



(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 I478189 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 03 月 21 日

(21)申請案號：099128058

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 08 月 23 日

(51)Int. Cl. : H01G9/15 (2006.01)

H01G9/07 (2006.01)

(30)優先權：2009/08/28 日本

2009-198240

(71)申請人：三洋電機股份有限公司 (日本) SANYO ELECTRIC CO., LTD. (JP)

日本

佐賀三洋工業股份有限公司 (日本) SAGA SANYO INDUSTRIES CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：山口伸幸 YAMAGUCHI, NOBUYUKI (JP)；福地耕二 FUKUCHI, KOJI (JP)；常住
康宏 TUNEZUMI, YASUHIRO (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

TW 564446

審查人員：王以萱

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：2 共 28 頁

(54)名稱

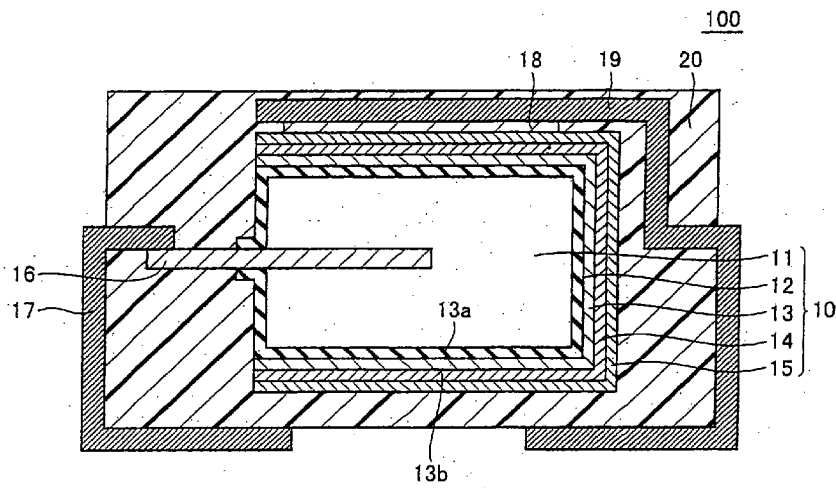
固體電解電容器及其製造方法

SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR AND METHOD OF MANUFACTURING THEREOF

(57)摘要

本發明提供一種經抑制短路發生之固體電解電容器。本發明之固體電解電容器(100)係具備：於表面形成有介電體被膜(12)之陽極體(11)、及形成於介電體被膜(12)上之導電性高分子層(13)。導電性高分子層(13)係至少具備：形成於介電體被膜(12)上之第 1 導電性高分子層(13A)、及形成於該第 1 導電性高分子層(13A)上之第 2 導電性高分子層(13B)。第 1 導電性高分子層(13A)中之矽烷化合物之濃度與第 2 導電性高分子層(13B)中之矽烷化合物之濃度不同。

A solid electrolytic capacitor with suppressed occurrence of short circuit is provided. The solid electrolytic capacitor (100) includes an anode body (11) having a surface on which a dielectric film (12) is formed, and a conductive polymer layer (13) formed on the dielectric film (12). The conductive polymer layer (13) includes at least a first conductive polymer layer (13A) formed on the dielectric film (12) and a second conductive polymer layer (13B) formed on the first conductive polymer layer (13A). A silane compound in the first conductive polymer layer (13A) and the silane compound in the second conductive polymer layer (13B) have respective concentrations different from each other.



第 1 圖

- 10 . . . 電容器元件
- 11 . . . 陽極體
- 12 . . . 介電體被膜
- 13 . . . 導電性高分子層
- 13a . . . 第 1 導電性高分子層之面
- 13b . . . 第 2 導電性高分子層之面
- 14 . . . 碳層
- 15 . . . 銀膠層
- 16 . . . 陽極導線
- 17 . . . 陽極端子
- 18 . . . 接著層
- 19 . . . 陰極端子
- 20 . . . 外裝樹脂
- 100 . . . 固體電解電容器

發明專利說明書

公告本

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99128058

※申請日：99.8.23

※IPC 分類：H01G 9/5 (2006.01)

H01G 9/07 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

固體電解電容器及其製造方法

SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR AND METHOD OF
MANUFACTURING THEREOF

二、中文發明摘要：

本發明提供一種經抑制短路發生之固體電解電容器。本發明之固體電解電容器(100)係具備：於表面形成有介電體被膜(12)之陽極體(11)、及形成於介電體被膜(12)上之導電性高分子層(13)。導電性高分子層(13)係至少具備：形成於介電體被膜(12)上之第1導電性高分子層(13A)、及形成於該第1導電性高分子層(13A)上之第2導電性高分子層(13B)。第1導電性高分子層(13A)中之矽烷化合物之濃度與第2導電性高分子層(13B)中之矽烷化合物之濃度不同。

三、英文發明摘要：

A solid electrolytic capacitor with suppressed occurrence of short circuit is provided. The solid electrolytic capacitor (100) includes an anode body (11) having a surface on which a dielectric film (12) is formed, and a conductive polymer layer (13) formed on the dielectric film (12). The conductive polymer layer (13) includes at least a first conductive polymer layer (13A) formed on the dielectric film (12) and a second conductive polymer layer (13B) formed on the first conductive polymer layer (13A). A silane compound in the first conductive polymer layer (13A) and the silane compound in the second conductive polymer layer (13B) have respective concentrations different from each other.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

10	電容器元件
11	陽極體
12	介電體被膜
13	導電性高分子層
13a	第 1 導電性高分子層之面
13b	第 2 導電性高分子層之面
14	碳層
15	銀膠層
16	陽極導線
17	陽極端子
18	接著層
19	陰極端子
20	外裝樹脂
100	固體電解電容器

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

本案無化學式。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關一種固體電解電容器及其製造方法，特別是有關一種經抑制短路發生之固體電解電容器及其製造方法。

【先前技術】

近年來，因電子機器小型化和高頻化，也對構成電子機器之電子零件之電容器要求小型化和高頻化。適於小型化之電容器有一種固體電解電容器，其係於由閥金屬所構成之陽極體形成有介電體被膜，且於該介電體被膜上形成有由二氧化錳及導電性高分子等所構成之層。

在固體電解電容器中，介電體被膜係經由將形成陽極體之閥金屬進行化成處理而形成。如此方式形成之介電體被膜係極為緻密、耐久性高，並且非常薄。因此，與其他電容器、例如紙電容器或薄膜電容器相比，固體電解電容器更可在不降低靜電容量之情形下進行小型化。

然而，如上述之固體電解電容器一方面雖可進行小型化，另一方面卻有隨著進行小型化而使製造步驟中之漏電流(leakage current, LC)、及短路之發生增加之傾向。此外，在製造後，亦有時會因在高溫進行之軟熔(reflow)處理而產生漏電流之傾向。

為了抑制如此之短路之發生，例如日本特開 2005-109252 號公報中揭示了一種方法，其係在將形成有介電體被膜之陽極體浸漬於聚合性單體溶液中並使之乾燥，而形

成導電性高分子層後，再浸漬於導電性高分子溶液中(或塗佈)並予以乾燥。專利文獻 1 中記載有：藉由上述方法，可均勻地形成導電性高分子層，藉此可抑制短路發生。

然而，現今仍存在抑制短路發生之必要性。此外，也要求不僅抑制短路發生，也同時維持做為電容器之特性，例如：維持靜電容量、抑制 ESR(Equivalent Series Resistance，等效串聯電阻)增加等。

【發明內容】

本發明之目的係提供一面維持做為電容器之特性一面使短路之發生獲得抑制之固體電解電容器及其製造方法。

本發明人等著眼於固體電解電容器之導電性高分子層中之矽烷化合物之濃度而反覆致力進行研究後結果發現，經由使矽烷化合物之濃度相對於導電性高分子層之厚度方向變化，即可在維持做為電容器之特性之狀態下抑制短路發生。本發明係依據上述技術之發現而研創者。

換言之，本發明為一種固體電解電容器，係具備：於表面形成有介電體被膜之陽極體、及形成於介電體被膜上之導電性高分子層，其中，導電性高分子層係至少具備：形成於介電體被膜上之第 1 導電性高分子層、及形成於該第 1 導電性高分子層上之第 2 導電性高分子層，並且第 1 導電性高分子層及第 2 導電性高分子層係包含矽烷化合物，且第 1 導電性高分子層中之矽烷化合物之濃度與第 2 導電性高分子層中之矽烷化合物之濃度不同。

在上述固體電解電容器中，以第 1 導電性高分子層中

之矽烷化合物之濃度高於第 2 導電性高分子層中之矽烷化合物之濃度為佳。

在上述固體電解電容器中，陽極體以由燒結體所構成為佳。

此外，本發明為一種固體電解電容器之製造方法，該固體電解電容器係具備：於表面形成有介電體被膜之陽極體、及形成於介電體被膜上之導電性高分子層，該製造方法係具有下述步驟：於陽極體上形成介電體被膜之步驟；及於介電體被膜上形成導電性高分子層之步驟，並且形成導電性高分子層之步驟係至少具有：使用包含矽烷化合物之第 1 聚合液於介電體被膜上形成第 1 導電性高分子層之步驟；及使用包含矽烷化合物之第 2 聚合液於第 1 導電性高分子層上形成第 2 導電性高分子層之步驟，且第 1 聚合液中之矽烷化合物之濃度與第 2 聚合液中之矽烷化合物之濃度不同。

此外，在上述固體電解電容器之製造方法中，以第 1 聚合液中之矽烷化合物之濃度高於第 2 聚合液中之矽烷化合物之濃度為佳。

此外，在上述固體電解電容器之製造方法中，以第 1 聚合液及第 2 聚合液中之矽烷化合物之濃度為 5% 以上 30 % 以下為佳。

此外，在上述固體電解電容器之製造方法中，陽極體以由燒結體所構成為佳。

在本說明書中，前驅物單體不一定必須為單體，亦可

為一種包含例如低分子之寡聚物之概念，並且氧化劑也可具有做為摻雜劑之機能。此外，在本說明書中，所謂物質 A 之濃度，係指當構成聚合液之物質 A 至 C 之各重量為 X 至 Z 時，X 之重量相對於 Y+Z 之重量之比例。

根據本發明，可提供一面維持做為電容器之特性一面使短路之發生獲得抑制之固體電解電容器及其製造方法。

本發明之上述及其他目的、特徵、態樣、及優點可由以下配合所附圖式而進行之本發明之詳細說明而更顯而易見。

【實施方式】

以下，依據圖式說明本發明之實施形態。在以下之圖式中，對相同或相當之部分標示相同的參照編號，且不重複其說明。再者，圖式中之長度、大小、寬度等尺寸關係，係為了圖式之明瞭化與簡化而經適當變更者，並非表示實際之尺寸。

<固體電解電容器之構造>

在第 1 圖中，固體電解電容器 100 係具備電容器元件 10，該電容器元件 10 係具有：於表面形成有介電體被膜 12 之陽極體 11、形成於介電體被膜 12 上之導電性高分子層 13、以及形成於導電性高分子層 13 上而做為陰極導出層之碳層 14 及銀膠(silver paste)層 15。

固體電解電容器 100 係復具備：陽極導線 16、陽極端子 17、接著層 18、及陰極端子 19。陽極導線 16 係由金屬、例如鈹所構成之棒狀體，其一端係埋設於陽極體 11，且以

使另一端凸出至電容器元件 10 之外部之方式配置。陽極端子 17 之一部分係藉由熔接而連接於陽極導線 16。此外，陰極端子 19 係以藉著由具導電性之接著劑所構成之接著層 18 而與屬於電容器元件 10 之最外層之銀膠層 15 連接之方式配置。

此外，固體電解電容器 100 係復具備外裝樹脂 20。該外裝樹脂 20 係以使陽極端子 17 之一部分及陰極端子 19 之一部分從外裝樹脂 20 露出之方式，將配置有陽極導線 16、陽極端子 17、接著層 18 及陰極端子 19 之電容器元件 10 密封。

在上述固體電解電容器 100 中，陽極體 11 係由閥作用金屬(鈮、鈳、鈦、鋁等)之燒結體所構成，介電體被膜 12 係為經由將閥作用金屬進行化成處理而形成之氧化被膜。例如：當使用鈮(Ta)做為閥作用金屬時，介電體被膜 12 之組成為 Ta_2O_5 ，當使用鋁(Al)做為閥作用金屬時，介電體被膜 12 之組成為 Al_2O_3 。再者，燒結體係具有多孔質構造。

導電性高分子層 13 係由導電性高分子、矽烷化合物所構成。此導電性高分子層 13 係經由例如將於表面形成有介電體被膜 12 之陽極體 11 浸漬於包含導電性高分子之前驅物單體、矽烷化合物及氧化劑之聚合液中，而形成於介電體被膜 12 上。此外，也可例如在將形成有介電體被膜 12 之陽極體 11 浸漬於包含前驅物單體及矽烷化合物之聚合液中後，再浸漬於包含氧化劑之溶液中。此外，也可例如在將形成有介電體被膜 12 之陽極體 11 浸漬於包含氧化劑

之溶液中後，再浸漬於包含前驅物單體及矽烷化合物之聚合液中。或者，也可將包含前驅物單體、矽烷化合物及氧化劑之聚合液塗佈於形成有介電體被膜 12 之陽極體 11。

不過，矽烷化合物可藉由經過水解及脫水反應而與無機物進行化學鍵結，以保護介電體被膜之缺陷部。由如此之矽烷化合物之作用觀之，吾人可認為經由提高導電性高分子層中之矽烷化合物之濃度，可抑制固體電解電容器發生短路。然而，本發明人等發現，當較以往更加提高導電性高分子層 13 之矽烷化合物之濃度時，一方面雖可抑制固體電解電容器 100 發生短路，另一方面卻會導致 ESR 增加。其原因可認為係因矽烷化合物本身為絕緣體的緣故。

於是，為了使短路發生及 ESR 增加之抑制效果同時兼顧，本發明人等反覆致力進行研究後，結果經由使矽烷化合物之濃度相對於導電性高分子層 13 之厚度方向變化，而成功地達成使短路發生及 ESR 增加之抑制效果同時兼顧之目的。

換言之，在本實施形態之固體電解電容器 100 中，導電性高分子層 13 中之矽烷化合物之濃度係並非為均勻分佈，而是相對於厚度方向呈階段性地變化。如此之導電性高分子層之一態樣可舉例如：第 1 圖中之導電性高分子層 13，其係由具有面 13a 之第 1 導電性高分子層（內側層）、及具有面 13b 且形成於第 1 導電性高分子層上之第 2 導電性高分子層（外側層）所構成，並且第 1 導電性高分子層中之矽烷化合物之濃度與第 2 導電性高分子層中之矽烷化合

物之濃度不同。藉由此構成，即可有效地抑制固體電解電容器發生短路。

此外，如上述，當導電性高分子層 13 為二層構造時，以第 1 導電性高分子層中之矽烷化合物之濃度高於第 2 導電性高分子層中之矽烷化合物之濃度為佳。此時，可有效地抑制固體電解電容器 100 發生短路。

此外，當然，導電性高分子層 13 之構造係不限於二層構造，可為任何層數之構造。特別是，以構成導電性高分子層 13 之各層中，最內層之具有面 13a 之導電性高分子層中之矽烷化合物之濃度大於其他層、特別是最外層之具有面 13b 之導電性高分子層中之矽烷化合物之濃度為佳。此時，可有效地抑制固體電解電容器發生短路。

此外，當導電性高分子層 13 由複數層所構成時，使用於形成各層之前驅物單體、矽烷化合物、氧化劑之種類、及含有此等組合物之溶劑之種類可各層不同。

構成導電性高分子層 13 之導電性高分子而言，以具有脂肪族系化合物、芳香族系化合物、雜環式系化合物及含雜原子化合物中之至少一種之高分子為佳，其中尤以聚噻吩(polythiophene)、聚吡咯、聚苯胺、聚呋喃、及 TCNQ(7, 7, 8, 8-四氰醌二甲烷, 7, 7, 8, 8-tetracyanoquinodimethane) 銀鹽等為佳。

此外，構成導電性高分子層 13 之矽烷化合物有：乙烯基三氯矽烷、乙烯基(β -甲氧基矽烷)、乙烯基三乙氧基矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧基矽烷、 β -(3, 4-環氧環己基)乙基

三甲氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、N- β -(胺基乙基)- γ -胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、N- β -(胺基乙基)- γ -胺基丙基三甲氧基矽烷、 γ -胺基丙基三乙氧基矽烷、N-苯基- γ -胺基丙基三甲氧基矽烷、 γ -巰基丙基三甲氧基矽烷、 γ -氯丙基三甲氧基矽烷等。

特別是，矽烷化合物以 γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、或 N-苯基- γ -胺基丙基三甲氧基矽烷為佳。此等可良好地抑制固體電解電容器 100 發生短路、ESR 增加。

此外，氧化劑有例如：磺酸系金屬鹽。磺酸系金屬鹽可發揮做為氧化劑及摻雜劑之作用。構成磺酸之部分可舉例如：烷磺酸、芳香族磺酸、多環芳香族磺酸等，構成金屬鹽之部分可從鐵(III)、銅(II)、鉻(IV)、鉍(IV)、釷(III)、鋅(II)等中適當選出。

此外，做為陰極導出層之碳層 14 只要具有導電性即可，例如：可使用石墨來構成。陽極端子 17 及陰極端子 19 可以例如銅或銅合金等金屬來構成。此外，外裝樹脂 20 之材料可使用例如環氧樹脂。

<固體電解電容器之製造方法>

其次，使用第 2A 圖至第 2E 圖說明固體電解電容器 100 之製造方法。在此，說明具備由第 1 導電性高分子層及第 2 導電性高分子層所構成之導電性高分子層 13 之固體電解電容器之製造方法做為一例。

首先，在第 2A 圖中，準備閥作用金屬粉末，在棒狀體之陽極導線 16 之長邊方向之一端側埋入金屬粉末中之狀

態下，將該粉末成形為所需形狀。然後，經由將該粉末予以燒結，而形成埋入有陽極導線 16 之一端之多孔質構造之陽極體 11。

接著，如第 2B 圖所示，經由將陽極體 11 進行化成處理，而於陽極體 11 上形成介電體被膜 12。化成處理之方法有：將陽極體 11 浸漬於 0.01 至 2 質量% 之磷酸水溶液或硝酸水溶液等化成溶液中後對陽極體 11 施加電壓之方法。

接著，將形成有介電體被膜 12 之陽極體 11 浸漬於包含屬於構成導電性高分子層 13 之高分子之前驅物之前驅物單體、矽烷化合物及氧化劑之聚合液中，而於介電體被膜 12 上形成導電性高分子層 13。此時，以使導電性高分子層 13 中之矽烷化合物之濃度相對於導電性高分子層 13 之厚度方向呈階段性地變化之方式，使聚合液中之矽烷化合物之濃度如下述地調整。

首先，將形成有介電體被膜 12 之陽極體 11 浸漬於做為包含前驅物單體、矽烷化合物及氧化劑之第 1 聚合液之聚合液 A 中。然後，經由將陽極體 11 從聚合液 A 中拉起後進行乾燥處理而去除溶劑，而如第 2C 圖所示，形成做為第 1 導電性高分子層之內側層 13A。乾燥處理可使用熱處理。

接著，將形成有內側層 13A 之陽極體 11 浸漬於做為矽烷化合物之濃度與聚合液 A 不同的第 2 聚合液之聚合液 B。然後，經由將陽極體 11 從聚合液 B 中拉起後進行乾燥處理而去除溶劑，而如第 2D 圖所示，於內側層 13A 上形成做為

第 2 導電性高分子層之外側層 13B。乾燥處理可使用熱處理。

聚合液 A 及聚合液 B 可使用使前驅物單體、矽烷化合物及氧化劑含於溶劑、例如 1-丁醇等有機溶劑中而成者。聚合反應有：化學氧化聚合反應、電化學聚合反應等，但考慮到可簡化製程、容易調整導電性高分子層 13 中之矽烷化合物之濃度之觀點，以採用化學氧化聚合反應為佳。

然後，經由上述之處理後之陽極體 11，按照習知技術配置碳層 14、銀膠層 15、陽極端子 17、接著層 18、陰極端子 19，並以外裝樹脂 20 密封，而製得第 2E 圖所示之固體電解電容器 100。

根據本實施形態之固體電解電容器之製造方法，在經由反覆進行浸漬處理、乾燥處理而形成導電性高分子層 13 時，各浸漬處理中所使用之聚合液中之至少一種聚合液中之矽烷化合物之濃度與其他聚合液中之矽烷化合物之濃度不同。因此，當形成例如兩層構造之導電性高分子層 13 時，如第 2E 圖所示，可形成由矽烷化合物之濃度分別不同的內側層 13A 及外側層 13B 所構成之導電性高分子層 13。藉此，可一面抑制因導電性高分子層 13 中之矽烷化合物之量過度增加所造成之 ESR 增加，同時抑制短路發生。

此外，當導電性高分子層 13 為如上述之兩層構造時，以內側層 13A 中之矽烷化合物之濃度大於外側層 13B 中之矽烷化合物之濃度為佳。此時，可更有效地抑制短路發生。

聚合液 A、B 中之矽烷化合物之濃度相對於聚合液 A、

B 中之矽烷化合物以外之物質之重量之比例，以為 5% 以上 30% 以下為佳。此時，可一面有效地抑制因矽烷化合物之量所造成之 ESR 增加，同時抑制短路發生。

此外，當導電性高分子層 13 由複數層所構成時，形成具有與介電體被膜 12 接觸之面 13a 之內側層 13A 時所使用之聚合液 A 中之矽烷化合物之濃度，以高於形成具有與碳層 14 接觸之面 13b 之外側層 13B 時所使用之聚合液 B 中之矽烷化合物之濃度為佳。藉此，可更有效地抑制 ESR 增加及短路發生。

如上述，根據本發明，在用於形成由複數層所構成之導電性高分子層之複數種聚合液中，藉由使至少一種聚合液中之矽烷化合物之濃度與其他聚合液中之矽烷化合物之濃度不同，可維持或提高所製得之固體電解電容器做為電容器之特性，並且可抑制短路發生。此外，因使用矽烷化合物之濃度呈階段性地不同的複數種聚合液，故可形成矽烷化合物之濃度呈階段性地變化之導電性高分子層。

此外，本發明中之固體電解電容器係不限於上述實施形態之固體電解電容器，可應用於習知形狀。習知形狀具體而言有：纏捲型之固體電解電容器、使用閥金屬板之積層型之固體電解電容器等。

惟，在具有由多孔質構造之燒結體所構成之陽極體之固體電解電容器中，在陽極體之介電體被膜上形成導電性高分子層時，一般係將陽極體浸漬於聚合液中並進行乾燥之步驟重複進行複數次。因此，具有由燒結體所構成之陽

極體之固體電解電容器之導電性高分子層設為例如兩層構造，使內側層與外側層之矽烷化合物之濃度變化之作法，在製造步驟上甚為相當容易。因此，將本發明適於應用在具有由燒結體所構成之陽極體之固體電解電容器。

(實施例)

以下列舉實施例更詳細說明本發明，但本發明並不受此等實施例所限定。

< 實施例 1 >

在實施例 1 中，製作第 2E 圖所示構造之固體電解電容器。首先，準備鈮粉末，並在將棒狀體之陽極導線 16 之長邊方向之一端側埋入金屬粉末之狀態下，將該粉末成形為長方體。然後，將其燒結，而形成埋入有陽極導線 16 之一端之陽極體 11。接著，經由將陽極體 11 浸漬於 0.02 質量 % 之磷酸溶液中後施加 100V 之電壓，而於陽極體 11 之表面形成由 Ta_2O_5 所構成之介電體被膜 12。

接著，準備好在 1-丁醇中混合做為前驅物之 3,4-伸乙二氧噻吩、做為矽烷化合物之 γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、做為具有摻雜劑機能之氧化劑之對甲苯磺酸鐵(III)而成之聚合液 A。聚合液 A 係以使各化合物之重量比成為 3,4-伸乙二氧噻吩： γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷：對甲苯磺酸鐵(III)：1-丁醇=1：0.9：5：11.5 之方式調製。然後，將形成有介電體被膜 12 之陽極體 11 浸漬於此聚合液 A 中 1 分鐘。然後，經由將陽極體 11 從聚合液 A 中拉起後進行熱處理，而形成導電性高分子層 13 中之內側層 13A。

接著，以使各化合物之重量比成為 3,4-伸乙二氧噻吩： γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷：對甲苯磺酸鐵(III)：1-丁醇=1：1.5：5：8.5 之方式調製聚合液 B 後，將形成有內側層 13A 之陽極體 11 浸漬於聚合液 B 中。然後，經由將陽極體 11 從聚合液 B 中拉起後進行熱處理，而形成導電性高分子層 13 中之外側層 13B。

然後，經由於乾燥後之陽極體 11 進一步塗佈石墨粒子，懸浮液並在大氣中進行乾燥，而於外側層 13B 上形成碳層 14。並且，按照習知技術配置銀膠層 15、陽極端子 17、接著層 18、陰極端子 19，並如第 2E 圖所示以外裝樹脂 20 將此等密封，而製往固體電解電容器。

<實施例 2>

除了使用以使各化合物之重量比成為 3,4-伸乙二氧噻吩： γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷：對甲苯磺酸鐵(III)：1-丁醇=1：1.8：5：11.5 之方式調製之聚合液做為聚合液 A，使用以使各化合物之重量比成為 3,4-伸乙二氧噻吩： γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷：對甲苯磺酸鐵(III)：1-丁醇=1：0.7：5：8.5 之方式調製之聚合液做為聚合液 B 以外，其餘藉由與實施例 1 同樣的方法來製造固體電解電容器。

<實施例 3>

除了使用以使各化合物之重量比成為 3,4-伸乙二氧噻吩： γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷：對甲苯磺酸鐵(III)：1-丁醇=1：2.6：5：11.5 之方式調製之聚合液做

為聚合液 A，使用以使各化合物之重量比成為 3,4-伸乙二氧噻吩： γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷：對甲苯磺酸鐵(III)：1-丁醇=1：0.7：5：8.5 之方式調製之聚合液做為聚合液 B 以外，其餘藉由與實施例 1 同樣的方法來製造固體電解電容器。

<實施例 4>

除了使用以使各化合物之重量比成為 3,4-伸乙二氧噻吩： γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷：對甲苯磺酸鐵(III)：1-丁醇=1：3.5：5：11.5 之方式調製之聚合液做為聚合液 A，使用以使各化合物之重量比成為 3,4-伸乙二氧噻吩： γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷：對甲苯磺酸鐵(III)：1-丁醇=1：0.7：5：8.5 之方式調製之聚合液做為聚合液 B 以外，其餘藉由與實施例 1 同樣的方法來製造固體電解電容器。

<實施例 5>

除了使用以使各化合物之重量比成為 3,4-伸乙二氧噻吩： γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷：對甲苯磺酸鐵(III)：1-丁醇=1：5.3：5：11.5 之方式調製之聚合液做為聚合液 A，使用以使各化合物之重量比成為 3,4-伸乙二氧噻吩： γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷：對甲苯磺酸鐵(III)：1-丁醇=1：0.7：5：8.5 之方式調製之聚合液做為聚合液 B 以外，其餘藉由與實施例 1 同樣的方法來製造固體電解電容器。

<比較例 1>

除了使用以使各化合物之重量比成為 3,4-伸乙二氧噻吩： γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷：對甲苯磺酸鐵(III)：1-丁醇=1：0.04：5：11.5 之方式調製之聚合液做為聚合液 A，使用以使各化合物之重量比成為 3,4-伸乙二氧噻吩： γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷：對甲苯磺酸鐵(III)：1-丁醇=1：0.03：5：8.5 之方式調製之聚合液做為聚合液 B 以外，其餘藉由與實施例 1 同樣的方法來製造固體電解電容器。

<比較例 2>

除了使用以使各化合物之重量比成為 3,4-伸乙二氧噻吩： γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷：對甲苯磺酸鐵(III)：1-丁醇=1：0.18：5：11.5 之方式調製之聚合液做為聚合液 A，使用以使各化合物之重量比成為 3,4-伸乙二氧噻吩： γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷：對甲苯磺酸鐵(III)：1-丁醇=1：0.15：5：8.5 之方式調製之聚合液做為聚合液 B 以外，其餘藉由與實施例 1 同樣的方法來製造固體電解電容器。

<比較例 3>

除了使用以使各化合物之重量比成為 3,4-伸乙二氧噻吩： γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷：對甲苯磺酸鐵(III)：1-丁醇=1：0.7：5：11.5 之方式調製之聚合液做為聚合液 A，使用以使各化合物之重量比成為 3,4-伸乙二氧噻吩： γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷：對甲苯磺酸鐵(III)：1-丁醇=1：0.6：5：8.5 之方式調製之聚合液做

為聚合液 B 以外，其餘藉由與實施例 1 同樣的方法來製造固體電解電容器。

< 比較例 4 >

除了使用以使各化合物之重量比成為 3,4-伸乙二氧噻吩： γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷：對甲苯磺酸鐵(III)：1-丁醇=1：0.9：5：11.5 之方式調製之聚合液做為聚合液 A，使用以使各化合物之重量比成為 3,4-伸乙二氧噻吩： γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷：對甲苯磺酸鐵(III)：1-丁醇=1：0.7：5：8.5 之方式調製之聚合液做為聚合液 B 以外，其餘藉由與實施例 1 同樣的方法來製造固體電解電容器。

< 比較例 5 >

除了使用以使各化合物之重量比成為 3,4-伸乙二氧噻吩： γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷：對甲苯磺酸鐵(III)：1-丁醇=1：1.8：5：11.5 之方式調製之聚合液做為聚合液 A，使用以使各化合物之重量比成為 3,4-伸乙二氧噻吩： γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷：對甲苯磺酸鐵(III)：1-丁醇=1：1.5：5：8.5 之方式調製之聚合液做為聚合液 B 以外，其餘藉由與實施例 1 同樣的方法來製造固體電解電容器。

< 比較例 6 >

除了使用以使各化合物之重量比成為 3,4-伸乙二氧噻吩： γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷：對甲苯磺酸鐵(III)：1-丁醇=1：3.5：5：11.5 之方式調製之聚合液做

為聚合液 A，使用以使各化合物之重量比成為 3,4-伸乙二氧噻吩： γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷：對甲苯磺酸鐵(III)：1-丁醇=1：2.9：5：8.5 之方式調製之聚合液做為聚合液 B 以外，其餘藉由與實施例 1 同樣的方法來製造固體電解電容器。

<比較例 7>

除了使用以使各化合物之重量比成為 3,4-伸乙二氧噻吩： γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷：對甲苯磺酸鐵(III)：1-丁醇=1：5.3：5：11.5 之方式調製之聚合液做為聚合液 A，使用以使各化合物之重量比成為 3,4-伸乙二氧噻吩： γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷：對甲苯磺酸鐵(III)：1-丁醇=1：4.4：5：8.5 之方式調製之聚合液做為聚合液 B 以外，其餘藉由與實施例 1 同樣的方法來製造固體電解電容器。

<比較例 8>

除了使用以使各化合物之重量比成為 3,4-伸乙二氧噻吩： γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷：對甲苯磺酸鐵(III)：1-丁醇=1：7：5：11.5 之方式調製之聚合液做為聚合液 A，使用以使各化合物之重量比成為 3,4-伸乙二氧噻吩： γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷：對甲苯磺酸鐵(III)：1-丁醇=1：5.8：5：8.5 之方式調製之聚合液做為聚合液 B 以外，其餘藉由與實施例 1 同樣的方法來製造固體電解電容器。

<比較例 9>

除了使用以使各化合物之重量比成為 3,4-伸乙二氧噻吩： γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷：對甲苯磺酸鐵(III)：1-丁醇=1：8.8：5：11.5 之方式調製之聚合液做為聚合液 A，使用以使各化合物之重量比成為 3,4-伸乙二氧噻吩： γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷：對甲苯磺酸鐵(III)：1-丁醇=1：7.3：5：8.5 之方式調製之聚合液做為聚合液 B 以外，其餘藉由與實施例 1 同樣的方法而製得固體電解電容器。

<性能評估>

《靜電容量相對值》

對各實施例及各比較例之固體電解電容器，測定做為初期特性之靜電容量(μF)。具體而言，從各實施例及各比較例之固體電解電容器中分別各隨機選出 120 個，並使用 4 端子測定用之 LCR 計，測定各個固體電解電容器在頻率 120Hz 之初期靜電容量(μF)後，算出各實施例及各比較例之平均值。然後，以比較例 1 之固體電解電容器之平均初期靜電容量做為基準值，算出相對於各實施例及各比較例之固體電解電容器之平均初期靜電容量之基準值之相對值。結果如表 1 所示。

《LC 良品率》

對各實施例及各比較例之固體電解電容器，測定 LC 良品率(%)。所謂 LC 良品率，係顯示固體電解電容器之漏電流之程度之指標。具體而言，從各實施例及各比較例之固體電解電容器中分別各隨機選出 120 個，並在固體電解電

容器串聯 $1\text{k}\Omega$ 之電阻後，測定以直流電源施加 25V 之額定電壓 1 分鐘後之漏電流。然後，將漏電流量為 $37.5\mu\text{A}$ 以下者判定為良品，並算出各實施例及各比較例之 LC 良品率。結果如表 1 所示。

《ESR 值》

對各實施例及各比較例之固體電解電容器，測定做為初期特性之 ESR 值 ($\text{m}\Omega$)。具體而言，從各實施例及各比較例之固體電解電容器中分別各隨機選出 120 個，並使用 4 端子測定用之 LCR 計，測定各個固體電解電容器在頻率 100kHz 之 ESR 值 ($\text{m}\Omega$) 後，算出各實施例及各比較例之平均值。結果如表 1 所示。

《短路發生率》

對各實施例及各比較例之固體電解電容器，測定短路發生率。具體而言，做為可靠性測試之熱風式之軟熔測試，重複進行下述步驟 4 次：將各實施例及各比較例之固體電解電容器放置於 121°C 以上、2 氣壓之環境下 12 小時，強制使其吸濕，然後在最高溫度 260°C 保持 10 秒。然後，對軟熔測試後之各實施例及各比較例之固體電解電容器施加 25V 之額定電壓 1 分鐘測試有無短路後，算出各實施例及各比較例之固體電解電容器之短路發生率。短路之有無係，當測定出漏電流為 1mA 以上時，規定為已至短路者。結果如表 1 所示。

[表 1]

	聚合液中之矽烷化合物之濃度(%)		靜電容量相對值(%) (以比較例 1 為基準)	LC 良品率 (%)	ESR 值 (mΩ)	短路發生率 (%)
	聚合液 A (內側層)	聚合液 B (外側層)				
實施例 1	5	10	-2	98	75	12
實施例 2	10	5	-2	98	78	2.4
實施例 3	15	5	-2	98	86	2.3
實施例 4	20	5	-2	98	98	2.3
實施例 5	30	5	-3	98	110	2.3
比較例 1	0.2	0.2	0(基準)	0	—	—
比較例 2	1	1	-1	80	62	50
比較例 3	4	4	-2	95	67	25
比較例 4	5	5	-2	98	70	17
比較例 5	10	10	-2	98	90	2.4
比較例 6	20	20	-2	98	120	2.3
比較例 7	30	30	-3	98	150	2.3
比較例 8	40	40	-10	—	—	—
比較例 9	50	50	-15	—	—	—

由表 1 之結果確認，當導電性高分子層中之矽烷化合物之濃度與以往同等時(比較例 1 至 3)，短路發生率高且 LC 良品率低，相對地，實施例 1 至 5 及比較例 4 至 7 之短路發生率低且 LC 良品率高。此外，確認比較例 8、9 之靜電容量大幅降低。

並且，比較實施例 1 與比較例 4、5 中之各 ESR 值、短路發生率，得知實施例 1 之電容器之綜合特性較優良。由此得知，經由在各浸漬步驟中所使用之各聚合液中，以使矽烷化合物之濃度不同之方式調製，並使矽烷化合物之濃度相對於導電性高分子層 13 之厚度方向呈階段性變化，即可得到做為電容器之特性甚優良的固體電解電容器。

此外，在實施例 2 中，為了使內側層 13A 之矽烷化合

物之濃度高於外側層 13B 之矽烷化合物之濃度，而以使聚合液 A 中之矽烷化合物之濃度高於聚合液 B 中之矽烷化合物之濃度之方式形成導電性高分子層 13。此時可得知，關於靜電容量、LC 良品率、ESR 值、短路發生率，總的來說，電容器之特性甚為優良。由此得知，在形成導電性高分子層 13 時，以使第 1 次之浸漬步驟中所使用之聚合液之矽烷化合物之濃度高於第 2 次之浸漬步驟中所使用之聚合液之矽烷化合物之濃度為佳。

本次所揭示之實施形態係在所有觀點上皆應視為僅屬例示性而並非限制性。本發明之範圍並非藉由上述之說明來表示，而是藉由申請專利範圍來表示，並且包括與申請專利範圍具均等之意義及範圍內之所有變更。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係概略地表示實施形態之固體電解電容器之構造之剖面圖。

第 2A 至 2E 圖係實施形態之固體電解電容器之製造方法之步驟圖。

【主要元件符號說明】

10	電容器元件
11	陽極體
12	介電體被膜
13	導電性高分子層
13A	第 1 導電性高分子層
13a	第 1 導電性高分子層之面

13B	第 2 導電性高分子層
13b	第 2 導電性高分子層之面
14	碳層
15	銀膠層
16	陽極導線
17	陽極端子
18	接著層
19	陰極端子
20	外裝樹脂
100	固體電解電容器

七、申請專利範圍：

1. 一種固體電解電容器(100)，係具備：於表面形成有介電體被膜(12)之陽極體(11)、及形成於前述介電體被膜(12)上之導電性高分子層(13)，

前述導電性高分子層(13)係至少具備：形成於前述介電體被膜(12)上之第 1 導電性高分子層(13A)、及形成於該第 1 導電性高分子層(13A)上之第 2 導電性高分子層(13B)，

而前述第 1 導電性高分子層(13A)及前述第 2 導電性高分子層(13B)係包含矽烷化合物，且

前述第 1 導電性高分子層(13A)中之矽烷化合物之濃度與前述第 2 導電性高分子層(13B)中之矽烷化合物之濃度不同。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之固體電解電容器，其中，前述第 1 導電性高分子層(13A)中之矽烷化合物之濃度係高於前述第 2 導電性高分子層(13B)中之矽烷化合物之濃度。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之固體電解電容器，其中，前述陽極體(11)係由燒結體所構成。
4. 一種固體電解電容器(100)之製造方法，該固體電解電容器(100)係具備：於表面形成有介電體被膜(12)之陽極體(11)、及形成於前述介電體被膜(12)上之導電性高分子層(13)，該製造方法係包括下述步驟：

於前述陽極體(11)上形成前述介電體被膜(12)之

步驟；及

於前述介電體被膜(12)上形成前述導電性高分子層(13)之步驟，

而前述形成導電性高分子層(13)之步驟係至少具有：

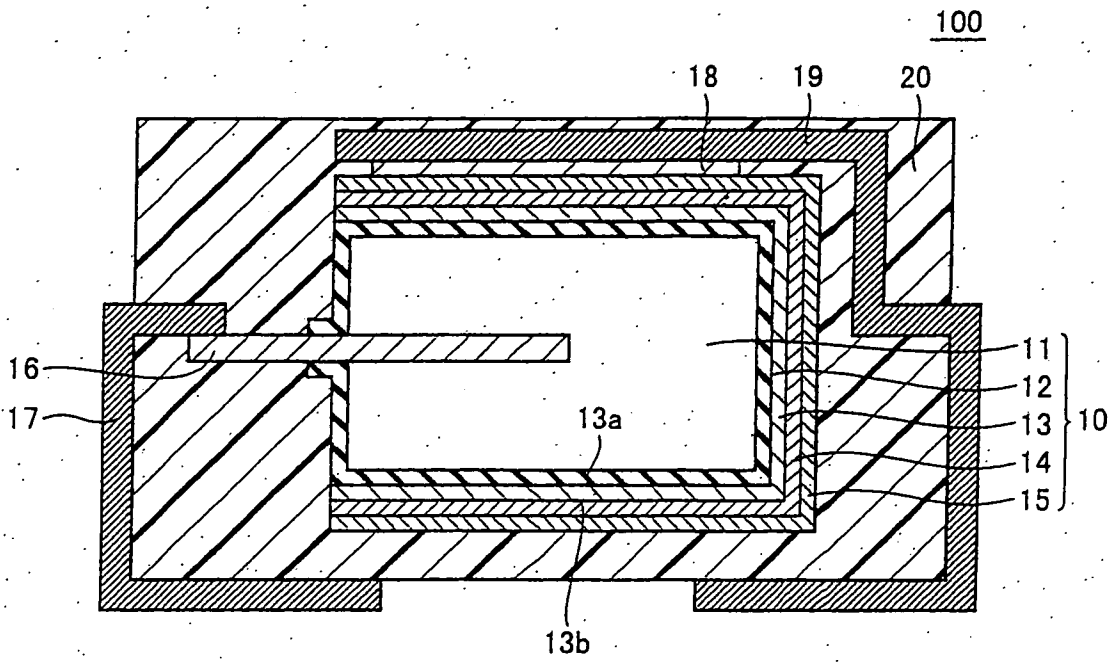
使用包含矽烷化合物之第 1 聚合液於前述介電體被膜(12)上形成第 1 導電性高分子層(13A)之步驟；及

使用包含矽烷化合物之第 2 聚合液於前述第 1 導電性高分子層(13A)上形成第 2 導電性高分子層(13B)之步驟，

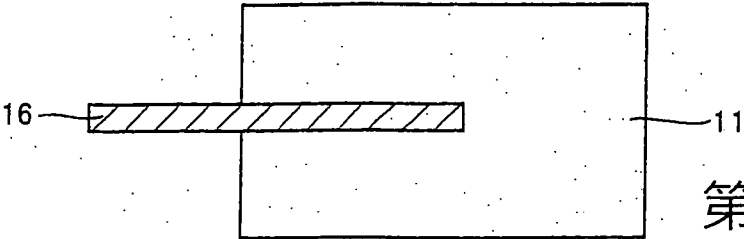
且前述第 1 聚合液中之矽烷化合物之濃度與前述第 2 聚合液中之矽烷化合物之濃度不同。

5. 如申請專利範圍第 4 項所述之固體電解電容器之製造方法，其中，前述第 1 聚合液中之矽烷化合物之濃度係高於前述第 2 聚合液中之矽烷化合物之濃度。
6. 如申請專利範圍第 4 項所述之固體電解電容器之製造方法，其中，前述第 1 聚合液及前述第 2 聚合液中之前述矽烷化合物之濃度為 5% 以上 30% 以下。
7. 如申請專利範圍第 4 項所述之固體電解電容器之製造方法，其中，前述陽極體(11)係由燒結體所構成。

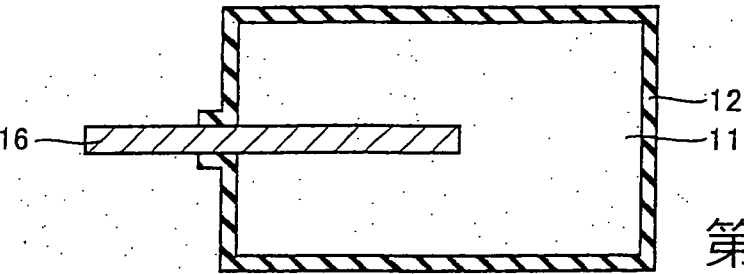
八、圖式：



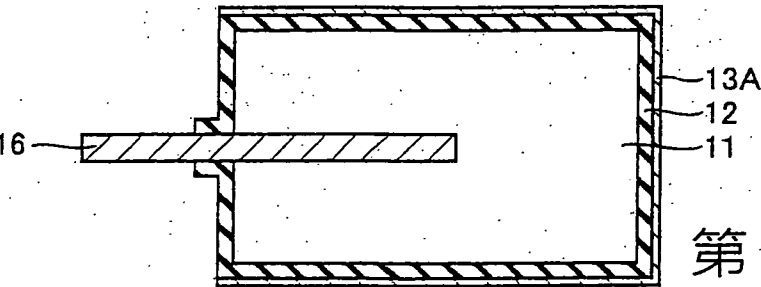
第 1 圖



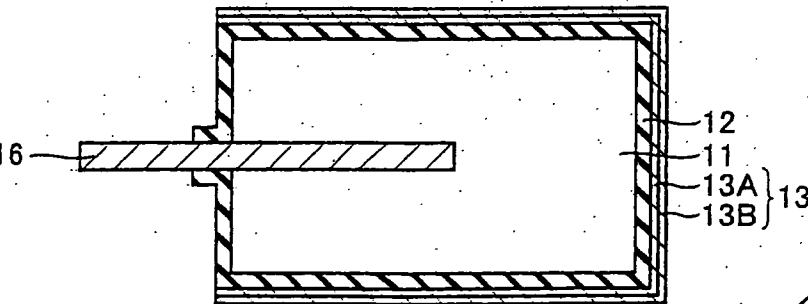
第 2A 圖



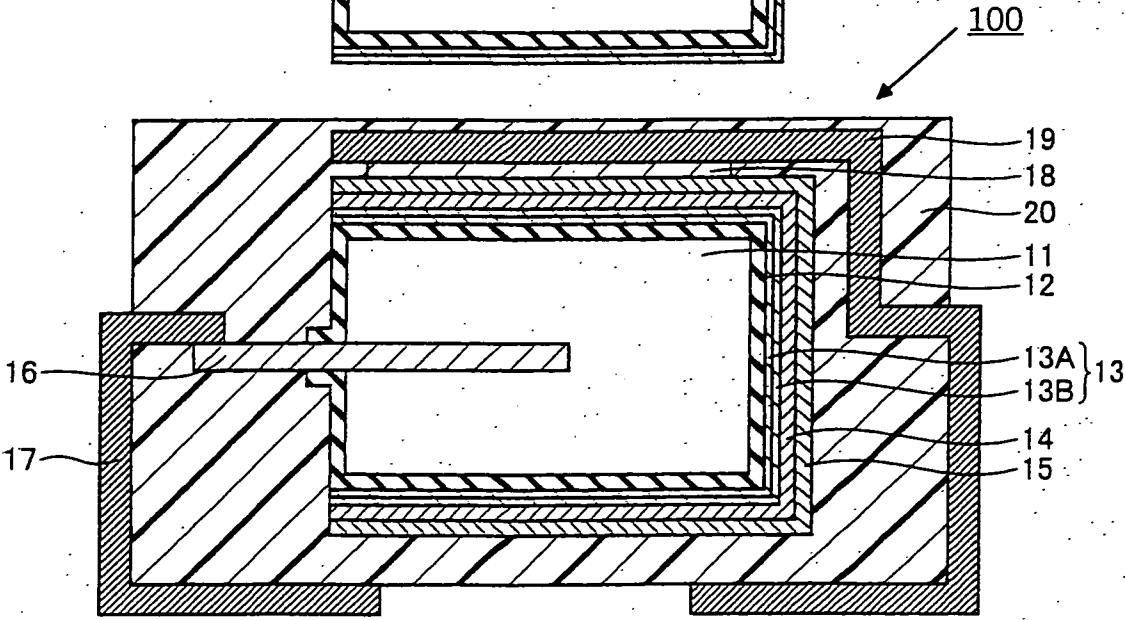
第 2B 圖



第 2C 圖



第 2D 圖



第 2E 圖