

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010年8月12日(12.08.2010)

PCT

(10) 国際公開番号

WO 2010/090206 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 1/12 (2006.01) H01B 13/00 (2006.01)
C08L 25/00 (2006.01) H01G 9/00 (2006.01)
C08L 65/00 (2006.01) H01G 9/028 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/051486
- (22) 国際出願日: 2010年2月3日(03.02.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-022110 2009年2月3日(03.02.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): NECトーキン株式会社(NEC TOKIN CORPORATION) [JP/JP]; 〒9828510 宮城県仙台市太白区郡山六丁目7番1号 Miyagi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 菅原 康久 (SUGAWARA, Yasuhisa) [JP/JP]; 〒9828510 宮城県仙台市太白区郡山六丁目7番1号 NECトーキン株式会社内 Miyagi (JP). 信田 知希 (NOBUTA, Tomoki) [JP/JP]; 〒9828510 宮城県仙台市太白区郡山六丁目7番1号 NECトーキ

ン株式会社内 Miyagi (JP). 高橋 直樹 (TAKAHASHI, Naoki) [JP/JP]; 〒9828510 宮城県仙台市太白区郡山六丁目7番1号 NECトーキン株式会社内 Miyagi (JP). 小早川 竜太 (KOBAYAKAWA, Ryuta) [JP/JP]; 〒9828510 宮城県仙台市太白区郡山六丁目7番1号 NECトーキン株式会社内 Miyagi (JP). 鈴木 聡史 (SUZUKI, Satoshi) [JP/JP]; 〒9828510 宮城県仙台市太白区郡山六丁目7番1号 NECトーキン株式会社内 Miyagi (JP).

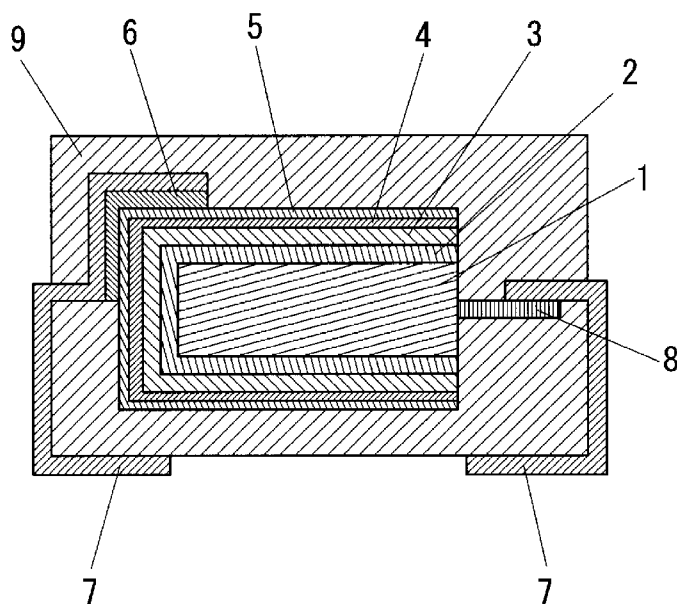
- (74) 代理人: 宮崎 昭夫, 外(MIYAZAKI, Teruo et al.); 〒1070052 東京都港区赤坂1丁目9番20号 第16興和ビル8階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: ELECTRICALLY CONDUCTIVE POLYMER COMPOSITION AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF, AND SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR UTILIZING ELECTRICALLY CONDUCTIVE POLYMER COMPOSITION

(54) 発明の名称: 導電性高分子組成物及びその製造方法、並びに導電性高分子組成物を用いた固体電解コンデンサ

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is an electrically conductive polymer composition which has a high electrical conductivity suitable for a solid electrolytic capacitor. Also disclosed is a solid electrolytic capacitor having low ESR and a small leakage current (LC). An electrically conductive polymer composition having high electrical conductivity is produced by drying an electrically conductive polymer suspension solution comprising a polyanion having a cross-linked structure, an electrically conductive polymer and a solvent. A solid electrolytic capacitor having low ESR and a low LC is produced by using the electrically conductive polymer composition in a solid electrolyte layer comprising an electrically conductive polymer layer.

(57) 要約: 本実施形態は、固体電解コンデンサに適している高導電性の導電性高分子組成物を提供し、ESRが低く、漏れ電流(LC)も低い固体電解コンデンサを提供する。本実施形態では、架橋構造を持つポリ陰イオンと導電性高分子と溶媒とを含む導電性高分子

懸濁溶液を乾燥させて形成することで、導電性が高い導電性高分子組成物が得られる。本実施形態では、前記導電性高分子組成物を導電性高分子層からなる固体電解質層に用いることにより、ESRが低く、かつLCが低い固体電解コンデンサが得られる。

WO 2010/090206 A1



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,

CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

導電性高分子組成物及びその製造方法、並びに導電性高分子組成物を用いた固体電解コンデンサ

技術分野

[0001] 本実施形態は、導電性高分子組成物及びその製造方法、並びに導電性高分子組成物を用いた固体電解コンデンサに関する。

背景技術

[0002] 導電性高分子材料は、コンデンサの電極、色素増感太陽電池の電極、エレクトロルミネッセンスディスプレイの電極などに用いられている。このような導電性高分子材料として、ピロール、チオフェン、3, 4-エチレンジオキシチオフェン、アニリンなどの高分子量化によるポリマー材料が知られている。特に特許文献1、2に開示されているポリ陰イオンをドーパントとした導電性高分子懸濁溶液を用いて形成される導電性高分子材料は高い導電性を示すことから、電子材料などの分野で大きな関心を持たれている。

[0003] 特許文献1は、ポリチオフェンの溶液（分散体）、その製造方法及びプラスチック成形体の帯電防止処理に対する塩の使用に関するものである。特許文献2は、ポリ（3, 4-ジアルコキシチオフェン）とポリ陰イオンとの複合体の水分散及びその製造方法、並びにその水分散体を含むコーティング用組成物、及び該組成物が塗布された透明導電膜を有する被覆基材に関するものである。上記特許文献1、2は、ともに、3, 4-ジアルコキシチオフェンの構造単位からなるポリチオフェン並びにポリスチレンスルホン酸由来のポリ酸イオンを含んでなるポリチオフェンの溶液、その製造方法及びプラスチック成形体の帯電防止処理に対する塩の使用に関する。

[0004] 上記のような導電性高分子懸濁溶液を用いた導電性高分子組成物の形成方法は、溶液を乾燥させるだけで簡便に導電性の高い導電高分子組成物を得ることができる利点があるため、従来の化学酸化重合や電解重合による導電

性高分子の形成方法から代わって、導電性高分子組成物を固体電解質とした固体電解コンデンサへの適用が進んでいる。固体電解コンデンサの固体電解質として導電性高分子組成物を用いた場合、特許文献3に記載されているように基板実装時の漏れ電流（以下、LCと称する）を抑えるため、誘電体皮膜の上に一定の厚み以上の導電性高分子層が必要となる。特許文献3は、固体電解コンデンサの固体電解質として化学酸化重合法を用いて5 μ m以上のポリピロール層を形成する方法に関するものである。

- [0005] コンデンサを基板に実装する時、酸化皮膜に外装樹脂の熱応力がかかり、酸化皮膜が損傷し、LCが大きくなる場合があるが、酸化皮膜上に導電性高分子層が形成されていれば、LCの増大によって局所的に酸化皮膜が発熱し、その上に形成された導電性高分子層は熱酸化されて、やがて導電性を失う。その結果、酸化皮膜欠陥部へ電流が遮断されるので、一時的にLCが増大してもやがて正常レベルまで戻る。
- [0006] ところが、酸化皮膜上に導電性高分子層がない場合、当然、前述したような絶縁修復は起こらないので、LC増大が顕在化して問題になる。また、導電性高分子層が酸化皮膜上に形成されていても、その膜が薄い場合、基板実装後にLCが増大する欠点が生じるので十分な膜厚を確保する必要がある。
- [0007] 導電性高分子層が薄い場合、基板実装においてLCが増大する原因は明らかではないが、原因のひとつとして、基板実装時の熱応力で導電性高分子層にずれが生じ、微視的領域で酸化皮膜上に導電性高分子層が形成されていない部分が生じ、前述した理由によりLCが増大すると考えられる。
- [0008] 以上の電解コンデンサのLCに関する問題は、化学酸化重合により得られる導電性高分子だけに限らず、導電性高分子懸濁溶液を乾燥させて得られる導電性高分子においても同様である。
- [0009] 導電性高分子懸濁溶液を乾燥させて得られる導電性高分子組成物を電解コンデンサの酸化皮膜の上に形成する簡便な方法として、酸化皮膜を形成した弁作用金属粉末焼結体やエッチング処理を行った弁作用金属体を、導電性高分子懸濁溶液に浸漬した後、乾燥し形成する方法が行われている。

- [0010] この方法の場合、導電性高分子懸濁溶液にある程度の粘度がないと、酸化皮膜を形成した弁作用金属粉末焼結体やエッチング処理を行った弁作用金属体への導電性高分子懸濁溶液の付着量が少なくなってしまうため、形成される導電性高分子の量が少なく、導電性高分子層の厚みが薄くなってしまいう問題がある。特に、エッジ部に形成される導電性高分子層の厚みが薄く形成される。
- [0011] 導電性高分子懸濁溶液への浸漬、乾燥工程を複数回行うことで導電性高分子層を厚く形成することは可能であるが、形成された導電性高分子層が層状になってしまうため、層間に界面抵抗が発生してしまい、得られる固体電解コンデンサの等価直列抵抗（以下、ESR）が高くなってしまいう問題がある。そのため、一回の導電性高分子懸濁溶液への浸漬、乾燥工程で、導電性高分子層の一定以上の厚みが得られる高粘度の導電性高分子懸濁溶液の開発が望まれている。
- [0012] 導電性高分子懸濁溶液の増粘方法としては、特許文献4に記載されているように増粘剤を添加する方法が開発されている。特許文献4は、スルホン酸基及び／又はカルボキシル基を有する水溶性導電性ポリマー、架橋剤、水、有機溶剤及び増粘剤を含有する導電性組成物に関するものである。しかし、特許文献4に記載されている増粘剤は、絶縁性の水溶性ポリマーであり、このような絶縁性の成分が導電性高分子組成物中に存在すると導電性高分子組成物の導電性が損なわれてしまいう問題がある。また、固体電解コンデンサの導電性高分子層に絶縁物の増粘剤が含まれている該導電性高分子組成物を用いた場合にも、同様に固体電解コンデンサのESRが高くなる問題がある。

先行技術文献

特許文献

- [0013] 特許文献1：特許第2636968号公報
特許文献2：特許第4077675号公報
特許文献3：特許第3251208号公報
特許文献4：特開2003-213148号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0014] 本実施形態は、少ない付着回数で厚い皮膜が得られる高導電性の導電性高分子組成物及びその製造方法を提供すること、並びにESRが低く、LCも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] 本実施形態は上記課題を解決すべく、以下に掲げる構成とした。

[0016] 本実施形態に係る導電性高分子組成物は、架橋構造を持つポリ陰イオンと導電性高分子と溶媒とを含む導電性高分子懸濁溶液を乾燥させて形成することを特徴とする。

[0017] また、前記架橋構造を持つポリ陰イオンの主鎖が、ポリスチレンスルホン酸であることを特徴とする。また、前記架橋構造を持つポリ陰イオンが、架橋剤を用いて直鎖構造のポリスチレンスルホン酸を架橋した構造を有することを特徴とする。また、前記架橋剤が、エポキシ基を2つ以上持つ化合物であることを特徴とする。また、記導電性高分子が、ピロール、チオフェン、フラン及びこれらの誘導体から選択された少なくとも一種のモノマーを重合して得られたポリマーであることを特徴とする。さらに、前記導電性高分子懸濁溶液の粘度が、 $10 \sim 1000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることを特徴とする。

[0018] 本実施形態に係る導電性高分子組成物の製造方法は、
水系溶媒中で架橋剤とポリ陰イオンを反応させて、架橋構造を持つポリ陰イオンを合成する第一の工程と、
有機酸又はその塩からなるドーパントを含む溶媒中で、導電性高分子を与えるモノマーを、酸化剤を用いて化学酸化重合させて、導電性高分子を含む混合物を得る第二の工程と、
前記混合物から前記導電性高分子を回収する第三の工程と、
前記水系溶媒中で、前記架橋構造を持つポリ陰イオンと前記導電性高分子と酸化剤とを混合して、導電性高分子懸濁溶液を形成する第四の工程と、
前記導電性高分子懸濁溶液を乾燥させる第五の工程と

を有することを特徴とする。

[0019] また、前記ドーパントが、ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、カンファースルホン酸及びその誘導体、並びにそれらの塩から選択されるモノスルホン酸類の少なくとも一種であることを特徴とする。また、前記モノマーが、ピロール、チオフェン、フラン及びこれらの誘導体から選択された少なくとも一種であることを特徴とする。

[0020] 本実施形態に係る固体電解コンデンサは、前記導電性高分子組成物を固体電解質層である導電性高分子層に用いることを特徴とする。また、弁作用金属からなる陽極導体の表面に形成された誘電体皮膜層の上に、前記固体電解質層である前記導電性高分子層として、前記導電性高分子組成物を5 μm 以上の厚みに形成することを特徴とする。

発明の効果

[0021] 以上のように架橋構造を持つポリ陰イオンが導電性高分子懸濁溶液に含まれることにより、導電性高分子懸濁溶液が増粘される。そして、その導電性高分子懸濁溶液を用いることにより、一回の導電性高分子懸濁溶液への浸漬、乾燥工程で、一定以上の厚みを持ち、層状ではない厚膜の導電性高分子層が形成できる。そのため、固体電解コンデンサに適用した場合、ESRが低く、LCも低い固体電解コンデンサが得られる。

[0022] また、架橋構造を持つポリ陰イオンは導電性高分子のドーパントであるため、一般的な絶縁性の増粘剤と全く異なり、導電性高分子懸濁溶液より得られる導電性高分子組成物中に存在していても導電性を低下させることはない。そのため、得られる導電性高分子組成物は高い導電性を示し、その導電性高分子組成物を固体電解質層である導電性高分子層に用いることで、低ESRの固体電解コンデンサが得られる。

[0023] 特許文献1に記載の従来技術1と、特許文献4に記載の従来技術2と、本実施形態との比較を、表1に示す。

[0024]

[表1]

技術	項目	説明
従来技術1 (特許文献1)	導電性高分子懸濁溶液	ポリ陰イオンをドーパントとした導電性高分子粒子を含有
	導電性高分子組成物	導電率が高い
	導電性高分子組成物を用いた 固体電解コンデンサ	・1回の浸漬・乾燥工程では、導電性高分子層の厚みが薄くなるため、LCが高い ・複数回の浸漬・乾燥工程では、導電性高分子層が層状になるため、ESRが高い
従来技術2 (特許文献4)	導電性高分子懸濁溶液	ポリ陰イオンをドーパントとした導電性高分子粒子と絶縁性の増粘剤を含有
	導電性高分子組成物	絶縁性の増粘剤を含有するため、導電率が低い
	導電性高分子組成物を用いた 固体電解コンデンサ	・1回の浸漬・乾燥工程で、導電性高分子層の厚みが十分になるため、LCが低い ・絶縁性の増粘剤を含有するため、ESRが高い
本実施形態	導電性高分子懸濁溶液	架橋構造を持つポリ陰イオンをドーパントとした導電性高分子を含有
	導電性高分子組成物	導電率が高い
	導電性高分子組成物を用いた 固体電解コンデンサ	・1回の浸漬・乾燥工程で、導電性高分子層の厚みが十分になるため、LCが低い ・絶縁性の増粘剤を含有しないため、ESRが低い

[0025] 表1に示すように、本実施形態においては、従来技術に対し導電性高分子懸濁溶液の組成が異なり、得られる導電性高分子組成物は異なるものである。本実施形態によれば、導電性高分子組成物を固体電解質層に用いた、ESRが低く、LCも低い固体電解コンデンサを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0026] [図1]本実施形態に係る固体電解コンデンサの構造を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0027] 以下、本実施形態に係る導電性高分子懸濁溶液を用いて形成された導電性高分子組成物、及びその製造方法、並びに導電性高分子組成物を固体電解質層である導電性高分子層に用いた固体電解コンデンサについて詳細に説明する。

[0028] 本実施形態に係る導電性高分子懸濁溶液に含まれる架橋構造を持つポリ陰イオンの主鎖は、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリマ

レイン酸、ポリアクリル酸などのポリ酸であることが好ましい。導電性高分子の溶液への分散性及び導電性の観点から、架橋構造を持つポリ陰イオンの主鎖は、ポリスチレンスルホン酸が特に好ましい。

[0029] 架橋構造を持つポリ陰イオンは、架橋剤を用いて直鎖構造のポリ陰イオンを架橋した構造を有することが好ましい。このポリ陰イオンの主鎖同士を架橋する架橋剤は、ポリ陰イオンの官能基同士に反応する官能基を2つ以上持つものなら特に限定されないが、例えば、エポキシ基、イソシアネート基、カルボキシル基、アミノ基、ヒドロキシル基、メルカプト基などの官能基を2つ以上持つことが好ましい。エポキシ基を2つ以上持つ架橋剤は、ポリスチレンスルホン酸に含まれるスルホン基と反応性が良いため、特に好ましい。

[0030] エポキシ基を2つ以上持つ化合物としては、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、レスルシノールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリブタジエンジグリシジルエーテル、ジグリシジルー α -フタレート、ヒドロキノンジグリシジルエーテル、ジグリシジテレフタレート、ジブromoネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ビスフェノールA系エポキシ樹脂等が挙げられる。

[0031] 架橋剤は、単独で用いても、2種類以上を任意の割合で併用してもなんら問題ない。

[0032] 本実施形態に係る導電性高分子懸濁溶液に含まれる導電性高分子は、ピロール、チオフェン、フラン及びこれらの誘導体から選択された少なくとも一種のモノマーを重合して得られたポリマーが好ましいが、導電性及び耐熱性の観点から、3,4-エチレンジオキシチオフェンのポリマーであることが

特に好ましい。

[0033] 本実施形態に係る導電性高分子懸濁溶液に含まれる溶媒は、水；水と、アルコール、アセトン、アセトニトリル、エチレングリコールなどの極性有機溶媒との混合溶媒が好ましいが、導電性高分子懸濁溶液の乾燥工程で発生する溶媒蒸気の排気設備設置の簡易さ、環境負荷の低さ、除去の容易さの観点から、水であることが特に好ましい。

[0034] 本実施形態に係る導電性高分子懸濁溶液の粘度は、 $10 \sim 1000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることが好ましく、固体電解コンデンサにおける導電性高分子層の形成の容易さから、 $50 \sim 500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることが特に好ましい。

[0035] 架橋構造を持つポリ陰イオンと導電性高分子と溶媒とを含む導電性高分子懸濁溶液は、次の四つの工程を経て製造することができる。

[0036] (第一の工程)

水系溶媒中で架橋剤とポリ陰イオンを反応させて、架橋構造を持つポリ陰イオンを合成する。この第一工程では、ポリ陰イオンの架橋度を任意に調整可能であるので、任意の粘度を持つ導電性高分子懸濁溶液が得られる利点がある。

[0037] (第二の工程)

有機酸又はその塩からなるドーパントを含む水又は有機溶媒又は水混和有機溶媒中で、導電性高分子を与えるモノマーを、酸化剤を用いて化学酸化重合させて、導電性高分子を含む混合物を得る。導電性高分子は、粒子状であることが好ましい。この第二の工程では、親油性であるモノマーと相溶性の高い溶媒を任意に選択可能であり、またモノスルホン酸をドーパントとして選択可能であることから、重合度及び結晶度の高い導電性高分子が得られる利点がある。

[0038] ドーパントは、ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、カンファースルホン酸及びその誘導体、並びにそれら塩から選択されるモノスルホン酸類の少なくとも一種であることが好ましい。

[0039] モノマーは、前述の導電性高分子懸濁溶液に含まれる導電性高分子を与え

るモノマーを選択すればよく、ピロール、チオフェン、フラン及びこれらの誘導体から選択された少なくとも一種であることが好ましい。

[0040] 酸化剤としては、特に制限はなく、塩化鉄(III)六水和物、無水塩化鉄(III)、硝酸鉄(III)九水和物、無水硝酸第二鉄、硫酸鉄(III) n 水和物($n=3\sim 12$)、硫酸鉄(III)アンモニウム十二水和物、過塩素酸鉄(III) n 水和物($n=1, 6$)、テトラフルオロホウ酸鉄(III)等の無機酸の鉄(III)塩；塩化銅(II)、硫酸銅(II)、テトラフルオロホウ酸銅(II)等の無機酸の銅(II)塩；テトラフルオロホウ酸ニトロソニウム；過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩；過ヨウ素酸カリウム等の過ヨウ素酸塩；過酸化水素、オゾン、ヘキサシアノ鉄(III)酸カリウム、硫酸四アンモニウムセリウム(IV)二水和物、臭素、ヨウ素；p-トルエンスルホン酸鉄(III)等の有機酸の鉄(III)塩を用いることができる。中でも、無機酸もしくは有機酸の鉄塩(III)、又は過硫酸塩が好ましく、過硫酸アンモニウム又はp-トルエンスルホン酸鉄(III)がより好ましく、ドーパントを兼ねる性質を有していることから、p-トルエンスルホン酸鉄(III)がさらに好ましい。酸化剤は、1種でもよく、2種以上でもよい。

[0041] (第三の工程)

前記混合物から前記導電性高分子を回収する。すなわち、前記導電性高分子を含む混合物から不純物を除去し、導電性高分子を精製する。この第三の工程では、化学酸化重合して得られた導電性高分子を含む反応液から、未反応モノマーや、酸化剤由来の残留金属イオン及び陰ニオンを除去することができ、この精製処理により、高純度の導電性高分子が得られる利点がある。

[0042] (第四の工程)

水系溶媒中で、第一の工程で得られた架橋構造を持つポリ陰イオンと、第三の工程で得られた導電性高分子とを酸化剤で作用させて、導電性高分子懸濁溶液を形成する。この第四の工程では、第一の工程で架橋度が任意に調整されたポリ陰イオンが、第三の工程で精製された導電性高分子にドーピング

し、分散性が良好で、粘度が任意に調整された導電性高分子懸濁溶液が得られる利点がある。

[0043] そして、本実施形態に係る導電性高分子組成物は、上記導電性高分子懸濁溶液を乾燥させて形成される。乾燥は、導電性高分子懸濁溶液の溶媒のうち少なくとも90重量%が除去される条件で行えばよく、例えば、溶媒として水を用いた場合は、105～200℃で1～3時間行えばよい。

[0044] 本実施形態に係る固体電解コンデンサは、前述の導電性高分子組成物を固体電解質層である導電性高分子層に用いること以外は、基本的には従来の固体電解コンデンサの構成とほぼ同様である。即ち、形状、材質等も公知のものが採用でき、特に制限はない。

[0045] 図1に、本実施形態に係る固体電解コンデンサの構造の一例を示す。図1に示す固体電解コンデンサは、陽極側電極としての弁作用金属1と、この弁作用金属1と外部電極7を繋げる弁作用金属リード8と、弁作用金属1の表面を陽極酸化して得た誘電体酸化皮膜層2と、固体電解質としての導電性高分子層3と、グラファイト層4及び銀層5からなる陰極層と、銀層5と外部電極7を繋げる導電接着剤6と、これらを覆う外装樹脂9から構成されている。

[0046] 弁作用金属1は、弁作用金属の板、箔又は線；弁作用金属の微粒子からなる焼結体；エッチングによって拡面処理された多孔質体金属などによって形成される。弁作用金属としては、タンタル、アルミニウム、チタン、ニオブ、ジルコニウム及びこれらの合金などが挙げられ、タンタル、アルミニウム及びニオブから選択される少なくとも1種であることが好ましい。

[0047] 誘電体酸化皮膜層2は、弁作用金属1の表面を電解酸化させることで形成することができる層であり、焼結体や多孔質体などの空孔部にも形成される。誘電体酸化皮膜層2の厚みは、電解酸化の電圧によって適宜調整できる。

[0048] 導電性高分子層3の厚さは、5 μ m以上であることが好ましく、5～20 μ mであることがより好ましい。また、導電性高分子層3は、本実施形態の導電性高分子組成物と、化学酸化重合や電解重合などにより形成される導電

性高分子とを併用して形成しても特に問題はない。

実施例

[0049] 以下に、本実施形態を実施例に基づき、さらに具体的に説明するが、本実施形態は、これらの実施例のみに限定されるものではない。

[0050] 〔実施例 1〕

(第一の工程)

ポリ陰イオンである直鎖構造のポリスチレンスルホン酸（重量平均分子量 $M_w = 50000$ ）（20 g）と、架橋剤であるソルビトールポリグリシジルエーテル（0.4 g）とを、溶媒である水（100 mL）に溶解させた。得られた溶液を 80°C に保温し、24 時間攪拌することで、直鎖構造のポリスチレンスルホン酸とソルビトールポリグリシジルエーテルを反応させて、架橋構造を持つポリ陰イオンを得た。FTIR 測定により、直鎖構造のポリスチレンスルホン酸とソルビトールポリグリシジルエーテルとが反応していることを確認した。具体的には、FTIR スペクトルにおいて、 1190 cm^{-1} 付近に見られるスルホン基由来のピークが減少し、 1348 cm^{-1} 付近にスルホン酸エステル基由来のピークが増加していることが確認された。

[0051] (第二の工程)

導電性高分子を与えるモノマーである 3,4-エチレンジオキシチオフェン（5 g）と、ドーパントであるカンファースルホン酸（5 g）と、酸化剤及びドーパントとして機能する p-トルエンスルホン酸鉄（III）（45 g）を、溶媒としてのエタノール（150 mL）に溶解させた。得られた溶液を室温下で 24 時間攪拌して、モノマーの酸化重合を行った。

[0052] (第三の工程)

第二の工程で得られた混合液を減圧ろ過装置でろ過して、導電性高分子粒子を得た。得られた導電性高分子粒子を純水で洗浄して、過剰の酸化剤・ドーパントを除去した。純水による洗浄は、ろ液の pH が 6~7 になるまで繰り返し行った。ろ液の pH が 6~7 に達した後、エタノールで洗浄して、モノマー、酸化剤及び反応後の酸化剤（p-トルエンスルホン酸鉄（II））

を除去した。エタノールによる洗浄は、ろ液が無色透明となるまで行った。

[0053] (第四の工程)

第三の工程で洗浄された導電性高分子粒子 (2.5 g) を水 (50 mL) 中に分散させた後、第一の工程で得られた架橋構造を持つポリスチレンスルホン酸の20重量%水溶液 (16.5 g) を添加した。この混合液に、酸化剤としての過硫酸アンモニウム (7.5 g) を加えて、室温下で24時間攪拌して反応させた。得られた導電性高分子懸濁溶液の粘度をCBC株式会社製の振動式粘度計 (商品名: VM-10A-L) により測定した。

[0054] (第五の工程)

第四の工程で得られた導電性高分子懸濁溶液を、ガラス基板上に100 μ L滴下し、125°Cの恒温槽中で1時間乾燥して、導電性高分子組成物膜を形成した。その後、四端子法で、得られた導電性高分子組成物膜の表面抵抗 (Ω/\square) 及び膜厚を計測し、導電率 (S/cm) を算出した。

[0055] 得られた導電性高分子懸濁溶液の粘度、及び得られた導電性高分子組成物膜の導電率を表2に示す。

[0056] [実施例2]

第一の工程において、ポリ陰イオンとして直鎖構造のポリマレイン酸 (重量平均分子量 $M_w = 50000$) を用いた以外は、実施例1と同様にして、導電性高分子懸濁溶液及び導電性高分子組成物膜を製造した。実施例1と同様にして、製造した導電性高分子懸濁溶液の粘度及び製造した導電性高分子組成物膜の導電率を評価した結果を表2に示す。

[0057] [実施例3]

第一の工程において、架橋剤としてソルビトールポリグリシジルエーテル (0.1 g) を用いた以外は、実施例1と同様にして、導電性高分子懸濁溶液及び導電性高分子組成物膜を製造した。実施例1と同様にして、製造した導電性高分子懸濁溶液の粘度及び製造した導電性高分子組成物膜の導電率を評価した結果を表2に示す。

[0058] [実施例4]

第一の工程において、架橋剤としてソルビトールポリグリシジルエーテル（2 g）を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、導電性高分子懸濁溶液及び導電性高分子組成物膜を製造した。実施例 1 と同様にして、製造した導電性高分子懸濁溶液の粘度及び製造した導電性高分子組成物膜の導電率を評価した結果を表 2 に示す。

[0059] [比較例 1]

第一の工程を行わず、第四の工程において直鎖構造のポリスチレンスルホン酸（重量平均分子量 $M_w = 50000$ ）を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、導電性高分子懸濁溶液及び導電性高分子組成物膜を製造した。実施例 1 と同様にして、製造した導電性高分子懸濁溶液の粘度及び製造した導電性高分子組成物膜の導電率を評価した結果を表 2 に示す。

[0060] [比較例 2]

第四の工程で得られた導電性高分子懸濁溶液に、増粘多糖類であるプルラン（6 g）を添加して、導電性高分子懸濁溶液の粘度を $100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ に調整した以外は、比較例 1 と同様にして、導電性高分子懸濁溶液及び導電性高分子組成物膜を製造した。実施例 1 と同様にして、製造した導電性高分子懸濁溶液の粘度及び製造した導電性高分子組成物膜の導電率を評価した結果を表 2 に示す。

[0061] [表2]

	粘度 (mPa·s)	導電率 (S/cm)
実施例1	101	215
実施例2	98	137
実施例3	19	220
実施例4	605	208
比較例1	2	217
比較例2	100	85

[0062] [実施例 5]

実施例 1 で製造した導電性高分子懸濁溶液を用いて固体電解コンデンサを製造した。図 1 に示す固体電解コンデンサの断面図を参照して実施例 5 につ

いて説明する。図1に示すように、実施例5で製造した固体電解コンデンサは、陽極側電極としての弁作用金属1と、この弁作用金属1と外部電極7を繋げる弁作用金属リード8と、弁作用金属1の表面を陽極酸化して得た誘電体酸化皮膜層2と、固体電解質としての導電性高分子層3と、グラファイト層4及び銀層5からなる陰極層と、銀層5と外部電極7を繋げる導電接着剤6と、これらを覆う外装樹脂9から構成されている。なお、弁作用金属1として、タンタル微粉末の焼結体を選択した。

[0063] 固体電解コンデンサを製造する方法について説明する。弁作用金属1としてのタンタル微粉末の焼結体をリン酸水溶液中で陽極酸化し、タンタル微粉末表面全体が誘電体酸化皮膜層2で被覆された $3.6\text{ mm} \times 1.8\text{ mm} \times 4.5\text{ mm}$ のペレットを得た。次に、実施例1で製造した導電性高分子懸濁溶液にペレットを浸漬・引き上げを1回行った後、 125°C で反応・乾燥させて、導電性高分子層3を $10\text{ }\mu\text{m}$ の均一の厚みで形成した。導電性高分子層3の上にグラファイト層4及び銀層5からなる陰極層、導電接着剤6及び外部電極7、並びに外装樹脂9を順番に形成し、容量 $470\text{ }\mu\text{F}$ 、外表面積 0.616 cm^2 の固体電解コンデンサを製造した。

[0064] 製造した定格電圧 2.5 V の固体電解コンデンサの 100 kHz の周波数におけるESR及び 2.5 V のLCを評価した。ESR測定結果を表3に示した。また、LC測定結果は容量C当たりのLCに規格化して、表3に示した。

[0065] [実施例6]

実施例2で製造した導電性高分子懸濁溶液を用いた以外には、実施例5と同様にして、固体電解コンデンサを製造した。実施例5と同様にして、製造した固体電解コンデンサの 100 kHz の周波数におけるESR及び 2.5 V のLCを評価した。ESR測定結果を表3に示した。また、LC測定結果は容量C当たりのLCに規格化して、表3に示した。

[0066] [実施例7]

実施例3で製造した導電性高分子懸濁溶液を用いた以外には、実施例5と

同様にして、固体電解コンデンサを製造した。実施例5と同様にして、製造した固体電解コンデンサの100kHzの周波数におけるESR及び2.5VのLCを評価した。ESR測定結果を表3に示した。また、LC測定結果は容量C当たりのLCに規格化して、表3に示した。

[0067] 〔実施例8〕

実施例4で製造した導電性高分子懸濁溶液を用いた以外には、実施例5と同様にして、固体電解コンデンサを製造した。実施例5と同様にして、製造した固体電解コンデンサの100kHzの周波数におけるESR及び2.5VのLCを評価した。ESR測定結果を表3に示した。また、LC測定結果は容量C当たりのLCに規格化して、表3に示した。

[0068] 〔実施例9〕

弁作用金属1として、タンタル微粉末の焼結体を選択した。弁作用金属1としてのタンタル微粉末の焼結体をリン酸水溶液中で陽極酸化し、タンタル微粉末表面全体が誘電体酸化皮膜層2で被覆された、実施例5と同サイズのペレットを得た。次に、酸化剤であるp-トルエンスルホン酸第二鉄の20質量%エタノール溶液に、この誘電体酸化皮膜層2で被覆されたペレットを10分間浸漬し、60°Cで30分乾燥させた後、3,4-エチレンジオキシチオフェン溶液に10分間浸漬して室温で30分間保持して3,4-エチレンジオキシチオフェンの化学酸化重合を行った。これら酸化剤溶液への浸漬及び乾燥、3,4-エチレンジオキシチオフェン溶液への浸漬を行う一連の重合操作を5回繰り返して、第1の導電性高分子層を形成した。

[0069] 化学酸化重合による第1の導電性高分子層を形成したペレットを、実施例1で製造した導電性高分子懸濁溶液に浸漬・引き上げた後、125°Cで反応・乾燥させて、第2の導電性高分子層を形成した。導電性高分子層3の厚みは、第1の導電性高分子層と第2の導電性高分子層を合わせて10μmである。第2の導電性高分子層の上にグラファイト層4及び銀層5からなる陰極層、導電接着剤6及び外部電極7、並びに外装樹脂9を順番に形成し、容量470μF、外表面積0.616cm²の固体電解コンデンサを製造した。

[0070] 実施例 5 と同様にして、製造した固体電解コンデンサの 100 kHz の周波数における ESR 及び 2.5 V の LC を評価した。ESR 測定結果を表 3 に示した。また、LC 測定結果は容量 C 当たりの LC に規格化して、表 3 に示した。

[0071] 〔比較例 3〕

比較例 1 で製造した導電性高分子懸濁溶液を用いた以外には、実施例 5 と同様にして、固体電解コンデンサを製造した。実施例 5 と同様にして、製造した固体電解コンデンサの 100 kHz の周波数における ESR 及び 2.5 V の LC を評価した。ESR 測定結果を表 3 に示した。また、LC 測定結果は容量 C 当たりの LC に規格化して、表 3 に示した。

[0072] 〔比較例 4〕

導電性高分子層の形成方法として、比較例 1 で製造した導電性高分子懸濁溶液へのペレットの浸漬・乾燥工程を 5 回行った以外には、実施例 5 と同様にして、固体電解コンデンサを製造した。実施例 5 と同様にして、製造した固体電解コンデンサの 100 kHz の周波数における ESR 及び 2.5 V の LC を評価した。ESR 測定結果を表 3 に示した。また、LC 測定結果は容量 C 当たりの LC に規格化して、表 3 に示した。

[0073] 〔比較例 5〕

比較例 2 で製造した導電性高分子懸濁溶液を用いた以外には、実施例 5 と同様にして、固体電解コンデンサを製造した。実施例 5 と同様にして、製造した固体電解コンデンサの 100 kHz の周波数における ESR 及び 2.5 V の LC を評価した。ESR 測定結果を表 3 に示した。また、LC 測定結果は容量 C 当たりの LC に規格化して、表 3 に示した。

[0074]

[表3]

	ESR (mΩ)	LC/C (A/F)	導電性高分子層の厚み (μm)
実施例5	9.9	0.005	10
実施例6	13.4	0.007	10
実施例7	8.6	0.061	5
実施例8	13.5	0.005	35
実施例9	10.1	0.006	10
比較例3	7.3	0.282	2
比較例4	14.2	0.006	10
比較例5	15.9	0.007	10

[0075] 表2に示したように、本実施形態に係る導電性高分子懸濁溶液（実施例1～4）は、いずれも比較例1で製造した導電性高分子懸濁溶液よりも高い粘度を有している。また、本実施形態に係る導電性高分子組成物膜（実施例1～4）は、いずれも比較例2で製造した導電性高分子組成物膜よりも高い導電性を示している。導電性高分子懸濁溶液が高い粘度を持ちつつ、導電性高分子懸濁溶液から得られる導電性高分子組成物膜の導電率が損なわれない結果から、本実施形態による効果は、明らかである。これは、架橋構造を持つポリ陰イオンは導電性高分子のドーパントであるため、一般的な絶縁性の増粘剤と全く異なり、導電性高分子懸濁溶液より得られる導電性高分子組成物中に存在していても導電性を低下させることはないためである。また、実施例2の結果と、実施例1、3及び4の結果との比較から、ポリ陰イオンの主鎖としてポリスチレンスルホン酸を用いた方が、ポリマレイン酸を用いた場合よりも導電率が良いことが分かる。

[0076] また表3から、本実施形態に係る導電性高分子組成物を導電性高分子層として用いた固体電解コンデンサ（実施例5～9）においては、比較例3～5で製造した固体電解コンデンサに比べて、低いESRと低いLCが両立している。ESRが低い理由は、絶縁性の増粘剤を導電性高分子層に含まないこと、かつ導電性高分子層が1回の導電性高分子懸濁溶液への浸漬・乾燥工程でのみ形成でき、導電性高分子層が層状にならないことにより、界面抵抗が発生しないためである。また、LCが低い理由は、導電性高分子懸濁溶液が

高い粘度を持っているため、1回の導電性高分子懸濁溶液への浸漬・乾燥工程で十分な厚み（5 μm 以上）の導電性高分子層が形成されるためである。実施例5及び9の結果と、実施例7及び8の結果との比較から、LC低下の観点からは導電性高分子層の厚みが5 μm よりも大きいことが好ましく、ESR低下の観点からは導電性高分子層の厚みが35 μm よりも小さいことが好ましい。実施例5の結果と、実施例9の結果との比較から、導電性高分子層の形成には、導電性高分子懸濁溶液から得られる導電性高分子組成物と化学酸化重合から得られる導電性高分子組成物との併用でもなんら問題がない。

[0077] この出願は、2009年2月3日に提出された日本特許出願特願2009-022110を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てを参照してここに取り込む。

符号の説明

- [0078]
- 1 弁作用金属
 - 2 誘電体酸化皮膜層
 - 3 導電性高分子層
 - 4 グラファイト層
 - 5 銀層
 - 6 導電接着剤
 - 7 外部電極
 - 8 弁作用金属リード
 - 9 外装樹脂

請求の範囲

- [請求項1] 架橋構造を持つポリ陰イオンと導電性高分子と溶媒とを含む導電性高分子懸濁溶液を乾燥させて形成することを特徴とする導電性高分子組成物。
- [請求項2] 前記架橋構造を持つポリ陰イオンの主鎖が、ポリスチレンスルホン酸であることを特徴とする請求項1に記載の導電性高分子組成物。
- [請求項3] 前記架橋構造を持つポリ陰イオンが、架橋剤を用いて直鎖構造のポリスチレンスルホン酸を架橋した構造を有することを特徴とする請求項2に記載の導電性高分子組成物。
- [請求項4] 前記架橋剤が、エポキシ基を2つ以上持つ化合物であることを特徴とする請求項3に記載の導電性高分子組成物。
- [請求項5] 前記導電性高分子が、ピロール、チオフェン、フラン及びこれらの誘導体から選択された少なくとも一種のモノマーを重合して得られたポリマーであることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の導電性高分子組成物。
- [請求項6] 前記導電性高分子懸濁溶液の粘度が、 $10 \sim 1000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の導電性高分子組成物。
- [請求項7] 水系溶媒中で架橋剤とポリ陰イオンを反応させて、架橋構造を持つポリ陰イオンを合成する第一の工程と、
有機酸又はその塩からなるドーパントを含む溶媒中で、導電性高分子を与えるモノマーを、酸化剤を用いて化学酸化重合させて、導電性高分子を含む混合物を得る第二の工程と、
前記混合物から前記導電性高分子を回収する第三の工程と、
前記水系溶媒中で、前記架橋構造を持つポリ陰イオンと前記導電性高分子とを酸化剤で作用させて、導電性高分子懸濁溶液を形成する第四の工程と、
前記導電性高分子懸濁溶液を乾燥させる第五の工程と

を有することを特徴とする導電性高分子組成物の製造方法。

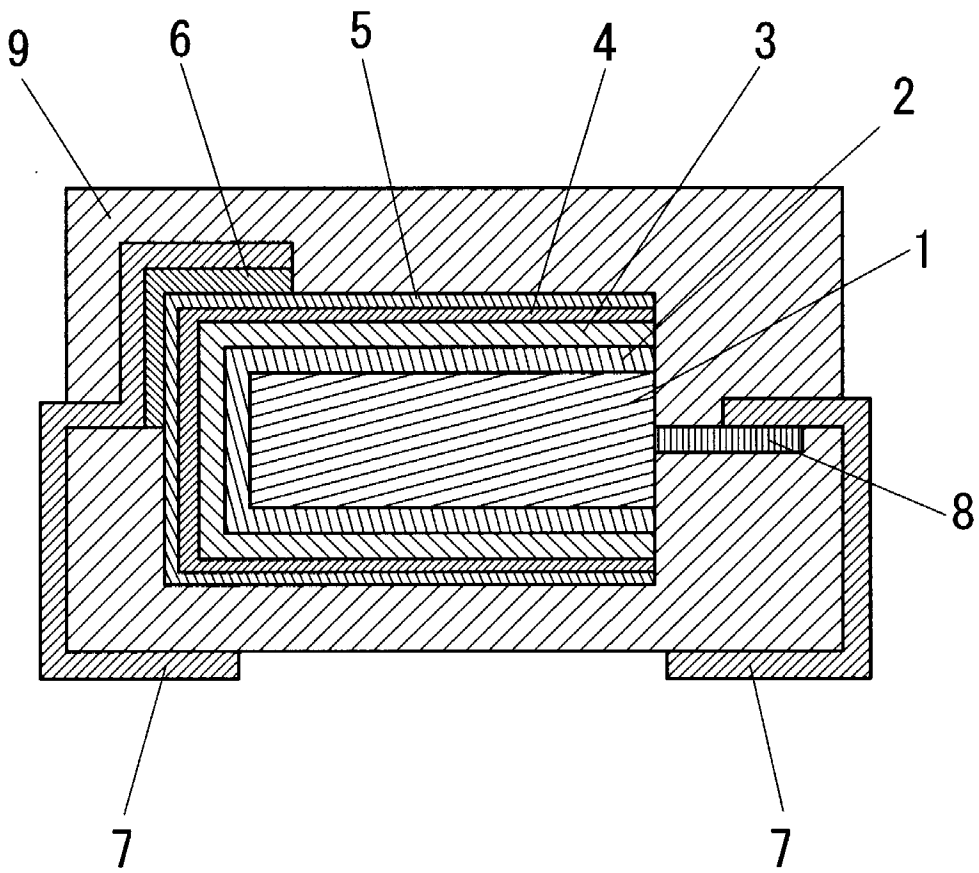
[請求項8] 前記ドーパントが、ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、カンファースルホン酸及びその誘導体、並びにそれらの塩から選択されるモノスルホン酸類の少なくとも一種であることを特徴とする請求項7に記載の導電性高分子組成物の製造方法。

[請求項9] 前記モノマーが、ピロール、チオフェン、フラン及びこれらの誘導体から選択された少なくとも一種であることを特徴とする請求項7又は8に記載の導電性高分子組成物の製造方法。

[請求項10] 請求項1乃至6のいずれかに記載の導電性高分子組成物を固体電解質層である導電性高分子層に用いることを特徴とする固体電解コンデンサ。

[請求項11] 弁作用金属からなる陽極導体の表面に形成された誘電体皮膜層の上に、前記固体電解質層である前記導電性高分子層として、前記導電性高分子組成物を5 μ m以上の厚みに形成することを特徴とする請求項10に記載の固体電解コンデンサ。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/051486

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B1/12(2006.01)i, C08L25/00(2006.01)i, C08L65/00(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, H01G9/00(2006.01)i, H01G9/028(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01B1/12, C08L25/00, C08L65/00, H01B13/00, H01G9/00, H01G9/028

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2008-253012 A (TDK Corp.), 16 October 2008 (16.10.2008), claims 1, 4; paragraphs [0008], [0025], [0027], [0028], [0043], [0046] (Family: none)	1, 5, 6 1-6 7-11
Y A	JP 2007-045932 A (Shin-Etsu Polymer Co., Ltd.), 22 February 2007 (22.02.2007), claim 1; paragraphs [0008], [0055], [0058] (Family: none)	1-6 7-11
A	JP 2006-228679 A (NEC Tokin Corp.), 31 August 2006 (31.08.2006), entire text & US 2006/0187617 A1	1-11

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 April, 2010 (06.04.10)

Date of mailing of the international search report
20 April, 2010 (20.04.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/051486

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-156890 A (Shin-Etsu Polymer Co., Ltd.), 15 June 2006 (15.06.2006), entire text & US 2006/0062958 A1 & EP 1792948 A1 & WO 2006/033388 A1	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/051486

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

As stated in the "extra sheet", a group of claimed inventions can be considered to comply with the requirement of unity of invention only when there is a special technical feature which so links the group of inventions as to form a single general inventive concept. It is considered that the claims of the present international application include three groups of inventions classified as follows: claim 1; claims 2-6, 10 and 11; and claims 7-9.

(continued to extra sheet)

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/051486

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

A group of claimed inventions can be considered to comply with the requirement of unity of invention only when there is a special technical feature which so links the group of inventions as to form a single general inventive concept. It is considered that a group of inventions described in claims 1-11 are linked to one another via only a matter "an electrically conductive polymer composition characterized by being produced by drying an electrically conductive polymer suspension solution comprising a polyanion having a cross-linked structure, an electrically conductive polymer and a solvent".

However, the matter is disclosed in a prior art document JP 2008-253012 A (TDK Corp.) 16 October 2008 (16.10.2008), claims 1 and 4, paragraphs [0008], [0025], [0027], [0028], [0043] and [0046], and therefore cannot be regarded as a special technical feature.

Thus, there is no special technical feature which so links the group of inventions described in claims 1-11 as to form a single general inventive concept. Consequently, it is obvious that the group of inventions described in claims 1-11 do not comply with the requirement of unity of invention.

Referring to specific embodiments of the invention, it is considered that the claims of the present international application include three groups of inventions classified as follows: claim 1; claims 2-6, 10 and 11; and claims 7-9.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01B1/12(2006.01)i, C08L25/00(2006.01)i, C08L65/00(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, H01G9/00(2006.01)i, H01G9/028(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01B1/12, C08L25/00, C08L65/00, H01B13/00, H01G9/00, H01G9/028

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2010年
日本国実用新案登録公報	1996-2010年
日本国登録実用新案公報	1994-2010年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2008-253012 A (TDK株式会社) 2008.10.16, 請求項1, 4, 段落【0008】, 【0025】, 【0027】, 【0028】, 【0043】, 【0046】 (ファミリーなし)	1, 5, 6 1-6 7-11
Y A	JP 2007-045932 A (信越ポリマー株式会社) 2007.02.22, 請求項1, 段落【0008】, 【0055】, 【0058】 (ファミリーなし)	1-6 7-11
A	JP 2006-228679 A (NECトーキン株式会社) 2006.08.31, 全文 & US 2006/0187617 A1	1-11

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06.04.2010

国際調査報告の発送日

20.04.2010

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

青木 千歌子

4X

4428

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2006-156890 A (信越ポリマー株式会社) 2006.06.15, 全文 & US 2006/0062958 A1 & EP 1792948 A1 & WO 2006/033388 A1	1 - 1 1

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、

2. 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

3. 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

（特別ページ）に記載したように、請求の範囲に記載されている一群の発明が単一性の要件を満たすには、その一群の発明を単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴の存在が必要であるところ、この国際出願の請求の範囲には、請求項1と請求項2-6、10、11と請求項7-9とに区分される3個の発明が記載されていると認める。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

(第Ⅲ欄のつづき)

請求の範囲に記載されている一群の発明が単一性の要件を満たすには、その一群の発明を単一の一般的発明概念を形成するように関連させるための、特別な技術的特徴の存在が必要であるところ、請求項1-11に記載されている一群の発明は、「架橋構造を持つポリ陰イオンと導電性高分子と溶媒とを含む導電性高分子懸濁溶液を乾燥させて形成することを特徴とする導電性高分子組成物」であるという事項でのみ関連していると認める。

しかしながら、この事項は先行技術文献、JP 2008-253012 A (TDK株式会社) 2008.10.16, 請求項1, 4, 段落【0008】、【0025】、【0027】、【0028】、【0043】、【0046】、に記載されているため、特別な技術的特徴とはなり得ない。

そうすると、請求項1-11に記載されている一群の発明の間には、単一の一般的発明概念を形成するように関連させるための、特別な技術的特徴は存しないこととなる。そのため、請求項1-11に記載されている一群の発明が発明の単一性の要件を満たしていないことは明らかである。

そして、発明の特定の態様からすると、この国際出願の請求の範囲には、請求項1と請求項2-6、10、11と請求項7-9とに区分される3個の発明が記載されていると認める。