

(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
2022年2月3日(03.02.2022)



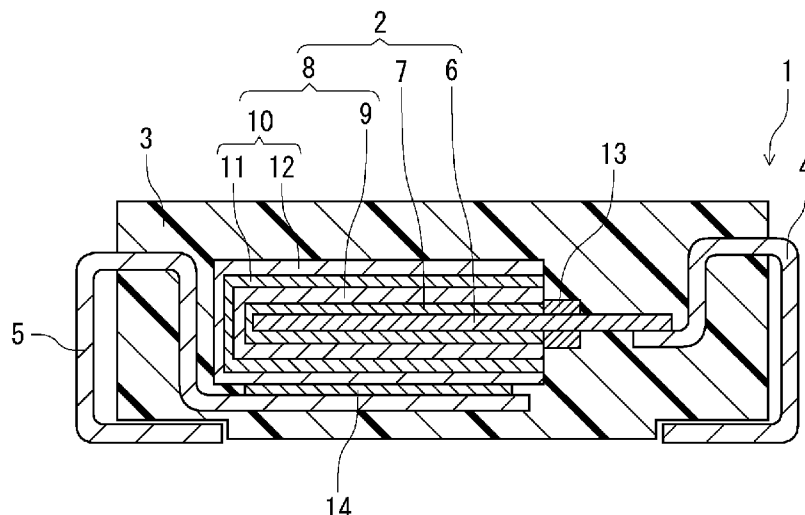
(10) 国際公開番号

WO 2022/024771 A1

- (51) 国際特許分類:
H01G 9/00 (2006.01) H01G 9/15 (2006.01)
H01G 9/028 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/026539
- (22) 国際出願日: 2021年7月15日(15.07.2021)
- (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 2020-130168 2020年7月31日(31.07.2020) 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). 小澤 博美(OZAWA Hiromi). 張 一涵(ZHANG Yihan). 福井 斉(FUKUI Hitoshi).
- (74) 代理人: 鎌田 健司, 外(KAMATA Kenji et al.); 〒5406207 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,

(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



(57) Abstract: The present invention is provided with: an anode body; a dielectric layer formed on a surface of the anode body; and a cathode part covering at least a portion of the dielectric layer. The cathode part is provided with a solid electrolyte layer covering at least a portion of the dielectric layer. The solid electrolyte layer contains: a first polymer component including a monomer unit that corresponds to a thiophene compound; and a second polymer component including a polymer anion. The initial ESR of the solid electrolytic capacitor can be kept low by using a solid electrolytic capacitor element in which a peak specific to the first polymer component is observed in a Raman spectrum in an outer layer of the solid electrolyte layer.

[続葉有]

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, 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, 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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 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、を備える。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る。前記固体電解質層は、チオフェン化合物に対応するモノマー単位を含む第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固体電解コンデンサ素子を用いることで、固体電解コンデンサの初期のESRを低く抑えることができる。

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、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およびドーパントを含む固体電解質層を備えている。

[0003] 固体電解層を簡便に形成できる観点から、固体電解質層の形成には、導電性高分子成分を含む液状の分散体を用いる方法が多用されている（例えば、特許文献1および2）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2013-58807号公報

特許文献2：国際公開第2014/155422号

発明の概要

課題を解決するための手段

[0005] 本開示の一側面の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、チオフェン化合物に対応するモノマー単位を含む第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る。

[0006] 本開示の他の側面の固体電解コンデンサは、上記の固体電解コンデンサ素子を少なくとも1つ備える。

[0007] 本開示によれば、固体電解コンデンサの初期のESRの増加を低く抑えることができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]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断面模式図である。

[図2]図2は、固体電解コンデンサ素子を一方の主面側から見たときの概略正面図である。

[図3]図3は、図2の固体電解コンデンサ素子のⅠⅠⅠーⅠⅠⅠ線における断面を矢印の方向に見たときの概略断面図である。

[図4]図4は、固体電解コンデンサA1の固体電解質層のラマンスペクトルである。

[図5]図5は、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ある。

発明を実施するための形態

[0009] 実施形態の説明に先立って、従来技術における課題について簡単に以下に示す。

分散体を用いる固体電解質層の形成方法は、簡便であるため、近年の固体電解質層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、陽極体の少なくとも表層には多孔質部が形成されている。誘電体層は、多孔質部の孔の内壁面を含めて、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。）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、陽極体の表面の形状に応じて、微細な凹凸が形成されている。分散体には、比較的高分子量である導電性高分子成分（ポリチオフェン系高分子などの共役系高分子およびドーパントなど）が含まれる。そのため、分散体を用いると、誘電体層の表面の微細な凹部に導電性高分子成分を高充填することが難しい。誘電体層の微細な凹部に導電性高分子成分を高充填で

きない場合、固体電解質層の導電性が低くなる。また、分散体中では、共役系高分子の配向もランダムであるため、形成される固体電解質層における共役高分子の配向を高めることが難しい。このことから、固体電解質層の導電性が低くなる傾向がある。固体電解質層の導電性の低下は、固体電解コンデンサのESRの増加、静電容量の低下、または $\tan \delta$ の増加など、固体電解コンデンサの性能の低下を招く。

[0010] 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ポリマーアニオンを用いることが好ましい。ポリマーアニオンは、共役系高分子に対する親和性が高いことに加え、固体電解質層の高い導電性を確保し易い。ポリマーアニオンは、通常、分散体に添加され、固体電解質層の形成に用いられている。しかし、ポリマーアニオンを含む分散体を用いると、形成される固体電解質層では、ポリマーアニオンが固体電解質層の表面およびその近傍に偏析することが明らかとなった。ポリマーアニオン自体は絶縁性であるため、ポリマーアニオンが偏析すると、固体電解質層の抵抗が増加する。通常、固体電解質層の表面には、この表面を覆うように陰極引出層が形成される。しかし、表層における偏析したポリマーアニオンの存在により、固体電解質層と陰極引出層との間の物理的および電氣的な接合性が低下する。その結果、固体電解質層と陰極引出層との間の接触抵抗が高くなり、初期のESRが増加するなど、初期のコンデンサ性能の低下を招く。

[0011] また、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、固体電解質層を形成する方法もある。その場重合では、誘電体層の凹部に導電性高分子成分を高充填することができる。しかし、その場重合では、重合反応の制御が難しく、形成される固体電解質層の厚みのばらつきが大きい。そのため、固体電解質層の高い導電性を確保することが難しい。さらに、その場重合では、重合反応の制御が難しいことから、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が限られる。実際に、その場重合では、ピロール化合物が採用されており、ドーパントとしては、低分子のものしか利用されていない。

[0012] 化学重合により誘電体層の表面に第1の固体電解質層を形成した後に、分散体を用いて外側の第2の固体電解質層を形成する場合もある。しかし、分散体を用いて形成される外側の第2の固体電解質層では、表層にポリマーアニオンが偏析するとともに、共役系高分子の配向性が低いため、導電性が低くなる。また、内側の第1の固体電解質層では原料モノマーおよびドーパントの種類が限定される。

[0013] 固体電解コンデンサでは、内部に空気が侵入すると、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、固体電解質層に含まれるドーパントが分解などにより脱ドーブしたりして、固体電解質層が劣化し、固体電解質層の導電性が低下することがある。例えば、分散体を用いて固体電解質層を形成する場合、上述のように、ポリマーアニオンの偏析により、固体電解質層と陰極引出層との間の物理的接合が弱まることで、空気がより侵入し易くなる。また、分散体を用いると、誘電体層の表面の微細な凹部に導電性高分子成分を高充填することが難しいため、凹部に空気の流路が形成され易い。そのため、固体電解質層が劣化し易い。固体電解コンデンサは、用途によって、高温環境下で用いられることがある。また、固体電解コンデンサは、一般に、高温に晒されるリフロー工程を経て基板にはんだ接合される。固体電解コンデンサが高温に晒されたり、長期間使用されたりすると、上記のような固体電解質層の劣化がより顕著になり、導電性の低下が顕著になるため、コンデンサ性能の低下が顕在化し易い。例えば、化学重合のように低分子のドーパントを用いると、ドーパントの安定性が低いことで脱ドーブが起こり易くなる。そのため、固体電解コンデンサが高温に晒されたり、長期間使用されたりしたときのESRの増加が顕著になる。

[0014] 上記課題を鑑み、本開示の一側面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、固体電解質層は、チオフェン化合物に対応するモノマー単位を含む第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。そして、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る。固体電解コンデンサ素子では、

固体電解質層におけるポリマーアニオンの偏析が抑制されており、固体電解質層中にポリマーアニオンがより均一に分散した状態である。このような固体電解質層は、第2ポリマー成分の存在下で、第1ポリマー成分の前駆体を電解重合することにより形成することができる。

[0015] 本開示の固体電解コンデンサ素子では、固体電解質層中に高い分散性で第1ポリマー成分およびポリマーアニオンを分散させることができる。これにより導電性高分子成分の電子伝導性が高まることに加え、ポリマーアニオンの偏析で固体電解質層の抵抗が増加することが抑制される。また、誘電体層の表面の微細な凹部に導電性高分子成分を高充填することができるとともに、固体電解質層における共役系高分子の配向性も高い。よって、固体電解質層全体の抵抗が増加することが抑制され、固体電解質層の高い導電性を確保できる。また、ポリマーアニオンの偏析が抑制されることで、固体電解質層と陰極引出層との物理的および電氣的な接合性を高めることができる。従って、固体電解コンデンサの初期のESRを低く抑えることができる。また、初期の高い静電容量を確保できるとともに、初期の $\tan \delta$ を低く抑えることもでき、初期の優れたコンデンサ性能を確保することができる。

[0016] また、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、ポリマーアニオンを含むにも拘わらず、共役系高分子の高い配向性により膜質に優れる強直な固体電解質層が形成される。そのため、固体電解コンデンサが高温に晒されたり、長期間使用されたりした場合でも、固体電解質層におけるクラックの発生を抑制することができる。クラックの発生が抑制されることに加え、誘電体層の表面の凹部に導電性高分子成分が高充填され、かつ固体電解質層と陰極引出層との密着性が高いことから、固体電解コンデンサが高温に晒されたり、長期間使用されたりした場合でも、固体電解質層内への空気の侵入が低減される。また、ポリマーアニオンの安定性や耐熱性が高いため、脱ドープも低減される。これらにより、固体電解コンデンサが高温に晒されたり、長期間使用されたりした場合でも、固体電解質層の劣化が抑制され、ESRの増加など、コンデンサ性能の低下を抑制することができる。

る。よって、安定性（熱安定性を含む）に優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が得られる。安定性が高まることで、固体電解コンデンサ素子および固体電解コンデンサの信頼性を高めることができる。

[0017] 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、誘電体層の表面の凹部に、導電性高分子成分を高充填できるにも拘わらず、固体電解質層の厚みのばらつきを低減することができる。これにより、固体電解質層の高い導電性を確保できるとともに、ショートが発生または漏れ電流の増加を抑制でき、安定したコンデンサ性能を確保することができる。

[0018] なお、固体電解質層において、ポリマーアニオンが偏析すると、固体電解質層の表層についてラマンスペクトルを測定しても、偏析したポリマーアニオンの蛍光反応により、第1ポリマー成分のスペクトル波形を観察できない。よって、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、第1ポリマー成分に特有のピークを観察することができない。

[0019] 本明細書中、固体電解質層の表層でのラマンスペクトルとは、固体電解質層の表層について、下記の条件で測定されるものである。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までの部分を言うものとする。

[0020] ラマン分光装置：NanoPhoton社 RamanFORCE PA
V

照射レーザー光波長：532nm

レーザー出力密度：870W/cm²

回折格子：300/cm

露光時間：10s

測定波数範囲：0cm⁻¹以上4700cm⁻¹以下

温度：25℃

[0021] 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

一加工を行うことにより、固体電解質層の厚み方向に平行な断面（例えば、後述の断面G）を露出させる。このようにして、測定用のサンプル（サンプルA）が得られる。サンプルAの露出した固体電解質層の断面の表層についてラマンスペクトルを測定すればよい。

[0022] 以下、必要に応じて図面を参照しながら、本開示の固体電解コンデンサおよび固体電解コンデンサ素子（以下、単にコンデンサ素子と称することがある）についてより具体的に説明する。

[0023] [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。固体電解コンデンサに含まれるコンデンサ素子の少なくとも1つにおいて、第1ポリマー成分および第2ポリマー成分を含み、表層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質層を備えていればよい。固体電解コンデンサに含まれるコンデンサ素子の個数の50%以上（より好ましくは75%以上）において、上記のような固体電解質層を備えていることが好ましく、全てのコンデンサ素子において、上記のような固体電解質層を備えていることがさらに好ましい。

[0024] (コンデンサ素子)

(陽極体)

陽極体は、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むことができる。これらの材料は一種を単独でまたは二種以上を組み合わせ使用できる。弁作用金属としては、例えば、アルミニウム、タンタル、ニオブ、チタンが好ましく使用される。表面が多孔質である陽極体は、例えば、エッチングなどにより弁作用金属を含む基材（シート状（例えば、箔状、板状）の基材など）の表面を粗面化することで得られる。粗面化は、例えば、エッチング処理などにより行うことができる。また、陽極体は、弁作用金属を含む粒子の成形体またはその焼結体でもよい。なお、成形体および焼結体のそれぞれは、多孔質構造を有する。成形体および焼結体のそれぞれは、シート状の形状であってもよく、直方体、立方体またはこれ

らに類似の形状などであってもよい。

[0025] 陽極体は、通常、第1端部を含む陽極引出部および第2端部を含む陰極形成部を有する。陰極部は、陽極体の陰極形成部に、通常、誘電体層を介して形成される。陽極引出部には、陽極端子が接続される。

[0026] (誘電体層)

誘電体層は、陽極体の少なくとも一部の表面を覆うように形成された誘電体として機能する絶縁性の層である。誘電体層は、陽極体の表面の弁作用金属を、化成処理などにより陽極酸化することで形成される。誘電体層は、陽極体の少なくとも一部を覆うように形成されていればよい。誘電体層は、通常、陽極体の表面に形成される。誘電体層は、陽極体の多孔質の表面に形成されるため、誘電体層の表面は、上述のように微細な凹凸形状を有する。

[0027] 誘電体層は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。尚、誘電体層はこれに限らず、誘電体として機能するものであればよい。

[0028] (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備えている。また、陰極部は、さらに固体電解質層の少なくとも一部を覆う陰極引出層を備えていてもよい。陰極部は、通常、陽極体の少なくとも一部の表面に、誘電体層を介して形成されている。以下、固体電解質層および陰極引出層について説明する。

[0029] (固体電解質層)

固体電解質層は、陽極体の表面に、誘電体層を介して、誘電体層を覆うように形成される。固体電解質層は、必ずしも誘電体層の全体（表面全体）を覆う必要はなく、誘電体層の少なくとも一部を覆うように形成されていればよい。固体電解質層は、固体電解コンデンサにおける陰極部の少なくとも一部を構成する。

[0030] 固体電解質層は、チオフェン化合物に対応するモノマー単位を含む第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。チオフェン化合物に対応するモノマー単位を、以下、第1モノマー単位と称することがある。第1ポリマー成分は、 π 共役系高分子であり、第2ポリマー成分がドーパントとして作用することで、導電性高分子として機能する。

[0031] (第1ポリマー成分)

第1モノマー単位に対応するチオフェン化合物としては、チオフェン環を有し、第1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位で連結して第1モノマー単位の繰り返し構造を形成することができ、これにより、 π 電子雲が分子全体に広がったポリマーを形成可能である。チオフェン化合物には、置換基を有するものも包含される。置換基は、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。チオフェン化合物が有する置換基としては、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、これらに限定されるものではない。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、異なるものであってもよい。

[0032] 中でも、3, 4-エチレンジオキシチオフェン化合物に対応する第1モノマー単位を少なくとも含む第1ポリマー成分を用いると、高い耐熱性が得られ易いことに加え、固体電解質層のより高い導電性を確保し易いため、好ましい。

[0033] 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。アルキレンジオキシチオフェンまたはアルコキシ基などの電子供与性基がチオフェン環に置換したチオフェン化合物を少なくとも用いると、重合電位が低下するため、ポリマーアニオンの存在下でも、チオフェン化合物の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導電性高分子成分を、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。

[0034] 第1ポリマー成分は、一種の第1モノマー単位を含むものであってもよく、二種以上の第1モノマー単位を含むものであってもよい。また、固体電解質層は、第1ポリマー成分を、一種含んでもよく、二種以上含んでもよい。

[0035] 第1ポリマー成分は、必要に応じて、第1モノマー単位以外の第2モノマー単位を含んでもよい。より高い静電容量を確保し易い観点からは、第1ポリマー成分における第1モノマー単位のモル比率は、90モル%以上が好ましい。第1ポリマー成分における第1モノマー単位のモル比率は、100モル%以下である。第1ポリマー成分は、第1モノマー単位の繰り返し構造のみで構成してもよい。

[0036] 第1ポリマー成分の重量平均分子量(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。

[0037] (第2ポリマー成分)

第2ポリマー成分に含まれるポリマーアニオンとしては、例えば、複数のアニオン性基を有するポリマーが挙げられる。このようなポリマーとしては、アニオン性基を有するモノマー単位を含むものが挙げられる。

[0038] アニオン性基としては、スルホン酸基、カルボキシ基などが挙げられる。固体電解質層において、アニオン性基は、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、第1ポリマー成分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」、「スルホン酸基」、または「カルボキシ基」と称することがある。

[0039] 第2ポリマー成分は、一種のポリマーアニオンを含んでもよく、二種以上のポリマーアニオンを含んでもよい。なお、第2ポリマー成分は、ポリマーアニオンのみを含むものとする。

[0040] カルボキシ基を有するポリマーアニオンとしては、例えば、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、アクリル酸およびメタクリル酸の少なくとも一方を用いた共重合体が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0041] 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ブを抑制し易い観点からは、第2ポリマー成分は、少なくともスルホン酸基を有するポリマーアニオンを含むことが好ましい。

[0042] スルホン酸基を有するポリマーアニオンとしては、有機スルホン酸化合物に対応するモノマー単位 M_1 を含むものが挙げられる。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。

[0043] スルホン酸基を有するポリマーアニオンの具体例としては、例えば、ポリビニルスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸、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、フェノールスルホン酸ノボラック樹脂が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0044] 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、脱ドーブが抑制され、固体電解質層の高い導電性を維持することができる。しかし、ポリマーアニオンが凝集すると強い蛍光を発光し易い。そのため、固体電解質層の表層でポリマーアニオンが偏析すると、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ポリマー成分および第2ポリマー成分のピークを観察できなくなる。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。

[0045] 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、これらに限定されるものではない。

[0046] ポリマーアニオンの重量平均分子量（ M_w ）は、例えば、300以上であり、500以上が好ましく、1000以上がより好ましい。 M_w が大きいポリマーアニオンを含む分散体を用いると、固体電解質層の表層においてポリマーアニオンの偏析が顕著になり易い。本開示では、ポリマーアニオンの M_w が比較的大きい（例えば、500以上または1000以上の）場合でも、固体電解質層において、第1ポリマー成分および第2ポリマー成分をより均一に分散させた状態とすることができる。よって、ESRの増加をさらに低減することができるとともに、他のコンデンサ性能を向上することもできる。ポリマーアニオンの M_w は、例えば、250,000以下であり、200,000以下が好ましく、160,000以下であってもよい。 M_w がこのような範囲である場合、第1ポリマー成分の原料モノマーの重合がスムーズに進行し易く、固体電解質層中での、第1ポリマー成分および第2ポリマー成分の分散性をさらに高めることができる。これらの下限値と上限値とは任

意に組み合わせることができる。

[0047] ポリマーアニオンの重量平均分子量 (M_w) 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。

[0048] ポリマーアニオンの M_w は、固体電解コンデンサ素子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、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（サンプルB）が得られる。

[0049] 固体電解質層に含まれる第2ポリマー成分の量は、第1ポリマー成分100質量部に対して、例えば、10～1000質量部であり、50～200質量部であってもよい。

[0050] (ラマンスペクトル)

本開示のコンデンサ素子および固体電解コンデンサでは、固体電解質層の表層におけるポリマーアニオンの偏析が抑制される。そのため、固体電解質層の表層のラマンスペクトルを測定したときに、偏析したポリマーアニオンの蛍光発光に阻害されることなく、第1ポリマー成分に特有のピークが観察される。このことは、第1ポリマー成分および第2ポリマー成分が固体電解質中で高い分散性で分散していることを示している。

[0051] ポリマーアニオンの偏析が生じると、蛍光発光により、第1ポリマー成分のラマンスペクトルの波形を確認できなくなる。そのため、第1ポリマー成分に特有のピークは、ラマンスペクトルにおいて第1ポリマー成分に由来するピークであれば、ピークの波数は特に限定されない。第1ポリマー成分のラマンスペクトルでは、通常、最も高さが高いピークが、 1200 cm^{-1} 以

上 1600 cm^{-1} 以下（好ましくは 1550 cm^{-1} 未満）の波数範囲に観察される。そのため、第1ポリマー成分に特有のピークは、このような波数範囲に観察されるピーク（第1ピークと称する場合がある。）を含むことが好ましい。第1ピークが観察される波数範囲は、 1300 cm^{-1} 以上 1600 cm^{-1} 以下（好ましくは 1550 cm^{-1} 未満）、または 1300 cm^{-1} 以上 1500 cm^{-1} 以下であってもよい。

[0052] 第1ポリマー成分のラマンスペクトルでは、 2750 cm^{-1} 以上 3000 cm^{-1} 以下の波数範囲にもピーク（第2ピークと称することがある。）が観察されることがある。第2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。そのため、第2ピークも第1ポリマー成分に特有のピークの1つであると言える。第2ピークが観察される波数範囲は、 2800 cm^{-1} 以上 3000 cm^{-1} 以下または 2800 cm^{-1} 以上 2900 cm^{-1} 以下であってもよい。

[0053] 例えば、第1ポリマー成分としてポリ（3，4-エチレンジオキシチオフエン）（PEDOT）を用いる場合、第1ピークは、 1350 cm^{-1} 以上 1500 cm^{-1} 以下の範囲に観察され、第2ピークは、 2800 cm^{-1} 以上 2900 cm^{-1} 以下の範囲に観察される。

[0054] 固体電解質層の表層のラマンスペクトルでは、ポリマーアニオンに特有のピークを観察することもできる。例えば、固体電解質層が、芳香族スルホン酸化合物に対応するモノマー単位 M^2 を含むポリマーアニオンを含む場合、ラマンスペクトルでは、 800 cm^{-1} 以上 1050 cm^{-1} 以下の範囲にポリマーアニオンに基づくピーク（第3ピークと称する場合がある。）を観察することができる。

[0055] 第1ピークの強度 I_{p1} の第3ピークの強度 I_{p3} に対する比（ $= I_{p1} / I_{p3}$ ）は、例えば、2以上であり、3以上または4以上であってもよく、5以上または6以上であってもよい。 I_{p1} / I_{p3} 比がこのような範囲である場合、第1ポリマー成分と第2ポリマー成分とが固体電解質中でより均一に分散し

ており、より高い導電性を確保することができる。 I_{p1}/I_{p3} 比の上限は、特に制限されないが、例えば、50以下である。

[0056] 固体電解質層が、芳香族スルホン酸化合物に対応するモノマー単位 M^2 を含むポリマーアニオンを含む場合、固体電解質層のラマンスペクトルでは、 1050 cm^{-1} を超え 1200 cm^{-1} 未満の範囲と、 1550 cm^{-1} を超え 1750 cm^{-1} 以下の範囲とにポリマーアニオンに基づくピーク（それぞれ、第4ピークおよび第5ピークと称する場合がある。）を観察することができる。

[0057] (固体電解質層の厚み)

固体電解質層の平均厚みは、例えば、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下であってもよい。

[0058] なお、固体電解質層の平均厚みは、コンデンサ素子の長さ方向に平行な方向における陰極部の中心を通る、コンデンサ素子の長さ方向に垂直な断面において、任意の複数箇所（例えば、10箇所）で厚みを測定し、平均化することにより求められる。

[0059] 本開示の固体電解コンデンサでは、固体電解質層の厚みのばらつきを小さくすることができる。そのため、固体電解質層の高い導電性を確保できるとともに、漏れ電流およびショートが発生を低減することができ、安定したコンデンサ性能を確保できる。

[0060] 陽極体の角部に形成された固体電解質層の厚み $T1$ の、陽極体の主面の中央部に形成された固体電解質層の厚み $T2$ に対する比： $T1/T2$ は、例えば、0.8以上1.7以下であり、0.8以上1.5以下であってもよく、0.9以上1.4以下であってもよい。比 $T1/T2$ がこのような範囲である場合、角部の固体電解質層の厚みが小さくなることが抑制されるため、ショートによる製品不良の発生を抑制できる。また、静電容量の低下、ESRの増加または誘電正接 $\tan\delta$ の増加が抑制され、固体電解コンデンサの品質がより安定化される。

[0061] なお、分散体を用いて固体電解質層を形成する場合、陽極体の角部では、

分散体がはじかれ易く、分散体を用いて形成される固体電解質層では、角部における固体電解質層の厚みを大きくすることは難しい。そのため、第1ポリマー成分および第2ポリマー成分を含む分散体を用いて形成される固体電解質層では、通常、上記のような $T1/T2$ 比は得られない。また、化学重合で固体電解質層を形成する場合、処理液中で生成した第1ポリマー成分の凝集物が陽極体の表面にランダムに固着していくため、固体電解質層の厚みのばらつきが大きくなる。これらに対し、固体電解質層を電解重合により形成すると、電解反応により第1ポリマー成分が陽極体の表面全体に形成されるため、固体電解質層の厚みのばらつきを低減することができる。これは、電解反応では角部に電流が集中し易いためである。特に、固体電解質層を形成する際の電解重合における重合電圧を後述の範囲に制御すると、比 $T1/T2$ を上記のような範囲に制御し易い。

[0062] 上記の厚み $T1$ および $T2$ は、陰極部の第1端部側の部分の任意の位置におけるコンデンサ素子の第1端部側から第2端部側に向かう方向に垂直な断面において求められる。なお、この断面を単に断面Gと称する場合がある。より具体的には、厚み $T1$ は、断面Gにおいて、陽極体の4つの角部に形成された固体電解質層の厚みをそれぞれ計測し、平均化することにより求められる。まず、断面Gにおいて、陽極体の主面に相当する線分を外側に延ばした線に対して 45° の角度で陽極体の角部を通る直線を引く。そして、この直線が、固体電解質層の外縁と交わる点と、対応する角部と交わる点との間の距離を、各角部に形成された固体電解質層の厚みとする。厚み $T2$ は、断面Gにおいて、陽極体の一对の主面のそれぞれの中央部に形成された固体電解質層の厚みを計測し、平均化することにより求められる。まず、断面Gにおいて、陽極体の主面に相当する線分の midpoint のそれぞれを通る中心線を引く。そして、この中心線と固体電解質層の外縁との交点と、対応する上記の midpoint との間の距離を、各主面の中央部に形成された固体電解質層の厚みとする。

[0063] なお、陽極体がシート状である場合には、厚み $T2$ は、上述のように陽極

体の表面の大部分を占める一对の主たる表面（上記主面）についての平均値を求めればよい。陽極体が直方体、立方体またはこれらに類似する形状の場合には、各表面について求められる中央部の厚みを平均化することにより厚み T_2 を求めればよい。

[0064] 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とする。この方向を、陽極体またはコンデンサ素子の長さ方向と称する場合がある。断面Gは、コンデンサ素子の陰極部が形成されている部分において、コンデンサ素子の長さ方向に平行な方向における陰極部の長さの半分の位置と陰極部の第1端部側の端部との間の任意の位置におけるコンデンサ素子の長さ方向に垂直な断面である。なお、コンデンサ素子の断面は、例えば、光学顕微鏡により観察できる。

[0065] (その他)

固体電解質層は、単層であってもよく、複数の層で構成してもよい。例えば、固体電解質層を、誘電体層の少なくとも一部を覆う第1の固体電解質層と、第1の固体電解質層の少なくとも一部を覆う第2の固体電解質層とを含むように構成してもよい。固体電解質層が複数の層で構成される場合、全ての層が、第1ポリマー成分および第2ポリマー成分を含むことが好ましい。ただし、各層に含まれる第1ポリマー成分および第2ポリマー成分のそれぞれの種類、組成、含有量などは各層で異なっていてもよく、同じであってもよい。第1の固体電解質層など、少なくとも誘電体層を覆う層（つまり、内側の層）が第1ポリマー成分および第2ポリマー成分を含む場合には、第2ポリマー成分を含むにも拘わらず、誘電体層の表面の微細な凹部に導電性高分子成分を高充填することができる。第2の固体電解質層など、外側の層が第1ポリマー成分および第2ポリマー成分を含む場合には、上記のようなラマンスペクトルが得られることで、表層における第1ポリマー成分の偏析を抑制できるとともに、固体電解質層の厚みのばらつきを低減する効果を高めることができる。よって、安定したコンデンサ性能が得られるとともに、漏

れ電流およびショートの発生を低減することができる。

[0066] 固体電解質層は、第1ポリマー成分および第2ポリマー成分以外に、他のドーパント、添加剤（公知の添加剤など）、第1ポリマー成分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。

[0067] 他のドーパントとしては、例えば、ポリマーアニオン以外のアニオンが挙げられる。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、パラ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。

[0068] 上記の導電性材料としては、例えば、二酸化マンガンの導電性無機材料、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。

[0069] なお、誘電体層と固体電解質層との間には、密着性を高める層などを介在させてもよい。

[0070] （固体電解質層の形成方法）

固体電解質層は、誘電体層の表面において、第2ポリマー成分の存在下で第1ポリマー成分の前駆体を電解重合することにより形成することができる。例えば、第1ポリマー成分の前駆体および第2ポリマー成分を含む液状混合物に、表面に誘電体層が形成された陽極体の陰極形成部を浸漬した状態で、電解重合を行う。このような電解重合を行うことで、分散体を用いる場合とは異なり、誘電体層の表面の微細な凹部に導電性高分子成分を高充填することができる。また、固体電解質層において第1ポリマー成分の配向性を高めることができる。第1ポリマー成分および第2ポリマー成分を高い分散性で固体電解質中に分散させることができる。第1ポリマー成分の前駆体は、比較的 low molecular weight であるため、液状成分を、陽極体の中央部だけでなく角部にも付着させやすく、角部でも重合を進行させることができるため、厚みのばらつきを低減することができる。

- [0071] 第1ポリマー成分の前駆体としては、第1ポリマー成分の原料モノマー、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用いてもよい。陽極体の角部に付着し易く、角部でも重合をスムーズに進行させて、角部における固体電解質層の厚みを大きくし易い観点から、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。
- [0072] 液状混合物は、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。
- [0073] 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。
- [0074] 他のドーパント、他の導電性材料、添加剤などを用いる場合には、液状混合物に添加してもよい。
- [0075] 液状成分は、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体に液状混合物を接触させる前または後に、陽極体に塗布してもよい。このような酸化剤としては、硫酸塩、スルホン酸またはその塩が例示できる。酸化剤は、一種を単独でまたは二種以上を組み合わせ用いることができる。硫酸塩としては、例えば、硫酸第二鉄、過硫酸ナトリウムなどの硫酸や過硫酸などの硫酸類と金属との塩が挙げられる。塩を構成する金属としては、例えば、アルカリ金属（ナトリウム、カリウムなど）、鉄、銅、クロム、亜鉛などが挙げられる。スルホン酸またはその塩は、酸化剤としての機能に加え、ドーパントとしての機能も有する。スルホン酸またはその塩としては、他のドーパントについて例示した低分子のスルホン酸またはその塩などを使用してもよい。
- [0076] 電解重合において、陽極体に印可される電圧（重合電圧）は、例えば、0.8V以上2.0V以下であり、1.0V以上1.5V以下であってもよい。重合電圧をこのような範囲とすることで、第2ポリマー成分の存在下で重合を行うにも拘わらず、第1ポリマー成分の前駆体の重合をスムーズに進行

させることができる。なお、重合電圧は、銀参照電極（銀／塩化銀電極（ Ag / Ag^+ ））に対する重合電位である。

[0077] （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。

[0078] 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。

[0079] 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。

[0080] 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が、アルミニウム、タンタル、ニオブなどの弁作用金属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。

[0081] 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。

[0082] (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、セルローズ、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。

[0083] (その他)

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つ以上のコンデンサ素子の積層体を備えていてもよい。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。

[0084] コンデンサ素子において、陰極引出層には、陰極端子の一端部が電氣的に接続される。陰極端子は、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。陽極体には、陽極端子の一端部が電氣的に接続される。陽極端子の他端部および陰極端子の他端部は、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。

[0085] 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端子および陰極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、陽極端子および陰極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。

[0086] 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端子4および陰極端子5と、を備えている。陽極端子4および陰極端子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。

[0087] コンデンサ素子2は、陽極体6と、陽極体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。図示例において、固体電解質層9は、第1ポリマー成分および第2ポリマー成分を含むとともに、表層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を示す。このような構成により、固体電解質層9の高い導電性を確保できるとともに、固体電解質層9とカーボン層11との物理的および電氣的な高い接合性を確保することができる。よって、固体電解コンデンサ1では、初期のESRを低く抑えることができる。また、固体電解質層9内への空気の侵入を抑制することができる。そのため、固体電解コンデンサ1が長期間使用されたり、高温に晒されたりした場合でも、ESRの増加を低く抑えることができる。

[0088] 陽極体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。陽極体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、陽極体6の表面を帯状に覆うように絶縁性の分離層13が形成され、陰極部8と陽極体6との接触が規制されている。陽極体6の陰極部8と対向しない領域のうち、他の一部は、陽極端子4と、溶接により電氣的に接続されている。陰極端子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。

[0089] 図2は、コンデンサ素子2を一方の主面側から見たときの概略正面図である。図3は、図2のコンデンサ素子2のⅠⅠⅠーⅠⅠⅠ線における断面（断

面G)を矢印の方向に見たときの概略断面図である。固体電解質層9の厚み T_1 および T_2 は、例えば、下記の手順で求められる。

[0090] 比 T_1 / T_2 は、コンデンサ素子2の第1端部E1から第2端部E2に向かう方向(陽極体6またはコンデンサ素子2の長さ方向と称する場合がある)に垂直な陰極部8の断面Gにおいて求められる。ここで、断面Gは、陰極部8の第1端部E1側の部分の任意の位置において形成する。陰極部8の第1端部E1側の部分とは、コンデンサ素子2の長さ方向における陰極部8の長さを L とすると、陰極部8の第1端部E1側の端部から長さ $L/2$ の位置までの部分である。図2においては、陰極部8の第1端部E1側の部分は、陰極部8の上半分の部分に相当する。

[0091] 図3には、陰極部8の第1端部E1側の部分の||||-||||線におけるコンデンサ素子2の、コンデンサ素子2の長さ方向に垂直な断面Gが示されている。||||-||||線は、陰極部8の第1端部E1側の部分において任意に選択された位置に相当する。なお、図3では、断面であることを示すハッチングは省略している。

[0092] 上記断面Gでは、シート状の陽極体6の一对の主面 M_s と、一对の主面 M_s の端部に位置する一对の端面 E_s とが見られる。各主面 M_s と各端面 E_s との間に角部が存在するため、陽極体6の上記断面Gでは、4つの角部が確認できる。各主面 M_s に相当する線を外側に伸ばして仮想の直線 L_1 および L_2 を引き、直線 L_1 または L_2 と 45° の角度を成す角部を通る直線を引く。この直線が、固体電解質層9の外縁と交わる点と、対応する角部と交わる点との間の距離 D_{11} 、 D_{12} 、 D_{13} および D_{14} を、各角部における固体電解質層9の厚みとする。そして、これらの4つの距離の値を平均化することにより、 T_1 が求められる。

[0093] 上記断面Gにおいて、主面 M_s に相当する線分の長さに相当する陽極体6の幅を W とすると、各端面 E_s から $W/2$ の位置に中心線 CL を引く。中心線 CL は、陽極体6の各主面 M_s に相当する線分の中点を通る。中心線 CL と固体電解質層9の外縁との交点と、上記線分の中点との間の距離 D_{21}

およびD 2 2を、それぞれ、主面M sの中央部の固体電解質層9の厚みとする。これらの2つの距離の値を平均化することにより、T 2が求められる。

[0094] [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。

[0095] 《固体電解コンデンサA 1》

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A 1）を作製し、その特性を評価した。

[0096] （1）陽極体6の準備

基材としてのアルミニウム箔（厚み：100 μm）の両方の表面をエッチングにより粗面化することで、陽極体6を作製した。

[0097] （2）誘電体層7の形成

陽極体6の他端部側の部分を、化成液に浸漬し、70 V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。

[0098] （3）固体電解質層9の形成

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：160×10³）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。

[0099] 得られた重合液に、上記（2）で誘電体層7が形成された陽極体6と、対電極とを浸漬し、25℃で、重合電圧1.0 V（銀参照電極に対する重合電位）で電解重合を行うことにより、固体電解質層9を形成した。

[0100] （4）陰極引出層10の形成

上記（3）で得られた陽極体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の表面にカーボン層11を形成した。乾燥は、130～180℃で10～30分間行った。

[0101] 次いで、カーボン層 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、金属ペースト層 12 を形成した。こうして、カーボン層 11 と金属ペースト層 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。

[0102] （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 から突出した陽極体 6 の一端部と、陽極端子 4 の一端部とをレーザー溶接により接合した。

[0103] 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、陽極端子 4 の他端部と、陰極端子 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。

[0104] このようにして、固体電解コンデンサ 1（A1）を完成させた。上記と同様にして、固体電解コンデンサ 1 を合計 20 個作製した。

[0105] （6）評価

固体電解コンデンサを用いて、下記の評価を行った。

[0106] （a）静電容量、 $\tan \delta$ 、および ESR

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120kHzにおける初期の静電容量（ μF ）および初期の $\tan \delta$ を測定するとともに、周波数100kHzにおける初期のESR（m Ω ）をそれぞれ測定した。そして、20個の固体電解コンデンサにおける平均値を求めた。

[0107] 次いで、固体電解コンデンサを、145℃環境下で、固体電解コンデンサに定格電圧を1000時間印加することにより加速試験を行った。その後、初期の静電容量、 $\tan \delta$ およびESRの場合と同様の手順で、20℃環境

下で、加速試験後の静電容量、 $\tan \delta$ およびESRを測定し、20個の固体電解コンデンサの平均値を求めた。

[0108] (b) 漏れ電流 (LC)

固体電解コンデンサに1 k Ω の抵抗を直列につなぎ、直流電源にて25 Vの定格電圧を1分間印加した後の漏れ電流（初期の漏れ電流）(μ A)を測定し、20個の固体電解コンデンサの平均値を求めた。上記(a)と同様の加速試験の後、初期の漏れ電流の場合と同様に、加速試験後の漏れ電流の平均値を求めた。

[0109] (c) 固体電解質層のラマンスペクトル測定

既述の手順で、固体電解コンデンサから取り出したコンデンサ素子2の固体電解質層の表層について、既述の手順でラマンスペクトルを測定した。

[0110] 固体電解コンデンサA1の固体電解質層のラマンスペクトルを図4に示す。図4に示すように、固体電解コンデンサA1の固体電解質層の表層のラマンスペクトルでは、波数1423 cm^{-1} および2800 cm^{-1} に、それぞれ第1ポリマー成分のPEDOTに特徴的なピーク（第1ピークおよび第2ピーク）が観察された。また、波数990 cm^{-1} に、第2ポリマー成分のPSSに基づくピーク（第3ピーク）が観察された。第1ピークの高さの第3ピークの高さに対する比（ $= I_{p1} / I_{p3}$ ）を求めた。

[0111] (d) 固体電解質層の厚み比 $T1 / T2$

既述の手順で、各固体電解コンデンサにおける固体電解質層9の厚み比 $T1 / T2$ を求めた。そして、20個の固体電解コンデンサの比 $T1 / T2$ を平均化した平均値を求めた。

[0112] 《固体電解コンデンサB1》

下記の手順で、ポリ3,4-エチレンジオキシチオフェン (PEDOT) と、ドーパントとしてのPSSとを含む液状の分散体を調製した。

[0113] まず、攪拌下で、PSS ($M_w : 150 \times 10^3$) の水溶液に、3,4-エチレンジオキシチオフェンモノマーを添加し、次いで、酸化剤（硫酸鉄 (III)）および過硫酸ナトリウム）を添加して、化学酸化重合を行った。得られた

重合液を、イオン交換装置によりろ過して不純物を除去することにより、PEDOTとPSSとを含む溶液を得た。得られた溶液に、純水を加えて、高圧ホモジナイザーでホモジナイズし、さらにフィルターでろ過することにより、液状の分散体を調製した。

[0114] 固体電解コンデンサA1の(2)で得られた誘電体層7が形成された陽極体6を、液状の分散体に浸漬した後、取り出し、さらに120℃で10～30分の乾燥を行った。第1処理液への浸漬と、乾燥とをさらに4回ずつ繰り返すことで、誘電体層7の表面を覆うようにPEDOTおよびPSSを含む固体電解質層9を形成した。このようにして形成された固体電解質層9を備える陽極体6を用いる以外は、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B1を作製し、評価を行った。

[0115] 初期および加速試験後の評価結果をそれぞれ表1および表2に示す。各表において、固体電解コンデンサA1の評価結果は、固体電解コンデンサB1の加速試験後の測定値を100%としたときの相対値である。

[0116] [表1]

	I_{p1}/I_{p3}	比T1/T2	初期			
			ESR (%)	静電容量 (%)	$\tan\delta$ (%)	LC (%)
B1	—	0.66	100	100	100	100
A1	6	1.1	62	125	70	50

[0117] [表2]

	I_{p1}/I_{p3}	比T1/T2	加速試験後(145℃/1000h放置後)			
			ESR (%)	静電容量 (%)	$\tan\delta$ (%)	LC (%)
B1	—	0.66	100	100	100	100
A1	6	1.1	85	110	90	95

[0118] また、固体電解コンデンサB1の固体電解質層の表層について、既述の手順で測定したラマンスペクトルを、図5に示す。図5に示されるように、固体電解コンデンサB1の固体電解質層の表層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かった。これに対し、固体電解コンデンサA1

の固体電解質層の表層のラマンスペクトルでは、PEDOTに特有の第1ピークおよび第2ピークがそれぞれ観察されるとともに、PSSに特有の第3～第5ピークも観察された(図4)。図5では、何らピークが観察されないことから、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。一方、図4では、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。B1では、顕著な蛍光発光が生じるほどにPSSが偏析しているのに対し、A1では、PSSの偏析は見られず、固体電解質層中に、PSSがより均一に分散していると考えられる。

[0119] また、図4および図5のラマンスペクトルの違いと対応して、表1に示されるように、A1では、B1に比べて、初期のESR、 $\tan \delta$ および漏れ電流が低く抑えられており、静電容量も高い。また、表2に示されるように、A1では、B1に比べて、加速試験後のESR、 $\tan \delta$ 、および漏れ電流の増加が抑制されており、静電容量の減少も抑制されている。

[0120] なお、固体電解質層が化学重合で形成した内側の第1の固体電解質層と分散体で形成した外側の第2の固体電解質層とを備える場合には、固体電解質層の表層では固体電解コンデンサB1の場合と類似のラマンスペクトルが得られる。

産業上の利用可能性

[0121] 本開示によれば、固体電解コンデンサの初期のESRを低く抑えることができる。また、固体電解コンデンサを長期間使用したり、固体電解コンデンサが高温に晒されたりしても、ESRの増加を低く抑えることができる。よって、固体電解コンデンサ素子および固体電解コンデンサは、高い信頼性が求められる様々な用途に用いることができる。

符号の説明

[0122] 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：陽極端子、5：陰極端子、6：陽極体、7：誘電体層、8：陰極部、9：固体電解質層、10：陰極引出層、11：カーボン層、12：金属ペースト層、

1 3 : 分離層、1 4 : 接着層、E 1 : 陽極体の第 1 端部、E 2 : 陽極体の第 2 端部、M s : 陽極体の主面、E s : 陽極体の端面、L 1 , L 2 : 陽極体の
一対の主面に対応する線分を延長した直線、C L : 陽極体の各主面の中心線

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、チオフェン化合物に対応するモノマー単位を含む第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る、固体電解コンデンサ素子。
- [請求項2] 前記第1ポリマー成分に特有のピークは、 1200 cm^{-1} 以上 1600 cm^{-1} 以下の範囲に観測される第1ピークを含む、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ポリマー成分に特有のピークは、 2750 cm^{-1} 以上 3000 cm^{-1} 以下の範囲に観察される第2ピークを含む、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] 前記ポリマーアニオンの重量平均分子量は、300以上250,000以下である、請求項1～3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5] 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 M_1 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] 前記第1ポリマー成分に特有のピークは、 1200 cm^{-1} 以上 1600 cm^{-1} 以下の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 M_2 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、 800 cm^{-1} 以上 1300 cm^{-1} 以下の範囲に観測される第2ピークを含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の固体電解コンデンサ素子。

m^{-1} 以上 1050 cm^{-1} 以下の範囲に観察される前記ポリマーアニオンに特有の第3ピークが観察され、

前記第1ピークの強度 I_{p1} の前記第3ピークの強度 I_{p3} に対する比 $(= I_{p1} / I_{p3})$ は、2以上である、請求項1～5のいずれか1項に記載の固体電解コンデンサ素子。

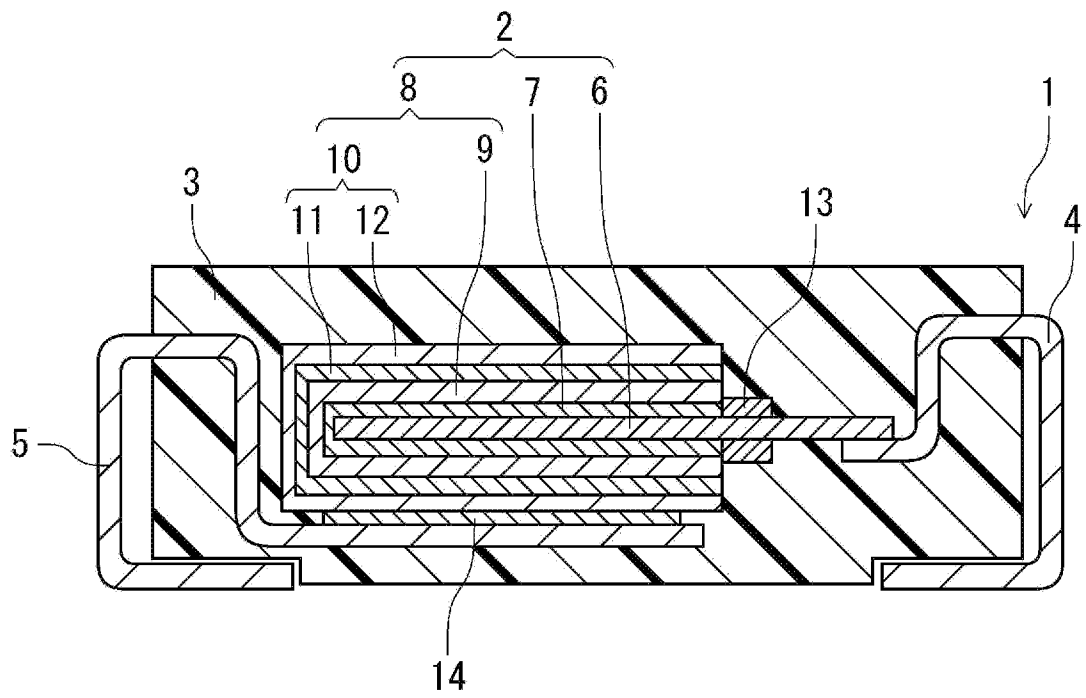
[請求項7] 前記第1ポリマー成分は、前記チオフェン化合物に対応するモノマー単位として、3,4-エチレンジオキシチオフェン化合物に対応するモノマー単位を少なくとも含む、請求項1～6のいずれか1項に記載の固体電解コンデンサ素子。

[請求項8] 前記陽極体は、第1端部を含む陽極引出部および第2端部を含む陰極形成部を有し、

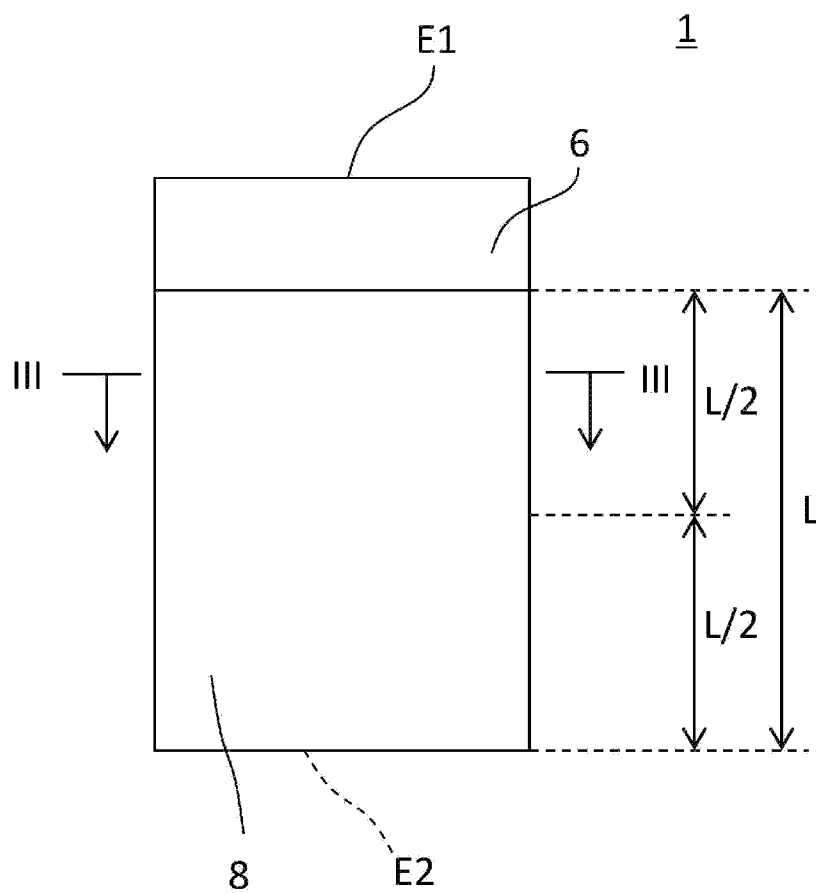
前記陰極部の前記第1端部側の部分の任意の位置における前記コンデンサ素子の前記第1端部から前記第2端部に向かう方向に垂直な断面において、前記陽極体の角部に形成された前記固体電解質層の厚み $T1$ の、前記陽極体の主面の中央部に形成された前記固体電解質層の厚み $T2$ に対する比 $: T1 / T2$ が、0.8以上1.7以下である、請求項1～7のいずれか1項に記載の固体電解コンデンサ素子。

[請求項9] 請求項1～8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つ備える、固体電解コンデンサ。

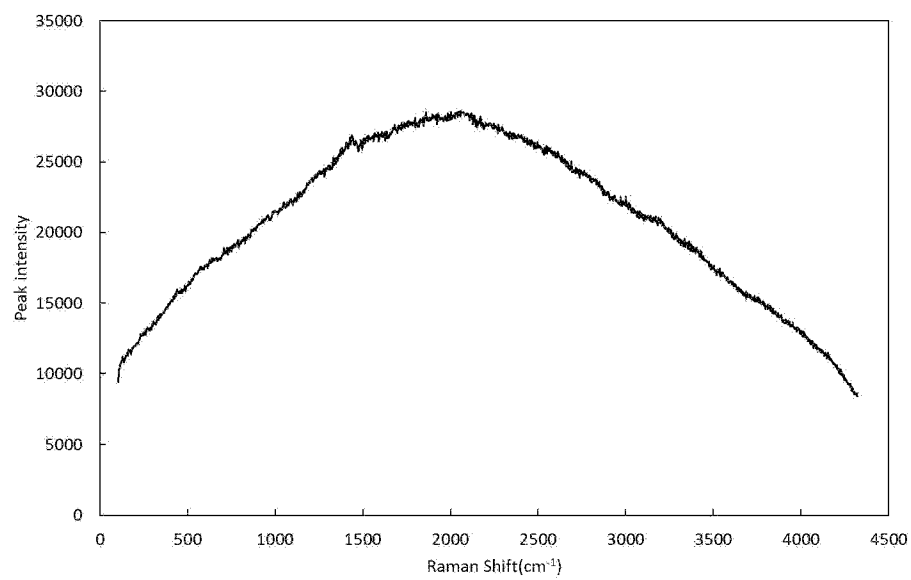
[図1]



[図2]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/026539

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**H01G 9/00**(2006.01)i; **H01G 9/028**(2006.01)i; **H01G 9/15**(2006.01)i

FI: H01G9/028 G; H01G9/15; H01G9/00 290H

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; H01G9/15

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 1971-2021
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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	CN 103578773 A (SHENZHEN CAPCHEM TECHNOLOGY CO., LTD.) 12 February 2014 (2014-02-12)	1-7, 9
Y	paragraphs [0044], [0061]-[0062], [0075]-[0076], [0085]-[0086] paragraphs [0044], [0061]-[0062], [0075]-[0076], [0085]-[0086]	8
X	JP 2016-171111 A (NEC TOKIN CORP.) 23 September 2016 (2016-09-23)	1-7, 9
Y	paragraphs [0046], [0049], [0056] paragraphs [0046], [0049], [0056]	8
X	JP 2018-117123 A (NIPPON CHEMI-CON CORPORATION) 26 July 2018 (2018-07-26)	1-7, 9
Y	paragraph [0067] paragraph [0067]	8
X	US 2013/0242465 A1 (AVX CORPORATION) 19 September 2013 (2013-09-19)	1-7, 9
Y	paragraphs [0004]-[0006], [0093]-[0094], [0099]-[0101], [0108], [0111]-[0113] paragraphs [0004]-[0006], [0093]-[0094], [0099]-[0101], [0108], [0111]-[0113]	8

☒ 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

“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

05 October 2021

Date of mailing of the international search report

19 October 2021

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

International application No.

PCT/JP2021/026539

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2014/038440 A1 (NIPPON CHEMI-CON CORPORATION) 13 March 2014 (2014-03-13) paragraph [0009]	8
A	JP 2-66921 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 07 March 1990 (1990-03-07)	1-9
A	EMANUELA, Tamburria et al., "Growth mechanisms, morphology, and electroactivity of PEDOT layers produced by electrochemical routes in aqueous medium", Synthetic Metals, March 2009, 159, pp. 406-414, in particular, p. 413	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/026539

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	103578773	A	12 February 2014	WO 2015/067021 A1	
JP	2016-171111	A	23 September 2016	(Family: none)	
JP	2018-117123	A	26 July 2018	(Family: none)	
US	2013/0242465	A1	19 September 2013	GB 2500989 A	
				DE 102013204351 A1	
				FR 2988210 A1	
				CN 103310986 A	
WO	2014/038440	A1	13 March 2014	US 2015/0255222 A1	
				paragraph [0011]	
JP	2-66921	A	07 March 1990	(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 9/15(2006.01)i FI: H01G9/028 G; H01G9/15; H01G9/00 290H		
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; H01G9/15		
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 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021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	CN 103578773 A (SHENZHEN CAPCHEM TECHNOLOGY CO., LTD.) 12.02.2014 (2014 - 02 - 12) 段落[0044], [0061]-[0062], [0075]-[0076], [0085]-[0086]	1-7, 9
Y	段落[0044], [0061]-[0062], [0075]-[0076], [0085]-[0086]	8
X	JP 2016-171111 A (NEC トーキン株式会社) 23.09.2016 (2016 - 09 - 23) 段落[0046], [0049], [0056]	1-7, 9
Y	段落[0046], [0049], [0056]	8
X	JP 2018-117123 A (日本ケミコン株式会社) 26.07.2018 (2018 - 07 - 26) 段落[0067]	1-7, 9
Y	段落[0067]	8
X	US 2013/0242465 A1 (AVX CORPORATION) 19.09.2013 (2013 - 09 - 19) 段落[0004]-[0006], [0093]-[0094], [0099]-[0101], [0108], [0111]-[0113]	1-7, 9
Y	段落[0004]-[0006], [0093]-[0094], [0099]-[0101], [0108], [0111]-[0113]	8
Y	WO 2014/038440 A1 (日本ケミコン株式会社) 13.03.2014 (2014 - 03 - 13) 段落[0009]	8
☒ 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 “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 05.10.2021		国際調査報告の発送日 19.10.2021
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 2-66921 A (松下電器産業株式会社) 07.03.1990 (1990 - 03 - 07)	1-9
A	EMANUELA, Tamburria et al., Growth mechanisms, morphology, and electroactivity of PEDOT layers produced by electrochemical routes in aqueous medium, Synthetic Metals, 2009.03, 159, p.406-414, 特に p.413	1-9

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/JP2021/026539

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
CN	103578773	A	12.02.2014	WO	2015/067021	A1	
JP	2016-171111	A	23.09.2016	(ファミリーなし)			
JP	2018-117123	A	26.07.2018	(ファミリーなし)			
US	2013/0242465	A1	19.09.2013	GB	2500989	A	
				DE	102013204351	A1	
				FR	2988210	A1	
				CN	103310986	A	
WO	2014/038440	A1	13.03.2014	US	2015/0255222	A1	
				段落[0011]			
JP	2-66921	A	07.03.1990	(ファミリーなし)			