



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201041963 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：099105070

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 02 月 22 日

(51)Int. Cl.：

C08L25/18 (2006.01)

C08L33/14 (2006.01)

C08L33/08 (2006.01)

C08G61/12 (2006.01)

C08G73/02 (2006.01)

H01B1/12 (2006.01)

C09D5/24 (2006.01)

H01M14/00 (2006.01)

(30)優先權：2009/02/17

日本

2009-033645

(71)申請人：綜研化學股份有限公司 (日本) SOKEN CHEMICAL & ENGINEERING CO., LTD.

(JP)

日本

(72)發明人：小林文明 KOBAYASHI, FUMIAKI (JP)；岡本秀二 OKAMOTO, SHUJI (JP)；目黑晃 MEGURO, HIKARU (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：0 共 60 頁

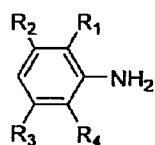
(54)名稱

複合導電性高分子組成物、其製造方法、含有該組成物之溶液、及該組成物之用途

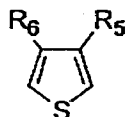
(57)摘要

本發明係關於以提供對於廣泛種類的導電性高分子組成物，可將此溶解於有機溶劑時，可簡單地於目的部分形成導電性皮膜之技術為目的，本發明提供將以 (a-1) 含有磺酸基與聚合性乙烯基之單體 20 ~ 45mol%、與 (a-2) 具有芳香族基或脂環族基與聚合性乙烯基之單體 55 ~ 80mol% 作為構成成分之高分子化合物 (A)，摻合於將選自下式 (I) ~ (III) 之化合物作為單體構成成分的 π 共軛系高分子 (β) 所成的複合導電性高分子組成物及其製法以及將該組成物溶解於芳香族溶劑之溶液。

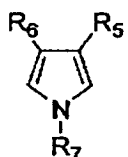
【化 1】



(I)



(II)



(III)

(各式中， R_1 至 R_7 表示氫原子或碳數 1 至 12 的烷基)



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201041963 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：099105070

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 02 月 22 日

(51)Int. Cl.：

C08L25/18 (2006.01)

C08L33/14 (2006.01)

C08L33/08 (2006.01)

C08G61/12 (2006.01)

C08G73/02 (2006.01)

H01B1/12 (2006.01)

C09D5/24 (2006.01)

H01M14/00 (2006.01)

(30)優先權：2009/02/17

日本

2009-033645

(71)申請人：綜研化學股份有限公司 (日本) SOKEN CHEMICAL & ENGINEERING CO., LTD.

(JP)

日本

(72)發明人：小林文明 KOBAYASHI, FUMIAKI (JP)；岡本秀二 OKAMOTO, SHUJI (JP)；目黑晃 MEGURO, HIKARU (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：0 共 60 頁

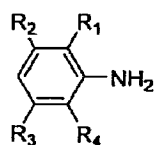
(54)名稱

複合導電性高分子組成物、其製造方法、含有該組成物之溶液、及該組成物之用途

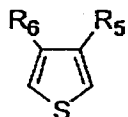
(57)摘要

本發明係關於以提供對於廣泛種類的導電性高分子組成物，可將此溶解於有機溶劑時，可簡單地於目的部分形成導電性皮膜之技術為目的，本發明提供將以 (a-1) 含有磺酸基與聚合性乙烯基之單體 20 ~ 45mol%、與 (a-2) 具有芳香族基或脂環族基與聚合性乙烯基之單體 55 ~ 80mol% 作為構成成分之高分子化合物 (A)，摻合於將選自下式 (I) ~ (III) 之化合物作為單體構成成分的 π 共軛系高分子 (β) 所成的複合導電性高分子組成物及其製法以及將該組成物溶解於芳香族溶劑之溶液。

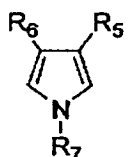
【化 1】



(I)



(II)



(III)

(各式中， R_1 至 R_7 表示氫原子或碳數 1 至 12 的烷基)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於複合導電性高分子組成物、其製造方法、含有該組成物之溶液、及該組成物之用途，更詳細為係關於欲使對於將苯胺、噻吩、吡咯等芳香族系、雜環系化合物作為單體構成成分之 π 共軛系高分子賦予溶劑可溶性時，於摻合高分子乳化劑之複合導電性高分子組成物、其製造方法、含有該組成物之溶液、及該組成物的色素增感型太陽電氣用電極或防帶電薄膜等之利用。

【先前技術】

π 共軛系高分子中賦予高導電性時，必須藉由摻雜物之摻合。然而，原先 π 共軛即發達的高分子，成為高分子鏈之平面性高，藉由 π 鍵的親和力之高分子鏈間的結晶性（重疊性）高之結構。而且藉由摻雜物，經摻合的 π 共軛系高分子的平面性及藉由 π 共軛之親和力會進一步提高，使得重疊性更為顯著。因此，兼具 π 共軛系高分子的溶解（經熱或經溶劑）與電傳導度成為困難的課題。

其中，於 π 共軛系高分子之側鏈導入烷基或烷氧基等的高分子已被提案（專利文獻1），實際上欲提高至所謂充分導電體的 10^{-5} 之 $\text{s}\cdot\text{m}$ 以下的電傳導度時必須進行摻合。而進行該摻合之結果為，藉由導電性高分子之平面性發達與 π 共軛親和性之發達，會有無法得到充分溶劑可溶性之問題。

若考慮到導電性高分子之利用時，由處理容易度來看，藉由溶劑之溶解、或藉由熱之熔融成為可能，且可望得到成型成膜後具有充分電傳導度的自立膜或自立形成體，過去使用這些導電性聚合物時，在欲賦予直接導電性的基體上藉由電解聚合或蒸氣暴露而進行聚合物膜之成膜、藉由於氧化劑與導電性聚合物前驅物單體溶液浸漬後加熱等進行薄膜聚合等，其後進行於所得之聚合物膜中的摻合等處理。

然而此時，在電解聚合時基體必須為半導體或導體，又亦欲求得對電解液之耐腐蝕性，可使用的基體受到限制。又，在藉由直接蒸氣之薄膜聚中，成為聚合場所的薄膜上必須使氧化劑成均質地存在，在成膜控制的層面上來看並非充分，又在這些手法所使用的聚合物冷凝器用途中，欲擴大表面積時形成微細凹凸，對充分均質之表面的導電性聚合物之形成係為困難。

因此，嘗試將導電性聚合物溶解於有機溶劑，該手段已被提案出幾項。專利文獻 2 中揭示將 3,4-二取代噻吩使用無機高鐵鹽類及氧化劑使其聚合的聚（3,4-二取代噻吩）之製造方法，又專利文獻 3 中揭示具有主要具有重複噻吩單位之聚合物 T 及至少 1 個其他聚陰離子聚合物 P 之水分散性粉末。然而，專利文獻 2 的方法係為以得到粉末物之方法或直接在對象被覆體表面進行氧化聚合的方法，不可能將以該方法所得之聚合物溶解於溶劑或水等，又專利文獻 3 所揭示者亦僅為水分散性良好的分散體，對

於有機溶劑並非為分子可溶性者。

又，作為更直接之溶劑奈米分散化的方法，雖有各種方法經檢討，專利文獻 4 中揭示將以本質上不可溶解於溶劑的聚苯胺，使其粉碎微粉化至奈米尺寸水準，對於聚苯胺及溶劑的親和性高的 SDS（十二烷基苯磺酸）或 PTS（對甲苯磺酸）等磺酸陰離子乳化劑作為分散劑使用下，共同分散於溶劑中，在奈米水準下的微分散體溶液之提供，實質上並非可溶解於溶劑，故塗敷膜的表面成為凸凹狀，又不能成為僅為聚苯胺的自立膜（亦稱為均質膜。表示單獨下不會產生針孔等的膜化者），若未與膠黏劑等組合下進行塗佈時，不可能使其膜化。

且，專利文獻 5 中揭示將具有分子量 2,000～500,000 之範圍的分子量，且在聚苯乙烯磺酸的聚陰離子之存在下使其氧化化學聚合的聚噻吩、與分子量 2,000～500,000 的來自聚苯乙烯磺酸的聚陰離子含於水或水與水混合性有機溶劑的混合溶劑中所成的聚噻吩之溶液。

該專利文獻為，在聚苯乙烯磺酸（PSS）與氧化劑共存下的氧化聚合中，可溶解或分散於水或醇溶劑的聚（伸乙基二氧化物取代噻吩）（PEDOT）之製造方法的提案，但其中所得之 PEDOT/PSS 雖分散於水中，但並未完全地被溶解，難以抑制部分 PEDOT 間之重疊，無法充分溶解導電性聚合物者。

且又專利文獻 6 中揭示對於疏水性較大的陰離子性界面活性劑之存在下，將苯胺、或苯胺衍生物在含有有機酸

或無機酸之溶劑中進行氧化聚合，並進行析出、分離、純化後，以不與水混合的有機溶劑進行萃取，形成有機溶液。

然而，該專利文獻所使用之乳化劑為低分子磺酸系，於聚合前將苯胺進行鹽酸氯化，其後藉由磺酸系乳化劑進行苯胺鹽取代，但實際上難以進行充分的鹽交換，又藉由本專利文獻之合成法所得的聚苯胺於實際上不能溶解於溶劑中，有著僅得到微分散狀態之溶劑分散液的問題。又，因對於苯胺使用等量莫耳以上的磺酸系乳化劑，使得實質經摻合的乳化劑以外之乳化劑殘存 50% 以上，於使用時必須取出這些乳化劑，因此有著洗淨步驟較為繁雜之問題。且在低分子乳化劑中，將賦予對溶劑之溶解效果、與抑制聚苯胺之疊模（stack）的效果作為 1 分子之設計而導入係為非常困難的事，假設一時性地溶解於溶劑的聚苯胺之狀態亦會有馬上因疊模（stack）（PANI 之結晶化）而產生微凝集的問題。

又，且專利文獻 7 中揭示將（A）具有磺酸官能基與自由基聚合性官能基之單體及（B）由苯胺或其衍生物所成之單體溶解於水或有機溶劑的溶液進行乳化，於（B）的單體中導入來自（A）的單體之磺酸結構後，將聚合起始劑於下述共存下聚合（A）及（B）之單體，製作出締合（B）之聚合物與（A）之聚合物狀態的導電性聚合物之方法。

然而，該專利文獻之方法中，作為水系氧化劑兼自由

基啓始劑使用過硫酸銨鹽時，實際上難成爲如本說明書所記載的理想乙烯基系聚合物與聚苯胺之相互網目狀結構。因此，該專利文獻方法中，實際上存在相當數目的未含 PANI 的乙烯基聚合物，相反地未放入乙烯基聚合物的摻合單體存在於 PANI 中、或有著成爲非常不均勻且不安定之物質的問題。

例如專利文獻 8 中揭示，溶解於實質上不與水混合的有機溶劑之含有具有（a）經質子化的取代或未取代聚苯胺複合體、及（b）具有酚性羥基之化合物的導電性聚苯胺組成物。

然而，該專利文獻中揭示對於溶劑/水/單體/乳化劑之聚合時，因使用水溶性氧化劑進行聚苯胺的合成，故本質上水溶苯胺單體一邊進行聚合，一邊介著乳化劑分散於甲苯的系統中成爲聚苯胺，實質上於除甲苯以外對於水有著幾分溶解的溶劑之展開係爲不可能。又，在本專利文獻之發明中，實際上以所使用之二異辛基磺基琥珀酸鈉（AOT），因無法充分抑制聚苯胺之重疊，故必須併用酚類（甲酚）等。此雖未充分地記載於說明書中，但爲非專利文獻 1 所記載之技術，其中揭示藉由聚苯胺被膜中之供給強度的調整，可使酚性化合物之親和性顯著，對於聚苯胺被膜中之導電性的提高爲有用。換言之藉由混合如酚類一般對於甲苯之溶解性良好且對聚苯胺之相溶性良好的不揮發性添加劑，不僅可提高乾燥塗膜之導電性，酚類亦可抑制甲苯可溶中之聚苯胺彼此疊模（stack），沒有這些

添加劑之情況時，如 AOT 之立體障害性的聚苯胺之結晶性控制下，得到充分可溶性之安定化為不可能，此可由本發明者們的補充試驗中得到確認。

另一方面，作為使用導電性聚合物組成物之用途，有著色素增感型太陽電池用對極或防帶電薄膜。專利文獻 10 中揭示於設有透明導電層之塑質薄膜設置導電性高分子層所成的色素增感型太陽電池之對極。

然而，該專利文獻中，塗佈含有導電性高分子之分散液，除去溶劑後形成導電性高分子層，但因導電性高分子為微粒子之分散膜，故對於透明導電層之密著性較差，必須預先進行電漿處理等而提高透明導電層之表面能量。又，該專利文獻之實施例中，雖記載於分散劑使用聚苯乙烯磺酸，此時存在著物摻合於導電性高分子之自由磺酸，欲使溶劑成為水溶液，塗敷於薄膜基板上時，溶劑與薄膜基板表面之選擇性非常大，將容易產生來自導電性高分子塗膜之不均勻性的針孔、由藉由殘存磺酸基使得塗膜之極性提高，在電解質溶液中使得對於一般所使用的乙腈或離子性液體等之耐久性變差而容易產生塗膜之剝落等作為原因，可舉出透明導電膜因電解液中之碘而被腐蝕的問題，因作為對極的長期安定性上有著問題，對於取代鉑對極來說並非充分。

又，專利文獻 11 中揭示將含有聚噻吩系化合物、酸性聚合物及糖醇之防帶電材料塗佈於熱可塑性樹脂薄膜的防帶電薄膜。

然而，該專利文獻中，藉由作為防帶電材料將糖醇作為必須成分，所得之防帶電薄膜的透明性或防帶電性雖為良好，但作為對於聚噻吩系化合物之摻合劑，因僅使用聚苯乙烯磺酸等之酸性聚合物，藉由防帶電膜的經時性吸濕，會有降低密著性及防帶電性之問題。

[先行技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1] 特表 2002-539287

[專利文獻 2] 特開平 01-313521

[專利文獻 3] 特表 2004-514753

[專利文獻 4] 特表 2007-518859

[專利文獻 5] 專利第 2636968

[專利文獻 6] 特開 2008-169255

[專利文獻 7] 特開 2007-314606

[專利文獻 8] WO2005/052058

[專利文獻 9] 特開 2000-344823

[專利文獻 10] 特開 2006-155907

[專利文獻 11] 特開 2008-179809

[非專利文獻]

[非專利文獻 1] Y. Cao et al. / Synthetic Metals 69
(1995) 187-190

【發明內容】

於此本發明係以提供對溶劑之溶解性優良、自立膜即

在單獨不會產生針孔等之均質膜、或成為成形體之導電性高分子組成物及其製造方法等為課題。

本發明者們欲解決上述課題，追加試驗檢討前述先行技術之結果，<1>具有在 π 共軛系高分子之聚合時使用充分電解資質溶劑，必須對進行氧化之陰離子情況賦予安定且均勻系統、<2>欲控制聚合成長中之 π 共軛系高分子的重疊且賦予安定單體供給時之情況成為必要、<3>在這些聚合成長情況的對 π 共軛系聚合物之摻合為積極地進行、<4>在這些摻合過程中，可能由水等初期聚合情況的電解資質溶劑析出、<5>聚合後的 π 共軛系高分子會藉由某種立體分子障害而使主鏈骨架之重疊受到抑制、<6>這些立體障害性因子為該物質本身並不具有結晶性，且可在溶劑或熱等之熔融等要素由導電性聚合物合成之初期至純化、對溶劑之再溶解係為必要之事實成為明確。

其中，本發明者們進一步檢討結果，發現將共聚合特定單體的高分子化合物，於 π 共軛系高分子的聚合時作為添加劑使用時，除可發揮作為乳化劑之使聚合場均勻狀態化的功能以外，亦可發揮作為摻合材之功能的同時，因具有對 π 共軛系高分子之適度立體障害性，故可得到對特定溶劑之可溶性優良的複合導電性高分子組成物。又，本發明者們發現前述複合導電性高分子組成物可利用於色素增感型太陽電氣用對極或防帶電薄膜等而完成本發明。

即，本發明為將以下成分（a-1）及（a-2）

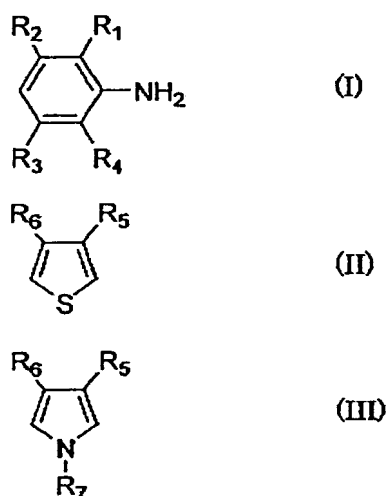
（a-1）含有磺酸基與聚合性乙烯基之單體

20 ~ 45 mol%

(a-2) 具有芳香族基或脂環族基與聚合性乙烯基之
單體 55 ~ 80 mol%

作為構成成分之高分子化合物 (A) 摻合於將選自以下式 (I) ~ (III)

【化 1】



(各式中, R_1 至 R_7 表示氫原子或碳數 1 至 12 的烷基)
的化合物作為單體構成成分之 π 共軛系高分子 (β) 所成的複合導電性高分子組成物。

又, 本發明為將以下成分 (a-1) 及 (a-2)

(a-1) 具有磺酸基與聚合性乙烯基之單體

20 ~ 45 mol%

(a-2) 使具有芳香族或脂環族基與聚合性乙烯基之
單體 55 ~ 80 mol%

進行自由基聚合的高分子化合物 (A)、與選自前述式 (I) ~ (III) 之化合物共存於電解性基質溶劑中, 使用氧化劑使其進行化學氧化聚合為特徵之複合導電性高分子組成物的製造方法。

進一步本發明為將前述複合導電性高分子組成物於選自甲苯、苯及二甲苯的芳香族系溶劑中以 0.1~10 重量% 溶解狀態下含有所成的複合導電性高分子組成物溶液。

又進一步本發明為使用前述複合導電性高分子組成物所成的色素增感型太陽電池用對極。

進一步又本發明為使用前述複合導電性高分子組成物所成之防帶電薄膜。

[發明之效果]

在本發明之高分子乳化劑的存在下，藉由氧化劑之作用進行聚合所得之複合導電性高分子係為可安定地溶解於甲苯等芳香族溶劑者。

因此，將於芳香族溶劑中溶解該複合導電性高分子之溶液，塗佈於必須賦予導電性之部位上，藉由乾燥此可簡單地得到導電性皮膜。

實施發明的形態

本發明中所使用之高分子化合物 (A) 可依據常法，將成分 (a-1) 之具有磺酸基與聚合性乙烯基之單體、與成分 (a-2) 之具有芳香族或脂環族基與聚合性乙烯基之單體進行自由基聚合而製造。

作為成分 (a-1) 之具有磺酸基與聚合性乙烯基之單體，可舉出具有苯乙烯磺酸基、或磺基乙基等磺酸基之單體，作為該例子，可舉出苯乙烯磺酸或苯乙烯磺酸鈉、苯

乙烯磺酸鉀、苯乙烯磺酸鈣等苯乙烯磺酸鹽、（甲基）丙烯酸乙基 2-磺酸、或（甲基）丙烯酸乙基 2-磺酸鈉、（甲基）丙烯酸乙基 2-磺酸鉀、（甲基）丙烯酸乙基 2-磺酸鈣等（甲基）丙烯酸乙基 2-磺酸鹽。

又，作為成分（a-2）之具有芳香族或脂環族基與聚合性乙烯基的單體之例子，可舉出苯甲基（甲基）丙烯酸酯、苯氧基乙基（甲基）丙烯酸酯、（甲基）丙烯酸乙基 2-苯二甲酸甲基酯、（甲基）丙烯酸乙基 2-苯二甲酸乙基酯、環己基（甲基）丙烯酸酯、二環戊基（甲基）丙烯酸酯、二環戊氧基乙基（甲基）丙烯酸酯、異冰片基（甲基）丙烯酸酯、t-丁基環己基（甲基）丙烯酸酯、環己基（甲基）丙烯酸酯、（甲基）丙烯酸酯嗎啉、苯乙烯、二甲基苯乙烯、萘（甲基）丙烯酸酯、乙烯基萘、乙烯基n-乙基吡啶、乙烯基苄等。

本發明所使用之高分子化合物（A）的製造中，成分（a-1）與成分（a-2）之莫耳比為重要。即，原因為本發明之高分子乳化劑為經由適宜地平衡藉由芳香族或脂環族基之疏水性與藉由磺酸基之親水性，作用於導電性高分子組成物，可將此溶解於溶劑中。

欲製造本發明所使用的高分子化合物（A）之成分（a-1）的配合量為 20～45mol%，較佳為 25～40mol%。又，成分（a-2）的配合量為 55～80mol%，較佳為 60～75mol%。

本發明的高分子化合物（A）中可含有除上述成分

(a-1) 及 (a-2) 以外之聚合性成分。作為該聚合性成分之例子，可舉出甲基（甲基）丙烯酸酯、乙基（甲基）丙烯酸酯、丁基（甲基）丙烯酸酯、2-乙基己基（甲基）丙烯酸酯、月桂基（甲基）丙烯酸酯等烷基（甲基）丙烯酸酯、（甲基）丙烯酸、2-羥基（甲基）丙烯酸酯、3-羥基丙基（甲基）丙烯酸酯、2-羥基丁基（甲基）丙烯酸酯、4-羥基丁基（甲基）丙烯酸酯、乙醯乙酸乙基（甲基）丙烯酸酯、四氫糠基（甲基）丙烯酸酯、N,N-二甲基胺基乙基（甲基）丙烯酸酯等，添加時的配合量為 0~20mol% 程度。

上述成分 (a-1)、成分 (a-2) 及視必要所添加的聚合性成分之自由基聚合反應可以公知方法進行。例如混合這些各成分後，於此添加聚合起始劑，可藉由加熱、光照射等開始聚合而製造。

欲製造上述高分子化合物 (A) 時所採用的聚合法為，在不會成為由單體混合物分離成分 (a-1) 之狀態下可實施的方法即可，並無特別限制，例如可採用溶液聚合法、塊狀 (bulk) 聚合法、析出聚合法等。

又，使用於聚合反應之聚合起始劑若為上述各成分、或可溶解於反應時所使用之溶劑者即可，並無特別限定。作為該聚合起始劑之例子，可舉出過氧化苯甲醯基 (BPO) 等油溶性過氧化物系熱聚合起始劑、偶氮二異丁腈 (AIBN) 等油溶性偶氮系熱聚合起始劑、偶氮雙氰基吉草酸 (ACVA) 等水溶性偶氮系熱聚合起始劑等。又，

溶液聚合之溶劑中的水比率較多時，亦可使用過硫酸銨或過硫酸鉀等之水溶性過氧化物系熱聚合啓始劑、過氧化氫水等。且，亦可使用二茂鐵或胺類等氧化還原劑之組合。

這些聚合啓始劑之使用範圍對於上述化合物 1 莫耳而言可任意使用 0.001~0.1 莫耳之範圍，亦可利用一括投入、滴下投入、逐次投入之任一方法。又，使用塊狀聚合或少量（對於單體為 50wt% 以下）溶劑的溶液聚合之情況，亦可藉由硫醇與金屬芳香類之組合的聚合方法（專利文獻 9）。

進一不做為使用於上述聚合反應之溶劑，可舉出甲醇、乙醇、異丙基醇、丁醇等醇系溶劑、丙酮、甲基乙酮、甲基異丁酮等酮系溶劑、甲基賽路蘇、乙基賽路蘇、丙二醇甲基醚、丙二醇乙基醚等二醇系溶劑、乳酸甲酯、乳酸乙酯等乳酸系溶劑等溶劑。

且聚合時除聚合啓始劑以外亦可並用連鎖移動劑，若要調整分子量時可適宜使用。作為可使用之連鎖移動劑，若為上述單體或可溶解於溶劑的物質即可，可使用任何化合物，例如亦可適宜地使用如十二烷基硫醇或庚基硫醇等烷硫醇、氫硫基丙酸（BMPA）等具有極性基之水溶性硫醇、 α 苯乙烯二聚物（ASD）等油性自由基抑止劑等。

又進一步該聚合反應可在所使用之溶劑（除塊狀聚合之情況以外）的沸點以下進行為佳，例如以 65℃~80℃ 程度為佳。但，進行如塊狀聚合或以硫醇與金屬芳香類進行的如專利文獻 9 之聚合時，在 25℃~80℃ 下進行為佳。

如此所得之聚合物視必要可進行純化使其高分子化合物（A）。作為該純化方法之例子，可舉出使用己烷等油性弱溶劑，取出油性低分子不純物及殘存單體、低分子不純物後，以乙腈、甲醇、乙醇、丙酮等水性弱溶劑進行聚合物析出等，取出水系不純物、殘存物之方法。

如此純化為佳的理由為，高分子化合物（A）對於導電性高分子組成物中作為摻合劑而被導入，因作為疊模（stack）抑止劑，且溶劑可溶劑作用，故若作為聚合後之殘存物的除此以外的聚合起始劑殘物、單體、寡聚物、不均勻組成物等殘存時，導電性高分子組成物之功能降低成為問題，故必須除去此等。然而如此純化結果，不會混合如專利文獻7的不均勻自由基聚合物，其為可表現均勻導電性高分子組成物的組成與高分子化合物（A）之組成為一樣地相溶化的可溶狀態者。

如以上所得之高分子化合物（A）的GPC換算重量平均分子量以3,000~100,000為佳。重量平均分子量未達3,000時，作為高分子乳化劑之功能並不充分。相反地成為10萬以上時，導電性聚合物合成時對於聚合情況（酸性水溶液）的溶解性會有不充分的情況產生，又高分子乳化劑本身的溶劑溶解性變差、或對於導電性聚合物之可溶化性有著賦予顯著壞影響之情況。

本發明的複合導電性高分子組成物使用如上述所得之高分子化合物（A），以如下述製造。即，將上述高分子化合物（A）溶解於電解性基質溶劑，其次在溶液中，添

加成為 π 共軛系高分子 (β) 之原料的前述式 (I) 至 (III) 所示化合物，進一步地將此藉由氧化劑進行氧化，可得到於將前述式 (I) 至 (III) 所示化合物作為單體構成成分的 π 共軛系高分子 (β) 摻合前述高分子化合物 (A) 的複合導電性高分子化合物。

原料之化合物中，式 (I) 所示化合物係取代基為氫原子或烷基之苯胺。作為該化合物之具體例，可舉出苯胺、o-甲苯胺、m-甲苯胺、3,5-二甲基苯胺、2,3-二甲基苯胺、2,5-二甲基苯胺、2,6-二甲基苯胺、2-乙基苯胺、3-乙基苯胺、2-異丙基苯胺、3-異丙基苯胺、2-甲基-6-乙基苯胺、2-n-丙基苯胺、2-甲基-5-異丙基苯胺、2-丁基苯胺、3-丁基苯胺、5,6,7,8-四氫-1-萘基胺、2,6-二乙基苯胺等。

又，式 (II) 所示化合物係取代基為氫或烷基之噻吩，作為該具體例，可舉出噻吩、3-甲基噻吩、3-乙基噻吩、3-丙基噻吩、3-丁基噻吩、3-戊基噻吩、3-己基噻吩、3-庚基噻吩、3-n-辛基噻吩。

且，式 (III) 所示化合物係取代基為氫或烷基之吡咯，作為該具體例，可舉出吡咯、3-甲基吡咯、3-庚基吡咯、3-n-辛基吡咯等。

作為藉由本發明方法所製造的複合導電性高分子組成物之具體方法的一例子，可舉出首先將離子交換水視必要使其成為酸性後，於其中添加如前述所得之高分子化合物 (A) 後，於其中加入原料之式 (I) 至 (III) 的化合物 1

種或 2 種以上，進一步加入氧化劑，使其進行氧化聚合的方法。

又，藉由高分子化合物（A）對於離子交換水之溶解性，可適宜地並用丙酮、甲基乙酮等酮系溶劑、甲醇、乙醇、異丙基醇等醇系溶劑、乙腈等親水性高的有機溶劑。

上述反應中，作為欲使電解性基質溶劑成為酸性所使用的酸性成分，可舉出鹽酸、硫酸、過氯酸、過碘酸、氯化鐵（II）、硫酸鐵（II）等，其量對於式（I）～（III）之化合物 1mol 而言，使其為 0.5～3.0mol 程度即可。

又，使用於反應的氧化劑亦必須藉由形成複合導電性高分子組成物的芳香族化合物（單體）之氧化還原電位做適宜調整，但可使用過氧二硫酸銨、過氧二硫酸鉀、過氧二硫酸鈉、氯化鐵（III）、硫酸鐵（III）、四氟硼酸鐵（III）、六氟磷酸鐵（III）、硫酸銅（II）、氯化銅（II）、四氟硼酸銅（II）、六氟磷酸銅（II）等。

又，反應中之高分子化合物（A）與化合物（I）至（III）的比率因亦取決於最終所得之複合導電性高分子組成物的性質，故雖非可單純決定者，例如較佳範圍之例子中，高分子化合物（A）中的磺酸基數與所使用的化合物（I）～（III）之莫耳比可如以下所示。

即，對於選自式（I）～（III）之化合物 1 莫耳，將高分子化合物（A）以該化合物中之磺酸基的莫耳比成為 0.2～1.5 的量下共存即可。

且，氧化劑之使用量一般對於化合物（I）至（III）1

莫耳而言可使用 1.5~2.5 莫耳（1 價換算）程度，但藉由系統內之氧化度（酸性度），對於單體 1 莫耳而言即使為 1 莫耳以下亦可充分進行聚合。

且，欲得到複合導電性高分子組成物之聚合反應的溫度，氧化反應後之發熱量或去除氫的容易度依化合物（I）至（III）的種類而相異，故較佳溫度範圍亦相異。

一般而言，利用化合物（I）時，以 40℃ 以下為佳，利用化合物（II）時，以 90℃ 以下為佳，利用化合物（III）時，以 20℃ 以下為佳。

又，欲使複合導電性高分子組成物進行高分子量化時，僅使反應溫度相對地降低，使反應時間相對地延長即可，若欲進行低分子量化之情況時，僅與上述相反即可。

如此所得之聚合物，視必要進一步進行洗淨等後，可為目的物之複合導電性高分子組成物。此為如後述不溶解過去導電性高分子組成物之甲苯等芳香族溶劑中可安定地溶解者。

作為如此所得之本發明的複合導電性高分子組成物之利用方法的例子，可舉出將此於芳香族溶劑中以均質狀態使其溶解的複合導電性高分子組成物溶液。該複合導電性高分子組成物溶液為，將此塗佈於被要求形成導電性皮膜之部分，其次藉由乾燥等手段揮發該組成物中之芳香族溶劑，於目的部分可形成均勻導電性皮膜。

調製上述複合導電性高分子組成物溶液時，較佳為將複合導電性高分子組成物溶解於甲苯、苯、二甲苯等芳香

族系溶劑至 0.1~10 質量%程度者。

又，上述複合導電性高分子組成物溶液中，將溶液安定性提高及在塗膜狀態之導電性提高作為目的，可進一步添加苯甲基醇、酚、m-甲酚、o-甲酚、2-萘醇、1-萘醇、鄰甲氧基苯酚、2,6-二甲基酚等具有羥基之芳香族化合物。具有這些羥基之化合物對於複合導電性高分子組成物溶液之溶劑量 100 重量份而言，添加 0.01~45 重量份程度為佳。

又，上述複合導電性高分子組成物溶液中，將作為防帶電塗料的自立膜之導電性提高及作為太陽電池用對極材之觸媒性能提高作為目的，可進一步含有將銅、銀、鋁、鉑等金屬、氧化鈦、氧化銦錫、氟摻合氧化錫、氧化鋁、二氧化矽等金屬氧化物、導電性聚合物組成物、奈米碳管（CNT）、富勒烯、碳黑等碳粉末、或分散體作為填充物成分。這些粉末或分散體對於複合導電性高分子組成物溶液之固體成分 100 重量份而言，添加固體成分 0.01~50 重量份程度為佳。

且，上述複合導電性高分子組成物可使用色素增感型太陽電池用對極。該色素增感型太陽電池用對極若被要求透明性時，於透明基板之片面層合上述複合導電性高分子組成物、或於透明基板的一面上配置光透過性電極，於該光透過性電極層合上述複合導電性高分子組成物而可形成。又，若透明性不被要求時，可藉由於金屬箔等進行層合而形成。該複合導電性高分子組成物之厚度一般為 0.01

~ 100 μm ，較佳為 0.1 ~ 50 μm 之範圍內。

作為上述所使用的透明基板，光透過率通常為 50% 以上，較佳為可使用 80% 以上之薄膜或板。作為如此透明板之例子，可舉出玻璃等無機透明基板、聚對苯二甲酸乙二酯（PET）、聚碳酸酯（PC）、聚伸苯基硫化物、聚砒、聚酯砒、聚烷基（甲基）丙烯酸酯、聚萘二甲酸乙二酯（PEN）、聚醚砒（PES）、聚環烯烴等高分子透明基板等。又，作為金屬箔，可舉出金、鉑、銀、錫、銅、鋁、不鏽鋼、鎳等金屬箔。

這些透明基板之厚度於無機透明基板之情況時，一般為 200 ~ 7000 μm 之範圍內，於高分子透明基板之情況時，一般為 20 ~ 4000 μm ，較佳為 20 ~ 2000 μm 之範圍內。於金屬箔基板之情況時為 0.1 μm ~ 1000 μm ，較佳為 1 μm ~ 500 μm 之範圍內。該範圍內厚度之高分子透明基板及金屬箔基板可對所得的色素增感太陽電池賦予可撓性。

又，於上述透明基板之一面上視必要亦可配置光透過性電極。作為於此所使用的光透過性電極，可舉出膜狀導電性金屬電極、篩狀導電性金屬電極等。

上述膜狀導電性金屬電極係為將氧化錫、錫摻合氧化銦（ITO）、氟摻合氧化錫（FTO）等形成為膜狀者。該膜狀導電性金屬電極為於透明基板表面上，將氧化錫、ITO、FTO 等可藉由蒸鍍或濺鍍等而形成。該膜狀導電性金屬電極之厚度一般為 0.01 ~ 1 μm ，較佳為 0.01 ~ 0.5

μm 之範圍內。

另一方面，篩狀導電性金屬電極係將銅、鎳、鋁等導電性金屬形成為篩狀者。具體為篩狀導電性金屬電極使用銅、鎳、鋁等導電性金屬，例如藉由光微影技術法，可藉由蝕刻至線寬一般為 $10\sim 70\mu\text{m}$ ，較佳為 $10\sim 20\mu\text{m}$ ，篩距寬一般為 $50\sim 300\mu\text{m}$ ，較佳為 $50\sim 200\mu\text{m}$ 之篩而形成。此時的篩狀導電性金屬電極的導線厚度，成為與所使用之導電性金屬的厚度略相同，一般為 $8\sim 150\mu\text{m}$ ，較佳為 $8\sim 15\mu\text{m}$ 之範圍內。該篩狀導電性金屬電極的透明基板表面上可使用黏著劑等貼著。

製造上述色素增感型太陽電池用對極時，作為將複合導電性高分子組成物層合於配置於上述透明基板片面或透明基板一面上的光透過性電極之方法，例如可舉出於配置於上述透明基板片面或透明基板一面上的光透過性電極塗佈上述複合導電性高分子組成物溶液，進行 1 次至複數次的將溶液中的溶劑除去之方法。

上述複合導電性高分子組成物溶液之塗佈可適用浸漬塗佈、微棒塗佈、輥塗佈、缺角輪塗佈 (comma coater)、模具塗佈、凹版塗佈等公知塗佈。

又，溶劑之除去可適用藉由放置之自然乾燥、藉由熱風·紅外線之加熱條件下的強制乾燥等方法。

上述色素增感型太陽電池用對極為，使用於此的上述複合導電性高分子組成物於有機溶劑為可溶，故與將過去複合導電性高分子組成物分散於水性媒體的分散液相比，

其塗佈步驟較為容易，生產性亦較優。又，可抑制來自酸性水溶液之對極製作段階時的金屬腐蝕劣化。

又，上述色素增感型太陽電池用對極為，使用於此的上述複合導電性高分子組成物，藉由使用經上述成分（a-1）、成分（a-2）及成分（a-3）以所定範圍下進行共聚合所得的高分子化合物（A），因對上述透明基板或光透過性電極或金屬箔的密著性優良，故可長期間使用。

且，上述色素增感型太陽電池用對極為，使用於此的上述複合導電性高分子組成物，藉由使用抑制將上述成分（a-1）、成分（a-2）及成分（a-3）以所定範圍進行共聚合所得的酸性度之高分子化合物（A），可使光透過性電極（導電性金屬）難被腐蝕下，因可提高對於電解液的耐久性，故可長期間使用。

又，上述色素增感型太陽電池用對極為，對於作為對過去電解液具有耐氧化性之電極使用的高價鉑電極，因作為均勻耐氧化性膜可發揮複合導電性高分子膜，可提供廉價可使用的各種金屬。

又，使用上述複合導電性高分子組成物所成的防帶電薄膜為，上述複合導電性高分子組成物於單獨下進行塗敷・乾燥，欲成膜為自立膜可加工低電阻的防帶電薄膜。又，視必要混合複合導電性高分子組成物與熱可塑性樹脂及/或熱硬化性樹脂時，可藉由（1）將以押出機或擠出機等進行熔融混煉者使用 T 塑模等進行成膜之方法、（2）於熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、及玻璃製之薄膜片面或

雙面上塗佈上述複合導電性高分子組成物溶液，除去溶液中溶劑形成防帶電層的方法等而得到。

作為上述防帶電薄膜所使用的熱可塑性樹脂，可舉出聚烯烴、聚氯化乙烯、聚氯化亞乙烯、聚苯乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚四氟伸乙基、聚丙烯腈丁二烯苯乙烯、聚丙烯腈苯乙烯、聚甲基丙烯酸、聚丙烯、飽和聚酯、聚醯胺、聚碳酸酯、聚變性伸苯基醚、聚伸苯基硫化物、聚砜、聚丙烯酸酯、液晶聚合物、聚醚醚酮、聚醯胺亞胺等，亦包含這些熱可塑性樹脂之聚合物合金或熱可塑性彈性體。

作為上述防帶電薄膜所使用的熱硬化性樹脂，可舉出聚酚、聚環氧、不飽和聚酯、聚尿烷、聚亞胺、聚尿素、聚矽氧樹脂、三聚氰胺樹脂、氟樹脂、醇酸樹脂等。

又，上述防帶電薄膜為，藉由使用將上述成分（a-1）、成分（a-2）及成分（a-3）以所定範圍下進行共聚合所得之高分子化合物（A），可形成各種高濕低濕環境條件下之性能偏差較少，且具有較高透過性之防帶電膜。

【實施方式】

[實施例]

以下舉出實施例，對本發明做更詳細說明，但本發明並未受到這些實施例之任何限制。且，本實施例中之分子量及表面電阻值藉由下述方法進行測定。

<分子量>

藉由下述條件下的 GPC 進行測定。

裝置名：HLC-8120 (TOSOH (股) 製)

管柱：GF-1G7B+GF-510HQ (Asahipak：註冊商標、
昭和電工 (股) 製)

基準物質：聚苯乙烯及聚苯乙烯磺酸鈉

取樣濃度：1.0mg/ml

溶離液：50mmol 氯化鋰水溶液 / CH₃CN = 60/40wt

流量：0.6ml/min

管柱溫度：30℃

檢測器：UV254nm

<表面電阻>

使用 (股) DIA INSTRUMENTS 製之低電阻率計 LorestaGP、PSP 型探針，藉由四端子四探針法進行測定。

實施例 1

(1) 高分子化合物 (A-1) (2-鈉磺基乙基甲基丙烯酸酯 / 苯甲基甲基丙烯酸酯 = 30/70) 之聚合：

於具備攪拌機、氮氣導入管、迴流冷卻器、投入口及溫度計的容量 1000cm³ 的四口燒杯中，投入 2-鈉磺基乙基甲基丙烯酸酯 51.7g、苯甲基甲基丙烯酸酯 100g、離子交換水 150g 及異丙基醇 300g。一邊於燒杯內導入氮氣，一邊將燒杯內的混合物昇溫至迴流溫度。其次將偶氮二異丁

腈 0.7g 投入於燒杯內，保持迴流狀態下進行 18 小時聚合反應而得到聚合物。

(2) 高分子化合物 (A-1) 之純化：

將上述 (1) 所得之聚合物溶液全量，移至 2000cm^3 的燒杯，藉由攪拌器進行攪拌下添加己烷 500g，其後靜置 1 小時除去含有不純物之油層。除去油層後，經 1 小時滴入 1kg 的甲醇，析出固體成分。過濾分離出經析出的固體成分，在 100°C 且減壓下進行 24 小時乾燥。將所得之乾燥物以乳鉢進行粉碎後得到高分子化合物 (A-1) (EP-1) 之粉體。將所得之高分子化合物 (A-1) (EP-1) 以凝膠滲透層析法 (GPC) 進行測定後，重量平均分子量 (M_w) = 41,000。

(3) 聚苯胺聚合與純化：

於具備攪拌機、氮氣導入管、迴流冷卻器、投入口及溫度計之容量 500cm^3 的四口燒杯中，投入以上述 (2) 所得之高分子化合物 (A-1) (EP-1) 15.6g、離子交換水 200g 及 35% 鹽酸水溶液 6g，於 60°C 進行加熱，並進行 3 小時攪拌後，冷卻至 25°C 。燒杯內之乳化劑溶液係為均勻者。

繼續於乳化劑溶液投入苯胺 4.65g，經攪拌後成為均勻乳化液。將 50g 的硫酸鐵 (III) 溶解於離子交換水 150g 者，經 10 小時滴入保持 25°C 的燒杯內。滴下終了後

昇溫至 50℃，繼續進行 48 小時聚合反應。

過濾分離聚合反應終了後之聚合溶液，將所得之固體成分再次分散於水中進行洗淨，進行再度濾別。進一步重複進行 4 次水洗淨·濾別，得到含有水之固體物。將該固體物於減壓下在 40℃進行 96 小時乾燥，得到複合導電性高分子組成物（E-1）。測定該複合導電性高分子組成物（E-1）之揮發分的結果為 2% 以下。且揮發分為，將複合導電性高分子組成物投入於 105℃之熱風循環式乾燥機中 3 小時，由其前後之質量減量率求得（以下相同）。

（4）塗膜評估：

於燒杯投入以上述（3）所得之複合導電性高分子組成物（E-1）5g 及甲苯 95g，在室溫下進行攪拌，得到複合導電性高分子組成物（E-1）之甲苯溶解液。該溶液的外觀為黃綠色。

繼續將該甲苯溶解液使用刮刀，欲使乾燥後厚度為 10 μ m，於玻璃基板上進行塗敷後進行乾燥，得到綠色均勻之塗膜。該塗膜之表面電阻值為 100k Ω /□。

實施例 2

（1）高分子化合物（A-2）（2-鈉磺基乙基甲基丙烯酸酯/環己基甲基丙烯酸酯 = 35/65）之聚合：

於具備攪拌機、氮氣導入管、迴流冷卻器、投入口及溫度計之容量 1000cm³ 的四口燒杯中，投入 2-鈉磺基乙基

甲基丙烯酸酯 60.3g、環己基甲基丙烯酸酯 88.6g、離子交換水 150g 及異丙基醇 300g。於燒杯內導入氮氣下，將燒杯內的混合物昇溫至迴流溫度。繼續投入偶氮二異丁腈 0.7g 於燒杯內，保持迴流狀態下進行 20 小時聚合反應而得到聚合物。

(2) 高分子化合物 (A-2) 之純化：

將上述 (1) 所得之聚合物溶液全量移至 2000cm^3 的燒杯，藉由攪拌器一邊攪拌下添加己烷 500g，其後靜置 1 小時，除去含有不純物之油層。除去油層後，經 1 小時滴入 1kg 的甲醇，析出固體成分。將析出的固體成分進行濾別，在 100°C 且減壓下進行 24 小時乾燥。將所得之乾燥物以乳鉢粉碎而得到高分子化合物 (A-2) (EP-2) 之粉體。所得之高分子化合物 (A-2) (EP-2) 的 M_w 為 45,000。

(3) 聚苯胺聚合與純化：

於具備攪拌機、氮氣導入管、迴流冷卻器、投入口及溫度計之容量 500cm^3 的四口燒杯中，投入上述 (2) 所得之高分子化合物 (A-2) (EP-2) 13.1g、離子交換水 200g 及 35% 鹽酸水溶液 6g，經加熱於 60°C 進行 3 小時攪拌後，冷卻至 25°C 。燒杯內之乳化劑溶液為均勻者。

繼續於乳化劑溶液投入苯胺 4.65g，經攪拌成為均勻乳化液。將過氧二硫酸銨 10g 溶解於離子交換水 30g 者，

將燒杯內保持於 0°C 下經 10 小時滴下。滴下終了後回復至室溫 (25°C)，繼續進行 48 小時聚合反應。

將聚合反應終了後之聚合溶液進行濾別，將所得之固體成分再分散於水中進行洗淨後，進行再度濾別。進一步重複進行 4 次水洗淨・濾別，得到含有水之固體物。將該固體物於減壓下 40°C 下進行 96 小時乾燥後得到複合導電性高分子組成物 (E-2)。測定該複合導電性高分子組成物 (E-2) 之揮發分結果得到揮發分為 2% 以下。

(4) 塗膜評估：

於燒杯投入以上述 (3) 所得之複合導電性高分子組成物 (E-2) 5g、甲苯 90g 及甲基乙酮 5g，在室溫下進行攪拌，得到複合導電性高分子組成物 (E-2) 之甲苯・甲基乙酮溶液。該溶液之外觀為黃綠色。

將該複合導電性高分子組成物 (E-2) 溶液使用刮刀，欲使乾燥後的厚度成為 $10\mu\text{m}$ ，塗佈於玻璃基板上後進行乾燥而得到綠色之均勻塗膜。該塗膜之表面電阻值為 $250\text{k}\Omega/\square$ 。

實施例 3

(1) 高分子化合物 (A-3) (2-鈉磺基乙基甲基丙烯酸酯 / 苯氧基乙基甲基丙烯酸酯 = 35/65) 之聚合：

於具備攪拌機、氮氣導入管、迴流冷卻器、投入口及溫度計之容量 1000cm^3 的四口燒杯中投入 2-鈉磺基乙基甲

基丙烯酸酯 60.3g、苯氧基乙基甲基丙烯酸酯 108.6g、離子交換水 150g 及異丙基醇 300g。一邊於燒杯內導入氮氣下，將燒杯內的混合物昇溫至迴流溫度。繼續將偶氮二異丁腈 0.7g 投入於燒杯內，保持迴流狀態下進行 20 小時聚合反應後得到聚合物。

(2) 高分子化合物 (A-3) 之純化：

將上述 (1) 所得之聚合物溶液全量移至 2000cm^3 的燒杯，藉由攪拌器進行攪拌下添加己烷 500g，其後靜置 1 小時，除去含有不純物之油層。將油層除去後，將 1kg 的甲醇經 1 小時滴下，析出固體成分。將析出的固體成分進行濾別，在 100°C 且減壓下進行 36 小時乾燥。將所得之乾燥物以乳鉢進行粉碎後得到高分子化合物 (A-3) (EP-3) 之粉體。所得之高分子化合物 (A-3) (EP-3) 的 M_w 為 44,000。

(3) 聚苯胺聚合：

於具備攪拌機、氮氣導入管、迴流冷卻器、投入口及溫度計之容量 500cm^3 的四口燒杯中投入上述高分子化合物 (A-3) (EP-3) 14.9g、離子交換水 200g、35% 鹽酸水溶液 6g，經加熱在 60°C 進行 3 小時攪拌後，冷卻至 25°C 。燒杯內之乳化劑溶液為均勻者。

繼續於乳化劑溶液投入苯胺 4.65g，經攪拌成為均勻乳化液。將過氧二硫酸銨 10g 溶解於離子交換水 30g 者，

將燒杯內保持於 5°C 下經 8 小時滴下。滴下終了後回復製室溫 (25°C)，繼續進行 36 小時聚合反應。

將聚合反應終了後之聚合溶液進行濾別，將所得之固體成分於水中再分散並進行洗淨，進行再度濾別。進一步重複進行 4 次水洗淨・濾別，得到含有水之固體物。將該固體物在減壓下於 30°C 進行 110 小時乾燥後得到複合導電性高分子組成物 (E-3)。測定該複合導電性高分子組成物 (E-3) 之揮發分的結果，揮發分爲 1% 以下。

(4) 塗膜評估：

於燒杯投入上述 (3) 所得之複合導電性高分子組成物 (E-3) 5g 及甲苯 95g，在室溫進行攪拌，得到複合導電性高分子組成物 (E-3) 之甲苯溶液。該溶液之外觀爲黃綠色。

將複合導電性高分子組成物 (E-3) 之甲苯溶液使用刮刀，欲使乾燥後的厚度成爲 $10\mu\text{m}$ ，塗佈於玻璃基板上後進行乾燥而得到綠色之均勻塗膜。該塗膜之表面電阻值爲 $500\text{k}\Omega/\square$ 。

實施例 4

(1) 高分子化合物 (A-4) (p-苯乙炔磺酸鈉/苯甲基甲基丙烯酸酯 = 40/60) 之聚合：

於具備攪拌機、氮氣導入管、迴流冷卻器、投入口及溫度計之容量 1000cm^3 的四口燒杯中投入 p-苯乙炔磺酸鈉

67g、苯甲基甲基丙烯酸酯 85.9g、離子交換水 150g 及異丙基醇 300g。一邊於燒杯內導入氮氣下，將燒杯內的混合物昇溫至迴流溫度。繼續將偶氮二異丁腈 0.7g 投入於燒杯內，保持迴流狀態下進行 18 小時聚合反應後得到聚合物。

(2) 高分子化合物 (A-4) 之純化：

將上述 (1) 所得之聚合物溶液全量移至 2000cm^3 的燒杯，藉由攪拌器進行攪拌下添加己烷 500g，其後靜置 1 小時，除去含有不純物之油層。將油層除去後，將 1kg 的甲醇經 1 小時滴下，析出固體成分。將經析出的固體成分進行濾別，在 70°C 且減壓下進行 24 小時乾燥。將所得之乾燥物以乳鉢進行粉碎後得到高分子化合物 (A-4) (EP-4) 之粉體。所得之高分子化合物 (A-4) (EP-4) 的 M_w 為 31,000。

(3) 聚苯胺聚合：

於具備攪拌機、氮氣導入管、迴流冷卻器、投入口及溫度計之容量 500cm^3 的四口燒杯中投入上述 (2) 所得之高分子化合物 (A-4) (EP-4) 11.8g、離子交換水 100g 及 35% 鹽酸水溶液 6g，經加熱在 60°C 進行 3 小時攪拌後，添加飽和食鹽水 100g，冷卻至 25°C 。燒杯內之乳化劑溶液為均勻者。

繼續，於乳化劑溶液投入苯胺 4.65g，經攪拌成為均

勻乳化液。將過氧二硫酸銨 10g 溶解於離子交換水 30g 者，將燒杯內保持於 0℃ 下經 8 小時滴下。滴下終了後再保持於 0℃，繼續進行 30 小時聚合反應。

將聚合反應終了後之聚合溶液進行濾別，將所得之固體成分於水中再分散並進行洗淨，進行再度濾別。進一步重複進行 5 次水洗淨・濾別，得到含有水之固體物。將該固體物在減壓下於 30℃ 進行 110 小時乾燥後得到複合導電性高分子組成物（E-4）。此定該複合導電性高分子組成物（E-4）之揮發分的結果，揮發分為 1% 以下。

（4）塗膜評估：

於燒杯投入上述（3）所得之複合導電性高分子組成物（E-4）5g、甲苯 70g 及環戊酮 25g，在室溫下進行攪拌，得到複合導電性高分子組成物（E-4）之甲苯溶液。該溶液之外觀為黃綠色。

將該複合導電性高分子組成物（E-4）之甲苯溶液使用刮刀，欲使乾燥後的厚度成為 10 μ m，塗佈於玻璃基板上後進行乾燥而得到綠色之均勻塗膜。該塗膜之表面電阻值為 120k Ω / $\square$ 。

實施例 5

（1）高分子化合物（A-5）（p-苯乙烯磺酸鈉/苯甲基甲基丙烯酸酯 = 40/60）之聚合：

於具備攪拌機、氮氣導入管、迴流冷卻器、投入口及

溫度計之容量 1000cm^3 的四口燒杯中投入 p-苯乙烯磺酸鈉 67g、苯甲基甲基丙烯酸酯 85.9g、離子交換水 150g 及異丙基醇 300g。一邊於燒杯內導入氮氣下，將燒杯內的混合物昇溫至迴流溫度。繼續將偶氮二異丁腈 0.7g 投入於燒杯內，保持迴流狀態下進行 18 小時聚合反應後得到聚合物。

(2) 高分子化合物 (A-5) 的純化：

將所得之聚合物溶液全量，移至 2000cm^3 的燒杯，藉由攪拌器進行攪拌下添加己烷 500g，其後靜置 1 小時，除去含有不純物之油層。將油層除去後，將 1kg 的甲醇經 1 小時滴下，析出固體成分。將經析出的固體成分進行濾別，在 70°C 且減壓下進行 24 小時乾燥。將所得之乾燥物以乳鉢進行粉碎後得到高分子化合物 (A-5) (EP-5) 之粉體。所得之高分子化合物 (A-5) (EP-5) 的 M_w 為 31,000。

(3) 聚噻吩聚合：

於具備攪拌機、氮氣導入管、迴流冷卻器、投入口及溫度計之容量 500cm^3 的四口燒杯中投入上述 (2) 所得之高分子化合物 (A-5) (EP-4) 1.6g、離子交換水 200g 及 35% 鹽酸水溶液 4.8g，經加熱在 60°C 進行 3 小時攪拌後，冷卻至 25°C 。燒杯內之乳化劑溶液為均勻者。

繼續，於乳化劑溶液投入噻吩 3.2g，經攪拌作成均勻

乳化液。將氯化鐵（III）24.8g 溶解於離子交換水 100g 者，將燒杯內保持於 90℃ 下經 10 小時滴下。滴下終了後，再保持 90℃，繼續進行 72 小時聚合反應。

將聚合反應終了後之聚合溶液進行濾別，將所得之固體成分於水中再分散並進行洗淨，進行再度濾別。進一步重複進行 4 次水洗淨・濾別，得到含有水之固體物。將該固體物於減壓下 40℃ 下進行 96 小時乾燥後得到複合導電性高分子組成物（E-5）。測定該複合導電性高分子組成物（E-5）之揮發分的結果，揮發分為 0.5% 以下。

（4）塗膜評估

於燒杯投入上述（3）所得之複合導電性高分子組成物（E-5）5g、甲苯 70g 及環戊酮 25g，在室溫進行攪拌，得到複合導電性高分子組成物（E-5）之甲苯・甲基乙酮溶液。該溶液之外觀為黑綠色。

將該複合導電性高分子組成物（E-5）的溶液使用刮刀，欲使乾燥後的厚度成為 $10\mu\text{m}$ ，塗佈於玻璃基板上後進行乾燥而得到黑綠色的均勻塗膜。該塗膜之表面電阻值為 $30\text{k}\Omega/\square$ 。

實施例 6

（1）高分子化合物（A-6）（p-苯乙烯磺酸鈉/BzMA = 40/60）之聚合

於具備攪拌機、氮氣導入管、迴流冷卻器、投入口及

溫度計之容量 1000cm^3 的四口燒杯中投入 p-苯乙炔磺酸鈉 67g、苯甲基甲基丙烯酸酯 85.9g、離子交換水 150g 及異丙基醇 300g。一邊於燒杯內導入氮氣下，將燒杯內的混合物昇溫至迴流溫度。繼續將偶氮二異丁腈 0.7g 投入於燒杯內，保持迴流狀態下進行 18 小時聚合反應。

(2) 高分子化合物 (A-6) 的純化

將上述 (1) 所得之聚合物溶液全量，移至 2000cm^3 的燒杯，藉由攪拌器進行攪拌下添加己烷 500g，其後靜置 1 小時，除去含有不純物之油層。將油層除去後，將 1kg 的甲醇經 1 小時滴下，析出固體成分。將經析出的固體成分進行濾別，在 70°C 且減壓下進行 24 小時乾燥。將所得之乾燥物以乳鉢進行粉碎後得到高分子化合物 (A-6) (EP-6) 之粉體。所得之高分子化合物 (A-6) (EP-6) 的 M_w 為 31,000。

(3) 裝入聚吡咯聚合 (高分子化合物 (A-6) 50%，鹽酸 1.2 倍量)

於具備攪拌機、氮氣導入管、迴流冷卻器、投入口及溫度計之容量 500cm^3 的四口燒杯中投入上述 (2) 所得之高分子化合物 (A-6) (EP-6) 11.8g、水 200g 及 35% 鹽酸水溶液 6g，經加熱在 60°C 進行 3 小時攪拌後，冷卻至 25°C 。燒杯內之乳化劑溶液為均勻者。

繼續，於乳化劑溶液投入吡咯 3.3g，經攪拌成為均勻

乳化液。將 10.0g 的過氧二硫酸銨溶解於離子交換水 30g 者，於保持在 0℃的燒杯內經 10 小時滴下。滴下終了後再保持 0℃，繼續進行 30 小時聚合反應。

將聚合反應終了後之聚合溶液進行濾別，將所得之固體成分於水中再分散並進行洗淨，進行再度濾別。進一步重複進行 4 次水洗淨·濾別，得到含有水之固體物。將該固體物在減壓下且 40℃中進行 72 小時乾燥，得到複合導電性高分子組成物（E-6）。測定該複合導電性高分子組成物（E-6）之揮發分的結果，揮發分為 1% 以下。

（4）塗膜評估

於燒杯投入上述（3）所得之複合導電性高分子組成物（E-6）5g、甲苯 90g 及甲基乙酮 5g，在室溫進行攪拌，得到複合導電性高分子組成物（E-5）之甲苯·甲基乙酮溶液。該溶液之外觀為黑色。

將該複合導電性高分子組成物（E-6）之溶液使用刮刀，欲使乾燥後的厚度成為 $10\mu\text{m}$ ，塗佈於玻璃基板上後進行乾燥而得到黑色之均勻塗膜。該塗膜之表面電阻值為 $70\text{k}\Omega/\square$ 。

比較例 1

（1）比較高分子化合物（A-7）（2-鈉磺基乙基甲基丙烯酸酯/苯甲基甲基丙烯酸酯 = 15/85）之聚合：

於具備攪拌機、氮氣導入管、迴流冷卻器、投入口及

溫度計之容量 1000cm^3 的四口燒杯中投入 2-鈉磺基乙基甲基丙烯酸酯 25.9g、苯甲基甲基丙烯酸酯 121.4g、離子交換水 100g 及異丙基醇 400g。一邊於燒杯內導入氮氣下，將燒杯內的混合物昇溫至迴流溫度。繼續將偶氮二異丁腈 0.7g 投入於燒杯內，保持迴流狀態下進行 18 小時聚合反應後得到聚合物。

(2) 比較高分子化合物 (A-7) 的純化：

將上述 (1) 所得之聚合物溶液全量移至 2000cm^3 的燒杯，藉由攪拌器進行攪拌下添加己烷 500g，其後靜置 1 小時，除去含有不純物之油層。將油層除去後，將 1kg 的甲醇經 1 小時滴下，析出固體成分。將經析出的固體成分進行濾別，在 70°C 且減壓下進行 24 小時乾燥。將所得之乾燥物以乳鉢進行粉碎後得到高分子化合物 (A-7) (CP-1) 之粉體。所得之高分子化合物 (A-7) (CP-1) 的 M_w 為 35,000。

(3) 聚苯胺聚合 (裝入高分子化合物 (A-7) 50%，鹽酸 1.2 倍量)

於具備攪拌機、氮氣導入管、迴流冷卻器、投入口及溫度計之容量 500cm^3 的四口燒杯中投入上述 (2) 所得之高分子化合物 (A-7) (CP-2) 30.2g、離子交換水 200g、35% 鹽酸水溶液 6g 以燒杯秤量，在約 60°C 下進行加熱攪拌，但殘存不溶物而無法完全溶解。

繼續於燒杯中投入苯胺 4.65 g，經攪拌後成為殘存不溶物之不均勻乳化液。將 10.0 g 的過氧二硫酸銨溶解於離子交換水 30 g 者，於保持 0℃ 的燒杯內經 10 小時滴下。滴下終了後再保持 0℃，繼續進行 10 小時聚合反應後，反應液中如見到白色結晶物，其中一部份成為凝集物，故追加水 50 g 後回復至室溫，再進行 36 小時攪拌。

將聚合反應終了後之聚合溶液進行濾別，將所得之固體成分於水中再分散並進行洗淨，進行再度濾別。進一步重複進行 4 次水洗淨·濾別，得到含有水之固體物。將該固體物在減壓下 40℃ 中進行 72 小時乾燥後得到聚合物（C-1）。測定該聚合物（C-1）之揮發分的結果，揮發分為 1% 以下。

（4）塗膜評估：

於燒杯投入前述（3）所得之聚合物（C-1）5 g 及甲苯 95 g，在室溫進行攪拌，但未溶解聚合物（C-1），得到一部分產生沈澱物的微分散溶液。

將該聚合物（C-1）的分散液以 200 篩過濾器進行過濾，將該濾液使用刮刀，欲使乾燥後的厚度成為 10 μ m，塗佈於玻璃基板上後進行乾燥而得到微粒子膜的均勻膜，但成為表面以手指擦拭時會產生脫落的膜質，無法成為如實施例 1～6 所得之均勻自立塗膜，該表面電阻值為 $10^7 \Omega/\square$ 以上。

比較例 2

(1) 比較高分子化合物 (A-8) (2-鈉磺基乙基甲基丙烯酸酯/苯甲基甲基丙烯酸酯 = 70/30) 之聚合：

於具備攪拌機、氮氣導入管、迴流冷卻器、投入口及溫度計之容量 1000cm^3 的四口燒杯中投入 2-鈉磺基乙基甲基丙烯酸酯 120.9g、苯甲基甲基丙烯酸酯 42.8g、離子交換水 100g 及異丙基醇 400g。一邊於燒杯內導入氮氣下，將燒杯內的混合物昇溫至迴流溫度。繼續將偶氮二異丁腈 0.7g 投入於燒杯內，保持迴流狀態下進行 18 小時聚合反應後得到聚合物。

(2) 比較高分子化合物 (A-8) 的純化：

將上述 (1) 所得之聚合物溶液全量，移至 2000cm^3 的燒杯，藉由攪拌器進行攪拌下添加己烷 500g，其後靜置 1 小時，除去含有不純物之油層。將油層除去後，將 1kg 的甲醇經 1 小時滴下，析出固體成分。將析出的固體成分進行濾別，在 100°C 且減壓下進行 30 小時乾燥。將所得之乾燥物以乳鉢進行粉碎後得到高分子化合物 (A-8) (CP-2) 之粉體。所得之高分子化合物 (A-8) (CP-2) 的 M_w 為 49,000。

(3) 聚苯胺聚合：

於具備攪拌機、氮氣導入管、迴流冷卻器、投入口及溫度計之容量 500cm^3 的四口燒杯中投入上述 (2) 所得之

高分子化合物 (A-8) (CP-2) 14.4g、離子交換水 200g 及 35% 鹽酸水溶液 6g，經加熱在 60℃ 進行 3 小時攪拌後，冷卻至 25℃。燒杯內之乳化劑溶液為均勻者。

繼續，於乳化劑溶液投入苯胺 4.65g，經攪拌後成為均勻乳化液。將 10.0g 的過氧二硫酸銨溶解於離子交換水 30g 者，於保持 0℃ 的燒杯內經 10 小時滴下。滴下終了後再保持 0℃，繼續進行 30 小時聚合反應。

所得之反應液 (CS-2) 為均勻溶液。將反應液 (CS-2) 以 80℃ 的熱風循環式乾燥機進行乾燥並回收固體成分。將所得之固體成分於異丙基醇 (IPA) 再分散並進行洗淨，進行再度濾別。重複進行 4 次該 IPA 洗淨·濾別，得到含有水之固體物。將該固體物於減壓下 40℃ 下進行 72 小時乾燥後得到聚合物 (C-2)。測定聚合物 (C-2) 之揮發分的結果，揮發分為 2% 以下。

(4) 塗膜評估：

於燒杯投入上述 (3) 所得之聚合物 (C-2) 5g 及甲苯 95g，在室溫進行攪拌，但未溶解聚合物 (C-2)，得到一部分產生沈澱物的微分散溶液。

將該聚合物 (C-2) 之分散液以 200 篩過濾器進行過濾，將該濾液使用刮刀，欲使乾燥後的厚度成為 10 μ m，塗佈於玻璃基板上後進行乾燥無法得到作為微粒子膜之均勻膜，成為表面以手指擦拭時會產生脫落的膜質，無法成為如實施例 1~6 所得之均勻自立塗膜，該表面電阻值為

$10^7 \Omega / \square$ 以上。

又，將反應液（CS-2）直接於玻璃基板上，塗敷至乾燥後厚度為 $10 \mu\text{m}$ ，並進行乾燥後得到不均勻塗膜，該表面電阻為 $10^6 \Omega / \square$ 以上。

比較例 3

（1）比較高分子化合物（A-9）（2-鈉磺基乙基甲基丙烯酸酯 / 2-乙基己基甲基丙烯酸酯 = 35/65）之聚合：

於具備攪拌機、氮氣導入管、迴流冷卻器、投入口及溫度計之容量 1000cm^3 的四口燒杯中投入 2-鈉磺基乙基甲基丙烯酸酯 60.3g、2-乙基己基甲基丙烯酸酯 104.4g、離子交換水 100g 及異丙基醇 400g。一邊於燒杯內導入氮氣下，將燒杯內的混合物昇溫至迴流溫度。繼續將偶氮二異丁腈 0.7g 投入於燒杯內，保持迴流狀態下進行 20 小時聚合反應後得到聚合物。

（2）比較高分子化合物（A-9）的純化：

將上述（1）所得之聚合物溶液全量，移至 2000cm^3 的燒杯，藉由攪拌器進行攪拌下添加己烷 500g，其後靜置 1 小時，除去含有不純物之油層。將油層除去後，將 1kg 的甲醇經 1 小時滴下，析出固體成分。將析出的固體成分進行濾別，在 100°C 且減壓下進行 30 小時乾燥。將所得之乾燥物以乳鉢進行粉碎後得到高分子化合物（A-9）（CP-3）之粉體。所得之高分子化合物（A-9）（CP-

3) 的 M_w 爲 42,000。

(3) 聚苯胺聚合：

於具備攪拌機、氮氣導入管、迴流冷卻器、投入口及溫度計之容量 500cm^3 的四口燒杯中投入上述 (2) 所得之高分子化合物 (A-9) (CP-3) 14.5g、離子交換水 200g 及 35% 鹽酸水溶液 6g，經加熱在 60°C 進行 3 小時攪拌後，冷卻至 25°C 。燒杯內之乳化劑溶液爲均勻者。

繼續，於乳化劑溶液中投入苯胺 4.65g，經攪拌後得到均勻乳化液。將 10.0g 的過氧二硫酸銨溶解於離子交換水 30g 者，將燒杯內保持於 0°C 下經 10 小時滴下。滴下終了後再保持 0°C 後，繼續進行 30 小時聚合反應。

將聚合反應終了後之聚合溶液進行濾別，將所得之固體成分於水中再分散並進行洗淨，進行再度濾別。進一步重複進行 4 次水洗淨·濾別，得到含有水之固體物。將該固體物在減壓下 40°C 中進行 72 小時乾燥後得到聚合物 (C-3)。測定該聚合物 (C-3) 之揮發分的結果，揮發分爲 1% 以下。

(4) 塗膜評估

於燒杯投入前述聚合物 (C-3) 5g 及甲苯 95g，雖在室溫下進行攪拌，但未溶解聚合物 (C-3)，得到一部分產生沈澱物的微分散溶液。

將該聚合物 (C-3) 之分散液以 200 篩過濾器進行過

濾，該濾液使用刮刀，欲使乾燥後的厚度成為 $10\ \mu\text{m}$ ，塗佈於玻璃基板上後進行乾燥而無法得到作為微粒子膜之均勻膜，成為表面以手指擦拭時會產生脫落的膜質，無法成為如實施例 1~6 所得之均勻自立塗膜，又該表面電阻值為 $10^7\ \Omega/\square$ 以上。

比較例 4

(1) 比較高分子化合物 (A-10) (聚苯乙烯磺酸鈉) 之聚合：

於具備攪拌機、氮氣導入管、迴流冷卻器、投入口及溫度計之容量 1000cm^3 的四口燒杯中投入 p-苯乙炔磺酸鈉 150g、離子交換水 150g 及異丙基醇 300g。一邊於燒杯內導入氮氣下，將燒杯內的混合物昇溫至迴流溫度。繼續將偶氮二異丁腈 0.7g 投入於燒杯內，保持迴流狀態下進行 18 小時聚合反應後得到聚合物。

(2) 比較高分子化合物 (A-10) 的純化：

將上述 (1) 所得之聚合物溶液全量，移至 2000cm^3 的燒杯，藉由攪拌器進行攪拌下添加己烷 500g，其後靜置 1 小時，除去含有不純物之油層。除去油層後，將水層以蒸餾器進行濃縮。將所得之固體物在 100°C 中減壓下進行 24 小時乾燥。將所得之乾燥物以乳鉢進行粉碎後得到高分子化合物 (A-10) (CP-4) 之粉體。所得之高分子化合物 (A-10) (CP-4) 的 M_w 為 32,000。

(3) 聚苯胺聚合 (裝入高分子化合物 (A-10) 50%，鹽酸 1.2 倍量)：

於具備攪拌機、氮氣導入管、迴流冷卻器、投入口及溫度計之容量 500cm^3 的四口燒杯中投入上述 (2) 所得之高分子化合物 (A-10) (CP-4) 5.2g、離子交換水 200g 及 35% 鹽酸水溶液 6g，經加熱在 60°C 進行 3 小時攪拌後，冷卻至 25°C 。燒杯內之乳化劑溶液為均勻者。

繼續，於乳化劑溶液投入苯胺 4.65g，經攪拌得到均勻乳化液。將 10.0g 的過氧二硫酸銨溶解於離子交換水 30g 者，將燒杯內保持於 0°C 下經 10 小時滴下。滴下終了後再保持 0°C ，繼續進行 30 小時聚合反應。

將聚合反應終了後之聚合溶液進行濾別，將所得之固體成分於水中再分散並進行洗淨，進行再度濾別。進一步重複進行 4 次水洗淨·濾別，得到含有水之固體物。將該固體物在減壓下 40°C 中進行 72 小時乾燥後得到聚合物 (C-4)。測定該聚合物 (C-4) 之揮發分的結果，揮發分為 1% 以下。

(4) 塗膜評估：

於燒杯投入前述 (3) 所得之聚合物 (C-4) 5g 及甲苯 95g，在室溫進行攪拌，但未溶解聚合物 (C-4)，得到一部分產生沈澱物的微分散溶液。

將該聚合物 (C-4) 之分散液以 200 篩過濾器進行過

濾，將該濾液使用刮刀，欲使乾燥後的厚度成為 $10\ \mu\text{m}$ ，塗佈於玻璃基板上後進行乾燥而得到作為微粒子膜之均勻膜，但成為表面以手指擦拭時會產生脫落的膜質，無法成為如實施例 1~6 所得之均勻自立塗膜，該表面電阻值為 $10^7\ \Omega/\square$ 以上。

比較例 5

(1) 比較高分子化合物 (A-11) (聚苯乙烯磺酸鈉) 之聚合：

於具備攪拌機、氮氣導入管、迴流冷卻器、投入口及溫度計之容量 1000cm^3 的四口燒杯中投入 p-苯乙炔磺酸鈉 150g、離子交換水 150g 及異丙基醇 300g。一邊於燒杯內導入氮氣下，將燒杯內的混合物昇溫至迴流溫度。繼續將偶氮二異丁腈 0.7g 投入於燒杯內，保持迴流狀態下進行 20 小時聚合反應而得到聚合物。

(2) 比較高分子化合物 (A-11) 的純化：

將所得之聚合物溶液全量移至 2000cm^3 的燒杯，藉由攪拌器進行攪拌下添加己烷 500g，其後靜置 1 小時，除去含有不純物之油層。除去油層後，將水層以蒸餾器進行濃縮。將所得之固體物在 100°C 且減壓下進行 24 小時乾燥。將所得之乾燥物以乳鉢進行粉碎後得到高分子化合物 (A-11) (CP-5) 之粉體。所得之高分子化合物 (A-11) (CP-5) 的 M_w 為 32,000。

(3) 聚苯胺聚合：

於具備攪拌機、氮氣導入管、迴流冷卻器、投入口及溫度計之容量 500cm^3 的四口燒杯中投入上述高分子化合物 (A-11) (CP-3) 20.6g、離子交換水 300g 及 35% 鹽酸水溶液 10g，在 60°C 經加熱並進行 3 小時攪拌後，冷卻至 25°C 。燒杯內之乳化劑溶液為均勻者。

繼續，於乳化劑溶液中投入苯胺 4.65g，經攪拌成為均勻乳化液。將 10.0g 的過氧二硫酸銨溶解於離子交換水 30g 者，於保持 0°C 的燒杯內經 10 小時滴下。滴下終了後，再保持 0°C ，繼續進行 30 小時聚合反應。

所得之反應液 (CS-5) 為均勻溶液。將反應液 (CS-5) 以 80°C 的熱風循環式乾燥機進行乾燥並回收固體成分。將所得之固體成分於水中再分散並進行洗淨，進行再度濾別。重複進行 4 次該水洗淨·濾別，得到含有水之固體物。將該固體物在減壓下 100°C 中進行 72 小時乾燥後得到聚合物 (C-5)。測定該聚合物 (C-5) 之揮發分的結果，揮發分為 1% 以下。

(4) 塗膜評估：

於燒杯投入聚合物 (C-5) 5g、甲苯 95g，在室溫進行攪拌，但完全無法溶解聚合物 (C-5)。

其次，於燒杯投入聚合物 (C-5) 5g、離子交換水 95g，在室溫進行攪拌，得到聚合物 (C-5) 之一部經溶解

的水分散液。

將該聚合物（C-5）之水分散液，以 200 篩過濾器進行過濾，將該濾液使用刮刀，欲使乾燥後的厚度成為 $10\ \mu\text{m}$ ，塗佈於玻璃基板上後進行乾燥而得到綠色均勻塗膜。測定該塗膜之表面電阻值後得到 $3\text{M}\Omega/\square$ 。

實施例 7～實施例 11 及比較例 6～比較例 9

將國際公開號碼 WO/2009/013942 的實施例 1 所使用的對向電極（開口銅篩電極）以及對向電極基板（厚度 $80\ \mu\text{m}$ 之 PET 薄膜），使實施例 1～4 所調製的複合導電性高分子組成物溶液或比較例 2 所調製之導電性高分子組成物溶液，使用刮刀使乾燥後的厚度成為 $5\ \mu\text{m}$ 後，取代塗敷於 SUS 箔、ITO PEN 薄膜、玻璃基板、ITO 玻璃基板或 FTO 玻璃基板上者而製造出色素增感型太陽電池元件。

所得之色素增感型太陽電池元件評估則使用山下電裝（股）製之 Solar simulator YSS-80A。對於晶胞面積 1cm^2 的元件，調查 AM1.5（ 1sun ; $100\text{mW}/\text{cm}^2$ ）照射下之 I-V 特性，進而評估晶胞的短路電流、開放電壓、填充因子及發電效率。其結果如表 1 所示。

[表1]

	對向電極及對向電極基板	短路電流 (Jsc/mA)	開放電壓 (Voc/V)	填充因子 (FF)	發電效果 (Eff/%)
實施例7	ITO玻璃基板+實施例1之複合導電性高分子組成物	7.7	0.73	63	3.6
實施例8	ITO玻璃基板+實施例2之複合導電性高分子組成物	7.8	0.70	54	3.0
實施例9	SUS箔+實施例3之複合導電性高分子組成物	8.5	0.81	46	3.2
實施例10	ITO玻璃基板+實施例4之複合導電性高分子組成物	9.2	0.82	50	3.8
實施例11	FTO玻璃基板+實施例1之複合導電性高分子組成物	7.7	0.73	63	3.6
實施例12	ITO PEN薄膜+實施例1之複合導電性高分子組成物	8.4	0.81	43	3.0
實施例13	玻璃基板+實施例1之複合導電性高分子組成物	0.8	0.63	70	0.4
比較例6	ITO玻璃基板+比較例2之導電性高分子組成物	0.2	0.55	5	0.08
比較例7	ITO玻璃基板	1.3	0.56	7	0.05
比較例8	FTO玻璃基板	1.3	0.56	7	0.05

由以上結果顯示使用本發明的複合導電性高分子組成物所成的色素增感型太陽電池元件為較高光電變換效率。

實施例 14～實施例 15 及比較例 9～比較例 10

將實施例 1～2 所調製之複合導電性高分子組成物溶液或以比較例 2 所調製之導電性高分子組成物溶液，各再次調整為固體成分 2.5%，將這些藉由轉動塗佈法以 4000rpm-15sec 的條件下，對於厚度 1000 μm 之玻璃基板及 100 μm 之 PET 薄膜基板進行塗佈，以熱風乾燥機將溶劑除去製造出形成防帶電層之防帶電薄膜。且，將防帶電層的膜厚以觸針式表面形狀測定器（Dektak 6M：ULVAC 製）進行測定後，防帶電層的厚度皆約為 25nm。

對於所得之防帶電薄膜，在如以下條件下靜置後進行

表面電阻值之評估。評估結果如表 2 所示。

條件 (1) : 在 23℃ 50% RH 為 192 小時

條件 (2) : 在 40℃ 80% RH 為 168 小時

[表2]

	防帶電薄膜	玻璃基板		PET 玻璃基板	
		條件(1) 上: 膜之狀態 下: 表面電阻 ($\Omega/\square$)	條件(2) 上: 膜之狀態 下: 表面電阻 ($\Omega/\square$)	條件(1) 上: 膜之狀態 下: 表面電阻 ($\Omega/\square$)	條件(2) 上: 膜之狀態 下: 表面電阻 ($\Omega/\square$)
實施例14	實施例1之複合導電性高分子組成物	○ 1.04×10^8	○ 1.19×10^8	○ 1.04×10^8	○ 1.33×10^8
實施例15	實施例2之複合導電性高分子組成物	○ 1.04×10^8	○ 1.21×10^8	○ 1.04×10^8	○ 1.36×10^8
比較例9	比較例5之導電性高分子組成物	× $>1.00 \times 10^{15}$	× $>1.00 \times 10^{15}$	× $>1.00 \times 10^{15}$	× $>1.00 \times 10^{15}$
比較例10	比較例4之導電性高分子組成物溶解於水之物質	○ 8.22×10^9	× $>1.00 \times 10^{15}$	○ 9.97×10^9	× $>1.00 \times 10^{15}$

由以上之結果得知，本發明的防帶電薄膜即使使用於高溫多濕下之環境，亦充分顯示防帶電特性。

產業上可利用性

本發明的複合導電性高分子組成物係將以疏水性強的芳香環或脂環族作為主成分之高分子化合物 (A) 作為摻合劑使用者，於甲苯等芳香族溶劑中可安定地溶化成為可能者。

因此，將如此所得之複合導電性高分子組成物在芳香族溶劑中以透明狀態下溶解的複合導電性高分子形成組成物溶液，可於被要求導電性的部分上簡單形成導電性皮膜，對於電子零件等領域而言，可於極有利之狀況下使

用。

且，使用本發明的複合導電性高分子組成物之色素增感型太陽電氣用電極或防帶電薄膜具有優良的性能。

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99105070

※申請日：99 年 02 月 22 日

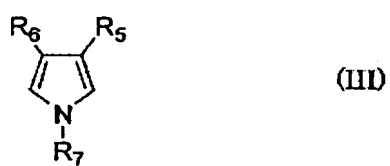
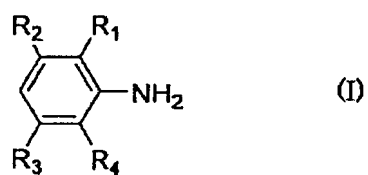
一、發明名稱：(中文／英文)

複合導電性高分子組成物、其製造方法、含有該組成物之溶液、及該組成物之用途

二、中文發明摘要：

本發明係關於以提供對於廣泛種類的導電性高分子組成物，可將此溶解於有機溶劑時，可簡單地於目的部分形成導電性皮膜之技術為目的，本發明提供將以 (a-1) 含有磺酸基與聚合性乙烯基之單體 20~45mol%、與 (a-2) 具有芳香族基或脂環族基與聚合性乙烯基之單體 55~80mol% 作為構成成分之高分子化合物 (A)，摻合於將選自下式 (I) ~ (III) 之化合物作為單體構成成分的 π 共軛系高分子 (β) 所成的複合導電性高分子組成物及其製法以及將該組成物溶解於芳香族溶劑之溶液。

【化 1】



(各式中 , R_1 至 R_7 表示 氢原子 或 碳数 1 至 12 的 烷基)

三、英文發明摘要：

0

0

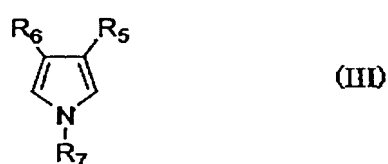
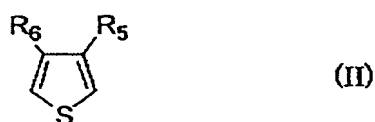
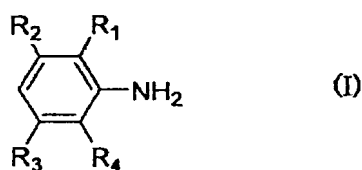
七、申請專利範圍

1. 一種複合導電性高分子組成物，其特徵為將以下述成分（a-1）及（a-2）作為構成成分的高分子化合物（A），摻合於將選自以下式（I）～（III）的化合物作為單體構成成分的 π 共軛系高分子（ β ）所成；

（a-1）含有磺酸基與聚合性乙烯基之單體 20～45mol%

（a-2）具有芳香族基或脂環族基與聚合性乙烯基之單體 55～80mol%

【化2】



（各式中， R_1 至 R_7 表示氫原子或碳數1至12的烷基）。

2. 如申請專利範圍第1項之複合導電性高分子組成物，其中成分（a-1）為選自苯乙烯磺酸或其鹽或（甲基）丙烯酸乙基 2-磺酸或其鹽的單體。

3. 如申請專利範圍第1項之複合導電性高分子組成物，其中成分（a-2）為選自苯甲基（甲基）丙烯酸酯、苯氧基乙基（甲基）丙烯酸酯、（甲基）丙烯酸乙基 2-

苯二甲酸甲基酯、(甲基)丙烯酸乙基 2-苯二甲酸乙基酯、環己基(甲基)丙烯酸酯、二環戊基(甲基)丙烯酸酯、二環戊氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、異冰片基(甲基)丙烯酸酯、t-丁基環己基(甲基)丙烯酸酯、環己基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸酯嗎啉、苯乙烯、二甲基苯乙烯、萘(甲基)丙烯酸酯、乙烯基萘、乙烯基n-乙基吡啶及乙烯基苄所成群者。

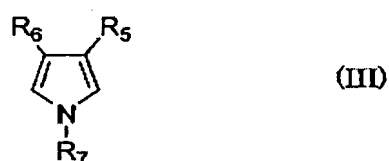
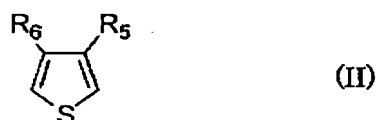
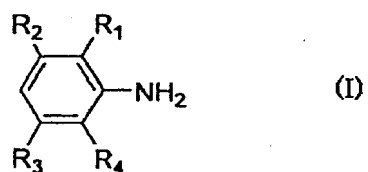
4. 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項之複合導電性高分子組成物，其中高分子化合物(A)的 GPC 換算重量平均分子量為 3,000~100,000。

5. 一種複合導電性高分子組成物的製造方法，其特徵為使自由基聚合以下成分(a-1)及(a-2)的高分子化合物(A)、與選自以下(I)~(III)的化合物共存於電解性基質溶劑中，使用氧化劑進行化學氧化聚合者；

(a-1) 具有磺酸基與聚合性乙烯基之單體 20~45mol%

(a-2) 具有芳香族或脂環族基與聚合性乙烯基之單體 55~80mol%

【化3】



(各式中， R_1 至 R_7 表示氫原子或碳數 1 至 12 的烷基)。

6. 如申請專利範圍第 5 項之複合導電性高分子組成物的製造方法，其中成分 (a-1) 為選自苯乙烯磺酸或其鹽、(甲基)丙烯酸乙基 2-磺酸及磺酸或其鹽所成群的具有磺酸基與聚合性乙烯基之單體。

7. 如申請專利範圍第 5 項之複合導電性高分子組成物的製造方法，其中成分 (a-2) 為選自苯甲基(甲基)丙烯酸酯、苯氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸乙基 2-苯二甲酸甲基酯、(甲基)丙烯酸乙基 2-苯二甲酸乙基酯、環己基(甲基)丙烯酸酯、二環戊基(甲基)丙烯酸酯、二環戊氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、異冰片基(甲基)丙烯酸酯、t-丁基環己基(甲基)丙烯酸酯、環己基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸酯嗎啉、苯乙烯、二甲基苯乙烯、萘(甲基)丙烯酸酯、乙烯基萘、乙烯基 n-乙基吡啶及乙烯基芴所成群者。

8. 如申請專利範圍第 5 項至第 7 項中任一項之複合

導電性高分子組成物的製造方法，其中對於選自式（I）～（III）的化合物 1 莫耳而言，使高分子化合物（A）共存至該磺酸基莫耳比成爲 0.2～1.5。

9. 如申請專利範圍第 5 項至第 7 項中任一項之複合導電性高分子組成物的製造方法，其中氧化劑爲選自過氧二硫酸銨、過氧二硫酸鉀、過氧二硫酸鈉、氯化鐵（III）、硫酸鐵（III）、四氟硼酸鐵（III）、六氟磷酸鐵（III）、硫酸銅（II）、氯化銅（II）、四氟硼酸銅（II）、六氟磷酸銅（II）及一氧二硫酸銨所成群之氧化劑。

10. 如申請專利範圍第 5 項至第 7 項中任一項之複合導電性高分子組成物的製造方法，其中電解性基質溶劑爲離子交換水。

11. 如申請專利範圍第 5 項至第 7 項中任一項之複合導電性高分子組成物的製造方法，其中化學氧化聚合係對於 1mol 之選自式（I）～（III）的化合物而言，加入 0.5～3.0mol 的選自鹽酸、硫酸、過氯酸、過碘酸、氯化鐵（II）及硫化鐵（II）的酸性成分而進行。

12. 一種複合導電性高分子組成物溶液，其特徵爲將如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項之複合導電性高分子組成物於選自甲苯、苯及二甲苯之芳香族系溶劑中，以 0.1～10 質量%的溶解狀態下含有而成。

13. 一種複合導電性高分子組成物溶液，其特徵爲對於如申請專利範圍第 12 項之複合導電性高分子組成物溶

液的溶劑 100 重量份而言，將具有羥基的芳香族化合物以 0.01～45 重量份混合所成者。

14. 如申請專利範圍第 13 項之複合導電性高分子組成物溶液，其中具有羥基之芳香族化合物為選自苯甲基醇、酚、m-甲酚、o-甲酚、2-萘烷醇、1-萘烷醇、鄰甲氧基苯酚及 2,6-二甲基酚所成群的化合物。

15. 如申請專利範圍第 12 項至第 14 項中任一項之複合導電性高分子組成物溶液，其中進一步含有金屬、氧化金屬、導電性聚合物組成物、碳粉末或分散體。

16. 一種色素增感型太陽電池用對極，其特徵為使用如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項之複合導電性高分子組成物所成者。

17. 一種防帶電薄膜，其特徵為使用如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項之複合導電性高分子組成物所成者。

四、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無