

# 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：95112589

H01G 9/5 (2006.01)

※ 申請日期：95. 4. 10

※IPC 分類：H01G 9/00 (2006.01)

H01G 9/28 (2006.01)

C08G 6/00 (2006.01)

## 一、發明名稱：(中文/英文)

具聚合物外層之電解質電容器及其製造方法

ELECTROLYTE CAPACITORS HAVING A POLYMERIC OUTER  
LAYER AND PROCESS FOR THEIR PRODUCTION

## 二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

賀利氏貴金屬有限兩合公司

HERAEUS PRECIOUS METALS GMBH & CO. KG

代表人：(中文/英文)

蓋納羅倫/ GERNER, ROLAND

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國哈瑙市賀利氏街 12-14 號

HERAEUSSTRASSE 12-14, 63450 HANAU, GERMANY

國 籍：(中文/英文)

德國/GERMANY

## 三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 米爾凱/ MERKER, UDO

2. 吳克蘭/ WUSSOW, KLAUS

3. 喬福樂/ JONAS, FRIEDRICH

國 籍：(中文/英文)

1.-3.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：

德國；2005 年 04 月 11 日；10 2005 016 727.6

☐ 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：

本發明涉及製備具有低等效串聯電阻和低殘餘電流的電解質電容器的方法，該電容器包括導電聚合物的固體電解質和含有以分散體形式塗布的導電聚合物的外層。本發明還提供用這種方法製備的電解質電容器和這種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, and which comprise a solid electrolyte of conductive polymers and an outer layer comprising conductive polymers applied in the form of a dispersion. Electrolyte capacitors produced by this process and the use of such electrolyte capacitors are also provided.

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  | 電容器體         |
| 5  | 聚合物外層        |
| 6  | 石墨/銀層        |
| 7  | 與電極體 2 接觸的導線 |
| 8  | 外接點          |
| 9  | 封裝           |
| 10 | 局部圖          |

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：

### 相關申請的交叉引用

本申請在 35 U.S.C. § 119 (a-e) 下主張 2005 年 4 月 11 日提交的德國申請 DE 10 2005 016727 的優先權。

### 【發明所屬之技術領域】

本發明涉及具有低等效串聯電阻和低殘餘電流的電解質電容器的製備方法，該電容器包括導電聚合物固體電解質和含導電聚合物的外層，還涉及由這種方法製備的電解質電容器和這種電解質電容器的用途。

### 【先前技術】

市場上供應的固體電解質電容器通常含有多孔金屬電極、在金屬表面上的氧化層、引入到多孔結構中的導電固體、外部電極(接觸)，例如銀層，和其他電觸點和包膠。

固體電解質電容器的例子為鈮、鋁、鈮和氧化鈮電容器，其帶有電荷轉移絡合物，或軟錳礦或聚合物固體電解質。使用多孔體具有的優勢是因為大的表面積可獲得非常高的電容密度，即在小的空間可獲得高的電容。

由於其高的電導率， $\pi$ -共軛的聚合物尤其適於作為固體電解質。 $\pi$ -共軛聚合物也稱為導電聚合物或合成金屬。由於聚合物在加工性能、重量和通過化學改性對各性能進行定向調節方面都優於金屬，因此其在經濟上越來越重要。已知的  $\pi$ -共軛聚合物的例子是聚吡咯、聚噻吩、聚苯

胺、聚乙炔、聚伸苯基和聚(對伸苯基-伸乙烯基)，特別重要的工業用聚噻吩是聚-3,4-(伸乙基-1,2-二氧)噻吩，通常也稱為聚(3,4-伸乙基二氧基噻吩)，因為其氧化形式具有非常高的電導率。

5 電子技術的發展越來越需要具有非常低的等效串聯電阻(ESR)的固體電解質電容器。這是因為例如在積體電路中需要降低邏輯電壓、更高的集成密度和不斷增加的週期頻率。此外，低的 ESR 還降低能量消耗，其尤其有利於移動電池操作的應用。因此，期望將固體電解質電容器的 ESR  
10 降低至盡可能低的值。

歐洲專利 EP-A-340 512 的說明書中描述了由 3,4-伸乙基-1,2-二氧基噻吩製備固體電解質的方法，以及其陽離子聚合物在電解質電容器中作為固體電解質的應用，其中所述陽離子聚合物是通過氧化聚合製得的。聚(3,4-伸乙基二  
15 氧基噻吩)作為固體電解質電容器中二氧化錳或電荷轉移絡合物的替代物，由於較高的電導率，其降低了電容器的等效串聯電阻，並改善了頻率特性。

除低的 ESR 之外，現代固體電解質電容器還需要低的殘餘電流和對外應力良好的穩定性。特別是在生產過程中，在電容器陽極的封裝中產生高的機械應力，其可大大  
20 增加電容器陽極的殘餘電流。

首先通過在電容器陽極上大約 5-50  $\mu\text{m}$  厚的導電聚合物外層可以獲得對這種應力的穩定性及由此的低殘餘電流。該層用作電容器陽極和陰極側面接觸點之間的機械緩

衝。其避免例如銀層(接觸)與電介質直接接觸或在機械應力下損壞它，因而防止電容器的殘餘電流增加。導電聚合物外層其自身應該具有所謂的自修復特性：儘管具有緩衝作用也出現的外部陽極表面上的電介質中相對小的缺陷是電絕緣的，因為外層的導電性在缺陷處被電流破壞。

通過原地聚合形成厚的聚合物外層很難。在這方面，所述層的形成需要非常多的塗布迴圈。由於高次數的塗布迴圈，外層變成很不均勻，特別是電容器陽極的邊緣通常不能被充分覆蓋。據日本專利申請 JP-A-2003-188052 報導均勻的邊緣覆蓋需要昂貴的協調工藝參數。然而，這使得生產工藝對故障非常敏感。為更快構成層而加入黏合材料也很困難，因為黏合材料在原地聚合時阻礙氧化。此外，原地聚合的層通常必需通過洗滌除去殘餘的鹽，結果在聚合物層中出現孔。

通過電化學聚合可獲得邊緣覆蓋良好的緻密的導電外層。但是，電化學聚合需要首先將導電薄膜沉積在電容器陽極的絕緣氧化層上，然後將該層分別與各電容器電接觸。這種接觸在大規模生產中非常昂貴並能損壞氧化層。

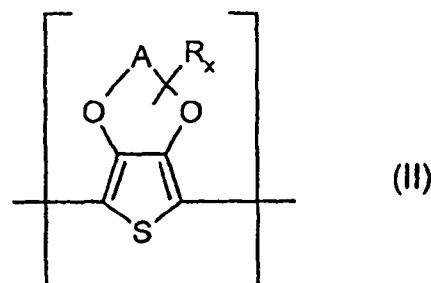
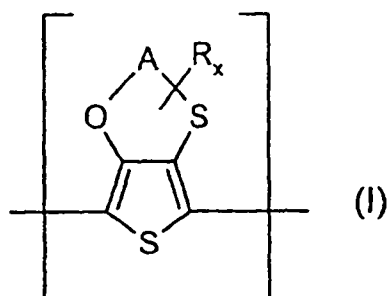
由於在單個粉粒之間具有高的接觸電阻，因此使用含有導電聚合物粉末和黏合劑的配方會有太高的電阻而不能製得具有低 ESR 的固體電解質電容器。

在日本專利申請 JP-A-2001-102255 和 JP-A-2001-060535 中，將聚伸乙基二氧基噻吩/聚苯乙烯磺酸(PEDT/PSS)，也稱為聚伸乙基二氧基噻吩/聚苯乙烯磺酸絡合物或

PEDT/PSS 絡合物，直接塗布於氧化膜以保護該氧化膜，並改善固體電解質對氧化膜的黏附。然後通過原地聚合的方法或通過用四氰基喹啉二甲烷鹽溶液浸漬電容器陽極使所述外層塗布於該層。然而，該方法的缺點是 PEDT/PSS 絡合物不能滲入具有小孔的多孔陽極體內。因此，不能用於現代的高孔陽極材料。

US 6,001,281 在實施例中描述了具有原地製備的聚伸乙基二氧基噻吩(PEDT)固體電解質和 PEDT/PSS 絡合物外層的電容器。但是，這類電容器的缺點在於它們具有 130 mΩ 及更高的高 ESR。

在尚未公開的德國專利申請 DE-A-10349112 中，通過塗布分散體產生一種聚合物外層，所述分散體包含至少一種聚合陰離子和至少一種視情況經取代的聚苯胺和/或至少一種具有通式(I)、(II)重複單元或通式(I)和(II)重複單元的聚噻吩和黏合劑。



雖然通過這種方法能改善邊緣覆蓋，然而依靠這種方法不能可靠地重複製得緻密的聚合物外層。

因此仍然需要一種改進的生產固體電解質電容器的方法，該電容器具有低的等效串聯電阻(ESR)，用它可以簡單可靠地重複製造具有良好邊緣覆蓋的緻密聚合物外層。因此本發明的目的是提供這種方法和通過這種方法改善的電容器。

### 【發明內容】

現已令人驚奇地發現，含有導電的聚苯胺和/或特別是具有平均粒子直徑範圍為 70-500 nm 的聚噻吩和黏合劑的分散體能滿足這些要求。

在分散體中含有導電聚合物的粒子 b) 的直徑分佈對電解質電容器外層的形成具有顯著的影響。特別是，用具有下述分散體的封閉聚合物膜不能覆蓋電容器體的邊緣和角落，其中所述分散體主要含有平均直徑小於 70 nm 的粒子 b)。因此，有目的的調整分散體中的粒徑分佈能可靠地實現角落和邊緣的良好覆蓋。

因此本發明提供一種製備電解質電容器的方法，其中，在電容器體上塗布分散體 a)，所述電容器體至少含有：

電極材料的多孔電極體，

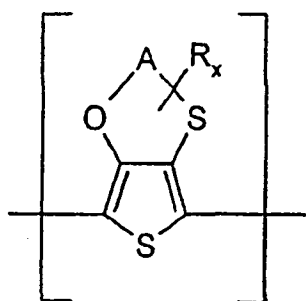
覆蓋電極材料表面的電介質，

至少含有完全或部分覆蓋電介質表面的導電材料，優選導電聚合物的固體電解質，

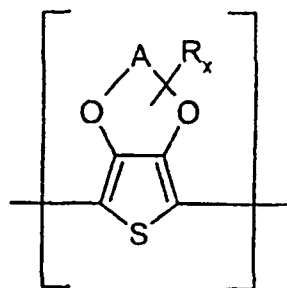
所述分散體 a) 至少含有：

導電聚合物粒子 b)，其包括至少一種視情況經取代的

聚苯胺和/或至少一種具有通式(I)或通式(II)重複單元或通式(I)和(II)重複單元的聚噻吩



(I)



(II)

其中

A 表示視情況經取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-伸烷基，

R 表示直鏈或支鏈的、視情況經取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-烷基，視情況經取代的 C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-環烷基，視情況經取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-芳基，視情況經取代的 C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>-芳烷基，視情況經取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-羥烷基或羥基，

x 代表0至8的整數，和

在多個基團 R 鍵合於 A 的情況中，它們可以相同或不同，和黏合劑 c)以及分散劑 d)，

以形成導電的聚合物外層，

所述分散劑 d)至少部分被去除和/或黏合劑 c)是固化的，

其特徵在於分散體 a)中的導電聚合物粒子 b)具有 70-500 nm 的平均直徑。通式(I)和(II)應理解為表示 x 個取代基 R 可以鍵合到伸烷基 A 上。

## 【實施方式】

除非另外特別指定，在說明書和申請專利範圍書中所使用的，包括在實施例中所使用的所有數位可讀作其前面存在措辭“約”，即使是在該措辭沒有明確地出現的情況。同樣，這裏所引用的任何數值範圍擬包括其中所包含的子區間。

導電聚合物的粒子 b) 的直徑與分散體 a) 中作為粒徑函數的粒子 b) 的重量分佈有關。其可通過例如超離心測量來測定。

在根據本發明的方法中，分散體 a) 中導電聚合物的粒子 b) 優選具有 90-400 nm 的平均直徑，特別優選 100-300 nm。

優選的是，在分散體 a) 中導電聚合物粒子 b) 的直徑分佈具有大於 50 nm 的  $d_{10}$  值和小於 600 nm 的  $d_{90}$  值，特別優選大於 70 nm 的  $d_{10}$  值和小於 500 nm 的  $d_{90}$  值，更特別優選大於 80 nm 的  $d_{10}$  值和小於 400 nm 的  $d_{90}$  值。

在這方面，直徑分佈的  $d_{10}$  值表示在分散體 a) 中全部導電聚合物粒子 b) 總重量的 10% 可以分配給那些具有小於或等於  $d_{10}$  值直徑的粒子 b)。直徑分佈的  $d_{90}$  值表示在分散體 a) 中全部導電聚合物粒子 b) 總重量的 90% 可分配給那些具有小於或等於  $d_{90}$  值直徑的粒子 b)。

在由根據本發明的方法製得的電解質電容器中，電極材料形成具有高表面積的多孔體並且例如為多孔燒結體或

粗糙膜的形式。在下文中該多孔體也被簡稱為電極體。

在下文中，用電介質覆蓋的電極體也被簡稱為氧化電極體。術語“氧化電極體”還包括那些由不是通過電極體的氧化而製備的電介質覆蓋的電極體。

在下文中，用電介質覆蓋的和用固體電解質完全地或部分地覆蓋的電極體也被簡稱為電容器。

在這裏，根據本發明方法由分散體 a)製備的導電層被稱為聚合物外層，其中所述分散體 a)包含至少一種視情況經取代的聚苯胺和/或至少一種具有通式(I)或通式(II)重複單元或通式(I)和(II)重複單元的聚噻吩和至少一種黏合劑 c)。

優選的是，分散體 a)包含至少一種聚合的有機黏合劑 c)。可特別優選的聚合有機黏合劑 c)是例如聚乙醇、聚乙醇基吡咯烷酮、聚氯乙炔、聚醋酸乙烯酯、聚丁酸乙烯酯、聚丙烯酸酯、聚丙烯醯胺、聚甲基丙烯酸酯、聚甲基丙烯醯胺、聚丙烯腈、苯乙烯/丙烯酸酯、醋酸乙烯酯/丙烯酸酯和乙烯/醋酸乙烯酯共聚物、聚丁二烯、聚異戊二烯、聚苯乙烯、聚醚、聚酯、聚碳酸酯、聚氨酯、聚醯胺、聚醯伸胺、聚砜、三聚氰胺/甲醛樹脂、環氧樹脂、矽樹脂或纖維素。優選可能的聚合有機黏合劑 c)還可以是通過添加交聯劑並隨後交聯製得的那些，例如三聚氰胺化合物，封閉異氰酸酯或功能化矽烷，例如 3-縮水甘油氧基丙基三烷氧基矽烷、四乙氧基矽烷和四乙氧基矽烷水解產物，或可交聯的聚合物，例如聚氨酯、聚丙烯酸酯或聚烯烴。這種適於

作為聚合黏合劑 c) 的交聯產物也可例如通過加入的交聯劑與任選包含於分散體 a) 內的聚合物陰離子反應來形成。優選的黏合劑 c) 是具有充足熱穩定性的那些，以便可承受成品電容器在以後所暴露的溫度，例如 220-260°C 的焊接溫度。

在分散體中聚合黏合劑 c) 的固體含量為 0.1-90 wt%，優選 0.5-30 wt%，更特別優選 0.5-10 wt%。

分散體 a) 可含有一種或多種分散劑 d)。可提及下列溶劑作為分散劑 d) 的例子：脂族醇，例如甲醇、乙醇、異丙醇和丁醇；脂族酮，例如丙酮和甲基乙基酮；脂族羧酸酯，例如乙酸乙酯和醋酸丁酯；芳香烴，例如甲苯和二甲苯；脂族烴，例如己烷、庚烷和環己烷；氯代烴，例如二氯甲烷和二氯乙烷；脂族腈，例如乙腈；脂族伸碲和碲，例如二甲伸碲和環丁碲；脂族羧酸鹽胺，例如甲基乙鹽胺、二甲基乙鹽胺和二甲基甲鹽胺；和脂族和芳脂族醚，例如二乙醚和苯甲醚。可進一步使用水或水與上述有機溶劑的混合物作為分散劑 d)。

優選的分散劑 d) 是水或其他質子溶劑，例如醇，如甲醇、乙醇、異丙醇和丁醇，和水與這些醇的混合物，水是特別優選的溶劑。

適當時黏合劑 c) 也可用作分散劑 d)。

在本發明範圍內，術語聚合物包括所有具有一個以上相同或不同重複單元的化合物。

導電聚合物在這裏理解為特別是指在氧化或還原後具

有導電性的  $\pi$ -共軛聚合物類型的化合物。優選導電聚合物理解為是指那些在氧化後具有大約至少  $1 \mu\text{S cm}^{-1}$  電導率的  $\pi$ -共軛聚合物。

在本發明範圍內，首碼“聚”理解為是指在聚合物或聚噻吩中含有一個以上相同或不同的重複單元。聚噻吩含有總共  $n$  個通式(I)或通式(II)或通式(I)和(II)的重複單元，其中  $n$  為 2-2,000 的整數，優選為 2-100。在聚噻吩中通式(I)和/或(II)的重複單元在每種情況下可以相同或不同。優選在每種情況下具有相同的通式(I)、(II)或(I)和(II)的重複單元的聚噻吩。

優選的是，在每種情況下聚噻吩的每個端基上帶有 H。

固體電解質可含有視情況經取代的聚噻吩、視情況經取代的聚吡咯或視情況經取代的聚苯胺作為導電聚合物。

優選的用於固體電解質的導電聚合物是具有通式(I)、(II)重複單元或通式(I)和(II)重複單元的聚噻吩，其中 A、R 和  $x$  具有上述對通式(I)和(II)所給出的定義。

具有通式(I)、(II)重複單元或通式(I)和(II)重複單元的聚噻吩是特別優選的，其中 A 代表視情況經取代的  $\text{C}_2$ - $\text{C}_3$ -伸烷基和  $x$  代表 0 或 1。

更特別優選聚(3,4-伸乙基二氧基噻吩)作為固體電解質的導電聚合物。

$\text{C}_1$ - $\text{C}_5$ -伸烷基優選是亞甲基、伸乙基、正伸丙基、正伸丁基或正伸戊基。 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ -烷基 R 優選代表直鏈或直鏈的  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ -烷基，例如甲基、乙基、正或異丙基、正、異、伸

或叔丁基、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、1,2-二甲丙基、2,2-二甲丙基、  
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  
5 十六烷基或正十八烷基， $C_5$ - $C_{12}$ -環烷基 R 代表例如環戊  
基、環己基、環庚基、環辛基、環壬基或環十一烷基， $C_5$ - $C_{14}$ -  
芳基 R 代表例如苯基或萘基，和  $C_7$ - $C_{18}$ -芳烷基 R 代表例如  
苄基、鄰-、間-、對甲苯基、2,3-、2,4-、2,5-、2,6-、3,4-、  
3,5-二甲苯基或 2,4,6-三甲苯基。上述列舉僅用來以舉例的  
10 方式闡述本發明，其不能被認為是對本發明的限定。

基團 A 和/或基團 R 可任選被許多有機基團進一步取  
代，例如烷基、環烷基、芳基、芳烷基、烷氧基、鹵素、  
醚、硫醚、二硫化物、伸碲、碲、磺酸酯、胺基、醛、酮、  
羧酸酯、羧酸、碳酸酯、羧酸酯、氰基、烷基矽烷和烷氧  
15 基矽烷基團以及羧醯胺基團。

可能取代聚苯胺的取代基是例如上面所列的基團 A 和  
R 和/或基團 A 和 R 進一步被取代的取代基。優選未取代的  
聚苯胺。

在優選的方法中，用作固體電解質的聚噻吩可以是中  
20 性的或陽離子的。在優選的實施方案中，它們是陽離子的，  
“陽離子”僅指位於聚噻吩主鏈上的電荷。取決於基團 R 上  
的取代基，聚噻吩可在結構單元中帶正和負電荷，正電荷  
位於聚噻吩主鏈上，而負電荷任選在由磺酸酯或羧酸酯基  
團取代的基團 R 上。在這方面，聚噻吩主鏈上的正電荷可

被在基團 R 上任選存在的陰離子基團部分或完全飽和。總而言之，在這些情況中，聚噻吩可為陽離子的、中性的甚至是陰離子的。儘管如此，在本發明範圍內，它們全被認為是陽離子聚噻吩，因為聚噻吩主鏈上的正電荷是決定性的。正電荷沒有表示在式中，因為它們的準確數字和位置不能清楚地確定。然而，正電荷的數目至少為 1，且不大於 n，其中 n 是聚噻吩內所有重複單元(相同或不同)的總數。

為補償正電荷，如果這未曾被任選磺酸酯-或羧酸酯-取代並因此帶負電的基團 R 所完成，則陽離子聚噻吩需要陰離子作為平衡離子。

平衡離子可以是單體或聚合的陰離子，在下文中後者也被稱為聚陰離子。

用於固體電解質中的聚合陰離子可以是例如聚合羧酸類陰離子，例如聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸或聚馬來酸或聚磺酸，例如聚苯乙烯磺酸和聚乙烯基磺酸。這些聚羧酸和磺酸類物質也可以是具有其他可聚合單體的乙烯基羧酸和乙烯基磺酸的共聚物，例如丙烯酸酯和苯乙烯。

單體陰離子優選用於固體電解質，因為它們能更好地滲入氧化電極體內。

用作單體陰離子的陰離子是例如以下化合物的陰離子： $C_1$ - $C_{20}$ -鏈烷磺酸，例如甲-、乙-、丙-、丁-、或更高級磺酸，例如十二烷磺酸，脂族全氟磺酸，例如三氟甲磺酸、全氟丁磺酸或全氟辛磺酸，脂族  $C_1$ - $C_{20}$ -羧酸，例如 2-乙基己基羧酸，脂族全氟羧酸，例如三氟乙酸或全氟辛酸，和

任選由  $C_1$ - $C_{20}$ -烷基取代的芳族磺酸，例如苯磺酸、間甲苯磺酸、對甲苯磺酸或十二烷基苯磺酸，和環烷基磺酸，例如樟腦磺酸，或四氟硼酸鹽、六氟磷酸鹽、過氯酸鹽、六氟鎂酸鹽、六氟砷酸鹽或六氟銻酸鹽。

5 優選的是對甲苯磺酸、甲磺酸或樟腦磺酸的陰離子。

含有陰離子作為平衡離子用於電荷補償的陽離子聚噻吩通常也被本領域技術人員稱為聚噻吩/(聚)陰離子絡合物。

10 除導電聚合物和視情況選用的平衡離子之外，固體電解質可含有黏合劑、交聯劑、表面活性物質，如離子或非離子型表面活性劑或增黏劑，和/或另外的添加劑。

15 增黏劑是例如有機功能化矽烷或其水解產物，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-甲基丙烯醯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。

● 固體電解質優選含有導電聚合物和單體陰離子作為平衡離子。

固體電解質優選在電介質表面上形成厚度小於 200 nm，特別優選小於 100 nm，更特別優選小於 50 nm 的層。

20 用固體電解質覆蓋電介質可如下所述進行確定：在乾燥和潮濕狀態在 120 Hz 下測量電容器的電容。覆蓋率為乾燥狀態下電容與潮濕狀態下電容的比值，以百分數表示。乾燥狀態是指測量前將電容器在升高的溫度(80-120°C)下乾燥若干小時。潮濕狀態是指在升高的壓力下，如在蒸汽

壓力鍋爐中，使電容器暴露在飽和空氣濕度下若干小時。  
在此過程中，濕氣滲入未被固體電解質覆蓋的孔中並在那裏充當液體電解質。

固體電解質對電介質的覆蓋率優選大於 50%，尤其優選大於 70%，更優選大於 80%。

如圖 1 和圖 2 中所示，聚合物外層優選在電容器體的全部或部分外表面上。外表面理解為是指電容器體的外表面。

圖 1 描述了以鉭電容器為例的固體電解質電容器的結構圖，包括：

- 1 電容器體
- 5 聚合物外層
- 6 石墨/銀層
- 7 與電極體2接觸的導線
- 8 外接點
- 9 封裝
- 10 局部圖

圖 2 是圖 1 的局部 10 放大圖，其表示鉭電容器的層結構圖，包括：

- 10 局部圖
- 2 多孔電極體(陽極)
- 3 電介質
- 4 固體電解質
- 5 聚合物外層

## 6 石墨/銀層

下文的幾何表面積應理解為是指由幾何尺寸產生的電容器體 1 的外表面積。對於矩形平行立面體的燒結體，其幾何表面積相應為：

$$\text{幾何表面積} = 2(L*B + L*H + B*H),$$

其中 L 是體長度，B 是體寬度和 H 是體高度，\*表示乘號。在本文中，僅考慮其上存在聚合物外層的電容器體 1 的部分。

如果在一個電容器中使用多個電容器體 1，則各個幾何表面積一起加起來得到總的幾何表面積。

對於含有例如纏繞膜作為多孔電極體的固體電解質，使用展開膜(長度、寬度)的尺寸作為度量。

替代含有導電聚合物的固體電解質，固體電解質電容器也可包括含有非聚合導電物質的固體電解質，例如電荷轉移絡合物，例如 TCNQ(7,7,8,8-四氰基-1,4-喹啉二甲烷)、二氧化錳或諸如那些能形成離子液體的鹽。在這種固體電解質電容器中聚合物外層也導致了低殘餘電流。

對在分散體 a)中具有通式(I)、(II)重複單元或通式(I)和(II)重複單元的導電聚合物的聚噻吩粒子 b)，與用於固體電解質中的聚噻吩相同的優選結構特徵同樣適用。

聚合或單體陰離子能用作分散體 a)中所述粒子 b)的聚苯胺和/或聚噻吩的平衡離子，其中所述粒子 b)具有通式(I)、(II)重複單元或通式(I)和(II)重複單元。然而，優選的

是，聚合陰離子用作分散體 a) 中的平衡離子。

在這裏聚合陰離子可以是例如聚合羧酸類陰離子，例如聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸或聚馬來酸或聚磺酸，例如聚苯乙烯磺酸和聚乙烯基磺酸。這些聚羧酸和磺酸類物質也可以是乙烯基羧酸和乙烯基磺酸與其他可聚合單體的共聚物，其他可聚合單體為例如丙烯酸酯和苯乙烯。

優選聚羧酸或磺酸的陰離子作為所述粒子 b) 中的聚合陰離子。

特別優選的是，聚苯乙烯磺酸(PSS)的陰離子作為聚合陰離子。

提供聚陰離子的聚酸的分子量優選為 1,000 至 2,000,000，特別優選 2,000 至 500,000。聚酸或它們的鹼金屬鹽可商購獲得，例如聚苯乙烯磺酸和聚丙烯酸，或者也可用已知的方法製備(例如參見 Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie, vol. E 20 Makromolekulare Stoffe, 第 2 部分, (1987), p.1141 及隨後各頁)。

分散體 a) 可含有聚陰離子和導電聚合物，其重量比特別是 0.5:1 至 50:1，優選 1:1 至 30:1，特別優選 2:1 至 20:1。此處導電聚合物的重量對應於所使用的單體的重量，假設在聚合期間全部發生轉化。

分散體 a) 還可以包括單體陰離子。對於單體陰離子，與上述對固體電解質所列的相同的優選陰離子同樣適用。

分散體 a) 還可包括另外的組分，例如表面活性物質，例如離子和非離子表面活性劑或增黏劑，例如有機功能化

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-甲基丙烯醯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。

5 聚合物外層的厚度優選為 1-1,000  $\mu\text{m}$ ，更優選為 1-100  $\mu\text{m}$ ，更特別優選 2-50  $\mu\text{m}$ ，尤其特別優選 4-20  $\mu\text{m}$ 。層厚度可根據外表面而變化。特別是，電容器體邊緣的層厚度可比電容器體正面的更厚或更薄。然而，優選實際上均勻的厚度。

10 相對於黏合劑 c)和導電聚合物就其組成而言聚合物外層可以是均勻或不均勻分佈的。優選是均勻分佈的。

15 聚合物外層可以是形成電容器體外層的多層體系的組件。因此，在固體電解質和聚合物外層之間可以存在一層或多層另外的功能層(例如增黏劑層)。然而，並不因此而削弱聚合物外層的電功能。聚合物外層上還可以存在另外的功能層。而且，電容器體上還可存在幾個聚合物外層。

20 優選的是，聚合物外層直接在固體電解質上。聚合物外層優選滲入電容器體的邊緣區域，以獲得與固體電解質的良好電接觸，並提高對電容器體的黏附力，但不穿透所有孔的整個深度(例如參見圖 2)。

在特別優選的實施方案中，通過本發明新方法製得的電解質電容器包括含有聚(3,4-伸乙基二氧基噻吩)(PEDT)的固體電解質和含有聚苯乙烯磺酸(PSS)和聚(3,4-伸乙基二氧基噻吩)的聚合物外層，後者在文獻中通常也被稱為

PEDT/PSS 或 PEDOT/PSS。

在更特別優選的實施方案中，通過本發明新方法製得的電解質電容器包括聚(3,4-伸乙基二氧基噻吩)和單體平衡離子的固體電解質及 PEDT/PSS 和黏合劑 c)的聚合物外層。

另外優選製備電解質電容器的方法，其特徵在於電極材料為閥金屬或具有類似於閥金屬電特性的化合物。

在本發明範圍內，閥金屬應理解為是指其氧化層不允許電流在兩個方向進行同等流動的金屬：如果對陽極施加電壓，閥金屬的氧化層阻礙電流流動，而如果對陰極施加電壓，則產生強電流，其會損壞氧化層。閥金屬包括：Be、Mg、Al、Ge、Si、Sn、Sb、Bi、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta 和 W 以及含有至少一種這些金屬和其他元素的合金或化合物。閥金屬最為人熟知的代表是 Al、Ta 和 Nb。具有類似於閥金屬電特性的化合物是具有金屬導電性、可被氧化並且其氧化層具有上述特性者。例如，NbO 具有金屬導電性，但通常不將其視為是閥金屬。但是，氧化的 NbO 層具有閥金屬氧化物層的典型性質，因此 NbO 或合金或 NbO 與其他元素的化合物是具有類似於閥金屬電特性的這類化合物的典型例子。

因此，術語“可氧化的金屬”不僅指金屬，而且還指金屬與其他元素的合金或化合物，只要它們具有金屬導電性並且其可被氧化。

因此，本發明特別優選提供製備電解質電容器的方法，其特徵在於具有類似於閥金屬電特性的閥金屬或化合

物是鈮、鈳、鋁、鈦、銨、鉛、釩、至少一種這些金屬與其他元素的合金或化合物、NbO 或 NbO 與其他元素的合金或化合物。

電介質優選包含電極材料的氧化物。其任選含有其他元素和/或化合物。

氧化電極體的電容取決於電介質的表面積和厚度以及電介質的性能。荷質比是衡量每單位重量氧化電極體可容納多少電荷的量度。荷質比的計算如下：

$$\text{荷質比} = (\text{電容} * \text{電壓}) / \text{氧化電極體的重重}$$

電容通過在 120 Hz 下測量成品電容器的電容而獲得且電壓為電容器的工作電壓(額定電壓)。氧化電極體的重重與覆蓋了電介質的多孔電極材料的純重重有關，其不包括聚合物、觸點和封裝。

通過本發明新方法製備的電解質電容器優選具有大於 10,000  $\mu\text{C/g}$  的荷質比，特別優選大於 20,000  $\mu\text{C/g}$ ，更特別優選大於 30,000  $\mu\text{C/g}$ ，最優選大約 40,000  $\mu\text{C/g}$ 。

根據本發明方法製備的固體電解質電容器的特徵在於低的殘餘電流和低的等效串聯電阻。由於聚合物外層在電容器體周圍形成了稠密層，並很好地覆蓋了其邊緣，因此電容器體對機械應力具有穩健性。此外，聚合物外層顯示出了對電容器體良好的黏附力和高的導電性，從而可獲得低的等效串聯電阻。

本發明優選提供由新方法製得的電解質電容器，在 100kHz 下測得其具有小於 50 mΩ 的 ESR。通過新方法製得的電解質電容器在 100 kHz 的頻率下測得其 ESR 優選小於 31 mΩ，更優選小於 21 mΩ，最優選小於 16 mΩ。在特別優選的實施方案中，電解質電容器的 ESR 小於 11 mΩ。

固體電解質電容器的等效串聯電阻與電容器的幾何表面積成反比。因此等效串聯電阻和幾何表面積的乘積產生了一個與結構尺寸無關的參數。

因此，本發明還優選提供由新方法製得的電解質電容器，其中在 100 kHz 測得的等效串聯電阻與電容器體幾何表面積的乘積小於 4,000 mΩmm<sup>2</sup>。等效串聯電阻和幾何表面積的乘積特別優選小於 3,000 mΩmm<sup>2</sup>，更優選小於 2,000 mΩmm<sup>2</sup>，最優選小於 1,000 mΩmm<sup>2</sup>。在電解質電容器特別優選的實施方案中，等效串聯電阻和幾何表面積的乘積小於 600 mΩmm<sup>2</sup>。

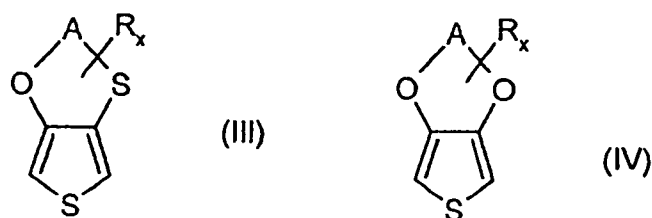
原則上，根據本發明的這類電解質電容器可如下製得：首先例如壓製具有高表面積的閥金屬粉末並燒結產生多孔電極體。在此過程中，通常也將相同金屬粉末例如鈦的電接觸導線壓入電極體內。或者，金屬膜也可被蝕刻以獲得多孔膜。

然後通過例如電化學氧化用電介質，即氧化層覆蓋電極體。隨後，將形成固體電解質的導電聚合物以化學或電化學方法沉積在電介質上，例如通過氧化聚合的方法。為此，將製備導電聚合物的前體、一種或多種氧化劑和視情

沉選用的平衡離子一起或依次加入至多孔電極體的電介質內，並進行化學氧化聚合，或製備導電聚合物的前體和平衡離子通過電化學聚合作用在多孔電極體的電介質上聚合。之後，根據本發明，將來自分散體 a) 的含有至少一種視情況經取代的聚苯胺和/或含有通式(I)、(II)重複單元或通式(I)和(II)重複單元的聚噻吩以及至少一種黏合劑 c) 的層施加於電容器體。其他層任選施加到聚合物外層。具有良好導電性的覆蓋層，例如石墨和銀，或金屬陰極體用作引開電流的電極。最後，連接電容器並封裝。

用於製備固體電解質的導電聚合物的前體在下文中也被稱為前體，應理解為是指其相應的單體或其衍生物。也可使用各種前體的混合物。適當的單體前體是例如視情況經取代的噻吩、吡咯或苯胺，優選視情況經取代的噻吩，特別優選視情況經取代的 3,4-伸烷基二氧基噻吩。

可提及的取代的 3,4-伸烷基二氧基噻吩是例如通式(III)、(IV)的化合物或通式(III)和(IV)的噻吩混合物：



其中

A 代表視情況經取代的  $C_1$ - $C_5$ -伸烷基，優選是視情況經取

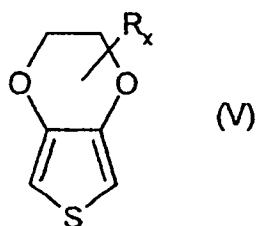
代的  $C_2-C_3$ -伸烷基，

R 代表直鏈或支鏈的、視情況經取代的  $C_1-C_{18}$ -烷基，優選直鏈或支鏈的、視情況經取代的  $C_1-C_4$  烷基，視情況經取代的  $C_5-C_{12}$ -環烷基，視情況經取代的  $C_6-C_{14}$ -芳基，視情況經取代的  $C_7-C_{18}$ -芳烷基，視情況經取代的  $C_1-C_4$ -羥烷基，優選視情況經取代的  $C_1-C_2$ -羥烷基，或羥基。

x 代表 0-8 的整數，優選為 0-6，特別優選為 0 或 1，且在多個基團 R 鍵合於 A 的情況中，它們可以相同或不同。

視情況經取代的 3,4-伸乙基二氧基噻吩是特別優選的單體前體。

可提及的取代的 3,4-伸乙基二氧基噻吩是例如通式(V)的化合物：



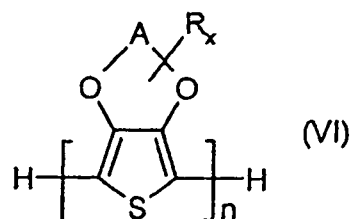
其中

R 和 x 具有對通式(III)和(IV)所給出的含義。

在本發明範圍內，這些單體前體的衍生物應理解為是指例如這些單體前體的二聚物或三聚物。較高分子量衍生物，即單體前體的四聚物、五聚物等也是可能的衍生物。

可提及的經取代的 3,4-伸烷基二氧基噻吩是例如通式

(VI)的化合物：



其中

$n$  代表 2-20 的整數，優選為 2-6，特別優選 2 或 3，

且

A、R 和  $x$  具有對通式(III)和(IV)所給出的含義。

衍生物可由相同或不同的單體單元組成，並可以純的形式和彼此的混合物和/或與單體前體的混合物使用。在本發明範圍內，這些前體的氧化或還原形式也可包括在術語“前體”內，只要如同上述前體那樣在它們聚合期間形成相同的導電聚合物即可。

在本發明範圍內， $C_1$ - $C_5$ -伸烷基 A 是亞甲基、伸乙基、正伸丙基、正伸丁基或正伸戊基。在本發明範圍內， $C_1$ - $C_{18}$ -烷基 R 代表直鏈或直鏈的  $C_1$ - $C_{18}$ -烷基，例如甲基、乙基、正或異丙基、正-、異-、仲-或叔丁基、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， $C_5$ - $C_{12}$ -環烷基 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 R 代表例如苯基或萘基，

和 C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>-芳烷基 R 代表例如苄基、鄰-、間-、對甲苯基、2,3-、2,4-、2,5-、2,6-、3,4-、3,5-二甲苯基或 2,4,6-三甲苯基。上述列舉用於以舉例的方式來闡述本發明，其不能被認為是對本發明的限定。

5 基團 A 和/或基團 R 可任選被許多有機基進一步取代，例如烷基、環烷基、芳基、芳烷基、烷氧基、鹵素、醚、硫醚、二硫化物、伸碲、碲、磺酸酯、胺基、醛、酮、羧酸酯、羧酸、碳酸酯、羧酸酯、氰基、烷基矽烷和烷氧基矽烷基團以及羧醯胺基團。

10 上述前體，特別是噻吩，優選是 3,4-伸烷基二氧基噻吩，的可能取代基為對於通式(III)和(IV)所提到的 R 基團。

吡咯和苯胺的可能取代基是例如上述的基團 A 和 R 和/或基團 A 和 R 的其他取代基。

15 用於製備導電聚合物和其衍生物的單體前體的製備方法是本領域技術人員已知的，並例如在 L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik & J. R. Reynolds, Adv. Mater. 12 (2000) 481-494 及其中引用的文獻中有述。

20 對本領域技術人員已知的是，製備聚噻吩需要使用式(III)的 3,4-伸烷基噻吩，或可通過已知的方法來製備(例如根據 P. Blanchard, A. Cappon, E. Levillain, Y. Nicolas, P. Frère and J. Roncali, Org. Lett. 4 (4), 2002, p. 607 - 609)。

優選的是，在用電介質覆蓋的電極體上，通過用於製備導電聚合物的前體的氧化聚合製備電聚合物，其中將前體、氧化劑和任選的平衡離子，優選以溶液的形式，分別

依次或一起施加到電極體的電介質中，並取決於所用氧化劑的活性任選通過加熱塗層來完成氧化聚合。

可在電極體的電介質上直接進行塗布，或使用增黏劑進行塗布，例如矽烷，如有機功能化矽烷或其水解產物，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和/或一層或多層功能層。

取決於所使用的氧化劑和所需要的反應時間，式(III)或(IV)的噻吩的氧化化學聚合通常在 $-10^{\circ}\text{C}$ 到 $250^{\circ}\text{C}$ 進行，優選在 $0$ 到 $200^{\circ}\text{C}$ 下進行。

對於用於製備導電聚合物的前體和/或氧化劑和/或平衡離子可提及的溶劑是在反應條件下呈惰性的所有下列有機溶劑：脂族醇，例如甲醇、乙醇、異丙醇和丁醇；脂族酮，例如丙酮和甲基乙基酮；脂族羧酸酯，例如乙酸乙酯和醋酸丁酯；芳香烴，例如甲苯和二甲苯；脂族烴，例如己烷、庚烷和環己烷；氯代烴，例如二氯甲烷和二氯乙烷；脂族腈，例如乙腈；脂族伸碲和碲，例如二甲伸碲和環丁碲；脂族羧酸鹽胺，例如甲基乙鹽胺、二甲基乙鹽胺和二甲基甲鹽胺；及脂族和芳脂族醚，例如二乙醚和苯甲醚。也可進一步使用水或水與上述有機溶劑的混合物作為溶劑。

可使用的氧化劑是本領域人員已知的所有金屬鹽，其適於噻吩、苯胺或吡咯的氧化聚合。

適當的金屬鹽是元素週期表中的主族或副族金屬的金屬鹽，後者於下文也被稱為過渡金屬鹽。適當的過渡金屬鹽尤其是無機或有機酸或含有機基團與過渡金屬的無機酸的鹽，例如含有鐵(III)、銅(II)、鉻(VI)、鈾(IV)、錳(IV)、錳(VII)和鈾(III)。

優選的過渡金屬鹽是那些含鐵(III)的。常規的鐵(III)鹽具有廉價、易於獲得和易於處理的優點，例如無機酸的鐵(III)鹽，例如鐵(III)鹵化物(例如  $\text{FeCl}_3$ )或其他無機酸的鐵(III)鹽，例如  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$  或  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ，及有機酸和含有機基團的無機酸的鐵(III)鹽。

可以提及的含有機基團的無機酸鐵鹽(III)的例子是  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -烷醇硫酸單酯的鐵(III)鹽，例如硫酸月桂酯的鐵(III)鹽。

特別優選的過渡金屬鹽是那些有機酸鹽，特別是有機酸鐵(III)鹽。

有機酸鐵(III)鹽可提及的實例有： $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -鏈烷磺酸，例如甲-、乙-、丙-、丁-、或更高級磺酸，例如十二烷磺酸，脂族全氟磺酸，例如三氟甲磺酸、全氟丁磺酸或全氟辛磺酸，脂族  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -羧酸，例如 2-乙基己基羧酸，脂族全氟羧酸，例如三氟乙酸或全氟辛酸，和任選由  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -烷基取代的芳族磺酸，例如苯磺酸、間甲苯磺酸、對甲苯磺酸或十二烷基苯磺酸和環烷基磺酸，例如樟腦磺酸的鐵(III)鹽。

也可使用上述這些有機酸鐵(III)鹽的任意所需混合物。

使用有機酸和含有有機基團的無機酸的鐵(III)鹽具有

最大的優點是它們不具有腐蝕作用。

對甲苯磺酸鐵(III)、鄰甲苯磺酸鐵(III)或對甲苯磺酸鐵(III)和鄰甲苯磺酸鐵(III)的混合物是特別優選的金屬鹽。

另外適合的氧化劑為過氧化物，例如過氧硫酸氫鹽(過硫酸鹽)，尤其是過氧硫酸氫銨和鹼金屬鹽，例如過氧硫酸氫鈉和鉀，或過硼酸鹼金屬鹽，視情況存在催化量的金屬離子，例如鐵、鈷、鎳、鉬或鈮離子和過渡金屬氧化物，例如二氧化錳(氧化錳(IV))或氧化鈰(IV)。

對於式(III)或(IV)的噻吩的氧化聚合，理論上，每摩爾噻吩需要 2.25 當量的氧化劑(例如參見 J. Polym. Sc. part A Polymer Chemistry vol. 26, p. 1287 (1988))。然而，也可使用更低或更高當量的氧化劑。在本發明範圍內，優選每摩爾噻吩使用 1 當量或大於 1 當量，特別優選 2 當量或大於 2 當量的氧化劑。

如果分開施塗前體、氧化劑和視情況選用的平衡離子，則優選首選使用氧化劑和視情況選用平衡離子的溶液來塗布電極體的電介質，然後再用前體溶液塗布。在優選的一起施塗前體、氧化劑和視情況選用的平衡離子的情況下，僅用一種溶液，即含有前體、氧化劑和視情況選用的平衡離子的溶液來塗布電極體的電介質。

還可將其他組分加入溶液中，例如一種或多種可溶於有機溶劑的有機黏合劑，例如聚乙烯醋酸酯、聚碳酸酯、聚乙烯醇縮丁醛、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、聚異戊二烯、聚醚、

聚酯、矽氧烷或苯乙烯/丙烯酸酯、醋酸乙烯酯/丙烯酸酯和  
乙烯/醋酸乙烯酯共聚物，或水溶性黏合劑例如聚乙烯醇，  
交聯劑，例如三聚氰胺化合物，封閉異氰酸酯，功能化矽  
烷，例如四乙氧基矽烷、烷氧矽烷水解產物，例如基於四  
5 乙氧基矽烷的，環氧矽烷，例如 3-縮水甘油氧基丙基三烷  
氧基矽烷，聚氮脂，聚丙烯酸酯或聚烯烴分散體，和/或添  
加劑，例如表面活性物質，例如離子或非離子型表面活性  
劑或增黏劑，例如有機功能化矽烷和其水解產物，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  
10 烷、3-巰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、乙烯基三甲氧基矽烷或辛基三乙氧基矽烷。

待施塗到電極體電介質的溶液優選含有 1-30 wt%的通  
式(III)的噻吩或通式(III)和(IV)的噻吩混合物和 0-50 wt%的  
黏合劑、交聯劑和/或添加劑，兩者的重量百分數都基於混  
15 合物的總重量。

通過已知的方法將溶液施塗到電極體的電介質，例如  
通過浸漬、澆注、滴加、噴塗、霧化、刮塗、刷塗、旋塗  
或印刷，例如噴墨、絲網、接觸或刷鍍印刷 (tampon  
printing)。

施加溶液後可在室溫下通過簡單蒸發除去溶劑。但  
是，為取得更高的處理速度，更有利的是在高溫下除去溶  
劑，例如在 20-300°C 的溫度下，優選在 40-250°C。熱後處  
理可直接與除去溶劑一起進行，或者可在塗布完成後進行。

根據用於塗布的聚合物的性質，熱處理持續時間為 5

秒至幾小時。具有不同溫度的溫度曲線與停留時間也可用於熱處理。

熱處理可以例如通過下述方法進行：其中將塗布的氧化電極體以某一速度通過處於所需溫度的加熱室，從而獲得在選定溫度下所需的停留時間，或在所需溫度下與加熱板接觸所需的停留時間。此外，例如可在一個加熱爐或分別在具有不同溫度的幾個加熱爐中進行熱處理。

除去溶劑(乾燥)後，並且適當時，在熱後處理後，可有利地用適當的溶劑，優選水和醇，洗去塗層上過量的氧化劑和殘餘的鹽。這裏殘餘鹽應理解為是指氧化劑還原形式的鹽，並且適當時，存在其他的鹽。

對於金屬氧化物電介質，例如閥金屬氧化物，在聚合之後且優選在洗滌期間或洗滌之後，可有利地以電化學方式再形成氧化膜，從而修復氧化膜中的任何缺陷，並由此降低成品電容器的殘餘電流。在所述的再形成期間，將電容器體浸入電解質並對電極體施加正電壓。流動的電流再形成氧化膜中缺陷處的氧化物或在強電流流過的缺陷處損壞導電聚合物。

視氧化電極體的性質而定，多次用混合物浸漬氧化電極體，優選在洗滌後進行，從而獲得更厚的聚合物層可為有利的。

固體電解質的聚噻吩也可以通過電化學氧化聚合由前體來製備。

在電化學聚合中，塗布了電介質的電極體可首先塗布

一導電聚合物薄層。對該層施加電壓後，在上面生長含有導電聚合物的層。其他導電層也可用作沉積層。據此，Y. Kudoh 等人在 Journal of Power Sources 60 (1996) 157-163 中描述了氧化錳沉積層的用途。

前體的電化學氧化聚合可在 $-78^{\circ}\text{C}$ 至所用溶劑的沸點的溫度下進行。電化學聚合優選在 $-78^{\circ}\text{C}$ 至  $250^{\circ}\text{C}$  的溫度下進行，特別優選在 $-20^{\circ}\text{C}$ 至  $60^{\circ}\text{C}$ 。

反應時間為 1 分鐘至 24 小時，其取決於所用的前體、所用的電解質、所選溫度和所施加的電流密度。

如果前體是液體，則在溶劑存在或不存在下可以進行電聚合，其中所述溶劑在電聚合反應條件下為惰性的；固體前體的電聚合反應在電聚合反應條件下為惰性的溶劑下進行。在某些情況下，使用溶劑混合物和/或向溶劑中加入增溶劑(洗滌劑)是有利的。

可提及的在電聚合條件下是惰性的溶劑的例子有：水；醇，例如甲醇和乙醇；酮，例如苯乙酮；鹵代烴，例如二氯甲烷、氯仿、四氯化碳和氟代烴；酯，例如乙酸乙酯和乙酸丁酯；碳酸酯，例如碳酸仲丙基酯；芳香烴，例如苯、甲苯和二甲苯；脂族烴，例如戊烷、己烷、庚烷和環己烷；腈類，例如乙腈和苄腈；伸碲，例如二甲伸碲；碲，例如二甲碲、苯基甲基碲和環丁碲；液體脂族醯胺，例如甲基乙醯胺、二甲基乙醯胺、二甲基甲醯胺、吡咯烷酮、N-甲基吡咯酮和 N-甲基己內醯胺；脂族和脂族-芳香族混合醚，例如二乙醚和苯甲醚；和液態脲，例如四甲基脲

或 N,N-二甲基-咪唑烷酮。

對於電聚合過程，需要將電解質添加劑加入至前體或其溶液中。優選使用的電解質添加劑是游離酸或在所用的溶劑中具有一定溶解性的習用導電鹽。已被證明是適合的電解質添加劑為例如：游離酸，例如對甲苯磺酸和甲磺酸，以及含有以下鹽的其他鹽：鏈烷磺酸鹽、芳族磺酸鹽、四氟硼酸鹽、六氟磷酸鹽、高氯酸鹽、六氟銻酸鹽、六氟砷酸鹽和六氟銻酸鹽陰離子以及鹼金屬、鹼土金屬或視情況經烷基化的銨、鎘、銻和氧鎢陽離子。

前體的濃度為 0.01-100 wt % (100 wt % 僅僅是在液體前體的情況下)；濃度優選為 0.1-20 wt %。

可間斷地或連續地進行電聚合過程。

電聚合過程的電流密度可在寬範圍界限中變化；通常使用  $0.0001-100 \text{ mA/cm}^2$  的電流密度，優選  $0.01-40 \text{ mA/cm}^2$ 。在此電流密度下設定的電壓為約 0.1-50 V。

對於金屬氧化物電介質，有利的是在電化學聚合後以電化學方式再形成氧化膜，以便修復氧化膜中存在的任何缺陷，從而降低成品電容器的殘餘電流(再形成)。

適當的平衡離子是上述的單體或聚合陰離子，優選那些單體或聚合烷或環烷磺酸或芳族磺酸。特別優選單體烷或環烷磺酸或芳族磺酸的陰離子用於根據本發明的電解質電容器，因為含有這些物質的溶液更適合滲入塗布有電介質的多孔電極材料，從而在這些材料和固體電解質之間形成更大的接觸面積。將平衡離子加入到溶液中，例如以其

鹼金屬鹽或游離酸形式加入。在電化學聚合的情況下，視情況將這些平衡離子加到溶液或噻吩中作為電解質添加劑或導電鹽。

可存在於所用氧化劑中的陰離子可以另外用作平衡離子，以便在化學氧化聚合的情況下，添加附加的平衡離子並非是絕對必要的。

在製得固體電解質後，如上述所描述的那樣施塗聚合物外層。

往分散體 a) 中添加黏合劑 c) 具有的大優點在於增加了外聚合物層與電容器體之間的黏附性。而且，黏合劑 c) 增加了分散體中的固體含量，使得使用浸漬法就已經可以獲得足夠厚的外層，並且顯著改善了邊緣的覆蓋。

分散體 a) 還可包括交聯劑、表面活性物質，例如離子或非離子型表面活性劑或增黏劑和/或添加劑。可使用的交聯劑、表面活性物質和/或添加劑是在上面對固體電解質所列出的那些。

分散體 a) 優選還含有增加導電性的其他添加劑，例如含有醚基團的化合物，例如四氫呋喃，含有內酯基團的化合物，例如  $\gamma$ -丁內酯和  $\gamma$ -戊內酯，含有醯胺或內醯胺基團的化合物，例如己內醯胺、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(DMF)、N-甲基甲醯胺、N-甲基甲醯苯胺，N-甲基吡咯烷酮(NMP)、N-辛基吡咯烷酮和吡咯烷酮，砜和伸砜，例如環丁砜(四亞甲基砜)和二甲伸砜(DMSO)，糖或糖衍生物，例如蔗糖、葡萄糖、

果糖和乳糖，糖醇，例如山梨醇和甘露糖醇，呋喃衍生物，例如 2-呋喃甲酸和 3-呋喃甲酸，和/或二-或多元醇，例如乙二醇、丙三醇、二和三甘醇。特別優選四氫呋喃、N-甲基甲醯胺、N-甲基吡咯烷酮、乙二醇、二甲伸碲或山梨醇用作增加導電性的添加劑。

分散體 a) 可具有 pH 值 1-14，優選 pH 值為 1-8。對於腐蝕敏感的電介質，例如氧化鋁，優選具有 pH 值 4-8 的分散體，以便不損壞電介質。

分散體可由視情況經取代的苯胺、通式(III)、(IV)的噻吩或通式(III)和(IV)的噻吩混合物製備，例如類似於 EP-A 440 957(US 5,300,575)中提到的條件。可能的氧化劑和溶劑是上面已列出的那些。粒子 b) 的直徑分佈可通過例如高壓均化來調整。

也可製備聚苯胺/聚陰離子或聚噻吩/聚陰離子絡合物，並隨後分散或再分散在一種或多種溶劑中。

用已知的方法將分散體 a) 塗布至電容器體，例如通過旋塗、浸漬、澆注、滴加、噴塗、霧化、刮塗、刷塗或印刷，例如噴墨、絲網、接觸或刷鍍印刷。

取決於塗布的方法，分散體 a) 的黏度可為 0.1- 100,000 mPa.s(在  $100\text{ s}^{-1}$  的剪切速率下測得)。黏度優選為 1-10,000 mPa.s，特別優選為 10-1,000 mPa.s，更特別優選為 30-500 mPa.s。

在通過浸漬的方法對電容器體塗布分散體 a) 的情況中，可能有利的是在浸漬前在分散體 a) 的表面上形成較高

黏度的薄膜。如果隨後將電容器體在一個或多個浸漬和乾燥迴圈中連續更深浸入所述分散體 a)，則可顯著提高電容器體的邊緣和角落的覆蓋，並抑製在乾燥聚合物膜中形成氣泡。因此僅一半電容器體可能例如在第一步中浸漬在分散體 a) 中，然後乾燥。在第二個浸漬步驟，可隨後將電容器體完全浸入分散體 a) 並隨後乾燥。可在分散體 a) 的表面上形成較高黏度的薄膜，例如可通過使其在開放的大氣中簡單地放置來獲得。例如可通過用熱空氣或熱輻射加熱分散體 a) 或加熱分散體表面而加速膜的形成。

優選的是，所用的分散體 a) 在乾燥的狀態下具有的比電導率大於 10 S/cm，特別優選大於 20 S/cm，更特別優選大於 50 S/cm，和最優選大於 100 S/cm。

如上面在製備固體電解質中已描述的，塗布聚合物外層之後也可進行乾燥、通過洗滌清潔層、重組和多次塗布。優選在乾燥期間除去分散劑 d)。然而，至少還有一些分散劑 d) 可能仍保留在聚合物外層中。取決於使用的黏合劑 c) 或交聯劑，還可進行其他的處理步驟，例如通過加熱或光照固化或交聯。另外，還可對聚合物外層塗布其他的層。

現已驚奇地發現，對於金屬氧化物電介質，塗布分散體 a) 並乾燥後不需對層進行進一步處理，以便產生具有低的 ESR 和低的殘餘電流的固體電解質電容器。在製備聚合物外層的其他方法中，塗布導電的聚合物外層後，為獲得低的殘餘電流，氧化層通常必需再形成。由於在電解質中進行這種再形成，聚合物外層可能局部從電容器體上分離

開，結果使 ESR 增大。如果使用根據本發明的方法，再形成可進行而不會使殘餘電流由此增大。

製得聚合物外層後，優選視情況將其他具有良好導電性的層，例如石墨和/或銀層施加到電容器，且連接電容器並封裝。

優選使用在上述電解質電容器中所列的具有相當的電特性的閥金屬或化合物製備電極體。優選範圍同樣適用。

將可氧化的金屬例如以粉末形式的進行燒結以形成多孔電極體，或將多孔結構壓製到金屬體上。後者可通過例如蝕刻膜來進行。

例如在適當的電解質如磷酸中，通過施加電壓來進行多孔電極體的氧化。該形成電壓的水平取決於所獲得的氧化層的厚度或後面電容器的使用電壓。優選的電壓為 1-300 V，特別優選 1-80 V。

優選的是，用於製備電極體的金屬粉末具有的荷質比大於 35,000  $\mu\text{C/g}$ ，特別優選具有的荷質比大於 45,000  $\mu\text{C/g}$ ，更特別優選具有的荷質比大於 65,000  $\mu\text{C/g}$ ，最優選具有的荷質比大於 95,000  $\mu\text{C/g}$ 。在根據本發明方法優選的實施方案中，所用的金屬粉末具有大於 140,000  $\mu\text{C/g}$  的荷質比。

在本發明範圍內，荷質比的計算如下：

$$\text{荷質比} = (\text{電容} * \text{電壓}) / \text{氧化電極體的重量}$$

在本發明範圍內，電容是由在含水電解質中在 120Hz

下測量的氧化電極體的電容而獲得的。這裏電解質的導電率足夠高，由於電解質電阻的緣故，電容在 120 Hz 下仍然沒有降低。例如使用濃度為 18% 的硫酸電解質水溶液用於測量。上式中的電壓對應於最大的形成電壓(氧化電壓)。

可使用本發明的方法以極其簡單的方式製得具有緻密的聚合物外層、良好的邊緣覆蓋和黏附力的固體電解質電容器。同時，該電容器以低的殘餘電流和低的 ESR 而著稱。

由於根據本發明製得的電解質電容器具有低的殘餘電流和低的 ESR，因此其非常適於用作電子電路組件。本發明還提供用途。優選數位電子電路存在於例如電腦(臺式、膝上型、伺服器)，攜帶型電子設備，例如移動電話和數位攝像機，電子娛樂設備，例如 CD/DVD 機和電腦遊戲控制臺，導航系統和通訊設備中。

## 實施例

### 實施例 1:

#### 1. 製備氧化電極體

將具有 50,000  $\mu\text{FV/g}$  比電容的鈮粉壓製成包括鈮導線 7 的丸粒 2，並燒結以形成尺寸為 4.2 mm \* 3 mm \* 1.6 mm 的多孔電極體 2。將燒結的丸粒 2(陽極丸粒)在磷酸電解質中在 30V 進行陽極化處理。

#### 2. 陽極丸粒的原地化學塗布

製備含有 1 重量份 3,4-伸乙基二氧基噻吩(BAYTRON®)

M, H.C. Starck GmbH)和 20 重量份濃度為 40 重量%的對  
甲 苯 磺 酸 鐵 (III) 乙 醇 溶 液 (BAYTRON<sup>®</sup> C-E, H.C. Starck  
GmbH)的溶液。

該溶液用於浸漬 18 個陽極丸粒 2。在此溶液中浸漬陽  
極丸粒 2，然後在室溫下(20°C)乾燥 30 分鐘。此後，將它  
們在 50°C 的乾燥箱中熱處理 30 分鐘。然後將丸粒 2 在濃度  
為 2 重量%的對 甲 苯 磺 酸 水 溶 液 中 洗 滌 30 分 鐘。將陽極丸  
粒 2 在濃度為 0.25 重量%的對 甲 苯 磺 酸 水 溶 液 中 再 形 成 30  
分 鐘，接 著 在 蒸 餾 水 清 洗 並 乾 燥。再 對 相 同 的 丸 粒 2 進 行 2  
次所述的浸漬、乾燥、熱處理和再形成。

### 3. 製備根據本發明的分散體 A

最初將 868 公克去離子水和 330 公克平均分子量為  
70,000 和固體含量為 3.8 重量%的聚苯乙烯磺酸水溶液導  
入 2 公升帶有攪拌器和內置溫度計的三頸燒瓶中。反應溫  
度保持在 20-25°C。

在攪拌下加入 5.1 公克 3,4-伸乙基二氧基噻吩。將溶  
液攪拌 30 分鐘。然後加入 0.03 公克硫酸鐵(III)和 9.5 公  
克過硫酸鈉，並將溶液攪拌另外的 24 小時。

反應結束後，為除去無機鹽，加入 100 毫升強酸陽離  
子交換劑和 250 毫升弱鹼陰離子交換劑，並將溶液攪拌另  
外的 2 小時。過濾出離子交換劑。

獲得的聚(3,4-伸乙基二氧基噻吩)/聚苯乙烯磺酸酯分  
散體具有 1.2 重量%的固體含量，並且其具有如下的粒徑

分佈：

d10 100 nm

d50 141 nm

d90 210 nm

5 作為功能粒徑，導電聚合物的粒子 b) 的直徑基於分散體內作為粒徑函數的粒子 b) 的重量分佈。通過超離心測量來進行測定。

● 將 90 份這種聚(3,4-伸乙基二氧基噻吩)/聚苯乙烯磺酸酯分散體、4 份二甲伸砜(DMSO)、4.2 份磺化聚酯(Eastek®  
10 1200，在水中的固體含量：30 重量%，Eastman)和 0.2 份表面活性劑(Zonyl® FS 300，Du Pont)攪拌至形成根據本發明的分散體 A。

15 4. 製備具有平均直徑小於 70 nm(比較值)的導電粒子 b) 的分散體 B

● 最初將 868 公克去離子水和 330 公克平均分子量為 70,000 和固體含量為 3.8 重量%的聚苯乙烯磺酸水溶液導入 2 公升帶有攪拌器和溫度計的三頸燒瓶中。反應溫度保持在 20-25°C。

20 在攪拌下加入 5.1 公克 3,4-伸乙基二氧基噻吩。將溶液攪拌 30 分鐘。然後加入 0.03 公克硫酸鐵(III)和 9.5 公克過硫酸鈉，並將溶液攪拌另外的 24 小時。

反應結束後，為除去無機鹽，加入 100 毫升強酸陽離子交換劑和 250 毫升弱鹼陰離子交換劑，並將溶液攪拌另

外的 2 小時。過濾出離子交換劑。

將脫鹽的 2,4-聚伸乙基二氧基噻吩/聚苯乙烯磺酸酯分散體用高壓均化器 4 x 在 250 巴均化。

用這種方法獲得的聚(3,4-伸乙基二氧基噻吩)/聚苯乙烯磺酸酯分散體具有 1.2 重量%的固體含量，並且其具有如下的粒徑分佈：

d10 10 nm

d50 31 nm

d90 66 nm

將 90 份這種聚(3,4-伸乙基二氧基噻吩)/聚苯乙烯磺酸酯分散體、4 份二甲伸砜(DMSO)、4.2 份磺化聚酯(Eastek<sup>®</sup> 1200，在水中的固體含量：30 重量%，Eastman)和 0.2 份表面活性劑(Zonyl<sup>®</sup> FS 300，Du Pont)攪拌形成分散體 B。

## 5. 聚合物外層之製備

在每種情況下，隨後將 9 個陽極丸粒 2 浸漬在根據本發明的分散體 A 中，並將另外的 9 個丸粒 2 浸漬在分散體 B 中，然後在 120°C 乾燥丸粒 10 分鐘。對所有的丸粒 2，將浸漬和乾燥過程再重複一次。

塗布聚合物外層 5 之後，在光學顯微鏡下觀察陽極丸粒：具有基於分散體 A 的聚合物外層 5 的本發明陽極丸粒 2 在其外表面完全覆蓋著一層緻密的聚合物膜。其邊緣和角落也展現出連續的聚合物膜覆蓋。而具有基於分散體 B 的聚合物外層 5 的陽極丸粒 2 尤其在陽極的上角和邊緣沒有

展現出聚合物膜的覆蓋。

最後，丸粒 2 被石墨和銀層覆蓋。

9 個電容器在每種情況下具有下列電殘餘電流的平均值：

|          | 由分散體 A<br>製得的電容器 | 由分散體 B<br>製得的電容器 |
|----------|------------------|------------------|
| 殘餘電流(μA) | 0.2              | 7.7              |

在施加 10 V 電壓 3 分鐘後用 Keithley 199 萬用表測定殘餘電流。

使用含有具有 141 nm 平均直徑的導電聚合物粒子 b) 的分散體根據本發明方法製備的電容器，由於被聚合物外層 5 更好地覆蓋，其顯示出非常低的殘餘電流。在不是根據本發明的方法中，使用含有具有 31 nm 的平均直徑的導電聚合物粒子 b) 的分散體，石墨和銀層明顯地與電介質直接接觸，因此產生高的殘餘電流。

【圖式簡單說明】

通過下列非限制性附圖來進一步闡述本發明，其中：

圖 1 是固體電解質電容器構造的圖示；和

圖 2 是圖 1 的局部 10 的放大圖，其表示電容器的層結構圖。

【主要元件符號說明】

1 電容器體

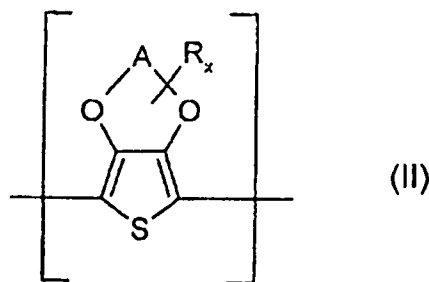
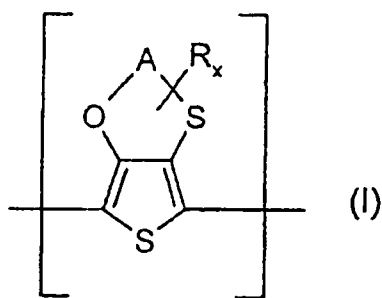
- 2 多孔電極體(陽極)
- 3 電介質
- 4 固體電解質
- 5 聚合物外層
- 6 石墨/銀層
- 7 與電極體2接觸的導線
- 8 外接點
- 9 封裝
- 10 局部圖

2013 年 8 月 29 日修正

|                |        |
|----------------|--------|
| 102 年 8 月 29 日 | 修正頁(本) |
| 對線             |        |

## 十、申請專利範圍：

1. 一種製備電解質電容器的方法，其中在電容器體(1)上塗布分散體 a)，所述電容器體(1)至少含有：  
 電極材料的多孔電極體(2)，  
 覆蓋該電極材料表面的電介質(3)，  
 至少含有一種導電材料的固體電解質(4)，其完全或部分覆蓋電介質表面，  
 所述分散體 a)至少含有：  
 導電聚合物粒子 b)，其包括至少一種具有通式(I)或通式(II)重複單元或通式(I)和(II)重複單元的聚噻吩：



其中

- A 表示 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-伸烷基或經取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-伸烷基，  
 R 表示直鏈或支鏈的 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-烷基或直鏈或支鏈的經取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-烷基，C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-環烷基或經取代的 C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-環烷基，C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-芳基或經取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-芳基，C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>-芳烷基或經取代的 C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>-芳烷基，C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-羥烷基或經取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-羥烷基、或羥基，

x 代表 0 至 8 的整數，和

其中基團 A 和/或基團 R 之取代基係選自下列所構成之群組：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、羧酸酯(carboxylic acid ester)、羧酸、碳酸酯、羧酸酯(carboxylate)、氰基、烷基矽烷、烷氧基矽烷及羧醯胺基團；

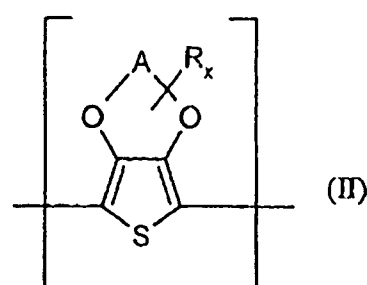
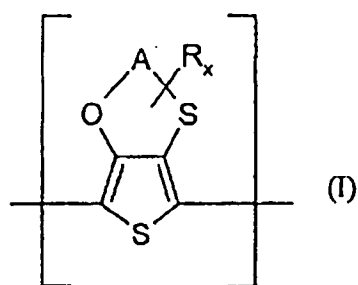
在多個基團 R 鍵合於 A 的情況中，它們可以相同或不同，

和黏合劑 c)以及分散劑 d)與至少一種聚合陰離子，以形成導電的聚合物外層，所述分散劑 d)至少被部分去除，和/或黏合劑 c)是固化的，其中分散體 a)中的導電聚合物粒子 b)具有 70-500 nm 的平均直徑。

2. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中在分散體 a)中導電聚合物粒子 b)的直徑分佈的  $d_{10}$  值大於 50 nm，且粒子直徑分佈的  $d_{90}$  值小於 600 nm。
3. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中分散體 a)中的聚噻吩為聚(3,4-伸乙基二氧基噻吩)。
4. 申請專利範圍第 1 項的方法，其中聚合陰離子是聚羧酸或磺酸的陰離子。
5. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中在分散體 a)中包含的黏合劑 c)是聚有機黏合劑。
6. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中分散體 a)含有作

為分散劑 d) 的有機溶劑、水或其混合物。

7. 根據申請專利範圍第1項的方法，其中分散體 a) 還包含交聯劑和/或表面活性物質和/或其他的添加劑。
8. 根據申請專利範圍第7項的方法，其中分散體 a) 含有作為其他添加劑的含有醚、內酯、醯胺或內醯胺基團的化合物、礆、伸礆、糖、糖衍生物、糖醇、呋喃衍生物和/或二或多元醇。
9. 根據申請專利範圍第1項的方法，其中在對 pH 敏感的電介質的情況中，將分散體 a) 的 pH 調節至4-8。
10. 根據申請專利範圍第1項的方法，其中固體電解質(4)的導電材料是導電聚合物。
11. 根據申請專利範圍第10項的方法，其中固體電解質(4)中所含的導電聚合物為聚噻吩、聚吡咯或聚苯胺。
12. 根據申請專利範圍第11項的方法，其中固體電解質(4)中所含的導電聚合物是具有通式(I)或通式(II)重複單元或通式(I)和(II)重複單元的聚噻吩



其中基團 A 和 R 以及下標 x 具有在申請專利範圍第1

項中之定義。

13. 根據申請專利範圍第12項的方法，其中固體電解質中所含的導電聚合物為聚(3,4-伸乙基二氧基噻吩)。
14. 根據申請專利範圍第1項的方法，其中固體電解質含有單體陰離子。
15. 根據申請專利範圍第1項的方法，其中電極體(2)的電極材料是閥金屬或具有類似於閥金屬電特性的化合物。
16. 根據申請專利範圍第15項的方法，其中閥金屬或具有類似於閥金屬電特性的化合物是鉭、鈮、鋁、鈦、鎢、鉛、釩、至少一種這些金屬與其他元素的合金或化合物或 NbO 或 NbO 與其他元素的合金或化合物。
17. 根據申請專利範圍第1項的方法，其中電介質是閥金屬的氧化物或具有類似於閥金屬電特性化合物的氧化物。
18. 根據申請專利範圍第1項的方法，其中在塗布分散體 a) 和形成導電聚合物外層之後，電容器視情況裝備有其他的導電外部接觸點(6、7、8)，視情況接觸並封裝。

圖 1

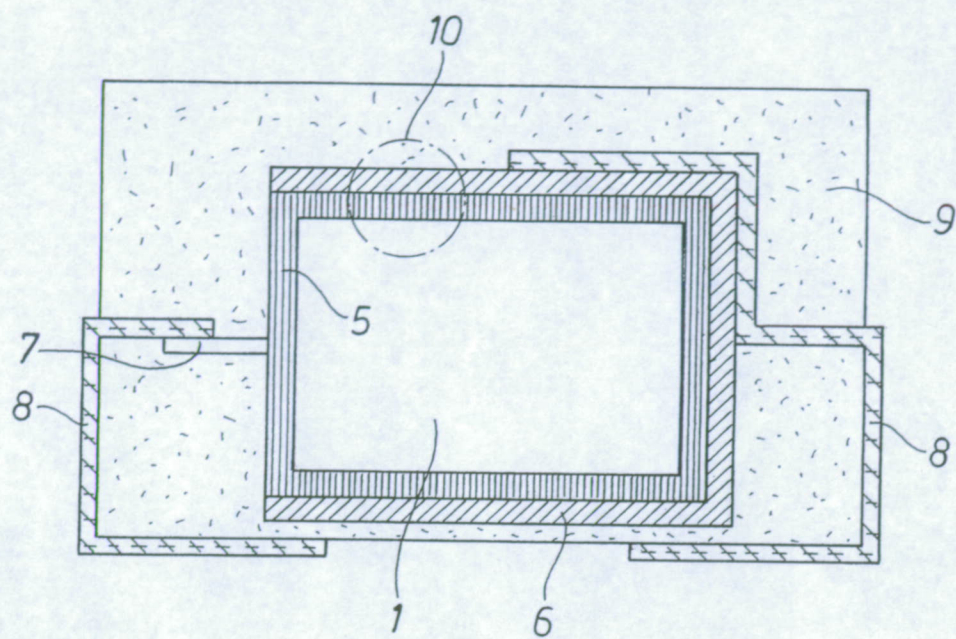


圖 2

