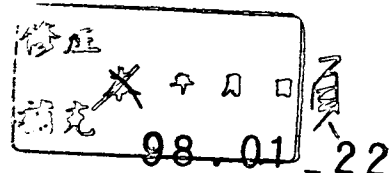


# 發明專利說明書



(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 95133560

※ 申請日期： 95.9.12

※IPC 分類： H01G 9/15

公告本

## 一、發明名稱：(中文/英文)

製造電解質電容器之方法

PROCESS FOR THE PRODUCTION OF ELECTROLYTE CAPACITORS

## 二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

H.C.史達克有限公司

H.C. STARCK GMBH

代表人：(中文/英文)

1. 克勞斯維茲/CLAUSWITZ, KAI-UWE

2. 普絲德涵/PRIESTERJAHN, CHRISTINE

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國古斯樂區史力克街 78-91 號

IM SCHLEEKE 78-91, 38642 GOSLAR, GERMANY

國 籍：(中文/英文)

德國/GERMANY

## 三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 馬烏杜/MERKER, UDO

2. 羅威弗/LOEVENICH, WILFRIED

3. 巫克勞/WUSSOW, KLAUS

4. 堤羅夫/TILLMANN, RALPH

國 籍：(中文/英文)

1.-4.均為德國/GERMANY

#### 四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

德國；2005 年 09 月 13 日；10 2005 043 828.8

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一/項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

### 五、中文發明摘要：

本發明關於一種製造具有低等效串聯電阻及低殘餘電流之電解質電容器之方法、經由此方法製得的電解質電容器以及此等電解質電容器的用途。

### 六、英文發明摘要：

The invention relates to a process for the production of electrolyte capacitors having a low equivalent series resistance and low residual current, electrolyte capacitors produced by this process and the use of such electrolyte capacitors.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 ( 1 ) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- 1 電容器本體
- 5 視情況存在之導電外層
- 6 石墨/銀層
- 7 連接於電極本體 2 之接線
- 8 外接點
- 9 封裝物
- 10 細節圖

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

## 九、發明說明：

### 【相關申請案】

本案主張 2005 年 9 月 13 日申請之德國專利第 10 2005 043 828 號之優先權，為了所有有用的目的，其係完整地合併於本案以供參考。

### 【發明所屬之技術領域】

本發明關於一種製造具有低等效串聯電阻及低殘餘電流之電解質電容器之方法、經由此方法製得的電解質電容器以及此等電解質電容器的用途。

### 【先前技術】

市售的固態電解質電容器通常包含多孔性金屬電極、於金屬表面上之氧化物層、合併於多孔性結構中之導電固體、外部電極(接點)(例如銀層)以及其他電接點和封膠物。

固態電解質電容器的實例為具有電荷轉移絡合物或軟錳礦或聚合物固態電解質之鈦、鋁、鈮及氧化鈮電容器。使用多孔坯體具有優勢為，因高表面積之故，可獲致極高的電容密度(亦即通過小空間之高電容)。

因高導電率之故， $\pi$ -共軛聚合物特別適合作為固態電解質。 $\pi$ -共軛聚合物亦被稱為導電性聚合物或合成金屬。由於聚合物具有優於金屬之優點(有關可加工性、重量及透過化學改質之目標性質調整)，其逐漸地提高經濟重要性。已知的 $\pi$ -共軛聚合物的實例為聚吡唑、聚噻吩、聚苯胺、聚乙炔、聚伸苯基化合物及聚(對-伸苯基-伸乙烯基化合

物)，工業上所用之特別重要的聚噻吩為聚-3,4-(伸乙基-1,2-二氧基)噻吩，通常亦稱為聚(3,4-伸乙基二氧基噻吩)，因為其於氧化形式中具有極高的導電率。

於電子元件之技術發展逐漸地需要具有極低等效串聯電阻(ESR)之固態電解質電容器。其理由為例如減少的邏輯電壓、較高的集成密度及積體電路中之增加的循環頻率。再者，低 ESR 亦降低能量消耗，此對於行動電池操作用途特別有利。因此，有必要降低固態電解質電容器的 ESR 至儘可能低的數值。

歐洲專利說明書 EP-A-340 512 揭示從 3,4-伸乙基-1,2-二氧基噻吩製備固態電解質以及其陽離子型聚合物(經由氧化聚合反應製得)作為電解質電容器中之固態電解質的用途。聚(3,4-伸乙基二氧基噻吩)(為固態電解質電容器中之二氧化錳或電荷轉移絡合物的取代物)則因較高電導率之故而降低電容器的等效串聯電阻，並且改良頻率性質。

此種及類似之方法的缺點為導電性聚合物係經由在電解質電容器中之原位聚合反應製得。為了此目的，單體(例如 3,4-伸乙基-1,2-二氧基噻吩)及氧化劑必須於溶劑存在下合併在一起或接續地引入多孔性金屬坯體中，接著則經聚合。然而，此一化學反應對於製造電子元件而言是不合宜的，因為使化學反應總是依照相同方式(為了製造相同規格之電容器)於數百萬小的多孔性成分中進行是非常困難的。

再者，原位聚合反應於製造電容器用的固態電解質的缺點為氧化劑可能破壞金屬電極上的電介質(氧化層)。過渡金屬鹽，例如 Fe(III)鹽，通常用作氧化劑。於聚合反應

之後，不僅導電性聚合物且還原的金屬鹽類(例如 Fe(II)鹽)保留於電極本體中為聚合反應的反應產物。一種嘗試確實可透過接續的清洗步驟移除此等鹽類。然而，這是昂貴且無法完全達成的，亦即金屬鹽類的殘餘物仍保留於電極本體中。如所知，過渡金屬尤其可破壞電介質，故依此產生之增加的殘餘電流明顯地降低電容器的壽命或促使在嚴格條件(例如高溫及/或高的大氣濕度)下使用電容器成為不可能的。

再者，倘若使用原位聚合反應，則固態電解質電容器之製法是非常昂貴的。聚合程序(浸漬、聚合、清洗)通常需要若干小時，並且於某些情況下，必須使用爆炸危害或毒性的溶劑於此方面，並且為了製造固態電解質，許多聚合程序是必要的。

用於製造固態電解質電容器之原位聚合反應的其他缺點為氧化劑的陰離子或視需要選用的其他單體陰離子通常適用於作為導電性聚合物的抗衡離子。然而，因其具有小尺寸之故，其並非以充分穩定的方式結合於聚合物。因此，尤其在電容器之升高的使用溫度下，抗衡離子的擴散作用及因而電容器之增加的等效串聯電阻(ESR)可出現。於原位聚合反應中之高分子量聚合抗衡離子之選擇用途不會造成充分具導電性之薄膜且因而不會造成低 ESR 數值。

於日本專利申請案 JP-A 2001-102255 中，一層聚伸乙基二氧基噻吩/聚苯乙烯磺酸係直接地施敷於氧化膜，俾保護氧化膜以及改良固態電解質對於氧化膜的黏附性。接著透過原位聚合反應將固態電解質施敷於此層體。然而，此

方法亦具有一缺點為，為了製造具有低 ESR 之電容器，原位聚合反應是必要的。

單體的聚合反應亦可於氧化劑不存在下電化學地進行。然而，電化學聚合反應必須使導電性薄膜首先沉積於金屬電極的絕緣氧化層上。具有所有上述缺點之原位聚合反應接著亦需用於此目的。最後，此層體必須可電接觸每一個別金屬電極。此接觸對於大量生產而言是非常昂貴的，並且可能破壞氧化層。再者，電化學沉積於多孔性金屬電極的孔隙中是非常困難的，因為沉積作用主要出現在電極本體的外部上(因電位過程之故)。

## 【發明內容】

### 發明概述

因此，持續需要提供一種新穎及較簡單之方法，以製造具有低等效串聯電阻(ESR)及低殘餘電流之固態電解質電容器，其中原位聚合反應不再是必要的，電介質未受到金屬離子破壞，並且形成對熱更穩定的固態電解質。

因此，本案之目的為提供此一方法以及透過此方式改良的電容器。

由於相較於鋮而言具有較佳的可利用性，故有關鋮電容器和氧化鋮電容器之經濟利益於近年來已明顯地上升。

再者，用於製造固態電解質之原位化學方法的缺點為無法依此製造以鋮或氧化鋮為基底的且其差異處在於低殘餘電流之固態電解質電容器。

因此，持續需要提供一種製造聚合物固態電解質電容

器之方法，其中電極材料係以鈮或氧化鈮為基底，並且該聚合物固態電解質電容器具有低殘餘電流及低 ESR。

本案之另一目的為提供一種製造此等聚合物固態電解質電容器(其中電極材料係以鈮或氧化鈮為基底)以及對應的電容器之方法。

令人驚訝地，此刻頃發現其中以含有平均直徑為 1-100 奈米及導電率大於 10 S/公分之導電性聚合物的顆粒的分散液製造固態電解質之電容器可符合此等需求。

因此，本發明關於一種製造電解質電容器之方法，其至少包含下列步驟

c)施敷分散液 A)於 a)多孔坯體上，其中該多孔坯體至少包含 b)電極材料的多孔性電極本體(2)以及覆蓋該電極材料表面之電介質(3)，其中該分散液 A)包含 d)至少導電性聚合物的顆粒 B)及分散劑 D)，以及

形成完全地或部分地覆蓋電介質表面之固態電解質(4)，並且至少部分地移除及/或固化該分散劑 D)，

其特徵在於該分散液 A)中之該導電性聚合物的顆粒 B)具有平均直徑為 1-100 奈米，並且由該顆粒 B)製得之薄膜具有比導電率大於 10 S/公分。

由該顆粒 B)製得之薄膜的比導電率係為乾燥狀態的薄膜的比導電率。

令人驚訝地，顆粒 B)必須小於 100 奈米，俾滲入具有孔隙直徑大於 500 奈米且因而大於顆粒 B)的 5 倍之多孔性電極本體。再者，令人驚訝地，小顆粒 B)係於電極本體中

形成充分導電的薄膜，因為電阻主要由介於顆粒間之接觸電阻所支配，因而隨著粒度降低而提高。

### 發明詳述

因此，本發明關於一種製造電解質電容器之方法，其包含

施敷分散液 A)於多孔坯體上，其中該多孔坯體包含電極材料的多孔性電極本體以及覆蓋該電極材料表面之電介質，其中該分散液 A)包含至少導電性聚合物的顆粒 B)及分散劑 D)，以及

形成完全地或部分地覆蓋電介質表面之固態電解質，並且至少部分地移除及/或固化該分散劑 D)，其中於該分散液 A)中之該導電性聚合物的顆粒 B)具有平均直徑為 1-100 奈米，並且由該顆粒 B)製得之薄膜具有乾燥狀態之比導電率大於 10 S/公分。

顆粒 B)的直徑係透過超離心測量法測得。通常程序係揭示於 Colloid Polym. Sci. 267, 1113-1116 (1989)。於在分散液中膨潤之顆粒 B)的例子中，顆粒尺寸係以膨潤狀態測得。顆粒 B)的直徑分布係有關於分散液中之顆粒的重量分布(為粒徑之函數)。

於該方法中，分散液 A)中之導電性聚合物的顆粒 B)較佳係具有平均直徑為 1 至 80 奈米，特佳為 1 至 50 奈米，極特佳為 5 至 40 奈米。

於該方法中，於該分散液 A)中之該導電性聚合物的顆粒 B)具有直徑分布之  $d_{90}$  數值係小於 150 奈米，較佳為小

於 100 奈米，極特佳為小於 80 奈米，極佳為小於 50 奈米。

於該方法中，於該分散液 A) 中之該導電性聚合物的顆粒 B) 具有直徑分布之  $d_{10}$  數值係大於 1 奈米，特佳為大於 3 奈米，極特佳為大於 5 奈米。

就此方面而言，直徑分布的  $d_{10}$  數值說明分散液 A) 中之導電性聚合物的所有顆粒 B) 的總重量之 10% 可歸屬於具有直徑小於或等於  $d_{10}$  數值之顆粒 B)。直徑分布的  $d_{90}$  數值說明分散液 A) 中之導電性聚合物的所有顆粒 B) 的總重量之 90% 可歸屬於具有直徑小於或等於  $d_{90}$  數值之顆粒 B)。

較佳為乾燥狀態之薄膜的分散液 A) 具有比導電率大於 10 S/公分，特佳為大於 20 S/公分，極特佳為大於 50 S/公分，極佳為大於 100 S/公分，並且於一特佳具體例中係使用大於 200 S/公分者。

於該方法中，分散液 A) 較佳具有金屬陽離子含量為小於 5,000 毫克/公斤，特佳為小於 1,000 毫克/公斤，極特佳為小於 200 毫克/公斤。

於該方法中，分散液 A) 較佳具有過渡金屬含量係小於 1,000 毫克/公斤，特佳為小於 100 毫克/公斤，極特佳為小於 20 毫克/公斤。

於該方法中，分散液 A) 較佳具有鐵含量係小於 1,000 毫克/公斤，特佳為小於 100 毫克/公斤，極特佳為小於 20 毫克/公斤。

於分散液中之金屬的低濃度具有較大的優點為，電介質於形成固態電解質期間以及於之後的電容器操作期間未受破壞。

於根據本發明之方法所製得之電解質電容器中，電極材料形成具有高表面積之多孔坯體，並且係例如呈多孔性燒結坯體或粗糙薄膜形式。於以下，多孔坯體亦簡稱為電極本體。

覆蓋有電介質之電極本體於以下亦簡稱為氧化性電極本體。”氧化性電極本體”亦包含覆蓋有非經由電極本體之氧化作用製備的電介質之電極本體。

覆蓋電介質且完全地或部分地覆蓋固態電解質之電極本體於以下亦簡稱為電容器本體。

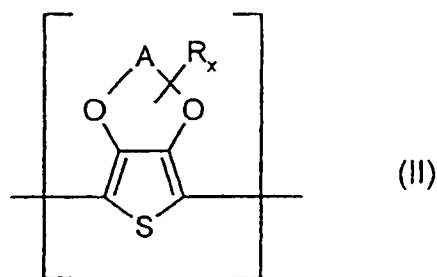
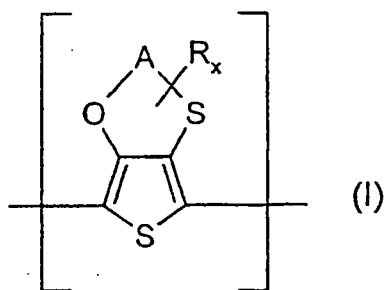
應瞭解電容器本體的外表面代表電容器本體的外表面。

於本發明之本文中，聚合物一詞代表所有具有超過一個相同或相異的循環單元之化合物。

應瞭解導電性聚合物於此中尤其代表於氧化或還原之後具有導電性之 $\pi$ -共軛聚合物的化合物類型。較佳為，應瞭解導電性聚合物代表於氧化之後具有導電率為至少  $1 \mu\text{S}/\text{公分}$  之 $\pi$ -共軛聚合物。

於該分散液 A) 中之該導電性聚合物的顆粒 B) 包含至少一種聚噻吩、聚吡唑或聚苯胺，其係視情況經取代。

導電性聚合物的顆粒 B) 特佳為包含至少一種具有通式 (I) 或通式 (II) 的循環單元或通式 (I) 和 (II) 的循環單元之聚噻吩



其中

A 代表視情況經取代的  $C_1-C_5$ -伸烷基基團，

R 代表線型或分支鏈、視情況經取代的  $C_1-C_{18}$ -烷基基團、視情況經取代的  $C_5-C_{12}$ -環烷基基團、視情況經取代的  $C_6-C_{14}$ -芳基基團、視情況經取代的  $C_7-C_{18}$ -芳烷基基團、視情況經取代的  $C_1-C_4$ -羥烷基基團或羥基基團，

x 代表整數 0 至 8，並且

於其中若干基團 R 連接於 A 之例子中，此等係可相同或相異。

應瞭解通式(I)和(II)代表 x 取代基 R 可鍵結於伸烷基基團 A。

具有通式(I)或通式(II)的循環單元或通式(I)和(II)的循環單元之聚噻吩(其中 A 代表視情況經取代的  $C_2-C_3$ -伸烷基基團，且 x 代表 0 或 1)為特佳。

視情況經取代的聚(3,4-伸乙基二氧基噻吩)係為特佳的固態電解質的導電性聚合物。

於本發明之本文中，應瞭解字首“poly-”代表超過一個相同或不同的循環單元包含於聚合物或聚噻吩中。聚噻吩含有合計 n 個通式(I)或通式(II)或通式(I)和(II)之循環單元，其中 n 為整數 2 至 2,000，較佳為 2 至 100。於每一例中，於聚噻吩內之通式(I)及/或(II)的循環單元可相同或相異。於每一例中具有相同的通式(I)或(II)或(I)和(II)之相同的循環單元之聚噻吩為較佳。

聚噻吩於每一例中較佳係帶有 H 於一末端基團。

於本發明之本文中， $C_1$ - $C_5$ -伸烷基基團較佳為亞甲基、伸乙基、伸正丙基、伸正丁基或伸正戊基。 $C_1$ - $C_{18}$ -烷基基團 R 較佳係代表線型或分支鏈的  $C_1$ - $C_{18}$ -烷基基團，例如甲基、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、正十一基、正十二基、正十三基、正十四基、正十六基或正十八基， $C_5$ - $C_{12}$ -環烷基基團 R 代表例如環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環壬基或環癸基， $C_5$ - $C_{14}$ -芳基基團 R 代表例如苯基或萘基，且  $C_7$ - $C_{18}$ -芳烷基基團 R 代表例如苄基、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。以上所列示者係透過實例闡釋本發明，而不應視為受限於此。

如以上所述，基團 R 及 A 是可經取代的。於本發明之本文中，基團 R 及/或基團 A 之可能的視情況之另外的取代基為若干有機基團，例如烷基、環烷基、芳基、芳烷基、烷氧基、鹵素、醚、硫醚、二硫化物、亞碲、碲、磺酸酯、胺基、醛、酮基、羧酸酯、羧酸、碳酸酯、羧酸酯、氰基、烷基矽烷及烷氧基矽烷基團以及羧醯胺基團。

聚苯胺或聚吡啶之可能的取代基為例如以上所列之基團 A 及 R 及/或基團 A 及 R 之其他取代基。未經取代的聚苯胺是較佳的。

本發明的範圍包含所有以上所提供且列於以下之基團

定義、參數及解釋，並且是通用的或尤其以較佳範圍提及，亦即於介於特殊範圍與較佳範圍之間之任一所欲的組合。

於較佳方法中用作固態電解質之聚噻吩可為中性或陽離子型的。於較佳具體例中，其為陽離子型的，”陽離子型的”僅有關位於聚噻吩主鏈上之電荷。視基團 R 上的取代基而定，聚噻吩可於結構單元中帶有正和負電荷，其中正電荷係位於聚噻吩主鏈上，並且負電荷係位於經磺酸酯或羧酸酯基團取代的基團 R 上。於本文中，聚噻吩主鏈的正電荷可部分地或完全地符合視情況存在於基團 R 上之陰離子基團。概括來說，於此等例子中，聚噻吩可為陽離子型的、中性的或甚至陰離子型的。然而，於本發明之本文中，其全部係視為陽離子型聚噻吩，因為聚噻吩主鏈上的正電荷是具決定性的。正電荷未顯示於式中，因為其精確的數目和位置無法清楚地被決定。然而，正電荷數目為至少 1 且不超過  $n$ ，其中  $n$  為聚噻吩內之所有循環單元(相同或相異的)的總數目。

為了補償正電荷，倘若此未為視情況磺酸酯取代或羧酸酯取代的且因而為帶負電荷的基團 R，故陽離子型聚噻吩需要陰離子作為抗衡離子。

抗衡離子可為單體的或聚合陰離子，後者亦可於以下稱為聚陰離子。

聚合陰離子優於單體陰離子，因為其可促進薄膜形成，並且因其尺寸造成對熱更穩定的導電性薄膜。

聚合陰離子可為例如聚合羧酸(例如聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸或聚馬來酸)或聚合磺酸(例如聚苯乙烯磺酸及聚乙

烯基磺酸)的陰離子。此等聚羧酸及聚磺酸亦可為乙烯基羧酸及乙烯基磺酸與其他可聚合單體(例如丙烯酸酯及苯乙烯)之共聚物。

就上述的顆粒 B)中之聚合陰離子而言，聚合的羧酸或磺酸的陰離子是較佳的。

就聚合陰離子而言，聚苯乙烯磺酸(PSS)為特佳的。

供應聚陰離子之多元酸的分子量較佳為 1,000 至 2,000,000，特佳為 2,000 至 500,000。多元酸或其鹼金屬鹽類於市面上有售，例如聚苯乙烯磺酸及聚丙烯酸，或另外地可藉由已知之方法製備(請參照例如 Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie(有機化學之方法)，第 E 20 卷，Makromolekulare Stoffe(高分子物質)，第 2 部，(1987)，第 1141 頁以下)。

分散液 A)可包含聚合陰離子及導電性聚合物，尤其重量比例為 0.5 : 1 至 50 : 1，較佳為 1 : 1 至 30 : 1，特佳為 2 : 1 至 20 : 1。導電性聚合物的重量於此中符合所用的單體的重量，其中係假設完全轉化作用係於聚合反應期間出現。

用作單體陰離子之陰離子為例如  $C_1$ - $C_{20}$ -烷磺酸(例如甲烷磺酸、乙烷磺酸、丙烷磺酸、丁烷磺酸或較高碳磺酸(例如十二烷磺酸))的陰離子、脂族全氟磺酸(例如三氟甲烷磺酸、全氟丁烷磺酸或全氟辛烷磺酸)的陰離子、脂族  $C_1$ - $C_{20}$ -羧酸(例如 2-乙基己基羧酸)的陰離子、脂族全氟羧酸(例如三氟醋酸或全氟辛酸)的陰離子及視情況以  $C_1$ - $C_{20}$ -烷基取代之芳族磺酸(例如苯磺酸、鄰-甲苯磺酸、對-甲苯磺酸或

十二烷基苯磺酸)的陰離子以及環烷磺酸(例如樟腦磺酸)的陰離子，或四氟硼酸根、六氟磷酸根、過氯酸根、六氟銻酸根、六氟砷酸根或六氟銻酸根。

對-甲苯磺酸、甲烷磺酸或樟腦磺酸的陰離子為較佳的單體陰離子。

含有陰離子作為電荷補償用之抗衡離子之陽離子型聚噻吩通常亦被熟習本技藝之人士稱為聚噻吩/(聚)陰離子絡合物。

分散液 A)可包含一或多種分散劑 D)。透過實例，可提及以下溶劑作為分散劑 D)：脂族醇，例如甲醇、乙醇、異丙醇及丁醇；脂族酮，例如丙酮及甲基乙基酮；脂族羧酸酯，例如醋酸乙酯及醋酸丁酯；芳族烴，例如甲苯及二甲苯；脂族烴，例如己烷、庚烷及環己烷；氯化的烴，例如二氯甲烷及二氯乙烷；脂族腈，例如乙腈；脂族亞砷及砷，例如二甲基亞砷及環丁砷；脂族羧醯胺，例如甲基乙醯胺、二甲基乙醯胺及二甲基甲醯胺；以及脂族及芳脂族醚類，例如二乙醚及茴香醚。再者，水或水與上述有機溶劑之混合物亦可用作分散劑 D)。

較佳的分散劑 D)為水或其他質子性溶劑，例如醇類(例如甲醇、乙醇、異丙醇及丁醇)以及水與此等醇類之混合物，其中水為特佳的溶劑。

再者，分散液 A)可包含其他成分，例如表面活性物質(例如離子型及非離子型表面活性劑)或黏附促進劑(例如有機官能矽烷或其水解產物，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)、交聯劑(例如三聚氰胺化合物、掩蔽的異氰酸酯,官能性矽烷例如四乙氧基矽烷,烷氧基矽烷水解產物例如以四乙氧基矽烷或環氧基矽烷為基底者,例如3-縮水甘油氧基丙基三烷氧基矽烷、聚胺基甲酸酯、聚丙烯酸酯或聚烯烴分散液)。

分散液 A)較佳含有其他提高導電率之添加劑,例如含有醚基團之化合物(例如四氫呋喃)、含有內酯基團之化合物(例如 $\gamma$ -丁內酯及 $\gamma$ -丙內酯)、含有鹽胺或內鹽胺基團之化合物(例如己內鹽胺、N-甲基己內鹽胺、N,N-二甲基乙鹽胺、N-甲基乙鹽胺、N,N-二甲基甲鹽胺(DMF)、N-甲基甲鹽胺、N-甲基甲鹽苯胺、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、N-辛基吡咯烷酮及吡咯烷酮)、砜及亞砜(例如 sulfolane(四亞甲基砜)及二甲基亞砜(DMSO))、糖或糖衍生物(例如蔗糖、葡萄糖、果糖及乳糖)、糖醇(例如山梨糖醇及甘露糖醇)、呋喃衍生物(例如2-呋喃羧酸及3-呋喃羧酸)及/或二元醇或多元醇(例如乙二醇、甘油、一縮二乙二醇及二縮三乙二醇)。四氫呋喃、N-甲基甲鹽胺、N-甲基吡咯烷酮、乙二醇、二甲基亞砜或山梨糖醇為特佳的增加導電率的添加劑。

分散液 A)可進一步包含一或多種可溶於有機溶劑中之有機黏著劑(例如聚醋酸乙烯基酯、聚碳酸酯、聚乙烯基丁醛、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚苯乙烯、聚丙烯腈、聚乙烯基氯、聚丁二烯、聚異戊二烯、聚醚、聚酯、矽酮或苯乙烯/丙烯酸酯、醋酸乙烯基酯/丙烯酸酯及或乙烯/醋酸乙烯基酯共聚物)或水溶性黏著劑(例如聚乙烯基醇)。

分散液 A)可具有 pH 為 1 至 14，並且 pH 為 1 至 8 為較佳。就腐蝕敏感性電介質(例如氧化鋁或氧化鋯)而言，具有 pH 為 4 至 8 之分散液 A)為較佳，俾不破壞電介質。

舉例來說，可加入鹼類或酸類於分散液中，以調整 pH。不損害分散液之薄膜形成，且於較高溫下(例如焊接溫度)不具揮發性，但於此等條件下保留於固態電解質中之此等添加劑為較佳，例如鹼類 2-二甲基胺基乙醇、2,2'-亞胺基二乙醇或 2,2',2''-脞基三乙醇以及酸類聚苯乙烯磺酸。

視應用方法而定，分散液 A)的黏度可介於 0.1 與 500 mPa·s 之間(於 20°C 下且以剪切速率 100 秒<sup>-1</sup>測得)。黏度較佳為 1 至 200 mPa·s，特佳為介於 1 與 100 mPa·s 之間，極特佳為 3 至 50 mPa·s。

圖 1 係為顯示鉭電容器之實施例中之固態電解質電容器的結構之示意圖，其包含

- 1 電容器本體
- 5 視情況存在之導電外層
- 6 石墨/銀層
- 7 連接於電極本體 2 之接線
- 8 外接點
- 9 封裝物
- 10 細節圖

圖 2 顯示代表鉭電容器的示意層體結構之圖 1 之放大細節圖 10，其包含

- 10 細節圖

- 2 多孔電極本體(陽極)
- 3 電介質
- 4 固態電解質(陰極)
- 5 視情況存在之導電外層
- 6 石墨/銀層

理論上，根據本發明之此一電解質電容器可依以下方式製得：首先，壓製且燒結例如具有高表面積之閥金屬，俾提通多孔性電極本體。於本程序中，電導接線(較佳為閥金屬，例如鈦製得)則亦如習知方式壓製為電極本體。另外，亦可蝕刻金屬薄膜，俾製得多孔性薄膜。

接著，例如透過電化學氧化作用，以電介質(即氧化層)覆蓋電極本體。之後，根據本發明，將含有至少導電性聚合物的顆粒 B)及分散劑 D)之分散液 A)施敷於氧化的電極本體，並且至少部分地移除及/或固化分散劑 D)，以形成固態電解質。其他層體(於圖 1 及圖 2 中稱為導電性外層(5))視情況施敷於電容器本體的外層。具有良好導電性的層體(例如石墨及銀)之覆蓋物或金屬陰極本體係用作供導電流用之電極。最後，使電容器接觸及封膠。

再者，本案揭示一種製造電解質電容器之較佳之方法，其特徵在於電極材料為閥金屬或具有電氣性質類似閥體金屬之化合物。

於本發明之本文中，應瞭解閥金屬代表其氧化層不會造成電流可能平均地於兩方向流動之金屬：倘若電壓施於陽極，則閥金屬的氧化層阻擋電流流動，而倘若電壓施於

陰極，高電流出現，此可能破壞氧化層。閥金屬包含 Be、Mg、Al、Ge、Si、Sn、Sb、Bi、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta 及 W，以及至少一種此等金屬與其他元素的合金或化合物。熟知的具代表性閥金屬為 Al、Ta 及 Nb。具有電氣性質類似閥體金屬之化合物為具有金屬導電性可經氧化且其氧化層具有上述性質者。舉例來說，NbO 具有金屬導電率，但一般而言，不被視為閥金屬。然而，氧化的 NbO 的層體具有閥金屬氧化層的典型性質，故 NbO 或 NbO 與其他元素之合金或化合物為具有電氣性質類似閥體金屬之此等化合物的典型實例。

鈮、鋁及以鈮或氧化鈮為基底之電極材料為較佳。

應瞭解以鈮或氧化鈮為基底之電極材料代表其中鈮或氧化鈮代表具有最高物質含量之成分之材料。

以鈮或氧化鈮為基底之電極材料較佳為鈮、NbO、氧化鈮  $\text{NbO}_x$  (其中  $x$  可假設為數值 0.8 至 1.2)、氮化鈮、氧氮化鈮或此等材料之混合物或至少一種此等材料與其他元素之合金或化合物。

較佳的合金為具有至少一種閥金屬 (例如 Be、Mg、Al、Ge、Si、Sn、Sb、Bi、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta 或 W) 之合金。

因此，”可氧化的金屬”一詞不僅代表金屬，亦代表金屬與其他元素的合金或化合物，只要其具有金屬導電性且可氧化即可。

可氧化的金屬係例如以粉末形式燒結，俾提供多孔性電極本體，或多孔性結構係壓印於金屬本體上。後者可透

過例如薄膜的蝕刻作用進行。

多孔性電極本體係於例如適合的電解質中(例如磷酸中)，透過施加電壓而氧化。此形成電壓的層級係取決於欲獲致的氧化層厚度或電容器之後的使用電壓而定。較佳的形成電壓為 1 至 300 伏特，特佳為 1 至 80 伏特。

較佳為，具有比電荷為 1,000 至 1,000,000  $\mu\text{C}/\text{克}$ ，特佳為具有比電荷為 5,000 至 300,000  $\mu\text{C}/\text{克}$ ，極特佳為具有比電荷為 5,000 至 150,000  $\mu\text{C}/\text{克}$ ，極佳為具有比電荷為 10,000 至 100,000  $\mu\text{C}/\text{克}$ 之金屬粉末係用以製備電極本體。

於本文中，比電荷係計算如下：

比電荷=(電容\*陽極處理電壓)/氧化的電極本體的重量。

於本文中，電容係得自氧化的電極本體的電容(於水性電解質中，於 120 Hz 下測得)。此中的電解質的導電率對於電容降低而言是夠高的，因為電解質的電阻尚未於 120 Hz 下出現。舉例來說，18%強度的水性硫酸電解質係用於測量。

所用的電極本體具有孔隙率為 10 至 90%，較佳為 30 至 80%，特佳為 50 至 80%。

多孔性電極本體具有平均孔徑為 10 至 10,000 奈米，較佳為 50 至 5,000 奈米，特佳為 100 至 3,000 奈米。

因此，本發明特佳為提供一種製造電解質電容器之方法，其特徵在於閥金屬或具有電氣性質類似閥體金屬之化合物為鈮、鈮、鋁、鈦、鋳、鉛、鈇、至少一種此等金屬

與其他元素之合金或化合物、或 NbO 或 NbO 與其他元素的合金。

電介質較佳包含電極材料的氧化物。其視情況包含額外的元素及/或化合物。

氧化的電極本體的電容係取決於電介質的表面積及厚度以及電介質的本性。比電荷係為氧化的電極本體可容納的單位重量之電荷多寡的指標。比電荷係計算如下：

● 比電荷=(電容\*標稱電壓)/氧化的電極本體的重量。

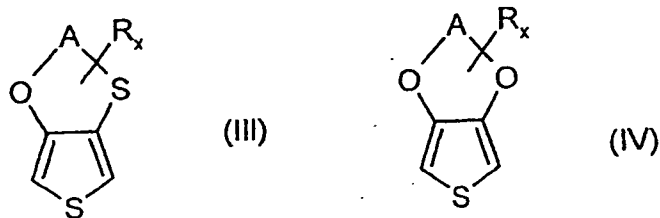
電容係得自最終電容器的電容(於 120 Hz 下測得)，並且標稱電壓係為電容器的特定操作電壓(額定電壓)。氧化的電極本體的重量係關於覆蓋電介質(無聚合物、接點及封膠物)之多孔性電極材料的純重量。

● 較佳為，經由新穎方法製得的電解質電容器具有比電荷為 500 至 500,000  $\mu\text{C}/\text{克}$ ，特佳為具有比電荷為 2,000 至 150,000  $\mu\text{C}/\text{克}$ ，極特佳為具有比電荷為 2,000 至 100,000  $\mu\text{C}/\text{克}$ ，極佳為具有比電荷為 5,000 至 50,000  $\mu\text{C}/\text{克}$ 。

應瞭解用於製備分散液中之顆粒 B)的導電性聚合物之前驅體(於以下亦稱為前驅體)代表對應的單體或其衍生物。亦可使用許多前驅體的混合物。適合的單體前驅體為例如視情況經取代的噻吩、吡啶或苯胺，較佳為視情況經取代的噻吩，特佳為視情況經取代的 3,4-伸烷基二氧基噻吩。

透過實例可提及之經取代的 3,4-伸烷基二氧基噻吩為

通式(III)或通式(IV)之化合物或通式(III)和(IV)之噻吩混合物



其中

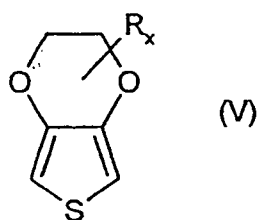
A 代表視情況經取代的  $C_1$ - $C_5$ -伸烷基基團，較佳為視情況經取代的  $C_2$ - $C_3$ -伸烷基基團，

R 代表線型或分支鏈、視情況經取代的  $C_1$ - $C_{18}$ -烷基基團、較佳為線型或分支鏈、視情況經取代的  $C_1$ - $C_4$ -烷基基團、視情況經取代的  $C_5$ - $C_{12}$ -環烷基基團、視情況經取代的  $C_6$ - $C_{14}$ -芳基基團、視情況經取代的  $C_7$ - $C_{18}$ -芳烷基基團、視情況經取代的  $C_1$ - $C_4$ -羥烷基基團或羥基基團，較佳為視情況經取代的  $C_1$ - $C_2$ -羥烷基基團或羥基基團，

x 代表整數 0 至 8，較佳為 0 至 6，特佳為 0 或 1，並且於其中若干基團 R 連接於 A 之例子中，此等係可相同或相異。

視情況經取代的 3,4-伸乙基二氧基噻吩為極特佳的單體前驅體。

透過實例可提及之經取代的 3,4-伸乙基二氧基噻吩為通式(V)之化合物

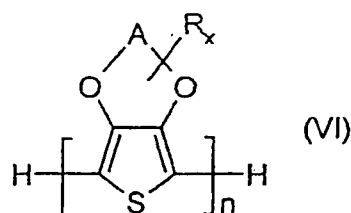


其中

R 及 x 具有如通式(III)及(IV)所提供的定義。

於本發明之本文中，應瞭解單體前驅體的衍生物代表例如此等單體前驅體的二聚體或三聚體。較高分子量衍生物，即單體前驅體的四聚體、五聚體等，亦為可能的衍生物。

透過實例可提及之經取代的 3,4-伸烷基二氧基噻吩的衍生物為通式(VI)之化合物



其中

n 代表整數 2 至 20，較佳為 2 至 6，特佳為 2 或 3，且 A、R 及 x 具有如通式(III)及(IV)所提供的定義。

衍生物可由相同或不同的單體單元構成，並且可以純形式及彼此的混合物及/或與單體前驅體的混合物使用。此等前驅體的氧化或還原形式亦涵括於本發明本文中之“前驅體”一詞，只要相同的導電性聚合物係於如上述的前驅體例子之聚合過程中形成即可。

用於上述前驅體之可能的取代基，尤其針對噻吩，較

佳為針對 3,4-伸烷基二氧基噻吩之取代基，係為針對通式 (III)及(IV)之 R 所述之基團。

針對吡咯及苯胺之可能的取代基為例如上述的基團 A 及 R 及/或基團 A 及 R 之其他取代基。

基團 A 及/或基團 R 之可能的視需要選用的其他取代基為有關通式(I)及(II)所提到的有機基團。

供製備導電性聚合物及其衍生物之單體前驅體的製法係為熟習本技藝之人士所知曉，並且揭示於例如 L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik & J. R. Reynolds, Adv. Mater. 12 (2000) 481-494 以及此中所列的文獻。

用於製備聚噻吩所需的式(III)之 3,4-伸烷基氧基噻吩係為熟習本技藝之人士所知曉，並且可經由已知之方法製備(例如根據 P. Blanchard, A. Cappon, E. Levillain, Y. Nicolas, P. Frère 及 J. Roncali, Org. Lett. 4 (4), 2002，第 607-609 頁)。

從上述前驅體製備分散液之方法係於如歐洲專利 EP-A 0 440 957(美國專利 US 5,300,575)中所述之條件下進行。用於製備分散液之改良的變體為使用離子交換劑以移除無機鹽含量或其一部分。此一變體係揭示於例如德國專利 DE-A 19627071(美國專利 US 6,376,105)。舉例來說，離子交換劑可伴隨產物一起攪拌，或可使產物通過堆積離子交換管柱之管柱傳送。舉例來說，經由使用離子交換劑，可獲致上述的低金屬含量。

可透過例如高壓均質機，於脫鹽之後降低分散液 A)中

之顆粒 B)的粒度。亦可重複此操作，俾提高效果。介於 100 至 2,000 巴之特別高的壓力已證實對於大大地降低粒度是有利的。

聚苯胺/聚陰離子或聚噻吩/聚陰離子絡合物之製備以及接續的分散作用或再分散作用(於一或多種溶劑中)亦是可能的。

於分散液 A)中之導電性聚合物的顆粒 B)的固形物含量為 0.1 至 90 重量%，較佳為 0.5 至 30 重量%，極特佳為 0.5 至 10 重量%。

導電性聚合物的顆粒 B)較佳形成穩定的分散液。然而，亦可使用不穩定的分散液，其中其係例如於使用前經攪拌、滾動或振盪，俾確保顆粒 B)之均勻分布。

塗覆分散液 A)係透過已知方法，例如旋轉塗覆、浸漬、傾倒、滴溢、噴佈、霧化、刮刀、刷擦或印刷(例如噴墨、絲網、接觸或移印)，而施敷於電極本體的電介質。

舉例來說，經由提高或降低壓力、振動、超音波或加熱，可促進分散液滲透進入多孔性電極本體。

可直接地或使用黏附促進劑(例如矽烷，例如有機官能矽烷或其水解產物，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)進行施敷於電極本體的電介質及/或一或更多其他功能層體。

於施用分散液 A)之後，較佳為移除分散劑 D)，使得固態電解質可從分散液中之顆粒 B)及視需要選用的其他添加

劑形成。然而，亦可能使至少一部分分散劑 D) 保留於固態電解質中。視分散劑 D) 的本性而定，此亦可完整地或使僅於部分移除後仍保留之該部分固化。

可於室溫下透過簡單的蒸發作用，於施用分散液之後進行分散劑 D) 之移除。然而，為了獲致較高的處理速率，於升溫下(例如於溫度為 20 至 300°C，較佳為 40 至 250°C) 移除分散劑 D) 是更有利的。熱後處理可直接地合併溶劑移除，或可於從製造塗料移除之時刻進行。

視用於塗料之分散劑的本性而定，熱處理的持續時間為 5 秒至若干小時。具有不同溫度及停留時間之溫度變化曲線亦可用於熱處理。

舉例來說，熱處理可經由其中使塗覆過的氧化電極本體通過加熱室(於所需溫度下，以使得在選用的速率下得以獲致所欲的停留時間之速率)或使其與熱板在所需溫度下接觸一段所需的停留時間之程序進行。再者，舉例來說，可於加熱烘箱或若干加熱烘箱中(每一者具有不同溫度)進行熱處理。

就金屬氧化物電介質(例如閥金屬的氧化物)而言，於形成固態電解質之後，電化學地重新形成氧化膜可能是有利的，俾修補氧化膜中之任一缺陷，因而降低最終電容器的殘餘電流。於此所謂的重形成過程中，電容器本體係浸漬於電解質中，並且將電壓施加於電極本體。流動的電流係於氧化膜的缺陷處重新形成氧化物，或於高電流流過的缺陷處破壞導電性聚合物。

視氧化的電極本體的本性而定，使氧化的電極本體滲

入分散液數次可能是有利的，俾獲致較厚的聚合物層及/或較高覆蓋率的電介質表面。

分散液 A)之施用以及分散劑 D)之至少部分移除及/或固化作用係進行若干次。

介於 a)分散液之施用與 b)分散劑 D)之至少部分移除及/或固化作用之間，可視情況進行其他步驟。

就視需要選用的其他步驟而言，舉例來說，可再度地從氧化的電極本體移除一些分散液，可以相同的或相異的分散液進行額外的浸漬作用，可以視情況含有添加劑之相同或不同的溶劑進行沖洗，或可進行儲存。

頃令人驚訝地發現，於施用之後以及於乾燥之前(尤其於若干浸漬和乾燥週期之例子中)從氧化的電極本體的外表面移除分散液導致較高的覆蓋率及較低的 ESR。

因此，一種方法是較佳的，其中於施敷分散劑 A)之後，至少一些在電極本體的外表面上之導電性聚合物的顆粒 B)(特佳為儘可能地)被移除。此可例如經由沖掉、拍掉、吹掉、轉掉或類似方法進行。使用例如超音波、熱或輻射以去除外部的聚合物薄膜亦是可能的。較佳以溶劑清洗，以作為分散劑之溶劑清洗為較佳。

然而，亦可從電極本體的外表面移除導電性聚合物的顆粒 B)，例如經由超音波、雷射束、溶劑或機械脫離(於至少部分移除及/或固化分散液 D)之後)。

可測定固態電解質對於電介質之覆蓋率如下：電容器的電容係於 120 Hz 下以乾燥或濕潤狀態測得。覆蓋程度係為乾燥狀態的電容對濕潤狀態的電容之比例，以百分比表示。乾燥狀態代表電容器係於測量之前於升溫下(80-120°C)乾燥若干小

時。濕潤狀態代表電容器係在升溫下暴露於飽和大氣濕度，例如暴露於蒸氣壓鍋爐中若干小時。於此程序中，水分滲入未被固態電解質覆蓋的孔隙中，並且於此處充當液態電解質。

固態電解質對於電介質之覆蓋率較佳為大於 50%，特佳為大於 70%，極特佳為大於 80%。

於製造固態電解質之後，另外的導電層可施於電容器本體，例如導電性外層。較佳為施敷聚合外層，例如於歐洲專利 EP-A 1 524 678 (美國專利 US 6,987,663) 中所揭示者。具有良好導電率之其他層體，例如石墨及/或銀層，係用作集電器。最後，使電容器接觸及封膠。

根據本發明之方法因而使得製造具有低等效串聯電阻 (ESR) 及低殘餘電流之固態電解質電容器成為可能，其中原位聚合反應不是必要的，電介質未受到金屬離子或固態電解質 (比根據已知方法形成者對熱更穩定) 破壞。再者，根據本發明之方法亦使得製造聚合物-固態電解質電容器成為可能，其中電極材料係以鈦或氧化鈦為基底且具有低殘餘電流和低 ESR，其製法透過固態電解質的原位聚合反應迄今是不可能的。

以其低殘餘電流及低 ESR 為基礎，根據本發明製得的電解質電容器特別適用於作為電子電路中之元件，例如作為濾波電容器或去耦合電容器。本發明亦提供其用途。見於例如電腦中 (桌上型、膝上型、伺服器)，尤其於電腦週邊裝置中 (例如 PC 卡)、於可攜式電子裝置中 (例如行動電話、數位相機或電子娛樂系統)、於電子娛樂系統所用之裝

置中(例如 CD/DVD 播放器及電腦遊戲機)、於導航系統中、於通信裝置中、於家用設備中、於電壓供應器中或於汽車電子裝置中之電子電路是較佳的。

### 【實施方式】

以下實施例係用以透過實例說明本發明，而非用以限制其闡釋。

#### 實施例

##### 實施例 1：

首先將 868 克去離子水及 330 克具有平均分子量為 70,000 和固形物含量為 3.8 重量%之水性聚苯乙烯磺酸溶液引入具有攪拌器及內部溫度計之 2 升三頸瓶中。將反應溫度維持於 20 與 25°C 之間。伴隨攪拌，添加 5.1 克 3,4-伸乙基二氧基噻吩。使溶液攪拌 30 分鐘。接著 0.03 克硫酸鐵(III)及 9.5 克過硫酸鈉，並且使溶液攪拌另外 24 小時。

於反應結束之後，為了移除無機鹽類，添加 100 毫升強酸陽離子交換劑及 250 毫升弱鹼性陰離子交換劑，並且使溶液攪拌另外 2 小時。濾除離子交換劑。於 700 巴之壓力下，以高壓均質機使聚(3,4-伸乙基二氧基噻吩)/聚苯乙烯磺酸鹽分散液均質化 10 次。接著將分散液濃縮至固形物含量為 1.6%。

依此方式製備的分散液 A)-1 具有以下之粒度分布：

d<sub>10</sub> 19 奈米

d<sub>50</sub> 26 奈米

$d_{90}$  40 奈米

導電性聚合物的顆粒 B)的直徑係以分散液中之顆粒 B)的重量分布(為粒徑的函數)為基準。透過超離心測量法進行測量。粒度係以顆粒的膨潤狀態測得。

分散液的黏度為 26 mPa\*s(於剪切速率 100 Hz 及 20°C 下)。分散液 A)-1 之金屬含量的 ICP 分析提供以下數值：

鈉(Na)：110 毫克/公斤

鎂(Mg)：0.58 毫克/公斤

鋁(Al)：1.0 毫克/公斤

矽(Si)：1.2 毫克/公斤

磷(P)：5.9 毫克/公斤

鉀(K)：0.53 毫克/公斤

鈣(Ca)：3.9 毫克/公斤

鉻(Cr)：0.16 毫克/公斤

鐵(Fe)：0.89 毫克/公斤

鋅(Zn)：<0.01 毫克/公斤

#### 實施例 2：

將 5 克二甲基亞砜(DMSO)添加於 100 克來自實施例 1 之分散液 A)-1 中，並且攪拌混合物以形成分散液 A)-2。透過旋轉塗覆機(Chemat Technology KW-4A)(以每分鐘 1,000 轉進行 5 秒)，將 1 份分散液 A)-2 旋轉塗覆於玻璃顯微鏡載片(26 毫米\*26 毫米\*1 毫米)上。於 120°C 下乾燥樣品 10 分鐘。接著以導電性銀塗覆顯微鏡載片的二個相反邊緣。

於乾燥導電性銀之後，使二片銀條接觸，並且以 Keithley 199 Multimeter 測定表面電阻。以 Tencor Alpha Step 500 表面輪廓計測定層體厚度。根據  $\sigma = 1/(R_s * d)$ ，從表面電阻及層體厚度  $d$  測定比導電率  $\sigma$ 。層體厚度為 120 奈米，並且比導電率為 483 S/公分。

### 實施例 3：

#### 3.1 氧化的電極本體之製造

使具有比電容為 50,000  $\mu\text{FV/克}$  之鈹粉末(含有鈹線 7)壓製為顆粒及燒結，俾形成具有尺度 4.2 毫米\*3 毫米\*1 毫米之物。多孔電極本體(2)具有平均孔徑為 580 奈米，並且於磷酸電解質中陽極處理(於 30 伏特下)以形成電介質。

#### 3.2 根據本發明固體電解質之製造

於具有攪拌器之玻璃燒杯中激烈地混合 100 克來自實施例 1 之分散液 A)-1、4 克二甲基亞砷(DMSO)及 0.5 克 3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷(Silquest A-187, OSi Specialties)，俾形成分散液 A)-3。

使氧化的電極本體浸漬於此分散液 A)-3 中達 1 分鐘。接著於自來水下沖洗浸漬過的電極本體，俾移除電極本體外部上之分散液 A)-3。之後，於 120°C 下進行乾燥 10 分鐘。進行浸漬、沖洗及乾燥另外九次。

#### 3.3 聚合外層之製造

分散液 A-4)之製備：

首先將 868 克去離子水及 330 克具有平均分子量為 70,000 和固形物含量為 3.8 重量%之水性聚苯乙烯磺酸溶液引入具有攪拌器及內部溫度計之 2 升三頸瓶中。將反應溫度維持於 20 與 25°C 之間。伴隨攪拌，添加 5.1 克 3,4-伸乙基二氧基噻吩。使溶液攪拌 30 分鐘。接著 0.03 克硫酸鐵(III)及 9.5 克過硫酸鈉，並且使溶液攪拌另外 24 小時。

於反應結束之後，為了移除無機鹽類，添加 100 毫升強酸陽離子交換劑及 250 毫升弱鹼性陰離子交換劑，並且使溶液攪拌另外 2 小時。濾除離子交換劑。

#### b)PEDT/甲苯磺酸鹽粉末之製備：

首先將 2.5 升去礦物質水引入具有攪拌器及內部溫度計之 5 升玻璃反應器中。伴隨攪拌引入 214.2 克對-甲苯磺酸單水合物及 2.25 克硫酸鐵(III)七水合物。當全部溶解時，添加 85.8 克 3,4-伸乙基二氧基噻吩，並且攪拌混合物 30 分鐘。接著伴隨攪拌添加 192.9 克過氧二硫酸鈉，並且於室溫下攪拌混合物另外 24 小時。於反應結束後，於磁吸濾器上濾出所形成的 PEDT/甲苯磺酸鹽粉末，以 3 升去礦物質水清洗，最後則於 100°C 下乾燥 6 小時。可製得 89 克藍-黑色 PEDT-甲苯磺酸鹽粉末。

於具有攪拌器之玻璃燒杯中激烈地混合 180 克 PEDT/PSS 分散液 A)-4、10 克磺酸基聚酯(Eastek 1100, Eastman)、8 克二甲基亞砷、1 克 3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷(Silquest A-187, OSi Specialties)及 0.4 克潤濕劑(Dynol 604, Air Products)達 1 小時。接著經由珠磨，將 2 克 PEDT/

甲苯磺酸鹽粉末分散於溶解單元中。為了此目的，添加 300 克氧化鋯珠狀物( $\varnothing$  1 毫米)，並且以每分鐘 7,000 轉攪拌混合物 1 小時，同時以水冷卻之。最後，通過 0.8 微米篩分離出研磨珠。所製得的分散液 A)-5 具有固形物含量為 4.7%。

使來自 3.2 之電容器本體浸漬於此分散液 A)-5 中，接著於 120°C 下將其乾燥 10 分鐘。

最後，以石墨及銀層塗覆電極本體。

依以上方式製得的 18 個電容器平均具有以下電性數值：

電容：84.3  $\mu$ F

ESR：22.4 m $\Omega$

殘餘電流：0.16  $\mu$ A

電容係於 120 Hz 下測得，並且等效串聯電阻(ESR)係於 100 kHz 下，經由 LCR 計(Agilent 4284A)測得。於施加 10 伏特電壓三分鐘之後，以 Keithley 199 Multimeter 測定殘餘電流三次。

#### 比較例 1：

如實施例 1 製備分散液，但不需接續的均質化作用。

依此方式製備的分散液 A)-6 具有以下的粒度分布：

d<sub>10</sub> 60 奈米

d<sub>50</sub> 147 奈米

d<sub>90</sub> 244 奈米

如實施例 3 製備 9 個電容器，然而，以下分散液 A)-7 則用於形成固態電解質。

於具有攪拌器之玻璃燒杯中激烈地混合 100 克分散液 A)-6、4 克二甲基亞砷(DMSO)及 0.5 克 3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷(Silquest A-187, OSi Specialties)，俾形成分散液 A)-7。

依以上方式製得的 9 個電容器平均具有以下電性數值：

電容：2.8  $\mu\text{F}$

ESR：123.6 m $\Omega$

殘餘電流：0.24  $\mu\text{A}$

電容係於 120 Hz 下測得，並且等效串聯電阻(ESR)係於 100 kHz 下，經由 LCR 計(Agilent 4284A)測得。於施加 10 伏特電壓三分鐘之後，以 Keithley 199 Multimeter 測定殘餘電流。

此等電容器的電容僅為實施例 3 中之電容的約 3%。依此可下結論為，於來自比較例中之分散液 A)-7 的導電性顆粒無法充分地滲入電極本體的孔隙中，雖然平均粒徑(147 奈米)明顯地小於電極本體的平均孔徑(580 奈米)。

#### 比較例 2：

如實施例 3.1 製備 18 個陽極處理的電極本體。於經由化學原位聚合反應，使此等電極本體具有固態電解質。

為了此目的，製備由 1 重量份 3,4-伸乙基二氧基噻吩 (BAYTRON<sup>®</sup> M, H.C. Starck GmbH) 及 20 重量份 40 重量% 強度的對-甲苯磺酸鐵(III)之乙醇溶液(BAYTRON<sup>®</sup> C-E, H.C. Starck GmbH)組成之溶液。

該溶液係用於浸漬 18 個陽極處理的電極本體 2。將電極本體 2 浸漬於此溶液中，接著於室溫(20°C)下乾燥 30 分鐘。之後，使其於 50°C 乾燥箱中熱處理 30 分鐘。接著以 2 重量%強度對-甲苯磺酸水溶液清洗電極本體 60 分鐘。使電極本體於 0.25 重量%強度對-甲苯磺酸水溶液中重新形成電極本體，接著以蒸餾水沖洗以及乾燥之。以相同的電極本體進行上述的浸漬、乾燥、熱處理及重新形成另外二次。

接著如實施例 3.3，使電容器本體具有聚合外層。最後，以石墨及銀層塗覆電極本體。

依以上方式製得的 18 個電容器平均具有以下電性數值：

電容：83.0  $\mu\text{F}$

ESR：23.1  $\text{m}\Omega$

殘餘電流：4.85  $\mu\text{A}$

電容係於 120 Hz 下測得，並且等效串聯電阻(ESR)係於 100 kHz 下，經由 LCR 計(Agilent 4284A)測得。於施加 10 伏特電壓三分鐘之後，以 Keithley 199 Multimeter 測定殘餘電流。

以根據本發明之方法(實施例 3)獲致相同的電容和 ESR 數值。然而，根據本發明用以形成固態電解質之方法

僅需 2 小時，不需化學反應，並且係以水性分散液為基底。就另一方面而言，原位化學方法需要約 9 小時，並且必須控制爆炸危害性之溶液。除激烈地清洗外，並非可依原位方法移除所有鐵鹽。相較於根據本發明幾乎無金屬之方法，此造成比較例中之明顯較高的殘餘電流。

#### 實施例 4：

##### 4.1 氧化的電極本體之製造

使具有比電容為 150,000  $\mu\text{FV/克}$  之鈹粉末(含有鈹線 7)壓製為顆粒及燒結，俾形成具有尺度 1.7 毫米\*1.1 毫米\*1.1 毫米之物。多孔電極本體 2 具有平均孔徑為 190 奈米，並且於磷酸電解質中陽極處理(於 12 伏特下)以形成電介質。

##### 4.2 根據本發明固體電解質之製造

於具有攪拌器之玻璃燒杯中激烈地混合 100 克來自實施例 1 之分散液 A)-1、4 克二甲基亞砷(DMSO)及 0.5 克 3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷(Silquest A-187, OSI Specialties)，俾形成分散液 A)-8。

使氧化的電極本體浸漬於此分散液 A)-8 中達 1 分鐘。接著於自來水下沖洗浸漬過的電極本體，俾移除電極本體外部上之分散液 A)-8。之後，於 120°C 下進行乾燥 10 分鐘。進行浸漬、沖洗及乾燥另外九次。

##### 4.3 聚合外層之製造

首先將 868 克去離子水及 330 克具有平均分子量為

70,000 和固形物含量為 3.8 重量%之水性聚苯乙烯磺酸溶液引入具有攪拌器及內部溫度計之 2 升三頸瓶中。將反應溫度維持於 20 與 25°C 之間。

伴隨攪拌，添加 5.1 克 3,4-伸乙基二氧基噻吩。使溶液攪拌 30 分鐘。接著 0.03 克硫酸鐵(III)及 9.5 克過硫酸鈉，並且使溶液攪拌另外 24 小時。

於反應結束之後，為了移除無機鹽類，添加 100 毫升強酸陽離子交換劑及 250 毫升弱鹼性陰離子交換劑，並且使溶液攪拌另外 2 小時。濾除離子交換劑。

於具有攪拌器之玻璃燒杯中激烈地混合 180 克 PEDT/PSS 分散液、5 克磺酸基聚酯 (Eastek 1100, Eastman)、8 克二甲基亞砷、1 克 3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷 (Silquest A-187, OSi Specialties) 及 0.4 克潤濕劑 (Dynol 604, Air Products) 達 1 小時。

使電容器本體浸漬於此分散液 A)-9 中，接著於 120°C 下將其乾燥 10 分鐘。進行浸漬及乾燥另一次。

最後，以石墨及銀層塗覆電極本體。

依以上方式製得的 9 個電容器平均具有以下電性數值：

電容：62.4  $\mu\text{F}$

ESR：63.3  $\text{m}\Omega$

殘餘電流：2.6  $\mu\text{A}$

電容係於 120 Hz 下測得，並且等效串聯電阻(ESR)係於 100 kHz 下，經由 LCR 計(Agilent 4284A)測得。於施加

4 伏特電壓三分鐘之後，以 Keithley 199 Multimeter 測定殘餘電流。

#### 實施例 5：

於具有攪拌器之玻璃燒杯中激烈地混合 100 克來自實施例 1 之分散液 A)-1、4 克二甲基亞砷(DMSO)及 0.5 克 3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷(Silquest A-187, OSi Specialties)，俾形成分散液。接著經由添加 2-二甲基胺基乙醇將此分散液的 pH 調整至數值為 6。

使尺寸為 4 毫米\*4 毫米已於 20 伏特下陽極處理之多孔性鋁薄膜浸漬於此分散液中 1 分鐘。接著於自來水下沖洗浸漬過的電極本體，俾移除電極本體外部上之分散液。之後，於 120°C 下進行乾燥 10 分鐘。進行浸漬、沖洗及乾燥另外九次。

如實施例 4.3 進行聚合外層之製備。

最後，以石墨及銀層塗覆電極本體。

依以上方式製得的 9 個電容器平均具有以下電性數值：

電容：14  $\mu\text{F}$

ESR：15  $\text{m}\Omega$

殘餘電流：0.26  $\mu\text{A}$

電容係於 120 Hz 下測得，並且等效串聯電阻(ESR)係於 100 kHz 下，經由 LCR 計(Agilent 4284A)測得。於施加 6.3 伏特電壓三分鐘之後，以 Keithley 199 Multimeter 測定

殘餘電流。

## 實施例 6：

### 6.1 氧化的電極本體之製造

使具有比電容為 80,000  $\mu\text{FV/克}$ 之氧化鋁粉末(含有鉬線 7)壓製為顆粒及燒結，俾形成具有尺度 5 毫米 $\times$ 3.5 毫米 $\times$ 1 毫米之物。於磷酸電解質中(於 30 伏特下)陽極處理多孔電極本體 2，俾形成電介質。

### 6.2 根據本發明固體電解質之製造

使氧化的電極本體浸漬於來自實施例 3.2 之分散液 A)-3 中達 1 分鐘。接著於自來水下沖洗浸漬過的電極本體，俾移除電極本體外部上之分散液 A)-3。之後，於 120 $^{\circ}\text{C}$ 下進行乾燥 10 分鐘。進行浸漬、沖洗及乾燥另外九次。

### 6.3 聚合外層之製造

使來自 3.2 之電容器本體浸漬於來自實施例 3.3 之此分散液 A)-5 中，接著於 120 $^{\circ}\text{C}$ 下將其乾燥 10 分鐘。進行乾燥和浸漬作用第二次。

最後，以石墨及銀層塗覆電極本體，並且以 15 伏特電壓使其老化 1 小時。

依以上方式製得的 18 個電容器平均具有以下電性數值：

電容：114  $\mu\text{F}$

ESR：43  $\text{m}\Omega$

殘餘電流：3.5  $\mu$ A

電容係於 120 Hz 下測得，並且等效串聯電阻(ESR)係於 100 kHz 下，經由 LCR 計(Agilent 4284A)在 10V 偏電壓(bias voltage)測得。於施加 10 伏特電壓三分鐘之後，以 Keithley 199 Multimeter 測定殘餘電流。

### 比較例 3：

如實施例 6.1 製備 18 個陽極處理的電極本體。於經由化學原位聚合反應，使此等電極本體具有固態電解質。

為了此目的，製備由 1 重量份 3,4-伸乙基二氧基噻吩(BAYTRON<sup>®</sup> M, H.C. Starck GmbH)及 20 重量份 40 重量%強度的對-甲苯磺酸鐵(III)之乙醇溶液(BAYTRON<sup>®</sup> C-E, H.C. Starck GmbH)組成之溶液。

該溶液係用於浸漬陽極處理的電極本體 2。將電極本體 2 浸漬於此溶液中，接著於室溫(20°C)下乾燥 30 分鐘。之後，使其於 50°C 乾燥箱中熱處理 30 分鐘。接著以 2 重量%強度對-甲苯磺酸水溶液清洗電極本體 60 分鐘。使電極本體於 0.25 重量%強度對-甲苯磺酸水溶液中重新形成電極本體，接著以蒸餾水沖洗以及乾燥之。以相同的電極本體進行上述的浸漬、乾燥、熱處理及重新形成另外二次。

接著如實施例 6.3，使電容器本體具有聚合外層。最後，以石墨及銀層塗覆電極本體，並且以 15 伏特電壓使其老化 1 小時。

所有電容器係於製造之後短路。

因此，具有低 ESR 及低殘餘電流之聚合物固態電解質可根據本發明之方法(實施例 6)製自以鈮或氧化鈮為基底之電極材料。就另一方面而言，以習用的化學原位聚合反應方法(比較例 3)，獲致低殘餘電流是不可能的。為了所有有用的目的，以上所述之所有文獻係合併於本案以供參考。

雖然本案已透過某些特殊結構顯示及說明，但熟習本技藝之人士得進行許多部件修飾和重組，然皆不脫本發明概念之精神及範圍，並且其未受限於此中所顯示及說明之特殊形式。

### 【圖式簡單說明】

圖 1 係為顯示鈮電容器之實施例中之固態電解質電容器的結構之示意圖。

圖 2 顯示重製鈮電容器的示意層體結構之圖 1 之放大細節圖 10。

### 【主要元件符號說明】

圖 1 中：

- 1 電容器本體
- 5 視情況存在之導電外層
- 6 石墨/銀層
- 7 連接於電極本體 2 之接線
- 8 外接點
- 9 封裝物
- 10 細節圖

圖 2 中：

10 細節圖

2 多孔電極本體(陽極)

3 電介質

4 固態電解質(陰極)

5 視情況存在之導電外層

6 石墨/銀層

## 十、申請專利範圍：

### 1. 一種製造電解質電容器之方法，其包含

施敷分散液 A) 於多孔坯體上，其中該多孔坯體包含電極材料的多孔性電極本體以及覆蓋該電極材料的表面之電介質，其中該分散液 A) 包含至少導電性聚合物的顆粒 B) 及分散劑 D)，以及

形成完全地或部分地覆蓋電介質表面之固態電解質，並且至少部分地移除、至少部分地固化或至少部分地移除並固化該分散劑 D)，

其中於該分散液 A) 中之該導電性聚合物的顆粒 B) 具有平均直徑為 1-100 奈米，並且由該顆粒 B) 製得之薄膜具有乾燥狀態之比導電率大於 10 S/公分，

其中該顆粒 B) 額外地含有至少一種聚合陰離子。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中於該分散液 A) 中之該導電性聚合物的顆粒 B) 具有直徑分布之  $d_{90}$  數值係小於 150 奈米。

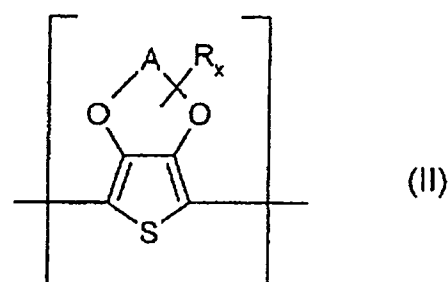
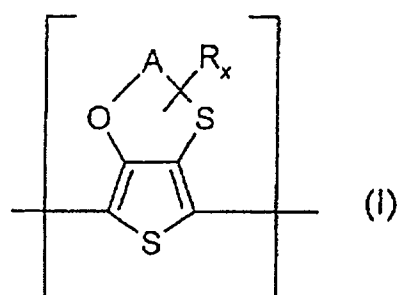
3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中於該分散液 A) 中之該導電性聚合物的顆粒 B) 具有直徑分布之  $d_{10}$  數值係大於 1 奈米。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該分散液 A) 具有金屬陽離子含量係小於 5,000 毫克/公斤。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該分散液 A) 具有過渡金屬含量係小於 1,000 毫克/公斤。

6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該分散液 A) 具有鐵含量係小於 1,000 毫克/公斤。

- 7.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該導電性聚合物的顆粒 B)包含至少一種視情況經取代之聚噻吩、聚吡唑或聚苯胺。
- 8.如申請專利範圍第 7 項之方法，其中該導電性聚合物的顆粒 B)包含至少一種具有通式(I)或通式(II)的循環單元或通式(I)和(II)的循環單元之聚噻吩



其中

A 代表視情況經取代之  $C_1$ - $C_5$ -伸烷基基團，

R 代表線型或分支鏈、視情況經取代之  $C_1$ - $C_{18}$ -烷基基團、視情況經取代之  $C_5$ - $C_{12}$ -環烷基基團、視情況經取代之  $C_6$ - $C_{14}$ -芳基基團、視情況經取代之  $C_7$ - $C_{18}$ -芳烷基基團、視情況經取代之  $C_1$ - $C_4$ -羥烷基基團或羥基基團，

x 代表整數 0 至 8，並且

於其中若干基團 R 連接於 A 之例子中，此等係可相同或相異。

- 9.如申請專利範圍第 8 項之方法，其中含於該顆粒 B)中之導電性聚合物為聚(3,4-伸乙基二氧基噻吩)。
- 10.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該聚合陰離子係為聚合羧酸或磺酸，較佳為聚苯乙烯磺酸的陰離子。

- 11.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該分散劑 D)包含至少一種有機溶劑或水。
- 12.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該分散液 A)進一步包含至少一種交聯劑、表面活性物質或其他添加劑。
- 13.如申請專利範圍第 12 項之方法，其中該其他添加劑係為含有醚基團、內酯基團、鹽胺基團、內鹽胺基團、砒、亞砒、糖、糖衍生物、糖醇、呋喃衍生物、二元醇或多元醇之化合物或其混合物。
- 14.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該分散液 A)係調整至 pH 為 4 至 8，且其中該電解質為於 pH 敏感性電介質。
- 15.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該分散液 A)的黏度為 1 至 200 mPa • s(於 20°C 下且以剪切速率 100 秒<sup>-1</sup>測得)。
- 16.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該電極本體的電極材料為閥體金屬或具有電氣性質類似閥體金屬之化合物。
- 17.如申請專利範圍第 16 項之方法，其中該閥體金屬或具有電氣性質類似閥體金屬之化合物為鈿、鈮、鋁、鈦、銦、鉛、釩、至少一種此等金屬與其他元素之合金或化合物、或 NbO 或 NbO 與其他元素之合金或化合物。
- 18.如申請專利範圍第 16 項之方法，其中該電極材料係以鈮或 NbO 為基底。
- 19.如申請專利範圍第 18 項之方法，其中以鈮或氧化鈮為基底之該電極材料係為鈮、氧化鈮 NbO<sub>x</sub>(其中 x 可假設為數值 0.8 至 1.2)、氮化鈮、氧氮化鈮或此等材料之混

- 合物或至少一種此等材料與其他元素之合金或化合物。
- 20.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該電介質係為閥體金屬的氧化物或具有電氣性質類似閥體金屬之化合物的氧化物。
- 21.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該分散液 A)之施用及該分散劑 D)之至少部分地移除、至少部分地固化或至少部分地移除並固化作用係進行若干次。
- 22.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中於施用該分散液 A)之後，於塗覆電介質之該電極本體的外表面上之至少一些該導電性聚合物的顆粒 B)係經移除。
- 23.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中於施用該分散液 A)且形成該固態電解質之後，該電容器具有額外的導電性外部接點。
- 24.如申請專利範圍第 23 項之方法，其中該電容器係經接觸及封膠。
- 25.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該聚合陰離子為聚苯乙烯磺酸。
- 26.一種電解質電容器，其係以如申請專利範圍第 1 項之方法製得。
- 27.如申請專利範圍第 26 項之電解質電容器，其中以覆蓋電介質之該電極本體的重量為基準，該電解質電容器具有比電荷為 500 至 500,000  $\mu\text{C}/\text{克}$ 。
- 28.如申請專利範圍第 26 項之電解質電容器，其係用於電子電路。

十一、圖式：

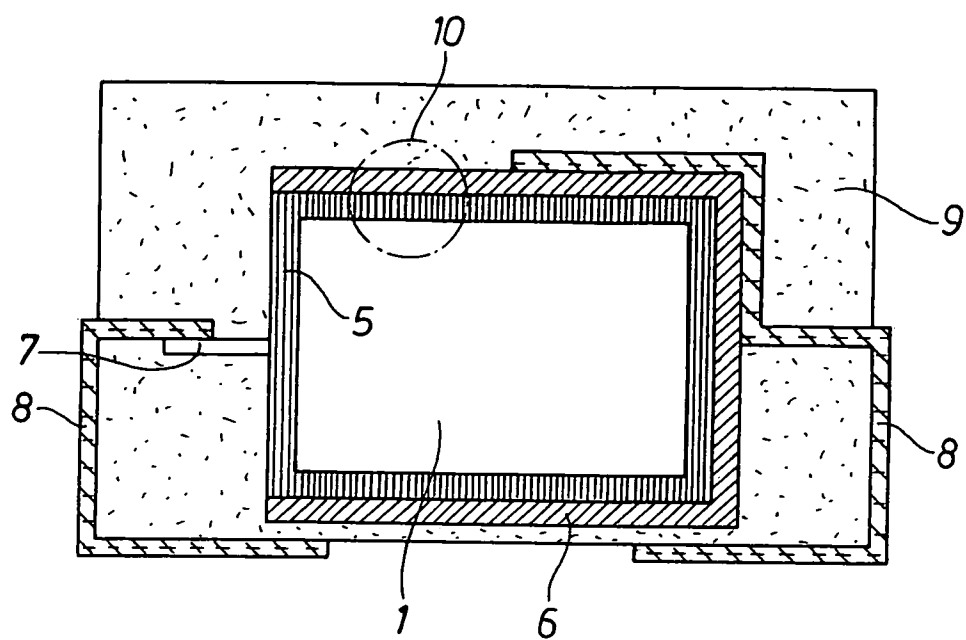


圖 1

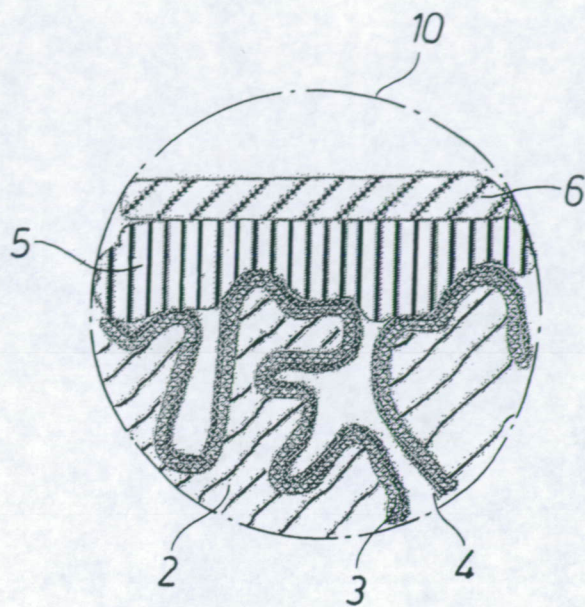


圖 2