



(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 202437288 A

(43) 公開日：中華民國 113 (2024) 年 09 月 16 日

(21) 申請案號：113107305

(22) 申請日：中華民國 113 (2024) 年 02 月 29 日

(51) Int. Cl. : H01G9/15 (2006.01)

H01G9/025 (2006.01)

(30) 優先權：2023/03/02 日本

2023-032001

(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)；吉岡恭平 YOSHIOKA, KYOHEI (JP)；町田健治  
MACHIDA, KENJI (JP)

(74) 代理人：葉璟宗；卓俊傑

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：3 共 39 頁

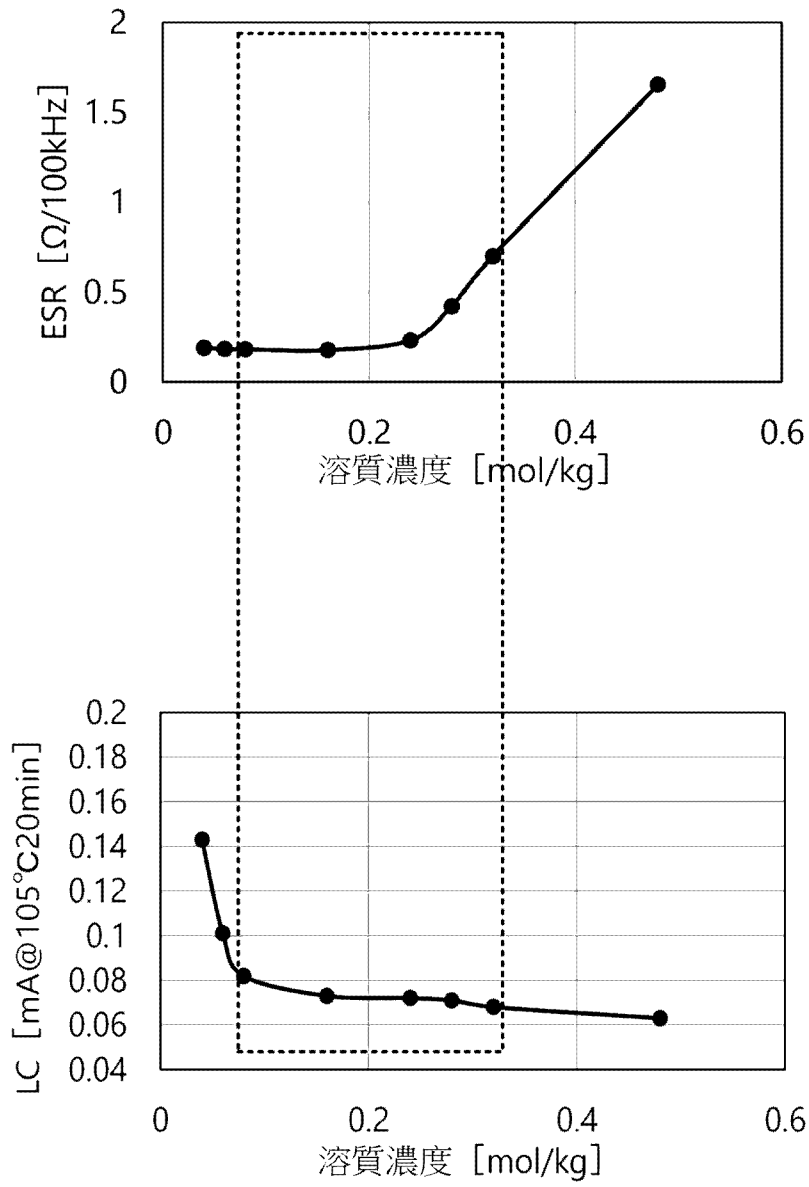
(54) 名稱

固體電解電容器及製造方法

(57) 摘要

本發明提供一種具有良好的電容特性、並且實現了高耐電壓的混合型的固體電解電容器。固體電解電容器包括電容器元件。電容器元件包括：陽極體，包含閥作用金屬；陰極體，與陽極體相向；以及電解質層，介隔存在於陽極體與陰極體之間，且包含電解液與固體電解質。陽極體在表面含有具有 300 V 以上的耐電壓的電介質皮膜。電解液包含 0.08 mol/kg 以上且 0.34 mol/kg 以下的溶質與相對於電容器元件中所含的電解液總量而為 1 wt% 以上且 10 wt% 以下的水分。

指定代表圖：



【圖1】

## 【發明摘要】

【中文發明名稱】 固體電解電容器及製造方法

【中文】

本發明提供一種具有良好的電容特性、並且實現了高耐電壓的混合型的固體電解電容器。固體電解電容器包括電容器元件。電容器元件包括：陽極體，包含閥作用金屬；陰極體，與陽極體相向；以及電解質層，介隔存在於陽極體與陰極體之間，且包含電解液與固體電解質。陽極體在表面含有具有 300 V 以上的耐電壓的電介質皮膜。電解液包含 0.08 mol/kg 以上且 0.34 mol/kg 以下的溶質與相對於電容器元件中所含的電解液總量而為 1 wt%以上且 10 wt%以下的水分。

【指定代表圖】 圖 1。

【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】 固體電解電容器及製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種在電解質層中包含電解液與固體電解質的固體電解電容器及製造方法。

【先前技術】

【0002】 電容器被用於各種用途中。例如，在電力電子技術領域中，在利用轉換器電路將交流電源的電力轉換為直流電並利用反相器電路將該直流電轉換為所期望的交流電的電源電路中，為了對自轉換器電路輸出的直流脈動進行抑制並在平滑化後輸入至反相器電路，而設置平滑電容器。另外，為了氮化鎵等半導體開關元件的穩定動作或雜訊去除，去耦電容器被設置於所述半導體開關元件的附近。

【0003】 隨著近年來的大電力化，強烈要求對電容器的高電容化。電解電容器相較於膜電容器而言更容易實現高電容化，容易滿足所述高電容化的要求。電解電容器包括如鈮或鋁等般的閥作用金屬作為陽極箔及陰極箔。陽極箔藉由將閥作用金屬製成燒結體或蝕刻箔等形狀而被擴面化，在被擴面化後的表面藉由陽極氧化等處理而具有電介質皮膜。在陽極箔與陰極箔之間介隔存在電解質。

【0004】 電解電容器可藉由陽極箔的擴面化而增大比表面積，因此具有大的靜電電容，可滿足高電容化的要求。在電解電容器中，使用了固體電解質的固體電解電容器備受矚目。固體電解電容器為

小型及大電容，且由於固體電解質的高導電性而為低等效串聯電阻。

【0005】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 (7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane, TCNQ) 錯合物。近年來，反應速度緩慢且與電介質皮膜的密接性優異的聚(3,4-伸乙基二噻吩) (poly(3,4-ethylenedioxythiophene), PEDOT) 等由具有  $\pi$  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。導電性高分子使用聚陰離子等酸化化合物作為摻雜劑，且在單體分子內具有作為摻雜劑發揮作用的部分結構，而顯現出高導電性。

【0006】然而，與使電解液含浸於電容器元件中的液體型的電解電容器相比，固體電解電容器對作為電介質的陽極氧化皮膜的缺陷部的修復作用不足，有漏電流增大之虞。因此，提出了一種所謂的混合型的固體電解電容器，其在介隔存在隔板而使陽極箔與陰極箔相向的電容器元件上形成固體電解質層，同時使驅動用電解液含浸於電容器元件的空隙中。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0007】[專利文獻 1]日本專利特開 2017-38010 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開 2004-128076 號公報

【發明內容】

【0008】[發明所欲解決之課題]

另一方面，根據電力電子學等領域，而期待一種高耐電壓的

電容器。例如，在搭載於電動汽車中的馬達驅動用的逆變器使用具有 250 V 的耐電壓的平滑用途的電容器（capacitor）。在此種高耐電壓領域中所使用的混合型的固體電解電容器中，需要在陽極箔上形成化學轉化電壓為 300 V 以上的電介質皮膜。

【0009】化學轉化電壓為 300 V 以上的電介質皮膜內包含大量的空隙，另外，電介質皮膜容易化學溶解。因此，為了具備高皮膜修復作用並抑制漏電流，可考慮如下方法：提高混合型的固體電解電容器中所含有的電解液的溶質濃度，或者增加電解液內的水分量。

【0010】一般而言，若為僅包括電解液的高耐電壓用途的電解電容器，則當提高電解液的溶質濃度時，等效串聯電阻（equivalent series resistance，ESR）會下降。但是，發明者等人進行了努力研究的結果得知，形成了化學轉化電壓為 300 V 以上的電介質皮膜的混合型的固體電解電容器中，當提高電解液的溶質濃度時，等效串聯電阻（ESR）會變高。

【0011】另外，得知當提高水分量時，形成了化學轉化電壓為 300 V 以上的電介質皮膜的混合型的固體電解電容器的漏電流（Leak Current，LC）會變高。再者，若為形成了化學轉化電壓為 100 V 以下的電介質皮膜的混合型的固體電解電容器，則根據水分量未發現漏電流（LC）的差異。

【0012】本發明是為了解決所述課題而提出，其目的在於提供一種具有良好的電容特性、並且實現了高耐電壓的混合型的固體電解電容器及製造方法。

## [解決課題之手段]

【0013】為了解決所述課題，本實施方式的固體電解電容器包括電容器元件，所述固體電解電容器中，所述電容器元件包括：陽極體，包含閥作用金屬；陰極體，與所述陽極體相向；以及電解質層，介隔存在於所述陽極體與所述陰極體之間，且包含電解液與固體電解質，所述陽極體在表面含有具有 300 V 以上的耐電壓的電介質皮膜，所述電解液包含 0.08 mol/kg 以上且 0.34 mol/kg 以下的溶質與相對於所述電容器元件中所含的所述電解液總量而為 1 wt% 以上且 10 wt% 以下的水分。

【0014】亦可為，所述電解液包含相對於所述電解液總量而為 15 wt% 以上的耐壓提高劑。

【0015】亦可為，所述耐壓提高劑為分子量為 600 以上的環氧烷加成多元醇或其衍生物。

【0016】亦可為，所述電解質層更包含具有羥基且沸點為 150°C 以上的化合物。

【0017】亦可為，所述化合物為乙二醇、二乙二醇、甘油或該些的兩種以上。

【0018】亦可為，所述陽極體在所述電介質皮膜上具有假勃姆石層，所述假勃姆石層的量為 0.1 mg/cm<sup>2</sup> 以上且 1.97 mg/cm<sup>2</sup> 以下。

【0019】另外，為了解決所述課題，本實施方式的固體電解電容器的製造方法為製造包括包含陽極體、陰極體及電解質層的電容器元件的固體電解電容器的方法，且所述固體電解電容器的製造方

法包含：化學轉化步驟，對所述陽極體在表面形成具有 300 V 以上的耐電壓的電介質皮膜；第一電解質層形成步驟，使導電性高分子液附著於所述陽極體與所述陰極體之間或所述電容器元件上並使其乾燥；以及第二電解質層形成步驟，使電解液含浸於所述電容器元件中，所述電解液中包含 0.08 mol/kg 以上且 0.34 mol/kg 以下的溶質，將相對於所述電容器元件中所含的所述電解液總量而言的水分調整為 1 wt%以上且 10 wt%以下。

**[發明的效果]**

**【0020】**藉由本發明，可在為低漏電流及低 ESR 的同時，實現 300 V 以上的高耐電壓化。

**【圖式簡單說明】**

**【0021】**

圖 1 的上圖是表示溶質濃度與 ESR 的關係的圖表，圖 1 的下圖是表示溶質濃度與漏電流（LC）的關係的圖表。

圖 2 是表示水分率與漏電流（LC）的關係的圖表。

圖 3 是表示耐壓提高劑與耐電壓的關係的圖表。

**【實施方式】**

**【0022】**以下，對實施方式的固體電解電容器進行說明。再者，本發明並不限定於以下要說明的實施方式。

**【0023】**（固體電解電容器）

固體電解電容器為藉由電介質皮膜的介電極化作用而獲得靜電電容並進行電荷的蓄電及放電的被動元件。固體電解電容器包

括電容器元件。電容器元件包括陽極體、陰極體、電解質層及隔板。在陽極箔的表面形成有電介質皮膜。陽極體與陰極體隔著電介質皮膜而相向。電解質層介隔存在於陽極體的電介質皮膜與陰極體之間。電解質層與陽極體的電介質皮膜密接，作為真正的陰極發揮功能，並在電介質皮膜與陰極體之間延伸，以形成導電通道。

**【0024】**所述固體電解電容器為包括電解液與固體電解質的所謂混合型。電解質層中至少含有電解液與固體電解質。隔板為了防止短路而將陽極體與陰極體隔開並且保持電解質層。在藉由固體電解質，電解質層的形狀被自力保持並且可將陰極體與陽極體隔離的情況下，可將隔板自電解電容器中排除。

**【0025】**陽極體與陰極體隔著電解質層交替地積層。在所述積層型中，除了設為省略了外裝的平板型以外，例如利用層壓膜來被覆電容器元件，或者對耐熱性樹脂或絕緣樹脂等樹脂進行模塑(mold)、浸塗或印刷，藉此進行密封。或者，陽極體與陰極體隔著電解質層交替地積層並捲繞。在所述捲繞型中，例如電容器元件收容於有底筒狀的殼體中。殼體的開口藉由鉚接加工並利用封口體密封。

**【0026】**在密封了電容器元件後，轉移至老化步驟，在高溫下對固體電解電容器施加直流電壓，並進行因固體電解電容器的捲繞等製作而受到損傷的氧化皮膜的修復。藉此，形成固體電解電容器的完成品。

**【0027】**（陽極體）

陽極體是以閥作用金屬為材料的箔體。在捲繞型中，陽極體

是將閥作用金屬延伸而成的長條的帶形狀。在積層型中，陽極體是將平板或粉末成型為平板形並燒結而成的燒結體。閥作用金屬為鋁、鈹、鈮、氧化鈮、鈦、鉛、銻、鋅、鎢、鈹及銻等。關於陽極體，純度理想為 99.9%以上，但亦可包含矽、鐵、銅、鎂、鋅等雜質。

【0028】在陽極體的單面或兩面形成有擴面層。擴面層是進行了較投影面積使表面積增大的處理的表面層，且是對箔體實施了蝕刻處理的蝕刻層、使閥作用金屬的粉體附著於箔體並燒結而成的燒結層、或者在箔體上蒸鍍閥作用金屬粒子而成的蒸鍍層。即，擴面層具有多孔質結構，且包含隧道狀的坑（pit）、海綿狀的坑、或密集而成的粉體或者粒子間的空隙。

【0029】隧道狀的蝕刻坑是在箔厚度方向上挖入的孔，亦可貫通箔體。所述隧道狀的蝕刻坑典型而言藉由在鹽酸等存在鹵素離子的酸性水溶液中流通直流電流而形成。隧道狀的蝕刻坑進而藉由在硝酸等酸性水溶液中流通直流電流而擴徑。藉由海綿狀的蝕刻坑，擴面層成為由細小的空隙連成空間狀而擴大的海綿（sponge）狀的層。所述海綿狀的蝕刻坑是藉由在鹽酸等存在鹵素離子的酸性水溶液中流通交流電流而形成。

【0030】燒結層是藉由使與箔體為同種或異種的閥作用金屬的粉末附著於箔體上並進行燒結而製作。粉末是藉由粉碎法、霧化法、旋噴熔煉法（melt-spinning method）、旋轉圓盤法、旋轉電極法等而獲得。粉末利用黏合劑或溶劑進行膏化，塗佈於箔體並乾燥。然

後，藉由在真空或還原氣氛等下進行加熱而使其燒結。霧化法可為水霧化法、氣體霧化法、水氣霧化法中的任一種。蒸鍍層例如藉由電阻加熱式蒸鍍法或電子束加熱式蒸鍍法而製作。所述蒸鍍層藉由利用電阻熱或電子束能量對與箔體為同種或異種的閥作用金屬進行加熱並使其蒸發，使閥作用金屬粒子的蒸氣堆積於箔體的表面而成膜。

**【0031】**電介質皮膜沿著擴面層的凹凸而形成於陽極體的表層。電介質皮膜典型而言為使陽極體的表層陽極氧化而成的氧化皮膜，若陽極體為鋁箔，則電介質皮膜是沿著擴面層的凹凸而使陽極體的表層氧化而成的氧化鋁層。電介質皮膜是藉由化學轉化處理而形成。

**【0032】**在化學轉化處理中，在化學轉化液中對陽極體以所期望的耐電壓為目標施加電壓。化學轉化液為不存在鹵素離子的溶液，例如是磷酸二氫銨等磷酸系的化學轉化液、硼酸銨等硼酸系的化學轉化液、己二酸銨等己二酸系的化學轉化液。在所述固體電解電容器中，以可將製品額定耐電壓至少設定為 250 V 的方式形成耐電壓為 300 V 以上的電介質皮膜。即，在化學轉化液中浸漬陽極體，並且在流通恆電流的同時，施加電壓直至化學轉化電壓達到 300 V 以上。

**【0033】**再者，亦可藉由減極處理來修復因 300 V 以上的電壓施加而在電介質皮膜內產生的空隙。減極處理包含熱處理、磷酸處理或該兩者。在熱處理中，例如在大氣中暴露於 450°C 以上的溫度環境

下，在電介質皮膜內部使孤立的空隙打開。在磷酸處理中，擴大通向空隙的龜裂部或開孔部。在所述磷酸處理中，將陽極體浸漬於磷酸溶液或磷酸二氫銨溶液中。藉此，再次化學轉化液容易浸透至空隙中。

**【0034】**較佳為在電介質皮膜上、即較電介質皮膜而言更靠箔表面側形成假勃姆石層。假勃姆石層包含鋁的水合氧化物，且為  $\text{AlOOH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。電介質皮膜是包含結晶性氧化物即  $\gamma$ -氧化鋁的氧化鋁的層。所述假勃姆石層的内部緻密，使固體電解質的導電性高分子於陽極箔中的含浸性劣化，但作為電阻層發揮功能，提高固體電解電容器的耐電壓。

**【0035】**假勃姆石層是在陽極箔的擴面化步驟之後，藉由位於化學轉化處理的前步驟的化學轉化前處理步驟而形成。在化學轉化前處理步驟中，將陽極箔浸漬於  $80^\circ\text{C}$  以上或沸騰的純水中。浸漬時間只要根據假勃姆石層的目標厚度藉由耐電壓與靜電電容的平衡來決定即可。在形成假勃姆石層的情況下，在化學轉化處理中，自未氧化的鋁箔與假勃姆石層的邊界面朝向假勃姆石層的外表面，使假勃姆石層變質為電介質氧化皮膜層。

**【0036】**假勃姆石層調整為成為  $0.1 \text{ mg/cm}^2$  以上且  $1.97 \text{ mg/cm}^2$  以下的量。藉由假勃姆石層的量限制於所述範圍，從而更良好地兼顧固體電解電容器的高耐電壓與低 ESR。尤其是當假勃姆石層調整為成為  $0.1 \text{ mg/cm}^2$  以上且  $1.73 \text{ mg/cm}^2$  以下的量時，初始的 ESR、即老化以後，除了檢查品以外，未通電的狀態下的 ESR 會變低。

【0037】用於使假勃姆石層的量限制於  $0.1 \text{ mg/cm}^2$  以上且  $1.97 \text{ mg/cm}^2$  以下或  $0.1 \text{ mg/cm}^2$  以上且  $1.73 \text{ mg/cm}^2$  以下的範圍的方法並無限定，可使用各種方法。例如，藉由改變化學轉化前處理中的在純水中的浸漬時間，可改變假勃姆石層的量。另外，作為化學轉化處理步驟的後步驟，亦可重覆進行如下步驟：將陽極箔在磷酸等中浸漬短時間來進行酸處理，使假勃姆石層自表面溶解，進行修復化學轉化處理的一系列步驟。在修復化學轉化處理中，將陽極箔浸漬於化學轉化液中，施加電壓。作為化學轉化液，可使用磷酸二氫銨等磷酸系的化學轉化液、硼酸銨等硼酸系的化學轉化液、己二酸銨等己二酸系的化學轉化液、將硼酸與檸檬酸等二羧酸混合而成的化學轉化液。施加電壓只要對應於目標耐電壓即可。

【0038】（陰極體）

陰極體例如是將閥作用金屬延伸而成的箔體。陰極箔的純度理想為 99% 以上，但亦可包含矽、鐵、銅、鎂、鋅等雜質。箔體是表面平坦的平面箔，或者藉由擴面化而在表面形成有擴面層。可在擴面層上有意地或自然地形成有氧化皮膜。亦可有意地藉由化學轉化處理形成  $1 \text{ V} \sim 10 \text{ V}$  左右的薄的氧化皮膜。自然氧化皮膜是藉由陰極箔與空氣中的氧反應而形成。

【0039】在固體電解電容器為積層型的情況下，陰極體較佳為金屬層與碳層的積層體。陰極體的碳層朝向陽極體配置。碳層藉由製成膏狀並在陽極體上形成電解質層後塗敷於電解質層上且利用加熱使其硬化而形成。金屬層例如為銀層，金屬層藉由製成膏狀並自碳

層上塗敷且利用加熱使其硬化而形成。

【0040】另外，陰極體可進一步積層導電層而包括。導電層含有導電性材料，相較於氧化皮膜而言為導電性高的層。該導電層積層於陰極箔的單面或兩面，位於陰極體的最表層。作為導電性材料，例如可列舉：鈦、鋳、鉭、鈮、該些的氮化物或碳化物、碳化鋁、碳素材、以及該些的複合材或混合材。

【0041】所述導電層可積層多層，各層可為異種的層。導電層與陰極體可具有壓接結構。在導電層的積層後，施加壓製處理。壓接結構中，導電層被壓入至擴面層的細孔中，另外導電層沿著擴面層的凹凸面發生變形。壓接結構提高了導電層與陰極體的密接性及固定性，降低了固體電解電容器的 ESR。

【0042】（電解質層）

（電解液）

電解液的溶媒為質子性的有機極性溶媒或非質子性的有機極性溶媒，可單獨使用或將兩種以上組合。另外，電解液中含有水分。電解液中所含的溶質為有機酸或其鹽、無機酸或其鹽、或者有機酸與無機酸的複合化合物或其鹽，可單獨使用或將兩種以上組合來使用。在溶質為鹽的情況下，選擇具有離子解離性的鹽。

【0043】溶質以相對於電解液總量而為 0.08 mol/kg 以上且 0.34 mol/kg 以下的比例包含於電解液中。若溶質小於 0.08 mol/kg，則在具有耐電壓為 300 V 以上的電介質皮膜的混合型的固體電解電容器中，漏電流 (LC) 會變高。另一方面，若溶質超過 0.34 mol/kg，

則在具有耐電壓為 300 V 以上的電介質皮膜的混合型的固體電解電容器中，ESR 會急劇上升。若溶質的範圍為 0.08 mol/kg 以上且 0.34 mol/kg 以下，則在具有耐電壓為 300 V 以上的電介質皮膜的混合型的固體電解電容器中，可兼顧低漏電流及低 ESR。

**【0044】**較佳為溶質以相對於電解液總量而為 0.08 mol/kg 以上且 0.24 mol/kg 以下的比例包含於電解液中。若溶質為 0.08 mol/kg 以上且 0.24 mol/kg 以下的範圍，則在具有耐電壓為 300 V 以上的電介質皮膜的混合型的固體電解電容器中，可在低漏電流的基礎上兼顧更低的 ESR。

**【0045】**電解液中的水分量相對於電解液總量而為 1 wt%以上且 10 wt%以下。所述水分量是相對於固體電解電容器中所含浸的電解液而言的比例，藉由離心分離自固體電解電容器中提取含浸後的電解液來進行測定。即，所謂電解液中的水分是電解液中所添加的水分與在固體電解電容器的製造過程中，混入電容器元件內的水分的合計。因此，藉由控制在固體電解電容器的製造過程中混入的水分與電解液中所添加的水分，電解液中的水分量只要調整為相對於電解液總量而成為 1 wt%以上且 10 wt%以下即可。

**【0046】**若電解液中的水分量小於 1 wt%，則在具有耐電壓為 300 V 以上的電介質皮膜的混合型的固體電解電容器中，漏電流(LC)會急劇增加。若電解液中的水分量超過 10 wt%，則在具有耐電壓為 300 V 以上的電介質皮膜的混合型的固體電解電容器的情況下，漏電流(LC)反而會增大。在水分量與 ESR 的關係中 ESR 無大的

變化，因此若電解液中的水分量為 1 wt%以上且 10 wt%以下的範圍，則可兼顧低漏電流及低 ESR。

**【0047】**關於溶質的種類並無特別限定。作為有機酸，可列舉：草酸、琥珀酸、戊二酸、庚二酸、辛二酸、癸二酸、鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、馬來酸、己二酸、苯甲酸、甲苯酸 (toluic acid)、庚酸 (enanthic acid)、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、十三烷二酸等羧酸、酚類、磺酸。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、硼合二甘醇酸等。

**【0048】**作為該些有機酸的鹽、無機酸的鹽以及有機酸與無機酸的複合化合物中的至少一種的鹽，可列舉：銨鹽、四級銨鹽、四級化脒鹽、胺鹽、鈉鹽、鉀鹽等。作為四級銨鹽的四級銨離子，可列舉：四甲基銨、三乙基甲基銨、四乙基銨等。作為四級化脒，可列舉：乙基二甲基咪唑鎊、四甲基咪唑鎊等。作為胺鹽的胺，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、三丙胺、三丁胺、乙基二甲胺、乙基二異丙胺等。

**【0049】**另外，作為溶媒中的質子性的有機極性溶媒，可列舉：一元醇類、多元醇類及含氧醇化合物類等。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。作為多元醇類及含氧醇化合物類，可列舉：乙二醇、丙二醇、甘油、聚甘油、二乙二醇、二丙二醇、甲基溶纖劑、乙基溶纖劑、甲氧基丙二醇、二甲氧基丙醇等。

【0050】作為非質子性的有機極性溶媒，可列舉砜系、醯胺系、內酯類、環狀醯胺系、腈系、亞砜系等為代表。作為砜系，可列舉：二甲基砜、乙基甲基砜、二乙基砜、環丁砜、3-甲基環丁砜、2,4-二甲基環丁砜等。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-二乙基乙醯胺等。作為內酯類、環狀醯胺系，可列舉： $\gamma$ -丁內酯、 $\gamma$ -戊內酯、 $\delta$ -戊內酯、N-甲基-2-吡咯啉酮、碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯、碳酸仲丁酯、碳酸仲異丁酯等。作為腈系，可列舉：乙腈、3-甲氧基丙腈、戊二腈等。作為亞砜系，可列舉：二甲基亞砜等。

【0051】進而，亦可在電解液中包含作為耐壓提高劑的高分子溶媒。所述高分子溶媒可列舉加成了環氧烷的多元醇或其衍生物。可藉由所述耐壓提高劑來提高固體電解電容器的耐電壓。所述耐壓提高劑較佳為以佔電解液的溶媒中的 15 wt% 以上的方式添加，尤其是提高固體電解電容器的耐電壓。

【0052】作為加成了環氧烷的多元醇或其衍生物，可列舉：聚乙二醇、聚乙二醇甘油醚、聚乙二醇二甘油醚（polyethylene glycol glycerol ether）、聚乙二醇三甘油醚、聚丙二醇、聚丙二醇甘油醚、聚丙二醇二甘油醚、聚丙二醇三甘油醚、聚氧乙烯甘油、聚氧丙烯

甘油、包含環氧乙烷與環氧丙烷的甘醇、包含環氧乙烷與環氧丙烷的甘油。其中，特佳為加成了分子量為 600 以上的環氧烷的多元醇，尤其是提高固體電解電容器的耐電壓。

**【0053】**亦可在電解液中添加其他添加劑。作為添加劑，可列舉：硼酸與多醣類（甘露糖醇、山梨糖醇等）的錯化合物、硼酸與多元醇的錯化合物、硼酸酯、硝基化合物、磷酸酯、矽酸膠等。該些可單獨使用，亦可將兩種以上組合來使用。硝基化合物抑制固體電解電容器內的氫氣的產生量。作為硝基化合物，可列舉：鄰硝基苯甲酸、間硝基苯甲酸、對硝基苯甲酸、鄰硝基苯酚、間硝基苯酚、對硝基苯酚、對硝基苄醇等。

**【0054】**將電容器元件浸漬於電解液中，使電解液浸漬於電容器元件內的空隙中。為了使電解液含浸於更細小的空隙內，可視需要進行減壓處理或加壓處理。電解液的含浸步驟可重複多次。例如，亦可在對電容器元件的內部進行減壓、對電解液進行加壓的同時，向電容器元件的內部注入電解液。

**【0055】**（固體電解質）

就對電介質皮膜的密接性的觀點而言，電解質層中所含有的固體電解質較佳為導電性高分子。導電性高分子是由分子內的摻雜劑分子摻雜的自摻雜型或由外部摻雜劑分子摻雜的外部摻雜型的共軛系高分子。共軛系高分子是藉由對具有  $\pi$  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，導電性高分子顯現出高的導電性。即，

藉由在共軛系高分子中添加少量的容易接受電子的受體、或容易賦予電子的施體等摻雜劑來顯現出導電性。

**【0056】** 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、聚苯胺等。該些共軛系高分子可單獨使用，亦可將兩種以上組合，進而亦可為兩種以上單體的共聚物。

**【0057】** 在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，較佳為選自在 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。

**【0058】** 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，亦可為在 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。

**【0059】** 摻雜劑可無特別限定地使用公知者。摻雜劑可單獨使用，亦可將兩種以上組合使用。另外，亦可使用高分子或單量體。例如，作為摻雜劑，可列舉：聚陰離子、硼酸、硝酸、磷酸等無機酸；乙酸、草酸、檸檬酸、酒石酸、方酸 (squaric acid)、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、磺醯基醯亞胺酸、十二烷基苯磺酸、丙基萘磺酸、丁基萘磺酸等有機酸。

**【0060】**聚陰離子例如是經取代或未經取代的聚伸烷基、經取代或未經取代的聚伸烯基、經取代或未經取代的聚醯亞胺、經取代或未經取代的聚醯胺、經取代或未經取代的聚酯，可列舉僅包含具有陰離子基的構成單元的聚合物、包含具有陰離子基的構成單元及不具有陰離子基的構成單元的聚合物。具體而言，作為聚陰離子，可列舉：聚乙烯磺酸、聚苯乙烯磺酸、聚烯丙基磺酸、聚丙烯酸磺酸、聚甲基丙烯酸磺酸、聚(2-丙烯醯胺-2-甲基丙磺酸)、聚異戊二烯磺酸、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚馬來酸等。

**【0061】**使電解質層中含有導電性高分子的方法並無特別限定。例如，只要藉由使導電性高分子液含浸於電容器元件中，來填充於電解質層中即可。亦可在陽極體與陰極體之間塗佈或噴出導電性高分子液。藉由使導電性高分子液附著於陽極體與陰極體之間，導電性高分子液附著於陽極體的電介質皮膜、陰極體、隔板或該些的多個上。亦可在組裝電容器元件之前，使導電性高分子液各別地附著於陽極體的電介質皮膜、陰極體、隔板或者該些的多個。

**【0062】**導電性高分子液是分散或溶解有導電性高分子的粒子或粉末的液體。為了促進導電性高分子液的向電容器元件的含浸，可視需要實施減壓處理或加壓處理。導電性高分子液的含浸步驟可

重複多次。在使導電性高分子液含浸於電容器元件中後，藉由乾燥步驟除去分散媒或溶媒的一部分。

**【0063】**導電性高分子液的溶媒或分散媒只要是分散或溶解有導電性高分子的粒子或粉末的物質即可，是水、有機溶媒或該些的混合液。作為有機溶媒，可較佳地例示極性溶媒、醇類、酯類、烴類、碳酸酯化合物、醚化合物、鏈狀醚類、雜環化合物、腈化合物、砜系等。

**【0064】**作為極性溶媒，可列舉：N-甲基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、二甲基亞砜等。作為醇類，可列舉：甲醇、乙醇、丙醇、丁醇等。作為酯類，可列舉：乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯等。作為烴類，可列舉：己烷、庚烷、苯、甲苯、二甲苯等。作為碳酸酯化合物，可列舉碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯等。作為醚化合物，可列舉二噁烷、二乙醚等。作為鏈狀醚類，可列舉：乙二醇二烷基醚、丙二醇二烷基醚、聚乙二醇二烷基醚、聚丙二醇二烷基醚等。作為雜環化合物，可列舉 3-甲基-2-噁唑啉酮等。作為腈化合物，可列舉：乙腈、戊二腈、甲氧基乙腈、丙腈、苯甲腈等。作為砜系，可列舉：二甲基砜、乙基甲基砜、二乙基砜、環丁砜、3-甲基環丁砜、2,4-二甲基環丁砜等。

**【0065】**其中，作為溶媒，較佳為具有羥基且沸點為 150°C以上的高沸點溶媒。所述高沸點溶媒提高電介質皮膜的化學轉化性，且提高固體電解電容器的耐電壓。作為高沸點溶媒，例如可列舉：乙二醇、丙二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚氧乙二醇、甘油、聚甘油等

多元醇，或者該些的兩種以上的組合。高沸點溶媒可根據沸點的高低殘留於電解質層中，獲得 ESR 降低或耐電壓提高效果。

**【0066】** 導電性高分子液可調整 pH。作為 pH 調整劑，例如可列舉：氨水、氫氧化鈉、一級胺、二級胺、三級胺等。另外，亦可在導電性高分子液中添加有機黏合劑、界面活性劑、分散劑、消泡劑、偶合劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑等常用添加劑。藉由在導電性高分子液中添加添加劑，或者增加將導電性高分子液含浸至電容器元件中的次數，亦能夠使 ESR 大幅降低。

**【0067】**（隔板）

隔板可列舉牛皮紙、馬尼拉麻（Manila hemp）、西班牙草（esparto）、麻（hemp）、嫫縈等纖維素及該些的混合紙、聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚萘二甲酸乙二酯、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、聚乙烯基醇樹脂等，該些樹脂可單獨使用或者混合使用。

[實施例]

**【0068】** 以下，進一步詳細說明實施例的固體電解電容器。再者，本發明並不限定於以下說明的實施例。

**【0069】**（實施例 1-實施例 5）

製作實施例 1 至實施例 5 以及比較例 1 至比較例 3 的固體電

解電容器。首先，使用鋁箔來製作陽極體及陰極體。陽極體藉由蝕刻處理而形成有包含隧道狀的蝕刻坑的擴面層。接著，藉由對陽極體進行化學轉化處理而形成有電介質皮膜。在化學轉化處理時，陽極體浸漬於硼酸銨水溶液中，進行電壓施加以使陽極體的耐電壓成為 650 V。

**【0070】**陰極體是未實施擴面化及化學轉化處理的平面的鋁箔。在陽極體與陰極體上連接導線，隔著纖維素系的隔板使陽極體與陰極體相向地捲繞。捲繞體浸漬於硼酸銨水溶液中，在流通 10 mA 的恆電流的同時，施加電壓直至電壓達到 550 V，從而實施了修復化學轉化。其後，利用純水進行清洗，並在 105°C 下進行乾燥。

**【0071】**將所述捲繞體浸漬於導電性高分子液中，使固體電解質附著於陽極體的電介質皮膜、陰極體及隔板上。將捲繞體浸漬於導電性高分子液後，使捲繞體在 110°C 下乾燥 1 小時。

**【0072】**在導電性高分子液中，分散有由聚苯乙烯磺酸摻雜的聚(3,4-伸乙基二氧噻吩)的粒子作為導電性高分子。分散媒是 50 wt% 的水與 50 wt% 的乙二醇的混合液，且製備了導電性高分子的濃度為 1 wt% 的導電性高分子液。在導電性高分子液中，添加了相對於導電性高分子液總量而為 2 wt% 的山梨糖醇。導電性高分子藉由超音波均質器而分散。

**【0073】**進而，使電解液含浸於形成有導電性高分子的電解質層的捲繞體中。電解液的溶媒由佔溶媒總量中的 60 wt% 的乙二醇與佔溶媒總量中的 40 wt% 的聚乙二醇組成。聚乙二醇的分子量為 1000。

電解液的溶質設為壬二酸銨。

【0074】電解液中的水分設為固體電解電容器中所含的電解液中的 5 wt%。電解液中的水分是藉由控制向電解液中的水分的添加及固體電解電容器的製造過程中混入的水分來調整。另外，水分量是藉由離心分離自所製作的固體電解電容器中提取電解液來進行測定。

【0075】實施例 1 至實施例 5 以及比較例 1 至比較例 3 如下表 1 所示，電解液的溶質的濃度 (mol/kg) 不同。在下表 1 中，將電解液中的水分表述為製品中電解液水分率。

(表 1)

	比較例 1	比較例 2	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	比較例 3
溶質濃度 [mol/kg]	0.04	0.06	0.08	0.16	0.24	0.28	0.34	0.48
製品中電解液水分率 [%]	5							

【0076】在利用固體電解質與電解液形成電解質層後，在收容有電容器元件的有底筒狀的外裝殼體的開口端部裝設有封口橡膠，並藉由鉚接加工進行密封。各固體電解電容器藉由電壓施加而進行老化處理。關於各固體電解電容器，包含外裝殼體與封口橡膠的製品的大小為直徑 10 mm 且高度 12.5 mm，額定靜電電容為 5.6  $\mu\text{F}$ 。

【0077】(溶質濃度試驗)

對實施例 1 至實施例 5 以及比較例 1 至比較例 3 的固體電解電容器的漏電流(LC)與初始的 ESR 和電解液的電阻率進行測定。漏電流設為在 105°C 的溫度環境下，自施加 475 V 起經過 20 分鐘後的示波器的值。關於 ESR 的測定條件，周圍溫度為 20°C，使用

電感-電容-電阻 ( Inductance Capacitance Resistance , LCR ) 儀 ( 安捷倫科技 ( Agilent Technologies ) 公司製造 , E4980A ) , 將交流電流電平設為 1.0 Vrms , 將測定頻率設為 100 kHz 。 電阻率是利用電導率計 ( 東亞電波 ( TOADDK ) 股份有限公司製造 , CM-42X ) 在 30°C 的溫度下測定而得。

【0078】將實施例 1 至實施例 5 以及比較例 1 至實施例 3 的固體電解電容器的漏電流 ( LC ) 與初始的 ESR 和電阻率的測定結果示於下表 2 。 另外 , 基於下表 2 , 製成了表示溶質濃度與 ESR 的關係的圖表以及表示溶質濃度與漏電流 ( LC ) 的關係的圖表。圖 1 的上圖是表示溶質濃度與 ESR 的關係的圖表 , 圖 1 的下圖是表示溶質濃度與漏電流 ( LC ) 的關係的圖表。

【0079】 ( 表 2 )

	比較例 1	比較例 2	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	比較例 3
溶質濃度 [mol/kg]	0.04	0.06	0.08	0.16	0.24	0.28	0.34	0.48
製品中電解液水分率 [%]	5							
LC [mA]	0.143	0.101	0.082	0.073	0.072	0.071	0.068	0.063
ESR ( 100 kHz ) [Ω]	0.1889	0.1821	0.1802	0.176	0.2302	0.4201	0.6989	1.653
電解液電阻率 [Ω·cm]	8470	6120	4520	3120	2420	2150	1850	1480

【0080】如表 2 及圖 1 所示 , 可確認到實施例 1 至實施例 5 藉由電解液中的溶質的濃度為 0.08 mol/kg 以上且 0.34 mol/kg 以下 , 從而兼顧低漏電流 ( LC ) 及低 ESR 。 關於電解液的電阻率 , 溶質濃度最高的比較例 3 最低 , 但 ESR 最高。可確認到實施例 1 與實施例 3 的電解液的電阻率之差接近兩倍 , 但兩者均為低 ESR 。

【0081】 ( 實施例 6-實施例 8 )

製作實施例 6 至實施例 8 以及比較例 4 至比較例 6 的固體電解電容器。關於實施例 6 至實施例 8 以及比較例 4 至比較例 6，除了固體電解電容器中所含浸的電解液中的水分率以外，利用與實施例 2 的固體電解電容器的電解液相同的組成、相同的結構、相同的製造方法及製造條件來製作。藉由控制向電解液中的水分的添加及固體電解電容器的製造過程中混入的水分，調整了製品中電解液水分率。

【0082】實施例 6 至實施例 8 及比較例 4 至比較例 6 的水分率如下表 3 般。

(表 3)

	比較例 4	實施例 6	實施例 7	實施例 2	實施例 8	比較例 5	比較例 6
陽極體化學轉化電壓 [V]	650						
溶質濃度 [mol/kg]	0.16						
製品中電解液水分率 [%]	0.2	1	3	5	10	15	20

【0083】(水分率試驗)

對實施例 6 至實施例 8 以及比較例 4 至比較例 6 的固體電解電容器的漏電流(LC)與初始的 ESR 和電解液的電阻率進行測定。漏電流及 ESR 的測定條件與實施例 1 至實施例 5 以及比較例 1 至比較例 3 相同。

【0084】將實施例 2 及實施例 6 至實施例 8 以及比較例 4 至比較例 6 的固體電解電容器的漏電流(LC)與初始的 ESR 和電阻率的測定結果示於下表 4。另外，基於下表 4，如圖 2 所示般製成了表示水分率與漏電流(LC)的關係的圖表。

【0085】（表 4）

	比較例 4	實施例 6	實施例 7	實施例 2	實施例 8	比較例 5	比較例 6
陽極體化學轉化電壓 [V]	650						
溶質濃度 [mol/kg]	0.16						
製品中電解液水分率 [%]	0.2	1	3	5	10	15	20
LC [mA]	0.189	0.087	0.080	0.073	0.074	0.103	0.111
ESR (100 kHz) [Ω]	0.1921	0.178	0.177	0.176	0.151	0.157	0.157

【0086】如表 4 及圖 2 所示，在水分率低的情況與高的情況下，漏電流（LC）變高。但是，可確認到當電解液中的水分率為 1 wt% 以上且 10 wt% 以下時，成為低漏電流（LC）。

## 【0087】（實施例 9-實施例 11）

製作實施例 9 至實施例 11、比較例 7 至比較例 9、以及參考例 1 至參考例 5 的固體電解電容器。實施例 9 至實施例 11、比較例 7 至比較例 9 雖然全部為相同的溶質濃度，但水分率不同。實施例 9 至實施例 11、比較例 7 至比較例 9 與實施例 2 及實施例 6 至實施例 8 以及比較例 4 至比較例 6 相比，陽極箔的化學轉化電壓不同。除此以外，實施例 9 至實施例 11、比較例 7 至比較例 9 以與實施例 2 及實施例 6 至實施例 8 以及比較例 4 至比較例 6 的固體電解電容器的電解液相同的組成、相同的結構、相同的製造方法及製造條件來製作。

【0088】關於實施例 9 至實施例 11 以及比較例 7 至比較例 9 的陽極體，在化學轉化處理時浸漬於硼酸銨水溶液中並被施加電壓。向陽極體施加電壓，直至最終施加電壓達到 360 V。

【0089】另外，參考例 1 至參考例 5 雖然全部為相同的溶質濃度，

但水分率不同。關於參考例 1 至參考例 5 的陽極體，在化學轉化處理時浸漬於硼酸銨水溶液中並被施加電壓。向陽極體施加電壓，直至最終施加電壓達到 160 V。除此以外，參考例 1 至參考例 5 以及實施例 2 及實施例 6 至實施例 8 以及比較例 4 至比較例 6 的固體電解電容器的電解液相同的組成、相同的結構、相同的製造方法及相同的製造條件來製作。

【0090】然後，對實施例 9 至實施例 11、比較例 7 至比較例 9 以及參考例 1 至參考例 5 的固體電解電容器的漏電流（LC）與初始的 ESR 和電解液的電阻率進行測定。漏電流及 ESR 的測定條件與實施例 1 至實施例 5 以及比較例 1 至比較例 3 相同。

【0091】將實施例 9 至實施例 11、比較例 7 至比較例 9 以及參考例 1 至參考例 5 的固體電解電容器的漏電流（LC）與初始的 ESR 和電阻率的測定結果示於下表 5 及下表 6。

【0092】（表 5）

	比較例 7	實施例 9	實施例 10	實施例 11	比較例 8	比較例 9
陽極體化學轉化電壓 [V]	360					
溶質濃度 [mol/kg]	0.16					
製品中電解液水分率 [%]	0.2	1	5	10	15	20
LC [mA]	0.135	0.062	0.052	0.053	0.102	0.112
ESR (100 kHz) [Ω]	0.136	0.126	0.125	0.107	0.112	0.112

【0093】（表 6）

	參考例 1	參考例 2	參考例 3	參考例 4	參考例 5
陽極體化學轉化電壓 [V]	160				
溶質濃度 [mol/kg]	0.16				
製品中電解液水分率 [%]	0.2	2	5	10	20
LC [mA]	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
ESR (100 kHz) [Ω]	0.026	0.025	0.025	0.025	0.025

【0094】如表 5 所示，具有耐電壓為 360 V 的電介質皮膜的混合型的固體電解電容器與表 4 所示的耐電壓為 650 V 的情況相同，在水分率低的情況與高的情況下，漏電流（LC）變高。但是，可確認到當電解液中的水分率為 1 wt%以上且 10 wt%以下時，會成為低漏電流（LC）。

【0095】另一方面，如表 6 所示，在具有耐電壓低於 300 V 的 160 V 的電介質皮膜的混合型的固體電解電容器的情況下，即便水分率發生變化，漏電流（LC）與 ESR 亦無變化。

【0096】藉由以上所述，在具有耐電壓為 300 V 以上的電介質皮膜的混合型的固體電解電容器的情況下，藉由電解液包含 0.08 mol/kg 以上且 0.34 mol/kg 以下的溶質與相對於所述電解液總量而為 1 wt%以上且 10 wt%以下的水分，從而兼顧低漏電流（LC）與低 ESR。

【0097】（實施例 12-實施例 17）

接著，製作實施例 12 至實施例 17 的固體電解電容器。在實施例 12 至實施例 17 的固體電解電容器中，電解液中的溶媒由作為耐壓提高劑的分子量 1000 的聚乙二醇與乙二醇組成。除此以外，

實施例 12 至實施例 17 以與實施例 2 的固體電解電容器的電解液相同的組成、相同的結構、相同的製造方法及相同的製造條件來製作。

**【0098】**對所述實施例 12 至實施例 17 以及實施例 2 的固體電解電容器的耐電壓進行測定。耐電壓的測定方法如下般。即，在 105°C 下向固體電解電容器施加電壓。開始電壓為 200 V，使施加電壓每 10 秒升壓 1 V。然後，將固體電解電容器中流動的電流達到 1 mA 時的電壓設為耐電壓。

**【0099】**（耐電壓測定試驗）

在實施例 12 至實施例 17 以及實施例 2 的固體電解電容器的電解液溶媒中聚乙二醇所佔的比例、及耐電壓的測定結果如下表 7 般。另外，基於下表 7，將耐壓提高劑與耐電壓的關係示於圖 3。

（表 7）

	實施例 12	實施例 13	實施例 14	實施例 15	實施例 16	實施例 2	實施例 17
耐壓提高劑的成分量 [wt%]	0	10	15	20	30	40	60
溶質濃度 [mol/kg]	0.16						
製品中電解液水分率 [%]	5						
耐電壓 [V]	411	413	437	466	512	560	570

**【0100】**如表 7 及圖 3 所示，可確認到當在電解電容器中添加高分子的耐壓提高劑時，固體電解電容器的耐電壓提高。尤其是當以佔電解液的溶媒中的 15 wt% 以上的方式添加耐壓提高劑時，耐電壓提高效果會變高。

**【0101】**（實施例 18-實施例 21）

接著，製作實施例 18 至實施例 21 的固體電解電容器。實施例 18 至實施例 21 與實施例 2 相比，電解液中所含的耐壓提高劑的種類不同。除此以外，實施例 18 至實施例 21 以與實施例 2 的固體電解電容器的電解液相同的組成、相同的結構、相同的製造方法及製造條件來製作。

【0102】實施例 18 至實施例 20 的電解液中的溶媒為作為耐壓提高劑的聚乙二醇，但與實施例 2 相比，聚乙二醇的分子量不同。另外，關於實施例 21 的電解液中的溶媒，添加有作為耐壓提高劑的環氧烷加成甘油衍生物。環氧烷加成甘油衍生物的分子量為 3000。

【0103】對所述實施例 18 至實施例 21 以及實施例 2 的固體電解電容器的耐電壓進行測定。耐電壓的測定方法如下般。即，在 105°C 下向固體電解電容器施加電壓。開始電壓為 200 V，使施加電壓每 10 秒升壓 1 V。然後，將固體電解電容器中流動的電流達到 1 mA 時的電壓設為耐電壓。

【0104】（耐電壓測定試驗）

在實施例 18 至實施例 21 以及實施例 2 的固體電解電容器的電解液溶媒中耐壓提高劑所佔的種類及耐電壓的測定結果如下表 8 般。

(表 8)

	實施例 18	實施例 19	實施例 20	實施例 2	實施例 21
耐壓提高劑	聚乙二醇				環氧烷加成甘油衍生物
分子量	200	300	600	1000	3000
耐壓提高劑的成分量 [wt%]	40				
溶質濃度 [mol/kg]	0.16				
製品中電解液水分率 [%]	5				
耐電壓 [V]	452	455	521	570	570

【0105】如表 8 所示，確認到當作為耐壓提高劑的高分子為分子量為 600 以上的環氧烷加成多元醇或其衍生物時，尤其是耐電壓提高效果會變高。

【0106】（實施例 22-實施例 25）

接著，製作實施例 22 至實施例 25 的固體電解電容器。實施例 22 至實施例 25 與實施例 2 相同，形成固體電解質時的導電性高分子液的溶媒由乙二醇與水組成。但是，實施例 22 至實施例 25 與實施例 2 相比，乙二醇的量不同。除此以外，實施例 22 至實施例 25 以與實施例 2 的固體電解電容器的電解液相同的組成、相同的結構、相同的製造方法及製造條件來製作。

【0107】對所述實施例 22 至實施例 25 以及實施例 2 的固體電解電容器的耐電壓進行測定。耐電壓的測定方法如下般。即，在 105°C 下向固體電解電容器施加電壓。開始電壓為 200 V，使施加電壓每 10 秒升壓 1 V。然後，將固體電解電容器中流動的電流達到 1 mA 時的電壓設為耐電壓。

【0108】（耐電壓測定試驗）

在實施例 22 至實施例 25 以及實施例 2 的導電性高分子液的

溶媒中乙二醇所佔的比例及耐電壓的測定結果如下表 9 般。

(表 9)

	實施例 22	實施例 23	實施例 24	實施例 2	實施例 25
導電性高分子液中的乙二醇的量 [wt%]	0	15	30	50	70
溶質濃度 [mol/kg]	0.16				
製品中電解液水分率 [%]	5				
耐電壓 [V]	478	502	532	570	570

【0109】如表 9 所示，確認到當導電性高分子液中包含乙二醇時，固體電解電容器的耐電壓提高。具有羥基且沸點為 150°C 以上的化合物容易殘留於電解質層中，尤其是乙二醇有助於提高固體電解電容器的耐電壓。

【0110】（實施例 26-實施例 28）

接著，製作實施例 26 至實施例 28 的固體電解電容器。關於實施例 26 至實施例 28，形成固體電解質時的導電性高分子液的溶媒與實施例 2 不同。實施例 2 中，導電性高分子液的溶媒由水與乙二醇組成，相對於此，實施例 26 由二乙二醇與水組成，實施例 27 由甘油與水組成，實施例 28 由環丁砜與水組成。不過，二乙二醇及甘油與乙二醇同樣地，為具有羥基且沸點為 150°C 以上的化合物。環丁砜是不具有羥基且沸點為 150°C 以上的化合物。

【0111】二乙二醇、甘油或環丁砜與水的組成比和實施例 2 的乙二醇與水的組成比相同。除此以外，實施例 26 至實施例 28 以與實施例 2 的固體電解電容器的電解液相同的組成、相同的結構、相同的製造方法及製造條件來製作。

【0112】對所述實施例 26 至實施例 28 以及實施例 2 的固體電解電容器的耐電壓進行測定。耐電壓的測定方法如下般。即，在 105°C 下向固體電解電容器施加電壓。開始電壓為 200 V，使施加電壓每 10 秒升壓 1 V。然後，將固體電解電容器中流動的電流達到 1 mA 時的電壓設為耐電壓。

【0113】（耐電壓測定試驗）

在實施例 26 至實施例 28 以及實施例 2 的導電性高分子液的溶媒中乙二醇所佔的比例及耐電壓的測定結果如下表 10 般。

（表 10）

	實施例 2	實施例 26	實施例 27	實施例 28
沸點為 150°C 以上的化合物	乙二醇	二乙二醇	甘油	環丁砜
耐電壓 [V]	570	524	547	480

【0114】如表 10 所示，確認到當導電性高分子液中包含二乙二醇或甘油時，與包含乙二醇的情況同樣地，固體電解電容器的耐電壓提高。當將表 9 及表 10 加以綜合時，可確認到具有羥基且沸點為 150°C 以上的化合物容易殘留於電解質層中，有助於提高固體電解電容器的耐電壓。

【0115】（實施例 29-實施例 33）

製作實施例 29 至實施例 33 的固體電解電容器。實施例 2、實施例 29 至實施例 33 的固體電解電容器包括具有假勃姆石層的陽極體。即，在實施例 2、實施例 29 至實施例 33 中，在藉由蝕刻處理形成包含隧道狀的蝕刻坑的擴面層後，轉移至化學轉化前處理步驟。

【0116】在化學轉化前處理步驟中，在煮沸的純水中浸漬鋁箔，而在鋁箔的表面形成假勃姆石層。利用假勃姆石的量與在煮沸的純水中的浸漬時間的平方根成比例地增加的傾向，調整鋁箔在煮沸的純水中的浸漬時間，藉此調整假勃姆石的量。接著，轉移至與實施例 2 相同的化學轉化處理，殘留假勃姆石層的最表層，使其變質為電介質皮膜。

【0117】（耐電壓及 ESR 試驗）

實施例 2、實施例 29 至實施例 33 中，假勃姆石的量不同。對假勃姆石的量不同的實施例 2、實施例 29 至實施例 33 的固體電解電容器的 ESR 與耐電壓進行測定。關於初始的 ESR 的測定條件，周圍溫度為 20°C，使用 LCR 儀（安捷倫科技（Agilent Technologies）公司製造，E4980A），將交流電流電平設為 1.0 Vrms，將測定頻率設為 100 kHz。在耐電壓的測定中，在 105°C 下向固體電解電容器施加電壓。開始電壓為 200 V，將施加電壓每 10 秒升壓 1 V。然後，將固體電解電容器中流動的電流達到 1 mA 時的電壓設為耐電壓。

【0118】實施例 2、實施例 29 至實施例 33 的固體電解電容器的初始的 ESR 與耐電壓的測定結果示於下表 11。

（表 11）

	實施例 29	實施例 30	實施例 31	實施例 2	實施例 32	實施例 33
假勃姆石的量 [mg/cm <sup>2</sup> ]	0.1	0.4	1.16	1.45	1.73	1.97
ESR (100 kHz) [Ω]	0.177	0.184	0.173	0.176	0.226	0.526
耐電壓 [V]	406	512	526	560	554	570

【0119】如表 11 所示，在實施例 2、實施例 29 至實施例 33 的固體電解電容器中，假勃姆石層的量調整為  $0.1 \text{ mg/cm}^2$  以上且  $1.97 \text{ mg/cm}^2$  以下。其結果，實施例 2、實施例 26 至實施例 30 的固體電解電容器的耐電壓高且 ESR 低。尤其是在假勃姆石層的量為  $1.73 \text{ mg/cm}^2$  以下的實施例 2、實施例 29 至實施例 32 中，與實施例 33 相比 ESR 至少為一半以下，且 ESR 尤其低。

【符號說明】

【0120】

無

## 【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種固體電解電容器，包括電容器元件，所述固體電解電容器的特徵在於，

所述電容器元件包括：

陽極體，包含閥作用金屬；

陰極體，與所述陽極體相向；以及

電解質層，介隔存在於所述陽極體與所述陰極體之間，且包含電解液與固體電解質，

所述陽極體在表面含有具有 300 V 以上的耐電壓的電介質皮膜，

所述電解液包含 0.08 mol/kg 以上且 0.34 mol/kg 以下的溶質與相對於所述電容器元件中所含的所述電解液總量而為 1 wt% 以上且 10 wt% 以下的水分。

【請求項2】如請求項 1 所述的固體電解電容器，其中，

所述電解液包含相對於所述電解液總量而為 15 wt% 以上的耐壓提高劑。

【請求項3】如請求項 2 所述的固體電解電容器，其中，

所述耐壓提高劑為分子量為 600 以上的環氧烷加成多元醇或其衍生物。

【請求項4】如請求項 1 或 2 所述的固體電解電容器，其中，

所述電解質層更包含具有羥基且沸點為 150°C 以上的化合物。

【請求項5】如請求項 4 所述的固體電解電容器，其中，

所述化合物為乙二醇、二乙二醇、甘油或該些的兩種以上。

【請求項6】如請求項 1 或 2 所述的固體電解電容器，其中，

所述陽極體在所述電介質皮膜上具有假勃姆石層，

所述假勃姆石層的量為  $0.1 \text{ mg/cm}^2$  以上且  $1.97 \text{ mg/cm}^2$  以下。

【請求項7】一種固體電解電容器的製造方法，為製造包括包含陽極體、陰極體及電解質層的電容器元件的方法，其特徵在於，包含：

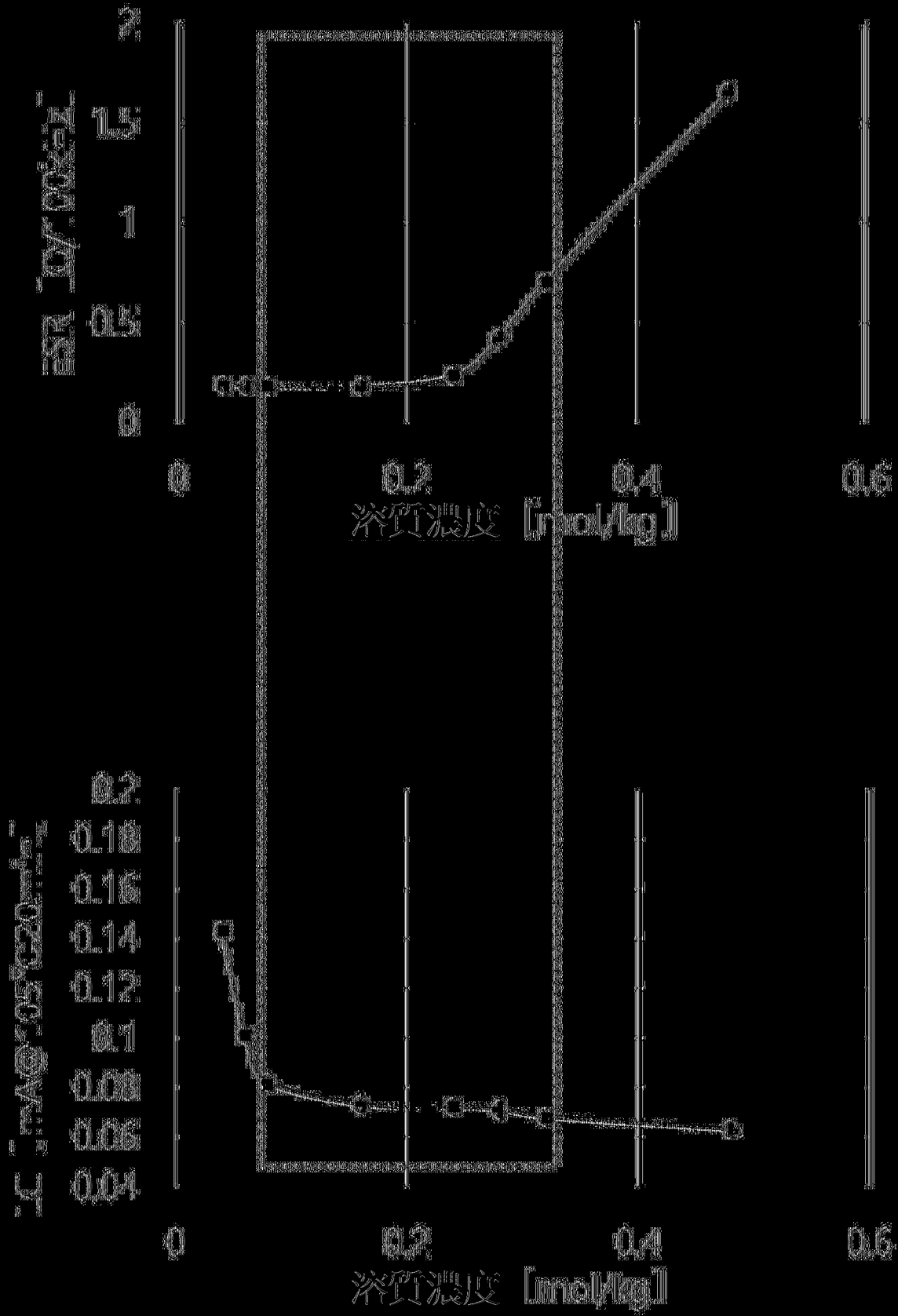
化學轉化步驟，對所述陽極體在表面形成具有 300 V 以上的耐電壓的電介質皮膜；

第一電解質層形成步驟，使導電性高分子液附著於所述陽極體與所述陰極體之間或所述電容器元件上並使其乾燥；以及

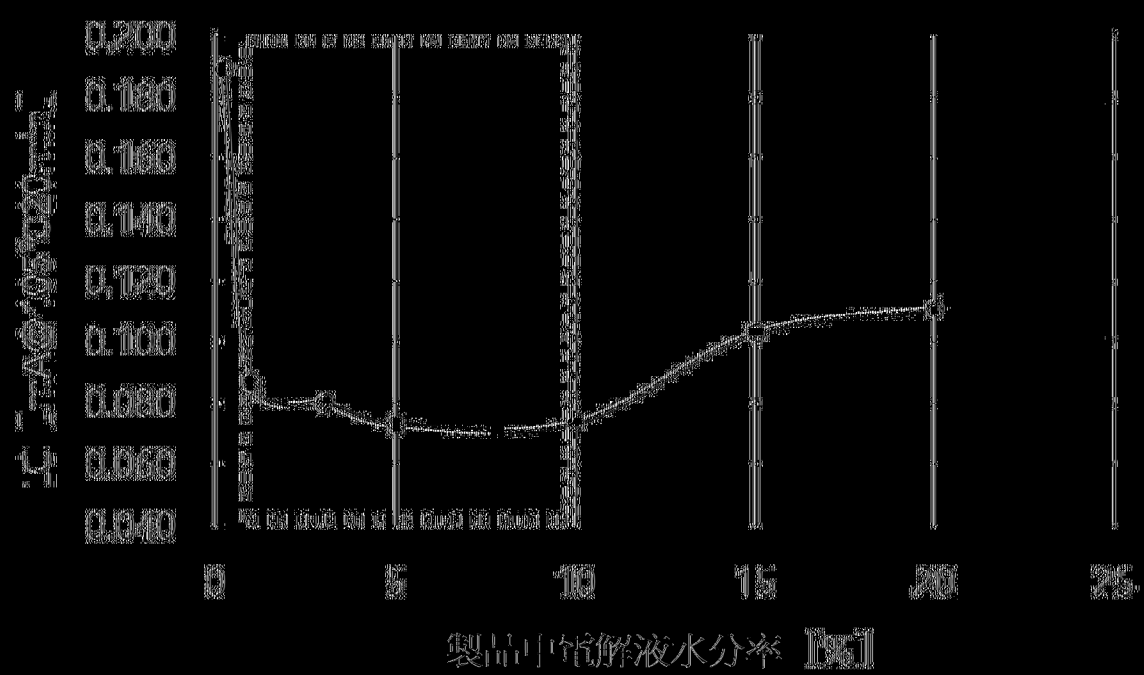
第二電解質層形成步驟，使電解液含浸於所述電容器元件中，所述電解液中包含  $0.08 \text{ mol/kg}$  以上且  $0.34 \text{ mol/kg}$  以下的溶質，

將相對於所述電容器元件中所含的所述電解液總量而言的水分量調整為 1 wt%以上且 10 wt%以下。

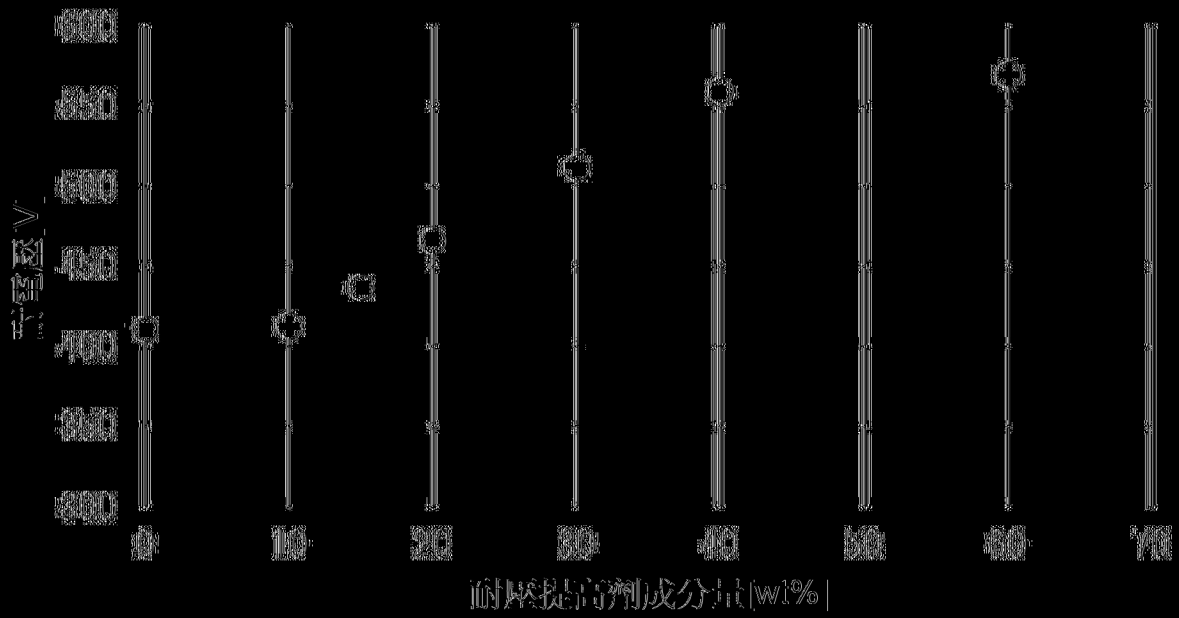
(發明圖式)



(圖1)



(圖2)



(圖3)

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 固體電解電容器及製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種在電解質層中包含電解液與固體電解質的固體電解電容器及製造方法。

【先前技術】

【0002】 電容器被用於各種用途中。例如，在電力電子技術領域中，在利用轉換器電路將交流電源的電力轉換為直流電並利用反相器電路將該直流電轉換為所期望的交流電的電源電路中，為了對自轉換器電路輸出的直流脈動進行抑制並在平滑化後輸入至反相器電路，而設置平滑電容器。另外，為了氮化鎵等半導體開關元件的穩定動作或雜訊去除，去耦電容器被設置於所述半導體開關元件的附近。

【0003】 隨著近年來的大電力化，強烈要求對電容器的高電容化。電解電容器相較於膜電容器而言更容易實現高電容化，容易滿足所述高電容化的要求。電解電容器包括如鈮或鋁等般的閥作用金屬作為陽極箔及陰極箔。陽極箔藉由將閥作用金屬製成燒結體或蝕刻箔等形狀而被擴面化，在被擴面化後的表面藉由陽極氧化等處理而具有電介質皮膜。在陽極箔與陰極箔之間介隔存在電解質。

【0004】 電解電容器可藉由陽極箔的擴面化而增大比表面積，因此具有大的靜電電容，可滿足高電容化的要求。在電解電容器中，使用了固體電解質的固體電解電容器備受矚目。固體電解電容器為

小型及大電容，且由於固體電解質的高導電性而為低等效串聯電阻。

【0005】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(7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane, TCNQ)錯合物。近年來，反應速度緩慢且與電介質皮膜的密接性優異的聚(3,4-伸乙基二噻吩)(poly(3,4-ethylenedioxythiophene), PEDOT)等由具有 $\pi$ 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。導電性高分子使用聚陰離子等酸化化合物作為摻雜劑，且在單體分子內具有作為摻雜劑發揮作用的部分結構，而顯現出高導電性。

【0006】然而，與使電解液含浸於電容器元件中的液體型的電解電容器相比，固體電解電容器對作為電介質的陽極氧化皮膜的缺陷部的修復作用不足，有漏電流增大之虞。因此，提出了一種所謂的混合型的固體電解電容器，其在介隔存在隔板而使陽極箔與陰極箔相向的電容器元件上形成固體電解質層，同時使驅動用電解液含浸於電容器元件的空隙中。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0007】[專利文獻 1]日本專利特開 2017-38010 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開 2004-128076 號公報

【發明內容】

【0008】[發明所欲解決之課題]

另一方面，根據電力電子學等領域，而期待一種高耐電壓的

電容器。例如，在搭載於電動汽車中的馬達驅動用的逆變器使用具有 250 V 的耐電壓的平滑用途的電容器（capacitor）。在此種高耐電壓領域中所使用的混合型的固體電解電容器中，需要在陽極箔上形成化學轉化電壓為 300 V 以上的電介質皮膜。

【0009】化學轉化電壓為 300 V 以上的電介質皮膜內包含大量的空隙，另外，電介質皮膜容易化學溶解。因此，為了具備高皮膜修復作用並抑制漏電流，可考慮如下方法：提高混合型的固體電解電容器中所含有的電解液的溶質濃度，或者增加電解液內的水分量。

【0010】一般而言，若為僅包括電解液的高耐電壓用途的電解電容器，則當提高電解液的溶質濃度時，等效串聯電阻（equivalent series resistance，ESR）會下降。但是，發明者等人進行了努力研究的結果得知，形成了化學轉化電壓為 300 V 以上的電介質皮膜的混合型的固體電解電容器中，當提高電解液的溶質濃度時，等效串聯電阻（ESR）會變高。

【0011】另外，得知當提高水分量時，形成了化學轉化電壓為 300 V 以上的電介質皮膜的混合型的固體電解電容器的漏電流（Leak Current，LC）會變高。再者，若為形成了化學轉化電壓為 100 V 以下的電介質皮膜的混合型的固體電解電容器，則根據水分量未發現漏電流（LC）的差異。

【0012】本發明是為了解決所述課題而提出，其目的在於提供一種具有良好的電容特性、並且實現了高耐電壓的混合型的固體電解電容器及製造方法。

## [解決課題之手段]

【0013】為了解決所述課題，本實施方式的固體電解電容器包括電容器元件，所述固體電解電容器中，所述電容器元件包括：陽極體，包含閥作用金屬；陰極體，與所述陽極體相向；以及電解質層，介隔存在於所述陽極體與所述陰極體之間，且包含電解液與固體電解質，所述陽極體在表面含有具有 300 V 以上的耐電壓的電介質皮膜，所述電解液包含 0.08 mol/kg 以上且 0.34 mol/kg 以下的溶質與相對於所述電容器元件中所含的所述電解液總量而為 1 wt% 以上且 10 wt% 以下的水分。

【0014】亦可為，所述電解液包含相對於所述電解液總量而為 15 wt% 以上的耐壓提高劑。

【0015】亦可為，所述耐壓提高劑為分子量為 600 以上的環氧烷加成多元醇或其衍生物。

【0016】亦可為，所述電解質層更包含具有羥基且沸點為 150°C 以上的化合物。

【0017】亦可為，所述化合物為乙二醇、二乙二醇、甘油或該些的兩種以上。

【0018】亦可為，所述陽極體在所述電介質皮膜上具有假勃姆石層，所述假勃姆石層的量為 0.1 mg/cm<sup>2</sup> 以上且 1.97 mg/cm<sup>2</sup> 以下。

【0019】另外，為了解決所述課題，本實施方式的固體電解電容器的製造方法為製造包括包含陽極體、陰極體及電解質層的電容器元件的固體電解電容器的方法，且所述固體電解電容器的製造方

法包含：化學轉化步驟，對所述陽極體在表面形成具有 300 V 以上的耐電壓的電介質皮膜；第一電解質層形成步驟，使導電性高分子液附著於所述陽極體與所述陰極體之間或所述電容器元件上並使其乾燥；以及第二電解質層形成步驟，使電解液含浸於所述電容器元件中，所述電解液中包含 0.08 mol/kg 以上且 0.34 mol/kg 以下的溶質，將相對於所述電容器元件中所含的所述電解液總量而言的水分調整為 1 wt%以上且 10 wt%以下。

#### [發明的效果]

**【0020】**藉由本發明，可在為低漏電流及低 ESR 的同時，實現 300 V 以上的高耐電壓化。

#### 【圖式簡單說明】

#### 【0021】

圖 1 的上圖是表示溶質濃度與 ESR 的關係的圖表，圖 1 的下圖是表示溶質濃度與漏電流（LC）的關係的圖表。

圖 2 是表示水分率與漏電流（LC）的關係的圖表。

圖 3 是表示耐壓提高劑與耐電壓的關係的圖表。

#### 【實施方式】

**【0022】**以下，對實施方式的固體電解電容器進行說明。再者，本發明並不限定於以下要說明的實施方式。

#### 【0023】（固體電解電容器）

固體電解電容器為藉由電介質皮膜的介電極化作用而獲得靜電電容並進行電荷的蓄電及放電的被動元件。固體電解電容器包

括電容器元件。電容器元件包括陽極體、陰極體、電解質層及隔板。在陽極箔的表面形成有電介質皮膜。陽極體與陰極體隔著電介質皮膜而相向。電解質層介隔存在於陽極體的電介質皮膜與陰極體之間。電解質層與陽極體的電介質皮膜密接，作為真正的陰極發揮功能，並在電介質皮膜與陰極體之間延伸，以形成導電通道。

**【0024】**所述固體電解電容器為包括電解液與固體電解質的所謂混合型。電解質層中至少含有電解液與固體電解質。隔板為了防止短路而將陽極體與陰極體隔開並且保持電解質層。在藉由固體電解質，電解質層的形狀被自力保持並且可將陰極體與陽極體隔離的情況下，可將隔板自電解電容器中排除。

**【0025】**陽極體與陰極體隔著電解質層交替地積層。在所述積層型中，除了設為省略了外裝的平板型以外，例如利用層壓膜來被覆電容器元件，或者對耐熱性樹脂或絕緣樹脂等樹脂進行模塑(mold)、浸塗或印刷，藉此進行密封。或者，陽極體與陰極體隔著電解質層交替地積層並捲繞。在所述捲繞型中，例如電容器元件收容於有底筒狀的殼體中。殼體的開口藉由鉚接加工並利用封口體密封。

**【0026】**在密封了電容器元件後，轉移至老化步驟，在高溫下對固體電解電容器施加直流電壓，並進行因固體電解電容器的捲繞等製作而受到損傷的氧化皮膜的修復。藉此，形成固體電解電容器的完成品。

**【0027】**（陽極體）

陽極體是以閥作用金屬為材料的箔體。在捲繞型中，陽極體

是將閥作用金屬延伸而成的長條的帶形狀。在積層型中，陽極體是將平板或粉末成型為平板形並燒結而成的燒結體。閥作用金屬為鋁、鈹、鈮、氧化鈮、鈦、鉛、銻、鋅、鎢、鈹及銻等。關於陽極體，純度理想為 99.9%以上，但亦可包含矽、鐵、銅、鎂、鋅等雜質。

【0028】在陽極體的單面或兩面形成有擴面層。擴面層是進行了較投影面積使表面積增大的處理的表面層，且是對箔體實施了蝕刻處理的蝕刻層、使閥作用金屬的粉體附著於箔體並燒結而成的燒結層、或者在箔體上蒸鍍閥作用金屬粒子而成的蒸鍍層。即，擴面層具有多孔質結構，且包含隧道狀的坑 (pit)、海綿狀的坑、或密集而成的粉體或者粒子間的空隙。

【0029】隧道狀的蝕刻坑是在箔厚度方向上挖入的孔，亦可貫通箔體。所述隧道狀的蝕刻坑典型而言藉由在鹽酸等存在鹵素離子的酸性水溶液中流通直流電流而形成。隧道狀的蝕刻坑進而藉由在硝酸等酸性水溶液中流通直流電流而擴徑。藉由海綿狀的蝕刻坑，擴面層成為由細小的空隙連成空間狀而擴大的海綿 (sponge) 狀的層。所述海綿狀的蝕刻坑是藉由在鹽酸等存在鹵素離子的酸性水溶液中流通交流電流而形成。

【0030】燒結層是藉由使與箔體為同種或異種的閥作用金屬的粉末附著於箔體上並進行燒結而製作。粉末是藉由粉碎法、霧化法、旋噴熔煉法 (melt-spinning method)、旋轉圓盤法、旋轉電極法等而獲得。粉末利用黏合劑或溶劑進行膏化，塗佈於箔體並乾燥。然

後，藉由在真空或還原氣氛等下進行加熱而使其燒結。霧化法可為水霧化法、氣體霧化法、水氣霧化法中的任一種。蒸鍍層例如藉由電阻加熱式蒸鍍法或電子束加熱式蒸鍍法而製作。所述蒸鍍層藉由利用電阻熱或電子束能量對與箔體為同種或異種的閥作用金屬進行加熱並使其蒸發，使閥作用金屬粒子的蒸氣堆積於箔體的表面而成膜。

**【0031】**電介質皮膜沿著擴面層的凹凸而形成於陽極體的表層。電介質皮膜典型而言為使陽極體的表層陽極氧化而成的氧化皮膜，若陽極體為鋁箔，則電介質皮膜是沿著擴面層的凹凸而使陽極體的表層氧化而成的氧化鋁層。電介質皮膜是藉由化學轉化處理而形成。

**【0032】**在化學轉化處理中，在化學轉化液中對陽極體以所期望的耐電壓為目標施加電壓。化學轉化液為不存在鹵素離子的溶液，例如是磷酸二氫銨等磷酸系的化學轉化液、硼酸銨等硼酸系的化學轉化液、己二酸銨等己二酸系的化學轉化液。在所述固體電解電容器中，以可將製品額定耐電壓至少設定為 250 V 的方式形成耐電壓為 300 V 以上的電介質皮膜。即，在化學轉化液中浸漬陽極體，並且在流通恆電流的同時，施加電壓直至化學轉化電壓達到 300 V 以上。

**【0033】**再者，亦可藉由減極處理來修復因 300 V 以上的電壓施加而在電介質皮膜內產生的空隙。減極處理包含熱處理、磷酸處理或該兩者。在熱處理中，例如在大氣中暴露於 450°C 以上的溫度環境

下，在電介質皮膜內部使孤立的空隙打開。在磷酸處理中，擴大通向空隙的龜裂部或開孔部。在所述磷酸處理中，將陽極體浸漬於磷酸溶液或磷酸二氫銨溶液中。藉此，再次化學轉化液容易浸透至空隙中。

【0034】較佳為在電介質皮膜上、即較電介質皮膜而言更靠箔表面側形成假勃姆石層。假勃姆石層包含鋁的水合氧化物，且為  $\text{AlOOH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。電介質皮膜是包含結晶性氧化物即  $\gamma$ -氧化鋁的氧化鋁的層。所述假勃姆石層的內部緻密，使固體電解質的導電性高分子於陽極箔中的含浸性劣化，但作為電阻層發揮功能，提高固體電解電容器的耐電壓。

【0035】假勃姆石層是在陽極箔的擴面化步驟之後，藉由位於化學轉化處理的前步驟的化學轉化前處理步驟而形成。在化學轉化前處理步驟中，將陽極箔浸漬於  $80^\circ\text{C}$  以上或沸騰的純水中。浸漬時間只要根據假勃姆石層的目標厚度藉由耐電壓與靜電電容的平衡來決定即可。在形成假勃姆石層的情況下，在化學轉化處理中，自未氧化的鋁箔與假勃姆石層的邊界面朝向假勃姆石層的外表面，使假勃姆石層變質為電介質氧化皮膜層。

【0036】假勃姆石層調整為成為  $0.1 \text{ mg/cm}^2$  以上且  $1.97 \text{ mg/cm}^2$  以下的量。藉由假勃姆石層的量限制於所述範圍，從而更良好地兼顧固體電解電容器的高耐電壓與低 ESR。尤其是當假勃姆石層調整為成為  $0.1 \text{ mg/cm}^2$  以上且  $1.73 \text{ mg/cm}^2$  以下的量時，初始的 ESR、即老化以後，除了檢查品以外，未通電的狀態下的 ESR 會變低。

【0037】用於使假勃姆石層的量限制於  $0.1 \text{ mg/cm}^2$  以上且  $1.97 \text{ mg/cm}^2$  以下或  $0.1 \text{ mg/cm}^2$  以上且  $1.73 \text{ mg/cm}^2$  以下的範圍的方法並無限定，可使用各種方法。例如，藉由改變化學轉化前處理中的在純水中的浸漬時間，可改變假勃姆石層的量。另外，作為化學轉化處理步驟的後步驟，亦可重覆進行如下步驟：將陽極箔在磷酸等中浸漬短時間來進行酸處理，使假勃姆石層自表面溶解，進行修復化學轉化處理的一系列步驟。在修復化學轉化處理中，將陽極箔浸漬於化學轉化液中，施加電壓。作為化學轉化液，可使用磷酸二氫銨等磷酸系的化學轉化液、硼酸銨等硼酸系的化學轉化液、己二酸銨等己二酸系的化學轉化液、將硼酸與檸檬酸等二羧酸混合而成的化學轉化液。施加電壓只要對應於目標耐電壓即可。

【0038】（陰極體）

陰極體例如是將閥作用金屬延伸而成的箔體。陰極箔的純度理想為 99% 以上，但亦可包含矽、鐵、銅、鎂、鋅等雜質。箔體是表面平坦的平面箔，或者藉由擴面化而在表面形成有擴面層。可在擴面層上有意地或自然地形成有氧化皮膜。亦可有意地藉由化學轉化處理形成  $1 \text{ V} \sim 10 \text{ V}$  左右的薄的氧化皮膜。自然氧化皮膜是藉由陰極箔與空氣中的氧反應而形成。

【0039】在固體電解電容器為積層型的情況下，陰極體較佳為金屬層與碳層的積層體。陰極體的碳層朝向陽極體配置。碳層藉由製成膏狀並在陽極體上形成電解質層後塗敷於電解質層上且利用加熱使其硬化而形成。金屬層例如為銀層，金屬層藉由製成膏狀並自碳

層上塗敷且利用加熱使其硬化而形成。

【0040】另外，陰極體可進一步積層導電層而包括。導電層含有導電性材料，相較於氧化皮膜而言為導電性高的層。該導電層積層於陰極箔的單面或兩面，位於陰極體的最表層。作為導電性材料，例如可列舉：鈦、鋅、鋁、鈮、該些的氮化物或碳化物、碳化鋁、碳素材、以及該些的複合材或混合材。

【0041】所述導電層可積層多層，各層可為異種的層。導電層與陰極體可具有壓接結構。在導電層的積層後，施加壓製處理。壓接結構中，導電層被壓入至擴面層的細孔中，另外導電層沿著擴面層的凹凸面發生變形。壓接結構提高了導電層與陰極體的密接性及固定性，降低了固體電解電容器的 ESR。

【0042】（電解質層）

（電解液）

電解液的溶媒為質子性的有機極性溶媒或非質子性的有機極性溶媒，可單獨使用或將兩種以上組合。另外，電解液中含有水分。電解液中所含的溶質為有機酸或其鹽、無機酸或其鹽、或者有機酸與無機酸的複合化合物或其鹽，可單獨使用或將兩種以上組合來使用。在溶質為鹽的情況下，選擇具有離子解離性的鹽。

【0043】溶質以相對於電解液總量而為 0.08 mol/kg 以上且 0.34 mol/kg 以下的比例包含於電解液中。若溶質小於 0.08 mol/kg，則在具有耐電壓為 300 V 以上的電介質皮膜的混合型的固體電解電容器中，漏電流 (LC) 會變高。另一方面，若溶質超過 0.34 mol/kg，

則在具有耐電壓為 300 V 以上的電介質皮膜的混合型的固體電解電容器中，ESR 會急劇上升。若溶質的範圍為 0.08 mol/kg 以上且 0.34 mol/kg 以下，則在具有耐電壓為 300 V 以上的電介質皮膜的混合型的固體電解電容器中，可兼顧低漏電流及低 ESR。

**【0044】**較佳為溶質以相對於電解液總量而為 0.08 mol/kg 以上且 0.24 mol/kg 以下的比例包含於電解液中。若溶質為 0.08 mol/kg 以上且 0.24 mol/kg 以下的範圍，則在具有耐電壓為 300 V 以上的電介質皮膜的混合型的固體電解電容器中，可在低漏電流的基礎上兼顧更低的 ESR。

**【0045】**電解液中的水分量相對於電解液總量而為 1 wt%以上且 10 wt%以下。所述水分量是相對於固體電解電容器中所含浸的電解液而言的比例，藉由離心分離自固體電解電容器中提取含浸後的電解液來進行測定。即，所謂電解液中的水分是電解液中所添加的水分與在固體電解電容器的製造過程中，混入電容器元件內的水分的合計。因此，藉由控制在固體電解電容器的製造過程中混入的水分與電解液中所添加的水分，電解液中的水分量只要調整為相對於電解液總量而成為 1 wt%以上且 10 wt%以下即可。

**【0046】**若電解液中的水分量小於 1 wt%，則在具有耐電壓為 300 V 以上的電介質皮膜的混合型的固體電解電容器中，漏電流(LC)會急劇增加。若電解液中的水分量超過 10 wt%，則在具有耐電壓為 300 V 以上的電介質皮膜的混合型的固體電解電容器的情況下，漏電流(LC)反而會增大。在水分量與 ESR 的關係中 ESR 無大的

變化，因此若電解液中的水分量為 1 wt%以上且 10 wt%以下的範圍，則可兼顧低漏電流及低 ESR。

**【0047】**關於溶質的種類並無特別限定。作為有機酸，可列舉：草酸、琥珀酸、戊二酸、庚二酸、辛二酸、癸二酸、鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、馬來酸、己二酸、苯甲酸、甲苯酸 (toluic acid)、庚酸 (enanthic acid)、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、十三烷二酸等羧酸、酚類、磺酸。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、硼合二甘醇酸等。

**【0048】**作為該些有機酸的鹽、無機酸的鹽以及有機酸與無機酸的複合化合物中的至少一種的鹽，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。作為四級化脘鹽的四級化脘，可列舉：乙基二甲基咪唑鎘、四甲基咪唑鎘等。作為胺鹽的胺，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、三丙胺、三丁胺、乙基二甲胺、乙基二異丙胺等。

**【0049】**另外，作為溶媒中的質子性的有機極性溶媒，可列舉：一元醇類、多元醇類及含氧醇化合物類等。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。作為多元醇類及含氧醇化合物類，可列舉：乙二醇、丙二醇、甘油、聚甘油、二乙二醇、二丙二醇、甲基溶纖劑、乙基溶纖劑、甲氧基丙二醇、二甲氧基丙醇等。

【0050】作為非質子性的有機極性溶媒，可列舉礬系、醯胺系、內酯類、環狀醯胺系、腈系、亞礬系等為代表。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-二乙基乙醯胺等。作為內酯類、環狀醯胺系，可列舉： $\gamma$ -丁內酯、 $\gamma$ -戊內酯、 $\delta$ -戊內酯、N-甲基-2-吡咯啉酮、碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯、碳酸仲丁酯、碳酸仲異丁酯等。作為腈系，可列舉：乙腈、3-甲氧基丙腈、戊二腈等。作為亞礬系，可列舉：二甲基亞礬等。

【0051】進而，亦可在電解液中包含作為耐壓提高劑的高分子溶媒。所述高分子溶媒可列舉加成了環氧烷的多元醇或其衍生物。可藉由所述耐壓提高劑來提高固體電解電容器的耐電壓。所述耐壓提高劑較佳為以佔電解液的溶媒中的 15 wt% 以上的方式添加，尤其是提高固體電解電容器的耐電壓。

【0052】作為加成了環氧烷的多元醇或其衍生物，可列舉：聚乙二醇、聚乙二醇甘油醚、聚乙二醇二甘油醚 (polyethylene glycol glycerol ether)、聚乙二醇三甘油醚、聚丙二醇、聚丙二醇甘油醚、聚丙二醇二甘油醚、聚丙二醇三甘油醚、聚氧乙烯甘油、聚氧丙烯

甘油、包含環氧乙烷與環氧丙烷的甘醇、包含環氧乙烷與環氧丙烷的甘油。其中，特佳為加成了分子量為 600 以上的環氧烷的多元醇，尤其是提高固體電解電容器的耐電壓。

【0053】亦可在電解液中添加其他添加劑。作為添加劑，可列舉：硼酸與多醣類（甘露糖醇、山梨糖醇等）的錯化合物、硼酸與多元醇的錯化合物、硼酸酯、硝基化合物、磷酸酯、矽酸膠等。該些可單獨使用，亦可將兩種以上組合來使用。硝基化合物抑制固體電解電容器內的氫氣的產生量。作為硝基化合物，可列舉：鄰硝基苯甲酸、間硝基苯甲酸、對硝基苯甲酸、鄰硝基苯酚、間硝基苯酚、對硝基苯酚、對硝基苄醇等。

【0054】將電容器元件浸漬於電解液中，使電解液浸漬於電容器元件內的空隙中。為了使電解液含浸於更細小的空隙內，可視需要進行減壓處理或加壓處理。電解液的含浸步驟可重複多次。例如，亦可在對電容器元件的內部進行減壓、對電解液進行加壓的同時，向電容器元件的內部注入電解液。

【0055】（固體電解質）

就對電介質皮膜的密接性的觀點而言，電解質層中所含有的固體電解質較佳為導電性高分子。導電性高分子是由分子內的摻雜劑分子摻雜的自摻雜型或由外部摻雜劑分子摻雜的外部摻雜型的共軛系高分子。共軛系高分子是藉由對具有  $\pi$  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，導電性高分子顯現出高的導電性。即，

藉由在共軛系高分子中添加少量的容易接受電子的受體、或容易賦予電子的施體等摻雜劑來顯現出導電性。

【0056】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、聚苯胺等。該些共軛系高分子可單獨使用，亦可將兩種以上組合，進而亦可為兩種以上單體的共聚物。

【0057】在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，較佳為選自在 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。

【0058】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，亦可為在 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。

【0059】摻雜劑可無特別限定地使用公知者。摻雜劑可單獨使用，亦可將兩種以上組合使用。另外，亦可使用高分子或單量體。例如，作為摻雜劑，可列舉：聚陰離子、硼酸、硝酸、磷酸等無機酸；乙酸、草酸、檸檬酸、酒石酸、方酸 (squaric acid)、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、磺醯基醯亞胺酸、十二烷基苯磺酸、丙基萘磺酸、丁基萘磺酸等有機酸。

**【0060】**聚陰離子例如是經取代或未經取代的聚伸烷基、經取代或未經取代的聚伸烯基、經取代或未經取代的聚醯亞胺、經取代或未經取代的聚醯胺、經取代或未經取代的聚酯，可列舉僅包含具有陰離子基的構成單元的聚合物、包含具有陰離子基的構成單元及不具有陰離子基的構成單元的聚合物。具體而言，作為聚陰離子，可列舉：聚乙烯磺酸、聚苯乙烯磺酸、聚烯丙基磺酸、聚丙烯酸磺酸、聚甲基丙烯酸磺酸、聚(2-丙烯醯胺-2-甲基丙磺酸)、聚異戊二烯磺酸、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚馬來酸等。

**【0061】**使電解質層中含有導電性高分子的方法並無特別限定。例如，只要藉由使導電性高分子液含浸於電容器元件中，來填充於電解質層中即可。亦可在陽極體與陰極體之間塗佈或噴出導電性高分子液。藉由使導電性高分子液附著於陽極體與陰極體之間，導電性高分子液附著於陽極體的電介質皮膜、陰極體、隔板或該些的多個上。亦可在組裝電容器元件之前，使導電性高分子液各別地附著於陽極體的電介質皮膜、陰極體、隔板或者該些的多個。

**【0062】**導電性高分子液是分散或溶解有導電性高分子的粒子或粉末的液體。為了促進導電性高分子液的向電容器元件的含浸，可視需要實施減壓處理或加壓處理。導電性高分子液的含浸步驟可

重複多次。在使導電性高分子液含浸於電容器元件中後，藉由乾燥步驟除去分散媒或溶媒的一部分。

**【0063】**導電性高分子液的溶媒或分散媒只要是分散或溶解有導電性高分子的粒子或粉末的物質即可，是水、有機溶媒或該些的混合液。作為有機溶媒，可較佳地例示極性溶媒、醇類、酯類、烴類、碳酸酯化合物、醚化合物、鏈狀醚類、雜環化合物、腈化合物、矽系等。

**【0064】**作為極性溶媒，可列舉：N-甲基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、二甲基亞砷等。作為醇類，可列舉：甲醇、乙醇、丙醇、丁醇等。作為酯類，可列舉：乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯等。作為烴類，可列舉：己烷、庚烷、苯、甲苯、二甲苯等。作為碳酸酯化合物，可列舉碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯等。作為醚化合物，可列舉二噁烷、二乙醚等。作為鏈狀醚類，可列舉：乙二醇二烷基醚、丙二醇二烷基醚、聚乙二醇二烷基醚、聚丙二醇二烷基醚等。作為雜環化合物，可列舉 3-甲基-2-噁唑啉酮等。作為腈化合物，可列舉：乙腈、戊二腈、甲氧基乙腈、丙腈、苯甲腈等。作為矽系，可列舉：二甲基矽、乙基甲基矽、二乙基矽、環丁矽、3-甲基環丁矽、2,4-二甲基環丁矽等。

**【0065】**其中，作為溶媒，較佳為具有羥基且沸點為 150°C以上的高沸點溶媒。所述高沸點溶媒提高電介質皮膜的化學轉化性，且提高固體電解電容器的耐電壓。作為高沸點溶媒，例如可列舉：乙二醇、丙二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚氧乙二醇、甘油、聚甘油等

多元醇，或者該些的兩種以上的組合。高沸點溶媒可根據沸點的高低殘留於電解質層中，獲得 ESR 降低或耐電壓提高效果。

**【0066】** 導電性高分子液可調整 pH。作為 pH 調整劑，例如可列舉：氨水、氫氧化鈉、一級胺、二級胺、三級胺等。另外，亦可在導電性高分子液中添加有機黏合劑、界面活性劑、分散劑、消泡劑、偶合劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑等常用添加劑。藉由在導電性高分子液中添加添加劑，或者增加將導電性高分子液含浸至電容器元件中的次數，亦能夠使 ESR 大幅降低。

**【0067】**（隔板）

隔板可列舉牛皮紙、馬尼拉麻（Manila hemp）、西班牙草（esparto）、麻（hemp）、嫫縈等纖維素及該些的混合紙、聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚萘二甲酸乙二酯、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、聚乙烯基醇樹脂等，該些樹脂可單獨使用或者混合使用。

[實施例]

**【0068】** 以下，進一步詳細說明實施例的固體電解電容器。再者，本發明並不限定於以下說明的實施例。

**【0069】**（實施例 1-實施例 5）

製作實施例 1 至實施例 5 以及比較例 1 至比較例 3 的固體電

解電容器。首先，使用鋁箔來製作陽極體及陰極體。陽極體藉由蝕刻處理而形成有包含隧道狀的蝕刻坑的擴面層。接著，藉由對陽極體進行化學轉化處理而形成有電介質皮膜。在化學轉化處理時，陽極體浸漬於硼酸銨水溶液中，進行電壓施加以使陽極體的耐電壓成為 650 V。

**【0070】**陰極體是未實施擴面化及化學轉化處理的平面的鋁箔。在陽極體與陰極體上連接導線，隔著纖維素系的隔板使陽極體與陰極體相向地捲繞。捲繞體浸漬於硼酸銨水溶液中，在流通 10 mA 的恆電流的同時，施加電壓直至電壓達到 550 V，從而實施了修復化學轉化。其後，利用純水進行清洗，並在 105°C 下進行乾燥。

**【0071】**將所述捲繞體浸漬於導電性高分子液中，使固體電解質附著於陽極體的電介質皮膜、陰極體及隔板上。將捲繞體浸漬於導電性高分子液後，使捲繞體在 110°C 下乾燥 1 小時。

**【0072】**在導電性高分子液中，分散有由聚苯乙烯磺酸摻雜的聚(3,4-伸乙基二氧噻吩)的粒子作為導電性高分子。分散媒是 50 wt% 的水與 50 wt% 的乙二醇的混合液，且製備了導電性高分子的濃度為 1 wt% 的導電性高分子液。在導電性高分子液中，添加了相對於導電性高分子液總量而為 2 wt% 的山梨糖醇。導電性高分子藉由超音波均質器而分散。

**【0073】**進而，使電解液含浸於形成有導電性高分子的電解質層的捲繞體中。電解液的溶媒由佔溶媒總量中的 60 wt% 的乙二醇與佔溶媒總量中的 40 wt% 的聚乙二醇組成。聚乙二醇的分子量為 1000。

電解液的溶質設為壬二酸銨。

【0074】電解液中的水分設為固體電解電容器中所含的電解液中的 5 wt%。電解液中的水分是藉由控制向電解液中的水分的添加及固體電解電容器的製造過程中混入的水分來調整。另外，水分量是藉由離心分離自所製作的固體電解電容器中提取電解液來進行測定。

【0075】實施例 1 至實施例 5 以及比較例 1 至比較例 3 如下表 1 所示，電解液的溶質的濃度 (mol/kg) 不同。在下表 1 中，將電解液中的水分表述為製品中電解液水分率。

(表 1)

	比較例 1	比較例 2	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	比較例 3
溶質濃度 [mol/kg]	0.04	0.06	0.08	0.16	0.24	0.28	0.34	0.48
製品中電解液水分率 [%]	5							

【0076】在利用固體電解質與電解液形成電解質層後，在收容有電容器元件的有底筒狀的外裝殼體的開口端部裝設有封口橡膠，並藉由鉚接加工進行密封。各固體電解電容器藉由電壓施加而進行老化處理。關於各固體電解電容器，包含外裝殼體與封口橡膠的製品的大小為直徑 10 mm 且高度 12.5 mm，額定靜電電容為 5.6  $\mu\text{F}$ 。

【0077】(溶質濃度試驗)

對實施例 1 至實施例 5 以及比較例 1 至比較例 3 的固體電解電容器的漏電流(LC)與初始的 ESR 和電解液的電阻率進行測定。漏電流設為在 105°C 的溫度環境下，自施加 475 V 起經過 20 分鐘後的示波器的值。關於 ESR 的測定條件，周圍溫度為 20°C，使用

電感-電容-電阻 ( Inductance Capacitance Resistance , LCR ) 儀 ( 安捷倫科技 ( Agilent Technologies ) 公司製造 , E4980A ) , 將交流電流電平設為 1.0 Vrms , 將測定頻率設為 100 kHz 。 電阻率是利用電導率計 ( 東亞電波 ( TOADDK ) 股份有限公司製造 , CM-42X ) 在 30°C 的溫度下測定而得。

【0078】將實施例 1 至實施例 5 以及比較例 1 至實施例 3 的固體電解電容器的漏電流 ( LC ) 與初始的 ESR 和電阻率的測定結果示於下表 2 。 另外 , 基於下表 2 , 製成了表示溶質濃度與 ESR 的關係的圖表以及表示溶質濃度與漏電流 ( LC ) 的關係的圖表。圖 1 的上圖是表示溶質濃度與 ESR 的關係的圖表 , 圖 1 的下圖是表示溶質濃度與漏電流 ( LC ) 的關係的圖表。

【0079】 ( 表 2 )

	比較例 1	比較例 2	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	比較例 3
溶質濃度 [mol/kg]	0.04	0.06	0.08	0.16	0.24	0.28	0.34	0.48
製品中電解液水分率 [%]	5							
LC [mA]	0.143	0.101	0.082	0.073	0.072	0.071	0.068	0.063
ESR ( 100 kHz ) [Ω]	0.1889	0.1821	0.1802	0.176	0.2302	0.4201	0.6989	1.653
電解液電阻率 [Ω·cm]	8470	6120	4520	3120	2420	2150	1850	1480

【0080】如表 2 及圖 1 所示 , 可確認到實施例 1 至實施例 5 藉由電解液中的溶質的濃度為 0.08 mol/kg 以上且 0.34 mol/kg 以下 , 從而兼顧低漏電流 ( LC ) 及低 ESR 。 關於電解液的電阻率 , 溶質濃度最高的比較例 3 最低 , 但 ESR 最高。可確認到實施例 1 與實施例 3 的電解液的電阻率之差接近兩倍 , 但兩者均為低 ESR 。

【0081】 ( 實施例 6-實施例 8 )

製作實施例 6 至實施例 8 以及比較例 4 至比較例 6 的固體電解電容器。關於實施例 6 至實施例 8 以及比較例 4 至比較例 6，除了固體電解電容器中所含浸的電解液中的水分率以外，利用與實施例 2 的固體電解電容器的電解液相同的組成、相同的結構、相同的製造方法及製造條件來製作。藉由控制向電解液中的水分的添加及固體電解電容器的製造過程中混入的水分，調整了製品中電解液水分率。

【0082】實施例 6 至實施例 8 及比較例 4 至比較例 6 的水分率如下表 3 般。

(表 3)

	比較例 4	實施例 6	實施例 7	實施例 2	實施例 8	比較例 5	比較例 6
陽極體化學轉化電壓 [V]	650						
溶質濃度 [mol/kg]	0.16						
製品中電解液水分率 [%]	0.2	1	3	5	10	15	20

【0083】（水分率試驗）

對實施例 6 至實施例 8 以及比較例 4 至比較例 6 的固體電解電容器的漏電流(LC)與初始的 ESR 和電解液的電阻率進行測定。漏電流及 ESR 的測定條件與實施例 1 至實施例 5 以及比較例 1 至比較例 3 相同。

【0084】將實施例 2 及實施例 6 至實施例 8 以及比較例 4 至比較例 6 的固體電解電容器的漏電流(LC)與初始的 ESR 和電阻率的測定結果示於下表 4。另外，基於下表 4，如圖 2 所示般製成了表示水分率與漏電流(LC)的關係的圖表。

【0085】（表 4）

	比較例 4	實施例 6	實施例 7	實施例 2	實施例 8	比較例 5	比較例 6
陽極體化學轉化電壓 [V]	650						
溶質濃度 [mol/kg]	0.16						
製品中電解液水分率 [%]	0.2	1	3	5	10	15	20
LC [mA]	0.189	0.087	0.080	0.073	0.074	0.103	0.111
ESR (100 kHz) [Ω]	0.1921	0.178	0.177	0.176	0.151	0.157	0.157

【0086】如表 4 及圖 2 所示，在水分率低的情況與高的情況下，漏電流（LC）變高。但是，可確認到當電解液中的水分率為 1 wt% 以上且 10 wt% 以下時，成為低漏電流（LC）。

## 【0087】（實施例 9-實施例 11）

製作實施例 9 至實施例 11、比較例 7 至比較例 9、以及參考例 1 至參考例 5 的固體電解電容器。實施例 9 至實施例 11、比較例 7 至比較例 9 雖然全部為相同的溶質濃度，但水分率不同。實施例 9 至實施例 11、比較例 7 至比較例 9 與實施例 2 及實施例 6 至實施例 8 以及比較例 4 至比較例 6 相比，陽極箔的化學轉化電壓不同。除此以外，實施例 9 至實施例 11、比較例 7 至比較例 9 以與實施例 2 及實施例 6 至實施例 8 以及比較例 4 至比較例 6 的固體電解電容器的電解液相同的組成、相同的結構、相同的製造方法及製造條件來製作。

【0088】關於實施例 9 至實施例 11 以及比較例 7 至比較例 9 的陽極體，在化學轉化處理時浸漬於硼酸銨水溶液中並被施加電壓。向陽極體施加電壓，直至最終施加電壓達到 360 V。

【0089】另外，參考例 1 至參考例 5 雖然全部為相同的溶質濃度，

但水分率不同。關於參考例 1 至參考例 5 的陽極體，在化學轉化處理時浸漬於硼酸銨水溶液中並被施加電壓。向陽極體施加電壓，直至最終施加電壓達到 160 V。除此以外，參考例 1 至參考例 5 以及實施例 2 及實施例 6 至實施例 8 以及比較例 4 至比較例 6 的固體電解電容器的電解液相同的組成、相同的結構、相同的製造方法及相同的製造條件來製作。

【0090】然後，對實施例 9 至實施例 11、比較例 7 至比較例 9 以及參考例 1 至參考例 5 的固體電解電容器的漏電流（LC）與初始的 ESR 和電解液的電阻率進行測定。漏電流及 ESR 的測定條件與實施例 1 至實施例 5 以及比較例 1 至比較例 3 相同。

【0091】將實施例 9 至實施例 11、比較例 7 至比較例 9 以及參考例 1 至參考例 5 的固體電解電容器的漏電流（LC）與初始的 ESR 和電阻率的測定結果示於下表 5 及下表 6。

【0092】（表 5）

	比較例 7	實施例 9	實施例 10	實施例 11	比較例 8	比較例 9
陽極體化學轉化電壓 [V]	360					
溶質濃度 [mol/kg]	0.16					
製品中電解液水分率 [%]	0.2	1	5	10	15	20
LC [mA]	0.135	0.062	0.052	0.053	0.102	0.112
ESR (100 kHz) [Ω]	0.136	0.126	0.125	0.107	0.112	0.112

【0093】（表 6）

	參考例 1	參考例 2	參考例 3	參考例 4	參考例 5
陽極體化學轉化電壓 [V]	160				
溶質濃度 [mol/kg]	0.16				
製品中電解液水分率 [%]	0.2	2	5	10	20
LC [mA]	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
ESR (100 kHz) [Ω]	0.026	0.025	0.025	0.025	0.025

【0094】如表 5 所示，具有耐電壓為 360 V 的電介質皮膜的混合型的固體電解電容器與表 4 所示的耐電壓為 650 V 的情況相同，在水分率低的情況與高的情況下，漏電流（LC）變高。但是，可確認到當電解液中的水分率為 1 wt% 以上且 10 wt% 以下時，會成為低漏電流（LC）。

【0095】另一方面，如表 6 所示，在具有耐電壓低於 300 V 的 160 V 的電介質皮膜的混合型的固體電解電容器的情況下，即便水分率發生變化，漏電流（LC）與 ESR 亦無變化。

【0096】藉由以上所述，在具有耐電壓為 300 V 以上的電介質皮膜的混合型的固體電解電容器的情況下，藉由電解液包含 0.08 mol/kg 以上且 0.34 mol/kg 以下的溶質與相對於所述電解液總量而為 1 wt% 以上且 10 wt% 以下的水分，從而兼顧低漏電流（LC）與低 ESR。

【0097】（實施例 12-實施例 17）

接著，製作實施例 12 至實施例 17 的固體電解電容器。在實施例 12 至實施例 17 的固體電解電容器中，電解液中的溶媒由作為耐壓提高劑的分子量 1000 的聚乙二醇與乙二醇組成。除此以外，

實施例 12 至實施例 17 以與實施例 2 的固體電解電容器的電解液相同的組成、相同的結構、相同的製造方法及相同的製造條件來製作。

【0098】對所述實施例 12 至實施例 17 以及實施例 2 的固體電解電容器的耐電壓進行測定。耐電壓的測定方法如下般。即，在 105°C 下向固體電解電容器施加電壓。開始電壓為 200 V，使施加電壓每 10 秒升壓 1 V。然後，將固體電解電容器中流動的電流達到 1 mA 時的電壓設為耐電壓。

【0099】（耐電壓測定試驗）

在實施例 12 至實施例 17 以及實施例 2 的固體電解電容器的電解液溶媒中聚乙二醇所佔的比例、及耐電壓的測定結果如下表 7 般。另外，基於下表 7，將耐壓提高劑與耐電壓的關係示於圖 3。

（表 7）

	實施例 12	實施例 13	實施例 14	實施例 15	實施例 16	實施例 2	實施例 17
耐壓提高劑的成分量 [wt%]	0	10	15	20	30	40	60
溶質濃度 [mol/kg]	0.16						
製品中電解液水分率 [%]	5						
耐電壓 [V]	411	413	437	466	512	560	570

【0100】如表 7 及圖 3 所示，可確認到當在電解電容器中添加高分子的耐壓提高劑時，固體電解電容器的耐電壓提高。尤其是當以佔電解液的溶媒中的 15 wt% 以上的方式添加耐壓提高劑時，耐電壓提高效果會變高。

【0101】（實施例 18-實施例 21）

接著，製作實施例 18 至實施例 21 的固體電解電容器。實施例 18 至實施例 21 與實施例 2 相比，電解液中所含的耐壓提高劑的種類不同。除此以外，實施例 18 至實施例 21 以與實施例 2 的固體電解電容器的電解液相同的組成、相同的結構、相同的製造方法及製造條件來製作。

【0102】實施例 18 至實施例 20 的電解液中的溶媒為作為耐壓提高劑的聚乙二醇，但與實施例 2 相比，聚乙二醇的分子量不同。另外，關於實施例 21 的電解液中的溶媒，添加有作為耐壓提高劑的環氧烷加成甘油衍生物。環氧烷加成甘油衍生物的分子量為 3000。

【0103】對所述實施例 18 至實施例 21 以及實施例 2 的固體電解電容器的耐電壓進行測定。耐電壓的測定方法如下般。即，在 105°C 下向固體電解電容器施加電壓。開始電壓為 200 V，使施加電壓每 10 秒升壓 1 V。然後，將固體電解電容器中流動的電流達到 1 mA 時的電壓設為耐電壓。

【0104】（耐電壓測定試驗）

在實施例 18 至實施例 21 以及實施例 2 的固體電解電容器的電解液溶媒中耐壓提高劑所佔的種類及耐電壓的測定結果如下表 8 般。

(表 8)

	實施例 18	實施例 19	實施例 20	實施例 2	實施例 21
耐壓提高劑	聚乙二醇				環氧烷加成甘油衍生物
分子量	200	300	600	1000	3000
耐壓提高劑的成分量 [wt%]	40				
溶質濃度 [mol/kg]	0.16				
製品中電解液水分率 [%]	5				
耐電壓 [V]	452	455	521	570	570

【0105】如表 8 所示，確認到當作為耐壓提高劑的高分子為分子量為 600 以上的環氧烷加成多元醇或其衍生物時，尤其是耐電壓提高效果會變高。

【0106】（實施例 22-實施例 25）

接著，製作實施例 22 至實施例 25 的固體電解電容器。實施例 22 至實施例 25 與實施例 2 相同，形成固體電解質時的導電性高分子液的溶媒由乙二醇與水組成。但是，實施例 22 至實施例 25 與實施例 2 相比，乙二醇的量不同。除此以外，實施例 22 至實施例 25 以與實施例 2 的固體電解電容器的電解液相同的組成、相同的結構、相同的製造方法及製造條件來製作。

【0107】對所述實施例 22 至實施例 25 以及實施例 2 的固體電解電容器的耐電壓進行測定。耐電壓的測定方法如下般。即，在 105°C 下向固體電解電容器施加電壓。開始電壓為 200 V，使施加電壓每 10 秒升壓 1 V。然後，將固體電解電容器中流動的電流達到 1 mA 時的電壓設為耐電壓。

【0108】（耐電壓測定試驗）

在實施例 22 至實施例 25 以及實施例 2 的導電性高分子液的

溶媒中乙二醇所佔的比例及耐電壓的測定結果如下表 9 般。

(表 9)

	實施例 22	實施例 23	實施例 24	實施例 2	實施例 25
導電性高分子液中的乙二醇的量 [wt%]	0	15	30	50	70
溶質濃度 [mol/kg]	0.16				
製品中電解液水分率 [%]	5				
耐電壓 [V]	478	502	532	570	570

【0109】如表 9 所示，確認到當導電性高分子液中包含乙二醇時，固體電解電容器的耐電壓提高。具有羥基且沸點為 150°C 以上的化合物容易殘留於電解質層中，尤其是乙二醇有助於提高固體電解電容器的耐電壓。

【0110】（實施例 26-實施例 28）

接著，製作實施例 26 至實施例 28 的固體電解電容器。關於實施例 26 至實施例 28，形成固體電解質時的導電性高分子液的溶媒與實施例 2 不同。實施例 2 中，導電性高分子液的溶媒由水與乙二醇組成，相對於此，實施例 26 由二乙二醇與水組成，實施例 27 由甘油與水組成，實施例 28 由環丁砜與水組成。不過，二乙二醇及甘油與乙二醇同樣地，為具有羥基且沸點為 150°C 以上的化合物。環丁砜是不具有羥基且沸點為 150°C 以上的化合物。

【0111】二乙二醇、甘油或環丁砜與水的組成比和實施例 2 的乙二醇與水的組成比相同。除此以外，實施例 26 至實施例 28 以與實施例 2 的固體電解電容器的電解液相同的組成、相同的結構、相同的製造方法及製造條件來製作。

【0112】對所述實施例 26 至實施例 28 以及實施例 2 的固體電解電容器的耐電壓進行測定。耐電壓的測定方法如下般。即，在 105°C 下向固體電解電容器施加電壓。開始電壓為 200 V，使施加電壓每 10 秒升壓 1 V。然後，將固體電解電容器中流動的電流達到 1 mA 時的電壓設為耐電壓。

【0113】（耐電壓測定試驗）

在實施例 26 至實施例 28 以及實施例 2 的導電性高分子液的溶媒中乙二醇所佔的比例及耐電壓的測定結果如下表 10 般。

（表 10）

	實施例 2	實施例 26	實施例 27	實施例 28
沸點為 150°C 以上的化合物	乙二醇	二乙二醇	甘油	環丁砜
耐電壓 [V]	570	524	547	480

【0114】如表 10 所示，確認到當導電性高分子液中包含二乙二醇或甘油時，與包含乙二醇的情況同樣地，固體電解電容器的耐電壓提高。當將表 9 及表 10 加以綜合時，可確認到具有羥基且沸點為 150°C 以上的化合物容易殘留於電解質層中，有助於提高固體電解電容器的耐電壓。

【0115】（實施例 29-實施例 33）

製作實施例 29 至實施例 33 的固體電解電容器。實施例 2、實施例 29 至實施例 33 的固體電解電容器包括具有假勃姆石層的陽極體。即，在實施例 2、實施例 29 至實施例 33 中，在藉由蝕刻處理形成包含隧道狀的蝕刻坑的擴面層後，轉移至化學轉化前處理步驟。

【0116】在化學轉化前處理步驟中，在煮沸的純水中浸漬鋁箔，而在鋁箔的表面形成假勃姆石層。利用假勃姆石的量與在煮沸的純水中的浸漬時間的平方根成比例地增加的傾向，調整鋁箔在煮沸的純水中的浸漬時間，藉此調整假勃姆石的量。接著，轉移至與實施例 2 相同的化學轉化處理，殘留假勃姆石層的最表層，使其變質為電介質皮膜。

【0117】（耐電壓及 ESR 試驗）

實施例 2、實施例 29 至實施例 33 中，假勃姆石的量不同。對假勃姆石的量不同的實施例 2、實施例 29 至實施例 33 的固體電解電容器的 ESR 與耐電壓進行測定。關於初始的 ESR 的測定條件，周圍溫度為 20°C，使用 LCR 儀（安捷倫科技（Agilent Technologies）公司製造，E4980A），將交流電流電平設為 1.0 Vrms，將測定頻率設為 100 kHz。在耐電壓的測定中，在 105°C 下向固體電解電容器施加電壓。開始電壓為 200 V，將施加電壓每 10 秒升壓 1 V。然後，將固體電解電容器中流動的電流達到 1 mA 時的電壓設為耐電壓。

【0118】實施例 2、實施例 29 至實施例 33 的固體電解電容器的初始的 ESR 與耐電壓的測定結果示於下表 11。

（表 11）

	實施例 29	實施例 30	實施例 31	實施例 2	實施例 32	實施例 33
假勃姆石的量 [mg/cm <sup>2</sup> ]	0.1	0.4	1.16	1.45	1.73	1.97
ESR (100 kHz) [Ω]	0.177	0.184	0.173	0.176	0.226	0.526
耐電壓 [V]	406	512	526	560	554	570

【0119】如表 11 所示，在實施例 2、實施例 29 至實施例 33 的固體電解電容器中，假勃姆石層的量調整為  $0.1 \text{ mg/cm}^2$  以上且  $1.97 \text{ mg/cm}^2$  以下。其結果，實施例 2、實施例 26 至實施例 30 的固體電解電容器的耐電壓高且 ESR 低。尤其是在假勃姆石層的量為  $1.73 \text{ mg/cm}^2$  以下的實施例 2、實施例 29 至實施例 32 中，與實施例 33 相比 ESR 至少為一半以下，且 ESR 尤其低。

【符號說明】

【0120】

無