

公告本

申請日期	89 年 4 月 5 日
案 號	89106250
類 別	H/G 9/c,

A4
C4

502266

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	固態電解電容器及彼之製法
	英 文	Solid electrolytic capacitor and method for producing the same
二、發明 創作人	姓 名	(1) 坂井厚 (2) 門田隆二 (3) 澤口徹
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本
	住、居所	(1) 日本國長野縣大町市大字大町六八五〇番地 昭和電工株式会社 大町工場内 (2) 日本國長野縣大町市大字大町六八五〇番地 昭和電工株式会社 大町工場内 (3) 日本國長野縣大町市大字大町六八五〇番地 昭和電工株式会社 大町工場内
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 昭和電工股份有限公司 昭和電工株式会社
	國 籍	(1) 日本
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國東京都港區芝大門一丁目一三番九號
	代 表 人 姓 名	(1) 大橋光夫

裝

訂

線

申請日期	89 年 4 月 5 日
案 號	89106250
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(4) 山崎勝彦 (5) 古田雄司 (6) 大籙英樹
	國 籍	(4) 日本 (5) 日本 (6) 日本
	住、居所	(4) 日本國長野縣大町市大字大町六八五〇番地 昭和電工株式会社 大町工場内 (5) 日本國長野縣大町市大字大町六八五〇番地 昭和電工株式会社 大町工場内 (6) 日本國千葉縣千葉市綠區大野台一丁目一番一 號 昭和電工株式会社 総合研究所内
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 名 姓	

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利, 申請日期: 案號: , 有 無主張優先權

日本	1999年 4月 6日	11-98394	<input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權
日本	1999年 9月 7日	11-252371	<input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權
日本	1999年 12月 27日	11-370296	<input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權

有關微生物已寄存於: , 寄存日期: , 寄存號碼:

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

發明背景

1. 發明領域

本發明關於一種固態電解電容器及一種彼之製法。更詳而言之，本發明關於在固態電解電容器的固態電解質之形成時所必需的一種氧化劑之溶液（氧化劑溶液）及一種單體之溶液（單體溶液）。本發明更關於一種固態電解電容器或一種彼之製法，其較佳包括一由導電性聚合物組成物所形成的固態電解質，其係藉由特別指定氧化劑溶液或單體溶液的黏度而獲得者。

本發明猶更關於一種固態電解電容器及一種彼之製法，其較佳包括一由導電性（導電的）聚合物組成物所形成的固態電解質，其係藉由特別指定固態電解質中的氧化劑溶液或單體溶液的聚合反應之濕度而獲得者。

本發明又關於一種固態電解電容器，更具體言之，為一種固態電解電容器其中陽極體之外表面上所形成的固態電解質係為一種含有層狀結構的導電性聚合物，其中設於介電膜（形成在閥作用金屬上）上的固態電解質係佔據電極孔隙內空間的10至95%。俾可改善固態電解質與金屬氧化膜上所形成的介電層之間的黏著性，可實現高電容及低阻抗，可改善洩漏電流，及可達成良好的耐濕負載特性及優異的耐熱性。

本發明亦關於一種固態電解電容器，更具體言之，為一種固態電解電容器其中陽極體之外表面上所形成的固態

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(2)

電解質係為一種含有層狀結構的導電性聚合物，設於介電膜（形成在閥作動金屬上）上的固態電解質係覆蓋介電膜的60%或更多，俾可改善固態電解質與金屬氧化膜上所形成的介電層之間的黏著性，可實現高電容及低阻抗，可改善洩漏電流，及可達成良好的耐濕負載特性及優異的耐熱性。

2. 相關技藝之說明

固態電解電容器係一種裝置其中氧化物介電膜係形成在陽極基材的表面上，其包括一經蝕刻處理或類似處理的金屬箔，一當作相對電極形成在介電層外面的固態半導體層（以下稱為“固態電解質”），及一更形成於彼上的導電層如導電糊。在用環氧樹脂或類似物完全密封整個裝置及由各電極導引出端子後，此裝置係實際使用為一種產品。

近年來，隨著朝向數位化電子設備或能高速處理的個人電腦之進展，對於具有大電容的小型電容器或在高頻區域表現低阻抗的電容器有愈來愈增加的需求。作為具有大電容的小型電容器，電解電容器如鋁電解電容器及鉭電解電容器係已知的。可有利地製造鋁電解電容器使具有大電容及低成本，然而當使用離子傳導性液態電解質當作電解質時會有問題，即在高頻區域產生高阻抗，且隨著時間的消逝電解溶液的蒸發會使得電容減少，此外，溫度特性係差的。鉭電解電容器之問題為：一般使用氧化錳當作電解

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(3)

質，且由於此氧化錳主要係由硝酸錳之熱分解所產生者，所以不能消除在熱分解時對於介電膜造成傷害的可能性，而且，由於氧化錳之相當高的比電阻，所以在高頻區域的阻抗係高的。

就固態電解質而言，已知使用例如一種無機半導體材料如二氧化錳及二氧化鉛、TCNQ 錯鹽，一種具有 10^{-3} 至 $5 \times 10^3 \text{ S/cm}$ 導電度的本性導電之聚合物 (JP-A-1-169914 (本文中使用的術語"JP-A"係指"未經審查而公開的日本專利申請案"，對應於美國專利 4,803,596)，或一種導電性聚合物如 π -共軛的聚苯胺 (見 JP-A-61-239617)、聚吡咯 (見 JP-A-61-240625)、聚噻吩衍生物 (見 JP-A-2-15611) 或聚異硫節 (見 JP-A-62-118511)。這些含有 π -共軛結構的導電性聚合物係最常用為一種含摻雜劑的組成物。近年來，不僅添加摻雜劑而且組合使用例如二氧化錳 (見 JP-B-6-101418 (本文中使用的術語"JP-B"係指"已經審查的日本專利公告案) (對應於美國專利 4,959,753) 或填料 (見 JP-A-9-320901)。

在使用二氧化鉛的情況中，必須額外留意環境。

採用 TCNQ 錯鹽固體於固態電解質的電容器係具有良好的熱熔可加工性及優異的導電性，但是在焊接點之耐熱性 (焊接耐熱性) 方面係表現差的可靠性，因為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

T C N Q 錯鹽本身係具有差的耐熱性。

採用導電性聚合物於固態電解質的電容器係沒有介電膜破裂之問題而給予高阻抗性，但是缺點為不足的耐熱性、耐熱衝擊性及耐振動性。

以導電性聚合物層作為固態電解質者係具有高的導電性且係覆蓋於陰極內部孔隙的全部內表面。此時，為了滿足電容器的基本特性如洩漏電流及耐熱性，必須考慮箔孔隙內部所形成的結構及覆蓋率。J P - A - 8 - 5 3 5 6 6 中揭示導電性聚合物成形物品之一例子，其之結構係被控制成一種海綿似的導電性聚合物成形物品，具有導電性聚合物的連續相。藉由一種方法來製造此成形物品，該方法係在任何模塑用的容器中將一含溶劑的聚苯胺或其衍生物冷卻以凍結溶劑，然後移除溶劑，或藉由一種方法，其中將一含苯胺或苯胺衍生物當作單體及一質子酸／氧化劑之溶液冷卻以凍結溶劑，及在溫度低於溶劑的熔點時聚合溶液。

特別地，設於介電膜（其形成在一為電容器之構件的閥作用金屬上）上的固態電解質而言，J P - A - 7 - 1 2 2 4 6 4 提及一種形成在微細孔隙內的導電性聚合物結構，且揭示一種鋁固態電解電容器，包括一種鋁粉燒結體，一種形成燒結體表面上的氧化物介電膜，一種當作固態電解質的覆蓋在氧化物介電膜上的導電性聚合物化合物。此專利公開案中所揭示的鋁固態電解電容器之結構係使得導電性聚合物化合物覆蓋於燒結體之表面，並在構成燒

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(5)

結體之表面的孔隙中留下空腔，而導電性聚合物化合物就體積比率而言係佔據孔隙體積的70%或較少。

然而，JP-A-8-53566並沒揭示海綿似的導電性聚合物成形物品在固態電解電容器的應用例。依照此專利公開案中所揭示的製造方法，將導電性聚合物溶液冷卻以凍結溶劑，將溶液聚合，然後藉冷凍乾燥或熔化它以移除溶劑。此方法具有操作性的問題，再者，氧化物介電膜在冷凍或熔化時係易於損傷的。因此，難以應用此技術於固態電解電容器。

在JP-A-7-122464中所揭示的方法中，形成一種結構以使得導電性聚合物化合物覆蓋住氧化物介電膜且在孔隙中留下空腔，藉重複氧化聚合反應而控制空腔佔據孔隙的比率。因此，在形成導電性聚合物並在孔隙中留下空腔後，若陽極體上所形成導電性聚合物層具有大的厚度，則會阻塞已經存在於微細孔隙中的空腔。故，不能在外表面上形成具有預定厚度的導電性聚合物層並維持空腔在微細孔隙中。再者，聚合物層的表面係不平的，因此對於導電性糊層的黏著性係差的。而且，僅以體積指出作為固態電解質的導電性聚合物化合物之比率。此專利公開案完全沒有提及覆蓋面積，此覆蓋面積係與介電膜和作為固態電解質的導電性聚合物之間的黏著性有關（其係為一控制電容器特性的重要因素）。

因此，就固態電解電容器其中以導電性聚合物當作固態電解質而形成在一固態電解電容器電極箔（包括一閥作

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(6)

用金屬，其上形成有氧化膜)之介電膜上而言，迄今尚沒有技術知道以聚合物覆蓋介電膜的最佳比率。

作為習用技術中所用的氧化劑，例如五員雜環的化學聚合，如噻吩、氯化鐵(III)、 $Fe(ClO_4)_3$ 、有機酸鐵(III)鹽、無機酸鐵(III)鹽、過硫酸烷酯、過硫酸銨(以下簡稱“A P S”)、過氧化氫、 $K_2Cr_2O_7$ 等(見JP-A-2-15611)，二價銅化合物、銀化合物等(見JP-A-10-32145)係已知的。

就形成一種使用導電性聚合物的固態電解質之方法而言，例如，已知一種將導電性聚合物(固態電解質)熔融在一介電膜(其在一具有細空隙結構的閥作用金屬之表面上)上以形成一種導電性聚合物層之方法，及一種將上述導電性聚合物沈積在介電膜上之方法。

更具體言之，在一種使用例如五員雜環化合物如吡咯或噻吩的聚合物於固態電解質之情況中，已知一種將一上形成有介電膜的陽極箔浸於五員雜環化合物單體的低級醇及/或水基底溶液中，及在移除它後再度將箔浸於一已溶解有氧化劑和電解質的水溶液中，以使單體發生化學聚合反應，藉以形成導電性聚合物層(見JP-A-5-175082)之方法，一種同時或依序地將3,4-伸乙二氧基噻吩單體和氧化劑(各較佳為溶液形式)塗覆在金屬箔的氧化膜上以形成導電性聚合物層(見JP-A-2-15611和JP-A-10-32145)之方法

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(7)

及類似的方法。

爲了解決上述問題，導電性聚合物如聚吡咯係由電解或化學聚合所形成的且用於固態電解電容器的固態電解質。然而，所獲得的導電性聚合物無法具有足夠高的均勻性，或當製造電解電容器時，耐焊熱性、阻抗性等係未令人滿意的。

近年來，一種形成導電性聚合物——尤其聚吡咯——係被揭示，其中使用十二基苯磺酸鐵鹽的甲醇溶液當作氧化劑以引起化學氧化聚合反應，考慮生產效率，將該溶液的黏度限定爲小於100cp（見JP-A-4-94110）。然而，在此技術中，未提及噻吩、苯胺及其衍生物，而所用的氧化劑係一種有機酸之金屬鹽。因此，爲了獲得有效於聚合反應的濃度，黏度無可避免地在製程中會增加。

而且，一種形成導電性聚合物——尤其聚吡咯——係被揭示，其中一採用芳族磺酸金屬鹽的氧化劑之黏度係100至500cp，而因此減少浸於氧化劑溶液和單體溶液中的重複次數（見JP-A-10-14945）。當氧化劑的黏度降低至100cp或更少時，單體的聚合效率依次地減少，結果，所形成的導電性聚合物量係不利地少。

最近，亦知道一藉化學氧化聚合反應來形成導電性聚合物之方法，其中讓一含有3,4-伸乙二氧基噻吩當作單體及對甲苯磺酸鐵當作氧化劑的異丙醇混合溶液停置在

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(8)

溫度約 30 °C 至約 50 °C 且濕度約 60 % 或較大的空氣中歷 30 分鐘 (見 JP - A - 10 - 64761)。

然而，因為形成一種單體、氧化劑和異丙醇的混合溶液，所以單體和氧化劑係難以回收的且產物的產率降低。再者，由於使用異丙醇，所以混合溶液係易蒸發的。結果，聚合反應被加速，而在高速所形成的聚合物係被認為具有非常粗糙的形式。為了獲得一種聚合物形式能夠表現足夠高的導電性，約 60 % 或更大的濕度條件似乎是必需的，如大氣中的水含量。

發明概述

本發明一目的為提供一種固態電解電容器，其具有優異的特性能滿足小型尺寸、重量減輕、高電容、高頻特性、 $\tan \delta$ (損失角的正切值)、洩漏電流、耐熱性 (回流焊接性)、耐久性等等之要求。

特別地，本發明一目的為提供一種耐熱性固態電解電容器，其具有優異的低阻抗性且在跳火電壓試驗中有高的耐久性，其使用一種藉由特別指定氧化劑溶液及 / 或固體溶液的黏度所獲得導電性聚合物。

首先，增加氧化劑溶液及 / 或單體溶液的黏度會導致電容的降低。

更具體言之，將一種藉由蝕刻表面而獲得的一上已形成有介電膜的鋁箔浸於氧化劑溶液或單體溶液中，然後經乾燥，結果在多孔體表面上形成一種高黏性氧化劑或單體

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明(9)

膜，並阻塞多孔體表面上所存在的微細孔隙開口。藉與單體或氧化劑接觸而在表面上形成聚合物，因此聚合物係不形成在孔隙內，此會減少電容。

其次，減少氧化劑溶液及／或單體溶液的黏度會降低在單一聚合步驟中所黏附的聚合物量。因此，可能不會形成一種令人滿意的固態電解質，除非增加聚合步驟的次數。即，減少氧化劑溶液及／或單體溶液的黏度會減弱對於單體的氧化能力，減少單體量，及降低所形成的聚合物量。

在這些情況下，必須用少數的聚合步驟來獲得電容器特性，俾讓氧化劑溶液及／或單體溶液具有某一程度的黏度及增加電容。

本發明一目的為提供一種製造固態電解質之方法，該電解質能達成電容器特性，減少在氧化劑溶液及在單體溶液中的浸漬次數，該方法中特別指定用於由導電性聚合物形成固態電解電容器的固態電解質之氧化劑溶液及／或單體溶液的黏度，而因此增加單體的氧化效率。

特別地，本發明更一目的為提供一種固態電解電容器，具有小的洩漏電流及優異的 $\tan \delta$ ，其使用藉由特別指定聚合過程中的濕度所獲得的導電性聚合物。

單體和氧化劑的混合溶液在聚合過程中會有濕度控制和產率的問題。

此係歸因於以下事實：在浸漬一種藉由用單體和氧化劑的混合溶液蝕刻閥作用金屬的表面及於低濕度時聚合它

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝、訂、線

五、發明說明(10)

而獲得的介電膜之情況中，由於單體和氧化劑的一起分散，所以一高黏性膜形成在多孔體之表面上。結果，多孔體表面上所存在的微細孔隙入口係被阻塞，而聚合物不能令人滿意地形成在孔隙內部，此導致電容的降低。因此，在此實施例中，濕度必須控制在約60%或更大，作為聚合條件。

再者，由於單體和氧化劑的一起存在，聚合反應進行老化，結果寡聚物的比率增加，混合溶液本身發生聚合，不能回收單體和氧化劑，而使得產率降低。

即使在一種藉由重複依次地塗覆一含聚合物之單體的溶液及一含氧化劑的溶液而形成導電性聚合物組成物膜的情況中，亦必須控制聚合過程的濕度，俾確保高的導電性及高的可靠性。

此係因為若聚合過程的濕度太高時，則聚合反應將會緩慢地進行且聚合物的產率將增加，但是若濕度太低時，則所附著的水及單體將蒸發，而降低聚合物的產率。

因此，本發明亦一目的為提供一種能達成良好電容器特性的固態電解質，其係藉由特別指定聚合過程中的濕度範圍，該聚合過程係用於形成一使用導電性聚合物的固態電解電容器，而因此增加單體的氧化效率。

為了達成上述目的，已經對用於形成固態電解質的導電性聚合物組成物所必需的氧化劑溶液及／或單體溶液作廣泛的調查。結果，已發現由一種固態電解電容器可獲得一小型且高性能的固態電解電容器，其具有低阻抗及在跳

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(11)

火電壓試驗中具有高的耐久性，該固態電解電容器包括相對的電極，其一電極係為配有微細結構的介電膜，包括一在閥作用金屬箔之表面上的金屬氧化物，及一種固態電解質包含形成在介電膜上的導電性聚合物組成物，其中用於形成固態電解質的導電性聚合物係由一種具有黏度低於 100 cp 的氧化劑溶液及／或單體溶液所形成者。基於此發現，已經完成本發明的一實施例。

亦已經發現，當在一種固態電解電容器包括相對的電極，其一電極係配有微細結構的介電膜，包括一在閥作用金屬箔之表面上的金屬氧化物，及一種固態電解質包含形成在介電膜上的導電性聚合物組成物，固態電解質係一種藉由在 10% 至低於 60% 的濕度氣氛中聚合所產生的導電性聚合物，則可形成具有小洩漏電流和優異 $\tan \delta$ 的小型且高性能之固態電解電容器。基於此發現，已經完成本發明的另一實施例。

由於額外的調查以解決上述問題的結果，本案發明人已經首先發現：在固態電解電容器中，更具體言之，在固態電解電容器其中陽極體外表面上的固態電解質係一種含有層狀結構的導電性聚合物者中，當固態電解質設於一形成在閥作用金屬上的介電膜上以佔據電極孔隙內的空間之 10 至 95% 時，所獲得的固態電解電容器係具有改良的黏著性（介於固態電解質與一形成在閥作用金屬上的介電膜之間）及給予各種基本特性如電容和介電損失（ $\tan \delta$ ）之優異的穩定性，及回流焊接耐熱性和耐濕負載特性

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝
訂
線

五、發明說明（12）

之穩定性。

再者，由於廣泛調查以解決上述問題的結果，本案發明人亦已經發現：在固態電容器中，更具體言之，在固態電解電容器其中固態電解質係一種含有層狀結構的導電性聚合物者中，當固態電解質設於一形成在閥作用金屬上的介電膜上以覆蓋介電膜的60%或更多時，所獲得的固態電解電容器係具有各種基本特性如電容和介電損失（ $\tan \delta$ ）之優異的穩定性，及回流焊接耐熱性和耐濕負載特性之穩定性。基於此發現，已經完成本發明的更一實施例。

更具體言之，藉由以下實施例已經完成本發明之目的：

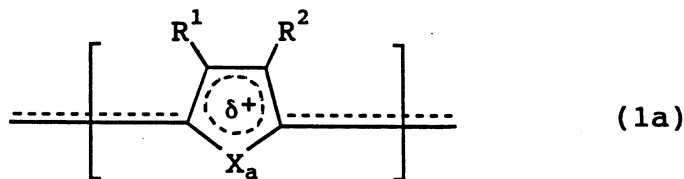
（1）一種製造固態電解電容器之方法，包括依重複的順序，用一含導電性聚合物之單體的溶液及一含氧化劑的溶液覆蓋在一表面上已形成有氧化物介電膜的閥作用金屬（即此金屬具有閥門作用）陽極箔上，以在介電膜上形成導電性聚合物組成物膜，其中該含導電性聚合物之單體的溶液及／或含氧化劑的溶液係具有小於100cp的黏度；

（2）一種固態電解電容器，包括一種上具有導電性聚合物組成物層的氧化物介電膜，其係由上述（1）中的方法所製得，其中組成物中的導電性聚合物含有當作重複化學結構的一種下式（1a）所代表的結構單元：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

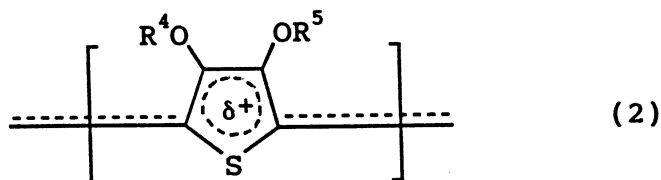
裝
訂
線

五、發明說明(13)



其中取代基 R^1 和 R^2 各獨立地代表一種單價基，選自於氫原子、線型或分枝的飽和或不飽和的具有 1 至 6 個碳原子的烴基、線型或分枝的飽和或不飽和的具有 1 至 6 個碳原子的烷氧基、羥基、鹵素原子、硝基、氰基、三氟甲基、苯基及經取代的苯基； R^1 和 R^2 可在任一位置互相合併成至少一個二價鏈以用於形成至少一個 5 -、6 - 或 7 - 員飽和或不飽和環結構； X_a 代表一選自於 S、O、S_e 或 T_e 的雜原子； R^1 或 R^2 所代表的烷基及烷氧基各視需要可在其鏈中含有羰鍵、醚鍵、酯鍵、醯胺鍵或亞胺鍵；而 δ 代表 0 至 1 之數；

(3) 如上(2)中所述的固態電解電容器，其中式(1a)所代表的結構單元係一種下式(2)所代表的化學結構：



其中取代基 R^4 和 R^5 各獨立地代表氫原子，線型或分枝的飽和或不飽和的具有 1 至 6 個碳原子的烴基，或一種取代基用於形成至少一個 5 -、6 - 或 7 - 員飽和或不飽

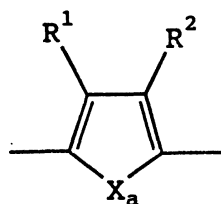
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明 (14)

和環結構，此環結構含有式中所示的兩個氧元素，其係藉由在任一位置互相合併具有 1 至 6 個碳原子的烴基；上述所形成的環結構包括一種化學結構如一經取代的伸乙烯基及一經取代的鄰伸苯基；而 δ 代表 0 至 1 之數；

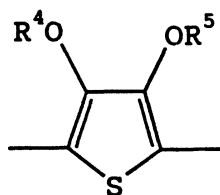
(4) 如上 (1) 中所述的製造固態電解電容器之方法，該電容器包括一上已設有導電性聚合物組成物層的氧化物介電膜，該方法包括藉由氧化劑在氧化物介電膜上聚合一種單體化合物，其中單體化合物係一種下式 (3 a) 所代表的化合物：



(3a)

其中取代基 R¹、R² 和 X_a 係如式 (1 a) 中所定義，且聚合反應係在一種能提供具有摻雜能力的有機磺酸化合物之陰離子或磺酸根陰離子之化合物的存在下進行；

(5) 如上 (4) 中所述的製造固態電解電容器之方法，其中式 (1 a) 所代表的單體化合物係一種下式 (4) 所代表的化合物：



(4)

其中取代基 R⁴ 和 R⁵ 係如式 (2) 中所定義；

(6) 如上 (1)、(4) 和 (5) 中所述的製造

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(15)

固態電解電容器之方法，其中氧化劑係一種氧化性無機酸之金屬鹽溶液；

(7) 如上(1)、(4)、(5)和(6)中所述的製造固態電解電容器之方法，其中氧化性無機酸之金屬鹽係過硫酸鹽；

(8) 如上(1)、(4)、(5)、(6)和(7)中所述的製造固態電解電容器之方法，其中單體化合物係一種具有導電性的聚合物之單體化合物，及噻吩、苯胺或其衍生物；

(9) 如上(1)、(4)、(5)、(6)、(7)和(8)中所述的製造固態電解電容器之方法，其中噻吩衍生物係3,4-伸乙二氧基噻吩；

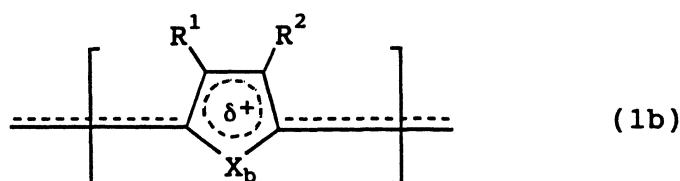
(10) 一種製造固態電解電容器之方法，包括一種聚合步驟，為依重複的順序，將一含導電性聚合物之單體的溶液及一含氧化劑的溶液塗覆於一表面上已形成有氧化物介電膜的閥作用金屬陽極上，其中將聚合過程的環境濕度設定在10%至低於60%以形成導電性聚合物；

(11) 一種固態電解電容器，包括一種依照以上(10)之方法設於氧化物介電膜上之導電性聚合物層，其中組成物中的導電性聚合物含有當作重複化學結構的一種下式(1b)所代表的結構單元：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (16)



其中取代基 R^1 和 R^2 各獨立地代表一種單價基，選自於氫原子、線型或分枝的飽和或不飽和的具有 1 至 6 個碳原子的烴基、線型或分枝的飽和或不飽和的具有 1 至 6 個碳原子的烷氧基、羥基、鹵素原子、硝基、氰基、線型或分枝的飽和或不飽和的具有 1 至 6 個碳原子的全氟烷基、苯基及一經取代的苯基；取代基 R^1 和 R^2 可在任一位置互相合併成至少一個二價鍵以用於形成至少一個 5 -、6 - 或 7 - 員飽和或不飽和環結構； X_b 代表一選自於 S、O、Se、Te 及 NR^3 的雜原子； R^3 代表氫原子、線型或分枝的飽和或不飽和的具有 1 至 6 個碳原子的烴基、苯基或線型或分枝的飽和或不飽和的具有 1 至 6 個碳原子的烷氧基；而 R^1 、 R^2 或 R^3 所代表的烷基及烷氧基各視需要可在其鏈中含有羰鍵、醚鍵、酯鍵、醯胺鍵或亞胺鍵；附帶條件為 δ 係 0 至 1 之數；

(1 2) 如上 (1 1) 中所述的固態電解電容器，其中式 (1 b) 所代表的結構單元係一種下式 (2) 所代表的化學結構：

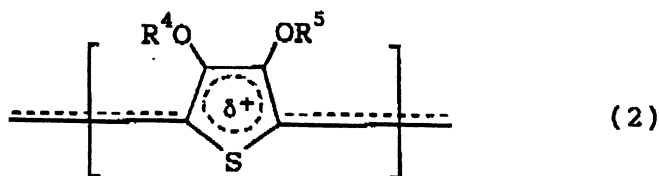
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

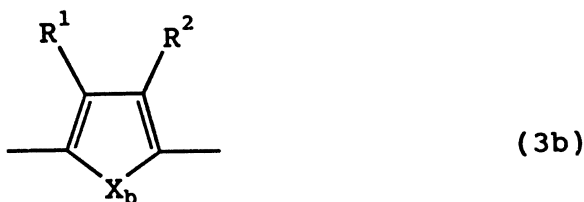
線

五、發明說明(17)



其中取代基 R^4 和 R^5 各獨立地代表氫原子，線型或分枝的飽和或不飽和的具有 1 至 6 個碳原子的烴基，或一種取代基用於形成至少一個 5 -、6 - 或 7 - 員飽和或不飽和環結構（含有式中所示的兩個氧元素），此為當在任一位置互相合併具有 1 至 6 個碳原子的烴基時，所形成的環結構包括一種化學結構如一經取代的伸乙烯基及一經取代的鄰伸苯基；而 δ 代表 0 至 1 之數；

(13) 如上(1)中所述的製造固態電解電容器之方法，固態電解電容器包括一設於氧化物介電膜上的導電性聚合物組成物層，其中藉由氧化劑在氧化物介電膜上聚合一種單體，其中單體係一種下式(3b)所代表的化合物：



其中取代基 R^1 、 R^2 和 X_b 係如式(1b)中所定義，且聚合反應係在一種能提供具有摻雜能力的有機磺酸化化合物之陰離子或磺酸根陰離子之化合物的存在下進行；

(14) 如上(13)中所述的製造固態電解電容

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

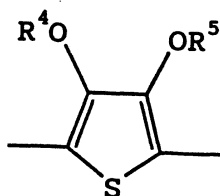
裝

訂

線

五、發明說明(18)

器之方法，其中式(1b)所代表的單體係一種下式(4)所代表的化合物：



(4)

其中取代基 R⁴ 和 R⁵ 係如式(2)中所定義；

(15) 如上(11)和(14)中所述的製造固態電解電容器之方法，其中氧化劑係一種氧化性無機酸之金屬鹽或銨鹽溶液；

(16) 如上(11)、(14)和(15)中所述的製造固態電解電容器之方法，其中氧化性無機酸之金屬鹽或銨鹽係過硫酸鹽；

(17) 如上(11)、(14)、(15)和(16)中所述的製造固態電解電容器之方法，其中單體係一種導電性聚合物之單體，及噻吩、苯胺或其衍生物；

(18) 如上(11)、(14)、(15)、(16)和(17)中所述的製造固態電解電容器之方法，其中噻吩衍生物係3,4-伸乙二氧基噻吩；

(19) 一種固態電解電容器，包括一種多孔閥作用金屬，其上已形成有介電膜，及一種形成在介電膜上的固態電解質，其中固態電解質係佔據多孔金屬之孔隙內空間的10至95%；

(20) 如上(19)中所述的固態電解電容器，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(19)

其中固態電解質係一種含有層狀結構的導電性聚合物；

(21) 一種固態電解電容器，包括一種多孔閥作用金屬，其上已形成有介電膜，及一種形成在介電膜上的固態電解質，其中固態電解質係覆蓋住介電膜的60%或更多；

(22) 如上(21)中所述的固態電解電容器，其中固態電解質係一種含有層狀結構的導電性聚合物；

(23) 如上(20)或(22)中所述的固態電解電容器，其中該層狀結構的界層部之至少一部分包括空間部；

(24) 如上(19)至(23)中任一者所述的固態電解電容器，其中被固態電解質所部分佔據的孔隙內之空間係一種獨立的或連通的氣泡空隙空間；

(25) 如上(19)至(24)中任一者所述的固態電解電容器，其中固態電解質係一種導電性聚合物，其含有當作重複單元的一種包括一含五員雜環的化合物或其衍生物的二價基；

(26) 如上(25)中所述的固態電解電容器，其中該含有作為重複單元的二價基(包括一含五員雜環的化合物或其衍生物)之導電性聚合物係一種含有下式(5)所代表的結構當作重複單元的導電性聚合物：

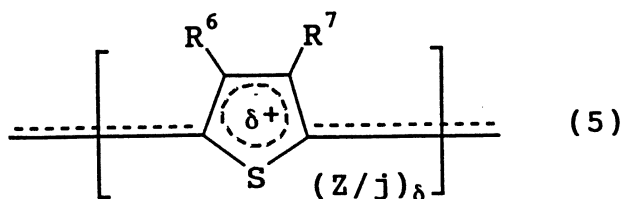
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(20)



其中取代基 R^6 和 R^7 各獨立地代表一種單價基，選自於氫原子、線型或分枝的飽和或不飽和的具有 1 至 10 個碳原子的烴基、烷氧基、烷酯基、鹵素原子、硝基、氰基、一級、二級或三級胺基、 CF_3 、苯基或及一經取代的苯基， R^6 和 R^7 的烴鏈可在任一位置互相合併成至少一個二價鏈以用於形成至少一個連同 R^6 和 R^7 所取代的碳原子之 3 -、4 -、5 -、6 - 或 7 - 員飽和或不飽和環結構，環狀併合鏈可視需要含有一選自於羰基、醚基、酯基、醯胺基、硫化物、亞磺醯基、磺醯基及亞胺基的鍵， δ 係在 0 至 1 的範圍內， Z 代表陰離子，而 j 代表 Z 的價數且係 1 或 2；

(27) 如上(27)中所述的固態電解電容器，其中導電性聚合物具有 0.1 至 200 S/cm 的導電度；

(28) 如上(19)至(27)中所述的固態電解電容器，其中閥作用金屬係鋁、鉬、鈮和鈦中的任一者；

(29) 一種製造固態電解電容器之方法，包括在一種多孔閥作用金屬上形成介電膜，及在介電膜上形成固態電解質，其中所形成的固態電解質係佔據多孔金屬之孔

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(21)

隙內空間的10至95%；

(30) 一種製造固態電解電容器之方法，包括在一種多孔閥作用金屬上形成介電膜，及在介電膜上形成固態電解質，其中所形成的固態電解質係覆蓋介電膜的約60%或更多；

(31) 一種製造固態電解電容器之方法，包括依重複的順序，用一含導電性聚合物之單體的溶液及一含氧化劑的溶液覆蓋在一表面上已形成有氧化物介電膜的閥作用金屬陽極箔上，然後聚合以在介電膜上形成導電性聚合物組成物膜，其中該含導電性聚合物之單體的溶液及／或含氧化劑的溶液係具有小於100cp的黏度（在23℃）；其中將聚合過程的環境濕度設定在約10%至低於約60%以形成導電性聚合物組成物膜；且其中介電膜上所形成的固態電解質係佔據閥金屬之孔隙內空間的約10至約95%；

(32) 一種製造固態電解電容器之方法，包括依重複的順序，用一含導電性聚合物之單體的溶液及一含氧化劑的溶液覆蓋在一表面上已形成有氧化物介電膜的閥作用金屬陽極箔上，然後聚合以在介電膜上形成導電性聚合物組成物膜，其中該含導電性聚合物之單體的溶液及／或含氧化劑的溶液係具有小於100cp的黏度（在23℃）；其中將聚合過程的環境濕度設定在約10%至低於約60%以形成導電性聚合物組成物膜；且其中介電膜上所形成固態電解質係覆蓋住該介電膜的約60%或更多；

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝
訂
線

五、發明說明(22)

(33) 一種由實施例(31)之方法所製造的固態電解電容器；及

(34) 一種由實施例(32)之方法所製造的固態電解電容器。

圖式之簡單說明

第1圖係一顯示本發明的固態電解電容器之例的剖視圖，其中

- 1 閥作用金屬電極
- 2 孔隙(微細孔隙)
- 3 介電膜
- 4 導電性聚合物組成物
- 5 導電層
- 6 套殼
- 7 接引線

發明之詳細說明

以下詳細說明本發明。

在本發明的一實施例中，如前述，特別指定導電性聚合物組成物中的氧化劑溶液及／或單體溶液的黏度，俾可有利地形成一種改良電容器特性的導電性聚合物組成物層(電荷轉移複合物)，結果可提供一種具有優異的阻抗性及在跳火電壓試驗中具有高耐久性等等的高性能固態電解電容器，及亦提供一種其之製造方法。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明 (23)

在本發明另一實施例中，如前述，特別指定由氧化劑溶液和單體溶液至導電性聚合物組成物的聚合過程之濕度，俾可有利地形成一種改良電容器特性的導電性聚合物組成物層，結果可提供一種表現低阻抗及優異 $\tan \delta$ 的小型高性能固態電解電容器，及亦提供一種其之製造方法。

適合於本發明電容器的導電性聚合物組成物中的導電性聚合物係一種具有 π -電子共軛結構在聚合物主鏈中的聚合物。聚合物之聚合度為 2 至約 1,000，較佳約 5 至約 500。其之具體例子包括聚苯胺、聚對伸苯基、聚對伸苯基伸乙烯基、聚伸噻吩基伸乙烯基、五員聚雜環聚合物及其經取代的衍生物。亦可以使用一種藉由共聚合至少二種能產生上述聚合物的單體而獲得共聚物。

作為具體例子的聚雜環聚合物較佳係一種含有式 (1) 所代表的結構單元之 π -電子共軛聚合物，更佳為一種含有式 (2) 所代表的結構單元之 π -電子共軛聚合物。

在上示的式 (1)、(3) 和 (5) 中，取代基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^6 和 R^7 所代表的具有 1 至 6 個碳原子的線型或分枝的飽和或不飽和的烴基之可用的例子包括甲基、乙基、乙烯基、丙基、烯丙基、異丙基、丁基及 1-丁炔基。具有 1 至 6 個碳原子的線型或分枝的飽和或不飽和的烷氧基之可用的例子包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基及丁氧基。

烴基和烷氧基以外的取代基之可用的例子包括硝基、氰基、苯基及一經取代的苯基（例如經鹵基如 Cl、Br

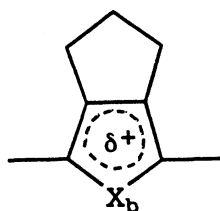
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

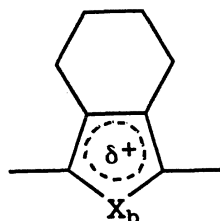
五、發明說明(24)

、F等取代的苯基)。R¹、R²、R⁶和R⁷所代表的烷基及烷氧基可視需要在其主鏈中含有羰基、醚鍵、酯鍵、醯胺鍵或亞胺鍵。其之特別有用的例子包括甲氧基乙氧基及甲氧基乙氧基乙氧基。

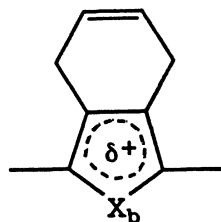
取代基R¹與R²及R⁶與R⁷可在任一位置互相合併成至少一個二價鍵以用於形成至少一個5-、6-或7-員飽和或不飽和環結構。式(1b)或(3b)中的取代基之例子包括3,4-伸丙基取代的結構(式(a))、3,4-伸丁基取代的結構(式(b))、3,4-伸丁烯基取代的結構(式(c))、3,4-伸丁二烯基取代的結構(式(d))及萘並[2,3-c]-稠合結構(式(e))：



(a)



(b)



(c)

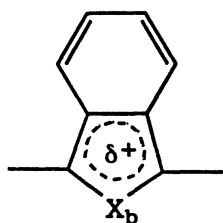
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

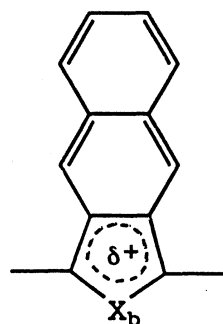
訂

線

五、發明說明(25)



(d)



(e)

上式中， X_b 代表雜原子且其例子包括S、O、Se、Te及 NR^3 。3,4-伸丁二烯基取代的結構(式(d))中 X_b 為S時在式(1b)的重複單元之情況係表示異噻伸萘基結構，或在式(3b)的單體化合物結構之情況係表示異噻環烷。同樣地，萘並〔2,3-c〕稠合結構(式(e))在式(1b)的情況係表示萘並〔2,3-c〕伸噻吩基結構，或在式(3b)的單體化合物結構之情況係表示萘並〔2,3-c〕噻吩。式中， δ 代表每個重複結構單元之電荷數且係0至1之值。

式(2)和(4)中，取代基 R^4 和 R^5 的可用例子包括甲基、乙基、丙基、異丙基、乙烯基及烯丙基。而且，取代基 R^4 和 R^5 所代表的具有1至6個碳原子的烴基可在任一位置互相合併成至少一個5-、6-或7-員雜環結構，其含有式(2)或(4)所用的兩個氧元素。其之較

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

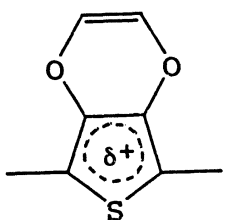
訂

線

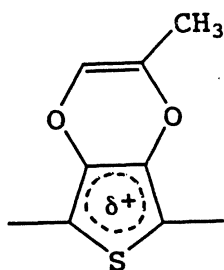
五、發明說明(26)

佳例子包括 1, 2 - 伸乙基、1, 2 - 伸丙基及 1, 2 - 二甲基伸乙基。

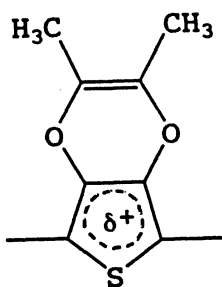
再者, R^4 和 R^5 所代表的具有 1 至 6 個碳原子的烴基可在任一位置互相合併成一種不飽和烴環結構, 如一經取代的伸乙烯基及一經取代的鄰伸苯基。其例子包括 1, 2 - 伸乙烯基(式(f))、1, 2 - 伸丙烯基(式(g))、2, 3 - 伸丁-2-烯基(式(h))、1, 2 - 伸環己基(式(i))、甲基鄰伸苯基(式(j))、1, 2 - 二甲基鄰伸苯基(式(k))及乙基鄰伸苯基(式(l)):



(f)

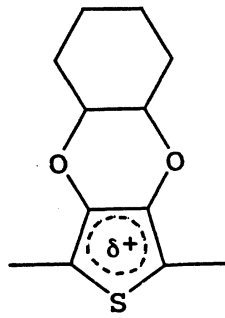


(g)

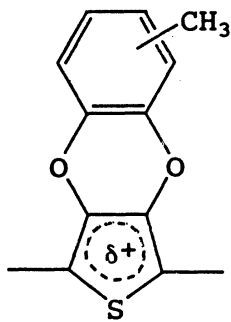


(h)

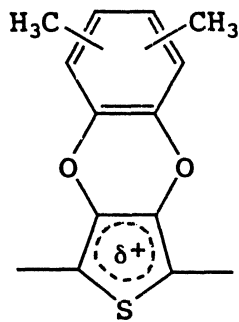
五、發明說明 (27)



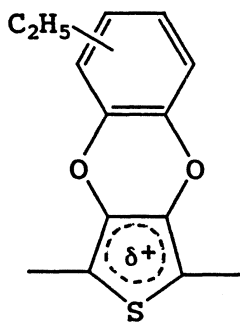
(i)



(j)



(k)



(l)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (28)

本發明之固態電解電容器及其製造方法中用的式 (3 b) 所代表之單體化合物中，單體化合物如噻吩 ($R^1 = R^2 = H$ 及 $X_b = S$) 或吡咯 ($R^1 = R^2 = R^3 = H$ 及 $X_b = N R^3$) ，或式 (4) 所代表的噻吩中，3，4-伸乙二氧基噻吩，係適合的。而且，許多能聚合該單體化合物的氧化劑係已知的。

在本發明的導電性聚合物組成物中，特別指定氧化劑溶液及／或單體溶液的黏度，而因此可有利地由其形成一種能確保有改良的電容器特性之導電性聚合物。氧化劑溶液及／或單體溶液的黏度 (此處所有的黏度皆係在 23 °C 測) 較佳係小於 100 c p ，特佳 20 c p 或較小，更佳 1 至 10 c p 。含有該組成物所形成之固態電解質的電容器係沒有上述問題且額外地具有優異的低阻抗性。如此的電容器係以前所未知的。

若黏度超過 100 c p ，則當用氧化劑溶液或單體溶液浸漬一種藉由蝕刻而獲得的上具有介電材料的氧化鋁箔然後乾燥時，高黏性氧化劑或單體膜會形成在多孔體的表面上，且會阻塞多孔體的表面上所存在的微細孔隙開口。再者，藉與單體或氧化劑接觸而在表面上形成聚合物，因此聚合物係不形成在孔隙內部，此會降低電容。

當溶液之黏度低於 100 c p ，較佳 20 c p 或較小，更佳 1 至 10 c p 時，導電性聚合物可能填充於多孔體表面上所存在的孔隙之內部，因此能獲得一種具有高電容及優異的低阻抗性之電容器。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(29)

在本發明中，採用一種二溶液系統，該系統使用一含氧化劑的溶液及一含單體的溶液，因此與一種使用氧化劑和單體的混合溶液之一溶液系統比較下，本發明可回收單體及氧化劑且可增加產率。

在聚合過程中，若濕度太高，則低濃度的溶液態持續長時間，且聚合反應係緩慢地進行，因此聚合物的產率會降低。

另一方面，若聚合過程中的濕度太低，則介電膜上所附著的水會在短時間內蒸發。結果，氧化劑發生固化且單體蒸發，而使得聚合物的產率降低。

因此，在本發明一實施例中，特別指定導電性聚合物組成物的聚合過程之濕度，俾可平衡溶液態的反應及固液態的反應，且能有利地獲得導電性聚合物之增加的電容器特性。

聚合過程之環境(大氣)濕度較佳係10%至低於60%，更佳20%至50%。大氣中的溫度和濕度係隨著聚合物組成物的種類及聚合方法而變化，因此不能作特別限制，然後一般較佳為-70至250℃的溫度及低於大氣壓力的壓力。

摻雜劑可為任何化合物，只要其具有摻雜能力。例如，可以使用有機磺酸、無機磺酸、有機羧酸或其鹽，如金屬鹽或銨鹽。未限制摻雜劑的添加方法，該化合物可添加至氧化劑溶液及/或單體溶液，可在聚合反應時一起存在，或可用其它方法來添加。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (30)

通常，爲了達成高電容及高頻特性以改善 $\tan \delta$ 、洩漏電流、耐熱性（回流焊接性）、阻抗性及耐久性，上述固態電解質的製造（形成）方法係在固態電解電容器的製造中扮演一重要角色。爲此目的，重要者係形成固態電解質的 π 電子共軛結構，結合有摻雜劑的導電性聚合物組成物之結構，及在介電膜上緊密填充和形成的導電性聚合物組成物層，俾增加或改良導電路徑的均勻性。特別地，導電性聚合物組成物之結構對於電容器特性有大的影響。

在本發明的製造方法中，氧化劑溶液之黏度或摻雜劑和單體的混合溶液之黏度係大大地有助於一種具有 π 電子共軛結構的聚合物之形成及給予導電性。

在本發明所用的製造方法中，用於形成具有 π 電子共軛系統的聚合物之聚合過程的濕度會影響電容器特性。再者，該製造方法之特徵在於使用上述有機磺酸根陰離子或一種有機磺酸根陰離子與其外的陰離子之組合當作摻雜劑。

更具體地，藉由一種具有特定黏度的氧化劑溶液，使式 (3 b) 或 (4) 所代表的單體化合物在一具有陽極基材孔隙的介電膜上進行氧化聚合反應，所製得的聚合物組成物成爲介電材料表面上的固態電解質。每一陽極基材進行此製程至少一次，且較佳爲重複製程 3 至 30 次，藉以可容易地形成一緊密的固態電解質層。

再者，藉由氧化劑及空氣中的濕度之作用，在一能捐獻摻雜劑的化合物之存在下，式 (3 b) 或 (4) 所代表的單體在一具有陽極基材微細孔隙的介電膜上進行氧化聚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (31)

合反應，而所製得的聚合物組成物成爲介電材料表面上的固態電解質。每一陽極基材重複此製程至少一次，較佳 3 至 30 次，藉以可容易地形成一種具有高可塗覆性的高度緊密均勻之固態電解質層。

在更一實施例中，使閥作用金屬的多孔成形物品接受電化學成形或類似者而形成本發明中所用的介電膜。不能沒有區別地指定電化學成形用的成形溶液及電化學成形條件如成形電壓，而必須經由實驗確認，尤其是依照使用電極所製造的固態電解電容器之電容、耐電壓性等自由地改變它們。

在此實施例中，本發明中所用的電極之孔隙直徑係爲一種控制固態電解質層之均勻成形的因數。上形成有介電膜的多孔成形物品之微細結構、孔隙形狀及孔隙分佈係可爲任意者，只要它們可用於一般的電容器。然而，爲了更成功地顯出依本發明用導電性聚合物作覆蓋或其佔據孔隙的效果，較佳爲特別指定閥作用金屬上所形成的孔隙之分佈及比表面積。例如，可用的成形物品具有約 2×10^{-7} 公尺或較小的孔隙直徑且每單位質量的孔隙體積總和約 $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 / \text{g}$ 或較多，較佳爲約 1.2×10^{-7} 公尺或較小的孔隙直徑且每單位質量的孔隙體積總和約 $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 / \text{g}$ 或較多。

通常，爲了在介電膜上，例如在氧化物介電膜上形成導電性聚合物，使用溶液化學氧化聚合、汽相化學氧化聚合、電解聚合或類似法。然而，視溶液的表面張力強度而

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (32)

定，可防止固態電解質層形成在孔隙內部，因為氧化膜或類似者的可濕性效果。

例如，在溶液化學氧化聚合中，藉由氧化劑的作用，於一種能成為導電性聚合物之摻雜劑的化合物之存在下，而在一具有陽極基材之微細孔隙的介電質上氧化地聚合一種單體，及使介電膜上所製得的聚合物組成物形成一種固態電解質。每一陽極基材重複此製造步驟一次或多次，較佳 3 至 30 次，則能以良好的準確性將佔據率（導電性聚合物體積佔據孔隙體積的比率）控制在 10 至 95%，或覆蓋率在 60% 或更大，因此可容易地形成一所欲的固態電解質層。

例如，在一較佳實施例中，聚合反應方法包括將一種閥作用金屬陽極箔（其上形成有介電膜）浸於一種具有特別指定黏度且含有氧化劑的溶液（溶液 1）中之步驟，及將箔浸於一種具有特別指定黏度且含有單體化合物和摻雜劑的溶液（溶液 2）中之步驟。可依以上所寫的順序來浸漬閥作用金屬陽極箔，即，浸於溶液 1 中，然後浸於溶液 2 中，或依相反的順序，即，浸於溶液 2 中，然後浸於溶液 1 中。

在另一實施例中，方法可包括將陽極箔浸於一種具有特別指定黏度且含有氧化劑和摻雜劑的溶液（溶液 3）中之步驟，及將箔浸於一種具有特別指定黏度且含有單體化合物的溶液（溶液 4）中之步驟。而且在此例中，可依以上所寫的順序來浸漬陽極箔，即浸於溶液 3 中，然後浸於

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (33)

溶液 4 中，或依相反的順序，即，浸於溶液 4 中，然後浸於溶液 3 中。可使用各為懸浮液形式的溶液 1 至 4。

例如，在製法的另一較佳實施例中，聚合方法可包括將一種閥作用金屬陽極箔（其上形成有介電膜）浸於一種含有氧化劑的溶液（溶液 1）中之步驟，及將陽極箔浸於一種含有單體和摻雜劑的溶液（溶液 2）中之步驟。可依以上所寫的順序來浸漬閥作用金屬陽極箔，即，可浸於溶液 1 中，然後浸於溶液 2 中，或依相反的順序，即，可浸於溶液 2 中，然後浸於溶液 1 中。

浸漬方法可被覆蓋方法所替代，如塗覆、噴霧或展佈，其使得能在陽極箔上進行聚合反應。

溶液 1 至 4 之溶劑可為相同或不同。視溶劑的種類而定，在溶液 1 的覆蓋與溶液 2 的覆蓋之間可插入乾燥步驟，或在溶液 3 的覆蓋與溶液 4 的覆蓋之間可插入乾燥步驟。

在形成固態電解質後，可使用一種以有機溶劑或水來清洗電容器裝置的步驟。在此例中，簡單且較宜地使用溶液 1 至 4 中所用的溶劑當作清洗用的有機溶劑，可以使用任何溶劑，只要其僅能溶解單體化合物或溶解具有摻雜能力之陰離子的化合物。藉使用溶劑的清洗步驟，則可減少導電性聚合物組成物中的摻雜劑含量。然而，鑑於本發明之固態電解電容器的特性，必須特別指定氧化劑溶液及／或單體溶液的黏度。所特別指定的黏度係有助於固態電解電容器的特性。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (34)

當藉重複上述氧化聚合處理而增加固態電解質層的厚度時，則可容易地製造一種具有優良耐焊接熱性（熱安定性）的固態電解質。固態電解電容器（其使用一包含依本發明之導電性聚合物組成物的固態電解質）係具有優異的熱安定性及表現摻雜態之良好的安定性。

在本發明的一實施例中，特別指定氧化劑溶液及／或單體溶液的黏度，而因此改善氧化效率。結果，一含摻雜物陰離子的導電性聚合物組成物可逐步地以良好的填充性沈積在介電材料表面上且甚至在孔隙內部，而形成聚合物組成物的薄膜。特別地，當形成重複堆疊的薄膜層之結構時，可產生上述特性，因此可提供一種電容器其耐熱性係足夠高能防止聚合物傷害介電膜。

在本發明另一實施例中，特別指定聚合步驟中的濕度，而因此增加單體的氧化效率，結果，一含摻雜物陰離子的導電性聚合物組成物可逐步地以良好的填充性沈積在介電材料表面上且甚至在孔隙內部，而形成聚合物組成物的薄膜。特別地，當形成重複堆疊的薄膜層之結構時，可產生上述特性，因此可提供一種電容器其之耐熱性係足夠高能防止聚合物傷害介電膜。

作為本發明中所用的摻雜劑，可以使用習知的摻雜劑（例如 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、苯磺酸根陰離子），且幾乎所有的摻雜劑在雜環骨架中具有高度芳族性及具有磺酸基。

作為一種提供上述陰離子的化合物，亦較佳可使用鹼

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (35)

金屬鹽如鈉鹽和鉀鹽，及四級氮基化合物鹽如磺酸化合物的銨鹽。

本發明中所用的氧化劑可為任何氧化劑，只要其適合於苯胺或噻吩的氧化聚合反應。可用的氧化劑之例子包括廣範圍的氧化劑，如氯化鐵 (I I I)、 $Fe (Cl O_4)_3$ 、有機酸鐵 (I I I) 鹽、無機酸鐵 (I I I) 鹽、過硫酸烷酯、過硫酸、過氧化氫及 $K_2 C r_2 O_7$ ，如 J P - A - 2 - 1 5 6 1 1 中所述。

有機酸鐵 (I I I) 鹽中的有機酸之例子包括一具有 1 至 2 0 個碳原子的烷磺酸，如甲磺酸及十二基苯磺酸，及一具有 1 至 2 0 個碳原子的脂族羧酸。然而，式 (3 b) 所代表的單體化合物之化學結構、氧化劑、反應條件等有時可能限制氧化劑的嚴格使用範圍。

例如，根據 Marcel Dekker 公司 (1987) 的 Handbook of Conducting Polymers 第 9 9 頁第 5 圖，取代基的種類會大大地影響氧化電位 (一種表示容易或難以發生聚合反應的指數)，而依次控制噻吩的氧化 (聚合) (氧化電位擴張到約 1 . 8 至約 2 . 7 V 的寬範圍)。因此知道實際使用單體化合物和氧化劑的組合係重要的。在本發明中，已發現一種組合其能在製造時能改善電容器特性，而已經克服問題。

作為摻雜物的陰離子可為一衍生自氧化劑反應後所生成的陰離子。其之具體例子包括氯離子、 $Cl O_4^-$ 、具有 1 至 1 2 個碳原子的脂族有機羧酸根陰離子、硫酸根陰離

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · · · · · 訂 · · · · · 線

五、發明說明 (36)

子、磷酸根陰離子、具有 1 至 12 個碳原子的脂族有機磷酸根陰離子及硼酸根陰離子。再者，亦可使用電子受體摻雜劑如 NO^+ 及 NO_2^+ 鹽（例如 NOBF_4 、 NOPF_6 、 NOsbF_6 、 NOAsF_6 、 NOCH_3SO_3 、 NO_2BF_4 、 NO_2PF_6 、 $\text{NO}_2\text{CF}_3\text{SO}_3$ ）。

在本發明中，可使用芳族化合物（例如磺醯、蔥單磺酸、經取代的萘單磺酸）或雜環磺酸，其與習知的分子陰離子（例如 ClO_4^- 、 BF_4^- ）之摻雜能力（例如電荷轉移複合、導電性）和化學性質不同，且與單獨使用習知的分子陰離子（例如 ClO_4^- 、 BF_4^- ）之系統比較下係表現較優的效果，換言之，當製造數個電容器裝置及比較電容器性能時，本發明者可產生特別優異的效果。

本發明中所用的磺醯係一種分子內具有一或多個磺酸基和醯結構之化合物的通稱。化學結構可為任何結構，只要化合物以硫酸根陰離子形式有效地充當摻雜劑。磺醯基本骨架的例子包括對苯醯、鄰苯醯、1, 2-萘醯、1, 4-萘醯、2, 6-萘醯、9, 10-蔥醯（以下簡稱“蔥醯”）、1, 4-蔥醯、1, 2-蔥醯、1, 4-蒽醯、5, 6-蒽醯、6, 12-蒽醯、芘醯、芘萘醯、樟腦醯、2, 3-冰片二酮、9, 10-菲醯及 2, 7-芘醯。

磺醯中的磺酸包括芳族磺酸結構（由磺酸基置換醯化合物的至少一個氫原子而產生的）及脂族磺酸結構（經由一具有 1 至 12 個碳原子的二價飽和或不飽和烴基以硫伸

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 · · · · · 訂 · · · · · 線

五、發明說明 (37)

烷基代替至少一個氫原子而產生的)。亦可使用由一具有 1 至 12 (較佳 1 至 6) 個碳原子的飽和或不飽和烷基, 由一具有 1 至 12 (較佳 1 至 6) 個碳原子的烷氧基, 或由一選自於 F、Cl 和 Br 的取代基置換磺醯的至少一個氫而產生的化學結構。

特別地, 本發明中所用的磺醯較佳係一種具有蒽醯骨架、1,4-萘醯骨架或 2,6-醯骨架的磺醯。其之例子包括, 在蒽醯的情況, 蒽醯-1-磺酸、蒽醯-2-磺酸、蒽醯-1,5-二磺酸、蒽醯-1,4-二磺酸、蒽醯-1,3-二磺酸、蒽醯-1,6-二磺酸、蒽醯-1,7-二磺酸、蒽醯-1,8-二磺酸、蒽醯-2,6-二磺酸、蒽醯-2,3-二磺酸、蒽醯-2,7-二磺酸、蒽醯-1,4,5-三磺酸、蒽醯-2,3,6,7-四磺酸及其鹼金屬鹽和銨鹽。

其之例子包括, 在 1,4-萘醯的情況, 1,4-萘醯-5-磺酸、1,4-萘醯-6-磺酸、1,4-萘醯-5,7-二磺酸、1,4-萘醯-5,8-二磺酸、其之鹼金屬鹽及銨鹽。

其之例子包括, 在 2,6-萘醯的情況, 2,6-萘醯-1-磺酸、2,6-萘醯-3-磺酸、2,6-萘醯-4-磺酸、2,6-萘醯-3,7-二磺酸、2,6-萘醯-4,8-二磺酸, 及其之鹼金屬鹽和銨鹽。

磺醯亦可選自於工業染料, 且其之例子包括蒽醯虹彩 R 及蒽醯紫 RN-3 RN。這些工業染料係一種有用的基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (38)

於磺醜之摻雜劑且各以上述的鹽形式使用。

本發明中所用的一些磺醜化合物會在單體化的聚合反應中沈澱且充當一種氧化脫氫劑。結果，磺醜被還原，而所產生的醜結構之質子加成物，即氫醜結構，或醜氫，可照原樣當作摻雜劑存在於固態電解質中。

本發明中所用的蔥單磺酸係為蔥單磺酸化合物之通稱，該蔥單磺酸化合物之蔥骨架係經一個磺酸基所取代。此化合物的較佳例子包括經取代的化合物，例如不飽和蔥磺酸的至少一個氫或蔥磺酸之蔥環上的至少一個氫係被一具有 1 至 12 (較佳 1 至 6) 個碳原子的線型或分枝的飽和或不飽和的烴基所置換，或是被一具有 1 至 12 (較佳 1 至 6) 個碳原子的線型或分枝的飽和或不飽和的烷氧基所置換。

化合物其能提供未經取代的蔥單磺酸根陰離子者之具體例子係包括蔥 - 1 - 磺酸、蔥 - 2 - 磺酸、蔥 - 9 - 磺酸，及其之鹼金屬鹽和銨鹽。經取代的蔥單磺酸化合物 (其中蔥環上的氫原子係更經取代的) 之取代基的具體例子包括烷基如甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第三丁基、戊基、己基、辛酸、癸基及十二基；不飽和基如乙烯基、烯丙基、3 - 丁烯基及 5 - 己烯基；及烷氧基如甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、辛氧基、癸氧基、十二碳氧基等等。

化合物其能提供經取代的蔥單磺酸根陰離子者之具體例子係包括具有化合物骨架如萘 - 1 - 磺酸、萘 - 2 - 磺

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (39)

酸及其鹼金屬鹽、銨金屬鹽和有機四級銨鹽之化合物，以及具有化合物結構其中萘環上的至少一個氫原子可被烷氧基置換者之化合物。

本發明中所用之經取代的苯磺酸係為一種苯磺酸其之苯骨架經至少一個磺酸基所取代以及一種經烷基取代的苯磺酸之通稱。較佳者為以一具有 1 至 20 (較佳 1 至 12) 個碳原子的線型或分枝的飽和或不飽和的烴基置換苯磺酸之苯環上的至少一個氫而產生的經取代之化合物。

本發明中可用的雜環磺酸根陰離子係雜環磺酸化合物陰離子之通稱，其之化學結構中雜環係被至少一個磺酸基直接或間接經由伸烷基所取代。雜環化合物的較佳骨架之例子包括經取代的嗎啉、哌啶、哌啶、咪唑、呋喃、1, 4 - 二噁烷、苯並咪唑、苯並噻唑硫、苯並異唑、苯並三唑及苯並呋喃。

化合物其能提供雜環磺酸根陰離子者之例子係包括 2 - 咪唑磺酸、4 - 嗎啉丙磺酸、呋喃 - 3 - 磺酸、2 - 苯並咪唑磺酸、2 - 苯並咪唑丙磺酸、4 - 甲基 - 1 - 哌啶甲磺酸、2, 3 - 苯並呋喃 - 3 - 磺酸，及其鹼金屬鹽如鈉鹽、銨鹽和四級銨鹽。

雖然不必要限制，但是較宜使用芳族磺酸化合物 (例如十二基苯磺酸鈉、萘磺酸鈉、蔥醌 - 2 - 磺酸鈉、蔥醌 - 2, 6 - 二磺酸鈉、1, 4 - 萘醌 - 2 - 磺酸鈉、3 - 甲基 - 2 - 蔥醌基甲磺酸鈉、蔥 - 1 - 磺酸鈉、蔥 - 2 - 磺酸鈉、9, 10 - 二甲氧基蔥 2 - 磺酸四丁銨、9, 1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(40)

0 - 二己基蔥 - 2 - 磺酸四丁銨、2 - 丙氧基萘 - 6 - 磺酸鈉、2 - 丙氧基萘 - 6 - 磺酸四丁銨、2 - 甲氧基萘 - 6 - 磺酸鈉、2, 3 - 二甲氧基萘 - 6 - 磺酸四丁銨) 或雜環磺酸 (例如 4 - 嗎啉丙磺酸鈉、2 - 苯並咪唑丙磺酸鈉、4 - 甲基 - 1 - 哌啶甲磺酸鈉、2, 3 - 苯並呋喃 - 3 - 磺酸鈉)。

在本發明之製造固態電解電容器的方法中，用於導致式(4)所代表的噻吩單體化合物之化學聚合反應的氧化劑係適宜為過硫酸鹽。特別適用於導致式(4)所代表的噻吩單體化合物之化學聚合反應的過硫酸鹽之例子包括過硫酸銨及過硫酸鉀。鑑於電容器特性，使用基於鐵(III)鹽的氧化劑係不利的，因為鐵(元素)必然會留在導電性聚合物組成物內。

而且，適合於式(4)所代表的單體化合物之過硫酸鹽係不適合於式(3b)所代表的噻吩($R^1 = R^2 = H$ 及 $X_n = S$)。因此，過硫酸鹽之限制為取決於單體的種類，使用它們可能會不適當的。

以下說明導電性聚合物組成物層的較佳形成(聚合反應)條件。

在本發明之製造電容器的方法中，式(3b)或(4)所代表的單體化合物、氧化劑及磺酸之使用濃度係隨著單體、氧化劑或磺酸化合物的種類(包括取代基的種類)而變化，或隨著與溶劑等之組合而變化。通常，濃度係 1×10^{-4} 至 10 莫耳/升，較佳 1×10^{-3} 至 5 莫耳/升。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (41)

反應溫度係隨著各反應組成、反應方法等之型態而定且不能特別限制，但是通常反應溫度為 -70 至 250°C ，較佳 -20 至 150°C ，更佳 0 至 100°C 。

用於本發明之製法中或用於聚合後之清洗的溶劑之例子包括醚類如四氫呋喃 (T H F)、二噁烷及乙醚；酮類如丙酮及甲基乙基酮；非質子極性溶劑如二甲基甲醯胺、丙腈、苯甲腈、N - 甲基吡咯啉酮 (N M P) 及二甲亞砜 (D M S O)；酯類如醋酸乙酯及醋酸丁酯；非芳族之氯型溶劑如氯仿及二氯甲烷；硝基化合物如硝基甲烷、硝基乙烷及硝基苯；醇類如甲醇、乙醇和丙醇；有機酸類如甲酸、乙酸及丙酸；有機酸的酸酐 (例如醋酸酐)；水及其混合溶劑。這些中，水、醇類、酮類及 / 或其混合系統係較佳的。

所製得的固態電解質之導電度為 0.1 至 $200\text{ S} / \text{cm}$ ，較佳 1 至 $100\text{ S} / \text{cm}$ ，更佳 10 至 $100\text{ S} / \text{cm}$ 。

例如，當使用醇類如甲醇、乙醇和丙醇當作單體或氧化劑的溶劑時，可藉調整聚合環境的濕度而控制吸收氧化劑溶液的速率。依次地，可控制每一次聚合反應所形成的固態電解質量。此透露在形成固定量的固態電解質時，可藉指定濕度以增加或減少聚合反應的發生。因此，藉指定聚合環境的濕度範圍，可以能獲得具有高電容及減少的洩漏電流之優良電容器特性所特別需要的方式和量來製造聚合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (42)

在本發明一實施例中，固態電解質層與介電膜之間的黏著性係為一控制電容器之重要能力如電容、電容穩定性及耐濕負載特性的因數。隨著微細孔隙的形成發展，導電性聚合物與介電膜之間的黏合點會增加，且此為一種有利於達成上述能力的狀態。在電極表面上形成固態電解質時，就固態電解質在微細孔隙之空間中的佔據率而言，若佔據率為 10% 或更少，則電容穩定性係不足的且未佔據的空間對於耐濕負載特性有不良影響，如水入浸，或對電容器的機械特性有不良影響。另一方面，若固態電解質在微細孔隙之空間中的佔據率超過 95%，雖可能得到電容穩定性及耐濕負載特性，但是固態電解質所佔據的空間比率太大而會對不利地影響在空間內所存在的氧或類似物的可自恢復性 (self recoverability)。佔據率較佳為 20 至 90%，更佳 30 至 85%。

使固態電解質的層狀結構覆蓋陽極體表面而相對地產生連續或獨立的空間，該空間可減輕在電容器之製造過程時所產生的熱應力、機械應力等之影響。此結構能應付各種應力，該應力不僅來自於製造過程期間而且來自於電容器之實際使用的環境。

固態電解質對介電膜的覆蓋率亦為一控制電容器之重要能力如電容、電容穩定性及耐濕負載特性的因數。在本發明的此實施例中，介電膜的 60% 或更多係被固態電解質所覆蓋，因為若覆蓋率低於此範圍，則耐濕性可能變差，此歸因於介電膜的劣化係出現在最後階段。再者，為了

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (43)

獲得預定的電容，必須增加面積，但是若藉蝕刻或類似法使閥作用金屬成爲多孔時，則金屬電極本身會減低強度，且若使用較大的電極來獲得電容時，此會牴觸目前朝向小型化的傾向。

覆蓋率較佳爲 70% 或更多，更佳 75% 或更多。

就作爲直接覆蓋在介電膜上的固態電解質之導電性聚合物的形狀而言，較佳爲原纖維結構及層狀結構。原纖維結構及層狀結構係一種摺疊結構，具有寬廣範圍的聚合鏈之重疊，而此對於改良導電性的因數有良好的影響，因此可改善特性如低阻抗，低阻抗係爲現今的趨勢。

以下參照第 1 圖大略地說明本發明之固態電解電容器的結構。

就一部分電極（陽極）1 而言〔該電極之整個表面上的孔隙 2 連接至一接引線 7〕，可以使用已知的材料，例如一具有閥作用的金屬箔或桿，如鋁、鈦、鉭、鈮，或一使用該金屬當作基材的合金，或一主要包含該金屬的燒結塊。金屬電極的表面係接受一使用傳統方法的蝕刻或電化學成形處理，俾形成一種介電膜及增加比表面積。因此，使用一種上形成有金屬氧化膜（介電膜）3 的金屬箔。

較佳藉由一種在介電膜上聚合單體化合物的方法來形成固態電解質（導電性聚合物組成物）4，更佳藉由一種在一包含多孔或空隙結構的介電膜之介電層上化學沈積一本發明具有優異耐熱性的導電性聚合物組成物。

在所形成的導電性聚合物組成物層上，較佳爲更設有

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (44)

另一導電層，俾達成良好的電接觸。例如藉施予導電糊、電鍍、金屬化或導電樹脂膜，而形成導電層 5。

藉由在導電層上作樹脂模塑，藉由納入樹脂盒內或金屬製套盒內，或藉由樹脂浸漬，使套殼 6 覆蓋住本發明之製法所製造的固態電解電容器，然後設置接引線 7。之後，電容器可作為固態電解電容器產品，適合於各種用途。

本文中的黏度係依照 J I S K 7 1 1 7 - 1 9 8 7 中所述的方法作測量，及依照 J I S Z 8 8 0 9 對黏度計作校準。使用條件係如下。

裝置	D B 型黏度計，Toki 產業株式會社製
所用的容器	Method D
溫度	2 3 °C
濕度	4 0 %

用數位式溫濕度計 (S K - 1 1 0 T R H T Y P E 1 , S a t o 株式會社製) 測量濕度，其為相對濕度。

以下參照實例及參考例更詳細說明本發明。除非另有指明，所有的份、百分率、比率等皆以重量計。

實例 1

使一已加工成具有指定面積的成形鋁箔於 1 0 重量 % 己二酸銨水溶液中在 1 3 V 接受電化學成形，而在箔表面上形成一介電膜。將所形成的鋁箔 (基材) 浸於水溶液 (溶液 3 ，黏度：2 . 5 c p) 中，該水溶液係調整成具有

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明 (45)

2 莫耳 / 升的過硫酸銨 (以下簡稱為 " A P S ") 及 0 . 7 重量 % 的 2 - 蒽醌磺酸鈉 (Tokyo化成株式會社製) , 隨後浸於一已溶有 5 克 3 , 4 - 伸乙二氧基噻吩的 1 . 2 莫耳 / 升異丙醇 (以下簡稱為 " I P A ") 溶液 (溶液 4 , 黏度 : 1 . 8 c p) 中。

移開所得到的基材及留置在 6 0 ° C 的環境中歷 1 0 分鐘 , 藉以完成氧化聚合反應 , 然後用水清洗基材。重複聚合反應處理及清洗過程各 1 0 次。

用在水 / I P A 中的肼來補償聚合處理後的基材 , 然後小心地萃取 , 及用離子層析法來測量導電性聚合物組成物中的硫酸根離子及 2 - 蒽醌磺酸鈉離子的含量。結果 , 導電性聚合物組成物中每所有聚合物重複結構單元中 , 硫酸根離子的含量為 1 . 5 莫耳 % , 且 2 - 蒽醌磺酸根離子的含量為 1 4 . 0 莫耳 % 。由於附著而增加的基材重量係為沒有添加時的基材重量之 1 5 % 。固態電解質層之導電度為 7 3 S / c m 。

之後 , 在 1 0 重量 % 的己二酸銨中處理該上已沈積有聚 - 3 , 4 - 伸乙二氧基噻吩組成物的鋁箔基材 , 然後以跳火電壓檢驗。為了比較裝置特性 , 藉增加裝置的數目以進行試驗 (以下實例中同樣地) 。即 , 在 5 0 ° C 的環境中於 1 0 m A / c m ² 的電流密度條件下進行試驗 n = 5 次。所獲得的結果示於以下表 1 中。

隨後 , 將正側引線焊接於基材的鋁核心部以收集陽極的電流 , 而且亦經由碳糊和銀糊連接至負側引線以收集陰

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (46

極的電流，而且亦經由碳糊和銀糊連接至負側引線以收集陰極的電流。最後用環氧樹脂密封這些元件以製得一種電容器裝置。所製得的電容器裝置在 125 °C 老化 2 小時，然後接受初始特性的測量。所獲得的結果一起示於以下表 2 中。

表 1 中，初始特性欄中的 C 表示電容，而 D F 表示損失角的正切值 ($\tan \delta$)。它們各在 120 Hz 測量。Z (阻抗) 係由在共振頻率之值所表示。L C (Leakage Current (洩漏電流)) 係在外加額定電壓後一分鐘測量得。所測得的值各為 30 個樣品的平均值。就 L C 而言，那些具有 1 μ A 或更大的 L C 者係判定為有缺陷的，而那些具有 10 μ A 或更大的 L C 者係判定為短路產品。將有缺陷的單元排除在外而計算平均 L C。

實例 2

經由與實例 1 中相同的處理而獲得一種電容器裝置，但是將實例 1 中的摻雜劑改成一種水溶液 (黏度 : 2 . 7 c p)，其被係調整成具有 0 . 07 重量 % 的 4 - 嗎啉丙磺酸鈉 (Tokyo化成株式會社製)，然後以相同於實例 1 的方式作評估。所獲得的結果示於以下表 1 和 2 中。

以實例 1 中所述的方法來測量聚合物組成物中的硫酸根離子和 4 - 嗎啉丙磺酸根離子的含量。結果，硫酸根離子的含量為 1 . 2 莫耳 %，且 4 - 嗎啉丙磺酸根離子的含量為 13 . 0 莫耳 %。固態電解質層之導電度為 70 S / c m。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (47)

實例 3

將實例 1 之方法所製備的介電材料之表面浸於一水溶液 (溶液 1) 中，該水溶液係調整成具有 20 重量 % 的 A P S，然後浸於 I P A / 水混合溶液 (溶液 2，黏度：1.9 c p) 中，溶液 2 係藉由將 4 - 嗎啉丙磺酸四丁銨 (以下簡稱為 " M O P S T B ") 加到一已溶有 5 克 3，4 - 伸乙二氧基噻吩的 1.2 莫耳 / 升 I P A 溶液中而獲得者，且被調整至具有 0.1 重量 % 的 M O P S T B 濃度。此時，所用的 M O P S T B 鹽係由 4 - 嗎啉丙磺酸鈉 (Tokyo化成株式會社製) 藉使其與溴化四丁銨反應以再結晶出鹽而獲得者。移開所獲得的基材及留置在 60 °C 的環境中歷 10 分鐘，藉以完成氧化聚合反應，然後用水來清洗基材。聚合反應處理及清洗過程皆重複 10 次。以相同於實例 1 之方式測量及評估所獲得的電容器裝置。結果示於以下表 1 和 2 中。

以相同於實例 1 之方法來測量聚合物組成物中的硫酸根離子和 4 - 嗎啉丙磺酸根離子的含量。結果，硫酸根離子的含量為 1.6 莫耳 %，且 4 - 嗎啉丙磺酸根離子的含量為 8.1 莫耳 %。固態電解質層之導電度為 56 S / c m。

實例 4

將實例 1 之方法所製備的一上形成有介電材料的鋁箔

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (48)

浸於一已溶有 5 克 3, 4 - 伸乙二氧基噻吩的 1.2 莫耳 / 升 I P A 溶液 (溶液 4) 中, 然後浸於一具有 20 重量 % A P S 濃度及調整成具有 0.06 莫耳 / 升 2 - 蒽醌磺酸鈉濃度的 I P A / 水混合溶液 (溶液 3, 黏度: 2.1 c p) 中。移開所獲得的基材及留置在 60 °C 的環境中歷 10 分鐘, 藉以完成氧化聚合反應, 然後用水清洗基材。

聚合反應處理及清洗過程皆重複 10 次。以相同於實例 1 之方式評估所獲得的電容器裝置。結果示於以下表 1 和 2 中。

以相同於實例 1 之方法來測量聚合物組成物中的硫酸根離子和 2 - 蒽醌磺酸根離子的含量。結果, 硫酸根離子的含量為 2.0 莫耳 %, 且 2 - 蒽醌磺酸根離子的含量為 0.6 莫耳 %。固態電解質層之導電度為 80 S / c m。

比較例 1

以相同於實例 2 之方式獲得一種電容器裝置, 但是用噻吩及具有 200 c p 黏度的對甲苯磺酸鐵鹽之丁醇溶液分別代替實例 1 中的 3, 4 - 伸乙二氧基噻吩及 A B S, 然後以相同於實例 1 之方式作評估。所獲得的結果示於以下表 1 和 2 中。固態電解質層之導電度為 5 S / c m。

以相同於實例 1 中所述的方法測量聚合物組成物中的對甲苯磺酸根離子含量而發現其為 2.5 莫耳 %。然而, 8 莫耳 % 的鐵離子存在, 且硫酸根離子含量係超過 10 莫耳 %, 因此電容器的缺陷百分率係高的。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (49)

在實例 1 至 4 的跳火電壓試驗中，電壓幾乎沒有減少，且在任一實例中於反應完成時的跳火電壓係 19 V 或更大。然而，在使用對甲苯磺酸鐵鹽的比較例 1 中，跳火電壓係大大地減少，此係由於鐵離子以 8 莫耳% 的大量殘存著，而因為在完成指定的反應之前跳火電壓發生減少，所以固態電解質之不足的填充有不利的結果。

表 1

跳火電壓 (單壓 : V , n = 5)

	反應次數							
	1	2	3	4	5	6	8	10
實例 1	19	19	19	19	19	19	19	19
實例 2	19	19	19	19	19	19	19	19
實例 3	19	19	19	19	19	19	19	19
實例 4	19	19	19	19	19	19	19	19
比較例 1	18	14	10	3				

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (50)

表 2

	初始特性					
	C μF	DF%	Zm Ω	LC μA	缺陷數目 / 樣品數目 單位 / 單位	短路
實例 1	8.0	0.6	60	0.02	0/30	0
實例 2	8.2	0.7	60	0.02	0/30	0
實例 3	7.9	0.8	60	0.03	0/30	0
實例 4	7.8	0.8	60	0.03	0/30	0
比較例 1	5.8	3.2	90	0.44	27/30	19

實例 5

使一已加工成具有指定面積的成形鋁箔於 10 重量% 己二酸鉍水溶液中在 13 V 接受電化學成形，而在箔表面上形成一介電膜。將所形成的鋁箔（基材）浸於一已溶有 5 克 3,4-伸乙二氧基噻吩的 1.2 莫耳 / 升異丙醇（以下簡稱為 "IPA"）溶液中，隨後浸於一水溶液中，此水溶液係調整成含有 2 莫耳 / 升的過硫酸鉍（以下簡稱為 "APS"）及 0.07 莫耳 / 升的 2-蔥醌磺酸鈉（Tokyo化成株式會社製）。

移開此基材及留置在 40 °C 和 40 % 濕度的環境中歷 10 分鐘，藉以完成氧化聚合反應。重複此聚合反應處理過程 25 次，然後用水清洗基材。所形成的固態電解質層之導電度為 80 S / cm。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (51)

在所得之一上面已沈積有 3, 4 - 伸乙二氧基噻吩的電容器裝置上，依順序地塗覆一般已知的碳糊及銀糊。在引線框上堆疊、安裝所獲得的四片裝置及焊接至陰極。隨後，將基材的鋁核心部焊接至陽極側引線以收集陽極的電流。最後用環氧樹脂密封這些元件以製得一種電容器。所製得的電容器在 125 °C 老化 2 小時並施予額定電壓，然後測量初始特性。所獲得的結果一起示於以下表 3 中。

表 3 中，初始特性欄中的 C 表示電容，而 D F 表示損失角的正切值 ($\tan \delta$)。它們各在 120 Hz 測量。藉施予額定電壓 (13 V) 以測試 LC (洩漏電流) 和短路，及在一分鐘後測量。所測得的值各為 50 個樣品的平均值。就 LC 而言，那些具有 1 μ A 或更大的 LC 者係判定為有缺陷的，而那些具有 10 μ A 或更大的 LC 者係判定為短路產品。將短路產品 (若有的話) 排除在外而計算平均 LC。

實例 6

經由與實例 5 中相同的處理而獲得一種電容器裝置，但是將實例 5 之聚合過程的濕度改成 10 %，然後以相同於實例 5 之方式作評估。固態電解質層之導電度為 70 S / cm。結果示於以下表 3 中。

實例 7

經由與實例 5 中相同的處理而獲得一種電容器裝置，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (52)

但是將實例 5 之聚合過程的濕度改成 60 %，然後以相同於實例 5 之方式作評估。固態電解質層之導電度為 40 S / c m。結果示於以下表 3 中。

實例 8

以相同於實例 5 之方式製備一上已形成有介電材料的成形鋁箔，及將其浸於一種水溶液中，此水溶液係調整成含有 2 莫耳 / 升的過硫酸銨（以下簡稱為 " A P S "）及 0.07 莫耳 / 升的 2 - 蒽醌磺酸鈉（Tokyo化成株式會社製），然後浸於一已溶有 5 克 3,4 - 伸乙二氧基噻吩的 1.2 莫耳 / 升異丙醇（以下簡稱為 " I P A "）溶液中。

移開此基材及留置在 40 °C 和 40 % 濕度的環境中歷 10 分鐘，藉以完成氧化聚合反應。重複此聚合反應處理過程 20 次，用水清洗基材然後乾燥。以相同於實例 5 之方式評估所獲得的電容器裝置。固態電解質層之導電度為 70 S / c m。結果示於以下表 3 中。

實例 9

以相同於實例 5 之方式製備一上已形成有介電材料的成形鋁箔。將此介電材料的表面浸於一已溶有 5 克吡咯的 1.2 莫耳 / 升 I P A 溶液中，然後浸於一水溶液中，此水溶液係調整成含有 2 莫耳 / 升的 A P S 及 0.07 莫耳 / 升的 2 - 蒽醌磺酸鈉。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (53)

移開基材及留置在 5 °C 和 40 % 濕度的環境中歷 10 分鐘，藉以完成氧化聚合反應。重複各浸漬過程 20 次，用水清洗基材，然後乾燥。以相同於實例 5 之方式評估所獲得的電容器裝置。固態電解質層之導電度為 65 S / cm。結果示於以下表 3 中。

比較例 2

以相同於實例 5 之方式獲得一種電容器裝置，但是將實例 5 之聚合濕度改成 65 %，然後以相同於實例 5 之方式作評估。固態電解質層之導電度為 18 S / cm。結果示於以下表 3 中。

比較例 3

以相同於實例 5 之方式獲得一種電容器裝置，但是將實例 5 之聚合濕度改成 5 %，然後以相同於實例 5 之方式作評估。固態電解質層之導電度為 15 S / cm。結果示於以下表 3 中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (54)

表 3

	初始特性				
	C (μ F) 120Hz	DF% 120Hz	LC(μ A)	缺陷數目 / 樣品數目 (單位 / 單位)	短路 數目 (單位)
實例 5	50	0.6	0.2	0/50	0
實例 6	50	0.8	0.8	4/50	0
實例 7	50	0.7	0.4	1/50	0
實例 8	50	0.6	0.2	0/50	0
實例 9	50	0.6	0.2	0/50	0
比較例 2	48	1.2	5.0	22/50	15
比較例 3	48	1.0	4.0	19/50	12

實例 10

將一具有規定電容為 $119\mu\text{F} / \text{cm}^2$ 之已蝕刻的鋁箔切割成 3 毫米 \times 19 毫米的大小，及將聚醯亞胺溶液以 1 毫米寬度塗覆在兩表面上以成一圈，而因此在長軸方向將表面分割成 4 毫米部和 5 毫米部，然後乾燥以形成一遮罩。用 10 重量%的己二酸鉍水溶液，施予 13 V 的電壓，而使所形成的鋁箔之 3 毫米 \times 4 毫米部分接受電化學成形，因此在切割端部上形成氧化物介電膜。使用自動比面積測量裝置 (JEMINI 2375, Shimadzu-Micromellitics 製) 及樣品脫氣裝置 (Vacpreg 061, 同一公司製) 來測量所形成的箔 (在 200°C 預熱 2 小時) 之孔隙分佈。結果，每單位質量的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (55)

孔隙體積為 $1.83 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 。之後，將此 3 毫米×4 毫米部分的鋁箔浸於一已溶有 3, 4 - 伸乙二氧基噻吩 (Bayer AG 製) 的 1.2 莫耳 / 升異丙醇 (以下簡稱為 "IPA") 中，然後浸於已懸浮有 0.07 重量 % 濃度的 2 - 蒽醌磺酸鈉之 2 莫耳 / 升過硫酸銨水溶液中。隨後，將此鋁箔留置在約 40°C 的環境中歷約 10 分鐘以進行氧化聚合反應。在一已蝕刻的鋁箔之微孔內部形成所欲的導電性聚合物後。以相同於上述的方式再度測量單位質量的孔隙體積，而發現其為 $1.04 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 。由這些值，依照以下公式 (I I) 計算佔據率，其為導電性聚合物佔據微細孔隙空間的比率：

孔隙佔據率 =

在形成導電性聚合物之前的孔隙體積 -

在形成導電性聚合物之後的孔隙體積 $\times 100(\%)(II)$

在形成導電性聚合物之前的孔隙體積

且發現其為 43 %。重複此浸漬及聚合反應之順序 25 次，而在已蝕刻的鋁箔之外表面上形成一含有導電性聚合物的固態電解質層。於 50°C 的溫水中清洗最後所產生的聚 (3, 4 - 伸乙二氧基噻吩)，然後在 100°C 乾燥 30 分鐘以形成固態電解質層。此時，再度測量孔隙體積，而發現其為 $0.64 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 且孔隙中的佔據率為 65 %。分開地觀察剖面而發現佔據率的誤差

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (56)

為至多 5 %。

然後，將碳糊和銀糊塗佈在鋁箔上之導電性聚合物組成物層所形成的部位。堆疊四片所製得的鋁箔，及使其連接一條陰極引線。於未形成導電性聚合物組成物層的部位，藉焊接而連接一條陽極引線。用環氧樹脂密封所得到的裝置及施予額定電壓在 125 °C 老化 2 小時。依此方式，完成 30 個電容器。

測量這些電容器之作爲初始特性的電容及損失因數 ($\tan \delta$)、在共振頻率時的阻抗、及洩漏電流。在施予額定電壓後一分鐘測量洩漏電流。以下表 4 中顯示這些測量值的各平均值、缺陷比例及短路產品的數目，該缺陷比例的基準爲若裝置具有 $0.592 \mu A$ ($0.002 C V$) 的洩露電流，則被視爲一種缺陷單元。洩漏電流之平均值係爲排除缺陷單元後所計算之值。由已蝕刻的鋁箔及在形成固態電解質後的電容，依照以下公式 (I I I)，判定覆蓋率。

覆蓋率 =

在形成固態電解質後的電容

產品中已蝕刻的鋁箔之比電容 $\times 100(\%)$ (III)

$$= \frac{51.9}{0.3 \times 0.4 \times 4 \times 119} \times 100(\%)$$

且發現其爲 91 %。

表 5 中顯示回流焊接試驗及隨後的耐濕性試驗之結果

。在耐濕性試驗中，具有洩漏電流爲 $11.8 \mu A$ (

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (57)

0 . 0 4 C V) 的裝置則被評估為一種缺陷單元。藉使裝置通過 2 3 0 ° C 的溫度區 3 0 秒鐘以進行回流焊接試驗，及藉使裝置停留在 8 5 ° C 的高溫下及 8 5 % R H 的高濕度狀態下歷 2 4 0 小時以進行耐濕性試驗。

實例 1 1

以相同於實例 1 0 之方式製造三十個電容器，但是用硫酸鐵代替過硫酸銨及用二氫硫危代替實例 1 0 中的 3，4 - 伸乙二氧基噻吩。以相同於實例 1 0 的方式評估這些電容器裝置的特性。所獲得的結果示於以下表 4 和 5 中。

實例 1 2

以相同於實例 1 0 之方式製造三十個電容器，但是用吡咯代替實例 1 0 中的 3，4 - 伸乙二氧基噻吩。以相同於實例 1 0 的方式評估這些電容器裝置的特性。所獲得的結果示於以下表 4 和 5 中。

實例 1 3

以相同於實例 1 0 之方式製造三十個電容器，但是用呋喃代替實例 1 0 中的 3，4 - 伸乙二氧基噻吩。以相同於實例 1 0 的方式評估這些電容器裝置的特性。所獲得的結果示於以下表 4 和 5 中。

實例 1 4

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (58)

以相同於實例 10 之方式製造三十個電容器，但是用苯胺代替實例 10 中的 3,4-伸乙二氧基噻吩。以相同於實例 10 的方式評估這些電容器裝置的特性。所獲得的結果示於以下表 4 和 5 中。

比較例 4

以相同於實例 10 之方式製造三十個電容器，但是形成固態電解質以致於導電性聚合物佔據實例 10 中的微細孔隙空間之 8%。以相同於實例 10 的方式評估這些電容器裝置的特性。所獲得的結果示於以下表 4 和 5 中。

比較例 5

以相同於實例 10 之方式製造三十個電容器，但是形成固態電解質以致於導電性聚合物佔據實例 10 中的微細孔隙空間之 9.7%。以相同於實例 10 的方式評估這些電容器裝置的特性。所獲得的結果示於以下表 4 和 5 中。

比較例 6

以相同於實例 10 之方式製造三十個電容器，但是藉在實例 10 中的介電膜上重複聚合反應 5 次以形成固態電解質，而具有 55% 的覆蓋率。以相同於實例 10 的方式評估這些電容器裝置的特性。所獲得的結果示於以下表 4 和 5 中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (59)

表 4

	初始特性					
	電容 μF	損失因 數 %	阻抗 $m\Omega$	洩漏電流 μA	缺陷比例	短路產品 的數目
實例 10	51.9	6.03	0.008	0.03	0/30	0
實例 11	50.3	6.35	0.013	0.05	0/30	0
實例 12	50.9	6.24	0.012	0.06	0/30	0
實例 13	49.8	6.53	0.017	0.07	0/30	0
實例 14	49.6	6.78	0.019	0.09	0/30	0
比較例 4	26.7	6.58	0.031	0.89	4/30	3
比較例 5	51.7	9.45	0.017	0.21	1/30	0
比較例 6	36.5	7.56	0.034	0.96	2/30	1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (60)

表 5

	回流焊接試驗		耐濕性試驗		
	缺陷比例	短路產品 的數目	洩漏電流 μA	缺陷比例	短路產品 的數目
實例 10	0/30	0	0.49	0/30	0
實例 11	0/30	0	0.54	0/30	0
實例 12	0/30	0	0.59	0/30	0
實例 13	0/30	0	0.57	0/30	0
實例 14	0/30	0	0.61	0/30	0
比較例 4	2/27	1	4.59	1/25	1
比較例 5	1/29	1	3.49	4/28	2
比較例 6	2/28	1	3.56	3/26	2

如前述，本發明的固態電解電容器包括一種導電性聚合物所形成的固態電解質，該導電性聚合物係由一種藉由特別指定氧化劑溶液及／或單體溶液之黏度而獲得的具有改良電容器特性的導電性聚合物組成物所聚合得到者，因此能提供一種小型、低阻抗及高性能的固態電解電容器及其製造方法。

再者，本發明的固態電解電容器包括一種使用特定五員聚雜環化合物當作 π 電子共軛聚合物於上述方法中而形成的固態電解質，俾有大大地改良耐電壓性（跳火電壓試驗）、高頻特性、 $\tan \delta$ 、阻抗性、洩漏電流、耐熱性（回流焊接性）等等之效果。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (61)

特別地，在藉由特別指定一種含有上述導電性聚合物組成物的單體之溶液及／或一種氧化劑溶液的黏度於小於 100 c p 的一實施例中，能提供一種具有較高程度的電容器特性之固態電解電容器。

特別地，在本發明另一實施例中，導電性聚合物包括以單體或其衍生物當作重複單元且亦含有陰離子摻雜劑者係採用一種系統來聚合，該系統使用兩種溶液，即一含有氧化劑的溶液和一含有單體的溶液，其將聚合過程的環境濕度設定在 10 % 至低於 60 %，因此能以高產率提供一種具有較高程度的電容器特性之固態電解電容器。

依本發明另一實施例，在固態電解電容器中，含有一陽極體，陽極體之外表面上設有固態電解質，此固態電解質由一含有層狀結構的導電性聚合物所形成，固態電解質係在於一形成在閥作用金屬上的介電膜上，以佔據電極之孔隙空間的 10 至 95 %，因此所獲得的固態電解電容器能具有改良金屬氧化膜上所形成的固態電解質之黏著性，及可提供一具有各種基本特性如電容和介電損失 ($\tan \delta$) 以及優異穩定性的回流焊接耐熱性及耐濕負載特性的電容器。

再者，依本發明，使用一種上已形成有氧化膜的閥作用金屬當作固態電解電容器之陽極體，及在其上形成一含有導電性聚合物的固態電解質層以預定比率 (60 % 或更多) 覆蓋住介電膜，藉以形成一種具有各種基本特性如電容和介電損失 ($\tan \delta$) 以及優異穩定性的回流焊接耐

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(62)

熱性及耐濕負載特性之固態電解電容器裝置。

雖然已經參照特定實施例詳細說明本發明，但是熟悉技藝者將明瞭其中可作出各種變化和修飾例而仍不脫離本發明的精神與範疇。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：固態電解電容器及彼之製法)

一種固態電解電容器，包括(1)一形成在氧化膜之表面上的導電性聚合物組成物，該氧化膜係形成在閥作用金屬(即此金屬具有閥門作用)上，藉由特別指定氧化劑溶液及/或單體溶液的黏度，尤其藉由特別指定小於約100cp的黏度，(2)一形成在氧化膜層之表面上的導電性聚合物組成物，該氧化膜係形成在閥作用金屬上，其中導電性聚合物層包括一種單體化合物或其衍生物當作重複單元及亦含有陰離子摻雜劑，藉由將環境濕度設定在約10%至低於約60%而聚合它，(3)一陽極體，其之外表面上設有一由含有層狀結構的導電性聚合物所形成的固態電解質，其中設在閥作用金屬上所形成的介電膜上之固態電解質係佔據電極的孔隙空間之約10至約95%，及(4)一種製造固態電解電容器之方法，包括在多孔閥作用金屬上形成一介電膜，及在介電膜上形成固態電解質，其中所形成的固態電解質係覆蓋住介電膜的約60%或更多。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

英文發明摘要(發明之名稱：SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR AND METHOD)
FOR PRODUCING THE SAME

A solid electrolytic capacitor comprising (1) an electrically conducting polymer composition formed on the surface of an oxide film which is formed on a valve-acting metal, by specifying the viscosity of an oxidizing agent solution and/or a monomer solution, particularly by specifying the viscosity to less than about 100 cp, (2) an electroconducting polymer composition formed on the surface of an oxide film layer which is formed on a valve-acting metal, wherein the electroconducting polymer layer comprising a monomer compound or a derivative thereof as a repeating unit and also containing an anionic dopant is polymerized by setting the humidity in the atmosphere to from about 10% to less than about 60%; (3) an anode body having provided on the outer surface thereof a solid electrolyte formed of an electrically conducting polymer containing a lamellar structure, wherein the solid electrolyte provided on the dielectric film formed on a valve acting metal occupies from about 10 to about 95% of the space in a pore of the electrode,

四、中文發明摘要 (發明之名稱：)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

英文發明摘要 (發明之名稱：)

and (4) a method for producing a solid electrolytic capacitor comprising forming a dielectric film on a porous valve acting metal and forming a solid electrolyte in the dielectric film, wherein the solid electrolyte is formed to cover about 60% or more of the dielectric film.

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

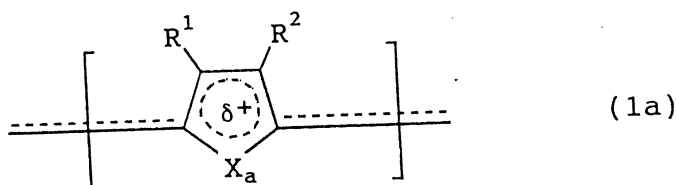
附件二： 第89106250號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國91年3月修正

1. 一種製造固態電解電容器之方法，包括依重複的順序，用一含導電性聚合物之單體的溶液及一含氧化劑的溶液覆蓋在一表面上已形成有氧化物介電膜的閥作用金屬陽極箔上，以在介電膜上形成導電性聚合物組成物膜，其中該含導電性聚合物之單體的溶液及/或含氧化劑的溶液係具有小於100cp的黏度（在23℃）。

2. 一種固態電解電容器，包括於其上已具有導電性聚合物組成物層的氧化物介電膜，其係由申請專利範圍第1項之方法製得，其中該組成物中的導電性聚合物含有當作重複化學結構的一種下式（1a）所代表的結構單元：



其中取代基 R^1 和 R^2 各獨立地代表一種單價基，選自於氫原子、線型或分枝的飽和或不飽和的具有1至6個碳原子的烴基、線型或分枝的飽和或不飽和的具有1至6個碳原子的烷氧基、羥基、鹵素原子、硝基、氰基、三氟甲基、苯基及經取代的苯基； R^1 和 R^2 可在任一位置互相合併成至少一個二價鏈以用於形成至少一個5-、6-或7-員飽和或不飽和環結構； X_a 代表一選自於S、O

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

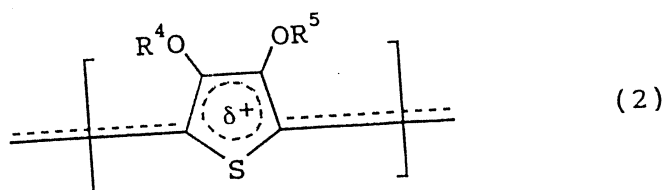
訂

錄

六、申請專利範圍

、S e 或 T e 的雜原子； R^1 或 R^2 所代表的烷基及烷氧基各視需要可在其鏈中含有羰鍵、醚鍵、酯鍵、醯胺鍵或亞胺鍵；而 δ 代表 0 至 1 之數。

3. 如申請專利範圍第 2 項之固態電解電容器，其中式 (1 a) 所代表的結構單元係一種下式 (2) 所代表的化學結構：



其中取代基 R^4 和 R^5 各獨立地代表氫原子，線型或分枝的飽和或不飽和的具有 1 至 6 個碳原子的烴基，或一種取代基用於形成至少一個 5 -、6 - 或 7 - 員飽和或不飽和環結構，此環結構含有式中所示的兩個氧元素，其係藉由在任一位置互相合併具有 1 至 6 個碳原子的烴基；上述所形成的環結構包括一種化學結構選自於一經取代的伸乙烯基及一經取代的鄰伸苯基；而 δ 代表 0 至 1 之數。

4. 如申請專利範圍第 1 項之製造固態電解電容器之方法，該電容器包括一上已設有導電性聚合物組成物層的氧化物介電膜，該方法包括藉由氧化劑在氧化物介電膜上聚合一種單體化合物，其中單體化合物係一種下式 (3 a) 所代表的化合物：

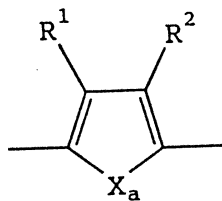
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

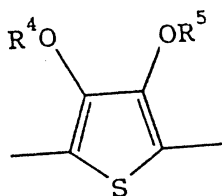
六、申請專利範圍



(3a)

其中取代基 R¹ 和 R² 各獨立地代表一種單價基，選自於氫原子、線型或分枝的飽和或不飽和的具有 1 至 6 個碳原子的烴基、線型或分枝的飽和或不飽和的具有 1 至 6 個碳原子的烷氧基、羥基、鹵素原子、硝基、氰基、三氟甲基、苯基及經取代的苯基；R¹ 和 R² 可在任一位置互相合併成至少一個二價鏈以用於形成至少一個 5 -、6 - 或 7 - 員飽和或不飽和環結構；X_a 代表一選自於 S、O、Se 或 Te 的雜原子；R¹ 或 R² 所代表的烷基及烷氧基各視需要可在其鏈中含有羰鍵、醚鍵、酯鍵、醯胺鍵或亞胺鍵；且聚合反應係在一種能提供具有摻雜能力的有機磺酸化合物之陰離子或磺酸根陰離子之化合物的存在下進行。

5. 如申請專利範圍第 4 項之製造固態電解電容器之方法，其中式 (3a) 所代表的單體化合物係一種下式 (4) 所代表的化合物：



(4)

其中取代基 R⁴ 和 R⁵ 各獨立地代表氫原子，線型或

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

分枝的飽和或不飽和的具有 1 至 6 個碳原子的烴基，或一種取代基用於形成至少一個 5 -、6 - 或 7 - 員飽和或不飽和環結構，此環結構含有式中所示的兩個氧元素，其係藉由在任一位置互相合併具有 1 至 6 個碳原子的烴基；上述所形成的環結構包括一種化學結構選自於一經取代的伸乙烯基及一經取代的鄰伸苯基。

6 . 如申請專利範圍第 1、4 或 5 項之製造固態電解電容器之方法，其中該氧化劑係一種氧化性無機酸之金屬鹽溶液。

7 . 如申請專利範圍第 6 項之製造固態電解電容器之方法，其中氧化性無機酸之金屬鹽係過硫酸鹽。

8 . 如申請專利範圍第 1、4 或 5 項之製造固態電解電容器之方法，其中該單體化合物係一種具有導電性的聚合物之單體化合物，及噻吩、苯胺或其衍生物。

9 . 如申請專利範圍第 8 項之製造固態電解電容器之方法，其中該噻吩衍生物係 3, 4 - 伸乙二氧基噻吩。

10 . 一種製造固態電解電容器之方法，包括依重複的順序，將一含導電性聚合物之單體的溶液及一含氧化劑的溶液塗覆於一表面上已形成有氧化物介電膜的閥作用金屬陽極上，然而聚合，其中將聚合過程的環境濕度設定在 10 % 至低於 60 % 以形成導電性聚合物。

11 . 一種固態電解電容器，包括一種如申請專利範圍第 10 項之方法在氧化物介電膜上提供之導電性聚合物層，其中組成物中的導電性聚合物含有當作重複化學結構

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

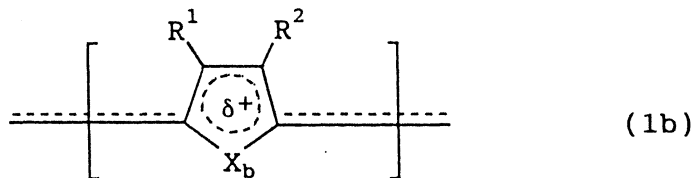
裝

訂

線

六、申請專利範圍

的一種下式 (1 b) 所代表的結構單元：



其中取代基 R^1 和 R^2 各獨立地代表一種單價基，選自於氫原子、線型或分枝的飽和或不飽和的具有 1 至 6 個碳原子的烴基、線型或分枝的飽和或不飽和的具有 1 至 6 個碳原子的烷氧基、羥基、鹵素原子、硝基、氰基、線型或分枝的飽和或不飽和的具有 1 至 6 個碳原子的全氟烷基、苯基及一經取代的苯基；該取代基 R^1 和 R^2 可在任一位置互相合併成至少一個二價鍵以用於形成至少一個 5 -、6 - 或 7 - 員飽和或不飽和環結構； X_b 代表一選自於 S、O、Se、Te 及 NR^3 的雜原子； R^3 代表氫原子、線型或分枝的飽和或不飽和的具有 1 至 6 個碳原子的烴基、苯基、或線型或分枝的飽和或不飽和的具有 1 至 6 個碳原子的烷氧基；而 R^1 、 R^2 或 R^3 所代表的烷基及烷氧基各視需要可在其鏈中含有羰鍵、醚鍵、酯鍵、醯胺鍵或亞胺鍵；且 δ 係 0 至 1 之數。

12. 如申請專利範圍第 11 項之固態電解電容器，其中式 (1 b) 所代表的結構單元係一種下式 (2) 所代表的化學結構：

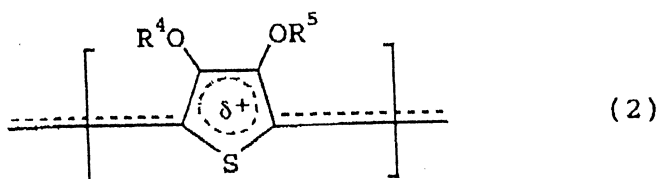
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

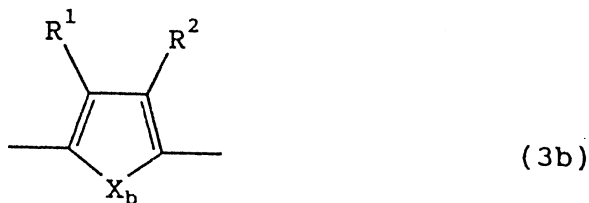
線

六、申請專利範圍



其中取代基 R^4 和 R^5 各獨立地代表氫原子，線型或分枝的飽和或不飽和的具有 1 至 6 個碳原子的烴基，或一種取代基形成至少一個 5 -、6 - 或 7 - 員飽和或不飽和環結構（含有式中所示的兩個氧元素），此為當在任一位置互相合併具有 1 至 6 個碳原子的烴基時，所形成的環結構包括一種化學結構選自於一經取代的伸乙烯基及一經取代的鄰伸苯基，而 δ 代表 0 至 1 之數。

13. 如申請專利範圍第 10 項之製造固態電解電容器之方法，其中該固態電解電容器包括一設於氧化物介電膜上的導電性聚合物組成物層，其中藉由氧化劑在氧化物介電膜上聚合一種單體，此單體係一種下式 (3b) 所代表的化合物：



其中取代基 R^1 和 R^2 各獨立地代表一種單價基，選自於氫原子、線型或分枝的飽和或不飽和的具有 1 至 6 個碳原子的烴基、線型或分枝的飽和或不飽和的具有 1 至 6 個碳原子的烷氧基、羥基、鹵素原子、硝基、氰基、線型

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

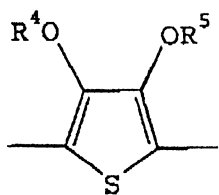
訂

線

六、申請專利範圍

或分枝的飽和或不飽和的具有 1 至 6 個碳原子的全氟烷基、苯基及一經取代的苯基；該取代基 R^1 和 R^2 可在任一位置互相合併成至少一個二價鍵以用於形成至少一個 5 -、6 - 或 7 - 員飽和或不飽和環結構； X_b 代表一選自於 S、O、Se、Te 及 NR^3 的雜原子； R^3 代表氫原子、線型或分枝的飽和或不飽和的具有 1 至 6 個碳原子的烴基、苯基、或線型或分枝的飽和或不飽和的具有 1 至 6 個碳原子的烷氧基；而 R^1 、 R^2 或 R^3 所代表的烷基及烷氧基各視需要可在其鏈中含有羰鍵、醚鍵、酯鍵、醯胺鍵或亞胺鍵；且聚合反應係在一種能提供具有摻雜能力的有機磺酸之陰離子或磺酸根陰離子之化合物的存在下進行。

14. 如申請專利範圍第 13 項之製造固態電解電容器之方法，其中式 (1b) 所代表的單體係一種下式 (4) 所代表的化合物：



(4)

其中取代基 R^4 和 R^5 各獨立地代表氫原子，線型或分枝的飽和或不飽和的具有 1 至 6 個碳原子的烴基，或一種取代基形成至少一個 5 -、6 - 或 7 - 員飽和或不飽和環結構（含有式中所示的兩個氧元素），此為當在任一位置互相合併具有 1 至 6 個碳原子的烴基時，所形成的環結構包括一種化學結構選自於一經取代的伸乙烯基及一經取

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

代的鄰伸苯基，而 δ 代表0至1之數。

15. 如申請專利範圍第10、13或14項之製造固態電解電容器之方法，其中該氧化劑係一種氧化性無機酸之金屬鹽或銨鹽溶液。

16. 如申請專利範圍第10、13或14項之製造固態電解電容器之方法，其中該氧化性無機酸之金屬鹽或銨鹽係過硫酸鹽。

17. 如申請專利範圍第10、13或14項之製造固態電解電容器之方法，其中該單體係一種導電性聚合物之單體，及噻吩、苯胺或其衍生物。

18. 如申請專利範圍第17項之製造固態電解電容器之方法，其中該噻吩衍生物係3,4-伸乙二氧基噻吩。

19. 一種固態電解電容器，包括一種多孔閥作用金屬，其上已形成有介電膜，及一種形成在介電膜上的固態電解質，其中固態電解質係佔據該多孔金屬之孔隙內空間的10至95%。

20. 如申請專利範圍第19項之固態電解電容器，其中固態電解質係一種含有層狀結構的導電性聚合物。

21. 一種固態電解電容器，包括一種多孔閥作用金屬，其上已形成有介電膜，及一種形成在介電膜上的固態電解質，其中固態電解質係覆蓋住該介電膜的60%或更多。

22. 如申請專利範圍第21項之固態電解電容器，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

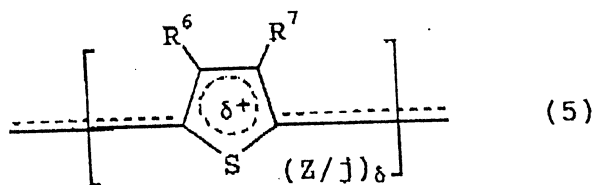
其中固態電解質係一種含有層狀結構的導電性聚合物。

23. 如申請專利範圍第20或22項之固態電解電容器，其中該層狀結構的界層部之至少一部分包括空間部。

24. 如申請專利範圍第19或21項中任一項之固態電解電容器，其中被該固態電解質所部分佔據的孔隙內之空間係一種獨立的或連通的氣泡空隙空間。

25. 如申請專利範圍第19或21項中任一項之固態電解電容器，其中該固態電解質係一種導電性聚合物，其含有當作重複單元的一種包括一含五員雜環的化合物或其衍生物的二價基。

26. 如申請專利範圍第25項之固態電解電容器，其中該含有作為重複單元的二價基（包括一含五員雜環的化合物或其衍生物）之導電性聚合物係一種含有下式（5）所代表的結構當作重複單元的導電性聚合物：



其中取代基 R^6 和 R^7 各獨立地代表一種單價基，選自於氫原子、線型或分枝的飽和或不飽和的具有1至10個碳原子的烴基、烷氧基、烷酯基、鹵素原子、硝基、氰基、一級、二級或三級胺基、 CF_3 、苯基或及一經取代的苯基， R^6 和 R^7 的烴鏈可在任一位置互相合併成至少

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

六、申請專利範圍

一個二價鏈以用於形成至少一個連同 R^6 和 R^7 所取代的碳原子之 3 -、4 -、5 -、6 - 或 7 - 員飽和或不飽和環結構，環狀併合鏈可視需要含有一選自於羰基、醚基、酯基、醯胺基、硫化物、亞磺醯基、磺醯基及亞胺基的鏈， δ 係在 0 至 1 的範圍內，Z 代表陰離子，而 j 代表 Z 的價數且係 1 或 2。

27. 如申請專利範圍第 26 項之固態電解電容器，其中該導電性聚合物具有 0.1 至 200 S/cm 的導電度。

28. 如申請專利範圍第 19 或 21 項之固態電解電容器，其中閥作用金屬係鋁、鉬、鈮和鈦中的任一者。

29. 一種製造固態電解電容器之方法，包括在一種多孔閥作用金屬上形成介電膜，及在介電膜上形成固態電解質，其中所形成的固態電解質係佔據該多孔金屬之孔隙內空間的 10 至 95%。

30. 一種製造固態電解電容器之方法，包括在一種多孔閥作用金屬上形成介電膜，及在介電膜上形成固態電解質，其中所形成的固態電解質係覆蓋介電膜的約 60% 或更多。

31. 一種製造固態電解電容器之方法，包括依重複的順序，用一含導電性聚合物之單體的溶液及一含氧化劑的溶液覆蓋在一表面上已形成有氧化物介電膜的閥作用金屬陽極箔上，然後聚合以在介電膜上形成導電性聚合物組成物膜，其中該含導電性聚合物之單體的溶液及/或含氧

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

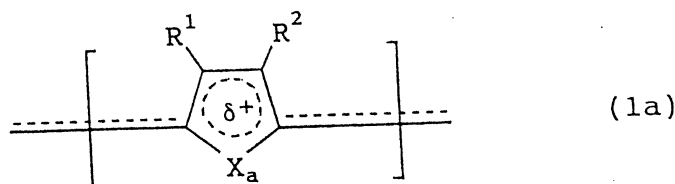
線

六、申請專利範圍

化劑的溶液係具有小於 100 cp 的黏度（在 23 °C）；其中將聚合過程的環境濕度設定在約 10% 至低於約 60% 以形成導電性聚合物組成物膜；且其中介電膜上所形成的固態電解質係佔據閥金屬之孔隙內空間的約 10 至約 95%。

32. 一種製造固態電解電容器之方法，包括依重複的順序，用一含導電性聚合物之單體的溶液及一含氧化劑的溶液覆蓋在一表面上已形成有氧化物介電膜的閥作用金屬陽極箔上，然後聚合以在介電膜上形成導電性聚合物組成物膜，其中該含導電性聚合物之單體的溶液及/或含氧化劑的溶液係具有小於 100 cp 的黏度（在 23 °C）；其中將聚合過程的環境濕度設定在約 10% 至低於約 60% 以形成導電性聚合物組成物膜；且其中介電膜上所形成固態電解質係覆蓋住該介電膜的約 60% 或更多。

33. 一種固態電解電容器，包括於其上已具有導電性聚合物組成物層的氧化物介電膜，其係由申請專利範圍第 31 項之方法製得，其中該組成物中的導電性聚合物含有當作重複化學結構的一種下式 (1a) 所代表的結構單元：



其中取代基 R^1 和 R^2 各獨立地代表一種單價基，選

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

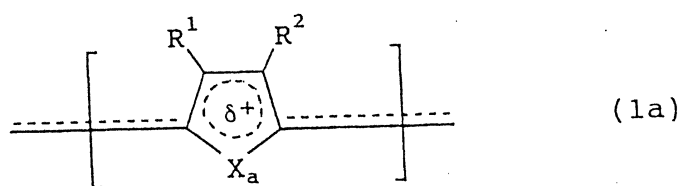
訂

線

六、申請專利範圍

自於氫原子、線型或分枝的飽和或不飽和的具有 1 至 6 個碳原子的烴基、線型或分枝的飽和或不飽和的具有 1 至 6 個碳原子的烷氧基、羥基、鹵素原子、硝基、氰基、三氟甲基、苯基及經取代的苯基； R^1 和 R^2 可在任一位置互相合併成至少一個二價鍵以用於形成至少一個 5 -、6 - 或 7 - 員飽和或不飽和環結構； X_a 代表一選自於 S、O、Se 或 Te 的雜原子； R^1 或 R^2 所代表的烷基及烷氧基各視需要可在其鏈中含有羧鍵、醚鍵、酯鍵、醯胺鍵或亞胺鍵；而 δ 代表 0 至 1 之數。

34. 一種固態電解電容器，包括於其上已具有導電性聚合物組成物層的氧化物介電膜，其係由申請專利範圍第 32 項之方法製得，其中該組成物中的導電性聚合物含有當作重複化學結構的一種下式 (1a) 所代表的結構單元：



其中取代基 R^1 和 R^2 各獨立地代表一種單價基，選自於氫原子、線型或分枝的飽和或不飽和的具有 1 至 6 個碳原子的烴基、線型或分枝的飽和或不飽和的具有 1 至 6 個碳原子的烷氧基、羥基、鹵素原子、硝基、氰基、三氟甲基、苯基及經取代的苯基； R^1 和 R^2 可在任一位置互相合併成至少一個二價鍵以用於形成至少一個 5 -、6 -

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

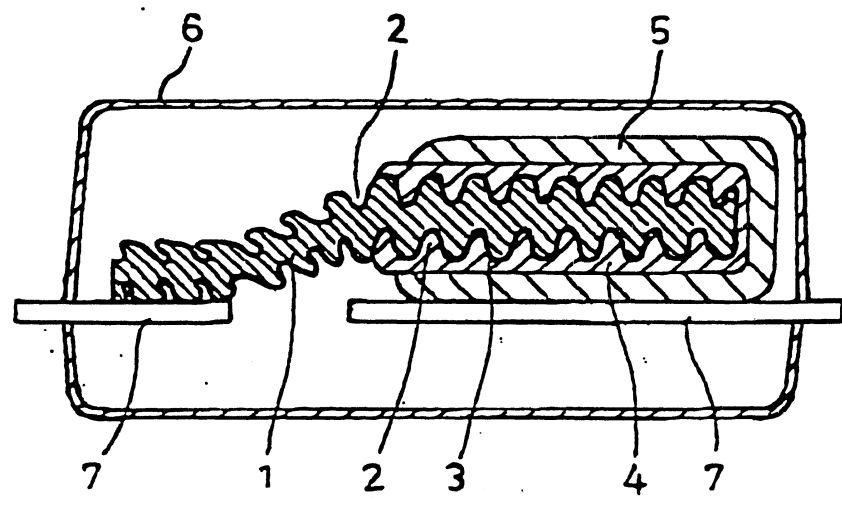
或 7 - 員飽和或不飽和環結構；X_a代表一選自於 S、O、S e 或 T e 的雜原子；R¹或 R²所代表的烷基及烷氧基各視需要可在其鏈中含有羰鍵、醚鍵、酯鍵、醯胺鍵或亞胺鍵；而 δ 代表 0 至 1 之數。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線



第 1 圖