



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102768903 A

(43) 申请公布日 2012. 11. 07

(21) 申请号 201210281162. 8

(22) 申请日 2012. 08. 09

(71) 申请人 中国振华(集团)新云电子元器件有
限责任公司

地址 550018 贵州省贵阳市 210 号信箱

(72) 发明人 田东斌 方鸣 冯建华 金源
王安玖 梁正书 刘健

(74) 专利代理机构 贵阳东圣专利商标事务有限
公司 52002

代理人 徐逸心 杨云

(51) Int. Cl.

H01G 9/025(2006. 01)

H01G 9/15(2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 9 页

(54) 发明名称

高压导电聚合物电解质电容器的制作方法

(57) 摘要

本发明一种高压导电聚合物电解质电容器的制作方法,属电子元件制作技术领域,包括按现有工艺前工序阀金属阳极块表面介质氧化膜的制备和最后工序在导电聚合物阴极电介质层上涂敷石墨层和银浆层,其特征在于将阳极表面生成介质氧化膜的阳极块通过浸渍不同粘度导电聚合物分散液形成一定厚度的导电聚合物电解质薄膜即导电聚合物阴极电解质层。本发明采用三种不同粘度的分散液分别浸渍形成导电聚合物电解质层,能够使聚合物的微粒填充到阳极块中的微孔深处,从而增大了电容器的静电容量,并使 ESR 和漏电流也相应大幅减小。

1. 一种高压导电聚合物电解质电容器的制作方法,包括按现有工艺前工序阀金属阳极块表面介质氧化膜的制备和最后工序完成在覆有导电聚合物阴极电介质层上涂敷石墨层和银浆层、并点焊、粘接、组架和压模封装为成品,其特征在于将阳极表面生成介质氧化膜的阳极块通过浸渍不同粘度导电聚合物分散液,浸渍低粘度的导电聚合物分散液作为一层粘接层,浸渍较高粘度的导电聚合物分散液形成电容器的阴极电解质层,再浸渍高粘度的导电聚合物分散液形成固体电解质的表面被覆层;分别在常温和高温环境中除去分散液中的分散剂,形成一定厚度的导电聚合物电解质薄膜,即导电聚合物阴极电解质层,所述分散液由导电聚合物颗粒,聚合阴离子和分散剂,以及表面活性剂、导电增强剂和粘合剂组合而成,导电聚合物颗粒为 π -共轭的导电聚合物包括聚吡咯,聚噻吩、聚苯胺和聚苯醚及其衍生物;所述聚合阴离子为对甲苯磺酸、甲基磺酸、樟脑磺酸和聚苯乙烯磺酸的阴离子;分散剂为水和醇类及其衍生物,通常选用的醇类包括甲醇,乙醇,异丙醇,正丁醇;所述的表面活性剂为非离子性表面活性剂,包括聚氧乙烯烷基醚,聚氧乙烯丙三醇脂肪酸酯;所述导电增强剂包括四氢呋喃,N,N-二甲基甲酰胺(DMF);所述粘合剂包括聚乙酸乙烯酯,聚苯乙烯,聚氯乙烯,分散液配比为聚合物颗粒 0.5~10wt%,聚合阴离子重量百分数 2%~66%,活性剂 0~0.3 wt%,增强剂为 0~0.3 wt%,粘合剂为 0.03~0.3 wt%,其余为分散剂。

2. 根据权利要求 1 所述的一种高压导电聚合物电解质电容器的制作方法,其特征是指聚合物颗粒优选 3,4-乙烯基二氧噻吩;聚合物阴离子优选聚苯乙烯磺酸(PSS);分散剂优选水;表面活性剂还包括乙烯丙三醇脂肪酸酯,聚氧乙烯脂肪酸氨;导电增强剂还包括 N-甲基己内酰胺,N-甲基吡咯烷酮(NMP),N-辛基吡咯烷酮,吡咯烷酮,砒和亚砒,四亚甲基砒、二甲基亚砒;粘接剂还包括聚碳酸酯,聚乙烯醇缩丁醛,聚丙烯酸酯,聚甲基丙烯酸酯,聚丙烯腈。

3. 根据权利要求 1 所述的一种高压导电聚合物电解质电容器的制作方法,其特征是低粘度导电聚合物分散液由导电聚合物颗粒,聚合物阴离子、分散剂、活性剂、粘合剂组成,配比为导电聚合物颗粒 0.5~5wt%,聚合物阴离子重量百分数 2%~66%,活性剂 0.01~0.3wt%,粘合剂 0.03~0.3wt%,其余为分散剂,低粘度导电聚合物分散液的粘度为 5~50mPa·s。

4. 根据权利要求 1 所述的一种高压导电聚合物电解质电容器的制作方法,其特征是较高粘度导电聚合物分散液由导电聚合物颗粒,聚合物阴离子、分散剂、增强剂和粘合剂组成,配比为导电聚合物颗粒 1.5~10%,聚合物阴离子重量百分数 2%~50%,增强剂 0.01~0.3wt%,粘合剂 0.03~0.3wt%,其余为分散剂,较高粘度的导电聚合物分散液的粘度为 8~80mPa·s。

5. 根据权利要求 1 所述的一种高压导电聚合物电解质电容器的制作方法,其特征是高粘度导电聚合物分散液由导电聚合物颗粒,聚合物阴离子、分散剂和粘合剂组成,配比为导电聚合物颗粒 0.5~3wt%,聚合物阴离子重量百分数 2%~55%,粘合剂 0.03~0.3wt%,其余为分散剂,高粘度的导电聚合物分散液的粘度为 50~300mPa·s。

6. 根据权利要求 3 所述的一种高压导电聚合物电解质电容器的制作方法,其特征是低粘度导电聚合物分散液各组分的配比是:导电聚合物颗粒 1.5~2.5wt%,聚合物阴离子重量百分数 4.7%~40%,活性剂 0.01~0.3wt%,粘合剂 0.03~0.15wt%,其余为分散剂,分散液的粘度为 10~20mPa·s。

7. 根据权利要求 4 所述的一种高压导电聚合物电解质电容器的制作方法,其特征是较高粘度导电聚合物分散液各组分的配比是:导电聚合物颗粒 2.0 ~ 5wt%, 聚合物阴离子重量百分数 4.7% ~ 33%, 增强剂 0.03 ~ 0.15wt%, 粘合剂 0.05 ~ 0.2wt%, 其余为分散剂, 分散液的粘度为 12 ~ 35mPa · s。

8. 根据权利要求 5 所述的一种高压导电聚合物电解质电容器的制作方法,其特征是较高粘度导电聚合物分散液各组分的配比是:导电聚合物颗粒 1 ~ 2wt%, 聚合物阴离子重量百分数 4.7% ~ 33%, 粘合剂 0.05 ~ 0.2wt%, 其余为分散剂, 高粘度的导电聚合物分散液的粘度为 70 ~ 150mPa · s。

9. 根据权利要求 1 所述的一种高压导电聚合物电解质电容器的制作方法,其特征是阳极表面生成介质氧化膜的阳极块每次浸渍不同粘度的导电聚合物分散液后都要经去除分散液后再做下次浸渍,浸渍低粘度导电聚合物分散液要重复 1 ~ 2 次,浸渍较高粘度导电聚合物分散液要重复 3 ~ 5 次,浸渍高粘度导电聚合物分散液要重复 1 ~ 2 次。

10. 根据权利要求 1 所述的一种高压导电聚合物电解质电容器的制作方法,其特征是去除分散剂用室温挥发和高温干燥的方法,挥发时间为 0.3-2h, 高温干燥温度 50 ~ 250℃, 干燥时间为 5-40min。

高压导电聚合物电解质电容器的制作方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种固体电解电容器的制备方法,特别是适合于高额定电压的固体导电性聚合物电解质电容器的制作方法。

技术背景

[0002] 随着电子设备数字化和微型化进程的加速,对高频段电子元件的低等效串联电阻的需求日益渐强,特别是在这些系统中使用的电容器,要求其等效串联电阻和电感小,高频性能稳定。聚合物电解电容器因为较低的ESR而倍受关注。聚合物电解电容器是在氧化膜介质表面通过原位化学聚合或者电化学聚合的方法制作一层导电聚合物电解质层。而这种制作电解质的方法存在很大的缺陷,首先,反应的剩余物或者反应的副产品很难清洗干净,导致电容器的耐压能力下降;其次,利用化学聚合或者电化学聚合的有机电解电容器的耐压通常都在25V以下;另外,通过化学聚合或者电化学聚合的导电聚合物非常薄,而要满足电解电容器阴极电解质的要求必须要经过多次的聚合~清洗过程的重复,不仅大大降低了生产效率,而且在高温聚合过程中很容易损坏介质氧化膜。

[0003] 本公司科技人员,为克服上述方法缺陷,在聚合物电解质电容器在氧化膜介质表面通过原位化学聚合的方法制作导电聚合物电解质层方面做了大量的工作,在降低聚合物电解质电容器等效电阻ESR和漏电流,提高工作效率等方面取得了一定的成果,并申报了多项国家发明专利。另据背景文件美国专利U.S. Pat. Nos. 7,563,290,A2报道将单体和氧化剂提前聚合形成导电聚合物的浆料(简称分散液),通过浸渍分散液能够大大缩短生产的周期,同时电容器的耐压能力也有很大的提高。但该方法中电容器的容量引出率低,ESR也较大。

发明内容

[0004] 本发明的目的旨在克服背景文件方法中存在的问题,提高导电性聚合物在多孔性阳极体内部孔隙的被覆率,而不会造成介质氧化膜的损伤,制作静电容量大,ESR和漏电流小,适合在高频和高压环境中使用的导电聚合物电解电容器。

[0005] 一般而言,制作电解电容器阴极聚合物电解质的方法有化学聚合法和电化学聚合法。通过化学聚合法和电化学聚合法形成的介质氧化膜相对易碎而且不均匀,而且在聚合过程中很容易造成介质膜的损伤。主要有两个因素导致介质氧化膜的失效,其一是聚合反应后过剩的 Fe^{+3} 和反应的副产品 Fe^{+2} 。普遍认为在介质和聚合物的界面存在的这些阳离子会导致介质漏电流的增大,从而在这些离子周围形成很强的局部电场,产生很高的热量使得介质氧化膜发生击穿。另一个因素是基于导电聚合物的本质属性。由于形成导电聚合物的单体可以发生氧化-还原反应,也就是说它们既可以被氧化,又可以被还原。而这种氧化还原的性能对聚合物和介质界面的击穿电压有很大的影响。其中原位化学聚合或者电化学聚合过程中的聚合反应过程本身而不是最后形成的导电聚合物对击穿电压的降低起主要作用。通过分析聚合过程中各个阶段的击穿电压的变化,可以发现介质氧化膜击穿电压的

降低主要是在导电聚合物薄膜形成过程中产生的。通常认为单体被氧化形成带电活性基,这些活性基两两结合形成二聚物,同时也可能形成三聚物,四聚物和其它的低聚物,最后形成网状结构的聚合物。而且这些低聚物有很高的能量且非常活泼。因此,在聚合反应过程中这些活性基不仅能够彼此相互反应,而且能与五氧化二钽介质反应,通过向介质中注入缺陷(电子或空穴),从而显著降低了介质的绝缘性能。也就是说,介质绝缘性能的退化是由高能活性基和介质的相互作用引起。因为这些活性基是聚合过程中的中间产物,因此在原位聚合过程中介质性能的降低是无法避免的。而使用导电聚合物的分散液能够有效避免此类问题的发生。导电聚合物的分散液是提前聚合好的导电聚合物颗粒的溶液,包括导电聚合物颗粒,聚合阴离子和分散剂,其中分散剂为水或者其它一些有机溶剂。把阳极块浸入该分散液并在适当的环境中干燥后,在氧化介质膜的表面形成一层 π -共轭的导电聚合物薄膜,而 π -共轭的导电聚合物有很高的电导率和热稳定性,特别适合作为电解电容器的电解质。 π -共轭的导电聚合物包括聚吡咯,聚噻吩、聚苯胺和聚苯醚等及其衍生物。最为重要的是聚噻吩,通常使用的是其中一种衍生物,即聚 3, 4- 乙烯二氧噻吩(简称为 PEDOT),因它的氧化物有很高的电导率,该聚合物广泛应用于固体电解电容器,有机发光二极管(OLED),有机太阳能电池和有机场效应管等许多电子器件中。因此,利用 PEDOT 分散液制作的电解电容器的漏电流非常小,不会对介质氧化膜产生任何破坏作用,从而具有很高的击穿电压。

[0006] 分散液包含导电聚合物颗粒,聚阴离子和分散剂,导电聚合物颗粒至少由一种噻吩、吡咯、或苯胺组成,优选导电特性好和温度稳定性高的聚噻吩颗粒。聚噻吩在结构单元中可以带正电,也可以带负电,依赖于分链上的官能团,正电荷通常在聚噻吩的主链,而负电荷会选择到被磺酸盐或者羧酸盐取代的自由基官能团上。作为固体电容器的电解质的聚噻吩是中性的或者阳离子性的,阳离子性是指只有在噻吩的主链上带有正电荷。取阳离子性的噻吩,阳离子的数目大于 1 小于重复单元的数目。

[0007] 阴离子可以是单体或者聚合阴离子,后者也称之为聚阴离子。聚合阴离子推荐使用单聚阴离子,因为它们对聚合膜的形成有贡献。而且它们聚合后的尺寸小,使得导电聚合物薄膜的热稳定更好。阴离子的聚合物可以是羧基酸,如聚丙烯酸,聚甲基丙烯酸,聚马来酸,聚磺酸,聚苯乙烯磺酸和聚乙烯磺酸,聚羧基酸和磺酸也可以和乙烯羧酸与乙烯基磺酸共聚。一些单聚阴离子包括对甲苯磺酸、甲基磺酸、樟脑磺酸和聚苯稀磺酸的阴离子,其中聚苯乙烯磺酸(PSS)阴离子是一种特别好的单聚阴离子。分散液中聚阴离子和导电聚合物颗粒的重量比为 0.5:1 到 50:1,比较适宜的是 1.0:1 到 40:1,优选 1.5:1 到 20:1。

[0008] 导电聚合物分散液的分散剂没有很多的限制,包括水和醇类及其衍生物,通常选用的醇类包括甲醇,乙醇,异丙醇,正丁醇等。其它的还有酮类如丙酮,甲基乙基酮;脂肪族羧酸酯,如乙酸乙酯,乙酸丁酯;芳香族化合物,如甲苯和二甲苯等。一般用水或者水与这些有机溶剂的混合物作为分散剂,最好用去离子水和乙醇,其中水是优选的分散剂。分散剂的 PH 值 1 ~ 13,对有腐蚀性的介质,为了不破坏介质,PH 值可选为 4 ~ 8。另外,可以加入适量等酸来调节分散液的 PH 值,但这些酸对分散液中膜的形成不能有损坏作用,且在高温时不挥发,仍然能够留在电解质中。

[0009] 分散液中添加掺杂剂没有特殊的限制,只要和 π 共轭的导电聚合物和聚阴离子能均匀混合。可以使用的添加剂包括碱性化合物,表面活性剂,导电增强剂,粘合剂等。

[0010] 传统的无机碱性化合物和有机碱性化合物都可以使用。无机碱性化合物包括氢氧

化钠,氢氧化钾,氢氧化钙和氨水等。有机碱性化合物包括脂肪胺,芳香胺,含氮化合物及其它胺,金属醇盐和二甲亚砜等,根据最大限度增加电导率,优选脂肪胺,芳香胺。表面活性剂包括阴离子表面活性剂如羧酸盐,磺酸盐,硫酸盐和磷酸盐,阳离子表面活性剂包括胺盐,两性表面活性剂羧酸甜菜碱,羧酸氨,咪唑甜菜碱,使用较多的非离子性表面活性剂,如聚氧乙烯烷基醚,聚氧乙烯丙三醇脂肪酸酯,乙烯丙三醇脂肪酸酯,聚氧乙烯脂肪酸氨。分散液中添加的导电增强剂包括四氢呋喃,内酯官能团的化合物(如 γ -丁内酯, γ -戊内酯),氨基或内酰胺官能团化合物(如己内酰胺, N-甲基己内酰胺, N, N-二甲基乙酰胺, N-甲基乙酰胺, N, N-二甲基甲酰胺(DMF), N-甲基甲酰胺), N-甲基吡咯烷酮(NMP), N-辛基吡咯烷酮,吡咯烷酮,砜和亚砜,如环丁砜(四亚甲基砜)和二甲基亚砜(DMSO);糖类或糖类衍生物,蔗糖,葡萄糖,果糖和乳糖;糖醇,如山梨糖醇,甘露糖醇,呋喃衍生物如 2-呋喃甲酸甲酯,其中 N-甲基酰胺, N-甲基吡咯烷酮,乙二醇,二甲亚砜,和山梨醇是推荐的电导率增强剂。可以溶解在有机分散剂中的粘接剂如聚乙酸乙烯酯,聚碳酸酯,聚乙烯醇缩丁醛,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,异戊二烯,有机硅或苯乙烯/丙烯酸酯,醋酸乙烯/丙烯酸酯,吡咯/丙烯酸酯,乙烯/乙酸乙酯共聚物,乙烯/醋酸乙酯共聚物;水溶性好的粘合剂,如聚乙烯醇等。

[0011] 低粘度溶液相当于中间粘合层。通过在介质氧化膜表面涂覆低浓度的聚合物导电层,即可以起到修补氧化膜介质缺陷的作用,又可以增大导电聚合物膜层与介质氧化膜粘合强度。低粘度导电聚合物的粘度为 $5 \sim 50\text{mPa} \cdot \text{s}$,更好的是在 $8 \sim 40\text{mPa} \cdot \text{s}$,最优是 $10 \sim 20\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。浸渍低粘度的导电聚合物的分散液,可以提高溶液在多孔性阳极块中的渗透性。增大分散液渗透性的同时,必须尽可能地使得形成薄膜均匀,因此,低粘度溶液的粘度至少为 $5\text{mPa} \cdot \text{s}$,否则,形成的导电聚合物薄膜的质量下降,也降低了生产的效率。低粘度分散液中导电聚合物颗粒的平均直径为 $1 \sim 50\text{nm}$,同时考虑浸透性和制作效率,可选 $5 \sim 40\text{nm}$,最好是 $10 \sim 20\text{nm}$ 。降低溶液粘度的同时,分散液中的固体含量必须相应的降低,才能有效提高溶液的渗透性。低粘度的导电聚合物的分散液中固含量为 $0.5\sim 5\%$,比较适中的是 $1.2\sim 3.5\%$,优选 $1.5\sim 2.5\%$ 。阴离子和导电聚合物颗粒的重量比可以在 $0.5:1$ 到 $50:1$ 的范围,更好是在 $1.0:1$ 到 $30:1$ 的范围,优选 $1.5:1$ 到 $20:1$ 的范围。固含量浓度至少 0.5% ,可以轻松形成导电聚合物薄膜。但该层导电聚合物不宜做厚,只要能覆盖介质氧化膜的表面,通常浸渍低粘度的导电聚合物溶液 1 次即可,最多不超过 2 次,称其为第一层导电聚合物。

[0012] 低粘度溶液的 pH 值比较适宜在 $3 \sim 13$ 范围内,最好在 $5 \sim 11$ 范围内,提供的低粘度的溶液的 pH 值最小是 3,可以减少对容器和电解质的腐蚀,并且漏电流更好。pH 值不能超过 13,否则,电解质的导电性会被抑制。溶液的 pH 值可以通过加入碱性化合物进行适当的调整,传统的无机碱性化合物或者有机碱性化合物都可以用。

[0013] 降低导电聚合物分散液的粘度可以使用含有较低浓度的固含量,较低分子量的聚阴离子,和低粘度的溶剂,或者增强 π -共轭导电聚合物的分散性,其中增强导电聚合物分散性的方法包括高压分散法,超声分散法,和高速流体分散法等。这些方法可以单独使用其中的任何一个,也可以合并两种或更多的方法。

[0014] 增加导电聚合物电解质层的厚度用一种较高粘度的溶液,该溶液的主要功能是实现聚合物电解质层的生长,也要能充分渗透到多孔性阳极块的孔隙。这种导电聚合物分散

液既能有效与第一层导电聚合物结合,又能在阳极块的表面快速的生长,从而形成具有一定厚度的电解电容器的聚合物阴极层。较高粘度导电聚合物的粘度为 $8 \sim 80\text{mPa} \cdot \text{s}$,更好的是在 $10 \sim 60\text{mPa} \cdot \text{s}$,最优是 $12 \sim 35\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。同时,较高粘度分散液中导电聚合物颗粒的直径随之增大,通常导电聚合物颗粒的平均直径为 $5 \sim 100\text{nm}$,比较适中的是 $10 \sim 80\text{nm}$,最好是在 $15 \sim 50\text{nm}$ 。该层主要是增加导电聚合物膜层的厚度,因此,导电聚合物分散液中的固含量相对较高,重量百分比浓度范围为 $1.5\text{--}10\%$,更好的是 $2.0\text{--}5\%$,提供的固含量的最低浓度为 1.5% ,导电聚合物很容易一层一层地叠加,不能超过 10.0% ,以便导电聚合物溶液很容易渗透到多孔体内。阴离子和导电聚合物颗粒的重量比可以在 $1:1$ 到 $50:1$ 的范围,更好是在 $1.5:1$ 到 $30:1$ 的范围,优选 $2:1$ 到 $20:1$ 的范围。较高粘度的导电聚合物分散液能有效渗透到多孔性阳极块的孔隙,又能在阳极块表面快速的生长,并且通过第一层导电聚合物层和介质氧化膜层粘接很好,从而为电容器的静电容量引出和降低 ESR 起到关键作用。该层聚合物薄膜是电解质层的主要部分,浸渍次数相对较多,通常浸渍 $3 \sim 5$ 次以上,称其为第二层导电聚合物。浸渍较多次数让分散液渗透到阳极空隙内部是有益的,可以增加导电聚合物的厚度或者提高导电聚合物的覆盖率。

[0015] 在形成固体电解质层的过程中,使用一些干燥方法,如热空气干燥,红外加热干燥,或者真空干燥,进行导电聚合物薄膜形式的处理,即将被覆导电聚合物溶液固化为电容器的介质层表面的导电聚合物薄膜。在这个过程中,含有 π -共轭导电聚合物颗粒、聚阴离子和分散剂的溶液作为导电聚合物溶液,干燥后形成 π -共轭导电聚合物薄膜。

[0016] 采用一种高粘度的导电聚合物分散液作为聚合物电解质的表面被覆层,以提高表面的机械强度。高粘度导电聚合物分散液的粘度为 $50 \sim 300\text{mPa} \cdot \text{s}$,更好的是在 $60 \sim 200\text{mPa} \cdot \text{s}$,最优是 $70 \sim 150\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。高粘度溶液的粘度至少 $50\text{mPa} \cdot \text{s}$,用最少的重复次数就可以得到预期的薄膜厚度。粘度不能超过 $300\text{mPa} \cdot \text{s}$,否则薄膜的均匀性就不能满足。同时,高粘度分散液中导电聚合物颗粒的直径也随之增大,通常导电聚合物颗粒的平均直径为 $50 \sim 300\text{nm}$,比较适中的是 $80 \sim 250\text{nm}$,最好是在 $100 \sim 220\text{nm}$ 。该层主要是增加导电聚合物膜层的机械强度,因此,导电聚合物分散液中的固含量较低,一般是 $0.5\text{--}3\%$,比较适中的是 $0.8\text{--}2.5\%$,优选 $1\text{--}2\%$ 。阴离子和导电聚合物颗粒的重量比可以在 $1:1$ 到 $50:1$ 的范围,更好是在 $1.5:1$ 到 $30:1$ 的范围,优选 $2:1$ 到 $20:1$ 的范围。高粘度的导电聚合物分散液被覆在第二层导电聚合物表面,浸渍时间相对较短,重复 $1 \sim 2$ 次即可。

[0017] 增加溶液粘度的方法也包括增加聚合物导电溶液中固含量的浓度。使用高分子量的聚阴离子,添加高粘度的溶剂,加入增加厚度的分散剂,或者加入树脂的含量。上面这些方法可以单独使用,也可以两个或者更多的组合在一起使用。

[0018] 高粘度溶液的分散剂为大分子量的溶剂,如聚乙二醇(分子量 2000 或者更大)等。为了能完全满足在介质层表面第一层导电聚合物的形成,并确保导电聚合物上其它导电聚合物的形成,高黏度溶液和低黏度溶液的黏度差至少 $50\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。而且,根据实践,高黏度溶液和低黏度溶液的黏度差最多不能超过 $300\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。低黏度的溶液要能够渗透到多孔性阳极块的内部,高黏度的溶液用来增加导电聚合物膜层的厚度,使用高黏度的溶液可以减少浸渍的次数,提高生产效率。

[0019] 使用分散液后,分散剂最好清除,以形成 π 共轭的导电聚合物固体电解质层。然而,仍然会有一部分分散剂残留在导电聚合物电解质中。可以通过简单的室温挥发的方法

除去分散剂,然而,要获得更高的处理速度,升高温度除去分散剂也是很有益的,如从室温 20 ~ 300°C,更好在 40 ~ 250°C 进行热处理。结合使用热后处理,比如热空气干燥,红外热干燥或者真空干燥,可以加快去除分散剂,热后处理可以在导电聚合物膜层形成之后或者在每次产品覆膜之后进行。热处理的时间从 5min 到几个小时,要根据使用的分散液的特点而定,不同温度下的温度分布和保压时间在热处理中都要考虑。从氧化的阳极块表面去除分散剂,并干燥后,尤其是在几个浸渍和干燥循环后,形成的聚合物膜层的覆盖率更高,ESR 更小。剩余的导电聚合物的颗粒也可以从导电体的外表面移除,例如,用超声,激光束,溶剂或者机械分离。

[0020] 以阀金属钽为例,该方法的详细制备过程包括:

第一步:按现有工艺完成钽阳极块表面介质氧化膜的制备;

第二步:在 0.03% ~ 0.05% 的对甲苯磺酸溶液 / 磷酸溶液中对介质氧化膜层进行再形成,然后取出在 150°C 的空气中干燥 1h;

第三步:第一层导电聚合物膜层的加工:

a) 所述第一层导电聚合物膜层通过浸渍低粘度的聚合物分散液得到;

b) 低粘度的聚合物分散液的配备;

1) 所述低粘度的聚合物分散液包含导电聚合物颗粒,聚合阴离子和分散剂,以及表面活性剂和粘合剂;

2) 所述导电聚合物颗粒为 π -共轭的导电聚合物包括聚吡咯,聚噻吩、聚苯胺、聚乙炔和聚苯醚等及其衍生物,优选导电性和热稳定性好的 PEDOT,固含量为 0.5 ~ 5%,比较适中的是 1.2 ~ 3.5%,优选 1.5 ~ 2.5%,阴离子和导电聚合物颗粒的重量比可以在 0.5:1 到 50:1 的范围,更好是在 1.0:1 到 30:1 的范围,优选 1.5:1 到 20:1 的范围。

[0021] 3) 低粘度导电聚合物的粘度为 5 ~ 50mPa · s,更好的是在 8 ~ 40mPa · s,最优是 10 ~ 20mPa · s;

4) 所述聚阴离子为包括对甲苯磺酸、甲基磺酸、樟脑磺酸和聚苯乙烯磺酸的阴离子,其中聚苯乙烯磺酸(PSS)阴离子是一种特别好的单聚阴离子;

5) 所述分散剂为水和醇类及其衍生物,通常选用的醇类包括甲醇,乙醇,异丙醇,正丁醇等,其中水是优选的分散剂;

6) 所述表面活性剂为非离子性表面活性剂,如聚氧乙烯烷基醚,聚氧乙烯丙三醇脂肪酸酯,乙烯丙三醇脂肪酸酯,聚氧乙烯脂肪酸氨,含量为 0.01 ~ 0.3%,比较适中的是 0.03 ~ 0.15%;

7) 所述粘合剂为聚乙酸乙烯酯,聚碳酸酯,聚乙烯醇缩丁醛,聚丙烯酸酯,聚甲基丙烯酸酯,聚苯乙烯,聚丙烯腈,聚氯乙烯等,含量为 0.03 ~ 0.3%,比较适中的是 0.05 ~ 0.2%;

c) 浸渍温度为室温,浸渍时间 5min;

d) 利用室温挥发的方法除去分散剂,干燥时间为 0.5 ~ 1 小时;

e) 在高温环境干燥除去分散剂,干燥温度为 40 ~ 300°C,比较适中的是 50 ~ 250°C,干燥时间为 5 ~ 30min;

11) 重复上述过程 c ~ e 一到二次;

第四步:第二层导电聚合物膜的制备

a) 配制较高粘度的导电聚合物分散液;

1) 所述较高粘度的聚合物分散液包含导电聚合物颗粒, 聚合阴离子和分散剂, 以及导电增强剂和粘合剂;

2) 较高粘度导电聚合物的粘度为 $8 \sim 80\text{Pa} \cdot \text{s}$, 更好的是在 $10 \sim 60\text{Pa} \cdot \text{s}$, 最优是 $12 \sim 35\text{Pa} \cdot \text{s}$;

3) 所述导电聚合物颗粒为 π -共轭的导电聚合物包括聚吡咯, 聚噻吩、聚苯胺、聚乙炔和聚苯醚等及其衍生物, 优选导电性和热稳定性好的 PEDOT, 固含量为 $1.5 \sim 10\%$, 更好是 $2.0 \sim 5\%$, 阴离子和导电聚合物颗粒的重量比可以在 $1:1$ 到 $50:1$ 的范围, 更好是在 $1.5:1$ 到 $30:1$ 的范围, 优选 $2:1$ 到 $20:1$ 的范围;

4) 所述聚阴离子为包括对甲苯磺酸、甲基磺酸、樟脑磺酸和聚苯乙烯磺酸的阴离子, 其中聚苯乙烯磺酸(PSS) 阴离子是一种特别好的单聚阴离子;

5) 所述分散剂为水和醇类及其衍生物, 通常选用的醇类包括甲醇, 乙醇, 异丙醇, 正丁醇等, 最好用去离子水和乙醇, 其中水是优选的分散剂;

6) 所述导电增强剂是四氢呋喃, N, N- 二甲基甲酰胺(DMF), N- 甲基甲酰胺, N- 甲基甲酰胺, N- 甲基吡咯烷酮(NMP), N- 辛基吡咯烷酮, 吡咯烷酮, 砒和亚砒, 如环丁砒(四亚甲基砒) 和二甲基亚砒(DMSO) 等, 含量为 $0.01 \sim 0.3\%$, 比较适中的是 $0.03 \sim 0.15\%$;

7) 所述粘合剂为聚乙酸乙烯酯, 聚碳酸酯, 聚乙烯醇缩丁醛, 聚丙烯酸酯, 聚甲基丙烯酸酯, 聚苯乙烯, 聚丙烯腈, 聚氯乙烯等, 含量为 $0.03 \sim 0.3\%$, 比较适中的是 $0.05 \sim 0.2\%$;

b) 浸渍温度为室温, 浸渍时间 $1 \sim 3\text{min}$;

c) 利用室温挥发的方法除去分散剂, 干燥时间为 $0.5 \sim 1$ 小时;

d) 在高温环境干燥除去分散剂, 干燥温度为 $40 \sim 300^\circ\text{C}$, 比较适中的是 $50 \sim 250^\circ\text{C}$, 干燥时间为 $5 \sim 40\text{min}$;

e) 重复上述过程 b ~ d 三至五次;

第五步: 第三层导电聚合物薄膜的制备

a) 配制高粘度的导电聚合物分散液;

1) 所述高粘度的聚合物分散液包含导电聚合物颗粒, 聚合阴离子, 分散剂和粘合剂;

2) 高粘度导电聚合物分散液的粘度为 $50 \sim 300\text{Pa} \cdot \text{s}$, 更好的是在 $60 \sim 200\text{Pa} \cdot \text{s}$, 最优是 $70 \sim 150\text{Pa} \cdot \text{s}$;

3) 所述导电聚合物颗粒为 π -共轭的导电聚合物包括聚吡咯, 聚噻吩、聚苯胺、聚乙炔和聚苯醚等及其衍生物, 优选导电性和热稳定性好的 PEDOT, 固含量为 $0.5 \sim 3\%$, 比较适中的是 $0.8 \sim 2.5\%$, 优选 $1 \sim 2\%$, 阴离子和导电聚合物颗粒的重量比可以在 $1:1$ 到 $50:1$ 的范围, 更好是在 $1.5:1$ 到 $30:1$ 的范围, 优选 $2:1$ 到 $20:1$ 的范围;

4) 所述聚阴离子为包括对甲苯磺酸、甲基磺酸、樟脑磺酸和聚苯乙烯磺酸的阴离子, 其中聚苯乙烯磺酸(PSS) 阴离子是一种特别好的单聚阴离子;

5) 所述分散剂为水和醇类及其衍生物, 通常选用的醇类包括甲醇, 乙醇, 异丙醇, 正丁醇等, 最好用去离子水和乙醇, 其中水是优选的分散剂;

6) 所述粘合剂为聚乙酸乙烯酯, 聚碳酸酯, 聚乙烯醇缩丁醛, 聚丙烯酸酯, 聚甲基丙烯酸酯, 聚苯乙烯, 聚丙烯腈, 聚氯乙烯等, 含量为 $0.03 \sim 0.3\%$, 比较适中的是 $0.05 \sim 0.2\%$;

b) 浸渍温度为室温, 浸渍时间 $0.5 \sim 2\text{min}$;

c) 利用室温挥发的方法除去分散剂, 干燥时间为 $0.5 \sim 2$ 小时;

d)在高温环境干燥除去分散剂,干燥温度为 40 ~ 300℃,比较适中的是 50 ~ 250℃,干燥时间为 5 ~ 20min ;

e)上述过程 b ~ d 重复 1 ~ 2 次 ;

第六步 :按现有工艺完成在覆有导电聚合物电解质的钽芯表面依次涂敷石墨层和银浆层,并点焊、粘接、组架和模压封装,整形后形成最终产品,并测试其电性能。

[0022] 上面的制作过程没有使用化学氧化聚合,即使导电聚合物膜层没有经过清洗也能承受很高的电压。因此,清洗环节可以省略,从而简化了制作方法,提高了电容器的生产效率。根据该方法制作的电容器,因为分散剂的颗粒可以进入到多孔性阳极块的针孔的深处,从而电容器有很高的静电容量和较低的 ESR。

[0023] 综上所述,本发明一种高压导电聚合物电解质电容器的制作方法,包括按现有工艺前工序阀金属阳极块表面介质氧化膜的制备和最后工序完成在覆有导电聚合物阴极电介质层上涂敷石墨层和银浆层、并点焊、粘接、组架和压模封装为成品,其特征在于将阳极表面生成介质氧化膜的阳极块通过浸渍不同粘度导电聚合物分散液,浸渍低粘度的导电聚合物分散液作为一层粘接层,浸渍较高粘度的导电聚合物分散液形成电容器的阴极电解质层,再浸渍高粘度的导电聚合物分散液形成固体电解质的表面被覆层;分别在常温和高温环境中除去分散液中的分散剂,形成一定厚度的导电聚合物即导电聚合物阴极电解质层,所述分散液由导电聚合物颗粒,聚合阴离子和分散剂,以及表面活性剂、导电增强剂和粘合剂组合而成,导电聚合物颗粒为 π -共轭的导电聚合物包括聚吡咯,聚噻吩、聚苯胺和聚苯醚等及其衍生物;所述聚合阴离子为对甲苯磺酸、甲基磺酸、樟脑磺酸和聚苯烯磺酸的阴离子;分散剂为水和醇类及其衍生物,通常选用的醇类包括甲醇,乙醇,异丙醇,正丁醇;所述的表面活性剂为非离子性表面活性剂,包括聚氧乙烯烷基醚,聚氧乙烯丙三醇脂肪酸酯;所述导电增强剂包括四氢呋喃,N,N-二甲基甲酰胺(DMF);所述粘合剂包括聚乙酸乙烯酯,聚苯乙烯,聚氯乙烯,其配比为聚合物颗粒 0.5 ~ 10wt%,聚合阴离子重量百分数 2% ~ 66%,活性剂 0 ~ 0.3 wt%,增强剂为 0 ~ 0.3 wt%,粘合剂为 0.03 ~ 0.3 wt%,其余为分散剂。

[0024] 所指聚合物颗粒优选 3,4-乙烯基二氧噻吩;聚合物阴离子优选聚苯乙烯磺酸(PSS);分散剂优选水;表面活性剂还包括乙烯丙三醇脂肪酸酯,聚氧乙烯脂肪酸氨;导电增强剂还包括 N-甲基己内酰胺,N-甲基吡咯烷酮(NMP),N-辛基吡咯烷酮,吡咯烷酮,砒和亚砒,四亚甲基砒、二甲基亚砒;粘接剂还包括聚碳酸酯,聚乙烯醇缩丁醛,聚丙烯酸酯,聚甲基丙烯酸酯,聚丙烯腈。

[0025] 低粘度导电聚合物分散液由导电聚合物颗粒,聚合物阴离子、分散剂、活性剂、粘合剂组成,配比为导电聚合物颗粒 0.5 ~ 5wt%,聚合物阴离子重量百分数 2% ~ 66%,活性剂 0.01 ~ 0.3wt%,粘合剂 0.03 ~ 0.3wt%,其余为分散剂,低粘度导电聚合物分散液的粘度为 5 ~ 50mPa·s。

较高粘度导电聚合物分散液由导电聚合物颗粒,聚合物阴离子、分散剂、增强剂和粘合剂组成,配比为导电聚合物颗粒 1.5 ~ 10%,聚合物阴离子重量百分数 2% ~ 50%,增强剂 0.01 ~ 0.3wt%,粘合剂 0.03 ~ 0.3wt%,其余为分散剂,较高粘度的导电聚合物分散液的粘度为 8 ~ 80mPa·s。

[0026] 上述高粘度导电聚合物分散液由导电聚合物颗粒,聚合物阴离子、分散剂和粘合

剂组成,配比为导电聚合物颗粒 0.5 ~ 3wt%, 聚合物阴离子重量百分数 2% ~ 50%, 粘合剂 0.03 ~ 0.3wt%, 其余为分散剂, 高粘度的导电聚合物分散液的粘度为 50 ~ 300mPa · s。

[0027] 上述低粘度导电聚合物分散液各组分的配比是: 导电聚合物颗粒 1.5 ~ 2.5wt%, 聚合物阴离子重量百分数 4.7% ~ 40%, 活性剂 0.01 ~ 0.3wt%, 粘合剂 0.03 ~ 0.15wt%, 其余为分散剂, 分散液的粘度为 10 ~ 20mPa · s。

[0028] 上述较高粘度导电聚合物分散液各组分的配比是: 导电聚合物颗粒 2.0 ~ 5wt%, 聚合物阴离子重量百分数 4.7% ~ 33%, 增强剂 0.03 ~ 0.15wt%, 粘合剂 0.05 ~ 0.2wt%, 其余为分散剂, 分散液的粘度为 12 ~ 35mPa · s。

[0029] 上述高粘度导电聚合物分散液各组分的配比是: 导电聚合物颗粒 1 ~ 2wt%, 聚合物阴离子重量百分数 4.7% ~ 33%, 粘合剂 0.05 ~ 0.2wt%, 其余为分散剂, 高粘度的导电聚合物分散液的粘度为 70 ~ 150mPa · s。

[0030] 上述阳极表面生成介质氧化膜的阳极块每次浸渍不同粘度的导电聚合物分散液后都要经去除分散液后再做下次浸渍, 浸渍低粘度导电聚合物分散液要重复 1 ~ 2 次, 浸渍较高粘度导电聚合物分散液要重复 3 ~ 5 次, 浸渍高粘度导电聚合物分散液要重复 1 ~ 2 次。

[0031] 本发明去除分散剂用室温挥发和高温干燥的方法, 挥发时间为 0.3-2h, 高温干燥温度 50 ~ 250°C, 干燥时间为 5-40min。

[0032] 本发明专利采用三种不同粘度的分散液分别浸渍, 即先浸渍低粘度的分散液作为电解质的内层, 再浸渍较高粘度的分散液, 并在内层电解质的表面继续生长形成具有一定厚度的导电聚合物电解质, 最后浸渍高粘度的分散液形成电解质的表面层。该方法能够使聚合物的微粒填充到阳极块中的微孔深处, 从而增大了电容器的静电容量, 并且 ESR 和漏电流也相应大幅减小。

[0033] 本发明将通过引用以下例子做进一步的详细说明, 这些例子不应解释为以任何方式限制这项发明。

[0034] 实施例 1

以下试验中使用产品为 16V47 μ F。

[0035] 将烧结后的钽块置于浓度为 0.03% 的 60 的磷酸溶液中, 加 55V 的直流电压, 通过电化学反应在钽块表面形成无定形的 Ta₂O₅ 介质。将生成电介质层的钽块浸入粘度为 15mPa · s 导电聚合物分散液中, 浸渍时间为 5min, 然后在 25 ~ 50°C 的空气环境中干燥 30min, 再在 80 ~ 150°C 的空气环境中干燥 30min。将覆有第一导电聚合物膜层的钽块浸入粘度为 12 ~ 35mPa · s 导电聚合物分散液, 浸渍时间为 3min, 然后在 25 ~ 50°C 的空气环境中干燥 30min, 再在 80 ~ 200°C 的空气环境中干燥 40min, 重复该过程 3 ~ 5 次。将覆有第二导电聚合物膜层的钽块浸入粘度为 45 ~ 125mPa · s 导电聚合物分散液, 浸渍时间为 1min, 然后在 25 ~ 50°C 的空气环境中干燥 90min, 再在 80 ~ 200°C 的空气环境中干燥 20min。

[0036] 将干燥的产品分别浸入石墨和银浆。然后进行点焊、粘接和模压封装。最后对电容器的电参数进行测量。测试结果见表 1。

[0037] 实施例二

将生成电介质层的钽块浸入浸渍对甲苯磺酸溶液 5min, 再浸渍 3, 4- 乙烯基二氧噻吩 (EDOT) 单体溶液 5min, 在 25 ~ 30°C, 相对湿度为 30% ~ 70% 的空气环境中发生聚合反应

60min,再清洗掉剩余的单体和反应副产物,从而再氧化介质膜表面形成一层导电聚合物薄膜(PEDOT),这一过程重复6次。再将覆有导电聚合物薄膜的阳极块浸入导电聚合物的分散液,形成一定厚度的聚合物电解质层。将干燥的产品分别浸入石墨和银浆。然后进行点焊、粘接和模压封装。最后对电容器的电参数进行测量。测试结果见表1。

[0038] 对比示例一

将生成电介质层的钽块浸入浸渍对甲苯磺酸溶液5min,再浸渍3,4-乙炔基二氧噻吩(EDOT)单体溶液5min,在25~30℃,相对湿度为30%~70%的空气环境中发生聚合反应60min,再清洗掉剩余的单体和反应副产物,从而再氧化介质膜表面形成一层导电聚合物薄膜(PEDOT),这一过程重复6次,增加单体和氧化剂的浓度。重复上述过程6~10次,形成一定厚度的聚合物电解质层。将干燥的产品分别浸入石墨和银浆。然后进行点焊、粘接和模压封装。最后对电容器的电参数进行测量。测试结果见表1。

[0039]

表 1

样品	容量(μF)	ESR($\text{m}\Omega$)	漏电流(μA)	损耗(%)	击穿电压(V)
实验1	45	26.5	1.2	1.8	>45
实验2	43	32	1.9	2.0	36
对比1	42	37	3.4	2.6	25