



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118160057 A

(43) 申请公布日 2024. 06. 07

(21) 申请号 202280066231.5

(22) 申请日 2022.09.28

(30) 优先权数据

2021-161152 2021.09.30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.03.29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/036245 2022.09.28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/054504 JA 2023.04.06

(71) 申请人 日本贵弥功株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 金洙光 三浦高史 河合祥纪

茂垣克己 町田健治 佐藤健太

中村一平

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司 11112

专利代理师 何立波 张天舒

(51) Int.Cl.

H01G 9/035 (2006.01)

H01G 9/042 (2006.01)

H01G 9/055 (2006.01)

H01G 9/145 (2006.01)

H01G 9/15 (2006.01)

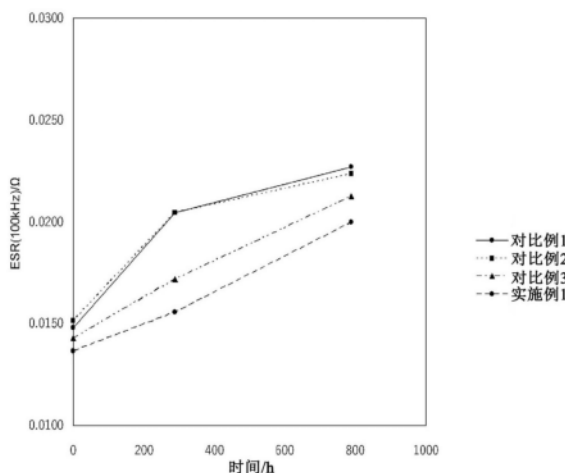
权利要求书1页 说明书13页 附图2页

(54) 发明名称

固体电解电容器及制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种即使在高频区域中ESR也低的固体电解电容器及制造方法。固体电解电容器具有阳极箔、阴极体和电解质层。阳极箔由阀作用金属构成,在表面形成有电介质氧化覆膜。阴极体具有由阀作用金属构成的阴极箔及在该阴极箔的表面形成的导电层。电解质层夹设于阳极箔和所述阴极箔之间,包含电解液及导电性高分子。电解液包含碳数为1以上且10以下的烷基的磷酸化合物。



1. 一种固体电解电容器,其特征在于,具有:
阳极箔,其包含阀作用金属,在表面形成有电介质氧化覆膜;
阴极体,其与所述阳极箔相对;以及
电解质层,其夹设于所述阳极箔和所述阴极体之间,包含电解液及导电性高分子,
所述阴极体具有包含阀作用金属的阴极箔及在该阴极箔的表面形成的导电层,
所述电解液包含具有碳数为1以上且10以下的烷基的磷酸化合物。
2. 根据权利要求1所述的固体电解电容器,其特征在于,
所述磷酸化合物是从磷酸二丁酯、磷酸三丁酯、亚磷酸二丁酯、亚磷酸三丁酯的群组中选择的一种或两种以上的混合。
3. 根据权利要求1或2所述的固体电解电容器,其特征在于,
所述导电层包含碳材料、钛、氮化钛、碳化钛及它们的复合材料或混合材料。
4. 根据权利要求1或2所述的固体电解电容器,其特征在于,
所述磷酸化合物相对于每100g所述电解液而为4mmol以上。
5. 根据权利要求1或2所述的固体电解电容器,其特征在于,
所述磷酸化合物相对于每100g所述电解液而为4mmol以上且16mmol以下。
6. 根据权利要求1或2所述的固体电解电容器,其特征在于,
所述电解液包含从乙二醇、甘油及环丁砜的群组中选择的一种或两种以上。
7. 根据权利要求1或2所述的固体电解电容器,其特征在于,
所述阴极箔在该阴极箔的表面具有扩面层,
所述导电层形成于所述扩面层上。
8. 一种固体电解电容器的制造方法,其是具有阳极箔、阴极体及电解质层的固体电解电容器的制造方法,
其特征在于,包含下述工序:
通过在包含阀作用金属的阴极箔的表面形成导电层,从而制作所述阴极体;
电解液调制工序,对含有具有碳数为1以上且10以下的烷基的磷酸化合物的电解液进行调制;以及
电解质层形成工序,通过使所述电解液和导电性高分子夹设于所述阳极箔和所述阴极体之间,从而形成所述电解质层。

固体电解电容器及制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及在电解质层中包含电解液和导电性高分子的固体电解电容器及制造方法。

背景技术

[0002] 电解电容器具有如钽或铝等那样的阀作用金属作为阳极箔及阴极箔。阳极箔通过将阀作用金属设为烧结体或蚀刻箔等形状而被扩面化,在被扩面化的表面具有电介质氧化覆膜层。电解电容器能够视作在阳极侧和阴极侧显现出电容的串联电容器。因此,为了效率良好地有效使用阳极侧电容,阴极侧电容也非常重要。

[0003] 为了效率良好地有效使用阳极侧电容,阴极箔也通过蚀刻处理使表面积增大。但是,从阴极箔的厚度的观点出发,阴极箔的扩面化也存在极限。因此,提出了一种在阴极箔形成有氮化钛等金属氮化物的覆膜的电解电容器。在氮气环境下,通过作为离子电镀法的一种的真空电弧蒸镀法使钛蒸发,使氮化钛沉积于阴极箔的表面。金属氮化物为惰性,因此难以形成自然氧化覆膜,阴极侧电容理论上渐近于无限大。另外,蒸镀覆膜形成有微细的凹凸,阴极的表面积扩大。

[0004] 电解液夹设于阳极箔和阴极箔之间。电解液与阳极箔的凹凸面密接,作为真正的阴极起作用。电解液例如含有乙二醇或 γ -丁内酯作为溶剂,且含有1,6-癸烷二羧酸、1,7-辛烷二羧酸、壬二酸等羧酸或其盐等作为溶质。对于电解液,会随着时间经过发生向电解电容器的外部脱落的蒸发挥散。因此,电解电容器随着干燥,静电电容经时地降低,另外损耗角的正切($\tan\delta$)经时地上升,最终迎来寿命。

[0005] 因此,也大多使用在阳极箔和阴极箔之间夹设导电性高分子而代替电解液的电解电容器。导电性高分子由具有 π 共轭双键的单体衍生,由外部掺杂剂分子掺杂。作为该导电性高分子,例如举出聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)(poly(3,4-ethylenedioxythiophene), PEDOT)。作为掺杂剂,可举出聚苯乙烯磺酸。

[0006] 其中,具有固体电解质的电解电容器与具有电解液的电解电容器相比,缺乏电介质氧化覆膜的缺陷部的修复作用。因此,使固体电解质夹设于阳极箔和阴极箔之间,并且浸渍有电解液的所谓混合型的电解电容器也受到关注。

[0007] 专利文献1:日本特开2000-114108号公报

[0008] 专利文献2:日本特开2008-10657号公报

发明内容

[0009] 伴随着电子设备的数字化而要求小型、大容量且等效串联电阻(equivalent series resistance, ESR)小的电容器。固体电解电容器与薄膜电容器或陶瓷电容器相比容量大,另外,由于导电性高分子具有高导电性,因此具有良好的ESR。因此,例如在高频平滑用途等中采用固体电解电容器的例子变多。而且,近年来数字设备在超过几十kHz的高频区域中工作,对于固体电解电容器也要求即使在高频区域中ESR也低。

[0010] 本发明就是为了解决上述课题而提出的,其目的在于,提供即使在高频区域中ESR也低的固体电解电容器及制造方法。

[0011] 为了解决上述课题,本实施方式的固体电解电容器具有:阳极箔,其由阀作用金属构成,在表面形成有电介质氧化覆膜;阴极体,其与所述阳极箔相对;以及电解质层,其夹设于所述阳极箔和所述阴极体之间,包含电解液及导电性高分子,所述阴极体具有由阀作用金属构成的阴极箔及在该阴极箔的表面形成的导电层,所述电解液包含具有碳数为1以上且10以下的烷基的磷酸化合物。

[0012] 所述磷酸化合物可以是磷酸二丁酯、磷酸三丁酯、亚磷酸二丁酯、亚磷酸三丁酯的群组中选择的一种或两种以上的混合。

[0013] 所述导电层可以包含碳材料、钛、氮化钛、碳化钛及它们的复合材料或混合材料。

[0014] 所述磷酸化合物可以相对于每100g所述电解液而为4mmol以上。

[0015] 所述磷酸化合物可以相对于每100g所述电解液而为4mmol以上且16mmol以下。

[0016] 所述电解液可以包含从乙二醇、甘油及环丁砜的群组中选择的一种或两种以上。

[0017] 所述阴极箔可以在该阴极箔的表面具有扩面层,所述导电层形成为所述扩面层状。

[0018] 另外,为了解决上述课题,本实施方式的固体电解电容器的制造方法是制造具有阳极箔、阴极体及电解质层的固体电解电容器的制造方法,其包含下述工序:通过在包含阀作用金属的阴极箔的表面形成导电层,从而制作所述阴极体;电解液调制工序,对含有具有碳数为1以上且10以下的烷基的磷酸化合物的电解液进行调制;以及电解质层形成工序,通过使所述电解液和导电性高分子夹设于所述阳极箔和所述阴极体之间,从而形成所述电解质层。

[0019] 发明的效果

[0020] 根据本发明,固体电解电容器至少在高频区域中成为低ESR。

附图说明

[0021] 图1是表示实施例1以及对比例1、对比例2及对比例3的各经过时间下的ESR的图表。

[0022] 图2是表示实施例2以及对比例1、对比例2及对比例4的各经过时间下的ESR的图表。

具体实施方式

[0023] 下面,对实施方式所涉及的固体电解电容器进行说明。此外,本发明不受以下说明的实施方式限定。

[0024] (固体电解电容器)

[0025] 固体电解电容器是通过电介质氧化覆膜的介电极化作用而获得静电电容并进行电荷的蓄电及放电的被动元件。该固体电解电容器是将电容器元件收容于壳体中并利用封口体对壳体开口进行密封而成的。电容器元件具有阳极箔、阴极箔、隔板及电解质层。阳极箔和阴极体隔着隔板而相对,进行卷绕或层叠。在阳极箔的表面形成有电介质氧化覆膜。电解质层由包含导电性高分子的固体电解质层和电解液构成。固体电解质层夹设于阳极箔和

阴极箔之间,与电介质氧化覆膜密接。电解液浸渍于形成有固体电解质层的电容器元件的空隙中。

[0026] (阳极箔)

[0027] 阳极箔是将阀作用金属延伸的长条的箔体。阀作用金属为铝、钽、铌、氧化铌、钛、钪、锆、铪、钨、铋及铟等。关于阳极箔,纯度优选为99.9%以上,但也可以包含硅、铁、铜、镁、锌等杂质。

[0028] 阳极箔作为将阀作用金属的粉体成型而成的成型体、对成型体进行烧结而成的烧结体或对轧制的箔实施蚀刻处理而成的蚀刻箔,表面被扩面化。扩面构造包括隧道状的凹坑(pit)、海绵状的凹坑或密集的粉体间的空隙。典型而言,扩面构造是通过在盐酸等存在卤素离子的酸性水溶液中施加直流或交流的直流蚀刻或交流蚀刻而形成的,或者是通过对芯部蒸镀或烧结金属颗粒等而形成的。此外,蚀刻凹坑可以形成为贯通阳极箔。

[0029] 关于电介质氧化覆膜,典型的是在阳极箔的表层形成的氧化覆膜。例如如果阳极箔为铝箔,则电介质氧化覆膜是使扩面构造氧化而成的氧化铝。电介质氧化覆膜是通过在己二酸、硼酸或磷酸等的水溶液中施加电压的化学转化处理而形成的。

[0030] (阴极体)

[0031] 阴极体具有将阀作用金属延伸而成的箔体即阴极箔。阴极箔的纯度优选为99%以上,也可以包含硅、铁、铜、镁、锌等杂质。阴极箔是表面平坦的平面箔,或通过扩面化而在表面形成有扩面层。在扩面层也可以有意或自然地形成氧化覆膜。可以有意地通过化学转化处理而形成薄的电介质氧化覆膜(1~10Vfs左右)。自然氧化覆膜是通过阴极箔与空气中的氧反应而形成的。

[0032] 该阴极体还具有导电层,具有阴极箔和导电层的层叠构造。导电层含有导电性材料,与氧化覆膜相比为导电性高的层。该导电层层叠于阴极箔的单面或两面,位于阴极体的最表层。作为导电性材料,例如可举出钛、锆、钽、铌、它们的氮化物或碳化物、碳化铝、碳材料及它们的复合材料或混合材料。该导电层可以层叠多层,各层可以是不同种类的层。

[0033] 作为碳材料,是纤维状碳、碳粉末或它们的混合。也可以是被实施有活化处理或形成孔的开口处理等多孔质化处理的纤维状碳或碳粉末。碳粉末例如为椰子壳等天然植物组织、酚等合成树脂、以煤炭、焦炭、沥青等源自化石燃料的物质为原料的活性碳、科琴黑、乙炔黑、槽黑等碳黑、碳纳米角(carbon nanohorn)、无定形碳、天然石墨、人造石墨、石墨化科琴黑、介孔碳等。纤维状碳例如为碳纳米管、碳纳米纤维等。碳纳米管可以是石墨烯片为一层的单层碳纳米管,也可以是两层以上的石墨烯片呈同轴状蜷曲、且管壁呈多层的多层碳纳米管(多层壁碳纳米管(multi-wall carbon nanotube,MWCNT))。

[0034] 这些导电性材料通过涂敷、蒸镀或热处理等而附着于阴极箔。涂敷方法例如适合于形成碳材料的导电层的情况,利用浆料流延法、刮刀法或喷射喷雾法等,在阴极体上涂敷包含导电材料、粘合剂及溶剂的浆料并使其干燥,根据需要通过压制使阴极箔和导电层密接。蒸镀方法例如适合于形成钛等金属类的导电层的情况,可举出真空电弧蒸镀、溅射蒸镀或电子束蒸镀。热处理是使导电性材料的粉末附着于阴极箔的表面并使其烧结。

[0035] 真空电弧蒸镀是在真空腔室内向材料源施加电压使其熔融及蒸发,使蒸发的材料源与反应气体反应,将与反应气体反应后的材料源在阴极箔上成膜。溅射蒸镀是在配置有靶并填充有反应气体的环境下产生等离子,一边从靶敲打材料源,一边使敲打出的材料源

与反应气体反应,将与反应气体反应后的材料源在阴极箔上成膜。电子束蒸镀是在真空腔室内向材料源照射电子束而使其熔融及蒸发,使蒸发的材料源与反应气体反应,将与反应气体反应后的材料源在阴极箔上成膜。

[0036] 优选在将导电层和阴极箔层叠后,通过冲压加工进行压接。在冲压加工中,例如通过冲压辊夹持由导电层和阴极箔构成的阴极体,施加冲压线压。冲压压力优选为0.01~100t/cm左右。通过该冲压加工,产生导电性材料被压入至扩面层的细孔中的压接构造,并且产生导电性材料沿扩面层的凹凸面变形的压接构造。该压接构造提高了导电层和阴极箔的密接性及定影性,降低了固体电解电容器的ESR。

[0037] (固体电解质层)

[0038] 固体电解质层的导电性高分子是由分子内的掺杂剂分子掺杂的自掺杂型或由外部掺杂剂分子掺杂的共轭类高分子。共轭类高分子是通过具有 π 共轭双键的单体或其衍生物进行化学氧化聚合或电解氧化聚合而获得的。通过对共轭类高分子进行掺杂反应,从而导电性高分子显现出高的导电性。即,通过在共轭类高分子中添加少量的容易接受电子的受体、或容易赋予电子的施体等掺杂剂而显现出导电性。

[0039] 作为共轭类高分子,能够无特别限定地使用公知者。例如可举出聚吡咯、聚噻吩、聚呋喃、聚苯胺、聚乙炔、聚对苯、聚对苯乙炔(polyphenylene vinylene)、聚并苯(polyacene)、聚噻吩乙烯等。这些共轭类高分子可以单独使用,也可以将两种以上组合,进而也可以是两种以上的单体的共聚物。

[0040] 在上述的共轭类高分子中,优选为噻吩或其衍生物聚合而成的共轭类高分子,优选为3,4-亚乙基二氧噻吩(即,2,3-二氢噻吩[3,4-b][1,4]二恶英)、3-烷基噻吩、3-烷氧基噻吩、3-烷基-4-烷氧基噻吩、3,4-烷基噻吩、3,4-烷氧基噻吩或这些衍生物聚合而成的共轭类高分子。作为噻吩衍生物,优选从在3位和4位具有取代基的噻吩选择出的化合物,噻吩环的3位和4位的取代基可以与3位和4位的碳一同形成环。烷基或烷氧基的碳数适合为1~16。

[0041] 特别优选被称为EDOT的3,4-亚乙基二氧噻吩的聚合物,即,被称为PEDOT的聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)。另外,也可以是在3,4-亚乙基二氧噻吩附加有烷基的烷基化亚乙基二氧噻吩,例如可举出甲基化亚乙基二氧噻吩(即,2-甲基-2,3-二氢-噻吩并(3,4-b)(1,4)二恶英)、乙基化亚乙基二氧噻吩(即,2-乙基-2,3-二氢-噻吩并(3,4-b)(1,4)二恶英)等。

[0042] 掺杂剂能够无特别限定地使用公知者。掺杂剂可以单独使用,也可以将两种以上组合使用。另外,也可以使用高分子或单量体。例如作为掺杂剂,可举出聚阴离子、硼酸、硝酸、磷酸等无机酸、乙酸、草酸、柠檬酸、酒石酸、方酸(squaric acid)、玫棕酸(rhodizonic acid)、克酮酸(croconic acid)、水杨酸、对甲苯磺酸、1,2-二羟基-3,5-苯二磺酸、甲磺酸、三氟甲磺酸、硼合二水杨酸(borodisalicylic acid)、双草酸硼酸酯酸、磺酰基酰亚胺酸、十二烷基苯磺酸、丙基萘磺酸、丁基萘磺酸等有机酸。

[0043] 聚阴离子例如是经置换或未经置换的聚亚烷基、经置换或未经置换的聚亚烯基、经置换或未经置换的聚酰亚胺、经置换或未经置换的聚酰胺、经置换或未经置换的聚酯,可举出仅包含具有阴离子基的构成单位的聚合物、包含具有阴离子基的构成单位及不具有阴离子基的构成单位的聚合物。具体而言,作为聚阴离子,可举出:聚乙烯磺酸、聚苯乙烯磺

酸、聚烯丙基磺酸、聚丙烯酸磺酸、聚甲基丙烯酸磺酸、聚(2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸)、聚异戊二烯磺酸、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚马来酸等。

[0044] 在固体电解质层中,除了包含导电性高分子以外,也可以包含多元醇等各种添加物。作为多元醇,可举出:山梨糖醇、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚氧乙二醇、甘油、聚甘油、聚氧乙烯甘油、木糖醇、赤藻糖醇、甘露醇、二季戊四醇、季戊四醇或这些两种以上的组合。由于多元醇的沸点高,因此在干燥工序后也能够残留于固体电解质层中,可获得ESR减小或耐电压提高效果。

[0045] (电解液)

[0046] 电解液是在溶剂中添加有阴离子成分及阳离子成分的溶液。关于阴离子成分与阳离子成分,典型的是有机酸的盐、无机酸的盐、或有机酸与无机酸的复合化合物的盐,通过解离为阴离子成分与阳离子成分的离子解离性盐而添加至溶剂中。也可将作为阴离子成分的酸及作为阳离子成分的碱分别添加至溶剂中。另外,关于电解液,也可在溶剂中不包含阴离子成分或阳离子成分、阴离子成分与阳离子成分这两者。

[0047] 在电解液中包含具有烷基的磷酸化合物。烷基的碳数优选为1以上且10以下。如果烷基的直链变长,则变得难以溶解于电解液的溶剂中,难以水解,化学稳定性提高。如果处于该范围内,则具有烷基的磷酸化合物相对于电解液的溶剂的溶解性与化学稳定性之间的平衡变得良好,如果烷基为丁基,则相对于电解液的溶剂的溶解性与化学稳定性之间的平衡变得特别良好。磷酸化合物只要具有至少一个以上的该烷基即可。

[0048] 作为如上所述的磷酸化合物,可举出磷酸二丁酯、磷酸三丁酯、亚磷酸二丁酯及亚磷酸三丁酯、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三甲酯、磷酸三异丙酯及亚磷酸二异丙酯。

[0049] 只要在电解液中包含一种或两种以上如上所述的磷酸化合物即可。如果阴极体具有导电层,且在电解液中包含如上所述的磷酸化合物,则即使暴露于例如160℃等高温环境下,固体电解电容器也在100kHz等高频区域中示出良好的ESR。另外,如果阴极体具有导电层,且在电解液中包含如上所述的磷酸化合物,则即使长时间暴露于高温环境下,也可良好地保持漏电流(Leak Current,LC)。

[0050] 优选为磷酸化合物相对于每100g的电解液而为4mmol以上,更优选为相对于每100g的电解液而为4mmol以上且16mmol以下。如果为4mmol以上,则固体电解电容器即使暴露于高温环境下,在100kHz等高频区域中也示出良好的ESR。另外,在相对于每100g的电解液而为16mmol以上的范围内,高温环境下及100kHz等高频区域中的ESR的变化不足。因此,就其他电容器特性或成本方面而言,磷酸化合物更优选为相对于每100g的电解液而为16mmol以下。

[0051] 如果包含该磷酸化合物,则作为阴离子成分,也可在电解液中包含有机酸、无机酸或有机酸与无机酸的复合化合物。作为有机酸,可举出:草酸、琥珀酸、戊二酸、庚二酸、辛二酸、癸二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、马来酸、己二酸、苯甲酸、甲苯酸(toluiic 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、己二酸第三丁酯、11-乙烯基-8-十八碳烯二酸、间苯二酐酸、2,4,6-三羟基苯甲酸(phloroglucinic acid)、没食子酸、龙胆酸(gentisic acid)、原儿茶酸(protocatechuic acid)、儿茶酚甲酸(pyrocatechuic acid)、偏苯三甲酸、均苯四甲酸等羧酸、或酚类、磺酸。另外,作为无机酸,举出硼酸、磷酸、亚磷酸、次磷酸、碳酸、硅酸

等。作为有机酸和无机酸的复合化合物,举出硼合二水杨酸、硼合二草酸、硼合二甘醇酸、硼合二丙二酸、硼合二琥珀酸、硼合二己二酸、硼合二壬二酸、硼合二苯甲酸、硼合二马来酸、硼合二乳酸、硼合二苹果酸、硼合二酒石酸、硼合二柠檬酸、硼合二邻苯二甲酸、硼合二(2-羟基)异丁酸、硼合二间苯二酚酸、硼合二甲基水杨酸、硼合二萘甲酸、硼合二苦杏仁酸及硼合二(3-羟基)丙酸等。

[0052] 另外,作为有机酸、无机酸及有机酸和无机酸的复合化合物的至少1种的盐,例如可举出铵盐、四级铵盐、四级化脒盐、胺盐、钠盐、钾盐等。作为四级铵盐的四级铵离子,可举出四甲基铵、三乙基甲基铵、四乙基铵等。作为四级化脒盐,可举出乙基二甲基咪唑鎓、四甲基咪唑鎓等。作为胺盐,可举出一级胺、二级胺、三级胺的盐。作为一级胺,可举出甲胺、乙胺、丙胺等,作为二级胺,可举出二甲胺、二乙胺、乙基甲胺、二丁胺等,作为三级胺,可举出三甲胺、三乙胺、三丁胺、乙基二甲胺、乙基二异丙胺等。

[0053] 电解液的溶剂并无特别限定,可使用质子性的有机极性溶剂或非质子性的有机极性溶剂。作为质子性的有机溶剂,可举出:一元醇类、多元醇类及含氧醇化合物类等。作为一元醇类,可举出:乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇、环丁醇、环戊醇、环己醇、苄醇等。作为多元醇类及含氧醇化合物类,可举出:乙二醇、二乙二醇、丙二醇、甘油、甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、甲氧基丙二醇、二甲氧基丙醇、聚甘油、聚乙二醇或聚氧乙烯甘油等多元醇的环氧烷加成物等。

[0054] 作为非质子性的有机极性溶剂,可使用砜类、酰胺类、内酯类、环状酰胺类、腈类、亚砜类等。作为砜类,可举出:二甲基砜、乙基甲基砜、二乙基砜、环丁砜、3-甲基环丁砜、2,4-二甲基环丁砜等。作为酰胺类,可举出:N-甲基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N-乙基甲酰胺、N,N-二乙基甲酰胺、N-甲基乙酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-乙基乙酰胺、N,N-二乙基乙酰胺、六甲基磷酰胺等。作为内酯类、环状酰胺类,可举出: γ -丁内酯、 γ -戊内酯、 δ -戊内酯、N-甲基-2-吡咯啉酮、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、碳酸亚异丁酯等。作为腈类,可举出:乙腈、3-甲氧基丙腈、戊二腈等。作为亚砜类,可举出:二甲基亚砜等。

[0055] 优选为含有乙二醇、甘油或环丁砜作为电解液的溶剂或溶剂中的其他种类。乙二醇、甘油及环丁砜会引起导电性高分子的高阶构造的变化。因此,固体电解电容器的初始的ESR变得良好,进而高温环境下的ESR的恶化也得到抑制。

[0056] 并且,也能够在电解液中添加其他添加剂。作为添加剂,可举出:硼酸与多糖类(甘露糖醇、山梨糖醇等)的错化合物、硼酸与多元醇的错化合物、硼酸酯、硝基化合物(邻硝基苯甲酸、间硝基苯甲酸、对硝基苯甲酸、邻硝基苯酚、间硝基苯酚、对硝基苯酚、对硝基苄醇等)等。它们可以单独使用,也可将两种以上组合使用。

[0057] (隔板)

[0058] 隔板可举出牛皮纸、马尼拉麻(Manila hemp)、西班牙草(esparto)、麻(hemp)、人造丝(rayon)等纤维素及它们的混合纸、聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯、聚萘二甲酸乙二酯、它们的衍生物等聚酯类树脂、聚四氟乙烯类树脂、聚偏二氟乙烯类树脂、维尼纶(vinylon)类树脂、脂肪族聚酰胺、半芳香族聚酰胺、全芳香族聚酰胺等聚酰胺类树脂、聚酰亚胺类树脂、聚乙烯树脂、聚丙烯树脂、三甲基戊烯树脂、聚苯硫醚树脂、丙烯酸树脂、聚乙烯基醇树脂等,这些树脂能够单独使用或者混合使用。

[0059] 【实施例】

[0060] 下面,对实施例的固体电解电容器更详细地进行说明。此外,本发明不受以下说明的实施例限定。

[0061] (实施例1及实施例2)

[0062] 制作对比例1至对比例4以及实施例1及实施例2的固体电解电容器。首先,使用铝箔而制作阳极箔及阴极箔。阳极箔通过蚀刻处理而被扩面化,通过使用了己二酸水溶液的化学转化处理在61.7Vfs的化学转化电压下形成电介质氧化覆膜。阴极箔通过蚀刻处理而被扩面化,通过使用了己二酸水溶液的化学转化处理在3Vfs的化学转化电压下形成氧化覆膜。在对比例2、实施例1及实施例2的阴极箔上层叠有导电层。导电层为厚度100nm的碳化钛层,通过真空蒸镀法而形成于阴极箔的表面。在对比例1、对比例3及对比例4中未形成导电层。

[0063] 在这些阳极箔和阴极箔或阴极体各自连接引线,经由纤维素类的隔板而使阳极箔和阴极箔或阴极体相对地卷绕。使卷绕体在磷酸二氢铵水溶液中浸渍20分钟,由此进行了修复化学转化。然后在105℃下干燥。

[0064] 将该卷绕体浸渍于导电性高分子分散液中,使导电性高分子附着于阳极箔的电介质氧化覆膜、阴极箔及隔板。在导电性高分子分散液中,使由聚苯乙烯磺酸掺杂的聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩)的颗粒作为导电性高分子分散,并添加乙二醇。在将卷绕体第一次浸渍于导电性高分子分散液后,将卷绕体在125℃下干燥30分钟。并且,将卷绕体浸渍于导电性高分子分散液,在进行第二次浸渍后,将卷绕体在150℃下干燥30分钟。

[0065] 进而,使电解液浸渍于附着有导电性高分子的卷绕体中。各实施例及对比例的电解液含有乙二醇作为溶剂。在对比例1及对比例2的电解液中,仅含有相对于每100g的电解液而为16mmol的壬二酸,在对比例3及实施例1的电解液中,相对于每100g的电解液而各含有16mmol的壬二酸和磷酸二丁酯,在对比例4及实施例2的电解液中,相对于100g的电解液100g而各含有16mmol的壬二酸和磷酸三丁酯。另外,在各实施例及对比例的电解液中包含16mmol的氨作为溶质的阳离子成分。

[0066] 将使电解液浸渍而完成的电容器元件插入至有底筒状的外装壳体中。在外装壳体的开口端部安装封口橡胶,通过紧固加工进行密封。各固体电解电容器通过电压施加而进行老化处理。所制作的各固体电解电容器的直径为10.0mm且高度为10.0mm,额定耐电压为35WV,对比例1、对比例3及对比例4的额定电容为330μF,对比例2及实施例1、实施例2的额定电容为390μF。

[0067] (高频ESR其一)

[0068] 对实施例1及实施例2以及对比例1至对比例4的固体电解电容器的ESR进行测定。将各固体电解电容器暴露于160℃的温度环境下,安装经过时间对ESR进行测定。测定频率设为作为高频区域的100kHz。将即将暴露于160℃的温度环境下之前,即经过时间为零小时的ESR和经过800小时后的ESR表示于下表1中。另外,将对比例1、对比例2、对比例3及实施例1的ESR表示于图1的图表中,将对比例1、对比例2、对比例4及实施例2的ESR表示于图2的图表中。图1及图2的图表的横轴是经过时间,纵轴是ESR。

[0069] (表1)

[0070] (表1)

[0071]

	导电层 种类	磷酸 化合物 种类	电解液溶质组成			ESR(100kHz)/ Ω	
			氨 /mmol	壬二酸 /mmol	磷酸化合物 /mmol	0h	800h
对比例1	无	无	16	16	-	0.0148	0.0227
对比例2	碳化钛	无	16	16	-	0.0151	0.0224
对比例3	无	磷酸 二丁酯	16	16	16	0.0143	0.0212
对比例4	无	磷酸 三丁酯	16	16	16	0.0145	0.0211
实施例1	碳化钛	磷酸 二丁酯	16	16	16	0.0136	0.0200
实施例2	碳化钛	磷酸 三丁酯	16	16	16	0.0144	0.0204

[0072] 如表1以及图1及图2所示,在电解液中添加有磷酸二丁酯或磷酸三丁酯的对比例3及对比例4中,在经过时间为零小时及800小时这两者时均达成比对比例1低的ESR。对比例3和对比例1的差在经过800小时后为 0.0015Ω ,对比例4和对比例1的差在经过800小时后为 0.0016Ω 。在阴极箔上具有导电层的对比例2在零小时及800小时这两者时ESR与对比例1几乎没有变化。

[0073] 与此相对,在电解液中添加有磷酸二丁酯或磷酸三丁酯且在阴极箔上具有导电层的实施例1及实施例2中,在经过800小时后,与对比例3及对比例4相比进而成为 0.0012Ω 及 0.0007Ω 的低ESR。尽管在阴极箔上具有导电层的对比例2的ESR在零小时及800小时这两者时与对比例1几乎没有变化,实施例1及实施例2达成了如上所述的良好ESR。

[0074] 由此,确认到在阴极体中具有形成于阴极箔的表面的导电层,在电解液中含有具有碳数为1以上且10以下的烷基的磷酸化合物,从而进一步减小固体电解电容器的ESR。特别地,在电解液中含有具有丁基的磷酸化合物,从而进一步减小固体电解电容器的ESR。

[0075] (实施例3—实施例7)

[0076] 接下来,制作实施例3至实施例7的固体电解电容器。在实施例3至实施例7的固体电解电容器中,作为导电层,与实施例1及实施例2同样地在阴极体中具有碳化钛,但具有与实施例1及实施例2不同种类的磷酸化合物。但是,实施例3至实施例7的磷酸化合物具有碳数为1以上且10以下的烷基。另外,制作在阴极体中具有碳化钛且在电解液中包含磷酸的对比例5的固体电解电容器。实施例3至实施例7以及对比例5的固体电解电容器除了磷酸化合物的种类以外,以与实施例1相同的制法及相同的条件制作而成,具有相同的结构、相同的组成及相同的组成比。

[0077] (高频ESR及LC)

[0078] 对实施例1、实施例3至实施例7以及对比例5的固体电解电容器的ESR进行测定。将各固体电解电容器暴露于 150°C 的温度环境下,按照经过时间对ESR进行测定。测定频率设定为作为高频区域的100kHz。将即将暴露于 150°C 的温度环境下之前,即经过时间为零小时的ESR和经过260小时后的ESR表示于下表2中。

[0079] 另外,对实施例1及对比例5的固体电解电容器的LC(漏电流)进行测定。将各固体

电解电容器在150℃的温度环境下放置2700小时,对放置后的漏电流进行测定。漏电流设为对各固体电解电容器施加额定耐电压的35WV,将该电压保持2分钟时流动的电流值。将漏电流的结果表示于下表2中。

[0080] (表2)

[0081] (表2)

[0082]

	导电层 种类	磷酸化合物种类	电解液组成			ESR(100kHz)/ Ω		LC(μA) 2700h
			氨 /mmol	壬二酸 /mmol	磷酸化合物 /mmol	0h	260h	
实施例1	TiC	磷酸二丁酯	16	16	16	0.0137	0.0161	21.5
实施例3	TiC	磷酸二丁酯 磷酸三异丙酯	16	16	8 8	0.0133	0.0160	-
实施例4	TiC	亚磷酸二丁酯	16	16	16	0.0137	0.0163	-
实施例5	TiC	亚磷酸三乙酯	16	16	16	0.0133	0.0165	-
实施例6	TiC	亚磷酸三甲酯	16	16	16	0.0137	0.0168	-
实施例7	TiC	磷酸三异丙酯	16	16	16	0.0137	0.0165	-
对比例5	TiC	磷酸	16	16	16	0.0133	0.0169	135.02

[0083] 如表2所示,实施例1的磷酸化合物为磷酸二丁酯。在实施例3中,将等摩尔量的磷酸二丁酯与磷酸三异丙酯混合于电解液中。实施例4的磷酸化合物是亚磷酸二丁酯。实施例5的磷酸化合物是亚磷酸三乙酯。实施例6的磷酸化合物是亚磷酸三甲酯。实施例7的磷酸化合物是磷酸三异丙酯。

[0084] 如表2所示,实施例3及实施例4与实施例1及实施例2同样地是在电解液中含有具有丁基的磷酸化合物的固体电解电容器。对于这些实施例3及实施例4,经过时间为零小时的ESR及经过260小时后的ESR也成为与表2中的实施例1几乎没有变化的值。

[0085] 另外,实施例4至实施例7是在电解液中含有具有与丁基不同的烷基的磷酸化合物的固体电解电容器。这些实施例4至实施例7与实施例1、实施例3及实施例4的固体电解电容器同样地具有良好的ESR特性。如上所述,如果在阴极体中具有形成于阴极箔的表面的导电层,在电解液中含有具有碳数为1以上且10以下的烷基的磷酸化合物,则减小固体电解电容器的ESR。另外,含有具有丁基的磷酸化合物的实施例1、实施例3及实施例4具有特别良好的ESR特性,作为烷基,优选为丁基。

[0086] 此外,如对比例5所示,在电解液中加入磷酸而非具有碳数为1以上且10以下的烷基的磷酸化合物的情况下,与实施例1相比,漏电流(LC)明显变差。通过使用具有碳数为1以上且10以下的烷基的磷酸化合物,从而能够防止如对比例5那样的LC的恶化。

[0087] (实施例8—实施例10)

[0088] 制作实施例8至实施例10的固体电解电容器。实施例8至实施例10的固体电解电容器具有与实施例1及实施例2不同种类的磷酸化合物作为磷酸化合物,但导电层的种类与实施例1及实施例2不同。另外,对应于这些实施例8至实施例10,制作导电层的种类相同但在电解液中不含有磷酸化合物的对比例6至对比例8的固体电解电容器。

[0089] 实施例8的固体电解电容器和与该实施例8相对应的对比例6的固体电解电容器如下所述制作。即,在实施例8中,层叠于阴极箔的导电层为厚度100nm的碳纳米管层,通过真空蒸镀法形成于阴极箔的表面。在对比例6的阴极箔未层叠导电层。将纤维素类隔板夹持于阳极箔和阴极体或阴极箔之间。所制作的各固体电解电容器的直径为10.0mm且高度为7.7mm,额定耐电压为25WV,额定电容为270 μ F。实施例8及对比例6的其他制造方法、制造条件、电容器构造、组成及组成比与实施例1相同。

[0090] 实施例9的固体电解电容器和与该实施例9相对应的对比例7的固体电解电容器如下所述制作。即,在实施例9中,层叠于阴极箔的导电层为厚度100nm的碳黑层,通过真空蒸镀法形成于阴极箔的表面。阴极体被冲压辊夹持,施加了冲压线压。在对比例7的阴极箔未层叠导电层。将纤维素类隔板夹持于阳极箔和阴极体或阴极箔之间。所制作的各固体电解电容器的直径为10.0mm且高度为10.0mm,额定耐电压为25WV,额定电容为580 μ F。实施例9及对比例7的其他制造方法、制造条件、电容器构造、组成及组成比与实施例1相同。

[0091] 实施例10的固体电解电容器和与该实施例10相对应的对比例8的固体电解电容器如下所述制作。即,在实施例10中,层叠于阴极箔的导电层为厚度100nm的氮化钛层,通过真空蒸镀法形成于阴极箔的表面。在对比例8的阴极箔未层叠导电层。将纤维素类隔板夹入至阳极箔和阴极体或阴极箔之间。所制作的各固体电解电容器的直径为10.0mm且高度为10.0mm,额定耐电压为25WV,额定电容为470 μ F。实施例10及对比例8的其他制造方法、制造条件、电容器构造、组成及组成比与实施例1相同。

[0092] (高频ESR)

[0093] 对处于对应关系的实施例1和对比例2、处于对应关系的实施例8和对比例6、处于对应关系的实施例9和对比例7、处于对应关系的实施例10和对比例8的固体电解电容器的ESR进行测定。将各固体电解电容器暴露于150°C的温度环境下,按照经过时间对ESR进行测定。测定频率设为作为高频区域的100kHz。将即将暴露于150°C的温度环境下之前,即经过时间为零小时的ESR和经过260小时后的ESR表示于下表3中。

[0094] (表3)

[0095] (表3)

[0096]

	导电层 种类	磷酸化合物种类	电解液组成			ESR(100kHz)/Ω	
			氨 /mmol	壬二酸 /mmol	磷酸化合物 /mmol	0h	260h
对比例2	TiC	无	16	16	16	0.0140	0.0200
实施例1	TiC	磷酸二丁酯	16	16	16	0.0137	0.0161
对比例6	CNT	无	16	16	16	0.0276	0.0603
实施例8	CNT	磷酸二丁酯	16	16	16	0.0199	0.0341
对比例7	碳	无	16	16	16	0.0166	0.0213
实施例9	碳	磷酸二丁酯	16	16	16	0.0162	0.0196
对比例8	TiN	无	16	16	16	0.0153	0.4773
实施例10	TiN	磷酸二丁酯	16	16	16	0.0145	0.0197

[0097] 如表3所示,使导电层为碳纳米管层的实施例8与对比例6相比,在高频下使用时的ESR良好,在暴露于高温环境的情况下与对比例6相比差更大而变得良好。使导电层为碳黑层的实施例9与对比例7相比,在高频下使用时的ESR良好,另外,即使在暴露于高温环境的情况下,优势性也不发生变化。使导电层为氮化钛层的实施例10与对比例8相比,在高频下使用时的ESR良好。而且,在暴露于高温环境下的对比例6中,ESR明显恶化,但实施例10即使暴露于高温环境下也维持低ESR。

[0098] 如上所述,并不限于导电层的种类,例如通过形成包含碳材料、钛、氮化钛及它们的复合材料或混合材料的导电层,从而高频下的ESR变得良好。特别地,与仅将氮化钛的导电层层叠于阴极箔的情况相比,氮化钛的导电层和包含具有碳数为1以上且10以下的烷基的磷酸化合物的电解液的组合会使固体电解电容器的ESR良好。

[0099] (实施例11—实施例16)

[0100] 接下来,制作实施例11至实施例16的固体电解电容器。实施例11至实施例16的固体电解电容器与实施例1相比,仅磷酸化合物的添加量不同,除了添加量以外,以与实施例1相同的制法及相同的条件制作,具有相同的结构、相同的组成及相同的组成比。

[0101] (高频ESR)

[0102] 对对比例2、实施例1及实施例11至16的固体电解电容器的ESR进行测定。将各固体电解电容器暴露于150℃的温度环境下,按照经过时间对ESR进行测定。测定频率设为作为高频区域的100kHz。将即将暴露于150℃的温度环境下之前,即经过时间为零小时的ESR和经过260小时后的ESR表示于下表4中。

[0103] (表4)

[0104] (表4)

[0105]

	导电层 种类	磷酸化合物种类	电解液组成			ESR(100kHz)/Ω	
			氨 /mmol	壬二酸 /mmol	磷酸化合物 /mmol	0h	260h
对比例2	TiC	无	16	16	0	0.0140	0.0200
实施例11	TiC	磷酸二丁酯	16	16	2	0.0139	0.0191
实施例12	TiC	磷酸二丁酯	16	16	4	0.0138	0.0184
实施例13	TiC	磷酸二丁酯	16	16	6	0.0136	0.0174
实施例14	TiC	磷酸二丁酯	16	16	8	0.0136	0.0171
实施例15	TiC	磷酸二丁酯	16	16	10	0.0136	0.0167
实施例1	TiC	磷酸二丁酯	16	16	16	0.0137	0.0161
实施例16	TiC	磷酸二丁酯	16	16	33	0.0136	0.0160

[0106] 如表4所示,对比例2未添加磷酸化合物。在实施例1、实施例11至实施例16中,相对于每100g的电解液100g而言的磷酸二丁酯的添加量在2mmol至33mmol之间存在差异。

[0107] 如表4所示,如果磷酸化合物的添加量为相对于每100g的电解液100g而为4mmol以上,则经过260小时后的ESR变得特别良好。另外,磷酸化合物的添加量相对于每100g的电解液100g而为16mmol和33mmol时,经过260小时后的ESR并无变化。

[0108] (实施例17—实施例25)

[0109] 接下来,制作实施例17至实施例25的固体电解电容器。实施例17的固体电解电容器与实施例1相比,仅电解液所包含的阳离子种类不同,除了溶剂种类以外,以与实施例1相同的制法及相同的条件制作,具有相同的结构、相同的组成及相同的组成比。实施例18至实施例25的固体电解电容器与实施例17相比,仅电解液的溶剂种类不同,除了阳离子种类和溶剂种类以外,以与实施例1相同的制法及相同的条件制作,具有相同的结构、相同的组成及相同的组成比。另外,作为对比例9,制作除了在电解液中不含有磷酸化合物的方面以外与实施例25相同的固体电解电容器。

[0110] (高频ESR)

[0111] 对对比例9、实施例1及实施例17至实施例25的固体电解电容器的ESR进行测定。将各固体电解电容器暴露于150℃的温度环境下,按照经过时间对ESR进行测定。测定频率设为作为高频区域的100kHz。将即将暴露于150℃的温度环境下之前,即经过时间为零小时的ESR和经过260小时后的ESR表示于下表5中。

[0112] (表5)

[0113] (表5)

[0114]

	导电层 种类	磷酸化合 物种类	电解液组成					ESR(100kHz)/Ω	
			溶剂种类	阳离子种类	阳离子 /mmol	壬二酸 /mmol	磷酸化合物 /mmol	0h	260h
实施例1	TiC	磷酸二丁酯	乙二醇	氨	16	16	15	0.0137	0.0161
实施例17	TiC	磷酸二丁酯	乙二醇	三乙胺	16	16	15	0.0137	0.0186
实施例18	TiC	磷酸二丁酯	乙二醇 (90) 甘油 (10)	三乙胺	16	16	15	0.0136	0.0186
实施例19	TiC	磷酸二丁酯	乙二醇 (40) 甘油 (60)	三乙胺	16	16	15	0.0140	0.0201
实施例20	TiC	磷酸二丁酯	甘油	三乙胺	16	16	15	0.0145	0.0213
实施例21	TiC	磷酸二丁酯	环丁砜	三乙胺	16	16	15	0.0155	0.0242
实施例22	TiC	磷酸二丁酯	环丁砜 (50) 聚乙二醇 ≈300 (50)	三乙胺	16	16	15	0.0160	0.0281
实施例23	TiC	磷酸二丁酯	甘油 (70) 聚乙二醇 ≈300 (30)	三乙胺	16	16	15	0.0151	0.0252
实施例24	TiC	磷酸二丁酯	γ-丁内酯	三乙胺	16	16	15	0.0145	0.0339
实施例25	TiC	磷酸二丁酯	甘油 (50) 聚乙二醇 ≈300 (50)	三乙胺	16	16	15	0.0155	0.0266
对比例9	TiC	-	γ-丁内酯	三乙胺	16	16	15	0.0155	1.2596

[0115] 如表5所示,实施例17的固体电解电容器与实施例1的不同之处在于在电解液中添加三乙胺而代替氨。对于实施例18至实施例25及对比例9的固体电解电容器,也将三乙胺作为阳离子种类添加至电解液中。在实施例18中,电解液的溶剂种类为乙二醇及甘油、乙二醇占溶剂中的90wt%,甘油占溶剂中的10wt%。在实施例19中,电解液的溶剂种类为乙二醇及甘油,乙二醇占溶剂中的40wt%,甘油占溶剂中的60wt%。

[0116] 在实施例20中,电解液的溶剂种类为甘油。在实施例21中,电解液的溶剂种类为环丁砜。在实施例22中,电解液的溶剂种类是以重量比计为等量的环丁砜与平均分子量为300的聚乙二醇。在实施例23中,电解液的溶剂种类是甘油与平均分子量为300的聚乙二醇,甘油占溶剂中的70wt%,平均分子量为300的聚乙二醇占溶剂中的30wt%。在实施例24中,电解液的溶剂种类为γ-丁内酯。在实施例25中,电解液的溶剂种类是甘油与平均分子量为300的聚乙二醇,甘油与平均分子量为300的聚乙二醇以重量比计为等量。在对比例9中,在电解液中不含磷酸二丁酯,电解液的溶剂种类为γ-丁内酯。

[0117] 如表5所示,实施例1的ESR在暴露于高温环境下之前与实施例17相同,但在暴露于高温环境下之后与实施例18相比降低。即,作为在电解液中添加的阳离子种类,无论是哪一种都不妨碍ESR的减小,但优选为氨。

[0118] 另外,如表5所示,在实施例17至实施例23中,暴露于高温环境下之后的ESR为0.0260Ω以下。在实施例24中,暴露于高温环境下之后的ESR为0.0330Ω以上。如上所述,作为在电解液中添加的溶剂,无论是哪一类都不妨碍ESR的减小,但优选从乙二醇、甘油及环丁砜的群组中选择的一种或两种以上的混合。

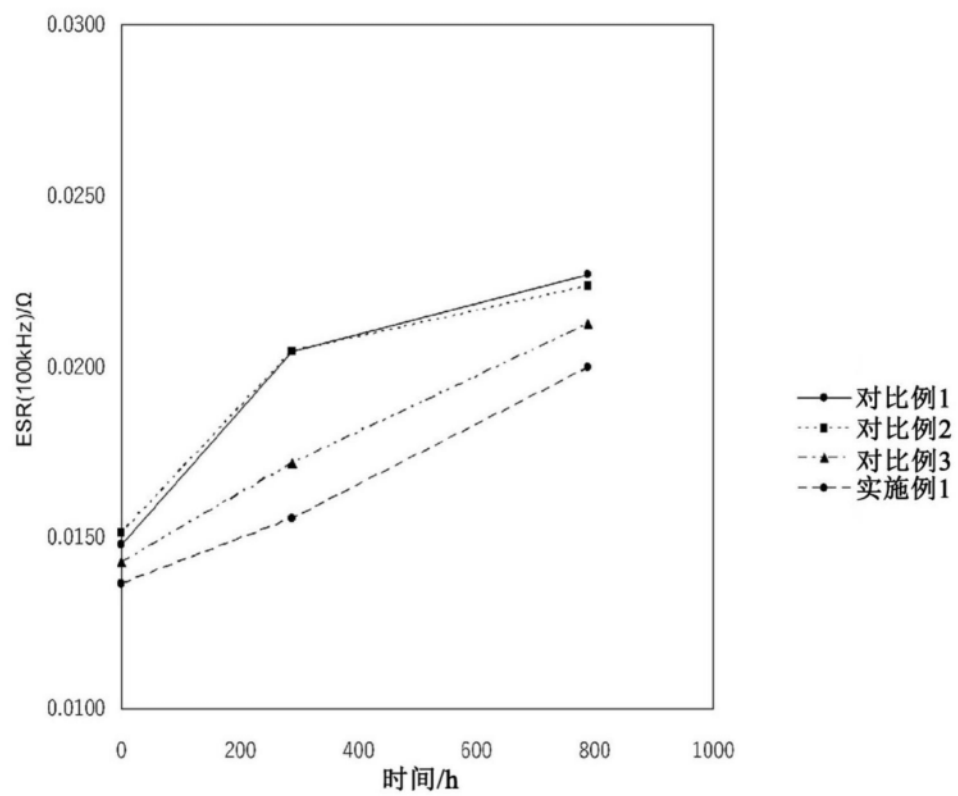


图1

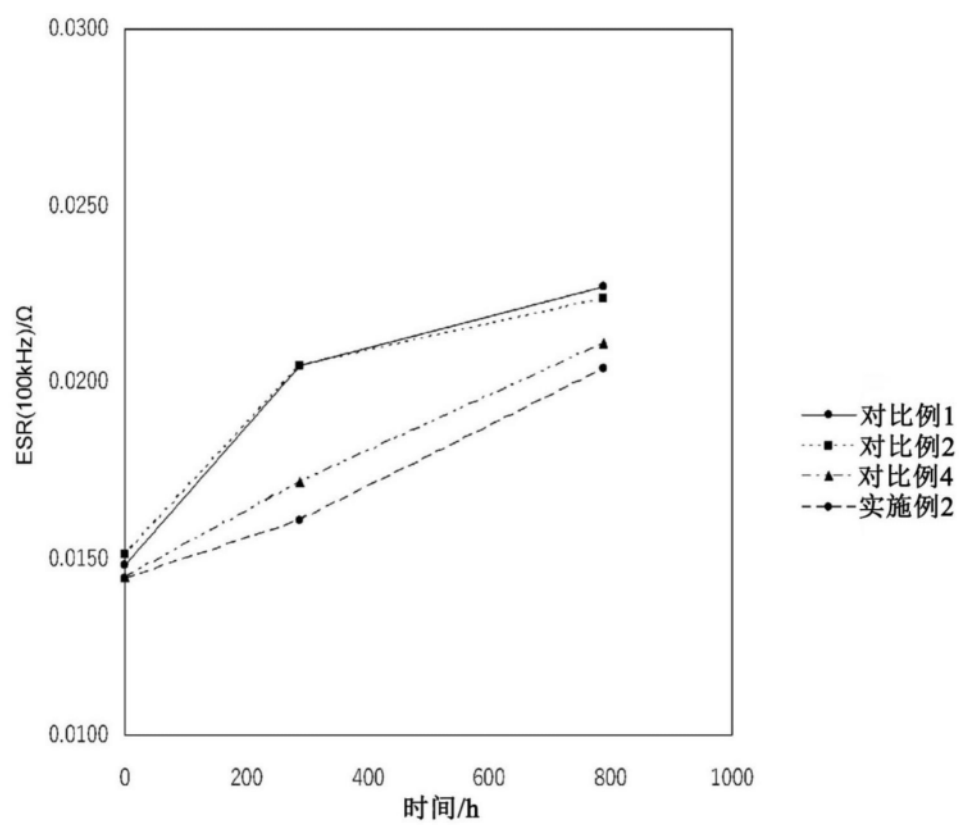


图2