

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：97/09234

C09K 3/00 (2006.01)

※ 申請日期：97.3.14

※IPC 分類：H01G 9/00 (2006.01)

H01G 9/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

以介電質塗佈多孔導電載體材料之方法

METHOD FOR COATING A POROUS ELECTRICALLY

CONDUCTIVE SUPPORT MATERIAL WITH A DIELECTRIC

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

德商巴地斯顏料化工廠

BASF SE

代表人：(中文/英文)

貝蕾爾

BIELLER

寇斯特

KOESTER

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國勞域沙芬市

67056 LUDWIGSHAFEN, GERMANY

國 籍：(中文/英文)

德國 GERMANY

三、發明人：(共 1 人)

姓 名：(中文/英文)

弗羅萊恩 湯瑪斯

THOMAS, FLORIAN

國 籍：(中文/英文)

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，其事實發生日期為： 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：

1. 歐洲專利機構；2007年03月15日；07104185.9

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 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。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

該方法係關於用介電質塗佈多孔導電載體材料之方法且係關於以此方式製得之塗層作為介電質在電容器中之使用。

【先前技術】

在各種應用中能量之儲存係持續開發工作之主題。電及電子電路之逐步微型化導致需要越來越少或越來越小的組件以達成此儲存。因此，對於電容器而言，需要越來越高的電容密度。

根據電容器公式

$$E = \frac{1}{2} C \cdot U^2 \text{ 及 } C = \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot A/d,$$

其中 E = 能量

C = 電容

U = 電壓

ε = 介電質之介電常數

ε_0 = 真空電容率

A = 電極表面積

d = 電極間距，

可藉由使用具有高介電常數之介電質以及藉由大電極表面積及短電極間距達成高能量密度。而且期望使用具有高擊穿電壓之介電質以達成高操作電壓。

為製造具有高電容密度之陶瓷電容器，需要具有高介電常數之薄陶瓷材料層。舉例而言，將具有鈣鈦礦型結構之

氧化物(例如鈦酸鋇 BaTiO_3)用作陶瓷材料。

該等材料膜厚度小於1微米之極薄膜可尤其有利地作為溶液來沈積。此方法已由名稱化學溶液沈積(CSD)或溶膠-凝膠沈積為人們所習知，且其詳細闡述於(例如)Materials Engineering 28, Chemical Processing of Ceramics，2005年第2版，第713至742頁之R. Schwartz: "Chemical Solution Deposition of Ferroelectric Thin Films"中。在此情況下，在諸如醇、羧酸、乙二醇醚或水等溶劑中產生期望元素(通常金屬鹽或醇鹽)之溶液。將該等溶液施加於適宜基板上且然後熱分解以形成期望材料。

為進行分解，使膜經受(例如)兩階段熱處理。首先，在250至400°C之溫度下在空氣氣氛中藉由所謂的"熱解"實質上去除有機組份。然後使溶解的無機組份交聯以形成非晶形陶瓷前體材料。在第二步中，在600至900°C之溫度下進行所謂的"煨燒"或"結晶"使殘餘含碳組份分解並將所得金屬氧化物燒結以形成緻密陶瓷。

對於含鈦酸鋇之材料，一種其中將膜直接加熱至煨燒溫度之一階段方法通常較佳。認為高加熱速率有利於形成尤為緻密的膜。

具有特別高電容密度之陶瓷電容器的製造闡述於(例如)WO 2006/045520 A1中。該等電容器相應含有多孔導電載體，在其內及外表面上盡可能地施加介電層及導電層。該介電質係自溶液中沈積於多孔載體上。為此，將多孔載體用含呈溶解形式之介電質前體化合物的溶液浸潤，且隨

機將其熱處理以煅燒前體化合物以形成氧化物。該熱處理係在 500°C 至 1600°C 下實施。

圖1A至1A示意性描繪根據先前技術之熱後處理。

圖1A展示用塗佈溶液浸潤後載體材料之孔空間詳圖。在此步驟中如所描繪多孔載體材料1之孔16完全充滿溶液2，該溶液含有介電質之前體化合物及至少一種溶劑。

圖1B展示根據圖1A在高於該溶液之沸騰溫度 T_s 且高於其交聯溫度 T_N 之溫度下進行熱處理期間之詳圖。舉例而言，該熱處理係在 250°C 至 400°C 之溫度下實施("熱解")。在該熱處理期間，超過沸騰溫度 T_s 時溶劑發生沸騰，該沸騰溫度取決於溶液2之組成。通常，所用溶液2之沸騰溫度 T_s 在 80 至 200°C 之範圍內。若現在將該經浸潤多孔坯體迅速加熱至高於此溫度，則劇烈沸騰同時形成溶劑蒸氣之氣泡3，此使得溶液2自孔16移出。部分溶液2被排出該多孔載體材料，且此導致材料8、11在載體材料1外部沈積(參見圖1C及1D)。

對於塗佈而言此材料8、11被浪費，此需要過量使用溶液2且需要頻繁重複該塗佈製程以達到期望塗層厚度。

此外在同樣取決於溶液2之組成的交聯溫度 T_N 以上，溶解的無機組份發生進一步交聯。交聯可能需要形成三維網路結構且因此溶液2凝膠化、或使粒子生長且因此固體沉澱。該等反應在文獻中稱為"溶膠-凝膠法"。若在大多數揮發性組份蒸發掉之前超過此溫度，則由於孔16仍主要填充有溶液2，故可在孔16之整個體積中發生交聯4。此導致所

得陶瓷前體材料之不期望的不均勻分佈且導致在孔16之內部材料固化5(參見圖1C)。

圖1C展示根據圖1A及1B熱處理(熱解)之後之詳圖。在孔空間16之大部分中發生交聯形成陶瓷前體材料5。陶瓷前體材料5含有不同尺寸的孔6。在該多孔載體材料外部一些陶瓷前體材料5呈沈積物8之形式。

圖1D展示根據圖1A、1B及1C在例如600至900°C下最終熱處理("煨燒")之後的詳圖，由此該塗佈方法結束。孔16之壁包含未塗佈區域7。陶瓷膜9僅不完全地覆蓋該等孔壁。此導致在電容器之預期使用期間短路且因此導致技術組件故障。在孔16內部一些陶瓷材料仍為粒子10。對於電容器應用而言此顆粒材料10被浪費，此需要過量使用塗佈材料且需要頻繁重複該塗佈製程以達到期望塗層厚度。

【發明內容】

本發明之目的係避免先前技術之缺點，且具體而言提供一種利用介電質製造多孔導電載體材料之連續且低缺陷塗層的方法。

該塗層應盡可能達到該載體材料之整個內及外表面，但避免孔之堵塞或不必要填充。該方法應經且具體而言適用於製造可在具有高電容密度之電容器中使用之塗層。

提供一種塗佈方法亦係本發明之目的，該塗佈方法減少因陶瓷材料在孔內部及孔外部之沈積而造成之塗佈溶液的過量使用，且其藉由該等孔壁之更均勻塗佈減少技術組件中短路之危險。

【實施方式】

根據本發明此目的係藉由一種用介電質塗佈多孔導電載體材料之方法達成，該方法具有以下步驟：

- 將該載體材料用溶液浸潤，該溶液含有該介電質之前體化合物及至少一種溶劑，且其具有沸騰溫度 T_S 及交聯溫度 T_N ，及
- 在低於該溶液之沸騰溫度 T_S 且低於其交聯溫度 T_N 之乾燥溫度 T_T 下乾燥經溶液浸潤之載體材料，直至將多於75重量%的溶劑蒸發掉為止。

已發現，先前技術之缺點可藉由在低於沸騰溫度 T_S 且低於交聯溫度 T_N 二者之溫度下初始處理經塗佈溶液浸潤之多孔載體材料以使其乾燥來避免。

本發明之方法包含浸潤多孔導電載體材料。

此外，使用導電載體材料提供因該載體之既有導電性而使該載體不需要額外塗層來金屬化之優點。因此該方法變得更簡單且更經濟，電容器變得更強壯且不易受缺陷影響。

適宜載體材料之比表面(BET表面)較佳為 0.01 至 10 米²/克、尤其較佳 0.1 至 5 米²/克。

該等載體材料可由(例如)比表面(BET表面)為 0.01 至 10 米²/克之粉末藉由在 1 至 100 千巴之壓力下壓縮或熱壓及/或在 500 至 1600°C 、較佳 700 至 1300°C 之溫度下燒結製得。該壓縮或燒結係有利地在含有空氣、惰性氣體(例如氫氣或氮氣)或氫氣或其混合物之氣氛中同時氣氛壓力為 0.001 至 10 巴

之下實施。

壓縮所用壓力及/或熱處理所用溫度取決於所用材料及期望材料密度。有利地，期望密度為理論值的30至50%以確保電容器用於預期應用之足夠機械穩定性、同時具有足夠孔份數用於隨後用介電質塗佈。

為製備載體材料，可使用所有金屬或金屬合金之粉末，該等粉末具有較佳至少900°C、尤其較佳超過1200°C之足夠高熔點且其在隨後處理期間並不參與與該陶瓷介電質之任何反應。

該載體材料有利地含有至少一種金屬、較佳Ni、Cu、Pd、Ag、Cr、Mo、W、Mn或Co及/或至少一種基於以上之金屬合金。

有利地，該載體完全由導電材料組成。

根據另一有利變體，該載體係由至少一種為粉末形式之非金屬材料組成，該非金屬材料由上述至少一種金屬或至少一種金屬合金包覆。較佳者係經包覆以便該非金屬材料與該介電質之間不會發生導致電容器性質劣化之反應的非金屬材料。

該等非金屬材料可為(例如)Al₂O₃或石墨。然而，SiO₂、TiO₂、ZrO₂、SiC、Si₃N₄或BN亦適宜。所有因其熱穩定性而防止孔份數在介電質熱處理期間因金屬材料之燒結而進一步減少之材料皆適宜。

根據本發明所用載體材料可具有各種幾何形狀，例如立方體、板形或圓筒形。該等載體可以各種尺寸、有利地自

數毫米至數分米來製造，且因此其可完美地匹配於相關應用。尤其，尺寸可適於電容器之所需電容。

該載體材料之浸潤可藉由將該載體在溶液中浸漬、藉由壓力浸漬或藉由噴射於其上來實施。在此情況下應確保該載體材料內及外表面之完全潤濕。

根據本發明，該載體材料係用含有介電質之前體化合物及至少一種溶劑之溶液浸潤。

所有可方便地用作介電質之材料皆可用於本發明中。

多用介電質應具有大於100、較佳大於500之介電常數。

該介電質有利地包含較佳鈣鈦礦型具有可由通式 $A_xB_yO_3$ 表徵之組成的氧化物陶瓷。此處，A及B表示單價至六價陽離子或其混合物、較佳Mg、Ca、Sr、Ba、Y、La、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Mo、W、Mn、Zn、Pb或Bi，x表示0.9至1.1之數值且y表示0.9至1.1之數值。在此情況下A與B彼此不同。

尤其較佳使用 $BaTiO_3$ 。適宜介電質之其他實例係 $SrTiO_3$ 、 $(Ba_{1-x}Sr_x)TiO_3$ 及 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ，其中x表示0.01與0.99之間之數值。

為改良特定(例如，介電常數、電阻率、擊穿強度或長期穩定性)，該介電質亦可含有呈氧化物形式之摻雜元素，其濃度較佳介於0.01與10原子%之間、較佳0.05至2原子%。適宜摻雜元素之實例係週期表第2主族之元素(尤其Mg及Ca)及其副族第4及第5週期之元素(例如Sc、Y、Ti、Zr、V、Nb、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ag及

Zn)、以及鑰系元素(例如, La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及Lu)。

根據本發明, 該介電質係自溶液中沈積於該載體上(所謂的溶膠-凝膠法, 亦稱為化學溶液沈積)。與使用分散液相比供應均勻溶液尤其有利, 以便即使在相當大載體之情況下亦不會出現孔之堵塞或不均勻塗佈。為此, 將該多孔載體材料用可藉由將相應元素或其鹽溶於溶劑中製得之溶液浸潤。

可使用之鹽係(例如)上述元素(此處表示為M)之氧化物、氫氧化物、碳酸鹽、鹵化物、乙醯丙酮化物或其衍生物、具有通式 $M(R-COO)_x$ 之羧酸鹽(其中 $R=H$ 、甲基、乙基、丙基、丁基或2-乙基己基且 $x=1$ 、2、3、4、5或6)、具有通式 $M(R-O)_x$ 之醇鹽(其中 $R=$ 甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、第二丁基、異丁基、第三丁基、2-乙基己基、2-羥基乙基、2-胺基乙基、2-甲氧基乙基、2-乙氧基乙基、2-丁氧基乙基、2-羥基丙基或2-甲氧基丙基且 $x=1$ 、2、3、4、5或6)或該等鹽之混合物。使用鋇及鈦之醇鹽及/或羧酸鹽係有利地。

較佳可使用之溶劑係具有通式 $R-COOH$ 之羧酸(其中 $R=H$ 、甲基、乙基、丙基、丁基或2-乙基己基)、具有通式 $R-OH$ 之醇(其中 $R=$ 甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、第二丁基、異丁基、第三丁基或2-乙基己基)、具有通式 $R^1-O-(C_2H_4-O)_x-R^2$ 之二醇衍生物(其中 R^1 及 $R^2=H$ 、甲基、乙基或丁基且 $x=1$ 、2、3或4)、1,3-二羰基化合物(例如乙醯

丙酮或乙醯乙酸乙酯)、脂肪族或芳族烴(例如戊烷、己烷、庚烷、苯、甲苯或二甲苯)、醚(例如二乙醚、二丁醚或四氫呋喃)、或該等溶劑之混合物。尤其較佳使用二醇醚，例如乙二醇甲醚或乙二醇丁醚。

較佳地，該介電質前體化合物之所用溶液之濃度小於10重量%、較佳小於6重量%、尤其較佳2至6重量%，其相應地以該介電質對該溶液總重量之貢獻表示。該介電質對溶液總重量之貢獻計算成煅燒後殘餘材料(例如 BaTiO_3)之數量，其以所用溶液之數量表示。

具有根據本發明經浸潤之多孔導電載體材料的溶液具有沸騰溫度 T_S 及交聯溫度 T_N ，該兩個溫度皆取決於溶液之組成。

沸騰溫度 T_S 係可觀察到溶液發生沸騰之溫度。此溫度通常對應於製備該溶液所用溶劑之沸騰溫度。當使用溶劑混合物或存在溶解物質時，該沸騰溫度亦可高於或低於純溶劑之沸騰溫度。該沸騰溫度可藉由將該溶液在常用實驗室裝置(例如在帶有回流冷卻器的玻璃燒瓶)中加熱直至溶液在回流下沸騰為止來測定。沸騰溫度較佳在與彼等其中實施乾燥製程相同之氣氛條件下測定。

交聯溫度 T_N 係觀察到溶液凝膠化同時其黏度增加、或固體自溶液中沉澱出同時變渾濁之溫度。該交聯溫度可藉由將溶液在常用實驗室裝置(例如在帶有回流冷卻器的玻璃燒瓶)中加熱來測定。交聯溫度較佳在與彼等其中實施乾燥製程相同之氣氛條件下測定。較佳將溶液以至少1 K/分

鐘、較佳至少 10 K/分鐘之速率加熱以減少加熱所需時間。若加熱太慢，則該溶液中可在較低溫度下發生交聯且使得交聯溫度之量測值無效。該測定應利用較佳已儲存不超過 30 天之溶液實施。在較低溫度下由於老化過程同樣會發生交聯，且使得交聯溫度之量測值無效。

根據本發明，將經該溶液浸潤之載體材料在低於溶液之沸騰溫度 T_S 且低於其交聯溫度 T_N 之乾燥溫度 T_T 下乾燥。

由於此乾燥製程係在低於沸騰溫度 T_S 之溫度 T_T 下實施，故不形成溶劑蒸氣之氣泡。溶劑僅自溶液表面緩慢蒸發。由於該乾燥溫度進一步低於交聯溫度，故在該乾燥製程期間進一步避免交聯。將該經浸潤載體材料在乾燥溫度下乾燥直至將該溶液中所含溶劑的多於 75 重量%、較佳多於 90 重量%蒸發掉。蒸發掉溶劑之比例可藉由(例如)浸潤之前且浸潤之後立即稱量該載體材料且在乾燥製程期間以定期間隔稱量來測定。該乾燥製程之後，經乾燥溶液之層保留主要在載體材料之孔壁上，孔內部實質上無殘餘塗層材料。

惰性氣體(例如氫氣、氮氣)、氫氣、氧氣或水蒸氣、或該等氣體之混合物可用作乾燥期間之氣氛，其中氣氛壓力為 0.001 至 10 巴。

當在空氣中乾燥時，該乾燥製程期間溶液可能與氣載濕氣進行接觸。此可能會加速乾燥期間不期望之交聯過程，並使交聯溫度 T_N 降低。當在空氣中乾燥時，由於溶劑蒸氣與氣載氧氣接觸可進一步形成爆炸混合物，此代表安全危

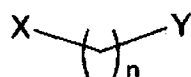
險。因此，可有利地在惰性氣體氣氛(例如氮氣或氬氣)中實施該乾燥製程。

根據本發明之較佳實施例，該乾燥係在溶液之沸騰溫度減去乾燥溫度之差 $T_S - T_T$ 介於1與40 K之間、較佳介於10與20 K之間之乾燥溫度下實施。乾燥溫度 T_T 應在此溫度範圍內以便該乾燥製程不會不利地花費長時間。該乾燥較佳花費少於60分鐘，尤其較佳10-30分鐘。

若交聯溫度 T_N 低於沸騰溫度 T_S ，則有利地在降低壓力下實施該乾燥製程以便降低 T_S 。根據本發明之較佳實施例，因此在較標準壓力為低之壓力下實施經溶液浸潤載體材料之乾燥。該溶液之沸騰溫度 T_S 可藉此降至低於交聯溫度 T_N ，以便乾燥 T_T 溫度可經選擇盡可能接近但低於沸騰溫度 T_S 且同時低於交聯溫度 T_N 。

作為替代物或另外，可將至少一種使溶液之交聯溫度 T_N 升高之添加劑添加於該溶液中。為此，可將可參與與溶解元素之強烈配位相互作用的添加劑添加於塗佈溶液中。該等通常係由於存在複數個配位官能團而能夠形成螯合錯合物之化合物。該等添加劑之實例係1,3-二酮基化合物，例如乙醯丙酮或乙醯乙酸乙酯；1,2-二醇及其醚，例如乙二醇甲醚或乙二醇丁醚；1,3-二醇及其醚，例如1,3-丙二醇；2-胺基乙醇及其衍生物；3-胺基乙醇及其衍生物；羧酸酯，例如乙酸酯或丙酸酯；二胺，例如，乙二胺。

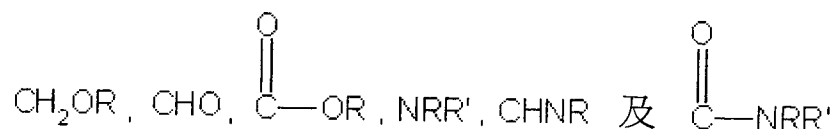
該至少一種添加劑較佳係至少一種具有下結構之化合物：



其中：

$n=0$ 、 1 、 2 或 3 ；

X、Y彼此獨立選自由以下組成之群：



R、R'彼此獨立選自由H、甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基及第三丁基組成之群。

根據本發明另一實施例，經浸潤及乾燥載體材料之熱後處理係在介於 200 與 600°C 之間、較佳介於 250 與 400°C 之溫度下乾燥後實施(熱解)。較佳在空氣、氮氣或水蒸氣飽和空氣或惰性氣體氣氛中實施熱解。此在 200 至 600°C 下之熱後處理用於實質上去除有機組份。然後使溶解的無機組份交聯以形成非晶形陶瓷前體材料。

根據本發明之較佳實施例，乾燥後，該經浸潤及乾燥載體材料之熱後處理係在介於 500 與 1500°C 之間、較佳介於 600 與 900°C 之間之溫度下實施(煅燒或結晶)。藉此殘餘含碳組份分解，並將所得金屬氧化物燒結以在該載體材料上形成緻密陶瓷層。

惰性氣體(例如氫氣、氮氣)、氫氣、氧氣或水蒸氣、或該等氣體之混合物可用作氣氛，其中氣氛壓力為 0.001 至 10 巴。

以此方式，在該多孔載體材料之整個內及外表面獲得厚度較佳為5至30奈米之薄膜。盡可能地，應覆蓋整個內及外表面以便確保該電容器之最大電容。

乾燥後，可實施兩階段熱後處理(熱解及煅燒)，或可直接實施一階段熱後處理(煅燒)。

根據本發明一個實施例，將該浸潤、乾燥及熱後處理重複若干次。

為調節期望層厚度較佳為50至500奈米、尤其較佳100至300奈米，若需要可將浸潤及乾燥製程或整個塗佈製程(包括熱後處理)重複若干次，例如多達20次。

以下係重複變型方案：

1. 浸潤及乾燥製程
2. 浸潤、乾燥製程及在200至600°C下之熱解步驟
3. 浸潤、乾燥製程、熱解步驟及在500至1500°C下之熱後處理。

變型方案2及3較佳。

為節省時間及能量，在每次重複期間塗層無需完全在高溫(例如800°C)下煅燒。即使當塗層初始僅在低溫(例如200至600°C，尤其較佳在約400°C)下進行熱處理，且如上所述並未完全在高溫下煅燒時，當完成所有重複塗層製程之後，亦可達成品質相當之塗層。

為改良介電質之電性質，燒結之後可能需要在介於200與600°C之間之溫度下在氧含量為0.01%至25%之氣氛中實施另一熱處理。

根據本發明，在用介電質塗佈多孔導電載體材料之實例性實施例中，如下實施：

以常用方式，將根據本發明欲使用介電質之前體化合物同時或相繼、或首先個別地溶於一或多種溶劑中，視情況同時冷卻或加熱。該等溶液之製備已經闡述於文獻中，例如在 Materials Engineering 28, Chemical Processing of Ceramics, 2005 年第 2 版，第 713-742 頁之 R. Schwartz 之 "Chemical Solution Deposition of Ferroelectric Thin Films" 中。藉由過濾去除任何殘餘固體。較佳在室溫下實施作業。視需要隨後(例如)借助旋轉蒸發器蒸餾掉過量溶劑，直至調節至溶液的期望濃度為止。最後，較佳將溶液過濾以去除懸浮粒子。

將多孔成型體在此溶液中浸漬。可另外施加 0.1 至 900 毫巴、較佳約 100 毫巴之真空持續 0.5 至 10 分鐘、較佳約 5 分鐘，隨後重新通氣以去除截留氣泡。自該溶液取出經浸漬成型體並將過量溶液滴完。隨後將該成型體在 50 至 200°C 下乾燥較佳 5 至 60 分鐘，該乾燥溫度低於交聯溫度及沸騰溫度且時間係經選擇以便將多餘 75 重量%的溶劑蒸發掉。然後使該成型體在 300 至 500°C 下在(例如)濕氮氣下水解 5 至 60 分鐘。最後，將其在上述溫度下有利地在乾燥氮氣中煨燒 10 至 120 分鐘。

視情況重複浸漬/乾燥/煨燒之序列直至達到期望層厚度為止。

根據上述方法所製備之塗層包含基本上在該載體材料之

整個內及外表面上之連續及低缺陷介電質層。

在本發明之上下文中當塗層之電阻率大於 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 、較佳大於 $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 時認為塗層具有低缺陷。塗層之電阻率可藉由(例如)使用阻抗譜來測定。利用載體之已知比表面(通常藉由BET量測測定)及塗層之已知層厚度(通常藉由電子顯微鏡測定)，可以熟悉該項技術者習知之方式將所量測電阻轉換成電阻率。

本發明之塗層可用作電容器中之介電質。

較佳施加第二導電第二層作為該介電質上之背電極。此可為根據先前技術通常用於此目的之導電材料。舉例而言，使用二氧化錳或導電聚合物，例如聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺或該等聚合物之衍生物。該電容器之較佳導電性且因此較低內電阻(ESR，等效串聯電阻)係藉由施加金屬層作為背電極(例如德國專利第DE-A-10325243號之銅層)獲得。

背電極之外部接觸亦可藉由先前技術通常用於此目的之任何技術實施。舉例而言，該接觸可藉由石墨化、施加導電銀及/或鍍料來實施。隨後可將該縮小電容器封裝以保護其免受外部影響。

根據本發明製得之電容器包含多孔導電載體材料，連續且低缺陷介電質層及導電層基本上施加於其內及外表面兩個表面上。

根據本發明製得之電容器與常用鋮電容器或多層陶瓷電容器相比展示經改良電容密度，且因此其適宜在各種應

用、且尤其彼等需要高電容密度之應用中用於能量儲存。其製造方法能夠簡單且經濟的製造具有明顯較大尺寸且相應高電容之電容器。

該等電容器可用作(例如)電力工程中之濾波或儲存電容器、微電子器件中之耦合、濾波或小儲存電容器、二次電池之替代品、作為主要能量儲存單元用於行動電氣裝置(例如，電動工具、遠程通信應用、便攜式計算機、醫療裝置、不可間斷的供電、電動車、電動車或混合動力車之補充能量儲存單元、電動升運器)、及作為緩衝能量儲存單元用以補償風力、太陽、太陽熱或其他發電設備之功率波動。

下文將借助圖更詳細的解釋本發明，其中

圖2A至2D 示意性展示本發明塗佈方法之實施，

圖2A展示多孔導電載體材料1之孔空間的詳圖。載體材料1用含介電質之前體化合物及至少一種溶劑之溶液2浸潤後，載體材料1之孔(尤其所展示之孔16)完全充滿該溶液。

圖2B展示根據圖2A在乾燥期間該載體材料之孔體積。根據本發明，將經溶液2浸潤之載體材料1在乾燥溫度 T_T 下乾燥，該乾燥溫度 T_T 低於溶液2之沸騰溫度 T_S 及交聯溫度 T_N 。由於該乾燥製程係在低於沸騰溫度 T_S 之溫度 T_T 下實施，故不會形成溶劑蒸氣之氣泡。溶劑12僅自表面緩慢蒸發(自孔16外部向內)。根據本發明，在 T_T 下進行乾燥直至塗佈溶液2中所含大部分溶劑12蒸發掉為止，且較佳直到多於90重量%的溶劑12被蒸發掉為止。

圖 2C 展示根據圖 2A 及 2B 乾燥製程之後之詳圖。在孔 16 中，孔壁 17 上保留經乾燥塗佈溶液 13 之層。孔 16 之內部 14 保持無塗層材料。

圖 2D 展示根據圖 2A 至 2C 經浸潤及乾燥載體材料 1 已實施熱後處理(在介於 500°C 與 1500° 之間之溫度下煅燒)之後之詳圖。孔壁 17 上保留陶瓷材料之連續膜 15(介電質 18)。

實例

本發明方法之實例使用具有以下之溶液：

1 莫耳胺基乙醇鋇(II)

0.2 莫耳 2-胺基乙醇

1 莫耳丁醇鈦(IV)

2 莫耳乙醯丙酮。

將溶液調節至濃度為 5 重量%，其係基於 BaTiO_3 (煅燒產物)以及溶劑乙二醇丁醚來計算。

交聯溫度 T_N 為 $159-160^{\circ}\text{C}$ 。沸騰溫度 T_S 為 $169-171^{\circ}\text{C}$ 。

該載體材料(即，多孔鎳載體，其中孔份數為 65% 且比表面為 $0.15\text{克}/\text{米}^2$)浸潤後，將樣品於 150°C 之溫度下乾燥 30 分鐘。獲得均勻無孔膜。

在下表中給出其他實例。

溶解組份	溶劑	沸騰溫度	交聯溫度	乾燥溫度 (在標準壓力下)
1莫耳丙酸鋁(II) 1莫耳丁醇鈦(IV) 2莫耳乙醯丙酮	丙酸 乙二醇甲醚 質量比1:1	129-131°C	125°C	110°C
1莫耳丙酸鋁(II) 1莫耳丁醇鈦(IV) 2莫耳乙醯丙酮	丙酸 丁醇 質量比1:1	119-122°C	110°C	100°C
1莫耳丙酸鋁(II) 1莫耳異丙醇鈦(IV) 2莫耳乙醯丙酮	丙酸 異丙醇 質量比1:1	92-93°C	>100°C	80°C
1莫耳胺基乙醇鋁(II) 0.2莫耳2-胺基乙醇 1莫耳丁醇鈦(IV) 2莫耳乙醯丙酮	乙二醇丁醚	169-171°C	159-160°C	150°C

所有溶液皆調節至濃度為5重量%，其皆基於BaTiO₃作為煅燒產物來計算。

【圖式簡單說明】

圖1A至1A示意性描繪根據先前技術之熱後處理。

圖2A至2D 示意性展示本發明塗佈方法之實施。

【主要元件符號說明】

- | | |
|---|--------------|
| 1 | 多孔載體材料 |
| 2 | 溶液 |
| 3 | 氣泡 |
| 4 | 交聯 |
| 5 | 材料固化(陶瓷前體材料) |
| 6 | 固化材料中之孔 |

7	孔壁之未塗佈區域
8	材料之沈積物
9	陶瓷膜
10	粒子
11	材料之沈積物
12	溶劑
13	經乾燥溶液
14	孔內部
15	陶瓷材料
16	孔
17	孔壁
18	介電質

五、中文發明摘要：

本發明係關於利用介電質(18)製備多孔導電載體材料(1)之塗層之方法，該塗層尤其用於電容器中。此製備方法包含以下步驟：

- 將該載體材料(1)用溶液(2)浸潤，該溶液含有介電質(18)之前體化合物及至少一種溶劑(12)，且其具有沸騰溫度 T_S 及交聯溫度 T_N ，及
- 在低於溶液(2)之沸騰溫度 T_S 且低於其交聯溫度 T_N 之乾燥溫度下乾燥經溶液(2)浸潤之載體材料(1)，直至將多於75重量%的溶劑(12)蒸發掉為止。

六、英文發明摘要：

The invention relates to the production of a coating of a porous electrically conductive support material (1) with a dielectric (18), particularly for use in a capacitor. The production method comprises the steps:

- infiltrating the support material (1) with a solution (2) which contains precursor compounds of the dielectric (18) and at least one solvent (12), and which has a boiling temperature T_S and a crosslinking temperature T_N , and
- drying the support material (1) infiltrated with the solution (2) at a drying temperature, which is lower than the boiling temperature T_S and lower than the crosslinking temperature T_N of the solution (2), until more than 75 wt.% of the solvent (12) is evaporated

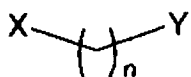
十、申請專利範圍：

1. 一種用介電質(18)塗佈多孔導電載體材料(1)之方法，其具有以下步驟：

- 將該載體材料(1)用溶液(2)浸潤，該溶液(2)包含該介電質(18)之前體化合物及至少一種溶劑(12)且其具有沸騰溫度 T_S 及交聯溫度 T_N ，及
- 在低於該溶液(2)之沸騰溫度 T_S 且低於其交聯溫度 T_N 之乾燥溫度 T_T 下，乾燥經該溶液(2)浸潤之該載體材料(1)，直至將多於75重量%的該溶劑(12)蒸發掉為止。

2. 如請求項1之方法，其中將至少一種使該溶液(2)之交聯溫度 T_N 升高之添加劑添加於該溶液(2)中。

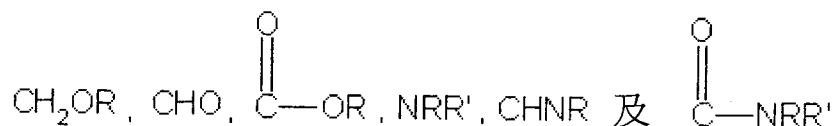
3. 如請求項2之方法，其中該至少一種添加劑係至少一種具有以下結構之化合物：



其中：

$n=0$ 、1、2或3；

X、Y彼此獨立選自由以下組成之群：



且R、R'彼此獨立選自由H、甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基及第三丁基組成之群。

4. 如請求項1之方法，其中該乾燥係在較標準壓力為低之

壓力下實施。

5. 如請求項1之方法，其中該乾燥係在該溶液之該沸騰溫度減去該乾燥溫度之差 $T_S - T_T$ 介於1與40 K之間之乾燥溫度下實施。
6. 如請求項1之方法，其中在該乾燥後在介於200與600°C之間之溫度下實施該經浸潤及經乾燥載體材料(1)之熱後處理。
7. 如請求項1之方法，其中該經浸潤及經乾燥載體材料(1)之熱後處理係在介於500與1500°C之間之溫度下實施。
8. 如請求項6或7之方法，其中該浸潤、該乾燥及該熱後處理重複數次。
9. 如請求項1之方法，其中該塗層係用作電容器之介電質(18)。
10. 一種電容器，其具有多孔導電載體(1)，在該載體內及外表面上施加第一層藉由如請求項1至8中任一項之方法所製得的介電質(18)及第二導電層。

十一、圖式：

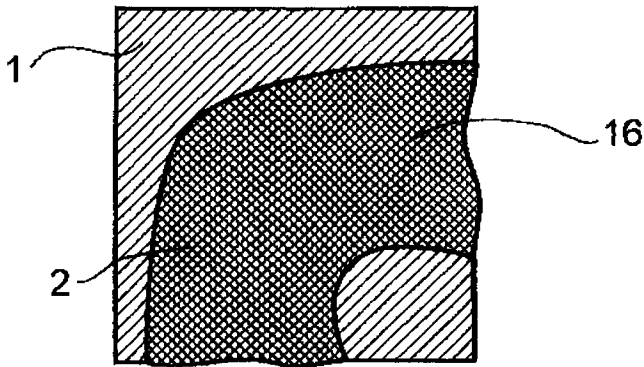


圖 1A

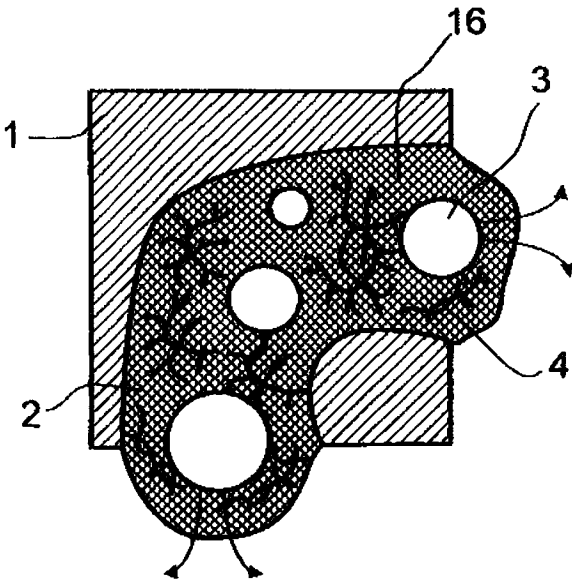


圖 1B

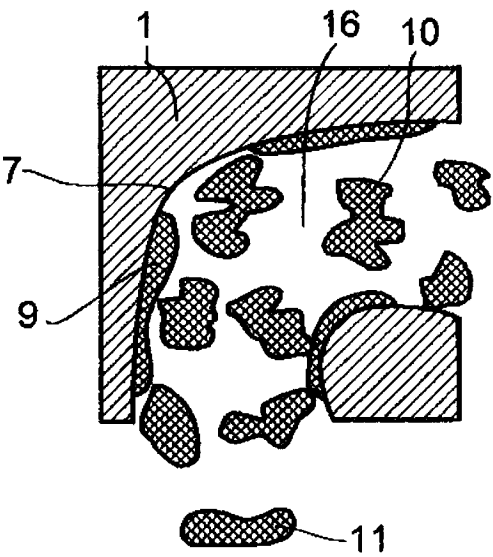


圖 1D

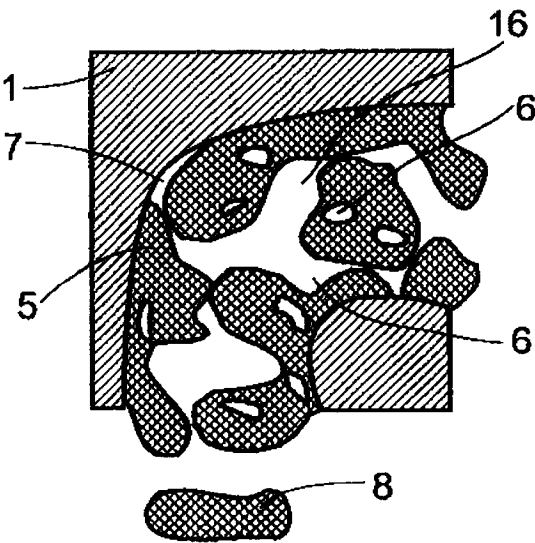


圖 1C

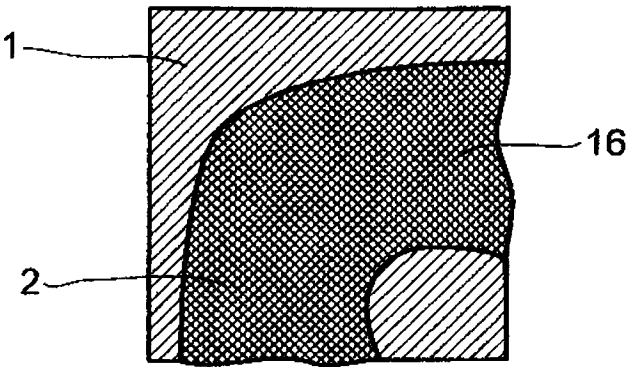


圖 2A

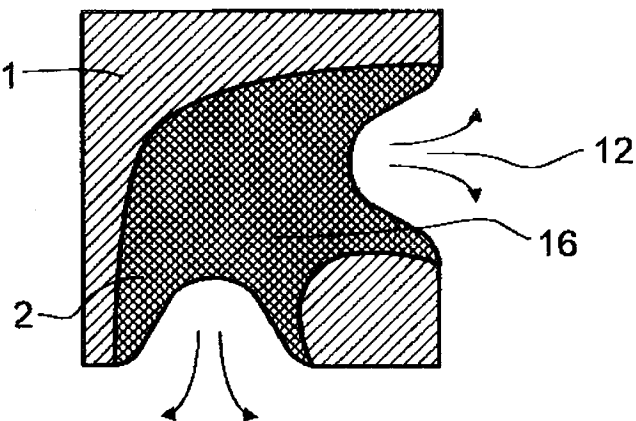


圖 2B

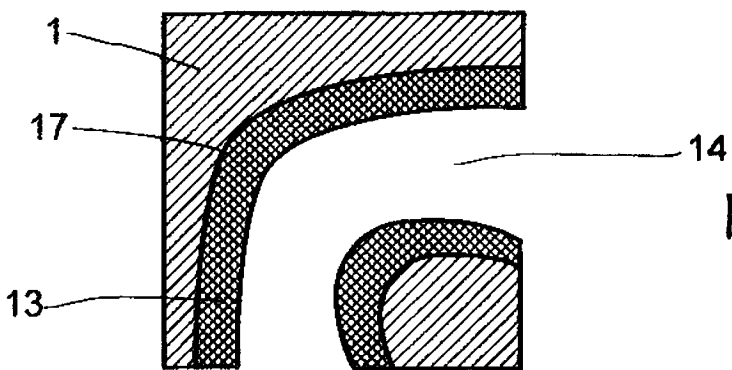


圖 2C

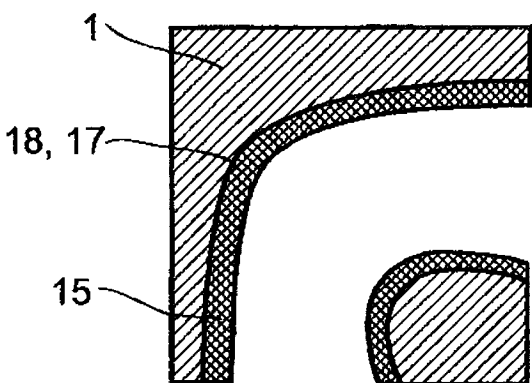


圖 2D

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(2D)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1	多孔載體材料
15	陶瓷材料
17	孔壁
18	介電質

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)