

(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
2012 年 11 月 22 日(22.11.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/157693 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 101/12 (2006.01) *C08L 77/00* (2006.01)
C08L 25/18 (2006.01) *H01B 1/12* (2006.01)
C08L 65/00 (2006.01) *H01B 1/20* (2006.01)
C08L 67/00 (2006.01) *H01G 9/028* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/062603
- (22) 国際出願日: 2012 年 5 月 17 日(17.05.2012)
- (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 2011-110636 2011 年 5 月 17 日(17.05.2011) 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(NOBUITA, 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). 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). 富岡 泰宏(TOMIOKA, Yasuhiro) [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 2 0 号 第 1 6 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, QA, RO, RS, RU, RW, 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.

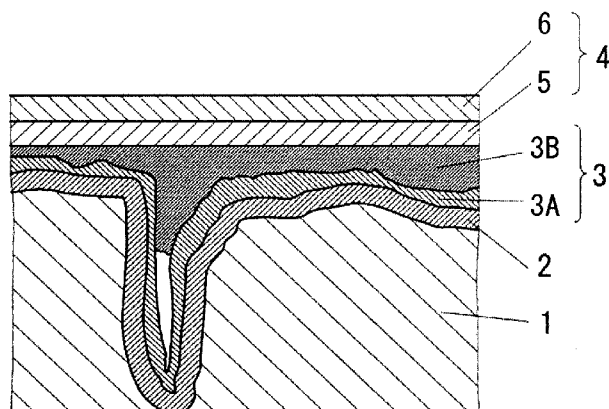
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ

[続葉有]

(54) Title: CONDUCTIVE POLYMER SUSPENSION AND METHOD FOR PRODUCING SAME, CONDUCTIVE POLYMER MATERIAL, AND ELECTROLYTIC CAPACITOR AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 導電性高分子懸濁溶液およびその製造方法、導電性高分子材料、ならびに電解コンデンサおよびその製造方法

【図1】



(57) Abstract: In the present invention, a conductive polymer suspension is produced by subjecting a monomer that forms a conductive polymer to chemical oxidation polymerization using an oxidizer and recovering the conductive polymer in a solvent containing an organic acid or salt thereof as the dopant; exposing the conductive polymer to an oxidizer in an aqueous solvent containing a poly acid; further adding a dispersant having a branched structure; and then pulverizing the conductive polymer. Using this conductive polymer suspension, it is possible to provide an organic material having high conductivity and excellent substrate adhesion and water resistance and a method for producing the same, as well as an electrolytic capacitor and method for producing the same.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/157693 A1



ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

ドーパントとしての有機酸またはその塩を含む溶媒中で、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た導電性高分子を回収し、ポリ酸を含む水系溶媒中でその導電性高分子に酸化剤を作用させ、さらに分岐型の構造を持つ分散剤を混合したのち、導電性高分子を粉砕することで、導電性高分子懸濁溶液が製造される。この導電性高分子懸濁溶液によって、高導電率、かつ、基材への密着性と耐水性に優れた有機材料及びその製造方法、並びに電解コンデンサ及びその製造方法を提供することができる。

明 細 書

発明の名称：

導電性高分子懸濁溶液およびその製造方法、導電性高分子材料、ならびに
電解コンデンサおよびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明に係る実施形態は、導電性高分子懸濁溶液およびその製造方法、その懸濁溶液から得られる導電性高分子材料、ならびにそれを用いた電解コンデンサおよびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 導電性高分子材料は、コンデンサの電極、色素増感太陽電池などの電極、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は、ピロール、チオフェン、3,4-エチレンジオキシチオフェン、アニリンなどを高分子量化したポリマー材料が知られており、関連する技術が特許文献1～3に開示されている。

[0003] 特許文献1は、ポリチオフェンの溶液（分散体）、その製造方法およ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。具体的には、ポリ陰イオン（ポリアニオン）の存在下での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分散体が記載されている。このポリチオフェン分散体は、3,4-ジアルコキシチオフェンをポリ陰イオンの存在下にて0～100℃の温度で酸化重合させることで製造されることが記載されている。

[0004] 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体およびその製造方法、ならびにその水分散体を含むコーティング用組成物およ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。具体的には、3,4-ジアルコキシチオフェンをポリ陰イオンの存在下で、ペルオキソ二硫酸を酸化剤として用い、水系溶媒中で重合させることで製造されるポリ（3,4-ジアルコキシチオフェン）と

ポリアニオンとの複合体の水分散体が記載されている。

- [0005] 特許文献3は、粒子の少なくとも90重量%が50nmより小さい粒径を有する、ポリスチレンスルホン酸及び3,4-ポリエチレンジオキシチオフエンを含んでなる分散液、および該分散液より作られた正孔注入層を含むエレクトロルミネッセント装置に関するものである。ポリスチレンスルホン酸及び3,4-ポリエチレンジオキシチオフエンを含んでなる分散液中の粒子粒径を少なくとも90重量%が50nmより小さくすることで、所望の正孔注入作用を失うことなしに、3,4-ポリエチレンジオキシチオフエンの抵抗を増大できることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開平07-090066号公報
特許文献2：特開2004-059666号公報
特許文献3：特開2004-305086号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] しかし、ドーパントとして作用するポリ陰イオン存在下で、3,4-ジオアルコキシチオフエンを酸化化学重合する方法では、ドーパ率の制御が困難であり、未ドーパのポリアニオン、つまり導電性に寄与しないポリアニオンが余剰に存在してしまう。したがって、特許文献1および2に記載された方法は、高導電率のポリマー材料を製造する方法として十分な方法とは言い難い。
- [0008] また、帯電防止材の表面抵抗率は一般に $10^5 \sim 10^{14} \Omega/\square$ と分類されており、導電率が高すぎる（ $10^5 \Omega/\square$ 未満）と激しい静電放電を起こす可能性があることから、帯電防止材は、帯電した物体の静電気を速やかに消散させられるほどの導電性を有しないと考えられる。帯電防止材料としては十分な導電率でも、例えばコンデンサの電極として用いた場合には、導電率の観

点から低ESR化の要求を十分に満足させることは困難である。加えて、余剰なポリ陰イオンが含まれた導電性高分子材料は耐水性が非常に悪いことから、このような導電性高分子材料を電解質に用いたコンデンサは、信頼性、特に高湿度雰囲気下での特性が劣る欠点がある。

[0009] 特許文献3に記載された方法は、エレクトロルミネッセント装置の正孔注入層に適するよう抵抗を増大するために、分散液中の90重量%のポリスチレンスルホン酸及び3,4-ポリエチレンジオキシチオフェン粒子粒径を50nm以下にしており、該分散液から作られたコーティング剤は導電率が低い($>5000\Omega\text{cm}$; $2\times 10^{-4}\text{S}/\text{cm}$ 未満)。そのため、特許文献1および2同様に、例えばコンデンサの電極として用いた場合には、導電率の観点から低ESR化の要求を十分に満足させることは困難である。

[0010] 本発明に係る実施形態の目的は、上記の課題を解決することにより、高導電率な高分子材料を提供するための導電性高分子懸濁溶液およびその製造方法を提供すること、ならびに、低ESRかつ信頼性、特に高湿度雰囲気化での特性に優れた電解コンデンサおよ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

[0011] 本発明に係る実施形態は、導電性高分子と、ポリアニオンの少なくとも1種と、分岐型の構造を持つ分散剤の少なくとも1種とを含有することを特徴とする導電性高分子懸濁溶液である。

[0012] 本発明に係る実施形態は、前記導電性高分子の一部または全部が、粒子径100nm以下であることを特徴とする導電性高分子懸濁溶液である。

[0013] 本発明に係る実施形態は、

ドーパントとしての有機酸またはその塩を含む溶媒中で、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一の工程と、

前記混合物から前記導電性高分子を回収する第二の工程と、

ポリアニオンを含む水系溶媒中で、前記導電性高分子に酸化剤を混合する第三の工程と、

分岐型の構造を持つ分散剤を混合したのち、導電性高分子を粉砕する第四の工程と

を有することを特徴とする導電性高分子懸濁溶液の製造方法である。

[0014] 本発明に係る実施形態は、上記の方法によって得られることを特徴とする導電性高分子懸濁溶液である。

[0015] 本発明に係る実施形態は、上記の導電性高分子懸濁溶液を乾燥して、溶媒を除去したものであることを特徴とする導電性高分子材料である。

[0016] 本発明に係る実施形態は、上記の導電性高分子懸濁溶液、または上記の導電性高分子材料を含む電解質層を有することを特徴とする電解コンデンサである。

[0017] 本発明に係る実施形態は、
弁作用金属からなる陽極導体の表面に誘電体層を形成する工程と、
前記誘電体層上に、上記の導電性高分子懸濁溶液を塗布または含浸し、電解質層を形成する工程と
を有することを特徴とする電解コンデンサの製造方法である。

[0018] 本発明に係る実施形態は、
弁作用金属からなる陽極導体の表面に誘電体層を形成する工程と、
前記誘電体層上に、第一の導電性高分子化合物を与えるモノマーの化学酸化重合または電解重合により、第一の導電性高分子化合物層を形成する工程と、

前記第一の導電性高分子化合物層上に、上記の導電性高分子懸濁溶液を塗布または含浸し、第二の導電性高分子化合物層を形成する工程と
を有することを特徴とする電解コンデンサの製造方法である。

発明の効果

[0019] 本発明に係る実施形態によれば、高導電率、かつ、基材への密着性と耐水性に優れた有機材料を提供するための導電性高分子懸濁溶液が得られる。また、本発明に係る実施形態によれば、低ESRかつ信頼性、特に高湿度雰囲気化での特性に優れた電解コンデンサが得られる。

図面の簡単な説明

[0020] [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模式的断面図である。

発明を実施するための形態

[0021] 以下、本実施形態に係る導電性高分子懸濁溶液およびその懸濁溶液から得られる導電性高分子材料、導電性高分子懸濁溶液の製造方法、ならびに導電性高分子材料を用いた電解コンデンサおよびその製造方法について、詳細に説明する。

[0022] <導電性高分子懸濁溶液および導電性有機材料>

本実施形態に係る導電性高分子懸濁溶液は、導電性高分子と、ポリアニオンの少なくとも1種と、分岐型の構造を持つ分散剤の少なくとも1種とを含有する。

[0023] 上記構成とすることで、導電性高分子懸濁溶液は含有される粒子の分散安定性に優れる。そのため、未ドーパのポリアニオン、つまり導電性に寄与しないポリアニオンを、導電性高分子に対して少なくすることができ、該導電性高分子懸濁溶液から得られた導電性高分子材料は高電導率である。また、過剰なポリアニオンを含まないことから、該導電性高分子懸濁溶液から得られた導電性高分子材料は耐水性に優れ、該導電性高分子材料を電解質に用いたコンデンサは、信頼性、特に高湿度雰囲気化での特性が優れている。

[0024] 上記効果を得るため、ポリアニオンと分岐型の構造を持つ分散剤の相乗効果が必要である。ポリアニオンのみの場合、得られる導電性高分子材料は、上記の理由により、低導電率、かつ耐水性に劣る場合がある。分岐型の構造を持つ分散剤のみの場合、導電性高分子にドーパできるポリアニオンが存在しないため、得られる導電性有機材料は低導電率である。また、ポリアニオンと直鎖型の構造を持つ分散剤の場合、所望の導電性高分子懸濁溶液中の粒子の分散安定性が得られない場合があるため、ポリアニオンや直鎖型の構造を持つ分散剤は、導電性高分子に対して多量に配合することが必要となり、得られる導電性高分子材料は、低導電率、かつ耐水性に劣る場合がある。

[0025] 上記効果は、導電性高分子懸濁溶液に、粒子径が100nm以下の導電性高分子が含まれている場合、すなわち導電性高分子懸濁溶液中に含まれる導電性高分子の一部または全部が、粒子径100nm以下である場合に特に顕著である。通常、導電性高分子懸濁溶液中の粒子の一部または全部が、粒子径100nm以下である場合、導電性高分子懸濁溶液中の粒子の分散安定化のために、ポリアニオンが導電性高分子に対してより多く必要となり、該導電性高分子懸濁溶液から得られた導電性有機材料は特に低電導率である。しかし、上記構成とすることで、導電性高分子懸濁溶液中の粒子の一部または全部が、粒子径100nm以下であってもポリアニオンを多くする必要がなく、該導電性高分子懸濁溶液から得られた導電性有機材料は高電導率である。

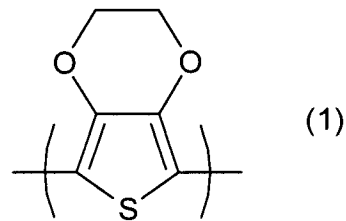
[0026] 導電性高分子の一部または全部が、粒子径100nm以下である導電性高分子懸濁溶液は、平均細孔径が1000nm以下である弁作用金属からなる陽極導体の多孔質細孔内部などに導電性高分子材料を形成するのに適している。導電性高分子材料が高電導率であれば特に好ましい。

[0027] 導電性高分子懸濁溶液中に含まれる導電性高分子（粒子）の平均粒子径は、1～1000nmの範囲とすることが好ましく、上述したとおり、粒子径100nm以下である導電性高分子が含まれていることがより好ましい。

[0028] 導電性高分子懸濁溶液が含有する導電性高分子としては、ピロール、チオフェンおよびその誘導体の少なくとも1種から構成されたポリマーとしての導電性有機高分子が好ましい。導電性高分子の分子量や特性は、その用途に応じて選択でき、電解コンデンサ用であれば、電解コンデンサの構成に適した分子量および特性の範囲のものを選択すればよい。導電性高分子としては、中でも、下記式（1）で示される構造単位を有するポリ（3，4-エチレンジオキシチオフェン）またはその誘導体が好ましい。導電性高分子は、ホモポリマーでもよく、コポリマーでもよく、1種でもよく、2種以上でもよい。

[0029]

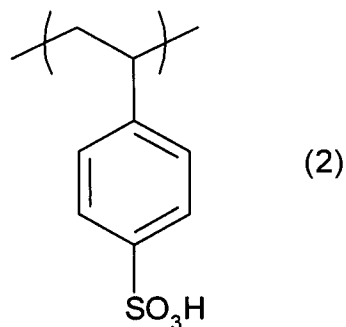
[化1]



導電性高分子懸濁溶液における導電性高分子の含有量は、溶媒である水 100 重量部に対して 0.1 乃至 30 重量部であることが好ましく、0.5 乃至 20 重量部であることがより好ましい。

[0030] 導電性高分子懸濁溶液はポリアニオンを含有する。ポリアニオンとしては、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリマレイン酸等のポリカルボン酸；ポリビニルスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸等のポリスルホン酸；およびこれらの構造単位の少なくとも 1 種を有する共重合体が挙げられる。中でも、下記 (2) で示される構造単位を有するポリスチレンスルホン酸が好ましい。ポリアニオンは、1 種でもよく、2 種以上でもよい。

[0031] [化2]



ポリアニオンの重量平均分子量は、2,000 乃至 500,000 であることが好ましく、10,000 乃至 200,000 であることがより好ましい。

[0032] 導電性高分子懸濁溶液はポリアニオンとともに、分岐型の構造を持つ分散剤を含有することが好ましい。分岐型の構造を持つ分散剤は、1 種でもよく

、2種以上でもよい。

[0033] 分岐型の構造を持つ分散剤は、主鎖に導電性高分子に吸着するための吸着基を持ち、かつ親水性及び／又は疎水性の側鎖を1つ以上持つ構造である有機高分子分散剤がより好ましい。

[0034] 分散剤の主鎖としては、ポリエチレン、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、ポリ酢酸ビニル、アクリル樹脂およびこれらの構造単位を有する共重合体が挙げられる。

[0035] 分散剤の主鎖が持つ吸着基としては、カルボキシル基、スルホ基、リン酸基、アミノ基が挙げられる。導電性高分子への吸着性の高さからカルボキシル基やスルホ基が特には望ましい。

[0036] 分散剤の側鎖としては、親水性である、ポリエーテル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンや、疎水性である、ポリエチレン、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、ポリ酢酸ビニル、アクリル樹脂が挙げられる。側鎖は1つでもよいが、立体障害が大きくなり粒子の分散性を高める効果が増すことから複数有することが特には好ましい。側鎖は1種類でもよく、2種類以上でもよい。親水性の側鎖と疎水性の側鎖を両方有すると、導電性高分子懸濁溶液中の粒子の安定性および、導電性高分子材料の強度が増すことから特には好ましい。

[0037] 分岐型の構造を持つ分散剤としては、顔料などの固体粒子の分散剤として利用されているものの中から、上述した分岐型の構造をもつ分散剤から選択して用いることができ、例えば後述する各実施例で使用されている「DISPERBYK-190」として市販されている分散剤などが好適に利用できる。

[0038] 「DISPERBYK-190」は、主鎖がアクリル樹脂であり、該主鎖は吸着基としてカルボキシル基を持つ。また、側鎖として、親水性であるポリエーテル及び疎水性であるポリスチレンとを複数持っており、分岐型の構造を持つ分散剤である。

[0039] 導電性高分子懸濁溶液におけるポリアニオン及び分岐型の構造を持つ分散剤の含有量は、導電性高分子100重量部に対して、ポリアニオンが10乃

至 200 重量部、分岐型の構造を持つ分散剤が 1 乃至 120 重量部であることが好ましい。より好ましくは、導電性高分子 100 重量部に対して、ポリアニオンが 50 乃至 150 重量部、分岐型の構造を持つ分散剤が 1 乃至 50 重量部である。

[0040] 導電性高分子懸濁溶液は水溶性バインダーを 1 種以上含むことが好ましい。水溶性バインダーとしては、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミドおよびこれらの構造単位を有する共重合体が挙げられ、コーティング用ポリマー懸濁液用として利用されているものの中から選択して利用することができる。中でも、カルボキシル基やスルホ基などの付加や、ポリエチレングリコールとの共重合により水溶性に変性したポリエステルまたはポリアミドは、導電性高分子懸濁溶液中の粒子の分散安定性を損なわず、また、該導電性高分子懸濁溶液から得られる導電性有機材料は導電性をほとんど損なわないことが判明した。

[0041] 導電性高分子懸濁溶液における水溶性バインダーの含有量は、前記導電性高分子 100 重量部に対し、前記水溶性バインダーが 10 乃至 400 重量部である。

[0042] 水溶性バインダーを添加することにより、基材への密着性が向上する。導電性高分子懸濁溶液には、水溶性バインダーとともに、水溶性バインダーを架橋する架橋剤を含有してもよい。

[0043] 該導電性高分子懸濁溶液に、導電性高分子材料の導電性や密度、強度の特性の向上を図る目的で、エリスリトール及び／またはペンタエリトリトールを混合することが好ましい。

[0044] エリスリトールは、例えば、ソルビトール、マルチトースなど多価アルコールに比較して、結晶性が高いため、吸湿性が小さく、取扱いが容易である観点からも好ましい。またエリスリトールは、甘味料として用いられる食品添加物として知られており、安全面、安定性にも優れており、また水に対する溶解度においても、例えば、エチレングリコール、グリセリンなどの非水

溶媒に比較して、数倍高く添加量の設計自由度が高い利点がある。

[0045] ペンタエリトリトールは、加熱すると徐々に昇華し、融点以上の加熱で脱水して重合する特徴を有している。これによって、導電性高分子材料の物性が変化し、密度、強度が向上する利点を有する。このような反応性は、その化学構造に起因しており、例えばエリスリトール、ソルビトールのような化学構造では、起こり難い。

[0046] 導電性向上効果はエリスリトールが高く、密度、強度の特性向上効果はペンタエリトリトールが高い。

[0047] エリスリトール及びペンタエリトリトールの少なくとも一方を、導電性高分子懸濁溶液中の重合物濃度と同等以上の濃度で導電性高分子懸濁溶液に混合することによって、効果を奏する。尚、添加量の上限濃度は該導電性高分子懸濁溶液に溶解する量であれば特に制限されない。

[0048] 本実施形態に係る導電性高分子材料は、上記の導電性高分子懸濁溶液を乾燥して、溶媒を除去したものであり、基材への密着性と耐水性に優れ、かつ高導電率である。溶媒を除去するための乾燥温度は、導電性高分子の分解温度以下であれば特に制限されないが、300℃以下が好ましい。

[0049] <導電性高分子懸濁溶液の製造方法>

本実施形態に係る導電性高分子懸濁溶液の製造方法は、以下の工程を有する。

[0050] [第一の工程]

本実施形態では、まず、ドーパントとしての有機酸またはその塩を含む溶媒中で、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。第一の工程では、重合度が高く、結晶化度の高い導電性高分子を得ることができる。

[0051] ドーパントとしては、アルキルスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、アントラキノンスルホン酸、カンファースルホン酸およびそれらの誘導体等、ならびにそれらの鉄(III)等の塩が挙げられる。これらのスルホン酸は、モノスルホン酸でもジスルホン酸でもトリスルホン酸

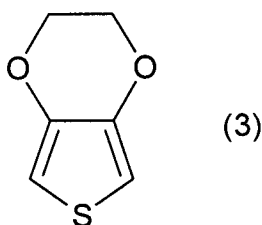
でもよい。アルキルスルホン酸の誘導体としては、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸が挙げられる。ベンゼンスルホン酸の誘導体としては、フェノールスルホン酸、スチレンスルホン酸、トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸が挙げられる。ナフタレンスルホン酸の誘導体としては、1-ナフタレンスルホン酸、2-ナフタレンスルホン酸、1, 3-ナフタレンジスルホン酸、1, 3, 6-ナフタレントリスルホン酸、6-エチル-1-ナフタレンスルホン酸が挙げられる。アントラキノンスルホン酸の誘導体としては、アントラキノ-1-スルホン酸、アントラキノ-2-スルホン酸、アントラキノ-2, 6-ジスルホン酸、2-メチルアントラキノ-6-スルホン酸が挙げられる。中でも、1-ナフタレンスルホン酸、2-ナフタレンスルホン酸、1, 3, 6-ナフタレントリスルホン酸、アントラキノンジスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、カンファースルホン酸またはこれらの鉄(III)塩が好ましい。重合物の高結晶化への影響が大きいことから、カンファースルホン酸がさらに好ましい。カンファースルホン酸は、光学活性体でもよい。ドーパントは、1種でもよく、2種以上でもよい。

[0052] ドーパントの使用量は、過剰であっても第二の工程で除去することが可能なため、特に制限はないが、モノマー1重量部に対して1乃至100重量部が好ましく、1乃至50重量部がより好ましい。

[0053] 溶媒は、水でも有機溶媒でも水混和有機溶媒でもよく、モノマーとの相溶性が良好な溶媒を選定することが好ましく、ドーパントおよび酸化剤との相溶性もよい溶媒を選定することが特に好ましい。有機溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、アセトン、ジメチルスルホキシド等の低極性溶媒が挙げられる。有機溶媒は、1種でもよく、2種以上でもよい。中でも、エタノール、またはエタノールと水との混合溶媒が好ましい。

[0054] 導電性高分子としては、ピロール、チオフェンおよびその誘導体の少なくとも1種から構成されたポリマーが好ましい。

- [0055] 導電性高分子を与えるモノマーは、目的とする導電性高分子に応じて選択すればよい。モノマーは、1種でもよく、2種以上でもよい。
- [0056] ポリピロールおよびその誘導体は、対応するピロールまたはピロールの誘導体を重合して得られる。ピロールの誘導体としては、3-ヘキシルピロール等の3-アルキルピロール、3,4-ジヘキシルピロール等の3,4-ジアルキルピロール、3-メトキシピロール等の3-アルコキシピロール、3,4-ジメトキシピロール等の3,4-ジメトキシピロールが挙げられる。
- [0057] ポリチオフェンおよびその誘導体は、対応するチオフェンまたはチオフェンの誘導体を重合して得られる。チオフェンの誘導体としては、3,4-エチレンジオキシチオフェンおよびその誘導体、3-ヘキシルチオフェン等の3-アルキルチオフェン、3-メトキシチオフェン等の3-アルコキシチオフェンが挙げられる。3,4-エチレンジオキシチオフェンの誘導体としては、3,4-(1-ヘキシル)エチレンジオキシチオフェン等の3,4-(1-アルキル)エチレンジオキシチオフェンが挙げられる。
- [0058] 中でも、下記式(3)で示されるポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)またはその誘導体が好ましい。
- [0059] [化3]



溶媒中のモノマーの濃度は、0.1乃至50重量%が好ましく、0.5乃至30重量%がより好ましい。

- [0060] 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=3~12)、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-ー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)、または過硫酸塩が好ましく、過硫酸アンモニウムまたはp-ー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-ー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。

[0061] 酸化剤の使用量は、過剰であっても第二の工程で除去することが可能なため、特に制限はないが、より穏やかな酸化雰囲気で反応させて高導電率の重合体を得るため、モノマー１重量部に対して０．５乃至１００重量部が好ましく、１乃至５０重量部がより好ましい。

[0062] 化学酸化重合の反応温度は、特に限定されないが、一般的には、使用する溶媒の還流温度付近であり、０乃至１００℃が好ましく、１０乃至５０℃がより好ましい。反応温度が、適正でないと導電性が損なわれる可能性がある。化学酸化重合の反応時間は、酸化剤の種類および投入量、反応温度、攪拌条件などに依存するが、５乃至１００時間程度である。

[0063] 第一の工程は、界面活性作用を有する物質の存在下で行うことが好ましい。界面活性作用を有する物質としては、陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、両性イオン界面活性剤を用いることができ、ドデシルベンゼンスルホン酸、ポリエチレングリコールなどが好適である。

[0064] 〔第二の工程〕

本実施形態では、第一の工程で得られた混合物から導電性高分子を回収する。具体的には、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、導電性高分子を分離・洗浄することで、ドーパント、未反応モノマー、酸

化剤由来の残留金属イオンおよびアニオンを除去する。第二の工程により、十分な精製処理が可能であり、高純度の導電性高分子を得ることができる。

[0065] 反応液から導電性高分子を分離する方法としては、ろ過法、遠心分離法などが挙げられる。

[0066] 洗浄溶媒は、導電性高分子を溶解することなく、モノマーおよび／または酸化剤を溶解可能な溶媒を用いて行うことが好ましい。洗浄溶媒としては、水や、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール系溶媒が挙げられる。洗浄溶媒は、1種でもよく、2種以上でもよい。洗浄の程度は、洗浄後の洗浄溶媒のpH測定や比色観察を行うことにより、確認することができる。

[0067] さらに、酸化剤由来の金属成分をより高度に除去することができることから、導電性高分子を熱水洗浄および／または熱処理することが好ましい。熱処理の温度は、導電性高分子の分解温度以下であれば特に制限されないが、300℃未満で行うことが好ましい。また、イオン交換樹脂を用いたイオン交換処理を行うことも、酸化剤由来の金属イオンやアニオンを除去する方法として有効である。

[0068] 導電性高分子に含まれる不純物は、ICP発光分析やイオンクロマトグラフィーなどにより定量可能である。

[0069] [第三の工程]

本実施形態では、ポリアニオンを含む水系溶媒中で、第二の工程で回収された導電性高分子に酸化剤を混合する。第三の工程では、分散剤としてのポリアニオンと酸化剤を導電性高分子に作用させることにより、導電性高分子の分散性の良好な導電性高分子懸濁溶液が得られる。分散機構としては、少なくとも、ポリアニオン由来のアニオンのドーピング作用が考えられる。

[0070] ポリアニオンとしては、前述のポリアニオンを用いることができる。中でも、ポリスチレンスルホン酸が好ましい。ポリアニオンの重量平均分子量は、2,000乃至500,000であることが好ましく、10,000乃至200,000であることがより好ましい。

[0071] ポリアニオンの使用量は、第二の工程で得られた導電性高分子 100 重量部に対して 10 乃至 200 重量部であることが好ましく、50 乃至 150 重量部であることがより好ましい。

[0072] 酸化剤としては、第一の工程で用いる酸化剤と同様のものを用いることができ、中でも、過硫酸アンモニウムまたは過酸化水素が好ましい。

[0073] 酸化剤の使用量は、第二の工程で得られた導電性高分子 100 重量部に対して 10 乃至 500 重量部が好ましく、50 乃至 300 重量部がより好ましい。

[0074] 水系溶媒としては、水が好ましいが、水溶性の有機溶媒を加えてもなんら問題ない。水溶性の有機溶媒としては、水に添加して用いる際に酸化反応に適したものを選択して用いることができる。また、これらの要件に加えて、第三の工程により得られる混合液をそのまま第四の工程に利用する場合は、最終的に得られる導電性高分子懸濁溶液の溶媒（液媒体）として利用できる有機溶媒を選択して用いることが好ましい。このような有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、アセトン、ジメチルスルホキシド等の低極性溶媒が挙げられる。有機溶媒は、1 種でもよく、2 種以上でもよい。

[0075] 第三の工程での反応温度は、特に限定されないが、0 乃至 100℃が好ましく、10 乃至 50℃がより好ましい。反応時間は、特に制限されないが、5 乃至 100 時間程度である。また、第三の工程後に、前述したイオン交換処理を施すことが好ましい。

[0076] [第四の工程]

本実施形態では、分岐型の構造を持つ分散剤を混合したのち、導電性高分子を粉砕する。分岐型の構造を持つ分散剤を混合したのち、導電性高分子を粉砕することで、高い分散安定性を持った導電性高分子懸濁溶液を得ることができる。第四の工程の粉砕により、導電性高分子の少なくとも一部、すなわち導電性高分子の一部または全部を 100 nm 以下に粉砕することもできる。

[0077] 分岐型の構造を持つ分散剤の使用量は、第二の工程で得られた導電性高分子 100 重量部に対して 1 乃至 120 重量部であることが好ましく、1 乃至 50 重量部であることがより好ましい。

[0078] 第四の工程中または工程後に、水溶性バインダーを 1 種以上混合することが好ましい。水溶性バインダーは前述のバインダーを用いることができる。中でも、カルボキシル基やスルホ基などの付加により水溶性に変性したポリエステルまたはポリアミドが特に好ましい。

[0079] 導電性高分子懸濁溶液における水溶性バインダーの含有量は、前記導電性高分子 100 重量部に対し、水溶性バインダーが 10 乃至 400 重量部である。

[0080] 第四の工程中または工程後に、エリスリトール及び／又はペンタエリトリトールを混合することが好ましい。エリスリトール、ペンタエリトリトールの添加量は、導電性高分子懸濁溶液中の重合物濃度と同等以上の濃度で混合することによって、効果を奏する。尚、添加量の上限濃度は該導電性高分子懸濁溶液に溶解する量であれば特に制限されない。

[0081] こうして得られる導電性高分子懸濁溶液の水分量は、50 重量%以上とすることが好ましい。

[0082] <電解コンデンサおよびその製造方法>

本実施形態に係る電解コンデンサは、上記の導電性高分子懸濁溶液から得られる導電性高分子材料を電解質層として有する。電解質層は、固体状であることが好ましい。本実施形態に係る電解コンデンサにおいては、電解質を形成する材料が高導電率であるため、低 ESR の電解コンデンサとなる。さらに、結晶化度の高いポリマー材料は酸素バリア性も相関して高く、またバインダーの効果により、基材への密着性に優れていることから、電解コンデンサの信頼性も向上することが十分見込まれる。

[0083] 図 1 に、本実施形態に係る固体電解コンデンサの構造を示す模式的断面図を示す。この電界コンデンサは、陽極導体 1 上に、誘電体層 2、固体電解質層 3 および陰極導体 4 がこの順に形成された構造を有している。

- [0084] 陽極導体 1 は、弁作用金属の板、箔または線；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、ジルコニウムおよびこれらの合金などが挙げられる。中でも、アルミニウム、タンタルおよびニオブから選択される少なくとも 1 種の弁作用金属であることが好ましい。
- [0085] 誘電体層 2 は、陽極導体 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。誘電体層 2 の厚みは、電解酸化の電圧によって適宜調整できる。
- [0086] 固体電解質層 3 は、上記の導電性高分子懸濁溶液または導電性有機材料を含む。固体高分子電解質層 3 は、単層構造でもよいが、多層構造でもよい。図 1 に示す固体電解コンデンサでは、固体高分子電解質層 3 が、第一の導電性高分子化合物層 3 A および第二の導電性高分子化合物層 3 B からなる。
- [0087] 固体電解質層 3 は、さらに、ピロール、チオフェン、アニリンまたはその誘導体を重合して得られる導電性重合体；二酸化マンガ、酸化ルテニウムなどの酸化物誘導体；TCNQ（7，7，8，8-テトラシアノキノジメタンコンプレックス塩）などの有機物半導体を含んでいてもよい。
- [0088] 固体電解質層 3 の形成方法としては、誘電体層 2 上に、前述の導電性高分子懸濁溶液を塗布または含浸し、その導電性高分子懸濁溶液から溶媒を除去する方法が挙げられる。また、図 1 に示す固体電解コンデンサにおける固体電解質層 3 は、誘電体層上に、第一の導電性高分子化合物を与えるモノマーの化学酸化重合または電解重合により、第一の導電性高分子化合物層 3 A を形成し、その第一の導電性高分子化合物層 3 A 上に、上記の導電性高分子懸濁溶液を塗布または含浸し、第二の導電性高分子化合物層を形成する方法で形成することができる。
- [0089] 第一の導電性高分子化合物を与えるモノマーとしては、ピロール、チオフェン、アニリンおよびそれらの誘導体から選ばれる少なくとも 1 種を用いることができる。このモノマーを化学酸化重合または電解重合して第一の導電

性高分子化合物を得る際に使用するドーパントとしては、ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、フェノールスルホン酸、スチレンスルホン酸およびその誘導体等のスルホン酸系化合物が好ましい。ドーパントの分子量としては、低分子化合物から高分子量体まで適宜選択して用いることができる。溶媒としては、水のみでもよく、水と水に可溶な有機溶媒とを含む混和溶媒でもよい。

[0090] 塗布または含浸の方法としては、特に制限はされないが、十分に多孔質細孔内部へ導電性高分子懸濁溶液を充填させるために、塗布または含浸後に数分～数10分放置することが好ましい。浸漬の繰り返しや、減圧方式または加圧方式が好ましい。

[0091] 導電性高分子懸濁溶液からの溶媒の除去は、導電性高分子を乾燥することで行うことができる。乾燥温度は、溶媒除去が可能な温度範囲であれば特に限定されないが、熱による素子劣化防止の観点から、上限温度は300℃未満であることが好ましい。乾燥時間は、乾燥温度によって適宜最適化する必要があるが、導電性が損なわれない範囲であれば特に制限されない。

[0092] 陰極導体4は、導体であれば特に限定されないが、例えば、グラファイトなどのカーボン層5と、銀導電性樹脂6とからなる2層構造とすることができる。

実施例

[0093] 以下、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。

[0094] 〔実施例1〕

（第一の工程）

モノマーである3,4-エチレンジオキシチオフエン（2g）と、ドーパントであるカンファースルホン酸（2g）と、酸化剤およ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）（18g）を、溶媒としてのエタノール（60ml）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。このとき、混合液は黄色から濃青

色へと変化した。

[0095] (第二の工程)

第一の工程で得られた混合液を減圧ろ過装置でろ過して、粉末を回収した。得られた粉末を純水で洗浄して、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になった後、さらに、エタノールで洗浄して、モノマー、酸化剤および反応後の酸化剤（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、ろ液の色が無色透明になるまで行った。

[0096] (第三の工程)

第二の工程で洗浄された粉末（1 g）を水（200 ml）中に分散させた後、ポリ酸（ポリアニオン）としてのポリスチレンスルホン酸（重量平均分子量：50,000）の20重量%水溶液（0.5 g）を添加した。この混合液に、さらに酸化剤としての過硫酸アンモニウム（1.5 g）を加えて、室温下で24時間攪拌した。得られたポリチオフェン懸濁溶液は濃紺色であった。

[0097] (第四の工程)

第三の工程で得られた混合液に、分岐型の構造を持つ分散剤（DISPERBYK（登録商標）- 190、40重量%水溶液、BYK-Chemie GmbH）（3 g）を添加し、室温下で1時間攪拌して完全に溶解させた。その後、ビーズミルを用いて混合液中の粒子を粉砕し、平均粒子径を500 nmとした。得られたポリチオフェン懸濁溶液は、濃紺色を維持した。

平均粒子径の測定には、動的光散乱法（測定装置：ゼータ電位・粒径測定システムELSZ-2（大塚電子(株)）を用いた。

[0098] (ポリチオフェン懸濁溶液の評価)

得られたポリチオフェン懸濁溶液をガラス基板上に100 μ l滴下し、125℃の恒温槽中で完全に溶媒を揮発させて乾燥することで、導電性高分子膜を形成した。

[0099] 得られた導電性高分子膜を四端子法で表面抵抗（ $\Omega/\square$ ）および膜厚を計

測し、導電率 (S / c m) を算出した。

[0100] 〔実施例 2〕

第三の工程においてポリスチレンスルホン酸（重量平均分子量：50,000）の20重量％水溶液の添加量を（5 g）とし、第四の工程において分岐型の構造を持つ分散剤（DISPERBYK（登録商標）- 190、40重量％水溶液、BYK-Chemie GmbH）の添加量を（0.2 g）とした以外は、実施例1と同様にして、ポリチオフェン懸濁溶液を製造した。そして、得られたポリチオフェン懸濁溶液を用いた以外は、実施例1と同様にして、導電性高分子膜を形成し、その導電率を評価した。結果を表1に示す。

[0101] 〔実施例 3〕

第三の工程においてポリスチレンスルホン酸（重量平均分子量：50,000）の20重量％水溶液の添加量を（10 g）とし、第四の工程において分岐型の構造を持つ分散剤（DISPERBYK（登録商標）- 190、40重量％水溶液、BYK-Chemie GmbH）の添加量を（0.04 g）とした以外は、実施例1と同様にして、ポリチオフェン懸濁溶液を製造した。そして、得られたポリチオフェン懸濁溶液を用いた以外は、実施例1と同様にして、導電性高分子膜を形成し、その導電率を評価した。結果を表1に示す。

[0102] 〔実施例 4〕

第三の工程において、ポリ酸として重量平均分子量2,000のポリスチレンスルホン酸を用いた以外は、実施例2と同様にして、ポリチオフェン懸濁溶液を製造した。そして、得られたポリチオフェン懸濁溶液を用いた以外は、実施例1と同様にして、導電性高分子膜を形成し、その導電率を評価した。結果を表1に示す。

[0103] 〔実施例 5〕

第四の工程において、ビーズミルを用いて混合液中の粒子を粉砕し、平均粒子径を50 nmとした以外は、実施例1と同様にして、ポリチオフェン懸濁溶液を製造した。そして、得られたポリチオフェン懸濁溶液を用いた以外は、実施例1と同様にして、導電性高分子膜を形成し、その導電率を評価し

た。結果を表 1 に示す。

[0104] [実施例 6]

第四の工程において、ビーズミルを用いて混合液中の粒子を粉砕し、平均粒子径を 50 nm とした以外は、実施例 2 と同様にして、ポリチオフェン懸濁溶液を製造した。そして、得られたポリチオフェン懸濁溶液を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、導電性高分子膜を形成し、その導電率を評価した。結果を表 1 に示す。

[0105] [実施例 7]

第四の工程において、ビーズミルを用いて混合液中の粒子を粉砕し、平均粒子径を 50 nm とした以外は、実施例 3 と同様にして、ポリチオフェン懸濁溶液を製造した。そして、得られたポリチオフェン懸濁溶液を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、導電性高分子膜を形成し、その導電率を評価した。結果を表 1 に示す。

[0106] [実施例 8]

第四の工程の後に、水溶性ポリエステル（ペスレジン A-610、25 重量%水溶液、高松油脂(株)）（8 g）を添加し、室温下で 1 時間攪拌して完全に溶解させる工程を追加した以外は、実施例 2 と同様にして、ポリチオフェン懸濁溶液を製造した。そして、得られたポリチオフェン懸濁溶液を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、導電性高分子膜を形成し、その導電率を評価した。結果を表 1 に示す。

[0107] [実施例 9]

第四の工程の後に、水溶性ポリアミド（AQ ナイロン P-95、50 重量%水溶液、東レ(株)）（4 g）を添加し、室温下で 1 時間攪拌して完全に溶解させる工程を追加した以外は、実施例 2 と同様にして、ポリチオフェン懸濁溶液を製造した。そして、得られたポリチオフェン懸濁溶液を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、導電性高分子膜を形成し、その導電率を評価した。結果を表 1 に示す。

[0108] [実施例 10]

第四の工程の後に、水溶性ポリエステル（ペスレジンA-610、25重量%水溶液、高松油脂(株)）（8g）と、エリスリトール（10g）とを添加し、室温下で1時間攪拌して完全に溶解させる工程を追加した以外は、実施例2と同様にして、ポリチオフェン懸濁溶液を製造した。そして、得られたポリチオフェン懸濁溶液を用いた以外は、実施例1と同様にして、導電性高分子膜を形成し、その導電率を評価した。結果を表1に示す。

[0109] 〔実施例11〕

第四の工程の後に、水溶性ポリエステル（ペスレジンA-610、25重量%水溶液、高松油脂(株)）（8g）と、ペンタエリトリトール（10g）とを添加し、室温下で1時間攪拌して完全に溶解させる工程を追加した以外は、実施例2と同様にして、ポリチオフェン懸濁溶液を製造した。そして、得られたポリチオフェン懸濁溶液を用いた以外は、実施例1と同様にして、導電性高分子膜を形成し、その導電率を評価した。結果を表1に示す。

[0110] 〔実施例12〕

第四の工程の後に、水溶性ポリエステル（ペスレジンA-610、25重量%水溶液、高松油脂(株)）（8g）を添加し、室温下で1時間攪拌して完全に溶解させる工程を追加した以外は、実施例6と同様にして、ポリチオフェン懸濁溶液を製造した。そして、得られたポリチオフェン懸濁溶液を用いた以外は、実施例1と同様にして、導電性高分子膜を形成し、その導電率を評価した。結果を表1に示す。

[0111] 〔実施例13〕

第四の工程の後に、水溶性ポリアミド（AQナイロン P-95、50重量%水溶液、東レ(株)）（4g）を添加し、室温下で1時間攪拌して完全に溶解させる工程を追加した以外は、実施例6と同様にして、ポリチオフェン懸濁溶液を製造した。そして、得られたポリチオフェン懸濁溶液を用いた以外は、実施例1と同様にして、導電性高分子膜を形成し、その導電率を評価した。結果を表1に示す。

[0112] 〔実施例14〕

第四の工程の後に、水溶性ポリエステル（ペスレジンA-610、25重量%水溶液、高松油脂(株)）（8g）と、エリスリトール（10g）とを添加し、室温下で1時間攪拌して完全に溶解させる工程を追加した以外は、実施例6と同様にして、ポリチオフェン懸濁溶液を製造した。そして、得られたポリチオフェン懸濁溶液を用いた以外は、実施例1と同様にして、導電性高分子膜を形成し、その導電率を評価した。結果を表1に示す。

[0113] 〔実施例15〕

第四の工程の後に、水溶性ポリエステル（ペスレジンA-610、25重量%水溶液、高松油脂(株)）（8g）と、ペンタエリトリトール（10g）とを添加し、室温下で1時間攪拌して完全に溶解させる工程を追加した以外は、実施例6と同様にして、ポリチオフェン懸濁溶液を製造した。そして、得られたポリチオフェン懸濁溶液を用いた以外は、実施例1と同様にして、導電性高分子膜を形成し、その導電率を評価した。結果を表1に示す。

[0114] 〔比較例1〕

特許文献1の実施例1に記載の方法で、ポリチオフェン懸濁溶液を製造した。具体的には、重量平均分子量4,000のポリスチレンスルホン酸（2g）、3,4-エチレンジオキシチオフェン（0.5g）および硫酸鉄（III）（0.05g）を水（20ml）に溶解させ、24時間にわたって空気を導入して、ポリチオフェン懸濁溶液を製造した。

[0115] 得られたポリチオフェン懸濁溶液を用いた以外は、実施例1と同様にして、導電性高分子膜を形成し、その導電率を評価した。結果を表1に示す。

[0116] 〔比較例2〕

重量平均分子量4,000のポリスチレンスルホン酸（12.4g）、3,4-エチレンジオキシチオフェン（1.6g）および硫酸鉄（III）（0.16g）を水（1000ml）に溶解させ、24時間にわたって空気を導入して、ポリチオフェン懸濁溶液を製造した。その後、高圧ホモゲナイザーを700バール及びノズル直径0.1mmで用いて2回均質化した。該水溶液中の粒子の平均粒子径は20nmであった。

[0117] 得られたポリチオフェン懸濁溶液を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、導電性高分子膜を形成し、その導電率を評価した。結果を表 1 に示す。

[0118] [実施例 1 6]

弁作用金属からなる陽極導体として多孔質性のアルミニウムを用い、陽極酸化によりアルミニウムの表面に誘電体層となる酸化皮膜を形成した。陽極部と陰極部は、絶縁樹脂で分断した。次いで、誘電体層を形成した陽極導体の陰極部を、実施例 2 で製造したポリチオフェン懸濁溶液に浸漬し引き上げた後、125℃の恒温槽中で乾燥・固化させて、固体電解質層を形成した。そして、固体電解質層の上に、グラファイト層および銀含有樹脂層を順番に形成して、固体電解コンデンサを製造した。

[0119] 得られた固体電解コンデンサの容量及びESR（等価直列抵抗）を、LCRメーターを用いて、それぞれ120Hzと100kHzの周波数で測定した。容量及びESRの値は、全陰極部面積を単位面積（1cm²）に規格化した。結果を表 2 に示す。

[0120] [実施例 1 7]

固体電解質層の形成に、実施例 1 0 で製造したポリチオフェン懸濁溶液を用いた以外は、実施例 1 6 と同様にして、固体電解コンデンサを製造し、その容量及びESRを評価した。結果を表 2 に示す。

[0121] [実施例 1 8]

固体電解質層の形成に、実施例 1 4 で製造したポリチオフェン懸濁溶液を用いた以外は、実施例 1 6 と同様にして、固体電解コンデンサを製造し、その容量及びESRを評価した。結果を表 2 に示す。

[0122] [実施例 1 9]

弁作用金属からなる陽極導体として多孔質性のアルミニウムを用い、陽極酸化によりアルミニウムの表面に誘電体層となる酸化皮膜を形成した。陽極部と陰極部は、絶縁樹脂で分断した。次いで、誘電体層を形成した陽極導体の陰極部を、ピロール（10g）を純水（200ml）に溶解させたモノマー液と、ドーパントとしてのp-トルエンスルホン酸（20g）および酸化

剤としての過硫酸アンモニウム（10 g）を純水（200 ml）に溶解させた酸化剤液とに順番に浸漬・引き上げを10回繰り返し行い、化学酸化重合を行うことで、第一の導電性高分子化合物層を形成した。

[0123] 第一の導電性高分子化合物層上に、実施例10で製造したポリチオフェン懸濁溶液を滴下し、125℃の恒温槽中で乾燥・固化させて、第二の導電性高分子化合物層を形成した。そして、第一の導電性高分子化合物層および第二の導電性高分子化合物層からなる固体電解質層の上に、グラファイト層および銀含有樹脂層を順番に形成して、固体電解コンデンサを製造した。

[0124] 実施例16と同様にして、得られた固体電解コンデンサの容量及びESRを評価した。結果を表2に示す。

[0125] [実施例20]

固体電解質層の形成に、実施例14で製造したポリチオフェン懸濁溶液を用いた以外は、実施例19と同様にして、固体電解コンデンサを製造した。実施例16と同様にして、得られた固体電解コンデンサの容量及びESRを評価した。結果を表2に示す。

[0126] [比較例3]

実施例2で製造したポリチオフェン懸濁溶液の代わりに比較例1で製造したポリチオフェン懸濁溶液を用いた以外は、実施例16と同様に実施して、固体電解コンデンサを製造した。実施例16と同様にして、得られた固体電解コンデンサの容量及びESRを評価した。結果を表2に示す。

[0127] [比較例4]

実施例2で製造したポリチオフェン懸濁溶液の代わりに比較例2で製造したポリチオフェン懸濁溶液を用いた以外は、実施例16と同様に実施して、固体電解コンデンサを製造した。実施例16と同様にして、得られた固体電解コンデンサの容量及びESRを評価した。結果を表2に示す。

[0128]

[表1]

表 1

	導電性高分子100重量部 に対する比率		その他混合物	平均粒子径 (nm)	導電率 (S/cm)
	ポリアニオン (重量部)	分岐型の 構造を持つ 分散剤 (重量部)			
実施例1	10	120	—	500	280
実施例2	100	8	—	500	410
実施例3	200	1	—	500	320
実施例4	100	8	—	500	370
実施例5	10	120	—	50	250
実施例6	100	8	—	50	395
実施例7	200	1	—	50	290
実施例8	100	8	水溶性ポリエステル	500	400
実施例9	100	8	水溶性ポリアミド	500	385
実施例10	100	8	水溶性ポリエステル、 エリスリトール	500	420
実施例11	100	8	水溶性ポリエステル、 ペンタエリトリトール	500	395
実施例12	100	8	水溶性ポリエステル	50	380
実施例13	100	8	水溶性ポリアミド	50	365
実施例14	100	8	水溶性ポリエステル、 エリスリトール	50	400
実施例15	100	8	水溶性ポリエステル、 ペンタエリトリトール	50	380
比較例1	400	0	—	500	95
比較例2	800	0	—	20	1.0×10^{-4}

表 1 において、平均粒子径が 500 nm の場合には、100 nm 以下の粒子径のものは含まれていない。

[0129]

[表2]

表2

	容量 ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^2$)	ESR ($\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$)
実施例16	201	1.4
実施例17	203	1.2
実施例18	219	1.3
実施例19	207	1.3
実施例20	211	1.2
比較例3	200	3.5
比較例4	209	1.8×10^3

表1に示したように、実施例1乃至15で得られた導電性高分子膜は、比較例1、2で得られた導電性高分子膜に比べて、高導電率であった。すなわち、本実施形態による高導電率化の効果は明らかである。特に、導電性高分子懸濁溶液中の導電性高分子の一部または全部が、粒子径が100nm以下の場合（平均粒子径が50nmの場合）でも、高導電率の導電性高分子膜が得られ、効果は顕著である。

[0130] 高導電率化の効果は、本実施形態に係る導電性高分子懸濁溶液が、導電性高分子と、ポリアニオンを少なくとも1種と、分岐型の構造を持つ分散剤を少なくとも1種とを含有するためである。

[0131] 上記構成とすることで、導電性高分子懸濁溶液は、含有される粒子の分散安定性に優れる。そのため、未ドーパのポリアニオン、つまり導電性に寄与しないポリアニオンを、導電性高分子に対して少なくすることができ、該導電性高分子懸濁溶液から得られた導電性有機材料は高導電率である。

[0132] 実施例2、4、6、8乃至15で得られた導電性高分子膜は、実施例1、3、5、7で得られた導電性高分子膜に比べ、高導電率であった。これは、実施例2、4、6、8乃至15の導電性高分子懸濁溶液に含有される、ポリアニオン及び分岐型の構造を持つ分散剤と、導電性高分子との比率が、実施例1、3、5、7の導電性高分子懸濁溶液と比べて、より少ないためである。

[0133] また、導電性高分子懸濁溶液の製造方法で、第一の工程～第三の工程を経ることで、（１）ドーパントの選択肢が広いことから結晶化度を高くするドーパントを選択することができ、（２）モノマーと相溶性の高い溶媒構成を選択できることから重合度が高くすることができ、（３）洗浄が容易であることから高純度化が図れ、その結果として高導電率化を図ることができる。

[0134] さらに、第四の工程中または工程後に、エリスリトールを添加することで、導電性が向上する。これは、エリスリトールが、導電性高分子懸濁溶液中の導電性高分子粒子近傍に存在する、第三の工程で投入した未ドーブのドーパントアニオン（抵抗成分）と相互作用することで、導電性高分子粒子間の抵抗を下げるるとともに、導電性高分子の密度が増加することによる。

[0135] 第四の工程中または工程後に、ポリエステルやポリアミドからなる水溶性バインダーを添加しても導電性はほとんど損なわれない。

[0136] 表２に示したように、実施例１６乃至２０で得られた固体電解コンデンサは、比較例３乃至４で得られた固体電解コンデンサに比べて、抵抗（ＥＳＲ）が低かった。実施例１６乃至２０では、使用した導電性有機材料の導電率が高いために、固体電解質の抵抗を低減することが可能となり、抵抗（ＥＳＲ）を低減することが可能となる。導電性高分子懸濁溶液中の導電性高分子の一部または全部が、粒子径１００ｎｍ以下である場合でも、抵抗（ＥＳＲ）が低い固体電解コンデンサが得られ、効果は顕著である。また、導電性高分子の一部または全部が、粒子径１００ｎｍ以下である導電性高分子懸濁溶液は、弁作用金属からなる陽極導体の多孔質細孔内部などに導電性有機材料を形成するのに適しており、容量出現が優れている。

符号の説明

- [0137] １ 陽極導体
２ 誘電体層
３ 固体電解質層
３Ａ 第一の導電性高分子化合物層
３Ｂ 第二の導電性高分子化合物層

- 4 陰極導体
- 5 カーボン層
- 6 銀導電性樹脂層

請求の範囲

- [請求項1] 導電性高分子と、ポリアニオンの少なくとも1種と、分岐型の構造を持つ分散剤の少なくとも1種とを含有することを特徴とする導電性高分子懸濁溶液。
- [請求項2] 前記導電性高分子に、粒子径が100nm以下の導電性高分子が含まれていることを特徴とする請求項1に記載の導電性高分子懸濁溶液。
- [請求項3] 前記導電性高分子の粒子径が100nm以下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懸濁溶液。
- [請求項4] 前記分岐型の構造を持つ分散剤は、主鎖に前記導電性高分子に吸着するための吸着基を持ち、かつ親水性及び／又は疎水性の側鎖を1つ以上持つ構造であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の導電性高分子懸濁溶液。
- [請求項5] 前記導電性高分子100重量部に対し、前記ポリアニオンが10乃至200重量部、前記分岐型の構造を持つ分散剤が1乃至120重量部であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載の導電性高分子懸濁溶液。
- [請求項6] 前記導電性高分子が、ピロール、チオフェンおよびその誘導体の少なくとも1種から構成されたポリマーであることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項に記載の導電性高分子懸濁溶液。
- [請求項7] 前記ポリアニオンとしてポリスチレンスルホン酸を含有することを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項に記載の導電性高分子懸濁溶液。
- [請求項8] 前記ポリスチレンスルホン酸の重量平均分子量が、2,000乃至500,000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懸濁溶液。
- [請求項9] 水溶性バインダーの少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項1乃至8のいずれか1項に記載の導電性高分子懸濁溶液。

- [請求項10] 前記水溶性バインダーは、ポリエステル及びポリアミドの少なくとも1種であることを特徴とする請求項9に記載の導電性高分子懸濁溶液。
- [請求項11] 前記導電性高分子100重量部に対し、前記水溶性バインダーの少なくとも1種が10乃至400重量部であることを特徴とする請求項9または10に記載の導電性高分子懸濁溶液。
- [請求項12] エリスリトール及び／又はペンタエリトリトールを含むことを特徴とする請求項1乃至11のいずれか1項に記載の導電性高分子懸濁溶液。
- [請求項13] ドーパントとしての有機酸またはその塩を含む溶媒中で、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一の工程と、
前記混合物から前記導電性高分子を回収する第二の工程と、
ポリアニオンを含む水系溶媒中で、前記導電性高分子に酸化剤を混合する第三の工程と、
分岐型の構造を持つ分散剤を混合したのち、導電性高分子を粉砕する第四の工程と
を有することを特徴とする導電性高分子懸濁溶液の製造方法。
- [請求項14] 前記導電性高分子を与えるモノマーが、ピロール、チオフェンおよびそれらの誘導体から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項13に記載の導電性高分子懸濁溶液の製造方法。
- [請求項15] 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およびその誘導体、ならびにそれらの塩から選択される少なくとも1種であることを特徴とする請求項13または14に記載の導電性高分子懸濁溶液の製造方法。
- [請求項16] 前記第一の工程を、界面活性作用を有する物質の存在下で行うことを特徴とする請求項13乃至15のいずれか1項に記載の導電性高分子懸濁溶液の製造方法。

- [請求項17] 前記第二の工程において、前記導電性高分子を、前記モノマー及び／又は前記酸化剤を溶解可能な溶媒で洗浄することを特徴とする請求項13乃至16のいずれか1項に記載の導電性高分子懸濁溶液の製造方法。
- [請求項18] 前記第三の工程において、前記ポリアニオンとしてポリスチレンスルホン酸を用いることを特徴とする請求項13乃至17のいずれか1項に記載の導電性高分子懸濁溶液の製造方法。
- [請求項19] 前記ポリスチレンスルホン酸の重量平均分子量が、2,000乃至500,000であることを特徴とする請求項18に記載の導電性高分子懸濁溶液の製造方法。
- [請求項20] 前記第四の工程において、前記導電性高分子を、粒子径が100nm以下の導電性高分子が含まれるように粉碎することを特徴とする請求項13乃至19のいずれか1項に記載の導電性高分子懸濁溶液の製造方法。
- [請求項21] 前記第四の工程において、前記導電性高分子の粒子径が100nm以下となるように粉碎することを特徴とする請求項13乃至19のいずれか1項に記載の導電性高分子懸濁溶液の製造方法。
- [請求項22] 前記分岐型の構造を持つ分散剤は、主鎖に前記導電性高分子に吸着するための吸着基を持ち、かつ親水性及び／又は疎水性の側鎖を1つ以上持つ構造であることを特徴とする請求項13乃至21のいずれか1項に記載の導電性高分子懸濁溶液の製造方法。
- [請求項23] 前記導電性高分子100重量部に対し、前記ポリ酸が10乃至200重量部、前記分岐型の構造を持つ分散剤が1乃至120重量部であることを特徴とする請求項13乃至22のいずれか1項に記載の導電性高分子懸濁溶液の製造方法。
- [請求項24] 前記第四の工程中または工程後に、水溶性バインダーの少なくとも1種を混合することを特徴とする請求項12乃至21のいずれか1項に記載の導電性高分子懸濁溶液の製造方法。

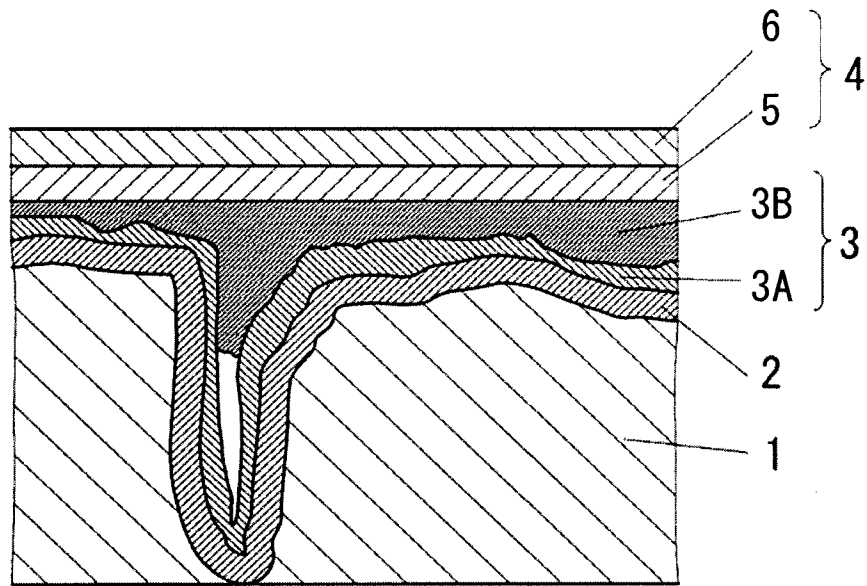
- [請求項25] 前記水溶性バインダーは、ポリエステル及びポリアミドの少なくとも1種であることを特徴とする請求項24に記載の導電性高分子懸濁溶液の製造方法。
- [請求項26] 前記導電性高分子100重量部に対し、前記水溶性バインダーの少なくとも1種を10乃至400重量部混合することを特徴とする請求項24または25に記載の導電性高分子懸濁溶液の製造方法。
- [請求項27] 前記第四の工程中または工程後に、エリスリトール及び／又はペンタエリトリトールを混合することを特徴とする請求項13乃至26のいずれか1項に記載の導電性高分子懸濁溶液の製造方法。
- [請求項28] 請求項13乃至27のいずれか1項に記載の方法によって得られることを特徴とする導電性高分子懸濁溶液。
- [請求項29] 請求項1乃至12および請求項28のいずれか1項に記載の導電性高分子懸濁溶液を乾燥して、溶媒を除去したものであることを特徴とする導電性高分子材料。
- [請求項30] 請求項29に記載の導電性高分子材料を含む電解質層を有することを特徴とする電解コンデンサ。
- [請求項31] 弁作用金属からなる陽極導体と、前記陽極導体の表面に形成されている誘電体層とを有し、前記誘電体層上に前記電解質層が形成されていることを特徴とする請求項30に記載の電解コンデンサ。
- [請求項32] 弁作用金属からなる陽極導体の表面に誘電体層を形成する工程と、
前記誘電体層上に、請求項1乃至12および請求項28のいずれか1項に記載の導電性高分子懸濁溶液を塗布または含浸し、電解質層を形成する工程と
を有することを特徴とする電解コンデンサの製造方法。
- [請求項33] 弁作用金属からなる陽極導体の表面に誘電体層を形成する工程と、
前記誘電体層上に、第一の導電性高分子化合物を与えるモノマーの化学酸化重合または電解重合により、第一の導電性高分子化合物層を形成する工程と、

前記第一の導電性高分子化合物層上に、請求項 1 乃至 12 および請求項 28 のいずれか 1 項に記載の導電性高分子懸濁溶液を塗布または含浸し、第二の導電性高分子化合物層を形成する工程とを有することを特徴とする電解コンデンサの製造方法。

[請求項34] 前記第一の導電性高分子化合物が、ピロール、チオフェン、アニリンおよびそれらの誘導体から選ばれる少なくとも 1 種の重合体であることを特徴とする請求項 33 に記載の電解コンデンサの製造方法。

[請求項35] 前記弁作用金属が、アルミニウム、タンタルおよびニオブから選択される少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 32 乃至 34 のいずれか 1 項に記載の電解コンデンサの製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/062603

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L101/12(2006.01)i, C08L25/18(2006.01)i, C08L65/00(2006.01)i, C08L67/00(2006.01)i, C08L77/00(2006.01)i, H01B1/12(2006.01)i, H01B1/20(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)

C08L101/12, C08L25/18, C08L65/00, C08L67/00, C08L77/00, H01B1/12, H01B1/20, 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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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	WO 2008/088028 A1 (Arakawa Chemical Industries, Ltd.), 24 July 2008 (24.07.2008), claims; paragraph [0048]; examples & CN 101583671 A & TW 200837117 A	1, 4-8, 29 2-8, 29
X Y	JP 2010-270205 A (Kaneka Corp.), 02 December 2010 (02.12.2010), claims; paragraphs [0048] to [0049], [0059] to [0060]; examples (Family: none)	1, 4-8, 29 2-8, 29
X Y	JP 2009-001624 A (Tayca Corp.), 08 January 2009 (08.01.2009), claims; examples (Family: none)	1, 4-8, 29 2-8, 29



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
08 August, 2012 (08.08.12)

Date of mailing of the international search report
21 August, 2012 (21.08.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/062603

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-292957 A (Canon Inc.), 26 October 1999 (26.10.1999), claims; paragraph [0013]; examples (Family: none)	2-8, 29
Y	JP 2008-045116 A (Arakawa Chemical Industries, Ltd.), 28 February 2008 (28.02.2008), claims; examples (Family: none)	2-8, 29
A	JP 2007-254730 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 04 October 2007 (04.10.2007), claims; examples (Family: none)	1-8, 29
A	JP 2011-086393 A (NEC Tokin Corp.), 28 April 2011 (28.04.2011), claims; examples (Family: none)	1-8, 29
A	JP 2002-201284 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 19 July 2002 (19.07.2002), claims; paragraph [0040] (Family: none)	1-8, 29
A	JP 2010-500443 A (Huntsman Petrochemical Corp.), 07 January 2010 (07.01.2010), claims; paragraph [0193] & US 2010/0227950 A1 & EP 2069434 A1 & WO 2008/018873 A1 & CA 2599578 A & CN 101516992 A & BRA PI0608065 & AU 2006340710 A & CA 2599578 A1	1-8, 29
A	WO 2010/025889 A1 (BYK-CHEM GMBH), 11 March 2010 (11.03.2010), claims; page 11, lines 1 to 27 & JP 2012-501380 A1 & DE 102008045296 A & DE 102008045296 A1 & EP 2328979 A1 & KR 10-2011-0099679 A & TW 201016309 A	1-8, 29

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/062603

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:
See 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.:
1-8 and 29

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/JP2012/062603

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

The "conductive polymer suspension solution" of claim 1 of this international application cannot be considered novel since it is set forth in documents 1-3 below, and thus does not have a special technical feature.

Document 1; WO 2008/088028 A1 (Arakawa Chemical Industries, Ltd.), 24 July 2008 (24.07.2008), claims; paragraph [0048]; examples & CN 101583671 A & TW 200837117 A

Document 2; JP 2010-270205 A (Kaneka Corp.), 02 December 2010 (02.12.2010), claims; paragraphs [0048] to [0049], [0059] to [0060]; examples (Family: none)

Document 3; JP 2009-001624 A (Tayca Corp.), 08 January 2009 (08.01.2009), claims; examples (Family: none)

Consequently, since the inventions of claims 1-35 cannot be considered to share a special technical feature, it is not considered that these inventions are so linked as to form a single general inventive concept.

It is considered that five inventions, which are linked by respective special technical features indicated below, are involved in claims 1-35.

Meanwhile, the invention of claim 1 having no special technical feature is classified into (Invention 1).

(Invention 1) the inventions of claims 1-8, and the part of the invention of claim 29 which refers to claims 1-8

Inventions related to "a conductive polymer suspension solution which is characterized by containing a conductive polymer, at least one kind of polyanion, and at least one kind of dispersant having a branched structure", said conductive polymer suspension solution containing "a conductive polymer having a particle diameter of 100 nm or less".

(Invention 2) the inventions of claims 9-11, and the part of the invention of claim 29 which refers to claims 9-11

Inventions related to "a conductive polymer suspension solution which is characterized by containing a conductive polymer, at least one kind of polyanion, and at least one kind of dispersant having a branched structure", said conductive polymer suspension solution containing "at least one kind of water-soluble binder".

(Invention 3) the invention of claim 12, and the part of the invention of claim 29 which refers to claim 12

Inventions related to "a conductive polymer suspension solution which is characterized by containing a conductive polymer, at least one kind of polyanion, and at least one kind of dispersant having a branched structure", said conductive polymer suspension solution containing "erythritol and/or pentaerythritol".

(Invention 4) the inventions of claims 13-27

Inventions related to "a method for producing a conductive polymer suspension solution" and "a conductive polymer suspension solution" obtained by the production method.

(Invention 5) the inventions of claims 28-35

Inventions related to "an electrolytic capacitor" and "a method for manufacturing an electrolytic capacitor".

In this connection, the inventions, which may be classified into multiple groups of the above-said invention groups, are deemed to belong to the first group of said multiple groups.

Meanwhile, this international search report has been prepared with respect to the above-said (Invention 1).

(With respect to PCT Articles 5 and 6)

Claims 1-8 and 29

It is considered that the problem aimed to be solved by the present invention is "to provide: a conductive polymer suspension solution for providing a highly conductive polymer material; a method for producing the conductive polymer suspension solution; an electrolytic capacitor having low ESR and excellent reliability, especially excellent characteristics in high-humidity atmospheres; and a method for manufacturing the electrolytic capacitor". (See paragraph [0010] of the description of this international application)

Meanwhile, conductive polymer suspension solutions actually disclosed by examples and the like in the description to be capable of solving the above-mentioned problem are only those using "DISPERBYK-190" as "a dispersant having a branched structure" or "a dispersant having a branched structure" which "has, in the main chain, an adsorptive group for being adsorbed onto the conductive polymer, while having one or more hydrophilic and/or hydrophobic side chains".

By taking the fact that it is difficult in the technical field related to chemical substances to predict structures, compositions and the like of substances from the functions, characteristics and the like of the substances, particularly the fact that dispersibility and the like of dispersants differ depending on its kinds and objects to be dispersed into consideration, it is not clear whether dispersants other than "DISPERBYK-190" are able to solve the above-mentioned problem or not.

Therefore, it cannot be considered that the inventions of claims 1-8 and 29 are disclosed within the meaning of PCT Article 5 and are fully supported within the meaning of PCT Article 6.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08L101/12(2006.01)i, C08L25/18(2006.01)i, C08L65/00(2006.01)i, C08L67/00(2006.01)i,
C08L77/00(2006.01)i, H01B1/12(2006.01)i, H01B1/20(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 (I P C))

Int.Cl. C08L101/12, C08L25/18, C08L65/00, C08L67/00, C08L77/00, H01B1/12, H01B1/20, 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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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	WO 2008/088028 A1 (荒川化学工業株式会社) 2008.07.24, 特許請求の範囲、[0048]、実施例 & CN 101583671 A & TW 200837117 A	1, 4-8, 29 2-8, 29
X Y	JP 2010-270205 A (株式会社カネカ) 2010.12.02, 特許請求の範囲、【0048】 - 【0049】、【0059】 - 【0060】、実施例 (ファミリーなし)	1, 4-8, 29 2-8, 29
X Y	JP 2009-001624 A (テイカ株式会社) 2009.01.08, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1, 4-8, 29 2-8, 29

☒ 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

0 8 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 1 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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)

阪野 誠司

4 J

9 2 8 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

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
Y	JP 11-292957 A (キヤノン株式会社) 1999. 10. 26, 特許請求の範囲、 [0013]、実施例 (ファミリーなし)	2-8, 29
Y	JP 2008-045116 A (荒川化学工業株式会社) 2008. 02. 28, 特許請求 の範囲、実施例 (ファミリーなし)	2-8, 29
A	JP 2007-254730 A (東洋インキ製造株式会社) 2007. 10. 04, 特許請 求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-8, 29
A	JP 2011-086393 A (NEC トーキン株式会社) 2011. 04. 28, 特許請 求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-8, 29
A	JP 2002-201284 A (日本ペイント株式会社) 2002. 07. 19, 特許請求 の範囲、【0040】 (ファミリーなし)	1-8, 29
A	JP 2010-500443 A (ハンツマン ペトロケミカル コーポレイショ ン) 2010. 01. 07, 特許請求の範囲、【0193】 & US 2010/0227950 A1 & EP 2069434 A1 & WO 2008/018873 A1 & CA 2599578 A & CN 101516992 A & BRA PI0608065 & AU 2006340710 A & CA 2599578 A1	1-8, 29
A	WO 2010/025889 A1 (BYK-CHEM GMBH) 2010. 03. 11, 特許請求の範囲、 第 1 1 頁第 1 - 2 7 行 & JP 2012-501380 A1 & DE 102008045296 A & DE 102008045296 A1 & EP 2328979 A1 & KR 10-2011-0099679 A & TW 201016309 A	1-8, 29

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（P C T 17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P C T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。
特別ページを参照。

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。

請求項 1-8, 29

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欄について)

本願請求項 1 に係る「導電性高分子懸濁溶液」については、以下の文献 1 - 3 に記載されており、新規性が認められず、特別な技術的特徴を有しない。

文献 1 ; WO 2008/088028 A1 (荒川化学工業株式会社) 2008. 07. 24, 特許請求の範囲、[0048]、実施例 & CN 101583671 A & TW 200837117 A

文献 2 ; JP 2010-270205 A (株式会社カネカ) 2010. 12. 02, 特許請求の範囲、【0048】 - 【0049】、【0059】 - 【0060】、実施例 (ファミリーなし)

文献 3 ; JP 2009-001624 A (テイカ株式会社) 2009. 01. 08, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)

したがって、請求項 1 - 35 に係る発明は、特別な技術的特徴を共有するものとはいえないから、これらの発明は単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとは認められない。

そして、請求項 1 - 35 に係る発明は、以下に示す各特別な技術的特徴で連関する 5 の発明が含まれるものと認められる。

なお、特別な技術的特徴を有しない請求項 1 に係る発明は、(発明 1) に区分する。

(発明 1) 請求項 1 - 8 に係る発明、並びに、請求項 29 に係る発明のうち請求項 1 - 8 を引用する発明

「導電性高分子と、ポリアニオンの少なくとも 1 種と、分岐型の構造を持つ分散剤の少なくとも 1 種とを含有することを特徴とする導電性高分子懸濁溶液」であり、「粒子径が 100 nm 以下の導電性高分子が含まれている」ものに係る発明。

(発明 2) 請求項 9 - 11 に係る発明、並びに、請求項 29 に係る発明のうち請求項 9 - 11 を引用する発明

「導電性高分子と、ポリアニオンの少なくとも 1 種と、分岐型の構造を持つ分散剤の少なくとも 1 種とを含有することを特徴とする導電性高分子懸濁溶液」であり、「水溶性バインダーの少なくとも 1 種を含む」ものに係る発明。

(発明 3) 請求項 12 に係る発明、並びに、請求項 29 に係る発明のうち請求項 12 を引用する発明

「導電性高分子と、ポリアニオンの少なくとも 1 種と、分岐型の構造を持つ分散剤の少なくとも 1 種とを含有することを特徴とする導電性高分子懸濁溶液」であり、「エリスリトール及び／又はペンタエリトリトールを含む」ものに係る発明。

(発明 4) 請求項 13 - 27 に係る発明

「導電性高分子懸濁溶液の製造方法」及び当該製造方法によって得られる「導電性高分子懸濁溶液」に係る発明。

(発明 5) 請求項 28 - 35 に係る発明

「電解コンデンサ」及び「電解コンデンサの製造方法」に係る発明。

ただし、上記発明区分の複数に区分され得る発明は、そのうち最初の区分に属するものとする。

なお、上記 (発明 1) について、国際調査報告書を作成した。

(PCT第5条、第6条について)

請求項 1－8、29

本願発明は、「・・・高導電率な高分子材料を提供するための導電性高分子懸濁溶液およびその製造方法を提供すること、ならびに、低ESRかつ信頼性、特に高湿度雰囲気化での特性に優れた電解コンデンサおよびその製造方法を提供すること」を解決しようとする課題としていと認められる(本願明細書の[0010]を参照)。一方、本願発明のうち、本願明細書の実施例等において、実際に上記課題を解決することができることが示されている導電性高分子懸濁溶液は、「分岐型の構造を持つ分散剤」或いは「主鎖に前記導電性高分子に吸着するための吸着基を持ち、かつ親水性及び／又は疎水性の側鎖を1つ以上持つ構造」である「分岐型の構造を持つ分散剤」として、「DISPERBYK-190」を用いたもののみである。

化学物質に係る技術分野においては、通常、物の有する機能・特性等からその物の構造や組成等を予測することが困難であること、特に、分散剤は、その種類や分散させる対象物質により、分散性等が異なってくるものであることを考えれば、「DISPERBYK-190」以外の分散剤が上記課題を解決できるかどうかは明らかではない。それゆえ、請求項1－8、29に係る発明については、PCT第5条の意味において開示されているとはいえず、PCT第6条の意味で十分に裏付けられているとはいえない。