(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 116325044 A
(43)申请公布日 2023.06.23

(21)申请号 202180070976.4

(22)申请日 2021.10.21

(30)优先权数据
2020-177935 2020.10.23 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.04.17

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/038852 2021.10.21

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/085747 JA 2022.04.28

(71)申请人 松下知识产权经营株式会社
地址 日本大阪府

(72)发明人 吉井孝拓 廣田兄 小泽博美

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021
专利代理师 张毅群

(51)Int.Cl.
H01G 9/028(2006.01)

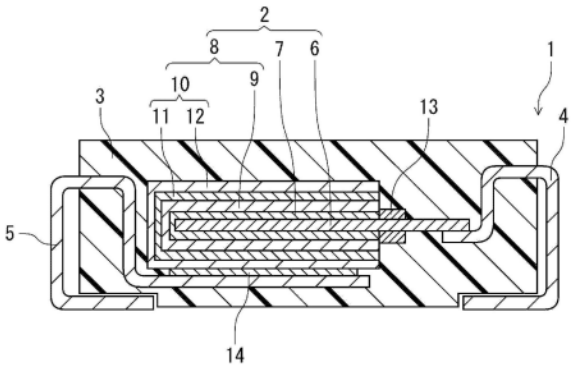
权利要求书1页 说明书11页 附图1页

(54)发明名称

固体电解电容器元件和固体电解电容器

(57)摘要

具备阳极体、形成于上述阳极体的表面的电介质层、以及覆盖上述电介质层的至少一部分的阴极部。上述阴极部具备覆盖上述电介质层的至少一部分并且包含共轭系高分子的固体电解质层。通过使用如下的固体电解电容器元件，从而提供耐热性优异的固体电解电容器，该固体电解电容器元件中，在上述固体电解质层的拉曼光谱中，在用洛伦兹函数对归属于来自上述共轭系高分子的CC伸缩振动的第1峰进行拟合时，上述第1峰的半峰全宽为35cm^{-1}以上且80cm^{-1}以下。



CN 116325044 A

1.一种固体电解电容器元件,其具备阳极体、形成于所述阳极体的表面的电介质层、以及覆盖所述电介质层的至少一部分的阴极部,

所述阴极部具备覆盖所述电介质层的至少一部分并且包含共轭系高分子的固体电解质层,

在所述固体电解质层的拉曼光谱中,在用洛伦兹函数对归属于来自所述共轭系高分子的CC伸缩振动的第1峰进行拟合时,所述第1峰的半峰全宽为35cm-1以上且80cm-1以下。

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1峰的位置从基准位置向低波数侧偏移0.2%以上且1%以下,

所述基准位置是在通过2极式的电解聚合而形成的包含所述共轭系高分子的固体电解质层的拉曼光谱中,用洛伦兹函数对归属于来自所述共轭系高分子的CC伸缩振动的第2峰进行拟合时的所述第2峰的位置。

3.一种固体电解电容器元件,其具备阳极体、形成于所述阳极体的表面的电介质层、以及覆盖所述电介质层的至少一部分的阴极部,

所述阴极部具备覆盖所述电介质层的至少一部分并且包含共轭系高分子的固体电解质层,

在所述固体电解质层的拉曼光谱中,在用洛伦兹函数对归属于来自所述共轭系高分子的CC伸缩振动的第1峰进行拟合时,所述第1峰的位置从基准位置向低波数侧偏移0.2%以上且1%以下,

所述基准位置是在通过2极式的电解聚合而形成的包含所述共轭系高分子的固体电解质层的拉曼光谱中,用洛伦兹函数对归属于来自所述共轭系高分子的CC伸缩振动的第2峰进行拟合时的所述第2峰的位置。

4.根据权利要求2或3所述的固体电解电容器元件,其中,所述共轭系高分子至少包含与吡咯对应的单体单元,

所述基准位置为1582cm^{-1}。

5.根据权利要求2或3所述的固体电解电容器元件,其中,所述共轭系高分子至少包含与3,4-亚乙基二氧噻吩对应的单体单元,

所述基准位置为1438cm^{-1}。

6.根据权利要求1所述的固体电解电容器元件,其中,所述共轭系高分子至少包含与吡咯对应的单体单元,

所述第1峰的位置为1566cm^{-1}以上且1578cm^{-1}以下。

7.根据权利要求1所述的固体电解电容器元件,其中,所述共轭系高分子至少包含与3,4-亚乙基二氧噻吩对应的单体单元,

所述第1峰的位置为1423cm^{-1}以上且1435cm^{-1}以下。

8.根据权利要求5或7所述的固体电解电容器元件,其中,所述固体电解质层还包含聚合物阴离子。

9.一种固体电解电容器,其至少具备1个权利要求1～8中任一项所述的固体电解电容器元件。

固体电解电容器元件和固体电解电容器

技术领域

[0001] 本公开涉及固体电解电容器元件和固体电解电容器。

背景技术

[0002] 固体电解电容器具备固体电解电容器元件、对固体电解电容器元件进行密封的树脂外装体或壳体、以及与固体电解电容器元件电连接的外部电极。固体电解电容器元件具备阳极体、形成于阳极体的表面的电介质层、以及覆盖电介质层的至少一部分的阴极部。阴极部具备覆盖电介质层的至少一部分的包含导电性高分子成分的固体电解质层。

[0003] 专利文献1提出了一种导电性高分子，其在由至少包含阀金属的阳极、形成于该阀金属上的电介质被膜、以及形成于该电介质被膜上的包含导电性高分子的固体电解质层构成的固体电解电容器中，与固体电解电容离子性高分子复合体化，所述固体电解电容离子性高分子是将导电性高分子制成与离子性高分子的复合体而成的。在专利文献1中记载了导电性高分子是通过化学聚合或电解聚合而形成的。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1：日本特开2005-21410号公报

发明内容

[0007] 本公开的第1方面的固体电解电容器元件具备阳极体、形成于上述阳极体的表面的电介质层、以及覆盖上述电介质层的至少一部分的阴极部，上述阴极部具备覆盖上述电介质层的至少一部分并且包含共轭系高分子的固体电解质层，在上述固体电解质层的拉曼光谱中，在用洛伦兹函数对归属于来自上述共轭系高分子的CC伸缩振动的第1峰进行拟合时，上述第1峰的半峰全宽为35cm-1以上且80cm-1以下。

[0008] 本公开的第2方面的固体电解电容器元件具备阳极体、形成于上述阳极体的表面的电介质层、以及覆盖上述电介质层的至少一部分的阴极部，上述阴极部具备覆盖上述电介质层的至少一部分并且包含共轭系高分子的固体电解质层，在上述固体电解质层的拉曼光谱中，在用洛伦兹函数对归属于来自上述共轭系高分子的CC伸缩振动的第1峰进行拟合时，上述第1峰的位置从基准位置向低波数侧偏移0.2％以上且1％以下，上述基准位置是在通过2极式的电解聚合而形成的包含上述共轭系高分子的固体电解质层的拉曼光谱中，用洛伦兹函数对归属于来自上述共轭系高分子的CC伸缩振动的第2峰进行拟合时的上述第2峰的位置。

[0009] 本公开的第3方面的固体电解电容器至少具备1个上述的固体电解电容器元件。

[0010] 根据本公开，能够提供耐热性优异的固体电解电容器元件和固体电解电容器。

附图说明

[0011] 图1是本公开的一个实施方式的固体电解电容器的截面示意图。

具体实施方式

[0012] 在说明实施方式之前，以下简单地表示现有技术中的课题。

[0013] 在固体电解电容器中，如果空气侵入内部，则空气中所含的水分或氧的作用有时导致导电性高分子成分(共轭系高分子、掺杂剂等)发生劣化，固体电解质层的导电性降低。另外，如果固体电解质层中的共轭系高分子的取向低，则在固体电解电容器暴露于高温的情况下，在固体电解质层中产生裂纹，空气容易侵入，因此导电性高分子成分容易发生劣化。导电性高分子成分的劣化在高温环境下特别显著。固体电解电容器根据用途，有时在高温环境下使用。另外，固体电解电容器通常经过暴露于高温的回流焊工序而与基板焊料接合。因此，要求即使在高温环境下导电性高分子成分的劣化也受到抑制的、具有优异的耐热性的固体电解电容器元件和固体电解电容器。

[0014] 鉴于上述情况，在本公开的第1方面的固体电解电容器元件中，在固体电解质层的拉曼光谱中，将用洛伦兹函数对归属于来自共轭系高分子的CC伸缩振动的峰(第1峰)进行拟合时的第1峰的半峰全宽控制在35cm-1以上且80cm-1以下。

[0015] 在本公开的第2方面的固体电解电容器元件中，在固体电解质层的拉曼光谱中，在用洛伦兹函数对第1峰进行了拟合时，第1峰的位置被控制为从基准位置向低波数侧偏移0.2％以上且1％以下的状态。在此，基准位置是在通过2极式的电解聚合而形成的包含共轭系高分子的固体电解质层的拉曼光谱中，用洛伦兹函数对归属于来自共轭系高分子的CC伸缩振动的峰(第2峰)进行拟合时的第2峰的位置。

[0016] 在第1方面中，能够确保固体电解质层中的共轭系高分子的高取向性，可以得到膜质优异的致密且刚直的固体电解质层。因此，能够确保固体电解质层的高导电性。此外，即使在固体电解电容器元件暴露于高温的情况下，也能够降低固体电解质层中的裂纹的产生，抑制固体电解质层的劣化，从而维持高导电性，抑制电容器性能的降低。在第2方面中，在固体电解质层中共轭系高分子成为能量稳定化的状态。因此，能够确保固体电解质层的高导电性。即使在固体电解电容器元件暴露于高温的情况下，氧化反应也难以进行，能够维持高导电性，抑制电容器性能的降低。因此，在第1方面和第2方面各自中，可以得到耐热性优异的固体电解电容器元件和固体电解电容器。另外，通过得到优异的耐热性，能够提高固体电解电容器元件和固体电解电容器的可靠性。

[0017] 在第1方面和第2方面的固体电解电容器元件中，固体电解质层可以通过3极式的电解聚合而形成。以往的通常的电解聚合通过将表面形成有电介质层的阳极体作为阳极、使用该阳极和对电极这2个电极的2极式来进行。与此相对，3极式的电解聚合以在表面形成有电介质层的阳极体作为阳极，使用该阳极、对电极和参比电极这3个电极来进行。在3极式的电解聚合中，通过利用参比电极，能够不受对电极的自然电位的变化影响而精密地控制阳极的电位。因此，在3极式的情况下，与2极式的情况相比，电解聚合反应更精密地受到控制，因此，通过电解聚合而形成的共轭系高分子的取向性提高，结晶性提高，或者共轭系高分子在能量上稳定化。因此，在第1方面中，第1峰的半峰全宽为35cm^{-1}以上且80cm^{-1}以下(条件a)。另外，在第2方面中，第1峰的位置与通过2极式的电解聚合而形成的固体电解质层的第2峰的位置(即，基准位置)相比向低波数侧偏移0.2％以上且1％以下(条件b)。需要说明的是，在2极式和3极式中的任一者的情况下，固体电解质层均可以通过在电介质层的表面将共轭系高分子的前体根据需要在掺杂剂的存在下进行电解聚合而形成。在第2方面中，容

易在共轭系高分子中适度地掺杂掺杂剂，由此共轭系高分子成为还原状态的情况减少，因此也妨碍氧化反应的进行，可以得到高耐热性。

[0018] 固体电解质层的主要成分为共轭系高分子，在固体电解质层的拉曼光谱中，归属于来自共轭系高分子的CC伸缩振动的峰的高度最高，是特征性的。在固体电解质层中，如果共轭系高分子的取向性提高或能量状态发生变化，则CC键的振动状态发生变化，因此归属于CC伸缩振动的峰的半峰全宽和峰的位置中的至少一者发生变化。因此，基于归属于CC伸缩振动的第1峰的半峰全宽和峰位置中的至少一者，能够掌握固体电解质层中的共轭系高分子的取向状态或能量状态。

[0019] 在本说明书中，固体电解质层的拉曼光谱是指对于固体电解电容器元件的规定的位置处的固体电解质层的截面，在下述的条件下测定的光谱。

[0020] 拉曼分光装置：NanoPhoton公司RamanFORCE PAV

[0021] 衍射光栅：600gr/cm

[0022] 测定波数范围：0cm^{-1}以上且2500cm^{-1}以下

[0023] 温度：25℃

[0024] 照射激光波长、激光功率密度和曝光时间根据共轭系高分子的种类来确定。例如，在共轭系高分子为聚吡咯的情况下，照射激光光波长为532nm，激光功率密度为140W/cm^2，曝光时间为75秒。在共轭系高分子为聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)(PEDOT)的情况下，照射激光光波长为785nm，激光功率密度为660W/cm^2，曝光时间为60秒。

[0025] 在拉曼光谱的测定中，可以使用通过如下步骤采集的样品。首先，将固体电解电容器埋入到固化性树脂中而使固化性树脂固化。通过对固化物进行研磨处理或截面抛光加工，从而使与固体电解质层的厚度方向平行且与电容器元件的长度方向垂直的截面露出。在将与电容器元件的长度方向平行的方向上的固体电解质层的长度设为1时，截面设为从固体电解质层的与阳极引出部相反的一侧的端部起0～0.05的位置处的截面。这样，可以得到测定用的样品(样品A)。在样品A的露出的固体电解质层的截面中，对于从固体电解质层的表面到深度100nm为止的部分(表层部分)、以及在固体电解质层的阳极体的表面的孔和凹陷(有时称为凹坑。)内形成的部分的8μm×8μm的区域测定拉曼光谱。归属于CC伸缩振动的峰的半峰全宽和峰位置通过将针对表层部分的8μm×8μm的区域6处和在固体电解质层的凹坑内形成的部分的8μm×8μm的区域12处的测定值进行平均化而求出。

[0026] 阳极体通常具有包含第1端部的阳极引出部和包含第2端部的阴极形成部。将从阳极体的第1端部侧朝向第2端部侧的方向称为阳极体或电容器元件的长度方向。固体电解质层的长度是与电容器元件的长度方向平行的方向上的长度。阳极体的从第1端部侧朝向第2端部侧的方向是指与将第1端部的端面的中心和第2端部的端面的中心连接的直线方向平行的方向。

[0027] 以下，根据需要参照附图更具体地对本公开的固体电解电容器和固体电解电容器元件(以下，有时简称为电容器元件)进行说明。

[0028] [固体电解电容器]

[0029] 固体电解电容器具备1个或2个以上的电容器元件。只要在固体电解电容器中所含的电容器元件的至少1个中具备满足条件a和条件b中的至少一者的固体电解质层即可。优选在固体电解电容器中所含的电容器元件的个数的50％以上(更优选为75％以上)具备满

足条件a和条件b中的至少一者的固体电解质层，进一步优选在全部的电容器元件中具备满足条件a和条件b中的至少一者的固体电解质层。

[0030] (电容器元件)

[0031] (阳极体)

[0032] 阳极体可以包含阀作用金属、包含阀作用金属的合金、以及包含阀作用金属的化合物等。这些材料可以单独使用一种或组合使用两种以上。作为阀作用金属，例如优选使用铝、钽、铌、钛。表面为多孔质的阳极体例如通过利用蚀刻等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等来进行。另外，阳极体也可以是包含阀作用金属的粒子的成形体或其烧结体。需要说明的是，成形体和烧结体分别具有多孔质结构。成形体和烧结体分别可以为片状的形状，也可以为长方体、立方体或与它们类似的形状等。

[0033] 阳极体通常具有阳极引出部和阴极形成部。阴极部通常隔着电介质层而形成于阳极体的阴极形成部。在阳极引出部连接有阳极端子。

[0034] (电介质层)

[0035] 电介质层是以覆盖阳极体的至少一部分的表面的方式形成的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。电介质层以覆盖阳极体的至少一部分的方式形成即可。电介质层通常形成于阳极体的表面。由于电介质层形成于阳极体的多孔质的表面，所以电介质层的表面如上所述具有微细的凹凸形状。

[0036] 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的情况下的电介质层包含Ta_2O_5，使用铝作为阀作用金属的情况下的电介质层包含Al_2O_3。需要说明的是，电介质层不限于此，只要作为电介质发挥功能即可。

[0037] (阴极部)

[0038] 阴极部具备覆盖电介质层的至少一部分的固体电解质层。另外，阴极部可以进一步具备覆盖固体电解质层的至少一部分的阴极引出层。阴极部通常隔着电介质层而形成于阳极体的至少一部分的表面。以下，对固体电解质层和阴极引出层进行说明。

[0039] (固体电解质层)

[0040] 固体电解质层以覆盖电介质层的方式隔着电介质层形成于阳极体的表面。固体电解质层不一定需要覆盖电介质层的整体(表面整体)，只要以覆盖电介质层的至少一部分的方式形成即可。固体电解质层构成固体电解电容器中的阴极部的至少一部分。

[0041] 固体电解质层通常包含导电性高分子成分。导电性高分子成分至少包含共轭系高分子，可以根据需要进一步包含掺杂剂。

[0042] (共轭系高分子)

[0043] 作为共轭系高分子，可以使用电解电容器中使用的公知的共轭系高分子，例如π共轭系高分子等。作为共轭系高分子，例如可举出以聚吡咯、聚噻吩、聚苯胺、聚呋喃、聚乙炔、聚亚苯基、聚亚苯基亚乙烯基、多并苯和聚噻吩亚乙烯基为基本骨架的高分子。上述高分子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、两种以上单体的共聚物和它们的衍生物(具有取代基的取代物等)。

[0044] 共轭系高分子中，优选包含与吡咯化合物对应的单体单元的共轭系高分子、包含

与噻吩化合物对应的单体单元的共轭系高分子等。作为吡咯化合物，可举出具有吡咯环且能够形成对应的单体单元的重复结构的化合物。作为噻吩化合物，可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。这些化合物能够在吡咯环或噻吩环的2位和5位连接而形成单体单元的重复结构，由此，能够形成π电子云扩展至分子整体的聚合物。

[0045] 吡咯化合物例如可以在吡咯环的3位和4位中的至少一者具有取代基。噻吩化合物例如可以在噻吩环的3位和4位中的至少一者具有取代基。3位的取代基与4位的取代基可以连接而形成与吡咯环或噻吩环稠合的环。作为吡咯化合物，例如可举出可以在3位和4位中的至少一者具有取代基的吡咯。作为噻吩化合物，例如可举出可以在3位和4位中的至少一者具有取代基的噻吩、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。

[0046] 作为取代基，优选烷基(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，但并不限定于这些。在吡咯化合物和噻吩化合物分别具有2个以上的取代基时，各个取代基可以相同，也可以不同。

[0047] 其中，如果使用至少包含与吡咯对应的单体单元的共轭系高分子、或至少包含与3,4-亚乙基二氧噻吩化合物(3,4-亚乙基二氧噻吩(EDOT)等)对应的单体单元的共轭系高分子(PEDOT等)，则不仅容易得到高耐热性，而且容易确保固体电解质层的更高导电性，因此优选。至少包含与吡咯对应的单体单元的共轭系高分子可以仅包含与吡咯对应的单体单元，也可以在该单体单元的基础上还包含与吡咯以外的吡咯化合物(具有取代基的吡咯等)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，也可以在该单体单元的基础上还包含与EDOT以外的噻吩化合物对应的单体单元。

[0048] 在包含与吡咯化合物对应的单体单元的共轭系高分子中，从容易确保更高的静电电容的观点出发，与吡咯化合物(或吡咯)对应的单体单元的摩尔比率优选为90摩尔％以上。共轭系高分子中的与吡咯化合物(或吡咯)对应的单体单元的摩尔比率为100摩尔％以下。共轭系高分子可以仅由与吡咯化合物(或吡咯)对应的单体单元的重复结构构成。

[0049] 在包含与噻吩化合物对应的单体单元的共轭系高分子中，从容易确保更高的静电电容的观点出发，与噻吩化合物(或EDOT)对应的单体单元的摩尔比率优选为90摩尔％以上。共轭系高分子中的与噻吩化合物(或EDOT)对应的单体单元的摩尔比率为100摩尔％以下。共轭系高分子可以仅由与噻吩化合物(或EDOT)对应的单体单元的重复结构构成。

[0050] 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。

[0051] 共轭系高分子的重均分子量(Mw)没有特别限定，例如为1,000以上且1,000,000以下。

[0052] 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)进行测定。

[0053] (掺杂剂)

[0054] 作为掺杂剂，例如使用选自阴离子和聚阴离子中的至少一种。

[0055] 作为阴离子，例如可举出硫酸根离子、硝酸根离子、磷酸根离子、硼酸根离子、有机磺酸根离子、羧酸根离子等，没有特别限制。作为生成磺酸根离子的掺杂剂，例如可举出对

甲苯磺酸和萘磺酸等。

[0056] 作为聚阴离子，可举出聚合物阴离子等。固体电解质层例如可以包含共轭系高分子和聚合物阴离子，所述共轭系高分子包含与噻吩化合物对应的单体单元。在固体电解电容器包含聚合物阴离子的情况下，即使在固体电解电容器元件暴露于高温的情况下，也不易引起脱掺杂，因此可以得到更高的耐热性。

[0057] 作为聚合物阴离子，例如可举出具有多个阴离子性基团的聚合物。作为这样的聚合物，可举出包含具有阴离子性基团的单体单元的聚合物。作为阴离子性基团，可举出磺酸基、羧基等。

[0058] 在固体电解质层中，掺杂剂的阴离子性基团可以以游离的形态、阴离子的形态、或盐的形态被包含，也可以以与共轭系高分子键合或发生相互作用的形态被包含。在本说明书中，包括这些所有形态在内，有时简称为“阴离子性基团”、“磺酸基”或“羧基”等。

[0059] 作为具有羧基的聚合物阴离子，例如可举出聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、使用了丙烯酸和甲基丙烯酸中的至少一者的共聚物，但并不限定于这些。

[0060] 作为具有磺酸基的聚合物阴离子的具体例，例如作为高分子型的聚磺酸，可举出聚乙烯基磺酸、聚苯乙烯磺酸(也包括共聚物和具有取代基的取代物等)、聚烯丙基磺酸、聚丙烯基磺酸、聚甲基丙烯基磺酸、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)、苯酚磺酸酚醛树脂，但并不限定于这些。

[0061] 固体电解质层中所含的掺杂剂的量相对于共轭系高分子100质量份例如为10～1000质量份，可以为20～500质量份或50～200质量份。

[0062] (拉曼光谱)

[0063] 在固体电解质层的拉曼光谱中，第1峰的半峰全宽例如为80cm^{-1}以下。由此，可以得到共轭系高分子的高取向性，可以得到膜质优异的固体电解质层，因此能够确保固体电解电容器的高耐热性。第1峰的半峰全宽为35cm^{-1}以上。在该情况下，能够容易地形成固体电解质层。从可以得到更高取向性和更高耐热性的观点出发，第1峰的半峰全宽可以为50cm^{-1}以上，也可以为55cm^{-1}以上或58cm^{-1}以上。

[0064] 在固体电解质层的拉曼光谱中，第1峰的位置从通过2极式的电解聚合形成固体电解质层时的基准位置向低波数侧偏移。此时的偏移量通常为0.2％以上，优选为0.25％以上或0.3％以上。在偏移量为这样的范围的情况下，在固体电解质层中共轭系高分子成为能量稳定化的状态，因此氧化反应难以进行。例如，容易在共轭系高分子适度地掺杂掺杂剂，由此共轭系高分子成为还原状态的情况减少。因此，可以得到高耐热性。偏移量通常为1％以下，可以为0.7％以下或0.51％以下。在偏移量为这样的范围的情况下，容易在共轭系高分子中适度地掺杂掺杂剂，由此抑制固体电解质层中所含的掺杂剂的分解过度变多。因此，可以得到高耐热性。偏移量的下限值和上限值可以任意组合。

[0065] 例如，在共轭系高分子至少包含与吡咯对应的单体单元的情况下，第1峰的位置优选为1566cm^{-1}以上且1578cm^{-1}以下，更优选为1570cm^{-1}以上且1577cm^{-1}以下。在共轭系高分子至少包含与EDOT对应的单体单元的情况下，第1峰的位置优选为1423cm^{-1}以上且1435cm^{-1}以下，更优选为1429cm^{-1}以上且1434cm^{-1}以下。在这些情况下，能够确保固体电解电容器元件的更高的耐热性。

[0066] (其他)

[0067] 固体电解质层可以根据需要进一步包含选自公知的添加剂和导电性高分子成分以外的公知的导电性材料中的至少一种。作为导电性材料，例如可举出选自二氧化锰等导电性无机材料和TCNQ络盐中的至少一种。

[0068] 固体电解质层可以为单层，也可以由多个层构成。例如，可以以包含覆盖电介质层的至少一部分的第1固体电解质层和覆盖第1固体电解质层的至少一部分的第2固体电解质层的方式构成固体电解质层。各层中所含的导电性高分子成分、添加剂等的种类、组成、含量等在各层中可以不同，也可以相同。

[0069] 需要说明的是，也可以在电介质层与固体电解质层之间夹设提高密合性的层(例如由导电性材料形成的预涂层)等。

[0070] (固体电解质层的形成方法)

[0071] 固体电解质层可以通过在电介质层的表面将共轭系高分子的前体根据需要在掺杂剂的存在下以3极式进行电解聚合而形成。例如，在将表面形成有电介质层的阳极体的阴极形成部浸渍于包含共轭系高分子的前体和根据需要的掺杂剂的液态混合物中的状态下进行电解聚合。通过进行这样的电解聚合，能够提高共轭系高分子的取向性。另外，适度地掺杂掺杂剂，能够使共轭系高分子在能量上稳定化。因此，能够确保电容器元件的高耐热性。

[0072] 作为共轭系高分子的前体，可举出共轭系高分子的原料单体、原料单体的多个分子链相连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。从容易得到共轭系高分子的更高取向性的观点出发，作为前体，优选使用选自单体和低聚物中的至少一种(特别是单体)。

[0073] 液态混合物通常包含溶剂。作为溶剂，例如可举出水、有机溶剂、水与有机溶剂(水溶性有机溶剂等)的混合溶剂。

[0074] 在使用掺杂剂、其他导电性材料、添加剂等的情况下，可以添加到液态混合物中。

[0075] 液态成分可以根据需要包含氧化剂。另外，氧化剂可以在使液态混合物与形成有电介质层的阳极体接触之前或之后涂布于阳极体。作为这样的氧化剂，可以例示硫酸盐、磺酸或其盐。氧化剂可以单独使用一种或组合使用两种以上。作为硫酸盐，例如可举出硫酸铁、过硫酸钠等硫酸、过硫酸等硫酸类与金属的盐。作为构成盐的金属，例如可举出碱金属(钠、钾等)、铁、铜、铬、锌。磺酸或其盐除了具有作为氧化剂的功能以外，还具有作为掺杂剂的功能。作为磺酸或其盐，可以使用针对其他掺杂剂而例示的低分子的磺酸或其盐等。

[0076] 液态混合物的pH例如为0.5以上且2.5以下，优选为0.5以上且2以下或1以上且2以下。在液态混合物的pH为这样的范围的情况下，能够抑制电解聚合时氧的产生，容易得到膜质优异的固体电解质层。液态混合物的pH例如可以通过调节液态混合物中的掺杂剂的含量、氧化剂的含量等来调节。

[0077] 3极式的电解聚合在将阳极体、对电极和参比电极浸渍于液态混合物的状态下进行。作为对电极，例如可以使用Ti电极，但不限于此。作为参比电极，优选使用银/氯化银电极(Ag/Ag^{+})。

[0078] 在电解聚合中，施加于阳极体的电压(聚合电压)例如为0.6V以上且1.5V以下，可以为0.7V以上且1V以下，也可以为0.7V以上且0.9V以下。通过以3极式进行电解聚合，能够以这样较低的聚合电压进行电解聚合，能够精密地控制聚合反应。因此，能够进一步提高共

轭系高分子的取向性。另外，能够适度地掺杂掺杂剂。需要说明的是，聚合电压为阳极体相对于参比电极(银/氯化银电极(Ag/Ag^+))的电位。在电解聚合中，在阳极引出部电连接供电体(供电带等)，经由供电体对阳极体施加电压。阳极体的电位是指与阳极体电连接的供电体的电位。

[0079] 进行电解聚合的温度例如为5℃以上且60℃以下，可以为15℃以上且35℃以下。

[0080] (阴极引出层)

[0081] 阴极引出层至少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层即可，也可以具备第1层和覆盖第1层的第2层。作为第1层，例如可举出包含导电性粒子的层、金属箔等。作为导电性粒子，例如可举出选自导电性碳和金属粉中的至少一种。例如，可以由作为第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，可以由该金属箔构成阴极引出层。

[0082] 作为导电性碳，例如可举出石墨(人造石墨、天然石墨等)。

[0083] 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，例如可举出使用包含银粒子等金属粉和树脂(粘结剂树脂)的组合物而形成金属糊层。作为树脂，也可以使用热塑性树脂，但优选使用酰亚胺系树脂、环氧树脂等热固性树脂。

[0084] 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，可以对金属箔的表面进行粗糙化。在金属箔的表面可以设置化学转化被膜，也可以设置与构成金属箔的金属不同的金属(异种金属)、非金属的被膜。作为异种金属、非金属，例如可以举出钛那样的金属、碳(导电性碳等)那样的非金属等。

[0085] 可以将上述异种金属或非金属(例如导电性碳)的被膜作为第1层，将上述金属箔作为第2层。

[0086] (间隔件)

[0087] 在将金属箔用于阴极引出层的情况下，也可以在金属箔与阳极箔之间配置间隔件。作为间隔件，没有特别限制，例如可以使用包含纤维素、聚对苯二甲酸乙二醇酯、维尼纶、聚酰胺(例如脂肪族聚酰胺、芳族聚酰胺等芳香族聚酰胺)的纤维的无纺布等。

[0088] (其他)

[0089] 固体电解电容器可以为卷绕型，也可以为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2个以上的电容器元件的层叠体。电容器元件的构成根据固体电解电容器的类型来选择即可。

[0090] 在电容器元件中，在阴极引出层电连接有阴极端子的一端部。阴极端子例如通过在阴极引出层涂布导电性粘接剂，经由该导电性粘接剂与阴极引出层接合。在阳极体电连接有阳极端子的一端部。阳极端子的另一端部和阴极端子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端子的另一端部用于与应搭载固体电解电容器的基板的焊接连接等。

[0091] 电容器元件使用树脂外装体或壳体进行密封。例如，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)收容于模具，通过传递模塑成型法、压缩成

型法等将电容器元件用树脂外装体密封。此时，使与从电容器元件引出的阳极引线连接的阳极端子和阴极端子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收纳于有底壳体，使得阳极端子和阴极端子的另一端部侧的部分位于有底壳体的开口侧，通过用密封体将有底壳体的开口封口，从而形成固体电解电容器。

[0092] 图1是示意性地表示本公开的一个实施方式的固体电解电容器的结构的截面图。如图1所示，固体电解电容器1具备电容器元件2、对电容器元件2进行密封的树脂外装体3、以及至少其一部分分别在树脂外装体3的外部露出的阳极端子4和阴极端子5。阳极端子4和阴极端子5例如可以由铜或铜合金等金属构成。树脂外装体3具有大致长方体的外形，固体电解电容器1也具有大致长方体的外形。

[0093] 电容器元件2具备阳极体6、覆盖阳极体6的电介质层7、以及覆盖电介质层7的阴极部8。阴极部8具备覆盖电介质层7的固体电解质层9和覆盖固体电解质层9的阴极引出层10。在图示例中，固体电解质层9包含共轭系高分子。

[0094] 阳极体6包含与阴极部8对置的区域和不对置的区域。在阳极体6的不与阴极部8对置的区域中的与阴极部8邻接的部分，形成绝缘性的分离部13以带状覆盖阳极体6的表面，限制阴极部8与阳极体6的接触。阳极体6的不与阴极部8对置的区域中的另一部分通过焊接与阳极端子4电连接。阴极端子5经由由导电性粘接剂形成的粘接层14与阴极部8电连接。

[0095] [实施例]

[0096] 以下，基于实施例和比较例具体地说明本发明，但本发明并不限定于以下的实施例。

[0097] 《固体电解电容器A1～A4》

[0098] 按照下述要领制作图1所示的固体电解电容器1(固体电解电容器A1～A4)，并评价了其特性。

[0099] (1)阳极体6的准备

[0100] 通过蚀刻将作为基材的铝箔(厚度:100μm)的两个表面粗糙化，由此制作阳极体6。

[0101] (2)电介质层7的形成

[0102] 将阳极体6的阴极形成部浸渍于化学转化液，施加70V的直流电压20分钟，形成包含氧化铝的电介质层7。

[0103] (3)固体电解质层9的形成

[0104] 通过在形成有电介质层7的阳极体6的、形成固体电解质层的区域与未形成固体电解质层的区域之间贴附绝缘性的抗蚀带，从而形成分离部13。将形成有分离部13的阳极体6浸渍于包含导电性材料的液态组合物中，取出并进行干燥，由此形成预涂层(未图示)。

[0105] 制备包含吡咯(共轭系高分子的单体)、萘磺酸(掺杂剂)和水的聚合液。通过调节萘磺酸的添加量，从而如表1所示那样调节聚合液的pH。使用所得到的聚合液以3极式进行电解聚合。更具体而言，在聚合液中浸渍形成有预涂层的阳极体6、对电极和参比电极(银/氯化银参比电极)。以阳极体6相对于参比电极的电位成为表1所示的聚合电压的值的方式对阳极体6施加电压，在25℃下进行电解聚合，形成固体电解质层9。

[0106] (4)阴极引出层10的形成

[0107] 将上述(3)中得到的阳极体6浸渍于在水中分散有石墨粒子而得的分散液中，从分散液中取出后，进行干燥，由此至少在固体电解质层9的表面形成碳层11。干燥在130～180

℃下进行10～30分钟。

[0108] 接下来，在碳层11的表面涂布包含银粒子和粘结剂树脂(环氧树脂)的银糊，在150～200℃下加热10～60分钟，由此使粘结剂树脂固化，形成金属糊层12。这样，形成由碳层11和金属糊层12构成的阴极引出层10，形成由固体电解质层9和阴极引出层10构成的阴极部8。

[0109] 如上所述，制作了电容器元件2。

[0110] (5)固体电解电容器的组装

[0111] 利用导电性粘接剂的粘接层14将上述(4)中得到的电容器元件2的阴极部8与阴极端子5的一端部接合。通过激光焊接将从电容器元件2突出的阳极体6的一端部与阳极端子4的一端部接合。

[0112] 接下来，通过模塑成形，在电容器元件2的周围形成由绝缘性树脂形成的树脂外装体3。此时，阳极端子4的另一端部和阴极端子5的另一端部成为从树脂外装体3引出的状态。

[0113] 这样，完成了固体电解电容器1(A1～A5)。与上述同样地操作，制作了合计20个各固体电解电容器。

[0114] 《固体电解电容器A5》

[0115] 将3,4-亚乙基二氧噻吩单体和作为聚合物阴离子的聚苯乙烯磺酸(PSS,Mw:160×10^3)溶解于离子交换水，制备混合溶液。一边搅拌混合溶液一边添加溶解于离子交换水中的硫酸铁(III)(氧化剂)，由此制备聚合液。使用所得到的聚合液，除此以外，与固体电解电容器A1～A4同样地操作，制作了合计20个固体电解电容器A5。

[0116] 《固体电解电容器B1》

[0117] 以2极式进行电解聚合，除此以外，与固体电解电容器A1～A4同样地操作，形成合计20个固体电解电容器B1。在电解聚合中，在聚合液中浸渍形成有预涂层的阳极体和作为对电极的Ti电极，以阳极体相对于银/氯化银参比电极的电位成为表1所示的聚合电压的值的方式对阳极体施加电压而进行电解聚合，形成固体电解质层。

[0118] 《固体电解电容器B2》

[0119] 以2极式进行电解聚合，除此以外，与固体电解电容器A5同样地操作，形成合计20个固体电解电容器B2。在电解聚合中，在聚合液中浸渍形成有预涂层的阳极体和作为对电极的Ti电极，以阳极体相对于银/氯化银参比电极的电位成为表1所示的聚合电压的值的方式对阳极体施加电压而进行电解聚合，形成固体电解质层。

[0120] [评价]

[0121] 使用固体电解电容器进行了下述评价。

[0122] (a)固体电解质层的拉曼光谱测定

[0123] 对于从固体电解电容器取出的电容器元件的固体电解质层的截面，按照已叙述的步骤测定拉曼光谱。在固体电解电容器B1的固体电解质层的拉曼光谱中，在1582c_m^{-1}处观察到归属于来自聚吡咯的CC伸缩振动的峰(第2峰)。在固体电解电容器B2的固体电解质层的拉曼光谱中，在1438cm^{-1}处观察到归属于来自PEDOT的CC伸缩振动的峰(第2峰)。在从各固体电解电容器取出的电容器元件的固体电解质层的拉曼光谱中，求出来自聚吡咯或PEDOT的第1峰的全值半宽，并且求出从第2峰的位置(基准位置)的偏移量。偏移量以将基准位置的波数设为100％时的、第1峰距基准位置的实际偏移量(cm^{-1})的比率(％)进行评价。

[0124] (b)静电电容

[0125] 在20℃的环境下，使用4端子测定用的LCR计测定各固体电解电容器的频率120Hz下的初始的静电电容(μF)。然后，求出20个固体电解电容器的平均值。

[0126] 接下来，在145℃环境下对固体电解电容器施加额定电压2000小时，由此进行加速试验。然后，按照与初始的静电电容的情况同样的步骤，在20℃环境下测定加速试验后的静电电容，求出20个固体电解电容器的平均值。将从加速试验后的静电电容中减去初始的静电电容而得到的值作为静电电容变化率，以将初始的静电电容设为100％时的比率来表示。静电电容变化率为负值，越小则表示耐热性越低。

[0127] 将评价结果示于表1。B1和B2为比较例。

[0128] [表1]

[0129]

	共轭系高分子	聚合电压(V)	pH	半值全宽	位移量(%)	静电电容变化率(%)
A1	聚吡咯	0.8	1	70.8	0.61	-0.10
A2	聚吡咯	0.7	2	58.0	0.30	-8.90
A3	聚吡咯	0.8	2	79.7	0.35	-5.70
A4	聚吡咯	0.9	1	74.1	0.30	-13.40
B1	聚吡咯	3.0	3	81.6	0.00	-30.30
A5	PEDOT	0.9	2	78.1	0.35	-17.20
B2	PEDOT	2.8	3	82.0	0.00	-36.40

[0130] 产业上的可利用性

[0131] 根据本公开，可提供耐热性优异的固体电解电容器元件和固体电解电容器。因此，固体电解电容器元件和固体电解电容器能够用于要求高可靠性的各种用途。

[0132] 附图标记说明

[0133] 1:固体电解电容器，2:电容器元件，3:树脂外装体，4:阳极端子，5:阴极端子，6:阳极体，7:电介质层，8:阴极部，9:固体电解质层，10:阴极引出层，11:碳层，12:金属糊层，13:分离部，14:粘接层。

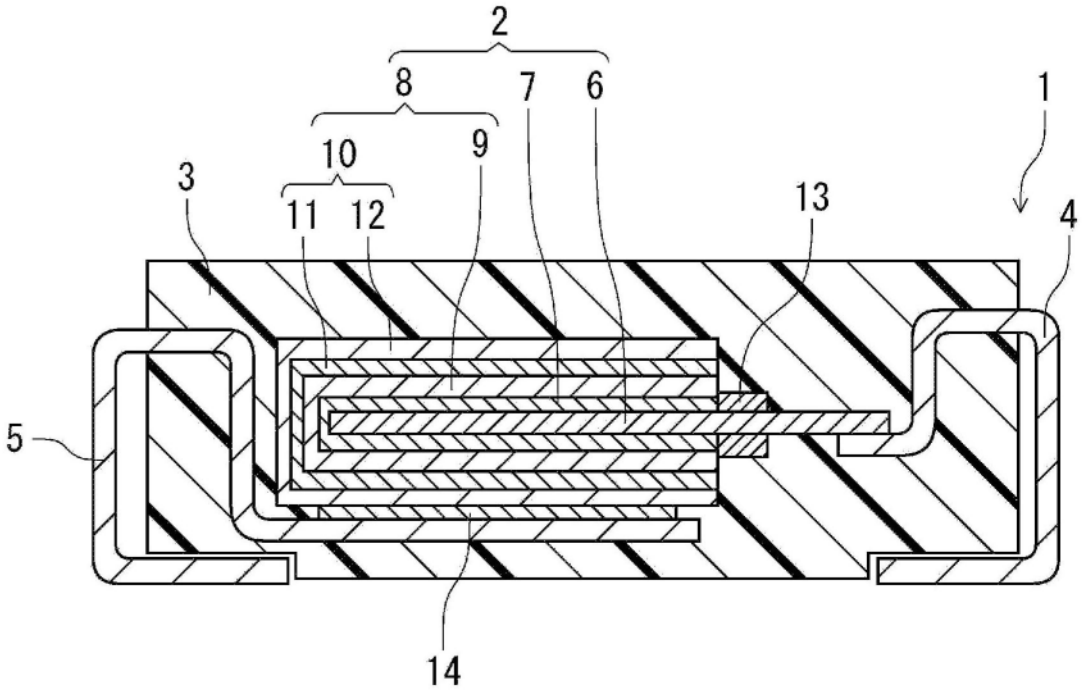


图1