(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年5月30日(30.05.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/111506 A1

(51) 国際特許分類:
H01G 9/028 (2006.01) *H01G 9/07* (2006.01)
H01G 9/00 (2006.01) *H01G 9/15* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/041322

(22) 国際出願日： 2023年11月16日(16.11.2023)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2022-188438 2022年11月25日(25.11.2022) JP

(71) 出願人：パナソニックＩＰマネジメント株式会社(**PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.**) [JP/JP]；〒5710057 大阪府門真市元町２２番６号 Osaka (JP).

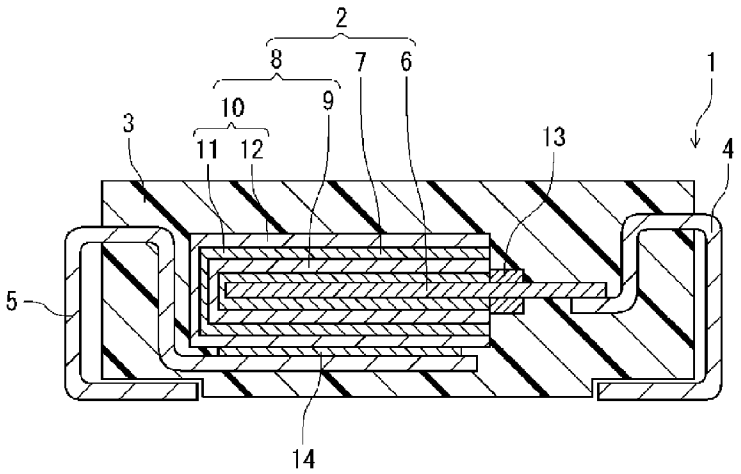
(72) 発明者：竹下 昌利 (**TAKESHITA Masatoshi**). 岡本 理恵 (**OKAMOTO Rie**). 後藤 公平(**GOTO Kohei**).

(74) 代理人：鎌田 健司，外(**KAMATA Kenji** et al.)；〒5710057 大阪府門真市元町２２番６号 パナソニックＩＰマネジメント株式会社内 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能)：AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY,

(54) **Title:** SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR

(54) 発明の名称： 固体電解コンデンサ



(57) **Abstract:** This solid electrolytic capacitor includes at least one capacitor element. The capacitor element includes: a positive electrode foil that has a porous part at least in a surface layer thereof; a dielectric layer that covers at least a portion of the positive electrode foil; and a solid electrolyte layer that covers at least a portion of the dielectric layer. The solid electrolyte layer contains: a first polymer component including a conjugated macromolecular; and a second polymer component including polymer anions. In a Raman spectrum of the surface layer of the solid electrolyte layer, a peak characteristic to the first polymer component is observed. When the rated voltage of the solid electrolytic capacitor is denoted as Rv(V), the average thickness T of the dielectric layer is 2.5×Rv (nm) or more.

WO 2024/111506 A1

［続葉有］

MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能):ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：固体電解コンデンサは、少なくとも１つのコンデンサ素子を含む。前記コンデンサ素子は、少なくとも表層に多孔質部を含む陽極箔と、前記陽極箔の少なくとも一部を覆う誘電体層と、前記誘電体層の少なくとも一部を覆う固体電解質層とを含む。前記固体電解質層は、共役系高分子を含む第１ポリマー成分と、ポリマーアニオンを含む第２ポリマー成分と、を含む。前記固体電解質層の表層でのラマンスペクトルにおいて、前記第１ポリマー成分に特有のピークが観察される。前記固体電解コンデンサの定格電圧をＲｖ（Ｖ）としたときの前記誘電体層の平均厚さＴは、２．５×Ｒｖ（ｎｍ）以上である。

明　細　書

発明の名称 ： 固体電解コンデンサ

技術分野

[0001]　本開示は、固体電解コンデンサに関する。

背景技術

[0002]　固体電解コンデンサは、固体電解コンデンサ素子と、固体電解コンデンサ素子を封止する樹脂外装体またはケースと、固体電解コンデンサ素子に電気的に接続される外部電極とを備える。固体電解コンデンサ素子は、例えば、陽極体と、陽極体の表面に形成された誘電体層と、誘電体層の少なくとも一部を覆う陰極部とを備える。陰極部は、誘電体層の少なくとも一部を覆う導電性高分子（例えば、共役系高分子およびドーパント）を含む。導電性高分子は、固体電解質とも称される。

[0003]　固体電解質は、化学重合または電解重合などのその場重合を利用して形成可能である。しかし、固体電解質を簡便に形成できる観点から、固体電解質の形成には、共役系高分子およびドーパントを含む液状の分散体を用いる方法が多用されている。

[0004]　例えば、特許文献１は、表面に誘電体皮膜を形成した陽極体に、第一の導電性高分子の粒子と第一の溶媒とを含む第一の分散体溶液を含浸させた後、第二の導電性高分子の粒子と第二の溶媒とを含む第二の分散体溶液を含浸させるステップを含み、前記第一の分散体溶液のｐＨは、前記第二の分散体溶液のｐＨよりも７に近い、電解コンデンサの製造方法を提案している。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２０１３－５８８０７号公報

発明の概要

[0006]　本開示の一側面は、少なくとも１つのコンデンサ素子を含む固体電解コンデンサに関する。前記コンデンサ素子は、少なくとも表層に多孔質部を含む

陽極箔と、前記陽極箔の少なくとも一部を覆う誘電体層と、前記誘電体層の少なくとも一部を覆う固体電解質層とを含む。前記固体電解質層は、共役系高分子を含む第１ポリマー成分と、ポリマーアニオンを含む第２ポリマー成分と、を含む。前記固体電解質層の表層でのラマンスペクトルにおいて、前記第１ポリマー成分に特有のピークが観察される。前記固体電解コンデンサの定格電圧をＲｖ（Ｖ）としたときの前記誘電体層の平均厚さＴは、２．５０×Ｒｖ（ｎｍ）以上である。

[0007] 高い充放電特性および高い耐電圧性を有する固体電解コンデンサを提供できる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]本開示の一実施形態に係る固体電解コンデンサの断面模式図である。

発明を実施するための形態

[0009] 本開示の実施形態の記載に先立ち、従来技術の課題について簡単に説明する。固体電解コンデンサでは、高容量を確保する観点から、陽極体の少なくとも表層には多孔質部が形成される。導電性高分子を含む液状分散体を用いると、比較的厚さの大きな固体電解質層が得られ易いため、高い耐電圧を確保する上では有利である。しかし、液状分散体を用いると、多孔質部の凹部に導電性高分子が充填されにくく、陽極体と固体電解質層との高い密着性、および凹部内に形成された内層と多孔質部の外側に形成された外層との高い密着性を確保することが難しい。そのため、固体電解コンデンサの充放電を繰り返したときの容量低下が大きく、高い充放電特性が得られ難い。

[0010] 電解重合で固体電解質層を形成する場合、多孔質部の凹部内に充填し易く、高い充放電特性が得られ易い。しかし、高い耐電圧性を確保できない場合がある。

[0011] 電解重合で形成された固体電解質層では、液状分散体を用いて形成された固体電解質層に比べて、共役系高分子およびドーパントが高分散されており、高い電子伝導性が得られる。また、ポリマーアニオンの偏析による固体電解質層の抵抗上昇が抑制される。これにより、低い等価直列抵抗（ＥＳＲ）

および高いサイクル特性が得られる。しかし、絶縁破壊電圧が低いことが明らかとなった。

[0012] 上記に鑑み、（１）本開示の一側面に係る固体電解コンデンサは、少なくとも１つのコンデンサ素子を含む。コンデンサ素子は、少なくとも表層に多孔質部を含む陽極箔と、陽極箔の少なくとも一部を覆う誘電体層と、誘電体層の少なくとも一部を覆う固体電解質層とを含む。固体電解質層は、共役系高分子を含む第１ポリマー成分と、ポリマーアニオンを含む第２ポリマー成分と、を含む。固体電解質層の表層でのラマンスペクトルにおいて、第１ポリマー成分に特有のピークが観察される。固体電解コンデンサの定格電圧をＲｖ（単位：Ｖ）としたときの誘電体層の平均厚さＴは、２．５０×Ｒｖ（単位：ｎｍ）以上である。

[0013] 上記（１）の構成では、誘電体層の平均厚さＴを固体電解コンデンサの定格電圧の２．５０倍以上とすることで、電解重合により固体電解質層を形成する場合の絶縁破壊電圧を向上でき、高い耐電圧性を確保することができる。一般に、誘電体層の厚さが大きくなると、固体電解コンデンサの容量が低下する傾向がある。しかし、本開示の固体電解コンデンサでは、電解重合により固体電解質層を形成することで、誘電体層の厚さが大きくなることに伴う容量の低下を補填し十分高い容量が得られ、充放電を繰り返しても容量の低下が抑制される。一般に高圧とされる１２Ｖ以上の定格電圧のコンデンサでも、電圧を印加したときの絶縁破壊を抑制することができる。

[0014] （２）上記（１）の構成において、固体電解質層は、硫黄（Ｓ）元素を含み、陽極箔は、アルミニウム（Ａｌ）元素を含んでもよい。固体電解質層は、誘電体層を有する陽極箔において、多孔質部の空隙内に充填された第１部分と、誘電体層を有する陽極箔の主面より陽極箔の外側に配置された第２部分とを有する。多孔質部の断面の電子線プローブマイクロアナライザ（ＥＩｅｃｔｒｏｎ Ｐｒｏｂｅ Ｍｉｃｒｏ Ａｎａｌｙｚｅｒ：ＥＰＭＡ）を用いた元素マッピングにおいて、多孔質部におけるＡｌ元素の存在比率を１００％としたときの多孔質部におけるＳ元素の存在比率は０．５％以上であ

ってもよい。この場合、充放電を繰り返したときの容量の低下をさらに抑制することができる。

[0015] Ｓ元素は、主に、固体電解質を構成する共役系高分子およびドーパントに由来する。例えば、ポリチオフェン系の共役系高分子には、チオフェン環のＳ元素が含まれ、ドーパントにはスルホ基などのアニオン性基に由来してＳ元素が含まれる。一方、ＡＩ元素を含む陽極箔は、主にアルミニウムまたはアルミニウム合金で構成され、誘電体層は、アルミニウム酸化物で構成される。そのため、多孔質部におけるＡＩ元素の存在比率に対して、Ｓ元素の存在比率が相対的に大きくなることは、多孔質部に含まれる固体電解質の比率が相対的に大きくなる（換言すると、多孔質部の空隙における固体電解質の充填率が高くなる）ことを意味している。本開示では、多孔質部におけるＳ元素の存在比率が上記の範囲であることで、固体電解質の比較的高い充填率が得られ、空気の流路が少なくなることで、固体電解質の劣化の進行が妨げられると考えられる。また、多孔質部の空隙に固体電解質が高充填されているため、充放電を繰り返すことで固体電解質が繰り返し体積変化しても、第１部分と第２部分との間または多孔質部と第２部分との間で比較的多くの接点が維持されると考えられる。よって、充放電を繰り返しても比較的高い容量を維持することができると考えられる。

[0016] 多孔質部における上記のような比較的高いＳ元素含有率は、例えば、ＡＩ元素を含むとともに少なくとも表層に多孔質部を含む陽極箔の表面に誘電体層を形成し、得られる誘電体層を表面に有する陽極箔を、共役系高分子の前駆体と、Ｓ元素を含むポリマーアニオンとを含む重合液に浸漬し、３極式で比較的低い重合電位で電解重合することによって得られる。このように電解重合を特定の条件で行うことで、ドーパントとして比較的安定性が高いポリマーアニオンの存在下、共役系高分子の前駆体の重合が徐々に進行して、共役系高分子とポリマーアニオンとが相互作用した導電性高分子が生成し、緻密な固体電解質が形成されると考えられる。前駆体およびポリマーアニオンは、重合液中に溶解した状態であるため、多孔質部の微細な空隙の深部まで

入り込み易い。そのため、空隙の開口付近だけでなく、空隙の深部でも重合が進行し易い。よって、空隙内における固体電解質の高い充填率が得られると考えられる。多孔質部の空隙内において、共役系高分子の前駆体の重合は、ポリマーアニオンと相互作用しながら進行するため、形成される共役系高分子の高い配向性が得られ易いことに加え、ポリマーアニオンが比較的均一に分散された状態となり、比較的高いドープ率が得られ易い。そのため、第１部分における固体電解質の高い導電性が得られるとともに、充放電を繰り返しても、脱ドープまたは共役系高分子の劣化が生じ難い。また、多孔質部における固体電解質の充填率が高いため、充放電を繰り返すことで固体電解質が繰り返し体積変化しても、第１部分または多孔質部と第２部分との接点が維持される。よって、上記のような優れた効果が得られると考えられる。

[0017] なお、ポリ（３，４－エチレンジオキシチオフェン）（ＰＥＤＯＴ）などのＳ元素を含む共役系高分子とポリスチレンスルホン酸（ＰＳＳ）などのＳ元素を含むポリマーアニオンとを含む液状分散体を用いて第１部分を形成した場合でも、多孔質部におけるＳ元素の存在比率は低く、例えば、０．５％未満である。これは、上述のように、液状分散体を用いても、多孔質部における固体電解質の充填率が低いためであると考えられる。

[0018] ３極式の電解重合は、表面に誘電体層が形成された陽極箔と、対電極と、参照電極との３つの電極を用いて行われる。３極式の電解重合では、参照電極を利用することで、対電極の自然電位の変化に影響されずに陽極の電位を精密に制御することができる。３極式の場合には、陽極箔と対電極とを利用する２極式の場合に比べて、電解重合反応がより精密に制御される。また、重合電位が所定の範囲であることで、ポリマーアニオンと相互作用しながら、高分子鎖がゆっくりと成長すると考えられる。よって、形成される共役系高分子の配向性が高まるとともに、ポリマーアニオンの分散性が高まり、より均一で、より緻密な固体電解質が、多孔質部の空隙内に高充填率で形成されると考えられる。また、ポリマーアニオンが高分散されることで、比較的高いドープ率が得られ易く、固体電解質の導電性自体を高め易いと考えられ

る。

[0019] （３）上記（１）または（２）の構成において、誘電体層の平均厚さＴは、３．５×Ｒｖ（ｎｍ）以下であってもよい。この場合、より高い容量が得られる。

[0020] （４）上記（１）～（３）のいずれか１つの構成において、固体電解コンデンサの定格電圧Ｒｖは、１２Ｖ以上であってもよい。本開示によれば、このように定格電圧が高い高圧用途にも耐え得る固体電解コンデンサが得られる。

[0021] （５）上記（１）～（４）のいずれか１つの構成において、共役系高分子は、チオフェン化合物に対応するモノマー単位を含んでもよい。この場合、電解重合の条件を調節することによって、Ｓ元素を含むポリマーアニオンの存在下でも電解重合が進行し易く、多孔質部の空隙における導電性高分子の充電率を高める上でより有利である。

[0022] （６）上記（５）の構成において、第１ポリマー成分に特有のピークは、１２００ｃｍ$^{-1}$以上１６００ｃｍ$^{-1}$以下の波数範囲に観測される第１ピークを含んでもよい。第１ピークは、チオフェン化合物に対応するモノマー単位におけるチオフェン環のＣ＝Ｃ伸縮振動に帰属される。第１ピークが明確に観察されることで、ポリマーアニオンの偏析が抑制されていることが分かる。固体電解質層において、共役系高分子とポリマーアニオンとが高分散されていることで、より高い充放電特性が得られる。

[0023] （７）上記（５）または（６）の構成において、第１ポリマー成分は、チオフェン化合物に対応するモノマー単位として、３，４－エチレンジオキシチオフェン化合物に対応するモノマー単位を少なくとも含んでもよい。この場合、固体電解質層のより高い導電性が得られ易く、より高い充放電特性を確保することができる。

[0024] （８）上記（１）～（７）のいずれか１つの構成において、ポリマーアニオンの重量平均分子量Ｍｗは、１００以上５０万以下であってもよい。この場合、第１部分において、ポリマーアニオンのより高い分散性および比較的

高いドープ率が得られ易く、固体電解質層のより高い導電性を確保する上で有利である。加えて、ドーパントおよび固体電解質の高い安定性が得られ易い。

[0025] （９）ポリマーアニオンは、有機スルホン酸化合物に対応するモノマー単位を含んでもよい。このようなポリマーアニオンを用いる場合でも、多孔質部に固体電解質を高充填することができるため、固体電解質層の高い導電性が得られ易く、充放電を繰り返しても比較的高い容量を維持し易い。

[0026] （１０）上記（１）～（９）のいずれか１つの構成において、第１ポリマー成分に特有のピークは、１２００ｃｍ$^{-1}$以上１６００ｃｍ$^{-1}$以下の波数範囲に観測される第１ピークを含んでもよい。ポリマーアニオンは、芳香族スルホン酸化合物に対応するモノマー単位を含んでもよい。固体電解質層の表層でのラマンスペクトルにおいて、８００ｃｍ$^{-1}$以上１１００ｃｍ$^{-1}$以下の波数範囲に観察される第２ポリマー成分に特有の第２ピークが観察されてもよい。第１ピークの強度I_{p1}の第２ピークの強度I_{p2}に対する比（＝I_{p1}／I_{p2}）は、２以上であってもよい。I_{p1}／I_{p2}比がこのような範囲である場合、第２部分における共役系高分子の配向性および結晶性が比較的高い。そのため、第２部分の固体電解質の高い導電性を確保し易い。

[0027] （１１）上記（２）の構成、および上記（３）～（１０）の構成の上記（２）に係る場合のいずれか１つについて、第１部分のラマンスペクトルにおいて、第１ポリマー成分に特有の第１ピークの強度I_{p1}の、第２ポリマー成分に特有の第２ピークの強度I_{p2}に対する比（＝I_{p1}／I_{p2}）は、２以上であってもよい。I_{p1}／I_{p2}比がこのような範囲である場合、第１部分における共役系高分子の配向性および結晶性が比較的高い。そのため、第１部分の固体電解質の高い導電性を確保し易い。

[0028] （１２）上記（１）～（１１）のいずれか１つの構成において、固体電解コンデンサは、積層された複数のコンデンサ素子を含んでもよい。この場合、より高容量が得られるとともに、多孔質部の空隙内への固体電解質の充填率が高いことで、充放電を繰り返しても高容量を維持することができる。

[0029] 以下、上記（１）～（１２）の構成を含めて、本開示の固体電解コンデンサについてより具体的に説明する。以下に記載する構成要素から選択される少なくとも１つは、技術的に組み合わせが可能である限り、本開示の固体電解コンデンサに係る上記（１）～（１２）の構成の少なくとも１つと任意に組み合わせられる。

[0030] ［固体電解コンデンサ］

固体電解コンデンサは、１つまたは２つ以上のコンデンサ素子を備える。

[0031] ［コンデンサ素子］

コンデンサ素子は、陽極箔と、陽極箔の少なくとも一部を覆う誘電体層と、誘電体層の少なくとも一部を覆う陰極部とを含む。陰極部は、誘電体層の少なくとも一部を覆う固体電解質層を含む。

[0032] （陽極箔）

コンデンサ素子に含まれる陽極箔は、弁作用金属、弁作用金属を含む合金、および弁作用金属を含む化合物などを含んでもよい。陽極箔は、これらの材料を一種含んでもよく、二種以上を組み合わせて含んでもよい。弁作用金属としては、例えば、アルミニウム（ＡＩ）、タンタル、ニオブ、チタンが挙げられる。陽極箔は、少なくともアルミニウムを含んでもよい。陽極箔は、アルミニウム金属を含んでもよく、アルミニウム合金を含んでもよく、これらの双方を含んでもよい。

[0033] 陽極箔は、少なくとも表層に多孔質部を含む。多孔質部は、多くの微細な空隙を含んでいる。多孔質部によって、陽極箔は、少なくとも表面に微細な凹凸形状を有しており、表面積が大きくなり、高容量が得られる。多孔質部は、例えば、金属箔の表面を、粗面化することによって形成できる。陽極箔は、例えば、芯部と、芯部の双方の表面に形成され、芯部と連続する多孔質部とを有していてもよい。多孔質部は、粗面化された金属箔の外側部分であり、金属箔の内側部分である残部が芯部である。多孔質部は、陽極箔の表層の一部に形成されていてもよく、表層全体に形成されていてもよい。

[0034] 粗面化は、エッチング処理などによって行ってもよい。エッチング処理は

、電解エッチングにより行ってもよく、化学エッチングにより行ってもよい。例えば、電解エッチングの場合、多孔質部の厚さ、空隙の形状および大きさ等は、エッチング条件（エッチング処理のステップ数および時間、電流密度、エッチング液の組成および温度等）などにより調整してもよい。

[0035] 陽極箔は、第１端部および第１端部とは反対側の第２端部を有する。固体電解質層は、陽極箔の第２端部側の部分に誘電体層を介して形成される。固体電解質層を含む陰極部が形成される陽極箔の第２端部側の部分は、陰極形成部と呼ばれることがある。陽極箔は、例えば、少なくとも陰極形成部の表層に多孔質部を有している。陽極箔の陰極部が形成されない第１端部側の部分は、陽極引出部と呼ばれることがある。陽極引出部は、例えば、陽極側の外部電極と電気的接続に利用される。陽極引出部には、陽極リード端子を接続してもよい。

[0036] 本明細書中、陽極箔が平らな状態で、第１端部から第２端部に向かう方向を、陽極箔の長さ方向と称することがある。第１端部側から第２端部側に向かう方向とは、第１端部の端面の中心と第２端部の端面の中心とを結ぶ直線方向に平行な方向である。この方向を、陽極箔またはコンデンサ素子の長さ方向と称する場合がある。

[0037] （誘電体層）

誘電体層は、陽極箔の少なくとも一部の表面を覆うように形成されている。誘電体層は、誘電体として機能する絶縁性の層である。誘電体層は、陽極箔の表面の弁作用金属を、化成処理などによって陽極酸化することで形成される。多孔質部を有する陽極箔の表面に形成される誘電体層では、誘電体層の表面は、多孔質部の表面の形状に応じて微細な凹凸形状を有する。

[0038] 本開示において、固体電解コンデンサの定格電圧がＲｖ（Ｖ）であるとき、誘電体層の平均厚さＴは、２．５０×Ｒｖ（ｎｍ）以上である。誘電体層がこのような平均厚さを有することで、固体電解コンデンサの優れた耐圧性が得られ、高い電圧を印加した場合の絶縁破壊を抑制できる。また、本開示では、固体電解質層の高い導電性が確保されるとともに、酸化劣化が抑制さ

れる。そのため、誘電体層の平均厚さＴが上記の範囲でも、比較的高い初期容量を確保できるとともに、充放電を繰り返しても高容量を維持できる。より高容量を確保する観点から、平均厚さＴは、３．５０×Ｒｖ以下であってもよく、３．００×Ｒｖ以下であってもよく、２．７５×Ｒｖ以下であってもよい。

[0039] 誘電体層の厚さは、以下の手順で求められる。測定用サンプルを電子顕微鏡（ＦＥ－ＳＥＭ，日立Ｒｅｇｕｌｕｓ８２３０）を用いて、加速電圧２．０ｋＶおよび倍率１００ｋ倍の条件で二次電子像を３視野について撮像し、１視野あたり１０か所の誘電体厚みを測定し、平均化することによって、誘電体層の厚さを求める。撮像は、測定用サンプルの断面において、（ｉ）第２部分と多孔質部との境界およびその近傍、（ｉｉ）多孔質部の厚さの中央付近、および（ｉｉｉ）多孔質部の陽極箔の芯部側の部分の３視野について行う。

[0040] 測定用サンプルは、以下の手順で作製される。コンデンサ素子または固体電解コンデンサを、コンデンサ素子の長さ方向の半分の位置でワイヤソーを用いて切断し、断面を露出させる。露出した断面を、ＣＰ（Ｃｒｏｓｓ ｓｅｃｔｉｏｎ Ｐｏｌｉｓｈｅｒ，ＪＥＯＬ製ＳＭ－０９０１０）を用いて、出力６．０ｋＶおよび加工時間１０ｈの条件で加工する。このようにして上記の測定用サンプルが得られる。

[0041] 誘電体層は、誘電体層として機能する材料で形成してもよい。誘電体層は、このような材料として、例えば、弁作用金属の酸化物を含む。例えば、弁作用金属としてタンタルを用いた場合の誘電体層はTa_2O_5を含み、弁作用金属としてアルミニウムを用いた場合の誘電体層はAl_2O_3を含む。しかし、誘電体層は、これらの具体例に限定されない。

[0042] 誘電体層を化成処理によって形成する場合、化成処理は、例えば、陽極箔を化成液に浸漬し、電圧を印加することによって行われる。誘電体層の平均厚さＴは、化成液の濃度、化成液の組成、化成の際に印加される電圧、化成温度、および化成時間などを調節することによって調節することができる。

[0043] 化成液としては、例えば、塩を含む水溶液が挙げられる。塩の例には、リン酸塩、アジピン酸塩、およびホウ酸塩が含まれる。塩を構成するカチオンとしては、アンモニウムカチオン、アルカリ金属カチオンなどが挙げられる。リン酸塩としては、リン酸アンモニウム塩、リン酸カリウム塩、リン酸ナトリウム塩などが挙げられる。リン酸アンモニウム塩としては、リン酸一水素二アンモニウム、リン酸二水素一アンモニウムなどが挙げられる。化成液は、塩を一種含んでいてもよく、二種以上組み合わせて含んでもよい。作業性などの観点からは、リン酸二水素一アンモニウム水溶液などのリン酸アンモニウム水溶液、アジピン酸アンモニウム水溶液などが好ましい。

[0044] 化成液中の塩の濃度は、０．２質量％以上０．４質量％以下であってもよく、０．２５質量％以上０．３５質量％以下であってもよい。塩濃度がこのような範囲である場合、比較的大きな平均厚さＴが得られ易いとともに、過剰な塩の析出が抑制され、製品不良を低減できる。

[0045] 化成の際に陽極箔に印加される電圧は、定格電圧Ｒｖの２．００倍より大きく２．４０倍以下であってもよく、２．０５倍以上２．４０Ｖ以下であってもよく、２．０５倍以上２．３０倍以下であってもよい。電圧がこのような範囲である場合、比較的大きな平均厚さＴが得られ易く、高容量および高い耐圧性の良好なバランスが得られ易い。

[0046] 化成の際の化成液の温度は、６０℃以上８０℃以下であってもよく、６５℃以上７５℃以下であってもよい。温度がこのような範囲である場合、比較的大きな平均厚さＴが得られ易いとともに、過剰な塩の析出が抑制され、製品不良を低減できる。

[0047] 化成時間は、１５分以上９０分以下であってもよく、２５分以上６０分以下であってもよく、３０分以上６０分以下であってもよい。化成時間がこのような範囲である場合、高い生産性を確保しながら、比較的大きな平均厚さＴが得られ易い。

[0048] （陰極部）

陰極部は、誘電体層の少なくとも一部を覆う固体電解質層を少なくとも含

む。固体電解質層は、陽極箔の第２端部側の部分において、誘電体層を介して形成されている。陰極部は、通常、誘電体層の少なくとも一部を覆う固体電解質層と、固体電解質層の少なくとも一部を覆う陰極引出層とを含む。以下、固体電解質層および陰極引出層について説明する。

[0049] （固体電解質層）

固体電解質層は、共役系高分子を含む第１ポリマー成分と、ポリマーアニオンを含む第２ポリマー成分と、を含む。固体電解質層は、誘電体層を有する陽極箔において、多孔質部の空隙内に充填された第１部分と、誘電体層を有する陽極箔の主面より陽極箔の外側に配置された第２部分とに区分される。

[0050] 固体電解質層は、固体電解質（換言すると、導電性高分子）で構成されている。導電性高分子は、共役系高分子およびドーパントを含んでいる。固体電解質は、必要に応じて、さらに、添加剤を含んでもよい。

[0051] 固体電解質層は、Ｓ元素を含んでもよい。固体電解質に含まれるＳ元素は、主に、導電性高分子に由来する。より詳しくは、Ｓ元素は少なくともドーパントに含まれており、ドーパントと共役系高分子の双方に含まれていてもよい。また、Ｓ元素は、少なくとも第１部分に含まれており、通常、第１部分および第２部分の双方に含まれている。

[0052] 陽極箔がＡｌ元素を含む場合、多孔質部において、Ａｌ元素の存在比率を１００％としたときのＳ元素の存在比率は、０．５％以上であってもよく、０．６５％以上であってもよく、０．７％以上であってもよい。Ｓ元素の存在比率がこのような範囲であることで、多孔質部に高導電性の固体電解質が高充填されるため、充放電を繰り返したときの固体電解質の劣化が抑制され、第１部分または多孔質部と第２部分との接点を維持することができ、容量の低下を抑制することができる。また、初期の段階から第１部分の抵抗を低く抑えることができ、初期のＥＳＲを低く抑えることができるとともに、比較的高い初期容量を確保することができる。多孔質部の空隙の容積を考慮すると、Ｓ元素の存在比率は、例えば、５％以下である。各元素の存在比率は

、多孔質部の断面のＥＰＭＡを用いた元素マッピングによって求められる。

[0053] ＥＰＭＡによる分析は、コンデンサ素子において、固体電解質を含む陰極部が形成された部分の多孔質部の断面を露出させ、白金膜を形成したサンプルを用いて行われる。固体電解質が形成された多孔質部の断面画像において、陽極箔の主面から多孔質部の底部を含み、かつ幅５μｍの領域（換言すると、陽極箔の片面の多孔質部の厚さ全体×幅５μｍの領域）について、ＥＰＭＡによる特性Ｘ線の波長の違いから元素マッピングを行い、含有される元素のＮｅｔ強度を測定する。Ｎｅｔ強度は、各元素の実測値からバックグラウンド（ノイズ）を除いた値である。ＡＩ元素のＮｅｔ強度を１００％としたときのＳ元素のＮｅｔ強度の比率（％）を求める。複数の領域（例えば、５つの領域）について、Ｓ元素のＮｅｔ強度の比率（％）を求め、平均値を算出し、多孔質部におけるＡＩ元素の存在比率を１００％としたときのＳ元素の存在比率（％）とする。

[0054] ＥＰＭＡ分析の条件は以下の通りである。

[0055] 測定時の環境：２５℃、大気圧

加速電圧：１５．０ｋＶ

ビーム電流：２０．１ｎＡ

積分時間：１８０．０ｍｓ／ｐｏｉｎｔ（１２分モード）

分光結晶：ＡＰ／ＣＨ１，ＰｂＳＴ／ＣＨ２，ＰＥＴ／ＣＨ３，ＬｉＦ／ＣＨ４，ＬＳＡ８０／ＣＨ５

分析用サンプルは、例えば、次の手順で作製できる。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。コンデンサ素子の長さ方向の所定の位置において、コンデンサ素子の長さ方向に垂直で厚さ方向に平行な断面が露出するように、上記で得られた硬化物を湿式研磨または乾式研磨する。露出した断面を、イオンミリングで平滑化する。平滑化された断面に、スパッタ装置を用いて白金（Ｐｔ）をスパッタリングすることによって厚さ１ｎｍ～２ｎｍの白金膜を形成する。このようにして分析用のサンプルが得られる。なお、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が形成された領域の長さを１とするとき、固体電解質が形成された領域の第２端部側の端部から０～０．０５の位置における断面とする。

[0056] （第１部分）

第１部分の固体電解質は、電解重合（特に、３極式の電解重合）によって形成される。第１部分は、共役系高分子に相当する第１ポリマー成分とＳ元素を含むポリマーアニオンに相当する第２ポリマー成分とを含んでもよい。

[0057] 第１ポリマー成分に相当する共役系高分子としては、固体電解コンデンサに使用される公知の共役系高分子、例えば、π共役系高分子が挙げられる。共役系高分子としては、例えば、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリフラン、ポリアセチレン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリアセン、およびポリチオフェンビニレンを基本骨格とする高分子が挙げられる。上記の高分子は、基本骨格を構成する少なくとも一種のモノマー単位を含んでいればよい。モノマー単位には、置換基を有するモノマー単位も含まれる。上記の高分子には、単独重合体、二種以上のモノマーの共重合体も含まれる。例えば、ポリチオフェンには、ＰＥＤＯＴなどが含まれる。

[0058] ポリマーアニオンの存在下での電解重合が進行し易い観点から、共役系高分子は、チオフェン化合物に対応するモノマー単位、ピロール化合物に対応するモノマー単位、またはアニリン化合物に対応するモノマー単位を含んでもよい。共役系高分子は、チオフェン化合物に対応するモノマー単位を含んでもよい。チオフェン化合物は、一般に、ピロール化合物に比べて重合電位が高く重合し難い。本開示では、３極式の電解重合によって固体電解質層を形成するため、チオフェン化合物を前駆体として用いる場合でも、重合反応を速やかに進行させることができる。よって、ポリマーアニオンを用いるにも拘わらず、第１ポリマー成分とポリマーアニオンを含む第２ポリマー成分とを含む固体電解質を、各ポリマー成分がより均一に分散した状態で、誘電体層の表面の微細な凹部に高充填することができる。

[0059] 第１ポリマー成分は、Ｓ元素を含んでもよい。このような第１ポリマー成分を構成する共役系高分子は、例えば、チオフェン化合物に対応するモノマー単位を含む。チオフェン化合物を前駆体として用いると、電解重合の条件を調節することによって、Ｓ元素を含むポリマーアニオンの存在下でも電解重合が進行し易く、第１部分のＳ元素の存在比率を高める上でより有利である。チオフェン化合物としては、チオフェン環を有し、対応するモノマー単位の繰り返し構造を形成可能な化合物が挙げられる。チオフェン化合物は、チオフェン環の２位および５位で連結してモノマー単位の繰り返し構造を形成することができる。

[0060] チオフェン化合物は、例えば、チオフェン環の３位および４位の少なくとも一方に置換基を有していてもよい。３位の置換基と４位の置換基とは連結してチオフェン環に縮合する環を形成していてもよい。チオフェン化合物としては、例えば、３位および４位の少なくとも一方に置換基を有していてもよいチオフェン、アルキレンジオキシチオフェン化合物（エチレンジオキシチオフェン化合物などのC_{2-4}アルキレンジオキシチオフェン化合物など）が挙げられる。アルキレンジオキシチオフェン化合物には、アルキレン基の部分に置換基を有するものも含まれる。

[0061] 置換基としては、アルキル基（メチル基、エチル基などのC_{1-4}アルキル基など）、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基などのC_{1-4}アルコキシ基など）、ヒドロキシ基、ヒドロキシアルキル基（ヒドロキシメチル基などのヒドロキシC_{1-4}アルキル基など）などが好ましいが、これらに限定されない。チオフェン化合物が、２つ以上の置換基を有する場合、それぞれの置換基は同じであってもよく、異なってもよい。

[0062] 少なくとも３，４－エチレンジオキシチオフェン化合物（３，４－エチレンジオキシチオフェン（ＥＤＯＴ）など）に対応するモノマー単位を含む共役系高分子（ＰＥＤＯＴなど）を用いてもよい。少なくともＥＤＯＴに対応するモノマー単位を含む共役系高分子は、ＥＤＯＴに対応するモノマー単位のみを含んでもよく、当該モノマー単位に加え、ＥＤＯＴ以外のチオフェン

化合物に対応するモノマー単位を含んでもよい。

[0063] 共役系高分子の重量平均分子量（Ｍｗ）は、特に限定されないが、例えば１，０００以上１，０００，０００以下である。

[0064] なお、本明細書中、重量平均分子量（Ｍｗ）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）で測定されるポリスチレン換算の値である。なお、ＧＰＣは、通常は、ポリスチレンゲルカラムと、移動相としての水／メタノール（体積比８／２）とを用いて測定される。

[0065] 第１部分は、ドーパントとして、Ｓ元素を含むポリマーアニオンに相当する第２ポリマー成分を含んでもよい。第２ポリマー成分を構成するポリマーアニオンとしては、例えば、複数のスルホ基を有するポリマーが挙げられる。第２ポリマー成分を用いることで、第１部分のＳ元素の存在比率を高め易い。また、固体電解質層のより高い導電性を確保できるとともに、固体電解質層からの脱ドープを抑制し易い。ポリマーアニオンは、スルホ基に加え、他のアニオン性基（例えば、カルボキシ基）を有してもよい。

[0066] 固体電解質において、ドーパントのアニオン性基（スルホ基、カルボキシ基など）は、遊離の形態、アニオンの形態、または塩の形態で含まれていてもよく、共役系高分子と結合または相互作用した形態で含まれていてもよい。本明細書中、これらの全ての形態を含めて、単に「アニオン性基」、「スルホ基」、または「カルボキシ基」などと称することがある。

[0067] ポリマーアニオンは、有機スルホン酸化合物に対応するモノマー単位M_1を含んでもよい。有機スルホン酸化合物は、脂肪族、脂環族、芳香族および複素環式のいずれであってもよい。ポリマーアニオンは、モノマー単位M_1のみを含むホモポリマーであってもよく、モノマー単位M_1とこれ以外の他のモノマー単位とを含むコポリマーであってもよい。

[0068] スルホ基を有するポリマーアニオンとしては、例えば、高分子タイプのポリスルホン酸が挙げられる。ポリマーアニオンの具体例としては、ポリビニルスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸（共重合体および置換基を有する置換体なども含む）、ポリアリルスルホン酸、ポリアクリルスルホン酸、ポリ

メタクリルスルホン酸、ポリ（２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸）、ポリイソプレンスルホン酸、ポリエステルスルホン酸（芳香族ポリエステルスルホン酸など）、フェノールスルホン酸ノボラック樹脂が挙げられる。ただし、ポリマーアニオンは、これらの具体例に限定されない。固体電解質は、ポリマーアニオンを一種含んでもよく、二種以上組み合わせて含んでもよい。

[0069] 特に、ポリマーアニオンが芳香環を有する場合には、高い耐熱性が得られるため、固体電解コンデンサが高温に晒された場合でも、脱ドープが抑制され、固体電解質層の高い導電性を維持することができる。本開示のコンデンサ素子では、芳香環を有するポリマーアニオンを用いる場合でも、固体電解質層の表層および第１部分におけるポリマーアニオンの偏析が抑制され、固体電解質層における第１ポリマー成分および第２ポリマー成分のそれぞれのより均一な分散状態を確保することができる。そして、このような優れた分散状態を、ラマンスペクトルにより確認することができる。

[0070] 芳香環を有するポリマーアニオンとしては、例えば、有機スルホン酸化合物に対応するモノマー単位M_1を含むポリマーアニオンのうち、芳香環を有するものが挙げられる。このようなポリマーアニオンとしては、モノマー単位M_1として、芳香族スルホン酸化合物に対応するモノマー単位（モノマー単位M_2と称する場合がある。）を少なくとも含むものなどが好ましい。このようなポリマーアニオンとしては、上述のポリマーアニオンのうち、例えば、ポリスチレンスルホン酸（共重合体および置換基を有する置換体なども含む）、芳香族ポリエステルスルホン酸、フェノールスルホン酸ノボラック樹脂が挙げられるが、これらのみに限定されない。

[0071] ポリマーアニオンのＭｗは、例えば、１００以上５０万以下である。多孔質部の空隙に導電性高分子を高充填し易い観点からは、第１部分を構成するポリマーアニオンのＭｗは、１０万以下が好ましく、１０００以上１０万以下または１万以上１０万以下がより好ましい。また、ポリマーアニオンのＭｗがこのような範囲である場合、第１部分において、ポリマーアニオンのよ

り高い分散性および比較的高いドープ率が得られ易く、より高い導電性を確保する上で有利である。加えて、ドーパントおよび導電性高分子の高い安定性が得られ易い。

[0072] 第１部分において、固体電解質に含まれるドーパントの量は、共役系高分子１００質量部に対して、例えば、１０質量部以上１０００質量部以下であり、２０質量部以上５００質量部以下であってもよい。ポリマーアニオンのより高い分散性および比較的高いドープ率が得られ易い観点から、５０質量部以上２００質量部以下であってもよい。

[0073] （固体電解質層の形成方法）

第１部分は、誘電体層の表面において、共役系高分子の前駆体を、ドーパントの存在下で、３極式で電解重合することにより形成することができる。例えば、共役系高分子の前駆体およびドーパントを含む液状組成物（重合液）に、表面に誘電体層が形成された陽極箔の陰極形成部を浸漬した状態で、電解重合を行う。電解重合の条件を調節することで、多孔質部の微細な空隙内の固体電解質を高充填することができ、Ｓ元素の存在比率を高めることができる。また、ドーパントを比較的高いドープ率でドープすることができ、第１部分の高い導電性を確保できるとともに、共役系高分子をエネルギー的に安定化させることができる。よって、第１部分の固体電解質の劣化を抑制することができるとともに、充放電を繰り返しても、第２部分との剥離が抑制されることで、固体電解質層全体の高い導電性が得られ、高容量を確保することができる。

[0074] 共役系高分子の前駆体としては、共役系高分子の原料モノマー、原料モノマーの複数の分子鎖が連なったオリゴマーおよびプレポリマーなどが挙げられる。前駆体は一種を用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。共役系高分子のより高い配向性が得られ易い観点から、前駆体としては、モノマーおよびオリゴマーからなる群より選択される少なくとも一種（特に、モノマー）を用いることが好ましい。

[0075] 液状組成物は、通常、溶媒を含む。溶媒としては、例えば、水、有機溶媒

、水と有機溶媒（水溶性有機溶媒など）との混合溶媒が挙げられる。

[0076] 他の導電性材料、添加剤などを用いる場合には、液状組成物に添加してもよい。

[0077] 液状組成物は、必要に応じて、酸化剤を含んでもよい。また、酸化剤は、誘電体層が形成された陽極箔に液状組成物を接触させる前または後に、陽極箔に塗布してもよい。このような酸化剤としては、Fe^{3+}を生成可能な化合物（硫酸第二鉄など）、過硫酸塩（過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウムなど）、過酸化水素が例示できる。酸化剤は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0078] ３極式の電解重合は、液状組成物に、陽極箔と、対電極と、参照電極とを浸漬した状態で行われる。対電極としては、例えば、Ｔｉ電極が用いられるがこれに限定されない。参照電極としては、銀／塩化銀電極（Ag/Ag^{+}）を用いることが好ましい。

[0079] 電解重合において、陽極箔に印可される電圧（重合電圧）は、例えば、０．６Ｖ以上１．５Ｖ以下である。多孔質部の空隙内に高充填し易く、固体電解質の比較的高い結晶性を確保し易い観点からは、重合電圧は、０．９Ｖを超え１．２Ｖ以下（または１．１Ｖ以下）が好ましく、１Ｖ以上１．２Ｖ以下（または１．１Ｖ以下）であってもよい。このような重合電圧で、３極式で電解重合を行うことで、空隙内における重合反応を精密に制御することができる。よって、空隙内において、ドーパントが高分散された状態で共役系高分子の高分子鎖を成長させることができ、固体電解質を空隙内に高充填することができる。また、重合をゆっくりと進行させることができるため、共役系高分子の配向性および結晶性をさらに高めることができるとともに、比較的高いドープ率が得られ、比較的高い導電性を確保し易い。なお、重合電圧は、参照電極（銀／塩化銀電極（Ag/Ag^{+}））に対する陽極箔の電位である。電解重合では、陽極引出部に給電体（給電テープなど）が電気的に接続され、給電体を介して陽極箔に電圧が印加される。陽極箔の電位とは、陽極箔に電気的に接続された給電体の電位である。

[0080] 電解重合を行う温度は、例えば、５℃以上６０℃以下であり、１５℃以上３５℃以下であってもよい。

[0081] 電解重合に先立って、誘電体層の表面にプレコート層を形成してもよい。プレコート層は、例えば、導電性材料を含む。プレコート層は、導電性高分子（共役系高分子およびドーパントなど）を含む液状分散体を用いて形成してもよい。ただし、プレコート層の形成に使用される液状分散体は、陰極部を構成する固体電解質を形成する場合に使用する液状分散体に比較すると、導電性高分子の粒子径が小さく、低濃度である。例えば、プレコート層用の液状分散体に含まれる導電性高分子の粒子の平均一次粒子径は、例えば、１００ｎｍ以下であり、６０ｎｍ以下であってもよい。また液状分散体の乾燥固形分濃度は、例えば、１．２質量％以下である。なお、陰極部を構成する固体電解質を形成する場合に使用する液状分散体では、導電性高分子の粒子の平均一次粒子径は、通常、２００ｎｍ以上であり、乾燥固形分濃度は、２質量％以上である。プレコート層の共役系高分子と電解重合により形成される共役系高分子とは同じ種類であってもよく、異なる種類であってもよい。プレコート層のドーパントと電解重合に用いるドーパントとは同じであってもよく、異なってもよい。本開示では、電解重合によって第１部分を形成するため、液状分散体を用いてプレコート層を形成しても、微細な空隙内に重合液を十分に浸透させることができ、高い充填率で第１部分を形成することができる。

[0082] （第２部分）

第２部分は、第１部分と、固体電解質の組成および膜質の少なくとも一方が異なっていてもよく、組成および膜質の双方が同じであってもよい。固体電解質全体が複数の層で構成される場合、第１部分が第１層であり、第２部分が第２層であってもよい。この場合、第１層と第２層とで組成および膜質の少なくとも一方が異なっていてもよく、組成および膜質の双方が同じであってもよい。また、第２部分を複数の層で構成してもよい。この複数の層の少なくとも２層は、組成および膜質の少なくとも一方が異なっていてもよく

、双方が同じであってもよい。

[0083] 第２部分の固体電解質は、第１部分の場合に準じて、電解重合（特に、３極式の電解重合）によって形成される。これによって、固体電解質層の表層でのラマンスペクトルにおいて、第１ポリマー成分に特有のピークが観察され、共役系高分子の高い結晶性および高い配向性が得られる。第２部分の固体電解質全体においてドーパントが高分散され、高い導電性を確保し易く、固体電解質の劣化が抑制され易い。

[0084] 第２部分に含まれる共役系高分子としては、例えば、第１部分について記載した共役系高分子から選択してもよい。共役系高分子のＭｗは第１部分について記載した範囲から選択してもよい。ドーパントとしては、第１部分について記載したポリマーアニオンおよびアニオンからなる群より選択される少なくとも一種を用いてもよい。アニオンとしては、例えば、硫酸イオン、硝酸イオン、燐酸イオン、硼酸イオン、有機スルホン酸イオン、カルボン酸イオンなどが挙げられるが、特に制限されない。スルホン酸イオンを生成するドーパントとしては、例えば、ｐ－トルエンスルホン酸、およびナフタレンスルホン酸などが挙げられる。より高い安定性が得られ易い観点からは、ポリマーアニオンを用いることが好ましい。

[0085] ポリマーアニオンのＭｗは第１部分について記載した範囲から選択してもよい。

[0086] ポリマーアニオンのＭｗは、コンデンサ素子または固体電解コンデンサから採取したサンプルについて求めることができる。より具体的には、ＧＰＣ測定は、次のような手順で採取したサンプルを用いて行うことができる。まず、後述のラマンスペクトル測定の測定用サンプルの場合と同様の手順で得られる硬化物を、研磨処理またはクロスセクションポリッシャー加工することにより、固体電解質層を露出させる。固体電解質層から固体電解質を掻き取り、８０℃以上１００℃以下の熱水でポリマーアニオンを抽出する。抽出物を濃縮することにより測定用のサンプルが得られる。

[0087] 固体電解質に含まれるドーパントの量は、共役系高分子１００質量部に対

して、例えば、１０質量部以上１０００質量部以下であり、２０質量部以上５００質量部以下、または５０質量部以上２００質量部以下であってもよい。

[0088] 第２部分を形成する際の電解重合の重合電圧は、第１部分について記載した範囲でもよく、０．６Ｖ以上１．５Ｖ以下であってもよく、０．７Ｖ以上１．２Ｖ以下であってもよい。

[0089] （ラマンスペクトル）

本開示の固体電解コンデンサでは、固体電解質層の表層でのラマンスペクトルにおいて、第１ポリマー成分（共役系高分子）に特有の第１ピークが観察される。固体電解質層の主たる成分は共役系高分子であり、固体電解質層の表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。表層において、固体電解質は、共役高分子の高い配向性により、高い結晶性を示す。また、表層では、共役系高分子がエネルギー的に安定化した状態である。そのため、表層は、上記のような第１ピークが観察される特徴的なラマンスペクトルを示す。また、固体電解質層の表層でのラマンスペクトルでは、第２ポリマー成分に特有の第２ピークも観察される。

[0090] 例えば、共役系高分子がチオフェン化合物に対応するモノマー単位を含む場合、固体電解質層の表層のラマンスペクトルでは、１２００ｃｍ$^{-1}$以上１６００ｃｍ$^{-1}$以下の波数範囲に第１ピークが観測される。第１ピークは、チオフェン化合物に対応するモノマー単位におけるチオフェン環のＣ＝Ｃ伸縮振動に帰属される。また、ポリマーアニオンが芳香族スルホン酸化合物に対応するモノマー単位を含む場合、表層のラマンスペクトルでは、８００ｃｍ$^{-1}$以上１１００ｃｍ$^{-1}$以下の波数範囲に第２ピークが観察される。第２ピークは、芳香族スルホン酸化合物に対応するモノマー単位における芳香環とスルホ基のＳ元素との間のＣ－Ｓ伸縮振動に帰属される。例えば、共役系高分子が、少なくともＥＤＯＴに対応するモノマー単位を含む場合、第１ピークの位置の波数は、例えば、１４００ｃｍ$^{-1}$以上１４５０ｃｍ$^{-1}$以下であり、１

４１０ｃｍ$^{-1}$以上１４３５ｃｍ$^{-1}$以下であってもよい。ポリマーアニオンが、少なくともポリスチレンスルホン酸を含む場合、第２ピークの位置の波数は、例えば、９００ｃｍ$^{-1}$以上１０５０ｃｍ$^{-1}$以下であり、９５０ｃｍ$^{-1}$以上１０５０ｃｍ$^{-1}$であってもよい。

[0091] 一方、液状分散体を用いて形成される固体電解質層の表層のラマンスペクトルでは、上記のような特徴的なピークは見られない。これは、蛍光発光により、ラマン散乱光の観察が阻害されているためと考えられる。液状分散体の調製では、液相中で重合が進行するため、得られる導電性高分子の粒子では、共役系高分子の前駆体に比べて高分子量のポリマーアニオンが表面に偏析し易いと考えられる。液状分散体を用いる場合、表面にポリマーアニオンが偏析した導電性高分子の粒子が多孔質部も含めた陽極箔の表面に付与されるため、固体電解質層の表層のラマンスペクトルでは、偏析したポリマーアニオンによる蛍光発光によって、上記のような特徴的なピークが観察されないと考えられる。

[0092] 本開示のコンデンサ素子において、固体電解質層の表層のラマンスペクトルでは、第１ポリマー成分（共役系高分子）に特有の第１ピークの強度I_{p1}の、第２ポリマー成分（ポリマーアニオン）に特有の第２ピークの強度I_{p2}に対する比：I_{p1}/I_{p2}は、２以上であってもよく、３以上または４以上であってもよい。I_{p1}/I_{p2}比がこのような範囲である場合、固体電解質層の表層における共役系高分子の配向性および結晶性が比較的高い。この場合、第２部分における共役系高分子の配向性および結晶性も比較的高いと言える。そのため、第２部分の固体電解質の高い導電性を確保し易い。第２部分のより高い結晶性および導電性を確保し易い観点からは、I_{p1}/I_{p2}比は、５以上または５．５以上であってもよい。I_{p1}/I_{p2}比は、例えば、１０以下である。比較的高いドープ率が得られることでより高い導電性を確保し易い観点からは、I_{p1}/I_{p2}比は、７以下が好ましい。I_{p1}/I_{p2}比は、例えば、２以上１０以下（または７以下）であり、４以上１０以下（または７以下）であってもよい。これらの数値範囲において、下限値を上記の値に置き換

えてもよい。なお、各ピークの強度とは、各ピークの高さからバックグラウンドの高さを差し引いたピーク高さに相当する。

[0093] 本開示では、多孔質部の空隙内に形成される固体電解質でも共役系高分子の配向性および結晶性が得られ、高い導電性を確保できる。そのため、第１部分においても、固体電解質層の表層におけるラマンスペクトルと類似のラマンスペクトルが観察される。第１部分のラマンスペクトルにおいて、第１ピークの強度I_{p1}の第２ピークの強度I_{p2}に対する比：I_{p1}/I_{p2}は、表層のラマンスペクトルにおける上記のI_{p1}/I_{p2}の範囲から選択できる。

[0094] なお、固体電解質層の表層のラマンスペクトルでは、２７５０ｃｍ$^{-1}$以上３０００ｃｍ$^{-1}$以下の波数範囲にも第１ポリマー成分に特有のピーク（第３ピークと称することがある。）が観察されることがある。第３ピークは、第１ピークに比べるとピークの高さが小さいが、偏析したポリマーアニオンの蛍光発光により阻害されないため、クリアに観察することができる。第３ピークが観察される波数範囲は、２８００ｃｍ$^{-1}$以上３０００ｃｍ$^{-1}$以下または２８００ｃｍ$^{-1}$以上２９００ｃｍ$^{-1}$以下であってもよい。例えば、第１ポリマー成分としてＰＥＤＯＴを用いる場合、第３ピークは、２８００ｃｍ$^{-1}$以上２９００ｃｍ$^{-1}$以下の波数範囲に観察される。

[0095] 本明細書中、固体電解質層の表層および第１部分のラマンスペクトルは、固体電解コンデンサまたはコンデンサ素子の所定の位置における断面に存在する固体電解質について、下記の条件で測定される。本明細書中、固体電解質層の表層とは、固体電解質層の表面から深さ１００ｎｍまでの部分である。第１部分のラマンスペクトルは、多孔質部の空隙内に存在する固体電解質について測定される。

[0096] ラマン分光装置：ＮａｎｏＰｈｏｔｏｎ社　ＲａｍａｎＦＯＲＣＥ　ＰＡＶ

回折格子：６００ｇｒ／ｃｍ

測定波数範囲：０ｃｍ$^{-1}$以上２５００ｃｍ$^{-1}$以下

温度：２５℃

照射レーザー光波長、レーザー出力密度、および露光時間は、共役系高分子の種類に応じて決定される。例えば、共役系高分子がＰＥＤＯＴの場合、照射レーザー光波長は７８４．７３ｎｍであり、レーザー出力密度は８７０Ｗ／ｃｍ^{2}であり、露光時間は６０秒である。

[0097] 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、コンデンサ素子の長さ方向に垂直で厚さ方向に平行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が形成された領域の長さを１とするとき、固体電解質が形成された領域の陽極引出部とは反対側の端部（第２端部側の端部）から０～０．０５の位置における断面とする。このようにして、測定用のサンプルが得られる。サンプルの露出した断面において、多孔質部の表面のピット内に形成された固体電解質（第１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。第１ピークおよび第２ピークの強度は、多孔質部のピット内に形成された第１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。

[0098] （その他）

第１部分および第２部分のそれぞれは、必要に応じて、さらに、公知の添加剤、および導電性高分子以外の公知の導電性材料からなる群より選択される少なくとも一種を含んでもよい。導電性材料としては、例えば、二酸化マンガンなどの導電性無機材料、およびＴＣＮＱ錯塩からなる群より選択される少なくとも一種が挙げられる。

[0099] 添加剤としては、固体電解質に添加される公知の添加剤（例えば、カップリング剤、シラン化合物）、導電性高分子以外の公知の導電性材料、および水溶性高分子が挙げられる。第１部分および第２部分のそれぞれ（または各部分を構成する各層）は、これらの添加剤を一種含んでもよく、二種以上組み合わせて含んでもよい。各部分が複数層で構成される場合、各層に含まれ

る添加剤は同じであってもよく、異なってもいてもよい。

[0100] 第１部分および第２部分のそれぞれは、単層であってもよく、複数の層で構成してもよい。各部分が複数層で構成される場合、各層に含まれる導電性高分子、添加剤などの種類、組成、含有量などは同じであってもよく、異なっていてもよい。誘電体層と固体電解質との間には、密着性を高める層などを介在させてもよい。

[0101] （陰極引出層）

陰極引出層は、固体電解質層と接触するとともに固体電解質層の少なくとも一部を覆う第１層を少なくとも備えていればよく、第１層と第１層の少なくとも一部を覆う第２層とを備えていてもよい。

[0102] 第１層としては、例えば、導電性粒子を含む層、金属箔などが挙げられる。導電性粒子としては、例えば、導電性カーボンおよび金属粉から選択される少なくとも一種が挙げられる。例えば、第１層としての導電性カーボンを含む層（カーボン層）と、第２層としての金属粉を含む層または金属箔とで陰極引出層を構成してもよい。第１層として金属箔を用いる場合には、この金属箔で陰極引出層を構成してもよい。

[0103] 導電性カーボンとしては、例えば、黒鉛（人造黒鉛、天然黒鉛など）が挙げられる。

[0104] 第２層としての金属粉を含む層は、例えば、金属粉を含む組成物を第１層の表面に積層することにより形成できる。このような第２層としては、例えば、金属粉と樹脂バインダとを含むペーストを用いて形成される金属粒子含有層が挙げられる。樹脂バインダとしては、熱可塑性樹脂を用いることもできるが、イミド系樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂を用いることが好ましい。第２層の高い導電性が得られ易い観点から、金属粉としては、銀含有粒子を用いてもよい。銀含有粒子としては、銀粒子、および銀合金粒子などが挙げられる。第２層は、銀含有粒子を一種含んでもよく、二種以上組み合わせて含んでもよい。銀粒子は、少量の不純物を含み得る。

[0105] 第１層として金属箔を用いる場合、金属の種類は特に限定されない。金属

箔には、弁作用金属（アルミニウム、タンタル、ニオブなど）または弁作用金属を含む合金を用いることが好ましい。必要に応じて、金属箔の表面を粗面化してもよい。金属箔の表面には、化成皮膜が設けられていてもよく、金属箔を構成する金属とは異なる金属（異種金属）や非金属の被膜が設けられていてもよい。異種金属や非金属としては、例えば、チタンのような金属またはカーボン（導電性カーボンなど）のような非金属などを挙げることができる。

[0106] 上記の異種金属または非金属（例えば、導電性カーボン）の被膜を第１層として、上記の金属箔を第２層としてもよい。

[0107] 陰極引出層が金属粒子含有層を含む場合、陰極引出層全体を金属粒子含有層で構成してもよく、第１層を金属粒子含有層で構成してもよく、第２層を金属粒子含有層で構成してもよい。例えば、陰極引出層は、導電性カーボンを含む第１層（カーボン層）と、第１層の少なくとも一部を覆う金属粒子含有層を含む第２層とを含んでもよい。

[0108] 陰極引出層は、その層構成に応じて、公知の方法により形成される。例えば、陰極引出層が第１層または第２層として金属箔を含む場合には、固体電解質層または第１層の少なくとも一部を覆うように金属箔を積層することによって、第１層または第２層が形成される。導電性粒子を含む第１層は、例えば、導電性粒子と必要に応じて樹脂バインダ（水溶性樹脂、硬化性樹脂など）とを含む導電性ペーストまたは液状分散体を、固体電解質層の表面に付与することによって形成される。金属粉を含む第２層は、例えば、金属粉と樹脂バインダとを含むペーストを第１層の表面に付与することによって形成される。陰極引出層の形成過程では、必要に応じて、乾燥処理、加熱処理などを行ってもよい。

[0109] （セパレータ）

金属箔を陰極引出層に用いる場合、金属箔と陽極箔との間にはセパレータを配置してもよい。セパレータとしては、特に制限されず、例えば、セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ビニロン、ポリアミド（例えば、脂肪

族ポリアミド、アラミドなどの芳香族ポリアミド）の繊維を含む不織布などを用いてもよい。

[0110] （その他）

本開示の固体電解コンデンサは、高い充放電特性を有しながらも、高い電圧を印加した場合の絶縁破壊が抑制され、優れた耐圧性を示す。そのため、本開示の固体電解コンデンサは、高圧用途に適しており、定格電圧を高い安全率を確保することができる。例えば、誘電体層の平均厚さＴを２．５０×Ｒｖ（ｎｍ）以上とすることで、２倍以上の定格電圧の安全率を確保することができる。固体電解コンデンサの定格電圧Ｒｖは、１２Ｖ以上であってもよく、１６Ｖ以上であってもよい。

[0111] 固体電解コンデンサは、少なくとも１つのコンデンサ素子を含む。固体電解コンデンサは、巻回型であってもよく、チップ型または積層型のいずれであってもよい。例えば、固体電解コンデンサは、積層された複数のコンデンサ素子を含んでもよい。また、固体電解コンデンサは、２つ以上の巻回型のコンデンサ素子を含んでもよい。コンデンサ素子の構成は、固体電解コンデンサのタイプに応じて、選択すればよい。

[0112] コンデンサ素子において、陰極引出層には、陰極リード端子の一端部が電気的に接続される。陰極リード端子は、例えば、陰極引出層に導電性接着剤を塗布し、この導電性接着剤を介して陰極引出層に接合される。陽極箔には、陽極リード端子の一端部が電気的に接続される。陽極リード端子の他端部および陰極リード端子の他端部は、それぞれ樹脂外装体またはケースから引き出される。樹脂外装体またはケースから露出した各端子の他端部は、固体電解コンデンサを搭載すべき基板との半田接続などに用いられる。

[0113] コンデンサ素子は、樹脂外装体またはケースを用いて封止される。例えば、コンデンサ素子および外装体の材料樹脂（例えば、未硬化の熱硬化性樹脂およびフィラー）を金型に収容し、トランスファー成型法、圧縮成型法等により、コンデンサ素子を樹脂外装体で封止してもよい。このとき、コンデンサ素子から引き出された陽極リードに接続された陽極リード端子および陰極

リード端子の他端部側の部分を、それぞれ金型から露出させる。また、コンデンサ素子を、陽極リード端子および陰極リード端子の他端部側の部分が有底ケースの開口側に位置するように有底ケースに収納し、封止体で有底ケースの開口を封口することにより固体電解コンデンサを形成してもよい。

[0114] 図１は、本開示の一実施形態に係る固体電解コンデンサの構造を概略的に示す断面図である。図１に示すように、固体電解コンデンサ１は、コンデンサ素子２と、コンデンサ素子２を封止する樹脂外装体３と、樹脂外装体３の外部にそれぞれ少なくともその一部が露出する陽極リード端子４および陰極リード端子５と、を備えている。陽極リード端子４および陰極リード端子５は、例えば銅または銅合金などの金属で構成することができる。樹脂外装体３は、ほぼ直方体の外形を有しており、固体電解コンデンサ１もほぼ直方体の外形を有している。

[0115] コンデンサ素子２は、アルミニウム箔で形成された陽極箔６と、陽極箔６を覆う誘電体層７と、誘電体層７を覆う陰極部８とを備える。陰極部８は、誘電体層７を覆う固体電解質層９と、固体電解質層９を覆う陰極引出層１０とを備えている。陽極箔６は、双方の表層にエッチング等によって形成される多孔質部を有している。固体電解質層９の表層でのラマンスペクトルでは、共役系高分子を含む第１ポリマー成分に特有のピークが観察される。誘電体層７の平均厚さＴは、２．５０×Ｒｖ（ｎｍ）以上である。

[0116] 陽極箔６は、陰極部８と対向する領域と、対向しない領域とを含む。陽極箔６の陰極部８と対向しない領域のうち、陰極部８に隣接する部分には、陽極箔６の表面を帯状に覆うように絶縁性の分離部１３が形成され、陰極部８と陽極箔６との接触が規制されている。陽極箔６の陰極部８と対向しない領域のうち、他の一部は、陽極リード端子４と、溶接により電気的に接続されている。陰極リード端子５は、導電性接着剤により形成される接着層１４を介して、陰極部８と電気的に接続している。

[0117] ［実施例］

以下、本発明を実施例および比較例に基づいて具体的に説明するが、本発

明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0118] 《固体電解コンデンサＡ１～Ａ２およびＲ１》

下記の要領で、図１に示す固体電解コンデンサ１（固体電解コンデンサＡ１、Ａ２およびＲ１）を作製し、その特性を評価した。

[0119] （１）陽極箔６の準備

アルミニウム箔（厚さ：１３０μｍ）の両方の表面をエッチングにより粗面化することで、陽極箔６を作製した。陽極箔の両方の表層に形成された多孔質部の厚さは、それぞれ、５０μｍであった。

[0120] （２）誘電体層７の形成

陽極箔６の陰極形成部を、７０℃に保たれた化成液に浸漬し、表２に示す値の直流電圧を印加して、酸化アルミニウムを含む誘電体層７を形成した。化成液としては、０．３質量％濃度のアジピン酸アンモニウム水溶液を用いた。誘電体層７の平均厚さＴと固体電解コンデンサの定格電圧Ｒｖとが表２に示す関係となるように、定格電圧Ｒｖに応じて化成の際に印加する電圧を調節した。また、電圧を印加する時間は、２５分～３５分とした。

[0121] （３）固体電解質層９の形成

誘電体層７が形成された陽極箔６の、固体電解質層９を形成する領域と固体電解質層９を形成しない領域との間に、絶縁性のレジストテープを貼り付けることにより、分離部１３を形成した。分離部１３が形成された陽極箔６を、導電性材料を含む液状組成物に浸漬し、取り出して乾燥することにより、プレコート層（図示せず）を形成した。

[0122] ＥＤＯＴモノマーと、ポリマーアニオンであるＰＳＳ（Ｍｗ：１０万）とを、イオン交換水に溶かし、混合溶液を調製した。混合溶液を撹拌しながらイオン交換水に溶かした硫酸第二鉄（酸化剤）を添加することにより、重合液を調製した。得られた重合液を用いて３極式で電解重合を行った。より具体的には、重合液中に、プレコート層が形成された陽極箔６と、対電極と、参照電極（銀／塩化銀参照電極）とを浸漬した。参照電極に対する陽極箔６の電位（重合電圧）が１．０Ｖとなるように陽極箔６に電圧を印加して、２

５℃で電解重合を行い、固体電解質層９を形成した。

[0123] （４）陰極引出層１０の形成

上記（３）の工程で得られた陽極箔６を、黒鉛粒子を水に分散した分散液に浸漬し、分散液から取り出し後、乾燥することにより、少なくとも固体電解質層９の表面に第１層（カーボン層）１１を形成した。乾燥は、１３０～１８０℃で１０～３０分間行った。

[0124] 次いで、第１層１１の表面に、銀粒子とバインダ樹脂（エポキシ樹脂）とを含む銀ペーストを塗布し、１５０～２００℃で１０～６０分間加熱することでバインダ樹脂を硬化させ、第２層（金属粒子含有層）１２を形成した。こうして、第１層（カーボン層）１１と第２層（金属粒子含有層）１２とで構成される陰極引出層１０を形成し、固体電解質層９と陰極引出層１０とで構成される陰極部８を形成した。

[0125] 上記のようにして、コンデンサ素子２を作製した。

[0126] （５）固体電解コンデンサの組み立て

上記（４）で得られたコンデンサ素子２の陰極部８と、陰極リード端子５の一端部とを導電性接着剤の接着層１４で接合した。コンデンサ素子２から突出した陽極箔６の一端部と、陽極リード端子４の一端部とをレーザー溶接により接合した。

[0127] 次いで、モールド成形により、コンデンサ素子２の周囲に、絶縁性樹脂で形成された樹脂外装体３を形成した。このとき、陽極リード端子４の他端部と、陰極リード端子５の他端部とは、樹脂外装体３から引き出した状態とした。

[0128] このようにして、定格電圧Ｒｖが２０Ｖの固体電解コンデンサ１（Ａ１、Ａ２およびＢ１）を完成させた。上記と同様にして、各固体電解コンデンサを合計２０個作製した。

[0129] 《固体電解コンデンサＢ１》

固体電解質層９を下記の手順で形成した。これ以外は、固体電解コンデンサＡ１の場合と同様にして、固体電解コンデンサを作製した。

[0130] 誘電体層７を有する陽極箔６を、導電性高分子を含む液状分散体に浸漬し、１２０℃で１０～３０分の乾燥を行った。液状分散体への浸漬と、乾燥とをさらに４回ずつ繰り返すことによって、固体電解質層９を形成した。液状分散体としては、ＰＥＤＯＴおよびＰＳＳ（Ｍｗ＝１６００００）を２～４質量％の濃度で含む水性分散液（分散液中の導電性高分子の平均粒子径：４００ｎｍ～６００ｎｍ）を用いた。

[0131] ［評価］

固体電解コンデンサを用いて、下記の評価を行った。

[0132] （ａ）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を用いて、固体電解質層の断面について、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Ａ１～Ａ２の固体電解質層の表層および第１部分のラマンスペクトルでは、ＰＥＤＯＴの５員環に特有のピーク（第１ピーク）が１４２０ｃｍ$^{-1}$付近の波数に観察され、ＰＳＳの芳香環－Ｓ元素結合に特有のピーク（第２ピーク）が１０００ｃｍ$^{-1}$付近の波数に観察された。固体電解質層の第１部分について、第１ピークの強度I_{p1}および第２ピークの強度I_{p2}を求め、I_{p1}/I_{p2}比を算出した。

[0133] （ｂ）多孔質部におけるＳ元素の存在比率

固体電解コンデンサを用いて、既述の手順で、陽極箔６の多孔質部に断面について、ＥＰＭＡ分析を行い、元素マッピングから、ＡＩ元素とＳ元素のＮｅｔ強度を求めた。これらの元素のＮｅｔ強度から既述の手順で、Ｓ元素の存在比率を求めた。

[0134] （ｃ）静電容量

２０℃の環境下で、４端子測定用のＬＣＲメータを用いて、各固体電解コンデンサの周波数１２０Ｈｚにおける初期の静電容量（μＦ）を測定した。そして、２０個の固体電解コンデンサにおける平均値（C_0）を求めた。

[0135] 次いで、７０℃の温度で、固体電解コンデンサを定格電圧で３０秒間充電し、定格電圧で３０秒間放電した。より詳細には、下記の表１に示すプロファイルで、１サイクル目の充電および放電と、２サイクル目の充電および放

電とを、この順序で、１００００サイクルになるまで繰り返した。その後、初期の静電容量の場合と同様の手順で、２０℃環境下で静電容量を測定し、２０個の固体電解コンデンサの平均値（C_1）を求めた。下記式から、静電容量変化率（ΔＣ）を求めた。

[0136] 静電容量変化率（ΔＣ）：（C_1-C_0）／C_0×１００（％）

静電容量変化率は負の値となり、小さいほど、充放電を繰り返した後の容量が低下していることを示している。

[0137] [表1]

		時刻 (sec)	電圧 (V)	昇圧レート (V/sec)
1サイクル目	(1)	0	0	
	(2)	↓	↓	+0.667
	(3)	30	20	
	(4)	↓	↓	-0.667
2サイクル目	(5)	60	0	
	(6)	↓	↓	+0.667
	(7)	90	20	
	(8)	↓	↓	-0.667
	(1)に戻る	(0)	(0)	

[0138] （ｄ）耐圧性

７０℃の温度下で、固体電解コンデンサに、１．０Ｖ／秒のレートで昇圧しながら電圧を印加し、０．５Ａの過電流が流れる絶縁破壊電圧（Ｖ）を測定した。

[0139] 評価結果を表２に示す。固体電解コンデンサＡ１およびＡ２は実施例であり、固体電解コンデンサＲ１は参考例であり、固体電解コンデンサＢ１は比較例である。初期容量C_0および初期のＥＳＲについては、固体電解コンデンサＢ１の値を１００としたときの相対値で示す。

[0140]

[表2]

	化成時の電圧(V)	誘電体層の平均厚さT(nm)	固体電解質層の形成	S元素存在比率(%)	Ip_1/Ip_2 第1部分	C_0 相対値	ΔC(%)	絶縁破壊電圧平均値(V)
A1	2.10×Rv	2.50×Rv	電解重合	0.78	5.8	100	-2	44
A2	2.25×Rv	2.75×Rv	電解重合	0.78	6.1	86	-3	52
R1	2.00×Rv	2.00×Rv	電解重合	0.77	6.6	112	-2	36
B1	2.00×Rv	2.00×Rv	液状分散体	0.43	–	100	-77	64

[0141] 表２に示すように、固体電解コンデンサＲ１では、固体電解質層を３極式の電解重合で形成しているため、高い初期容量が得られ、充放電を繰り返したときの容量変化率ΔＣも低く抑えられている。しかし、誘電体層の平均的な厚さが２．５Ｒｖ以下であるため、絶縁破壊電圧が低い。液状分散体を用いて固体電解質層を形成した固体電解コンデンサＢ１では、絶縁破壊電圧は高いが、充放電を繰り返した時に容量が大きく低下する。それに対し、固体電解コンデンサＡ１およびＡ２は、固体電解コンデンサＢ１に比較して、初期容量は若干低いものの、充放電を繰り返したときの容量は、ほとんど変わらない。しかも、固体電解コンデンサＡ１およびＡ２では、固体電解コンデンサＲ１に比べて、高い絶縁破壊電圧が得られる。

[0142] なお、固体電解コンデンサＢ１では、固体電解質層の表層についても特徴的なピークが測定されないため、第１部分の場合と同様にI_{p1}/I_{p2}比は得られない。固体電解コンデンサＡ１およびＡ２では、固体電解質層の表層でも、第１部分と同様にポリマーアニオンの偏析が抑制されており、I_{p1}/I_{p2}比は、第１部分とほぼ同程度である。

産業上の利用可能性

[0143] 本開示によれば、高い充放電特性を確保しながら、高い耐圧性が得られる。本開示の固体電解コンデンサは、充放電を繰り返しても高容量が安定して得られるとともに、絶縁破壊電圧が比較的高いため、高い耐圧性と、信頼性または長寿命とが求められる様々な用途に用いることができる。しかし、固体電解コンデンサの用途はこれらのみに限定されない。

符号の説明

[0144] １：固体電解コンデンサ

２：コンデンサ素子

３：樹脂外装体

４：陽極リード端子

５：陰極リード端子

６：陽極箔

７：誘電体層

８：陰極部

９：固体電解質層

１０：陰極引出層

１１：第１層（カーボン層）

１２：第２層（金属粒子含有層）

１３：分離層

１４：接着層

請求の範囲

[請求項1] 少なくとも１つのコンデンサ素子を含む固体電解コンデンサであって、

前記コンデンサ素子は、少なくとも表層に多孔質部を含む陽極箔と、前記陽極箔の少なくとも一部を覆う誘電体層と、前記誘電体層の少なくとも一部を覆う固体電解質層とを含み、

前記固体電解質層は、共役系高分子を含む第１ポリマー成分と、ポリマーアニオンを含む第２ポリマー成分と、を含み、

前記固体電解質層の表層でのラマンスペクトルにおいて、前記第１ポリマー成分に特有のピークが観察され、

前記固体電解コンデンサの定格電圧をＲｖ（Ｖ）としたときの前記誘電体層の平均厚さＴは、２．５０×Ｒｖ（ｎｍ）以上である、固体電解コンデンサ。

[請求項2] 前記固体電解質層は、硫黄元素を含み、

前記陽極箔は、アルミニウム元素を含み、

前記固体電解質層は、前記誘電体層を有する前記陽極箔において、前記多孔質部の空隙内に充填された第１部分と、前記誘電体層を有する前記陽極箔の主面より陽極箔の外側に配置された第２部分とを有し、

前記多孔質部の断面の電子線プローブマイクロアナライザを用いた元素マッピングにおいて、前記多孔質部におけるアルミニウム元素の存在比率を１００％としたときの前記多孔質部における硫黄元素の存在比率は０．５％以上である、請求項１に記載の固体電解コンデンサ。

[請求項3] 前記誘電体層の平均厚さＴは、３．５０×Ｒｖ（ｎｍ）以下である、請求項１または２に記載の固体電解コンデンサ。

[請求項4] 前記定格電圧Ｒｖは、１２Ｖ以上である、請求項１または２に記載の固体電解コンデンサ。

[請求項5] 前記共役系高分子は、チオフェン化合物に対応するモノマー単位を含む、請求項１または２に記載の固体電解コンデンサ。

[請求項6] 前記第１ポリマー成分に特有のピークは、１２００ｃｍ$^{-1}$以上１６００ｃｍ$^{-1}$以下の波数範囲に観測される第１ピークを含む、請求項５に記載の固体電解コンデンサ。

[請求項7] 前記第１ポリマー成分は、前記チオフェン化合物に対応するモノマー単位として、３，４－エチレンジオキシチオフェン化合物に対応するモノマー単位を少なくとも含む、請求項５に記載の固体電解コンデンサ。

[請求項8] 前記ポリマーアニオンの重量平均分子量は、１００以上５０万以下である、請求項１または２に記載の固体電解コンデンサ。

[請求項9] 前記ポリマーアニオンは、有機スルホン酸化合物に対応するモノマー単位を含む、請求項１または２に記載の固体電解コンデンサ。

[請求項10] 前記第１ポリマー成分に特有のピークは、１２００ｃｍ$^{-1}$以上１６００ｃｍ$^{-1}$以下の波数範囲に観測される第１ピークを含み、

前記ポリマーアニオンは、芳香族スルホン酸化合物に対応するモノマー単位を含み、

前記固体電解質層の表層でのラマンスペクトルにおいて、８００ｃｍ$^{-1}$以上１１００ｃｍ$^{-1}$以下の波数範囲に観察される前記第２ポリマー成分に特有の第２ピークが観察され、

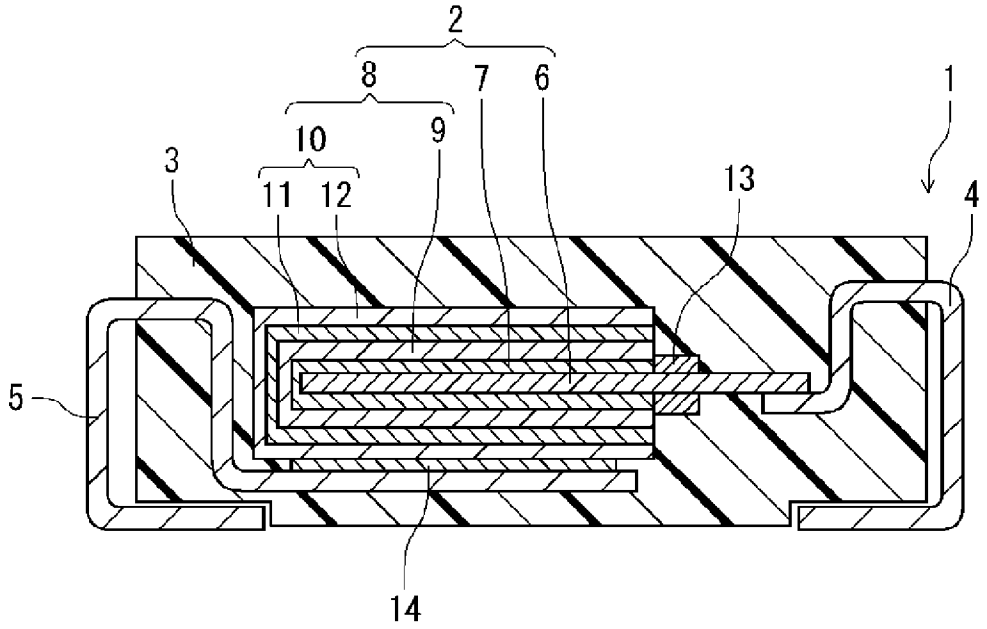
前記第１ピークの強度I_{p1}の前記第２ピークの強度I_{p2}に対する比（$=I_{p1}/I_{p2}$）は、２以上である、請求項１または２に記載の固体電解コンデンサ。

[請求項11] 前記第１部分のラマンスペクトルにおいて、前記第１ポリマー成分に特有の第１ピークの強度I_{p1}の、前記第２ポリマー成分に特有の第２ピークの強度I_{p2}に対する比（$=I_{p1}/I_{p2}$）は、２以上である、請求項２に記載の固体電解コンデンサ。

[請求項12] 前記コンデンサ素子を含み、互いに積層された複数のコンデンサ素

子を含む、請求項１または２に記載の固体電解コンデンサ。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/041322

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01G 9/028(2006.01)i; ***H01G 9/00***(2006.01)i; ***H01G 9/07***(2006.01)i; ***H01G 9/15***(2006.01)i
FI: H01G9/028 G; H01G9/00 290H; H01G9/028 F; H01G9/07; H01G9/15

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01G9/028; H01G9/00; H01G9/07; H01G9/15

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2022/024771 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 03 February 2022 (2022-02-03) paragraphs [0014]-[0015], [0083], [0094]-[0104], [0108]-[0111], [0116], fig. 1, 4	1-12
Y	paragraphs [0014]-[0015], [0083], [0094]-[0104], [0108]-[0111], [0116], fig. 1, 4	1-12
Y	JP 2017-216433 A (NITTO DENKO CORP) 07 December 2017 (2017-12-07) paragraph [0060]	1-12
Y	WO 2022/085747 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 28 April 2022 (2022-04-28) paragraphs [0047]-[0048], [0067], [0073]-[0084], fig. 1	1-12
P, A	WO 2023/145644 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 03 August 2023 (2023-08-03) paragraphs [0086], [0092]-[0111]	1-12
A	JP 2009-508342 A (H.C. STARCK GMBH) 26 February 2009 (2009-02-26) paragraphs [0081]-[0084]	1-12

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
22 January 2024	**06 February 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/041322

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-180260 A (SHOWA DENKO KK) 12 July 2007 (2007-07-12) paragraphs [0050]-[0054]	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/041322

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2022/024771 A1	03 February 2022	US 2023/0245836 A1 paragraphs [0020]-[0021], [0098], [0109]-[0120], [0124]-[0127], [0131], fig. 1, 4 CN 116134566 A	
JP 2017-216433 A	07 December 2017	TW 201812811 A	
WO 2022/085747 A1	28 April 2022	CN 116325044 A	
WO 2023/145644 A1	03 August 2023	(Family: none)	
JP 2009-508342 A	26 February 2009	US 2007/0064376 A1 paragraphs [0116]-[0120] WO 2007/031207 A1 EP 1927119 A1 DE 102005043829 A1 CA 2620530 A1 KR 10-2008-0044289 A	
JP 2007-180260 A	12 July 2007	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/041322

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01G 9/028(2006.01)i; H01G 9/00(2006.01)i; H01G 9/07(2006.01)i; H01G 9/15(2006.01)i
FI: H01G9/028 G; H01G9/00 290H; H01G9/028 F; H01G9/07; H01G9/15

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01G9/028; H01G9/00; H01G9/07; H01G9/15

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	WO 2022/024771 A1 (パナソニックＩＰマネジメント株式会社) 03.02.2022 (2022-02-03) 段落［００１４］－［００１５］、［００８３］、［００９４］－［０１０４］、［０１０８］－［０１１１］、［０１１６］、図１、４	1-12
Y	段落［００１４］－［００１５］、［００８３］、［００９４］－［０１０４］、［０１０８］－［０１１１］、［０１１６］、図１、４	1-12
Y	JP 2017-216433 A (日東電工株式会社) 07.12.2017 (2017-12-07) 段落［００６０］	1-12
Y	WO 2022/085747 A1 (パナソニックＩＰマネジメント株式会社) 28.04.2022 (2022-04-28) 段落［００４７］－［００４８］、［００６７］、［００７３］－［００８４］、図１	1-12
P, A	WO 2023/145644 A1 (パナソニックＩＰマネジメント株式会社) 03.08.2023 (2023-08-03) 段落［００８６］、［００９２］－［０１１１］	1-12

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
"D" 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
"&" 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
22.01.2024	06.02.2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
多田　幸司 5D 5292

電話番号 03-3581-1101 内線 3551

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2009-508342 A (ハー．ツェー．スタルク ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング) 26.02.2009 (2009-02-26) 段落［００８１］－［００８４］	1-12
A	JP 2007-180260 A (昭和電工株式会社) 12.07.2007 (2007-07-12) 段落［００５０］－［００５４］	1-12

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2023/041322

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2022/024771 A1	03.02.2022	US 2023/0245836 A1 段落［００２０］－［００２１］、［００９８］、［０１０９］－［０１２０］、［０１２４］－［０１２７］、［０１３１］、図１、４ CN 116134566 A	
JP 2017-216433 A	07.12.2017	TW 201812811 A	
WO 2022/085747 A1	28.04.2022	CN 116325044 A	
WO 2023/145644 A1	03.08.2023	（ファミリーなし）	
JP 2009-508342 A	26.02.2009	US 2007/0064376 A1 段落［０１１６］－［０１２０］ WO 2007/031207 A1 EP 1927119 A1 DE 102005043829 A1 CA 2620530 A1 KR 10-2008-0044289 A	
JP 2007-180260 A	12.07.2007	（ファミリーなし）	