

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ポリピロールの電解コンデンサへの応用に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	工藤康夫
Author(English)	
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第2960号, 授与年月日:1996年11月30日, 学位の種別:論文博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第2960号, Conferred date:1996/11/30, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

ポリピロールの電解コンデンサ への応用に関する研究

平成8年（1996年）

工藤康夫

ポリピロールの電解コンデンサへの応用に関する研究

目 次

第1章 序 論	1
1. 1 本論文の背景と目的	1
1. 2 電解コンデンサの基礎および従来の研究	2
1. 2. 1 電解コンデンサの基礎	2
1. 2. 2 電解コンデンサの高機能化に関する従来の研究	8
1. 3 ポリピロールの基礎および従来の研究	10
1. 3. 1 ポリピロールの基礎	10
1. 3. 2 ポリピロールの安定性および応用に関する従来の研究	12
1. 4 本論文に使用される略号	15
1. 5 本論文の概要	16
第2章 高安定性電解重合ポリピロールの開発	18
2. 1 序 言	18
2. 2 電解重合ポリピロールの作製法および評価法	18
2. 2. 1 作製法	18
2. 2. 2 評価法	19
2. 3 高安定性電解重合ポリピロールの開発	19
2. 3. 1 支持電解質がポリピロールの電気伝導度とその安定性に及ぼす影響	19
2. 3. 2 ポリピロールの安定性に及ぼす要因の解析	25
2. 4 結 言	35
第3章 高安定性電解重合ポリピロールのアルミニウム固体電解コンデンサへの応用	36
3. 1 序 言	36
3. 2 電解重合ポリピロールを用いたアルミニウム固体電解コンデンサの作製法	36
3. 2. 1 基本的作製プロセス	36
3. 2. 2 熱分解二酸化マンガンをを用いた誘電体表面の導電化	40
3. 2. 3 還元二酸化マンガンをを用いた誘電体表面の導電化	44

3. 3	熱分解二酸化マンガンを介して電解重合ポリピロールを形成したアルミニウム固体電解コンデンサの特性	49
3. 3. 1	ポリピロールのドーパントがコンデンサの安定性に及ぼす影響	49
3. 3. 2	周波数特性	52
3. 3. 3	温度特性	53
3. 3. 4	環境安定性	55
3. 4	還元二酸化マンガンを介して電解重合ポリピロールを形成したアルミニウム固体電解コンデンサの特性	60
3. 5	電解重合ポリピロールを用いたアルミニウム固体電解コンデンサの実用化	65
3. 6	結 言	67
第4章	高安定性化学重合ポリピロールの開発	69
4. 1	序 言	69
4. 2	化学重合ポリピロールの作製法および評価法	69
4. 2. 1	作製法	69
4. 2. 2	評価法	70
4. 3	高安定性化学重合ポリピロールの開発	71
4. 3. 1	スルホン酸系界面活性剤の添加検討	71
4. 3. 2	スルホン酸系界面活性剤およびフェノール誘導体の添加検討	78
4. 3. 3	スルホン酸系界面活性剤の添加効果の解析	84
4. 4	結 言	90
第5章	高安定性化学重合ポリピロールのタンタル固体電解コンデンサへの応用	91
5. 1	序 言	91
5. 2	化学重合ポリピロールを用いたタンタル固体電解コンデンサの作製法および評価法	91
5. 2. 1	作製法	91
5. 2. 2	評価法	93
5. 3	化学重合ポリピロールを用いたタンタル固体電解コンデンサの特性	93
5. 3. 1	周波数特性	93
5. 3. 2	温度特性	96

5. 3. 3 環境安定性	101
5. 4 結 言	104
第 6 章 結 論	106
謝 辞	109
参 考 文 献	110
本研究に直接関連する学術論文	114
本研究に直接関連する学会発表	115
本研究に直接関連する知的所有権	116
その他の学術論文	119
その他の学会発表	120
その他の知的所有権（登録済み）	121

第 1 章 序 論

1. 1 本論文の背景と目的

コンデンサは電荷を蓄積する回路部品であり、誘電体をはさんだ 2 つの電極を対向させた構造を基本とする。コンデンサには、フィルタ用、高周波バイパス用、直流阻止用、共振回路用、位相調節用、エネルギー蓄積用など多様な用途があり、受動電子部品として広範に使用されている。ちなみに 1994 年度における日本のコンデンサの全生産高は約 5,000 億円に上る¹⁾。コンデンサはその機能から固定コンデンサと可変コンデンサに分類されるが、前者が 98 % 以上と圧倒的に多い¹⁾。固定コンデンサは誘電体の種類によりアルミニウム (A l) 電解コンデンサ、タンタル (T a) 電解コンデンサ、セラミックコンデンサ及びフィルムコンデンサに大別される。電解コンデンサの生産高は全コンデンサの約 50 % に達しており¹⁾、極めて重要な位置を占めている。

電解コンデンサは、電気化学的エッチングまたは微粉末の焼結により表面積が拡大された弁金属の表面に形成された極めて薄い陽極酸化皮膜を誘電体として用いているため、小型で大容量化が容易であるという特長を有する。一方、上述の薄い誘電体皮膜が損傷しやすいため、その修復機能を有する陰極用導電層を必要とする。この誘電体皮膜修復機能を有する陰極用導電層を、コンデンサ業界ではイオン伝導性を有するか否かに関わらずいわゆる「電解質」と称しているため、本論文でも通例に従い電解質と略称する。A l 電解コンデンサでは、電解質として有機あるいは無機酸塩の有機溶媒溶液が多く用いられている。また T a 電解コンデンサではほとんどの場合、電解質として硝酸マンガンの熱分解によって形成される二酸化マンガン (MnO_2) が用いられている。これらの電解質の電気伝導度は、前者で 10^{-2} Scm^{-1} 程度、また後者で 10^{-1} Scm^{-1} 程度と比較的低い。このため電解コンデンサは、他種コンデンサと比較して損失特性及び高周波域のインピーダンス特性が劣ることが欠点である。また特に前者の A l 電解コンデンサでは、ドライアップ (溶媒揮散) による容量及び損失係数の劣化が避けられず、信頼性の面でも大きな課題を抱えている。

近年、パーソナルコンピュータ、携帯用電話機及びビデオカメラ等に代表されるように、電子機器の高機能化すなわち小型化、高周波化、低消費電力化及び高信頼性化の要求はつとに強くなってきている。そのため、これらの回路に使用される各種電子部品においても、小型化、高性能化及び高信頼性化が強く望まれるようになってきている。これは電解コンデンサに関しても例外ではなく、産業として生き残るため従来の欠点を克服した高機能化製品の開発が急務とされている。

具体的に電解コンデンサに望まれているのは、高周波域の低インピーダンス化、長寿命・高信頼性化、小型化及び温度特性の向上等である。

本研究は以上のような背景の下で、現在の電解コンデンサが抱えている欠点を克服した新規な電解コンデンサの実用化を目的として行われたものである。電解コンデンサの高機能化の最大のポイントは、電解質を固体化すること及び電解質の抵抗を低減することである。さらに汎用電子部品として幅広い普及を図るため、量産化が容易という条件も必要不可欠である。

筆者らは、導電性高分子ポリピロール（PPy）に着目し、これを電解質として応用する研究を進めてきた。PPyに着目したのは、①モノマーが水溶性のため取扱いが容易である、②比較的高い電気伝導度が期待できる、③ドーパントの種類により電気的特性、安定性等の各種特性を多様に変化させられるためである。エッチド箔が用いられたAl電解コンデンサの電極は、エッチングビット構造が比較的単純でその深さが最大でも40 μ m程度であるため、電解重合による皮膜形成が可能であることが示された。そのため、ここでは電解重合PPyを用いた検討を行った。一方多孔質焼結体が使用されたTa電解コンデンサは、閉空間に近い複雑な空隙構造を内部に有しているため、電解重合によるPPy層の形成は困難であった。したがってこの場合、化学重合法を用いた検討が不可避であった。新規な固体電解コンデンサ実現のため、解決すべき技術課題は多岐に亘っているが、大きく以下のように分類される。

PPyを用いたAl固体電解コンデンサ開発のために必要な項目

- (1) 電子部品に要求される環境安定性及び信頼性を満たす高耐熱・高耐湿性を有する電解重合PPyを開発すること。
- (2) エッチド箔が用いられた電極の誘電体表面に、高被覆率の電解重合PPy皮膜形成を可能にする技術を開発すること。

PPyを用いたTa固体電解コンデンサ開発のために必要な項目

- (1) 電子部品に要求される環境安定性及び信頼性を満たす高耐熱・高耐湿性を有する化学重合PPyを開発すること。
- (2) 多孔質焼結体を用いられた電極の内部に、高充填率の化学重合PPy層の形成を可能にする技術を開発すること。

1. 2 電解コンデンサの基礎および従来の研究

1. 2. 1 電解コンデンサの基礎

前節でも述べたように、Al電解コンデンサはエッチドAl箔を、またTa電

解コンデンサではT a 微粉末の焼結体を電極として用いている。後者の方が、酸化皮膜誘電体の誘電率が大きく（表 1.1）かつまた比表面積を大きくすることが可能なため、より小型化が可能である。ただし後者の場合、T a 素材のコストに依存して比較的高価である。したがって単価、サイズ、特性等を勘案して両者それぞれ適宜使い分けられている。図 1.1 にA l 電解コンデンサとT a 電解コンデンサの模式構造図を示す。また表 1.1 に両電解コンデンサの構成及び特徴の比較を示す。

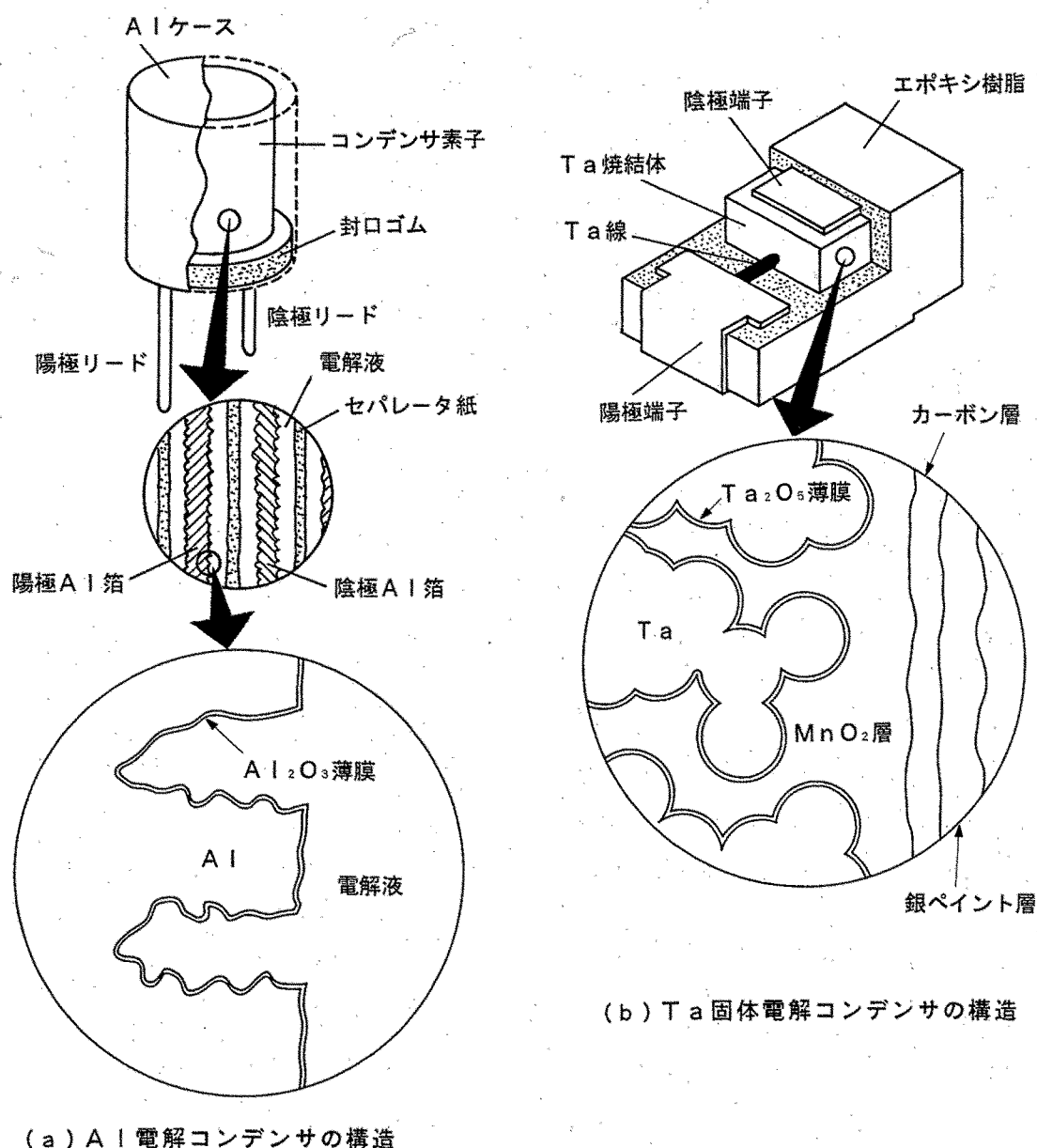


図 1.1 従来の電解コンデンサの模式構造図

表 1.1 電解コンデンサの構成及び特徴の比較

	A l 電解コンデンサ	T a 電解コンデンサ
陽極材料・構造	エッチド A l 箔	T a 多孔質焼結体
誘電体	A l ₂ O ₃	T a ₂ O ₅
誘電体の比誘電率	約 9	約 27
誘電体の安定性	酸・アルカリに溶解	酸・アルカリに安定
電解質	無機あるいは有機酸塩の溶液または T C N Q 錯体	熱分解 M n O ₂
陰極材料	エッチド A l 箔	グラファイト・銀ペイント

コンデンサの基本特性は、静電容量、損失係数、インピーダンス、等価直列抵抗及び漏れ電流である。図 1.2 に電解コンデンサの等価回路とベクトル図を示す。

(1) 静電容量

静電容量はコンデンサに蓄えられる単位電圧当たりの電荷量で、1 V 当り 1 クーロンを蓄積する時の単位が 1 F（ファラッド）である。静電容量は、容量または Capacitance とも称される。静電容量は次式で与えられる。

$$C = \frac{k\epsilon S}{d} \quad (1.1)$$

ただし、C：静電容量、k：比例定数、 ϵ ：誘電体の比誘電率、S：電極面積、d：誘電体の厚さ

電解コンデンサは、拡大された表面積を有し、さらに薄い陽極酸化皮膜を誘電体として用いているため、大容量のコンデンサが容易に実現できる。

(2) 損失係数

損失係数はコンデンサの効率または電力損失を意味し、損失角の正接、 $\tan \delta$ あるいは Dissipation Factor とも称する。理想的なコンデンサでは位相が 90° 進むが、実際のコンデンサでは等価直列抵抗が存在するためそれより小さい値を示す。 δ は 90° と位相角の差を表す（図 1.2 参照）。

$$\tan \delta = \frac{R}{X_c} = \omega CR \quad (1.2)$$

ただし、R：等価直列抵抗、 X_c ：容量リアクタンス、 ω ：角周波数

(1.2) 式から明らかなように、損失係数は周波数に依存して変化する。R は電解コンデンサの場合、主として電解質の抵抗に起因するため、電解コンデンサの損失係数は非電解コンデンサと比較して大きな値を示す。

(3) インピーダンス

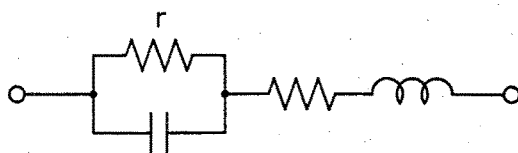
インピーダンス（Impedance）は、等価直列抵抗と容量リアクタンスと誘導リ

アクトランスからなる合成抵抗であり、次式により与えられる。

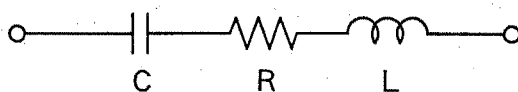
$$Z = \sqrt{R^2 + (X_L - X_C)^2} \quad (1.3)$$

ただし、 Z ：インピーダンス、 X_L ：誘導リアクトランス（ $X_L = \omega L$ 、 L ：インダクタンス）

(1.3) 式に基づくインピーダンスの周波数特性を図 1.3 に示す。低周波域では、インピーダンスは容量リアクトランスに依存するため周波数に反比例して低減する。共振点において R に依存した極小点を示し、それを越えた高周波領域では、誘導リアクトランスに依存するため周波数に比例して増加する。したがって理想的なコンデンサの条件として、 R 及び L 成分が小さく、インピーダンスが周波数に反比例して低減する領域が高周波域まで延びていることが上げられる。

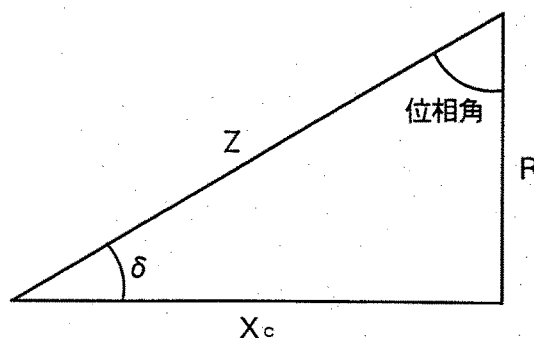


↓ 等価回路変換



C ：静電容量 (F)
 R ：等価直列抵抗 (Ω)
 L ：インダクタンス (H)
 r ：漏れ抵抗 (Ω)

(a) 電解コンデンサの等価回路



Z ：インピーダンス
 X_C ：容量リアクトランス

(b) ベクトル図

図 1.2 電解コンデンサの等価回路とベクトル図

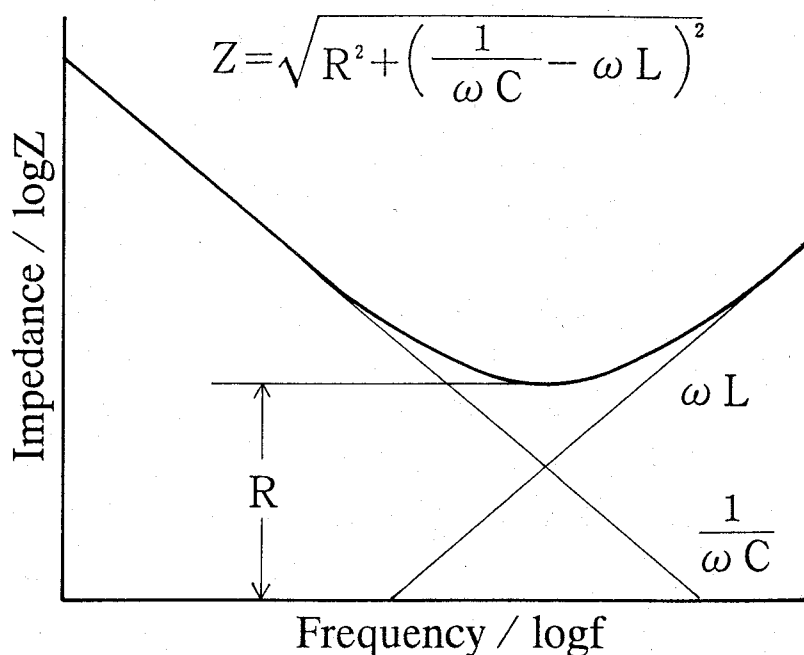


図 1.3 コンデンサのインピーダンス－周波数特性

(4) 等価直列抵抗

等価直列抵抗（R）は、図 1.2 の等価直列回路で現される直列抵抗成分であり、その大部分が電解質の抵抗に起因する。E S R（Equivalent Series Resistance）とも記される。

(5) 漏れ電流

漏れ電流（L C : Leakage Current）は、電解コンデンサに直流電圧を印加した時観測される定常的な電流で、その大きさは誘電体皮膜の欠陥に依存している。本研究においては特に断らない限り、時間経過と共に減少する誘電吸収電流が無視できると見なすことができる、電圧印加開始 2 分後の値で代表させる。

以上のほか、温度特性、すなわち上記特性の温度変化がしばしば問題となる場合がある。例えば、セラミックコンデンサは優れたインピーダンス－周波数特性を有するが、強誘電体を用いているため誘電率の温度依存性が大きく、温度によって容量、損失係数等が変動する。また、電解液を用いた A 1 電解コンデンサでは、低温領域において電解液の粘度増加あるいは凍結による損失係数の増加が見られる。これらは使用温度範囲の限定をもたらす。そのため、理想的なコンデンサの条件として、温度による特性変化の少ないことも重要なポイントとして上げられる。

電解コンデンサの特長である小型大容量化が可能ということが、(1.1) 式から明らかである。これは、陽極酸化によって得られる極めて薄い酸化皮膜（A 1 で約 1.3 nm / V、T a で約 2 nm / V）を誘電体として用いていること、さらにエッチングまたは焼結により表面積を拡大させていることによる。一方その誘電体皮

膜が薄いことに起因して損傷を受けやすく、それを修復しながら使用する必要があり、そのために誘電体皮膜修復機能を有する陰極導電層（電解質）が不可欠である。図 1.4 に各種電解質の電気伝導度の比較を示す。

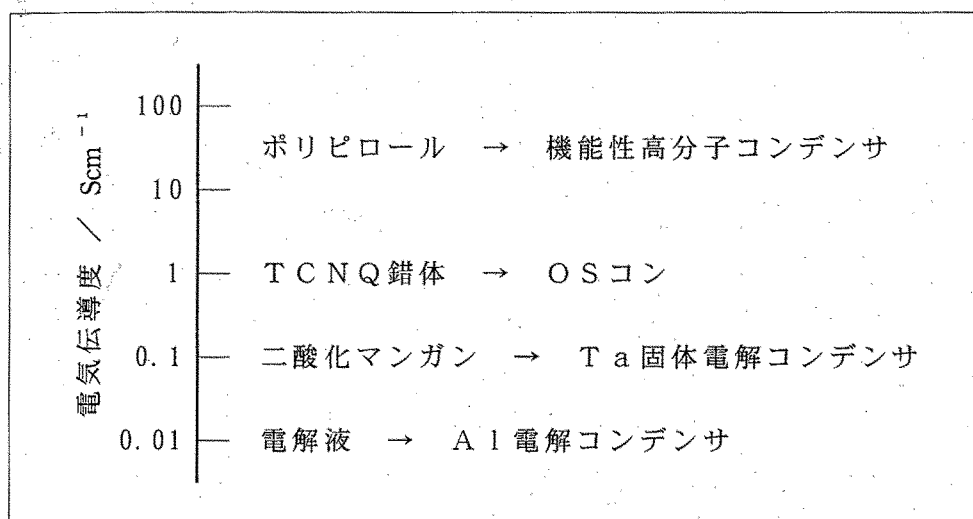


図 1.4 コンデンサの電解質の電気伝導度の比較

塩を溶解させたイオン伝導性の電解液の場合、最大の皮膜修復能力を有するが、一方で電気伝導度が低いため、これを用いたコンデンサはインピーダンスの高周波特性が劣る。さらにドライアップによる特性の経時劣化も不可避である。

MnO_2 の場合は、電解液よりも 1 桁高い電気伝導度を有しており、インピーダンスの周波数特性は幾分か改善される。この誘電体皮膜修復機構は、欠陥部への電流集中によるジュール熱によって、 MnO_2 が導電性の低い低級酸化物に還元されるとともに Ta_2O_5 を生成するためとされている²⁾。この Ta_2O_5 の形成に使用される電流効率は、0.001 ~ 0.01 % と報告され²⁾、電解液の場合と比較して皮膜修復能力ははるかに低い。そのため、 MnO_2 を電解質としたコンデンサの耐圧の上限は 35 V 程度と、電解液を用いた場合より低いレベルに留まる。その上、使用時のショート防止という信頼性確保の観点から、誘電体皮膜形成のための化成電圧はコンデンサの定格電圧の数倍のマージンを取って設定されている。

7,7,8,8- テトラシアノキノジメタン (TCNQ) 錯体は MnO_2 よりさらに 1 桁高い電気伝導度を有し、 Al_2O_3 形成のための電流効率は湿度に依存し最大 2 % と報告され³⁾、誘電体皮膜修復能力もより高いことが特徴である。この TCNQ 錯体は特定のカチオンが組み合わされた場合、熱熔融の履歴を経ても電気伝導度が失われないことが見出された結果電解質として用いられるようになった⁴⁾。

PPy は最も新しく提案された電解質である。この特徴は電気伝導度があらゆ

る電解質の中で最も高く、しかも高分子物質であるため本質的にTCNQ錯体よりも高耐熱性が期待できることである。PPyを用いた場合の修復メカニズムは、誘電体皮膜欠陥部への電流集中により近傍のPPyが熱分解され絶縁化するためと説明されている⁵⁾。そしてPPyが有機物であるため、絶縁化反応が比較的起こりやすく、したがって修復能力もMnO₂より優れているとされている。これに加えて、PPyはドーパントのアニオンが関与した、誘電体皮膜の電気化学的修復機能も有していると考えられる。

損失係数及びインピーダンスの周波数特性に大きく関わってくるのは、(1.2)、(1.3)式から明らかなように電解質の抵抗成分である。したがって電解コンデンサの高機能化を考える時、この低減が不可欠である。さらに電解コンデンサでは、小型化及びコスト低減の観点から、電極単位重量当たりの容量を一層増大することが望まれている。このためエッチドAl箔ではエッチングピットの微細化と高密度化、またTa焼結体では粒子の一層の微細化の検討が盛んに進められている。これらはいずれも電解質の導電経路を細くするため、損失係数及びインピーダンス特性を悪くする方向に作用する。このような技術動向からも、より抵抗の小さい電解質の実現が望まれている。高周波域のインピーダンス特性はX_Lにも依存するが、これは主としてリード及び電極構造に起因しておりここでは触れない。

1. 2. 2 電解コンデンサの高機能化に関する従来の研究

電解コンデンサの固体化の歴史は、熱分解MnO₂のTaコンデンサへの使用により始まる⁶⁾。MnO₂を電解質として用いたTaコンデンサでは、温度特性の向上とドライアップ現象解消による長寿命化が達成された。さらに前節でも述べたように、MnO₂は電解液よりも約一桁高い電気伝導度を有するため、損失係数及びインピーダンス特性も一部改善された。ただし、MnO₂の電気伝導度は十分高いとはいえず、損失係数及びインピーダンス特性の一層の向上が望まれている。加えてMnO₂層形成のため、硝酸マンガンの熱分解を繰り返して行うことが必要である。さらに熱分解時、素子が高温と発生する窒素酸化物(NO_x)に暴露されることにより、誘電体の陽極酸化皮膜が大きな損傷を受けるため、熱分解処理を行う度に誘電体皮膜修復を目的とした陽極酸化(化成)処理を行わなければならない。これらのため、工程が複雑になるという課題も抱えている。なお、酸化皮膜の安定性がTaより劣るAlでは、MnO₂を電解質としたコンデンサは広く普及していない。

次に有機半導体Al固体電解コンデンサが提案された^{4, 7)}。これは、TCNQ錯体を電解質として用いたものである。その電気伝導度が10⁰ Scm⁻¹オーダーとMnO₂より大きいため、これを用いたコンデンサの損失係数とインピーダン

ス特性がさらに向上することが示された。そしてこのコンデンサは、例えばN-n-ブチルイソキノリニウム⁴⁾あるいはN-イソアミルイソキノリニウム⁸⁾のような特定のカチオンを有するTCNQ錯体では、熔融凝固の履歴を経てもその高い導電性が保持されることが見出されて実用化された。すなわち、この種のTCNQ錯体を使用することにより、エッチドAl陽極箔と陰極箔をセパレータを介して巻き取ったコンデンサユニット（図1.1参照）を、熔融したTCNQ錯体に含浸するだけで、容易に電解質層を形成することができる。このTCNQ錯体を用いたAl固体電解コンデンサは「OSコン」という商品名で市販されており、各種電子機器に採用が広がりつつある。しかしながらこのコンデンサの欠点として、TCNQ錯体の融点がハンダ接合温度と近接しているため、ハンダ耐熱性に難があり、部品全体がハンダの融点以上に加熱される面実装型（チップ型）の構成が困難なことが上げられる。またTCNQ錯体を用いたTaコンデンサはまだ実現されていない。これはTCNQ錯体融液のTa₂O₅に対する濡れ性が悪いこと及び焼結体の空隙径が小さいこと等により、融液を内部へ浸透させることが困難なためと考えられる。

そのため近年、耐熱性に優れしかもさらに高い電気伝導度の材料を選択できる導電性高分子を電解質に使用するための研究が盛んに行われるようになった。PPyを電解質に応用した最初のAl固体電解コンデンサは、小林らによって提案された⁹⁾。同様の概念に基づいた、製品化まで踏み込んだ研究は戸井田らによりなされた^{10, 11)}。ここでは、ピロールモノマーと支持電解質アンモニウムボロジサリチレートを溶解した-35~-40℃のアセトニトリル中で、誘電体皮膜を形成したエッチドAl箔表面に電解重合PPy皮膜を形成している。この技術の特徴は、高電圧を印加し皮膜の欠陥部から強制的にPPyを形成させるものである。重合溶液を低温に保持するのは、系の粘性を適切に制御することにより生成したオリゴマー及びポリマーが拡散して誘電体表面から離脱することを防止するためと説明されている。しかしながら、このような方法では、表面全体に電流を流すことができないため、原理的に被覆率の高い電解重合膜を形成することは困難と考えられる。またそれが可能であったとしても、極めて限定的な条件の下においてのみ実現され、そのため再現性の高い結果が得られにくいと予測される。

この課題を克服するため、PPyと汎用高分子の複合体を形成し、それを電解質として用いるコンデンサの製法も提案されている¹²⁾。これは誘電体皮膜を設けた電極表面に酸化剤を分散させた、例えばポリビニルアルコールのような汎用高分子皮膜を形成しておき、適当な方法でピロールモノマーと接触させて、PPy複合体をその場で形成しようとするものである。この方法では被覆率の高い電解質層が得られるが、汎用高分子と複合化されているため、電気伝導度の低下が避けられない。したがって、最も期待したい高周波域の低インピーダンス化を実

現することは困難といわざるを得ない。

誘電体皮膜上への電解重合膜形成の困難性に鑑みて、予め化学重合 PPy をプレコート層として形成し、その後外部から補助電極を接触させて電解重合 PPy 層を前述のプレコート層を介して成長させるコンデンサの製法が、伊佐ら及び山本らにより報告されている^{13, 14)}。ここで得られたコンデンサは優れた損失係数、インピーダンス特性及び温度特性に加えて高い安定性を有することが示された。実際の製法において、化学重合では高濃度のピロールモノマーのエタノール溶液が、また電解重合にはアセトニトリル溶液をそれぞれ使用することが報告されている。ただし有害性の高い可燃性有機溶媒の使用は、労働衛生上の配慮に加えて電解槽の火災予防措置を必要とし、大量生産を図る際に大きなデメリットになると予測される。この方式は、焼結体電極を用いた Ta コンデンサにも適用可能であると述べられている。しかしながら、現在すでに直径 0.6 mm 高さ 1 mm の寸法形状のものが実用化させているように、ますます小型化する電極形状を考えると、個別の電極素子毎に外部電極を接触させなければならないこの方式による量産は、たとえ上述の課題が解決されたとしても極めて困難といわざるを得ない。

さらに最近、ドデシルベンゼンスルホン酸第二鉄を酸化剤として用い、メタノール溶液中で化学重合 PPy を形成する Ta コンデンサの製法が佐藤らにより報告された¹⁵⁾。このコンデンサは優れた損失係数及びインピーダンス特性を有しており、すでに一部実用化段階に達している。ただ、電解質としてより優れた特性を引き出すためには、Ta 焼結体の重合溶液への浸漬処理を例えば -70℃ のような極低温において行うことが望ましいとされており、有害性の高いメタノールを使用することと併せて大量生産に適しているとは言い難い。このことが汎用コンデンサとして幅広い用途を開拓するに当たって隘路となることが予想される。

1. 3 ポリピロールの基礎および従来の研究

1. 3. 1 ポリピロールの基礎

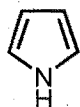
ピロールの酸化によってピロールブラックと呼ばれる粉末状の高分子が生成することは、1916 年にすでに見出されていた¹⁶⁾。しかしながら PPy が新素材として大きな注目を集めるようになったのは、1979 年に Diaz らによって、高い電気伝導度と優れた強度を有する PPy フィルムが電解重合によって得られることが報告¹⁷⁾されて以来のことである。

ピロールモノマーは、共役ジエンとアミンの性質を持つように見えるが、典型的なアミンが有する塩基性を示さず、求電子置換反応をする。燃焼熱から共鳴エネルギーが $22 \sim 28 \text{ kcal mol}^{-1}$ の範囲にあり、多くの共役ジエン (約 3 kcal mol^{-1})

よりはるかに大きい¹⁸⁾。このような性質から芳香族化合物に分類される。環の原子はそれぞれ3個の他原子と σ 結合している。この σ 結合にそれぞれ1個ずつ配分すると炭素原子に各1個窒素原子に2個、合計6個の電子が残ることになる。これらが π 電子として非局在化し、環を安定化する。ピロールにはこの安定化された環が保持されるような反応、すなわち置換反応を起こす傾向がある¹⁸⁾。

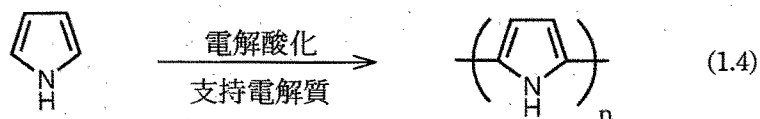
PPyは、以下に示す3種類の重合法によりピロールモノマーから得ることができる¹⁹⁾。PPyの前駆体であるピロールモノマーの構造及び主な性質を、BASF社のピロール (Basotronic PYR) のカタログから転載して表1.2に示す。

表 1.2 ピロールモノマーの構造及び性質

構造式		
分子量	67.1	
外 観	透明または褐色液体	
密 度	0.97 g cm ⁻³	
凝固点	-24 °C	
沸 点	130 ~ 131 °C	
引火点	36 °C	
蒸気圧	20 °C	870 Pa
	50 °C	4500 Pa

(1) 電解重合 (電気化学的酸化重合)

ピロールモノマーを支持電解質と共に適当な溶媒に溶解し、陽極酸化することにより脱水素重合が起こり、陽極上にPPyが析出する。モノマーよりポリマーの方が酸化還元電位が低いため、重合過程でさらにポリマーの骨格が一部酸化される。そして支持電解質のアニオンがドーパントとして取り込まれその電荷が補償される。そのため、アフタードープなしで導電性を有するポリマーが得られる。

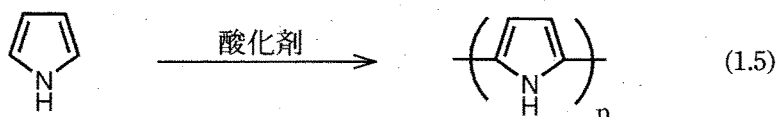


電解重合の最大の特徴は薄膜状のポリマーが得られることである。これは不溶・不融で後加工ができない導電性高分子のマイクロエレクトロニクスへの応用を

考える時大きな利点となり得る。

(2) 化学重合（化学的酸化重合）

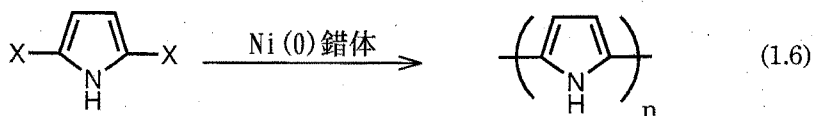
適当な酸化剤の存在下でピロールモノマーは容易に酸化脱水素してポリマーを生成する。酸化剤として過硫酸塩、過酸化水素、あるいは鉄、銅、マンガン等の遷移金属塩が使用できる。この場合も酸化剤のアニオンがドーパントとして重合過程で取り込まれるため、一段階の反応で導電性のポリマーが得られる。



電解重合 PPy との決定的な違いは、ここでは粉末状のポリマーが得られることである。PPy は溶媒及び加熱に対して不溶・不融であるため、粉末状態では応用が限定された範囲に留まる。これを改善するための研究もなされている。なおこの詳細は次節で述べる。

(3) 有機金属化学的重縮合

重合反応を起こさせる位置を予めハロゲン化しておき、触媒を用いて C-C カップリングにより PPy を得る方法である²⁰⁾。



電解重合及び化学的酸化重合では、理論的に形成されると予測される α 位（2,5 位）の結合の他に β 位（3,4 位）においても結合が少なからず生じ、さらに水素付加も起こるとされている。これに対して、触媒を用いた C-C カップリング重合法では得られる PPy は必然的に構造規則性が高く、また水素付加量も少ないことが報告されている²⁰⁾。本法では分子設計により多様な π 共役高分子を合成することが可能とされており¹⁹⁾、種々の応用を考える上で非常に興味深い重合方法である。

PPy ではアニオンがピロール環 3～4 個毎に 1 個の割合でドーパされており、PPy と呼ばれる導電性高分子は厳密には PPy 骨格とドーパントを含む複合体である。そのため電気伝導度及び安定性等の各種性質はドーパントによって大きく変化する。なおその導電機構はポラロンモデルによって説明されている²¹⁾。

1. 3. 2 ポリピロールの安定性および応用に関する従来の研究

PPy は他の導電性高分子と比較して小さなイオン化ポテンシャルと電子親和

力を有する。これはアクセプタードーピングされやすく、その酸化状態が比較的安定であることを示している。しかしながら工業的応用を考えた場合、十分なレベルにあるとはいえず、安定性向上が重要な検討課題になっている。そのため P P y の安定性に関する研究が多く、研究者によって行われてきた。

Münstedt らは、4 フッ化ホウ素酸イオンがドーピングされた電解重合 P P y は高温下でポリアセチレンよりはるかに電気伝導度の劣化が小さいこと、また P P y の安定性はドーパントの種類に依存し、検討されたドーパントの中でベンゼンスルホン酸イオンを用いた場合が最も安定性が高いこと、さらに水酸化ナトリウム溶液への浸漬処理により初期の電気伝導度は減少するものの、その高温空気中における劣化が大幅に改善されることを示した²²⁾。さらに Münstedt は、硫酸浸漬処理により初期電気伝導度の低下を来たすことなく、電解重合 P P y フィルムの耐熱性を向上できることも報告している²³⁾。そしてこれらの現象は、酸及びアルカリ処理の結果起こるドーパント交換によることを示唆している。なおここで述べられている P P y は、無処理の段階ですでに高い耐熱性を示していることが特徴であり、筆者らの追試では同様の結果は再現されていない。

Wang らは、同一のドーパントが含まれる場合、電解重合 P P yの方が電解重合ポリチオフェンよりも高温下で電気伝導度の経時変化が小さいことを示し、さらに電解重合 P P y の熱安定性は使用された支持電解質アニオンすなわちドーパントに依存し、p-トルエンスルホン酸イオン (p T S) がドーピングされた場合が最も高い安定性を有することを報告した²⁴⁾。電解重合 P P y の高温雰囲気中における電気伝導度劣化の速度論的解析が Tansley ら、Truong ら及び Moss らによってなされた。Tansley らは、p T S がドーピングされた P P y の電気伝導度の劣化は、酸素の表面への吸着と内部への拡散の2段階の律速によって支配されていることを示し²⁵⁾、一方 Truong らはそれは酸素の拡散律速に従うと述べている²⁶⁾。また Moss らは、不活性ガス中における電気伝導度の劣化モードはドーパントにより異なっており、ドーパントの熱分解がない場合には、劣化速度は1次反応機構に従うことを示した²⁷⁾。

化学重合 P P y の電気伝導度の熱安定性に関する研究例は電解重合 P P y の場合より少ない。Kuhn らは、繊維表面に化学重合により薄い P P y 皮膜を形成した導電性繊維を用いて 100℃ で電気伝導度の安定性に及ぼす要因について解析を行った²⁸⁾。そして、ピロールモノマーに対するドーパント量が多いほど、また用いられたドーパントが嵩高な場合ほど熱安定性が増し、結論的に最良のドーパントはアントラキノン-2-スルホン酸イオンであることを示した。

プレスしたペレットによる化学重合 P P y の熱安定性の研究は、Thiéblemont らによってなされた²⁹⁾。彼らは電解重合で得られた P P y との比較を行い、化学重合法で得られた P P y の方が高い熱安定性を有することを示した。

重合溶液に支持電解質あるいは酸化剤以外の物質を添加して、安定性の高い PPy を得ようとする研究も見られる。Rapi らは、ある種のフェノール誘導体及び尿素を共存させた系で化学重合することにより、初期電気伝導度及びその安定性の向上した PPy が得られることを報告している³⁰⁾。ただしここでは、具体的な安定性に関するデータは開示されていない。また電解重合 PPy の場合も、フェノール系誘導体の添加が電気伝導度及び安定性向上のため有効であることが示されている³¹⁾。

PPy は本質的に溶媒に不溶でかつ熱にも不融である。広範な応用を生み出すために、後加工が可能であることが望まれる。この期待は、電極の制約がなく大量生産が容易であるが、粉体状の高分子が得られる化学重合 PPy において特に高い。その試みの一つとして、立体安定剤共存下で重合させ、PPy 微粒子を得、これを液体媒体中に安定分散させて、コーティングにより導電性薄膜を得ようとする研究がなされている³²⁾。もう一つの試みとして、ピロールモノマーの β 位に置換基を導入することにより、溶媒に可溶化する研究も行われている³³⁾。しかしながらこれらの方法では、電気伝導度及びその安定性が低下する場合が多い。これらの実用化のためには、一層の研究が必要であると考えられる。

π 共役ポリマーでは、ドーパントのドーブ・脱ドーブにより、電気的特性及び光学的特性等が大きく変化し、そのレベルを可逆的にコントロールできることが知られている。この特徴を生かした多くの応用が考えられている。特に PPy に関するものでは、ヘテロ結合素子³⁴⁾、電界効果トランジスタ³⁵⁾、センサ³⁶⁾、二次電池³⁷⁾、エレクトロクロミックディスプレイ³⁸⁾ への応用の報告が見られる。ただし、このような分野における研究の多くは、初期の機能が発現することが明らかにされた程度に留まっている。実用化するためには、安定性・信頼性の観点から検討すべき点も多い。単なる既存の技術からの置換でなく、PPy の使用による新しい機能が付加されない限り、こうした分野における実用化は当面困難ではないかと考えられる。

前述のように、PPy は小さなイオン化ポテンシャルと電子親和力を有する。これはアクセプタードーブされやすく、その酸化状態の方が安定であることを示している。この特徴を生かした新しい導電材料への応用の研究も盛んに進められている。具体的には、PPy 複合導電性繊維³⁹⁾、PPy 複合導電性フィルム⁴⁰⁾、及びプリント基板の無電解銅メッキに代わるスルーホールの電気メッキの下地導電層への利用⁴¹⁾ 等である。これらはいずれも化学重合で作られ、一部すでに実用化されているものもあるが、さらに広範な用途を獲得するために安定性の一層の向上が必要であると示唆されている。

PPy の導電性を利用するエレクトロニクスへの応用分野として、電解コンデンサの電解質が上げられる。ここでは導電性に加えて陽極酸化皮膜の修復能力を有

していることが不可欠であり、金属及びカーボン等の導電体では代替することはできない。無機材料でそのような機能を有する材料は、 MnO_2 、二酸化鉛、酸化ルテニウム等数えるほどしかない。したがってコンデンサの電解質は、分子骨格構造及び組み合わせるドーパントにより特性が多様に変化させられる導電性ポリマーに最も適した応用分野の一つと考えられる。なお、PPyの誘電体皮膜修復機構については1.2.1節で述べた。

1. 4 本論文に使用される略号

本論文中に使用される主な物質名の略号をまとめて以下に示す。

PPy	: 特に断らない場合ドーパントを含む酸化状態（導電状態）にある一般のポリピロールを総称する。特定のドーパントを含む場合は、「/」の後にその略号を付して示す。
TIPNS	: トリイソプロピルナフタレンスルホン酸イオン
NaTIPNS	: トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム
pTS	: p-トルエンスルホン酸イオン
Na pTS	: p-トルエンスルホン酸ナトリウム
PVS	: ポリビニルスルホン酸イオン
PSS	: ポリスチレンスルホン酸イオン
DBS	: ドデシルベンゼンスルホン酸イオン
NaDBS	: ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム
AS	: アルキルスルホン酸イオン
NaAS	: アルキルスルホン酸ナトリウム
nPP	: n-プロピルリン酸エステル
nBP	: n-ブチルリン酸エステル
nHP	: n-ヘキシルリン酸エステル
PC	: 過塩素酸イオン
TFB	: 4フッ化ホウ素酸イオン
POTS	: ポルフィリンテトラスルホン酸イオン
pNPh	: p-ニトロフェノール
pCPh	: p-シアノフェノール
mHOBA	: m-ヒドロキシ安息香酸
pHOAP	: p-ヒドロキシアセトフェノン

1. 5 本論文の概要

本論文は、環境安定性に優れた導電性高分子ポリピロールとそれを陰極導電層（電解質）として応用した固体電解コンデンサについて述べたものであり、6章よりなっている。

第1章「序論」では、本研究の背景、目的、意義を述べ、高機能電解コンデンサの重要性とそれを具現化するために解決すべき技術的諸課題及びこれらに関する従来の研究の概要を明らかにしている。

第2章「高安定性電解重合ポリピロールの開発」では、水媒体を用いる電解重合ポリピロールについて述べている。種々の支持電解質を用いて電解重合を行い、得られたポリピロールの電気伝導度とその高温・高湿環境下における経時変化について比較検討している。その中で、新規に合成されたトリイソプロピルナフタレンスルホン酸イオンがドーピングされたポリピロールが、特に優れた環境安定性を有することを示している。さらに、電子吸収スペクトル、元素分析、熱重量分析及び高温窒素雰囲気中における電気伝導度の経時変化等の解析結果から、上記ポリピロールの劣化は主としてピロール骨格への酸素付加反応に起因することを明らかにしている。

第3章「高安定性電解重合ポリピロールのアルミニウム固体電解コンデンサへの応用」では、まず、陽極酸化皮膜によって絶縁化されたエッチドアルミニウム箔表面に、極めて薄い二酸化マンガン層を予め設けることにより、外部から接触させた重合開始電極を介して、高被覆率の電解重合ポリピロール薄膜が形成できることを述べている。次にこの方法により、第2章で述べたポリピロールを電解質として形成したアルミニウム固体電解コンデンサは、理想的なインピーダンス-周波数特性、フラットな温度特性及び高い耐熱・耐湿性を有することを明らかにしている。そしてこれらは、用いられたポリピロールの優れた電気伝導特性及び高い環境安定性が反映された結果であると指摘している。また、二酸化マンガン層の形成には、熱分解法及び還元法が利用できることを明らかにしており、それぞれの出発物質として硝酸マンガ及び過マンガン酸ナトリウムが最適であることを示している。なおこの電解重合ポリピロールを用いたアルミニウム固体電解コンデンサは、「機能性高分子コンデンサ」として実用化されており、その概要についても紹介している。

第4章「高安定性化学重合ポリピロールの開発」では、水媒体を用いる化学重合ポリピロールについて検討している。硫酸第二鉄とスルホン酸系界面活性剤を組み合わせることで、電気伝導度及び環境安定性の優れたポリピロールが得られることを述べている。これは、元素分析の結果及び実験収量と理論収量の比較解析から、硫酸イオンとスルホン酸系界面活性剤イオンが共存する系に

において、後者が選択的にドーピングされるための現象であることを明らかにしている。そして界面活性剤として、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムを用いた場合、最も高い環境安定性を有する化学重合ポリピロールが得られることを示している。さらに上記系に、p-ニトロフェノールを添加することにより、このポリピロールの電気伝導度及びその安定性が一層向上することを見出している。なおこの場合、スルホン酸イオンのドーピング率が増加していることを明らかにし、上述の効果は強い電子吸引性置換基を有するp-ニトロフェノールとピロールモノマーの相互作用により、規則性の高い骨格構造を有するポリピロールが生成されることに起因すると説明している。

第5章「高安定性化学重合ポリピロールのタンタル固体電解コンデンサへの応用」では、最初に、誘電体皮膜が形成されたタンタル焼結体コンデンサ素子を、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムを含むピロールモノマー水溶液及び硫酸第二鉄とp-ニトロフェノールを含む酸化剤水溶液に交互に浸漬することにより、室温大気圧中で高充填率のポリピロール層が形成できることを述べている。次に、この化学重合ポリピロール層が形成されたタンタル固体電解コンデンサの各種特性を、二酸化マンガンが使用された従来のタンタル固体電解コンデンサと比較し、本コンデンサは特に優れたインピーダンス-周波数特性を有していることを明らかにしている。さらに、本コンデンサは実用レベルにある高い耐熱・耐湿性も兼ね備えていることを実証している。

第6章「結論」では、本研究により得られた成果を総括するとともに、導電性高分子とそれを応用した電解コンデンサに関する今後の展望について述べている。

第2章 高安定性電解重合ポリピロールの開発

2.1 序 言

エレクトロニクス機器の高機能化の重要な要素の一つとして、信頼性の向上が上げられる。すなわち、使用される電子部品は過酷な温度及び湿度条件下で長期間に亘って特性の低下を招来することなく作動することが望まれる。これは従来のA1電解コンデンサにおいて、インピーダンスの周波数特性とともに特に改善を迫られている点である。したがって従来使用実績のないPPyを電解質として用いるためには、その耐熱・耐湿性等長期安定性に関する綿密な検討が不可欠である。

PPyは第1章で述べたように種々の重合方法で得られるが、エッチド箔を電極として用いるA1電解コンデンサでは、薄膜状重合体を得られる電解重合法が最適と考えられた。PPyは正確には、PPy主鎖とピロール環3～4個当たり1個の割合で含まれるドーパント（アニオン）との複合体からなる高分子物質である。そしてこのドーパントによって種々の特性が左右される^{4,2)}。したがって耐熱・耐湿性の高いPPyを実現するためには、ドーパントとなる支持電解質アニオンの選択が重要なポイントとなる。またA1の陽極酸化皮膜は化学的安定性が低いことから、使用される支持電解質は腐食性の小さいことも要求される。

使用重合溶媒を脱イオン水に固定して、室温・大気圧下で重合検討を行った。水は安価で毒性がなく不燃性のため取扱いが容易で、また室温・大気圧下で行う重合は生産設備の構築が容易であり、いずれも大量生産に適していると考えられたためである。

本章では、A1固体電解コンデンサに使用することを目的とした、高安定性電解重合PPyの開発について述べる^{4,3~4,6)}。先ず電解重合PPyの作製法と評価方法について触れる。次に種々の支持電解質を用いて得られたPPyの初期電気伝導度及び高温・高湿下における安定性の比較を行い、A1電解コンデンサに応用するPPyの候補を選定する。さらに、高温・高湿下における電気伝導度劣化の原因究明のための実験を行い、そのメカニズムの解析結果も併せて示す^{4,7)}。

2.2 電解重合ポリピロールの作製法および評価法

2.2.1 作製法

電解重合は室温大気圧下で、一室式セルを用いて行った。陽極として、2 cm

× 3 cm の I T O ガラスまたはニッケル箔を、重合溶液に浸る面積が 4 cm² と一定に保たれるように保持して使用した。陰極には白金箔を使用した。所定の条件で電解後、水とアセトンで洗浄し、P P y フィルムを電極から剥離した。得られた P P y 試料を乾燥後デシケータに保存した。水は脱イオン水を用いた他、ピロールモノマー、支持電解質及びその他の溶媒は精製グレードを購入し、前処理することなく用いた。

検討した支持電解質は、①従来の報告から高安定性が期待できる芳香族スルホン酸塩、②エッチド箔深部への浸透性向上が期待できるアニオン系界面活性剤、③分子構造から熱脱ドーパの抑制が期待できると考えられた大環状分子スルホン酸塩及び高分子スルホン酸塩、④高い誘電体皮膜修復能力を P P y に付与することを期待し従来の A l 電解コンデンサの電解質に使用されている物質またはその類似物質、の 카테고리 から選択した。具体的な支持電解質名を表 2.1 に示す。なお比較のため、従来報告例の多い支持電解質、過塩素酸塩及び 4 フッ化ホウ素酸塩についても検討した。

2. 2. 2 評価法

電気伝導度の測定は 4 端子法を用いて室温・大気圧下で行った。試料は P P y フィルムを短冊状に切り出し、銀ペイントと金線で電極を形成して作製した。試料幅と電極間距離の測定には、スケール入りの実体顕微鏡を用い、試料厚さの測定にはマイクロメータを用いた。電流印加及び電圧測定には、メトロニックス製定電流電源 9611 型と横河電機製デジタルマルチメータ 2502 型をそれぞれ用いた。

電子吸収スペクトルの測定は、I T O ガラス陽極上に P P y を形成し、同じ I T O ガラスを参照試料として、日立製作所製分光光度計 330 型あるいは U - 4000 型を用いて行った。通電量から試料膜厚は約 60 nm と見積もられた。

安定性の評価は、上述の電極が形成された試料を所定の条件に設定された高温槽、高温槽及び窒素ガスを通じたイナートオープンに保存し、電気伝導度の経時変化を追跡して行った。なお、測定は室温・大気圧下で行った。

熱重量分析 (T G) は、フローガスとして空気またはアルゴンを用い、10 °C / min の昇温速度で行った。使用した熱分析器はマックサイエンス製 T G - D T A 2000 型である。

2. 3 高安定性電解重合ポリピロールの開発

2. 3. 1 支持電解質がポリピロールの電気伝導度とその安定性に及ぼす影響

支持電解質を変化させて得られた P P y の初期電気伝導度を表 2.1 に示す。こ

の表から、使用された支持電解質によって、電気伝導度が最低 0.15 Scm^{-1} から最高 31 Scm^{-1} と約 200 倍の大きな差が生じていることが分かる。 20 Scm^{-1} 以上の高い電気伝導度は、スルホン酸塩系、アルキル硫酸エステルさらにアセトニトリルを溶媒とした過塩素酸塩（PC）、4フッ化ホウ素酸塩（TFB）等を支持電解質として用いた場合に得られた。ここで電気伝導度が 1 Scm^{-1} 以下の試料は、有機半導体固体電解コンデンサに使用されている TCNQ 錯体^{4,8)} と比較して優位性がないと考えられたため、安定性の評価対象から除外した。それ以外の試料について安定性を評価するため、 125°C 空气中及び $80^\circ\text{C} / 90\% \text{ RH}$ の条件下に保持して電気伝導度の経時変化を測定した。その主な結果を図 2.1 ～ 図 2.6 に示す。

表2.1 支持電解質が電解重合ポリピロールの電気伝導度に及ぼす影響

支持電解質名	溶 媒	濃 度 mol dm^{-3}	電解条件	電気伝導度 Scm^{-1}	その他
アルキルスルホン酸ナトリウム*	水	0.15	3V/10'	22	
p-トルエンスルホン酸ナトリウム	水	0.15	3V/10'	31	
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム*	水	0.15	3V/10'	21	
トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム*	水	0.15	3V/10'	11	
ナフタレンスルホン酸縮合物*	水	0.15	3V/10'	1.0	
安息香酸ナトリウム	水	0.15	3V/10'	-	フィルムできず
ドデシル硫酸ナトリウム*	水	0.15	3V/10'	30	
n-ブチルリン酸エステル	水	0.15	3V/10'	5.0	
イソブチルリン酸エステル	水	0.15	3V/10'	4.0	
n-ブチルリン酸エステル	水	0.15	3V/10'	8.5	
n-ヘキシルリン酸エステル	水	0.15	3V/10'	13	
PEO (n=3) ドデシルエーテルリン酸エステル*	水	0.15	3V/10'	0.15	
PEO (n=3) アルキルエーテルリン酸エステル*	水	0.15	3V/10'	0.16	
ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム*	水	0.15	3V/10'	15	
銅フタロシアニンテトラスルホン酸ナトリウム	水	0.06	3V/10'	-	剥離不可
ポリフィリントラフェニルスルホン酸ナトリウム	水	0.06	3V/10'	2.1	
ポリスチレンスルホン酸ナトリウム	水	0.15	3V/10'	6.4	
ポリビニルスルホン酸ナトリウム	水	0.15	3V/10'	3.8	
過塩素酸テトラ-n-ブチルアンモニウム	アセトニトリル	0.1	$5\text{mA cm}^{-2}/20'$	23	
4フッ化ホウ素テトラ-n-ブチルアンモニウム	アセトニトリル	0.1	$5\text{mA cm}^{-2}/20'$	20	

ピロールモノマー濃度： 0.3 mol dm^{-3}

*: アニオン系界面活性剤

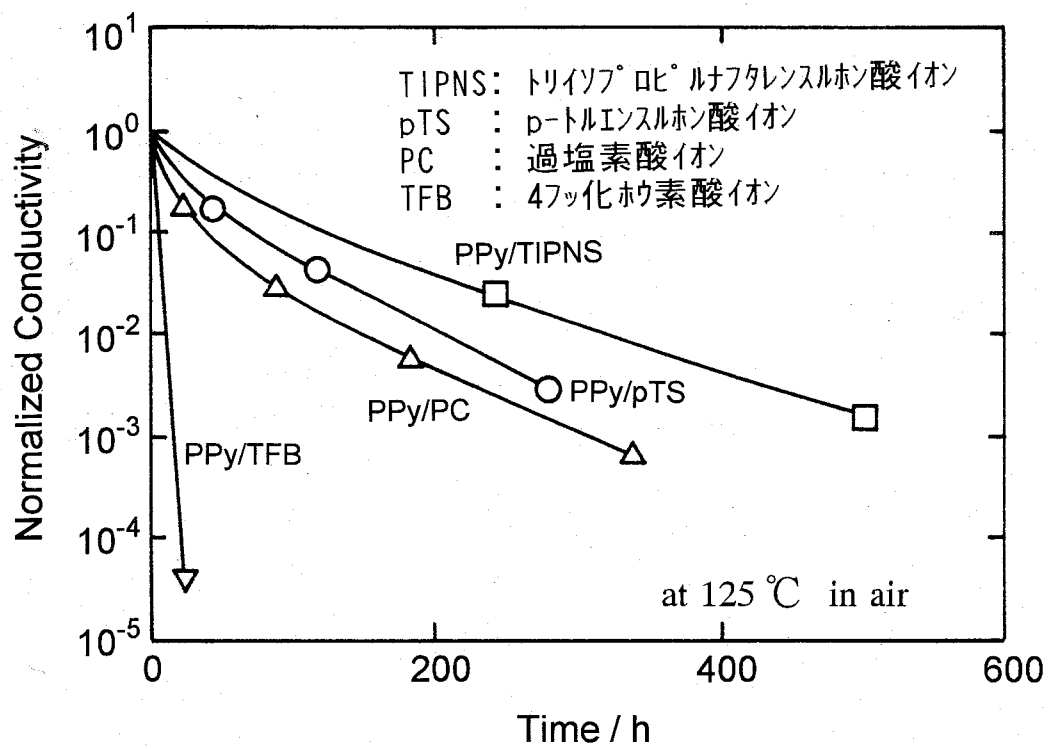


図 2.1 支持電解質の異なる P P y の耐熱性の比較⁴³⁾

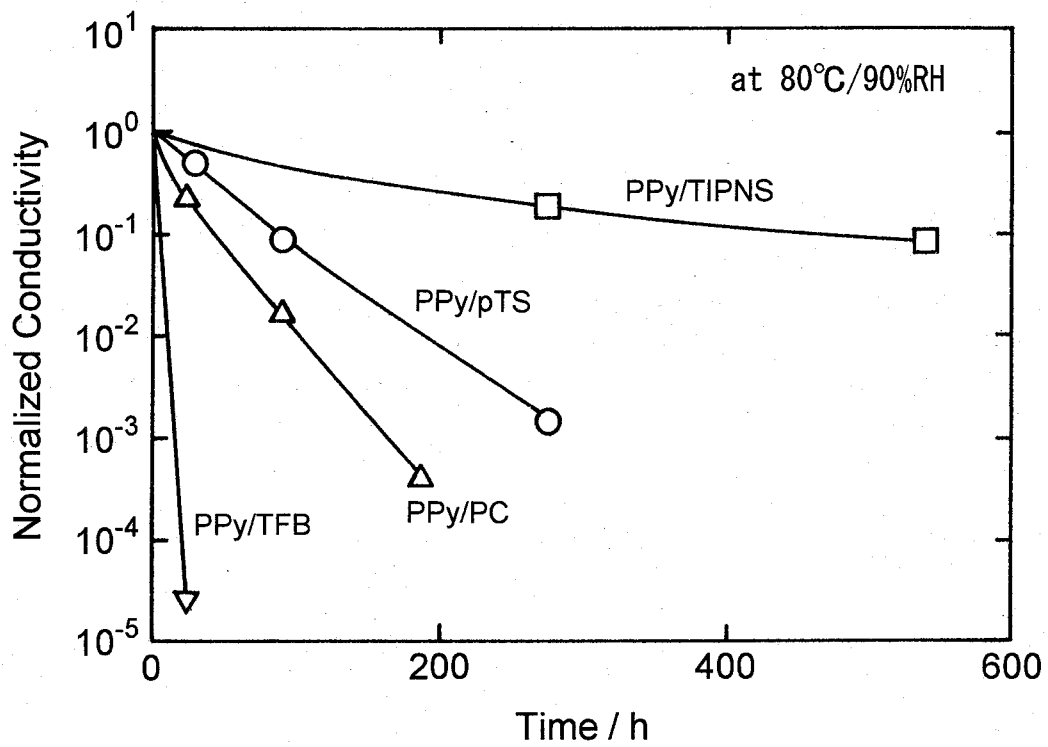


図 2.2 支持電解質の異なる P P y の耐湿性の比較⁴³⁾

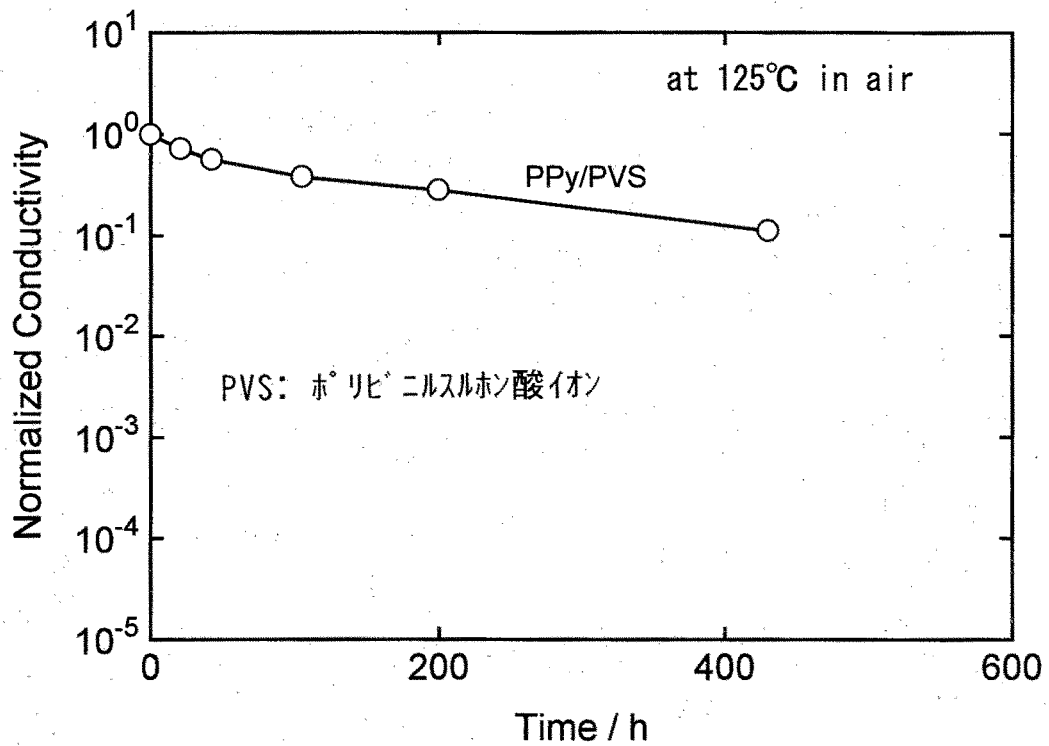


図 2.3 ポリビニルスルホン酸イオンを支持電解質に用いた P P y の耐熱性

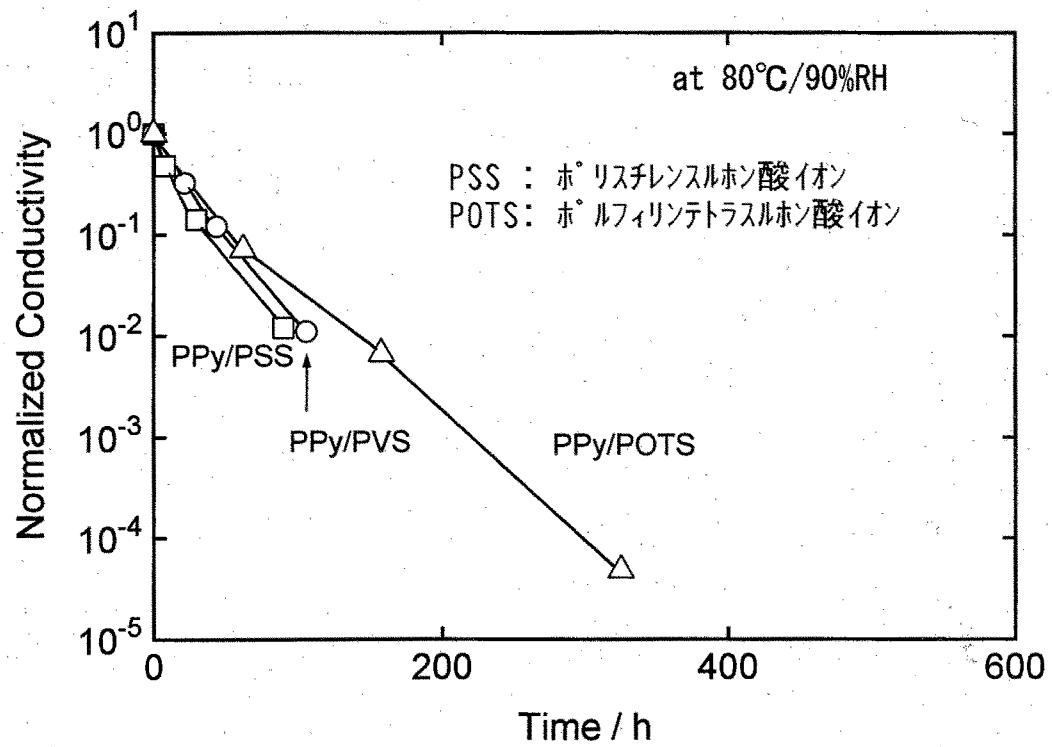


図 2.4 支持電解質の異なる P P y の耐湿性の比較

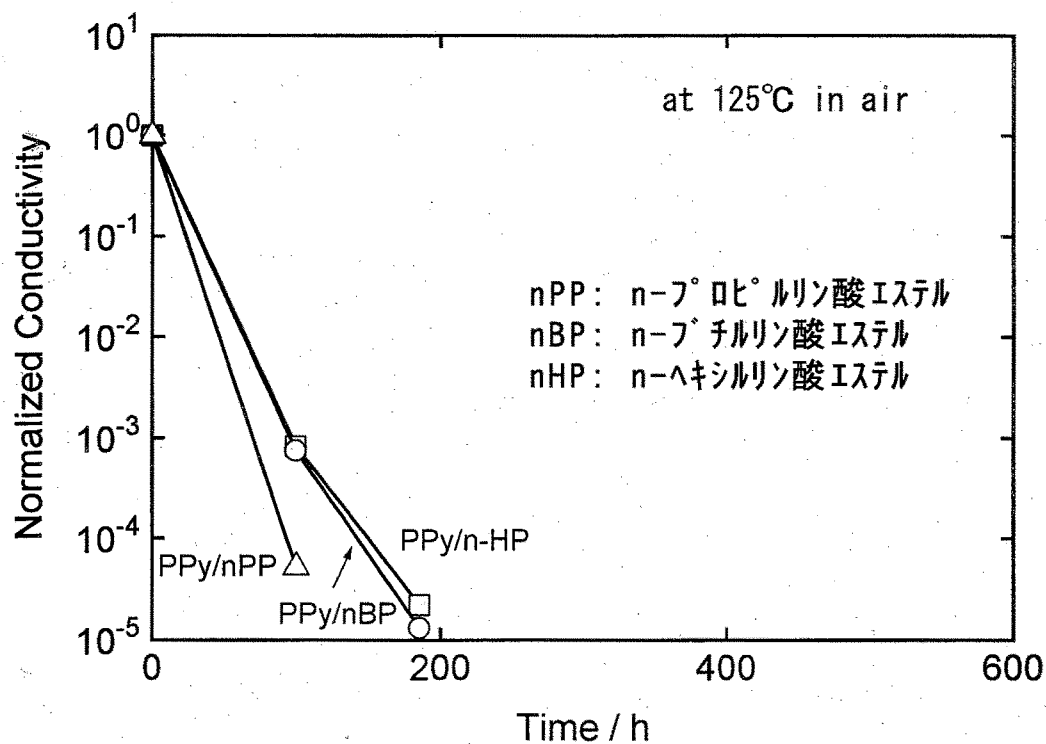


図 2.5 支持電解質の異なる P P y の耐熱性の比較

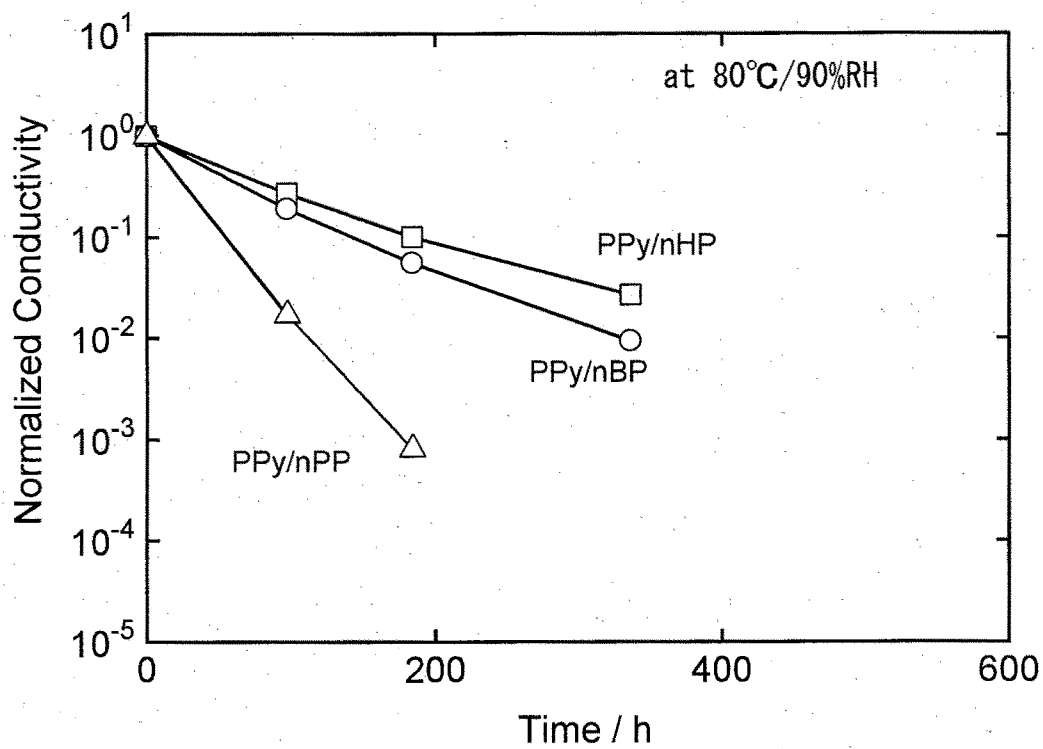


図 2.6 支持電解質の異なる P P y の耐湿性の比較

図 2.1 及び図 2.2 から、芳香族スルホン酸イオンがドーブされた PPy が耐熱性、耐湿性両者の総合特性において他より優れていることが分かる。芳香族スルホン酸イオンの中では、ナフタレン環を有するトリイソプロピルナフタレンスルホン酸イオン (TIPNS) がドーブされた PPy (PPy/TIPNS) の方が pTS がドーブされた PPy (PPy/pTS) より安定性が高い。なお比較のため、ここでは従来の研究で取り上げられている例の多い、アセトニトリル溶媒中で作製した、PC をドーパントとして含む PPy (PPy/PC) 及び TFB をドーパントとして含む PPy (PPy/TFB) の例も示した。これらは耐熱性・耐湿性ともにスルホン酸イオンがドーブされた場合より低い、特に PPy/TFB の場合急速に劣化する傾向が目立っている。なお、図 2.7 に TIPNS と pTS の構造式を示す。

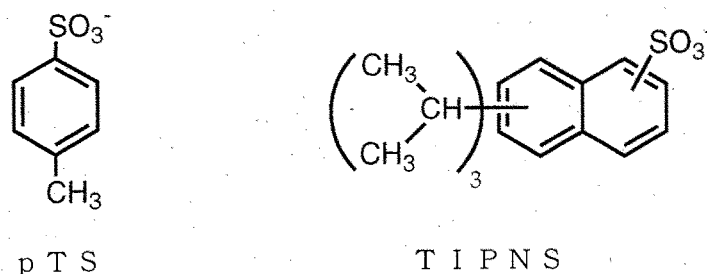


図 2.7 TIPNS と pTS の構造式

さらに図 2.3 及び図 2.4 から明らかなように、ポリビニルスルホン酸イオン (PVS) がドーブされた PPy (PPy/PVS) は、他の場合と異なり 125℃よりも 80℃/ 90% RH の条件の方が劣化が大きい。そして比較的短時間の間に試料が破損し、測定不能になった。これは PVS の親水性が高く、吸湿により膨潤するための影響と考えられる。なお、同様の現象はポリスチレンスルホン酸イオン (PSS) がドーブされた PPy (PPy/PSS) においても観測された。コンデンサでは、耐湿性も性能を決める大きな要素となっている。したがってこれらの水溶性高分子をドーパントとした PPy を、コンデンサの電解質へ応用することは難しいと考えられる。

Kuhn らも指摘しているように²⁷⁾、ここでもドーパントの分子サイズが大きいほど耐熱性が高くなる傾向が見られた。ただし銅フタロシアニンのテトラスルホン酸塩及びポルフィリンのテトラフェニルスルホン酸イオンの場合は例外であった。これらを用いた場合、強度の高いフィルムは形成されず、特に前者は電極から剥離することができなかった。また電気伝導度の評価が可能であった後者にしても、初期特性、安定性ともに低いものであった。この理由として、上述の大環状分子の場合、リジッドな骨格構造を有すること及び 4 価のアニオンであること

の複合的な作用によって、PPy 骨格中にドーパントとして取り込まれにくい状況が起こっていることが上げられる。

リン酸化成により、耐湿性の優れたバリア性 Al 酸化皮膜が得られることが知られている⁴⁹⁾。そのためアルキルリン酸エステルをドーブした PPy を電解質として使用することにより、高い皮膜修復性を有する固体電解コンデンサが実現できるのではないかとということが期待された。図 2.5 および図 2.6 から分かるように、アルキルリン酸エステルの場合は、スルホン酸イオン系ドーパントとは明らかに異なった傾向を示す。すなわち得られる PPy は高い耐湿性を有するが、耐熱性は非常に低いレベルに留まっている。なおリン酸エステルの中でも、アルキル鎖の短い場合ほど大きな劣化を示す傾向が見られる。おそらくこれらのアルキルリン酸エステルの場合はドーパントの分子サイズが比較的小さいため、125℃のような高温下では脱ドーブし易く、電気伝導度が急速に劣化するものと考えられる。長鎖アルキル基あるいは芳香環の導入により分子サイズを大きくすることは可能であるが、その場合水への溶解性が低下し、本研究の目的のために使用することは困難になる。

以上から、PPy/TIPNS が最も安定性が高く、PPy/pTS がそれに次いでいることが明らかになった。化学的組成が同じでも、種々の実験条件が異なることにより、特性的に大きな差が生じる可能性が指摘されている²⁶⁾。pTS は、従来の研究でも高安定性 PPy をもたらすドーパントとしてしばしば取り上げられてきたが、ここでも比較的稳定性の高いことが示された。一方 TIPNS は、本研究において初めて着目され用いられたドーパントである。最終的に上述の2種類の PPy を、次章で述べる Al 電解コンデンサへの応用検討に用いることが望ましいという結論に達した。

2. 3. 2 ポリピロールの安定性に及ぼす要因の解析

前節で高い安定性を有することが示された、PPy/TIPNS 及び PPy/pTS を中心に、PPy の電気伝導度の劣化に及ぼす要因を解析するため、①熱水中における脱ドーブ試験、②高温不活性ガス中における電気伝導度の変化挙動の追跡、③高温空気中及び不活性ガス中に保存した場合の電子吸収スペクトル、重量及び組成の変化挙動観測さらには、④熱重量 (TG) 分析を行った。

表 2.2 に PPy/TIPNS と PPy/pTS を沸騰水中に 120 時間浸漬した後の脱ドーブ率の比較を示す⁴³⁾。これは予め PPy 中のドーパントの比率を、硫黄分の誘導結合プラズマ (ICP) 分析法から求めておき、別途行った熱水浸漬処理により溶出した TIPNS 及び pTS を紫外線吸収スペクトル法を用いて定量し、算出したものである。PPy/TIPNS の脱ドーブ率は PPy/pT

S より約 1 桁小さい値であることが分かる。これは図 2.2 に示された電気伝導度の劣化と対応しており、観測された脱ドーブ率はドーパントの分子サイズに依存している。

表 2.2 熱水浸漬による脱ドーブ率の比較

ドーパント	脱ドーブ率 / %
T I P N S	2.1
p T S	20.4

図 2.8 に、125℃の空气中に P P y 試料を保持した場合の電子吸収スペクトルの経時変化を示す⁴³⁾。ここでも P P y / T I P N S の方が変化が小さいことが分かる。Gustafsson らは、電解重合ポリ(3-アルキルチオフェン)において、熱脱ドーブによる電気伝導度の劣化と共に同様のスペクトル変化が見られることを報告しており⁵⁰⁾、この結果もまた脱ドーブが電気伝導度の低下と密接な関係があることを示唆している。

図 2.9 に、P P y 試料を 150℃窒素中に保持した場合の電気伝導度の経時変化を示す⁴⁷⁾。保持温度が空气中の場合より高いにも関わらず、いずれのサンプルにおいても電気伝導度の劣化が小さくなっていることが分かる(図 2.1 参照)。これは酸素の存在が P P y の劣化に大きく関与していることを示すものである。

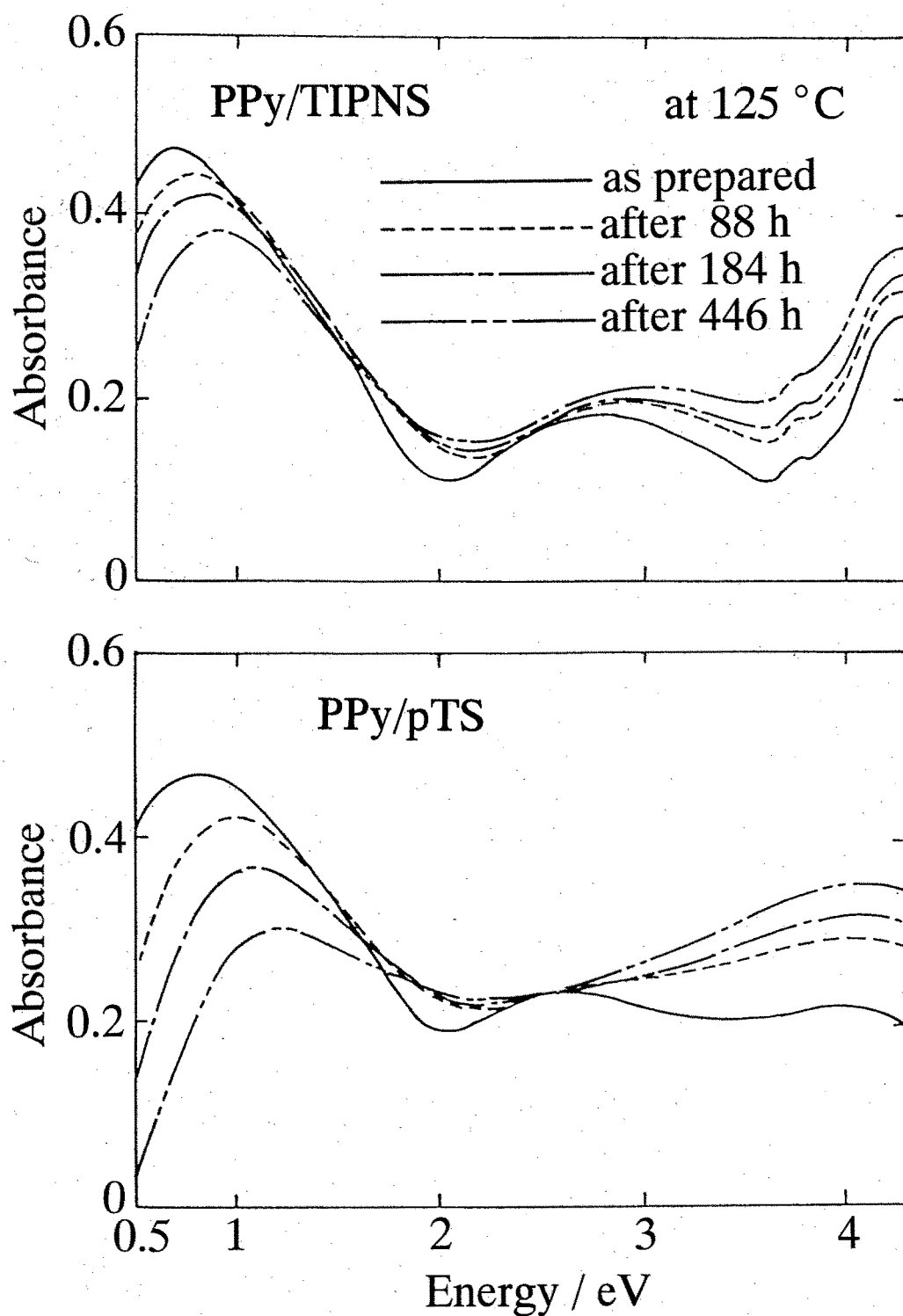


図 2.8 PPy の高温空気中における電子吸収スペクトルの変化

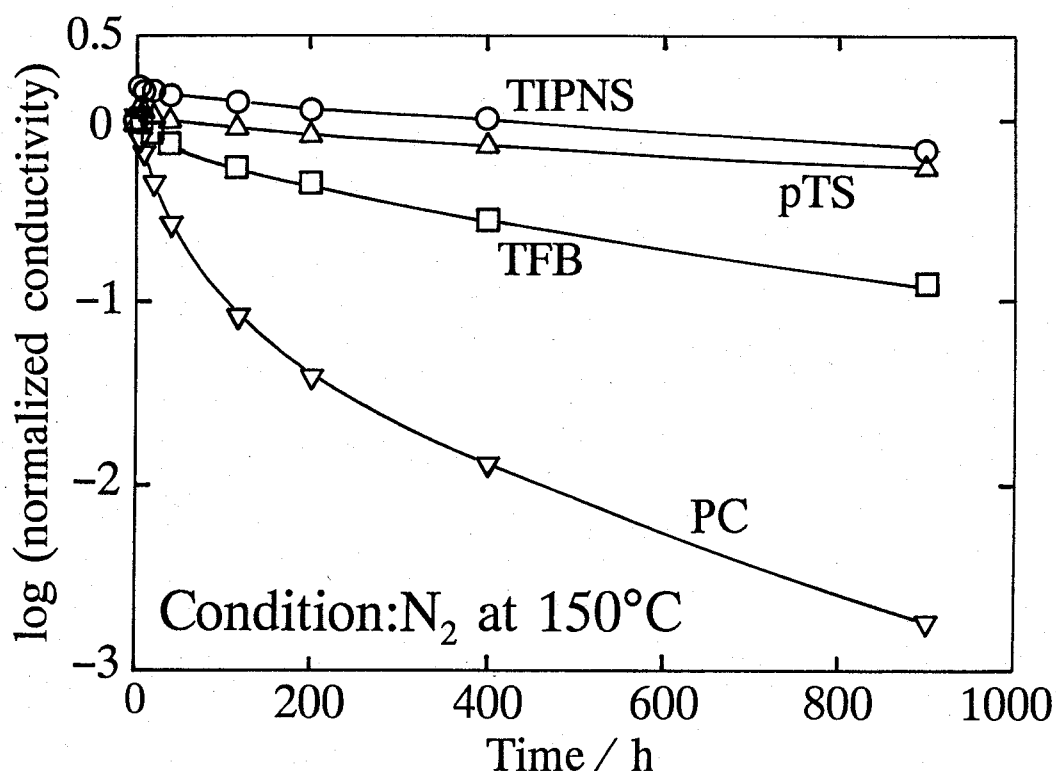


図 2.9 高温不活性ガス中における P P y の電気伝導度の経時変化
各ドーパントの略号については p 15 の 1.4 節参照

図 2.10 に、150℃の空気中と窒素中にそれぞれ保持された P P y サンプルの重量の経時変化を示す⁴⁷⁾。この図から P P y / T I P N S と P P y / p T S では、空気中でエージングした場合の方が重量減少が小さく、一時的には重量増加すら見られる特徴的な変化挙動を示すことが分かる。なお、空気中で 20 時間前後エージングした時観測される重量変化の極小点は、表面に吸着されていた低分子物質あるいは水分等の揮散によるものと考えられる。一方、P P y / T F B と P P y / P C では時間と共に重量が減少し、さらにその減少は P P y / T I P N S 及び P P y / p T S の場合とは逆に空気中の方が大きいことが示された。

図 2.11 は、各 P P y サンプルの空気中及びアルゴンフローガス中の T G 曲線を表す⁴⁷⁾。ここで得られる結果も、P P y / T I P N S と P P y / p T S は空気中の方が重量減少が少ないのに対し、P P y / T F B と P P y / P C はアルゴンガス中の方が重量減少が少なく、図 2.10 において約 1000 時間後に見られた傾向と一致する。

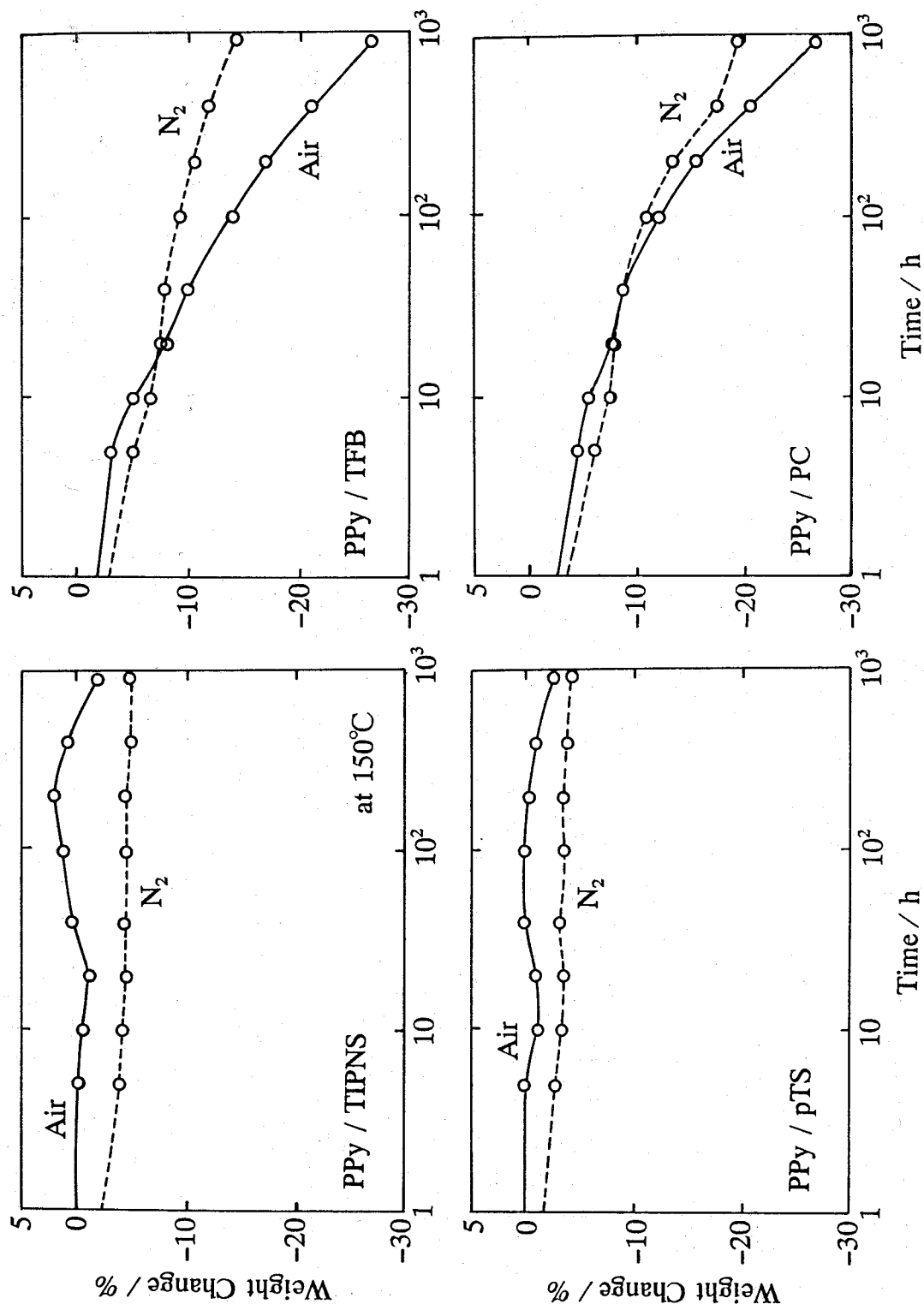


図 2.10 P P y の重量の経時変化に及ぼす雰囲気ガスの影響

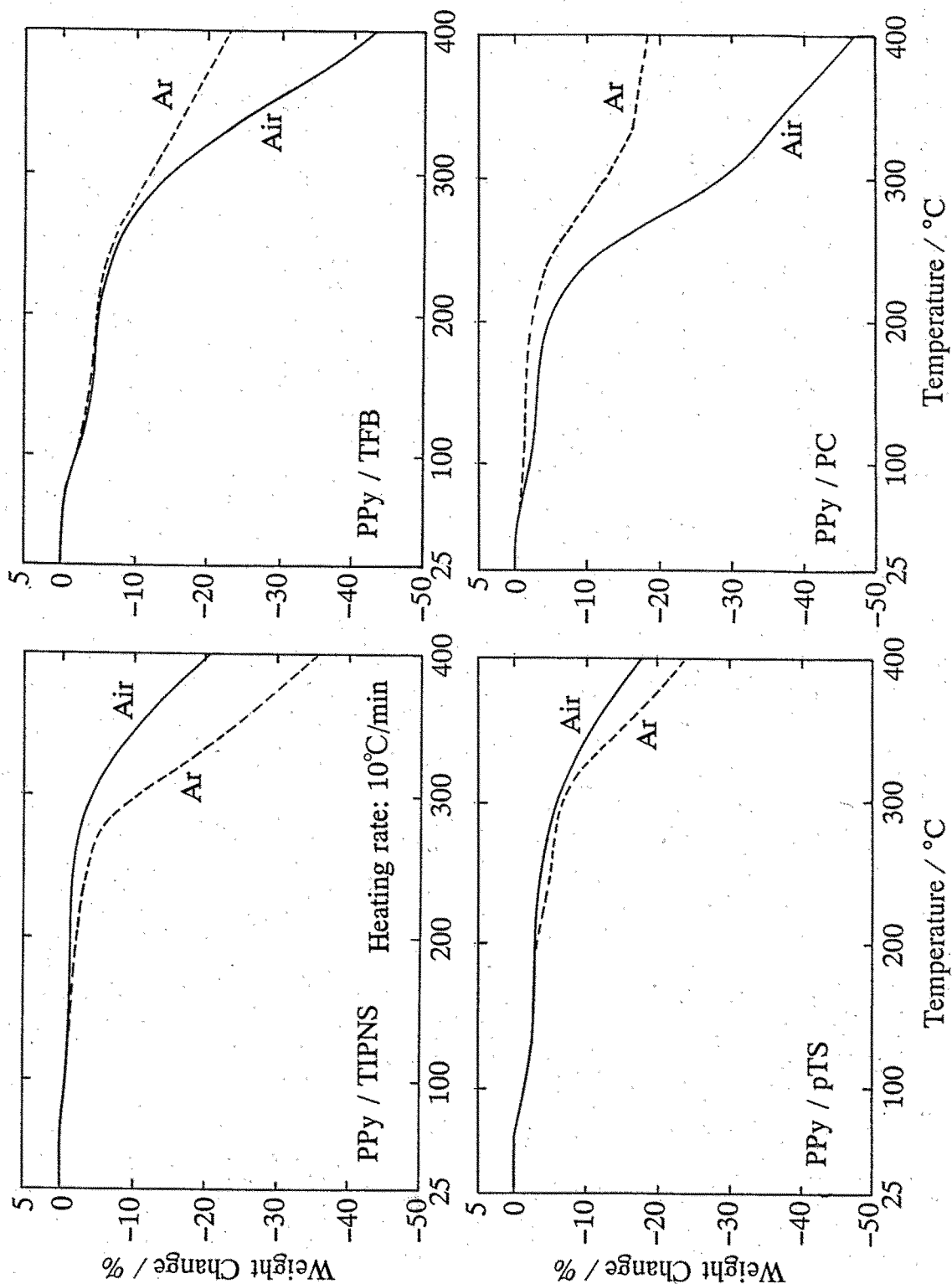


図 2.11 空気及びArをフローガスに用いたPPyのTG曲線

表 2.3 は、初期及び種々の条件下で 900 時間エージングした後の PPy の元素分析の結果をまとめたものである⁴⁷⁾。多くの報告に見られるように^{26, 51~53)}、全ての PPy において作製直後すでに過剰の酸素が含有されていることが明らかである (PPy/TIPNS と PPy/pTS の O/S 理論比 3、PPy/TFB の O/B 理論比 0、PPy/PC の O/Cl 理論比 4)。さらに空気中でエージングした後の PPy/TIPNS 及び PPy/pTS では、酸素の含有率が大幅に増加しているが、窒素中エージングの場合はそれほど大きな組成の変化が見られない。以上からスルホン酸イオンがドーピングされた PPy の電気伝導度劣化メカニズムは次のように推察される。PPy 骨格への酸素の付加反応が最初に起こり、共役二重結合が分断され、その結果ドーパントとの静電的相互関係が消失し、脱ドーピング反応が進むものと考えられる。ただし重量減少が小さいこと (図 2.10) 及び元素分析 (表 2.3) において S/N に大きな変化が見られないことから、脱ドーピングしたスルホン酸イオンのセグメントは大部分揮散せずに留まっているものと考えられる。そしてこれが熱水中では溶出し (表 2.2)、脱ドーピング量として観測されるものと推察される。なお、150℃の窒素中エージングで徐々に重量が減少するのは、PPy 骨格またはスルホン酸イオンの緩やかな熱分解反応が起こっているためと考えられる。

表 2.3 各種ポリピロールの元素分析結果

試 料	処 理	組 成 式
PPy/TIPNS	As-prepared	C _{10.1} H _{11.7} NS _{0.32} O _{1.37}
	Aging in air / 125℃	C _{9.27} H _{9.78} NS _{0.34} O _{2.64}
	Aging in air / 150℃	C _{9.16} H _{9.01} NS _{0.34} O _{2.86}
	Aging in N ₂ / 150℃	C _{10.3} H _{11.0} NS _{0.28} O _{1.28}
PPy/pTS	As-prepared	C _{6.27} H _{5.84} NS _{0.24} O _{1.36}
	Aging in air / 150℃	C _{5.28} H _{4.71} NS _{0.29} O _{2.16}
	Aging in N ₂ / 150℃	C _{6.25} H _{5.00} NS _{0.22} O _{1.27}
PPy/TFB	As-prepared	C _{4.06} H _{3.10} NB _{0.24} F _{0.73} O _{1.14}
	Aging in air / 150℃	C _{3.64} H _{2.46} NB _{0.21} F _{0.03} O _{1.42}
	Aging in N ₂ / 150℃	C _{3.96} H _{2.94} NB _{0.25} F _{0.38} O _{0.96}
PPy/PC	As-prepared	C _{4.07} H _{3.12} NCl _{0.20} O _{1.71}
	Aging in Air / 150℃	C _{3.30} H _{2.26} NCl _{0.24} O _{1.67}
	Aging in N ₂ / 150℃	C _{3.66} H _{1.78} NCl _{0.20} O _{1.11}

エージング時間：900 h

上式のメカニズムでは、分子サイズの大きいドーパントの場合の方が電気伝導度の劣化が小さくなる理由は説明できない。おそらく分子サイズの小さいドーパントの場合、後述するように熱運動により再配列を起こしやすいために、PPy 骨格の酸化反応が促進されるのではないかと考えられる。なお、この問題に関し

ては解明のための詳細な研究がさらに必要である。

ここまではドーパントが芳香族スルホン酸イオンの場合について述べたが、P P y / T F B と P P y / P C の場合、それぞれ異なったモードで劣化が進行しているものと思われる。まず P P y / T F B に関して考察する。この特徴は、比較的大きな重量減少が空气中及び窒素中の両方で観測され（図 2.10）、さらに組成が目立った変化は空气中でエージングした場合のみ認められることである（表 2.3）。この場合窒素中での電気伝導度の劣化は、重量減少から予測されたものより小さいレベルに留まっている（図 2.9）。したがって、窒素中での P P y / T F B の重量減少は脱ドーブまたは熱分解のみに帰せられない。例えば重合度の低い成分が他の場合より高率で含有されており、その揮散により上述のような比較的大きな重量減少が起こると考えれば説明が可能である。またこの系は、図 2.1 及び図 2.2 から分かるように、高温空气中及び高湿度雰囲気中において電気伝導度が急速に劣化することから、酸素あるいは水分の存在下ではドーパントの T F B の安定性が低く、分解反応が起こっていることが示唆される。

一方 P P y / P C では、酸素の有無によらない大きな重量減少と電気伝導度の劣化が特徴的である。Moss ら²⁷⁾や Samuelson ら⁵⁴⁾も報告しているように、表 2.3 に示した元素分析の結果と考え合わせて、ここではドーパントの P C が熱分解してさらに P P y 骨格の分解をも誘発するものと考えられる。

図 2.9 から、P P y / T I P N S と P P y / p T S の電気伝導度は不活性ガス中では直線的に変化していることが分かる。図 2.9 は、時間に対して相対電気伝導度の対数値がプロットされているため、窒素中における電気伝導度の劣化は一次反応式に従うことを示している。そしてその速度定数は次式から算出される。

$$\sigma_t = \sigma_0 \exp(-kt)$$

ただし、 σ_t は t 時間後の電気伝導度、 σ_0 は初期電気伝導度、 k は速度定数

初期の段階において、P P y / T I P N S と P P y / p T S では電気伝導度の増加が認められたので、速度定数は 40 ～ 200 時間の間の勾配から求めた。その結果を計算に用いたデータと共に表 2.4 に示す⁴⁷⁾。

表 2.4 速度定数及び計算に用いられた電気伝導度データ

試 料	log(相対電気伝導度)		速度定数 / h^{-1}
	40 h 後	200 h 後	
P P y / T I P N S	0.146	0.061	1.2×10^{-3}
P P y / p T S	0.013	-0.076	1.3×10^{-3}

これから PPy / TIPNS と PPy / pTS は、ほぼ同等の劣化速度定数を有することが明らかである。Moss らも、150 °C 窒素中における PPy / pTS の劣化は一次反応式に従い、その速度定数は $4 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ と報告している²⁷⁾。筆者らの値はこの 1/3 以下であるが、この差は Truong らも述べているように²⁶⁾、重合条件及び測定条件が必ずしも同一でないことに起因したものと考えられる。

なお図 2.9 から分かるように、エージング初期段階で電気伝導度の増加が観測された。電気伝導度の増加の様子をより明確にするため、図 2.9 の結果を両対数グラフに再プロットして図 2.12 に示す。最高の増加率は PPy / TIPNS、PPy / pTS、PPy / TFB でそれぞれ 1.57, 1.14, 1.03 であった。同様の現象は PPy / pTS で見られることが、多数報告されている^{24, 26, 55~57)}。Truong ら²⁶⁾ や Cvetko ら⁵⁶⁾ は、この現象を吸着されている水または溶媒の揮散によると説明している。しかしながら図 2.9 と図 2.10 から分かるように、電気伝導度の増加と重量減少の間には明確な相関が認められない。またエージング途中においてフローティング法による密度の測定も実施したが、特に記すべき変化は観測されなかった。

図 2.13 に、PPy / TIPNS の初期及び 150 °C 窒素中で 5 時間エージングした後の電子吸収スペクトルを示す⁴⁷⁾。エージング後は、0.8 eV 及び 2.3 eV 付近のバイポーラロンに帰属する吸収⁵⁸⁾の増加が見られる一方で 1.4 eV 付近のポーラロンに帰属する吸収⁵⁸⁾の減少が見られる。アルキルナフタレンスルホン酸塩を支持電解質として含む溶液に p-ニトロフェノール (pNPh) を添加することにより、電気伝導度の向上した PPy が得られることが報告されており³¹⁾、上述と同様のスペクトル変化が、その PPy においても観測されている。そしてこれは、pNPh が共存することにより、構造規則性が高くバイポーラロン構造の発達した PPy が得られるためと解釈されている³¹⁾。したがって、ここで見られる電気伝導度の増加は、Wang ら²⁴⁾ や Turcu ら⁵⁷⁾ も言及しているように、熱アニール効果により、ドーパントの再配列が起こり、その結果ポーラロンからバイポーラロンへの組換えが起こったためと考えられる。

PPy の劣化メカニズムに関して考察した結果を述べたが、厳密にはドーパントの分子サイズのほかその酸性度、さらに PPy フィルムのモルフォロジー及びガス透過性等の違いも考慮されなければならない。広範な応用分野を開拓するため、今後一層安定性に優れる PPy の開発が望まれる。そのためにも PPy の電気伝導度劣化メカニズム解明のための検討をさらに継続して行う必要がある。

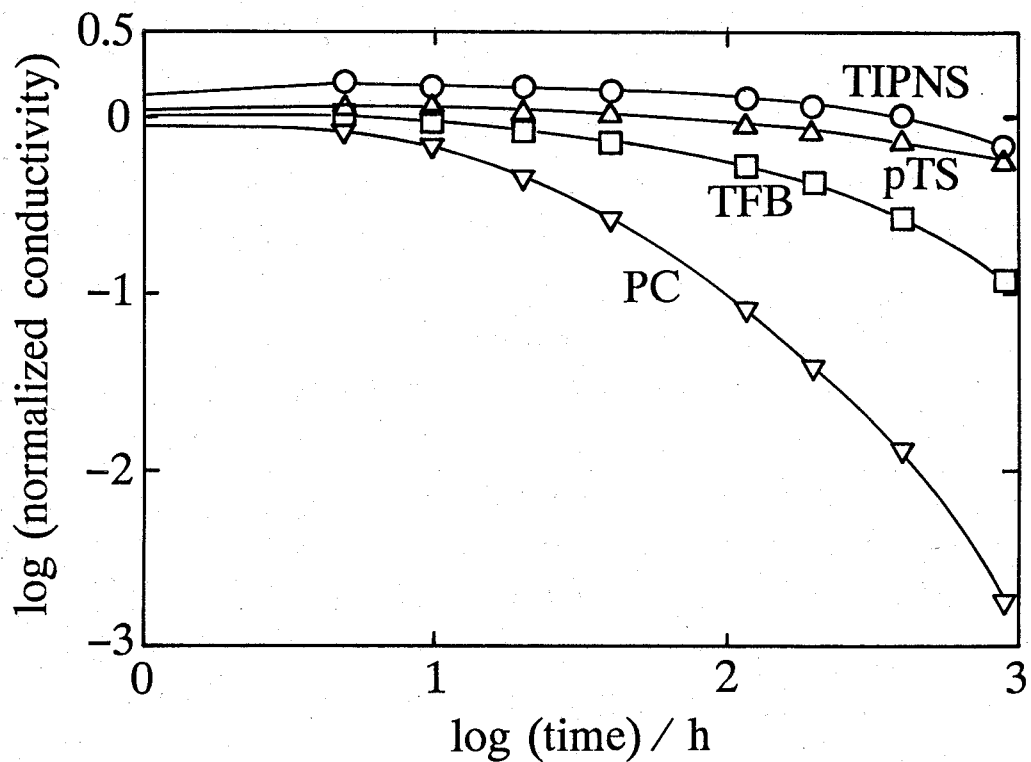


図 2.12 各種 P P y の高温不活性ガス中における電気伝導度の経時変化（対数－対数プロット）、各ドーパントの略号については p 15 の 1.4 節参照

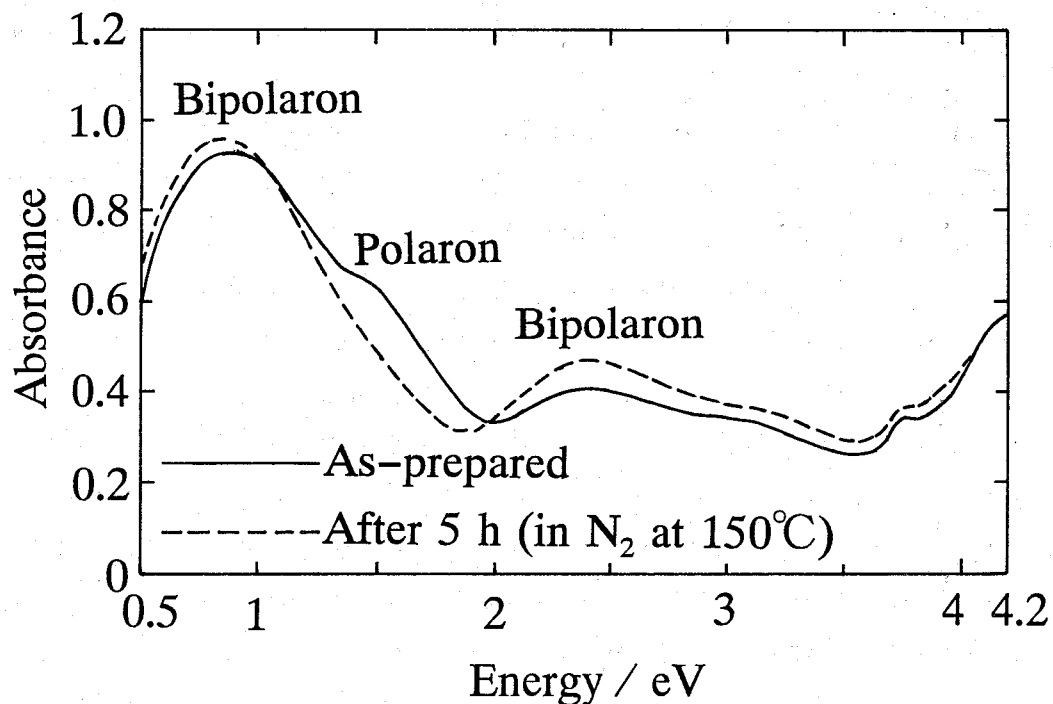


図 2.13 P P y / T I P N S の高温不活性ガス中エージングによる電子吸収スペクトル変化

2. 4 結 言

本章では、A l 電解コンデンサの電解質に応用することを目的とした高安定性電解重合 P P y の開発について述べた。具体的には、水媒体中で支持電解質を変化させてドーパントの異なる電解重合 P P y を作製し、初期電気伝導度及び高温・高湿下における電気伝導度の経時変化を比較測定した。その中で安定性の高い P P y を新たに見出すことができた。さらに P P y の電気伝導度劣化メカニズム解明のための検討を行った。本章で明らかになった要点を以下に示す。

- (1) P P y / T I P N S は、125℃の高温空气中及び 80℃ / 90% R H の高湿度雰囲気中で相対的に高い安定性を有することを見出した。これは、従来安定性が高いと報告されている P P y / p T S よりさらに高い安定性を有している。また両者とも 150℃の窒素雰囲気中では、劣化が極めて小さいことが確かめられた。
- (2) P P y / T I P N S 及び P P y / p T S の 150℃窒素中における劣化は一次反応機構に従い、速度定数はそれぞれ $1.2 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ 、 $1.3 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ と算出された。一方 P P y / T F B と P P y / P C は同じ条件で複雑な劣化挙動を示すことが明らかになった。
- (3) 種々の雰囲気中の電気伝導度の劣化の比較、熱重量分析及び元素分析から、P P y / T I P N S と P P y / p T S の劣化には酸素付加反応及びそれに引き続く脱ドーブ反応が関与していることが示唆された。なお 125℃の高温空气中及び 80℃ / 90% R H の高湿度雰囲気中における P P y / T I P N S と P P y / p T S の電気伝導度の劣化は、熱水中における脱ドーブ率と対応していることが示された。
- (4) P P y / T F B は、高温窒素中の劣化が比較的小さいのに対し、高温空气中及び高湿度中における劣化が極端に大きいことから、ドーパントの酸化分解及び加水分解が起こっていることが考えられる。
- (5) P P y / P C では高温窒素中でも電気伝導度の劣化が大きく、高温空气中及び高湿中ではそれがさらに促進される。したがってこの場合の劣化は、ドーパントの熱分解に起因しており、さらにその熱分解反応は酸素の存在により促進されるものと考えられる。

以上から、導電性高分子を用いる A l 電解コンデンサの開発研究には、P P y / T I P N S 及び P P y / p T S を用いることが適当と判断された。

第3章 高安定性ポリピロールのアルミニウム固体電解コンデンサへの応用

3.1 序 言

本章は、第2章で述べた高安定性電解重合PPyを電解質として応用したAl固体電解コンデンサに関する。最初に電解重合PPyを用いたAl固体電解コンデンサの作製法について述べる。ここでの最大の技術的ポイントは、陽極酸化皮膜で絶縁化されたエッチドAl箔表面に、いかにして電解重合PPyを形成するかということである。まず本研究において開発された、極めて薄いMnO₂導電層を誘電体表面に形成し、これを介して電解重合PPyを沿面方向に成長させる方法⁵⁹⁾について詳述する。なおこのMnO₂層形成法に関して、熱分解法と還元法の2種類を検討している。次に作製されたPPyを用いたAl固体電解コンデンサの基本特性を示し、さらに周波数特性、温度特性について他種コンデンサと比較を行っている。また第2章で述べたように、ここで用いられたPPyは不活性ガス中で極めて高い安定性を示したため、エポキシ樹脂封止したコンデンサの他に気密封止したコンデンサを作製し、寿命特性との関連性を検証している。

なおこの技術に基づいた、電解重合PPyを応用したAl固体電解コンデンサは、実用化に成功し広い用途を開拓しつつある。その概要についても触れる。

3.2 電解重合ポリピロールを用いたアルミニウム固体電解コンデンサの作製法

3.2.1 基本的作製プロセス

陽極酸化により誘電体皮膜が形成されたエッチドAl箔を電解重合用の電極として使用した場合、誘電体皮膜欠陥部からしか電流を流すことができない。またその場合、陽極酸化皮膜形成反応と電解重合反応が競合して起こるため、PPy膜を効率的に成長させることは困難である。本研究において試行錯誤的な検討を行った結果、陽極酸化皮膜を有するエッチドAl箔表面に熱分解MnO₂層を予め形成することにより、それを介して電解重合PPyで被覆することができることを見出した。MnO₂層には、後述するようにPPyの沿面方向の成長を促進させる効果があり⁵⁹⁾、外部から接触させた一点の重合開始電極からPPyを電極表面全体に効率的に成長させることができることが明らかになった。上述の作製法に基づく、PPyを用いたAl固体電解コンデンサの作製フローチャートを図3.1に示す⁶⁰⁾。

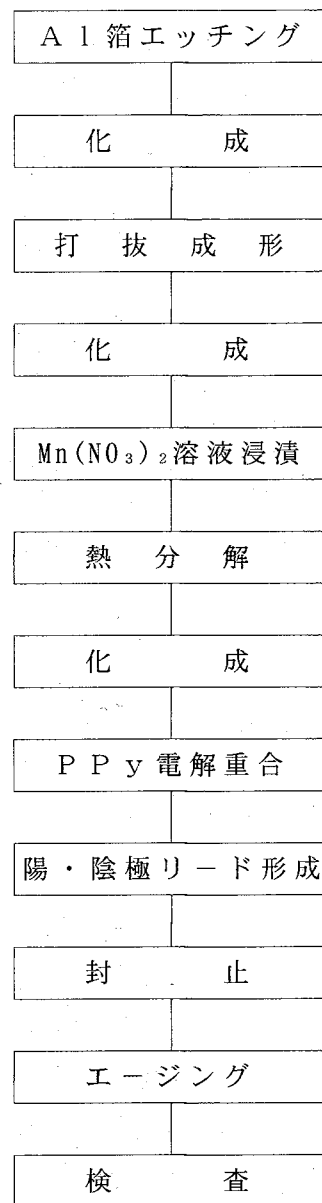


図 3.1 熱分解 MnO₂ 層を介して電解重合 PPy を形成する Al 固体電解コンデンサの製造フローチャート

製法の概略は以下の通りである。まず、電気化学的エッチングによりAl箔の表面積を拡大した後、化成工程で陽極酸化を行い誘電体皮膜を形成する。本研究では、70℃に加熱したアジピン酸アンモニウム3%水溶液中で47 Vの直流電圧を印加して化成を行い、定格電圧13 Vのコンデンサ素子を得た。次いで所定の寸法形状にプレスで打ち抜き成形し、その際生じた端面の未化成部分に陽極酸化皮膜を形成するため化成処理を行う。なお、この工程は従来のAl電解コンデンサにおいては、使用されている電解液の皮膜修復能力が高いため不要のものである。その後薄い熱分解MnO₂層を形成して表面に導電性を付与し、さらに熱分解過程で高温及び腐食性のNO_xに暴露されることにより生じる誘電体皮膜欠陥を修復するための化成を行う。

次にAl箔表面に外部電極を接触させ、それから電流を供給して電解重合PPyを表面に成長させる（図3.2参照）。このMnO₂層がPPyによる電極表面の被覆率（容量達成率：PPyで被覆後得られる容量と電解液中で得られる容量の比率）及びコンデンサ特性に大きな影響を及ぼす。そのため、MnO₂層の形成条件の最適化は極めて重要な課題である。本研究では、熱分解法と還元法を用いるMnO₂の形成法を確立した。それらの詳細については、3.2.2節及び3.2.3節において述べる。

電解重合PPy層形成後、コロイダルグラファイトと銀ペイントを順次塗布し、さらに陽極と陰極リードを取り付ける。次いでエポキシ樹脂で封止を行ってコンデンサを完成させる。最後に高温下で電圧を印加してエージングを行い、PPy層形成以降の工程で生じた誘電体の皮膜欠陥を修復し、漏れ電流特性を安定させる。

図3.2に筆者らが開発した、重合開始電極からMnO₂層を経由して電解重合PPyを形成するAl固体電解コンデンサの製法の概念図を示す。この方式に基づくコンデンサ作製のための、実験用電解重合装置を図3.3に示す。

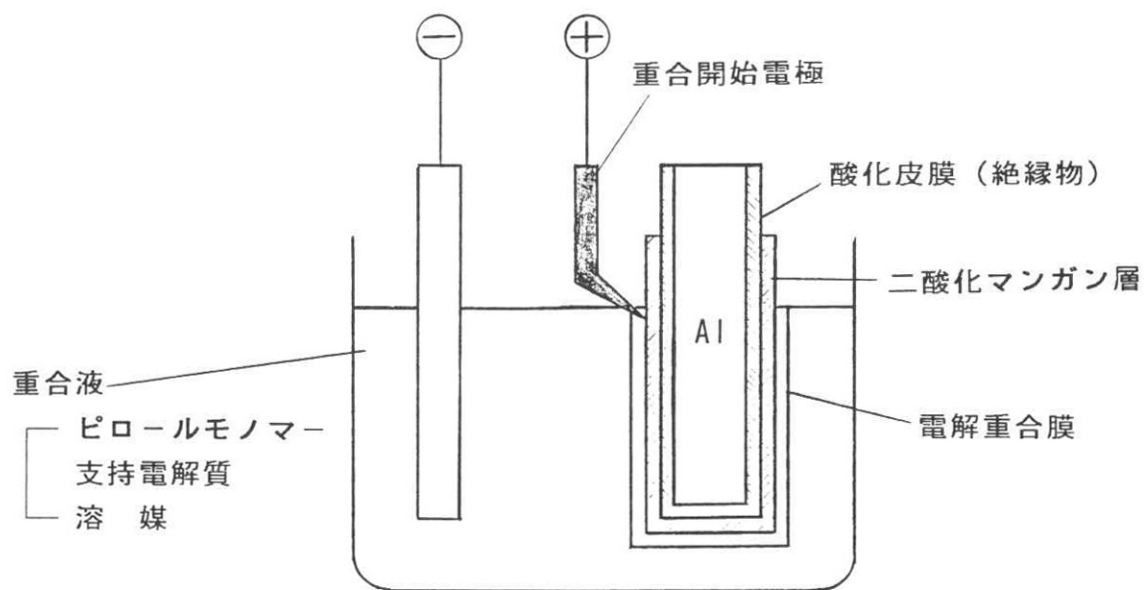


図 3.2 電解重合 P P y を用いる A l 固体電解コンデンサ製法概念図

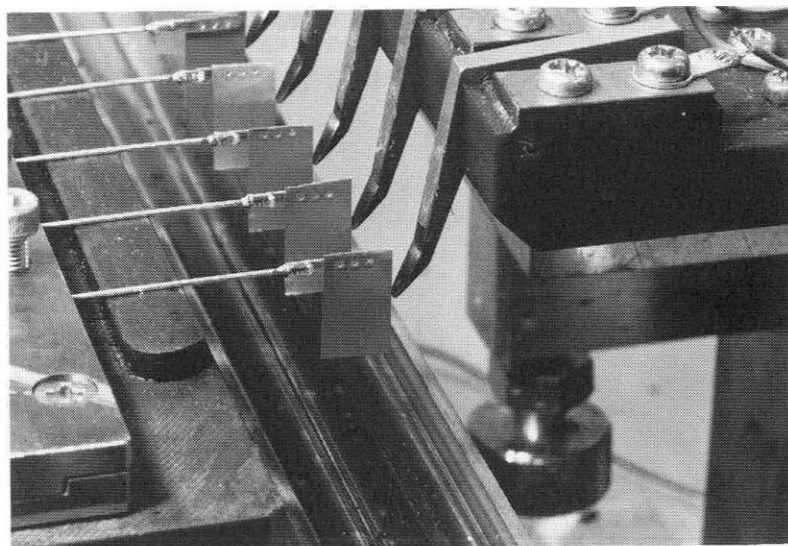


図 3.3 電解重合 P P y を用いる A l 固体電解コンデンサ試作用重合装置

3. 2. 2 熱分解二酸化マンガンを用いた誘電体表面の導電化

前節において、硝酸マンガンの熱分解により得られる MnO_2 層を誘電体表面に形成することが、電解重合PPyを成長させるために効果的であることを述べた。ここではその条件を最適化するために、種々のマンガン塩溶液の検討を行った。陽極酸化により誘電体皮膜が形成されたエッチドAl箔を、種々のマンガン塩溶液に浸漬後200～300℃で約30分間加熱して熱分解 MnO_2 層を形成した。その後電解重合によりPPy/TIPNSで被覆してコンデンサを得、特性との関連を調査検討した。その結果を表3.1に示す⁵⁴⁾。

表3.1から硝酸マンガン、酢酸マンガン、ナフテン酸マンガン及びカプリル酸マンガンをを用いた場合、高い容量のコンデンサが得られるため、出発材料として適していること分かる。ただしさらに詳細な検討の結果、酢酸マンガン水溶液は徐々に加水分解して沈殿を生じる傾向が見られ、新鮮な溶液を用いない限り再現性の高い結果を得ることはできないことが判明した。また、ナフテン酸マンガン及びカプリル酸マンガンは水に不溶なため、可燃性で有害性の高い有機溶媒を使用しなければならないという課題がある。一方硝酸マンガンは水溶性でかつ溶液も安定で再現性の高い結果が得られるため、本目的のため最適と考えられた。

硝酸マンガンの濃度は、マンガン量換算で9.2%（硝酸マンガン濃度30%）付近が最適であることが示された（表3.1）。それ以上の高濃度領域では、エッチングビットが一部 MnO_2 で閉塞されるため容量が低下し、さらに電気伝導度の低い MnO_2 層が厚く形成されるために損失係数が大きくなるものと考えられる。また低濃度領域では、 MnO_2 による被覆が十分ではなく、細部においてPPyで被覆されない部分が生じるため、容量が小さくなるものと考えられる。またこの場合は被覆に長時間を要するようになり、これがPPy層を厚くして損失係数を増加させるものと推察される。なお、最適なマンガン濃度の下で得られた容量達成率は85～90%であった。

表3.1 二酸化マンガン形成のための出発物質がコンデンサ特性に及ぼす影響

Manganese compound	Mn conc. (wt%)	Solvent	The number of pyrolysis times	Electrode	Cap. ^{a)} (μ F)	$\tan \delta$ ^{b)} (%)	LC ^{c)} (μ A)
Manganese (II) nitrate	0.9	Water	1	Al foil ^{d)}	4.26	3.3	0.18
"	9.2	"	1	"	5.58	1.8	0.07
"	15.3	"	1	"	4.77	5.5	0.13
Manganese (II) acetate	9.5	Water	1	"	4.83	3.0	0.16
Manganese (II) naphthenate	2.3	Toluene	1	"	4.5	2.5	-
"	3.8	"	1	"	4.93	1.8	-
Manganese (II) acetylacetone	2.5	Ethanol	1	"	4.57	1.9	-
Manganese (III) acetylacetone	2.0	"	1	"	4.21	2.2	-
"	2.0	"	3	"	4.71	2.2	-
"	2.0	"	5	"	4.39	2.2	-
Manganese (II) ethylate	1.0	Ethanol	1	"	3.57	1.3	-
"	1.0	"	2	"	4.57	1.2	-
"	1.0	"	3	"	4.46	1.7	-
Manganese (II) caprylate	2.4	Toluene	1	"	4.4	1.3	-
"	4.8	"	1	"	5.1	2.3	-
Manganese (II) anthranilate	2.2	Ethanol	1	"	- ^{e)}	- ^{e)}	-

a): Capacitance at 1 kHz.

b): Dissipation factor at 1 kHz.

c): Leakage current; obtained data for samples reanodized after the preparation of the manganese oxide layer.

d): Dimension = 4 × 6 mm, anodization voltage = 47 V.

e): Impossible to cover with PPy.

図 3.4 は、誘電体皮膜を有する A l 箔上に形成された熱分解 M n O₂を示す透過型電子顕微鏡 (T E M) 写真である^{4,3)}。これは出発物質として、マンガ ン 換 算 濃 度 9.2 % の 硝 酸 マ ン ガ ン 溶 液 を 用 い た も の で あ る が、厚 さ 約 20 ~ 30 n m の 極 め て 薄 い M n O₂層 が 形 成 さ れ て い る 様 子 が 示 さ れ て い る。

図 3.5 は、熱分解 M n O₂が形成されたエッチド A l 箔表面に沿って P P y 層の成長する様子を示す走査型電子顕微鏡 (S E M) 写真である^{5,9)}。比較的滑らかな上半分が P P y で被覆された部分で、ラフな下半分がまだ覆われていないエッチド A l 箔表面を表している。P P y の成長のフロント部分がエッチングピットを埋めながら前進しているように見える。

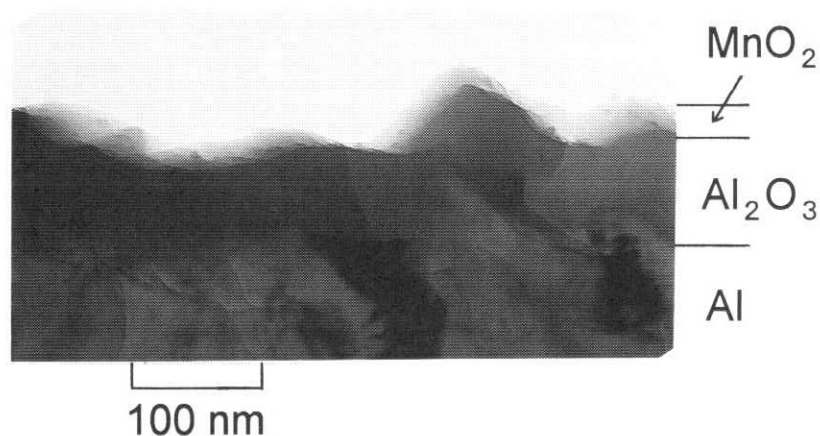


図 3.4 陽極酸化皮膜形成後熱分解 M n O₂を形成した A l 箔の T E M 写真

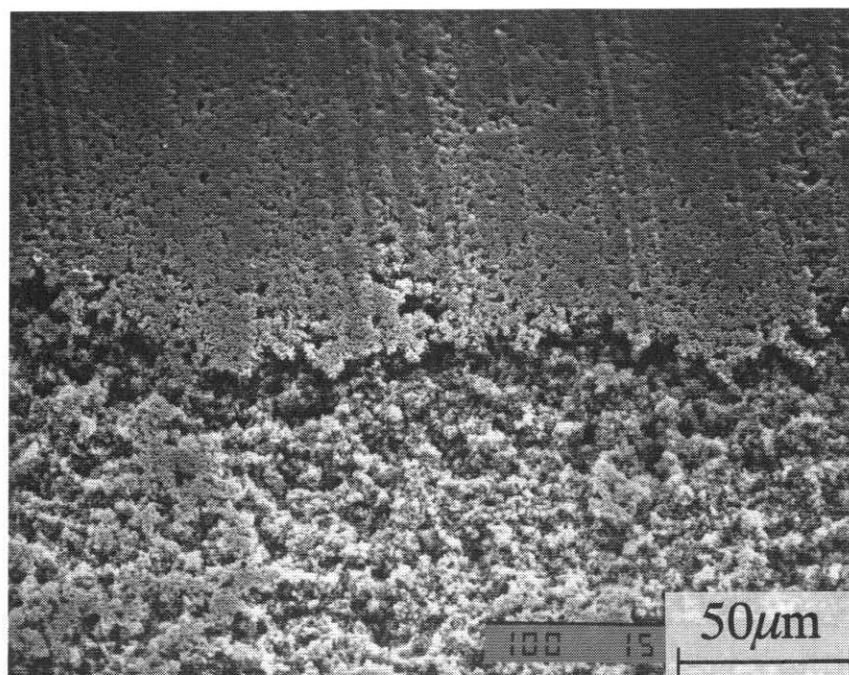


図 3.5 エッチド A l 箔上を成長する電解重合 P P y フロント部分の S E M 写真

PPyで完全に覆われたエッチドAl箔の断面のSEM写真を図3.6に示す⁴⁶⁾。これは一点の外部電極接触点からPPyを成長させたもので、沿面方向と厚さ方向の間に大きな成長の異方性が見られる。その比率を概算してみることにする。エッチドAl箔のジメンジョン（表3.1）から、接触点を起点とする被覆端までの最長距離は6 mmであることが分かる。一方、図3.6から最大厚さは20 μ mと見積もられるため、沿面方向の成長速度は膜厚方向の300倍にも達することになる。この理由は現在まだ明らかでなく、今後解明のための研究が必要である。ただしMnO₂層の存在が、PPy膜の成長の異方性に何らかの触媒的役割を果たしているものと推察される。

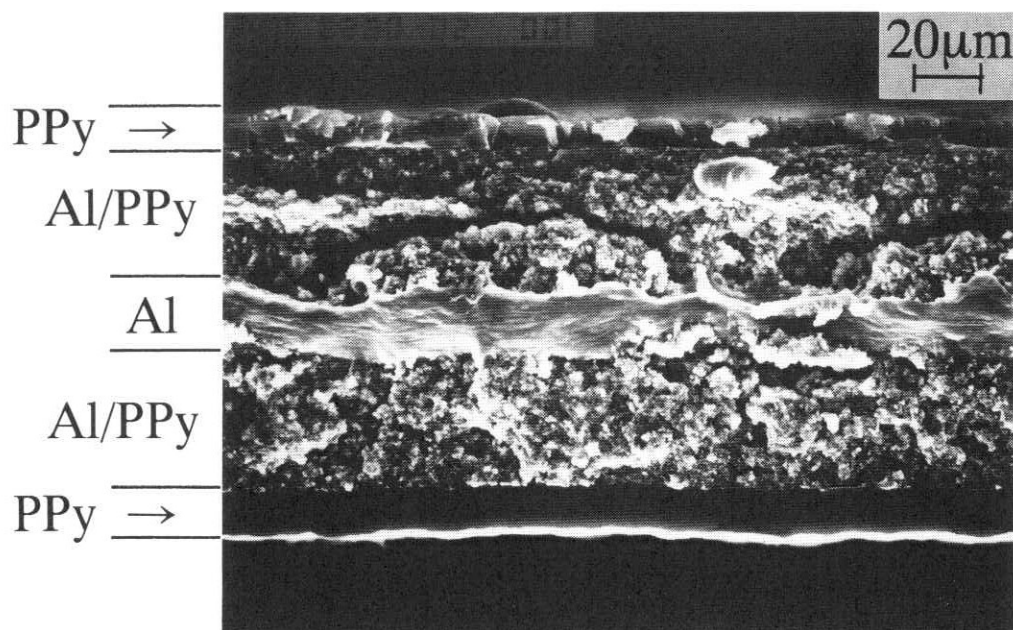


図 3.6 電解重合 PPy で被覆されたエッチド Al 箔断面 SEM 写真

図 3.7 は、図 3.6 のエッチングピットの部分（Al / PPy と記述されている部分）をさらに高倍率にした TEM 写真である⁴⁶⁾。エッチングピットの奥深くまで PPy が均一に形成されていることが分かる。本方式で作製された Al 固体電解コンデンサが高い容量達成率を示すことを述べたが、その理由がこの図からよく説明できる。

ここで述べたような、熱分解 MnO₂ 層を形成して表面を導電化した後、電解重合 PPy を形成する方式の Al 固体電解コンデンサは 1990 年に実用化された。これに関しては 3.5 節で述べる。

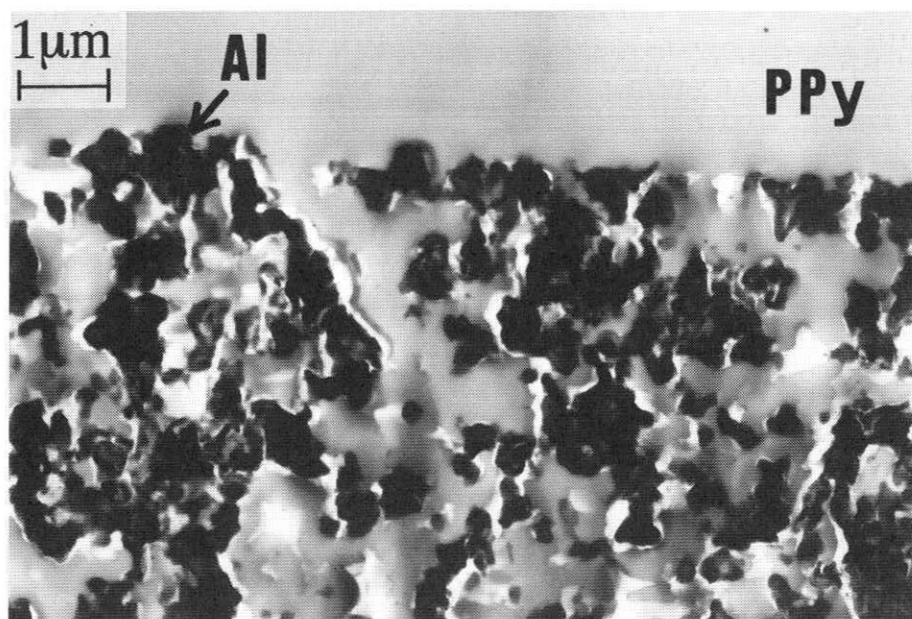


図 3.7 電解重合 PPy で被覆されたエッチド Al 箔断面 TEM 写真（図 3.6 の Al / PPy 部の拡大）

3. 2. 3 還元二酸化マンガンをを用いた誘電体表面の導電化

前節で熱分解 MnO_2 を用いて、誘電体表面を導電化する方式によって容量達成率の高いコンデンサが得られることを明らかにした。ただしこの方式にも課題が残されている。それは、硝酸マンガンの熱分解過程で Al の誘電体皮膜が大きな損傷を受けることである。このため熱分解の後、修復化成を行うことが不可欠である。これは工程を煩雑にするばかりでなく、誘電体皮膜の耐圧にも悪影響を及ぼすおそれがある。PPy を電解質として用いたコンデンサの高機能化及び汎用化を考える時、工程条件はできる限り温和でかつ簡易な方が望ましい。

笹本は過マンガン酸塩の還元によって得られた MnO_2 層を用いる、Ta 薄膜コンデンサの製造方法を提案している^{6.1)}。これはコンデンサユニットを過マンガン酸カリウム水溶液中に浸しておき、メタノールと希硝酸を滴下することにより還元 MnO_2 を誘電体上に形成するもので、水溶液中で温和な条件で処理できることが利点である。本研究では笹本の方法の追試の他、エッチド Al 箔を過マンガン酸塩溶液に浸漬し乾燥後、還元剤としてピロールモノマーと支持電解質 Na T I P N S を含む電解重合溶液を用いて MnO_2 を形成し、これを導電層として用いるコンデンサの試作検討を行った。その結果を表 3.2 に示す^{6.9)}。

表3.2 還元二酸化マンガン形成条件がコンデンサ特性に及ぼす影響

Manganese compound	Mn conc. (wt%)	Reductant	The number of reduction times	Electrode	Cap. ^{a)} (μ F)	$\tan \delta$ ^{a)} (%)	LC ^{b)} (μ A)
Potassium permanganate	1.1	CH ₃ OH/HNO ₃	1	Al foil ^{c)}	2.18	0.8	
"	"	Pyrrole/TIPNS ^{d)}	"	"	1.77	0.5	0.20
"	"	"	2	"	1.94	0.6	0.17
"	"	"	3	"	2.25	0.8	0.18
Sodium permanganate	2.5	"	1	"	1.77	0.8	-
"	3.7	"	"	"	1.94	0.8	-
"	4.7	"	"	"	2.24	0.7	-
"	5.7	"	"	"	2.34	1.0	-
"	6.3	"	"	"	2.39	0.7	0.06
"	7.3	"	"	"	2.38	1.0	-

a): at 1kHz.

b): Obtained data for samples without reanodization after the preparation of the manganese oxide layer.

c): Dimension = 3 × 4 mm, anodization voltage = 47 V.

d): Sodium triisopropyl-naphthalenesulfonate.

この表から、還元 MnO_2 を用いることによっても、特性の優れたコンデンサが実現できることが分かる。この場合、 MnO_2 層形成後誘電体皮膜修復のための化成をせずに、電解重合PPy膜を形成しているにも関わらず、漏れ電流の小さなコンデンサが実現できていることが特徴的である。これは室温・水溶液中という温和な条件下で MnO_2 層が形成されるため、誘電体皮膜が損傷を受けないことに起因するものと考えられる。

ただし希硝酸とメタノールを滴下して還元する方法では、同一の溶液を繰り返し使用することにより容量が低下する傾向が見られ、再現性の高い結果を得ることは困難であった。これは、系内で生じる MnO_2 の量が増加し、エッチングピットを一部閉塞するためと判断された。これに対して本研究で開発された方法においては、変動の小さい安定した結果が得られた。これは過マンガン酸塩をエッチドAl箔表面に付着させているため、その近傍においてのみ還元反応が起こるための効果と考えられる。

また過マンガン酸カリウム溶液の場合、高い容量のコンデンサを得るためには、 MnO_2 層形成のための還元処理を3回程度繰り返さなければならなかった。この課題は、溶解度の高い過マンガン酸ナトリウムを用いることにより解決することができた。過マンガン酸ナトリウムを用いた場合の、マンガン濃度と得られるコンデンサの容量の関係を図3.8に示す。これからマンガン濃度5.7%以上の溶液を用いれば、1回の還元 MnO_2 層形成処理で高い容量達成率のコンデンサが得られることが分かる。

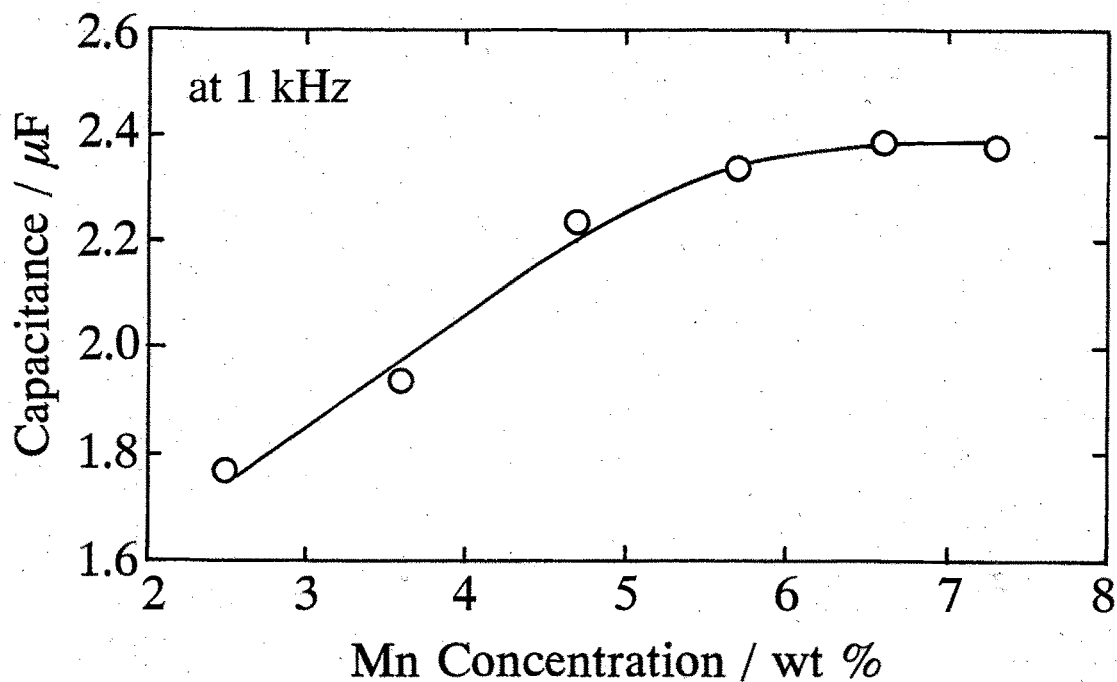


図 3.8 過マンガン酸ナトリウム濃度がコンデンサの容量に及ぼす影響

図 3.9 に、①ピロールモノマーと支持電解質 NaTIPNS からなる電解重合溶液を還元剤として用いて作製した MnO_2 、②硫酸第二鉄を酸化剤として用いて作製した化学重合 PPy 、③希硝酸とメタノールを還元剤として用いて作製した MnO_2 の赤外線吸収ペクトルを示す。希硝酸とメタノールを還元剤として用いて作製した MnO_2 は、920, 1400, 1630 cm^{-1} に吸収ピークを有する。一方電解重合溶液中で還元して得られた MnO_2 は、前述のピークに加えて 964, 1038, 1180, 1304, 1352, 1454, 1566 cm^{-1} にも吸収ピークを示す。これは上述の PPy において観測されたものと類似しており、また Hyodo らが化学重合 PPy で観測した結果⁶²⁾ともほぼ一致する。還元によって得られた MnO_2 の活性が極めて高いために⁶³⁾、その表面で酸化重合 PPy を生成し、複合化物を形成しているものと考えられる。

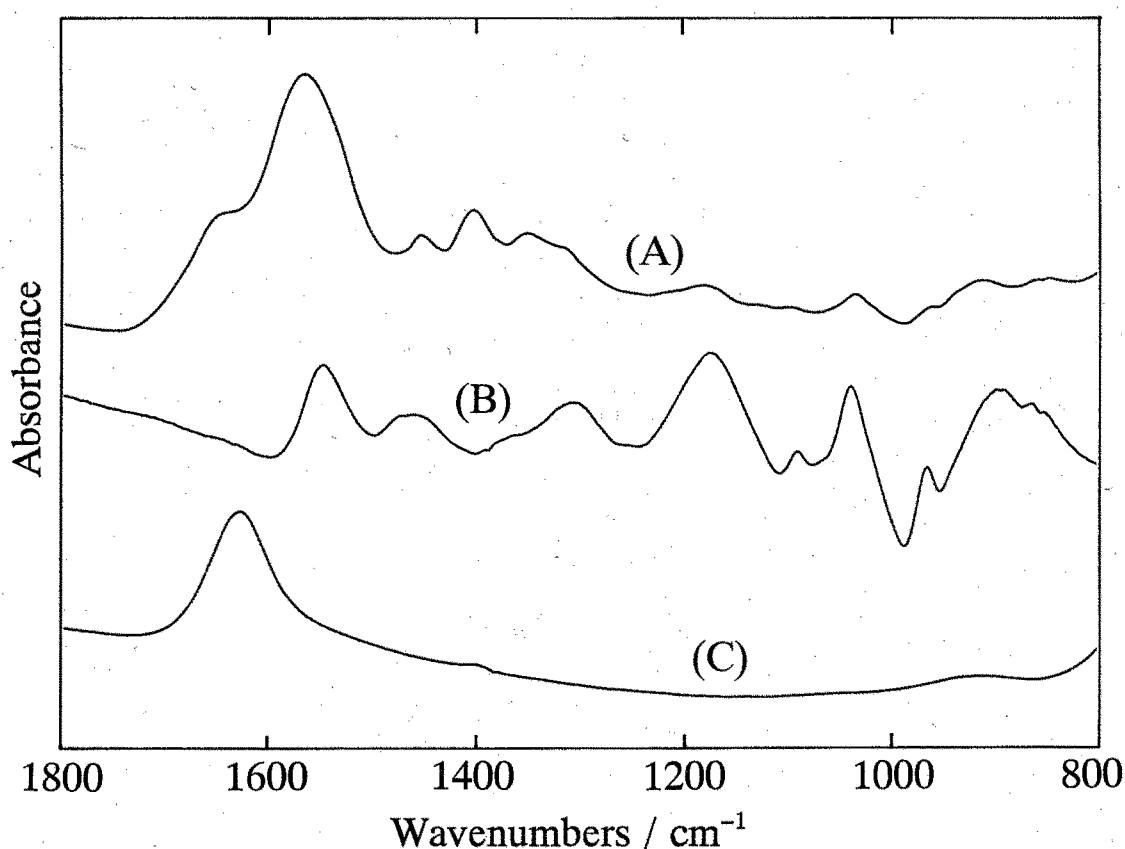


図 3.9 2 種類の還元 MnO_2 と化学重合 PPy の赤外線吸収スペクトル

(A) : ピロールモノマーを含む電解重合溶液で還元された MnO_2

(B) : 硫酸第二鉄を酸化剤して得られた化学重合 PPy

(C) : 希硝酸とメタノールで還元された MnO_2

還元 MnO_2 を導電層として用いることにより、熱分解 MnO_2 層形成の場合必要であった修復のための化成を省略できることをすでに述べた。さらに、電解重

合用の溶液を還元剤として使用していることにより、 MnO_2 層の形成と電解重合PPy層の形成を同一浴を用いて行うことができ、この点でも工程の簡略化が可能である。化成済みエッチドAl箔を過マンガン塩溶液に浸漬乾燥後、電解重合槽に浸漬し外部電極から給電すれば、その表面にまず還元反応により MnO_2 層を形成させ、次いでそれを介して電解重合PPy層を成長させることができる。過マンガン酸塩がエッチドAl箔の表面にのみ存在し、その量が極めて微量なため、その還元のために消費される電解重合溶液中のピロールモノマー及び支持電解質の量は無視できる。したがってそのために消費される量を考慮した重合溶液の濃度の調整等も必要としない。なお還元 MnO_2 を導電層として用いた場合の製造フローチャートを図 3.10 に示す。

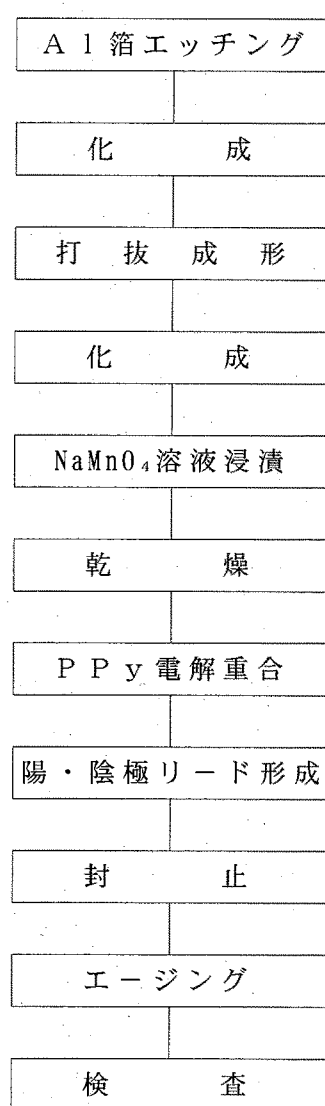


図 3.10 還元 MnO_2 層を介して電解重合PPyを形成するAl固体電解コンデンサの製造フローチャート

3. 3 熱分解二酸化マンガンを介して電解重合ポリピロールを形成したアルミニウム固体電解コンデンサの特性

3. 3. 1 ポリピロールのドーパントがコンデンサの安定性に及ぼす影響

コンデンサの容量、損失係数、等価直列抵抗及びインピーダンスは、横河ヒューレットパッカード製インピーダンスアナライザ 4192 A 及びインピーダンス／ゲインフェーズアナライザ 4194 A を用いて測定した。熱分解 MnO_2 層を介し、PPy / TIPNS と PPy / pTS を電解質として形成した Al 固体電解コンデンサの特性を表 3.3 に示す⁴³⁾。また一般に市販されている電解コンデンサの規格も併せて示す。新たに開発されたこのコンデンサは損失係数が極めて小さいことが特長である。

表 3.3 PPy を用いた Al 電解コンデンサの容量、損失係数

電解質	容量 (μF) at 120 Hz	損失係数 (%) at 1 kHz	備 考
PPy / pTS	12.2	2.0	5 個の平均値
PPy / TIPNS	12.3	1.4	5 個の平均値
市販 Al 電解		< 10.0	16 V / 10 μF 級製品
市販 Ta 電解		< 6.0	16 V / 10 μF 級製品

PPy のドーパントの最適化検討のため、80℃ / 90%RH の条件下にエポキシ樹脂で封止した上述の 2 種類のコンデンサを無負荷（電圧を印加しない状態）保持して、特性の変化挙動を比較した。その結果を図 3.11 に示す⁴³⁾。PPy / TIPNS の場合劣化がほとんどないのに対し、PPy / pTS の場合は容量減少と損失係数の増加が顕著である。

図 3.12 に、アジピン酸アンモニウム 3% 水溶液を用いてエッチド Al 箔の定電流化成を行った時の、陽極酸化皮膜形成（電圧上昇）に及ぼすトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム (NaTIPNS) と p-トルエンスルホン酸ナトリウム (NapTS) の影響を示す⁴³⁾。NaTIPNS が共存しても皮膜形成に影響を及ぼさないのに対し、NapTS は微量でも化成皮膜の成長を妨げるように作用することが明らかである。また表 2.2 で PPy / pTS の方が PPy / TIPNS よりも熱水中で約 1 桁脱ドーパ率が高いことが示された。これらから、PPy / pTS が用いられたコンデンサの高湿度条件下の劣化は、エポ

キシ封止樹脂中を拡散して到達した水分の作用で、PPy/pTSから脱ドーブしたpTSがAl電極の誘電体皮膜を腐食させることが原因と考えられる。このメカニズムによれば、容量が急激に低下し、一方損失係数が増加するという高湿度保持下における劣化モード（図3.11）の説明が容易である。

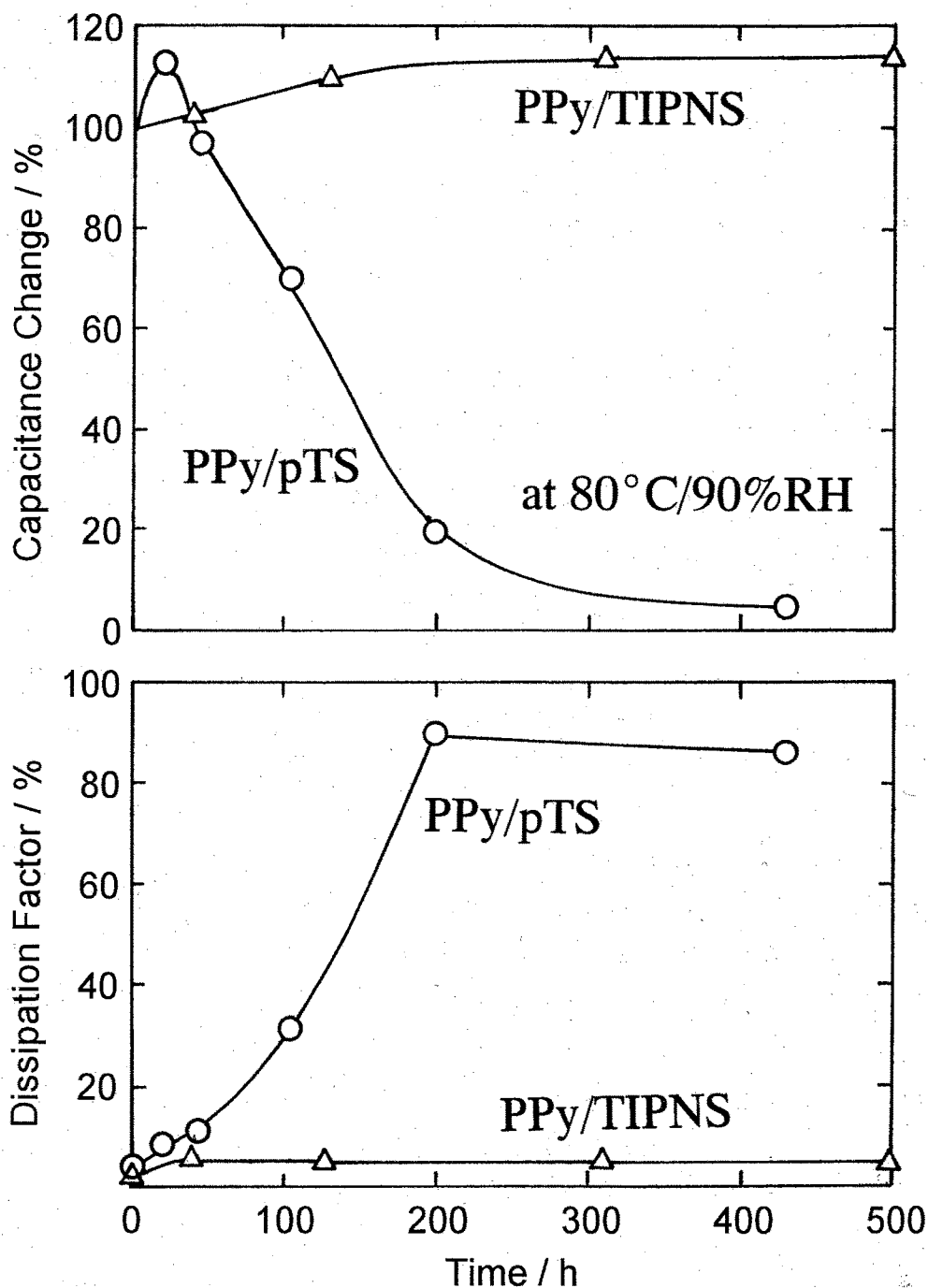


図 3.11 ドーパントの異なる PPy がコンデンサの耐湿性に及ぼす影響
Dissipation Factor : 損失係数 ($\tan \delta$)
各ドーパントの略号については p 15 の 1.4 節参照

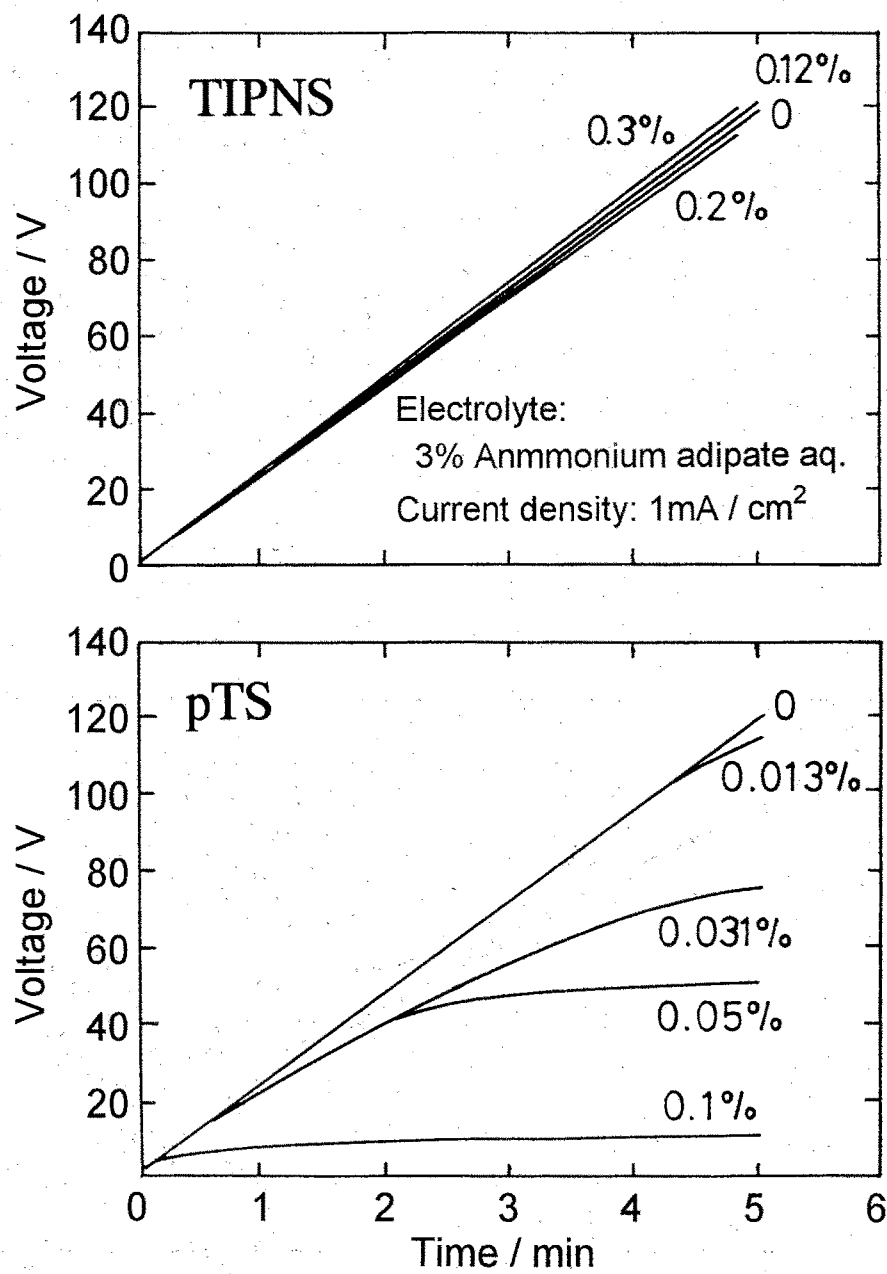


図 3.12 Al の陽極化成に及ぼす P P y のドーパントの影響

3. 3. 2 周波数特性

熱分解 MnO_2 層を介して、PPy/TIPNSを電解質として用いたAl固体電解コンデンサのインピーダンス－周波数特性を、市販されている他の大容量コンデンサと比較して図 3.13 に示す⁴⁶⁾。本コンデンサは、現在最も高周波特性に優れているとされる積層セラミックコンデンサに匹敵する、理想的な周波数特性を有している。比較のために示した従来タイプのAl電解コンデンサは、低インピーダンスグレード品であるが、それと比較してもPPyを用いたコンデンサは、共振点付近でインピーダンスが2桁小さいことが分かる。これはインピーダンスが重要視される高周波回路において、このPPyを用いたAl固体電解コンデンサを使用すれば、従来のAl電解コンデンサの約1/100の容量のものに置き換えが可能であることを意味している。これから、本コンデンサが電子機器の小型化に大きな貢献ができることが明らかである。また、TCNQ錯体が使用されたOSコンと比較しても、約1桁小さいインピーダンスを示すが、これは主として電解質に用いられた有機導電体の電気伝導度の差（図 1.4）に起因したものと見える。

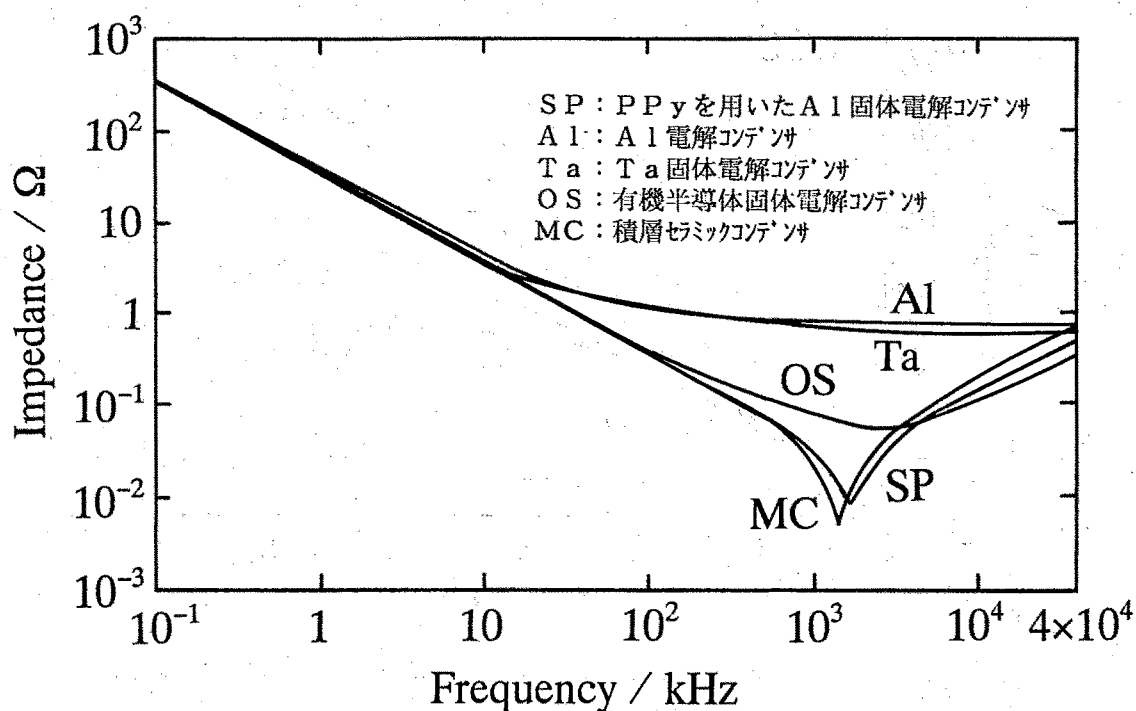


図 3.13 各種コンデンサのインピーダンス－周波数特性の比較

3. 3. 3 温度特性

図 3.14 は、PPy を用いた Al 固体電解コンデンサと他種コンデンサの容量及び損失係数の温度依存性を比較したものである⁴⁶⁾。PPy を用いた Al 固体電解コンデンサは、Ta 固体電解コンデンサと同等の最も優れた容量温度特性を示す。これは PPy が電子伝導性で、電気伝導度の温度依存性が小さいことによるものと考えられる。積層セラミックコンデンサは、温度特性が F 特性（20℃を基準とした -25～85℃における容量変化率が -80%～+30% 以内）の場合の例を示したが、これには強誘電体を用いられており、その誘電率の温度依存性が大きいことに起因して容量が大きく変化している。近年この誘電率の温度変化率を改善した、温度特性が B 特性（20℃を基準とした -25～85℃における容量変化率が ±10% 以内）の大容量積層セラミックコンデンサも実現されているが、それでも PPy を用いた Al 固体電解コンデンサに遠く及ばない。PPy と同様に電子伝導性の TCNQ 錯体を用いた Al 固体電解コンデンサ（OS コン）は、比較的大きな温度特性を示している。これには、OS コンは陽極と陰極をセパレータを介して巻回した構造を有しているのに対し、本コンデンサでは単板または積層構造が採用されており、両者の構造の差が関与しているのではないかと考えられる。

損失係数は、PPy を用いた Al 固体電解コンデンサの場合、絶対値及びその温度勾配ともに小さいことが明らかである。これは PPy の高くかつ温度依存性の小さい電気伝導度が反映された効果と考えられる。なお、電解液を用いた Al 電解コンデンサの低温領域における損失係数の増加は、溶液の粘度増加に起因する電気伝導度の低下によるものと解釈されている。

以上述べたように、今回開発された PPy を用いた Al 固体電解コンデンサは理想的な周波数特性とフラットな温度特性を有する。このように優れた特性を兼ね備えた小型、大容量のコンデンサは従来存在せず、PPy を用いた本 Al 固体電解コンデンサによって始めて実現された。

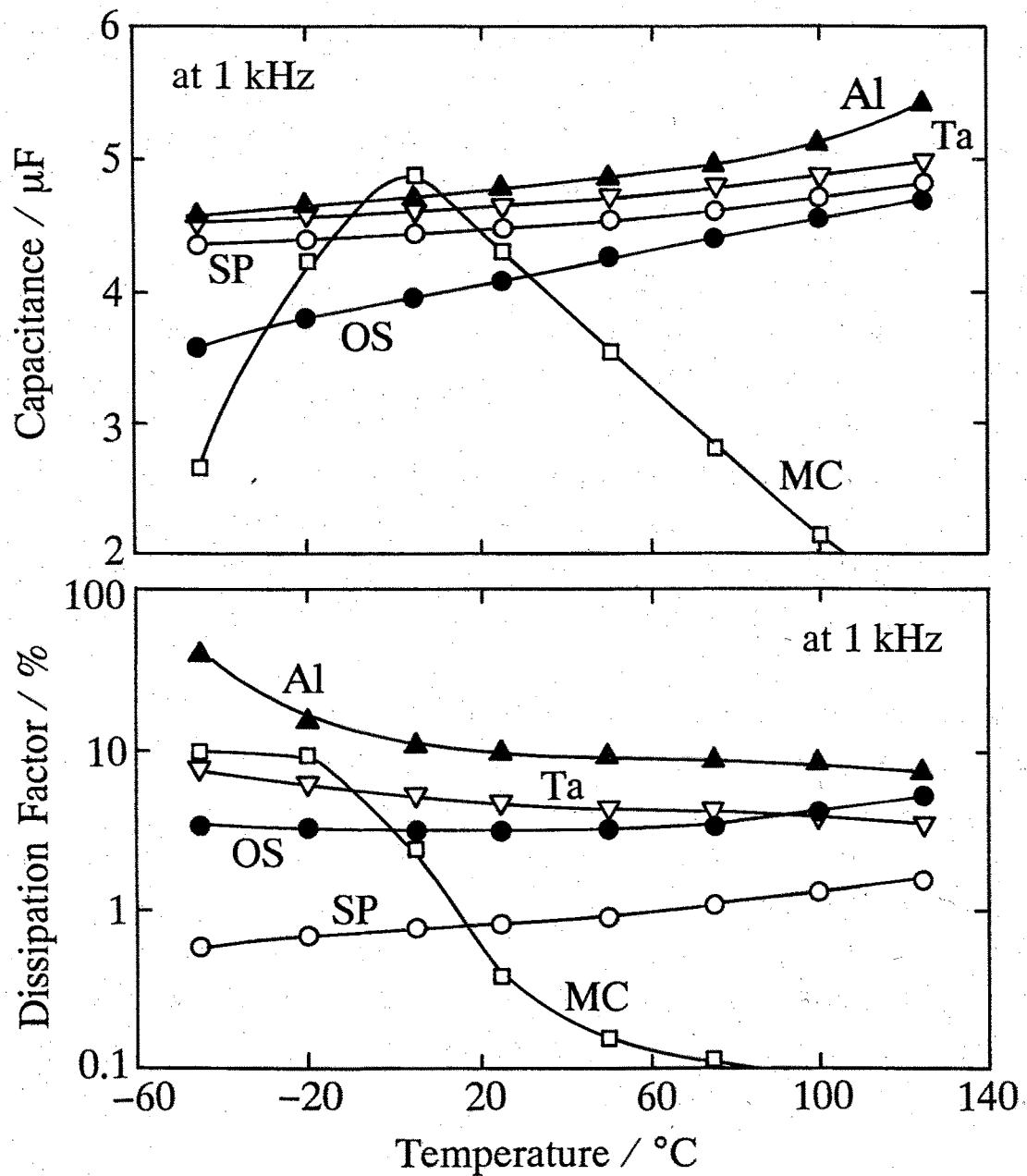


図 3.14 各種コンデンサの温度特性の比較

SP : PPyを用いたAl固体電解コンデンサ

Al : Al電解コンデンサ

Ta : Ta固体電解コンデンサ

OS : 有機半導体固体電解コンデンサ

MC : 積層セラミックコンデンサ

3. 3. 4 環境安定性

熱分解 MnO_2 層を介して、PPy/TIPNSを形成したAl電解コンデンサ（エポキシ樹脂封止後）の、高温及び高湿負荷寿命試験の結果を図3.15、図3.16に示す⁴⁶⁾。これは、定格電圧の13 Vを印加しながら、125℃大気中及び85℃/85%RHの環境下に保持した時の特性の変化を調査したものである。125℃では、1000時間後においても容量及び損失係数共にほとんど変化がなく、極めて安定であることが分かる。これは前章で明らかにされたように、125℃空気中では酸化によりPPy/TIPNSの電気伝導度の劣化が見られるが、不活性ガス中では150℃でも極めて安定性が高いことから、外装のエポキシ樹脂が酸素透過のバリアとして有効に機能しているためと考えられる。

一方、85℃/85%RHの高湿度条件下では、初期の段階で容量及び損失係数の増加が観察され、その後一定レベルで推移している。そしてこの変化は乾燥することによってほぼ初期値に復帰させることが可能であった。したがってこれは、エポキシ樹脂層を拡散して到達した水がPPyで被覆されていない誘電体表面部分に吸着されたための現象と考えられる。この特性変化は可逆的なものであるため、重大な問題ではないと判断される。

なお、85℃/85%RHの条件ではコンデンサの劣化速度が遅いため、楠本化成製高加速寿命試験装置（HAST装置）PM 220を用いて、プレッシャクッカー試験（122℃/95%RH、2気圧）を試みた。その結果、約40倍の劣化加速性があることが見出された⁶⁴⁾。この利用は、PPyを用いたコンデンサにおいて、ドーパント、外装条件等を変化させた場合の耐湿性に及ぼす影響について効率的な評価を行う上で極めて有用性が高い。

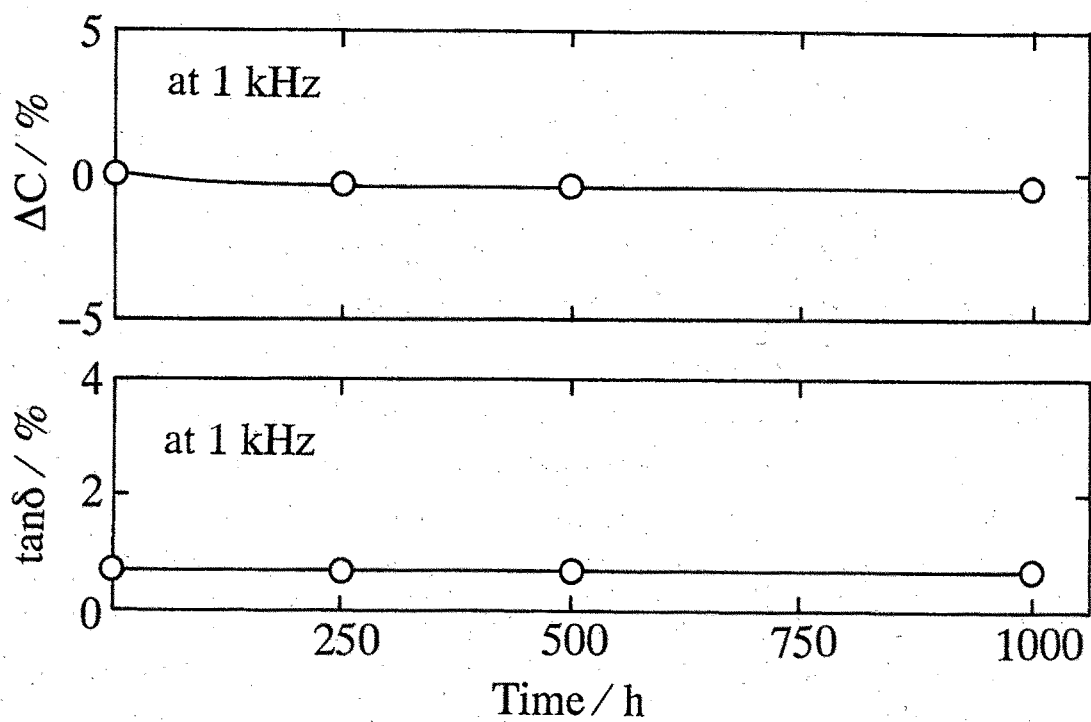


図 3.15 P P y / T I P N S を用いた A l 固体電解コンデンサの耐熱性 (125 ° C)

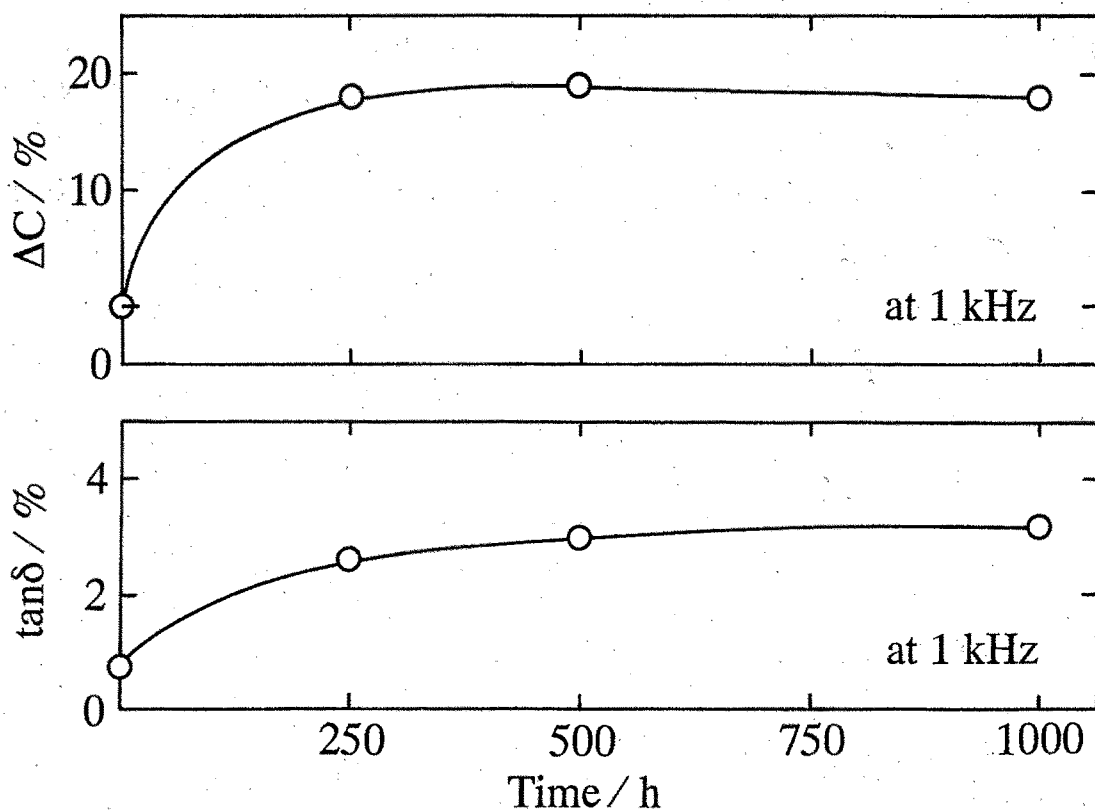


図 3.16 P P y / T I P N S を用いた A l 固体電解コンデンサの耐湿性
(85 ° C / 85 % R H)

エポキシ樹脂で外装した本コンデンサを用いて、150℃の空气中で負荷寿命試験を行った場合、1 kHzにおける初期の容量及び損失係数が $4.7 \mu\text{F}$ 、1.3 %から240 時間後それぞれ $3.8 \mu\text{F}$ 、5.5 %と明らかな劣化が観測された^{4,5)}。なお、この劣化はエポキシ樹脂の種類、硬化条件及び封止方法にも依存する。電解質として使用されているPPy/TIPNSの同温度の窒素中における電気伝導度の劣化は極めて小さいため（図 2.8）、この現象はエポキシ樹脂層を拡散して到達した酸素によるものと考えられた。この推測が正しければ、気密封止することによりその劣化を抑制することができるはずである。これを実証するため、図 3.17 に示すようなTO-8 型トランジスタヘッダ（東洋電波製）に本コンデンサ素子を実装し、溶接によって気密封止した試料を試作した。150℃で行った負荷寿命試験（定格電圧印加）及び無負荷寿命試験の結果を図 3.18、図 3.19 に示す^{4,7)}。両試験の場合とも、3600 時間経過後においても劣化は観測されず、予測通り極めて高い耐熱性を有することが明らかになった。

この気密封止したコンデンサの温度特性を他種コンデンサと比較して図 3.20 に示した^{4,5)}。容量及び損失係数の温度勾配が一層小さくなっていることが、図 3.14 との比較から分かる。ここでは、コンデンサ素子の中空に保持されており、外装のエポキシ樹脂の温度変化による熱膨張・収縮に起因する機械的ストレスの影響を受けないための効果と考えられる。このコンデンサは、実用化されれば例えば車のエンジンルーム搭載用あるいは人工衛星搭載用など、従来のAl 電解コンデンサでは考えられなかった、過酷な条件下で使用される分野への応用が期待できる。

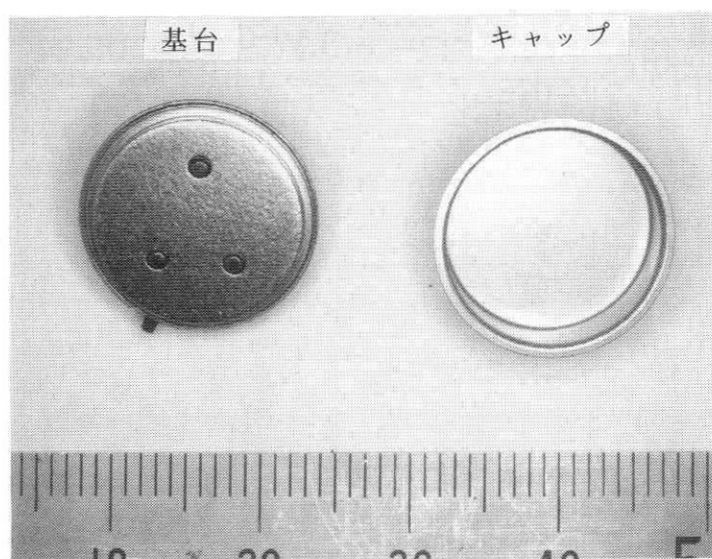


図 3.17 TO-8 型ハーメチックシール用基台とキャップ

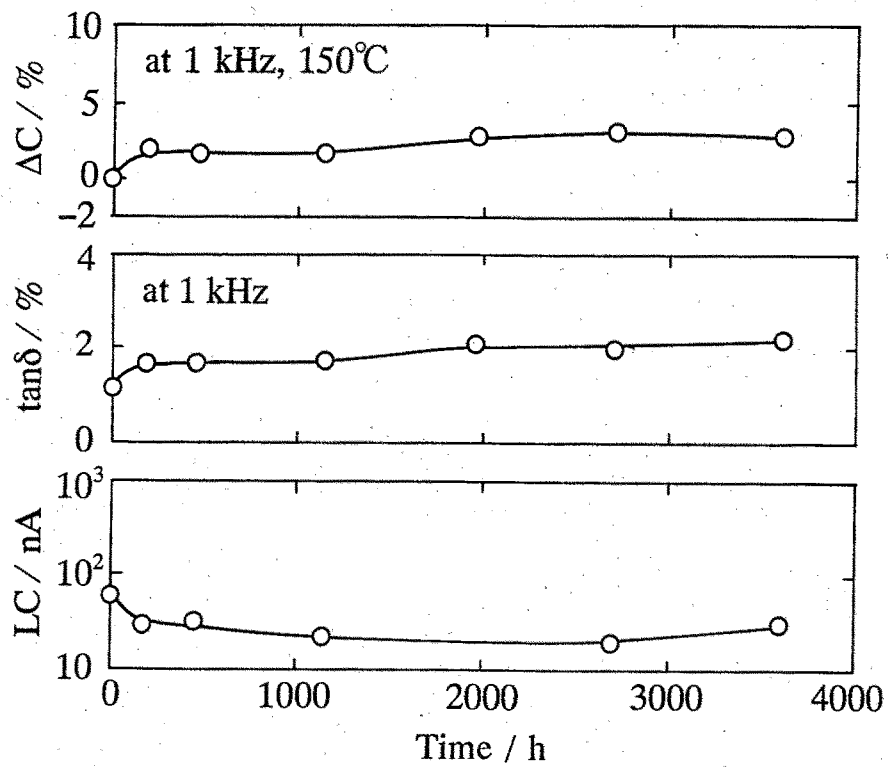


図 3.18 ハーメチックシールしたコンデンサの 150℃ 負荷寿命特性
 ΔC : 容量変化率、 LC : 漏れ電流

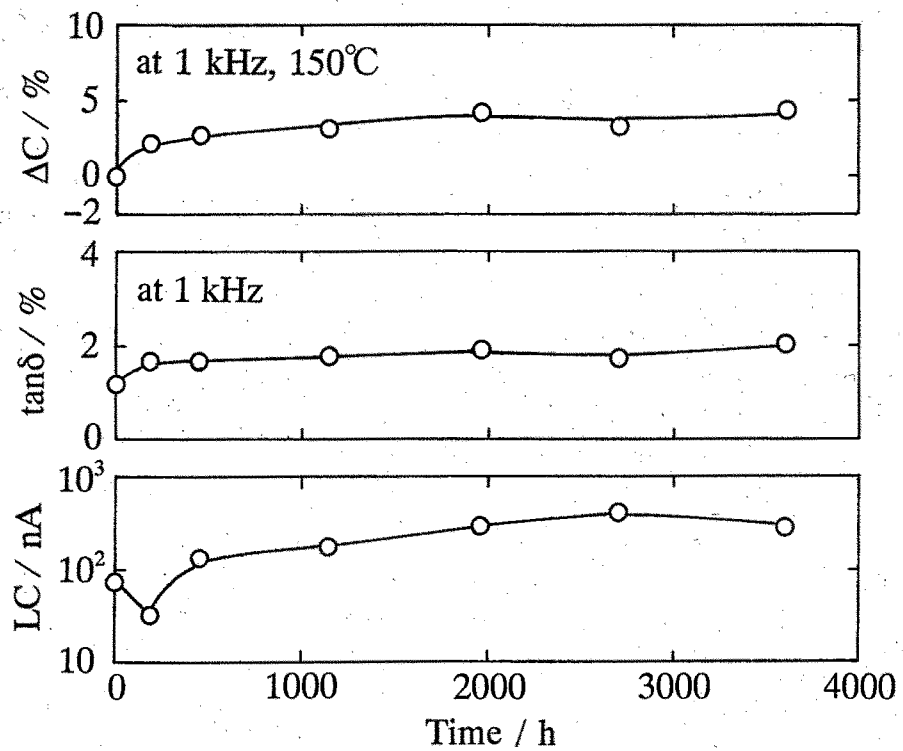


図 3.19 ハーメチックシールしたコンデンサの 150℃ 無負荷寿命特性

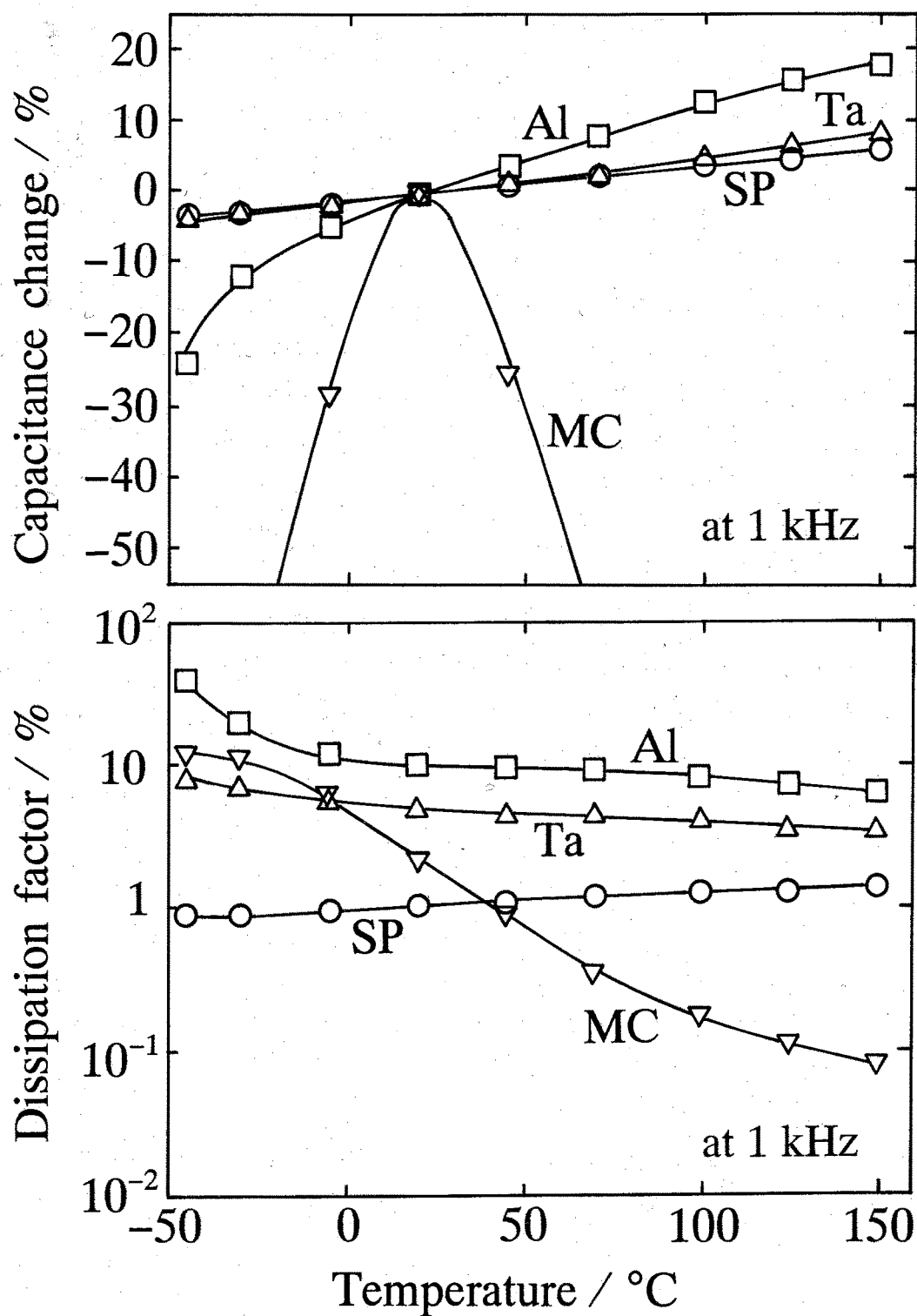


図 3.20 ハーメチックシールしたコンデンサと他種コンデンサの温度特性の比較
 各コンデンサの略号については p 54 の図 3.14 参照

3. 4 還元二酸化マンガンを介してポリピロール層を形成したアルミニウム 固体電解コンデンサの特性

還元 MnO_2 層を介してPPyを形成することにより、本コンデンサの生産工程が簡略化できることを述べた。ここでは、還元 MnO_2 層及び熱分解 MnO_2 層が用いられた場合の両コンデンサの特性の比較検討を行う。

還元法と熱分解法により設けられた MnO_2 層を介して電解重合PPy/TI P NSを形成した、Al固体電解コンデンサのインピーダンス—周波数特性を図3.21に示す⁵⁹⁾。これから、インピーダンス—周波数特性は MnO_2 形成法に依存せず、ほとんど同一であることが明らかである。

図3.22は、上述の2種類のコンデンサの温度特性の比較を示したものである⁵⁹⁾。容量の変化率は測定温度全域でほとんど差がないことが分かる。損失係数は、還元法が用いられた場合、100℃を越えた領域で熱分解法より若干大きくなる傾向が見られる。一方、等価直列抵抗は室温以上の領域では類似した変化率を示すが、低温領域において還元法の場合ほぼ一定値となるため、全体として小さな変化率を示す。しかしながらこれらの差は極めて小さく、実用的な観点から問題になるものでないと判断される。

MnO_2 層形成法の異なる2種類のPPyを用いたAl固体電解コンデンサの高温及び高湿負荷寿命試験の結果を図3.23及び図3.24に示す⁵⁹⁾。図3.23に見られる初期の急激な容量低下は、おそらく試料に吸着されていた水分の脱着によるものと見られる。それを除けば両者とも500時間後の容量の劣化は、3%以下の小さなレベルに収まっていることが分かる。また損失係数及び漏れ電流の目立った増加も観測されない。

図3.24に示した耐湿試験の結果から、容量、損失係数及び漏れ電流の変化において、 MnO_2 層形成法による差がほとんど見られないことが分かる。なお、図3.23と図3.24の比較から、還元 MnO_2 を用いた場合の方が、その形成後修復のための化成を行っていないにも関わらず、漏れ電流の初期値が小さいことが明らかである。

現在熱分解法が用いられている MnO_2 形成工程を本還元法で代替すれば、PPyを用いたAl固体電解コンデンサの生産工程の簡略化と漏れ電流特性の安定化のために、大きな貢献できるものと期待される。

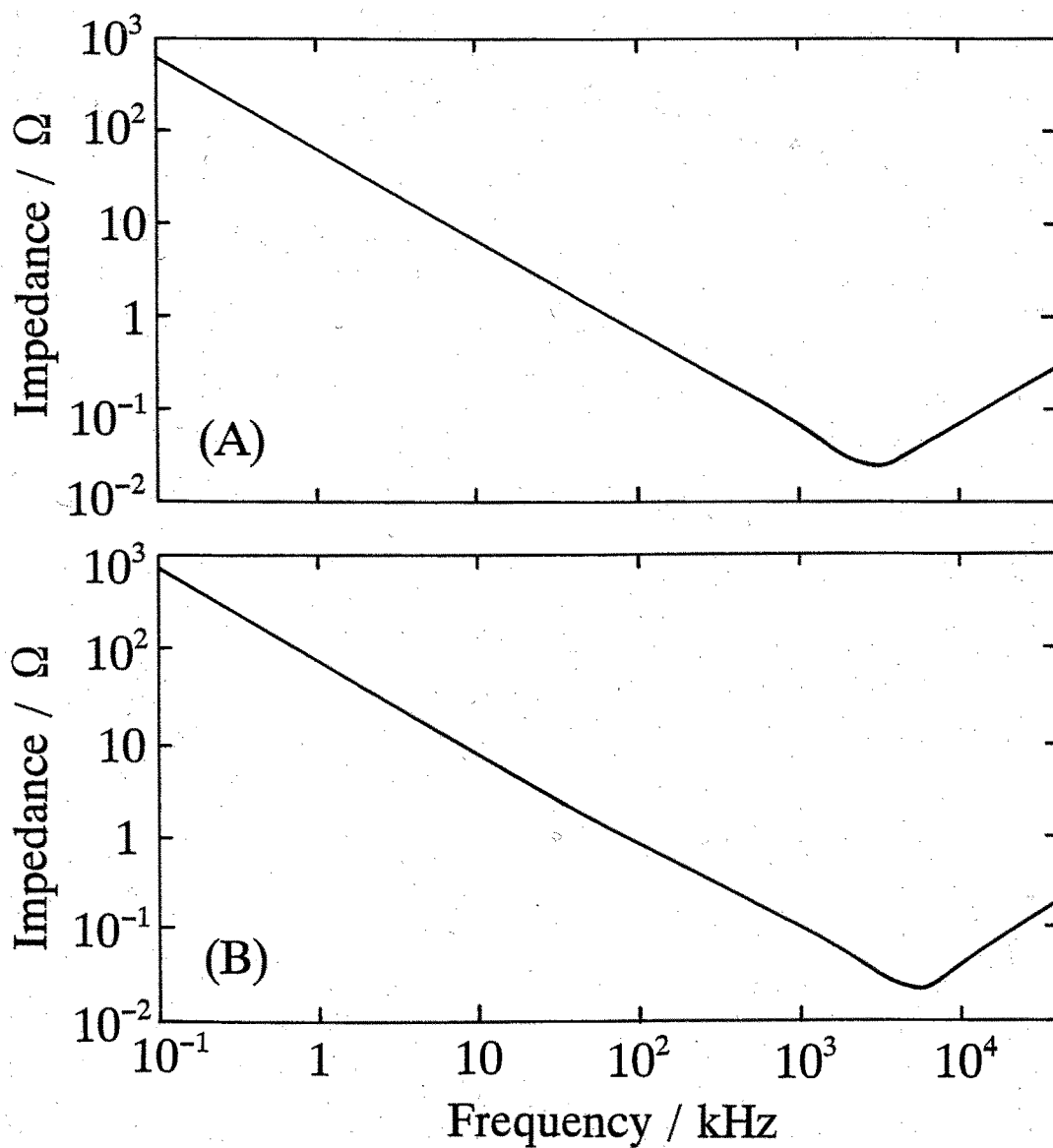


図 3.21 還元 MnO_2 及び熱分解 MnO_2 を用いたコンデンサのインピーダンス－周波数特性の比較

(A) : 還元 MnO_2 層を介してPPy/TIPNS層形成

(B) : 熱分解 MnO_2 層を介してPPy/TIPNS層形成

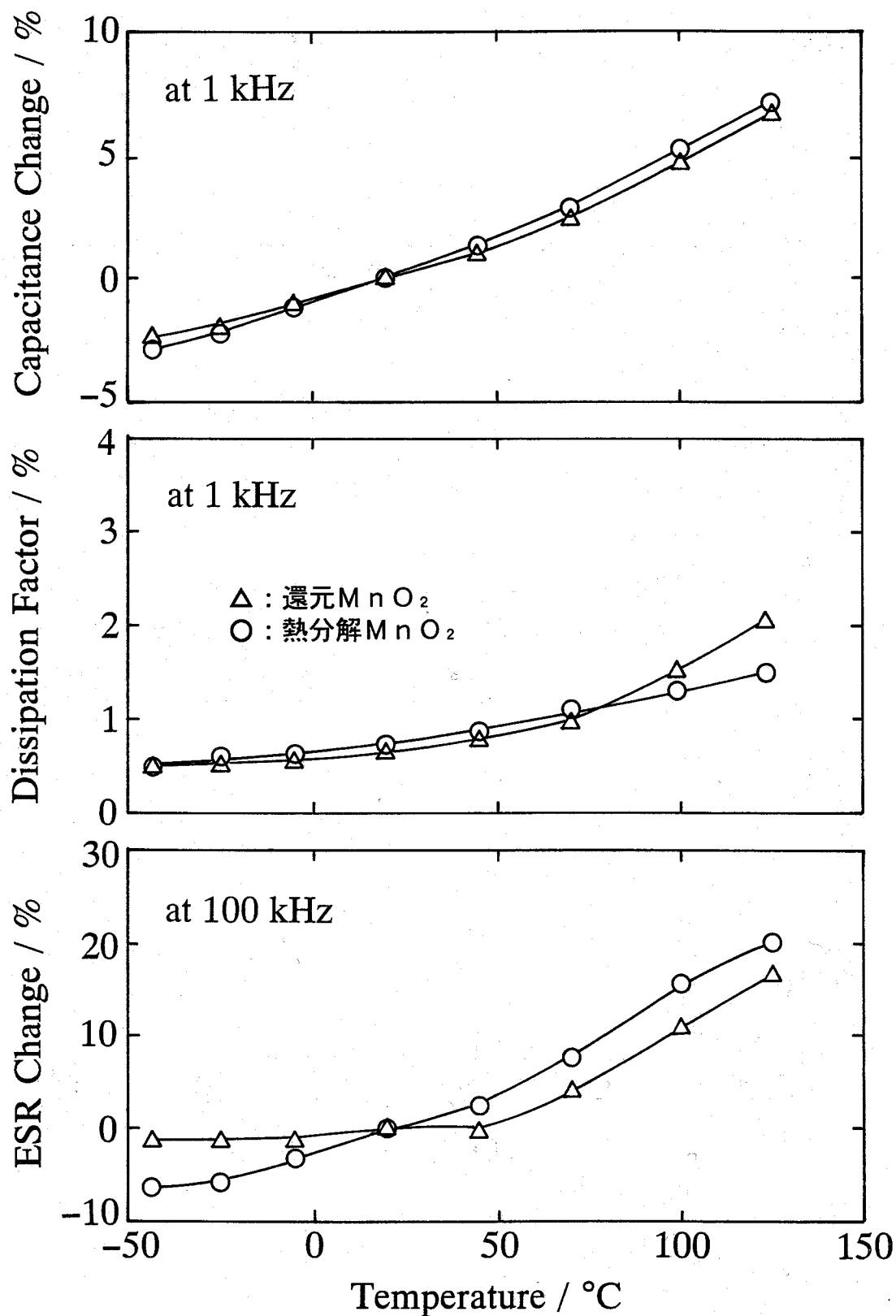


図 3.22 熱分解 MnO_2 及び還元 MnO_2 を用いたコンデンサの温度特性の比較

△ 還元 MnO_2 層を介して PPy / TIPNS 層形成

○ 熱分解 MnO_2 層を介して PPy / TIPNS 層形成

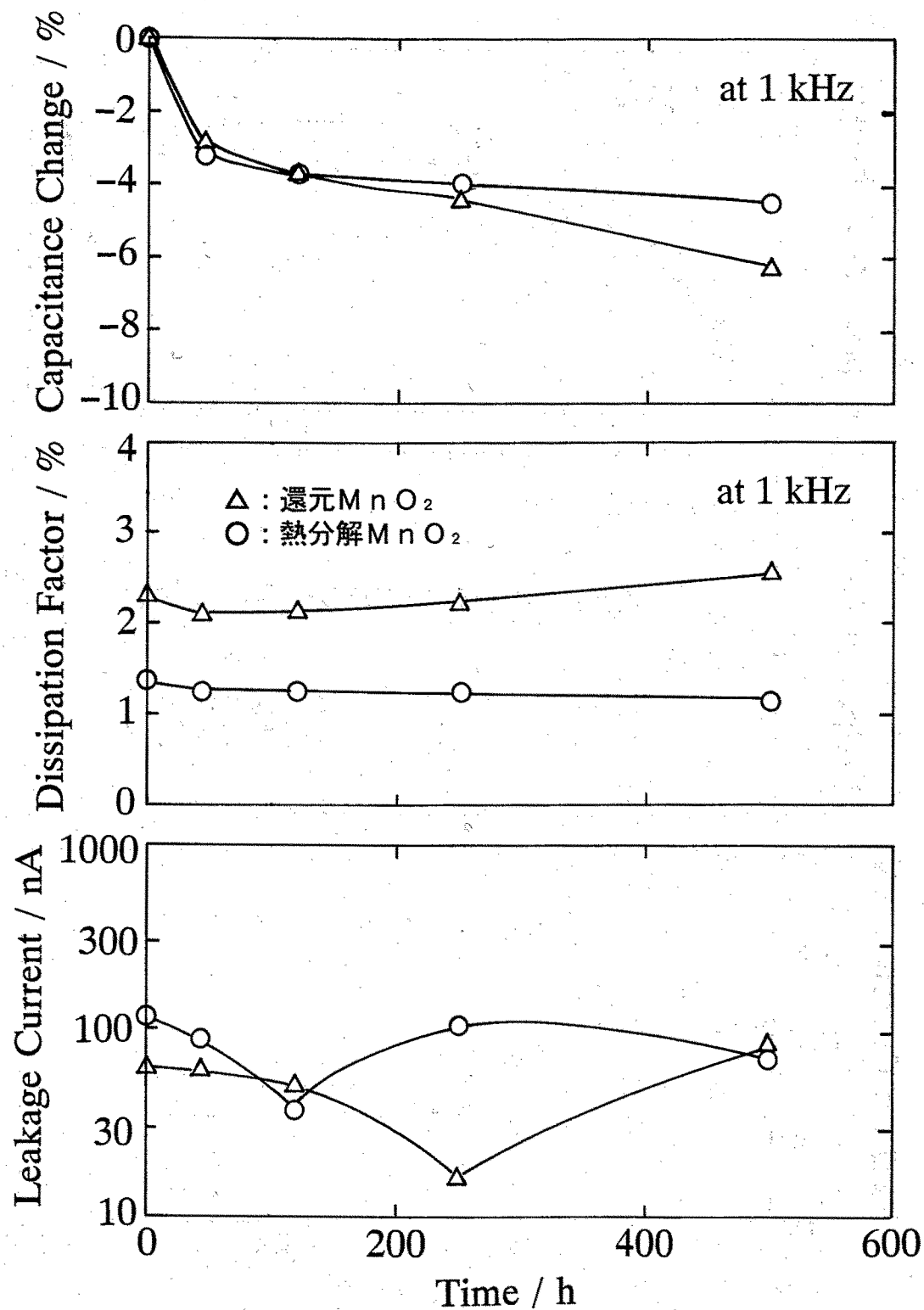


図 3.23 熱分解 MnO_2 及び還元 MnO_2 を用いたコンデンサの耐熱性の比較

- △ 還元 MnO_2 層を介して PPy / TIPNS 層形成
- 熱分解 MnO_2 層を介して PPy / TIPNS 層形成

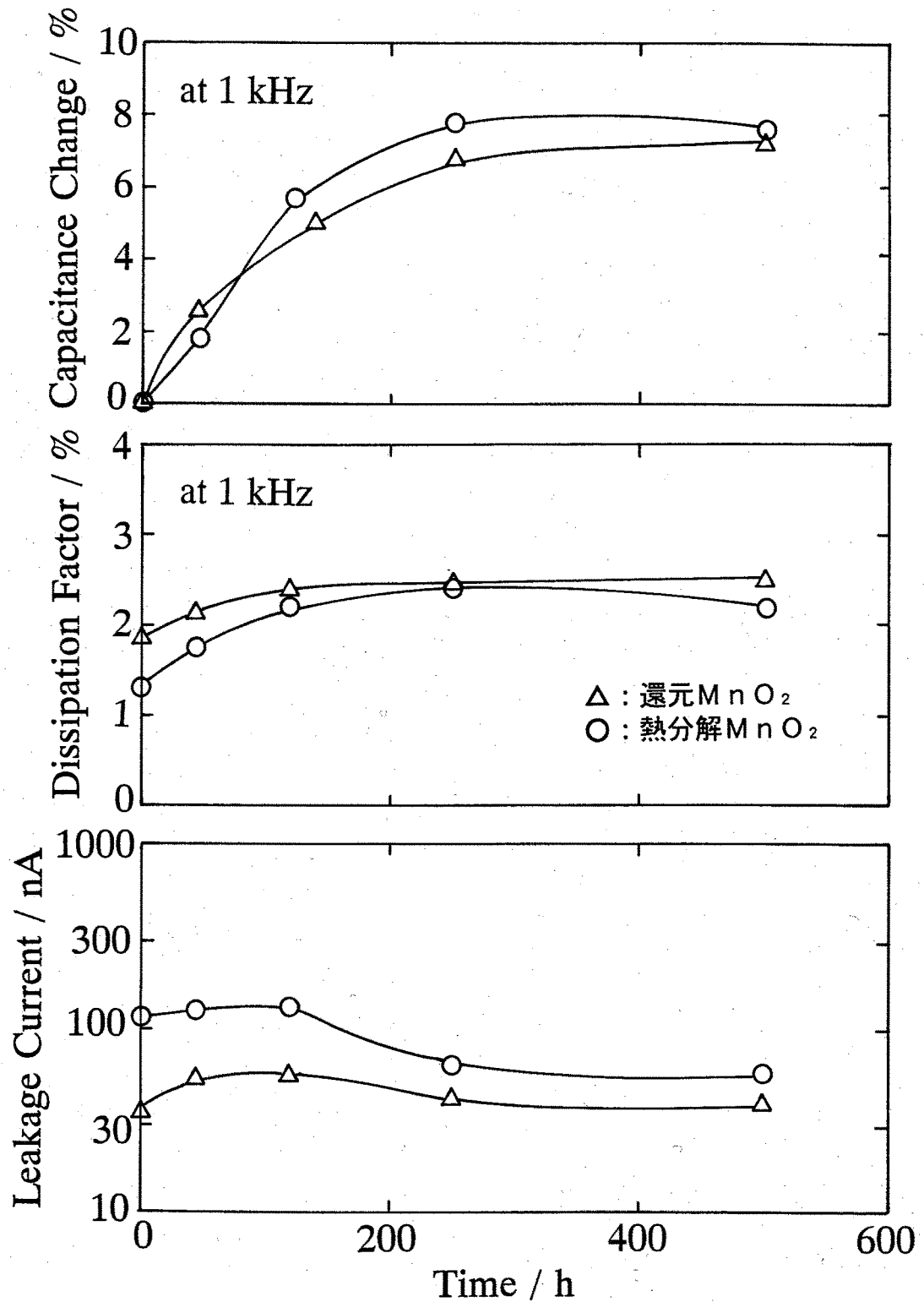


図 3.24 熱分解MnO₂及び還元MnO₂を用いたコンデンサの耐湿性の比較

△ 還元MnO₂層を介してPPy/TIPNS層形成

○ 熱分解MnO₂層を介してPPy/TIPNS層形成

3. 5 電解重合ポリピロールを用いたアルミニウム固体電解コンデンサの実用化

1990年に、PPyを電解質として用いたAl固体電解コンデンサの量産を開始した。これはエッチドAl箔表面に設けられた熱分解 MnO_2 層を介して電解重合PPy/TIPNS層を形成し、エポキシ樹脂外装を施したものである。このコンデンサは、機能性高分子コンデンサまたはSPキャップ（Specialty Polymer Capacitorの略）と称されている。図3.25及び図3.26に、機能性高分子コンデンサの構造及び外観写真をそれぞれ示す。また表3.4に、機能性高分子コンデンサの主要な仕様を示す^{6.5)}。

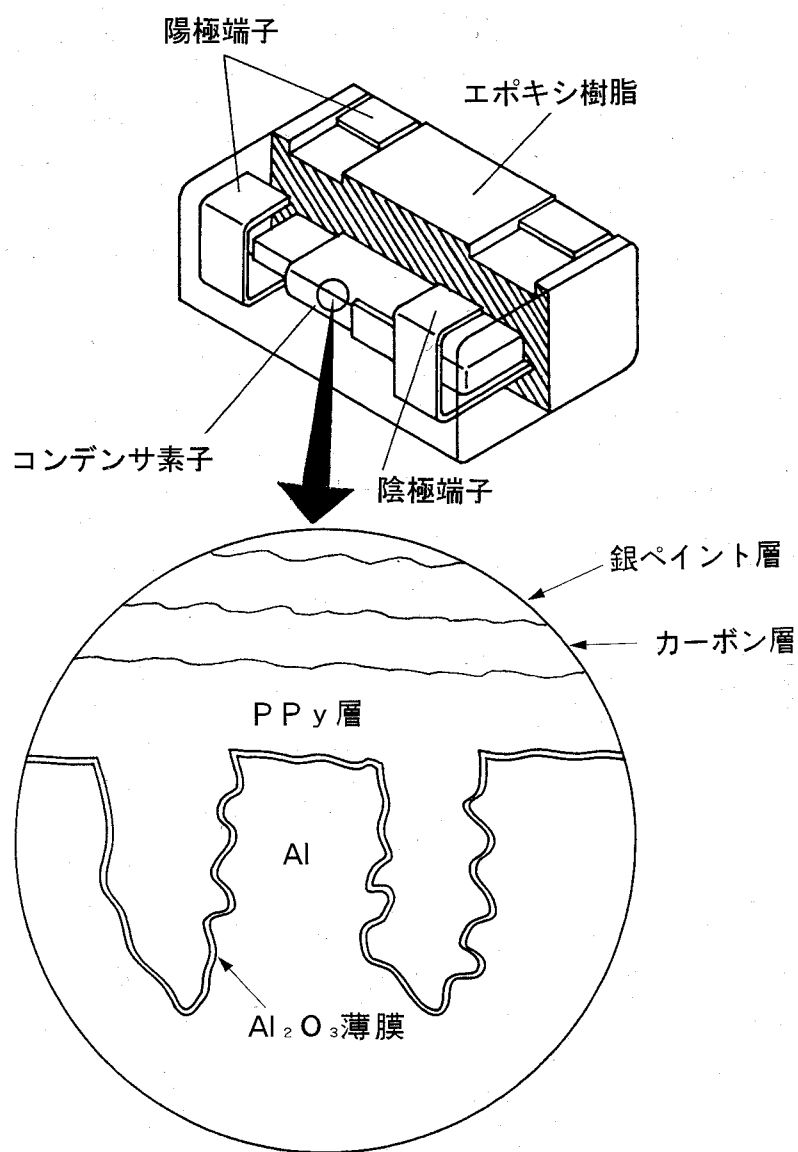


図 3.25 機能性高分子コンデンサ（SPキャップ）の構造

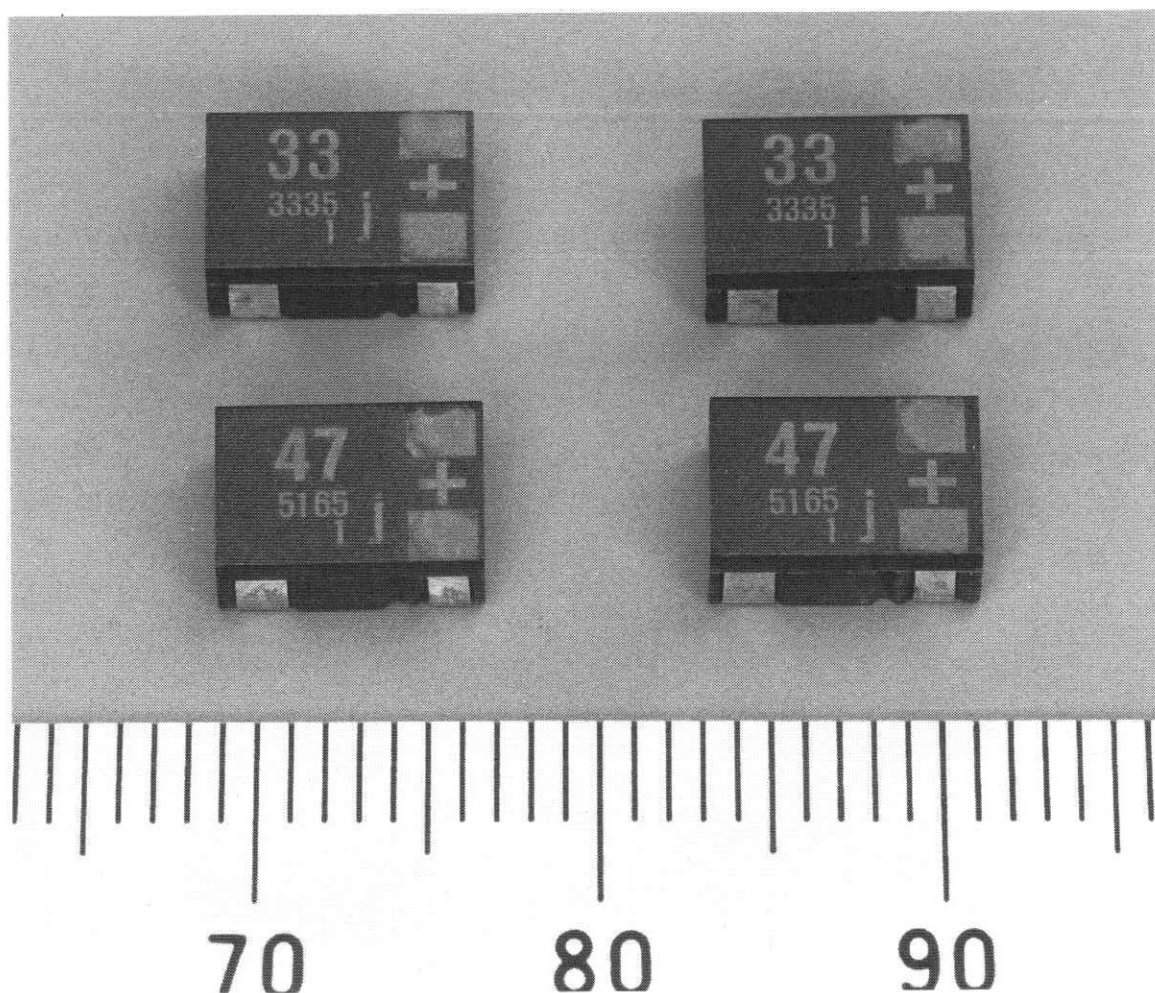


図 3.26 機能性高分子コンデンサの外観写真

表 3.4 機能性高分子コンデンサ（S P キャップ）の主な仕様

静電容量範囲	2.2 ～ 47 μ F
定格電圧範囲	6.3 ～ 16 V. DC
使用温度範囲	-40 ～ 105 $^{\circ}$ C
漏れ電流	$I \leq 0.04$ CV または 3 μ A （2 分後の値）
損失角の正接	≤ 0.06 (120 Hz / 20 $^{\circ}$ C)
外観寸法	7.9 mm (長さ) $\times$ 5.3 mm (幅) $\times$ 3.3 mm (高さ)

このコンデンサは、理想的なインピーダンス－周波数特性、高い信頼性及びフラットな温度特性等の優れた特性を有するため、各種高機能電子機器に搭載され、その性能向上及び小型化に多大な貢献を果たしている。ちなみに 1996 年現在月産 200 万個を越える生産が行われている。なお、すでに使用されている主な機器として、小型ビデオカメラ、携帯用ミニディスク、液晶ディスプレイ、自動車電話、監視カメラ、高級カーオーディオ、電子交換機、CD-ROM ドライバ等が挙げられる。さらに高性能パーソナルコンピュータに使用される超高速マイクロプロ

セッサユニットの電荷供給用、規制が強化されつつある電子機器の高周波ノイズ吸収用また携帯電話のDC-DCコンバータ用として本格的な採用検討が行われている。これらは今後大幅な需要の増加が期待される分野であり、本コンデンサの生産もそれに伴い大きな伸びが期待される。

さらにまた近い将来、地球環境保護の観点から、電子機器において鉛を用いないハンダ接合が主流になることが確定的である。その場合、融点が現行のハンダより約30℃高くなるため、電子部品は実装時従来にも増して厳しい熱ストレスに暴露されるようになる。特に面実装型の電子部品において、この対策は重要な課題になりつつある。この機能性高分子コンデンサは、上述のようなハンダ接合条件においても特性の低下が起こらず、十分対応が可能な耐熱性を有していることが確認されている。この観点からも将来性が期待できる。

今後汎用コンデンサとして地位を確立するために、耐圧の向上、一層の小型化が望まれる。そのため誘電体皮膜修復能力及び高温安定性のさらに優れたPPyの実現に向けた研究が不可欠である。

3. 6 結 言

本章では、高安定性の電解重合PPyのAl固体電解コンデンサへの応用について述べた。その要点を以下にまとめる。

- (1) MnO₂導電層を誘電体皮膜上に設けることにより、それを介して高被覆率の電解重合PPy層の形成が可能であることを見出した。なお、硝酸マンガンの熱分解及び過マンガン酸ナトリウムの還元によって得られる両MnO₂を用いて、周波数特性、温度特性及び耐熱・耐湿性においてほとんど差のないコンデンサが実現できることを明らかにした。
- (2) 電解質としてPPy/TIPNSが最適であり、これを用いたAl固体電解コンデンサは、理想的なインピーダンス-周波数特性とフラットな温度特性を示す。本コンデンサによって、優れた周波数特性と温度特性を兼ね備えた小型・大容量コンデンサが初めて実現された。
- (3) エポキシ樹脂外装された本コンデンサは、125℃及び85℃/85%RHの条件下で優れた耐熱・耐湿性を示すことが明らかになった。さらに気密封止すれば、150℃で数千時間に渡って連続使用も可能な耐熱性を付与することができることを示した。
- (4) エッチドAl箔表面に熱分解MnO₂層を介してPPy/TIPNSを形成し、エポキシ樹脂外装したAl固体電解コンデンサは、機能性高分子コンデンサ(SPキャップ)として実用化された。このコンデンサは、一部の高機

能電子機器に搭載されその性能向上及び小型化に大きな貢献を果たしており、今後さらに多くの電子機器において採用が進むものと考えられる。

以上のように、電解重合 PPy を応用した Al 固体電解コンデンサは画期的な特性を有することを示した。本研究の最終的な目標はこの新規なコンデンサを、現在広く使用されている Al 電解、Ta 電解、セラミック、フィルムの各コンデンサと並ぶ汎用コンデンサにまで発展させることである。しかしながら、汎用コンデンサとしての地位を確立するために解決すべき技術課題がまだ残されている。その第一に耐圧の向上が挙げられる。現在すでに耐圧 16 V 級まで実用化されているが、これを少なくとも 35 V 程度まで拡大することが望まれている。このためには誘電体皮膜損傷の少ないプロセスの構築及び誘電体皮膜修復能力の高い PPy の開発が不可欠である。第二は一層の小型化を図ることである。このためには、化成電圧と定格電圧の比の圧縮に加えて簡易な外装を実現しなければならない。

筆者らはすでに、PPy のドーパントの種類により、誘電体皮膜修復能力に差が生じること^{6,6)}、またフェノール誘導体の添加により、電解重合 PPy/TI P NS の耐熱性・耐湿性がさらに向上すること^{3,1)}を見出している。そして後者のフェノール誘導体共存下で得られる電解重合 PPy を用いた Al 固体電解コンデンサは、無外装の状態で耐熱性が大幅に向上することを確認している^{4,6)}。筆者らはまた、アントラキノンスルホン酸塩を支持電解質として使用することによって耐熱性・耐湿性が一層向上した電解重合 PPy が得られることも明らかにしている^{6,7)}。さらに複数のアニオンを、その比率を制御してドーパントとして組み込むことが可能であり、しかもそれによって誘電体皮膜修復能力向上と耐熱性・耐湿性の向上が同時に達成可能であることも指摘している^{6,6)}。これらの PPy 材料技術と誘電体皮膜損傷の少ない還元 MnO₂ 形成技術を組み合わせることにより、PPy を用いた Al 固体電解コンデンサの一層の高機能化を進めることが今後の課題である。

第4章 高安定性化学重合ポリピロールの開発

4. 1 序 言

本章では、Taコンデンサに応用することを目的とした化学重合PPyについて述べる。このための技術ポイントは、環境安定性の優れたPPyを実現することと、微細な空隙を有する多孔質焼結体内部に高充填率のPPyを形成することの2点に集約される。Taの誘電体皮膜は化学的に安定であるため、酸化剤の攻撃による劣化を考慮に入れる必要性は薄い。ただし、陰極引き出しのために銀ペーストが使用されることもあってハロゲン元素を含有しない酸化剤を用いる検討を行った。なお、ドーパントにハロゲン元素を含む化学重合PPyの安定性に関する研究は多く見られるが^{6,8~7,2)}、ハロゲン元素を含まないアニオンがドーパされたPPyについての報告は比較的少ない。

大量生産に使用されることを想定して、重合媒体には電解重合の場合と同様水を用いることにした。水に対する溶解性の観点から、酸化剤として過硫酸アンモニウム、硫酸第二鉄を取り上げて検討した。さらに焼結体内部の空隙への重合溶液の浸透性を向上させるため、界面活性剤の添加検討を併せて行った。その中で硫酸第二鉄とスルホン酸系界面活性剤を組み合わせた場合、特異的に収量及び電気伝導度の高いPPyが得られることが見出された^{7,3)}。そのため、この硫酸第二鉄とスルホン酸系界面活性剤が含有された系を中心に重合条件を変化させた検討をさらに進めた。

またフェノール誘導体の添加により、化学重合PPyの初期電気伝導度及び安定性が向上するという報告があり^{3,0)}、それらの添加検討も行った。その結果、第2章で述べた電解重合PPyに匹敵する高耐熱・耐湿性を有する化学重合PPyの開発に成功した。本章では、まずスルホン酸系界面活性剤がPPyの電気伝導度及びその安定性に及ぼす影響について述べる。また重合温度がPPyの電気伝導度に及ぼす影響についても明らかにする。さらに、フェノール誘導体を重合溶液中に共存させた場合の電気伝導度及びその安定性に及ぼす効果についても触れ、Taコンデンサの電解質として応用するPPyの絞り込みを行う。最後に、界面活性剤及びフェノール誘導体の添加効果のメカニズム解明のために行った実験と検討の結果を示す。

4. 2 化学重合ポリピロールの作製法および評価法

4. 2. 1 作製法

重合は、攪拌された100 cm³のピロールモノマー溶液に、同量の酸化剤溶液を

添加することにより行った。界面活性剤はピロールモノマー溶液に、またフェノール系添加剤は酸化剤溶液に必要な応じて予め添加しておいた。重合容器は、温度コントロールのため、恒温水槽中に保持された。所定の時間経過後、得られた P P y を桐山式ロートで No.5 C 濾紙を用いて濾過した。濾別された P P y を脱イオン水で濾液が中性を呈するまで繰り返し洗浄した後、さらにエタノールで数回洗浄した。洗浄された P P y は約 40℃ で真空乾燥し、収量を測定後室温で窒素雰囲気中に保存した。

酸化剤の過硫酸アンモニウムと硫酸第二鉄は特級試薬を用いた。後者は結晶水を含んだ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の形で提供されるため、約 300℃ で加熱脱水し有効成分 (74%) を求めた。検討した界面活性剤は、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム (平均分子量 338) 40wt% 水溶液 (Na T I P N S)、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (Na D B S) 及びアルキルスルホン酸ナトリウム (平均分子量 328) 40wt% 水溶液 (Na A S) の 3 種類である。なお Na T I P N S、Na D B S 及び Na A S の構造式を図 4.1 に示す。

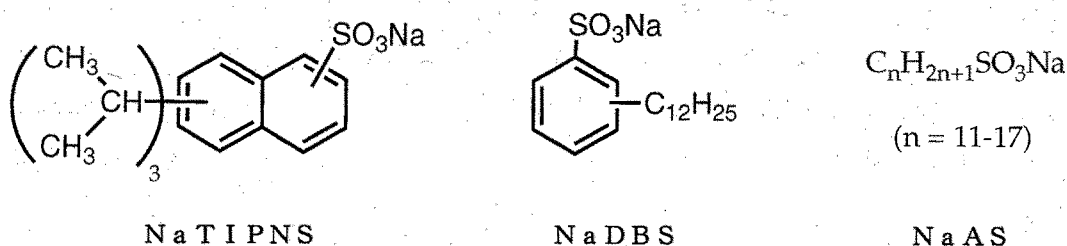


図 4.1 検討した界面活性剤の構造式

4. 2. 2 評価法

電気伝導度の測定は、三菱化学製抵抗率測定器 Loresta SP を用いて室温大気圧下で行った。測定のため、4 端子が 1.5 mm 間隔で直線上に設けられた、P S P 型プローブを使用した。P P y を乳鉢で粉碎し、赤外分光分析用錠剤成型器を使用して 30 MPa で加圧成形して作製した直径 13 mm のペレットを測定試料として用いた。

安定性の評価は、ペレット状 P P y 試料を所定の条件に設定された恒温槽及び恒湿槽内に保存し、電気伝導度の経時変化を追跡して行った。測定は試料をその都度恒温槽あるいは恒湿槽から取り出し、室温・大気圧下で行った。

また、界面活性剤及びフェノール誘導体の添加効果のメカニズム解明のため、元素分析を行った。

4. 3 高安定性化学重合ポリピロールの開発

4. 3. 1 スルホン酸系界面活性剤の添加検討

表 4.1 に、酸化剤単独または界面活性剤を組み合わせて得られた P P y の電気伝導度及び収量を示す^{7.3)}。ドーブ率を x とすれば、ピロールモノマー 1 モルの重合に要する酸化剤当量は $(2 + x)$ モルであり、ここではピロールモノマーが過剰に使用されている。これは筆者らの予備的実験及び Saurin らも報告しているように^{7.4)}、高い電気伝導度を得るために有利であると判断されたためである。表 4.1 から、硫酸第二鉄と界面活性剤が組み合わされた場合、収量と電気伝導度が大幅に増加していることが明らかである。これに対して、過硫酸アンモニウムと界面活性剤を組み合わせた場合には、収量が増加する一方で電気伝導度が 1 桁減少していることが分かる。

そのため、ピロールモノマー濃度を $0.375 \text{ mol dm}^{-3}$ 、硫酸第二鉄濃度を 0.1 mol dm^{-3} また溶媒の水を 200 cm^3 と一定に保ち、界面活性剤の濃度を変化させた実験（重合温度 25°C 、重合時間 60 分）をさらに進めた。図 4.2 ～ 図 4.4 にその結果を示す。いずれの場合も、電気伝導度の最高到達点を除いて類似した傾向を示す。すなわち電気伝導度及び収量ともに界面活性剤濃度 0.02 mol dm^{-3} 付近までその濃度に依存して増加し、その後一定になる傾向を示す。最も高い電気伝導度は Na A S を添加した系で得られ、その値は 40 Scm^{-1} と無添加の場合の 30 倍に達している。以下 Na D B S、Na T I P N S の順になっている。

図 4.5 に、各種芳香族スルホン酸塩の添加が重合速度に及ぼす影響について示す^{7.3)}。無添加の場合収量が飽和に達するのに約 60 分を要する。これに対して、界面活性剤 Na D B S 及び Na T I P N S が添加された場合、収量が飽和に達する時間がそれぞれ 10 分以下及び 30 分と短縮されており、明らかな重合速度の増加が認められる。一方界面活性作用を示さない 2- ナフタレンスルホン酸ナトリウム (2- N S) 添加の場合には、そのような傾向は観察されない。上記の実験の中で、界面活性剤が含有された場合のみ、酸化剤溶液とピロールモノマー溶液の混合直後系が白濁し、その後徐々に P P y 生成に伴い黒変する現象が見られた。その白濁は、界面活性剤アニオンと鉄 (III) で構成される不溶性の塩の生成によるものと考えられる。Gregory らはピロールモノマーと酸化剤が含まれる希薄溶液中で、浸漬された繊維にピロールモノマーが吸着され、その表面で重合が支配的に進行することを報告している^{7.5)}。ここでも同様にピロールモノマーが、生成した沈殿表面に吸着される結果無数の重合開始点が形成され、重合速度が増加すると推測される。なお詳細な解明のためには、界面活性剤、酸化剤、ピロールモノマーの各濃度及び重合温度等を変化させた速度論的解析が必要である。

表4.1 酸化剤とスルホン酸系界面活性剤がP P yの電気伝導度及び収量に及ぼす影響

Oxidant / mol dm ⁻³	Surfactant / mol dm ⁻³	Yield / g	Conductivity / S cm ⁻¹
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ / 0.1	—	1.36	4.42
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ / 0.1	NaDBS / 0.0225	2.01	0.570
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ / 0.1	NaTIPNS / 0.024	1.91	0.221
Fe ₂ (SO ₄) ₃ / 0.1	—	1.28	1.33
Fe ₂ (SO ₄) ₃ / 0.05 (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ / 0.05	NaDBS / 0.0225	2.46	20.4
Fe ₂ (SO ₄) ₃ / 0.1	NaDBS / 0.0225	2.44	26.1
Fe ₂ (SO ₄) ₃ / 0.1	NaTIPNS / 0.024	2.65	15.7
Fe ₂ (SO ₄) ₃ / 0.1	NaAS / 0.022	2.24	40.7

Polymerization time: 60 min

Polymerization temperature: 25 °C

Pyrrole monomer concentration: 0.375 mol dm⁻³

Solvent: 200 cm³ of deionized water

NaDBS: Sodium dodecylbenzenesulfonate

NaTIPNS: Sodium triisopropylphenylthiophenylsulfonate

NaAS: Sodium alkylsulfonate

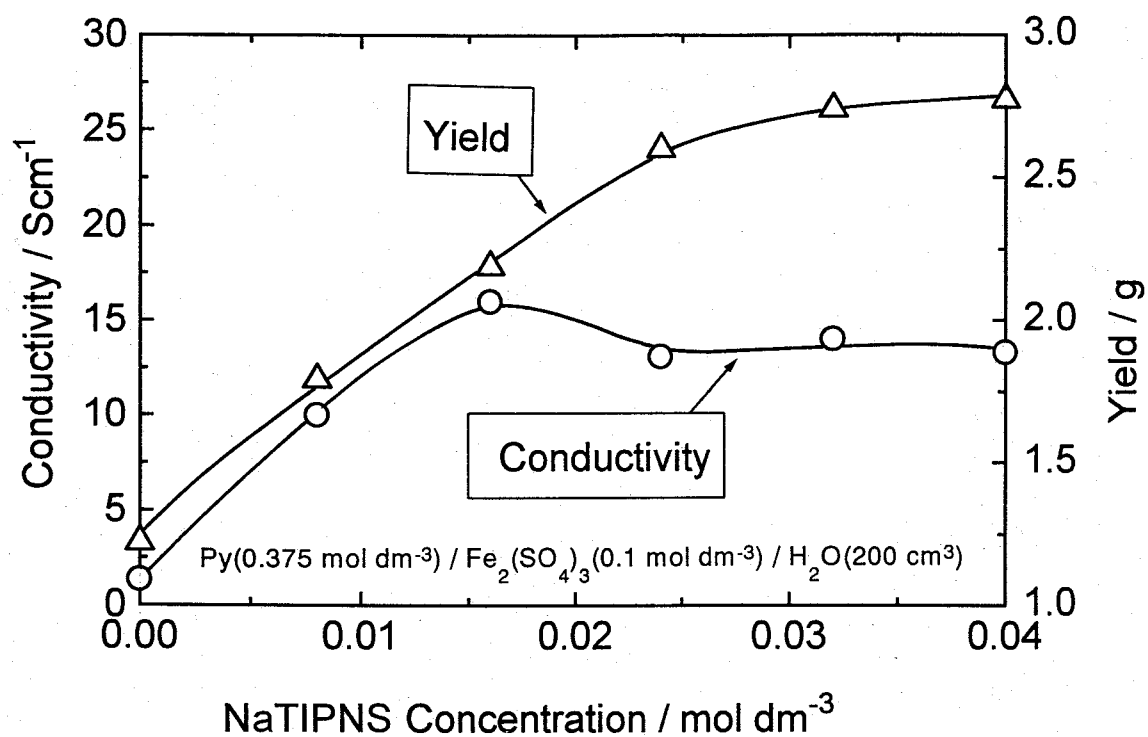


図 4.2 NaTIPNS 濃度が PPy の電気伝導度、収量に及ぼす影響^{7,3)}
 重合温度：25℃、重合時間：60 min

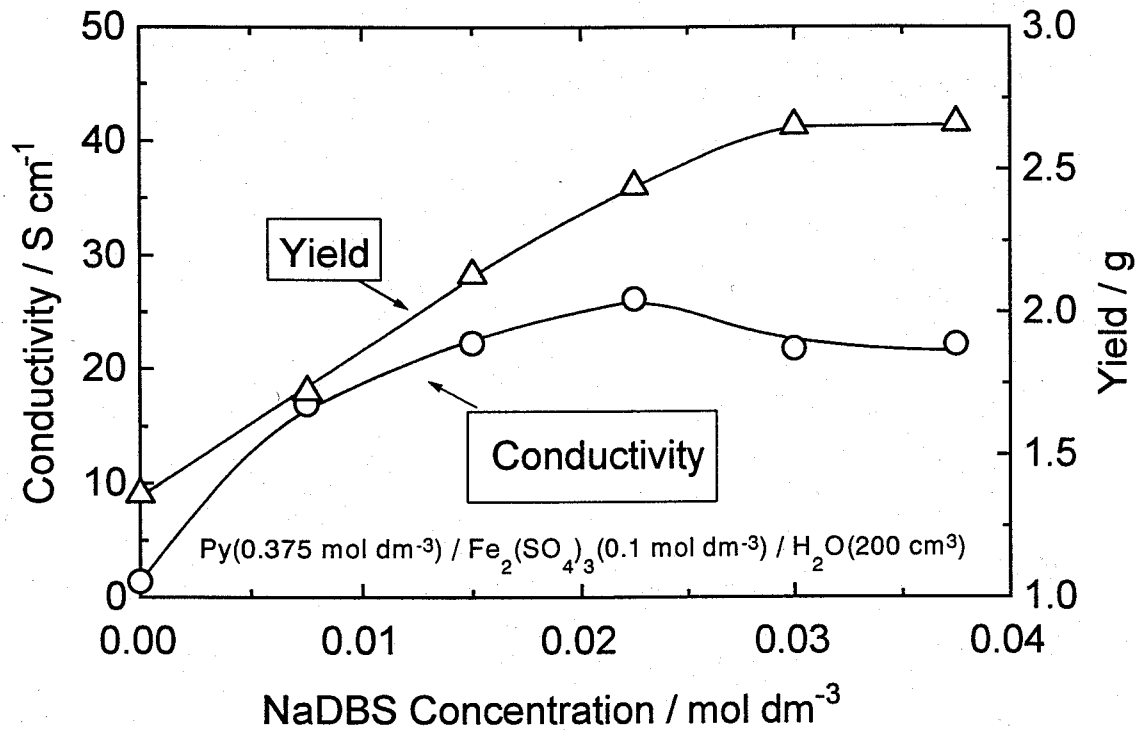


図 4.3 NaDBS 濃度が PPy の電気伝導度、収量に及ぼす影響^{7,3)}
 重合温度：25℃、重合時間：60 min

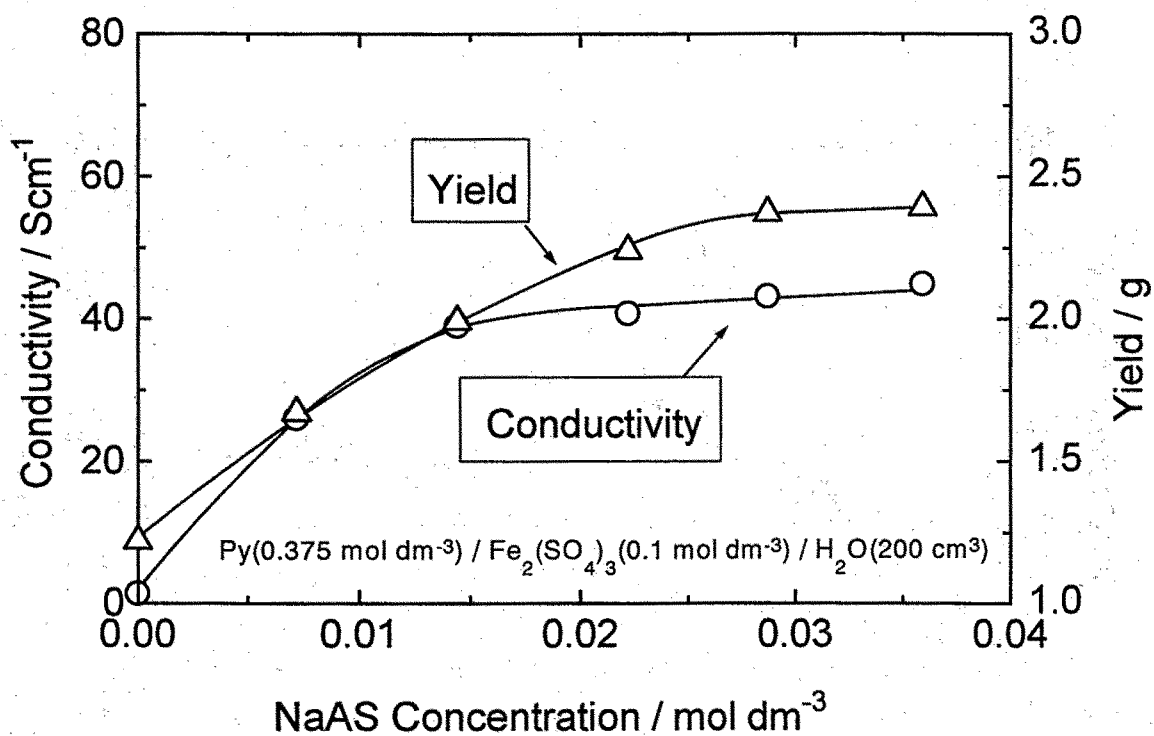


図 4.4 NaAS 濃度が PPy の電気伝導度、収量に及ぼす影響
 重合温度：25℃、重合時間：60 min

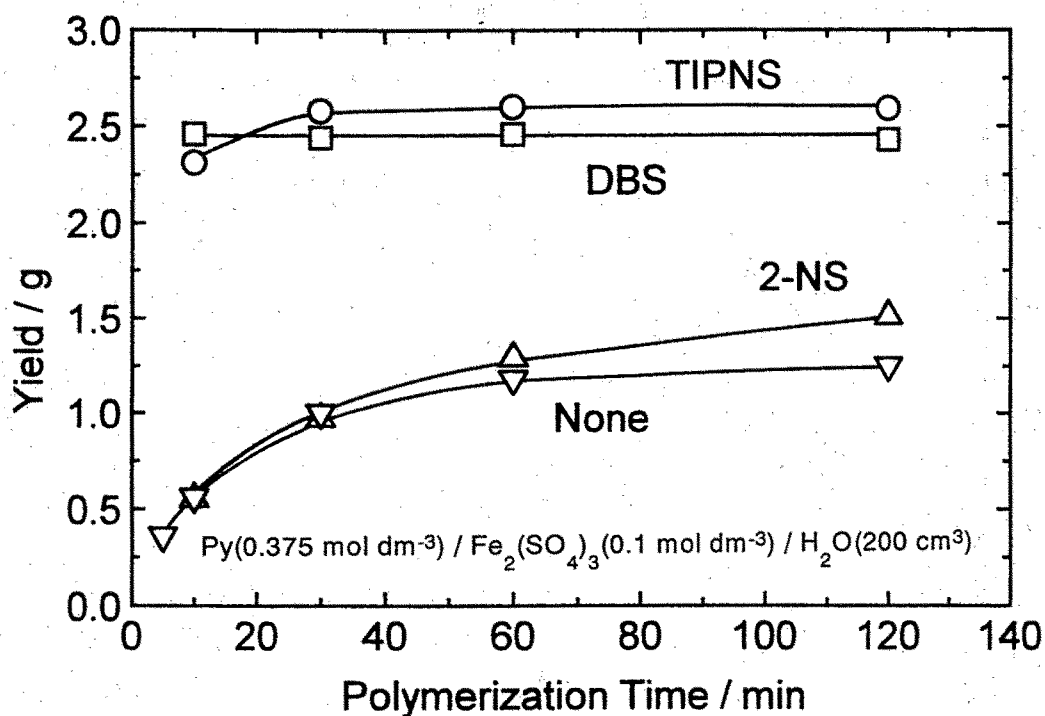


図 4.5 芳香族スルホン酸イオンの添加が重合速度に及ぼす影響
 重合温度：25℃、2-NS：2-ナフトレンスルホン酸イオン
 他の略称については p70 の図 4.1 参照

図 4.6 に硫酸第二鉄を酸化剤とし、界面活性剤を添加した系で重合温度を変化させて得られた P P y の電気伝導度を示す⁷³⁾。共役二重結合を有する導電性高分子は、一般に重合温度が低い場合ほど電気伝導度が高くなること知られている。そしてこれは副反応が抑制され、構造規則性の高い重合体得られるためと解釈されている。事実ドデシルベンゼンスルホン酸鉄(Ⅲ)を用いてメタノール媒体中で得られた P P y は、重合温度に大きく依存した電気伝導度を示すことが報告されている¹⁵⁾。Na T I P N S が添加された場合、重合温度依存性の極めて小さい P P y が得られることが特徴的である。Na D B S の場合は、重合温度の増加とともに電気伝導度は低下するが、その傾きが比較的小さい。この理由は明らかでなく興味深い今後の検討課題であるが、前述のように鉄(Ⅲ)と界面活性剤アニオンからなる沈殿の形成が、何らかの関与を果たしているのではないかと考えられる。すなわち、前述のピロールモノマーが吸着された界面において重合が起こる場合、その層が薄いため Roncali らも指摘しているように⁷⁶⁾、構造規則性が高く、共役長の長い重合体得られ易いのではないかと推察される。

図 4.7 及び図 4.8 に、Na D B S の添加量を変化させて得られた P P y の 125℃ 空气中及び 85℃ / 85% R H の条件下における電気伝導度の経時変化を示す。Na D B S の濃度とともに安定性が向上し、濃度 $0.0225 \text{ mol dm}^{-3}$ 以上の領域では飽和に達することが分かる。Na T I P N S 及び Na A S が添加された場合も、それらの濃度変化に対してほぼ同様の挙動を示した。

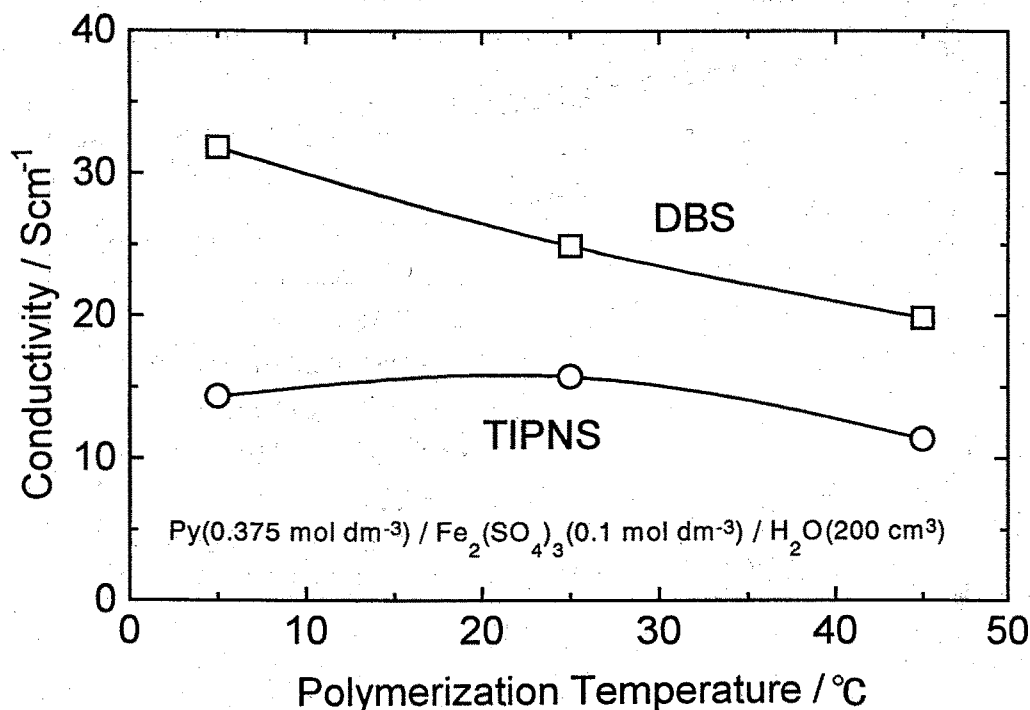


図 4.6 重合温度が P P y の電気伝導度に及ぼす影響
重合時間：60 min

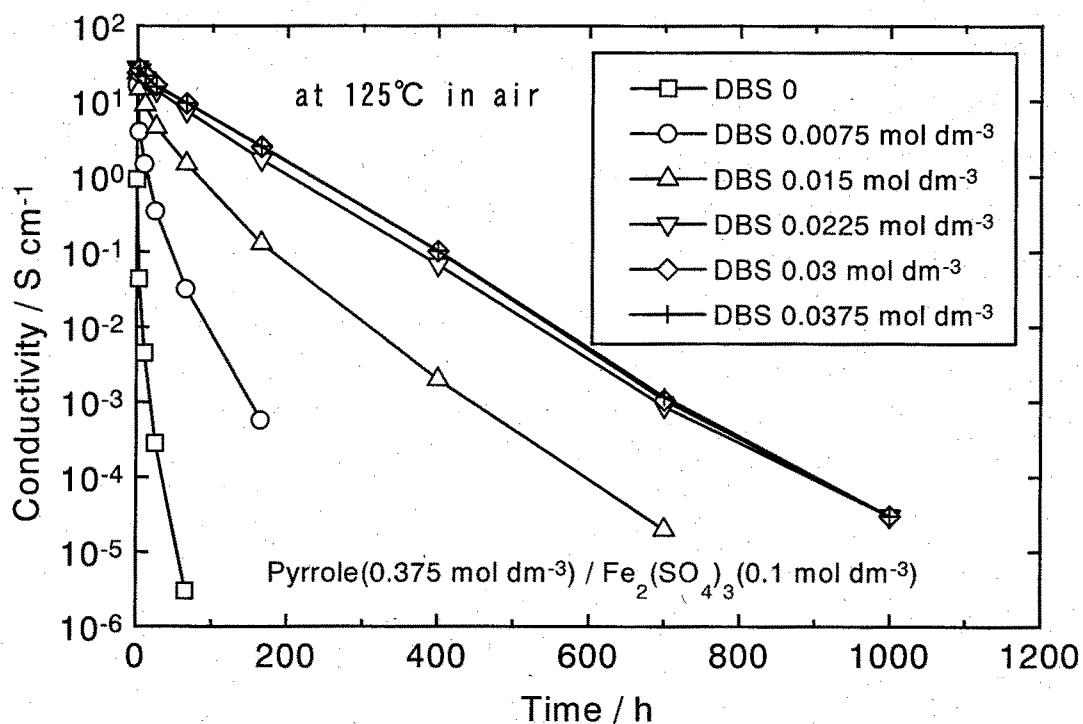


図 4.7 NaDBS の添加濃度が PPy の耐熱性に及ぼす影響
重合温度：25℃、重合時間：60 min

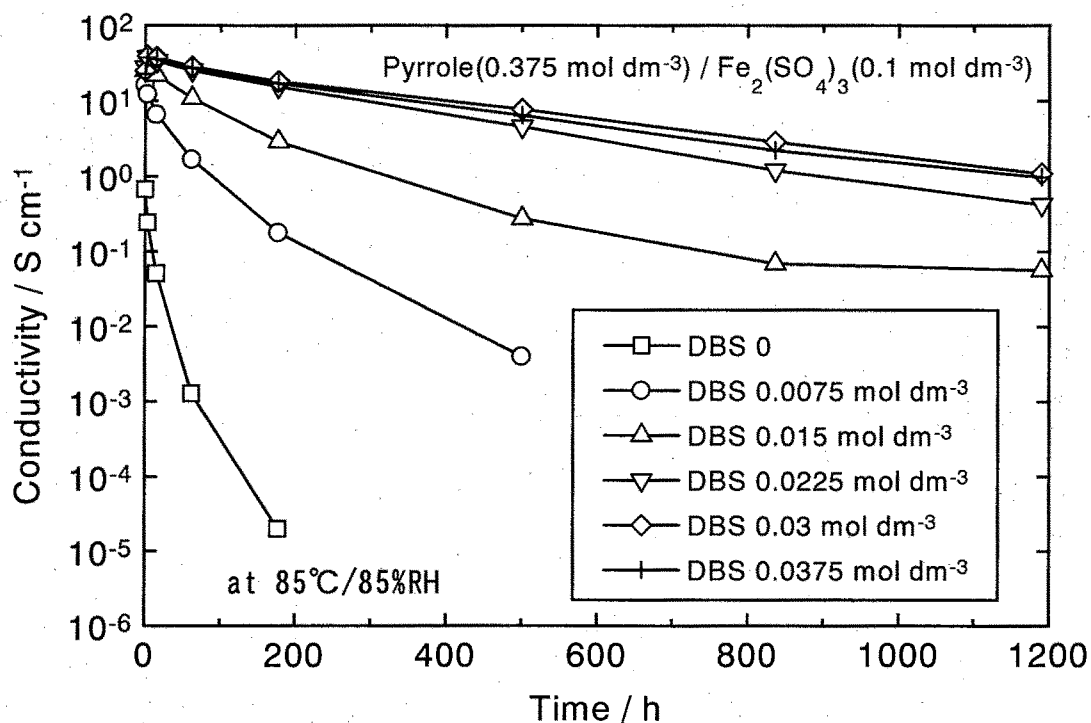


図 4.8 NaDBS の添加濃度が PPy の耐湿性に及ぼす影響
重合温度：25℃、重合時間：60 min

図 4.9 及び図 4.10 に、各界面活性剤が添加された系で得られた P P y の耐熱・耐湿性の比較を示す⁷³⁾。ここで用いられた P P y は、耐熱・耐湿性が飽和に達する濃度の界面活性剤を共存させた系で重合させたものである。いずれの界面活性剤においても大きな耐熱・耐湿性向上効果が見られる。中でも N a T I P N S の場合、125℃ 空气中で最も高い耐熱性を有する P P y が得られることが分かる。さらに N a T I P N S 共存系で得られた P P y は、N a D B S の場合と逆転している部分はあるが、85℃ / 85 % R H における耐湿性においても優れていることが明らかである。

スルホン酸系界面活性剤添加により、収量の増加、初期電気伝導度の向上に加えて環境安定性の著しく向上した P P y が得られることが明確になった。これらは実際の応用を考える上で大きな利点となる。なお、そのメカニズムについては 4.3.3 節で述べる。

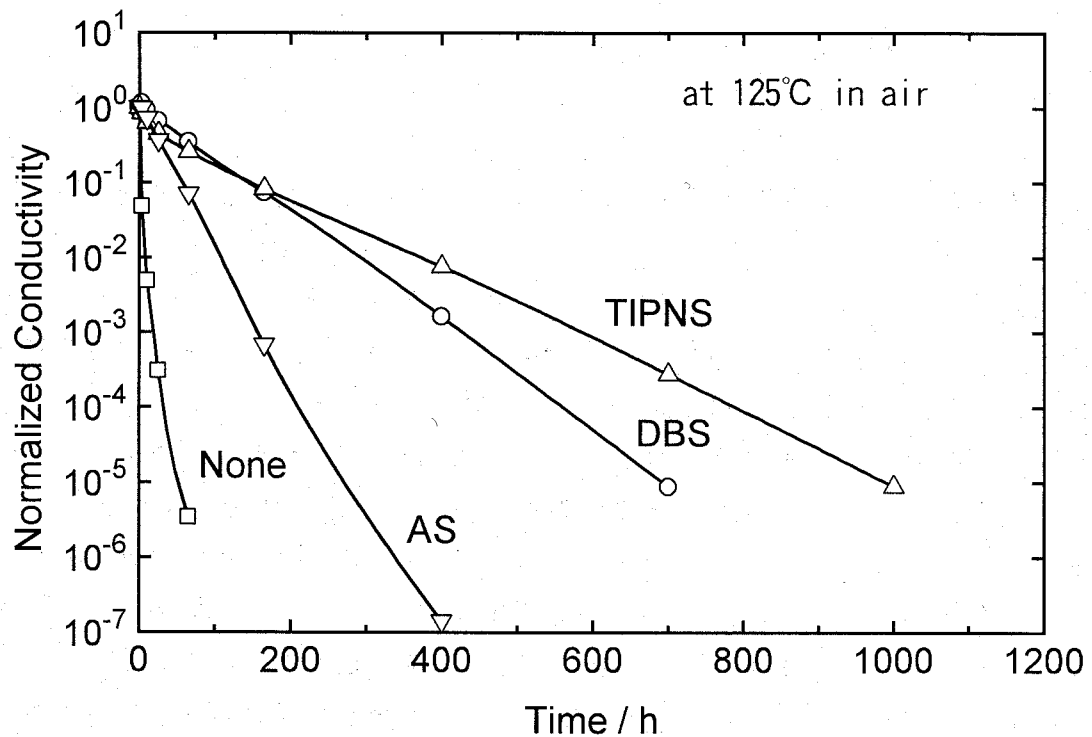


図 4.9 界面活性剤アニオンが P P y の耐熱性に及ぼす影響

各界面活性剤アニオンの略号については p70 の図 4.1 参照

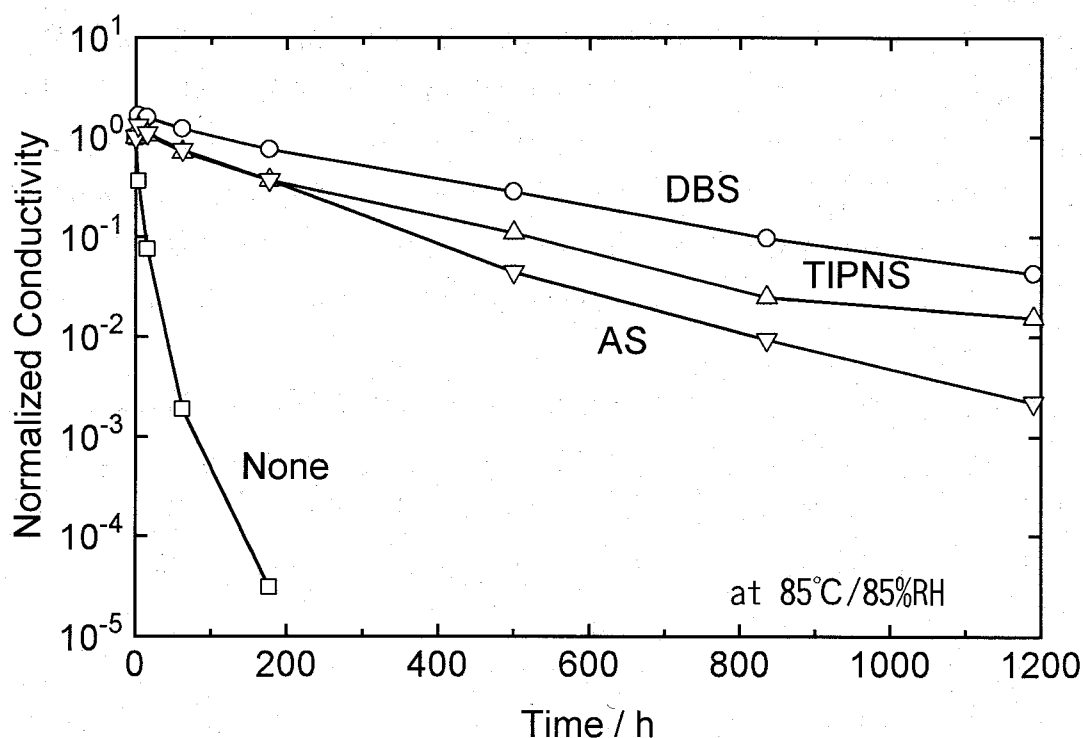


図 4.10 界面活性剤アニオンが PPy の耐湿性に及ぼす影響

4. 3. 2 スルホン酸系界面活性剤およびフェノール誘導体の添加検討

界面活性剤とフェノール誘導体を両者添加した時の効果を検証するため、ピロールモノマー濃度を $0.375 \text{ mol dm}^{-3}$ 、硫酸第二鉄濃度を 0.1 mol dm^{-3} 、界面活性剤 NaTIPNS を $0.024 \text{ mol dm}^{-3}$ また溶媒の水を 200 cm^3 と一定に保ち、各種フェノール誘導体の添加濃度を変化させた実験（重合温度 25°C 、重合時間 60 分）を行った。図 4.11～図 4.14 にその結果を示す。最も高い添加効果は p-ニトロフェノール (pNPh) の場合に得られ、電気伝導度が 2 倍以上に増加していることが分かる。p-シアノフェノール (pCPh) がそれに次ぎ、m-ヒドロキシ安息香酸 (mHOB A) の場合はほとんど電気伝導度が向上せず、また p-ヒドロキシアセトフェノン (pHOAP) 添加の場合は逆に電気伝導度の低下が見られる。この傾向は Rapi らによって報告されている、界面活性剤が添加されていない条件で得られた PPy の結果と必ずしも一致しない³⁰⁾。pNPh と pCPh を除いて、電解重合 PPy で観察された傾向とも一致しない³¹⁾。添加剤の効果は重合条件（電解重合または酸化重合）、酸化剤の種類、重合媒体の pH 及び界面活性剤の添加の有無等によっても大きく変化するものと考えられる。なお、フェノール誘導体添加により収量が少し減少する傾向が見られる。

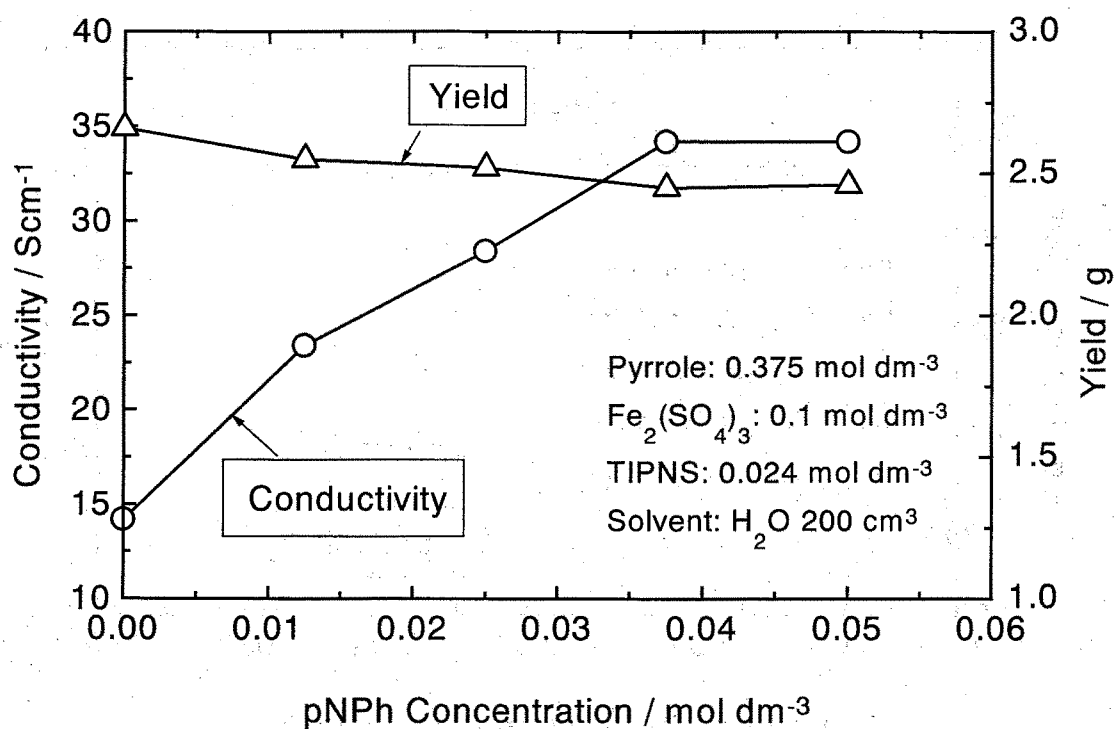


図 4.11 p-ニトロフェノール (pNPh) の添加が電気伝導度、収量に及ぼす影響、重合温度：25℃、重合時間：60 min

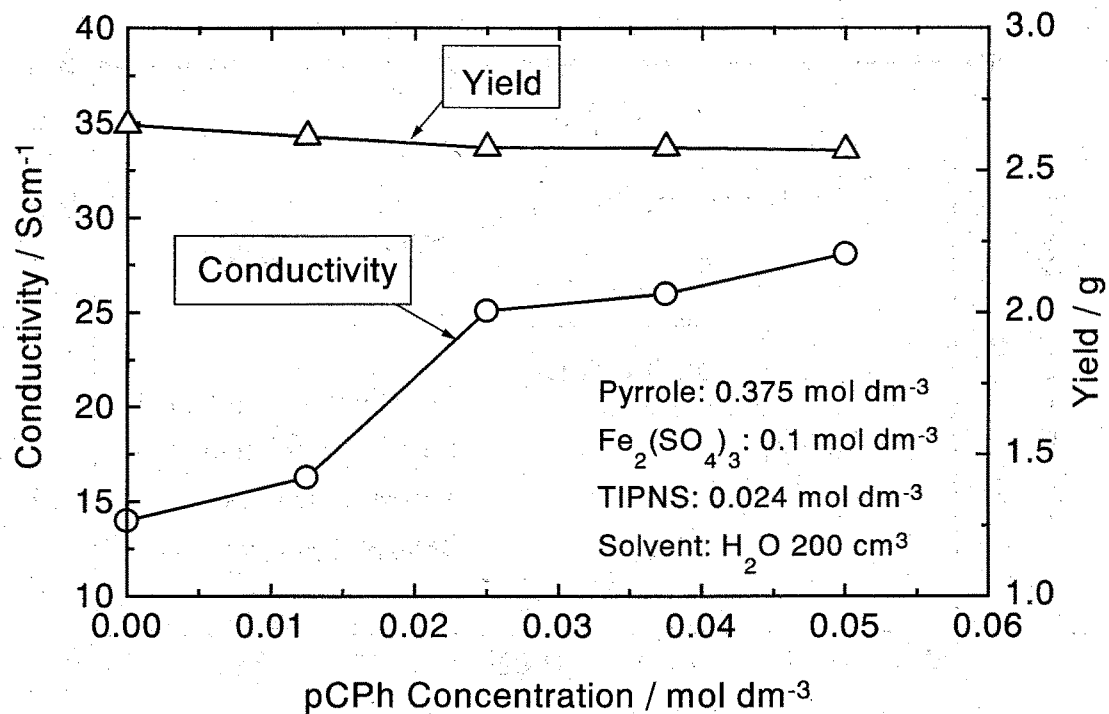


図 4.12 p-シアノフェノール (pCPh) の添加が電気伝導度、収量に及ぼす影響、重合温度：25℃、重合時間：60 min

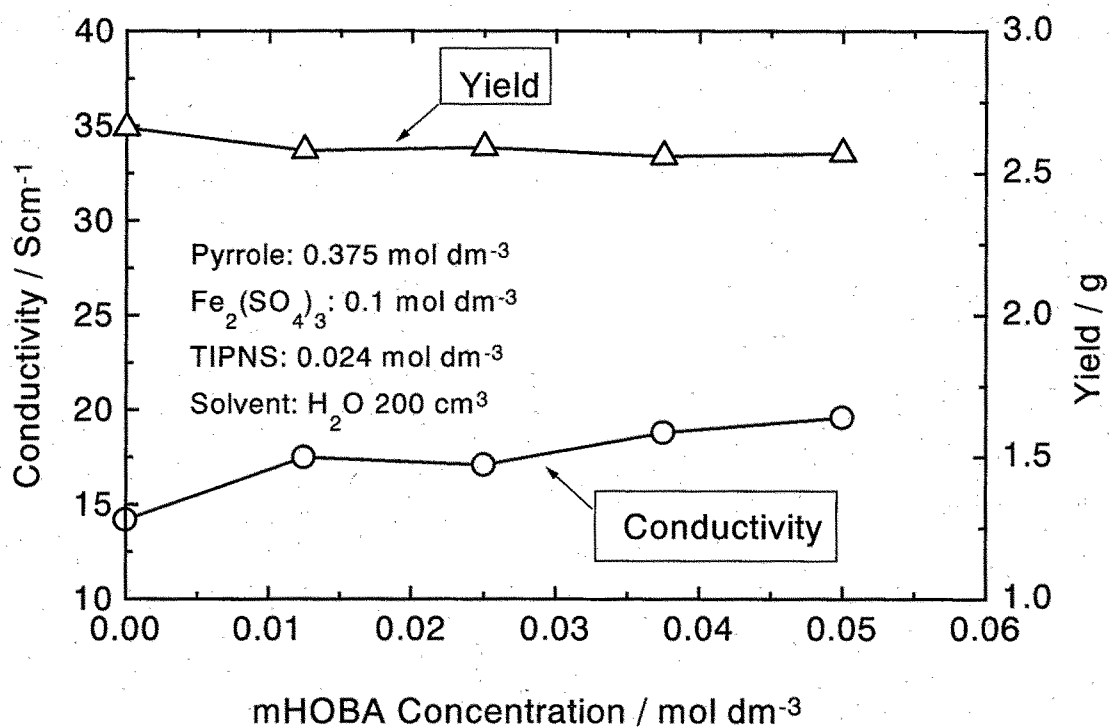


図 4.13 m-ヒドロキシ安息香酸 (mHOBA) の添加が電気伝導度、収量に及ぼす影響、重合温度：25℃、重合時間：60 min

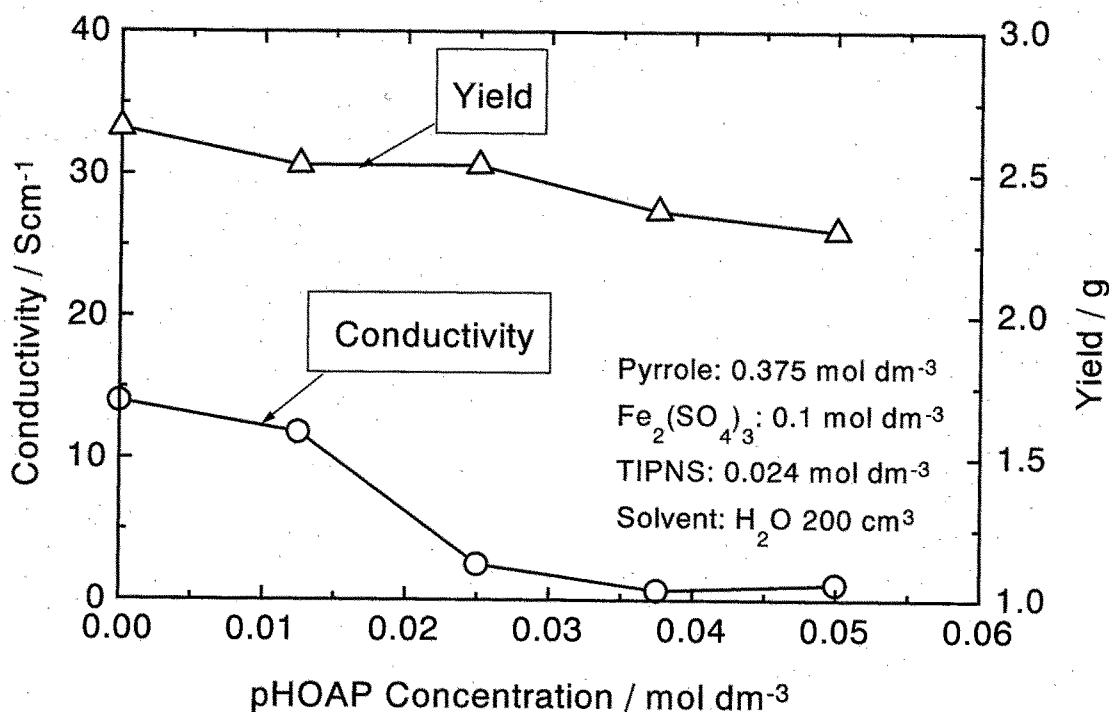


図 4.14 p-ヒドロキシアセトフェノン (pHOAP) の添加が電気伝導度、収量に及ぼす影響、重合温度：25℃、重合時間：60 min

最も高い効果が得られた p N P h を一定量 (0.05 mol dm^{-3}) 添加し、界面活性剤の濃度が電気伝導度と収量に及ぼす影響を調査した。その結果を図 4.15 ～ 図 4.17 に示す。図 4.2 ～ 図 4.4 との比較から、p N P h 添加により電気伝導度がいずれの界面活性剤の場合でも約 2 倍に向上していることが分かる。また界面活性剤が含まれない場合でも、p N P h の添加により電気伝導度が数倍向上していることが認められる。界面活性剤濃度をパラメータとした高温・高湿安定性は、前節 (図 4.7、図 4.8) で述べた p N P h 無添加の場合と同様に、界面活性剤添加濃度とともに向上し、ここでも $0.0225 \text{ mol dm}^{-3}$ 以上の領域で飽和に達する傾向が見られる。図 4.18 及び図 4.19 に、界面活性剤の効果が飽和に達した領域で重合された P P y を 125°C 空气中及び $85^\circ\text{C} / 85\% \text{ RH}$ の条件下に保持した場合の電気伝導度の経時変化をそれぞれ示す。図 4.9 及び図 4.10 との比較から明らかなように、いずれの界面活性剤の場合でも p N P h 添加によって耐熱性・耐湿性ともに向上していることが分かる。

以上から、硫酸第二鉄を酸化剤として用い、さらに Na T I P N S と p N P h を添加した系から得られる P P y が、耐熱性・耐湿性ともに優れているため、これを T a コンデンサの電解質に応用することが望ましいという結論に達した。

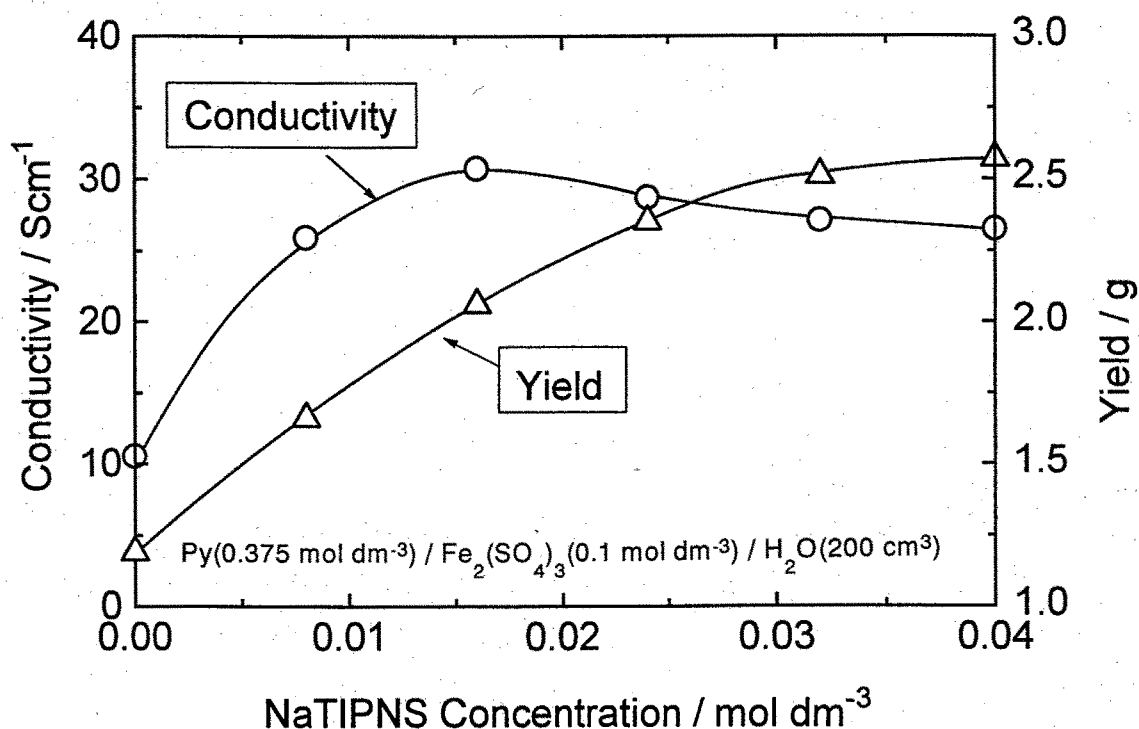


図 4.15 p N P h 共存時 Na T I P N S 濃度が電気伝導度、収量に及ぼす影響
重合温度： 25°C 、重合時間： 60 min

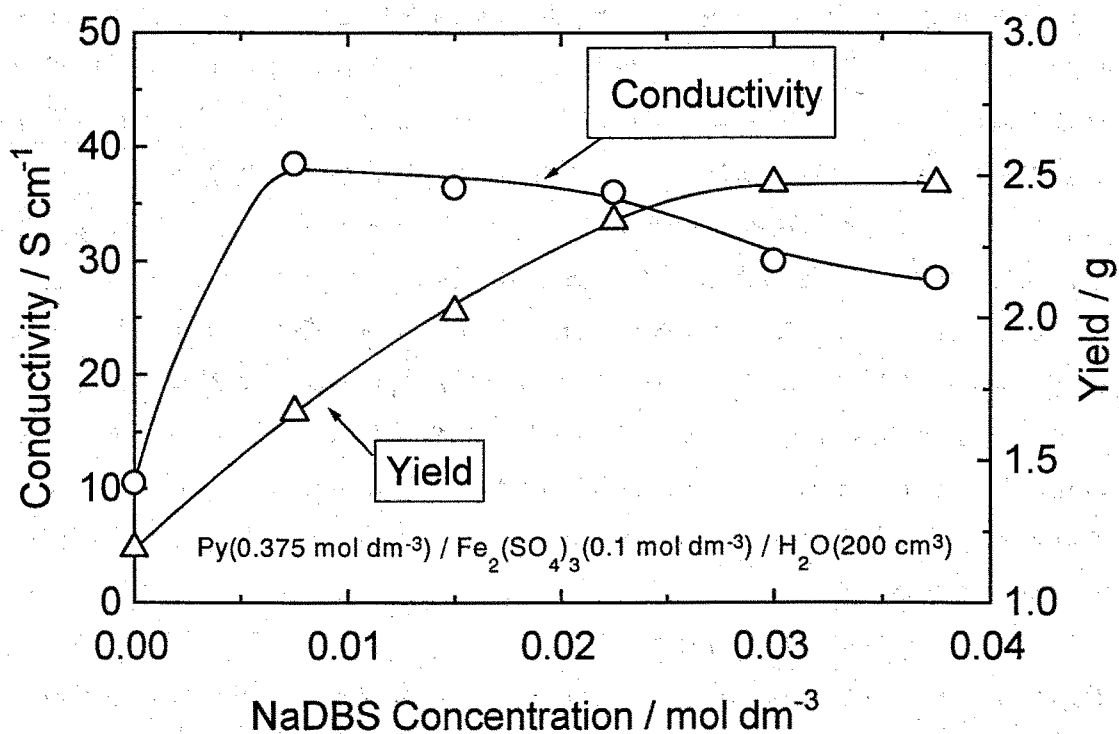


図 4.16 p N P h 共存時 N a D B S 濃度が電気伝導度、収量に及ぼす影響
重合温度：25℃、重合時間：60 min

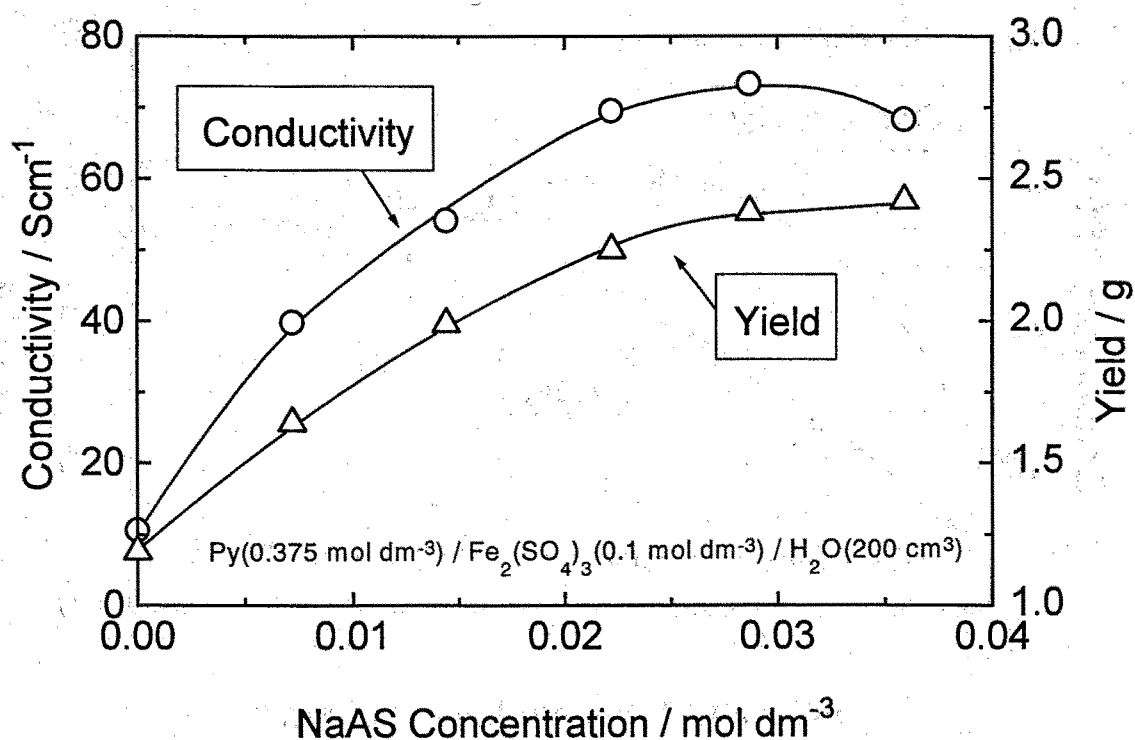


図 4.17 p N P h 共存時 N a A S 濃度が電気伝導度、収量に及ぼす影響
重合温度：25℃、重合時間：60 min

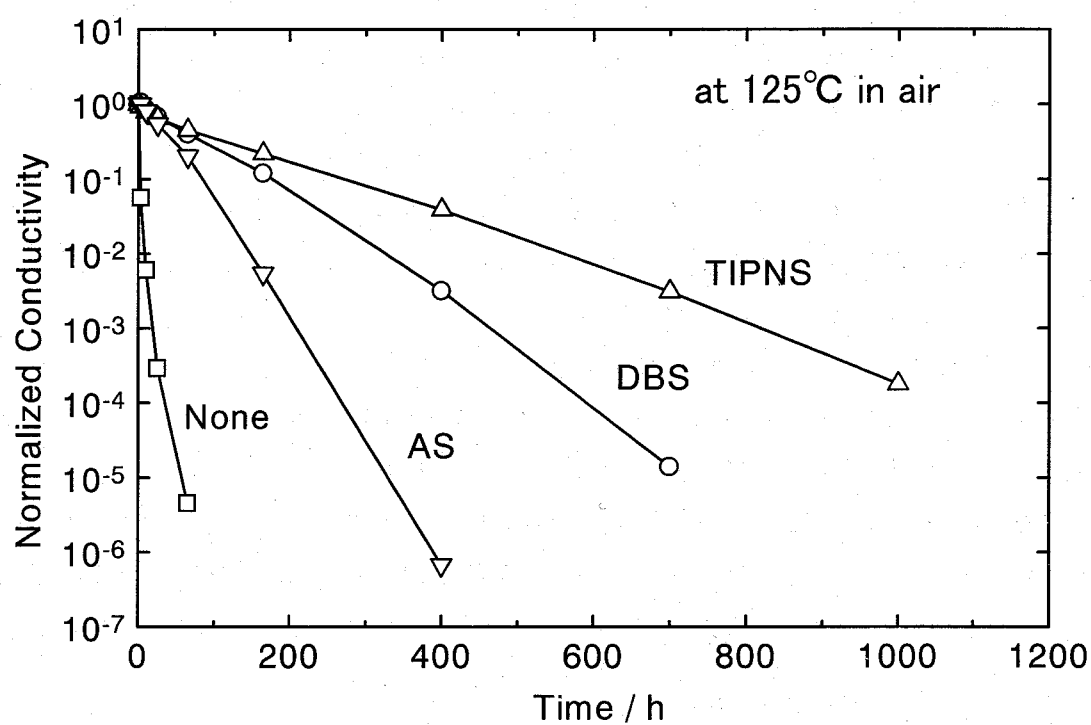


図 4.18 p N P h と界面活性剤添加系で得られた P P y の耐熱性の比較

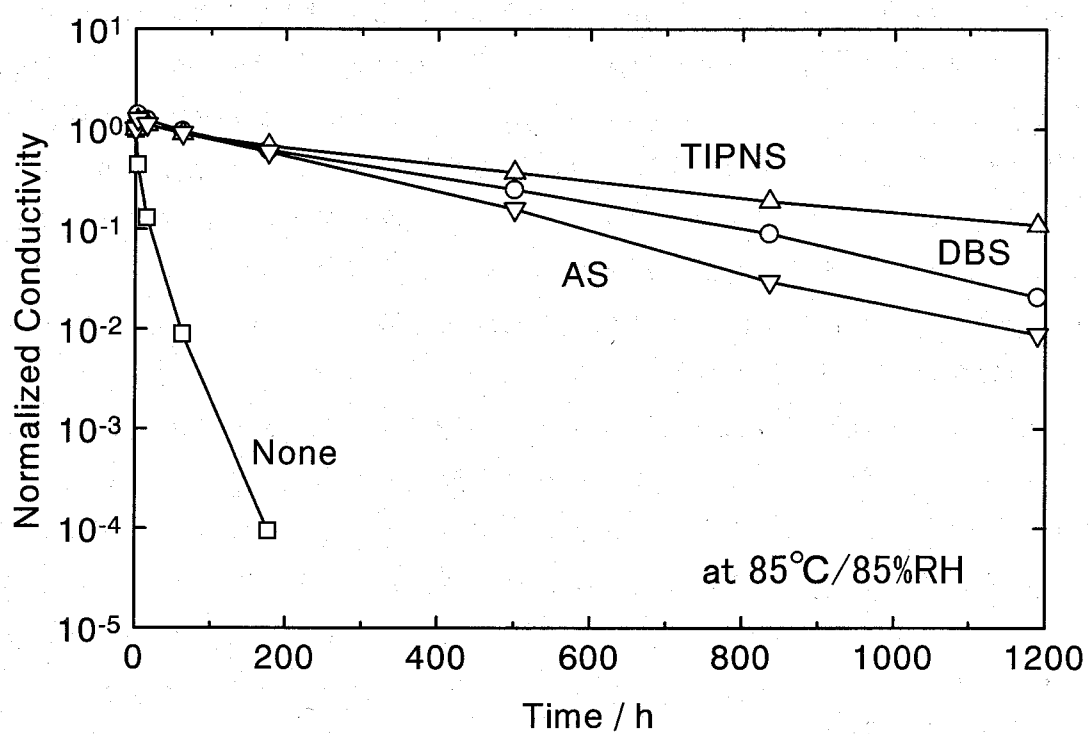


図 4.19 p N P h と界面活性剤添加系で得られた P P y の耐湿性の比較

4. 3. 3 スルホン酸系界面活性剤の添加効果の解析

表 4.2 に、種々の重合条件で得られた P P y の元素分析の結果を示す⁷³⁾。前節で硫酸第二鉄溶液とスルホン酸系界面活性剤溶液を混合した場合、特異的に白色の沈澱が生じることを述べた。そしてこれは鉄(Ⅲ)と界面活性剤アニオンの塩と考えられ、観測される収量の増加は、この沈澱と P P y が複合化されるためではないかと、当初予測された。しかしながら表 4.2 から明らかなように、界面活性剤が添加された系で得られた P P y において、鉄含有量の増加は観察されず、原因は他に存在することが明らかである。

一方表 4.2 から、界面活性剤が添加された系では、S (硫黄) / N (窒素) 比が大きくなっていることが分かる。これは 2 価の硫酸イオンばかりでなく 1 価のスルホン酸イオンもドーピングされていることを示唆するものである。硫酸第二鉄を酸化剤として用いた場合、ドーピング率が界面活性剤添加によって変化しないという仮定の下に、それぞれのドーピング率を次の連立方程式から算出することができる。なお、ドーパントが硫酸イオンのみの時、S / N 比の 2 倍がドーピング率になる。

$$\begin{cases} x + y = \text{S/N 比} \\ 2x + y = \text{ドーピング率(const)} \end{cases}$$

ただし、x : 硫酸イオンのドーピング率、y : DBS のドーピング率

計算から求められた P P y の組成と、さらに酸化剤が 100 % その組成物形成のための重合反応に消費されると仮定して P P y の理論収量を算出した。それらの結果を表 4.3 に示す⁷³⁾。この表から実験によって得られた収量と理論収量の一致性が極めて高いことが明らかであり、界面活性剤添加による電気伝導度および収量増加は、そのアニオンがドーピングされることに起因すると結論付けられる。なお、NaTIPNS が界面活性剤として用いられた場合に得られる P P y は、電解重合で得られる P P y / TIPNS に組成的に類似していると考えられる。これは両者がほぼ同等の耐熱性を有することからも裏付けられる。表 4.2 及び表 4.3 からさらに、系内には硫酸イオンが DBS イオンより最低でも 10 倍多く存在しているにも関わらず、DBS イオンの方が高選択率でドーピングされていることが分かる。この理由は次のように説明される。すなわち 2 価の硫酸イオンがドーピングされるためには、近接した 2 個のカチオンサイトが P P y 鎖内または鎖間に用意されなければならないこと、さらに分子サイズの小さい硫酸イオンのドーピングにより P P y 鎖の配列にひずみを生じさせることに起因すると考えられる。後者によって、硫酸イオンのみがドーピングされた P P y の電気伝導度が小さいことの理由も説明できる⁷⁷⁾。

表4.2 重合条件を変えて得られたポリピロールの元素分析結果

No	Solution Composition / mol dm ⁻³		Elemental analysis / wt%				Mole ratio		Dope ratio
	Oxidant	Surfactant	C	H	N	S	Fe	S/N	
1	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ /0.1	-	55.73	4.06	15.95	4.0	-	0.110	0.220
2	Fe ₂ (SO ₄) ₃ /0.1	-	55.01	3.91	15.72	4.2	0.11	0.117	0.234
3	Fe ₂ (SO ₄) ₃ /0.1	NaDBS/0.015	64.20	6.28	10.83	5.1	0.031	0.205	
4	Fe ₂ (SO ₄) ₃ /0.1	NaDBS/0.030	68.28	7.17	8.93	4.7	0.0016	0.229	

Polymerization time: 60 min

Polymerization temperature: 25 °C

Pyrrole monomer concentration: 0.375 mol dm⁻³

Solvent: 200 cm³ of deionized water

NaDBS: Sodium dodecylbenzenesulfonate

表4.3 ポリピロールの理論収量と実験収量の比較

No	PPy composition	MW per residue	Theoretical yield / g	Experimental yield / g	Yield / %
1	Py(SO ₄) _{0.110}	75.6	1.36	1.36	100.0
2	Py(SO ₄) _{0.117}	76.2	1.36	1.28	94.1
3	Py(SO ₄) _{0.029} (DBS) _{0.176}	125.1	2.24	2.15	96.0
4	Py(SO ₄) _{0.005} (DBS) _{0.224}	138.4	2.48	2.57	103.6

Polymerization time: 60 min

Polymerization temperature: 25 °C

Pyrrole monomer concentration: 0.375 mol dm⁻³

Oxidant concentration: 0.1mol dm⁻³

Solvent: 200 cm³ of deionized water

DBS: Dodecylbenzenesulfonate

ピロールの重合反応の化学量論比は、硫酸第二鉄：ピロールモノマー＝ $(2 + 0.23) / 2 : 1$ である。本重合条件はピロールモノマー過剰系であるため、界面活性剤アニオンの最大ドーブ可能濃度は $(0.1 \times 0.23 \times 2) / (2 + 0.23) = 0.021 \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}$ と計算される。図 4.2～図 4.4 示されるように、界面活性剤の添加濃度がこの最大ドーブ可能濃度近傍にある場合、最も高い電気伝導度の P P y が得られるのは、ドーバントが界面活性剤イオンでほとんど占められるようになるためと考えられる。収量が最大ドーブ可能濃度を越えた高濃度側で一定量に達するのは、ドーバントとして組み込まれた後さらに存在する過剰の界面活性剤が P P y 表面に吸着されるためと考えられる。なお、界面活性剤の吸着は後述するように、Luke らによっても報告されている⁷⁸⁾。表 4.3 に見られるように、Na D B S が 0.03 mol dm^{-3} 添加された系で、理論収量より多い収量が得られることも、この推論を裏打ちするものである。この界面活性剤の吸着層ができることが、図 4.2 及び図 4.3 に見られるように、電気伝導度が最高値を示した後わずかに減少する傾向を示す原因と考えられる。なお図 4.7 及び図 4.8 において、Na D B S を $0.0225 \text{ mol dm}^{-3}$ 以上含む系で得られた P P y は、ほぼ一定の耐熱性・耐湿性を有することを示した。これも上述のように、最大ドーブ可能濃度以上の界面活性剤が存在すると、ドーバントはほとんど界面活性剤アニオンで占められ、組成的に同一の P P y が形成されるための現象と考察される。

界面活性剤を添加した場合、最初に界面活性剤アニオンと鉄（Ⅲ）の塩と見られる沈澱が観察されるにも関わらず、最終生成物で鉄の含有量の増加が見られないのは、次のようなメカニズムによると考えられる。すなわち重合溶液はピロールモノマー過剰に構成されているため、重合反応の進行に伴い、最初に生じた上述の塩が再溶解して、鉄（Ⅲ）が重合反応に消費されることに起因すると推定される。

一方、過硫酸アンモニウムが酸化剤として用いられた場合、多価カチオンを含まないために、界面活性剤と混合しても沈澱を生成しない。さらに強電解質の酸化剤が大量に存在するため、界面活性剤の解離が抑制されてドーバントとして取り込まれる反応が起こりにくいのではないかと推察される。そしてその界面活性剤が P P y 表面に吸着されることが、収量増加の原因と考えられる。この根拠としては、この場合得られる P P y が微粒子状を呈し、その濾別に長時間を要することが挙げられる。Luk らは、ある種の界面活性剤が P P y 表面に吸着されて立体安定剤として作用し、媒体中にコロイド状に分散した P P y が得られることを報告している⁷⁸⁾。さらにそこで得られる P P y の電気伝導度が低下することも述べている。おそらく、ここでもその報告と同様の現象が起こっているものと思われる。

最後に、p N P h の添加による電気伝導度及び安定性向上のメカニズムについ

て述べる。表 4.4 に、 $p\text{NPh}$ を 0.05 mol dm^{-3} 添加して得られた PPy の元素分析結果及び S/N 比から求めたドーピング率を示す。この場合の重合時間が 10 分と短かくまた酸化剤組成も異なる場合があり、厳密には重合条件は同じではないが、表 4.2 ($p\text{NPh}$ 無添加) と比較してドーピング率が高い傾向が見られる。電解重合 PPy の場合、 $p\text{NPh}$ は重合過程で何らかの関与を果たし、規則性の高い PPy を生成させるように働くものと考えられている³¹⁾。ポリチオフェンでは、骨格の構造規則性が高い場合、ドーピング率が高くなり、電気伝導度が向上することが報告されている⁷⁹⁾。 PPy の化学重合においても、 $p\text{NPh}$ が溶液中でピロールモノマーに何らかの相互作用を及ぼすために規則性の高い重合体を得られ、結果としてドーピング率が向上すると考えられる。また図 4.11 に見られる $p\text{NPh}$ 添加による収量の若干の減少も、この相互作用により重合反応が抑制されるためと考えれば理解できる。この規則性の高い PPy の骨格構造のため初期の電気伝導度が向上し、さらにこれが酸化に対しても抵抗を示すため、耐熱・耐湿性が向上するものと見られる。なお、界面活性剤無添加で硫酸イオンのみドーピングされた PPy では、ドーパントの分子サイズが小さいため PPy 骨格の酸化とは無関係に脱ドーピングが起こり易く、 $p\text{NPh}$ の添加によっても環境安定性の向上が認められないと考えられる (図 4.9、図 4.10、図 4.18 及び図 4.19 参照)。 $p\text{NPh}$ 添加のメカニズム解明はまだ十分とは言えない。さらにデータを蓄積し、定量的な解析を進めることが今後の検討課題である。

表4.4 p-ニトロフェノール (pNPh) を添加して得られたポリピロールの元素分析結果

No	Solution Composition / mol dm ⁻³		Yield / g	Elemental analysis / wt%				Mole ratio		Dope ratio		
	Oxidant	Surfactant		pNPh	C	H	N	O	S		Fe	S/N
1	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ /0.1	-	0.05	1.35	55.05	3.83	15.83	14.91	4.85	-	0.135	0.270
2	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ /0.05 Fe ₂ (SO ₄) ₃ /0.05	-	0.05	1.33	54.96	3.80	15.76	14.72	4.75	0.00098	0.131	0.262
3	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ /0.05 Fe ₂ (SO ₄) ₃ /0.05	NaDBS/0.0185	0.05	2.24	65.97	6.49	9.80	9.87	4.98	0.0011	0.219	(0.262)

Polymerization time: 10 min

Polymerization temperature: 25 °C

Pyrrole monomer concentration: 0.375 mol dm⁻³

Solvent: 200 cm³ of deionized water

NaDBS: Sodium dodecylbenzenesulfonate

4. 4 結 言

本章では、多孔質の焼結体電極を用いたT aコンデンサの電解質に応用することを目的とした、高安定性の化学重合P P yの開発について述べた。硫酸第二鉄及びスルホン酸系界面活性剤を共存させた系で、界面活性剤の種類、その添加濃度を変化させてP P yを作製して、初期電気伝導度及び安定性との関連を検討した。その結果、電解重合に匹敵する安定性を有するP P yを実現することに成功し、界面活性剤が関与した重合メカニズムについても解明することができた。さらにある種のフェノール誘導体の添加が上記系において、初期電気伝導度及び安定性向上のために有効であることも見出すことができた。本章で明確になった要点を以下に示す。

- (1) 酸化剤として硫酸第二鉄を用い、スルホン酸系界面活性剤を添加することにより、水媒体中で初期電気伝導度、収量及び耐熱性・耐湿性が大幅に向上したP P yが得られることを見出した。
- (2) 最も高い耐熱性は、ナフタレン環を有するN a T I P N Sを用いた場合に得られ、以下ベンゼン環を有するN a D B S、アルキル基のみを有するN a A Sの順であった。
- (3) 界面活性剤添加系では重合速度が大きくなる傾向が見られた。これは、鉄(Ⅲ)と界面活性剤のアニオンからなる不溶性塩が一時的に形成されることによって誘発される効果と推察される。さらにこの系で得られたP P yの電気伝導度は、重合温度に対する依存性が小さいことも明らかになった。
- (4) スルホン酸系界面活性剤を含む系にp N P h及びp C P hを添加することにより、電気伝導度及びその安定性がさらに向上することを見出した。
- (5) 硫酸第二鉄とスルホン酸系界面活性剤が共存する系では、ドーパントとして1価のスルホン酸イオンが高選択率で取り込まれることが、P P yの収量を増加させ、さらに電気伝導度及びその安定性を向上させる理由であることを明らかにした。
- (6) p N P hの添加によりドーパ率が高くなることが認められた。これは構造規則性の高いP P yが形成されることに起因し、さらにこの高い構造規則性のために、電気伝導度及びその環境安定性が向上するものと推察される。

以上から、硫酸第二鉄を酸化剤とし、界面活性剤N a T I P N S及び添加剤p N P hを含む系で得られるP P yが、新規に開発を目指すT aコンデンサの電解質として適していると判断された。

第5章 高安定性化学重合ポリピロールのタンタル固体電解コンデンサへの応用

5.1 序 言

第4章において、電気伝導度及びその安定性の優れた化学重合PPyが、硫酸第二鉄、スルホン酸系界面活性剤及びpNPhを共存させた水溶液から得られることを示した。本章では、そのPPyを電解質として応用したTaコンデンサ(Ta/PPyコンデンサ)について述べる。TaコンデンサはAlコンデンサと比較して一層小型化できることが最大の特長である。これはTa₂O₅の誘電率がAl₂O₃の約3倍と大きいこと及び多孔質焼結体の比表面積がエッチドAl箔よりも大きいことに起因する。したがって例えば携帯電話あるいはノートブックパソコンのように、小型で高密度の部品実装が要求される分野で特に有用性が高い。筆者らは陽極酸化により誘電体皮膜を形成した多孔質Ta焼結体を、室温大気圧下でピロールモノマーを含む水溶液と酸化剤を含む水溶液に交互に浸漬することにより高被覆率のPPy層を形成できることを見出した^{80, 81)}。

まず、Ta/PPyコンデンサの作製法及び評価法について述べる。次に開発されたTa/PPyコンデンサの初期特性を、現在市販されているMnO₂を電解質として用いたTaコンデンサ(Ta/MnO₂コンデンサ)と比較して議論する。この中で、分布回路を形成すると仮定したコンデンサの等価回路の計算から、電解質として用いられたPPyの誘電体表面に堆積した状態の電気伝導度を見積もる。またTa/PPyコンデンサは高温領域において、Ta/MnO₂コンデンサには見られない特徴的な容量及び損失係数の変化挙動を示した。この原因究明のために行った実験の結果及び考察について述べる。

さらに本コンデンサの耐熱性及び耐湿性の評価を行い、使用された化学重合PPyの熱安定性のデータとの関連性を把握する。またTa/MnO₂コンデンサとの比較を行い、その有用性を検証する。

5.2 化学重合ポリピロールを用いたタンタル固体電解コンデンサの作製法および評価法

5.2.1 作製法

直径0.3 mmのTa線リードを有する、サイズ0.9 × 1.4 × 2.0 mm、CV積40,000 μFV g⁻¹の直方体Ta焼結体を電極として用いた。この焼結体をリン酸濃

度 $5 \text{ cm}^3 \text{ dm}^{-3}$ の水溶液に浸し、約 90°C で 40 V の直流電圧を印加して 60 分間陽極酸化を行い、表面に Ta_2O_5 が形成されたコンデンサ素子を得た。この素子の定格は $15 \mu\text{F}$ (使用電圧 10 V) である。

PPy 層形成のため、 0.75 mol dm^{-3} のピロールモノマーと $3.3\text{wt}\%$ の界面活性剤 NaTIPNS を含む水溶液と、 $0.075 \text{ mol dm}^{-3}$ の硫酸第二鉄と 0.1 mol dm^{-3} の pNPh を含む酸化剤水溶液をそれぞれ用意した。Ta 焼結体素子を、室温・大気圧下でピロールモノマー溶液に浸した後、酸化剤溶液に浸して化学重合 PPy 層を形成させた。この操作を目視により Ta 焼結体が完全に PPy で覆われるまで繰り返した。

その後、Ta/MnO₂ コンデンサの場合と同様にして、コロイダルグラファイト及び銀ペイントを順次塗布して陰極を形成した。最後にエポキシ樹脂で外装し、 125°C で 13 V の電圧を印加してエージングを行い、Ta/PPy コンデンサ試料を完成させた。図 5.1 に Ta/PPy コンデンサの作製プロセスを、Ta/MnO₂ コンデンサの場合と比較して示す。

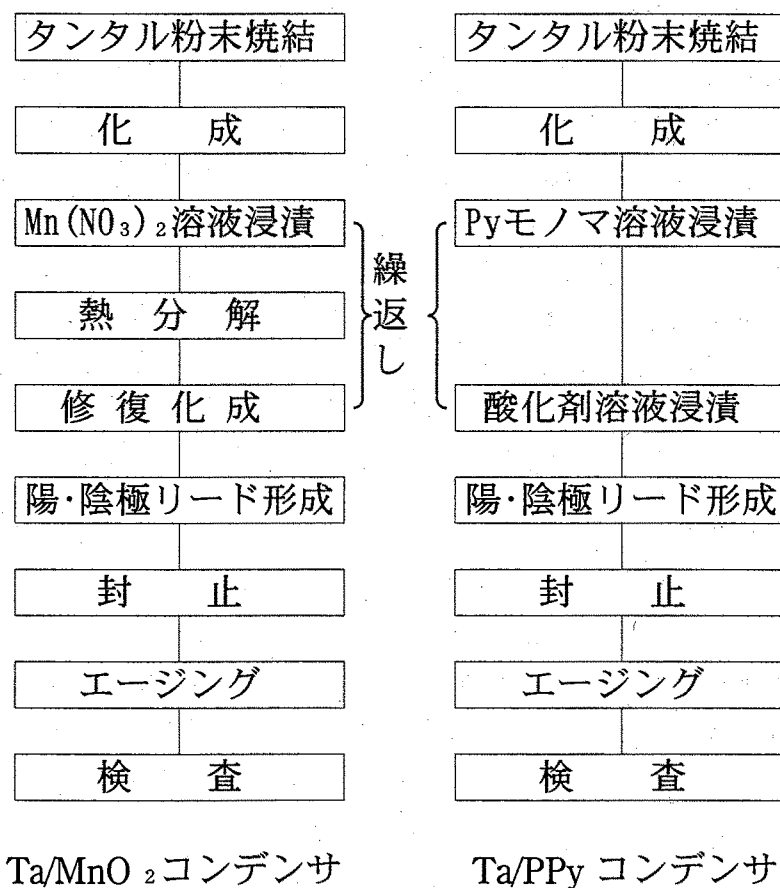


図 5.1 Ta/PPy コンデンサと Ta/MnO₂ コンデンサの作製プロセスの比較

5. 2. 2 評価法

コンデンサの容量、損失係数、等価直列抵抗及びインピーダンスは、横河ヒューレットパッカード製インピーダンスアナライザ 4192 A 及びインピーダンス/ゲインフェーズアナライザ 4194 A を用いて測定した。漏れ電流特性の測定には、横河電機製データ収録装置 3873 及び高砂電機製定電圧電源 TMD 035-2 を用いた。温度特性評価のため、コンデンサ試料をタバイエスペック製恒温恒湿槽 SH-240 中に保持して $-45 \sim 125^{\circ}\text{C}$ の間で、1 kHz における容量と損失係数及び 100 kHz における等価直列抵抗を測定した。耐熱・耐湿性評価のため、 125°C 及び $85^{\circ}\text{C} / 85\% \text{ RH}$ の雰囲気下で定格電圧 10 V を印加して負荷寿命試験を行った。用いた試験槽はそれぞれタバイエスペック製恒温槽 PV-110 及び恒温恒湿槽 PR-1F である。試料を所定時間保持後、室温で 1 kHz の容量及び損失係数と 400 kHz のインピーダンスの経時変化を測定した。使用した試料数は、漏れ電流及び耐熱・耐湿性評価の場合 5 個ずつ、また温度特性の場合 2 個ずつで結果は平均値で示した。

5. 3 化学重合ポリピロールを用いたタンタル固体電解コンデンサの特性

5. 3. 1 周波数特性

図 5.2 に、Ta/PPy コンデンサの典型的なインピーダンス－周波数特性を示す^{7,9)}。なお比較のため、同一形状の電極を用いた一般に市販されている Ta/MnO₂ コンデンサの例も示した。この図から、Ta/PPy コンデンサは高周波域において優れたインピーダンス特性を有していることが分かる。特に共振点の 1 MHz 付近では、Ta/MnO₂ コンデンサより 1 桁小さい値を示している。これは、熱分解 MnO₂ の電気伝導度が 10^{-1} Scm^{-1} 程度といわれているのに対し、ここで使用された PPy のそれが第 4 章に示したように、 10^3 Scm^{-1} (加圧したペレット試料において) 以上と桁違いに大きいことに起因したものと考えられる。なお、1 MHz 以上の領域におけるインピーダンス特性の差は、コンデンサの構造の違いに起因したものと考えられる。すなわち Ta/MnO₂ コンデンサは面実装型であるのに対し、Ta/PPy コンデンサは実験操作の都合上、便宜的にリード型構造が採用されている。そのためインダクタンス成分が大きく現れ、共振点が低周波数側にシフトしたものと考えられる。この傾向は次に掲げる容量－周波数特性の比較 (図 5.3) から明らかである。

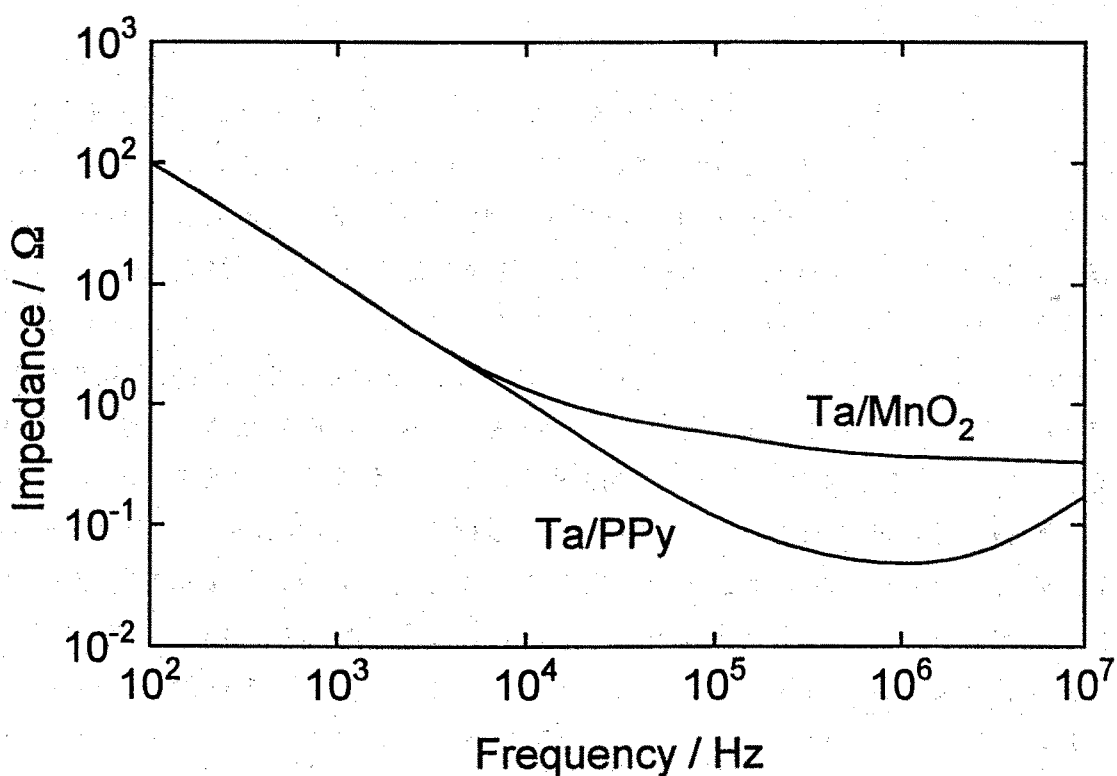


図 5.2 Ta / P P y コンデンサと Ta / M n O₂ コンデンサのインピーダンス—周波数特性の比較

図 5.3 に、Ta / P P y コンデンサと Ta / M n O₂ コンデンサの容量—周波数特性の比較を示す^{7,9)}。低周波域の容量曲線の重なりから、Ta / P P y コンデンサは Ta / M n O₂ コンデンサと同様高い容量達成率を有することが分かる。さらに Ta / M n O₂ コンデンサでは 20 KHz 付近から急激に容量が減少するのに対し、Ta / P P y コンデンサでは共振点まで容量の減少が見られない。焼結体を用いたコンデンサは分布回路を形成すると見なされ、そのようなコンデンサでは、この屈曲点が観測される周波数（遮断周波数）は、電解質の抵抗に依存することが報告されている^{8,2)}。図 5.4 に、分布回路を有するコンデンサの模式図を示す^{8,3)}。ここで使用された焼結体は、その形状から平板状コンデンサ素子に近似でき、遮断周波数 f_c は次式で現される^{8,2)}。

$$f_c = \frac{2}{3\pi C_f R_0}$$

ただし、 C_f は陽極酸化皮膜の容量、 R_0 は電解質を主とする外部抵抗

図 5.3 から、Ta / M n O₂ コンデンサの遮断周波数はおよそ 20 kHz であることが分かる（作図による）。一方、Ta / P P y コンデンサの場合、図 5.3 から明らかなように遮断周波数を観測することなく共振点に到達する。

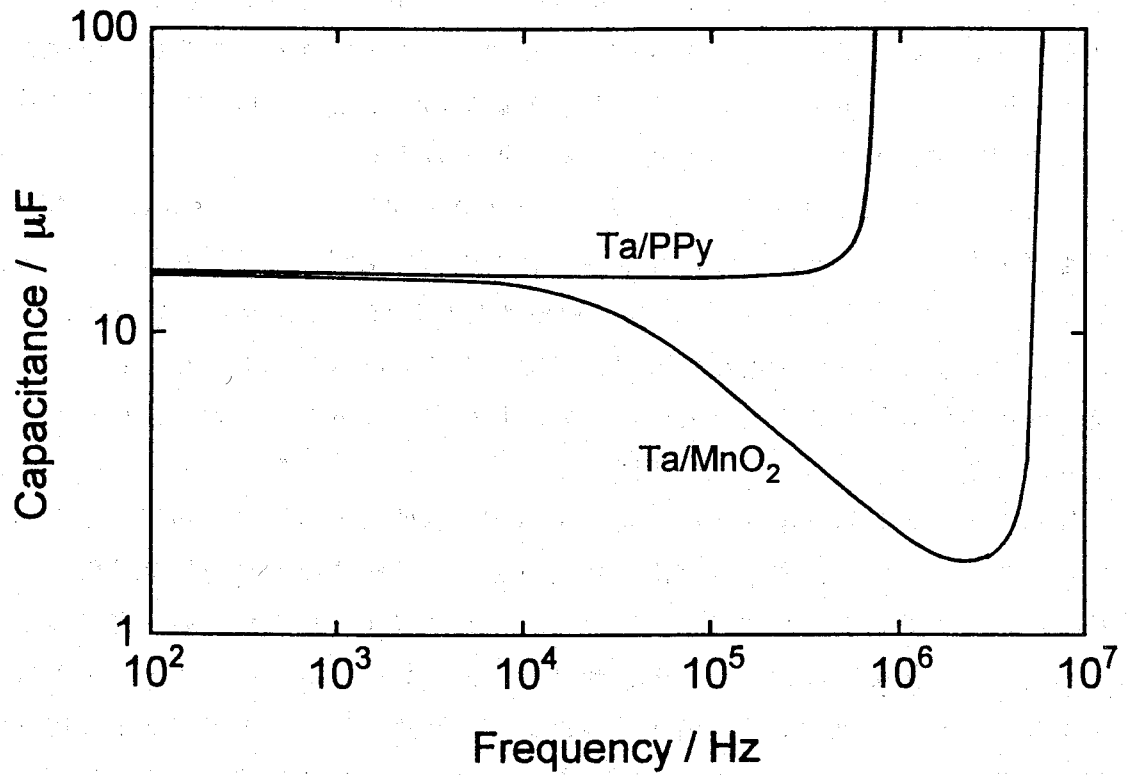


図 5.3 Ta / PPy コンデンサと Ta / MnO₂ コンデンサの容量－周波数特性の比較

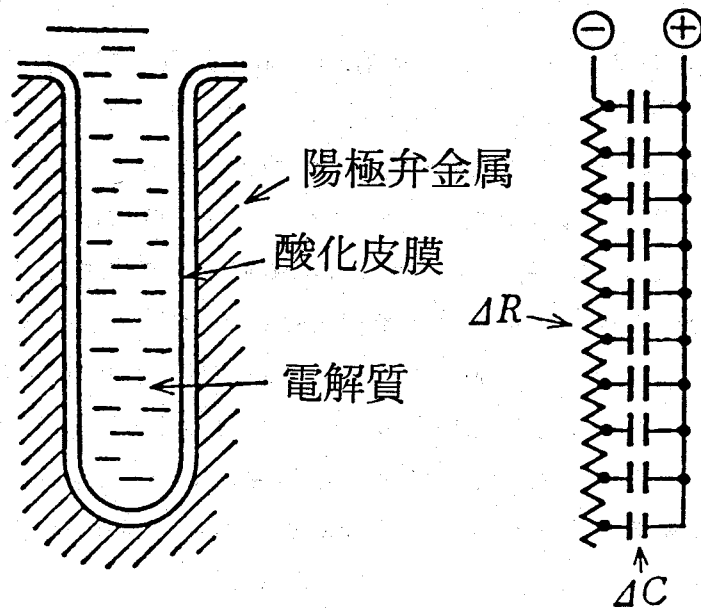


図 5.4 焼結体を用いた Ta コンデンサの模式構造と分布回路

MnO_2 の電気伝導度を 0.1 S cm^{-1} 、 R_o が電解質の電気伝導度に反比例する、さらに Ta/PPy コンデンサの遮断周波数を 1 MHz とそれぞれ仮定すれば、上式から PPy の電気伝導度は 5 Scm^{-1} と見積ることができる。これは誘電体表面に大気圧下で重合堆積した状態の PPy の値であることを考慮すれば、第4章に示したデータと矛盾しない納得性のある結果といえる。

筆者らは、先に陽極酸化したエッチド Al 箔を用い、熱分解 MnO_2 層を介して電解重合 PPy を形成した、容量 $4.7 \mu\text{F}$ の固体電解コンデンサについて報告した⁴⁶⁾。その中でインピーダンス—周波数特性に関して言及しているが、使用された PPy の電気伝導度は両者同程度で、ここで述べている Ta/PPy コンデンサの方が容量が3倍以上大きいにも関わらず、共振点付近のインピーダンスが逆転している。このひとつの要因として、エッチド Al 箔（厚さ $90 \mu\text{m}$ ）に比較して Ta 焼結体（厚さ 0.9 mm ）の方が圧倒的に電極の厚さが厚いことが上げられる。すなわち、容量引き出しに使用される電解質層の平均的な導電パスが長いための影響が現れた結果と見られる。なお、現在市販されている有機導電体を応用した3種類の新しいコンデンサ（ TCNQ 錯体を用いた Al 固体電解コンデンサ、 PPy を用いた Al 固体電解コンデンサ及び PPy を用いた Ta 固体電解コンデンサ）の比較が行われている⁸⁴⁾。そこでも上述と同様のインピーダンス—周波数特性の傾向が示されている。なお、3種類の中で Ta/PPy コンデンサが最も小型であるという特徴もよく表されている。

5. 3. 2 温度特性

図5.5に2種類の Ta コンデンサの容量、損失係数及び等価直列抵抗の温度特性の比較を示す⁷⁹⁾。この図から Ta/PPy コンデンサの温度特性の特徴は次のようにまとめられる。1) 高温領域で比較的大きな容量増加率を示す。2) 損失係数の変化幅は両者ほぼ同等であるが、 Ta/MnO_2 コンデンサの場合とは逆に損失係数は温度とともに増加し、特に高温領域で大きな増加率を示す。3) 絶対値及び温度依存性の極めて小さい等価直列抵抗を示す。総合的に判断して、 Ta/PPy コンデンサと Ta/MnO_2 コンデンサの温度特性の差は、実用上特に問題となるようなものでないと判断される。ただし Ta/PPy コンデンサにおいて、なぜこのような特異な温度特性が観測されるのかが興味ある技術課題である。以下にその解明のために行った検討結果について述べる。

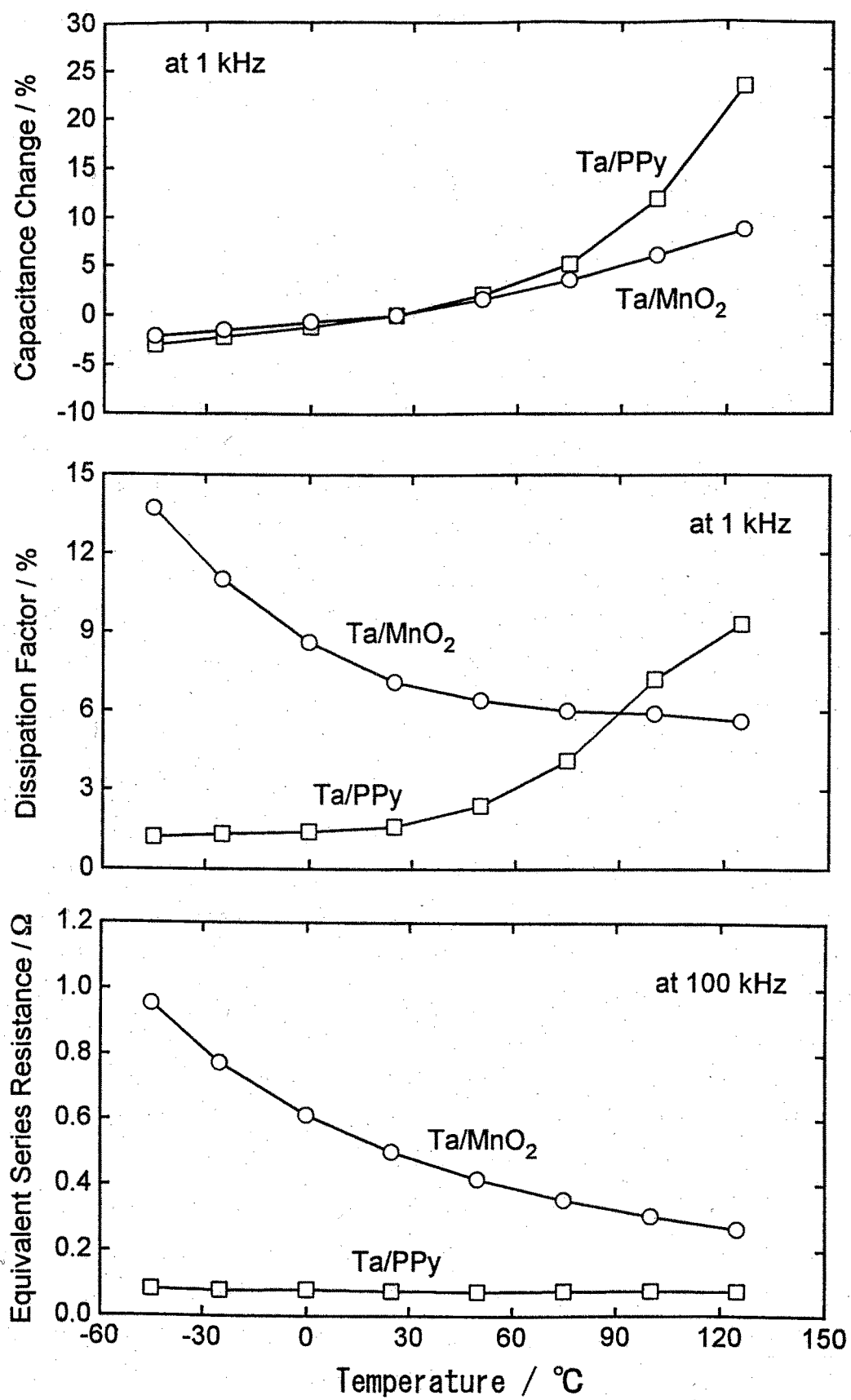


図 5.5 Ta / PPy コンデンサと Ta / MnO₂ コンデンサの温度特性の比較

図 5.6 に、Ta/PPy コンデンサに使用されている PPy の電気伝導度の温度依存性を示す⁷⁹⁾。これは Ta/PPy コンデンサの電解質形成と同一の重合液から PPy を作製し、前章 4.2.2 節で述べた通りの条件で加圧成形して作製したペレットを用いて評価したものである。電極を銀ペイントと金線で形成し、測定にはファン・デル・ポール法⁸⁵⁾を用いた。この PPy の電気伝導度は、すでに報告されている PPy^{86, 87)}の場合と同様、温度とともに増加していることが分かる。これから Ta/PPy コンデンサの損失係数が温度とともに増加するのは、電解質の本質的な伝導特性に起因するものでないことが明らかである。

ここでは容量は等価直列容量で、また損失係数は角周波数と等価直列容量と等価直列抵抗の積で定義されている。したがって容量に並列に接続された誘電体の漏れ抵抗の減少（漏れ抵抗が容量リアクタンスより大きい領域において）によっても、等価回路変換によって導出される上記特性が大きく観測されるようになる。そのため、漏れ電流特性の温度依存性の比較検討を行った。その結果を図 5.7 に示す。これは各温度でコンデンサに電圧を印加して、恒温に達するまで約 30 分間保持した後得られた測定値である。Ta/PPy コンデンサの高温領域の漏れ電流の増加率が Ta/MnO₂ コンデンサに比較して低いため、その容量と損失係数の特異な温度特性は、誘電体皮膜の漏れ抵抗の変化挙動に帰せられないこともまた明確である。

上述のように、Ta/PPy コンデンサの高温領域における容量と損失係数の増加は、PPy の電気伝導度の温度特性及び誘電体皮膜の漏れ抵抗との関連で説明できないことが明らかであり、他の要因の存在を考えなければならない。図 3.14 (p54) にも示したように、誘電体表面に MnO₂ 層を介して電解重合 PPy 層を形成した Al コンデンサについては、このような顕著な傾向は見られなかった。したがって上記の特徴的な温度特性がもたらされる原因の一つとして次のことが考察される。Ta/MnO₂ コンデンサでは、高付着力かつ高充填密度の MnO₂ 層が形成され、また導電性高分子 Al コンデンサでは、MnO₂ と緻密な電解重合 PPy 膜で構成される複合電解質層が形成されている。これに対して、Ta/PPy コンデンサでは電解質として粉体状の化学重合 PPy 層が形成されているため、① PPy と誘電体皮膜との密着性が熱分解 MnO₂ の場合ほど強くない、② PPy の熱膨張係数が Ta あるいは MnO₂ より大きい、③ 焼結体の部位により充填密度のバラツキがあることなどを考慮しなければならない。そのため高温に加熱された時、充填密度の低い部分において新たな PPy の接触が生じ、引き出される容量が増加すると推察される。また、このようにして新たに形成された導電パスの抵抗は当然高いと考えられるため、Ta/PPy コンデンサの損失係数が高温領域で大きな増加率を示す理由もこれによって説明できる。したがって、Ta/PPy コンデンサのこのような特異な温度特性は、付着強度が強く

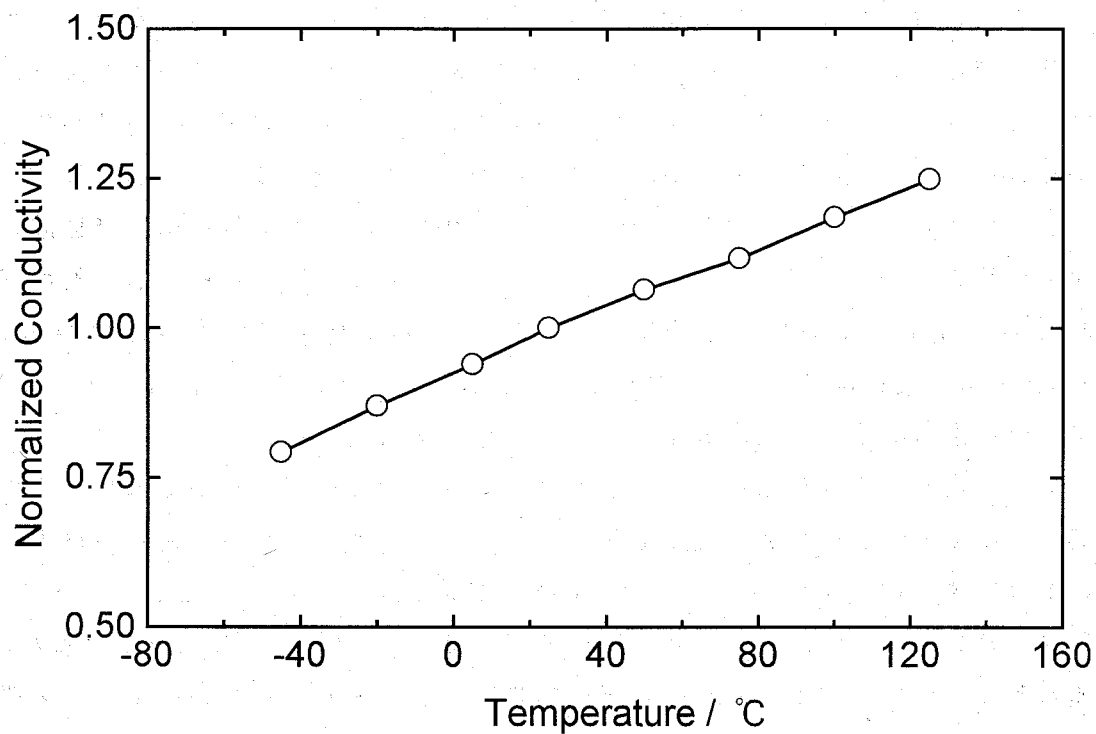


図 5.6 Ta / P P y コンデンサに使用された P P y の電気伝導度の温度特性

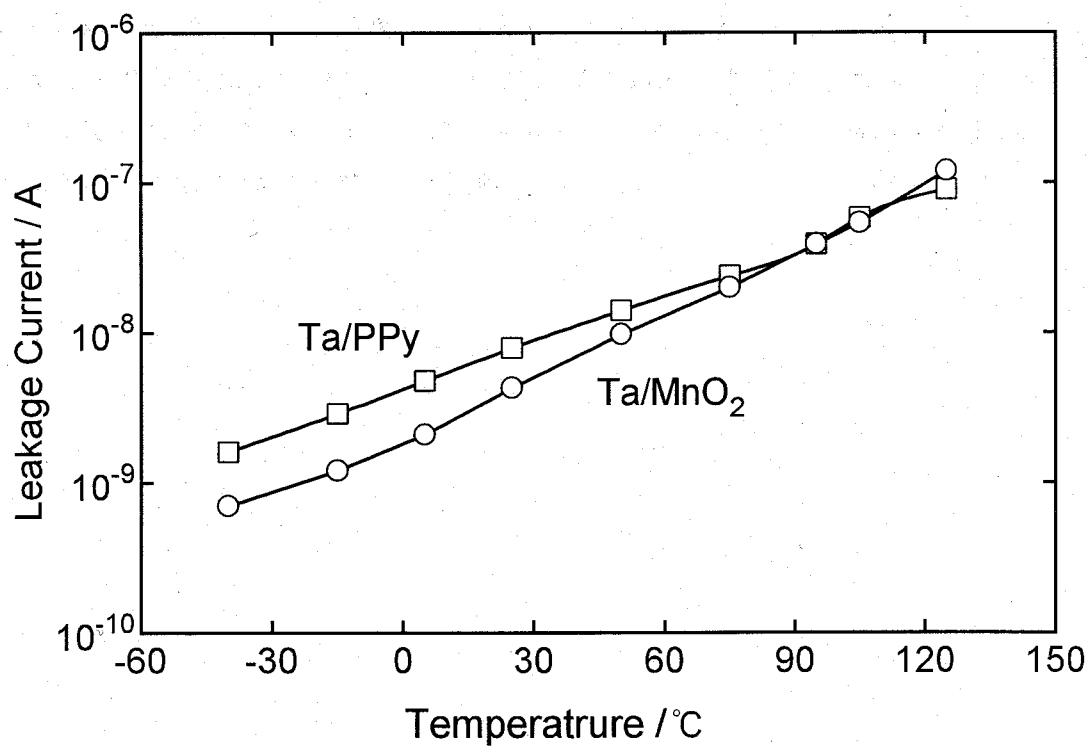


図 5.7 Ta / P P y コンデンサと Ta / M n O ₂ コンデンサの漏れ電流の温度依存性の比較

かつまた熱膨張係数の小さい MnO_2 層を、予め誘電体皮膜上に設けることにより、あるいは重合条件を最適化し緻密なPPy層を形成することにより、改善できるのではないかと考えられる。なお MnO_2 層形成に際し、その厚さを薄く保つようにコントロールすれば、実質的に損失係数及びインピーダンス特性の劣化を来たさない、Ta/PPyコンデンサを得ることも可能と確信される。

さらに加えて、Ta/PPyコンデンサの特徴的な温度特性には、陽極酸化皮膜形成後の素子が、Ta/ MnO_2 コンデンサの場合と異なり熱分解工程が不要なため、高温に暴露される履歴を経ないことも関与している可能性が高い。Smythらは、酸化皮膜が形成されたTa平滑箔が約300℃以上に加熱された場合、 Ta_2O_5 中の酸素が一部Ta金属層中に拡散することを報告している^{88, 89)}。このような比較的高い温度による加熱処理により、上述のような陽極酸化皮膜の構造変化に加え、表面状態の変化も誘発されることが考えられる。また微粉末を用いた焼結体では、平滑箔と異なった変化挙動が起こっていることも予想される。Ta/PPyコンデンサの温度特性をTa/ MnO_2 コンデンサに近づけるため、加熱処理が焼結体の Ta_2O_5 に及ぼす影響について解明するための検討も必要である。

なお図5.7から明らかなように、Ta/PPyコンデンサは電解質形成過程において誘電体皮膜修復の化成を行っていないにも関わらず、極めて小さな漏れ電流特性を示す。これは電解質形成のための処理が室温でなされることにより、誘電体皮膜の損傷が低いレベルに抑制されるための効果と考えられる。現行のTa/ MnO_2 コンデンサでは、漏れ電流を低いレベルに保つために硝酸マンガンの熱分解1回毎に修復化成を行うことが不可欠とされているが、本コンデンサではその工程が省略できるため、製造に要する時間が大幅に短縮できるという利点を有する。

5. 3. 3 環境安定性

図 5.8 に、Ta/PPy コンデンサと Ta/MnO₂ コンデンサの、125℃で定格電圧を印加して行った負荷耐熱試験の結果を示す^{7,9)}。Ta/PPy コンデンサの 1000 時間後の容量、損失係数及びインピーダンスの劣化は、Ta/MnO₂ コンデンサのそれに比較して大きいという傾向は認められない。

図 5.9 は、85℃/85%RH で行った負荷耐湿試験の比較を表す^{7,9)}。これから、Ta/PPy コンデンサの方が損失係数とインピーダンスの劣化が小さく、耐湿性に関して Ta/MnO₂ コンデンサより優れているといえる。以上から今回開発された Ta/PPy コンデンサは、実用化が十分可能な優れた環境安定性を有していると見なすことができる。これは第 4 章で述べたように、電解質として使用された PPy が優れた環境安定性を有することに起因した結果と考えられる。

なお、Ta/PPy コンデンサは 85℃/85%RH の条件下において、比較的大きな容量増加を示すことが特徴である。この容量増加は乾燥により初期値に復帰させることが可能であったため、水分の吸着によるものと推察される。容量達成率は 95%程度と、Ta/MnO₂ コンデンサの場合とほぼ同等の値であったことから、これは予想された以上の変化である。Ta 焼結体内部にはバルクの水も浸透し得ない極めて微細な間隙が存在しており、さらに PPy 同士あるいは PPy と誘電体皮膜層の付着強度が熱分解 MnO₂ の場合ほど高くないため、加湿により水分が拡散して PPy で覆われていない上述のような間隙に吸着されることに起因した現象と考えられる。この推測が正しいと仮定すれば、そのような微細な Ta 焼結体内部の間隙を閉塞するように、熱分解 MnO₂ 層を予め形成しておくことにより、吸湿による容量の増加を抑制することができるはずである。前節で述べた容量及び損失係数の温度依存性を小さくすることと併せてこの検証は残された検討課題である。

新たに開発された Ta/PPy コンデンサは、室温・大気圧下、水溶液中で PPy を形成できることが特徴である。真空または高温焼成を必要としないため、エネルギー効率が高かつまた生産設備の構成が単純化でき、大量生産に適している。このような作り易さとその優れたコンデンサ特性とが相俟って、実用化されれば、近い将来 Ta コンデンサの中で重要な地位を占めるようになる予測される。

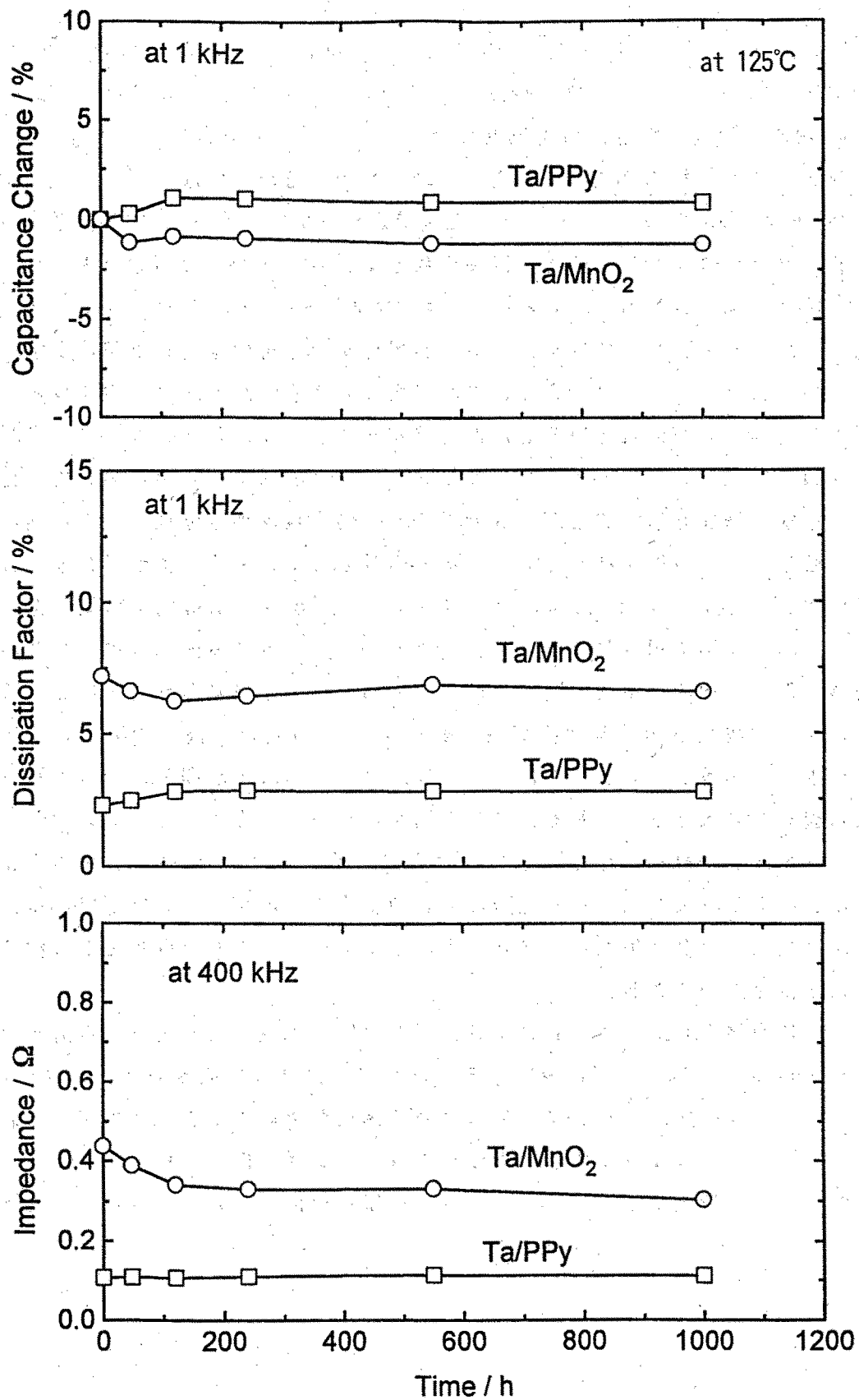


図 5.8 Ta/PPyコンデンサとTa/MnO₂コンデンサの耐熱性の比較

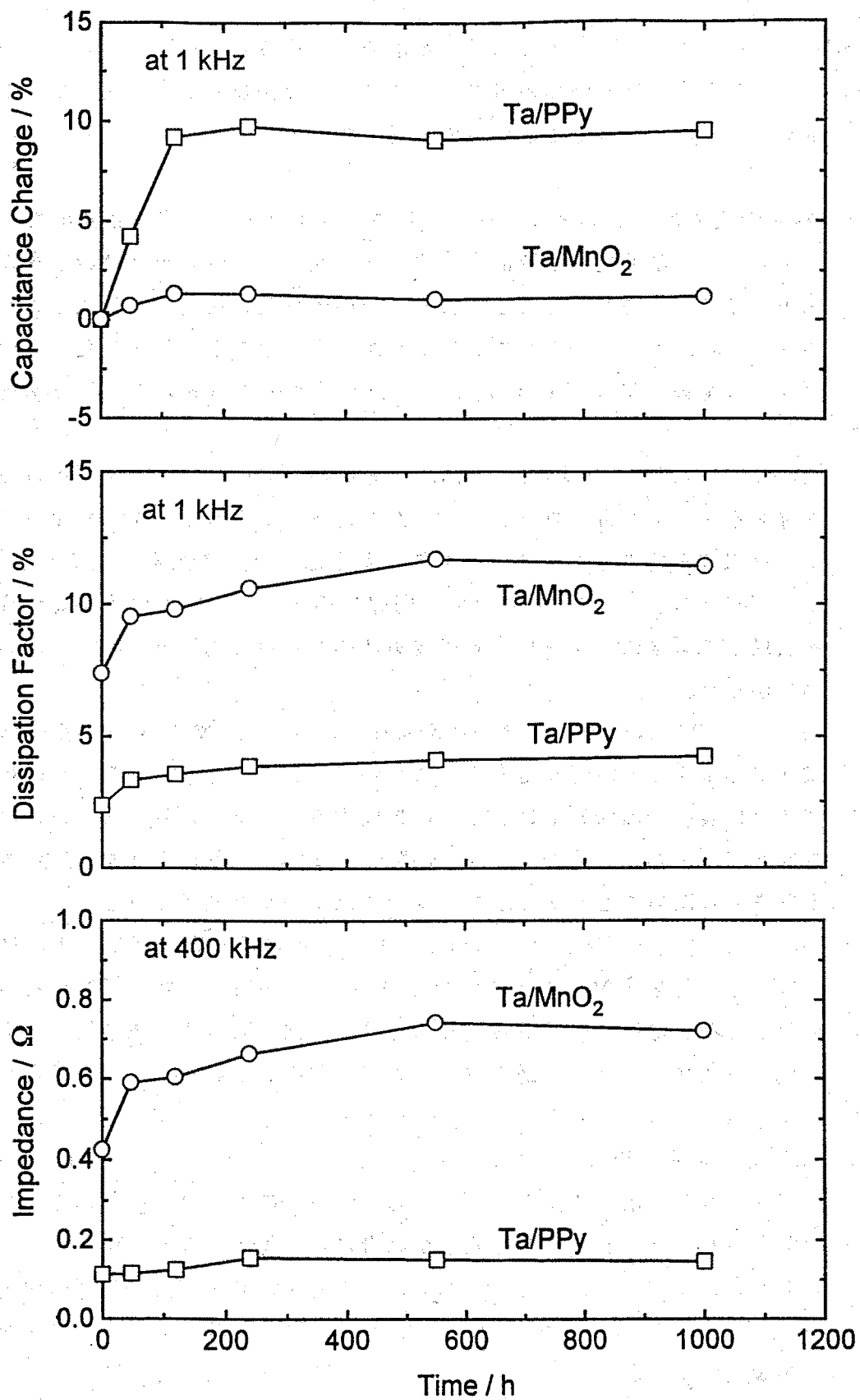


図 5.9 Ta/PPyコンデンサとTa/MnO₂コンデンサの耐湿性の比較

5. 4 結 言

本章では、室温・大気圧下において水溶液中で得られる化学重合PPyを電解質として応用した、Ta固体電解コンデンサの作製法及びその特性について述べた。本章で明らかになったことは以下の通りである。

- (1) 界面活性剤NaTIPNSを含むピロールモノマー水溶液と硫酸第二鉄とpNPhを含む酸化剤水溶液に、Ta多孔質焼結体コンデンサ素子を室温大気圧下で交互に浸漬することにより、その内部及び表面に化学重合PPy層が形成されたTa/PPyコンデンサが得られることを見出した。このコンデンサは従来のTa/MnO₂コンデンサに匹敵する高い容量達成率を示した。
- (2) Ta/PPyコンデンサは、MnO₂と比較して桁違いに大きい電気伝導度を有するPPyを電解質として用いたことが反映された、優れたインピーダンス-周波数特性を有することが明らかになった。また本コンデンサでは、Ta/MnO₂コンデンサにおいて明瞭に観測された容量の遮断周波数が共振点以上の領域にシフトし、高周波領域における容量減少が起こらないことが分かった。
- (3) Ta/PPyコンデンサは、高温領域で比較的大きな容量及び損失係数の増加率を示すことが特徴である。これは主として、化学重合PPyが粉末状態で誘電体表面に堆積していることに起因するものと考えられる。また誘電体皮膜がTa/MnO₂コンデンサの場合と異なり、300℃前後の加熱処理の履歴を受けないことも関与しているのではないかと推察される。
- (4) Ta/PPyコンデンサにおいて、PPy層形成に際し誘電体皮膜修復のための化成処理を実施することなしに、Ta/MnO₂コンデンサと同程度の優れた漏れ電流特性が得られることを示した。これは、電解質が室温水溶液中で形成されるため、誘電体皮膜の損傷が抑制されるための効果と考えられる。
- (5) エポキシ樹脂を用いて封止したTa/PPyコンデンサは、Ta/MnO₂コンデンサに匹敵する耐湿性と、さらにそれを凌ぐ優れた耐熱性を示すことが分かった。ただし、容量達成率が両者ほぼ同等であるにも関わらず、Ta/PPyコンデンサにおいて、吸湿による容量増加率が大きい傾向が見られた。これはPPy層の方がMnO₂層より水分の透過性が高いことが関与した現象と考えられる。

以上のように、開発されたTa/PPyコンデンサは作製が容易で、優れたイ

ンピーダンス－周波数特性と高い耐熱性・耐湿性を有することが特徴である。このTa／PPyコンデンサは、大容量の積層セラミックコンデンサに対抗し得るコンデンサ特性、容積効率を有する小型大容量コンデンサとして期待されている。基本的なコンデンサ特性及び耐熱・耐湿性は十分実用化が可能なレベルに達していると判断される。量産化のためのプロセス条件を最適化し、早急に製品化を図ることが残された最大の検討課題である。同時に、さらに高性能化を目指す立場から、高温領域で増加率の大きいTa／PPyコンデンサの容量及び損失係数を、現行のTa／MnO₂コンデンサのレベルに近付けるための、さらに踏み込んだ研究も必要と考えられる。

第 6 章 結 論

本論文において、高導電性でかつ高耐熱性・高耐湿性の P P y を得るための、水媒体を用いる電解重合と化学重合の 2 種類の重合法を提案した。その上で、前者を応用した A l 固体電解コンデンサ (A l / P P y コンデンサ) の開発、また後者を応用した T a 固体電解コンデンサ (T a / P P y コンデンサ) の開発についてそれぞれ述べた。さらに開発された両コンデンサの特性について他種コンデンサと比較して論じた。これらの結果については各章毎に結言として述べられているので、ここでは要点をまとめて以下に示す。

- (1) 界面活性剤の N a T I P N S を支持電解質として用いることにより、耐熱性・耐湿性に優れた電解重合 P P y が水媒体中で得られることを見出した。この P P y においては、125℃空気中で電気伝導度が徐々に減少するとともに酸素含有率の増加が見られたが、一方窒素雰囲気中では 150℃でも電気伝導度及び組成の経時変化が極めて小さいことが示された。したがって、この場合 P P y 骨格への酸素付加が電気伝導度劣化の主な原因と考えられた。
- (2) 誘電体皮膜を有する A l エッチド箔電極表面に、極めて薄い M n O₂ 層を設けることにより、表面に接触させた重合開始電極を介して高被覆率の電解重合 P P y 層を形成する、A l / P P y コンデンサの製法を開発した。電解質として P P y / T I P N S が最適で、これを用いた A l / P P y コンデンサは理想的なインピーダンス-周波数特性、高い耐熱・耐湿性及びフラットな温度特性を示した。本コンデンサによって、優れた周波数特性と温度特性を兼ね備えた小型大容量コンデンサが初めて実現された。
- (3) M n O₂ の形成法として、硝酸マンガンの熱分解法その他、過マンガン酸塩の還元法が適していることを見出した。両者を用いて特性的に大きな差のない A l / P P y コンデンサが得られるが、還元法の場合は特に室温水溶液中という温和な条件で M n O₂ を形成できる利点を有する。
- (4) A l / P P y コンデンサは、1990 年に大量生産が開始された。このコンデンサは小型ビデオカメラ、携帯用ミニディスク、液晶ディスプレイ、自動車電話、監視カメラ、カーオーディオ等の電子機器に採用され、その高性能化・小型化に貢献している。
- (5) 酸化剤として硫酸第二鉄を用い、スルホン酸系界面活性剤を添加することにより、水媒体中で初期電気伝導度及び耐熱性・耐湿性が大幅に向上した化学重合 P P y が得られることを見出した。またこの P P y では収量も大幅に増加することが観測された。界面活性剤として N a T I P N S を用いた場合、

最も高い耐熱性を有する化学重合 PPy が得られることを明らかにした。

- (6) 硫酸イオンと界面活性剤のスルホン酸イオンが共存する系では、ドーパントとして1価のスルホン酸イオンが選択的に取り込まれることが、(5)で述べた効果発現の理由であることを明らかにした。さらにまた、この添加された界面活性剤によって、著しい重合反応促進効果が得られることも見出した。なおこの現象には、鉄(Ⅲ)とスルホン酸アニオンから一時的に形成される不溶性塩が深く関わっているものと推察された。
- (7) 硫酸第二鉄と界面活性剤を含む系に pNPh を添加することにより、電気伝導度及びその安定性がさらに向上した化学重合 PPy が得られることを見出した。これは pNPh の添加により、構造規則性の高い PPy が形成されることに起因すると考えられた。
- (8) ピロールモノマーと NaTIPNS を含む水溶液及び硫酸第二鉄と pNPh を含む水溶液に、Ta 焼結体コンデンサ素子を室温大気圧下で交互に浸漬して PPy 層を形成することにより、従来の Ta/MnO₂コンデンサに匹敵する高い容量達成率を有する Ta/PPy コンデンサを実現した。また本コンデンサは、熱分解 MnO₂と比較して桁違いに大きい電気伝導度を有する PPy を電解質として用いたことが反映された、優れたインピーダンス一周波数特性を有することを明らかにした。
- (9) Ta/PPy コンデンサでは、PPy を室温で形成するため、作製工程で誘電体皮膜の損傷が生じにくい。このため、修復化成を実施することなしに、Ta/MnO₂コンデンサと同程度の優れた漏れ電流特性を実現することができた。また、エポキシ樹脂で外装した Ta/PPy コンデンサは、Ta/MnO₂コンデンサと比較して遜色のない耐熱性と、それを凌ぐ優れた耐湿性を示すことを確認した。Ta/PPy コンデンサの基本的な特性はすでに実用化可能なレベルに達しているといえる。プロセス条件の最適化を行い、早急に量産化を図ることが残された課題である。

以上述べたように、PPy を電解質として用いたコンデンサは、優れた特性を有することが明らかになった。Al/PPy コンデンサは特に優れたインピーダンス一周波数特性を有しており、一方、Ta/PPy コンデンサはさらに加えて小型化が容易であるという特長を有する。これらを有効に使い分けることにより、両者ともエレクトロニクス機器の高機能化に多大の貢献ができるものと期待される。

導電性高分子を応用したコンデンサの実用化は緒についたところである。このコンデンサを、既存のコンデンサと並ぶ汎用コンデンサとしての地位を確立することが望まれる。そのための課題として、現在 16 V まで実用化されている使用

電圧範囲の拡大と一層の小型化が上げられる。使用電圧範囲の拡大のためには、より高い誘電体皮膜修復機能を導電性高分子に付与させることが必要である。この高い誘電体皮膜修復を有する導電性高分子の使用は、一方で小型化にも寄与する。すなわち、これによって現在ショート発生防止という信頼性の観点から4倍程度に見積られている、化成電圧と定格電圧の比率を圧縮し、結果として単位容積当たりの容量を増加させることが可能になる。

小型化のためには、さらに加えて耐熱性のより優れた導電性高分子の実現が不可欠である。ポリピロールの高温領域における電気伝導度の劣化は、主としてポリマー骨格への酸素付加が原因である。そのため、現在の導電性高分子を用いたコンデンサの熱安定性は、比較的バルキーに設計された外装樹脂の酸素バリア性に少なからず依存している。したがって高温下で耐酸化性の優れた導電性高分子が電解質として導入されれば、外装を簡略化できるため、画期的な小型化が実現する。このような観点から、高い誘電体皮膜修復能力とさらに優れた耐熱性を兼ね備えた導電性高分子の開発を目的とした材料研究を一層強力に推し進めていかなければならない。

謝 辞

本論文の作成に当たり、終始ご懇切なご指導をいただくとともに貴重なご助言を賜った東京工業大学資源化学研究所教授 山本隆一博士に深い感謝の意を表する。また本論文の内容に関し、有益なご討論とご指導をいただいた東京工業大学資源化学研究所教授 遠藤剛博士、同大学大学院総合理工学研究科教授 徳田耕一博士、同科助教授 大坂武男博士、同大学工学部高分子工学科助教授 鈴木将人博士に深謝する。

本研究は、松下技研（株）専務取締役 吉村進博士のご指導の下に行われた。研究の初期から今日まで賜ったご激励とご鞭撻に対し、同博士に厚く御礼申し上げる。また、本論文をまとめる機会を与えていただいた、松下電器産業（株）取締役 松下技研（株）社長 佐野令而博士ならびに松下技研（株）副社長 山下貞彦博士に深く感謝する。さらに本研究の実施に際し、松下電器産業（株）デバイスエンジニアリング開発センター 主幹技師 村上睦明博士（前松下技研（株）新素材研究所）ならびに一部共同研究者でもある松下技研（株）新素材研究所 土屋宗次室長、同所 福山正雄技師、同所 赤見研二技師、同所 小島利邦氏、同所 七井識成氏、同所 松家安恵氏、松下電器産業（株）回路実装技術研究所 吉田浩一氏（前松下技研（株）新素材研究所）から多大なご協力と有益なご討論を頂戴した。これらの方々に心から謝意を表する。

本研究の遂行ならびに電解重合ポリピロールを用いたアルミニウム固体電解コンデンサ（機能性高分子コンデンサ）の実用化に当たって、絶大なご支援とご尽力をいただいた、ブラジル松下電子部品有限会社 上芝原國廣社長（元松下電子部品（株）コンデンサ事業部長）、松下電子部品（株）大隅清明取締役（前同社コンデンサ事業部長）、同社 常務取締役 川端治夫コンデンサ事業部長、元同社コンデンサ事業部 田島巖参事、同社回路基板事業部 吉田真吾部長（前同社コンデンサ事業部）、山口松下電器（株）潮憲樹取締役（前松下電子部品（株）コンデンサ事業部）、松下電子部品（株）コンデンサ事業部 三浦賢司部長、同事業部 尾崎潤二課長、同事業部 青島洋一課長、同事業部 倉貫健司主任技師、同事業部 西山澄夫課長、同事業部 島田博司技師、同事業部 林千春技師をはじめとする同事業部の関係各位に深く感謝する。

なお、ポリピロールの脱ドーブ率分析および透過型電子顕微鏡写真撮影の面で一部ご協力をいただいた、（株）松下テクノリサーチ 川村賢司リーダーに深謝する。

参考文献

- 1) 通商産業省監修, “電子工業年鑑 1996”, 電波新聞社, 746 (1996).
- 2) D. M. Smyth, *J. Electrochem. Soc.*, 113, 19 (1966).
- 3) S. Yoshimura and M. Murakami, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 50, 3153 (1977).
- 4) S. Niwa, *Synth. Met.*, 18, 665 (1987).
- 5) 深海隆, 坂田幸治, 荒井智次, 小林淳, 西山利彦, 大井正史, *N E C 技報*, 46, 49 (1993).
- 6) D. A. McLean, *Proc. IRE*, 44, 872 (1956).
- 7) S. D. Loss, R. C. Peterson and M. Finkenstein, *U. S. Patent* 3,214,648 (1965).
- 8) 土屋宗次, 工藤康夫, 小島利邦, 吉村進, 特開昭 62-92424 (1987).
- 9) 小林征男, 内藤一美, 川上総一郎, 特開昭 60-37114 (1985).
- 10) 戸井田剛, 大岡伸吉, 特開昭 60-244017 (1985).
- 11) 戸井田剛, '95 年 1 月度電解蓄電器研究会資料, (1995).
- 12) 金子教子, 小関哲哉, 特開昭 63-102309 (1988).
- 13) 伊佐功, 福田実, 保坂利美夫, 山本秀雄, 吉野勝美, 電子情報通信学会論文誌 C- II, J75-C- II, 530 (1992).
- 14) 山本秀雄, 福田実, 伊佐功, 吉野勝美, 電子情報通信学会論文誌 C- II, J75-C- II, 745 (1992).
- 15) M. Satoh, H. Ishikawa, K. Amano, E. Hasegawa and K. Yoshino, *Synth. Met.*, 65, 39 (1994).
- 16) G. P. Gardini, *Adv. Heterocyclic Chem.*, 15, 67 (1973).
- 17) A. F. Diaz, K. K. Kanazawa and G. P. Gardini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 635 (1979).
- 18) 中西香爾, 熊野昌庸, 中平靖弘 訳, “モリソンボイド有機化学 (下)”, 東京化学同人, 1343 (1994).
- 19) 山本隆一, 応用物理, 63, 980 (1994).
- 20) T. Yamamoto, Z. Zhou, I. Ando and M. Kikuchi, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 14, 833 (1993).
- 21) 吉村進, “導電性ポリマー”, 共立出版, 46 (1987).
- 22) H. Münstedt, H. Naarmann and G. Köhler, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 118, 129 (1985).
- 23) H. Münstedt, *Polymer*, 27, 899 (1986).
- 24) Y. Wang, M. F. Rubner and L. J. Buckley, *Synth. Met.*, 41-43, 1103 (1993).
- 25) T. L. Tansley and D. S. Maddison, *J. Appl. Phys.*, 69, 7711 (1991).
- 26) V.-T. Truong, B. C. Ennis, T. G. Turner and C. M. Jenden, *Polym. Int.*, 27, 187 (1992).
- 27) B. K. Moss and R. P. Burford, *Polymer*, 23, 1902 (1992).
- 28) H. H. Kuhn, W. C. Kimbell, J. E. Fowler and C. N. Barry, *Synth. Met.*, 55-57, 3707 (1993).

- 29) J. C. Thiéblemont, M. F. Planche, C. Petrescu, J. M. Bouvier and G. Bidan, *Synth. Met.*, 59, 81 (1993).
- 30) S. Rapi, V. Bocchi and G. P. Gardini, *Synth. Met.*, 24, 217 (1988).
- 31) M. Fukuyama, N. Nanai, T. Kojima, Y. Kudoh and S. Yoshimura, *Synth. Met.*, 58, 367 (1993).
- 32) M. Aldissi and S. P. Armes, *Progress in Organic Coatings*, 19, 21 (1991).
- 33) H. Masuda, S. Tanaka and K. Kaeriyama, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 725 (1989).
- 34) H. Koezuka, H. Hyodo and H. MacDiamid, *J. Appl. Phys.*, 58, 1279 (1985).
- 35) M. Josowicz and J. Janata, *Anal. Chem.*, 58, 514 (1986).
- 36) T. Hanawa, and H. Yoneyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 62, 1710 (1989).
- 37) R. B. Kelkheim, *Kunststoffe*, 79, 530 (1989).
- 38) S. Kuwabata, H. Yoneyama and H. Tamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57, 2247 (1984).
- 39) R. V. Gregory, W. C. Kimbrill and H. H. Kuhn, *Electron. Mater. Proceses, Int. SAMPE Electron. Conf.*, 3rd, 570 (1989).
- 40) 伊藤守, *工業材料*, 42, 9, 34 (1994).
- 41) W. Stuckmann, *Galvanotechnik*, 85, 2343 (1994).
- 42) A. F. Diaz and J. C. Lacroix, *New J. Chem.*, 12, 171 (1988).
- 43) 工藤康夫, 土屋宗次, 小島利邦, 福山正雄, 吉村進, *電子情報通信学会論文誌 C- II*, J73-C- II, 172 (1990).
- 44) Y. Kudoh, S. Tsuchiya, T. Kojima, M. Fukuyama and S. Yoshimura, *Synth. Met.*, 41-43, 1133 (1991).
- 45) 工藤康夫, 福山正雄, 小島利邦, 七井識成, 吉村進, *電気化学*, 61, 240 (1993).
- 46) Y. Kudoh, M. Fukuyama, T. Kojima, N. Nanai and S. Yoshimura, in M. Aldissi (ed), "Intrinsically conducting polymers: An emerging technology", Kluwer, Dordrecht, 191 (1993).
- 47) Y. Kudoh, M. Fukuyama, and S. Yoshimura, *Synth. Met.*, 66, 157 (1994).
- 48) 丹羽信一, *三洋電機技報*, 17, 90 (1985).
- 49) 加藤正義, 福島信人, 横井清弘, 工藤忠人, *金表誌*, 34, 384 (1983).
- 50) G. Gustafsson, O. Inganäs, J. O. Nilsson and B. Liedberg, *Synth. Met.*, 26, 297 (1988).
- 51) M. Salmon, A. F. Diaz, A. J. Logan, M. Krounbi and J. Bargon, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 83, 265 (1982).
- 52) K. J. Wynne and G. B. Street, *Macromolecules*, 18, 2361 (1985).
- 53) K. M. Cheung, D. Bloor and G. C. Stevens, *Polymer*, 29, 1709 (1988).
- 54) L. A. Samuelson and M. A. Druy, *Macromolecules*, 19, 824 (1986).
- 55) R. A. Ansari and G. G. Wallace, *Polymer*, 35, 2372 (1994).

- 56) B. F. Cvetko, M. P. Brungs, R. P. Burford and Skyllas-Kazacos, *J. Appl. Electrochem.*, 17, 1198 (1987).
- 57) T. Turcu, C. Neamtu and M. Brie, *Synth. Met.*, 53, 325 (1993).
- 58) J. H. Kaufmann, N. Colaneri, J. C. Scott, K. K. Kanazawa and G. B. Street, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 118, 171 (1985).
- 59) Y. Kudoh, T. Kojima, M. Fukuyama, S. Tsuchiya, and S. Yoshimura, *J. Power Sources*, 60/2, 157 (1996).
- 60) 工藤康夫, 表面技術, 43, 562 (1992).
- 61) 笹本敏郎, 特開昭 54-95361 (1979).
- 62) K. Hyodo and A. G. NacDiamid, *Synth. Met.*, 11, 167 (1985).
- 63) 千谷利三, “新版無機化学(下巻)”, 産業図書, 1048 (1963).
- 64) 吉田浩一, 小島利邦, 福山正雄, 工藤康夫, 高分子学会予行集, 42, 2430 (1993).
- 65) 松下電子部品(株)コンデンサ事業部, チップ形機能性高分子アルミ固体電解コンデンサ(S P キャップ)カタログ, (1995).
- 66) 小島利邦, 吉田浩一, 福山正雄, 工藤康夫, 高分子学会予行集, 42, 2433 (1993).
- 67) 工藤康夫, 土屋宗次, 小島利邦, 福山正雄, 吉村進, 特開平 3-34304 (1991).
- 68) S. P. Armes, J. F. Miller and B. Vincent, *J. Colloid Interface Sci.*, 118, 410 (1987).
- 69) C. Budrowski and J. Przylski, *Synth. Met.*, 35, 151 (1990).
- 70) K. G. Neoh, E. T. Kamg and K. L. Tan, *J. Appl. Polym. Sci.*, 43, 573 (1991).
- 71) X. B. Chen, J. Devaux, J-P. Issi and D. Billaud, *Eur. Polym. J.*, 30, 809 (1994).
- 72) M. Biswas and A. Roy, *J. Appl. Polym. Sci.*, 51, 1575 (1994).
- 73) Y. Kudoh, *Synth. Met.*, 79/1, 17, (1997).
- 74) M. Saurin and S. P. Armes, *J. Appl. Polym. Sci.*, 56, 41 (1995).
- 75) R. V. Gregory, W. C. Kimbell and H. H. Kuhn, *Synth. Met.*, 28, C823 (1989).
- 76) J. Roncali, A. Yassar and F. Garnier, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 581, (1988).
- 77) 山浦道雄, 岩田薫, 萩原恒夫, 小笠原誠, 佐藤和彦, 平坂雅雄, 高分子基盤研究組合編、第9回次世代産業基盤技術シンポジウム-高機能性高分子材料-予稿集(I), 253 (1991).
- 78) S. Y. Luk, W. Lineton, M. Keane, C. DeArmitt and S. P. Armes, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 91, 905 (1995).
- 79) G. Tourillon, in T. A. Skotheim (ed), "Handbook of Conducting Polymers", Marcel Dekker, New York, 293 (1986).
- 80) 工藤康夫, 小島利邦, 電気化学, 64, 41 (1996).
- 81) 工藤康夫, 小島利邦, 赤見研二, 島田博司, 林千春, 特願平 7-158971, (1995).

- 82) 西谷邦雄, 電気学会雑誌, 89-7, 1333 (1969).
- 83) 永田伊佐也, “アルミニウム乾式電解コンデンサ”, 日本蓄電器工業, 467 (1983).
- 84) 日経エレクトロニクス, 646, 341, (1995. 10. 9).
- 85) L. J. van der Pauw, Philips Res. Rep., 13, 1 (1958).
- 86) D. T. Glatzhofer, J. Ulański and G. Wegner, Polymer, 28, 449 (1987).
- 87) M. Yamaura, T. Hagiwara and K. Iwata, Synth. Met., 26, 209 (1988).
- 88) D. M. Smyth, G. A. Shirn and T. B. Tripp, J. Electrochem. Soc., 110, 1264 (1963).
- 89) D. M. Smyth and T. B. Tripp, J. Electrochem. Soc., 110, 1271 (1963).

本研究に直接関連する学術論文

1 原著論文

- 1) “導電性高分子を用いたアルミニウム固体電解コンデンサ”, 電子情報通信学会論文誌 C- II , J73-C- II , 3, 172-178 (1990), 工藤康夫, 土屋宗次, 小島利邦, 福山正雄, 吉村進.
- 2) "An aluminum solid electrolytic capacitor with an electroconducting-polymer electrolyte", Synth. Met., 41-43, 1133-1136 (1991), Y. Kudoh, S. Tsuchiya, T. Kojima, M. Fukuyama and S. Yoshimura.
- 3) “導電性高分子を用いた高耐熱性アルミニウム固体電解コンデンサ”, 電気化学, 61, 2, 240-244 (1993), 工藤康夫, 福山正雄, 小島利邦, 七井識成, 吉村進.
- 4) "A highly thermostable aluminum solid electrolytic capacitor with an electroconducting-polymer electrolyte", in M. Aldissi (ed), Intrinsically conducting polymers: An emerging technology, Dordrecht, 191-207 (1993), Y. Kudoh, M. Fukuyama, T. Kojima, N. Nanai and S. Yoshimura.
- 5) "Stability study of polypyrrole and application to highly thermostable aluminum solid electrolytic capacitor", Synth. Met., 66, 157-164 (1994), Y. Kudoh, M. Fukuyama, and S. Yoshimura.
- 6) “水媒体化学重合ポリピロールを用いたタンタル固体電解コンデンサ”, 電気化学, 64, 1, 41-46 (1996), 工藤康夫, 小島利邦.
- 7) "Covering anodized aluminum with electropolymerized polypyrrole via manganese oxide layer and application to solid electrolytic capacitor", J. Power Sources, 60/2, 157-163 (1996), Y. Kudoh, T. Kojima, M. Fukuyama, S. Tsuchiya, and S. Yoshimura.
- 8) "Properties of polypyrrole prepared by chemical polymerization using an aqueous solution containing $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ and an anionic surfactant", Synth. Met., 79/1, 17-22 (1996), Y. Kudoh.

2 総説類

- 1) “導電性高分子の材料科学と固体電解コンデンサへの応用”, 工業材料, 40, 5, 28-31 (1992), 工藤康夫, 吉村進.
- 2) “有機導電薄膜を用いたアルミニウム電解コンデンサ”, 表面技術, 43, 6, 562-568 (1992), 工藤康夫.
- 3) “導電性高分子電解コンデンサ”, 新素材, 4, 4, 61-63 (1993), 工藤康夫.

本研究に直接関連する学会発表

- 1) "An aluminum solid electrolytic capacitor with an electroconducting-polymer electrolyte", International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, Tübingen, FRG, 1990, Abstract, 347 (1990), Y. Kudoh, S. Tsuchiya, T. Kojima, M. Fukuyama and S. Yoshimura.
- 2) “導電性高分子を用いた高耐熱性コンデンサの開発”，1991年電気化学秋季大会，講演要旨集，11 (1991), 工藤康夫，小島利邦，福山正雄，七井識成.
- 3) “バリア型酸化皮膜を有するアルミ表面の導電化とコンデンサへの応用”，表面技術協会第8回アルミニウムの機能化皮膜の応用に関する専門部会 函館コンファレンス，講演要旨集，75 (1991), 工藤康夫，福山正雄，小島利邦，七井識成.
- 4) "A highly thermostable aluminum solid electrolytic capacitor with an electroconducting-polymer electrolyte", NATO Advanced Research Workshop, Burlington, Vermont, USA, 1992, Y. Kudoh, M. Fukuyama, T. Kojima, N. Nanai and S. Yoshimura.
- 5) “導電性高分子アルミニウム固体電解コンデンサ”，日本化学会電子・光機能π共役分子の物性と応用研究会，第2回講演要旨集，37-41 (1993), 工藤康夫.
- 6) “還元二酸化マンガンを導電性高分子を用いるアルミニウム固体電解コンデンサ”，1994年電気化学秋季大会，講演要旨集，237 (1994), 工藤康夫，小島利邦.
- 7) “電解重合ポリピロールの安定性の研究とアルミニウム固体電解コンデンサへの応用”，第43回高分子討論会，高分子学会予稿集，43, 2183-2185 (1994), 工藤康夫，福山正雄，吉村進.
- 8) “導電性高分子の固体電解コンデンサへの応用”，第41回高分子夏期大学，講演要旨集，64-67 (1996), 工藤康夫.
- 9) “導電性高分子を用いた固体電解コンデンサ”，平成8年電気関係学会関西支部連合大会，講演要旨集，S24 (1996), 工藤康夫.

本研究に直接関連する知的所有権

- 1) “固体電解コンデンサ”，特許公報 平 5-88528 (1993)，工藤康夫，土屋宗次，吉村進，小島利邦。
- 2) “固体電解コンデンサおよびその製造方法”，特許公報 平 6-82590 (1994)，工藤康夫，土屋宗次，小島利邦，福山正雄，吉村進，倉貫健司。
- 3) “固体電解コンデンサの製造方法”，特許公報 平 6-93419 (1994)，工藤康夫，土屋宗次，小島利邦，福山正雄。
- 4) “固体電解コンデンサ及びその製造方法”，特許公報 平 6 - 82590 (1994)，工藤康夫，土屋宗次，小島利邦，福山正雄，吉村進，倉貫健司。
- 5) “固体電解コンデンサの製造方法”，特許公報 平 6 - 93419 (1994)，工藤康夫，土屋宗次，小島利邦，福山正雄，七井識成。
- 6) “固体電解コンデンサの製造方法”，特許公報 平 6 - 95493 (1994)，工藤康夫，福山正雄，小島利邦。
- 7) “固体電解コンデンサ及びその製造方法”，特許公報 平 6 - 101418 (1994)，工藤康夫，土屋宗次，小島利邦，福山正雄，吉村進。
- 8) "Solid electrolytic capacitor and method for manufacturing the same", USP 4,959,753 (1990), Y. Kudoh, S. Tsuchiya, T. Kojima, M. Fukuyama, S. Yoshimura and K. Kuranuki.
- 9) "Solid electrolytic capacitor and method for manufacturing the same", USP 5,140,502 (1992), Y. Kudoh, S. Tsuchiya, T. Kojima, and M. Fukuyama.
- 10) "Solid electrolytic capacitor and method for manufacturing the same", USP 5,117,332 (1992), Y. Kudoh, S. Tsuchiya, T. Kojima, M. Fukuyama, J. Ozaki and K. Kuranuki.
- 11) "Solid electrolytic capacitor and method for manufacturing the same", USP 5,187,649 (1993), Y. Kudoh, M. Fukuyama, T. Kojima and N. Nanai.
- 12) "Solid electrolytic capacitor and method for manufacturing the same", USP 5,187,650 (1993), EPC Reg. No. 509,451 (UK, DE, FR), (1995), Y. Kudoh, M. Fukuyama, T. Kojima and N. Nanai.
- 13) “固体電解コンデンサの製造方法”，公開特許公報 平 2 - 74021 (1990)，工藤康夫，小島利邦，土屋宗次，吉村進。
- 14) “固体電解コンデンサの製造方法”，公開特許公報 平 2 - 74017 (1990)，工藤康夫，小島利邦，土屋宗次，吉村進。
- 15) “固体電解コンデンサの製造方法”，公開特許公報 平 2 - 74019 (1990)，工藤康夫，小島利邦，土屋宗次，吉村進。
- 16) “固体電解コンデンサ及びその製造方法”，公開特許公報 平 2 - 119212 (1990)，工藤康夫，土屋宗次，小島利邦，吉村進。

- 17) “固体電解コンデンサ及びその製造方法”，公開特許公報 平 2 - 119213 (1990), 工藤康夫, 土屋宗次, 小島利邦, 吉村進.
- 18) “固体電解コンデンサ及びその製造方法”，公開特許公報 平 3 - 34304 (1991), 工藤康夫, 土屋宗次, 小島利邦, 福山正雄, 吉村進.
- 19) “固体電解コンデンサ及びその製造方法”，公開特許公報 平 3 - 93218 (1991), 工藤康夫, 斉藤幸広, 土屋宗次.
- 20) “固体電解コンデンサ”，公開特許公報 平 3 - 276620 (1991), 工藤康夫, 福山正雄, 小島利邦, 土屋宗次.
- 21) “固体電解コンデンサ”，公開特許公報 平 3 - 276619 (1991), 工藤康夫, 福山正雄, 小島利邦, 土屋宗次.
- 22) “固体電解コンデンサの製造方法”，公開特許公報 平 3 - 276618 (1991), 工藤康夫, 福山正雄, 小島利邦, 土屋宗次.
- 23) “固体電解コンデンサの製造方法”，公開特許公報 平 3 - 276621 (1991), 工藤康夫, 福山正雄, 小島利邦, 土屋宗次.
- 24) “固体電解コンデンサの製造方法”，公開特許公報 平 4 - 30409 (1992), 工藤康夫, 土屋宗次, 福山正雄, 小島利邦.
- 25) “固体電解コンデンサ及びその製造方法”，公開特許公報 平 4 - 53117 (1992), 工藤康夫, 福山正雄, 小島利邦, 小畑康弘, 尾崎潤二.
- 26) “固体電解コンデンサの製造方法”，公開特許公報 平 4 - 307918 (1992), 工藤康夫, 福山正雄, 小島利邦, 七井識成.
- 27) “固体電解コンデンサの製造方法”，公開特許公報 平 4 - 307914 (1992), 工藤康夫, 福山正雄, 小島利邦, 七井識成.
- 28) “固体電解コンデンサの製造方法”，公開特許公報 平 4 - 315413 (1992), 工藤康夫, 福山正雄, 小島利邦, 七井識成.
- 29) “コンデンサ及びその製造方法”，公開特許公報 平 5 - 21279 (1993), 工藤康夫, 福山正雄, 小島利邦, 七井識成, 川村賢二, 岩崎和弥.
- 30) “コンデンサの製造方法”，公開特許公報 平 5 - 21298 (1993), 工藤康夫, 福山正雄, 小島利邦, 七井識成.
- 31) “コンデンサ及びその製造方法”，公開特許公報 平 5 - 74662 (1993), 工藤康夫, 福山正雄, 小島利邦, 七井識成.
- 32) “コンデンサの製造方法”，公開特許公報 平 5 - 234819 (1993), 工藤康夫, 福山正雄, 小島利邦, 吉田浩一.
- 33) “コンデンサの製造方法”，公開特許公報 平 5 - 234826 (1993), 工藤康夫, 福山正雄, 小島利邦, 吉田浩一.
- 34) “コンデンサ及びその製造方法”，公開特許公報 平 6 - 124858 (1994), 工藤康夫, 福山正雄, 吉田浩一, 小島利邦.

- 35) “電解質並びにその製造方法”，公開特許公報 平 7-130580 (1995); 工藤康夫，
吉田浩一，山本隆一.
- 36) “導電性複合物及びその製造方法”，公開特許公報 平 7-192536 (1995),
工藤康夫，吉田浩一，小島利邦.
- 37) “コンデンサ及びその製造方法”，公開特許公報 平 7-183177 (1995),
工藤康夫，小島利邦，吉田浩一.

その他の学術論文

- 1) “芒硝系蓄熱材を利用した温室暖房”，エネルギー・資源，5, 5, 484-489 (1984), 竹田武司，工藤康夫，町田育彦.
- 2) "PCMs of Glauber's salt-based eutectic mixtures for greenhouse heating", Proceedings of International Symposium on Thermal Application of Solar Energy, 537-541 (1985), Y. Machida, Y. Kudoh and T. Takeda.
- 3) "Materials science of conducting polymers; An approach to solid electrolytic capacitor with a highly-stable polypyrrole thin film", Mol. Cryst. Liq. Cryst., 224, 61-67 (1993), M. Fukuyama, Y. Kudoh, N. Nanai and S. Yoshimura.
- 4) "Effects of mono-substituted phenol additives on the electrical and mechanical properties of electrochemically synthesized polypyrrole", Synth. Met., 58, 367-371 (1993), M. Fukuyama, N. Nanai, T. Kojima, Y. Kudoh and S. Yoshimura.

その他の学会発表

- 1) “温室用潜熱蓄熱材の開発および実証試験”，日本太陽エネルギー学会第9
会研究発表会，講演論文集，49-52 (1983), 町田育彦，池谷和俊，工藤康夫，
竹田武司，仁科弘重，高倉直，佐々木浩二，板木利隆．
- 2) “芒硝-尿素系共融混合物の蓄熱特性”，日本化学会第49会春季年会，講
演予行集 I，287 (1984), 工藤康夫，町田育彦，竹田武司．
- 3) "PCMs of Grauber's salt-based eutectic mixtures for greenhouse heating", The International
Symposium on Thermal Application of Solar Energy, Hakone, Japan, 1985, Proceeding of
the International Symposium on Thermal Application of Solar Energy, 537-541 (1985),
Y. Machida, Y. Kudoh and T. Takeda.
- 4) “導電性高分子アルミ電解コンデンサ”，1990年電子情報通信学会春季全国
大会，講演論文集，5-146 (1990), 福山正雄，小島利邦，土屋宗次，工藤康夫，
吉村進．
- 5) “電解重合ポリピロールの電気伝導度に及ぼす添加剤効果”，日本化学会第
62 秋季年会，講演予稿集 I，203 (1991), 福山正雄，七井識成，小島利邦，
工藤康夫，
- 6) "Effects of mono-substituted phenol additives on the conductivity of electrochemically
synthesized polypyrrole", 181st Meeting of the Electrochemical Society, St. Louis, Missouri,
USA, 1992, Extended Abstract, 92-1, 683 (1992), M. Fukuyama, N. Nanai, T. Kojima,
Y. Kudoh, and S. Yoshimura.
- 7) “高耐熱性高分子コンデンサ”，第41回高分子学会年次大会，高分子学会
予稿集，41, 568 (1992), 小島利邦，七井識成，福山正雄，工藤康夫．
- 8) “高加速温湿度ストレス試験による機能性高分子コンデンサの耐湿性評価”，
第42回高分子討論会，高分子学会予稿集，42, 2430-2432 (1993). 吉田浩一，
小島利邦，福山正雄，工藤康夫．
- 9) “高耐熱機能性高分子コンデンサ”，第42回高分子討論会，高分子学会予
稿集，42, 2433-2435 (1993), 小島利邦，吉田浩一，福山正雄，工藤康夫．
- 10) “導電性高分子を用いたタンタル固体電解コンデンサ”，1996年電気化学
秋季大会，講演要旨集，168 (1996), 赤見研二，小島利邦，松家安恵，
工藤康夫．

その他の知的所有権（登録済み）

- 1) “ラミネート用コアの製造方法”， 特許公報 昭 60 - 54766 (1985),
渡会郁雄，工藤康夫。
- 2) “磁気ヘッド注型樹脂剤”， 特許公報 昭 62 - 14577 (1987), 工藤康夫，
山田秀雄，西田弘一，
- 3) “積層磁気ヘッドコアの製造方法”， 特許公報 昭 62 - 48284 (1987),
工藤康夫。
- 4) “積層磁気コアの製造方法”， 特許公報 昭 61 - 26204 (1986), 工藤康夫，
西田弘一。
- 5) “蓄熱材”， 特許公報 昭 60 - 43388 (1985), 工藤康夫，竹田武司，町田育彦，
吉村進。
- 6) “蓄熱材”， 特許公報 昭 61 - 11275 (1986), 町田育彦，竹田武司，工藤康夫。
- 7) “蓄熱材”， 特許公報 平 2 - 37957 (1990), 竹田武司，町田育彦，工藤康夫，
池谷和俊。
- 8) “蓄熱材”， 特許公報 昭 62 - 51991 (1987), 竹田武司，町田育彦，工藤康夫。
- 9) “蓄熱槽”， 特許公報 昭 62 - 42239 (1987), 町田育彦，竹田武司，工藤康夫，
池谷和俊。
- 10) “蓄熱材”， 特許公報 昭 62 - 51992 (1987), 竹田武司，町田育彦，工藤康夫，
池谷和俊。
- 11) “蓄熱材”， 特許公報 昭 63 - 54037 (1988), 竹田武司，町田育彦，工藤康夫，
池谷和俊。
- 12) “蓄熱材”， 特許公報 昭 63 - 18990 (1988), 竹田武司，町田育彦，工藤康夫，
池谷和俊。
- 13) “潜熱蓄熱材”， 特許公報 昭 62 - 51993 (1987), 町田育彦，竹田武司，
工藤康夫，池谷和俊。
- 14) “蓄熱槽”， 特許公報 平 3 - 23838 (1991), 池谷和俊，竹田武司，町田育彦，
工藤康夫。
- 15) “蓄熱槽”， 特許公報 平 3 - 23839 (1991), 池谷和俊，竹田武司，町田育彦，
工藤康夫。
- 16) “蓄熱材”， 特許公報 平 2 - 61995 (1990), 工藤康夫，竹田武司，町田育彦，
池谷和俊。
- 17) “暖房装置”， 特許公報 平 3 - 51977 (1991), 町田育彦，竹田武司，
工藤康夫，池谷和俊。

- 18) “蓄熱槽”，特許公報 平 1 - 13036 (1989), 工藤康夫, 竹田武司, 町田育彦, 池谷和俊.
- 19) “固体電解コンデンサの製造方法”，特許公報 平 6 - 16466 (1994), 吉村進, 工藤康夫, 土屋宗次, 小島利邦, 高橋庄三.
- 20) “固体電解コンデンサの製造方法”，特許公報 平 5 - 52659 (1993), 高橋庄三, 吉村進, 小島利邦, 土屋宗次, 工藤康夫.
- 21) “固体電解コンデンサ”，特許公報 平 5 - 53051(1993), 土屋宗次, 工藤康夫, 小島利邦, 吉村進.
- 22) “固体電解コンデンサ”，特許公報 平 5 - 88528 (1993), 土屋宗次, 工藤康夫, 小島利邦, 吉村進.
- 23) “固体電解コンデンサ”，特許公報 平 5 - 48925 (1993), 吉村進, 土屋宗次, 工藤康夫, 小島利邦.
- 24) “固体電解コンデンサの製造方法”，特許公報 平 5 - 50125 (1993), 土屋宗次, 小島利邦, 工藤康夫, 吉村進.
- 25) “蓄熱材”，特許公報 平 6 - 41586 (1994), 竹田武司, 工藤康夫, 町田育彦.
- 26) “蓄熱材”，特許公報 平 6 - 41587 (1994), 竹田武司, 町田育彦, 工藤康夫.
- 27) “固体電解コンデンサ”，特許公報 平 6 - 66236 (1994), 土屋宗次, 工藤康夫, 小島利邦, 吉村進.
- 28) “固体電解コンデンサ”，特許公報 平 6 - 66237 (1994), 土屋宗次, 工藤康夫, 小島利邦.
- 29) “固体電解コンデンサ”，特許公報 平 6 - 82587 (1994), 土屋宗次, 工藤康夫, 小島利邦, 吉村進.
- 30) “固体電解コンデンサの製造方法”，特許公報 平 6 - 82594 (1994), 土屋宗次, 工藤康夫, 小島利邦, 吉村進.
- 31) “固体電解コンデンサの製造方法”，特許公報 平 6 - 90995 (1994), 小島利邦, 福山正雄, 工藤康夫.
- 32) “固体電解コンデンサの製造方法”，特許公報 平 6 - 93420 (1994), 小島利邦, 福山正雄, 工藤康夫, 土屋宗次.
- 33) “固体電解コンデンサ”，特許公報 平 7 - 22074 (1995), 土屋宗次, 工藤康夫, 小島利邦, 吉村進.
- 34) “固体電解コンデンサの製造方法”，特許公報 平 7 - 22095 (1995), 小島利邦, 工藤康夫, 福山正雄, 土屋宗次.
- 35) "Heat storage materials", USP 4,508,632 (1985), T. Takeda, Y. Machida, Y. Kudoh and K. Ikegaya.
- 36) "Solid electrolytic capacitor", USP 4,679,124 (1987), S. Yoshimura, Y. Kudoh, S. Tsuchiya, T. Kojima and S. Takahashi.

- 37) "Solid electrolytic capacitor", USP 4,729,844 (1988), S. Tsuchiya, Y. Kudoh, T. Kojima and S. Yoshimura.
- 38) "Solid electrolytic capacitor", USP 4,828,738 (1989), S. Tsuchiya, T. Kojima, Y. Kudoh, S. Yoshimura Y. Hoshii and H. Itoh.
- 39) "Solid electrolytic capacitor", USP 4,864,472 (1989), DEP 3,811,415 (1993). S. Yoshimura, S. Tsuchiya, Y. Kudoh and T. Kojima.
- 40) "Solid electrolytic capacitor and method for manufacturing the same", USP 4,943,892 (1990), S. Tsuchiya, Y. Kudoh, T. Kojima, M. Fukuyama, and S. Yoshimura.
- 41) "Method for manufacturing a solid electrolytic capacitor", USP 5,071,521 (1991), T. Kojima, M. Fukuyama, S. Tsuchiya, and Y. Kudoh.
- 42) "Method for fabricating solid electrolytic capacitors using an organic conductive layer", USP 5,223,120 (1993), T. Kojima, M. Fukuyama, Y. Kudoh and N. Nanai.
- 43) "Solid electrolytic capacitors and method for manufacturing the same", USP 5,424,907 (1995), T. Kojima, M. Fukuyama, Y. Kudoh and K. Yoshida.