



(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 I613232 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 02 月 01 日

(21)申請案號：105135794

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 10 月 11 日

(51)Int. Cl. : C08G73/02 (2006.01)

C08K5/053 (2006.01)

H01B1/12 (2006.01)

H01G9/028 (2006.01)

H01G9/15 (2006.01)

(30)優先權：2012/10/16 日本

2012-229020

2013/01/28 日本

2013-012812

(71)申請人：三菱化學股份有限公司 (日本) MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION (JP)
日本(72)發明人：山嵯明 YAMAZAKI,AKIRA (JP)；酒井隆弘 SAKAI,TAKAHIRO (JP)；山田耕平
YAMADA,KOHEI (JP)

(74)代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

(56)參考文獻：

CN 101263568A

JP 2005-85947A

審查人員：陳建安

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：3 共 60 頁

(54)名稱

導電性組成物以及使用該組成物所得的固態電解電容器

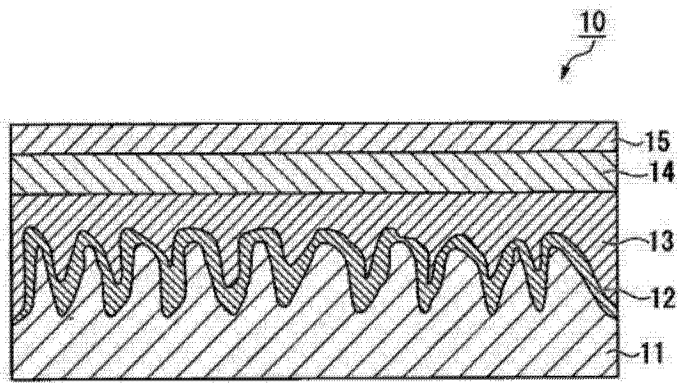
CONDUCTIVE COMPOSITION AND SOLID STATE ELECTROLYTIC CONDENSER OBTAINED
BY USING THE SAME

(57)摘要

本發明提供一種導電性組成物、及具有包含上述組成物的固態電解質層的固態電解電容器。上述導電性組成物包含滿足下述條件 (i) 的導電性聚合物 (A)，具有 3 個以上羥基、且 1 mol/L 水溶液在 25°C 時的 pH 值為 9.0 以下的化合物 (B)，上述導電性組成物進一步包含具有羥基的水溶性聚合物 (C)。條件 (i)：使用包含 1 質量%的導電性聚合物的導電性聚合物溶液，在藉由動態光散射法測定粒子分佈而得的 1 個以上峰值中，包含粒徑顯示最小的峰值的最小粒子分佈的體積平均粒徑小於 26 nm。

The invention provides a conductive composition, and a solid state electrolytic condenser having a solid state electrolytic layer containing the composition. The conductive composition includes a conductive polymer (A) satisfying a condition (i) below, a compound (B) having three or more hydroxy groups and a pH value of a 1 mol/L aqueous solution at 25°C is 9.0 or less. The conductive composition further includes a water-soluble polymer (C) having a hydroxy group. Condition (i): a conductive polymer solution including 1 mass % conductive polymer is used, in one or more peak(s) obtained by measuring a particle distribution through a dynamic light scattering method, a volume mean particle diameter of a minimum particle distribution including a peak showing a minimum particle diameter is less than 26 nm.

指定代表圖：



- 符號簡單說明：
- 10 . . . 固態電解電容器
 - 11 . . . 被膜形成金屬
 - 12 . . . 介電體氧化膜
 - 13 . . . 固態電解質層
 - 14 . . . 石墨層
 - 15 . . . 金屬層

【圖1】

【發明說明書】

【中文發明名稱】

導電性組成物以及使用該組成物所得的固態電解電容器

【英文發明名稱】

CONDUCTIVE COMPOSITION AND SOLID STATE

ELECTROLYTIC CONDENSER OBTAINED BY USING THE SAME

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種導電性組成物及使用上述組成物而得的固態電解電容器。

本申請案主張基於 2012 年 10 月 16 日在日本申請的日本專利特願 2012-229020 號、及 2013 年 1 月 28 日在日本申請的日本專利特願 2013-12812 號的優先權，並將其內容引用至本文中。

【先前技術】

【0002】 近年來，開發出在形成於陽極體的表面的介電體氧化膜上，由導電性聚合物形成固態電解質層的固態電解電容器。例如開發出在形成於包含鋁、銻、鉍、鈦或鎂等具有閥作用（valve action）的多孔質金屬體的陽極體（被膜形成金屬）的表面的介電體氧化膜上，依序形成使用導電性聚合物作為固態電解質而成的固態電解質層、及陰極體的固態電解電容器。

使用導電性聚合物作為固態電解質層的固態電解電容器，與使用二氧化錳作為固態電解質層的現有的固態電解電容器相比，固態電解質的導電率高 10 倍～100 倍，且可大幅減少等效串聯電

阻 (Equivalent Series Resistance, ESR)。

因此，期待應用於小型電子設備的高頻雜訊的吸收用等各種用途。

【0003】 作為在上述介電體氧化膜上形成固態電解質層的方法，大致分為化學氧化聚合法與電解聚合法。

另外，作為構成導電性聚合物材料的單體 (monomer)，已知有吡咯、噻吩、3,4-乙烯二氧噻吩或苯胺等。

【0004】 但這些化學氧化聚合法或電解聚合法在介電體氧化膜上會進行聚合反應，因此雜質容易混入至固態電解質層中，而導致短路。

另外，製造步驟容易變得煩雜。

【0005】 作為該對策，作為在介電體氧化膜上不進行化學氧化聚合或電解聚合而形成固態電解質層的方法，已知有聚合物懸浮液塗佈法。

例如，作為在介電體氧化膜上形成導電性聚合物的固態電解質層的方法，已知有將包含導電性聚合物的分散液塗佈於介電體氧化膜上並進行乾燥的方法。

上述介電體氧化膜由於形成於多孔質金屬的陽極體的表面，因此具有微細的凹凸。

因此，在將包含導電性聚合物的分散液塗佈於介電體氧化膜上的方法中，包含導電性聚合物的分散液難以含浸至介電體氧化膜的內部。

其結果存在以下問題：在介電體氧化膜的微細的凹凸的內部（細孔）難以形成固態電解質層，而僅在表層形成固態電解質層，因此所得的固態電解電容器的容量表現率變低。

【0006】 另外，近年來，固態電解電容器不僅要求如上所述的大容量，而且要求在所有環境中的可靠性，特別是重視對濕度的穩定性（耐濕性）。

特別是在 65℃、95%R.H.環境下的嚴酷的耐濕試驗中要求抑制 ESR（等效串聯電阻）上升。

【0007】 因此提出：藉由在包含導電性聚合物的導電性組成物中含有特定的化合物，而獲得水分吸濕少的導電性組成物的方法（專利文獻 1）。

【0008】 另外提出：藉由在導電性組成物中含有鹼性化合物，而獲得因加熱引起的劣化少（耐熱性）的導電性組成物的方法（專利文獻 2）。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0009】 [專利文獻 1]國際公開第 2009/128401 號

[專利文獻 2]日本專利特開 2010-116441 號公報

【0010】 然而，近年來，隨著固態電解電容器的小型化、輕量化、大容量化，而將多孔質皮膜形成金屬微細化，並具有各種形態的微細孔。在專利文獻 1 所記載的方法中，存在以下問題：難以使導電性聚合物含浸至具有這些微細孔的上述介電體氧化膜的內

部。

另外，固態電解電容器要求在所有環境中的可靠性，特別是重視對濕度的穩定性（耐濕性）。專利文獻 2 所記載的方法中所得的導電性組成物，存在耐濕性低、且難以抑制 ESR（等效串聯電阻）的降低的問題。

【發明內容】

【0011】 本發明是鑒於上述情況而成，其目的在於提供一種導電性聚合物充分地含浸至介電體氧化膜的微細的凹凸的內部，且可簡便地製造耐濕性高並且可靠性高的固態電解電容器的電容器用導電性組成物、及使用上述組成物而得的固態電解電容器。

【0012】 本發明者等人對上述課題進行了努力研究，結果發現，藉由規定導電性組成物所含的導電性聚合物的平均粒徑，而改善在介電體氧化膜的微細孔內部中的含浸性，藉由在導電性組成物中含有特定的化合物而提高耐濕性，從而完成了本發明。

【0013】 （1）即，本發明的第一形態是有關於一種導電性組成物，其含有滿足下述條件（i）的導電性聚合物（A），及具有 3 個以上羥基、且 1 mol/L 水溶液的 pH 值為 9.0 以下的水溶性化合物（B），

條件（i）：對相對於溶液的總質量而包含 1 質量%的上述導電性聚合物的導電性聚合物溶液，藉由動態光散射法測定粒子分佈，在獲得藉由上述測定而得的 1 個以上峰值中包含粒徑顯示最小的峰值的最小粒子分佈時，上述最小粒子分佈所含的粒徑的體

積平均粒徑小於 26 nm。

此處，關於體積平均粒徑，藉由後述的測定方法進行定義。

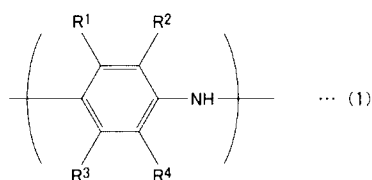
【0014】 (2) 作為本發明的第二形態，可為如上述 (1) 所述之導電性組成物，其中上述導電性聚合物 (A) 的在上述條件 (i) 中的體積平均粒徑小於 10 nm。

【0015】 (3) 作為本發明的第三形態，可為如上述 (1) 或 (2) 所述之導電性組成物，其中構成上述導電性聚合物 (A) 的重複單元中 20 莫耳%~100 莫耳%具有酸性基。

【0016】 (4) 作為本發明的第四形態，可為如上述 (3) 所述之導電性組成物，其中上述導電性聚合物 (A) 的上述酸性基為磺酸基或羧酸基。

【0017】 (5) 作為本發明的第五形態，可為如上述 (1) 至 (3) 中任一項所述之導電性組成物，其中上述導電性聚合物 (A) 具有下述通式 (1) 所示的重複單元：

[化 1]



【0018】 (式 (1) 中， $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 分別獨立為 -H、碳數 1~24 的直鏈或支鏈的烷基、碳數 1~24 的直鏈或支鏈的烷氧基、酸性基或其鹽、羥基、硝基、-F、-Cl、-Br 或 -I， $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 中的至少一個為酸

性基或其鹽；此處，所謂酸性基，是磺酸基或羧基）。

【0019】（6）作為本發明的第六形態，可為如上述（1）至（5）中任一項所述之導電性組成物，其中上述水溶性化合物（B）的 1 mol/L 水溶液中的 pH 值為 7 以下。

【0020】（7）作為本發明的第七形態，可為如上述（1）至（6）中任一項所述之導電性組成物，其中上述水溶性化合物（B）為水溶性低分子化合物或水溶性高分子化合物，上述水溶性低分子化合物為選自甘油、三羥甲基乙烷、季戊四醇、及甘露醇的至少一種化合物，上述水溶性高分子化合物為選自聚乙烯醇、甲基纖維素及聚三葡萄糖的至少一種化合物。

【0021】（8）作為本發明的第八形態，可為一種固態電解電容器，其具有包含如上述（1）至（7）中任一項所述之導電性組成物的固態電解質。

【0022】（9）作為本發明的第九形態，是有關於一種導電性組成物，其含有滿足下述條件（i）的導電性聚合物（A）、及結構單元包含具有縮醛基的重複單元的水溶性聚合物（C），

條件（i）：對相對於溶液的總質量而包含 1 質量%的上述導電性聚合物的導電性聚合物溶液，藉由動態光散射法測定粒子分佈，在獲得藉由上述測定而得的 1 個以上峰值中包含粒徑顯示最小的峰值的最小粒子分佈時，上述最小粒子分佈所含的粒徑的體積平均粒徑小於 26 nm。

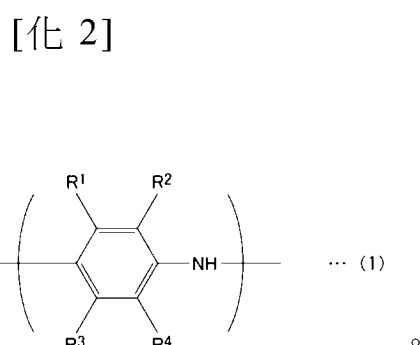
【0023】（10）作為本發明的第十形態，可為如上述（9）所述

之導電性組成物，其中上述導電性聚合物（A）的在上述條件（i）中的體積平均粒徑小於 10 nm。

【0024】（11）作為本發明的第十一形態，可為如上述（9）或（10）所述之導電性組成物，其中構成上述導電性聚合物（A）的重複單元中 20 莫耳%～100 莫耳%具有酸性基。

【0025】（12）作為本發明的第十二形態，可為如上述（11）所述之導電性組成物，其中上述酸性基為磺酸基或羧酸基。

【0026】（13）作為本發明的第十三形態，可為如上述（9）至（12）中任一項所述之導電性組成物，其中上述導電性聚合物（A）具有下述通式（1）所示的重複單元：



【0027】（14）作為本發明的第十四形態，可為如上述（9）至（13）中任一項所述之導電性組成物，其中具有縮醛基的上述水溶性聚合物（C）為聚乙烯醇衍生物。

【0028】（15）作為本發明的第十五形態，可為如上述（9）至（14）中任一項所述之導電性組成物，其中具有縮醛基的上述水溶性聚合物（C）的縮醛化度為 5 mol%～50 mol%。

【0029】 (16) 作為本發明的第十六形態，可為一種固態電解電容器，其具有包含如上述 (9) 至 (14) 中任一項所述之導電性組成物的固態電解質。

【0030】 (17) 作為本發明的第十七形態，可為一種固態電解電容器，其具備：將金屬作為構成原材料的陽極體、設置於上述陽極體的表面的介電體被膜、以及設置於上述介電體被膜上的固態電解質層，上述固態電解質層具有：由如上述 (1) 至 (7)、(9) 至 (15) 中任一項所述之導電性組成物形成的第 1 導電性高分子層、以及形成於上述第 1 導電性高分子層上的第 2 導電性高分子層。

【0031】 另外，本發明的另外觀點的側面具有如以下的形態。

【0032】 本發明的某形態是有關於一種導電性組成物，其包含滿足下述條件(i)的導電性聚合物(A)，及具有 3 個以上羥基(hydroxy group)、且 1 mol/L 水溶液中的 pH 值為 9.0 以下的化合物(B)：條件(i)：使用相對於聚合物溶液的總質量而包含 1 質量%的導電性聚合物的導電性聚合物溶液，在藉由動態光散射法測定粒子分佈而得的 1 個以上峰值中，包含粒徑顯示最小(最少)的峰值的最小粒子分佈的體積平均粒徑小於 26 nm。

【0033】 本發明的某形態是有關於一種導電性組成物，其包含上述條件(i)的體積平均粒徑小於 10 nm 的導電性聚合物(A)。

【0034】 本發明的某形態是有關於一種導電性組成物，其包含滿足下述條件(i)的導電性聚合物(A)、及具有縮醛基的水溶性聚合物(C)：

條件 (i)：使用包含 1 質量%的導電性聚合物的導電性聚合物溶液，在藉由動態光散射法測定粒子分佈而得的 1 個以上峰值中，包含粒徑顯示最小的峰值的最小粒子分佈的體積平均粒徑小於 26 nm。

【0035】 本發明的某形態是有關於一種導電性組成物，其包含上述條件 (i) 所記載的體積平均粒徑為 10 nm 以下的導電性聚合物 (A)。

【0036】 本發明的某形態是有關於一種導電性組成物，其中上述酸性基為磺酸基及/或羧酸基。

【0037】 本發明的某形態是有關於一種固態電解電容器，其具備：將導電性物質作為構成原材料的陽極體、設置於上述陽極體的表面的介電體被膜、以及設置於上述介電體被膜上的固態電解質層，並具有：在上述介電體被膜上由上述導電性組成物形成的第 1 導電性高分子層、以及形成於第 1 導電層上的第 2 導電性高分子層。

【0038】 本發明的某形態是有關於一種上述導電性組成物，其進一步包含具有羥基的水溶性聚合物 (C)。

[發明的效果]

【0039】 根據本發明的上述觀點的形態，可獲得導電性聚合物充分地含浸至介電體氧化膜的微細的凹凸的內部、且可簡便地製造耐濕性及可靠性高的固態電解電容器的電容器用導電性組成物、具有塗佈上述組成物進行乾燥而得的固態電解質的固態電解電容器。

【圖式簡單說明】**【0040】**

圖 1 是示意性表示本發明的一個實施形態的固態電解電容器的一例的剖面圖。

圖 2 是示意性表示本發明的一個實施形態的固態電解電容器的其他一例的立體圖。

圖 3 是示意性表示本發明的一個實施形態的導電性高分子藉由動態光散射法而測定的粒子分佈的圖。

【實施方式】

【0041】 以下，列舉實施形態對本發明進行詳細地說明。

另外，本發明的實施形態中，所謂「導電性聚合物」，表示導電性聚合物、或摻雜於聚合物的成分中（添加摻雜劑）而成的導電性聚合物中的聚合物的成分。

另外，所謂「導電性聚合物溶液」，表示將導電性聚合物、摻雜於聚合物的成分中而成的導電性聚合物中的聚合物的成分溶解或分散而成的溶液。

另外，在本發明的實施形態中，所謂「含浸」，表示導電性聚合物浸漬（滲透）至介電體氧化膜的微細的凹凸的內部。所謂「含浸性」，表示導電性聚合物以何種程度浸漬（滲透）至上述介電體氧化膜的微細的凹凸的內部。

含浸性例如可藉由利用掃描型電子顯微鏡等觀察電容器的剖面，而進行相對地評價。

另外，在本發明的實施形態中，所謂「(體積)平均粒徑」，是藉由後述的動態光散射法而算出的值，亦稱為「流體力學性粒徑」。

【0042】 本實施形態的固態電解電容器 10 如圖 1 所示般在介電體氧化膜 12 上具有固態電解質層 13。固態電解質層 13 如後述般，將包含滿足條件 (i) 的導電性聚合物 (A)、化合物 (B) 的電容器用導電性組成物溶液塗佈於介電體氧化膜 12 上進行乾燥而成。上述電容器用導電性組成物溶液有包含水溶性聚合物 (C)、及溶劑 (D) 的情況。如此而形成的固態電解質層 13，導電性聚合物會含浸至介電體氧化膜 12 的微細的凹凸的內部，從而提高所得的固態電解電容器 10 的容量表現率。

【0043】 <導電性聚合物 (A)>

本發明的實施形態的導電性組成物中所用的導電性聚合物 (A) 的體積平均粒徑小於 26 nm。

此處，藉由上述聚合物 (A) 的體積平均粒徑小於 26 nm，而導電性聚合物會充分地含浸至圖 1 所示的固態電解電容器 10 中的介電體氧化膜 12 的微細的凹凸的內部，因此可獲得容量表現率高的固態電解電容器 10。另外，作為如圖 1 中的介電體氧化膜 12 上所描繪出的微細的凹凸，有因電容器廠商而具有各種結構或高低差的電容器，理想為以電容器的介電常數 (permittivity) 或含浸性變得良好的方式適當藉由實驗選擇恰當的形狀。

導電性聚合物的體積平均粒徑可設為 20 nm 以下。藉由導電

性聚合物的體積平均粒徑為該範圍，而對於介電體氧化膜 12 的微細的凹凸，導電性聚合物亦可充分地含浸至其內部。更佳為將導電性聚合物的體積平均粒徑設為 10 nm 以下。藉由導電性聚合物的體積平均粒徑為該範圍，而可進一步獲得對微細的上述凹凸的含浸性。由於導電性聚合物的粒徑小，而具有以下優點：在微細的孔中的浸漬性提高，微細的凸凹的被覆率提高，從而帶來電容器的電容的提高。更佳為將導電性聚合物的體積平均粒徑設為 5 nm 以下。藉由導電性聚合物的體積平均粒徑為該範圍，而可進一步獲得對微細的上述凹凸的含浸性，並且電容器的電容進一步提高。

另外，導電性聚合物的體積平均粒徑可設為 0.001 nm 以上。藉由導電性聚合物的體積平均粒徑為該範圍，而導電性聚合物可含浸至介電體氧化膜 12 的微細的凹凸的內部，而且藉由導電性聚合物的介電體氧化膜 12 上的成膜性、及固態電解電容器 10 的導電性變得良好。導電性聚合物的體積平均粒徑更佳為設為 0.01 nm 以上，更佳為設為 0.1 nm。藉由體積平均粒徑滿足這些值，而具有以下優點：可浸漬於小的孔中，並且在電容器的介電體所具有的凸凹結構中的含浸性提高，上述的成膜性及導電性變得更良好。

根據以上所述，導電性聚合物的體積平均粒徑必須為 0.001 nm~26 nm，可設為 0.001 nm~20 nm，更佳為設為 0.01 nm~10 nm，更佳為設為 0.1 nm~5 nm。

【0044】 本實施形態中，導電性聚合物（A）的體積平均粒徑是

以如下方式而測定的值。

首先，製備相對於水而導電性聚合物的濃度為 1 質量%的導電性聚合物溶液，使用動態光散射式粒徑測定裝置，藉由動態光散射法對該溶液測定粒子分佈。關於對動態光散射法的測定值造成影響的聚合物溶液的黏度，以純水的黏度為基線進行修正。

在藉由該測定而得的 1 個以上峰值中，選擇包含粒徑最小的峰值的最小粒子分佈。對該最少粒子分佈所含的各粒子求出體積平均粒徑，並將其作為導電性聚合物的體積平均粒徑。

另外，本實施形態中所謂「最小粒子分佈」，是藉由動態光散射法測定粒子分佈，以純水的黏度修正後，對其進行解析而得的 1 個以上粒子分佈群組中，粒徑最小的分佈。

具體而言，所謂最小粒子分佈，如圖 3 所示般，是在測定粒子分佈而得的 1 個以上峰值 $P_1, P_2, P_3, \dots$ 中，包含粒徑最小的峰值 P_1 的粒子分佈。藉由動態光散射法測定粒子分佈而得的峰值為 1 個時，該粒子分佈成為最小粒子分佈。另外，在多個粒子分佈重疊時，藉由使用寫入通用軟體等的高斯（Gauss）函數或洛倫茲（Lorentz）函數等的通常的解析方法，進行波形分離即可。此種分離的結果，作為例子，在圖 3 中分離如符號 S 的一定區域作為最少粒子分佈。

【0045】 導電性聚合物可為對水或有機溶劑可溶者。

此處，本實施形態中所謂導電性聚合物「可溶」，是指相對於 10 g 水或有機溶劑（液溫 25℃），導電性聚合物均勻地溶解 0.1 g

以上。

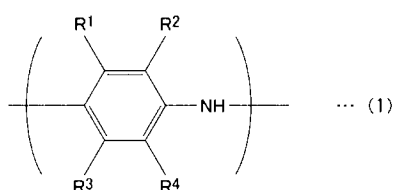
若導電性聚合物對於水或有機溶劑為可溶性，則在製造固態電解電容器 10 時，可使導電性聚合物溶解於水或有機溶劑而製成導電性聚合物溶液。然後，藉由將上述導電性聚合物溶液塗佈於介電體氧化膜 12 上進行乾燥等的簡易的方法，可形成導電性高分子充分地含浸至介電體氧化膜 12 的微細的凹凸的內部的固態電解質層 13。

【0046】 作為對水或有機溶劑為可溶性的導電性聚合物，若為溶解於水或有機溶劑者，則並無特別限定，作為例子，可為具有磺酸基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）（亦稱為磺基）或羧酸基（ $-\text{COOH}$ ）（亦稱為羧基）者、或具有這兩種基團者。若使用這些，則在溶解性的方面變得良好。

在可溶性導電性聚合物中，磺酸基及羧基分別能以酸的狀態（ $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ ）含有，亦能以離子的狀態（ $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{COO}^-$ ）含有。

【0047】 作為此種導電性聚合物，可為具有下述通式（1）所示的重複單元的化合物。

【0048】 [化 2]



【0049】 式(1)中， $R^1 \sim R^4$ 分別獨立地為-H、碳數 1~24 的直鏈或支鏈的烷基、碳數 1~24 的直鏈或支鏈的烷氧基、酸性基或其鹽、羥基、硝基、-F、-Cl、-Br 或-I， $R^1 \sim R^4$ 中的至少一個為酸性基或其鹽。

此處，所謂「酸性基」，是磺酸基或羧基。作為如此的化合物，可為 $R^1 \sim R^4$ 中的任一個為碳數 1~4 的直鏈或支鏈的烷氧基，另外的任一個為 $-\text{SO}_3^-$ 或 $-\text{SO}_3\text{H}$ ，其餘為 H 者。該化合物具有製造容易的優點。

另外，所謂「酸性基的鹽」，表示酸性基的鹼金屬鹽、銨鹽、及取代銨鹽中的至少一種。

【0050】 導電性聚合物可為在構成該導電性聚合物的全部重複單元（將重複單元的合計設為 100 莫耳%時）中，含有 20 莫耳%~100 莫耳%的上述通式(1)所示的重複單元者。藉由導電性聚合物在該範圍內含有上述重複單元，而在水及有機溶劑中的溶解性優異。導電性聚合物可為含有 50 莫耳%~100 莫耳%上述重複單元者，藉由為該範圍，而溶解性更優異。特佳為導電性聚合物實質上含有 100 莫耳%的上述重複單元，與 pH 值無關，而在水及有機溶劑中的溶解性特別優異。

另外，導電性聚合物可在 1 分子中含有 10 個以上的上述通式(1)所示的重複單元。藉由含有上述重複單元，而具有導電性聚合物的導電性優異的優點。

【0051】 作為具有上述通式（1）所示的重複單元的化合物，可為聚(2-磺基-5-甲氧基-1,4-亞胺基伸苯)。該化合物具有溶解性優異的優點。

【0052】 導電性聚合物的質量平均分子量可為 3000~1000000。若導電性聚合物的質量平均分子量為 3000 以上，則導電性、成膜性及膜強度優異。若導電性聚合物的質量平均分子量為 1000000 以下，則在水及有機溶劑中的溶解性優異。導電性聚合物更佳為質量平均分子量為 3000~300000，在該範圍中在水及有機溶劑中的溶解性更優異，因此導電性聚合物特佳為質量平均分子量為 3000~100000，若為該範圍，則在水及有機溶劑中的溶解性特別優異。

此處，導電性聚合物的質量平均分子量是藉由例如凝膠滲透層析法（Gel Permeation Chromatography，GPC）、凝膠滲透或凝膠過濾層析法）測定分子量，並進行聚苯乙烯磺酸鈉換算而得的值。

【0053】 本實施形態的導電性聚合物是藉由化學聚合或電解聚合等各種合成法而得。

另外，本實施形態的導電性聚合物例如亦可藉由日本專利特開平 7-196791 號公報、日本專利特開平 7-324132 號公報所記載的合成方法而製造。

【0054】 導電性聚合物溶液（或導電性組成物溶液）100 質量%中的導電性聚合物的含量可為 9 質量%以下。

若導電性聚合物溶液 100 質量%中的導電性聚合物的含量為 9 質量%以下，則對形成有介電體氧化膜 12 的被膜形成金屬 11、或後述的捲繞型固態電解電容器元件 20 所具有的分隔件 23 的潤濕性提高，因此導電性聚合物不會堆積於介電體氧化膜 12 的表面，而可充分地含浸至微細的凹凸的內部。

導電性聚合物溶液中的導電性聚合物的含量的下限值並無特別限制，可為 0.1 質量%以上。若上述含量為 0.1 質量%以上，則可容易地形成所期望的厚度的固態電解質層 13。

導電性聚合物溶液 100 質量%中的導電性聚合物的含量可為 5 質量%以下，藉由為該範圍，而可更充分地含浸至微細的凹凸的內部。

根據以上所述，導電性聚合物溶液 100 質量%中的導電性聚合物的含量可為 0.1 質量%～9 質量%，更佳為 0.1 質量%～5 質量%。

【0055】 <導電性聚合物（A）的添加物>

用於形成固態電解質層 13 的導電性組成物除了導電性聚合物（A）外，亦可含有：上述導電性聚合物（A）以外的導電性聚合物（其他導電性聚合物）、或界面活性劑等添加劑等其他材料。

作為上述其他導電性聚合物，可列舉：聚(3,4-乙炔二氧噻吩)、聚吡咯或聚苯胺等。

另外，在使用這些上述其他導電性聚合物時，可併用摻雜劑（例如聚苯乙炔磺酸等）。

【0056】 作為導電性組成物所含有的界面活性劑，可列舉：陰離子系界面活性劑、陽離子系界面活性劑、兩性界面活性劑、非離子系界面活性劑或氟系界面活性劑等。

【0057】 這些界面活性劑可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

在導電性組成物含有界面活性劑時，相對於導電性組成物的總質量，界面活性劑的含量可為 0.1 質量%～20 質量%。若界面活性劑的含量為 0.1 質量%以上，則可降低導電性組成物的表面張力。若藉由添加 0.1 質量%以上，而導電性組成物的表面張力降低，則導電性組成物容易進入電容器的介電體氧化膜所具有的凸凹結構的內部。其結果，大量的導電性組成物進入凸凹結構內部而形成緻密的電流流動的導電通路，因此導電率提高。相對於此，藉由界面活性劑的質量為 0.1 質量%以下，而表面張力為高的狀態時，導電性組成物不太能進入至凸凹結構內部，若形成稀鬆的導電通路，則電阻部分增加而導電性不會變得良好。同樣，在界面活性劑的添加量過多時，例如若超過 20 質量%，則存在以下擔憂：在導電性組成物中界面活性劑的含量增加，在由導電性聚合物彼此製作的導電通路間界面活性劑以雜質形態進入，而導致導電性劣化（無法良好地維持導電性）。

因此，在介電體氧化膜 12 的微細的凹凸的內部的含浸性提高，固態電解質層 13 的導電率提高。另一方面，若界面活性劑的含量為 20 質量%以下，則可良好地維持導電性。若界面活性劑的含量為 0.1 質量%～5 質量%，則具有可同時滿足固態電解質層 13

的更高的導電率與更良好地維持固態電解質層 13 的導電性的優點，因此更佳。

【0058】 <化合物 (B)>

本實施形態的化合物(B)使用具有 3 個以上羥基、且 1 mol/L 水溶液中的 pH 值為 9.0 以下的化合物。該化合物 (B) 是主要為了提高耐濕性而含有。

【0059】 另外，本說明書中，pH 值並無特別限定，以 25℃ 時的值進行定義。即，即便是本說明書中所規定的範圍外的 pH 值，在修正為 25℃ 時的 pH 值後，若基本上為說明書所規定的範圍的 pH 值，則這些亦包含在本發明的範圍中。

【0060】 作為上述化合物 (B)，例如可列舉：具有 3 個羥基的化合物：甘油、1,2,4-丁三醇、2-(羥基甲基)-1,3-丙二醇、三羥甲基乙烷、2-去氧-D-核糖、三(羥基甲基)胺基甲烷、三乙醇胺等；具有 4 個羥基的化合物：赤蘚醇、蘇糖醇 (threitol)、季戊四醇、阿拉伯糖 (arabinose)、海藻糖 (fucose)、來蘇糖 (lixose)、鼠李糖、核糖、木糖 (xylose) 等；具有 5 個羥基的化合物：木糖醇、核糖醇、阿拉伯糖醇、阿洛糖、果糖、半乳糖、葡萄糖、古洛糖、甘露糖、阿洛酮糖、山梨糖、塔格糖 (tagatose)、塔羅糖等；具有 6 個羥基的化合物：甘露醇、半乳糖醇、阿洛醇、艾杜糖醇、肌醇、塔羅糖醇、二季戊四醇等。

特別是上述化合物 (B) 可為具有 3 個以上羥基、且 1 mol/L 水溶液在 25℃ 下的 pH 值為 9.0 以下的化合物。藉由化合物 (B)

選自該條件，而導電性組成物的耐濕性變得良好。化合物（B）更佳為在上述條件下 pH 值為 8.0 以下的化合物，尤佳為 pH 值為 7.0 以下的化合物。藉由化合物（B）的 pH 值為該範圍，藉由化合物（B）選自該條件，而導電性組成物的耐濕性變得更良好。

作為 pH 值的下限，並無特別限定，就導電性組成物的穩定性的觀點而言，較佳為 pH 值為 1 以上。

【0061】 作為此種化合物（以下為化合物（B-1）），例如可列舉：具有 3 個羥基的化合物：甘油、1,2,4-丁三醇、2-(羥基甲基)-1,3-丙二醇、三羥甲基乙烷、2-去氧-D-核糖等；具有 4 個羥基的化合物：赤蘚醇、蘇糖醇、季戊四醇、阿拉伯糖、海藻糖、來蘇糖、鼠李糖、核糖、木糖等；具有 5 個羥基的化合物：木糖醇、核糖醇、阿拉伯糖醇、阿洛糖、果糖、半乳糖、葡萄糖、古洛糖、甘露糖、阿洛酮糖、山梨糖、塔格糖、塔羅糖等；具有 6 個羥基的化合物：甘露醇、半乳糖醇、阿洛醇、艾杜糖醇、肌醇、塔羅糖醇、二季戊四醇等。特別是若化合物（B-1）為作為水溶性低分子化合物（並非高分子化合物者、特別是指分子量為 500 以下者）的甘油、三羥甲基乙烷、季戊四醇或甘露醇，則有表現出高的水溶性、與水溶性導電性高分子的混合容易的優點。若化合物（B-1）為作為水溶性高分子化合物的聚乙烯醇、甲基纖維素或聚三葡萄糖（pullulan），則有與水溶性導電性高分子的混合容易的優點。

【0062】 化合物（B-1）使用 pH 值為 9.0 以下者。若化合物（B-1）的 pH 值為 9.0 以下，則不會與導電性聚合物的側鏈等形成離子

鍵，可取得對水分更穩定的結構。

化合物（B-1）可單獨使用上述化合物中的 1 種，亦可併用 2 種以上。

另外，導電性組成物 100 質量%中的上述化合物（B）的含量可為 0.1 質量%～20 質量%。若上述化合物（B）的含量為 0.1 質量%以上，則可提高耐濕性。另一方面，若導電性組成物 100 質量%中的上述化合物（B）的含量為 20 質量%以下，則可良好地維持導電性組成物的導電性。上述含量更佳為 0.1 質量%～5 質量%。藉由上述含量為該範圍，而導電性組成物的導電性變得更良好。

【0063】 作為該化合物（B）提高固態電解電容器的耐濕性的作用的原理，認為原因是，藉由具有 3 個以上羥基（hydroxy group），而導電性聚合物（A）的側鏈與上述化合物（B）的羥基形成穩定的網狀結構、及/或藉由上述化合物（B）彼此利用氫鍵等連結而形成緻密的膜，因此抑制因導電性聚合物（A）的濕度引起的影響。另外認為原因是，若 pH 值為 9.0 以上，則導電性聚合物（A）的側鏈與上述化合物（B）形成溶解於水的結合，因此無法抑制因導電性聚合物（A）的濕度引起的影響。

【0064】 <水溶性聚合物（C）>

本實施形態的導電性組成物除了上述導電性聚合物（A）、上述化合物（B）外，還包含具有羥基的水溶性聚合物（C）（水溶性高分子）。由於導電性聚合物的側鏈與羥基形成穩定的網狀結構，因此為了提高耐濕性及導電性組成物層的均質性，而含有該水溶

性聚合物 (C)。具體而言，由於在導電性聚合物單獨的膜中具有表現出水溶性的結構，因此有可能對水無耐性，膜因濕度而變化。相對於此認為，藉由在導電性聚合物中添加具有羥基的化合物，藉由將導電性聚合物與導電性聚合物彼此連結（形成穩定的網狀結構的或氫鍵），而形成緻密的膜，提高對水的耐性，並表現出耐濕性。

作為上述水溶性聚合物 (C)，可使用具有縮醛基者。藉由上述水溶性聚合物 (C) 中使用具有縮醛基者，而有與導電性聚合物的相互作用強，並提高耐水性及耐濕性的優點。該水溶性聚合物 (C) 的縮醛化度可為 5 mol%~50 mol%。藉由上述縮醛化度為該範圍，而具有水溶性高，表現出與導電性聚合物的強的相互作用，並且耐水性及耐濕性變得良好的優點。

【0065】 作為上述水溶性聚合物 (C)，並無特別限定，例如可列舉：纖維素、纖維素衍生物、澱粉、澱粉衍生物、糊精、聚葡萄糖 (dextran)、多糖類、聚三葡萄糖或聚乙烯醇等。

作為上述水溶性聚合物 (C)，可使用纖維素衍生物、聚三葡萄糖或聚乙烯醇。藉由在上述水溶性聚合物 (C) 中使用這些成分，而水溶性聚合物 (C) 的均質性變得良好。

上述水溶性聚合物 (C) 的質量平均分子量可為 5000~10000000。

藉由將上述質量平均分子量設為該範圍，而水溶性聚合物 (C) 的均質性變得良好。

上述水溶性聚合物（C）的質量平均分子量更佳為 10000～5000000，特佳為 15000～3000000。藉由將上述質量平均分子量設為該範圍，而水溶性聚合物（C）的均質性變得更良好。

如上所述的各種化合物、或如上所述的各種分子量的化合物可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上，來作為水溶性聚合物（C）所含有的化合物。

另外，相對於導電性組成物的上述水溶性聚合物（C）的含量可為導電性組成物的其他成分的質量：水溶性聚合物（C）的質量為 100：0.1～100：400。藉由將水溶性聚合物（C）的含量設為該範圍，而水溶性聚合物（C）的均質性變得更良好。更佳為將水溶性聚合物（C）的含量設為 1 質量%～50 質量%。藉由將水溶性聚合物（C）的含量設為該範圍，而水溶性聚合物（C）的均質性變得尤其良好。

【0066】 藉由使用上述水溶性聚合物（C），而上述導電性聚合物（A）、與上述化合物（B）及上述水溶性聚合物（C）的羥基形成穩定且強韌的網狀結構，因此固態電解質層 13（由導電性組成物形成的層、導電性組成物層）的耐濕性與均質性變得良好。此處，所謂「均質性」，固態電解質層 13 的物質的分佈大致一樣，所謂均質性良好的狀態，具體是指固態電解質層 13 的厚度無偏頗，表層無破裂或裂紋的狀態。

【0067】 <溶劑（D）>

作為上述溶劑（D）（溶劑），並無特別限定，可列舉：水、

有機溶劑、或這些的混合溶劑（含水有機溶劑）等。這些可使溶解上述導電性聚合物（A）、上述化合物（B）（、上述水溶性聚合物（C））時的溶解性及分散性變得良好。

作為有機溶劑，可列舉：甲醇、乙醇、異丙醇、丙醇、丁醇等醇類；丙酮、甲基乙基酮、乙基異丁基酮、甲基異丁基酮等酮類；乙二醇、乙二醇甲醚、乙二醇單正丙醚等乙二醇類；丙二醇、丙二醇甲醚、丙二醇乙醚、丙二醇丁醚、丙二醇丙醚等丙二醇類；二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺等醯胺類；N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮等吡咯烷酮類；乳酸甲酯、乳酸乙酯、 β -甲氧基異丁酸甲酯、 α -羥基異丁酸甲酯等羥基酯類或 γ -丁內酯等。這些有機溶劑可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。這些中，就在水中的可溶性及操作的方面而言，較佳為使用醇類，特佳為使用甲醇或異丙醇。

【0068】 在使用混合溶劑作為溶劑（D）（溶劑）時，混合溶劑 100 質量%中的有機溶劑的含量可為 1 質量%～70 質量%，若有機溶劑的含量為上述範圍內，則導電性聚合物會良好地溶解於溶劑中。混合溶劑 100 質量%中的有機溶劑的含量更佳為 3 質量%～30 質量%。藉由該含有比例而導電性聚合物會更良好地溶解於溶劑中。

【0069】 <鹼性化合物（E）>

作為本發明的實施方式之一，本實施形態的導電性組成物可含有鹼性化合物（E）。藉由含有鹼性化合物（E），而可提高導電

性及耐熱性。

作為鹼性化合物(E)，並無特別限定，可為下述化合物(E-1)～化合物(E-4)。藉由鹼性化合物(E)使用下述化合物(E-1)～化合物(E-4)，而固態電解質層13(導電性組成物層)的耐熱性提高。

【0070】 <鹼金屬氫氧化物及/或鹼土類金屬氫氧化物(E-1)>

作為本發明的實施方式之一，本實施形態的導電性組成物可含有鹼金屬氫氧化物或鹼土類金屬氫氧化物(E-1)。藉由導電性組成物使用包含上述導電性聚合物(A)及鹼金屬氫氧化物及/或鹼土類金屬氫氧化物(E-1)的導電性組成物，而可抑制形成導電性組成物時的加熱處理(包括藉由為了用以形成膜的加熱乾燥而進行的加熱者)後的導電性的降低。認為其原因是，鹼金屬離子或鹼土類金屬離子會抑制導電性聚合物(A)的側鏈因加熱而熱分解。

此時，導電性聚合物(A)可使用藉由與陽離子交換樹脂的接觸而純化的導電性聚合物(A)。藉由使用該導電性聚合物(A)，而固態電解質層13的導電性及耐熱性提高。

【0071】 作為上述鹼金屬氫氧化物，可列舉：氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化銣、氫氧化鉍等。作為上述鹼土類金屬氫氧化物，可列舉：氫氧化鈹、氫氧化鎂、氫氧化鈣、氫氧化鋇、氫氧化鋇等。

導電性組成物可單獨使用這些鹼金屬氫氧化物及鹼土類金屬

氫氧化物中的任一種，亦可混合使用 2 種以上。

【0072】 相對於導電性聚合物（A）所含的重複單元（單體單元）的磺酸基及/或羧基 1 莫耳，上述鹼金屬氫氧化物及/或鹼土類金屬氫氧化物（E-1）的含量可為 0.2 莫耳～0.65 莫耳。藉由上述含量為該值，而導電性組成物的耐熱性或導電性變得良好。上述含量更佳為 0.3 莫耳～0.6 莫耳。

【0073】 <選自由鹼金屬及/或鹼土類金屬的乙酸鹽、碳酸鹽、磷酸鹽及鹵化物所組成的群組的至少一種化合物（E-2）>

作為本發明的實施方式之一，可含有選自由鹼金屬及/或鹼土類金屬的乙酸鹽、碳酸鹽、磷酸鹽及鹵化物所組成的群組的至少一種化合物（E-2）。包含上述導電性聚合物（A）及上述化合物（E-2）的導電性組成物，可抑制形成導電性組成物時的加熱處理後的導電性的降低。作為其理由，認為原因是，上述化合物（E-2）的金屬離子會抑制導電性聚合物（A）的側鏈因加熱而脫離。

此時，就導電性及耐熱性的觀點而言，導電性聚合物（A）可使用藉由與陽離子交換樹脂的接觸而純化的導電性聚合物（A）。藉由使用該導電性聚合物（A），而固態電解質層 13 的導電性及耐熱性提高。

【0074】 上述化合物（E-2）可為選自鋰、鈉、鉀、銣、鉍等鹼金屬類、鈹、鎂、鈣、鋇、鋇等鹼土類金屬類的乙酸鹽、碳酸鹽、磷酸鹽或鹵化物等的任一種或多種。

導電性組成物中，在這些化合物中可使用與鋰、鈉、鎂或鈣

的乙酸鹽、碳酸鹽、磷酸鹽或鹵化物。若上述化合物（E-2）使用這些化合物，則反應性高，且經濟性亦優異。

導電性組成物中，在上述化合物中可使用乙酸鹽、碳酸鹽、鹵化物。這些化合物的操作性佳。

另外，有時將選自由鹼金屬及/或鹼土類金屬的乙酸鹽、碳酸鹽、磷酸鹽及鹵化物所組成的群組的至少一種化合物簡稱為鹼金屬鹽及/或鹼土類金屬鹽（E-2）。

導電性組成物中，除了上述乙酸鹽、碳酸鹽、磷酸鹽或鹵化物以外，可使用鹼金屬及/或鹼土類金屬的硝酸鹽。

【0075】 另外，相對於上述導電性聚合物（A）的單體重複單元（單體單元）1 莫耳，就導電性或耐熱性的觀點而言，上述化合物（E-2）的含量可為 0.01 莫耳～2.0 莫耳，更佳為 0.1 莫耳～1.5 莫耳，特佳為 0.2 莫耳～1.0 莫耳。

【0076】 <在同一分子內包含鹼性基及羥基的化合物（E-3）>

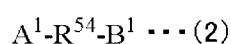
作為本發明的實施方式之一，導電性組成物可含有包含鹼性基及羥基的化合物（E-3）。含有上述導電性聚合物（A）及在同一分子內包含鹼性基及羥基的化合物（E-3）的導電性組成物，可抑制形成導電性組成物時的加熱處理後的導電性的降低。

作為其理由，認為原因是，上述化合物（E-3）所含的鹼性基會抑制導電性聚合物（A）的側鏈因加熱而脫離、及/或上述化合物（E-3）所含的羥基對導電性聚合物（A）發揮出作為摻雜劑的作用而提高導電性。

此時，就導電性及耐熱性的觀點而言，導電性聚合物（A）可使用藉由與陽離子交換樹脂的接觸而純化的導電性聚合物（A）。藉由使用該導電性聚合物（A），而固態電解質層 13 的導電性及耐熱性提高。

【0077】 此處，上述化合物（E-3）具有下述通式（2）所示的化學結構。

【0078】 [化 3]



【0079】 式（2）中， A^1 為羥基， B^1 為鹼性基， R^{54} 為有機基。

【0080】 作為羥基，可為羥基的狀態，亦可為由保護基保護的狀態。作為保護基，例如可列舉：乙醯基、三甲基矽烷基或第三丁基二甲基矽烷基等矽烷基、縮醛型保護基（例如甲氧基甲基、乙氧基甲基、甲氧基乙氧基甲基等）、苯甲醯基等。另外，可為烷氧基。

【0081】 作為鹼性基，例如可列舉：由阿瑞尼士鹼（Arrhenius base）、布忍斯特鹼（Bronsted base）、路易斯鹼（Lewis base）等定義的鹼性基。

作為有機基，例如可列舉：脂肪族、脂環式、芳香族、直鏈或支鏈、飽和及/或不飽和有機基。

【0082】 作為上述化合物（E-3），可為在同一分子內包含鹼性基與 2 個以上羥基、且熔點為 30℃ 以上的化合物（E-3'）。藉由化合

物 (E-3) 使用其而在耐熱性的方面變得良好。

作為上述化合物 (E-3')，例如可列舉：2-胺基-1,3-丙二醇、3-胺基-1,2-丙二醇、三(羥基甲基)胺基甲烷、2-胺基-2-甲基-1,3-丙二醇、2-胺基-2-乙基-1,3-丙二醇、N,N-二(2-羥基乙基)甘胺酸、3-[N-三(羥基甲基)甲基胺基]-2-羥基丙磺酸、N-三(羥基甲基)甲基-2-胺基乙磺酸、3-(3,4-二羥基苯基)-L-丙胺酸、N,N-雙(2-羥基乙基)-2-胺基乙磺酸或 N-三(羥基甲基)甲基-3-胺基丙磺酸等。

上述化合物的一部分中存在 L 體與 D 體的幾何異構物，作為本實施形態的化合物 (E-3)，可使用 L 體與 D 體的任一種，亦可製成 L 體與 D 體各種比率的混合物而使用。

上述化合物的一部分中存在鄰位與間位以及對位的取代基位置異構物，作為本實施形態的化合物 (E-3)，可使用鄰位與間位以及對位異構物中的任一種，亦可將這些異構物製成各種比率的混合物而使用。

作為本實施形態的化合物 (E-3)，更佳為 2-胺基-1,3-丙二醇、三(羥基甲基)胺基甲烷、2-胺基-2-甲基-1,3-丙二醇、2-胺基-2-乙基-1,3-丙二醇、3-[N-三(羥基甲基)甲基胺基]-2-羥基丙磺酸、N-三(羥基甲基)甲基-2-胺基乙磺酸。藉由使用該化合物 (E-3)，而固態電解質層 13 的導電性及耐熱性提高。這些化合物 (E-3) 可單獨使用任一種，亦可混合使用 2 種以上。

另外，相對於上述導電性聚合物 (A) 的具有磺酸基及/或羧基的重複單元 (單體單元) 1 莫耳，上述化合物 (E-3) 的含量可

為 0.01 莫耳～0.65 莫耳。藉由使用該含量的化合物 (E-3)，而固態電解質層 13 的導電性及耐熱性提高。上述化合物 (E-3) 的含量特佳為 0.05 莫耳～0.45 莫耳。

【0083】 上述化合物 (E-3') 的熔點理想為藉由利用日本工業標準「JIS K 0064」記載的「化學製品的熔點及熔融範圍測定方法」的測定方法進行。或者上述化合物 (E-3') 的熔點為文獻「阿庫洛斯有機物 (ACROS ORGANICS) (2004, vol.4)」、「奧德里奇 (Aldrich) (2005-2006, 日本 (JAPAN))」、「默克索引 (第 12 版) (The MERCK INDEX (TWELFTH EDITION))」或「化學便覽 基礎編 日本化學會編 (丸善出版)」所記載的熔點。

另外，在同一分子內包含鹼性基及 2 個以上羥基、且藉由上述測定方法測定時熔點為 30℃ 以上的化合物，即便藉由上述測定方法以外的測定方法而測定的熔點小於 30℃，亦可包括在構成本發明的實施形態的導電性組成物的化合物 (E-3') 中。

【0084】 <在同一分子內包含至少各 1 種以上酸性基及鹼性基的化合物 (E-4)>

作為本發明的實施方式之一，可含有在同一分子內包含至少各 1 種以上酸性基及鹼性基的化合物 (E-4)。藉由在上述導電性聚合物 (A) 中添加上述化合物 (E-4)，而可抑制形成導電性組成物時的加熱處理後的導電性的降低。

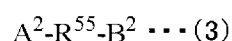
作為其理由，認為原因是，上述化合物 (E-4) 所含的鹼性基會抑制導電性聚合物 (A) 的側鏈因加熱而脫離、及/或上述化合

物 (E-4) 所含的酸性基對導電性聚合物 (A) 發揮出作為摻雜劑的作用而提高導電性。

此時，就導電性及耐熱性的觀點而言，導電性聚合物 (A) 可使用藉由與陽離子交換樹脂的接觸而純化的導電性聚合物 (A)。藉由使用該導電性聚合物 (A)，而固態電解質層 13 的導電性及耐熱性提高。

【0085】 此處，上述化合物 (E-4) 具有下述通式 (3) 所示的化學結構。

【0086】 [化 4]



【0087】 式 (3) 中， A^2 為酸性基， B^2 為鹼性基， R^{55} 為有機基。

【0088】 作為酸性基，例如可列舉：羧酸基、磺酸基的有機酸基，磷酸、硼酸、鉻酸等無機酸基等。

作為鹼性基，例如可列舉：由阿瑞尼士鹼、布忍斯特鹼、路易斯鹼等定義的鹼性基。

作為有機基，例如可列舉：脂肪族、脂環式、芳香族、直鏈或支鏈、飽和及/或不飽和的有機基。

作為在同一分子內包含至少各 1 種以上酸性基及鹼性基的化合物 (E-4)，例如可列舉：甘胺酸、L-丙胺酸、 β -丙胺酸、4-胺基丁酸、2-胺基甲磺酸、2-胺基乙磺酸、2-胺基丙磺酸、肌胺酸、4-

哌啶甲酸、脯氨酸、2-苯并咪唑丙酸、正缬氨酸、絲氨酸、蘇氨酸、2-(4-羥基苯基)甘氨酸、N,N-二(2-羥基乙基)甘氨酸、酪氨酸、3-(3,4-二羥基苯基)-丙氨酸、異絲氨酸、4-氨基-3-羥基丁酸、高絲氨酸 (homoserine)、組氨酸、天冬氨酸、半胱氨酸 (cysteine)、氧化半胱氨酸 (cysteic acid)、離氨酸 (lysine)、精氨酸、亞胺基二乙酸、麩氨酸、2-氨基己二酸、2,6-二氨基庚二酸、胍基乙酸、四氫噻唑-2,4-二甲酸或胱氨酸等。

【0089】 另外，一部分上述化合物 (E-4) 中存在 L 體與 D 體的立體異構物或鏡像異構物 (enantiomer)，作為化合物 (E-4)，可使用 L 體與 D 體的任一種，亦可製成 L 體與 D 體的各种比率的混合物而使用。

作為化合物 (E)，可使用 2-(4-羥基苯基)甘氨酸、異絲氨酸、絲氨酸、半胱氨酸、天冬氨酸、2-氨基乙磺酸、甘氨酸、丙氨酸、高絲氨酸、蘇氨酸。藉由使用這些作為化合物 (E-4)，而固態電解質層 13 的導電性或耐熱性變得良好。化合物 (E-4) 更佳為 2-(4-羥基苯基)甘氨酸、異絲氨酸、絲氨酸、半胱氨酸、天冬氨酸、2-氨基乙磺酸、甘氨酸、丙氨酸、高絲氨酸或蘇氨酸。這些化合物 (E-4) 可單獨使用任一種，亦可混合使用 2 種以上。

另外，相對於上述導電性聚合物 (A) 的具有磺酸基及/或羧基的重複單元 (單體單元) 1 莫耳，上述化合物 (E-4) 的含量可為 0.1 莫耳～0.65 莫耳。藉由在該範圍內使用上述含量，而固態電解質層 13 的導電性或耐熱性變得良好。上述化合物 (E-4) 的含

量特佳為 0.15 莫耳～0.45 莫耳。

【0090】 在以上所說明的本實施形態的固態電解電容器 10 中，使用包含上述導電性聚合物（A）、包含上述化合物（B）（、上述水溶性聚合物（C））及選擇性地包含後述溶劑（D）的導電性組成物形成固態電解質層 13，因此導電性聚合物會充分地含浸至介電體氧化膜 12 的微細的凹凸的內部。

因此，形成固態電解質層 13 直至介電體氧化膜 12 的微細的凹凸的內部為止，因此容量表現率高、耐濕性良好、特別是在 65℃、95%R.H.環境下的耐濕試驗中可抑制 ESR（等效串聯電阻）的上升。

【0091】 <固態電解電容器的製造方法>

接著，對本實施形態的固態電解電容器 10 的製造方法的一例進行說明。

固態電解電容器 10 的製造方法包括：在形成於被膜形成金屬 11 的表面的介電體氧化膜 12 上，塗佈包含上述導電性聚合物（A）、上述化合物（B）（、上述水溶性聚合物（C）、鹼性化合物（E））的導電性組成物的步驟（塗佈步驟）；以及將所塗佈的導電性組成物進行乾燥而形成固態電解質層 13 的步驟（乾燥步驟）。

【0092】 在本實施形態中，在製造圖 1 所示的固態電解電容器 10 時，藉由蝕刻將鋁箔等被膜形成金屬 11 的表層附近進行多孔質體化後，藉由陽極氧化而形成介電體氧化膜 12。接著，在介電體氧化膜 12 上形成固態電解質層 13 後，將其浸漬於石墨液中，或塗

佈石墨液而在固態電解質層 13 上形成石墨層 14，接著在石墨層 14 上形成金屬層 15。在陰極及陽極（均省略圖示）上連接外部端子（省略圖示）進行包裝，而製成固態電解電容器 10。

【0093】 此處，對形成固態電解質層 13 的步驟進行詳細地說明。

固態電解質層 13 可藉由以下方式形成：在形成於被膜形成金屬 11 的表面的介電體氧化膜 12 上，塗佈包含滿足上述條件（i）的導電性聚合物、且包含上述化合物（B）（、上述水溶性聚合物（C）、鹼性化合物（E））的導電性組成物溶液（塗佈步驟）；並使導電性聚合物含浸至介電體氧化膜 12 的微細的凹凸的內部後進行乾燥（乾燥步驟）。

另外，本發明的實施形態中所謂「塗佈」，是指形成塗膜（層），塗裝或浸漬亦包括在塗佈中。

【0094】 導電性聚合物溶液可藉由將導電性聚合物、及根據需要的其他導電性聚合物、摻雜劑或界面活性劑等添加劑溶解於溶劑中而得。

本發明的一個實施方式中，導電性聚合物溶液以導電性聚合物的含量在導電性聚合物溶液 100 質量%中為 9 質量%以下的方式調整。若導電性聚合物的含量為 9 質量%以下，則對形成有介電體氧化膜 12 的被膜形成金屬 11、或後述的捲繞型固態電解電容器元件 20 所具有的分隔件 23 的潤濕性提高，因此導電性聚合物不會堆積於介電體氧化膜 12 的表面，而可充分地含浸至微細的凹凸的內部。上述含量能以在導電性聚合物溶液 100 質量%中為 5 質量%

以下的方式調整。

關於導電性聚合物的含量的下限值，並無特別限制，就可容易地形成所期望的厚度的固態電解質層 13 的方面而言，可為 0.1 質量%以上。因此，導電性聚合物的含量在導電性聚合物溶液 100 質量%中可為 0.1 質量%～9.0 質量%，更佳為 0.1 質量%～5.0 質量%。

【0095】 作為導電性聚合物溶液在介電體氧化膜 12 上的塗佈方法，可列舉：浸塗法、刷毛塗佈法、旋塗法、澆鑄法、微凹版塗佈法、凹版塗佈法、棒塗法、輥塗法、線棒塗佈法、噴塗法、流塗法、網版印刷法、柔版印刷法、套版印刷法或噴墨印刷法等。特別是就操作容易的方面而言，可為浸塗法（浸漬法）。

在藉由浸塗法塗佈導電性聚合物溶液時，就作業性的方面而言，在導電性聚合物溶液中的浸漬時間可為 1 分鐘～30 分鐘。

另外，浸塗時，在減壓時進行浸漬而恢復至常壓、或在浸漬時進行加壓等的方法亦有效。

【0096】 然而，噴塗法等可藉由來自外部的物理性力使導電性聚合物含浸至介電體氧化膜 12 的微細的凹凸的內部，但有導電性聚合物溶液容易飛散至介電體氧化膜 12 以外的部分且導電性聚合物的利用率降低的情況。噴塗法有機械裝置的初始投資高的情況。

但是，根據本發明的實施形態，由於使用上述導電性聚合物溶液進行塗佈，因此即便不使用噴塗法等，亦可使用浸塗法，其操作容易，且可不浪費地利用導電性聚合物。而且，無需噴塗法

的在機械裝置上的初始投資且可不浪費地利用導電性聚合物，因此此在經濟上亦有益。

【0097】 作為塗佈導電性聚合物溶液後的乾燥方法，可為藉由加熱處理而進行的加熱乾燥，但例如可使用風乾、或使其旋轉而進行物理性乾燥的方法等。

另外，乾燥條件根據導電性聚合物或溶劑的種類而確定，通常，就乾燥性的觀點而言，乾燥溫度可為 $30^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ ，乾燥時間可為 1 分鐘~60 分鐘。

【0098】 在製造固態電解電容器 10 時，形成固態電解質層 13 的步驟以外的步驟可藉由公知的技術進行。

【0099】 <固態電解電容器元件的製造方法>

使用本實施形態的固態電解電容器 10，製造固態電解電容器元件 20 的方法，可藉由公知的製造方法進行。例如如圖 2 所示般，可在陽極（陽極體）21、與包含石墨層及金屬層的陰極（陰極體）22 之間，設置分隔件 23 而構成。陽極 21 可任意使用現有已知的電極，並將導電性物質作為構成原材料。作為導電性物質，例如可使用：鋁、鈮、鉭、鈦或鎂或其他金屬，亦可使用這些金屬的合金等。構成陽極 21 的這些金屬可為多孔質。陽極 21 在該構成原材料的表面具備金屬介電體氧化膜 12。

【0100】 在製造固態電解電容器元件 20 時，在將重疊陽極 21、陰極 22 及分隔件 23 而成的積層體捲繞後，以上述方式在介電體氧化膜 12 上形成固態電解質層。固態電解質層的形成可藉由利用

浸塗法等，在介電體氧化膜 12 上塗佈導電性高分子溶液等的方法進行。接著，可在陽極 21 及陰極 22 上分別連接外部端子 24 進行包裝，而製成捲繞型固態電解電容器元件 20。在上述積層體上形成固態電解質層後，可將其捲繞。

【0101】 作為上述分隔件的構成原材料，可列舉：紙、纖維或聚對苯二甲酸乙二酯（Polyethylene Terephthalate，PET）等樹脂等。另外，可在這些構成原材料中滲進絕緣油而製成分隔件。作為絕緣油，可列舉：礦物油、二烯丙基乙烷油、烷基苯油、脂肪族酯油（反丁烯二酸酯等）、芳香族酯油（鄰苯二甲酸酯等）、多環芳香族油或矽酮油等電絕緣油、或這些的混合物等。

【0102】 作為固態電解電容器元件 20 的製造的具體例，例如可使已有的將陽極 21、陰極 22 及分隔件 23 重疊並捲繞而成的捲繞型鋁元件（電容器元件）在上述導電性電容器元件中浸漬 1 分鐘～15 分鐘、例如 5 分鐘後，以 90℃～120℃（例如 105℃）加熱乾燥 10 分鐘～60 分鐘（例如 30 分鐘）而製造。

【0103】 <具備多個導電性高分子層的形態>

作為本實施形態的變更形態，上述固態電解質層可具備多層（至少 2 層）。例如可將上述固態電解質層 13 設為第 1 導電性高分子層（預塗層），並在該第 1 導電性高分子層上形成第 2 導電性高分子層。藉由設置第 2 導電性高分子層，而耐濕性變得良好，電容亦可獲得高的表現率。第 2 導電性高分子的構成原材料若為導電性高分子，則為任意，例如可使用聚乙烯二氧噻吩

(Polyethylene Dioxy Thiophene, PEDOT) 等。若上述構成原材料使用 PEDOT，則固態電解質層 13 的導電性及耐濕性變得良好。此外，上述構成原材料可使用如上所述的作為第 1 導電性高分子層的原材料的原材料。

【0104】 以上所說明的本發明的實施形態的固態電解電容器的製造方法中，在形成於被膜形成金屬上的介電體氧化膜上，塗佈包含上述導電性聚合物 (A)、上述化合物 (B) (、上述水溶性聚合物 (C)、鹼性化合物 (E)) 的導電性組成物溶液而形成固態電解質層，因此導電性聚合物會充分含浸至介電體氧化膜的微細的凹凸的內部。

因此，可在介電體氧化膜上形成高導電率的固態電解質層，可容易地製造容量表現率高、且耐濕性良好的固態電解電容器。

[實施例]

【0105】 以下，藉由實施例及比較例對本發明進行詳細地說明，但本發明並不限定於這些實施例及比較例。

另外，實施例及比較例中的評價方法如以下所述。

【0106】 (體積平均粒徑的測定)

導電性聚合物的體積平均粒徑如以下方式求出。

首先，使用超純水作為溶劑，而製備導電性聚合物濃度為 1 質量%的導電性聚合物溶液，使用動態光散射式粒徑測定裝置 (日機裝股份有限公司製造、「Nanotracer UPA-UT」) 藉由動態光散射法測定導電性聚合物的粒子分佈，以超純水的黏度進行修正。

此處，在所得的峰值存在 1 個以上時，求出包含粒徑最小的峰值的最小粒子分佈的體積平均粒徑，並將其作為導電性聚合物的體積平均粒徑。

另外，在藉由動態光散射法測定的粒子分佈僅為 1 個峰值時，以超純水的黏度進行修正後，將該粒子分佈直接作為最小粒子分佈，而求出導電性聚合物的體積平均粒徑。

【0107】 （pH 值測定）

化合物（B）的 pH 值如以下方式求出。

首先，使用超純水作為溶劑，製備化合物（B）濃度為 1 mol/L 的化合物（B）溶液，使用 pH 值測定裝置（堀場製作所股份有限公司製造的「LAQUA-F74」），測定該溶液的 pH 值。

【0108】 <導電性聚合物（A）的製造>

（A-1：聚(2-磺基-5-甲氧基-1,4-亞胺基伸苯)的製造）

將 2-胺基苯甲醚-4-磺酸 100 mmol 在 25℃ 下在包含 100 mmol 的三乙基胺的水中攪拌溶解，並滴加過氧二硫酸銨 100 mmol 的水溶液。滴加結束後，在 25℃ 下進一步攪拌 12 小時後將反應產物進行過濾分離清洗。然後，將該反應產物乾燥，而獲得粉末狀聚(2-磺基-5-甲氧基-1,4-亞胺基伸苯)（A-1）15 g。

所得的導電性聚合物（A-1）的體積平均粒徑為 0.95 nm，體積電阻值為 9.0 $\Omega \cdot \text{cm}$ 。

另外，藉由凝膠滲透層析法（GPC）藉由聚苯乙烯磺酸鈉換算而求出的導電性聚合物（A-1）的質量平均分子量為約 10000 Da。

【0109】 <導電性組成物 1～導電性組成物 12 的製備>

如表 1 所記載般，進行導電性組成物 1～導電性組成物 12 的製備。

另外，組成物 1～組成物 8、組成物 11 及組成物 12 中，導電性聚合物（A-1）溶解於溶劑中，但組成物 9 及組成物 10 中，代替導電性聚合物（A-1）而使用的 PEDOT（聚乙烯二氧噻吩）不溶解於溶劑，而分散。

另外，關於 PEDOT 的體積平均粒徑，若以與導電性聚合物（A-1）相同的方式求出，則為 26.7 nm。

【0110】 [實施例 1]

（鋁元件的製作）

使用每單位面積的電容為 $95 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 的鋁箔，在濃度為 3 質量%的己二酸銨水溶液中，在電壓為 5.7 V、溫度為 70℃ 的條件下進行 120 分鐘陽極氧化，而在鋁箔表面形成介電體氧化膜，並獲得鋁元件。

【0111】 （鋁元件的最大電容（Cw）的測定）

使上述鋁元件浸漬於濃度為 3 質量%的己二酸銨水溶液中，使用電感電容電阻（Inductance Capacitance Resistance，LCR）測定計（meter）（安捷倫科技（Agilent Technologie）股份有限公司製造、「E4980A 精密 LCR 測定計」），測定 120 Hz 時的液中電容（最大電容（Cw））。

其結果是最大電容（Cw）為 $94 \mu\text{F}$ 。

【0112】（積層型鋁固態電解電容器的製作）

使上述鋁元件在導電性組成物 1 中浸漬 5 分鐘。然後，取出鋁元件，以 80℃ 加熱乾燥 30 分鐘後，以 200℃ 在 10 分鐘的條件下進行加熱乾燥，而在介電體氧化膜上形成固態電解質層 13（距離介電體氧化膜的表面的厚度為 10 μm 左右）。

接著，在固態電解質層 13 上形成石墨層 14 及鋁電極（金屬層 15），在鋁電極上連接陰極導線端子，製作額定電壓為 6.3 V 的積層型鋁固態電解電容器。

對此處所得的鋁固態電解電容器，進行後述的容量表現率及耐濕性評價。

【0113】[實施例 2～實施例 6、比較例 1～比較例 6]

使用上述組成物 2～組成物 12 代替上述導電性組成物 1，除此以外，以與實施例 1 相同的方式，製作積層型鋁固態電解電容器。對於這些例子，亦如後述般進行容量表現率及耐濕性評價。

【0114】（評價 1：耐濕性評價）

對所得的積層型鋁固態電解電容器，使用 LCR 測定計（安捷倫科技股份有限公司製造、「E4980A 精密 LCR 測定計」），測定 100 kHz 時的初始 ESR。

在初始 ESR 測定後，作為耐濕性試驗，將該積層型鋁固態電解電容器在 65℃、95%R.H.環境下、在無負載下放置 500 小時。

然後使用上述 LCR 測定計測定試驗後 ESR，作為耐濕性，算出 ESR 變化率（倍）（=（試驗後 ESR、100 kHz）/（初始 ESR、

100 kHz))。將結果表示於表 1。

【0115】（評價 2：容量表現率的測定）

對所得的積層型鋁固態電解電容器，使用 LCR 測定計（安捷倫科技股份有限公司製造、「E4980A 精密 LCR 測定計」），測定 120 Hz 時的電容（Cs）。根據下述式（4），求出積層型鋁固態電解電容器的容量表現率。將結果表示於表 1。此處所謂 Cw，表示鋁元件的最大電容，藉由根據下述式（4）的測定法求出。

$$\text{容量表現率 (\%)} = (C_s/C_w) \times 100 \cdots (4)$$

【0116】（評價 3：導電性組成物層的均質性評價）

在 $\Phi 32$ mm 的玻璃培養皿中滴加包含上述導電性聚合物（A）、上述化合物（B）及上述水溶性聚合物（C）的導電性組成物，以 80℃ 加熱 30 分鐘後，以 200℃ 在 10 分鐘的條件下進行加熱乾燥，而形成導電性組成物層（包含導電性組成物的層）（厚度為 10 μm 左右），藉由目視來評價導電性組成物層的均質性（層的破裂情況）。

【0117】 [表 1]

組成物	導電性聚合物 (A)			化合物 (B)			溶劑 (D): 水
	種類	體積平均 粒徑 (nm)	含量 (質量%)	名稱	pH 值 (1 mol/L 水溶液中，在 25℃ 下)	含量 (質量%)	含量 (質量%)
1	A-1	0.95	3.0	甘油	7.0	0.7	96.3
2	A-1	0.95	3.0	三羥甲基乙烷	4.2	0.5	96.5
3	A-1	0.95	3.0	三羥甲基乙烷	4.2	0.9	96.1
4	A-1	0.95	3.0	季戊四醇	6.5	0.6	96.4
5	A-1	0.95	3.0	季戊四醇	6.5	1.0	96.0
6	A-1	0.95	3.0	甘露醇	4.8	0.8	96.2
7	PEDOT	26.7	1.2	-	-	-	-
8	PEDOT	26.7	1.2	季戊四醇	6.5	0.3	98.5
9	A-1	0.95	3.0	-	-	-	-
10	A-1	0.95	3.0	乙二醇	7.1	0.5	96.5
11	A-1	0.95	3.0	三(羥基甲基)胺基甲烷	11.0	0.5	96.5
12	A-1	0.95	3.0	三乙醇胺	10.9	0.7	96.3

[表 2]

	組成物	評價 1：耐濕試驗		評價 2：元件容量	
		耐濕試驗後 ESR 變化 (倍)	耐濕性評價	容量表現率 (%)	容量表現 率評價
實施例 1	1	1.7	○	79	○
實施例 2	2	1.6	○	87	◎
實施例 3	3	1.2	◎	84	◎
實施例 4	4	1.5	○	92	◎
實施例 5	5	1.1	◎	91	◎
實施例 6	6	1.8	○	80	○
比較例 1	7	3.4	△	59	×
比較例 2	8	1.2	◎	61	×
比較例 3	9	5.7	×	85	◎
比較例 4	10	5.3	×	84	◎
比較例 5	11	3.1	△	82	◎
比較例 6	12	3.3	△	79	○

【0118】 表 2 中的評價基準如下所述。

（評價 1：耐濕性評價）

◎：耐濕試驗後的 ESR 變化小於耐濕試驗前的 1.5 倍

○：耐濕試驗後的 ESR 變化為耐濕試驗前的 1.5 倍以上、且小於 3.0 倍

△：耐濕試驗後的 ESR 變化為耐濕試驗前的 3.0 倍以上、且小於 5.0 倍

×：耐濕試驗後的 ESR 變化為耐濕試驗前的 5.0 倍以上

（評價 2：容量表現率評價）

◎：容量表現率（%）為 80%以上

○：容量表現率（%）為 70%以上、且小於 80%

×：容量表現率（%）小於 70%

（◎：非常好 ○：好 △：差 ×：非常差）

【0119】 如根據表 2 可明白般，如使用包含上述導電性聚合物（A）、上述化合物（B）的導電性組成物的實施例 1～實施例 6 中的試驗結果所示般，可獲得容量表現率高、且耐濕試驗後的 ESR 上升得到抑制的固態電解電容器。

另一方面，為使用含有粒徑大、且為分散液的導電性聚合物的組成物的比較例 1、比較例 2 時，難以含浸至介電體氧化膜的微細的凹凸的內部，因此容量表現率低。

為使用不含有上述化合物（B）的導電性組成物的比較例 3～比較例 6 時，耐濕性降低，因此可見到耐濕試驗後的 ESR 的顯著的上升。

另外，含有雖然具有 3 個以上羥基、但 pH 值高的化合物的比較例 5 及比較例 6，與實施例相比，耐濕性降低。

【0120】 [實施例 7～實施例 10]

＜導電性組成物 13～導電性組成物 16 的製備＞

如表 3 所記載般，製備導電性組成物 13～導電性組成物 16。在 $\Phi 32$ mm 的玻璃培養皿中滴加導電性組成物 13～導電性組成物 16，以 80℃ 加熱 30 分鐘後，以 200℃ 在 10 分鐘的條件下進行加熱乾燥，而形成導電性組成物層（包含導電性組成物的層）（厚度為 10 μm 左右），藉由目視來進行導電性組成物層的均質性的評價。將結果表示於表 4。

【0121】 [表 3]

導電性聚合物 (A)			化合物 (B)		水溶性聚合物 (C)		溶劑 (D)： 水
組成物	種類	含量 (質量%)	名稱	含量 (質量%)	名稱	含量 (質量%)	含量 (質量%)
13	A-1	3.0	甘油	0.7	聚乙稀醇	3.0	93.3
14	A-1	3.0	季戊四醇	1.0	聚乙稀醇	1.5	94.5
15	A-1	3.0	季戊四醇	1.0	甲基纖維素	1.5	94.5
16	A-1	3.0	季戊四醇	1.0	聚三葡萄糖	1.5	94.5

【0122】 [表 4]

		評價 1		評價 2		評價 3
	組成物	耐濕試驗後 ESR 變化 (倍)	耐濕性評 價	容量表現率 (%)	容量表現率評 價	均質性評 價
實施例 7	13	1.3	◎	79	○	○
實施例 8	14	1.1	◎	81	◎	○
實施例 9	15	1.2	◎	81	◎	○
實施例 10	16	1.8	○	79	○	○

【0123】 表 4 中的評價基準如下所述。

(評價 1：耐濕性評價)

◎：耐濕試驗後的 ESR 變化小於耐濕試驗前的 1.5 倍

○：耐濕試驗後的 ESR 變化為耐濕試驗前的 1.5 倍以上、且小於 3.0 倍

△：耐濕試驗後的 ESR 變化為耐濕試驗前的 3.0 倍以上、且小於 5.0 倍

×：耐濕試驗後的 ESR 變化為耐濕試驗前的 5.0 倍以上

（評價 2：容量表現率評價）

◎：容量表現率（%）為 80%以上

○：容量表現率（%）為 70%以上、且小於 80%

×：容量表現率（%）小於 70%

（評價 3：均質性評價）

○：加熱乾燥後的導電性組成物層的表面未產生破裂

×：加熱乾燥後的導電性組成物層的表面產生破裂

（◎：非常好 ○：好 △：差 ×：非常差）

【0124】 如根據表 4 可明白般，使用包含上述導電性聚合物（A）、上述化合物（B）及上述水溶性聚合物（C）的導電性組成物的實施例 7～實施例 10，可形成均質的導電性組成物層。根據該結果，可形成耐濕性、容量表現率及均質性優異的導電性組成物層。

【0125】 [實施例 11～實施例 15、比較例 7～比較例 8]

以表 5 所示的方式分別調整導電性聚合物（A）、上述化合物（B）及上述水溶性聚合物（C）及溶劑（E），除此以外，以與實施例 1 相同的方式，製作實施例 11～實施例 15、比較例 7～比較例 8。另外，關於實施例 1～實施例 10 及比較例 1～比較例 6，與溶劑（D）（均使用水）的濃度一起示於表 5 及表 7。關於使用預塗層（作為預處理的被覆操作）作為第一層（第 1 導電性高分子層），於第二層（第 2 導電性高分子層）中使用 PEDOT 的實施例 13～實施例 15、比較例 7～比較例 8，將第一層與第二層所用的化

合物分別表示於表 6。

【0126】 關於這些實施例及比較例，藉由上述評價 1 及評價 2 的基準進行評價，將結果表示於表 7。

[表 5]

			導電性聚合物 (A)			化合物 (B)						水溶性聚合物 (C)			溶劑 (D) (水)
適用部位		組成物	種類	體積平均粒徑 (nm)	含量 (wt%)	名稱	pH 值 (1 mol/L 水溶液，在 25°C 下)	含量 (wt%)	名稱	pH 值 (1 mol/L 水溶液，在 25°C 下)	含量 (wt%)	名稱	縮醛化度 mol%	含量	含量 (wt%)
主電解質	實施例 1	1	A-1	0.95	3	G	7	0.7	-	-	-	-	-	-	96.3
	實施例 2	2	A-1	0.95	3	TME	4.2	0.5	-	-	-	-	-	-	96.5
	實施例 3	3	A-1	0.95	3	TME	4.2	0.9	-	-	-	-	-	-	96.1
	實施例 4	4	A-1	0.95	3	PE	6.5	0.6	-	-	-	-	-	-	96.4
	實施例 5	5	A-1	0.95	3	PE	6.5	1	-	-	-	-	-	-	96
	實施例 6	6	A-1	0.95	3	M	4.8	0.8	-	-	-	-	-	-	96.2
	比較例 1	7	PEDOT	26.7	1.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	比較例 2	8	PEDOT	26.7	1.2	PE	6.5	0.3	-	-	-	-	-	-	98.5
	比較例 3	9	A-1	0.95	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	97
	比較例 4	10	A-1	0.95	3	EG	7.1	0.5	-	-	-	-	-	-	96.5
	比較例 5	11	A-1	0.95	3	TRIS	11	0.5	-	-	-	-	-	-	96.5
	比較例 6	12	A-1	0.95	3	TE	10.9	0.7	-	-	-	-	-	-	96.3
	實施例 7	13	A-1	0.95	3	G	7	0.7	PVA	6.8	3	-	-	-	93.3
	實施例 8	14	A-1	0.95	3	PE	6.5	1	PVA	6.8	1.5	-	-	-	94.5
	實施例 9	15	A-1	0.95	3	PE	6.5	1	MS	7	1.5	-	-	-	94.5
	實施例 10	16	A-1	0.95	3	PE	6.5	1	P	7	1.5	-	-	-	94.5

[表 5(續)]

			導電性聚合物 (A)			化合物 (B)						水溶性聚合物 (C)			溶劑 (D) (水)
適用部位		組成物	種類	體積平均 粒徑 (nm)	含量 (wt%)	名稱	pH 值 (1 mol/L 水溶液, 在 25°C 下)	含量 (wt%)	名稱	pH 值 (1 mol/L 水溶液, 在 25°C 下)	含量 (wt%)	名稱	縮醛化 度 mol%	含量	含量 (wt%)
主電解質	實施例 11	17	A-1	0.95	3	-	-	-	-	-	1.5	PVB	8	1.5	95.5
	實施例 12	18	A-1	0.95	3	-	-	-	-	-	-	PVB	30	1.5	95.5
預塗層第 二層中使 用 PEDOT	實施例 13	19	A-1	0.95	3	PE	6.5	1	-	-	-	-	-	-	94.5
	實施例 14	20	A-1	0.95	3	-	-	-	PVA	6.8	1	-	-	-	94.5
	實施例 15	21	A-1	0.95	3	-	-	-	-	-	-	PVB	8	1	94.5
	比較例 7	9	A-1	0.95	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	97
	比較例 8	7	PEDOT	26.7	1.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

表中化合物名：G=甘油、TME=三羥甲基乙烷、PE=季戊四醇、M=甘露醇、EG=乙二醇、TRIS=三(羥基甲基)胺基甲烷、TE=三乙醇胺、PVA=聚乙烯醇、MS=甲基纖維素、P=聚三葡萄糖、PVB=聚乙烯丁醛

[表 6]

	第一層（預塗層）				第二層
	導電性聚合物	季戊四醇	PVA	PVB	
實施例 13	A-1 3%	1			PEDOT
實施例 14	A-1 3%		1		PEDOT
實施例 15	A-1 3%			1	PEDOT
比較例 8	A-1 3%				PEDOT
比較例 9	PEDOT 1.2%				PEDOT

[表 7]

	評價 1 耐濕試驗		評價 2 電容		評價 3 耐久性
	耐濕試驗後 ERS 變化 (倍)	耐濕性評 價	容量表現率 (%)	容量表現 率評價	耐久性評價
實施例 1	1.7	○	79	○	△
實施例 2	1.6	○	87	◎	△
實施例 3	1.2	◎	84	◎	△
實施例 4	1.5	○	92	◎	○
實施例 5	1.1	◎	91	◎	○
實施例 6	1.8	○	80	◎	○
比較例 1	3.4	△	59	×	△
比較例 2	1.2	◎	60	×	△
比較例 3	5.7	×	85	◎	×
比較例 4	5.3	×	84	◎	×
比較例 5	3.1	△	82	◎	×
比較例 6	3.3	△	79	○	×
實施例 7	1.3	◎	79	○	○
實施例 8	1.1	◎	81	◎	○
實施例 9	1.2	◎	81	◎	○
實施例 10	1.8	○	79	○	○
實施例 11	1.2	◎	83	◎	○
實施例 12	1.5	○	79	○	○
實施例 13	1.6	○	89	◎	-
實施例 14	1.8	○	79	○	-
實施例 15	1.5	○	78	○	-
比較例 7	6.3	×	78	○	-
比較例 8	3.6	△	58	×	-

【0127】 化合物（A）使用導電性聚合物 A-1 的實施例 13～實施例 15 及比較例 7，與使用 PEDOT 的比較例 8 相比，容量表現率表現優異的結果。未使用化合物（B）及化合物（C）的比較例 7 中，在耐濕試驗中比上述差。化合物（B）採用季戊四醇或聚乙醇、化合物（C）採用聚乙醇丁醛的任一種的實施例 13～實施例

15 中，耐濕試驗及容量表現率這兩者均表現優異的結果，容量表現率最良好的的是化合物（B）使用季戊四醇的實施例 13。根據這些結果，具有多個導電性高分子層的固態電解電容器在耐濕試驗及容量表現率上表現良好。

[產業上之可利用性]

【0128】 根據本發明，可提供一種導電性聚合物充分地含浸至具有介電體氧化膜的陽極體（被膜形成金屬）的內部，且可簡便地製造耐濕性高且可靠性高的固態電解電容器的電容器用導電性組成物、及使用上述組成物而得的固態電解電容器。

【符號說明】

【0129】

10：固態電解電容器

11：被膜形成金屬

12：介電體氧化膜

13：固態電解質層

14：石墨層

15：金屬層

20：固態電解電容器元件

21：陽極

22：陰極

23：分隔件

24：外部端子



【發明摘要】

【中文發明名稱】

導電性組成物以及使用該組成物所得的固態電解電容器

【英文發明名稱】

CONDUCTIVE COMPOSITION AND SOLID STATE

ELECTROLYTIC CONDENSER OBTAINED BY USING THE SAME

【中文】

本發明提供一種導電性組成物、及具有包含上述組成物的固態電解質層的固態電解電容器。上述導電性組成物包含滿足下述條件 (i) 的導電性聚合物 (A)，具有 3 個以上羥基、且 1 mol/L 水溶液在 25℃ 時的 pH 值為 9.0 以下的化合物 (B)，上述導電性組成物進一步包含具有羥基的水溶性聚合物 (C)。條件 (i)：使用包含 1 質量%的導電性聚合物的導電性聚合物溶液，在藉由動態光散射法測定粒子分佈而得的 1 個以上峰值中，包含粒徑顯示最小的峰值的最小粒子分佈的體積平均粒徑小於 26 nm。

【英文】

The invention provides a conductive composition, and a solid state electrolytic condenser having a solid state electrolytic layer containing the composition. The conductive composition includes a conductive polymer (A) satisfying a condition (i) below, a compound (B) having three or more hydroxy groups and a pH value of a 1 mol/L aqueous solution at 25℃ is 9.0 or less. The

conductive composition further includes a water-soluble polymer (C) having a hydroxy group. Condition (i): a conductive polymer solution including 1 mass % conductive polymer is used, in one or more peak(s) obtained by measuring a particle distribution through a dynamic light scattering method, a volume mean particle diameter of a minimum particle distribution including a peak showing a minimum particle diameter is less than 26 nm.

【指定代表圖】圖1。

【代表圖之符號簡單說明】

10：固態電解電容器

11：被膜形成金屬

12：介電體氧化膜

13：固態電解質層

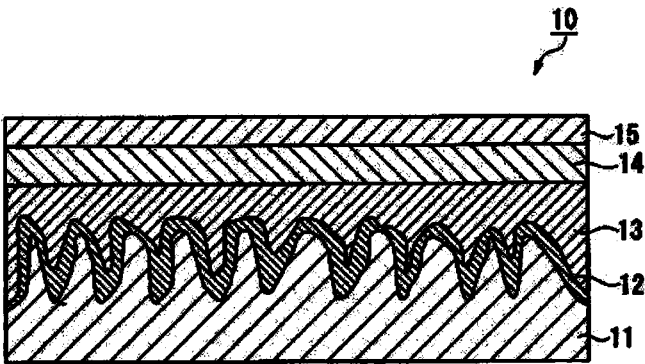
14：石墨層

15：金屬層

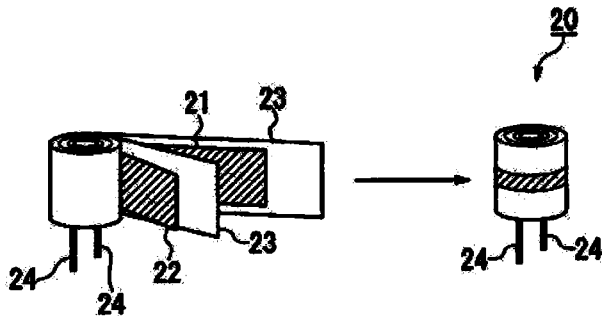
【特徵化學式】

無

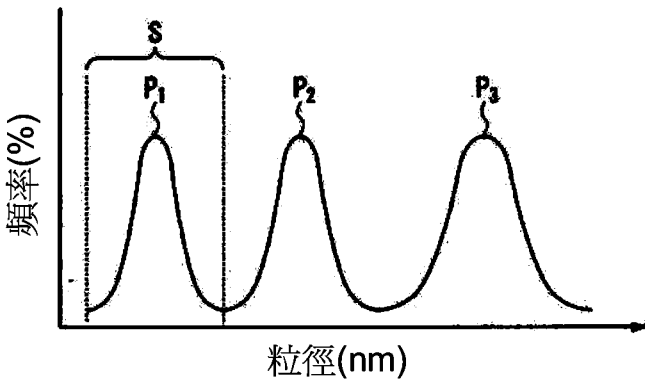
【發明圖式】



【圖1】



【圖2】



【圖3】

conductive composition further includes a water-soluble polymer (C) having a hydroxy group. Condition (i): a conductive polymer solution including 1 mass % conductive polymer is used, in one or more peak(s) obtained by measuring a particle distribution through a dynamic light scattering method, a volume mean particle diameter of a minimum particle distribution including a peak showing a minimum particle diameter is less than 26 nm.

【指定代表圖】圖1。

【代表圖之符號簡單說明】

10：固態電解電容器

11：被膜形成金屬

12：介電體氧化膜

13：固態電解質層

14：石墨層

15：金屬層

【特徵化學式】

無

【發明申請專利範圍】

【第 1 項】一種導電性組成物，其含有滿足下述條件 (i) 的導電性聚合物 (A)、及

滿足下述條件(ii)的具有 3 個以上羥基的水溶性化合物(B)，

條件 (i)：使用相對於導電性聚合物溶液的總質量而包含 1 質量%的上述導電性聚合物的上述導電性聚合物溶液，在藉由動態光散射法測定粒子分佈時而得的 1 個以上峰值中，包含粒徑顯示最小的峰值的最小粒子分佈的體積平均粒徑為 5 nm 以下；

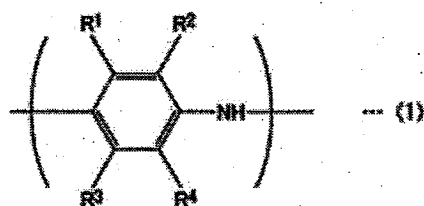
條件 (ii)：1 mol/L 水溶液的 pH 值為 9.0 以下，

其中導電性組成物 100 質量%中的上述導電性聚合物 (A) 的含量為 0.1 質量%~9 質量%，上述水溶性化合物 (B) 的含量為 0.1 質量%~20 質量%。

【第 2 項】如申請專利範圍第 1 項所述之導電性組成物，其中構成上述導電性聚合物 (A) 的重複單元的至少一部分具有酸性基。

【第 3 項】如申請專利範圍第 2 項所述之導電性組成物，其中上述導電性聚合物 (A) 的上述酸性基為磺酸基或羧酸基。

【第 4 項】如申請專利範圍第 1 項所述之導電性組成物，其中上述導電性聚合物 (A) 具有下述通式 (1) 所示的重複單元：



106-11-8

(式(1)中， $R^1 \sim R^4$ 分別獨立地為-H、碳數 1~24 的直鏈或支鏈的烷基、碳數 1~24 的直鏈或支鏈的烷氧基、酸性基或其鹽、羥基、硝基、-F、-Cl、-Br 或-I， $R^1 \sim R^4$ 中的至少一個為酸性基或其鹽；此處，所謂酸性基，是磺酸基或羧基)。

【第 5 項】如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項所述之導電性組成物，其中上述水溶性化合物(B)的 1 mol/L 水溶液中的 pH 值為 7 以下。

【第 6 項】如申請專利範圍第 1 項所述之導電性組成物，其中上述水溶性化合物(B)為水溶性低分子化合物或水溶性高分子化合物，

上述水溶性低分子化合物為選自甘油、三羥甲基乙烷、季戊四醇、及甘露醇的至少一種化合物，

上述水溶性高分子化合物為選自聚乙烯醇、甲基纖維素及聚三葡萄糖的至少一種化合物。

【第 7 項】一種固態電解電容器，其具備如申請專利範圍第 1 項所述之導電性組成物作為固態電解質。

【第 8 項】一種固態電解電容器，其具備：將導電性物質作為構成原材料的陽極體、設置於上述陽極體的表面的介電體被膜、以及設置於上述介電體被膜上的固態電解質層，

上述固態電解質層具有：由如申請專利範圍第 1 項所述之導電性組成物形成的第 1 導電性高分子層、以及形成於上述第 1 導

電性高分子層上的第 2 導電性高分子層。