



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101643547 B

(45) 授权公告日 2013. 06. 26

(21) 申请号 200910165505. 2

(22) 申请日 2009. 07. 29

(30) 优先权数据

2008-202132 2008. 08. 05 JP

(73) 专利权人 NEC 东金株式会社

地址 日本宫城县

(72) 发明人 信田知希 小早川龙太 高桥直树
菅原康久 铃木聪史 西山利彦

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

代理人 李贵亮

(51) Int. Cl.

C08G 85/00 (2006. 01)

C08G 61/12 (2006. 01)

C08G 73/02 (2006. 01)

C08G 73/06 (2006. 01)

C08K 3/30 (2006. 01)

C08K 5/42 (2006. 01)

C08L 25/18 (2006. 01)

H01G 9/145 (2006. 01)

H01G 9/15 (2006. 01)

H01G 9/028 (2006. 01)

H01G 9/035 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101202165 A, 2008. 06. 18,

JP 5262981 A, 1993. 10. 12,

US 2005224788 A1, 2005. 10. 13,

CN 1276086 A, 2000. 12. 06,

CN 1488671 A, 2004. 04. 14,

审查员 蔡林歆

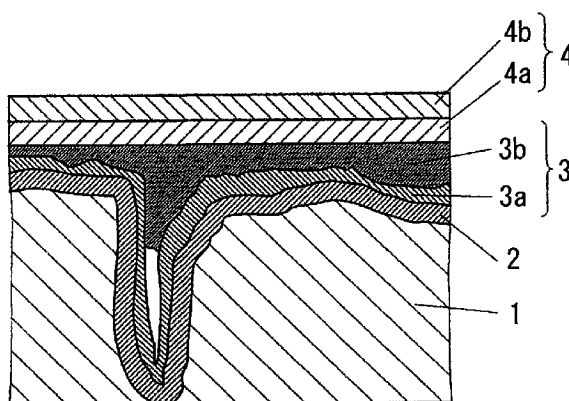
权利要求书2页 说明书14页 附图2页

(54) 发明名称

导电性高分子悬浊液及其制造方法、导电性
高分子材料

(57) 摘要

本发明提供用于提供高导电率的导电性高分子材料的导电性高分子悬浊液及其制造方法,特别是提供低 ESR 的固体电解电容器及其制造方法。在含有包含低分子有机酸或其盐、或者重均分子量小于 2000 的聚酸或其盐的掺杂剂的水性溶剂中,使用氧化剂将产生导电性高分子的单体化学氧化聚合,制造导电性高分子悬浊液。或者在含有包含低分子有机酸或其盐的掺杂剂的溶剂中使用氧化剂将产生导电性高分子的单体化学氧化聚合,合成导电性高分子,精制上述导电性高分子,在含有包含低分子有机酸或其盐、或者重均分子量小于 2000 的聚酸或其盐的掺杂剂的水性溶剂中混合上述经精制的导电性高分子和氧化剂,制造导电性高分子悬浊液。



1. 一种导电性高分子悬浊液的制造方法,其具有以下工序:

在含有包含低分子有机酸或其盐、或者重均分子量小于 2000 的聚酸或其盐的掺杂剂 D1 的水性溶剂中,使用氧化剂 O1 将提供导电性高分子的单体 M1 化学氧化聚合,合成导电性高分子 P1 的工序;和

混合选自赤藓糖醇和季戊四醇的至少 1 种的工序,

所述单体 M1 选自吡咯、3-己基吡咯、3,4-二己基吡咯、3-甲氧基吡咯、3,4-二甲氧基吡咯、噻吩、3,4-乙烯二氧噻吩、3,4-(1-己基)乙烯二氧噻吩、3-己基噻吩、3-甲氧基噻吩、苯胺、2-甲基苯胺、2-甲氧基苯胺中的至少 1 种。

2. 根据权利要求 1 所述的导电性高分子悬浊液的制造方法,其中,所述单体 M1 为 3,4-乙烯二氧噻吩。

3. 根据权利要求 1 所述的导电性高分子悬浊液的制造方法,其中,所述掺杂剂 D1 选自苯乙烯磺酸或者重均分子量小于 2000 的聚苯乙烯磺酸。

4. 根据权利要求 1 所述的导电性高分子悬浊液的制造方法,其在表面活性剂的存在下进行。

5. 一种导电性高分子悬浊液的制造方法,其具有以下工序:

(a) 在含有包含低分子有机酸或其盐的掺杂剂 D2 的溶剂中,使用氧化剂 O2 将提供导电性高分子的单体 M2 化学氧化聚合,合成导电性高分子 P2 的工序;

(b) 精制所述导电性高分子 P2 的工序;

(c) 在含有包含低分子有机酸或其盐、或者重均分子量小于 2000 的聚酸或其盐的酸成分的水性溶剂中,混合经精制的所述导电性高分子 P2 和氧化剂 O3,获得导电性高分子悬浊液的工序,

(d) 混合选自赤藓糖醇和季戊四醇的至少 1 种的工序,

所述单体 M2 选自吡咯、3-己基吡咯、3,4-二己基吡咯、3-甲氧基吡咯、3,4-二甲氧基吡咯、噻吩、3,4-乙烯二氧噻吩、3,4-(1-己基)乙烯二氧噻吩、3-己基噻吩、3-甲氧基噻吩、苯胺、2-甲基苯胺、2-甲氧基苯胺中的至少 1 种。

6. 根据权利要求 5 所述的导电性高分子悬浊液的制造方法,其中,所述单体 M2 为 3,4-乙烯二氧噻吩。

7. 根据权利要求 5 所述的导电性高分子悬浊液的制造方法,其中,所述掺杂剂 D2 为选自苯磺酸、苯酚磺酸、苯乙烯磺酸、甲苯磺酸、十二烷基苯磺酸、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、樟脑磺酸以及它们的盐中的至少 1 种。

8. 根据权利要求 5 所述的导电性高分子悬浊液的制造方法,其中,在表面活性剂的存在下进行所述工序 (a)。

9. 根据权利要求 5 所述的导电性高分子悬浊液的制造方法,其中,在所述工序 (b) 中,使用可溶解单体 M2 和 / 或氧化剂 O2 的溶剂洗涤所述导电性高分子 P2。

10. 根据权利要求 9 所述的导电性高分子悬浊液的制造方法,其中,在所述工序 (b) 中,还对所述导电性高分子 P2 进行热水洗涤和 / 或热处理。

11. 根据权利要求 5 所述的导电性高分子悬浊液的制造方法,其中,所述酸成分为苯乙烯磺酸或者重均分子量小于 2000 的聚苯乙烯磺酸。

12. 一种导电性高分子悬浊液,其通过权利要求 1 ~ 11 中任一项所述的方法获得。

13. 一种导电性高分子材料,其为从权利要求 12 所述导电性高分子悬浊液中除去溶剂而获得。

14. 一种电解电容器,其含有权利要求 12 所述导电性高分子悬浊液作为电解液。

15. 一种固体电解电容器,其具有固体电解质层,所述固体电解质层含有权利要求 13 所述导电性高分子材料。

16. 根据权利要求 15 所述的固体电解电容器,其具有由阀作用金属构成的阳极导体和形成于所述阳极导体表面的电介质层,在所述电介质层上形成有所述固体电解质层。

17. 根据权利要求 16 所述的固体电解电容器,其特征在于,所述阀作用金属选自铝、钽和镍的至少 1 种。

18. 固体电解电容器的制造方法,其特征在于,具有以下工序:

在由阀作用金属构成的阳极导体的表面形成电介质层的工序;

在所述电介质层上涂布或含浸权利要求 12 所述的导电性高分子悬浊液,从该导电性高分子悬浊液中除去溶剂,形成含有所述导电性高分子材料的固体电解质层的工序。

19. 固体电解电容器的制造方法,其特征在于,具有以下工序:

在由阀作用金属构成的阳极导体的表面形成电介质层的工序;

在所述电介质层上,将提供导电性高分子的单体 M3 化学氧化聚合或电解聚合,形成含有导电性高分子 P3 的第一固体电解质层的工序;

在所述第一固体电解质层上涂布或含浸权利要求 13 所述的导电性高分子悬浊液,从该导电性高分子悬浊液中除去溶剂,形成第二固体电解质层的工序。

20. 根据权利要求 19 所述的固体电解电容器的制造方法,其特征在于,所述导电性高分子 P3 为将作为所述单体 M3 的选自吡咯、3- 己基吡咯、3,4- 二己基吡咯、3- 甲氧基吡咯、3,4- 二甲氧基吡咯、噻吩、3,4- 乙烯二氧噻吩、3,4-(1- 己基) 乙烯二氧噻吩、3- 己基噻吩、3- 甲氧基噻吩、苯胺、2- 甲基苯胺、2- 甲氧基苯胺中的至少 1 种化学氧化聚合或电解聚合所获得的聚合物。

21. 根据权利要求 18 所述的固体电解电容器的制造方法,其中,所述阀作用金属选自铝、钽和镍的至少 1 种。

22. 根据权利要求 19 所述的固体电解电容器的制造方法,其特征在于,所述阀作用金属选自铝、钽和镍的至少 1 种。

导电性高分子悬浊液及其制造方法、导电性高分子材料

技术领域

[0001] 本发明涉及导电性高分子悬浊液及其制造方法、导电性高分子材料、电解电容器以及固体电解电容器及其制造方法。

背景技术

[0002] 导电性有机材料被用于电容器的电极、色素增感太阳电池等的电极、电致发光显示器的电极等中。作为这种导电性有机材料,已知聚合吡咯、噻吩、苯胺等而获得的导电性高分子。

[0003] 这种导电性高分子一般作为水性溶剂中的分散体(悬浊液)或溶液或有机溶剂中的溶液被提供,在使用时除去溶剂,作为导电性高分子材料使用。但是,即便导电性高分子的种类相同,由于根据分散体的状态所得导电性高分子材料的物性有所不同,因此关于该分散体的制造方法进行了各种研究。

[0004] 专利文献 1 公开了聚噻吩的溶液(分散体)及其制造方法以及用于塑料成形体的防静电处理的技术。该聚噻吩的分散体含有作为分散介质的水或水混合性有机溶剂与水的混合物、包含 3,4-二烷氧基噻吩的结构单元的聚噻吩、来自具有 2000 ~ 500000 范围分子量的聚苯乙烯磺酸的聚阴离子。而且,聚噻吩通过在具有 2000 ~ 500000 范围分子量的聚苯乙烯磺酸的聚阴离子的存在下进行氧化化学聚合而获得。由此,可形成透明的防静电膜。

[0005] 专利文献 2 公开了涉及聚(3,4-二烷氧基噻吩)与聚阴离子的复合体的水分散体及其制造方法以及含有该水分散体的涂布用组合物及具有涂布了该组合物的透明导电膜的包覆基材的技术。该水分散体如下获得:在聚阴离子的存在下,使用过氧二硫酸作为氧化剂,在水性溶剂中使 3,4-二烷氧基噻吩聚合而获得。或者该水分散体如下获得:在聚阴离子的存在下使用氧化剂,添加选自水溶性无机酸和有机酸的酸,降低反应溶液的 pH,在水性溶剂中使 3,4-二烷氧基噻吩化学氧化聚合而获得。由此,可以形成透明性优异的导电性薄膜。

[0006] 【专利文献 1】特开平 7-90060 号公报

[0007] 【专利文献 2】特开 2004-59666 号公报

发明内容

[0008] 但是,如专利文献 1 和 2 所记载的方法那样,在作为掺杂剂发挥作用的聚阴离子的存在下以 1 阶段将 3,4-二烷氧基噻吩氧化化学聚合的方法中,由于聚阴离子的分子链长很大,因此难以获得由微粒构成的聚噻吩溶液。还有,专利文献 1 和 2 所使用的聚苯乙烯磺酸(聚阴离子)由于分子量高达 2000 以上,因此其重均分子量当然大于 2000,一般认为达到 10000 以上。另外,掺杂率的控制也是困难的,未掺杂的聚阴离子、即对导电性不起作用的聚阴离子过量地存在,作为获得更高导电率的高分子材料的制造方法并不是充分的方法。

[0009] 另外,利用专利文献 1 所记载的方法获得的导电性高分子膜即便是作为防静电材料是充分的导电率,但例如作为电容器的固体电解质使用时,难以实现充分满足低 ESR 化

要求的导电率。即,防静电膜的表面电阻率一般分类为 $10^5 \sim 10^{14} \Omega / \square$, 导电性过高时, 有可能引起剧烈的静电放电, 因此认为不具有迅速消散带电物体的静电的导电性。因此, 可作为防静电膜使用的材料作为电容器的固体电解质的电阻高, 不满足低电阻的要求。而且, 包含含有过量聚阴离子的固体电解质的电容器具有可靠性、特别是高湿度环境下的特性差的缺点。

[0010] 本发明的目的在于解决上述课题, 具体地说提供用于提供高导电率的导电性高分子材料的导电性高分子悬浊液及其制造方法, 特别是提供低 ESR 的固体电解电容器及其制造方法。

[0011] 本发明的导电性高分子悬浊液的制造方法 (1) 具有以下工序: 在含有包含低分子有机酸或其盐、或者重均分子量小于 2000 的聚酸或其盐的掺杂剂 (D1) 的水性溶剂中, 使用氧化剂 (O1) 将产生导电性高分子的单体 (M1) 化学氧化聚合, 合成导电性高分子 (P1) 的工序。

[0012] 本发明的导电性高分子悬浊液的制造方法 (2) 具有以下工序: (a) 在含有包含低分子有机酸或其盐的掺杂剂 (D2) 的溶剂中, 使用氧化剂 (O2) 将产生导电性高分子的单体 (M2) 化学氧化聚合, 合成导电性高分子 (P2) 的工序; (b) 精制上述导电性高分子 (P2) 的工序; (c) 在含有包含低分子有机酸或其盐、或者重均分子量小于 2000 的聚酸或其盐的酸成分的水性溶剂中, 混合经精制的上述导电性高分子 (P2) 和氧化剂 (O3), 获得导电性高分子悬浊液的工序。

[0013] 本发明的导电性高分子悬浊液通过上述方法获得。本发明的导电性高分子材料为从上述导电性高分子悬浊液中除去溶剂而获得的。

[0014] 本发明的电解电容器含有上述导电性高分子悬浊液作为电解液。为电解电容器。本发明的固体电解电容器具有含有上述导电性高分子材料的固体电解质层。

[0015] 本发明的第一固体电解电容器的制造方法具有以下工序: 在由阀作用金属构成的阳极导体的表面形成电介质层的工序; 在上述电介质层上涂布或含浸上述导电性高分子悬浊液, 从该导电性高分子悬浊液中除去溶剂, 形成含有上述导电性高分子材料的固体电解质层的工序。

[0016] 本发明的第二固体电解电容器的制造方法具有以下工序: 在由阀作用金属构成的阳极导体的表面形成电介质层的工序; 在上述电介质层上化学氧化聚合或电解聚合产生导电性高分子的单体 (M3), 形成含有导电性高分子 (P3) 的第一固体电解质层的工序; 在上述第一固体电解质层上涂布或含浸上述导电性高分子悬浊液, 从该导电性高分子悬浊液中除去溶剂, 形成第二固体电解质层的工序。

[0017] 本发明可以提供用于提供高导电率的导电性高分子材料的导电性高分子悬浊液及其制造方法, 特别是提供低 ESR 的固体电解电容器及其制造方法。

附图说明

[0018] 图 1 为表示本发明一实施方式所涉固体电解电容器结构的示意截面图。

[0019] 图 2 为实施例 1、比较例 1 和 2 中制造的聚噻吩悬浊液的粒径分布。

[0020] 图 3 为实施例 6 和比较例 1 中形成的导电性高分子膜的 X 射线衍射图。

[0021] 图中: 1- 阳极导体, 2- 电介质层, 3- 固体电解质层, 3a- 第一固体电解质层, 3b- 第

一固体电解质层,4- 阴极导体,4a- 石墨层,4b- 银导电性树脂层。

具体实施方式

[0022] 对本发明的导电性高分子悬浊液的制造方法(1)进行说明。

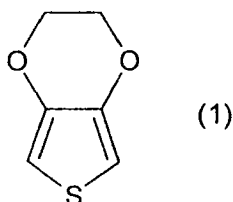
[0023] 导电性高分子悬浊液的制造方法(1)中在含有包含低分子有机酸或其盐、或者重均分子量小于2000的聚酸或其盐的掺杂剂(D1)的水性溶剂中,使用氧化剂(O1)将产生导电性高分子的单体(M1)化学氧化聚合,合成导电性高分子(P1)。通过进行该工序,成为用于提供高导电率的导电性高分子材料的导电性高分子悬浊液。

[0024] 水性溶剂优选为水,还可以是水和水溶性有机溶剂的混合溶剂。水溶液的有机溶剂的具体例子可以举出甲醇、乙醇、丙醇、丁醇等质子性极性溶剂;N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、乙腈、丙酮等非质子性极性溶剂。

[0025] 作为单体(M1),可以从产生导电性高分子的单体中适当选择。单体(M1)的具体例子可以举出吡咯、噻吩、苯胺及其衍生物。作为吡咯衍生物的具体例子可以举出3-己基吡咯等的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。作为噻吩衍生物的具体例子可以举出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。作为苯胺衍生物的具体例子可以举出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,优选下述式(1)所示的3,4-乙烯二氧噻吩或其衍生物。作为3,4-乙烯二氧噻吩的衍生物可以举出3,4-(1-己基)乙烯二氧噻吩等3,4-(1-烷基)乙烯二氧噻吩。单体(M1)可以使用1种或者组合使用2种以上。

[0026] 【化1】

[0027]



[0028] 溶剂中的单体(M1)的浓度为了获得具有高导电率的导电性高分子(P1),优选为0.1~30重量%、更优选为0.5~10重量%。

[0029] 掺杂剂(D1)使用低分子有机酸或其盐、或者使用重均分子量小于2000的聚酸或其盐。通过使用这种分子量的小掺杂剂(D1)可以获得分散粒子的粒径小的悬浊液。而且,从分散粒子的粒径小的悬浊液中除去溶剂而获得的导电性高分子材料由于成为高密度,因而具有高导电率。另外,分散粒子的粒径小的悬浊液由于易于侵入电容器电极中使用的多孔质体的细孔内,因此与细孔内部的固体电解质层的接触部分增加,对电阻降低起作用。

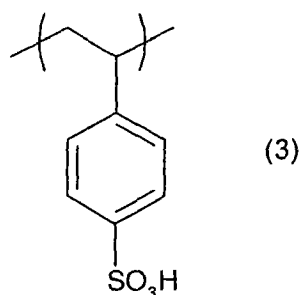
[0030] 作为成为掺杂剂(D1)的低分子有机酸或其盐的具体例子,可以举出烷基磺酸、苯磺酸、萘磺酸、蒽醌磺酸、樟脑磺酸及它们的衍生物等,以及它们的铁(III)盐。低分子有机酸可以是单磺酸,还可以是二磺酸,还可以是三磺酸。作为烷基磺酸衍生物的具体例子,可以举出2-丙烯酸酰胺-2-甲基丙磺酸。作为苯磺酸衍生物的具体例子,可以举出苯酚磺酸、苯乙烯磺酸、甲苯磺酸、十二烷基苯磺酸。作为萘磺酸衍生物的具体例子,可以举出1-萘磺酸、2-萘磺酸、1,3-萘二磺酸、1,3,6-萘三磺酸、6-乙基-1-萘磺酸。作为蒽醌磺酸衍生物

的具体例子,可以举出蒽醌-1-磺酸、蒽醌-2-磺酸、蒽醌-2,6-二磺酸、2-甲基蒽醌-6-磺酸。其中优选 1-萘磺酸、2-萘磺酸、1,3,6-萘三磺酸、蒽醌二磺酸、p-甲苯磺酸、樟脑磺酸或它们的铁(III)盐。由于聚合物对高结晶化的影响很大,因此更加优选樟脑磺酸。樟脑磺酸还可以是光学活性体。

[0031] 成为掺杂剂(D1)的聚酸的具体例子可以举出聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚马来酸等聚羧酸;聚乙烯基磺酸、聚(2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸)、聚苯乙烯磺酸等聚磺酸;以及具有这些结构单元的共聚物。聚酸的盐的具体例子可以举出聚酸的锂盐、钠盐、钾盐、铵盐。其中优选具有下述(3)所示结构单元的聚苯乙烯磺酸。

[0032] 【化 2】

[0033]



[0034] 聚酸或其盐的重均分子量从获得分散粒子的粒径小的悬浊液的观点出发,小于 2000,优选为 1800 以下。另外,聚酸或其盐只要是构成其的单体的 2 聚体以上即可。

[0035] 掺杂剂(D1)可以使用 1 种,还可组合使用 2 种以上。

[0036] 由于过剩地使用掺杂剂(D1)会损害导电率,因此掺杂剂(D1)的使用量相对于单体(M1)1 重量份优选为 0.1 ~ 50 重量份、更优选为 0.2 ~ 20 重量份。

[0037] 氧化剂(O1)并无特别限定,可以使用氯化铁(III)六水合物、无水氯化铁(III)、硝酸铁(III)九水合物、无水硝酸铁、硫酸铁(III) n 水合物($n = 3 \sim 12$)、硫酸铁(III)铵十二水合物、过氯酸铁(III) n 水合物($n = 1, 6$)、四氟硼酸铁(III)等无机酸的铁(III)盐;氯化铜(II)、硫酸铜(II)、四氟硼酸铜(II)等无机酸的铜(II)盐;四氟硼酸亚硝酸;过硫酸铵、过硫酸钠、过硫酸钾等过硫酸盐;过碘酸钾等过碘酸盐;过氧化氢、臭氧、六氰基铁(III)酸钾、硫酸四铵铈(IV)二水合物、溴、碘;对甲苯磺酸铁(III)等有机酸的铁(III)盐。其中,优选无机酸或有机酸的铁盐(III)或过硫酸盐,更优选过硫酸铵或对甲苯磺酸铁(III)。氧化剂(O1)可以使用 1 种,还可组合使用 2 种以上。

[0038] 氧化剂(O1)的使用量为了获得具有高导电率的导电性高分子(P1),相对于单体(M1)1 重量份优选为 0.5 ~ 100 重量份、更优选为 1 ~ 30 重量份。

[0039] 该化学氧化聚合还可在表面活性剂的存在下进行。由于单体(M1)在水中的溶解性低,因此作为溶剂使用水时,通过使用表面活性剂,可以提高单体(M1)的分散性。表面活性剂可以是阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性离子表面活性剂、非离子表面活性剂,优选十二烷基苯磺酸或聚乙二醇。表面活性剂可以使用 1 种,还可组合使用 2 种以上。

[0040] 表面活性剂的使用量为了获得具有高导电率的导电性高分子(P1)相对于单体(M1)1 重量份优选为 0.01 ~ 10 重量份、更优选为 0.1 ~ 5 重量份。

[0041] 在化学氧化聚合中或之后,优选还具有混合选自赤藓糖醇和季戊四醇的至少 1 种的工序。通过在赤藓糖醇或季戊四醇的存在下进行化学氧化聚合,通过与存在于导电性高

分子悬浊液中的导电性高分子 (P1) 附近的酸成分 (未掺杂的掺杂剂阴离子 (电阻成分)) 的相互作用,可以降低导电性高分子 (P1) 粒子间的阻力,同时导电性高分子 (P1) 的密度增加,因此可进一步高导电率化。

[0042] 赤藓糖醇例如与山梨糖醇、麦芽糖等多元醇相比结晶性高,因此从吸湿性小、处理容易的观点出发优选。另外,赤藓糖醇作为以甜味料使用的食品添加剂已知,在安全面、稳定性上也优异,即便是在水中的溶解度而言,例如与聚乙二醇、甘油等非水溶剂相比,也高数倍,具有添加量的设计自由度高的优点。

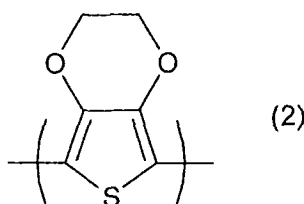
[0043] 季戊四醇具有加热时慢慢升华、通过熔点以上的加热发生脱水而聚合的特征。由此,具有有机材料的物性变化,密度、强度提高的优点。这种反应性是其化学结构所导致的,例如为赤藓糖醇、山梨糖醇等化学结构时难以发生。

[0044] 赤藓糖醇或季戊四醇通过混合成为导电性高分子悬浊液中导电性高分子 (P1) 的浓度以上的浓度的量,发挥更大效果。还有,混合量的上限只要是溶解于导电性高分子悬浊液的量则无特别限定。

[0045] 将单体 (M1) 化学氧化聚合而获得的导电性高分子 (P1) 具有来自单体 (M1) 的结构单元。例如,作为单体 (M1) 使用式 (1) 所示 3,4- 乙烯二氧噻吩时,所得导电性高分子 (P1) 具有下述式 (2) 所示的结构单元。

[0046] 【化 3】

[0047]



[0048] 化学氧化聚合优选在搅拌下进行。化学氧化聚合的反应温度并无特别限定,以所用溶剂的回流温度为上限进行,优选 0 ~ 100℃、更优选 10 ~ 50℃。当反应温度不适合时,有导电性高分子 (P1) 的导电性降低的情况。化学氧化聚合的反应时间依赖于氧化剂 (O1) 的种类、使用量、反应温度、搅拌条件等,优选为 5 ~ 100 小时左右。

[0049] 另外,进行使用了离子交换树脂的离子交换处理作为除去来自氧化剂的游离离子成分的方法也有效。

[0050] 在所得导电性高分子悬浊液还可添加起到粘结作用的树脂。该树脂的具体例子可以举出聚酯系树脂、聚酰胺系树脂、聚酰亚胺系树脂、聚醚系树脂、聚苯乙烯系树脂。该树脂的添加量从不损害导电性的观点出发,相对于导电性高分子悬浊液 100 重量份优选为 0.01 ~ 20 重量份。

[0051] 通过以上导电性高分子悬浊液的制造方法 (1) 获得的导电性高分子悬浊液通常呈现深蓝色。

[0052] 说明本发明的导电性高分子悬浊液的制造方法 (2)。

[0053] 在导电性高分子悬浊液的制造方法 (2) 中,首先在含有包含低分子有机酸或其盐的掺杂剂 (D2) 的溶剂中使用氧化剂 (O2) 化学氧化聚合产生导电性高分子的单体 (M2),合成导电性高分子 (P2) (工序 (a))。通过进行该工序 (a),可以获得聚合度高、结晶化度高的导电性高分子 (P2)。

[0054] 进行该反应的溶剂优选选择与单体 (M2) 的互溶性良好的溶剂, 可以是水、有机溶剂、水混合有机溶剂。有机溶剂的具体例子可以举出甲醇、乙醇、丙醇等醇系溶剂; 苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃系溶剂; 己烷等脂肪族烃系溶剂。有机溶剂还可以使用 1 种, 还可组合使用 2 种以上。其中, 优选乙醇或乙醇和水的混合溶剂。

[0055] 作为单体 (M2), 可以使用与导电性高分子悬浊液的制造方法 (1) 中使用的单体 (M1) 相同的物质。溶剂中的单体 (M2) 的浓度即便过量, 也可通过工序 (b) 除去, 因此并无特别限定, 为了收率良好地获得具有高导电率的导电性高分子 (P2), 优选为 0.5 ~ 70 重量%、更优选为 1 ~ 50 重量%。

[0056] 掺杂剂 (D2) 使用低分子有机酸或其盐。作为低分子有机酸或其盐可以使用与导电性高分子悬浊液的制造方法 (1) 中作为掺杂剂 (D1) 使用的低分子量有机酸或其盐相同的物质。另外, 由于具有兼具氧化剂 (O2) 的功能的性质, 因此还优选对甲苯磺酸铁 (III)。掺杂剂 (D2) 的使用量即便过量地添加, 也可利用工序 (b) 除去, 因此并无特别限定, 为了获得具有高导电率的导电性高分子 (P2), 优选相对于单体 (M2) 1 重量份为 1 ~ 100 重量份、更优选为 1 ~ 20 重量份。

[0057] 氧化剂 (O2) 可以使用与导电性高分子悬浊液的制造方法 (1) 中所用氧化剂 (O2) 相同的物质。特别是由于具有兼具掺杂剂 (D2) 的功能的性质, 因此更优选对甲苯磺酸铁 (III)。氧化剂 (O2) 的使用量即便过量地添加, 也可通过工序 (b) 除去, 因此并无特别限定, 为了在更为稳定的氧化环境下获得高导电率的聚合物, 相对于单体 (M2) 1 重量份优选为 0.5 ~ 100 重量份、更优选为 1 ~ 40 重量份。

[0058] 工序 (a) 还可在表面活性剂的存在下进行。表面活性剂可以使用与导电性高分子悬浊液的制造方法 (1) 中可用的表面活性剂相同的物质。表面活性剂的使用量即便过量地添加也可通过工序 (b) 除去, 因此并无特别限定, 相对于单体 (M2) 1 重量份优选为 0.01 ~ 10 重量份、更优选为 0.1 ~ 5 重量份。

[0059] 将单体 (M2) 化学氧化聚合而获得的导电性高分子 (P2) 具有来自单体 (M2) 的结构单元。

[0060] 化学氧化聚合优选在搅拌下进行。化学氧化聚合的反应温度并无特别限定, 以所用溶剂的回流温度为上限进行, 优选 0 ~ 100℃、更优选 10 ~ 50℃。当反应温度不适合时, 有导电性高分子 (P2) 的导电性降低的情况。化学氧化聚合的反应时间依赖于氧化剂 (O2) 的种类、使用量、反应温度、搅拌条件等, 优选为 5 ~ 100 小时左右。还有, 当产生导电性高分子 (P2) 时, 反应液变化成深蓝色。

[0061] 在导电性高分子悬浊液的制造方法 (2) 中, 接着精制导电性高分子 (P2) (工序 (b))。具体地说, 从进行化学氧化聚合而获得的含有导电性高分子 (P2) 的反应液中分离导电性高分子 (P2), 进行洗涤, 从而除去掺杂剂 (D2)、单体 (M2)、氧化剂 (O2) 和反应后的氧化剂。通过进行该工序 (b), 可以获得高纯度的导电性高分子 (P2)。

[0062] 作为从反应液中分离导电性高分子 (P2) 的方法可以举出过滤法、离心分离法等。

[0063] 洗涤溶剂优选使用不溶解导电性高分子 (P2)、可溶解单体 (M2) 和 / 或氧化剂 (O2) 的溶剂。洗涤溶剂的具体例子可以举出水、甲醇、乙醇、丙醇等醇系溶剂。洗涤溶剂可以使用 1 种, 还可组合使用 2 种以上。洗涤的程度可以通过进行洗涤后的洗涤溶剂的 pH 测定或比色观察而确认。

[0064] 进而,由于能够更高度地除去来自氧化剂 (O2) 的金属成分,因此优选对导电性高分子 (P2) 进行热水洗涤和 / 或热处理。热处理的温度只要是导电性高分子 (P2) 的分解温度以下则无特别限定,优选在小于 300℃ 下进行。另外,进行使用了离子交换树脂的离子交换处理作为除去来自氧化剂的金属成分的方法也有效。

[0065] 导电性高分子 (P2) 所含的杂质可以通过 ICP 发光分析或离子色谱法等进行定量。

[0066] 在导电性高分子悬浊液的制造方法 (2) 中,接着,在含有低分子有机酸或其盐、或者重均分子量小于 2000 的聚酸或其盐所构成的酸成分的水性溶剂中混合经精制的导电性高分子 (P2) 和氧化剂 (O3),获得导电性高分子悬浊液 (工序 (c))。通过使用这种分子量小的酸成分,可以获得分散粒子的粒径小的悬浊液。而且,从分散粒子的粒径小的悬浊液中除去溶剂而获得的导电性高分子材料由于成为高密度,因此具有高导电率。另外,由于分散粒子的粒径小的悬浊液易于侵入电容器电极所使用的多孔质体的细孔内,因此与细孔内部的固体电解质层的接触部分增加,对电阻降低起作用。

[0067] 另外,工序 (c) 中,由于酸成分作为分散剂作用,因此可获得分散性良好的导电性高分子悬浊液。作为分散机理,认为至少是来自酸成分的阴离子的掺杂作用。

[0068] 水性溶剂可以使用与导电性高分子悬浊液的制造方法 (1) 中所用水性溶剂相同的溶剂。

[0069] 水性溶剂中的导电性高分子 (P2) 的浓度优选为 0.1 ~ 20 重量%、更优选为 0.5 ~ 10 重量%。

[0070] 酸成分可以使用低分子有机酸或其盐、或者重均分子量小于 2000 的聚酸或其盐,可使用与导电性高分子悬浊液的制造方法 (1) 所用掺杂剂 (D1) 相同的物质。酸成分的使用量相对于导电性高分子 (P2) 100 重量份优选为 20 ~ 3000 重量份、更优选为 30 ~ 1000 重量份。

[0071] 氧化剂 (O3) 可以使用与导电性高分子悬浊液的制造方法 (1) 所用氧化剂 (O1) 相同的物质。其中,优选过硫酸铵或过氧化氢等。氧化剂 (O3) 的使用量为了获得具有高导电率的导电性高分子 (P2),相对于导电性高分子 (P2) 1 重量份优选为 0.5 ~ 50 重量份、更优选为 1 ~ 30 重量份。

[0072] 工序 (c) 的温度并无特别限定,优选为 0℃ ~ 100℃ 的范围、更优选为 10℃ ~ 50℃。工序 (c) 的时间并无特别限定,为 5 ~ 100 小时左右。

[0073] 在工序 (c) 后,更优选实施上述离子交换处理。

[0074] 与导电性高分子悬浊液的制造方法 (1) 同样,在工序 (c) 中或之后,优选混合选自赤藓糖醇和季戊四醇的至少 1 种 (工序 (d))。通过进行工序 (d),通过与存在于导电性高分子悬浊液中的导电性高分子 (P2) 附近的酸成分 (未掺杂的掺杂剂阴离子 (电阻成分)) 的相互作用,可以降低导电性高分子 (P1) 粒子间的阻力,同时导电性高分子 (P2) 的密度增加,因此可进一步高导电率化。

[0075] 赤藓糖醇或季戊四醇通过混合达到导电性高分子悬浊液中的导电性高分子 (P2) 浓度以上的浓度的量,起到更大效果。还有,混合量的上限只要是能够溶解于导电性高分子悬浊液的量则无特别限定。

[0076] 与导电性高分子悬浊液的制造方法 (1) 同样,在所得导电性高分子悬浊液作为其他的添加物还可添加起到粘结作用的树脂。该树脂的添加量从不损害导电性的观点出发,

相对于聚噻吩悬浊液 100 重量份优选为 0.01 ~ 20 重量份的范围。

[0077] 通过上述导电性高分子悬浊液的制造方法 (2) 获得的导电性高分子悬浊液由于分散粒子的粒径小、导电性高分子的聚合度、结晶化度和纯度高,因此具有高导电率。该导电性高分子悬浊液通常呈现深蓝色。

[0078] 通过从本发明的导电性高分子悬浊液中除去溶剂,可以获得导电性高分子材料。该导电性高分子材料具有高的导电率。还有,该导电性高分子材料由于导电性高分子的结晶化度高、分散光,因此没有透明性、呈现接近黑色的颜色。

[0079] 溶剂的除去可以通过干燥导电性高分子而进行。干燥温度只要是导电性高分子的分解温度以下则无特别限定,优选为 300℃ 以下。

[0080] 本发明的导电性高分子悬浊液可作为电场电容器的电解液使用。另外,可以将从本发明导电性高分子悬浊液中除去溶剂而获得的导电性高分子材料作为固体电解电容器的固体电解质层使用。由于导电性高分子悬浊液所含的导电性高分子、从导电性高分子悬浊液中除去溶剂而获得的导电性高分子材料的导电性高,因此能够获得低 ESR 的电容器。进而,由于导电性高分子的结晶化度高,因此阻氧性也相应地高,充分可见电容器的可靠性提高。

[0081] 图 1 为表示本发明一实施方式所涉固体电解电容器结构的示意截面图。该固体电场电容器具有在阳极导体 1 上按顺序形成电介质层 2、固体电解质层 3 和阴极导体 4 的结构。

[0082] 阳极导体 1 由阀作用金属的板、箔或线;由阀作用金属的微粒构成的烧结体;通过刻蚀进行了扩面处理的多孔质体金属等形成。阀作用金属的具体例子可以举出钽、铝、钛、铌、锆及它们的合金等。其中,优选为选自铝、钽和铌的至少 1 种阀作用金属。

[0083] 电介质层 2 为可通过使阳极导体 1 的表面电解氧化而形成的层,还形成于烧结体或多孔质体等的空孔部中。电介质层 2 的厚度可以通过电解氧化的电压适当调整。

[0084] 固体电解质层 3 至少含有从上述导电性高分子悬浊液中除去溶剂而获得的导电性高分子材料。作为固体电解质层 3 的形成方法可以举出在电介质层 2 上涂布或含浸上述导电性高分子悬浊液,从该导电性高分子悬浊液除去溶剂的方法。

[0085] 作为涂布或含浸的方法并无特别限定,为了充分地将导电性高分子悬浊液填充于多孔质细孔内部,优选在涂布或含浸后放置数分~数 10 分。可重复涂布或浸渍。含浸中优选减压方式或加压方式。

[0086] 从导电性高分子悬浊液的溶剂除去可以通过干燥导电性高分子而进行。干燥温度只要是能够除去溶剂的温度范围则无特别限定,从防止热量所导致的元件劣化的观点出发,优选上限温度小于 300℃。干燥时间有必要根据干燥温度最佳化,只要是不损害导电性的范围则无特别限定。

[0087] 而且,还可含有包含吡咯、噻吩、苯胺及其衍生物的导电性聚合物;二氧化锰、氧化钪等氧化物衍生物;TCNQ(7,7,8,8-四氰基喹啉二甲烷配盐)等有机物半导体。

[0088] 例如,固体电解质层 3 还可以制成第一固体电解质层 3a 和第二固体电解质层 3b 的二层结构。而且,还可以在电介质层 2 上化学氧化聚合或电解聚合产生导电性高分子的单体 (M3),形成含有导电性高分子 (P3) 的第一固体电解质层,在该第一固体电解质层 3a 上涂布或含浸上述导电性高分子悬浊液,从该导电性高分子悬浊液中除去溶剂,形成第二固

体电解质层 3b。

[0089] 单体 (M3) 可以使用选自吡咯、噻吩、苯胺及它们的衍生物的至少 1 种。作为将单体 (M3) 化学氧化聚合或电解聚合获得导电性高分子 (P3) 时所使用的掺杂剂,优选烷基磺酸、苯磺酸、萘磺酸、蒽醌磺酸、樟脑磺酸及其衍生物等的磺酸系化合物。掺杂剂的分子量可以从单体至高分子量体适当选择使用。溶剂可以仅是水,还可以是含有水和可溶于水中的有机溶剂的混合溶剂。

[0090] 第一固体电解质层 3a 所含的导电性高分子 (P3)、第二固体电解质层 3b 所含的导电性高分子 (P1) 或 (P2) 优选为同一种类的聚合物。

[0091] 阴极导体 4 只要是导体则无特别限定,例如可以制成包含石墨等碳层 4a 和银导电性树脂 4b 的二层结构。

[0092] 实施例

[0093] 以下根据实施例具体地说明本发明,但本发明并非仅限于这些实施例。

[0094] (实施例 1:制造方法 (1))

[0095] 将作为单体 (M1) 的 3,4- 乙烯二氧噻吩 1g、含有 20 重量%作为掺杂剂 (D1) 的聚苯乙烯磺酸 (重均分子量:1800) 的水溶液 10g 投入水 100ml 中搅拌 30 分钟。接着,滴加 0.5ml 含有 40 重量%作为氧化剂 (O1) 的过硫酸铵的水溶液,之后以 10 分钟为间隔分 6 次滴加 (合计 3ml) 后,在室温下搅拌 60 小时进行化学氧化聚合。此时溶液从淡黄色变为深藏蓝色。

[0096] 利用 Microtrack 法测定所得聚噻吩悬浊液的粒径分布。图 2 显示其测定结果。

[0097] 接着,将 100 μ l 所得聚噻吩悬浊液滴加于玻璃基板上,在恒温槽中 125℃ 下干燥 15 分钟,在 180℃ 下处理 30 分钟,形成导电性高分子层。之后利用四端子法测量导电性高分子膜的表面电阻 ($\Omega/\square$) 和膜厚,计算导电率 (S/cm)。结果示于表 1。

[0098] (实施例 2:制造方法 (1))

[0099] 除了作为掺杂剂 (D1) 使用重均分子量为 1000 的聚苯乙烯磺酸之外,与实施例 1 同样地实施,制造聚噻吩悬浊液。然后利用与实施例 1 同样的方法形成导电性高分子膜后,计算该导电性高分子膜的导电率。结果示于表 1。

[0100] (实施例 3:制造方法 (1))

[0101] 除了作为掺杂剂 (D1) 使用苯乙烯磺酸,使投入量为 19g 之外,与实施例 1 同样地实施,制造聚噻吩悬浊液。然后利用与实施例 1 同样的方法形成导电性高分子膜后,计算该导电性高分子膜的导电率。结果示于表 1。

[0102] (实施例 4:制造方法 (1))

[0103] 将作为单体 (M1) 的 3,4- 乙烯二氧噻吩 1g、作为掺杂剂 (D1) 和表面活性剂发挥功能的十二烷基苯磺酸 2.3g、含有 20 重量%作为掺杂剂 (D1) 的聚苯乙烯磺酸 (重均分子量:1800) 的水溶液 10g 分散于水 100ml 中,在室温下搅拌 1 小时,充分地使其分散。之后,滴加 0.5ml 含有 40 重量%作为氧化剂 (O1) 的过硫酸铵的水溶液,之后以 10 分钟为间隔分 6 次滴加 (合计 3ml) 后,在室温下搅拌 60 小时进行化学氧化聚合。此时溶液从淡黄色变为深藏蓝色。

[0104] 使用所得聚噻吩悬浊液利用与实施例 1 相同的方法形成导电性高分子膜后,计算该导电性高分子膜的导电率。结果示于表 1。

[0105] (实施例 5:制造方法 (1))

[0106] 将作为单体 (M1) 的 3,4- 乙烯二氧噻吩 1g、含有 20 重量%作为掺杂剂 (D1) 的聚苯乙烯磺酸 (重均分子量:1800) 的水溶液 10g 投入水 100ml 中搅拌 30 分钟。接着,滴加 0.5ml 含有 40 重量%作为氧化剂 (O1) 的过硫酸铵的水溶液,之后以 10 分钟为间隔分 6 次滴加 (合计 3ml) 后,在室温下搅拌 60 小时进行化学氧化聚合。此时溶液从淡黄色变为深藏蓝色。接着,混合 11g 赤藓糖醇,搅拌 10 小时。此时,溶液颜色维持深藏蓝色。

[0107] 使用所得聚噻吩悬浊液利用与实施例 1 相同的方法形成导电性高分子膜后,计算该导电性高分子膜的导电率。结果示于表 1。

[0108] (实施例 5:制造方法 (2))

[0109] (工序 (a))

[0110] 将作为单体 (M2) 的 3,4- 乙烯二氧噻吩 1g、作为掺杂剂 (D2) 的樟脑磺酸 1g、作为氧化剂 (O2) 和掺杂剂 (D2) 发挥作用的对甲苯磺酸铁 (III) 9g 溶解于作为溶剂的乙醇 30ml 中。将所得溶液在室温下搅拌 24 小时,进行化学氧化聚合。此时,溶液从黄色变化成深蓝色。

[0111] (工序 (b))

[0112] 使用减压过滤装置过滤所得溶液,回收粉末。使用纯水洗涤粉末,除去过剩的氧化剂 (O2) 和掺杂剂 (D2)。利用纯水的洗涤反复进行至滤液的酸性度达到 pH6 ~ 7。之后,使用乙醇洗涤粉末,除去单体 (M2)、氧化剂 (O2)、反应后的氧化剂 (对甲苯磺酸铁 (II))。利用乙醇的洗涤进行至滤液变为无色透明。

[0113] (工序 (c))

[0114] 将精制后的粉末 0.5g 分散于水 50ml 中后,添加含有 20 重量%作为酸成分的聚苯乙烯磺酸 (重均分子量:1800) 的水溶液 15g。向该混合液中添加作为氧化剂 (O3) 的过硫酸铵 1.5g,在室温下搅拌 24 小时。所得聚噻吩悬浊液为深藏蓝色。

[0115] 使用所得聚噻吩悬浊液利用与实施例 1 相同的方法形成导电性高分子膜后,计算该导电性高分子膜的导电率。结果示于表 1。另外,为了评价所形成的导电性高分子膜的结晶性,测定导电性高分子膜的 X 射线衍射。还有,测定将 2θ 扫描至 $5 \sim 40^\circ$ 而进行。将其测定结果示于图 3。

[0116] (实施例 7:制造方法 (2))

[0117] 除了在工序 (b) 中用纯水和乙醇洗涤所得粉末后,进一步使用沸腾的热纯水进行洗涤之外,与实施例 6 同样地实施,制造聚噻吩悬浊液。利用与实施例 1 相同的方法形成导电性高分子膜后,计算该导电性高分子膜的导电率。结果示于表 1。

[0118] (实施例 8:制造方法 (2))

[0119] 除了在工序 (b) 中用纯水和乙醇洗涤所得粉末后,进一步在 125°C 恒温槽内进行加热处理之外,与实施例 6 同样地实施,制造聚噻吩悬浊液。利用与实施例 1 相同的方法形成导电性高分子膜后,计算该导电性高分子膜的导电率。结果示于表 1。

[0120] (实施例 9:制造方法 (2))

[0121] (工序 (a))

[0122] 将作为单体 (M2) 的 3,4- 乙烯二氧噻吩 1g、作为掺杂剂 (D2) 和表面活性剂发挥功能的十二烷基苯磺酸 2.3g 投入作为溶剂的水 100ml 中。在室温下搅拌 1 小时使其分散后,

加入作为氧化剂 (O2) 的过硫酸铵 2.4g, 在室温下搅拌 100 小时, 进行化学氧化聚合。此时, 溶液从黄色变化成深蓝色。

[0123] (工序 (b))

[0124] 使用离心分离机 (5000rpm) 从所得分散液中回收粉末。利用使用了纯水的离心分离机的倾析法洗涤粉末, 除去过剩的 (O2) 和掺杂剂 (D2)。利用纯水的洗涤反复进行至上清液的酸性度达到 pH6 ~ 7。

[0125] 工序 (c) 与实施例 6 同样地实施, 制造聚噻吩悬浊液。利用与实施例 1 相同的方法形成导电性高分子膜后, 计算该导电性高分子膜的导电率。结果示于表 1。

[0126] (实施例 10: 制造方法 (2))

[0127] (工序 (a))

[0128] 将作为单体 (M2) 的 3,4- 乙烯二氧噻吩 1g、作为掺杂剂 (D2) 的樟脑磺酸 1g, 使用作为表面活性剂发挥功能的聚乙二醇 (重量分子量: 4000) 2g, 分散于作为溶剂的水 100ml 中。在室温下搅拌 1 小时使其分散后, 加入作为氧化剂 (O2) 的过硫酸铵 2.4g, 在室温下搅拌所得分散液 100 小时, 进行化学氧化聚合。此时, 溶液从黄色变化成深蓝色。

[0129] 工序 (b) 和工序 (c) 与实施例 6 同样地实施, 制造聚噻吩悬浊液。利用与实施例 1 相同的方法形成导电性高分子膜后, 计算该导电性高分子膜的导电率。结果示于表 1。

[0130] (实施例 11: 制造方法 (2))

[0131] (工序 (d))

[0132] 在实施例 6 获得的聚噻吩悬浊液 10g 中室温下溶解赤藓糖醇 1g, 制造聚噻吩悬浊液。利用与实施例 1 相同的方法形成导电性高分子膜后, 计算该导电性高分子膜的导电率。结果示于表 1。

[0133] (实施例 12: 制造方法 (2))

[0134] 在实施例 6 获得的聚噻吩悬浊液 10g 中室温下溶解季戊四醇 1g, 制造聚噻吩悬浊液。利用与实施例 1 相同的方法形成导电性高分子膜后, 计算该导电性高分子膜的导电率。结果示于表 1。

[0135] (实施例 13: 制造方法 (2))

[0136] 在实施例 6 获得的聚噻吩悬浊液 10g 中混合丙烯酸树脂溶液 0.5g, 在室温下搅拌 10 小时, 制造聚噻吩悬浊液。利用与实施例 1 相同的方法形成导电性高分子膜后, 计算该导电性高分子膜的导电率。结果示于表 1。

[0137] (实施例 14: 制造方法 (2))

[0138] 在实施例 6 获得的聚噻吩悬浊液 20g 中投入离子交换型包含 H^+ 、 OH^- 的市售的两离子交换树脂 (奥卢嘎诺 (オルガノ) 制) 100g, 搅拌 5 小时, 制造聚噻吩悬浊液。此时该悬浊液的 pH 从 1.8 变化至 2.5。利用与实施例 1 相同的方法形成导电性高分子膜后, 计算该导电性高分子膜的导电率。结果示于表 1。

[0139] (实施例 15)

[0140] 作为由阀作用金属构成的阳极导体使用多孔质性的铝, 通过阳极氧化, 在铝的表面形成成为电介质层的氧化覆膜。接着, 将形成有电介质层的阳极导体浸渍于实施例 1 中制造的聚噻吩悬浊液中并提起后, 在 125℃ 下干燥后, 在 180℃ 下处理 30 分钟, 形成固体电解质层。在固体电解质层上依次形成石墨层和含银树脂层, 获得固体电解电容器。

[0141] 使用 LCR 测量仪以 100kHz 的频率测定所得固体电解电容器的 ESR(等效串联电阻)。ESR 的值为将总阴极部面积规格化成单元面积(1cm²)。结果示于表 2。

[0142] (实施例 16)

[0143] 作为由阀作用金属构成的阳极导体使用多孔质性的铝,通过阳极氧化,在铝金属表面形成氧化覆膜。接着,将形成有电介质层的阳极导体依次浸渍并提出于在纯水 200ml 中溶解有作为单体(M3)的吡咯 10g 的单体液、在纯水 200ml 中溶解有作为掺杂剂的对甲苯磺酸 20g 和作为氧化剂的过硫酸铵 10g 的氧化剂液,重复进行 10 次,进行化学氧化聚合,从而形成第一固体电解质层。

[0144] 在第一固体电解质层上滴加实施例 1 中制造的聚噻吩悬浊液,在 125℃下干燥·固化,形成第二固体电解质层。然后在第二固体电解质层上依次形成石墨层和含银树脂层,获得固体电解电容器。

[0145] 利用与实施例 15 相同的方法测定所得固体电解电容器的 ESR(等效串联电阻)。结果示于表 2。

[0146] (实施例 17)

[0147] 除了使用实施例 6 中制造的聚噻吩悬浊液之外,与实施例 16 同样地实施,制造固体电解电容器,测定其固体电解电容器的 ESR(等效串联电阻)。结果示于表 2。

[0148] (实施例 18)

[0149] 除了使用实施例 11 中制造的聚噻吩悬浊液之外,与实施例 16 同样地实施,制造固体电解电容器,测定其固体电解电容器的 ESR(等效串联电阻)。结果示于表 2。

[0150] (实施例 19)

[0151] 除了作为由阀作用金属构成的阳极导体使用多孔质性的钽之外,与实施例 16 同样地实施,制造固体电解电容器,测定其固体电解电容器的 ESR(等效串联电阻)。结果示于表 2。

[0152] (比较例 1)

[0153] 将聚苯乙烯磺酸(重均分子量:50000)2g、3,4-乙烯二氧噻吩 0.5g、硫酸铁(III)0.05g 投入水 20ml 后,在室温下搅拌 60 小时,制造聚噻吩溶液。与实施例 1 同样地测定所得聚噻吩溶液的粒径分布。图 2 显示其测定结果。另外,利用与实施例 1 相同的方法形成导电性高分子膜后,计算该导电性高分子膜的导电率。结果示于表 1。为了评价所形成的导电性高分子膜的结晶性,与实施例 6 同样地实施,测定导电性高分子膜的 X 射线衍射。其测定结果示于图 3。

[0154] (比较例 2)

[0155] 除了使用重均分子量 500000 的聚苯乙烯磺酸之外,与比较例 1 同样地实施,制造聚噻吩溶液。与实施例 1 同样地测定所得聚噻吩溶液的粒径分布。图 2 显示其测定结果。另外,利用与实施例 1 相同的方法形成导电性高分子膜后,计算该导电性高分子膜的导电率。结果示于表 1。

[0156] (比较例 3)

[0157] 除了使用比较例 1 制造的聚噻吩溶液之外,与实施例 16 同样地实施,制造固体电解电容器,测定该固体电解电容器的 ESR(等效串联电阻)。结果示于表 2。

[0158] 【表 1】

[0159]

	导电率 (S/cm)
实施例 1	120
实施例 2	125
实施例 3	120
实施例 4	130
实施例 5	210
实施例 6	200
实施例 7	220
实施例 8	225
实施例 9	210
实施例 10	230
实施例 11	330
实施例 12	280
实施例 13	175
实施例 14	180
比较例 1	110
比较例 2	100

[0160] 【表 2】

[0161]

	ESR ($m\Omega \cdot cm^2$)
实施例 15	2.8
实施例 16	2.5
实施例 17	2.0
实施例 18	1.6

实施例 19	2.6
比较例 3	3.1

[0162] 由图 2 所示粒度分布测定结果可以确认实施例 1 中制造的聚噻吩悬浊液的粒径小于比较例 1 和 2 中制造的聚噻吩悬浊液的粒径。而且,所用聚苯乙烯磺酸的重均分子量越小,则聚噻吩悬浊液的粒度分布越向粒径小者偏移。

[0163] 如表 1 所示,实施例 1 ~ 14 中形成的导电性高分子膜与比较例 1 和 2 中形成的导电性高分子膜相比,均为高导电率。特别是实施例 6 ~ 14 中形成的导电性高分子膜的高导电率化显著。这样,通过经过工序 (a) ~ 工序 (c), (1) 掺杂剂的选择范围宽、(2) 可选择增高结晶化度的掺杂剂、(3) 由于可选择与单体的互溶性高的溶剂构成,因此聚合度高、(4) 洗涤容易,可以实现高纯度化。

[0164] 另外,在工序 (b) 中,在对聚 (3,4- 乙烯二氧噻吩) 进行了热水洗涤和 / 或热处理的实施例 7 和 8 中,导电性变得更高。认为其原因在于,利用热水的不需要成分的高溶解度化或利用加热的挥发成分的除去成为可能,可以实现进一步的高纯度化。

[0165] 另外,混合了赤藓糖醇或季戊四醇的实施例 5、11 和 12 中,导电性变得更高。认为其原因在于通过与存在于聚噻吩悬浊液中的聚 (3,4- 乙烯二氧噻吩) 粒子附近的聚苯乙烯磺酸的相互作用,在降低聚 (3,4- 乙烯二氧噻吩) 粒子间的阻力的同时,聚 (3,4- 乙烯二氧噻吩) 的密度增加。与此作用相伴,使得例如在玻璃基板上形成导电性高分子层时形成致密的膜。

[0166] 由图 3 所示 X 射线衍射的测定结果可以确认,实施例 6 中形成的导电性高分子膜的结晶性高于比较例 1 中形成的导电性高分子膜。因此,所得聚噻吩悬浊液中的聚 (3,4- 乙烯二氧噻吩) 的高分子链间的电子传导良好,成为高导电性。还有,实施例 6 中形成的导电性高分子膜由于结晶化度高、分散光,因此没有透明性、呈现接近黑色的颜色。

[0167] 如表 2 所示,实施例 15 ~ 19 中制作的固体电解电容器由于聚 (3,4- 乙烯二氧噻吩) 的导电率高,因此能够降低固体电解质的电阻,可降低固体电解电容器的电阻 (ESR)。

[0168] 还有,比较实施例 16 和比较例 3 时,即便所用导电性高分子的导电率有若干差别,电容器的电阻值也大大不同。认为其原因在于,实施例 16 中使用的聚噻吩悬浊液由于粒径小,因此易于浸透至多孔质体的内部,与内部聚合物的接触部分增加,因此呈现接触电阻降低的效果。

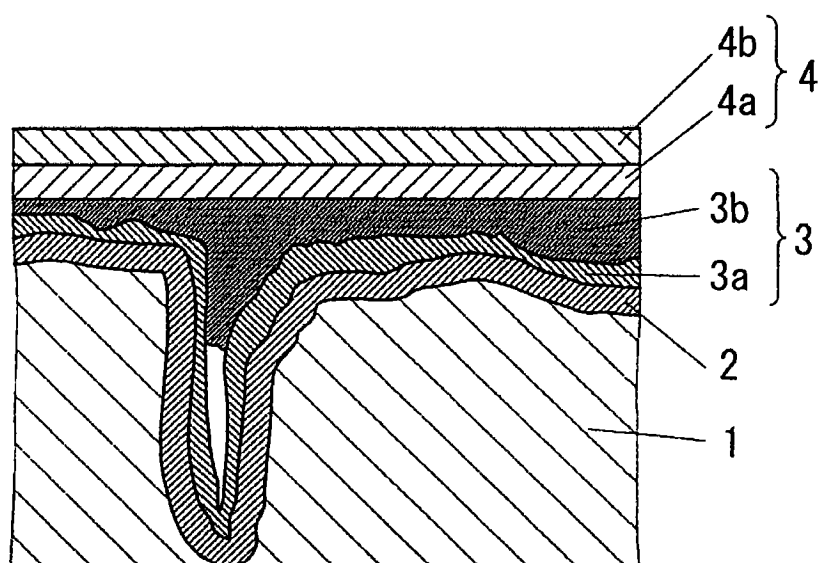


图 1

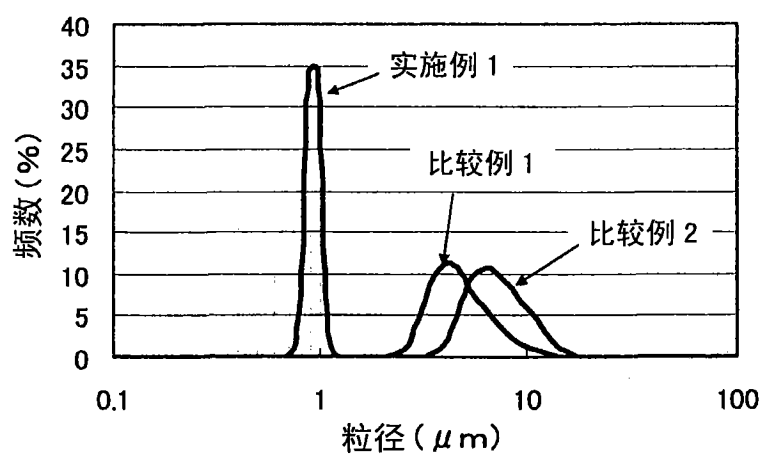


图 2

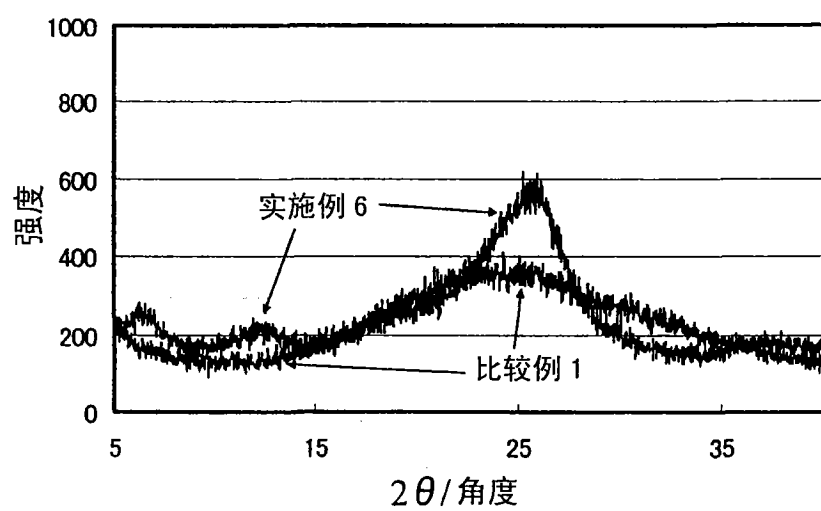


图 3