(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2012-169393
(P2012-169393A)
(43)公開日　平成24年9月6日(2012.9.6)

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

審査請求 未請求　請求項の数 4　ＯＬ　（全 20 頁）

(21)出願番号　特願2011-28125(P2011-28125)
(22)出願日　平成23年2月14日(2011.2.14)

(71)出願人　000215800
テイカ株式会社
大阪府大阪市大正区船町１丁目３番４７号
(74)代理人　100078064
弁理士　三輪　鐵雄
(74)代理人　100115901
弁理士　三輪　英樹
(72)発明者　杉原　良介
大阪市大正区船町１丁目３番４７号　テイカ株式会社内
(72)発明者　山口　太一
大阪市大正区船町１丁目３番４７号　テイカ株式会社内
(72)発明者　藤原　一部
大阪市大正区船町１丁目３番４７号　テイカ株式会社内

(54)【発明の名称】固体電解コンデンサ

(57)【要約】
【課題】（１）静電容量を低下させることなく、ＥＳＲが低い固体電解コンデンサを提供する。（２）静電容量が大きく、かつＥＳＲがより低い固体電解コンデンサを提供する。
【解決手段】（１）比施光度が＋５以上のメチル化エチレンジオキシチオフェンおよび比施光度が＋５以上のエチル化エチレンジオキシチオフェンよりなる群から選ばれる少なくとも１種をモノマーとして化学酸化重合により合成した導電性高分子を固体電解質として固体電解コンデンサを構成する。（２）比施光度が＋５以上のメチル化エチレンジオキシチオフェンおよび比施光度が＋５以上のエチル化エチレンジオキシチオフェンよりなる群から選ばれる少なくとも１種とエチレンジオキシチオフェンとを併用してモノマーとして化学酸化重合により合成した導電性高分子を固体電解質として固体電解コンデンサを構成する。
【選択図】　なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
温度２５℃、波長５８９ｎｍで測定した比施光度が＋５以上のメチル化エチレンジオキシチオフェンおよび温度２５℃、波長５８９ｎｍで測定した比施光度が＋５以上のエチル化エチレンジオキシチオフェンよりなる群から選ばれる少なくとも１種をモノマーとして化学酸化重合により合成した導電性高分子を固体電解質として用いたことを特徴とする固体電解コンデンサ。
【請求項２】
温度２５℃、波長５８９ｎｍで測定した比施光度が＋５以上のメチル化エチレンジオキシチオフェンおよび温度２５℃、波長５８９ｎｍで測定した比施光度が＋５以上のエチル化エチレンジオキシチオフェンよりなる群から選ばれる少なくとも１種とエチレンジオキシチオフェンとを併用してモノマーとして化学酸化重合により合成した導電性高分子を固体電解質として用いたことを特徴とする固体電解コンデンサ。
【請求項３】
比施光度が＋５以上のメチル化エチレンジオキシチオフェンおよび比施光度が＋５以上のエチル化エチレンジオキシチオフェンよりなる群から選ばれる少なくとも１種とエチレンジオキシチオフェンとの併用割合が、質量比で１：１０～１０：１である請求項２記載の固体電解コンデンサ。
【請求項４】
３価の鉄塩または過硫酸塩を酸化剤として用いた請求項１または２記載の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、導電性高分子を固体電解質として用いた固体電解コンデンサに関する。
【背景技術】
【０００２】
導電性高分子は、その高い導電性により、例えば、タンタル固体電解コンデンサ、アルミニウム固体電解コンデンサ、ニオブ固体電解コンデンサなどの固体電解コンデンサの固体電解質として用いられている。
【０００３】
この用途における導電性高分子としては、例えば、チオフェンまたはその誘導体などを化学酸化重合または電解酸化重合することによって得られたものが用いられている。
【０００４】
上記チオフェンまたはその誘導体などの化学酸化重合を行う際のドーパントとしては、主として有機スルホン酸が用いられ、その中でも、芳香族スルホン酸が適しているといわれており、酸化剤としては、遷移金属が用いられ、その中でも第二鉄が適しているといわれていて、通常、芳香族スルホン酸の第二鉄塩がチオフェンまたはその誘導体などの化学酸化重合にあたって酸化剤兼ドーパントとして用いられている。
【０００５】
上記チオフェンまたはその誘導体としては、これまで、得られる導電性高分子の導電性および耐熱性のバランスがとれていて有用性が高いという理由から、エチレンジオキシチオフェン（３，４－エチレンジオキシチオフェン）が多用されてきた（特許文献１～２）。
【０００６】
しかしながら、導電性高分子を固体電解質として用いる固体電解コンデンサの技術革新は日進月歩であり、さらなる特性の向上が要望されている。
【０００７】
そこで、導電性を高めるべく、エチレンジオキシチオフェンをアルキル基で修飾したアルキル化エチレンジオキシチオフェンを用いることが提案され、さらにそのアルキル化エ

チレンジオキシチオフェンの光学特性に注目した研究も行われている（特許文献３）。
【０００８】
上記特許文献３においては、光学分割されたアルキル化エチレンジオキシチオフェンは、ラセミ体のアルキル化エチレンジオキシチオフェンに比べて、導電率が高い導電性高分子が得られることが報告されている。
【０００９】
しかしながら、この特許文献３の実施例を見てみると、比施光度が－（マイナス）のアルキル化エチレンジオキシチオフェン（そのアルキル基の炭素数が６、８、１０、１２のものが用いられている）は、同じ炭素数のラセミ体のアルキル化エチレンジオキシチオフェンより、導電率が高い導電性高分子を合成できることが示されている。また、アルキル鎖の短かいメチル化エチレンジオキシチオフェン（つまり、アルキル基の炭素数が１のアルキル化エチレンジオキシチオフェン）の場合は、比施光度が－（マイナス）のメチル化エチレンジオキシチオフェンを用いて合成した導電性高分子の導電率と、ラセミ体のメチル化エチレンジオキシチオフェンを用いて合成した導電性高分子の導電率とが同じであったことも示されている。
【００１０】
すなわち、上記特許文献３で具体的に示されているのは、アルキル鎖の長さが中程度ないしは長いアルキル化エチレンジオキシチオフェン（つまり、アルキル基の炭素数が６～１２のアルキル化エチレンジオキシチオフェン）では、比施光度が－（マイナス）のアルキル化エチレンジオキシチオフェンを用いて得られる導電性高分子の導電率が、ラセミ体のアルキル化エチレンジオキシチオフェンを用いて得られる導電性高分子の導電率より高いこと、また、アルキル鎖の短かいメチル化エチレンジオキシチオフェンでは、比施光度が－のメチル化エチレンジオキシチオフェンを用いて得られる導電性高分子の導電率が、ラセミ体のメチル化エチレンジオキシチオフェンを用いて得られる導電性高分子の導電率と同じであるということである。
【００１１】
上記特許文献３の教示に従って、アルキル鎖の中程度ないし長いアルキル化エチレンジオキシチオフェン、すなわち、アルキル基の炭素数が６、８、１０、１２程度のアルキル化エチレンジオキシチオフェンで比施光度が－のものを用いて導電性高分子を合成し、それらの導電性高分子を固体電解質として用いて固体電解コンデンサを作製したところ、同じ炭素数のラセミ体のアルキル化エチレンジオキシチオフェンを用いて合成した導電性高分子を固体電解質として用いて作製した固体電解コンデンサのＥＳＲ（等価直列抵抗）より若干低くなるものの、ＥＳＲが大幅に低下した固体電解コンデンサは得られなかった。
【００１２】
しかしながら、電子機器の高性能化に伴ない、固体電解コンデンサのＥＳＲをより低くすることが求められていて、ＥＳＲがより低い固体電解コンデンサの出現が望まれている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【００１３】
【特許文献１】特開２００３－１６０６４７号公報
【特許文献２】特開２００４－２６５９２７号公報
【特許文献３】特表２００４－５２５９４６号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【００１４】
本発明者らは、上記のような事情に鑑み、ＥＳＲがより低い固体電解コンデンサを提供することを目的とする。
【課題を解決するための手段】
【００１５】

本発明者らは、上記課題を解決するため、鋭意研究を重ねた結果、比施光度が＋（プラス）のメチル化エチレンジオキシチオフェンや比施光度が＋のエチル化エチレンジオキシチオフェンをモノマーとして用いて合成した導電性高分子を固体電解質とする固体電解コンデンサが、比施光度が－のメチル化エチレンジオキシチオフェンや比施光度が－のエチル化エチレンジオキシチオフェンをモノマーとして用いて合成した導電性高分子を固体電解質とする固体電解コンデンサより、ＥＳＲが低く、また、ラセミ体のメチル化エチレンジオキシチオフェンやラセミ体のエチル化エチレンジオキシチオフェンをモノマーとして用いて合成した導電性高分子を固体電解質とする固体電解コンデンサよりも、ＥＳＲが低く、さらに、上記特許文献３に記載のような比施光度が－の炭素数６～１２の範疇に属するアルキル化エチレンジオキシチオフェンをモノマーとして用いて合成した導電性高分子を固体電解質とする固体電解コンデンサよりも、ＥＳＲが低いことを見出し、それに基づいて第１の発明を完成した。

【００１６】

また、本発明者らは、さらに研究を重ね、上記比施光度が＋のメチル化エチレンジオキシチオフェンや比施光度が＋のエチル化エチレンジオキシチオフェンと、エチレンジオキシチオフェンとを併用し、その併用物をモノマーとして合成した導電性高分子を固体電解質とする固体電解コンデンサが、静電容量がより大きくなり、ＥＳＲがさらに低くなることを見出し、それに基づいて、第２の発明を完成した。

【００１７】

すなわち、本発明における第１の発明は、「比施光度が＋５以上のメチル化エチレンジオキシチオフェンおよび比施光度が＋５以上のエチル化エチレンジオキシチオフェンよりなる群から選ばれる少なくとも１種をモノマーとして化学酸化重合により合成した導電性高分子を固体電解質として用いたことを特徴とする固体電解コンデンサ」に関する。

【００１８】

また、本発明における第２の発明は、「比施光度が＋５以上のメチル化エチレンジオキシチオフェンおよび比施光度が＋５以上のエチル化エチレンジオキシチオフェンよりなる群から選ばれる少なくとも１種とエチレンジオキシチオフェンとを併用してモノマーとして化学酸化重合により合成した導電性高分子を固体電解質として用いたことを特徴とする固体電解コンデンサ」に関する。

【００１９】

なお、本書において、比施光度は、すべて、測定時の温度が２５℃で、測定時の入力光線の波長が５８９ｎｍの条件下で測定した比施光度をいう。

【発明の効果】

【００２０】

本発明における第１の発明によれば、静電容量を低下させることなく、ＥＳＲが低い固体電解コンデンサを提供することができる。

また、本発明における第２の発明によれば、静電容量が大きく、かつＥＳＲがより低い固体電解コンデンサを提供することができる。

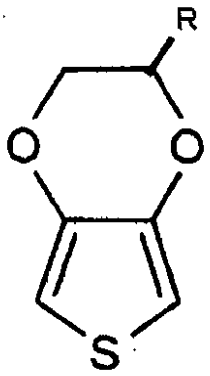
【発明を実施するための形態】

【００２１】

本発明の固体電解コンデンサの固体電解質を構成する導電性高分子の原料となるモノマーは、比施光度が＋５以上のメチル化エチレンジオキシチオフェンと、比施光度が＋５以上のエチル化エチレンジオキシチオフェンと、それらのうちのいずれか一方または両方と併用するエチレンジオキシチオフェンとの３種類であるが、それらの化学構造は、次の一般式（１）で表される。

【００２２】

【化１】



（１）

（式中、Ｒは水素、メチル基またはエチル基である）

【００２３】

上記一般式（１）中のＲが水素の化合物は、ＩＵＰＡＣ名称で表示すると、「２，３－ジヒドロ－チエノ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ジオキシン（２，３－Ｄｉｈｙｄｒｏ－ｔｈｉｅｎｏ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ｄｉｏｘｉｎｅ）」であるが、この化合物は、ＩＵＰＡＣ名称で表示されるよりも、一般名称の「エチレンジオキシチオフェン」で表示されることが多いので、本書では、この「２，３－ジヒドロ－チエノ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ジオキシン」を「エチレンジオキシチオフェン」と表示する。また、上記一般式（１）中のＲがメチル基の化合物は、ＩＵＰＡＣ名称で表示すると、「２－メチル－２，３－ジヒドロ－チエノ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ジオキシン（２－Ｍｅｔｈｙｌ－２，３－ｄｉｈｙｄｒｏ－ｔｈｉｅｎｏ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ｄｉｏｘｉｎｅ）」であるが、本書では、その「２，３－ジヒドロ－チエノ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ジオキシン」部分が一般名称の「エチレンジオキシチオフェン」で表示されることが多いことに鑑み、これを「メチル化エチレンジオキシチオフェン」と表示する。そして、一般式（１）中のＲがエチル基の化合物は、ＩＵＰＡＣ名称で表示すると、「２－エチル－２，３－ジヒドロ－チエノ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ジオキシン（２－Ｅｔｈｙｌ－２，３－ｄｉｈｙｄｒｏ－ｔｈｉｅｎｏ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ｄｉｏｘｉｎｅ）」であるが、本書では、これを「エチル化エチレンジオキシチオフェン」と表示する。

【００２４】

本発明では、メチル化エチレンジオキシチオフェンおよびエチル化エチレンジオキシチオフェンに関して、比施光度が＋５以上のものを用いるが、これは、比施光度が＋５以上であることによって、それらを重合して得られる導電性高分子の導電性が高くなり、その結果、それを固体電解質として用いた固体電解コンデンサのＥＳＲが低くなるからである。

【００２５】

本発明において、比施光度は、固体電解コンデンサのＥＳＲを低下させるために、上記のように、＋５以上であることが必要であり、＋１０以上であることが好ましい。そして、その比施光度は、固体電解コンデンサのＥＳＲを低下させる観点からは、大きくなっても特に弊害はない。

【００２６】

本発明における第１の発明では、固体電解質を構成する導電性高分子を、上記比施光度が＋５以上のメチル化エチレンジオキシチオフェンおよび比施光度が＋５以上のエチル化エチレンジオキシチオフェンよりなる群から選ばれる少なくとも１種をモノマーとして用い、酸化剤とドーパントとの存在下で重合することにより合成するが、第２の発明においては、モノマーとして、上記比施光度が＋５以上のメチル化エチレンジオキシチオフェンおよび比施光度が＋５以上のエチル化エチレンジオキシチオフェンよりなる群から選ばれる少なくとも１種とエチレンジオキシチオフェンとを併用する。これは、そうすることに

よって、比施光度が＋５以上のメチル化エチレンジオキシチオフェンおよび比施光度が＋５以上のエチル化エチレンジオキシチオフェンよりなる群から選ばれる少なくとも１種のみをモノマーとして用いる場合より、固体電解コンデンサの静電容量が大きくなり、ＥＳＲがより低くなるからである。

【００２７】

そして、この比施光度が＋５以上のメチル化エチレンジオキシチオフェンおよび比施光度が＋５以上のエチル化エチレンジオキシチオフェンよりなる群から選ばれる少なくとも１種とエチレンジオキシチオフェンとの併用割合としては、質量比で１：１０～１０：１が好ましく、２：１０～１０：２がより好ましく、３：１０～１０：３がさらに好ましい。

【００２８】

上記比施光度が＋５以上のメチル化エチレンジオキシチオフェンおよび比施光度が＋５以上のエチル化エチレンジオキシチオフェンよりなる群から選ばれる少なくとも１種とエチレンジオキシチオフェンとの併用にあたっては、両者をあらかじめ混合し、その混合物をモノマーとして重合に供するのが適しているが、上記比施光度が＋５以上のメチル化エチレンジオキシチオフェンおよび比施光度が＋５以上のエチル化エチレンジオキシチオフェンよりなる群から選ばれる少なくとも１種とエチレンジオキシチオフェンとを別々に重合系に供給し、両者（つまり、上記比施光度が＋５以上のメチル化エチレンジオキシチオフェンおよび比施光度が＋５以上のエチル化エチレンジオキシチオフェンよりなる群から選ばれる少なくとも１種とエチレンジオキシチオフェンと）が混ざり合う状態でモノマーとして重合に供してもよい。

【００２９】

ここで、タンタル固体電解コンデンサ、アルミニウム固体電解コンデンサ、ニオブ固体電解コンデンサなどの固体電解コンデンサの作製について説明すると、その固体電解質を構成する導電性高分子を、あらかじめ合成しておき、それを水、水性液または有機溶剤で分散液の状態にし、その導電性高分子の分散液を固体電解コンデンサの作製に供する場合と、固体電解コンデンサの作製時に、導電性高分子を合成して、それを固体電解質とする場合の２つの方法があるが、本発明においては、いわゆる「その場重合」と呼ばれる、固体電解コンデンサの作製時に導電性高分子を合成して、それを固体電解質とする方法を採用するのが適している。これは、比施光度が＋５以上のメチル化エチレンジオキシチオフェンおよび比施光度が＋５以上のエチル化エチレンジオキシチオフェンよりなる群から選ばれる少なくとも１種をモノマーとしたり、あるいは、それらの少なくとも１種とエチレンジオキシチオフェンとを併用してモノマーとして導電性高分子を合成し、得られた導電性高分子を固体電解質として固体電解コンデンサを作製する場合には、「その場重合」で導電性高分子を合成し、それを固体電解質とする方法が、あらかじめ導電性高分子を合成し、その分散液を用いて固体電解質を構成していくよりも、ＥＳＲが低い特性の良い固体電解コンデンサが得られるからである。ただし、比施光度が＋５以上のメチル化エチレンジオキシチオフェンおよび比施光度が＋５以上のエチル化エチレンジオキシチオフェンよりなる群から選ばれる少なくとも１種をモノマーとしたり、あるいは、それらの少なくとも１種とエチレンジオキシチオフェンとを併用してモノマーとして、「その場重合」により導電性高分子を合成し、その導電性高分子の層の上に、エチレンジオキシチオフェンをモノマーとしてあらかじめ合成した導電性高分子の分散液を用いて導電性高分子の層を形成し、その両者を固体電解質として固体電解コンデンサを作製してもよい。

【００３０】

そこで、まず、本発明において採用するのに適した「その場重合」で導電性高分子を合成する場合、つまり、固体電解コンデンサの作製時に導電性高分子を合成する場合について説明すると、タンタル、アルミニウム、ニオブなどの弁金属の多孔体と、その表面に形成された上記の弁金属の酸化皮膜からなる誘電体層を有するコンデンサ素子を、上記特定のモノマーを含む液中に浸漬し、取り出し、その後、ドーパントと酸化剤を含む液に浸漬し、取り出し、重合を行い、その後、水に浸漬し、取り出し、乾燥して、導電性高分子の

層を形成する。巻回型アルミニウム固体電解コンデンサの場合、通常、上記の工程を１回行うだけでよいが、タンタル固体電解コンデンサ、ニオブ固体電解コンデンサ、積層型アルミニウム固体電解コンデンサなどでは、上記の工程を１回行うだけでは、形成される導電性高分子の層の厚みが薄いので、導電性高分子の層が所望の厚みになるまで上記操作を複数回繰り返す。コンデンサ素子のモノマーを含む液などへの浸漬順序は、上記例示の場合に限定されることなく、先にドーパントと酸化剤を含む液に浸漬し、その後でモノマーを含む液に浸漬してもよく、また、コンデンサ素子をモノマーとドーパントと酸化剤とを含む液に浸漬してもよい。上記比施光度が＋５以上のメチル化エチレンジオキシチオフェン、比施光度が＋５以上のエチル化エチレンジオキシチオフェン、エチレンジオキシチオフェンのいずれも、常温（２５℃）で液状なので、必ずしも、溶媒を使用して溶液状にする必要はない。

【００３１】

上記モノマーの重合体を導電性高分子とするためのドーパントとしては、特に特定のものに限定されることはないが、例えば、ベンゼンスルホン酸またはその誘導体、ナフタレンスルホン酸またはその誘導体、アントラキノンスルホン酸またはその誘導体などの芳香族系スルホン酸や、ポリスチレンスルホン酸、スルホン化ポリエステル、フェノールスルホン酸ノボラック樹脂などの高分子スルホン酸が好適に用いられる。

【００３２】

上記ベンゼンスルホン酸またはその誘導体におけるベンゼンスルホン酸誘導体としては、例えば、トルエンスルホン酸、エチルベンゼンスルホン酸、プロピルベンゼンスルホン酸、ブチルベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、メトキシベンゼンスルホン酸、エトキシベンゼンスルホン酸、プロポキシベンゼンスルホン酸、ブトキシベンゼンスルホン酸、フェノールスルホン酸、クレゾールスルホン酸、ベンゼンジスルホン酸などが挙げられ、ナフタレンスルホン酸またはその誘導体におけるナフタレンスルホン酸誘導体としては、例えば、ナフタレンジスルホン酸、ナフタレントリスルホン酸、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などが挙げられ、アントラキノンスルホン酸またはその誘導体におけるアントラキノンスルホン酸誘導体としては、例えば、アントラキノンジスルホン酸、アントラキノントリスルホン酸などが挙げられる。これらの芳香族系スルホン酸は、分子量が４５０以下であるが、それらの中でも、特に、トルエンスルホン酸、メトキシベンゼンスルホン酸、フェノールスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、ナフタレントリスルホン酸が好ましい。

【００３３】

高分子スルホン酸としては、ポリスチレンスルホン酸、スルホン化ポリエステル、フェノールスルホン酸ノボラック樹脂などが用いられ、これらの高分子スルホン酸はその重量平均分子量が５，０００以上のものが好ましく、それらの高分子スルホン酸について詳細に説明すると、以下の通りである。

【００３４】

まず、ポリスチレンスルホン酸としては、その重量平均分子量が５，０００～１，０００，０００のものが好ましく、その範囲内で、１０，０００以上のものがより好ましく、２０，０００以上のものがより好ましく、４０，０００以上のものがさらに好ましく、また、８００，０００以下のものがより好ましく、３００，０００以下のものがさらに好ましい。

【００３５】

上記スルホン化ポリエステルは、スルホイソフタル酸またはスルホイソフタル酸エステルやスルホテレフタル酸またはスルホテレフタル酸エステルなどのジカルボキシベンゼンスルホン酸やジカルボキシベンゼンスルホン酸ジエステルと、アルキレングリコールとの混合物、場合によっては、それらにテレフタル酸またはテレフタル酸ジメチルを加え、酸化アンチモンや酸化亜鉛などの触媒の存在下で縮重合させたものであり、このスルホン化ポリエステルとしては、その重量平均分子量が５，０００～３００，０００のものが好ま

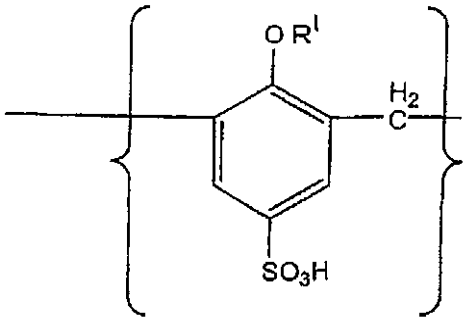
しく、その範囲内で、１０，０００以上のものがより好ましく、２０，０００以上のものがさらに好ましく、また、１００，０００以下のものがより好ましく、８０，０００以下のものがさらに好ましい。

【００３６】

上記フェノールスルホン酸ノボラック樹脂としては、下記の一般式（２）で表される繰り返し単位を有するものが好ましく、その重量平均分子量が５，０００～５００，０００のものが好ましく、その範囲内で、１０，０００以上のものがより好ましく、２０，０００以上のものがさらに好ましく、また、４００，０００以下のものがより好ましく、８０，０００以下のものがさらに好ましい。

【００３７】

【化２】



（２）

（式中のＲ^{1}は水素またはメチル基である）

【００３８】

前記のように、本発明で用いるモノマーは、いずれも、常温で液状なので、重合に際して、それらをそのまま用いることができるが、重合反応をよりスムーズに進行させるために、それらのモノマーを、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、アセトン、アセトニトリルなどの有機溶剤で希釈して有機溶剤溶液として用いてもよい。また、導電性高分子を、固体電解コンデンサの作製時に、いわゆる「その場重合」により合成するにあたっては、化学酸化重合が採用され、その際の酸化剤としては、例えば、過硫酸塩や遷移金属などが用いられ、その過硫酸塩としては、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸カルシウム、過硫酸バリウムなどが用いられるが、特に過硫酸アンモニウムが好ましく、また、遷移金属としては、鉄、銅、セリウム、クロム、マンガン、ルテニウム、亜鉛などが用いられるが、特に３価の鉄が好ましい。

【００３９】

「その場重合」による化学酸化重合時の温度や重合時間に関しては、種々の状況に応じ、幅広い温度、重合時間の中から適した温度、時間が選ばれるので、それを範囲で示すと、一般に、温度は０～３００℃、時間は１分～７２時間となる。

【実施例】

【００４０】

次に、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明はそれらの実施例に例示のもののみに限定されることはない。なお、溶液や分散液などの濃度を示す％や純度を示す％は、特にその基準を付記しない限り質量基準による％である。また、実施例の説明に先立って、実施例で用いる比施光度が＋５以上のメチル化エチレンジオキシチオフェンおよび比施光度が＋５以上のエチル化エチレンジオキシチオフェンの製造やそれらの少なくとも１種とエチレンジオキシチオフェンとの混合物の製造を製造例１～１０で示し、また、比較例で用いる比施光度が－のメチル化エチレンジオキシチオフェンや比施光度が－のエチル化エチレンジオキシチオフェンなどの製造を製造例１１～１６で示す。

【００４１】

製造例１　比施光度が＋６４．４以上のエチル化エチレンジオキシチオフェンの製造

撹拌機付きの４つ口フラスコにｐ－トルエンスルホン酸１水和物９５ｇ（０．５モル）、（Ｒ）－１，２－ブタンジオール２７０４ｇ（３０．０モル）、トルエン４８００ｇを加えた。窒素雰囲気下で混合物を加熱撹拌し、内温６０℃でｐ－トルエンスルホン酸１水和物を溶解させた後、ジメトキシチオフェン７２０ｇ（５モル）を加えた。

それらの混合物を内温９０℃で２４時間、トルエンと副生成物のメタノールを還流させながら、反応させた。反応終了後、炭酸ナトリウム５３．０ｇ（０．５モル）を添加し、撹拌しながら冷却した。減圧蒸留でメタノールを留出させ、次いでトルエンを留出させた。

【００４２】

次に、内温１２０℃、２ｋＰａで（Ｒ）－１，２－ブタンジオールとエチル化エチレンジオキシチオフェンを共に、エチル化エチレンジオキシチオフェンが留出しなくなるまで、減圧蒸留を行った。次いで、反応器内にエチレングリコールを７２０ｇ添加し、エチル化エチレンジオキシチオフェンが流出しなくなるまで、減圧蒸留を行った。

上記それぞれの留出液に純水１０００ｇを加え、室温で１時間撹拌後、１２時間静置し、それぞれの層からエチル化エチレンジオキシチオフェン層を抜き取り、単離した。

【００４３】

上記のようにして全体で２３９０ｇの粗生成エチル化エチレンジオキシチオフェンを得た。そして、理論段数３０段の精留棟を用いて減圧蒸留を行い、エチル化エチレンジオキシチオフェンの精製を行った。得られたエチル化エチレンジオキシチオフェンの純度は９９．７％であった。

【００４４】

なお、上記エチル化エチレンジオキシチオフェンの純度の測定はガスクロマトグラフィーにより行った。また、以下で製造するメチル化エチレンジオキシチオフェンなどの純度の測定も同様にガスクロマトグラフィーにより行なった。

【００４５】

得られたエチル化エチレンジオキシチオフェンをエタノールで１０倍に希釈して溶液状にし、施光度測定装置（日本分光株式会社製ポーラリメーター）により、得られたエチル化エチレンジオキシチオフェンの比施光度を温度２５℃、波長５８９ｎｍの条件下で測定したところ、比施光度は＋６４．４であった。

【００４６】

製造例２　比施光度が＋３６．７のメチル化エチレンジオキシチオフェンの製造

（Ｒ）－１，２－ブタンジオールに代えて、（Ｒ）－１，２－プロパンジオールを用いた以外は、すべて製造例１と同様の操作を行って、（Ｒ）－メチル化エチレンジオキシチオフェンを得た。得られた（Ｒ）－メチル化エチレンジオキシチオフェンの純度は９９．８４％であった。

【００４７】

得られた（Ｒ）－メチル化エチレンジオキシチオフェンの比施光度を製造例１と同様に測定したところ、得られた（Ｒ）－メチル化エチレンジオキシチオフェンの比施光度は＋３６．７であった。

【００４８】

製造例３　比施光度が＋２１．４のエチル化エチレンジオキシチオフェンの製造

この製造例３では、上記のように製造例１で製造した比施光度が＋６４．４のエチル化エチレンジオキシチオフェン５ｇとラセミ体のエチル化エチレンジオキシチオフェン１０ｇとを混合して、比施光度が＋２１．４のエチル化エチレンジオキシチオフェンを製造した。

なお、ラセミ体のエチル化エチレンジオキシチオフェンは、（Ｒ）－１，２－ブタンジオールに代えて、（Ｒ，Ｓ）－１，２－ブタンジオールを用いた以外は、すべて製造例１と同様の操作を行うことによって製造した。

そして、このラセミ体のエチル化エチレンジオキシチオフェンの比施光度を製造例１と同様に測定して±０．０であることを確認し、また、このラセミ体のエチル化エチレンジオ

キシチオフェン１０ｇと製造例１のエチル化エチレンジオキシチオフェン５ｇとの混合物の比施光度も、製造例１と同様に測定して、＋２１．４であることを確認した。

【００４９】

製造例４　比施光度が＋３２．０のエチル化エチレンジオキシチオフェンの製造

この製造例４では、製造例１で製造した比施光度が＋６４．４のエチル化エチレンジオキシチオフェン１０ｇとラセミ体のエチレンジオキシチオフェン１０ｇとを混合して、比施光度が＋３２．０のエチル化エチレンジオキシチオフェンを製造した。

【００５０】

製造例５　比施光度が＋１２．２のメチル化エチレンジオキシチオフェンの製造

この製造例５では、製造例２で製造した比施光度が＋３６．７のメチル化エチレンジオキシチオフェン５ｇとラセミ体のメチル化エチレンジオキシチオフェン１０ｇとを混合して、比施光度が＋１２．２のメチル化エチレンジオキシチオフェンを製造した。

なお、ラセミ体のメチル化エチレンジオキシチオフェンは、（Ｒ）－１，２－ブタンジオールに代えて、（Ｒ，Ｓ）－１，－プロパンジオールを用いた以外は、すべて製造例１と同様の操作を行うことによって製造した。

そして、このラセミ体のメチル化エチレンジオキシチオフェンの比施光度を製造例１と同様に測定して±０．０であることを確認し、また、このラセミ体のメチル化エチレンジオキシチオフェン１０ｇと製造例２のメチル化エチレンジオキシチオフェン５ｇとの混合物の比施光度も、製造例１と同様に測定して、＋１２．２であることを確認した。

【００５１】

製造例６　比施光度が＋１８．２のメチル化エチレンジオキシチオフェンの製造

この製造例６では、製造例２で製造した比施光度が＋３６．７のメチル化エチレンジオキシチオフェン１０ｇとラセミ体のメチル化エチレンジオキシチオフェン１０ｇとを混合して、比施光度が＋１８．２のメチル化エチレンジオキシチオフェンを製造した。

【００５２】

製造例７　比施光度が＋６４．４のエチル化エチレンジオキシチオフェンとエチレンジオキシチオフェンとの混合物（Ａ）の製造

製造例１で製造した比施光度が＋６４．４のエチル化エチレンジオキシチオフェン１０ｇとエチレンジオキシチオフェン６ｇとを混合して、比施光度が＋６４．４のエチル化エチレンジオキシチオフェンとエチレンジオキシチオフェンとの混合物（Ａ）を製造した。

【００５３】

なお、用いたエチレンジオキシチオフェンは、テイカ株式会社製であり、このエチレンジオキシチオフェンの比施光度は、もとより、±０．０であり、また、この製造例７のエチル化エチレンジオキシチオフェンとエチレンジオキシチオフェンとの混合物（Ａ）の比施光度は＋４０．０であった。

【００５４】

製造例８　比施光度が＋６４．４のエチル化エチレンジオキシチオフェンとエチレンジオキシチオフェンとの混合物（Ｂ）の製造

製造例１で製造した比施光度が＋６４．４のエチル化エチレンジオキシチオフェン１０ｇと製造例７で用いたものと同様のエチレンジオキシチオフェン１０ｇとを混合して、比施光度が６４．４のエチル化エチレンジオキシチオフェンとエチレンジオキシチオフェンとの混合物（Ｂ）を製造した。

なお、この製造例８のエチル化エチレンジオキシチオフェンとエチレンジオキシチオフェンとの混合物（Ｂ）の比施光度は＋３１．９であった。

【００５５】

製造例９　比施光度が＋３６．７のメチル化エチレンジオキシチオフェンとエチレンジオキシチオフェンとの混合物（Ｃ）の製造

製造例２で製造した比施光度が＋３６．７のメチル化エチレンジオキシチオフェン１０ｇと製造例７で用いたものと同様のエチレンジオキシチオフェン６ｇとを混合して、比施光度が＋３６．７のメチル化エチレンジオキシチオフェンとエチレンジオキシチオフェン

との混合物（Ｃ）を製造した。
なお、この製造例９のメチル化エチレンジオキシチオフェンとエチレンジオキシチオフェンとの混合物（Ｃ）の比施光度は＋２２．７であった。
【００５６】
製造例１０　比施光度が＋３６．７のメチル化エチレンジオキシチオフェンとエチレンジオキシチオフェンとの混合物（Ｄ）の製造
製造例２で製造した比施光度が＋３６．７のメチル化エチレンジオキシチオフェン１０ｇと製造例７で用いたものと同様のエチレンジオキシチオフェン１０ｇとを混合して、比施光度が３６．７のメチル化エチレンジオキシチオフェンとエチレンジオキシチオフェンとの混合物（Ｄ）を製造した。
なお、この製造例１０のメチル化エチレンジオキシチオフェンとエチレンジオキシチオフェンとの混合物（Ｄ）の比施光度は＋１８．４であった。
【００５７】
製造例１１　比施光度が－６３．２のエチル化エチレンジオキシチオフェンの製造
（Ｒ）－１，２－ブタンジオールに代えて、（Ｓ）－１，２－ブタンジオールを用いた以外は、すべて製造例１と同様の操作を行って、（Ｓ）－エチル化エチレンジオキシチオフェンを製造した。得られた（Ｓ）－エチル化エチレンジオキシチオフェンの純度は９９．８５％であった。
【００５８】
得られた（Ｓ）－エチル化エチレンジオキシチオフェンの比施光度を製造例１と同様に測定したところ、得られた（Ｓ）－エチル化エチレンジオキシチオフェンの比施光度は－６３．２であった。
【００５９】
製造例１２　比施光度が－３５．３のメチル化エチレンジオキシチオフェンの製造
（Ｒ）－１，２－ブタンジオールに代えて、（Ｓ）－１，２－プロパンジオールを用いた以外は、すべて製造例１と同様の操作を行って、（Ｓ）－メチル化エチレンジオキシチオフェンを製造した。得られた（Ｓ）－メチル化エチレンジオキシチオフェンの純度は９９．８８％であった。
【００６０】
得られた（Ｓ）－メチル化エチレンジオキシチオフェンの比施光度を製造例１と同様に測定したところ、得られた（Ｓ）－メチル化エチレンジオキシチオフェンの比施光度は－３５．３であった。
【００６１】
製造例１３　ラセミ体のエチル化エチレンジオキシチオフェンの製造
（Ｒ）－１，２－ブタンジオールに代えて、（Ｒ，Ｓ）－１，２－ブタンジオールを用いた以外は、すべて製造例１と同様の操作を行って、（Ｒ，Ｓ）－エチル化エチレンジオキシチオフェンを製造した。得られた（Ｒ，Ｓ）－エチル化エチレンジオキシチオフェンの純度は９９．８４％であった。
【００６２】
得られた（Ｒ，Ｓ）－エチル化エチレンジオキシチオフェンの比施光度を製造例１と同様に測定したところ、得られた（Ｒ，Ｓ）－エチル化エチレンジオキシチオフェンの比施光度は±０．０であった。
【００６３】
なお、この（Ｒ，Ｓ）－エチル化エチレンジオキシチオフェン、つまり、ラセミ体のエチル化エチレンジオキシチオフェンは、前記製造例３や製造例４において比施光度が＋６４．４のエチル化エチレンジオキシチオフェンとの混合にあたって用いたラセミ体のエチル化エチレンジオキシチオフェンと同じものである。
【００６４】
製造例１４　ラセミ体のメチル化エチレンジオキシチオフェンの製造
（Ｒ）－１，２－ブタンジオールに代えて、（Ｒ，Ｓ）－１，２－プロパンジオールを

用いた以外は、すべて製造例１と同様の操作を行って、（Ｒ，Ｓ）－メチル化エチレンジオキシチオフェンを得た。得られた（Ｒ，Ｓ）－メチル化エチレンジオキシチオフェンの純度は９９．８５％であった。

【００６５】

得られた（Ｒ，Ｓ）－メチル化エチレンジオキシチオフェンの比施光度を製造例１と同様に測定したところ、得られた（Ｒ，Ｓ）－メチル化エチレンジオキシチオフェンの比施光度は±０．０であった。

【００６６】

なお、この（Ｒ，Ｓ）－メチル化エチレンジオキシチオフェン、つまり、ラセミ体のメチル化エチレンジオキシチオフェンは、前記製造例５や製造例６において比施光度が＋３６．７のメチル化エチレンジオキシチオフェンとの混合にあたって用いたラセミ体のメチル化エチレンジオキシチオフェンと同じものである。

【００６７】

製造例１５　比施光度が－７５．３のブチル化エチレンジオキシチオフェンの製造

（Ｒ）－１，２－ブタンジオールに代えて、（Ｓ）－１，２－ヘキサンジオールを用いた以外は、すべて製造例１と同様の操作を行って、（Ｓ）－ブチル化エチレンジオキシチオフェンを製造した。得られた（Ｓ）－ブチル化エチレンジオキシチオフェンの純度は９９．８６％であった。

【００６８】

得られた（Ｓ）－ブチル化エチレンジオキシチオフェンの比施光度を製造例１と同様に測定したところ、得られた（Ｓ）－ブチル化エチレンジオキシチオフェンの比施光度は－７５．３であった。

【００６９】

製造例１６　比施光度が＋７５．８のブチル化エチレンジオキシチオフェンの製造

（Ｒ）－１，２－ブタンジオールに代えて、（Ｒ）－１，２－ヘキサンジオールを用いた以外は、すべて製造例１と同様の操作を行って、（Ｒ）－ブチル化エチレンジオキシチオフェンを得た。得られた（Ｒ）－ブチル化エチレンジオキシチオフェンの純度は９９．８４％であった。

【００７０】

得られた（Ｒ）－ブチル化エチレンジオキシチオフェンの比施光度を製造例１と同様に測定したところ、得られた（Ｒ）－ブチル化エチレンジオキシチオフェンの比施光度は＋７５．８であった。

【００７１】

〔巻回型アルミニウム固体電解コンデンサでの評価（１）〕

実施例１

この実施例１やそれに続く実施例２～１０では、巻回型アルミニウム固体電解コンデンサを作製して、その特性を評価する。まず、巻回型アルミニウム固体電解コンデンサの作製について示す。

【００７２】

アルミニウム箔の表面をエッチング処理し、そのエッチング処理後のアルミニウム箔を１２％アンモニウム水溶液中に浸漬し、そのアンモニウム水溶液中のアルミニウム箔に８０Ｖの電圧を印加してアルミニウム箔の表面に誘電体層を形成して陽極とし、その陽極にリード端子を取り付け、また、アルミニウム箔からなる陰極にリード端子を取り付け、それらのリード端子付き陽極と陰極とをセパレータを介して巻回して、設定静電容量が４０μＦ以上で、設定ＥＳＲが２０ｍΩ以下、設定破壊電圧が３５Ｖ以上の巻回型アルミニウム固体電解コンデンサ作製用のコンデンサ素子を作製した。

【００７３】

上記とは別に、濃度が４０％のパラトルエンスルホン酸第２鉄（エタノール溶液、テイカ株式会社製）を蒸留により濃縮して、濃度を６０％に高めた酸化剤溶液を準備した。

【００７４】

次に、製造例１の比施光度が＋６４．４のエチル化エチレンジオキシチオフェン２０ｍｌと上記酸化剤溶液１００ｍｌとを混合して調製したモノマーおよび酸化剤含有混合溶液に、上記コンデンサ素子を浸漬し、引き出した後、６０℃で２時間、１８０℃で１時間加熱することによって、モノマーのエチル化エチレンジオキシチオフェンを重合させて、導電性高分子からなる固体電解質層を形成した。これを外装材で外装して、巻回型アルミニウム固体電解コンデンサを作製した。

【００７５】

実施例２～１０および比較例１～７

製造例１の比施光度が＋６４．４のエチル化エチレンジオキシチオフェンに代えて、それぞれ、製造例２の比施光度が＋３６．７のメチル化エチレンジオキシチオフェン、製造例３の比施光度が＋２１．４のエチル化エチレンジオキシチオフェン、製造例４の比施光度が＋３２．０のエチル化エチレンジオキシチオフェン、製造例５の比施光度が＋１２．２のメチル化エチレンジオキシチオフェン、製造例６の比施光度が＋１８．２のメチル化エチレンジオキシチオフェン、製造例７の比施光度が＋６４．４のエチル化エチレンジオキシチオフェンとエチレンジオキシチオフェンとの質量比１０：６の混合物、製造例８の比施光度が＋６４．４のエチル化エチレンジオキシチオフェンとエチレンジオキシチオフェンとの質量比が１０：１０の混合物、製造例９の比施光度が＋３６．７のメチル化エチレンジオキシチオフェンとエチレンジオキシチオフェンとの質量比が１０：６の混合物、製造例１０の比施光度が＋３６．７のメチル化エチレンジオキシチオフェンとエチレンジオキシチオフェンとの質量比１０：１０の混合物、製造例１１の比施光度が－６３．２のエチル化エチレンジオキシチオフェン、製造例１２の比施光度が－３５．３のメチル化エチレンジオキシチオフェン、製造例１３のラセミ体のエチル化エチレンジオキシチオフェン、製造例１４のラセミ体のメチル化エチレンジオキシチオフェン、製造例１５の比施光度が－７５．３のブチル化エチレンジオキシチオフェン、製造例１６の比施光度が＋７５．８のブチル化エチレンジオキシチオフェンおよびエチル化エチレンジオキシチオフェンを用い、それ以外は、すべて実施例１と同様の操作を行って、それぞれ、巻回型アルミニウム固体電解コンデンサを作製した。

【００７６】

上記のように作製した実施例１～１０および比較例１～７の巻回型アルミニウム固体電解コンデンサについて、それらの静電容量、ＥＳＲ、漏れ電流および破壊電圧を測定した。その結果を表１に示す。なお、それらの測定方法は以下に示す通りである。

【００７７】

静電容量：

ＨＥＷＬＥＴＴ　ＰＡＣＫＡＲＤ社製のＬＣＲメーター（４２８４Ａ）を用い、２５℃、１２０Ｈｚで測定した。

【００７８】

ＥＳＲ：

ＨＥＷＬＥＴＴ　ＰＡＣＫＡＲＤ社製のＬＣＲメーター（４２８４Ａ）を用い、２５℃、１００ｋＨｚで測定した。

【００７９】

漏れ電流：

巻回型アルミニウム固体電解コンデンサに、２５℃で１６Ｖの定格電圧を６０秒間印加した後、デジタルオシロスコープにて漏れ電流を測定した。

【００８０】

破壊電圧：

松定プレシジョン社製のＰＲＫ６５０－２．５を用いて２５℃の条件下で電圧を１Ｖ／秒の速度で上昇させていき、電流が０．５Ａを超えたところの数値を読み取ることによって測定した。

【００８１】

上記特性の測定には、各試料とも、２０個ずつを用い、表１に示すそれらの特性値は、

それら２０個の平均値を求め、静電容量に関しては小数点以下を四捨五入し、ＥＳＲに関しては小数点第二位を四捨五入し、漏れ電流と破壊電圧に関しては小数点以下を四捨五入して示したものである。なお、表１には、導電性高分子の重合にあたって用いたモノマーについても示すが、スペース上の関係で、アルキル化エチレンジオキシチオフェン系モノマーについては製造例番号で示し、エチレンジオキシチオフェンについてはＥＤＯＴで示す。

【００８２】

【表１】

	モノマーの種類	静電容量（μＦ）	ESR（mΩ）	漏れ電流（μＡ）	破壊電圧（Ｖ）
実施例１	製造例１	４１	１７．１	１２	４５
実施例２	製造例２	４１	１８．８	１３	４０
実施例３	製造例３	４０	１９．２	１２	４６
実施例４	製造例４	４１	１８．２	１５	４５
実施例５	製造例５	４１	１９．７	１２	３９
実施例６	製造例６	４１	１９．３	１２	３９
実施例７	製造例７	４４	１６．７	１２	４５
実施例８	製造例８	４４	１６．８	１２	４４
実施例９	製造例９	４４	１７．０	１２	４０
実施例１０	製造例１０	４４	１７．１	１２	４０
比較例１	製造例１１	３８	５６．３	１９	３７
比較例２	製造例１２	３９	４６．２	２１	３５
比較例３	製造例１３	３７	３４．７	１３６	４２
比較例４	製造例１４	３８	３０．１	１２	３７
比較例５	製造例１５	２９	１９３．４	―――	―――
比較例６	製造例１６	２９	３３．５	―――	―――
比較例７	ＥＤＯＴ	４４	２６．５	８５	２５

【００８３】
表１に示すように、実施例１～１０の巻回型アルミニウム固体電解コンデンサは、静電容量が４０μＦ以上であって、設定静電容量の４０μＦ以上を満たし、ＥＳＲが１９．７ｍΩ以下であって、設定ＥＳＲの２０ｍΩ以下を満たし、破壊電圧が３９Ｖ以上であって、設定破壊電圧の３５Ｖ以上を満たすとともに、比較例１～７の巻回型アルミニウム固体電解コンデンサに比べて、ＥＳＲが低く、また、比較例１～６の巻回型アルミニウム固体電解コンデンサに比べて、静電容量が大きかった。なお、モノマーとしてエチレンジオキシチオフェンを用いた比較例７の巻回型アルミニウム固体電解コンデンサは、静電容量は４４μＦ以上と大きく、設定静電容量の４０μＦ以上を満たしているものの、ＥＳＲが２６．５ｍΩであって、設定ＥＳＲの２０ｍΩ以下を満たさず、また、破壊電圧が２５Ｖであって、設定破壊電圧の３５Ｖ以上を満たさず、漏れ電流が実施例１～１０の巻回型アルミニウム固体電解コンデンサに比べて、非常に大きかった。なお、比較例５～６の巻回型アルミニウム固体電解コンデンサは、静電容量が小さかったために、漏れ電流や破壊電圧の測定を行わなかったので、表１にはそれらの測定値を示していない。

【００８４】
〔巻回型アルミニウム固体電解コンデンサでの評価（２）〕
前記の〔巻回型アルミニウム固体電解コンデンサでの評価（１）〕で評価した実施例１～１０および比較例１～７の巻回型アルミニウム固体電解コンデンサは、その固体電解質を構成する導電性高分子を合成するにあたって酸化剤兼ドーパントとしてパラトルエンスルホン酸第２鉄を用いていたのに対し、この〔巻回型アルミニウム固体電解コンデンサでの評価（２）〕では、酸化剤兼ドーパントとしてパラトルエンスルホン酸第２鉄以外のものを用いて合成した導電性高分子で固体電解質を構成した固体電解コンデンサの特性を評価する。

【００８５】
実施例１１
導電性高分子の合成にあたり、濃度が６０％のパラトルエンスルホン酸第２鉄（エタノール溶媒）に代えて、濃度が６０％のメトキシベンゼンスルホン酸（エタノール溶媒）を用いた以外は、すべて実施例１と同様の操作を行って、巻回型アルミニウム固体電解コンデンサを作製した。

【００８６】
実施例１２
導電性高分子の合成にあたり、濃度が６０％のパラトルエンスルホン酸第２鉄（エタノール溶媒）に代えて、濃度が６０％のメトキシベンゼンスルホン酸（エタノール溶媒）を用いた以外は、すべて実施例２と同様の操作を行って、巻回型アルミニウム固体電解コンデンサを作製した。

【００８７】
実施例１３
導電性高分子の合成にあたり、濃度が６０％のパラトルエンスルホン酸第２鉄（エタノール溶媒）に代えて、濃度が６０％の（－）－１０－カンファースルホン酸第２鉄（エタノール溶媒）を用いた以外は、すべて実施例１と同様の操作を行って、巻回型アルミニウム固体電解コンデンサを作製した。

【００８８】
実施例１４
導電性高分子の合成にあたり、濃度が６０％のパラトルエンスルホン酸第２鉄（エタノール溶媒）に代えて、濃度が６０％の（－）－１０－カンファースルホン酸第２鉄（エタノール溶媒）を用いた以外は、すべて実施例２と同様の操作を行って、巻回型アルミニウム固体電解コンデンサを作製した。

【００８９】
上記のように作製した実施例１１～１４の巻回型アルミニウム固体電解コンデンサについて、実施例１と同様に静電容量、ＥＳＲ、漏れ電流および破壊電圧を測定した。その結

果を表２に実施例１と同様の態様で示す。

【００９０】

【表２】

	モノマーの種類	静電容量（μＦ）	ESR（mΩ）	漏れ電流（μＡ）	破壊電圧（Ｖ）
実施例１１	製造例１	４１	１７．０	１２	４６
実施例１２	製造例２	４２	１８．５	１２	４１
実施例１３	製造例１	４０	１５．９	１２	４８
実施例１４	製造例２	４１	１７．８	１３	４２

【００９１】

表２に示すように、実施例１１～１４の巻回型アルミニウム固体電解コンデンサは、静電容量が４０μＦ以上であって、設定静電容量の４０μＦ以上を満たし、ＥＳＲが１８．５ｍΩ以下であって、設定ＥＳＲの２０ｍΩ以下を満たし、破壊電圧が４１Ｖ以上であって、設定破壊電圧の３５Ｖ以上を満たし、前記表１にその特性を示す比較例１～７の巻回型アルミニウム固体電解コンデンサに比べて、ＥＳＲが低く、また、比較例１～６の巻回型アルミニウム固体電解コンデンサに比べて、静電容量が大きく、前記実施例１～１０の巻回型アルミニウム固体電解コンデンサと同様の特性を有していた。

【００９２】

〔タンタル固体電解コンデンサでの評価〕

実施例１５

この実施例１５やそれに続く実施例１６～１８では、タンタル固体電解コンデンサを作製してその特性を評価する。まず、タンタル固体電解コンデンサの作製について示す。

【００９３】

タンタル焼結体を濃度が０．１％のリン酸水溶液に浸漬した状態で、該タンタル焼結体に５０Ｖの電圧を印加することによって化成処理を行い、タンタル焼結体の表面にタンタルの酸化皮膜からなる誘電体層を形成して、設定静電容量が１００μＦ以上、設定ＥＳＲが２０ｍΩ以下、設定破壊電圧が３０Ｖ以上のタンタル固体電解コンデンサ作製用のコンデンサ素子を作製した。

【００９４】

次に、製造例１の比施光度が＋６４．４のエチル化エチレンジオキシチオフェンを濃度が３５％になるようにエタノールで希釈した溶液に、上記コンデンサ素子を浸漬し、１分後に取り出し、５分間放置した。その後、あらかじめ用意しておいた濃度が６０％のフェノールスルホン酸２－メチルイミダゾール水溶液（ｐＨ５）と濃度が４０％の過硫酸アンモニウム水溶液と濃度が２０％のドデシルアミンオキサイド水溶液を２００：２０：１の質量比で混合した混合物からなる乳化剤入りの酸化剤兼ドーパント溶液中に浸し、３０秒間後に取り出し、室温で１０分間放置した後、７０℃で１０分間加熱して、モノマーのエチル化エチレンジオキシチオフェンの重合を行った。その後、純水中に上記コンデンサ素子を浸漬し、３０分間放置した後、取り出して７０℃で３０分間乾燥した。この操作を６回繰り返した後、後に詳述する高分子スルホン酸をドーパントとする導電性組成物分散液に上記コンデンサ素子を浸漬し、１分間放置した後、引き出し、５０℃で１０分間、１５０℃で１０分間乾燥する操作を２回繰り返した。

その後、１５０℃で６０分間コンデンサ素子を乾燥し、カーボンペースト、銀ペーストで導電性高分子からなる固体電解質層を覆ってタンタル固体電解コンデンサを作製した。

【００９５】
なお、上記乳化剤入り酸化剤兼ドーパント溶液における乳化剤はドデシルアミンオキサイドであり、酸化剤は過硫酸アンモニウムで、ドーパントはフェノールスルホン酸２－メチルイミダゾールである。
【００９６】
そして、上記高分子スルホン酸をドーパントとする導電性組成物分散液の調製は、次に示すように行った。
【００９７】
ポリスチレンスルホン酸（テイカ社製、重量平均分子量１００，０００）の４％水溶液６００ｇを内容積１Ｌのステンレス鋼製容器に入れ、硫酸第一鉄・７水和物を０．３ｇ添加して溶解し、その中にエチレンジオキシチオフェン４ｍＬをゆっくり滴下した。ステンレス鋼製の攪拌翼で攪拌し、容器に陽極を取り付け、攪拌翼の付け根に陰極を取り付け、１ｍＡ／ｃｍ^{2}の定電流で１８時間電解酸化重合を行った。上記電解酸化重合後、水で４倍に希釈した後、超音波ホモジナイザー〔日本精機社製、ＵＳ－Ｔ３００（商品名）〕で３０分間分散処理を行った。その後、オルガノ社製のカチオン交換樹脂アンバーライト１２０Ｂ（商品名）を１００ｇ添加し、１時間攪拌機で攪拌した。次いで、東洋濾紙社製の濾紙Ｎｏ．１３１で濾過し、このカチオン交換樹脂による処理およびそれに続く濾過を３回繰り返して、液中の鉄イオンなどのカチオン成分をすべて除去した。
【００９８】
上記処理後の液を孔径が１μｍのフィルターに通し、その通過液を限外濾過装置〔ザルトリウス社製Ｖｉｖａｆｌｏｗ２００（商品名）、分子量分画５万〕で処理して、液中の遊離の低分子成分を除去した。この処理後の液を水で希釈して濃度を３％に調整し、その３％液４０ｇに対し、高沸点溶剤としてのジメチルスルホキシドを４ｇ添加し、導電性組成物の分散液Ａを得た。なお、上記ジメチルスルホキシドの含有量は導電性高分子に対して３３０％であった。
【００９９】
上記とは別に、スルホン化ポリエステル〔互応化学工業社製プラスコートＺ－５６１（商品名）、重量平均分子量２７，０００〕の３％水溶液２００ｇを内容積１Ｌの容器に入れ、酸化剤として過硫酸アンモニウムを２ｇ添加した後、攪拌機で攪拌して溶解した。次いで、硫酸第二鉄の４０％水溶液を０．４ｇ添加し、攪拌しながら、その中にエチレンジオキシチオフェン３ｍＬをゆっくり滴下し、２４時間かけて、エチレンジオキシチオフェンの重合を行った。
【０１００】
なお、上記ドーパント（スルホン化ポリエステル）と重合性モノマー（エチレンジオキシチオフェン）と酸化剤（過硫酸アンモニウム）との比率は、質量比で、ドーパント：重合性モノマー：酸化剤＝６ｇ：４ｇ：２ｇ＝１：０．６７：０．３３である。
【０１０１】
上記重合後、水で４倍に希釈した後、超音波ホモジナイザー〔日本精機社製、ＵＳ－Ｔ３００（商品名）〕で３０分間分散処理を行った。その後、オルガノ社のカチオン交換樹脂アンバーライト１２０Ｂ（商品名）を１００ｇ添加して、１時間攪拌機で攪拌し、次いで、東洋濾紙社製の濾紙Ｎｏ．１３１で濾過し、このカチオン交換樹脂による処理と濾過を３回繰り返して、液中のカチオン成分をすべて除去した。
【０１０２】
上記処理後の液を孔径が１μｍのフィルターに通し、その通過液を限外濾過装置〔ザルトリウス社製Ｖｉｖａｆｌｏｗ２００（商品名）、分子分画５万〕で処理して、液中の遊離の低分子成分を除去した。この処理後の液を水で希釈して濃度を３％に調整し、その３％液４０ｇに対し、高沸点溶剤としてジメチルスルホキシドを４ｇ添加し、攪拌して、導電性組成物の分散液Ｂを得た。なお、上記ジメチルスルホキシドの含有量は導電性高分子に対して３３０％であった。
【０１０３】

そして、上記分散液Ａと分散液Ｂとを質量比１：１の比率で混合して、高分子スルホン酸をドーパントとする導電性組成物の分散液を得た。

【０１０４】

実施例１６

製造例１の比施光度が＋６４．４のエチル化エチレンジオキシチオフェンに代えて、製造例２の比施光度が＋３６．７のメチル化エチレンジオキシチオフェンを用いた以外は、すべて実施例１５と同様の操作を行って、タンタル固体電解コンデンサを作製した。

【０１０５】

実施例１７

製造例１の比施光度が＋６４．４のエチル化エチレンジオキシチオフェンに代えて、製造例７の比施光度が＋６４．４のエチル化エチレンジオキシチオフェンとエチレンジオキシチオフェンとの混合モノマーを用いた以外は、すべて実施例１５と同様の操作を行って、タンタル固体電解コンデンサを作製した。

【０１０６】

実施例１８

製造例１の比施光度が＋６４．４のエチル化エチレンジオキシチオフェンに代えて、製造例９の比施光度が＋３６．７のメチル化エチレンジオキシチオフェンとエチレンジオキシチオフェンとの混合モノマーを用いた以外は、すべて実施例１５と同様の操作を行って、タンタル固体電解コンデンサを作製した。

【０１０７】

比較例８

製造例１の比施光度が＋６４．４のエチル化エチレンジオキシチオフェンに代えて、製造例１１の比施光度が－６３．２のエチル化エチレンジオキシチオフェンを用いた以外は、すべて実施例１５と同様の操作を行って、タンタル固体電解コンデンサを作製した。

【０１０８】

比較例９

製造例１の比施光度が＋６４．４のエチル化エチレンジオキシチオフェンに代えて、製造例１２の比施光度が－３５．３のメチル化エチレンジオキシチオフェンを用いた以外は、すべて実施例１５と同様の操作を行って、タンタル固体電解コンデンサを作製した。

【０１０９】

比較例１０

製造例１の比施光度が＋６４．４のエチル化エチレンジオキシチオフェンに代えて、エチレンジオキシチオフェンを用いた以外は、すべて実施例１５と同様の操作を行って、タンタル固体電解コンデンサを作製した。

【０１１０】

上記のように作製した実施例１５～１８および比較例８～１０のタンタル固体電解コンデンサについて、実施例１と同様に静電容量、ＥＳＲおよび破壊電圧を測定した。その結果を実施例１と同様の態様で表３に示す。

【０１１１】

【表３】

	モノマーの種類	静電容量（μＦ）	ESR（mΩ）	破壊電圧（Ｖ）
実施例１５	製造例１	１０３	１７．３	３７
実施例１６	製造例２	１０４	１８．８	３３
実施例１７	製造例７	１０８	１６．４	３６
実施例１８	製造例９	１０８	１７．０	３３
比較例８	製造例１１	９１	４５．１	３０
比較例９	製造例１２	９４	４２．３	２８
比較例１０	ＥＤＯＴ	１０６	２２．３	２４

【０１１２】
表３に示すように、実施例１５～１８のタンタル固体電解コンデンサは、静電容量が１０３μＦ以上であって、設定静電容量の１００μＦ以上を満たし、ＥＳＲが１８．８mΩ以下であって、設定ＥＳＲの２０mΩ以下を満たし、破壊電圧が３３Ｖ以上であって、設定破壊電圧の３０Ｖ以上を満たすとともに、比較例８～１０のタンタル固体電解コンデンサに比べて、ＥＳＲが低く、破壊電圧が高く、また、比較例８～９のタンタル固体電解コンデンサに比べて、静電容量が大きかった。なお、モノマーとしてエチレンジオキシチオフェンを用いた比較例１０のタンタル固体電解コンデンサは、静電容量は１０６μＦ以上と大きく、設定静電容量の１００μＦ以上を満たしているものの、ＥＳＲが２２．３mΩであって、設定ＥＳＲの２０mΩ以下を満たさず、また、破壊電圧が２４Ｖであって、設定破壊電圧の３０Ｖ以上を満たしていなかった。

【０１１３】
なお、実施例１５～１８のタンタル固体電解コンデンサの中で比較すると、製造例１の比施光度が＋６４．４のエチル化エチレンジオキシチオフェンをモノマーとして用いた実施例１５のタンタル固体電解コンデンサより、製造例７の比施光度が同じ＋６４．４のエチル化エチレンジオキシチオフェンとエチレンジオキシチオフェンとを質量比１０：６で混合した混合物をモノマーとして用いた実施例１７のタンタル固体電解コンデンサの方が静電容量が大きく、ＥＳＲが低かった。

【０１１４】
また、製造例２の比施光度が＋３６．７のメチル化エチレンジオキシチオフェンをモノマーとして用いた実施例１６のタンタル固体電解コンデンサより、製造例９の比施光度が同じ＋３６．７のメチル化エチレンジオキシチオフェンとエチレンジオキシチオフェンを質量比１０：６で混合した混合物をモノマーとして用いた実施例１８のタンタル固体電解コンデンサの方が、静電容量が大きく、ＥＳＲが低かった。

【０１１５】
上記の結果から、比施光度が＋６４．４のエチル化エチレンジオキシチオフェンや比施光度が＋３６．７のメチル化エチレンジオキシチオフェンとエチレンジオキシチオフェンとを併用した場合は、上記比施光度が＋６４．４のエチル化エチレンジオキシチオフェンや比施光度が＋３６．７のメチル化エチレンジオキシチオフェンをそれぞれ単独で用いた

場合より、静電容量が大きく、かつＥＳＲが低いタンタル固体電解コンデンサが得られることがわかる。