

(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
2023年8月3日(03.08.2023)



(10) 国際公開番号

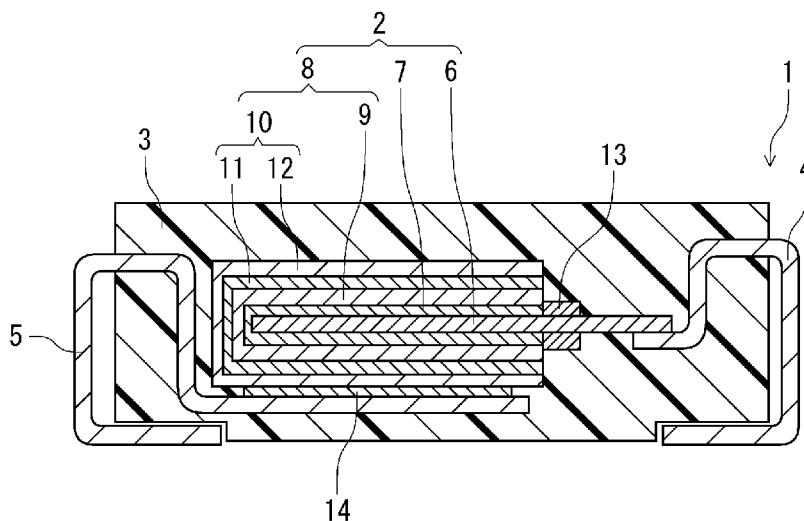
WO 2023/145644 A1

- (51) 国際特許分類:
H01G 9/00 (2006.01) *H01G 9/055* (2006.01)
H01G 9/028 (2006.01) *H01G 9/15* (2006.01)
H01G 9/045 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/001712
- (22) 国際出願日: 2023年1月20日(20.01.2023)
- (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 2022-011870 2022年1月28日(28.01.2022) 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]; 〒5406207
- 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 竹下 昌利(TAKESHITA Masatoshi). 前西 真弓(MAENISHI Mayumi).
- (74) 代理人: 弁理士法人河崎特許事務所(KAWASAKI & PARTNERS); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜2丁目3番6号 北浜山本ビル 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,

(54) Title: SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR ELEMENT AND SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR

(54) 発明の名称: 固体電解コンデンサ素子および固体電解コンデンサ

[図1]



(57) Abstract: The solid electrolytic capacitor element is incorporated in a solid electrolytic capacitor and comprises: an anode foil containing the element Al and containing a porous part in at least a surface layer; a dielectric layer that covers at least a part of the surface of the anode foil; and a solid electrolyte that covers at least a part of the dielectric layer. The solid electrolyte contains the element S and has, at the anode foil that has the dielectric layer, a first portion that is filled in the spaces of the porous part and a second portion that protrudes from the main surface of the anode foil that has the dielectric layer. In element mapping of the cross section of the porous part using an electron beam probe microanalyzer, the occurrence ratio of the element S is at least 0.5% using 100% for the occurrence ratio of the element Al.



WO 2023/145644 A1

KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, 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, 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に含まれる固体電解コンデンサ素子は、A I 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と、前記陽極箔の少なくとも一部の表面を覆う誘電体層と、前記誘電体層の少なくとも一部を覆う固体電解質と、を含む。前記固体電解質は、S 元素を含むとともに、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からはみ出した第 2 部分とを有する。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、A I 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%以上である。

明 細 書

発明の名称： 固体電解コンデンサ素子および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素子および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氣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。

[0005] 特許文献2は、PEDOT（ポリ（3，4-エチレンジオキシチオフェン））とポリアニオンからなり、ラマンスペクトルの 1260 cm^{-1} におけるピーク強度を I_1 、 1420 cm^{-1} におけるピーク強度を I_2 とし、光吸収スペクトルの波長 950 nm における吸光度を A_1 、波長 2300 nm における吸光度を A_2 としたときに、下記式（1）： $\alpha = (I_1/I_2) - 0.135 \times (A_2/A_1)$ （1）

で導かれる導電性ポテンシャル α が -0.23 以上である導電性高分子複合

体を提案している。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2013-58807号公報

特許文献2：特開2021-134331号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 表面積を大きくして高容量を確保する観点から陽極箔などの陽極体の少なくとも表層には、微細な空隙を有する多孔質部が形成されている。液状の分散体は、高分子ドーパント（ポリマーアニオンなど）に共役系高分子が複合化した粒子状の導電性高分子を含む。そのため、分散体を用いて固体電解質を形成すると、粒子状の導電性高分子が微細な空隙の深部までは充填され難く、多孔質部における導電性高分子の充填率を高めることは難しい。この場合、充放電を繰り返すと容量が大きく低下する。

課題を解決するための手段

[0008] 本開示の第1側面は、アルミニウム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と、前記陽極箔の少なくとも一部の表面を覆う誘電体層と、前記誘電体層の少なくとも一部を覆う固体電解質と、を含み、

前記固体電解質は、硫黄元素を含むとともに、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からはみ出した第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、アルミニウム元素の存在比率を100%としたときの硫黄元素の存在比率は0.5%以上である、固体電解コンデンサ素子に関する。

[0009] 本開示の第2側面は、上記の固体電解コンデンサ素子を少なくとも1つ含む、固体電解コンデンサに関する。

発明の効果

[0010] 固体電解コンデンサにおいて、充放電を繰り返したときの容量の低下を抑制できる。

図面の簡単な説明

[0011] [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

[0012] 本発明の新規な特徴を添付の請求の範囲に記述するが、本発明は、構成および内容の両方に関し、本発明の他の目的および特徴と併せ、図面を照合した以下の詳細な説明によりさらによく理解されるであろう。

[0013] 液状分散体を用いる固体電解質の形成方法は、簡便であるため、近年の固体電解質の形成方法の主流となっている。一方、固体電解コンデンサ素子において、陽極箔の少なくとも表層には微細な空隙を有する多孔質部が形成されている。誘電体層は、多孔質部の空隙の内壁面を含めて、陽極箔の表面の窪み（ピットと呼ばれることがある。）の内壁面に沿って形成される。そのため、誘電体層の表面には、陽極箔の表面の形状に応じて、微細な凹凸が形成されている。液状分散体には、比較的高分子量である粒子状の導電性高分子（共役系高分子およびドーパントなど）が含まれる。しかも、液状分散体では、共役系高分子に対する親和性が高く、高い安定性や高い耐熱性を確保し易い観点から、ドーパントとしては高分子量のポリマーアニオンが好適に使用されている。

[0014] 液状分散体を用いて固体電解質を形成する場合、初期には比較的高い容量が得られるものの、充放電を繰り返したときの容量の低下が顕著である。これは、次のような理由によると推測される。液状分散体に含まれる導電性高分子の粒子は、多孔質部において、誘電体層の表面の微細な凹部の開口の近傍には充填されるものの、深部までは侵入しにくく、導電性高分子の充填率を高めることが難しい。多孔質部における導電性高分子の充填率が低い場合、空隙が空気の流路となり易い。充放電を繰り返すうちに、空気中に含まれる水分または酸素の作用により、共役系高分子が酸化劣化したり、ドーパント

トが分解などにより脱ドーブしたりして、導電性高分子が劣化することで、導電性高分子の導電性が低下する。また、導電性高分子では、充電時には共役系高分子へのドーパントの吸着、放電時には共役系高分子からのドーパントの脱着が起こるため、充放電の繰り返しによって、ドーパントの吸脱着に伴う体積変化が繰り返し起こる。空隙内に保持された第1部分は多孔質部の金属の骨格によって動きが制限されるのに対し、第2部分は充放電の繰り返しに伴う体積変化に応じて動き易く、第1部分と第2部分との間で歪みが生じ易い。このような歪みの発生によって、第1部分または多孔質部の表面と第2部分との間に亀裂が生じて、接点が少なくなる。これにより、第1部分または多孔質部と第2部分との間で抵抗が増加すると考えられる。その結果、充放電を繰り返したときに、容量を引き出し難くなることで、容量が低下すると考えられる。

[0015] 液状分散体以前の技術として、化学重合などのその場重合を利用して、固体電解質を形成する方法もある。しかし、その場重合では、重合反応の制御が難しく、一般には、均一な固体電解質が得られ難く、使用できる共役系高分子の原料モノマーおよびドーパントの種類に限られる。実際に、その場重合では、多くの場合、ピロール化合物が採用されており、ドーパントとしては、芳香族スルホン酸など低分子化合物が利用されている。そのため、ドーパントおよび導電性高分子の安定性が低く、脱ドーブまたは導電性高分子の劣化が生じ易く、充放電を繰り返したときに容量が低下しやすい。

[0016] 上記に鑑み、(1)本開示の固体電解コンデンサ素子は、アルミニウム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と、前記陽極箔の少なくとも一部の表面を覆う誘電体層と、前記誘電体層の少なくとも一部を覆う固体電解質と、を含む。前記固体電解質は、硫黄元素を含むとともに、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からはみ出した第2部分とを有する。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、アルミニウム元素の存在比率を100

%としたときの硫黄元素の存在比率は0.5%以上である。

- [0017] (2) 上記(1)において、前記第1部分は、共役系高分子に相当する第1ポリマー成分と硫黄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。
- [0018] (3) 上記(2)において、前記第1ポリマー成分は、硫黄元素を含んでもよい。
- [0019] (4) 上記(2)または(3)について、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以上であってもよい。
- [0020] (5) 上記(4)において、前記比 I_{p1}/I_{p2} は、7以下であってもよい。
- [0021] (6) 上記(2)～(5)のいずれか1つについて、前記第1部分において、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んでもよい。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んでもよい。前記第1ピークは、 1200 cm^{-1} 以上 1600 cm^{-1} 以下の範囲に観測されてもよい。前記第2ピークは、 800 cm^{-1} 以上 1100 cm^{-1} 以下の範囲に観測されてもよい。
- [0022] (7) 上記(2)～(6)のいずれか1つにおいて、前記ポリマーアニオンの重量平均分子量は、100以上50万以下であってもよい。
- [0023] (8) 本開示の固体電解コンデンサは、上記(1)～(7)のいずれか1つに記載の固体電解コンデンサ素子を少なくとも1つ含む。
- [0024] (9) 上記(8)において、固体電解コンデンサは、積層された複数の前記固体電解コンデンサ素子を含んでもよい。
- [0025] 本開示の固体電解コンデンサ素子および固体電解コンデンサでは、固体電解質は、硫黄(S)元素を含むとともに、誘電体を有する陽極箔において、多孔質部の空隙内(上記の凹部内など)に充填された第1部分と、誘電体を有する陽極箔の主面からはみ出した第2部分を有する。陽極箔はアルミ

ニウム（A1）元素を含む。そして、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、A1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%以上である。以下、固体電解コンデンサ素子を単に、コンデンサ素子と称することがある。

[0026] 本開示では、多孔質部におけるA1元素の存在比率に対して、S元素の存在比率が0.5%以上と比較的大きいことで、充放電を繰り返したときの容量の低下を抑制することができる。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、A1元素を含む陽極箔は、主にA1またはA1合金で構成され、誘電体層は、A1酸化物で構成される。そのため、多孔質部におけるA1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ことが考えられる。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。

[0027] 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、A1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全性が高いポリ

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、比較的高いドーブ率が得られ易い。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、脱ドーブ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。

[0028] なお、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。

[0029] 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、比較的高いドーパ率が得られ易く、固体電解質の導電性自体を高め易いと考えられる。

[0030] 多孔質部のS元素の存在比率は、0.5%以上（例えば、0.50%以上）であり、0.65%以上であってもよく、0.7%以上（例えば、0.70%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、初期の等価直列抵抗（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。

[0031] 電子線プローブマイクロアナライザ（Electron Probe Micro Analyzer：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5 μ m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5 μ m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。A1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A1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。

E P M A 分析の条件は以下の通りである。

測定時の環境：25℃、大気圧

加速電圧：15.0 kV

ビーム電流：20.1 nA

積分時間：180.0 ms / point (12分モード)

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

[0032] 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。陽極箔は、第1端部および第1端部とは反対側の第2端部を有し、固体電解質は、陽極箔の第2端部側の部分に形成される。陽極箔の第1端部から第2端部に向かう方向（換言すると陽極箔または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1 nm～2 nm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。

[0033] 以下に、必要に応じて図面を参照しながら、上記（1）～（9）を含めて、本開示のコンデンサ素子および固体電解コンデンサについてより具体的に説明する。技術的に矛盾のない範囲で、上記（1）～（9）の少なくとも1つと、以下に記載する要素の少なくとも1つとを組み合わせてもよい。

[0034] [コンデンサ素子]

(陽極箔)

コンデンサ素子に含まれる陽極箔は、Al元素を含む。Alは弁作用金属として機能する。陽極箔は、Al金属を含んでもよく、Al合金を含んでも

よく、これらの双方を含んでもよい。

[0035] 陽極箔は、少なくとも表層に多孔質部を有している。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、Al元素を含む金属箔の表面を、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。

[0036] 粗面化は、エッチング処理などによって行うことができる。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。

[0037] 多孔質部の厚さは、固体電解コンデンサの用途、要求される性能等によって適宜選択してもよい。多孔質部の厚さは、例えば、陽極箔の片面あたり、陽極箔の厚さの $1/10$ 以上 $4/10$ 以下としてもよく、 $2/10$ 以上 $4/10$ 以下としてもよい。多孔質部の厚さは、陽極箔の多孔質部の厚さ方向の断面の走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope：SEM）の画像を得、任意の10点の厚さの平均値を算出することにより求められる。

[0038] 陰極部は、陽極箔の第2端部側の部分において誘電体を介して形成される。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。陽極引出部には、陽極リード端子を接続してもよい。

[0039] （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Alを、化成処理などにより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。

[0040] 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。陽極箔がAl元素を含むため、化成によって形成される誘電体層は、通常、 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。

[0041] (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を少なくとも含む。固体電解質は、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と、固体電解質の少なくとも一部を覆う陰極引出層とを含む。以下、固体電解質および陰極引出層について説明する。

[0042] (固体電解質)

本開示では、固体電解質は、S元素を含む。また、固体電解質は、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からはみ出した第2部分とを有する。

[0043] 固体電解質は、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。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。

[0044] (第1部分)

少なくとも第1部分の固体電解質は、上述のように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。

[0045] 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（ポリ（3，4-エチレンジオキシチオフェン））などが含まれる。

[0046] S元素の存在比率を高めやすい観点から、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、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。

[0047] 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エン化合物には、アルキレン基の部分に置換基を有するものも含まれる。

- [0048] 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。チオフエン化合物が、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。
- [0049] 少なくとも3, 4-エチレンジオキシチオフエン化合物（3, 4-エチレンジオキシチオフエン（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以外のチオフエン化合物に対応するモノマー単位を含んでもよい。
- [0050] 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。
- [0051] なお、本明細書中、重量平均分子量（Mw）は、ゲルパーミア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。
- [0052] 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。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。
- [0053] 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。

[0054] 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含んでもよい。

[0055] 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、少なくとも第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パ率が得られ易く、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。

[0056] 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パ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。

[0057] (ラマンスペクトル)

本開示のコンデンサ素子では、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（共役系高分子）に特有の第1ピークと、第2ポリマー成分に特有の第2ピークとが少なくとも観察される。固体電解質の主たる成分は共役系高分子であり、固体電解質のラマンスペクトルでは、共役系高分子に由来するCC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。第1部分において、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、第1部分では、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、第1部分は、上記のような第1ピークおよび第2ピークが観察される特徴的なラマンスペクトルを示す。

[0058] 例えば、第1部分において、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み、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、第1部分のラマンスペクトルでは、 1200 cm^{-1} 以上 1600 cm^{-1} 以下の範囲に第1ピークが観測され、 800 cm^{-1} 以上 1100 cm^{-1} 以下の範囲に第2ピークが観察される。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CC伸縮振動に帰属される。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CS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ピークの位置は、例えば、 1400 cm^{-1} 以上 1450 cm^{-1} 以下であり、 1410 cm^{-1} 以上 1435 cm^{-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ピークの位置は、例えば、 900 cm^{-1} 以上 1050 cm^{-1} 以下であり、 950 cm^{-1} 以上 1050 cm^{-1} であってもよい。

[0059] 一方、液状分散体を用いて形成される固体電解質の第1部分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に充填されるため、第1部分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。

[0060] 本開示のコンデンサ素子において、第1部分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、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。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。比較的高いドーパ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。

[0061] 本明細書中、第1部分の固体電解質のラマンスペクトルは、固体電解コンデンサ素子の所定の位置における多孔質部の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。

ラマン分光装置：NanoPhoton社 RamanFORCE PAV

回折格子：600 gr/cm

測定波数範囲：0 cm⁻¹以上2500 cm⁻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784.73 nmであり、レーザー出力密度は870 W/cm²であり、露光時間は60秒である。

[0062] 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8 μm×8 μm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8 μm×8 μm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。

[0063] （固体電解質の形成方法）

少なくとも第1部分の固体電解質は、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パ率でドーピングすることができ、固体電解質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、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高い導電性を維持でき、高い容量を確保することができる。

[0064] 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。

[0065] 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。

[0066] 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。

[0067] 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。

[0068] 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。

[0069] 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（例えば、1.0V以上）1.2V以下であってもよく、1V以上（例えば、1.0V以上）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、比較的高いドーパ率が得られ、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）が電氣的に接続され、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、陽極箔に電氣的に接続された給電体の電位である。

[0070] 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。

[0071] 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。

[0072] （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もよく、双方が同じであってもよい。

[0073] 第2部分の固体電解質は、化学重合、一般的な2極式の電解重合、または液状分散体を用いて形成してもよいが、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観点からは、第2部分も3極式の電解重合によって形成することが好ましい。

[0074] 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。

[0075] 第2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、または50質量部以上200質量部以下であってもよい。

[0076] 第2部分は、共役系高分子とドーパントとを含む液状分散体（または溶液

)を用いて、形成してもよい。電解重合で第2部分を形成する場合、第1部分についての説明と同様にして第2部分を形成してもよい。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。

[0077] (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。

[0078] 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、異なってもよい。

[0079] 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。

[0080] (陰極引出層)

陰極引出層は、固体電解質と接触するとともに固体電解質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層を覆う第2層とを備えていてもよい。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（カーボン層とも称する）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。

[0081] 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。

[0082] 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、銀粒子などの金属粉と樹脂（バインダ樹脂）とを含む組成物を用いて形成される金属ペースト層が挙げられる。樹脂としては、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。

[0083] 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やカーボン（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。

[0084] 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。

[0085] （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。

[0086] （その他）

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、2つ以上の積層された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。

[0087] 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氣的に接続される。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氣的に接続される。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。

[0088] 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。

[0089] 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。

[0090] コンデンサ素子2は、A1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は、S元素を含むとともに、誘電体層7を有する陽極箔6において、多孔質部の空隙内に充填された第1部分と、陽極箔の主面からはみ出した第2部分とを有している。そして、多孔質部におけるA1元素の存在比率を100%としたときの硫黄元素の存在比率は0.5%以上である。

[0091] 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、溶接により電氣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と電氣的に接続している。

[0092] [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。

[0093] 《固体電解コンデンサA1～A3》

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～A3）を作製し、その特性を評価した。

[0094] (1) 陽極箔6の準備

アルミニウム箔（厚さ：130 μ m）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、50 μ mであった。

[0095] (2) 誘電体層7の形成

陽極箔 6 の陰極形成部を、化成液に浸漬し、70V の直流電圧を、20 分間印加して、酸化アルミニウムを含む誘電体層 7 を形成した。

[0096] (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。

[0097] 3, 4-エチレンジオキシチオフェンモノマーと、ポリマーアニオンであるポリスチレンスルホン酸（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。混合溶液を攪拌しながらイオン交換水に溶かした硫酸鉄（III）（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（より具体的には陽極引出部に貼り付けられた給電体）の電位が表 1 に示す重合電圧の値となるように陽極箔 6 に電圧を印加して、25℃で電解重合を行い、固体電解質層 9 を形成した。

[0098] (4) 陰極引出層 10 の形成

上記（3）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。

[0099] 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（金属ペースト層）12 を形成した。こうして、第 1 層（カーボン層）11 と第 2 層（金属ペースト層）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。

上記のようにして、コンデンサ素子 2 を作製した。

[0100] (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。

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。

このようにして、固体電解コンデンサ 1 (A1~A3) 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。

[0101] 《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。

[0102] 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、導電性高分子(ポリ3,4-エチレンジオキシチオフェン(PEDOT)およびポリスチレンスルホン酸(PSS、Mw=16万))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。

[0103] [評価]

固体電解コンデンサを用いて、下記の評価を行った。

[0104] (a) 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、Al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。

[0105] (b) 固体電解質のラマンスペクトル測定

固体電解コンデンサを用いて、固体電解質の第1部分の断面について、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～A3の第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 1420 cm^{-1} 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 1000 cm^{-1} に観察された。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。

[0106] (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。

[0107] 次いで、固体電解コンデンサの充放電を下記の条件で、5000回繰り返した後、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。

$$\text{静電容量変化率} : (C_1 - C_0) / C_0 \times 100 (\%)$$

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。

[0108] (d) ESR

20℃の環境下で、4端子測定用のLCRメータを用いて、コンデンサ素子の周波数100kHzにおける初期のESR ($\text{m}\Omega$) を測定した。そして、初期のESRについて20個のコンデンサ素子の平均値を求めた。

[0109] 評価結果を表1に示す。A1～A3は実施例であり、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、B1の値を100としたときの相対値で示す。

[0110]

[表1]

	重合電位 (V)	S元素存在比率 (%)	ラマンスペクトル			C ₀ 相対値	ΔC (%)	ESR 相対値
			Ip ₁	Ip ₂	Ip ₁ /Ip ₂			
A1	1.1	0.78	3545	615	5.8	111	-6	72
A2	1.0	0.81	3444	520	6.6	112	-3	66
A3	1.2	0.77	3356	817	4.1	107	-14	78
B1	-	0.43	-	-	-	100	-93	100

[0111] 表1に示されるように、S元素の存在比率が0.5%未満のB1では、充放電を繰り返した後の容量の低下が著しい。実際に、B1では、充放電を2

000回繰り返した時点で、 ΔC は-80%程度に低下している。つまり、B1では、比較的早い段階でも容量が大きく低下していることが分かる。それに対し、S元素の存在比率が0.5%以上である実施例では、0.5%未満の比較例と比べて、充放電を繰り返した後の容量の変化が低く抑えられている。また、A1~A3では、B1に比べて、高い初期容量が得られ、ESRが低く抑えられている。これは、多孔質部において固体電解質が高充填されており、初期の高い導電性が得られているためと考えられる。

[0112] また、B1では、第1部分のラマンスペクトルでは、何ら特徴的なピークは観察されない。このことから、B1では、蛍光発光により、ラマン散乱光の観測が阻害されていると考えられる。B1では、多孔質部に導電性高分子の粒子が充填されており、粒子の表面に顕著な蛍光発光が生じるほどにPSSが偏析していると考えられる。これに対し、A1~A3では、第1部分のラマンスペクトルにおいて、第1ピークおよび第2ピークの双方が観察された。PEDOTおよびPSSのピークが明確に観察されることからB1の場合のような蛍光発光が生じていないことが分かる。つまり、A1~A3の第1部分では、B1の場合のようなPSSの偏析は見られず、固体電解質中に、PSSがより均一に分散していると考えられる。また、A1~A3では、上記のように初期の高容量および低ESRが得られており、ラマンスペクトルでは適度な I_{p1}/I_{p2} 比が得られていることから、第1部分における固体電解質の高い導電性が確保できていると考えられる。これは、第1部分において、比較的高いドーパ率が得られるとともに、共役系高分子が高い配向性で形成されており、高い結晶性が得られているためと考えられる。

[0113] 本発明を現時点での好ましい実施態様に関して説明したが、そのような開示を限定的に解釈してはならない。種々の変形および改変は、上記開示を読むことによって本発明に属する技術分野における当業者には間違いなく明らかになるであろう。したがって、添付の請求の範囲は、本発明の真の精神および範囲から逸脱することなく、すべての変形および改変を包含する、と解

釈されるべきものである。

産業上の利用可能性

[0114] 本開示によれば、固体電解コンデンサの充放電を繰り返したときの容量の低下を抑制できる。本開示の固体電解コンデンサ素子および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ため、信頼性または長寿命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素子および固体電解コンデンサの用途はこれらのみ限定されない。

符号の説明

- [0115] 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 (金属ペースト層)
13 : 分離部
14 : 接着層

請求の範囲

- [請求項1] アルミニウム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と、前記陽極箔の少なくとも一部の表面を覆う誘電体層と、前記誘電体層の少なくとも一部を覆う固体電解質と、を含み、
- 前記固体電解質は、硫黄元素を含むとともに、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からはみ出した第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、アルミニウム元素の存在比率を100%としたときの硫黄元素の存在比率は0.5%以上である、固体電解コンデンサ素子。
- [請求項2] 前記第1部分は、共役系高分子に相当する第1ポリマー成分と硫黄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、を含み、請求項1に記載の固体電解コンデンサ素子。
- [請求項3] 前記第1ポリマー成分は、硫黄元素を含む、請求項2に記載の固体電解コンデンサ素子。
- [請求項4] 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または3に記載の固体電解コンデンサ素子。
- [請求項5] 前記比 I_{p1}/I_{p2} は、7以下である、請求項4に記載の固体電解コンデンサ素子。
- [請求項6] 前記第1部分において、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、
- 前記第1ピークは、 1200 cm^{-1} 以上 1600 cm^{-1} 以下の範囲に観測され、

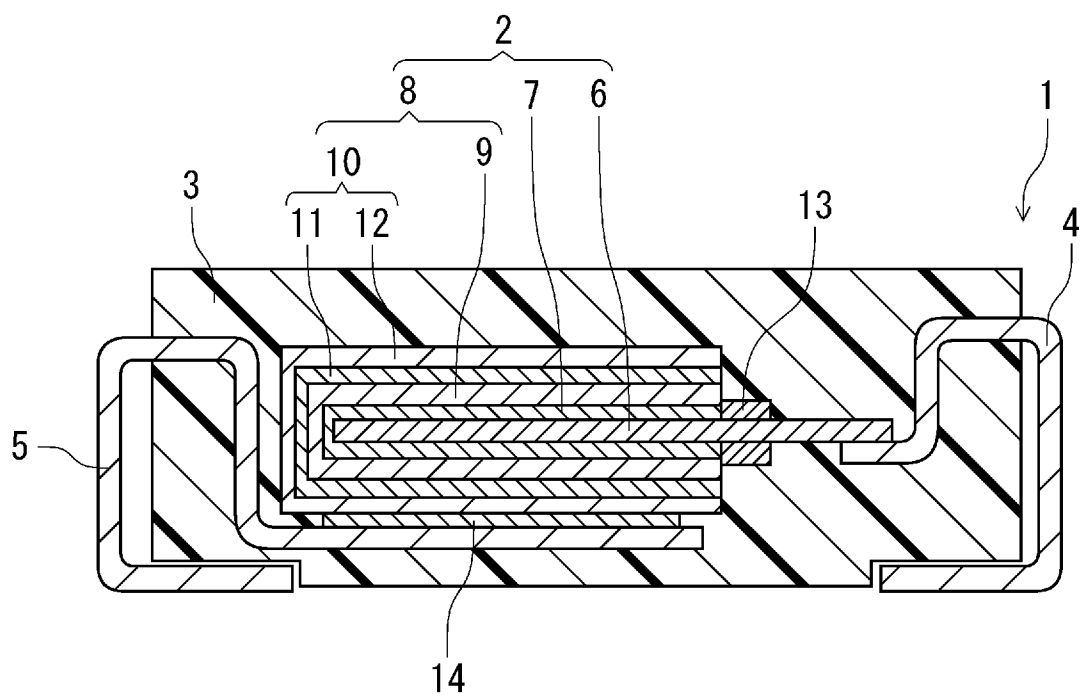
前記第2ピークは、 800 cm^{-1} 以上 1100 cm^{-1} 以下の範囲に観測される、請求項2～5のいずれか1項に記載の固体電解コンデンサ素子。

[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2～6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8] 請求項1～7のいずれか1項に記載の固体電解コンデンサ素子を少なくとも1つ含む、固体電解コンデンサ。

[請求項9] 積層された複数の前記固体電解コンデンサ素子を含む、請求項8に記載の固体電解コンデンサ。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/001712

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01G 9/00 (2006.01)i; H01G 9/028 (2006.01)i; H01G 9/045 (2006.01)i; H01G 9/055 (2006.01)i; H01G 9/15 (2006.01)i FI: H01G9/028 G; H01G9/00 290H; H01G9/15; H01G9/055; H01G9/045		
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) H01G9/00; H01G9/028; H01G9/045; H01G9/055; 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 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
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.
Y	JP 2011-029580 A (THE JAPAN CARLIT CO., LTD.) 10 February 2011 (2011-02-10) paragraphs [0023], [0036], [0064]-[0067]	1-9
Y	JP 2018-129437 A (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) 16 August 2018 (2018-08-16) paragraph [0062], fig. 4	1-9
A	JP 2021-007167 A (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 21 January 2021 (2021-01-21) entire text, all drawings	1-9
A	JP 2008-053479 A (THE JAPAN CARLIT CO., LTD.) 06 March 2008 (2008-03-06) entire text, all drawings	1-9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "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 17 March 2023		Date of mailing of the international search report 28 March 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2023/001712

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2011-029580 A	10 February 2011	CN 102612722 A KR 10-2012-0113701 A TW 201131601 A	
JP 2018-129437 A	16 August 2018	(Family: none)	
JP 2021-007167 A	21 January 2021	US 2018/0005759 A1 entire text, all drawings CN 107430938 A	
JP 2008-053479 A	06 March 2008	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01G 9/00(2006.01)i; H01G 9/028(2006.01)i; H01G 9/045(2006.01)i; H01G 9/055(2006.01)i; H01G 9/15(2006.01)i FI: H01G9/028 G; H01G9/00 290H; H01G9/15; H01G9/055; H01G9/045		
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）） H01G9/00; H01G9/028; H01G9/045; H01G9/055; 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 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2023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
Y	JP 2011-029580 A（日本カーリット株式会社）10.02.2011（2011-02-10） [0023], [0036], [0064]-[0067]	1-9
Y	JP 2018-129437 A（株式会社村田製作所）16.08.2018（2018-08-16） [0062], 図4	1-9
A	JP 2021-007167 A（パナソニックIPマネジメント株式会社）21.01.2021（2021-01-21） 全文, 全図	1-9
A	JP 2008-053479 A（日本カーリット株式会社）06.03.2008（2008-03-06） 全文, 全図	1-9
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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 “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	17.03.2023	国際調査報告の発送日 28.03.2023
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） 北原 昂 5D 5381 電話番号 03-3581-1101 内線 3551	

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/JP2023/001712

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2011-029580 A	10.02.2011	CN 102612722 A KR 10-2012-0113701 A TW 201131601 A	
JP 2018-129437 A	16.08.2018	(ファミリーなし)	
JP 2021-007167 A	21.01.2021	US 2018/0005759 A1 全文, 全図 CN 107430938 A	
JP 2008-053479 A	06.03.2008	(ファミリーなし)	