

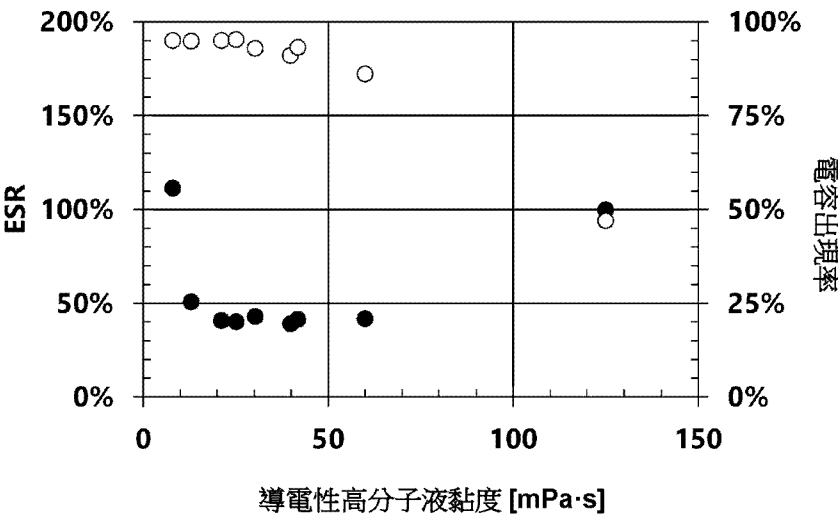


(21)申請案號：112136617 (22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 09 月 25 日
(51)Int. Cl. : H01G9/04 (2006.01) C09J7/20 (2018.01)
(30)優先權：2022/09/30 日本 2022-158874
(71)申請人：日商日本貴彌功股份有限公司 (日本) NIPPON CHEMI-CON CORPORATION (JP)
日本
(72)發明人：井上涉 INOUE, WATARU (JP)；村越和 MURAKOSHI, NODOKA (JP)
(74)代理人：葉璟宗；卓俊傑
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：8 共 44 頁

(54)名稱
固體電解電容器及製造方法
(57)摘要

本發明提供一種提高固體電解電容器的電容出現率的製造方法及提高了電容出現率的固體電解電容器。將形成有電介質皮膜的陽極箔與陰極箔相向地捲繞而成的捲繞體 1 利用疏水性的黏著帶 2 纏繞。導電性高分子是使用分散或溶解該導電性高分子且黏度為 10 mPa·s 以上且 60 mPa·s 以下的導電性高分子液而形成。即，藉由將利用黏著帶 2 纏繞的捲繞體 1 浸漬於黏度為 10 mPa·s 以上且 60 mPa·s 以下的導電性高分子液中而使導電性高分子附著於捲繞體 1 內。

指定代表圖：



【圖4】

【發明摘要】

【中文發明名稱】固體電解電容器及製造方法

【中文】

本發明提供一種提高固體電解電容器的電容出現率的製造方法及提高了電容出現率的固體電解電容器。將形成有電介質皮膜的陽極箔與陰極箔相向地捲繞而成的捲繞體 1 利用疏水性的黏著帶 2 纏繞。導電性高分子是使用分散或溶解該導電性高分子且黏度為 10 mPa·s 以上且 60 mPa·s 以下的導電性高分子液而形成。即，藉由將利用黏著帶 2 纏繞的捲繞體 1 浸漬於黏度為 10 mPa·s 以上且 60 mPa·s 以下的導電性高分子液中而使導電性高分子附著於捲繞體 1 內。

【指定代表圖】圖 4。

【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包含導電性高分子作為電解質的捲繞形的固體電解電容器及製造方法。

【先前技術】

【0002】 電解電容器包括如鈹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，於被擴面化後的表面具有電介質皮膜。於陽極箔與陰極箔之間介隔存在電解質。電解質與陽極箔的凹凸面密接，作為真正的陰極發揮功能。

【0003】 作為電解電容器的形態，已知有捲繞形。捲繞形的電解電容器包括包含陽極箔、陰極箔及隔板的捲繞體。陽極箔及陰極箔是帶狀的箔體。陰極箔與陽極箔隔著隔板相向。而且，以使帶寬度方向與卷軸一致、帶長度方向彎曲的方式捲繞。於捲繞體的外周纏著帶狀的黏著帶，以捲繞體不解開的方式纏繞（例如參照專利文獻1）。

【0004】 近年來，於捲繞體內填充有導電性高分子作為電解質的固體電解電容器迅速普及。導電性高分子由具有 π 共軛雙鍵的單體衍生。導電性高分子例如是與電介質皮膜的密接性優異的聚(3,4-伸乙基二氧噻吩)(poly(3,4-ethylenedioxythiophene), PEDOT)。

導電性高分子中，於化學氧化聚合或電解氧化聚合時使用有機磺酸等聚陰離子作為摻雜劑，顯現出高導電性。

【0005】 固體電解電容器除了為低等效串聯電阻以外，亦具有如下優點：不用擔心因電解液經時地向外部蒸發揮發而迎來乾燥，壽命長。不過，為了賦予電介質皮膜的缺陷部修復作用，減少固體電解電容器的漏電流，亦普及了併用導電性高分子及電解液的所謂混合型固體電解電容器（例如參照專利文獻 2）。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0006】 [專利文獻 1]日本專利特開平 1-201911 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開 2006-114540 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0007】 導電性高分子藉由將捲繞體浸漬於導電性高分子液中而使其附著於捲繞體內。導電性高分子液是以水為主要的溶媒並使導電性高分子分散或溶解於該水中而製備的分散液或溶液。含浸導電性高分子液的方法與將捲繞體浸漬於聚合液中而使其進行聚合反應的電解聚合及氧化聚合相比，不會使捲繞體暴露於高熱，且於捲繞體中不會殘留雜質。

【0008】 然而，為了纏繞捲繞體的外周而使用的黏著帶於固體電解電容器的製造過程中使用水的情況多，因此具有聚丙烯等疏水性的基材。疏水性的黏著帶彈出導電性高分子液，妨礙導電性高分

子液向捲繞體內部的滲透。因此，有進一步改善導電性高分子與電介質皮膜的密接性並改善例如提高固體電解電容器的靜電電容等特性的餘地。

【0009】 本發明是為了解決所述課題而提出者，其目的在於提供一種提高固體電解電容器的電容出現率的製造方法以及提高了電容出現率的固體電解電容器。

[解決課題之手段]

【0010】 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包括：捲繞步驟，使形成有電介質皮膜的陽極箔與陰極箔相向地捲繞而形成捲繞體；纏繞步驟，利用疏水性的黏著帶纏繞所述捲繞體的周面；以及固體電解質形成步驟，藉由將利用所述黏著帶纏繞的所述捲繞體浸漬於分散或溶解有導電性高分子的導電性高分子液中，而使所述導電性高分子附著於所述捲繞體內，於所述固體電解質形成步驟中，將所述捲繞體浸漬於黏度為 10 mPa·s 以上且 60 mPa·s 以下的所述導電性高分子液中。

【0011】 另外，為了解決所述課題，本實施方式的固體電解電容器包括：捲繞體，使形成有電介質皮膜的陽極箔與陰極箔相向地捲繞而成；黏著帶，為疏水性，並纏繞所述捲繞體的周面；以及導電性高分子，至少附著於所述電介質皮膜，所述導電性高分子是使用分散或溶解所述導電性高分子且黏度為 10 mPa·s 以上且 60 mPa·s 以下的導電性高分子液而形成。

【0012】 所述導電性高分子可使所述導電性高分子液含浸並附著

於所述捲繞體中。所述導電性高分子液可包含水作為溶媒。所述導電性高分子可使用包含水作為溶媒的所述導電性高分子液而形成。所述導電性高分子液可更包含高沸點溶媒。

【0013】 於所述捲繞步驟中，可使透氣阻力度為 $5.5[\text{s}/100 \text{ mL}]$ 以下的隔板介隔存在於所述陽極箔與所述陰極箔之間並進行捲繞。可包括在所述捲繞體內介隔存在於所述陽極箔與所述陰極箔之間且透氣阻力度為 $5.5[\text{s}/100 \text{ mL}]$ 以下的隔板。

【0014】 可為，平坦部與圓棒部及引出線一連串地連接而成的引線端子藉由所述平坦部而與所述陽極箔及所述陰極箔連接，使所述圓棒部自所述捲繞體的一端面伸出，並引出所述引出線，於所述固體電解質形成步驟中，將所述捲繞體於所述導電性高分子液中浸漬至少所述捲繞體的一端面的高度以上。

【0015】 可包括引線端子，所述引線端子由平坦部與圓棒部及引出線一連串地連接而成，藉由所述平坦部而與所述陽極箔及所述陰極箔連接，使所述圓棒部自所述捲繞體的一端面伸出，並引出所述引出線，所述導電性高分子附著於所述捲繞體的一端面的高度以上。

[發明的效果]

【0016】 根據本發明，固體電解電容器的電容出現率提高。

【圖式簡單說明】

【0017】

圖 1 是本實施方式的固體電解電容器的示意圖。

圖 2 是本實施方式的固體電解電容器所包括的引線端子與電極箔連接的狀態的示意圖。

圖 3 是表示導電性高分子液的液面位置或導電性高分子的附著位置的示意圖。

圖 4 是表示 ESR 及電容出現率與導電性高分子液的黏度的關係的圖表。

圖 5 是表示導電性高分子液的浸漬液面高度與導電性高分子的附著量的關係的曲線圖。

圖 6 是表示導電性高分子液的浸漬液面高度與固體電解電容器的 $\tan\delta$ 的關係的曲線圖。

圖 7 是表示導電性高分子液的浸漬液面高度與固體電解電容器的電容出現率的關係的曲線圖。

圖 8 是表示 ESR 及電容出現率與導電性高分子液的黏度的關係的散佈圖。

【實施方式】

【0018】 以下，對本發明的實施方式的固體電解電容器及製造方法進行說明。再者，本發明並不限定於以下說明的實施方式。另外，於各圖式中，為了容易理解，有時強調示出厚度、尺寸、位置關係、比率、數量或形狀等，本發明並不限定於該些強調。

【0019】（整體的結構及製法）

固體電解電容器是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。該固體電解電容器

包括在表面形成有電介質皮膜的陽極箔及陰極箔。陽極箔與陰極箔相向配置。為了阻止陽極箔與陰極箔的短路，於陽極箔與陰極箔之間介隔存在隔板。

【0020】導電性高分子附著於陽極箔的電介質皮膜。導電性高分子是固體電解電容器的電解質，以連接於電介質皮膜與陰極體之間的方式配置而產生導電通路，成為真正的陰極。固體電解電容器中可併用電解液。電解液填埋電介質皮膜與導電性高分子之間的空隙。

【0021】圖 1 是固體電解電容器所包括的捲繞體的示意圖。固體電解電容器為捲繞形。即，固體電解電容器包括捲繞體 1。捲繞體 1 是將陽極箔、陰極箔及隔板的積層體以螺旋狀多次捲入而成，具有圓筒形狀。陽極箔與陰極箔是帶狀的箔體。以使帶寬度方向與捲繞體 1 的中心軸一致、帶長度方向呈圓形的方式進行捲繞。將該陽極箔、陰極箔及隔板捲繞而形成捲繞體 1 的步驟稱為捲繞步驟。

【0022】於捲繞步驟之前，於陽極箔及陰極箔分別連接有各引線端子 3。引線端子 3 藉由冷焊、超音波熔接或雷射熔接等而與陽極箔及陰極箔電連接及機械連接。引線端子 3 是自捲繞體 1 一方的導出端面 1a 突出，將固體電解電容器及安裝基板電連接的電導體。

【0023】於捲繞步驟後，於捲繞體 1 的外周纏著帶狀的黏著帶 2。黏著帶 2 至少纏繞帶外側終端，以使捲繞體 1 不解開。將利用黏著帶 2 纏繞捲繞體 1 的周面的步驟稱為纏繞步驟。為了實現於固體電解電容器的製造步驟中對水分的耐水性，黏著帶 2 具有聚丙

烯等疏水性的基材。於該疏水性的基材上積層有黏著層，黏著帶 2 為疏水性。

【0024】 該黏著帶 2 的帶寬度方向的寬度與捲繞體 1 的軸長度為相同長度或大致相同長度。以至少覆蓋捲繞體 1 的帶外側終端的方式，將黏著帶 2 纏在捲繞體 1 上。另外，以黏著帶 2 的帶長度方向的邊緣與捲繞體 1 的導出端面 1a 及相反端面 1b 共面或大致共面的方式，將黏著帶 2 纏在捲繞體 1 上。

【0025】 於捲繞步驟之後，轉移至固體電解質形成步驟。不過，亦可於捲繞步驟之後不立即轉移至固體電解質形成步驟，而夾著例如修復由捲繞步驟引起的電介質皮膜的損傷的再化學轉化處理及其他處理。於固體電解質形成步驟中，使導電性高分子附著於捲繞體 1 內。導電性高分子至少覆蓋電介質皮膜的一部分。

【0026】 導電性高分子使用導電性高分子液而形成於捲繞體 1 內。導電性高分子液是分散或溶解有導電性高分子的分散液或溶液。導電性高分子液的主要的溶媒是水，使導電性高分子的粉末或粒子分散或溶解於水中。於固體電解質形成步驟中，將捲繞體 1 浸漬於導電性高分子液中，將導電性高分子液含浸於捲繞體 1 內。捲繞體 1 可於導電性高分子液中浸漬一次或多次。亦可於減壓環境下使導電性高分子液含浸於捲繞體 1 內。

【0027】 於將導電性高分子液含浸於捲繞體 1 內後，藉由乾燥而去除導電性高分子液的溶媒。溫度環境例如為 40℃ 以上且 200℃ 以下，乾燥時間例如為 3 分鐘以上且 180 分鐘以下的範圍。乾燥

步驟可重覆進行多次。亦可於減壓環境下進行乾燥，例如於 5 kPa 以上且 100 kPa 以下的壓力下進行減壓。

【0028】 於含浸電解液的情況下，於固體電解質形成步驟之後，轉移至含浸電解液的含浸步驟。對於附著有導電性高分子的捲繞體 1，於大氣壓環境或減壓環境下含浸一次或多次的電解液。然後，於固體電解質形成步驟之後或電解液含浸步驟之後，填充有導電性高分子及電解液此兩者的捲繞體 1、即電容器元件插入至有底筒狀的外裝殼體 41 中，並利用封口構件 42 進行密封。

【0029】 封口構件 42 是用於將電容器元件密閉於外裝殼體內的彈性體，具有引線端子 3 貫通的插入孔 43。引線端子 3 被壓入插入孔 43，自封口構件 42 引出。固體電解電容器經過老化步驟而製造完成。於老化步驟中，對固體電解電容器施加直流電壓，修復電介質皮膜層等的缺陷部位。

【0030】 再者，電容器元件亦可由層壓膜代替外裝殼體來被覆。另外，電容器元件亦可利用耐熱性樹脂或絕緣樹脂等樹脂進行模塑（mold）。亦可藉由使用浸塗或印刷等方法將該樹脂形成為薄膜狀來對電容器元件進行密封。

【0031】 （詳細的結構及製法）

（電極箔）

陽極箔是以閥作用金屬為材料的長條箔體。閥作用金屬為鋁、鈦、鈮、氧化鈮、鈦、鉛、銻、鋅、鎢、鉍及銻等。陰極箔是以與陽極箔相同的閥作用金屬、銀等其他金屬為材料的長條箔體。陰極

箔亦可為將碳層積層於銀層而成的層狀箔體。關於純度，陽極箔理想為 99.9%以上，陰極箔理想為 99%以上，亦可包含矽、鐵、銅、鎂、鋅等。

【0032】長條箔體可將閥作用金屬等拉伸而形成，亦可將閥作用金屬的粉末燒結而形成。於陽極箔的單面或兩面形成有擴面層。擴面層是對箔體實施了蝕刻處理的蝕刻層、將閥作用金屬的粉體燒結而成的燒結層、或者於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，包含隧道狀的坑（pit）、海綿狀的坑、或密集的粉體或粒子間的空隙。

【0033】隧道狀的蝕刻坑是於箔厚度方向上挖入的孔。該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狀的層。該海綿狀的蝕刻坑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。

【0034】燒結層藉由如下方式製作而成：利用粉碎法、霧化法、旋噴熔煉法（Melt Spinning Method）、旋轉圓盤法、旋轉電極法等獲得與箔體為同種或異種的閥作用金屬的粉末，利用黏合劑或溶劑進行膏化，塗佈於箔體並使其乾燥，於真空或還原環境等下進行加熱燒結。霧化法可為水霧化法、氣體霧化法、水氣體霧化法中的任一種。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製作而成。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。

【0035】 電介質皮膜形成於擴面層的凹凸表面。電介質皮膜典型而言為形成於擴面層的凹凸表面的氧化皮膜，若陽極箔為鋁製，則是使擴面層的凹凸表面氧化的氧化鋁層。於形成電介質皮膜的化學轉化處理中，於化學轉化液中對陽極箔以所期望的耐電壓為目標施加電壓。化學轉化液是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。

【0036】 關於陰極箔，視需要亦與陽極箔同樣地形成擴面層。亦可使用無擴面層的平面箔作為陰極箔。陰極箔亦可與陽極箔同樣地形成電介質皮膜。亦可具有自然氧化皮膜或藉由化學轉化處理形成的薄的氧化皮膜（1 V～10 V 左右）作為電介質皮膜。自然氧化皮膜藉由陰極箔與空氣中的氧反應而形成。

【0037】 再者，對於陰極箔，亦可於箔表面積層導電層。導電層例如是包含鈦、鋯、鉭或鈮等金屬氮化物、金屬碳化物、金屬碳氮化物或碳的層。金屬氮化物、金屬碳化物、金屬碳氮化物及碳藉由蒸鍍法或漿料塗佈法等形式。

【0038】 （引線端子）

圖 2 是引線端子 3 的示意圖。引線端子 3 貫通封口構件 42 而被引出，由引出線 31、圓棒部 32 及平坦部 33 一連串地排列而構成。封口構件 42 是用於將電容器元件密閉於外裝殼體內的彈性體，

具有引線端子 3 貫通的插入孔 43。引出線 31 是較封口構件 42 而言更向外部延伸且將固體電解電容器與安裝基板電連接的電線。該引出線 31 通常是被稱為銅包鋼（Copper-Clad Steel，CP）線的銅被覆鋼線，於表面實施鉛或錫等焊錫鍍敷。

【0039】圓棒部 32 典型而言為鋁製，是大致圓柱形狀的圓棒。其中，圓棒部 32 的剖面形狀不限於正圓，亦可為橢圓，亦可為三角形或四邊形等多邊形形狀，亦可為其他形狀。引出線 31 與圓棒部 32 藉由電弧熔接等連接，藉由熔接而形成的連接部 34 介入引出線 31 與圓棒部 32 之間。或者亦可由圓棒部 32 的一部分形成引出線 31。圓棒部 32 設定為較封口構件 42 的插入孔 43 大一圈。圓棒部 32 壓入至插入孔 43，由於鉚接後的封口構件 42 的內壓上升而與插入孔 43 的內壁密接。

【0040】關於平坦部 33，圓棒部 32 中與引出線 31 相反的一側藉由壓製加工等被壓扁而形成為平坦的板狀。再者，圓棒部 32 與平坦部 33 的邊界為厚度呈直線性減少至平坦部 33 的厚度為止的傾斜部。該傾斜部包含於圓棒部 32 中。

【0041】平坦部 33 使用縫合連接、冷軋、超音波熔接或雷射熔接等各種連接方法之一而與作為陽極箔及陰極箔的總稱的各電極箔 5 電連接及機械連接。使平坦部 33 與電極箔 5 的單面及長邊的其中一側接觸，使圓棒部 32 及引出線 31 以與電極箔 5 的長邊正交的方式自電極箔 5 伸出，連接平坦部 33 與電極箔 5。捲繞步驟於該引線端子 3 與各電極箔 5 連接之後進行。

【0042】 （隔板）

隔板阻止陽極箔與陰極箔的短路並保持導電性高分子及電解液。該隔板為牛皮紙、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、聚萘二甲酸乙二酯及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、以及聚乙烯基醇樹脂等，該些樹脂可單獨使用或者混合使用。

【0043】 隔板例如可如原纖化纖維素般以自原始纖維的表面分枝的方式生成細纖維而使其原纖化。原纖化例如可藉由打漿而形成。經原纖化的纖維彼此使用經原纖化的細纖維進行纏結，隔板的強度提高。因此，可使隔板薄壁化。

【0044】 另外，捲繞體 1 中較佳為使用透氣阻力度為 5.5[s/100 mL] 以下的隔板。若隔板的透氣阻力度為 5.5[s/100 mL] 以下，則於固體電解質形成步驟中導電性高分子液容易滲入捲繞體 1 中。因此，導電性高分子液向捲繞體 1 內的含浸量及捲繞體 1 內的導電性高分子的附著量增加，使固體電解電容器的出現率提高。

【0045】 此處，透氣阻力度亦被稱為格利（Gurley）值，是 100 mL 的空氣透過隔板所需的時間。透氣阻力度藉由依據日本工業標準（Japanese Industrial Standards，JIS）P8117：2009 的格利法進行

測定。測定使用內徑 28.6 mm 的墊片 (gasket)。其中，透氣阻力度為 1[s/100 mL]以內者使用內徑 6 mm 的墊片進行測定，並換算成以內徑 28.6 mm 測定時的值。具體而言，使用將以內徑 6 mm 獲得的值乘以 $6^2/28.6^2$ 的換算式。

【0046】 (導電性高分子)

導電性高分子是藉由分子內摻雜劑摻雜的自摻雜型的共軛系高分子或藉由外部摻雜劑分子摻雜的共軛系高分子。共軛系高分子是藉由對具有 π 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。摻雜劑或外部摻雜劑分子是容易自共軛系高分子接受電子的受體、或容易向共軛系高分子賦予電子的施體，藉此導電性高分子顯現出高的導電性。

【0047】 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、聚呋喃、聚苯胺、聚乙炔、聚伸苯、聚伸苯伸乙烯 (polyphenylene vinylene)、多並苯 (polyacene)、聚噻吩伸乙烯等。該些共軛系高分子可單獨使用，亦可組合兩種以上，進而亦可為兩種以上單體的共聚物。

【0048】 於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，較佳為選自於 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。

【0049】 尤其是較佳為被稱為 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，亦可於 3,4-伸乙基二氧噻吩上加成取代基。例如，亦可使用加成了碳數為 1~5 的烷基作為取代基的烷基化伸乙基二氧噻吩。作為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）、丁基化伸乙基二氧噻吩（即 2-丁基-2,3-二氫-噻吩並〔3,4-b〕〔1,4〕二噁英）、2-烷基-3,4-伸乙基二氧噻吩等。

【0050】 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。

【0051】 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結構單元的聚合物、包含具有陰離子基的結構單元及

不具有陰離子基的結構單元的聚合物。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。

【0052】 作為此種導電性高分子，例如可列舉摻雜了聚苯乙烯磺酸的聚(3,4-伸乙基二氧噻吩)，以下，將該導電性高分子稱為 PEDOT/PSS (聚苯乙烯磺酸 (polystyrene sulfonic acid))。

【0053】 於固體電解質形成步驟中，藉由於導電性高分子液中浸漬捲繞體 1，使導電性高分子附著於捲繞體 1 內。導電性高分子液是分散有導電性高分子的分散液或溶解的溶液。導電性高分子液藉由將電解聚合或化學聚合後的溶液利用超濾、陽離子交換及陰離子交換等進行精製，去除殘留單體或雜質，使其分散或溶解於溶媒中來製備，或者藉由將導電性高分子的粒子或粉末添加於溶媒中進行分散或溶解來製備。

【0054】 導電性高分子液的主要的溶媒是水。導電性高分子液例如藉由利用超音波均質器或噴射混合等分散方法的處理時間、分散介質的種類及其量、添加劑的種類及其量、聚合物聚合度、聚合物濃度等而將黏度調整為 10 mPa·s 以上且 60 mPa·s 以下。若黏度為該範圍內，則可將固體電解電容器維持為良好的等效串聯電阻 (equivalent series resistance, ESR)，並且導電性高分子液容易滲透至捲繞體 1 內，使固體電解電容器的電容出現率良好。其中，若黏度小於 10 mPa·s，則 ESR 會急劇增大。另外，若黏度超過 60

mPa·s，則電容出現率會急劇減少。

【0055】電容出現率是固體電解電容器的靜電電容相對於陽極箔及陰極箔的合成電容的比例，是固體電解電容器的靜電電容除以陽極箔及陰極箔的合成電容而得的結果的百分率。陽極箔及陰極箔的合成電容是將固體電解電容器視為陽極側及陰極側串聯的電容器的合成電容。於陰極箔具有導電層的情況下，或者可以說陰極體的靜電電容收斂至無限大的情況下，陽極箔及陰極箔的合成電容是陽極箔的靜電電容。

【0056】再者，導電性高分子液的主要的溶媒是水。若導電性高分子的粒子或粉末分散或溶解，則導電性高分子分散液的溶媒可為水與有機溶媒的混合液。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、腈化合物等。

【0057】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。

【0058】 導電性高分子液的 pH 可被調整，且視需要亦可加入多元醇及各種添加劑。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。作為多元醇，可列舉：山梨糖醇、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚氧乙二醇、聚氧丙二醇、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、或該些的兩種以上的組合。由於多元醇為沸點高的高沸點溶媒，因此即便於使導電性高分子液含浸於捲繞體 1 中中並進行乾燥後亦會殘留於捲繞體 1 中。而且，多元醇可獲得固體電解電容器的 ESR 減少或耐電壓提高效果。作為添加劑，例如可列舉：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。

【0059】 於固體電解質形成步驟中，使捲繞體 1 的相反端面 1b 朝下，使捲繞體 1 浸漬於導電性高分子液中。圖 3 是表示導電性高分子液的液面位置或導電性高分子的附著位置的示意圖。如圖 3 所示，將引線端子 3 的引出線 31 與連接部 34 的上端的邊界位置設為連接部上端 A1。將引線端子 3 的連接部 34 的下端與圓棒部 32 的邊界位置設為連接部下端 A2。將自捲繞體 1 的導出端面 1a 起 1 mm 以上的位置設為 A3。A3 例如於圓棒部 32 的長度方向上為一半的高度位置。而且，將捲繞體 1 的導出端面 1a 設為端面位置 A4。

【0060】 此時，捲繞體 1 較佳為以導電性高分子液的液面位於至少捲繞體 1 的導出端面 1a 的方式浸漬於導電性高分子液中。另外，

較佳為以導電性高分子液的液面位於自捲繞體 1 的導出端面 1a 起 1 mm 以上的高度位置 A3 到連接部上端 A1 之間、例如圓棒一半位置 A3 的方式浸漬於導電性高分子液中。換言之，較佳為除了使導電性高分子附著於捲繞體 1 內以外，使導電性高分子附著於引線端子 3 的至少位置 A3 到連接部上端 A1 之間的範圍。由於疏水性的黏著帶與導電性高分子液的接觸角大，因此形成彎液面。因此，需要將捲繞體 1 於導電性高分子液中浸漬超過疏水性的黏著帶 2 的上端緣。

【0061】 導電性高分子液自相反端面 1b 吸起導電性高分子液，且自導出端面 1a 垂下。藉由使用透氣阻力度為 5.5[s/100 mL]以下的隔板，自導出端面 1a 與相反端面 1b 進入的導電性高分子液通過隔板滲透至捲繞體 1 內。

【0062】 因此，於固體電解質形成步驟中，藉由於導電性高分子液中浸漬至少圓棒部 32 的位置 A3 的高度以上而包括除了附著於捲繞體 1 以外亦附著於至少圓棒部 32 的位置 A3 的高度以上的導電性高分子，從而固體電解電容器的電容出現率提高，介電損耗正切 ($\tan\delta$) 減少。

【0063】 導電性高分子液的含浸時間可根據捲繞體 1 的大小適宜設定。即便長時間含浸，亦無特性上的弊端。於含浸於捲繞體 1 中時，為了促進含浸，亦可視需要進行減壓處理或加壓處理。固體電解質形成步驟亦可重覆多次。導電性高分子液的溶媒視需要藉由乾燥而蒸發去除。為了去除溶媒，亦可視需要進行加熱乾燥或減壓

乾燥。

【0064】再者，於捲繞步驟與固體電解質形成步驟之間，為了修復因電介質皮膜的 formed 不足、捲繞引起的彎曲應力而引起的電介質皮膜的各處的孔隙、龜裂或傷痕等缺陷部，亦可進行修復化學轉化處理。作為修復化學轉化的化學轉化液，使用使磷酸二氫銨、磷酸氫二銨等磷酸系、硼酸銨等硼酸系、己二酸銨等己二酸系溶解於水中而成的水溶液。電壓較佳為設為例如相對於化學轉化電壓而為 0.1 倍～1.2 倍的值。然後，為了自捲繞體 1 去除化學轉化液，利用純水等化學轉化液清洗液對浸漬於化學轉化液中的捲繞體 1 進行清洗。

【0065】（電解液）

於固體電解電容器中併用電解液的情況下，於固體電解質形成步驟之後，轉移至電解液含浸步驟。電解液是於溶媒中溶解溶質，並視需要添加添加劑的混合液。電解液可不溶解溶質，亦可僅為溶媒，亦可包含溶媒及添加劑。作為電解液的溶媒，可列舉質子性的有機極性溶媒或非質子性的有機極性溶媒，可單獨或組合兩種以上。另外，作為電解液的溶質，包含陰離子成分或陽離子成分。溶質典型而言為有機酸的鹽、無機酸的鹽、或有機酸與無機酸的複合化合物的鹽，可單獨使用或組合使用兩種以上。亦可將作為陰離子的酸及作為陽離子的鹼分別添加於溶媒中。

【0066】作為溶媒的質子性的有機極性溶媒可列舉一元醇類、多元醇類及氧基醇化合物類等。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、苄醇等。作為多元醇類及氧基醇化合物類，可列舉：乙二醇、丙二醇、甘油、聚甘油、甲基溶纖劑、乙基溶纖劑、甲氧基丙二醇、二甲氧基丙醇、聚乙二醇或聚氧乙烯甘油等多元醇的環氧烷加成物等。其中，溶媒理想為多元醇，特佳為乙二醇、甘油。由於乙二醇或甘油而發生導電性高分子的高階結構的變化，初期的 ESR 特性良好，進而高溫特性亦變得良好。若乙二醇於溶媒中為 30 wt% 以上則更佳。

【0067】 作為溶媒的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、亞礬系等作為代表。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、六甲基磷醯胺等。作為內酯類、環狀醯胺系，可列舉： γ -丁內酯、 γ -戊內酯、 δ -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。

【0068】 作為溶質而成為陰離子成分的有機酸可列舉：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、庚酸、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、第三丁基己二酸、11-乙基-8-十八烯二酸、

間苯二酚酸、均苯三酚酸、五倍子酸、龍膽酸、原兒茶酸、兒茶酚甲酸、偏苯三甲酸、均苯四甲酸等羧酸、或苯酚類、磺酸。

【0069】 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：硼二水楊酸、硼二草酸、硼二乙醇酸、硼二丙二酸、硼二琥珀酸、硼二己二酸、硼二壬二酸、硼二苯甲酸、硼二馬來酸、硼二乳酸、硼二蘋果酸、硼二酒石酸、硼二檸檬酸、硼二鄰苯二甲酸、硼二(2-羥基)異丁酸、硼二間苯二酚酸、硼二甲基水楊酸、硼二萘甲酸、硼二苦杏仁酸及硼二(3-羥基)丙酸等。

【0070】 另外，作為有機酸、無機酸、以及有機酸與無機酸的複合化合物中的至少一種鹽，例如可列舉：銨鹽、四級銨鹽、四級化脒鎘鹽、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。作為四級化脒鎘，可列舉：乙基二甲基咪唑鎘、四甲基咪唑鎘等。作為胺鹽，可列舉：一級胺、二級胺、三級胺的鹽。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、乙基二甲基胺、乙基二異丙基胺等。

【0071】 進而，亦可於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（甘露醇、山梨糖醇等）的錯合化合物、硼酸與多元醇的錯合化合物、硼酸酯、硝基化合物（鄰硝基苯甲酸、間硝基苯甲酸、對硝基苯甲酸、鄰硝基苯酚、間硝基苯酚、對硝基苯

酚、對硝基苄醇等)、磷酸酯等。該些可單獨使用，亦可將兩種以上組合使用。添加劑的添加量並無特別限定，較佳為以不使固體電解電容器的特性惡化的程度添加，例如於電解液中為 60 wt% 以下。

[實施例]

【0072】 以下，基於實施例更詳細地說明本發明的固體電解電容器及製造方法。再者，本發明並不限定於下述實施例。

【0073】 (實施例 1-實施例 7)

如以下般製作實施例 1 至實施例 7 以及比較例 1 及比較例 2 的固體電解電容器。實施例 1 至實施例 7 以及比較例 1 及比較例 2 的固體電解電容器除了製作中使用的導電性高分子液的黏度不同以外是共同的。

【0074】 首先，陽極箔及陰極箔設為呈長條延伸的帶狀鋁箔。陽極箔及陰極箔藉由直流蝕刻而被擴面化。陽極箔於擴面化後進行化學轉化處理而形成有電介質皮膜。

【0075】 引線端子 3 藉由縫合連接而安裝於陽極箔及陰極箔各者。藉由於連接有引線端子 3 的陽極箔與陰極箔之間介隔存在原纖化纖維素製的隔板，以帶長度方向呈圓形的方式進行捲繞，而形成捲繞體 1。於實施例 1 的固體電解電容器中，使用為原纖化纖維素製且透氣阻力度為 5.48[s/100 mL]的隔板。

【0076】 準備與捲繞體 1 的軸向全長為相同寬度的黏著帶 2，利用該黏著帶 2 纏繞捲繞體 1 的外周。對於捲繞體 1，於化學轉化液內施加 57 V 的電壓，進行修復化學轉化。

【0077】 將導電性高分子液含浸於捲繞體 1 中。導電性高分子液於水中分散有摻雜了聚苯乙烯磺酸 (PSS) 的聚(3,4-伸乙基二氧噻吩) (PEDOT/PSS)。PEDOT/PSS 以相對於導電性高分子液整體而為 1.2 wt% 的比例添加。另外，於導電性高分子液中添加乙二醇，以相對於導電性高分子液而為 10 wt% 的比例添加乙二醇。於實施例 1 的固體電解電容器中，導電性高分子液的黏度藉由利用超音波均質器進行分散處理而加以調整。

【0078】 導電性高分子液於室溫及 80 kPa 以下的減壓環境下於捲繞體 1 中含浸 10 分鐘。捲繞體 1 以導電性高分子液的液面高度位於圖 3 所示的連接部下端 A2 且導電性高分子附著至連接部下端 A2 的高度為止的方式，浸漬於導電性高分子液中。於各含浸步驟之後，於室溫下靜置 10 分鐘，進而於 110℃ 的溫度環境下靜置 30 分鐘，藉此使捲繞體 1 乾燥。

【0079】 含浸導電性高分子並使其乾燥後的捲繞體 1 收容於外裝殼體 41 內，外裝殼體 41 利用封口構件 42 封口。封口構件 42 與外裝殼體 41 藉由鉚接加工而密接。於封口構件 42 的插入孔 43 壓入引線端子 3，使圓棒部 32 的外周面與插入孔 43 的內周面密接。製成的固體電解電容器實施了施加 1 小時 40 V 的電壓的老化處理。其結果，製作了直徑 10 mm 及高度 10 mm、額定電壓 35 WV 及額定靜電電容 270 μ F 的實施例 1 的電解電容器。

【0080】 (電容器特性)

測定實施例 1 至實施例 7 以及比較例 1 及比較例 2 的固體電

解電容器的等效串聯電阻（ESR）及電容出現率（%）。ESR 以比較例 2 為基準（100%）來表述。將其結果與實施例 1 至實施例 7 以及比較例 1 及比較例 2 中使用的導電性高分子液的黏度一起示於表 1 中。另外，將 ESR 及電容出現率與導電性高分子液的黏度的關係示於圖 4 中。於圖 4 中，白色的繪圖為電容出現率，黑色的繪圖為 ESR。

【0081】 再者，等效串聯電阻（ESR）是使用電感-電容-電阻（inductance capacitance resistance，LCR）儀於室溫下進行測定。測定頻率為 100 kHz，交流振幅為 0.5 Vms 的正弦波。

【0082】 關於電容出現率，陽極箔或陰極箔的電容是自陽極箔或陰極箔切出規定面積的試驗片，將鉑板作為相向電極浸漬於玻璃製的測定槽內的靜電電容測定液中，使用靜電電容計進行測量。規定面積設為 1 cm²，靜電電容測定液設為 30℃ 的己二酸銨水溶液，靜電電容計設為 LCR 儀，作為測定條件，將交流振幅設為 0.5 Vms。

【0083】 （表 1）

	隔板種類	透氣阻力度 [s/100 mL]	導電性高分子液 黏度[mPa·s]	導電性高分子液 浸漬位置	電容出現率	ESR
比較例 1	原纖化纖維素	5.48	8	A2	95%	112%
實施例 1			13		95%	51%
實施例 2			21		95%	41%
實施例 3			25		95%	40%
實施例 4			30		93%	43%
實施例 5			40		91%	39%
實施例 6			42		93%	42%
實施例 7			60		86%	42%
比較例 2			125		47%	100%

【0084】 如表 1 及圖 4 所示，比較例 1 以及實施例 1 至實施例 7

的固體電解電容器使用黏度為 60 mPa·s 以下的導電性高分子液而形成有導電性高分子。該比較例 1 以及實施例 1 至實施例 7 的固體電解電容器的電容出現率變得良好。但是，使用黏度小於 10 mPa·s 的導電性高分子液而形成有導電性高分子的比較例 1 中，ESR 變高。另一方面，使用黏度為 10 mPa·s 以上且 60 mPa·s 以下的導電性高分子液而形成有導電性高分子的實施例 1 至實施例 7 中，電容出現率良好，且 ESR 亦變得良好。

【0085】 藉此，確認到：即便利用疏水性的黏著帶 2 進行纏繞，藉由將導電性高分子液的黏度設為 10 mPa·s 以上且 60 mPa·s 以下，電容出現率亦變得良好，且 ESR 亦變低。

【0086】 （實施例 8）

製作實施例 8 的固體電解電容器。於以下方面，實施例 8 與實施例 4 共同。即，於實施例 8 的固體電解電容器中，與實施例 4 同樣地，將黏度為 30 mPa·s 的導電性高分子液含浸於捲繞體 1 中。捲繞體 1 以導電性高分子液的液面高度位於圖 3 所示的連接部下端 A2 且導電性高分子附著至連接部下端 A2 的高度為止的方式，浸漬於導電性高分子液中。所謂連接部下端 A2 是自捲繞體 1 的導出端面 1a 起 2 mm 的位置。其中，實施例 8 與實施例 4 不同，使用透氣阻力度為 5.76[s/100 mL]的隔板。關於其他方面，實施例 8 與實施例 4 為相同結構，於相同的製造方法及製造條件下製作而成。

【0087】 （電容出現率）

測定實施例 4 及實施例 8 的固體電解電容器的電容出現率（%）。將其結果示於下表 2 中。

（表 2）

	隔板種類	透氣阻力度 [s/100 mL]	導電性高分子液 黏度[mPa·s]	導電性高分子液 浸漬位置	電容出現率
實施例 4	原纖化纖維素	5.48	30	A2	93%
實施例 8		5.76			72%

【0088】 如表 2 所示，雖然隔板的透氣阻力度為 5.76[s/100 mL]的實施例 8 的電容出現率與比較例 2 不同而良好，但與實施例 4 相比為較低的值。換言之，確認到：於將導電性高分子液的黏度設為 10 mPa·s 以上且 60 mPa·s 以下，並且將隔板的透氣阻力度設為包含實施例 1 至實施例 8 的範圍在內的 5.5[s/100 mL]以下時，固體電解電容器的電容出現率變得更良好。

【0089】 （實施例 9）

製作實施例 9 的固體電解電容器。於以下方面，實施例 9 與實施例 4 共同。即，於實施例 9 的固體電解電容器中，與實施例 4 同樣地，使用透氣阻力度為 5.48[s/100 mL]的可原纖化纖維素作為隔板。將黏度為 30 mPa·s 的導電性高分子液含浸於捲繞體 1 中。其中，實施例 9 的捲繞體 1 與實施例 4 不同，以導電性高分子液的液面高度位於圖 3 所示的連接部上端 A1 且導電性高分子附著至連接部上端 A1 的高度為止的方式，浸漬於導電性高分子液中。關於其他方面，實施例 9 與實施例 4 為相同結構，於相同的製造

方法及製造條件下製作而成。所謂連接部上端 A1 是自捲繞體 1 的導出端面 1a 起 2.7 mm 的位置。

【0090】 （實施例 10）

製作實施例 10 的固體電解電容器。於以下方面，實施例 10 與實施例 4 共同。即，於實施例 10 的固體電解電容器中，與實施例 4 同樣地，使用透氣阻力度為 5.48[s/100 mL]的可原纖化纖維素作為隔板。將黏度為 30 mPa·s 的導電性高分子液含浸於捲繞體 1 中。其中，實施例 10 的捲繞體 1 與實施例 4 不同，以導電性高分子液的液面高度位於圖 3 所示的位置 A3 且導電性高分子附著至連接部上端 A1 的高度為止的方式，浸漬於導電性高分子液中。關於其他方面，實施例 10 與實施例 4 為相同結構，於相同的製造方法及製造條件下製作而成。所謂位置 A3 是自捲繞體 1 的導出端面 1a 起 1 mm 的位置。

【0091】 （實施例 11）

製作實施例 11 的固體電解電容器。於以下方面，實施例 11 與實施例 4 共同。即，於實施例 11 的固體電解電容器中，與實施例 4 同樣地，使用透氣阻力度為 5.48[s/100 mL]的可原纖化纖維素作為隔板。將黏度為 30 mPa·s 的導電性高分子液含浸於捲繞體 1 中。其中，實施例 11 的捲繞體 1 與實施例 4 不同，以導電性高分子液的液面高度位於圖 3 所示的端面位置 A4 且導電性高分子附著至端面位置 A4 的高度為止的方式，浸漬於導電性高分子液中。關於其他方面，實施例 11 與實施例 4 為相同結構，於相同的製造

方法及製造條件下製作而成。

【0092】（附著量試驗）

測定實施例 4 以及實施例 9 至實施例 11 的含浸於捲繞體 1 中的導電性高分子液的液量。附著量藉由固體電解質形成步驟前後的捲繞體 1 的重量變化來計算。附著量以實施例 11 的附著量為基準（100%）並示出實施例 4 以及實施例 9 至實施例 10 的附著量。

【0093】 將實施例 4 以及實施例 9 至實施例 11 的附著於捲繞體 1 的導電性高分子液的重量與導電性高分子液的浸漬液面高度的關係示於圖 5 中。

【0094】 如圖 5 所示，確認到：與將導電性高分子液的浸漬液面高度及導電性高分子的附著高度設為端面位置 A4 的情況相比，於圓棒部 32 的長度方向上為一半的高度位置的 A3，導電性高分子液的附著量得到大幅度改善。

【0095】 另外，確認到：於圓棒部 32 與引出線 31 的連接部 34 的高度範圍即連接部下端 A2 及連接部上端 A1，與將導電性高分子液的浸漬液面高度及導電性高分子的附著高度設為端面位置 A4 的情況相比，導電性高分子液的附著量得到進一步改善。

【0096】（電容器特性）

測定實施例 4 以及實施例 9 至實施例 11 的固體電解電容器的介電損耗正切（ $\tan\delta$ ）及電容出現率（%）。將其結果示於圖 6 及圖 7 中。另外，將電容出現率（%）的測定結果示於下表 3 中，將介電損耗正切（ $\tan\delta$ ）的測定結果示於下表 4 中。介電損耗正切

($\tan\delta$) 使用 LCR 儀於室溫下進行測定。 $\tan\delta$ 的測定頻率為 120 Hz，交流振幅為 0.5 Vms 的正弦波。

【0097】（表 3）

	隔板種類	透氣阻力度 [s/100 mL]	導電性高分子液 黏度[mPa·s]	導電性高分子液 浸漬位置	電容出現率
實施例 9	原纖化纖維素	5.48	30	A1	92%
實施例 4				A2	93%
實施例 10				A3	90%
實施例 11				A4	83%

【0098】（表 4）

	隔板種類	透氣阻力度 [s/100 mL]	導電性高分子液 黏度[mPa·s]	導電性高分子液 浸漬位置	$\tan\delta$
實施例 9	原纖化纖維素	5.48	30	A1	0.028
實施例 4				A2	0.028
實施例 10				A3	0.048
實施例 11				A4	0.104

【0099】如表 3 及表 4 以及圖 6 及圖 7 所示，可確認到 $\tan\delta$ 及電容出現率依照圖 5 的導電性高分子的附著量而得到改善。

【0100】即，於利用疏水性的黏著帶 2 進行纏繞的情況下，將導電性高分子液的黏度設為 10 mPa·s 以上且 60 mPa·s 以下，使導電性高分子容易遍佈於捲繞體 1 內。然後，使導電性高分子液的浸漬液面位於在圓棒部 32 的長度方向上為一半的高度位置的圓棒一半位置或自捲繞體 1 的導出端面 1a 起 1 mm 的位置即 A3 以上，並使導電性高分子附著，藉此增加導電性高分子液的附著量。藉此，確認到固體電解電容器的電容出現率變得更良好，且 $\tan\delta$ 亦變得良好。

【0101】（實施例 12 至實施例 14）

製作實施例 12 至實施例 14 的固體電解電容器。於以下方面，實施例 12 至實施例 14 與實施例 1 共同。即，於實施例 12 至實施例 14 的固體電解電容器中，與實施例 1 同樣地，將黏度為 13 mPa·s 的導電性高分子液含浸於捲繞體 1 中。以導電性高分子液的液面高度位於圖 3 所示的連接部下端 A2 且導電性高分子附著至連接部下端 A2 的高度為止的方式，將捲繞體 1 浸漬於導電性高分子液中。所謂連接部下端 A2 是自捲繞體 1 的導出端面 1a 起 2 mm 的位置。

【0102】 其中，實施例 12 至實施例 14 的固體電解電容器與實施例 1 不同，使用為天然纖維素製且透氣阻力度為 0.03[s/100 mL]的隔板。實施例 12 至實施例 14 中，含浸於捲繞體 1 中的導電性高分子液的黏度彼此不同。實施例 12 與實施例 1 相同，將黏度為 13 mPa·s 的導電性高分子液含浸於捲繞體 1 中。實施例 13 與實施例 12 不同，將黏度為 25 mPa·s 的導電性高分子液含浸於捲繞體 1 中。實施例 14 與實施例 12 不同，將黏度為 60 mPa·s 的導電性高分子液含浸於捲繞體 1 中。

【0103】 關於其他方面，實施例 12 至實施例 14 與實施例 1 為相同結構，於相同的製造方法及製造條件下製作而成。

【0104】 另外，製作比較例 3 的固體電解電容器。比較例 3 的固體電解電容器除了將黏度為 125 mPa·s 的導電性高分子液含浸於捲繞體 1 中的方面以外，與實施例 12 至實施例 14 為相同結構，

於相同的製造方法及製造條件下製作而成。

【0105】（電容器特性）

測定實施例 12 至實施例 14 以及比較例 3 的固體電解電容器的等效串聯電阻（ESR）及電容出現率（%）。ESR 與電容出現率的測定方法及測定條件與實施例 1 至實施例 8 相同。將其結果與實施例 12 至實施例 14 以及比較例 3 中使用的導電性高分子液的黏度一起示於下表 5 中。ESR 以比較例 3 為基準（100%）來表述。

【0106】（表 5）

	隔板種類	透氣阻力度 [s/100 mL]	導電性高分子液 黏度[mPa·s]	導電性高分子液 浸漬位置	電容出現率	ESR
實施例 12	天然纖維素	0.03	13	A2	92%	47%
實施例 13			25		93%	37%
實施例 14			60		94%	27%
比較例 3			125		82%	100%

【0107】基於該表 5，將 ESR 及電容出現率與導電性高分子液的黏度的關係示於圖 8 中。於圖 8 中，白色的繪圖為電容出現率，黑色的繪圖為 ESR。

【0108】如表 5 及圖 8 所示，即便於使用透氣阻力度為 0.03[s/100 mL]的天然纖維素的情況下，使用黏度為 10 mPa·s 以上且 60 mPa·s 以下的導電性高分子液而形成導電性高分子的實施例 12 至實施例 14 的電容出現率亦良好，且 ESR 亦變得良好。

【符號說明】

【0109】

1:捲繞體

1a:導出端面

1b:相反端面

2:黏著帶

3:引線端子

5:電極箔

31:引出線

32:圓棒部

33:平坦部

34:連接部

41:外裝殼體

42:封口構件

43:插入孔

A1:連接部上端

A2:連接部下端

A3:自捲繞體的導出端面起 1 mm 以上的高度位置/圓棒一半
位置/位置

A4:端面位置

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種固體電解電容器的製造方法，其特徵在於，包括：

捲繞步驟，使形成有電介質皮膜的陽極箔與陰極箔相向地捲繞而形成捲繞體；

纏繞步驟，利用疏水性的黏著帶纏繞所述捲繞體的周面；以及

固體電解質形成步驟，藉由將利用所述黏著帶纏繞的所述捲繞體浸漬於分散或溶解有導電性高分子的導電性高分子液中，而使所述導電性高分子附著於所述捲繞體內，

於所述固體電解質形成步驟中，將所述捲繞體浸漬於黏度為 10 mPa·s 以上且 60 mPa·s 以下的所述導電性高分子液中。

【請求項2】 如請求項 1 所述的固體電解電容器的製造方法，其中，

所述導電性高分子液包含水作為溶媒。

【請求項3】 如請求項 1 或 2 所述的固體電解電容器的製造方法，其中，

於所述捲繞步驟中，使透氣阻力度為 5.5[s/100 mL]以下的隔板介隔存在於所述陽極箔與所述陰極箔之間並進行捲繞。

【請求項4】 如請求項 1 或 2 所述的固體電解電容器的製造方法，其中，

平坦部與圓棒部及引出線一連串地連接而成的引線端子藉由所述平坦部而與所述陽極箔及所述陰極箔連接，使所述圓棒部自

所述捲繞體的一端面伸出，並引出所述引出線，

於所述固體電解質形成步驟中，將所述捲繞體於所述導電性高分子液中浸漬至少所述捲繞體的一端面的高度以上。

【請求項5】 如請求項 1 所述的固體電解電容器的製造方法，其中，

所述導電性高分子液更包含高沸點溶媒。

【請求項6】 如請求項 1 所述的固體電解電容器的製造方法，

更包括將電解液含浸於所述捲繞體中的電解液含浸步驟。

【請求項7】 一種固體電解電容器，其特徵在於，包括：

捲繞體，使形成有電介質皮膜的陽極箔與陰極箔相向地捲繞而成；

黏著帶，為疏水性，並纏繞所述捲繞體的周面；以及

導電性高分子，至少附著於所述電介質皮膜，

所述導電性高分子是使用分散或溶解所述導電性高分子且黏度為 $10 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上且 $60 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下的導電性高分子液而形成。

【請求項8】 如請求項 7 所述的固體電解電容器，

包括在所述捲繞體內介隔存在於所述陽極箔與所述陰極箔之間且透氣阻力度為 $5.5[\text{s}/100 \text{ mL}]$ 以下的隔板。

【請求項9】 如請求項 7 所述的固體電解電容器，

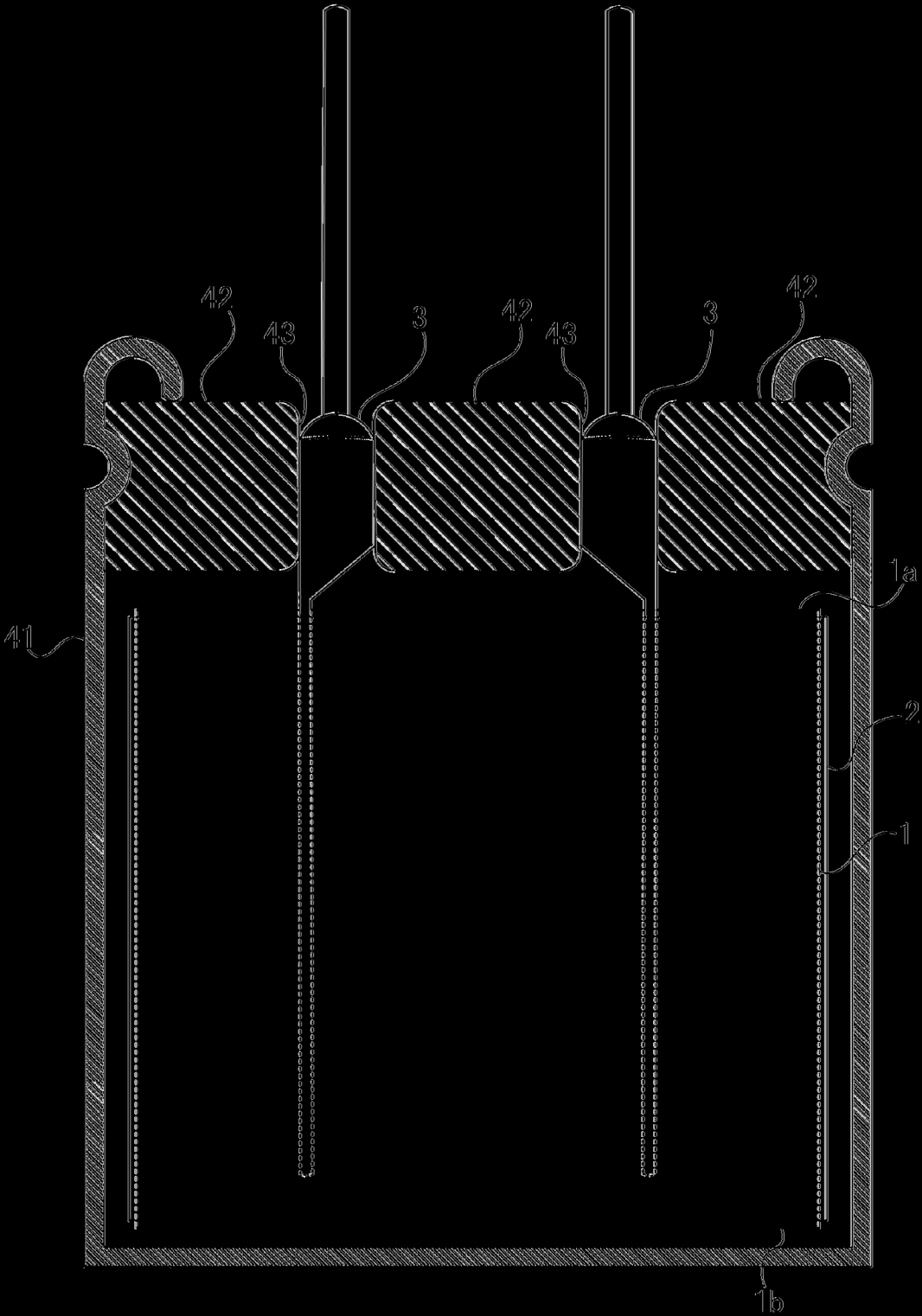
包括引線端子，所述引線端子由平坦部與圓棒部及引出線一連串地連接而成，藉由所述平坦部而與所述陽極箔及所述陰極箔連接，使所述圓棒部自所述捲繞體的一端面伸出，並引出所述引出

線，

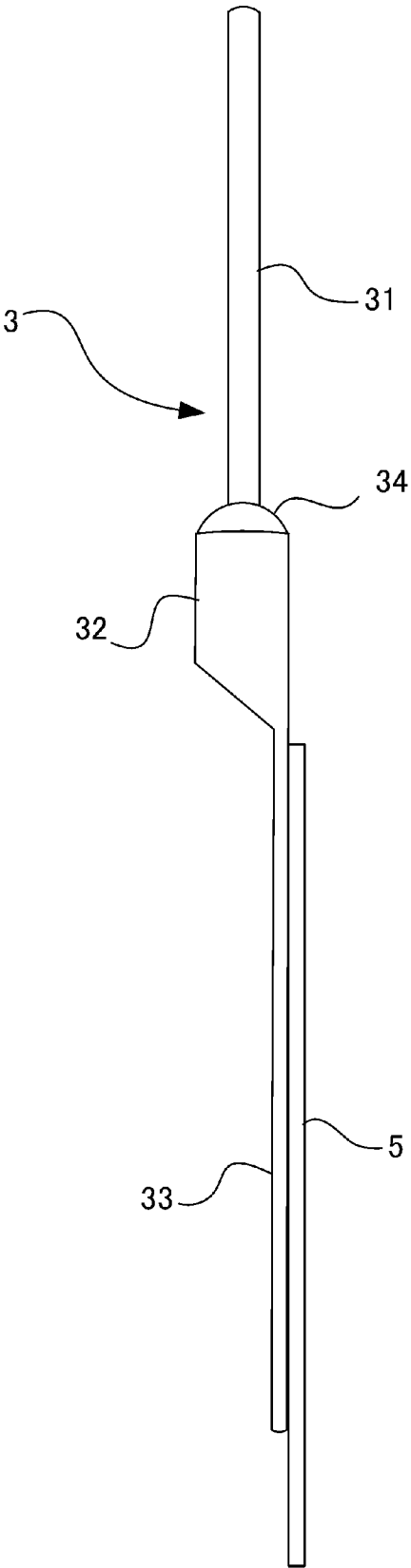
所述導電性高分子附著於所述捲繞體的一端面的高度以上。

【請求項10】 如請求項 7 所述的固體電解電容器，

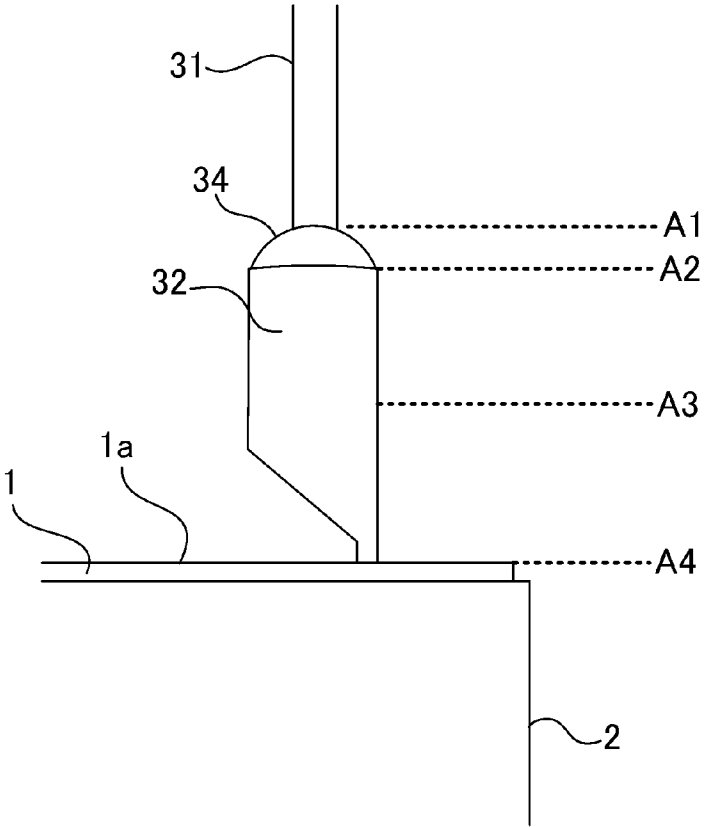
更包括含浸於所述捲繞體中的電解液。



|(|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包含導電性高分子作為電解質的捲繞形的固體電解電容器及製造方法。

【先前技術】

【0002】 電解電容器包括如鈹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，於被擴面化後的表面具有電介質皮膜。於陽極箔與陰極箔之間介隔存在電解質。電解質與陽極箔的凹凸面密接，作為真正的陰極發揮功能。

【0003】 作為電解電容器的形態，已知有捲繞形。捲繞形的電解電容器包括包含陽極箔、陰極箔及隔板的捲繞體。陽極箔及陰極箔是帶狀的箔體。陰極箔與陽極箔隔著隔板相向。而且，以使帶寬度方向與卷軸一致、帶長度方向彎曲的方式捲繞。於捲繞體的外周纏著帶狀的黏著帶，以捲繞體不解開的方式纏繞（例如參照專利文獻1）。

【0004】 近年來，於捲繞體內填充有導電性高分子作為電解質的固體電解電容器迅速普及。導電性高分子由具有 π 共軛雙鍵的單體衍生。導電性高分子例如是與電介質皮膜的密接性優異的聚(3,4-伸乙基二氧噻吩)(poly(3,4-ethylenedioxythiophene), PEDOT)。

導電性高分子中，於化學氧化聚合或電解氧化聚合時使用有機磺酸等聚陰離子作為摻雜劑，顯現出高導電性。

【0005】 固體電解電容器除了為低等效串聯電阻以外，亦具有如下優點：不用擔心因電解液經時地向外部蒸發揮發而迎來乾燥，壽命長。不過，為了賦予電介質皮膜的缺陷部修復作用，減少固體電解電容器的漏電流，亦普及了併用導電性高分子及電解液的所謂混合型固體電解電容器（例如參照專利文獻 2）。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0006】 [專利文獻 1]日本專利特開平 1-201911 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開 2006-114540 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0007】 導電性高分子藉由將捲繞體浸漬於導電性高分子液中而使其附著於捲繞體內。導電性高分子液是以水為主要的溶媒並使導電性高分子分散或溶解於該水中而製備的分散液或溶液。含浸導電性高分子液的方法與將捲繞體浸漬於聚合液中而使其進行聚合反應的電解聚合及氧化聚合相比，不會使捲繞體暴露於高熱，且於捲繞體中不會殘留雜質。

【0008】 然而，為了纏繞捲繞體的外周而使用的黏著帶於固體電解電容器的製造過程中使用水的情況多，因此具有聚丙烯等疏水性的基材。疏水性的黏著帶彈出導電性高分子液，妨礙導電性高分

子液向捲繞體內部的滲透。因此，有進一步改善導電性高分子與電介質皮膜的密接性並改善例如提高固體電解電容器的靜電電容等特性的餘地。

【0009】 本發明是為了解決所述課題而提出者，其目的在於提供一種提高固體電解電容器的電容出現率的製造方法以及提高了電容出現率的固體電解電容器。

[解決課題之手段]

【0010】 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包括：捲繞步驟，使形成有電介質皮膜的陽極箔與陰極箔相向地捲繞而形成捲繞體；纏繞步驟，利用疏水性的黏著帶纏繞所述捲繞體的周面；以及固體電解質形成步驟，藉由將利用所述黏著帶纏繞的所述捲繞體浸漬於分散或溶解有導電性高分子的導電性高分子液中，而使所述導電性高分子附著於所述捲繞體內，於所述固體電解質形成步驟中，將所述捲繞體浸漬於黏度為 10 mPa·s 以上且 60 mPa·s 以下的所述導電性高分子液中。

【0011】 另外，為了解決所述課題，本實施方式的固體電解電容器包括：捲繞體，使形成有電介質皮膜的陽極箔與陰極箔相向地捲繞而成；黏著帶，為疏水性，並纏繞所述捲繞體的周面；以及導電性高分子，至少附著於所述電介質皮膜，所述導電性高分子是使用分散或溶解所述導電性高分子且黏度為 10 mPa·s 以上且 60 mPa·s 以下的導電性高分子液而形成。

【0012】 所述導電性高分子可使所述導電性高分子液含浸並附著

於所述捲繞體中。所述導電性高分子液可包含水作為溶媒。所述導電性高分子可使用包含水作為溶媒的所述導電性高分子液而形成。所述導電性高分子液可更包含高沸點溶媒。

【0013】 於所述捲繞步驟中，可使透氣阻力度為 $5.5[\text{s}/100 \text{ mL}]$ 以下的隔板介隔存在於所述陽極箔與所述陰極箔之間並進行捲繞。可包括在所述捲繞體內介隔存在於所述陽極箔與所述陰極箔之間且透氣阻力度為 $5.5[\text{s}/100 \text{ mL}]$ 以下的隔板。

【0014】 可為，平坦部與圓棒部及引出線一連串地連接而成的引線端子藉由所述平坦部而與所述陽極箔及所述陰極箔連接，使所述圓棒部自所述捲繞體的一端面伸出，並引出所述引出線，於所述固體電解質形成步驟中，將所述捲繞體於所述導電性高分子液中浸漬至少所述捲繞體的一端面的高度以上。

【0015】 可包括引線端子，所述引線端子由平坦部與圓棒部及引出線一連串地連接而成，藉由所述平坦部而與所述陽極箔及所述陰極箔連接，使所述圓棒部自所述捲繞體的一端面伸出，並引出所述引出線，所述導電性高分子附著於所述捲繞體的一端面的高度以上。

[發明的效果]

【0016】 根據本發明，固體電解電容器的電容出現率提高。

【圖式簡單說明】

【0017】

圖 1 是本實施方式的固體電解電容器的示意圖。

圖 2 是本實施方式的固體電解電容器所包括的引線端子與電極箔連接的狀態的示意圖。

圖 3 是表示導電性高分子液的液面位置或導電性高分子的附著位置的示意圖。

圖 4 是表示 ESR 及電容出現率與導電性高分子液的黏度的關係的圖表。

圖 5 是表示導電性高分子液的浸漬液面高度與導電性高分子的附著量的關係的曲線圖。

圖 6 是表示導電性高分子液的浸漬液面高度與固體電解電容器的 $\tan\delta$ 的關係的曲線圖。

圖 7 是表示導電性高分子液的浸漬液面高度與固體電解電容器的電容出現率的關係的曲線圖。

圖 8 是表示 ESR 及電容出現率與導電性高分子液的黏度的關係的散佈圖。

【實施方式】

【0018】 以下，對本發明的實施方式的固體電解電容器及製造方法進行說明。再者，本發明並不限定於以下說明的實施方式。另外，於各圖式中，為了容易理解，有時強調示出厚度、尺寸、位置關係、比率、數量或形狀等，本發明並不限定於該些強調。

【0019】（整體的結構及製法）

固體電解電容器是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。該固體電解電容器

包括在表面形成有電介質皮膜的陽極箔及陰極箔。陽極箔與陰極箔相向配置。為了阻止陽極箔與陰極箔的短路，於陽極箔與陰極箔之間介隔存在隔板。

【0020】導電性高分子附著於陽極箔的電介質皮膜。導電性高分子是固體電解電容器的電解質，以連接於電介質皮膜與陰極體之間的方式配置而產生導電通路，成為真正的陰極。固體電解電容器中可併用電解液。電解液填埋電介質皮膜與導電性高分子之間的空隙。

【0021】圖 1 是固體電解電容器所包括的捲繞體的示意圖。固體電解電容器為捲繞形。即，固體電解電容器包括捲繞體 1。捲繞體 1 是將陽極箔、陰極箔及隔板的積層體以螺旋狀多次捲入而成，具有圓筒形狀。陽極箔與陰極箔是帶狀的箔體。以使帶寬度方向與捲繞體 1 的中心軸一致、帶長度方向呈圓形的方式進行捲繞。將該陽極箔、陰極箔及隔板捲繞而形成捲繞體 1 的步驟稱為捲繞步驟。

【0022】於捲繞步驟之前，於陽極箔及陰極箔分別連接有各引線端子 3。引線端子 3 藉由冷焊、超音波熔接或雷射熔接等而與陽極箔及陰極箔電連接及機械連接。引線端子 3 是自捲繞體 1 一方的導出端面 1a 突出，將固體電解電容器及安裝基板電連接的電導體。

【0023】於捲繞步驟後，於捲繞體 1 的外周纏著帶狀的黏著帶 2。黏著帶 2 至少纏繞帶外側終端，以使捲繞體 1 不解開。將利用黏著帶 2 纏繞捲繞體 1 的周面的步驟稱為纏繞步驟。為了實現於固體電解電容器的製造步驟中對水分的耐水性，黏著帶 2 具有聚丙

烯等疏水性的基材。於該疏水性的基材上積層有黏著層，黏著帶 2 為疏水性。

【0024】 該黏著帶 2 的帶寬度方向的寬度與捲繞體 1 的軸長度為相同長度或大致相同長度。以至少覆蓋捲繞體 1 的帶外側終端的方式，將黏著帶 2 纏在捲繞體 1 上。另外，以黏著帶 2 的帶長度方向的邊緣與捲繞體 1 的導出端面 1a 及相反端面 1b 共面或大致共面的方式，將黏著帶 2 纏在捲繞體 1 上。

【0025】 於捲繞步驟之後，轉移至固體電解質形成步驟。不過，亦可於捲繞步驟之後不立即轉移至固體電解質形成步驟，而夾著例如修復由捲繞步驟引起的電介質皮膜的損傷的再化學轉化處理及其他處理。於固體電解質形成步驟中，使導電性高分子附著於捲繞體 1 內。導電性高分子至少覆蓋電介質皮膜的一部分。

【0026】 導電性高分子使用導電性高分子液而形成於捲繞體 1 內。導電性高分子液是分散或溶解有導電性高分子的分散液或溶液。導電性高分子液的主要的溶媒是水，使導電性高分子的粉末或粒子分散或溶解於水中。於固體電解質形成步驟中，將捲繞體 1 浸漬於導電性高分子液中，將導電性高分子液含浸於捲繞體 1 內。捲繞體 1 可於導電性高分子液中浸漬一次或多次。亦可於減壓環境下使導電性高分子液含浸於捲繞體 1 內。

【0027】 於將導電性高分子液含浸於捲繞體 1 內後，藉由乾燥而去除導電性高分子液的溶媒。溫度環境例如為 40℃ 以上且 200℃ 以下，乾燥時間例如為 3 分鐘以上且 180 分鐘以下的範圍。乾燥

步驟可重覆進行多次。亦可於減壓環境下進行乾燥，例如於 5 kPa 以上且 100 kPa 以下的壓力下進行減壓。

【0028】 於含浸電解液的情況下，於固體電解質形成步驟之後，轉移至含浸電解液的含浸步驟。對於附著有導電性高分子的捲繞體 1，於大氣壓環境或減壓環境下含浸一次或多次的電解液。然後，於固體電解質形成步驟之後或電解液含浸步驟之後，填充有導電性高分子及電解液此兩者的捲繞體 1、即電容器元件插入至有底筒狀的外裝殼體 41 中，並利用封口構件 42 進行密封。

【0029】 封口構件 42 是用於將電容器元件密閉於外裝殼體內的彈性體，具有引線端子 3 貫通的插入孔 43。引線端子 3 被壓入插入孔 43，自封口構件 42 引出。固體電解電容器經過老化步驟而製造完成。於老化步驟中，對固體電解電容器施加直流電壓，修復電介質皮膜層等的缺陷部位。

【0030】 再者，電容器元件亦可由層壓膜代替外裝殼體來被覆。另外，電容器元件亦可利用耐熱性樹脂或絕緣樹脂等樹脂進行模塑（mold）。亦可藉由使用浸塗或印刷等方法將該樹脂形成為薄膜狀來對電容器元件進行密封。

【0031】 （詳細的結構及製法）

（電極箔）

陽極箔是以閥作用金屬為材料的長條箔體。閥作用金屬為鋁、鈦、鈮、氧化鈮、鈦、鉛、銦、鋅、鎢、鉍及銻等。陰極箔是以與陽極箔相同的閥作用金屬、銀等其他金屬為材料的長條箔體。陰極

箔亦可為將碳層積層於銀層而成的層狀箔體。關於純度，陽極箔理想為 99.9%以上，陰極箔理想為 99%以上，亦可包含矽、鐵、銅、鎂、鋅等。

【0032】長條箔體可將閥作用金屬等拉伸而形成，亦可將閥作用金屬的粉末燒結而形成。於陽極箔的單面或兩面形成有擴面層。擴面層是對箔體實施了蝕刻處理的蝕刻層、將閥作用金屬的粉體燒結而成的燒結層、或者於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，包含隧道狀的坑（pit）、海綿狀的坑、或密集的粉體或粒子間的空隙。

【0033】隧道狀的蝕刻坑是於箔厚度方向上挖入的孔。該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狀的層。該海綿狀的蝕刻坑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。

【0034】燒結層藉由如下方式製作而成：利用粉碎法、霧化法、旋噴熔煉法（Melt Spinning Method）、旋轉圓盤法、旋轉電極法等獲得與箔體為同種或異種的閥作用金屬的粉末，利用黏合劑或溶劑進行膏化，塗佈於箔體並使其乾燥，於真空或還原環境等下進行加熱燒結。霧化法可為水霧化法、氣體霧化法、水氣體霧化法中的任一種。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製作而成。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。

【0035】 電介質皮膜形成於擴面層的凹凸表面。電介質皮膜典型而言為形成於擴面層的凹凸表面的氧化皮膜，若陽極箔為鋁製，則是使擴面層的凹凸表面氧化的氧化鋁層。於形成電介質皮膜的化學轉化處理中，於化學轉化液中對陽極箔以所期望的耐電壓為目標施加電壓。化學轉化液是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。

【0036】 關於陰極箔，視需要亦與陽極箔同樣地形成擴面層。亦可使用無擴面層的平面箔作為陰極箔。陰極箔亦可與陽極箔同樣地形成電介質皮膜。亦可具有自然氧化皮膜或藉由化學轉化處理形成的薄的氧化皮膜（1 V～10 V 左右）作為電介質皮膜。自然氧化皮膜藉由陰極箔與空氣中的氧反應而形成。

【0037】 再者，對於陰極箔，亦可於箔表面積層導電層。導電層例如是包含鈦、鋯、鉭或鈮等金屬氮化物、金屬碳化物、金屬碳氮化物或碳的層。金屬氮化物、金屬碳化物、金屬碳氮化物及碳藉由蒸鍍法或漿料塗佈法等形式。

【0038】 （引線端子）

圖 2 是引線端子 3 的示意圖。引線端子 3 貫通封口構件 42 而被引出，由引出線 31、圓棒部 32 及平坦部 33 一連串地排列而構成。封口構件 42 是用於將電容器元件密閉於外裝殼體內的彈性體，

具有引線端子 3 貫通的插入孔 43。引出線 31 是較封口構件 42 而言更向外部延伸且將固體電解電容器與安裝基板電連接的電線。該引出線 31 通常是被稱為銅包鋼（Copper-Clad Steel，CP）線的銅被覆鋼線，於表面實施鉛或錫等焊錫鍍敷。

【0039】圓棒部 32 典型而言為鋁製，是大致圓柱形狀的圓棒。其中，圓棒部 32 的剖面形狀不限於正圓，亦可為橢圓，亦可為三角形或四邊形等多邊形形狀，亦可為其他形狀。引出線 31 與圓棒部 32 藉由電弧熔接等連接，藉由熔接而形成的連接部 34 介入引出線 31 與圓棒部 32 之間。或者亦可由圓棒部 32 的一部分形成引出線 31。圓棒部 32 設定為較封口構件 42 的插入孔 43 大一圈。圓棒部 32 壓入至插入孔 43，由於鉚接後的封口構件 42 的內壓上升而與插入孔 43 的內壁密接。

【0040】關於平坦部 33，圓棒部 32 中與引出線 31 相反的一側藉由壓製加工等被壓扁而形成為平坦的板狀。再者，圓棒部 32 與平坦部 33 的邊界為厚度呈直線性減少至平坦部 33 的厚度為止的傾斜部。該傾斜部包含於圓棒部 32 中。

【0041】平坦部 33 使用縫合連接、冷軋、超音波熔接或雷射熔接等各種連接方法之一而與作為陽極箔及陰極箔的總稱的各電極箔 5 電連接及機械連接。使平坦部 33 與電極箔 5 的單面及長邊的其中一側接觸，使圓棒部 32 及引出線 31 以與電極箔 5 的長邊正交的方式自電極箔 5 伸出，連接平坦部 33 與電極箔 5。捲繞步驟於該引線端子 3 與各電極箔 5 連接之後進行。

【0042】 （隔板）

隔板阻止陽極箔與陰極箔的短路並保持導電性高分子及電解液。該隔板為牛皮紙、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、聚萘二甲酸乙二酯及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、以及聚乙烯基醇樹脂等，該些樹脂可單獨使用或者混合使用。

【0043】 隔板例如可如原纖化纖維素般以自原始纖維的表面分枝的方式生成細纖維而使其原纖化。原纖化例如可藉由打漿而形成。經原纖化的纖維彼此使用經原纖化的細纖維進行纏結，隔板的強度提高。因此，可使隔板薄壁化。

【0044】 另外，捲繞體 1 中較佳為使用透氣阻力度為 5.5[s/100 mL]以下的隔板。若隔板的透氣阻力度為 5.5[s/100 mL]以下，則於固體電解質形成步驟中導電性高分子液容易滲入捲繞體 1 中。因此，導電性高分子液向捲繞體 1 內的含浸量及捲繞體 1 內的導電性高分子的附著量增加，使固體電解電容器的出現率提高。

【0045】 此處，透氣阻力度亦被稱為格利(Gurley)值，是 100 mL 的空氣透過隔板所需的時間。透氣阻力度藉由依據日本工業標準(Japanese Industrial Standards , JIS) P8117 : 2009 的格利法進行

測定。測定使用內徑 28.6 mm 的墊片 (gasket)。其中，透氣阻力度為 1[s/100 mL]以內者使用內徑 6 mm 的墊片進行測定，並換算成以內徑 28.6 mm 測定時的值。具體而言，使用將以內徑 6 mm 獲得的值乘以 $6^2/28.6^2$ 的換算式。

【0046】 (導電性高分子)

導電性高分子是藉由分子內摻雜劑摻雜的自摻雜型的共軛系高分子或藉由外部摻雜劑分子摻雜的共軛系高分子。共軛系高分子是藉由對具有 π 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。摻雜劑或外部摻雜劑分子是容易自共軛系高分子接受電子的受體、或容易向共軛系高分子賦予電子的施體，藉此導電性高分子顯現出高的導電性。

【0047】 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、聚呋喃、聚苯胺、聚乙炔、聚伸苯、聚伸苯伸乙烯 (polyphenylene vinylene)、多並苯 (polyacene)、聚噻吩伸乙烯等。該些共軛系高分子可單獨使用，亦可組合兩種以上，進而亦可為兩種以上單體的共聚物。

【0048】 於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，較佳為選自於 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。

【0049】 尤其是較佳為被稱為 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，亦可於 3,4-伸乙基二氧噻吩上加成取代基。例如，亦可使用加成了碳數為 1~5 的烷基作為取代基的烷基化伸乙基二氧噻吩。作為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）、丁基化伸乙基二氧噻吩（即 2-丁基-2,3-二氫-噻吩並〔3,4-b〕〔1,4〕二噁英）、2-烷基-3,4-伸乙基二氧噻吩等。

【0050】 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。

【0051】 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結構單元的聚合物、包含具有陰離子基的結構單元及

不具有陰離子基的結構單元的聚合物。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。

【0052】 作為此種導電性高分子，例如可列舉摻雜了聚苯乙烯磺酸的聚(3,4-伸乙基二氧噻吩)，以下，將該導電性高分子稱為 PEDOT/PSS (聚苯乙烯磺酸 (polystyrene sulfonic acid))。

【0053】 於固體電解質形成步驟中，藉由於導電性高分子液中浸漬捲繞體 1，使導電性高分子附著於捲繞體 1 內。導電性高分子液是分散有導電性高分子的分散液或溶解的溶液。導電性高分子液藉由將電解聚合或化學聚合後的溶液利用超濾、陽離子交換及陰離子交換等進行精製，去除殘留單體或雜質，使其分散或溶解於溶媒中來製備，或者藉由將導電性高分子的粒子或粉末添加於溶媒中進行分散或溶解來製備。

【0054】 導電性高分子液的主要的溶媒是水。導電性高分子液例如藉由利用超音波均質器或噴射混合等分散方法的處理時間、分散介質的種類及其量、添加劑的種類及其量、聚合物聚合度、聚合物濃度等而將黏度調整為 10 mPa·s 以上且 60 mPa·s 以下。若黏度為該範圍內，則可將固體電解電容器維持為良好的等效串聯電阻 (equivalent series resistance, ESR)，並且導電性高分子液容易滲透至捲繞體 1 內，使固體電解電容器的電容出現率良好。其中，若黏度小於 10 mPa·s，則 ESR 會急劇增大。另外，若黏度超過 60

mPa·s，則電容出現率會急劇減少。

【0055】電容出現率是固體電解電容器的靜電電容相對於陽極箔及陰極箔的合成電容的比例，是固體電解電容器的靜電電容除以陽極箔及陰極箔的合成電容而得的結果的百分率。陽極箔及陰極箔的合成電容是將固體電解電容器視為陽極側及陰極側串聯的電容器的合成電容。於陰極箔具有導電層的情況下，或者可以說陰極體的靜電電容收斂至無限大的情況下，陽極箔及陰極箔的合成電容是陽極箔的靜電電容。

【0056】再者，導電性高分子液的主要的溶媒是水。若導電性高分子的粒子或粉末分散或溶解，則導電性高分子分散液的溶媒可為水與有機溶媒的混合液。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、腈化合物等。

【0057】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。

【0058】 導電性高分子液的 pH 可被調整，且視需要亦可加入多元醇及各種添加劑。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。作為多元醇，可列舉：山梨糖醇、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚氧乙二醇、聚氧丙二醇、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、或該些的兩種以上的組合。由於多元醇為沸點高的高沸點溶媒，因此即便於使導電性高分子液含浸於捲繞體 1 中中並進行乾燥後亦會殘留於捲繞體 1 中。而且，多元醇可獲得固體電解電容器的 ESR 減少或耐電壓提高效果。作為添加劑，例如可列舉：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。

【0059】 於固體電解質形成步驟中，使捲繞體 1 的相反端面 1b 朝下，使捲繞體 1 浸漬於導電性高分子液中。圖 3 是表示導電性高分子液的液面位置或導電性高分子的附著位置的示意圖。如圖 3 所示，將引線端子 3 的引出線 31 與連接部 34 的上端的邊界位置設為連接部上端 A1。將引線端子 3 的連接部 34 的下端與圓棒部 32 的邊界位置設為連接部下端 A2。將自捲繞體 1 的導出端面 1a 起 1 mm 以上的位置設為 A3。A3 例如於圓棒部 32 的長度方向上為一半的高度位置。而且，將捲繞體 1 的導出端面 1a 設為端面位置 A4。

【0060】 此時，捲繞體 1 較佳為以導電性高分子液的液面位於至少捲繞體 1 的導出端面 1a 的方式浸漬於導電性高分子液中。另外，

較佳為以導電性高分子液的液面位於自捲繞體 1 的導出端面 1a 起 1 mm 以上的高度位置 A3 到連接部上端 A1 之間、例如圓棒一半位置 A3 的方式浸漬於導電性高分子液中。換言之，較佳為除了使導電性高分子附著於捲繞體 1 內以外，使導電性高分子附著於引線端子 3 的至少位置 A3 到連接部上端 A1 之間的範圍。由於疏水性的黏著帶與導電性高分子液的接觸角大，因此形成彎液面。因此，需要將捲繞體 1 於導電性高分子液中浸漬超過疏水性的黏著帶 2 的上端緣。

【0061】導電性高分子液自相反端面 1b 吸起導電性高分子液，且自導出端面 1a 垂下。藉由使用透氣阻力度為 5.5[s/100 mL]以下的隔板，自導出端面 1a 與相反端面 1b 進入的導電性高分子液通過隔板滲透至捲繞體 1 內。

【0062】因此，於固體電解質形成步驟中，藉由於導電性高分子液中浸漬至少圓棒部 32 的位置 A3 的高度以上而包括除了附著於捲繞體 1 以外亦附著於至少圓棒部 32 的位置 A3 的高度以上的導電性高分子，從而固體電解電容器的電容出現率提高，介電損耗正切 ($\tan\delta$) 減少。

【0063】導電性高分子液的含浸時間可根據捲繞體 1 的大小適宜設定。即便長時間含浸，亦無特性上的弊端。於含浸於捲繞體 1 中時，為了促進含浸，亦可視需要進行減壓處理或加壓處理。固體電解質形成步驟亦可重覆多次。導電性高分子液的溶媒視需要藉由乾燥而蒸發去除。為了去除溶媒，亦可視需要進行加熱乾燥或減壓

乾燥。

【0064】再者，於捲繞步驟與固體電解質形成步驟之間，為了修復因電介質皮膜的 formed 不足、捲繞引起的彎曲應力而引起的電介質皮膜的各處的孔隙、龜裂或傷痕等缺陷部，亦可進行修復化學轉化處理。作為修復化學轉化的化學轉化液，使用使磷酸二氫銨、磷酸氫二銨等磷酸系、硼酸銨等硼酸系、己二酸銨等己二酸系溶解於水中而成的水溶液。電壓較佳為設為例如相對於化學轉化電壓而為 0.1 倍～1.2 倍的值。然後，為了自捲繞體 1 去除化學轉化液，利用純水等化學轉化液清洗液對浸漬於化學轉化液中的捲繞體 1 進行清洗。

【0065】（電解液）

於固體電解電容器中併用電解液的情況下，於固體電解質形成步驟之後，轉移至電解液含浸步驟。電解液是於溶媒中溶解溶質，並視需要添加添加劑的混合液。電解液可不溶解溶質，亦可僅為溶媒，亦可包含溶媒及添加劑。作為電解液的溶媒，可列舉質子性的有機極性溶媒或非質子性的有機極性溶媒，可單獨或組合兩種以上。另外，作為電解液的溶質，包含陰離子成分或陽離子成分。溶質典型而言為有機酸的鹽、無機酸的鹽、或有機酸與無機酸的複合化合物的鹽，可單獨使用或組合使用兩種以上。亦可將作為陰離子的酸及作為陽離子的鹼分別添加於溶媒中。

【0066】作為溶媒的質子性的有機極性溶媒可列舉一元醇類、多元醇類及氧基醇化合物類等。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、苄醇等。作為多元醇類及氧基醇化合物類，可列舉：乙二醇、丙二醇、甘油、聚甘油、甲基溶纖劑、乙基溶纖劑、甲氧基丙二醇、二甲氧基丙醇、聚乙二醇或聚氧乙烯甘油等多元醇的環氧烷加成物等。其中，溶媒理想為多元醇，特佳為乙二醇、甘油。由於乙二醇或甘油而發生導電性高分子的高階結構的變化，初期的 ESR 特性良好，進而高溫特性亦變得良好。若乙二醇於溶媒中為 30 wt%以上則更佳。

【0067】 作為溶媒的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、亞礬系等作為代表。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、六甲基磷醯胺等。作為內酯類、環狀醯胺系，可列舉： γ -丁內酯、 γ -戊內酯、 δ -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。

【0068】 作為溶質而成為陰離子成分的有機酸可列舉：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、庚酸、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、第三丁基己二酸、11-乙基-8-十八烯二酸、

間苯二酚酸、均苯三酚酸、五倍子酸、龍膽酸、原兒茶酸、兒茶酚甲酸、偏苯三甲酸、均苯四甲酸等羧酸、或苯酚類、磺酸。

【0069】 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：硼二水楊酸、硼二草酸、硼二乙醇酸、硼二丙二酸、硼二琥珀酸、硼二己二酸、硼二壬二酸、硼二苯甲酸、硼二馬來酸、硼二乳酸、硼二蘋果酸、硼二酒石酸、硼二檸檬酸、硼二鄰苯二甲酸、硼二(2-羥基)異丁酸、硼二間苯二酚酸、硼二甲基水楊酸、硼二萘甲酸、硼二苦杏仁酸及硼二(3-羥基)丙酸等。

【0070】 另外，作為有機酸、無機酸、以及有機酸與無機酸的複合化合物中的至少一種鹽，例如可列舉：銨鹽、四級銨鹽、四級化脒鎘鹽、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。作為四級化脒鎘，可列舉：乙基二甲基咪唑啉鎘、四甲基咪唑啉鎘等。作為胺鹽，可列舉：一級胺、二級胺、三級胺的鹽。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、乙基二甲基胺、乙基二異丙基胺等。

【0071】 進而，亦可於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（甘露醇、山梨糖醇等）的錯合化合物、硼酸與多元醇的錯合化合物、硼酸酯、硝基化合物（鄰硝基苯甲酸、間硝基苯甲酸、對硝基苯甲酸、鄰硝基苯酚、間硝基苯酚、對硝基苯

酚、對硝基苄醇等)、磷酸酯等。該些可單獨使用，亦可將兩種以上組合使用。添加劑的添加量並無特別限定，較佳為以不使固體電解電容器的特性惡化的程度添加，例如於電解液中為 60 wt%以下。

[實施例]

【0072】 以下，基於實施例更詳細地說明本發明的固體電解電容器及製造方法。再者，本發明並不限定於下述實施例。

【0073】 (實施例 1-實施例 7)

如以下般製作實施例 1 至實施例 7 以及比較例 1 及比較例 2 的固體電解電容器。實施例 1 至實施例 7 以及比較例 1 及比較例 2 的固體電解電容器除了製作中使用的導電性高分子液的黏度不同以外是共同的。

【0074】 首先，陽極箔及陰極箔設為呈長條延伸的帶狀鋁箔。陽極箔及陰極箔藉由直流蝕刻而被擴面化。陽極箔於擴面化後進行化學轉化處理而形成有電介質皮膜。

【0075】 引線端子 3 藉由縫合連接而安裝於陽極箔及陰極箔各者。藉由於連接有引線端子 3 的陽極箔與陰極箔之間介隔存在原纖化纖維素製的隔板，以帶長度方向呈圓形的方式進行捲繞，而形成捲繞體 1。於實施例 1 的固體電解電容器中，使用為原纖化纖維素製且透氣阻力度為 5.48[s/100 mL]的隔板。

【0076】 準備與捲繞體 1 的軸向全長為相同寬度的黏著帶 2，利用該黏著帶 2 纏繞捲繞體 1 的外周。對於捲繞體 1，於化學轉化液內施加 57 V 的電壓，進行修復化學轉化。

【0077】 將導電性高分子液含浸於捲繞體 1 中。導電性高分子液於水中分散有摻雜了聚苯乙烯磺酸 (PSS) 的聚(3,4-伸乙基二氧噻吩) (PEDOT/PSS)。PEDOT/PSS 以相對於導電性高分子液整體而為 1.2 wt% 的比例添加。另外，於導電性高分子液中添加乙二醇，以相對於導電性高分子液而為 10 wt% 的比例添加乙二醇。於實施例 1 的固體電解電容器中，導電性高分子液的黏度藉由利用超音波均質器進行分散處理而加以調整。

【0078】 導電性高分子液於室溫及 80 kPa 以下的減壓環境下於捲繞體 1 中含浸 10 分鐘。捲繞體 1 以導電性高分子液的液面高度位於圖 3 所示的連接部下端 A2 且導電性高分子附著至連接部下端 A2 的高度為止的方式，浸漬於導電性高分子液中。於各含浸步驟之後，於室溫下靜置 10 分鐘，進而於 110℃ 的溫度環境下靜置 30 分鐘，藉此使捲繞體 1 乾燥。

【0079】 含浸導電性高分子並使其乾燥後的捲繞體 1 收容於外裝殼體 41 內，外裝殼體 41 利用封口構件 42 封口。封口構件 42 與外裝殼體 41 藉由鉚接加工而密接。於封口構件 42 的插入孔 43 壓入引線端子 3，使圓棒部 32 的外周面與插入孔 43 的內周面密接。製成的固體電解電容器實施了施加 1 小時 40 V 的電壓的老化處理。其結果，製作了直徑 10 mm 及高度 10 mm、額定電壓 35 WV 及額定靜電電容 270 μ F 的實施例 1 的電解電容器。

【0080】 (電容器特性)

測定實施例 1 至實施例 7 以及比較例 1 及比較例 2 的固體電

解電容器的等效串聯電阻（ESR）及電容出現率（%）。ESR 以比較例 2 為基準（100%）來表述。將其結果與實施例 1 至實施例 7 以及比較例 1 及比較例 2 中使用的導電性高分子液的黏度一起示於表 1 中。另外，將 ESR 及電容出現率與導電性高分子液的黏度的關係示於圖 4 中。於圖 4 中，白色的繪圖為電容出現率，黑色的繪圖為 ESR。

【0081】再者，等效串聯電阻（ESR）是使用電感-電容-電阻（inductance capacitance resistance，LCR）儀於室溫下進行測定。測定頻率為 100 kHz，交流振幅為 0.5 Vms 的正弦波。

【0082】關於電容出現率，陽極箔或陰極箔的電容是自陽極箔或陰極箔切出規定面積的試驗片，將鉑板作為相向電極浸漬於玻璃製的測定槽內的靜電電容測定液中，使用靜電電容計進行測量。規定面積設為 1 cm²，靜電電容測定液設為 30℃ 的己二酸銨水溶液，靜電電容計設為 LCR 儀，作為測定條件，將交流振幅設為 0.5 Vms。

【0083】（表 1）

	隔板種類	透氣阻力度 [s/100 mL]	導電性高分子液 黏度[mPa·s]	導電性高分子液 浸漬位置	電容出現率	ESR
比較例 1	原纖化纖維素	5.48	8	A2	95%	112%
實施例 1			13		95%	51%
實施例 2			21		95%	41%
實施例 3			25		95%	40%
實施例 4			30		93%	43%
實施例 5			40		91%	39%
實施例 6			42		93%	42%
實施例 7			60		86%	42%
比較例 2			125		47%	100%

【0084】如表 1 及圖 4 所示，比較例 1 以及實施例 1 至實施例 7

的固體電解電容器使用黏度為 $60 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下的導電性高分子液而形成有導電性高分子。該比較例 1 以及實施例 1 至實施例 7 的固體電解電容器的電容出現率變得良好。但是，使用黏度小於 $10 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 的導電性高分子液而形成有導電性高分子的比較例 1 中，ESR 變高。另一方面，使用黏度為 $10 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上且 $60 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下的導電性高分子液而形成有導電性高分子的實施例 1 至實施例 7 中，電容出現率良好，且 ESR 亦變得良好。

【0085】 藉此，確認到：即便利用疏水性的黏著帶 2 進行纏繞，藉由將導電性高分子液的黏度設為 $10 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上且 $60 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下，電容出現率亦變得良好，且 ESR 亦變低。

【0086】 （實施例 8）

製作實施例 8 的固體電解電容器。於以下方面，實施例 8 與實施例 4 共同。即，於實施例 8 的固體電解電容器中，與實施例 4 同樣地，將黏度為 $30 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 的導電性高分子液含浸於捲繞體 1 中。捲繞體 1 以導電性高分子液的液面高度位於圖 3 所示的連接部下端 A2 且導電性高分子附著至連接部下端 A2 的高度為止的方式，浸漬於導電性高分子液中。所謂連接部下端 A2 是自捲繞體 1 的導出端面 1a 起 2 mm 的位置。其中，實施例 8 與實施例 4 不同，使用透氣阻力度為 $5.76[\text{s}/100 \text{ mL}]$ 的隔板。關於其他方面，實施例 8 與實施例 4 為相同結構，於相同的製造方法及製造條件下製作而成。

【0087】 （電容出現率）

測定實施例 4 及實施例 8 的固體電解電容器的電容出現率（%）。將其結果示於下表 2 中。

（表 2）

	隔板種類	透氣阻力度 [s/100 mL]	導電性高分子液 黏度[mPa·s]	導電性高分子液 浸漬位置	電容出現率
實施例 4	原纖化纖維素	5.48	30	A2	93%
實施例 8		5.76			72%

【0088】 如表 2 所示，雖然隔板的透氣阻力度為 5.76[s/100 mL]的實施例 8 的電容出現率與比較例 2 不同而良好，但與實施例 4 相比為較低的值。換言之，確認到：於將導電性高分子液的黏度設為 10 mPa·s 以上且 60 mPa·s 以下，並且將隔板的透氣阻力度設為包含實施例 1 至實施例 8 的範圍在內的 5.5[s/100 mL]以下時，固體電解電容器的電容出現率變得更良好。

【0089】 （實施例 9）

製作實施例 9 的固體電解電容器。於以下方面，實施例 9 與實施例 4 共同。即，於實施例 9 的固體電解電容器中，與實施例 4 同樣地，使用透氣阻力度為 5.48[s/100 mL]的可原纖化纖維素作為隔板。將黏度為 30 mPa·s 的導電性高分子液含浸於捲繞體 1 中。其中，實施例 9 的捲繞體 1 與實施例 4 不同，以導電性高分子液的液面高度位於圖 3 所示的連接部上端 A1 且導電性高分子附著至連接部上端 A1 的高度為止的方式，浸漬於導電性高分子液中。關於其他方面，實施例 9 與實施例 4 為相同結構，於相同的製造

方法及製造條件下製作而成。所謂連接部上端 A1 是自捲繞體 1 的導出端面 1a 起 2.7 mm 的位置。

【0090】（實施例 10）

製作實施例 10 的固體電解電容器。於以下方面，實施例 10 與實施例 4 共同。即，於實施例 10 的固體電解電容器中，與實施例 4 同樣地，使用透氣阻力度為 5.48[s/100 mL]的可原纖化纖維素作為隔板。將黏度為 30 mPa·s 的導電性高分子液含浸於捲繞體 1 中。其中，實施例 10 的捲繞體 1 與實施例 4 不同，以導電性高分子液的液面高度位於圖 3 所示的位置 A3 且導電性高分子附著至位置 A3 的高度為止的方式，浸漬於導電性高分子液中。關於其他方面，實施例 10 與實施例 4 為相同結構，於相同的製造方法及製造條件下製作而成。所謂位置 A3 是自捲繞體 1 的導出端面 1a 起 1 mm 的位置。

【0091】（實施例 11）

製作實施例 11 的固體電解電容器。於以下方面，實施例 11 與實施例 4 共同。即，於實施例 11 的固體電解電容器中，與實施例 4 同樣地，使用透氣阻力度為 5.48[s/100 mL]的可原纖化纖維素作為隔板。將黏度為 30 mPa·s 的導電性高分子液含浸於捲繞體 1 中。其中，實施例 11 的捲繞體 1 與實施例 4 不同，以導電性高分子液的液面高度位於圖 3 所示的端面位置 A4 且導電性高分子附著至端面位置 A4 的高度為止的方式，浸漬於導電性高分子液中。關於其他方面，實施例 11 與實施例 4 為相同結構，於相同的製造

方法及製造條件下製作而成。

【0092】（附著量試驗）

測定實施例 4 以及實施例 9 至實施例 11 的含浸於捲繞體 1 中的導電性高分子液的液量。附著量藉由固體電解質形成步驟前後的捲繞體 1 的重量變化來計算。附著量以實施例 11 的附著量為基準（100%）並示出實施例 4 以及實施例 9 至實施例 10 的附著量。

【0093】 將實施例 4 以及實施例 9 至實施例 11 的附著於捲繞體 1 的導電性高分子液的重量與導電性高分子液的浸漬液面高度的關係示於圖 5 中。

【0094】 如圖 5 所示，確認到：與將導電性高分子液的浸漬液面高度及導電性高分子的附著高度設為端面位置 A4 的情況相比，於圓棒部 32 的長度方向上為一半的高度位置的 A3，導電性高分子液的附著量得到大幅度改善。

【0095】 另外，確認到：於圓棒部 32 與引出線 31 的連接部 34 的高度範圍即連接部下端 A2 及連接部上端 A1，與將導電性高分子液的浸漬液面高度及導電性高分子的附著高度設為端面位置 A4 的情況相比，導電性高分子液的附著量得到進一步改善。

【0096】（電容器特性）

測定實施例 4 以及實施例 9 至實施例 11 的固體電解電容器的介電損耗正切（ $\tan\delta$ ）及電容出現率（%）。將其結果示於圖 6 及圖 7 中。另外，將電容出現率（%）的測定結果示於下表 3 中，將介電損耗正切（ $\tan\delta$ ）的測定結果示於下表 4 中。介電損耗正切

($\tan\delta$) 使用 LCR 儀於室溫下進行測定。 $\tan\delta$ 的測定頻率為 120 Hz，交流振幅為 0.5 Vms 的正弦波。

【0097】（表 3）

	隔板種類	透氣阻力度 [s/100 mL]	導電性高分子液 黏度[mPa·s]	導電性高分子液 浸漬位置	電容出現率
實施例 9	原纖化纖維素	5.48	30	A1	92%
實施例 4				A2	93%
實施例 10				A3	90%
實施例 11				A4	83%

【0098】（表 4）

	隔板種類	透氣阻力度 [s/100 mL]	導電性高分子液 黏度[mPa·s]	導電性高分子液 浸漬位置	$\tan\delta$
實施例 9	原纖化纖維素	5.48	30	A1	0.028
實施例 4				A2	0.028
實施例 10				A3	0.048
實施例 11				A4	0.104

【0099】如表 3 及表 4 以及圖 6 及圖 7 所示，可確認到 $\tan\delta$ 及電容出現率依照圖 5 的導電性高分子的附著量而得到改善。

【0100】即，於利用疏水性的黏著帶 2 進行纏繞的情況下，將導電性高分子液的黏度設為 10 mPa·s 以上且 60 mPa·s 以下，使導電性高分子容易遍佈於捲繞體 1 內。然後，使導電性高分子液的浸漬液面位於在圓棒部 32 的長度方向上為一半的高度位置的圓棒一半位置或自捲繞體 1 的導出端面 1a 起 1 mm 的位置即 A3 以上，並使導電性高分子附著，藉此增加導電性高分子液的附著量。藉此，確認到固體電解電容器的電容出現率變得更良好，且 $\tan\delta$ 亦變得良好。

【0101】（實施例 12 至實施例 14）

製作實施例 12 至實施例 14 的固體電解電容器。於以下方面，實施例 12 至實施例 14 與實施例 1 共同。即，於實施例 12 至實施例 14 的固體電解電容器中，與實施例 1 同樣地，將黏度為 $13 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 的導電性高分子液含浸於捲繞體 1 中。以導電性高分子液的液面高度位於圖 3 所示的連接部下端 A2 且導電性高分子附著至連接部下端 A2 的高度為止的方式，將捲繞體 1 浸漬於導電性高分子液中。所謂連接部下端 A2 是自捲繞體 1 的導出端面 1a 起 2 mm 的位置。

【0102】 其中，實施例 12 至實施例 14 的固體電解電容器與實施例 1 不同，使用為天然纖維素製且透氣阻力度為 $0.03[\text{s}/100 \text{ mL}]$ 的隔板。實施例 12 至實施例 14 中，含浸於捲繞體 1 中的導電性高分子液的黏度彼此不同。實施例 12 與實施例 1 相同，將黏度為 $13 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 的導電性高分子液含浸於捲繞體 1 中。實施例 13 與實施例 12 不同，將黏度為 $25 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 的導電性高分子液含浸於捲繞體 1 中。實施例 14 與實施例 12 不同，將黏度為 $60 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 的導電性高分子液含浸於捲繞體 1 中。

【0103】 關於其他方面，實施例 12 至實施例 14 與實施例 1 為相同結構，於相同的製造方法及製造條件下製作而成。

【0104】 另外，製作比較例 3 的固體電解電容器。比較例 3 的固體電解電容器除了將黏度為 $125 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 的導電性高分子液含浸於捲繞體 1 中的方面以外，與實施例 12 至實施例 14 為相同結構，

於相同的製造方法及製造條件下製作而成。

【0105】（電容器特性）

測定實施例 12 至實施例 14 以及比較例 3 的固體電解電容器的等效串聯電阻（ESR）及電容出現率（%）。ESR 與電容出現率的測定方法及測定條件與實施例 1 至實施例 8 相同。將其結果與實施例 12 至實施例 14 以及比較例 3 中使用的導電性高分子液的黏度一起示於下表 5 中。ESR 以比較例 3 為基準（100%）來表述。

【0106】（表 5）

	隔板種類	透氣阻力度 [s/100 mL]	導電性高分子液 黏度[mPa·s]	導電性高分子液 浸漬位置	電容出現率	ESR
實施例 12	天然纖維素	0.03	13	A2	92%	47%
實施例 13			25		93%	37%
實施例 14			60		94%	27%
比較例 3			125		82%	100%

【0107】基於該表 5，將 ESR 及電容出現率與導電性高分子液的黏度的關係示於圖 8 中。於圖 8 中，白色的繪圖為電容出現率，黑色的繪圖為 ESR。

【0108】如表 5 及圖 8 所示，即便於使用透氣阻力度為 0.03[s/100 mL]的天然纖維素的情況下，使用黏度為 10 mPa·s 以上且 60 mPa·s 以下的導電性高分子液而形成導電性高分子的實施例 12 至實施例 14 的電容出現率亦良好，且 ESR 亦變得良好。

【符號說明】

【0109】

1:捲繞體

1a:導出端面

1b:相反端面

2:黏著帶

3:引線端子

5:電極箔

31:引出線

32:圓棒部

33:平坦部

34:連接部

41:外裝殼體

42:封口構件

43:插入孔

A1:連接部上端

A2:連接部下端

A3:自捲繞體的導出端面起 1 mm 以上的高度位置/圓棒一半
位置/位置

A4:端面位置