(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118974863 A
(43)申请公布日 2024.11.15

(21)申请号 202380030230.X

(22)申请日 2023.03.22

(30)优先权数据
2022-054223 2022.03.29 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.09.25

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/011168 2023.03.22

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/189924 JA 2023.10.05

(71)申请人 松下知识产权经营株式会社
地址 日本

(72)发明人 川口贵大 谷口智之 后藤公平
铃木博晶 石本仁

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所(普通合伙) 11277
专利代理师 刘新宇 李茂家

(51)Int.Cl.
H01G 9/028(2006.01)
H01G 9/00(2006.01)
H01G 9/035(2006.01)
H01G 9/15(2006.01)

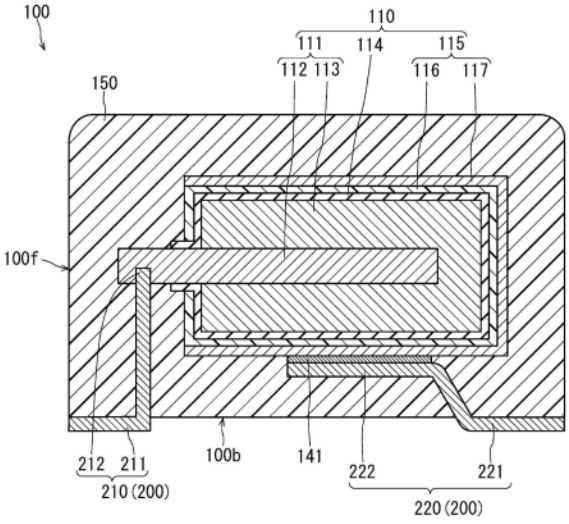
权利要求书2页 说明书21页 附图1页

(54)发明名称

固体电解电容器元件及固体电解电容器、以及固体电解电容器元件的制造方法

(57)摘要

电容器元件包含:阳极体;电介质层;和包含固体电解质层及阴极引出层的阴极部。前述固体电解质层包含离子液体,并且包含第1固体电解质和第2固体电解质层。前述第1固体电解质包含自掺杂型导电性高分子。前述第2固体电解质层包含固体电解质2A、固体电解质2B、和固体电解质2C。前述第1固体电解质与前述固体电解质2A的第1界面、前述固体电解质2A与前述固体电解质2B的第2界面、前述固体电解质2B与前述固体电解质2C的第3界面、和前述固体电解质2C与前述阴极引出层的第4界面中,前述第2界面或前述第3界面中的前述离子液体的分布量最大。



CN 118974863 A

1.一种固体电解电容器元件,其包含:

至少在表层具有多孔部的阳极体;

形成于所述多孔部的至少一部分表面的电介质层;和

包含覆盖所述电介质层的至少一部分的固体电解质层和覆盖所述固体电解质层的至少一部分的阴极引出层的阴极部,

所述固体电解质层包含离子液体,并且包含覆盖所述电介质层的至少一部分的第1固体电解质和覆盖所述第1固体电解质的至少一部分的第2固体电解质层,

所述第1固体电解质包含自掺杂型导电性高分子,

所述第2固体电解质层包含覆盖所述第1固体电解质的至少一部分的固体电解质2A、覆盖所述固体电解质2A的至少一部分的固体电解质2B、和覆盖所述固体电解质2B的至少一部分的固体电解质2C,

所述第1固体电解质与所述固体电解质2A的第1界面、所述固体电解质2A与所述固体电解质2B的第2界面、所述固体电解质2B与所述固体电解质2C的第3界面、和所述固体电解质2C与所述阴极引出层的第4界面中,所述第2界面或所述第3界面中的所述离子液体的分布量最大。

2.根据权利要求1所述的固体电解电容器元件,其中,所述第2固体电解质层包含共轭系高分子和掺杂剂。

3.根据权利要求1或2所述的固体电解电容器元件,其中,所述第1界面、所述第2界面、所述第3界面和所述第4界面中,所述第2界面中的所述离子液体的分布量最大。

4.根据权利要求1~3中任一项所述的固体电解电容器元件,其中,在所述固体电解质层中,所述固体电解质2A或所述固体电解质2B中的所述离子液体的分布量最大。

5.根据权利要求1~4中任一项所述的固体电解电容器元件,其中,所述离子液体为亲水性。

6.根据权利要求1~5中任一项所述的固体电解电容器元件,其中,所述离子液体包含HSO_4^-离子。

7.一种固体电解电容器,其包含:至少一个权利要求1~6中任一项所述的固体电解电容器元件;和将所述固体电解电容器元件密封的外装体。

8.一种固体电解电容器元件的制造方法,其中,所述固体电解电容器元件包含:至少在表层具有多孔部的阳极体;形成于所述多孔部的至少一部分表面的电介质层;和包含覆盖所述电介质层的至少一部分的固体电解质层和覆盖所述固体电解质层的至少一部分的阴极引出层的阴极部,

所述固体电解电容器元件的制造方法包括:

第1工序,准备在所述多孔部的所述表面具有所述电介质层的所述阳极体;

第2工序,以覆盖所述电介质层的至少一部分的方式形成所述固体电解质层;和

第3工序,以覆盖所述固体电解质层的至少一部分的方式形成所述阴极引出层,

所述第2工序包括:

第1子步骤,使用包含自掺杂型导电性高分子的第1处理液形成覆盖所述电介质层的至少一部分的第1固体电解质;

第2子步骤,使用包含导电性高分子2A的液态分散体2A,形成覆盖所述第1固体电解质

的至少一部分的固体电解质2A;

第3子步骤,使用包含导电性高分子2B的液态分散体2B,形成覆盖所述固体电解质2A的至少一部分的固体电解质2B;和

第4子步骤,使用包含导电性高分子2C的液态分散体2C,形成覆盖所述固体电解质2B的至少一部分的固体电解质2C,

所述第2工序还包括第5子步骤和第6子步骤中的至少一者,

第5子步骤,在所述第2子步骤与所述第3子步骤之间,对所述固体电解质2A的表面赋予包含离子液体的第2处理液并进行干燥;以及

第6子步骤,在所述第3子步骤与所述第4子步骤之间,对所述固体电解质2B的表面赋予包含离子液体的第3处理液并进行干燥,

在所述固体电解电容器元件中,所述第1固体电解质与所述固体电解质2A的第1界面、所述固体电解质2A与所述固体电解质2B的第2界面、所述固体电解质2B与所述固体电解质2C的第3界面、和所述固体电解质2C与所述阴极引出层的第4界面中,所述第2界面或所述第3界面中的所述离子液体的分布量最大。

9.根据权利要求8所述的固体电解电容器元件的制造方法,其中,所述导电性高分子2A的平均粒径Da、所述导电性高分子2B的平均粒径Db和所述导电性高分子2C的平均粒径Dc满足$Da \leqslant Db < Dc$。

10.根据权利要求8或9所述的固体电解电容器元件的制造方法,其中,所述第1处理液、所述液态分散体2A、所述液态分散体2B和所述液态分散体2C均不含有离子液体。

11.根据权利要求8~10中任一项所述的固体电解电容器元件的制造方法,其中,所述第2处理液和所述第3处理液均不含有导电性高分子。

固体电解电容器元件及固体电解电容器、以及固体电解电容器元件的制造方法

技术领域

[0001] 本公开涉及固体电解电容器元件及固体电解电容器、以及固体电解电容器元件的制造方法。

背景技术

[0002] 固体电解电容器例如具备电容器元件和密封电容器元件的外装体。电容器元件例如具备阳极体、形成于阳极体的表面的电介质层、和覆盖电介质层的至少一部分的固体电解质层。固体电解质层例如除了通过化学聚合或电解聚合等形成以外,还使用包含导电性高分子(共轭系高分子和掺杂剂等)的颗粒的液态分散体形成。

[0003] 专利文献1提出了一种形成电解电容器的方法,其包括:准备阳极,在此,该阳极在其上具备电介质,包含烧结粉末,该粉末具有至少45000μFV/g的粉末电荷;以及

[0004] 通过适用第1浆料,形成覆盖前述电介质的至少一部分的第1导电性聚合物层,在此,该第1浆料包含聚阴离子和导电性聚合物,该聚阴离子与该聚合物的重量比超过3,前述导电性聚合物和前述聚阴离子形成具有20nm以下的平均颗粒尺寸的导电性颗粒。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2021-532584号公报

发明内容

[0008] 发明要解决的问题

[0009] 在使用包含导电性高分子的颗粒的液态分散体的方法中,不需要化学聚合或电解聚合的情况那样的聚合反应的精密控制,能够比较容易地形成固体电解质层。另外,增大固体电解质层的厚度比较容易,因此容易提高固体电解电容器的耐电压性。但是,对于固体电解电容器而言,电介质层的覆膜修复性低,容易产生漏电流。另外,由于电介质层的覆膜修复性低,得到的耐电压性的程度也有限。

[0010] 用于解决问题的方案

[0011] 本公开的第1方案涉及一种固体电解电容器元件,其包含:

[0012] 至少在表层具有多孔部的阳极体;

[0013] 形成于前述多孔部的至少一部分表面的电介质层;和

[0014] 包含覆盖前述电介质层的至少一部分的固体电解质层和覆盖前述固体电解质层的至少一部分的阴极引出层的阴极部,

[0015] 前述固体电解质层包含离子液体,并且包含覆盖前述电介质层的至少一部分的第1固体电解质和覆盖前述第1固体电解质的至少一部分的第2固体电解质层,

[0016] 前述第1固体电解质包含自掺杂型导电性高分子,

[0017] 前述第2固体电解质层包含覆盖前述第1固体电解质的至少一部分的固体电解质

2A、覆盖前述固体电解质2A的至少一部分的固体电解质2B、和覆盖前述固体电解质2B的至少一部分的固体电解质2C，

[0018] 前述第1固体电解质与前述固体电解质2A的第1界面、前述固体电解质2A与前述固体电解质2B的第2界面、前述固体电解质2B与前述固体电解质2C的第3界面、和前述固体电解质2C与前述阴极引出层的第4界面中，前述第2界面或前述第3界面中的前述离子液体的分布量最大。

[0019] 本公开的第2方案涉及一种固体电解电容器，其包含：至少一个上述的固体电解电容器元件；和将前述固体电解电容器元件密封的外装体。

[0020] 本公开的第3方案涉及一种固体电解电容器元件的制造方法，所述固体电解电容器元件包含：至少在表层具有多孔部的阳极体；形成于前述多孔部的至少一部分表面的电介质层；和包含覆盖前述电介质层的至少一部分的固体电解质层和覆盖前述固体电解质层的至少一部分的阴极引出层的阴极部，所述固体电解电容器元件的制造方法包括：

[0021] 第1工序，准备在前述多孔部的前述表面具有前述电介质层的前述阳极体；

[0022] 第2工序，以覆盖前述电介质层的至少一部分的方式形成前述固体电解质层；和

[0023] 第3工序，以覆盖前述固体电解质层的至少一部分的方式形成前述阴极引出层，

[0024] 前述第2工序包括：

[0025] 第1子步骤，使用包含自掺杂型导电性高分子的第1处理液形成覆盖前述电介质层的至少一部分的第1固体电解质；

[0026] 第2子步骤，使用包含导电性高分子2A的液态分散体2A，形成覆盖前述第1固体电解质的至少一部分的固体电解质2A；

[0027] 第3子步骤，使用包含导电性高分子2B的液态分散体2B，形成覆盖前述固体电解质2A的至少一部分的固体电解质2B；和

[0028] 第4子步骤，使用包含导电性高分子2C的液态分散体2C，形成覆盖前述固体电解质2B的至少一部分的固体电解质2C，

[0029] 前述第2工序还包括第5子步骤和第6子步骤中的至少一者，

[0030] 第5子步骤，在前述第2子步骤与前述第3子步骤之间，对前述固体电解质2A的表面赋予包含离子液体的第2处理液并进行干燥；以及

[0031] 第6子步骤，在前述第3子步骤与前述第4子步骤之间，对前述固体电解质2B的表面赋予包含离子液体的第3处理液并进行干燥，

[0032] 在前述固体电解电容器元件中，前述第1固体电解质与前述固体电解质2A的第1界面、前述固体电解质2A与前述固体电解质2B的第2界面、前述固体电解质2B与前述固体电解质2C的第3界面、和前述固体电解质2C与前述阴极引出层的第4界面中，前述第2界面或前述第3界面中的前述离子液体的分布量最大。

[0033] 发明的效果

[0034] 对于固体电解电容器而言，能够抑制漏电流，并且能够确保优异的耐电压性。

附图说明

[0035] 图1是示意性地表示本公开的一实施方式的固体电解电容器的截面图。

具体实施方式

[0036] 将本发明的新特征记述在随附的权利要求书中,但是本发明涉及构成和内容这两者,与本发明的其他目的及特征一起,通过对照附图的以下的详细的说明来更好地理解。

[0037] 在通过化学聚合或电解聚合等原位聚合(in-situ polymerization)形成固体电解质层的情况下,聚合时的添加剂(Fe系氧化剂等)等残留在固体电解质层中,而成为耐电压性降低的一个原因。与此相对地,利用使用包含导电性高分子的液态分散体的方法时,能够减少聚合时的添加剂的混入,并且容易增大固体电解质层的厚度,因此在提高耐电压性方面是有利的。但是,随着用途的多样化,对于固体电解电容器而言,要求进一步改善耐电压性。另外,对于固体电解电容器而言,电介质层的覆膜修复性低,因此抑制漏电流的效果低。

[0038] 鉴于上述情况,(1)本公开的第1方案的固体电解电容器元件包含:至少在表层具有多孔部的阳极体;形成于前述多孔部的至少一部分表面的电介质层;和包含覆盖前述电介质层的至少一部分的固体电解质层和覆盖前述固体电解质层的至少一部分的阴极引出层的阴极部。前述固体电解质层包含离子液体,并且包含覆盖前述电介质层的至少一部分的第1固体电解质和覆盖第1固体电解质的至少一部分的第2固体电解质层。前述第1固体电解质包含自掺杂型导电性高分子。前述第2固体电解质层包含覆盖前述第1固体电解质的至少一部分的固体电解质2A、覆盖前述固体电解质2A的至少一部分的固体电解质2B、和覆盖前述固体电解质2B的至少一部分的固体电解质2C。并且,前述第1固体电解质与前述固体电解质2A的界面(第1界面)、前述固体电解质2A与前述固体电解质2B的界面(第2界面)、前述固体电解质2B与前述固体电解质2C的界面(第3界面)、和前述固体电解质2C与前述阴极引出层的界面(第4界面)中,前述第2界面或前述第3界面中的离子液体的分布量最大。该离子液体的分布状态是初始的固体电解电容器中的分布状态。初始的固体电解电容器是指熟化后的固体电解电容器或者如果是市售品则是指未使用的固体电解电容器。

[0039] 这样的固体电解质层例如通过包括准备具有电介质层的阳极体的工序(第1工序)、形成固体电解质层的工序(第2工序)和形成阴极引出层的工序(第3工序)的制造方法形成。第2工序包括形成第1固体电解质的第1子步骤、形成固体电解质2A的第2子步骤、形成固体电解质2B的第3子步骤和形成固体电解质2C的第4子步骤。在第2工序中,通过进行第5子步骤和第6子步骤中的至少一者,由此形成上述的固体电解质层,第5子步骤,在第2子步骤与第3子步骤之间,对固体电解质2A的表面赋予包含离子液体的处理液并进行干燥,第6子步骤,在第3子步骤与第4子步骤之间,对固体电解质2B的表面赋予包含离子液体的处理液并进行干燥。

[0040] 通过第5子步骤或第6子步骤进行干燥,从而在初始的固体电解电容器中,能够以第1～第4界面中的第2界面或第3界面中的分布量成为最大的方式使离子液体分布。离子液体在干燥前也渗透到更内侧部分,具体而言,渗透到固体电解质2A或固体电解质2B、第1固体电解质和电介质层。第1固体电解质和电介质层的厚度通常极薄,因此离子液体通过干燥而保持于上述界面,并且较多地保持于固体电解质2A或2B。在固体电解质层中,能够使固体电解质2A或2B中的离子液体的分布量最大。这样,通过在占据固体电解质层的大部分的第2固体电解质层中保持大量的离子液体,能够利用离子液体适度地提高第2固体电解质层的电阻。另外,通过在电介质层的比较附近保持大量的离子液体,即使在电介质层中产生裂纹

等缺陷,也能够通过离子液体的作用进行修复,确保高的覆膜修复性。利用离子液体实现的第2固体电解质层的电阻增加及电介质层的覆膜修复性改善的结果是,在固体电解电容器中,能够改善耐电压性,并且能够抑制漏电流。另外,固体电解质2C或固体电解质层的比固体电解质2C靠外侧的部分(固体电解质2C与阴极引出层的界面、阴极引出层等)中的离子液体的存在比率低,因此能够确保固体电解质2C或比其靠外侧的部分的高导电性。并且,能够确保固体电解质层与阴极引出层的高密合性。由此,能够将固体电解电容器的等效串联电阻(ESR)抑制得低,并且还能够确保高静电电容。

[0041] 即使不进行第5子步骤和第6子步骤,而在第1子步骤与第2子步骤之间进行对第1固体电解质赋予包含离子液体的处理液并进行干燥的子步骤,也能够在某种程度上得到抑制漏电流的效果,但是难以确保充分的耐电压性。即使在这样的子步骤中赋予离子液体,离子液体也存在于第1固体电解质与第2固体电解质层的第1界面、极薄的第1固体电解质和电介质层、阳极体的多孔部的细孔等,在占据固体电解质层的大部分的第2固体电解质层中几乎不存在。因此,认为几乎得不到利用离子液体实现的提高固体电解质层的电阻的效果,得不到耐电压性的改善效果和漏电流抑制效果。另外,由于离子液体大量存在于阳极体的多孔部的细孔中,有时会阻碍第2固体电解质在阳极体内部的形成。另外,即使不进行第5子步骤和第6子步骤,而在第4子步骤之后进行对固体电解质2C或固体电解质层的比固体电解质2C靠外侧的部分赋予包含离子液体的处理液并进行干燥的子步骤,也难以抑制漏电流,并且在固体电解质层与阴极引出层的界面分布大量离子液体的情况下,界面电阻变大,ESR增加,或者静电电容降低。

[0042] (2)在上述(1)中,前述第2固体电解质层可以包含共轭系高分子和掺杂剂。

[0043] (3)在上述(1)或(2)中,前述第1界面、前述第2界面、前述第3界面和前述第4界面中,前述第2界面中的前述离子液体的分布量可以最大。

[0044] (4)关于上述(1)~(3)中任一项,在前述固体电解质层中,前述固体电解质2A或前述固体电解质2B中的前述离子液体的分布量可以最大。

[0045] (5)在上述(1)~(4)中任一项中,前述离子液体可以为亲水性。

[0046] (6)在上述(1)~(5)中任一项中,前述离子液体可以包含HSO_4^-离子。

[0047] (7)本公开的第2方案的固体电解电容器包含:至少一个上述(1)~(6)中任一项所述的固体电解电容器元件;和将前述固体电解电容器元件密封的外装体。

[0048] (8)本公开还包含固体电解电容器元件的制造方法。固体电解电容器元件包含:至少在表层具有多孔部的阳极体;形成于前述多孔部的至少一部分表面的电介质层;和包含覆盖前述电介质层的至少一部分的固体电解质层和覆盖前述固体电解质层的至少一部分的阴极引出层的阴极部。

[0049] 固体电解电容器元件的制造方法包括:

[0050] 第1工序,准备在前述多孔部的前述表面具有前述电介质层的前述阳极体;

[0051] 第2工序,以覆盖前述电介质层的至少一部分的方式形成前述固体电解质层;和

[0052] 第3工序,以覆盖前述固体电解质层的至少一部分的方式形成前述阴极引出层。

[0053] 前述第2工序包括:

[0054] 第1子步骤,使用包含自掺杂型导电性高分子的第1处理液形成覆盖前述电介质层的至少一部分的第1固体电解质;

[0055] 第2子步骤,使用包含导电性高分子2A的液态分散体2A,形成覆盖前述第1固体电解质的至少一部分的固体电解质2A;

[0056] 第3子步骤,使用包含导电性高分子2B的液态分散体2B,形成覆盖前述固体电解质2A的至少一部分的固体电解质2B;和

[0057] 第4子步骤,使用包含导电性高分子2C的液态分散体2C,形成覆盖前述固体电解质2B的至少一部分的固体电解质2C。

[0058] 前述第2工序还包括第5子步骤和第6子步骤中的至少一者,第5子步骤,在前述第2子步骤与前述第3子步骤之间,对前述固体电解质2A的表面赋予包含离子液体的第2处理液并进行干燥;以及第6子步骤,在前述第3子步骤与前述第4子步骤之间,对前述固体电解质2B的表面赋予包含离子液体的第3处理液并进行干燥。

[0059] 在前述固体电解电容器元件中,前述第1固体电解质与前述固体电解质2A的第1界面、前述固体电解质2A与前述固体电解质2B的第2界面、前述固体电解质2B与前述固体电解质2C的第3界面、和前述固体电解质2C与前述阴极引出层的第4界面中,前述第2界面或前述第3界面中的前述离子液体的分布量最大。

[0060] (9)在上述(8)中,前述导电性高分子2A的平均粒径Da、前述导电性高分子2B的平均粒径Db和前述导电性高分子2C的平均粒径Dc可以满足Da≤Db<Dc。

[0061] (10)在上述(8)或(9)中,前述第1处理液、前述液态分散体2A、前述液态分散体2B和前述液态分散体2C均可以不含有离子液体。

[0062] (11)在上述(8)~(10)中任一项中,前述第2处理液和前述第3处理液均可以不含有导电性高分子。

[0063] 以下,包括上述(1)~(11)在内,更具体地说明本公开的固体电解电容器元件及其制造方法、以及固体电解电容器及其制造方法。在技术上没有矛盾的范围内,也可以将上述(1)~(11)中的至少一项与以下记载的要素中的至少一个组合。

[0064] [固体电解电容器]

[0065] 固体电解电容器所包含的固体电解电容器元件包含阳极体、形成于阳极体的表面的电介质层、和覆盖电介质层的至少一部分的阴极部。阳极体构成阳极部。以下,有时将固体电解电容器元件简称为电容器元件。在本公开中,对除了固体电解质层以外的构成要素没有特别限定,可以适用公知的固体电解电容器中使用的构成要素。

[0066] (电容器元件)

[0067] (阳极部)

[0068] 阳极部包含阳极体。阳极部可以包含阳极体和阳极丝。

[0069] (阳极体)

[0070] 阳极体可以包含阀作用金属、含有阀作用金属的合金、和含有阀作用金属的化合物等。阳极体可以包含一种这些材料,也可以组合包含两种以上。作为阀作用金属,例如优选为铝、钽、铌、钛。

[0071] 阳极体至少在表层具有多孔部。阳极体在多孔部具有许多微细的细孔。通过这样的多孔部,阳极体具有微细的凹凸形状。

[0072] 在表层具有多孔部的阳极体例如通过将包含阀作用金属的基材(片状(例如箔状、板状)的基材等)的表面粗糙化而得到。粗糙化例如可以通过蚀刻处理(电解蚀刻、化学蚀刻

等)等进行。这样的阳极体例如具有芯部和在芯部的双方的表面与芯部一体化而形成的多孔部。

[0073] 阳极体也可以是含有阀作用金属的颗粒的多孔的成形体或多孔的烧结体(多孔的成形体的烧结体等)。成形体和烧结体各自可以为片状的形状,也可以为长方体、立方体或与它们类似的形状等。作为多孔烧结体,例如可以是包含钽的多孔烧结体。

[0074] (阳极丝)

[0075] 在阳极体为多孔烧结体或多孔成形体的情况下,阳极部可以包含阳极丝。阳极丝也可以是由金属构成的丝。阳极丝的材料的例子是上述的阀作用金属、铜或铜合金等。阳极丝的一部分埋设于阳极体,剩余的部分从阳极体的端面向外方突出。

[0076] (电介质层)

[0077] 电介质层例如以覆盖阳极体(更具体而言为多孔部)的至少一部分表面的方式形成。电介质层是作为电介质发挥功能的绝缘性的层。电介质层通过利用化学转化处理等对阳极体的表面的阀作用金属进行阳极氧化而形成。电介质层形成于阳极体的多孔的表面,因此电介质层的表面沿着多孔部的形状具有微细的凹凸形状。

[0078] 电介质层包含阀作用金属的氧化物。例如,使用钽作为阀作用金属时的电介质层包含Ta_2O_5,使用铝作为阀作用金属时的电介质层包含Al_2O_3。需要说明的是,电介质层不限于这些例子,只要作为电介质发挥功能即可。

[0079] (阴极部)

[0080] 阴极部以覆盖形成于阳极体的表面的电介质层的至少一部分的方式形成。阴极部至少包含覆盖电介质层的至少一部分的固体电解质层。阴极部例如可以包含覆盖电介质层的至少一部分的固体电解质层和覆盖固体电解质层的至少一部分的阴极引出层。

[0081] 以下,对阴极部的构成要素进行说明。

[0082] (固体电解质层)

[0083] 固体电解质层包含覆盖电介质层的至少一部分的第1固体电解质和覆盖第1固体电解质的至少一部分的第2固体电解质层。固体电解质层包含离子液体。

[0084] (第1固体电解质)

[0085] 第1固体电解质包含自掺杂型导电性高分子。自掺杂型导电性高分子例如具有共轭系高分子的骨架、和通过共价键直接性或间接性地键合于该骨架的作为掺杂剂发挥功能的官能团(阴离子性基团等)。

[0086] 自掺杂型导电性高分子通常包含阴离子性基团。作为阴离子性基团,可列举出磺基、羧基、磷酸基、膦酸基等。在固体电解质层中,自掺杂型导电性高分子的阴离子性基团可以以阴离子、游离、酯和盐等中的任意形态包含,也可以以与固体电解质层中所含的成分相互作用或复合化的形态包含。在本说明书中,包括这些全部形态在内,简称为阴离子性基团。

[0087] 自掺杂型导电性高分子可以含有一种阴离子性基团,也可以含有两种以上。从容易确保自掺杂型导电性高分子的更高的导电性的观点出发,自掺杂型导电性高分子可以至少包含磺基。

[0088] 可以说自掺杂型导电性高分子的骨架由共轭系高分子构成。自掺杂型导电性高分子中所含的阴离子性基团数例如在构成自掺杂型导电性高分子的骨架的共轭系高分子每1

分子中例如为1个以上且3个以下,可以为1个以上且2个以下,也可以为1个。

[0089] 作为构成自掺杂型导电性高分子的骨架的共轭系高分子,可列举出例如以聚吡咯、聚噻吩、聚苯胺、聚呋喃、聚乙炔、聚亚苯基、聚亚苯基亚乙烯基、聚并苯和聚噻吩亚乙烯基为基本骨架的高分子。上述高分子只要包含构成基本骨架的至少一种单体单元即可。上述高分子也包括均聚物、两种以上的单体的共聚物、以及它们的衍生物(具有取代基的取代物等)。例如,聚噻吩包括聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)等。自掺杂型导电性高分子在这些共轭系高分子的骨架具有阴离子性基团。阴离子性基团可以直接导入共轭系高分子的骨架,也可以借助连接基团导入。作为连接基团,优选为包含亚烷基的多价基团(二价基团)等。作为连接基团,可列举出例如亚烷基等脂肪族多价基团(二价基团等)、$-R^1-X-R^2-$基(X为氧元素或硫元素,R^1和R^2相同或不同、为亚烷基)。连接基团中所含的各亚烷基的碳数例如为1以上且10以下,也可以为1以上且6以下。亚烷基可以为直链状,也可以为支链状。连接基团例如可以至少包含碳数2以上的亚烷基。这样的亚烷基的碳数可以为2以上(或3以上)且10以下,也可以为2以上(或3以上)且6以下。例如,可以R^1是碳数1以上且6以下的亚烷基,并且R^2是碳数2以上(或3以上)且10以下的亚烷基。但是,连接基团不仅限于这些。

[0090] 构成自掺杂型导电性高分子的骨架的共轭系高分子可以为聚吡咯、聚噻吩或聚苯胺。从容易得到高导电性和稳定性的观点出发,作为自掺杂型导电性高分子,优选为具有包含与噻吩化合物对应的单体单元的共轭系高分子的骨架和导入至该骨架的阴离子性基团的高分子。

[0091] 作为噻吩化合物,可列举出具有噻吩环且能够形成对应的单体单元的重复结构的化合物。噻吩化合物可以在噻吩环的2位和5位连接而形成单体单元的重复结构。

[0092] 噻吩化合物例如可以在噻吩环的3位和4位中的至少一处具有取代基。3位的取代基与4位的取代基可以连接而形成与噻吩环稠合的环。作为噻吩化合物,可列举出例如可以在3位和4位中的至少一处具有取代基的噻吩、亚烷基二氧噻吩化合物(亚乙基二氧噻吩化合物等C_{2-4}亚烷基二氧噻吩化合物等)。亚烷基二氧噻吩化合物也包括在亚烷基的部分具有取代基的化合物。

[0093] 作为取代基,优选为烷基(甲基、乙基等C_{1-4}烷基等)、烷氧基(甲氧基、乙氧基等C_{1-4}烷氧基等)、羟基、羟基烷基(羟基甲基等羟基C_{1-4}烷基等)等,但是不限于这些。噻吩化合物具有2个以上取代基时,各取代基可以相同,也可以不同。噻吩环(在亚烷基二氧噻吩环中,噻吩环和亚烷基中的至少一者)可以具有上述阴离子性基团或含有阴离子性基团的基团(例如,磺基烷基等)作为取代基。

[0094] 自掺杂型导电性高分子可以具有共轭系高分子(PEDOT等)的骨架,所述共轭系高分子(PEDOT等)至少包含与3,4-亚乙基二氧噻吩化合物(3,4-亚乙基二氧噻吩(EDOT)等)对应的单体单元。至少包含与EDOT对应的单体单元的共轭系高分子的骨架可以仅包含与EDOT对应的单体单元,也可以除了该单体单元以外,还包含与EDOT以外的噻吩化合物对应的单体单元。

[0095] 自掺杂型导电性高分子的重均分子量(Mw)没有特别限定,例如为1000以上且1000000以下,可以为1000以上且100000以下,也可以为5000以上且50000以下。

[0096] 需要说明的是,本说明书中,重均分子量(Mw)是利用凝胶渗透色谱(GPC)测定的聚苯乙烯换算的值。需要说明的是,GPC通常使用聚苯乙烯凝胶柱和作为流动相的水/甲醇(体

积比8/2)测定。

[0097] 第1固体电解质使用包含自掺杂型导电性高分子的处理液(第1处理液)形成。第1处理液包含自掺杂型导电性高分子和液态介质。液态介质例如是在室温(例如20℃以上且35℃以下)下为液态的介质。第1处理液可以是自掺杂型导电性高分子的颗粒分散在液态介质中而成的液态分散体,也可以是自掺杂型导电性高分子溶解在液态介质中而成的溶液。对于自掺杂型导电性高分子而言,高分子链比较柔软,阴离子性基团等官能团的位置随机,而且高分子链的取向性低,结晶性低。因此,与非自掺杂型导电性高分子相比,容易在液态介质中溶解或以细颗粒状分散。因此,容易使第1处理液以高渗透性浸渗于多孔部的细孔。从以高渗透性浸渗于多孔部的细孔的观点出发,优选第1处理液中的导电性高分子浓度低。所形成的第1固体电解质例如为连续的或非连续的极薄的膜状。因此,若对第1固体电解质赋予离子液体,则电介质层的覆膜修复性在某种程度上提高,能够抑制漏电流。但是,第1固体电解质只不过是固体电解质层的最内侧的极小一部分,因此即使离子液体大量存在于第1固体电解质内或第1固体电解质与第2固体电解质层的界面(第1界面),也难以得到提高固体电解质层的电阻的效果,难以确保高耐电压性。

[0098] 第1固体电解质可以包含非自掺杂型导电性高分子(共轭系高分子和掺杂剂等)等。但是,对于非自掺杂型导电性高分子而言,共轭系高分子与掺杂剂相互作用,存在导电性高分子的颗粒变大的倾向。因此,在第1处理液包含非自掺杂型导电性高分子的情况下,存在向多孔部的细孔的渗透性降低的倾向。从这样的观点出发,自掺杂型导电性高分子在构成第1固体电解质的导电性高分子整体(自掺杂型导电性高分子、共轭系高分子和掺杂剂的总量)中所占的比率例如为75质量%以上,也可以为90质量%以上。自掺杂型导电性高分子在构成第1固体电解质的导电性高分子整体中所占的比率为100质量%以下。也可以仅由自掺杂型导电性高分子构成形成第1固体电解质的导电性高分子。

[0099] (第2固体电解质层)

[0100] 第2固体电解质层通常包含非自掺杂型导电性高分子(共轭系高分子和掺杂剂等)。第2固体电解质层可以根据需要包含添加剂。离子液体的大部分可以包含在第2固体电解质层中。

[0101] 第2固体电解质层包含覆盖第1固体电解质的至少一部分的固体电解质2A、覆盖固体电解质2A的至少一部分的固体电解质2B、和覆盖固体电解质2B的至少一部分的固体电解质2C。各固体电解质可以为连续或非连续的层。通过由这些固体电解质构成,第2固体电解质层整体为层状。

[0102] 构成第2固体电解质层的各固体电解质中,相邻的固体电解质彼此(例如,固体电解质2A与固体电解质2B、固体电解质2B与固体电解质2C)的组成可以不同。“组成不同”的情况包括各固体电解质中包含的成分(选自由共轭系高分子、掺杂剂和添加剂组成的组中的至少一种等)不同的情况、各层中包含的成分的含有率不同的情况等。在各固体电解质包含多层的情况下,各层的组成通常相同。在各固体电解质包含多层的情况下,也可以在相邻的各层之间夹设聚集剂(阳离子成分、或阳离子成分和阴离子成分等)。另外,也可以在第1固体电解质与第2固体电解质层之间、构成第2固体电解质层的相邻的固体电解质之间夹设聚集剂。

[0103] 第1固体电解质与第2固体电解质层的区别、构成第2固体电解质层的各固体电解

质的区别例如可以通过截面图像的电子探针显微分析仪(Electron Probe Micro Analyzer:EPMA)分析来进行。例如,可以在固体电解质层整体的截面图像中以等间隔进行EPMA分析,根据各测定点处的特征X射线的波长的差异来确定第1固体电解质与第2固体电解质层的边界、构成第2固体电解质层的各固体电解质的相邻的固体电解质之间的边界。

[0104] 作为第2固体电解质层或构成第2固体电解质层的各固体电解质中所含的导电性高分子(非自掺杂型的导电性高分子等),可列举出例如共轭系高分子(非自掺杂型的共轭系高分子(例如不具有阴离子性基团的共轭系高分子)等)和掺杂剂。

[0105] 作为共轭系高分子,可列举出对于第1固体电解质的自掺杂型导电性高分子作为构成主骨架的共轭系高分子例示的共轭系高分子等。共轭系高分子可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。从容易确保更高的耐电压性的观点出发,可以使用包含噻吩化合物的单体单元的非自掺杂型的共轭系高分子。作为与非自掺杂型的共轭系高分子的单体单元对应的噻吩化合物,可列举出对于自掺杂型导电性高分子进行了说明的噻吩化合物。非自掺杂型的共轭系高分子可以包含共轭系高分子(PEDOT等),该共轭系高分子(PEDOT等)至少包含与3,4-亚乙基二氧噻吩化合物(EDOT等)对应的单体单元。至少包含与EDOT对应的单体单元的共轭系高分子可以仅包含与EDOT对应的单体单元,也可以除了该单体单元以外,还包含与EDOT以外的噻吩化合物对应的单体单元。

[0106] 作为掺杂剂,可列举出选自由阴离子和聚阴离子(聚合物阴离子等)组成的组中的至少一种。作为阴离子,可列举出例如硫酸根离子、硝酸根离子、磷酸根离子、硼酸根离子、有机磺酸根离子和羧酸根离子等。作为生成磺酸根离子的掺杂剂,可列举出例如对甲苯磺酸和萘磺酸等。从容易得到更高的稳定性和更高的耐电压性的观点出发,可以使用聚合物阴离子。作为具有磺基的聚合物阴离子,可列举出例如高分子型的聚磺酸。作为聚合物阴离子的具体例,可列举出聚乙烯基磺酸、聚苯乙烯磺酸(PSS(也包括共聚物和具有取代基的取代物等))、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、聚酯磺酸(芳香族聚酯磺酸等)、苯酚磺酸酚醛清漆树脂。但是,掺杂剂并不限定于这些具体例。掺杂剂可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0107] 在第2固体电解质层或构成第2固体电解质层的各固体电解质中,掺杂剂的量相对于共轭系高分子100质量份例如为10质量份以上且1000质量份以下,可以为20质量份以上且500质量份以下。

[0108] 第2固体电解质层和构成第2固体电解质层的各固体电解质,除了非自掺杂型导电性高分子以外,可以还包含自掺杂型导电性高分子。作为自掺杂型导电性高分子,例如可以从对于第1固体电解质记载的自掺杂型导电性高分子中选择。从容易确保更高的耐电压性的观点出发,非自掺杂型导电性高分子(共轭系高分子和掺杂剂)在第2固体电解质层和构成第2固体电解质层的各固体电解质所含的导电性高分子整体中所占的比率例如可以为75质量%以上,也可以为90质量%以上。非自掺杂型导电性高分子(共轭系高分子和掺杂剂)在第2固体电解质层和构成第2固体电解质层的各固体电解质所含的导电性高分子整体中所占的比率为100质量%以下。第2固体电解质层和构成第2固体电解质层的各固体电解质中包含的导电性高分子可以仅由非自掺杂型导电性高分子(共轭系高分子和掺杂剂)构成。

[0109] (离子液体)

[0110] 固体电解质层中所含的离子液体与熔融状态的盐(熔化盐)同义,例如为在25℃下

呈液态的离子性物质。

[0111] 作为构成离子液体的阳离子,可列举出例如含氮原子杂环的阳离子(咪唑鎓、吡咯烷鎓、哌啶鎓、吡啶鎓、吗啉鎓等)、铵、鏻、锍、及它们的衍生物(具有烷基等取代基的取代物等)等。阳离子可以是有机阳离子。

[0112] 作为构成离子液体的阴离子,可列举出硫酸氢根离子(HSO_4^-)、硫酸根离子(SO_4^{2-}、$-SO_4^-$)、羧酸盐阴离子($-COO^-$)、硝酸根阴离子、磺酸盐阴离子($-SO_3^-$)、膦酸盐阴离子(PO_3^{2-}、$-HPO_3^-$)等。作为能够生成这些阴离子的酸,可列举出硫酸、硫酸单酯(硫酸甲酯等)、羧酸(乙酸、乳酸、苯甲酸、三氟甲烷乙酸等)、硝酸、磺酸(甲磺酸、三氟甲磺酸、双(三氟甲磺酰基)酰亚胺阴离子等)、膦酸(二乙基膦酸等)、或它们的衍生物(具有烷基、卤代烷基、卤素原子等取代基的取代物等)等。阴离子可以包含氟原子。作为含氟原子的阴离子,可列举出上述的三氟甲烷乙酸、三氟甲磺酸、双(三氟甲磺酰基)酰亚胺阴离子、及它们的衍生物等。

[0113] 从容易确保离子液体的亲水性的观点出发,离子液体优选包含选自由硫酸氢根离子(HSO_4^-)和硫酸根离子(SO_4^{2-}、$-SO_4^-$)组成的组中的至少一种阴离子。其中,离子液体优选包含硫酸氢根离子(HSO_4^-)。在使用包含硫酸氢根离子等的亲水性的离子液体的情况下,向固体电解质的渗透性提高,并且容易在构成固体电解质的导电性高分子的颗粒之间保持离子液体。另外,亲水性的离子液体容易保持水分,容易通过离子液体所含的水分而改善电介质层的损伤的修复性。这样的离子液体在电介质层的比较附近的固体电解质中被保持在导电性高分子的颗粒之间,从而能够确保电介质层的高的覆膜修复性。另外,通过在第2固体电解质层的内侧的部分保持离子液体,不会损害与阴极引出层的密合性或固体电解质层与阴极引出层之间的导电性,能够确保高耐电压性。由此,能够在抑制漏电流的同时进一步确保耐电压性,并且能够将ESR抑制得低,能够确保高静电电容。

[0114] 离子液体的具体例为1-丁基-3-甲基咪唑鎓硫酸氢盐、1-丁基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲磺酰基)酰亚胺、1-丁基-3-甲基咪唑鎓三氟甲磺酸、1-乙基-3-甲基咪唑鎓二乙基膦酸。这些具体例中,亲水性的离子液体中包含1-丁基-3-甲基咪唑鎓硫酸氢盐、1-丁基-3-甲基咪唑鎓三氟甲磺酸和1-乙基-3-甲基咪唑鎓二乙基膦酸。但是,离子液体不仅限于这些具体例。

[0115] 离子液体的分布量在第1～第4界面中,第2界面或第3界面中的分布量最大。第2界面中的离子液体的分布量与第3界面中的离子液体的分布量可以为相同程度。这种情况也包含在本发明中。通过在第2界面或第3界面分布有大量的离子液体,如上所述,能够确保高耐电压性并且将漏电流抑制得低。其中,在第1～第4界面中,第2界面中的离子液体的分布量最大的情况下,得到更高的覆膜修复性,由此能够进一步降低漏电流,也能够确保更高的耐电压性。

[0116] 在固体电解质层中,固体电解质2A或固体电解质2B中的离子液体的分布量可以最大。如上所述,在占据固体电解质层的大部分的第2固体电解质层中,通过在内侧的部分保持大量的离子液体,能够确保高耐电压性,并且能够将漏电流抑制得低。而且,能够确保阴极引出层与固体电解质层之间的高密合性和导电性,因此能够将ESR抑制得低,并且能够确保高静电电容。在固体电解质2A和固体电解质2B中,离子液体的分布量可以为相同程度。这样的情况也包含在本发明中。

[0117] 固体电解质层和构成固体电解质层的各固体电解质可以根据需要包含添加剂。作

为添加剂,可列举出例如添加到固体电解质层中的公知的添加剂(例如偶联剂、硅烷化合物)、导电性高分子以外的公知的导电性材料。固体电解质层或各固体电解质可以包含一种这些添加剂,也可以组合包含两种以上。作为添加剂的导电性材料,可列举出例如选自由二氧化锰等导电性无机材料和TCNQ络盐组成的组中的至少一种。

[0118] (固体电解质层的形成)

[0119] 在上述的电容器元件的制造方法中,第2工序(固体电解质层的形成工序)例如包括第1子步骤~第4子步骤,并且包括第5子步骤和第6子步骤中的至少一者。通过经过第2工序,形成固体电解质层。在第2工序之前,在第1工序中准备在多孔部的表面具有电介质层的阳极体。关于第1工序,可以参照关于阳极体和电介质层的说明。在第2子步骤~第4子步骤中,形成第2固体电解质层。第2固体电解质层和构成第2固体电解质层的各固体电解质可以使用导电性高分子分散在液态介质中而成的液态分散体形成。需要说明的是,在第2固体电解质层中,将用于形成固体电解质2A、2B和2C的液态分散体分别设为液态分散体2A、2B和2C。将液态分散体2A、2B和2C中所含的导电性高分子分别设为导电性高分子2A、2B和2C。

[0120] (第1子步骤)

[0121] 在第1子步骤中,使用包含自掺杂型导电性高分子的第1处理液,形成覆盖电介质层的至少一部分的第1固体电解质。例如,以覆盖电介质层的至少一部分的方式赋予第1处理液,并使其干燥,由此形成第1固体电解质。

[0122] 第1处理液向电介质层的赋予例如可以通过使形成有电介质层的阳极体浸渍于第1处理液、或者向形成有电介质层的阳极体注入第1处理液来进行。不限于浸渗或注液,也可以利用公知的涂布方法(例如喷涂法)或印刷法。根据需要,也可以组合这些方法。

[0123] 第1处理液的赋予和干燥可以进行一次,也可以交替地重复多次。关于自掺杂型导电性高分子和添加剂,可以参照关于上述第1固体电解质或固体电解质层的说明。

[0124] 自掺杂型导电性高分子例如可以通过在液态介质中使自掺杂型导电性高分子的前体聚合(例如氧化聚合)而得到。作为前体,可列举出选自由构成自掺杂型导电性高分子的单体、单体若干个连接而成的低聚物和预聚物组成的组中的至少一种等。根据需要,在生成自掺杂型导电性高分子时,可以使其他共轭系高分子和掺杂剂中的至少一者共存。

[0125] 作为自掺杂型导电性高分子的聚合中使用的液态介质,可列举出例如水、有机液态介质。液态介质例如是在室温(20℃以上且35℃以下的温度)下为液态的介质。作为有机液态介质,可列举出例如一元醇(甲醇、乙醇、丙醇等)、多元醇(乙二醇、甘油等)或非质子性极性溶剂(N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砜、乙腈、丙酮、苯甲腈等)。液态介质可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0126] 第1处理液通过使第1处理液的构成成分分散或溶解在液态介质中而制备。作为构成成分,可列举出例如自掺杂型导电性高分子、添加剂等。

[0127] 作为第1处理液中使用的液态介质,可列举出例如水和有机介质。液态介质只要至少在第1处理液被赋予多孔部的温度下为液态即可,也可以在室温(例如,20℃以上且35℃以下)下为液态。作为有机介质,可列举出例如脂肪族醇、脂肪族酮(丙酮等)、腈(乙腈、苯甲腈等)、酰胺(N,N-二甲基甲酰胺等)和亚砜(二甲基亚砜等)等。脂肪族醇可以是一元醇和多元醇中的任一种。第1处理液可以包含一种液态介质,也可以组合包含两种以上。

[0128] 在第1处理液包含颗粒状的自掺杂型导电性高分子的情况下,从容易填充到多孔

部的细孔内的观点考虑,自掺杂型导电性高分子的颗粒的平均粒径可以为100nm以下,也可以为50nm以下,还可以小于10nm。平均粒径的下限没有特别限制,例如为0.5nm以上。

[0129] 需要说明的是,这里所说的自掺杂型导电性高分子的平均粒径是体积基准的粒度分布中的累积的50%粒径(中央计)。自掺杂型导电性高分子的平均粒径可以由利用动态光散射法(DLS)得到的体积基准的粒度分布求出。具体而言,使用包含自掺杂型导电性高分子的颗粒的水性分散液(例如第1处理液),通过动态光散射法式的粒度分布测定装置进行测定。作为利用动态光散射法的粒度分布测定装置,例如使用大塚电子株式会社制的光散射光度计DLS-8000。

[0130] 第1处理液可以包含一种自掺杂型导电性高分子,也可以组合包含两种以上。第1处理液可以包含一种添加剂,也可以组合包含两种以上。

[0131] 第1处理液中的自掺杂型导电性高分子的浓度例如为0.5质量%以上且4质量%以下,也可以为1质量%以上且4质量%以下。通过使浓度为这样的范围,容易一边使自掺杂型导电性高分子渗透到电介质层的表面的微细的凹部,一边使自掺杂型导电性高分子附着在电介质层的表面的宽广的区域。

[0132] 在第1处理液中含有离子液体时,由于离子液体的阴离子的作用,导电性高分子聚集,第1处理液的粘度显著增加,存在第1处理液向多孔部的微细的凹部的渗透性降低的倾向。因此,第1处理液优选不包含离子液体。需要说明的是,第1处理液不包含离子液体的情况,包括在第1处理液中、离子液体为检测限以下的情况。

[0133] 对电介质层赋予第1处理液后的干燥例如可以在加热下进行,也可以在减压下进行。干燥温度、压力和时间例如根据第1处理液中包含的液态介质的种类确定。

[0134] (第2子步骤)

[0135] 在第2子步骤中,形成覆盖第1固体电解质的至少一部分的固体电解质2A。更具体而言,例如,将包含构成固体电解质2A的导电性高分子2A的液态分散体(液态分散体2A)赋予到第1固体电解质的表面并进行干燥,由此形成固体电解质2A。根据需要,可以重复多次液态分散体2A的赋予和干燥。

[0136] 在第1子步骤之后、第2子步骤之前,可以根据需要对第1固体电解质的表面赋予聚集剂(例如阳离子、或阳离子和阴离子)。另外,在第2子步骤中,在进行多次液态分散体2A的赋予的情况下,也可以根据需要,在液态分散体2A的赋予之前,对已经形成的固体电解质2A的表面赋予聚集剂。

[0137] 液态分散体2A的赋予可以按照第1处理液的情况进行。例如,利用选自浸渍、注液、涂布和印刷中的至少1种,对第1固体电解质的表面或已经形成的固体电解质2A的表面赋予液态分散体2A。

[0138] 液态分散体2A中使用的导电性高分子2A可以通过在掺杂剂的存在下使共轭系高分子的前体聚合而得到。作为共轭系高分子的前体,可列举出共轭系高分子的原料单体、原料单体的多个分子链连接而成的低聚物和预聚物等。前体可以使用一种,也可以组合使用两种以上。液态分散体2A通过使导电性高分子2A分散在液态介质中而制备。液态分散体2A可以包含添加剂。关于共轭系高分子、掺杂剂和添加剂,可以参照关于上述第2固体电解质层或固体电解质层的说明。作为液态分散体2A中使用的液态介质,可以从对第1处理液记载的液态介质中选择。

[0139] 液态分散体2A可以包含一种共轭系高分子,也可以组合包含两种以上。液态分散体2A可以包含一种掺杂剂,也可以组合包含两种以上。液态分散体2A可以包含一种添加剂,也可以组合包含两种以上。

[0140] 液态分散体2A中的导电性高分子2A的浓度例如为1质量%以上且5质量%以下,也可以为1质量%以上且4质量%以下。通过浓度为这样的范围,容易使液态分散体2A渗透到多孔部的细孔内,容易高填充导电性高分子2A。

[0141] 液态分散体2A～2C中,导电性高分子2A的平均粒径Da、导电性高分子2B的平均粒径Db和导电性高分子2C的平均粒径Dc可以满足Da≤Db＜Dc,优选满足Da＜Db＜Dc。在形成更内侧的固体电解质的液态分散体中,导电性高分子的平均粒径小,由此能够在多孔部的细孔内、第1固体电解质的表面的凹部高填充导电性高分子,有利于形成膜质更均匀的第2固体电解质层。另外,通过形成更外侧的固体电解质的液态分散体中的导电性高分子的平均颗粒大,容易增大固体电解质层的厚度。因此,有利于确保更高的耐电压性。

[0142] 液态分散体2A中的导电性高分子2A的平均粒径Da例如为10nm以上且400nm以下,可以为20nm以上且300nm以下,也可以为20nm以上且100nm以下(或50nm以下)。平均粒径为这样的范围时,在提高导电性高分子2A向多孔部的细孔内或第1固体电解质的表面的凹部的填充性方面是有利的。导电性高分子2A的平均粒径通过与自掺杂型导电性高分子的平均粒径的情况同样的步骤求出。

[0143] 如果液态分散体2A中含有离子液体,则导电性高分子因离子液体的阴离子的作用而聚集,存在液态分散体2A的粘度显著增加、而液态分散体2A向多孔部的微细凹部的渗透性降低的倾向。因此,液态分散体2A优选不含有离子液体。需要说明的是,液态分散体2A不包含离子液体的情况,包括在液态分散体2A中、离子液体为检测限以下的情况。

[0144] 液态分散体2A的赋予后的干燥例如可以在加热下进行,也可以在减压下进行。干燥温度、压力和时间例如根据液态分散体2A中所含的液态介质的种类确定。

[0145] (第3子步骤)

[0146] 在第3子步骤中,形成覆盖固体电解质2A的至少一部分的固体电解质2B。更具体而言,例如,将包含构成固体电解质2B的导电性高分子2B的液态分散体(液态分散体2B)赋予到固体电解质2A的表面并进行干燥,由此形成固体电解质2B。根据需要,可以重复多次液态分散体2B的赋予和干燥。

[0147] 在第3子步骤中,在进行多次液态分散体2B的赋予的情况下,也可以根据需要,在液态分散体2B的赋予之前,对已经形成的固体电解质2B的表面赋予聚集剂。

[0148] 液态分散体2B的赋予可以按照第1处理液的情况进行。例如,利用选自浸渍、注液、涂布和印刷中的至少1种,对固体电解质2A的表面或已经形成的固体电解质2B的表面赋予液态分散体2B。

[0149] 液态分散体2B中使用的导电性高分子2B可以按照导电性高分子2A的情况得到。液态分散体2B按照液态分散体2A的情况制备。液态分散体2B可以包含添加剂。关于共轭系高分子、掺杂剂和添加剂,可以参照关于上述第2固体电解质层或固体电解质层的说明。作为液态分散体2B中使用的液态介质,可以从对第1处理液记载的液态介质中选择。

[0150] 液态分散体2B可以包含一种共轭系高分子,也可以组合包含两种以上。液态分散体2B可以包含一种掺杂剂,也可以组合包含两种以上。液态分散体2B可以包含一种添加剂,

也可以组合包含两种以上。

[0151] 液态分散体2B中的导电性高分子2B的浓度例如为1质量％以上且5质量％以下，也可以为1质量％以上且4质量％以下。通过浓度为这样的范围，容易使液态分散体2B渗透到固体电解质2A的表面的凹部，容易高填充导电性高分子2B。另外，容易得到具有某种程度的厚度的固体电解质2B。

[0152] 液态分散体2B中的导电性高分子2B的平均粒径Db为Da以上(可以大于Da)且小于Dc。导电性高分子2B的平均粒径Db通过与自掺杂型导电性高分子的平均粒径的情况同样的步骤求出。

[0153] 由于与液态分散体2A的情况同样的理由，液态分散体2B优选不含有离子液体(为检测限以下)。

[0154] 液态分散体2B的赋予后的干燥例如可以在加热下进行，也可以在减压下进行。干燥温度、压力和时间例如根据液态分散体2B中所含的液态介质的种类确定。

[0155] (第4子步骤)

[0156] 在第4子步骤中，形成覆盖固体电解质2B的至少一部分的固体电解质2C。更具体而言，例如，将包含构成固体电解质2C的导电性高分子2C的液态分散体(液态分散体2C)赋予到固体电解质2B的表面并进行干燥，由此形成固体电解质2C。根据需要，可以重复多次液态分散体2C的赋予和干燥。

[0157] 在第4子步骤中，在进行多次液态分散体2C的赋予的情况下，也可以根据需要，在液态分散体2C的赋予之前，对已经形成的固体电解质2C的表面赋予聚集剂。

[0158] 液态分散体2C的赋予可以按照第1处理液的情况进行。例如，利用选自浸渍、注液、涂布和印刷中的至少1种，对固体电解质2B的表面或已经形成的固体电解质2C的表面赋予液态分散体2C。

[0159] 液态分散体2C中使用的导电性高分子2C可以按照导电性高分子2A的情况得到。液态分散体2C按照液态分散体2A的情况制备。液态分散体2C可以包含添加剂。关于共轭系高分子、掺杂剂、粘结成分和添加剂，可以参照关于上述第2固体电解质层或固体电解质层的说明。作为液态分散体2C中使用的液态介质，可以从对第1处理液记载的液态介质中选择。

[0160] 液态分散体2C可以包含一种共轭系高分子，也可以组合包含两种以上。液态分散体2C可以包含一种掺杂剂，也可以组合包含两种以上。液态分散体2C可以包含一种添加剂，也可以组合包含两种以上。

[0161] 液态分散体2C中的导电性高分子2C的浓度例如为1质量％以上且10质量％以下，也可以为1质量％以上且4质量％以下。通过浓度为这样的范围，容易得到膜质更均匀且具有某种程度的厚度的固体电解质2C。

[0162] 液态分散体2C中的导电性高分子2C的平均粒径Dc为200nm以上且800nm以下，也可以为300nm以上且600nm以下。导电性高分子2C的平均粒径通过与自掺杂型导电性高分子的平均粒径的情况同样的步骤求出。

[0163] 由于与液态分散体2A的情况同样的理由，液态分散体2C优选不含有离子液体(为检测限以下)。

[0164] 液态分散体2C的赋予后的干燥例如可以在加热下进行，也可以在减压下进行。干燥温度、压力和时间例如根据液态分散体2C中所含的液态介质的种类确定。根据需要，干燥

可以在升温下进行,也可以以多阶段进行。

[0165] (第5子步骤)

[0166] 在第5子步骤中,在第2子步骤与第3子步骤之间,对固体电解质2A的表面赋予包含离子液体的处理液(第2处理液)并进行干燥。通过第5子步骤,形成离子液体渗透到固体电解质2A并且也附着于固体电解质2A的表面的状态。通过在这样的状态的固体电解质2A的表面利用第3子步骤形成固体电解质2B,能够使离子液体较多地分布于固体电解质2A与固体电解质2B的界面(第2界面)。另外,能够在固体电解质2A保持大量的离子液体。由此,能够提高固体电解电容器的耐电压性。通过在位于电介质层的比较附近的第2界面或固体电解质2A保持大量的离子液体,能够确保电介质层的高覆膜修复性,抑制漏电流的效果提高。

[0167] 第2处理液例如可以包含离子液体和液态介质。第2处理液中使用的液态介质可以从对第1处理液或液态分散体2A例示的液态介质中选择。优选根据离子液体的种类,使用与离子液体相容的液态介质。在第2处理液中含有导电性高分子时,导电性高分子因离子液体的阴离子的作用而聚集,存在第2处理液的粘度显著增加、而向固体电解质2A的渗透性降低的倾向。因此,第2处理液优选不含有导电性高分子(共轭系高分子和掺杂剂等)。第2处理液不含有导电性高分子的情况,包括在第2处理液中、导电性高分子为检测限以下的情况。

[0168] 第2处理液可以按照第1处理液的情况,例如利用选自浸渍、注液、涂布和印刷中的至少1种赋予到固体电解质2A的表面。从容易确保高耐电压性的观点出发,离子液体优选以覆盖成为基底的固体电解质2A的表面整体(或阳极体的阴极形成部的表面整体)的方式附着。

[0169] 第2处理液中的离子液体的浓度例如为1质量%以上且50质量%以下,也可以为2.5质量%以上且25质量%以下(或20质量%以下)。在这些范围中,可以将下限值设为5质量%以上或10质量%以上。在离子液体的浓度为这样的范围的情况下,能够在第2界面分布大量的离子液体,并且容易在固体电解质2A保持大量的离子液体。

[0170] 在将第2处理液赋予到固体电解质2A的表面后,进行干燥处理。该干燥例如可以在加热下进行,也可以在减压下进行。干燥温度和压力例如根据第2处理液中包含的液态介质和离子液体的种类确定。通过干燥处理,能够在第2界面分布大量的离子液体,并且能够在固体电解质2A保持大量的离子液体。

[0171] (第6子步骤)

[0172] 在第6子步骤中,在第3子步骤与第4子步骤之间,对固体电解质2B的表面赋予包含离子液体的第3处理液并进行干燥。第5子步骤和第6子步骤可以进行至少一者,也可以两者均进行。

[0173] 通过第6子步骤,形成离子液体渗透到固体电解质2B并且也附着于固体电解质2B的表面的状态。通过在这样的状态的固体电解质2B的表面利用第4子步骤形成固体电解质2C,能够使离子液体较多地分布于固体电解质2B与固体电解质2C的界面(第3界面)。另外,能够在固体电解质2B保持大量的离子液体。由此,能够提高固体电解电容器的耐电压性。通过在位于电介质层的比较附近的第3界面或固体电解质2B保持大量的离子液体,能够确保电介质层的高覆膜修复性,抑制漏电流的效果提高。

[0174] 第3处理液例如可以包含离子液体和液态介质。第3处理液中使用的液态介质可以从对第1处理液或液态分散体2A例示的液态介质中选择。优选根据离子液体的种类,使用与

离子液体相容的液态介质。由于与第2处理液的情况同样的理由,第3处理液优选不含有导电性高分子(共轭系高分子和掺杂剂等)(为检测限以下)。

[0175] 在进行第5子步骤和第6子步骤的情况下,第2处理液和第3处理液的组成可以相同,也可以不同。例如,在第2处理液和第3处理液中,离子液体的种类可以相同,也可以不同。在第2处理液和第3处理液中,离子液体的浓度可以相同,也可以不同。在第2处理液和第3处理液中,液态介质的种类可以相同,也可以不同。

[0176] 第3处理液可以按照第1处理液的情况,例如利用选自浸渍、注液、涂布和印刷中的至少1种赋予到固体电解质2B的表面。从容易确保高耐电压性的观点出发,离子液体优选以覆盖成为基底的固体电解质2B的表面整体(或阳极体的阴极形成部的表面整体)的方式附着。

[0177] 第3处理液中的离子液体的浓度可以从对第2处理液中的离子液体记载的浓度中选择。在离子液体的浓度为这样的范围的情况下,能够在第3界面分布大量的离子液体,并且容易在固体电解质2B保持大量的离子液体。

[0178] 在将第3处理液赋予到固体电解质2B的表面后,进行干燥处理。该干燥例如可以在加热下进行,也可以在减压下进行。干燥温度和压力例如根据第3处理液中包含的液态介质和离子液体的种类确定。通过干燥处理,能够在第3界面分布大量的离子液体,并且能够在固体电解质2B保持大量的离子液体。

[0179] 如上所述,形成固体电解质层。

[0180] 需要说明的是,从确保固体电解质2C与阴极引出层(或其一部分)的高密合性、并且抑制它们之间的界面(第4界面)中的界面电阻的增加的观点出发,优选不对固体电解质2C的表面赋予离子液体(包含离子液体的处理液等)。因此,第4界面中的离子液体的分布量与第2界面或第3界面中的离子液体的分布量相比非常少,可以为检测限以下。

[0181] 另外,若对第1固体电解质的表面赋予离子液体,则电介质层的覆膜修复性在某种程度上提高,能够抑制漏电流。但是,第1固体电解质只不过是固体电解质层的最内侧的极小一部分,因此即使离子液体大量存在于第1固体电解质或第1固体电解质与第2固体电解质层(更具体而言为固体电解质2A)的界面(第1界面),也难以得到提高固体电解质层的电阻的效果。而且,由于离子液体,而存在液态分散体2A向多孔部的细孔内的渗透性降低的倾向。因此,从确保更高的耐电压性的观点出发,可以在第2子步骤之前,不对第1固体电解质赋予离子液体(或包含离子液体的处理液)。

[0182] (阴极引出层)

[0183] 阴极引出层例如具备与固体电解质层接触并且覆盖固体电解质层的至少一部分的第1层。阴极引出层也可以具备第1层和覆盖第1层的第2层。作为第1层,可列举出例如包含导电性颗粒的层、金属箔等。作为导电性颗粒,可列举出例如选自导电性碳和金属粉中的至少一种。例如,也可以通过作为第1层的包含导电性碳的层(也称为碳层)和作为第2层的包含金属粉的层或金属箔构成阴极引出层。在使用金属箔作为第1层的情况下,也可以利用该金属箔构成阴极引出层。阴极引出层可以根据层构成利用公知的方法形成。

[0184] 作为导电性碳,可列举出例如石墨(人造石墨、天然石墨等)。

[0185] 作为第2层的包含金属粉的层例如可以通过将包含金属粉的组合物层叠于第1层的表面而形成。作为这样的第2层,可列举出例如使用包含银颗粒等金属粉和树脂(粘结剂

树脂)的组合物形成的金属糊剂层(银糊剂层等)。作为树脂,也可以使用热塑性树脂,但是优选使用酰亚胺系树脂、环氧树脂等热固性树脂。

[0186] 在使用金属箔作为第1层的情况下,金属的种类没有特别限定,优选使用铝、钽、铌等阀作用金属或包含阀作用金属的合金。根据需要,可以将金属箔的表面粗糙化。在金属箔的表面可以设置化学转化覆膜,也可以设置与构成金属箔的金属不同的金属(异种金属)、非金属的覆膜。作为异种金属、非金属,可列举出例如钛那样的金属、碳(导电性碳等)那样的非金属等。

[0187] 也可以将上述的异种金属或非金属(例如导电性碳)的覆膜作为第1层,将上述的金属箔作为第2层。

[0188] 电容器元件的制造方法包括以覆盖固体电解质层的至少一部分的方式形成阴极引出层的第3工序。电容器元件的制造方法例如可以包括形成覆盖固体电解质2C的至少一部分的阴极引出层(例如第1层)的工序。

[0189] (其他)

[0190] 固体电解电容器包含至少一个电容器元件和将电容器元件密封的外装体。固体电解电容器也可以包含两个以上的电容器元件。固体电解电容器可以是卷绕型,也可以是芯片型或层叠型中的任一种。例如,固体电解电容器可以具备卷绕的2个以上的电容器元件,也可以具备层叠的2个以上的电容器元件。电容器元件的结构根据固体电解电容器的类型选择即可。

[0191] 在电容器元件中,阴极引出层与阴极引线的一端部电连接。阳极体与阳极引线的一端部电连接。阳极引线的另一端部和阴极引线的另一端部分别从树脂外装体或壳体引出。从树脂外装体或壳体露出的各引线的另一端部用于与应装载固体电解电容器的基板的焊接连接等。作为各引线,可以使用引线线,也可以使用引线框。

[0192] 固体电解电容器例如可以通过包括以下工序的制造方法得到:通过包括第1工序、第2工序和第3工序的制造方法形成至少1个电容器元件的工序;和用外装体将至少1个固体电解电容器元件密封的工序。例如,在制造包含层叠的2个以上的电容器元件的固体电解电容器的情况下,制造方法在密封工序之前还包括层叠2个以上的电容器元件的工序。接着,在密封工序中,用外装体将层叠的2个以上的电容器元件密封。

[0193] 外装体也包含壳体。外装体也可以包含树脂。例如,也可以将电容器元件和外装体的材料树脂(例如,未固化的热固性树脂和填料)容纳于模具,通过传递成型法、压缩成型法等,用树脂制的外装体将电容器元件密封。此时,使从电容器元件引出的阳极引线的另一端部侧的部分和阴极引线的另一端部侧的部分分别从模具露出。另外,也可以将电容器元件以阳极引线的另一端部侧的部分和阴极引线的另一端部侧的部分位于有底壳体的开口侧的方式容纳于有底壳体,用密封体对有底壳体的开口进行封口,由此形成固体电解电容器。

[0194] 固体电解电容器也可以根据需要还包含配置于树脂制的外装体的外侧的壳体。作为构成壳体的树脂材料,可列举出热塑性树脂或包含其的组合物等。作为构成壳体的金属材料,可列举出例如铝、铜、铁等金属或其合金(也包括不锈钢、黄铜等)。

[0195] 图1是本公开的一实施方式的固体电解电容器的截面示意图。图1的固体电解电容器100包含电容器元件110、外装体150、阳极引线端子210和阴极引线端子220。外装体150以覆盖阳极引线端子210的一部分、阴极引线端子220的一部分和电容器元件110的方式配置。

[0196] 电容器元件110包含阳极部111、电介质层114和阴极部115。阳极部111包含阳极体113和阳极丝112。阳极体113是长方体状的多孔烧结体,在表面形成有电介质层114。阳极丝112的一部分从阳极体113的一个端面朝向固体电解电容器100的前表面100f突出。阳极丝112的其他部分埋设于阳极体113。

[0197] 阴极部115包含以覆盖电介质层114的至少一部分的方式配置的固体电解质层116和形成在固体电解质层116上的阴极引出层117。阴极引出层117例如包含形成在固体电解质层116上的碳层和形成在碳层上的金属颗粒层。金属颗粒层例如是使用金属糊剂形成的金属糊剂层(例如银糊剂层)。

[0198] 如上所述,固体电解质层116包含离子液体,并且包含覆盖电介质层114的至少一部分的第1固体电解质和覆盖第1固体电解质的至少一部分的第2固体电解质层。第1固体电解质包含自掺杂型导电性高分子。第2固体电解质层至少包含覆盖第1固体电解质的至少一部分的固体电解质2A、覆盖固体电解质2A的至少一部分的固体电解质2B、和覆盖固体电解质2B的至少一部分的固体电解质2C。阴极部115包含覆盖固体电解质2C的至少一部分的层。在将第1固体电解质与固体电解质2A的界面、固体电解质2A与固体电解质2B的界面、固体电解质2B与固体电解质2C的界面、以及固体电解质2C与覆盖固体电解质2C的至少一部分的层的界面分别设为第1～第4界面时,这些界面中、第2界面或第3界面中的离子液体的分布量最大。由此,能够确保高耐电压性并且将漏电流抑制得低。从得到更高的效果的观点出发,在固体电解质层116中,固体电解质2A或固体电解质2B中的离子液体的分布量可以最大。

[0199] 阳极引线端子210包含阳极端子部211和丝连接部212。阳极端子部211在固体电解电容器100的底面100b露出。丝连接部212与阳极丝112连接。阴极引线端子220包含阴极端子部221和连接部222。阴极端子部221在固体电解电容器100的底面100b露出。连接部222通过导电层141与阴极引出层117(阴极部115)电连接。

[0200] [实施例]

[0201] 以下,基于实施例和比较例对本发明进行具体说明,但是本发明并不限定于以下的实施例。

[0202] 《实施例1～2及比较例1～2》

[0203] 按照下述的要领,制作固体电解电容器,评价其特性。

[0204] (1)具有电介质层的阳极体的准备

[0205] 作为阳极体,准备埋设有阳极丝的一部分的钽烧结体(多孔体)。通过对该钽烧结体的表面进行阳极氧化,在阳极体的表面形成含有氧化钽的电介质层。

[0206] (2)第1固体电解质的形成

[0207] 准备含有自掺杂型的聚噻吩系高分子的水性分散液(第1处理液)。第1处理液中的聚噻吩系高分子的浓度为1～4质量%。聚噻吩系高分子的颗粒是粒径小于10nm的非常小的颗粒。作为自掺杂型的聚噻吩系高分子,使用具有借助包含亚丁基的连接基团键合于PEDOT骨架的磺基的PEDOT(Mw:约10000)。

[0208] 将上述(1)中准备的钽烧结体在第1处理液中浸渍30～60秒左右后,从分散液提起钽烧结体。接着,将从分散液提起的钽烧结体在140～180℃下加热10～20分钟,由此形成第1固体电解质。

[0209] (3)第2固体电解质层的形成

[0210] (a)固体电解质2A的形成

[0211] 使用液态分散体2A形成固体电解质2A。具体而言,首先,将形成有第1固体电解质的钽烧结体在液态分散体2A中浸渍30～60秒左右后,从液态分散体2A提起钽烧结体。接着,将从液态分散体2A提起的钽烧结体在140～180℃下加热10～20分钟,由此形成固体电解质2A。作为液态分散体2A,使用以1～4质量%的浓度含有导电性高分子2A(掺杂有PSS的PEDOT)的水性分散液(分散液中的导电性高分子的平均粒径:20～30nm)。

[0212] (b)固体电解质2B的形成

[0213] 使用液态分散体2B形成固体电解质2B。具体而言,首先,将形成有固体电解质2A的钽烧结体在液态分散体2B中浸渍30～60秒左右后,从液态分散体2B提起钽烧结体。接着,将从液态分散体2B提起的钽烧结体在140～180℃下加热10～20分钟,由此形成固体电解质2B。作为液态分散体2B,使用以1～4质量%的浓度含有导电性高分子2B(掺杂有PSS的PEDOT)的水性分散液(分散液中的导电性高分子的平均粒径:20～300nm)。

[0214] (c)固体电解质2C的形成

[0215] 使用液态分散体2C形成固体电解质2C。具体而言,首先,将形成有固体电解质2B的钽烧结体在液态分散体2C中浸渍30～60秒左右后,从液态分散体2C提起钽烧结体。接着,将从液态分散体2C提起的钽烧结体在60～100℃下加热10～20分钟后,进一步在140～180℃下加热10～20分钟,由此形成固体电解质2C。作为液态分散体2C,使用以1～4质量%的浓度含有导电性高分子2C(掺杂有PSS的PEDOT)并且含有粘结成分的水性分散液(分散液中的导电性高分子的平均粒径:300～500nm)。

[0216] 这样,形成包含固体电解质2A～2C的第2固体电解质层,形成由第1固体电解质和第2固体电解质层构成的固体电解质层。

[0217] (4)离子液体的赋予

[0218] 在形成固体电解质层的阶段,将形成有固体电解质的钽烧结体在减压下浸渍于包含离子液体的处理液中10～20分钟左右,恢复大气压后进一步浸渍5～10分钟左右,从处理液提起钽烧结体。接着,将从处理液提起的钽烧结体在100～150℃下加热10～30分钟,由此进行干燥处理。作为包含离子液体的处理液,使用将1-丁基-2-甲基-咪唑鎓硫酸氢盐以20质量%的浓度溶解于纯水而成的溶液。将赋予处理液的时机示于表1。需要说明的是,在比较例1中,未进行包含离子液体的处理液的赋予。

[0219] (5)阴极引出层的形成

[0220] 将形成有固体电解质层的钽烧结体浸渍于在水中分散石墨颗粒而成的分散液中,从分散液取出后,进行干燥,由此在固体电解质层的表面形成碳层(第1层)。干燥在180℃下进行10～30分钟。

[0221] 接着,在碳层的表面涂布包含银颗粒和粘结剂树脂(环氧树脂)的银糊剂,在60～80℃下干燥20～40分钟后,进一步在180℃下加热30～60分钟,由此使粘结剂树脂固化,形成金属糊剂层(第2层)。这样,形成由碳层和金属糊剂层构成的阴极引出层。

[0222] 这样,制作了包含由固体电解质层和阴极引出层构成的阴极部的电容器元件。

[0223] (6)固体电解电容器的装配

[0224] 将上述(5)中得到的电容器元件的阴极引出层与阴极引线端子的一端部用导电性粘接剂接合。通过激光焊接将从电容器元件突出的阳极体与阳极引线端子的一端部接合。

[0225] 接着,通过传递成形法,在电容器元件的周围形成利用绝缘性树脂形成的树脂制的外装体。此时,阳极引线端子的另一端部和阴极引线端子的另一端部形成从外装体引出的状态。

[0226] 这样,完成总计20个固体电解电容器。

[0227] 《比较例3》

[0228] 按照下述的步骤形成固体电解质层,并且不赋予包含离子液体的处理液,除此以外,与实施例1同样地制作总计20个固体电解电容器。

[0229] 通过以下步骤,在钽烧结体的电介质层的表面通过化学聚合法形成固体电解质层(内层)。首先,通过在乙醇中溶解对甲苯磺酸铁(氧化剂)和3,4-亚乙基二氧噻吩(EDOT)来制备聚合液。

[0230] 将具有电介质层的钽烧结体在聚合液中浸渍3~10秒左右。接着,从反应液提起钽烧结体后,在210℃下加热3分钟,由此使EDOT聚合。这样,形成包含含有PEDOT的导电性高分子的固体电解质层(内层)。

[0231] 接着,使用液态分散体2C形成固体电解质2C(外层)。固体电解质2C的形成除了使用形成有内层的固体电解质层的钽烧结体以外,按照与实施例1的(3)的(c)同样的步骤进行。这样,形成具有内层和外层的固体电解质层。

[0232] 《评价》

[0233] 使用实施例和比较例中得到的固体电解电容器进行下述评价。

[0234] (1)初始的静电电容和ESR

[0235] 在20℃的环境下,使用4端子测定用的LCR计,分别测定固体电解电容器的频率120Hz下的初始的静电电容(μF)和频率100kHz下的初始的ESR(mΩ)。然后,求出20个固体电解电容器的平均值。初始的静电电容和ESR以将比较例3的静电电容和ESR分别设为100时的相对值表示。

[0236] (2)漏电流(LC)

[0237] 在固体电解电容器串联连接1kΩ的电阻,测定用直流电源施加35V的额定电压1分钟后的漏电流(μA),求出20个固体电解电容器的平均值。漏电流以将比较例3的漏电流设为100时的相对值表示。

[0238] (3)耐电压性

[0239] 对固体电解电容器一边以1.0V/秒的速率升压一边施加电压,测定流通0.5A的过电流的击穿耐电压(V)。耐电压性以将比较例3的固体电解电容器的击穿耐电压(V)设为100时的相对值表示。该值越大,表示耐电压性越高。

[0240] 将评价结果示于表1。在表1中,E1~E2为实施例1~2,C1~C3为比较例1~3。

[0241] [表1]

[0242]

	离子液体的赋予	静电电容（相对值）	ESR（相对值）	LC（相对值）	耐电压性（相对值）
E1	第2子步骤与第3子步骤之间	107.4	81.4	12.8	168.7
E2	第3子步骤与第4子步骤之间	107.4	77.0	16.7	158.6
C1	没有赋予	101.7	88.1	109.4	159.8
C2	第1子步骤与第2子步骤之间	104.3	88.6	18.9	125.3
C3	没有赋予	100.0	100.0	100.0	100.0

[0243] 如表1所示,对于未赋予离子液体的C1的固体电解电容器而言,与具备包含通过化学聚合形成的内层和使用液态分散体形成的外层的固体电解质层的C3的固体电解电容器相比,虽然耐电压性改善,但漏电流变大。另外,对于在第1子步骤与第2子步骤之间赋予包含离子液体的处理液并使其干燥的C2(即,第1～第4界面中,第1界面中的离子液体的分布量最大的情况)而言,虽然漏电流大幅降低,但是耐电压性比C1低,耐电压性的改善效果有限。另外,对于C2而言,ESR也与C1没有大的差别。

[0244] 与此相对地,对于在第3子步骤与第4子步骤之间赋予包含离子液体的处理液并使其干燥的E2(即,第1～第4界面中,第3界面中的离子液体的分布量最大的情况)而言,能够确保高耐电压性并且将漏电流抑制得低。进而,对于在第2子步骤与第3子步骤之间赋予包含离子液体的处理液并使其干燥的E1(即,第1～第4界面中,第2界面中的离子液体的分布量最大的情况)而言,漏电流也低,能够确保更高的耐电压性。

[0245] 关于目前的优选实施方式对本发明进行了说明,但是不应限定性地解释这样的公开。通过阅读上述公开内容,各种变形和改变对于属于本发明的技术领域的技术人员来说是显而易见的。因此,随附的权利要求书应被解释为在不脱离本发明的真正的精神以及范围的情况下包含所有的变形和改变。

[0246] 产业上的可利用性

[0247] 在本公开中,在固体电解电容器中,能够确保高耐电压性,并且能够将漏电流抑制得低。由此,除了要求高耐电压性的用途、要求高可靠性的用途等以外,还可以在各种用途中利用固体电解电容器。但是,固体电解电容器的用途不仅限于这些。

[0248] 附图标记说明

[0249] 100:固体电解电容器

[0250] 110:电容器元件

[0251] 113:阳极体

[0252] 114:电介质层

[0253] 116:固体电解质层

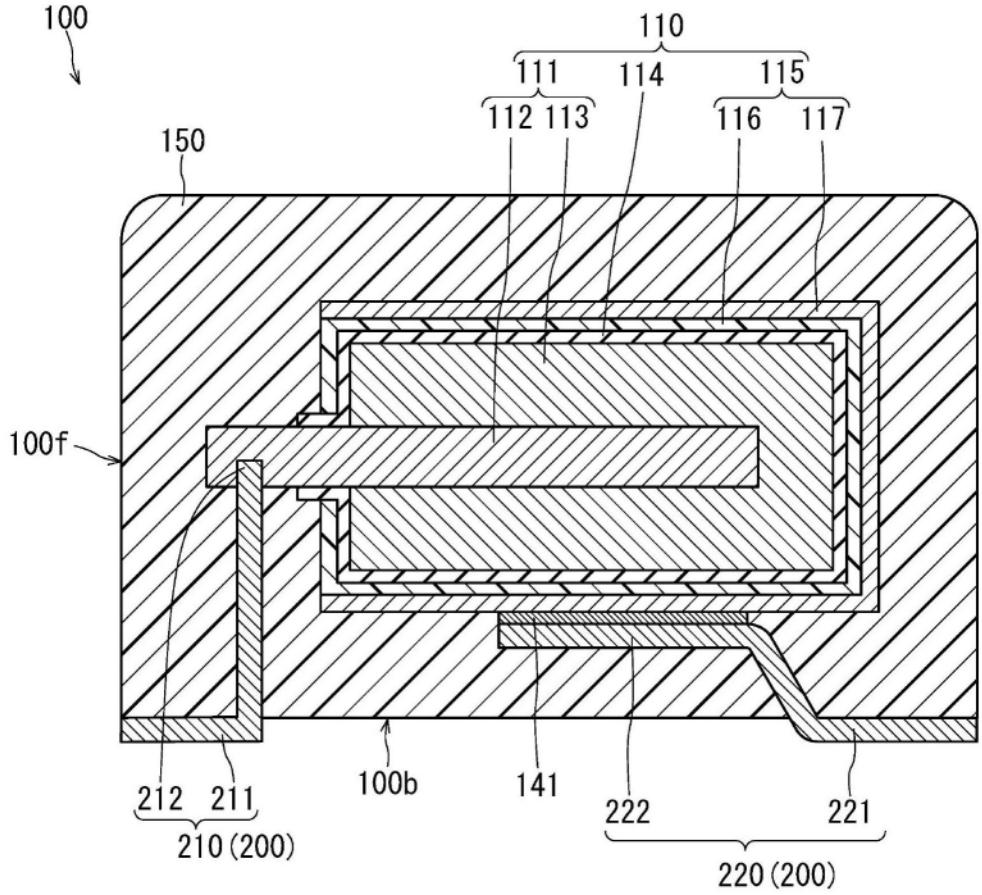

100
110
111
114
115
112
113
116
117
150
100f
212
211
210(200)
100b
141
222
221
220(200)

图1