

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-192183

(P2014-192183A)

(43) 公開日 平成26年10月6日(2014.10.6)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01G 9/028 (2006.01)	H01G 9/02 331G	
	H01G 9/02 331H	
	H01G 9/02 331F	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2013-63426 (P2013-63426)	(71) 出願人	513244753 カーリットホールディングス株式会社 東京都中央区京橋一丁目17番10号
(22) 出願日	平成25年3月26日 (2013.3.26)	(72) 発明者	金本 和之 群馬県渋川市半田2470番地 日本カーリット株式会社研究開発本部R&Dセンター内
		(72) 発明者	島崎 友理子 群馬県渋川市半田2470番地 日本カーリット株式会社研究開発本部R&Dセンター内

(54) 【発明の名称】 固体電解コンデンサ及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 導電性高分子層を固体電解質層として使用する固体電解コンデンサの中でも、優れたインピーダンス特性、静電容量を示し、特に容量出現率を著しく向上させた固体電解コンデンサを提供する。

【解決手段】 表面に誘電体酸化皮膜を形成させた弁作用金属上に、ポリアニリン層を形成し、その上に異なる導電性高分子層を形成させてなる固体電解コンデンサにおいて、前記ポリアニリン層が、ポリアニリンとポリエーテル類とを少なくとも含むポリアニリン層であることを特徴とする固体電解コンデンサ。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

表面に誘電体酸化皮膜を形成させた弁作用金属上に、ポリアニリン層を形成し、その上に異なる導電性高分子層を形成させてなる固体電解コンデンサにおいて、前記ポリアニリン層が、ポリアニリンとポリエーテル類とを少なくとも含むポリアニリン層であることを特徴とする固体電解コンデンサ。

【請求項 2】

前記ポリエーテル類が、ポリエーテル骨格単位を有し、ポリエーテル骨格は、炭素数 1 ~ 10 の直鎖または分岐鎖のオキシアルキレン基の繰り返し構造単位を有するポリエーテル化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の固体電解コンデンサ。

10

【請求項 3】

表面に誘電体酸化皮膜を形成させた弁作用金属上に、ポリアニリン層を形成する工程、次いで該ポリアニリン層上に、異なる導電性高分子層を形成する工程を少なくとも有する固体電解コンデンサの製造方法において、前記ポリアニリン層を形成する工程が、ポリアニリンが溶媒に溶解乃至分散されている溶液中に、ポリエーテル類が添加されてなるポリアニリン含有溶液を、表面に誘電体酸化皮膜を形成させた弁作用金属上に塗布乾燥しポリアニリン層を形成する工程であることを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 4】

前記ポリアニリン含有溶液中に含まれるポリエーテル類が、ポリエーテル骨格単位を有し、ポリエーテル骨格は、炭素数 1 ~ 10 の直鎖または分岐鎖のオキシアルキレン基の繰り返し構造単位を有するポリエーテル化合物であることを特徴とする請求項 3 に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

20

【請求項 5】

前記ポリアニリン含有溶液が、ポリアニリンを 0.1 ~ 10 重量% 含有し、ポリエーテル類を 0.1 ~ 30 重量% 含有することを特徴とする請求項 3 又は 4 に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 6】

前記異なる導電性高分子層が、電解重合によって形成されてなる導電性高分子層であることを特徴とする請求項 3 ~ 5 のいずれか一つに記載の固体電解コンデンサの製造方法。

30

【請求項 7】

前記異なる導電性高分子層が、導電性高分子微粒子分散溶液を塗布乾燥してなる導電性高分子層であることを特徴とする請求項 3 ~ 5 のいずれか一つに記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は導電性高分子層を固体電解質層として使用する固体電解コンデンサ及びその製造方法に関する。

40

【背景技術】**【0002】**

近年、電子機器のデジタル化、パーソナルコンピュータの高速化に伴い、これらに使用されるコンデンサは小型大容量であること、高周波領域において低インピーダンスを示すこと、漏れ電流が小さいこと、耐電圧に優れること、熱耐久性に優れること等が要求されている。

この様な要求に対応すべく、従来の電解液を使用した電解液型コンデンサとは異なり、正孔伝導性を有する導電性高分子層を固体電解質層とした固体電解コンデンサが開発され

50

ている。

かかる固体電解コンデンサは、液状電解質に比べ非常に高い導電率を有する導電性高分子層により陽極体内部の細孔内表面を覆うことができるため、小型大容量化を達成でき、高周波領域において低インピーダンスを発揮することから近年ではその使用量が大きく伸びるに至っている。

また前記固体電解コンデンサの性能は前記導電性高分子層に大きく依存するため、前記導電性高分子層に使用される導電性高分子材料の開発は重要な課題の一つである。

この様な導電性高分子は、例えば化学酸化重合や電解重合により得ることができるが、前記導電性高分子を前記固体電解コンデンサ用途に実際に適用するには解決しなければならない問題があった。

具体的には、前記導電性高分子を化学酸化重合により誘電体酸化皮膜上に形成した場合には前記誘電体酸化皮膜上に強度の高い導電性高分子層を形成することができない。

また、前記導電性高分子を電解重合により前記誘電体酸化皮膜上に形成しようとしても前記誘電体酸化皮膜がそもそも電気絶縁体であるが故に電流を流すことができず、結果として電解重合によっては前記誘電体酸化皮膜上に導電性高分子層を形成することができないとの問題があった。

【0003】

この問題を統合的に解決する手段として、誘電体酸化皮膜上に化学酸化重合により導電性高分子層を形成し、更にこの導電性高分子層の上に電解重合により導電性高分子層を積層した、二重の導電性高分子層を固体電解質として用いる固体電解コンデンサが提案されている。

この提案によれば、最初に形成された化学酸化重合による導電性高分子層は電流を通すことができるため電解重合も実施可能となり、全体として強度の高い導電性高分子層を形成することができる。

そしてこの結果、静電容量が大きく、電気特性、温度特性に優れる固体電解コンデンサを提供できるとされる（特許文献1）。

【0004】

しかしながら、誘電体酸化皮膜上にてその場で化学重合導電性高分子層を形成する方法は、拡面化され微細な細孔を有する弁作用金属上の細孔奥深くにまで緻密に形成することが難しく、静電容量不足になることがある。

【0005】

そのような問題に対し、特許文献2には、誘電体酸化皮膜を形成させた弁作用金属上に、水と炭素数1～3のアルコールとの混合溶媒に溶解してなる水溶性ポリアニリン溶液を塗布、乾燥して形成された導電性ポリアニリン層を設けた後、順次、化学重合層、電解重合層を形成し、固体電解質層とした固体電解コンデンサの製造方法が開示されている。

【0006】

【特許文献1】特公平4-74853号公報

【特許文献2】特開2008-053479号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

特許文献2に開示されているように溶媒可溶性のポリアニリン溶液を塗布乾燥し誘電体酸化皮膜が形成された弁作用金属上にポリアニリン層を形成することによって、微細な細孔の奥深くまで導電性高分子層をある程度均一に形成することが可能になるが、近年の固体電解コンデンサの小型大容量化の要求に応じるには、未だ容量出現率は不十分であり、さらなる増大が求められている。

【0008】

したがって本発明の目的は、導電性高分子層を固体電解質層として使用する固体電解コンデンサの中でも、優れたインピーダンス特性、静電容量を示し、特に容量出現率を著しく向上させた固体電解コンデンサを提供することにある。

10

20

30

40

50

【課題を解決するための手段】**【0009】**

本発明者等は前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、
ポリアニリンとポリエーテル類とを少なくとも含むポリアニリン層を適用することによって得られる固体電解コンデンサが本発明の目的に適うことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】

すなわち本発明は、[1]表面に誘電体酸化皮膜を形成させた弁作用金属上に、ポリアニリン層を形成し、その上に異なる導電性高分子層を形成させてなる固体電解コンデンサにおいて、前記ポリアニリン層が、ポリアニリンとポリエーテル類とを少なくとも含むポリアニリン層であることを特徴とする固体電解コンデンサであり、

10

【0011】

[2]前記ポリエーテル類が、ポリエーテル骨格単位を有し、ポリエーテル骨格は、炭素数1~10の直鎖または分岐鎖のオキシアルキレン基の繰り返し構造単位を有するポリエーテル化合物であることを特徴とする前記[1]に記載の固体電解コンデンサであり、

【0012】

[3]表面に誘電体酸化皮膜を形成させた弁作用金属上に、ポリアニリン層を形成する工程、次いで該ポリアニリン層上に、異なる導電性高分子層を形成する工程を

少なくとも有する固体電解コンデンサの製造方法において、

前記ポリアニリン層を形成する工程が、ポリアニリンが溶媒に溶解乃至分散されている溶液中に、ポリエーテル類が添加されてなるポリアニリン含有溶液を、表面に誘電体酸化皮膜を形成させた弁作用金属上に塗布乾燥しポリアニリン層を形成する工程であることを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法であり、

20

【0013】

[4]前記ポリアニリン含有溶液中に含まれるポリエーテル類が、ポリエーテル骨格単位を有し、ポリエーテル骨格は、炭素数1~10の直鎖または分岐鎖のオキシアルキレン基の繰り返し構造単位を有するポリエーテル化合物であることを特徴とする前記[3]に記載の固体電解コンデンサの製造方法であり、

【0014】

[5]前記ポリアニリン含有溶液が、

ポリアニリンを0.1~10重量%含有し、

ポリエーテル類を0.1~30重量%含有することを特徴とする前記[3]又は[4]に記載の固体電解コンデンサの製造方法であり、

30

【0015】

[6]前記異なる導電性高分子層が、

電解重合によって形成されてなる導電性高分子層であることを特徴とする[3]~[5]のいずれか一つに記載の固体電解コンデンサの製造方法であり、

【0016】

[7]前記異なる導電性高分子層が、

導電性高分子微粒子分散溶液を塗布乾燥してなる導電性高分子層であることを特徴とする前記[3]~[5]のいずれか一つに記載の固体電解コンデンサの製造方法である。

40

【発明の効果】**【0017】**

本発明によれば、導電性高分子層を固体電解質層として使用する固体電解コンデンサの中でも、優れたインピーダンス特性、特に高静電容量を示す固体電解コンデンサ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】**【0018】**

最初に本発明の固体電解コンデンサについて説明する。

本発明の固体電解コンデンサは、弁作用金属表面に設けられた誘電体酸化皮膜を有する

50

ものである。

本発明に使用する弁作用金属としては、例えば、アルミニウム、タンタル、チタン、ニオブ、ジルコニウム、マグネシウム、ケイ素、またはこれらの合金の一種もしくは二種以上が挙げられる。

【0019】

前記弁作用金属の形態は金属箔、棒あるいはこれらを主成分とする焼結体等のものが好ましい。前記弁作用金属の表面に対し、比表面積を大きくする目的でエッチング処理することがさらに好ましい。

前記弁作用金属は、電解酸化、酸化剤酸化、空気酸化等によりその表面に誘電体酸化皮膜を形成することができる。

前記弁作用金属に対しエッチング処理を行うことにより前記弁作用金属表面に微細孔を設けることができ、この微細孔内部を含む前記弁作用金属表面に誘電体酸化皮膜が形成される。

【0020】

本発明の固体電解コンデンサは固体電解質層を備えるものであるが、この固体電解質層は、ポリアニリン層とその上に形成された導電性高分子層とからなる。

そして本発明の固体電解コンデンサは、前記ポリアニリン層が、ポリアニリンとポリエーテル類とを少なくとも含むことを特徴としている。

【0021】

前記ポリエーテル類は主鎖にポリエーテル骨格単位を有し、ポリエーテル骨格は、炭素数1～10の直鎖または分岐鎖のオキシアルキレン基の繰り返し構造単位を有するものが好ましい。オキシアルキレン基の構造単位は、炭素数2～6であることが好ましい。また、オキシアルキレン基の繰り返し構造単位は、少なくとも1種のオキシアルキレン基の繰り返し構造単位を有し、2種以上のオキシアルキレン基のブロック単位またはランダム単位の繰り返し構造単位を有していてもよい。

具体的なポリエーテル類としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエーテルポリオール等が挙げられる。

オキシアルキレン基としては、例えば、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基等が挙げられる。これらオキシアルキレン基のなかでも、オキシエチレン基（特に、 $-CH_2CH_2O-$ ）の構造単位を有するものが、その材料の製造の容易さ、材料安定性、ポリアニリン溶液への相溶性等の点から好ましい。

【0022】

（ポリアニリン層の形成の仕方）

本発明のポリアニリン層の形成方法として特に制限がないが、好ましくは、ポリアニリン含有溶液を弁作用金属表面に塗布乾燥して形成することが好ましい。

以下に本発明のポリアニリン層形成の好ましい形態について説明する。

【0023】

ポリアニリン層は例えば、ポリアニリンのNMP（N-メチル-2-ピロリジノン）溶液を塗布することによって形成する。

ここで、NMPを用いる代わりにポリアニリンを溶解可能な溶媒であれば特に制限なく使用することができる。

【0024】

ポリアニリン層の形成方法としては、ポリアニリン含有溶液中に誘電体酸化皮膜が形成された弁作用金属を浸漬後乾燥すること、ポリアニリン溶液をスプレーにより誘電体酸化皮膜表面に噴霧し乾燥すること、ドクターブレード法により塗布、乾燥することによっても形成できる。

【0025】

ポリアニリン含有溶液作製に用いるポリアニリンは、あらかじめ化学酸化重合で合成した溶媒可溶性の脱ドーブされたポリアニリンであり、アニリンモノマーを化学酸化重合して得たポリアニリンを脱ドーブし、有機溶媒に溶解したものをを用いることができる。アニ

10

20

30

40

50

リンモノマーの化学酸化重合は、アニリン塩をプロトン酸の存在下、溶液中で酸化剤により酸化重合させれば良い。

【0026】

アニリン塩としては、通常、アニリンの塩酸、硫酸、過塩素酸、ホウフッ化水素酸等の塩があげられる。また、酸化剤としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩、過酸化水素、過炭酸ナトリウム、過ホウ酸ナトリウム等の過酸化物、または過マンガ酸カリウム、重クロム酸カリウム、塩化第二鉄等の高原子価金属化合物等アニリンを酸化する酸化剤ならいずれも使用できる。

【0027】

化学酸化重合したポリアニリンは、アンモニア、水酸化ナトリウム、アミン化合物等のアルカリ性溶液と接触させると脱ドーブされる。脱ドーブされたポリアニリンは、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン等に可溶となるので、これらの溶媒またはこれらと他の有機溶媒の混合溶媒に溶解して、脱ドーブされたポリアニリン溶液を得る。

【0028】

使用するポリアニリンの濃度は、0.1～10重量%が好ましく、より好ましいのは0.5～5.0重量%である。0.1重量%より低い場合、得られる固体電解コンデンサの漏れ電流が十分に低減せず、また、10重量%より高い場合、塗布液の安定性が低下する。

【0029】

このようにして得られたポリアニリン溶液に前述のポリエーテル類を添加しポリアニリン含有溶液とする。ポリアニリン溶液への添加量としては、0.1～30重量%であることが好ましく、より好ましいのは0.5～10重量%である。

0.1重量%より低い場合、併作用金属への含浸性が改善できず、所望とする静電容量に達しない場合があり、30重量%を超える場合、粘性及び導電性が損なわれ所望の静電容量に達しない場合もある。

ポリアニリン溶液へポリエーテル類の添加方法としては、特に制限されない。

【0030】

(その上に形成する導電性高分子層の形成の仕方)

そのようにして併作用金属上に形成されたポリアニリン層上に異なる導電性高分子層を形成する。

異なる導電性高分子層の形成方法としては、特に制限がなく、化学重合による方法、電解重合による方法、導電性高分子微粒子分散液を塗布乾燥して形成する方法を適用することができる。

【0031】

前記化学重合導電性高分子層、電解重合導電性高分子層および導電性高分子微粒子分散液を塗布乾燥してなる導電性高分子層に使用する導電性高分子としては、例えば、ポリピロール、ポリ-3-アルキルピロール、ポリ-3,4-アルキレンジオキシピロール等のポリピロール類、ポリアニリン、ポリアルキルアニリン等のポリアニリン類、ポリフラン、ポリアルキルフラン等のポリフラン類、ポリチオフェン、ポリ-3-アルキルチオフェン、ポリ-3,4-アルキレンジオキシチオフェン等のポリチオフェン類等を挙げることができる。

【0032】

以下に、異なる導電性高分子層を形成する方法についてそれぞれ詳細に説明する

1. 化学重合による方法

本発明に使用する前記導電性高分子層は誘電体酸化皮膜上に化学酸化重合により形成することができる。

具体的には、前記導電性高分子層は、導電性高分子を構成するモノマーと酸化剤等とを前記誘電体酸化皮膜上で接触させることにより形成することができる。

【0033】

10

20

30

40

50

通常は前記モノマーを溶媒に溶解したモノマー溶液を調製しておき、前記弁作用金属表面に対して前記モノマー溶液を含浸した後、別途調製しておいた酸化剤液を含浸させる等の方法により前記導電性高分子層を誘電体酸化皮膜上に形成することができる。

【0034】

前記弁作用金属表面に形成された前記誘電体酸化皮膜に対して前記モノマー溶液を含浸する方法としては、例えば、前記弁作用金属そのものを前記モノマー溶液に含浸する方法、前記誘電体酸化皮膜に対して前記モノマー溶液を噴霧する方法、前記誘電体酸化皮膜に対して前記モノマー溶液を塗布する方法等が挙げられる。

【0035】

また前記モノマー溶液を含浸した後に別途調製しておいた酸化剤液を含浸させる方法としては、例えば、前記モノマー溶液が含浸された前記弁作用金属を前記酸化剤溶液に含浸する方法、前記モノマー溶液が含浸された前記誘電体酸化皮膜に対して前記酸化剤溶液を噴霧する方法、前記モノマー溶液が含浸された前記誘電体酸化皮膜に対して前記酸化剤溶液を塗布する方法等が挙げられる。

10

これらの方法は一種もしくは二種以上を実施することができる。

【0036】

前記酸化剤としては、例えば、ヨウ素、臭素、ヨウ化臭素、二酸化塩素、ヨウ素酸、過ヨウ素酸、亜塩素酸等のハロゲン化物、5フッ化アンチモン、5塩化リン、5フッ化リン、塩化アルミニウム、塩化モリブデン等の金属ハロゲン化物、過マンガン酸塩、重クロム酸塩、無水クロム酸、第二鉄塩、第二銅塩等の高原子価状態金属イオンの塩、硫酸、硝酸、トリフルオロメタン硫酸等のプロトン酸、三酸化硫黄、二酸化窒素等の酸素化合物、過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過ホウ酸ナトリウム等のペルオキシ酸、前記ペルオキシ酸の塩、モリブドリン酸、タングストリン酸、タングストモリブドリン酸等のヘテロポリ酸、前記ヘテロポリ酸の塩等が挙げられる。

20

前記酸化剤は一種もしくは二種以上を使用することができる。

【0037】

また前記酸化剤は酸化剤溶液として使用することができる。前記溶液に使用する溶媒としては、例えば、水、アルコール等を挙げることができる。

【0038】

前記化学酸化重合に使用する溶媒としては、例えばテトラヒドロフラン（THF）、ジオキサン、ジエチルエーテル等のエーテル系化合物類、アセトン、メチルエチルケトン系化合物等のケトン系化合物類、ジメチルホルムアミド（DMF）、アセトニトリル、ベンゾニトリル、N-メチルピロリドン（NMP）、ジメチルスルホキシド（DMSO）等の非プロトン性極性溶媒類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系化合物類、クロロホルム、塩化メチレン等の非芳香族性の塩素系化合物類、ニトロメタン、ニトロエタン、ニトロベンゼン等のニトロ系化合物類、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール系化合物類、ギ酸、酢酸、プロピオン酸等の有機酸系化合物類、前記有機酸の酸無水物（無水酢酸等）、水等を挙げることができる。

30

前記溶媒は、水、アルコール系化合物類、ケトン系化合物類であれば好ましい。

前記溶媒は一種もしくは二種以上を使用することができる。

40

【0039】

前記化学酸化重合を行う際にはドーパントとなる化合物を使用することが好ましい。酸化剤と共に下記の化合物を共存させて化学酸化重合することにより、所望のドーパントを含有した導電性高分子層を得ることができる。

【0040】

前記ドーパントとなる化合物としては、例えば、ヨウ素、臭素、塩素等のハロゲンイオン類、ヘキサフロロリン、ヘキサフロロヒ素、ヘキサフロロアンチモン、テトラフロロホウ素、過塩素酸等のハロゲン化物イオン類、メタンスルホン酸、ドデシルスルホン酸等のアルキル置換有機スルホン酸イオン類、カンファースルホン酸イオン等の環状スルホン酸イオン類、ベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸

50

、ベンゼンジスルホン酸等のアルキル置換もしくは無置換のベンゼンモノスルホン酸イオン類、ベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ベンゼンジスルホン酸等のアルキル置換もしくは無置換のベンゼンジスルホン酸イオン類、2-ナフタレンスルホン酸、1,7-ナフタレンジスルホン酸等のスルホン酸基を1~4個置換したナフタレンスルホン酸のアルキル置換イオン類もしくは無置換イオン類、アントラセンスルホン酸イオン、アントラキノンスルホン酸イオン、アルキルピフェニルスルホン酸、ピフェニルジスルホン酸等のアルキル置換もしくは無置換のピフェニルスルホン酸イオン類、ポリスチレンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合体等の高分子スルホン酸イオン等の置換または無置換の芳香族スルホン酸イオン類、ビスサルチレートハウ素、ビスカテコレートハウ素等のハウ素化合物イオン類、モリブドリン酸、タンゲストリン酸、タンゲストモリブドリン酸等のヘテロポリ酸イオン類が挙げられる。

10

前記ドーパントとなる化合物は一種もしくは二種以上を使用することができる。

【0041】

2. 電解重合による方法

次に電解重合による導電性高分子層について説明する。

本発明に使用する導電性高分子層は前記ポリアニリン層を陽極とする電解重合により形成されるものである。

具体的には前記導電性高分子層は、導電性高分子を構成するモノマー、支持電解質、溶媒等を含む電解液中で、前記ポリアニリン層を陽極として電解重合を実施することにより形成することができる。

20

【0042】

前記電解重合に使用する、前記導電性高分子を構成するモノマーおよび溶媒は先に説明した前記化学重合導電性高分子層の場合とそれぞれ同様である。

【0043】

本発明に使用する支持電解質は、特に制限されない。具体的には、例えば、ヨウ素、臭素、塩素等のハロゲンイオン、ヘキサフルオロリン、ヘキサフルオロヒ素、ヘキサフルオロアンチモン、テトラフルオロハウ素、過塩素酸等のハロゲン化物イオン、またはメタンスルホン酸、ドデシルスルホン酸等のアルキル置換有機スルホン酸イオン、カンファースルホン酸イオンなどの環状スルホン酸イオン、またはベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ベンゼンジスルホン酸等のアルキル置換もしくは無置換のベンゼンモノもしくはジスルホン酸イオン、2-ナフタレンスルホン酸、1,7-ナフタレンジスルホン酸等のスルホン酸基を1~4個置換したナフタレンスルホン酸のアルキル置換もしくは無置換イオン、アントラセンスルホン酸イオン、アントラキノンスルホン酸イオン、アルキルピフェニルスルホン酸、ピフェニルジスルホン酸等のアルキル置換もしくは無置換のピフェニルスルホン酸イオン、ポリスチレンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合体等の高分子スルホン酸イオン等、に例示される置換または無置換の芳香族スルホン酸イオン、またはビスサルチレートハウ素、ビスカテコレートハウ素等のハウ素化合物イオン、またはモリブドリン酸、タンゲストリン酸、タンゲストモリブドリン酸等のヘテロポリ酸イオン等を含む塩を支持電解質塩として用いることができる。

30

40

これらの中でも、得られる電解重合導電性高分子層の熱耐久性の面から、ベンゼン骨格、およびナフタレン骨格を有するスルホン酸化合物を用いることが好ましい。

【0044】

前記電解重合の方法としては、例えば、先に説明したポリアニリン層を前記電解液中に浸漬させ、補助電極を前記ポリアニリン層に接触または近傍に配置し、補助電極を陽極として外部陰極との間で電解重合させる方法等を挙げることができる。

【0045】

前記電解重合に使用する電解液は、前記導電性高分子を構成するモノマー、ドーパントとなる支持電解質、溶媒等を含むものであるが、前記電解液は、前記導電性高分子を構成するモノマーを0.01~5mol/Lの濃度で含有するものが好ましい。また前記ドー

50

パントとなる支持電解質を 0.01 ~ 2 mol/L の濃度で含有するものが好ましい。

【0046】

3. 導電性高分子微粒子分散溶液を塗布乾燥してなる導電性高分子層

次に導電性高分子微粒子分散溶液を塗布乾燥してなる導電性高分子層について説明する。

【0047】

導電性高分子微粒子分散溶液は、ポリアニリン分散液、ポリピロール分散液、ポリエチレンジオキシチオフエン分散液等が挙げられ、これらを単独で使用してもよく、必要に応じて複数を組み合わせて使用しても良い。これらの中でも、得られる固体電解コンデンサの電気特性（容量、容量出現率、インピーダンス特性）に優れる点より、ポリエチレンジオキシチオフエン分散液及びポリエチレンジオキシチオフエン誘導体分散液が好ましく挙げられる。

10

【0048】

導電性高分子微粒子分散溶液の pH は、7.0 未満が好ましく、5.0 未満がより好ましく挙げられ、1.0 以上 4.0 未満が特に好ましく挙げられる。

【0049】

上記 pH に調整した導電性高分子微粒子分散溶液を用いることで、ドーパントを有していないポリアニリン層にドーパントをドーブさせることができ、その結果、ドーパントを有するポリアニリン層とすることができる。

【0050】

なお、ポリアニリン層を形成したコンデンサ素子の上に導電性高分子層を形成する工程は、該コンデンサ素子を pH 7.0 未満である導電性高分子微粒子分散溶液に浸漬して、又は、該コンデンサ素子上に pH 7.0 未満である導電性高分子微粒子分散溶液を塗布して、乾燥し、導電性高分子層を形成することができる。

20

【0051】

pH の調整方法は、導電性高分子微粒子分散溶液中のドーパントの量を調節させることで pH をコントロールすることができる。導電性高分子微粒子分散溶液中のドーパントを増やすと pH が低くなり、ドーパントを減らすと pH が大きくなる。

一度 pH を低くしたものを、アルカリ性溶液を加えて pH 調整してもよい。加えるアルカリ性溶液としては、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム等が挙げられる。

30

【0052】

導電性高分子微粒子分散溶液の製造方法について説明する。まず、酸化剤と導電性高分子単量体を用いて化学酸化重合し、ドーパントを有する導電性高分子を得る。次にドーパントを有する導電性高分子を分散媒に分散させて、導電性高分子微粒子分散溶液を得る。

【0053】

導電性高分子単量体としては、ピロール、アニリン、フラン、チオフエン、エチレンジオキシチオフエン等を用いることができる。これらの中でも、得られる固体電解コンデンサの電気特性の面から、アニリン、ピロール、エチレンジオキシチオフエン及びその誘導体がより好ましく、エチレンジオキシチオフエン及びその誘導体が特に好ましく挙げられる。

40

【0054】

ドーパントとしては、アルキルナフタレンスルホン酸又はその塩、ポリスチレンスルホン酸又はその塩等が挙げられ、ポリスチレンスルホン酸又はその塩が好ましく挙げられる。具体的には、メチルナフタレンスルホン酸、エチルナフタレンスルホン酸、プロピルナフタレンスルホン酸、ブチルナフタレンスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸又はそれらのナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩が挙げられる。この中でも特にポリスチレンスルホン酸が好ましく挙げられる。

【0055】

導電性高分子微粒子分散溶液に用いる分散媒は、テトラヒドロフランやジオキサン、ジ

50

エチルエーテル等のエーテル類、あるいはアセトン、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（DMF）やアセトニトリル、ベンゾニトリル、N-メチルピロリドン（NMP）、ジメチルスルホキシド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、ベンゼン等のニトリル化合物、あるいはメタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類、水が挙げられる。これらの中でも、環境負荷や安全性の面から、水を単独で使用したものが好ましく挙げられる。

【0056】

以上説明したポリアニリン層と異なる導電性高分子層の中でも、電解重合導電性高分子層、導電性高分子微粒子分散溶液を塗布乾燥してなる導電性高分子層を用いることが得られる固体電解コンデンサの特性面から好ましい。

特に、電解重合導電性高分子層については、ポリピロール類が好ましく、ポリピロールであればさらに好ましい。

また、導電性高分子微粒子分散溶液を塗布乾燥してなる導電性高分子層については、チオフェン類が好ましく、ポリ-3,4-アルキレンジオキシチオフェン及びその誘導体であればさらに好ましい。

前記導電性高分子は一種もしくは二種以上を使用することができる。

【0057】

本発明の固体電解コンデンサは公知の方法により組み立てることができる。

例えば、前記誘電体酸化皮膜上にポリアニリン層を形成しておき、次に前記導電性高分子層を上記の方法により形成することにより固体電解質層を形成した後、前記固体電解質層にカーボンペースト、銀ペースト等の導電ペーストを塗布乾燥することによって陰極層を形成する。

【0058】

次に前記弁作用金属から陽極リード端子、前記陰極層から陰極リード端子を接続して電極を取り出して素子を形成し、この素子全体をエポキシ樹脂等の絶縁性樹脂等、セラミック製、金属製等の外装ケース等により封止して固体電解コンデンサを得ることができる。

この様にして得られた本発明の固体電解コンデンサは、電子・電機分野のコンピュータ、制御機器、通信機器、家電製品等の電子機器に好適に使用することができる。

【0059】

実施例

以下に本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものでない。

【0060】

<コンデンサ素子の作製及び電気特性の評価>

【0061】

実施例1

化学酸化重合によってポリアニリンを合成した。200mLのガラス製反応容器にアニリン4.7g及び濃硫酸2.5gを含む水溶液30mLをとり、過硫酸アンモニウム3.2gを含む水溶液30mLを2時間で滴下した後3時間反応させて化学酸化重合によるポリアニリンを得た。25重量%アンモニア水50mLを加え3時間攪拌した後、遠心分離、水洗し、脱ドープされたポリアニリン粉末を得た。

【0062】

このようにして得たポリアニリン粉末をN-メチル-2-ピロリドンに溶解し、0.5重量%の可溶性ポリアニリン溶液を調製した。

次いで、上記ポリアニリン溶液にポリエーテル類としてポリエチレングリコール（和光純薬工業株式会社製、和光一級）を1.0重量%となるよう添加し、ポリアニリン含有溶液を調整した。

【0063】

表面に誘電体酸化皮膜が形成された3mm×5mmサイズのエッチドアルミニウム化成箔（定格電圧4.0V、液中容量67.5μF）を準備した。

10

20

30

40

50

【0064】

上記アルミニウム箔の素子形成部分を上記ポリアニリン溶液中に浸漬した後、引き上げ、100 で10分間乾燥することで、アルミニウム箔上にポリアニリン層を形成した。

【0065】

次に、電解液（スルホイソフタル酸4.67mmol、ピロール0.6gおよび水45.8gの混合液）中に上記ポリアニリン層を形成済のエッチドアルミニウム化成箔を浸漬し、電流値を0.4mAに固定して電解重合を行い、導電性高分子層を形成した。

【0066】

次に、前記導電性高分子層に対し、カーボンペーストと銀ペーストを順に塗布し、乾燥させて、合計20個のコンデンサ素子を完成させた。

これらの20個のコンデンサ素子について、初期特性として120Hzにおける静電容量(Cs)、損失係数(tan x 100)、100kHzにおける等価直列抵抗(ESR)、及び漏れ電流(LC)を測定した。

【0067】

比較例1

実施例1において、ポリアニリン溶液にポリエーテル類であるポリエチレングリコールを添加しない以外は全て同様にポリアニリン層および電解重合導電性高分子層を形成し、20個のコンデンサ素子を完成させた。

【0068】

実施例2

化学酸化重合によってポリアニリンを合成した。200mLのガラス製反応容器にアニリン4.7g及び濃硫酸2.5gを含む水溶液30mLをとり、過硫酸アンモニウム3.2gを含む水溶液30mLを2時間で滴下した後3時間反応させて化学酸化重合によるポリアニリンを得た。25重量%アンモニア水50mLを加え3時間攪拌した後、遠心分離、水洗し、脱ドープされたポリアニリン粉末を得た。

【0069】

このようにして得たポリアニリン粉末をN-メチル-2-ピロリドンに溶解し、0.5重量%の可溶性ポリアニリン溶液を調製した。

次いで、上記ポリアニリン溶液にポリエーテル類としてポリエチレングリコール（和光純薬工業株式会社製、和光一級）を1.0重量%となるよう添加し、ポリアニリン含有溶液を調整した。

【0070】

表面に誘電体酸化皮膜が形成された3mm x 5mmサイズのエッチドアルミニウム化成箔（定格電圧10.0V、液中容量10μF）を準備した。

【0071】

上記アルミニウム箔の素子形成部分を上記ポリアニリン溶液中に浸漬した後、引き上げ、100 で10分間乾燥することで、アルミニウム箔上にポリアニリン層を形成した。

【0072】

市販のPEDOT/PSS分散液（Aldrich社製、PEDOT/PSS 1.1% IN H₂O, SURFACTANT-FREE, HIGH-CONDUCTIVITY GRADE）を用い、上記ポリアニリン層を形成したアルミニウム箔の素子形成部分を浸漬し後、引き上げ、150 で30分間乾燥することで、アルミニウム箔上に導電性高分子層を形成した。

【0073】

次に、前記導電性高分子層に対し、カーボンペーストと銀ペーストを順に塗布し、乾燥させて、合計20個のコンデンサ素子を完成させた。

これらの20個のコンデンサ素子について、初期特性として120Hzにおける静電容量(Cs)、損失係数(tan x 100)、100kHzにおける等価直列抵抗(ESR)、及び漏れ電流を測定した。

【0074】

10

20

30

40

50

比較例 2

実施例 2 において、ポリアニリン溶液にポリエーテル類であるポリエチレングリコールを添加しない以外は全て同様にポリアニリン層および導電性高分子微粒子分散液を塗布乾燥してなる層を形成し、20個のコンデンサ素子を完成させた。

【0075】

表 1 に実施例 1、2、比較例 1、2 で得られた固体電解コンデンサの電気特性評価結果を示す。

【0076】

【表 1】

	C _s (μ F)	容量出現率 (%)	tan δ (%)	E S R (m Ω)	L C (μ A)
比較例 1	5.4	80	2.1	12.4	2.6
実施例 1	6.3	93	1.9	7.9	2.5
比較例 2	8.1	81	2.5	25.3	1.3
実施例 2	9.0	90	1.7	17.4	1.3

10

【0077】

以上の結果より、本発明による固体電解コンデンサは、静電容量、損失係数、E S R の各特性に優れていることが明らかとなった。

20