

(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7月4日(04.07.2024)



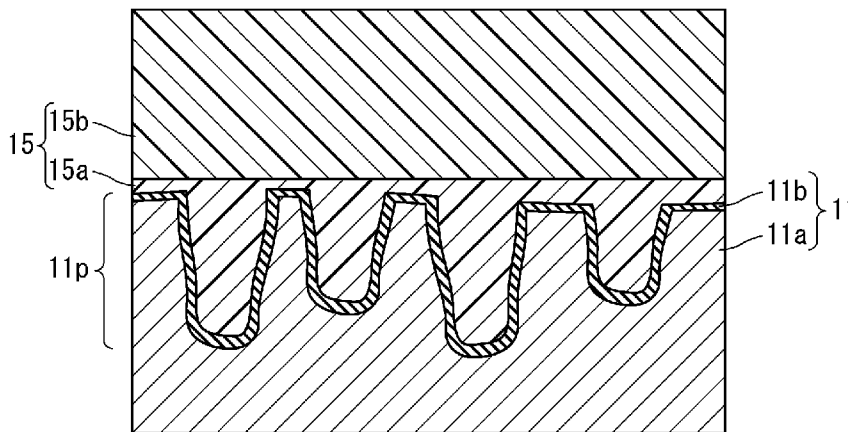
(10) 国際公開番号

WO 2024/143419 A1

- (51) 国際特許分類:
H01G 9/028 (2006.01) H01G 9/15 (2006.01)
H01G 9/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/046795
- (22) 国際出願日: 2023年12月26日(26.12.2023)
- (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 2022-211696 2022年12月28日(28.12.2022) 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2番6号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 村中 隆則(MURANAKA Takanori).
- (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, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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.

(54) Title: SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 固体電解コンデンサおよびその製造方法



(57) Abstract: Disclosed is a solid electrolytic capacitor (100) that comprises: a positive electrode-side member (11) which comprises a positive electrode body (11a) that has a porous surface, and a dielectric layer (11b) that is formed on the porous surface; and a solid electrolyte layer (15). The positive electrode-side member (11) has a porous part (11p) in the surface. The solid electrolyte layer (15) comprises: a first solid electrolyte layer (15a) which is formed on the dielectric layer (11b) and contains a first conductive polymer; and a second solid electrolyte layer (15b) which is formed on the first solid electrolyte layer (15a) and contains a second conductive polymer. The first solid electrolyte layer (15a) is formed using a dispersion liquid in which particles of the first conductive polymer are dispersed. The second solid electrolyte layer (15b) contains an oxidant and/or a residue of an oxidant. The average particle diameter of the above-described particles is smaller than the average pore diameter of the porous part (11p). The ratio σ_1/σ_2 of the conductivity σ_1 of the first solid electrolyte layer (15a) to the conductivity σ_2 of the second solid electrolyte layer (15b) is 0.1 or less.

(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: 開示される固体電解コンデンサ (100) は、多孔質表面を有する陽極体 (11a) と多孔質表面に形成された誘電体層 (11b) とを含む陽極側部材 (11) と、固体電解質層 (15) とを含む。陽極側部材 (11) は、多孔質部 (11p) を表面に有する。固体電解質層 (15) は、誘電体層 (11b) 上に形成され且つ第1の導電性高分子を含有する第1の固体電解質層 (15a) と、第1の固体電解質層 (15a) 上に形成され且つ第2の導電性高分子を含有する第2の固体電解質層 (15b) とを含む。第1の固体電解質層 (15a) は、第1の導電性高分子の粒子が分散された分散液を用いて形成された層である。第2の固体電解質層 (15b) は、酸化剤および/または酸化剤の残渣を含む。上記粒子の平均粒径は、多孔質部 (11p) の平均細孔径よりも小さい。第2の固体電解質層 (15b) の導電率 σ_2 に対する第1の固体電解質層 (15a) の導電率 σ_1 の比 σ_1/σ_2 は0.1以下である。

明 細 書

発明の名称： 固体電解コンデンサおよびその製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、固体電解コンデンサおよびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 固体電解コンデンサは、誘電体層上に形成された固体電解質層を含む。従来から、様々な固体電解質層およびその形成方法が提案されてきた。

[0003] 特許文献1（特開2001-102255号公報）の請求項1には、「陽極導出線をその一端部が表出するように埋設したタンタル粉末の成形体を焼結した陽極体に、誘電体酸化皮膜層と、ポリスチレンスルホン酸およびその誘導体からなる導電性高分子を含有する層と、複素環式モノマを含有する溶液と酸化剤を含有する溶液とを個々に含浸又は複素環式モノマと酸化剤とを含有する混合液を含浸することにより形成された化学重合性導電性高分子層を積層して設けたタンタル固体電解コンデンサ」が記載されている。

[0004] 特許文献2（特開2003-100561号公報）の請求項1には、「誘電体酸化皮膜層を形成した陽極箔とエッチング処理あるいはエッチング後化成処理された陰極箔とをその間にセパレータを介在させて巻回することによりコンデンサ素子を形成する工程と、このコンデンサ素子に導電性高分子の微粒子を分散させた導電性高分子分散水溶液を含浸させて第1の固体電解質層を形成する工程と、この第1の固体電解質層の表面に複素環式モノマを含有する溶液と酸化剤を含有する溶液を個々に含浸または複素環式モノマと酸化剤を含有する混合溶液を含浸することにより第2の固体電解質層を形成する工程とを具備した固体電解コンデンサの製造方法」が記載されている。

[0005] 特許文献3（特開2008-258307号公報）の請求項1には、「表面に複数の孔を有する陽極体と、該陽極体の表面に形成された誘電体皮膜と、該誘電体皮膜上に形成された陰極体とを有するコンデンサ素子を備えた電解コンデンサであって、前記陰極体は、導電性固体層を含有し、前記導電性

固体層は、導電性固体の粒子および／またはその凝集体と溶媒とを含む分散体を用いて形成される、前記導電性固体の粒子および／またはその凝集体を含む層であり、前記分散体に含有される導電性固体の粒子および／またはその凝集体は、動的レーザ光散乱法による粒径分布測定において、下記式（1）を満足する第1の粒径分布ピークと第2の粒径分布ピークとを有することを特徴とする電解コンデンサ。

$$\mu 1 > \mu 2 \quad (1)$$

[式（1）中、 $\mu 1$ 、 $\mu 2$ は、それぞれ第1の粒径分布ピーク、第2の粒径分布ピークの平均粒径を表す。]」が記載されている。

[0006] 特許文献4（国際公開第2022/220235号）の請求項1には、「陽極体と、前記陽極体を覆う誘電体層と、前記誘導体層を覆う第1固体電解質層と、前記第1固体電解質層を覆う第2固体電解質層と、備え、前記第1固体電解質層は、ポリチオフェンを基本骨格とする第1導電性高分子を含み、前記第2固体電解質層は、ポリピロールを基本骨格とする第2導電性高分子を含み、前記第1固体電解質層の導電率は、 2 S/cm 以下である、電解コンデンサ」が記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2001-102255号公報
特許文献2：特開2003-100561号公報
特許文献3：特開2008-258307号公報
特許文献4：国際公開第2022/220235号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 陽極体の表面の多孔質部には、微細な細孔（ピット）が存在する。従来の製造方法では、細孔の深部にまで十分に固体電解質層を形成することが難しかった。本開示の目的の1つは、従来の固体電解コンデンサおよびその製造

方法の問題点を改善し、特性がより高い固体電解コンデンサを提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本開示の一局面は、固体電解コンデンサに関する。当該電解コンデンサは、多孔質表面を有する陽極体と前記多孔質表面に形成された誘電体層とを含む陽極側部材と、固体電解質層とを含み、前記陽極側部材は、前記陽極体と前記誘電体層とによって形成された多孔質部を表面に有し、前記固体電解質層は、前記誘電体層上に形成され且つ第1の導電性高分子を含有する第1の固体電解質層と、前記第1の固体電解質層上に形成され且つ第2の導電性高分子を含有する第2の固体電解質層とを含み、前記第1の固体電解質層は、前記第1の導電性高分子の粒子が分散された分散液を用いて形成された層であり、前記第2の固体電解質層は、酸化剤および／または前記酸化剤の残渣を含み、前記粒子の平均粒径は、前記多孔質部の平均細孔径よりも小さく、前記第2の固体電解質層の導電率 σ_2 に対する前記第1の固体電解質層の導電率 σ_1 の比 σ_1 / σ_2 は0.1以下である。

[0010] 本開示の他の一局面は、固体電解コンデンサの製造方法に関する。当該製造方法は、多孔質表面を有する陽極体と前記多孔質表面に形成された誘電体層とを含む陽極側部材を備える固体電解コンデンサの製造方法であって、前記陽極側部材は、前記陽極体と前記誘電体層とによって形成された多孔質部を表面に有し、前記製造方法は、第1の導電性高分子の粒子が分散された分散液を前記多孔質部に配置し、配置された前記分散液を乾燥させることによって、前記誘電体層上に前記第1の導電性高分子を含む第1の固体電解質層を形成する工程(i)と、酸化剤を含む重合液を用いた化学重合によって前記第1の固体電解質層上に第2の導電性高分子を形成し、それによって前記第2の導電性高分子を含む第2の固体電解質層を形成する工程(ii)とを含み、前記粒子の平均粒径は、前記多孔質部の平均細孔径よりも小さく、前記第2の固体電解質層の導電率 σ_2 に対する前記第1の固体電解質層の導電率 σ_1 の比 σ_1 / σ_2 は0.1以下である。

発明の効果

[0011] 本開示によれば、高い特性を有する固体電解コンデンサを得ることが可能である。

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。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図1は、実施形態1の固体電解コンデンサの一例を模式的に示す断面図である。

[図2]図2は、図1に示した固体電解コンデンサに含まれるコンデンサ素子を模式的に示す斜視図である。

[図3]図3は、実施形態1の固体電解コンデンサの陽極側部材の表面近傍の状態を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下では、本開示に係る実施形態について例を挙げて説明するが、本開示は以下で説明する例に限定されない。以下の説明では、具体的な数値や材料を例示する場合があるが、本開示の効果が得られる限り、他の数値や他の材料を適用してもよい。この明細書において、「数値A～数値B」という記載は、数値Aおよび数値Bを含み、「数値A以上で数値B以下」と読み替えることが可能である。以下の説明において、特定の物性や条件などに関する数値の下限と上限とを例示した場合、下限が上限以上とならない限り、例示した下限のいずれかと例示した上限のいずれかとを任意に組み合わせることができる。以下の説明において、構成要素の例を列挙する場合、特に記載がない限り、列挙された例のうちの1つのみを用いてもよいし、列挙された例のうちの複数を併用してもよい。

[0014] (電解コンデンサ)

本実施形態に係る固体電解コンデンサを、以下では固体電解コンデンサ(S)と称する場合がある。固体電解コンデンサ(S)は、多孔質表面を有す

る陽極体と多孔質表面に形成された誘電体層とを含む陽極側部材と、固体電解質層とを含む。陽極側部材は、陽極体と誘電体層とによって形成された多孔質部を表面に有する。固体電解質層は、誘電体層上に形成され且つ第1の導電性高分子を含有する第1の固体電解質層と、第1の固体電解質層上に形成され且つ第2の導電性高分子を含有する第2の固体電解質層とを含む。第1の固体電解質層は、第1の導電性高分子の粒子が分散された分散液を用いて形成された層である。当該粒子を以下では、「粒子(P)」と称する場合がある。第2の固体電解質層は、酸化剤および／または酸化剤の残渣を含む。すなわち、第2の固体電解質層は、酸化剤および酸化剤の残渣の少なくとも一方を含む。粒子(P)の平均粒径 D_p は、多孔質部の平均細孔径 S_p よりも小さい。第2の固体電解質層の導電率 σ_2 に対する第1の固体電解質層の導電率 σ_1 の比 σ_1 / σ_2 は0.1以下である。

[0015] 固体電解コンデンサの特性向上(低ESR、高信頼性など)を図るために、重合液中の酸化剤の濃度を高めていくと、重合液の粘度が上昇していく。そのため、化学重合では、多孔質部の細孔の深部に十分な固体電解質を形成することは難しい。固体電解コンデンサ(S)の第1の固体電解質層は、多孔質部の平均細孔径 S_p よりも平均粒径 D_p が小さい粒子(P)の分散液を用いて形成されるため、多孔質部の細孔に十分な固体電解質層を形成できる。その後、酸化剤の濃度が高い重合液を用いた化学重合で電解質層を形成できる。その結果、容量引き出し性が向上するとともに、低い等価直列抵抗(ESR)を実現できる。さらに、固体電解コンデンサ(S)では、第1の固体電解質層を形成してから第2の固体電解質層を化学重合によって形成する。そのため、第2の固体電解質層を形成する際に用いられる重合液が誘電体層に接触することを抑制できる。その結果、化学重合の重合液に含まれる物質(高沸点溶媒、酸化剤、酸化剤の残渣など)によって誘電体層が損傷することを抑制できる。その結果、酸化剤や酸化剤の残渣による、初期特性および長期特性の低下を抑制できる。酸化剤として室温(25℃)で固体のものを用いた重合液は、粘度が高まる恐れがある。そのため、室温で固体である

酸化剤を用いて化学重合を行う場合、本開示による効果が特に期待される。

[0016] さらに、固体電解コンデンサ（S）では、第2の固体電解質層の導電率 σ_2 に対する第1の固体電解質層の導電率 σ_1 の比 σ_1/σ_2 が0.1以下である。この構成によれば、誘電体層の欠損が生じたときでも、欠損が生じた部分の第1の固体電解質層が先に絶縁化されやすい。そのため、リーク電流を低減することができる。その結果、信頼性が高い固体電解コンデンサ（S）が得られる。固体電解コンデンサ（S）は電解液を含まないため、誘電体層の自己修復性が低い。そのため、誘電体層の欠損に対する対策が特に重要になる。

[0017] 分散液のみを用いて固体電解質層を形成する場合と比較して、第1の固体電解質層上に化学重合によって第2の固体電解質層を形成することは、少ない処理回数でより多くの固体電解質を形成できる点で好ましい。

[0018] 粒子（P）の平均粒径 D_p は、体積基準の粒度分布において累積体積が50%になるメジアン径（ D_{50} ）である。平均粒径 D_p は、レーザ回折／散乱式粒度分布測定装置を用いて求められる。

[0019] 多孔質部の平均細孔径 S_p は、水銀ポロシメータを用いて多孔質部の細孔径分布を測定することによって求められる。具体的には、測定によって得られる細孔分布曲線（縦軸： \log 微分細孔容積、横軸：細孔径）に現れるピーク（ピークが複数存在する場合、最大ピーク）の頂点に対応する細孔径（モード径）を平均細孔径 S_p として求める。測定装置には、例えば、マイクロメリティックス社製のAutoPore Vシリーズが用いられる。

[0020] 多孔質部の平均細孔径 S_p に対する粒子（P）の平均粒径 D_p の比 D_p/S_p は、0.1以上、0.14以上、または0.2以上であってもよい。比 D_p/S_p は、1未満であり、0.9以下、または0.8以下であってもよい。

[0021] 多孔質部の化成後の平均細孔径 S_p は、50nm以上、100nm以上、または150nm以上であってもよく、300nm以下、または200nm以下であってもよい。

- [0022] 粒子（P）の平均粒径 D_p は、第1の導電性高分子を合成する際 conditions によって制御できる。現在、様々な平均粒径 D_p を有する粒子（P）を市場で入手することが可能であるため、それらを用いることが可能である。
- [0023] 多孔質部の平均細孔径 S_p は、誘電体層を形成する前の金属箔のエッチング条件、および、誘電体層を形成する際の化成処理の条件などによって制御できる。例えば、交流エッチング法を用いることによって、エッチングによって形成される細孔の径を小さくすることが可能である。また、化成電圧を高くすることによって、誘電体層を厚くすることができ、その結果、平均細孔径 S_p を小さくすることが可能である。
- [0024] 第1の固体電解質層は、多孔質部の細孔を埋めるように形成されていてもよい。あるいは、第2の固体電解質層が、多孔質部の細孔の内部に入り込んでいてもよい。ただし、誘電体層と第2の固体電解質層との間には、第1の固体電解質層が配置されている。
- [0025] 第2の固体電解質層の導電率 σ_2 に対する第1の固体電解質層の導電率 σ_1 の比 σ_1/σ_2 は、 0.1 （ $3/30$ ）以下であり、 $1/30$ 以下（ 0.03 以下）であってもよい。比 σ_1/σ_2 は、 $0.001/30$ 以上、 $0.001/60$ 以上、または $0.01/30$ 以上であってもよい。比 σ_1/σ_2 は、 $0.001/60 \sim 1/30$ の範囲（例えば $0.001/60 \sim 1/30$ の範囲）にあってもよい。
- [0026] 固体電解コンデンサ（S）は、セパレータと陰極箔とを含んでもよい。陽極側部材（誘電体層が形成された陽極箔）とセパレータと陰極箔とは、陽極側部材と陰極箔との間にセパレータが配置されるように巻回されていてもよい。すなわち、固体電解コンデンサ（S）は、陽極側部材とセパレータと陰極箔との巻回体を含んでもよい。
- [0027] 定格電圧が低くなると導電性高分子を絶縁化するためのジュール熱が小さくなる。そのため、使用する定格電圧が低くなる場合（例えば、定格電圧が $50V$ 以下の場合）には、第1の固体電解質層の導電率 σ_1 は、 $1S/cm$ 以下であってもよい。この構成によれば、リーク電流を抑制する機能が高ま

る。第1の固体電解質層の導電率 $\sigma 1$ は、 0.8 S/cm 以下であってもよい。第1の固体電解質層の厚さは非常に薄くESRに影響を及ぼさないため、第1の固体電解質層の導電率 $\sigma 1$ は、 0.001 S/cm 以上であればよい。第2の固体電解質層は、導電性高分子を絶縁化させる機能を持つ必要がないため、導電率 $\sigma 2$ は、 1 S/cm 以上、または 10 S/cm 以上が好ましく、 30 S/cm がさらに好ましい。であってもよい。導電率 $\sigma 2$ は、 200 S/cm 以下であってもよく、 150 S/cm 以下であってもよい。

[0028] 比 $\sigma 1/\sigma 2$ は、第2の固体電解質層を形成する際の化学重合において酸化剤とモノマとの配合比を変えたり、重合液中の成分の量を変えたりすることによって制御してもよい。あるいは、比 $\sigma 1/\sigma 2$ は、各固体電解質層における導電性高分子の量を変えることによって制御してもよい。例えば、固体電解質層に含まれる導電性高分子の量を増やすことによってその層の導電率を高めることが可能である。また、固体電解質層を形成する際に導電性を高める添加剤を添加することによって、当該固体電解質層の導電率を高めることが可能である。そのような添加剤の例には、アルコール類（特に、多価アルコール、糖アルコール類）、塩基成分などが含まれる。

[0029] 導電率 $\sigma 1$ は、第1の固体電解質層を形成する条件と同じ条件で平らな絶縁性基板上に固体電解質層を形成し、その固体電解質層の導電率を測定することによって求められる。同様に、導電率 $\sigma 2$ は、第2の固体電解質層を形成する条件と同じ条件で平らな絶縁性基板上に固体電解質層を形成し、その固体電解質層の導電率を測定することによって求められる。

[0030] 第1の固体電解質層の平均厚さ $T 1$ に対する第2の固体電解質層の平均厚さ $T 2$ の比 $T 2/T 1$ は、 10 以上、または 20 以上であってもよく、 400 以下、または 600 以下であってもよい。比 $T 2/T 1$ は、 $20\sim 400$ の範囲にあることが好ましい。この構成によれば、第1の固体電解質層が絶縁化しやすくなる。また、第1の固体電解質層の導電率を下げたときに、固体電解コンデンサ(S)のESRが上昇することを抑制できる。第1の固体電解質層の平均厚さ $T 1$ は、 50 nm 以上、または 100 nm 以上であって

もよく、2000nm以下、または4000nm以下であってもよい。

[0031] 平均厚さT1は、以下の手順によって測定できる（平均厚さT2についても同様である）。まず、対象となるコンデンサを樹脂で固める。次に、樹脂で固められたコンデンサの表面をイオンミリングなどで均一に研磨する。次に、露出した表面の画像を、走査電子顕微鏡（SEM）などで取得する。次に、画像において、第1の固体電解質層の任意の10点を選択し、その部分の厚さを求める。求められた10点の厚さを算術平均することによって、平均厚さT1が求められる。平均厚さT2も、同様の方法によって求められる。なお、第1の固体電解質層と第2の固体電解質層との境界は、画像から判定することが可能である。例えば、通常、第1の固体電解質層の表面が比較的滑らかであるのに対して、化学重合で形成される第2の固体電解質層は比較的粗い層である。そのため、固体電解質層の断面を観察することによって、第1の固体電解質層と第2の固体電解質層との境界を判定することが可能である。また、上述した画像を観察することによって、細孔への固体電解質層の充填の状況などを知ることができる。

[0032] （固体電解コンデンサの製造方法）

本実施形態に係る製造方法を以下に説明する。当該製造方法を以下では、「製造方法（M）」と称する場合がある。製造方法（M）によれば、固体電解コンデンサ（S）を製造できる。固体電解コンデンサ（S）について説明した事項は、製造方法（M）に適用できるため、重複する説明を省略する場合がある。製造方法（M）について説明した事項を、固体電解コンデンサ（S）に適用してもよい。

[0033] 製造方法（M）は、多孔質表面を有する陽極体と多孔質表面に形成された誘電体層とを含む陽極側部材を備える固体電解コンデンサの製造方法である。当該陽極側部材は、陽極体と誘電体層とによって形成された多孔質部を表面に有する。製造方法（M）は、第1の導電性高分子の粒子（P）が分散された分散液を多孔質部に配置し、配置された分散液を乾燥させることによって、誘電体層上に第1の導電性高分子を含む第1の固体電解質層を形成する

工程 (i) と、酸化剤を含む重合液を用いた化学重合によって第 1 の固体電解質層上に第 2 の導電性高分子を形成し、それによって第 2 の導電性高分子を含む第 2 の固体電解質層を形成する工程 (ii) とを含む。粒子 (P) の平均粒径 D_p は、多孔質部の平均細孔径 S_p よりも小さい。第 2 の固体電解質層の導電率 σ_2 に対する第 1 の固体電解質層の導電率 σ_1 の比 σ_1 / σ_2 は 0.1 以下である。

[0034] (工程 (i))

工程 (i) では、第 1 の導電性高分子の粒子 (P) が分散された分散液を用いて第 1 の固体電解質層が形成される。分散液の分散媒には、水、有機溶媒 (例えば低級アルコールなど)、およびそれらの混合液が含まれる。

[0035] 粒子 (P) の分散液を多孔質部に配置した後に配置した分散液を乾燥させることによって、第 1 の固体電解質層を形成できる。分散液の配置と乾燥とを繰り返すことによって、多孔質部に充填される第 1 の導電性高分子の量を増やすこと、および、第 1 の固体電解質層を厚くすることが可能である。

[0036] 第 1 の導電性高分子の例には、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン、およびこれらの誘導体などが含まれる。これらは、単独で用いてもよいし、複数種を組み合わせて用いてもよい。また、第 1 の導電性高分子は、2 種以上のモノマの共重合体であってもよい。なお、第 1 の導電性高分子の誘導体とは、第 1 の導電性高分子を基本骨格とする高分子を意味する。例えば、ポリチオフェンの誘導体の例には、ポリ (3, 4-エチレンジオキシチオフェン) などが含まれる。

[0037] 第 1 の導電性高分子はドーパントを含んでいてもよい。ドーパントは、第 1 の導電性高分子に応じて選択でき、公知のドーパントを用いてもよい。ドーパントの例には、ナフタレンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸、およびこれらの塩などが含まれる。一例の導電性高分子は、ポリスチレンスルホン酸 (PSS) がドーパされたポリ (3, 4-エチレンジオキシチオフェン) (PEDOT) である。

[0038] 第 1 の導電性高分子の分散液の濃度は、0.1 質量%以上、0.5 質量%

以上、または1質量%以上であってもよく、5質量%以下、3質量%以下、または2質量%以下であってもよい。当該濃度を0.1~2質量%の範囲とすることによって、第1の導電性高分子を多孔質部の細孔の深部に配置しやすくなる。

[0039] (工程(ii))

工程(ii)では化学重合によって第2の導電性高分子が形成される。化学重合の条件(重合液の成分、温度など)は特に限定されず、公知の化学重合の条件を用いてもよい。工程(ii)は、第1の固体電解質層上に化学重合用の重合液を配置し、重合液中で重合を進行させることによって行うことができる。重合液は、第2の導電性高分子の前駆体、酸化剤、および液媒体を含む。重合液は、ドーパントを含んでもよい。重合液は、その他の添加剤を含んでもよい。

[0040] なお、第2の導電性高分子の前駆体を含む液体と、酸化剤とを別々に第1の固体電解質層上に供給してもよい。その場合でも、第1の固体電解質層上に化学重合用の重合液が配置された状態となる。

[0041] 第2の導電性高分子の前駆体は、形成される第2の導電性高分子に応じて選択される。前駆体の例には、第2の導電性高分子のモノマ、オリゴマー、プレポリマーなどが含まれる。前駆体は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。第2の導電性高分子の例には、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン、およびこれらの誘導体などが含まれる。第2の導電性高分子のモノマの例には、ピロール、チオフェン、アニリン、およびそれらの誘導体などが含まれる。

[0042] 酸化剤は、第2の導電性高分子の前駆体を重合するために用いられる。酸化剤の例には、硫酸塩、スルホン酸、およびその塩が含まれる。酸化剤は、一種を単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0043] 硫酸塩の例には、硫酸類(硫酸や過硫酸など)と金属との塩が含まれ、例えば、硫酸第二鉄、過硫酸ナトリウムなどが含まれる。塩を構成する金属の例には、アルカリ金属(ナトリウム、カリウムなど)、鉄、銅、クロム、亜

鉛などが含まれる。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の例には、低分子スルホン酸またはその塩などが含まれる。それらの例については、ドーパントの例として後述する。

[0044] 重合液に使用される液媒体の例には、水、有機媒体、およびこれらの混合物が含まれる。有機媒体としては、例えば、炭素数1～5の脂肪族アルコール、脂肪族ケトン（アセトンなど）、ニトリル（アセトニトリル、ベンゾニトリルなど）、アミド（N，N-ジメチルホルムアミドなど）、スルホキシド（ジメチルスルホキシドなど）などが含まれる。炭素数1～5の脂肪族アルコールの例には、脂肪族モノオール（メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなど）、および脂肪族ポリオール（エチレングリコール、グリセリンなど）が含まれる。

[0045] 第2の導電性高分子の導電性を向上させるために、重合液には、ドーパントを添加してもよい。ドーパントの例には、高分子スルホン酸、低分子スルホン酸、およびそれらの塩が含まれる。高分子スルホン酸の例には、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸などが含まれる。低分子スルホン酸の例には、脂肪族スルホン酸（アルカンスルホン酸など）、芳香族スルホン酸（ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、ナフタレンジスルホン酸など）が含まれる。塩の例には、金属塩、アンモニウム塩、ピペリジウム塩、ピロリジウム塩、ピロリニウム塩などが含まれる。金属塩の例には、アルカリ金属塩（ナトリウム塩、カリウム塩など）、鉄塩、銅塩、クロム塩、亜鉛塩などが含まれる。ドーパントは、一種を単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0046] 化学重合を促進させるために、第1の固体電解質上に重合液を配置した後、それらを加熱してもよい。例えば、30～95℃の範囲にある温度で5～180分程度加熱してもよい。

[0047] 第1の導電性高分子と第2の導電性高分子とは、同じ種類の高分子であってもよいし異なる種類の高分子であってもよい。第1の固体電解質層の形成

に化学重合を用いた場合、重合液の粘度が経時的に急激に増加してしまうため、細孔への重合液の入り込み方に差が生じて特性のばらつきが大きくなるとともに、酸化剤の残留成分によって誘電体層へのダメージが生じる。これらの問題は、第1の固体電解質層を粒子(P)の分散液で形成することによって抑制できる。第2の固体電解質層を化学重合で形成することによって、1度の処理で十分な固体電解質層を形成できる。第1の固体電解質層を分散液で形成し、第2の固体電解質層を化学重合で形成する観点から、第1の導電性高分子と第2の導電性高分子とは、異なることが好ましい。好ましい一例では、第1の導電性高分子がポリスチレンスルホン酸(PSS)がドーブされたポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)(PEDOT)であり、第2の導電性高分子がポリチオフェンである。第1の導電性高分子および第2の導電性高分子の両方にチオフェン系の高分子を用いることによって、固体電解質層間の界面抵抗が非常に低くなることが期待できる。チオフェン系の高分子は、ピロール系の高分子に対して耐熱性が高いため、チオフェン系の高分子を用いた固体電解コンデンサ(S)は、使用温度範囲を広く設定した製品に用いることができる。

[0048] 第2の導電性高分子がポリスチレンスルホン酸(PSS)がドーブされたポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)(PEDOT)である場合、一例の重合液は、3,4-エチレンジオキシチオフェン(モノマ)と、ポリスチレンスルホン酸と、酸化剤(例えばp-トルエンスルホン酸第二鉄)とを含む。

[0049] 化学重合による第2の固体電解質層の形成が終了した後は、必要に応じて乾燥処理などが行われる。第2の固体電解質層は、酸化剤および/または酸化剤の残渣(硫酸イオン、鉄イオンなど)を含む。第1の固体電解質層がない場合、それらの酸化剤等が誘電体層に接触して誘電体層に損傷を与える場合がある。しかし、製造方法(M)では第1の固体電解質層が存在するため、酸化剤等が誘電体層に損傷を与えることを抑制できる。

[0050] 製造方法(M)は、工程(i)の前に、陽極側部材とセパレータと陰極箔

とを、陽極側部材と陰極箔との間にセパレータが配置されるように巻回することによって巻回体を形成する工程（a）を含んでもよい。その場合、工程（i）において、巻回体に分散液を含浸させることによって分散液を多孔質部に配置することができる。また、工程（ii）は、巻回体内に重合液を配置することによって実施できる。この場合、セパレータ上および陰極箔上にも、第1の固体電解質層と第2の固体電解質層とがこの順に積層される。

[0051] 上述したように、第1の固体電解質層の導電率は、 1 S/cm 以下であってもよい。上述したように、第1の固体電解質層の平均厚さ T_1 に対する第2の固体電解質層の平均厚さ T_2 の比 T_2/T_1 は $20\sim 400$ の範囲にあってもよい。

[0052] 工程（ii）を行った後の工程は特に限定されず、公知の工程を適用してもよい。例えば、上述した巻回体を外装体に封入することによって固体電解コンデンサを得ることができる。

[0053] 本実施形態に係る固体電解コンデンサ（S）の構成および構成要素の例を以下に説明する。なお、固体電解コンデンサ（S）の構成および構成要素は、以下の例に限定されない。

[0054] 固体電解コンデンサ（S）は、コンデンサ素子を含む。コンデンサ素子の一例は、陽極側部材（誘電体層が形成された陽極箔）、陰極箔、セパレータ、および固体電解質層（第1および第2の固体電解質層）を含む。セパレータは、陽極側部材と陰極箔との間に配置される。陽極側部材、陰極箔、およびセパレータは積層体を構成する。積層体の一例は、上述した巻回体である。

[0055] コンデンサ素子の他の一例は、陽極側部材と、陽極側部材の誘電体層上に形成された固体電解質層（第1および第2の固体電解質層）と、固体電解質層上に形成された陰極引出層とを含む。

[0056] （陽極体）

陽極体は、金属箔（陽極箔）であってもよい。陽極箔を構成する金属には、弁金属、または弁金属を含む合金を用いることが好ましい。弁金属の例に

は、アルミニウム、タンタル、ニオブ、チタンなどが含まれる。陽極箔は、アルミニウム箔であってもよい。陽極箔の表面は、粗面化されていることが好ましい。陽極箔の表面の粗面化は、公知の方法（例えばエッチング処理）によって行うことができる。陽極箔の厚さは、 $15\ \mu\text{m}\sim 300\ \mu\text{m}$ の範囲（例えば $50\ \mu\text{m}\sim 200\ \mu\text{m}$ の範囲）にあってもよい。通常、陽極箔の両面が粗面化されており、陽極箔の両面に誘電体層が形成される。

[0057] 陽極体は、多孔質焼結体であってもよい。陽極側部材は、多孔質焼結体（陽極体）と、陽極ワイヤとを含んでもよい。陽極ワイヤの一部は多孔質焼結体に埋め込まれ、他の部分は多孔質焼結体から突出する。多孔質焼結体は、材料となる粒子を焼結することによって形成される。材料となる粒子の例には、上記弁金属（例えば、チタン、タンタル、ニオブなど）の粒子が含まれる。これらの粒子は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

[0058] （誘電体層）

誘電体層は、陽極体の多孔質表面（粗面化された表面）に形成される。誘電体層の形成方法は特に限定されず、陽極体の表面を酸化することによって形成してもよい。この場合、誘電体層は、弁金属の酸化物を含み得る。例えば、陽極体を化成処理することによって誘電体層を形成してもよい。陽極体がアルミニウム箔である場合、その表面を酸化することによって、酸化アルミニウム層（誘電体層）が形成される。

[0059] （陰極箔）

陰極箔は、特に限定されない。陰極箔には、金属箔を用いることができる。金属箔（陰極箔）を構成する金属には、弁金属、または弁金属を含む合金を用いてもよい。弁金属の例には、上述した金属などが含まれる。陰極箔は、アルミニウム箔であってもよい。陰極箔の表面は、粗面化されていてもよい。陰極箔の厚さは、 $15\ \mu\text{m}\sim 300\ \mu\text{m}$ の範囲（例えば $50\ \mu\text{m}\sim 200\ \mu\text{m}$ の範囲）にあってもよい。

[0060] 陰極箔は、導電性の被覆層を含んでもよい。金属箔が弁金属を含む場合、

被覆層は、カーボンを含んでもよく、弁金属よりもイオン化傾向の低い少なくとも1種の金属を含んでもよい。これにより、金属箔の耐酸性が向上し易くなる。金属箔がアルミニウムを含む場合、被覆層は、カーボン、ニッケル、チタン、タンタルおよびジルコニウムからなる群より選択される少なくとも1種を含んでもよい。被覆層の厚さは、5 nm以上または10 nm以上であってもよく、200 nm以下であってもよい。

[0061] (セパレータ)

セパレータには、多孔質のシートを用いることができる。セパレータの例には、織布、不織布、および微多孔膜が含まれる。セパレータの厚さは特に限定されず、10~300 μm の範囲にあってもよい。セパレータの材料の例には、セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンサルファイド、ビニロン、ナイロン、芳香族ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、レーヨン、およびガラスなどが含まれる。

[0062] (陰極引出層)

陰極引出層は、固体電解質層の上に積層された導電層である。陰極引出層は、導電性を有する材料で形成される。陰極引出層は、カーボン層および金属粒子層を含んでもよい。カーボン層は、導電性の炭素質材料を含む層である。金属粒子層は、金属粒子（例えば銀粒子）を含む層である。カーボン層および金属粒子層は公知の方法で形成できる。例えば、金属粒子層は、金属粒子を含む金属ペースト（例えば銀ペースト）を用いて形成できる。

[0063] (その他)

固体電解コンデンサ(S)は、必要に応じて、他の構成要素（リード、外装体など）を含んでもよい。リードおよび外装体は特に限定されず、公知のリードおよび外装体を用いてもよい。

[0064] 以下では、固体電解コンデンサ(S)の例について、図面を参照して具体的に説明する。以下で説明する例には、上述した説明を適用できる。また、以下で説明する例は、上述した記載に基づいて変更できる。また、以下で説

明する事項を、上記の実施形態に適用してもよい。また、以下で説明する例において、本開示の固体電解コンデンサ（S）に必須ではない事項は省略してもよい。

[0065] （実施形態1）

実施形態1では、固体電解コンデンサ（S）の一例について説明する。実施形態1の固体電解コンデンサ100の断面図を図1に模式的に示す。図2は、固体電解コンデンサ100に含まれるコンデンサ素子10（巻回体）の一部を展開した状態を模式的に示す図である。

[0066] 固体電解コンデンサ100は、コンデンサ素子10、有底ケース101、封止部材102、座板103、リード線104Aおよび104B、リードタブ105Aおよび105Bを含む。有底ケース101は、コンデンサ素子10を収容している。封止部材102は、有底ケース101の開口を塞ぐ。座板103は、封止部材102を覆う。リード線104Aおよび104Bは、座板103を貫通している。リードタブ105Aは、リード線104Aとコンデンサ素子10の陽極箔とを接続する。リードタブ105Bは、リード線104Bとコンデンサ素子10の陰極箔とを接続する。有底ケース101の開口端近傍は、内側に絞り加工されている。有底ケース101の開口端は、封止部材102をかしめるようにカール加工されている。

[0067] コンデンサ素子10は、巻回体である。コンデンサ素子10は、陽極側部材11と陰極箔12との間にセパレータ13が配置されるように、陽極側部材11と陰極箔12とセパレータ13とを巻回することによって形成されている。巻回体の最外周は、テープ14によって固定されている。陽極側部材11は、陽極箔と、陽極箔の表面に形成された誘電体層とを含む。陽極側部材11は、表面に多孔質部を有する。陽極側部材11上（誘電体層上）には、第1の固体電解質層と第2の固体電解質層とが積層されている。なお、図2において、固体電解質層の図示は省略する。

[0068] 陽極側部材11の表面の断面図を図3に模式的に示す。図3に示すように、陽極側部材11は、多孔質表面を有する陽極体（陽極箔）11aと多孔質

表面に形成された誘電体層 11b とを含む。陽極側部材 11 は、陽極体 11a と誘電体層 11b とによって形成された多孔質部 11p を表面に有する。なお、図 3 では多孔質部 11p の形状を簡略化して示しているが、実際には、多孔質部 11p はより複雑な形状を有する。誘電体層 11b 上には、第 1 の固体電解質層 15a と第 2 の固体電解質層 15b とからなる固体電解質層 15 が形成されている。多孔質部 11p の細孔は、第 1 の固体電解質層 15a で充填されている。第 2 の固体電解質層 15b は、第 1 の固体電解質層 15a 上に形成されている。

[0069] (付記)

以上の記載によって、下記の技術が開示される。

(技術 1)

固体電解コンデンサであって、

多孔質表面を有する陽極体と前記多孔質表面に形成された誘電体層とを含む陽極側部材と、

固体電解質層とを含み、

前記陽極側部材は、前記陽極体と前記誘電体層とによって形成された多孔質部を表面に有し、

前記固体電解質層は、前記誘電体層上に形成され且つ第 1 の導電性高分子を含有する第 1 の固体電解質層と、前記第 1 の固体電解質層上に形成され且つ第 2 の導電性高分子を含有する第 2 の固体電解質層とを含み、

前記第 1 の固体電解質層は、前記第 1 の導電性高分子の粒子が分散された分散液を用いて形成された層であり、

前記第 2 の固体電解質層は、酸化剤および／または前記酸化剤の残渣を含み、

前記粒子の平均粒径は、前記多孔質部の平均細孔径よりも小さく、

前記第 2 の固体電解質層の導電率 $\sigma 2$ に対する前記第 1 の固体電解質層の導電率 $\sigma 1$ の比 $\sigma 1 / \sigma 2$ は 0.1 以下である、固体電解コンデンサ。

(技術 2)

セパレータと陰極箔とを含み、

前記陽極側部材と前記セパレータと前記陰極箔とは、前記陽極側部材と前記陰極箔との間に前記セパレータが配置されるように巻回されている、技術 1 に記載の固体電解コンデンサ。

(技術 3)

前記第 1 の固体電解質層の導電率は、 1 S/cm 以下である、技術 1 または 2 に記載の固体電解コンデンサ。

(技術 4)

前記第 1 の固体電解質層の平均厚さ T_1 に対する前記第 2 の固体電解質層の平均厚さ T_2 の比 T_2/T_1 は $20 \sim 400$ の範囲にある、技術 1 ~ 3 のいずれか 1 つに記載の固体電解コンデンサ。

(技術 5)

多孔質表面を有する陽極体と前記多孔質表面に形成された誘電体層とを含む陽極側部材を備える固体電解コンデンサの製造方法であって、

前記陽極側部材は、前記陽極体と前記誘電体層とによって形成された多孔質部を表面に有し、

前記製造方法は、

第 1 の導電性高分子の粒子が分散された分散液を前記多孔質部に配置し、配置された前記分散液を乾燥させることによって、前記誘電体層上に前記第 1 の導電性高分子を含む第 1 の固体電解質層を形成する工程 (i) と、

酸化剤を含む重合液を用いた化学重合によって前記第 1 の固体電解質層上に第 2 の導電性高分子を形成し、それによって前記第 2 の導電性高分子を含む第 2 の固体電解質層を形成する工程 (ii) とを含み、

前記粒子の平均粒径は、前記多孔質部の平均細孔径よりも小さく、

前記第 2 の固体電解質層の導電率 σ_2 に対する前記第 1 の固体電解質層の導電率 σ_1 の比 σ_1/σ_2 は 0.1 以下である、固体電解コンデンサの製造方法。

(技術 6)

前記工程（i）の前に、前記陽極側部材とセパレータと陰極箔とを、前記陽極側部材と前記陰極箔との間に前記セパレータが配置されるように巻回することによって巻回体を形成する工程（a）を含み、

前記工程（i）において、前記巻回体に前記分散液を含浸させることによって前記分散液を前記多孔質部に配置する、技術5に記載の製造方法。

（技術7）

前記第1の固体電解質層の導電率は、 1 S/cm 以下である、技術5または6に記載の製造方法。

（技術8）

前記第1の固体電解質層の平均厚さ T_1 に対する前記第2の固体電解質層の平均厚さ T_2 の比 T_2/T_1 は $20\sim 400$ の範囲にある、技術5～7のいずれか1つに記載の製造方法。

実施例

[0070] 実施例によって、本開示に係る固体電解コンデンサをより詳細に説明する。

[0071] （実験例1）

実験例1では、多孔質部の平均細孔径 S_p および固体電解質層が異なる複数の固体電解コンデンサを作製して評価した。

[0072] （コンデンサA1）

以下の方法でコンデンサA1を作製した。まず、アルミニウムエッチング箔を化成処理することによって、アルミニウム箔の表面に誘電体層を形成した。これによって、多孔質表面を有する陽極体と多孔質表面に形成された誘電体層とを含む陽極側部材を形成した。陽極側部材の表面に存在する多孔質部の平均細孔径を測定したところ、 145 nm であった。次に、陽極側部材と陰極箔（アルミニウム箔）のそれぞれにリードを接続した。次に、陽極側部材と陰極箔とセパレータとを巻回することによって、巻回体を形成した。

[0073] 次に、第1の導電性高分子の粒子（P）を含む分散液に巻回体を含浸した後乾燥させた。これによって、陽極側部材の多孔質部の誘電体層上に第1

の固体電解質層を形成した。粒子（P）には、平均粒径が100nmである第1の導電性高分子の粒子を用いた。第1の導電性高分子には、ポリスチレンスルホン酸（PSS）がドーブされたポリ（3，4-エチレンジオキシチオフェン）を用いた。分散媒には水を用いた。形成された第1の固体電解質層の導電率は、 1 S/cm であった。

[0074] 次に、巻回体を化学重合用の重合液に浸漬した後、チオフェンを重合することによって、第1の固体電解質層上に第2の固体電解質層を形成した。重合液には、モノマと、酸化剤と、液媒体とを含む重合液を用いた。モノマには、チオフェンを用いた。酸化剤には、芳香族スルホン酸を用いた。液媒体には、ブタノールを用いた。化学重合によって、ポリチオフェン（第2の導電性高分子）が合成された。形成された第2の固体電解質層の導電率は、 30 S/cm であった。すなわち、 $\sigma_1/\sigma_2=1/30$ であった。なお、上述したように、固体電解質層の導電率は、固体電解質層を形成する際の条件と同じ条件で絶縁性基板上に形成した固体電解質層の導電率から求めた。

[0075] 次に、巻回体（コンデンサ素子）を外装体に収容することによって、コンデンサA1（固体電解コンデンサ）を得た。

（他のコンデンサ）

多孔質部の平均細孔径 S_p および固体電解質層の形成条件を表1に示すように変えたことを除いて、コンデンサA1の作製と同様の方法および条件で、コンデンサA2～A3およびC1～C6を作製した。多孔質部の平均細孔径 S_p は、誘電体層を形成する際の化成電圧を変化させることによって変化させた。具体的には、平均細孔径 S_p を小さくする場合には、化成電圧を大きくした。コンデンサC1～C3の固体電解質層は、化学重合のみによって形成した。化学重合の条件は、コンデンサA1の作製における化学重合の条件と同じとした。コンデンサC4～C6の作製に用いた分散液では、平均粒径 D_p が200nmの導電性高分子の粒子を用いた。なお、コンデンサA2およびA3においても、 $\sigma_1/\sigma_2=1/30$ であった。

[0076] 作製されたコンデンサについて、初期の静電容量 C_a を測定した。また、

各コンデンサを145℃の環境下において1000時間放置した後の静電容量C_bを測定した。そして、以下の式から容量低下率を求めた。

$$\text{容量低下率 (\%)} = 100 \times (C_a - C_b) / C_a$$

[0077] 各コンデンサの作製条件の一部と、各コンデンサの評価結果とを表1に示す。なお、表1に示す初期の静電容量は、平均細孔径が同一であるコンデンサ同士を比較したときの相対値である。具体的には、コンデンサA1、C1、およびC4の初期の静電容量は、コンデンサC1の初期の静電容量を100%としたときの相対値である。コンデンサA2、C2、およびC5の初期の静電容量は、コンデンサC2の初期の静電容量を100%としたときの相対値である。コンデンサA3、C3、およびC6の初期の静電容量は、コンデンサC3の初期の静電容量を100%としたときの相対値である。

[0078] [表1]

	固体電解質層の 形成方法 第1/第2	多孔質部の 平均細孔径 S _p (nm)	導電性高分子 の平均粒径 D _p (nm)	初期の 静電容量 (相対値)	1000時間後 容量低下率 (%)
A1	分散液/化学重合	145	100	108%	4.6%
A2	分散液/化学重合	125	100	102%	4.8%
A3	分散液/化学重合	103	100	101%	2.5%
C1	化学重合のみ	145	—	100%	10.4%
C2	化学重合のみ	125	—	100%	8.5%
C3	化学重合のみ	103	—	100%	5.1%
C4	分散液/化学重合	145	200	82%	18%
C5	分散液/化学重合	125	200	78%	20%
C6	分散液/化学重合	103	200	75%	23%

[0079] 初期の静電容量は高い方が好ましい。また、容量低下率は小さいことが好ましい。コンデンサA1～A3は、本開示に係る固体電解コンデンサ(S)である。コンデンサC1～C6は比較例である。

[0080] 表1に示すように、コンデンサA1は、同じ平均細孔径S_pを有するコンデンサC1と比較して、初期の静電容量が高かった。同様に、コンデンサA2およびA3は、同じ平均細孔径S_pを有するコンデンサC2およびC3と比較して、初期の静電容量の低下が見られなかった。これは、コンデンサA

1～A3の多孔質部の細孔内には第1の固体電解質層が十分に存在し、誘電体層と第2の固体電解質層との間に第1の固体電解質層が配置されるためであると考えられる。表1に示すように、コンデンサC4～C6の初期の静電容量は低かった。これは、導電性高分子が、多孔質部の細孔の内部に十分に配置されなかったためであると考えられる。

[0081] 表1に示すように、コンデンサA1～A3は、コンデンサC1～C6と比較して、容量低下率が小さかった。

[0082] (実験例2)

実験例2では、固体電解質層が異なる複数の固体電解コンデンサを作製して評価した。

[0083] (コンデンサA2)

実験例1で作製したコンデンサA2と同様の方法および条件でコンデンサA2を作製した。

[0084] (他のコンデンサ)

固体電解質層の導電率を表2に示すように変更したことを除いて、コンデンサA2の作製と同様の方法および条件でコンデンサA4～A6およびC7～C9を作製した。第1の固体電解質層の導電率 σ_1 は、第1の固体電解質層に含まれる導電性高分子の量や導電性を向上させる添加剤の量を変更することによって変化させた。なお、上述したように、固体電解質層の導電率は、固体電解質層を形成する際の条件と同じ条件で絶縁性基板上に形成した固体電解質層の導電率から求めた。

[0085] 作製されたコンデンサについて、実験例1と同様の方法および条件で容量低下率(%)を求めた。固体電解質層の形成条件の一部、および、評価結果を表2に示す。

[0086]

[表2]

	固体電解質層の 形成方法 第1/第2	第1の固体電解 質層の導電率 $\sigma 1$ (S/cm)	第2の固体電解 質層の導電率 $\sigma 2$ (S/cm)	$\sigma 1/\sigma 2$	1000時間後 容量低下率 (%)
C7	分散液/化学重合	300	30	10	初期に短絡
C8	分散液/化学重合	10	30	0.33	短絡
C9	分散液/化学重合	5.0	30	0.17	短絡
A2	分散液/化学重合	1.0	30	0.03	4.8
A4	分散液/化学重合	0.1	30	0.003	4.9
A5	分散液/化学重合	0.01	30	0.0003	5.2
A6	分散液/化学重合	3.0	30	0.1	5.5

[0087] コンデンサA2、A4～A6は、本開示に係る固体電解コンデンサ（S）である。コンデンサC7～C9は、比較例である。表2に示すように、コンデンサA2、A4～A6は、容量低下率が小さかった。一方、コンデンサC7は、初期に短絡した。また、コンデンサC8およびC9は、1000時間経過後には短絡していた。短絡が生じたのは、絶縁化によるリーク電流の抑制機能が十分に働いていないためであると考えられる。

産業上の利用可能性

[0088] 本開示は、固体電解コンデンサに利用できる。

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。

符号の説明

[0089] 10 : コンデンサ素子
 11 : 陽極側部材
 11a : 陽極体
 11b : 誘電体層
 11p : 多孔質部
 12 : 陰極箔

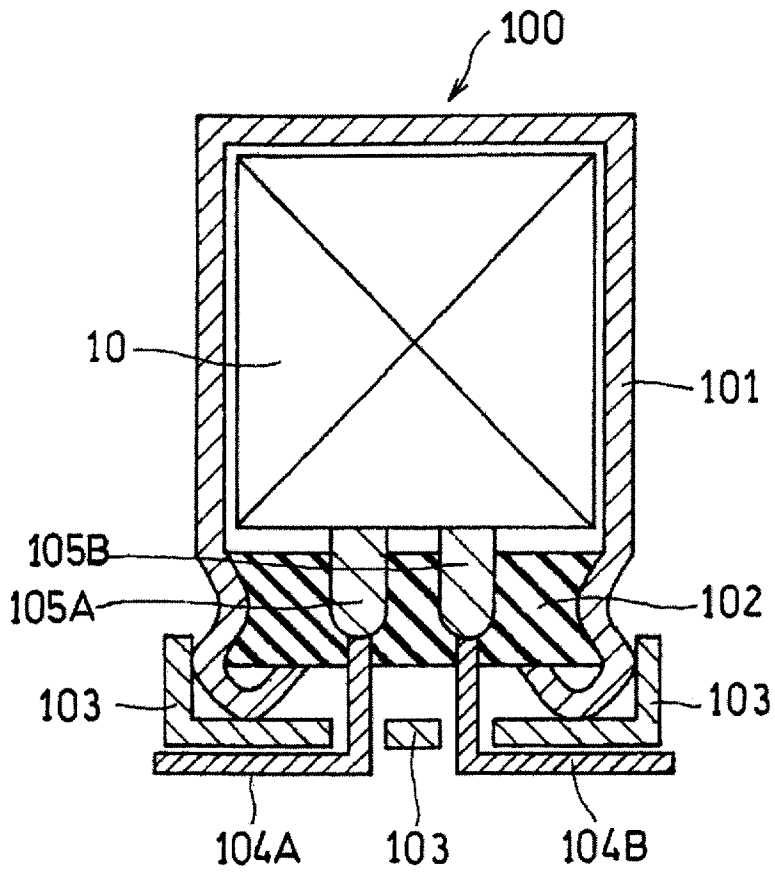
- 1 3 : セパレータ
- 1 5 : 固体電解質層
- 1 5 a : 第 1 の固体電解質層
- 1 5 b : 第 2 の固体電解質層
- 1 0 0 : 固体電解コンデンサ

請求の範囲

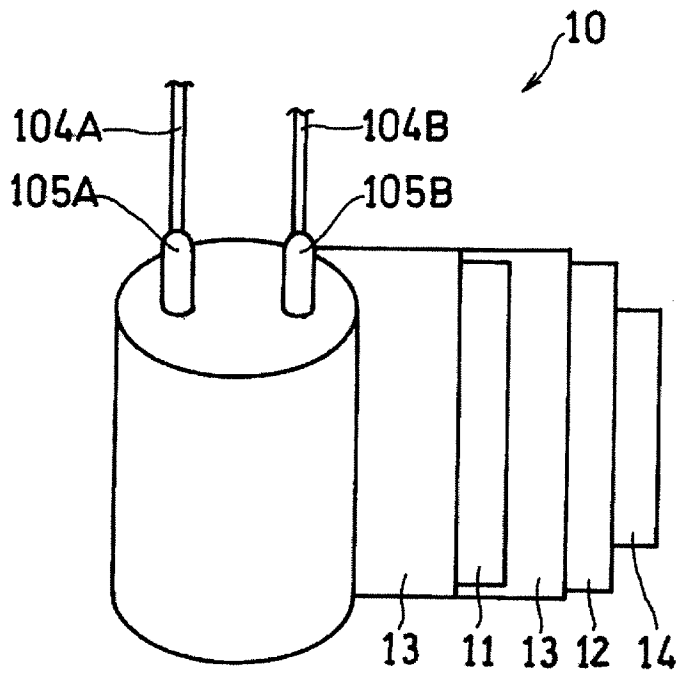
- [請求項1] 固体電解コンデンサであって、
多孔質表面を有する陽極体と前記多孔質表面に形成された誘電体層とを含む陽極側部材と、
固体電解質層とを含み、
前記陽極側部材は、前記陽極体と前記誘電体層とによって形成された多孔質部を表面に有し、
前記固体電解質層は、前記誘電体層上に形成され且つ第1の導電性高分子を含有する第1の固体電解質層と、前記第1の固体電解質層上に形成され且つ第2の導電性高分子を含有する第2の固体電解質層とを含み、
前記第1の固体電解質層は、前記第1の導電性高分子の粒子が分散された分散液を用いて形成された層であり、
前記第2の固体電解質層は、酸化剤および／または前記酸化剤の残渣を含み、
前記粒子の平均粒径は、前記多孔質部の平均細孔径よりも小さく、
前記第2の固体電解質層の導電率 σ_2 に対する前記第1の固体電解質層の導電率 σ_1 の比 σ_1 / σ_2 は0.1以下である、固体電解コンデンサ。
- [請求項2] セパレータと陰極箔とを含み、
前記陽極側部材と前記セパレータと前記陰極箔とは、前記陽極側部材と前記陰極箔との間に前記セパレータが配置されるように巻回されている、請求項1に記載の固体電解コンデンサ。
- [請求項3] 前記第1の固体電解質層の導電率は、1 S / cm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] 前記第1の固体電解質層の平均厚さ T_1 に対する前記第2の固体電解質層の平均厚さ T_2 の比 T_2 / T_1 は20～400の範囲にある、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] 多孔質表面を有する陽極体と前記多孔質表面に形成された誘電体層とを含む陽極側部材を備える固体電解コンデンサの製造方法であって、
- 前記陽極側部材は、前記陽極体と前記誘電体層とによって形成された多孔質部を表面に有し、
- 前記製造方法は、
- 第1の導電性高分子の粒子が分散された分散液を前記多孔質部に配置し、配置された前記分散液を乾燥させることによって、前記誘電体層上に前記第1の導電性高分子を含む第1の固体電解質層を形成する工程(i)と、
- 酸化剤を含む重合液を用いた化学重合によって前記第1の固体電解質層上に第2の導電性高分子を形成し、それによって前記第2の導電性高分子を含む第2の固体電解質層を形成する工程(ii)とを含み、
- 前記粒子の平均粒径は、前記多孔質部の平均細孔径よりも小さく、
- 前記第2の固体電解質層の導電率 σ_2 に対する前記第1の固体電解質層の導電率 σ_1 の比 σ_1 / σ_2 は0.1以下である、固体電解コンデンサの製造方法。
- [請求項6] 前記工程(i)の前に、前記陽極側部材とセパレータと陰極箔とを、前記陽極側部材と前記陰極箔との間に前記セパレータが配置されるように巻回することによって巻回体を形成する工程(a)を含み、
- 前記工程(i)において、前記巻回体に前記分散液を含浸させることによって前記分散液を前記多孔質部に配置する、請求項5に記載の製造方法。
- [請求項7] 前記第1の固体電解質層の導電率は、 1 S/cm 以下である、請求項5または6に記載の製造方法。
- [請求項8] 前記第1の固体電解質層の平均厚さ T_1 に対する前記第2の固体電解質層の平均厚さ T_2 の比 T_2 / T_1 は20~400の範囲にある、請求項5または6に記載の製造方法。

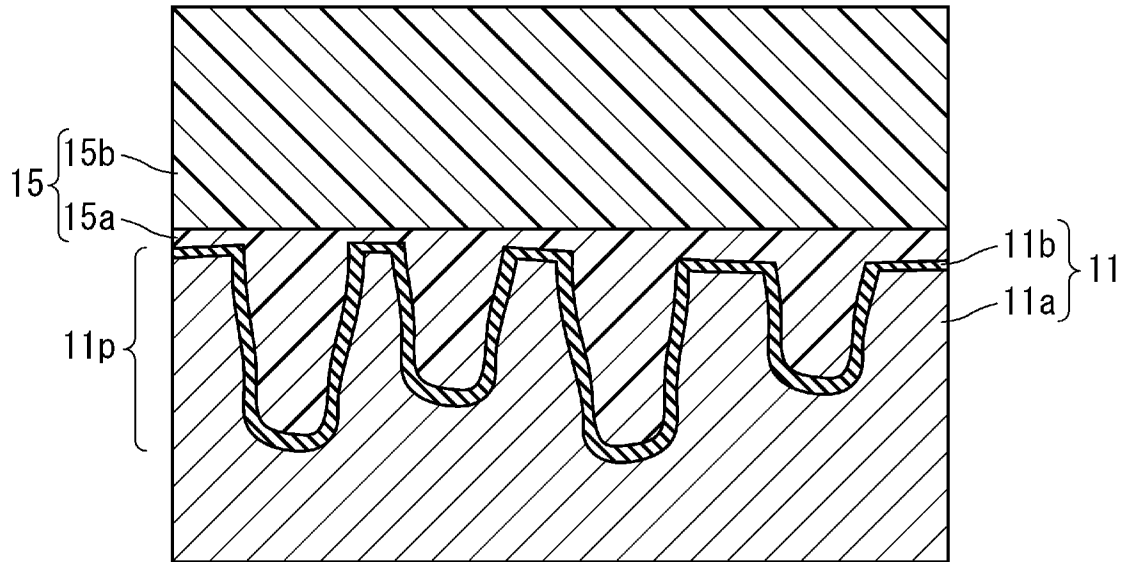
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/046795

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01G 9/028</i> (2006.01)i; <i>H01G 9/00</i> (2006.01)i; <i>H01G 9/15</i> (2006.01)i FI: H01G9/028 G; H01G9/15 100; H01G9/028 F; 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) H01G9/028; H01G9/00; 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 2022/220235 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 20 October 2022 (2022-10-20) paragraphs [0016]-[0017], [0022], [0025], [0055], [0065], [0074]-[0081], [0085]	1-4
Y	paragraphs [0016]-[0017], [0022], [0025], [0055], [0065], [0074]-[0081], [0085]	5-8
Y	JP 2004-103748 A (FUJITSU MEDIA DEVICES LIMITED) 02 April 2004 (2004-04-02) paragraph [0018]	5-8
A	WO 2016/174818 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 03 November 2016 (2016-11-03) paragraph [0015]	1-8
A	JP 2003-173932 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 20 June 2003 (2003-06-20) paragraph [0010]	1-8
A	JP 2012-15425 A (NEC TOKIN CORP.) 19 January 2012 (2012-01-19) paragraph [0033]	1-8
<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 "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 29 February 2024		Date of mailing of the international search report 19 March 2024
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/JP2023/046795

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2022/220235	A1	20 October 2022	CN 117157723 A	
JP	2004-103748	A	02 April 2004	(Family: none)	
WO	2016/174818	A1	03 November 2016	US 2018/0047513 A1 paragraph [0016] CN 107533920 A	
JP	2003-173932	A	20 June 2003	(Family: none)	
JP	2012-15425	A	19 January 2012	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01G 9/028(2006.01)i; H01G 9/00(2006.01)i; H01G 9/15(2006.01)i FI: H01G9/028 G; H01G9/15 100; H01G9/028 F; H01G9/00 290H</p>																							
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01G9/028; H01G9/00; H01G9/15</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2024年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			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													
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																						
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 2022/220235 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 20.10.2022 (2022 - 10 - 20) 段落 [0016] - [0017]、[0022]、[0025]、[0055]、[0065]、[0074] - [0081]、[0085]</td> <td>1-4</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>段落 [0016] - [0017]、[0022]、[0025]、[0055]、[0065]、[0074] - [0081]、[0085]</td> <td>5-8</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2004-103748 A (富士通メディアデバイス株式会社) 02.04.2004 (2004 - 04 - 02) 段落 [0018]</td> <td>5-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2016/174818 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 03.11.2016 (2016 - 11 - 03) 段落 [0015]</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2003-173932 A (松下電器産業株式会社) 20.06.2003 (2003 - 06 - 20) 段落 [0010]</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2012-15425 A (NECトーキン株式会社) 19.01.2012 (2012 - 01 - 19) 段落 [0033]</td> <td>1-8</td> </tr> </tbody> </table> <p><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。</p> <p>* 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</p>			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 2022/220235 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 20.10.2022 (2022 - 10 - 20) 段落 [0016] - [0017]、[0022]、[0025]、[0055]、[0065]、[0074] - [0081]、[0085]	1-4	Y	段落 [0016] - [0017]、[0022]、[0025]、[0055]、[0065]、[0074] - [0081]、[0085]	5-8	Y	JP 2004-103748 A (富士通メディアデバイス株式会社) 02.04.2004 (2004 - 04 - 02) 段落 [0018]	5-8	A	WO 2016/174818 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 03.11.2016 (2016 - 11 - 03) 段落 [0015]	1-8	A	JP 2003-173932 A (松下電器産業株式会社) 20.06.2003 (2003 - 06 - 20) 段落 [0010]	1-8	A	JP 2012-15425 A (NECトーキン株式会社) 19.01.2012 (2012 - 01 - 19) 段落 [0033]	1-8
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 2022/220235 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 20.10.2022 (2022 - 10 - 20) 段落 [0016] - [0017]、[0022]、[0025]、[0055]、[0065]、[0074] - [0081]、[0085]	1-4																					
Y	段落 [0016] - [0017]、[0022]、[0025]、[0055]、[0065]、[0074] - [0081]、[0085]	5-8																					
Y	JP 2004-103748 A (富士通メディアデバイス株式会社) 02.04.2004 (2004 - 04 - 02) 段落 [0018]	5-8																					
A	WO 2016/174818 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 03.11.2016 (2016 - 11 - 03) 段落 [0015]	1-8																					
A	JP 2003-173932 A (松下電器産業株式会社) 20.06.2003 (2003 - 06 - 20) 段落 [0010]	1-8																					
A	JP 2012-15425 A (NECトーキン株式会社) 19.01.2012 (2012 - 01 - 19) 段落 [0033]	1-8																					
<p>国際調査を完了した日</p> <p>29.02.2024</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>19.03.2024</p>																						
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>多田 幸司 5D 5292</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3551</p>																						

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/JP2023/046795

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2022/220235 A1	20.10.2022	CN 117157723 A	
JP 2004-103748 A	02.04.2004	(ファミリーなし)	
WO 2016/174818 A1	03.11.2016	US 2018/0047513 A1 段落 [0 0 1 6] CN 107533920 A	
JP 2003-173932 A	20.06.2003	(ファミリーなし)	
JP 2012-15425 A	19.01.2012	(ファミリーなし)	