

(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4月28日(28.04.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/085747 A1

(51) 国際特許分類:
H01G 9/028 (2006.01)

大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/038852

(72) 発明者: 吉井 孝拓(YOSHII Takahiro). 廣田 兄(HIROTA Kei). 小澤 博美(OZAWA Hiromi).

(22) 国際出願日: 2021年10月21日(21.10.2021)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(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).

(26) 国際公開の言語: 日本語

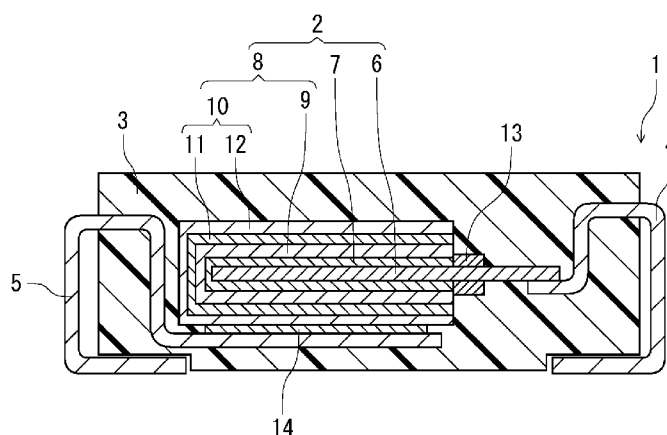
(30) 優先権データ:
特願 2020-177935 2020年10月23日(23.10.2020) JP

(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

(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,

(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: a positive electrode body; a dielectric layer formed on a surface of the positive electrode body; and a negative electrode part covering at least a portion of the dielectric layer. The negative electrode part is provided with a solid electrolyte layer that contains a conjugated polymer and that covers at least a portion of the dielectric layer. Provided is a solid electrolytic capacitor having excellent heat resistance by using a solid electrolytic capacitor element in which, in a Raman spectrum of the

[続葉有]

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,
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：

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

solid electrolyte layer, when a first peak attributable to CC stretching vibration and derived from the conjugated polymer is fitted by a Lorentz function, the full width at half maximum of the first peak is 35-80 cm^{-1} .<sp />

(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とともに、共役系高分子を含む固体電解質層を備える。前記固体電解質層のラマンスペクトルにおいて、前記共役系高分子に由来する C C 伸縮振動に帰属される第 1 ピークをローレンツ関数でフィッティングしたとき、前記第 1 ピークの半値全幅は 35 cm^{-1} 以上 80 cm^{-1} 以下である固体電解コンデンサ素子を用いることで、耐熱性に優れる固体電解コンデンサを提供する。

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成分を含む固体電解質層を備えている。

[0003] 特許文献1は、少なくとも弁金属からなる陽極と、この弁金属の上に形成した誘電体被膜と、この誘電体被膜の上に形成された導電性高分子からなる固体電解質層で構成された固体電解コンデンサにおいて、導電性高分子をイオン性高分子との複合体とした固体電解コンデンイオン性高分子と複合体化した導電性高分子を提案している。特許文献1には、導電性高分子が化学重合または電解重合で形成されることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2005-21410号公報

発明の概要

[0005] 本開示の第1側面に係る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とともに、共役系高分子を含む固体電解質層を備え、前記固体電解質層のラマンスペクトルにおいて、前記共役系高分子に由来するCC伸縮振動に帰属される第1ピークをローレンツ関数でフィッティングしたとき、前記第1ピーク

の半値全幅は 35 cm^{-1} 以上 80 cm^{-1} 以下である。

[0006] 本開示の第2側面に係る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とともに、共役系高分子を含む固体電解質層を備え、前記固体電解質層のラマンスペクトルにおいて、前記共役系高分子に由来するC-C伸縮振動に帰属される第1ピークをローレンツ関数でフィッティングしたとき、前記第1ピークの位置は、基準位置から低波数側に0.2%以上1%以下シフトしており、前記基準位置は、2極式の電解重合により形成される前記共役系高分子を含む固体電解質層のラマンスペクトルにおいて、前記共役系高分子に由来するC-C伸縮振動に帰属される第2ピークをローレンツ関数でフィッティングしたときの前記第2ピークの位置である。

[0007] 本開示の第3側面に係る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。

[0008] 本開示によれば、耐熱性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を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [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。

発明を実施するための形態

[0010] 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。

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、導電性高分子成分（共役系高分子、ドーパントなど）が劣化したりして、固体電解質層の導電性が低下することがある。また、固体電解質層における共役系高分子の配向が低いと、固体電解コンデンサが高温に晒された場合に、固体電解質層にクラックが発生し、空気が侵入し易くなるため、導電性高分子成分が劣化し易くなる。導電性高分子成分の

劣化は、特に、高温環境下で顕著である。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。そのため、高温環境下でも、導電性高分子成分の劣化が抑制され、優れた耐熱性を有す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求められている。

[0011] 上記に鑑み、本開示の第1側面に係る固体電解コンデンサ素子では、固体電解質層のラマンスペクトルにおいて、共役系高分子に由来するC-C伸縮振動に帰属されるピーク（第1ピーク）をローレンツ関数でフィッティングしたときの第1ピークの半値全幅を 35 cm^{-1} 以上 80 cm^{-1} 以下に制御する。

[0012] 本開示の第2側面に係る固体電解コンデンサ素子では、固体電解質層のラマンスペクトルにおいて、第1ピークをローレンツ関数でフィッティングしたとき、第1ピークの位置が、基準位置から低波数側に0.2%以上1%以下シフトした状態となるよう制御される。ここで、基準位置は、2極式の電解重合により形成される共役系高分子を含む固体電解質層のラマンスペクトルにおいて、共役系高分子に由来するC-C伸縮振動に帰属されるピーク（第2ピーク）をローレンツ関数でフィッティングしたときの第2ピークの位置である。

[0013] 第1側面では、固体電解質層における共役系高分子の高い配向性を確保することができ、膜質に優れる緻密で剛直な固体電解質層が得られる。そのため、固体電解質層の高い導電性を確保することができる。加えて、固体電解コンデンサ素子が、高温に晒された場合でも、固体電解質層におけるクラックの発生を低減でき、固体電解質層の劣化が抑制されることで、高い導電性が維持され、コンデンサ性能の低下が抑制される。第2側面では、固体電解質層において共役系高分子がエネルギー的に安定化した状態となる。そのため、固体電解質層の高い導電性を確保することができる。固体電解コンデンサ素子が高温に晒された場合でも、酸化反応が進行し難く、高い導電性が維

持され、コンデンサ性能の低下が抑制される。よって、第1側面および第2側面のそれぞれでは、耐熱性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。また、優れた耐熱性が得られることで、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。

[0014] 第1側面および第2側面の固体電解コンデンサ素子において、固体電解質層は、3極式の電解重合により形成することができる。従来の一般的な電解重合は、表面に誘電体層が形成された陽極体を陽極とし、この陽極と対電極との2つの電極を用いる2極式により行われる。それに対し、3極式の電解重合は、表面に誘電体層が形成された陽極体を陽極とし、この陽極と対電極と参照電極との3つの電極を用いて行われる。3極式の電解重合では、参照電極を利用することで、対電極の自然電位の変化に影響されずに陽極の電位を精密に制御することができる。よって、3極式の場合には、2極式の場合に比べて、電解重合反応がより精密に制御されるため、電解重合により形成される共役系高分子の配向性が高まり、結晶性が向上したり、共役系高分子がエネルギー的に安定化されたりする。そのため、第1側面では、第1ピークの半値全幅が 35 cm^{-1} 以上 80 cm^{-1} 以下となる（条件a）。また、第2側面では、第1ピークの位置が、2極式の電解重合により形成される固体電解質層についての第2ピークの位置（つまり、基準位置）よりも低波数側に0.2%以上1%以下シフトする（条件b）。なお、2極式および3極式のいずれの場合にも、固体電解質層は、誘電体層の表面において、共役系高分子の前駆体を、必要に応じてドーパントの存在下で、電解重合することにより形成することができる。第2側面では、共役系高分子にドーパントが適度にドーピングされ易くなることで、共役系高分子が還元状態となることが低減されることから、酸化反応の進行が妨げられ、高い耐熱性が得られる。

[0015] 固体電解質層の主たる成分は共役系高分子であり、固体電解質層のラマンスペクトルでは、共役系高分子に由来するC-C伸縮振動に帰属されるピークの高さが最も高く、特徴的である。固体電解質層において、共役系高分子の配向性が高まったり、エネルギー状態が変化したりすると、C-C結合の振動

状態が変化するため、C C伸縮振動に帰属されるピークの半値全幅およびピークの位置の少なくとも一方が変化する。そのため、C C伸縮振動に帰属される第1ピークの半値全幅およびピーク位置の少なくとも一方に基づいて、固体電解質層における共役系高分子の配向状態またはエネルギー状態を把握することができる。

[0016] 本明細書中、固体電解質層のラマンスペクトルとは、固体電解コンデンサ素子の所定の位置における固体電解質層の断面について、下記の条件で測定されるものである。

ラマン分光装置：NanoPhoton社 RamanFORCE PA
V

回折格子：600 gr/cm

測定波数範囲：0 cm⁻¹以上2500 cm⁻¹以下

温度：25℃

照射レーザー光波長、レーザー出力密度、および露光時間は、共役系高分子の種類に応じて決定される。例えば、共役系高分子がポリピロールの場合、照射レーザー光波長は532 nmであり、レーザー出力密度は140 W/cm²であり、露光時間は75秒である。共役系高分子がポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)(PEDOT)の場合、照射レーザー光波長は785 nmであり、レーザー出力密度は660 W/cm²であり、露光時間は60秒である。

[0017] ラマンスペクトルの測定には、次のような手順で採取したサンプルを用いることができる。まず、固体電解コンデンサを硬化性樹脂に埋め込んで硬化性樹脂を硬化させる。硬化物に研磨処理またはクロスセクションポリッシャー加工を行うことにより、固体電解質層の厚み方向に平行でコンデンサ素子の長さ方向に垂直な断面を露出させる。断面は、コンデンサ素子の長さ方向に平行な方向における固体電解質層の長さを1とすると、固体電解質層の陽極引出部とは反対側の端部から0～0.05の位置における断面とする。このようにして、測定用のサンプル(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において、固体電解質層の表面から深さ 100 nm までの部分（表層部分）、ならびに固体電解質層の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。）内に形成された部分の $8\ \mu\text{m} \times 8\ \mu\text{m}$ の領域について、ラマンスペクトルが測定される。CC 伸縮振動に帰属されるピークの半値全幅およびピーク位置は、表層部分の $8\ \mu\text{m} \times 8\ \mu\text{m}$ の領域 6 箇所および固体電解質層のピット内に形成された部分の $8\ \mu\text{m} \times 8\ \mu\text{m}$ の領域 12 箇所についての測定値を平均化することにより求められる。

[0018] 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。陽極体の第 1 端部側から第 2 端部側に向かう方向を、陽極体またはコンデンサ素子の長さ方向と称する。固体電解質層の長さは、コンデンサ素子の長さ方向に平行な方向における長さである。陽極体の第 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である。

[0019] 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。

[0020] [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、条件 a および条件 b の少なくとも一方を充足す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、条件 a および条件 b の少なくとも一方を充足する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、条件 a および条件 b の少なくとも一方を充足する固体電解質層を備えていることがさらに好ましい。

[0021] (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。

[0022] 陽極体は、通常、陽極引出部および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。

[0023] （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。

[0024] 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。

[0025] （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。

[0026] (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。

[0027] 固体電解質層は、通常、導電性高分子成分を含む。導電性高分子成分は、少なくとも共役系高分子を含んでおり、必要に応じてさらにドーパントを含んでいてもよい。

[0028] (共役系高分子)

共役系高分子としては、電解コンデンサに使用される公知のもの、例えば、 π 共役系高分子などが使用できる。共役系高分子としては、例えば、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリフラン、ポリアセチレン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリアセン、およびポリチオフェンビニレンを基本骨格とする高分子が挙げられる。上記の高分子は、基本骨格を構成する少なくとも一種のモノマー単位を含んでいればよい。上記の高分子には、単独重合体、二種以上のモノマーの共重合体、およびこれらの誘導体（置換基を有する置換体など）も含まれる。

[0029] 共役系高分子のうち、ピロール化合物に対応するモノマー単位を含む共役系高分子、チオフェン化合物に対応するモノマー単位を含む共役系高分子などが好ましい。ピロール化合物としては、ピロール環を有し、対応するモノマー単位の繰り返し構造を形成可能な化合物が挙げられる。チオフェン化合物としては、チオフェン環を有し、対応するモノマー単位の繰り返し構造を形成可能な化合物が挙げられる。これらの化合物は、ピロール環またはチオフェン環の2位および5位で連結してモノマー単位の繰り返し構造を形成す

ることができ、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。

[0030] ピロール化合物は、例えば、ピロール環の3位および4位の少なくとも一方に置換基を有していてもよい。チオフェン化合物は、例えば、チオフェン環の3位および4位の少なくとも一方に置換基を有していてもよい。3位の置換基と4位の置換基とは連結してピロール環またはチオフェン環に縮合する環を形成していてもよい。ピロール化合物としては、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ピロールが挙げられる。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。

[0031] 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。ピロール化合物およびチオフェン化合物のそれぞれが、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、少なくともピロールに対応するモノマー単位を含む共役系高分子、または少なくとも3,4-エチレンジオキシチオフェン化合物（3,4-エチレンジオキシチオフェン（EDOT）など）に対応するモノマー単位を含む共役系高分子（PEDOTなど）を用いると、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。少なくともピロールに対応するモノマー単位を含む共役系高分子は、ピロールに対応するモノマー単位のみを含んでもよく、当該モノマー単位に加え、ピロール以外のピロール化合物（置換基を有するピロールなど）に対応する

モノマー単位を含んでもよい。少なくともEDOTに対応するモノマー単位を含む共役系高分子は、EDOTに対応するモノマー単位のみを含んでもよく、当該モノマー単位に加え、EDOT以外のチオフェン化合物に対応するモノマー単位を含んでもよい。

[0033] ピロール化合物に対応するモノマー単位を含む共役系高分子において、より高い静電容量を確保し易い観点からは、ピロール化合物（またはピロール）に対応するモノマー単位のモル比率は、90モル%以上が好ましい。共役系高分子におけるピロール化合物（またはピロール）に対応するモノマー単位のモル比率は、100モル%以下である。共役系高分子は、ピロール化合物（またはピロール）に対応するモノマー単位の繰り返し構造のみで構成してもよい。

[0034] チオフェン化合物に対応するモノマー単位を含む共役系高分子において、より高い静電容量を確保し易い観点からは、チオフェン化合物（またはEDOT）に対応するモノマー単位のモル比率は、90モル%以上が好ましい。共役系高分子におけるチオフェン化合物（またはEDOT）に対応するモノマー単位のモル比率は、100モル%以下である。共役系高分子は、チオフェン化合物（またはEDOT）に対応するモノマー単位の繰り返し構造のみで構成してもよい。

[0035] 共役系高分子は、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。

[0036] 共役系高分子の重量平均分子量（M_w）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] なお、本明細書中、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。

[0038] （ドーパント）

ドーパントとしては、例えば、アニオンおよびポリアニオンからなる群よ

り選択される少なくとも一種が使用される。

[0039] アニオンとしては、例えば、硫酸イオン、硝酸イオン、リン酸イオン、硼酸イオン、有機スルホン酸イオン、カルボン酸イオンなどが挙げられるが、特に制限されない。スルホン酸イオンを生成するドーパントとしては、例えば、*p*-トルエンスルホン酸、およびナフタレンスルホン酸などが挙げられる。

[0040] ポリアニオンとしては、ポリマーアニオンなどが挙げられる。固体電解質層は、例えば、チオフェン化合物に対応するモノマー単位を含む共役系高分子と、ポリマーアニオンとを含んでもよい。固体電解コンデンサがポリマーアニオンを含む場合、固体電解コンデンサ素子が高温に晒された場合でも、脱ドーパが起こりにくいため、より高い耐熱性が得られる。

[0041] 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。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。

[0042] 固体電解質層において、ドーパントのアニオン性基は、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、共役系高分子と結合または相互作用した形態で含まれていてもよい。本明細書中、これらの全ての形態を含めて、単に「アニオン性基」、「スルホン酸基」、または「カルボキシ基」などと称することがある。

[0043] 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。

[0044] 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、例えば高分子タイプのポリスルホン酸としては、ポリビニルスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸（共重合体および置換基を有する置換体なども含む）、ポリアリルスルホン酸、ポリアクリルスルホン酸、ポリメタクリルスルホン酸、ポリ（2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸）、ポリイソプレンス

ルホン酸、ポリエステルスルホン酸（芳香族ポリエステルスルホン酸など）、フェノールスルホン酸ノボラック樹脂が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0045] 固体電解質層に含まれるドーパントの量は、共役系高分子100質量部に対して、例えば、10～1000質量部であり、20～500質量部または50～200質量部であってもよい。

[0046] （ラマンスペクトル）

固体電解質層のラマンスペクトルにおいて、第1ピークの半値全幅は、例えば、 80 cm^{-1} 以下である。これにより、共役系高分子の高い配向性が得られ、膜質に優れる固体電解質層が得られるため、固体電解コンデンサの高い耐熱性を確保することができる。第1ピークの半値全幅は、 35 cm^{-1} 以上である。この場合、固体電解質層を容易に形成することができる。より高い配向性およびより高い耐熱性が得られる観点から、第1ピークの半値全幅は、 50 cm^{-1} 以上であってもよく、 55 cm^{-1} 以上または 58 cm^{-1} 以上であってもよい。

[0047] 固体電解質層のラマンスペクトルでは、第1ピークの位置は、固体電解質層が2極式の電解重合により形成される場合の基準位置から、低波数側にシフトする。このときのシフト量は、通常、0.2%以上であり、0.25%以上または0.3%以上が好ましい。シフト量がこのような範囲である場合、固体電解質層中で共役系高分子がエネルギー的に安定化した状態となるため、酸化反応が進行し難い。例えば、共役系高分子にドーパントが適度にドーピングされ易くなることで、共役系高分子が還元状態となることが低減される。よって、高い耐熱性が得られる。シフト量は、通常、1%以下であり、0.7%以下または0.51%以下であってもよい。シフト量がこのような範囲である場合、共役系高分子にドーパントが適度にドーピングされ易くなることで、固体電解質層に含まれるドーパントの分解が過度に多くなることが抑制される。よって、高い耐熱性が得られる。シフト量の下限值と上限値とは任意に組み合わせることができる。

[0048] 例えば、共役系高分子が少なくともピロールに対応するモノマー単位を含む場合、第1ピークの位置は、 1566 cm^{-1} 以上 1578 cm^{-1} 以下であることが好ましく、 1570 cm^{-1} 以上 1577 cm^{-1} 以下がより好ましい。共役系高分子が、少なくともEDOTに対応するモノマー単位を含む場合、第1ピークの位置は、 1423 cm^{-1} 以上 1435 cm^{-1} 以下であることが好ましく、 1429 cm^{-1} 以上 1434 cm^{-1} 以下であることがより好ましい。これらの場合、固体電解コンデンサ素子のより高い耐熱性を確保することができる。

[0049] (その他)

固体電解質層は、必要に応じて、さらに、公知の添加剤、および導電性高分子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。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。

[0050] 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固体電解質層と、第1固体電解質層の少なくとも一部を覆う第2固体電解質層とを含むように構成してもよい。各層に含まれる導電性高分子成分、添加剤などの種類、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。

[0051] 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（例えば、導電性材料で形成されたプレコート層）などを介在させてもよい。

[0052] (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、共役系高分子の前駆体を、必要に応じてドーパントの存在下で、3極式で電解重合することにより形成することができる。例えば、共役系高分子の前駆体および必要に応じてドーパント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、共役系高分子の配向性を高めることができる。また、ドーパントが適度にドー

プされて、共役系高分子をエネルギー的に安定化させることができる。よって、コンデンサ素子の高い耐熱性を確保することができる。

[0053] 共役系高分子の前駆体としては、共役系高分子の原料モノマー、原料モノマーの複数の分子鎖が連なったオリゴマーおよびプレポリマーなどが挙げられる。前駆体は一種を用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。共役系高分子のより高い配向性が得られ易い観点から、前駆体としては、モノマーおよびオリゴマーからなる群より選択される少なくとも一種（特に、モノマー）を用いることが好ましい。

[0054] 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。

[0055] 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。

[0056] 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。

[0057] 液状混合物のpHは、例えば、0.5以上2.5以下であり、0.5以上2以下または1以上2以下が好ましい。液状混合物のpHがこのような範囲である場合、電解重合時に酸素の発生を抑制でき、膜質に優れる固体電解質層が得られ易い。液状混合物のpHは、例えば、液状混合物中のドーパントの含有量、酸化剤の含有量などを調節することで調節することができる。

[0058] 3極式の電解重合は、液状混合物に、陽極体と、対電極と、参照電極とを浸漬した状態で行われる。対電極としては、例えば、Ti電極が用いられるがこれに限定されない。参照電極としては、銀／塩化銀電極（Ag／Ag⁺）を用いることが好ましい。

[0059] 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、0.6V以上1.5V以下であり、0.7V以上1V以下であってもよく、0.7V以上0.9V以下であってもよい。3極式で電解重合を行うことで、このように比較的低い重合電圧で電解重合を行うことができ、重合反応を精密に制御することができる。よって、共役系高分子の配向性をさらに高めることができる。また、ドーパントを適度にドーピングさせることができる。なお、重合電圧は、参照電極（銀／塩化銀電極（Ag／Ag⁺））に対する陽極体の電位である。電解重合では、陽極引出部に給電体（給電テープなど）が電氣的に接続され、給電体を介して陽極体に電圧が印加される。陽極体の電位とは、陽極体に電氣的に接続された給電体の電位である。

[0060] 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。

[0061] （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。

[0062] 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。

[0063] 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。

[0064] 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。

[0065] 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。

[0066] （セパレータ）

金属箔を陰極引出層に用いる場合、金属箔と陽極箔との間にはセパレータを配置してもよい。セパレータとしては、特に制限されず、例えば、セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ビニロン、ポリアミド（例えば、脂肪族ポリアミド、アラミドなどの芳香族ポリアミド）の繊維を含む不織布などを用いてもよい。

[0067] （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。

[0068] 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。

[0069] 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）を金型に收容し、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。

[0070] 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。

[0071] 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、共役系高分子を含む。

[0072] 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部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。

[0073] [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。

[0074] 《固体電解コンデンサ A 1 ～ A 4》

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 ～ A 4）を作製し、その特性を評価した。

[0075] （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。

[0076] （２）誘電体層 7 の形成

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

[0077] （３）固体電解質層 9 の形成

誘電体層 7 が形成された陽極体 6 の、固体電解質層を形成する領域と固体電解質層を形成しない領域との間に、絶縁性のレジストテープを貼り付けることにより、分離部 13 を形成した。分離部 13 が形成された陽極体 6 を、導電性材料を含む液状組成物に浸漬し、取り出して乾燥することにより、プレコート層（図示せず）を形成した。

[0078] ピロール（共役系高分子のモノマー）と、ナフタレンスルホン酸（ドーパント）と、水とを含む重合液を調製した。ナフタレンスルホン酸の添加量を調節することで、重合液の pH を表 1 に示すように調節した。得られた重合液を用いて 3 極式で電解重合を行った。より具体的には、重合液中に、プレコート層が形成された陽極体 6 と、対電極と、参照電極（銀／塩化銀参照電極）とを浸漬した。参照電極に対する陽極体 6 の電位が表 1 に示す重合電圧

の値となるように陽極体 6 に電圧を印加して、25℃で電解重合を行い、固体電解質層 9 を形成した。

[0079] (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。

[0080] 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。

[0081] (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。

[0082] 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。

[0083] このようにして、固体電解コンデンサ 1（A1～A5）を完成させた。上記と同様にして、各固体電解コンデンサを合計 20 個作製した。

[0084] 《固体電解コンデンサ A5》

3, 4-エチレンジオキシチオフエンモノマーと、ポリマーアニオンであるポリスチレンスルホン酸（PSS、 $M_w: 160 \times 10^3$ ）とを、イオン交換水に溶かし、混合溶液を調製した。混合溶液を攪拌しながらイオン交換水

に溶かした硫酸鉄（III）（酸化剤）を添加することにより、重合液を調製した。得られた重合液を用いる以外は、固体電解コンデンサ A 1 ～ A 4 と同様にして固体電解コンデンサ A 5 を合計 20 個作製した。

[0085] 《固体電解コンデンサ B 1》

2 極式で電解重合を行う以外は、固体電解コンデンサ A 1 ～ A 4 と同様にして、固体電解コンデンサ B 1 を合計 20 個形成した。電解重合では、重合液中に、プレコート層が形成された陽極体と、対電極としての T i 電極とを浸漬し、銀／塩化銀参照電極に対する陽極体の電位が表 1 に示す重合電圧の値となるように、陽極体に電圧を印加して電解重合を行い、固体電解質層を形成した。

[0086] 《固体電解コンデンサ B 2》

2 極式で電解重合を行う以外は、固体電解コンデンサ A 5 と同様にして、固体電解コンデンサ B 2 を合計 20 個形成した。電解重合では、重合液中に、プレコート層が形成された陽極体と、対電極としての T i 電極とを浸漬し、銀／塩化銀参照電極に対する陽極体の電位が表 1 に示す重合電圧の値となるように、陽極体に電圧を印加して電解重合を行い、固体電解質層を形成した。

[0087] [評価]

固体電解コンデンサを用いて、下記の評価を行った。

[0088] （a）固体電解質層のラマンスペクトル測定

固体電解コンデンサから取り出したコンデンサ素子の固体電解質層の断面について、既述の手順でラマンスペクトルを測定した。固体電解コンデンサ B 1 の固体電解質層のラマンスペクトルでは、ポリピロールに由来する C C 伸縮振動に帰属されるピーク（第 2 ピーク）が 1582 cm^{-1} に観察された。固体電解コンデンサ B 2 の固体電解質層のラマンスペクトルでは、PEDOT に由来する C C 伸縮振動に帰属されるピーク（第 2 ピーク）が 1438 cm^{-1} に観察された。各固体電解コンデンサから取り出したコンデンサ素子の固体電解質層のラマンスペクトルにおいて、ポリピロールまたは PEDOT

に由来する第1ピークの全値半幅を求めるとともに、第2ピークの位置（基準位置）からのシフト量を求めた。シフト量は、基準位置の波数を100%としたときの、第1ピークの基準位置からの実際のシフト量（ cm^{-1} ）の比率（%）で評価した。

[0089] (b) 静電容量

20℃の環境下で、4端子測定用のLCRメータを用いて、各固体電解コンデンサの周波数120Hzにおける初期の静電容量（ μF ）を測定した。そして、20個の固体電解コンデンサにおける平均値を求めた。

[0090] 次に、145℃環境下で、固体電解コンデンサに定格電圧を2000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を測定し、20個の固体電解コンデンサの平均値を求めた。加速試験後の静電容量から初期の静電容量を減じた値を静電容量変化率として、初期の静電容量を100%としたときの比率で表した。静電容量変化率は負の値となり、小さいほど、耐熱性が低いことを示している。

[0091] 評価結果を表1に示す。B1およびB2は比較例である。

[0092] [表1]

	共役系高分子	重合電圧 (V)	pH	半値全幅	シフト量 (%)	静電容量変化率 (%)
A1	ポリピロール	0.8	1	70.8	0.61	-0.10
A2	ポリピロール	0.7	2	58.0	0.30	-8.90
A3	ポリピロール	0.8	2	79.7	0.35	-5.70
A4	ポリピロール	0.9	1	74.1	0.30	-13.40
B1	ポリピロール	3.0	3	81.6	0.00	-30.30
A5	PEDOT	0.9	2	78.1	0.35	-17.20
B2	PEDOT	2.8	3	82.0	0.00	-36.40

産業上の利用可能性

[0093] 本開示によれば、耐熱性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提供される。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

[0094] 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、13 : 分離部、14 : 接着層

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とともに、共役系高分子を含む固体電解質層を備え、
- 前記固体電解質層のラマンスペクトルにおいて、前記共役系高分子に由来するC C伸縮振動に帰属される第1ピークをローレンツ関数でフィッティングしたとき、前記第1ピークの半値全幅は 35 cm^{-1} 以上 80 cm^{-1} 以下である、固体電解コンデンサ素子。
- [請求項2] 前記第1ピークの位置は、基準位置から低波数側に0.2%以上1%以下シフトしており、
- 前記基準位置は、2極式の電解重合により形成される前記共役系高分子を含む固体電解質層のラマンスペクトルにおいて、前記共役系高分子に由来するC C伸縮振動に帰属される第2ピークをローレンツ関数でフィッティングしたときの前記第2ピークの位置である、請求項1に記載の固体電解コンデンサ素子。
- [請求項3] 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とともに、共役系高分子を含む固体電解質層を備え、
- 前記固体電解質層のラマンスペクトルにおいて、前記共役系高分子に由来するC C伸縮振動に帰属される第1ピークをローレンツ関数でフィッティングしたとき、前記第1ピークの位置は、基準位置から低波数側に0.2%以上1%以下シフトしており、
- 前記基準位置は、2極式の電解重合により形成される前記共役系高分子を含む固体電解質層のラマンスペクトルにおいて、前記共役系高分子に由来するC C伸縮振動に帰属される第2ピークをローレンツ関数でフィッティングしたときの前記第2ピークの位置である、固体電

解コンデンサ素子。

[請求項4] 前記共役系高分子は、少なくともピロールに対応するモノマー単位を含み、

前記基準位置は、 1582 cm^{-1} である、請求項2または3に記載の固体電解コンデンサ素子。

[請求項5] 前記共役系高分子は、少なくとも3, 4-エチレンジオキシチオフエンに対応するモノマー単位を含み、

前記基準位置は、 1438 cm^{-1} である、請求項2または3に記載の固体電解コンデンサ素子。

[請求項6] 前記共役系高分子は、少なくともピロールに対応するモノマー単位を含み、

前記第1ピークの位置は、 1566 cm^{-1} 以上 1578 cm^{-1} 以下である、請求項1に記載の固体電解コンデンサ素子。

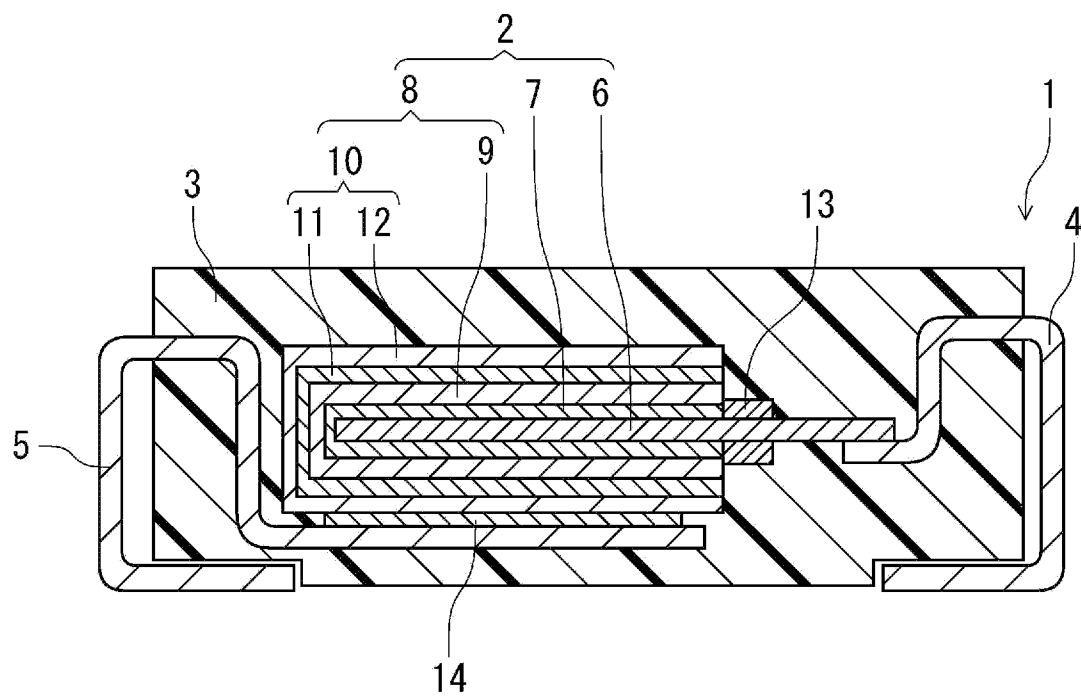
[請求項7] 前記共役系高分子は、少なくとも3, 4-エチレンジオキシチオフエンに対応するモノマー単位を含み、

前記第1ピークの位置は、 1423 cm^{-1} 以上 1435 cm^{-1} 以下である、請求項1に記載の固体電解コンデンサ素子。

[請求項8] 前記固体電解質層は、さらに、ポリマーアニオンを含む、請求項5または7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]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/038852

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

FI: H01G9/028 G

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

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.
A	JP 3-35516 A (NITTO DENKO CORP) 15 February 1991 (1991-02-15) p. 6, lower left column, lines 1-6, fig. 1	1-9
A	JP 2010-184968 A (SANYO ELECTRIC CO LTD) 26 August 2010 (2010-08-26) paragraphs [0084]-[0094]	1-9
A	JP 2007-250994 A (KANEKA CORP) 27 September 2007 (2007-09-27) paragraph [0079], table 1	1-9
A	JP 10-36667 A (NITTO DENKO CORP) 10 February 1998 (1998-02-10) entire text, all drawings	1-9

☐ 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

27 December 2021

Date of mailing of the international search report

11 January 2022

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/JP2021/038852

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	3-35516	A	15 February 1991	(Family: none)	
JP	2010-184968	A	26 August 2010	(Family: none)	
JP	2007-250994	A	27 September 2007	(Family: none)	
JP	10-36667	A	10 February 1998	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01G 9/028(2006.01)i FI: H01G9/028 G														
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）） H01G9/028 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 <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 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2021年</td> </tr> </table> 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）			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				
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													
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 3-35516 A（日東電工株式会社）15.02.1991（1991 - 02 - 15） 第6頁左下欄1 - 6行目、第1図	1-9												
A	JP 2010-184968 A（三洋電機株式会社）26.08.2010（2010 - 08 - 26） [0084]-[0094]	1-9												
A	JP 2007-250994 A（株式会社カネカ）27.09.2007（2007 - 09 - 27） [0079], 表1	1-9												
A	JP 10-36667 A（日東電工株式会社）10.02.1998（1998 - 02 - 10） 全文、全図	1-9												
☐ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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	“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	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 引用文献のカテゴリー	“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													
“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	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日 27.12.2021		国際調査報告の発送日 11.01.2022												
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 北原 昂 5D 5381 電話番号 03-3581-1101 内線 3551												

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/038852

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	3-35516	A	15.02.1991	(ファミリーなし)	
JP	2010-184968	A	26.08.2010	(ファミリーなし)	
JP	2007-250994	A	27.09.2007	(ファミリーなし)	
JP	10-36667	A	10.02.1998	(ファミリーなし)	