



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201007791 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 02 月 16 日

(21)申請案號：098125510

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 07 月 29 日

(51)Int. Cl. : *H01G9/15 (2006.01) H01G9/025 (2006.01)*

(30)優先權：2008/08/05 日本 2008-202132

(71)申請人：N E C 東金股份有限公司 (日本) NEC TOKIN CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：信田知希 NOBUTA, TOMOKI (JP)；小早川龍太 KOBAYAKAWA, RYUTA (JP)；

高橋直樹 TAKAHASHI, NAOKI (JP)；菅原康久 SUGAWARA, YASUHISA (JP)；

鈴木聰史 SUZUKI, SATOSHI (JP)；西山利彥 NISHIYAMA, TOSHIHIKO (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：26 項 圖式數：3 共 32 頁

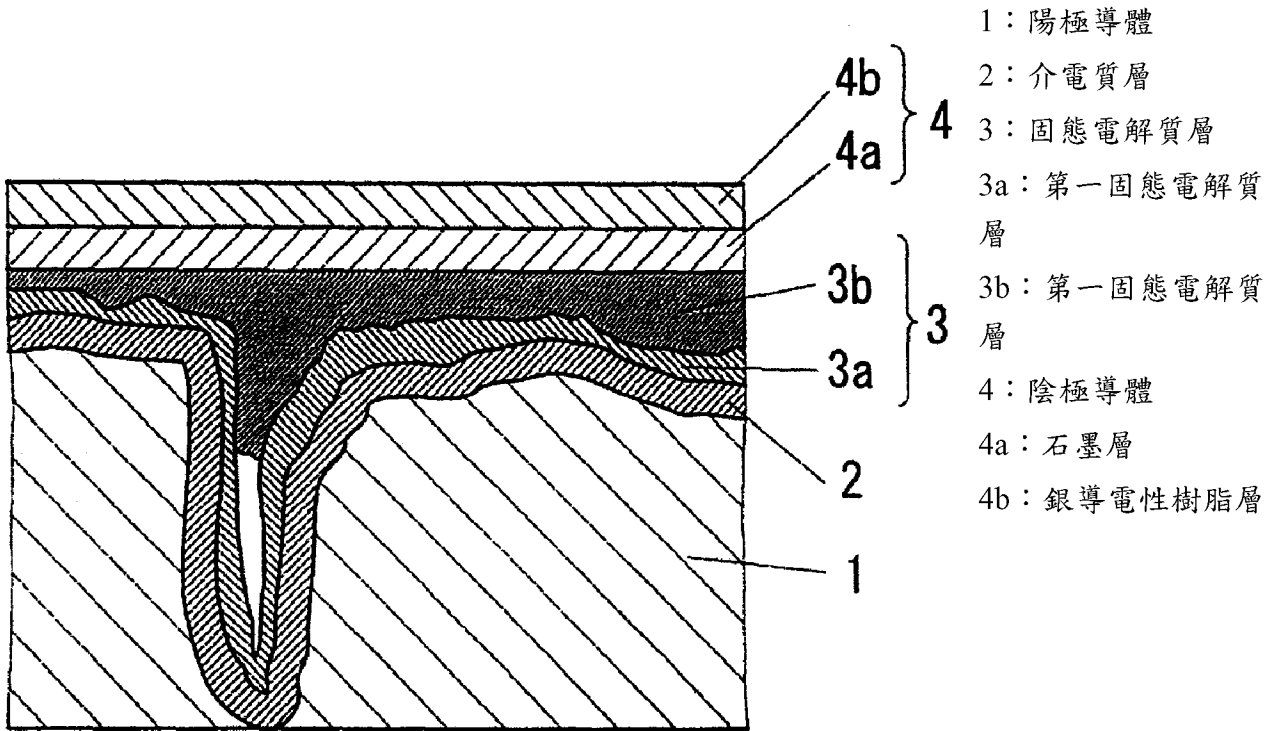
(54)名稱

導電性高分子懸浮液及其製造方法、導電性高分子材料、電解電容器、與固態電解電容器及其製造方法

CONDUCTIVE POLYMER SUSPENSION AND METHOD OF MANUFACTURING SAME,
CONDUCTIVE POLYMER MATERIAL, ELECTROLYTIC CAPACITOR, AND SOLID
ELECTROLYTIC CAPACITOR AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

(57)摘要

本發明提供用於提供高導電率的導電性高分子材料之導電性高分子懸浮液及其製造方法，尤其提供低 ESR(Equivalent Serial Resistance，等效串聯電阻)之固態電解電容器及其製造方法。在含有由低分子有機酸或其鹽類、或重量平均分子量未滿 2,000 之聚合酸或其鹽類構成的摻雜物之水系溶劑中，使用氧化劑將提供導電性高分子的單體以化學氧化方式聚合而製造導電性高分子懸浮液。或，在含有由低分子有機酸或其鹽類構成之摻雜物的溶劑中，使用氧化劑將提供導電性高分子的單體以化學氧化方式聚合而合成導電性高分子並精製該導電性高分子，且在含有由低分子有機酸或其鹽類、或重量平均分子量未滿 2,000 之聚合酸或其鹽類構成的酸成分之水系溶劑中，將該經精製的導電性高分子與氧化劑混合而製造導電性高分子懸浮液。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201007791 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 02 月 16 日

(21)申請案號：098125510

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 07 月 29 日

(51)Int. Cl. : *H01G9/15 (2006.01) H01G9/025 (2006.01)*

(30)優先權：2008/08/05 日本 2008-202132

(71)申請人：N E C 東金股份有限公司 (日本) NEC TOKIN CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：信田知希 NOBUTA, TOMOKI (JP)；小早川龍太 KOBAYAKAWA, RYUTA (JP)；

高橋直樹 TAKAHASHI, NAOKI (JP)；菅原康久 SUGAWARA, YASUHISA (JP)；

鈴木聰史 SUZUKI, SATOSHI (JP)；西山利彥 NISHIYAMA, TOSHIHIKO (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：26 項 圖式數：3 共 32 頁

(54)名稱

導電性高分子懸浮液及其製造方法、導電性高分子材料、電解電容器、與固態電解電容器及其製造方法

CONDUCTIVE POLYMER SUSPENSION AND METHOD OF MANUFACTURING SAME,
CONDUCTIVE POLYMER MATERIAL, ELECTROLYTIC CAPACITOR, AND SOLID
ELECTROLYTIC CAPACITOR AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

(57)摘要

本發明提供用於提供高導電率的導電性高分子材料之導電性高分子懸浮液及其製造方法，尤其提供低 ESR(Equivalent Serial Resistance，等效串聯電阻)之固態電解電容器及其製造方法。在含有由低分子有機酸或其鹽類、或重量平均分子量未滿 2,000 之聚合酸或其鹽類構成的摻雜物之水系溶劑中，使用氧化劑將提供導電性高分子的單體以化學氧化方式聚合而製造導電性高分子懸浮液。或，在含有由低分子有機酸或其鹽類構成之摻雜物的溶劑中，使用氧化劑將提供導電性高分子的單體以化學氧化方式聚合而合成導電性高分子並精製該導電性高分子，且在含有由低分子有機酸或其鹽類、或重量平均分子量未滿 2,000 之聚合酸或其鹽類構成的酸成分之水系溶劑中，將該經精製的導電性高分子與氧化劑混合而製造導電性高分子懸浮液。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於導電性高分子懸浮液及其製造方法、導電性高分子材料、電解電容器、與固態電解電容器及其製造方法。

【先前技術】

導電性有機材料係用於電容器之電極、色素增感太陽能電池等之電極、ELD(Electroluminescence Display, 電致發光顯示器)之電極等。就此種導電性有機材料而言，已知有將吡咯、噻吩、苯胺等聚合而獲得的導電性高分子。

此種導電性高分子一般而言係提供作為水性溶劑中之分散體(懸浮液)或溶液、亦或有機溶劑中之溶液，並於使用時除去溶劑而使用作為導電性高分子材料。但是，即使導電性高分子的種類相同，依據分散體之狀態，所獲得的導電性高分子材料之物性亦係不同，因而關於該分散體之製造方法有各種研究。

於專利文獻 1 揭示有一技術關於聚噻吩的溶液(分散體)及其製造方法，與及對於塑膠成形體之抗靜電處理的使用。此聚噻吩之分散體含有：作為分散介質的水或水混合性有機溶劑與水的混合物；由 3,4-二烷氧基噻吩之構造單元構成的聚噻吩；以及來自具有 2,000~500,000 之範圍的分子量之聚苯乙烯磺酸的聚陰離子。所以，聚噻吩係在具有 2,000~500,000 之範圍的分子量之聚苯乙烯磺酸的聚陰離子之存在下，利用氧化化學聚合而獲得。藉此，可形成透明的抗靜電膜。

於專利文獻 2 揭示有一技術關於聚(3,4-二烷氧基噻吩)與聚陰離子之複合體的水分散體及其製造方法，與含有該水分散體的塗佈用組成物及具有塗佈該組成物的透明導電膜之被覆基材。此水分散體係將 3,4-二烷氧基噻吩在聚陰離子的存在下，使用過氧二硫酸作為氧化劑並在水系溶劑中聚合所得。或，此水分散體係將 3,4-二烷氧基噻吩在聚陰離子的存在下，使用氧化劑並添加由水溶性的無機酸及有機酸構成的群組中選擇的酸，使反應溶液的 pH 降低，且在水系溶劑中以化學氧化方式聚合而得。藉此，可形成透

明性優異的導電性薄膜。

專利文獻 1：日本特開平 7-90060 號公報

專利文獻 2：日本特開 2004-59666 號公報

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

但是，如專利文獻 1 及 2 記載的方法，在作為摻雜物而產生作用的聚陰離子存在下，以 1 階段使 3,4-二烷氧基噻吩氧化化學聚合的方法中，因為聚陰離子之分子鏈長度大，故獲得以微粒構成的聚噻吩溶液係困難。另，因為在專利文獻 1 及 2 中使用的聚苯乙烯磺酸(聚陰離子)係分子量定為 2,000 以上，故其重量平均分子量當然大於 2000，一般而言認為在 10000 以上。又，摻雜率的控制亦係困難，且將存在過量的未摻雜之聚陰離子，亦即對於導電性並無貢獻的聚陰離子，就獲得更高導電率之聚合物材料的製造方法而言，難以稱為足以使用的方法。

又，以記載於專利文獻 1 之方法所獲得的導電性高分子膜，即使就抗靜電材料而言具充分的導電率，但於用在例如電容器之固態電解質的情況下，要實現充分的滿足低 ESR 化之要求的導電率係困難。亦即，抗靜電膜的表面電阻率一般分類為 $10^5 \sim 10^{14} \Omega/\square$ ，因為導電性若過高則有可能產生激烈的靜電放電，故認為不具有迅速使帶電的物體之靜電消散程度之導電性。所以，可使用作為抗靜電膜的材料，就作為電容器之固態電解質而言電阻較高，無法滿足低電阻的要求。再加上，含有具過量的聚陰離子之固態電解質的電容器，有著可靠性低劣，尤其於高溼度氛圍的特性低劣之缺點。

本發明之目的在於解決上述問題，具體而言，係在於提供用於提供高導電率的導電性高分子材料之導電性高分子懸浮液及其製造方法，尤在於提供低 ESR 之固態電解電容器及其製造方法。

(解決問題之方式)

本發明之導電性高分子懸浮液的製造方法(1)，包含以下步驟：

在含有由低分子有機酸或其鹽類、或重量平均分子量未滿2,000之聚合酸或其鹽類構成的摻雜物(D1)之水系溶劑中，使用氧化劑(O1)將提供導電性高分子的單體(M1)以化學氧化方式聚合而合成導電性高分子(P1)。

本發明之導電性高分子懸浮液的製造方法(2)，包含以下步驟：

(a)在含有由低分子有機酸或其鹽類構成之摻雜物(D2)的溶劑中，使用氧化劑(O2)將提供導電性高分子的單體(M2)以化學氧化方式聚合而合成導電性高分子(P2)；

(b)精製該導電性高分子(P2)；

(c)在含有由低分子有機酸或其鹽類、或重量平均分子量未滿2,000之聚合酸或其鹽類構成的酸成分之水系溶劑中，將該經精製的導電性高分子(P2)與氧化劑(O3)混合而獲得導電性高分子懸浮液。

本發明之導電性高分子懸浮液，係藉由上述方法而獲得。本發明之導電性高分子材料，係從上述導電性高分子懸浮液除去溶劑而獲得。

本發明之電解電容器，係含有上述導電性高分子懸浮液作為電解液。係電解電容器。本發明之固態電解電容器，係包括含有上述導電性高分子材料的固態電解質層。

本發明之第一固態電解電容器的製造方法，包含以下步驟：

在由閥作用金屬構成的陽極導體之表面形成介電質層；

在該介電質層上，塗佈或含浸上述導電性高分子懸浮液，並從該導電性高分子懸浮液除去溶劑而形成含有該導電性高分子材料的固態電解質層。

本發明之第二固態電解電容器的製造方法，包含以下步驟：

在由閥作用金屬構成的陽極導體之表面形成介電質層；

在該介電質層上，將提供導電性高分子的單體(M3)以化學氧化方式聚合或電解方式聚合而形成含有導電性高分子(P3)的第一固態電解質層；

在該第一固態電解質層上，塗佈或含浸上述導電性高分子懸

浮液，並從該導電性高分子懸浮液除去溶劑而形成第二固態電解質層。

(發明之效果)

依據本發明，可提供用於提供高導電率的導電性高分子材料之導電性高分子懸浮液及其製造方法，尤其可提供低ESR(Equivalent Serial Resistance，等效串聯電阻)之固態電解電容器及其製造方法。

【實施方式】

(實施發明之最佳形態)

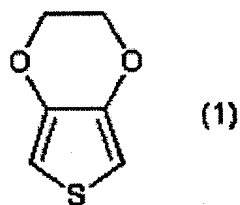
現說明本發明之導電性高分子懸浮液的製造方法(1)。

在導電性高分子懸浮液的製造方法(1)中，於含有由低分子有機酸或其鹽類、或重量平均分子量未滿 2,000 之聚合酸或其鹽類構成的摻雜物(D1)之水系溶劑中，使用氧化劑(O1)將提供導電性高分子的單體(M1)以化學氧化方式聚合而合成導電性高分子(P1)。藉由進行此步驟，成為提供用於提供高導電率的導電性高分子材料之導電性高分子懸浮液。

就水系溶劑而言，宜為水，亦可為水與水溶性之有機溶劑的混合溶劑。就水溶液之有機溶劑的具體例而言，舉例有：甲醇、乙醇、丙醇、乙酸等質子性極性溶劑；N,N-二甲基甲醯胺、二甲基亞砷、乙腈、丙酮等非質子性極性溶劑。

就單體(M1)而言，可從提供導電性高分子的單體適當選擇。就單體(M1)的具體例而言，舉例有：吡咯、噻吩、苯胺及其衍生物。就吡咯之衍生物的具體例而言，舉例有：3-己基吡咯等 3-烷基吡咯、3,4-二己基吡咯等 3,4-二烷基吡咯、3-甲氧基吡咯等 3-烷氧基吡咯、3,4-二甲氧基吡咯等 3,4-二烷氧基吡咯。就噻吩之衍生物的具體例而言，舉例有：3,4-乙烯二氧噻吩及其衍生物、3-己基噻吩等 3-烷基噻吩、3-甲氧基噻吩等 3-烷氧基噻吩。就苯胺之衍生物的具體例而言，舉例有：2-甲基苯胺等 2-烷基苯胺，2-甲氧基苯胺等 2-烷氧基苯胺。其中，宜為下式(1)所示的 3,4-乙烯二氧噻

吩或其衍生物。就 3,4-乙烯二氧噻吩之衍生物而言，舉例有：3,4-(1-己基)乙烯二氧噻吩等 3,4-(1-烷基)乙烯二氧噻吩。單體(M1)可使用 1 種，亦可將 2 種以上組合使用。

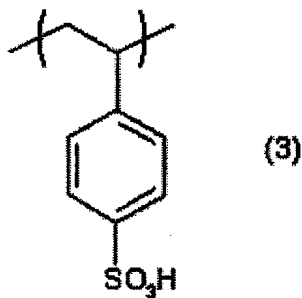


溶劑中之單體(M1)的濃度，為了獲得具有高導電率的導電性高分子(P1)，宜為 0.1~30 重量%，更佳者為 0.5~10 重量%。

就摻雜物(D1)而言，使用低分子有機酸或其鹽類、或重量平均分子量未滿 2,000 之聚合酸或其鹽類。藉由使用此種分子量小的摻雜物(D1)，可獲得分散粒子之粒子直徑小的懸浮液。所以，從分散粒子之粒子直徑小的懸浮液除去溶劑而獲得的導電性高分子材料，由於高密度而具有高導電率。又，分散粒子之粒子直徑小的懸浮液，因為容易侵入用於電容器電極的多孔質體之細孔，故與細孔內部之固態電解質層的接觸部增加，且對於電阻降低有所貢獻。

就成為摻雜物(D1)之低分子有機酸或其鹽類的具體例而言，舉例有：烷基磺酸、苯磺酸、萘磺酸、蒽醌磺酸、樟腦磺酸及該等之衍生物等，與該等之鐵(III)鹽。低分子有機酸無論是單磺酸、二磺酸或三磺酸皆可。就烷基磺酸之衍生物的具體例而言，舉例有：2-丙烯醯胺-2-甲基丙烷磺酸。就苯磺酸之衍生物的具體例而言，舉例有：酚磺酸、苯乙烯磺酸、甲苯磺酸、十二烷基苯磺酸。就萘磺酸之衍生物的具體例而言，舉例有：1-萘磺酸、2-萘磺酸、1,3-萘二磺酸、1,3,6-萘三磺酸、6-乙基-1-萘磺酸。就蒽醌磺酸之衍生物的具體例而言，舉例有：蒽醌-1-磺酸、蒽醌-2-磺酸、蒽醌-2,6-二磺酸、2-甲基蒽醌-6-磺酸。其中，宜為 1-萘磺酸、2-萘磺酸、1,3,6-萘三磺酸、蒽醌二磺酸、對甲苯磺酸、樟腦磺酸或此等之鐵(III)鹽。從對於聚合物之高結晶化的影響大之觀點，更佳者為樟腦磺酸。樟腦磺酸亦可係光學活性體。

就成為摻雜物(D1)之聚合酸的具體例而言，舉例有：聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚馬來酸等聚羧酸；聚乙烯磺酸、聚(2-丙烯醯胺-2-甲基丙烷磺酸)、聚苯乙烯磺酸等聚磺酸；及具有此等構造單元的共聚物。就聚合酸之鹽的具體例而言，舉例有：聚合酸之鋰鹽、鈉鹽、鉀鹽、銨鹽。其中，宜為具有下式(3)所示的構造單元之聚苯乙烯磺酸。



聚合酸或其鹽類之重量平均分子量，從獲得分散粒子之粒子直徑小的懸浮液之觀點，雖係未滿 2,000，但宜在 1,800 以下。又，聚合酸或其鹽類只要是其構成單體的二聚物以上即可。

摻雜物(D1)可使用 1 種，亦可將 2 種以上組合使用。

由於過量的使用摻雜物(D1)有時將會損害導電率，故摻雜物(D1)之使用量，相對於單體(M1)1 重量份而言宜為 0.1~50 重量份，更佳者為 0.2~20 重量份。

就氧化劑(O1)而言，並無特別限制，可為：氯化鐵(III)六水合物、無水氯化鐵(III)、硝酸鐵(III)九水合物、無水硝酸鐵(III)、硫酸鐵(III) n 水合物($n=3\sim12$)、硫酸鐵(III)銨十二水合物、過氯酸鐵(III) n 水合物($n=1,6$)、四氟硼酸鐵(III)等無機酸之鐵(III)鹽；氯化銅(II)、硫酸銅(II)、四氟硼酸銅(II)等無機酸之銅(II)鹽；四氟硼酸亞硝鎘鹽；過硫酸銨、過硫酸鈉、過硫酸鉀等過硫酸鹽；過碘酸鉀等過碘酸鹽；過氧化氫、臭氧、六氟鐵(III)酸鉀、硫酸四銨銻(IV)二水合物、溴、碘；對甲苯磺酸鐵(III)等有機酸之鐵(III)鹽。其中，宜為無機酸或有機酸之鐵鹽(III)、或過硫酸鹽，更佳者為過硫酸銨或對甲苯磺酸鐵(III)。氧化劑(O1)可使用 1 種，亦可將 2 種以上組合使用。

氧化劑(O1)之使用量，為了獲得具有高導電率的導電性高分子(P1)，相對於單體(M1)1 重量份而言宜為 0.5~100 重量份，更佳者為 1~30 重量份。

此以化學氧化方式聚合，可在介面活性劑之存在下進行。由於單體(M1)對於水的溶解性低，故在使用水作為溶劑時，藉由使用介面活性劑可提升單體(M1)之分散性。介面活性劑無論是陰離子介面活性劑、陽離子介面活性劑、雙性離子介面活性劑或非離子介面活性劑皆可，宜為十二烷基磺酸或聚乙二醇。介面活性劑可使用 1 種，亦可將 2 種以上組合使用。

介面活性劑之使用量，為了獲得具有高導電率的導電性高分子(P1)，相對於單體(M1)1 重量份而言宜為 0.01~10 重量份，更佳者為 0.1~5 重量份。

在以化學氧化方式聚合中或後，宜更具有混合選自赤癬糖醇及季戊四醇中之至少 1 種的步驟。藉由在赤癬糖醇或季戊四醇的存在下，進行以化學氧化方式聚合，利用與導電性高分子懸浮液中存在於導電性高分子(P1)附近的酸成分(未摻雜之摻雜物陰離子(電阻成分))相互作用，降低導電性高分子(P1)粒子間的電阻，增加導電性高分子(P1)之密度，因而可更加高導電率化。

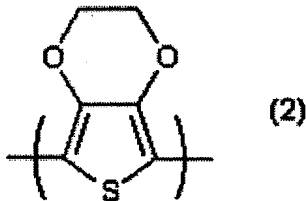
赤癬糖醇因為相較於山梨糖醇、異麥芽酮糖(maltitose)等多元醇而言結晶性較高，從吸濕性較小、處理容易的觀點而言為佳。又，赤癬糖醇係已知作為甘味料使用的食品添加物，在安全面、安定性亦為優異，又對於水的溶解度相較於例如乙二醇、甘油等非水溶劑而言，具有提高數倍添加量之設計自由度為高的優點。

季戊四醇具有若加熱則緩緩昇華且在熔點以上的加熱會脫水並聚合之特徵。因此，具有有機材料之物性變化且密度、強度提升之優點。此種反應性係起因於其化學構造，例如在如赤癬糖醇、山梨糖醇之化學構造中難以產生。

藉由將赤癬糖醇或季戊四醇以濃度成為導電性高分子懸浮液中之導電性高分子(P1)之濃度以上的量加以混合，達到更大的效果。另，混合之量的上限，只要是能溶解於導電性高分子懸浮液

的量即可，並無特別限制。

將單體(M1)以化學氧化方式聚合而獲得的導電性高分子(P1)係具有來自於單體(M1)的構造單元。例如，就單體(M1)而言，在使用式(1)所示的 3,4-乙烯二氧噻吩時，所獲得的導電性高分子(P1)具有下式(2)所示的構造單元。



以化學氧化方式聚合宜在攪拌下進行。以化學氧化方式聚合的反應溫度雖並無特別限定，但以使用的溶劑之回流溫度作為上限而進行，宜為 0~100℃，更佳者為 10~50℃。反應溫度若不適切，則有所得之導電性高分子(P1)的導電性降低的情況。以化學氧化方式聚合之反應時間，雖依存於氧化劑(O1)的種類、使用量、反應溫度或攪拌條件等，但宜為 5~100 小時左右。

又，進行使用離子交換樹脂的離子交換處理，作為除去來自氧化劑之遊離離子成分的方法亦係有效。

亦可於所獲得的導電性高分子懸浮液添加作為結合作用而產生功能的樹脂。就此種樹脂的具體例而言，舉例有：聚酯系樹脂，聚醯胺系樹脂，聚亞醯胺系樹脂，聚醚系樹脂，聚苯乙烯系樹脂。此種樹脂的添加量從不損害導電性的觀點，相對於導電性高分子懸浮液 100 重量份而言宜為 0.01~20 重量份。

利用如以上的導電性高分子懸浮液的製造方法(1)所獲得的導電性高分子懸浮液，通常呈現深藍色。

現說明本發明之導電性高分子懸浮液的製造方法(2)。

在導電性高分子懸浮液的製造方法(2)中，首先，在含有由低分子有機酸或其鹽類構成的摻雜物(D2)的溶劑中，使用氧化劑(O2)將提供導電性高分子的單體(M2)以化學氧化方式聚合而合成導電性高分子(P2)(步驟(a))。藉由進行步驟(a)，可獲得聚合度高、結晶

化度高的導電性高分子(P2)。

進行此反應的溶劑宜選定與單體(M2)之相容性良好的溶劑，無論水、有機溶劑或水混合有機溶劑皆可。就有機溶劑的具體例而言，舉例有：甲醇、乙醇、丙醇等醇系溶劑；苯、甲苯、二甲苯等芳香烴系溶劑；己烷等脂肪烴系溶劑。有機溶劑可使用 1 種，亦可將 2 種以上組合使用。其中，宜為乙醇或乙醇與水的混合溶劑。

就單體(M2)而言，可使用與在導電性高分子懸浮液的製造方法(1)使用的單體(M1)為相同者。溶劑中的單體(M2)之濃度，雖因為即使過量亦可在步驟(b)除去而並無特別限制，但為了以良好的產率獲得具有高導電率之導電性高分子(P2)，宜為 0.5~70 重量%，更佳者為 1~50 重量%。

就摻雜物(D2)而言使用低分子有機酸或其鹽類。就低分子有機酸或其鹽類而言，可使用與在導電性高分子懸浮液的製造方法(1)作為摻雜物(D1)使用的低分子有機酸或其鹽類為相同者。又，由具有兼具氧化劑(O2)功能之性質的觀點而言，亦宜為對甲苯磺酸鐵(III)。摻雜物(D2)之使用量，雖因為即使過量的添加亦可在步驟(b)除去而並無特別限制，但為了獲得具有高導電率的導電性高分子(P2)，相對於單體(M2)1 重量份而言宜為 1~100 重量份，更佳者為 1~20 重量份。

就氧化劑(O2)而言，可使用與在導電性高分子懸浮液的製造方法(1)使用的氧化劑(O2)為相同者。尤其，由具有兼具摻雜物(D2)之性質的觀點而言，更佳者為對甲苯磺酸鐵(III)。氧化劑(O2)之使用量，雖因為即使過量的添加亦可在步驟(b)除去而無特別限制，但為了在更加穩定的氧化氛圍使其反應而獲得高導電率之聚合物，相對於單體(M2)1 重量份而言宜為 0.5~100 重量份，更佳者為 1~40 重量份。

步驟(a)可在介面活性劑的存在下進行。介面活性劑可使用與在導電性高分子懸浮液的製造方法(1)使用的介面活性劑為相同者。介面活性劑之使用量，雖因為即使過量的添加亦可在步驟(b)

除去而並無特別限制，但相對於單體(M2)1 重量份而言宜為 0.01~10 重量份，更佳者為 0.1~5 重量份。

將單體(M2)以化學氧化方式聚合而獲得的導電性高分子(P2)具有來自於單體(M2)的構造單元。

以化學氧化方式聚合宜在攪拌下進行。以化學氧化方式聚合之反應溫度雖並無特別限定，但在以使用的溶劑之回流溫度作為上限而進行，宜為 0~100℃，更佳者為 10~50℃。反應溫度若不適切，則有所獲得的導電性高分子(P2)之導電性降低的情況。以化學氧化方式聚合之反應時間，雖依存於氧化劑(O2)的種類、使用量、反應溫度或攪拌條件等，但宜為 5~100 小時左右。另，若產生導電性高分子(P2)，則反應液變化為深藍色。

在導電性高分子懸浮液的製造方法(2)中，其次精製導電性高分子(P2)(步驟(b))。具體而言，從含有以化學氧化方式聚合所獲得的導電性高分子(P2)的反應液分離導電性高分子(P2)並清洗，藉而除去摻雜物(D2)、單體(M2)、氧化劑(O2)及反應後的氧化劑。藉由進行此步驟(b)，可獲得高純度的導電性高分子(P2)。

就從反應液分離導電性高分子(P2)的方法而言，舉例有：過濾法，離心分離法等。

清洗溶劑，宜使用不使導電性高分子(P2)溶解但可溶解單體(M2)及/或氧化劑(O2)的溶劑而進行。就清洗溶劑的具體例而言，舉例有：水、或甲醇、乙醇、丙醇等醇系溶劑。清洗溶劑可使用 1 種，亦可將 2 種以上組合使用。清洗的程度，可藉由進行清洗後之清洗溶劑的 pH 測定或比色觀察而確認。

再者，由可更加高度的除去來自氧化劑(O2)之金屬成分的觀點，宜將導電性高分子(P2)進行熱水清洗及/或熱處理。熱處理的溫度，雖只要在導電性高分子(P2)的分解溫度以下即無特別限制，但宜在未滿 300℃ 進行。又，進行使用離子交換樹脂的離子交換處理，作為除去來自氧化劑之金屬成分的方法亦係有效。

導電性高分子(P2)所含的不純物，可藉由 ICP(Inductive Coupled Plasma，感應耦合電漿)發光分析或離子色層分析(ion

chromatography)等而定量。

在導電性高分子懸浮液的製造方法(2)中，其次，在含有由低分子有機酸或其鹽類、或重量平均分子量未滿 2,000 之聚合酸或其鹽類構成的酸成分之水系溶劑中，將經精製的導電性高分子(P2)與氧化劑(O3)混合而獲得導電性高分子懸浮液(步驟(c))。藉由使用此種分子量小的酸成分，可獲得分散粒子之粒子直徑小的懸浮液。所以，從分散粒子之粒子直徑小的懸浮液除去溶劑而獲得之導電性高分子材料，由於高密度而具有高導電率。又，分散粒子之粒子直徑小的懸浮液，因為容易侵入用於電容器電極的多孔質體之細孔，故與細孔內部之固態電解質層的接觸部增加，且對於電阻降低有所貢獻。

又，在步驟(c)，因為酸成分係作為分散劑而產生作用，故可獲得分散性良好的導電性高分子懸浮液。就分散機構而言，至少考慮有來自酸成分之陰離子的摻雜作用。

就水系溶劑而言，可使用與在導電性高分子懸浮液的製造方法(1)使用的水系溶劑為相同者。

水系溶劑中之導電性高分子(P2)的濃度，宜為 0.1~20 重量%，更佳者為 0.5~10 重量%。

就酸成分而言，可使用低分子有機酸或其鹽類、或重量平均分子量未滿 2,000 之聚合酸或其鹽類，並可使用與在導電性高分子懸浮液的製造方法(1)使用的摻雜物(D1)為相同者。酸成分之使用量，相對於導電性高分子(P2)100 重量份而言宜為 20~3,000 重量份，更佳者為 30~1,000 重量份。

就氧化劑(O3)而言，可使用與在導電性高分子懸浮液的製造方法(1)使用的氧化劑(O1)為相同者。其中，宜為過硫酸銨或過氧化氫等。氧化劑(O3)的使用量，為了獲得具有高導電率的導電性高分子(P2)，相對於導電性高分子(P2)1 重量份而言宜為 0.5~50 重量份，更佳者為 1~30 重量份。

步驟(c)的溫度雖並無特別限定，但宜在 0°C~100°C 之範圍，更佳者為 10°C~50°C。步驟(c)的時間雖並無特別限制，但係 5~100

小時左右。

於步驟(c)後，更佳者為施以前述的離子交換處理。

與導電性高分子懸浮液的製造方法(1)相同，於步驟(c)中或後，宜混合選自赤癬糖醇及季戊四醇中之至少一種(步驟(d))。藉由進行步驟(d)，利用與導電性高分子懸浮液中存在於導電性高分子(P2)附近的酸成分(未摻雜之摻雜物陰離子(電阻成分))相互作用，使導電性高分子(P2)粒子間之電阻降低，並且使導電性高分子(P2)之密度增加，因而可更加高導電率化。

藉由將赤癬糖醇或季戊四醇以濃度成為導電性高分子懸浮液中之導電性高分子(P2)之濃度以上的量加以混合，達到更大的效果。另，混合之量的上限，只要是能溶解於導電性高分子懸浮液之量即可，並無特別限制。

與導電性高分子懸浮液的製造方法(1)相同，亦可於所獲得的導電性高分子懸浮液，添加作為其他添加物而產生作為結合作用功能的樹脂。此種樹脂的添加量由不損害導電性的觀點，相對於聚噻吩懸浮液 100 重量份而言宜在 0.01~20 重量份的範圍。

以如上的導電性高分子懸浮液的製造方法(2)而獲得的導電性高分子懸浮液，由於分散粒子之粒子直徑小，再者導電性高分子之聚合度、結晶化度及純度高，故具有高導電率。此種導電性高分子懸浮液通常呈現深藍色。

藉由從本發明之導電性高分子懸浮液除去溶劑，可獲得導電性高分子材料。此種導電性高分子材料具有高導電率。另，此種導電性高分子材料，因為導電性高分子之結晶化度高而使光分散，故並無透明性，而呈現近於黑色之色。

溶劑的除去可藉由乾燥導電性高分子而進行。乾燥溫度，雖只要在導電性高分子之分解溫度以下即無特別限制，但宜在 300℃ 以下。

本發明之導電性高分子懸浮液，可使用作為電解電容器之電解液。又，可使用從本發明之導電性高分子懸浮液除去溶劑所獲得的導電性高分子材料，作為固態電解電容器之固態電解質層。

由於導電性高分子懸浮液所含的導電性高分子、或藉由從導電性高分子懸浮液除去溶劑而獲得的導電性高分子材料之導電性高，故可獲得低 ESR 之電容器。再者，由於導電性高分子之結晶化度高，氧屏蔽性亦相關而較高，電容器之可靠性的提升亦可充分預見。

顯示本發明的一實施形態之固態電解電容器的構造之示意剖面圖顯示於圖 1。此固體電解電容器具有於陽極導體 1 上有介電質層 2、固態電解質層 3 及陰極導體 4 依此順序形成的構造。

陽極導體 1 係藉由下列者而形成：閥作用金屬之板、箔或線；由閥作用金屬之微粒構成的燒結體；藉由蝕刻而擴面處理的多孔質體金屬等。就閥作用金屬的具體例而言，舉例有：鈹、鋁、鈦、鈮、鈳及此等之合金等。其中，宜係從鋁、鈹及鈮選擇其中至少一種閥作用金屬。

介電質層 2 係可使陽極導體 1 之表面以電解氧化形成的層，且亦於燒結體或多孔質體等的空孔部形成。介電質層 2 之厚度可藉由電解氧化之電壓而適當調整。

固態電解質層 3 至少含有從前述導電性高分子懸浮液除去溶劑而獲得的導電性高分子材料。就固態電解質層 3 的形成方法而言，舉例有以下方法：於介電質層 2 上塗佈或含浸前述導電性高分子懸浮液，並從該導電性高分子懸浮液除去溶劑。

就塗佈或含浸的方法而言，雖並無特別限制，但為了充分的使導電性高分子懸浮液充填到多孔質細孔內部，宜在塗佈或含浸後放置數分鐘~數 10 分鐘。可為反覆塗佈或浸漬。含浸宜為減壓方式或加壓方式。

從導電性高分子懸浮液的溶劑之除去，可藉由乾燥導電性高分子而進行。乾燥溫度，雖只要是可除去溶劑的溫度範圍即無特別限定，但由防止熱造成元件劣化的觀點，上限溫度宜為未滿 300℃。乾燥時間，雖必須依據乾燥溫度而適當最適化，但只要是不損害導電性範圍即無特別限制。

再者，亦可含有：由吡咯、噻吩、苯胺及其衍生物構成的導

電性聚合物；二氧化錳、氧化釷等氧化物衍生物；TCNQ(7,7,8,8-四氰基奎諾二甲烷錯鹽)等有機物半導體。

例如，固態電解質層 3 可定為第一固態電解質層 3a 與第二固態電解質層 3b 之 2 層構造。並且，可在介電質層 2 上將提供導電性高分子的單體(M3)以化學氧化方式聚合或電解方式聚合而形成含有導電性高分子(P3)的第一固態電解質層，且於該第一固態電解質層 3a 上塗佈或含浸前述導電性高分子懸浮液，並從該導電性高分子懸浮液除去溶劑而形成第二固態電解質層 3b。

就單體(M3)而言，可從吡咯、噻吩、苯胺及該等之衍生物選擇其中至少一種單體使用。就使單體(M3)以化學氧化方式聚合或電解方式聚合而獲得導電性高分子(P3)時使用的摻雜物而言，宜為烷基磺酸、苯磺酸、萘磺酸、蔥醌磺酸、樟腦磺酸及該衍生物等磺酸系化合物。就摻雜物之分子量而言，可在單體到高分子量體之內適當選擇使用。就溶劑而言，可僅為水，亦可為含有水與可溶於水之有機溶劑的混合溶劑。

第一固態電解質層 3a 所含的導電性高分子(P3)與第二固態電解質層 3b 所含的導電性高分子(P1)或(P2)，宜係同一種聚合物。

陰極導體 4，雖只要是導體即無特別限定，但可定為由例如石墨等碳層 4a 與銀導電性樹脂 4b 構成的 2 層構造。

(實施例)

以下，雖基於實施例而更加具體的說明本發明，但本發明並不僅限於此等實施例。

〔實施例 1：製造方法(1)〕

將作為單體(M1)之 3,4-乙烯二氧噻吩 1g、含有作為摻雜物(D1)之聚苯乙烯磺酸(重量平均分子量：1,800)的 20 重量%之水溶液 10g，加入水 100ml 中攪拌 30 分鐘。其次，滴加含有作為氧化劑(O1)之過硫酸銨的 40 重量%之水溶液 0.5ml，之後以 10 分鐘的間隔分為 6 次滴加(合計為 3ml)後，在室溫下攪拌 60 小時並進行以化學氧化方式聚合。此時溶液，從淺黃色變化為深靛色。

所獲得的聚噻吩懸浮液之粒徑分布藉由雷射繞射散射法

(Microtrac 法)測定。圖 2 顯示其測定結果。

其次，將所獲得的聚噻吩懸浮液滴加 100 μ l 於玻璃基板上，並在恆溫槽中以 125 $^{\circ}$ C 乾燥 15 分鐘後，在 180 $^{\circ}$ C 處理 30 分鐘，形成導電性高分子層。其後，以四端子法量測導電性高分子膜之表面電阻($\Omega/\square$)及膜厚，並計算導電率(S/cm)。將結果顯示於表 1。

〔實施例 2：製造方法(1)〕

使用重量平均分子量為 1,000 之聚苯乙烯磺酸作為摻雜物(D1)以外，與實施例 1 同樣的實施而製造聚噻吩懸浮液。並且，在以與實施例 1 同樣的方法形成導電性高分子膜後，計算該導電性高分子膜的導電率。將結果顯示於表 1。

〔實施例 3：製造方法(1)〕

使用苯乙烯磺酸作為摻雜物(D1)並將投入量定為 19g 以外，與實施例 1 同樣的實施而製造聚噻吩懸浮液。並且，在以與實施例 1 同樣的方法形成導電性高分子膜後，計算該導電性高分子膜的導電率。將結果顯示於表 1。

〔實施例 4：製造方法(1)〕

使作為單體(M1)之 3,4-乙炔二氧噻吩 1g、作為摻雜物(D1)及介面活性劑而產生功能的十二烷基苯磺酸 2.3g、含有作為摻雜物(D1)之聚苯乙烯磺酸(重量平均分子量：1,800)的 20 重量%之水溶液 10g，分散於水 100ml 中，在室溫下攪拌 1 小時使其充分分散。其後，滴加含有作為氧化劑(O1)之過硫酸銨的 40 重量%之水溶液 0.5ml，且之後以 10 分間隔分為 6 次滴加(合計為 3ml)後，在室溫下攪拌 60 小時並進行以化學氧化方式聚合。此時溶液從淺黃色變化為深靛色。

使用所獲得的聚噻吩懸浮液並以與實施例 1 同樣的方法形成導電性高分子膜後，計算該導電性高分子膜的導電率。將結果顯示於表 1。

〔實施例 5：製造方法(1)〕

使作為單體(M1)之 3,4-乙炔二氧噻吩 1g、含有作為摻雜物(D1)之聚苯乙烯磺酸(重量平均分子量：1,800)的 20 重量%之水溶液

10g，加入到水 100ml 中攪拌 30 分鐘。其次，滴加含有作為氧化劑(O1)之過硫酸銨的 40 重量%之水溶液 0.5ml，之後以 10 分間隔分為 6 次滴加(合計為 3ml)後，在室溫下攪拌 60 小時並進行以化學氧化方式聚合。此時溶液從淺黃色變化為深靛色。其次，混合赤癬糖醇 11g 再攪拌 10 小時。此時，溶液色維持為深靛色。

使用所獲得的聚噻吩懸浮液並以與實施例 1 同樣的方法形成導電性高分子膜後，計算該導電性高分子膜的導電率。將結果顯示於表 1。

[實施例 6：製造方法(2)]

(步驟(a))

將作為單體(M2)之 3,4-乙烯二氧噻吩 1g、作為摻雜物(D2)之樟腦磺酸 1g、作為氧化劑(O2)及摻雜物(D2)而產生功能的對甲苯磺酸鐵(III)9g，溶解於作為溶劑之乙醇 30ml。將所獲得的溶液在室溫下攪拌 24 小時並進行以化學氧化方式聚合。此時溶液從黃色變化為深藍色。

(步驟(b))

使用減壓過濾裝置將所獲得的溶液過濾，並將粉末回收。使用純水清洗粉末，除去過量的氧化劑(O2)及摻雜物(D2)。利用純水的清洗係反覆進行直到濾液的酸鹼度變成 pH6~7 為止。其後，使用乙醇清洗粉末，除去單體(M2)、氧化劑(O2)、反應後的氧化劑(對甲苯磺酸鐵(II))。利用乙醇的清洗係進行直到濾液變成無色透明。

(步驟(c))

使精製後的粉末 0.5g 分散於水 50ml 中以後，添加含有作為酸成分之聚苯乙烯磺酸(重量平均分子量：1,800)的 20 重量%之水溶液 15g。於此混合液添加作為氧化劑(O3)之過硫酸銨 1.5g，並在室溫下攪拌 24 小時。所獲得的聚噻吩懸浮液係深靛色。

使用所獲得的聚噻吩懸浮液並以與實施例 1 同樣的方法形成導電性高分子膜後，計算該導電性高分子膜的導電率。將結果顯示於表 1。又，為了評價已形成的導電性高分子膜之結晶性，測定導電性高分子膜之 X 光繞射。另，測定係掃描 2θ 至 $5\sim 40^\circ$ 而進行。

將其測定結果顯示於圖 3。

〔實施例 7：製造方法(2)〕

在步驟(b)中，以純水及乙醇清洗所獲得的粉末後再使用沸騰的熱純水清洗以外，與實施例 6 同樣的實施而製造聚噻吩懸浮液。並且，在以與實施例 1 同樣的方法形成導電性高分子膜後，計算該導電性高分子膜的導電率。將結果顯示於表 1。

〔實施例 8：製造方法(2)〕

在步驟(b)中，以純水及乙醇清洗所獲得的粉末後，再於 125°C 的恆溫槽中進行加熱處理以外，與實施例 6 同樣的實施而製造聚噻吩懸浮液。在以與實施例 1 同樣的方法形成導電性高分子膜後，計算該導電性高分子膜的導電率。將結果顯示於表 1。

〔實施例 9：製造方法(2)〕

(步驟(a))

將作為單體(M2)之 3,4-乙烯二氧噻吩 1g、與作為摻雜物(D2)及介面活性劑而產生功能的十二烷基磺酸 2.3g，加入作為溶劑之水 100ml 中。並且，在室溫下攪拌 1 小時使其分散後，加入作為氧化劑(O2)之過硫酸銨 2.4g，再於室溫下攪拌 100 小時並進行以化學氧化方式聚合。此時溶液從黃色變化為深藍色。

(步驟(b))

從所獲得的分散液使用離心分離機(5,000rpm)回收粉末。藉由在使用純水的離心分離機之傾析法清洗粉末，除去過量的(O2)及摻雜物(D2)。利用純水的清洗係反覆進行直到上清液的酸鹼度變成 pH6~7。

步驟(c)與實施例 6 同樣的實施而製造聚噻吩懸浮液。並且，在以與實施例 1 同樣的方法形成導電性高分子膜後，計算該導電性高分子膜的導電率。將結果顯示於表 1。

〔實施例 10：製造方法(2)〕

(步驟(a))

將作為單體(M2)之 3,4-乙烯二氧噻吩 1g、作為摻雜物(D2)之樟腦磺酸 1g，分散於使用聚乙二醇(重量分子量：4,000)2g 作為介

面活性劑而產生功能且作為溶劑的水 100ml 中，在室溫下攪拌 1 小時使其分散後，加上作為氧化劑(O₂)之過硫酸銨 2.4g。將所獲得的分散液在室溫下攪拌 100 小時並進行以化學氧化方式聚合。此時溶液從黃色變化為深藍色。

步驟(b)及步驟(c)與實施例 6 同樣的實施而製造聚噻吩懸浮液。並且，在以與實施例 1 同樣的方法形成導電性高分子膜後，計算該導電性高分子膜的導電率。將結果顯示於表 1。

〔實施例 11：製造方法(2)〕

(步驟(d))

對於在實施例 6 所獲得的聚噻吩懸浮液 10g，再於室溫下溶解赤癬糖醇 1g 而製造聚噻吩懸浮液。並且，在以與實施例 1 同樣的方法形成導電性高分子膜後，計算該導電性高分子膜的導電率。將結果顯示於表 1。

〔實施例 12：製造方法(2)〕

對於在實施例 6 所獲得的聚噻吩懸浮液 10g，再於室溫下溶解季戊四醇 1g 而製造聚噻吩懸浮液。並且，在以與實施例 1 同樣的方法形成導電性高分子膜後，計算該導電性高分子膜的導電率。將結果顯示於表 1。

〔實施例 13：製造方法(2)〕

對於在實施例 6 所獲得的聚噻吩懸浮液 10g，再混合丙烯酸樹脂溶液 0.5g，並在室溫下攪拌 10 小時而製造聚噻吩懸浮液。並且，在以與實施例 1 同樣的方法形成導電性高分子膜後，計算該導電性高分子膜的導電率。將結果顯示於表 1。

〔實施例 14：製造方法(2)〕

對於在實施例 6 所獲得的聚噻吩懸浮液 20g，加入離子交換形為由 H⁺、OH⁻構成的市售之兩離子交換樹脂(日本奧璐佳瑠製)100g 並攪拌 5 小時而製造聚噻吩懸浮液。此時懸浮液的 pH 從 1.8 變化為 2.5。並且，在以與實施例 1 同樣的方法形成導電性高分子膜後，計算該導電性高分子膜的導電率。並將結果顯示於表 1。

〔實施例 15〕

使用多孔質性的鋁作為由閥作用金屬構成的陽極導體，並藉由陽極氧化於鋁的表面形成成為介電質層的氧化皮膜。其次，將已形成介電質層的陽極導體，浸漬於在實施例 1 製造的聚噻吩懸浮液並拉起後，在 125°C 乾燥後，並以 180°C 處理 30 分鐘而形成固態電解質層。在固態電解質層之上，依序形成石墨層及含銀樹脂層，並且，得到固態電解電容器。

所獲得的固態電解電容器之 ESR(等效串聯電阻)，使用 LCR 電表以 100kHz 的頻率測定。ESR 之值係將全陰極部面積相對於單位面積(1cm²)標準化。將結果顯示於表 2。

〔實施例 16〕

使用多孔質性的鋁作為由閥作用金屬構成的陽極導體，並藉由陽極氧化於鋁金屬表面形成氧化皮膜。其次，將已形成介電質層的陽極導體，依序於將作為單體(M3)之吡咯 10g 溶解於純水 200ml 的單體液、將作為摻雜物之對甲苯磺酸 20g 及作為氧化劑之過硫酸銨 10g 溶解於純水 200ml 的氧化劑液重複進行 10 次浸漬、拉起，並進行以化學氧化方式聚合，藉而形成第一固態電解質層。

於第一固態電解質層上，滴加在實施例 1 製造的聚噻吩懸浮液，並藉由在 125°C 乾燥、硬化而形成第二固態電解質層。並且，於第二固態電解質層之上，依序形成石墨層及含銀樹脂層並獲得固態電解電容器。

將所獲得的固態電解電容器之 ESR(等效串聯電阻)，以與實施例 15 同樣的方法測定。將結果顯示於表 2。

〔實施例 17〕

使用在實施例 6 製造的聚噻吩懸浮液以外，與實施例 16 同樣的進行而製造固態電解電容器，並測定該固態電解電容器之 ESR(等效串聯電阻)。將結果顯示於表 2。

〔實施例 18〕

使用在實施例 11 製造的聚噻吩懸浮液以外，與實施例 16 同樣的進行而製造固態電解電容器，並測定該固態電解電容器之 ESR(等效串聯電阻)。將結果顯示於表 2。

〔實施例 19〕

使用多孔質性的鈦作為由閥作用金屬構成的陽極導體以外，與實施例 16 同樣的實施而製造固態電解電容器，並測定該固態電解電容器之 ESR(等效串聯電阻)。將結果顯示於表 2。

〔比較例 1〕

將聚苯乙烯磺酸(重量分子量：50,000)2g、3,4-乙烯二氧噻吩 0.5g、硫酸鐵(III)0.05g，加入到水 20ml，在室溫下攪拌 60 小時而製造聚噻吩溶液。將所獲得的聚噻吩溶液之粒徑分布與實施例 1 同樣的進行測定。於圖 2 顯示其測定結果。又，在以與實施例 1 相同的方法形成導電性高分子膜後，計算該導電性高分子膜的導電率。將結果顯示於表 1。再者，為了評價已形成的導電性高分子膜之結晶性，與實施例 6 同樣的進行，測定導電性高分子膜之 X 光繞射。將其測定結果顯示於圖 3。

〔比較例 2〕

使用重量平均分子量為 500,000 之聚苯乙烯磺酸以外，與比較例 1 同樣的實施而製造聚噻吩溶液。將所獲得的聚噻吩溶液之粒徑分布與實施例 1 同樣的進行測定。於圖 2 顯示其測定結果。又，在以與實施例 1 相同的方法形成導電性高分子膜後，計算該導電性高分子膜的導電率。將結果顯示於表 1。

〔比較例 3〕

使用在比較例 1 製造的聚噻吩溶液以外，與實施例 16 同樣的實施而製造固態電解電容器，並測定該固態電解電容器之 ESR(等效串聯電阻)。將結果顯示於表 2。

表 1

	導電率(S/cm)
實施例1	120
實施例2	125
實施例3	120
實施例4	130
實施例5	210
實施例6	200
實施例7	220
實施例8	225
實施例9	210
實施例10	230
實施例11	330
實施例12	280
實施例13	175
實施例14	180
比較例1	110
比較例2	100

表 2

	ESR($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$)
實施例15	2.8
實施例16	2.5
實施例17	2.0
實施例18	1.6
實施例19	2.6
比較例3	3.1

從圖 2 所示的粒度分布測定結果，可確認在實施例 1 製造的聚噻吩懸浮液之粒子直徑，小於在比較例 1 及 2 製造的聚噻吩懸浮液。所以，可判斷具有以下傾向：使用的聚苯乙烯磺酸之重量平均分子量越小，則聚噻吩懸浮液之粒度分布移向粒子直徑越小的一方。

如表 1 所示，在實施例 1~14 形成的導電性高分子膜，任一者相對於在比較例 1 及 2 形成的導電性高分子膜而言皆為高導電率。尤其，在實施例 6~14 形成的導電性高分子膜之高導電率化係顯著。如此，藉由經過步驟(a)~步驟(c)使得：(1)摻雜物的選項變廣；(2)可選擇提高結晶化度的摻雜物；(3)由於可選擇與單體相溶性高的溶劑構成，故聚合度較高；(4)清洗係容易且可達成高純度化。

又，在步驟(b)將聚(3,4-乙烯二氧噻吩)進行熱水清洗及/或熱處理的實施例 7 及 8 中，導電性變得更高。此被認為係因為藉由熱水造成不要成分之高溶解度化或加熱而使揮發成分的除去成為可能，並可達到更加高純度化。

又，在混合赤癬糖醇或季戊四醇的實施例 5、11 及 12 中，導電性變得更高。此被認為係因為藉由與聚噻吩懸浮液中存在於聚(3,4-乙烯二氧噻吩)粒子附近的聚苯乙烯磺酸相互作用，使聚(3,4-乙烯二氧噻吩)粒子間的電阻降低，並且使聚(3,4-乙烯二氧噻吩)的密度增加。伴隨於此作用，在例如於玻璃基板上形成導電性高分子層時改良為形成緻密的膜。

由圖 3 所示的 X 光繞射之測定結果，可確認在實施例 6 形成的導電性高分子膜之結晶性，高於在比較例 1 形成的導電性高分子膜。因此，所獲得的聚噻吩懸浮液中之聚(3,4-乙烯二氧噻吩)，高分子鏈之間的電子傳導係良好，而成為高導電性。另，在實施例 6 形成的導電性高分子膜，因為結晶化度高而使光分散，故並無透明性，呈現近於黑色之色。

並且，如表 2 所示，在實施例 15~19 製作的固態電解電容器，因為聚(3,4-乙烯二氧噻吩)之導電率高，故可降低固態電解質之電

阻，可降低固態電解電容器之電阻(ESR)。

另，若比較實施例 16 與比較例 3，儘管關於所用的導電性高分子之導電率有若干差異，電容器之電阻值大幅不同。此理由被認為係因為在實施例 16 使用的聚噻吩懸浮液粒子直徑小，故容易浸透到多孔質體的內部，與內部聚合物的接觸部增加，因而顯現降低接觸電阻的效果。

【圖式簡單說明】

圖 1 係顯示本發明的一實施形態之固態電解電容器的構造的示意剖面圖。

圖 2 係在實施例 1 與比較例 1 及 2 製造的聚噻吩懸浮液之粒徑分布。

圖 3 係在實施例 6 及比較例 1 形成的導電性高分子膜之 X 光繞射圖。

【主要元件符號說明】

1~陽極導體

2~介電質層

3~固態電解質層

3a、3b~第一固態電解質層

4~陰極導體

4a~石墨層

4b~銀導電性樹脂層

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：098125510

※申請日：98.7.29

※IPC 分類：

H01G 9/5 (2006.01)

H01G 9/5 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

導電性高分子懸浮液及其製造方法、導電性高分子材料、電解電容器、與固態電解電容器及其製造方法 / CONDUCTIVE POLYMER SUSPENSION AND METHOD OF MANUFACTURING SAME, CONDUCTIVE POLYMER MATERIAL, ELECTROLYTIC CAPACITOR, AND SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

二、中文發明摘要：

本發明提供用於提供高導電率的導電性高分子材料之導電性高分子懸浮液及其製造方法，尤其提供低 ESR(Equivalent Serial Resistance，等效串聯電阻)之固態電解電容器及其製造方法。在含有由低分子有機酸或其鹽類、或重量平均分子量未滿 2,000 之聚合酸或其鹽類構成的摻雜物之水系溶劑中，使用氧化劑將提供導電性高分子的單體以化學氧化方式聚合而製造導電性高分子懸浮液。或，在含有由低分子有機酸或其鹽類構成之摻雜物的溶劑中，使用氧化劑將提供導電性高分子的單體以化學氧化方式聚合而合成導電性高分子並精製該導電性高分子，且在含有由低分子有機酸或其鹽類、或重量平均分子量未滿 2,000 之聚合酸或其鹽類構成的酸成分之水系溶劑中，將該經精製的導電性高分子與氧化劑混合而製造導電性高分子懸浮液。

三、英文發明摘要：

To provide a conductive polymer suspension for providing a highly conductive polymer material and a method of manufacturing such a suspension, and in particular, to provide a solid electrolytic capacitor with low ESR and a method of manufacturing the same.

In an aqueous solvent containing a dopant composed of either a low molecular weight organic acid or a salt thereof, or a polyacid with a weight average molecular weight less than 2,000 or a salt thereof, a conductive polymer-forming monomer is subjected to chemical oxidative polymerization using an oxidizing agent, thereby producing a conductive polymer suspension. Alternatively, in a solvent containing a dopant composed of a low molecular weight organic acid or a salt thereof, a conductive polymer-forming monomer is subjected to chemical oxidative polymerization using an oxidizing agent to synthesize a conductive polymer, the conductive polymer is purified, and the purified conductive polymer is mixed with an oxidizing agent in an aqueous solvent containing either a low molecular weight organic acid or a salt thereof, or a polyacid with a weight average molecular weight less than 2,000 or a salt thereof, thereby producing a conductive polymer suspension.

七、申請專利範圍：

1. 一種導電性高分子懸浮液的製造方法，包含以下步驟：

在含有由低分子有機酸或其鹽類、或重量平均分子量未滿 2,000 之聚合酸或其鹽類構成的摻雜物(D1)之水系溶劑中，使用氧化劑(O1)將提供導電性高分子的單體(M1)以化學氧化方式聚合而合成導電性高分子(P1)。

2. 如申請專利範圍第 1 項之導電性高分子懸浮液的製造方法，其中該單體(M1)係選自由吡咯、噻吩、苯胺及該等之衍生物構成的群組中之至少一種單體。

3. 如申請專利範圍第 2 項之導電性高分子懸浮液的製造方法，其中該單體(M1)係 3,4-乙烯二氧噻吩。

4. 如申請專利範圍第 1 項之導電性高分子懸浮液的製造方法，其中該摻雜物(D1)係苯乙烯磺酸或重量平均分子量未滿 2,000 之聚苯乙烯磺酸。

5. 如申請專利範圍第 1 項之導電性高分子懸浮液的製造方法，其中係在介面活性劑的存在下進行。

6. 如申請專利範圍第 1 項之導電性高分子懸浮液的製造方法，其中更包含混合選自赤蘚糖醇及季戊四醇中之至少一種的步驟。

7. 一種導電性高分子懸浮液的製造方法，包含以下步驟：

(a)在含有由低分子有機酸或其鹽類構成之摻雜物(D2)的溶劑中，使用氧化劑(O2)將提供導電性高分子的單體(M2)以化學氧化方式聚合而合成導電性高分子(P2)；

(b)精製該導電性高分子(P2)；

(c)在含有由低分子有機酸或其鹽類、或重量平均分子量未滿 2,000 之聚合酸或其鹽類構成的酸成分之水系溶劑中，將該經精製的導電性高分子(P2)與氧化劑(O3)混合而獲得導電性高分子懸浮液。

8. 如申請專利範圍第 7 項之導電性高分子懸浮液的製造方法，其中該單體(M2)係選自由吡咯、噻吩、苯胺及該等之衍生物構成的群組中之至少一種單體。

9. 如申請專利範圍第 8 項之導電性高分子懸浮液的製造方法，其中該單體(M2)係 3,4-乙烯二氧噻吩。
10. 如申請專利範圍第 7 項之導電性高分子懸浮液的製造方法，其中該摻雜物(D2)係選自由苯磺酸、萘磺酸、樟腦磺酸及該等之衍生物與該等之鹽類構成的群組中之至少一種摻雜物。
11. 如申請專利範圍第 7 項之導電性高分子懸浮液的製造方法，其中使該步驟(a)在介面活性劑的存在下進行。
12. 如申請專利範圍第 7 項之導電性高分子懸浮液的製造方法，其中在該步驟(b)中，使用可溶解單體(M2)及/或氧化劑(O2)的溶劑清洗該導電性高分子(P2)。
13. 如申請專利範圍第 12 項之導電性高分子懸浮液的製造方法，其中在該步驟(b)中，更將該導電性高分子(P2)進行熱水清洗及/或熱處理。
14. 如申請專利範圍第 7 項之導電性高分子懸浮液的製造方法，其中該酸成分係苯乙烯磺酸或重量平均分子量未滿 2,000 之聚苯乙烯磺酸。
15. 如申請專利範圍第 7 項之導電性高分子懸浮液的製造方法，其中更包含以下步驟：
 - (d)混合選自赤癬糖醇及季戊四醇中之至少一種。
16. 一種導電性高分子懸浮液，係藉由如申請專利範圍第 1 至 15 項中任一項之導電性高分子懸浮液的製造方法而獲得。
17. 一種導電性高分子材料，係從如申請專利範圍第 16 項之導電性高分子懸浮液除去溶劑而獲得。
18. 一種電解電容器，係含有如申請專利範圍第 16 項之導電性高分子懸浮液作為電解液。
19. 一種固態電解電容器，係包括含有如申請專利範圍第 17 項之導電性高分子材料的固態電解質層。
20. 如申請專利範圍第 19 項之固態電解電容器，其中包含由閥作用金屬構成的陽極導體與形成於該陽極導體之表面的介電質層，且於該介電質層上形成有該固態電解質層。

21. 如申請專利範圍第 20 項之固態電解電容器，其中該閥作用金屬係選自由鋁、鈮及鈮構成的群組中之至少一種閥作用金屬。

22. 一種固態電解電容器的製造方法，其特徵在於，

包含以下步驟：

在由閥作用金屬構成的陽極導體之表面形成介電質層；

在該介電質層上塗佈或含浸如申請專利範圍第 16 項之導電性高分子懸浮液，並從該導電性高分子懸浮液除去溶劑，形成含有該導電性高分子材料的固態電解質層。

23. 一種固態電解電容器的製造方法，其特徵在於，

包含以下步驟：

在由閥作用金屬構成的陽極導體之表面形成介電質層；

在該介電質層上，將提供導電性高分子的單體(M3)以化學氧化方式或電解方式聚合而形成含有導電性高分子(P3)的第一固態電解質層；

在該第一固態電解質層上塗佈或含浸如申請專利範圍第 16 項之導電性高分子懸浮液，並從該導電性高分子懸浮液除去溶劑，形成第二固態電解質層。

24. 如申請專利範圍第 23 項之固態電解電容器的製造方法，其中該導電性高分子(P3)係選自吡咯、噻吩、苯胺及該等之衍生物中之至少一種作為該單體(M3)並以化學氧化方式或電解方式聚合而獲得的聚合物。

25. 如申請專利範圍第 22 項之固態電解電容器的製造方法，其中該閥作用金屬係選自由鋁、鈮及鈮構成的群組中之至少一種閥作用金屬。

26. 如申請專利範圍第 23 項之固態電解電容器的製造方法，其中該閥作用金屬係選自由鋁、鈮及鈮構成的群組中之至少一種閥作用金屬。

八、圖式：

21. 如申請專利範圍第 20 項之固態電解電容器，其中該閥作用金屬係選自由鋁、鈹及鈮構成的群組中之至少一種閥作用金屬。

22. 一種固態電解電容器的製造方法，其特徵在於，

包含以下步驟：

在由閥作用金屬構成的陽極導體之表面形成介電質層；

在該介電質層上塗佈或含浸如申請專利範圍第 16 項之導電性高分子懸浮液，並從該導電性高分子懸浮液除去溶劑，形成含有該導電性高分子材料的固態電解質層。

23. 一種固態電解電容器的製造方法，其特徵在於，

包含以下步驟：

在由閥作用金屬構成的陽極導體之表面形成介電質層；

在該介電質層上，將提供導電性高分子的單體(M3)以化學氧化方式或電解方式聚合而形成含有導電性高分子(P3)的第一固態電解質層；

在該第一固態電解質層上塗佈或含浸如申請專利範圍第 16 項之導電性高分子懸浮液，並從該導電性高分子懸浮液除去溶劑，形成第二固態電解質層。

24. 如申請專利範圍第 23 項之固態電解電容器的製造方法，其中該導電性高分子(P3)係選自吡咯、噻吩、苯胺及該等之衍生物中之至少一種作為該單體(M3)並以化學氧化方式或電解方式聚合而獲得的聚合物。

25. 如申請專利範圍第 22 項之固態電解電容器的製造方法，其中該閥作用金屬係選自由鋁、鈹及鈮構成的群組中之至少一種閥作用金屬。

26. 如申請專利範圍第 23 項之固態電解電容器的製造方法，其中該閥作用金屬係選自由鋁、鈹及鈮構成的群組中之至少一種閥作用金屬。

八、圖式：

圖式

圖 1

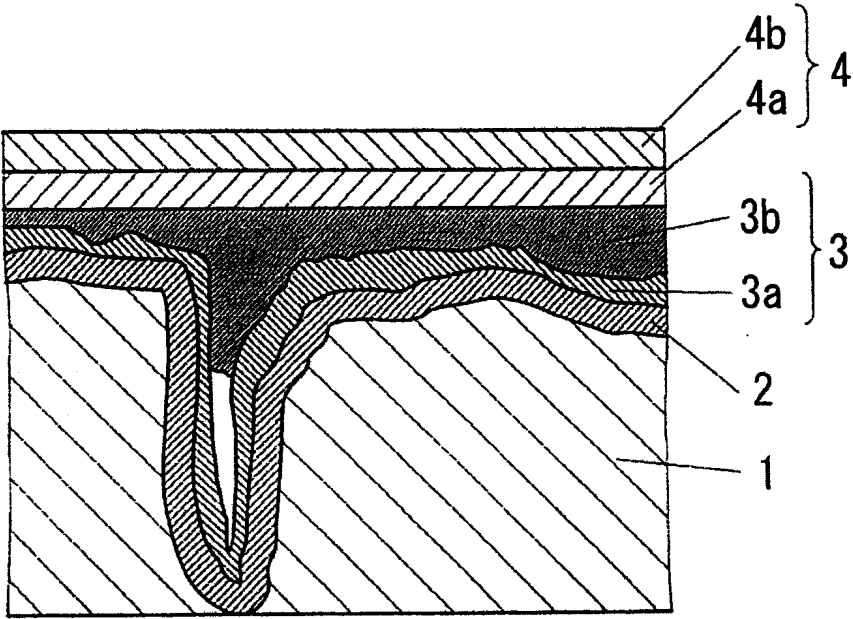


圖 2

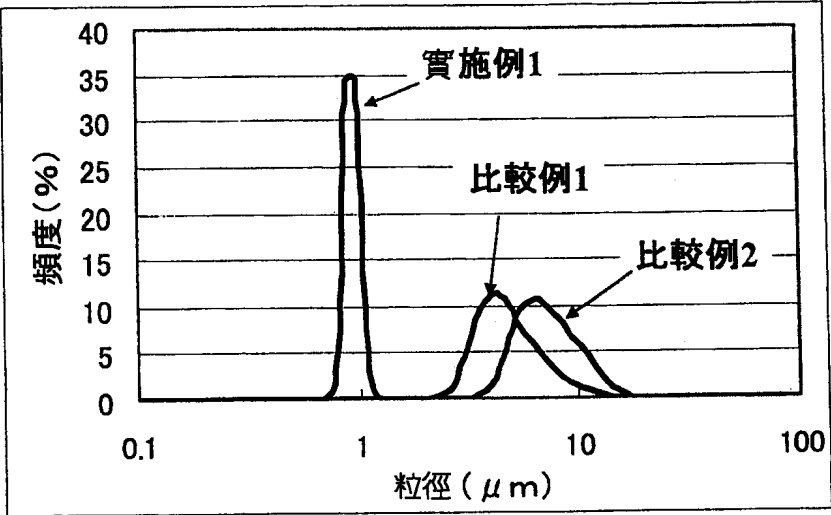
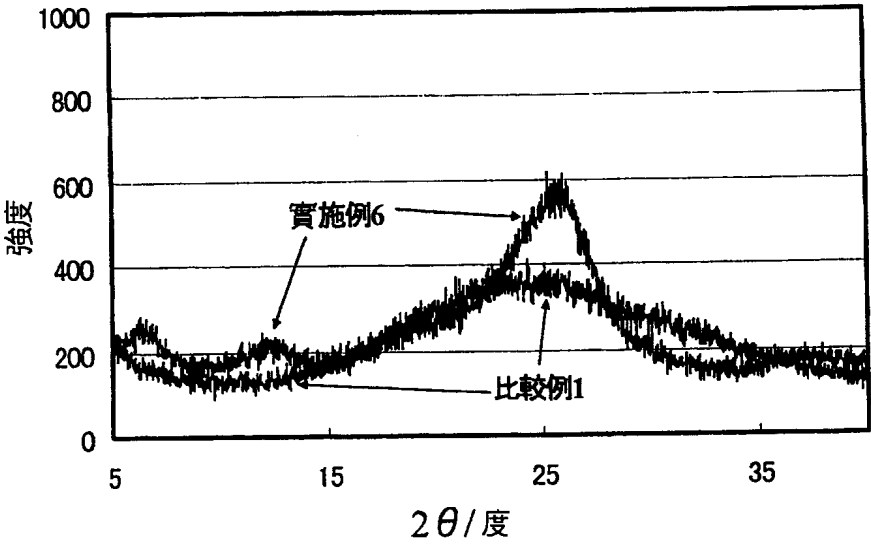


圖 3



四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1~陽極導體

2~介電質層

3~固態電解質層

3a、3b~第一固態電解質層

4~陰極導體

4a~石墨層

4b~銀導電性樹脂層

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。