



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202022902 A

(43) 公開日：中華民國 109 (2020) 年 06 月 16 日

(21) 申請案號：108125480 (22) 申請日：中華民國 108 (2019) 年 07 月 18 日

(51) Int. Cl. : *H01G9/028 (2006.01)* *H01G9/035 (2006.01)*
H01G9/145 (2006.01) *H01G9/15 (2006.01)*

(30) 優先權：2018/07/18 日本 2018-135348

(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：佐藤健太 SATO, KENTA (JP)；坂倉正郎 SAKAKURA, MASAO (JP)

(74) 代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：5 共 38 頁

(54) 名稱

固體電解電容器

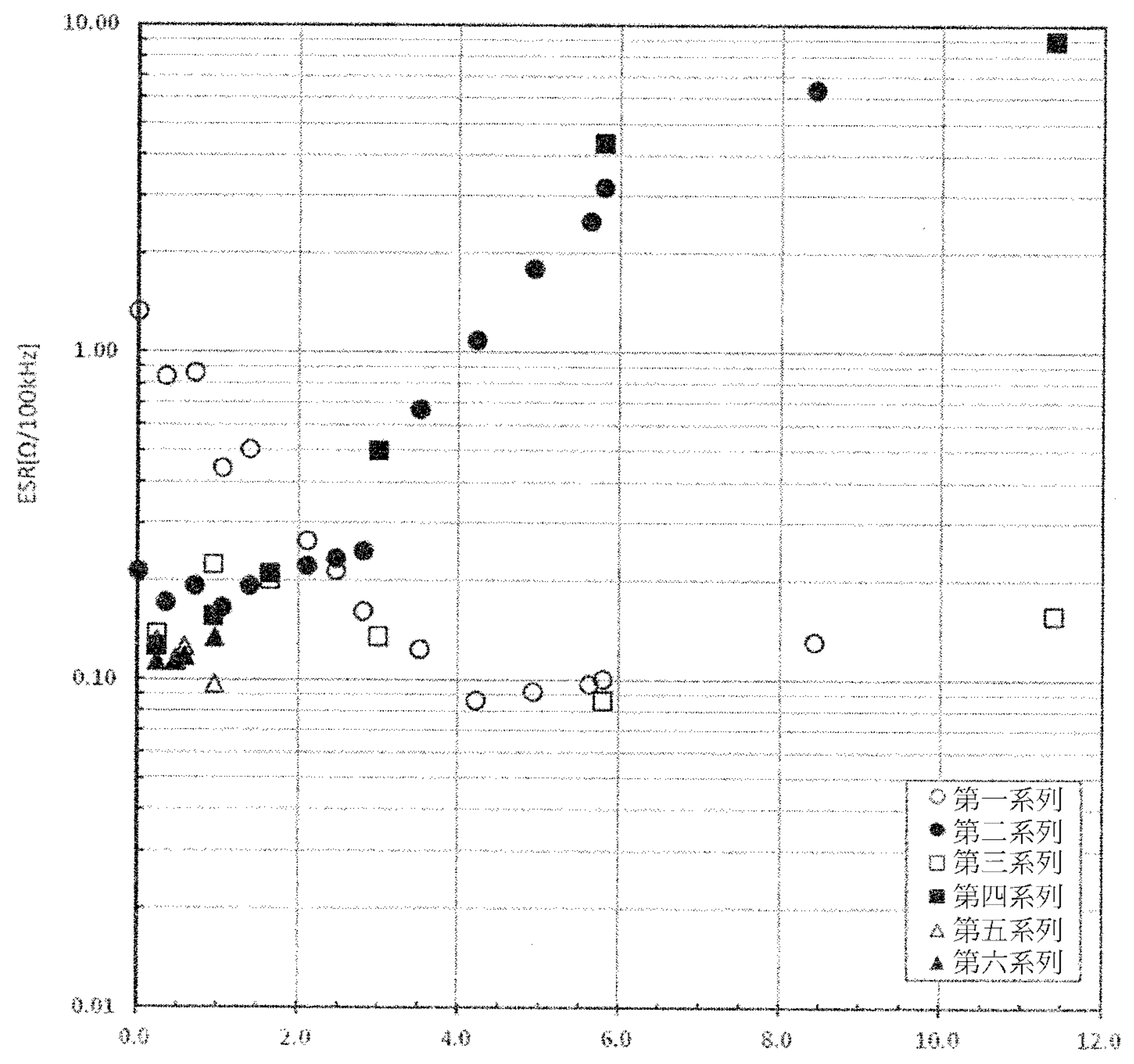
(57) 摘要

提供一種固體電解電容器，具有包含固體電解質層及液體的電解質層，且該固體電解電容器中，抑制脫摻雜反應，特別是於熱應力負荷後 ESR 亦難以急劇上升。固體電解電容器於使陽極箔與陰極箔相向而成的電容器元件內形成電解質層。該電解質層包括固體電解質層及液體。固體電解質層含有包含摻雜劑及共軛系高分子的導電性高分子。液體填充於形成有固體電解質層的電容器元件內的空隙部。電解質層中，陽離子成分相對於能夠有助於摻雜劑的摻雜反應的官能基 1 mol 的莫耳比為 6 以下。

指定代表圖：

符號簡單說明：

無



陽離子相對於能夠為摻雜劑發揮作用的官能基1 mol的莫耳比

【圖2】



202022902

【發明摘要】**【中文發明名稱】** 固體電解電容器**【中文】**

提供一種固體電解電容器，具有包含固體電解質層及液體的電解質層，且該固體電解電容器中，抑制脫摻雜反應，特別是於熱應力負荷後 ESR 亦難以急劇上升。固體電解電容器於使陽極箔與陰極箔相向而成的電容器元件內形成電解質層。該電解質層包括固體電解質層及液體。固體電解質層含有包含摻雜劑及共軛系高分子的導電性高分子。液體填充於形成有固體電解質層的電容器元件內的空隙部。電解質層中，陽離子成分相對於能夠有助於摻雜劑的摻雜反應的官能基 1 mol 的莫耳比為 6 以下。

【指定代表圖】 圖 2。**【代表圖之符號簡單說明】**

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 固體電解電容器

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種固體電解電容器。

【先前技術】

【0002】 利用如鈹或鋁等般的閥作用金屬的電解電容器可藉由將作為陽極電極的閥作用金屬製成燒結體或者蝕刻箔等形狀使電介質擴大化，而實現小型且獲得大電容。特別是利用固體電解質來覆蓋電介質氧化皮膜的固體電解電容器為小型、電容大、等效串聯電阻低，對於電子設備的小型化、高功能化、低成本化而言不可或缺。

【0003】 作為固體電解質，已知有二氧化錳或 7,7,8,8-四氰基醌二甲烷（tetracyanoquinodimethane，TCNQ）錯合物。近年來，由與電介質氧化皮膜的密接性優異的聚(3,4-伸乙基二氧噻吩)（poly(3,4-ethylenedioxythiophene)，PEDOT）等、具有 π 共軛雙鍵的單體衍生的導電性高分子作為固體電解質迅速普及。導電性高分子中，於化學氧化聚合或電解氧化聚合時，將有機磺酸等聚陰離子用作摻雜劑，表現出高導電性。

【0004】 但是，與使電容器元件含浸電解液、不具有固體電解質層的液體型的電解電容器相比，固體電解電容器對電介質氧化皮膜的缺陷部的修復作用不足，有洩漏電流增大之虞。因此，所謂

的混合型 (hybrid type) 的固體電解電容器受到矚目，其於使陽極箔與陰極箔相向的電容器元件中形成固體電解質層，並且於電容器元件的空隙含浸電解液。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0005】 [專利文獻 1]日本專利特開 2006-114540 號

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0006】 併用固體電解質及電解液的固體電解電容器中，因摻雜劑的脫摻雜反應而導電性惡化，固體電解電容器的等效串聯電阻 (equivalent series resistance , ESR) 上升。針對伴隨該脫摻雜反應的 ESR 上升，於專利文獻 1 中有報告稱：藉由使電解液中的作為溶質成分的酸成分與鹼成分的莫耳比為酸過剩，而可抑制脫摻雜反應。據該報告而推測，由於作為酸成分的摻雜劑與電解液中的酸成分保持平衡狀態，因此脫摻雜反應得到抑制。

【0007】 然而，固體電解電容器於高溫環境下 (例如 115°C 以上) 的使用、或將固體電解電容器安裝至基板等時的回流焊接步驟等有時會對固體電解電容器施加熱應力。即便電解液中的溶質成分為酸過剩，該熱應力亦會促進脫摻雜反應。因此，固體電解電容器的 ESR 於熱應力負荷後會急劇上升。

【0008】 本發明是為解決所述課題而提出者，其目的在於提供一種固體電解電容器，具有固體電解質及液體作為電解質，且該固

體電解電容器中，於熱應力負荷後 ESR 亦難以急劇上升。

[解決課題之手段]

【0009】 作為固體電解電容器，本發明者等人分別製作將陽離子成分的量固定而使陰離子成分的量變化者、以及使陽離子成分的量變化而將陰離子成分的量固定者，且為了將熱應力負荷於該些固體電解電容器而進行回流步驟，並測定其熱應力負荷前後的 ESR。再者，圖 1 的最左側的結果（圖 1 中記載為「僅陽離子」）是不添加作為陰離子成分的壬二酸而僅添加作為陽離子成分的三乙胺的結果。該結果如圖 1 所示，固定了陽離子成分的量的各固體電解電容器其熱應力負荷前後的 ESR 變化可見大致同樣的傾向，與此相對，固定了陰離子成分的量的固體電解電容器可見於熱應力負荷前後 ESR 變化大者或 ESR 變化小者。根據該結果，本發明者等人獲得如下見解：與 pH 的影響或酸鹼比的影響相比，於熱應力負荷前後產生的 ESR 的變化反而是由電解質層中含有的陽離子成分的量決定。

【0010】 因此，本發明的固體電解電容器是基於該見解而成者，其特徵在於包括：使陽極箔與陰極箔相向而成的電容器元件、以及形成於所述電容器元件內的電解質層，且所述電解質層包括固體電解質層及液體，所述固體電解質層包含摻雜劑及共軛系高分子，所述液體填充於形成有所述固體電解質層的所述電容器元件內的空隙部，所述電解質層中，陽離子成分相對於能夠有助於所述摻雜劑的摻雜反應的官能基 1 mol 的莫耳比為 6 以下。

【0011】 所述陽離子成分可僅包含於所述液體中，且所述陽離子成分相對於所述官能基 1 mol 的莫耳比為 6 以下。

【0012】 所述陽離子成分可包含於所述固體電解質層及所述液體的兩者中，且將所述固體電解質層及所述液體中所含的所述陽離子成分兩者合計，所述陽離子成分相對於所述官能基 1 mol 的莫耳比為 6 以下。

【0013】 於所述電解質層中，所述陽離子成分相對於所述官能基 1 mol 的莫耳比可為 3.5 以下。

【0014】 於所述電解質層中，所述陽離子成分相對於所述官能基 1 mol 的莫耳比可為 2.8 以下。

【0015】 所述摻雜劑可為聚苯乙烯磺酸。

【0016】 所述液體可含有乙二醇、 γ -丁內酯或兩者。

【0017】 所述乙二醇可於所述液體中含有 50 wt% 以上。

[發明的效果]

【0018】 根據本發明，於併用固體電解質與液體的固體電解電容器中，抑制共軛系高分子的脫摻雜反應而可實現良好的 ESR，熱穩定性高，因此可抑制熱應力負荷後的 ESR 的上升。

【圖式簡單說明】

【0019】

圖 1 是表示液體中所含的陰離子（酸）成分與陽離子（鹼）成分的比、與回流前後的 ESR 的變化之間的關係的曲線圖。

圖 2 是表示有關於乙二醇的回流前後的 ESR、與陽離子成分

相對於能夠有助於摻雜劑的摻雜反應的官能基 1 mol 的莫耳比之間的關係的曲線圖。

圖 3 是表示有關於乙二醇的回流前後的 ESR、與陽離子成分相對於能夠有助於摻雜劑的摻雜反應的官能基 1 mol 的莫耳比之間的關係的曲線圖。

圖 4 是表示有關於乙二醇的回流前後的 ESR、與陽離子成分相對於能夠有助於摻雜劑的摻雜反應的官能基 1 mol 的莫耳比之間的關係的溶質類別的曲線圖。

圖 5 是表示有關於 γ -丁內酯的回流前後的 ESR、與陽離子成分相對於能夠有助於摻雜劑的摻雜反應的官能基 1 mol 的莫耳比之間的關係的曲線圖。

【實施方式】

【0020】 以下，對本發明的實施形態所涉及的固體電解電容器進行說明。再者，固體電解電容器例如具有捲繞型或積層型的形狀。於本實施形態中，例示說明了捲繞型，但本發明的固體電解電容器並不限定於此，另外，亦不限定於此外所說明的實施形態。

【0021】 固體電解電容器是藉由靜電電容來進行電荷的蓄電及放電的被動元件，是將固體電解質層與液體併用的所謂混合型的固體電解電容器。以下，將混合型的固體電解電容器簡稱為固體電解電容器。

【0022】 捲繞型的固體電解電容器是將圓筒狀的電容器元件插入至有底筒狀的外裝殼體，於外裝殼體的開口端部安裝封口橡

膠，藉由開口端部的緊固加工進行密封而成。電容器元件中形成有電解質層，另外於陽極箔及陰極箔上分別連接陽極引線及陰極引線，並將陽極引線及陰極引線自封口橡膠中引出。

【0023】 於此種固體電解電容器中，電容器元件是將陽極箔與陰極箔介隔隔板捲繞而形成。於陽極箔的表面形成有電介質氧化皮膜層。電解質層具有固體電解質層及液體。固體電解質層是以至少覆蓋陽極箔表面的電介質氧化皮膜層的一部分的方式形成。液體填充於形成有固體電解質層的電容器元件的空隙部。

【0024】 （電極箔）

陽極箔及陰極箔是將閥作用金屬作為材料的長條的箔體。閥作用金屬為鋁、鉍、鈮、氧化鈮、鈦、鉛、銻、鋅、鎢、鉍及銻等。關於純度，陽極箔理想為 99.9% 以上，陰極箔理想為 99% 以上，亦可包含矽、鐵、銅、鎂、鋅等雜質。

【0025】 作為將閥作用金屬的粉體燒結而成的燒結體、或對經延伸的箔實施蝕刻處理所得的蝕刻箔，該陽極箔及陰極箔於表面具有多孔質結構。多孔質結構包括隧道狀的凹坑（pit）、海綿狀的凹坑、或密集的粉體間空隙。典型而言，多孔質結構是藉由於鹽酸等存在鹵素離子的酸性水溶液中施加直流或交流的直流蝕刻或交流蝕刻而形成，或者藉由於芯部蒸鍍或燒結金屬粒子等而形成。陰極箔亦可進行蝕刻處理。

【0026】 電介質氧化皮膜層為固體電解電容器的電介質層，典型而言為形成於陽極箔的表層的氧化皮膜。若陽極箔為鋁製，則電

介質氧化皮膜層是使多孔質結構區域氧化而成的氧化鋁層。該電介質氧化皮膜層是藉由於己二酸或硼酸等的水溶液等不存在鹵素離子的溶液中進行電壓施加而形成。於陰極箔，亦可根據需要而形成薄的電介質氧化皮膜層，進而亦可使用藉由蒸鍍法而形成有包含金屬氮化物、金屬碳化物、金屬碳氮化物的層者，或者表面含有碳者。陽極箔及陰極箔的尺寸可根據所製造的固體電解電容器的規格而任意設定。

【0027】 （固體電解質層）

固體電解質層含有共軛系高分子及摻雜劑。共軛系高分子或摻雜的共軛系高分子亦稱為導電性高分子。共軛系高分子可藉由對具有 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。藉由對共軛系高分子進行摻雜反應，導電性高分子表現出高導電性。

【0028】 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。

【0029】 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，尤其是特佳為被稱為 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，亦可為於 3,4-伸乙基二氧噻吩上加成有烷基的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）等。

【0030】 摻雜劑可無特別限定地使用公知者。例如可列舉：硼酸、硝酸、磷酸等無機酸；乙酸、草酸、檸檬酸、抗壞血酸、酒石酸、方酸（squaric acid）、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（bisoxalate borate）、磺醯基醯亞胺酸、十二烷基苯磺酸、丙基萘磺酸、丁基萘磺酸等的有機酸。另外，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。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。

【0031】 再者，聚陰離子的數量平均分子量為 1,000 ~

2,000,000，較佳為 10,000 ~ 500,000。若數量平均分子量小於 1,000，則所得的導電性高分子的導電性不足，並且分散性降低，因此欠佳，若數量平均分子量超過 2,000,000，則混合液的黏性增加，因此欠佳。

【0032】 該固體電解質層例如可藉由以下方式獲得混合液：添加單體、釋放出摻雜劑的酸或其鹼金屬鹽、及氧化劑，並攪拌至化學氧化聚合結束，接著，藉由超濾、陽離子交換及陰離子交換等精製方法除去氧化劑及殘留單體。作為氧化劑，可使用對甲苯磺酸鐵（III）、萘磺酸鐵（III）、蒽醌磺酸鐵（III）等三價的鐵鹽，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。聚合溫度並無嚴格限制，一般為 10°C ~ 60°C 的範圍。聚合時間一般為 10 分鐘 ~ 30 小時的範圍。

【0033】 另外，該固體電解質層例如亦可藉由以下方式獲得混合液：添加單體及釋放出摻雜劑的酸或其鹼金屬鹽，一邊攪拌一邊進行電解氧化聚合，接著，藉由超濾、陽離子交換及陰離子交換等精製方法除去殘留單體。電解聚合可藉由恆電位法、恆電流法、電位掃描法中的任一種方法進行。於採用恆電位法的情況下，較佳為相對於飽和甘汞電極（saturated calomel electrode）而為 1.0 V ~ 1.5 V 的電位；於採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；於採用電位掃描法的情況下，較佳為在相對於飽和甘汞電極而為 0 V ~ 1.5 V 的範圍內以 5 mV/秒 ~ 200

mV/秒的速度進行掃描。聚合溫度並無嚴格限制，一般為 10°C ~ 60°C 的範圍。聚合時間一般為 10 分鐘 ~ 30 小時的範圍。

【0034】 作為固體電解質層的形成方法並無特別限定，例如，亦可使電容器元件含浸含有導電性高分子的粒子或粉末的分散液，使導電性高分子附著於電介質氧化皮膜層，形成固體電解質層。為了促進向電容器元件的含浸，亦可根據需要而實施減壓處理或加壓處理。含浸步驟可重覆多次。導電性高分子的分散液的溶劑可根據需要藉由乾燥而蒸騰除去。根據需要亦可進行加熱乾燥或減壓乾燥。

【0035】 作為導電性高分子的分散液的溶劑，只要為導電性高分子的粒子或粉末分散者即可，例如可使用水或有機溶劑或該些的混合物。作為有機溶劑，可較佳地例示：N-甲基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、二甲基亞砷等極性溶劑；甲醇、乙醇、丙醇、丁醇等醇類；乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯等酯類；己烷、庚烷、苯、甲苯、二甲苯等烴類；碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯等碳酸酯化合物；二噁烷、二乙醚等醚化合物；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鏈狀醚類；3-甲基-2-噁唑啉酮等雜環化合物；乙腈、戊二腈、甲氧基乙腈、丙腈、苯甲腈等腈化合物等。

【0036】 亦可於含有包含共軛系高分子及摻雜劑的導電性高分子的分散液中添加陽離子成分。作為添加至含有導電性高分子的分散液中的陽離子成分，並無特別限定，例如可列舉：氫氧化鈉、

氫氧化鉀、氫氧化鈣、氨等無機鹼；或如乙胺、二乙胺、甲基乙胺、三乙胺般的脂肪族胺；如苯胺、苄胺、吡咯、咪唑、吡啶般的芳香族胺或該些的衍生物；N-甲基-吡咯啉酮、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、六甲基磷醯三胺、N-乙烯基吡咯啉酮、N-乙烯基甲醯胺、N-乙烯基乙醯胺等含氮化合物；甲氧化鈉、乙氧化鈉等烷氧化鈉；烷氧化鉀、烷氧化鈣等金屬烷氧化物；二甲基亞碲等有機鹼。該些陽離子成分可單獨使用，亦可併用兩種以上。

【0037】 進而，導電性高分子的分散液中亦可含有多元醇。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、聚氧乙炔甘油、木糖醇、赤藻糖、甘露醇、二季戊四醇、季戊四醇、或該些的兩種以上的組合。多元醇由於沸點高，因此於乾燥步驟後亦可殘留於固體電解質層中，可獲得 ESR 降低或耐電壓提升效果。進而亦可含有其他化合物。例如亦可添加有機黏合劑、界面活性劑、消泡劑、偶合劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑等慣用的添加物。

【0038】 (液體)

液體填充於形成有固體電解質層的電容器元件的空隙中。亦可使液體含浸至固體電解質層膨潤化的程度。於液體的含浸步驟中，亦可根據需要進行減壓處理或加壓處理。液體是作為後述的溶劑列出的各種中的一種或兩種以上的混合。該液體作為溶劑使用，亦可含有後述的溶質或添加劑。含有後述的溶質的液體亦稱

為電解液。

【0039】 首先，作為溶劑，可列舉質子性的有機極性溶劑或非質子性的有機極性溶劑，可單獨使用或組合兩種以上。另外，作為溶質，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、或者有機酸與無機酸的複合化合物的鹽，可單獨使用或者將兩種以上組合使用。亦可將成為陰離子的酸及成為陽離子的鹼分別添加於液體中。

【0040】 作為溶劑的質子性的有機極性溶劑可列舉一元醇類、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、苜醇等。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、甲基賽路蘇、乙基賽路蘇、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。其中，溶劑較佳為乙二醇。藉由乙二醇，導電性高分子的高級結構發生變化，初期的 ESR 特性良好，進而高溫特性亦變得良好。乙二醇較佳為於液體中為 50 wt% 以上。

【0041】 作為溶劑的非質子性的有機極性溶劑可列舉礬系、醯胺系、內酯類、環狀醯胺系、腈系、氧化物系等作為代表。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、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、碳酸異丁烯酯等。作為腈系，可列舉乙腈、3-甲氧基丙腈、戊二腈等。作為氧化物系，可列舉二甲基亞碲等。

【0042】 作為溶質的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、甲苯甲酸、庚酸、丙二酸、1,6-癸二羧酸、1,7-辛二羧酸、壬二酸、間苯二酚酸、2,4,6-三羥基苯甲酸 (phloroglucinic acid)、沒食子酸、龍膽酸 (gentisic acid)、原兒茶酸 (protocatechuic acid)、兒茶酚甲酸 (pyrocatechuic acid)、偏苯三甲酸、均苯四甲酸等羧酸，或酚類、磺酸等。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：硼合二水楊酸、硼合二草酸、硼合二乙醇酸、硼合二丙二酸、硼合二琥珀酸、硼合二己二酸、硼合二壬二酸、硼合二苯甲酸、硼合二馬來酸、硼合二乳酸、硼合二蘋果酸、硼合二酒石酸、硼合二檸檬酸、硼合二鄰苯二甲酸、硼合二(2-羥基)異丁酸、硼合二間苯二酚酸、硼合二甲基水楊酸、硼合二萘甲酸、硼合二苦杏仁酸及硼合二(3-羥基)丙酸等。

【0043】 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的至少一種的鹽，例如可列舉銨鹽、四級銨鹽、四級化脛

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。作為四級化脘鹽，可列舉乙基二甲基咪唑鎘、四甲基咪唑鎘等。作為胺鹽，可列舉一級胺、二級胺、三級胺的鹽。作為一級胺，可列舉甲胺、乙胺、丙胺等，作為二級胺，可列舉二甲胺、二乙胺、乙基甲胺、二丁胺等，作為三級胺，可列舉三甲胺、三乙胺、三丁胺、乙基二甲胺、乙基二異丙胺等。

【0044】 進而，亦可於液體中添加其他添加劑。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、鄰硝基酚、間硝基酚、對硝基酚、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，例如液體中為 60 wt% 以下。於所述添加劑中，以耐電壓提升為目的，較佳為添加多元醇的環氧烷加成物，特佳為聚乙二醇、或硼酸與多元醇的錯合化合物，或者以吸收電容器中的氣體為目的而添加硝基化合物。

【0045】 （電解質層成分比）

首先，以下所說明的陽離子成分相對於能夠有助於摻雜劑的摻雜反應的官能基 1 mol 的莫耳比，是指陽離子成分相對於摻雜劑所具有的官能基中可有助於摻雜反應的官能基 1 mol 的莫耳比。能

夠有助於摻雜劑的摻雜反應的官能基不需要全部參與共軛系高分子的摻雜反應，例如，可摻雜能夠有助於摻雜反應的一部分官能基，其餘部分不摻雜。另外，亦可將能夠有助於摻雜劑的摻雜反應的官能基全部摻雜。即，於摻雜劑所具有的官能基中，重要的並非參與摻雜反應的官能基，而是陽離子成分相對於可有助於摻雜反應的官能基 1 mol 的莫耳比。以下，將能夠有助於摻雜劑的摻雜反應的官能基稱為可摻雜的官能基。另外，陽離子成分亦簡稱為陽離子。

【0046】 於電解質層中，將陽離子相對於可摻雜的官能基 1 mol 的莫耳比設為 6 以下。若為該範圍，則於熱應力負荷後亦可將固體電解電容器的 ESR 抑制得低。所謂熱應力負荷，是指回流步驟時、或高溫環境下的固體電解電容器的使用時等對固體電解電容器施加熱應力的狀況整體。

【0047】 雖並不限定於此，但之所以若將陽離子相對於可摻雜的官能基 1 mol 的莫耳比設為 6 以下則將 ESR 抑制得低，推測是基於以下的理由。即，陽離子成分將摻雜劑中和，使導電性高分子自雙極子（bipolaron）轉換為極子（polaron），提高導電性高分子的導電性，降低固體電解電容器的 ESR。另外，熱應力會產生第一現象及第二現象，第一現象是藉由促進陽離子成分對摻雜劑的中和作用，而使導電性高分子自雙極子轉換為極子的現象，第二現象是藉由促進陽離子成分對摻雜劑的作用，而容易引起摻雜劑的脫摻雜反應的現象。並且，推測第一現象與第二現象的平衡與

陽離子成分相對於可摻雜的官能基 1 mol 的莫耳比有關。

【0048】 結果可認為，若陽離子相對於可摻雜的官能基 1 mol 的莫耳比超過 3.5 且為 6 以下，則由熱應力負荷引起的第二現象相對而言受到抑制，從而殘留由熱應力負荷引起的第一現象的影響，使導電性高分子自雙極子轉換為極子。另一方面，若該莫耳比超過 6，則第二現象佔據大的優勢，結果，熱應力負荷後的 ESR 變大。

【0049】 特別是於液體的溶劑中含有乙二醇的情況下，於電解質層中，較佳為將陽離子相對於可摻雜的官能基 1 mol 的莫耳比設為 3.5 以下。若該莫耳比超過 2.8 且為 3.5 以下，則由熱應力負荷引起的第一現象的影響變大，與超過 3.5 且為 6 以下的範圍相比，於熱應力負荷後將固體電解電容器的 ESR 的上升抑制得更低，結果，於熱應力負荷後亦可將固體電解電容器的 ESR 維持得更低。進而，於液體的溶劑中含有乙二醇的情況下，陽離子相對於可摻雜的官能基 1 mol 的莫耳比較佳為超過 2.5 且為 2.8 以下。若該莫耳比超過 2.5 且為 2.8 以下，則由熱應力負荷引起的第一現象與第二現象相抗衡，於熱應力負荷前後固體電解電容器的 ESR 並無變化，結果，於熱應力負荷後亦可將固體電解電容器的 ESR 維持得更低。

【0050】 進而，於液體的溶劑中含有乙二醇的情況下，陽離子相對於可摻雜的官能基 1 mol 的莫耳比較佳為 2.5 以下。若該莫耳比為 2.5 以下，則由熱應力負荷引起的第一現象較第二現象更有優勢

地發揮作用，可將熱應力負荷後的 ESR 抑制為與熱應力負荷前的 ESR 相比同等或更低。

【0051】 另外，於液體的溶劑中含有 γ -丁內酯的情況下，於電解質層中，較佳為將陽離子相對於可摻雜的官能基 1 mol 的莫耳比設為 1.4 以下。若該莫耳比為 1.4 以下，則由熱應力負荷引起的第一現象與第二現象相抗衡，於熱應力負荷前後固體電解電容器的 ESR 並無變化，結果，於熱應力負荷後亦可將固體電解電容器的 ESR 維持得更低。

【0052】 此處，所謂電解質層中所含的陽離子成分，不論來自液體抑或來自固體電解質層，是指電解質層內所含的陽離子成分的總量。具體而言，於固體電解質層中含有陽離子成分，液體中不含陽離子成分的情況下，電解質層中所含的陽離子成分是來自固體電解質層的陽離子成分，相對於可摻雜的官能基 1 mol 規定來自固體電解質層的陽離子成分的總量。另外，於固體電解質層中不含陽離子成分，液體中含有陽離子成分的情況下，電解質層中所含的陽離子成分是來自液體的陽離子成分，液體中的陽離子成分是相對於可摻雜的官能基 1 mol 而進行規定。進而，於使固體電解質層及液體的兩者含有陽離子成分的情況下，電解質層中所含的陽離子成分是相對於能夠有助於摻雜劑的摻雜反應的官能基 1 mol，而規定來自固體電解質層的陽離子成分及來自液體的陽離子成分的總量。另外，亦可於電解質層中不含陽離子成分，陽離子成分為零。

【0053】 可摻雜的官能基並無特別限定，可列舉無機酸或磺基、羧基、羥基等。此處，藉由向共軛系高分子中添加少量容易接受電子的受體（acceptor）、或者容易給予電子的施體（donor），而表現出導電性。若於共軛系高分子中加入受體或施體，則於受體的情況下，將 π 電子自共軛系高分子中抽出而產生負的電荷單體（電洞、hole）；於施體的情況下，供給電子而產生負的電荷載體，表現出導電性。

【0054】 再者，電解質層中可等量地含有陰離子成分及陽離子成分，亦可與陰離子成分相比而過剩地含有陽離子成分，亦可與陽離子成分相比而過剩地含有陰離子成分。即，電解質層中的酸成分與鹼成分的莫耳比可任意。若相對於可摻雜的官能基 1 mol 規定電解質層中所含的陽離子成分，則無論為陰離子成分與陽離子成分等量、陽離子成分過剩或陰離子成分過剩的哪一者，於熱應力負荷後均可將固體電解電容器的 ESR 抑制得低。

【0055】 （隔板）

隔板可列舉：牛皮紙（kraft）、馬尼拉麻（Manila hemp）、茅草（esparto）、大麻（hemp）、嫫縈（rayon）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、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；聚乙烯醇樹脂等，可將該些樹脂單獨或混合使用。

[實施例]

【0056】 以下，基於實施例進一步對本發明進行詳細說明。再者，本發明並不限定於下述實施例。

【0057】 改變電解質層中的陽離子成分與陰離子成分的量，製作實施例 1～實施例 26 以及比較例 1 及比較例 2 的固體電解電容器，藉由回流步驟或高溫環境下放置而提供熱應力負荷，測定該熱應力負荷前後的 ESR。各固體電解電容器的共同點如下。

【0058】 即，陽極箔為鋁箔，藉由蝕刻處理而擴大化，藉由化學轉化處理而形成電介質氧化皮膜。陰極箔為平面箔，即未進行蝕刻處理的鋁箔。於該些陽極箔與陰極箔的各個上連接引線，介隔馬尼拉系隔板而使陽極箔與陰極箔相向地捲繞。藉此，製作直徑 6.1 mm×高 6.3 mm 的電容器元件。該電容器元件藉由於磷酸二氫銨水溶液中浸漬 10 分鐘而進行修復化學轉化。

【0059】 其次，準備摻雜有聚苯乙烯磺酸（PSS）的聚伸乙基二氧噻吩（PEDOT），根據各實施例及比較例而添加陽離子成分。使用氫氧化鈉作為實施例 16 至實施例 20 及比較例 2 的陽離子成分，實施例 21 至實施例 24 中使用三乙胺作為陽離子成分。將電容器元件浸漬於該分散液中，提起電容器元件，於 150°C 下乾燥 30 分鐘。反覆進行多次浸漬及乾燥。藉此，於電容器元件上形成固體電解質層。

【0060】 另外，相對於乙二醇，添加作為陰離子成分的王二酸或

作為陽離子成分之三乙胺，製作液體。然後，將形成有固體電解質層的電容器元件浸漬於液體中。將該電容器元件插入至有底筒狀的外裝殼體，於開口端部安裝封口橡膠，藉由緊固加工進行密封。

【0061】 各固體電解電容器藉由施加電壓而進行老化處理。所製作的各固體電解電容器的額定電容為 47 μF 。對於該些固體電解電容器，於常溫即 20°C 下測定熱應力負荷前的 ESR。其後，實施例 1 至實施例 24、實施例 26 以及比較例 1 及比較例 2 中，為了確認由熱應力負荷產生的影響而進行峰值溫度為 260°C 的回流步驟，常溫放置後，測定由該回流步驟引起的熱應力負荷後的 ESR。另外，實施例 25 中，於 150°C 下放置 60 小時，常溫放置後，測定由該高熱環境下的放置引起的熱應力負荷後的 ESR。

【0062】 此處，用作摻雜劑的 PSS 於所有種類的固體電解電容器中相同。所製作的各固體電解電容器如下述表 1 所示，固體電解質層中所含的陽離子成分的量、電解液（液體）中所含的陰離子成分的量、以及電解液（液體）中所含的陽離子成分的量不同。因此，如下述表 1 所示，各固體電解電容器中，電解質層中所含的陽離子成分相對於可摻雜的官能基 1 mol 的莫耳比不同。將所述成分比與各固體電解電容器的回流前後的 ESR 一併示於下述表 1 中。表 1 中的「電解液」是指「液體」。

【0063】 [表 1]

	固體電解質層 添加陽離子	電解液組成		電解液添加 陽離子	電解質層中 總體量	ESR[Ω/100 kHz]	
	陽離子成分相 對於可摻雜的 官能基 1 mol 的 莫耳比	相對於電解液 100 g 而言的 陰離子分量 [mmol]	相對於電解液 100 g 而言的 陽離子分量 [mmol]	陽離子成分相 對於可摻雜的 官能基 1 mol 的 莫耳比	陽離子成分相 對於可摻雜的 官能基 1 mol 的 莫耳比	熱應力 負荷前	熱應力 負荷後
實施例 1	0	17	0	0	0	1.34	0.21
實施例 2	0	17	2	0.4	0.4	0.84	0.17
實施例 3	0	17	4	0.7	0.7	0.86	0.19
實施例 4	0	17	6	1.1	1.1	0.44	0.17
實施例 5	0	17	8	1.4	1.4	0.50	0.19
實施例 6	0	17	13	2.1	2.1	0.27	0.22
實施例 7	0	17	15	2.5	2.5	0.21	0.23
實施例 8	0	17	17	2.8	2.8	0.16	0.25
實施例 8-2	0	17	17	5.6	5.6	0.11	2.48
實施例 9	0	17	21	3.5	3.5	0.12	0.67
實施例 10	0	17	25	4.2	4.2	0.09	1.09
實施例 11	0	17	29	4.9	4.9	0.09	1.80
實施例 12	0	17	33	5.6	5.6	0.10	2.51
實施例 26	0	17	35	5.8	5.8	0.10	3.21
比較例 1	0	17	50	8.4	8.4	0.13	6.37
實施例 13	0	0	17	2.8	2.8	0.17	0.26
實施例 14	0	4	17	2.8	2.8	0.17	0.28
實施例 15	0	67	17	2.8	2.8	0.15	0.24
實施例 16	0.2	17	0	0	0.2	0.14	0.13
實施例 17	0.2	17	4	0.7	0.9	0.22	0.16
實施例 18	0.2	17	8	1.4	1.6	0.20	0.21
實施例 19	0.2	17	17	2.8	3.0	0.14	0.50
實施例 20	0.2	17	33	5.6	5.8	0.09	4.34
比較例 2	0.2	17	66	11.2	11.4	0.16	8.98
實施例 21	0.2	0	0	0	0.2	0.13	0.11
實施例 22	0.5	0	0	0	0.5	0.11	0.12
實施例 23	0.6	0	0	0	0.6	0.13	0.12
實施例 24	1.0	0	0	0	1.0	0.10	0.13
實施例 25	0	17	17	2.8	2.8	0.16	0.24

【0064】 如表 1 所示，實施例 1 至實施例 12、實施例 26 及比較例 1 中，於固體電解質層中未添加陽離子成分，將液體中的陰離子成分的量固定，使液體中的陽離子成分以相對於陰離子成分自未添加、經過等量、成為過剩的方式變化。實施例 13 至實施例 15 中，於固體電解質層中未添加陽離子成分，將液體中的陽離子成分的量固定，使液體中的陰離子成分以相對於陽離子成分自未添加成為過剩的方式變化。實施例 16 至實施例 20 及比較例 2 中，

將固體電解質層的陽離子成分的量固定，且將液體中的陰離子成分的量固定，使液體中的陽離子成分以相對於陰離子成分自未添加、經過等量、成為過剩的方式變化。實施例 21 至實施例 24 中，改變固體電解質層的陽離子成分的量，未添加液體中的陰離子成分及陽離子成分。

【0065】 此處，除實施例 8-2 以外，電容器元件所含浸的液體（電解液）的量於全部實施例及比較例中相同。除了將電解液的量設為實施例 8 的 2 倍量以外，實施例 8-2 與實施例 8 相同。即，實施例 8-2 中相對於電解液 100 g 而言的陰離子分量及陽離子分量均為 17 mmol，與實施例 8 相同。但是，實施例 8 的電解質層中總體的陽離子成分相對於可摻雜的官能基 1 mol 的莫耳比為 2.8，將電解液量設為 2 倍的實施例 8-2 的電解質層中總體的陽離子成分相對於可摻雜的官能基 1 mol 的莫耳比為 5.6。實施例 25 與實施例 8 的製作方法相同，但為了負荷熱應力，不進行回流步驟，而於 150°C 下放置 60 小時。

【0066】 另外，圖 2 是表示表 1 的回流前後的 ESR、與陽離子成分相對於可摻雜的官能基 1 mol 的莫耳比之間的關係的曲線圖。圖 2 中，第一系列表示回流前的 ESR 的變化，是包含固定了液體中的陰離子成分的實施例 1 至實施例 12（實施例 8-2 除外）、實施例 26 及比較例 1 的系列。第二系列表示第一系列的回流後的 ESR 的變化，是包含固定了液體中的陰離子成分的實施例 1 至實施例 12（實施例 8-2 除外）及比較例 1 的系列。第三系列表示回流前的

ESR 的變化，是包含固定了固體電解質層中的陽離子成分的量的實施例 16 至實施例 20 及比較例 2 的系列。第四系列表示第三系列的回流後的 ESR 的變化，是包含固體電解質層中固定了陽離子成分的量、且固定了液體中的陰離子成分的量的實施例 16 至實施例 20 及比較例 2 的系列。第五系列表示回流前的 ESR 的變化，是包含固定了液體中的陰離子成分及陽離子成分的量的實施例 21 至實施例 24 的系列。第六系列表示第五系列的回流後的 ESR 的變化，是包含固定了液體中的陰離子成分及陽離子成分的量的實施例 21 至實施例 24 的系列。

【0067】 圖 3 是表示表 1 的回流前後的 ESR、與陽離子成分相對於作為摻雜劑發揮作用的官能基 1 mol 的莫耳比之間的關係的曲線圖。圖 3 中，第一系列表示回流前的 ESR 的變化，是包含將電解質層中的陽離子成分固定、且使液體中的陰離子成分變化的實施例 13 至實施例 15 的系列。圖 3 中，第二系列表示第一系列的回流後的 ESR 的變化，是包含將電解質層中的陽離子成分固定、且使液體中的陰離子成分變化的實施例 13 至實施例 15 的系列。

【0068】 如由表 1 的實施例 1 至實施例 12（實施例 8-2 除外）、實施例 26 及比較例 1、及圖 2 的第二系列可知般，可確認到固體電解電容器中，回流後的 ESR 並非對應於陰離子成分的量，而是對應於陽離子成分的增加而變高。如由表 1 的實施例 13 至實施例 15、圖 3 可知般，可確認到固體電解電容器中，即便改變陰離子成分的量，若將陽離子成分的量固定則回流後的 ESR 亦不發生變

化。

【0069】 另外，如藉由與圖 2 的第一系列至第四系列的對比可知般，第一系列與第二系列、及第三系列與第四系列中，回流前後的 ESR 的變化相對於陽離子成分量的變化的舉動分別類似，可確認到無論為來自固體電解質層的陽離子成分、抑或為來自液體的陽離子成分，ESR 均根據電解質層中的陽離子成分的總量而發生變化。

【0070】 並且，如表 1、圖 2 及圖 3 所示，若陽離子相對於可摻雜的官能基 1 mol 的莫耳比為 2.5 以下，則可確認到回流後的 ESR 與回流前的 ESR 相比為同等或降低。另外，若陽離子相對於可摻雜的官能基 1 mol 的莫耳比超過 2.5 且為 2.8 以下，則可確認到於熱應力負荷前後固體電解電容器的 ESR 並無變化，結果，於熱應力負荷後亦可將固體電解電容器的 ESR 維持得更低。另外，若陽離子相對於可摻雜的官能基 1 mol 的莫耳比超過 2.8 且為 3.5 以下，則可確認到抑制熱應力負荷後的固體電解電容器的 ESR 的上升，結果，於熱應力負荷後亦可將固體電解電容器的 ESR 維持得更低。另外，若陽離子相對於可摻雜的官能基 1 mol 的莫耳比超過 3.5 且為 6 以下，則可確認到隨著陽離子成分的增加，熱應力負荷後的 ESR 逐漸變高，但即便如此，與比較例 1 相比，亦抑制為 40% 左右。

【0071】 另外，實施例 8-2 中，相對於電解液 100 g 而言的陰離子分量及陽離子分量均為 17 mmol，與實施例 8 相同，但將電

解液量設為實施例 8 的 2 倍，電解質層中總體的陽離子成分相對於可摻雜的官能基 1 mol 的莫耳比與實施例 12 相同，為 5.6。該實施例 8-2 的熱應力負荷後的 ESR 如表 1 所示，與實施例 12 同等。由該結果可確認到，即便電解液量或陽離子成分的濃度發生變化，若電解質層中的陽離子成分的總量相同，則熱應力負荷前後的 ESR 亦為同等。

【0072】 另外，如表 1 所示，實施例 8 及實施例 25 的製作方法相同，但熱應力負荷方法不同。實施例 8 進行回流步驟，實施例 25 不進行回流步驟而於 150°C 下放置 60 小時。實施例 8 及實施例 25 的熱應力負荷後的 ESR 大致同等，可確認到即便熱應力負荷的方法或負荷的溫度不同，亦可根據負荷熱應力的時間而獲得同樣的結果。

【0073】 再者，圖 2 中，於第三系列及第五系列中，陽離子成分相對於可摻雜的官能基 1 mol 的莫耳比為 2.5 以下、熱應力負荷前後的 ESR 同等，認為其理由如下，即，藉由於固體電解質層形成時的乾燥步驟中施加熱應力，而促進陽離子成分對摻雜劑的作用，導電性高分子的導電性提高。

【0074】 進而，製作實施例 27 至實施例 32 以及比較例 3 至比較例 5 的固體電解電容器，藉由回流步驟而施加熱應力負荷，測定該熱應力負荷前後的 ESR。將其結果與溶質種類及成分比一併示於下述表 2 中。

【0075】 [表 2]

	固體電解質層 添加陽離子	電解液組成				電解質層中 總體量	ESR[Ω/100 kHz]	
		陽離子成分相 對於可摻雜的 官能基 1 mol 的莫耳比	陰離子種類	相對於電解液 100 g 而言的 陰離子分量 [mmol]	陽離子種類		相對於電解液 100 g 而言的 陽離子分量 [mmol]	陽離子成分相 對於可摻雜的 官能基 1 mol 的莫耳比
實施例 27	0	苯甲酸	17	二乙胺	17	2.8	0.18	0.27
實施例 28	0		17		35	5.8	0.10	3.58
比較例 3	0		17		50	8.4	0.15	6.89
實施例 29	0	1,6-癸二羧酸	17	乙基二甲胺	17	2.8	0.17	0.26
實施例 30	0		17		33	5.8	0.12	3.42
比較例 4	0		17		50	8.4	0.14	6.76
實施例 31	0	鄰苯二甲酸	17	三甲胺	17	2.8	0.14	0.23
實施例 32	0		17		33	5.8	0.10	3.08
比較例 5	0		17		50	8.4	0.11	6.23

【0076】 如表 2 所示，與實施例 1 至實施例 26 以及比較例 1 及比較例 2 相比，實施例 27 至實施例 32 以及比較例 3 至比較例 5 的溶質種類不同。實施例 27、實施例 28 及比較例 3 中，使用苯甲酸作為陰離子成分，使用二乙胺作為陽離子成分。實施例 29、實施例 30 及比較例 4 中，使用 1,6-癸二羧酸作為陰離子成分，使用乙基二甲胺作為陽離子成分。實施例 31、實施例 32 及比較例 5 中，使用鄰苯二甲酸作為陰離子成分，使用三甲胺作為陽離子成分。實施例 27 至實施例 32 以及比較例 3 至比較例 5 中，於固體電解質層中未添加陽離子成分，將液體中的陰離子成分的量固定，使液體中的陰離子成分按照同一溶質種類的群組發生變化。其他的固體電解電容器的製作方法等與實施例 1 至實施例 26 以及比較例 1 及比較例 2 全部共通。

【0077】 圖 4 是表示表 2 的回流前後的 ESR、與陽離子成分相對於可摻雜的官能基 1 mol 的莫耳比之間的關係的曲線圖。圖 4 中，第一系列表示回流前的 ESR 的變化，是包含實施例 27、實施例 28

及比較例 3 的系列。第二系列表示包含於第一系列中的實施例 27、實施例 28 及比較例 3 的回流後的 ESR 的變化。第三系列表示回流前的 ESR 的變化，是包含實施例 29、實施例 30 及比較例 4 的系列。第四系列表示包含於第三系列中的實施例 29、實施例 30 及比較例 4 的回流後的 ESR 的變化。第五系列表示回流前的 ESR 的變化，是包含實施例 31、實施例 32 及比較例 5 的系列。第六系列表示包含於第五系列中的實施例 31、實施例 32 及比較例 5 的回流後的 ESR 的變化。

【0078】 如由表 2 及圖 4 可知般，可確認到固體電解電容器中，與陰離子成分及陽離子成分的种类無關，ESR 是根據電解質層中的陽離子成分的總量而變化。

【0079】 並且，若陽離子相對於可摻雜的官能基 1 mol 的莫耳比超過 2.5 且為 2.8 以下，則亦可確認到於熱應力負荷前後固體電解電容器的 ESR 並無變化，結果，於熱應力負荷後亦可將固體電解電容器的 ESR 維持得更低。另外，若陽離子相對於可摻雜的官能基 1 mol 的莫耳比超過 3.5 且為 6 以下，則可確認到隨著陽離子成分的增加，熱應力負荷後的 ESR 逐漸變高，但即便如此，與各比較例相比，亦得到大幅抑制。

【0080】 綜上所述，固體電解電容器中，熱應力負荷後的 ESR 與電解質層中的陽離子成分相對於能夠有助於摻雜劑的摻雜反應的官能基 1 mol 的量有關，若陽離子成分的莫耳比為 6 以下，則熱應力負荷後的 ESR 變得良好，若陽離子成分的莫耳比為 3.5 以下，

則可抑制熱應力負荷後的 ESR 上升，若陽離子成分的莫耳比為 2.8 以下，則將熱應力負荷後的 ESR 維持得低，若陽離子成分的莫耳比為 2.5 以下，則將熱應力負荷後的 ESR 抑制得較熱應力負荷前的 ESR 更低。並且，該效果並不依存於陽離子成分與陰離子成分的种类。

【0081】 進而，將填充於形成有固體電解質層的電容器元件的空隙的液體中所含的溶劑，自乙二醇替換為 γ -丁內酯，製作實施例 33 至實施例 41 以及比較例 6 及比較例 7 的固體電解電容器。除了液體含有 γ -丁內酯以外，實施例 33 至實施例 41 以及比較例 6 及比較例 7 的固體電解電容器的共同點與實施例 1 至實施例 26 以及比較例 1 及比較例 2 的共同點相同。即，對於 γ -丁內酯，添加作為陰離子成分的壬二酸或作為陽離子成分的二乙胺來製作液體，由摻雜有聚苯乙烯磺酸 (PSS) 的聚伸乙基二氧噻吩 (PEDOT) 形成固體電解質層。

【0082】 對於實施例 33 至實施例 41 以及比較例 6 及比較例 7 的固體電解電容器，藉由施加電壓而進行老化處理後，於常溫即 20℃ 下測定熱應力負荷前的 ESR。其後，對於實施例 33 至實施例 41 以及比較例 6 及比較例 7 的固體電解電容器，為了確認由熱應力負荷產生的影響而進行峰值溫度為 260℃ 的回流步驟，常溫放置後，測定由該回流步驟引起的熱應力負荷後的 ESR。

【0083】 此處，實施例 33 至實施例 41 以及比較例 6 及比較例 7 的固體電解電容器如下述表 3 所示，電解液 (液體) 中所含的陰

離子成分的量、以及電解液（液體）中所含的陽離子成分的量不同，因此，電解質層中所含的陽離子成分相對於可摻雜的官能基 1 mol 的莫耳比不同。將所述成分比與各固體電解電容器的回流前後的 ESR 一併示於下述表 3 中。表 3 中的「電解液」是指「液體」。

【0084】 [表 3]

	固體電解質層 添加陽離子	電解液組成		電解液添加 陽離子	電解質層中 總體量	ESR[Ω/100 kHz]	
		相對於電解液 100 g 而言的陰 離子分量 [mmol]	相對於電解液 100 g 而言的陽 離子分量 [mmol]			陽離子成分相對於 可摻雜的官能 基 1 mol 的莫耳比	陽離子成分相對於 可摻雜的官能 基 1 mol 的莫耳比
實施例 33	0	17	0	0	0	4.04	2.33
實施例 34	0	17	2	0.4	0.4	3.34	1.65
實施例 35	0	17	4	0.7	0.7	1.91	1.21
實施例 36	0	17	6	1.1	1.1	1.25	1.08
實施例 37	0	17	8	1.4	1.4	0.89	1.16
實施例 38	0	17	13	2.1	2.1	0.51	1.24
實施例 39	0	17	17	2.8	2.8	0.33	1.6
實施例 40	0	17	25	4.2	4.2	0.32	2.66
實施例 41	0	17	33	5.6	5.6	0.35	3.79
比較例 6	0	17	50	8.4	8.4	0.40	4.92
比較例 7	0	17	66	11.2	11.2	0.48	5.05

【0085】 如表 3 所示，實施例 33 至實施例 41 以及比較例 6 及比較例 7 中，於固體電解質層中未添加陽離子成分，將液體中的陰離子成分的量固定，使液體中的陽離子成分以相對於陰離子成分自未添加、經過等量、成為過剩的方式變化。圖 5 是表示表 3 的回流前後的 ESR、與陽離子成分相對於可摻雜的官能基 1 mol 的莫耳比之間的關係的曲線圖。圖 5 中，第一系列表示回流前的 ESR 的變化，是包含固定了液體中的陰離子成分的實施例 33 至實施例 41 以及比較例 6 及比較例 7 的系列。第二系列表示第一系列的回流後的 ESR 的變化，是包含固定了液體中的陰離子成分的實施例 33 至實施例 41 以及比較例 6 及比較例 7 的系列。

【0086】 如由表 3 及圖 5 的第 2 系列可知般，可確認到即便液體含有 γ -丁內酯，固體電解電容器中，回流後的 ESR 亦隨著陽離子成分的增加而變高。並且，如表 3、圖 5 所示，若陽離子相對於可摻雜的官能基 1 mol 的莫耳比為 6 以下，則可確認到隨著陽離子成分的增加，熱應力負荷後的 ESR 逐漸變高，但即便如此，與比較例 7 相比，亦抑制為 75% 左右。進而，如表 3、圖 5 所示，若陽離子相對於可摻雜的官能基 1 mol 的莫耳比為 1.4 以下，則可確認到於熱應力負荷前後固體電解電容器的 ESR 並無變化，結果，於熱應力負荷後亦可將固體電解電容器的 ESR 維持得更低。

【0087】 綜上所述，固體電解電容器中，與液體中所含的溶劑的種類無關，熱應力負荷後的 ESR 是與電解質層中的陽離子成分相對於能夠有助於摻雜劑的摻雜反應的官能基 1 mol 的量有關，若陽離子成分的莫耳比為 6 以下，則熱應力負荷後的 ESR 變得良好。

【0088】 本實施例中使用不含多元醇等添加劑的導電性高分子的分散液，但並不限定於此。即便於導電性高分子的分散液中添加多元醇，熱應力負荷前後的 ESR 的變化傾向亦與不添加多元醇的情況同等。於本實施例中使用的導電性高分子的分散液中添加多元醇而能夠使 ESR 的值降低一位數左右。

【符號說明】

【0089】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種固體電解電容器，其特徵在於包括：

電容器元件，是使陽極箔與陰極箔相向而成；以及

電解質層，形成於所述電容器元件內，且

所述電解質層包括：

固體電解質層，包含摻雜劑及共軛系高分子；以及

液體，填充於形成有所述固體電解質層的所述電容器元件內的空隙部，

所述電解質層中，陽離子成分相對於能夠有助於所述摻雜劑的摻雜反應的官能基 1 mol 的莫耳比為 6 以下。

【第2項】 如申請專利範圍第 1 項所述的固體電解電容器，其中所述陽離子成分僅包含於所述液體中，且

所述陽離子成分相對於所述官能基 1 mol 的莫耳比為 6 以下。

【第3項】 如申請專利範圍第 1 項所述的固體電解電容器，其中所述陽離子成分包含於所述固體電解質層及所述液體的兩者中，且

將所述固體電解質層及所述液體中所含的所述陽離子成分兩者合計，所述陽離子成分相對於所述官能基 1 mol 的莫耳比為 6 以下。

【第4項】 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述的固體電解電容器，其中於所述電解質層中，所述陽離子成分相對於所述官能基 1 mol 的莫耳比為 3.5 以下。

【第5項】 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述的固體電

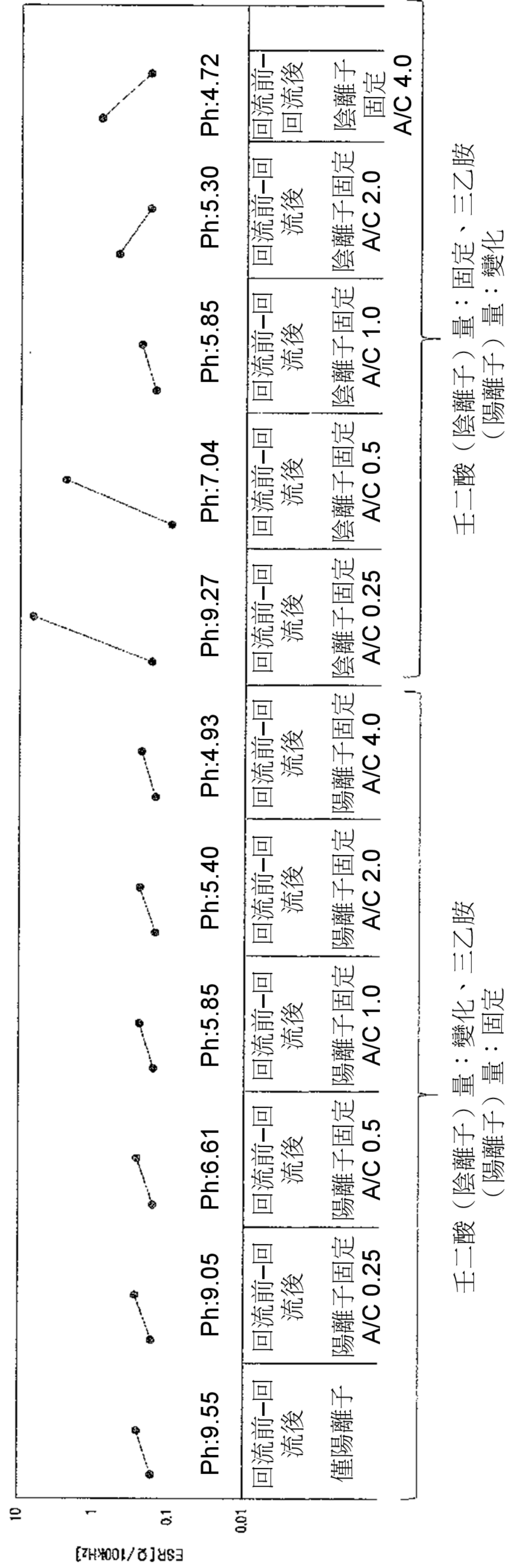
解電容器，其中於所述電解質層中，所述陽離子成分相對於所述官能基 1 mol 的莫耳比為 2.8 以下。

【第6項】 如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項所述的固體電解電容器，其中所述摻雜劑為聚苯乙烯磺酸。

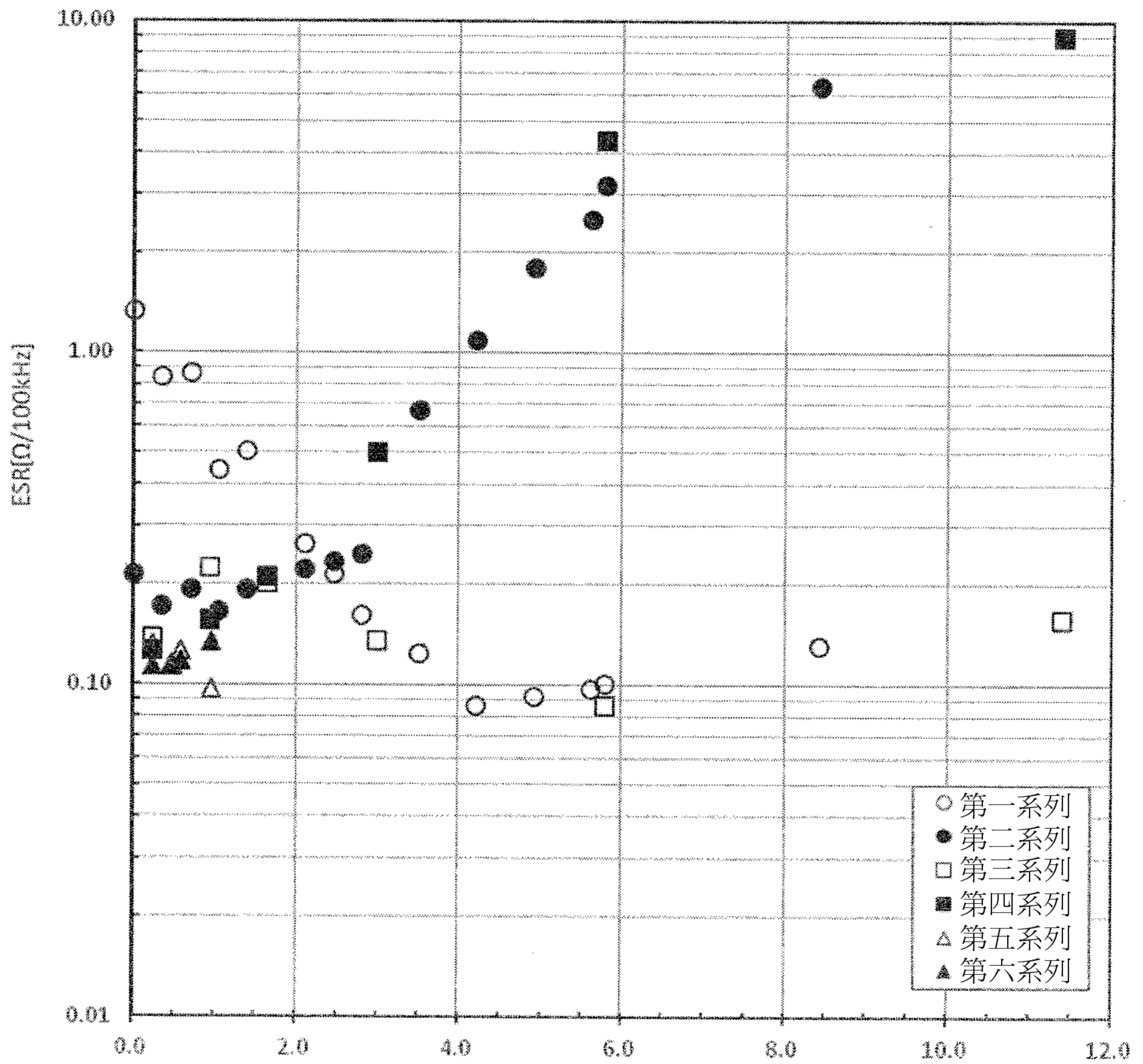
【第7項】 如申請專利範圍第 1 項至第 6 項中任一項所述的固體電解電容器，其中所述液體含有乙二醇、 γ -丁內酯或兩者。

【第8項】 如申請專利範圍第 7 項所述的固體電解電容器，其中所述乙二醇於所述液體中含有 50 wt% 以上。

【發明圖式】

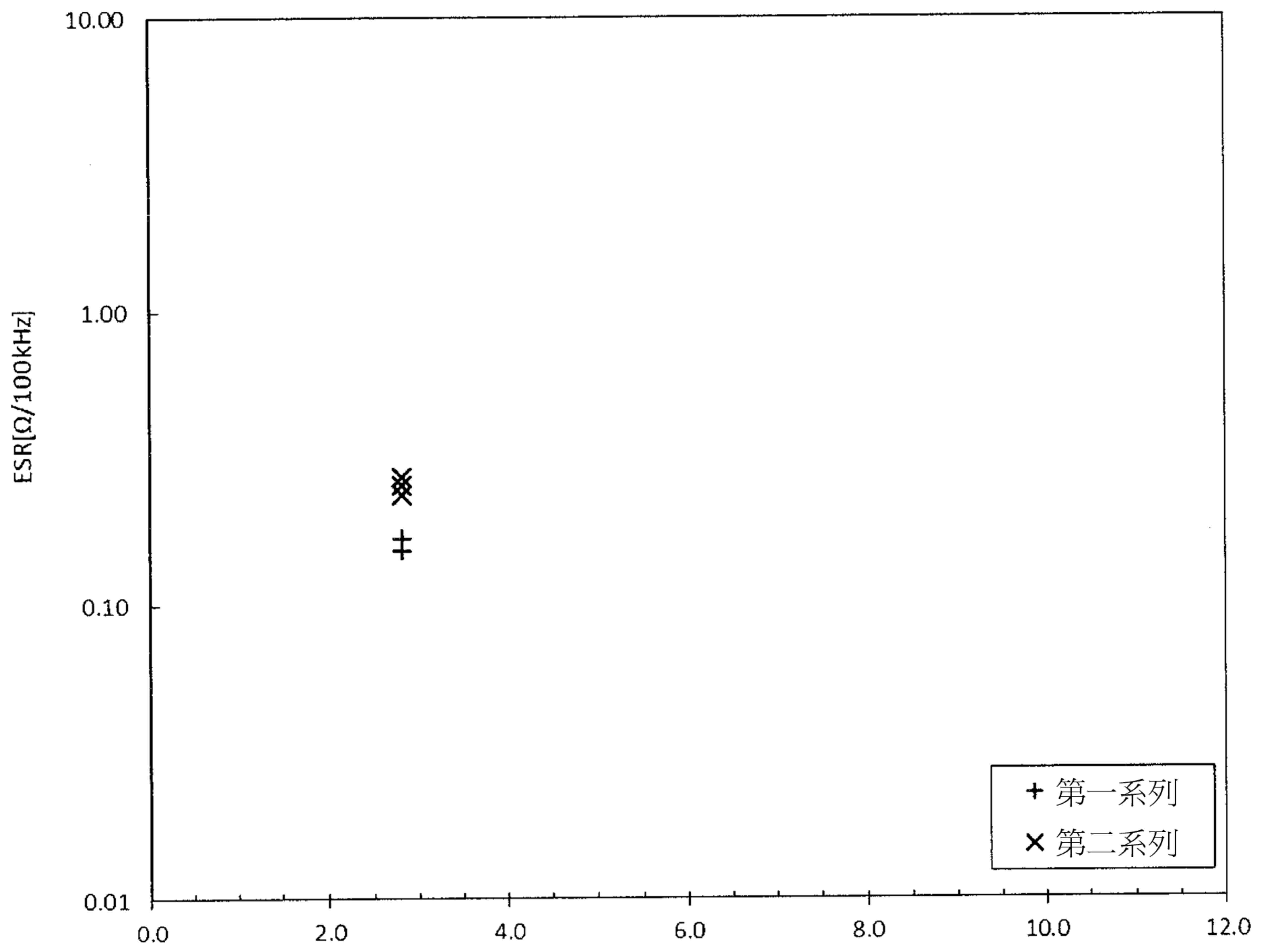


【圖1】



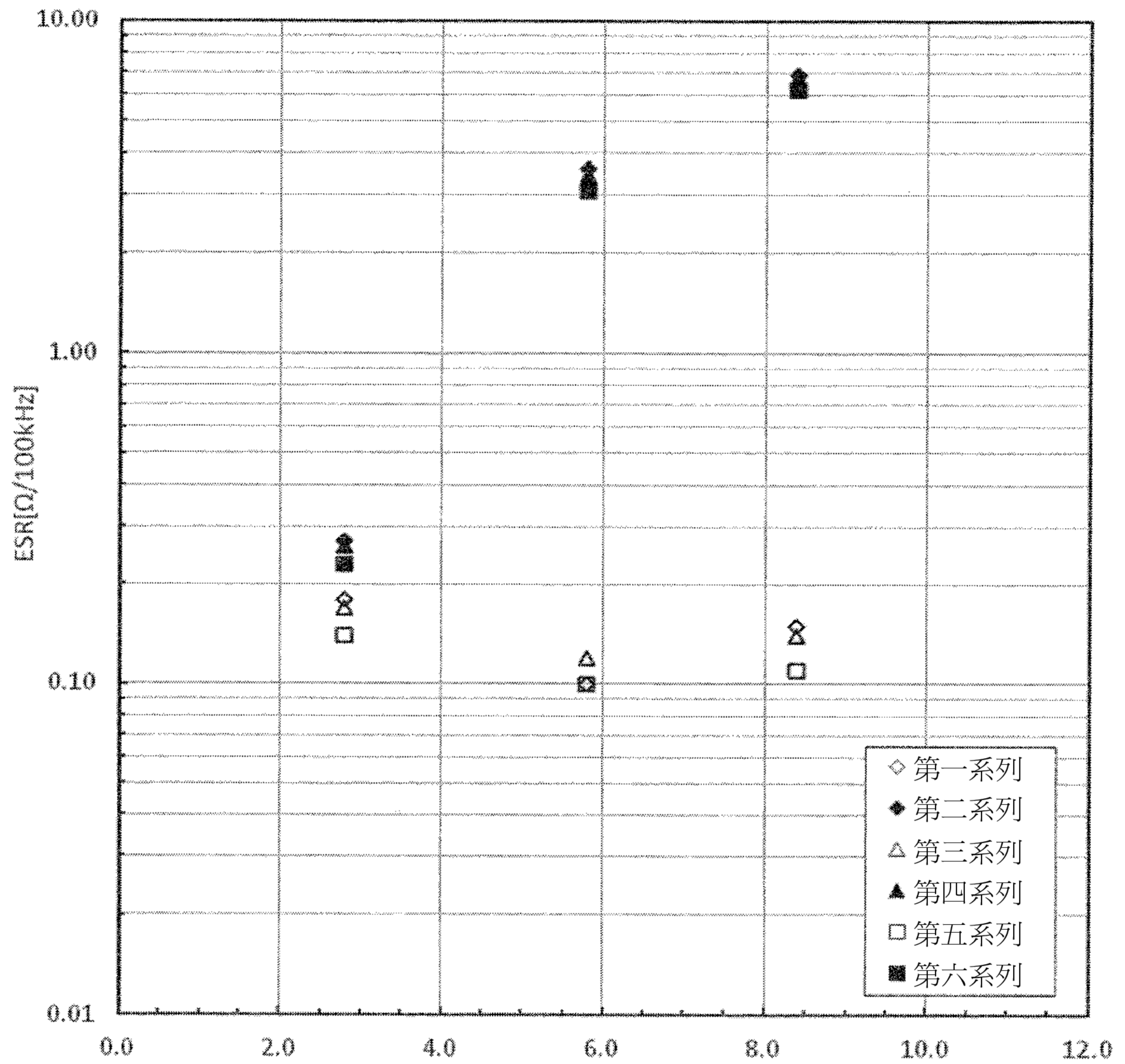
陽離子相對於能夠為摻雜劑發揮作用的官能基1 mol的莫耳比

【圖2】



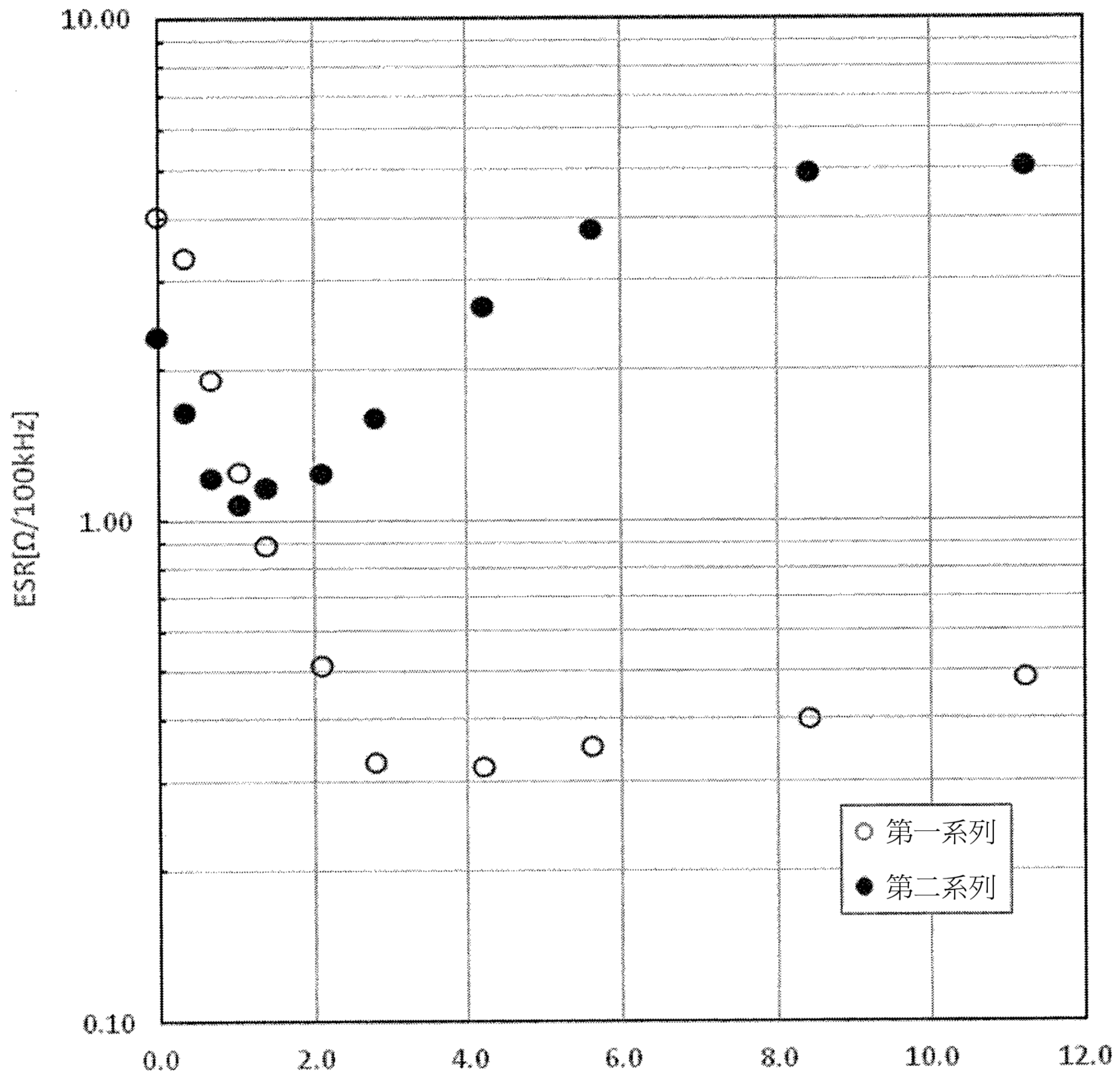
陽離子相對於能夠為摻雜劑發揮作用的官能基1 mol的莫耳比

【圖3】



陽離子相對於能夠為摻雜劑發揮作用的官能基1 mol的莫耳比

【圖4】



陽離子相對於能夠為摻雜劑發揮作用的官能基1 mol的莫耳比

【圖5】

【發明說明書】

【中文發明名稱】 固體電解電容器

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種固體電解電容器。

【先前技術】

【0002】 利用如鈹或鋁等般的閥作用金屬的電解電容器可藉由將作為陽極電極的閥作用金屬製成燒結體或者蝕刻箔等形狀使電介質擴大化，而實現小型且獲得大電容。特別是利用固體電解質來覆蓋電介質氧化皮膜的固體電解電容器為小型、電容大、等效串聯電阻低，對於電子設備的小型化、高功能化、低成本化而言不可或缺。

【0003】 作為固體電解質，已知有二氧化錳或 7,7,8,8-四氰基醌二甲烷（tetracyanoquinodimethane，TCNQ）錯合物。近年來，由與電介質氧化皮膜的密接性優異的聚(3,4-伸乙基二氧噻吩)（poly(3,4-ethylenedioxythiophene)，PEDOT）等、具有 π 共軛雙鍵的單體衍生的導電性高分子作為固體電解質迅速普及。導電性高分子中，於化學氧化聚合或電解氧化聚合時，將有機磺酸等聚陰離子用作摻雜劑，表現出高導電性。

【0004】 但是，與使電容器元件含浸電解液、不具有固體電解質層的液體型的電解電容器相比，固體電解電容器對電介質氧化皮膜的缺陷部的修復作用不足，有洩漏電流增大之虞。因此，所謂

的混合型 (hybrid type) 的固體電解電容器受到矚目，其於使陽極箔與陰極箔相向的電容器元件中形成固體電解質層，並且於電容器元件的空隙含浸電解液。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0005】 [專利文獻 1]日本專利特開 2006-114540 號

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0006】 併用固體電解質及電解液的固體電解電容器中，因摻雜劑的脫摻雜反應而導電性惡化，固體電解電容器的等效串聯電阻 (equivalent series resistance , ESR) 上升。針對伴隨該脫摻雜反應的 ESR 上升，於專利文獻 1 中有報告稱：藉由使電解液中的作為溶質成分的酸成分與鹼成分的莫耳比為酸過剩，而可抑制脫摻雜反應。據該報告而推測，由於作為酸成分的摻雜劑與電解液中的酸成分保持平衡狀態，因此脫摻雜反應得到抑制。

【0007】 然而，固體電解電容器於高溫環境下 (例如 115°C 以上) 的使用、或將固體電解電容器安裝至基板等時的回流焊接步驟等有時會對固體電解電容器施加熱應力。即便電解液中的溶質成分為酸過剩，該熱應力亦會促進脫摻雜反應。因此，固體電解電容器的 ESR 於熱應力負荷後會急劇上升。

【0008】 本發明是為解決所述課題而提出者，其目的在於提供一種固體電解電容器，具有固體電解質及液體作為電解質，且該固

體電解電容器中，於熱應力負荷後 ESR 亦難以急劇上升。

[解決課題之手段]

【0009】 作為固體電解電容器，本發明者等人分別製作將陽離子成分的量固定而使陰離子成分的量變化者、以及使陽離子成分的量變化而將陰離子成分的量固定者，且為了將熱應力負荷於該些固體電解電容器而進行回流步驟，並測定其熱應力負荷前後的 ESR。再者，圖 1 的最左側的結果（圖 1 中記載為「僅陽離子」）是不添加作為陰離子成分的壬二酸而僅添加作為陽離子成分的三乙胺的結果。該結果如圖 1 所示，固定了陽離子成分的量的各固體電解電容器其熱應力負荷前後的 ESR 變化可見大致同樣的傾向，與此相對，固定了陰離子成分的量的固體電解電容器可見於熱應力負荷前後 ESR 變化大者或 ESR 變化小者。根據該結果，本發明者等人獲得如下見解：與 pH 的影響或酸鹼比的影響相比，於熱應力負荷前後產生的 ESR 的變化反而是由電解質層中含有的陽離子成分的量決定。

【0010】 因此，本發明的固體電解電容器是基於該見解而成者，其特徵在於包括：使陽極箔與陰極箔相向而成的電容器元件、以及形成於所述電容器元件內的電解質層，且所述電解質層包括固體電解質層及液體，所述固體電解質層包含摻雜劑及共軛系高分子，所述液體填充於形成有所述固體電解質層的所述電容器元件內的空隙部，所述電解質層中，陽離子成分相對於能夠有助於所述摻雜劑的摻雜反應的官能基 1 mol 的莫耳比為 6 以下。

【0011】 所述陽離子成分可僅包含於所述液體中，且所述陽離子成分相對於所述官能基 1 mol 的莫耳比為 6 以下。

【0012】 所述陽離子成分可包含於所述固體電解質層及所述液體的兩者中，且將所述固體電解質層及所述液體中所含的所述陽離子成分兩者合計，所述陽離子成分相對於所述官能基 1 mol 的莫耳比為 6 以下。

【0013】 於所述電解質層中，所述陽離子成分相對於所述官能基 1 mol 的莫耳比可為 3.5 以下。

【0014】 於所述電解質層中，所述陽離子成分相對於所述官能基 1 mol 的莫耳比可為 2.8 以下。

【0015】 所述摻雜劑可為聚苯乙烯磺酸。

【0016】 所述液體可含有乙二醇、 γ -丁內酯或兩者。

【0017】 所述乙二醇可於所述液體中含有 50 wt% 以上。

[發明的效果]

【0018】 根據本發明，於併用固體電解質與液體的固體電解電容器中，抑制共軛系高分子的脫摻雜反應而可實現良好的 ESR，熱穩定性高，因此可抑制熱應力負荷後的 ESR 的上升。

【圖式簡單說明】

【0019】

圖 1 是表示液體中所含的陰離子（酸）成分與陽離子（鹼）成分的比、與回流前後的 ESR 的變化之間的關係的曲線圖。

圖 2 是表示有關於乙二醇的回流前後的 ESR、與陽離子成分

相對於能夠有助於摻雜劑的摻雜反應的官能基 1 mol 的莫耳比之間的關係的曲線圖。

圖 3 是表示有關於乙二醇的回流前後的 ESR、與陽離子成分相對於能夠有助於摻雜劑的摻雜反應的官能基 1 mol 的莫耳比之間的關係的曲線圖。

圖 4 是表示有關於乙二醇的回流前後的 ESR、與陽離子成分相對於能夠有助於摻雜劑的摻雜反應的官能基 1 mol 的莫耳比之間的關係的溶質類別的曲線圖。

圖 5 是表示有關於 γ -丁內酯的回流前後的 ESR、與陽離子成分相對於能夠有助於摻雜劑的摻雜反應的官能基 1 mol 的莫耳比之間的關係的曲線圖。

【實施方式】

【0020】 以下，對本發明的實施形態所涉及的固體電解電容器進行說明。再者，固體電解電容器例如具有捲繞型或積層型的形狀。於本實施形態中，例示說明了捲繞型，但本發明的固體電解電容器並不限定於此，另外，亦不限定於此外所說明的實施形態。

【0021】 固體電解電容器是藉由靜電電容來進行電荷的蓄電及放電的被動元件，是將固體電解質層與液體併用的所謂混合型的固體電解電容器。以下，將混合型的固體電解電容器簡稱為固體電解電容器。

【0022】 捲繞型的固體電解電容器是將圓筒狀的電容器元件插入至有底筒狀的外裝殼體，於外裝殼體的開口端部安裝封口橡

膠，藉由開口端部的緊固加工進行密封而成。電容器元件中形成有電解質層，另外於陽極箔及陰極箔上分別連接陽極引線及陰極引線，並將陽極引線及陰極引線自封口橡膠中引出。

【0023】 於此種固體電解電容器中，電容器元件是將陽極箔與陰極箔介隔隔板捲繞而形成。於陽極箔的表面形成有電介質氧化皮膜層。電解質層具有固體電解質層及液體。固體電解質層是以至少覆蓋陽極箔表面的電介質氧化皮膜層的一部分的方式形成。液體填充於形成有固體電解質層的電容器元件的空隙部。

【0024】 （電極箔）

陽極箔及陰極箔是將閥作用金屬作為材料的長條的箔體。閥作用金屬為鋁、鈹、鈮、氧化鈮、鈦、鉛、銻、鋅、鎢、鉍及銻等。關於純度，陽極箔理想為 99.9%以上，陰極箔理想為 99%以上，亦可包含矽、鐵、銅、鎂、鋅等雜質。

【0025】 作為將閥作用金屬的粉體燒結而成的燒結體、或對經延伸的箔實施蝕刻處理所得的蝕刻箔，該陽極箔及陰極箔於表面具有多孔質結構。多孔質結構包括隧道狀的凹坑（pit）、海綿狀的凹坑、或密集的粉體間空隙。典型而言，多孔質結構是藉由於鹽酸等存在鹵素離子的酸性水溶液中施加直流或交流的直流蝕刻或交流蝕刻而形成，或者藉由於芯部蒸鍍或燒結金屬粒子等而形成。陰極箔亦可進行蝕刻處理。

【0026】 電介質氧化皮膜層為固體電解電容器的電介質層，典型而言為形成於陽極箔的表層的氧化皮膜。若陽極箔為鋁製，則電

介質氧化皮膜層是使多孔質結構區域氧化而成的氧化鋁層。該電介質氧化皮膜層是藉由於己二酸或硼酸等的水溶液等不存在鹵素離子的溶液中進行電壓施加而形成。於陰極箔，亦可根據需要而形成薄的電介質氧化皮膜層，進而亦可使用藉由蒸鍍法而形成有包含金屬氮化物、金屬碳化物、金屬碳氮化物的層者，或者表面含有碳者。陽極箔及陰極箔的尺寸可根據所製造的固體電解電容器的規格而任意設定。

【0027】 （固體電解質層）

固體電解質層含有共軛系高分子及摻雜劑。共軛系高分子或摻雜的共軛系高分子亦稱為導電性高分子。共軛系高分子可藉由對具有 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。藉由對共軛系高分子進行摻雜反應，導電性高分子表現出高導電性。

【0028】 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。

【0029】 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，尤其是特佳為被稱為 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，亦可為於 3,4-伸乙基二氧噻吩上加成有烷基的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）等。

【0030】 摻雜劑可無特別限定地使用公知者。例如可列舉：硼酸、硝酸、磷酸等無機酸；乙酸、草酸、檸檬酸、抗壞血酸、酒石酸、方酸（squaric acid）、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（bisoxalate borate）、磺醯基醯亞胺酸、十二烷基苯磺酸、丙基萘磺酸、丁基萘磺酸等的有機酸。另外，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。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。

【0031】 再者，聚陰離子的數量平均分子量為 1,000 ~

2,000,000，較佳為 10,000～500,000。若數量平均分子量小於 1,000，則所得的導電性高分子的導電性不足，並且分散性降低，因此欠佳，若數量平均分子量超過 2,000,000，則混合液的黏性增加，因此欠佳。

【0032】 該固體電解質層例如可藉由以下方式獲得混合液：添加單體、釋放出摻雜劑的酸或其鹼金屬鹽、及氧化劑，並攪拌至化學氧化聚合結束，接著，藉由超濾、陽離子交換及陰離子交換等精製方法除去氧化劑及殘留單體。作為氧化劑，可使用對甲苯磺酸鐵（III）、萘磺酸鐵（III）、蒽醌磺酸鐵（III）等三價的鐵鹽，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。聚合溫度並無嚴格限制，一般為 10℃～60℃ 的範圍。聚合時間一般為 10 分鐘～30 小時的範圍。

【0033】 另外，該固體電解質層例如亦可藉由以下方式獲得混合液：添加單體及釋放出摻雜劑的酸或其鹼金屬鹽，一邊攪拌一邊進行電解氧化聚合，接著，藉由超濾、陽離子交換及陰離子交換等精製方法除去殘留單體。電解聚合可藉由恆電位法、恆電流法、電位掃描法中的任一種方法進行。於採用恆電位法的情況下，較佳為相對於飽和甘汞電極（saturated calomel electrode）而為 1.0 V～1.5 V 的電位；於採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；於採用電位掃描法的情況下，較佳為在相對於飽和甘汞電極而為 0 V～1.5 V 的範圍內以 5 mV/秒～200

mV/秒的速度進行掃描。聚合溫度並無嚴格限制，一般為 10°C ~ 60°C 的範圍。聚合時間一般為 10 分鐘 ~ 30 小時的範圍。

【0034】 作為固體電解質層的形成方法並無特別限定，例如，亦可使電容器元件含浸含有導電性高分子的粒子或粉末的分散液，使導電性高分子附著於電介質氧化皮膜層，形成固體電解質層。為了促進向電容器元件的含浸，亦可根據需要而實施減壓處理或加壓處理。含浸步驟可重覆多次。導電性高分子的分散液的溶劑可根據需要藉由乾燥而蒸騰除去。根據需要亦可進行加熱乾燥或減壓乾燥。

【0035】 作為導電性高分子的分散液的溶劑，只要為導電性高分子的粒子或粉末分散者即可，例如可使用水或有機溶劑或該些的混合物。作為有機溶劑，可較佳地例示：N-甲基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、二甲基亞砷等極性溶劑；甲醇、乙醇、丙醇、丁醇等醇類；乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯等酯類；己烷、庚烷、苯、甲苯、二甲苯等烴類；碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯等碳酸酯化合物；二噁烷、二乙醚等醚化合物；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鏈狀醚類；3-甲基-2-噁唑啉酮等雜環化合物；乙腈、戊二腈、甲氧基乙腈、丙腈、苯甲腈等腈化合物等。

【0036】 亦可於含有包含共軛系高分子及摻雜劑的導電性高分子的分散液中添加陽離子成分。作為添加至含有導電性高分子的分散液中的陽離子成分，並無特別限定，例如可列舉：氫氧化鈉、

氫氧化鉀、氫氧化鈣、氨等無機鹼；或如乙胺、二乙胺、甲基乙胺、三乙胺般的脂肪族胺；如苯胺、苜胺、吡咯、咪唑、吡啶般的芳香族胺或該些的衍生物；N-甲基-吡咯啉酮、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、六甲基磷醯三胺、N-乙烯基吡咯啉酮、N-乙烯基甲醯胺、N-乙烯基乙醯胺等含氮化合物；甲氧化鈉、乙氧化鈉等烷氧化鈉；烷氧化鉀、烷氧化鈣等金屬烷氧化物；二甲基亞砷等有機鹼。該些陽離子成分可單獨使用，亦可併用兩種以上。

【0037】 進而，導電性高分子的分散液中亦可含有多元醇。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、聚氧乙炔甘油、木糖醇、赤藻糖、甘露醇、二季戊四醇、季戊四醇、或該些的兩種以上的組合。多元醇由於沸點高，因此於乾燥步驟後亦可殘留於固體電解質層中，可獲得 ESR 降低或耐電壓提升效果。進而亦可含有其他化合物。例如亦可添加有機黏合劑、界面活性劑、消泡劑、偶合劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑等慣用的添加物。

【0038】 (液體)

液體填充於形成有固體電解質層的電容器元件的空隙中。亦可使液體含浸至固體電解質層膨潤化的程度。於液體的含浸步驟中，亦可根據需要進行減壓處理或加壓處理。液體是作為後述的溶劑列出的各種中的一種或兩種以上的混合。該液體作為溶劑使用，亦可含有後述的溶質或添加劑。含有後述的溶質的液體亦稱

為電解液。

【0039】 首先，作為溶劑，可列舉質子性的有機極性溶劑或非質子性的有機極性溶劑，可單獨使用或組合兩種以上。另外，作為溶質，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、或者有機酸與無機酸的複合化合物的鹽，可單獨使用或者將兩種以上組合使用。亦可將成為陰離子的酸及成為陽離子的鹼分別添加於液體中。

【0040】 作為溶劑的質子性的有機極性溶劑可列舉一元醇類、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、苜醇等。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、甲基賽路蘇、乙基賽路蘇、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。其中，溶劑較佳為乙二醇。藉由乙二醇，導電性高分子的高級結構發生變化，初期的 ESR 特性良好，進而高溫特性亦變得良好。乙二醇較佳為於液體中為 50 wt% 以上。

【0041】 作為溶劑的非質子性的有機極性溶劑可列舉礬系、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、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、碳酸異丁烯酯等。作為腈系，可列舉乙腈、3-甲氧基丙腈、戊二腈等。作為亞砷系，可列舉二甲基亞砷等。

【0042】 作為溶質的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、甲苯甲酸、庚酸、丙二酸、1,6-癸二羧酸、1,7-辛二羧酸、壬二酸、間苯二酚酸、2,4,6-三羥基苯甲酸 (phloroglucinic acid)、沒食子酸、龍膽酸 (gentisic acid)、原兒茶酸 (protocatechuic acid)、兒茶酚甲酸 (pyrocatechuic acid)、偏苯三甲酸、均苯四甲酸等羧酸，或酚類、磺酸等。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：硼合二水楊酸、硼合二草酸、硼合二乙醇酸、硼合二丙二酸、硼合二琥珀酸、硼合二己二酸、硼合二壬二酸、硼合二苯甲酸、硼合二馬來酸、硼合二乳酸、硼合二蘋果酸、硼合二酒石酸、硼合二檸檬酸、硼合二鄰苯二甲酸、硼合二(2-羥基)異丁酸、硼合二間苯二酚酸、硼合二甲基水楊酸、硼合二萘甲酸、硼合二苦杏仁酸及硼合二(3-羥基)丙酸等。

【0043】 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的至少一種的鹽，例如可列舉銨鹽、四級銨鹽、四級化脘鹽、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。作為四級化脛鹽，可列舉乙基二甲基咪唑鎊、四甲基咪唑鎊等。作為胺鹽，可列舉一級胺、二級胺、三級胺的鹽。作為一級胺，可列舉甲胺、乙胺、丙胺等，作為二級胺，可列舉二甲胺、二乙胺、乙基甲胺、二丁胺等，作為三級胺，可列舉三甲胺、三乙胺、三丁胺、乙基二甲胺、乙基二異丙胺等。

【0044】 進而，亦可於液體中添加其他添加劑。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、鄰硝基酚、間硝基酚、對硝基酚、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，例如液體中為 60 wt%以下。於所述添加劑中，以耐電壓提升為目的，較佳為添加多元醇的環氧烷加成物，特佳為聚乙二醇、或硼酸與多元醇的錯合化合物，或者以吸收電容器中的氣體為目的而添加硝基化合物。

【0045】 （電解質層成分比）

首先，以下所說明的陽離子成分相對於能夠有助於摻雜劑的摻雜反應的官能基 1 mol 的莫耳比，是指陽離子成分相對於摻雜劑所具有的官能基中可有助於摻雜反應的官能基 1 mol 的莫耳比。能夠有助於摻雜劑的摻雜反應的官能基不需要全部參與共軛系高分

子的摻雜反應，例如，可摻雜能夠有助於摻雜反應的一部分官能基，其餘部分不摻雜。另外，亦可將能夠有助於摻雜劑的摻雜反應的官能基全部摻雜。即，於摻雜劑所具有的官能基中，重要的並非參與摻雜反應的官能基，而是陽離子成分相對於可有助於摻雜反應的官能基 1 mol 的莫耳比。以下，將能夠有助於摻雜劑的摻雜反應的官能基稱為可摻雜的官能基。另外，陽離子成分亦簡稱為陽離子。

【0046】 於電解質層中，將陽離子相對於可摻雜的官能基 1 mol 的莫耳比設為 6 以下。若為該範圍，則於熱應力負荷後亦可將固體電解電容器的 ESR 抑制得低。所謂熱應力負荷，是指回流步驟時、或高溫環境下的固體電解電容器的使用時等對固體電解電容器施加熱應力的狀況整體。

【0047】 雖並不限定於此，但之所以若將陽離子相對於可摻雜的官能基 1 mol 的莫耳比設為 6 以下則將 ESR 抑制得低，推測是基於以下的理由。即，陽離子成分將摻雜劑中和，使導電性高分子自雙極子（bipolaron）轉換為極子（polaron），提高導電性高分子的導電性，降低固體電解電容器的 ESR。另外，熱應力會產生第一現象及第二現象，第一現象是藉由促進陽離子成分對摻雜劑的中和作用，而使導電性高分子自雙極子轉換為極子的現象，第二現象是藉由促進陽離子成分對摻雜劑的作用，而容易引起摻雜劑的脫摻雜反應的現象。並且，推測第一現象與第二現象的平衡與陽離子成分相對於可摻雜的官能基 1 mol 的莫耳比有關。

【0048】 結果可認為，若陽離子相對於可摻雜的官能基 1 mol 的莫耳比超過 3.5 且為 6 以下，則由熱應力負荷引起的第二現象相對而言受到抑制，從而殘留由熱應力負荷引起的第一現象的影響，使導電性高分子自雙極子轉換為極子。另一方面，若該莫耳比超過 6，則第二現象佔據大的優勢，結果，熱應力負荷後的 ESR 變大。

【0049】 特別是於液體的溶劑中含有乙二醇的情況下，於電解質層中，較佳為將陽離子相對於可摻雜的官能基 1 mol 的莫耳比設為 3.5 以下。若該莫耳比超過 2.8 且為 3.5 以下，則由熱應力負荷引起的第一現象的影響變大，與超過 3.5 且為 6 以下的範圍相比，於熱應力負荷後將固體電解電容器的 ESR 的上升抑制得更低，結果，於熱應力負荷後亦可將固體電解電容器的 ESR 維持得更低。進而，於液體的溶劑中含有乙二醇的情況下，陽離子相對於可摻雜的官能基 1 mol 的莫耳比較佳為超過 2.5 且為 2.8 以下。若該莫耳比超過 2.5 且為 2.8 以下，則由熱應力負荷引起的第一現象與第二現象相抗衡，於熱應力負荷前後固體電解電容器的 ESR 並無變化，結果，於熱應力負荷後亦可將固體電解電容器的 ESR 維持得更低。

【0050】 進而，於液體的溶劑中含有乙二醇的情況下，陽離子相對於可摻雜的官能基 1 mol 的莫耳比較佳為 2.5 以下。若該莫耳比為 2.5 以下，則由熱應力負荷引起的第一現象較第二現象更有優勢地發揮作用，可將熱應力負荷後的 ESR 抑制為與熱應力負荷前的

ESR 相比同等或更低。

【0051】 另外，於液體的溶劑中含有 γ -丁內酯的情況下，於電解質層中，較佳為將陽離子相對於可摻雜的官能基 1 mol 的莫耳比設為 1.4 以下。若該莫耳比為 1.4 以下，則由熱應力負荷引起的第一現象與第二現象相抗衡，於熱應力負荷前後固體電解電容器的 ESR 並無變化，結果，於熱應力負荷後亦可將固體電解電容器的 ESR 維持得更低。

【0052】 此處，所謂電解質層中所含的陽離子成分，不論來自液體抑或來自固體電解質層，是指電解質層內所含的陽離子成分的總量。具體而言，於固體電解質層中含有陽離子成分，液體中不含陽離子成分的情況下，電解質層中所含的陽離子成分是來自固體電解質層的陽離子成分，相對於可摻雜的官能基 1 mol 規定來自固體電解質層的陽離子成分的總量。另外，於固體電解質層中不含陽離子成分，液體中含有陽離子成分的情況下，電解質層中所含的陽離子成分是來自液體的陽離子成分，液體中的陽離子成分是相對於可摻雜的官能基 1 mol 而進行規定。進而，於使固體電解質層及液體的兩者含有陽離子成分的情況下，電解質層中所含的陽離子成分是相對於能夠有助於摻雜劑的摻雜反應的官能基 1 mol，而規定來自固體電解質層的陽離子成分及來自液體的陽離子成分的總量。另外，亦可於電解質層中不含陽離子成分，陽離子成分為零。

【0053】 可摻雜的官能基並無特別限定，可列舉無機酸或磺基、

羧基、羥基等。此處，藉由向共軛系高分子中添加少量容易接受電子的受體（acceptor）、或者容易給予電子的施體（donor），而表現出導電性。若於共軛系高分子中加入受體或施體，則於受體的情況下，將 π 電子自共軛系高分子中抽出而產生負的電荷單體（電洞、hole）；於施體的情況下，供給電子而產生負的電荷載體，表現出導電性。

【0054】 再者，電解質層中可等量地含有陰離子成分及陽離子成分，亦可與陰離子成分相比而過剩地含有陽離子成分，亦可與陽離子成分相比而過剩地含有陰離子成分。即，電解質層中的酸成分與鹼成分的莫耳比可任意。若相對於可摻雜的官能基 1 mol 規定電解質層中所含的陽離子成分，則無論為陰離子成分與陽離子成分等量、陽離子成分過剩或陰離子成分過剩的哪一者，於熱應力負荷後均可將固體電解電容器的 ESR 抑制得低。

【0055】 （隔板）

隔板可列舉：牛皮紙（kraft）、馬尼拉麻（Manila hemp）、茅草（esparto）、大麻（hemp）、嫫縈（rayon）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、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；聚乙烯醇樹脂等，可將該些樹脂單獨或混合使用。

[實施例]

【0056】 以下，基於實施例進一步對本發明進行詳細說明。再者，本發明並不限定於下述實施例。

【0057】 改變電解質層中的陽離子成分與陰離子成分的量，製作實施例 1～實施例 26 以及比較例 1 及比較例 2 的固體電解電容器，藉由回流步驟或高溫環境下放置而提供熱應力負荷，測定該熱應力負荷前後的 ESR。各固體電解電容器的共同點如下。

【0058】 即，陽極箔為鋁箔，藉由蝕刻處理而擴大化，藉由化學轉化處理而形成電介質氧化皮膜。陰極箔為平面箔，即未進行蝕刻處理的鋁箔。於該些陽極箔與陰極箔的各個上連接引線，介隔馬尼拉系隔板而使陽極箔與陰極箔相向地捲繞。藉此，製作直徑 6.1 mm×高 6.3 mm 的電容器元件。該電容器元件藉由於磷酸二氫銨水溶液中浸漬 10 分鐘而進行修復化學轉化。

【0059】 其次，準備摻雜有聚苯乙烯磺酸（PSS）的聚伸乙基二氧噻吩（PEDOT），根據各實施例及比較例而添加陽離子成分。使用氫氧化鈉作為實施例 16 至實施例 20 及比較例 2 的陽離子成分，實施例 21 至實施例 24 中使用三乙胺作為陽離子成分。將電容器元件浸漬於該分散液中，提起電容器元件，於 150°C 下乾燥 30 分鐘。反覆進行多次浸漬及乾燥。藉此，於電容器元件上形成固體電解質層。

【0060】 另外，相對於乙二醇，添加作為陰離子成分的王二酸或作為陽離子成分之三乙胺，製作液體。然後，將形成有固體電解

質層的電容器元件浸漬於液體中。將該電容器元件插入至有底筒狀的外裝殼體，於開口端部安裝封口橡膠，藉由緊固加工進行密封。

【0061】 各固體電解電容器藉由施加電壓而進行老化處理。所製作的各固體電解電容器的額定電容為 47 μF 。對於該些固體電解電容器，於常溫即 20°C 下測定熱應力負荷前的 ESR。其後，實施例 1 至實施例 24、實施例 26 以及比較例 1 及比較例 2 中，為了確認由熱應力負荷產生的影響而進行峰值溫度為 260°C 的回流步驟，常溫放置後，測定由該回流步驟引起的熱應力負荷後的 ESR。另外，實施例 25 中，於 150°C 下放置 60 小時，常溫放置後，測定由該高熱環境下的放置引起的熱應力負荷後的 ESR。

【0062】 此處，用作摻雜劑的 PSS 於所有種類的固體電解電容器中相同。所製作的各固體電解電容器如下述表 1 所示，固體電解質層中所含的陽離子成分的量、電解液（液體）中所含的陰離子成分的量、以及電解液（液體）中所含的陽離子成分的量不同。因此，如下述表 1 所示，各固體電解電容器中，電解質層中所含的陽離子成分相對於可摻雜的官能基 1 mol 的莫耳比不同。將所述成分比與各固體電解電容器的回流前後的 ESR 一併示於下述表 1 中。表 1 中的「電解液」是指「液體」。

【0063】 [表 1]

	固體電解質層 添加陽離子	電解液組成		電解液添加 陽離子	電解質層中 總體量	ESR[Ω/100 kHz]	
		相對於電解液 100 g 而言的 陰離子分量 [mmol]	相對於電解液 100 g 而言的 陽離子分量 [mmol]			陽離子成分相 對於可摻雜的 官能基 1 mol 的 莫耳比	陽離子成分相 對於可摻雜的 官能基 1 mol 的 莫耳比
實施例 1	0	17	0	0	0	1.34	0.21
實施例 2	0	17	2	0.4	0.4	0.84	0.17
實施例 3	0	17	4	0.7	0.7	0.86	0.19
實施例 4	0	17	6	1.1	1.1	0.44	0.17
實施例 5	0	17	8	1.4	1.4	0.50	0.19
實施例 6	0	17	13	2.1	2.1	0.27	0.22
實施例 7	0	17	15	2.5	2.5	0.21	0.23
實施例 8	0	17	17	2.8	2.8	0.16	0.25
實施例 8-2	0	17	17	5.6	5.6	0.11	2.48
實施例 9	0	17	21	3.5	3.5	0.12	0.67
實施例 10	0	17	25	4.2	4.2	0.09	1.09
實施例 11	0	17	29	4.9	4.9	0.09	1.80
實施例 12	0	17	33	5.6	5.6	0.10	2.51
實施例 26	0	17	35	5.8	5.8	0.10	3.21
比較例 1	0	17	50	8.4	8.4	0.13	6.37
實施例 13	0	0	17	2.8	2.8	0.17	0.26
實施例 14	0	4	17	2.8	2.8	0.17	0.28
實施例 15	0	67	17	2.8	2.8	0.15	0.24
實施例 16	0.2	17	0	0	0.2	0.14	0.13
實施例 17	0.2	17	4	0.7	0.9	0.22	0.16
實施例 18	0.2	17	8	1.4	1.6	0.20	0.21
實施例 19	0.2	17	17	2.8	3.0	0.14	0.50
實施例 20	0.2	17	33	5.6	5.8	0.09	4.34
比較例 2	0.2	17	66	11.2	11.4	0.16	8.98
實施例 21	0.2	0	0	0	0.2	0.13	0.11
實施例 22	0.5	0	0	0	0.5	0.11	0.12
實施例 23	0.6	0	0	0	0.6	0.13	0.12
實施例 24	1.0	0	0	0	1.0	0.10	0.13
實施例 25	0	17	17	2.8	2.8	0.16	0.24

【0064】 如表 1 所示，實施例 1 至實施例 12、實施例 26 及比較例 1 中，於固體電解質層中未添加陽離子成分，將液體中的陰離子成分的量固定，使液體中的陽離子成分以相對於陰離子成分自未添加、經過等量、成為過剩的方式變化。實施例 13 至實施例 15 中，於固體電解質層中未添加陽離子成分，將液體中的陽離子成分的量固定，使液體中的陰離子成分以相對於陽離子成分自未添加成為過剩的方式變化。實施例 16 至實施例 20 及比較例 2 中，將固體電解質層的陽離子成分的量固定，且將液體中的陰離子成

分的量固定，使液體中的陽離子成分以相對於陰離子成分自未添加、經過等量、成為過剩的方式變化。實施例 21 至實施例 24 中，改變固體電解質層的陽離子成分的量，未添加液體中的陰離子成分及陽離子成分。

【0065】 此處，除實施例 8-2 以外，電容器元件所含浸的液體（電解液）的量於全部實施例及比較例中相同。除了將電解液的量設為實施例 8 的 2 倍量以外，實施例 8-2 與實施例 8 相同。即，實施例 8-2 中相對於電解液 100 g 而言的陰離子分量及陽離子分量均為 17 mmol，與實施例 8 相同。但是，實施例 8 的電解質層中總體的陽離子成分相對於可摻雜的官能基 1 mol 的莫耳比為 2.8，將電解液量設為 2 倍的實施例 8-2 的電解質層中總體的陽離子成分相對於可摻雜的官能基 1 mol 的莫耳比為 5.6。實施例 25 與實施例 8 的製作方法相同，但為了負荷熱應力，不進行回流步驟，而於 150°C 下放置 60 小時。

【0066】 另外，圖 2 是表示表 1 的回流前後的 ESR、與陽離子成分相對於可摻雜的官能基 1 mol 的莫耳比之間的關係的曲線圖。圖 2 中，第一系列表示回流前的 ESR 的變化，是包含固定了液體中的陰離子成分的實施例 1 至實施例 12（實施例 8-2 除外）、實施例 26 及比較例 1 的系列。第二系列表示第一系列的回流後的 ESR 的變化，是包含固定了液體中的陰離子成分的實施例 1 至實施例 12（實施例 8-2 除外）、實施例 26 及比較例 1 的系列。第三系列表示回流前的 ESR 的變化，是包含固定了固體電解質層中的陽離子

成分的量的實施例 16 至實施例 20 及比較例 2 的系列。第四系列表示第三系列的回流後的 ESR 的變化，是包含固體電解質層中固定了陽離子成分的量、且固定了液體中的陰離子成分的量的實施例 16 至實施例 20 及比較例 2 的系列。第五系列表示回流前的 ESR 的變化，是包含固定了液體中的陰離子成分及陽離子成分的量的實施例 21 至實施例 24 的系列。第六系列表示第五系列的回流後的 ESR 的變化，是包含固定了液體中的陰離子成分及陽離子成分的量的實施例 21 至實施例 24 的系列。

【0067】 圖 3 是表示表 1 的回流前後的 ESR、與陽離子成分相對於可摻雜的官能基 1 mol 的莫耳比之間的關係的曲線圖。圖 3 中，第一系列表示回流前的 ESR 的變化，是包含將電解質層中的陽離子成分固定、且使液體中的陰離子成分變化的實施例 13 至實施例 15 的系列。圖 3 中，第二系列表示第一系列的回流後的 ESR 的變化，是包含將電解質層中的陽離子成分固定、且使液體中的陰離子成分變化的實施例 13 至實施例 15 的系列。

【0068】 如由表 1 的實施例 1 至實施例 12（實施例 8-2 除外）、實施例 26 及比較例 1、及圖 2 的第二系列可知般，可確認到固體電解電容器中，回流後的 ESR 並非對應於陰離子成分的量，而是對應於陽離子成分的增加而變高。如由表 1 的實施例 13 至實施例 15、圖 3 可知般，可確認到固體電解電容器中，即便改變陰離子成分的量，若將陽離子成分的量固定則回流後的 ESR 亦不發生變化。

【0069】 另外，如藉由與圖 2 的第一系列至第四系列的對比可知般，第一系列與第二系列、及第三系列與第四系列中，回流前後的 ESR 的變化相對於陽離子成分量的變化的舉動分別類似，可確認到無論為來自固體電解質層的陽離子成分、抑或為來自液體的陽離子成分，ESR 均根據電解質層中的陽離子成分的總量而發生變化。

【0070】 並且，如表 1、圖 2 及圖 3 所示，若陽離子相對於可摻雜的官能基 1 mol 的莫耳比為 2.5 以下，則可確認到回流後的 ESR 與回流前的 ESR 相比為同等或降低。另外，若陽離子相對於可摻雜的官能基 1 mol 的莫耳比超過 2.5 且為 2.8 以下，則可確認到於熱應力負荷前後固體電解電容器的 ESR 並無變化，結果，於熱應力負荷後亦可將固體電解電容器的 ESR 維持得更低。另外，若陽離子相對於可摻雜的官能基 1 mol 的莫耳比超過 2.8 且為 3.5 以下，則可確認到抑制熱應力負荷後的固體電解電容器的 ESR 的上升，結果，於熱應力負荷後亦可將固體電解電容器的 ESR 維持得更低。另外，若陽離子相對於可摻雜的官能基 1 mol 的莫耳比超過 3.5 且為 6 以下，則可確認到隨著陽離子成分的增加，熱應力負荷後的 ESR 逐漸變高，但即便如此，與比較例 1 相比，亦抑制為 40% 左右。

【0071】 另外，實施例 8-2 中，相對於電解液 100 g 而言的陰離子分量及陽離子分量均為 17 mmol，與實施例 8 相同，但將電解液量設為實施例 8 的 2 倍，電解質層中總體的陽離子成分相對

於可摻雜的官能基 1 mol 的莫耳比與實施例 12 相同，為 5.6。該實施例 8-2 的熱應力負荷後的 ESR 如表 1 所示，與實施例 12 同等。由該結果可確認到，即便電解液量或陽離子成分的濃度發生變化，若電解質層中的陽離子成分的總量相同，則熱應力負荷前後的 ESR 亦為同等。

【0072】 另外，如表 1 所示，實施例 8 及實施例 25 的製作方法相同，但熱應力負荷方法不同。實施例 8 進行回流步驟，實施例 25 不進行回流步驟而於 150°C 下放置 60 小時。實施例 8 及實施例 25 的熱應力負荷後的 ESR 大致同等，可確認到即便熱應力負荷的方法或負荷的溫度不同，亦可根據負荷熱應力的時間而獲得同樣的結果。

【0073】 再者，圖 2 中，於第三系列及第五系列中，陽離子成分相對於可摻雜的官能基 1 mol 的莫耳比為 2.5 以下、熱應力負荷前後的 ESR 同等，認為其理由如下，即，藉由於固體電解質層形成時的乾燥步驟中施加熱應力，而促進陽離子成分對摻雜劑的作用，導電性高分子的導電性提高。

【0074】 進而，製作實施例 27 至實施例 32 以及比較例 3 至比較例 5 的固體電解電容器，藉由回流步驟而施加熱應力負荷，測定該熱應力負荷前後的 ESR。將其結果與溶質種類及成分比一併示於下述表 2 中。

【0075】 [表 2]

	固體電解質層 添加陽離子	電解液組成				電解質層中 總體量	ESR[Ω/100 kHz]	
		陽離子成分相 對於可摻雜的 官能基 1 mol 的莫耳比	陰離子種類	相對於電解液 100 g 而言的 陰離子分量 [mmol]	陽離子種類		相對於電解液 100 g 而言的 陽離子分量 [mmol]	陽離子成分相 對於可摻雜的 官能基 1 mol 的莫耳比
實施例 27	0	苯甲酸	17	二乙胺	17	2.8	0.18	0.27
實施例 28	0		17		35	5.8	0.10	3.58
比較例 3	0		17		50	8.4	0.15	6.89
實施例 29	0	1,6-癸二羧酸	17	乙基二甲胺	17	2.8	0.17	0.26
實施例 30	0		17		33	5.8	0.12	3.42
比較例 4	0		17		50	8.4	0.14	6.76
實施例 31	0	鄰苯二甲酸	17	三甲胺	17	2.8	0.14	0.23
實施例 32	0		17		33	5.8	0.10	3.08
比較例 5	0		17		50	8.4	0.11	6.23

【0076】 如表 2 所示，與實施例 1 至實施例 26 以及比較例 1 及比較例 2 相比，實施例 27 至實施例 32 以及比較例 3 至比較例 5 的溶質種類不同。實施例 27、實施例 28 及比較例 3 中，使用苯甲酸作為陰離子成分，使用二乙胺作為陽離子成分。實施例 29、實施例 30 及比較例 4 中，使用 1,6-癸二羧酸作為陰離子成分，使用乙基二甲胺作為陽離子成分。實施例 31、實施例 32 及比較例 5 中，使用鄰苯二甲酸作為陰離子成分，使用三甲胺作為陽離子成分。實施例 27 至實施例 32 以及比較例 3 至比較例 5 中，於固體電解質層中未添加陽離子成分，將液體中的陰離子成分的量固定，使液體中的陰離子成分按照同一溶質類型的群組發生變化。其他的固體電解電容器的製作方法等與實施例 1 至實施例 26 以及比較例 1 及比較例 2 全部共通。

【0077】 圖 4 是表示表 2 的回流前後的 ESR、與陽離子成分相對於可摻雜的官能基 1 mol 的莫耳比之間的關係的曲線圖。圖 4 中，第一系列表示回流前的 ESR 的變化，是包含實施例 27、實施例 28

及比較例 3 的系列。第二系列表示包含於第一系列中的實施例 27、實施例 28 及比較例 3 的回流後的 ESR 的變化。第三系列表示回流前的 ESR 的變化，是包含實施例 29、實施例 30 及比較例 4 的系列。第四系列表示包含於第三系列中的實施例 29、實施例 30 及比較例 4 的回流後的 ESR 的變化。第五系列表示回流前的 ESR 的變化，是包含實施例 31、實施例 32 及比較例 5 的系列。第六系列表示包含於第五系列中的實施例 31、實施例 32 及比較例 5 的回流後的 ESR 的變化。

【0078】 如由表 2 及圖 4 可知般，可確認到固體電解電容器中，與陰離子成分及陽離子成分的种类無關，ESR 是根據電解質層中的陽離子成分的總量而變化。

【0079】 並且，若陽離子相對於可摻雜的官能基 1 mol 的莫耳比超過 2.5 且為 2.8 以下，則亦可確認到於熱應力負荷前後固體電解電容器的 ESR 並無變化，結果，於熱應力負荷後亦可將固體電解電容器的 ESR 維持得更低。另外，若陽離子相對於可摻雜的官能基 1 mol 的莫耳比超過 3.5 且為 6 以下，則可確認到隨著陽離子成分的增加，熱應力負荷後的 ESR 逐漸變高，但即便如此，與各比較例相比，亦得到大幅抑制。

【0080】 綜上所述，固體電解電容器中，熱應力負荷後的 ESR 與電解質層中的陽離子成分相對於能夠有助於摻雜劑的摻雜反應的官能基 1 mol 的量有關，若陽離子成分的莫耳比為 6 以下，則熱應力負荷後的 ESR 變得良好，若陽離子成分的莫耳比為 3.5 以下，

則可抑制熱應力負荷後的 ESR 上升，若陽離子成分的莫耳比為 2.8 以下，則將熱應力負荷後的 ESR 維持得低，若陽離子成分的莫耳比為 2.5 以下，則將熱應力負荷後的 ESR 抑制得較熱應力負荷前的 ESR 更低。並且，該效果並不依存於陽離子成分與陰離子成分的種類。

【0081】 進而，將填充於形成有固體電解質層的電容器元件的空隙的液體中所含的溶劑，自乙二醇替換為 γ -丁內酯，製作實施例 33 至實施例 41 以及比較例 6 及比較例 7 的固體電解電容器。除了液體含有 γ -丁內酯以外，實施例 33 至實施例 41 以及比較例 6 及比較例 7 的固體電解電容器的共同點與實施例 1 至實施例 26 以及比較例 1 及比較例 2 的共同點相同。即，對於 γ -丁內酯，添加作為陰離子成分的壬二酸或作為陽離子成分的二乙胺來製作液體，由摻雜有聚苯乙烯磺酸（PSS）的聚伸乙基二氧噻吩（PEDOT）形成固體電解質層。

【0082】 對於實施例 33 至實施例 41 以及比較例 6 及比較例 7 的固體電解電容器，藉由施加電壓而進行老化處理後，於常溫即 20℃ 下測定熱應力負荷前的 ESR。其後，對於實施例 33 至實施例 41 以及比較例 6 及比較例 7 的固體電解電容器，為了確認由熱應力負荷產生的影響而進行峰值溫度為 260℃ 的回流步驟，常溫放置後，測定由該回流步驟引起的熱應力負荷後的 ESR。

【0083】 此處，實施例 33 至實施例 41 以及比較例 6 及比較例 7 的固體電解電容器如下述表 3 所示，電解液（液體）中所含的陰

離子成分的量、以及電解液（液體）中所含的陽離子成分的量不同，因此，電解質層中所含的陽離子成分相對於可摻雜的官能基 1 mol 的莫耳比不同。將所述成分比與各固體電解電容器的回流前後的 ESR 一併示於下述表 3 中。表 3 中的「電解液」是指「液體」。

【0084】 [表 3]

	固體電解質層 添加陽離子	電解液組成		電解液添加 陽離子	電解質層中 總體量	ESR[Ω/100 kHz]	
		相對於電解液 100 g 而言的陰 離子分量 [mmol]	相對於電解液 100 g 而言的陽 離子分量 [mmol]			陽離子成分相對於 可摻雜的官能 基 1 mol 的莫耳比	陽離子成分相對於 可摻雜的官能 基 1 mol 的莫耳比
實施例 33	0	17	0	0	0	4.04	2.33
實施例 34	0	17	2	0.4	0.4	3.34	1.65
實施例 35	0	17	4	0.7	0.7	1.91	1.21
實施例 36	0	17	6	1.1	1.1	1.25	1.08
實施例 37	0	17	8	1.4	1.4	0.89	1.16
實施例 38	0	17	13	2.1	2.1	0.51	1.24
實施例 39	0	17	17	2.8	2.8	0.33	1.6
實施例 40	0	17	25	4.2	4.2	0.32	2.66
實施例 41	0	17	33	5.6	5.6	0.35	3.79
比較例 6	0	17	50	8.4	8.4	0.40	4.92
比較例 7	0	17	66	11.2	11.2	0.48	5.05

【0085】 如表 3 所示，實施例 33 至實施例 41 以及比較例 6 及比較例 7 中，於固體電解質層中未添加陽離子成分，將液體中的陰離子成分的量固定，使液體中的陽離子成分以相對於陰離子成分自未添加、經過等量、成為過剩的方式變化。圖 5 是表示表 3 的回流前後的 ESR、與陽離子成分相對於可摻雜的官能基 1 mol 的莫耳比之間的關係的曲線圖。圖 5 中，第一系列表示回流前的 ESR 的變化，是包含固定了液體中的陰離子成分的實施例 33 至實施例 41 以及比較例 6 及比較例 7 的系列。第二系列表示第一系列的回流後的 ESR 的變化，是包含固定了液體中的陰離子成分的實施例 33 至實施例 41 以及比較例 6 及比較例 7 的系列。

【0086】 如由表 3 及圖 5 的第 2 系列可知般，可確認到即便液體含有 γ -丁內酯，固體電解電容器中，回流後的 ESR 亦隨著陽離子成分的增加而變高。並且，如表 3、圖 5 所示，若陽離子相對於可摻雜的官能基 1 mol 的莫耳比為 6 以下，則可確認到隨著陽離子成分的增加，熱應力負荷後的 ESR 逐漸變高，但即便如此，與比較例 7 相比，亦抑制為 75% 左右。進而，如表 3、圖 5 所示，若陽離子相對於可摻雜的官能基 1 mol 的莫耳比為 1.4 以下，則可確認到於熱應力負荷前後固體電解電容器的 ESR 並無變化，結果，於熱應力負荷後亦可將固體電解電容器的 ESR 維持得更低。

【0087】 綜上所述，固體電解電容器中，與液體中所含的溶劑的種類無關，熱應力負荷後的 ESR 是與電解質層中的陽離子成分相對於能夠有助於摻雜劑的摻雜反應的官能基 1 mol 的量有關，若陽離子成分的莫耳比為 6 以下，則熱應力負荷後的 ESR 變得良好。

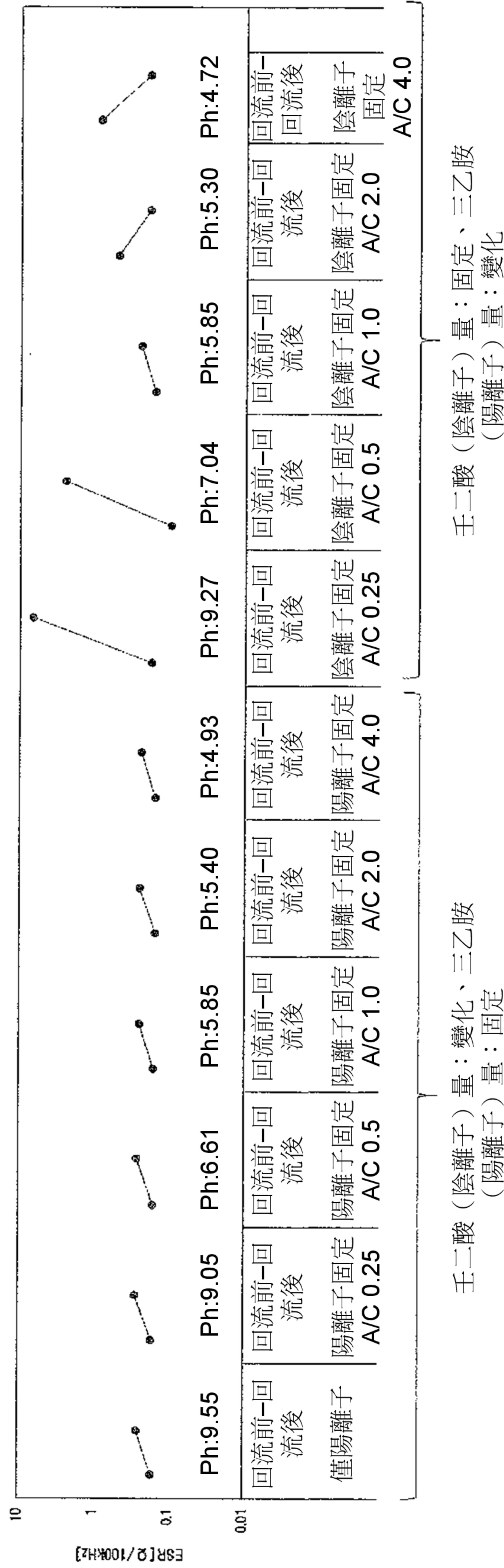
【0088】 本實施例中使用不含多元醇等添加劑的導電性高分子的分散液，但並不限定於此。即便於導電性高分子的分散液中添加多元醇，熱應力負荷前後的 ESR 的變化傾向亦與不添加多元醇的情況同等。於本實施例中使用的導電性高分子的分散液中添加多元醇而能夠使 ESR 的值降低一位數左右。

【符號說明】

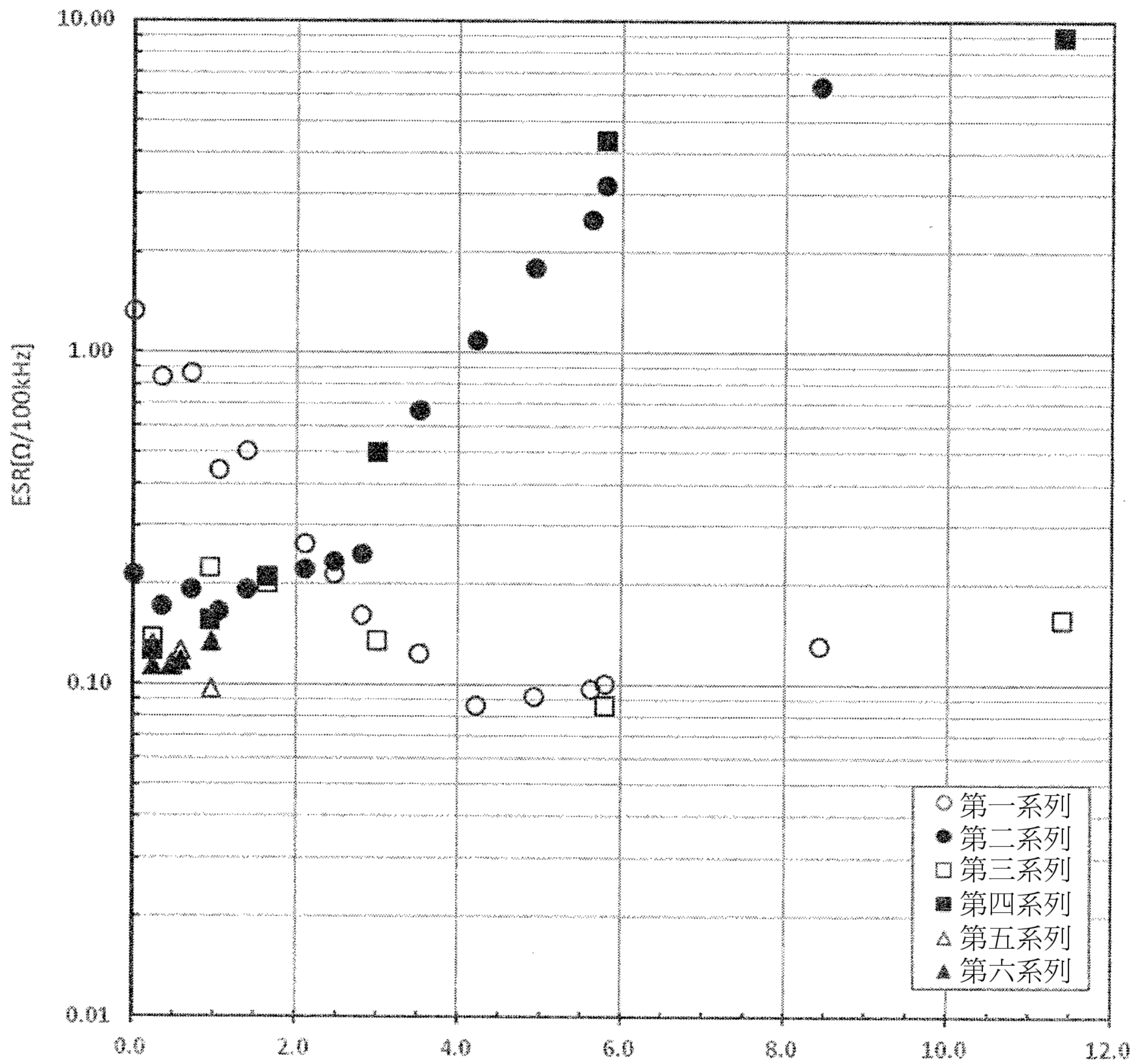
【0089】

無

【發明圖式】

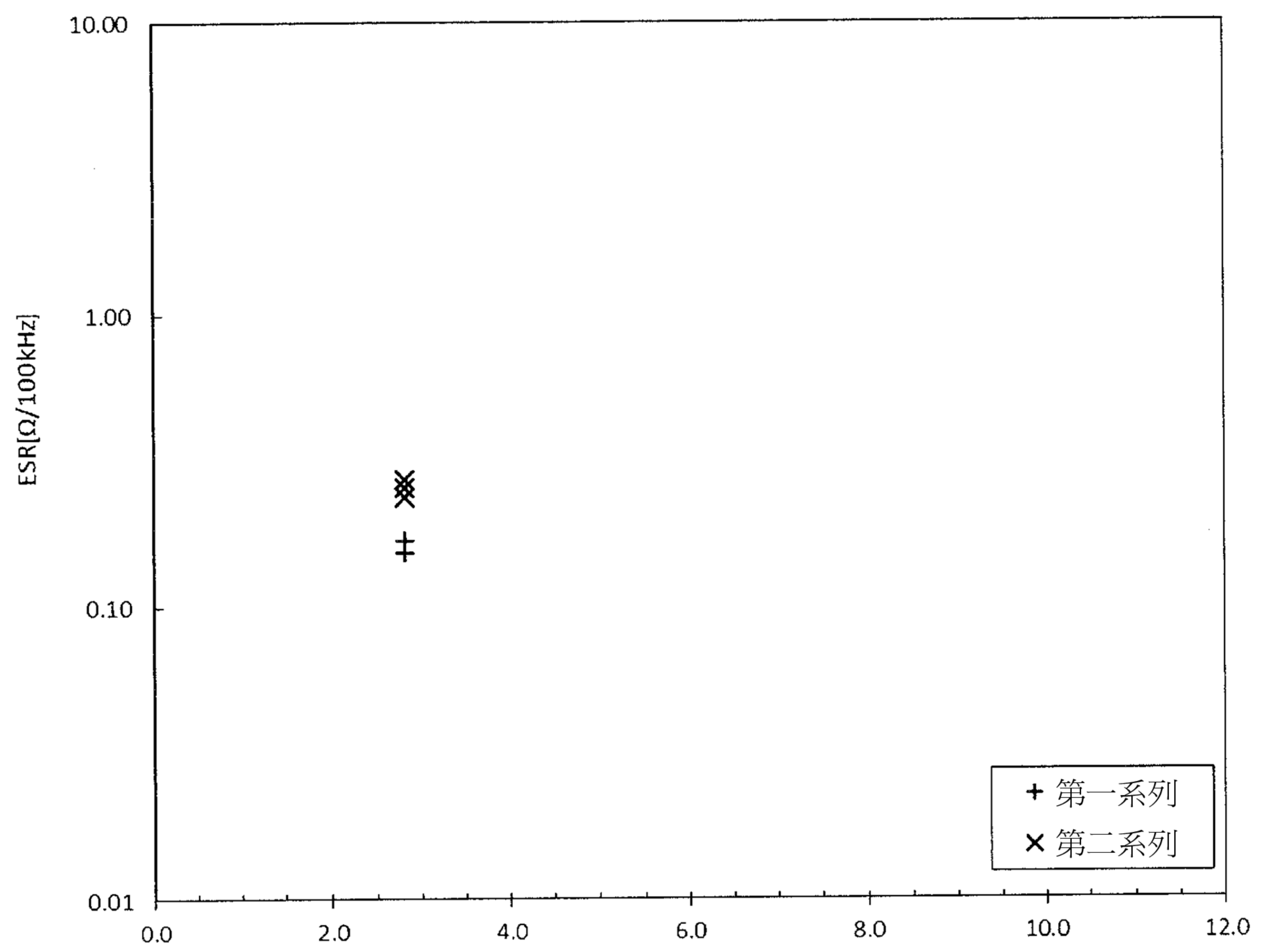


【圖1】



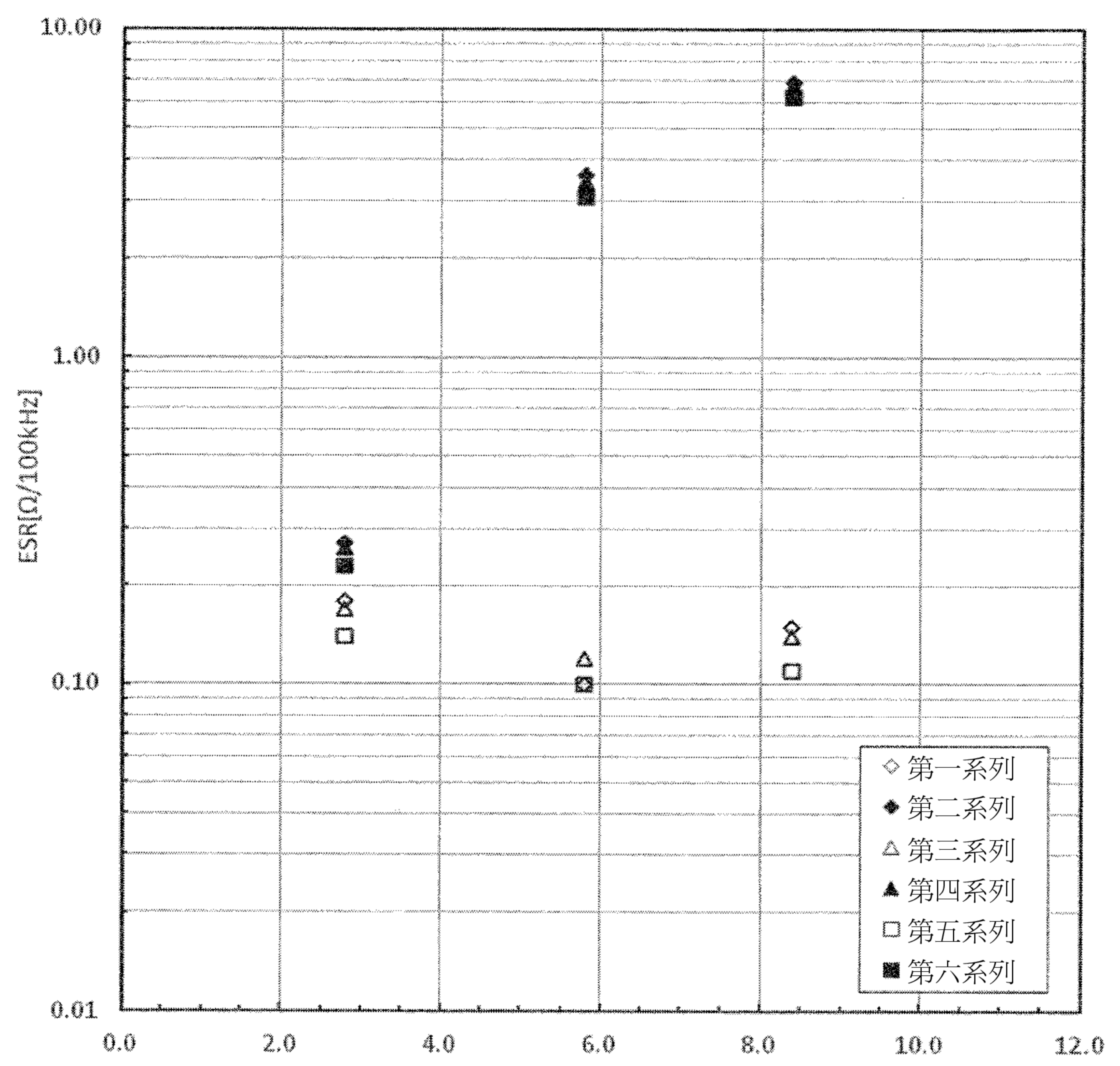
陽離子相對於能夠有助於摻雜劑的摻雜反應的官能基1 mol的莫耳比

【圖2】



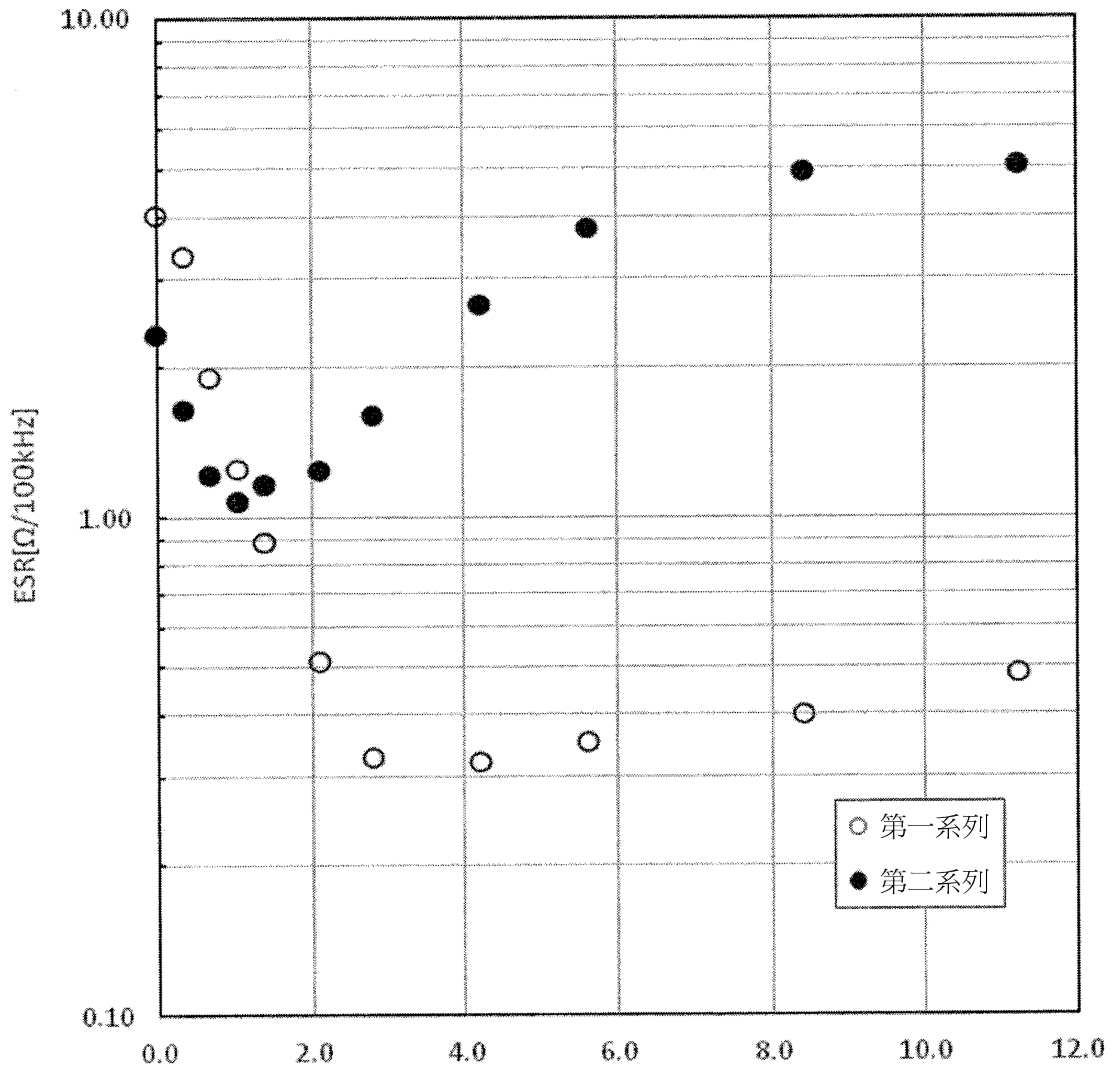
陽離子相對於能夠有助於摻雜劑的摻雜反應的官能基1 mol的莫耳比

【圖3】



陽離子相對於能夠有助於摻雜劑的摻雜反應的官能基1 mol的莫耳比

【圖4】



陽離子相對於能夠有助於摻雜劑的摻雜反應的官能基1 mol的莫耳比

【圖5】