

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：93115467

※申請日期：93-5-31

※IPC 分類：

H01G 9/15

一、發明名稱：(中文/英文)

固體電解電容器之製造方法

METHOD FOR MAKING A SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR

二、申請人：(共2人)

姓名或名稱：(中文/英文)

1. 三洋電機股份有限公司/SANYO ELECTRIC CO., LTD.
2. 佐賀三洋工業股份有限公司/SAGA SANYO INDUSTRIES CO., LTD.

代表人：(中文/英文)

1. 桑野幸德/KUWANO, YUKINORI
2. 和田守一/WADA, SYUICHI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

1. 日本國大阪府守口市京阪本通2丁目5番5號
5-5, Keihanhondori 2-chome, Moriguchi-shi, Osaka, JAPAN
2. 日本國佐賀縣杵島郡大町町大字福母217番地
217, Oazafukumo, Omachicho, Kishima-gun, Saga, JAPAN

國籍：(中文/英文) 1. 2. 日本國/JAPAN

三、發明人：(共2人)

姓名：(中文/英文)

1. 吉滿聰(吉滿聰)/YOSHIMITSU, SATORU
2. 藤本和雅/FUJIMOTO, KAZUMASA

國籍：(中文/英文) 1. 2. 日本國/JAPAN

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☐ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☒ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本國 2003 年 2 月 13 日 特願 2003-034737

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明有關繞捲陽極箔與陰極箔的固體電解電容器之製造方法。

【先前技術】

第 2 圖係以往之固體電解電容器 1 之斷面正面圖，而第 1 圖係以往之電容器元件 2 之側視圖(例如，參考日本專利公告公報 平 4-19695 號)。

此種固體電解電容器，係在上面開口的鋁製箱殼 3 內收納電容器元件 2，使用橡膠製之填料 30 將箱殼 3 之開口加以封閉者。將箱殼 3 之上端部加以卷邊以固定填料 30，而箱殼 3 上面裝有塑膠製之座板 31。從電容器 2 延伸的引線 21、21，在貫穿填料 30 及座板 31 後，即橫向折曲。

電容器元件 2，如第 1 圖所示，係將形成有介電體氧化被膜的本身為鋁箔的陽極箔 4、及本身為鋁箔的陰極箔 5，介由紙等絕緣體的隔離片 6 繞捲為滾筒狀而構成者。於電容器元件 2 內部，形成有電導性高分子層。從陽極箔 4 及陰極箔 5 引出一對引線組合作件(lead tab)25、25，而從該引線組合作件 25、25 延伸有前述引線 21、21。

將在電容器元件 2 內形成電導性高分子層的步驟表示於下列。首先，將噻吩高分子材料溶解於乙醇的醇溶劑中，同時添加金屬鹽等氧化劑，並將電容器元件 2 浸漬於溶劑內。在室溫至約 300℃ 之下，進行熱聚合反應，而於電容器元件 2 內生成電導性高分子層。

該高分子具有電導性之原因，在於氧化劑之陰離子當作摻雜物(dopant)混入高分子構造內而形成電洞(positive hole)之故。另外，將聚噻吩作為電導性高分子使用的固體電解電容器，亦可使用周知(參考例如日本專利公開公報平 2-15611 號)之吡咯、苯胺為高分子材料。又，已知使用聚伸乙二氧噻吩作為電解質，而氧化劑則使用對甲苯磺酸鐵者(參考例如，日本專利公開公報 平 9-293639 號)。由於聚伸乙二氧噻吩之聚合反應速度緩慢之故，可在電容器 2 內形成由均勻的電導性高分子所成之電解質層。

對此種電容器，市場上有降低 ESR(等效串聯電阻，Equivalent series resistance)的需求。雖然以聚伸乙二氧噻吩作為電解質的電容器係以往所習用者，惟並非能滿足市場所需求的 ESR 特性者。又，由於電容器 1 之靜電容量及耐用壽命試驗的分佈差異大之故，可推想為在電容器元件 2 內部，並未以充分緻密且均勻的方式形成電解質。

【發明內容】

本發明之目的在於提供 ESR 更低的電容器。

固體電解電容器之製造方法，係具備下列步驟：以烷氧苯磺酸、或烷基磺酸金屬鹽作為氧化劑，與電導性高分子材料一起混合於溶劑的步驟、及使電容器元件 2 浸漬於該混合溶劑中，藉由熱聚合反應，而在電容器元件 2 內形成電導性高分子層的步驟。

【實施方式】

以下，使用圖式，詳述本發明之一例。

固體電解電容器 1 之全體形狀，係與第 2 圖所示的以往品同樣者。電容器元件 2，如第 1 圖所示，係將形成有化學生成被膜本身為鋁箔的陽極箔 4、及本身為鋁箔的陰極箔 5 介由本身為絕緣體的隔離片 6 繞捲成為滾筒狀，並使用膠帶 26 加以固定而構成者。於電容器元件 2 內部，形成有電導性高分子層。電導性高分子為聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺等，惟本例中則係以噻吩系高分子為例示。從電容器元件 2 延伸有一對引線 21、21。

固體電解電容器 1，係按下列步驟形成。由於陽極箔 4 係從鋁製片料裁切製成者，陽極箔 4 之端面，並未形成介電體氧化被膜。因而，首先，實施電容器元件 2 之截口化學生成，以在陽極箔 4 之端面形成介電體氧化被膜。然後，將電容器元件 2 在 280°C 下施予熱處理，以安定介電體氧化被膜之特性。

其次，於作為稀釋劑之含有乙醇的 3,4-伸乙二氧噻吩及作為氧化劑的金屬鹽之混合溶液中，浸漬電容器元件 2。

在室溫至約 300°C 下，進行熱聚合反應，於電容器元件 2 內形成電導性高分子層，而完成電容器元件 2。將電容器元件 2 封入前述箱殼 3，於是，完成固體電解電容器 1。

本例之特徵在於氧化劑係使用烷氧($C_nH_{2n+1}O^-$)苯磺酸、或烷基($C_nH_{2n+1}^-$)磺酸金屬鹽。烷氧苯磺酸係使用甲氧苯磺酸，烷基磺酸則使用甲磺酸。

本發明申請人，改變氧化劑而作為以往例及實施例 1、2、3，各製作 20 個電容器元件 2。表 1 中表示以往例

及實施例 1、2、3 中所用的氧化劑。

(表 1)

	酸化劑之酸之種類	過渡金屬
以往例	$\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_3\text{H}$ (對甲苯磺酸)	鐵
實施例 1	$\text{CH}_3\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_3\text{H}$ (甲氧苯磺酸)	
實施例 2	$\text{CH}_3 - \text{SO}_3\text{H}$ $+$ $\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_3\text{H}$ (對甲苯磺酸與甲磺酸)	
實施例 3	$\text{CH}_3 - \text{SO}_3\text{H}$ $+$ $\text{CH}_3\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_3\text{H}$ (甲氧苯磺酸與甲磺酸)	

按表 1，以往例係以對甲苯磺酸鐵作為氧化劑，製作電容器元件 2。其次，實施例 1，係僅以甲氧苯磺酸鐵作為氧化劑，製作電容器元件 2。實施例 2 係以對甲苯磺酸鐵及甲磺酸鐵之混合物作為氧化劑，製作電容器元件 2。實施例 3 係以甲氧苯磺酸鐵及甲磺酸鐵之混合物作為氧化劑，製作電容器元件 2。將各種電容器元件 2 置入箱殼 3 內並加以封口，作成固體電解電容器 1。在此，溶劑均為乙醇，而電導性高分子為 3,4-伸乙二氧噻吩。

電容器 1 均為定額電壓 4V(伏特)，而靜電容量 150 μ F(法拉)，箱殼 3 之外形尺寸為直徑 6.3mm，高度 6.0mm

之電容器。

對實施例及以往例之電容器施加 120Hz 之交流定額電壓以測定靜電容量(Cap，單位： μF)，施加 100KHz 之交流定額電壓以測定等效串聯電阻(ESR，單位： $\text{m}\Omega$)。測定結果如表 2 所示。電氣特性值，係 20 個之平均值。

(表 2)

	Cap	ESR
以往例	150	20
實施例 1	152	15
實施例 2	150	16
實施例 3	151	15

如上述表 2 所示，依本例之方法製作電容器元件 2 時，則於不降低靜電容量之下即可改善 ESR。

能改善的理由，可能係如下之原因。與僅使用甲苯磺酸類芳族磺酸金屬鹽為氧化劑相較，藉由使用甲氧苯磺酸等烷氧苯磺酸金屬鹽、或使用甲磺酸等烷基磺酸金屬鹽與芳族磺酸金屬鹽之混合物，則氧化劑溶液之酸度(acidity)增高。結果，可推想為：氧化劑之陰離子容易當作摻雜物而混入高分子構造內，而提高電導性高分子之聚合效率，而使電容器元件 2 內之電導性高分子之填充率上升所致。

另外，烷氧苯磺酸不僅只有甲氧苯磺酸，尚有乙氧苯磺酸、丁氧苯磺酸。又，烷基磺酸不僅有甲磺酸，尚有乙磺酸、丙磺酸、丁磺酸。一般，如使用分子量大的酸以形成電容器元件 2 時，則有耐熱性、熱安定性改善、特性會

安定的傾向。

又，構成金屬鹽的過渡金屬，不僅只有鐵，尚有鐵、銅、鉻、鈾、錳、鋅。

本例中，電容器元件 2 係將陽極箔 4 及陰極箔 5 捲繞而構成者，惟電容器元件 2 亦可由閥金屬之燒結物或板狀材料之層合構造而構成者。在此，閥金屬係指在表面形成氧化被膜的金属，相當於鋁、鈦、鈮等。又，箱殼 3 之上面開口，亦可以環氧樹脂加以堵塞。再者，電容器之形狀，可為徑向引線型(radial lead type)。

(產業上之利用可能性)

本發明之固體電解電容器，係使用烷氧苯磺酸、或烷基磺酸金屬鹽作為氧化劑，藉此而在不降低靜電容量之下，可改善 ESR。

獲致改善之理由可推想如下原因。與僅使用如甲苯磺酸等芳族磺酸金屬鹽為氧化劑者相較，採用烷氧苯磺酸金屬鹽、或烷基磺酸金屬鹽者，氧化劑溶液之酸度會增高。結果，可推想為：氧化劑之陰離子容易當作摻雜物而混入高分子構造內，而提高電導性高分子之聚合效率，使電容器元件 2 內之電導性高分子之填充率上升所致。因而可推測為在電容器 2 內部，電解質係充分緻密且均勻形成。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係以往之電容器元件之側視圖。

第 2 圖係以往之固體電解電容器之斷面正面圖。

【主要元件符號說明】

1	固體電解電容器	2	電容器元件
3	箱殼	4	陽極箔
5	陰極箔	6	隔離片
21	引線	25	引線組零件
26	膠帶	30	填料
31	座板		

五、中文發明摘要：

本發明提供固體電解電容器之製造方法，係具備下列步驟：
以烷氧苯磺酸金屬鹽、或烷基磺酸金屬鹽作為氧化劑，與電導性
高分子材料一起混合於溶劑的步驟、及使電容器元件(2)浸漬於該
混合溶劑中，藉由熱聚合反應，而在電容器元件(2)內形成電導性
高分子層的步驟。

六、英文發明摘要：

This invention provides a method for making a solid electrolytic capacitor, which comprises the steps of: mixing oxidation agent such as metal alkyloxybenzenesulfonate or metal alkylsulfonate, with conductive polymer materials in a solvent; and immersing capacitor element (2) in the mixing solvent, and forming a conductive polymer layer in the inside of capacitor element (2) by heat polymerization reaction.

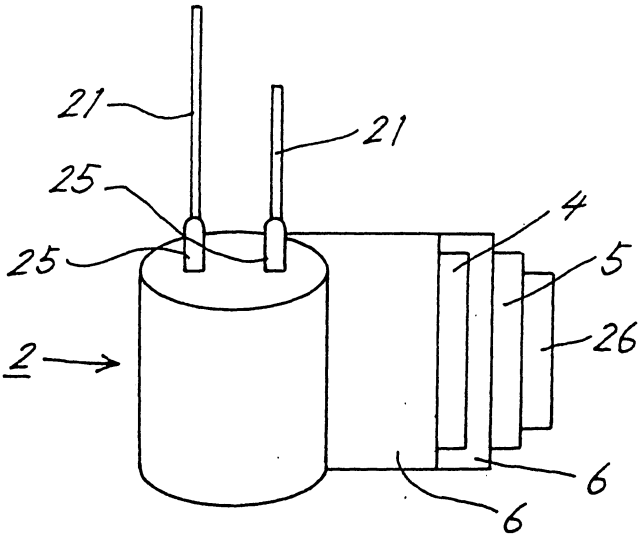
十、申請專利範圍：

1. 一種固體電解電容器之製造方法，係具有：於陽極側形成介電體氧化被膜，同時於內部形成電導性高分子層的電容器元件 2 的固體電解電容器之製造方法，其特徵為：具備下列步驟：

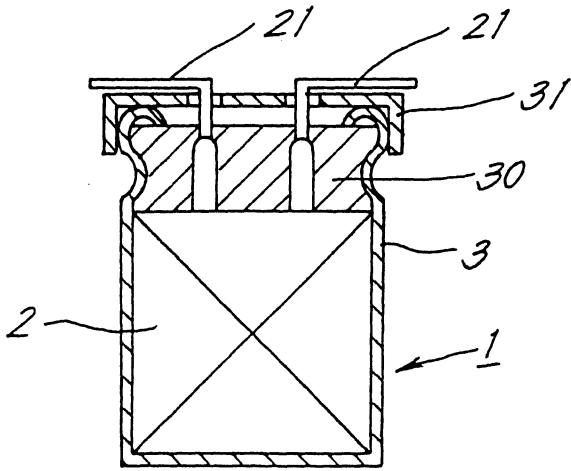
以烷氧苯磺酸金屬鹽、或烷基磺酸金屬鹽作為氧化劑，與電導性高分子材料一起混合於溶劑的步驟；及

將電容器元件 2 浸漬於該混合溶劑中，藉由熱聚合反應，而在電容器元件 2 內形成電導性高分子層的步驟。

2. 如申請專利範圍第 1 項之固體電解電容器之製造方法，其中，構成金屬鹽的過渡金屬，係鐵、銅、鉻、鈾、錳、鋅之任一種。
3. 如申請專利範圍第 1 項之固體電解電容器之製造方法，其中，氧化劑係使用從烷氧苯磺酸金屬鹽或烷基磺酸金屬鹽分別選擇之 1 種以上，或混合 2 種以上的金屬鹽者。



第 1 圖



第 2 圖

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (2) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1	固體電解電容器	2	電容器元件
3	箱殼	21	引線
30	填料	31	座板

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

本案無代表化學式