



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I559348 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 11 月 21 日

(21)申請案號：101145047

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 11 月 30 日

(51)Int. Cl. : H01G9/048 (2006.01)

H01G9/15 (2006.01)

(30)優先權：2011/12/01 日本

2011-263340

(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：遠藤駿介 ENDO, SHUNSUKE (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

JP 2002-313684A

JP 2006-294843A

JP 2007-110074A

審查人員：許沐安

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 30 頁

(54)名稱

固體電解電容器及其製造方法

(57)摘要

本發明係提供一種可增加靜電容量且可減低 ESR 特性之固體電解電容器及其製造方法。

本發明之固體電解電容器，其特徵為具備在具有細孔之陽極體表面上所形成的介電體氧化皮膜、對向於陽極體之陰極體、及形成於細孔內部且同時含有胺類與具磺酸基之水溶性自行摻雜型導電性高分子之導電性高分子層。

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101145047

※申請日：101 年 11 月 30 日

※IPC 分類：H01G 9/048 (2006.01)
H01G 9/15 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

固體電解電容器及其製造方法

二、中文發明摘要：

本發明係提供一種可增加靜電容量且可減低 ESR 特性之固體電解電容器及其製造方法。

本發明之固體電解電容器，其特徵為具備在具有細孔之陽極體表面上所形成的介電體氧化皮膜、對向於陽極體之陰極體、及形成於細孔內部且同時含有胺類與具磺酸基之水溶性自行摻雜型導電性高分子之導電性高分子層。

三、英文發明摘要：

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關一種以導電性高分子化合物作為固體電解質之固體電解電容器及其製造方法。

【先前技術】

自古以來，已知有使用導電性高分子作為固體電解質之固體電解電容器。通常，該種固體電解電容器係使鋁或鎢等之閥作用金屬的微粉末予以成型、燒結而得的多孔質燒結物做為陽極體，藉由電化學性陽極氧化等於該燒結物之孔內部及外表面上形成介電體氧化皮膜，另外為引出作為對向電極之陰極體時密接於氧化皮膜上而存在導電性高分子化合物層(參照專利文獻 1)。於形成該導電性高分子化合物層之固體電解電容器中，藉由蝕刻處理在陽極體表面部分形成蝕刻孔，且藉由在該蝕刻孔的內部形成前述導電性高分子以提高容量出現率。

[習知技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1]日本特開平 11-121281 號公報

【發明內容】

此處，由於通常藉由蝕刻所形成的蝕刻孔為數百奈米水平，故無法直達蝕刻孔之內部形成導電性高分子層。因

此，於形成導電性高分子層之前，試行預先在蝕刻孔之表面全體薄薄地塗佈水溶性自行摻雜型導電性高分子，藉由無法浸入導電性高分子之部分來彌補靜電容量降低的情形。於蝕刻孔表面上形成水溶性自行摻雜型導電性高分子後，藉由水或水系溶劑洗淨，除去不需部分的導電性高分子。

然而，此時會有水溶性導電性高分子溶解於水中，與不需的導電性高分子同時被除去，而導致靜電容量降低或 ESR 特性增加的課題。而且，於蝕刻孔表面上形成水溶性自行摻雜型高分子後，塗佈導電性高分子之分散水溶液且藉由乾燥形成導電性高分子層時，水溶性導電性高分子溶解於該分散水溶液中而被除去，導致容量降低且 ESR 特性增加的課題。

本發明係為解決前述課題者，其目的係提供一種可增加靜電容量且減低 ESR 特性之固體電解電容器及其製造方法。

本發明人為解決前述課題，再三深入研究檢討有關固體電解電容器的結果，發現藉由形成含有胺類與具磺酸基之水溶性自行摻雜型導電性高分子之導電性高分子層，可使該自行摻雜型導電性高分子以良好的狀態保持於蝕刻孔等之細孔內部，可增加靜電容量且減低 ESR 特性，遂而完成本發明。

換言之，本發明之固體電解電容器，其特徵為具備：形成於具有細孔之陽極體表面的介電體氧化皮膜、及形成

於前述細孔內部且同時含有胺類與具磺酸基之水溶性自行摻雜型導電性高分子之導電性高分子層。

而且，本發明之固體電解電容器，其特徵為具備：形成於具有細孔之陽極體表面的介電體氧化皮膜、形成於前述細孔內部的具磺酸基之水溶性自行摻雜型導電性高分子層、與形成於前述水溶性自行摻雜型導電性高分子層表面的含有胺類之含胺類層。

另外，本發明之固體電解電容器，其特徵為具備：形成於具有細孔之陽極體表面的介電體氧化皮膜、形成於前述細孔內部的具磺酸基之水溶性自行摻雜型導電性高分子層、與形成於前述水溶性自行摻雜型導電性高分子層表面的鍵結有前述水溶性自行摻雜型導電性高分子之前述磺酸基及胺類之鍵結層。

本發明之固體電解電容器之製造方法，其特徵為具備：在具有細孔之陽極體表面上形成介電體氧化皮膜之步驟、及在前述細孔內部形成含有胺類與具磺酸基之水溶性自行摻雜型導電性高分子之導電性高分子層的步驟。

此外，本發明固體電解電容器之製造方法，其特徵為具備：在具有細孔之陽極體表面上形成介電體氧化皮膜之步驟、在前述細孔內部形成具磺酸基之水溶性自行摻雜型導電性高分子層的步驟、及使前述水溶性自行摻雜型導電性高分子層與含胺類之溶液接觸的步驟。

[發明效果]

藉由本發明，可提供一種增加靜電容量且減低 ESR 特性之固體電解電容器及其製造方法。

[爲實施發明之形態]

於下述中，依照製造方法之一例順序說明本發明之固體電解電容器。

(具有細孔之陽極體的形成)

具有細孔之陽極體，可使用藉由先使平板狀金屬箔(例如鋁等之閥作用金屬箔)進行蝕刻處理，再進行化成處理而形成有介電體氧化皮膜之蝕刻箔。例如使 $100\mu\text{m}$ 之鋁箔藉由交流蝕刻形成微細細孔(蝕刻孔)，然後在磷酸等之水溶液中進行化成處理。該蝕刻箔在其深部具有至少 100nm 以下之微細細孔(蝕刻孔)。

另外，藉由在鋁箔等之金屬箔上藉由蒸鍍等形成金屬粒子之被覆，亦可形成細孔。例如以純度 99.8% 鋁箔作爲蒸鍍源，在惰性氣體與氧氣之氣體環境內進行電阻加熱式蒸鍍，可在鋁箔上形成厚度約 $20\mu\text{m}$ 之鋁層。作爲蒸鍍源之鋁，亦可預先在其表面上形成金屬氧化皮膜層。蒸鍍法除使用上述電阻加熱式蒸鍍以外，可使用例如離子鍍法、濺鍍法、離子束濺鍍法、離子束助蒸鍍法等。亦可在所得的蒸鍍箔上，另藉由在磷酸等之水溶液中進行化成處理，形成安定的介電體氧化皮膜層。該藉由蒸鍍法所形成的鋁箔，在其深部具有至少 50nm 以下之微細的細孔。

藉由上述可知，考慮藉由蒸鍍時與蝕刻孔時，陽極體之細孔以具有至少 $1\sim 100\text{nm}$ 範圍的直徑較佳。惟亦可不排除超過 100nm 之直徑的細孔，部分為具有 $1\sim 100\text{nm}$ 範圍的直徑即可，以外的部分為超過 100nm 之直徑的細孔。細孔之直徑可藉由水銀壓入法進行測定。

(修復化成)

將前述之鋁蝕刻箔或鋁蒸鍍箔切成指定大小 ($10\times 10\text{mm}$ 等之大小)，且藉由例如在己二酸銨水溶液中進行 5V 、約 30 分鐘的化成處理，在該平板狀鋁蝕刻箔或鋁蒸鍍箔之陽極體表面上形成鋁介電體氧化皮膜。其次，將該陽極體浸漬於指定的化成液中，施加電壓進行修復化成。

修復化成之化成液可使用磷酸二氫銨、磷酸氫二銨等之磷酸系化成液、硼酸銨等之硼酸系化成液、己二酸銨等之己二酸系化成液，其中以磷酸二氫銨較佳。而且，將前述鋁蝕刻箔或鋁蒸鍍箔浸漬於化成液中，施加電壓進行修復化成的時間，以 $5\sim 120$ 分鐘為宜。

(自行摻雜型導電性高分子之形成)

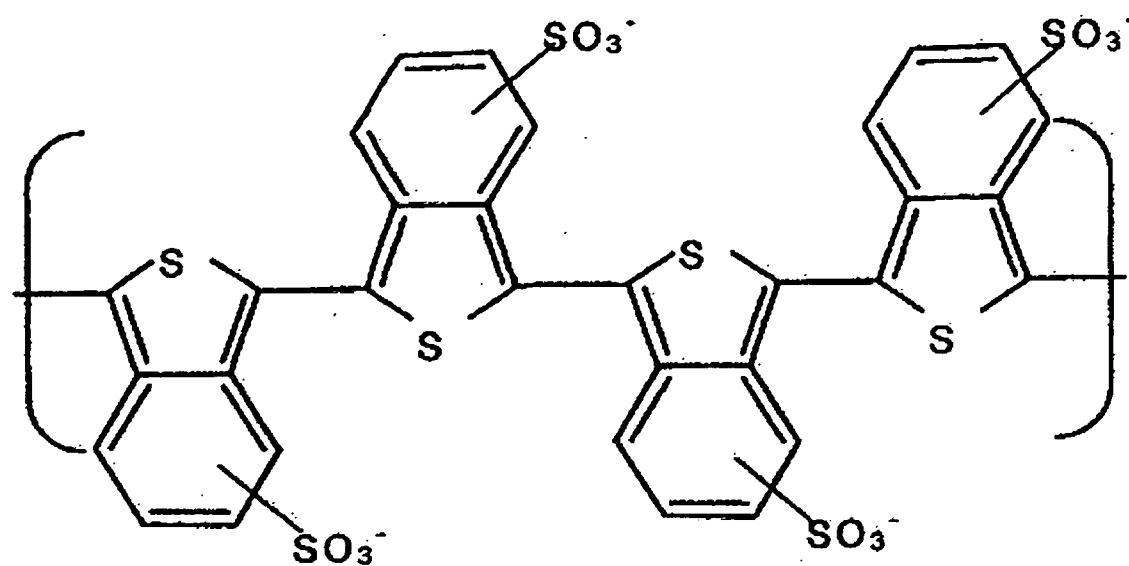
其次，在進行修復化成的陽極體的細孔部分塗布或含浸具磺酸基之水溶性自行摻雜型導電性高分子，且在室溫下乾燥 10 分鐘後，於 130°C 下乾燥 10 分鐘。此處，具磺酸基之水溶性自行摻雜型導電性高分子，例如可使用聚(

異噻茛二基-磺酸酯)化合物。另外，亦可使用以吡咯(C_4H_5N)、苯胺($C_6H_5NH_2$)、噻吩(C_4H_4S)、呋喃(C_4H_4O)等為單位之聚合物骨架或在彼等衍生物中導入有磺酸基者。具體而言，可使用聚苯胺磺酸、聚烷基苯胺磺酸、聚烷基噻吩磺酸。

然後，在上述水溶性自行摻雜型導電性高分子層上塗布或含浸添加有胺類之溶劑，於室溫下放置 10 分鐘後，於 $130^{\circ}C$ 下乾燥 10 分鐘。此處，與磺酸基鍵結的胺類可使用各種的胺類，例如芳香胺或烷胺。此等之胺類以乙二胺($C_2H_8N_2$)、丁二胺($C_4H_{12}N_2$)、辛二胺($C_8H_{20}N_2$)、癸二胺($C_{10}H_{24}N_2$)、苯二胺($C_6H_8N_2$)等之烷二胺較佳，其中，以癸二胺最佳。另外，添加胺類之溶劑可使用水、低元醇類及此等之混合液，低元醇例如甲醇、乙醇、丙醇。

具磺酸基之水溶性自行摻雜型導電性高分子係使用以化 1 表示的聚(異噻茛二基-磺酸酯)化合物，胺類係使用以化 2 表示癸二胺時，如化 3 表示聚(異噻茛二基-磺酸酯)化合物之磺酸基與癸二胺鍵結。該自行摻雜型導電性高分子之磺酸基與胺類的鍵結係形成於自行摻雜型導電性高分子層之表層附近。

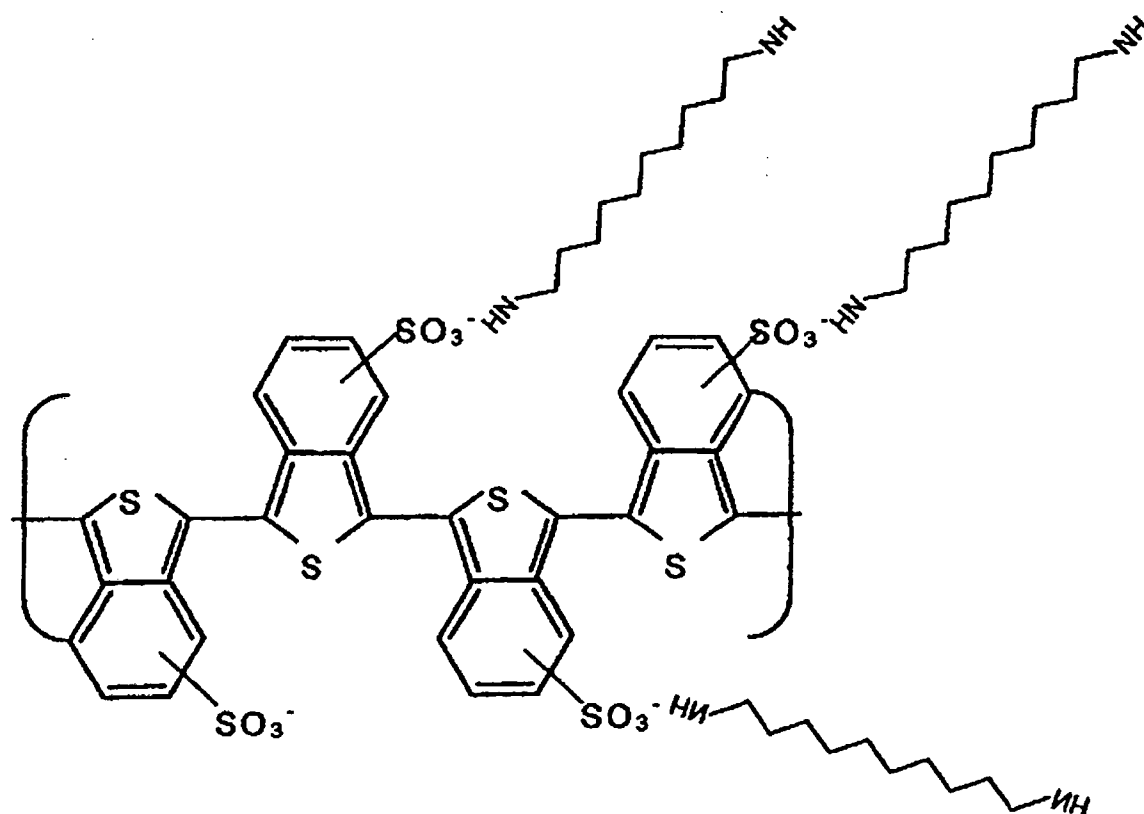
【化1】



【化2】



【化3】



藉由上述之水溶性自行摻雜型導電性高分子之磺酸基與癸二胺等之胺類鍵結後，進行洗淨以除去未鍵結的胺類等之殘留化合物，且在 130°C 下乾燥 10 分鐘。

(第 1 導電性高分子層之形成)

其次，以於介電體氧化皮膜及自行摻雜型導電性高分子上塗布分散有導電性高分子化合物之分散水溶液，且在室溫下放置 10 分鐘後，於 130°C 下進行加熱 10 分鐘的步驟作為一次循環，且重複數次該循環，形成第 1 導電性高分子層。

分散有導電性高分子化合物之分散水溶液，例如可使用由聚(3,4-乙炔基二噻吩)(以下稱為 PEDOT)所形

成的導電性高分子化合物之粉末分散於溶劑之水中者。而且，導電性高分子化合物之濃度，對水溶液而言可為 0.1 ~ 4 wt%。此外，導電性高分子化合物之分散液的溶劑，除水以外，只要是可分散導電性高分子化合物者即可。

(第 2 導電性高分子層之形成)

然後，藉由將由分散有與前述導電性高分子化合物相同或不同的導電性高分子化合物之分散液及乙二醇所形成的混合溶液，例如 1 次塗佈於第 1 導電性高分子層上後，於 130℃ 下加熱 10 分鐘，形成第 2 導電性高分子層。分散有導電性高分子化合物之分散液，與形成第 1 導電性高分子層時使用的分散液相同地，可使用對水溶液而言含有 0.1 ~ 4 wt% 濃度的 PEDOT 所成的導電性高分子化合物的分散液。

(藉由化學聚合或電解聚合形成導電性高分子層)

亦可藉由化學聚合形成導電性高分子層或藉由電解聚合形成導電性高分子層取代上述之第 1 及第 2 導電性高分子層。

藉由化學聚合之導電性高分子層，例如使用 3,4-乙烯基二氧化噻吩作為聚合性單體，使用對甲苯磺酸亞鐵之醇溶液(乙醇等)作為氧化劑，在上述聚合性單體與氧化物之混合液中浸漬鋁蝕刻箔或鋁蒸鍍箔，且藉由加熱產生導電性聚合物之聚合反應，形成固體電解質層。此外，於該加

熱處理前後，亦可進行使未反應單體或殘留的單體進行水洗予以除去的水洗處理。

對此而言，藉由電解聚合之導電性高分子層，係在自行摻雜型導電性高分子層表面上藉由電解聚合形成導電性高分子層。以該自行摻雜型導電性高分子層作為電極，自供應電極進行給電，形成導電性高分子層。該電解聚合溶液可使用藉由電解聚合而具有導電性之單體。單體可使用噻吩單體或吡咯單體。使用此等單體時，可藉由使鋁蝕刻箔或鋁蒸鍍箔在不銹鋼容器中，含浸於含有單體及支持電解質之 1-萘磺酸鈉之電解聚合用水溶液中，施加指定的電壓。藉此均勻地形成藉由電解聚合之水溶液性單體(例如噻吩或吡咯等)的導電性高分子層。

(陰極導電體層之形成)

此外，在該第 2 導電性高分子層或藉由化學聚合或電解聚合之導電性高分子層上塗布碳層，於 160℃下乾燥 30 分鐘，然後，塗佈銀漿料層，於 160℃下乾燥 60 分鐘，形成陰極導電體層且形成固體電解電容器。

(電容器元件)

上述之固體電解電容器的製造方法，可使用平板狀鋁蝕刻箔或鋁蒸鍍箔，在該單板或重疊此等之層積型電容器元件、或平板狀鋁蝕刻箔或鋁蒸鍍箔之間存在由絕緣紙等所形成的分隔板所捲取的捲取型電容器元件等。而且，於

捲取型電容器元件中，以形成捲取的電容器元件，再形成前述之自行摻雜型導電性高分子、胺類，然後形成導電性高分子層(第 1、第 2 導電性高分子層或藉由化學聚合或電解聚合之導電性高分子層)較佳。

(作用・效果)

包含在細孔中形成具有磺酸基之水溶性自行摻雜型導電性高分子層後，藉由水洗淨或與水系溶劑接觸的步驟時，變得不易在水中溶解水溶性導電性高分子且儲藏於細孔內。而且，由於藉由在具有磺酸基之水溶性自行摻雜型導電性高分子中含有胺類，可推定水溶性導電性高分子不溶於水中。因此，即使於洗淨後，由於在細孔內部保持良好的狀態，故可提高容量出現率或 ESR 特性。

特別是藉由在細孔內所形成的水溶性自行摻雜型導電性高分子層上塗佈含有胺類之溶液且予以乾燥，可使水溶性自行摻雜型導電性高分子與胺類接觸，形成含有胺類與水溶性自行摻雜型導電性高分子之導電性高分子層。因此，藉由水溶性自行摻雜型導電性高分子與水系溶劑接觸，變得更為不易溶解，或不易自細孔剝離。特別是於水溶性自行摻雜型導電性高分子之表層附近含有胺類、且該表層附近之水溶性自行摻雜型導電性高分子之磺酸基與胺類鍵結，形成表面經改質的薄膜。該表面經改質的薄膜具有親水性，且抑制水系溶劑進入水溶性自行摻雜型導電性高分子層，限制水溶性自行摻雜型導電性高分子層溶解。而且

，藉由於該水溶性自行摻雜型導電性高分子層上塗布分散有導電性高分子化合物之分散水溶液且予以乾燥，形成第 1 導電性高分子層，惟該分散水溶液與含有前述胺類及具磺酸基之水溶性自行摻雜型導電性高分子之導電性高分子層、形成於水溶性自行摻雜型導電性高分子之表層附近的含有胺類之含胺類層、或形成於該表層附近的水溶性自行摻雜型導電性高分子之磺酸基及胺類鍵結的鍵結層之相溶性高，形成緻密的第 1 導電性高分子層。

此外，於細孔中亦具有蝕刻孔為數百 nm 水平之細孔，惟存在其深部者為 100nm 以下之細孔。而且，藉由蒸鍍手法所得的細孔更為微細，為數十 nm 水平。通常，該水平之細孔可使用導電性高分子之分散液，形成導電性高分子層，由於導電性高分子之微粒子為數百 nm 水平之大小，故不易進入藉由蒸鍍手法所得的細孔中，故不易增加固體電容器之容量。對此而言，為本發明之水溶性自行摻雜型導電性高分子時，即使自行摻雜型導電性高分子為該微細的細孔，由於為水溶性而可含浸至細孔之細部，故可增加固體電解電容器之容量。特別是藉由具有微細細孔之蒸鍍手法之蒸鍍箔極為有效。

【實施方式】

於下述中，藉由實施例更具體地說明本發明，且實證有關本發明之效果。

[實施例]

(實施例 1)

[有關蝕刻箔之驗證]

首先，使平板狀且具有多數蝕刻孔之鋁蝕刻箔在己二酸鉍(75g/L)之水溶液中，進行 5V、30 分鐘之化成，且在其表面上形成鋁介電體氧化皮膜。然後，將該鋁蝕刻箔切成大小為 10x10mm 之平板狀，且浸漬於磷酸二氫鉍(0.5g/L)之水溶液中，進行 5V、40 分鐘之修復化成。測定該蝕刻箔之細孔分布時，可確認存在有至少 30~100nm 範圍的細孔。

其次，在蝕刻孔的部分滴下 0.5 μ L 作為具磺酸基之水溶性自行摻雜型導電性高分子之聚(異噻茛二基-磺酸酯)化合物，且在室溫下乾燥 10 分鐘後，於 130℃下乾燥 10 分鐘。然後，使用癸二胺作為胺類，準備胺類濃度為 0.5wt%之甲醇溶液，且將 1.5 μ L 滴於具磺酸基之水溶性自行摻雜型導電性高分子上，於室溫下放置 10 分鐘。另外，進行沖洗洗淨 1 分鐘後，以水洗淨 10 分鐘，最後於 130℃下乾燥 10 分鐘。

此外，製作在水中混合聚乙炔二氧化噻吩且濃度為 0.4wt%之分散液作為導電性高分子，且將 1.5 μ L 該分散液滴於該自行摻雜型導電性高分子及氧化皮膜上，且於室溫下放置 10 分鐘後，在 130℃下乾燥 10 分鐘。以該滴下、放置、乾燥作為一次循環，重複循環 3 次，形成第 1 導電性高分子層。然後，將 4 μ L 作為導電性高分子之分散有聚

乙烯基二氧化噻吩之乙二醇與水的混合溶液滴於第 1 導電性高分子層上，且於 130℃下加熱 10 分鐘，形成第 2 之導電性高分子層。另外，在該第 2 導電性高分子層上塗布碳層，於 160℃下乾燥 30 分鐘，再塗布銀糊料層，於 160℃下乾燥 60 分鐘，形成陰極導電體層，且製作固體電解電容器。

(實施例 2～實施例 5)

除各於實施例 2 中使用乙二胺、實施例 3 中使用丁二胺、實施例 4 中使用辛二胺、實施例 5 中使用苯二胺作為胺類以外，與實施例 1 相同地製作固體電解電容器。

(比較例 1 及比較例 2)

除比較例 1 中沒有在蝕刻孔上各塗布具磺酸基之水溶性自行摻雜型導電性高分子及胺類外，與實施例 1 相同地製作固體電解電容器。比較例 2 中除沒有在自行摻雜型導電性高分子上塗布胺類外，與實施例 1 相同地製作固體電解電容器。

有關該製作的實施例 1～實施例 5 之固體電解電容器及比較例 1 及比較例 2 之固體電解電容器，測定於 170℃下進行耐熱試驗 22 小時後之靜電容器(120Hz)與 ESR(120Hz 及 100kHz)。靜電容器(120Hz)與 ESR(120Hz 及 100kHz)之測定結果如表 1 所示。

[表 1]

	水系胺類 (0.5wt%)	Cap[μ F,120Hz]	ESR[120Hz, Ω]	ESR[100Hz, Ω]
實施例 1	癸二胺	11.4	2.10	0.031
實施例 2	乙二胺	11.5	2.40	0.074
實施例 3	丁二胺	11.7	2.90	0.031
實施例 4	辛二胺	11.0	2.80	0.050
實施例 5	苯二胺	11.9	2.50	0.038
比較例 1	無自行摻雜型 導電性高分子層	9.4	3.27	0.102
比較例 2	無水系胺類	10.5	4.22	0.110

由表 1 之結果可知，於使用胺類之實施例 1～實施例 5 之固體電解電容器中，與胺類之種類無關，靜電容量、ESR 特性之值佳。特別是於胺類中使用癸二胺之實施例 1 在 120Hz 及 100kHz 之 ESR 特性方面顯示良好的值。特別是沒有使用胺類而形成自行摻雜型導電性高分子層之比較例 2，與實施例 1～實施例 5 相比時，可確認靜電容量、ESR 特性低，形成第 1 導電性高分子層時，藉由第 1 導電性高分子層之分散液(水溶液)，自蝕刻孔內剝離部分自行摻雜型導電性高分子。

(實施例 6～實施例 9)

然後，驗證有關胺溶液之添加量。於使用癸二胺作為胺類之實施例 1 之固體電解電容器中，使用各變化該癸二胺之甲醇溶液中的癸二胺之添加量者，其他與實施例 1 相同地製作固體電解電容器。各將實施例 6 中癸二胺之濃度調整為 0.25wt%、實施例 7 中濃度調整為 1.0wt%、實施例

8 中濃度調整為 2wt%、實施例 9 中濃度調整為 3wt%，製作固體電解電容器。

有關該製作的實施例 1 及實施例 6～實施例 9 之固體電解電容器的固體電解電容器，測定於 170℃下進行耐熱試驗 22 小時後之靜電容量(120Hz)。靜電容量(120Hz)之測定結果如表 2 所示。

[表 2]

	水系胺類	濃度(wt%)	Cap[uF,120Hz]
實施例 6	癸二胺	0.25	11.9
實施例 1	癸二胺	0.5	11.4
實施例 7	癸二胺	1.0	11.2
實施例 8	癸二胺	2.0	11.1
實施例 9	癸二胺	3.0	10.6

由表 2 之結果可知，於變化甲醇溶液之癸二胺的濃度之實施例 1 及實施例 6～實施例 9 的固體電解電容器中，靜電容量之值可得良好的結果。其中，癸二胺之濃度為 2.0wt%以下的實施例 1 及實施例 6～實施例 8 之固體電解電容器，其靜電容量之值特佳。

(實施例 10)

與實施例 1 相同地，在鋁蝕刻箔之蝕刻孔的部分形成作為具磺酸基之水溶性自行摻雜型導電性高分子之聚(異噻茚二基-磺酸酯)化合物，且藉由癸二胺進行胺處理。

其次，使藉由化學聚合之導電性高分子層如下述形成

。首先，將使用 3,4-乙 烯 基 二 氧 化 噻 吩 單 體 之 乙 醇 溶 液 作 爲 聚 合 性 單 體，使用 對 甲 苯 磺 酸 亞 鐵 之 乙 醇 溶 液 作 爲 氧 化 劑 之，以 莫 耳 比 換 算、對 氧 化 劑 3 而 言 聚 合 性 單 體 爲 1 之 混 合 液 中，浸 漬 實 施 有 上 述 處 理 之 鋁 蝕 刻 箔 且 予 以 取 出。放 置 指 定 時 間 後，以 水 洗 除 去 剩 餘 的 單 體 或 未 反 應 的 單 體。然 後，藉 由 在 150℃ 下 加 熱 1 小 時 產 生 導 電 性 聚 合 物 之 聚 合 反 應，形 成 藉 由 化 學 聚 合 之 導 電 性 高 分 子 層。

另 外，與 實 施 例 1 相 同 地，在 該 導 電 性 高 分 子 層 上 形 成 陰 極 導 電 體 層，且 製 作 固 體 電 解 電 容 器。

(實 施 例 11)

除 形 成 藉 由 電 解 聚 合 之 導 電 性 高 分 子 層 取 代 藉 由 化 學 聚 合 之 導 電 性 高 分 子 層 外，與 實 施 例 10 相 同 地 製 作 固 體 電 解 質 電 容 器。

藉 由 電 解 聚 合 之 導 電 性 高 分 子 層 如 下 述 形 成。首 先，使用 3,4-乙 烯 基 二 氧 化 噻 吩 單 體 作 爲 聚 合 性 單 體，使用 2-萘 磺 酸 鈉 作 爲 支 持 電 解 質，以 莫 耳 比 換 算、對 支 持 電 解 質 2.5 而 言 含 有 聚 合 性 單 體 1 之 電 解 聚 合 用 水 溶 液。於 不 銹 鋼 容 器 中 將 實 施 有 上 述 處 理 的 鋁 蝕 刻 箔 含 浸 於 該 電 解 聚 合 用 水 溶 液 中，且 進 行 電 解 聚 合。此 時，使 金 屬 線 與 自 行 摻 雜 型 導 電 性 高 分 子 層 接 觸 作 爲 陽 極，在 電 解 聚 合 用 水 溶 液 中 另 外 設 置 陰 極，以 1.0mA/片 之 條 件 進 行 電 解 聚 合 30 分 鐘，形 成 聚 乙 烯 基 二 氧 化 噻 吩 (PEDOT) 層。

(比較例 3)

除沒有在自行摻雜型導電性高分子上塗布胺類以外，與實施例 10 相同地製作固體電解電容器。

(比較例 4)

除沒有在自行摻雜型導電性高分子上塗布胺類以外，與實施例 11 相同地製作固體電解電容器。

有關以實施例 10 及實施例 11 所製作的固體電解電容器與比較例 3 及比較例 4 所製作的固體電解電容器，係測定在 170℃下進行耐熱試驗 22 小時後之靜電容量(120Hz)及 ESR(120Hz 及 100kHz)。靜電容量(120Hz)及 ESR(120Hz 及 100kHz)之測定結果如表 3 所示。

[表 3]

	胺類	聚合物形成條件	Cap [μF,120Hz]	ESR[Ω,120Hz]	ESR[Ω,100Hz]
實施例 10	癸二胺	自行摻雜型導電性高分子+胺處理+PEDOT 化學聚合	13.2	1.2	0.027
實施例 11	癸二胺	自行摻雜型導電性高分子+胺處理+PEDOT 電解聚合	13.2	1.0	0.020
比較例 3	-	自行摻雜型導電性高分子+PEDOT 化學聚合	12.1	4.0	0.037
比較例 4	-	自行摻雜型導電性高分子+PEDOT 電解聚合	12.2	4.1	0.072

由表 3 結果可知，使用胺類之實施例 10 及實施例 11 的固體電解電容器，與沒有使用胺類之比較例 3 及比較例 4 之固體電解電容器相比時，靜電容量、ESR 特性之值佳。特別是沒有使用胺類下，形成自行摻雜型導電性高分子層後，藉由化學聚合形成導電性高分子層之比較例 3，與實施例 10 及實施例 11 相比時，可確認靜電容量、ESR 特

性低，於水洗時部分自行摻雜型導電性高分子自蝕刻孔內剝離。而且，形成沒有使用胺類之自行摻雜型導電性高分子層後，藉由電解聚合形成導電性高分子層之比較例 4，與實施例 10 及實施例 11 相比時，可確認靜電容量、ESR 特性低，藉由水溶性電解聚合液時，與比較例 3 相同地部分自行摻雜型導電性高分子自蝕刻孔內剝離。

[有關蒸鍍箔之驗證]

(實施例 12)

首先，在平板狀鋁基材上使用以鋁粒子之一次粒子之粒徑為 $0.005 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 範圍所分布的鋁粒子及在表面上形成氧化皮膜之鋁粒子，在 0.6 Pa 之壓力的惰性氣體及氧氣體的氣體環境內蒸鍍蒸鍍層之厚度為 $30 \mu\text{m}$ 之鋁微粒子。然後，在己二酸鉍水溶液中藉由施加電壓 20 V 進行陽極化成。其次，將該蒸鍍箔切成大小為 $10 \times 10 \text{ mm}$ 之平板狀，浸漬於磷酸二氫鉍 (0.5 g/L) 之水溶液中，進行 5 V 、 40 分鐘修復化成。測定該蒸鍍箔之細孔分布時，可確認存在至少 $1 \sim 50 \text{ nm}$ 範圍的細孔。

繼後，與實施例 1 相同地，將 $0.5 \mu\text{L}$ 作為具磺酸基之水溶性自行摻雜型導電性高分子之聚(異噻茚二基-磺酸酯)化合物滴於細孔部分，且在室溫下乾燥 10 分鐘後，於 130°C 下乾燥 10 分鐘。然後，使用癸二胺作為胺類，準備胺類濃度為 $0.5 \text{ wt}\%$ 之甲醇溶液，且將 $1.5 \mu\text{L}$ 滴於具磺酸基之水溶性自行摻雜型導電性高分子上，在室溫下放置

10 分鐘。此外，進行沖洗洗淨 1 分鐘後，以水洗淨 10 分鐘，最後在 130℃下乾燥 10 分鐘。

其次，製作在水中混合作為導電性高分子之聚乙炔基二氧化噻吩之且濃度為 0.4 wt% 之分散液，且將 1.5 μ L 該分散液滴於自行摻雜型導電性高分子及氧化皮膜上，且在室溫下放置 10 分鐘後，於 130℃下乾燥 10 分鐘。以該滴下、放置、乾燥作為一次循環，重複循環 3 次，形成導電性高分子層。然後，在該導電性高分子層上塗布碳層，於 160℃下乾燥 30 分鐘，繼後，塗布銀糊料層，於 160℃下乾燥 60 分鐘，形成陰極導電體層，且製作固體電解電容器。

(實施例 13)

除形成藉由化學聚合之導電性高分子層取代藉由聚乙炔基二氧化噻吩之分散液的導電性高分子層以外，與實施例 12 相同地製作固體電解質電容器。有關化學聚合，與實施例 10 相同地作成。

(實施例 14)

除形成藉由電解聚合之導電性高分子層取代藉由聚乙炔基二氧化噻吩之分散液的導電性高分子層以外，與實施例 12 相同地製作固體電解質電容器。有關化學聚合，與實施例 11 相同地作成。

(比較例 5)

除沒有在自行摻雜型導電性高分子上塗布胺類以外，與實施例 12 相同地製作固體電解電容器。

(比較例 6)

除沒有各在細孔上塗布具磺酸基之水溶性自行摻雜型導電性高分子及胺類以外，與實施例 12 相同地製作固體電解電容器。

(比較例 7)

除沒有在自行摻雜型導電性高分子上塗布胺類以外，與實施例 13 相同地製作固體電解電容器。

(比較例 8)

除沒有在自行摻雜型導電性高分子上塗布胺類以外，與實施例 14 相同地製作固體電解電容器。

有關以實施例 12～實施例 14 所製作的固體電解電容器及比較例 5～比較例 8 所製作的固體電解電容器，係測定在 170℃下進行耐熱試驗 22 小時後之靜電容量(120Hz)及 ESR(120Hz 及 100kHz)。靜電容量(120Hz)及 ESR(120Hz 及 100kHz)之測定結果如表 4 所示。

[表 4]

	胺類	聚合物形成條件	Cap [μ F,120Hz]	ESR [Ω ,120Hz]	ESR [Ω ,100Hz]
實施例 12	癸二胺	自行摻雜型導電性高分子+胺處理+PEDOT 分散液	11.3	4.6	0.101
實施例 13	癸二胺	自行摻雜型導電性高分子+胺處理+PEDOT 化學聚合	13.5	0.9	0.085
實施例 14	癸二胺	自行摻雜型導電性高分子+胺處理+PEDOT 電解聚合	13.5	0.9	0.050
比較例 5	-	自行摻雜型導電性高分子+PEDOT 分散液	9.0	6.3	0.200
比較例 6	-	僅 PEDOT 分散液	1.2	67.6	0.133
比較例 7	-	自行摻雜型導電性高分子+PEDOT 化學聚合	12.1	3.0	0.100
比較例 8	-	自行摻雜型導電性高分子+PEDOT 電解聚合	12.5	5.0	0.200

由表 4 結果可知，使用鋁蒸鍍箔時，使用胺類之實施例 12～實施例 14 之固體電解電容器，與沒有使用胺類之比較例 5～比較例 8 之固體電解電容器相比時，靜電容量、ESR 特性之值佳。特別是沒有使用胺類下，形成自行摻雜型導電性高分子層之比較例 5，與實施例 12～實施例 14 相比時，可確認靜電容量、ESR 特性低，於形成導電性高分子層時，因該導電性高分子層之分散液(水溶液)而導致部分自行摻雜型導電性高分子自蝕刻孔內剝離。而且，可確認在沒有使用胺類下，形成自行摻雜型導電性高分子層後，藉由化學聚合而形成導電性高分子層之比較例 7，於水洗時部分自行摻雜型導電性高分子自細孔內剝離。此外，可確認在沒有使用胺類下形成自行摻雜型導電性高分子層後，藉由電解聚合而形成導電性高分子層之比較例 8，因水溶性電解聚合液而導致部分自行摻雜型導電性高分子自蝕刻孔內剝離。

[其他的自行摻雜型導電性高分子之驗證]

(實施例 15)

除使用聚苯胺磺酸作為自行摻雜型導電性高分子以外，與實施例 1 相同地製作固體電解電容器。

(比較例 9)

除沒有在自行摻雜型導電性高分子上塗布胺類以外，與實施例 15 相同地製作固體電解電容器。

(實施例 16)

除使用聚苯胺磺酸作為自行摻雜型導電性高分子以外，與實施例 12 相同地製作固體電解電容器。

(比較例 10)

除沒有在自行摻雜型導電性高分子上塗布胺類以外，與實施例 16 相同地製作固體電解電容器。

有關以實施例 15 及實施例 16 所製作的固體電解電容器與比較例 9 及比較例 10 所製作的固體電解電容器，係測定在 170℃ 下進行耐熱試驗 22 小時後之靜電容量 (120Hz) 及 ESR (120Hz 及 100kHz)。靜電容量 (120Hz) 及 ESR (120Hz 及 100kHz) 之測定結果如表 5 所示。

[表 5]

箔之種類		胺類	聚合物形成條件	Cap [μ F,120Hz]	ESR [Ω ,120Hz]	ESR [Ω ,100Hz]
蝕刻箔	實施例 15	癸二胺	自行摻雜型導電性高分子+胺處理+PEDOT 分散液	10.3	2.5	0.049
	比較例 9	-	自行摻雜型導電性高分子+PEDOT 分散液	10.1	5.0	0.080
蒸鍍箔	實施例 16	癸二胺	自行摻雜型導電性高分子+胺處理+PEDOT 分散液	12.1	4.0	0.120
	比較例 10	-	自行摻雜型導電性高分子+PEDOT 分散液	11.1	6.0	0.250

由表 5 結果可知，使用鋁蝕刻箔時，使用胺類之實施例 15 之固體電解電容器，與沒有使用胺類之比較例 9 之固體電解電容器相比時，靜電容量、ESR 特性之值佳。特別是沒有使用胺類下，形成自行摻雜型導電性高分子層之比較例 9，於形成導電性高分子層時，因該導電性高分子層之分散液(水溶液)而導致部分自行摻雜型導電性高分子自蝕刻孔內剝離。

而且，由表 5 之結果可知，使用鋁蒸鍍箔時，使用胺類之實施例 16 之固體電解電容器，與沒有使用胺類之比較例 10 之固體電解電容器相比時，靜電容器、ESR 特性之值佳。特別是沒有使用胺類下，形成自行摻雜型導電性高分子層之比較例 10，於形成導電性高分子層時，因該導電性高分子層之分散液(水溶液)而導致部分自行摻雜型導電性高分子自細孔內剝離。

七、申請專利範圍：

1. 一種固體電解電容器，其特徵為具備：
形成於具有細孔之陽極體表面的介電體氧化皮膜、及
形成於前述細孔內部且同時含有胺類與具磺酸基之水
溶性自行摻雜型導電性高分子之導電性高分子層。
2. 一種固體電解電容器，其特徵為具備：
形成於具有細孔之陽極體表面的介電體氧化皮膜、
形成於前述細孔內部的具磺酸基之水溶性自行摻雜型
導電性高分子層、及
形成於前述水溶性自行摻雜型導電性高分子層表層的
含有胺類之含胺類層。
3. 一種固體電解電容器，其特徵為具備：
形成於具有細孔之陽極體表面的介電體氧化皮膜、
形成於前述細孔內部的具磺酸基之水溶性自行摻雜型
導電性高分子層、及
形成於前述水溶性自行摻雜型導電性高分子層表層的
鍵結有前述水溶性自行摻雜型導電性高分子之前述磺酸基
與胺類之鍵結層。
4. 如申請專利範圍第 1～3 項中任一項之固體電解電
容器，其中具有 1～100nm 之細孔的直徑。
5. 一種固體電解電容器之製造方法，其特徵為具備：
於具有細孔之陽極體表面上形成介電體氧化皮膜之步
驟、及
在前述細孔內部形成含有胺類與具磺酸基之水溶性自

行摻雜型導電性高分子之導電性高分子層的步驟。

6.一種固體電解電容器之製造方法，其特徵為具備在具有細孔之陽極體表面上形成介電體氧化皮膜之步驟、

在前述細孔內部形成具磺酸基之水溶性自行摻雜型導電性高分子層的步驟、及

使前述水溶性自行摻雜型導電性高分子層與含胺類之溶液接觸的步驟。

7.如申請專利範圍第 5 或 6 項之固體電解電容器之製造方法，其係於形成前述導電性高分子層之步驟或使水溶性自行摻雜型導電性高分子層與含胺類之溶液接觸的步驟後，具備藉由洗淨除去胺類之殘留化合物的洗淨步驟。

8.如申請專利範圍第 5 或 6 項之固體電解電容器之製造方法，其中更具備於前述陽極體上塗布於水溶液中分散有導電性高分子化合物的分散液後，予以乾燥形成導電性高分子層之步驟。

9.如申請專利範圍第 7 項之固體電解電容器之製造方法，其中更具備於前述陽極體上塗布於水溶液中分散有導電性高分子化合物的分散液後，予以乾燥形成導電性高分子層之步驟。