

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4978827号

(P4978827)

(45) 発行日 平成24年7月18日(2012.7.18)

(24) 登録日 平成24年4月27日(2012.4.27)

(51) Int.Cl.		F I			
HO 1 G	9/028	(2006.01)	HO 1 G	9/02	3 3 1 G
CO 8 G	61/12	(2006.01)	HO 1 G	9/02	3 3 1 H
			CO 8 G	61/12	

請求項の数 31 (全 50 頁)

(21) 出願番号	特願2006-146658 (P2006-146658)	(73) 特許権者	000006231
(22) 出願日	平成18年5月26日(2006.5.26)		株式会社村田製作所
(65) 公開番号	特開2007-110074 (P2007-110074A)		京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
(43) 公開日	平成19年4月26日(2007.4.26)	(74) 代理人	100081086
審査請求日	平成21年4月6日(2009.4.6)		弁理士 大家 邦久
(31) 優先権主張番号	特願2005-186909 (P2005-186909)	(74) 代理人	100121050
(32) 優先日	平成17年6月27日(2005.6.27)		弁理士 林 篤史
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	齊田 義弘
(31) 優先権主張番号	特願2005-268575 (P2005-268575)		東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和
(32) 優先日	平成17年9月15日(2005.9.15)		電工株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	福永 宏史
前置審査			東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和
			電工株式会社内
		審査官	田中 晃洋
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体電解コンデンサ及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

弁作用金属表面に形成された誘電体皮膜上に高分子鎖間架橋を有する自己ドーブ型導電性高分子層を含み、前記導電性高分子層の導電性高分子がスルホン酸基を有するイソチアナフテン骨格を含む自己ドーブ型導電性高分子を含み、前記高分子鎖間架橋がスルホン結合を介して形成されていることを特徴とする固体電解コンデンサ。

【請求項2】

架橋がスルホン結合を介してされ、そのスルホン結合が高分子の繰返し単位の0.01~90モル%含まれている自己ドーブ型導電性高分子を含む請求項1に記載の固体電解コンデンサ。

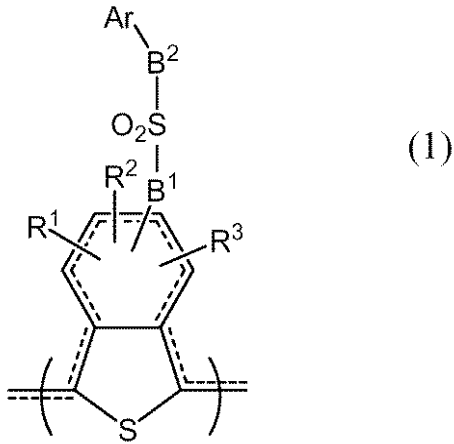
【請求項3】

スルホン酸基を有する自己ドーブ型導電性高分子であって、X線光電子分光法によるスルホン酸基の結合エネルギーより0.5~2eV低い結合エネルギーの結合を介して高分子鎖間が架橋している自己ドーブ型導電性高分子を含む請求項1または2に記載の固体電解コンデンサ。

【請求項4】

スルホン結合の架橋構造が、一般式(1)

【化 1】



10

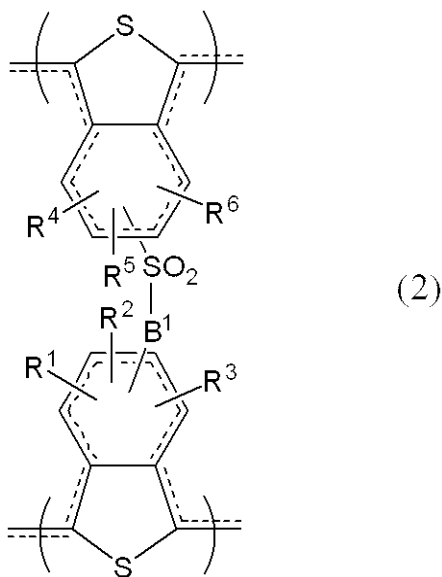
(式中、 $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、炭素数 2 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニルオキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、トリハロメチル基、フェニル基、置換フェニル基、または $-B^1-SO_3^-M^+$ 基を表わす。 B^1 および B^2 は、それぞれ独立して $-(CH_2)_p-(O)_q-(CH_2)_r-$ を表わし、 p および r は、それぞれ独立して、0 または 1 ~ 3 の整数を表わし、 q は 0 または 1 を表わす。 M^+ は、水素イオン、アルカリ金属イオン、または第 4 級アンモニウムイオンを表わす。 Ar は、高分子鎖を有していてもよい、一価の芳香族基、置換された一価の芳香族基、一価の複素環基もしくは置換された一価の複素環基を表わす。) で示される化学構造である自己ドーブ型導電性高分子を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の固体電解コンデンサ。

20

【請求項 5】

スルホン結合の架橋構造が、一般式 (2)

【化 2】



30

(式中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、炭素数 2 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニルオキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、トリハロメチル基、フェニル基、置換フェニル基、または $-B^1-SO_3^-M^+$ 基を表わす。 B^1 は、 $-(CH_2)_p-(O)_q-(CH_2)_r-$ を表わし、 p および r は、それぞれ独立して、0 または 1 ~ 3

40

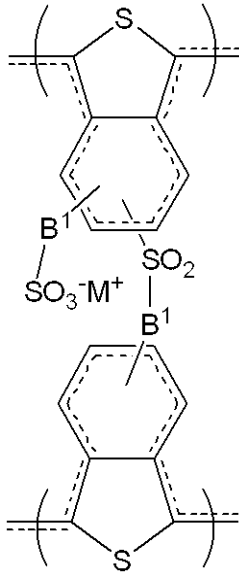
50

の整数を表わし、 q は 0 または 1 を表わす。 M^+ は、水素イオン、アルカリ金属イオン、または第 4 級アンモニウムイオンを表わす。) で示される化学構造である自己ドーブ型導電性高分子を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 6】

スルホン結合の架橋構造が、一般式 (3)

【化 3】



(3)

(式中、 B^1 は、 $-(CH_2)_p-(O)_q-(CH_2)_r-$ を表わし、 p および r は、それぞれ独立して、0 または 1 ~ 3 の整数を表わし、 q は 0 または 1 を表わす。 M^+ は、水素イオン、アルカリ金属イオン、または第 4 級アンモニウムイオンを表わす。) で示される化学構造である自己ドーブ型導電性高分子を含むことを特徴とする請求項 5 に記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 7】

金属表面に形成された誘電体皮膜上に、高分子鎖間架橋を有する自己ドーブ型導電性高分子を含む第一の固体電解質層を有し、その上に第二の固体電解質層を有する請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 8】

第一の固体電解質層が水不溶性である請求項 7 に記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 9】

金属が微細孔を有する弁作用金属である請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 10】

微細孔を有する弁作用金属における陽極と陰極とを絶縁分離する絶縁材料を有し、これに隣接する陰極側の誘電体皮膜の少なくとも一部に、高分子鎖間架橋を有する自己ドーブ型導電性高分子を含む第一の固体電解質層を有し、その上に第二の固体電解質層を有する請求項 9 に記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 11】

高分子鎖間が架橋している自己ドーブ型導電性高分子を含む固体電解質層の膜厚が $1 \text{ nm} \sim 1000 \text{ nm}$ の範囲である請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 12】

高分子鎖間が架橋している自己ドーブ型導電性高分子を含む固体電解質層の導電率が $0.001 \sim 100 \text{ S/cm}$ の範囲にある請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 13】

高分子鎖間が架橋している自己ドーブ型導電性高分子を含む固体電解質層の鉛筆硬度が

10

20

30

40

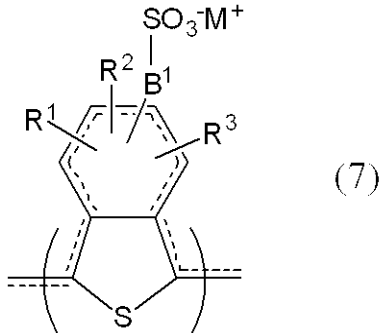
50

H B ~ 4 Hの硬度を有する請求項 1 ~ 1 2のいずれかに記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 1 4】

一般式 (7)

【化 7】



10

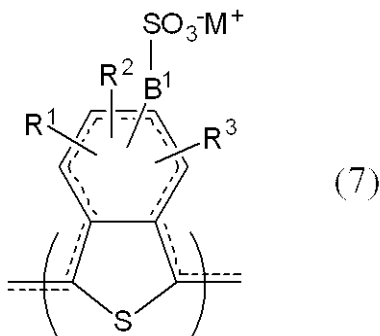
(式中、R¹ ~ R³は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 ~ 2 0の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数 1 ~ 2 0の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 2 0の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、炭素数 2 ~ 2 0の直鎖状もしくは分岐状のアルケニルオキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、トリハロメチル基、フェニル基、置換フェニル基、または - B¹ - S O₃⁻ M⁺基を表わすが、R¹ ~ R³のいずれか一つは水素原子である。B¹は、- (C H₂)_p - (O)_q - (C H₂)_r - を表わし、pおよびrは、それぞれ独立して、0または1 ~ 3の整数を表わし、qは0または1を表わす。M⁺は、水素イオン、アルカリ金属イオン、または第4級アンモニウムイオンを表わす。)で示される化学構造を含む自己ドーブ型導電性高分子同士を誘電体皮膜に被覆した後、脱水縮合することによって請求項 4に記載の一般式 (1)で示される高分子鎖間が架橋した自己ドーブ型導電性高分子で誘電体皮膜を被覆することを特徴とする請求項 1 ~ 1 3のいずれかに記載の固体電解コンデンサの製造方法。

20

【請求項 1 5】

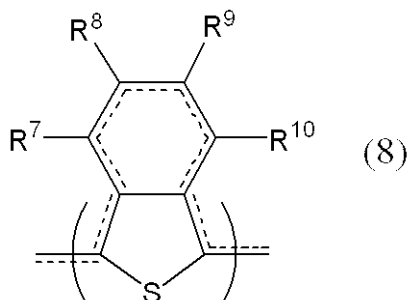
一般式 (7) および / または一般式 (8)

【化 8】



30

【化 9】



40

(式 (7) 中、R¹ ~ R³、B¹、および M⁺は請求項 1 4に記載の一般式 (7) 中と同じ意味を表す。式 (8) 中、R⁷ ~ R¹⁰は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 ~ 2 0の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数 1 ~ 2 0の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 2 0の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、炭素数 2 ~ 2 0の直鎖状

50

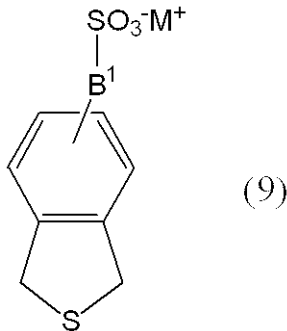
もしくは分岐状のアルケニルオキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、トリハロメチル基、フェニル基、置換フェニル基、または $-B^1-SO_3^-M^+$ 基を表わすが、式(7)および式(8)で示される化学構造を含む自己ドーブ型導電性高分子を脱水縮合するときは $R^7 \sim R^{10}$ のいずれか一つは水素原子であり、このとき式(7)中の $R^1 \sim R^3$ のいずれも水素原子でなくてもよい。式(8)で示される化学構造を含む自己ドーブ型導電性高分子を脱水縮合するときは $R^7 \sim R^{10}$ のうち少なくとも一つは $-B^1-SO_3^-M^+$ 基を表わし、かつ少なくとも一つは水素原子である。 B^1 は、 $-(CH_2)_p-(O)_q-(CH_2)_r-$ を表わし、 p および r は、それぞれ独立して、0 または 1 ~ 3 の整数を表わし、 q は 0 または 1 を表わす。 M^+ は、水素イオン、アルカリ金属イオン、または第 4 級アンモニウムイオンを表わす。) で示される化学構造を含む自己ドーブ型導電性高分子同士を誘電体皮膜に被覆した後、脱水縮合することによって請求項 4 に記載の一般式(1)で示される高分子鎖間が架橋した自己ドーブ型導電性高分子で誘電体皮膜を被覆することを特徴とする請求項 1 ~ 13 のいずれかに記載の固体電解コンデンサの製造方法。

10

【請求項 16】

一般式(9)

【化 10】



20

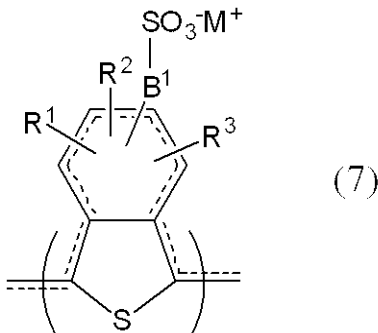
(式中、 B^1 は、 $-(CH_2)_p-(O)_q-(CH_2)_r-$ を表わし、 p および r は、それぞれ独立して、0 または 1 ~ 3 の整数を表わし、 q は 0 または 1 を表わす。 M^+ は、水素イオン、アルカリ金属イオン、または第 4 級アンモニウムイオンを表わす。) で示されるモノマーを(共)重合させた自己ドーブ型導電性高分子を誘電体皮膜に被覆した後、脱水縮合することによって請求項 6 に記載の一般式(3)で示される高分子鎖間が架橋した自己ドーブ型導電性高分子で誘電体皮膜を被覆することを特徴とする請求項 1 ~ 13 のいずれかに記載の固体電解コンデンサの製造方法。

30

【請求項 17】

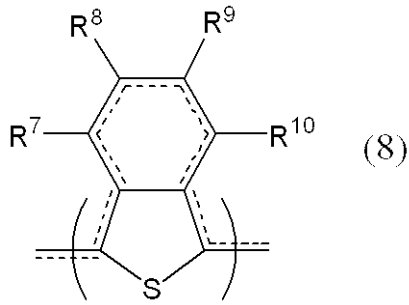
微細孔を有する弁作用金属を一般式(7)および/または一般式(8)

【化 13】



40

【化 1 4】



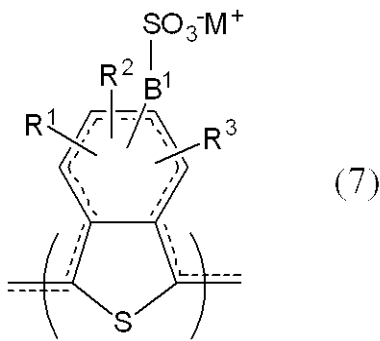
(式(7)および(8)中、 $R^1 \sim R^3$ 、 $R^7 \sim R^{10}$ 、 B^1 、および M^+ は、請求項15に記載の一般式(7)および(8)中と同じ意味を表わす。)で示される自己ドーブ型導電性高分子を含む溶液に浸漬した後、加熱することにより脱水縮合することを特徴とする請求項1～13のいずれかに記載の固体電解コンデンサの製造方法。

10

【請求項 1 8】

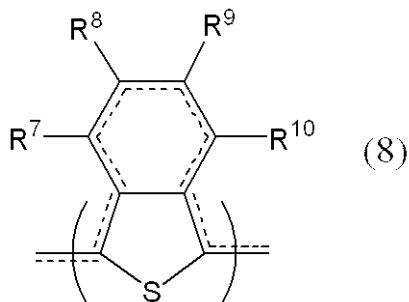
一般式(7)および/または一般式(8)

【化 1 5】



20

【化 1 6】



30

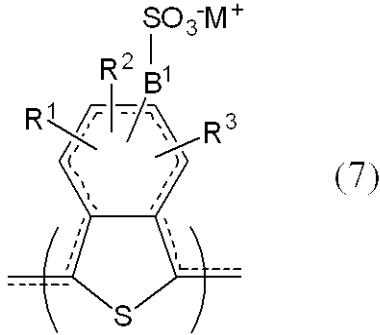
(式(7)および(8)中、 $R^1 \sim R^3$ 、 $R^7 \sim R^{10}$ 、 B^1 、および M^+ は、請求項15に記載の一般式(7)および(8)中と同じ意味を表わす。)で示される自己ドーブ型導電性高分子を含む溶液を微細孔を有する弁作用金属に塗布した後、加熱することにより脱水縮合することを特徴とする請求項1～13のいずれかに記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 1 9】

一般式(7)および/または一般式(8)

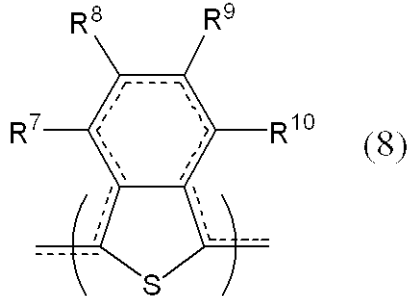
40

【化 1 7】



10

【化 1 8】



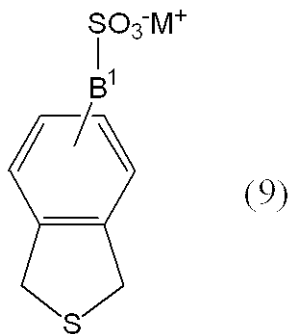
(式(7)および(8)中、 $R^1 \sim R^3$ 、 $R^7 \sim R^{10}$ 、 B^1 、および M^+ は、請求項15に記載の一般式(7)および(8)中と同じ意味を表わす。)で示される自己ドーブ型導電性高分子を含む溶液を、微細孔を有する弁作用金属における陽極と陰極とを絶縁分離する絶縁性材料を有するコンデンサの絶縁性材料に隣接する陰極側の誘電体被膜の少なくとも一部に塗布した後、加熱することにより脱水縮合することを特徴とする請求項1～13のいずれかに記載の固体電解コンデンサの製造方法。

20

【請求項 2 0】

一般式(9)

【化 1 9】



30

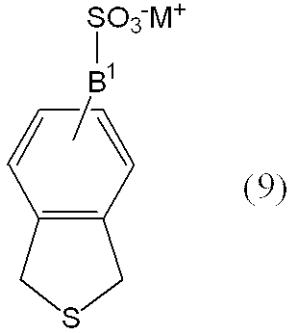
(式中、 B^1 、および M^+ は、請求項16に記載の一般式(9)中と同じ意味を表わす。)で示されるモノマーを(共)重合させた自己ドーブ型導電性高分子を含む溶液を微細孔を有する弁作用金属に塗布した後、加熱することにより脱水縮合することを特徴とする請求項1～13のいずれかに記載の固体電解コンデンサの製造方法。

40

【請求項 2 1】

微細孔を有する弁作用金属を一般式(9)

【化 2 0】



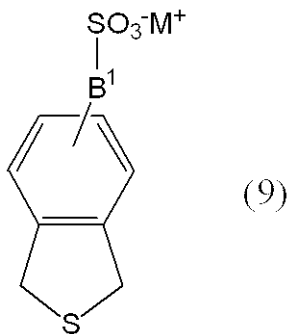
10

(式中、 B^1 、および M^+ は、請求項 16 に記載の一般式 (9) 中と同じ意味を表わす。) で示されるモノマーを (共) 重合させた自己ドーブ型導電性高分子を含む溶液に浸漬した後、加熱することにより脱水縮合することを特徴とする請求項 1 ~ 13 のいずれかに記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 22】

微細孔を有する弁作用金属を一般式 (9)

【化 2 1】



20

(式中、 B^1 、および M^+ は、請求項 16 に記載の一般式 (9) 中と同じ意味を表わす。) で示されるモノマーを (共) 重合させた自己ドーブ型導電性高分子を含む溶液を、微細孔を有する弁作用金属における陽極と陰極とを絶縁分離する絶縁性材料を有するコンデンサの絶縁性材料に隣接する陰極側の誘電体被膜の少なくとも一部に塗布した後、加熱することにより脱水縮合することを特徴とする請求項 1 ~ 13 のいずれかに記載の固体電解コンデンサの製造方法。

30

【請求項 23】

脱水縮合反応が、250 以上 300 以下の範囲内の温度で加熱処理して行われる請求項 14 ~ 22 のいずれかに記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 24】

誘電体皮膜層を有する弁作用金属を、高分子鎖間での架橋が可能な自己ドーブ型導電性高分子を含む水溶液に浸漬したのち脱水縮合反応により硬化させ誘電体皮膜層を水不溶性の第一の固体電解質層で被覆する工程 (工程 1)、第二の固体電解質層を形成させるモノマーを含む溶液に浸漬後乾燥する工程 (工程 2)、酸化剤を含む溶液に浸漬後乾燥する工程 (工程 3) を含む方法により、第二の固体電解質層を設けることを特徴とする請求項 1 ~ 13 のいずれかに記載の固体電解コンデンサの製造方法。

40

【請求項 25】

誘電体皮膜層を有する弁作用金属を、高分子鎖間での架橋が可能な自己ドーブ型導電性高分子を含む水溶液に浸漬したのち脱水縮合反応により硬化させ誘電体皮膜層を水不溶性の第一の固体電解質層で被覆する工程 (工程 1)、第二の固体電解質層を形成させるモノマーを含む溶液に浸漬後乾燥する工程 (工程 2)、酸化剤を含む溶液に浸漬後乾燥する工程 (工程 3) を複数回繰り返す方法により、第二の固体電解質層を設けることを特徴とする請求項 24 に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 26】

50

誘電体皮膜層を有する弁作用金属に高分子鎖間での架橋が可能な自己ドーブ型導電性高分子を含む水溶液を塗布したのち脱水縮合反応により硬化させ誘電体皮膜層を水不溶性の第一の固体電解質層で被覆する工程（工程１）、第二の固体電解質層を形成させるモノマーを含む溶液に浸漬後乾燥する工程（工程２）、酸化剤を含む溶液に浸漬後乾燥する工程（工程３）を複数回繰り返す方法により、第二の固体電解質層を設けることを特徴とする請求項２４に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項２７】

酸化剤が過硫酸塩である請求項２４～２６のいずれかに記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項２８】

酸化剤を含む溶液が有機微粒子を含む懸濁液である請求項２４～２７のいずれかに記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項２９】

有機微粒子の平均粒子径（ D_{50} ）が、 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲である請求項２８に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項３０】

有機微粒子が脂肪族スルホン酸化合物、芳香族スルホン酸化合物、脂肪族カルボン酸化合物、芳香族カルボン酸化合物、それらの塩、及びペプチド化合物からなる群から選ばれる少なくとも１種である請求項２９に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項３１】

請求項１４～３０のいずれかに記載の製造方法で製造された固体電解コンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、誘電体皮膜上に導電性重合体層を含む固体電解コンデンサ及びその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【０００２】

固体電解コンデンサの基本素子は、例えば、図１に示すように、一般にエッチング処理された比表面積の大きな金属箔からなる陽極基体（１）に誘電体の酸化皮膜層（２）を形成し、この外側に対向する電極として固体の半導体層（以下、固体電解質という。）（４）を形成し、そして望ましくはさらに導電ペーストなどの導電体層（５）を形成して作製される。通常は、固体電解質（４）（陰極部分）と陽極基体（１）との絶縁を確実にするために、絶縁性材料からなるマスキング層（３）がさらに設けられる。次いで、このような素子は単独で、あるいは積層してリード線（６，７）を接合し、全体をエポキシ樹脂（８）等で完全に封止してコンデンサ（９）部品として幅広く電気製品に使用されている。

【０００３】

近年、電気機器のデジタル化、パーソナルコンピュータの高速化に伴い、小型で大容量のコンデンサ、高周波領域において低インピーダンスのコンデンサが要求されている。最近では、電子伝導性を有する導電性重合体を固体電解質として用いることが提案されている。

【０００４】

一般的に、誘電体酸化皮膜上に導電性重合体を形成する手法として電解酸化重合法及び化学酸化重合法が知られている。化学酸化重合法は、反応の制御あるいは重合膜形態の制御が難しいが、固体電解質の形成が容易で、短時間に大量生産が可能であるため種々の方法が提案されている。例えば、陽極基体をモノマーを含む溶液に浸漬する工程と酸化剤を含む溶液に浸漬する工程を交互に繰り返すことにより層状構造を有する固体電解質を形成する方法が開示されている（特許文献１：特許第3187380号公報）。この方法によれば、膜厚が $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ の層状構造の固体電解質層を形成することによって、高容量、低インピーダンス、かつ耐熱性に優れた固体電解コンデンサを製造することができるが、固体電

10

20

30

40

50

解質層を形成する層状構造部の層間の空間部分大きいという問題があり、コンデンサ素子を複数積層する積層型コンデンサ用の素子として、固体電解質層全体の一層の薄膜化が求められている。

【0005】

層状構造の固体電解質層を形成することなく、コンデンサ素子の細孔内及び外表面に固体電解質を形成する方法として、モノマー化合物を含む溶液に陽極基体を浸漬した後、酸化剤溶液中で重合し、酸化剤を洗浄した後に乾燥するサイクルを繰り返す方法が開示されているが（特許文献2：特開平9-306788号公報）、この方法で形成される固体電解質層は、層間に空間部が存在しないため外部応力に対する耐性が不十分であった。

【0006】

固体電解質の形成方法としては、単一の導電性高分子を細孔および外周部に被覆する方法以外に2種類の導電性高分子を陽極と陰極の間に配する方法が開示されている。すなわち、水溶性のスルホン化ポリアニリン溶液に浸漬後、乾燥する工程を繰り返すことによって第一の導電性高分子層を形成した後、電解重合によって第二の導電性高分子層を形成することによって容量が大きく、インピーダンス特性に優れた固体電解コンデンサを製造する方法が提案されている（特許文献3：特開平10-321474号公報）。さらに、当該導電性高分子が第二の導電性高分子を形成する際に溶解するのを防止するためにさらに高温で加熱処理することによって第一の導電性高分子層を不溶化する方法が提案されている（特許文献4：特開2002-313684号公報）。

【0007】

一方、陽極基体は、固体電解コンデンサを形成するために陽極部と陰極部との間の絶縁分離が必須となる。すなわち、特許文献5（特表2000-67267号公報）には、多孔質層が形成されている陽極基体の表面に固化後の絶縁性および耐熱性が良好な低分子量ポリイミドまたはその前駆体を塗布することによって絶縁分離ができることが開示されている。

しかしながら、絶縁性材料の塗布による陽極部と陰極部の絶縁分離は、陽極基体に形成された多孔質層内への絶縁性材料の浸透にバラツキがあるため、なおも不十分であることを本発明者らは突き止めた。すなわち、陽極基体をモノマーを含む溶液に浸漬する工程および酸化剤を含む溶液に浸漬する工程を交互に繰り返し、陰極部を形成する過程において、モノマー溶液および酸化剤溶液が、陰極側から、陽極基体に形成された多孔質層内への絶縁性材料の浸透が不十分な欠陥箇所を通じて浸透し、固体電解質の形成が陽極近傍にまで到達することによって漏れ電流が増大するか、あるいは陽極に達することによってショートの原因となっていた。本発明者らは、絶縁分離に用いる絶縁性材料の塗布幅を広げることによって絶縁性を向上させることができることを見出しているが、所定のサイズの固体電解コンデンサが有効に活用できる誘電体面積が相対的に低下することから容量発現率が低下し好ましくなかった。

【0008】

【特許文献1】特許第3187380号公報

【特許文献2】特開平9-306788号公報

【特許文献3】特開平10-321474号公報

【特許文献4】特開2002-313684号公報

【特許文献5】特表2000-67267号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

自己ドーパ型導電性高分子の1種であるスルホン化ポリアニリンは、外来ドーパントを使用するポリピロールやポリエチレンジオキシチオフェンに比べて導電性が低いことが知られている。このため、誘電体層をスルホン化ポリアニリンで被覆すると化学酸化重合や電気化学重合を単独に行いポリピロール誘導体やポリエチレンジオキシチオフェン等の単独の導電性高分子膜を被覆膜として使用する場合に比べて等価直列抵抗が上昇する。さら

10

20

30

40

50

に、スルホン化ポリアニリンを不溶化する為の高温処理は、スルホン酸基の脱離を伴っているために導電性高分子の脱ドーピングを伴い等価直列抵抗が上昇する。なお、スルホン化ポリアニリンを用いる特許文献3および特許文献4のいずれにおいても等価直列抵抗に関する記載はない。

【0010】

一方、所定の容量の固体電解コンデンサとするためには、通常コンデンサ素子を複数個積層して陽極端子に陽極リード線を接続し、導電性重合体を含む導電体層に陰極リード線を接続し、さらに全体をエポキシ樹脂等の絶縁性樹脂で封止して作製されるが、固体電解コンデンサでは、コンデンサ素子の陰極部分で導電性重合体の重合条件をコントロールして導電性重合体を厚くする必要がある。コンデンサ素子の陰極部分の導電性重合体の重合条件を綿密にコントロールしなければ、導電性重合体の厚さが不均一になり導電性重合体の薄い部分ができ、ペーストなどが誘電体酸化皮膜層と直接接触しやすくなり、漏れ電流の上昇につながるからである。また、所定の大きさの固体電解コンデンサチップに積層できるコンデンサ素子の枚数は素子の厚さによって制限されるため、固体電解コンデンサチップの容量を大きくすることができなかつた。さらに、導電性重合体の付着厚さが不均一であると、積層されたコンデンサ素子とコンデンサ素子の接触面積が低下するため、等価直列抵抗(ESR)が大きくなるという問題もある。

【0011】

したがって、本発明の課題は、等価直列抵抗の増大を伴わずに上記の問題点を解決し、短絡不良を増加させることなく素子形状のバラツキを少なく、かつ薄いコンデンサ素子を安定して作製し、固体電解コンデンサチップ内のコンデンサ素子の積層枚数を増やして高容量化を可能とし、さらに等価直列抵抗のバラツキを小さくし、容量の低下を伴うことなく、陽極と陰極を絶縁分離するために形成されている絶縁性材料の欠陥部分をなくした、積層型固体電解コンデンサ素子及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】

【0012】

本発明者らは、上記課題に鑑み鋭意検討した結果、

- (1)高分子鎖間に架橋を有する自己ドーブ型導電性高分子の先駆体となる自己ドーブ型導電性高分子は、可溶性の導電性高分子であり低粘度の溶液であるため、エッチング処理を施され拡面化処理されて形成された微細孔内にも容易に浸透し誘電体皮膜を均一に被覆することができるため容量出現率が向上すること、
- (2)上記高分子鎖間に架橋を有する自己ドーブ型導電性高分子による弁作用金属の表面への被覆は等価直列抵抗が上昇することがないことから特に有効であること、
- (3)さらに、この高分子による被覆膜は、高い硬度、耐水性、耐薬品性を有していることから誘電体皮膜に対する外部応力を緩和することができること、
- (4)特に、固体電解質の形成後、集電のために形成されるペーストが導電性重合体の厚さの薄い部分において誘電体酸化皮膜層と直接接触することが防止でき漏れ電流の上昇を防止することができるだけでなく、耐熱性が高いことから鉛フリー対応の高温でのリフロー温度にも耐えうる有用な固体電解コンデンサを提供し得ること、
- (5)また、本発明の被覆構造を有することにより微細孔を有しない弁金属表面に対しても、第二層目の固体電解質層形成の過程でモノマー溶液もしくは酸化剤溶液の吸液性および/または液保持性を高めることができ均一な重合膜形成を促進することができること、
- (6)および、微細孔を有する弁作用金属における陽極と陰極とを絶縁分離するために形成されている絶縁性材料に隣接する陰極側の誘電体皮膜の少なくとも一部に、高分子鎖間に架橋を有する自己ドーブ型導電性高分子を形成させることによって、容量の低下を伴うことなく、陽極と陰極を絶縁分離するために形成されている絶縁性材料の欠陥部分をなくし漏れ電流を低減できることを見出した。

【0013】

本発明者らは、かくして得られる固体電解コンデンサは、誘電体皮膜上に形成される固体電解質の密着性が向上し、高容量で、誘電損失(tan δ)、漏れ電流、不良率が小さ

くなることを確認した。さらに、上記の優れた固体電解コンデンサ素子を複数枚積層することによりコンデンサの小型・高容量化ができることを確認して本発明を完成するにいたった。

【 0 0 1 4 】

1 . 弁作用金属表面に形成された誘電体皮膜上に高分子鎖間架橋を有する自己ドーブ型導電性高分子層を含むことを特徴とする固体電解コンデンサ。

2 . 自己ドーブ型導電性高分子がスルホン酸基を含む前記 1 に記載の固体電解コンデンサ。

3 . 架橋がスルホン結合を介してされ、そのスルホン結合が高分子の繰返し単位の 0 . 0 1 ~ 9 0 モル % 含まれている自己ドーブ型導電性高分子を含む前記 2 に記載の固体電解コンデンサ。

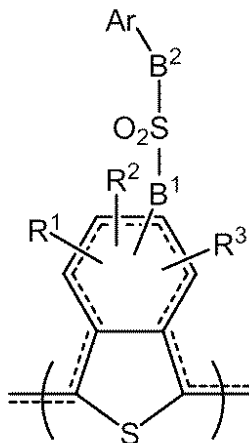
10

4 . スルホン酸基を有する自己ドーブ型導電性高分子であって、X線光電子分光法によるスルホン酸基の結合エネルギーより 0.5 ~ 2 e V 低い結合エネルギーの結合を介して高分子鎖間が架橋している自己ドーブ型導電性高分子を含む前記 1 ~ 3 のいずれかに記載の固体電解コンデンサ。

5 . スルホン酸基を有するイソチアナフテン骨格を含む自己ドーブ型導電性高分子を含む前記 1 ~ 4 のいずれかに記載の固体電解コンデンサ。

6 . スルホン結合の架橋構造が、一般式 (1)

【化 1】



20

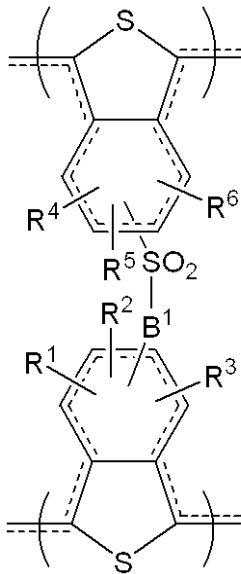
30

(式中、 $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 ~ 2 0 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数 1 ~ 2 0 の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 2 0 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、炭素数 2 ~ 2 0 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニルオキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、トリハロメチル基、フェニル基、置換フェニル基、または $-B^1-SO_3^-M^+$ 基を表わす。 B^1 および B^2 は、それぞれ独立して $-(CH_2)_p-(O)_q-(CH_2)_r-$ を表わし、 p および r は、それぞれ独立して、0 または 1 ~ 3 の整数を表わし、 q は 0 または 1 を表わす。 M^+ は、水素イオン、アルカリ金属イオン、または第 4 級アンモニウムイオンを表わす。 Ar は、高分子鎖を有していてもよい、一価の芳香族基、置換された一価の芳香族基、一価の複素環基もしくは置換された一価の複素環基を表わす。) で示される化学構造である自己ドーブ型導電性高分子を含むことを特徴とする前記 5 に記載の固体電解コンデンサ。

40

7 . スルホン結合の架橋構造が、一般式 (2)

【化 2】



(2)

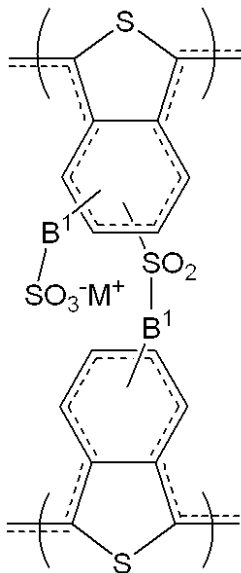
10

(式中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、炭素数 2 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニルオキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、トリハロメチル基、フェニル基、置換フェニル基、または $-B^1-SO_3^-M^+$ 基を表わす。 B^1 は、 $-(CH_2)_p-(O)_q-(CH_2)_r-$ を表わし、 p および r は、それぞれ独立して、0 または 1 ~ 3 の整数を表わし、 q は 0 または 1 を表わす。 M^+ は、水素イオン、アルカリ金属イオン、または第 4 級アンモニウムイオンを表わす。) で示される化学構造である自己ドーブ型導電性高分子を含むことを特徴とする前記 6 に記載の固体電解コンデンサ。

20

8 . スルホン結合の架橋構造が、一般式 (3)

【化 3】



(3)

30

(式中、 B^1 は、 $-(CH_2)_p-(O)_q-(CH_2)_r-$ を表わし、 p および r は、それぞれ独立して、0 または 1 ~ 3 の整数を表わし、 q は 0 または 1 を表わす。 M^+ は、水素イオン、アルカリ金属イオン、または第 4 級アンモニウムイオンを表わす。) で示される化学構造である自己ドーブ型導電性高分子を含むことを特徴とする前記 7 に記載の固体電解コンデンサ。

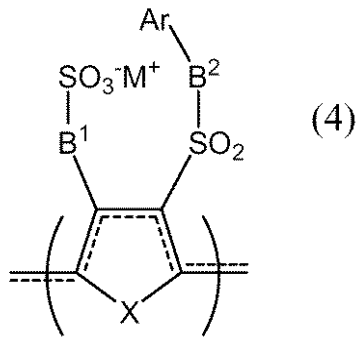
40

9 . 自己ドーブ型導電性高分子が、スルホン酸基を有する複素五員環骨格を含む自己ドーブ型導電性高分子を含むことを特徴とする前記 2 ~ 4 のいずれかに記載の固体電解コンデンサ。

50

10 . スルホン結合の架橋構造が、一般式 (4)

【化 4】



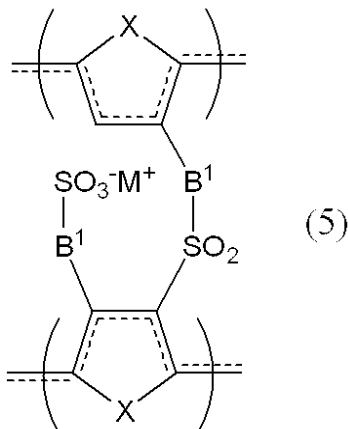
10

(式中、Xは - S - 、 - O - 、または - N (- R¹⁵) - を表わし、R¹⁵は、水素原子、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数 2 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基を表わし、B¹およびB²は、それぞれ独立して - (CH₂)_p - (O)_q - (CH₂)_r - を表わし、pおよびrは、それぞれ独立して、0または1 ~ 3の整数を表わし、qは0または1を表わす。M⁺は、水素イオン、アルカリ金属イオン、または第4級アンモニウムイオンを表わす。Arは、高分子鎖を有していてもよい、一価の芳香族基、置換された一価の芳香族基、一価の複素環基もしくは置換された一価の複素環基を表わす。) で示される化学構造を含む自己ドーブ型導電性高分子を含むことを特徴とする前記9に記載の固体電解コンデンサ。

20

11 . スルホン結合の架橋構造が、一般式 (5)

【化 5】



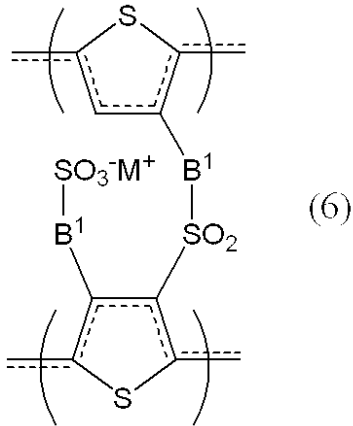
30

(式中、Xは - S - 、 - O - 、または - N (- R¹⁵) - を表わし、R¹⁵は、水素原子、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数 2 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基を表わし、B¹は、 - (CH₂)_p - (O)_q - (CH₂)_r - を表わし、pおよびrは、それぞれ独立して、0または1 ~ 3の整数を表わし、qは0または1を表わす。M⁺は、水素イオン、アルカリ金属イオン、または第4級アンモニウムイオンを表わす。) で示される化学構造を含む自己ドーブ型導電性高分子を含むことを特徴とする前記10に記載の固体電解コンデンサ。

40

12 . スルホン結合の架橋構造が、一般式 (6)

【化6】



10

(式中、 B^1 は、 $-(CH_2)_p-(O)_q-(CH_2)_r-$ を表わし、 p および r は、それぞれ独立して、0または1~3の整数を表わし、 q は0または1を表わす。 M^+ は、水素イオン、アルカリ金属イオン、または第4級アンモニウムイオンを表わす。)で示される化学構造である自己ドーブ型導電性高分子を含むことを特徴とする前記10または前記11のいずれかに記載の固体電解コンデンサ。

13. 金属表面に形成された誘電体皮膜上に、高分子鎖間架橋を有する自己ドーブ型導電性高分子を含む第一の固体電解質層を有し、その上に第二の固体電解質層を有する前記1

20

14. 第一の固体電解質層が水不溶性である前記13に記載の固体電解コンデンサ。

15. 金属が微細孔を有する弁作用金属である前記1~14のいずれかに記載の固体電解コンデンサ。

16. 微細孔を有する弁作用金属における陽極と陰極とを絶縁分離する絶縁材料を有し、これに隣接する陰極側の誘電体皮膜の少なくとも一部に、高分子鎖間架橋を有する自己ドーブ型導電性高分子を含む第一の固体電解質層を有し、その上に第二の固体電解質層を有する前記15に記載の固体電解コンデンサ。

17. 高分子鎖間が架橋している自己ドーブ型導電性高分子を含む固体電解質層の膜厚が1nm~1000nmの範囲である前記1~16のいずれかに記載の固体電解コンデンサ

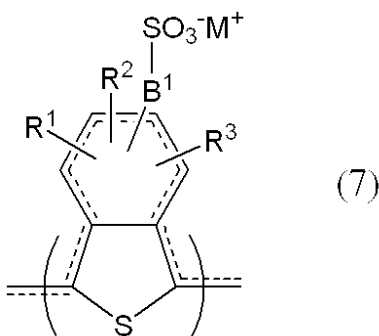
30

18. 高分子鎖間が架橋している自己ドーブ型導電性高分子を含む固体電解質層の導電率が0.001~100S/cmの範囲にある前記1~17のいずれかに記載の固体電解コンデンサ。

19. 高分子鎖間が架橋している自己ドーブ型導電性高分子を含む固体電解質層の鉛筆硬度がHB~4Hの硬度を有する前記1~18のいずれかに記載の固体電解コンデンサ。

20. 一般式(7)

【化7】



40

(式中、 R^1 ~ R^3 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1~20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数1~20の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、炭素数2~20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、炭素数2~20の直鎖状もしくは分岐状の

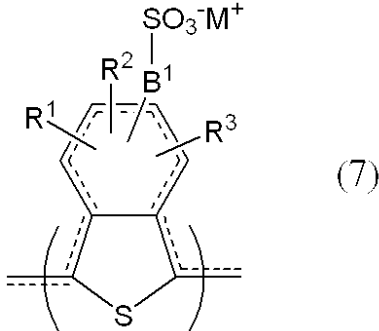
50

アルケニルオキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、トリハロメチル基、フェニル基、置換フェニル基、または $-B^1-SO_3^-M^+$ 基を表わすが、 $R^1 \sim R^3$ のいずれか一つは水素原子である。 B^1 は、 $-(CH_2)_p-(O)_q-(CH_2)_r-$ を表わし、 p および r は、それぞれ独立して、0 または 1 ~ 3 の整数を表わし、 q は 0 または 1 を表わす。 M^+ は、水素イオン、アルカリ金属イオン、または第 4 級アンモニウムイオンを表わす。) で示される化学構造を含む自己ドーブ型導電性高分子同士を誘電体皮膜に被覆した後、脱水縮合することによって請求項 6 に記載の一般式 (1) で示される高分子鎖間が架橋した自己ドーブ型導電性高分子で誘電体皮膜を被覆することを特徴とする前記 1 ~ 19 のいずれかに記載の固体電解コンデンサの製造方法。

21. 一般式 (7) および / または一般式 (8)

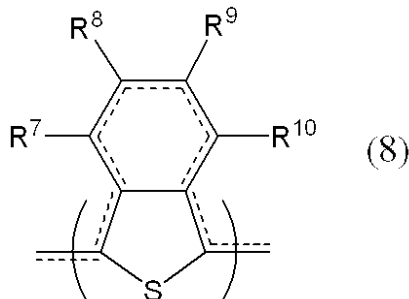
10

【化 8】



20

【化 9】



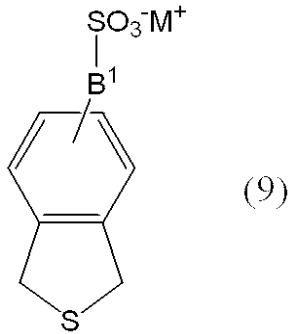
(式 (7) 中、 $R^1 \sim R^3$ 、 B^1 、および M^+ は請求項 20 に記載の一般式 (7) 中と同じ意味を表す。式 (8) 中、 $R^7 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、炭素数 2 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニルオキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、トリハロメチル基、フェニル基、置換フェニル基、または $-B^1-SO_3^-M^+$ 基を表わすが、式 (7) および式 (8) で示される化学構造を含む自己ドーブ型導電性高分子を脱水縮合するときは $R^7 \sim R^{10}$ のいずれか一つは水素原子であり、このとき式 (7) 中の $R^1 \sim R^3$ のいずれも水素原子でなくてもよい。式 (8) で示される化学構造を含む自己ドーブ型導電性高分子を脱水縮合するときは $R^7 \sim R^{10}$ のうち少なくとも一つは $-B^1-SO_3^-M^+$ 基を表わし、かつ少なくとも一つは水素原子である。 B^1 は、 $-(CH_2)_p-(O)_q-(CH_2)_r-$ を表わし、 p および r は、それぞれ独立して、0 または 1 ~ 3 の整数を表わし、 q は 0 または 1 を表わす。 M^+ は、水素イオン、アルカリ金属イオン、または第 4 級アンモニウムイオンを表わす。) で示される化学構造を含む自己ドーブ型導電性高分子同士を誘電体皮膜に被覆した後、脱水縮合することによって請求項 6 に記載の一般式 (1) で示される高分子鎖間が架橋した自己ドーブ型導電性高分子で誘電体皮膜を被覆することを特徴とする前記 1 ~ 19 のいずれかに記載の固体電解コンデンサの製造方法。

30

40

22. 一般式 (9)

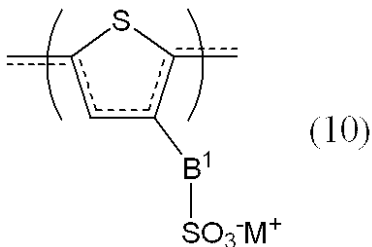
【化 1 0】



(式中、 B^1 は、 $-(CH_2)_p-(O)_q-(CH_2)_r-$ を表わし、 p および r は、それぞれ独立して、0または1~3の整数を表わし、 q は0または1を表わす。 M^+ は、水素イオン、アルカリ金属イオン、または第4級アンモニウムイオンを表わす。)で示されるモノマーを(共)重合させた自己ドーブ型導電性高分子を誘電体皮膜に被覆した後、脱水縮合することによって請求項8に記載の一般式(3)で示される高分子鎖間が架橋した自己ドーブ型導電性高分子で誘電体皮膜を被覆することを特徴とする前記1~19のいずれかに記載の固体電解コンデンサの製造方法。

23. 一般式(10)

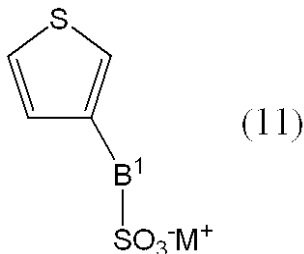
【化 1 1】



(式中、 B^1 は、 $-(CH_2)_p-(O)_q-(CH_2)_r-$ を表わし、 p および r は、それぞれ独立して、0または1~3の整数を表わし、 q は0または1を表わす。 M^+ は、水素イオン、アルカリ金属イオン、または第4級アンモニウムイオンを表わす。)で示される化学構造を含む自己ドーブ型導電性高分子同士を誘電体皮膜に被覆した後、脱水縮合することによって請求項12に記載の一般式(6)で示される高分子鎖間が架橋した自己ドーブ型導電性高分子で誘電体皮膜を被覆することを特徴とする前記1~19のいずれかに記載の固体電解コンデンサの製造方法。

24. 一般式(11)

【化 1 2】



(式中、 B^1 は、 $-(CH_2)_p-(O)_q-(CH_2)_r-$ を表わし、 p および r は、それぞれ独立して、0または1~3の整数を表わし、 q は0または1を表わす。 M^+ は、水素イオン、アルカリ金属イオン、または第4級アンモニウムイオンを表わす。)で示されるモノマーを(共)重合させた自己ドーブ型導電性高分子を誘電体皮膜に被覆した後、脱水縮合することによって請求項12に記載の一般式(6)で示される高分子鎖間が架橋した自己ドーブ型導電性高分子で誘電体皮膜を被覆することを特徴とする前記1~19のいずれかに記載の固体電解コンデンサの製造方法。

25. 微細孔を有する弁作用金属を一般式(7)および/または一般式(8)

10

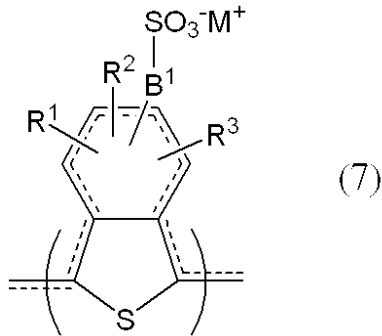
20

30

40

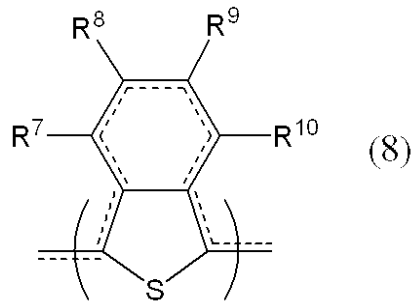
50

【化 1 3】



10

【化 1 4】

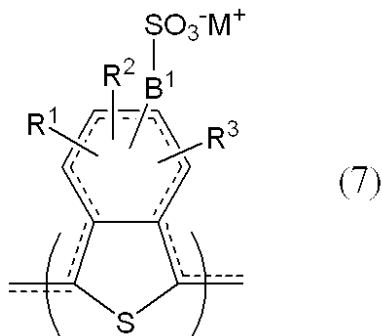


(式(7)および(8)中、 $R^1 \sim R^3$ 、 $R^7 \sim R^{10}$ 、 B^1 、および M^+ は、請求項21に記載の一般式(7)および(8)中と同じ意味を表わす。)で示される自己ドーピング型導電性高分子を含む溶液に浸漬した後、加熱することにより脱水縮合することを特徴とする前記1～19のいずれかに記載の固体電解コンデンサの製造方法。

20

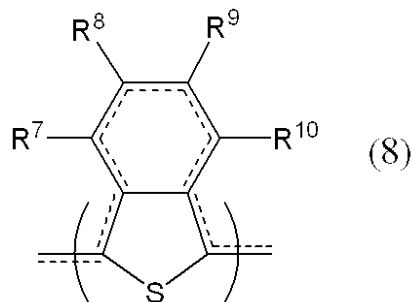
26. 一般式(7)および/または一般式(8)

【化 1 5】



30

【化 1 6】

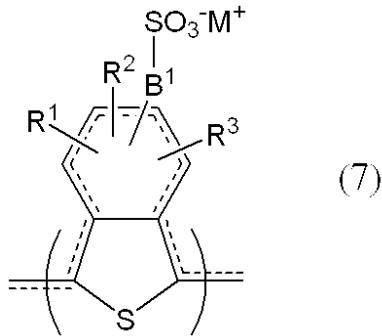


40

(式(7)および(8)中、 $R^1 \sim R^3$ 、 $R^7 \sim R^{10}$ 、 B^1 、および M^+ は、請求項21に記載の一般式(7)および(8)中と同じ意味を表わす。)で示される自己ドーピング型導電性高分子を含む溶液を微細孔を有する弁作用金属に塗布した後、加熱することにより脱水縮合することを特徴とする前記1～19のいずれかに記載の固体電解コンデンサの製造方法。

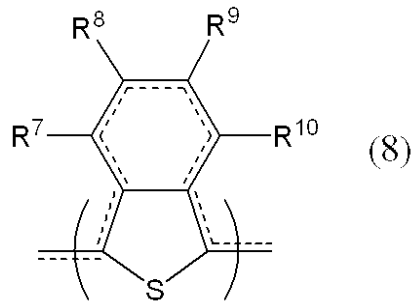
27. 一般式(7)および/または一般式(8)

【化 1 7】



10

【化 1 8】

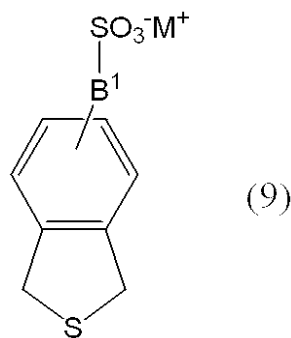


(式(7)および(8)中、 $R^1 \sim R^3$ 、 $R^7 \sim R^{10}$ 、 B^1 、および M^+ は、請求項21に記載の一般式(7)および(8)中と同じ意味を表わす。)で示される自己ドーブ型導電性高分子を含む溶液を、微細孔を有する弁作用金属における陽極と陰極とを絶縁分離する絶縁性材料を有するコンデンサの絶縁性材料に隣接する陰極側の誘電体被膜の少なくとも一部に塗布した後、加熱することにより脱水縮合することを特徴とする前記1～19のいずれかに記載の固体電解コンデンサの製造方法。

20

28. 一般式(9)

【化 1 9】



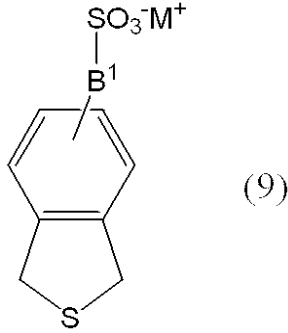
30

(式中、 B^1 、および M^+ は、請求項22に記載の一般式(9)中と同じ意味を表わす。)で示されるモノマーを(共)重合させた自己ドーブ型導電性高分子を含む溶液を微細孔を有する弁作用金属に塗布した後、加熱することにより脱水縮合することを特徴とする前記1～19のいずれかに記載の固体電解コンデンサの製造方法。

40

29. 微細孔を有する弁作用金属を一般式(9)

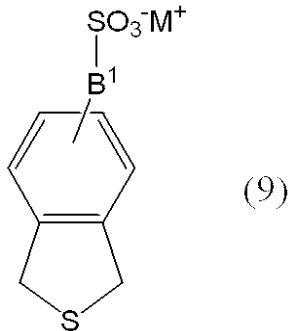
【化 2 0】



(式中、 B^1 、および M^+ は、請求項 22 に記載の一般式 (9) 中と同じ意味を表わす。) 示されるモノマーを (共) 重合させた自己ドーブ型導電性高分子を含む溶液に浸漬した後、加熱することにより脱水縮合することを特徴とする前記 1 ~ 19 のいずれかに記載の固体電解コンデンサの製造方法。

30. 微細孔を有する弁作用金属を一般式 (9)

【化 2 1】



(式中、 B^1 、および M^+ は、請求項 22 に記載の一般式 (9) 中と同じ意味を表わす。) 示されるモノマーを (共) 重合させた自己ドーブ型導電性高分子を含む溶液を、微細孔を有する弁作用金属における陽極と陰極とを絶縁分離する絶縁性材料を有するコンデンサの絶縁性材料に隣接する陰極側の誘電体被膜の少なくとも一部に塗布した後、加熱することにより脱水縮合することを特徴とする前記 1 ~ 19 のいずれかに記載の固体電解コンデンサの製造方法。

31. 脱水縮合反応が、210 以上 350 以下の範囲内の温度で加熱処理して行われる前記 20 ~ 22 および前記 25 ~ 30 のいずれかに記載の固体電解コンデンサの製造方法。

32. 脱水縮合反応が、120 ~ 250 の温度で、10 秒 ~ 60 分加熱処理することによって行われる前記 23 または前記 24 に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

33. 誘電体皮膜層を有する弁作用金属を、高分子鎖間での架橋が可能な自己ドーブ型導電性高分子を含む水溶液に浸漬したのち脱水縮合反応により硬化させ誘電体皮膜層を水不溶性の第一の固体電解質層で被覆する工程 (工程 1)、第二の固体電解質層を形成させるモノマーを含む溶液に浸漬後乾燥する工程 (工程 2)、酸化剤を含む溶液に浸漬後乾燥する工程 (工程 3) を含む方法により、第二の固体電解質層を設けることを特徴とする前記 1 ~ 19 のいずれかに記載の固体電解コンデンサの製造方法。

34. 誘電体皮膜層を有する弁作用金属を、高分子鎖間での架橋が可能な自己ドーブ型導電性高分子を含む水溶液に浸漬したのち脱水縮合反応により硬化させ誘電体皮膜層を水不溶性の第一の固体電解質層で被覆する工程 (工程 1)、第二の固体電解質層を形成させるモノマーを含む溶液に浸漬後乾燥する工程 (工程 2)、酸化剤を含む溶液に浸漬後乾燥する工程 (工程 3) を複数回繰り返す方法により、第二の固体電解質層を設けることを特徴とする前記 33 に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

35. 誘電体皮膜層を有する弁作用金属に高分子鎖間での架橋が可能な自己ドーブ型導電性高分子を含む水溶液を塗布したのち脱水縮合反応により硬化させ誘電体皮膜層を水不溶

10

20

30

40

50

性の第一の固体電解質層で被覆する工程（工程 1）、第二の固体電解質層を形成させるモノマーを含む溶液に浸漬後乾燥する工程（工程 2）、酸化剤を含む溶液に浸漬後乾燥する工程（工程 3）を複数回繰り返す方法により、第二の固体電解質層を設けることを特徴とする前記 3 3 に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

3 6. 酸化剤が過硫酸塩である前記 3 3 ~ 3 5 のいずれかに記載の固体電解コンデンサの製造方法。

3 7. 酸化剤を含む溶液が有機微粒子を含む懸濁液である前記 3 3 ~ 3 6 のいずれかに記載の固体電解コンデンサの製造方法。

3 8. 有機微粒子の平均粒子径（ D_{50} ）が、1 ~ 20 μm の範囲である前記 3 7 に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

3 9. 有機微粒子が脂肪族スルホン酸化合物、芳香族スルホン酸化合物、脂肪族カルボン酸化合物、芳香族カルボン酸化合物、それらの塩、及びペプチド化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である前記 3 8 に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

4 0. 前記 2 0 ~ 3 9 のいずれかに記載の製造方法で製造された固体電解コンデンサ。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、短絡不良が少なく、素子形状のバラツキが少なく、薄いコンデンサ素子を安定して作製でき、固体電解コンデンサチップ内のコンデンサ素子の積層枚数を増やし高容量化可能で、等価直列抵抗のバラツキが小さい積層型固体電解コンデンサに適した固体電解コンデンサ素子を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下、添付の図面を参照しつつ本発明を説明する。

本発明に使用する固体電解コンデンサは金属からなる陽極基板（以下、基板ともいう。）の表面に誘電体皮膜を有する。基板（1）表面の誘電体皮膜（2）は、通常、弁作用を有する金属の多孔質成形体を化成処理すること等により形成される。

本発明に使用できる弁作用を有する金属は、アルミニウム、タンタル、ニオブ、チタン、ジルコニウム、マグネシウム、珪素などの金属単体、またはこれらの合金である。また多孔質の形態については、圧延箔のエッチング物、微粉焼結体などの多孔質成形体の形態であればいずれでもよい。

【0017】

具体的な陽極基板としては、これら金属の多孔質焼結体、エッチング等で表面処理された板（リボン、箔等を含む。）、線等が使用できるが、好ましくは平板状、箔状のものである。さらに、この金属多孔体の表面に誘電体酸化皮膜を形成する方法は、公知の方法を用いることができる。例えば、アルミニウム箔を使用する場合には、ホウ酸、リン酸、アジピン酸、またはそれらのナトリウム塩、アンモニウム塩などを含む水溶液中で陽極酸化して酸化皮膜を形成することができる。また、タンタル粉末の焼結体を使用する場合には、リン酸水溶液中で陽極酸化して、焼結体に酸化皮膜を形成することができる。

【0018】

例えば、弁作用金属箔の厚さは、使用目的によって異なるが、厚みが約 40 ~ 300 μm の箔が使用される。薄型の固体電解コンデンサとするためには、例えばアルミニウム箔では、80 ~ 250 μm のものを使用し、固体電解コンデンサを設けた素子の最大高さを 250 μm 以下となるようにすることが好ましい。金属箔の大きさ及び形状も用途により異なるが、平板状素子単位として幅約 1 ~ 50 mm、長さ約 1 ~ 50 mmの矩形のものが好ましく、より好ましくは幅約 2 ~ 15 mm、長さ約 2 ~ 25 mmである。

【0019】

化成に用いる化成液、化成電圧等の化成条件は、製造される固体電解コンデンサに必要な容量、耐電圧等に応じて、予め実験により確認し適当な値に設定する。なお、化成処理に際しては、化成液が固体電解コンデンサの陽極となる部分に滲み上がるのを防止し、かつ後工程で形成される固体電解質（4）（陰極部分）との絶縁を確実にするために一般的

10

20

30

40

50

にマスキング(3)が設けられる。

【0020】

マスキング材としては、陽極と陰極とを絶縁分離する絶縁材料が用いられ、一般的な耐熱性樹脂、好ましくは溶剤に可溶あるいは膨潤しうる耐熱性樹脂またはその前駆体、無機質微粉とセルロース系樹脂からなる組成物などが使用できるが、材料には制限されない。具体例としてはポリフェニルスルホン(PPS)、ポリエーテルスルホン(PES)、シアン酸エステル樹脂、フッ素樹脂(テトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体等)、低分子量ポリイミド及びそれらの誘導体及びその前駆体などが挙げられ、特に低分子量ポリイミド、ポリエーテルスルホン、フッ素樹脂及びそれらの前駆体が好ましい。

10

【0021】

以下、本発明における微細孔を有する弁作用金属表面に形成された誘電体皮膜上に高分子鎖間架橋を有する自己ドーブ型導電性高分子層を有する固体電解コンデンサを形成する方法について順を追って説明する。本発明の固体電解コンデンサは、金属表面に形成された誘電体皮膜上に高分子鎖間架橋を有する自己ドーブ型導電性高分子層を有することを特徴とする固体電解コンデンサであり、好ましくは、前記自己ドーブ型導電性高分子を含む第一の固体電解質層の上に第二の固体電解質層が設けられている。第一の固体電解質層である高分子鎖間が架橋している自己ドーブ型導電性高分子は水に不溶であることが好ましい。

【0022】

以下、第一の固体電解質層である高分子鎖間が架橋している自己ドーブ型導電性高分子について説明する。

20

本発明に用いられる高分子鎖間架橋を有する自己ドーブ型導電性高分子は、スルホン酸基を含み、架橋がスルホン結合を介して形成され、そのスルホン結合が高分子の繰返し単位の0.01~90モル%、好ましくは1~90モル%含まれている自己ドーブ型導電性高分子を含むことがより好ましい。

【0023】

これまで、自己ドーブ型導電性高分子に耐溶剤性、特に耐水性を付与する方法としては、水溶性ポリアニン型自己ドーブ型導電性高分子を200程度で15分ほど加熱処理することにより、導電性高分子のカルボン酸基、スルホン酸基等が一部脱離して耐水性が増加するとされている。

30

しかし、高温で加熱処理することにより、その物質自体が分解するため本来必要な性質である表面抵抗が著しく上昇することも知られていた。

【0024】

本発明者らは、このような水溶性自己ドーブ型導電性高分子を一部架橋することにより大きな導電性の低下を伴うことなく耐溶剤性が向上することを見出した。

架橋方法としては、どのような方法でも構わないが、架橋性のモノマーを使用して重合すると本来必要な水等の溶剤への溶解性が低下するので、溶液で塗膜した後に架橋する方法が好ましい。

水溶性イソチアナフテン骨格を含む自己ドーブ型導電性高分子では、300で短時間(5分以内)の加熱により、一部のスルホン酸基が、別のイソチアナフテンのベンゼン環と縮合して架橋構造が生成し、電気的特性が低下せずに耐水性が増加する。

40

上記のようにイソチアナフテン骨格を含む自己ドーブ型導電性高分子のポリマー鎖を架橋することにより、耐水性のみならず耐溶剤性にも優れたものになる。架橋方法は、基本的にはどのような方法でも構わないが、スルホン結合で架橋された化学構造を含有するポリイソチアナフテン型の自己ドーブ型導電性高分子が耐熱性、耐水性のみならず耐溶剤性にも優れている。

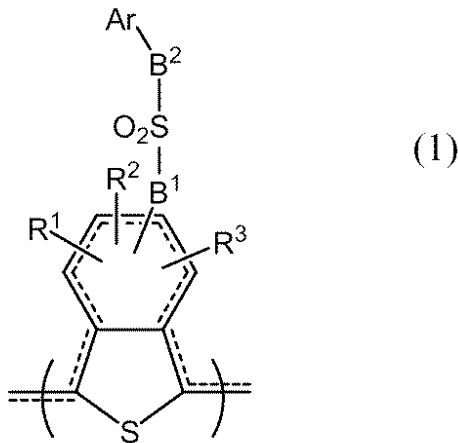
【0025】

更に詳しくは、本発明の好ましい実施態様における、高分子鎖間で架橋された自己ドーブ型導電性高分子は、電子共役系高分子の繰返し単位の少なくとも1つの構造単位にブ

50

レンステッド酸基を有し、さらに詳細には、化学構造は限定されないが、
好ましくは、一般式(1)

【化22】



10

で示されるスルホン結合を介して架橋を形成した化学構造を含有するものであってもよい。

【0026】

一般式(1)中、 $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1~20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数1~20の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、炭素数2~20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、炭素数2~20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニルオキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、トリハロメチル基、フェニル基、置換フェニル基、または $-B^1-SO_3^-M^+$ 基を表わす。 B^1 および B^2 は、それぞれ独立して $-(CH_2)_p-(O)_q-(CH_2)_r-$ を表わし、 p および r は、それぞれ独立して、0または1~3の整数を表わし、 q は0または1を表わす。 M^+ は、水素イオン、アルカリ金属イオン、または第4級アンモニウムイオンを表わす。

20

【0027】

また、本発明における高分子鎖間架橋を有する自己ドーブ型導電性高分子には、高分子鎖を有していてもよい、一価の芳香族基、置換された一価の芳香族基、一価の複素環基もしくは置換された一価の複素環基との間で架橋している、高分子鎖架橋を有する自己ドーブ型導電性高分子が含まれる。すなわち、一般式(1)中の Ar は、高分子鎖を有していてもよい、一価の芳香族基、置換された一価の芳香族基、一価の複素環基もしくは置換された一価の複素環基を表わす。このような、高分子鎖を有していてもよい、前記一価の芳香族基、一価の複素環基として、より具体的には、フェニル基、置換フェニル基、ナフチル基、置換ナフチル基、アントラニル基、置換アントラニル基、キノリル基、置換キノリル基、キノキサリル基、置換キノキサリル基、チエニル基、置換チエニル基、ピロリル基、置換ピロリル基、フラニル基、置換フラニル基、イソチアナフテニレン基、置換イソチアナフテニレン基、カルバゾリル基、置換カルバゾリル基が好ましく、フェニル基、置換フェニル基、ナフチル基、置換ナフチル基、キノキサリル基、置換キノキサリル基、チエニル基、置換チエニル基、ピロリル基、置換ピロリル基、イソチアナフテニレン基、置換イソチアナフテニレン基が特に好ましい。

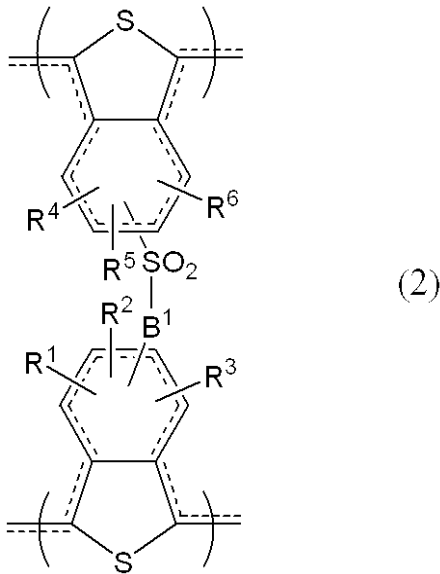
30

40

【0028】

さらに、一般式(1)で示されるスルホン結合を介して架橋を形成した化学構造を含む高分子鎖間架橋を有する自己ドーブ型導電性高分子は、好ましくは一般式(2)

【化 2 3】



10

で示されるスルホン結合で架橋された化学構造を含有するものであってもよい。

【0029】

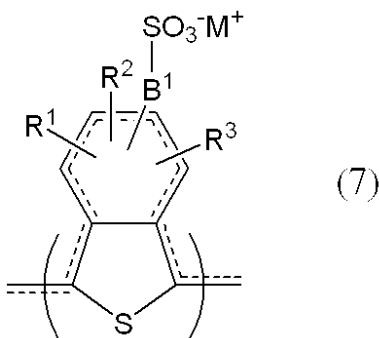
一般式(2)中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1~20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数1~20の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、炭素数2~20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、炭素数2~20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニルオキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、トリハロメチル基、フェニル基、置換フェニル基、 $-B^1-SO_3^-M^+$ 基を表わす。 B^1 は、 $-(CH_2)_p-(O)_q-(CH_2)_r-$ を示し、 p および r は独立して0または1~3の整数、 q は0または1を表わす。 M^+ は、水素イオン、アルカリ金属イオン、または第4級アンモニウムイオンを表わす。

20

【0030】

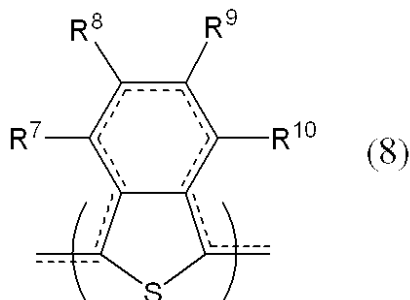
一般式(2)で示される架橋構造は、一般式(7)および/または一般式(8)

【化 2 4】



30

【化 2 5】



40

で示される化学構造を有する自己ドーブ型導電性高分子同士(但し、 $R^7 \sim R^{10}$ のいずれも $-B^1-SO_3^-M^+$ 基ではないときは少なくとも一方は一般式(7)の $-B^1-SO_3^-M^+$ 基を有する化学構造を有し、これと脱水縮合するもう一方のベンゼン環には少なくとも一

50

つの水素原子が置換している)を分子間で脱水縮合することにより製造することができる。

【0031】

一般式(7)および(8)中、 $R^1 \sim R^3$ 、 $R^7 \sim R^{10}$ はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1~20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数1~20の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、炭素数2~20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、炭素数2~20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニルオキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、トリハロメチル基、フェニル基、置換フェニル基、または $-B^1-SO_3^-M^+$ 基を表わすが、式(7)および式(8)で示される化学構造を含む自己ドーブ型導電性高分子を分子間で脱水縮合するときは $R^7 \sim R^{10}$ のいずれか一つは水素原子であり、このとき式(7)中の $R^1 \sim R^3$ のいずれも水素原子でなくてもよい。式(8)で示される化学構造を含む自己ドーブ型導電性高分子を分子間で脱水縮合するときは $R^7 \sim R^{10}$ のうち少なくとも一つは $-B^1-SO_3^-M^+$ 基を表わし、かつ少なくとも一つは水素原子である。 B^1 は、 $-(CH_2)_p-(O)_q-(CH_2)_r-$ を表わし、 p および r は独立して0または1~3の整数を表わし、 q は0または1を表わす。 M^+ は、水素イオン、アルカリ金属イオン、または第4級アンモニウムイオンを表わす。

10

【0032】

ここで、前記 $R^1 \sim R^{10}$ の特に好ましい例としては、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルケニルオキシ基、フェニルおよび置換フェニル基、スルホン酸基が挙げられる。アルキル基の具体例としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、エトキシエチル、メトキシエチル、メトキシエトキシエチル、アセトニル、フェナシル等が挙げられ、アルケニル基の具体例としては、アリル、1-ブテニル、アルコキシ基としてはメトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、オクチルオキシ、ドデシルオキシ等が挙げられ、アルケニルオキシ基の具体例としては、アリルオキシ、1-ブテニルオキシ等が挙げられ、置換フェニル基の具体例としてはフロロフェニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、メチルフェニル基、メトキシフェニル基等が挙げられる。

20

上記のアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基またはアルケニルオキシ基の鎖中には、カルボニル結合、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、アミド結合、スルホンアミド結合、スルフィド結合、スルフィニル結合、スルホニル結合、イミノ結合を有してもよい。これらのうち、例えば、アルキルエステル基の具体例としては、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、ブトキシカルボニル等のアルコキシカルボニル基、アセトキシ、ブチロイルオキシ等のアシルオキシ基、メトキシエトキシ、メトキシエトキシエトキシ等が挙げられる。

30

【0033】

M^+ は、水素イオン、 Na^+ 、 Li^+ または K^+ 等のアルカリ金属イオン、 $N(R^{11})(R^{12})(R^{13})(R^{14})^+$ で表わされる第4級アンモニウムのカチオンを表わし、 M^+ は前記カチオンを一種以上含む混合物であってもよい。

上記の $R^{11} \sim R^{14}$ は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1乃至30の直鎖状もしくは分岐状の置換もしくは非置換アルキル基、または置換もしくは非置換アリール基を表わし、アルコキシ基、ヒドロキシル基、オキシアルキレン基、チオアルキレン基、アゾ基、アゾベンゼン基、 p -ジフェニレンオキシ基のごとき炭素、水素以外の元素を含む基を含むアルキルまたはアリール基であってもよい。

40

【0034】

第4級アンモニウムのカチオンとしては、例えば NH_4^+ 、 $NH(CH_3)_3^+$ 、 $NH(C_6H_5)_3^+$ 、 $N(CH_3)_2(CH_2OH)(CH_2-Z)^+$ 等が挙げられる(但し、 Z は化学式量が600以下の任意の置換基を表わす。例えば、フェノキシ基、 p -ジフェニレンオキシ基、 p -アルコキシジフェニレンオキシ基、 p -アルコキシフェニルアゾフェノキシ基等の置換基である。)。特定カチオンに変換するために、通常のイオン交換樹脂を用いて

50

もよい。

【0035】

一般式(1)～一般式(11)における B^1 もしくは B^2 は、 $-(CH_2)_p-(O)_q-(CH_2)_r-$ を表わし、 p および r は、それぞれ独立して0または1～3の整数を表わし、 q は0または1を表わし、 $p=q=r=0$ の場合は、 B は単結合を表わし、 $-B^1-SO_3^-M^+$ は、 $-SO_3^-M^+$ として硫黄原子が目的結合部位に直接結合する。

B^1 もしくは B^2 の望ましい例としては、単結合、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、アリーレン、ブタジエニレン、オキシメチレン、オキシエチレン、オキシプロピレン、メチレンオキシエチレン、エチレンオキシエチレン等が挙げられる。

10

【0036】

B^1 もしくは B^2 を表わす $-(CH_2)_p-(O)_q-(CH_2)_r-$ において、そのようなとりわけ望ましい B の例としては、単結合、エチレン、プロピレン、オキシエチレン、エチレンオキシエチレンが挙げられる。

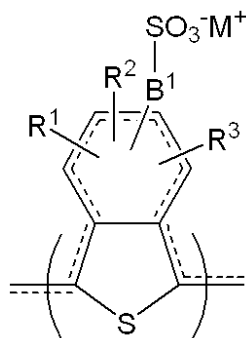
本発明の好ましい実施態様における自己ドーブ型導電性高分子構成成分のうち一般式(1)で示される架橋構造部分は、高分子の繰り返し単位の1～90モル%含まれていることが好ましく、20～80モル%が特に好ましい。1モル%未満であると耐水性が低下する傾向があり、90モル%を超えると導電性が低下する傾向がある。

本発明に係る自己ドーブ型導電性高分子は、ポリアニリン構造、ポリピロール構造、ポリチオフェン構造、ポリカルバゾール構造等であってもよい。

20

本発明の好ましい実施態様における自己ドーブ型導電性高分子構成成分のうち一般式(1)で示される架橋構造部分以外の部分は、導電性が損なわれなければ、特に制限はないが、イソチアナフテン骨格を有することが好ましい。すなわち、一般式(7)で示される化学構造の構成成分および/または一般式(8)で示される化学構造の構成成分の(共)重合体であることが好ましい。更に、一般式(7)

【化26】



30

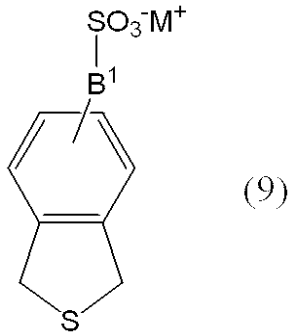
(式中、 $R^1 \sim R^3$ 、 B^1 及び M^+ は前記の通りである。)で示される化学構造が部分的に含まれる自己ドーブ型導電性高分子であることが好ましい。この場合スルホン酸基と脱水縮合させてスルホン結合で架橋させるためには前記 $R^1 \sim R^3$ の内、少なくとも一つは水素原子である必要がある。

【0037】

40

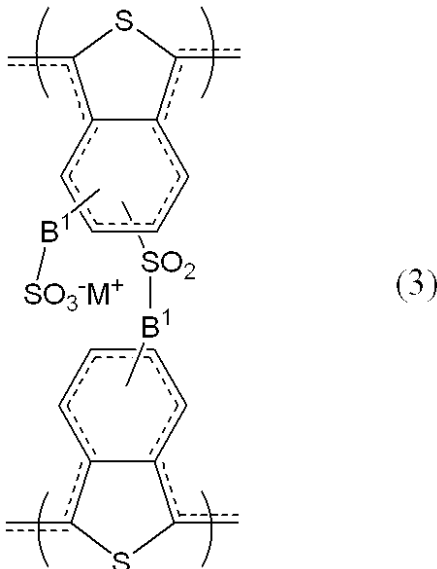
更に、本発明の高分子鎖間に架橋を有する自己ドーブ型導電性高分子の先駆体となる自己ドーブ型導電性高分子として好ましい化学構造は、一般式(9)

【化 2 7】



(式中、 B^1 は、 $-(CH_2)_p-(O)_q-(CH_2)_r-$ を表わし、 p および r は、それぞれ独立して、0または1~3の整数を表わし、 q は0または1を表わす。 M^+ は、水素イオン、アルカリ金属イオン、または第4級アンモニウムイオンを表わす。)で示されるモノマーを(共)重合させたものであり、これを分子間で脱水縮合させて架橋したものが一般式(3)

【化 2 8】



(式中、 B^1 は、 $-(CH_2)_p-(O)_q-(CH_2)_r-$ を表わし、 p および r は、それぞれ独立して、0または1~3の整数を表わし、 q は0または1を表わす。 M^+ は、水素イオン、アルカリ金属イオン、または第4級アンモニウムイオンを表わす。)で示されるスルホン結合の架橋構造で架橋したものである。更に、前記 B^1 の構造は存在しないで、硫黄原子が直接ベンゼン環に結合した構造が好ましい。

【0038】

本発明における一般式(7)および/または一般式(8)のイソチアナフテン骨格を有する自己ドーブ型導電性高分子は、直接あるいは分子の側鎖を介してスルホン酸基を共有結合した水溶性の導電性高分子である。

イソチアナフテン構造を含む具体的なポリマーとしては、ポリ(イソチアナフテンスルホン酸)またはこれらの各種塩構造体および置換誘導体、ポリ(イソチアナフテンスルホン酸-co-イソチアナフテン)等の繰り返し単位を含む(共)重合体またはこれらの各種塩構造体および置換誘導体等を挙げることができる。

【0039】

更に詳しくは、本発明の高分子鎖間で架橋された自己ドーブ型導電性高分子は一般式(4)

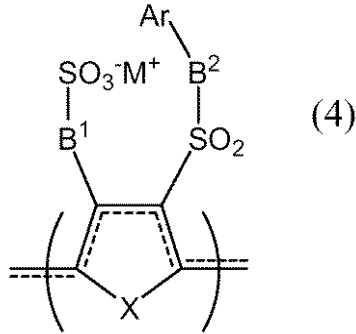
10

20

30

40

【化29】



10

で示されるスルホン結合で架橋された化学構造を含有することが好ましい。

一般式(4)中、Xは-S-、-O-、または-N(R¹⁵)-を表わし、R¹⁵は、水素原子、炭素数1~20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数2~20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基を表わし、B¹およびB²は、それぞれ独立して-(CH₂)_p-(O)_q-(CH₂)_r-を表わし、pおよびrは、それぞれ独立して、0または1~3の整数を表わし、qは0または1を表わす。M⁺は、水素イオン、アルカリ金属イオン、または第4級アンモニウムイオンを表わす。

【0040】

また、本発明における高分子鎖間架橋を有する自己ドーブ型導電性高分子には、高分子鎖を有していてもよい、一価の芳香族基、置換された一価の芳香族基、一価の複素環基もしくは置換された一価の複素環基との間で架橋している、高分子鎖間架橋を有する自己ドーブ型導電性高分子が含まれる。すなわち、一般式(4)中のArは、高分子鎖を有していてもよい、一価の芳香族基、置換された一価の芳香族基、一価の複素環基もしくは置換された一価の複素環基を表す。このような、高分子鎖を有していてもよい、前記一価の芳香族基、一価の複素環基として、より具体的には、フェニル基、置換フェニル基、ナフチル基、置換ナフチル基、アントラニル基、置換アントラニル基、キノリル基、置換キノリル基、キノキサリル基、置換キノキサリル基、チエニル基、置換チエニル基、ピロリル基、置換ピロリル基、フラニル基、置換フラニル基、イソチアナフテニレン基、置換イソチアナフテニレン基、カルバゾリル基、置換カルバゾリル基が好ましく、フェニル基、置換フェニル基、ナフチル基、置換ナフチル基、キノキサリル基、置換キノキサリル基、チエニル基、置換チエニル基、ピロリル基、置換ピロリル基、イソチアナフテニレン基、置換イソチアナフテニレン基が特に好ましい。

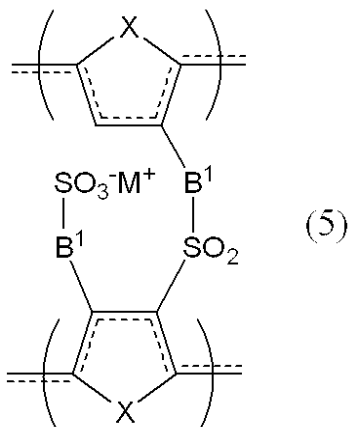
20

30

【0041】

さらに、一般式(4)で示されるスルホン結合を介して架橋を形成した化学構造を含有する高分子鎖間架橋を有する自己ドーブ型導電性高分子は、好ましくは一般式(5)

【化30】



40

で示されるスルホン結合で架橋された化学構造を含有することが好ましい。

50

【0042】

一般式(5)中、Xは、 $-S-$ 、 $-O-$ 、または $-N(-R^{15})-$ のいずれかを表わす。R¹⁵は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1~20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数2~20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基を表わす。B¹は、 $-(CH_2)_p-(O)_q-(CH_2)_r-$ を表わし、pおよびrは独立して0または1~3の整数を表わし、qは0または1を表わす。M⁺は、水素イオン、アルカリ金属イオンまたは第4級アンモニウムイオンを表わす。

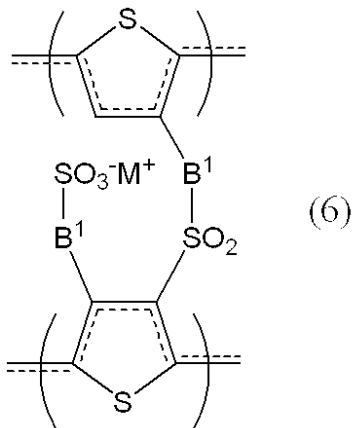
ここで、前記R¹⁵が表わす特に好ましいアルキル基の具体例としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、エトキシエチル、メトキシエチル、メトキシエトキシエチル、アセトニル、フェニル等が挙げられ、アルケニル基の具体例としては、アリル、1-ブテニル等が挙げられる。

10

【0043】

一般式(6)

【化31】

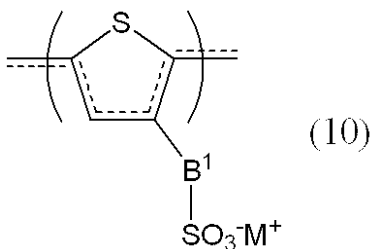


20

(式中、B¹は、 $-(CH_2)_p-(O)_q-(CH_2)_r-$ を表わし、pおよびrは、それぞれ独立して、0または1~3の整数を表わし、qは0または1を表わす。M⁺は、水素イオン、アルカリ金属イオン、または第4級アンモニウムイオンを表わす。)で示される架橋構造は、一般式(10)

30

【化32】



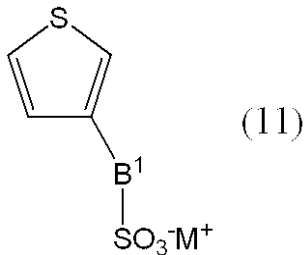
(式中、B¹は、 $-(CH_2)_p-(O)_q-(CH_2)_r-$ を表わし、pおよびrは、それぞれ独立して、0または1~3の整数を表わし、qは0または1を表わす。M⁺は、水素イオン、アルカリ金属イオン、または第4級アンモニウムイオンを表わす。)で示される化学構造を有する自己ドーブ型導電性高分子を分子間で脱水縮合することにより製造することができる。

40

【0044】

さらに、前記一般式(6)で示される架橋構造は、一般式(11)

【化 3 3】



(式中、 B^1 は、 $-(CH_2)_p-(O)_q-(CH_2)_r-$ を表わし、 p および r は、それぞれ独立して、0または1~3の整数を表わし、 q は0または1を表わす。 M^+ は、水素イオン、アルカリ金属イオン、または第4級アンモニウムイオンを表わす。)で示されるモノマーを(共)重合させた自己ドーブ型導電性高分子を分子間で脱水縮合することにより製造することができる。

10

【0045】

前記(共)重合体におけるスルホン酸基を含む化学構造の繰り返し単位は、通常、(共)重合体の全繰り返し単位の100モル%~50モル%、好ましくは100モル%~80モル%の範囲であり、他の共役系化学構造からなる繰り返し単位を含む(共)重合体であってもよく、2種~5種の繰り返し単位からなる(共)重合体組成であってもよい。

なお、本発明において、「繰り返し単位を含む(共)重合体」とは、必ずしもその単位を連続して含む(共)重合体に限定されず、共役系主鎖に基づく所望の導電性が発現される限りにおいてランダムコポリマーのように共役系主鎖に不規則、不連続に繰り返し単位を含む(共)重合体も含む。

20

【0046】

一般式(7)で示される化学構造の好ましい具体例としては、5-スルホイソチアナフテン-1,3-ジイル、4-スルホイソチアナフテン-1,3-ジイル、4-メチル-5-スルホイソチアナフテン-1,3-ジイル、6-メチル-5-スルホイソチアナフテン-1,3-ジイル、6-メチル-4-スルホイソチアナフテン-1,3-ジイル、5-メチル-4-スルホイソチアナフテン-1,3-ジイル、6-エチル-5-スルホイソチアナフテン-1,3-ジイル、6-プロピル-5-スルホイソチアナフテン-1,3-ジイル、6-ブチル-5-スルホイソチアナフテン-1,3-ジイル、6-ヘキシル-5-スルホイソチアナフテン-1,3-ジイル、6-デシル-5-スルホイソチアナフテン-1,3-ジイル、6-メトキシ-5-スルホイソチアナフテン-1,3-ジイル、6-エトキシ-5-スルホイソチアナフテン-1,3-ジイル、6-クロロ-5-スルホイソチアナフテン-1,3-ジイル、6-ブロモ-5-スルホイソチアナフテン-1,3-ジイル、6-トリフルオロメチル-5-スルホイソチアナフテン-1,3-ジイル、5-(スルホメタン)イソチアナフテン-1,3-ジイル、5-(2'-スルホエタン)イソチアナフテン-1,3-ジイル、5-(2'-スルホエトキシ)イソチアナフテン-1,3-ジイル、5-(2'-(2''-スルホエトキシ)メタン)-イソチアナフテン-1,3-ジイル、5-(2'-(2''-スルホエトキシ)エタン)-イソチアナフテン-1,3-ジイル等もしくはそれらのリチウム塩、ナトリウム塩、アンモニウム塩、メチルアンモニウム塩、エチルアンモニウム塩、ジメチルアンモニウム塩、ジエチルアンモニウム塩、トリメチルアンモニウム塩、トリエチルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩等を挙げることができる。

30

40

【0047】

一般式(8)で示される化学構造の好ましい具体例としては、5-スルホイソチアナフテン-1,3-ジイル、4-スルホイソチアナフテン-1,3-ジイル、4-メチル-5-スルホイソチアナフテン-1,3-ジイル、6-メチル-5-スルホイソチアナフテン-1,3-ジイル、6-メチル-4-スルホイソチアナフテン-1,3-ジイル、5-メチル-4-スルホイソチアナフテン-1,3-ジイル、6-エチル-5-スルホイソチアナフテン-1,3-ジイル、6-プロピル-5-スルホイソチアナフテン-1,3-ジイ

50

ル、6 - ブチル - 5 - スルホイソチアナフテン - 1, 3 - ジイル、6 - ヘキシル - 5 - スルホイソチアナフテン - 1, 3 - ジイル、6 - デシル - 5 - スルホイソチアナフテン - 1, 3 - ジイル、6 - メトキシ - 5 - スルホイソチアナフテン - 1, 3 - ジイル、6 - エトキシ - 5 - スルホイソチアナフテン - 1, 3 - ジイル、6 - クロロ - 5 - スルホイソチアナフテン - 1, 3 - ジイル、6 - ブロモ - 5 - スルホイソチアナフテン - 1, 3 - ジイル、6 - トリフルオロメチル - 5 - スルホイソチアナフテン - 1, 3 - ジイル、5 - (スルホメタン)イソチアナフテン - 1, 3 - ジイル、5 - (2' - スルホエタン)イソチアナフテン - 1, 3 - ジイル、5 - (2' - スルホエトキシ)イソチアナフテン - 1, 3 - ジイル、5 - (2' - (2'' - スルホエトキシ)メタン) - イソチアナフテン - 1, 3 - ジイル、5 - (2' - (2'' - スルホエトキシ)エタン) - イソチアナフテン - 1, 3 - ジイル等もしくはそれらのリチウム塩、ナトリウム塩、アンモニウム塩、メチルアンモニウム塩、エチルアンモニウム塩、ジメチルアンモニウム塩、ジエチルアンモニウム塩、トリメチルアンモニウム塩、トリエチルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩等、またはイソチアナフテン - 1, 3 - ジイル、4 - メチル - イソチアナフテン - 1, 3 - ジイル、5 - メチル - イソチアナフテン - 1, 3 - ジイル、4, 5 - ジメチル - イソチアナフテン - 1, 3 - ジイル、5, 6 - ジメチル - イソチアナフテン - 1, 3 - ジイル、4, 5 - ジメトキシ - イソチアナフテン - 1, 3 - ジイル、5, 6 - ジメトキシ - イソチアナフテン - 1, 3 - ジイル、4 - エチル - イソチアナフテン - 1, 3 - ジイル、5 - エチル - イソチアナフテン - 1, 3 - ジイル、4, 5 - ジエチル - イソチアナフテン - 1, 3 - ジイル、5, 6 - ジエチル - イソチアナフテン - 1, 3 - ジイル、4, 5 - ジエトキシ - イソチアナフテン - 1, 3 - ジイル、5, 6 - ジエトキシ - イソチアナフテン - 1, 3 - ジイル、4 - プロピル - イソチアナフテン - 1, 3 - ジイル、5 - プロピル - イソチアナフテン - 1, 3 - ジイル、4, 5 - ジエチル - イソチアナフテン - 1, 3 - ジイル、5, 6 - ジプロピル - イソチアナフテン - 1, 3 - ジイル、4 - ブチル - イソチアナフテン - 1, 3 - ジイル、5 - ブチル - イソチアナフテン - 1, 3 - ジイル、5 - ヘキシル - イソチアナフテン - 1, 3 - ジイル、5 - デシル - イソチアナフテン - 1, 3 - ジイル、5 - メトキシ - イソチアナフテン - 1, 3 - ジイル、5 - エトキシ - イソチアナフテン - 1, 3 - ジイル、5 - クロロ - イソチアナフテン - 1, 3 - ジイル、5 - ブロモ - イソチアナフテン - 1, 3 - ジイル、5 - トリフルオロメチル - イソチアナフテン - 1, 3 - ジイル等を挙げることができる。

【0048】

一般式(9)で示される化学構造の好ましい具体例としては、1, 3 - ジヒドロイソチアナフテン - 5 - スルホン酸、1, 3 - ジヒドロイソチアナフテン - 4 - スルホン酸、4 - メチル - 1, 3 - ジヒドロイソチアナフテン - 5 - スルホン酸、4 - メチル - 1, 3 - ジヒドロイソチアナフテン - 5 - スルホン酸、6 - メチル - 1, 3 - ジヒドロイソチアナフテン - 5 - スルホン酸、5 - メチル - 1, 3 - ジヒドロイソチアナフテン - 4 - スルホン酸、6 - メチル - 1, 3 - ジヒドロイソチアナフテン - 4 - スルホン酸、6 - エチル - 1, 3 - ジヒドロイソチアナフテン - 5 - スルホン酸、6 - プロピル - 1, 3 - ジヒドロイソチアナフテン - 5 - スルホン酸、6 - ブチル - 1, 3 - ジヒドロイソチアナフテン - 5 - スルホン酸、6 - ヘキシル - 1, 3 - ジヒドロイソチアナフテン - 5 - スルホン酸、6 - デシル - 1, 3 - ジヒドロイソチアナフテン - 5 - スルホン酸、6 - メトキシ - 1, 3 - ジヒドロイソチアナフテン - 5 - スルホン酸、6 - エトキシ - 1, 3 - ジヒドロイソチアナフテン - 5 - スルホン酸、6 - クロロ - 1, 3 - ジヒドロイソチアナフテン - 5 - スルホン酸、6 - ブロモ - 1, 3 - ジヒドロイソチアナフテン - 5 - スルホン酸、6 - トリフルオロメチル - 1, 3 - ジヒドロイソチアナフテン - 5 - スルホン酸、1, 3 - ジヒドロイソチアナフテン - 5 - メタンスルホン酸、(1', 3' - ジヒドロ - 5' - イソチアナフテニル)メタンスルホン酸、2 - (1', 3' - ジヒドロ - 5' - イソチアナフテニル)エタンスルホン酸、(2 - (1', 3' - ジヒドロ - 5' - イソチアナフテニル)エチルオキシ)メタンスルホン酸等またはそれらのリチウム塩、ナトリウム塩、アンモニウム塩、メチルアンモニウム塩、エチルアンモニウム塩、ジメチルアンモニウム塩、ジエ

10

20

30

40

50

チルアンモニウム塩、トリメチルアンモニウム塩、トリエチルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩等を挙げることができる。

【0049】

一般式(10)で示される化学構造の好ましい具体例としては、3-スルホチオフェン-2,5-ジイル、3-スルホメチルチオフェン-2,5-ジイル、3-(2'-スルホエチル)チオフェン-2,5-ジイル、3-(3'-スルホプロピル)チオフェン-2,5-ジイル、3-(4'-スルホブチル)チオフェン-2,5-ジイル、3-(5'-スルホペンチル)チオフェン-2,5-ジイル、3-(6'-スルホヘキシル)チオフェン-2,5-ジイル、3-(7'-スルホヘプチル)チオフェン-2,5-ジイル、3-(8'-スルホオクチル)チオフェン-2,5-ジイル、3-(9'-スルホノニル)チオフェン-2,5-ジイル、3-(10'-スルホデシル)チオフェン-2,5-ジイル、3-(2'-スルホエチルオキシ)チオフェン-2,5-ジイル、3-(3'-スルホプロポキシ)チオフェン-2,5-ジイル、3-(4'-スルホブトキシ)チオフェン-2,5-ジイル、3-(5'-スルホペンチルオキシ)チオフェン-2,5-ジイル、3-(6'-スルホヘキシルオキシ)チオフェン-2,5-ジイル、3-(7'-スルホヘプチルオキシ)チオフェン-2,5-ジイル、3-(8'-スルホオクチルオキシ)チオフェン-2,5-ジイル、3-(9'-スルホノニルオキシ)チオフェン-2,5-ジイル、3-(10'-スルホデシルオキシ)チオフェン-2,5-ジイル、3-スルホピロール-2,5-ジイル、3-スルホメチルピロール-2,5-ジイル、3-(2'-スルホエチル)ピロール-2,5-ジイル、3-(3'-スルホプロピル)ピロール-2,5-ジイル、3-(4'-スルホブチル)ピロール-2,5-ジイル、3-(5'-スルホペンチル)ピロール-2,5-ジイル、3-(6'-スルホヘキシル)ピロール-2,5-ジイル、3-(7'-スルホヘプチル)ピロール-2,5-ジイル、3-(8'-スルホオクチル)ピロール-2,5-ジイル、3-(9'-スルホノニル)ピロール-2,5-ジイル、3-(10'-スルホデシル)ピロール-2,5-ジイル等、もしくはそのリチウム塩、ナトリウム塩、アンモニウム塩、メチルアンモニウム塩、エチルアンモニウム塩、ジメチルアンモニウム塩、ジエチルアンモニウム塩、トリメチルアンモニウム塩、トリエチルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩等を挙げることができる。

【0050】

一般式(10)で表される化学構造の好ましい具体例としては、3-チエニルスルホン酸、3-チエニルメタンスルホン酸、2-(3'-チエニル)エタンスルホン酸、3-(3'-チエニル)プロパンスルホン酸、4-(3'-チエニル)ブタンスルホン酸、5-(3'-チエニル)ペンタンスルホン酸、6-(3'-チエニル)ヘキサンスルホン酸、7-(3'-チエニル)ヘプタンスルホン酸、8-(3'-チエニル)オクタンスルホン酸、9-(3'-チエニル)ノナンスルホン酸、10-(3'-チエニル)デカンスルホン酸、2-(3'-チエニル)オキシエタンスルホン酸、3-(3'-チエニル)オキシプロパンスルホン酸、4-(3'-チエニル)オキシブタンスルホン酸、5-(3'-チエニル)オキシペンタンスルホン酸、6-(3'-チエニル)オキシヘキサンスルホン酸、7-(3'-チエニル)オキシヘプタンスルホン酸、8-(3'-チエニル)オキシオクタンスルホン酸、9-(3'-チエニル)オキシノナンスルホン酸、10-(3'-チエニル)オキシデカンスルホン酸等、もしくはそのリチウム塩、ナトリウム塩、アンモニウム塩、メチルアンモニウム塩、エチルアンモニウム塩、ジメチルアンモニウム塩、ジエチルアンモニウム塩、トリメチルアンモニウム塩、トリエチルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩等を挙げることができる。

また、式(1)~(6)以外の具体例としては、ポリ(カルバゾール-N-アルカンスルホン酸)、ポリ(フェニレン-オキシアルカンスルホン酸)、ポリ(フェニレンピニレン-アルカンスルホン酸)、ポリ(フェニレンピニレン-オキシアルカンスルホン酸)、ポリ(アニリンアルカンスルホン酸)、ポリ(アニリンチオアルカンスルホン酸)、ポリ(アニリン-N-アルカンスルホン酸)、またはこれらの置換誘導体、6-スルホナフト[2

10

20

30

40

50

、 3 - c]チオフェン - 1 , 3 - ジイルで示される自己ドーブ型導電性高分子のスルホン結合で架橋された構造を挙げることができる。

【 0 0 5 1 】

本発明の好ましい実施態様における高分子鎖間で架橋された自己ドーブ型導電性高分子の製造に用いられるイソチアナフテン骨格もしくはチオフェン骨格を有する自己ドーブ型導電性高分子の分子量は、構成する繰り返し単位の化学構造によって異なるため一概に規定することはできないが、本発明の目的に適うものであればよく特に限定されない。主鎖を構成する繰り返し単位数（重合度）によって表せば、通常、5 ~ 2000、好ましくは10 ~ 1000の範囲の重合度のものが挙げられる。

【 0 0 5 2 】

本発明の一般式（2）または一般式（3）で示される自己ドーブ型の導電性高分子の製造に用いられる一般式（7）および/または一般式（8）で示される化学構造のイソチアナフテン骨格を含む自己ドーブ型の導電性高分子の特に好ましい具体例としては、

i) 一般式（7）で示される化学構造の一例である5 - スルホイソチアナフテン - 1 , 3 - ジイルの重合体、および/またはそのリチウム塩、ナトリウム塩、アンモニウム塩、トリエチルアンモニウム塩、

ii) 一般式（7）で示される化学構造の一例である5 - スルホイソチアナフテン - 1 , 3 - ジイルを80モル%以上含有するランダムコポリマー、ポリ（5 - スルホイソチアナフテン - 1 , 3 - ジイル - c o - イソチアナフテン - 1 , 3 - ジイル）、および/またはそのリチウム塩、ナトリウム塩、アンモニウム塩、トリエチルアンモニウム塩、

等が挙げられる。

【 0 0 5 3 】

本発明の一般式（5）または一般式（6）で示される自己ドーブ型の導電性高分子の製造に用いられる一般式（10）で示される化学構造のチオフェン骨格を含む自己ドーブ型の導電性高分子の特に好ましい具体例としては、

i) 一般式（10）で示される化学構造の一例である3 - (2 ' - スルホエチル) チオフェン - 2 , 5 - ジイルの重合体、および/またはそのリチウム塩、ナトリウム塩、アンモニウム塩、トリエチルアンモニウム塩、

ii) 一般式（10）で示される化学構造の一例である3 - (3 ' - スルホプロピル) チオフェン - 2 , 5 - ジイルの重合体、および/またはそのリチウム塩、ナトリウム塩、アンモニウム塩、トリエチルアンモニウム塩、

等が挙げられる。

【 0 0 5 4 】

本発明における一般式（2）または一般式（3）で示されるイソチアナフテン骨格を有する架橋された自己ドーブ型導電性高分子は、一般式（7）および/または一般式（8）で示される自己ドーブ型導電性高分子のスルホン酸が分子間もしくは分子鎖間で脱水縮合反応することによって製造される。

また、本発明における一般式（5）または一般式（6）で示されるチオフェン骨格を有する架橋された自己ドーブ型導電性高分子は、一般式（10）で示される自己ドーブ型導電性高分子のスルホン酸が分子間もしくは分子鎖間で脱水縮合反応することによって製造される。

【 0 0 5 5 】

本発明の一般式（7）および/または一般式（8）、もしくは一般式（10）で示される自己ドーブ型の導電性高分子を加熱処理した導電性高分子は、スルホン結合を含む、すなわち、一般式（2）または一般式（3）に示されるスルホン結合で架橋されたイソチアナフテン骨格、または一般式（5）もしくは一般式（6）で示されるチオフェン骨格を有する。このことは、基板上に形成された塗膜をX線光電子分光法（以下XPSと略す）により解析するとチオフェン環を構成する硫黄原子のS 2 p、スピン3 / 2の結合エネルギーに基づくピーク、スルホン酸基を構成する硫黄原子のS 2 p、スピン3 / 2の結合エネルギーに基づくピークの他に、スルホン結合由来のピークが新たに生成していることによ

10

20

30

40

50

り確認される。

【 0 0 5 6 】

スルホン結合由来の硫黄原子の前記結合エネルギーは、チオフェン環を構成する硫黄原子とスルホン酸基を構成する硫黄原子の中間の結合エネルギーを有する。更に詳しくは、スルホン酸基を構成する硫黄原子の $S\ 2p$ 、スピン $3/2$ の結合エネルギーに対して、 $0.5\ eV \sim 2\ eV$ 低い位置にピークを有している。スルホン結合由来の硫黄原子の結合エネルギーとスルホン酸基を構成する硫黄原子の結合エネルギーとの差が $0.5\ eV \sim 1\ eV$ のときは、個々の結合エネルギーピークは一体となって広い半値幅のピークとなって現われ、ピークフィッティングによってそれぞれのピークを分離することができる。

本発明における高分子鎖間で架橋された自己ドーブ型の導電性高分子は、XPSによる分析でスルホン結合に由来するピークが検出される導電体もしくは導電性組成物が好ましく、より好ましくは、強度比率 = スルホン結合の存在に基づくピーク強度 / スルホン酸を構成する硫黄原子の存在に基づくピーク強度、で示される強度比率が $0.1 \sim 10$ の範囲にある導電体もしくは導電性組成物である。強度比率としては $0.5 \sim 10$ の範囲が特に好ましい。

10

本発明における架橋構造のモル含有率は、XPSによる分析で得られた硫黄原子の $S\ 2p$ 、スピン $3/2$ の結合エネルギーに基づくピークの強度比率から算出することができる。すなわち、

$$\left[\frac{(\text{スルホン結合の存在に基づくピーク強度})}{\{ (\text{スルホン結合の存在に基づくピーク強度}) + (\text{スルホン酸を構成する硫黄原子の存在に基づくピーク強度}) \}} \right] \times 100$$

20

によって与えられる。

【 0 0 5 7 】

本発明における一般式(2)で示される架橋構造を有する自己ドーブ型導電性高分子は、一般式(7)および/または一般式(8)で示される化学構造を有する自己ドーブ型導電性高分子を加熱することにより得ることが好ましい。特に、一般式(7)および/または一般式(8)で示される化学構造を有する自己ドーブ型導電性高分子を含む導電性組成物を基板の表面に塗布し膜状とした後、基板を $210 \sim 350$ の温度範囲内で、1秒～120分の加熱処理をすることによって製造することが好ましい。温度範囲は、好ましくは $250 \sim 300$ であり、加熱時間は、10秒～60分が好ましく、より好ましくは30秒～30分である。加熱温度が 210 未満であると耐溶剤性、特に耐水性は得られにくく、 350 を超えると導電性が低下する傾向にある。加熱時間も短すぎると耐溶剤性が低下しやすく、長すぎれば、導電性が低下する。

30

【 0 0 5 8 】

本発明における一般式(6)で示される架橋構造を有する自己ドーブ型導電性高分子は、一般式(10)で示される化学構造を有する自己ドーブ型導電性高分子を加熱することにより得ることが好ましい。特に、一般式(10)で示される化学構造を有する自己ドーブ型導電性高分子を含む導電性組成物を基板の表面に塗布し膜状とした後、基板を $120 \sim 250$ の温度範囲内で、1秒～60分、好ましくは10秒～60分の加熱処理をすることによって製造することが好ましい。さらに好ましい温度範囲は $150 \sim 200$ である。加熱温度が 120 未満であると耐溶剤性等が低下しやすく、 250 を超えると導電性が低下する傾向がある。加熱時間も、短すぎると耐溶剤性が低下しやすく、長すぎれば導電性が低下する傾向がある。

40

【 0 0 5 9 】

なお、加熱処理により架橋構造を形成する場合、溶剤の乾燥工程と架橋反応を区別して実施することができる。すなわち、一旦、架橋反応が進行する温度よりも低く、なおかつ、使用する溶剤が揮発する温度以上に高い温度で溶剤を揮発させた後、架橋反応が進行する温度以上に高い温度で加熱する方法によって製造してもよい。本方法は、溶剤の乾燥過程を経ることによって誘電体被膜との密着性が向上することからより好ましい。より具体的には、前駆体となる自己ドーブ型導電性高分子の構造によって異なるために一概に規定できないが、一般式(7)および/または一般式(8)で示される化学構造を有する自己

50

ドーブ型導電性高分子を加熱する場合においては、加熱乾燥過程は、40 ~ 210 未満で実施することが好ましい。なお、加熱乾燥は、1分 ~ 120分の範囲内で実施することができる。また、一般式(10)で示される化学構造を有する自己ドーブ型導電性高分子を加熱する場合においては、加熱乾燥過程は、40 ~ 120 未満で実施することが好ましい。なお、加熱乾燥は、1分 ~ 120分の範囲内で実施することができる。

【0060】

本発明の好ましい方法によれば、空気中の加熱処理においても酸素酸化による劣化の影響は認められず、空気中でも問題なく実施することができる。加熱によるスルホン結合の形成は、脱水縮合反応のため雰囲気の影響は基本的に受けず不活性ガス雰囲気の中でも実施することができる。

10

架橋構造の自己ドーブ型導電性高分子を得るための加熱方法は、非架橋の一般式(7)、(8)または(10)の化学構造を有する自己ドーブ型導電性高分子を基板上に塗布した後、ホットプレートで加熱する方法、基板全体をオープンで加熱する方法があるが、熱伝導性が良く効率的に加熱ができるホットプレートを用いる方法が好ましい。

一方、一般式(5)で示されるチオフェン骨格を有する自己ドーブ型導電性高分子は、比較的低温でスルホン架橋体となるため高分子フィルム、高分子繊維、高分子基板、高分子樹脂成型体の表面に被覆後、加熱処理することによって容易に帯電防止膜を形成させることができる。

【0061】

本発明の高分子鎖間で架橋された自己ドーブ型導電性高分子は、基板表面上で最も効率よく製造されるが、成形体表面に塗布された後で、ホットプレート加熱もしくはオープン加熱することによっても製造することができ、センサーや電極等の有用な導電性被覆物品を製造することができる。

20

一般式(2)で示されるイソチアナフテン骨格を有する自己ドーブ型導電性高分子は、薄膜であっても非常に高い耐熱性を有する。すなわち、一般式(2)で示されるイソチアナフテン骨格を有する自己ドーブ型導電性高分子の膜厚として好ましくは、1nm ~ 1000nmの範囲であるが、1nm ~ 100nmが特に好ましい。一般に薄膜を高温のもと空气中で加熱処理すると酸素酸化による劣化が非常に進行しやすいが、一般式(2)で示されるイソチアナフテン骨格を有する自己ドーブ型導電性高分子薄膜では、1nm ~ 100nmの膜厚を有する薄膜であっても本発明の製造方法の加熱処理では顕著な導電性の低下は認められない。

30

【0062】

一般式(2)で示されるイソチアナフテン骨格を有する自己ドーブ型導電性高分子の表面抵抗値は、組成物の種類、膜厚、加熱方法、加熱温度、加熱時間、基板の種類等によって異なるため一概には規定できないが、 $1 \times 10^3 / \sim 5 \times 10^9 /$ の範囲にあることが好ましく、 $1 \times 10^4 / \sim 5 \times 10^8 /$ の範囲がより好ましく、 $1 \times 10^4 / \sim 5 \times 10^7 /$ の範囲にあることが特に好ましい。一般式(5)および/または一般式(6)で示される化学構造を有する導電性高分子で被覆された基板を加熱処理した後の表面抵抗値は、当該組成物の種類、膜厚、加熱方法、加熱温度、加熱時間、基板の種類等によって異なるため一概には規定できないが、初期(加熱前)の表面抵抗値に対して1/10倍 ~ 1000倍の範囲の表面抵抗値であることが好ましく、1/10倍 ~ 100倍の範囲の表面抵抗値であることが特に好ましい。

40

【0063】

一般式(5)で示されるチオフェン骨格を有する自己ドーブ型導電性高分子は、低温加熱でも容易に形成されることから薄膜中の水の存在が劣化の原因となる有機デバイスに特に有効である。一般式(5)で示されるチオフェン骨格を有する自己ドーブ型導電性高分子の膜厚として好ましくは、1nm ~ 1000nmの範囲であるが、1nm ~ 100nmが特に好ましい。

【0064】

一般式(5)で示されるチオフェン骨格を有する自己ドーブ型導電性高分子の表面抵抗

50

値は、組成物の種類、膜厚、加熱方法、加熱温度、加熱時間、基板の種類等によって異なるため一概には規定できないが、 $1 \times 10^3 / \sim 5 \times 10^9 /$ の範囲にあることが好ましく、 $1 \times 10^4 / \sim 5 \times 10^8 /$ の範囲にあることが特に好ましい。一般式(5)で示される化学構造を有する導電性高分子で被覆された基板を加熱処理した後の表面抵抗値は、当該組成物の種類、膜厚、加熱方法、加熱温度、加熱時間、基板の種類等によって異なるため一概には規定できないが、初期(加熱前)の表面抵抗値に対して1/10倍~1000倍の範囲の表面抵抗値であることが好ましく、1/10倍~100倍の範囲の表面抵抗値であることが特に好ましい。

【0065】

一般式(2)で示されるイソチアナフテン骨格を有する自己ドーブ型導電性高分子と一般式(5)で示されるチオフェン骨格を有する自己ドーブ型導電性高分子とは、通常単独で用いられる。しかしながら、高い導電性が要求される、もしくは、200以下の加熱温度でスルホン架橋し耐溶剤性を得るために非架橋の一般式(7)、(8)または(10)の化学構造を有する自己ドーブ型導電性高分子を混合し加熱することによって一般式(7)または/および(8)または一般式(10)とが相互にスルホン架橋した自己ドーブ型導電性高分子とすることができる。上記2種以上の架橋した自己ドーブ型導電性高分子を製造する際の好ましい加熱温度は、個々の自己ドーブ型導電性高分子の化学構造、組成比によって一概に規定することはできないが、150~300が好ましく、200~250が特に好ましい。

【0066】

高分子鎖間に架橋を有する自己ドーブ型導電性高分子の先駆体となる自己ドーブ型導電性高分子は、陰極部となる誘電体被膜全体または任意の一部に塗布して使用することができる。陰極形成部全体を含浸する一例を図7に示す。図7では、アルミニウム化成箔の陽極形成部(10)とアルミニウム化成箔の陰極形成部(13)とを絶縁分離する絶縁性材料(マスキング)(11)によって絶縁分離されたアルミニウム化成箔の陰極形成部(13)全体を高分子鎖間で架橋した導電性高分子の塗布域(12)としている。さらに、微細孔を有する弁作用金属における陽極部と陰極部とを絶縁分離する絶縁性材料に隣接して、もしくは絶縁性材料に隣接する陰極側の誘電体被膜の少なくとも一部に塗布した後、高分子鎖間で架橋させて使用することもできる。陰極形成部を部分塗布する一例を図6に示す。図6では、前記陽極形成部(10)と前記陰極形成部(13)とを絶縁分離する前記絶縁性材料(11)に隣接する陰極側の誘電体被膜の少なくとも一部に、高分子鎖間で架橋した導電性高分子の塗布域(12)を有する。本発明者らは、当該絶縁性材料が多孔質層には浸透するものなお残存する欠陥部分に、前記高分子鎖間に架橋を有する自己ドーブ型導電性高分子が選択的に浸透し穴埋めをすることにより、あるいは、浸透した前記高分子鎖間に架橋を有する自己ドーブ型導電性高分子の撥水性・耐水性により、絶縁性材料欠陥部分に起因する酸化剤を含む水溶液の通り抜けを阻み陽極部分への侵入を防ぐことによって、導電性高分子が陽極近傍または陽極部分に第二の固体電解質層を形成することを防止できることを見出した。この場合には、絶縁性材料の欠陥部分を通じた陽極部と陰極部との間の導電パスが形成されなくなることで短絡不良がなくなると共に漏れ電流が低減する。

【0067】

本発明において使用される高分子鎖間に架橋を有する自己ドーブ型導電性高分子の先駆体となる自己ドーブ型導電性高分子は、絶縁性材料の表面に重なりを持たせた状態で塗布することが好ましい。それにより、絶縁性材料に沿って多孔質層に浸透し絶縁性材料の欠陥部分に到達して塗布される。欠陥部分に対して十分な量の固形分が存在する場合は、穴埋めをすることとなる。不十分であったとしても、高分子鎖間に架橋を有する自己ドーブ型導電性高分子の撥水効果によって酸化剤を含む水溶液の侵入を防ぐことができる。

【0068】

高分子鎖間に架橋を有する自己ドーブ型導電性高分子の先駆体となる自己ドーブ型導電性高分子を塗布する幅は、多孔質層が存在する陽極基板(1)の範囲内である。前記基板

10

20

30

40

50

(1)の表面には、通常、誘電体皮膜(2)が形成されている。この外側に、対向する電極として、高分子鎖間に架橋を有する自己ドーブ型導電性高分子の先駆体となる自己ドーブ型導電性高分子を塗布して固体の半導体層(4)を形成し、通常は、この固体電解質(4)(陰極部分)と陽極基体(1)との絶縁を確実にするために、絶縁性材料からなるマスキング層(3)が設けられ、本発明の固体電解コンデンサ(素子)は作製される。微細孔を有する弁作用金属における陽極と陰極とを絶縁分離するために形成されている絶縁性材料からなるマスキング層(3)を有するコンデンサ(素子)の絶縁性材料に隣接する陰極側の誘電体皮膜の少なくとも一部に、高分子鎖間に架橋を有する自己ドーブ型導電性高分子を形成させるのが好ましい。すなわち、例えば、前記誘電体皮膜の周の任意の一部または全部にわたり、任意の幅で、高分子鎖間に架橋を有する自己ドーブ型導電性高分子の先駆体となる自己ドーブ型導電性高分子を周状に塗布するのが好ましい。この場合、例えば、前記図6に対応する態様について言えば、図5(A)に示すように、矩形薄板状のコンデンサ素子の場合、マスキング層(3)に沿ってその陰極側に自己ドーブ型導電性高分子からなる第1の固体電解質層(4a)を設け、さらにその上に後述する方法等によって第2の固体電解質層(4b)を設けることができる。図5(B)(図5(A)の矩形部材をその長手方向に沿って切断した断面図)に示すように、典型的には、第1の固体電解質層(4a)を、マスキング層(3)に部分的に重畳するように設ける。第2の固体電解質層(4b)も、典型的には、第1の固体電解質層(4a)に部分的に重畳するように設ける。なお、これらの重畳幅は、一般には0以上でかつ下部層の塗布幅以下であればよい。なお、ここで第1の固体電解質層(4a)を塗布する方法は特に限定されない。適当な幅を有する転写手段(例えば、薄厚のブレード)に材料を転写してこれを該当部位に押し当ててもよいし、刷毛塗り、インクジェット等の印刷方法でもよい。なお、これらの方法は目的に応じて任意に変更可能である。例えば、転写印刷の場合、ブレードに代えてディスク状部材の周に転写してさらにこれをマスキング層(3)近傍に再転写してもよい。なお、前記図7に対応する態様では、第1の固体電解質層(4a)は後述する第2の固体電解質層(4b)と同様に浸漬によって形成してもよい。

前記高分子鎖間に架橋を有する自己ドーブ型導電性高分子の先駆体となる自己ドーブ型導電性高分子を塗布する幅は、通常、絶縁性材料の幅の0.1倍~10倍の範囲内であって、0.1倍~3倍がより好ましく、0.5倍~2倍が特に好ましい。なお、前記幅は、前記絶縁性材料の反対側に隣接する陽極側に達しない限り、必ずしも一定の幅である必要はない。また、前記塗布方法は、周状に限られず、高分子鎖間に架橋を有する自己ドーブ型導電性高分子の先駆体となる自己ドーブ型導電性高分子の塗布される量が多い場合は、両面からの塗布であっても、実質、周状と同じ効果が得られる。

【0069】

高分子鎖間に架橋を有する自己ドーブ型導電性高分子の先駆体となる自己ドーブ型導電性高分子を塗布する量は、多孔質層の誘電体の表面積によって異なるため一概には規定できないが、 $0.01 \sim 50 \text{ mg/cm}^2$ の範囲で塗布することが好ましく、 $0.1 \sim 10 \text{ mg/cm}^2$ の範囲で塗布することがより好ましい。

【0070】

高分子鎖間に架橋を有する自己ドーブ型導電性高分子の先駆体となる自己ドーブ型導電性高分子を含む溶液の濃度は、先駆体となる自己ドーブ型導電性高分子の化学構造、溶剤の種類等によって異なるため一概に規定できないが、0.01~10質量%が好ましく、0.1~5質量%がより好ましい。一般に、マスキング層(3)は図5(B)に模式的に示すように、誘電体皮膜(2)内に浸透しているが、第1の固体電解質層(4a)もこの浸透部分を越えない範囲で浸透していることが好ましい。前記先駆体となる自己ドーブ型導電性高分子を含む溶液の濃度は、撥水効果を十分に発揮し、酸化剤を含む水溶液の侵入を阻止するためには0.01質量%以上とすることが好ましい。一方、10質量%を超える場合は、溶液粘度が上昇する場合があるために多孔質層内の微小な欠陥部分へ当該溶液が進入できなくなる可能性がある。

【0071】

以下、第二の固体電解質層の形成方法について説明する。

本発明における第二の固体電解質の形成方法は、弁作用金属多孔体基板を酸化剤溶液に浸漬した後乾燥して、酸化剤溶液濃度を基板上で徐々に高める工程を含む有機重合体モノマーの化学酸化重合を基本とする。本発明の化学酸化重合法では、モノマーを陽極基体の微細孔を有する誘電体皮膜上に付着させ、導電性重合体のドーパントとなり得る化合物の存在下、酸化的重合を生起させ、生じた重合体組成物を該固体電解質として誘電体表面上に形成させる。

【0072】

本発明の方法によって形成される導電性重合体の固体電解質層は、フィブリル構造あるいはラメラ（薄い層状）構造をなしており、このような構造では広範囲に亘る重合体鎖間の重なりがある。本発明では、固体電解質層の全体の厚さを約10～約100 μm の範囲にし、重合体の層状構造の空間を0.01～5 μm 、好ましくは0.05～3 μm 、さらに好ましくは0.1～2 μm の範囲にし、重合膜全体に占める固体電解質の各層間の空間占有率を0.1～20%の範囲にすることによって、重合体鎖間の電子ホッピングが容易となり電気伝導度が向上し、低インピーダンス等の特性の向上することを見出した。

10

【0073】

本発明におけるモノマーを含む溶液に浸漬後乾燥する工程2は、誘電体表面上及び重合体組成物上にモノマーを供給するために実施される。さらに、誘電体表面上及び重合体組成物上にモノマーを均一に付着させるためにモノマー含有液を含浸後、一定の時間空気中で放置し溶媒を気化させる。この条件は溶媒の種類によって変わるが、概ね0以上から溶媒の沸点までの温度で行う。放置時間は、溶媒の種類によって変わるが、概ね5秒～15分、例えばアルコール系溶媒では、5分以内でよい。この放置時間を設けることによりモノマーが誘電体表面上に均一に付着し、さらに次工程の酸化剤含有液への浸漬時の汚れを少なくすることができる。

20

モノマーの供給は、モノマーを含有する溶液に用いられる溶剤の種類、モノマー含有液の濃度、溶液温度、浸漬時間等によって制御することができる。

【0074】

工程2で適用される浸漬時間は、含有液中のモノマー成分が金属箔基板の誘電体表面上に付着するに十分な時間以上であればよく、通常15分未満の時間であり、好ましくは0.1秒～10分、より好ましくは1秒～7分である。

30

また、浸漬温度は、-10～60が好ましく、0～40が特に好ましい。-10未満では、溶剤が揮発するのに時間がかかり反応時間が長くなることがある。60を超えると、溶剤及びモノマーの揮発を無視することができず濃度管理が難しい。

モノマー含有液の濃度は特に限定されず、任意の濃度のものを用いることができるが、弁作用金属の微細孔内への含浸性が優れた3～70質量%が好ましく、より好ましくは25～45質量%で使用される。

【0075】

工程2で使用される溶液の溶媒としては、例えばテトラヒドロフラン（THF）やジオキサン、ジエチルエーテル等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、ベンゾニトリル、N-メチルピロリジノン（NMP）、ジメチルスルホキシド（DMSO）等の非プロトン性極性溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；クロロホルム、塩化メチレン等の非芳香族性の塩素系溶媒；ニトロメタン、ニトロエタン、ニトロベンゼン等のニトロ化合物；メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類または水あるいはこれらの混合溶媒を用いることができる。好ましくは、アルコール類またはケトン類あるいはそれらの混合系が望ましい。

40

【0076】

本発明においてモノマーは、酸化剤含有液への浸漬及び一定の温度範囲において所定時間空気中で保持する工程3により酸化重合されるが、重合膜の形態をより緻密にするためには、空気中で保持する酸化重合を主とする方法が好ましい。空気中で保持する温度は、モノマーの種類により異なるが、例えばピロールでは5以下がよく、チオフェン系では

50

約30～60を必要とする。

重合時間は浸漬時のモノマーの付着量による。付着量はモノマー及び酸化剤含有液の濃度や粘度等で変わるので一概に規定できないが、一般に1回の付着量を少なくすると重合時間を短くすることができ、また1回の付着量を多くするとより長い重合時間が必要となる。本発明の方法では、1回の重合時間は10秒～30分、好ましくは3～15分とする。

【0077】

工程3として適用される浸漬時間は、酸化剤成分が金属箔基板の誘電体表面上に付着するに十分な時間以上であればよく、通常15分未満の時間であり、好ましくは0.1秒～10分、より好ましくは1秒～7分である。

工程3において用いられる酸化剤としては、水溶液系の酸化剤と有機溶剤系の酸化剤が挙げられる。本発明で好ましく使用される水溶液系の酸化剤としては、ペルオキシ二硫酸及びそのNa塩、K塩、NH₄塩、硝酸セリウム(IV)、硝酸セリウム(IV)アンモニウム、硫酸鉄(III)、硝酸鉄(III)、塩化鉄(III)等が挙げられる。また、有機溶剤系の酸化剤としては、有機スルホン酸の第二鉄塩、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸鉄(III)、p-トルエンスルホン酸鉄(III)等が挙げられる。

本発明の工程3において用いられる溶液の溶媒としては、例えばテトラヒドロフラン(THF)やジオキサン、ジエチルエーテル等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、ベンゾニトリル、N-メチルピロリジノン(NMP)、ジメチルスルホキシド(DMSO)等の非プロトン性極性溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類、または水あるいはこれらの混合溶媒を用いることができる。好ましくは、水、アルコール類またはケトン類あるいはそれらの混合系が望ましい。

なお、酸化剤溶液の濃度は5～50質量%が好ましく、また酸化剤溶液の温度は-15～60が好ましい。

【0078】

工程3では、有機微粒子を含む懸濁液がより好ましく用いられる。有機微粒子は、誘電体表面上または重合体組成物上に残存することによって、細孔内を重合膜で充填された平滑な重合膜表面への酸化剤及びモノマーの供給を助けるため有効である。特に、可溶性の有機微粒子を使用することによって固体電解質層を形成した後、可溶性の有機微粒子を溶解除去することができ、コンデンサ素子の信頼性を高めることができる。

有機微粒子を溶解除去する過程で用いられる溶剤としては、水；メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリジノン、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒が用いられるが、水またはアルコール類、もしくはそれらの混合溶剤が好ましく、酸化剤をも溶解させる溶剤であれば、酸化剤の除去と同時に実施できることからより好ましい。

【0079】

なお、強酸の使用によって除去可能な可溶性の無機微粒子は、併作用金属表面の誘電体皮膜をも溶解、もしくは腐食させる等のダメージを与えることから好ましくない。

可溶性の有機微粒子としては、平均粒子径(D₅₀)が0.1～20μmの範囲であることが好ましく、0.5～15μmであることがより好ましい。可溶性の有機微粒子の平均粒子径(D₅₀)が、20μmを超えると重合膜に形成される間隙が大きくなるため好ましくなく、0.1μm未満では、付着液の増量効果はなくなり水と同等になる。

可溶性の有機微粒子の具体例としては、脂肪族スルホン酸化合物、芳香族スルホン酸化合物、脂肪族カルボン酸化合物、芳香族カルボン酸化合物、ペプチド化合物、または/及びその塩等が挙げられ、芳香族スルホン酸化合物、芳香族カルボン酸化合物、ペプチド化合物が好ましく用いられる。

【0080】

芳香族スルホン酸化合物としてより具体的には、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホ

10

20

30

40

50

ン酸、ナフタレンスルホン酸、アントラセンスルホン酸、アントラキノンスルホン酸及び/またはその塩、芳香族カルボン酸化合物としてより具体的には、安息香酸、トルエンカルボン酸、ナフタレンカルボン酸、アントラセンカルボン酸、アントラキノンカルボン酸または/及びその塩、ペプチド化合物としてより具体的には、サーファクチン、アイチュリン、プリバスタチン、セラウエッチン等を挙げることができる。

【0081】

本発明の方法では、形成される導電性重合体組成物を湿度、熱、応力等に耐性を有する厚さにするために含浸回数を制御する必要がある。

本発明による第二の固体電解質の好ましい形成工程の1つは、工程2、工程3の工程を1サイクルとして繰り返す方法である。前記サイクルは、1つの陽極基体に対して3回以上、好ましくは8～30回繰り返すことによって、所望の固体電解質層を形成することができる。なお、工程2と工程3は逆順に行っても良い。

10

【0082】

本発明によれば、後述の実施例に示すように、誘電体酸化皮膜を有するアルミニウム箔を、例えば3,4-エチレンジオキシチオフエン(EDT)のイソプロピルアルコール(IPA)溶液に含浸し、これを風乾してIPAを殆ど除去した後、約20質量%の酸化剤(過硫酸アンモニウム)水溶液に含浸後、40程度で10分間加熱することで、また、本工程を繰り返し実施することでポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)の重合体を得ることができる。

【0083】

本発明に用いられる固体電解質を形成する導電性重合体は電子共役構造を有する有機重合体モノマーの重合体であり、好ましくは重合度2以上2000以下、より好ましくは3以上1000以下、さらに好ましくは5以上200以下である。具体例としては、チオフエン骨格を有する化合物、多環状スルフィド骨格を有する化合物、ピロール骨格を有する化合物、フラン骨格を有する化合物、アニリン骨格を有する化合物等で示される構造を繰り返し単位として含む導電性重合体が挙げられる。

20

【0084】

チオフエン骨格を有するモノマーとしては、例えば、3-メチルチオフエン、3-エチルチオフエン、3-プロピルチオフエン、3-ブチルチオフエン、3-ペンチルチオフエン、3-ヘキシルチオフエン、3-ヘプチルチオフエン、3-オクチルチオフエン、3-ノニルチオフエン、3-デシルチオフエン、3-フルオロチオフエン、3-クロロチオフエン、3-ブロモチオフエン、3-シアノチオフエン、3,4-ジメチルチオフエン、3,4-ジエチルチオフエン、3,4-ブチレンチオフエン、3,4-メチレンジオキシチオフエン、3,4-エチレンジオキシチオフエン等の誘導体を挙げることができる。これらの化合物は、一般には市販されている化合物または公知の方法(例えばSynthetic Metals誌, 1986年, 15巻, 169頁)で準備できる。

30

【0085】

多環状スルフィド骨格を有するモノマーの具体例としては、1,3-ジヒドロ多環状スルフィド(別名、1,3-ジヒドロベンゾ[c]チオフエン)骨格を有する化合物、1,3-ジヒドロナフト[2,3-c]チオフエン骨格を有する化合物が使用できる。さらには1,3-ジヒドロアントラ[2,3-c]チオフエン骨格を有する化合物、1,3-ジヒドロナフトセノ[2,3-c]チオフエン骨格を有する化合物を挙げることができる。これらは公知の方法、例えば特開平8-3156号公報記載の方法により準備することができる。

40

【0086】

また、1,3-ジヒドロナフト[1,2-c]チオフエン骨格を有する化合物が、1,3-ジヒドロフェナントラ[2,3-c]チオフエン誘導体や、1,3-ジヒドロトリフェニロ[2,3-c]チオフエン骨格を有する化合物が、1,3-ジヒドロベンゾ[a]アントラセノ[7,8-c]チオフエン誘導体なども使用できる。

縮合環に窒素またはN-オキシドを任意に含んでいる化合物も使用でき、例えば、1,

50

3 - ジヒドロチエノ [3 , 4 - b] キノキサリンや、1 , 3 - ジヒドロチエノ [3 , 4 - b] キノキサリン - 4 - オキシド、1 , 3 - ジヒドロチエノ [3 , 4 - b] キノキサリン - 4 , 9 - ジオキシド等を挙げることができる。

【 0 0 8 7 】

ピロール骨格を有するモノマーとしては、例えば、3 - メチルピロール、3 - エチルピロール、3 - プロピルピロール、3 - ブチルピロール、3 - ペンチルピロール、3 - ヘキシルピロール、3 - ヘプチルピロール、3 - オクチルピロール、3 - ノニルピロール、3 - デシルピロール、3 - フルオロピロール、3 - クロロピロール、3 - プロモピロール、3 - シアノピロール、3 , 4 - ジメチルピロール、3 , 4 - ジエチルピロール、3 , 4 - ブチレンピロール、3 , 4 - メチレンジオキシピロール、3 , 4 - エチレンジオキシピロ

10

【 0 0 8 8 】

フラン骨格を有するモノマーとしては、例えば、3 - メチルフラン、3 - エチルフラン、3 - プロピルフラン、3 - ブチルフラン、3 - ペンチルフラン、3 - ヘキシルフラン、3 - ヘプチルフラン、3 - オクチルフラン、3 - ノニルフラン、3 - デシルフラン、3 - フルオロフラン、3 - クロロフラン、3 - プロモフラン、3 - シアノフラン、3 , 4 - ジメチルフラン、3 , 4 - ジエチルフラン、3 , 4 - ブチレンフラン、3 , 4 - メチレンジオキシフラン、3 , 4 - エチレンジオキシフラン等の誘導体を挙げることができる。これらの化合物は市販品または公知の方法で準備できる。

20

アニリン骨格を有するモノマーとしては、例えば、2 - メチルアニリン、2 - エチルアニリン、2 - プロピルアニリン、2 - ブチルアニリン、2 - ペンチルアニリン、2 - ヘキシルアニリン、2 - ヘプチルアニリン、2 - オクチルアニリン、2 - ノニルアニリン、2 - デシルアニリン、2 - フルオロアニリン、2 - クロロアニリン、2 - プロモアニリン、2 - シアノアニリン、2 , 5 - ジメチルアニリン、2 , 5 - ジエチルアニリン、2 , 3 - ブチレンアニリン、2 , 3 - メチレンジオキシアニリン、2 , 3 - エチレンジオキシアニリン等の誘導体を挙げることができる。これらの化合物は、市販品または公知の方法で準備できる。

【 0 0 8 9 】

これらの中でも、チオフェン骨格または多環状スルフィド骨格を有する化合物が好ましく、3 , 4 - エチレンジオキシチオフェン (E D T)、1 , 3 - ジヒドロイソチアナフテンが特に好ましい。

30

上記化合物群から選ばれる化合物の重合条件等には特に制限はなく、簡単な実験により予め好ましい条件を確認した上で容易に実施することができる。

また、上記モノマー群から選ばれる化合物を併用し、共重合体として固体電解質を形成させても良い。その時の重合性単量体の組成比などは重合条件等に依存するものであり、好ましい組成比、重合条件は簡単なテストにより確認できる。

例えば、E D T モノマー及び酸化剤を好ましくは溶液の形態において、前後して別々にまたは一緒に金属箔の酸化皮膜層に塗布して形成する方法等が利用できる (特許第3040113号公報、米国特許第6229689号公報) 。

40

【 0 0 9 0 】

本発明において好ましく使用される3 , 4 - エチレンジオキシチオフェン (E D T) は、上記の一価アルコールによく溶けるが、水とはなじみが良くないため高濃度の酸化剤水溶液と接触させたときには、E D T はその界面において重合が良好に進行して、フィブリル構造あるいはラメラ (薄い層状) 構造の導電性重合体固体電解質層が形成される。

本発明の製造方法においては固体電解質形成後の洗浄用溶媒として、例えば、テトラヒドロフラン (T H F) やジオキサン、ジエチルエーテル等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、ベンゾニトリル、N - メチルピロリジノン (N M P)、ジメチルスルホキシド (D M S O) 等の非プロトン性極性溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；クロロホルム、塩化メチレン等

50

の非芳香族性の塩素系溶媒；ニトロメタン、ニトロエタン、ニトロベンゼン等のニトロ化合物；メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類；蟻酸、酢酸、プロピオン酸等の有機酸；該有機酸の酸無水物（例、無水酢酸等）または水あるいはこれらの混合溶媒を用いることができる。好ましくは、水、アルコール類またはケトン類あるいはそれらの混合系が望ましい。

【0091】

このようにして製造された固体電解質の電気伝導度は、約0.1～約200 S/cmの範囲であるが、好ましくは約1～約150 S/cm、さらに好ましくは約10～約100 S/cmの範囲である。

こうして形成された導電性重合体組成物層の上に、陰極リード端子との電氣的接触を良くするために導電体層を設けることが好ましい。導電体層は例えば導電ペースト、メッキや蒸着、導電樹脂フィルム of 貼付等により形成される。

10

【0092】

本発明では、導電体層を形成した後に圧縮することもできる。例えば弾性体含む導電体層の場合には圧縮により塑性変形してさらに薄くさせることができ、かつ導電体層表面を平滑化させる効果もある。

かくして得られる固体電解コンデンサ素子は、通常、リード端子を接続して、例えば樹脂モールド、樹脂ケース、金属製の外装ケース、樹脂ディッピング等による外装を施すことにより、各種用途のコンデンサ製品とする。

また、本発明では、導電体層を形成した後に、これらを積層し、得られた積層体にリード端子を接続して封止して積層型の固体電解コンデンサとしてもよい。この場合、図2に示すように、リード部（この図に示す態様ではリードフレーム）7の両面にそれぞれ1のコンデンサ素子を積層してもよいし、複数の素子を導電ペースト等により接着してリード部の片面または両面に積層してもよい。

20

【実施例】

【0093】

以下に本発明について代表的な例を示し、さらに具体的に説明する。なお、これらは説明のための単なる例示であって、本発明はこれらに何等制限されるものではない。

1) 自己ドーブ型導電性高分子化合物の合成：

一般式(7)における $R^1 \sim R^3$ およびMが水素原子であり、 B^1 が存在せずスルホン酸基が直接結合している自己ドーブ型導電性高分子化合物、ポリ(5-スルホイソチアナフテン-1,3-ジイル)は、特開平7-48436号公報で開示されている方法を参考にして合成した。

30

一般式(10)における B^1 がプロピレンおよびMが水素原子である自己ドーブ型導電性高分子化合物、ポリ(3-(3'-スルホプロピル)チオフェン-2,5-ジイル)は、特開平2-189333号公報に記載の方法を参考にして合成した。

【0094】

2) 導電性組成物の調製

導電性組成物1：

ポリ(5-スルホイソチアナフテン-1,3-ジイル)の2質量%の水溶液100 mLに1 Nのアンモニア水を7.0 g 加えてpHを4.4に調整した。

40

導電性組成物2：

ポリ(5-スルホイソチアナフテン-1,3-ジイル)の3質量%の水溶液100 mLに1 Nのアンモニア水を10.5 g 加えてpHを4.3に調整した。

導電性組成物3：

ポリ(5-スルホイソチアナフテン-1,3-ジイル)の5質量%の水溶液100 mLに1 Nのアンモニア水を17.5 g 加えてpHを4.4に調整した。

導電性組成物4：

ポリ(3-(3'-スルホプロピル)チオフェン-2,5-ジイル)の1質量%の水溶液100 mLに1 Nのアンモニア水を3.1 g 加え pHを4.3に調整した。

50

導電性組成物 5 :

ポリ(3-(3'-スルホプロピル)チオフェン-2,5-ジイル)の3質量%の水溶液100 mLに1 Nのアンモニア水を9.3 g 加えてpHを4.0に調整した。

導電性組成物 6 : 導電性組成物 3 の 75 mL と導電性組成物 4 の 25 mL を混合して調製した。

3) pH測定 :

自己ドープ型の導電性高分子水溶液のpHは、ガラス電極式水素イオン濃度計 pH METER F-13 ((株)堀場製作所製)にて測定した。

【0095】

4) 加熱処理の方法 :

導電性組成物を浸漬もしくは塗布したアルミニウム化成箔は、ISUZU SEISAKUSHO製のオープン型式: ACS-Aに投入することによって加熱処理した。

5) X線光電子分光法(XPS) :

XPSは、KRATOS社製のAXIS-Ultraを使用して測定した。

各種硫黄原子のピーク位置を特定するために、チオフェン環由来の硫黄原子の標準サンプルには、チオフェン3量体(ターチオフェン)を使用し、スルホン酸由来の硫黄原子の標準サンプルにはp-トルエンスルホン酸ナトリウムを使用し、スルホン結合由来の硫黄原子の標準サンプルにはフェニルスルホンを使用した(図3)。

6) 耐水性および耐溶剤性の評価 :

耐水性および耐溶剤性の評価は以下の通り実施した。

加熱後のアルミニウム化成箔を超純水、アセトン、N-メチルピロリジノン、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルに投入し、1時間後に溶出の有無を確認した。

【0096】

実施例 1 :

アルミニウム化成箔を短軸方向3.5 mm×長軸方向11 mmに切り出し、長軸方向を5 mmと5 mmの部分に区切るように、両面に幅1 mmのポリイミド溶液を周状に塗布、乾燥させマスキングを作成した。この化成箔の3.5 mm×5 mmの一方(陰極形成部分)を、10質量%のアジピン酸アンモニウム水溶液で3.8 Vの電圧を印加して切り口部分に化成し、誘電体酸化皮膜を形成した。次に、前記部分を、導電性組成物1に5秒間含浸し、室温で5分間乾燥した。乾燥後のアルミニウム化成箔の微細孔を有する層の誘電体皮膜の表面をXPSにより測定して得られたS2pの結合エネルギーのスペクトルを図4中の破線で示した。引き続き300 で15分間脱水縮合反応を行うことによって架橋反応を進行させ誘電体皮膜の表面に高分子鎖間が架橋している自己ドープ型導電性高分子を形成した(工程1)。図4から求められた架橋構造のモル含有率は30%であった。本アルミニウム箔の被覆部分を純水に1時間浸漬したが自己ドープ型導電性高分子の溶出は認められなかった。また、加熱処理後のアルミニウム化成箔の微細孔を有する層の誘電体皮膜の表面をXPSにより測定して得られたS2pの結合エネルギーのスペクトルを図4に実線で示した。続いて3,4-エチレンジオキシチオフェンを溶解させた2.0 mol/Lのイソプロピルアルコール(IPA)溶液に5秒間含浸し、これを室温で5分間乾燥し(工程2)、2-アントラキノンスルホン酸ナトリウム(D₅₀=11 μm; シスメックス(株)製マスターサイザーを用いて測定。)が0.07質量%となるように調整した1.5 mol/Lの過硫酸アンモニウム水溶液に5秒間浸漬した。続いてこのアルミニウム箔を40の大気中で10分間放置して酸化的重合を行った(工程3)。引き続き、この箔を蒸留水に5秒間含浸させ、アルミニウム箔を取りだし、40の大気中で10分間放置することにより酸化的重合を行った。さらにこの浸漬工程及び重合工程を全体で22回となるようにして、導電性重合体の固体電解質層をアルミニウム箔の外表面に形成した。最終的に生成したポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)を50 温水中で洗浄し、その後100 で30分乾燥を行い、固体電解質層を形成した。

【0097】

次に、固体電解質層を形成した3.5 mm×5 mmの部分、15質量%アジピン酸ア

10

20

30

40

50

ンモニウム溶液中に浸漬し、固体電解質層を形成していない部分の弁作用金属箔に陽極の接点を設けて3.8Vの電圧を印加し、再化成を行った。

次に、上記アルミニウム箔の導電性重合体組成物層を形成した部分にカーボンペーストと銀ペーストを付着させて上記アルミニウム箔を2枚積層し、陰極リード端子を接続した。また、導電性重合体組成物層の形成されていない部分には陽極リード端子を溶接により接続した。さらに、この素子をエポキシ樹脂で封止した後、125で定格電圧(2V)を印加して2時間エージングを行い、合計30個のコンデンサを完成させた。

これら30個のコンデンサ素子について、初期特性として120Hzにおける容量と損失係数($\tan \delta \times 100$ (%))、等価直列抵抗(ESR)、それに漏れ電流を測定した。なお、漏れ電流は定格電圧を印加して1分後に測定した。表1にこれらの測定値の平均値と、0.002CV以上の漏れ電流を不良品としたときの不良率を示した。ここで、漏れ電流の平均値は不良品を除いて計算した値である。

引き続き、良品20個を銅配線が施された基板の上にソルダペーストを印刷しその上に当該良品コンデンサをマウントしリフロー炉(ピーク温度:250)に通すことによってハンダ付けを行った。本基板上にハンダ付けされたコンデンサについて120Hzにおける容量と損失係数($\tan \delta \times 100$ (%))、等価直列抵抗(ESR)、それに漏れ電流を測定した。なお、漏れ電流は定格電圧を印加して1分後に測定した。表2にこれらの測定値の平均値と、0.002CV以上の漏れ電流を不良品としたときの不良率を示した。ここで、漏れ電流の平均値は不良品を除いて計算した値である。

【0098】

実施例2:

実施例1と同様にしてマスキングを形成したアルミニウム化成箔の3.5mm×5mmの一方(陰極形成部分)を、実施例1と同様にして切り口部分に化成し、誘電体酸化皮膜を形成した。次に、前記部分を導電性組成物1に5秒間含浸し、室温で5分間乾燥した後、300で15分間脱水縮合反応を行うことによって架橋反応を進行させ誘電体皮膜の表面に高分子鎖間が架橋している自己ドーブ型導電性高分子を形成した(工程1)。さらに、本操作をもう一度繰り返したこと以外には実施例1と同様にして固体電解質を形成した。

次に、再化成、カーボンペーストと銀ペーストの塗布、積層、陰極リード端子の接続、エポキシ樹脂で封止、エージング操作は実施例1と同様に行い、合計30個のコンデンサを完成させた。得られたコンデンサ素子について実施例1と同様に行った特性評価の結果を表1および表2に示す。

【0099】

実施例3:

実施例1と同様にしてマスキングを形成したアルミニウム化成箔の3.5mm×5mmの一方(陰極形成部分)を、実施例1と同様にして切り口部分に化成し、誘電体酸化皮膜を形成した。次に、前記部分を導電性組成物2に5秒間含浸し、室温で5分間乾燥した後、250で30分間脱水縮合反応を行うことによって架橋反応を進行させ誘電体皮膜の表面に高分子鎖間が架橋している自己ドーブ型導電性高分子を形成したこと以外には実施例1と同様にして合計30個のコンデンサを完成させた。得られたコンデンサ素子について実施例1と同様に行った特性評価の結果を表1および表2に示す。

【0100】

実施例4:

実施例1と同様にしてマスキングを形成したアルミニウム化成箔の3.5mm×5mmの一方(陰極形成部分)を、実施例1と同様にして切り口部分に化成し、誘電体酸化皮膜を形成した。次に、前記部分を導電性組成物3に5秒間含浸し、室温で5分間乾燥した後、250で30分間脱水縮合反応を行うことによって架橋反応を進行させ誘電体皮膜の表面に高分子鎖間が架橋している自己ドーブ型導電性高分子を形成したこと以外には実施例1と同様にして合計30個のコンデンサを完成させた。得られたコンデンサ素子について実施例1と同様に行った特性評価の結果を表1および表2に示す。

【0101】

実施例5：

実施例1と同様にしてマスクングを形成したアルミニウム化成箔の3.5mm×5mmの一方(陰極形成部分)を、実施例1と同様にして切り口部分に化成し、誘電体酸化皮膜を形成した。次に、前記部分を導電性組成物4に5秒間含浸し、室温で5分間乾燥した後、200で30分間脱水縮合反応を行うことによって架橋反応を進行させ誘電体皮膜の表面に高分子鎖間が架橋している自己ドーブ型導電性高分子を形成した(工程1)。さらに、本操作をもう一度繰り返した以外には実施例1と同様にして合計30個のコンデンサを完成させた。得られたコンデンサ素子について実施例1と同様に行った特性評価の結果を表1および表2に示す。

10

【0102】

実施例6：

実施例1と同様にしてマスクングを形成したアルミニウム化成箔の3.5mm×5mmの一方(陰極形成部分)を、実施例1と同様にして切り口部分に化成し、誘電体酸化皮膜を形成した。次に、前記部分を導電性組成物5に5秒間含浸し、室温で5分間乾燥した後、200で30分間脱水縮合反応を行うことによって架橋反応を進行させ誘電体皮膜の表面に高分子鎖間が架橋している自己ドーブ型導電性高分子を形成したこと以外には実施例1と同様にして合計30個のコンデンサを完成させた。得られたコンデンサ素子について実施例1と同様に行った特性評価の結果を表1および表2に示す。

20

【0103】

実施例7：

実施例1と同様にしてマスクングを形成したアルミニウム化成箔の3.5mm×5mmの一方(陰極形成部分)を、実施例1と同様にして切り口部分に化成し、誘電体酸化皮膜を形成した。次に、前記部分を導電性組成物6に5秒間含浸し、室温で5分間乾燥した後、250で30分間脱水縮合反応を行うことによって架橋反応を進行させ誘電体皮膜の表面に高分子鎖間が架橋している自己ドーブ型導電性高分子を形成したこと以外には実施例1と同様にして合計30個のコンデンサを完成させた。得られたコンデンサ素子について実施例1と同様に行った特性評価の結果を表1および表2に示す。

【0104】

比較例1

実施例1と同様にして作成した誘電体酸化皮膜を形成したアルミニウム箔の3mm×4mmの部分、導電性組成物1を塗布および脱水縮合反応を行う工程1を実施しないこと以外は、実施例1と同様にして合計30個のコンデンサを完成させた。得られたコンデンサ素子について実施例1と同様に行った特性評価の結果を表1および表2に示す。

30

【0105】

比較例2

特開平7-196791号公報に記載の方法を参考にして合成したポリ(2-メトキシ-5-スルホ-1,4-イミノフェニレン)の5.0gに超純水95.0gを加え調製して導電性組成物を得た。

【0106】

実施例1と同様にして作成した誘電体酸化皮膜を形成したアルミニウム箔の3mm×4mmの部分、本導電性組成物を5秒間含浸し、室温で5分間乾燥した後、300で15分間加熱処理を行いスルホン酸基を脱離させて水に不溶の自己ドーブ型導電性高分子を誘電体皮膜の表面に形成した(工程1)。本アルミニウム箔の被覆部分を純水に1時間浸漬したが自己ドーブ型導電性高分子の溶出は認められなかった。引き続き、工程2および工程3を繰り返す操作は実施例1と同様に行い固体電解質層を形成した。

40

次に、再化成、カーボンペーストと銀ペーストの塗布、積層、陰極リード端子の接続、エポキシ樹脂で封止、エージング操作は実施例1と同様に行い、合計30個のコンデンサを完成させた。得られたコンデンサ素子について実施例1と同様に行った特性評価の結果を表1および表2に示す。

50

【 0 1 0 7 】

【表 1】

表1

実施例	初期特性				
	容量 μF	損失係数 %	ESR Ω	漏れ電流 μA	不良率
実施例1	101	1.1	0.011	0.23	0 / 30
実施例2	103	1.0	0.011	0.17	0 / 30
実施例3	102	1.1	0.010	0.19	0 / 30
実施例4	103	1.2	0.015	0.20	0 / 30
実施例5	102	1.1	0.010	0.18	0 / 30
実施例6	104	1.0	0.012	0.19	0 / 30
実施例7	103	1.1	0.011	0.18	0 / 30
比較例1	98	3.6	0.024	0.30	1 / 30
比較例2	99	3.9	0.029	0.28	8 / 30

10

20

【 0 1 0 8 】

【表 2】

表2

実施例	リフロー後特性				
	容量 μF	損失係数 %	ESR Ω	漏れ電流 μA	不良率
実施例1	101	1.1	0.014	0.28	0 / 20
実施例2	103	1.0	0.015	0.22	0 / 20
実施例3	102	1.1	0.014	0.24	0 / 20
実施例4	103	1.2	0.019	0.25	0 / 20
実施例5	102	1.1	0.015	0.22	0 / 20
実施例6	104	1.0	0.016	0.21	0 / 20
実施例7	103	1.1	0.015	0.24	0 / 20
比較例1	98	3.6	0.030	0.35	2 / 20
比較例2	99	3.9	0.040	0.38	3 / 20

30

40

【 0 1 0 9 】

実施例 8

実施例 1 の工程 1 において、切り口化成したアルミニウム化成箔のマスキング部分に隣接した一方の3.5mm × 5mmの部分（陰極形成部分）側に、シリンジ吐出にて導電性組成物 1 を 1mm の幅で 30mg 塗布注入し、室温で 5 分間乾燥した。150 で 30 分間乾燥した後、引き続き 300 で 30 分間脱水縮合反応を行なうことによって架橋反応を進行させ誘電体被膜の表面に高分子鎖間が架橋している自己ドーブ型導電性高分子を形成した。以下、実施例 1 と同様にして、合計 30 個のコンデンサを完成させた。これら 30 個のコンデンサ素子について実施例 1 と同様にして測定した初期特性およびリフロー特性をそれぞれ表 3 および表 4 に示した。

50

【 0 1 1 0 】

実施例 9

実施例 1 の工程 1 において、切り口化成したアルミニウム化成箔のマス킹部分に隣接した一方の3.5mm × 5 mmの部分（陰極形成部分）側に、シリンジ吐出にて導電性組成物 2 を 1 mmの幅で 30 mg 塗布注入し、室温で 5 分間乾燥した。150 で 30 分間乾燥した後、引き続き 300 で 30 分間脱水縮合反応を行なうことによって架橋反応を進行させ誘電体被膜の表面に高分子鎖間が架橋している自己ドーブ型導電性高分子を形成した。以下、実施例 1 と同様にして、合計 30 個のコンデンサを完成させた。これら 30 個のコンデンサ素子について実施例 1 と同様にして測定した初期特性およびリフロー特性をそれぞれ表 3 および表 4 に示した。

10

【 0 1 1 1 】

実施例 10

実施例 1 の工程 1 において、切り口化成したアルミニウム化成箔のマス킹部分に隣接した一方の3.5mm × 5 mmの部分（陰極形成部分）側に、シリンジ吐出にて導電性組成物 5 を 1 mmの幅で 30 mg 塗布注入し、室温で 5 分間乾燥した。90 で 30 分間乾燥した後、引き続き 160 で 30 分間脱水縮合反応を行なうことによって架橋反応を進行させ誘電体被膜の表面に高分子鎖間が架橋している自己ドーブ型導電性高分子を形成した。以下、実施例 1 と同様にして、合計 30 個のコンデンサを完成させた。これら 30 個のコンデンサ素子について実施例 1 と同様にして測定した初期特性およびリフロー特性をそれぞれ表 3 および表 4 に示した。

20

【 0 1 1 2 】

比較例 3

アルミニウム化成箔を短軸方向3.5mm × 長軸方向 11 mmに切り出し、長軸方向を 5 mmと4.5mmの部分に区切るように、両面に幅1.5mmのポリイミド溶液を周状に塗布、乾燥させ、マス킹を作成した。この化成箔の3.5mm × 4.5mmの部分（陰極形成部分）を、10質量%のアジピン酸アンモニウム水溶液で3.8Vの電圧を引火して切り口部分に化成し、誘電体酸化皮膜を形成した。以下、実施例 1 と同様にして、合計 30 個のコンデンサを完成させた。これら 30 個のコンデンサ素子について実施例 1 と同様にして測定した初期特性およびリフロー特性をそれぞれ表 3 および表 4 に示した。

30

【 0 1 1 3 】

【表 3】

表3

実施例	初期特性				
	容量 μF	損失係数 %	ESR Ω	漏れ電流 μA	不良率
実施例8	103	1.1	0.009	0.23	0 / 30
実施例9	103	1.0	0.009	0.19	0 / 30
実施例10	102	1.0	0.011	0.20	0 / 30
比較例3	87	3.3	0.016	0.27	1 / 30

40

【 0 1 1 4 】

【表 4】

表4

実施例	リフロー後特性				
	容量 μF	損失係数 %	ESR Ω	漏れ電流 μA	不良率
実施例8	104	1.1	0.014	0.26	0 / 20
実施例9	103	1.0	0.015	0.20	0 / 20
実施例10	103	1.1	0.018	0.22	0 / 20
比較例3	88	3.4	0.021	0.31	1 / 20

10

【図面の簡単な説明】

【0115】

【図1】コンデンサ素子を用いて製造される固体電解コンデンサの一例を示す断面図。

【図2】コンデンサ素子を積層して製造される固体電解コンデンサの一例を示す断面図。

【図3】XPSにより測定して得られたS 2pの結合エネルギーのスペクトル図（実線はフェニルスルホン、一点鎖線は2, 2', 5', 2'' - ターチオフェン、点線はp - トルエンスルホン酸ナトリウムを示す）。

【図4】アルミニウム化成箔表面の誘電体層上に本発明の自己ドーブ型導電体高分子を塗布し、乾燥のみ行った場合（図中破線）と本発明による架橋処理を行った場合（実線）とにおいてXPSにより得られたS 2pの結合エネルギーを示すスペクトル図。

20

【図5】（A）は、誘電体被膜（2）に設けられたマスキング層（3）に沿ってその陰極側に自己ドーブ型導電性高分子からなる第1の固体電解質層（4a）を設け、さらにその上に第2の固体電解質層（4b）を設けた矩形薄板状のコンデンサ素子を示す斜視図。（B）は、前記（A）の矩形部材をその長手方向に沿って切断した断面図。

【図6】絶縁性材料（マスキング）（11）によってアルミニウム化成箔の陽極形成部（10）から絶縁分離されたアルミニウム化成箔の陰極形成部（13）を部分塗布した高分子鎖間で架橋した導電性高分子の塗布域（12）の一例を示す模式図。

【図7】絶縁性材料（マスキング）（11）によってアルミニウム化成箔の陽極形成部（10）から絶縁分離されたアルミニウム化成箔の陰極形成部（13）全体を含浸した高分子鎖間で架橋した導電性高分子の塗布域（12）の一例を示す模式図。

30

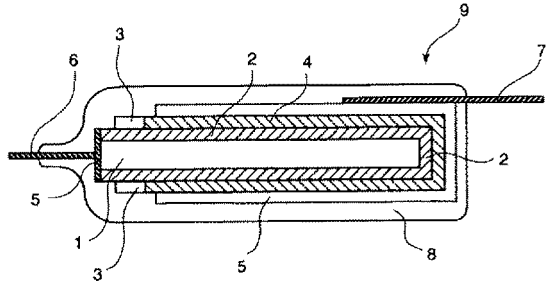
【符号の説明】

【0116】

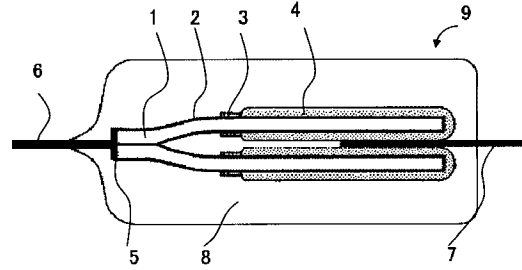
- 1 陽極基体
- 2 誘電体（酸化皮膜）層
- 3 マスキング
- 4 半導体（固体電解質）層
- 5 導電体層
- 6, 7 リード線
- 8 封止樹脂
- 9 固体電解コンデンサ
- 10 陽極形成部
- 11 絶縁性材料
- 12 塗布域
- 13 陰極形成部

40

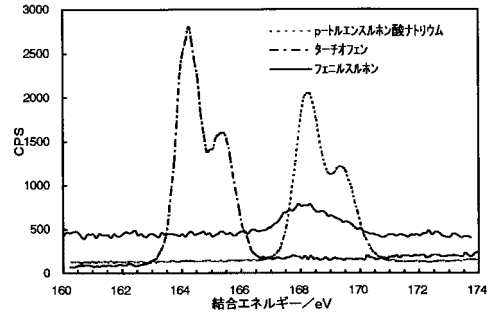
【図1】



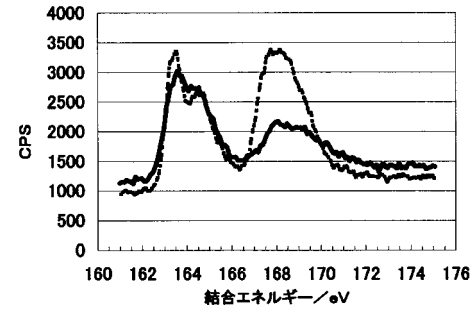
【図2】



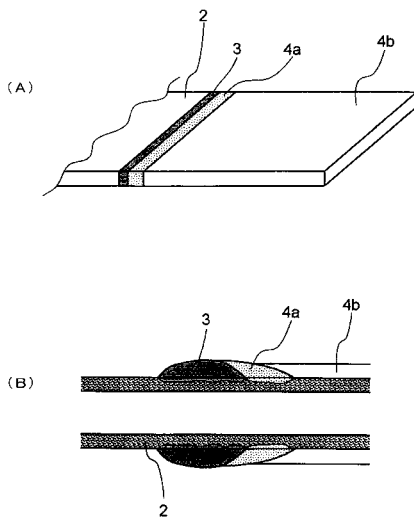
【図3】



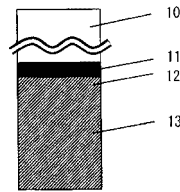
【図4】



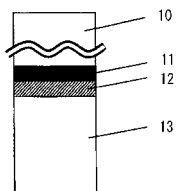
【図5】



【図7】



【図6】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2002-313684(JP,A)
特開平10-168328(JP,A)
特開2003-158044(JP,A)
特開平06-093114(JP,A)
特開平07-048436(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01G 9/028
C08G 61/12