



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0119084  
(43) 공개일자 2014년10월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01G 9/04 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2014-7021600  
(22) 출원일자(국제) 2012년11월27일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2014년07월31일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/080540  
(87) 국제공개번호 WO 2013/111438  
국제공개일자 2013년08월01일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2012-014708 2012년01월27일 일본(JP)

(71) 출원인  
소에이 가가쿠 고교 가부시키키가이샤  
일본국 도쿄도 신주쿠구 니시신주쿠 2초메 1반 1  
고  
(72) 발명자  
엔도 다카시  
일본국 사가켄 도스시 후지노키마치 아자-와카자  
쿠라 5반 3고 소에이 가가쿠 고교 가부시키키가이샤  
도스 지교우쇼 내  
오노 도메지  
일본국 도쿄도 오메시 스에히로초 2초메 9반지 3  
소에이 가가쿠 고교 가부시키키가이샤 오메 지교우  
쇼 내  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
강일우

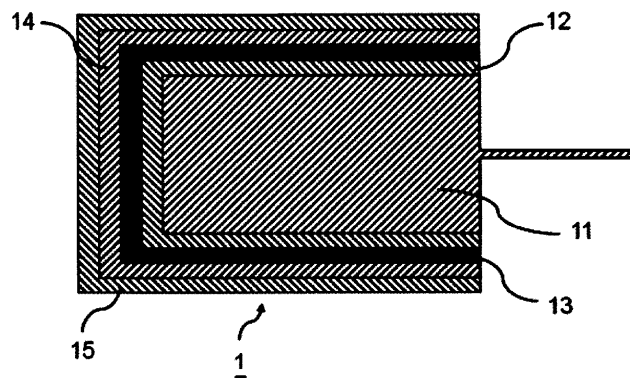
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 고체 전해 커패시터 소자, 그의 제조방법 및 도전 페이스트

(57) 요약

ESR의 초기 특성이 양호할 뿐만 아니라, 열 충격에 의한 ESR 열화가 작고, ESR 변화의 편차도 억제된 고체 전해 커패시터 소자를 제공한다. 해당 고체 전해 커패시터 소자는, 양극체 표면에, 적어도 유전체층, 고체 전해질층, 제 1 수지 성분을 함유하는 카본층, 및 제 2 수지 성분을 함유하는 도전체층을 구비하고, 상기 제 1 수지 성분 및 상기 제 2 수지 성분은 둘 다 하이드록실기를 가지며, 상기 카본층 표면의 수소 결합성 성분치  $\gamma_1^h$ [mN/m]와 상기 도전체층 표면의 수소 결합성 성분치  $\gamma_2^h$ [mN/m]와의 차  $\Delta \gamma^h (= \gamma_2^h - \gamma_1^h)$ 가,  $-3 \leq \Delta \gamma^h \leq 3$ [mN/m]의 범위 내에 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

**아카기 마사미**

일본국 사가켄 도스시 후지노키마치 아자-와카자쿠  
라 5반 3고 소에이 가가쿠 교교 가부시킴가이샤 도  
스 지교우쇼 내

**우치다 도모코**

일본국 도쿄도 오메시 스에히로초 2초메 9반지 3  
소에이 가가쿠 교교 가부시킴가이샤 오메 지교우쇼  
내

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

양극체 표면에, 적어도 유전체층, 고체 전해질층, 제 1 수지 성분을 함유하는 카본층, 및 제 2 수지 성분을 함유하는 도전체층이 구비되어 있는 고체 전해 커패시터 소자에 있어서,

상기 제 1 수지 성분 및 상기 제 2 수지 성분은 둘 다 하이드록실기를 함유하며,

상기 카본층 표면의 수소 결합성 성분치  $\gamma_1^h$ [mN/m]와 상기 도전체층 표면의 수소 결합성 성분치  $\gamma_2^h$ [mN/m] 사이의 차  $\Delta \gamma^h (= \gamma_2^h - \gamma_1^h)$ 가,  $-3 \leq \Delta \gamma^h \leq 3$ [mN/m]의 범위 내인 것을 특징으로 하는 고체 전해 커패시터 소자.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 수지 성분 및/또는 상기 제 2 수지 성분이, 부티랄 수지, 아크릴 수지, 에폭시 수지, 페녹시 수지, 페놀 수지, 아미노 수지, 및 우레탄 수지로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 고체 전해 커패시터 소자.

### 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 도전체층이 도전 성분으로서 은을 포함하는 것을 특징으로 하는 고체 전해 커패시터 소자.

### 청구항 4

양극체 표면에, 적어도 유전체층, 고체 전해질층, 카본층, 및 도전체층이 구비되어 있는 고체 전해 커패시터 소자의 제조방법에 있어서,

하이드록실기-함유 제 1 바인더 수지를 함유하는 카본 페이스트를 이용하여 상기 카본층을 형성하는 단계, 및

상기 카본층 상에, 하이드록실기-함유 제 2 바인더 수지를 함유하는 도전 페이스트를 이용하여 상기 도전체층을 형성하는 단계를 포함하고,

상기 카본 페이스트 및 상기 도전 페이스트는, 상기 카본층 표면의 수소 결합성 성분치  $\gamma_1^h$ [mN/m]와 상기 도전체층 표면의 수소 결합성 성분치  $\gamma_2^h$ [mN/m] 사이의 차  $\Delta \gamma^h (= \gamma_2^h - \gamma_1^h)$ 가,  $-3 \leq \Delta \gamma^h \leq 3$ [mN/m]의 범위 내로 되도록 조합되어 사용되는 것을 특징으로 하는 고체 전해 커패시터 소자의 제조방법.

### 청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 제 1 바인더 수지 및/또는 상기 제 2 바인더 수지가, 부티랄 수지, 아크릴 수지, 에폭시 수지, 페녹시 수지, 페놀 수지, 아미노 수지, 및 경화하여 우레탄 수지를 제공하는 조성물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 고체 전해 커패시터 소자의 제조방법.

### 청구항 6

고체 전해 커패시터 소자에서, 하이드록실기-함유 수지 성분을 함유하는 카본층 상에 배치되는 도전체층을 형성하기 위한 도전 페이스트로서,

상기 도전 페이스트에 함유된 바인더 수지는 하이드록실기를 가지며,

$\gamma_1^h$ [mN/m]는 상기 카본층 표면의 수소 결합성 성분치이고,  $\gamma_2^h$ [mN/m]는 상기 도전체층 표면의 수소 결합성 성

분치일 때, 상기 수소 결합성 성분치들 사이의 차  $\Delta \gamma^h (= \gamma_2^h - \gamma_1^h)$ 가  $-3 \leq \Delta \gamma^h \leq 3 [\text{mN/m}]$ 의 범위 내인 것을 특징으로 하는 도전 페이스트.

## 청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 바인더 수지가, 부티랄 수지, 아크릴 수지, 에폭시 수지, 페녹시 수지, 페놀 수지, 아미노 수지, 및 경화하여 우레탄 수지를 제공하는 조성물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 도전 페이스트.

## 명세서

### 기술분야

[0001] 본 발명은 고체 전해 커패시터 소자, 그의 제조방법 및 도전 페이스트에 관한 것으로, 보다 특히 ESR(등가 직렬 저항)의 열 충격-유도된 열화가 억제되고, 또한, 개별 제품들의 ESR 변화의 편차가 작고, 수율이 우수한 고체 전해 커패시터 소자에 관한 것이다.

### 배경기술

[0002] 고체 전해 커패시터 소자의 일례가 도 1에 도시되어 있다. 도 1의 고체 전해 커패시터 소자(1)는, 탄탈, 니오브, 티탄 또는 알루미늄과 같은 밸브 작용 금속(valve metal)을 소결시켜서 생성된 소결체(11)의 표면에 형성된 산화 피막(12) 위에, 고체 전해질층(13), 카본층(14), 및 도전체층(15)을 함유하는 구조를 가진다. 상기 소결체(11)는 양극체(anode body)로서 이용되는 한편, 상기 산화 피막(12)은 유전체층으로서 이용된다. 상기 고체 전해질층(13) 상의 카본층(14) 및 도전체층(15)은 음극체(cathode)로서 이용된다.

[0003] 산화 피막(12)은 바람직하게는 소결체 자체의 산화에 의해서 제공되지만, 이외의 다른 산화물일 수 있다.

[0004] 고체 전해질층(13)으로는, 이산화 망간 또는 도전성 고분자가 널리 이용되고 있다.

[0005] 통상, 카본층(14)은, 수지('바인더 수지'라고도 함) 및 용제를 함유하는 비히클(vehicle) 중에 카본 분말을 분산시킴으로써 제조된 카본 페이스트를 도포 및 건조시킴으로써 형성된다. 이러한 카본층(14)은, 고체 전해질층(13)과 도전체층(15)의 사이의 접촉 저항을 강하시키고, ESR를 저하시킬 수 있는 것으로 고려된다.

[0006] 또한, 통상, 도전체층(15)은, 비히클 중에 은과 같은 금속 분말을 분산시킴으로써 제조된 도전 페이스트를 도포, 건조 및/또는 경화시킴으로써 형성된다.

[0007] 상기 카본층 및 도전체층을 구비한 고체 전해 커패시터 소자는, 특허문헌 1이나 특허문헌 2에 기재되어 있는 바와 같이, 이미 널리 알려져 있다.

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 일본공개특허공보 2004-168966호

(특허문헌 0002) 일본공개특허공보 2008-004583호

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0009] 최근, 전자 기기의 소형화, 디지털화, 전력 절약화에 수반하여, 이들 기기에 사용되는 고체 전해 커패시터 소자의 등가 직렬 저항(ESR)의 저감이 강하게 요망되고 있다.

[0010] 또한, 고체 전해 커패시터 소자의 초기 특성으로서의 낮은 ESR에 대한 요구에 더하여, ESR의 경시 변화, 및 그에 의해서 생성된 개별 제품들(개별 소자들)의 ESR의 편차를 작게 하고자 하는 요망도 존재한다. 즉, 고체 전해

커패시터 소자의 ESR은 상기 소자의 제조시뿐만 아니라, 그 후의 열 이력에 의해서 ESR이 변할 수 있다. 예를 들면, 소자의 제조시에 건조 가열 공정이 여러 차례 행해지고, 그 후, 리플로우 납땜을 행할 때나, 나아가 최종 제품으로서 완성 후의 사용시의 발열에 의해서 ESR이 열화(증대)될 수 있다. 그 변화의 정도가 소자마다 실질적으로 달라서, 시간의 경과와 함께 ESR의 편차가 커지는 것은 품질 관리상의 관점에서 바람직하지 않다.

[0011] 종래에, 상술한 ESR 열화 또는 편차의 문제를 해결하기 위해서 고체 전해 커패시터 소자 중의 각 층, 예를 들면 카본층 또는 도전체층의 각각에 대해서 개별적인 개량이 시도되고 있지만, 충분한 결과가 얻어지고 있지는 않다.

[0012] 이상과 같은 배경에서 본 발명자 등은 각 층에 대한 개량을 검토하였으며, 각 층의 조합, 특히 카본층과 도전체층의 조합에 대해서 수많은 실험 및 검토를 반복한 결과, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0013] 즉, 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위해서 이루어진 것으로, ESR의 초기 특성이 양호할 뿐만 아니라, 열 충격에 의한 ESR 열화가 작고, ESR 변화의 편차도 억제된 고체 전해 커패시터 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

### 과제의 해결 수단

[0014] 상기 문제를 해결하는 본 발명은, 이하를 특징으로 한다.

[0015] (1) 양극체 표면에, 적어도 유전체층, 고체 전해질층, 제 1 수지 성분을 함유하는 카본층, 및 제 2 수지 성분을 함유하는 도전체층이 구비되어 있는 고체 전해 커패시터 소자에 있어서,

[0016] 상기 제 1 수지 성분 및 상기 제 2 수지 성분은 둘 다 하이드록실기를 함유하며,

[0017] 상기 카본층 표면의 수소 결합성 성분치  $\gamma_1^h$ [mN/m]와 상기 도전체층 표면의 수소 결합성 성분치  $\gamma_2^h$ [mN/m] 사이의 차  $\Delta \gamma^h (= \gamma_2^h - \gamma_1^h)$ 가,  $-3 \leq \Delta \gamma^h \leq 3$ [mN/m]의 범위 내인 것을 특징으로 하는 고체 전해 커패시터 소자.

[0018] (2) 상기 제 1 수지 성분 및/또는 상기 제 2 수지 성분이, 부티랄 수지, 아크릴 수지, 에폭시 수지, 페녹시 수지, 페놀 수지, 아미노 수지, 및 우레탄 수지로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 상기 (1)에 기재된 고체 전해 커패시터 소자.

[0019] (3) 상기 도전체층이 도전 성분으로서 은을 포함하는 것을 특징으로 하는 상기 (1) 또는(2)에 기재된 고체 전해 커패시터 소자.

[0020] (4) 양극체 표면에, 적어도 유전체층, 고체 전해질층, 카본층, 및 도전체층이 구비되어 있는 고체 전해 커패시터 소자의 제조방법에 있어서,

[0021] 하이드록실기-함유 제 1 바인더 수지를 함유하는 카본 페이스트를 이용하여 상기 카본층을 형성하는 단계, 및

[0022] 상기 카본층 상에, 하이드록실기-함유 제 2 바인더 수지를 함유하는 도전 페이스트를 이용하여 상기 도전체층을 형성하는 단계를 포함하고,

[0023] 상기 카본 페이스트 및 상기 도전 페이스트는, 상기 카본층 표면의 수소 결합성 성분치  $\gamma_1^h$ [mN/m]와 상기 도전체층 표면의 수소 결합성 성분치  $\gamma_2^h$ [mN/m] 사이의 차  $\Delta \gamma^h (= \gamma_2^h - \gamma_1^h)$ 가,  $-3 \leq \Delta \gamma^h \leq 3$ [mN/m]의 범위 내로 되도록 조합되어 사용되는 것을 특징으로 하는 고체 전해 커패시터 소자의 제조방법.

[0024] (5) 상기 제 1 바인더 수지 및/또는 상기 제 2 바인더 수지가, 부티랄 수지, 아크릴 수지, 에폭시 수지, 페녹시 수지, 페놀 수지, 아미노 수지, 및 경화하여 우레탄 수지를 제공하는 조성물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 (4)에 기재된 제조방법.

[0025] (6) 고체 전해 커패시터 소자에서, 하이드록실기-함유 수지 성분을 함유하는 카본층 상에 배치되는 도전체층을 형성하기 위한 도전 페이스트로서,

[0026] 상기 도전 페이스트에 함유된 바인더 수지는 하이드록실기를 가지며,

[0027]  $\gamma_1^h$ [mN/m]는 상기 카본층 표면의 수소 결합성 성분치이고,  $\gamma_2^h$ [mN/m]는 상기 도전체층 표면의 수소 결합성 성

분치일 때, 상기 수소 결합성 성분치들 사이의 차  $\Delta \gamma^h (= \gamma_2^h - \gamma_1^h)$ 가  $-3 \leq \Delta \gamma^h \leq 3 [\text{mN/m}]$ 의 범위 내인 것을 특징으로 하는 도전 페이스트.

[0028] (7) 상기 바인더 수지가, 부티랄 수지, 아크릴 수지, 에폭시 수지, 페녹시 수지, 페놀 수지, 아미노 수지, 및 경화하여 우레탄 수지를 제공하는 조성물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 상기 (6)에 기재된 도전 페이스트.

### 발명의 효과

[0029] 본 발명에 의하면, 장시간에 걸친 고온 부하 시험을 실시하는 경우에도 종래 제품에 비해서 ESR의 열화가 작고, 제품마다의 경시적인 ESR 변화의 편차도 억제된 고체 전해 커패시터 소자를 얻을 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 고체 전해 커패시터 소자의 일례를 도시한 것이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 본 발명은, 카본층 및 도전체층을 갖는 고체 전해 커패시터 소자에 적용할 수 있으며, 이하, 도 1에 나타난 고체 전해 커패시터 소자에 대해서 적용한 예로 설명한다.

[0032] 또한, 본원 명세서에서, 미건조/미경화 상태의 페이스트 중에 존재하는 수지를 「바인더 수지」라 하고, 상기 페이스트의 건조 및/또는 경화에 의해서 형성된 층 중에 존재하는 「수지 성분」과는 구별된다. 이하에서는 「제 1 수지 성분」은 「제 1 바인더 수지」를 함유하는 페이스트의 건조 및/또는 경화에 의해서 제공된 층 중에 존재하는 수지를 지칭하며, 「제 2 수지 성분」은 「제 2 바인더 수지」를 함유하는 페이스트의 건조 및/또는 경화에 의해서 제공된 층 중에 존재하는 수지를 지칭한다.

[0033] 카본층(14)은 카본 분말 및 제 1 수지 성분을 함유한다. 본 발명에서 사용할 수 있는 카본 분말은 제한되지는 않지만, 그래파이트 분말이 일반적으로 고체 전해 커패시터 소자들에서 사용된다는 점에서 바람직하다.

[0034] 제 1 바인더 수지 및 용제를 함유하는 비히클 중에 상기 카본 분말을 균일하게 분산시킴으로써 카본 페이스트를 제조한다. 상기 카본층은, 상기 카본 페이스트를 고체 전해질층(13) 상에 도포한 후, 그것을 건조 및/또는 경화시킴으로써 얻어진다.

[0035] 도전체층(15)은 금속 분말 및 제 2 수지 성분을 함유한다. 제 2 바인더 수지 및 용제를 함유하는 비히클 중에 상기 금속 분말을 균일하게 분산시킴으로써 도전 페이스트를 제조한다. 상기 도전체층은, 카본층(14)(또는 건조 및/또는 경화되기 전의 카본 페이스트층) 상에 상기 도전 페이스트를 도포한 후, 건조 및/또는 경화시킴으로써 도전체층이 얻어진다.

[0036] 본 발명에 사용될 수 있는 금속 분말은 제한되지는 않지만, 도전성 또는 비용의 관점에서는 은 분말, 또는 구리, 니켈, 알루미늄 등의 비은계 금속(non-silver metal) 중의 어느 1종 또는 2종 이상의 입자의 표면에 은을 피복함으로써 형성된 복합 분말, 또는 은과 상기 비은계 금속의 어느 1종 또는 2종 이상과의 합금 분말(이하, 이들 분말은 통칭하여 「은계(銀系) 분말」이라고 함)을 사용하는 것이 바람직하다. 은계 분말을 사용함으로써 도전 성분으로서 은을 함유하는 도전체층을 얻을 수 있으며, 상기 비은계 금속이 상기 은계 분말 중에 존재하는 경우, 이것은 「도전 성분으로서 은을 함유하는 도전체층」은 또한 상기 비은계 금속도 포함하는 도전체층인 것을 의미한다. 이들 은계 분말로부터 선택된 1종만이 본 발명에서 금속 분말용으로 사용되거나, 또는 상기 은계 분말과, 예를 들어 팔라듐, 백금, 금속 산화물 등의 또 다른 도전성 분말과의 혼합물이 금속 분말용으로 사용될 수 있다.

[0037] 이에 더하여, 상기 카본 페이스트 및 도전 페이스트는 일반적으로 선택적 기준에 따라 적절하게 배합되는 예를 들어 계면 활성제, 소포제(消泡劑), 가소제(可塑劑), 분산제 등의 첨가제, 또는 무기 필러(inorganic filler) 등을 첨가할 수 있다. 이들 첨가제 등을 첨가하는 것은 인쇄특성 또는 형성되는 막의 특성들을 조정할 수 있게 한다.

[0038] 본 발명에 있어서는, 카본층 중에 존재하는 제 1 수지 성분 및 도전체층 중에 존재하는 제 2 수지 성분은 모두 하이드록실기를 갖는다. 상기 수지 성분들 중의 어느 하나 또는 둘 다가 하이드록실기를 함유하지 않는 경우에는 히트 사이클 시험(heat-cycle testing) 후에 접촉 저항치가 상승하고, ESR이 열화한다.

- [0039] 제 1 및 제 2 수지 성분 둘 다가 하이드록실기를 갖게 하기 위해서는, 카본 페이스트 및 도전 페이스트 각각에 사용되는 제 1 및 제 2 바인더 수지용으로 하나 또는 둘 이상의 하이드록실기-보유 바인더 수지들이 사용된다. 이러한 바인더 수지로는, 세키스이카가쿠코교(積水化學工業)제 BH-S, KS-5 등의 부티랄 수지, 히타치카세이(日立化成)제 히타로이드 6500이나 타이세이파인케미칼(TAISEI FINE CHEMICAL)제 8AT-935, 8UA시리즈 146, 301, 318, 347, 366 등의 아크릴 수지, 신닛테츠카가쿠(新日鐵化學)제 에포토티 YR207, YDF-2001, 나가시마특슈토료(長嶋特殊塗料)제 R-53, 미즈비시카가쿠(三菱化學)제 에피코트 1001 등의 에폭시 수지, 신닛테츠카가쿠제 YP-50, YP-70 등의 페녹시 수지, 군에이카가쿠코교(群榮化學工業)제 PL-2222 등의 페놀 수지, DIC제 요소 수지 P-138, P-196 M, G-1850이나 미즈이카가쿠(三井化學)제 펠라민 수지 유반 20SE, 22R, 80S 등의 아미노 수지 외에, 우레탄 수지로 경화하는 조성물(예를 들면, DIC제 에피크론 H-201 등의 에폭시 변성 폴리올 수지와 DIC제 D-550 등의 블록화 이소시아네이트를 포함하는 조성물) 등을 들 수 있다.
- [0040] ESR의 열화 및 제품마다의 경시적인 ESR 변화의 편차를 개선하기 위해서는, 특히 제 1 및 제 2 수지 성분 중의 하이드록실기의 양은 각각 바람직하게는 대응하는 수지 성분의 총량을 기준으로 2 내지 10중량%이다. 이러한 수지 성분을 사용함으로써 도막의 내습성 손상 및 누설 전류의 증가 등의 문제점 없이 우수한 개선 효과를 얻어진다.
- [0041] 본 발명은 또한 하이드록실기-함유 바인더 수지와 하이드록실기-부재 바인더 수지를 부가 혼합 상기 카본층 및/또는 도전체층을 형성하는 양태를 포함한다. 이 경우, 하이드록실기-부재 바인더 수지의 양은 각각의 페이스트 중의 바인더 수지 총량에 대하여 바람직하게는 30중량% 미만, 보다 바람직하게는 10중량% 미만이다.
- [0042] 본 발명은, 서로 접하는 카본층과 도전체층에 의해 나타낸 물성 중에서, 상기 두 층의 고체 표면들에 대한 수소 결합성 성분치  $\gamma^h_s$ 의 차를 후술하는 범위 내로 제어/조정함으로써 접촉 저항치의 열화 또는 편차, 나아가서는 ESR의 열화 또는 편차에 있어서의 개선을 제공할 수 있다.
- [0043] 여기서 수소 결합성 성분치  $\gamma^h_s$ 는 오웬스 웬트법(Owens-Wendt method)에 의해서 결정될 수 있다. 구체적으로는 알려진 표면 에너지  $\gamma_L$ , 분산력 성분치  $\gamma^d_L$ , 수소 결합성 성분치  $\gamma^h_L$ 를 갖는 2종의 액체를 카본층 및 도전체층의 각각의 표면에 적하하고, 접촉각  $\theta$ 를 측정하며, 하기 수학적 식 1로부터 얻어지는 연립 방정식을 풀어서 고체 표면의 수소 결합성 성분치  $\gamma^h_s$  및 분산력 성분치  $\gamma^d_s$ 를 구한다.
- [0044] [수학적 식 1]
- [0045] 
$$\gamma_L \cdot (1 + \cos \theta) = 2(\gamma^d_L \cdot \gamma^d_s)^{1/2} + 2(\gamma^h_L \cdot \gamma^h_s)^{1/2}$$
- [0046] 후술하는 예에서, 표면 에너지  $\gamma_L$ , 분산력 성분치  $\gamma^d_L$ , 수소 결합성 성분치  $\gamma^h_L$ 가 기존의 2종의 액체로서 물( $\gamma_L=72.8\text{mN/m}$ ,  $\gamma^d_L=21.8\text{mN/m}$ ,  $\gamma^h_L=51.0\text{mN/m}$ ) 및 요오드화 메틸렌( $\gamma_L=50.8\text{mN/m}$ ,  $\gamma^d_L=49.5\text{mN/m}$ ,  $\gamma^h_L=1.3\text{mN/m}$ )를 이용하고, 고니오미터식 접촉각 측정기(goniometer-type contact angle measuring device)(주식회사 에르마(株式會社 eruma)제 MODELG-I)를 이용하여 접촉각  $\theta$ 를 측정하였다. 그리고, 카본층 표면의 수소 결합성 성분치  $\gamma^h_s$ 를  $\gamma^h_1$ , 분산력 성분치  $\gamma^d_s$ 를  $\gamma^d_1$ 로 하고, 또한 도전체층 표면의 수소 결합성 성분치  $\gamma^h_s$ 를  $\gamma^h_2$ , 분산력 성분치  $\gamma^d_s$ 를  $\gamma^d_2$ 로 하여, 각각의 값을 수학적 식 1에 대입하여 얻어지는 연립 방정식으로부터  $\gamma^h_1$ ,  $\gamma^d_1$ ,  $\gamma^h_2$ ,  $\gamma^d_2$ 의 각 값을 구하였다.
- [0047] 그 결과, 본 발명자들은, 카본층 표면의 수소 결합성 성분치  $\gamma^h_1$ 와, 도전체층 표면에서의 수소 결합성 성분치  $\gamma^h_2$  사이의 차  $\Delta \gamma^h (= \gamma^h_2 - \gamma^h_1)$ 가  $-3 \leq \Delta \gamma^h \leq 3$ 을 만족하는 경우에, 접촉 저항치의 열화 또는 편차, 나아가서는 ESR의 열화 또는 편차가 개선됨을 발견하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0048] 또한, 후술하는 바와 같이, 본 발명자 등은 분산력 성분치  $\gamma^d$ 나 표면 자유 에너지  $\gamma (= \gamma^h + \gamma^d)$ 에 대해서도 동일하게 검토를 행하였지만, 접촉 저항치 또는 ESR에 대한 특별한 상관관계 또는 영향을 발견하지 못하였으며,

분산력 성분치  $\gamma^d$  또는 표면 자유 에너지  $\gamma$ 는 본 발명에서의 제어 인자로서 유효하다는 것이 인정되지 않았다. 본 발명에서는 접촉 저항치 또는 ESR의 개선에 있어서 수소 결합성 성분치  $\gamma^h$ 가 극히 유효한 제어 인자임을 발견하고, 본 발명에 이르는 것이며, 그러므로, 제어 인자로서 수소 결합성 성분치  $\gamma^h$ 를 이용하는 것은 본 발명의 특징 중의 하나이다.

- [0049] 카본층 또는 도전체층 각각의 표면에서의 수소 결합성 성분치  $\gamma^h$ 는, 카본 페이스트 또는 도전 페이스트 중에 함유된 카본 분말 또는 금속 분말, 그 외에, 필요에 따라 첨가되는 첨가제에 의해서도 변하기 때문에 일률적으로 말할 수는 없지만, 페이스트 중에 함유된 바인더 수지의 종류, 상기 바인더 수지의 극성 관능기(아미노기, 카복실기, 하이드록실기, 아세틸기 등)의 함유량, 카본 분말 또는 금속 분말의 표면 처리(예를 들면 소수화 처리 등)의 유무에 의해서 조정될 수 있다.
- [0050] 상기 요건을 만족하는 카본 페이스트 및 도전 페이스트를 조합하여 조제하는 것을 제외하고, 본 발명의 고체 전해 커패시터 소자는, 종래예와 동일하게 소결체(11), 산화 피막(12), 고체 전해질층(13), 카본층(14), 도전체층(15)을 형성함으로써 제조할 수 있다.
- [0051] [실시예]
- [0052] <도전 페이스트의 준비>
- [0053] 도전 페이스트로서, 은 분말을 함유하는 하기 10종의 은 페이스트를 조제하였다.
- [0054] [시료 A-1]
- [0055] 은 분말 53.0중량%, 부티랄 수지(세키스이카가쿠교제 BH-S와 세키스이카가쿠교제 KS-5를 1:1로 혼합한 것)를 수지 고형량 15중량%로 하여 벤질 알콜에 용해한 바니시 30.0중량% 및 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 17.0중량%를, 3 개의 롤 밀을 이용하여 혼련(混練) 교반함으로써 은 페이스트 A-1을 조제하였다.
- [0056] [시료 A-2]
- [0057] 은 분말 53.0중량%, 부티랄 수지(KS-5)를 수지 고형량 15중량%로 하여 벤질 알콜에 용해한 바니시 30.0중량% 및 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 17.0중량%를, 3 개의 롤 밀을 이용하여 혼련 교반함으로써 은 페이스트 A-2를 조제하였다.
- [0058] [시료 A-3]
- [0059] 은 분말 53.0중량%, 부티랄 수지(BH-S:KS-5 = 1:1)를 수지 고형량 15중량%로 하여 벤질 알콜에 용해한 바니시 30.0중량%, 아크릴 수지(타이세이파인케미칼제 8AT-935) 1.0중량% 및 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 16.0중량%를, 3 개의 롤 밀을 이용하여 혼련 교반함으로써 은 페이스트 A-3을 조제하였다.
- [0060] [시료 A-4]
- [0061] 은 분말 53.0중량%, 부티랄 수지(KS-5)를 수지 고형량 15중량%로 하여 벤질 알콜에 용해한 바니시 30.0중량%, 아크릴 수지(8AT-935) 1.0중량% 및 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 16.0중량%를, 3 개의 롤 밀을 이용하여 혼련 교반함으로써 은 페이스트 A-4를 조제하였다.
- [0062] [시료 A-5]
- [0063] 은 분말 42.0중량%, 페놀 수지(군에이카가쿠교제 PL-4222) 9.5중량%, 부티랄 수지(KS-5)를 수지 고형량 15중량%로 하여 벤질 알콜에 용해한 바니시 30.0중량%, 에폭시 수지(신닛테츠카가쿠제 에포토티 YR207) 1.0중량% 및 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 17.5중량%를, 3 개의 롤 밀을 이용하여 혼련 교반함으로써 은 페이스트 A-5를 조제하였다.
- [0064] [시료 A-6]
- [0065] 은 분말 71.0중량%, 에폭시 변성 폴리올 수지(DIC제 에피크론 H-201BT60) 5.5중량%, 블록화 이소시아네이트(DIC제 D-550) 7.5중량% 및 테르피네올 16.0중량%를, 3 개의 롤 밀을 이용하여 혼련 교반함으로써 은 페이스트 A-6을 조제하였다.
- [0066] [시료 A-7]

[0067] 은 분말 73.5중량%, 멜라민 수지(미즈이카가쿠제 유반 20SE60) 9.0중량%, 에폭시 수지(나가시마특슈토료제 R-53) 4.0중량%, 경화촉진제(킹인더스트리(KING INDUSTRIES)제 Nacure5225) 1.0중량% 및 테르피네올 12.5중량%를, 3 개의 물 밀을 이용하여 혼련 교반함으로써 은 페이스트 A-7을 조제하였다.

[0068] [시료 A-8]

[0069] 은 분말 53.0중량%, 폴리비닐 아세테이트 수지(니혼고세이카가쿠(日本合成化学)제 PV-500)를 수지 고형량 15중량%로 하여 벤질 알콜에 용해한 바니시 30.0중량% 및 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 17.0중량%를, 3 개의 물 밀을 이용하여 혼련 교반함으로써 은 페이스트 A-8을 조제하였다.

[0070] [시료 A-9]

[0071] 은 분말 53.0중량%, 폴리에틸렌 비닐 아세테이트 수지(니혼유니카(NIHON UNICAR)제 NUC-3160)를 수지 고형분 15중량%로 하여 벤질 알콜에 용해한 바니시 30.0중량% 및 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 17.0중량%를, 3 개의 물 밀을 이용하여 혼련 교반함으로써 은 페이스트 A-9를 조제하였다.

[0072] [시료 A-10]

[0073] 은 분말 66.5중량%, 스티렌 부타디엔 수지 24.0중량%(후지쿠라오요카코우(藤倉應用化工製)제 SBR-5) 및 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 9.5중량%를, 3 개의 물 밀을 이용하여 혼련 교반함으로써 은 페이스트 A-10을 조제하였다.

[0074] <도전체층의 분석>

[0075] 준비한 각 시료를 스크린 인쇄법에 의해 알루미늄 기판 상에 도포하고, 건조 및/또는 경화 후의 막 두께가 약 20  $\mu\text{m}$ 의 도전체층을 형성하고, 그 후, 상술한 방법으로 수소 결합성 성분치  $\gamma^{\text{h}}_2$ 와 분산력 성분치  $\gamma^{\text{d}}_2$ 를 산출하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다. 또한 수지 성분 중의 하이드록실기의 유무는, 니혼분코(日本分光)제 FT-IR 푸리에 변환 적외선 분광 광도계 6200을 이용하여, 하이드록실기의 흡수 스펙트럼 3500 $\text{cm}^{-1}$  부근의 피크의 유무에 의해서 판정하고, 표 1 중에 그 결과를 병기하였다.

[0076] [표 1]

| 은 페이스트 | 수지 바인더                  | 수지 바인더중의 OH기의 유무 | 수소결합성 성분치 $\gamma^{\text{h}}_2$ [mN/m] | 분산력 성분치 $\gamma^{\text{d}}_2$ [mN/m] |
|--------|-------------------------|------------------|----------------------------------------|--------------------------------------|
| 시료A-1  | 부티랄 수지                  | 유                | 6.76                                   | 22.54                                |
| 시료A-2  | 부티랄 수지                  | 유                | 1.63                                   | 23.42                                |
| 시료A-3  | 부티랄 수지, 아크릴 수지          | 유                | 0.42                                   | 26.87                                |
| 시료A-4  | 부티랄 수지, 아크릴 수지          | 유                | 5.75                                   | 21.19                                |
| 시료A-5  | 페놀 수지, 에폭시 수지, 부티랄 수지   | 유                | 0.98                                   | 28.33                                |
| 시료A-6  | 폴리올·블록화 이소시아네이트계 우레탄 수지 | 유                | 3.54                                   | 24.84                                |
| 시료A-7  | 에폭시 수지, 멜라민 수지          | 유                | 5.43                                   | 25.15                                |
| 시료A-8  | 폴리 비닐 아세테이트 수지          | 무                | 15.39                                  | 22.84                                |
| 시료A-9  | 폴리에틸렌 비닐 아세테이트 수지       | 무                | 6.21                                   | 24.91                                |
| 시료A-10 | 스티렌 부타디엔 수지             | 무                | 7.32                                   | 21.77                                |

[0077]

[0078] <카본 페이스트의 준비>

[0079] 카본 페이스트로서, 그래파이트 분말을 포함하는 이하의 3 종류의 그래파이트 페이스트를 준비하였다.

[0080] [시료 G-1]

[0081] 그래파이트 분말 4.8중량%, 폴리에틸렌 비닐 아세테이트 수지 32.5중량%(NUC-3160) 및 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 62.7중량%를, 볼 밀을 이용하여 혼련 교반함으로써 그래파이트 페이스트 G-1을 조제하였다.

[0082] [시료 G-2]

[0083] 그래파이트 분말 8.3중량%, 노볼락 에폭시 수지 12.5중량%(신닛테즈카가쿠제 YDF-2001), 경화제 2.2중량%(나가시마특슈토료제 하드너N) 및 2-부톡시 에탄올 77.0중량%를, 볼 밀을 이용하여 혼련 교반함으로써 그래파이트 페이스트 G-2를 조제하였다.

[0084] [시료 G-3]

[0085] 그라파이트 분말 6.3중량%, 부티랄 수지 4.0중량%(BH-S:KS-5 = 1:1) 및 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 89.7%를, 볼 밀을 이용하여 혼련 교반함으로써 그라파이트 페이스트 G-3을 조제하였다.

[0086] <카본층의 분석>

[0087] 준비한 각 시료를 스프레이 코팅법에 의해 알루미늄 기판 상에 스프레이하고, 건조 및/또는 경화 후의 막 두께가 약 20 μm의 카본층을 형성하였다. 그 후, 상술한 방법에 의해 수소 결합성 성분치  $\gamma^h_1$ 와 분산력 성분치  $\gamma^d_1$ 를 산출하였다. 그 결과를 표 2에 나타낸다. 또한 상술한 방법에 의해 판정한 수지 성분 중의 하이드록실기의 유무를, 표 2에 병기하였다.

[0088] [표 2]

| 그라파이트 페이스트 | 수지 바인더            | 수지 바인더중의 OH기의 유무 | 수소결합성 성분치 $\gamma^h_1$ [mN/m] | 분산력 성분치 $\gamma^d_1$ [mN/m] |
|------------|-------------------|------------------|-------------------------------|-----------------------------|
| 시료G-1      | 폴리에틸렌 비닐 아세테이트 수지 | 무                | 0.47                          | 42.15                       |
| 시료G-2      | 노볼락 에폭시 수지        | 유                | 5.02                          | 34.76                       |
| 시료G-3      | 부티랄 수지            | 유                | 3.82                          | 41.38                       |

[0089]

[0090] <카본층과 도전체층의 조합에 관한 실험>

[0091] 준비한 도전 페이스트와 카본 페이스트를 조합하고, ESR치에 대한 영향이 가장 큰 접촉 저항을 측정하였다.

[0092] [실험예 1]

[0093] 알루미늄 기판 상에 시료 G-1의 그라파이트 페이스트를 이용하여 두께 약 20 μm의 카본층을 형성하고, 그 위에, 시료 A-1의 은 페이스트를 이용하여 1mm×20mm의 가는 선 형상 패턴을 등간격으로 복수개 형성한 후, 150℃에서 60분간의 건조 및/또는 경화에 의해서 시료 기판을 작성하였다. 또한, 동일하게 하여 동일한 시료 기판을 합계 50개 준비하였다.

[0094] 준비한 50개의 시료 기판에 대해, TLM(Transmission Line Model) 법에 근거하여 접촉 저항을 측정한 후, -55℃ ~ 125℃의 열부하 시험을 300회 반복하여 행하였다. 이렇게 하여 히트 사이클 시험을 거친 50개의 시료 기판에 대하여, 다시, 접촉 저항을 측정하였다.

[0095] 얻어진 데이터로부터 이하의 「변동 계수(CV치)」와 「접촉 저항 변화율」을 산출하였다.

[0096] [수학식 2]

[0097] [변동 계수(CV치)] = [히트 사이클 시험 후의 접촉 저항치의 표준 편차]/[히트 사이클 시험 후의 접촉 저항치의 평균치]×100

[0098] [수학식 3]

[0099] [접촉 저항 변화율(%)] = ([히트 사이클 시험 후의 접촉 저항치의 평균치]/[히트 사이클 시험 전의 접촉 저항치의 평균치]×100)-100

[0100] 변동 계수(CV치)가 크면 클 수록, 열 충격에 의한 접촉 저항의 변화(나아가서는 ESR의 변화)의 편차가 크고, 또한 접촉 저항 변화율이 크면 클 수록, 열 이력에 의한 접촉 저항의 열화(나아가서는 ESR의 열화)가 큰 것을 의미한다. 또한, 접촉 저항 변화율이 마이너스인 것은, 열 이력에 의해서 오히려 오히려 향상된 것을 의미한다.

[0101] 실험예 1에서 얻어진 「변동 계수(CV치)」와 「접촉 저항 변화율」을 표 3에 기재하였다. 또한 표 3에, 시료 A-1, 시료 G-1으로 사용한 수지 성분 중의 하이드록실기의 유무의 조합, 수소 결합성 성분치의 차  $\Delta \gamma^h (= \gamma^h_2 - \gamma^h_1)$ , 또한 참고적으로 분산력 성분치의 차  $\Delta \gamma^d (= \gamma^d_2 - \gamma^d_1)$ 를 병기하였다.

[0102] [표 3]

|        | 시료의 조합       | OH기의 조합 | 수소결합성 성분치의 차 $\Delta r^h$ | 분산력 성분치의 차 $\Delta r^d$ | 변동 계수 CV치 | 접촉저항 변화율 (%) |
|--------|--------------|---------|---------------------------|-------------------------|-----------|--------------|
| *실험예1  | [A-1]×[G-1]  | 유×무     | 6.29                      | -19.61                  | 6.35      | 11.9         |
| 실험예2   | [A-1]×[G-2]  | 유×유     | 1.74                      | -12.22                  | 3.12      | -5.3         |
| 실험예3   | [A-1]×[G-3]  | 유×유     | 2.94                      | -18.84                  | 3.47      | -5.7         |
| *실험예4  | [A-2]×[G-1]  | 유×무     | 1.16                      | -18.73                  | 3.22      | 8.9          |
| *실험예5  | [A-2]×[G-2]  | 유×유     | -3.39                     | -11.34                  | 4.75      | -0.2         |
| 실험예6   | [A-2]×[G-3]  | 유×유     | -2.19                     | -17.96                  | 3.32      | -5.2         |
| *실험예7  | [A-3]×[G-1]  | 유×무     | -0.05                     | -15.28                  | 2.35      | 5.8          |
| *실험예8  | [A-3]×[G-2]  | 유×유     | -4.60                     | -7.89                   | 5.55      | -3.2         |
| *실험예9  | [A-3]×[G-3]  | 유×유     | -3.40                     | -14.51                  | 4.52      | -3.1         |
| *실험예10 | [A-4]×[G-1]  | 유×무     | 5.28                      | -20.96                  | 6.32      | 3.1          |
| 실험예11  | [A-4]×[G-2]  | 유×유     | 0.73                      | -13.57                  | 2.64      | -7.0         |
| 실험예12  | [A-4]×[G-3]  | 유×유     | 1.93                      | -20.19                  | 2.98      | -4.8         |
| *실험예13 | [A-5]×[G-1]  | 유×무     | 0.51                      | -13.82                  | 2.93      | 7.4          |
| *실험예14 | [A-5]×[G-2]  | 유×유     | -4.04                     | -6.43                   | 6.38      | 0.7          |
| 실험예15  | [A-5]×[G-3]  | 유×유     | -2.84                     | -13.05                  | 3.41      | -0.5         |
| *실험예16 | [A-6]×[G-1]  | 유×무     | 3.07                      | -17.31                  | 4.33      | 7.5          |
| 실험예17  | [A-6]×[G-2]  | 유×유     | -1.48                     | -9.92                   | 3.36      | 0.1          |
| 실험예18  | [A-6]×[G-3]  | 유×유     | -0.28                     | -16.54                  | 2.30      | 0.4          |
| *실험예19 | [A-7]×[G-1]  | 유×무     | 4.96                      | -17.00                  | 5.19      | 2.8          |
| 실험예20  | [A-7]×[G-2]  | 유×유     | 0.41                      | -9.61                   | 2.37      | -2.6         |
| 실험예21  | [A-7]×[G-3]  | 유×유     | 1.61                      | -16.23                  | 2.78      | 0.3          |
| *실험예22 | [A-8]×[G-1]  | 무×무     | 14.92                     | -19.31                  | 8.02      | 12.6         |
| *실험예23 | [A-8]×[G-2]  | 무×유     | 10.37                     | -11.92                  | 5.39      | 7.2          |
| *실험예24 | [A-8]×[G-3]  | 무×유     | 11.57                     | -18.54                  | 8.63      | 9.6          |
| *실험예25 | [A-9]×[G-1]  | 무×무     | 5.74                      | -17.24                  | 9.81      | 10.2         |
| *실험예26 | [A-9]×[G-2]  | 무×유     | 1.19                      | -9.85                   | 3.17      | 8.4          |
| *실험예27 | [A-9]×[G-3]  | 무×유     | 2.39                      | -16.47                  | 3.44      | 7.5          |
| *실험예28 | [A-10]×[G-1] | 무×무     | 6.85                      | -20.38                  | 7.53      | 1.5          |
| *실험예29 | [A-10]×[G-2] | 무×유     | 2.30                      | -12.99                  | 2.69      | 2.7          |
| *실험예30 | [A-10]×[G-3] | 무×유     | 3.50                      | -19.61                  | 5.85      | 2.4          |

[0103]

[0104] [실험예 2 ~ 30]

[0105] 표 3에 기재되어 있는 시료의 조합으로, 실험예 1와 동일한 시험과 측정을 행하였다. 그 결과를 표 3에 병기하였다.

[0106] <평가·검토>

[0107] 표 3 중에 \*가 부여되어 있는 예는 본 발명의 범위를 벗어나는 것이다.

[0108] 동 표로부터 명백한 바와 같이, 도전체층, 카본층의 어느 한쪽만이라도 하이드록실기를 함유하지 않는 경우 열 이력에 의해 접촉 저항이 상승하는데 반하여, 둘 다 하이드록실기를 함유하는 경우는 접촉 저항이 저하하거나, 상승한 경우라도 1% 미만으로 수습되고 있다.

[0109] 또한, 수소 결합성 성분치의 차  $\Delta r^h$ 의 절대치가 3 이하인 경우는 변동 계수 CV치는 3.5 이하이며, 열 이력에 의한 편차가 매우 억제되고 있지만,  $\Delta r^h$ 의 절대치가 3을 넘으면 변동 계수 CV치가 급격하게 상승한다.

[0110] 본 발명은, 전자 부품이나 전기 부품에 이용되는 고체 전해 커패시터 소자에 대해서 적용할 수 있다.

## 부호의 설명

[0111] 1: 고체 커패시터 소자

11: 밸브 작용 금속 소결체(양극체)

12: 산화 피막(유전체층)

13: 고체 전해질층

14: 카본층

15: 도전체층

도면

도면1

