



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102201286 B

(45) 授权公告日 2016. 06. 15

(21) 申请号 201110073866. 1

H01G 9/15(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 03. 23

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

2010-068637 2010. 03. 24 JP

2010-164721 2010. 07. 22 JP

CN 1748271 A, 2006. 03. 15,

JP 2001006983 A, 2001. 01. 12,

审查员 高瑜

(73) 专利权人 松下知识产权经营株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 林宏树 矢野睦 小林泰三

高谷和宏 菊地和仁

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司

11322

代理人 龙淳

(51) Int. Cl.

H01G 9/04(2006. 01)

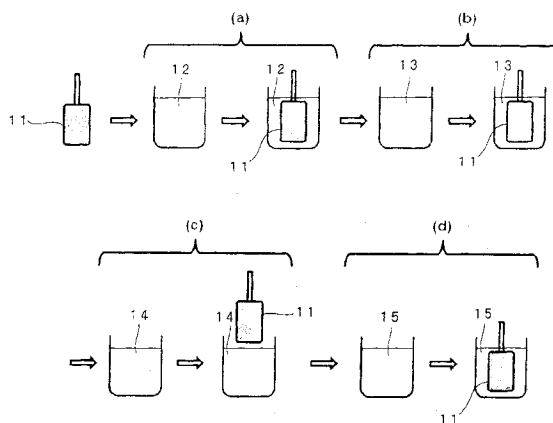
权利要求书1页 说明书14页 附图6页

(54) 发明名称

固体电解电容器的制造方法

(57) 摘要

本发明提供静电容量大、且等效串联电阻和漏电流小的固体电解电容器的制造方法,包括:使用由阀作用金属或其合金构成的粉末制备多孔阳极体的工序;在阳极体的表面形成电介质层的工序;将形成有电介质层的阳极体浸渍在含有导电性高分子单体的液体中,使单体附着在阳极体的电介质层上的工序;将附着有单体的阳极体浸渍在氧化剂溶液中,通过液相化学聚合使单体聚合,形成第一导电性高分子层的工序;在形成有第一导电性高分子层的阳极体的表面上,使导电性高分子的单体以气相接触,通过气相化学聚合使单体聚合,形成第二导电性高分子层的工序;和将形成有第二导电性高分子层的阳极体浸渍在含有导电性高分子层的单体的液体中,通过电解聚合使单体聚合,形成第三导电性高分子层的工序。



1. 一种固体电解电容器的制造方法,其特征在于,包括:

制备多孔的阳极体的工序;

在所述阳极体的表面形成电介质层的工序;

将形成有所述电介质层的所述阳极体浸渍在含有导电性高分子的单体的液体中的工序;

将在含有所述导电性高分子的单体的液体中浸渍过的所述阳极体浸渍在氧化剂溶液中,使氧化剂附着在所述阳极体上,通过使用所述氧化剂的液相化学聚合使所述单体聚合,在所述电介质层上形成第一导电性高分子层的工序;

将形成有所述第一导电性高分子层的、附着有所述氧化剂的所述阳极体保持在导电性高分子的单体的蒸气中,通过使用所述氧化剂的气相化学聚合使所述单体聚合,在所述第一导电性高分子层上形成第二导电性高分子层的工序;和

将形成有所述第二导电性高分子层的所述阳极体浸渍在含有导电性高分子的单体的液体中,通过电解聚合使所述单体聚合,在所述第二导电性高分子层上形成第三导电性高分子层的工序,

在形成所述第一导电性高分子层的工序中,含有所述单体的液体中的单体的浓度在20~100质量%的范围内。

2. 如权利要求1所述的固体电解电容器的制造方法,其特征在于:

包括在形成所述电介质层后,在所述电介质层上形成偶联剂层的工序。

3. 如权利要求1或2所述的固体电解电容器的制造方法,其特征在于:

所述阳极体使用由阀作用金属或其合金构成的粉末制作,所述粉末的CV值为 $145000\mu\text{F}\cdot\text{V/g}$ 以上。

4. 如权利要求1或2所述的固体电解电容器的制造方法,其特征在于:

所述阳极体的烧结后的密度为 5.0g/cm^3 以上。

固体电解电容器的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及使用多孔的阳极体的固体电解电容器的制造方法,该多孔的阳极体使用由阀作用金属或其合金构成的粉末形成。

背景技术

[0002] 通常,固体电解电容器通过下述方法形成:使用将铌(Nb)或钽(Ta)等阀作用金属的粉末烧结而形成的阳极体,通过将该阳极体的表面阳极氧化,在阳极体的表面形成电介质层,在该电介质层上形成电解质层,再在其上形成阴极层。

[0003] 近年来,从能够提高电导率、降低等效串联电阻(ESR)来看,作为电解质层,大多使用导电性高分子。

[0004] 作为用作固体电解电容器的电解质层的导电性高分子层,例如提出了将第一导电性高分子层和第二导电性高分子层叠层而形成的结构,其中,第一导电性高分子层由通过化学聚合形成的聚吡咯等构成,第二导电性高分子层由通过电解聚合形成的聚吡咯等构成(例如,日本特开2006-32530号公报和日本特开平11-191518号公报)。

[0005] 在化学聚合法中,通常将形成有电介质层的阳极体浸渍在氧化剂溶液中,之后,通过使导电性高分子的单体的蒸气接触,或者通过浸渍在单体的溶液中,使单体聚合,形成导电性高分子层。在电解聚合法中,将通过化学聚合法等形成的第一导电性高分子层作为电极,在单体溶液中施加电压,从而形成导电性高分子层。

[0006] 在日本特开2005-322917号公报中,提出了将形成有电介质层的阳极体浸渍在含有导电性高分子的单体和氧化剂的混合液中,通过化学聚合法使单体聚合。

[0007] 另外,在日本特开平11-26310号公报中,提出了在形成电介质层之后,通过反复进行液相化学聚合和气相化学聚合的组合,形成导电性高分子层。

[0008] 另一方面,为了提高固体电解电容器的静电容量,优选提高阳极体的表面积,从这样的观点出发,探讨了使用细微的粉末作为形成阳极体的阀作用金属的粉末。例如,探讨了使用可以使形成电介质层后的阳极体的容量与电解电压之积的CV值在 $120000\mu\text{F}\cdot\text{V}/\text{g}$ 以上的细微的金属粉末。在使用这样的细微的金属粉末时,在如上所述的现有技术中,存在不能致密地在阳极体内的细微空隙或细孔内形成导电性高分子层、不能制造静电容量大的固体电解电容器的问题。

发明内容

[0009] 本发明的目的在于提供一种静电容量大的固体电解电容器的制造方法。

[0010] 本发明提供一种固体电解电容器的制造方法,其特征在于,包括:制备多孔的阳极体的工序;在阳极体的表面形成电介质层的工序;将形成有电介质层的阳极体浸渍在含有导电性高分子的单体的液体中的工序;将在含有导电性高分子的单体的液体中浸渍过的阳极体浸渍在氧化剂溶液中,通过液相化学聚合使单体聚合,在电介质层上形成第一导电性高分子层的工序;将形成有第一导电性高分子层的阳极体保持在导电性高分子的单体的蒸

气中,通过气相化学聚合使单体聚合,在第一导电性高分子层上形成第二导电性高分子层的工序;和将形成有第二导电性高分子层的阳极体浸渍在含有导电性高分子层的单体的液体中,通过电解聚合使单体聚合,在第二导电性高分子层上形成第三导电性高分子层的工序。

[0011] 根据本发明,能够制造静电容量大的固体电解电容器。

[0012] 在本发明中,优选在形成电介质层后,在电介质层上形成偶联剂层。通过形成偶联剂层,能够更均匀地以良好的状态形成第一导电性高分子层,因此能够制造静电容量大的固体电解电容器。

[0013] 在本发明中,优选阳极体使用由阀作用金属或其合金构成的粉末制作,粉末的CV值为 $145000\mu\text{F}\cdot\text{V/g}$ 以上。

[0014] 另外,阳极体的烧结后的密度优选为 5.0g/cm^3 以上,更优选为 5.4g/cm^3 以上,进一步优选为 5.5g/cm^3 以上,更进一步优选为 5.6g/cm^3 以上。

[0015] 在形成第一导电性高分子层的工序中,含有单体的液体中的单体的浓度优选在1~100质量%的范围内,更优选在20~100质量%的范围内。

[0016] 发明效果

[0017] 根据本发明,能够制造静电容量大的固体电解电容器。

附图说明

[0018] 图1是表示本发明一个实施方式的固体电解电容器的制造方法的示意图。

[0019] 图2是表示比较实施方式的固体电解电容器的制造方法的示意图。

[0020] 图3是表示阳极体的密度与静电容量的关系的图。

[0021] 图4是表示吡咯单体浓度与静电容量的关系的图。

[0022] 图5是表示本发明一个实施方式的固体电解电容器的截面示意图。

[0023] 图6是放大表示图5所示的固体电解电容器的阳极体表面附近的截面示意图。

[0024] 图7是表示本发明其他实施方式的固体电解电容器的制造方法的示意图。

具体实施方式

[0025] 图5是表示本发明一个实施方式的固体电解电容器的截面示意图。

[0026] 如图5所示,在阳极体2中埋设有阳极引线1。通过将由阀作用金属或以阀作用金属为主要成分的合金构成的粉末成型,并烧结该成型体来制备阳极体2。因此,阳极体2由多孔体形成。虽然在图5中没有图示,但在该多孔体中形成有大量从其内部连通到外部的细微的孔。在本实施方式中,这样制备的阳极体2的外形被制成大致长方体。

[0027] 作为形成阳极体2的阀作用金属,只要是能够用于固体电解电容器,没有特别限定,可以列举例如钽、铌、钛、铝、铅、锆、锌、钨、铋、锑等。其中,特别优选氧化物的介电常数高、原料容易购入的钽、铌、钛、铝。另外,作为以阀作用金属为主要成分的合金,可以列举例如由钽和铌等的2种以上构成的阀作用金属彼此之间的合金、或阀作用金属与其他金属的合金。在使用阀作用金属与其他金属的合金时,优选阀作用金属的比例在50原子%以上。

[0028] 作为形成阳极体2的由阀作用金属或其合金构成的粉末,优选其CV值在 $100000\mu\text{F}\cdot\text{V/g}$ 以上,更优选为 $120000\mu\text{F}\cdot\text{V/g}$ 以上,进一步优选为 $140000\mu\text{F}\cdot\text{V/g}$ 以上,更进一步优

选为 $160000\mu\text{F}\cdot\text{V}/\text{g}$ 以上。通常, CV值越高, 粉末的粒径越小。因此, 能够增大阳极体的表面积, 能够得到高的静电容量。

[0029] 在本发明中, 如上所述, 阳极体烧结后的密度优选在 $5.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以上, 更优选在 $5.4\text{g}/\text{cm}^3$ 以上, 进一步优选在 $5.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上, 更进一步优选在 $5.6\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。

[0030] 如上所述, 如果使用 CV 值高的粉末, 烧结体的密度增大的话, 阳极体内的孔径就会减小。根据本发明, 如下所述, 即使孔径减小, 也能够在其表面上形成均匀且致密的导电性高分子膜, 所以能够制造静电容量大的固体电解电容器。

[0031] 在阳极体2的表面形成有电介质层3。电介质层3也形成在阳极体2的孔的表面。在图5中, 示意性地表示了阳极体2的外周侧形成的电介质层3, 在上述多孔体的孔的表面形成的电介质层则没有图示。电介质层3可以通过将阳极体2进行阳极氧化等氧化而形成。

[0032] 在电介质层3的表面形成有第一导电性高分子层4a。第一导电性高分子层4a通过液相化学聚合形成。在第一导电性高分子层4a上形成有第二导电性高分子层4b。第二导电性高分子层4b通过气相化学聚合形成。在第二导电性高分子层4b上形成有第三导电性高分子层4c。第三导电性高分子层4c通过电解聚合形成。

[0033] 在第三导电性高分子层4c上形成有碳层5, 在碳层5上形成有银层6。碳层5可以通过涂布碳膏形成, 银层6可以通过涂布银膏形成。由碳层5和银层6构成阴极层。

[0034] 在银层6上, 经由导电性粘接剂层7连接有阴极端子9。另外, 在阳极引线1上连接有阳极端子8。以阳极端子8和阴极端子9的端部向外部引出的方式形成模塑树脂外装体10。

[0035] 如上操作, 形成本实施方式的固体电解电容器。

[0036] 图6是放大表示图5所示的固体电解电容器的阳极体2的表面附近的截面示意图。

[0037] 如图6所示, 阳极体2是多孔体, 其内部形成有细微的孔。在阳极体2的表面形成有电介质层3, 在电介质层3上形成有第一导电性高分子层4a、第二导电性高分子层4b和第三导电性高分子层4c。

[0038] 第三导电性高分子层4c位于阳极体2的外周部, 在第三导电性高分子层4c上形成有碳层5和银层6。

[0039] 在本发明中, 第一导电性高分子层4a通过液相化学聚合法形成, 第二导电性高分子层4b通过气相化学聚合法形成, 第三导电性高分子层4c通过电解聚合法形成。

[0040] 在本发明中, 优选在阳极体2的表面形成电介质层3之后, 在电介质层3上形成偶联剂层, 在偶联剂层上形成第一导电性高分子层4a。偶联剂层虽然在图5和图6中没有图示, 但形成在电介质层3与第一导电性高分子层4a之间。

[0041] 通过形成偶联剂层, 能够提高与导电性高分子层的单体的亲和性。因此, 在阳极体2的电介质层3上附着单体时, 能够使单体在电介质层3的表面上均匀且大量地附着, 能够均匀且致密地形成第一导电性高分子层。

[0042] 偶联剂层可以通过使含有偶联剂的溶液与电介质层3的表面接触来形成。具体而言, 可以通过将形成有电介质层的阳极体浸渍在含有偶联剂的溶液中, 之后取出并干燥规定时间来形成。

[0043] 含有偶联剂的溶液的偶联剂的浓度没有特别限定, 例如优选设在 $0.1\sim 10$ 质量%的范围。

[0044] 图1是用于说明本发明一个实施方式的固体电解电容器的制造方法的示意图。

[0045] 参照图1,在阳极体11的表面形成电介质层。例如可以通过在磷酸水溶液中将阳极体11作为阳极进行阳极氧化,在阳极体11的表面形成电介质层。

[0046] 另外,在本实施方式中,如上所述,在电介质层上形成偶联剂层。

[0047] 在工序(a)中,首先准备含有导电性高分子的单体的液体12。接着,将形成有电介质层和偶联剂层的阳极体11浸渍在含有单体的液体12中。

[0048] 含有单体的液体12中单体的浓度优选为1~100质量%的范围,更优选为20~100质量%的范围,进一步优选为50~100质量%的范围,更进一步优选为90~100质量%的范围。

[0049] 在将阳极体11浸渍在含有单体的液体12中时,优选配置阳极体11的上表面与液体的液面齐平、或位于液面以下的位置。

[0050] 在本实施方式中,由于在电介质层上形成有偶联剂层,所以与单体的亲和性提高,在将阳极体11浸渍在含有单体的液体12中时,含有单体的液体容易导入阳极体11内部的孔中。浸渍后,将阳极体11从含有单体的液体12中拉出。之后,为了将被含有单体的液体12堵塞的阳极体11的孔开放,可以使阳极体11干燥。

[0051] 接着,在工序(b)中,准备含有氧化剂的氧化剂溶液13。作为氧化剂,只要是能够使单体开始聚合的物质,没有特别限定。作为氧化剂,可以列举盐酸、硫酸、氢氟酸、高氯酸、三氯乙酸、三氟乙酸、磷酸等质子酸,过氧化物、卤素类、氯化铁等过渡金属卤化物等。通过将阳极体11浸渍在氧化剂溶液13中,氧化剂溶液与附着在阳极体11上的单体接触,单体发生氧化聚合,从而在阳极体的内部表面和阳极体的外表面形成第一导电性高分子层。

[0052] 氧化剂溶液13中的氧化剂的浓度没有特别限定,例如可以设在0.5~20摩尔/升的范围。另外,氧化剂溶液13的温度没有特别限定,例如优选为1~90°C的范围,更优选为1~70°C的范围。氧化剂溶液的温度可以根据使用的单体和氧化剂的种类等适当选择。

[0053] 然后,将阳极体11从氧化剂溶液13中拉出,根据需要,为了将被氧化剂溶液堵塞的阳极体11的孔开放,将阳极体11干燥。干燥工序没有特别限定,例如优选在不超过30分钟的范围,更优选在不超过10分钟的范围。

[0054] 接着,在工序(c)中,准备含有导电性高分子的单体的溶液14。单体可以是和在工序(a)中使用的含有单体的液体12相同的单体,也可以是不同的单体。通常,由于利用相同氧化剂使其聚合,所以优选使用相同的单体。

[0055] 接着,将从氧化剂溶液中拉出的阳极体11放置在含有单体的液体14之上。由此,使单体从含有单体的液体14中蒸发,使单体的蒸气与阳极体11的表面接触。优选阳极体11放置在含有单体的液体14的表面附近。在阳极体11的表面上,由于其为附着有氧化剂的状态,因此该氧化剂与单体蒸气接触,单体通过气相化学聚合发生聚合,形成第二导电性高分子层。

[0056] 含有单体的液体14中的单体的浓度,只要能够使单体蒸气蒸发,没有特别限定。另外,也可以不使用溶剂而使用单体100%的液体。

[0057] 含有单体的液体14的温度没有特别限定,例如优选在20~60°C的范围,更优选在30~60°C的范围。

[0058] 接着,在工序(d)中,准备含有导电性高分子的单体的液体15。作为单体,可以是与液体12或液体14相同的单体,也可以是不同的单体。在工序(d)中,通过电解聚合使单体聚

合,所以使用能够进行电解聚合的单体。将形成有第二导电性高分子层的阳极体11浸渍在含有单体的液体15中,将第一导电性高分子层和第二导电性高分子层作为电极,施加电压,通过电解聚合,液体15中所含的单体聚合,形成第三导电性高分子层。

[0059] 通过在导电性高分子的内部掺杂适当的物质,表现出金属的性质,电导率显著上升。被掺杂的这样的物质称为掺杂剂。因此,通过在形成导电性高分子层的工序中在液体15中添加掺杂剂,能够在导电性高分子层内掺杂掺杂剂,能够得到高的电导率。

[0060] 作为掺杂剂,可以使用盐酸、硫酸、氢氟酸、高氯酸、三氯乙酸、三氟乙酸、磷酸等质子酸,卤素类,氯化铁等过渡金属卤化物,烷基磺酸盐、烷基苯磺酸盐等表面活性剂,酞菁类、卟啉类、氨基酸、核酸、聚丙烯酸等。作为可以用作掺杂剂的化合物的例子,可以使用上述专利文献2或其他的书籍(例如,吉野胜美、小野田光宣「高分子エレクトロニクス」,コロナ社(1996))等所记载的物质。

[0061] 作为在第一~第三导电性高分子层中添加掺杂剂的方法,可以列举在含有单体的液体或氧化剂溶液中添加掺杂剂的方法。另外,在氧化剂溶液中添加掺杂剂时,只要是可以成为氧化剂和掺杂剂任何一种的化合物(例如,卤素类、过渡金属卤化物、质子酸等),没有必要在溶液中含有氧化剂和掺杂剂2种化合物。

[0062] 图2是用于说明现有的形成导电性高分子层的固体电解电容器的制造方法的一例的示意图。这里,在工序(a)中,将阳极体11浸渍在氧化剂溶液13中后拉出,在工序(b)中,将附着有氧化剂溶液的阳极体11放置在含有单体的液体14之上,与来自液体14的单体蒸气接触,通过气相化学聚合使单体聚合。

[0063] 接着,在工序(c)中,将通过气相化学聚合形成有导电性高分子层的阳极体11浸渍在含有单体的液体15中,通过电解聚合使单体聚合。

[0064] 在这样现有的制造方法中,特别是在使用细微粉末形成阳极体11的情况下,由于阳极体11内部的孔是细微的孔,所以在工序(b)中,在将含有单体的液体导入到阳极体11的孔内时,在浸透到阳极体11的内部之前,单体在孔内发生聚合,孔被堵塞,因此出现不能在阳极体11的内部形成均匀且致密的导电性高分子层的问题。

[0065] 按照本发明,首先浸渍在含有单体的液体中,使单体附着在阳极体的电介质层上,之后依次进行液相化学聚合和气相化学聚合,因而能够在阳极体内部均匀且致密地形成第一导电性高分子层和第二导电性高分子层。因此,能够制造静电容量大的固体电解电容器。

[0066] 图7是用于说明本发明其他实施方式的固体电解电容器的制造方法的示意图。

[0067] 本实施方式的特征在于,在图1所示实施方式的工序(c)和工序(d)之间,具备将形成有第二导电性高分子层之后的阳极体11浸渍在含有掺杂剂的溶液16中的工序。

[0068] 工序(a)、工序(b)和工序(c)为与图1所示的工序(a)、工序(b)和工序(c)相同的工序。另外,本实施方式的工序(e)为与图1所示的工序(d)相同的工序。

[0069] 在本实施方式的工序(d)中,准备含有掺杂剂的溶液16。作为掺杂剂,没有特别限定,可以使用上述例示的物质。用于溶解掺杂剂的溶剂,只要是可以溶解掺杂剂的溶剂,没有特别限定,例如可以使用水、乙醇、丙酮、乙腈等作为溶剂。含有掺杂剂的溶液16中的掺杂剂的浓度优选例如1~40重量%的范围。

[0070] 在含有掺杂剂的溶液16中的浸渍一般在室温下进行。但是,根据需要,也可以将含有掺杂剂的溶液16加热。另外,在含有掺杂剂的溶液16中的浸渍时间没有特别限定,例如可

以设在1秒~24小时范围内的时间。

[0071] 将形成有第二导电性高分子层之后的阳极体11浸渍在含有掺杂剂的溶液16中,之后,拉出阳极体11,使溶剂从附着在阳极体16表面的溶液中挥发,使阳极体11干燥。干燥条件没有特别限定,可以考虑溶液所使用的溶剂等适当选择。

[0072] 干燥后,将阳极体11浸渍在含有导电性高分子的单体的溶液15中,进行工序(e)。

[0073] 在本实施方式中,具备在第一导电性高分子层上形成第二导电性高分子层之后,将形成有第二导电性高分子层的阳极体11浸渍在含有掺杂剂的溶液16中的工序,之后将形成有第二导电性高分子层的阳极体11浸渍在含有导电性高分子的单体的液体15中,通过电解聚合使单体聚合,在第二导电性高分子层上形成第三导电性高分子层。

[0074] 根据本实施方式,在形成第二导电性高分子层之后,浸渍在含有掺杂剂的溶液中,所以能够使第二导电性高分子层和/或第三导电性高分子层中含有掺杂剂。因此,能够进一步提高静电容量。

[0075] [实施例]

[0076] 下面,通过具体的实施例进一步说明本发明,但本发明并不限于下面的实施例。

[0077] 另外,在下面的实施例和比较例中,作为阳极体,使用由钽(Ta)构成的烧结体。

[0078] (实施例1)

[0079] 准备形成电介质层后烧结体的容量与电解电压之积CV值为 $171789\mu\text{F}\cdot\text{V}/\text{g}$ 的Ta金属粉末。使用该Ta金属粉末,以将阳极引线埋入内部的方式成型,在真空中以 1200°C 左右烧结,形成阳极体。在实施例1中,使用烧结后每单位体积的重量(密度)为 $6.0\text{g}/\text{cm}^3$ 的产物作为阳极体。

[0080] 将阳极体在磷酸水溶液中进行阳极氧化,形成电介质层。将形成有电介质层的阳极体浸渍在含有偶联剂的水溶液中10分钟,之后,从该溶液中取出并使其干燥,在电解质层上形成偶联剂层。

[0081] 作为偶联剂,可以使用氨丙基三乙氧基硅烷、十八烷基三乙氧基硅烷、正丙基三氯硅烷、巯基丙基三甲氧基硅烷、二甲氧基二苯基硅烷、甲基苯基二氯硅烷等硅烷偶联剂,或者羧基化聚丁二烯、羧基化聚异戊二烯等羧酸偶联剂,或者正丙基磷酸、磷酸单辛酯、磷酸单(2,6-二甲基-7-辛烯基)酯、磷酸单(6-巯基己基)酯和磷酸单(2-甲基丙烯酰氧基丙基)酯等磷酸类偶联剂等。在下面的实施例和比较例中,作为偶联剂,使用硅烷偶联剂。

[0082] 接着,将形成有偶联剂层的阳极体浸渍在吡咯单体100质量%的液体中10分钟。然后,在添加有掺杂剂的氧化剂溶液中浸渍10分钟。接着,将从该液体中取出的阳极体在吡咯单体100质量%的溶液的接近上方液面的位置放置60分钟,通过液相化学聚合和气相化学聚合,在电介质层上形成由聚吡咯形成的第一和第二导电性高分子层。

[0083] 接着,将阳极体浸渍在含有作为掺杂剂的烷基萘磺酸钠(浓度 $0.05\text{mol}/\text{L}$,其中,烷基的平均碳原子数约为18)和吡咯单体(浓度 $0.1\text{mol}/\text{L}$)的水溶液中,以第一和第二导电性高分子层作为正极,向该水溶液通电,在第一和第二导电性高分子层上通过电解化学聚合形成第三导电性高分子层。之后,进行洗净、干燥,制成电容器元件。

[0084] 接着,在上述电容器元件中,如上所述,在第三导电性高分子层上形成碳层和银层,在阳极引线和银层上分别安装金属端子板,由环氧树脂等形成外装体,制成固体电解电容器。

[0085] (实施例2)

[0086] 烧结和实施例1相同的Ta粉末,将CV值为 $171789\mu\text{F} \cdot \text{V}/\text{g}$ 、烧结后每单位体积的重量(密度)为 $6.0\text{g}/\text{cm}^3$ 的Ta烧结体作为阳极体使用。

[0087] 将阳极体在磷酸水溶液中进行阳极氧化,形成电介质层。将形成有电介质层的阳极体浸渍在含有偶联剂的水溶液中10分钟,之后,从该溶液中取出并使其干燥。

[0088] 接着,将形成有偶联剂层的阳极体浸渍在含有作为掺杂剂的烷基萘磺酸钠(浓度 $0.05\text{mol}/\text{L}$,其中,烷基的平均碳原子数约为18)和吡咯单体(浓度90质量%)的水溶液中10分钟,然后,在添加有掺杂剂的氧化剂溶液中浸渍10分钟。接着,将从该溶液中取出的阳极体在吡咯单体100质量%的液体的接近上方液面的位置放置60分钟,通过液相化学聚合和气相化学聚合,在电介质层上形成第一和第二导电性高分子层。

[0089] 另外,形成第三导电性高分子层以后的工序和实施例1相同。

[0090] (实施例3)

[0091] 烧结和实施例1相同的Ta粉末,将CV值为 $171789\mu\text{F} \cdot \text{V}/\text{g}$ 、烧结后每单位体积的重量(密度)为 $6.0\text{g}/\text{cm}^3$ 的Ta烧结体作为阳极体使用。

[0092] 将阳极体在磷酸水溶液中进行阳极氧化,形成电介质层。将形成有电介质层的阳极体浸渍在含有偶联剂的水溶液中10分钟,之后,从该溶液中取出并使其干燥。

[0093] 接着,将形成有偶联剂层的阳极体浸渍在含有作为掺杂剂的烷基萘磺酸钠(浓度 $0.05\text{mol}/\text{L}$,其中,烷基的平均碳原子数约为18)和吡咯单体(浓度50质量%)的水溶液中10分钟,然后,在添加有掺杂剂的氧化剂溶液中浸渍10分钟。接着,将从该溶液中取出的阳极体在吡咯单体100质量%的液体的接近上方液面的位置放置60分钟,通过液相化学聚合和气相化学聚合,在电介质层上形成第一和第二导电性高分子层。

[0094] 另外,形成第三导电性高分子层以后的工序和实施例1相同。

[0095] (实施例4)

[0096] 烧结和实施例1相同的Ta粉末,将CV值为 $171789\mu\text{F} \cdot \text{V}/\text{g}$ 、烧结后每单位体积的重量(密度)为 $6.0\text{g}/\text{cm}^3$ 的Ta烧结体作为阳极体使用。

[0097] 将阳极体在磷酸水溶液中进行阳极氧化,形成电介质层。将形成有电介质层的阳极体浸渍在含有偶联剂的水溶液中10分钟,之后,从该溶液中取出并使其干燥。

[0098] 接着,将形成有偶联剂层的阳极体浸渍在含有作为掺杂剂的烷基萘磺酸钠(浓度 $0.05\text{mol}/\text{L}$,其中,烷基的平均碳原子数约为18)和吡咯单体(浓度20质量%)的水溶液中10分钟,然后,在添加有掺杂剂的氧化剂溶液中浸渍10分钟。接着,将从该溶液中取出的阳极体在吡咯单体100质量%的液体的接近上方液面的位置放置60分钟,通过液相化学聚合和气相化学聚合,在电介质层上形成第一和第二导电性高分子层。

[0099] 另外,形成第三导电性高分子层以后的工序和实施例1相同。

[0100] (实施例5)

[0101] 烧结和实施例1相同的Ta粉末,将CV值为 $171789\mu\text{F} \cdot \text{V}/\text{g}$ 、烧结后每单位体积的重量(密度)为 $6.0\text{g}/\text{cm}^3$ 的Ta烧结体作为阳极体使用。

[0102] 将阳极体在磷酸水溶液中进行阳极氧化,形成电介质层。将形成有电介质层的阳极体浸渍在含有偶联剂的水溶液中10分钟,之后,从该溶液中取出并使其干燥。

[0103] 接着,将形成有偶联剂层的阳极体浸渍在含有作为掺杂剂的烷基萘磺酸钠(浓度

0.05mol/L,其中,烷基的平均碳原子数约为18)和吡咯单体(浓度1质量%)的水溶液中10分钟,然后,在添加有掺杂剂的氧化剂溶液中浸渍10分钟。接着,将从该溶液中取出的阳极体在吡咯单体100质量%的液体的接近上方液面的位置放置60分钟,通过液相化学聚合和气相化学聚合,在电介质层上形成第一和第二导电性高分子层。

[0104] 另外,形成第三导电性高分子层以后的工序和实施例1相同。

[0105] (实施例6)

[0106] 烧结和实施例1相同的Ta粉末,将CV值为 $171789\mu\text{F}\cdot\text{V}/\text{g}$ 、烧结后每单位体积的重量(密度)为 $6.0\text{g}/\text{cm}^3$ 的Ta烧结体作为阳极体使用。

[0107] 将阳极体在磷酸水溶液中进行阳极氧化,形成电介质层。将形成有电介质层的阳极体浸渍在含有偶联剂的水溶液中10分钟,之后,从该溶液中取出并使其干燥。

[0108] 接着,将形成有偶联剂层的阳极体浸渍在含有作为掺杂剂的烷基萘磺酸钠(浓度0.05mol/L,其中,烷基的平均碳原子数约为18)和吡咯单体(浓度0.1质量%)的水溶液中10分钟,然后,在添加有掺杂剂的氧化剂溶液中浸渍10分钟。接着,将从该溶液中取出的阳极体在吡咯单体100质量%的液体的接近上方液面的位置放置60分钟,通过液相化学聚合和气相化学聚合,在电介质层上形成第一和第二导电性高分子层。

[0109] 另外,形成第三导电性高分子层以后的工序和实施例1相同。

[0110] (实施例7)

[0111] 烧结和实施例1相同的Ta粉末,将CV值为 $171789\mu\text{F}\cdot\text{V}/\text{g}$ 、烧结后每单位体积的重量(密度)为 $6.0\text{g}/\text{cm}^3$ 的Ta烧结体作为阳极体使用。实施例7与实施例1相比的不同点在于不进行利用偶联剂的表面处理,其他同样操作,制成固体电解电容器。即,在实施例7中,将形成有电介质层的Ta烧结体浸渍在吡咯单体中10分钟后,在添加有偶联剂的氧化剂溶液中浸渍10分钟。接着,将从该溶液中取出的阳极体在吡咯单体100质量%的液体的接近上方液面的位置放置60分钟,通过液相化学聚合和气相化学聚合,在电介质层上形成第一和第二导电性高分子层。

[0112] 另外,形成第三导电性高分子层以后的工序和实施例1相同。

[0113] (实施例8)

[0114] 烧结和实施例1相同的Ta粉末,将CV值为 $171789\mu\text{F}\cdot\text{V}/\text{g}$ 、烧结后每单位体积的重量(密度)为 $5.8\text{g}/\text{cm}^3$ 的Ta烧结体作为阳极体使用。另外,形成电介质层以后的工序和实施例7相同。

[0115] (实施例9)

[0116] 烧结和实施例1相同的Ta粉末,将CV值为 $171789\mu\text{F}\cdot\text{V}/\text{g}$ 、烧结后每单位体积的重量(密度)为 $5.6\text{g}/\text{cm}^3$ 的Ta烧结体作为阳极体使用。另外,形成电介质层以后的工序和实施例7相同。

[0117] (实施例10)

[0118] 烧结和实施例1相同的Ta粉末,将CV值为 $171789\mu\text{F}\cdot\text{V}/\text{g}$ 、烧结后每单位体积的重量(密度)为 $5.4\text{g}/\text{cm}^3$ 的Ta烧结体作为阳极体使用。另外,形成电介质层以后的工序和实施例7相同。

[0119] (实施例11)

[0120] 烧结和实施例1相同的Ta粉末,将CV值为 $171789\mu\text{F}\cdot\text{V}/\text{g}$ 、烧结后每单位体积的重

量(密度)为 $5.8\text{g}/\text{cm}^3$ 的Ta烧结体作为阳极体使用。另外,形成电介质层以后的工序和实施例1相同。

[0121] (实施例12)

[0122] 烧结和实施例1相同的Ta粉末,将CV值为 $171789\mu\text{F} \cdot \text{V}/\text{g}$ 、烧结后每单位体积的重量(密度)为 $5.6\text{g}/\text{cm}^3$ 的Ta烧结体作为阳极体使用。另外,形成电介质层以后的工序和实施例1相同。

[0123] (实施例13)

[0124] 烧结和实施例1相同的Ta粉末,将CV值为 $171789\mu\text{F} \cdot \text{V}/\text{g}$ 、烧结后每单位体积的重量(密度)为 $5.4\text{g}/\text{cm}^3$ 的Ta烧结体作为阳极体使用。另外,形成电介质层以后的工序和实施例1相同。

[0125] (实施例14)

[0126] 烧结和实施例1相同的Ta粉末,将CV值为 $145382\mu\text{F} \cdot \text{V}/\text{g}$ 、烧结后每单位体积的重量(密度)为 $6.0\text{g}/\text{cm}^3$ 的Ta烧结体作为阳极体使用。另外,形成电介质层以后的工序和实施例1相同。

[0127] (实施例15)

[0128] 烧结和实施例1相同的Ta粉末,将CV值为 $145382\mu\text{F} \cdot \text{V}/\text{g}$ 、烧结后每单位体积的重量(密度)为 $5.8\text{g}/\text{cm}^3$ 的Ta烧结体作为阳极体使用。另外,形成电介质层以后的工序和实施例1相同。

[0129] (实施例16)

[0130] 烧结和实施例1相同的Ta粉末,将CV值为 $145382\mu\text{F} \cdot \text{V}/\text{g}$ 、烧结后每单位体积的重量(密度)为 $5.6\text{g}/\text{cm}^3$ 的Ta烧结体作为阳极体使用。另外,形成电介质层以后的工序和实施例1相同。

[0131] (实施例17)

[0132] 烧结和实施例1相同的Ta粉末,将CV值为 $145382\mu\text{F} \cdot \text{V}/\text{g}$ 、烧结后每单位体积的重量(密度)为 $5.4\text{g}/\text{cm}^3$ 的Ta烧结体作为阳极体使用。另外,形成电介质层以后的工序和实施例1相同。

[0133] (实施例18)

[0134] 烧结和实施例1相同的Ta粉末,将CV值为 $118925\mu\text{F} \cdot \text{V}/\text{g}$ 、烧结后每单位体积的重量(密度)为 $6.0\text{g}/\text{cm}^3$ 的Ta烧结体作为阳极体使用。另外,形成电介质层以后的工序和实施例1相同。

[0135] (实施例19)

[0136] 烧结和实施例1相同的Ta粉末,将CV值为 $118925\mu\text{F} \cdot \text{V}/\text{g}$ 、烧结后每单位体积的重量(密度)为 $5.8\text{g}/\text{cm}^3$ 的Ta烧结体作为阳极体使用。另外,形成电介质层以后的工序和实施例1相同。

[0137] (实施例20)

[0138] 烧结和实施例1相同的Ta粉末,将CV值为 $118925\mu\text{F} \cdot \text{V}/\text{g}$ 、烧结后每单位体积的重量(密度)为 $5.6\text{g}/\text{cm}^3$ 的Ta烧结体作为阳极体使用。另外,形成电介质层以后的工序和实施例1相同。

[0139] (实施例21)

[0140] 烧结和实施例1相同的Ta粉末,将CV值为 $118925\mu\text{F} \cdot \text{V}/\text{g}$ 、烧结后每单位体积的重量(密度)为 $5.4\text{g}/\text{cm}^3$ 的Ta烧结体作为阳极体使用。另外,形成电介质层以后的工序和实施例1相同。

[0141] (实施例22)

[0142] 烧结和实施例1相同的Ta粉末,将CV值为 $171789\mu\text{F} \cdot \text{V}/\text{g}$ 、烧结后每单位体积的重量(密度)为 $6.0\text{g}/\text{cm}^3$ 的Ta烧结体作为阳极体使用。

[0143] 与实施例1同样操作,在形成了电介质层、偶联剂层、第一和第二导电性高分子层之后,将阳极体浸渍在含有作为掺杂剂的2-萘磺酸的水溶液(浓度5重量%)中之后,从该溶液中取出并使其干燥。

[0144] 之后,与实施例1同样操作,进行形成第三导电性高分子层以后的工序。

[0145] 在本发明中,还可以如本实施例所述,具备在形成第二导电性高分子层之后,浸渍在含有掺杂剂的溶液中的工序。在浸渍在含有掺杂剂的溶液中的工序之后,形成第三导电性高分子层。

[0146] 在形成第二导电性高分子层后,通过浸渍在含有掺杂剂的溶液中,能够制造静电容量更大、且ESR和漏电电流更小的固体电解电容器。

[0147] (比较例1)

[0148] 烧结和实施例1相同的Ta粉末,将烧结后的CV值为 $171789\mu\text{F} \cdot \text{V}/\text{g}$ 、每单位体积的重量(密度)为 $6.0\text{g}/\text{cm}^3$ 的Ta烧结体作为阳极体使用。

[0149] 比较例1与上述实施例1相比的不同点在于:不进行利用偶联剂的表面处理、和仅通过气相化学聚合形成第一聚吡咯层,其他同样操作,制成固体电解电容器。比较例1的制造工序如图2所示。即,在比较例1中,将形成有电介质层的阳极体浸渍在添加有掺杂剂的氧化剂溶液中10分钟后(图2(a)),从该溶液中取出并使其干燥,接着,在吡咯单体100质量%的液体的接近上方液面的位置放置60分钟(图2(b)),通过气相化学聚合,在电介质层上形成第一聚吡咯层。另外,形成第二聚吡咯层(对应于第三导电性高分子层)以后的工序和实施例1相同。

[0150] (比较例2)

[0151] 烧结和实施例1相同的Ta粉末,将烧结后的CV值为 $171789\mu\text{F} \cdot \text{V}/\text{g}$ 、每单位体积的重量(密度)为 $5.8\text{g}/\text{cm}^3$ 的Ta烧结体作为阳极体使用。另外,形成电介质层以后的工序和比较例1相同。

[0152] (比较例3)

[0153] 烧结和实施例1相同的Ta粉末,将烧结后的CV值为 $171789\mu\text{F} \cdot \text{V}/\text{g}$ 、每单位体积的重量(密度)为 $5.6\text{g}/\text{cm}^3$ 的Ta烧结体作为阳极体使用。另外,形成电介质层以后的工序和比较例1相同。

[0154] (比较例4)

[0155] 烧结和实施例1相同的Ta粉末,将烧结后的CV值为 $171789\mu\text{F} \cdot \text{V}/\text{g}$ 、每单位体积的重量(密度)为 $5.4\text{g}/\text{cm}^3$ 的Ta烧结体作为阳极体使用。另外,形成电介质层以后的工序和比较例1相同。

[0156] (比较例5)

[0157] 烧结和实施例1相同的Ta粉末,将烧结后的CV值为 $171789\mu\text{F} \cdot \text{V}/\text{g}$ 、每单位体积的

重量(密度)为 $6.0\text{g}/\text{cm}^3$ 的Ta烧结体作为阳极体使用。比较例5与上述实施例1相比的不同点在于仅通过气相化学聚合形成第一聚吡咯层,其他同样操作,制成固体电解电容器。即,在比较例5中,将形成有电介质层的Ta烧结体浸渍在含有偶联剂的水溶液中10分钟后,从该溶液中取出并使其干燥。接着,在添加有掺杂剂的氧化剂溶液中浸渍10分钟,之后,从该溶液中取出并使其干燥,接着,在吡咯单体100质量%的液体的接近上方液面的位置放置60分钟,通过气相化学聚合,在电介质层上形成第一聚吡咯层。另外,形成第二聚吡咯层(对应于第三导电性高分子层)以后的工序和实施例1相同。

[0158] (比较例6)

[0159] 烧结和实施例1相同的Ta粉末,将烧结后的CV值为 $171789\mu\text{F}\cdot\text{V}/\text{g}$ 、每单位体积的重量(密度)为 $5.8\text{g}/\text{cm}^3$ 的Ta烧结体作为阳极体使用。另外,形成电介质层以后的工序和比较例5相同。

[0160] (比较例7)

[0161] 烧结和实施例1相同的Ta粉末,将烧结后的CV值为 $171789\mu\text{F}\cdot\text{V}/\text{g}$ 、每单位体积的重量(密度)为 $5.6\text{g}/\text{cm}^3$ 的Ta烧结体作为阳极体使用。另外,形成电介质层以后的工序和比较例5相同。

[0162] (比较例8)

[0163] 烧结和实施例1相同的Ta粉末,将烧结后的CV值为 $171789\mu\text{F}\cdot\text{V}/\text{g}$ 、每单位体积的重量(密度)为 $5.4\text{g}/\text{cm}^3$ 的Ta烧结体作为阳极体使用。另外,形成电介质层以后的工序和比较例5相同。

[0164] (比较例9)

[0165] 烧结和实施例1相同的Ta粉末,将烧结后的CV值为 $171789\mu\text{F}\cdot\text{V}/\text{g}$ 、每单位体积的重量(密度)为 $6.0\text{g}/\text{cm}^3$ 的Ta烧结体作为阳极体使用。

[0166] 将阳极体在磷酸水溶液中进行阳极氧化,形成电介质层。将形成有电介质层的阳极体浸渍在含有偶联剂的水溶液中10分钟,之后,从该溶液中取出并使其干燥。

[0167] 接着,将形成有偶联剂层的阳极体浸渍在添加有掺杂剂的氧化剂溶液中10分钟后,将从该溶液中取出的阳极体在吡咯单体100质量%的液体的接近上方液面的位置放置60分钟,在电介质层上,使聚吡咯气相化学聚合,接着,将上述阳极体浸渍在吡咯单体100质量%的液体中,使聚吡咯液相化学聚合,在电介质层上形成第一聚吡咯层。

[0168] 接着,将阳极体浸渍在含有作为掺杂剂的烷基萘磺酸钠(浓度 $0.05\text{mol}/\text{L}$,其中,烷基的平均碳原子数约为18)和吡咯单体(浓度 $0.1\text{mol}/\text{L}$)的水溶液中,将第一聚吡咯层作为正极,向该水溶液通电,从而通过电解化学聚合在第一聚吡咯层上形成第二聚吡咯层。之后,进行洗净、干燥,制成电容器元件。另外,形成银层以后的工序和实施例1相同。

[0169] 实施例1~22和比较例1~9的制造方法的概要表示于表1,通过上述制造方法制得的各电容器的电气特性表示于表2。其中,静电容量以120Hz进行测定,等效串联电阻(ESR)以100kHz进行测定。CV值以20%硫酸水溶液中的液体中静电容量为基准进行测定。

[0170] 漏电电流通过施加额定电压后40秒后的电流值进行测定。漏电电流的值,以将比较例1作为100的相对值的形式表示于表2中。

[0171] 表1

[0172]

	CV值 ($\mu\text{F}\cdot\text{V}/\text{g}$)	烧结后的密度 (g/cm^3)	偶联剂	液相化学 聚合	浸渍的液体	气相化学 聚合
实施例 1	171,789	6.0	有	○	100质量%吡咯	○
实施例 2	171,789	6.0	有	○	90质量%吡咯	○
实施例 3	171,789	6.0	有	○	50质量%吡咯	○
实施例 4	171,789	6.0	有	○	20质量%吡咯	○
实施例 5	171,789	6.0	有	○	1质量%吡咯	○
实施例 6	171,789	6.0	有	○	0.1质量%吡咯	○
实施例 7	171,789	6.0	无	○	100质量%吡咯	○
实施例 8	171,789	5.8	无	○	100质量%吡咯	○
实施例 9	171,789	5.6	无	○	100质量%吡咯	○
实施例 10	171,789	5.4	无	○	100质量%吡咯	○
实施例 11	171,789	5.8	有	○	100质量%吡咯	○
实施例 12	171,789	5.6	有	○	100质量%吡咯	○
实施例 13	171,789	5.4	有	○	100质量%吡咯	○
实施例 14	145,382	6.0	有	○	100质量%吡咯	○
实施例 15	145,382	5.8	有	○	100质量%吡咯	○
实施例 16	145,382	5.6	有	○	100质量%吡咯	○
实施例 17	145,382	5.4	有	○	100质量%吡咯	○
实施例 18	118,925	6.0	有	○	100质量%吡咯	○
实施例 19	118,925	5.8	有	○	100质量%吡咯	○
实施例 20	118,925	5.6	有	○	100质量%吡咯	○
实施例 21	118,925	5.4	有	○	100质量%吡咯	○
实施例 22	171,789	6.0	有	○	100质量%吡咯	○**
比较例 1	171,789	6.0	无	×	—	○
比较例 2	171,789	5.8	无	×	—	○
比较例 3	171,789	5.6	无	×	—	○
比较例 4	171,789	5.4	无	×	—	○
比较例 5	171,789	6.0	有	×	—	○
比较例 6	171,789	5.8	有	×	—	○
比较例 7	171,789	5.6	有	×	—	○
比较例 8	171,789	5.4	有	×	—	○
比较例 9	171,789	6.0	有	○*	100质量%吡咯	○*

[0173] *比较例9为继气相化学聚合后进行液相化学聚合的产物

[0174] **气相化学聚合后浸渍在掺杂剂溶液中

[0175] 表2

[0176]

	静电容量 (μF)	ESR ($\text{m}\Omega$)	漏电电流
实施例 1	45.4	86	89
实施例 2	45.3	82	63
实施例 3	44.9	86	68
实施例 4	44.4	89	58
实施例 5	43.4	80	105
实施例 6	39.1	92	100
实施例 7	39.4	89	100
实施例 8	39.9	89	79
实施例 9	40.1	93	95
实施例 10	40.3	93	63
实施例 11	44.5	90	84
实施例 12	42.3	95	74
实施例 13	41.2	87	68
实施例 14	43.5	88	89
实施例 15	42.1	82	121
实施例 16	41.1	87	74
实施例 17	39.5	91	100
实施例 18	40.1	89	84
实施例 19	40.5	92	68
实施例 20	39.8	90	84
实施例 21	39.0	91	84
实施例 22	46.4	85	79
比较例 1	32.6	91	100
比较例 2	35.3	96	95
比较例 3	37.5	98	95
比较例 4	39.2	93	111
比较例 5	36.1	89	111
比较例 6	37.5	95	153
比较例 7	38.7	92	163
比较例 8	39.1	92	137
比较例 9	38.3	98	147

[0177] 由表1和表2所示的结果可知,按照本发明的实施例1~22显示出高的静电容量。

[0178] 因此,可知根据本发明,能够制造静电容量大的固体电解电容器。

[0179] 另外,由表1和表2所示的结果可知,根据本发明,能够制造可以得到大的静电容量、并且ESR和漏电电流的至少一方小的固体电解电容器。

[0180] 图3是表示实施例1和7~13、比较例1~8中的阳极体的每单位体积的重量(密度)与静电容量的关系的图。

[0181] 由图3可知,随着阳极体密度的升高,实施例和比较例的静电容量之差增大。因此,可知随着阳极体密度的升高,本发明的效果也显著地表现出来。可以认为这是因为随着阳极体的密度增加、作为烧结体的多孔体的内部的孔(空隙)变小,在比较例的方法中,难以在阳极体内部的孔(空隙)内形成良好的导电性高分子层,而根据本发明,即使阳极体内部的孔(空隙)小,也能够阳极体内部形成均匀且致密的导电性高分子层。

[0182] 图4是表示浸渍形成偶联剂层后的阳极体的吡咯单体的液体中的吡咯单体浓度与静电容量的关系的图。表示了实施例1~6中的吡咯单体浓度与静电容量的关系。

[0183] 由图4可知,用于进行液相化学聚合而浸渍的含有单体的液体中单体的浓度优选在1重量%以上,更优选在90重量%以上。

[0184] 另外,由实施例1和实施例22的比较可知,在通过气相化学聚合形成第二导电性高分子层后,通过浸渍在含有掺杂剂的溶液中,使掺杂剂附着在第二导电性高分子层上,之后,形成第三导电性高分子层,不仅能够进一步提高静电容量,还能够进一步降低ESR和漏电电流。

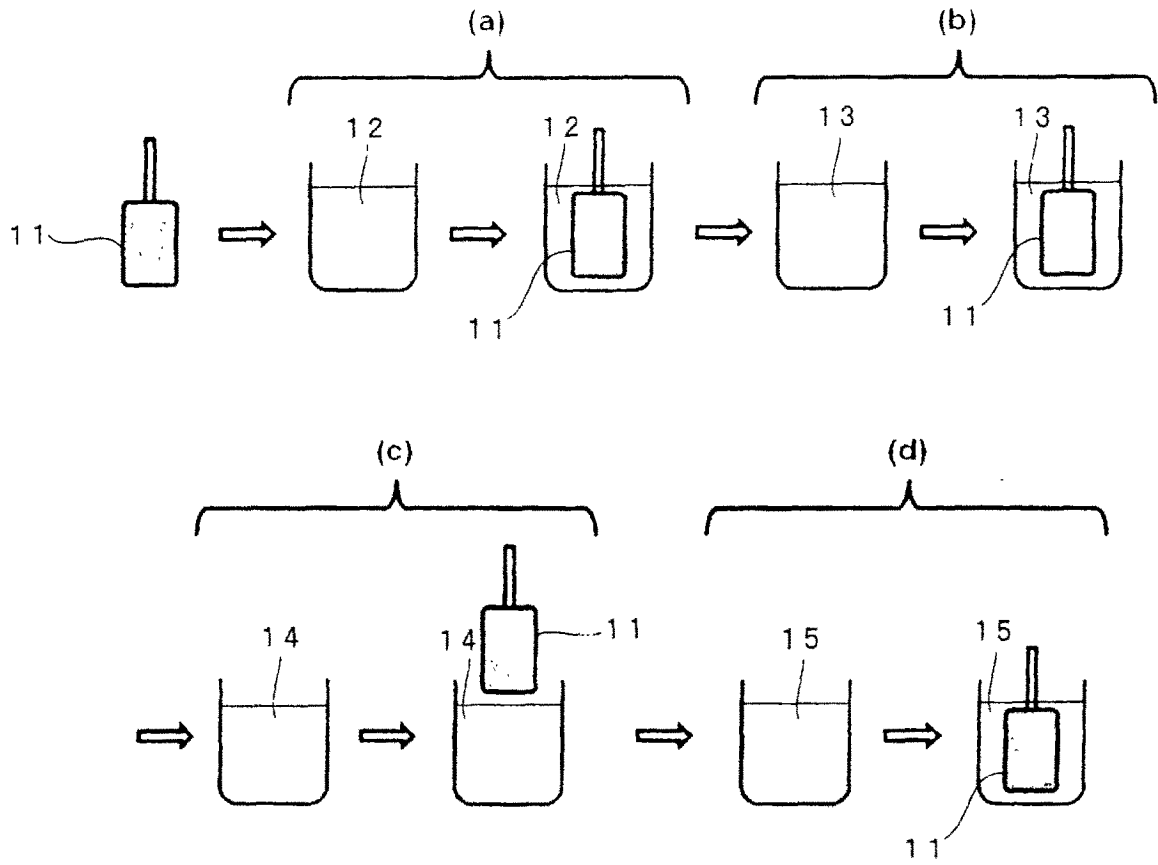


图1

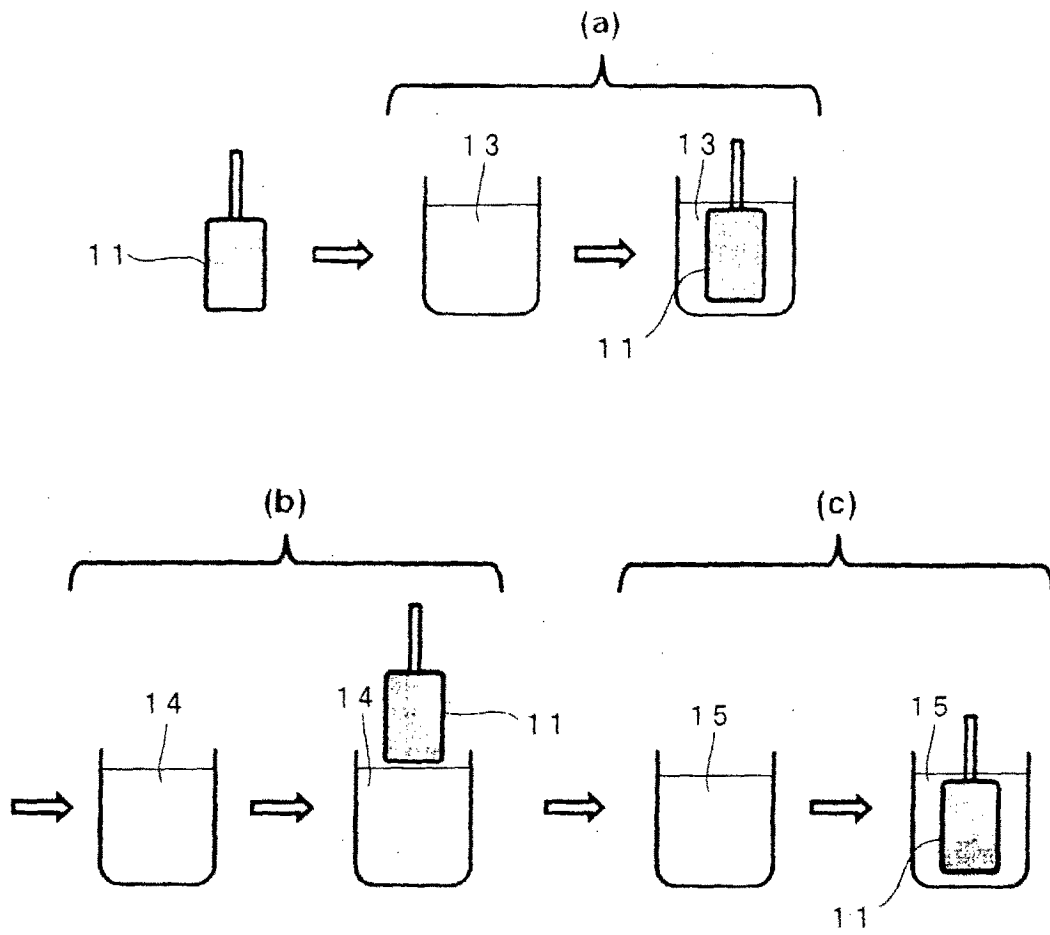


图2

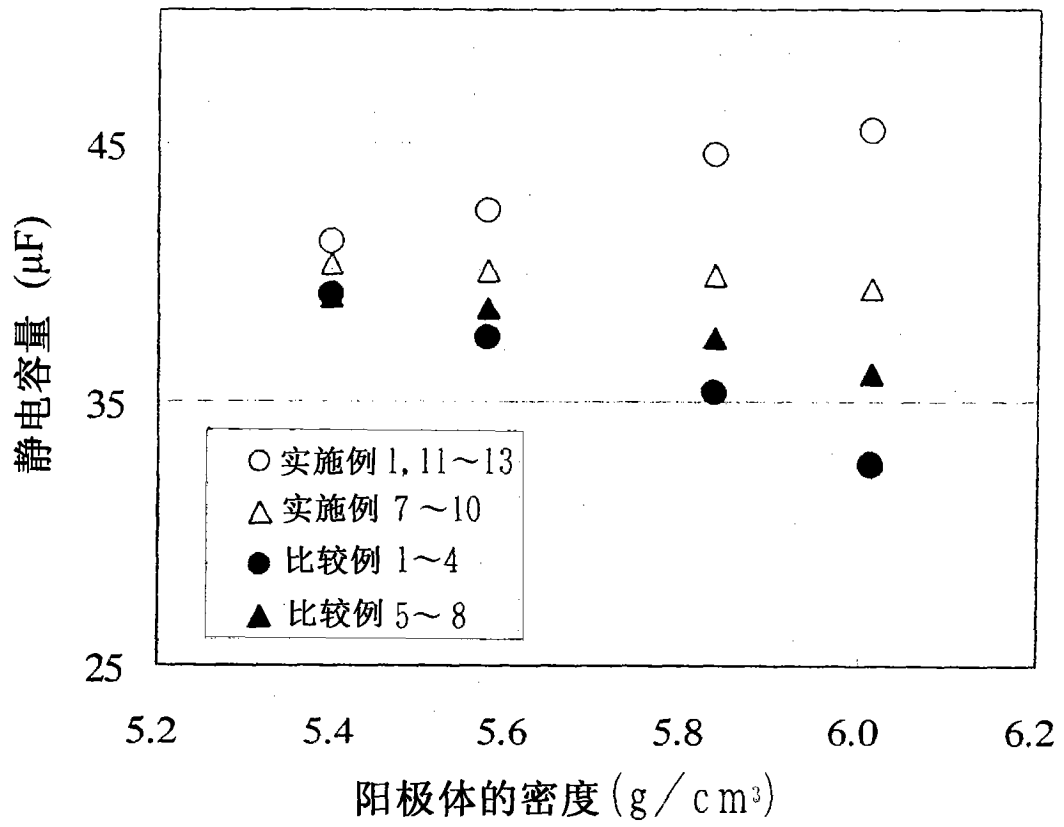


图3

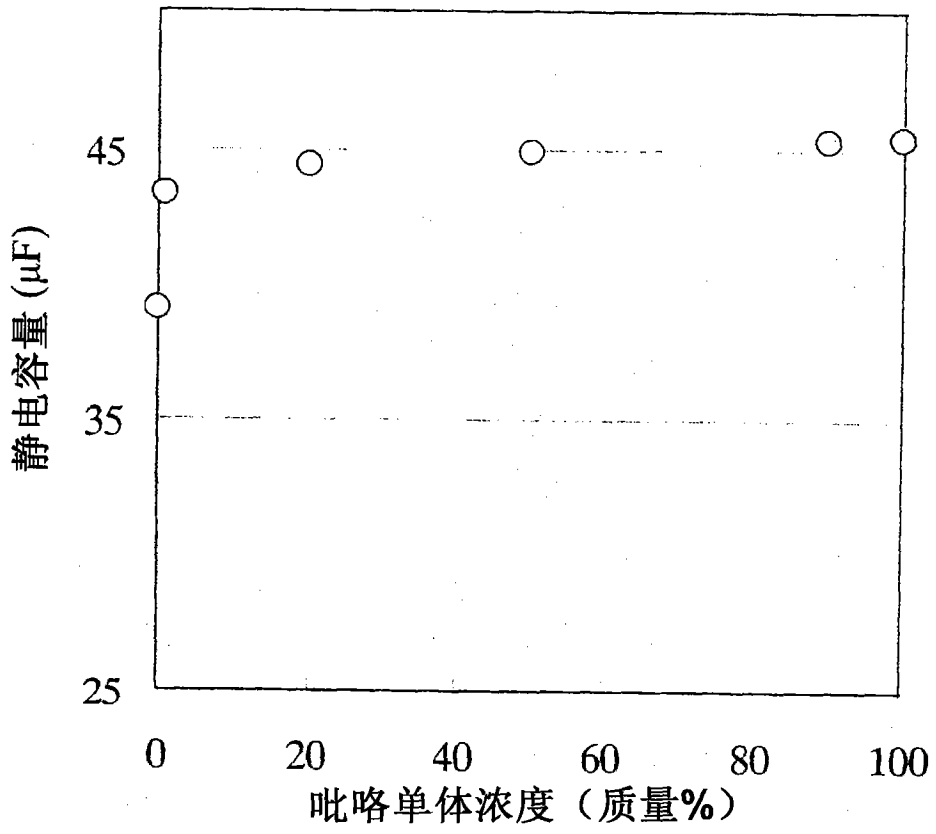


图4

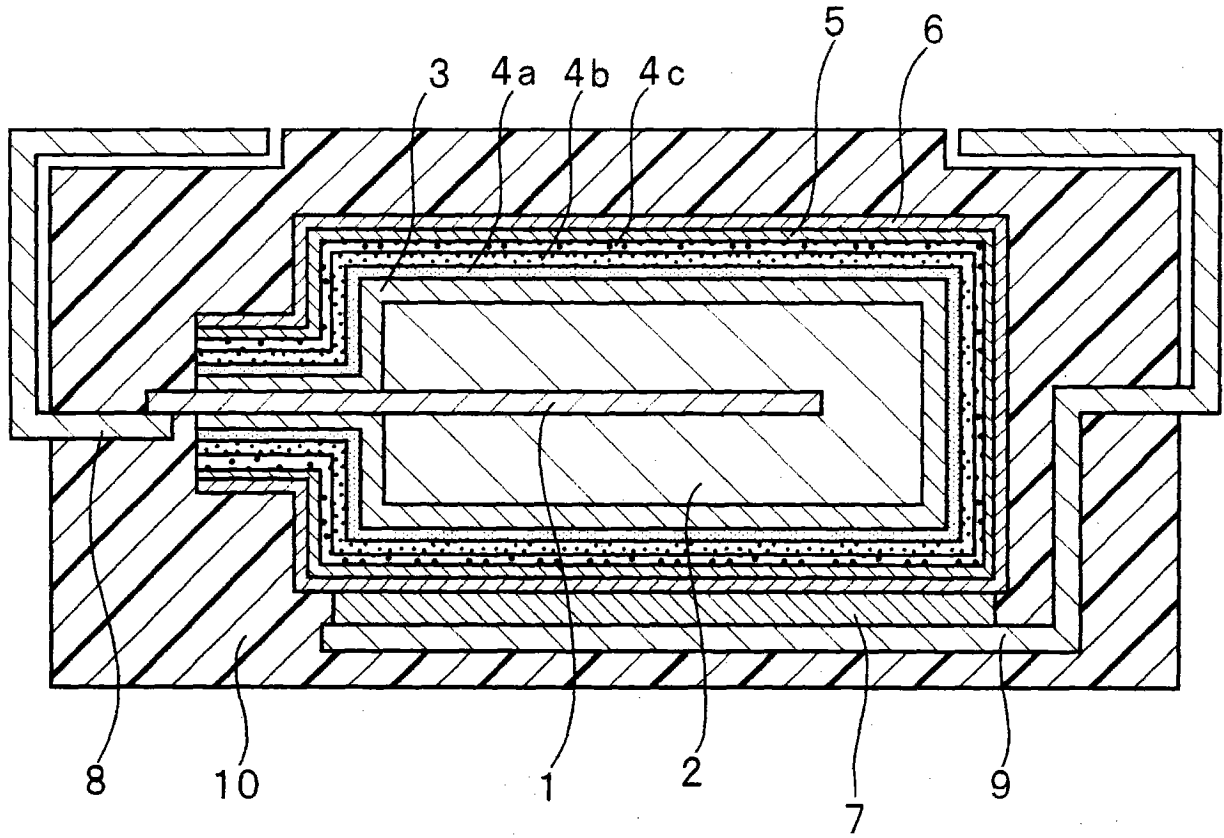


图5

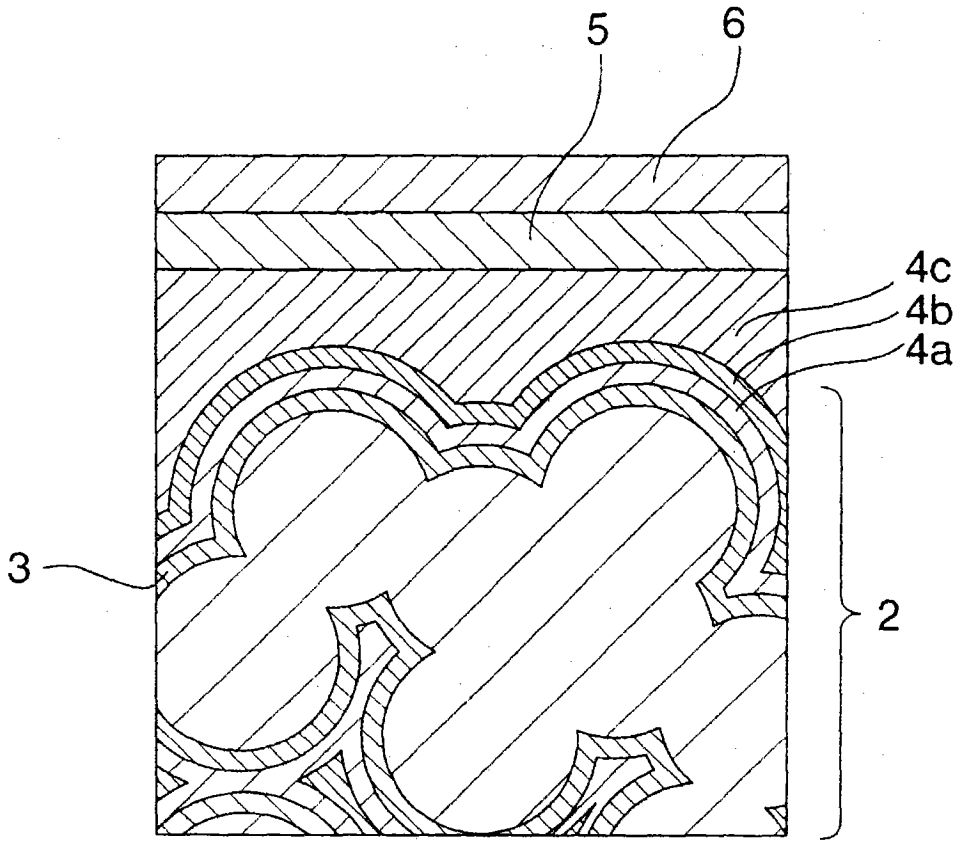


图6

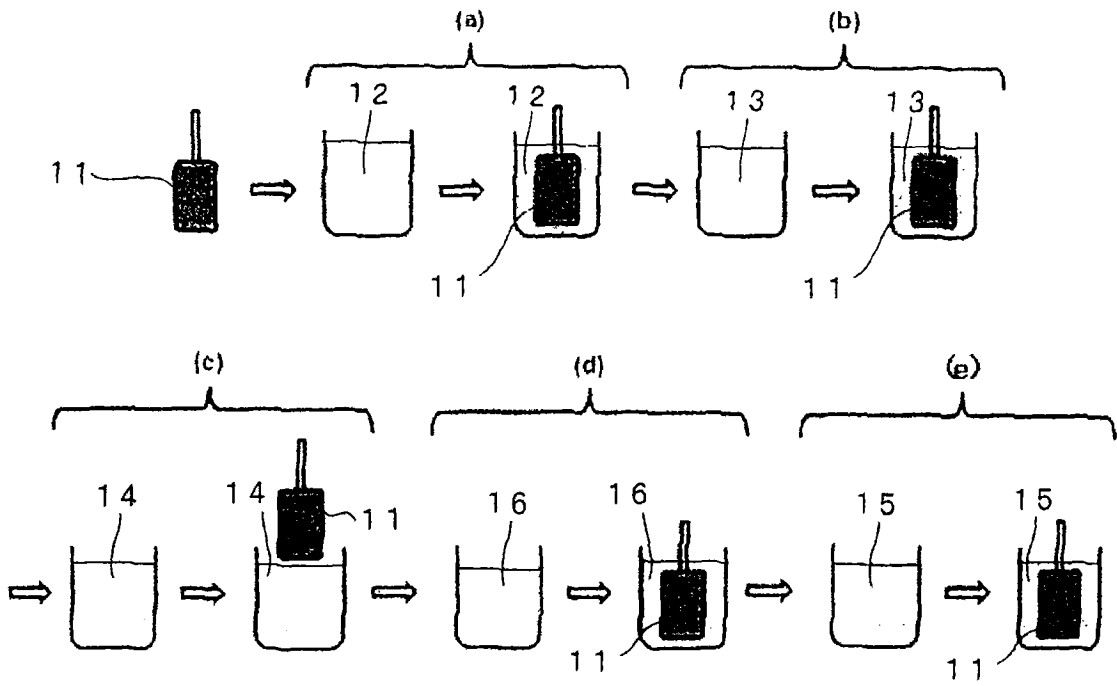


图7