【公報種別】特許法第１７条の２の規定による補正の掲載
【部門区分】第７部門第２区分
【発行日】令和5年10月17日(2023.10.17)

【国際公開番号】WO2022/158350
【出願番号】特願2022-576621(P2022-576621)
【国際特許分類】
Ｈ０１Ｇ　9/028(2006.01)
Ｈ０１Ｇ　9/15(2006.01)
Ｈ０１Ｇ　9/00(2006.01)
【ＦＩ】
Ｈ０１Ｇ　9/028　　Ｆ
Ｈ０１Ｇ　9/15
Ｈ０１Ｇ　9/028　　Ｇ
Ｈ０１Ｇ　9/00　２９０Ｈ

【手続補正書】
【提出日】令和5年6月16日(2023.6.16)
【手続補正１】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
陽極体と、前記陽極体の表面に形成された誘電体層と、前記誘電体層の少なくとも一部を覆う陰極部と、を備え、
前記陰極部は、前記誘電体層の少なくとも一部を覆う固体電解質層を備え、
前記固体電解質層は、共役系高分子を含む導電性高分子成分を含み、
前記固体電解質層の２３０℃で５時間の加熱後の酸素透過度P_1が、１．０ｃｍ^3／ｍ^2・２４ｈ・ａｔｍ以下である、固体電解コンデンサ素子。
【請求項２】
前記固体電解質層の前記酸素透過度P_1と前記加熱の前の酸素透過度P_0との差（P_1-P_0）が、０．３ｃｍ^3／ｍ^2・２４ｈ・ａｔｍ以下である、請求項１に記載の固体電解コンデンサ素子。
【請求項３】
前記固体電解コンデンサ素子は、２００℃を超え３００℃以下の温度で熱処理されている、請求項１または２に記載の固体電解コンデンサ素子。
【請求項４】
前記熱処理は、１時間以上行われる、請求項３に記載の固体電解コンデンサ素子。
【請求項５】
前記共役系高分子は、ピロール化合物、チオフェン化合物、およびアニリン化合物からなる群より選択される少なくとも一種に対応するモノマー単位を含む、請求項１～４のいずれか１項に記載の固体電解コンデンサ素子。
【請求項６】
前記固体電解質層のラマンスペクトルにおいて、前記共役系高分子に由来するＣ＝Ｃ伸縮振動に帰属される第１ピークをローレンツ関数でフィッティングしたとき、前記第１ピークの半値全幅は３５ｃｍ$^{-1}$以上８０ｃｍ$^{-1}$以下である、請求項１～４のいずれか１項に記載の固体電解コンデンサ素子。
【請求項７】

前記第１ピークの位置は、基準位置から低波数側に０．２％以上１％以下シフトしており、 前記基準位置は、２極式の電解重合により形成される前記共役系高分子を含み、かつ２３０℃で５時間加熱したときの固体電解質層のラマンスペクトルにおいて、前記共役系高分子に由来するＣ＝Ｃ伸縮振動に帰属される第２ピークをローレンツ関数でフィッティングしたときの前記第２ピークの位置である、請求項６に記載の固体電解コンデンサ素子。

【請求項８】

前記固体電解質層のラマンスペクトルにおいて、前記共役系高分子に由来するＣ＝Ｃ伸縮振動に帰属される第１ピークをローレンツ関数でフィッティングしたとき、前記第１ピークの位置は、基準位置から低波数側に０．２％以上１％以下シフトしており、

前記基準位置は、２極式の電解重合により形成される前記共役系高分子を含み、かつ２３０℃で５時間加熱したときの固体電解質層のラマンスペクトルにおいて、前記共役系高分子に由来するＣ＝Ｃ伸縮振動に帰属される第２ピークをローレンツ関数でフィッティングしたときの前記第２ピークの位置である、請求項１～４のいずれか１項に記載の固体電解コンデンサ素子。

【請求項９】

前記共役系高分子は、少なくともピロールに対応するモノマー単位を含み、

前記基準位置は、１５８２ｃｍ$^{-1}$である、請求項７または８に記載の固体電解コンデンサ素子。

【請求項１０】

前記共役系高分子は、少なくともピロールに対応するモノマー単位を含み、

前記第１ピークの位置は、１５６６ｃｍ$^{-1}$以上１５７８ｃｍ$^{-1}$以下である、請求項６に記載の固体電解コンデンサ素子。

【請求項１１】

請求項１～１０のいずれか１項に記載の前記固体電解コンデンサ素子を少なくとも１つ備える、固体電解コンデンサ。

【手続補正２】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】０００５

【補正方法】変更

【補正の内容】

【０００５】

本開示の第１側面に係る固体電解コンデンサ素子は、陽極体と、前記陽極体の表面に形成された誘電体層と、前記誘電体層の少なくとも一部を覆う陰極部と、を備え、前記陰極部は、前記誘電体層の少なくとも一部を覆う固体電解質層を備え、前記固体電解質層は、共役系高分子を含む導電性高分子成分を含み、前記固体電解質層の２３０℃で５時間加熱後の酸素透過度Ｐ$_1$が、１．０ｃｍ^3／ｍ^2・２４ｈ・ａｔｍ以下である。

【手続補正３】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】００１１

【補正方法】変更

【補正の内容】

【００１１】

上記課題を鑑み、本開示の第１側面に係る固体電解コンデンサ素子では、高温に晒された場合の固体電解質層において空気（より具体的には酸素）の侵入が低く抑えられている。より具体的には、固体電解質層の２３０℃で５時間の加熱後の酸素透過度Ｐ$_1$が、１．０ｃｍ^3／ｍ^2・２４ｈ・ａｔｍ以下である。なお、１ｃｍ^3／ｍ^2・２４ｈ・ａｔｍ＝９．８７ｍＬ／ｍ^2・ｄａｙ・ＭＰａである。

【手続補正４】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】００１６
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００１６】
本明細書中、固体電解質層の酸素透過度とは、厚さ４μｍの固体電解質層を有するサンプルを用いて、ＪＩＳ　Ｋ７１２６－２：２００６に準拠して測定される酸素透過度（ｃｍ^3／ｍ^2・２４ｈ・ａｔｍ）である。酸素透過度Ｐ$_0$の測定には、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルム（縦１００ｍｍ×横１００ｍｍ×厚さ１００μｍ）の一方の表面に、固体電解コンデンサ素子の固体電解質層を形成する場合と同じ条件で厚さ４μｍの固体電解質層を形成したサンプル（サンプルＡ）が用いられる。固体電解コンデンサ素子の固体電解質層の形成において、プレコート層を形成する場合には、サンプルの固体電解質層を形成する前に厚さ０．１μｍのプレコート層を形成する。酸素透過度Ｐ$_1$は、サンプルＡを２３０℃で５時間加熱した後に測定される酸素透過度である。例えば、酸素透過度の測定に供されるサンプルの固体電解質層は、固体電解コンデンサ素子の固体電解質層の結晶性と同じ程度の結晶性を有するように形成される。すなわち、サンプルの固体電解質層のラマンスペクトルと固体電解コンデンサ素子の固体電解質層のラマンスペクトルとを概ね対応させてもよい。具体的には、サンプルの固体電解質層のラマンスペクトルにおいて共役系高分子に由来するＣ＝Ｃ伸縮振動に帰属されるピーク（第１ピーク）の半値全幅は、固体電解コンデンサ素子の固体電解質層のラマンスペクトルの第１ピークの半値全幅の±５％以内の値であってよい。あるいは、サンプルの固体電解質層のラマンスペクトルの第１ピークの基準位置からのシフト量は、固体電解コンデンサ素子の固体電解質層のラマンスペクトルの第１ピークの基準位置からのシフト量の±５％以内の値であってよい。なお、固体電解質層のラマンスペクトル、基準位置、および第１ピークのシフト量については、後述のラマンスペクトルに関する説明を参照できる。酸素透過度の測定は、例えば、下記の条件で行われる。
【手続補正５】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００４７
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００４７】
第１側面の固体電解コンデンサ素子では、固体電解質層が膜質に優れるため、高温に晒された場合でも、固体電解質層の酸素透過度を低く抑えることができる。固体電解質層について、２３０℃で５時間の加熱後の酸素透過度Ｐ$_1$と加熱前の酸素透過度Ｐ$_0$との差（Ｐ$_1$－Ｐ$_0$）は、例えば、０．３ｃｍ^3／ｍ^2・２４ｈ・ａｔｍ以下であり、０．２５ｃｍ^3／ｍ^2・２４ｈ・ａｔｍ以下であってもよい。なお、従来の固体電解コンデンサ素子では、固体電解質層は膜質に劣り、酸素透過度Ｐ$_1$が大きくなるため、（Ｐ$_1$－Ｐ$_0$）の値は、０．５ｃｍ^3／ｍ^2・２４ｈ・ａｔｍを超える大きな値となる。
【手続補正６】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００５２
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００５２】
固体電解質層の主たる成分は共役系高分子であり、固体電解質層のラマンスペクトルでは、共役系高分子に由来するＣ＝Ｃ伸縮振動に帰属されるピーク（第１ピーク）の高さが最も高く、特徴的である。固体電解質層において、共役系高分子の配向性が高まったり、エネルギー状態が変化したりすると、Ｃ＝Ｃ結合の振動状態が変化するため、Ｃ＝Ｃ伸縮振動に帰属される第１ピークの半値全幅およびピークの位置の少なくとも一方が変化する。そのため、Ｃ＝Ｃ伸縮振動に帰属される第１ピークの半値全幅およびピーク位置の少な

くとも一方に基づいて、固体電解質層における共役系高分子の配向状態またはエネルギー状態を把握することができる。

【手続補正７】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００５４
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００５４】

固体電解質層のラマンスペクトルでは、第１ピークの位置は、固体電解質層が２極式の電解重合により形成され、２３０℃で５時間加熱した場合の基準位置から、低波数側にシフトした状態である場合も好ましい。この場合、固体電解質層において、共役系高分子の配向性が高まり、共役系高分子がエネルギー的に安定化した状態となる。そのため、固体電解質層の酸素透過度を低く抑えることができるとともに、固体電解質層の高い導電性を確保し易くなる。また、固体電解質層の膜質が向上することで、固体電解コンデンサ素子が高温に晒された場合でも、酸化反応が進行し難く、高い導電性が維持され、静電容量などのコンデンサ性能の低下が抑制される。また、共役系高分子にドーパントが適度にドープされ易くなることで、共役系高分子が還元状態となることが低減されることからも、酸化反応の進行が妨げられる。固体電解コンデンサ素子および固体電解コンデンサの高い耐熱性が得られることで、信頼性を高めることができる。なお、基準位置は、２極式の電解重合により形成される共役系高分子を含み、かつ２３０℃で５時間加熱したときの固体電解質層のラマンスペクトルにおいて、共役系高分子に由来するＣ＝Ｃ伸縮振動に帰属されるピーク（第２ピーク）をローレンツ関数でフィッティングしたときの第２ピークの位置である。

【手続補正８】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００５７
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００５７】

なお、基準位置を決定するための固体電解コンデンサは、固体電解質層を２極式の電解重合で形成し、２３０℃で５時間加熱する以外は、比較される３極式の電解重合を利用して固体電解コンデンサを形成する場合と同様の条件で形成される。２極式の電解重合は、共役系高分子の前駆体と必要に応じてドーパントとを含む液状組成物に、表面に誘電体層が形成された陽極体の陰極形成部と、対電極としてのチタニウム（Ｔｉ）電極とを浸漬し、銀／塩化銀参照電極に対する陽極体の電位が３．０Ｖとなるように、陽極体に電圧を印加することにより行われる。液状組成物のｐＨは、例えば、３．０である。共役系高分子の前駆体およびドーパントは、比較される３極式の電解重合を利用して固体電解コンデンサを形成する場合と同じ成分が使用される。２３０℃での加熱は、陰極引出層を形成した後に、大気中で行われる。

【手続補正９】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００６２
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００６２】

固体電解コンデンサ素子の固体電解質層のラマンスペクトルの測定には、次のような手順で採取したサンプル（サンプルＢ）を用いることができる。まず、固体電解コンデンサを硬化性樹脂に埋め込んで硬化性樹脂を硬化させる。硬化物に研磨処理またはクロスセクションポリッシャー加工を行うことにより、固体電解質層の厚み方向に平行でコンデンサ素子の長さ方向に垂直な断面を露出させる。断面は、コンデンサ素子の長さ方向に平行な

方向における固体電解質層の長さを１とするとき、固体電解質層の陽極引出部とは反対側の端部から０～０．０５の位置における断面とする。このようにして、測定用のサンプル（サンプルＢ）が得られる。サンプルＢの露出した固体電解質層の断面において、固体電解質層の表面から深さ１００ｎｍまでの部分（表層部分）、ならびに固体電解質層の陽極体の表面の孔および窪み（ピットと呼ばれることがある。）内に形成された部分の８μｍ×８μｍの領域について、ラマンスペクトルが測定される。Ｃ＝Ｃ伸縮振動に帰属されるピークの半値全幅およびピーク位置は、表層部分の８μｍ×８μｍの領域６箇所および固体電解質層のピット内に形成された部分の８μｍ×８μｍの領域１２箇所についての測定値を平均化することにより求められる。サンプルＡの断面は、サンプルＢの断面を露出させる場合と同様にして露出させることができる。

【手続補正１０】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０１０４
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０１０４】
（ｂ）固体電解質層のラマンスペクトル測定
固体電解コンデンサから取り出したコンデンサ素子の固体電解質層（サンプルＢ）の断面について、既述の手順でラマンスペクトルを測定した。固体電解コンデンサＢ１の固体電解質層のラマンスペクトルでは、ポリピロールに由来するＣ＝Ｃ伸縮振動に帰属されるピーク（第２ピーク）が１５８２ｃｍ$^{-1}$に観察された。固体電解コンデンサから取り出したコンデンサ素子の固体電解質層のラマンスペクトルにおいて、ポリピロールに由来する第１ピークの全値半幅を求めるとともに、第２ピークの位置（基準位置）からのシフト量を求めた。