(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4803850号
(P4803850)
(45)発行日　平成23年10月26日(2011.10.26)　(24)登録日　平成23年8月19日(2011.8.19)

(51)Int.Cl.　F I
H01G 9/028 (2006.01)　H01G 9/02 331G
H01G 9/02 331F

請求項の数 3　(全 37 頁)

(21)出願番号　特願2010-274417(P2010-274417)
(22)出願日　平成22年12月9日(2010.12.9)
(65)公開番号　特開2011-146693(P2011-146693A)
(43)公開日　平成23年7月28日(2011.7.28)
審査請求日　平成23年6月16日(2011.6.16)
(31)優先権主張番号　特願2009-287047(P2009-287047)
(32)優先日　平成21年12月18日(2009.12.18)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

早期審査対象出願

(73)特許権者　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　鶴元　雄平
大阪市大正区船町１丁目３番４７号　テイカ株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】固体電解コンデンサ

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
タンタル、アルミニウム、ニオブなどの弁金属の多孔体と上記弁金属の酸化皮膜からなる誘電体層とを有するコンデンサ素子の誘電体層上に、導電性高分子からなる固体電解質を有する固体電解コンデンサであって、
上記固体電解質が、２－アルキル－２，３－ジヒドロ－チエノ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ジオキシンをモノマーとして酸化重合により合成された第１の導電性高分子の層と、２，３－ジヒドロ－チエノ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ジオキシンまたは２，３－ジヒドロ－チエノ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ジオキシンと２－アルキル－２，３－ジヒドロ－チエノ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ジオキシンとの混合物をモノマーとして酸化重合により合成された第２の導電性高分子の層とを、それぞれ交互に少なくとも１層積層した、第１の導電性高分子と第２の導電性高分子とで構成され、上記第１の導電性高分子の層のうちの１層が上記コンデンサ素子の誘電体層上に形成されていることを特徴とする固体電解コンデンサ。
【請求項２】
タンタル、アルミニウム、ニオブなどの弁金属の多孔体と上記弁金属の酸化皮膜からなる誘電体層とを有するコンデンサ素子の誘電体層上に、導電性高分子からなる固体電解質を有する固体電解コンデンサであって、
上記固体電解質が、２－アルキル－２，３－ジヒドロ－チエノ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ジオキシンをモノマーとして酸化重合により合成された芳香族系スルホン酸をドーパン

トとして含む第１の導電性高分子の層と、２，３－ジヒドロ－チエノ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ジオキシンまたは２，３－ジヒドロ－チエノ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ジオキシンと２－アルキル－２，３－ジヒドロ－チエノ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ジオキシンとの混合物をモノマーとして酸化重合により合成された芳香族系スルホン酸をドーパントとして含む第２の導電性高分子の層とを、それぞれ交互に少なくとも１層積層し、さらに、その上に高分子スルホン酸をドーパントとして含む第３の導電性高分子の層を積層した、第１の導電性高分子と第２の導電性高分子と第３の導電性高分子とで構成され、上記第１の導電性高分子のうちの１層がコンデンサ素子の誘電体層上に形成されていることを特徴とする固体電解コンデンサ。

【請求項３】

２－アルキル－２，３－ジヒドロ－チエノ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ジオキシンが、２－メチル－２，３－ジヒドロ－チエノ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ジオキシン、２－エチル－２，３－ジヒドロ－チエノ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ジオキシン、２－プロピル－２，３－ジヒドロ－チエノ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ジオキシンおよび２－ブチル－２，３－ジヒドロ－チエノ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ジオキシンよりなる群から選ばれる少なくとも１種である請求項１または２に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、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。

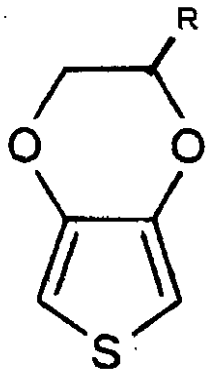
【０００７】

そこで、導電性を高めるべく、３，４－エチレンジオキシチオフェンをアルキル基で修飾した３，４－アルキレンジオキシチオフェンを用いることが提案されている（特許文献３）。しかしながら、３，４－アルキレンジオキシチオフェンを用いた場合には、耐熱性の低下が大きく、固体電解コンデンサの固体電解質として用いたときに、得られる固体電解コンデンサの高温条件下における信頼性が低下する上に、ＥＳＲ（等価直列抵抗）が大きくなり、その結果、消費電力が大きくなり、ノイズの低減効果が低下するなどの問題があった。

【先行技術文献】

【特許文献】
【０００８】
【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】
【０００９】
本発明は、上記のような事情に鑑み、ＥＳＲが低く、かつ高温条件下における信頼性が高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】
【００１０】
本発明は、コンデンサ素子の誘電体層上に、２－アルキル－２，３－ジヒドロ－チエノ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ジオキシンをモノマーとして酸化重合により合成された第１の導電性高分子の層を形成し、その上に２，３－ジヒドロ－チエノ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ジオキシンまたは２，３－ジヒドロ－チエノ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ジオキシンと２－アルキル－２，３－ジヒドロ－チエノ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ジオキシンとの混合物をモノマーとして酸化重合により合成された第２の導電性高分子の層を形成して、その第１の導電性高分子と第２の導電性高分子とで固体電解質を構成することによって、ＥＳＲが低く、かつ耐熱性が優れていて、高温条件下における信頼性が高い固体電解コンデンサが得られることを見出し、それに基づいて完成したものである。
【００１１】
すなわち、本発明は、タンタル、アルミニウム、ニオブなどの弁金属の多孔体と上記弁金属の酸化皮膜からなる誘電体層とを有するコンデンサ素子の誘電体層上に、導電性高分子からなる固体電解質を有する固体電解コンデンサであって、
上記固体電解質が、２－アルキル－２，３－ジヒドロ－チエノ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ジオキシンをモノマーとして酸化重合により合成された第１の導電性高分子の層と、２，３－ジヒドロ－チエノ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ジオキシンまたは２，３－ジヒドロ－チエノ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ジオキシンと２－アルキル－２，３－ジヒドロ－チエノ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ジオキシンとの混合物をモノマーとして酸化重合により合成された第２の導電性高分子の層とを、それぞれ交互に少なくとも１層積層した、第１の導電性高分子と第２の導電性高分子とで構成され、上記第１の導電性高分子の層のうちの１層が上記コンデンサ素子の誘電体層上に形成されていることを特徴とする固体電解コンデンサに関するものである。
【００１２】
また、本発明は、タンタル、アルミニウム、ニオブなどの弁金属の多孔体と上記弁金属の酸化皮膜からなる誘電体層とを有するコンデンサ素子の誘電体層上に、導電性高分子からなる固体電解質を有する固体電解コンデンサであって、
上記固体電解質が、２－アルキル－２，３－ジヒドロ－チエノ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ジオキシンをモノマーとして酸化重合により合成された芳香族系スルホン酸をドーパントとして含む第１の導電性高分子の層と、２，３－ジヒドロ－チエノ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ジオキシンまたは２，３－ジヒドロ－チエノ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ジオキシンと２－アルキル－２，３－ジヒドロ－チエノ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ジオキシンとの混合物をモノマーとして酸化重合により合成された芳香族系スルホン酸をドーパントとして含む第２の導電性高分子の層とを、それぞれ交互に少なくとも１層積層し、さらに、その上に高分子スルホン酸をドーパントとして含む第３の導電性高分子の層を積層した、第１の導電性高分子と第２の導電性高分子と第３の導電性高分子とで構成され、上記第１の導電性高分子のうちの１層がコンデンサ素子の誘電体層上に形成されていることを特徴とする固体電解コンデンサに関するものである。
【発明の効果】

【００１３】
本発明の固体電解コンデンサは、ＥＳＲが低く、かつ耐熱性が優れていて、高温条件下の使用での信頼性が高い。
【００１４】
本発明の固体電解コンデンサが上記のような特性を有するのは、固体電解質を構成する導電性高分子の合成にあたって、モノマーとして２－アルキル－２，３－ジヒドロ－チエノ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ジオキシンを用い、導電性の高い第１の導電性高分子を得たこと、および、その２－アルキル－２，３－ジヒドロ－チエノ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ジオキシンに基づく第１の導電性高分子だけによる弊害を、２，３－ジヒドロ－チエノ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ジオキシンまたは２，３－ジヒドロ－チエノ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ジオキシンと２－アルキル－２，３－ジヒドロ－チエノ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ジオキシンとの混合物をモノマーとして合成した第２の導電性高分子によって解消させたことに基づいている。この理由については、後記の［発明を実施するための形態］の項で固体電解コンデンサの作製方法の説明とともに、詳しく説明する。
【図面の簡単な説明】
【００１５】
【図１】本発明の固体電解コンデンサの要部（固体電解質とその周辺）の一例を模式的に断面表示で示す図である。
【図２】本発明の固体電解コンデンサの要部の他例を模式的に断面表示で示す図である。
【発明を実施するための形態】
【００１６】
本発明の固体電解コンデンサの固体電解質を構成する第１の導電性高分子と第２の導電性高分子の原料となるモノマーは、下記の一般式（１）で表される化合物に該当する。
【００１７】
【化１】



（１）

（式中、Ｒは水素またはアルキル基である）
【００１８】
そして、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、以下、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。なお、この「エチレンジオキシチオフェン」は前出の「３，４－エチレンジオキシチオフェン」と同じものである。そして、上記一般式（１）中のＲがアルキル基の場合、該アルキル基としては、炭素数が１～４のもの、つまり、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が好ましく、それらを具体的に例示すると、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、以下、これを簡略化して「メチル化エチレンジオキシチオフェン」と表示する。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、以下、これを簡略化して「エチル化エチレンジオキシチオフェン」と表示する。一般式（１）中のＲがプロピル基の化合物は、ＩＵＰＡＣ名称で表示すると、「２－プロピル－２，３－ジヒドロ－チエノ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ジオキシン（２－Ｐｒｏｐｙｌ－２，３－ｄｉｈｙｄｒｏ－ｔｈｉｅｎｏ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ｄｉｏｘｉｎｅ）」であるが、以下、これを簡略化して「プロピ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がブチル基の化合物は、ＩＵＰＡＣ名称で表示すると、「２－ブチル－２，３－ジヒドロ－チエノ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ジオキシン（２－Ｂｕｔｙｌ－２，３－ｄｉｈｙｄｒｏ－ｔｈｉｅｎｏ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ｄｉｏｘｉｎｅ）」であるが、以下、これを簡略化して「ブチル化エチレンジオキシチオフェン」と表示する。また、「２－アルキル－２，３－ジヒドロ－チエノ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ジオキシン」を、以下、簡略化して「アルキル化エチレンジオキシチオフェン」で表わす。そして、これらのアルキル化エチレンジオキシチオフェンの中でも、メチル化エチレンジオキシチオフェン、エチル化エチレンジオキシチオフェン、プロピル化エチレンジオキシチオフェン、ブチル化エチレンジオキシチオフェンが好ましく、特にエチル化エチレンジオキシチオフェン、プロピル化エチレンジオキシチオフェンが好ましい。

【００１９】

第１の導電性高分子の原料となるモノマーは、上記のようなアルキル化エチレンジオキシチオフェンであり、第２の導電性高分子の原料となるモノマーは、エチレンジオキシチオフェンまたはエチレンジオキシチオフェンとアルキル化エチレンジオキシチオフェンとの混合物である。

【００２０】

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、本発明では、第１の導電性高分子と第２の導電性高分子は、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、いわゆる「その場重合」と呼ばれる方法によって合成し、それを固体電解質とする。そして、第３の導電性高分子は、あらかじめ合成しておいた導電性高分子の分散液を乾燥して得た導電性高分子を固体電解質とする方法を採用する。

【００２１】

そこで、まず、第１の導電性高分子を「その場重合」、つまり、固体電解コンデンサの作製時に合成する場合について説明していくと、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、アルキル化エチレンジオキシチオフェン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、第１の導電性高分子の層を形成する。ただし、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極めて薄いので、上記の操作を４回まで繰り返して導電性高分子の層を形成して、それを第１の導電性高分子の層としてもよい。すなわち、本発明者らの研究によれば、この第１の導電性高分子の層を上記操作を４回まで繰り返して形成するのであれば、ＥＳＲはそれほど大きくならないものの、それより多く繰り返すとＥＳＲが大きくなることが判明した。

【００２２】

つまり、アルキル化エチレンジオキシチオフェンを重合して得られる導電性高分子は、

導電性が高いにもかかわらず、このアルキル化エチレンジオキシチオフェンのみをモノマーとして「その場重合」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の作製をすると、ＥＳＲが小さくなるだろうという予想に反して、ＥＳＲが非常に大きく（悪く）なる。この原因は、現在のところ必ずしも明確ではないが、モノマーとしてアルキル化エチレンジオキシチオフェンを用いた導電性高分子による固体電解質の形成を、該導電性高分子を何回も積層することによって行うと、その積層の際に導電性高分子間の接触抵抗が高くなり、それがＥＳＲを大きくさせる原因になるものと考えられる。

【００２３】

これに対して、エチレンジオキシチオフェンは、導電性高分子としたときに、導電性はアルキル化エチレンジオキシチオフェンより低いものの、その導電性高分子の層を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合成した導電性高分子の層上に積層すると、該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合成した導電性高分子を何回も積層した場合に生じる大きなＥＳＲを低減（小さく）させることができることも判明した。

【００２４】

そこで、本発明では、導電性高分子の導電性は優れているものの、固体電解コンデンサにしたときに、ＥＳＲを増大させることにな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する第１の導電性高分子の欠点を、エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第２の導電性高分子の層の積層によって解消し、アルキル化エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする導電性高分子の導電性が高いという長所を適切に発揮させるようにしたのである。

【００２５】

つまり、本発明では、コンデンサ素子の誘電体層上に形成されたアルキル化エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第１の導電性高分子の層上に、エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第２の導電性高分子の層を積層し、必要に応じ、さらにその上に、第１の導電性高分子と第２の導電性高分子とを必要数交互に積層することを経て、固体電解コンデンサの作製をすることにより、ＥＳＲが低い固体電解コンデンサを提供したのである。

【００２６】

これを図１に基づいて説明すると、図１中の２０はコンデンサ素子を示しており、このコンデンサ素子２０は、タンタル、アルミニウム、ニオブなどの弁金属の多孔体２１とその表面に形成された上記弁金属の酸化皮膜からなる誘電体層２２を有して構成され、そのコンデンサ素子２０の誘電体層２２上にアルキル化エチレンジオキシチオフェン（つまり、２－アルキル－２，３－ジヒドロ－チエノ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ジオキシン）をモノマーとして酸化重合により合成された第１の導電性高分子の層１が形成され、その第１の導電性高分子の層１の上にエチレンジオキシチオフェン（つまり、２，３－ジヒドロ－チエノ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ジオキシン）またはエチレンジオキシチオフェンとアルキル化エチレンジオキシチオフェンとの混合物をモノマーとして酸化重合により合成された第２の導電性高分子の層２が積層して形成され、その第１の導電性高分子と第２の導電性高分子とで固体電解質１０が構成されている。

【００２７】

なお、この図１に示す固体電解コンデンサでは、第１の導電性高分子の層１と第２の導電性高分子の層２とが１層ずつで固体電解質１０を構成した例を示しているが、上記第１の導電性高分子の層１と第２の導電性高分子の層２とは、必要に応じ、さらに、それぞれ交互に必要層数積層してもよい。

【００２８】

また、アルキル化エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第１の導電性高分子は、耐熱性が悪く、そのアルキル化エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第１の導電性高分子のみで固体電解質を構成して、コンデンサを作製すると、該コンデンサは、耐熱性が悪く、高温条件下の使用での信頼性が低くなる。

【００２９】
これに対し、エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第２の導電性高分子は、耐熱性が優れているので、この第２の導電性高分子の層をアルキル化エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第１の導電性高分子の層に積層することによって、第１の導電性高分子に基づく耐熱性の悪さも改善することができる。
【００３０】
第２の導電性高分子の層の形成は、前記のように、第１の導電性高分子の層を誘電体層上に形成したコンデンサ素子を、エチレンジオキシチオフェン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、取り出して、乾燥することによって行われる。
【００３１】
本発明において、交互に積層とは、アルキル化エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第１の導電性高分子の層とエチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第２の導電性高分子との積層を意味し、同じ第１の導電性高分子同士を積層したり、同じ第２の導電性高分子同士を積層した場合には、交互に積層とは言わない。前記したように、アルキル化エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第１の導電性高分子の「その場重合」による合成は４回以下で繰り返し行ってもよいし、また、エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第２の導電性高分子の「その場重合」による合成は、何回繰り返し行ってもよいが、６回以下の繰り返しにとどめるのが好ましい。
【００３２】
そして、アルキル化エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第１の導電性高分子をコンデンサ素子の誘導体層上に形成するのは、集電体となる誘電体層に接して導電性の高いアルキル化エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第１の導電性高分子を形成することによってＥＳＲの低い固体電解コンデンサが得られるからである。
【００３３】
なお、誘電体層上にという表現を使っているが、これはタンタル、アルミニウム、ニオブなどの弁金属の多孔体に接して形成されている誘電体層の開放面という意味であって、いずれかの状態で誘電体層の上に第１の導電性高分子の層が形成されていればよく、いずれの状態においても、誘電体層の上に第１の導電性高分子の層が配置していることを意味するものではない。
【００３４】
上記のように、コンデンサ素子の誘電体上にアルキル化エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第１の導電性高分子の層を形成し、その上にエチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第２の導電性高分子の層を形成し、必要に応じ、それらを交互に必要数積層して、それらの第１の導電性高分子と第２の導電性高分子とで固体電解質を構成し、その固体電解質をカーボンペースト、銀ペーストで覆った後、外装することによって、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を作製することができる。
【００３５】
ここまでの具体的説明では、第２の導電性高分子の原料モノマーとしてエチレンジオキシチオフェンのみを用いた場合について説明してきたが、エチレンジオキシチオフェンとアルキル化エチレンジオキシチオフェンとを混合したモノマー混合物をエチレンジオキシチオフェンに代えて用い、それによって、第２の導電性高分子の層を形成して、エチレンジオキシチオフェンを単独で用いて形成した第２の導電性高分子とほぼ同様の効果を奏させることができる。
【００３６】
このようにエチレンジオキシチオフェンに代えて用いるエチレンジオキシチオフェンとアルキル化エチレンジオキシチオフェンとの混合物における両者の混合比率は、エチレンジオキシチオフェン１モルに対して、アルキル化エチレンジオキシチオフェンが０．５モル以下、特に０．２５モル以下であることが好ましい。すなわち、エチレンジオキシチオ

フェンに対するアルキル化エチレンジオキシチオフェンの比率が、エチレンジオキシチオフェン１モルに対して０．５モルより高くなると、ＥＳＲを低下させる効果が充分に発現できなくなるおそれがある。なお、以下においても、第２の導電性高分子の合成やそれからなる固体電解質の構成にあたっては、特にエチレンジオキシチオフェンとアルキル化エチレンジオキシチオフェンとの混合物でなければならない場合を除き、エチレンジオキシチオフェンを代表させて説明する。

【００３７】

アルキル化エチレンジオキシチオフェンやエチレンジオキシチオフェン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。

【００３８】

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。

【００３９】

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。

【００４０】

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。

【００４１】

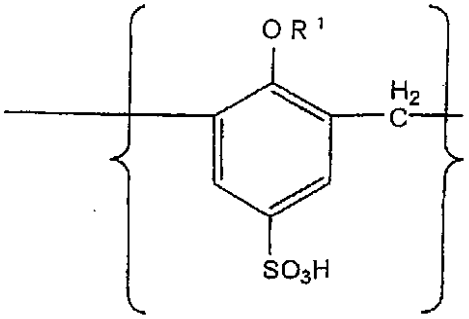
上記スルホン化ポリエステルは、スルホイソフタル酸またはスルホイソフタル酸エステルやスルホテレフタル酸またはスルホテレフタル酸エステルなどのジカルボキシベンゼンスルホン酸やジカルボキシベンゼンスルホン酸ジエステルと、アルキレングリコールとの混合物、場合によっては、それらにテレフタル酸またはテレフタル酸ジメチルを加え、酸化アンチモンや酸化亜鉛などの触媒の存在下で縮重合させたものであり、このスルホン化ポリエステルとしては、その重量平均分子量が５，０００～３００，０００のものが好ましく、その範囲内で、１０，０００以上のものがより好ましく、２０，０００以上のものがさらに好ましく、また、１００，０００以下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。

【００４２】

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。

【００４３】

【化２】



（２）

（式中のＲ^{1}は水素またはメチル基である）

【００４４】

これらの高分子スルホン酸は、導電性高分子の合成時、優れた分散剤としても機能し、重合性モノマーや必要に応じて添加される触媒などを水中または水性液中に均一に分散させ、かつ合成されるポリマー中にドーパントとして取り込まれ、導電性高分子を高い導電性を有するものにさせるとともに、耐熱性が優れた導電性高分子にする要因になるものと考えられる。

【００４５】

第１の導電性高分子の合成にあたって用いるアルキル化エチレンジオキシチオフェンや第２の導電性高分子の合成にあたって用いるエチレンジオキシチオフェンは、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ることが好ましい。また、第１の導電性高分子や第２の導電性高分子は、固体電解コンデンサの作製時に、いわゆる「その場重合」により合成するので、その合成にあたっては、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、特に鉄が好ましい。

【００４６】

「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。

【００４７】

第３の導電性高分子の層の形成には、あらかじめ合成しておいた導電性高分子を含む分散液を用いるので、この第３の導電性高分子の合成にあたっては、化学酸化重合、電解酸化重合のいずれも採用することができ、それらの酸化重合は、水中または水と水混和性溶剤との混合物からなる水性液中で行われる。上記水性液を構成する水混和性溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、アセトン、アセトニトリルなどが挙げられ、これらの水混和性溶剤の水との混合割合としては、水性液全体中の５０質量％以下が好ましい。

【００４８】
そして、この第３の導電性高分子の合成にあたっての化学酸化重合時の温度は、５～９５℃が好ましく、重合時間は、１時間～７２時間が好ましい。
【００４９】
電解酸化重合は、定電流でも定電圧でも行い得るが、例えば、定電流で電解酸化重合を行う場合、電流値としては０．０５ｍＡ／ｃｍ^2～１０ｍＡ／ｃｍ^{2}が好ましく、０．２ｍＡ／ｃｍ^2～４ｍＡ／ｃｍ^{2}がより好ましく、定電圧で電解酸化重合を行う場合は、電圧としては０．５Ｖ～１０Ｖが好ましく、１．５Ｖ～５Ｖがより好ましい。電解酸化重合時の温度としては、５～９５℃が好ましく、特に１０～３０℃が好ましい。また、重合時間としては、１時間～７２時間が好ましく、８時間～２４時間がより好ましい。なお、電解酸化重合にあたっては、触媒として硫酸第一鉄または硫酸第二鉄を添加してもよい。
【００５０】
上記のようにして得られる導電性高分子（第３の導電性高分子）は、重合直後、水中または水性液中に分散した状態で得られ、酸化剤としての過硫酸塩や触媒として用いた硫酸鉄塩やその分解物などを含んでいる。そこで、その不純物を含んでいる導電性高分子の水分散液を超音波ホモジナイザーや遊星ボールミルなどの分散機にかけて不純物を分散させた後、カチオン交換樹脂で金属成分を除去することが好ましい。このときの導電性高分子の粒径としては、１００μｍ以下が好ましく、特に１０μｍ以下が好ましい。その後、エタノール沈殿法、限外濾過法、陰イオン交換樹脂などにより、酸化剤や触媒の分解により生成した硫酸などをできるかぎり除去するのが好ましい。
【００５１】
本発明において、このような第３の導電性高分子を用いる態様も採用しているのは、次の理由に基づいている。
【００５２】
すなわち、本発明の効果は、第１の導電性高分子の層をコンデンサ素子の誘電体層上に形成することと、上記第１の導電性高分子の層と第２の導電性高分子層とを交互に積層することによって奏されるものの、「その場重合」による第１の導電性高分子と第２の導電性高分子だけで固体電解質を構成するには、それらの「その場重合」を多数回繰り返さなければならず、その結果、固体電解コンデンサの作製に長時間を要することになる。
【００５３】
ところが、あらかじめ合成しておいた導電性高分子を含む分散液を利用すれば、「その場重合」による場合に比べて、導電性高分子の層形成を短時間で効率よく行うことができる。そこで、本発明では、上記のような第１の導電性高分子の層と第２の導電性高分子の層との積層による効果が奏し得るようにした上で、それらの層上に導電性高分子を含む分散液を利用して第３の導電性高分子の層を形成することにより、固体電解コンデンサの作製に要する時間を大幅に短縮し、コストの削減を達成したのである。また、上記のように、導電性高分子を含む分散液を利用して導電性高分子の層形成をすることにより、固体電解コンデンサの耐電圧を高めることができる。ただし、その理由については、現在のところ明確ではない。
【００５４】
ここで、本発明において第３の導電性高分子をも用いて固体電解質を構成する例を図２に基づいて説明する。
まず、前記の図１で示した例と同様に、この例においても、コンデンサ素子２０の誘電体層２２上に第１の導電性高分子の層１が形成され、その第１の導電性高分子の層１上に第２の導電性高分子の層２が積層して形成されている。そして、その第２の導電性高分子の層２上に第３の導電性高分子の層３が形成され、それら第１の導電性高分子、第２の導電性高分子および第３の導電性高分子で固体電解質１０が構成されている。
そして、上記第１の導電性高分子と第２の導電性高分子はドーパントとして芳香族系スルホン酸を用いて合成され、第３の導電性高分子はドーパントとして高分子スルホン酸を用いて合成されている。

【００５５】
なお、この図２に示す例においても、第１の導電性高分子の層１と第２の導電性高分子の層２をそれぞれ１層ずつ形成した場合しか示していないが、これら第１の導電性高分子の層１や第２の導電性高分子の層２は、必要に応じ、さらに、それぞれ交互に必要層数積層してもよい。
そして、上記のように、第１の導電性高分子の層１と第２の導電性高分子の層２をそれぞれ複数層ずつ形成する場合においては、第３の導電性高分子の層３は、第２の導電性高分子の層２上のみならず、第１の導電性高分子の層１上に形成される場合もあり得る。
【００５６】
上記のように、第３の導電性高分子をも用いる態様において、第１の導電性高分子や第２の導電性高分子のドーパントとして芳香族系スルホン酸を用いるのは、芳香族系スルホン酸が「その場重合」に適することと、導電性の高い導電性高分子が得られやすいことに基づくものであり、第３の導電性高分子のドーパントとして高分子スルホン酸を用いるのは、前記のように、導電性高分子の合成時に、優れた分散剤としても作用し、導電性高分子を高い導電性を有するものにするとともに、耐熱性の優れたものにできるからである。
【実施例】
【００５７】
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、実施例などで用いるアルキル化エチレンジオキシチオフェン、つまり、エチル化エチレンジオキシチオフェン、プロピル化エチレンジオキシチオフェン、ブチル化エチレンジオキシチオフェンおよびメチル化エチレンジオキシチオフェンの合成例を合成例１～４で示し、また、試験例として、それら実施例などで用いるエチル化エチレンジオキシチオフェン、プロピル化エチレンジオキシチオフェン、ブチル化エチレンジオキシチオフェンおよびメチル化エチレンジオキシチオフェンをそれぞれモノマーとする導電性高分子の導電率および高温貯蔵での導電率の保持率（耐熱性を示す指標になる）をエチレンジオキシチオフェンをモノマーとする導電性高分子のそれらと対比して示す。
【００５８】
合成例１　エチル化エチレンジオキシチオフェン（すなわち、２－エチル－２，３－ジヒドロ－チエノ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ジオキシン）の合成
次の１－（１）～１－（３）の工程を経てエチル化エチレンジオキシチオフェンを合成した。
【００５９】
１－（１）　ブタン－１，２－ジイル－ビス（４－メチルベンゼンスルホネート）〔Ｂｕｔａｎｅ－１，２－ｄｉｙｌ－ｂｉｓ（４－ｍｅｔｈｙｌｂｅｎｚｅｎｅ　ｓｕｌｆｏｎａｔｅ）〕の合成
氷冷下、反応容器にトシルクロリド１４．２５ｋｇ（７３．２８モル）と１，２－ジクロロエタン１６ｋｇを入れ、容器内の温度が１０℃になるまで攪拌し、その中にトリエチルアミン９．３６ｋｇ（９１．６モル）を滴下した。

【００６０】
上記の混合物を攪拌しながら、その混合物に容器内の温度が４０℃を超えないようにしつつ１，２－ブタンジオール３．３６ｋｇ（３６．６４モル）を６０分間かけて注意深く滴下し、容器内の温度を４０℃に保ちながら混合物を６時間攪拌した。反応終了液を室温まで冷却し、水５ｋｇを加えて攪拌し、その後、静置した。
【００６１】
反応終了液を水相と有機相の２層に分け、有機層を濃縮して、黒赤色オイル状物を得た。氷冷下、反応容器にメタノール１．２５ｋｇを入れて攪拌し、そこに上記のようにして得た黒赤色オイル状物を滴下しながら攪拌し、沈殿する白色固体を濾取した。その白色固

体を少量のメタノールで洗浄した後、乾燥し、生成物としてブタン－１，２－ジイル－ビス（４－メチルベンゼンスルホネート）を１２．０５ｋｇ得た。固形分換算での収率は８２％であった。

【００６２】

１－（２）　２－エチル－２，３－ジヒドロ－チエノ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ジオキシン－５，７－ジカルボキシリックアシッド〔２－Ｅｔｈｙｌ－２，３－ｄｉｈｙｄｒｏｔｈｉｅｎｏ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ｄｉｏｘｉｎｅ－５，７－ｄｉｃａｒｂｏｘｙｌｉｃ　ａｃｉｄ〕の合成

反応容器にジソジウム－２，５－ビス（アルコキシカルボニル）チオフェン－３，４－ジオレート〔Ｄｉｓｏｄｉｕｍ－２，５－ｂｉｓ（ａｌｋｏｘｙｃａｒｂｏｎｙｌ）ｔｈｉｏｐｈｅｎｅ－３，４－ｄｉｏｌａｔｅ〕２５０ｇ（０．９モル）と、上記１－（１）のようにして得たブタン－１，２－ジイル－ビス（４－メチルベンゼンスルホネート）７２５ｇ（１．８２モル）と、炭酸カリウム２９ｇ（０．２７モル）と、ジメチルアセトアミド１ｋｇとを入れ、容器内の温度を１２５℃に保ちながら混合物を４時間攪拌した、

【００６３】

反応終了液を濃縮し、残留した茶色固体に５％炭酸水素ナトリウム（$NaHCO_3$）水溶液１．８ｋｇを入れ、室温で１５分攪拌して茶色固体を濾取した。

【００６４】

反応容器に濾取した茶色固体と７％水酸化ナトリウム水溶液１．２５ｋｇを入れて、容器内の温度を８０℃に保ちながら２時間攪拌した。

【００６５】

容器内が室温になるまで冷却した後、容器内の温度が３０℃を超えないようにしつつ反応終了液に９８％硫酸４５５ｇを注意深く滴下し、容器内の温度を８０℃に保ちながら２時間攪拌した。

【００６６】

容器内が室温になるまで攪拌しながら冷却し、沈殿する灰色固体を濾取した。さらに、反応終了液を冷却して灰色固体を濾取した。それらの灰色固体を少量の水で洗浄した後、乾燥し、生成物として２－エチル－２，３－ジヒドロ－チエノ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ジオキシン－５，７－ジカルボキシリックアシッドを１２８ｇ得た。固形分換算での収率は５４％であった。

【００６７】

１－（３）　エチル化エチレンジオキシチオフェンの合成

上記１－（２）のようにして得た２－エチル－２，３－ジヒドロ－チエノ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ジオキシン－５，７－ジカルボキシリックアシッド５００ｇ（１．９４モル）を反応容器内でジメチルホルムアミド１ｋｇに溶解し、そこへ酸化銅１０２ｇを加え、容器内の温度を１２５℃に保ちながら混合物を５．５時間攪拌した。

【００６８】

ジメチルホルムアミドを濃縮し、エチレングリコール１．７ｋｇを入れて、混合物を内圧２０ｈｐａで、徐々に温度を上げながら蒸留し、水と初留を留出させ、エチレングリコールを含有する本留１．８２ｋｇを留出させた。

【００６９】

得られた本留に１０％水酸化ナトリウム水溶液１ｋｇを加え、容器内の温度を１００℃に保ちながら２時間攪拌し、２層に分れた溶液を分液し、そのうちの下層の黄色透明液体を目的物のエチル化エチレンジオキシチオフェンとして１３０ｇ得た。収率は３９％であった。

【００７０】

合成例２　プロピル化エチレンジオキシチオフェン（すなわち、２－プロピル－２，３－ジヒドロ－チエノ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ジオキシン）の合成

次の２－（１）～２－（３）の工程を経てプロピル化エチレンジオキシチオフェンを合成した。

【００７１】
２－（１） ペンタン－１，２－ジイル－ビス（４－メチルベルゼンスルホネート）〔Ｐｅｎｔａｎｅ－１，２－ｄｉｙｌ－ｂｉｓ（４－ｍｅｔｈｙｌｂｅｎｚｅｎｅ ｓｕｌｆｏｎａｔｅ）〕の合成
氷冷下、反応容器にトシルクロリド５．８９ｋｇ（３０モル）と１，２－ジクロロエタン７．３０ｋｇを入れ、容器内の温度が１０℃になるまで撹拌し、その中にトリエチルアミン３．８３ｋｇ（３７．５モル）を滴下した。

【００７２】
上記の混合物を撹拌しながら、容器内の温度が４０℃を超えないようにしつつ、１、２－ペンタンジオール１．５６ｋｇ（１５モル）を６０分かけて注意深く滴下した。容器内の温度を４０℃に保ちながら混合物を６時間撹拌した。反応終了液を室温まで冷却し、水３ｋｇを加えて撹拌し、その後、静置した。

【００７３】
反応終了液を水相と有機相の２層に分け、有機層を濃縮して、黒赤色オイル状物を得た。氷冷下、反応容器に水とメタノールとの質量比１：２の混合物５５０ｇを入れて撹拌し、上記のようにして得た黒赤色オイル状物を滴下しながら撹拌し、沈殿する白色固体を濾取した。その白色固体を少量のメタノールで洗浄し、ついで乾燥して、生成物としてペンタン－１，２－ジイル－ビス（４－メチルベンゼンスルホネート）を３．７７ｋｇ得た。固形分換算での収率は６０％であった。

【００７４】
２－（２） ２－プロピル－２，３－ジヒドロ－チエノ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ジオキシン－５，７－ジカルボキシリックアシッド〔２－Ｐｒｏｐｙｌ－２，３－ｄｉｈｙｄｒｏｔｈｉｅｎｏ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ｄｉｏｘｉｎｅ－５，７－ｄｉｃａｒｂｏｘｙｌｉｃ ａｃｉｄ〕の合成
反応容器にジソジウム－２，５－ビス（アルコキシカルボニル）チオフェン－３，４－ジオレート１．１８ｋｇ（３．８８モル）と、上記２－（１）のようにして得たペンタン－１，２－ジイル－ビス（４－メチルベンゼンスルホネート）２．８０ｋｇ（６．７９モル）と、炭酸カリウム１０７ｇ（０．７７モル）と、ジメチルホルムアミド５ｋｇとを入れ、容器内の温度を１２０℃に保ちながら混合物を４時間撹拌した。

【００７５】
反応終了液を濃縮し、残留した茶色固体に５％炭酸水素ナトリウム水溶液５ｋｇを入れ、室温で１５分間撹拌して茶色固体を濾取した。

【００７６】
反応容器に濾取した茶色固体と７％水酸化ナトリウム水溶液５．３２ｋｇを入れて、容器内の温度を８０℃に保ちながら２時間撹拌した。

【００７７】
容器内が室温になるまで冷却し、容器内の温度が３０℃を超えないようにしながら、反応終了液に９８％硫酸１．９４ｋｇを注意深く滴下し、容器内の温度を８０℃に保ちながら２時間攪拌した。

【００７８】
容器内が室温になるまで撹拌しながら冷却し、沈殿する灰色固体を濾取した。さらに、反応終了液を冷却して灰色固体を濾取した。それらの灰色固体を少量の水で洗浄した後、乾燥して、生成物として２－プロピル－２，３－ジヒドロ－チエノ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ジオキシン－５，７－ジカルボキシリックアシッドを７２７ｇ得た。固形分換算での収率は６８％であった。

【００７９】
２－（３） プロピル化エチレンジオキシチオフェンの合成
上記２－（２）のようにして得た２－プロピル－２，３－ジヒドロ－チエノ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ジオキシン－５，７－ジカルボキシリックアシッド１．１２ｋｇ（４．１

モル）を反応容器内でジメチルホルムアミド１．２ｋｇに溶解し、その中に酸化銅２２７ｇを加え、容器内の温度を１２５℃に保ちながら混合物を５．５時間攪拌した。

【００８０】

ジメチルホルムアミドを濃縮して、エチレングリコール７００ｇを入れて、混合物を内圧２０ｈｐａで、徐々に温度を上げながら蒸留し、水と初留を留出させ、エチレングリコールを含有する本留９００ｇを留出させた。

【００８１】

得られた本留に１０％水酸化ナトリウム水溶液１ｋｇを加え、容器内の温度を１００℃に保ちながら２時間攪拌した後、静置した。

【００８２】

２層に分れた溶液を分液し、そのうちの下層の黄色透明液体を目的物のプロピル化エチレンジオキシチオフェンとして１８０ｇ得た。収率は２４％であった。

【００８３】

合成例３　ブチル化エチレンジオキシチオフェン（すなわち、２－ブチル－２，３－ジヒドロ－チエノ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ジオキシン）の合成

次の３－（１）～３－（３）の工程を経てブチル化エチレンジオキシチオフェンを合成した。

【００８４】

３－（１）　ペンタン－１，２－ジイル－ビス（４－メチルベンゼンスルホネート）〔Ｐｅｎｔａｎｅ－１，２－ｄｉｙｌ－ｂｉｓ（４－ｍｅｔｈｙｌｂｅｎｚｅｎｅ　ｓｕｌｆｏｎａｔｅ）〕の合成

氷冷下、反応容器にトシルクロリド５．８９ｋｇ（３０モル）と１，２－ジクロロエタン７．３ｋｇを入れ、容器内の温度が１０℃になるまで攪拌し、その中にトリエチルアミン３．８３ｋｇ（３７．５モル）を滴下した。

【００８５】

上記の混合物を攪拌しながら、その混合物に容器内の温度が４０℃を超えないようにしつつ１，２－ヘキサンジオール１．７７ｋｇ（１５モル）を６０分かけて注意深く滴下し、容器内の温度を４０℃に保ちながら混合物を６時間攪拌した。

【００８６】

反応終了液を室温まで冷却し、水３ｋｇを加えて攪拌し、その後、静置した。反応終了液を水相と有機相の２層に分け、有機層を濃縮して、黒赤色オイル状物を得た。

【００８７】

氷冷下、反応容器に水とメタノールとの質量比１：２の混合液５５０ｇを入れて攪拌し、そこに上記のようにして得た黒赤色オイル状物を滴下しながら攪拌し、沈殿する白色固体を濾取した。その白色固体を少量のメタノールで洗浄した後、乾燥して、生成物としてヘキサン－１，２－ジイル－ビス（４－メチルベンゼンスルホネート）を３．５２ｋｇ得た。固形分換算での収率は５５％であった。

【００８８】

３－（２）　２－ブチル－２，３－ジヒドロ－チエノ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ジオキシン－５，７－ジカルボキシリックアシッド〔２－Ｂｕｔｙｌ－２，３－ｄｉｈｙｄｒｏｔｈｉｅｎｏ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ｄｉｏｘｉｎｅ－５，７－ｄｉｃａｒｂｏｘｙｌｉｃ　ａｃｉｄ〕の合成

反応容器にジソジウム－２，５－ビス（アルコキシカルボニル）チオフェン－３，４－ジオレート１．１８ｋｇ（３．８８モル）と、上記３－（１）のようにして得たヘキサン－１，２－ジイル－ビス（４－メチルベンゼンスルホネート）２．９ｋｇ（６．７９モル）と、炭酸カリウム１０７ｇ（０．７７モル）と、ジメチルホルムアミド５ｋｇとを入れ、容器内の温度を１２０℃に保ちながら混合物を４時間攪拌した。

【００８９】

反応終了液を濃縮し、残留した茶色固体に５％炭酸水素ナトリウム水溶液５ｋｇを入れ

、室温で１５分間攪拌して茶色固体を濾取した。反応容器に濾取した茶色固体と７％水酸化ナトリウム水溶液５．３２ｋｇを入れて、容器内の温度を８０℃に保ちながら２時間攪拌した。

【００９０】

容器内が室温になるまで冷却し、容器内の温度が３０℃を超えないようにしつつ反応終了液に９８％硫酸７５９ｇを注意深く滴下し、容器内の温度を８０℃に保ちながら２時間攪拌した。

【００９１】

容器内が室温になるまで攪拌しながら冷却し、沈殿する灰色固体を濾取した。さらに、反応終了液を冷却して灰色固体を濾取した。それらの灰色固体を少量の水で洗浄した後、乾燥して、生成物として２－ブチル－２，３－ジヒドロ－チエノ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ジオキシン－５，７－ジカルボキシリックアシッドを６８９ｇ得た。固形分換算での収率は６２％であった。

【００９２】

３－（３）　ブチル化エチレンジオキシチオフェンの合成

上記３－（２）のようにして得た２－ブチル－２，３－ジヒドロ－チエノ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ジオキシン－５，７－ジカルボキシリックアシッド１．１８ｋｇ（４．１１モル）を反応容器内で１．２ｋｇのジメチルホルムアミドに溶解し、酸化銅２２７ｇを加え、容器内の温度を１２５℃に保ちながら、混合物を５．５時間攪拌した。

【００９３】

次に、上記ジメチルホルムアミドを濃縮し、エチレングリコール７００ｇを入れて、反応混合物を内圧２０ｈｐａで、徐々に温度を上げながら蒸留し、水と初留を留出させ、エチレングリコールを含有する本留９００ｇを留出させた。

【００９４】

得られた本留に１０％水酸化ナトリウム水溶液を加え、容器内の温度を１００℃に保ちながら２時間攪拌し、その後、静置した。

【００９５】

２層に分れた溶液を分液し、そのうちの下層の黄色透明液体を生成物のブチル化エチレンジオキシチオフェンとして１３０ｇ得た。収率は１６％であった。

【００９６】

合成例４　メチル化エチレンジオキシチオフェン（すなわち、２－メチル－２，３－ジヒドロ－チエノ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ジオキシン）の合成

次の４－（１）～４－（３）の工程を経てメチル化エチレンジオキシチオフェンを合成した。

【００９７】

４－（１）　プロパン－１，２－ジイル－ビス（４－メチルベンゼンスルホネート）〔Ｐｒｏｐａｎｅ－１，２－ｄｉｙｌ－ｂｉｓ（４－ｍｅｔｈｙｌｂｅｎｚｅｎｅ　ｓｕｌｆｏｎａｔｅ）〕の合成

氷冷下、反応容器にトシルクロリド７．８６ｋｇ（４０モル）と１，２－ジクロロエタン７ｋｇを入れ、容器内の温度が１０℃になるまで攪拌し、その中にトリエチルアミン５．１１ｋｇ（５０モル）を滴下した。

【００９８】

上記の混合物を攪拌しながら、その混合物に容器内の温度が４０℃を超えないようにしつつ１，２－プロパンジオール１．５５ｋｇ（２０モル）を６０分かけて注意深く滴下し、容器内の温度を４０℃に保ちながら混合物を６時間攪拌した。

【００９９】

反応終了液を室温まで冷却し、水４ｋｇを加えて攪拌し、その後、静置した。反応終了液を水相と有機相の２層に分け、有機層を濃縮して、黒赤色オイル状物を得た。

【０１００】

氷冷下、反応容器にメタノール５００ｇを入れて攪拌し、そこに上記のようにして得た黒赤色オイル状物を滴下しながら攪拌し、沈殿する白色固体を濾取した。その白色固体を少量のメタノールで洗浄した後、乾燥して、生成物としてプロパン－１，２－ジイル－ビス（４－メチルベンゼンスルホネート）を３．８７ｋｇ得た。固形分換算での収率は５０％であった。

【０１０１】

４－（２）　２－メチル－２，３－ジヒドロ－チエノ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ジオキシン－５，７－ジカルボキシリックアシッド〔２－Ｍｅｔｈｙｌ－２，３－ｄｉｈｙｄｒｏｔｈｉｅｎｏ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ｄｉｏｘｉｎｅ－５，７－ｄｉｃａｒｂｏｘｙｌｉｃ　ａｃｉｄ〕の合成

反応容器にジソジウム－２，５－ビス（アルコキシカルボニル）チオフェン－３，４－ジオレート５０８ｇ（１．６７モル）と、上記４－（１）のようにして得たプロパン－１，２－ジイル－ビス（４－メチルベンゼンスルホネート）９６０ｇ（２．５モル）と、炭酸カリウム４６ｇ（０．３３モル）と、ジメチルホルムアミド２．５ｋｇとを入れ、容器内の温度を１２０℃に保ちながら混合物を４時間攪拌した。

【０１０２】

反応終了液を濃縮し、残留した茶色固体に５％炭酸水素ナトリウム水溶液３．７ｋｇを入れ、室温で１５分間攪拌して茶色固体を濾取した。反応容器に濾取した茶色固体と７％水酸化ナトリウム水溶液２．４７ｋｇを入れて、容器内の温度を８０℃に保ちながら２時間攪拌した。

【０１０３】

容器内が室温になるまで冷却し、容器内の温度が３０℃を超えないようにしつつ反応終了液に９８％硫酸７５９ｇを注意深く滴下し、容器内の温度を８０℃に保ちながら２時間攪拌した。

【０１０４】

容器内が室温になるまで攪拌しながら冷却し、沈殿する灰色固体を濾取した。さらに、反応終了液を冷却して灰色固体を濾取した。それらの灰色固体を少量の水で洗浄した後、乾燥して、生成物として２－メチル－２，３－ジヒドロ－チエノ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ジオキシン－５，７－ジカルボキシリックアシッドを３１０ｇ得た。固形分換算での収率は７６％であった。

【０１０５】

４－（３）　メチル化エチレンジオキシチオフェン（２－メチル－２，３－ジヒドロ－チエノ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ジオキシン）の合成

上記４－（２）のようにして得た２－メチル－２，３－ジヒドロ－チエノ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ジオキシン－５，７－ジカルボキシリックアシッド８８０ｇ（３．６モル）を反応容器内で３ｋｇのポリエチレングリコール３００（林純薬工業社製）に溶解し、酸化銅１７６ｇを加え、混合物を内圧２０ｈｐａで、徐々に温度を上げながら蒸留し、水と初留を留出させ、ポリエチレングリコール３００を含有する本留に水４００ｇを加えて攪拌し、静置した。

【０１０６】

２層に分れた溶液を分液し、そのうちの下層の黄色透明液体を生成物のメチル化エチレンジオキシチオフェンとして３４３ｇ得た。収率は６０％であった。

【０１０７】

試験例

エチル化エチレンジオキシチオフェン、プロピル化エチレンジオキシチオフェン、ブチル化エチレンジオキシチオフェン、メチル化エチレンジオキシチオフェンおよびエチレンジオキシチオフェンをそれぞれモノマーとして導電性高分子を合成（製造）して、その特性を比較した。

【０１０８】

酸化剤兼ドーパントとしては、濃度が４０％のパラトルエンスルホン酸鉄ｎ－ブタノー

ル溶液（テイカ社製、上記パラトルエンスルホン酸鉄におけるパラトルエンスルホン酸と鉄とのモル比は２．８：１である）を用い、上記エチル化エチレンジオキシチオフェン、プロピル化エチレンジオキシチオフェン、ブチル化エチレンジオキシチオフェン、メチル化エチレンジオキシチオフェンおよびエチレンジオキシチオフェンのそれぞれ６０μｌに、上記４０％パラトルエンスルホン酸鉄ｎ－ブタノール溶液をそれぞれ５００μｌずつ添加し、充分かき混ぜることにより、上記モノマーの化学酸化重合を開始させ、それらを直ちに、３ｃｍ×５ｃｍのセラミックプレート上に１８０μｌ滴下し、相対湿度６０％、温度２５℃で３時間重合させた後、上記セラミックプレートを水中に浸漬して洗浄し、次いで、１５０℃で２４時間乾燥してセラミックプレート上にドーパントとしてパラトルエンスルホン酸を含む導電性高分子をシート状に形成した。

【０１０９】

次に上記セラミックプレート上の導電性高分子シートに１．５トンの荷重をかけたまま５分間静置してシートにかかる圧力を均等にした後、該導電性高分子の導電率を４探針方式の測定器（三菱化学社製ＭＣＰ－Ｔ６００）により測定した。その結果を表１に示す。

【０１１０】

また、上記導電率測定後の各導電性高分子シートを１５０℃の恒温槽中に静置状態で貯蔵し、４８時間経過後の導電率を測定し、導電率の保持率を求めた。その結果も表１に示す。なお、表１には、導電性高分子の合成にあたって用いたモノマーも示しているが、その種類を示すにあたっては、スペース上の関係で、簡略化して、「エチル化エチレンジオキシチオフェン」は「エチル化ＥＤＯＴ」で、「プロピル化エチレンジオキシチオフェン」は「プロピル化ＥＤＯＴ」で、「ブチル化エチレンジオキシチオフェン」は「ブチル化ＥＤＯＴ」で、「メチル化エチレンジオキシチオフェン」は「メチル化ＥＤＯＴ」で、「エチレンジオキシチオフェン」は「ＥＤＯＴ」で示している。

【０１１１】

なお、導電率の保持率は、経時後の導電率を初期導電率（１５０℃の恒温槽中での貯蔵前に測定した導電率）で割り、パーセント（％）表示したものである。これを式で表すと、次のようになる。保持率の高い方が、熱に対する導電率の低下が起こりにくいことになり、耐熱性が優れていることを示す。

【０１１２】

【数１】

$$\text{導電率の保持率(\%)} = \frac{\text{経時後の導電率}}{\text{初期導電率}} \times 100$$

【０１１３】

【表１】

モノマー	導電率（Ｓ／ｃｍ）	導電率の保持率（％）
エチル化ＥＤＯＴ	１８９	３７
プロピル化ＥＤＯＴ	１８２	３２
ブチル化ＥＤＯＴ	１７０	２９
メチル化ＥＤＯＴ	１４０	４９
ＥＤＯＴ	１０２	７５

【０１１４】
表１に示すように、モノマーとしてエチル化ＥＤＯＴ（つまり、エチル化エチレンジオキシチオフェン）、プロピル化ＥＤＯＴ（つまり、プロピル化エチレンジオキシチオフェン）、ブチル化ＥＤＯＴ（つまり、ブチル化エチレンジオキシチオフェン）およびメチル化ＥＤＯＴ（つまり、メチル化エチレンジオキシチオフェン）を用いて合成した各導電性高分子は、モノマーとしてＥＤＯＴ（つまり、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に比べて、導電率が高く、導電性が優れている。ただし、それら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は、いずれも、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に比べて導電率の保持率が低く、耐熱性が悪かった。

【０１１５】
〔タンタル固体電解コンデンサでの評価〕
実施例１
この実施例１やそれに続く実施例２～６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。

【０１１６】
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２０Ｖ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コンデンサ素子とした。

【０１１７】
次に、上記コンデンサ素子を濃度が３５ｖ／ｖ％のエチル化エチレンジオキシチオフェン溶液（エタノール溶液）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、上記コンデンサ素子を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２００：２００：１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漬し、３０秒後に取り出し、室温で１０分間放置した後、７０℃で１０分間加熱して、重合を行い、その後、純水中に浸漬し、３０分間放置した後、取り出して７０℃で３０分間乾燥した。そして、この操作をさらにもう１回繰り返して、第１の導電性高分子の層を形成した。なお、上記の乳化剤入りの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である。

【０１１８】

次に、上記第１の導電性高分子の層を誘電体層上に形成したコンデンサ素子を、濃度が３５ｖ／ｖ％のエチレンジオキシチオフェン溶液（エタノール溶液）に浸漬し、１分後に取り出し、５分間放置した。その後、上記コンデンサ素子を、前記と同様の乳化剤入りの酸化剤兼ドーパント溶液に浸漬し、３０秒後に取り出し、室温で１０分間放置した後、７０℃で１０分間加熱して、重合を行い、その後、純水中に浸漬し、３０分間放置した後、取り出して７０℃で３０秒間乾燥した。そして、この操作をさらにもう１回繰り返して、第２の導電性高分子の層を形成した。

【０１１９】

上記のような第１の導電性高分子の層形成と第２の導電性高分子の層形成をそれぞれ交互に３回ずつ行って、第１の導電性高分子と第２の導電性高分子とで固体電解質を構成した後、カーボンペースト、銀ペーストで上記固体電解質を覆い、外装材で外装して、タンタル固体電解コンデンサを作製した。なお、上記固体電解質の構成にあたり、「その場重合」による第１の導電性高分子の合成は６回、第２の導電性高分子の合成は６回、計１２回の「その場重合」を行った。

【０１２０】

つまり、この実施例１の固体電解コンデンサでは、コンデンサ素子の誘電体層側から、エチル化エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第１の導電性高分子（「その場重合」２回実施）の層、エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第２の導電性高分子（「その場重合」２回実施）の層、エチル化エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第１の導電性高分子の層（「その場重合」２回実施）、エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第２の導電性高分子の層（「その場重合」２回実施）、エチル化エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第１の導電性高分子の層（「その場重合」２回実施）、エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第２の導電性高分子の層（「その場重合」２回実施）が順次形成されていて、それら第１の導電性高分子と第２の導電性高分子とで固体電解質が構成されている。

【０１２１】

実施例２

第１の導電性高分子の合成にあたり、濃度が３５ｖ／ｖ％のエチル化エチレンジオキシチオフェン溶液（エタノール溶液）に代えて、濃度が３５ｖ／ｖ％のプロピル化エチレンジオキシチオフェン溶液（エタノール溶液）を用いた以外は、すべて実施例１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。

【０１２２】

つまり、この実施例２の固体電解コンデンサでは、コンデンサ素子の誘電体層側から、プロピル化エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第１の導電性高分子（「その場重合」２回実施）の層、エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第２の導電性高分子（「その場重合」２回実施）の層、プロピル化エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第１の導電性高分子の層（「その場重合」２回実施）、エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第２の導電性高分子の層（「その場重合」２回実施）、プロピル化エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第１の導電性高分子の層（「その場重合」２回実施）、エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第２の導電性高分子の層（「その場重合」２回実施）が順次形成されていて、それら第１の導電性高分子と第２の導電性高分子とで固体電解質が構成されている。

【０１２３】

実施例３

モノマーとしてエチル化エチレンジオキシチオフェンを用いて実施例１と同様に「その場重合」（ただし、１回実施）による第１の導電性高分子の合成を行って、第１の導電性高分子の層を形成し、その第１の導電性高分子の層の上に、モノマーとしてエチレンジオキシチオフェンを用いて実施例１と同様に「その場重合」（ただし、１回実施）による第２の導電性高分子の合成を行って、第２の導電性高分子の層を形成し、以後、その第１の導電性高分子の層形成と第２の導電性高分子の層形成をそれぞれ交互に５回ずつ繰り返し

て、第１の導電性高分子と第２の導電性高分子とで固体電解質を構成し、以後、実施例１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。

【０１２４】
つまり、この実施例３の固体電解コンデンサでは、コンデンサ素子の誘電体層側から、エチル化エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第１の導電性高分子の層とエチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第２の導電性高分子の層がそれぞれ交互に６層ずつ積層され、それら第１の導電性高分子と第２の導電性高分子とで固体電解質が構成されている。

【０１２５】
実施例４
モノマーとしてエチル化エチレンジオキシチオフェンを用いて実施例１と同様の「その場重合」を２回繰り返して、第１の導電性高分子の層を形成し、その第１の導電性高分子の層の上に、モノマーとしてエチレンジオキシチオフェンを用いて実施例１と同様の「その場重合」を２回繰り返して、第２の導電性高分子の層を形成し、さらに、その第２の導電性高分子の層の上に、上記と同様の「その場重合」による第１の導電性高分子の合成を２回繰り返して、２層目の第１の導電性高分子の層を形成し、その第１の導電性高分子の層の上に、上記と同様の「その場重合」による第２の導電性高分子の合成を６回繰り返して、２層目の第２の導電性高分子の層を形成し、それらの第１の導電性高分子と第２の導電性高分子とで固体電解質を構成し、以後、実施例１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。
【０１２６】
つまり、この実施例４の固体電解コンデンサでは、コンデンサ素子の誘電体層側から、エチル化エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第１の導電性高分子（「その場重合」２回実施）の層、エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第２の導電性高分子（「その場重合」２回実施）の層、エチル化エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第１の導電性高分子の層（「その場重合」２回実施）、エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第２の導電性高分子の層（「その場重合」６回実施）が順次形成されていて、それら第１の導電性高分子と第２の導電性高分子とで固体電解質が構成されている。
【０１２７】
実施例５
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２０Ｖ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、コンデンサ素子とした。
【０１２８】
上記コンデンサ素子を、濃度が２５ｖ／ｖ％のエチル化エチレンジオキシチオフェン溶液（エタノール溶液）に浸漬し、１分後に取り出し、５分間放置し、その後、あらかじめ用意しておいた濃度が４０％のパラトルエンスルホン酸鉄エタノール溶液に浸漬し、３０秒間後に取り出し、室温で８０分間放置して、「その場重合」により第１の導電性高分子を合成し、その後、エタノール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。この操作をさらにもう１回繰り返して、第１の導電性高分子の層を形成した。
【０１２９】
次に、上記のようにして、誘電体層上に第１の導電性高分子の層を形成したコンデンサ素子を、濃度が２５ｖ／ｖ％のエチレンジオキシチオフェン溶液（エタノール溶液）に浸漬し、１分後に取り出し、５分間放置し、その後、濃度が４０％のパラトルエンスルホン酸鉄エタノール溶液に浸漬し、３０秒間後に取り出し、室温で８０分間放置して、「その場重合」により第２の導電性高分子を合成し、その後、エタノール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。この操作をさら

にもう１回繰り返して、第２の導電性高分子の層を形成した。

【０１３０】

そして、上記第１の導電性高分子の層の形成と第２の導電性高分子の層の形成をそれぞれ交互に２回ずつ繰り返して、それらの第１の導電性高分子と第２の導電性高分子とで固体電解質を構成し、以後、実施例１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。

【０１３１】

つまり、この実施例５の固体電解コンデンサでは、コンデンサ素子の誘電体層側から、エチル化エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第１の導電性高分子（「その場重合」２回実施）の層、エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第２の導電性高分子（「その場重合」２回実施）の層、エチル化エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第１の導電性高分子の層（「その場重合」２回実施）、エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第２の導電性高分子の層（「その場重合」２回実施）、エチル化エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第１の導電性高分子の層（「その場重合」２回実施）、エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第２の導電性高分子の層（「その場重合」２回実施）が順次形成されていて、それら第１の導電性高分子と第２の導電性高分子とで固体電解質が構成されている。

【０１３２】

実施例６

第１の導電性高分子の合成にあたり、濃度が３５ｖ／ｖ％のエチル化エチレンジオキシチオフェン溶液（エタノール溶液）に代えて、濃度が３５ｖ／ｖ％のメチル化エチレンジオキシチオフェン溶液（エタノール溶液）を用いた以外は、すべて実施例１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。

【０１３３】

つまり、この実施例６の固体電解コンデンサでは、コンデンサ素子の誘電体層側から、メチル化エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第１の導電性高分子（「その場重合」２回実施）の層、エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第２の導電性高分子（「その場重合」２回実施）の層、メチル化エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第１の導電性高分子の層（「その場重合」２回実施）、エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第２の導電性高分子の層（「その場重合」２回実施）、メチル化エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第１の導電性高分子の層（「その場重合」２回実施）、エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第２の導電性高分子の層（「その場重合」２回実施）が順次形成されていて、それら第１の導電性高分子と第２の導電性高分子とで固体電解質が構成されている。

【０１３４】

比較例１

濃度が３５ｖ／ｖ％のエチル化エチレンジオキシチオフェン溶液（エタノール溶液）に代えて、濃度が３５ｖ／ｖ％のエチレンジオキシチオフェン溶液（エタノール溶液）を用いた以外は、すべて実施例１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。

【０１３５】

つまり、この比較例１のタンタル固体電解コンデンサでは、エチレンジオキシチオフェンを「その場重合」により１２回重合していて、固体電解質はすべてエチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第２の導電性高分子で構成されている。

【０１３６】

比較例２

濃度が３５ｖ／ｖ％のエチル化エチレンジオキシチオフェン溶液（エタノール溶液）のみを用いて、「その場重合」により１２回重合を行った以外は、すべて実施例１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。

【０１３７】
つまり、この比較例２のタンタル固体電解コンデンサでは、固体電解質はすべてエチル化エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第１の導電性高分子で構成されている。
【０１３８】
比較例３
濃度が３５ｖ／ｖ％のプロピル化エチレンジオキシチオフェン溶液（エタノール溶液）のみを用いて、「その場重合」により１２回重合を行った以外は、すべて実施例１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。
【０１３９】
つまり、この比較例３のタンタル固体電解コンデンサでは、固体電解質はすべてプロピル化エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第１の導電性高分子で構成されている。
【０１４０】
比較例４
濃度が２５ｖ／ｖ％のエチル化エチレンジオキシチオフェン溶液（エタノール溶液）に代えて、濃度が２５ｖ／ｖ％のエチレンジオキシチオフェン溶液（エタノール溶液）を用いて、「その場重合」により１２回重合を行った以外は、すべて実施例５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。
【０１４１】
つまり、この比較例４のタンタル固体電解コンデンサでは、固体電解質はすべてエチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第２の導電性高分子で構成されている。

【０１４２】
そして、この比較例４のタンタル固体電解コンデンサと前記の比較例１のタンタル固体電解コンデンサとは、いずれも、固体電解質をエチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第２の導電性高分子のみで構成しているが、比較例１のタンタル固体電解コンデンサでは、ドーパントとしてフェノールスルホン酸を用い、酸化剤として過硫酸アンモニウムを用いて、エチレンジオキシチオフェンを酸化重合しているのに対し、この比較例４のタンタル固体電解コンデンサでは、ドーパントとしてパラトルエンスルホン酸を用い、酸化剤として鉄を用いて、エチレンジオキシチオフェンを酸化重合している点が相違している。
【０１４３】
比較例５
濃度が２５ｖ／ｖ％のプロピル化エチレンジオキシチオフェン溶液（エタノール溶液）のみを用いて、「その場重合」により１２回重合を行った以外は、すべて実施例５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。
【０１４４】
つまり、この比較例５のタンタル固体電解コンデンサでは、固体電解質はすべてプロピル化エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第１の導電性高分子で構成されている。
【０１４５】
そして、この比較例５のタンタル固体電解コンデンサと前記の比較例３のタンタル固体電解コンデンサとは、いずれも、固体電解質をプロピル化エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第１の導電性高分子のみで構成しているが、比較例３のタンタル固体電解コンデンサでは、ドーパントとしてフェノールスルホン酸を用い、酸化剤として過硫酸アンモニウムを用いて、プロピル化エチレンジオキシチオフェンを酸化重合しているのに対し、この比較例５のタンタル固体電解コンデンサでは、ドーパントとしてパラトルエンスルホン酸を用い、酸化剤として鉄を用いて、プロピル化エチレンジオキシチオフェンを酸化重合している点が相違している。
【０１４６】

比較例６

濃度が３５ｖ／ｖ％のメチル化エチレンジオキシチオフェン溶液（エタノール溶液）のみを用いて、「その場重合」により１２回重合を行った以外は、すべて実施例１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。

【０１４７】

つまり、この比較例６のタンタル固体電解コンデンサでは、固体電解質はすべてメチル化エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第１の導電性高分子で構成されている。

【０１４８】

上記のように作製した実施例１～６および比較例１～６のタンタル固体電解コンデンサについて、そのＥＳＲおよび静電容量を測定した。その結果を表２に示す。なお、ＥＳＲおよび静電容量の測定方法は以下に示す通りである。ＥＳＲの測定にはＨＥＷＬＥＷＴＴ ＰＡＣＫＡＲＤ社製のＬＣＲメーター（４２８４Ａ）を用い、２５℃、１００ｋＨｚでＥＳＲを測定し、静電容量の測定にはＨＥＷＬＥＷＴＴ ＰＡＣＫＡＲＤ社製のＬＣＲメーター（４２８４Ａ）を用い、２５℃、１２０Ｈｚで静電容量を測定した。それらの測定は、各試料とも、１０個ずつについて行い、表２に示すＥＳＲ値および静電容量値は、それら１０個の平均値を求め、ＥＳＲに関しては小数点第２位を四捨五入し、静電容量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。

【０１４９】

また、上記実施例１～６および比較例１～６のタンタル固体電解コンデンサについて、漏れ電流を測定し、漏れ電流不良の発生を調べた。その結果も表２に示す。なお、漏れ電流の測定方法および漏れ電流不良発生の評価方法は次の通りである。

【０１５０】

漏れ電流：

タンタル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。

漏れ電流不良の発生：

上記漏れ電流の測定において、漏れ電流が１００μＡ以上のものは漏れ電流不良が発生していると判断した。

【０１５１】

なお、この漏れ電流不良の発生の有無を調べた結果の表２への表示にあたっては、試験に供した全コンデンサ個数を分母に示し、漏れ電流不良の発生があったコンデンサ個数を分子に示す態様で「漏れ電流不良発生個数」として表示している。

【０１５２】

【表２】

	ESR（mΩ）	静電容量（μＦ）	漏れ電流不良発生個数（個）
実施例１	９．０	２５９	０／１０
実施例２	９．２	２５７	０／１０
実施例３	９．６	２５８	０／１０
実施例４	８．９	２５９	０／１０
実施例５	８．８	２５７	０／１０
実施例６	１０．９	２５４	０／１０
比較例１	１５．３	２５８	１／１０
比較例２	１７．４	２４８	０／１０
比較例３	１９．３	２４４	０／１０
比較例４	１４．２	２５６	２／１０
比較例５	１８．１	２４２	０／１０
比較例６	１５．９	２５３	０／１０

【０１５３】

また、上記特性測定後の実施例１～６および比較例１～６のタンタル固体電解コンデンサ（以下、これら実施例１～６および比較例１～６の「タンタル固体電解コンデンサ」に関して簡略化して「コンデンサ」という）を１５０℃の恒温槽中に静置状態で貯蔵し、１００時間後に、前記と同様に、ＥＳＲおよび静電容量の測定を行った。その結果を表３に示す。

【０１５４】

【表３】

	ESR (mΩ)	静電容量 (μＦ)
実施例１	９．９	２５７
実施例２	９．９	２５５
実施例３	１０．４	２５６
実施例４	９．６	２５７
実施例５	９．６	２５５
実施例６	１２．１	２５１
比較例１	１６．９	２５６
比較例２	３３．４	２４２
比較例３	４５．２	２３８
比較例４	１６．８	２５４
比較例５	４３．９	２３６
比較例６	１７．９	２５１

【０１５５】

表２に示すように、実施例１～６のコンデンサは、比較例１のコンデンサに比べて、ＥＳＲが低く、コンデンサとしての特性が優れていた。すなわち、モノマーとしてアルキル化エチレンジオキシチオフェン（つまり、２－アルキル－２，３－ジヒドロチエノ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ジオキシン）を用いて合成した第１の導電性高分子の層とモノマーとしてエチレンジオキシチオフェン（つまり、２，３－ジヒドロチエノ〔３，４－ｂ〕〔１，４〕ジオキシン）を用いて合成した第２の導電性高分子の層とを交互に積層して固体電解質を構成した実施例１～６のコンデンサは、モノマーとしてエチレンジオキシチオフェンを用いて合成した第２の導電性高分子のみで固体電解質を構成した比較例１のコンデンサに比べて、ＥＳＲが低く、コンデンサとしての特性が優れていた。これは、実施例１～６のコンデンサの固体電解質の一部を構成する第１の導電性高分子が、比較例１のコンデンサの固体電解質として用いられている第２の導電性高分子に比べて、導電率が高いことに基づくものと考えられる。

【０１５６】

また、比較例１と同様に、モノマーとしてエチレンジオキシチオフェンを用いて合成した第２の導電性高分子の層のみで固体電解質を構成した比較例４のコンデンサも、比較例１とはドーパントや酸化剤を変えているものの、やはり、実施例１～６のコンデンサに比

べて、ＥＳＲが高（大き）かった。

【０１５７】

なお、比較例２のコンデンサに用いられているエチル化エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする導電性高分子、比較例３と比較例５のコンデンサに用いられているプロピル化エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする導電性高分子や比較例６のコンデンサに用いられているメチル化エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする導電性高分子（これらの導電性高分子は第１の導電性高分子に該当するものである）は、前記表１に示すように、比較例１や比較例４のコンデンサに用いられているエチレンジオキシチオフェンをモノマーとする導電性高分子（この導電性高分子は第２の導電性高分子に該当するものである）より導電性が優れているにもかかわらず、これら比較例２～３や比較例５～６のコンデンサは、表２に示すように、比較例１や比較例４のコンデンサより、ＥＳＲが大きくなっていた。これは、コンデンサの作製にあたって、導電性高分子を何層も積層していく段階で、比較例２～３や比較例５～６のコンデンサは、比較例１や比較例４のコンデンサに比べて、その導電性高分子層の積層時に導電性高分子間の接触抵抗が高くなったことによるものと考えられる。

【０１５８】

また、表３に示すように、実施例１～６のコンデンサは、比較例２～３や比較例５～６のコンデンサに比べて、高温での貯蔵によるＥＳＲの増加が少なく、耐熱性が優れていた。さらに、表２に示すように、実施例１～６のコンデンサには漏れ電流不良の発生がなかったが、エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第２の導電性高分子のみで固体電解質を構成した比較例１や比較例４のコンデンサでは、漏れ電流不良の発生があり、酸化剤として鉄を用いた比較例４のコンデンサでは、比較例１のコンデンサより、漏れ電流不良の発生が多かった。

【０１５９】

実施例７

これまでの実施例１～６では、「その場重合」により合成した第１の導電性高分子の層と第２の導電性高分子の層との交互積層による導電性高分子のみを固体電解質として用いてタンタル固体電解コンデンサを作製してきたが、この実施例７やそれに続く実施例８～１１では、上記のような第１の導電性高分子の層と第２の導電性高分子の層とを交互に積層した導電性高分子層上にさらに他の導電性高分子、つまり、第３の導電性高分子の層を形成して、それら第１、第２および第３の導電性高分子で固体電解質を構成して、タンタル固体電解コンデンサを作製し、その特性を評価する。

【０１６０】

まず、この実施例７やそれに続く実施例８～１１で第３の導電性高分子の層を作製するための導電性高分子を含む分散液を次に示すようにして調製した。

【０１６１】

ドーパントとなる高分子スルホン酸としては、ポリスチレンスルホン酸とスルホン化ポリエステルを用いた。

【０１６２】

以下、導電性高分子を含む分散液の調製を具体的に示すと、まず、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。

【０１６３】
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、ポリスチレンスルホン酸をドーパントとする導電性高分子を含む分散液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。
【０１６４】
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。
【０１６５】
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。
【０１６６】
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、高沸点溶剤としてジメチルスルホキシドを４ｇ添加し、攪拌して、スルホン化ポリエステルをドーパントとする導電性高分子を含む分散液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。
【０１６７】
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、導電性高分子を含む分散液を得た。
【０１６８】
次にタンタル固体電解コンデンサの作製を具体的に示す。まず、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コンデンサ素子とした。次に、濃度が３５ｖ／ｖ％のエチル化エチレンジオキシチオフェン溶液（エタノール溶液）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。
【０１６９】
その後、あらかじめ用意したおいた濃度が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２００：２００：１の質量比で混合した混合物からなる乳化剤（ドデシルアミンオキサイド）入りの酸化剤兼ドーパント（ドーパントはフェノールスルホン酸であり、このフェノールスルホン酸の分子量は１７４である）溶液中に浸漬し、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、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。この操作をさらにもう１回繰り返した後、１５０℃で１時間乾燥して、第１の導電性高分子の層を形成した。
【０１７０】
上記のようにして誘電体層上に第１の導電性高分子の層を形成したコンデンサ素子を、濃度が３５ｖ／ｖ％のエチレンジオキシチオフェン溶液（エタノール溶液）に浸漬し、１

分後に取り出し、５分間放置した。その後、上記コンデンサ素子を、上記と同様の乳化剤入り酸化剤兼ドーパント溶液に浸漬し、３０秒後に取り出し、室温で１０分間放置した後、７０℃で１０分間加熱して、重合を行い、その後、純水中に浸漬し、３０分間放置した後、取り出して７０℃で３０秒間乾燥した。そして、この操作を４回繰り返して、第２の導電性高分子の層を形成した。

【０１７１】

次に上記のように第１の導電性高分子の層と第２の導電性高分子の層とを交互に積層したコンデンサ素子を、前記のように高分子スルホン酸（重量平均分子量が１００，０００のポリスチレンスルホン酸と重量平均分子量が２７，０００のスルホン化ポリエステル）をドーパントとする導電性高分子を含む分散液に浸漬し、１分間放置した後、取り出し、５０℃で１０分、１５０℃で１０分間乾燥する操作を２回繰り返して、第３の導電性高分子の層を形成した。

【０１７２】

上記のようにして、第１の導電性高分子と第２の導電性高分子と第３の導電性高分子とで固体電解質を構成した後、該固体電解質をカーボンペースト、銀ペーストで覆い、外装材で外装してタンタル固体電解コンデンサを作製した。

【０１７３】

つまり、この実施例７の固体電解コンデンサでは、コンデンサ素子の誘電体層側から、エチル化エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第１の導電性高分子（「その場重合」２回実施）の層、エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第２の導電性高分子（「その場重合」４回実施）の層および高分子スルホン酸をドーパントとする第３の導電性高分子（導電性高分子を含む分散液への浸漬を２回実施）の層が順次形成されていて、それら第１の導電性高分子、第２の導電性高分子および第３の導電性高分子で固体電解質が構成されている。

【０１７４】

実施例８

濃度が３５ｖ／ｖ％のエチル化エチレンジオキシチオフェン溶液（エタノール溶液）に代えて、濃度が３５ｖ／ｖ％のプロピル化エチレンジオキシチオフェン溶液（エタノール溶液）を用いた以外は、すべて実施例７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。

【０１７５】

つまり、この実施例８の固体電解コンデンサでは、コンデンサ素子の誘電体層側から、プロピル化エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第１の導電性高分子（「その場重合」２回実施）の層、エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第２の導電性高分子（「その場重合」４回実施）の層および実施例７と同様の高分子スルホン酸をドーパントとする第３の導電性高分子の層が順次形成されていて、それら第１の導電性高分子、第２の導電性高分子および第３の導電性高分子で固体電解質が構成されている。

【０１７６】

実施例９

実施例７において、エチル化エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする「その場重合」を２回、エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする「その場重合」を４回実施したのに代えて、エチル化エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする「その場重合」を３回、エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする「その場重合」を３回実施した以外は、すべて実施例７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。

【０１７７】

つまり、この実施例９の固体電解コンデンサでは、コンデンサ素子の誘電体層側から、エチル化エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第１の導電性高分子（「その場重合」３回実施）の層、エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第２の導電性高分子（「その場重合」３回実施）の層および実施例７と同様の高分子スルホン酸をドーパントとする第３の導電性高分子の層が順次形成されていて、それら第１の導電性高分子、第２

の導電性高分子および第３の導電性高分子で固体電解質が構成されている。

【０１７８】

実施例１０

実施例７において、エチル化エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする「その場重合」を２回、エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする「その場重合」を４回実施したのに代えて、エチル化エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする「その場重合」を４回、エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする「その場重合」を２回実施した以外は、すべて実施例７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。

【０１７９】

つまり、この実施例１０の固体電解コンデンサでは、コンデンサ素子の誘電体層側から、エチル化エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第１の導電性高分子（「その場重合」４回実施）の層、エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第２の導電性高分子（「その場重合」２回実施）の層および実施例７と同様の高分子スルホン酸をドーパントとする第３の導電性高分子の層が順次形成されていて、それら第１の導電性高分子、第２の導電性高分子および第３の導電性高分子で固体電解質が構成されている。

【０１８０】

実施例１１

濃度が３５ｖ／ｖ％のエチル化エチレンジオキシチオフェン溶液（エタノール溶液）に代えて、濃度が３５ｖ／ｖ％のブチル化エチレンジオキシチオフェン溶液（エタノール溶液）を用いた以外は、すべて実施例９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。

【０１８１】

つまり、この実施例１１の固体電解コンデンサでは、コンデンサ素子の誘電体層側から、ブチル化エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第１の導電性高分子（「その場重合」３回実施）の層、エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第２の導電性高分子（「その場重合」３回実施）の層および実施例７と同様の高分子スルホン酸をドーパントとする第３の導電性高分子の層が順次形成されていて、それら第１の導電性高分子、第２の導電性高分子および第３の導電性高分子で固体電解質が構成されている。

【０１８２】

比較例７

濃度が３５ｖ／ｖ％のエチル化エチレンジオキシチオフェン溶液（エタノール溶液）に代えて、濃度が３５ｖ／ｖ％のエチレンジオキシチオフェン溶液（エタノール溶液）を用いた以外は、すべて実施例７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。

【０１８３】

つまり、この比較例７の固体電解コンデンサでは、コンデンサ素子の誘電体層側から、エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第２の導電性高分子（「その場重合」６回実施）の層と実施例７と同様の高分子スルホン酸をドーパントとする第３の導電性高分子の層とが順次形成されていて、それら第２の導電性高分子と第３の導電性高分子とで固体電解質が構成されている。

【０１８４】

比較例８

濃度が３５ｖ／ｖ％のエチレンジオキシチオフェン溶液（エタノール溶液）を用いることなく、濃度が３５ｖ／ｖ％のエチル化エチレンジオキシチオフェン溶液（エタノール溶液）のみを用いて、「その場重合」を６回繰り返し行った以外は、すべて実施例７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。

【０１８５】

つまり、この比較例８の固体電解コンデンサでは、コンデンサ素子の誘電体層側から、エチル化エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第１の導電性高分子（「その場重合」６回実施）の層と実施例７と同様の高分子スルホン酸をドーパントとする第３の導電

性高分子の層とが順次形成されていて、それら第１の導電性高分子と第３の導電性高分子とで固体電解質が構成されている。

【０１８６】

比較例９

濃度が３５ｖ／ｖ％のエチレンジオキシチオフェン溶液（エタノール溶液）を用いることなく、濃度が３５ｖ／ｖ％のプロピル化エチレンジオキシチオフェン溶液（エタノール溶液）のみを用いて、「その場重合」を６回繰り返し行った以外は、すべて実施例７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。

【０１８７】

つまり、この比較例９の固体電解コンデンサでは、コンデンサ素子の誘電体層側から、プロピル化エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第１の導電性高分子（「その場重合」６回実施）の層と実施例７と同様の高分子スルホン酸をドーパントとする第３の導電性高分子の層とが順次形成されていて、それら第１の導電性高分子と第３の導電性高分子とで固体電解質が構成されている。

【０１８８】

比較例１０

濃度が３５ｖ／ｖ％のエチレンジオキシチオフェン溶液（エタノール溶液）を用いることなく、濃度が３５ｖ／ｖ％のブチル化エチレンジオキシチオフェン溶液（エタノール溶液）のみを用いて、「その場重合」を６回繰り返し行った以外は、すべて実施例７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。

【０１８９】

つまり、この比較例１０の固体電解コンデンサでは、コンデンサ素子の誘電体層側から、ブチル化エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第１の導電性高分子（「その場重合」６回実施）の層と実施例７と同様の高分子スルホン酸をドーパントとする第３の導電性高分子の層とが順次形成されていて、それら第１の導電性高分子と第３の導電性高分子とで固体電解質が構成されている。

【０１９０】

上記のようにして作製した実施例７～１１および比較例７～１０のタンタル固体電解コンデンサについて、前記実施例１と同様に、ＥＳＲおよび静電容量を測定し、かつ、破壊電圧試験を行って、破壊電圧を調べた。その結果を表４に示す。なお、破壊電圧試験の方法は、それぞれのタンタル固体電解コンデンサに対し、１Ｖ／秒の速度で、電圧をかけていき、電流が０．５Ａを超えたところの数値を読み取って、破壊電圧とした。表４に示す試験結果は、それぞれ５個の平均値を求め、小数点以下を四捨五入して示したものである。なお、この破壊電圧試験は、上記実施例７～１１および比較例７～１０のタンタル固体電解コンデンサのうち、実施例７～１１および比較例７のタンタル固体電解コンデンサについてのみ行った。これは、後記の表４に示すように、比較例８～１０のタンタル固体電解コンデンサは、ＥＳＲが大きく、実用性に欠くため、破壊電圧試験を行う意味がなかったことによるものである。

【０１９１】

【表４】

	ESR（mΩ）	静電容量（μＦ）	破壊電圧（Ｖ）
実施例７	１９．０	１５２	３５
実施例８	１９．７	１５１	３６
実施例９	１８．９	１５２	３７
実施例１０	２１．８	１５１	３６
実施例１１	２２．９	１５１	４１
比較例７	２５．３	１５２	２５
比較例８	５５．９	１４５	―――
比較例９	５５．９	１４５	―――
比較例１０	１０１．４	１３６	―――

【０１９２】

表４に示すように、実施例７～１１のコンデンサは、比較例７～１０のコンデンサに比べて、　ＥＳＲが低く、また、比較例７のコンデンサに比べて、破壊電圧が高く、コンデンサとしての特性が優れていた。

【０１９３】

実施例１２

これまでの実施例１～１１では、タンタル固体電解コンデンサを作製して、その特性を評価してきたが、この実施例１２やそれに続く実施例１３～１４では、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。

【０１９４】

縦１０ｍｍ×横３．３ｍｍのアルミニウムエッチド箔について、縦方向の片端から５ｍｍの部分と、他端から４ｍｍの部分とに分けるように、上記アルミニウムエッチド箔の横方向に幅１ｍｍでポリイミド溶液を塗布し、乾燥した。次に、上記箔の縦方向の片端から５ｍｍの部分における該片端から２ｍｍの箇所に、陽極として銀線を取り付けた。また、上記箔の縦方向の他端から４ｍｍの部分（４ｍｍ×３．３ｍｍ）を、濃度が１０％のアジピン酸アンモニウム水溶液に漬け、１３Ｖの電圧を印加することにより化成処理を行って、アルミニウムの酸化皮膜からなる誘電体層を形成して、コンデンサ素子を作製した。

【０１９５】

次に、このコンデンサ素子を、あらかじめ用意しておいた濃度が３５ｖ／ｖ％のエチル化エチレンジオキシチオフェンのエタノール溶液に、ポリイミド溶液を塗布した箇所まで浸漬し、１分後に取り出し、５分間室温で放置後、あらかじめ用意しておいた濃度が７０％のナフタレントリスルホン酸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２００：２００：１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

にポリイミド溶液を塗布した箇所まで浸漬し、３０秒間後に取り出し、室温で６０分間放置して重合を行い、その後、上記コンデンサ素子を純水に浸漬し、３０分間放置した後に取り出し、７０℃で３０分間乾燥した。このコンデンサ素子を、濃度が３５ｖ／ｖ％のエチル化エチレンジオキシチオフェンのエタノール溶液に、ポリイミド溶液を塗布した箇所まで浸漬するところから７０℃で３０分間乾燥するまでの上記の一連工程をさらにもう１回行って、第１の導電性高分子の層をコンデンサ素子の誘電体層上に形成した。

【０１９６】

次に、上記の濃度が３５ｖ／ｖ％のエチル化エチレンジオキシチオフェンのエタノール溶液に代えて、濃度が３５ｖ／ｖ％のエチレンジオキシチオフェンのエタノール溶液を用いた以外は、上記と同様の操作を４回繰り返し行って、上記の第１の導電性高分子の層上に、第２の導電性高分子の層を形成した。

【０１９７】

次に、上記コンデンサ素子を、実施例７で用いたものと同様の高分子スルホン酸をドーパントとする導電性高分子を含む分散液に、ポリイミド溶液を塗布した箇所まで浸漬し、１分間放置後、取り出し、５０℃で１０分間、１５０℃で１０分間乾燥する操作を２回繰り返して、第３の導電性高分子の層を形成した。

【０１９８】

上記のように、第１の導電性高分子、第２の導電性高分子および第３の導電性高分子の層を順次形成したコンデンサ素子を、１５０℃で６０分間乾燥し、その後、カーボンペーストおよび銀ペーストで上記導電性高分子からなる固体電解質を覆い、縦方向の端部から３ｍｍの箇所に陰極としての銀線を取り付け、さらにエポキシ樹脂で外装し、エージング処理を行ってアルミニウム固体電解コンデンサを作製した。

【０１９９】

つまり、この実施例１２のアルミニウム固体電解コンデンサでは、コンデンサ素子の誘電体層側から、エチル化エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第１の導電性高分子（「その場重合」２回実施）の層、エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第２の導電性高分子（「その場重合」４回実施）の層および実施例７と同様の高分子スルホン酸をドーパントとする第３の導電性高分子（導電性高分子を含む分散液への浸漬を２回実施）の層が順次形成されていて、それら第１の導電性高分子、第２の導電性高分子および第３の導電性高分子で固体電解質が構成されている。

【０２００】

実施例１３

実施例１２において、エチル化エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする「その場重合」を２回、エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする「その場重合」を４回実施したのに代えて、エチル化エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする「その場重合」を３回、エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする「その場重合」を３回実施した以外は、すべて実施例１２と同様の操作を行って、アルミニウム固体電解コンデンサを作製した。

【０２０１】

つまり、この実施例１３の固体電解コンデンサでは、コンデンサ素子の誘電体層側から、エチル化エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第１の導電性高分子（「その場重合」３回実施）の層、エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第２の導電性高分子（「その場重合」３回実施）の層および実施例１２と同様の高分子スルホン酸をドーパントとする第３の導電性高分子の層が順次形成されていて、それら第１の導電性高分子、第２の導電性高分子および第３の導電性高分子で固体電解質が構成されている。

【０２０２】

実施例１４

エチル化エチレンジオキシチオフェンをエタノールで希釈し、濃度を２５ｖ／ｖ％に調整した溶液に、実施例１２と同様の操作でアルミニウムエッチド箔にアルミニウムの酸化皮膜からなる誘電体層を形成した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４０％のパラトルエンスルホン酸鉄（パラトルエンスルホン酸と鉄とのモル比は２．８：１）エタノール溶液に浸漬し、３０秒間後に取り出し、室温で８０分間放置して重合を行った。その後、エタノール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。上記一連の操作をさらにもう１回行って、コンデンサ素子の誘電体上に第１の導電性高分子の層を形成した。

【０２０３】

次に、上記の濃度が２５ｖ／ｖ％のエチル化エチレンジオキシチオフェン溶液に代えて、濃度が２５ｖ／ｖ％のエチレンジオキシチオフェン溶液（エタノール溶液）を用いた以外は、上記と同様の操作を４回繰り返して、上記第１の導電性高分子の層上に第２の導電性高分子の層を形成した。

【０２０４】

さらに、上記コンデンサ素子を、実施例１２で用いたものと同様の高分子スルホン酸をドーパントとする導電性高分子を含む分散液に実施例１２と同様に浸漬し、１分間放置後、取り出し、５０℃で１０分間、１５０℃で１０分間乾燥する操作を２回繰り返して、第３の導電性高分子の層を形成した。

【０２０５】

上記のように、第１の導電性高分子、第２の導電性高分子および第３の導電性高分子を順次形成したコンデンサ素子を、１５０℃で６０分間乾燥し、その後、カーボンペーストおよび銀ペーストで上記導電性高分子からなる固体電解質を覆い、縦方向の端部から３ｍｍの箇所に陰極としての銀線を取り付け、さらにエポキシ樹脂で外装し、エージング処理を行ってアルミニウム固体電解コンデンサを得た。

【０２０６】

つまり、この実施例１４のアルミニウム固体電解コンデンサでは、コンデンサ素子の誘電体層側から、エチル化エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第１の導電性高分子（「その場重合」２回実施）の層、エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第２の導電性高分子（「その場重合」４回実施）の層および実施例１２と同様の高分子スルホン酸をドーパントとする第３の導電性高分子の層が順次形成されていて、それら第１の導電性高分子、第２の導電性高分子および第３の導電性高分子で固体電解質が構成されている。

【０２０７】

比較例１１

濃度が３５ｖ／ｖ％のエチル化エチレンジオキシチオフェン溶液（エタノール溶液）に代えて、濃度が３５ｖ／ｖ％のエチレンジオキシチオフェン溶液（エタノール溶液）を用いた以外、すべて実施例１２と同様の操作を行って、アルミニウム固体電解コンデンサを作製した。

【０２０８】

つまり、この比較例１１のアルミニウム固体電解コンデンサでは、コンデンサ素子の誘電体層側から、エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第２の導電性高分子（「その場重合」６回実施）の層と実施例１２と同様の高分子スルホン酸をドーパントとする第３の導電性高分子の層とが順次形成されていて、それら第２の導電性高分子と第３の導電性高分子とで固体電解質が構成されている。

【０２０９】

比較例１２

モノマーとしてエチレンジオキシチオフェンを用いることなく、濃度が３５ｖ／ｖ％のエチル化エチレンジオキシチオフェン溶液（エタノール溶液）のみを用いて「その場重合」を６回行った以外は、すべて実施例１２と同様の操作を行って、アルミニウム固体電解コンデンサを作製した。

【０２１０】

つまり、この比較例１２のアルミニウム固体電解コンデンサでは、コンデンサ素子の誘

電体層側から、エチル化エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第１の導電性高分子（「その場重合」６回実施）の層と実施例１２と同様の高分子スルホン酸をドーパントとする第３の導電性高分子の層とが順次形成されていて、それら第１の導電性高分子と第３の導電性高分子とで固体電解質が構成されている。

【０２１１】

比較例１３

濃度が２５ｖ／ｖ％のエチル化エチレンジオキシチオフェン溶液（エタノール溶液）に代えて、濃度が２５ｖ／ｖ％のエチレンジオキシチオフェン溶液（エタノール溶液）を用いた以外は、すべて実施例１４と同様の操作を行って、アルミニウム固体電解コンデンサを作製した。

【０２１２】

つまり、この比較例１３のアルミニウム固体電解コンデンサでは、コンデンサ素子の誘電体層側から、エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第２の導電性高分子（「その場重合」６回実施）の層と実施例１２と同様の高分子スルホン酸をドーパントとする第３の導電性高分子の層とが順次形成されていて、それら第２の導電性高分子と第３の導電性高分子とで固体電解質が構成されている。

【０２１３】

比較例１４

モノマーとしてエチレンジオキシチオフェンを用いることなく、濃度が２５ｖ／ｖ％のエチル化エチレンジオキシチオフェン溶液（エタノール溶液）のみを用いて「その場重合」を６回行った以外は、すべて実施例１４と同様の操作を行って、アルミニウム固体電解コンデンサを作製した。

【０２１４】

つまり、この比較例１４のアルミニウム固体電解コンデンサでは、コンデンサ素子の誘電体層側から、エチル化エチレンジオキシチオフェンをモノマーとする第１の導電性高分子（「その場重合」６回実施）の層と実施例１２と同様の高分子スルホン酸をドーパントとする第３の導電性高分子の層とが順次形成されていて、それら第１の導電性高分子と第３の導電性高分子とで固体電解質が構成されている。

【０２１５】

上記のようにして作製した実施例１２～１４および比較例１１～１４のアルミニウム固体電解コンデンサについて、前記実施例１と同様に、ＥＳＲおよび静電容量を測定し、かつ、漏れ電流を測定し、漏れ電流不良の発生を調べた。その結果を表５に示す。

【０２１６】

なお、測定は、各試料とも、１０個ずつについて行い、ＥＳＲおよび静電容量に関して表５に示す数値は、その１０個の平均値を求め、小数点第２位を四捨五入して示したものである。また、この漏れ電流不良の発生の有無を調べた結果の表５への表示にあたっては、試験に供した全コンデンサ個数を分母に示し、漏れ電流不良の発生があったコンデンサ個数を分子に示す態様で「漏れ電流不良発生個数」として表示している。

【０２１７】

また、上記特性測定後の実施例１２～１４および比較例１１～１４のアルミニウム固体電解コンデンサを１５０℃の恒温槽中に静置状態で貯蔵し、１００時間後に、前記と同様に、ＥＳＲおよび静電容量の測定を行った。その結果を表６に示す。

【０２１８】

【表５】

	ESR（mΩ）	静電容量（μＦ）	漏れ電流不良発生個数（個）
実施例１２	１４．９	１０．４	０／１０
実施例１３	１４．７	１０．５	０／１０
実施例１４	１４．４	１０．３	０／１０
比較例１１	２０．４	１０．３	１／１０
比較例１２	３３．８	９．８	０／１０
比較例１３	１９．９	１０．２	３／１０
比較例１４	３５．４	９．７	０／１０

【０２１９】

【表６】

	ESR（mΩ）	静電容量（μＦ）
実施例１２	１５．５	１０．１
実施例１３	１５．４	１０．２
実施例１４	１６．６	１０．０
比較例１１	２１．９	１０．０
比較例１２	１０２．４	９．２
比較例１３	２３．８	９．９
比較例１４	１４９．９	９．１

【０２２０】

表５に示すように、実施例１２～１４のアルミニウム固体電解コンデンサ（以下「アルミニウム固体電解コンデンサ」に関して簡略化して「コンデンサ」という）は、比較例１１～１４のコンデンサに比べて、ＥＳＲが低く、コンデンサとしての特性が優れていた。また、比較例１１や比較例１３のコンデンサでは、漏れ電流不良が発生したが、実施例１

２～１４のコンデンサには、そのような漏れ電流不良の発生がなかった。

【０２２１】

そして、表６に示すように、実施例１２～１４のコンデンサは、比較例１２や比較例１４のコンデンサに比べて、高温での貯蔵によるＥＳＲの増加が少なく、耐熱性が優れていた。

【産業上の利用可能性】

【０２２２】

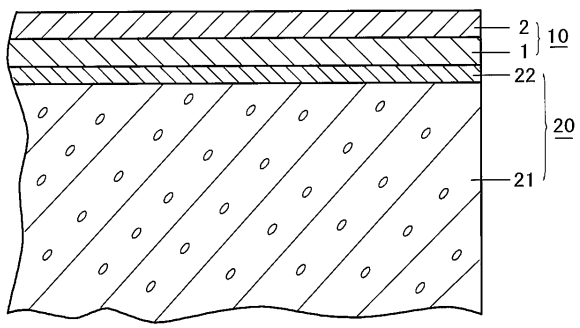
本発明によれば、ＥＳＲが低く、かつ耐熱性が優れていて、高温条件下での使用の信頼性が高い固体電解コンデンサを提供することができる。

【符号の説明】

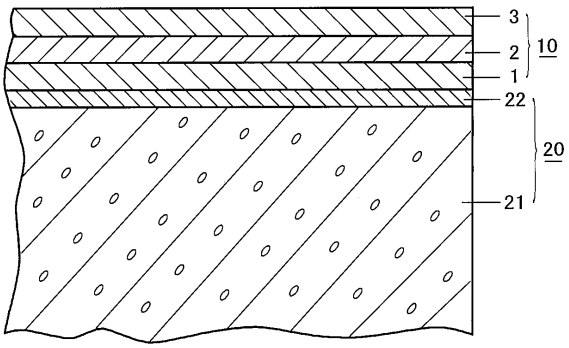
【０２２３】

１　第１の導電性高分子の層
２　第２の導電性高分子の層
３　第３の導電性高分子の層
１０　固体電解質
２０　コンデンサ素子
２１　弁金属の多孔体
２２　誘電体層

【図１】



【図２】



フロントページの続き

(72)発明者　藤原　一都
大阪市大正区船町１丁目３番４７号　テイカ株式会社内

審査官　田中　晃洋

(56)参考文献　特開平１０－３０８１１７（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－０６８１５２（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－１６０６４７（ＪＰ，Ａ）
特表２００４－５２５９４６（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－０３５５５５（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－０３９２７６（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２００９／０４７０５９（WO，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｈ０１Ｇ　　９／０２８