



(21) 申請案號：112149656

(22) 申請日：中華民國 112 (2023) 年 12 月 20 日

(51) Int. Cl. :

*C09D125/14 (2006.01)**C09D125/18 (2006.01)**C09D7/40 (2018.01)**C09D5/24 (2006.01)**H01B1/12 (2006.01)**H01B1/20 (2006.01)**H01G9/00 (2006.01)**H01G9/025 (2006.01)**H01G9/028 (2006.01)**H01G9/15 (2006.01)*

(30) 優先權：2022/12/21 日本

2022-204703

(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：杉本晋梧 SUGIMOTO, SHINGO (JP)；山田浩貴 YAMADA, HIROKI (JP)；大久保
OKUBO, TAKASHI (JP)；遊間祐一郎 YUMA, YUICHIRO (JP)

(74) 代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 55 頁

(54) 名稱

含導電性聚合物之分散液、固體電解電容器及其製造方法

(57) 摘要

本發明為提供維持靜電容量，並且用以得到固體電解電容器之等效串聯電阻(ESR)低之固體電解電容器之含導電性聚合物之分散液及其製造方法，以及提供維持靜電容量，並且 ESR 低之固體電解電容器。本發明為一種含導電性聚合物之分散液，包含：共軛系導電性聚合物(A)、聚陰離子(B)、添加劑(C)與分散媒(D)，添加劑(C)之漢森溶解度參數之氫鍵項 δH_1 為 5.0 ~ 20.0MPa^{0.5}。

【發明摘要】

【中文發明名稱】

含導電性聚合物之分散液、固體電解電容器及其製造方法

【中文】

本發明為提供維持靜電容量，並且用以得到固體電解電容器之等效串聯電阻(ESR)低之固體電解電容器之含導電性聚合物之分散液及其製造方法，以及提供維持靜電容量，並且ESR低之固體電解電容器。本發明為一種含導電性聚合物之分散液，包含：共軛系導電性聚合物(A)、聚陰離子(B)、添加劑(C)與分散媒(D)，添加劑(C)之漢森溶解度參數之氫鍵項 δH_1 為 $5.0 \sim 20.0 \text{MPa}^{0.5}$ 。

【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】

含導電性聚合物之分散液、固體電解電容器及其製造方法

【技術領域】

【0001】本發明係關於含共軛系導電性聚合物之分散液，以及使用此之固體電解電容器及其製造方法。

【先前技術】

【0002】固體電解電容器，一般而言係具備將鋁、鉍、鈮等之閥金屬作為陽極箔及陰極箔，並於陽極箔與陰極箔之間，介在固體電解質之構造。陽極箔之閥金屬由於增大靜電容量，故藉由蝕刻處理等，增大表面積，並於其表面形成介電體氧化膜。又，固體電解質中使用有例如聚吡咯、聚苯胺、聚噻吩等之共軛系導電性高分子。

【0003】固體電解電容器由於可降低於高頻率區域之等效串聯電阻(ESR)，故被使用在電子設備等。又，伴隨近年來汽車之電裝化，車載用固體電解電容器之開發正進展中。尤其是在用於車輛用電子控制裝置之電容器，由於藉由電子控制之高輸出化，正尋求ESR之進一步降低。

【0004】作為使用導電性高分子之固體電解質之形成方法，已知有例如藉由於電解電容器元件，含浸用以得到導電性高分子之單體溶液與氧化劑溶液，並於電解電容器

元件內，進行氧化聚合或電解聚合而形成之方法(例如參照專利文獻1)。

【0005】 又，亦已知有將導電性高分子之水分散液浸透在陽極體之介電體氧化膜並使其乾燥之固體電解質之形成方法。以這般的方法形成固體電解質時，藉由於導電性高分子之水分散液，添加提昇導電性之添加劑，可降低固體電解電容器之ESR。例如，於專利文獻2提案有使用乙二醇等之水溶性化合物作為添加劑。

【0006】 又，於專利文獻3記載有一種電解電容器，包含電容器元件與液狀成分，電容器元件所包含之自我摻雜型導電性高分子成分之液狀成分之漢森溶解度參數之差為指定數值範圍內。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0007】

[專利文獻1] 日本特開昭63-173313號公報

[專利文獻2] 日本特開2008-109068號公報

[專利文獻3] 國際公開第2023/162914號

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0008】 然而，在於如專利文獻1所記載之電解電容器元件內之聚合反應，由於以凝聚導電性高分子之海綿狀

態形成，故固體電解質之均一性劣化，容易降低導電性。

【0009】又，在使用導電性高分子之水分散液之方法，即使為形成包含如專利文獻2所記載之水溶性化合物之固體電解質的情況下，固體電解電容器之ESR無法說一定足夠低。又，關於如專利文獻3所記載之包含自我摻雜型導電性高分子成分之電解電容器，即使為滿足關於漢森溶解度參數之特定之數值的情況，仍有降低ESR之空間。

【0010】本發明係鑑於這般的狀況而完成者，以提供用以得到ESR低之固體電解電容器之含導電性聚合物之分散液及其製造方法作為目的。又，本發明以提供ESR低之固體電解電容器作為目的。

[用以解決課題之手段]

【0011】本發明係根據藉由含導電性聚合物之分散液包含有漢森溶解度參數之氫鍵項之值為特定之範圍之添加劑，而發現使用含導電性聚合物之分散液所製造之固體電解電容器之ESR低下。

【0012】本發明提供以下之手段。

[1] 一種含導電性聚合物之分散液，包含：共軛系導電性聚合物(A)、聚陰離子(B)、添加劑(C)與分散媒(D)，添加劑(C)之漢森溶解度參數(Hansen solubility parameters)之氫鍵項 δH_1 為 $5.0\sim 20.0\text{MPa}^{0.5}$ 。

[2] 如[1]之含導電性聚合物之分散液，其中，相對於共軛系導電性聚合物(A)及聚陰離子(B)之合計量每1質量

份，添加劑(C)之含有量為1~50質量份。

[3] 如[1]之含導電性聚合物之分散液，其中，進一步包含聚合物(E)，該聚合物(E)既不屬於共軛系導電性聚合物(A)亦不屬於聚陰離子(B)，且不溶解於分散媒(D)。

[4] 如[3]之含導電性聚合物之分散液，其中，相對於共軛系導電性聚合物(A)、聚陰離子(B)及聚合物(E)之合計量每1質量份，添加劑(C)之含有量為1~50質量份。

[5] 如[1]~[4]中任一項之含導電性聚合物之分散液，其中，添加劑(C)之 δH_1 為7.0~18.0MPa^{0.5}。

[6] 如[1]~[5]中任一項之含導電性聚合物之分散液，其中，添加劑(C)具有羥基，每1個羥基之分子量為80~200。

[7] 如[1]~[6]中任一項之含導電性聚合物之分散液，其中，添加劑(C)係以碳原子、氫原子及氧原子所構成之化合物。

[8] 如[1]~[7]中任一項之含導電性聚合物之分散液，其中，將聚陰離子(B)之漢森溶解度參數之氫鍵項設為 δH_2 時， $|\delta H_1 - \delta H_2| \leq 6.5[\text{MPa}^{0.5}]$ 。

[9] 如[1]~[8]中任一項之含導電性聚合物之分散液，其中，將添加劑(C)之漢森溶解度參數之分散項設為 δD_1 ，將極性項設為 δP_1 且將氫鍵項設為 δH_1 ，並將聚陰離子(B)之漢森溶解度參數之分散項設為 δD_2 ，將極性項設為 δP_2 且將氫鍵項設為 δH_2 時，以 $Ra = \{4 \times (\delta D_1 - \delta D_2)^2 + (\delta P_1 - \delta P_2)^2 + (\delta H_1 - \delta H_2)^2\}^{0.5}$ 表示之漢森溶解度參數之三次元

空間中的 $(\delta D_1, \delta P_1, \delta H_1)$ 與 $(\delta D_2, \delta P_2, \delta H_2)$ 之座標間之距離 R_a 為 $20.0\text{MPa}^{0.5}$ 以下。

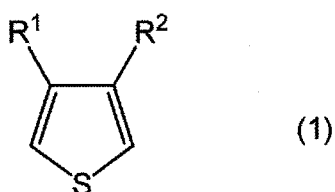
[10] 如 [1] ~ [9] 中任一項之含導電性聚合物之分散液，其中，聚陰離子 (B) 係具有 2 個以上由磺酸或其鹽所組成之基之聚合物。

[11] 如 [1] ~ [10] 中任一項之含導電性聚合物之分散液，其中，分散媒 (D) 之水之含有量為 1 ~ 99 質量 %。

[12] 如 [1] ~ [10] 中任一項之含導電性聚合物之分散液，其中，共軛系導電性聚合物 (A) 係包含選自由吡咯類、苯胺類及噻吩類所組成之群之 1 種以上之化合物之單體之聚合物。

[13] 如 [12] 所記載之含導電性聚合物之分散液，其中，前述噻吩類之化合物係以下述式 (1) 表示。

[化1]



(式 (1) 中， R^1 及 R^2 各自獨立為氫原子、羥基、可被取代之碳原子數 1 ~ 18 之烷基、可被取代之碳原子數 1 ~ 18 之烷氧基或可被取代之碳原子數 1 ~ 18 之烷硫基；或是， R^1 與 R^2 相互鍵結所形成之可被取代之碳原子數 3 ~ 10 之脂環、可被取代之碳原子數 6 ~ 10 之芳香環、可被取代之碳原子數 2 ~ 10 之含氧原子之雜環、可被取代之碳原子數 2 ~ 10 之含硫原子之雜環或可被取代之碳原子數 2 ~ 10 之含硫原子及

氧原子之雜環)。

【0013】 [14] 一種固體電解電容器之製造方法，具有下述之步驟：將如[1]~[13]中任一項之含導電性聚合物之分散液，附著於由表面具有介電體被膜之閥金屬所構成之多孔性陽極體後，去除分散媒(D)，來形成固體電解質層之步驟。

[15] 一種固體電解電容器，於由表面具有介電體被膜之閥金屬所構成之多孔性陽極體上具有固體電解質層，前述固體電解質層包含：共軛系導電性聚合物(A)、聚陰離子(B)與添加劑(C)，添加劑(C)之漢森溶解度參數之氫鍵項 δH_1 為 $5.0 \sim 20.0 \text{MPa}^{0.5}$ 。

[發明效果]

【0014】 根據本發明，可提供一種用以得到ESR低之固體電解電容器之含導電性聚合物之分散液及其製造方法。又，根據本發明，得到ESR低之固體電解電容器。

【實施方式】

【0015】 首先，將對於在本說明書之用語及表記的定義及意義示於以下。

關於化合物之基，所謂「可被取代」，係意指可為被取代的情況及未被取代的情況(無取代的情況)之任一者。

所謂附上化合物名之「類」，係意指包含該化合物構造之化合物群，亦包含具有取代基之該化合物，例如所謂

聚吡咯類，係指包含聚吡咯構造之化合物群。

所謂「(甲基)丙烯酸」，係丙烯酸及甲基丙烯酸的總稱。同樣，所謂「(甲基)丙烯酸酯」，係丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯的總稱，所謂「(甲基)丙烯醯基」，係丙烯醯基及甲基丙烯醯基的總稱。

所謂「乙烯性不飽和鍵」，除非另有規定，係指具有自由基聚合性之乙烯性不飽和鍵。又，所謂「乙烯性不飽和單體」，係具有乙烯性不飽和鍵之化合物，且用以形成聚合物之化合物。

所謂「聚合物成分」，係指共軛系導電性聚合物(A)、聚陰離子(B)及聚合物(E)，含導電性聚合物之分散液未包含聚合物(E)時，係指共軛系導電性聚合物(A)及聚陰離子(B)。

使用「 \sim 」所示之數值範圍，係表示分別將「 \sim 」之前後所記載之數值作為最小值及最大值包含的範圍。於本說明書在階段性所記載之數值範圍，某階段之數值範圍之上限值或下限值，可與其他階段之數值範圍之上限值或下限值任意組合。在本說明書所記載之數值範圍，其數值範圍之上限值或下限值可取代成實施例所示之值。

【0016】漢森溶解度參數(HSP)係關於物質之溶解性，根據分子構造，藉由計算所推測之值。HSP係以表示藉由分子間之分散力之能量之分散項 δD 、表示藉由分子間之雙極子相互作用之能量之極性項 δP ，及表示藉由分子間之氫鍵之能量之氫鍵項 δH 的3個參數構成。HSP($\delta D, \delta P, \delta H$)

係藉由軟體「HSPiP ver.5.3.04」之DIY程式之Y-MB法，根據分子構造(canonical SMILES記法)算出。

【0017】

[含導電性聚合物之分散液]

本發明之實施形態(以下，稱為「本實施形態」)之含導電性聚合物之分散液，包含共軛系導電性聚合物(A)、聚陰離子(B)、添加劑(C)與分散媒(D)，添加劑(C)之漢森溶解度參數之氫鍵項 δH_1 為5.0~20.0MPa^{0.5}。

本實施形態的含導電性聚合物之分散液，較佳為使用在固體電解電容器之製造之含導電性聚合物之分散液(固體電解電容器用含導電性聚合物之分散液)。

【0018】藉由使用包含具有如上述之特定之添加劑(C)之含導電性聚合物之分散液，可製造不會大幅減低靜電容量，且ESR低之固體電解電容器。尤其是得到於高頻率數(例如100kHz)之ESR低之固體電解電容器。

【0019】本實施形態的含導電性聚合物之分散液可進一步包含後述之聚合物(E)、鹼性化合物(F)及其他添加劑。

【0020】在第1實施形態，含導電性聚合物之分散液中，共軛系導電性聚合物(A)、聚陰離子(B)、含羥基之環狀醚化合物(C)及分散媒(D)之合計含有量，較佳為80~100質量%，更佳為85~100質量%，再更佳為90~100質量%。

藉由為上述數值範圍內之合計含有量，可更加降低使

用含導電性聚合物之分散液所製造之固體電解電容器之ESR。於第1實施形態，較佳為未包含共軛系導電性聚合物(A)及聚陰離子(B)以外之聚合物。

【0021】在第1實施形態，較佳為形成包含共軛系導電性聚合物(A)及聚陰離子(B)之複合粒子(1)。

【0022】在第1實施形態，含導電性聚合物之分散液中，共軛系導電性聚合物(A)及聚陰離子(B)之合計含有量，從固體電解電容器之ESR低下效果、含導電性聚合物之分散液之容易操作的黏度及複合粒子(1)之分散性等之觀點來看，較佳為0.1~20質量%，更佳為0.5~15質量%，再更佳為1~10質量%。

【0023】在第2實施形態，含導電性聚合物之分散液除了共軛系導電性聚合物(A)、聚陰離子(B)、添加劑(C)及分散媒(D)以外，可進一步包含聚合物(E)。

藉由使用第2實施形態的含導電性聚合物之分散液，可更加降低固體電解電容器之ESR。

【0024】在第2實施形態，包含共軛系導電性聚合物(A)、聚陰離子(B)及聚合物(E)之複合粒子(2)可包含在含導電性聚合物之分散液。與複合粒子(2)一樣，上述之複合粒子(1)亦可包含在含導電性聚合物之分散液。

【0025】在第2實施形態，含導電性聚合物之分散液所包含之複合粒子(2)之構造雖並未特別限定，但較佳為藉由聚合物(E)形成複合粒子(2)之內側之區域，聚陰離子(B)配位在聚合物(E)，形成複合粒子(2)之外側之區域，將

聚合物(E)之區域的一部分或全部被覆共軛系導電性聚合物(A)及聚陰離子(B)。

【0026】在第2實施形態，含導電性聚合物之分散液中，共軛系導電性聚合物(A)、聚陰離子(B)、添加劑(C)、分散媒(D)及聚合物(E)之合計含有量，較佳為80~100質量%，更佳為85~100質量%，再更佳為90~100質量%。

藉由為上述數值範圍內之合計含有量，可更加降低使用含導電性聚合物之分散液所製造之固體電解電容器之ESR。

【0027】在第2實施形態，含導電性聚合物之分散液中，共軛系導電性聚合物(A)、聚陰離子(B)及聚合物(E)之合計含有量，從固體電解電容器之ESR低下效果、含導電性聚合物之分散液之容易操作的黏度及複合粒子(2)之分散性等之觀點來看，較佳為0.1~20質量%，更佳為0.5~15質量%，再更佳為1~10質量%。

【0028】

(共軛系導電性聚合物(A))

共軛系導電性聚合物(A)若為於主鏈具有 π 共軛系之有機高分子化合物，則並未特別限定。共軛系導電性聚合物可1種單獨，亦可併用2種以上。又，可為成為共軛系導電性聚合物(A)之構成單位之後述之單體之單獨聚合物，亦可為2種以上之單體之共聚物。本實施形態的含導電性聚合物之分散液由於包含用作摻雜劑之聚陰離子(B)，共軛系導電性聚合物(A)可不具有自我摻雜機能。

【0029】本實施形態的含導電性聚合物之分散液所包含之聚合物成分100質量%中之共軛系導電性聚合物(A)之含有量，從使用含導電性聚合物之分散液之分散穩定性及含導電性聚合物之分散液所製造之固體電解電容器之ESR低下等之觀點來看，較佳為5~70質量%，更佳為10~60質量%，再更佳為15~50質量%。

【0030】作為共軛系導電性聚合物(A)，例如可列舉聚吡咯類、聚噻吩類、聚異硫茛類、聚乙炔類、聚伸苯類、聚伸苯伸乙烯類、聚苯胺類、聚駢苯類、聚噻吩伸乙烯類及此等之共聚物等。此等當中，從操作容易性或取得容易性等之觀點來看，較佳為聚吡咯類、聚噻吩類、聚苯胺類，更佳為聚噻吩類。

又，從高導電性的觀點來看，共軛系導電性聚合物(A)較佳為具有烷基、羧基、磺基、烷氧基、羥基、氰基等之取代基。

【0031】作為聚吡咯類，例如可列舉聚吡咯、聚(N-甲基吡咯)、聚(3-甲基吡咯)、聚(3-乙基吡咯)、聚(3-n-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。

【0032】作為聚噻吩類，例如可列舉聚噻吩、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-乙烯二氧基噻吩)、聚(3,4-丙烯二氧基噻吩)、聚(3,4-丁烯二氧基噻吩)、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-羧基乙基噻吩)、聚(3-甲基-4-羧基丁基噻吩)、聚(3,4-乙烯氧基硫雜噻吩(Thiathiophene))等。

【0033】作為聚苯胺類，例如可列舉聚苯胺、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。

【0034】共軛系導電性聚合物(A)係此等之化合物當中，從高導電性的觀點來看，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-乙炔二氧基噻吩)，進而，從優異之耐熱性的觀點來看，更佳為聚(3,4-乙炔二氧基噻吩)。

【0035】用以得到共軛系導電性聚合物(A)之單體，亦即，成為共軛系導電性聚合物(A)之構成單位之單體，較佳為包含選自由吡咯類、苯胺類及噻吩類所組成之群之1種以上之化合物。前述化合物可具有取代基X，作為取代基X，例如可列舉碳原子數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。又，此等之2個以上之取代基X可藉由縮合等相互鍵結形成環。又，此等之烷基、芳基、雜芳基、烷氧基及烷硫基，例如可具有羧基、羥基、鹵素原子、氰基等之進一步之取代基Y。

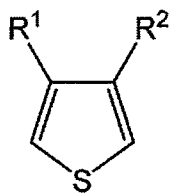
【0036】作為成為共軛系導電性聚合物(A)之構成單位之單體，例如可列舉吡咯、N-甲基吡咯、3-甲基吡咯、3-乙基吡咯、3-n-丙基吡咯、3-丁基吡咯、3-辛基吡咯、3-癸基吡咯、3-十二烷基吡咯、3,4-二甲基吡咯、3,4-二丁基吡咯、3-羧基(Carboxyl)吡咯、3-甲基-4-羧基(Carboxyl)吡咯、3-甲基-4-羧基乙基吡咯、3-甲基-4-羧基丁基吡咯、3-羥基吡咯、3-甲氧基吡咯、3-乙氧基吡咯、3-丁氧基吡咯、3-己氧基吡咯、3-甲基-4-己氧基吡咯、3-甲基-4-己氧基吡咯等之吡咯類；噻吩、3-甲基噻吩、3-乙基噻吩、3-丙基噻吩、3-丁基噻吩、3-己基噻吩、3-庚基噻

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-乙烯二氧基噻吩、3,4-丙烯二氧基噻吩、3,4-丁烯二氧基噻吩、3-甲基-4-甲氧基噻吩、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-乙烯氧基硫雜噻吩(Thiathiophene)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。此等可1種單獨，亦可併用2種以上。

【0037】成為共軛系導電性聚合物(A)之構成單位之單體，此等之化合物當中，從得到導電性高之共軛系導電性聚合物的觀點來看，較佳為包含下述式(1)表示之噻吩類之化合物。式(1)表示之化合物可1種單獨，亦可併用2種以上。

【0038】

[化2]



(1)

【0039】式(1)中， R^1 及 R^2 各自獨立為氫原子、羥基、可被取代之碳原子數1~18之烷基、可被取代之碳原子數1~18之烷氧基或可被取代之碳原子數1~18之烷硫基；或是， R^1 與 R^2 相互鍵結所形成之可被取代之碳原子數3~10之脂環、可被取代之碳原子數6~10之芳香環、可被取代之碳原子數2~10之含氧原子之雜環、可被取代之碳原子數2~10之含硫原子之雜環或可被取代之碳原子數2~10之含硫原子及氧原子之雜環。

【0040】於此作為取代之取代基，例如可列舉羧基、羥基、鹵素原子、氰基等。

作為含氧原子之雜環，較佳為構成環之氧原子數為1~3，例如可列舉環氧乙烷環、氧雜環丁烷環、呋喃環、氫呋喃環、吡喃環、吡喃酮環、二噁烷環、三噁烷環等。

作為含硫原子之雜環，較佳為構成環之氮原子數為1~3，例如可列舉環硫乙烷環、噻丁環(Thietane)環、噻吩環、四氫噻喃環、噻喃環、噻唑啉鎗環、苯并噻喃環、二硫六環環、二硫戊環環、三硫雜環己烷環等。

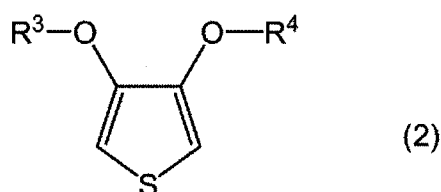
作為含硫原子及氧原子之雜環，較佳為構成環之硫原子及氧原子之合計數為1~3，例如可列舉氧硫雜環戊烷(Oxathiolane)環、噻噁烷環等。

【0041】成為共軛系導電性聚合物(A)之構成單位之單體中，從共軛系導電性聚合物(A)之均一性及良好之導電性等之觀點來看，式(1)表示之化合物之含有量較佳為90~100質量%，更佳為95~100質量%，再更佳為100質量%。

【0042】成為共軛系導電性聚合物(A)之構成單位之單體，式(1)表示之化合物當中，更佳為包含下述式(2)表示之化合物，再更佳為包含3,4-乙炔二氧基噻吩。

【0043】

[化3]



【0044】式(7)中， R^3 及 R^4 各自獨立為氫原子、可被取代之碳原子數1~4之烷基或 R^3 與 R^4 相互鍵結所形成之可被取代之碳原子數3~6之含氧原子之雜環。

【0045】 R^3 及 R^4 較佳為 R^3 與 R^4 相互鍵結所形成之可被取代之碳原子數3~6之含氧原子之雜環。

作為含氧原子之雜環，較佳為構成環之氧原子數為1~3，例如可列舉二噁烷環、三噁烷環等，較佳為二噁烷環。含氧原子之雜環較佳為無取代。

於此取代之取代基係與上述之取代基Y相同，例如可列舉羧基、羥基、鹵素原子、氰基等。

【0046】

(聚陰離子(B))

聚陰離子(B)係具有2個以上陰離子性基之聚合物。作為相對於共軛系導電性聚合物(A)之摻雜劑進行機能。又，被認為在第2實施形態之複合粒子(2)，聚陰離子(B)於內側配位在形成區域之聚合物(E)之外側，用作保護膠體。

【0047】本實施形態的含導電性聚合物之分散液所包含之聚合物成分100質量%中之聚陰離子(B)之含有量，從使用於含導電性聚合物之分散液中之穩定性及含導電性聚合物之分散液所製造之固體電解電容器之ESR低下等之觀點來看，較佳為30~95質量%，更佳為40~90質量%，再更佳為50~85質量%。

又，相對於共軛系導電性聚合物(A)100質量份，聚陰離子(B)之含有量較佳為45~1900質量份，更佳為70~900質量份，再更佳為100~500質量份。

【0048】作為陰離子性基，例如可列舉由磺酸或其鹽所組成之基、由磷酸或其鹽所組成之基、一取代磷酸酯基、由羧酸或其鹽所組成之基、一取代硫酸酯基等。此等當中，較佳為強酸性基，更佳為由磺酸或其鹽所組成之基、由磷酸或其鹽所組成之基，再更佳為由磺酸或其鹽所組成之基。亦即，作為聚陰離子(B)，較佳為具有2個以上由磺酸或其鹽所組成之基之聚合物。

作為鹽，例如可列舉鈉、鉀、鎂、鈣、銨等之鹽。

【0049】陰離子性基可鍵結在構成聚陰離子(B)之聚

合物之主鏈，亦可鍵結在側鏈。陰離子性基鍵結在側鏈時，從相對於共軛系導電性聚合物(A)，得到高摻雜效果的觀點來看，較佳為陰離子性基鍵結在側鏈末端。陰離子性基雖亦可直接鍵結在主鏈，但亦可透過其他構造鍵結。陰離子性基較佳為透過苯環鍵結，此情況下，更佳為陰離子性基與相對於主鏈，為對位鍵結。

【0050】 聚陰離子(B)可具有陰離子性基以外之取代基。

取代基可鍵結在構成聚陰離子(B)之聚合物之主鏈，亦可鍵結在側鏈。於側鏈鍵結取代基時，從發揮該取代基之特性的觀點來看，較佳為取代基鍵結在側鏈末端。

【0051】 構成聚陰離子(B)之聚合物之主鏈構造雖並未特別限定，但從合成或取得容易性等之觀點來看，較佳為例如聚乙烯等之聚伸烷。

【0052】 作為聚陰離子(B)，由於可提昇對成為共軛系導電性聚合物(A)之構成單位之單體的分散媒(D)之分散性，如上述，作為陰離子性基，較佳為具有由磺酸或其鹽所組成之基之化合物。

由磺酸所組成之基，亦即，作為具有磺基(-SO₂OH)之聚陰離子，例如可列舉聚乙烯基磺酸、聚苯乙烯磺酸、聚烯丙基磺酸、聚丙烯酸乙基磺酸、聚丙烯酸丁基磺酸、聚(2-丙烯醯胺-2-甲基丙烷磺酸)、聚異戊二烯磺酸及此等之共聚物等。此等當中，從使用於含導電性聚合物之分散液中之穩定性及含導電性聚合物之分散液所製造之固體電解

電容器之ESR低下等之觀點來看，較佳為聚苯乙烯磺酸、聚異戊二烯磺酸、聚丙烯酸乙基磺酸、聚丙烯酸丁基磺酸，更佳為聚苯乙烯磺酸。

【0053】又，含導電性聚合物之分散液所包含之聚陰離子(B)、與於含導電性聚合物之分散液之製造步驟使用之聚陰離子，亦可為相同構造，亦可為不同之構造(例如，鍵結不同之陽離子等)。例如，於製造步驟，從水溶性等之觀點來看，作為聚陰離子，適合使用聚苯乙烯磺酸鈉，可於之後之脫鹽步驟，藉由離子交換等，變換成聚苯乙烯磺酸。

聚陰離子(B)可藉由例如日本特開2005-76016號公報等所記載之公知之製造方法製造，又，亦可使用市售品。

【0054】聚陰離子(B)從對分散媒(D)之溶解性、對共軛系導電性聚合物(A)之摻雜效果的觀點來看，重量平均分子量較佳為1000~1000000，更佳為5000~500000，再更佳為50000~300000。

尚，於此所謂重量平均分子量，係藉由凝膠滲透層析之標準聚苯乙烯換算分子量。具體而言，以實施例所記載之方法測定。

【0055】聚陰離子(B)鑑於與後述之添加劑(C)之HSP的關係，聚陰離子(B)之HSP之氫鍵項 δH_2 較佳為5.0~20.0MPa^{0.5}，更佳為9.0~18.0MPa^{0.5}，再更佳為10.0~16.0MPa^{0.5}。

聚陰離子(B)之HSP之分散項 δD_2 較佳為1.0~50.0

MPa^{0.5}，更佳為 5.0 ~ 40.0MPa^{0.5}，再更佳為 9.0 ~ 30.0 MPa^{0.5}。

聚陰離子(B)之 HSP 之極性項 δP_2 較佳為 3.0 ~ 30.0 MPa^{0.5}，更佳為 6.0 ~ 20.0MPa^{0.5}，再更佳為 9.0 ~ 15.0 MPa^{0.5}。

【0056】

(添加劑(C))

添加劑(C)係 HSP 之氫鍵項 δH_1 為 5.0 ~ 20.0MPa^{0.5}，較佳為 7.0 ~ 18.0MPa^{0.5}，更佳為 9.0 ~ 16.5MPa^{0.5}，再更佳為 10.0 ~ 14.8MPa^{0.5}。

【0057】添加劑(C)發揮提昇含導電性聚合物之分散液之導電性，降低使用含導電性聚合物之分散液所製造之固體電解電容器之 ESR 之作用。推測藉由添加 HSP 之 δH_1 為上述數值範圍內之添加劑(C)，除了更加提昇藉由包含共軛系導電性聚合物(A)及聚陰離子(B)之含導電性聚合物之分散液所形成之導電路徑之導電性之外，並帶來一些有利的影響，並降低固體電解電容器之 ESR。藉由添加劑(C)之添加，尤其是容易得到於高頻率數(例如 100kHz)ESR 低之固體電解電容器。

【0058】又，對於添加劑(C)之 HSP 之氫鍵項 δH_1 、聚陰離子(B)之 HSP 之氫鍵項 δH_2 ，較佳為 $|\delta H_1 - \delta H_2| \leq 6.5$ ，亦即， δH_1 與 δH_2 之差(絕對值)較佳為 6.5MPa^{0.5} 以下，更佳為 5.0MPa^{0.5} 以下，再更佳為 3.0MPa^{0.5} 以下，又再更佳為 2.5MPa^{0.5} 以下，特佳為 1.1MPa^{0.5} 以下。

認為 δH_1 與 δH_2 之差(絕對值)越小，添加劑(C)提高聚陰離子(B)之摻雜劑機能之作用變越大，不會大幅減低使用含導電性聚合物之分散液所製造之固體電解電容器之靜電容量，變容易降低ESR。

【0059】以相同的觀點來看，對於添加劑(C)之HSP之分散項 δD_1 、極性項 δP_1 及氫鍵項 δH_1 、聚陰離子(B)之HSP之分散項 δD_2 、極性項 δP_2 及氫鍵項 δH_2 ，HSP之三次元空間中的 $(\delta D_1, \delta P_1, \delta H_1)$ 與 $(\delta D_2, \delta P_2, \delta H_2)$ 之座標間之距離Ra為 $Ra = \{4 \times (\delta D_1 - \delta D_2)^2 + (\delta P_1 - \delta P_2)^2 + (\delta H_1 - \delta H_2)^2\}^{0.5}$ 表示，Ra較佳為 $20.0 \text{MPa}^{0.5}$ 以下，更佳為 $15.0 \text{MPa}^{0.5}$ 以下，再更佳為 $12.5 \text{MPa}^{0.5}$ 以下，又，較佳為 $1.0 \text{MPa}^{0.5}$ 以上，更佳為 $3.0 \text{MPa}^{0.5}$ 以上，再更佳為 $5.0 \text{MPa}^{0.5}$ 以上。

認為藉由距離Ra為如上述之數值範圍內，提昇添加劑(C)與聚陰離子(B)之親和性，並增大添加劑(C)提高聚陰離子(B)之摻雜劑機能之作用，不會大幅減低使用含導電性聚合物之分散液所製造之固體電解電容器之靜電容量，變容易降低ESR。

【0060】添加劑(C)之HSP之分散項 δD_1 較佳為 $10.0 \sim 30.0 \text{MPa}^{0.5}$ ，更佳為 $13.0 \sim 25.0 \text{MPa}^{0.5}$ ，再更佳為 $15.0 \sim 20.0 \text{MPa}^{0.5}$ 。

【0061】添加劑(C)之HSP之極性項 δP_1 較佳為 $1.0 \sim 50.0 \text{MPa}^{0.5}$ ，更佳為 $5.0 \sim 40.0 \text{MPa}^{0.5}$ ，再更佳為 $9.0 \sim 30.0 \text{MPa}^{0.5}$ ，又再更佳為 $15.0 \sim 25.0 \text{MPa}^{0.5}$ 。

【0062】添加劑(C)從變容易增大相對於聚陰離子(B)

之作用的觀點來看，較佳為具有羥基之化合物。前述化合物之羥基每1個之分子量，較佳為80~200，更佳為90~180，再更佳為110~160，又再更佳為120~140。

每1個羥基之分子量為80以上時，在固體電解電容器之製造步驟，容易氣化分散媒(D)，尤其是具有羥基之分散媒及水，與用以去除分散媒(D)之成本減低相關聯。又，若為200以下，對使用含導電性聚合物之分散液所製造之固體電解電容器之ESR低下是有效果的。

【0063】添加劑(C)從固體電解電容器之ESR低下的觀點來看，較佳為具有羰基之化合物。前述化合物較佳為以碳原子、氫原子及氧原子構成。

【0064】作為添加劑(C)之具體例，可列舉2,2-二甲基-1,3-二氧戊環-4-醇、2,2-二甲基-1,3-二氧戊環-4-甲醇、2,2-二甲基-1,3-二氧戊環-4-乙醇、1,3-二氧戊環-4-醇、1,3-二氧戊環-4-甲醇、1,3-二氧戊環-4-乙醇、4-羥基-1,3-二氧戊環-2-酮、4-羥基甲基-1,3-二氧戊環-2-酮、4-(2-羥基乙基)-1,3-二氧戊環-2-酮、1,3-二噁烷-4-醇、1,3-二噁烷-4-甲醇、1,3-二噁烷-4-乙醇、1,3-二噁烷-5-醇、1,3-二噁烷-5-甲醇、1,3-二噁烷-5-乙醇等。此等當中，較佳為2,2-二甲基-1,3-二氧戊環-4-甲醇、4-羥基甲基-1,3-二氧戊環-2-酮、2,2-二甲基-1,3-二氧戊環-4-乙醇、1,3-二噁烷-5-醇。

【0065】本實施形態的含導電性聚合物之分散液中，從有效果地降低含導電性聚合物之分散液之穩定性及固體

電解電容器之ESR的觀點來看，相對於含聚合物之分散液所包含之聚合物成分之合計量每1質量份，添加劑(C)之含有量較佳為1~50質量份，更佳為2~40質量份，再更佳為4~30質量份，又再更佳為10~25質量份，特佳為15~25質量份。

又，含導電性聚合物之分散液中，添加劑(C)之含有量，較佳為0.5~50質量%，更佳為3~40質量%，再更佳為6~30質量%，又再更佳為12~30質量%，特佳為20~30質量%。

【0066】

(分散媒(D))

本實施形態的含導電性聚合物之分散液之分散媒(D)雖並未特別限定，但較佳為可更有效率且可維持含導電性聚合物之分散液高分散穩定性。又，分散媒(D)較佳為可溶解或分散添加劑(C)，更佳為可溶解，再更佳為可溶解含導電性聚合物之分散液所包含之添加劑(C)的全部。

【0067】作為分散媒(D)，例如可列舉水；N-乙炔基吡咯啉酮、六甲基磷醯胺、N-乙炔基甲醯胺、N-乙炔基乙醯胺等之醯胺類；甲酚、酚、二甲苯酚等之酚類；二丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、二甘油、異戊二醇、丁烷二醇、1,5-戊烷二醇、1,6-己烷二醇、1,9-壬烷二醇、新戊二醇等之多元醇類；碳酸乙炔酯、碳酸丙炔酯等之碳酸酯化合物；二噁烷、二乙基醚、丙二醇二烷基醚、聚乙二醇二烷基醚、聚丙二醇二烷基醚等之醚類；3-甲基-2-噁唑烷

酮等之雜環化合物；乙腈、戊二腈、甲氧基乙腈、丙腈、苯甲腈等之腈類。分散媒(D)可1種單獨，亦可併用2種以上。此等當中，從含導電性聚合物之分散液之良好之分散穩定性及製造容易性等之觀點來看，較佳為包含1~99質量%之水，更佳為包含50~99質量%之水，再更佳為僅包含水。

【0068】 含導電性聚合物之分散液中，分散媒(D)之含有量從含導電性聚合物之分散液之所期望黏度及分散穩定性的觀點來看，較佳為30~98質量%，更佳為45~97質量%，再更佳為60~94質量%。

【0069】

(聚合物(E))

聚合物(E)為共軛系導電性聚合物(A)及聚陰離子(B)以外之聚合物，且不溶解於分散媒(D)之聚合物。

本實施形態的含導電性聚合物之分散液所包含之聚合物成分100質量%中之聚合物(E)之含有量，從使用含導電性聚合物之分散液之分散穩定性及含導電性聚合物之分散液所製造之固體電解電容器之ESR低下等之觀點來看，較佳為0~50質量%，更佳為0~40質量%，再更佳為0~25質量%。

【0070】 聚合物(E)雖並未特別限定，但較佳為例如包含源自乙烯性不飽和單體之構成單位之聚合物，更佳為由源自乙烯性不飽和單體之構成單位所構成之聚合物。聚合物(E)較佳為非離子性之聚合物，更佳為由烴所構成。

作為聚合物(E)，可為單獨聚合物(均聚物)及共聚物(Copolymer)之任一者，亦可包含兩者。聚合物(E)可1種單獨，亦可併用2種以上，又，亦可為結晶性或非晶性之任一者，較佳為非晶性。又，聚合物(E)可具有交聯構造。

【0071】作為成為源自聚合物(E)之構成單位之乙烯性不飽和單體，例如可列舉具有直鏈狀、分枝狀或環狀之烷基之(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；乙烯基吡咯啉酮等之雜環式乙烯基化合物；經基烷基(甲基)丙烯酸酯；2-乙基己基(甲基)丙烯酸酯等之二烷基胺基烷基(甲基)丙烯酸酯；乙酸乙烯酯、鏈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、氯戊二烯等之共軛二烯烴；(甲基)丙烯酸、巴豆酸、伊康酸、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、雙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1種單獨，亦可併用2種以上。

【0072】聚合物(E)可具有交聯構造。作為交聯構造，例如可列舉源自具有複數個獨立之乙烯性不飽和鍵之化合物之構造。於此，所謂獨立之複數個乙烯性不飽和鍵，係意指彼此未形成共軛二烯之複數個乙烯性不飽和鍵。

交聯構造例如可藉由具有複數個具有第1反應性官能基之聚合物、與和第1反應性官能基反應之第2反應性官能基之交聯劑形成，又，亦可藉由於具有第1反應性官能基

及第2反應性官能基兩者之聚合物的分子內或分子間進行反應形成。藉由定為交聯共聚物，變容易提昇使用此之固體電解質之耐水性、耐濕性及耐熱性等。

【0073】未使用交聯劑時，聚合物(E)100質量%中，形成交聯構造之構成單位之含有量，較佳為50質量%以下，更佳為30質量%以下，再更佳為15質量%以下。

使用交聯劑時，聚合物(E)100質量%中，形成交聯構造之構成單位及源自交聯劑之構成之合計含有量，較佳為50質量%以下，更佳為30質量%以下，再更佳為15質量%以下。

【0074】作為形成交聯構造之化合物，例如可列舉縮水甘油基(甲基)丙烯酸酯等之含環氧基之 α,β -乙烯性不飽和化合物；乙烯基三乙氧基矽烷、 γ -甲基丙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、烯丙基(甲基)丙烯酸酯、二乙烯基苯、鄰苯二甲酸二烯丙酯等之多官能乙烯基化合物等。又，可將含羰基之 α,β -乙烯性不飽和化合物(含酮基者)等之交聯性單體與聚脒化合物(尤其是草酸二醯脒、琥珀酸二醯脒、己二酸二醯脒、聚丙烯酸醯脒等之具有2個以上之醯脒基者)組合並使其交聯。

【0075】聚合物(E)較佳為作為分散在分散媒中之狀態之含聚合物(E)之分散液獲得，更佳為以乳液的狀態獲得。

【0076】含聚合物(E)之分散液所包含之粒子，從分散穩定性及沉降抑制等之觀點來看，50%體積累積粒子徑(d_{50})較佳為 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ ，更佳為 $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ ，再更佳為 $0.1 \sim 0.8 \mu\text{m}$ ，又再更佳為 $0.3 \sim 0.6 \mu\text{m}$ 。

尚， d_{50} 係藉由後述之實施例所記載之方法求出。

【0077】聚合物(E)可在常壓或耐壓反應器，於自由基聚合反應製造，製造方式可為批次式、半連續式或連續式之任一者。較佳為藉由於聚陰離子之含有液，連續性或間歇性添加包含乙烯性不飽和單體之原料液，並使其聚合之乳液聚合來製造。根據乳液聚合，有效率地得到於聚合物(E)配位聚陰離子，並於聚合物(E)之區域之外側形成聚陰離子之區域之構造之複合粒子(2)。

於此使用之聚陰離子，亦可為與聚陰離子(B)為相同構造，亦可為不同之構造(例如，鍵結不同之陽離子等)。

【0078】使用在聚合物(E)之合成之乙烯性不飽和單體之摻含量，從含聚合物(E)之分散液之增黏的抑制及分散穩定性的觀點來看，相對於聚陰離子100質量份，較佳為 $10 \sim 100$ 質量份，更佳為 $20 \sim 90$ 質量份，再更佳為 $30 \sim 80$ 質量份。

【0079】使用在聚合物(E)之合成之分散媒較佳為水性媒介，更佳為水或水與水溶性溶媒之混合溶媒。於混合溶媒中之水溶性溶媒之比例，從聚合反應中之粒子之分散穩定性的觀點來看，較佳為30質量%以下。尚，使用在聚合物(E)之合成之分散媒，可為與含導電性聚合物之分散

液所包含之分散媒(D)為相同成分，亦可為不同之成分。

作為水溶性溶媒，例如可列舉甲醇、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、乙二醇單甲基醚、乙二醇單丁基醚等之醚類等。

【0080】含聚合物(E)之分散液中之分散媒之含有量，從含聚合物(E)之分散液之分散穩定性等之觀點來看，較佳為30~99質量%，更佳為50~95質量%，再更佳為70~90質量%。

【0081】聚陰離子有助於含聚合物(E)之分散液之分散穩定性。含聚合物(E)之分散液從良好之分散穩定性的觀點來看，如有必要可添加乳化劑及脂肪族胺等之添加劑。添加劑的種類及添加量可因應乙烯性不飽和單體及聚陰離子之含有量及組成等適當調整。含聚合物(E)之分散液所包含之乳化劑及脂肪族胺，可為1種單獨，亦可為2種以上。

【0082】作為乳化劑，例如可列舉烷基硫酸酯鹽、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、聚氧化烯山梨糖醇脂肪酸酯等之非離子性界面活性劑。

【0083】作為脂肪族胺，例如可列舉辛基胺、月桂基胺、肉荳蔻基胺、硬脂基胺、油基胺等之第一級胺；二辛基胺、二月桂基胺、二硬脂基胺、二油基胺等之第二級

胺；N,N-二甲基月桂基胺、N,N-二甲基肉荳蔻基胺、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-甲基二油基胺等之第三級胺等。

【0084】又，從含聚合物(E)之分散液之分散穩定性的觀點來看，聚乙烯基醇、甲基纖維素、羧基甲基纖維素、羥基乙基纖維素、羥基丙基纖維素、聚乙烯基吡咯啉酮等之水溶性高分子，可包含在不損害本實施形態的含導電性聚合物之分散液之特性的範圍內。

【0085】作為用以得到聚合物(E)之自由基聚合反應之聚合起始劑，例如可列舉過氧化氫、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、tert-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。可於此等之聚合起始劑與甲醛次硫酸氫鈉、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。又，如有必要可使用醇類、硫醇類等之鏈轉移劑。

在自由基聚合反應之反應溫度較佳為10~100℃，更佳為30~90℃。反應時間並未特別限定，可因應原料的量、聚合起始劑的種類及反應溫度等適當調整。

【0086】於自由基聚合反應得到之反應生成物從含聚合物(E)之分散液之品質穩定性的觀點來看，較佳為經脫鹽。脫鹽之方法並未特別限定，可使用公知之方法，例如

可列舉透析法、離心分離洗淨法、使用離子交換樹脂之離子交換法等。

【0087】

(鹼性化合物(F))

本實施形態的含導電性聚合物之分散液從pH調整及接觸之金屬等之腐蝕抑制的觀點來看，可包含鹼性化合物(F)。

含導電性聚合物之分散液中之鹼性化合物(F)之含有量，從含導電性聚合物之分散液所接觸之金屬等之腐蝕抑制及來自共軛系導電性聚合物(A)之聚陰離子(B)之脫摻雜的抑制等之觀點來看，定為含導電性聚合物之分散液之pH較佳為成為3~13，更佳為成為3~8，再更佳為成為4~7的量。含導電性聚合物之分散液中之鹼性化合物(F)之含有量，較佳為0~15質量%，更佳為0.05~10質量%，再更佳為0.1~5質量%。

【0088】 鹼性化合物並未特別限定，可使用有機或無機鹼性化合物。鹼性化合物(F)可1種單獨，亦可併用2種以上。

【0089】 作為有機鹼性化合物，例如可列舉芳香族胺、脂肪族胺、雜環式胺、鹼金屬醇鹽等。

作為芳香族胺，可列舉吡啶類、咪唑類、嘧啶類、吡咩類、三咩類等之含氮之雜芳基類。此等當中，從溶解性等之觀點來看，較佳為吡啶類、咪唑類、嘧啶類。

作為脂肪族胺，例如可列舉乙基胺、n-辛基胺、二乙

基胺、二異丁基胺、甲基乙基胺、三甲基胺、三乙基胺、烯丙基胺、2-乙基胺基乙醇、2,2'-亞胺基二乙醇、N-乙基乙烯二胺等。

作為雜環式胺，可列舉吡啶類、吡咯烷類、哌啶類、哌啞類、嗎啉類、硫代嗎啉類等。此等當中，從通用性的觀點來看，較佳為嗎啉類。

【0090】作為嗎啉類之具體例，可列舉嗎啉、4-甲基嗎啉、4-乙基嗎啉、4-n-丙基嗎啉、4-異丙基嗎啉、4-n-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、cis-2,6-二甲基嗎啉、4-(1-環己烯基)嗎啉、1-嗎啉基-1-環戊烯、4-苯基嗎啉、4-(p-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)丙酸乙基、4-甲醯基嗎啉、4-(4-甲醯基苯基)嗎啉及此等之鹽。此等當中，從取得容易性及操作性等之觀點來看，較佳為嗎啉、4-乙基嗎啉、4-n-丁基嗎啉、4-異丁基嗎啉、4-苯基嗎啉、4-(2-羥基丙基)嗎啉、4-(2-羥基乙基)嗎啉、4-(3-羥基丙基)嗎啉，更佳為選自由嗎啉、4-乙基嗎啉及4-(2-羥基乙基)嗎啉所組成之群之至少1種，特佳為嗎啉。

【0091】作為鹼金屬醇鹽，例如可列舉甲醇鈉、乙醇鈉等之鈉醇鹽；鉀醇鹽；鈣醇鹽等。

【0092】作為無機鹼性化合物，例如可列舉氨、氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鈣、氨等。

【0093】

(其他添加劑)

本實施形態的含導電性聚合物之分散液，從賦予適合在固體電解電容器用之物性的觀點來看，可包含其他添加劑，該其他添加劑不屬於共軛系導電性聚合物(A)亦不屬於聚陰離子(B)、添加劑(C)、分散媒(D)、聚合物(E)及鹼性化合物(F)。其他添加劑的種類及含有量並未特別限定。

作為其他添加劑，例如可列舉水溶性高分子化合物、水分散性化合物、界面活性劑、消泡劑、耦合劑、抗氧化劑等。其他添加劑可1種單獨，亦可併用2種以上。

【0094】水溶性高分子化合物及水分散性化合物，可發揮提昇含導電性聚合物之分散液之黏度調整及塗布性能的作用。

包含水溶性高分子化合物及水分散性化合物之至少任一者時，相對於含導電性聚合物之分散液所包含之聚合物成分每1質量份，水溶性高分子化合物及水分散性化合物之合計含有量較佳為1~50質量份，更佳為2~40質量份，再更佳為3~30質量份。

【0095】作為水溶性高分子化合物，例如可列舉聚氧

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、水溶性聚丙烯酸、水溶性聚丙烯醯胺、聚乙烯基醇、聚丙烯酸等。此等當中，較佳為聚氧化烯類。

作為聚氧化烯類，例如可列舉寡聚乙二醇、三乙二醇單氯醇、二乙二醇單氯醇、寡乙二醇單氯醇、三乙二醇單溴醇、二乙二醇單溴醇、寡乙二醇單溴醇、聚乙二醇、縮水甘油基醚類、聚乙二醇縮水甘油基醚類、聚氧化乙烯、三乙二醇·二甲基醚、四乙二醇·二甲基醚、二乙二醇·二甲基醚、二乙二醇·二乙基醚、二乙二醇·二丁基醚、二丙二醇、三丙二醇、聚丙二醇、聚氧化丙烯、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。

【0096】水分散性化合物較佳為例如藉由親水性低之化合物的一部分被親水性高之官能基取代等，於水中不會沉澱來分散。

作為水分散性化合物，例如可列舉聚酯、聚胺基甲酸酯、丙烯酸樹脂、聚矽氧樹脂，及將此等藉由官能基等之導入使其改性之化合物等。又，可列舉丙烯酸樹脂、聚酯或聚胺基甲酸酯之嵌段共聚物及接枝共聚物等。

【0097】作為界面活性劑，例如可列舉羧酸鹽、磺酸鹽、硫酸酯鹽、磷酸酯鹽等之陰離子性界面活性劑；胺鹽、第四級銨鹽等之陽離子性界面活性劑；羧基甜菜鹼、胺基羧酸鹽、咪唑鎊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性界面活性劑等。

作為消泡劑，例如可列舉聚矽氧樹脂、聚二甲基矽氧烷、聚矽氧油等。

作為抗氧化劑，例如可列舉酚系抗氧化劑、胺系抗氧化劑、磷系抗氧化劑、硫系抗氧化劑、維生素類等。

【0098】

[含導電性聚合物之分散液之製造方法]

本實施形態的含導電性聚合物之分散液，可藉由例如於包含成為共軛系導電性聚合物(A)之構成單位之單體及聚陰離子之原料液(1)中，使成為共軛系導電性聚合物(A)之構成單位之單體聚合，添加含羥基之環狀醚化合物(C)製造。原料液(1)可包含聚合物(E)。可任意添加鹼性化合物(F)及其他添加劑。聚合物(E)可與聚陰離子形成複合體，亦可於聚合物(E)之區域之外側形成配位聚陰離子之複合體。又，聚合物(E)亦可作為上述之含聚合物(E)之分散液加入。

尚，如上述，於含導電性聚合物之分散液之製造步驟使用之聚陰離子，可為與含導電性聚合物之分散液所包含之聚陰離子(B)為相同構造，亦可為不同之構造(例如鍵結陽離子等)。

【0099】原料液(1)從抑制聚合反應進行之偏差的觀點來看，較佳為成為共軛系導電性聚合物(A)之構成單位之單體溶解、乳化或分散。原料液(1)之調製例如可藉由均質混合器、均質機等之藉由攪拌機之攪拌、超音波照射

等進行。

【0100】在原料液(1)之調製，例如如含聚合物(E)之分散液，即使為使用包含聚陰離子及聚合物(E)之混合物的情況下，從原料液(1)中之粒子之凝聚抑制的觀點來看，亦可進一步追加添加聚陰離子。原料液(1)可包含於聚合物(E)之區域之外側配位聚陰離子之複合體之複合粒子(2)、與經追加添加之聚陰離子。經追加添加之聚陰離子雖可與形成和聚合物(E)之複合體之聚陰離子相同，亦可為不同之成分，但較佳為相同。

追加添加之聚陰離子的量，係原料液(1)中之聚陰離子之合計100質量%中，較佳為99質量%以下，更佳為10~90質量%，再更佳為30~80質量%，又再更佳為40~70質量%。

【0101】原料液(1)中之聚陰離子之合計含有量，從使用含導電性聚合物之分散液之分散穩定性及含導電性聚合物之分散液所製造之固體電解電容器之ESR低下等之觀點來看，相對於成為共軛系導電性聚合物(A)之構成單位之單體每1莫耳，較佳為陰離子性基成為0.25~30莫耳的量，更佳為成為0.5~25莫耳，再更佳為成為0.8~20莫耳的量。

【0102】作為在原料液(1)之分散媒，例如可列舉水；N-乙烯基吡咯啉酮、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、酚、二甲苯酚等之酚類；二丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、二甘油、

異戊二醇、丁烷二醇、1,5-戊烷二醇、1,6-己烷二醇、1,9-壬烷二醇、新戊二醇等之多元醇類；碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯等之碳酸酯類；二噁烷、二乙基醚、丙二醇二烷基醚、聚乙二醇二烷基醚、聚丙二醇二烷基醚等之醚類；3-甲基-2-惡唑烷酮等之雜環化合物；乙腈、戊二腈、甲氧基乙腈、丙腈、苯甲腈等之腈類。分散媒可1種單獨，亦可併用2種以上。分散媒較佳為包含水，此時之分散媒100質量%中之水之含有量，較佳為1質量%以上，更佳為50質量%以上，再更佳為100質量%。

又，在原料液(1)之分散媒，從含導電性聚合物之分散液之製造容易性的觀點來看，較佳為與含導電性聚合物之分散液之分散媒(D)為相同成分。

【0103】原料液(1)中之分散媒之含有量，從聚合反應時之適度的黏度及反應性的觀點來看，較佳為1~99.9質量%，更佳為10~99質量%，再更佳為30~98質量%。

【0104】合成共軛系導電性聚合物(A)之聚合反應，較佳為於氧化劑的存在下進行。

作為氧化劑，例如可列舉過氧二硫酸、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(III)、硫酸鐵(III)、氯化銅(II)等之過渡金屬化合物；氧化銀、氧化銻等之金屬氧化物；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。此等當中，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1種單獨，亦可併用2種以上。

氧化劑之使用量從聚合反應之適度促進的觀點來看，相對於成為共軛系導電性聚合物(A)之構成單位之單體100質量份，較佳為50~1500質量份，更佳為70~1000質量份，再更佳為100~500質量份。

【0105】在聚合反應之溫度從適度之反應速度及反應液之黏度上昇之抑制的觀點來看，較佳為5~80℃，更佳為10~60℃，再更佳為15~40℃。溫度可因應反應之進行適當變化。

【0106】聚合反應從反應液中之粒子之凝聚抑制的觀點來看，較佳為一邊攪拌一邊進行。攪拌方法並未特別限定，例如可列舉使用高剪切混合機等，使反應液循環進行攪拌之方法等。

【0107】

[固體電解電容器之製造方法]

本實施形態的固體電解電容器之製造方法係具有下述之步驟：將上述之本實施形態的含導電性聚合物之分散液，附著於由表面具有介電體被膜之閥金屬所構成之多孔性陽極體後，從附著於多孔性陽極體之分散液，去除分散媒(D)，來形成固體電解質層之步驟。

使用本實施形態的含導電性聚合物之分散液，於這般的步驟藉由形成固體電解質層，可適當製造ESR低之固體電解電容器。

【0108】作為閥金屬，例如可列舉鋁、鈹、鈹、鎂、鍺、鉛、鈳、銻、矽、錫、鉍、鈦、鈳、鎢、鎳及此等之金屬當中之至少1種之合金或化合物。此等當中，從通用性的觀點來看，較佳為鋁、鈳、鉍。

【0109】多孔性陽極體可藉由於多孔性之閥金屬的表面形成介電體被膜製造。

多孔性之閥金屬例如可藉由高比表面積之閥金屬粉末的燒結，或蝕刻閥金屬箔獲得。

介電體被膜，例如可藉由於多孔性之閥金屬之磷酸鹽溶液中之陽極氧化，於多孔性之閥金屬的表面，作為介電體氧化被膜形成。在陽極氧化之化成電壓可因應介電體氧化被膜之厚度及電容器之耐電壓等設定，較佳為1~800V，更佳為1~500V，再更佳為1~300V。

【0110】對多孔性陽極體之含導電性聚合物之分散液之附著，例如可用塗布、噴霧、浸漬等之方法進行。此等之方法當中，由於可將含導電性聚合物之分散液無偏差均勻地浸透在多孔性陽極體，進行附著，故較佳為於含導電性聚合物之分散液浸漬多孔性陽極體之方法。又，為了充分浸透含導電性聚合物之分散液至多孔性陽極體之孔內等之細部為止，亦可於減壓下含浸。

【0111】於多孔性陽極體浸漬含導電性聚合物之分散液並附著時，雖因含導電性聚合物之分散液之分散媒(D)的種類及黏度等而異，但通常於多孔性陽極體，將10~35℃左右之含導電性聚合物之分散液含浸10秒~10分鐘左

右。

【0112】分散媒(D)之去除從去除效率的觀點來看，較佳為加熱處理附著含導電性聚合物之分散液之多孔性陽極體並乾燥。加熱條件可考量分散媒(D)之沸點、揮發性及聚合物成分之氧化劣化等適當設定，通常於室溫～300℃，較佳為於40～250℃，再更佳為於50～200℃，加熱處理5秒～數小時。作為加熱裝置，例如可使用熱板、烤箱、熱風乾燥器等，從乾燥之效率化的觀點來看，可於減壓下乾燥。

尚，於此所謂分散媒(D)之去除，並非意指指定為完全無分散媒(D)之狀態者，於對固體電解電容器之製造沒有任何阻礙之範圍內，可殘存分散媒一部分。

【0113】從固體電解質層之厚度之均一化等之觀點來看，可重複進行上述步驟。

又，於上述步驟形成之固體電解質層，可含浸任意之電解液。作為含浸在固體電解質層之電解液，例如可列舉可包含鹽之極性有機溶媒。

【0114】作為電解液之極性有機溶媒，可使用質子性溶媒，例如作為乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇、環丁醇、環戊醇、環己醇、苜基醇等之一元醇類；可列舉乙二醇、二乙二醇、丙二醇、甘油、甲基溶纖劑、乙基溶纖劑、甲氧基丙二醇、二甲氧基丙醇、聚乙二醇或聚氧乙炔甘油等之環氧烷(Alkylene oxide)加成物等之多元醇類及氧基醇化合物類等。

又，作為極性有機溶媒，亦可使用非質子性溶媒，例如可列舉二甲基砜、乙基甲基砜、二乙基砜、環丁砜、3-甲基環丁砜、2,4-二甲基環丁砜等之砜類；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(Phosphoric amide)等之醯胺類； γ -丁內酯、 γ -戊內酯、 δ -戊內酯、N-甲基-2-吡咯啉酮、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、碳酸異丁烯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；二甲基亞砷等之氧化物類等。

【0115】作為鹽，例如可列舉銨鹽；四甲基銨鹽、三乙基甲基銨鹽、四乙基銨鹽等之第四級銨鹽；乙基二甲基咪唑啉噐鹽、四甲基咪唑啉噐鹽等之咪噐(Amidinium)鹽；甲基胺鹽、乙基胺鹽、丙基胺鹽等之第一級胺鹽；二甲基胺鹽、二乙基胺鹽、乙基甲基胺鹽、二丁基胺鹽等之第二級胺鹽；三甲基胺鹽、三乙基胺鹽、三丁基胺鹽、乙基二甲基胺鹽、乙基二異丙基胺鹽等之第三級胺鹽；鈉鹽；鉀鹽等。

【0116】作為構成鹽之酸，例如可列舉草酸、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、甲苯甲酸、庚酸、丙二酸、1,6-癸烷二羧酸、1,7-辛烷二羧酸、壬二酸、間羥基苯甲酸(Resorcylic acid)、三羥基苯甲酸(Phloroglucinic acid)、沒食子酸、龍膽酸(Gentisic

acid)、原兒茶酸(Protocatechuic acid)、兒茶酚甲酸(Pyrocatechuic acid)、偏苯三甲酸、均苯四甲酸等之羧酸；磺酸等之有機酸。又，可列舉硼酸、磷酸、亞磷酸、次磷酸、碳酸、矽酸等。又，亦可列舉硼合二水楊酸、硼合二草酸、硼合二乙醇酸、硼合二丙二酸、硼合二琥珀酸、硼合二己二酸、硼合二壬二酸、硼合二苯甲酸、硼合二馬來酸、硼合二乳酸、硼合二蘋果酸、硼合二酒石酸、硼合二檸檬酸、硼合二鄰苯二甲酸、硼合二(2-羥基)異丁酸、硼合二間羥基苯甲酸、硼合二甲基水楊酸、硼合二萘甲酸、硼合二苦杏仁酸、硼合二(3-羥基)丙酸等之硼錯合物等。

【0117】電解液可包含添加劑。作為添加劑，例如可列舉硼酸與甘露糖或山梨糖醇等之多糖類的錯化合物；硼酸與多元醇的錯化合物；硼酸酯類；o-硝基苯甲酸、m-硝基苯甲酸、p-硝基苯甲酸、o-硝基酚、m-硝基酚、p-硝基酚、p-硝基苄基醇等之硝基類；磷酸酯類等。此等可1種單獨，亦可併用2種以上。

【0118】本實施形態的固體電解電容器之製造方法在以往之固體電解電容器之製造步驟，可使用本實施形態的含導電性聚合物之分散液，如有必要可變更製造條件進行。據此，根據本實施形態的固體電解電容器之製造方法，相對於以往之固體電解電容器之製造步驟，不需要大幅之設備變更等，可抑制製造成本之上昇，並且可製造較以往ESR更低之固體電解電容器。

【0119】**[固體電解電容器]**

本實施形態的固體電解電容器，於由表面具有介電體被膜之閥金屬所構成之多孔性陽極體上具有固體電解質層，該固體電解質層包含：共軛系導電性聚合物(A)、聚陰離子(B)與添加劑(C)。具有這般的構成之固體電解電容器係ESR變低。

這般的固體電解電容器可藉由上述之本實施形態的固體電解電容器之製造方法適當製造。固體電解質層可包含上述之電解液。

[實施例]

【0120】 以下，藉由實施例及比較例，進一步具體說明本發明，但本發明並非被限定於下述實施例。

【0121】**[測定方法]**

在實施例及比較例之各種物性之測定方法係如以下。

(重量平均分子量)

聚苯乙烯磺酸鈉之重量平均分子量(M_w)係在凝膠滲透層析儀，作為用以下之測定條件測定之標準聚苯乙烯換算分子量求出。

<測定條件>

測定裝置：「Shodex(註冊商標) GPC 101」、
RESONAC股份有限公司製

使用管柱：「OHpak SB-806M HQ」、RESONAC股份
有限公司製

管柱溫度：40℃

溶出液：水

溶出速度：1mL/分鐘

標準試料：聚苯乙烯

【0122】

(50%體積累積粒子徑(d_{50}))

分散液所包含之粒子之50%體積累積粒子徑(d_{50})在粒子徑分布測定裝置(Microtrac(註冊商標)UPA型、日機裝股份有限公司製)測定，使用附屬之軟體(Microtrac II)，在以下之設定條件算出。

<設定條件>

粒子：透過、真球型、折射率1.59、密度1.00g/cm³

溶媒：折射率1.333、黏度0.797mPa·s(30℃)、1.002
mPa·s(20℃)

【0123】

(固體成分濃度)

固體成分濃度係秤量約10g之分散液試料，並使用紅外線水分計(「FD-720」、KETT科學研究所股份有限公司製)，所包含之分散媒當中，以較沸點最高之分散媒的沸

點更高 10°C 之溫度加熱 30 分鐘，並將蒸發殘分作為固體成分算出。例如，分散媒為水時，加熱條件於 110°C 定為 30 分鐘。

【0124】

(pH)

含複合粒子之液體之 pH 係在 pH 計(「HM-30G」、東亞 DKK 股份有限公司製；25°C)測定。

【0125】

[含導電性聚合物之分散液之製造]

(實施例 1)

<含聚合物(E1)之分散液之製造>

攪拌混合苯乙烯 86g、2-乙基己基丙烯酸酯 49g、二乙基苯 15g、聚苯乙烯磺酸鈉(「Polynas(註冊商標)PS-5」、TOSOH FINECHEM 股份有限公司製；M_w約 120000；以下相同)22 質量%水溶液 500g(聚苯乙烯磺酸鈉 110g)，來調製原料液(a)。

又，一邊攪拌聚苯乙烯磺酸鈉 22 質量%水溶液 1000g(聚苯乙烯磺酸鈉 220g)，一邊昇溫至 80°C，並對此添加過硫酸鉀 2g，來調製原料液(b)。

於原料液(b)耗費 2 小時滴下原料液(a)，進而，耗費 2.5 小時滴下過硫酸鉀 2.5 質量%水溶液 40g，並於 80°C 反應 2 小時後，冷卻至室溫(25°C)。

於反應生成物添加陽離子交換樹脂(「Amberlite(註冊商標)IR120B-H」、ORGANO 股份有限公司製；以下相

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；以下相同)1500mL，攪拌12小時後，濾別離子交換樹脂。添加純水，得到包含聚陰離子(B1)及聚合物(E1)之含聚合物(E1)之分散液。含聚合物(E1)之分散液(固體成分濃度15.0質量%)所包含之粒子之 d_{50} 為 $0.46\mu\text{m}$ 。

【0126】

<原料液(1-1)之調製>

於1L聚乙烯製容器內，於 32°C 攪拌混合含聚合物(E1)之分散液34.0g、聚苯乙烯磺酸鈉12質量%水溶液31.5g(聚苯乙烯磺酸鈉3.78g)、純水223.2g。對此添加3,4-乙炔二氧基噻吩2.80g，在均質混合器(「Robomix(註冊商標)」，Primix股份有限公司製；4000rpm；以下相同)，乳化混合30分鐘，來調製原料液(1-1)(聚苯乙烯磺酸鈉之合計含有量：3,4-乙炔二氧基噻吩每1莫耳磺酸鈉基1.9莫耳)。

【0127】

<共軛系導電性聚合物(A1)之製造>

將原料液(1-1)291.5g投入連接高剪切混合機(「Milder(註冊商標)MDN303V」、太平洋機工股份有限公司製；5000rpm、 32°C)及循環泵之不銹鋼製容器，並以攪拌葉片及高剪切混合機一邊循環一邊攪拌，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24小時聚合反應，而得到包含導電性聚合物之中間生成液(2)(固體成分濃度5.80質量%)。

重複原料液(1-1)之調製及共軛系導電性聚合物(A1)之製造之步驟，回收包含以合計為1223.3g之導電性聚合物之中間生成液(2)。

【0128】

(共軛系導電性聚合物(A)之合成步驟)

將原料液(A)291.5g投入連接高剪切混合機(「Milder(註冊商標)MDN303V」、大平洋機工股份有限公司製；5000rpm、32℃)及循環泵之不銹鋼製容器，並以攪拌葉片及高剪切混合機一邊循環一邊攪拌，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24小時聚合反應，而得到包含導電性聚合物之中間生成液(藉由紅外水分計所測定之固體成分濃度5.80質量%)。

使用於第3聚合物之合成步驟所得之第3聚合物含有分散液，重複原料液之調製步驟及共軛系導電性聚合物(A)之製造之步驟，回收以合計為1223.3g之中間生成液。

【0129】

<分散及脫鹽處理>

將中間生成液(2)1223.3g以純水稀釋成1500mL後(固體成分濃度4.73質量%)，在高壓均質機(「TwinPanda 600」、Niro Soavi公司製；400bar(40MPa)；以下相同)，實施45分鐘分散處理。進而，加入純水稀釋，定為固體成分濃度3.99質量%後，取出1500mL，在高壓均質機，實施135分鐘分散處理，而得到含導電性聚合物之分散液(3)。

將分散液(3)在陽離子交換樹脂125.6mL及陰離子交換

樹脂 109.9mL，進行 3 小時離子交換，並脫鹽，而得到含導電性聚合物之分散液(4)(pH1.9、固體成分濃度 1.65 質量%)。

【 0130】

<含導電性聚合物之分散液之製造>

對分散液(4)1000g 添加嗎啉 7.5g 及純水 22.5g，並調整至 pH4.7(固體成分濃度 1.60 質量%)。進而，作為添加劑(C)，係添加 2,2-二甲基-1,3-二氧戊環-4-甲醇 103g(相對於脫鹽後之分散液中之固體成分 1 質量份，為 6.3 質量份)，製造含導電性聚合物之分散液(2,2-二甲基-1,3-二氧戊環-4-甲醇之含有量 9 質量%)。

【 0131】

(實施例 2~6、比較例 1 及 2)

除了在實施例 1，將添加劑(C)變更為表 2 所記載之種類或量，除此之外，其他與實施例 1 同樣進行，分別製造含導電性聚合物之分散液。

【 0132】

(實施例 7)

於 1L 聚乙烯製容器內，以 32℃ 攪拌混合聚苯乙烯磺酸鈉 12 質量% 水溶液 63.0g(聚苯乙烯磺酸鈉 7.56g)、純水 225.7g。對此添加 3,4-乙炔二氧基噻吩 2.80g，在均質混合器，進行 30 分鐘乳化混合，來調製原料液(1-2)(聚苯乙烯磺酸鈉之合計含有量：3,4-乙炔二氧基噻吩每 1 莫耳磺酸鈉基 2.0 莫耳)。

除了在實施例1，將原料液(1-1)變更為原料液(1-2)之外，共軛系導電性聚合物(A1)之製造之步驟以後，其他與實施例1同樣進行，來製造含導電性聚合物之分散液。

【0133】

(實施例8~12、比較例3及4)

在實施例7，將添加劑(C)變更為表2所記載之種類或量，除此之外，其他與實施例7同樣進行，分別製造含導電性聚合物之分散液。

【0134】 將關於在實施例及比較例使用之添加劑(C)之HSP座標系之參數及羥基每1個之分子量示於表1。亦一併表示聚苯乙烯磺酸之HSP座標系之參數之數值。

【0135】

[表1]

	HSP座標系[MPa ^{0.5}]					羥基每1個之 分子量
	δD_1	δP_1	δH_1	$ \delta H_1 - \delta H_2 $	Ra	
2,2-二甲基-1,3-二氧戊環-4-甲醇	16.8	7.5	11.0	2.7	4.9	132
4-羥基甲基-1,3-二氧戊環-2-酮	18.5	21.8	14.5	0.8	10.8	118
2,2-二甲基-1,3-二氧戊環-4-乙醇	16.7	7.0	10.1	3.6	5.9	146
1,3-二噁烷-5-醇	18.2	10.6	15.1	1.4	1.7	104
乙二醇	17.8	13.5	27.4	13.7	13.9	31
	δD_2	δP_2	δH_2			
聚苯乙烯磺酸	17.8	11.1	13.7			

【0136】

[固體電解電容器之製造]

使用於上述實施例及比較例製造之各含導電性聚合物之分散液，以如以下的方式進行，製造固體電解電容器。

將鋁電解電容器元件(耐電壓35V、設計容量400 μ F)之多孔性陽極體在大氣環境下，於25 $^{\circ}$ C，於含導電性聚合物之分散液含浸5分鐘後，在熱風乾燥器(「ST-110」、ESPEC股份有限公司製)，於120 $^{\circ}$ C乾燥30分鐘，得到於多孔性陽極體之介電體氧化膜的表面形成固體電解質層之固體電解電容器。

【0137】關於各固體電解電容器，在精密LCR計(「E4980A」、安捷倫科技股份有限公司製)，測定於120Hz之靜電容量[μ F]及100kHz之等效串聯電阻(ESR)[m Ω]。

將此等之測定結果示於表2。

【0138】

[表2]

	聚合物 (E)	添加劑(C)			固體電解電容器	
		種類	聚合物成分 每1質量份 [質量份]	含導電性 聚合物之 分散液中 [質量%]	靜電容量 (120Hz) [μ F]	ESR (100kHz) [m Ω]
實施例1	有	2,2-二甲基-1,3-二氧戊環-4-甲醇	6.3	9	389	14.2
實施例2			12.5	17	399	10.5
實施例3			18.8	23	390	10.1
實施例4		4-羥基甲基-1,3-二氧戊環-2-酮	6.3	9	390	11.3
實施例5		2,2-二甲基-1,3-二氧戊環-4-乙醇	6.3	9	359	13.2
實施例6		1,3-二噁烷-5-醇	6.3	9	330	18.1
比較例1		乙二醇	6.3	9	383	21.0
比較例2		-	-	-	289	68.3
實施例7		無	2,2-二甲基-1,3-二氧戊環-4-甲醇	6.3	9	215
實施例8	12.5			17	231	11.0
實施例9	18.8			23	208	11.0
實施例10	4-羥基甲基-1,3-二氧戊環-2-酮		6.3	9	276	10.3
實施例11	2,2-二甲基-1,3-二氧戊環-4-乙醇		6.3	9	197	13.5
實施例12	1,3-二噁烷-5-醇		6.3	9	223	15.7
比較例3	乙二醇		6.3	9	314	16.1
比較例4	-		-	-	230	73.1

【0139】從表2所示之結果即可清楚明白，確認到藉由使用包含HSP之氫鍵項 δH_1 為 $5.0 \sim 20 \text{MPa}^{0.5}$ 之添加劑(C)之含導電性聚合物之分散液(實施例1~12)，不會大幅減低靜電容量，可製造ESR更低之固體電解電容器。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種含導電性聚合物之分散液，包含：共軛系導電性聚合物(A)、聚陰離子(B)、添加劑(C)與分散媒(D)，

添加劑(C)之漢森溶解度參數(Hansen solubility parameters)之氫鍵項 δH_1 為 $5.0 \sim 20.0 \text{MPa}^{0.5}$ 。

【請求項2】如請求項1之含導電性聚合物之分散液，其中，相對於共軛系導電性聚合物(A)及聚陰離子(B)之合計量每1質量份，添加劑(C)之含有量為 $1 \sim 50$ 質量份。

【請求項3】如請求項1之含導電性聚合物之分散液，其中，進一步包含聚合物(E)，該聚合物(E)既不屬於共軛系導電性聚合物(A)亦不屬於聚陰離子(B)，且不溶解於分散媒(D)。

【請求項4】如請求項3之含導電性聚合物之分散液，其中，相對於共軛系導電性聚合物(A)、聚陰離子(B)及聚合物(E)之合計量每1質量份，添加劑(C)之含有量為 $1 \sim 50$ 質量份。

【請求項5】如請求項1之含導電性聚合物之分散液，其中，添加劑(C)之 δH_1 為 $7.0 \sim 18.0 \text{MPa}^{0.5}$ 。

【請求項6】如請求項1之含導電性聚合物之分散液，其中，添加劑(C)具有羥基，每1個羥基之分子量為 $80 \sim 200$ 。

【請求項7】如請求項1之含導電性聚合物之分散液，其中，添加劑(C)係以碳原子、氫原子及氧原子所構成之

化合物。

【請求項8】如請求項1之含導電性聚合物之分散液，其中，將聚陰離子(B)之漢森溶解度參數之氫鍵項設為 δH_2 時， $|\delta H_1 - \delta H_2| \leq 6.5 [\text{MPa}^{0.5}]$ 。

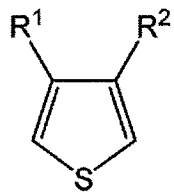
【請求項9】如請求項1之含導電性聚合物之分散液，其中，將添加劑(C)之漢森溶解度參數之分散項設為 δD_1 、將極性項設為 δP_1 且將氫鍵項設為 δH_1 ，並將聚陰離子(B)之漢森溶解度參數之分散項設為 δD_2 、將極性項設為 δP_2 且將氫鍵項設為 δH_2 時，以 $Ra = \{4 \times (\delta D_1 - \delta D_2)^2 + (\delta P_1 - \delta P_2)^2 + (\delta H_1 - \delta H_2)^2\}^{0.5}$ 表示之漢森溶解度參數之三次元空間中的 $(\delta D_1, \delta P_1, \delta H_1)$ 與 $(\delta D_2, \delta P_2, \delta H_2)$ 之座標間之距離 Ra 為 $20.0 \text{MPa}^{0.5}$ 以下。

【請求項10】如請求項1之含導電性聚合物之分散液，其中，聚陰離子(B)係具有2個以上由磺酸或其鹽所組成之基之聚合物。

【請求項11】如請求項1之含導電性聚合物之分散液，其中，分散媒(D)之水之含有量為1~99質量%。

【請求項12】如請求項1之含導電性聚合物之分散液，其中，共軛系導電性聚合物(A)係包含選自由吡咯類、苯胺類及噻吩類所組成之群之1種以上之化合物之單體之聚合物。

【請求項13】如請求項12之含導電性聚合物之分散液，其中，前述噻吩類之化合物係以下述式(1)表示，



(1)

(式(1)中， R^1 及 R^2 各自獨立為氫原子、羥基、可被取代之碳原子數1~18之烷基、可被取代之碳原子數1~18之烷氧基或可被取代之碳原子數1~18之烷硫基；或是， R^1 與 R^2 相互鍵結所形成之可被取代之碳原子數3~10之脂環、可被取代之碳原子數6~10之芳香環、可被取代之碳原子數2~10之含氧原子之雜環、可被取代之碳原子數2~10之含硫原子之雜環或可被取代之碳原子數2~10之含硫原子及氧原子之雜環)。

【請求項14】一種固體電解電容器之製造方法，具有下述之步驟：

將如請求項1~13中任一項之含導電性聚合物之分散液，附著於由表面具有介電體被膜之閥金屬所構成之多孔性陽極體後，去除分散媒(D)，來形成固體電解質層之步驟。

【請求項15】一種固體電解電容器，於由表面具有介電體被膜之閥金屬所構成之多孔性陽極體上具有固體電解質層，

前述固體電解質層包含：共軛系導電性聚合物(A)、聚陰離子(B)與添加劑(C)，

添加劑(C)之漢森溶解度參數之氫鍵項 δH_1 為5.0~20.0MPa^{0.5}。