



(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 I637415 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：102134924

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 09 月 27 日

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

(30)優先權：2012/09/27 德國

10 2012 018 976.1

2012/10/09 美國

61/711,369

(71)申請人：黑拉耶烏斯貴金屬公司 (德國) HERAEUS PRECIOUS METALS GMBH & CO. KG
(DE)

德國

(72)發明人：阿斯特曼 卡特琳 ASTEMAN, KATRIN (DE)；英特曼 瑪提雅斯 INTELMAAN,
MATTHIAS (DE)；梅爾克 烏朵 MERKER, UDO (DE)；洛伊特 可奴德 REUTER,
KNUD (DE)；紹特 阿敏 SAUTTER, ARMIN (DE)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

(56)參考文獻：

JP 2012-169682A

US 2011/0164348A1

WO 2012/041506A2

審查人員：廖學章

申請專利範圍項數：20 項 圖式數：1 共 42 頁

(54)名稱

電容器和包含該電容器的電子電路、其製作方法、該電子電路的用途及分散液

A CAPACITOR AND AN ELECTRONIC CIRCUIT COMPRISING THE SAME, THE PRODUCTION
PROCESSES THEREOF, USE OF THE ELECTRONIC CIRCUIT, AND A DISPERSION

(57)摘要

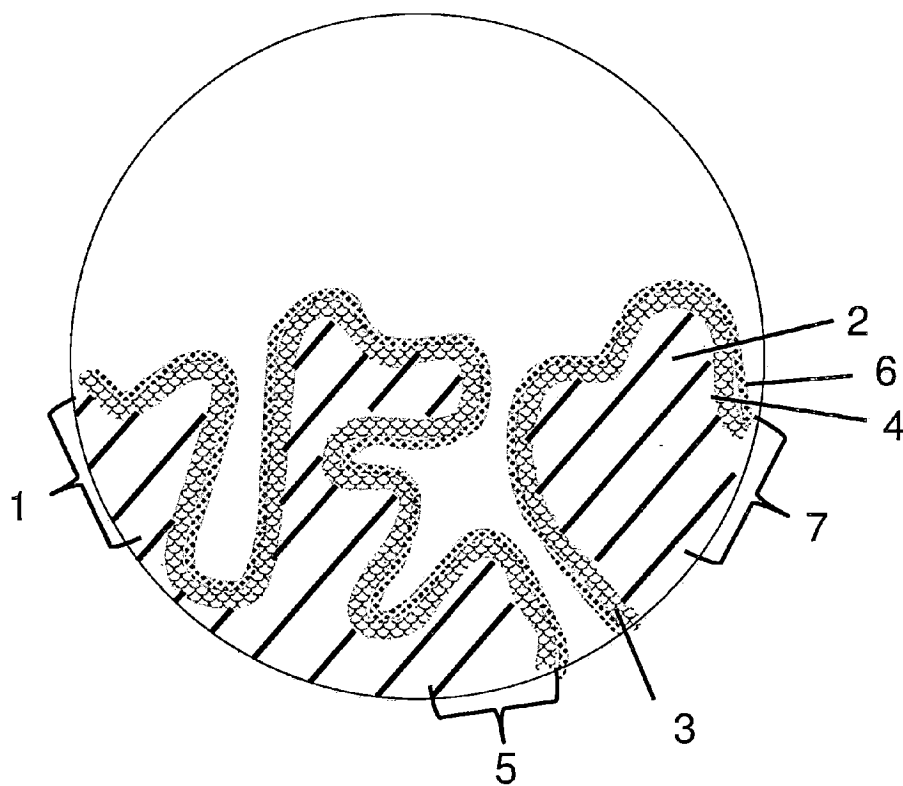
本發明係關於一種用於製造電容器之方法，其包含以下製程步驟：a)提供電極材料(2)之電極體(1)，其中在形成陽極體(5)之過程中，介電質(3)至少部分覆蓋此電極材料(2)之一個表面(4)；b)將分散液引入該陽極體(5)之至少一部分中，該分散液包含分散劑、外摻雜導電性聚合物及不共價鍵結至該外摻雜導電性聚合物的相對離子；c)在獲得電容器體中之固態電解質(6)的過程中，至少部分移除該分散劑；其中另外將自摻雜導電性聚合物引入該陽極體(5)之至少一部分中。

本發明亦關於可藉由此方法獲得之電容器、一種電容器、電子電路，電容器與分散液之用途。

The present invention relates to a process for the production of a capacitor, comprising the process steps:
a) the provision of an electrode body (1) of an electrode material (2), wherein a dielectric (3) covers one surface (4) of this electrode material (2) at least partly under formation of an anode body (5); b) the introduction of a dispersion comprising a dispersing agent, a foreign-doped conductive polymer and counterions which are not covalently bonded to the foreign-doped conductive polymer into at least a part of the anode body (5); c) the at least partial removal of the dispersing agent under obtaining a solid electrolyte (6) in a capacitor body; wherein a self-doped conductive polymer is additionally introduced into at least a part of the anode body (5).

The present invention also relates to the capacitor obtainable by this process, a capacitor, electronic circuits, the use of a capacitor and a dispersion.

指定代表圖：



符號簡單說明：

1 . . . 電極體

2 . . . 電極材料

3 . . . 介電質

4 . . . 表面

5 . . . 陽極體

6 . . . 固態電解質

7 . . . 電容器體

圖1

化合物為具有金屬傳導性之彼等化合物，其可經氧化且其氧化物層具有上述特性。舉例而言，NbO 具有金屬傳導性，但通常不視為閥金屬。然而，經氧化之 NbO 層具有閥金屬氧化物層之典型特性，因此 NbO 或 NbO 與其他元素之合金或化合物為此類具有與閥金屬相當之電學特性之化合物的典型實例。鉬、鋁之電極材料及基於鈮或氧化鈮之彼等電極材料較佳。鉬及鋁作為電極材料非常尤其較佳。

【0016】 關於往往具有多孔區域之電極體的製造，可例如燒結呈粉末形式之閥金屬以得到通常多孔電極體，或在金屬體上衝壓多孔結構。後者可例如藉由對箔進行蝕刻來進行。

【0017】 為簡單起見，在下文中具有多孔區域之主體亦稱作多孔的。因此，舉例而言，具有多孔區域之電極體亦稱作多孔電極體。一方面，多孔主體可由複數個通道穿透，且因此為海綿狀。若使用鉬來構造電容器，則往往為此情況。此外，在構造中有可能僅表面具有孔而在表面孔下面之區域為無孔的。若使用鋁來構造電容器，則往往觀察到此種情況。較佳地，電極體為多孔的。

【0018】 以此方式製造之往往多孔電極體隨後例如在適合之電解質（諸如磷酸或己二酸鉍水溶液）中藉由施加電壓進行氧化，從而形成介電質。此成形電壓之水準取決於欲達成之氧化物層厚度或電容器之隨後使用電壓。較佳成形電壓位於 1 至 500 V 範圍內，尤其較佳在 2 至 150 V 範圍內，非常尤其較佳在 3 至 60 V 範圍內。

【0019】 所用之通常多孔電極體之孔隙率較佳為 10%至 90%，較佳 30%至 80%，尤其較佳 50%至 80%且平均孔直徑為 10 至 10,000 nm，較佳 20

至 5,000 nm，尤其較佳 50 至 3,000 nm。

【0020】 根據本發明方法之一特定具體實例，欲製造之電解電容器為鋁質捲繞型電容器。在此情況下，在製程步驟 a) 中，在陽極形成多孔鋁箔作為電極材料，形成氧化鋁塗層作為介電質。隨後，使以此方式獲得之鋁箔（陽極箔）具有接觸線且與同樣具有接觸線之另一視情況選用之多孔鋁箔（陰極箔）一起捲繞，這兩種箔由一或多個隔離物彼此隔開，該一或多個隔離物例如基於纖維素或較佳基於合成紙。捲繞之後，例如藉助於黏著帶將以此方式獲得之陽極體固定。可藉由在烘箱中加熱使該或該等隔離物碳化。鋁質捲繞型電容器之陽極體之此製造方式由先前技術充分已知，且描述於例如 US 7,497,879 B2 中。

【0021】 根據本發明方法之其他特定具體實例，欲製造之電解電容器為鋁質堆疊型電容器或鉭質電解電容器（「鉭 elco (tantalum elco)」），尤其為諸如 DE-A-10 2009 007 594 中所述之具有聚合外層之鉭質電解電容器。

【0022】 在本發明方法之製程步驟 b) 中，將包含分散劑、外摻雜傳導性聚合物及不共價鍵結至外摻雜傳導性聚合物之相對離子的分散液隨後引入陽極體之至少一部分中。

【0023】 在本發明之上下文中，本文中之「外摻雜傳導性聚合物 (foreign-doped conductive polymer)」理解為意謂沿聚合物鏈具有正電荷且其中此等正電荷至少部分由帶負電之相對離子抵消的傳導性聚合物，其中此等帶負電之相對離子不共價鍵結至該傳導性聚合物（但可共價鍵結至其他單體或共價鍵結至不同於該傳導性聚合物之聚合物）。

【0024】 與此相反，在本發明之上下文中，「自摻雜傳導性聚合物

(*self-doped conductive polymer*)」理解為意謂沿聚合物鏈具有正電荷且其中此等正電荷至少部分由共價鍵結至該傳導性聚合物的帶負電之相對離子抵消的傳導性聚合物。

【0025】 藉由已知方法（例如浸漬、浸沒、澆注、滴液、噴塗、霧化、刮刀塗佈、刷塗或印刷，例如噴墨印刷、網版印刷或移動印刷）將分散液引入多孔區域中。較佳地，藉由將製程步驟 a）中所提供之陽極體浸沒至分散液中且從而用此分散液對其進行浸漬來進行引入。浸沒至分散液中或用分散液浸漬較佳進行 1 秒至 120 分鐘範圍內、尤其較佳 10 秒至 60 分鐘範圍內且最佳 30 秒至 15 分鐘範圍內之時間。舉例來說，可藉由加壓或減壓、振動、超音波或加熱來促進分散液引入陽極體中。

【0026】 分散液引入陽極體中可直接進行或使用助黏劑及/或一或多個其他功能層進行，該助黏劑例如矽烷，諸如有機官能性矽烷或其水解產物，例如 3-縮水甘油氧基丙基三烷氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-巰基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯鹽氧基-丙基三甲氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷或辛基三乙氧基矽烷。

【0027】 由於該引入，分散液較佳相當少地以層狀物覆蓋多孔區域之孔。確切地說，孔隙之表面至少部分塗有分散液。因此，分散液中所存在之粒子不僅形成覆蓋孔之開口之層；而且孔表面之至少部分、往往所有區域亦覆蓋有分散液粒子層。

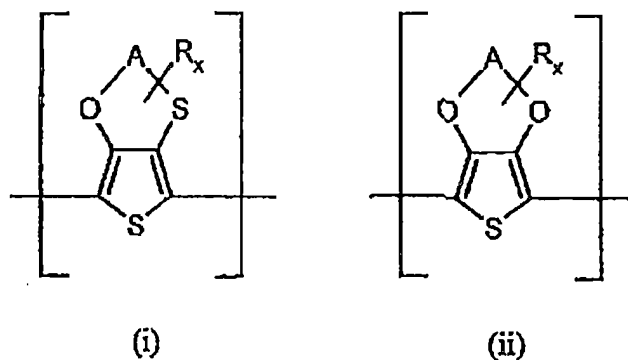
【0028】 如本發明之上下文中所用之術語「聚合物 (*polymer*)」在本發明之上下文中包括具有一個以上相同或不同重複單元之所有化合物。

【0029】 此處特定言之，「傳導性聚合物 (*conductive polymer*)」理解

為意謂藉由氧化或還原、尤其藉由氧化具有電導率之 π 共軛聚合物之化合物種類。較佳地，傳導性聚合物理解為意謂藉由氧化具有約至少 $0.1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 電導率之彼等 π 共軛聚合物。

【0030】 分散液中之外摻雜傳導性聚合物較佳為聚噻吩、聚吡咯或聚苯胺，但非常尤其較佳為聚噻吩。

【0031】 就此而論，尤其較佳的是外摻雜傳導性聚合物為具有通式 (i) 或 (ii) 之重複單元或通式 (i) 與 (ii) 之單元之組合的聚噻吩，較佳為具有通式 (ii) 之重複單元的聚噻吩：



其中

A 表示視情況經取代之 $\text{C}_1\text{-C}_5$ 伸烷基，

R 表示直鏈或分支鏈視情況經取代之 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基、視情況經取代之 $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ 環烷基、視情況經取代之 $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ 芳基、視情況經取代之 $\text{C}_7\text{-C}_{18}$ 芳烷基、視情況經取代之 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 經基烷基或經基，

X 表示 0 至 8 之整數，且

在若干基團 R 鍵結至 A 之情況下，此等基團可相同或不同。

【0032】 通式 (i) 及 (ii) 應理解為意謂 x 個取代基 R 可鍵結至伸烷基 A。

【0033】 具有通式 (ii) 之重複單元之聚噻吩尤其較佳，其中 A 表示視情況經取代之 C₂-C₃ 伸烷基且 x 表示 0 或 1。

【0034】 在本發明之上下文中，字首「聚 (poly)」應理解為意謂聚合物或聚噻吩包含一個以上相同或不同之通式 (i) 及 (ii) 重複單元。除通式 (i) 及/或 (ii) 之重複單元以外，聚噻吩視情況亦可包含其他重複單元，但聚噻吩所有重複單元之較佳至少 50%，尤其較佳至少 75% 且最佳至少 95% 具有通式 (i) 及/或 (ii)，較佳通式 (ii)。上述百分比數字在此意欲表示在外摻雜傳導性聚合物中單體單元之總數中結構式 (i) 及 (ii) 之單元的數量含量。聚噻吩總共包含 n 個通式 (i) 及/或 (ii)、較佳通式 (ii) 重複單元，其中 n 為 2 至 2,000、較佳 2 至 100 之整數。在聚噻吩內，通式 (i) 及/或 (ii)、較佳通式 (ii) 重複單元在各情況下可相同或不同。在各情況下具有相同之通式 (ii) 重複單元之聚噻吩較佳。

【0035】 根據本發明方法之一非常特定具體實例，聚噻吩之所有重複單元之至少 50%、尤其較佳至少 75%、更佳至少 95% 且最佳 100% 為 3,4-伸乙二氧基噻吩單元（亦即最佳外摻雜傳導性聚合物為聚(3,4-伸乙二氧基噻吩)）。

【0036】 聚噻吩較佳在各情況下在端基上帶有 H。

【0037】 在本發明之上下文中，C₁-C₅ 伸烷基 A 較佳為亞甲基、伸乙基、伸正丙基、伸正丁基或伸正戊基。C₁-C₁₈ 烷基 R 較佳表示直鏈或分支鏈 C₁-C₁₈ 烷基，諸如甲基、乙基、正丙基或異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基或第三丁基、正戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、1-乙基丙基、1,1-二甲基丙基、1,2-二甲基丙基、2,2-二甲基丙基、正己基、正庚基、

正辛基、2-乙基己基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十六烷基或正十八烷基；C₅-C₁₂環烷基 R 表示例如環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環壬基或環癸基；C₅-C₁₄芳基 R 表示例如苯基或萘基；且 C₇-C₁₈芳烷基 R 表示例如苯甲基、鄰甲苯基、間甲苯基、對甲苯基、2,3-二甲苯基、2,4-二甲苯基、2,5-二甲苯基、2,6-二甲苯基、3,4-二甲苯基、3,5-二甲苯基或茚基。前述清單用以舉例說明本發明且不應視為結論性的。

【0038】 在本發明之上下文中，不包含陰離子之許多有機基團可能作為基團 A 及/或基團 R 之視情況選用之其他取代基，例如烷基、環烷基、芳基、芳烷基、烷氧基、鹵素、醚、硫醚、二硫化物、亞砷、砷、胺基、醛、酮基、羧酸酯、烷基矽烷及烷氧基矽烷基團及羧醯胺基團。

【0039】 外摻雜傳導性聚合物較佳為陽離子型，「陽離子型(cationic)」僅與聚噻吩主鏈上之電荷有關。正電荷未在式中示出，因為其確切數目及位置不能完全確定。無論如何，正電荷之數目為至少 1 且至多 n，其中 n 為聚噻吩內所有重複單元（相同或不同）之總數。

【0040】 為抵消正電荷，陽離子型聚噻吩需要陰離子作為相對離子，相對離子有可能為單體陰離子或聚合陰離子。根據本發明，此等相對離子包含於製程步驟 b) 中所用之分散液中且不共價鍵結至外摻雜傳導性聚合物。

【0041】 根據本發明方法之一特定具體實例，分散液中所含之相對離子以聚合陰離子形式存在。在下文中，聚合陰離子亦稱作聚陰離子。在使用聚陰離子之情況下，分散液尤其較佳包含聚噻吩（作為外摻雜傳導性聚

合物)與聚陰離子(作為相對離子)之離子型複合物,非常尤其較佳為聚(3,4-伸乙二氧基噻吩)與聚苯乙炔磺酸之離子型複合物(所謂的 PEDOT/PSS 複合物)。

【0042】 聚陰離子較佳為單體陰離子作為相對離子,因為其促進膜形成且由於其大小而產生對熱較穩定之導電膜。此處之聚陰離子可為例如下各酸之陰離子:聚合羧酸,諸如聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸或聚順丁烯二酸;或聚合磺酸,諸如聚苯乙炔磺酸及聚乙炔磺酸。此等聚羧酸及聚磺酸亦可為乙炔羧酸及乙炔磺酸與其他可聚合單體(諸如丙烯酸酯及苯乙烯)之共聚物。尤其較佳地,固態電解質包含聚合羧酸或磺酸之陰離子用於抵消聚噻吩之正電荷。

【0043】 聚苯乙炔磺酸(polystyrenesulphonic acid; PSS)之陰離子作為聚陰離子尤其較佳,若使用聚噻吩、尤其聚(3,4-伸乙二氧基噻吩),則聚苯乙炔磺酸之陰離子較佳鍵結為呈由先前技術已知之 PEDOT/PSS 離子型複合物形式之複合物而存在。此類離子型複合物可藉由使噻吩單體、較佳 3,4-伸乙二氧基噻吩在水溶液中在聚苯乙炔磺酸存在下氧化聚合來獲得。其詳情可見於例如「*PEDOT • Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer*」,Elschner 等人, CRC 出版社(2011)中之第 9.1.3 章。

【0044】 供應聚陰離子之聚合酸之分子量較佳為 1,000 至 2,000,000, 尤其較佳為 2,000 至 500,000。聚合酸或其鹼金屬鹽可在市面上購得,例如聚苯乙炔磺酸及聚丙烯酸;或可藉由已知方法製得(參見例如 Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie, 第 E 20 卷, Makromolekulare Stoffe, 第 2 部分, (1987), 第 1141 頁及其後各頁)。

【0045】 分散液以及固態電解質中所存在之聚陰離子及聚噻吩、尤其聚苯乙烯磺酸及聚(3,4-伸乙二氧基噻吩)之重量比可為 0.5:1 至 50:1，較佳 1:1 至 30:1，尤其較佳 2:1 至 20:1。此處，傳導性聚合物之重量對應於為製備傳導性聚合物所用之單體之重量，假定在聚合期間發生完全轉化。根據本發明電容器之一特定具體實例，聚苯乙烯磺酸按重量計以與外摻雜聚噻吩相比、尤其與聚(3,4-伸乙二氧基噻吩)相比過量存在。

【0046】 所用之單體陰離子為例如 C_1 - C_{20} 烷磺酸（諸如甲烷磺酸、乙烷磺酸、丙烷磺酸、丁烷磺酸或高碳磺酸（諸如十二烷磺酸））、脂族全氟磺酸（諸如三氟甲烷磺酸、全氟丁烷磺酸或全氟辛烷磺酸）、脂族 C_1 - C_{20} 羧酸（諸如 2-乙基己基羧酸）、脂族全氟羧酸（諸如三氟乙酸或全氟辛酸）及視情況經 C_1 - C_{20} 烷基取代之芳族磺酸（諸如苯磺酸、鄰甲苯磺酸、對甲苯磺酸或十二烷基苯磺酸）及環烷磺酸（諸如樟腦磺酸）之彼等陰離子；或四氟硼酸根、六氟磷酸根、過氯酸根、六氟銻酸根、六氟砷酸根或六氯銻酸根。

【0047】 作為單體陰離子，對甲苯磺酸、甲烷磺酸或樟腦磺酸之陰離子較佳。

【0048】 外摻雜傳導性聚合物與相對離子、較佳聚陰離子之離子型複合物，尤其 PEDOT/PSS 離子型複合物較佳以粒子形式存在於分散液中。分散液中之此等粒子之比電導率較佳大於 50 S/cm。在此上下文中，粒子之比電導率為在對分散液進行乾燥時自粒子形成之呈乾燥狀態之膜的比電導率。較佳使用如下分散液，其中粒子之比電導率大於 100 S/cm，尤其較佳大於 300 S/cm，適當時甚至大於 500 S/cm。在一些情況下，亦使用比傳導率為

最大 5,000 S/cm 之粒子。

【0049】 根據本發明，製程步驟 b) 中所用之分散液中的粒子之直徑 d_{50} 較佳在 1 至 100 nm 範圍內，較佳在 1 至 60 nm 範圍內且尤其較佳在 5 至 40 nm 範圍內。在此上下文中，直徑分佈之 d_{50} 值表示分散液中所有粒子總重量之 50% 可分配給直徑小於或等於 d_{50} 值之彼等粒子。粒子之直徑經由超離心機量測術測定。通用程序描述於 Colloid Polym. Sci. 267, 1113-1116 (1989) 中。

【0050】 製程步驟 b) 中所用之分散液中金屬及過渡金屬之純度較佳如 WO 2010/003874 A2 第 6 頁, 第 10-29 行中所述。分散液中較低之金屬濃度具有極大優勢，即在固態電解質形成期間及在電容器之後續操作中不破壞介電質。

【0051】 製程步驟 b) 中所用分散液除外摻雜傳導性聚合物及相對離子以外包含一或多種分散劑，較佳分散劑為水、有機溶劑或有機溶劑與水之混合物。可提及之分散劑為例如以下溶劑：脂族醇，諸如甲醇、乙醇、異丙醇及丁醇；脂族酮，諸如丙酮及甲基乙基酮；脂族羧酸酯，諸如乙酸乙酯及乙酸丁酯；芳族烴，諸如甲苯及二甲苯；脂族烴，諸如己烷、庚烷及環己烷；氯烴，諸如二氯甲烷及二氯乙烷；脂族腈，諸如乙腈；脂族亞砒及砒，諸如二甲亞砒及環丁砒；脂族羧酸醯胺，諸如甲基乙醯胺、二甲基乙醯胺及二甲基甲醯胺；脂族及芳脂族醚，諸如二乙醚及苯甲醚。此外，亦可使用水或水與上述有機溶劑之混合物作為分散劑。

【0052】 較佳分散劑為水或其他質子性溶劑，諸如醇，例如甲醇、乙醇、異丙醇及丁醇；及水與此等醇之混合物，水為尤其較佳之分散劑。

【0053】 製程步驟 b) 中所用分散液除外摻雜傳導性聚合物、相對離子及分散劑以外可另外包含其他添加劑，諸如表面活性物質，例如陰離子型界面活性劑（諸如烷基苯磺酸及鹽、石蠟磺酸鹽、醇磺酸鹽、醚磺酸鹽、磺基丁二酸鹽、磷酸酯、烷基醚羧酸或羧酸鹽）、陽離子型界面活性劑（諸如四級烷基銨鹽）、非離子型界面活性劑（諸如直鏈醇乙氧基化物、側氧基醇乙氧基化物、烷基酚乙氧基化物或烷基聚葡萄糖苷）；或助黏劑，諸如有機官能性矽烷或其水解產物，例如 3-縮水甘油氧丙基三烷氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-巯基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、乙氧基三甲氧基矽烷或辛基三乙氧基矽烷；交聯劑，諸如三聚氰胺化合物、掩蔽異氰酸酯、官能性矽烷（例如四乙氧基矽烷、烷氧基矽烷水解產物，例如基於四乙氧基矽烷、環氧矽烷，諸如 3-縮水甘油氧丙基三烷氧基矽烷）聚胺基甲酸酯、聚丙烯酸酯或聚烯烴分散液。

【0054】 較佳地，製程步驟 b) 中所用之分散液包含例如增加傳導率之其他添加劑，諸如含有醚基之化合物，諸如四氫呋喃；含有內酯基之化合物，諸如 γ -丁內酯、 γ -戊內酯；含有醯胺或內醯胺基之化合物，諸如己內醯胺、N-甲基己內醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺（N,N-dimethylformamide；DMF）、N-甲基甲醯胺、N-甲基甲醯苯胺、N-甲基吡咯啉酮（N-methylpyrrolidone；NMP）、N-辛基吡咯啉酮、吡咯啉酮；砜及亞砜，諸如環丁砜（四亞甲基砜）、二甲亞砜（dimethylsulphoxide；DMSO）；糖或糖衍生物，諸如蔗糖、葡萄糖、果糖、乳糖、糖醇（諸如山梨糖醇、甘露糖醇）；呋喃衍生物，諸如 2-呋喃羧酸、3-呋喃羧酸；甘油、二甘油、三甘油或四甘油。

【0055】 分散液亦可包含以下物質作為添加劑：伸烷基二醇、二伸烷基二醇、三伸烷基二醇、來自三個以上伸烷基單元之聚伸烷基二醇、聚甘油或此等化合物中至少兩者之混合物。就此而論，分散液尤其較佳至少包含伸烷基二醇、聚伸烷基二醇、聚甘油或此等添加劑中至少兩者之混合物。

【0056】 乙二醇及丙二醇作為伸烷基二醇尤其較佳。較佳二伸烷基二醇、三伸烷基二醇或聚伸烷基二醇尤其為彼等基於乙二醇及丙二醇或兩者之無規共聚物者。二乙二醇、二丙二醇、三乙二醇、三丙二醇、聚乙二醇或聚丙二醇尤其較佳。聚伸烷基二醇亦可為分支鏈的。此外，聚伸烷基二醇在端基上可未經取代，亦即攜帶兩個自由的羥基；或在端基上經官能化（較佳醚化）一次或兩次。藉由凝膠滲透層析法測定之聚伸烷基二醇或聚伸烷基二醇衍生物之分子量較佳在 100 至 100,000 g/mol 範圍內，尤其較佳在 200 至 50,000 g/mol 範圍內且最佳在 200 至 5,000 g/mol 範圍內。聚乙二醇作為聚伸烷基二醇尤其較佳。可能之化合物尤其為以名稱「PEG 300」、「PEG 400」、「PEG 600」、「PEG 1000」、「PEG 2000」或「PEG 4000」已知之聚乙二醇。「PEG 400」及「PEG 600」尤其較佳。

【0057】 可用作添加劑之較佳聚甘油為 DE-A-10 2011 013 068 中所揭示之彼等聚甘油。包含二甘油、三甘油、四甘油、五甘油、六甘油及視情況選用之具有六個以上甘油單元之寡聚物的聚甘油尤其較佳。此類聚甘油可例如自 SOLVAY CHEMICALS 公司, Rheinberg, Germany 以名稱「聚甘油-3」（含有約 29 wt.%二甘油、約 42 wt.%三甘油、約 19 wt.%四甘油、約 6 wt.%五甘油及約 4 wt.%具有六個或六個以上甘油單元之聚甘油）或「聚甘油-4」（含有約 2 wt.%二甘油、約 40 wt.%三甘油、約 35 wt.%四甘油、約 20 wt.%五甘

油及約 8 wt.%具有六個或六個以上甘油單元之聚甘油) 獲得。

【0058】 若特定言之使用伸烷基二醇、聚伸烷基二醇及/或聚甘油作為添加劑，則亦可僅在製程步驟 b) 中將分散液引入陽極體之至少一部分中且至少部分移除分散劑之後將此等物質引入陽極體之至少一部分中。此可例如藉由用包含伸烷基二醇、聚伸烷基二醇及/或聚甘油之溶液或分散液浸漬陽極體來實現。

【0059】 就此而論，製程步驟 b) 中所用之分散液所包含之伸烷基二醇、聚伸烷基二醇、聚甘油或此等物質中至少兩者之混合物的量另外較佳在 0.1 wt.%至 40 wt.%範圍內，尤其較佳 1 wt.%至 30 wt.%且最佳 2 wt.%至 20 wt.%範圍內，在各情況下以製程步驟 b) 中所用分散液之總重量計。

【0060】 如 WO 2009/141209 A1 第 12 頁, 第 16-34 行中所述，製程步驟 b) 中所用之分散液可另外包含一或多種可溶於有機溶劑之有機黏合劑作為添加劑。分散液可具有 1 至 14 之 pH 值，且 1 至 8 之 pH 值較佳。對於腐蝕敏感性介電質，諸如氧化鋁或氧化鋯，為不破壞介電質，具有 2.5 至 8 之 pH 值之分散液較佳。

【0061】 為調節 pH 值，可如 WO 2010/003874 A2 第 4 頁, 第 13-32 行中所述將例如鹼或酸作為添加劑添加至製程步驟 b) 中所用之分散液中。不削弱分散液之膜形成且在較高溫度（例如焊接溫度）下不具揮發性，但在此等條件下保留在固態電解質中之彼等添加物較佳，諸如鹼 2-二甲胺基乙醇、2,2'-亞胺基二乙醇或 2,2',2''-氮基三乙醇及酸聚苯乙烯磺酸。

【0062】 視塗覆方法而定，製程步驟 b) 中所用之分散液的黏度可在 0.1 與 1,000 mPa·s 之間（在 20°C 及 100 s⁻¹ 之剪切速率下用流變儀量測）。較

佳地，黏度為 1 至 500 mPa·s，尤其較佳在 5 至 250 mPa·s 之間。在製造鋁質捲繞型電容器之情況下，黏度非常尤其較佳在 40 至 200 mPa·s 範圍內，而在製造鉭質電解電容器或鋁質堆疊型電容器中，其非常尤其較佳在 5 至 50 mPa·s 範圍內。

【0063】 製程步驟 b) 中所用之分散液的固體含量較佳在 0.01 wt.% 至 20 wt.% 範圍內，尤其較佳在 0.1 wt.% 至 10 wt.% 範圍內，且最佳在 0.25 wt.% 至 5 wt.% 範圍內，在各情況下以分散液之總重量計。經由在高至足以移除分散劑但不會從而分解固體之溫度下乾燥分散液來測定 PEDOT/PSS（無添加劑）之固體含量。

【0064】 在已用上述分散液浸漬陽極體之後，在製程步驟 c) 中，將分散液中所含之分散劑至少部分移除或硬化，以使得形成完全或部分覆蓋介電質之固態電解質且因此形成電容器體。在此情形下，較佳的是固態電解質對介電質之覆蓋較佳為至少 50%，尤其較佳至少 70% 且最佳至少 80%，該覆蓋有可能藉由在乾燥及潮濕狀態下在 120 Hz 下量測電容器之電容來測定，如 DE-A-10 2005 043 828 中所述。

【0065】 移除或硬化較佳藉由自分散液中移出電極體且對其進行乾燥來進行，乾燥較佳在 20°C 至 260°C 範圍內、尤其較佳 50°C 至 220°C 範圍內且最佳 80°C 至 200°C 範圍內之溫度下進行。亦可重複製程步驟 b) 及 c) 一次或若干次，以便以此方式使沈積在介電質上之固態電解質層的厚度或電解質在電極體中之填充度適應特定要求。

【0066】 本發明之方法的特徵現在於除外摻雜傳導性聚合物以外，亦另外將自摻雜傳導性聚合物引入陽極體之至少一部分中，原則上講，外摻

雜傳導性聚合物（包含於製程步驟 b）中所引入之分散液中）及自摻雜傳導性聚合物各自亦有可能引入陽極體之至少一部分中若干次，且此等聚合物可引入之順序在此尤其有可能視需要而定。因此，特定言之，可將自摻雜傳導性聚合物如下引入陽極體之至少一部分中：

I) 部分或亦完全在製程步驟 b) 中引入分散液之前；

II) 部分或亦完全在製程步驟 b) 中引入分散液之後且在進行製程步驟 c) 之前；

III) 部分或亦完全在製程步驟 b) 中引入分散液之後且在進行製程步驟 c) 之後；

IV) 作為分散液中所含之另一組分，部分或亦完全與製程步驟 b) 中之分散液一起。

【0067】 在此情形下，特定言之在外摻雜傳導性聚合物及/或自摻雜傳導性聚合物引入陽極體之至少一部分中之情況下，上述製程變化形式 I) 至 IV) 可視需要彼此組合。

【0068】 根據本發明方法之第一特定具體實例，在根據製程步驟 b) 將分散液引入陽極體之至少一部分中之前，將自摻雜傳導性聚合物以溶液或分散液（包含自摻雜傳導性聚合物及溶劑或分散劑）形式、較佳以溶液形式引入陽極體之至少一部分中。在此情形下，包含自摻雜傳導性聚合物之溶液或分散液之引入與包含外摻雜傳導性聚合物之分散液之引入（在各情況下繼之以根據製程步驟 c) 之乾燥步驟，用於移除溶劑或分散劑）可進行一次或若干次，例如 1 至 40 次或 1 至 20 次。

【0069】 根據本發明方法之第二特定具體實例，在根據製程步驟 b)

將分散液引入陽極體之至少一部分中之後，將自摻雜傳導性聚合物以溶液或分散液（包含自摻雜傳導性聚合物及溶劑或分散劑）形式、較佳以溶液形式引入陽極體之至少一部分中，在此包含自摻雜傳導性聚合物之溶液或分散液有可能在製程步驟 c) 之前或之後引入，但其較佳在製程步驟 c) 之後引入。在本發明方法之此具體實例中，包含自摻雜傳導性聚合物之溶液或分散液之引入與包含外摻雜傳導性聚合物之分散液之引入（在各情況下繼之以根據製程步驟 c) 之乾燥步驟，用於移除溶劑或分散劑）亦可進行一次或若干次，例如 1 至 40 次或 1 至 20 次。

【0070】 若自摻雜傳導性聚合物與外摻雜傳導性聚合物均以溶液或分散液形式例如藉由浸漬引入陽極體之至少一部分中若干次，則此等聚合物亦可交替引入（換言之例如第 1 次浸漬：引入包含自摻雜傳導性聚合物之溶液或分散液，且視情況根據製程步驟 c) 進行乾燥用於移除溶劑或分散劑；第 2 次浸漬：引入包含外摻雜傳導性聚合物之分散液，且視情況根據製程步驟 c) 進行乾燥用於移除分散劑；第 3 次浸漬：引入包含自摻雜傳導性聚合物之溶液或分散液，且視情況根據製程步驟 c) 進行乾燥用於移除溶劑或分散劑；第 4 次浸漬：引入包含外摻雜傳導性聚合物之分散液，且視情況根據製程步驟 c) 進行乾燥用於移除分散劑；等），亦有可能選擇不同於上述順序之順序，例如亦可設想用包含自摻雜傳導性聚合物之溶液或分散液進行 x 次浸漬（其中 $x = 1$ 至 40，較佳 1 至 20），在各情況下繼之以根據製程步驟 c) 之乾燥，隨後用包含外摻雜傳導性聚合物之分散液進行 y 次浸漬（其中 $y = 1$ 至 40，較佳 1 至 20），在各情況下繼之以根據製程步驟 c) 之乾燥。

【0071】 在本發明方法之第一與第二特定具體實例中，自摻雜聚合物及外摻雜聚合物彼此分開引入，以使得視製程條件而定，適當時獲得如下固態電解質層，其中包含自摻雜傳導性聚合物之層 A 與包含外摻雜傳導性聚合物及相對離子之層 B（特定言之包含 PEDOT/PSS 之層）一層挨一層存在。在此所有層順序均為可能的，諸如：

- ABBBBB……
- BAAAAA……
- ABABAB……
- BABABA……
- ABB……BBA
- BAA……AAB
- AAA……BBB
- BBB……AAA。

【0072】 本發明方法之第一及第二特定具體實例（其中包含自摻雜傳導性聚合物之溶液或分散液與包含外摻雜傳導性聚合物之分散液分開引入陽極體之至少一部分中至少一次）已證明為有利的，尤其當電容器為鋮質電解電容器或鋁質堆疊型電容器時。

【0073】 根據本發明方法之第三特定具體實例，自摻雜傳導性聚合物與外摻雜傳導性聚合物一起引入陽極體之至少一部分中，因為自摻雜傳導性聚合物包含於包含外摻雜傳導性聚合物及相對離子之分散液中（且因此以下文仍將描述之本發明分散液形式使用），或因為自摻雜傳導性聚合物以獨立的溶液或分散液形式與包含外摻雜傳導性聚合物及相對離子之分散液

一起引入陽極體之至少一部分中，且隨後藉由製程步驟 c) 移除溶劑或分散劑。在自摻雜傳導性聚合物亦與外摻雜傳導性聚合物一起引入陽極體之至少一部分中之情況下，這兩種組分（尤其在下文中仍將描述之本發明分散液）可引入一次或若干次，例如 1 至 40 次或 1 至 20 次，各引入較佳地在各情況下繼之以製程步驟 c) 用於移除溶劑或分散劑。

【0074】 與本發明方法之第一及第二特定具體實例相比，在本發明方法之第三特定具體實例中，自摻雜聚合物及外摻雜聚合物一起且較佳以在下文中仍將描述之本發明分散液形式引入，以使得獲得如下固態電解質層，其中自摻雜傳導性聚合物、外摻雜傳導性聚合物及相對離子、尤其自摻雜傳導性聚合物及 PEDOT/PSS 共同存在於一或多層中且在固態電解質層內呈均勻分佈。

【0075】 上述本發明方法之三個特定具體實例亦可彼此組合。

【0076】 因此，特定言之結合鉭質電解電容器，已證明尤其有利的是：

- 首先，自摻雜傳導性聚合物單獨以溶液或分散液（包含自摻雜傳導性聚合物及溶劑或分散劑）形式或與外摻雜傳導性聚合物一起例如以聯合溶液或分散液（包含自摻雜傳導性聚合物、外摻雜傳導性聚合物、相對離子及溶劑或分散劑）形式引入（例如藉由 1 至 10 次浸漬，尤其較佳藉由 1 至 5 次浸漬且最佳藉由一次浸漬）陽極體之至少一部分中，且

- 隨後，外摻雜傳導性聚合物以溶液或分散液（包含外摻雜傳導性聚合物、相對離子及溶劑或分散劑）形式引入（例如藉由 1 至 20 次浸漬，尤其較佳藉由 1 至 10 次浸漬）陽極體之至少一部分中。

【0077】 結合鋁質捲繞型電容器，已證明尤其有利的是：

- 自摻雜傳導性聚合物與外摻雜傳導性聚合物一起例如以聯合溶液或分散液（包含自摻雜傳導性聚合物、外摻雜傳導性聚合物、相對離子及溶劑或分散劑）形式引入（例如藉由 1 至 20 次浸漬，尤其較佳藉由 1 至 10 次浸漬且最佳藉由一次浸漬）陽極體之至少一部分中，或
- 自摻雜傳導性聚合物首先與外摻雜傳導性聚合物一起例如以聯合溶液或分散液（包含自摻雜傳導性聚合物、外摻雜傳導性聚合物、相對離子及溶劑或分散劑）形式引入（例如藉由 1 至 20 次浸漬，尤其較佳藉由 1 至 10 次浸漬且最佳藉由一次浸漬）陽極體之至少一部分中，且外摻雜傳導性聚合物隨後以溶液或分散液（包含外摻雜傳導性聚合物、相對離子及溶劑或分散劑）形式引入（例如藉由 1 至 20 次浸漬，尤其較佳藉由 1 至 10 次浸漬）陽極體之至少一部分中。

【0078】 EP 1 122 274 A1 中所述之彼等傳導性聚合物作為自摻雜傳導性聚合物尤其較佳。較佳地，此等自摻雜傳導性聚合物包含達至至少 50% 程度、更佳達至至少 75% 程度、更佳達至至少 95% 程度且最佳達至 100% 程度之式 (I) 重複單元



其中

X、Y 相同或不同且表示 O、S、N-R¹，

Z 表示 $-(CH_2)_m-CR^2R^3-(CH_2)_n-$,

R^1 表示芳基、 C_1 - C_{18} 烷基或氫 ,

R^2 表示氫或 $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-SO_3M^+$,

R^3 表示 $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-SO_3M^+$,

M^+ 表示陽離子 ,

m、n 相同或不同且表示 0 至 3 之整數 ,

s 表示 0 至 10 之整數 , 且

p 表示 1 至 18 之整數。

【0079】 在此上下文中,上述百分比數字意欲表示自摻雜傳導性聚合物之單體單元總數中結構式 (I) 之單元的數量含量。

【0080】 適合之陽離子 M^+ 為例如 H^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 及 NH_4^+ 。尤其適合之陽離子為 Na^+ 及 K^+ 。

【0081】 尤其較佳之結構式 (I) 單體為彼等單體, 其中

X、Y 表示 O ,

Z 表示 $-(CH_2)_m-CR^2R^3-(CH_2)_n-$,

R^2 表示氫或 $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-SO_3M^+$,

R^3 表示 $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-SO_3M^+$,

M^+ 表示陽離子 ,

m、n 相同或不同且表示 0 至 3 之整數 ,

s 表示 0 至 10 之整數 , 且

p 表示 1 至 18 之整數。

【0082】 非常尤其較佳之結構式 (I) 單體為彼等單體, 其中

X、Y 表示 O，

Z 表示 $-(CH_2)-CR^2R^3-(CH_2)_n-$ ，

R^2 表示氫，

R^3 表示 $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-SO_3^-M^+$ ，

M^+ 表示 Na^+ 或 K^+ ，

n 表示 0 或 1，

s 表示 0 或 1，且

p 表示 3、4 或 5。

【0083】 單體化合物為已知的。其製備描述於 Chevrot 等人, *J. Electroanal. Chem.* **1998**, 443, 217-226；Leclerc 等人, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 1087-1094 及 Reynolds 等人, *Polymer Preprints* **1997**, 38(2), 320 中。藉由氧化聚合製備自摻雜傳導性聚合物可用適合之氧化劑於水中進行，如例如 EP 1 122 274 A1 中所述。

【0084】 非常尤其較佳之自摻雜傳導性聚合物之具體實例包括聚(4-(2,3-二氫噻吩并-[3,4-b][1,4]二氧雜環己烯-2-基甲氧基)-1-丁烷-磺酸)及聚(4-(2,3-二氫噻吩并-[3,4-b][1,4]二氧雜環己烯-2-基甲氧基)-1-丙烷磺酸)。

【0085】 若自摻雜傳導性聚合物並非與外摻雜傳導性聚合物以本發明方法中之本發明分散液形式一起使用，則自摻雜傳導性聚合物引入陽極體之至少一部分中較佳藉由將自摻雜傳導性聚合物之溶液或分散液、較佳溶液引入陽極體中來進行。就此而論，適合之溶劑及分散劑為水；脂族醇，諸如甲醇、乙醇、異丙醇、丁醇、二丙酮醇、乙二醇或甘油；脂族酮，諸如丙酮及甲基乙基酮；及脂族腈，諸如乙腈。根據本發明，就此而論，自

摻雜傳導性聚合物尤其較佳以水溶液形式使用。

【0086】 自摻雜傳導性聚合物在溶液或分散液中、尤其亦在本發明分散液中之濃度較佳在 0.1 wt.%至 30 wt.%範圍內，更佳在 0.2 wt.%至 20 wt.%範圍內且最佳在 0.5 wt.%至 10 wt.%範圍內，在各情況下以溶液或分散液之總重量計。

【0087】 此外，結合本發明之方法，自摻雜傳導性聚合物較佳以一量引入陽極體之至少一部分中，以使得固態電解質中自摻雜傳導性聚合物與外摻雜傳導性聚合物之重量比在 100:1 至 1:100 範圍內，尤其較佳在 50:1 至 1:50 範圍內，更佳在 10:1 至 1:10 範圍內（此範圍已證明為有利的，尤其對於鉭質電解電容器而言）且最佳在 10:1 至 1:2 範圍內。此重量比意謂在製造之後、尤其在用包含自摻雜傳導性聚合物及/或外摻雜傳導性聚合物之溶液或分散液進行最後浸漬之後，存在於固態電解質中之重量比。

【0088】 在已以此方式製造電容器體之後，其可以熟習此項技術者已知之方式進行進一步修改。在鉭質電解電容器之情況下，電容器體可例如由如 DE-A-10 2004 022674 或 DE-A-10 2009 007 594 中所述之聚合外層及/或如由 DE-A-10 2005 043 828 已知之石墨層及銀層覆蓋，而在鋁質捲繞型電容器之情況下，根據 US 7,497,879 B2 之教示，將電容器體併入具有密封檢查板且藉由捲曲以機械方式緊密封閉的鋁質燒杯中。隨後，可藉由老化以已知方式使電容器擺脫介電質之缺陷。

【0089】 亦藉由利用本發明方法可獲得、較佳已獲得之電容器促使達成上述目的。較佳地，此電容器為鉭質電解電容器或鋁質電容器，例如鋁質堆疊型電容器或鋁質捲繞型電容器。

【0090】 亦藉由包含電極材料之電極體的電容器促使達成上述目的，其中介電質至少部分覆蓋此電極材料之表面且形成陽極體，其中陽極體至少部分塗有固態電解質，該固態電解質包含外摻雜傳導性聚合物、不共價鍵結至外摻雜傳導性聚合物之相對離子及自摻雜傳導性聚合物。

【0091】 此種電容器可例如藉由上述本發明方法獲得。在此情形下，較佳自摻雜傳導性聚合物、外摻雜傳導性聚合物及不共價鍵結至外摻雜傳導性聚合物之相對離子為上文已結合本發明方法所提及作為較佳自摻雜傳導性聚合物、外摻雜傳導性聚合物及未共價鍵結至外摻雜傳導性聚合物之相對離子的彼等聚合物或相對離子。

【0092】 根據本發明電容器之一較佳具體實例，固態電解質中自摻雜傳導性聚合物與外摻雜傳導性聚合物之重量比在 100:1 至 1:100 範圍內，尤其較佳在 50:1 至 1:50 範圍內，更佳在 10:1 至 1:10 範圍內（此範圍已證明為有利的，尤其對於鋁質電解電容器而言）且最佳在 10:1 至 1:2 範圍內。

【0093】 另外亦藉由包含可藉由本發明方法獲得之電容器或本發明電容器的電子電路促使達成上述目的。就此而論，將提及例如電子電路，諸如可見於例如電腦（桌上型、膝上型、伺服器）中；電腦外圍設備（例如 PC 卡）中；可攜式電子設備，諸如行動電話、數位攝影機或電子娛樂系統中；用於電子娛樂系統之器件中，諸如 CD/DVD 播放機及電腦遊戲控制台中；導航系統中；電信裝置中；家庭器具中；例如用於除纖顫器之醫療技術中。根據本發明，電容器亦可用於汽車之混合或電力推進構件中之電子電路中。此處，電容器可尤其用作中間電容器（DC 連接電容器）。

【0094】 亦藉由在電子電路中使用可藉由本發明方法獲得之電容器

或本發明電容器例如在汽車之混合或電力推進構件中之電子電路中用作中間電容器來促使達成上述目的。

【0095】 亦藉由包含自摻雜傳導性聚合物、外摻雜傳導性聚合物及不共價鍵結至外摻雜傳導性聚合物之相對離子的分散液來促使達成上述目的。在此情形下，較佳自摻雜傳導性聚合物、外摻雜傳導性聚合物及不共價鍵結至外摻雜傳導性聚合物之相對離子又為上文已結合本發明方法所提及作為較佳自摻雜傳導性聚合物、外摻雜傳導性聚合物及不共價鍵結至外摻雜傳導性聚合物之相對離子的彼等聚合物或相對離子。

【0096】 根據本發明分散液之一較佳具體實例，此分散液包含（在各情況下 wt.%資料係與分散液之總重量有關）：

（ $\alpha 1$ ）0.1 wt.%至 30 wt.%、尤其較佳 0.2 wt.%至 20 wt.%且最佳 0.5 wt.%至 10 wt.%之自摻雜傳導性聚合物，尤其為 PEDOT-S（4-(2,3-二氫噻吩并-[3,4-b][1,4]二氧雜環己烯-2-基甲氧基)-1-丁烷磺酸之聚合物）；

（ $\alpha 2$ ）0.01 wt.%至 15 wt.%、尤其較佳 0.5 wt.%至 10 wt.%且最佳 0.1 wt.%至 5 wt.%之外摻雜傳導性聚合物，尤其為 PEDOT；

（ $\alpha 3$ ）0.01 wt.%至 60 wt.%、尤其較佳 0.05 wt.%至 40 wt.%且最佳 0.1 wt.%至 20 wt.%之不共價鍵結至外摻雜傳導性聚合物之相對離子，尤其為 PSS；

（ $\alpha 4$ ）0.5 wt.%至 60 wt.%、尤其較佳 1 wt.%至 40 wt.%且最佳 5 wt.%至 20 wt.%之至少一種與組分（ $\alpha 1$ ）至（ $\alpha 3$ ）及（ $\alpha 5$ ）不同之添加劑，非常尤其較佳為伸烷基二醇；及

（ $\alpha 5$ ）呈使得組分（ $\alpha 1$ ）至（ $\alpha 5$ ）之總和為 100 wt.%之量的分散劑，較佳為水。

量測方法

等效串聯電阻

【0097】 在 20°C 下在 100 kHz 下藉助於 LCR 計 (Agilent 4284A) 測定等效串聯電阻 (以 $m\Omega$ 計)。

電容

【0098】 在 20°C 下在 120 Hz 下藉助於 LCR 計 (Agilent 4284A) 測定電容 (以 μF 計)。

實施例

製備實施例 1 (製備 PEDOT/PSS 分散液)

【0099】 首先，將 868 g 去離子水及 330 g 平均分子量為 70,000 g/mol 且固體含量為 3.8 wt.% 之聚苯乙烯磺酸水溶液引入具有攪拌器及內部溫度計之 2 l 三頸燒瓶中。反應溫度保持在 20°C 與 25°C 之間。在攪拌的同時添加 5.1 g 3,4-伸乙二氧基噻吩。攪拌溶液 30 分鐘。隨後添加 0.03 g 硫酸鐵(III)及 9.5 g 過硫酸鈉且再攪拌溶液 24 小時。在反應已結束之後，為移除無機鹽，添加 100 ml 強酸性陽離子交換劑及 250 ml 弱鹼性陰離子交換劑且再攪拌溶液 2 小時。過濾掉離子交換劑。在 700 巴之壓力下，用高壓均質機使聚(3,4-伸乙二氧基噻吩)/聚苯乙烯磺酸鹽分散液均質化十次。接著使分散液濃縮至 2.5% 之固體含量，且隨後在 1,500 巴之壓力下再額外均質化五次。

製備實施例 2 (調節固體含量及 pH 值)

【0100】 藉由添加去離子水將來自製備實施例 1 之分散液稀釋至 2.2% 之濃度，且隨後用氨水調節至 pH 值為 3。

製備實施例 3 (製備 PEDOT-S 溶液)

【0101】 為製備 PEDOT-S 溶液，如由 Chevrot 等人 (J. Electroanal. Chem. 1998, 443: 217-226) 所述製備 4-(2,3-二噻吩并-[3,4-b][1,4]二氧雜環己烯-2-基甲氧基)-1-丁烷磺酸之鈉鹽 (EDOT-S) 且將其用作單體。

【0102】 在氬氣下，將 0.496 g EDOT-S (1.5 mmol) 溶解於 18 ml 蒸餾水中。隨後一次性添加 0.97 g (6.0 mmol) FeCl_3 。此後，在室溫下攪拌溶液 8 小時，且在 100°C 下加熱 3 小時，冷卻並處理。關於處理，用蒸餾水將溶液稀釋至約 3 wt. %，添加 9 g Lewatit® S100 及 9 g Lewatit® MP 62 且在室溫下攪拌混合物 4 小時。在已過濾掉離子交換劑之後，獲得固體含量為 2.71% 之深藍色聚合物溶液。

製備實施例 4

【0103】 將 90 g 來自製備實施例 2 之 PEDOT/PSS 分散液與 10 g 乙二醇一起攪拌。

實施例 1 (製備本發明分散液)

【0104】 將 45 g 來自製備實施例 2 之 PEDOT/PSS 分散液及 45 g 來自製備實施例 3 之 PEDOT-S 溶液與 10 g 乙二醇一起攪拌。

實施例 2 (製備本發明之分散液)

【0105】 將 81 g 來自製備實施例 2 之 PEDOT/PSS 分散液及 9 g 來自製備實施例 3 之 PEDOT-S 溶液與 10 g 乙二醇一起攪拌。

製備實施例 5 (製造用於鋁質捲繞型電容器之電極體)

【0106】 為在 214 V 下形成之尺寸為 $131\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 之多孔鋁箔 (陽極箔) 及尺寸為 $145\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 之多孔鋁箔 (陰極箔) 各自提供接觸線且隨後與兩張纖維素隔離紙一起捲繞並用黏著帶固定。製造 20 個此等氧化電極

體。隨後，在烘箱中在 300℃ 下使氧化電極體之隔離紙碳化。

比較實施例 1（製造非本發明之固態電解質層）

【0107】 使來自製備實施例 5 之氧化電極體在來自製備實施例 4 之分散液中在真空中在 50 毫巴下浸漬 5 分鐘。此後，在 120℃ 下進行乾燥持續 20 分鐘，且隨後在 150℃ 下持續 20 分鐘。再進行一次浸漬及乾燥。平均電學值顯示於表 1 中。

實施例 3（製造本發明之鋁質捲繞型電容器）

【0108】 使來自製造實施例 5 之氧化電極體在來自實施例 1 之分散液中在真空中在 50 毫巴下浸漬 5 分鐘。此後，在 120℃ 下進行乾燥持續 20 分鐘，且隨後在 150℃ 下持續 20 分鐘。再進行一次浸漬及乾燥。平均電學值顯示於表 1 中。

實施例 4（製造本發明之鋁質捲繞型電容器）

【0109】 使來自製造實施例 5 之氧化電極體在來自實施例 2 之分散液中在真空中在 50 毫巴下浸漬 5 分鐘。此後，在 120℃ 下進行乾燥持續 20 分鐘，且隨後在 150℃ 下持續 20 分鐘。再進行一次浸漬及乾燥。平均電學值顯示於表 1 中。

表 1

	PEDOT-S:PEDOT 之比率	CAP [μ F]	ESR [m Ω]	Δ CAP，在-40℃下 [%]
比較實施例 1	-	16.5	20.1	10.4
實施例 3	4.3:1	19.0	19.0	9.2
實施例 4	0.5:1	21.4	30.1	6.9

製備實施例 6（製備用於聚合外層之 PEDOT/PSS 分散液）

【0110】 首先將 1,736 g 去離子水及 660 g 平均分子量為 70,000 g/mol

且固體含量為 3.8 wt.%之聚苯乙烯磺酸水溶液引入具有攪拌器及溫度計之 5 l 玻璃反應器中。反應溫度保持在 20°C 與 25°C 之間。在攪拌的同時添加 10.2 g 3,4-伸乙二氧基噻吩。攪拌溶液 30 分鐘。隨後添加 0.06 g 硫酸鐵(III)及 19 g 過硫酸鈉且再攪拌溶液 24 小時。在反應已結束之後，為移除無機鹽，添加 200 ml 強酸性陽離子交換劑及 500 ml 弱鹼性陰離子交換劑且再攪拌溶液 2 小時。過濾掉離子交換劑。藉由後續濃縮，所獲得之分散液達成 1.5%之固體含量。

● **【0111】** 使 160 g 此分散液、28 g 水、6 g 磺基-聚酯 (Eastek 1100, 固體含量 30%, 平均分子量 10,000-15,000, Eastman)、8 g 二甲亞砷、1 g 3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷 (Silquest A-187, OSi Specialties) 及 0.4 g 潤濕劑 (Dynol 604, Air Products) 在具有攪拌器之玻璃燒杯中劇烈混合一個小時。

製備實施例 7 (製備交聯劑溶液)

【0112】 使 4.0 g 單水合對甲苯磺酸、1.7 g 1,10-二胺基癸烷及 95.5 g 水在具有攪拌器之玻璃燒杯中劇烈混合。

● 製備實施例 8 (製造用於鈮質電解電容器之電極體)

【0113】 在包括鈮線之情況下，將比電容為 18,000 $\mu\text{FV/g}$ 之鈮粉壓成粒並進行燒結，以便形成尺寸為 1.5 mm $\times$ 2.9 mm $\times$ 4.0 mm 之多孔陽極體。使 5 個此等多孔陽極體在磷酸電解質中在 100 V 下陽極化以形成介電質，以便獲得電容器體。

製備實施例 9

【0114】 藉由添加去離子水將來自製備實施例 1 之分散液稀釋至 2.08%之濃度。將 96 g 此分散液與 4 g 二甲亞砷 (dimethylsulphoxide; DMSO)

一起攪拌。

製備實施例 10

【0115】 藉由添加去離子水將來自製備實施例 3 之溶液稀釋至 2.08% 之濃度。將 96 g 此溶液與 4 g 二甲亞砜 (dimethylsulphoxide; DMSO) 一起攪拌。

實施例 5 (製備本發明之分散液)

【0116】 將 100 g 來自製備實施例 9 之溶液與 100 g 來自製備實施例 10 之分散液一起攪拌。

比較實施例 2 (製備非本發明之固態電解質層) (稱為 VB2)

【0117】 使來自製備實施例 8 之電容器體在來自製備實施例 9 之分散液中浸漬 1 分鐘。此後，在 120°C 下進行乾燥持續 10 分鐘。再進行九次浸漬及乾燥。

【0118】 隨後，將電容器體浸漬於來自製備實施例 7 之溶液中。此後，在 120°C 下進行乾燥持續 10 分鐘。隨後，將電容器體浸漬於來自製備實施例 6 之分散液中。此後，在 120°C 下進行乾燥持續 10 分鐘。

【0119】 隨後，將電容器體浸漬於來自製備實施例 7 之溶液中。此後，在 120°C 下進行乾燥持續 10 分鐘。隨後，將電容器體浸漬於來自製備實施例 6 之分散液中。此後，在 120°C 下進行乾燥持續 10 分鐘。

【0120】 隨後，將電容器體浸漬於來自製備實施例 7 之溶液中。此後，在 120°C 下進行乾燥持續 10 分鐘。隨後，將電容器體浸漬於來自製備實施例 6 之分散液中。此後，在 120°C 下進行乾燥持續 10 分鐘。

【0121】 隨後，依次用石墨層及銀層覆蓋電容器體，以便以此方式獲

得成品電容器。

比較實施例 3（製備非本發明之固態電解質層）（稱為 VB3）

【0122】 如比較實施例 2 中所述進行電容器體之處理，但使用來自製備實施例 10 之溶液替代來自製備實施例 9 之分散液。

實施例 6（稱為 B6）

【0123】 如比較實施例 2 中所述進行電容器體之處理，但使用來自實施例 5 之分散液替代來自製備實施例 9 之分散液。

表 2

	PEDOT-S:PEDOT 之比率	CAP [μ F]	ESR [m Ω]	Δ CAP，在-40℃下 [%]
VB2	-	16.2	46.0	13.6
VB3	-	17.5	312.7	9.2
B6	3.5:1	17.5	74.5	7.7

【符號說明】

【0124】

- 1：電極體
- 2：電極材料
- 3：介電質
- 4：表面
- 5：陽極體
- 6：固態電解質
- 7：電容器體

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

1：電極體

2：電極材料

3：介電質

4：表面

5：陽極體

6：固態電解質

7：電容器體

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

電容器和包含該電容器的電子電路、其製作方法、該電子電路的用途及分散液

A CAPACITOR AND AN ELECTRONIC CIRCUIT COMPRISING THE SAME, THE PRODUCTION PROCESSES THEREOF, USE OF THE ELECTRONIC CIRCUIT, AND A DISPERSION

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種用於製造電容器之方法、可藉由此方法獲得之電容器、一種電容器、電子電路，電容器與分散液之用途。

【先前技術】

【0002】 市售電解電容器通常由以下各項製成：多孔金屬電極；金屬表面上充當介電質之氧化物層；引入多孔結構中之導電材料，通常為固體；外電極（接觸電極），諸如銀層；及其他電接頭及封裝。常用電解電容器為鈹質電解電容器，其陽極電極由閥金屬鈹製成，在鈹上已藉由陽極氧化（亦稱作「成形（forming）」產生均勻的五氧化鈹介電層。液態或固態電解質形成電容器之陰極。此外，常使用鋁質電容器，其中陽極電極由閥金屬鋁製成，在鋁上藉由陽極氧化產生均勻的電絕緣氧化鋁層作為介電質。此處亦為液態電解質或固態電解質形成電容器之陰極。鋁質電容器通常以捲繞型或堆疊型電容器形式構造。

【0003】 π 共軛聚合物由於其高電導率而尤其適用作上述電容器中

之固態電解質， π 共軛聚合物亦稱作傳導性聚合物或合成金屬。其日益獲

得經濟重要性，因為就可加工性、重量及藉由化學改質對特性進行定向調節而言，聚合物比金屬有優勢。已知 π 共軛聚合物之實例為聚吡咯、聚噻吩、聚苯胺、聚乙炔、聚苯及聚(對苯乙烯)，工業上所用之尤其重要之聚噻吩為聚(3,4-伸乙二氧基噻吩) (poly(3,4-ethylenedioxythiophene)；PEDOT)，因為其氧化形式具有極高傳導性。

【0004】 可以各種方式將基於傳導性聚合物之固態電解質塗覆至氧化物層上。因此，EP-A-0 340 512 描述例如自 3,4-伸乙二氧基噻吩製備固態電解質及其在電解電容器中之用途。根據此公開案之教示，3,4-伸乙二氧基噻吩原位聚合至氧化物層上。

【0005】 然而，使用原位聚合製造固態電解電容器之缺點尤其為方法之複雜性。因此，在各情況下包括浸漬、聚合及洗滌之製程步驟的聚合方法通常持續若干小時。在某些情況下，此處亦必須使用易燃或毒性溶劑。製造固態電解電容器之原位方法的另一缺點為通常氧化劑之陰離子或適當時其他單體陰離子充當傳導性聚合物之相對離子。然而，由於其尺寸小，此等陰離子並不以充分穩定之方式鍵結至聚合物。因此，尤其在較高之電容器使用溫度下，可發生相對離子擴散及因此電容器之等效串聯電阻 (equivalent series resistance；ESR) 增大。在化學原位聚合中替代使用高分子量聚合性相對離子並不會產生充分傳導性膜，且因此不會產生低 ESR 值。

【0006】 除上述原位聚合以外，由先前技術亦已知用於製備電容器中之固態電解質的方法，其中將包含已經聚合之噻吩及作為相對離子之聚陰離子的分散液（例如由先前技術已知之 PEDOT/PSS 分散液）塗覆至氧化物層上且隨後藉由蒸發移除分散劑。

在此上下文中，電容器之「低溫特性（low temperature property）」理解為意謂在低溫下，尤其在降至低於-60℃之溫度下，對其電特徵值（諸如電容、等效串聯電阻、擊穿電壓或剩餘電流）之影響，但尤其是對電容之影響。

【發明內容】

【0008】 本發明係基於克服源自先前技術之與電容器相關、尤其與固態電解電容器相關、非常尤其較佳為與先前技術已知之鋁質或鉭質電容器相關之缺點的目的。

【0009】 詳言之，本發明係基於提供一種用於製造電容器之方法的目的，藉助於該方法，在最低可能技術支出之情況下，可提供顯示足夠電容與足夠低溫特性以及儘可能低之等效串聯電阻的電容器。

【0010】 特定言之，藉由用於製造電容器之方法促使達成上述目的，該方法包含以下製程步驟：

a) 提供電極材料之電極體，其中在形成陽極體之過程中，介電質至少部分覆蓋此電極材料之一個表面；

b) 將分散液引入陽極體之至少一部分中，該分散液包含分散劑、外摻雜傳導性聚合物及不共價鍵結至外摻雜傳導性聚合物的相對離子；

c) 在獲得電容器體中之固態電解質的過程中，至少部分移除分散劑；

其中另外將自摻雜傳導性聚合物引入陽極體之至少一部分中。

【圖式簡單說明】

【0011】 現藉助於非限制性圖式及實施例更詳細地解釋本發明。

圖 1 為穿過可藉由本發明方法獲得之電容器的一部分的截面圖。其具有電極體 1，其通常由諸如鋁之多孔電極材料 2 製成。在電極材料 2 之表面

4 上，以薄層形式形成介電質 3，以使得形成陽極體 5，其仍然多孔且包含電極材料 2 之電極體 1 及介電質 3。介電質 3 視情況在其他層之後繼之以一層固態電解質 6（例如包含 PEDOT/PSS 粒子及自摻雜傳導性聚合物），藉此形成電容器體 7，其包含電極材料 2 之電極體 1、介電質 3 及固態電解質 6。

【實施方式】

【0012】 關於本發明之方法，尤其較佳的是外摻雜傳導性聚合物與自摻雜傳導性聚合物均作為聚合物引入陽極體之至少一部分中，且特定言之，在陽極體內之後並不藉由原位聚合製備。

【0013】 在製程步驟 a) 中，首先提供電極材料之電極體，其中在形成陽極體之過程中，介電質至少部分覆蓋此電極材料之一個表面。

【0014】 原則上講，可藉由壓製具有高表面積之閥金屬粉末且對其進行燒結以得到通常多孔電極體來製造電極體。亦習知將較佳閥金屬（諸如鉬）之電接觸線壓至此處的電極體中。隨後，例如藉由電化學氧化，用介電質（亦即氧化物層）塗佈電極體。或者，亦可蝕刻金屬箔，且藉由電化學氧化用介電質塗佈以便獲得具有多孔區域之陽極箔。在捲繞型電容器中，形成電極體之具有多孔區域之陽極箔與陰極箔由隔離物隔開並捲繞。

【0015】 在本發明之上下文中，閥金屬應理解為意謂其氧化物層在兩個方向不同等地賦予可能電流的彼等金屬。在陽極施加電壓之情況下，閥金屬之氧化物層阻擋電流，而在陰極施加電壓之情況下，產生大電流，其可破壞氧化物層。閥金屬包括 Be、Mg、Al、Ge、Si、Sn、Sb、Bi、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta 及 W 以及此等金屬中之至少一者與其他元素之合金或化合物。閥金屬之最著名代表為 Al、Ta 及 Nb。具有與閥金屬相當之電學特性之

I637415

發明摘要公告本

※ 申請案號：102134924

※ 申請日：102.9.27

※IPC 分類：H01G 9/15

【發明名稱】(中文/英文)

電容器和包含該電容器的電子電路、其製作方法、該電子電路的用途及分散液

A CAPACITOR AND AN ELECTRONIC CIRCUIT COMPRISING THE SAME, THE PRODUCTION PROCESSES THEREOF, USE OF THE ELECTRONIC CIRCUIT, AND A DISPERSION

【中文】

本發明係關於一種用於製造電容器之方法，其包含以下製程步驟：

a) 提供電極材料 (2) 之電極體 (1)，其中在形成陽極體 (5) 之過程中，介電質 (3) 至少部分覆蓋此電極材料 (2) 之一個表面 (4)；

b) 將分散液引入該陽極體 (5) 之至少一部分中，該分散液包含分散劑、外摻雜傳導性聚合物及不共價鍵結至該外摻雜傳導性聚合物的相對離子；

c) 在獲得電容器體中之固態電解質 (6) 的過程中，至少部分移除該分散劑；

其中另外將自摻雜傳導性聚合物引入該陽極體 (5) 之至少一部分中。

本發明亦關於可藉由此方法獲得之電容器、一種電容器、電子電路，電容器與分散液之用途。

【英文】

The present invention relates to a process for the production of a capacitor, comprising the process steps:

a) the provision of an electrode body (1) of an electrode material (2), wherein a dielectric (3) covers one surface (4) of this electrode material (2) at least partly under formation of an anode body (5);

b) the introduction of a dispersion comprising a dispersing agent, a foreign-doped conductive polymer and counter-ions which are not covalently bonded to the foreign-doped conductive polymer into at least a part of the anode body (5);

c) the at least partial removal of the dispersing agent under obtaining a solid electrolyte (6) in a capacitor body;

wherein a self-doped conductive polymer is additionally introduced into at least a part of the anode body (5).

The present invention also relates to the capacitor obtainable by this process, a capacitor, electronic circuits, the use of a capacitor and a dispersion.

申請專利範圍

1. 一種用於製造電容器之方法，其包含以下製程步驟：
 - a) 提供電極材料 (2) 之電極體 (1)，其中在形成陽極體 (5) 之過程中，介電質 (3) 至少部分覆蓋此電極材料 (2) 之一個表面 (4)；
 - b) 將分散液引入該陽極體 (5) 之至少一部分中，該分散液包含分散劑、外摻雜傳導性聚合物及不共價鍵結至該外摻雜傳導性聚合物的相對離子；
 - c) 在獲得電容器體中之固態電解質 (6) 的過程中，至少部分移除該分散劑；其中另外將自摻雜傳導性聚合物引入該陽極體 (5) 之至少一部分中。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該外摻雜傳導性聚合物為聚(3,4-伸乙二氧基噻吩)。
3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，其中該等相對離子係以聚陰離子形式存在。
4. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中該聚陰離子為聚苯乙烯磺酸。
5. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中該分散液包含聚(3,4-伸乙二氧基噻吩)與聚苯乙烯磺酸之離子型複合物。
6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該自摻雜聚噻吩包含式 (I) 之重複單元



其中

X、Y 相同或不同且表示 O、S、N-R¹，

Z 表示-(CH₂)_m-CR²R³-(CH₂)_n-，

R¹表示芳基、C₁-C₁₈烷基或氫，

R²表示氫或-(CH₂)_s-O-(CH₂)_p-SO₃⁻M⁺，

R³表示-(CH₂)_s-O-(CH₂)_p-SO₃⁻M⁺，

M⁺表示陽離子，

m、n 相同或不同且表示 0 至 3 之整數，

s 表示 0 至 10 之整數，且

p 表示 1 至 18 之整數。

7. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中

X、Y 表示 O，

Z 表示-(CH₂)_m-CR²R³-(CH₂)_n-，

R²表示氫或-(CH₂)_s-O-(CH₂)_p-SO₃⁻M⁺，

R³表示-(CH₂)_s-O-(CH₂)_p-SO₃⁻M⁺，

M⁺表示陽離子，

m、n 相同或不同且表示 0 至 3 之整數，

s 表示 0 至 10 之整數，且

p 表示 1 至 18 之整數。

8. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中

X、Y 表示 O，

Z 表示 $-(CH_2)-CR^2R^3-(CH_2)_n-$ ，

R^2 表示氫，

R^3 表示 $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-SO_3^-M^+$ ，

M^+ 表示 Na^+ 或 K^+ ，

n 表示 0 或 1，

s 表示 0 或 1，且

p 表示 3、4 或 5。

9. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在根據製程步驟 b) 將該分散液引入該陽極體 (5) 之至少一部分中之前，將該自摻雜傳導性聚合物以溶液或分散液形式引入該陽極體 (5) 之至少一部分中。
10. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在根據製程步驟 b) 將該分散液引入該陽極體 (5) 之至少一部分中之後，將該自摻雜傳導性聚合物以溶液或分散液形式引入該陽極體 (5) 之至少一部分中。
11. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該自摻雜傳導性聚合物包含於根據製程步驟 b) 引入該陽極體 (5) 之至少一部分中的分散液中。
12. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中將該自摻雜傳導性聚合物以一量引入該陽極體 (5) 之至少一部分中，以使得該固態電解質 (6) 中自摻雜聚合物與外摻雜聚合物之重量比在 100:1 至 1:100 範圍內。
13. 一種電容器，其可藉由如申請專利範圍第 1 項至第 12 項中任一項之方

法獲得。

14. 一種電容器，其包含電極材料（2）之電極體（1），其中介電質（3）至少部分覆蓋此電極材料（2）之該表面（4）且形成陽極體（5），其中該陽極體（5）至少部分塗佈有固態電解質（6），該固態電解質包含外摻雜傳導性聚合物、不共價鍵結至該外摻雜傳導性聚合物之相對離子及自摻雜傳導性聚合物。
15. 如申請專利範圍第 14 項之電容器，其中
該外摻雜傳導性聚合物為聚(3,4-伸乙二氧基噻吩)；
該等相對離子如申請專利範圍第 3 項或第 4 項中任一項所定義；
該自摻雜傳導性聚合物如申請專利範圍第 6 項至第 8 項中任一項所定義。
16. 如申請專利範圍第 14 項或第 15 項之電容器，其中在該固態電解質（6）中自摻雜聚合物與外摻雜聚合物之重量比在 100:1 至 1:100 範圍內。
17. 一種電子電路，其包含如申請專利範圍第 13 項至第 16 項中任一項之電容器。
18. 一種如申請專利範圍第 13 項至第 16 項中任一項之電容器的用途，其係用於電子電路中。
19. 一種分散液，其包含自摻雜傳導性聚合物、外摻雜傳導性聚合物及不共價鍵結至該外摻雜傳導性聚合物之相對離子。
20. 如申請專利範圍第 19 項之分散液，其中
該外摻雜傳導性聚合物為聚(3,4-伸乙二氧基噻吩)；
該等相對離子如申請專利範圍第 3 項或第 4 項中任一項所定義；

該自摻雜傳導性聚合物如申請專利範圍第 6 項至第 8 項中任一項所定義。

圖式

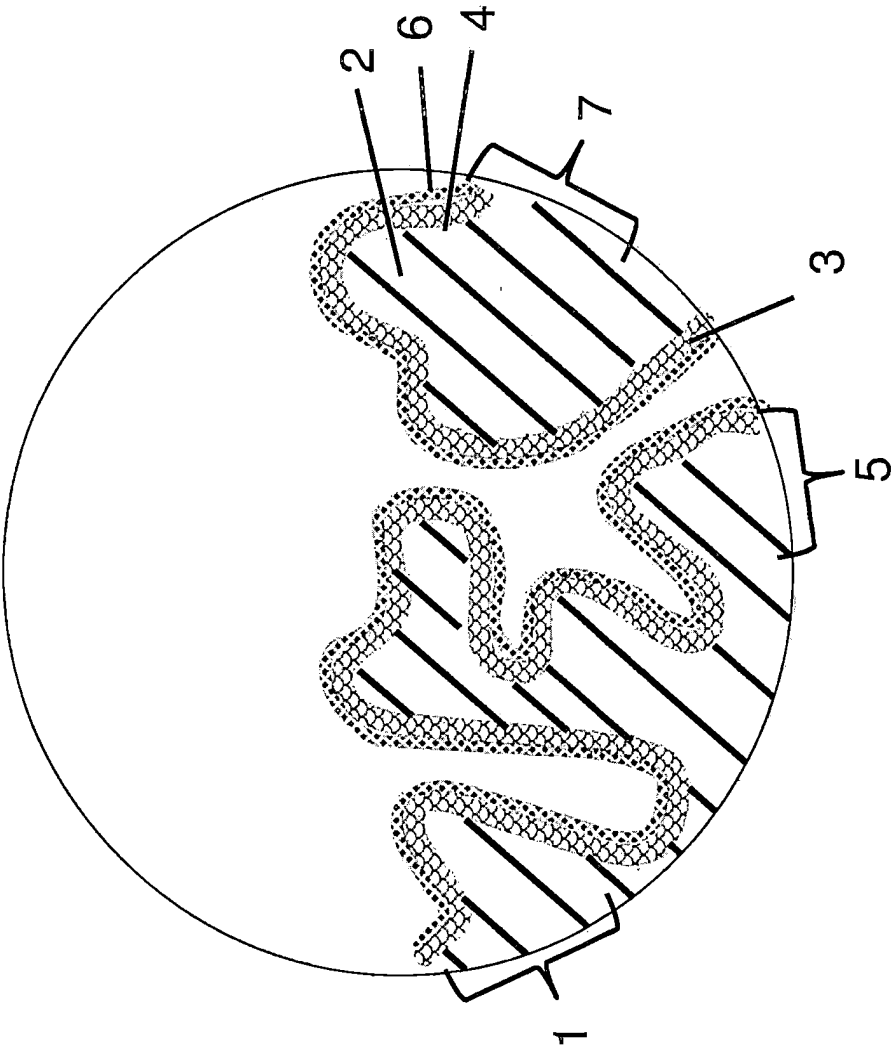


圖1