

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810086556.1

[51] Int. Cl.

H01G 9/025 (2006.01)

H01G 9/028 (2006.01)

H01G 9/15 (2006.01)

[43] 公开日 2008年9月24日

[11] 公开号 CN 101271770A

[22] 申请日 2008.3.20

[21] 申请号 200810086556.1

[30] 优先权

[32] 2007.3.21 [33] US [31] 11/689042

[71] 申请人 AVX 公司

地址 美国南卡罗来纳州

[72] 发明人 M·比勒

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
代理人 吕彩霞 韦欣华

权利要求书 2 页 说明书 16 页

[54] 发明名称

含保护性粘合剂层的固体电解质电容器

[57] 摘要

一般而言,公开了一种含保护性粘合剂层的电解质电容器,该保护性粘合剂层设置在介电层和固体电解质层(例如导电聚合物层,二氧化锰)之间。所述保护性粘合剂层可以包括聚合物,该聚合物具有含官能羟基的重复单元,如聚(乙烯醇)。例如,聚合物可以是至少 90mol%水解的。聚乙烯醇可以是乙烯醇和单体如丙烯酸酯如甲基丙烯酸酯(例如甲基丙烯酸甲酯)的共聚物。

1. 一种固体电解质电容器，其包括：  
阳极；  
覆盖阳极的介电层；  
覆盖介电层的保护性粘合剂层，其中保护性粘合剂层包括含具有官能羟基的重复单元的聚合物；和  
覆盖保护性粘合剂层的固体电解质层。
2. 权利要求1的固体电解质电容器，其中聚合物包括亲水聚合物。
3. 权利要求1的固体电解质电容器，其中聚合物的水解程度为至少约90mol%。
4. 权利要求1的固体电解质电容器，其中聚合物的水解程度为至少约95mol%。
5. 权利要求1的固体电解质电容器，其中聚合物是聚(乙烯醇)或其共聚物。
6. 权利要求5的固体电解质电容器，其中聚合物是乙烯醇共聚物，其由包括丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或其组合的单体形成。
7. 权利要求6的固体电解质电容器，其中单体包括甲基丙烯酸甲酯。
8. 权利要求1的固体电解质电容器，其中保护性粘合剂层进一步包括丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或其组合。
9. 权利要求1的固体电解质电容器，其中保护性粘合剂层的电阻率大于约5欧姆-厘米。
10. 权利要求1的固体电解质电容器，其中保护性粘合剂层的电阻率大于约1000欧姆-厘米。
11. 权利要求1的固体电解质电容器，其中保护性粘合剂层的厚度为约50微米或更少。
12. 权利要求1的固体电解质电容器，其中固体电解质层包括导电聚合物。
13. 权利要求12的固体电解质电容器，其中在小于化学计量的数量的氧化聚合催化剂的存在下聚合导电聚合物。
14. 权利要求1的固体电解质电容器，进一步包括覆盖固体电解质层的阻挡层。

15. 权利要求 1 的固体电解质电容器，其中阳极包含钨金属。
16. 权利要求 15 的固体电解质电容器，其中阳极包含钽或铌的氧化物。
17. 一种固体电解质电容器，其包括：  
包含钨金属的阳极；  
覆盖阳极的介电层；  
覆盖介电层的保护性粘合剂层，其中保护性粘合剂层包括乙烯醇共聚物，其中乙烯醇共聚物是至少 90mol%水解的；和  
覆盖保护性粘合剂层的固体电解质层。
18. 权利要求 17 的固体电解质电容器，其中乙烯醇共聚物由包括丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或其组合的单体形成。
19. 权利要求 17 的固体电解质电容器，其中保护性粘合剂层的电阻率大于约 5 欧姆-厘米。
20. 权利要求 17 的固体电解质电容器，其中保护性粘合剂层的厚度为约 50 微米或更少。
21. 权利要求 17 的固体电解质电容器，其中固体电解质层包括导电聚合物。
22. 权利要求 17 的固体电解质电容器，其中阳极包含钽或铌的氧化物。

## 含保护性粘合剂层的固体电解质电容器

### 技术领域

本发明涉及一种电解质电容器，具体而言，涉及一种含保护性粘合剂层的固体电解质电容器。

### 背景技术

电解质电容器(例如钽电容器)正日益被用于电路设计，这是因为其容积效率、可靠性和工艺相容性。例如，已被开发的一类电容器是固体电解质电容器，其包括阳极(例如钽)、在阳极上形成的介电氧化膜(例如五氧化二钽， $Ta_2O_5$ )、固体电解质层和阴极。固体电解质层可以由导电聚合物形成，如 Sakata 等的美国专利 5,457,862、Sakata 等的美国专利 5,473,503、Sakata 等的美国专利 5,729,428 和 Kudoh 等的美国专利 5,812,367 中所述的。在若干电解质电容器中，聚合物层可以包括在介电氧化物薄膜和固体电解质层或阴极之间。例如，已经使用不饱和或饱和的脂肪酸的酯而形成这种聚合物层。参见例如美国专利 6,674,635(Fife 等)和美国专利 6,864,147(Fife 等)。然而，尽管如此，仍然需要进行改进。

### 发明内容

根据本发明的一个实施方案，公开了一种固体电解质电容器，其包括阳极；覆盖阳极的介电层；覆盖介电层的保护性粘合剂层；和覆盖保护性粘合剂层的固体电解质层。保护性粘合剂层包括含具有官能羟基的重复单元的聚合物。

本发明的其它特征和方面在下文中更详细地阐述。

### 具体实施方式

本领域技术人员应当理解的是，本讨论仅仅是示范性实施方案的说明，不意欲限制本发明的更宽的方面，所述更宽的方面体现在示范性的结构中。

一般而言，本发明涉及一种电解质电容器，其包含设置在介电层和固体电解质层(例如导电聚合物层)之间的保护性粘合剂层。该保护性粘

合剂层可以改进固体电解质层对介电层的附着力，这改进了固体电解质的覆盖范围，并且因此提高了所得的电解质电容器的电容。例如，保护性粘合剂层可以，通过引力(例如范德华、离子键合、氢键合)，键合至介电层和/或固体电解质层，从而将各层粘合在一起。因而，介电层和/或固体电解质层可以牢固地彼此粘合。

本发明的固体电解质电容器通常包含由阀金属组合物(valve metal composition)形成的阳极。阀金属组合物可以具有高比电荷，如约 5,000 微法\*伏/克 (“ $\mu\text{F}\cdot\text{V}/\text{g}$ ”) 或以上，在一些实施方案中，约 10,000 $\mu\text{F}\cdot\text{V}/\text{g}$  或以上，在一些实施方案中，约 15,000 $\mu\text{F}\cdot\text{V}/\text{g}$ -约 250,000 $\mu\text{F}\cdot\text{V}/\text{g}$  或以上。阀金属组合物包含阀金属(即，能够氧化的金属)或阀金属基化合物，如钽、铌、铝、钪、钛、其合金、其氧化物、其氮化物等等。例如，阳极可以由这样的阀金属氧化物形成，其金属与氧的原子比为 1:小于 25，在一些实施方案中，1:小于 2.0，在一些实施方案中，1:小于 1.5，在一些实施方案中，1:1。这种阀金属氧化物的实例可以包括氧化铌(例如 NbO)、氧化钽等，并且更详尽地描述于 Fife 的美国专利 6,322,912 中，其为此全部引入本文作为参考。

通常可以利用常规的制造程序来形成阳极。在一个实施方案中，首先选择具有一定粒径的氧化钽或氧化铌粉末。粒径可以变化，这取决于所得的电解质电容器元件的期望电压。例如，具有较大粒径(例如约 10 微米)的粉末常常用于制造高压电容器，而具有较小粒径(例如约 0.5 微米)的粉末常常用于制造低压电容器。然后颗粒任选地与粘合剂和/或润滑剂混合以保证当被挤压时颗粒彼此充分粘合从而形成阳极。合适的粘合剂可以包括樟脑、硬脂酸及其他皂质脂肪酸、Carbowax(聚乙二醇)(Union Carbide)、Glyptal(甘酞树脂)(General Electric)、聚乙烯醇类、萘(naphthalene)、植物蜡和微晶蜡(纯化石蜡)。粘合剂可以被溶解和分散在溶剂中。示意性的溶剂包括水和醇。当使用时，粘合剂和/或润滑剂的百分比可以为总质量的约 0.1%-约 8wt%。应当理解的是，然而，在本发明中不要求粘合剂和润滑剂。一旦形成的话，使用任何常规的粉末压模来压制粉末。例如，压模可以是单工作台压塑压机(single station compaction press)，其使用型板(die)和一个或多个模冲(punch)。或者，可以使用砧型压塑压模，其仅仅使用型板和单个下模冲。单工作台压塑压模(single station compaction press mold)能够以各种基本类型的形式获

得, 如凸轮(cam)、肘节/转向节(toggle/knuckle)和具有变化性能的偏心/曲柄压机(eccentric/crank presses), 如单动(single action)、双动(double action)、浮动型板(floating die)、可动压板(movable platen)、相对压头(opposed ram)、螺杆(screw)、碰撞(impact)、热压(hot pressing)、铸造(coining)或筛分(sizing)。粉末可以围绕阳极金属丝(例如钽丝)来压制。还应当理解的是, 在挤压和/或烧结阳极之后, 阳极金属丝可以备选地附着(例如焊接)到阳极。

在受压后, 可以通过在某一温度(例如, 约 150°C-约 500°C)在真空条件下加热粒料若干分钟而除去任何粘合剂/润滑剂。或者, 还可通过将粒料与水溶液接触而除去粘合剂/润滑剂, 如 Bishop 等的美国专利 6,197,252 中所述的, 该专利在本文中为各种目的全文引入作为参考。其后, 粒料被烧结而形成多孔的整体物质。例如, 在一个实施方案中, 粒料可以在约 1200°C-约 2000°C 的温度下烧结, 而在一些实施方案中, 在真空条件下在约 1500°C-约 1800°C 的温度下进行烧结。烧结后, 由于颗粒间的键合作用(bond)的增加, 粒料收缩。除上述技术外, 形成阳极的任何其它技术也可以用于本发明, 如以下美国专利中所述的: 4,085,435(Galvagni); 4,945,452(Sturmer 等); 5,198,968(Galvagni); 5,357,399(Salisbury); 5,394,295(Galvagni 等); 5,495,386(Kulkarni)和 6,322,912(Fife), 上述专利在本文中为各种目的以其全部内容引入作为参考。

不考虑其形成的特别的方式, 可以选择阳极的厚度来改进电解质电容器元件的电气性能。例如, 阳极的厚度(图 1 中的-Z 方向)可以为约 4 毫米或更少, 在一些实施方案中, 为约 0.2-约 3 毫米, 而在一些实施方案中, 为约 0.4-约 2 毫米。这种较小的阳极厚度(即“薄断面(low profile)”)有助于耗散由高比电荷粉末形成的热量并且还提供了更短的传输路径, 从而最小化了 ESR 和电感。还可选择阳极的形状从而改进所得的电容器的电气性质。例如, 阳极可以具有曲线、正弦曲线的、矩形的、U 形的、V 形等等的形状。阳极还可具有“凹槽”形状, 即, 其包含一种或多种皱纹(furrows)、凹槽(grooves)、凹坑(depressions)或缺口(indentations), 从而增加了表面和容积之比, 从而最小化 ESR 并且延长了电容的频率响应。这种“凹槽”阳极例如描述在以下文献中: 美国专利 6,191,936(Webber 等); 美国专利 5,949,639(Maeda 等); 和美国专利 3,345,545(Bourgault 等),

以及美国专利申请公开 2005/0270725(Hahn 等), 这些文献在本文中为各种目的以其全部内容引入作为参考。

阳极可以被阳极氧化, 使得在多孔阳极上和内形成介电层。阳极氧化是一种电化学方法, 通过该方法阳极金属被氧化而形成具有较高介电常数的材料。例如, 钽阳极可以被阳极氧化而形成五氧化二钽( $Ta_2O_5$ ), 其介电常数“k”为约 27。在提高的温度(例如约  $60^\circ C$ )下, 阳极可以被浸渍入弱酸溶液(例如磷酸), 后者供以受控数的电压和电流, 从而形成具有一定厚度的五氧化二钽涂层。电源最初被保持在恒定电流的条件下, 直至到达所要求的形成电压。其后, 电源被保持在恒定电压下以保证在钽粒料的表面上形成期望的介电品质。阳极氧化电压一般地为约 5-约 200 伏, 在一些实施方案中, 约 20-约 100 伏。除在阳极表面上形成以外, 一部分的介电氧化物薄膜一般还在孔表面上形成。应当理解的是, 可以由其它类型的材料和使用不同的技术来形成介电层。

根据本发明, 保护性粘合剂层在介电层上形成, 从而有助于将介电层粘合到阴极层。保护性粘合剂层可以改进固体电解质层对介电层的附着力, 并且提高了所得的电解质电容器的电容。例如, 保护性粘合剂层可以, 通过引力(例如范德华、离子键合、氢键合), 键合至介电层和/或固体电解质层, 从而将各层粘合在一起。因而, 介电层和/或固体电解质层可以牢固地彼此粘合。

保护性粘合剂层可以通常包括各种材料, 其能够形成薄涂层并且能够改进所得的电容器的电气性能。在一个特定的实施方案中, 保护性粘合剂层可以包括例如含具有官能羟基的重复单元的聚合物。因而, 所得的聚合物沿聚合物链可以具有至少两个羟基。含具有官能羟基的重复单元的合适的聚合物包括聚乙烯醇(“PVA”)、聚乙烯醇的共聚物(例如乙烯-乙醇共聚物、甲基丙烯酸甲酯乙醇共聚物等)、多糖, 等等。聚合物中羟基的存在可以提供对保护性粘合剂层的粘合特性, 这有助于至介电层的键合(bond)作用于固体电解质, 如导电聚合物。例如, 无意束缚于理论, 据信羟基可以通过吸引和/或键(例如范德华力、氢键、离子键、共价键等)提高层的粘合力。

合适的乙醇聚合物, 例如在分子中具有至少两个或以上的乙醇单元, 并且可以是乙醇的均聚物, 或者含其它单体单元的共聚物。乙醇均聚物可以通过水解乙烯基酯聚合物而获得, 例如, 甲酸乙烯酯、

乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等等。乙烯醇共聚物可以通过水解乙烯基酯与下述物质的共聚物而获得：具有 2-30 个碳原子的烯烃，如乙烯、丙烯、1-丁烯等；具有 3-30 个碳原子的不饱和的羧酸，如丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、马来酸、富马酸等，或者其酯、盐、酸酐或酰胺；具有 3-30 个碳原子的不饱和的腈，如丙烯腈、甲基丙烯腈等；具有 3-30 个碳原子的乙烯基醚，如甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚等；等等。

在本发明中使用乙烯醇共聚物可能是特别期望的，从而增加了保护性粘合剂层对介电层和固体电解质的粘合性。丙烯酸或甲基丙烯酸酯，例如，可以与乙烯基酯共聚而提供具有极好的粘合性的亲水聚合物，同时向所述层增加了柔软性和柔韧性。合适的丙烯酸或甲基丙烯酸的酯可以包括具有 1-15 个碳原子的无支链的或支链的醇的酯。优选的甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯是丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丙酯、丙烯酸正/异/叔丁酯、甲基丙烯酸正/异/叔丁酯、丙烯酸 2-乙基己基酯，等等。这些共聚单体的分数可以是乙烯醇共聚物的约 30mol%-约 70mol%，在一些实施方案中，约 40mol%-约 60mol%。

不考虑所使用的单体，可以选择水解程度来提高聚合物的粘合性能。例如，水解程度可以是约 90mol%或更多，在一些实施方案中约 95mol%或更多，在一些实施方案中，约 98mol%或以上。对于乙烯醇均聚物，这将意味着在母体聚合物上的乙酸酯基团的约 90mol%或更多，在一些实施方案中，约 95mol%或更多，在一些实施方案中，约 98mol%或以上，被水解。合适的高度水解的聚乙烯醇聚合物的实例能够以商品名 Mowiol®由 Kuraray Specialties Europe GmbH, Frankfurt 获得，如 Mowiol® 3-98、Mowiol® 4-98 和 Mowiol® 6-98。

另外，可能使用其它材料来改进保护性粘合剂层的粘合性质。这种材料的实例包括丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯聚合物，如聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸乙酯、聚甲基丙烯酸丙酯、聚甲基丙烯酸丁酯、聚甲基丙烯酸羟乙酯等等；聚氨酯；聚苯乙烯；不饱和或饱和脂肪酸的酯(例如甘油酯)；等等。例如，合适的脂肪酸的酯包括但不限于月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、桐酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、紫胶桐酸、紫胶酸等的酯。当以较复杂的组合使用以形成“干性油”时，已经发现这些脂肪酸的酯是特别有用的，这使得所得的薄膜迅速聚合成稳定层。这

种干性油可以包括单、二和/或三甘油酯，其具有分别有一个、两个和三个被酯化的脂肪酰基残基的甘油主链。例如，一些合适的可被使用的干性油包括但不局限于橄榄油、亚麻子油、蓖麻油、桐油、大豆油和紫胶。这些及其他树脂材料更详细地描述于以下文献中：美国专利 6,674,635(Fife 等)和美国专利 6,864,147(Fife 等)，其两者在本文中为各种目的以其全部内容引入作为参考。

保护性粘合剂层的材料一般是相比于固体电解质的导电聚合物电阻性更强。例如，保护性粘合剂层可以包含具有以下电阻率的材料：大于约 0.05 欧姆-厘米，在一些实施方案中，大于约 5，在一些实施方案中，大于约 1,000 欧姆-厘米，在一些实施方案中，大于约  $1 \times 10^5$  欧姆-厘米，和在一些实施方案中，大于约  $1 \times 10^{10}$  欧姆-厘米。除了具有上述绝缘性能外，保护性粘合剂层通常对电容器的电气性能没有显著的副作用。其一个原因是由于阻挡层的较小厚度，其通常为约 100 微米或更少，在一些实施方案中约 50 微米或更少，和在一些实施方案中，约 10 微米或更少。

保护性粘合剂层可以各种不同的方式来施加。例如，在一个实施方案中，阳极部件或小块(slug)可以浸渍入期望的保护性粘合剂层材料的浸渍溶液。该溶液可以通过将材料溶解或分散在溶剂中而形成。溶剂还可用于控制溶液的粘度，由此促进薄层的形成。可以使用各种溶剂中的任何溶剂，如水；二醇(例如丙二醇、丁二醇、三甘醇、己二醇、聚乙二醇、乙氧基二甘醇和一缩二丙二醇)；乙二醇醚(glycol ethers)(例如甲基乙二醇醚、乙基乙二醇醚和异丙基乙二醇醚)；醚(例如二乙醚和四氢呋喃)；醇(例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇和丁醇)；三酸甘油酯；酮；酯(例如乙酸乙酯、乙酸丁酯、二甘醇醚乙酸酯和甲氧基丙基乙酸酯)；酰胺(例如二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基辛基(dimethylcaprylic)/癸基(capric)脂肪酸酰胺和 N-烷基吡咯烷酮)；腈(例如乙腈、丙腈、丁腈和苄腈)；亚砷或砷(例如二甲亚砷(DMSO)和环丁砷)；等等。本发明的一个特别益处在于，由于保护性粘合剂层聚合物的亲水性，可以使用含水溶剂(例如水)。实际上，水可以占溶液中所用的溶剂的约 20wt%或以上，在一些实施方案中，约 50wt%或以上，和在一些实施方案中，约 75wt%-100wt%。

在一个特定的实施方案中，含具有官能羟基的重复单元的聚合物可

以是水溶性的。因而，由于保护性粘合剂层聚合物的亲水性，可以使用含水溶剂(例如水)，这可导致简化的工艺和成本降低。实际上，水可以占溶液中所用的溶剂的约 20wt%或以上，在一些实施方案中，约 50wt%或以上，和在一些实施方案中，约 75wt%-100wt%。

一旦形成，阳极部件可以浸渍入浸渍溶液一次或多次，这取决于保护性粘合剂层的期望厚度。形成保护性粘合剂层的层的数目可以为约 2-约 10 层，在一些实施方案中，约 3-约 7 层。除浸渍之外，还应当理解的是，其它常规施加方法，如溅射、丝网印刷、电泳涂覆、电子束沉积、真空沉积、喷涂等也可用于沉积保护性粘合剂层。在形成保护性粘合剂层后，常常期望的是，干燥阳极部件，从而促进在施加期间任何所用的溶剂的蒸发。一般地，干燥各个层，其中温度范围为约 30°C-约 300°C，在一些实施方案中，约 50°C-约 150°C，干燥时间为约 1 分钟-约 60 分钟，在一些实施方案中，约 15 分钟-约 30 分钟。还应当理解的是，在施加各个层后，不必使用加热，但相反可以仅在全部分保护性粘合剂层形成后使用。

一旦在介电层上形成保护性粘合剂层，在其上形成固体电解质。固体电解质层可以由任何合适的材料形成，如二氧化锰(MnO<sub>2</sub>)或导电聚合物层。二氧化锰在固体电解质层中的使用在本领域中是众所周知的。

在一个特定的实施方案中，固体电解质层包括一种或多种导电聚合物。合适的导电聚合物包括但不限于，聚吡咯；聚噻吩，如聚(3,4-乙二氧基噻吩)(PEDT)；聚苯胺；聚乙炔；聚对亚苯基(poly-p-phenylenes)；和其衍生物。如果期望的话，可以由多个导电聚合物层形成固体电解质，如一层由 PEDT 形成，另一层由聚吡咯形成。可以使用任何合适的单体以形成导电聚合物。例如，3,4-乙二氧基噻吩(BAYTRON M, Bayer Corp.) 可以用作形成 PEDT 的单体。可以使用氧化聚合催化剂来引发单体的聚合。氧化聚合催化剂可以是任何可用作氧化剂的过渡金属盐，如借助有机配体衍生的那些过渡金属盐。优选的氧化聚合催化剂可以是与铁(III)结合的有机酸配体，如甲苯磺酸铁(III)。一种合适的氧化聚合催化剂是 BAYTRON C，其是甲苯-磺酸铁(III)和正丁醇，并且由 Bayer Corporation 出售。

用于形成导电聚合物(例如 PEDT)的单体(例如 3,4-乙二氧基噻吩)可以与氧化聚合催化剂混合而形成导电聚合物层。例如，在可以以单独溶

液顺序地添加单体溶液和氧化聚合催化剂，然后在电解质电容器上聚合而形成导电聚合物。

或者，用于形成导电聚合物(例如 PEDT)的单体(例如 3,4-乙二氧基噻吩)可以与氧化聚合催化剂混合而形成聚合溶液(例如分散体、乳状液、悬浮液、混合物、等等)，从而提高固体电解质形成步骤的效率。氧化聚合催化剂可以足以引起单体氧化聚合的任何数量存在于聚合溶液中。

然而，在一个特定的实施方案中，在形成导电聚合物层中，可以使用小于通常所要求的摩尔当量的氧化聚合催化剂/mol 单体(即，小于化学计量的数量的氧化聚合催化剂)。例如，当单体包括 3,4-乙二氧基噻吩时，用于将 3,4-乙二氧基噻吩聚合成 PEDT 的通常所要求的摩尔比为约 1 摩尔 3,4-乙二氧基噻吩:约 18 摩尔氧化聚合催化剂。然而，本发明人已经发现，使用小于 18 摩尔的氧化聚合催化剂/mol 单体可以减慢单体的聚合，这产生了相比于如果完全聚合成聚合物而言长度更短的低聚物。无意束缚于理论，据信过量的单体侵蚀了低聚物，所述低聚物提供了对多孔阳极更好的穿透。因而，小于 18 摩尔的氧化聚合催化剂/mol 单体(例如 3,4-乙二氧基噻吩)可以存在于聚合溶液中，例如小于约 15 摩尔的氧化聚合催化剂/mol 单体。例如约 5-约 12 摩尔的氧化聚合催化剂/mol 单体可以存在于聚合溶液中，如约 10 摩尔的氧化聚合催化剂/mol 单体可以存在于聚合溶液中。

当在单一溶液中混合时，小部分的单体倾向于聚合，即使不施加热量的话。然而，通过适当的选择起反应抑制剂的作用的极性溶剂可以基本上抑制这种过早的聚合。在一个特定的实施方案中，能够给电子的非质子极性溶剂可以包括在聚合溶液中。无意束缚于理论，据信极性溶剂上的局部负电荷可以通过电子给予(例如酸碱反应)而吸引氧化聚合催化剂的带正电的金属(例如铁 III)，从而形成弱键合的配合物。这种弱配合物可有效地抑制氧化聚合催化剂氧化单体聚合的能力。因而，仅仅较少量的单体，如果有的话，在其施加到电解质电容器之前，过早地在聚合溶液中聚合。另外，聚合溶液的使用期限可以被大大地延长。

另外，极性溶剂，如非质子溶剂，可用于溶解任何过早形成的、同时仍然在聚合溶液中的低聚物。因而，低聚物可被阻止进一步的聚合，并且聚合溶液的储藏寿命可以被延长，即使低聚物过早地形成。因而，极性溶剂和单体与小于化学计量的数量的氧化聚合催化剂的组合可以

为制造导电聚合物层的方法提供进一步的优点。

特别合适的极性溶剂是非质子溶剂，如偶极非质子溶剂，其没有酸性质子。极性非质子溶剂包括但不局限于 N-甲基吡咯烷酮、二甲亚砜、二甲基甲酰胺、六甲基磷酸三酰胺(hexamethylphosphotriamide)、二甲基乙酰胺、甲基乙基酮、等等。

在大多数实施方案中，极性溶剂与一种或多种助溶剂结合而形成溶液的溶剂系统。在这些实施方案中，助溶剂与极性溶剂的重量比可以是约 50:1 或以上，在一些实施方案中，约 50:1-约 250:1，在一些实施方案中，约 75:1-约 150:1。例如，极性溶剂可以占聚合溶液的约 0.001wt%-约 10wt%，在一些实施方案中，约 0.01wt%-约 5wt%，在一些实施方案中，约 0.05wt%-约 1wt%。同样地，助溶剂可以占聚合溶液的约 20wt%-约 90wt%，在一些实施方案中，约 30wt%-约 80wt%，在一些实施方案中，约 40wt%-约 60wt%。据信，在聚合溶液的全部溶剂系统中，如此少量的极性溶剂可以足够抑制过早的聚合，同时一旦施加到阳极，仍然允许聚合。

与极性溶剂可混溶的任何合适的助溶剂可用于本发明中。示范性的助溶剂可以包括二醇(例如丙二醇、丁二醇、三甘醇、己二醇、聚乙二醇、乙氧基二甘醇和一缩二丙二醇); 乙二醇醚(glycol ethers)(例如甲基乙二醇醚、乙基乙二醇醚和异丙基乙二醇醚); 醚(例如二乙醚和四氢呋喃); 醇(例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇和丁醇); 三酸甘油酯; 酮; 酯(例如乙酸乙酯、乙酸丁酯、二甘醇醚乙酸酯和甲氧基丙基乙酸酯); 酰胺(例如二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基辛基(dimethylcaprylic)/癸基(capric)脂肪酸酰胺和 N-烷基吡咯烷酮); 腈(例如乙腈、丙腈、丁腈和苄腈); 亚砜或砜(例如二甲亚砜(DMSO)和环丁砜); 等等。特别合适的助溶剂是脂族醇，如乙醇、丙醇、甲醇、异丙醇、丁醇、等等。

聚合溶液还可包含掺杂剂。掺杂剂可以是氧化或还原剂，并且可以向导电聚合物提供过量的电荷。例如，在一个实施方案中，掺杂剂可以是任何常规的阴离子。特别地，芳族磺酸、芳族多磺酸、包括羟基的有机磺酸、包括羧基的有机磺酸、脂族环磺酸、苯醌磺酸及其他有机磺酸的离子可以有效地使导电聚合物层的电导率稳定，因为其分子尺寸是足够的大，使得妨碍在高温气氛中的容易的去掺杂。这种有机磺酸的实例是十二烷基苯磺酸、甲苯磺酸、苄磺酸、萘磺酸、苯酚磺酸、磺基间苯

二甲酸(sulfoisofuthalic acid)、磺基水杨酸、樟脑磺酸和金刚烷磺酸。在一个实施方案中，掺杂剂可以由与氧化聚合催化剂相同的化合物供应。例如，甲苯-磺酸铁 III 可以供应掺杂剂(甲苯-磺酸盐的阴离子)和氧化聚合催化剂(铁 III 的阳离子)。

粘合剂还可用于聚合溶液中以促进固体电解质粘着到介电层。例如，聚合溶液可以包含有机粘结剂，其可溶于有机溶剂，如聚(乙酸乙烯酯)、聚碳酸酯、聚(丁酸乙烯酯)、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚苯乙烯、聚丙烯腈、聚(氯乙烯)、聚丁二烯、聚异戊二烯、聚醚、聚酯、硅酮，和吡咯/丙烯酸酯、乙酸乙烯酯/丙烯酸酯和乙烯/乙酸乙烯酯共聚物，其每个可溶于有机溶剂。还可以使用水溶性粘结剂如聚乙烯醇作为增稠剂。或者，上面有关保护性粘合剂层所公开的那些树脂类材料可以包括在聚合溶液中作为有机粘结剂。

一旦形成聚合溶液，使用任何已知的技术，其可以被施加到阳极部件。例如，传统方法如溅射、丝网印刷、浸渍、电泳涂覆、电子束沉积、喷涂和真空沉积，可用于形成导电聚合物涂层。虽然上文已经描述了各种方法，但是应当理解的是将导电涂层施加到阳极部件的任何其它方法也可以在本发明中使用。例如，施加这种导电聚合物涂层的其它方法可能描述在以下美国专利中：5,457,862(Sakata 等)、5,473,503(Sakata 等)、5,729,428(Sakata 等)和 5,812,367(Kudoh 等)，这些在本文中为各种目的以其全部内容引入作为参考。不考虑所使用的施加技术，聚合溶液可以被冷却以进一步稳定聚合溶液并且防止过早的单体的聚合。例如，聚合溶液可以在以下温度条件下进行施加：小于约 20°C，在一些实施方案中，小于约 15°C，在一些实施方案中，小于约 10°C，在一些实施方案中，小于约 5°C。

一旦施加，导电聚合物可以被恢复(heal)。恢复可以在每一次施加导电聚合物层后发生，或者可以在施加全部导电聚合物涂层后发生。在一些实施方案中，可以通过将小块浸渍入电解质溶液并且随后向溶液施加恒定电压直到电流减小到预定的水平来恢复导电聚合物。如果期望的话，这种恢复可以在多个步骤中完成。例如，电解质溶液可以是单体、催化剂和掺杂剂在醇溶剂(例如乙醇)中的稀释溶液。

在施加上述层的一些或全部以后，然后可以洗涤所述小块，如果期望的话，以便除去各种的副产品、过度的催化剂等等。进一步地，在有

些情况下，在上述浸渍操作的一些或全部以后，可以利用干燥。例如，在施加催化剂后和/或在洗涤小块后，干燥可能是期望的，以便打开小块的孔，使得在随后的浸渍步骤期间其可以接受液体。

一旦形成固体电解质，然后可以对所述部件分别施加碳涂层(例如石墨)和银涂层。银涂层可以例如用作电容器的可焊导体、接触层和/或电荷集电极(charge collector)，碳涂层可以限制银涂层与固体电解质的接触。然后可以提供铅电极，如本领域中众所周知的。一般地，银涂层包括银和有机粘结剂，如树脂(例如环氧树脂)。

任选地，所形成的电容器可以涂覆有阻挡层，以便有助于保护电容器不受其工作环境的变化的影响。例如，阻挡层可以使电解质电容器能增加其在较高湿度和/或高温环境的条件下的性能。阻挡层可以设置在石墨涂层和银涂层之间。或者，阻挡层可以优选地设置在银涂层的外表面上，以便形成所得的电容器的最外层。

阻挡层可以包括阻挡聚合物，其被配置以降低电解质电容器的氧气和水分渗透性，而基本上没有影响所涂覆的电容器的功能性。例如，通过形成对于水和/或氧气分子移动而言是弯曲路径的结构，阻挡聚合物可以阻断氧气和/或水分通过阻挡层。因而，阻挡聚合物可以减慢水和/或氧气分子通过阻挡层的传输。

另外，阻挡聚合物可以将阻挡层粘着到电容器，从而粘着到具有有机粘结剂的银涂层。因而，阻挡层可以被紧密地施加到电容器上，而基本上没有影响电容器的性能。例如，阻挡聚合物可以键合(例如离子键合、氢键键合、范德华吸引等)到银涂层的有机粘结剂，从而将阻挡层固定到电容器。在一些实施方案中，这些键可以由设置在阻挡聚合物上的官能羟基引发。官能羟基可以例如由至少两个羟基(例如多元醇)或至少两个烷氧基提供。

在一个特定的实施方案中，阻挡聚合物可以是具有多个羟基的聚氨酯(例如聚氨酯二醇)。例如，聚氨酯可以选自聚醚多醇族，其具有多个能键合至银涂层的有机粘结剂的羟基。另外，聚氨酯聚合物通常具有良好的阻挡性能，并且通常在高温和/或高湿度环境中是稳定的。阻挡聚合物的备选组可以是具有类似于上述官能羟基的、能够将有机粘结剂键合至银涂层的官能烷氧基的聚酯。

在一些实施方案中，通过使阻挡聚合物交联而形成三维空间交联网

络，可以增加阻挡聚合物的阻挡和粘合性能。例如，通过使多官能交联剂和阻挡聚合物结合，可以使阻挡聚合物交联，从而制造阻挡层。添加多官能交联剂可以向阻挡层提供以下方面的改进：粘合力、耐热性、耐水和防潮性、和耐氧性。

例如，多官能交联剂可以是含氮聚合物。例如，含多官能氮丙啶基团的聚合物可以用作多官能交联剂。如本文中使用的术语“氮丙啶”是指烯化亚胺基团，而“多官能氮丙啶”包括通过聚合烯化亚胺如吡丙啶、乙基吡丙啶、2-甲基吡丙啶和其混合物与衍生物而制造的化合物。因而，多官能氮丙啶可以包括聚烯化亚胺聚合物(例如聚吡丙啶、聚乙基吡丙啶和聚2-甲基吡丙啶)或共聚物，和它们的衍生物。在一个特定的实施方案中，多官能交联剂可以包括聚吡丙啶，如支链的聚吡丙啶。

无意束缚于理论，据信多官能交联剂可以通过其本身与阻挡层的阻挡聚合物交联而促进阻挡层对电容器的粘合力，并且促进对银涂层的有机粘结剂的粘合力。此外，交联的阻挡聚合物可以具有提高的阻挡性能，这是因为其交联的化学结构提供了水或氧气分子通过阻挡层的更弯曲的路径。此外，阻挡聚合物的交联提供具有提高的机械强度的阻挡层，这是由于阻挡聚合物和/或多官能交联剂的交联的化学结构造成的。

在一个实施方案中，聚烯化亚胺聚合物(例如聚乙烯亚胺)是优选的，这是由于除了交联聚氨酯以外，其本身形成交联结构的能力造成的。例如，支链的聚吡丙啶通常包含伯、仲和叔胺。这些胺基可以提供与其它胺基、与聚氨酯的官能团以及可能与位于电容器表面上的任何官能团形成分子间键(例如氢键、范德华键和/或离子键)的键合位置。例如，当阻挡层被施加到含有机粘结剂的银或石墨涂层时，多官能交联剂可以将阻挡层的聚合物化学吸引或者甚至可能键合到银和/或石墨涂层的有机粘结剂。另外，聚烯化亚胺聚合物是相对极性的聚合物，这使得它们降低了任何所施加的液体(例如，水蒸汽)对阻挡层的表面张力。

可用作多官能交联剂的另一含氮聚合物包括聚酰胺和其衍生物与共聚物。例如，一种可用作多官能交联剂的特定的聚酰胺可以是聚酰胺-酰亚胺。其它多官能交联剂可以包括具有至少两个或以上的异氰酸酯基团的多官能异氰酸酯化合物。适用于底涂层的代表性的有机二异氰酸酯是芳族二异氰酸酯如2,4-甲苯二异氰酸酯、亚甲基双-p,p'-苯二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯，二异氰酸多亚甲酯如二异氰酸四亚甲酯、二异氰酸

五亚甲酯、二异氰酸六亚甲酯、二异氰酸十亚甲酯，亚环烷基二异氰酸酯如亚环己基-1,4-二异氰酸酯，链中含杂原子的二异氰酸酯，和混合异氰酸酯-异硫氰酸酯如 1-异氰酸酯，6-异硫氰酸酯己烷。其它实例包括甲苯二异氰酸酯(TDI)、三苯甲烷三异氰酸酯(TTT)、异氟尔酮二异氰酸酯(IPDI)、四甲基二甲苯二异氰酸酯(TMXDI)或其聚合物或衍生物。

如果期望的话，阻挡层可以包括其它辅助物质，其可以以相对的量被添加到最终组合物中，以便赋予令人期望的性能或者抑制不希望的性能。这种物质的实例包括粘度调节剂、分散剂、填料、增塑剂、颜料、染料、润湿剂、热稳定剂、炭黑、二氧化硅溶胶、均化剂、消泡剂、UV-稳定剂等等。组合物还可与其它聚合物分散体如聚乙酸乙烯酯、环氧树脂、聚乙烯、聚丁二烯、聚氯乙烯、聚丙烯酸酯和其它均聚物和共聚物分散体共混。

当然，阻挡层不局限于上述那些材料。例如，阻挡层可以包括任何合适的可用于抑制氧气和/或水通过所述层的材料。例如，任何树脂类材料(例如环氧树脂)可被使用以便形成阻挡层。

由于渗透率随扩散而变化，所以较厚的涂层重量减慢了渗透率。因而，改变薄膜厚度影响了氧气和水蒸汽的传输率。然而，较厚的阻挡层的优点必须与较厚的涂层可能赋予所得的涂覆的电容器性能的的任何负面影响进行权衡。

因而，作为本发明的结果，可以形成显示出极好的电气性质的电容器。例如，据信本发明的保护性粘合剂层改进了导电聚合物和介电层之间界面的机械稳定性。这种机械稳定的界面可以导致具有高电导率的高度连续且密集的导电聚合物，由此提供了低的等效串联电阻(ESR)。电容器的等效串联电阻通常在一定程度上是指当在电子电路中充电和放电时，电容器像电阻器一样起作用并且通常表示为电容器的串联电阻。例如，一般地，本发明的电容器的 ESR 小于约 1000 毫欧(mohms)，在一些实施方案中，小于约 500mohms，在一些实施方案中，小于约 100mohms。

另外，当形成具有如上所述的阻挡层的电容器时，即使在 85°C 和 85%相对湿度的情况下老化 1000 小时后，所得的电容器的 ESR 可以为小于约 1000 毫欧(mohms)，在一些实施方案中，小于约 500mohms，和在一些实施方案中，小于约 125mohms。因而，所形成的具有如上所述

的阻挡层的电容器,在85°C和85%相对湿度的情况下老化1000小时后(当与其老化前的ESR进行比较时),可以具有较小的ESR的变化,例如小于500%,在一些实施方案中,小于100%,和在一些实施方案中小于25%。

另外,在通过施加电压来恢复阳极后,由于保护性粘合剂层所提供的界面的机械稳定性,所得的漏泄电流,其通常是指从导体通过绝缘体到相邻的导体流过的电流,可以被维持在较低的水平上。例如,本发明的电容器的归一化的漏泄电流的数值是,在一些实施方案中,小于约 $0.1\mu\text{A}/\mu\text{F}\cdot\text{V}$ ,在一些实施方案中小于约 $0.01\mu\text{A}/\mu\text{F}\cdot\text{V}$ ,和在一些实施方案中,小于约 $0.001\mu\text{A}/\mu\text{F}\cdot\text{V}$ ,其中 $\mu\text{A}$ 是微安并且 $\mu\text{F}\cdot\text{V}$ 是电容和额定电压的乘积。

通过参考以下实施例,本发明将可以被更好地理解。

#### 测试程序

等效串联电阻(ESR)、电容和耗散因子:

等效串联电阻和阻抗是使用Keithley 3330 Precision LCZ仪表测量的,后者具有Kelvin导线,0伏偏压和1伏信号。工作频率是100kHz。电容和耗散因子是使用Keithley 3330 Precision LCZ仪表测量的,后者具有Kelvin导线,2伏偏压和1伏信号。工作频率是120Hz,温度是 $23^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ 。

漏泄电流:

漏泄电流("DCL")是使用MC 190 渗漏测试仪测量的,后者由Mantracourt Electronics LTD, UK 制造。MC 190 测试测量了在 $25^{\circ}\text{C}$ 和某一额定电压的条件下10秒后的漏泄电流。

#### 实施例 1

证明了形成具有由聚合溶液形成的导电聚合物层的钽电容器的能力。特别地,将 $50,000\mu\text{FV}/\text{g}$ 钽粉挤压成粒料并且将其烧结而形成多孔电极体。将粒料在水中的磷酸电解质中进行阳极氧化,随后在水/乙二醇电解质中进行壳成形(shell formed),从而形成介电层。将保护性粘合剂层施加到多孔电极体,其获自1重量份聚乙烯醇和1重量份甲基丙烯酸甲酯在98份水中的溶液。通过逐渐加热到 $70^{\circ}\text{C}$ 而形成所述溶液。将阳极粒料浸入该溶液中并且在 $100^{\circ}\text{C}$ 干燥15分钟。

制备聚合溶液来形成导电聚合物涂层。使用12重量份乙醇、0.3重

量份甲基丙烯酸甲酯、0.1 重量份甲基吡咯烷酮、1 重量份 3,4-乙烯二氧噻吩(以 Baytron® M 由 Bayer Corp. 出售)和 10 重量份丁醇中的甲苯磺酸铁 III(以 Baytron® CB40 由 Bayer Corp. 出售)来制备聚合溶液。使用该溶液浸渍并且涂覆阳极粒料, 其具有介电层和保护性粘合剂层。将阳极粒料浸入聚合溶液, 冷却到 5°C 并且保持在干空气下。在环境温度和 60% 相对湿度的条件下, 使聚合溶液的单体聚合 1 小时。将阳极粒料浸入聚合溶液并且聚合总计 6 次, 而形成导电聚合物层。

如上述第一步骤, 使用相同的成分制备另一聚合溶液, 不同之处在于其被 6 倍重量的乙醇稀释。将具有导电聚合物层的阳极粒料浸入该溶液中, 同时在 5°C 并且保持在干空气下和再次阳极氧化。在再次阳极氧化后, 所得的粒料在环境温度和 60% 相对湿度的条件下进行聚合。

然后, 用石墨涂层和银涂层来涂覆所述粒料。

最后, 制造了这样的溶液, 在 96 份乙醇中所述溶液包括 2 重量份聚氨酯二醇(Sigma-Aldrich Co.)和 2 重量份聚乙烯亚胺(Sigma-Aldrich Co.)。将具有如此涂覆的阴极的粒料浸入该溶液中, 并然后在 25°C 干燥 30min。

通过常规装配技术来完成最终的部件, 并且对其进行测量。

#### 实施例 2

将 50,000 $\mu$ FV/g 钽粉挤压成粒料并且将其烧结而形成多孔电极体。将粒料在水中的磷酸电解质中进行阳极氧化, 随后在水/乙二醇电解质中进行壳成形(shell formed)。使用含以下成分的溶液来涂覆多孔电极体: 1 重量份 3,4-乙烯二氧噻吩(Baytron® M, H.C. Starck GmbH)、20 重量份丁醇中的甲苯磺酸铁(III)(Baytron® CB40, H.C. Starck GmbH)和 12 重量份乙醇。使用该溶液来浸渍具有预涂覆的电介质的阳极粒料。将阳极粒料浸入该溶液中, 在 5°C 冷却并且保持在干空气下, 然后在环境温度和 60% 相对湿度的条件下聚合 1 小时。将阳极粒料浸入聚合溶液并且聚合总计 6 次, 而形成导电聚合物层。

如上述第一步骤, 使用相同的成分制备另一聚合溶液, 不同之处在于其被 6 倍重量的乙醇稀释。将具有聚合物层的阳极粒料浸入该溶液中, 在 5°C 冷却并且保持在干空气下, 并且进行再次阳极氧化。在再次阳极氧化后这些粒料在环境温度和 60% 相对湿度的条件下进行聚合。然后, 用石墨和银涂层来涂覆所述粒料。通过常规装配技术来完成最终的部

件，并且对其进行测量。

所制造的样品的参数示于表 1 中：

表 1

电容器	Cap ( $\mu\text{F}$ )	DF (%)	ESR ( $\text{m}\Omega$ )	漏泄电 流( $\mu\text{A}$ )
实施例 1	9.9	2.0	95	1.2
实施例 2	9.8	1.9	122	2.0

在暴露于不同环境后，还测试了所得的电容器的稳定性。具体地说，使实施例 1 和对比例中的各自样品在  $85^{\circ}\text{C}$  暴露于 85% 相对湿度的环境达 1000 小时(如表 2 中所示)，测量电容器性能的变化。

表 2

	温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	R.H. (%)	时间 (小时)	变化%			
				Cap	DF	ESR	漏泄电流
实施例 1	85	85	1000	10	-10	20	0
实施例 2	85	85	1000	-100	10000	15000	0

实施例 1 的电容器，其具有阻挡层，在这种环境中老化后是更加稳定的，并且显示出更小的性能变化。

在不背离本发明的精神和范围的情况下，本发明的这些及其他改变和变化可以由本领域普通技术人员来实施。另外，应当理解的是各种实施方案的各个方面可以全部或部分地互换。此外，本领域普通技术人员应当理解上述说明仅仅是举例说明的目的，而不打算限制如所附权利要求中所描述的本发明。