳酸亚异丁酯等。作为腈系,可列举:乙腈、3-甲氧基丙腈、戊二腈等。作为亚砒系,可列举二甲基亚砒等。

[0088] 作为溶质而成为阴离子成分的有机酸可列举:草酸、琥珀酸、戊二酸、庚二酸、辛二酸、癸二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、马来酸、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、叔丁基己二酸、11-乙基-8-十八烯二酸、间苯二酚酸、均苯三酚酸、五倍子酸、龙胆酸、原儿茶酸、儿茶酚甲酸、偏苯三甲酸、均苯四甲酸等羧酸、或苯酚类、磺酸。

[0089] 另外,作为无机酸,可列举:硼酸、磷酸、亚磷酸、次磷酸、碳酸、硅酸等。作为有机酸与无机酸的复合化合物,可列举:硼二水杨酸、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、硼二马来酸、硼二乳酸、硼二苹果酸、硼二酒石酸、硼二柠檬酸、硼二邻苯二甲酸、硼二(2-羟基)异丁酸、硼二间苯二酚酸、硼二甲基水杨酸、硼二萘甲酸、硼二苦杏仁酸及硼二(3-羟基)丙酸等。

[0090] 另外,作为有机酸、无机酸、以及有机酸与无机酸的复合化合物中的至少一种盐,例如可列举:铵盐、四级铵盐、四级化脒鎓盐、胺盐、钠盐、钾盐等。作为四级铵盐的四级铵离子,可列举:四甲基铵、三乙基甲基铵、四乙基铵等。作为四级化脒鎓,可列举:乙基二甲基咪唑鎓、四甲基咪唑鎓等。作为胺盐,可列举:一级胺、二级胺、三级胺的盐。作为一级胺,可列举:甲基胺、乙基胺、丙基胺等,作为二级胺,可列举:二甲基胺、二乙基胺、乙基甲基胺、二丁基胺等,作为三级胺,可列举:三甲基胺、三乙基胺、三丁基胺、乙基二甲基胺、乙基二异丙基胺等。

[0091] 进而,也可在电解液中添加其他添加剂。作为添加剂,可列举:硼酸与多糖类(甘露醇、山梨糖醇等)的络合化合物、硼酸与多元醇的络合化合物、硼酸酯、硝基化合物(邻硝基苯甲酸、间硝基苯甲酸、对硝基苯甲酸、邻硝基苯酚、间硝基苯酚、对硝基苯酚、对硝基苄醇等)、磷酸酯等。这些可单独使用,也可将两种以上组合使用。添加剂的添加量并无特别限定,优选为以不使固体电解电容器的特性恶化的程度添加,例如在电解液中为60wt%以下。

[0092] 实施例

[0093] 以下,基于实施例更详细地说明本发明的固体电解电容器及制造方法。此外,本发明并不限定于下述实施例。

[0094] (实施例1-实施例7)

[0095] 如以下那样制作实施例1至实施例7以及比较例1及比较例2的固体电解电容器。实施例1至实施例7以及比较例1及比较例2的固体电解电容器除了制作中使用的导电性高分子液的粘度不同以外是共同的。

[0096] 首先,阳极箔及阴极箔设为呈长条延伸的带状铝箔。阳极箔及阴极箔通过直流蚀刻而被扩面化。阳极箔在扩面化后进行化学转化处理而形成有电介质皮膜。

[0097] 引线端子3通过缝合连接而安装于阳极箔及阴极箔各者。通过在连接有引线端子3的阳极箔与阴极箔之间介隔存在原纤化纤维素制的隔板,以带长度方向呈圆形的方式进行卷绕,而形成卷绕体1。在实施例1的固体电解电容器中,使用为原纤化纤维素制且透气阻力度为5.48[s/100mL]的隔板。

[0098] 准备与卷绕体1的轴向全长为相同宽度的粘着带2,利用所述粘着带2缠绕卷绕体1的外周。对于卷绕体1,在化学转化液内施加57V的电压,进行修复化学转化。

[0099] 将导电性高分子液含浸于卷绕体1中。导电性高分子液在水中分散有掺杂了聚苯乙烯磺酸(PSS)的聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)(PEDOT/PSS)。PEDOT/PSS以相对于导电性高分子液整体而为1.2wt%的比例添加。另外,在导电性高分子液中添加乙二醇,以相对于导电性高分子液而为10wt%的比例添加乙二醇。在实施例1的固体电解电容器中,导电性高分子液的粘度通过利用超声波均质器进行分散处理而加以调整。

[0100] 导电性高分子液在室温及80kPa以下的减压环境下在卷绕体1中含浸10分钟。卷绕体1以导电性高分子液的液面高度位于图3所示的连接部下端A2且导电性高分子附着至连接部下端A2的高度为止的方式,浸渍于导电性高分子液中。在各含浸工序之后,在室温下静置10分钟,进而在110°C的温度环境下静置30分钟,由此使卷绕体1干燥。

[0101] 含浸导电性高分子并使其干燥后的卷绕体1收容于外装壳体41内,外装壳体41利用封口构件42封口。封口构件42与外装壳体41通过铆接加工而密接。在封口构件42的插入孔43压入引线端子3,使圆棒部32的外周面与插入孔43的内周面密接。制成的固体电解电容器实施了施加1小时40V的电压的老化处理。其结果,制作了直径10mm及高度10mm、额定电压35WV及额定静电电容270 μ F的实施例1的电解电容器。

[0102] (电容器特性)

[0103] 测定实施例1至实施例7以及比较例1及比较例2的固体电解电容器的等效串联电阻(ESR)及电容出现率(%)。ESR以比较例2为基准(100%)来表述。将其结果与实施例1至实施例7以及比较例1及比较例2中使用的导电性高分子液的粘度一起示于表1中。另外,将ESR及电容出现率与导电性高分子液的粘度的关系示于图4中。在图4中,白色的绘图 of 电容出

现率,黑色的绘图为ESR。

[0104] 此外,等效串联电阻(ESR)是使用电感-电容-电阻(inductance capacitance resistance,LCR)仪在室温下进行测定。测定频率为100kHz,交流振幅为0.5Vms的正弦波。

[0105] 关于电容出现率,阳极箔或阴极箔的电容是自阳极箔或阴极箔切出规定面积的试验片,将铂板作为相向电极浸渍于玻璃制的测定槽内的静电电容测定液中,使用静电电容计进行测量。规定面积设为 1cm^2 ,静电电容测定液设为 30°C 的己二酸铵水溶液,静电电容计设为LCR仪,作为测定条件,将交流振幅设为0.5Vms。

[0106] (表1)

	隔板种类	透气阻力度 [s/100 mL]	导电性高分子液 粘度[mPa·s]	导电性高分子液 浸渍位置	电容出现率	ESR
[0107]	原纤化纤维素	5.48	8	A2	95%	112%
比较例1 实施例1			13		95%	51%
[0108]	实施例2		21		95%	41%
	实施例3		25		95%	40%
	实施例4		30		93%	43%
	实施例5		40		91%	39%
	实施例6		42		93%	42%
	实施例7		60		86%	42%
	比较例2		125		47%	100%

[0109] 如表1及图4所示,比较例1以及实施例1至实施例7的固体电解电容器使用粘度为 $60\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下的导电性高分子液而形成有导电性高分子。所述比较例1以及实施例1至实施例7的固体电解电容器的电容出现率变得良好。但是,使用粘度小于 $10\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的导电性高分子液而形成有导电性高分子的比较例1中,ESR变高。另一方面,使用粘度为 $10\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上且 $60\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下的导电性高分子液而形成有导电性高分子的实施例1至实施例7中,电容出现率良好,且ESR也变得良好。

[0110] 由此,确认到:即便利用疏水性的粘着带2进行缠绕,通过将导电性高分子液的粘度设为 $10\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上且 $60\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下,电容出现率也变得良好,且ESR也变低。

[0111] (实施例8)

[0112] 制作实施例8的固体电解电容器。在以下方面,实施例8与实施例4共同。即,在实施例8的固体电解电容器中,与实施例4同样地,将粘度为 $30\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的导电性高分子液含浸于卷绕体1中。卷绕体1以导电性高分子液的液面高度位于图3所示的连接部下端A2且导电性高分子附着至连接部下端A2的高度为止的方式,浸渍于导电性高分子液中。所谓连接部下端A2是自卷绕体1的导出端面1a起2mm的位置。其中,实施例8与实施例4不同,使用透气阻力度为 $5.76[\text{s}/100\text{mL}]$ 的隔板。关于其他方面,实施例8与实施例4为相同结构,在相同的制造方法及制造条件下制作而成。

[0113] (电容出现率)

[0114] 测定实施例4及实施例8的固体电解电容器的电容出现率(%)。将其结果示于下表2中。

[0115] (表2)

	隔板种类	透气阻力度 [s/100 mL]	导电性高分子液 粘度[mPa·s]	导电性高分子液 浸渍位置	电容出现率
[0116]	原纤化纤维素	5.48	30	A2	93%
实施例 4		5.76			72%
实施例 8					

[0117] 如表2所示,虽然隔板的透气阻力度为5.76[s/100mL]的实施例8的电容出现率与比较例2不同而良好,但与实施例4相比为较低的值。换句话说,确认到:在将导电性高分子液的粘度设为10mPa·s以上且60mPa·s以下,并且将隔板的透气阻力度设为包含实施例1至实施例8的范围在内的5.5[s/100mL]以下时,固体电解电容器的电容出现率变得更良好。

[0118] (实施例9)

[0119] 制作实施例9的固体电解电容器。在以下方面,实施例9与实施例4共同。即,在实施例9的固体电解电容器中,与实施例4同样地,使用透气阻力度为5.48[s/100mL]的可原纤化纤维素作为隔板。将粘度为30mPa·s的导电性高分子液含浸于卷绕体1中。其中,实施例9的卷绕体1与实施例4不同,以导电性高分子液的液面高度位于图3所示的连接部上端A1且导电性高分子附着至连接部上端A1的高度为止的方式,浸渍于导电性高分子液中。关于其他方面,实施例9与实施例4为相同结构,在相同的制造方法及制造条件下制作而成。所谓连接部上端A1是自卷绕体1的导出端面1a起2.7mm的位置。

[0120] (实施例10)

[0121] 制作实施例10的固体电解电容器。在以下方面,实施例10与实施例4共同。即,在实施例10的固体电解电容器中,与实施例4同样地,使用透气阻力度为5.48[s/100mL]的可原纤化纤维素作为隔板。将粘度为30mPa·s的导电性高分子液含浸于卷绕体1中。其中,实施例10的卷绕体1与实施例4不同,以导电性高分子液的液面高度位于图3所示的位置A3且导电性高分子附着至连接部上端A1的高度为止的方式,浸渍于导电性高分子液中。关于其他方面,实施例10与实施例4为相同结构,在相同的制造方法及制造条件下制作而成。所谓位置A3是自卷绕体1的导出端面1a起1mm的位置。

[0122] (实施例11)

[0123] 制作实施例11的固体电解电容器。在以下方面,实施例11与实施例4共同。即,在实施例11的固体电解电容器中,与实施例4同样地,使用透气阻力度为5.48[s/100mL]的可原纤化纤维素作为隔板。将粘度为30mPa·s的导电性高分子液含浸于卷绕体1中。其中,实施例11的卷绕体1与实施例4不同,以导电性高分子液的液面高度位于图3所示的端面位置A4且导电性高分子附着至端面位置A4的高度为止的方式,浸渍于导电性高分子液中。关于其他方面,实施例11与实施例4为相同结构,在相同的制造方法及制造条件下制作而成。

[0124] (附着量试验)

[0125] 测定实施例4以及实施例9至实施例11的含浸于卷绕体1中的导电性高分子液的液量。附着量通过固体电解质形成工序前后的卷绕体1的重量变化来计算。附着量以实施例11的附着量为基准(100%)并示出实施例4以及实施例9至实施例10的附着量。

[0126] 将实施例4以及实施例9至实施例11的附着于卷绕体1的导电性高分子液的重量与导电性高分子液的浸渍液面高度的关系示于图5中。

[0127] 如图5所示,确认到:与将导电性高分子液的浸渍液面高度及导电性高分子的附着高度设为端面位置A4的情况相比,在圆棒部32的长度方向上为一半的高度位置的A3,导电性高分子液的附着量得到大幅度改善。

[0128] 另外,确认到:在圆棒部32与引出线31的连接部34的高度范围即连接部下端A2及连接部上端A1,与将导电性高分子液的浸渍液面高度及导电性高分子的附着高度设为端面位置A4的情况相比,导电性高分子液的附着量得到进一步改善。

[0129] (电容器特性)

[0130] 测定实施例4以及实施例9至实施例11的固体电解电容器的介电损耗正切($\tan\delta$)及电容出现率(%).将其结果示于图6及图7中。另外,将电容出现率(%)的测定结果示于下表3中,将介电损耗正切($\tan\delta$)的测定结果示于下表4中。介电损耗正切($\tan\delta$)使用LCR仪在室温下进行测定。 $\tan\delta$ 的测定频率为120Hz,交流振幅为0.5Vms的正弦波。

[0131] (表3)

	隔板种类	透气阻力度 [s/100 mL]	导电性高分子液 粘度[mPa·s]	导电性高分子液 浸渍位置	电容出现率	
[0132]	实施例 9	原纤化纤维素	5.48	30	A1	92%
	实施例 4				A2	93%
	实施例 10				A3	90%
	实施例 11				A4	83%

[0133] (表4)

	隔板种类	透气阻力度 [s/100 mL]	导电性高分子液 粘度[mPa·s]	导电性高分子液 浸渍位置	$\tan\delta$	
[0134]	实施例 9	原纤化纤维素	5.48	30	A1	0.028
	实施例 4				A2	0.028
	实施例 10				A3	0.048
	实施例 11				A4	0.104

[0135] 如表3及表4以及图6及图7所示,可确认到 $\tan\delta$ 及电容出现率依照图5的导电性高分子的附着量而得到改善。

[0136] 即,在利用疏水性的粘着带2进行缠绕的情况下,将导电性高分子液的粘度设为10mPa·s以上且60mPa·s以下,使导电性高分子容易遍布于卷绕体1内。然后,使导电性高分子液的浸渍液面位于在圆棒部32的长度方向上为一半的高度位置的圆棒一半位置或自卷绕体1的导出端面1a起1mm的位置即A3以上,并使导电性高分子附着,由此增加导电性高分子液的附着量。由此,确认到固体电解电容器的电容出现率变得更良好,且 $\tan\delta$ 也变得良好。

[0137] (实施例12至实施例14)

[0138] 制作实施例12至实施例14的固体电解电容器。在以下方面,实施例12至实施例14与实施例1共同。即,在实施例12至实施例14的固体电解电容器中,与实施例1同样地,将粘度为13mPa·s的导电性高分子液含浸于卷绕体1中。以导电性高分子液的液面高度位于图3所示的连接部下端A2且导电性高分子附着至连接部下端A2的高度为止的方式,将卷绕体1浸渍于导电性高分子液中。所谓连接部下端A2是自卷绕体1的导出端面1a起2mm的位置。

[0139] 其中,实施例12至实施例14的固体电解电容器与实施例1不同,使用为天然纤维素制且透气阻力度为0.03[s/100mL]的隔板。实施例12至实施例14中,含浸于卷绕体1中的导电性高分子液的粘度彼此不同。实施例12与实施例1相同,将粘度为13mPa·s的导电性高分子液含浸于卷绕体1中。实施例13与实施例12不同,将粘度为25mPa·s的导电性高分子液含浸于卷绕体1中。实施例14与实施例12不同,将粘度为60mPa·s的导电性高分子液含浸于卷

绕体1中。

[0140] 关于其他方面,实施例12至实施例14与实施例1为相同结构,在相同的制造方法及制造条件下制作而成。

[0141] 另外,制作比较例3的固体电解电容器。比较例3的固体电解电容器除了将粘度为 $125\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的导电性高分子液含浸于卷绕体1中的方面以外,与实施例12至实施例14为相同结构,在相同的制造方法及制造条件下制作而成。

[0142] (电容器特性)

[0143] 测定实施例12至实施例14以及比较例3的固体电解电容器的等效串联电阻(ESR)及电容出现率(%)。ESR与电容出现率的测定方法及测定条件与实施例1至实施例8相同。将其结果与实施例12至实施例14以及比较例3中使用的导电性高分子液的粘度一起示于下表5中。ESR以比较例3为基准(100%)来表述。

[0144] (表5)

	隔板种类	透气阻力度 [s/100 mL]	导电性高分子液 粘度[mPa·s]	导电性高分子液 浸渍位置	电容出现率	ESR
[0145]	天然纤维素	0.03	13	A2	92%	47%
			25		93%	37%
			60		94%	27%
			125		82%	100%

[0146] 基于所述表5,将ESR及电容出现率与导电性高分子液的粘度的关系示于图8中。在图8中,白色的绘图为电容出现率,黑色的绘图为ESR。

[0147] 如表5及图8所示,即便在使用透气阻力值为 $0.03[\text{s}/100\text{mL}]$ 的天然纤维素的情况下,使用粘度为 $10\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上且 $60\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下的导电性高分子液而形成导电性高分子的实施例12至实施例14的电容出现率也良好,且ESR也变得良好。

[0148] 附图标号说明

[0149] 1:卷绕体

[0150] 1a:导出端面

[0151] 1b:相反端面

[0152] 2:粘着带

[0153] 3:引线端子

[0154] 31:引出线

[0155] 32:圆棒部

[0156] 33:平坦部

[0157] 34:连接部

[0158] 41:外装壳体

[0159] 42:封口构件

[0160] 43:插入孔

[0161] 5:电极箔

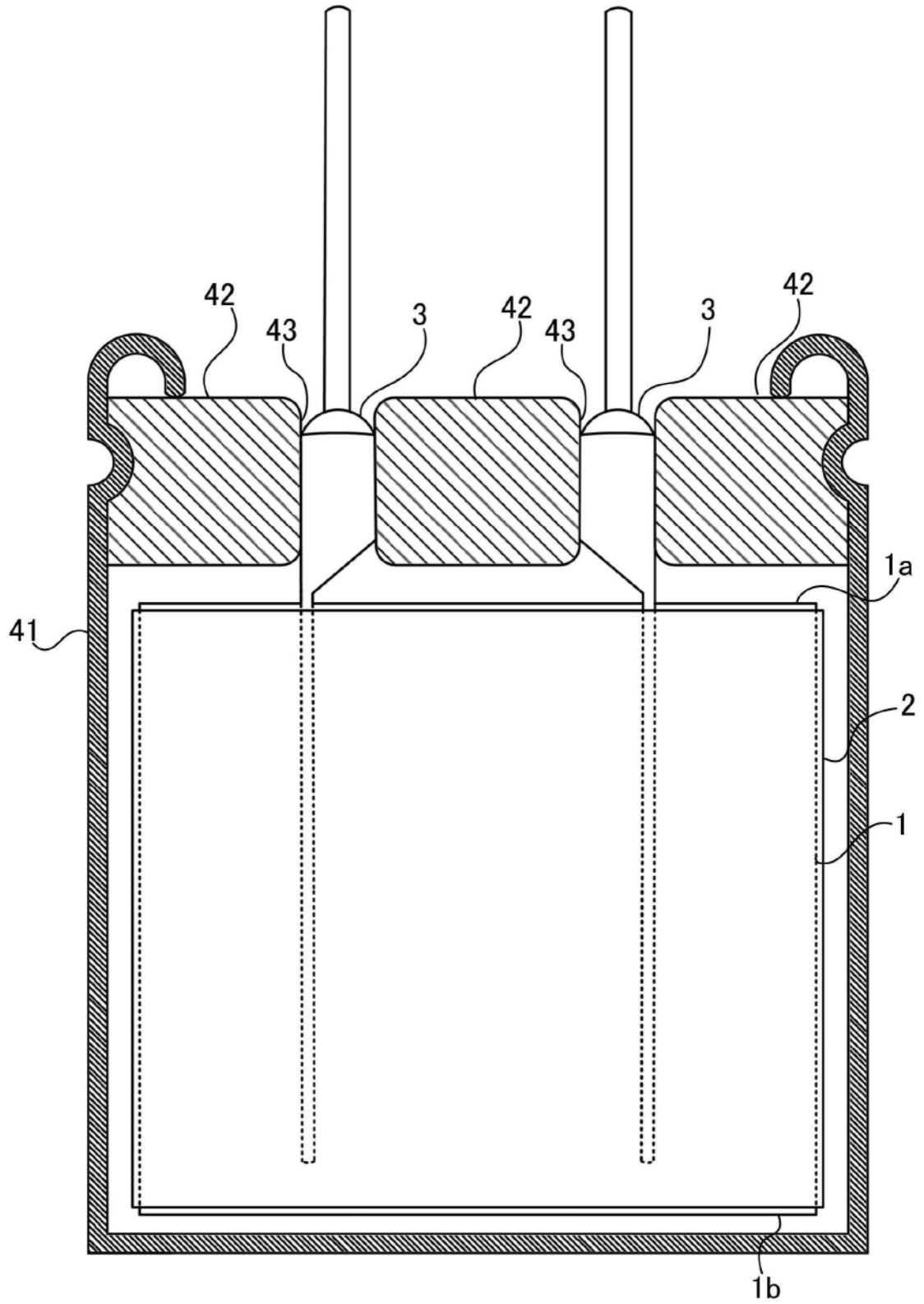


图1

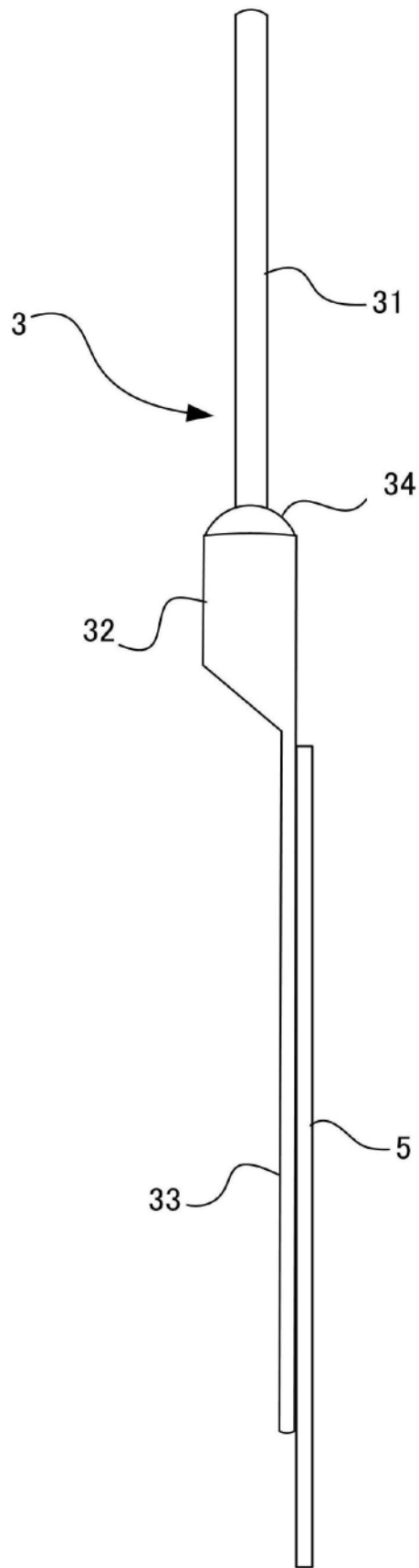


图2

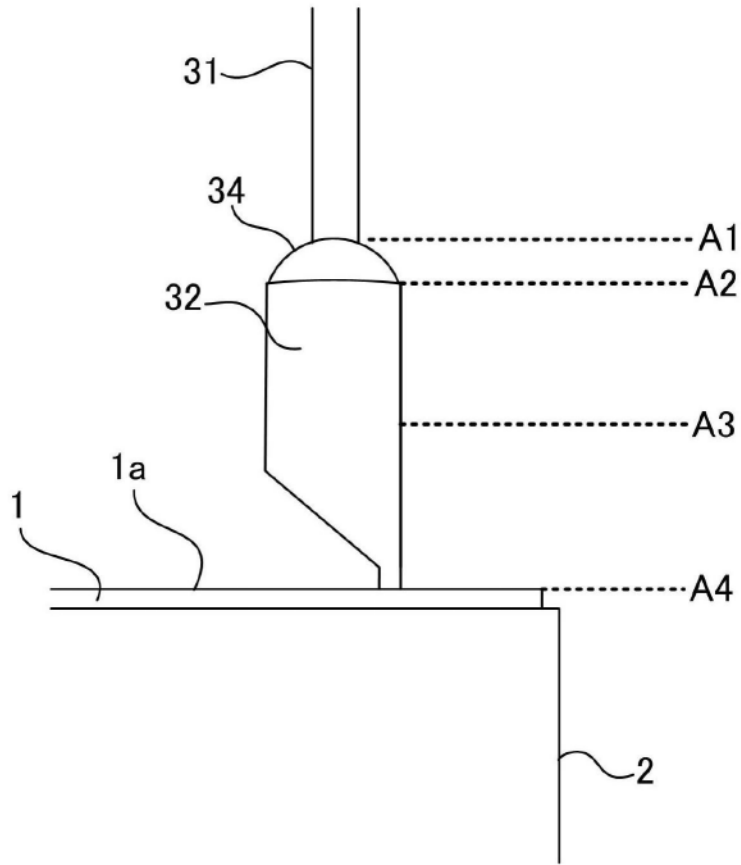


图3

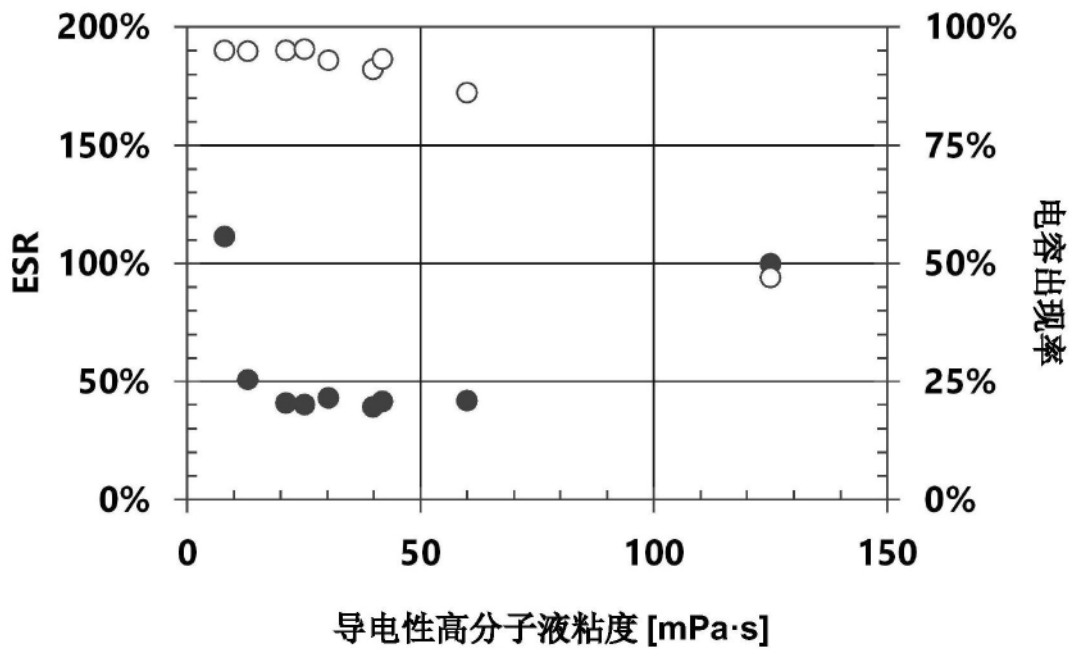


图4

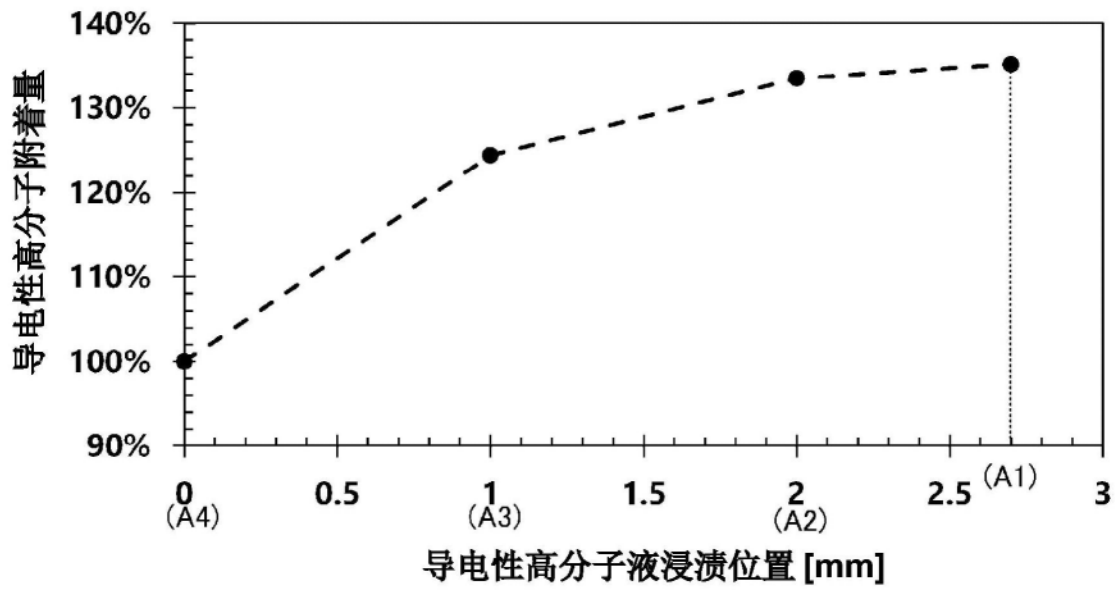


图5

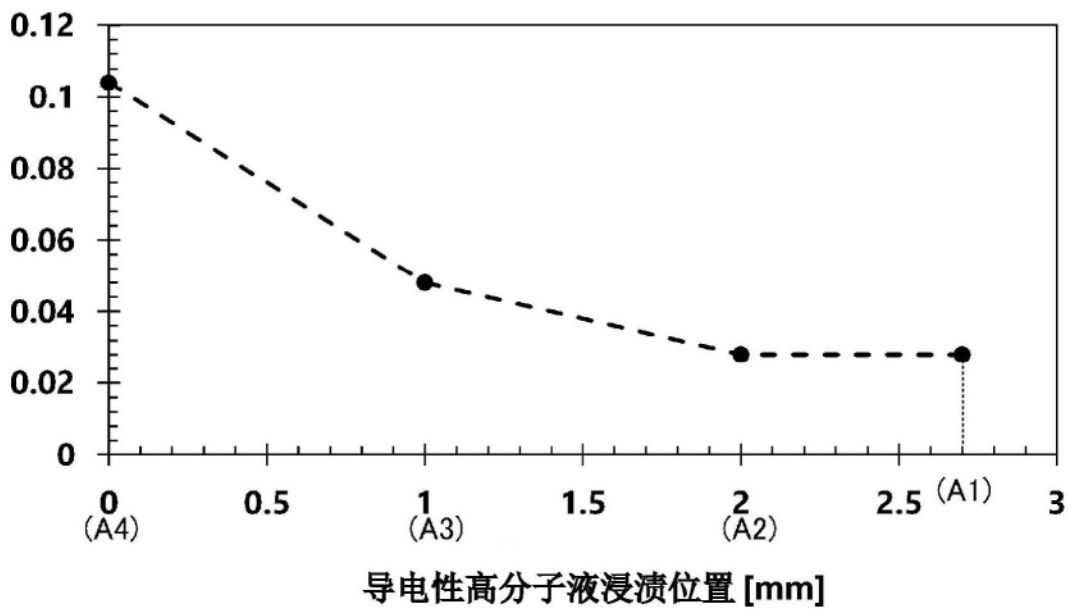


图6

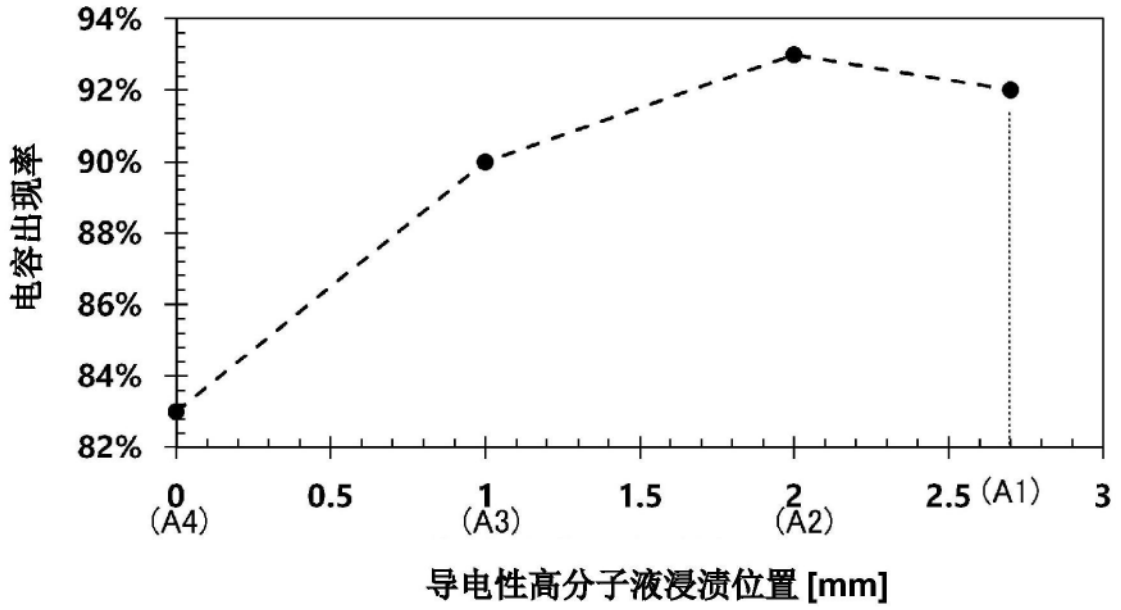


图7

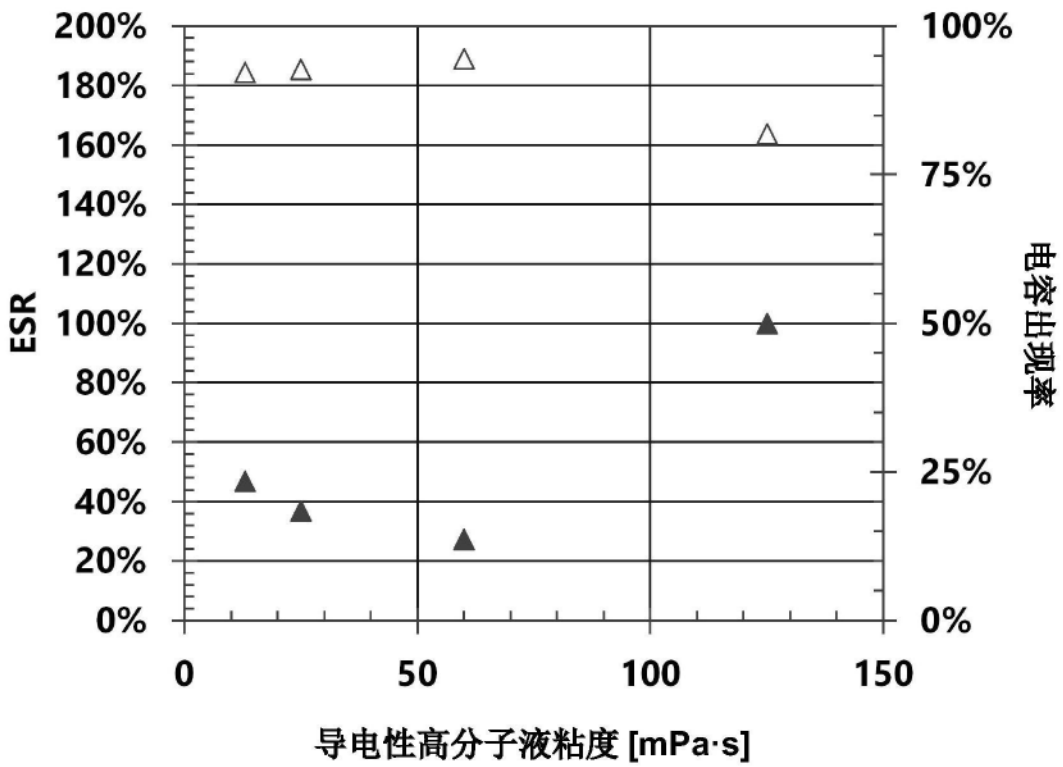


图8