

(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 12 月 6 日(06.12.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/165447 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 61/12 (2006.01) H01G 9/00 (2006.01)
C08G 73/00 (2006.01) H01G 9/028 (2006.01)
C08G 85/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/063836
- (22) 国際出願日: 2012 年 5 月 30 日(30.05.2012)
- (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 2011-120479 2011 年 5 月 30 日(30.05.2011) 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): 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). 信田 知希(NOBUITA, 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). 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). 富岡 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 2 0 号 第 1 6 興和ビル 8 階 Tokyo (JP).

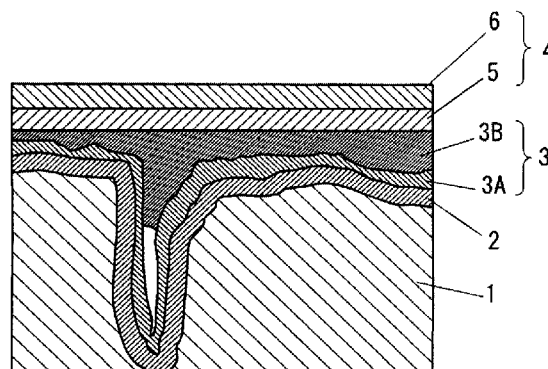
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,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

[続葉有]

(54) Title: CONDUCTIVE POLYMER, CONDUCTIVE POLYMER AQUEOUS SOLUTION, CONDUCTIVE POLYMER FILM, SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 導電性高分子、導電性高分子水溶液、導電性高分子膜、固体電解コンデンサ及びその製造方法

【図1】



(57) Abstract: Provided are a high-conductivity conductive polymer, conductive polymer aqueous solution, and conductive polymer film. Further provided are a solid electrolytic capacitor compatible with a reduction in ESR and a method for producing same. In one embodiment, the conductive polymer contains a monomeric organic acid having one anion group and one or more hydrophilic groups.

(57) 要約: 高導電率な導電性高分子、導電性高分子水溶液及び導電性高分子膜を提供する。さらに、ESRの低減化に対応した固体電解コンデンサ及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は、アニオン基を1つと親水基を1つ以上有する単分子有機酸を含有する。



WO 2012/165447 A1



(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, 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、導電性高分子水溶液、導電性高分子膜、固体電解コンデンサ及びその製造方法

技術分野

[0001] 本実施形態は、導電性高分子、導電性高分子水溶液、その導電性高分子水溶液から得られる導電性高分子膜、それら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。

背景技術

[0002] 導電性高分子材料は、コンデンサの電極、色素増感太陽電池の電極、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、アニリンなどを高分子量化したポリマー材料が知られている。これに関連する技術が特許文献1、2に開示されている。

[0003] 特許文献1は、ポリチオフェンの溶液（分散体）、その製造方法及びプラスチック成形体の帯電防止処理に対する塩の使用に関する。具体的には、ポリ陰イオン（文献中ではポリスチレンスルホン酸を表す。）の存在下での3，4－ジアルコキシチオフェンの構造単位からなるポリチオフェン分散体が記載されている。このポリチオフェン分散体は、3，4－ジアルコキシチオフェンをポリ酸の存在下にて0～100℃の温度で酸化重合させることで製造されることが記載されている。

[0004] 特許文献2は、ポリ（3，4－ジアルコキシチオフェン）とポリ陰イオンとの複合体の水分散体及びその製造方法、ならびにその水分散体を含むコーティング用組成物及び該組成物が塗布された透明導電膜を有する被覆基材に関する。具体的には、3，4－ジアルコキシチオフェンをポリ陰イオンの存在下で、ペルオキソ二硫酸を酸化剤として用い、水系溶媒中で重合させることで製造されるポリ（3，4－ジアルコキシチオフェン）とポリ陰イオンと

の複合体の水分散体が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平7－90060号公報

特許文献2：特開2004－59666号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ポリスチレンスルホン酸等のポリ陰イオンは、本来、絶縁物であるが、導電性を付与するドーパントとしての役目の他に、水溶性に寄与する親水性を持ち合わせている。このようなポリ陰イオン存在下で、3，4－ジオルコキシチオフエンや3，4－エチレンジオキシチオフエン等を化学酸化重合する方法では、含有（ドーパ）率をコントロールすることが難しい。水溶性の効果を上向きさせようすると、導電性高分子にドーパされない、即ち、導電性付与に寄与しないポリ陰イオンが余剰に存在する状態となる。したがって、特許文献1及び2に記載された方法では、このようなポリ陰イオンにより、導電性高分子の粒子間の接触が妨げられ、導電率が低下することが課題である。

[0007] また、上記のような導電性高分子は、特許文献2に記載しているような帯電防止材に対しては十分な導電率を得ることが可能と思われる。しかし、例えば、固体電解コンデンサの電極（コンデンサ素子）等に用いた場合には、導電率の観点から、等価直列抵抗（ESR）の更なる低減化は困難である課題がある。

[0008] したがって、本実施形態の目的は、高導電率な導電性高分子、高導電率な導電性高分子を用いた導電性高分子水溶液及び導電性高分子膜を提供することである。さらに、ESRの低減化に対応した固体電解コンデンサ、及びその製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0009] 上記課題を解決するために、本実施形態に係る導電性高分子は、アニオン基を1つと親水基を1つ以上有する単分子有機酸を含有することを特徴とする。
- [0010] 本実施形態に係る導電性高分子は、前記アニオン基が、スルホ基 ($-\text{SO}_3\text{H}$) であることが好ましい。
- [0011] 本実施形態に係る導電性高分子は、前記親水基が、スルホ基 ($-\text{SO}_3\text{H}$)、カルボキシル基 ($-\text{COOH}$)、アミノ基 ($-\text{NH}_2$) 及びヒドロキシル基 ($-\text{OH}$) からなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。
- [0012] 本実施形態に係る導電性高分子は、前記単分子有機酸が、アニリン-2, 4-ジスルホン酸であることが好ましい。
- [0013] ここで、本実施形態に係る単分子有機酸と高分子（ポリマー）の挙動を説明する。
- [0014] 本実施形態に用いる単分子有機酸は、例えば、ポリピロール、ポリチオフェンまたはそれらの誘導体から構成されるポリマーに対し、立体構造的な制約があり、導電性を付与するためにドーピングされる官能基は1つである。単分子有機酸として、前述したアニリン-2, 4-ジスルホン酸を用いた場合を一例として述べる。
- [0015] アニリン-2, 4-ジスルホン酸は、後述する式(1)に示すように、1つのアミノ基と2つのスルホ基からなる3つの官能基をもっている。この場合、官能基の中で、導電性の発現に影響する共役 π 電子を求引する働きが最も強いのがスルホ基である。スルホ基は、ドーピングされるとアニオン基となり、ドーピングされない場合には親水基として作用する性質がある。したがって、一方のスルホ基が、共役 π 電子を求引して上記ポリマーにドーピングされ導電性付与に寄与し、ドーピングされなかった他方のスルホ基は、水溶性付与に寄与することになる。また、アミノ基も親水基として水溶性付与に寄与する。このようにして本実施形態に係る高導電率な導電性高分子が得られる。
- [0016] 本実施形態に係る導電性高分子水溶液は、前記導電性高分子を溶解、また

は分散して得られることを特徴とする。

[0017] 本実施形態に係る導電性高分子膜は、前記導電性高分子水溶液を乾燥して、溶媒を除去して得られることを特徴とする。

[0018] 本実施形態に係る固体電解コンデンサは、弁作用金属からなる陽極導体と、前記陽極導体の表面に形成された誘電体層とを有し、前記誘電体層の表面に前記導電性高分子膜を含む固体電解質層が形成されていることを特徴とする。

[0019] 本実施形態に係る固体電解コンデンサの製造方法は、弁作用金属からなる陽極導体の表面に誘電体層を形成する工程と、前記誘電体層の表面に前記導電性高分子水溶液を含浸し、固体電解質層を形成する工程と、を含むことを特徴とする。

[0020] 本実施形態に係る固体電解コンデンサの製造方法は、弁作用金属からなる陽極導体の表面に誘電体層を形成する工程と、前記誘電体層の表面に、第一の導電性高分子化合物を与えるモノマーの化学酸化重合または電解重合により、第一の導電性高分子化合物層を形成する工程と、前記第一の導電性高分子化合物層の表面に前記導電性高分子水溶液を含浸し、第二の導電性高分子化合物層を形成する工程と、を含むことを特徴とする。

発明の効果

[0021] 本実施形態によれば、高導電率な導電性高分子、導電性高分子水溶液及び導電性高分子膜を提供することができる。さらに、ESRの低減化に対応した優れた固体電解コンデンサ及びその製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]本実施形態に係る固体電解コンデンサの構造を示す模式的断面図である。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、本実施形態に係る導電性高分子、導電性高分子水溶液、その水溶液から得られる導電性高分子膜、さらに、これらを用いた固体電解コンデンサ及びその製造方法について、詳細に説明する。

[0024] (導電性高分子)

本実施形態に係る導電性高分子は、ドーパントとしてのアニオン基を1つと導電性高分子に水溶性を付与するための親水基を1つ以上持つ単分子有機酸がドーピングされた導電性高分子である。したがって、本実施形態に係る導電性高分子は、導電性に寄与しない余分なポリ陰イオンを含まないために、導電性に優れた電気的特性を得ることができる。

[0025] さらに、本実施形態に係る導電性高分子にドーピングする単分子有機酸は、導電性高分子に水溶性を付与するための親水基を1つ以上持つ単分子有機酸である。この単分子有機酸を導電性高分子にドーピングすることにより、導電性高分子に水等の溶媒への溶解、または分散を良好にする特性を付与する。

[0026] なお、「単分子有機酸を含有する導電性高分子」とは、導電性高分子が、導電性高分子を構成するポリマーと、該ポリマーにドーピングしたドーパントである単分子有機酸とを含むことを示す。また、「単分子有機酸」とは、一つの分子から構成される有機酸であり、ユニットの繰り返し単位を有する高分子有機酸は含まれない。単分子有機酸の分子量は75以上、300以下であることが好ましい。

[0027] 単分子有機酸が持つドーピングのためのアニオン基としては、スルホ基($-\text{SO}_3\text{H}$)、カルボキシル基($-\text{COOH}$)等が挙げられる。高い導電性が得られることから、スルホ基($-\text{SO}_3\text{H}$)であることが好ましい。なお、単分子有機酸が有するアニオン基とは、ポリマーにドーピングされることによりアニオン基となる基である。また、単分子有機酸はアニオン基を2つ以上有してもよいが、アニオン基を1つ有することが好ましい。

[0028] また、単分子有機酸が持つ水溶性を付与するための親水基は、導電性高分子が溶媒へ溶解または分散を良好にすることから、スルホ基($-\text{SO}_3\text{H}$)、カルボキシル基($-\text{COOH}$)、アミノ基($-\text{NH}_2$)及びヒドロキシル基($-\text{OH}$)からなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。なお、親水基とは、静電的作用や水素結合などによって水分子と弱い結合をつくり、水中で安定になる基を示す。また、親水基(例えばスルホ基)がポ

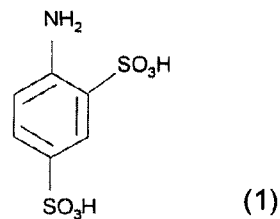
リマーにドーピングされることによりアニオン基となっている場合には、その基はアニオン基とみなす。

[0029] 単分子有機酸は、親水基を2つ以上有することが好ましい。また、単分子有機酸は、親水基を4つ以下有することが好ましい。

[0030] 単分子有機酸としては、アミノメタンスルホン酸、3-アミノプロパンスルホン酸、5-スルホサリチル酸、o-アミノベンゼンスルホン酸、m-アミノベンゼンスルホン酸、p-アミノベンゼンスルホン酸、o-スルホ安息香酸、m-スルホ安息香酸、p-スルホ安息香酸、4-アミノ-2-クロロトルエン-5-スルホン酸、4-アミノ-3-メチルベンゼン-1-スルホン酸、4-アミノ-5-メトキシ-2-メチルベンゼンスルホン酸、2-アミノ-5-メチルベンゼン-1-スルホン酸、4-アミノ-2-メチルベンゼン-1-スルホン酸、5-アミノ-2-メチルベンゼン-1-スルホン酸、4-アミノ-3-メチルベンゼン-1-スルホン酸、1-アミノ-2-ナフトール-4-スルホン酸、2-アミノ-5-ナフトール-7-スルホン酸、エタンジスルホン酸、ブタンジスルホン酸、ペンタンジスルホン酸、デカンジスルホン酸、o-ベンゼンジスルホン酸、m-ベンゼンジスルホン酸、p-ベンゼンジスルホン酸、トルエンジスルホン酸、キシレンジスルホン酸、クロロベンゼンジスルホン酸、フルオロベンゼンジスルホン酸、ジメチルベンゼンジスルホン酸、ジエチルベンゼンジスルホン酸、3,5-ジスルホ安息香酸、アニリン-2,4-ジスルホン酸、アニリン-2,5-ジスルホン酸、3,4-ジヒドロキシ-1,3-ベンゼンジスルホン酸、ナフタレンジスルホン酸、メチルナフタレンジスルホン酸、エチルナフタレンジスルホン酸、ペンタデシルナフタレンジスルホン酸、3-アミノ-5-ヒドロキシ-2,7-ナフタレンジスルホン酸、1-アセトアミド-8-ヒドロキシ-3,6-ナフタレンジスルホン酸、1-アミノ-3,8-ナフタレンジスルホン酸、3-アミノ-1,5-ナフタレンジスルホン酸、4-アミノ-5-ナフトール-2,7-ジスルホン酸等が挙げられる。これらの単分子有機酸は、一種のみを用いてもよく、二種以上を併用してもよい。中でも、下記式

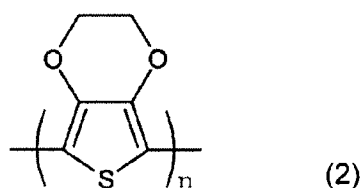
(1) で示されるアニリンー 2, 4-ジスルホン酸が、導電性や水溶性を良好に付与する点から特に好ましい。

[0031] [化1]



[0032] 導電性高分子を構成するポリマーとしては、ポリピロール、ポリチオフェンまたはそれらの誘導体が挙げられる。中でも、導電性の観点からポリチオフェンの誘導体である下記式(2)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)、またはその誘導体が好ましい。ポリ(3, 4-エチレンジオキシチオフェン)の誘導体としては、下記式(2)のエチレン部がアルキル基で置換されたポリ(アルキル化3, 4-エチレンジオキシチオフェン)等が挙げられる。導電性高分子は、ホモポリマーでもよく、コポリマーでもよく、さらには1種でもよく、2種以上でもよい。

[0033] [化2]



[0034] (導電性高分子水溶液)

本実施形態に係る導電性高分子水溶液とは、本実施形態に係る導電性高分子を溶解、または分散して得られる水溶液である。導電性に寄与しない余剰のポリ陰イオンなどを含まないために、導電性に優れた導電性高分子膜を得ることができる。

[0035] 導電性高分子水溶液の溶媒は、水と、アルコール、アセトン、アセトニトリル、エチレングリコールなどの極性有機溶媒との混合溶媒が好ましい。しかしながら、導電性高分子水溶液の乾燥工程で蒸発する溶媒蒸気の排気設備

設置の容易さ、環境負荷の低さ、除去の容易さの観点から水がより好ましい。
。

[0036] 導電性高分子水溶液における導電性高分子の含有量は、溶解または分散性が良好である観点から、溶媒である水100質量部に対して0.1質量部以上30.0質量部以下であることが好ましく、0.5質量部以上20.0質量部以下であることがより好ましい。

[0037] 導電性高分子水溶液は、導電性高分子の密着性を向上させることからバインダーとして、樹脂、及び／または、熱もしくは光により反応して樹脂になる物質を含むことが好ましい。

[0038] バインダーとしては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリ酪酸ビニル、ポリアクリル酸エステル、ポリアクリル酸アミド、ポリメタクリル酸エステル、ポリメタクリル酸アミド、ポリアクリロニトリル、スチレン／アクリル酸エステル、酢酸ビニル／アクリル酸エステル及びエチレン／酢酸ビニルコポリマー、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリスチレン、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリスルホン、メラミンホルムアルデヒド樹脂、エポキシド樹脂、シリコーン樹脂、セルロース等が挙げられる。

[0039] 樹脂、及び／または、熱もしくは光により反応して樹脂になる物質としては、例えば、エリスリトール、ペンタエリトリトールなどの水溶性多価アルコールと、アジピン酸、フタル酸などのカルボキシル基を2つ以上持つ水溶性有機物との混合物が挙げられる。水溶性多価アルコールとカルボキシル基を2つ以上持つ水溶性有機物とは、熱により反応してポリエステルとなる。バインダーは1種でもよく、2種以上でもよい。

[0040] (導電性高分子膜)

本実施形態に係る導電性高分子膜は、本実施形態に係る導電性高分子水溶液を乾燥して、溶媒を除去したものであり、基材への密着性に優れ、かつ高導電率である。溶媒を除去するための乾燥温度は、導電性高分子を熱分解さ

せないことを考慮して、300℃以下が好ましい。

[0041] (固体電解コンデンサ及びその製造方法)

本実施形態に係る固体電解コンデンサは、本実施形態に係る導電性高分子を含む固体電解質層を有する。本実施形態に係る固体電解コンデンサにおいては、固体電解質層を形成する材料（膜）が高導電率であるため、低ESRの固体電解コンデンサとなる。

[0042] 図1に、本実施形態に係る固体電解コンデンサの構造を示す模式的断面図を示す。この固体電解コンデンサは、陽極導体1の表面に、誘電体層2、固体電解質層3及び陰極導体4が、この順に形成された構造を有している。

[0043] なお、図1の断面図は、コンデンサ素子の静電容量を得る領域となる陰極部を示している。したがって、コンデンサ素子の陽極端子に接続する陽極部等は省略している。陰極部と陽極部とは、上記の陽極導体1を形成する弁作用金属を、絶縁樹脂（図示せず）を塗布することにより区分することで、それぞれ設けられている。

[0044] 陽極導体1は、板状、箔状、線状の弁作用金属をエッチングによって拡面処理したものや、弁作用金属の微粉末の成形体を焼結して、拡面処理したものと同様の役目をもつ焼結体などで形成される。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、及びこれらの合金などが挙げられる。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。中でも、アルミニウム、タンタル及びニオブからなる群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加工性の点から好ましい。

[0045] 誘電体層2は、陽極導体1の表面を電解酸化することで形成される層であり、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。

[0046] 固体電解質層3は、本実施形態に係る導電性高分子または導電性高分子膜から形成される。固体電解質層3は、単層構造でもよいが、多層構造でもよい。図1は、多層構造の場合を示しており、固体電解質層3が、第一の導電性高分子化合物層3A及び第二の導電性高分子化合物層3Bからなる。

- [0047] 固体電解質層 3 は、さらに、本実施形態に係る導電性高分子以外のピロール、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、酸化ルテニウムなどの酸化物誘導体、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いてもよい。
- [0048] 固体電解質層 3 の形成方法としては、単層構造の場合、誘電体層 2 の表面に本実施形態に係る導電性高分子水溶液を含浸し、その導電性高分子水溶液から溶媒を除去する方法が挙げられる。
- [0049] また、図 1 に示す固体電解コンデンサにおける固体電解質層 3 は、例えば以下の方法により得られる。まず、誘電体層 2 の表面に、第一の導電性高分子化合物を与えるモノマーを化学酸化重合、または電解重合することにより、第一の導電性高分子化合物層 3 A を形成する。その第一の導電性高分子化合物層 3 A の表面に本実施形態に係る導電性高分子水溶液を含浸し、第二の導電性高分子化合物層 3 B を形成する。
- [0050] 第一の導電性高分子化合物を与えるモノマーとしては、ピロール、チオフェン、アニリン及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 種を用いることができる。このモノマーを化学酸化重合、または電解重合して第一の導電性高分子化合物を得る際に使用するドーパントとしては、ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、フェノールスルホン酸、スチレンスルホン酸、及びその誘導体等のスルホン酸系化合物が好ましい。
- [0051] 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。
- [0052] 溶媒としては、前述したように、水と水に可溶な有機溶媒とを含む混和溶媒でもよいが、水でもよい。
- [0053] 含浸の方法としては、導電性高分子化合物層を均一に形成できる点から含浸を繰り返す方法が好ましい。さらに、含浸を行うときに大気圧より減圧した環境、または大気圧より加圧した環境で行うことが、含浸効率を高める点からより好ましい。また、十分に多孔質細孔内部へ導電性高分子水溶液を充

填させるために、含浸後に、数分～数10分間放置することが好ましい。

[0054] 導電性高分子水溶液からの溶媒の除去は、導電性高分子水溶液を乾燥することで行うことができる。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、300℃以下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。

[0055] 陰極導体4は、導体であれば特に限定されないが、例えば、グラファイト層5と、銀導電性樹脂層6とからなる2層構造とすることができる。

実施例

[0056] (実施例1)

水(30mL)に、モノマーである3,4-エチレンジオキシチオフエン(1g)を攪拌しながら分散させた。さらに、ドーパントであるアニリン-2,4-ジスルホン酸(5g)と酸化剤である硫酸鉄(III)(1g)とを溶解させた。得られた溶液を室温下で48時間攪拌して、モノマーの酸化重合を行った。

[0057] 上記の工程で得られた溶液に対し、電気透析と分液とをそれぞれ複数回行い、不純物を除去した。これにより、不純物を含まないアニリン-2,4-ジスルホン酸がドーパされたポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)を含む導電性高分子水溶液を得た。

[0058] 得られた導電性高分子水溶液をガラス基板の表面に100μl滴下し、125℃の恒温槽にて、溶媒を揮発させて乾燥した。これにより、本実施形態に係る導電性高分子膜を形成した。

[0059] 得られた導電性高分子膜の表面抵抗($\Omega/\square$)及び膜厚を四端子法(JIS K 7194)で計測し、導電率(S/cm)を算出した。その結果を表1に示す。

[0060] (実施例2)

ドーパントとして、5-スルホサリチル酸を用いた以外は、実施例1と同様にして、導電性高分子水溶液を製造した。そして、得られた導電性高分子

水溶液を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、導電性高分子膜を形成し、その導電率を評価した。その結果を表 1 に示す。

[0061] (実施例 3)

実施例 1 で得られた導電性高分子水溶液 (20 g) に、バインダーとして自己乳化型ポリエステル分散体 (0.3 g) を加えた。この溶液を室温下で 24 時間攪拌して、自己乳化型ポリエステル分散体を溶解させることで、導電性高分子水溶液を製造した。そして、得られた導電性高分子水溶液を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、導電性高分子膜を形成し、その導電率を評価した。その結果を表 1 に示す。

[0062] (比較例 1)

特許文献 1 の実施例 1 に記載の方法で、導電性高分子水溶液を製造した。具体的には、水 (20 mL) に、3, 4-エチレンジオキシチオフエン (0.5 g)、重量平均分子量 4,000 のポリスチレンスルホン酸 (2 g) 及び硫酸鉄 (III) (0.05 g) を加え、室温下で 24 時間攪拌した。これにより、導電性高分子水溶液を製造した。そして、得られた導電性高分子水溶液を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、導電性高分子膜を形成し、その導電率を評価した。その結果を表 1 に示す。

[0063] [表 1]

【表 1】

	導電率 (S / c m)
実施例 1	208
実施例 2	182
実施例 3	194
比較例 1	90

[0064] 表 1 に示したように、実施例 1 ～ 3 で得られた導電性高分子膜は、比較例 1 で得られた導電性高分子膜に比べて、高導電率であった。これにより、本実施形態の高導電率化の効果が確認できた。

[0065] 高導電率化の効果は、導電性高分子膜が、導電性に寄与しない余剰のポリ

陰イオンなどを含まないためと推察される。

[0066] (実施例4)

弁作用金属からなる陽極導体として多孔質性のアルミニウムを用いた。陽極酸化により前記アルミニウムの表面に誘電体層である酸化皮膜を形成した。陽極導体に絶縁樹脂を塗布することによって、陽極端子に接続する陽極部と、静電容量を得るための陰極部とに区分した。次いで、陰極部となる誘電体層を形成した陽極導体の領域を、実施例1で製造した導電性高分子水溶液に浸漬し、引き上げた。その後、125℃の恒温槽にて乾燥し、固化させて、固体電解質層を形成した。そして、固体電解質層の表面に、グラファイト層及び銀導電性樹脂からなる陰極導体を形成した。これにより、固体電解コンデンサを製造した。

[0067] この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(1cm²)に換算した。その測定結果を表2に示す。

[0068] (実施例5)

実施例2で得られた導電性高分子水溶液を用いた以外は、実施例4と同様に実施して、固体電解コンデンサを製造した。実施例4と同様の方法で測定した固体電解コンデンサのESRの結果を表2に示す。

[0069] (実施例6)

実施例3で得られた導電性高分子水溶液を用いた以外は、実施例4と同様に実施して、固体電解コンデンサを製造した。実施例4と同様の方法で測定した固体電解コンデンサのESRの結果を表2に示す。

[0070] (実施例7)

弁作用金属からなる陽極導体として多孔質性のアルミニウムを用いた。陽極酸化により前記アルミニウムの表面に誘電体層である酸化皮膜を形成した。実施例4と同様に、陽極部と陰極部とを絶縁樹脂で区分した。次いで、陰極部となる誘電体層を形成した陽極導体の領域を、ピロール(10g)を純水(200mL)に溶解させたモノマー液に浸漬し、引き上げた。さらに、

ドーパントとして p-トルエンスルホン酸（20 g）と、酸化剤として過硫酸アンモニウム（10 g）とを純水（200 mL）に溶解させた酸化剤液に浸漬し、引き上げた。これらの浸漬と引き上げの工程を10回繰り返し、化学酸化重合を行った。これにより、第一の導電性高分子化合物層を形成した。

[0071] 第一の導電性高分子化合物層の表面に、実施例1で製造した導電性高分子水溶液を滴下し、含浸させた。その後、恒温槽にて125℃で乾燥し、固化させた。これにより、第二の導電性高分子化合物層を形成した。

[0072] そして、第一の導電性高分子化合物層及び第二の導電性高分子化合物層からなる固体電解質層の表面に、グラファイト層及び銀導電性樹脂を順番に形成した。これにより、固体電解コンデンサを製造した。実施例4と同様の方法で測定した固体電解コンデンサのESRの結果を表2に示す。

[0073] （実施例8）

実施例2で得られた導電性高分子水溶液を用いた以外は、実施例7と同様に実施して、固体電解コンデンサを製造した。実施例4と同様の方法で測定した固体電解コンデンサのESRの結果を表2に示す。

[0074] （実施例9）

実施例3で得られた導電性高分子水溶液を用いた以外は、実施例7と同様に実施して、固体電解コンデンサを製造した。実施例4と同様の方法で測定した固体電解コンデンサのESRの結果を表2に示す。

[0075] （実施例10）

弁作用金属からなる陽極導体として多孔質性のタンタルを用いた以外は、実施例4と同様に実施して、固体電解コンデンサを製造した。実施例4と同様の方法で測定した固体電解コンデンサのESRの結果を表2に示す。

[0076] （比較例2）

比較例1で得られた導電性高分子水溶液を用いた以外は、実施例4と同様に実施して、固体電解コンデンサを製造した。実施例4と同様の方法で測定した固体電解コンデンサのESRの結果を表2に示す。

[0077] [表2]

【表 2】

	E S R ($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$)
実施例 4	1 . 4
実施例 5	1 . 6
実施例 6	1 . 3
実施例 7	1 . 5
実施例 8	1 . 5
実施例 9	1 . 3
実施例 1 0	2 . 0
比較例 2	3 . 2

[0078] 表 2 に示したように、実施例 4 ～ 1 0 で得られた固体電解コンデンサは、比較例 2 で得られた固体電解コンデンサに比べて、E S R が低減した。これは、実施例 4 ～ 1 0 で使用した導電性高分子膜の導電率が高いためと推察される。本実施形態に係る導電性高分子膜を固体電解質層に用いることで、固体電解質層の抵抗が低減するため、固体電解コンデンサの E S R を低減することが可能となる。

[0079] この出願は、2 0 1 1 年 5 月 3 0 日に出願された日本出願特願 2 0 1 1 - 1 2 0 4 7 9 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。

[0080] 以上、実施例を用いて、この発明の実施の形態を説明したが、この発明は、これらの実施例に限られるものではなく、この発明の要旨を逸脱しない範囲の設計変更があっても本発明に含まれる。すなわち、当業者であれば、当然なしえるであろう各種変形、修正もまた本発明に含まれる。

符号の説明

- [0081] 1 陽極導体
 2 誘電体層
 3 固体電解質層
 3 A 第一の導電性高分子化合物層

- 3 B 第二の導電性高分子化合物層
- 4 陰極導体
- 5 グラファイト層
- 6 銀導電性樹脂層

請求の範囲

- [請求項1] アニオン基を1つと親水基を1つ以上有する単分子有機酸を含有する導電性高分子。
- [請求項2] 前記アニオン基が、スルホ基 ($-SO_3H$) である請求項1に記載の導電性高分子。
- [請求項3] 前記親水基が、スルホ基 ($-SO_3H$)、カルボキシル基 ($-COOH$)、アミノ基 ($-NH_2$) 及びヒドロキシル基 ($-OH$) 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または2に記載の導電性高分子。
- [請求項4] 前記単分子有機酸が、アニリン-2, 4-ジスルホン酸である請求項1乃至3のいずれか1項に記載の導電性高分子。
- [請求項5] ピロール、チオフェンまたはそれらの誘導体から構成されるポリマーである請求項1乃至4のいずれか1項に記載の導電性高分子。
- [請求項6] 請求項1乃至5のいずれか1項に記載の導電性高分子を溶解、または分散して得られる導電性高分子水溶液。
- [請求項7] バインダーとして、樹脂、及び／または、熱もしくは光により反応して樹脂になる物質を含む請求項6に記載の導電性高分子水溶液。
- [請求項8] 請求項6または7に記載の導電性高分子水溶液を乾燥して、溶媒を除去して得られる導電性高分子膜。
- [請求項9] 弁作用金属からなる陽極導体と、前記陽極導体の表面に形成された誘電体層とを有し、前記誘電体層の表面に請求項8に記載の導電性高分子膜を含む固体電解質層が形成された固体電解コンデンサ。
- [請求項10] 前記弁作用金属が、アルミニウム、タンタル及びニオブ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9に記載の固体電解コンデンサ。
- [請求項11] 弁作用金属からなる陽極導体の表面に誘電体層を形成する工程と、前記誘電体層の表面に請求項6または7に記載の導電性高分子水溶液を含浸し、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

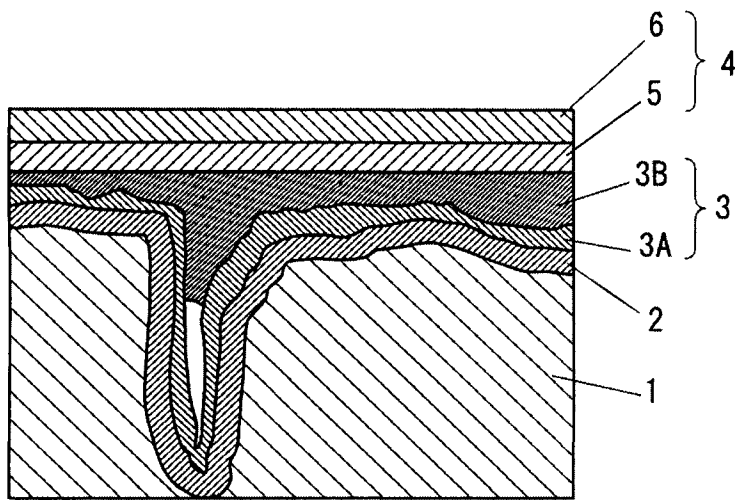
サの製造方法。

[請求項12] 弁作用金属からなる陽極導体の表面に誘電体層を形成する工程と、前記誘電体層の表面に、第一の導電性高分子化合物を与えるモノマーの化学酸化重合または電解重合により、第一の導電性高分子化合物層を形成する工程と、前記第一の導電性高分子化合物層の表面に請求項6または7に記載の導電性高分子水溶液を含浸し、第二の導電性高分子化合物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13] 前記第一の導電性高分子化合物が、ピロール、チオフェン、アニリン及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種の重合体である請求項12に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

[請求項14] 前記弁作用金属が、アルミニウム、タンタル及びニオブ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11乃至13のいずれか1項に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/063836

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G61/12(2006.01)i, C08G73/00(2006.01)i, C08G85/00(2006.01)i, H01G9/00(2006.01)i, H01G9/028(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)

C08G61/12, C08G73/00, C08G85/00, H01G9/00, H01G9/028

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.
X Y	JP 2004-189789 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 08 July 2004 (08.07.2004), claims; paragraphs [0023] to [0046] (Family: none)	1-3, 5-6, 8-10 4, 7, 11-14
X Y	JP 2007-103558 A (Shin-Etsu Polymer Co., Ltd.), 19 April 2007 (19.04.2007), claims; paragraphs [0012] to [0032], [0057] to [0064], [0065] to [0071] (Family: none)	1-6, 8-11, 14 4, 7, 12-13
Y	JP 2011-086393 A (NEC Tokin Corp.), 28 April 2011 (28.04.2011), paragraphs [0025] to [0026], [0067], [0076] to [0082] (Family: none)	7, 11-14



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
15 August, 2012 (15.08.12)

Date of mailing of the international search report
28 August, 2012 (28.08.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/063836

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-133415 A (Shin-Etsu Polymer Co., Ltd.), 12 June 2008 (12.06.2008), entire text & WO 2008/132955 A1 & TW 200906893 A	1-14
A	JP 05-178989 A (Nitto Chemical Industry Co., Ltd.), 20 July 1993 (20.07.1993), entire text & US 5354816 A & DE 4244360 A & DE 4244360 A1 & KR 10-0256217 B	1-14
A	JP 06-056987 A (Bridgestone Corp.), 01 March 1994 (01.03.1994), entire text (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G61/12(2006.01)i, C08G73/00(2006.01)i, C08G85/00(2006.01)i, H01G9/00(2006.01)i,
H01G9/028(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 (I P C))

Int.Cl. C08G61/12, C08G73/00, C08G85/00, H01G9/00, H01G9/028

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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 Y	JP 2004-189789 A (松下電器産業株式会社) 2004.07.08, 特許請求の範囲、段落【0023】～【0046】 (ファミリーなし)	1-3, 5-6, 8-10 4, 7, 11-14
X Y	JP 2007-103558 A (信越ポリマー株式会社) 2007.04.19, 特許請求の範囲、段落【0012】～【0032】、【0057】～ 【0064】、【0065】～【0071】 (ファミリーなし)	1-6, 8-11, 14 4, 7, 12-13

☒ 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

1 5 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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)

岩田 行剛

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

5 0 8 0

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
Y	JP 2011-086393 A (NECトーキン株式会社) 2011.04.28, 段落【0025】～【0026】、【0067】、【0076】～【0082】 (ファミリーなし)	7, 11-14
A	JP 2008-133415 A (信越ポリマー株式会社) 2008.06.12, 全文 & WO 2008/132955 A1 & TW 200906893 A	1-14
A	JP 05-178989 A (日東化学工業株式会社) 1993.07.20, 全文 & US 5354816 A & DE 4244360 A & DE 4244360 A1 & KR 10-0256217 B	1-14
A	JP 06-056987 A (株式会社ブリヂストン) 1994.03.01, 全文 (ファミリーなし)	1-14