I864446

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 **(11)證書號數：TW I864446 B**

(45)公告日： 中華民國 113 (2024) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：111136566 (22)申請日： 中華民國 111 (2022) 年 09 月 27 日

(51)Int. Cl.： ***C08F2/04 (2006.01)*** ***C08F2/44 (2006.01)***
C08F212/14 (2006.01) ***C08L25/18 (2006.01)***
H01G9/025 (2006.01) ***H01G9/15 (2006.01)***

(30)優先權：2021/12/21 日本 2021-207275

(71)申請人：日商力森諾科股份有限公司 (日本) RESONAC CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：山田浩貴 YAMADA, HIROKI (JP) ；藤田美代 FUJITA, MIYO (JP) ；大久保 OKUBO, TAKASHI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 201327595A1 TW 201623365A

CN 111052280A

審查人員：洪郁馨

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 49 頁

(54)名稱

固體電解電容用聚合物分散液之製造方法及固體電解電容之製造方法

(57)摘要

本發明提供可獲得靜電容量大且等效串聯電阻低的固體電解電容之固體電解電容用聚合物分散液之製造方法及使用前述聚合物分散液之固體電解電容之製造方法。本發明之固體電解電容用聚合物分散液之製造方法包含以下步驟：步驟(1)在包含以聚陰離子保護之經膠體化之種子粒子及聚陰離子中之至少一種之溶液中，將作為共軛系導電性聚合物之構成單元之單體進行聚合，得到聚合物含有液；步驟(2)對前述聚合物含有液施予第 1 分散處理，得到分散液(a)；及步驟(3)於前述分散液(a)中添加導電性改良劑，施予第 2 分散處理，得到分散液(b)。

I864446

公告本

【發明摘要】

【中文發明名稱】

固體電解電容用聚合物分散液之製造方法及固體電解電容之製造方法

【中文】

本發明提供可獲得靜電容量大且等效串聯電阻低的固體電解電容之固體電解電容用聚合物分散液之製造方法及使用前述聚合物分散液之固體電解電容之製造方法。本發明之固體電解電容用聚合物分散液之製造方法包含以下步驟：步驟(1)在包含以聚陰離子保護之經膠體化之種子粒子及聚陰離子中之至少一種之溶液中，將作為共軛系導電性聚合物之構成單元之單體進行聚合，得到聚合物含有液；步驟(2)對前述聚合物含有液施予第1分散處理，得到分散液(a)；及步驟(3)於前述分散液(a)中添加導電性改良劑，施予第2分散處理，得到分散液(b)。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

固體電解電容用聚合物分散液之製造方法及固體電解電容之製造方法

【技術領域】

【0001】本發明有關固體電解電容用之含有共軛系導電性聚合物之分散液之製造方法以及固體電解電容之製造方法。

【先前技術】

【0002】電解電容一般係具備鋁、鉭、鈮等之閥金屬作為陽極箔及陰極箔，具有於陽極箔與陰極箔介隔電解質之構成。陽極箔之閥金屬，為了增大靜電容量，而藉由蝕刻處理等增大表面積，於其表面形成介電氧化塗層。

【0003】又，由於可減低等效串聯電阻(ESR)，亦廣泛使用例如利用含有聚吡咯、聚苯胺、聚噻吩等之導電性高分子之固體電解質之固體電解電容。

作為含有導電性高分子之固體電解質之形成方法，已知有將用以獲得導電性高分子之單體溶液與氧化劑溶液浸漬於電解電容元件中，於電解電容元件內進行氧化聚合或電解聚合而形成固體電解質之方法(例如參見專利文獻1)。

【0004】且，亦已知有藉由將導電性高分子粒子的水

分散液浸透於陽極體之介電氧化塗層中並乾燥之濕製程形成固體電解質之方法。例如，專利文獻2中記載藉由對分散液中之導電性高分子之凝集體照射超音波予以微粒化並分散，可獲得靜電容量較大，ESR較低之固體電解電容。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

專利文獻1：日本特開2005-123630號公報

專利文獻2：日本特開2013-55308號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0006】然而，如專利文獻1中記載之電解電容元件內之聚合反應中，由於導電性高分子以凝集之海綿狀態形成，故固體電解質之均勻性較差，導電性容易降低。

【0007】又近年來，隨著車載電氣化進展，而被要求電子控制之高輸出化，於車輛用電子控制裝置中之電容器中，期望進而之靜電容量提高及ESR降低。然而，使用如專利文獻2中記載之導電性高分子之微粒的分散液製造之固體電解電容，仍尚不能說是必定可滿足之靜電容量及ESR。

【0008】本發明係鑑於此等情況而完成者，目的在於提供可獲得靜電容量大且ESR低之固體電解電容之固體電解電容用聚合物分散液之製造方法，及使用前述聚合物分

散液之固體電解電容之製造方法。

[用以解決課題之手段]

【0009】本發明係基於如下見解者，即在聚合物分散液之製造中，於添加導電性改良劑後亦進行分散處理，可令使用該聚合物分散液製造之固體電解電容之靜電容量提高，且使ESR降低。

【0010】本發明提供以下手段。

[1] 一種固體電解電容用聚合物分散液之製造方法，其包含以下步驟：步驟(1)在包含以聚陰離子保護之經膠體化之種子粒子及聚陰離子中之至少一種之溶液中，將作為共軛系導電性聚合物之構成單元之單體進行聚合，得到聚合物含有液；步驟(2)對前述聚合物含有液施予第1分散處理，得到分散液(a)；及步驟(3)於前述分散液(a)中添加導電性改良劑，施予第2分散處理，得到分散液(b)。

[2] 如[1]之固體電解電容用聚合物分散液之製造方法，其中前述導電性改良劑選自四氫呋喃、γ-丁內酯、N-甲基甲醯胺、N-甲基吡咯烷酮、乙二醇、丙二醇、甘油、二甘醇、三甘醇、二甲基亞碸及山梨糖醇中之1種以上。

[3] 如[1]或[2]之固體電解電容用聚合物分散液之製造方法，其中相對於前述分散液(a)之固形分1質量份，前述導電性改良劑的添加量為1~30質量份。

[4] 如[1]至[3]中任一項之固體電解電容用聚合物分散液之製造方法，其中於前述步驟(3)中，進而添加鹼性

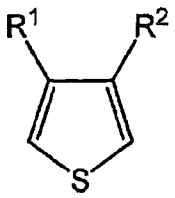
化合物。

[5] 如[4]之固體電解電容用聚合物分散液之製造方法，其中前述鹼性化合物選自嗎啉、4-乙基嗎啉及4-(2-羥乙基)嗎啉中之1種以上。

[6] 如[1]至[5]中任一項之固體電解電容用聚合物分散液之製造方法，其中前述作為共軛系導電性聚合物之構成單元之單體包含選自吡咯類、苯胺類及噻吩類中之1種以上的化合物。

[7] 如[6]之固體電解電容用聚合物分散液之製造方法，其中前述噻吩類的化合物為以下述式(1)表示，

[化1]



(1)

(式中，R^1及R^2各自獨立為氫原子、羥基、可具有取代基之碳原子數1~18之烷基，可具有取代基之碳原子數1~18之烷氧基，可具有取代基之碳原子數1~18之烷硫基，或R^1與R^2相互鍵結所形成之可具有取代基之碳原子數3~10之脂環，可具有取代基之碳原子數6~10之芳香環，可具有取代基之碳原子數2~10之含氧原子之雜環，可具有取代基之碳原子數2~10之含硫原子之雜環，或者可具有取代基之碳原子數2~10之含硫原子及氧原子之雜環)。

[8] 如[1]至[7]中任一項之固體電解電容用聚合物分散液之製造方法，其中前述聚陰離子為具有2個以上由磺

酸或其鹽所構成之基之聚合物。

[9] 如[1]至[8]中任一項之固體電解電容用聚合物分散液之製造方法，其中相對於前述作為共軛系導電性聚合物之構成單元之單體1莫耳，前述聚陰離子中之陰離子性基的比率為0.25~30莫耳。

[10] 如[1]至[9]中任一項之固體電解電容用聚合物分散液之製造方法，其中於前述步驟(1)中，在包含水之溶液中，使用包含1種以上選自過氧二硫酸及其鹽之氧化劑，將前述作為共軛系導電性聚合物之構成單元之單體進行聚合。

【0011】[11] 一種固體電解電容之製造方法，其包含以下步驟：步驟(4)將藉由如[1]~[10]中任一項之製造方法所得之固體電解電容用聚合物分散液，附著於由表面具有介電塗層之閥金屬所構成之多孔性陽極體；步驟(5)由附著於前述多孔性陽極體之前述固體電解電容用聚合物分散液，除去分散媒，形成固體電解質層。

[發明效果]

【0012】依據本發明的製造方法，可製造可獲得靜電容量大且ESR低之固體電解電容之固體電解電容用聚合物分散液。

且依據本發明，亦提供使用前述聚合物分散液，製造靜電容量大且ESR低之固體電解電容之方法。

【實施方式】

【0013】首先，本說明書中之用語及表述之定義及意義如下所示。

「以聚陰離子保護之經膠體化之種子粒子」中之「以聚陰離子保護之經膠體化」意指聚陰離子配位於種子粒子，覆蓋該種子粒子表面之狀態。

「固形分」係指液中水分蒸發後之蒸發殘留物，「固形分濃度」係藉由實施例中記載之測定方法測定。

化合物名所附之「類」意指包含該化合物構造之化合物群，亦包括具有取代基之該化合物，例如，所謂吡咯類係指包含吡咯構造之化合物群。

「(甲基)丙烯酸」係丙烯酸及甲基丙烯酸之總稱。同樣，「(甲基)丙烯酸酯」係丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯之總稱，「(甲基)丙烯醯基」係丙烯醯基及甲基丙烯醯基之總稱。

【0014】

[固體電解電容用聚合物分散液之製造方法]

本實施形態之固體電解電容用聚合物分散液之製造方法包含以下步驟：步驟(1)在包含以聚陰離子保護之經膠體化之種子粒子及聚陰離子中之至少一種之溶液中，將作為共軛系導電性聚合物之構成單元之單體進行聚合，得到聚合物含有液；步驟(2)對前述聚合物含有液施予第1分散處理，得到分散液(a)；及步驟(3)於分散液(a)中添加導電性改良劑，施予第2分散處理，得到分散液(b)。

不僅於導電性改良劑添加前進行第1分散處理，藉由經過添加後之第2分散處理，可製造適用於形成靜電容量大且ESR低之固體電解電容之固體電解質的聚合物分散液。

【0015】

[步驟(1)]

本實施形態之聚合物分散液之製造方法中之步驟(1)，係在包含以聚陰離子保護之經膠體化之種子粒子及聚陰離子中之至少一種之溶液中，將作為共軛系導電性聚合物之構成單元之單體進行聚合，得到聚合物含有液。

聚合物含有液中，可含有作為聚合物之共軛系導電性聚合物與以聚陰離子保護之經膠體化之種子粒子的複合物，及/或共軛系導電性聚合物與聚陰離子之複合物。

【0016】

<共軛系導電性聚合物>

本實施形態之聚合物分散液及聚合物含有液中之聚合物包含共軛系導電性聚合物。共軛系導電性聚合物只要為於主鏈具有π共軛系之有機高分子化合物，則未特別限制。共軛系導電性聚合物可為單獨1種，亦可併用2種以上。且，可為後述之作為共軛系導電性聚合物的構成單元的單體之均聚物，亦可為2種以上之作為共軛系導電性聚合物之構成單元的單體共聚合成之共聚物。

【0017】作為共軛系導電性聚合物，舉例為例如聚吡咯類、聚噻吩類、聚異苯并噻吩(polyisothianaphtene)類、

聚伸乙炔類、聚伸苯類、聚伸苯基伸乙烯類、聚苯胺類、聚并苯(polyacene)類、聚噻吩伸乙烯類及該等之共聚物等。該等中，基於處理容易性及取得容易性等之觀點，較佳為聚吡咯類、聚噻吩類、聚苯胺類，更佳為聚噻吩類。

且，共軛系導電性聚合物，基於高導電性之觀點，較佳具有烷基、羧基、磺基、烷氧基、羥基、氰基等之取代基。

【0018】作為聚吡咯類，舉例為例如聚吡咯、聚(N-甲基吡咯)、聚(3-甲基吡咯)、聚(3-乙基吡咯)、聚(3-正丙基吡咯)、聚(3-丁基吡咯)、聚(3-辛基吡咯)、聚(3-癸基吡咯)、聚(3-十二烷基吡咯)、聚(3,4-二甲基吡咯)、聚(3,4-二丁基吡咯)、聚(3-羧基吡咯)、聚(3-甲基-4-羧基吡咯)、聚(3-甲基-4-羧基乙基吡咯)、聚(3-甲基-4-羧基丁基吡咯)、聚(3-羥基吡咯)、聚(3-甲氧基吡咯)、聚(3-乙氧基吡咯)、聚(3-丁氧基吡咯)、聚(3-己氧基吡咯)、聚(3-甲基-4-己氧基吡咯)、聚(3-甲基-4-己氧基吡咯)等。

【0019】作為聚噻吩類，舉例為例如聚噻吩、聚(3-甲基噻吩)、聚(3-己基噻吩)、聚(3-庚基噻吩)、聚(3-辛基噻吩)、聚(3-癸基噻吩)、聚(3-十二烷基噻吩)、聚(3-十八烷基噻吩)、聚(3-溴噻吩)、聚(3-氯噻吩)、聚(3-碘噻吩)、聚(3-氰基噻吩)、聚(3-苯基噻吩)、聚(3,4-二甲基噻吩)、聚(3,4-二丁基噻吩)、聚(3-羥基噻吩)、聚(3-甲氧基噻吩)、聚(3-乙氧基噻吩)、聚(3-丁氧基噻吩)、聚(3-己氧基噻吩)、聚(3-庚氧基噻吩)、聚(3-辛氧基噻吩)、聚(3-癸

氧基噻吩)、聚(3-十二烷氧基噻吩)、聚(3-十八烷氧基噻吩)、聚(3,4-二羥基噻吩)、聚(3,4-二甲氧基噻吩)、聚(3,4-二乙氧基噻吩)、聚(3,4-二丙氧基噻吩)、聚(3,4-二丁氧基噻吩)、聚(3,4-二己氧基噻吩)、聚(3,4-二庚氧基噻吩)、聚(3,4-二辛氧基噻吩)、聚(3,4-二癸氧基噻吩)、聚(3,4-二-十二烷氧基噻吩)、聚(3,4-伸乙二氧基噻吩)、聚(3,4-伸丙二氧基噻吩)、聚(3,4-伸丁二氧基噻吩)、聚(3-甲基-4-甲氧基噻吩)、聚(3-甲基-4-乙氧基噻吩)、聚(3-羧基噻吩)、聚(3-甲基-4-羧基噻吩)、聚(3-甲基-4-羧乙基噻吩)、聚(3-甲基-4-羧基丁基噻吩)、聚(3,4-伸乙氧基硫雜噻吩)等。

【0020】作為聚苯胺類，舉例為例如聚苯胺、聚(2-甲基苯胺)、聚(3-異丁基苯胺)、聚(2-苯胺磺酸)、聚(3-苯胺磺酸)等。

【0021】共軛系導電性聚合物，於上述化合物中，基於高導電性之觀點，較佳為聚吡咯、聚噻吩、聚(N-甲基吡咯)、聚(3-甲基噻吩)、聚(3-甲氧基噻吩)、聚(3,4-伸乙二氧基噻吩)，進而，基於優異之耐熱性之觀點，更佳為聚(3,4-伸乙二氧基噻吩)。

【0022】

<作為共軛系導電性聚合物之構成單元之單體>

用以獲得共軛系導電性聚合物之單體，即作為共軛系導電性聚合物之構成單元之單體，較佳包含選自吡咯類、苯胺類及噻吩類中之1種以上的化合物。作為前述化合物

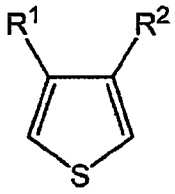
所具有之取代基X，舉例為例如碳原子數1~18之烷基、碳原子數6~10之芳基、碳原子數5~10之雜芳基、碳原子數1~18之烷氧基、碳原子數1~18之烷硫基、羧基、羥基、鹵素原子、氰基等，且該等2個以上之取代基X可藉由縮合等相互鍵結形成環。且該等烷基、芳基、雜芳基、烷氧基及烷硫基亦可具有例如羧基、羥基、鹵素原子、氰基等之進一步取代基Y。

【0023】作為成為共軛系導電性聚合物之構成單元之單體，舉例為例如吡咯、N-甲基吡咯、3-甲基吡咯、3-乙基吡咯、3-正丙基吡咯、3-丁基吡咯、3-辛基吡咯、3-癸基吡咯、3-十二烷基吡咯、3,4-二甲基吡咯、3,4-二丁基吡咯、3-羧基吡咯、3-甲基-4-羧基吡咯、3-甲基-4-羧基乙基吡咯、3-甲基-4-羧基丁基吡咯、3-羥基吡咯、3-甲氧基吡咯、3-乙氧基吡咯、3-丁氧基吡咯、3-己氧基吡咯、3-甲基-4-己氧基吡咯、3-甲基-4-己氧基吡咯等之吡咯類；噻吩、3-甲基噻吩、3-乙基噻吩、3-丙基噻吩、3-丁基噻吩、3-己基噻吩、3-庚基噻吩、3-辛基噻吩、3-癸基噻吩、3-十二烷基噻吩、3-十八烷基噻吩、3-溴噻吩、3-氯噻吩、3-碘噻吩、3-氰基噻吩、3-苯基噻吩、3,4-二甲基噻吩、3,4-二丁基噻吩、3-羥基噻吩、3-甲氧基噻吩、3-乙氧基噻吩、3-丁氧基噻吩、3-己氧基噻吩、3-庚氧基噻吩、3-辛氧基噻吩、3-癸氧基噻吩、3-十二烷氧基噻吩、3-十八烷氧基噻吩、3,4-二羥基噻吩、3,4-二甲氧基噻吩、3,4-二乙氧基噻吩、3,4-二丙氧基噻吩、3,4-二丁氧基

噻吩、3,4-二己氧基噻吩、3,4-二庚氧基噻吩、3,4-二辛氧基噻吩、3,4-二癸氧基噻吩、3,4-二-十二烷氧基噻吩、3,4-伸乙二氧基噻吩、3,4-伸丙二氧基噻吩、3,4-伸丁二氧基噻吩、3-甲基-4-甲氧基噻噁、3-甲基-4-乙氧基噻吩、3-羧基噻吩、3-甲基-4-羧基噻吩、3-甲基-4-羧基乙基噻吩、3-甲基-4-羧基丁基噻吩、3,4-伸乙氧基硫雜噻吩等之噻吩類；苯胺、2-甲基苯胺、3-異丁基苯胺、2-苯胺磺酸、3-苯胺磺酸等之苯胺類等。該等可為單獨1種，亦可併用2種以上。

【0024】作為共軛系導電性聚合物之構成單元的單體，於上述化合物中，基於獲得導電性高的共軛系導電性聚合物之觀點，較佳包含以下述式(1)表示之噻吩類化合物。

[化2]



(1)

【0025】式(1)中，R^1及R^2各自獨立為氫原子、羥基、可具有取代基之碳原子數1~18之烷基、可具有取代基之碳原子數1~18之烷氧基、可具有取代基之碳原子數1~18之烷硫基、或R^1與R^2相互鍵結所形成之可具有取代基之碳原子數3~10之脂環、可具有取代基之碳原子數6~10之芳香環、可具有取代基之碳原子數2~10之含氧原子之雜環、可具有取代基之碳原子數2~10之含硫原子之雜環，或可具有取代

基之碳原子數2~10之含硫原子及氧原子之雜環。

【0026】此處提及之取代基係與上述取代基Y同樣，舉例為例如羧基、羥基、鹵素原子、氰基等。又，前述碳原子數中不含取代基Y之碳數(以下同)。

作為含氧原子之雜環，舉例為例如環氧乙烷環、環氧丁烷環、呋喃環、氫呋喃環、吡喃環、吡咯環、二噁烷環、三噁烷環等。

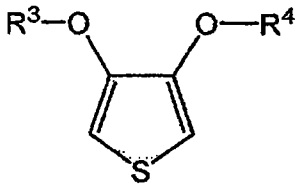
作為含硫原子之雜環，舉例為例如環硫丙烷(thiirane)環、噻丁環(thietane)、噻吩環、四氫噻喃環(thiane)、噻喃環、硫雜苯鎓(thiopyrylium)環、苯并噻喃環、二硫雜環己烷(dithiane)環、二硫雜環戊烷(dithiolane)環、三硫雜環己烷(trithiane)環等。

作為含硫原子及氧原子之雜環，舉例為例如氧硫雜環戊烷(oxathiolane)環、氧硫雜環己烷(oxathiane)環等。

【0027】作為共軛系導電性聚合物之構成單元之單體，於以式(1)表示之化合物中，更佳包含以下述式(2)表示之化合物，又更佳包含3,4-伸乙二氧基噻吩。

【0028】

[化3]



(2)

【0029】式(2)中，R^3及R^4分別獨立為氫原子、可具有取代基之碳原子數1~4之烷基、或R^3與R^4相互鍵結所形

成之可具有取代基之碳原子數3~6之含氧原子之雜環。

【0030】R^3及R^4較佳為R^3與R^4相互鍵結所形成之可具有取代基之碳原子數3~6之含氧原子之雜環。

作為含氧原子之雜環，舉例為例如二噁烷環、三噁烷環等，較佳為二噁烷環。

此處提及之取代基與上述取代基Y同樣，舉例為例如羧基、羥基、鹵素原子、氰基等。

【0031】獲得共軛系導電性聚合物之聚合反應，係於包含作為共軛系導電性聚合物之構成單元之單體與由聚陰離子保護之經膠體化之種子粒子及聚陰離子之至少任一者之溶液(以下簡稱為單體溶液)中進行。

單體溶液，基於進行均一聚合反應之觀點，較佳為溶解、乳化或分散作為共軛系導電性聚合物之構成單元之單體者。單體溶液之調製例如可藉由均質混合機或均質機等之攪拌機攪拌，藉由超音波照射等進行。

【0032】單體溶液中，可僅包含以聚陰離子保護之經膠體化之種子粒子及聚陰離子之任一者，亦可包含兩者。

單體溶液包含以聚陰離子保護之經膠體化之種子粒子時，基於聚合物之凝集抑制之觀點，較佳進而包含聚陰離子。亦即，較佳包含以聚陰離子保護之經膠體化之種子粒子及聚陰離子，更佳包含與將種子粒子保護膠體化者相同的聚陰離子。該情況下，與種子粒子分開添加之聚陰離子量，在使用之聚陰離子的合計100質量%中，較佳為99質量%以下，更佳為10~90質量%，又更佳為20~80質量%。

【0033】作為單體溶液之調製所用之分散媒，舉例為例如水；N-乙烯基吡咯烷酮、六甲基磷醯胺、N-乙烯基甲醯胺、N-乙烯基乙醯胺等之醯胺類；甲酚、苯酚、二甲酚等之酚類；二丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、二甘油、異戊二烯二醇、丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、新戊二醇等之多元醇類；碳酸伸乙酯、碳酸伸丙酯等之碳酸酯類；二噁烷、二乙醚、丙二醇二烷醚、聚乙二醇二烷醚、聚丙二醇二烷醚等之醚類；3-甲基-2-噁唑啉酮等之雜環化合物；乙腈、戊腈、甲氧基乙腈、丙腈、苯甲腈等之腈類。分散媒可為單獨1種，亦可併用2種以上。分散媒較佳包含水，該情況下之分散媒100質量%中之水含量較佳為1質量%以上，更佳為50量質%，又更佳為100質量%。

且，單體溶液之調製所用之分散媒，基於調製之容易性之觀點，較佳與後述之種子粒子之製造所用之分散媒為相同種類。

【0034】單體溶液100質量份中之分散媒含量，基於聚合反應時之適度黏度及反應性之觀點，較佳為1~99.9質量份，更佳為10~99質量份，又更佳為30~98質量份。

【0035】

<聚陰離子>

聚陰離子係具有2個以上陰離子性基之聚合物。聚陰離子係配位於種子粒子表面形成保護膠體，且作為對共軛系導電性聚合物之摻雜劑發揮機能。

【0036】作為陰離子性基，舉例為例如由磺酸或其鹽所成之基、由磷酸或其鹽所成之基、單取代磷酸酯基、由羧酸或其鹽所成之基、單取代硫酸酯基等。該等中，較佳為強酸性基，更佳為由磺酸或其鹽所成之基、由磷酸或其鹽所成之基，又更佳為由磺酸或其鹽所成之基。

作為鹽，舉例為例如鈉、鉀、鎂、鈣、銨等之鹽。

陰離子性基可鍵結於構成聚陰離子之聚合物的主鏈，亦可鍵結於側鏈。陰離子性基鍵結於側鏈時，基於對共軛系導電性聚合物獲得高摻雜效果之觀點，陰離子性基較佳鍵結於側鏈末端。

【0037】聚陰離子亦可具有陰離子性基以外之取代基。

取代基可鍵結於構成聚陰離子之聚合物的主鏈，亦可鍵結於側鏈。取代基鍵結於側鏈時，基於發揮該取代基之特性之觀點，取代基較佳鍵結於側鏈末端。

作為取代基，舉例為例如烷基、羥基、烷氧基、氰基、苯基、羥基苯基、酯基、烯基、醯亞胺基、醯胺基、胺基、氧羰基、羰基、鹵素原子等。該等中，較佳為烷基、羥基、氰基、羥基苯基、氧羰基，更佳為烷基、羥基、氰基。

【0038】烷基可期待使對分散媒之溶解性及分散性、與共軛系導電性聚合物之相溶性及分散性等提高之作用。基於對分散媒之溶解性、對共軛系導電性聚合物之分散性、立體阻礙等之觀點，較佳為碳原子數1~12之烷基。

作為烷基，可舉例為甲基、乙基、丙基、丁基、異丁基、第三丁基、戊基、己基、辛基、癸基、十二烷基等之鏈狀烷基；環丙基、環戊基、環己基等之環烷基。

【0039】羥基容易與其他氫原子等形成氫鍵，可期待使對分散媒之溶解性、與共軛系導電性聚合物之相溶性、分散性及接著性提高之作用。羥基較佳鍵結於與構成聚陰離子之聚合物主鏈鍵結之碳原子數1~6之烷基的末端。

【0040】氰基及羥基苯基可期待使與共軛系導電性聚合物之相溶性、對分散媒之溶解性及耐熱性提高之作用。氰基較佳鍵結至構成聚陰離子之聚合物的主鏈、於聚合物主鏈所鍵結之碳原子數1~7之烷基的末端、或於聚合物主鏈所鍵結之碳原子數2~7之烯基的末端。

【0041】氧羰基較佳為烷基氧羰基、芳基氧羰基，較佳直接或介隔其他官能基與構成聚陰離子之聚合物的主鏈鍵結。

【0042】構成聚陰離子之聚合物主鏈之組成未特別限制。作為構成聚陰離子之聚合物的主鏈結構，與例為例如聚烯烴、聚醯亞胺、聚醯胺、聚酯等。該等中，基於合成及取得容易性等之觀點，較佳為聚烯烴。

【0043】聚烯烴係構成單元由乙烯性不飽和單體所成之聚合物，於主鏈結構亦可包括碳-碳雙鍵。

作為聚烯烴，舉例為例如聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚戊烯、聚己烯、聚乙烯醇、聚乙烯酚、聚(3,3,3-三氟丙烯)、聚丙烯腈、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚苯乙

烯、聚丁二烯、聚異戊二烯等。

【0044】作為聚醯亞胺，可舉例為例如使均苯四酸二酐、聯苯四羧酸二酐、二苯甲酮四羧酸二酐、2,2,3,3-四羧基二苯基醚二酐、2,2-[4,4'-二(二羧基苯氧基)苯基]丙烷二酐等之酸酐，與氧二苯胺、對苯二胺，間苯二胺、二苯甲酮二胺等之二胺之聚縮合而獲得者。

【0045】作為聚醯胺，舉例為例如聚醯胺6、聚醯胺6,6、聚醯胺6,10等。

作為聚酯，舉例為例如聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯等。

【0046】作為聚陰離子，基於使作為共軛系導電性聚合物之構成單元之單體對於分散媒之分散性提高，如上述，較佳為具有由磺酸或其鹽所成之基作為陰離子性基者。

作為由磺酸所成之基、即具有磺基(-SO_2OH)之聚陰離子，舉例為例如聚乙烯基磺酸、聚苯乙烯磺酸、聚烯丙基磺酸、聚丙烯酸乙酯磺酸、聚丙烯酸丁酯磺酸、聚(2-丙烯醯胺-2-甲基丙烷磺酸)、聚異戊二烯磺酸及該等之共聚物等。該等中，基於高導電性之觀點，較佳為聚苯乙烯磺酸、聚異戊二烯磺酸、聚丙烯酸乙酯磺酸、聚丙烯酸丁酯磺酸是首選，更佳為聚苯乙烯磺酸。且，基於水溶性等之觀點，較佳為將磺基取代為磺酸鹽基者，例如較佳使用聚苯乙烯磺酸鈉。

【0047】基於單體溶液於分散媒中之溶解性、對共軛

系導電性聚合物之摻雜效果之觀點，聚陰離子之重量平均分子量較佳為1000~1000000，更佳為5000~500000，又更佳為50000~300000。

又此處提及之重量平均分子量係利用凝膠滲透層析法之標準聚苯乙烯換算分子量。具體而言，係藉由實施例中記載之方法測定之值。

【0048】聚陰離子例如可藉由日本特開2005-76016號公報等中記載之已知製造方法製造，且可使用市售品。

【0049】作為共軛系導電性聚合物之構成單元之單體的聚合中使用之聚陰離子，基於聚合物之導電性及單體溶液中之分散性之觀點，種子粒子之保護膠體化所使用者，於聚合開始前預先饋入單體溶液中者及/或聚合反應中添加者之合計量，於作為共軛系導電性聚合物之構成單元之單體每1莫耳，陰離子性基較佳為0.25~30莫耳之量，更佳為0.5~25莫耳，又更佳為0.8~20莫耳之量。

【0050】又聚陰離子相對於共軛系導電性聚合物100質量份之使用量，基於聚合物之導電性及單體溶液中之分散性之觀點，較佳為10~30000質量份，更佳為20~25000質量份，又更佳為50~20000質量份。

【0051】

<種子粒子>

種子粒子係由聚陰離子保護之經膠體化之粒子。

種子粒子例如較佳為含有源自乙烯性不飽和單體之構成單元的聚合物粒子。作為聚合物粒子之較佳例舉例為使

乙烯性不飽和單體聚合所得之均聚物或共聚物之粒子。聚合物粒子所用之聚合物，可為單獨1種，亦可併用2種以上，且為結晶性或非結晶性均可。於結晶性之情況，結晶化度較佳為50%以下。

【0052】作為乙烯性不飽和單體，只要是具有聚合性之乙烯性碳-碳雙鍵之單體即可，舉例為例如具有直鏈狀、分支鏈狀或環狀之烷基的(甲基)丙烯酸酯；苯乙烯、α-甲基苯乙烯等之芳香族乙烯基化合物；乙烯基吡咯烷酮等之雜環式乙烯基化合物；(甲基)丙烯酸羥基烷酯；(甲基)丙烯酸2-乙基己酯等之(甲基)丙烯酸二烷胺基烷酯；乙酸乙烯酯、烷酸乙烯酯等之乙烯基酯；乙烯、丙烯、丁烯、異丁烯等之單烯烴；丁二烯、異戊二烯、氯丁二烯等之共軛二烯烴；(甲基)丙烯酸、巴豆酸、衣康酸、馬來酸、富馬酸等之α,β-不飽和單或二羧酸；丙烯腈等之氰化乙烯基化合物；丙烯醛、二丙酮丙烯醯胺等之含羰基之乙烯基化合物等。乙烯性不飽和單體可為單獨1種，亦可併用2種以上。

【0053】乙烯性不飽和單體可包含交聯性單體，該等乙烯性不飽和單體彼此，且進而可與具有活性氫之乙烯性不飽和化合物之組合而交聯。藉由作成交聯共聚物，容易提高使用其之固體電解質之耐水性、耐濕性及耐熱性等。

乙烯性不飽和單體中之交聯性單體之含量較佳為50質量%以下，更佳為35質量%以下，又更佳為25質量%以下。

又，此處提及之交聯性單體係指具有2個以上之乙烯性碳-碳雙鍵之化合物，或具有1個以上之乙烯性碳-碳雙鍵且具有1個以上其他反應性基之化合物。

【0054】作為交聯性單體，可舉例為例如(甲基)丙烯酸縮水甘油酯等之含環氧基之α,β-乙烯性不飽和化合物；乙烯基三乙氧基矽烷、γ-甲基烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷等之含水解性烷氧基矽烷基之α,β-乙烯性不飽和化合物；乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、二乙烯基苯、苯二甲酸二烯丙酯等之多官能乙烯基化合物等。且，含羰基之α,β-乙烯性不飽和化合物(含酮基者)等之交聯性單體亦可與聚醯肼化合物(特別是草酸二醯肼、琥珀酸二醯肼、己二酸二醯肼、聚丙烯酸醯肼等之具有2個以上醯肼基者)組合並交聯。

【0055】含有以聚陰離子保護之經膠體化之種子粒子之液體可作為樹脂乳液而獲得。樹脂乳液可於常壓或耐壓反應器中，藉由自由基聚合反應而製造，可為批式、半連續式或連續式之任一方法均可。基於穩定之聚合反應及種子粒子之均一性等之觀點，較佳於聚陰離子含有液中連續或間歇地添加含有乙烯性不飽和單體之種子粒子原料溶液並聚合。

【0056】基於聚合反應時抑制增黏及以聚陰離子保護之經膠體化之種子粒子的穩定性之觀點，樹脂乳液之製造所用之聚陰離子及乙烯性不飽和單體之調配量，相對於聚

陰離子100質量份，乙烯性不飽和單體較佳為10~100質量份，更佳為20~90質量份，又更佳為30~80質量份。

【0057】樹脂乳液中之以聚陰離子保護膠體化之種子粒子之粒徑，基於種子粒子之分散性及不易沉降等之觀點，體積基準之50%中值徑(d_{50})較佳為0.01~10μm，更佳為0.05~1μm，又更佳為0.1~0.8μm。

又，d_{50}係藉後述實施例中記載之方法求出。

【0058】聚陰離子含有液及種子粒子原料溶液之溶劑或分散媒較佳為水性媒體，更佳為水或水與水溶性溶劑之混合溶劑。混合溶劑中之水溶性溶劑的比率，基於穩定的聚合反應之觀點，較佳為30質量%以下。

作為水溶性溶劑，舉例為例如甲醇、乙醇、異丙醇等之醇類，丙酮等之酮類，乙二醇、丙二醇等之二醇類，乙二醇單甲醚、乙二醇單丁醚等之醚類等。

【0059】聚陰離子雖有助於種子粒子及樹脂乳液之穩定性，但基於穩定的聚合反應之觀點，若有必要，亦可於聚合系內添加乳化劑及脂肪族胺等。乳化劑及脂肪族胺之種類及使用量，係根據聚陰離子之使用量及乙烯性不飽和單體之組成等適當調整。乳化劑及脂肪族胺可為單獨1種，亦可併用2種以上。

【0060】作為乳化劑，可舉例為例如烷基硫酸酯鹽、烷基苯磺酸鹽、烷基磺基琥珀酸鹽、烷基二苯基醚二磺酸鹽、聚氧化烯烷基硫酸鹽、聚氧化烯烷基磷酸酯等之陰離子性界面活性劑；聚氧化烯烷基醚、聚氧化烯烷基酚醚、

聚氧化烯脂肪酸酯、聚氧化烯山梨糖醇酐脂肪酸酯等之非離子性界面活性劑。

【0061】作為脂肪族胺，可舉例為例如辛基胺、月桂基胺、肉豆蔻基胺、硬脂基胺、油基胺等之一級胺；二辛基胺、二月桂基胺、二硬脂基胺、二油基胺等之二級胺；N,N-二甲基月桂基胺、N,N-二甲基肉豆蔻基胺、N,N-二甲基棕櫚基胺、N,N-二甲基硬脂基胺、N,N-二甲基山萮基胺、N,N-二甲基油基胺、N-甲基二癸基胺、N-甲基二油基胺等之三級胺等。

【0062】又，基於穩定之聚合反應之觀點，在不損及所製造之共軛系導電性聚合物特性之範圍內，亦可於聚合系內添加聚乙烯醇、甲基纖維素、羧甲基纖維素、羥乙基纖維素、羥丙基纖維素、聚乙烯吡咯烷酮等之水溶性高分子。

【0063】自由基聚合反應之聚合起始劑可使用習知的聚合起始劑，可舉例為例如過氧化氫、過硫酸、過硫酸銨、過硫酸鉀、過硫酸鈉等之無機過氧化物類；過氧化苯甲醯、第三丁基過氧化氫等之有機過氧化物類；2,2'-偶氮雙異丁腈、4,4'-偶氮雙(4-氰基戊酸)等之偶氮化合物類等。且，該等聚合起始劑亦可與甲醛次硫酸氫鈉、抗壞血酸類、亞硫酸鹽、酒石酸或其鹽、硫酸鐵(II)等組合，進行氧化還原聚合。且，根據需要，亦可使用醇類、硫醇類等之鏈轉移劑。

【0064】自由基聚合反應中之反應溫度通常為10~100

℃，較佳為30~90℃。反應時間未特別限制，可根據原料之量、聚合起始劑之種類及反應溫度等適當調整。

【0065】藉由自由基聚合反應所得之樹脂乳液，基於穩定保持以聚陰離子保護之經膠體化之種子粒子之觀點，較佳事先脫鹽。脫鹽之方法未特別限制，可使用習知之方法，舉例為例如透析法、離心洗淨法、使用離子交換樹脂之離子交換法等。

【0066】

<聚合物含有液>

用以獲得聚合物含有液之作為共軛系導電性聚合物之構成單元的單體之聚合反應較佳在氧化劑存在下進行。

作為氧化劑，舉例為例如過氧二硫酸、過氧二硫酸銨、過氧二硫酸鈉、過氧二硫酸鉀等之過氧二硫酸鹽；三氟化硼等之金屬鹵素化合物；氯化鐵、硫酸鐵、氯化銅等之過渡金屬化合物；氧化銀、氧化銫等之金屬氧化物；過氧化氫、臭氧等之過氧化物；過氧化苯甲醯等之有機過氧化物；氧等。該等中，較佳為過氧二硫酸、過氧二硫酸鹽、過渡金屬化合物，更佳為過氧二硫酸鹽、過渡金屬化合物。氧化劑可為單獨1種，亦可併用2種以上。

氧化劑之使用量，基於適度促進聚合反應之觀點，相對於作為共軛系導電性聚合物之構成單元之單體100質量份，較佳為50~1500質量份，更佳為70~1000質量份，更佳為100~500質量份。

【0067】作為共軛系導電性聚合物之構成單元之單體

的聚合反應時之溫度，基於適度反應速度及抑制反應液黏度上升之觀點，通常為5~80℃，較佳為10~60℃，更佳為15~40℃。溫度可根據反應進行適當變化。

【0068】作為共軛系導電性聚合物之構成單元之單體的聚合反應，基於反應系之均勻化及抑制聚合物凝集之觀點，較佳邊攪拌邊進行。攪拌方法，只要可實現反應系之均一化，則未特別限制，例如使用高剪切混合機等，使單體溶液循環並攪拌之方法等。

【0069】

[步驟(2)]

步驟(2)中，對步驟(1)所得之聚合物含有液進行第1分散處理，獲得分散液(a)。

第1分散處理目的在於將聚合物含有液中之聚合物的凝集粒子解碎為一次粒子。作為分散處理所用之裝置，舉例為例如均質機、球磨機、高剪切混合機、超音波分散裝置等。例如，較佳賦予剪切速度5000s^{-1}以上之強剪切力而攪拌，或使用高壓均質機等，或藉由頻率15~100Hz左右之超音波照射進行分散處理。分散處理可為流式亦可為批式，且可進行複數次。

【0070】使用高壓均質機時，基於分散處理之效率化及抑制分散液之溫度上升之觀點，壓力較佳為1~200MPa，更佳為2~150MPa，又更佳為5~100MPa。

使用高壓均質機之分散處理中之合計處理時間，基於分散處理之效率化之觀點，較佳為15~900分鐘，更佳為

30~600分鐘，又更佳為60~300分鐘。

【0071】分散處理伴隨分散液之溫度上升時，亦可使用冷卻器。冷卻器只要可控制溫度上升則未特別限制，可使用習知者。舉例為例如板型熱交換器、螺旋式熱交換器、管式熱交換器、投入式熱交換器、護套槽等。該等中，基於熱交換效率及裝置尺寸之觀點，較佳為板型熱交換器、螺旋式熱交換器。

【0072】藉由第1分散處理所得之分散液(a)，基於有效進行步驟(3)之第2分散處理之觀點，包含聚合物之固形分濃度較佳為0.2~15質量%，更佳為0.5~10質量%，又更佳為1~8質量%。

分散液(a)亦可經稀釋以調整固形分濃度。稀釋可在分散處理之前、中途及之後之任一時點。基於分散處理之效率化及抑制再凝集之觀點，較佳於分散處理中途稀釋，分複數次進行分散處理。

用於稀釋之分散媒，基於避免分散性顯著變化之觀點，較佳與用於調製單體溶液之分散媒相同，更佳為水或水性媒體。

【0073】基於保持固形分之分散性之觀點，分散液(a)較佳於第1分散處理後進行脫鹽。脫鹽之方法未特別限制，可使用習知方法，舉例為例如透析法、離心洗淨法、離子交換法等。

【0074】

[步驟(3)]

步驟(3)中，將導電性改良劑添加於步驟(2)所得之分散液(a)中，實施第2分散處理，獲得分散液(b)。

第2分散處理係於經實施第1分散處理之分散液(a)中，添加導電性改良劑後，再次實施之分散處理。藉由實施第2分散處理，獲得適於形成靜電容量大且ESR低的固體電解電容之固體電解質的分散液(b)。如此使固體電解質之性能提高之理由，認為係在分散液(b)中，聚合物、聚陰離子及導電性改良劑經過第2分散處理，而發揮某種良好相互作用之故。

【0075】又，不經過步驟(2)，進行步驟(3)時，於添加有導電性改良劑之狀態，難以將凝集之聚合物粒子充分解碎到一次粒子，無法獲得均一分散狀態之分散液。

【0076】第2分散處理所用之裝置及分散處理方法可與第1分散處理相同。

使用高壓均質機時，壓力可與第1分散處理相同。

又，使用高壓均質機之第2分散處理之合計處理時間，由於分散液(a)中之聚合物在第1分散處理粒子之聚集被打散，故可短於第1分散處理之合計處理時間。基於分散處理之效率化及抑制分散液之溫度上升之觀點，較佳短於第1分散處理之合計處理時間。使用高壓均質機之第2分散處理之合計處理時間，基於兼具本發明之效果及分散處理之效率化之觀點，較佳為20~150分鐘，更佳為30~120分鐘，又更佳為40~90分鐘。

【0077】分散處理伴隨分散液之溫度上升時之冷卻，

亦可與第1分散處理同樣進行。

【0078】藉由第2分散處理所得之分散液(b)，基於固體電解電容之固體電解質之製造效率之觀點，固形分濃度較佳為0.2~15質量%，更佳為0.5~10質量%，又更佳為1~8質量%。

分散液(b)亦可稀釋以調整固形分濃度。稀釋可於分散處理之前、中途、之後之任一時點。基於分散處理之效率化之觀點，較佳於分散處理之前稀釋。

稀釋所用之分散媒，基於避免分散性顯著變化之觀點，較佳與單體溶液之調製所用之分散媒相同，更佳為水或水性媒體。

【0079】

<導電性改良劑>

導電性改善劑之添加目的係提高分散液(a)之導電性。

作為導電性改良劑，舉例為例如四氫呋喃等之醚類；γ-丁內酯、γ-戊內酮等之內酯類；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、N-甲基甲醯胺、N-甲基甲醯苯胺、N-甲基吡咯烷酮、N-辛基吡咯烷酮、吡咯烷酮等之醯胺類或內醯胺類；四亞甲基碸、二甲基亞碸等之碸類或亞碸類；蔗糖、葡萄糖、果糖、乳糖等之糖類及其衍生物；山梨糖醇、甘露糖醇等之糖醇類；琥珀醯亞胺、馬來醯亞胺等之醯亞胺類；2-呋喃羧酸、3-呋喃羧酸等之呋喃類；乙二醇、丙二醇、甘油、二甘醇、三甘醇等之多元醇類等。該等中，較佳為

醚類、內酯類、醯胺類或內醯胺類、糖醇類、多元醇類，特佳為多元醇類。作為具體之化合物，基於提高導電性之觀點，較佳為四氫呋喃、γ-丁內酯、N-甲基甲醯胺、N-甲基吡咯烷酮、乙二醇、丙二醇、甘油、二甘醇、三甘醇、二甲基亞碸、山梨糖醇，更佳為乙二醇、二甘醇、三甘醇。導電性改良劑可為單獨1種或可併用2種以上。

【0080】導電性改良劑之添加量，基於分散液(a)之導電性提高及抑制黏度上升之觀點，分散液(a)之固形分每1質量份，較佳添加1~30質量份，更佳為5~25質量份，又更佳為7~20質量份。

【0081】

<鹼性化合物>

基於pH調整及抑制所接觸之金屬等腐蝕之觀點，分散液(b)中可添加鹼性化合物。

鹼性化合物未特別限制，可使用習知之有機或無機鹼性化合物。鹼性化合物可為單獨1種，亦可併用2種以上。鹼性化合物較佳於步驟(3)中添加。

【0082】作為有機鹼性化合物，舉例為例如芳香族胺、脂肪族胺、雜環式胺、鹼金屬烷氧化物等。

【0083】作為芳香族胺，舉例為吡啶類、咪唑類、嘧啶類、吡嗪類、三嗪類等之含氮雜芳基類。該等中，基於溶解性等之觀點，較佳為吡啶類、咪唑類、嘧啶類。

【0084】作為脂肪族胺，舉例為例如乙胺、正辛胺、二乙胺、二異丁胺、甲基乙胺、三甲胺、三乙胺、烯丙

胺、2-乙胺基乙醇、2,2'-亞胺基二乙醇、N-乙基乙二胺等。

【0085】作為雜環式胺，舉例為吖丁啶類、吡咯啶類、哌啶類、哌嗪類、嗎啉類、硫嗎啉類等。該等中，基於廣泛利用性之觀點，較佳為嗎啉類。

作為嗎啉類之具體例，舉例為嗎啉、4-甲基嗎啉、4-乙基嗎啉、4-正丙基嗎啉、4-異丙基嗎啉、4-正丁基嗎啉、4-異丁基嗎啉、4-戊基嗎啉、4-己基嗎啉、(R)-3-甲基嗎啉、(S)-3-甲基嗎啉、順式-2,6-二甲基嗎啉、4-(1-環己烯基)嗎啉、1-嗎啉-1-環戊烯、4-苯基嗎啉、4-(對甲苯基)嗎啉、4-(2-胺基乙基)嗎啉、4-(3-胺基丙基)嗎啉、2-嗎啉基苯胺、4-嗎啉基苯胺、4-(2-嗎啉基乙氧基)苯胺、4-(4-吡啶基)嗎啉、4-胺基嗎啉，4-(2-羥基丙基)嗎啉、4-(2-羥基乙基)嗎啉、4-(3-羥基丙基)嗎啉、2-羥基-3-嗎啉基丙烷磺酸、2-嗎啉基乙烷磺酸、3-嗎啉基丙烷磺酸、4-乙醯基嗎啉、4-乙醯乙醯基嗎啉、4-丙烯醯基嗎啉、4-烯丙基嗎啉、苯基嗎啉、3-(嗎啉基)丙酸乙酯、4-甲醯基嗎啉、4-(4-甲醯基苯基)嗎啉及該等之鹽。該等中，基於取得容易性及處理性等之觀點，較佳為嗎啉、4-乙基嗎啉、4-正丁基嗎啉、4-異丁基嗎啉、4-苯基嗎啉、4-(2-羥丙基)嗎啉、4-(2-羥基乙基)嗎啉、4-(3-羥基丙基)嗎啉，更佳為選自嗎啉、4-乙基嗎啉及4-(2-羥基乙基)嗎啉中之1種以上。

【0086】作為鹼金屬烷氧化物，舉例為例如甲氧化

鈉、乙氧化鈉等之烷氧化鈉；烷氧化鉀；烷氧化鈣等。

【0087】作為無機鹼性化合物，舉例為例如氨、氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鈣、氨等。

【0088】鹼性化合物對分散液(a)之添加量，基於抑制分散液(b)所接觸之金屬等之腐蝕及聚陰離子自聚合物之脫摻雜等之觀點，較佳為使分散液(a)之pH為3~13，更佳為3~8，又更佳為4~7之量。

【0089】

<其他添加劑>

基於賦予適於固體電解電容用之物性之觀點，分散液(b)中亦可添加不相當於導電性改良劑及鹼性化合物之其他添加劑。其他添加劑只要不對分散液(b)之導電性及黏度造成顯著不利影響，則種類及添加量未特別限制。其他添加劑亦可於步驟(2)中添加。

作為其他添加劑，舉例為例如水溶性高分子化合物、水分散性化合物、界面活性劑、消泡劑、偶合劑、抗氧化劑等。其他添加劑可為單獨1種，亦可併用2種以上。

【0090】水溶性高分子化合物及水分散性化合物可發揮分散液(b)之黏度調整及提高塗佈性能之作用。

添加水溶性高分子化合物及/或水分散性化合物時，合計之添加量，基於不對分散液(b)之導電性及黏度造成顯著不利影響，且在發揮上述作用之範圍內之觀點，相對於分散液(b)中之固形分1質量份，較佳為50質量份以下，更佳為0.01~40質量份，更佳為0.5~20質量份。

【0091】作為水溶性高分子化合物，舉例為例如聚氧化烯類、水溶性聚胺基甲酸酯、水溶性聚酯、水溶性聚醯胺、水溶性聚醯亞胺、水溶性聚丙烯、水溶性聚丙烯醯胺、聚乙烯醇、聚丙烯酸等。該等中，較佳為聚氧化烯類。

作為聚氧化烯類，舉例為例如寡聚乙二醇、三乙二醇單表氯醇、二乙二醇單表氯醇、寡聚乙二醇單表氯醇、三乙二醇單表溴醇、二乙二醇單表溴醇、寡聚乙二醇單表溴醇、聚乙二醇、縮水甘油醚類、聚乙二醇縮水甘油醚類、聚環氧乙烷、三乙二醇・二甲醚、四乙二醇・二甲醚、二乙二醇・二甲醚、二乙二醇・二乙醚、二乙二醇・二丁醚、二丙二醇、三丙二醇、聚丙二醇、聚伸丙基二氧化物、聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯甘油脂肪酸酯、聚氧乙烯脂肪酸醯胺等。

【0092】此處所說之水分散性化合物，係親水性低的化合物之一部分經親水性高的官能基取代者，或於親水性低的化合物周圍吸附具有親水性高的官能基之化合物(例如乳液等)，係在水中不沉澱而分散者。

作為水分散性化合物，舉例為例如聚酯、聚胺基甲酸酯、丙烯酸樹脂、矽氧樹脂及該等之乳液等。且，舉例為丙烯酸樹脂與聚酯或聚胺基甲酸酯等之嵌段共聚物及接枝共聚物等。

【0093】作為界面活性劑，舉例為例如羧酸鹽、磺酸鹽、硫酸酯鹽、磷酸酯鹽等之陰離子界面活性劑；胺鹽、

四級銨鹽等之陽離子界面活性劑；羧基甜菜鹼、胺基羧酸鹽、咪唑鎓甜菜鹼等之兩性界面活性劑；聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯甘油脂肪酸酯、乙二醇脂肪酸酯、聚氧乙烯脂肪酸醯胺等之非離子界面活性劑等。

作為消泡劑，舉例為例如矽氧樹脂、聚二甲基矽氧烷、矽氧油等。

作為抗氧化劑，舉例為例如酚系抗氧化劑、胺系抗氧化劑、磷系抗氧化劑、硫系抗氧化劑、維生素類等。

【0094】

[固體電解電容之製造方法]

本實施形態之固體電解電容之製造方法，包含下述步驟：將藉由上述本實施形態之製造方法所得之固體電解電容用聚合物分散液附著於表面具有介電塗層之由閥金屬所成之多孔性陽極體之步驟(4)，及自附著於多孔性陽極體之分散液除去分散媒，形成固體電解質層之步驟(5)。

使用以本實施形態之製造方法所得之聚合物分散液，藉由於如上述步驟中形成固體電解質層，可適當製造靜電容量大且ESR低的固體電解電容。

【0095】

[步驟(4)]

步驟(4)中，使藉由本實施形態之製造方法所得之固體電解電容用聚合物分散液附著於在表面具有介電塗層之由閥金屬所成之多孔性陽極體上。

【0096】作為閥金屬，舉例為例如鋁、鈹、鉍、鎂、

鍺、鉿、鈮、銻、矽、錫、鉭、鈦、釩、鎢、鋯及含有該等金屬中之至少1個之合金或化合物。該等中，基於廣泛利用性之觀點，較佳為鋁、鈮、鉭。

【0097】多孔性陽極體，可藉由習知方法，於多孔性之閥金屬表面形成介電塗層而製造。

多孔性之閥金屬可藉由例如燒結高比表面積之閥金屬粉末或蝕刻閥金屬箔而獲得。

介電塗層可藉由例如多孔性之閥金屬於磷酸鹽溶液中之陽極氧化，而於多孔性之閥金屬表面，作為介電氧化塗層而形成。陽極氧化中之化學轉化電壓係根據介電氧化塗層之厚度及電容之耐電壓而設定，較佳為1~800V，更佳為1~500V，又更佳為1~300V。

【0098】聚合物分散液對多孔性陽極體之附著，可藉由例如塗佈、噴霧、浸漬等之習知方法進行。該等方法中，基於使聚合物分散液無遺漏地均勻浸透、附著於多孔性陽極體中，較佳為浸漬方法。且，為了使聚合物分散液充分浸透至多孔性陽極體之孔內等之細部中，亦可於減壓下浸漬。

【0099】聚合物分散液藉由浸漬而附著於多孔性陽極體上時，雖取決於聚合物分散液之分散媒種類及黏度等，但通常於10~35℃左右之聚合物分散液中，以10秒~5分鐘左右，將多孔性陽極體浸漬於聚合物分散液中。

【0100】

[步驟(5)]

步驟(5)中，自步驟(4)所得之附著於多孔性陽極體之聚合物分散液除去分散媒，形成固體電解質層。

此處所說之分散媒之除去，並非僅意味完全無分散媒之狀態，亦可為對於固體電解電容之製造不影響的範圍內殘存一部分分散媒。

【0101】基於除去效率之觀點，分散媒之除去較佳利用加熱處理之乾燥。加熱條件係考慮分散媒之沸點及揮發性、聚合物之氧化劣化等而適當設定，通常為室溫~300℃，較佳為40~250℃，更佳在50~200℃，加熱處理5秒~數小時。作為加熱裝置，可使用例如加熱板、烘箱、熱風乾燥機等，基於乾燥效率化之觀點，亦可於減壓下乾燥。

【0102】基於固體電解質層厚度之均一化等之觀點，步驟(5)之後，亦可再度依序重複步驟(4)、步驟(5)，步驟(4)及步驟(5)之重複操作可進行2次以上。且，亦可進行2次以上之步驟(4)後，進行步驟(5)。

進而，亦可於步驟(5)中形成之固體電解質層中含浸任意電解液。

【0103】作為含浸於固體電解質層中之電解液，可使用電解電容用之習知電解液，舉例為例如可含有鹽之極性有機溶劑。

【0104】作為鹽，舉例為例如銨鹽；四甲基銨鹽、三乙基甲基銨鹽、四乙基銨鹽等之4級銨鹽；乙基二甲基咪唑鎓鹽、四甲基咪唑鎓鹽等之胺鎓鹽；甲胺鹽、乙胺鹽、丙胺鹽等之1級胺鹽；二甲胺鹽、二乙胺鹽、乙基甲胺

鹽、二丁胺鹽等之2級胺鹽；三甲胺鹽、三乙胺鹽、三丁胺鹽、乙基二甲胺鹽、乙基二異丙胺鹽等之3級胺鹽；鈉鹽；鉀鹽等。

【0105】作為構成鹽之酸，舉例為例如草酸、琥珀酸、戊二酸、庚二酸、辛二酸、癸二酸、鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、馬來酸、己二酸、苯甲酸、甲苯酸、庚酸、丙二酸、1,6-癸烷二羧酸、1,7-辛烷二羧酸、壬二酸、二羥基苯甲酸、間苯三酚羧酸、沒食子酸、龍膽酸、原兒茶酸、焦兒茶酸、偏苯三酸、偏苯四酸等之羧酸；磺酸等之有機酸。又舉例為硼酸、磷酸、亞磷酸、次磷酸、碳酸、矽酸等。且亦舉例為硼二水楊酸、硼二草酸、硼二乙醇酸、硼二丙二酸、硼二琥珀酸、硼二己二酸、硼二壬二酸、硼二苯甲酸、硼二馬來酸、硼二乳酸、硼二蘋果酸、硼二酒石酸、硼二檸檬酸、硼二鄰苯二甲酸、硼二(2-羥基)異丁酸、硼雙-二羥基甲苯酸、硼二甲基水楊酸、硼二萘甲酸、硼二扁桃酸、硼二(3-羥基)丙酸等之硼錯合物等。

【0106】作為電解液之極性有機溶劑，可使用質子性溶劑，舉例為例如乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇、環丁醇、環戊醇、環己醇、苯甲醇等之單元醇類；乙二醇、二甘醇、丙二醇、甘油、甲基溶纖劑、乙基溶纖劑、甲氧基丙二醇、二甲氧丙醇、聚乙二醇及聚氧乙烯甘油等之環氧烷加成物等之多元醇類及氧基醇化合物類等。

又，作為極性有機溶劑亦可使用非質子性溶劑，舉例

為例如二甲基碸、乙基甲基碸、二乙基碸、環丁碸、3-甲基碸、2,4-二甲基環丁碸等之碸類；N-甲基甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N-乙基甲醯胺、N,N-二乙基甲醯胺、N-甲基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-乙基乙醯胺、N,N-二乙基乙醯胺、六甲基磷醯胺等之醯胺類；γ-丁內酯、γ-戊內酯、δ-戊內酯、N-甲基-2-吡咯烷酮、碳酸伸乙酯、碳酸伸丙酯、碳酸伸丁酯、碳酸伸異丁酯等之內酯類及環狀醯胺類；乙腈、3-甲氧基丙腈、戊二腈等之腈類；二甲基亞碸等之氧化物類等。

【0107】電解液可含有添加劑。作為添加劑，舉例為例如硼酸與甘露醇或山梨醇等之多糖類之錯合物；硼酸與多元醇之錯合物；硼酸酯類；鄰-硝基苯甲酸、間-硝基苯甲酸、對-硝基苯甲酸、鄰-硝基苯酚、間-硝基苯酚、對-硝基苯酚、對-硝基苯甲醇等之硝基類；磷酸酯類等。該等可為單獨1種，亦可併用2種以上。

【0108】本實施形態之固體電解電容之製造方法中，除了經過步驟(4)及(5)以外，亦可與習知固體電解電容之製造步驟同樣進行。因此，既有的電容元件中，藉由應用本實施形態之固體電解電容之製造方法，與以往相比，可製造靜電容量較大且ESR低的固體電解電容。

[實施例]

【0109】以下，藉由實施例及比較例，更具體說明本實施形態，但本發明不限於以下實施例。

【0110】

[測定方法]

實施例及比較例中之各種物性之測定方法如下。

[重量平均分子量]

聚苯乙烯磺酸鈉之重量平均分子量(Mw)，係藉由凝膠滲透層析法在以下測定條件下測定之標準聚苯乙烯換算分子量而求出。

<測定條件>

測定裝置：「Shodex(註冊商標)GPC 101」，昭和電工股份有限公司製

使用管柱：「OHpak SB-806M HQ」，昭和電工股份有限公司製

管柱溫度：40℃

溶出液：水

溶出速度：1mL/分

標準試料：聚苯乙烯

[玻璃轉移溫度]

玻璃轉移溫度係針對種子粒子在氮氣環境下乾燥之試料，依據JIS K 7121：2012，藉由示差掃描熱量測定(DSC：Differential scanning calorimetry)求出。密封於鋁盤之試料以示差掃描熱量計(「EXSTAR DSC/SS7020」，

日立高科技科學股份有限公司製；氮氣環境下，升溫速度20℃/分；溫度範圍0~150℃)測定。求出所得DSC曲線之偏移前(低溫側)之基準線與玻璃轉移之拐點的切線之交點溫度，作為種子粒子之玻璃轉移溫度Tg[℃]。

[粒徑]

種子粒子之粒徑係以粒徑分佈測定裝置(MICROTRAC(註冊商標)UPA型，日機裝股份有限公司製)測定之50%體積累積粒徑(d_{50})表示。

[固形分濃度]

各種液體之固形分濃度，係稱量試料約10g，以紅外線水分計(「FD-720」，Kett科學研究所股份有限公司製；加熱條件110℃/30分)測定水分量，將蒸發殘留物作為固形分而算出。

[pH]

分散液(a)之pH係以pH計(「HM-30G」，東亞DKK股份有限公司製；25℃)測定。

【0111】

[固體電解電容用分散液之製造]

[實施例1]

<種子粒子含有液之製造>

將苯乙烯86g、丙烯酸2-乙基己酯49g、二乙烯基苯

15g及聚苯乙烯磺酸鈉(「POLYNAS(註冊商標)PS-5」，TOSOH精細化學股份有限公司製；Mw約120000；以下同)22質量%水溶液500g予以攪拌混合，調製單體溶液(1)。

另一方面，邊攪拌聚苯乙烯磺酸鈉22質量%水溶液1000g邊升溫至80℃，於其中添加過硫酸鉀2g，調製單體溶液(2)。

於單體溶液(2)中，分別歷時2小時及2.5小時滴加單體溶液(1)及過硫酸鉀2.5質量%水溶液40g，於80℃保持2小時後，冷卻至室溫(25℃)。

於所得反應液中，添加陽離子交換樹脂(「AMBERLITE(註冊商標)IR120B-H」，ORGANO股份有限公司製；以下同)1500mL及陰離子交換樹脂(「AMBERLITE(註冊商標)IRA410-OH」，ORGANO股份有限公司製；以下同)1500mL，攪拌12小時後，過濾離子交換樹脂。添加純水，獲得含有以聚陰離子保護之經膠體化之種子粒子(Tg 30℃，粒徑(d_{50}) 0.46μm)之種子粒子含有液(固形分濃度為15.0質量%)。藉由上述步驟生成以聚陰離子保護之經膠體化之種子粒子。

【0112】

<單體溶液1之製造>

於1L聚乙烯製容器內，於32℃攪拌混合純水223.2g、聚苯乙烯磺酸鈉12質量%水溶液31.5g及前述種子粒子含有液34.0g。於其中，添加3,4-乙二氧基噻吩2.80g，以均質機(「Robomix(註冊商標)」，Primix股份有限公司製；

4000rpm；以下同)，乳化混合30分鐘，獲得單體溶液1(有種子粒子)(3,4-乙二氧基噻吩每1莫耳，使用之聚苯乙烯磺酸鈉合計量中之磺酸鈉基1.9莫耳)。

【0113】

<聚合物含有液之製造>

將單體溶液1 291.5g投入連接有高剪切混合機(「MIIDER(註冊商標) MDN303V」，股份有限公司製；5000rpm，32℃)及循環泵之不鏽鋼製容器內，以攪拌葉片及高剪切混合機邊循環邊攪拌，添加過氧二硫酸鈉5.89g及硫酸鐵(III)六水合物之1質量%水溶液6.88g，進行聚合反應24小時，獲得聚合物含有液(相對於聚合物100質量份之聚苯乙烯磺酸鈉之合計使用量為261質量份)。

【0114】

<分散液(a)之製造>

固形分濃度5.80質量%之聚合物含有液以純水稀釋至1500mL(固形分濃度4.73質量%)。隨後，以高壓均質機(「Twin Panda 600」，Niro Soavi公司製；400bar(40MPa)；以下同)，進行45分鐘之第1分散處理(第1次)。

進而，添加純水稀釋至固形分濃度3.99質量%。其中之1500mL以高壓均質機，進行135分鐘之第1分散處理(第2次)。

其次，以陽離子交換樹脂125.6mL及陰離子交換樹脂109.9mL進行3小時之離子交換予以脫鹽，獲得分散液(a)(pH1.9)。

【0115】

<分散液(b)之製造>

於分散液(a)中添加嗎啉10g及純水，調整為固形分濃度1.6質量%、pH4.7。對於經稀釋之分散液(a)100質量份，添加25質量份之二甘醇作為導電性改良劑(分散液(a)之固形分每1質量份為15.6質量份)。隨後，以高壓均質機，進行60分鐘之第2分散處理，獲得分散液(b)(固形分濃度1.28質量%，pH4.7)。

【0116】

[實施例2]

實施例1之分散液(b)之製造中，將相對於固形分濃度1.6質量%之分散液(a) 100質量份之二甘醇之添加量設為15質量份(分散液(a)之固形分每1質量份為9.4質量份)，除此以外與實施例1同樣，製造分散液(b)。

【0117】

[實施例3]

實施例1之分散液(b)之製造中，將二甘醇變更為乙二醇，除此以外以與實施例1同樣製造分散液(b)。

【0118】

[實施例4~6]

實施例2之分散液(b)之製造中，將二甘醇變更為三甘醇，且第2分散處理設為下表1所示之時間，除此以外以與實施例2同樣分別製造分散液(b)。

【0119】

[比較例1~4]

實施例1~3及5之分散液(b)之製造中，不進行利用高壓均質機之第2分散處理，除此以外以與實施例1同樣分別製造比較例1~4之分散液(b')。

【0120】

[實施例7]

不進行實施例1中之種子粒子含有液之製造，而如以下製造不含種子粒子之單體溶液2。

於1L聚乙烯製容器內，在32℃攪拌混合純水225.7g及聚苯乙烯磺酸鈉12質量%水溶液63.0g。於其中添加3,4-乙二氧基噻吩2.80g，以均質機乳化混合30分鐘，獲得單體溶液2(無種子粒子)(3,4-乙二氧基噻吩每1莫耳，使用之聚苯乙烯磺酸鈉合計量中之磺酸鈉基2.0莫耳)。

實施例1之聚合物含有液之製造中，將單體溶液1變更為單體溶液2，其以後以與實施例1同樣，製造分散液(b)(分散液(a)之固形分每1質量份之二甘醇為15.6質量份)。

【0121】

[實施例8]

實施例7之分散液(b)之製造中，將二甘醇之添加量變更為分散液(a)之固形分每1質量份為9.4質量份，除此以外以與實施例7同樣，製造分散液(b)。

【0122】

[比較例5及6]

實施例7及8之分散液(b)之製造中，不進行利用高壓均質機之第2分散處理，除此以外以與實施例7同樣，分別製造比較例5及6之分散液(b')。

【0123】

[固體電解電容試料之製造]

使用上述實施例及比較例所製造之分散液(b)及分散液(b')之各者，如下般製造固體電解電容試料。

將鋁電解電容元件(耐電壓35V，設計容量400μF)之多孔性陽極體於大氣環境下，於25℃在分散液(b)或分散液(b')中浸漬5分鐘後，以熱風乾燥器(「ST-110」，由Espec股份有限公司製)，在120℃下乾燥30分鐘，獲得於多孔性陽極體之介電氧化塗層之表面形成有固體電解質層之固體電解電容試料。

【0124】針對各固體電解電容試料，以Precision LCR計(「E4980A」，安捷倫技術股份有限公司製)，測定於120Hz之靜電容量[μF]，以及於100kHz及120Hz之等效串聯電阻(ESR)[mΩ]。

該等測定結果示於表1。

【0125】

[表1]

	種子粒子	導電性改良劑	添加量*1 [質量份]	第2分散處理時間 [分]	靜電容量 [μF]	ESR [mΩ]	
						100kHz	120Hz
實施例1	有	二甘醇	15.6	60	422	11.2	148
比較例1				—	405	11.9	164
實施例2	有	二甘醇	9.4	60	386	13.4	249
比較例2				—	365	13.9	268
實施例3	有	乙二醇	15.6	60	351	16.0	430
比較例3				—	300	19.8	548
實施例4	有	三甘醇	9.4	30	368	12.7	237
實施例5				60	384	11.5	188
實施例6				120	386	11.3	175
比較例4				—	351	13.0	317
實施例7	無	二甘醇	15.6	60	421	10.4	123
比較例5				—	347	11.0	317
實施例8	無	二甘醇	9.4	60	420	11.4	163
比較例6				—	342	12.0	344

(備註) *1 分散液(a)之固形分每1質量份

【0126】由表1所示之結果可了解，添加導電性改良劑後，藉由使用經實施第2分散處理所得之分散液(b)(實施例1-8)，與使用不進行第2分散處理製造之分散液(b')時(比較例1~6)相比，確認可製造靜電容量大4%以上且ESR低的固體電解電容。

且，由比較例4及實施例4~6之比較，見到第2分散處理時間越長，則靜電容量越大，ESR越低之傾向。又，實施例6與實施例5相比，由於靜電容量之增加及ESR降低程度不大，故若考慮聚合物分散液之製造效率，則可說第2分散處理時間為60分鐘即已足夠。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種固體電解電容用聚合物分散液之製造方法，其包含以下步驟：

步驟(1)在包含以聚陰離子保護之經膠體化之種子粒子及聚陰離子中之至少一種之溶液中，將作為共軛系導電性聚合物之構成單元之單體進行聚合，得到聚合物含有液；

步驟(2)對前述聚合物含有液施予第1分散處理，得到分散液(a)；

步驟(3)於前述分散液(a)中添加導電性改良劑，施予第2分散處理，得到分散液(b)；

第1分散處理及第2分散處理係藉由高壓均質機來進行。

【請求項2】如請求項1之固體電解電容用聚合物分散液之製造方法，其中前述導電性改良劑選自四氫呋喃、γ-丁內酯、N-甲基甲醯胺、N-甲基吡咯烷酮、乙二醇、丙二醇、甘油、二甘醇、三甘醇、二甲基亞碸及山梨糖醇中之1種以上。

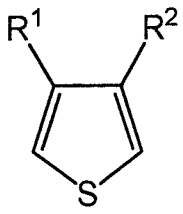
【請求項3】如請求項1或2之固體電解電容用聚合物分散液之製造方法，其中相對於前述分散液(a)之固形分1質量份，前述導電性改良劑的添加量為1~30質量份。

【請求項4】如請求項1或2之固體電解電容用聚合物分散液之製造方法，其中於前述步驟(3)中，進而添加鹼性化合物。

【請求項5】如請求項4之固體電解電容用聚合物分散液之製造方法，其中前述鹼性化合物選自嗎啉、4-乙基嗎啉及4-(2-羥乙基)嗎啉中之1種以上。

【請求項6】如請求項1或2之固體電解電容用聚合物分散液之製造方法，其中前述作為共軛系導電性聚合物之構成單元之單體包含選自吡咯類、苯胺類及噻吩類中之1種以上的化合物。

【請求項7】如請求項6之固體電解電容用聚合物分散液之製造方法，其中前述噻吩類的化合物為以下述式(1)表示，



(1)

(式中，R^1及R^2各自獨立為氫原子、羥基、可具有取代基之碳原子數1~18之烷基，可具有取代基之碳原子數1~18之烷氧基，可具有取代基之碳原子數1~18之烷硫基，或R^1與R^2相互鍵結所形成之可具有取代基之碳原子數3~10之脂環，可具有取代基之碳原子數6~10之芳香環，可具有取代基之碳原子數2~10之含氧原子之雜環，可具有取代基之碳原子數2~10之含硫原子之雜環，或者可具有取代基之碳原子數2~10之含硫原子及氧原子之雜環)。

【請求項8】如請求項1或2之固體電解電容用聚合物分散液之製造方法，其中前述聚陰離子為具有2個以上由磺酸或其鹽所構成之基之聚合物。

【請求項9】如請求項1或2之固體電解電容用聚合物分散液之製造方法，其中相對於前述作為共軛系導電性聚合物之構成單元之單體1莫耳，前述聚陰離子中之陰離子性基的比率為0.25~30莫耳。

【請求項10】如請求項1或2之固體電解電容用聚合物分散液之製造方法，其中於前述步驟(1)中，在包含水之溶液中，使用包含1種以上選自過氧二硫酸及其鹽之氧化劑，將前述作為共軛系導電性聚合物之構成單元之單體進行聚合。

【請求項11】一種固體電解電容之製造方法，其包含以下步驟：

步驟(4)將藉由如請求項1~10中任一項之製造方法所得之固體電解電容用聚合物分散液，附著於由表面具有介電塗層之閥金屬所構成之多孔性陽極體；

步驟(5)由附著於前述多孔性陽極體之前述固體電解電容用聚合物分散液，除去分散媒，形成固體電解質層。