(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
2012 年 9 月 7 日(07.09.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/117994 A1

(51) 国際特許分類:
H01G 9/028 (2006.01) *H01G 9/04* (2006.01)
H01G 9/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/054718

(22) 国際出願日: 2012 年 2 月 27 日(27.02.2012)

(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 2011-041168 2011 年 2 月 28 日(28.02.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ＮＥＣトーキン株式会社 **(NEC TOKIN CORPORATION)** [JP/JP]; 〒9828510 宮城県仙台市太白区郡山六丁目７番１号 Miyagi (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 信田　知希 **(NOBUTA, Tomoki)** [JP/JP]; 〒9828510 宮城県仙台市太白区郡山六丁目７番１号　ＮＥＣトーキン株式会社内 Miyagi (JP). 菅原　康久 **(SUGAWARA, Yasuhisa)** [JP/JP]; 〒9828510 宮城県仙台市太白区郡山六丁目７番１号　ＮＥＣトーキン株式会社内 Miyagi (JP). 吉田　雄次 **(YOSHIDA, Yuji)** [JP/JP]; 〒9828510 宮城県仙台市太白区郡山六丁目７番１号　ＮＥＣトーキン株式会社内 Miyagi (JP). 鈴木　聡史 **(SUZUKI, Satoshi)** [JP/JP]; 〒9828510 宮城県仙台市太白区郡山六丁目７番１号　ＮＥＣトーキン株式会社内 Miyagi (JP). 冨岡　泰宏 **(TOMIOKA, Yasuhiro)** [JP/JP]; 〒9828510 宮城県仙台市太白区郡山六丁目７番１号　ＮＥＣトーキン株式会社内 Miyagi (JP).

(74) 代理人: 宮崎　昭夫, 外 **(MIYAZAKI, Teruo** et al.); 〒1070052 東京都港区赤坂１丁目９番２０号 第１６興和ビル８階 Tokyo (JP).

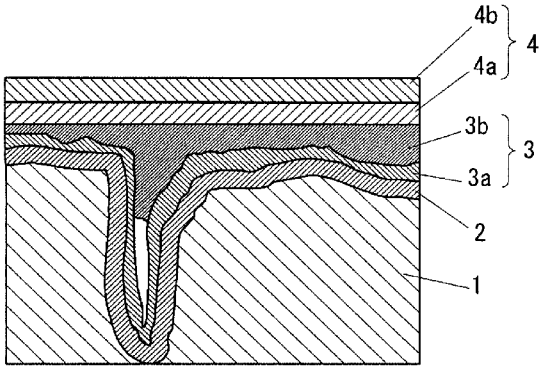
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG,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

[続葉有]

(54) **Title**: CONDUCTIVE POLYMER SOLUTION, METHOD FOR PRODUCING SAME, CONDUCTIVE POLYMER MATERIAL, SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR USING SAME, AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称 : 導電性高分子溶液及びその製造方法、導電性高分子材料、ならびにそれを用いた固体電解コンデンサ及びその製造方法

[図1]



(57) **Abstract**: Provided are: a conductive polymer solution having superior carbon material dispersiveness; a conductive polymer material having high conductivity and able to be produced by a simple method; a solid electrolytic capacitor that is low ESR without increasing leak current; and a method for producing the solid electrolytic capacitor. This embodiment of a conductive polymer solution contains: a conductive polymer; a polysulfonic acid functioning as a dopant with respect to the conductive polymer, or a salt thereof; the mixture of a polyacid and a carbon material; and a solvent.

(57) 要約:　炭素材料の分散性に優れた導電性高分子溶液、高導電率を有し、容易な方法で製造できる導電性高分子材料、ならびに漏れ電流を増加させることなく、低ＥＳＲの固体電解コンデンサおよびその製造方法を提供する。本実施形態に係る導電性高分子溶液は、導電性高分子と、前記導電性高分子に対してドーパントとして機能するポリスルホン酸又はその塩と、ポリ酸と炭素材料との混合物と、溶媒とを含有する。

WO 2012/117994 A1

MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

導電性高分子溶液及びその製造方法、導電性高分子材料、ならびにそれを用いた固体電解コンデンサ及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、導電性高分子溶液及びその製造方法、導電性高分子材料、ならびにそれを用いた固体電解コンデンサ及びその製造方法に関する。詳しくは、炭素材料を含む導電性高分子溶液、高導電率の導電性高分子材料、それを用いた漏れ電流を増加させずに低い等価直列抵抗（以下、ＥＳＲと称す）が得られる固体電解コンデンサとその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 導電性有機材料は、帯電防止材、電磁波シールド材、コンデンサや電気化学キャパシタなどの電極、色素増感太陽電池や有機薄膜太陽電池などの電極、エレクトロルミネッセンスディスプレイの電極などに用いられている。このような導電性有機材料としては、ピロール、チオフェン、３，４－エチレンジオキシチオフェン、アニリンなどを重合して得られる導電性高分子が知られている。

[0003] このような導電性高分子は、一般には、水性溶媒中、または有機溶媒中に導電性高分子を分散もしくは溶融させた導電性高分子溶液として、市場において提供されており、使用時に溶媒を除去して導電性高分子材料として使用される。近年、より高導電率の導電性高分子材料が要求されており、種々検討がなされている。

[0004] またタンタル、アルミニウムなどの弁作用金属の多孔質体に、陽極酸化法によって誘電体酸化皮膜を形成した後、この酸化皮膜上に導電性高分子層を形成し、これを固体電解質層とする固体電解コンデンサが開発されている。

[0005] この固体電解コンデンサの固体電解質層となる導電性高分子層の形成方法としては、モノマーを化学酸化や電解酸化によって重合する方法や、導電性

高分子溶液を用いて形成する方法などが挙げられる。このような導電性高分子層となる導電性高分子材料としては、ピロール、チオフェン、３，４－エチレンジオキシチオフェン、アニリンなどの重合体などが知られている。

[0006] このような固体電解コンデンサは、二酸化マンガンを固体電解質層とするコンデンサよりもＥＳＲが低いため、さまざまな用途に用いられ始めている。近年、電子機器の小型化、軽量化、集積回路の高周波化に伴って、小型、大容量かつ損失の小さい固体電解コンデンサが求められており、さらにＥＳＲを低減させる研究が進められている。

[0007] 特許文献１には、弁作用金属に酸化皮膜を形成した素子に導電性高分子の膜を積層する固体電解コンデンサにおいて、カーボン入りの導電性高分子溶液を塗布して少なくとも表面部分に導電性高分子の膜を設けることにより、固体電解コンデンサのｔａｎδや漏れ電流等の特性を向上させることができることが記載されている。

[0008] 特許文献２には、シアノ基含有高分子化合物およびπ共役系導電性高分子からなる導電性混合物と、導電性フィラーとを含む導電性組成物を用いることによって、塗布、乾燥などの簡単な工程で、導電性および耐熱性に優れた固体電解質層を形成できることが記載されている。

[0009] 特許文献３には、陽極体と、陽極体の表面に形成される誘電体皮膜と、誘電体皮膜上に形成される導電性高分子層と、導電性高分子層上に形成され、導電性マトリクスおよびカーボンナノチューブを含む混合層とが順次積層されたコンデンサ素子を備えることにより、ＥＳＲを低下させて、かつ、漏れ電流が変化せず、高い信頼性を備える固体電解コンデンサが得られることが記載されている。

[0010] 特許文献４には、コロイド状導電性高分子と炭素との混合物を含む、コーティングを生成できる組成物、その製造方法、およびその組成物の電気二重層キャパシタへの使用が記載されている。コロイド状の導電性高分子を炭素材料と混合する方法として、炭素材料をボールミル等によって微粉砕する前処理を行った上で混合する、炭素材料を水、有機溶媒等の媒体に予め分散さ

せた上で導電性高分子のコロイド分散液に加える、または導電性高分子のコロイド状分散液の存在下で、ボールミル中で分散させる、などの方法が記載されている。この方法により組成物を、再現性をもって製造できることが記載されている。

[0011] 特許文献５には、π共役系導電性高分子とポリアニオンと導電性カーボンブラックと溶媒とを含有し、導電性カーボンブラックの含有量が、π共役系導電性高分子とポリアニオンとの合計を１００質量％とした場合、０．０１～１０質量％である導電性高分子溶液に関する技術が開示されている。この導電性高分子溶液により、透明性に優れる上にタッチパネル用電極シートの透明電極として適した導電性塗膜を提供できることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0012] 特許文献1：特開平９－３２０９０２号公報

特許文献2：特開２００５－２０６６５７号公報

特許文献3：特開２０１０－１５３４５４号公報

特許文献4：特表２００７－５２９５８６号公報

特許文献5：特開２００９－９３８７３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0013] しかし、特許文献１、２、３および４に記載された方法では、ポリアニリンに代表される導電性高分子と、そのドーパントとして、プロトン酸や低分子有機スルホン酸などを用いている。これらの場合、導電性高分子溶液中に、炭素材料を均一に安定して分散させることは困難である。加えて、特許文献４に記載された方法のように、物理的に導電性高分子溶液と炭素材料を混合する方法では、炭素材料の粒度をコントロールするために炭素材料を微粉にすることなどが必要となり、製造工程が煩雑化する。

[0014] 特許文献５には、導電性カーボンブラックを良好に分散させる方法として

、界面活性剤の添加やｐＨの調節が挙げられているが、導電性高分子の導電性を損なう可能性がある。また、導電性高分子溶液および導電性塗膜における導電性カーボンブラックの分散状態に関しては具体的に記載されていない。

[0015] したがって、特許文献１から５では、炭素材料が均一に安定して分散した導電性高分子溶液は得られていない。また、特許文献１から５に記載の技術は高導電率を有する導電性高分子材料、およびＥＳＲの低い固体電界コンデンサを得るという目的に対し不十分である。

[0016] 本発明の目的は、上記課題を解決することにあり、具体的には、炭素材料の分散性に優れた導電性高分子溶液を提供すること、および高導電率を有し、容易な方法で製造できる導電性高分子材料を提供すること、さらに、漏れ電流を増加させることなく、低ＥＳＲの固体電解コンデンサおよびその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0017] 上記課題を解決するため、本発明に係る導電性高分子溶液は、導電性高分子と、前記導電性高分子に対してドーパントとして機能するポリスルホン酸と、ポリ酸と炭素材料との混合物と、溶媒とを含む。

[0018] 本発明に係る導電性高分子溶液の製造方法は、前記導電性高分子溶液の製造方法であって、導電性高分子を与えるモノマーとしてのピロール、チオフェンおよびそれらの誘導体からなる群から選択される少なくとも１種のモノマーと、ドーパントとして機能するポリスルホン酸と、溶媒を含む溶液中で、酸化剤を用いて酸化重合して導電性高分子を得る工程と、ポリ酸と炭素材料との混合物を、前記導電性高分子と混合する工程と、を含む。

[0019] また、本発明に係る導電性高分子溶液の製造方法は、前記導電性高分子溶液の製造方法であって、ポリ酸と炭素材料との混合物と、ドーパントとして機能するポリスルホン酸と、溶媒を含む溶液中で、導電性高分子を与えるモノマーとしてのピロール、チオフェンおよびそれらの誘導体からなる群から選択される少なくとも１種のモノマーを、酸化剤を用いて酸化重合して導電

性高分子を得る工程を含む。

[0020] 本発明に係る導電性高分子材料は、本発明に係る導電性高分子溶液から溶媒を除去して得られる。

[0021] 本発明に係る固体電解コンデンサは、弁作用金属を含む陽極導体と、前記陽極導体の表面に形成された誘電体層と、前記誘電体層上に形成された固体電解質層とを有し、前記固体電解質層が本発明に係る導電性高分子材料を含む。

[0022] 本発明に係る固体電解コンデンサの製造方法は、弁作用金属を含む陽極導体の表面に誘電体層を形成する工程と、本発明に係る導電性高分子溶液を、前記誘電体層上に塗布する、または前記誘電体層に含浸させる工程と、前記塗布または含浸された導電性高分子溶液から溶媒を除去して本発明に係る導電性高分子材料を含む固体電解質層を形成する工程と、を含む。

[0023] また、本発明に係る固体電解コンデンサの製造方法は、弁作用金属を含む陽極導体の表面に誘電体層を形成する工程と、前記誘電体層上で、導電性高分子の材料となるモノマーを化学酸化重合または電解重合して、導電性高分子を含む第一の固体電解質層を形成する工程と、本発明に係る導電性高分子溶液を前記第一の固体電解質層上に塗布する、または前記第一の固体電解質層に含浸させる工程と、前記塗布または含浸された導電性高分子溶液から溶媒を除去して、本発明に係る導電性高分子材料を含む第二の固体電解質層を形成する工程と、を含む。

発明の効果

[0024] 本発明によれば、炭素材料の分散性に優れた導電性高分子溶液および高導電率を有する導電性高分子材料が容易な製造方法で得られ、さらに、漏れ電流を増加させることなく、低ＥＳＲの固体電解コンデンサおよびその製造方法が得られる。

図面の簡単な説明

[0025] [図1]本発明に係る固体電解コンデンサにおける一実施の形態の構造の一部を示す模式的な拡大断面図である。

発明を実施するための形態

[0026] 以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

[0027] 先ず、本発明に係る導電性高分子溶液の実施の形態について説明する。本発明に係る導電性高分子溶液は、導電性高分子と、前記導電性高分子に対してドーパントとして機能するポリスルホン酸又はその塩と、ポリ酸と炭素材料との混合物と、溶媒とを含有する。

[0028] 本発明の導電性高分子溶液に含まれる、ポリ酸と炭素材料との混合物に用いられるポリ酸には、例えば、スルホン酸基、カルボキシル基などの酸性の親水性基を具備するポリマーを用いることができる。具体的には、スルホン酸基を具備するポリスチレン樹脂、スルホン酸基を具備するポリビニル樹脂、スルホン酸基を具備するポリエステル樹脂等が好ましく、後述する導電性高分子に対してドーパントとして機能するポリスルホン酸と類似又は同種のポリ酸も用いることができる。

[0029] なお、前記ポリ酸は導電性高分子のドーパントとしては機能しないものであり、炭素材料を分散させるために用いられる。後述するように、このようなポリ酸中において、炭素材料は良好な分散性を示す。一方、導電性高分子にドーピングしているポリスルホン酸又はその塩を含む導電性高分子溶液に対して、炭素材料のみを混合する方法では、炭素材料の分散性が低下し、十分な導電性が得られない。

[0030] ポリ酸と炭素材料との混合物を混合する導電性高分子を含む溶液としては、市販品を用いることもでき、後述する方法にて製造された導電性高分子を含む溶液を用いることもできる。

[0031] 本発明の導電性高分子溶液は、炭素材料の表面に具備される親水性の官能基と、ポリ酸に具備される親水性基との親和性が良好なため、イオン的相互作用によって炭素材料が凝集することなく、ポリ酸の近傍に均一に分散している。これにより本発明の導電性高分子溶液は炭素材料の分散性に優れると考えられる。なお、近傍とは、ポリ酸の親水性基の近近を示す。

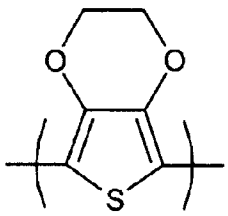
[0032] 導電性高分子溶液中の炭素材料の含有量は、ポリ酸１００質量部に対し、

０．１質量部以上、１５質量部以下が好ましく、０．５質量部以上、１０質量部以下がより好ましく、１質量部以上、５質量部以下が更に好ましい。

[0033] また、後述する第二の製造方法によれば、炭素材料の少なくとも一部が導電性高分子によって被覆されていることにより、分散性に優れた導電性高分子溶液が得られると考えられる。なお、被覆されているとは、炭素材料の表面の少なくとも一部を導電性高分子が覆っている状態を示す。被覆されているか否かは、走査型電子顕微鏡等を用いた目視観察によって判断できる。また、炭素材料の少なくとも一部が導電性高分子によって被覆され、複合化していてもよい。

[0034] 導電性高分子としては、例えば、置換又は無置換のポリチオフェン、置換又は無置換のポリピロール、置換又は無置換のポリアニリン、置換又は無置換のポリアセチレン、置換又は無置換のポリ（ｐ－フェニレン）、置換又は無置換のポリ（ｐ－フェニレンビニレン）、置換又は無置換のポリ（チエニレンビニレン）及びこれらの誘導体等が挙げられる。これらの中でも、下記式（１）で示される構造単位を有するポリ（３，４－エチレンジオキシチオフェン）が、熱安定性の観点から好ましい。

[0035] [化1]

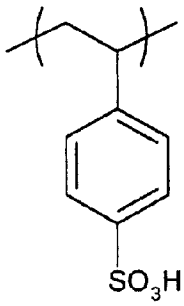


（１）

[0036] ドーパントとしては、導電性高分子に対してドーパントとして機能するポリスルホン酸またはその塩を用いる。該ポリスルホン酸の具体例としては、ポリ（２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸）等の置換又は無置換のスルホン酸基を具備するポリアクリル樹脂、ポリビニルスルホン酸等の置換又は無置換のスルホン酸基を具備するポリビニル樹脂、ポリスチレンスルホン酸等の置換又は無置換のスルホン酸基を具備するポリスチレン樹脂、ポリエステルスルホン酸等の置換又は無置換のスルホン酸基を具備する

ポリエステル樹脂、およびこれらから選ばれる１種以上からなる共重合体が挙げられる。前記ポリスルホン酸の塩を構成する塩の具体例としては、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等が挙げられる。上記に挙げた中でも、下記式（２）で示される構造単位を有するポリスチレンスルホン酸が好ましい。ドーパントとして機能するポリスルホン酸またはその塩は、１種のみを用いることができ、また、２種以上を組み合わせて用いることもできる。

[0037] [化2]



（２）

[0038] 本発明に用いるポリ酸の重量平均分子量は、炭素材料の良好な分散性を安定して維持するために、２，０００～５００，０００が好ましい。さらに、高導電率を得るために、５，０００～３００，０００がより好ましく、１０，０００～２００，０００が更に好ましい。重量平均分子量はＧＰＣ（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）によって測定できる。

[0039] ポリ酸以外の低分子酸化合物のみを使用した場合には、炭素材料は十分な分散性を示さず、本発明のような高導電率を有する導電性高分子材料を得ることはできない。導電性高分子溶液中の分散性の評価は、目視による沈降、分離の確認や粘度測定、レーザー回折や動的光散乱法による粒度分布測定によって確認できる。

[0040] 本発明の導電性高分子溶液の溶媒としては、例えば、水、水混和性の有機溶媒と水との混和物等を用いることができる。有機溶媒の具体例としては、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、ヘキサン等の脂肪族炭化水

素系溶媒、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、アセトン等の非プロトン性極性溶媒等が挙げられる。有機溶媒は、１種のみを用いることもでき、２種以上を組み合わせて用いることもできる。有機溶媒としては、水／アルコール系溶媒及び非プロトン性極性溶媒から選択される少なくとも１種を含むことが好ましい。

[0041] 本発明の導電性高分子溶液に含まれる炭素材料としては、一般に汎用されているものを用いることができる。例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラックなどのカーボンブラックやＶＧＣＦ等の気相成長炭素、活性炭、グラファイトから選択される少なくとも１種以上を用いることができる。また、例えば酸化処理などにより親水基が付与された、親水処理が施された炭素材料を用いることも可能である。

[0042] 本発明において、導電性高分子と、ドーパントとして機能するポリスルホン酸又はその塩とを含む溶液は、溶液化されている状態、又は、分散化されている状態のいずれであってもよい。分散化されている場合、その平均粒子径としては数ｎｍ～数μｍの範囲であることができ、単一分散または複数分散ピークを有することができる。分散溶液においても、炭素材料を分散して使用することができる。

[0043] 炭素材料の表面には、カルボキシル基、水酸基などの親水性を与える親水基が少なくとも存在していることが、均一で安定な分散のため好ましい。なお、これらの表面官能基は、炭素材料に熱処理を施すことによって、除去することが可能である。一般に４００～５００℃付近を境にして、低温側ではカルボキシル基、水酸基などの酸素含有基、高温側では、キノン基、水素などの水素含有基が消失することが知られている。例えば、ポリ酸に具備されている親水基の量によって、適宜カーボンの表面官能基量を調整して使用することも可能である。表面官能基の定量方法としては、酸性を示す表面官能基を各種アルカリで中和することにより、定量することができる。

[0044] 炭素材料の形状は、繊維状、球状等の粒状、鱗片状、ナノチューブなど制限なく使用が可能であるが、導電性高分子材料に所望される膜厚や平滑度に

よって、これら炭素材料の形状を使い分けることが有効である。例えば、固体電解コンデンサの固体電解質に所望される厚みは、数μｍ程度であり、粒状の炭素材料を使用することが好ましい。また良好な分散性を得る観点からも、粒状の炭素材料を使用することが好ましい。一方、ナノチューブなどは安定して均一分散させることが比較的難しい。

[0045] 炭素材料の比表面積は特に制限されないが、大きい比表面積を有する炭素材料の方が、少量の含有量で高導電率を付与することができるため好ましい。例えば、ケッチェンブラックや活性炭が好ましい。

[0046] 導電性高分子溶液中に含まれる炭素材料の量は、特に制限されるものではないが、少量の場合は導電率が十分に向上しない可能性がある。一方、多量の場合は炭素材料の沈降や、溶媒を除去して得られる導電性高分子材料の成膜性が低下する可能性がある。これらを防止する観点から、炭素材料の量は、導電性高分子の質量に対して０．５～５質量％の範囲が好ましく、０．８～３重量％の範囲がより好ましい。

[0047] 導電性高分子溶液中に含まれる導電性高分子の濃度は、分散性を長期的に維持できる観点から、全溶液量に対して、０．１～２０質量％が好ましく、０．５～１０質量％がより好ましい。

[0048] 導電性高分子溶液に炭素材料を混合する際には、導電性高分子と、ポリスルホン酸とを含む溶液に、予めポリ酸に対して所望の粉末状態の炭素材料を投入して、常温下で一般に知られている機械的攪拌装置によって攪拌した混合物を、混合することが好ましい。これにより、ボールミルなどを用いて炭素材料を微粉砕する工程を行わなくても、容易に炭素材料が均一に分散した導電性高分子溶液を得ることができる。このため、予め界面活性剤などを含むことで炭素材料が分散している導電性カーボンペーストなどを用いる必要はない。このように炭素材料の分散性を向上させるために界面活性剤などを添加する必要がないため、例えば、一般に界面活性剤が不安定化してしまう酸性の強い溶液（ｐＨ：２以下）においても、炭素材料を均一に分散させることが可能である。さらに、攪拌の後に脱泡処理などを行ってもよい。

[0049] 導電性高分子溶液には、さらに、結着作用がありバインダーとして機能する樹脂を添加してもよい。この樹脂の具体例としては、ポリエステル系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリスチレン系樹脂等が挙げられる。また、導電性高分子溶液から溶媒を除去するため、乾燥する段階で、同じく結着作用によりエステル類が合成されるような成分、例えば、フタル酸類のジカルボン酸類と、水酸基で置換された高分子又は低分子化合物などを添加してもよい。導電性高分子溶液中での炭素材料の分散性を損なわないためには、後者の親水性基を具備する低分子化合物からなる成分を主として添加し、加熱することで脱水させてバインダー化させることが好ましい。このような樹脂の添加量は、導電性を損なわない観点から、導電性高分子溶液１００質量部に対して０．０１～２０質量部が好ましい。

[0050] 次に、本発明に係る導電性高分子溶液の製造方法に関して説明する。

[0051] 本発明の導電性高分子溶液の第一の製造方法は、導電性高分子を与えるモノマーとしてのピロール、チオフェンおよびそれらの誘導体からなる群から選択される少なくとも１種のモノマーと、ドーパントとして機能するポリスルホン酸と、溶媒とを含む溶液中で、酸化剤を用いて酸化重合して導電性高分子を得る工程と、ポリ酸と炭素材料との混合物を、前記導電性高分子と混合する工程と、を含む。

[0052] 本発明の導電性高分子溶液の第二の製造方法は、ポリ酸と炭素材料との混合物と、ドーパントとして機能するポリスルホン酸と、溶媒とを含む溶液中で、導電性高分子を与えるモノマーとしてのピロール、チオフェンおよびそれらの誘導体からなる群から選択される少なくとも１種のモノマーを、酸化剤を用いて酸化重合して導電性高分子を得る工程を含む。

[0053] これらの製造方法によれば、炭素材料が均一に分散した導電性高分子溶液を容易に製造することができる。

[0054] 具体的に、第一の方法では、ポリ酸の近傍に炭素材料が均一に分散した混合物を、導電性高分子を含む溶液と混合する。導電性高分子を含む溶液に対

する溶解性や相溶性が良好なポリ酸を用いることによって、導電性高分子を含む溶液中に、ポリ酸を伴って炭素材料を均一に分散させることができる。

[0055] 第二の方法は、ポリ酸の近傍に炭素材料が均一に分散した状態の中で、ドーパントして機能するポリスルホン酸とモノマーを酸化重合して導電性高分子を重合することよって、炭素材料が均一に分散した導電性高分子溶液を得ることができる。これは、炭素材料の少なくとも一部が導電性高分子によって被覆されるためと考えられる。また、炭素材料の少なくとも一部が導電性高分子によって被覆され、複合化しているためと考えられる。

[0056] モノマーには、ピロール、チオフェンおよびその誘導体など、前述した導電性高分子を与える単量体を用いることができる。熱安定性の観点から、３，４－エチレンジオキシチオフェンが好ましい。

[0057] 酸化剤としては、特に制限はなく、例えば塩化鉄（ＩＩＩ）六水和物、無水塩化鉄（ＩＩＩ）、硝酸鉄（ＩＩＩ）九水和物、無水硝酸第二鉄、硫酸鉄（ＩＩＩ）ｎ水和物（ｎ＝３～１２）、硫酸鉄（ＩＩＩ）アンモニウム十二水和物、過塩素酸鉄（ＩＩＩ）ｎ水和物（ｎ＝１、６）、テトラフルオロホウ酸鉄（ＩＩＩ）等の無機酸の鉄（ＩＩＩ）塩；塩化銅（ＩＩ）、硫酸銅（ＩＩ）、テトラフルオロホウ酸銅（ＩＩ）等の無機酸の銅（ＩＩ）塩；テトラフルオロホウ酸ニトロソニウム；過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩；過ヨウ素酸カリウム等の過ヨウ素酸塩；過酸化水素、オゾン、ヘキサシアノ鉄（ＩＩＩ）酸カリウム、硫酸四アンモニウムセリウム（ＩＶ）二水和物、臭素、ヨウ素；ｐ－トルエンスルホン酸鉄（ＩＩＩ）等の有機酸の鉄（ＩＩＩ）塩等を用いることができる。これらは一種のみを用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

[0058] 酸化剤の使用量は、特に制限はないが、より穏やかな酸化雰囲気で反応させて高導電率の重合体を得る観点から、モノマー１質量部に対して酸化剤が０．５～１００質量部であることが好ましく、１～４０質量部であることがより好ましい。

[0059] 酸化重合は、化学酸化重合でも電解酸化重合でもよい。化学酸化重合は、

攪拌下で行うことが好ましい。化学酸化重合の反応温度は、特に限定されないが、使用する溶媒の還流温度を上限とすることができ、例えば０～１００℃が好ましく、１０～５０℃がより好ましい。化学酸化重合の反応時間は、酸化剤の種類や使用量、反応温度、攪拌条件等にもよるが、５～１００時間であることが好ましい。

[0060] 得られた導電性高分子溶液は、未反応モノマーや酸化剤由来の残留成分等の導電性の発現に不要な成分を含む場合がある。この場合、限外濾過、遠心分離等による抽出やイオン交換処理、透析処理によって、該成分を除去することが好ましい。なお、導電性高分子溶液に含まれる不要な成分は、ＩＣＰ発光分析やイオンクロマトグラフィー、ＵＶ吸収等により定量可能である。

[0061] 次に、本発明に係る導電性高分子材料の実施の形態について説明する。本発明に係る導電性高分子材料は、本発明に係る導電性高分子溶液から溶媒を除去することで得ることができる。当該材料は、炭素材料を含みかつ炭素材料が均一に分散しているため、高い導電性を有している。具体的には、導電性高分子及びドーパントとして機能するポリスルホン酸と、ポリ酸と、炭素材料とからなる導電性高分子マトリクスにおいて、前記ポリ酸の近傍に炭素材料が配置されている。更に、炭素材料の少なくとも一部が導電性高分子によって被覆されている。また、炭素材料の少なくとも一部が導電性高分子によって被覆され、複合化していてもよい。

[0062] 所望の基材上に、滴下、塗布、浸漬、印刷、コーターなどの一般手法で導電性高分子溶液が存在する領域を形成し、所望の温度で乾燥し、導電性高分子溶液から溶媒を除去することで、導電性高分子材料の膜などを得ることができる。乾燥温度は、導電性高分子の分解温度以下であれば特に制限されないが、３００℃以下が好ましい。

[0063] 本発明に係る導電性高分子材料は、導電性を持たないポリ酸近傍に、導電性の炭素材料が均一に分散して導電性を付与することによって、炭素材料を含まない導電性高分子材料と比較して、高い導電率を有している。一方、成膜性については、炭素材料を含まない導電性高分子材料と比較して、損なわ

れることはない。また、本発明に係る導電性高分子材料の膜の表面形態は、含有する炭素材料の種類、量に応じて、表面粗さが変化する。表面粗さは、一般の表面粗さ計、原子間力顕微鏡（ＡＦＭ）、非接触表面性状測定装置などで観察することができる。

[0064] 次に、本発明に係る固体電解コンデンサおよびその製造方法の実施の形態について説明する。本発明に係る固体電解コンデンサは、弁作用金属を含む陽極導体と、前記陽極導体の表面に形成された誘電体層と、前記誘電体層上に形成された固体電解質層とを有し、この固体電解質層は、本発明に係る導電性高分子溶液から溶媒を除去して得られる本発明に係る導電性高分子材料を含む。本発明に係る導電性高分子材料は導電率が高いことから、低ＥＳＲの固体電解コンデンサを得ることが可能である。

[0065] 図１は、本発明に係る固体電解コンデンサにおける一実施の形態の構造の一部を示す模式的な拡大断面図である。この固体電界コンデンサは、陽極導体１上に、誘電体層２、固体電解質層３および陰極導体４がこの順に積層されて形成された構造を有している。

[0066] 陽極導体１は、弁作用金属の板、箔、線、または弁作用金属の微粒子からなる焼結体、またはエッチングによって拡面処理された多孔質体金属などによって形成される。弁作用金属としては、タンタル、アルミニウム、チタン、ニオブ、ジルコニウムおよびこれらの合金などが挙げられる。中でも、アルミニウム、タンタルおよびニオブから選択される少なくとも１種の弁作用金属であることが好ましい。誘電体層２は、陽極導体１の表面を電解酸化させることで形成することができる層であり、焼結体や多孔質体などの空孔部にも形成される。誘電体層２の厚みは、電解酸化の電圧によって適宜調整できる。

[0067] 固体電解質層３は、本発明に係る導電性高分子溶液から溶媒を除去して得られる本発明に係る導電性高分子材料を含む層状部分である。固体電解質層３は、本発明の導電性高分子材料を含む層状部分の１層構造とすることもできるが、図１に示すように、第一の固体電解質層３ａと第二の固体電解質層

３ｂの２層構造とすることもできる。１層構造の場合の固体電解質層３の形成方法としては、誘電体層２上に、本発明に係る導電性高分子溶液を塗布または含浸し、その導電性高分子溶液から溶媒を除去する方法が挙げられる。

[0068] 図１に示すような、第一の固体電解質層３ａと第二の固体電解質層３ｂの２層構造の固体電解質層３は、次のように形成することができる。まず、誘電体層２上に、導電性高分子の材料となるモノマーを化学酸化重合または電解重合して、導電性高分子を含む第一の固体電解質層３ａを形成する。次いで、その第一の固体電解質層３ａ上に、本発明に係る導電性高分子溶液を塗布または含浸し、その導電性高分子溶液から溶媒を除去して、本発明に係る導電性高分子材料を含む第二の固体電解質層３ｂを形成する。

[0069] 第一の固体電解質層３ａを形成するためのモノマーとしては、ピロール、チオフェン、アニリンおよびそれらの誘導体から選ばれる少なくとも１種を用いることができる。モノマーを化学酸化重合または電解重合して導電性高分子を得る際に使用するドーパントとしては、アルキルスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、アントラキノンスルホン酸、カンファースルホン酸およびその鉄塩、その誘導体等のスルホン酸系化合物が好ましい。ドーパントの分子量としては、低分子化合物から高分子量体まで適宜選択して用いることができる。溶媒としては、水、水と水に可溶な有機溶媒とを含む混和溶媒などを用いることができる。

[0070] 第一の固体電解質層３ａに含まれる導電性高分子と、第二の固体電解質層３ｂに含まれる導電性高分子には、同一種の重合体が含まれることが好ましい。

[0071] 固体電解質層３は、さらに、ピロール、チオフェン、アニリンまたはその誘導体を重合して得られる導電性重合体、二酸化マンガン、酸化ルテニウムなどの酸化物誘導体、あるいはＴＣＮＱ（７，７，８，８－テトラシアノキノジメタンコンプレックス塩）などの有機物半導体を含んでもよい。

[0072] 導電性高分子溶液の塗布または含浸の方法としては、特に制限はされないが、十分に多孔質細孔内部へ導電性高分子溶液を充填させるために、塗布ま

たは含浸後に数分～数十分放置することが好ましい。また、浸漬を繰り返し行うことや、減圧方式または加圧方式の浸漬を行うことが好ましい。

[0073] 導電性高分子溶液からの溶媒の除去は、導電性高分子溶液を乾燥することにより行うことができる。乾燥温度は、溶媒除去が可能な温度範囲であれば特に限定されないが、熱による素子劣化防止の観点から、上限温度は３００℃未満であることが好ましい。乾燥時間は、乾燥温度によって適宜最適化することができるが、導電性が損なわれない範囲であれば特に制限されない。

[0074] 陰極導体４の材料は、導体であれば特に限定されないが、例えば、図１に示すように、グラファイトなどのカーボン層４ａと、銀導電性樹脂層４ｂとからなる２層構造とすることができる。

実施例

[0075] 以下、本実施形態の具体例を示すが、本実施形態はこれらに限定されない。

[0076] ［参考例］

ポリ酸中の炭素材料の分散性を評価する実験を行った結果について説明する。市販の重量平均分子量がそれぞれ２，０００、１０，０００、５０，０００、５００，０００のポリスチレンスルホン酸と、２－ナフタレンスルホン酸とを、それぞれ１質量％の水溶液に調製したものと、純水とを準備した。それらの溶液または純水に、それぞれケッチェンブラックＥＣ６００ＪＤ（商品名、ケッチェンブラックインターナショナル株式会社製、以下、ケッチェンブラックと示す）を、各溶液１００ｇに対して０．０２７ｇ混合した（溶液１から６）。なお、ポリスチレンスルホン酸溶液においては、ポリスチレンスルホン酸の質量に対して２．７質量％のケッチェンブラックを混合した。その後、各溶液を１時間攪拌して１日静置した。目視で、ケッチェンブラックの分散安定性、すなわち沈降、分離の様子を評価した。その評価結果を表１に示す。

[0077]

[表1]

【表１】

試料	溶液の種類	重量平均分子量	ケッチェンブラックの含有量(質量%)	分散安定性
溶液1	ポリスチレンスルホン酸水溶液	2,000	2.7	沈降、分散なし
溶液2		10,000		沈降、分散なし（1週間以上安定）
溶液3		50,000		
溶液4		500,000		
溶液5	2-ナフタレンスルホン酸水溶液	低分子		沈降、分散発生（馴染まず、分散困難）
溶液6	純水	-		

[0078] 表１に示したように、ポリ酸であるポリスチレンスルホン酸を用いた溶液１～４においては、炭素材料は安定に分散した。これは前述したように、炭素材料が、ポリスチレンスルホン酸の近傍に、その分子鎖に連なって分散されているためと考えられる。一方、低分子有機スルホン酸化合物である２－ナフタレンスルホン酸の水溶液および純水を用いた溶液５、６では、分散性が乏しく、炭素材料の沈降、分離が認められた。またポリスチレンスルホン酸の重量平均分子量の違いで比較すると、もっとも高分子鎖の短い溶液１が、溶液２から４と比較して長期的な安定性に乏しかった。このことから、ポリ酸を、適度な分子量分布を有するように設計して使用することによって、炭素材料の分散効果を高めることができると考えられる。

[0079] 次に、溶液２、３及び６を、ガラス基板上に５０μｌ滴下して、１２０℃で３０分間乾燥した。得られた乾燥物について、四探針法（商品名：Ｌｏｒｅｓｔａ－ＧＰ　ＭＣＰ－Ｔ６０、三菱化学（株）製）による表面抵抗値の測定と、外観観察を行った。その結果を表２に示す。

[0080] [表2]

【表２】

試料	溶液の種類	重量平均分子量	ケッチェンブラックの含有量(質量%)	表面抵抗値(Ω/sq.)	乾燥物外観
溶液2	ポリスチレンスルホン酸水溶液	10,000	2.7	10^{-5}	フィルム状（ケッチェンブラックが均一に点在）
溶液3		50,000		10^{-4}	
溶液6	純水	-		10^{-2}	粉末状

[0081] 表２に示したように、炭素材料が安定に分散した溶液２及び３においては、乾燥物の外観はフィルム状であり、黒色の炭素材料がそのフィルム中に偏析なく、均一に点在（分散）している状態が観察された。この乾燥物の表面抵抗値から、この乾燥物にはポリスチレンスルホン酸の絶縁性と炭素材料の導電性との中間程度の導電性が付与されていることがわかった。一方、溶液６においては、乾燥物は粉末状として得られ、炭素材料が分散していないことが明らかになった。

[0082] ［実施例１］

次に、本発明の導電性高分子溶液を作製し、評価を行った結果を説明する。本実施例の導電性高分子溶液は、市販の、ポリスチレンスルホン酸がドープされたポリ（３，４－エチレンジオキシチオフェン）－ポリスチレンスルホン酸の１．３質量％導電性高分子溶液（商品名：Ｃｌｅｖｉｏｓ、Ｈ．Ｃ．スタルク社製）１０ｇに、前記溶液３を５ｇ混合した後、常温下で３時間攪拌して作製した。このとき溶液の色は、濃紺色から黒みがかかった濃紺色へと変化した。前記導電性高分子溶液中においてケッチェンブラックの粉末は、ＳＥＭで観測したところ粒状で存在し、およそ５μｍ～３０μｍの大きさの２次凝集体を形成していた。

[0083] 得られた導電性高分子溶液について、動的光散乱法による粒度分布測定と、溶液粘度測定を行った。さらに、導電性高分子溶液をガラス基板上に５０μｌ滴下し、１２０℃で３０分乾燥して、導電性高分子膜を作製した。四探針法で導電性高分子膜の表面抵抗値を測定し、非接触表面性状測定装置（商品名：ＰＦ－６０、三鷹光器株式会社製）を用いて、表面粗さを測定した。その結果を表３に示す。

[0084] ［比較例１］

ケッチェンブラックを混合せずに調製した溶液３を用いた以外は実施例１と同様にして導電性高分子溶液を作製し、評価した。その結果を表３に示す。

[0085]

[表3]

【表３】

	ケッチェンブラック	導電性高分子溶液		導電性高分子膜	
		平均粒子径（nm）	溶液粘度（mPa・s）	表面抵抗率（Ωsq.）	表面粗さ（μm）（Ra、算術平均高さ）
実施例1	有	273.5	23.1	69.7	0.5126
比較例1	無	270.2	25.3	91.2	0.2538

[0086] 表３に示したように、ポリスチレンスルホン酸を含む導電性高分子溶液中に炭素材料を混合した場合（実施例１）と混合しない場合（比較例１）とを比較すると、平均粒子径はほぼ同一であった。一方、炭素材料を混合した場合では、炭素材料を混合しない場合より溶液粘度が低いことから、炭素材料を混合した場合にも炭素材料の分散性が高いことが示唆される。混合前の炭素材料は、数１０μｍ程度の２次凝集体を形成していたが、前述した作用によって、溶液中で凝集体が解れ、ポリスルホン酸近傍に微分散したと考えられる。実施例１の導電性高分子膜の表面抵抗率は、比較例１に対して約２０％低く、高い導電性を有していた。これは、炭素材料によりポリスチレンスルホン酸に導電性が付与されたことによって、導電性高分子材料の電気伝導性が改良されたためと考えられる。また、実施例１の導電性高分子膜の表面は、比較例１より大きな凹凸を有しており、表面粗さの変化が観測された。

[0087] ［実施例２］

次に、本発明の固体電解コンデンサ、およびその製造方法の具体的な実施例について説明する。本実施例では、図１に示した２層の固体電解質層を有する固体電解コンデンサを作製した。弁作用金属を含む陽極導体１として多孔質性のアルミニウムを用いた。誘電体層２として、アルミニウム金属表面に酸化皮膜を陽極酸化により形成した。次いで、誘電体層２を形成した陽極導体１を、モノマーとしての３，４－エチレンジオキシチオフェン溶液に浸漬した。その後、ドーパントとしてのｐ－トルエンスルホン酸２０ｇおよび酸化剤としての過硫酸アンモニウム１０ｇを純水１００ｍｌに溶解させた酸

化剤液に浸漬し、引き上げ、１時間重合させた。これを５回繰り返し行い、化学酸化重合を行うことで、第一の固体電解質層３ａを形成した。第一の固体電解質層３ａ上に、実施例１で製造した導電性高分子溶液を滴下し、１５０℃で乾燥、固化させることで第二の固体電解質層３ｂを形成した。そして、第二の固体電解質層３ｂの上に、カーボン層４ａとしてグラファイト層、および銀導電性樹脂層４ｂとして銀含有樹脂層を順番に形成して、固体電解コンデンサを得た。前記固体電解コンデンサは３０個作製した。

[0088] 得られた固体電解コンデンサのＥＳＲを、ＬＣＲメーターを用いて１００ｋＨｚの周波数で測定した。ＥＳＲの値は、全陰極部面積を単位面積（１ｃｍ^2）で規格化した値である。また、固体電解コンデンサに定格電圧を印加し、ＬＣ（漏れ電流）を測定した。ＬＣ値は、ＣＶ積（容量＊電圧）で除して規格化した値である。３０個の固体電解コンデンサについて前記測定を行った結果の平均値を表４に示す。

[0089] ［実施例３］

弁作用金属を含む陽極導体１として多孔質性のタンタルを用いた以外は、実施例２と同様の方法で固体電解コンデンサを作製し、評価した。結果を表４に示す。

[0090] ［比較例２］

第二の固体電解質層３ｂの形成において、比較例１で製造した導電性高分子溶液を用いた以外は、実施例２と同様の方法で固体電解コンデンサを作製し、評価した。結果を表４に示す。

[0091] [表4]

【表４】

	導電性高分子溶液	ESR (mΩ・cm^2)	LC (CV)
実施例2	実施例1	1.72	0.049
実施例3	実施例1	1.84	0.051
比較例2	比較例1	2.01	0.053

[0092] 表４に示したように、炭素材料を含む導電性高分子材料を固体電解コンデンサの固体電解質として用いると、ＬＣを増加させずに、低ＥＳＲのコンデンサを得ることができる。これは、導電性高分子膜が高い導電率を有するため、および、導電性高分子膜の表面形態が粗く改質されているため、導電性高分子膜上に形成されたカーボン層との界面コンタクトがよく、密着性が改良されているためと考えられる。ＬＣ値が増加しない理由については、炭素材料がポリスルホン酸樹脂近傍に均一に分散されているため、炭素材料が単独で表面に堆積して直接弁作用金属の表面に接することがないためと考えられる。

[0093] 以上述べたように、導電性高分子と、ドーパントとして機能するポリスルホン酸と、溶媒とを含む導電性高分子溶液が、ポリ酸と炭素材料との混合物を含むことによって、高導電率を有する導電性高分子材料を得ることができることが確認された。また、前記導電性高分子材料を用いることによって、ＬＣを増加させず、低ＥＳＲの固体電解コンデンサを得ることが可能となることが確認された。

[0094] ［実施例４］

純水１００ｇと２０質量％ポリスチレンスルホン酸（重量平均分子量５万）３．６２ｇからなる混合溶液に、３，４－エチレンジオキシチオフェンを０．６５ｇ投入して、常温で５分間攪拌した。その後、更に酸化剤として硫酸鉄（ＩＩＩ）と過硫酸アンモニウムを投入して、常温で更に５０時間攪拌（１，０００ｒｐｍ）しながら酸化重合させた。これにより、ポリ３，４－エチレンジオキシチオフェンとポリスチレンスルホン酸からなる導電性高分子成分を１．３質量％含む導電性高分子溶液を得た。このとき溶液の色は、薄黄色から濃紺色に変化した。次いで、この溶液に両イオン交換樹脂（商品名：ＭＢ－１、オルガノ（株）製、イオン交換形：－Ｈ、－ＯＨ）を投入して、３０分間攪拌した。これにより、酸化剤由来の不要な成分を除去した。この溶液を１０ｇ採取し、溶媒としてジメチルスルホキシドを０．４１ｇ混合し、さらに３０分間攪拌した。次いで、前記溶液３を５ｇ混合した後、常

温下で３時間攪拌して濃紺色の導電性高分子溶液を得た。

[0095] 得られた導電性高分子溶液について、実施例１と同様にして導電性高分子膜を作製し、表面抵抗値の測定を行った。また、実施例２と同様にして固体電解コンデンサを製造し、ＥＳＲとＬＣを測定した。結果を表５に示す。

[0096] ［実施例５］

純水１００ｇと２０質量％ポリスチレンスルホン酸（重量平均分子量５万）３．６１ｇからなる混合溶液に、前記溶液３を５ｇ混合した後、１時間攪拌した。次いで、３，４－エチレンジオキシチオフェンを０．６５ｇ投入して、常温で５分間攪拌した。その後、更に酸化剤として硫酸鉄（ＩＩＩ）と過硫酸アンモニウムを投入して、常温で更に５０時間攪拌（１，０００ｒｐｍ）しながら酸化重合させた。これにより、ポリ３，４－エチレンジオキシチオフェンとポリスチレンスルホン酸からなる導電性高分子成分を１．３質量％含む導電性高分子溶液を得た。次いで、この溶液に両イオン交換樹脂（商品名：ＭＢ－１、オルガノ（株）製、イオン交換形：－Ｈ、－ＯＨ）を投入して、３０分間攪拌した。これにより、酸化剤由来の不要な成分を除去した。この溶液を１０ｇ採取し、溶媒としてジメチルスルホキシドを０．４１ｇ混合し、さらに３０分間攪拌して濃紺色の導電性高分子溶液を得た。

[0097] 得られた導電性高分子溶液について、実施例１と同様にして導電性高分子膜を作製し、表面抵抗値の測定を行った。また、実施例２と同様にして固体電解コンデンサを製造し、ＥＳＲとＬＣを測定した。結果を表５に示す。

[0098] ［比較例３］

前記溶液３を混合しなかった以外は、実施例４と同様にして導電性高分子溶液を作製した。

[0099] 得られた導電性高分子溶液について、実施例１と同様にして導電性高分子膜を作製し、表面抵抗値の測定を行った。また、実施例２と同様にして固体電解コンデンサを製造し、ＥＳＲとＬＣを測定した。結果を表５に示す。

[0100]

[表5]

【表５】

	導電性高分子膜	固体電解コンデンサ	
	表面抵抗率 (Ω sq.)	ESR ($m\Omega \cdot cm^2$)	LC (CV)
実施例4	49.5	1.52	0.048
実施例5	55.6	1.59	0.055
比較例3	75.1	1.91	0.059

[0101] 表５に示したように、実施例４及び５の製造方法によって得られた導電性高分子溶液を用いて作製した導電性高分子膜の表面抵抗率は低く、高い導電性を有していた。また、ＬＣの増加はなく、ＥＳＲの低い固体電解コンデンサを得ることができた。これらの結果は、前述した作用によって効果を奏したと考えられる。

[0102] なお、本発明は上記の実施の形態や実施例に限定されるものではないことは言うまでもなく、目的や用途に応じて設計変更可能である。例えば、本発明に使用する導電性高分子溶液やドーパント、炭素材料、溶媒などの材料についても上述した材料から任意に選択可能であり、上述の材料以外にも本発明に規定した条件に合致するものを選択可能である。また、本発明の導電性高分子溶液においては、ポリ酸と炭素材料との混合物を少なくとも含むことにより、分散性に優れた導電性高分子溶液が得られると考えられる。

[0103] この出願は、２０１１年２月２８日に出願された日本出願特願２０１１－４１１６８を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

[0104] 以上、実施形態及び実施例を参照して本願発明を説明したが、本願発明は上記実施形態及び実施例に限定されるものではない。本願発明の構成や詳細には、本願発明のスコープ内で当業者が理解し得る様々な変更をすることができる。

符号の説明

[0105] 1 陽極導体

2 誘電体層

3 固体電解質層

3 a 第一の固体電解質層

3 b 第二の固体電解質層

4 陰極導体

4 a カーボン層

4 b 銀導電性樹脂層

請求の範囲

[請求項1] 導電性高分子と、前記導電性高分子に対してドーパントとして機能するポリスルホン酸又はその塩と、ポリ酸と炭素材料との混合物と、溶媒とを含有する導電性高分子溶液。

[請求項2] 前記炭素材料が、前記ポリ酸の近傍に分散されている請求項１に記載の導電性高分子溶液。

[請求項3] 前記炭素材料の少なくとも一部が前記導電性高分子によって被覆されている請求項１又は２に記載の導電性高分子溶液。

[請求項4] 前記炭素材料が、表面に親水基を具備する請求項１から３のいずれか１項に記載の導電性高分子溶液。

[請求項5] 前記炭素材料が粒状である請求項１から４のいずれか１項に記載の導電性高分子溶液。

[請求項6] 前記炭素材料が、活性炭及びカーボンブラックからなる群から選択される少なくとも１種である請求項１から５のいずれか１項に記載の導電性高分子溶液。

[請求項7] 前記炭素材料の含有量が、前記導電性高分子の質量に対して０．５～５質量％である請求項１から６のいずれか１項に記載の導電性高分子溶液。

[請求項8] 前記ポリ酸が、スルホン酸基を具備するポリスチレン樹脂、スルホン酸基を具備するポリビニル樹脂及びスルホン酸基を具備するポリエステル樹脂からなる群から選択される少なくとも１種である請求項１から７のいずれか１項に記載の導電性高分子溶液。

[請求項9] 前記ポリ酸の重量平均分子量が、２，０００～５００，０００である請求項１から８のいずれか１項に記載の導電性高分子溶液。

[請求項10] 前記ポリ酸が、前記導電性高分子のドーパントとして機能しない請求項１から９のいずれか１項に記載の導電性高分子溶液。

[請求項11] 請求項１から１０のいずれか１項に記載の導電性高分子溶液の製造方法であって、

導電性高分子を与えるモノマーとしてのピロール、チオフェンおよびそれらの誘導体からなる群から選択される少なくとも１種のモノマーと、ドーパントとして機能するポリスルホン酸又はその塩と、溶媒とを含む溶液中で、酸化剤を用いて酸化重合して導電性高分子を得る工程と、

ポリ酸と炭素材料との混合物を、前記導電性高分子と混合する工程と、を含む導電性高分子溶液の製造方法。

[請求項12] 請求項１から１０のいずれか１項に記載の導電性高分子溶液の製造方法であって、

ポリ酸と炭素材料との混合物と、ドーパントとして機能するポリスルホン酸又はその塩と、溶媒とを含む溶液中で、導電性高分子を与えるモノマーとしてのピロール、チオフェンおよびそれらの誘導体からなる群から選択される少なくとも１種のモノマーを、酸化剤を用いて酸化重合して導電性高分子を得る工程を含む導電性高分子溶液の製造方法。

[請求項13] 請求項１から１０のいずれか１項に記載の導電性高分子溶液から、前記溶媒を除去して得られる導電性高分子材料。

[請求項14] 前記ポリ酸の近傍に炭素材料が配置されている請求項１３に記載の導電性高分子材料。

[請求項15] 前記炭素材料の少なくとも一部が前記導電性高分子によって被覆されている請求項１３又は１４に記載の導電性高分子材料。

[請求項16] 弁作用金属を含む陽極導体と、前記陽極導体の表面に形成された誘電体層と、前記誘電体層上に形成された固体電解質層とを備える固体電解コンデンサであって、

前記固体電解質層が、請求項１３から１５のいずれか１項に記載の導電性高分子材料を含む固体電解コンデンサ。

[請求項17] 第一の固体電解質層と第二の固体電解質層とを含む固体電解質層を備える固体電解コンデンサであって、

前記第一の固体電解質層が、導電性高分子を与えるモノマーを化学酸化重合または電解重合して得られる導電性高分子を含み、

前記第二の固体電解質層が、請求項１３から１５のいずれか１項に記載の導電性高分子材料を含む固体電解コンデンサ。

［請求項18］ 弁作用金属を含む陽極導体の表面に誘電体層を形成する工程と、

請求項１から１０のいずれか１項に記載の導電性高分子溶液を、前記誘電体層上に塗布する、または前記誘電体層に含浸させる工程と、

前記塗布または含浸された導電性高分子溶液から溶媒を除去して導電性高分子材料を含む固体電解質層を形成する工程と、を含む固体電解コンデンサの製造方法。

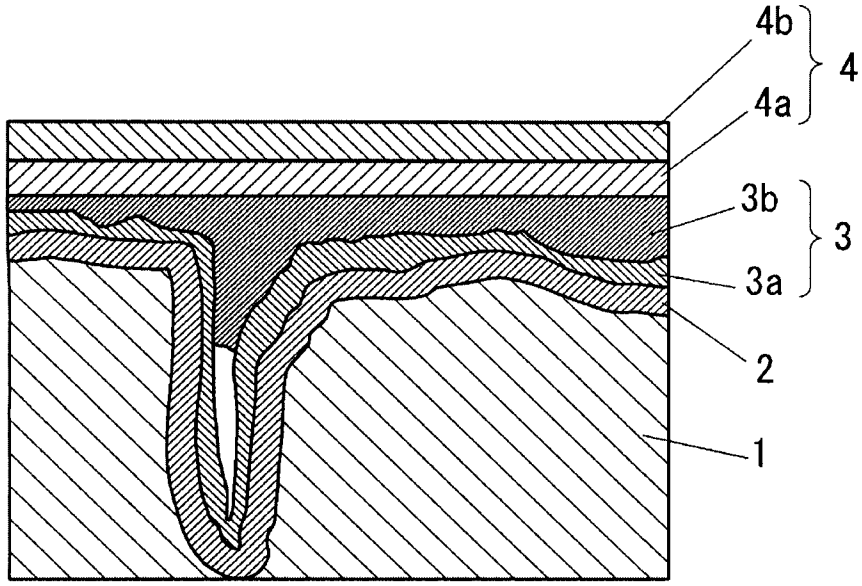
［請求項19］ 弁作用金属を含む陽極導体の表面に誘電体層を形成する工程と、

前記誘電体層上で、導電性高分子の材料となるモノマーを化学酸化重合または電解重合して、導電性高分子を含む第一の固体電解質層を形成する工程と、

請求項１から１０のいずれか１項に記載の導電性高分子溶液を前記第一の固体電解質層上に塗布する、または前記第一の固体電解質層に含浸させる工程と、

前記塗布または含浸された導電性高分子溶液から溶媒を除去して、導電性高分子材料を含む第二の固体電解質層を形成する工程と、を含む固体電解コンデンサの製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/054718

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01G9/028(2006.01)i, *H01G9/00*(2006.01)i, *H01G9/04*(2006.01)i

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, H01G9/04

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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 A	JP 2009-93873 A (Shin-Etsu Polymer Co., Ltd.), 30 April 2009 (30.04.2009), paragraphs [0008] to [0028], [0048], [0062] to [0064] & US 2010/0252782 A1 & EP 2202754 A1 & WO 2009/044894 A1 & CN 101816046 A	1-15 16-19
Y A	JP 2001-164078 A (Lion Corp.), 19 June 2001 (19.06.2001), paragraphs [0014], [0032]; table 1 (Family: none)	1-15 16-19
A	JP 2010-40776 A (NEC Tokin Corp.), 18 February 2010 (18.02.2010), entire text; all drawings & US 2010/0033905 A1 & EP 2154197 A1 & CN 101649054 A & KR 10-2010-0017058 A	1-19

☐ 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	Date of mailing of the international search report
14 May, 2012 (14.05.12)	22 May, 2012 (22.05.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０５４７１８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01G9/028(2006.01)i, H01G9/00(2006.01)i, H01G9/04(2006.01)i

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））

Int.Cl.　H01G9/028, H01G9/00, H01G9/04

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	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２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 2009-93873 A (信越ポリマー株式会社) 2009.04.30, 段落[0008]-[0028],[0048],[0062]-[0064] & US 2010/0252782 A1	1-15
A	& EP 2202754 A1 & WO 2009/044894 A1 & CN 101816046 A	16-19
Y	JP 2001-164078 A (ライオン株式会社) 2001.06.19, 段落[0014],[0032],表１（ファミリーなし）	1-15
A		16-19

☑　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矛盾するものではなく、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 １４．０５．２０１２	国際調査報告の発送日 ２２．０５．２０１２
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　５Ｏ　４０５４ 竹口　泰裕 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３５５９

Ｃ（続き）．　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 2010-40776 A（ＮＥＣトーキン株式会社）2010.02.18, 全文,全図 & US 2010/0033905 A1 & EP 2154197 A1 & CN 101649054 A & KR 10-2010-0017058 A	1-19