



(21)申請案號：104103359

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 02 月 02 日

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

(30)優先權：2014/02/05 日本 2014-020718

2014/11/28 日本 2014-242367

(71)申請人：日本貴彌功股份有限公司 (日本) NIPPON CHEMI-CON CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：小関良弥 KOSEKI, KAZUYA (JP)；坂倉正郎 SAKAKURA, MASAO (JP)

(74)代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 20 頁

(54)名稱

固體電解電容器及其製造方法

SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR AND PRODUCTION METHOD THEREOF

(57)摘要

本發明提供一種在 80V 以上的高壓用途中的特性優異的固體電解電容器及其製造方法。本發明的固體電解電容器是使用導電性高分子的粒子分散於溶劑中而成的導電性高分子分散體，在將陽極電極箔與陰極電極箔隔著間隔件進行捲繞而成的電容器元件上形成固體電解質層，並且在形成有所述固體電解質層的電容器元件內的空隙部，填充含有小於 9wt% 的無機酸與有機酸的複合化合物的鹽作為溶質的電解液。

This invention provides a solid electrolytic capacitor with excellent properties in a use of high voltage of 80 V or more and a production method thereof. The solid electrolytic capacitor of this invention is obtained in the following manner: using a conductive polymer dispersing element formed by dispersing particles of a conductive polymer in a solvent to form a solid electrolyte layer on a capacitor element formed by winding an anode electrode foil and a cathode electrode foil with a separator in-between, and filling an electrolytic solution containing a salt of a composite compound of an inorganic acid and an organic acid of less than 9 wt% as a solute into an opening within the capacitor element formed with the solid electrolyte layer.

發明摘要

※ 申請案號：104103359

2016/9/28 300000

※ 申請日：104.2.21

※IPC 分類：

【發明名稱】固體電解電容器及其製造方法/SOLID

ELECTROLYTIC CAPACITOR AND PRODUCTION METHOD
THEREOF

【中文】

本發明提供一種在 80 V 以上的高壓用途中的特性優異的固體電解電容器及其製造方法。本發明的固體電解電容器是使用導電性高分子的粒子分散於溶劑中而成的導電性高分子分散體，在將陽極電極箔與陰極電極箔隔著間隔件進行捲繞而成的電容器元件上形成固體電解質層，並且在形成有所述固體電解質層的電容器元件內的空隙部，填充含有小於 9 wt% 的無機酸與有機酸的複合化物的鹽作為溶質的電解液。

【英文】

This invention provides a solid electrolytic capacitor with excellent properties in a use of high voltage of 80 V or more and a production method thereof. The solid electrolytic capacitor of this invention is obtained in the following manner: using a conductive polymer dispersing element formed by dispersing particles of a conductive polymer in a solvent to form a solid electrolyte layer on a

capacitor element formed by winding an anode electrode foil and a cathode electrode foil with a separator in-between, and filling an electrolytic solution containing a salt of a composite compound of an inorganic acid and an organic acid of less than 9 wt% as a solute into an opening within the capacitor element formed with the solid electrolyte layer.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】 固體電解電容器及其製造方法

SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR AND PRODUCTION

METHOD THEREOF

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種固體電解電容器 (condenser) 及其製造方法，尤其是有關於一種適於 80 V 以上的高壓用途的固體電解電容器及其製造方法。

【先前技術】

【0002】 利用有鋮或鋁等具有閥作用的金屬的電解電容器藉由將作為陽極側對向電極的閥作用金屬設為燒結體或蝕刻 (etching) 箔等的形狀以使電介質擴面化，而能夠以小型獲得大電容，因此，通常廣泛予以使用。尤其是電解質使用固體電解質的固體電解電容器除小型、大電容、低等效串聯電阻以外，亦具備容易晶片 (chip) 化、適於表面安裝等特質，因此，成為電子設備的小型化、高功能化、低成本化不可欠缺者。

【0003】 此種固體電解電容器中，作為小型、大電容用途，通常具有如下構造：隔著間隔件 (separator) 而捲繞包含鋁等閥作用金屬的陽極箔與陰極箔以形成電容器元件，且使該電容器元件含浸驅動用電解液，並將電容器元件收納於鋁等金屬製殼體 (case) 或合成樹脂製殼體內進行密閉。而且，作為陽極材料，以鋁為首使

用有鋁、鈮、鈦等，陰極材料使用有與陽極材料同種的金屬。

【0004】 另外，作為用於固體電解電容器的固體電解質，已知有二氧化錳或 7,7,8,8-四氰基醌二甲烷（tetracyanoquinodimethane，TCNQ）錯合物，近年來，存在有如下技術（專利文獻 1）：著眼於反應速度緩慢，且與陽極電極的氧化皮膜層的黏接性優異的聚乙烯二氧噻吩（以下，記作 PEDOT）等導電性聚合物。

【0005】 在此種捲繞型的電容器元件形成包含 PEDOT 等導電性聚合物的固體電解質層的類型（type）的固體電解電容器是以如下方式製作。首先，利用在氯化物水溶液中的電化學的蝕刻處理，使包含鋁等閥作用金屬的陽極箔的表面粗面化，形成多個蝕刻坑（etching pit）之後，在硼酸銨等的水溶液中施加電壓而形成成為電介質的氧化皮膜層（化成）。與陽極箔同樣地，陰極箔亦包含鋁等閥作用金屬，且陰極箔的表面被實施蝕刻處理。

【0006】 如此，將在表面形成有氧化皮膜層的陽極箔與陰極箔隔著間隔件進行捲繞而形成電容器元件。繼而，將 3,4-乙炔二氧噻吩（以下，記作 EDOT）等聚合性單體與氧化劑溶液分別吐出至實施過修復化成的電容器元件，或將實施過修復化成的電容器元件浸漬於兩者的混合液中，而在電容器元件內促進聚合反應，生成包含 PEDOT 等導電性聚合物的固體電解質層。之後，將所述電容器元件收納於有底筒狀的外裝殼體內而製作固體電解電容器。

【0007】 另外，將包含聚吡咯或聚苯胺的導電性聚合物與包含 γ -丁內酯或乙二醇的電解液組合而使用，藉由利用電解液的化成皮

膜的缺陷部的修復作用，而減少洩漏電流，並且改善等效串聯電阻（Equivalent Series Resistance，ESR）（專利文獻 2）。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0008】 [專利文獻 1]日本專利特開平 2-15611 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開平 11-186110 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0009】 另外，近年來，爲了不僅用於如作爲車載用或一般電源電路用而使用的 25 V 或 63 V 左右的低壓用途，亦用於 80 V 以上的高壓用途，而要求高溫下的 ESR 特性良好的固體電解電容器。

【0010】 本發明是爲了解決所述課題而提出，其目的在於提供一種在 80 V 以上的高壓用途中的特性優異的固體電解電容器及其製造方法。

[解決問題之技術手段]

【0011】 本發明者等人爲了解決所述課題而重複各種研究，結果獲得如下見解，且基於該見解而完成本發明，所述見解是作爲填充至電容器元件中的電解液的溶質而使用硼合二水楊酸鹽（borodisalicylate），且將該鹽濃度設爲規定量以下，藉此，高壓區域內且高溫下的 ESR 特性變得良好。

【0012】 即，本發明的固體電解電容器的特徵在於：使用導電性高分子的粒子分散於溶劑中而成的導電性高分子分散體，在將陽

極電極箔與陰極電極箔隔著間隔件進行捲繞而成的電容器元件上形成固體電解質層，並且在形成有該固體電解質層的電容器元件內的空隙部，填充含有小於 9 重量百分比 (wt%) 的無機酸與有機酸的複合化合物的鹽作為溶質的電解液。

【0013】 而且，用以製造此種固體電解電容器的方法亦為本發明之一。

[發明的效果]

【0014】 根據本發明，可提供在 80 V 以上的高壓用途中的特性優異的固體電解電容器及其製造方法。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0015】 以下，一面揭示用以製造本發明的固體電解電容器的代表製造順序，一面對本發明進行更詳細的說明。

【0016】 (固體電解電容器的製造方法)

本發明的固體電解電容器的製造方法的一例如下所述。即，將在表面形成有氧化皮膜層的陽極箔與陰極箔隔著間隔件進行捲繞，而形成電容器元件，且對該電容器元件實施修復化成（第 1 步驟）。繼而，使該電容器元件含浸導電性高分子的粒子分散於溶劑中而成的導電性高分子分散體，而形成固體電解質層（第 2 步驟）。之後，將該電容器元件浸漬於規定的電解液中，而在形成有固體電解質層的電容器元件內的空隙部填充該電解液（第 3 步

驟)。而且，將該電容器元件插入外裝殼體內，將封口橡膠裝設於開口端部，且藉由緊固加工進行密封之後，進行老化（aging），而形成固體電解電容器（第 4 步驟）。

【0017】（電極箔）

作為陽極箔，包含鋁等閥作用金屬，且利用蝕刻處理使其表面粗面化而形成有多個蝕刻坑。進而，在硼酸銨等的水溶液中施加電壓而在所述陽極箔的表面形成有成為電介質的氧化皮膜層。作為陰極箔，與陽極箔同樣地使用包含鋁等且表面實施過蝕刻處理者。另外，視需要亦可使用實施過化成處理者、或利用蒸鍍法形成有包含金屬氮化物、金屬碳化物、金屬碳氮化物的層者、或表面含有碳者。

【0018】（間隔件）

作為間隔件，可使用包含以合成纖維為主體的不織布の間隔件、或包含玻璃纖維の間隔件。作為合成纖維，較佳為聚酯纖維、尼龍纖維、嫻縈纖維等。另外，亦可使用包含天然纖維の間隔件。

【0019】（第 1 步驟中的修復化成的化成液）

作為修復化成的化成液，可使用磷酸二氫銨、磷酸氫二銨等磷酸系的化成液、硼酸銨等硼酸系的化成液、己二酸銨等己二酸系的化成液，其中，理想的是使用磷酸二氫銨。而且，浸漬時間理想的是 5 分鐘～120 分鐘。

【0020】（第 2 步驟中的導電性高分子分散體）

導電性高分子分散體較佳為將 PEDOT 的粉末與包含聚苯乙

烯磺酸的摻雜劑 (dopant) 的固體成分混合而成者。而且，導電性高分子分散體的溶劑只要為溶解導電性高分子的粒子或粉末者即可，主要使用水。但是，視需要亦可單獨或混合使用乙二醇作為分散體的溶劑。可知若使用乙二醇作為分散體的溶劑，可降低製品的電氣特性中的尤其是 ESR。

【0021】 另外，為了提高導電性高分子分散體的含浸性、導電度，亦可在導電性高分子分散體中添加各種添加劑，或藉由添加陽離子 (cation) 而進行中和。尤其，若使用山梨糖醇、或山梨糖醇及多元醇作為添加劑，可降低 ESR，防止因無鉛回流焊 (lead-free reflow) 等而引起的耐電壓特性的劣化。

【0022】 (對導電性高分子分散體的含浸)

使電容器元件含浸導電性高分子分散體的時間根據電容器元件的大小而決定，直徑 5 mm×長度 3 mm 左右的電容器元件理想的是 5 秒以上，直徑 9 mm×長度 5 mm 左右的電容器元件理想的是 10 秒以上，且最低需要含浸 5 秒。另外，即便長時間含浸亦無特性上的損害。而且，較佳為在如此含浸之後，保持於減壓狀態下。認為所述情況是為了使揮發性溶劑的殘留量變少。而且，導電性高分子分散體的含浸及乾燥視需要亦可進行多次。

【0023】 (第 3 步驟中的電解液)

作為可用於電解液的溶劑，較佳為使用其沸點為壽命試驗溫度即 120°C 以上的溶劑。作為溶劑的例，可列舉：γ-丁內酯、乙二醇等多元醇、環丁砜、二甲基甲醯胺等。作為多元醇，較佳為乙

二醇、二乙二醇、二丙二醇、1,2-丙二醇、甘油、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、2-甲基-2,4-戊二醇等低分子量的多元醇。尤其，若使用包含乙二醇等低分子量的多元醇及 γ -丁內酯的混合溶劑，初始的 ESR 特性變得良好，進而高溫特性亦變得良好。

【0024】 即，可知在使用包含乙二醇及 γ -丁內酯的混合溶劑的情況下，與使用不含乙二醇的溶劑的情況相比，初始的 ESR 下降，並且在長時間的使用時靜電電容的變化率 (ΔCap) 小。認為所述情況的原因在於，乙二醇有促進導電性聚合物的聚合物鏈的擴展的效果，因此，導電度提高，ESR 下降。而且，認為相較於 γ -丁內酯或環丁砜，乙二醇之類的具有羥基的質子 (proton) 性溶劑與間隔件或電極箔、導電性聚合物的親和性更高，因此，在電解電容器使用時的電解液蒸散的過程中，間隔件或電極箔、導電性聚合物與電解液之間容易進行電荷的受授，從而 ΔCap 變小。另外，混合溶劑中的乙二醇的添加量較佳為 5 wt% 以上，進而較佳為 40 wt% 以上，最佳為 60 wt% 以上。

【0025】 另外，藉由添加規定量的 γ -丁內酯作為電解液的溶劑，可改善電解液對電容器元件的含浸性。藉由使用黏性相對較高的乙二醇與黏性低的 γ -丁內酯，而提高對電容器元件的含浸性，維持初始特性及長時間的使用時的良好的特性，並且低溫下的充放電特性變得良好。混合溶劑中的 γ -丁內酯的添加量較佳為 40 wt% 以下。

【0026】 進而，亦可在包含離子傳導性物質的乙二醇及 γ -丁內酯

的混合溶劑中，追加地使用選自環丁砜、3-甲基環丁砜、2,4-二甲基環丁砜中的至少一種溶劑。該些環丁砜系的溶劑為高沸點，因此，抑制電解液的蒸散，高溫特性變得良好。混合溶劑中的該些環丁砜系的溶劑的添加量較佳為 40 wt%以下。

【0027】 作為電解液的溶質，使用有機酸與無機酸的複合化合物的鹽。作為鹽，可列舉：至少一種銨鹽、四級銨鹽、四級化脒鎘鹽、胺鹽等。作為所述有機酸，可列舉：鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、順丁烯二酸、己二酸、苯甲酸、甲苯甲酸、庚酸、丙二酸、1,6-癸烷二羧酸、1,7-辛烷二羧酸、壬二酸、水楊酸、草酸、甘醇酸等羧酸、酚類。而且，作為無機酸，可列舉：硼酸、磷酸、亞磷酸、次亞磷酸、磷酸酯、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（borodisalicylic acid）、硼合二草酸（boro dioxalic acid）、硼合二甘醇酸（borodiglycolic acid）等。

【0028】 另外，作為所述有機酸與無機酸的複合化合物的至少一種鹽，可列舉：銨鹽、四級銨鹽、四級化脒鎘鹽、胺鹽等。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。作為四級化脒鎘，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。作為一級胺，可列舉：甲基胺、乙基胺、丙基胺等，作為二級胺，可列舉：二甲基胺、二乙基胺、乙基甲基胺、二丁基胺等，作為三級胺，可列舉：三甲基胺、三乙基胺、三丁基胺、乙基二異丙

基胺等。

【0029】 在所述電解液中，如亦根據後述的實施例的結果可知，將使用有機酸與無機酸的複合化合物的鹽、尤其是硼合二水楊酸鹽的溶質的添加量設為小於 9 wt%，較佳設為 7 wt%以下，最佳設為小於 5 wt%。關於所述情況的理由，對各種鹽進行評價，結果認為複合化合物的鹽除提高作為電解液的化成性以外，與導電性高分子的親和性亦良好，不易使高溫耐久試驗中的導電性高分子層劣化，認為此可抑制溶質濃度越低則導電性高分子層越劣化的情況。

【0030】 進而，作為電解液的添加劑，可列舉：聚氧乙二醇、硼酸與多糖類（甘露醇、山梨糖醇等）的錯合物、硼酸與多元醇的錯合物、硝基化合物（鄰硝基苯甲酸、間硝基苯甲酸、對硝基苯甲酸、鄰硝基酚、間硝基酚、對硝基酚等）、磷酸酯等。

【0031】 （電解液的填充條件）

當將此種電解液填充至電容器元件時，其填充量只要可填充電容器元件內的空隙部，則為任意，較佳為電容器元件內的空隙部的 3%~100%。

【0032】 （作用、效果）

如上所述，在電容器元件內形成導電性聚合物之後，使該電容器元件含浸規定的電解液，並在電容器元件內的空隙部填充該電解液，藉此，高溫下的 ESR 特性變得良好。

【0033】 關於所述情況的原因，在如所述般製作的電容器元件內

原本便不存在如以往的聚合反應殘餘物，而可抑制因較導電性聚合物的耐電壓低的反應殘餘物而引起的耐電壓的下降，結果可提高耐電壓。而且，認為在此種高壓的用途中，如上所述，藉由使用規定量的規定的有機酸與無機酸的複合化合物，除提高作為電解液的化成性以外，與導電性高分子的親和性亦提高，從而高溫耐久試驗中的導電性高分子層的劣化得以抑制，且高溫下的 ESR 特性變得良好。

[實施例]

【0034】 接下來，基於以如下方式製造的實施例及比較例，對本發明進行更詳細的說明。

【0035】 首先，如表 1 所示，製作使乙二醇與硼合二水楊酸銨的調配比變化的電解液（實施例 1～實施例 4、比較例 1），且製作以 99:1 的比例調配乙二醇與鄰苯二甲酸三乙基胺而成的電解液作為參考例 1。而且，對該些電解液的耐電壓進行評價。

[表 1]

	電解液	wt%	耐電壓
實施例 1	乙二醇	99	281 V
	硼合二水楊酸銨	1	
實施例 2	乙二醇	97	272 V
	硼合二水楊酸銨	3	
實施例 3	乙二醇	95	251 V
	硼合二水楊酸銨	5	
實施例 4	乙二醇	93	220 V
	硼合二水楊酸銨	7	
比較例 1	乙二醇	91	171 V
	硼合二水楊酸銨	9	
參考例 1	乙二醇	99	100 V
	鄰苯二甲酸三乙基胺	1	

【0036】 在表 1 中一併表示使測定用的電容器元件含浸實施例 1～實施例 4、比較例 1 及參考例 1 中所製作的電解液並測定耐電壓所得的結果。測定方法是在將具有氧化皮膜的陽極箔與陰極箔隔著間隔件進行捲繞而成的電容器元件，不形成導電性高分子層，含浸實施例 1～實施例 4、比較例 1 及參考例 1 中所製作的電解液，且在 10 mA 的電流密度下且在室溫下測定擊穿電壓 (breakdown voltage)。

【0037】 根據表 1 的結果，當硼合二水楊酸銨的量為 9 wt%時耐電壓為 171 V (比較例 1)，當硼合二水楊酸銨的量為 7 wt%時耐電壓為 220 V (實施例 4)，當硼合二水楊酸銨的量為 5 wt%時耐電壓為 251 V (實施例 3)，當硼合二水楊酸銨的量為 3 wt%時耐電壓為 272 V (實施例 2)，當硼合二水楊酸銨的量為 1 wt%時耐電壓為 281 V (實施例 1)，隨著作為溶質的硼合二水楊酸銨的量減少而耐電壓提高。而且，若將實施例 1 與參考例 1 進行比較，儘管溶質的量相同，但耐電壓提高近 3 倍。

因此，可知藉由將硼合二水楊酸銨的量設為小於 9 wt%、尤其是設為 7 wt%以下，耐電壓會飛躍性提高。

【0038】 接下來，如表 2 所示，針對改變作為電解液的乙二醇與硼合二水楊酸三甲基胺的調配比者 (實施例 5～實施例 8、比較例 2)，利用與所述同樣的方法測定耐電壓。將結果示於表 2。

[表 2]

	電解液	wt%	耐電壓
實施例 5	乙二醇 硼合二水楊酸三甲基胺	99 1	280 V
實施例 6	乙二醇 硼合二水楊酸三甲基胺	97 3	270 V
實施例 7	乙二醇 硼合二水楊酸三甲基胺	95 5	250 V
實施例 8	乙二醇 硼合二水楊酸三甲基胺	93 7	220 V
比較例 2	乙二醇 硼合二水楊酸三甲基胺	91 9	170 V
參考例 1	乙二醇 鄰苯二甲酸三乙基胺	99 1	100 V

【0039】 根據表 2 的結果，當硼合二水楊酸三甲基胺的量為 9 wt%時耐電壓為 170 V（比較例 2），當硼合二水楊酸三甲基胺的量為 7 wt%時耐電壓為 220 V（實施例 8），當硼合二水楊酸三甲基胺的量為 5 wt%時耐電壓為 250 V（實施例 7），當硼合二水楊酸三甲基胺的量為 3 wt%時耐電壓為 270 V（實施例 6），當硼合二水楊酸三甲基胺的量為 1 wt%時耐電壓為 280 V（實施例 5），隨著作為溶質的硼合二水楊酸三甲基胺的量減少而耐電壓提高。而且，若將實施例 5 與參考例 1 進行比較，儘管溶質的量相同，但耐電壓提高近 3 倍。

【0040】 因此，可知藉由將硼合二水楊酸三乙基胺的量設為小於 9 wt%、尤其是設為 7 wt%以下，耐電壓會飛躍性提高。

【0041】 接下來，對包括導電性高分子層與電解液的固體電解電容器，改變電解液的溶劑或溶質的種類而進行評價。實施例 9～實施例 18、及參考例 2 的固體電解電容器以如下方式製作。

首先，將電極引出部件連接於在表面形成有氧化皮膜層的陽極箔與陰極箔，且將兩電極箔隔著間隔件進行捲繞，而形成元件形狀為直徑 10 mm×長度 12.5 mm 的電容器元件。然後，將該電容器元件浸漬於磷酸二氫銨水溶液中 40 分鐘，而進行修復化成。之後，浸漬於將 PEDOT 的微粒子與聚苯乙烯磺酸分散於含 5 wt% 的乙二醇的水溶液而成的導電性高分子分散體中，將電容器元件提起並在約 150°C 下進行乾燥。進而，重複多次該電容器元件在導電性高分子分散體中的浸漬、乾燥，而在電容器元件形成包含導電性高分子的導電性高分子層。之後，在所述電容器元件中，填充如表 3 所示般使電解液的種類與溶劑的調配比變化的電解液（實施例 9～實施例 18、及參考例 2）。另外，表 3 所示的電解液的調配比以重量份表示。繼而，將該些電容器元件插入至有底筒狀的外裝殼體內，將封口橡膠裝設於開口端部，且藉由緊固加工進行密封。之後，藉由施加電壓而進行老化，形成固體電解電容器。另外，所述固體電解電容器的額定電壓為 100 WV，額定電容為 33 μ F。

【0042】 針對該些固體電解電容器，將初始的 ESR 特性及進行 125°C、1500 小時無負載放置試驗時的 ESR 特性、 Δ Cap 的結果示於表 3。另外，本說明書中，ESR 特性均表示 100 kHz（20°C）下的值。

[表 3]

	電解液		初始 ESR	125°C、1500 h 無負載放置	
			[mΩ]	ESR[mΩ]	ΔCap[%]
實施例 9	乙二醇	100	21	28	-4.5
	硼合二水楊酸鈹	1			
實施例 10	乙二醇	90	23	30	-4.7
	γ-丁內酯	5			
	環丁砜	5			
	硼合二水楊酸鈹	1			
實施例 11	乙二醇	80	25	32	-5.1
	γ-丁內酯	20			
	硼合二水楊酸鈹	1			
實施例 12	乙二醇	60	26	36	-5.3
	γ-丁內酯	40			
	硼合二水楊酸鈹	1			
實施例 13	乙二醇	40	27	47	-5.7
	γ-丁內酯	40			
	環丁砜	20			
	硼合二水楊酸鈹	1			
實施例 14	乙二醇	20	30	55	-5.8
	γ-丁內酯	40			
	環丁砜	40			
	硼合二水楊酸鈹	1			
實施例 15	乙二醇	5	31	65	-10.3
	γ-丁內酯	90			
	環丁砜	5			
	硼合二水楊酸鈹	1			
實施例 16	乙二醇	90	25	34	-4.9
	γ-丁內酯	5			
	環丁砜	5			
	硼合二水楊酸三甲基胺	1			
實施例 17	乙二醇	90	26	52	-5.0
	γ-丁內酯	5			
	環丁砜	5			
	硼合二水楊酸三乙基胺	1			
實施例 18	乙二醇	70	30	39	-4.2
	γ-丁內酯	5			
	環丁砜	5			
	聚氧乙二醇	20			
	硼合二水楊酸鈹	1			
參考例 2	乙二醇	100	25	80	-5.0
	鄰苯二甲酸三乙基胺	1			

【0043】 根據表 3 的結果，可知實施例 9 與其他實施例相比，將作為電解液的溶劑的乙二醇的含量設為 100%，藉此，初始 ESR、高溫試驗後的特性劣化成為最小。另一方面，如參考例 2 所示，即便在將作為電解液的溶劑的乙二醇的含量設為 100% 的情況下，若使用鄰苯二甲酸三乙基胺作為電解液的溶質，初始的 ESR

亦稍微上升。進而，可知相較於實施例 9，試驗後的特性劣化大，尤其是 ESR 大近 3 倍。

【0044】 另外，若將實施例 10 與實施例 16 進行比較，可知使用硼合二水楊酸銨的實施例 10 相較於使用硼合二水楊酸三甲基胺的實施例 16，初始的 ESR 更低，進而，即便在高溫試驗後，特性劣化亦小。

【0045】 另外，若將實施例 16 與實施例 17 進行比較，可知使用硼合二水楊酸三甲基胺的實施例 16 相較於使用硼合二水楊酸三乙基胺的實施例 17，初始的 ESR 更低，進而，即便在高溫試驗後，特性劣化亦小。另外，在另進行的耐電壓試驗的結果中，實施例 16 與實施例 17 的特性同等。

【0046】 進而，若將實施例 10 與實施例 18 進行比較，作為溶劑不僅添加乙二醇且添加聚氧乙二醇的實施例 18 相較於作為溶劑未使用聚氧乙二醇的實施例 10，高溫試驗後的 ΔCap 改善。藉此，認為聚氧乙二醇對高溫試驗後的 ΔCap 的改善有效。

【0047】 接下來，針對包括導電性高分子層與電解液的固體電解電容器，改變電解液的溶劑或溶質的種類而進行評價。實施例 19～實施例 21、及比較例 3 的固體電解電容器以如下方式製作。

首先，將電極引出部件連接於在表面形成有氧化皮膜層的陽極箔與陰極箔，且將兩電極箔隔著間隔件進行捲繞，而形成元件形狀為直徑 10 mm×長度 12.5 mm 的電容器元件。然後，將該電容器元件浸漬於磷酸二氫銨水溶液中 40 分鐘，而進行修復化成。之

後，浸漬於將 PEDOT 的微粒子與聚苯乙烯磺酸分散於含 5 wt% 的乙二醇的水溶液而成的導電性高分子分散體中，將電容器元件提起並在約 150°C 下進行乾燥。進而，重複多次該電容器元件在導電性高分子分散體中的浸漬、乾燥，而在電容器元件形成包含導電性高分子的導電性高分子層。之後，在所述電容器元件中，填充如表 4 所示般使乙二醇與硼合二水楊酸銨的調配比變化的電解液（實施例 19～實施例 21、及比較例 3）。在各電解液中添加磷酸酯及硝基化合物作為添加劑。添加劑的添加量以磷酸酯與硝基化合物在電解液中的合計量成為 2.5 wt% 的方式調製。繼而，將該些電容器元件插入至有底筒狀的外裝殼體內，將封口橡膠裝設於開口端部，且藉由緊固加工而進行密封。之後，藉由施加電壓而進行老化，形成固體電解電容器。另外，該固體電解電容器的額定電壓為 100 WV，額定電容為 33 μ F。

【0048】 針對該些固體電解電容器，將初始的 ESR 特性及進行 150°C、1000 小時無負載放置試驗時的 ESR 特性的結果示於表 4。

[表 4]

	電解液	wt%	ESR[m Ω]	
			初始	試驗後
實施例 19	乙二醇	99	21	35
	硼合二水楊酸銨	1		
實施例 20	乙二醇	95	21	84
	硼合二水楊酸銨	5		
實施例 21	乙二醇	93	22	293
	硼合二水楊酸銨	7		
比較例 3	乙二醇	91	22	513
	硼合二水楊酸銨	9		

【0049】 根據表 4 的結果，當硼合二水楊酸鉍的量為 9 wt%時試驗後的 ESR 為 513 mΩ(比較例 3)，當硼合二水楊酸鉍的量為 7 wt%時試驗後的 ESR 為 293 mΩ(實施例 21)，當硼合二水楊酸鉍的量為 5 wt%時試驗後的 ESR 為 84 mΩ(實施例 20)，當硼合二水楊酸鉍的量為 1 wt%時試驗後的 ESR 為 35 mΩ(實施例 19)。即，可知隨著作為溶質的硼合二水楊酸鉍的量減少而試驗後的 ESR 降低，且放置試驗後的特性劣化小。根據以上可知，藉由將硼合二水楊酸鉍的量設為小於 9 wt%、尤其是設為 7 wt%以下，ESR 會大幅降低。即便在作為參考而使用同規格的元件的情況下，僅使用電解液作為電解質的電解電容器的初始 ESR 亦為 470 mΩ 左右。關於本發明的混合電容器(hybrid condenser)，可知初始 ESR 自不用說，即便在放置試驗後，ESR 亦為 470 mΩ 以下，從而電氣特性優異。

【符號說明】

【0050】

無

申請專利範圍

1. 一種固體電解電容器，其特徵在於：使用導電性高分子的粒子分散於溶劑中而成的導電性高分子分散體，在將陽極電極箔與陰極電極箔隔著間隔件進行捲繞而成的電容器元件上形成固體電解質層，並且在形成有所述固體電解質層的電容器元件內的空隙部，填充含有小於 9 wt% 的無機酸與有機酸的複合化合物的鹽作為溶質的電解液。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述的固體電解電容器，其中使用乙二醇及/或聚氧乙二醇作為所述電解液的溶劑。

3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的固體電解電容器，其中所述複合化合物的鹽為銨鹽。

4. 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述的固體電解電容器，其中所述無機酸與有機酸的複合化合物為硼合二水楊酸、硼合二甘醇酸或硼合二草酸。

5. 如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項所述的固體電解電容器，其用於 80 V 以上的高壓用途。

6. 一種固體電解電容器的製造方法，其特徵在於包括以下步驟：使將陽極電極箔與陰極電極箔隔著間隔件進行捲繞而成的電容器元件含浸導電性高分子的粒子分散於溶劑中而成的導電性高分子分散體，而形成固體電解質層；以及使形成有所述固體電解質層的電容器元件內的空隙部含浸含有小於 9 wt% 的無機酸與有機酸的複合化合物的鹽作為溶質的電解液。

【0049】 根據表 4 的結果，當硼合二水楊酸鉍的量為 9 wt%時試驗後的 ESR 為 513 mΩ(比較例 3)，當硼合二水楊酸鉍的量為 7 wt%時試驗後的 ESR 為 293 mΩ(實施例 21)，當硼合二水楊酸鉍的量為 5 wt%時試驗後的 ESR 為 84 mΩ(實施例 20)，當硼合二水楊酸鉍的量為 1 wt%時試驗後的 ESR 為 35 mΩ(實施例 19)。即，可知隨著作為溶質的硼合二水楊酸鉍的量減少而試驗後的 ESR 降低，且放置試驗後的特性劣化小。根據以上可知，藉由將硼合二水楊酸鉍的量設為小於 9 wt%、尤其是設為 7 wt%以下，ESR 會大幅降低。即便在作為參考而使用同規格的元件的情況下，僅使用電解液作為電解質的電解電容器的初始 ESR 亦為 470 mΩ 左右。關於本發明的混合電容器 (hybrid condenser)，可知初始 ESR 自不用說，即便在放置試驗後，ESR 亦為 470 mΩ 以下，從而電氣特性優異。

【符號說明】

【0050】

無

申請專利範圍

1. 一種固體電解電容器，其特徵在於：使用導電性高分子的粒子分散於溶劑中而成的導電性高分子分散體，在將陽極電極箔與陰極電極箔隔著間隔件進行捲繞而成的電容器元件上形成固體電解質層，並且在形成有所述固體電解質層的電容器元件內的空隙部，填充含有小於 9 wt% 的無機酸與有機酸的複合化合物的鹽作為溶質的電解液。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述的固體電解電容器，其中使用乙二醇及/或聚氧乙二醇作為所述電解液的溶劑。
3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的固體電解電容器，其中所述複合化合物的鹽為鉍鹽。
4. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的固體電解電容器，其中所述無機酸與有機酸的複合化合物為硼合二水楊酸、硼合二甘醇酸或硼合二草酸。
5. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的固體電解電容器，其用於 80 V 以上的高壓用途。
6. 一種固體電解電容器的製造方法，其特徵在於包括以下步驟：使將陽極電極箔與陰極電極箔隔著間隔件進行捲繞而成的電容器元件含浸導電性高分子的粒子分散於溶劑中而成的導電性高分子分散體，而形成固體電解質層；以及使形成有所述固體電解質層的電容器元件內的空隙部含浸含有小於 9 wt% 的無機酸與有機酸的複合化合物的鹽作為溶質的電解液。