



(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 I677888 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 11 月 21 日

(21)申請案號：105128758

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 09 月 06 日

(51)Int. Cl. : **H01G9/00 (2006.01)****H01G9/028 (2006.01)**

(30)優先權：2015/09/08 日本

特願 2015-176780

(71)申請人：日商信越聚合物股份有限公司 (日本) SHIN-ETSU POLYMER CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：松林總 MATSUBAYASHI, SOU (JP)；鈴木健一 SUZUKI, KEN-ICHI (JP)

(74)代理人：陳長文

審查人員：陳文傑

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 41 頁

(54)名稱

導電性高分子溶液、電容器及電容器之製造方法

(57)摘要

本發明提供一種於不使用不同組成之導電性高分子層形成用處理液、或不利用不同手法形成內部導電性高分子層之情況下能夠形成靜電電容較大且 ESR 較低而且長期可靠性優異之電容器的導電性高分子溶液、該電容器及其製造方法。本發明係關於一種導電性高分子溶液、包含該導電性高分子溶液或自該溶液將溶劑去除而得之化合物之電容器、及使上述導電性高分子溶液含浸於該電容器中並將溶劑去除之電容器之製造方法，其中上述導電性高分子溶液係具有導電性高分子及溶劑者，且導電性高分子包含 π 共軛系導電性高分子、摻雜於 π 共軛系導電性高分子之聚陰離子、及聚陰離子中無助於摻雜之陰離子與環氧乙烷基或氧雜環丁烷基反應而成之化合物，溶液之 pH 值為 2.0 以上且 6.0 以下。



申請日：105/09/06

I677888

【發明摘要】

IPC分類：

H01G 9/00 (2006.01)**H01G 9/028** (2006.01)

【中文發明名稱】

導電性高分子溶液、電容器及電容器之製造方法

【中文】

本發明提供一種於不使用不同組成之導電性高分子層形成用處理液、或不利用不同手法形成內部導電性高分子層之情況下能夠形成靜電電容較大且ESR較低而且長期可靠性優異之電容器的導電性高分子溶液、該電容器及其製造方法。

本發明係關於一種導電性高分子溶液、包含該導電性高分子溶液或自該溶液將溶劑去除而得之化合物之電容器、及使上述導電性高分子溶液含浸於該電容器中並將溶劑去除之電容器之製造方法，其中上述導電性高分子溶液係具有導電性高分子及溶劑者，且導電性高分子包含 π 共軛系導電性高分子、摻雜於 π 共軛系導電性高分子之聚陰離子、及聚陰離子中無助於摻雜之陰離子與環氧乙烷基或氧雜環丁烷基反應而成之化合物，溶液之pH值為2.0以上且6.0以下。

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

導電性高分子溶液、電容器及電容器之製造方法

【技術領域】

本發明係關於一種導電性高分子溶液、電容器及電容器之製造方法。

【先前技術】

近年來，隨著電子設備之數位化，要求電子設備中使用之電容器降低高頻區域之阻抗(等效串聯電阻)。進而，隨著該等電子設備之小型化、薄型化，以及使用環境之多樣化，對電容器之長期可靠性之要求亦變得嚴格。先前以來，為了應對該要求，一直使用將鋁、鈦、鈮等閥金屬之氧化皮膜作為介電體之所謂功能性電容器(以下，略稱為電容器)。關於該電容器之一般構造，如專利文獻1所示，具有：包含閥金屬之多孔質體之陽極、使陽極之表面氧化所形成之介電層、導電性之固體電解質層、及積層碳層、銀層等而成之陰極。作為固體電解質層，存在使用含有 π 共軛系導電性高分子之導電性膜之情況。

作為使用此種含有 π 共軛系導電性高分子之導電性膜之技術，提出有一種電容器，其係上述構成之包含固體電解質者，且該固體電解質包含以添加有含氮芳香族環式化合物之 π 共軛系導電性高分子作為必需成分之組合物(參照專利文獻2)。該構成固體電解質之組合物具有如下特徵：有助於電容器之等效串聯電阻(以下，稱為ESR)之降低，能夠利用將含有 π 共軛系導電性高分子之組合物進行含浸、乾燥之簡便製程製造電容器。

又，於專利文獻3中揭示有如下手法：將於第一高分子聚合溶液A中添加混合水溶液B而成之第二高分子聚合溶液C塗佈於在鈦、鈮、鋁等閥作用

金屬之陽極氧化皮膜上所形成之內部導電性高分子膜上，利用導電性高分子聚合溶液形成外部導電性高分子膜，其中上述第一高分子聚合溶液A係於將包含3,4-乙二氧基噻吩之重複結構單元之聚合物及聚苯乙烯磺酸或其鹽混合於水溶液中並進行攪拌之後加入氧化劑進行化學氧化聚合而成，上述混合水溶液B係溶解有萘磺酸等之非水溶劑與純水之混合水溶液。

同樣地，於專利文獻4中揭示有如下手法：於其表面依序形成有預塗佈層及內部導電性高分子層之陽極氧化皮膜上塗佈或者含浸包含含有萘磺酸類、高分子量PSSA(polystyrene sulfonic acid，聚苯乙烯磺酸)、硼酸、甘露糖醇、二醇類等之PEDOT(poly(3,4-ethylenedioxythiophene)，聚(3,4-乙二氧基噻吩))及PSSA之水分散體而設置導電性高分子層，並加熱進行乾燥固化，藉此而製作固體電解電容器。關於摻雜於PEDOT之PSSA之磺基，雖對上述水分散體賦予水分散性，但由於具有使溶液之pH值降低至強酸性之區域之功能，故而存在陽極本身因強酸性而受到侵蝕，而引起ESR之上升或靜電電容之降低之缺點。為了消除該缺點，亦提出有添加胺化合物使pH值提高之方法(例如，參照專利文獻5)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]日本專利特開2003-37024號公報

[專利文獻2]日本專利特開2006-100774號公報

[專利文獻3]日本專利特開2008-135509號公報

[專利文獻4]日本專利特開2008-311582號公報

[專利文獻5]日本專利特開2006-249303號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

然而，先前之電容器存在如下問題。於製造專利文獻3中所揭示之電容器之情形時，雖能夠製造長期可靠性優異之電容器，但需要兩個階段之處理，即於利用電解聚合形成內部之導電性高分子膜之後形成外部之導電性高分子膜。於製造專利文獻4中所揭示之電容器之情形時，亦同樣需要兩個階段之處理。因此，存在如下情況：除外部導電性高分子層形成用處理液以外，還需要用以形成內部導電性高分子層之設備或處理液，電容器製造步驟較長，變得繁雜。進而，最近針對電容器性能之要求特性不斷提高，要求進一步之低ESR化及大容量化。根據此種情況，即便具有使用含氮芳香族性環式化合物之專利文獻2中所揭示之技術亦難以達成要求特性。

鑒於以上問題，本發明之目的在於提供一種於不使用不同組成之導電性高分子層形成用處理液、或不利用不同手法形成內部導電性高分子層之情況下能夠形成靜電電容較大且ESR較低而且長期可靠性優異之電容器的導電性高分子溶液、該電容器及其製造方法。

[解決問題之技術手段]

用以達成上述目的之本發明之一實施形態係一種導電性高分子溶液，其係具有導電性高分子及溶劑者，且導電性高分子包含 π 共軛系導電性高分子、摻雜於 π 共軛系導電性高分子之聚陰離子、及聚陰離子中無助於摻雜之陰離子與環氧乙烷基或氧雜環丁烷基反應而成之化合物，溶液之pH值為2.0以上且6.0以下。

進而，本發明之又一實施形態亦可為將 π 共軛系導電性高分子設為聚乙二氧基噻吩之導電性高分子溶液。

又，本發明之又一實施形態亦可為將聚陰離子設為聚苯乙烯磺酸之導

電性高分子溶液。

又，本發明之又一實施形態亦可為包含環氧乙烷基或氧雜環丁烷基之有機化合物設為選自氧化丙烯、縮水甘油、2-[2-(2-丁氧基-乙氧基)-乙氧基]-環氧乙烷及2-{2-[2-(2-丁氧基-乙氧基)-乙氧基]-乙氧基}-環氧乙烷中之1種或2種以上之導電性高分子溶液。

本發明之一實施形態係一種電容器，其係具備包含閥金屬之多孔質體之陽極、陽極表面被氧化所形成之介電層、設置於該介電層之與陽極相反側之導電性之陰極、及形成於介電層及陰極之間之固體電解質層者，且包含上述導電性高分子溶液或自該溶液將溶劑去除而得之化合物。

本發明之一實施形態係一種電容器之製造方法，其係使上述導電性高分子溶液含浸於上述電容器中，並將構成該導電性高分子溶液之溶劑去除。

[發明之效果]

根據本發明，能夠提供一種於不使用不同組成之導電性高分子層形成用處理液、或不利用不同手法形成內部導電性高分子層之情況下能夠形成靜電電容較大且ESR較低而且長期可靠性優異之電容器的導電性高分子溶液、該電容器及其製造方法。

【實施方式】

繼而，針對本發明之導電性高分子溶液、電容器及電容器之製造方法之實施形態進行說明。再者，該實施形態中記載之構成要素對本發明而言並非必需。

1.導電性高分子溶液

該實施形態之導電性高分子溶液具有導電性高分子、及溶劑。該導電性高分子包含 π 共軛系導電性高分子、摻雜於該 π 共軛系導電性高分子之聚

陰離子、及該聚陰離子中無助於摻雜之陰離子與環氧乙烷基或氧雜環丁烷基反應而成之化合物。並且，導電性高分子溶液之pH值為2.0以上且6.0以下。此處，上述溶劑亦可為水、有機溶劑、進而該等之混合物。又，導電性高分子溶液亦可進而包含黏合劑。本申請案中使用之將聚陰離子作為摻雜劑之導電性高分子較佳為由具有大致數十奈米之粒徑之微粒子而形成。該微粒子藉由亦具有界面活性劑之作用之聚陰離子之存在而於可見光區域中為透明，微粒子看起來溶解於溶劑中。實際上，該微粒子係分散於溶劑中，於本申請案中，將該狀態稱為「分散可溶化」之狀態。

1.1 導電性高分子

(1) π 共軛系導電性高分子

π 共軛系導電性高分子只要為主鏈由 π 共軛系而構成之有機高分子，則可較佳地使用。作為 π 共軛系導電性高分子，例如可列舉：聚吡咯類、聚噻吩類、聚乙炔類、聚苯類、聚苯乙炔類、聚苯胺類、聚並苯類、聚噻吩乙炔類、及該等之共聚物等。就聚合之容易性、及於空氣中之穩定性之方面而言，較佳為聚吡咯類、聚噻吩類及聚苯胺類。

π 共軛系導電性高分子即便於未經取代之情況下亦能夠獲得充分之導電性、及與黏合劑之相溶性，為了進一步提高導電性及於黏合劑中之分散性或溶解性，亦可將烷基、羧基、磺基、烷氧基、羥基、氰基等官能基導入於 π 共軛系導電性高分子中。作為此種 π 共軛系導電性高分子之具體例，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-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-羧乙基吡咯)、聚(3-甲基-4-羧

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)、聚(噻吩)、聚(3-甲基噻吩)、聚(3-乙基噻吩)、聚(3-丙基噻吩)、聚(3-丁基噻吩)、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-乙二氧基噻吩)、聚(3,4-丙二氧基噻吩)、聚(3,4-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-羧丁基噻吩)、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。其中，就電阻值、反應性之方面而言，可較佳地使用包含選自聚吡咯、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-乙二氧基噻吩)中之1種或2種以上之(共)聚合物。進而，就導電性更高並且能夠使耐熱性提昇之方面而言，更佳為聚吡咯、聚(3,4-乙二氧基噻吩)。又，就使溶劑溶解性、及添加有疏水性樹脂之情形時之相溶性及分散性提昇之觀點而言，更佳為如聚(N-甲基吡咯)、聚(3-甲基噻吩)之類之烷基取代化合物。又，烷基之中，

更佳為不會對導電性產生不良影響之甲基。

(2)聚陰離子

聚陰離子只要為陰離子性化合物，則可無特別制約地使用。所謂陰離子性化合物，係分子中具有能夠引起於 π 共軛系導電性高分子中之化學氧化摻雜之陰離子基的化合物。作為陰離子基，就製造之容易性及較高之穩定性之觀點而言，較佳為磷酸基、羧基、磺基等。該等陰離子基之中，根據於 π 共軛系導電性高分子中之摻雜效果優異之理由，更佳為磺基或羧基。

作為聚陰離子，例如除了藉由磺化劑對不具有陰離子基之聚合物進行磺化等將陰離子基導入至聚合物內而得之聚合物以外，還可列舉使含有陰離子基之聚合性單體進行聚合所獲得之聚合物。通常，就製造之容易性之觀點而言，聚陰離子較佳為使含有陰離子基之聚合性單體進行聚合而獲得。作為該製造方法，例如可例示如下方法：於溶劑中使含有陰離子基之聚合性單體於氧化劑及/或聚合觸媒之存在下進行氧化聚合或自由基聚合而獲得。更具體而言，使特定量之含有陰離子基之聚合性單體溶解於溶劑中，將其保持於固定溫度，並向其中添加預先於溶劑中溶解有特定量之氧化劑及/或聚合觸媒之溶液，使其反應特定時間。藉由該反應所獲得之聚合物藉由觸媒調整至固定之濃度。於該製造方法中，亦可使不具有陰離子基之聚合性單體與含有陰離子基之聚合性單體進行共聚。含有陰離子基之聚合性單體之聚合時所使用之氧化劑及/或氧化觸媒、溶劑係與使形成 π 共軛系導電性高分子之前驅物單體進行聚合時所使用者相同。

含有陰離子基之聚合性單體係分子內具有能夠與陰離子基聚合之官能基之單體，具體而言，可列舉：乙烯基磺酸及其鹽類、烯丙基磺酸及其鹽類、甲基烯丙基磺酸及其鹽類、苯乙烯磺酸及其鹽類、甲基烯丙氧基苯

磺酸及其鹽類、烯丙氧基苯磺酸及其鹽類、 α -甲基苯乙炔磺酸及其鹽類、丙烯醯胺-第三丁基磺酸及其鹽類、2-丙烯醯胺-2-甲基丙磺酸及其鹽類、環丁烯-3-磺酸及其鹽類、異戊二烯磺酸及其鹽類、1,3-丁二烯-1-磺酸及其鹽類、1-甲基-1,3-丁二烯-2-磺酸及其鹽類、1-甲基-1,3-丁二烯-4-磺酸及其鹽類、丙烯醯氧基乙基磺酸($\text{CH}_2\text{CH}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{SO}_3\text{H}$)及其鹽類、丙烯醯氧基丙基磺酸($\text{CH}_2\text{CH}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3\text{H}$)及其鹽類、丙烯醯氧基-第三丁基磺酸($\text{CH}_2\text{CH}-\text{COO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$)及其鹽類、丙烯醯氧基-正丁基磺酸($\text{CH}_2\text{CH}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_4-\text{SO}_3\text{H}$)及其鹽類、3-丁烯醯氧基乙基磺酸($\text{CH}_2\text{CHCH}_2-\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{SO}_3\text{H}$)及其鹽類、3-丁烯醯氧基-第三丁基磺酸($\text{CH}_2\text{CHCH}_2-\text{COO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$)及其鹽類、4-戊烯醯氧基乙基磺酸($\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2-\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{SO}_3\text{H}$)及其鹽類、4-戊烯醯氧基丙基磺酸($\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2-\text{COO}-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3\text{H}$)及其鹽類、4-戊烯醯氧基-正丁基磺酸($\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2-\text{COO}-(\text{CH}_2)_4-\text{SO}_3\text{H}$)及其鹽類、4-戊烯醯氧基-第三丁基磺酸($\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2-\text{COO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$)及其鹽類、4-戊烯醯氧基伸苯基磺酸($\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$)及其鹽類、4-戊烯醯氧基萘磺酸($\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2-\text{COO}-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{SO}_3\text{H}$)及其鹽類、甲基丙烯醯氧基乙基磺酸($\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{SO}_3\text{H}$)及其鹽類、甲基丙烯醯氧基丙基磺酸($\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3\text{H}$)及其鹽類、甲基丙烯醯氧基-第三丁基磺酸($\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$)及其鹽類、甲基丙烯醯氧基-正丁基磺酸($\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-(\text{CH}_2)_4-\text{SO}_3\text{H}$)及其鹽類、甲基丙烯醯氧基伸苯基磺酸($\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$)及其鹽類、甲基丙烯醯氧基萘磺酸($\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{SO}_3\text{H}$)及其鹽類等。又，亦可為包含該等之2種以上之共聚物。

作為不具有陰離子基之聚合性單體，可列舉：乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、1-戊烯、2-戊烯、1-己烯、2-己烯、苯乙烯、對甲基苯乙烯、對乙基苯乙烯、對丁基苯乙烯、2,4,6-三甲基苯乙烯、對甲氧基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、2-乙基萘、6-甲基-2-乙基萘、1-乙基咪唑、乙基吡啶、乙酸乙烯酯、丙烯醛、丙烯腈、N-乙基-2-吡咯啉酮、N-乙基乙醯胺、N-乙基甲醯胺、N-乙基咪唑、丙烯醯胺、N,N-二甲基丙烯醯胺、丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸第三丁酯、丙烯酸異辛酯、丙烯酸異壬基丁酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸烯丙酯、丙烯酸硬脂酯、丙烯酸異 酯、丙烯酸環己酯、丙烯酸苄酯、乙基卡必醇丙烯酸酯、丙烯酸苯氧基乙酯、丙烯酸羥基乙酯、丙烯酸甲氧基乙酯、丙烯酸乙氧基乙酯、丙烯酸甲氧基丁酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸十三烷基酯、甲基丙烯酸硬脂酯、甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸2-羥基乙酯、甲基丙烯酸2-羥基丙酯、丙烯醯 啉、乙胺、N,N-二甲基乙胺、N,N-二乙基乙胺、N,N-二丁基乙胺、N,N-二-第三丁基乙胺、N,N-二苯基乙胺、N-乙基吡啶、乙烯醇、氯乙炔、氟乙炔、甲基乙炔醚、乙基乙炔醚、環丙炔、環丁炔、環戊炔、環己炔、環庚炔、環辛炔、2-甲基環己炔、乙基苯酚、1,3-丁二烯、1-甲基-1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-丁二烯、1,4-二甲基-1,3-丁二烯、1,2-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-二甲基-1,3-丁二烯、1-辛基-1,3-丁二烯、2-辛基-1,3-丁二烯、1-苯基-1,3-丁二烯、2-苯基-1,3-丁二烯、1-羥基-1,3-丁二烯、2-羥基-1,3-丁二烯等。

以此方式而獲得之聚陰離子之聚合度並無特別限定，通常，單體之單元為10~100,000左右，就使溶劑可溶化、分散性及導電性變得良好之觀點而言，更佳為設為50~10,000左右。

作為聚陰離子之具體例，可較佳地列舉：聚乙烯磺酸、聚苯乙烯磺酸、聚異戊二烯磺酸、聚丙烯醯氧基乙基磺酸、聚丙烯醯氧基丁基磺酸、聚(2-丙烯醯胺-2-甲基-1-丙磺酸)。於所獲得之陰離子性化合物為陰離子鹽之情形時，較佳為使其變質成陰離子酸。作為使其變質成陰離子酸之方法，可列舉：使用離子交換樹脂之離子交換法、透析法、超過濾法等。該等方法之中，就作業容易性之觀點而言，較佳為超過濾法。其中，於欲使金屬離子濃度降低之情形時，較佳為使用離子交換法。

作為 π 共軛系導電性高分子與聚陰離子之組合，可使用選自該等各群者，就化學穩定性、導電性、保存穩定性、取得容易性等觀點而言，較佳為作為 π 共軛系導電性高分子之一例之聚(3,4-乙二氧基噻吩)與作為聚陰離子之一例之聚苯乙烯磺酸之組合。聚(3,4-乙二氧基噻吩)與聚苯乙烯磺酸可如上述般於共存有導電性高分子用之單體及摻雜劑之水溶液或水分散液之狀態下，於氧化劑之存在下進行聚合而合成。又，亦可使用市售之導電性高分子/摻雜劑複合體之水分散體。作為市售之導電性高分子/摻雜劑水分散體，例如可列舉：「Clevios」(商品名，Heraeus公司製造，PEDOT/PSS之水分散體)、「Orgacon」(商品名，Agfa公司，PEDOT/PSS之水分散體)等。

聚陰離子之含量較佳為相對於 π 共軛系導電性高分子100質量份為10~1,000質量份之範圍，更佳為50~500質量份之範圍。藉由將聚陰離子之含量設為10質量份以上，能夠提高於 π 共軛系導電性高分子中之摻雜效果，

提高導電性。除此以外，於溶劑中之溶解性變高，容易獲得均一分散形態之導電性高分子之溶液。另一方面，藉由將聚陰離子之含量設為1,000質量份以下，能夠相對地增多 π 共軛系導電性高分子之含有比率，而能夠發揮更高之導電性。

(3)聚陰離子中無助於摻雜之陰離子與環氧乙烷基或氧雜環丁烷基反應而成之化合物

聚陰離子中無助於摻雜之陰離子與含有環氧乙烷基及/或氧雜環丁烷基之有機化合物之反應產物可藉由於上述 π 共軛系導電性高分子與聚陰離子之複合體中添加含有環氧乙烷基及/或氧雜環丁烷基之有機化合物並使其進行反應而獲得。例如，可藉由將 π 共軛系導電性高分子與摻雜於其中之聚陰離子之複合體溶液和含有環氧乙烷基及/或氧雜環丁烷基之有機化合物進行混合，並於0℃至100℃之溫度下進行攪拌混合而獲得。亦可視需要於加入有甲醇、乙醇等水溶性溶劑或界面活性劑之混合溶劑中進行反應。反應後，亦可利用蒸發器等將溶劑或水、所使用之含有環氧乙烷基及/或氧雜環丁烷基之有機化合物之一部分除去，而調整為所需濃度。

作為含有環氧乙烷基及/或氧雜環丁烷基之有機化合物，只要為配位或鍵結於聚陰離子之陰離子基或拉電子基者，則並無特別限定。就能夠使凝集或凝膠化降低之方面而言，更佳為使用於1分子中含有1個以下之環氧乙烷基及/或氧雜環丁烷基之有機化合物。若考慮到於有機溶劑中之易溶解性，則含有環氧乙烷基及/或氧雜環丁烷基之有機化合物之分子量較佳為50～2,000之範圍。

關於含有環氧乙烷基及/或氧雜環丁烷基之有機化合物之量，為了將pH值設為2.0以上且6.0以下，亦較佳為相對於 π 共軛系導電性高分子之聚陰

離子中之陰離子基或拉電子基，以重量比計為0.1～50，更佳為1.0～30.0。若將含有環氧乙烷基及/或氧雜環丁烷基之有機化合物之量以上述重量比計設為0.1以上，則容易製備為上述pH值之範圍，且能夠將含有環氧乙烷基及/或氧雜環丁烷基之有機化合物改性成亦溶解於包含大量有機溶劑之溶劑中之程度。另一方面，若將含有環氧乙烷基及/或氧雜環丁烷基之有機化合物之量以上述重量比計設為50以下，則容易製備為上述pH值之範圍，且剩餘之含有環氧乙烷基及/或氧雜環丁烷基之有機化合物不易析出於導電性高分子溶液中，因而容易防止所獲得之導電性塗膜之導電率及機械物性降低。

作為含有環氧乙烷基及/或氧雜環丁烷基之有機化合物，只要分子中具有環氧乙烷基或氧雜環丁烷基，則無論具有何種分子結構之化合物均可。其中，作為含有環氧乙烷基及/或氧雜環丁烷基之有機化合物，較佳為碳數4以下者，於具有OH基之情形時，碳數亦可為5以上。於製造步驟中大量使用水之情形時，較佳為儘量不使用含有會水解或具有與水反應之官能基之烷氧基矽烷基之化合物。另一方面，於經由冷凍乾燥之製造方法之情形時，又可使用含有烷氧基矽烷基之化合物，其原因在於：會於維持其特徵之情況下分散或可溶於溶劑。

以下，對含有環氧乙烷基及/或氧雜環丁烷基之有機化合物進行例示。

(含有環氧乙烷基之有機化合物)

作為單官能含有環氧乙烷基之有機化合物，可例示：環氧丙烷(氧化丙烯)、2,3-環氧丁烷、環氧異丁烷、1,2-環氧丁烷、1,2-環氧己烷、1,2-環氧庚烷、1,2-環氧戊烷、1,2-環氧辛烷、1,2-環氧癸烷、1,3-丁二烯一氧化物、1,2-環氧十四烷、縮水甘油基甲醚、1,2-環氧十八烷、1,2-環氧十六

烷、乙基縮水甘油醚、縮水甘油基異丙醚、第三丁基縮水甘油醚、1,2-環氧二十烷、2-(氯甲基)-1,2-環氧丙烷、縮水甘油、表氯醇、表溴醇、丁基縮水甘油醚、1,2-環氧己烷、1,2-環氧基-9-癸烷、2-(氯甲基)-1,2-環氧丁烷、2-乙基己基縮水甘油醚、1,2-環氧基-1H,1H,2H,2H,3H,3H-三氟丁烷、烯丙基縮水甘油醚、四氟基環氧乙烷、丁酸縮水甘油酯、1,2-環氧環辛烷、甲基丙烯酸縮水甘油酯、1,2-環氧環十二烷、1-甲基-1,2-環氧環己烷、1,2-環氧環十五烷、1,2-環氧環戊烷、1,2-環氧環己烷、1,2-環氧基-1H,1H,2H,2H,3H,3H-十七氟丁烷、3,4-環氧四氫呋喃、硬脂酸縮水甘油酯、3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、環氧琥珀酸、縮水甘油基苯醚、氧化異佛爾酮、氧化 α -蒎烯、2,3-環氧降烯、苜蓿基縮水甘油醚、二乙氧基(3-縮水甘油氧基丙基)甲基矽烷、3-[2-(全氟己基)乙氧基]-1,2-環氧丙烷、1,1,1,3,5,5,5-七甲基-3-(3-縮水甘油氧基丙基)三矽氧烷、9,10-環氧基-1,5-環十二碳二烯、4-第三丁基苯甲酸縮水甘油酯、2,2-雙(4-縮水甘油氧基苯基)丙烷、2-第三丁基-2-[2-(4-氯苯基)]乙基環氧乙烷、環氧苯乙烷、縮水甘油基三苯甲醚、2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、2-苯基環氧丙烷、膽固醇-5 α ,6 α -環氧化物、氧化芪、對甲苯磺酸縮水甘油酯、3-甲基-3-苯基環氧丙酸乙酯、N-丙基-N-(2,3-環氧丙基)全氟-正辛基磺醯胺、(2S,3S)-1,2-環氧基-3-(第三丁氧基羰基胺基)-4-苯基丁烷、3-硝基苯磺酸(R)-縮水甘油酯、3-硝基苯磺酸-縮水甘油酯、小白菊內酯(parthenolide)、N-縮水甘油基鄰苯二甲醯亞胺、安特靈(endrin)、地特靈(dieldrin)、4-縮水甘油氧基吡啶、7,7-二甲基辛酸[環氧乙烷基甲基]酯、2-[2-(2-丁氧基-乙氧基)-乙氧基]-環氧乙烷、2-{2-[2-(2-丁氧基-乙氧基)-乙氧基]-乙氧基}-環氧乙烷等。該等例示物之中，更佳為：氧化丙烯、縮水甘油、2-[2-(2-

丁氧基-乙氧基)-乙氧基]-環氧乙烷及2-{2-[2-(2-丁氧基-乙氧基)-乙氧基]-乙氧基}-環氧乙烷。

作為多官能含有環氧乙烷基之有機化合物，可例示：1,7-辛二烯二環氧化物、新戊二醇二縮水甘油醚、4-丁二醇二縮水甘油醚、1,2:3,4-二環氧丁烷、1,2-環己烷二羧酸二縮水甘油酯、異三聚氰酸三縮水甘油酯、新戊二醇二縮水甘油醚、1,2:3,4-二環氧丁烷、聚乙二醇#200二縮水甘油醚、乙二醇二縮水甘油醚、二乙二醇二縮水甘油醚、丙二醇二縮水甘油醚、三丙二醇二縮水甘油醚、聚丙二醇二縮水甘油醚、新戊二醇二縮水甘油醚、1,6-己二醇二縮水甘油醚、甘油二縮水甘油醚、三羥甲基丙烷三縮水甘油醚、氫化雙酚A二縮水甘油醚等。

(含有氧雜環丁烷基之有機化合物)

作為單官能含有氧雜環丁烷基之有機化合物，可例示：3-乙基-3-羥甲基氧雜環丁烷(=氧雜環丁烷醇)、2-乙基己基氧雜環丁烷、丙烯酸(3-乙基-3-氧雜環丁烷基)甲酯、甲基丙烯酸(3-乙基-3-氧雜環丁烷基)酯等。

作為多官能含有氧雜環丁烷基之有機化合物，可例示苯二甲基雙氧雜環丁烷、3-乙基-3-{[(3-乙基氧雜環丁烷-3-基)甲氧基]甲基}氧雜環丁烷、1,4-苯二羧酸雙{[3-乙基-3-氧雜環丁烷基]甲基}酯等。

如上所述，導電性高分子由於環氧乙烷基或氧雜環丁烷基與聚陰離子之無助於摻雜之陰離子基反應，故而能夠使源自聚陰離子之陰離子基之溶液之強酸性提高至弱酸性之範圍(具體而言，pH值=2.0以上且6.0以下)。

1.2溶劑

構成導電性高分子溶液之溶劑包含水、有機溶劑、或該等之混合物。包含水之溶劑中之較佳之水之含有率為60~100%。於溶劑中，作為溶劑中

可包含之有機溶劑，可較佳地例示：以N-甲基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、二甲基亞砷、六亞甲基磷三醯胺、乙腈、苯甲腈等為代表之極性溶劑；以甲酚、苯酚、二甲苯酚等為代表之酚類；以甲醇、乙醇、丙醇、丁醇等為代表之醇類；以丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮等為代表之酮類；以乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯等為代表之酯類；以己烷、庚烷、苯、甲苯、二甲苯等為代表之烴類；以甲酸、乙酸等為代表之羧酸；以碳酸乙二酯、碳酸丙二酯等為代表之碳酸酯化合物；以二烷、二乙醚等為代表之醚化合物；以乙二醇二烷基醚、丙二醇二烷基醚、聚乙二醇二烷基醚、聚丙二醇二烷基醚等為代表之鏈狀醚類；以3-甲基-2-吡啶酮等為代表之雜環化合物；以乙腈、戊二腈、甲氧基乙腈、丙腈、苯甲腈等為代表之腈化合物等。該等有機溶劑可單獨使用，或亦可將2種以上混合使用。該等有機溶劑之中，就與各種有機物之易混合性之觀點而言，可更佳地使用醇類、酮類、醚類、酯類、烴類。於將導電性高分子溶液用於電容器之情形時，使固形之導電性高分子分散可溶化於溶劑而製造塗料，將電容器用元件浸漬於其中並進行乾燥，去除溶劑之一部分或全部。因此，於溶劑中包含有機溶劑之情形時，作為溶劑，較佳地選擇沸點較低者。藉此，能夠縮短形成導電性高分子層時之乾燥時間，並且能夠提高生產性。

1.3 其他添加物

(1) 黏合劑

關於導電性高分子溶液，就提高導電性高分子層之耐劃傷性或硬度、提昇該層與電容器內之其他層之密接性之觀點而言，較佳為亦可包含具有黏合劑之功能之樹脂(亦稱為黏合劑、或黏合劑樹脂)。黏合劑較佳為包含

烷氧基矽烷基。較佳之黏合劑為烷氧基矽烷、烷氧基矽烷之縮合物、該烷氧基矽烷之縮合物與可與其反應之反應性樹脂之反應物，具有使 π 共軛系導電性高分子彼此黏結之功能。

烷氧基矽烷之縮合物係將烷氧基矽烷進行加熱使其脫水而得者。作為烷氧基矽烷，較佳為具有有機官能基(例如，環氧基、巰基、胺基、羧基等)者。有機官能基可直接鍵結於矽原子，亦可經由碳數1~10之2價烴基鍵結於矽原子。

作為具有有機官能基之烷氧基矽烷之具體例，可列舉： γ -甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧基丙基三丁氧基矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、 γ -丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、 γ -丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧基甲基三甲氧基矽烷、 γ -丙烯醯氧基甲基三甲氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基三丁氧基矽烷、乙烯基甲基二甲氧基矽烷、5-己烯基三甲氧基矽烷、9-癸烯基三甲氧基矽烷、苯乙烯基三甲氧基矽烷、 γ -氯丙基三甲氧基矽烷、 γ -溴丙基三甲氧基矽烷、三氟丙基三甲氧基矽烷、九氟己基三甲氧基矽烷、 γ -胺基丙基三甲氧基矽烷、 γ -胺基丙基三乙氧基矽烷、 γ -胺基丙基三丁氧基矽烷、 γ -胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、 γ -胺基丙基甲基二乙氧基矽烷、N-(β -胺基乙基)- γ -胺基丙基三甲氧基矽烷、N-(β -胺基乙基)- γ -胺基丙基三乙氧基矽烷、N-(β -胺基乙基)- γ -胺基丙基三丁氧基矽烷、N-(β -胺基乙基)- γ -胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、N-苯基- γ -胺基丙基三甲氧基矽烷、 β -(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、 γ -縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -縮水甘油氧基丙基

三乙氧基矽烷、 γ -縮水甘油氧基丙基甲基二甲氧基矽烷等。又，上述化合物之中，就耐溶劑性變得更高之方面而言，更佳為 β -(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、 γ -縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -縮水甘油氧基丙基三乙氧基矽烷、 γ -縮水甘油氧基甲基二甲氧基矽烷。又，上述具有有機官能基之烷氧基矽烷可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

烷氧基矽烷亦可為不具有有機官能基者。作為不具有有機官能基之四烷氧基矽烷，例如可列舉：四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、四異丙氧基矽烷、四丁氧基矽烷。該等之中，就烷氧基矽烷基容易地水解之方面而言，較佳為四甲氧基矽烷或四乙氧基矽烷。不具有有機官能基之烷氧基矽烷可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

反應性樹脂係具有可與烷氧基矽烷之縮合物反應之官能基者。可與烷氧基矽烷之縮合物反應之官能基具體為可與藉由烷氧基矽烷之縮合物之水解而生成之矽烷醇反應之官能基、或與烷氧基矽烷之縮合物所具有之有機官能基反應之官能基。作為此種官能基，可列舉：羧基、磺酸基、腈基、經基、環氧基、胺基、烷氧基矽烷基、矽烷醇基等。該等官能基之中，就耐溶劑性之方面而言，較佳為環氧基。作為反應性樹脂，例如可列舉：環氧樹脂、胺基甲酸酯樹脂、丙烯酸系樹脂、醇酸樹脂、聚矽氧樹脂、氟樹脂、聚酯樹脂等。該等之中，就與烷氧基矽烷之反應性、及與基材之密接性之方面而言，較佳為選自由環氧樹脂、胺基甲酸酯樹脂、聚酯樹脂所組成之群中之至少1種，更佳為環氧樹脂。

關於導電性高分子溶液中之黏合劑之含量，於將 π 共軛系導電性高分子與聚陰離子之合計設為100質量份時，較佳為200~9,000質量份，更佳為500~6,000質量份。若黏合劑之含量為200質量份以上，則能夠進一步

提高所獲得之導電性塗膜之耐溶劑性，若為9,000質量份以下，則能夠確保充分之導電性。

(2)導電性改善劑

為了進一步提昇塗膜之導電性，導電性高分子溶液較佳為具有選自下述化合物之1種以上之導電性改善劑。

(2.1)含氮芳香族性環式化合物

(2.2)具有2個以上之羥基之化合物

(2.3)具有2個以上之羧基之化合物

(2.4)具有1個以上之羥基及1個以上之羧基之化合物

(2.5)具有醯胺基之化合物

(2.6)具有醯亞胺基之化合物

(2.7)內醯胺化合物

(2.8)其他

(2.1)含氮芳香族性環式化合物

作為含氮芳香族性環式化合物，較佳為列舉：含有一個氮原子之吡啶類及其衍生物、含有兩個氮原子之咪唑類及其衍生物、嘓啶類及其衍生物、吡嗪類及其衍生物、含有三個氮原子之三吡啶類及其衍生物等。就溶劑溶解性等之觀點而言，較佳為吡啶類及其衍生物、咪唑類及其衍生物、嘓啶類及其衍生物。

作為吡啶類及其衍生物之具體例，可列舉：吡啶、2-甲基吡啶、3-甲基吡啶、4-甲基吡啶、4-乙基吡啶、N-乙基吡啶、2,4-二甲基吡啶、2,4,6-三甲基吡啶、3-氰基-5-甲基吡啶、2-吡啶羧酸、6-甲基-2-吡啶羧酸、4-吡啶羧基醛、4-胺基吡啶、2,3-二胺基吡啶、2,6-二胺基吡啶、2,6-二胺基-4-

甲基吡啶、4-羥基吡啶、4-吡啶甲醇、2,6-二羥基吡啶、2,6-吡啶二甲醇、6-羥基菸鹼酸甲酯、2-羥基-5-吡啶甲醇、6-羥基菸鹼酸乙酯、4-吡啶甲醇、4-吡啶乙醇、2-苯基吡啶、3-甲基喹啉、3-乙基喹啉、羥基喹啉、2,3-環戊烯並吡啶、2,3-環己烷並吡啶、1,2-二(4-吡啶基)乙烷、1,2-二(4-吡啶基)丙烷、2-吡啶羧基醛、2-吡啶羧酸、2-吡啶甲腈、2,3-吡啶二羧酸、2,4-吡啶二羧酸、2,5-吡啶二羧酸、2,6-吡啶二羧酸、3-吡啶磺酸等。

作為咪唑類及其衍生物之具體例，可列舉：咪唑、2-甲基咪唑、2-丙基咪唑、2-十一烷基咪唑、2-苯基咪唑、N-甲基咪唑、N-乙基咪唑、N-烯丙基咪唑、1-(2-羥基乙基)咪唑(N-羥基乙基咪唑)、2-乙基-4-甲基咪唑、1,2-二甲基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、1-苄基-2-苯基咪唑、1-氰乙基-2-甲基咪唑、1-氰乙基-2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基-4,5-二羥基甲基咪唑、1-乙醯基咪唑、4,5-咪唑二羧酸、4,5-咪唑二羧酸二甲酯、苯并咪唑、2-胺基苯并咪唑、2-胺基苯并咪唑-2-磺酸、2-胺基-1-甲基苯并咪唑、2-羥基苯并咪唑、2-(2-吡啶基)苯并咪唑等。

作為嘧啶類及其衍生物之具體例，可列舉：2-胺基-4-氯-6-甲基嘧啶、2-胺基-6-氯-4-甲氧基嘧啶、2-胺基-4,6-二氯嘧啶、2-胺基-4,6-二羥基嘧啶、2-胺基-4,6-二甲基嘧啶、2-胺基-4,6-二甲氧基嘧啶、2-胺基嘧啶、2-胺基-4-甲基嘧啶、4,6-二羥基嘧啶、2,4-二羥基嘧啶-5-羧酸、2,4,6-三胺基嘧啶、2,4-二甲氧基嘧啶、2,4,5-三羥基嘧啶、2,4-嘧啶二醇等。

作為三吡類及其衍生物之具體例，可列舉：1,3,5-三吡、2-胺基-1,3,5-三吡、3-胺基-1,2,4-三吡、2,4-二胺基-6-苯基-1,3,5-三吡、2,4,6-三胺基-1,3,5-三吡、2,4,6-三(三氟甲基)-1,3,5-三吡、2,4,6-三-2-吡啶-1,3,5-三吡、3-(2-吡啶)-5,6-雙(4-苯基磺酸)-1,2,4-三吡二鈉、3-(2-吡啶)-5,6-二苯基

-1,2,4-三吡、3-(2-吡啶)-5,6-二苯基-1, 2,4-三吡- ρ,ρ' -二磺酸二鈉、2-羥基-4,6-二氯-1,3,5-三吡等。

(2.2)具有2個以上之羥基之化合物

作為具有2個以上之羥基之化合物，例如可列舉：丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、甘油、雙甘油、D-葡萄糖、D-葡萄糖醇、異戊二醇、二羥甲基丙酸、丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、新戊二醇、三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇、硫代二乙醇、葡萄糖、酒石酸、D-葡萄糖二酸、戊烯二酸等多元脂肪族醇類；纖維素、多糖、糖醇等高分子醇；1,4-二羥基苯、1,3-二羥基苯、2,3-二羥基-1-十五烷基苯、2,4-二羥基苯乙酮、2,5-二羥基苯乙酮、2,4-二羥基二苯甲酮、2,6-二羥基二苯甲酮、3,4-二羥基二苯甲酮、3,5-二羥基二苯甲酮、2,4'-二羥基二苯基砒、2,2',5,5'-四羥基二苯基砒、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二羥基二苯基砒、羥基醌羧酸及其鹽類、2,3-二羥基苯甲酸、2,4-二羥基苯甲酸、2,5-二羥基苯甲酸、2,6-二羥基苯甲酸、3,5-二羥基苯甲酸、1,4-對苯二酚磺酸及其鹽類、4,5-二羥基苯-1,3-二磺酸及其鹽類、1,5-二羥基萘、1,6-二羥基萘、2,6-二羥基萘、2,7-二羥基萘、2,3-二羥基萘、1,5-二羥基萘-2,6-二羧酸、1,6-二羥基萘-2,5-二羧酸、1,5-二羥基萘甲酸、1,4-二羥基-2-萘甲酸苯酯、4,5-二羥基萘-2,7-二磺酸及其鹽類、1,8-二羥基-3,6-萘二磺酸及其鹽類、6,7-二羥基-2-萘磺酸及其鹽類、1,2,3-三羥基苯(鄰苯三酚)、1,2,4-三羥基苯、5-甲基-1,2,3-三羥基苯、5-乙基-1,2,3-三羥基苯、5-丙基-1,2,3-三羥基苯、三羥基苯甲酸、三羥基苯乙酮、三羥基二苯甲酮、三羥基苯甲醛、三羥基蒽醌、2,4,6-三羥基苯、四羥基-對苯醌、四羥基蒽醌、五倍子酸甲酯(沒食子酸甲酯)、五倍子酸乙酯(沒食子酸乙酯)等芳香族化合物、對苯二酚磺酸

鉀等。

(2.3)具有2個以上之羧基之化合物

作為具有2個以上之羧基之化合物，可列舉：順丁烯二酸、反丁烯二酸、伊康酸、檸康酸、丙二酸、1,4-丁烷二羧酸、琥珀酸、酒石酸、己二酸、D-葡萄糖二酸、戊烯二酸、檸檬酸等脂肪族羧酸類化合物；鄰苯二甲酸、對苯二甲酸、間苯二甲酸、四氫鄰苯二甲酸酐、5-磺基間苯二甲酸、5-羥基間苯二甲酸、甲基四氫鄰苯二甲酸酐、4,4'-氧二鄰苯二甲酸、聯苯基四羧酸二酐、二苯甲酮四羧酸二酐、萘二羧酸、偏苯三甲酸、均苯四甲酸等在芳香族性環上鍵結有至少一個以上之羧基之芳香族羧酸類化合物；二乙醇酸、氧二丁酸、硫代二乙酸(thiodiacetic acid)、硫代二丁酸、亞胺基二乙酸、亞胺基丁酸等。

(2.4)具有1個以上之羥基及1個以上之羧基之化合物

作為具有1個以上之羥基及1個以上之羧基之化合物，可列舉：酒石酸、甘油酸、二羥甲基丁酸、二羥甲基丙酸、D-葡萄糖二酸、戊烯二酸等。

(2.5)具有醯胺基之化合物

具有醯胺基之化合物(以下，稱為「醯胺化合物」)係分子中具有以-CO-NH-(CO之部分為雙鍵)所表示之醯胺鍵之單分子化合物。即，作為醯胺化合物，例如可列舉：上述鍵之兩末端具有官能基之化合物、上述鍵之一末端鍵結有環狀化合物之化合物、上述兩末端之官能基為氫之脲及脲衍生物等。作為醯胺化合物之具體例，可列舉：乙醯胺、丙二醯胺、丁二醯胺、順丁烯二醯胺、反丁烯二醯胺、苯甲醯胺、萘甲醯胺、鄰苯二甲醯胺、間苯二甲醯胺、對苯二甲醯胺、菸鹼醯胺、異菸鹼醯胺、2-糠醯胺(2-furamide)、甲醯胺、N-甲基甲醯胺、丙醯胺、丙炔醯胺(propiolamide)、

丁醯胺、異丁醯胺、甲基丙烯醯胺、棕櫚醯胺、硬脂醯胺、油醯胺、草醯胺、戊二醯胺、己二醯胺、桂皮醯胺、乙醇醯胺、乳醯胺、甘油醯胺、酒石醯胺、檸檬醯胺、乙醛醯胺、丙酮醯胺、乙醯乙醯胺、二甲基乙醯胺、苜蓿醯胺、鄰胺苯甲醯胺、乙二胺四乙醯胺、二乙醯胺、三乙醯胺、二苯甲醯胺、三苯甲醯胺、繞丹寧(rhodanine)、脲、1-乙醯基-2-硫脲、縮二脲、丁基脲、二丁基脲、1,3-二甲基脲、1,3-二乙基脲及該等之衍生物等。

又，作為醯胺化合物，亦可使用丙烯醯胺。作為丙烯醯胺，可列舉：N-甲基丙烯醯胺、N-甲基甲基丙烯醯胺、N-乙基丙烯醯胺、N-乙基甲基丙烯醯胺、N,N-二甲基丙烯醯胺、N,N-二甲基甲基丙烯醯胺、N,N-二乙基丙烯醯胺、N,N-二乙基甲基丙烯醯胺、2-羥基乙基丙烯醯胺、2-羥基乙基甲基丙烯醯胺、N-羥甲基丙烯醯胺、N-羥甲基甲基丙烯醯胺等。醯胺化合物之分子量較佳為46~10,000，更佳為46~5,000，尤佳為46~1,000。

(2.6)具有醯亞胺基之化合物

作為具有醯亞胺基之化合物(以下，稱為「醯亞胺化合物」)，根據其骨架，可列舉：鄰苯二甲醯亞胺及鄰苯二甲醯亞胺衍生物、丁二醯亞胺及丁二醯亞胺衍生物、苯甲醯亞胺及苯甲醯亞胺衍生物、順丁烯二醯亞胺及順丁烯二醯亞胺衍生物、萘二甲醯亞胺及萘二甲醯亞胺衍生物等。

又，醯亞胺化合物根據兩末端之官能基之種類，可分類成脂肪族醯亞胺、芳香族醯亞胺等，就溶解性之觀點而言，較佳為脂肪族醯亞胺。進而，脂肪族醯亞胺化合物可分類成分子內之碳間具有飽和鍵之飽和脂肪族醯亞胺化合物、及分子內之碳間具有不飽和鍵之不飽和脂肪族醯亞胺化合物。飽和脂肪族醯亞胺化合物為以 $R^1-CO-NH-CO-R^2$ 所表示之化合物，且為 R^1 、 R^2 之兩者為飽和烴之化合物。具體而言，可列舉：環己烷-1,2-二羧

基醯亞胺、尿囊素、乙內醯脲、巴比妥酸、尿嘌呤、戊二醯亞胺、丁二醯亞胺、5-丁基乙內醯脲、5,5-二甲基乙內醯脲、1-甲基乙內醯脲、1,5,5-三甲基乙內醯脲、5-乙內醯脲乙酸、N-羥基-5-降 烯-2,3-二羧基醯亞胺、胺脲、 α,α -二甲基-6-甲基丁二醯亞胺、雙[2-(丁二醯亞胺氧基羰氧基)乙基] 磺、 α -甲基- α -丙基丁二醯亞胺、環己基醯亞胺等。不飽和脂肪族醯亞胺化合物為 $R^1\text{-CO-NH-CO-R}^2$ 所表示之化合物，且為 R^1 、 R^2 之一者或兩者為1個以上之不飽和鍵之化合物。作為其具體例，可列舉：1,3-二丙烯脲、順丁烯二醯亞胺、N-甲基順丁烯二醯亞胺、N-乙基順丁烯二醯亞胺、N-羥基順丁烯二醯亞胺、1,4-雙順丁烯二醯亞胺丁烷、1,6-雙順丁烯二醯亞胺己烷、1,8-雙順丁烯二醯亞胺辛烷、N-羧基庚基順丁烯二醯亞胺等。

醯亞胺化合物之分子量較佳為60~5,000，更佳為70~1,000，尤佳為80~500。

(2.7)內醯胺化合物

所謂內醯胺化合物，係胺基羧酸之分子內環狀醯胺，且係環之一部分為 -CO-NR^3 (R^3 為氫或任意之取代基)之化合物。其中，環之一個以上之碳原子可不飽和或被雜原子取代。作為內醯胺化合物，例如可列舉：戊烷並-4-內醯胺(pentano-4-lactam)、4-戊烷內醯胺-5-甲基-2-吡咯啉酮、5-甲基-2-吡咯啉酮、己烷並-6-內醯胺(hexano-6-lactam)、6-己烷內醯胺等。

(2.8)其他

除上述以外，亦可將二甲基亞磺(DMSO)；丙烯酸羥基乙酯、乳酸乙酯等含有羥基之羧酸酯化合物；乙二醇單乙醚、丙二醇單乙醚等含有羥基之醚化合物用於導電性改善劑。

導電性改善劑之含量相對於 π 共軛系導電性高分子與聚陰離子之合計

量100質量份，較佳為10～10,000質量份，更佳為30～5,000質量份。若導電性改善劑之含量為上述下限值以上且上限值以下，則能夠進一步提昇導電性。

2.導電性高分子溶液之製造方法

關於該實施形態之導電性高分子溶液，作為一例，可藉由以下方法進行製造。

2.1由導電性高分子/聚陰離子錯合物水分散體之溶液製造之方法

導電性高分子/聚陰離子錯合物水分散體係於共存有導電性高分子用之單體及摻雜劑之水溶液或水分散體之狀態下，於氧化劑之存在下進行聚合。其中，不僅由上述單體進行聚合，亦可使用市售之導電性高分子/摻雜劑水分散體。作為市售之導電性高分子/摻雜劑水分散體，例如可列舉Heraeus公司之PEDOT/PSS水分散體(商品名：Clevios)、Agfa公司之PEDOT/PSS水分散體(商品名：Orgacon)等。繼而，於上述水分散體中，以最終所獲得之導電性高分子溶液之pH值成為2.0～6.0之範圍之方式添加含有環氧乙烷基及/或氧雜環丁烷基之有機化合物之後進行攪拌。其結果為，含有環氧乙烷基及/或氧雜環丁烷基之有機化合物之環狀醚開環，聚陰離子中之無助於摻雜之陰離子基之OH於其中進行反應。其後，若將所獲得之反應液進行濃縮、過濾分離或乾固，則可獲得導電性高分子。其後，使所獲得之固形之導電性高分子可溶或分散於溶劑中，而獲得導電性高分子溶液。於加入其他添加物之情形時，較佳為預先於溶劑中混合該添加物或將該添加物與導電性高分子一併混合於溶劑中。又，亦可將含有環氧乙烷基及/或氧雜環丁烷基之有機化合物與溶劑一併添加於上述水分散體中，其後，較佳為於使陰離子與環氧乙烷基或氧雜環丁烷基反應之期間或於反應

後，加入不溶於水之有機溶劑，使導電性高分子轉相成水不溶之溶劑相，並視需要歷經脫水等步驟，其後，使導電性高分子可溶或分散於溶劑中。

2.2由經冷凍乾燥之導電性高分子/聚陰離子錯合物固形物製造之方法

於已成為固體之摻雜於 π 共軛系導電性高分子之聚陰離子之狀態之導電性高分子中適量添加水及/或會使含有環氧乙烷基及/或氧雜環丁烷基之有機化合物溶解之溶劑，其後，較佳為使陰離子與環氧乙烷基或氧雜環丁烷基反應。其後，將反應液進行濃縮、過濾分離或乾固。其後，較佳為使所獲得之濃縮物或固體可溶或分散於溶劑中。又，於上述製造中，亦可於使陰離子與環氧乙烷基或氧雜環丁烷基反應之後，加入不溶於水之有機溶劑，使導電性高分子轉相成水不溶之溶劑相，並視需要歷經脫水等步驟，其後，使導電性高分子可溶或分散於溶劑中。根據該方法，由於係使用經冷凍乾燥之導電性高分子作為原料，故而尤其能夠縮短濃縮步驟之時間。

含有環氧乙烷基及/或氧雜環丁烷基之有機化合物之量為最終所獲得之導電性高分子溶液之pH值成為2.0~6.0之範圍之量。例如，於PEDOT-PSS系之導電性高分子溶液中添加氧化丙烯之情形時，較佳為相對於PEDOT-PSS系之導電性高分子1質量份添加5~50質量份。又，於PEDOT-PSS系之導電性高分子溶液中添加縮水甘油之情形時，相對於PEDOT-PSS系之導電性高分子1質量份，較佳為添加3.5~50質量份，進而較佳為添加4~50質量份。又，於PEDOT-PSS系之導電性高分子溶液中添加2-{2-[2-(2-丁氧基-乙氧基)-乙氧基]-乙氧基}-環氧乙烷之情形時，相對於PEDOT-PSS系之導電性高分子1質量份，較佳為添加3~50質量份，進而較佳為添加4~25質量份。

3.電容器

該實施形態之電容器為具備包含閥金屬之多孔質體之陽極、陽極表面被氧化所形成之介電層、設置於介電層之與陽極相反側之導電物質製陰極、及形成於介電層及陰極之間之固體電解質層的電容器。固體電解質層為具備導電性高分子之層，該導電性高分子包含： π 共軛系導電性高分子、摻雜於 π 共軛系導電性高分子之聚陰離子、及聚陰離子中之無助於摻雜之陰離子與含有環氧乙烷基及/或氧雜環丁烷基之有機化合物之反應物。電容器包含導電性高分子溶液或自該溶液去除溶劑而得之化合物。

4.電容器之製造方法

該實施形態之電容器可歷經如下步驟而製造：將包含 π 共軛系導電性高分子、摻雜於 π 共軛系導電性高分子之聚陰離子、及聚陰離子中之無助於摻雜之陰離子與含有環氧乙烷基及/或氧雜環丁烷基之有機化合物之反應物的導電性高分子溶液塗佈於介電層表面，並使其乾燥而形成固體電解質層。該步驟為使導電性高分子溶液含浸於電容器中並將構成導電性高分子溶液之溶劑去除之步驟。繼而，對本發明之電容器之製造方法更詳細地進行說明。該實施形態之電容器之製造方法具有如下步驟：製備導電性高分子分散液，該導電性高分子分散液包含 π 共軛系導電性高分子、摻雜於 π 共軛系導電性高分子之聚陰離子、聚陰離子中之無助於摻雜之陰離子與含有環氧乙烷基及/或氧雜環丁烷基之有機化合物之反應物；使包含閥金屬之多孔質體之陽極之表面氧化而形成介電層；於與介電層對向之位置形成陰極；於介電層表面塗佈上述導電性高分子分散液並使其乾燥而形成固體電解質層。

4.1導電性高分子分散液之製備方法

包含 π 共軛系導電性高分子、摻雜於 π 共軛系導電性高分子之聚陰離

子、及聚陰離子中之無助於摻雜之陰離子與含有環氧乙烷基及/或氧雜環丁烷基之有機化合物之反應物的導電性高分子溶液之製備方法如上所述。於以此方式所獲得之溶液中混合含有羥基之芳香族性化合物、水溶性高分子化合物或水分散性高分子化合物、含有磺基之二羧酸、分子內具有4個以上之羥基之脂肪族化合物、高沸點溶劑、用於提昇導電性之添加劑、黏合劑、矽烷偶合劑、水等進行攪拌，並視需要進行加熱溶解。進而，藉由珠磨機、高壓分散機、超音波等進行分散處理，藉此能夠對導電性高分子分散液之穩定性進行改良。其中，藉由高壓分散機之分散處理由於能夠簡便地對分散穩定性進行改良，故而更佳。

(1)高壓分散處理步驟

高壓分散處理係例如使用高壓分散機，利用高壓使供分散處理之溶液對向碰撞或利用高壓使其通過阻尼孔或狹縫，而使聚陰離子或導電性高分子溶液分散之處理。作為高壓分散機，例如可較佳地使用高壓均質機等市售之高壓分散機。高壓均質機例如為具備對供分散處理之溶液等進行加壓之高壓產生部、進行分散之對向碰撞部、或阻尼孔部或狹縫部之裝置。作為高壓產生部，可較佳地使用柱塞泵等高壓泵。高壓泵有一連式、二連式、三連式等各種形式，任一形式均可採用。於高壓分散處理中利用高壓使供分散處理之溶液對向碰撞之情形時，就進一步發揮高壓分散處理效果之方面而言，其處理壓力較佳為50 MPa以上，更佳為100 MPa以上，尤佳為130 MPa以上。又，若為超過300 MPa之處理壓力，則於高壓分散機之耐壓性或耐久性方面容易產生問題，故而處理壓力較佳為300 MPa以下。

上述所謂阻尼孔，係指將具有圓形狀等之微細孔之薄板(阻尼孔板)插入於直管內使直管之流路急遽地縮窄之機構。又，上述所謂狹縫，係指使

金屬或金剛石等堅固之材料製之一對構件具有一點點間隙地配置而成之機構。於高壓分散處理中使供分散處理之溶液通過阻尼孔或狹縫之情形時，就進一步發揮高壓分散處理效果之方面而言，較佳為上游側與下游側之差壓為50 MPa以上，更佳為100 MPa以上，尤佳為130 MPa以上。又，若為300 MPa以下之差壓，則於高壓分散機之耐壓性或耐久性方面不易產生問題，故而差壓較佳為300 MPa以下。作為高壓均質機之具體例，可列舉：吉田機械興業公司製造之商品名NanoVater、Microfluidics公司製造之商品名Microfluidizer、Sugino Machine公司製造之ULTIMIZER等。

高壓分散處理之處理次數並無特別限制，較佳為1～數十次之範圍。其原因在於：於分散處理次數過多之情形時，即便增加處理次數，亦無法發揮與處理次數相應之效果。上述高壓分散處理中，由於對向碰撞時或通過急遽地縮窄之流路時會產生較高之剪切力，故而能夠提高供分散處理之溶液中所包含之聚陰離子或複合體之分散性。若藉由高壓分散機實施高壓分散處理，則原理上經處理之後之液體之溫度變高。因此，較佳為預先降低分散處理前之供分散處理之溶液之溫度。然而，由於存在若將供分散處理之溶液進行冷凍則特性會變化之情況，故而較佳為控制於不會冷凍之程度。因此，分散處理前之供分散處理之溶液之溫度於分散介質為水之情形時較佳為設為0～60℃，更佳為設為0～40℃，尤佳為設為0～30℃。若將分散處理前之供分散處理之溶液之溫度設為60℃以下，則能夠防止 π 共軛系導電性高分子或聚陰離子之改性。進而，可使高壓分散處理後之溶液通過冷媒溫度-30～20℃之熱交換器進行冷卻。

(2)電解氧化步驟

該實施形態之電容器之製造方法中，首先，於電解氧化步驟中，對包

含閥金屬之陽極之表面進行電解氧化並進行化學處理而形成介電層。作為對陽極表面進行電解氧化之方法，例如可列舉於己二酸銨水溶液等電解液體中施加電壓對陽極表面進行陽極氧化之方法等。

(3)陰極配置步驟

繼而，於介電層之表面介隔分隔件對向地配置由鋁箔等導電體所形成之陰極。

(4)固體電解質層之形成步驟

繼而，於固體電解質層之形成步驟中，於介電層與陰極之間形成固體電解質層。作為固體電解質層之形成方法，可列舉：使具有介電層及陰極之元件浸漬於上述導電性高分子溶液之方法、於介電層之表面藉由公知之塗佈裝置塗佈上述導電性高分子溶液之方法、於介電層之表面藉由公知之噴霧裝置噴霧上述導電性高分子溶液之方法等。又，於浸漬或塗佈時，亦可視需要設為減壓狀態。於上述導電性高分子溶液之浸漬或塗佈後，較佳為藉由熱風乾燥等公知之乾燥方法進行乾燥。

電容器亦可視需要於介電層與陰極之間填充電解液。作為電解液，只要導電率較高，則並無特別限定，可列舉使周知之電解質溶解於周知之電解液用溶劑中而成者。作為電解液用溶劑，例如可列舉：乙二醇、二乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、甘油等醇系溶劑、 γ -丁內酯、 γ -戊內酯、 δ -戊內酯等內酯系溶劑、N-甲基甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基乙醯胺、N-甲基吡咯啉酮等醯胺系溶劑、乙腈、3-甲氧基丙腈等腈系溶劑、水等。作為電解質，可列舉以己二酸、戊二酸、琥珀酸、苯甲酸、間苯二甲酸、鄰苯二甲酸、對苯二甲酸、順丁烯二酸、甲苯甲酸、庚酸、丙二酸、甲酸、1,6-癸烷二羧酸、5,6-癸烷二羧酸等癸烷二羧酸、1,7-辛烷二羧酸等辛烷二羧

酸、壬二酸、癸二酸等有機酸、或硼酸、由硼酸與多元醇而獲得之硼酸之多元醇錯合物、磷酸、碳酸、矽酸等無機酸等作為陰離子成分，且以一級胺(甲基胺、乙基胺、丙基胺、丁基胺、乙二胺等)、二級胺(二甲基胺、二乙基胺、二丙基胺、甲基乙基胺、二苯基胺等)、三級胺(三甲基胺、三乙基胺、三丙基胺、三苯基胺、1,8-二氮雜雙環(5,4,0)-十一烯-7等)、四烷基銨(四甲基銨、四乙基銨、四丙基銨、四丁基銨、甲基三乙基銨、二甲基二乙基銨等)等作為陽離子成分之電解質。

(5)施加步驟

繼而，於施加步驟中，實施於陽極與陰極之間施加直流電壓之處理，而獲得電容器。施加之直流電壓並無特別限制，就使漏電流更小之方面而言，較佳為所獲得之電容器之額定電壓之30%以上，更佳為50%以上，尤佳為80%以上。此處，額定電壓係根據使陽極電解氧化時之施加電壓(化學處理電壓)等而決定之值。通常，額定電壓設為化學處理電壓以下。又，關於施加步驟中施加之電壓，就漏電流變得更小之方面而言，較佳為電解氧化步驟中之化學處理電壓之20%以上，更佳為30%以上，尤佳為40%以上。

關於進行施加步驟之環境溫度，就能夠使漏電流更小之方面而言，較佳為30℃以上，更佳為40～200℃，尤佳為80～180℃，最佳為100～160℃。施加步驟之時間根據施加之直流電壓或環境溫度適當調整。例如，為了使漏電流更小，較佳為施加之直流電壓越低，越延長施加時間。具體而言，於施加之直流電壓未達電容器之額定電壓之50%之情形時，為了使漏電流更小，較佳為將施加時間設為5分鐘以上。於施加之直流電壓較高之情形時，亦可縮短施加時間。具體而言，於施加之直流電壓為電容器之額定電壓之50%以上之情形時，即便將施加時間設為未達5分鐘，亦能夠減小漏

電流。又，為了使漏電流更小，較佳為環境溫度越低，越延長施加時間。若環境溫度較高，則亦可縮短施加時間。

[相關申請案]

本申請案係基於2015年9月8日於日本提出申請之日本專利特願2015-176780並主張優先權，且該申請案所記載之內容被援用於本說明書中。又，本申請案中所引用之專利、專利申請及文獻所記載之內容被援用於本說明書中。

[實施例]

繼而，針對本發明之實施例進行說明。但是，本發明並不限定於以下實施例。

<製造例>

(製造例1)可溶化高分子之合成

於1,000 ml之離子交換水中溶解206 g之苯乙烯磺酸鈉，並於80℃下一面攪拌一面滴加預先溶解於10 ml之水中而成之1.14 g之過硫酸銨氧化劑溶液20分鐘，並將該溶液攪拌12小時。於所獲得之含有苯乙烯磺酸鈉之溶液中添加稀釋成10質量%之硫酸1,000 ml，並藉由超過濾法將含有聚苯乙烯磺酸之溶液之約1,000 ml溶液去除，於剩餘液體中加入2,000 ml之離子交換水，並藉由超過濾法去除約2,000 ml溶液。重複3次上述超過濾操作。進而，於所獲得之濾液中添加約2,000 ml之離子交換水，並藉由超過濾法去除約2,000 ml之溶液。重複3次該超過濾操作。減壓去除所獲得之溶液中之水，而獲得無色之固形狀之聚苯乙烯磺酸。

(製造例2)包含 π 共軛系導電性高分子及聚陰離子之導電性高分子溶液之合成

使14.2 g之3,4-乙二氧基噻吩與將36.7 g之聚苯乙烯磺酸溶解於2,000 ml之離子交換水中而得之溶液於20℃下進行混合。將藉此而獲得之混合溶液保持於20℃，一面攪和一面緩慢添加溶解於200 ml之離子交換水中而成之29.64 g之過硫酸銨與8.0 g之硫酸鐵之氧化觸媒溶液，並攪拌3小時使其進行反應。於所獲得之反應液中加入2,000 ml之離子交換水，並藉由超過濾法去除約2,000 ml溶液。重複3次該操作。繼而，於所獲得之溶液中加入200 ml之稀釋成10質量%之硫酸及2,000 ml之離子交換水，藉由超過濾法去除約2,000 ml之溶液，並向其中加入2,000 ml之離子交換水，藉由超過濾法去除約2,000 ml溶液。重複3次該操作。進而，於所獲得之溶液中加入2,000 ml之離子交換水，並藉由超過濾法去除約2,000 ml之溶液。重複5次該操作，而獲得摻雜有2.0%之聚苯乙烯磺酸之聚(3,4-乙二氧基噻吩)溶液(PEDOT-PSS水溶液)。

< 實施例 >

(實施例1)

相對於製造例2中所獲得之PEDOT-PSS水溶液85 g，加入縮水甘油8.0 g、水15 g，並於50℃下攪拌8小時，而製作溶液。所獲得之溶液之pH值為2.10。

(實施例2)

將縮水甘油之添加量自8.0 g變更成12.0 g，除此以外，以與實施例1相同之條件而製作溶液。所獲得之溶液之pH值為2.18。

(實施例3)

相對於製造例2中所獲得之PEDOT-PSS水溶液60 g，加入縮水甘油5.75 g、水40 g，並於50℃下攪拌8小時，而製作溶液。所獲得之溶液之pH

值為2.18。

(實施例4)

將縮水甘油之添加量自5.75 g變更為12.0 g，除此以外，以與實施例3相同之條件而製作溶液。所獲得之溶液之pH值為2.32。

(實施例5)

將縮水甘油之添加量自5.75 g變更為17.5 g，並將於50℃下攪拌8小時變更為於50℃下攪拌4小時，除此以外，以與實施例3相同之條件而製作溶液。所獲得之溶液之pH值為3.08。

(實施例6)

將縮水甘油之添加量自17.5 g變更為23.0 g，除此以外，以與實施例5相同之條件而製作溶液。所獲得之溶液之pH值為3.48。

(實施例7)

將縮水甘油之添加量自17.5 g變更為28.0 g，除此以外，以與實施例5相同之條件而製作溶液。所獲得之溶液之pH值為3.81。

(實施例8)

將縮水甘油之添加量自17.5 g變更為34.5 g，除此以外，以與實施例5相同之條件而製作溶液。所獲得之溶液之pH值為4.11。

(實施例9)

將縮水甘油之添加量自12.0 g變更為46.6 g，除此以外，以與實施例4相同之條件而製作溶液。所獲得之溶液之pH值為4.11。

(實施例10)

相對於製造例2中所獲得之PEDOT-PSS水溶液60 g，加入氧化丙烯5.96 g、水40 g，並於50℃下攪拌8小時，而製作溶液。所獲得之溶液之pH

值為2.45。

(實施例11)

相對於製造例2中所獲得之PEDOT-PSS水溶液60 g，加入2-{2-[2-(2-丁氧基-乙氧基)-乙氧基]-乙氧基}-環氧乙烷8.66 g、水40 g，並於50℃下攪拌8小時，而製作溶液。所獲得之溶液之pH值為2.10。

(實施例12)

相對於製造例2中所獲得之PEDOT-PSS水溶液60 g，加入縮水甘油68.6 g、水40 g，並於50℃下攪拌8小時，而製作溶液。所獲得之溶液之pH值為4.30。

(實施例13)

將縮水甘油之添加量自68.6 g變更為114.4 g，除此以外，以與實施例12相同之條件而製作溶液。所獲得之溶液之pH值為4.01。

(實施例14)

將2-{2-[2-(2-丁氧基-乙氧基)-乙氧基]-乙氧基}-環氧乙烷之添加量自8.66 g變更為5.0 g，除此以外，以與實施例11相同之條件而製作溶液。所獲得之溶液之pH值為2.05。

(實施例15)

相對於製造例2中所獲得之PEDOT-PSS水溶液40 g，加入2-{2-[2-(2-丁氧基-乙氧基)-乙氧基]-乙氧基}-環氧乙烷5.0 g、水60 g，並於50℃下攪拌8小時，而製作溶液。所獲得之溶液之pH值為2.13。

<比較例>

(比較例1)

相對於製造例2中所獲得之PEDOT-PSS水溶液60 g，加入咪唑0.176

g、水40 g，並於50℃下攪拌8小時，而製作溶液。所獲得之溶液之pH值為2.48。

(比較例2)

將咪唑之添加量自0.176 g變更為0.32 g，除此以外，以與比較例1相同之條件而製作溶液。所獲得之溶液之pH值為6.83。

(比較例3)

相對於製造例2中所獲得之PEDOT-PSS水溶液85 g，加入咪唑0.25 g、水15 g，並於50℃下攪拌8小時，而製作溶液。所獲得之溶液之pH值為2.31。

(比較例4)

將咪唑之添加量自0.25 g變更為0.45 g，除此以外，以與比較例3相同之條件而製作溶液。所獲得之溶液之pH值為6.89。

(比較例5)

相對於製造例2中所獲得之PEDOT-PSS水溶液85 g，加入水15 g，並於50℃下攪拌8小時，而製作溶液。所獲得之溶液之pH值為1.82。

(比較例6)

相對於製造例2中所獲得之PEDOT-PSS水溶液60 g，加入水40 g，並於50℃下攪拌8小時，而製作溶液。所獲得之溶液之pH值為1.70。

將各實施例及各比較例之製造條件及溶液特性示於表1及表2。表中，Comp.意指含有環氧乙烷基及/或氧雜環丁烷基之有機化合物，CP意指導電性高分子溶液，G1意指縮水甘油，PO意指氧化丙烯，BEE意指2-{2-[2-(2-丁氧基-乙氧基)-乙氧基]-乙氧基}-環氧乙烷，IZ意指咪唑。又，表中，Comp./CP表示含有環氧乙烷基及/或氧雜環丁烷基之有機化合物相對於導

電性高分子溶液中之導電性高分子之比率。

[表1]

實施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Comp.	GI									PO	BEE	GI		BEE	
CP(g)	85	85	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	40
水(g)	15	15	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	60
CP濃度 (% , Calc)	1.7	1.7	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	0.8
Comp.(g)	8	12	5.75	12	17.5	23	28	34.5	46.6	5.96	8.66	68.6	114.4	5	5
Comp./CP	4.7	7.1	4.8	10	14.6	19.2	23.3	28.8	38.8	5	7.2	57.2	95.3	4.2	6.3
反應條件	50℃ 8 hr				50℃ 4 hr				50℃ 8 hr			50℃ 8 hr			
pH值	2.1	2.18	2.18	2.32	3.08	3.48	3.81	4.11	4.11	2.45	2.1	4.3	4.01	2.05	2.13

[表2]

比較例	1	2	3	4	5	6
Comp.	IZ				無	
CP(g)	60	60	85	85	85	60
水(g)	40	40	15	15	15	40
CP濃度 (% , Calc)	1.2	1.2	1.7	1.7	1.7	1.2
Comp.(g)	0.176	0.32	0.25	0.45	無	
Comp./CP	0.15	0.27	0.15	0.26	-	-
反應條件	50℃ 8 hr					
pH值	2.48	6.83	2.31	6.89	1.82	1.7

<電容器之製造>

(電容器用元件之製造)

於蝕刻鋁箔(陽極箔)連接陽極引線終端，其後，於己二酸銨10質量%水溶液中施加150 V之電壓進行化學處理(氧化處理)，於鋁箔之兩面形成介電層而獲得陽極箔。繼而，於陽極箔之兩面介隔纖維素製分隔件而積層焊接有陰極引線終端之對向鋁陰極箔，並將其捲取成圓筒狀，而獲得電容器用元件。

(電容器之製造)

於減壓下將上述所獲得之電容器用元件浸漬於上述各實施例及各比較例中所製造之導電性高分子溶液中，其後，藉由120℃之熱風乾燥機進行10分鐘乾燥，於介電層表面上形成包含導電性高分子複合體之固體電解質層。進而，於鋁製殼體中裝填電容器用元件，並利用封口橡膠進行密封而製作電容器。

針對所獲得之電容器，使用LCR測定計2345(NF Corporation公司製造)，對120 Hz下之靜電電容及介電損耗正切($\tan\sigma$)、及100 kHz下之ESR進行測定。

＜電容器之評價＞

將使用各實施例及各比較例之導電性高分子溶液之電容器之性能評價示於表3、表4及表5。

[表3]

實施例	1	2	3	4	5	6	7
Cap.[μF]	35.36	35.17	34.65	35.04	34.36	33.39	34.13
tanδ(D)	0.01699	0.01247	0.03403	0.02487	0.02	0.0241	0.0231
ESR[mΩ]	30.13	16.9	67.51	32.4	23.39	22.27	20.55

[表4]

實施例	8	9	10	11	12	13	14	15
Cap.[μF]	33.42	34.33	32.32	33.25	33.25	31.9	33.53	32.68
Tanδ(D)	0.0239	0.0192	0.063	0.0525	0.0301	0.0454	0.051	0.0581
ESR[mΩ]	20.19	19.67	37.9	19.67	21.43	23.94	30.94	28.12

[表5]

比較例	1	2	3	4	5	6
Cap.[μF]	20.77	6.76	26.87	13.07	27.73	29.52
tanδ(D)	0.3655	0.4668	0.243	0.4245	0.7199	0.4556
ESR[mΩ]	930.57	2994.97	500.32	1222.84	19236.7	8858.17

< 探討 >

若將實施例1～15與比較例1～6進行比較，則各實施例之電容器相比各比較例之電容器具有更低之ESR及更高之靜電電容。根據此種情況，認為：藉由使用氧化丙烯、縮水甘油或2-{2-[2-(2-丁氧基-乙氧基)-乙氧基]-乙氧基}-環氧乙烷將溶液之pH值設為2.0～6.0之範圍，能夠將電容器之性能設為低ESR及高靜電電容。

[產業上之可利用性]

本發明能夠有效地利用於電容器等。

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種導電性高分子溶液，其係具有導電性高分子及溶劑者，且

上述導電性高分子包含：

π 共軛系導電性高分子、

摻雜於上述 π 共軛系導電性高分子之聚陰離子、及

上述聚陰離子中無助於摻雜之陰離子與包含環氧乙烷基或氧雜環丁烷基之有機化合物反應而成之化合物，

溶液之pH值為2.0以上且6.0以下。

【第2項】

如請求項1之導電性高分子溶液，其中上述 π 共軛系導電性高分子為聚乙二氧基噻吩。

【第3項】

如請求項1或2之導電性高分子溶液，其中上述聚陰離子為聚苯乙烯磺酸。

【第4項】

如請求項1或2之導電性高分子溶液，其中上述包含環氧乙烷基或氧雜環丁烷基之有機化合物為選自氧化丙烯、縮水甘油、2-[2-(2-丁氧基-乙氧基)-乙氧基]-環氧乙烷及2-{2-[2-(2-丁氧基-乙氧基)-乙氧基]-乙氧基}-環氧乙烷中之1種或2種以上。

【第5項】

一種電容器，其係具備包含閥金屬之多孔質體之陽極、陽極表面被氧化所形成之介電層、設置於上述介電層之與上述陽極相反側之導電性之陰

極、及形成於上述介電層及上述陰極之間之固體電解質層者，且

包含如請求項1至4中任一項之導電性高分子溶液或自上述溶液將上述溶劑去除而得之化合物。

【第6項】

一種電容器之製造方法，其係使如請求項1至4中任一項之導電性高分子溶液含浸於如請求項5之電容器中，並將構成上述導電性高分子溶液之溶劑去除。