



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년09월06일  
(11) 등록번호 10-1305900  
(24) 등록일자 2013년09월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01G 9/00 (2006.01) H01G 9/28 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2006-0067405  
(22) 출원일자 2006년07월19일  
심사청구일자 2011년07월19일  
(65) 공개번호 10-2007-0011164  
(43) 공개일자 2007년01월24일  
(30) 우선권주장  
10 2005 033 839.9 2005년07월20일 독일(DE)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2005109252 A  
KR1020050037377 A  
JP2005068166 A  
JP09306788 A

(73) 특허권자  
하.체. 스타르크 게엠베하  
독일 데-38642 고스라르 임 슐레예케 78-91  
(72) 발명자  
메르케르, 우도  
독일 51105 켈른 인 데르 레텐 36  
부쑤우, 클라우스  
독일 57250 넷펜 오베르린베그 8  
(74) 대리인  
김영, 장수길

전체 청구항 수 : 총 37 항

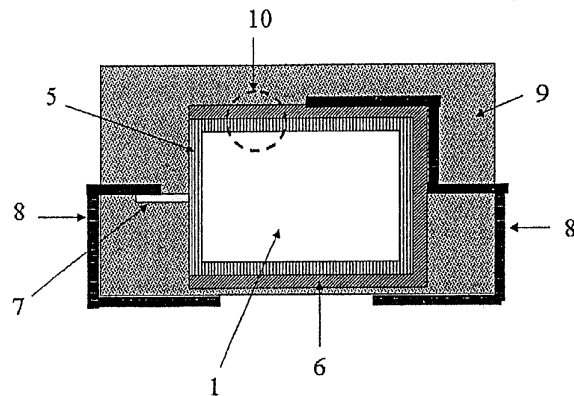
심사관 : 정소연

(54) 발명의 명칭 중합체 외층을 갖는 전해 커패시터 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 낮은 등가 직렬 저항 및 낮은 누설 전류를 갖는, 전도성 중합체로 이루어진 고체 전해질 및 전도성 중합체를 함유하는 외층으로 구성된 전해 커패시터의 제조 방법, 상기 방법으로 제조된 전해 커패시터 및 이러한 전해 커패시터의 용도에 관한 것이다.

대표도 - 도1



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

전극 재료의 다공성 전극체,

상기 전극 재료의 표면을 피복하는 유전체, 및

유전체 표면의 전체 또는 일부를 피복하고 전도성 물질을 포함하는 고체 전해질을 포함하는 커패시터 본체에,

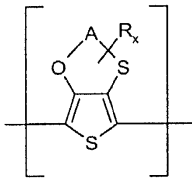
1종 이상의 임의로 치환된 폴리아닐린, 하기 화학식 1 또는 2의 반복 단위 또는 하기 화학식 1 및 2의 반복 단위를 갖는 1종 이상의 임의로 치환된 폴리티오펜 또는 이들의 혼합물을 함유하는 전기 전도성 중합체의 입자 b), 결합제 c) 및 분산제 d)를 포함하는 분산액 a)를 도포하는 단계, 및

전기 전도성 중합체 외층을 형성하기 위해 분산제 d)를 부분적으로 또는 완전히 제거하거나, 결합제 c)를 경화시키거나, 또는 분산제 d)를 부분적으로 또는 완전히 제거하고 결합제 c)를 경화시키는 단계를 임의로 포함하며,

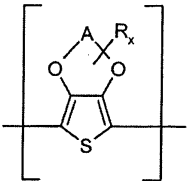
분산액 a) 중 입경이 700 nm 미만인 전도성 중합체의 입자 b)의 비율이 분산액의 고체 함량의 5 중량% 이상을 구성하고,

분산액 a) 중 입자 b), 결합제 c) 및 분산제 d) 이외에, 입경이 0.7 내지 20  $\mu\text{m}$ 인 고체 입자 e)를 함유하는, 전해 커패시터의 제조 방법.

<화학식 1>



<화학식 2>



(식 중,

A는 임의로 치환된  $\text{C}_1$  내지  $\text{C}_5$  알킬렌 라디칼이고,

R은 선형 또는 분지형의, 임의로 치환된  $\text{C}_1$  내지  $\text{C}_{18}$  알킬 라디칼, 임의로 치환된  $\text{C}_5$  내지  $\text{C}_{12}$  시클로알킬 라디칼, 임의로 치환된  $\text{C}_6$  내지  $\text{C}_{14}$  아릴 라디칼, 임의로 치환된  $\text{C}_7$  내지  $\text{C}_{18}$  아르알킬 라디칼, 임의로 치환된  $\text{C}_1$  내지  $\text{C}_4$  히드록시알킬 라디칼 또는 히드록실 라디칼이며,

x는 0 내지 8의 정수이고,

복수개의 라디칼 R이 A에 결합된 경우, 이들 R은 동일하거나 상이할 수 있음)

### 청구항 2

제1항에 있어서, 분산액 a) 중 전도성 중합체의 입자 b)의 평균 입경이 5 내지 500 nm인 전해 커패시터의 제조 방법.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 고체 입자 e)가 전기 전도성 중합체를 기재로 하는 것인 전해 커패시터의 제조 방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 고체 입자 e)가 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)을 기재로 하는 것인 전해 커패시터의 제조 방법.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 고체 입자 e)가 충전제를 기재로 하는 것인 전해 커패시터의 제조 방법.

#### 청구항 6

제5항에 있어서, 충전제가 카르보네이트, 실리케이트, 실리카, 황산칼슘, 황산바륨, 수산화알루미늄, 유리 섬유, 유리구 (glass bulb), 목재 가루, 셀룰로오스 분말, 카본 블랙, 산화규소 또는 이산화규소인 전해 커패시터의 제조 방법.

#### 청구항 7

제5항에 있어서, 충전제가 탄산칼슘, 카본 (carbon), 흑연, 카본 블랙, 금속, 금속 산화물, 세라믹, 실리케이트, 실리콘, 석영, 유리, 침전된 실리카, 화성 (pyrogenic) 실리카 또는 실리카 졸인 전해 커패시터의 제조 방법.

#### 청구항 8

제1항에 있어서, 분산액 a) 중 입자 b)의 폴리티오펜이 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)인 전해 커패시터의 제조 방법.

#### 청구항 9

제1항에 있어서, 분산액 a)가 1종 이상의 중합체 음이온을 추가로 함유하는 전해 커패시터의 제조 방법.

#### 청구항 10

제9항에 있어서, 중합체 음이온이 중합체 카르복실산 또는 술폰산의 음이온인 전해 커패시터의 제조 방법.

#### 청구항 11

제1항에 있어서, 분산액 a) 중에 함유된 결합제 c)가 중합체 유기 결합제인 전해 커패시터의 제조 방법.

#### 청구항 12

제1항에 있어서, 결합제 c)의 고체 함량 (중량%) 대 고체 입자 e)의 고체 함량의 비율이 1:2 초과인 전해 커패시터의 제조 방법.

#### 청구항 13

제1항에 있어서, 도포 이전에 분산액 a)의 pH가 1 내지 8로 조정되는 것인 전해 커패시터의 제조 방법.

#### 청구항 14

제1항에 있어서, 분산액 a)의 점도가 ( $100 \text{ s}^{-1}$ 의 전단 속도에서 측정시) 10 내지 1500 mPas인 전해 커패시터의 제조 방법.

#### 청구항 15

제1항에 있어서, 분산액 a) 중에 함유된 분산제 d)가 유기 용매, 물 또는 유기 용매와 물의 혼합물인 전해 커패시터의 제조 방법.

#### 청구항 16

제1항에 있어서, 분산액 a)가 1종 이상의 가교제, 1종 이상의 계면활성제, 1종 이상의 추가의 첨가제 또는 이들

의 혼합물을 추가로 함유하는 전해 커패시터의 제조 방법.

#### 청구항 17

제16항에 있어서, 분산액 a) 중에 함유된 추가의 첨가제가 에테르, 락톤, 아미드 또는 락탐기 함유 화합물, 술폰, 술폰시드, 당, 당 유도체, 당 알코올, 푸란 유도체, 디알코올 또는 폴리알코올, 또는 이들의 혼합물인 전해 커패시터의 제조 방법.

#### 청구항 18

제1항에 있어서, pH 민감성 유전체의 경우에 분산액 a)의 pH가 4 내지 8로 조정되는 것인 전해 커패시터의 제조 방법.

#### 청구항 19

제1항에 있어서, 분산액 a) 중 입자 e)의 비율이 분산액 a)의 고체 함량의 5 중량% 이상인 전해 커패시터의 제조 방법.

#### 청구항 20

제1항에 있어서, 고체 함량을 기준으로 분산액 a) 중 입경이 700 nm 미만인 입자 b)의 비율이 분산액의 고체 함량의 10 중량% 이상인 전해 커패시터의 제조 방법.

#### 청구항 21

제1항에 있어서, 고체 함량을 기준으로 분산액 a) 중 입경이 500 nm 미만인 입자 b)의 비율이 분산액의 고체 함량의 5 중량% 이상인 전해 커패시터의 제조 방법.

#### 청구항 22

제1항에 있어서, 분산액 a) 중 고체 입자 e)의 평균 입경이 1  $\mu\text{m}$  내지 10  $\mu\text{m}$ 인 전해 커패시터의 제조 방법.

#### 청구항 23

제1항에 있어서, 분산액 a) 중 고체 입자 e)의 입경 분포값  $d_{10}$ 이 0.9  $\mu\text{m}$  초과이고  $d_{90}$  값이 15  $\mu\text{m}$  미만인 전해 커패시터의 제조 방법.

#### 청구항 24

제9항에 있어서, 상기 중합체 음이온이 폴리스티렌 술폰산이고,

결합제 c)의 고체 함량 (중량%) 대 고체 입자 e)의 고체 함량의 비율이 1:1 초과이고,

분산액 a) 중 평균 입경이 1  $\mu\text{m}$  내지 5  $\mu\text{m}$ 인 입자 e)의 비율이 분산액 a)의 고체 함량의 15 중량% 이상이고 분산액 a) 중 고체 입자 e)의 입경 분포값  $d_{10}$ 이 1.2  $\mu\text{m}$  초과이고  $d_{90}$  값이 8  $\mu\text{m}$  미만이고,

분산액 a) 중 입경이 700 nm 미만인 입자 b)의 비율이 분산액의 고체 함량을 기준으로 15 중량% 이상이고 입경이 400 nm 미만인 입자 b)의 비율이 분산액의 고체 함량을 기준으로 15 중량% 이상인 전해 커패시터의 제조 방법.

#### 청구항 25

제1항에 있어서, 고체 전해질의 전도성 물질이 전도성 중합체인 전해 커패시터의 제조 방법.

#### 청구항 26

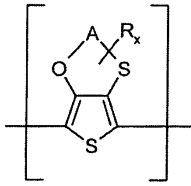
제25항에 있어서, 고체 전해질 중에 함유된 전도성 중합체가 임의로 치환된 폴리티오펜, 폴리피롤 또는 폴리아닐린인 전해 커패시터의 제조 방법.

#### 청구항 27

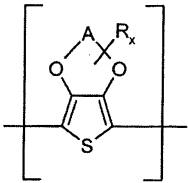
제26항에 있어서, 고체 전해질 중에 함유된 전도성 중합체가 하기 화학식 1 또는 2의 반복 단위 또는 하기 화학

식 1 및 2의 반복 단위를 갖는 폴리티오펜인 전해 커패시터의 제조 방법.

<화학식 1>



<화학식 2>



(식 중,

A는 임의로 치환된 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>5</sub> 알킬렌 라디칼이고,

R은 선형 또는 분지형의, 임의로 치환된 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>18</sub> 알킬 라디칼, 임의로 치환된 C<sub>5</sub> 내지 C<sub>12</sub> 시클로알킬 라디칼, 임의로 치환된 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>14</sub> 아릴 라디칼, 임의로 치환된 C<sub>7</sub> 내지 C<sub>18</sub> 아르알킬 라디칼, 임의로 치환된 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>4</sub> 히드록시알킬 라디칼 또는 히드록실 라디칼이며,

x는 0 내지 8의 정수이고,

복수개의 라디칼 R이 A에 결합된 경우, 이들 R은 동일하거나 상이할 수 있음)

#### 청구항 28

제27항에 있어서, 고체 전해질 중에 함유된 전도성 중합체가 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)인 전해 커패시터의 제조 방법.

#### 청구항 29

제1항에 있어서, 고체 전해질이 단량체 음이온을 함유하는 것인 전해 커패시터의 제조 방법.

#### 청구항 30

제1항에 있어서, 전극체의 전극 재료가 백브 금속 또는 백브 금속에 필적하는 전기적 특성을 갖는 화합물인 전해 커패시터의 제조 방법.

#### 청구항 31

제30항에 있어서, 백브 금속 또는 백브 금속에 필적하는 전기적 특성을 갖는 화합물이 탄탈륨, 니오븀, 알루미늄, 티타늄, 지르코늄, 하프늄, 바나듐, 이들 금속 1종 이상과 다른 원소와의 화합물 또는 합금, 또는 NbO 또는 NbO와 다른 원소와의 화합물 또는 합금인 전해 커패시터의 제조 방법.

#### 청구항 32

제1항에 있어서, 유전체가 백브 금속의 산화물 또는 백브 금속에 필적하는 전기적 특성을 갖는 화합물의 산화물인 전해 커패시터의 제조 방법.

#### 청구항 33

제1항에 있어서, 분산액 a)의 도포 및 전기 전도성 중합체 외층의 형성 후, 커패시터에 추가의 전기 전도성 외

부 접촉부가 임의로 제공되고, 커패시터가 임의로 접촉되고 캡슐화되는 것인 전해 커패시터의 제조 방법.

#### 청구항 34

제1항에 따른 방법에 의해 제조되는 전해 커패시터.

#### 청구항 35

제34항에 있어서, 중합체 외층의 평균 층 두께가 1 내지 100  $\mu\text{m}$ 인 전해 커패시터.

#### 청구항 36

제34항에 있어서, 전해 커패시터의 전하-질량 비율이 유전체로 피복된 전극체의 중량을 기준으로 10,000  $\mu\text{C/g}$  초과인 전해 커패시터.

#### 청구항 37

제34항에 따른 전해 커패시터를 포함하는 전자 회로.

### 명 세 서

#### 발명의 상세한 설명

##### 발명의 목적

##### 종래기술의 문헌 정보

- [0014] [문헌 1] 유럽 특허 명세서 EP-A 제340 512호
- [0015] [문헌 2] 일본 특허 출원 JP-A 제2003-188052호
- [0016] [문헌 3] EP-A-637043
- [0017] [문헌 4] 일본 특허 출원 JP-A 제2001-102255호
- [0018] [문헌 5] 일본 특허 출원 JP-A 제2001-060535호
- [0019] [문헌 6] US-P 제6,001,281호
- [0020] [문헌 7] EP-A-1524678
- [0021] [문헌 8] Houben Weyl, Prozessen der organischen Chemie, vol. E 20 Makromolekulare Stoffe, part 2, (1987), p. 1141 ff
- [0022] [문헌 9] L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik & J. R. Reynolds, Adv. Mater. 12 (2000) 481-494
- [0023] [문헌 10] P. Blanchard, A. Cappon, E. Levillain, Y. Nicolas, P. Frere and J. Roncali, Org. Lett. 4(4), 2002, p. 607-609]
- [0024] [문헌 11] J. Polym. Sc. Part A Polymer Chemistry vol. 26, p. 1287 (1988)
- [0025] [문헌 12] Y. Kudoh et al. in Journal of Power Sources 60 (1996) 157-163
- [0026] [문헌 13] EP-A 제440 957호
- [0027] <관련 출원>
- [0028] 본 출원은 전문이 모든 유용한 목적을 위해 참조로 도입된 2005년 7월 20일 출원된 독일 특허 제10 2005 033 839호에 따른 이익을 청구한다.

##### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- [0029] 본 발명은 낮은 등가 직렬 저항 및 낮은 누설 전류를 갖는, 전도성 중합체로 이루어진 고체 전해질 및 전도성 중합체를 함유하는 외층으로 이루어진 전해 커패시터의 제조 방법, 상기 방법으로 제조된 전해 커패시터 및 이

러한 전해 커패시터의 용도에 관한 것이다.

- [0030] 통상의 고체 전해 커패시터는 일반적으로 다공성 금속 전극, 금속 표면 상에 위치하는 산화물 층, 다공성 구조체로 혼입되는 전기 전도성 고체, 은 층과 같은 외부 전극 (접촉부) 및 추가의 전기 접촉부 및 캡슐화부로 구성된다.
- [0031] 고체 전해 커패시터의 예로는, 전하 전달 착물, 이산화망간 또는 중합체 고체 전해질을 갖는 탄탈륨, 알루미늄, 니오븀 및 산화니오븀 커패시터가 있다. 다공체의 사용은 큰 표면적으로 인해 작은 공간에서 매우 높은 정전용량 밀도, 즉 높은 전기 정전용량이 얻어질 수 있다는 이점을 갖는다.
- [0032]  $\pi$ -공액 중합체는 높은 전기 전도도로 인해 고체 전해질로서 특히 적합하다.  $\pi$ -공액 중합체는 또한 전도성 중합체 또는 합성 금속으로도 언급된다. 가공성, 중량 및 화학적 개질에 의한 표적화된 특성 조절면에서 중합체가 금속에 비해 이점을 갖기 때문에  $\pi$ -공액 중합체는 경제적으로 더욱 더 중요해지고 있다. 공지된  $\pi$ -공액 중합체의 예로는 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리아닐린, 폴리아세틸렌, 폴리페닐렌 및 폴리(p-페닐렌-비닐렌)이 있으며, 흔히 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)으로도 언급되는 폴리-3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)티오펜은 산화된 형태에서 매우 높은 전도도를 갖기 때문에 특히 중요하고 산업적으로 사용되는 폴리티오펜이다.
- [0033] 전자 분야의 기술 개발에는 매우 낮은 등가 직렬 저항 (ESR)을 갖는 고체 전해 커패시터가 더욱 더 요구되고 있다. 이에 대한 이유는, 예를 들어 집적 회로에서의 로직 전압의 감소, 보다 높은 집적 밀도 및 클럭 주파수 (clock frequency)의 증가 때문이다. 또한, 낮은 ESR은 에너지 소모를 감소시키고, 이것은 이동식 배터리-작동 분야에 특히 유리하다. 따라서, 고체 전해 커패시터의 ESR을 가능한 한 낮은 값으로 감소시킬 것이 요구된다.
- [0034] 유럽 특허 명세서 EP-A 제340 512호에는 3,4-에틸렌-1,2-디옥시티오펜으로 이루어진 고체 전해질의 제조 및 산화성 중합에 의해 제조된 그의 양이온성 중합체의 전해 커패시터에서 고체 전해질로서의 용도가 기재되어 있다. 고체 전해 커패시터에서의 전하 전달 착물 또는 이산화망간에 대한 대체물로서의 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)은 더 높은 전기 전도도로 인해 커패시터의 등가 직렬 저항을 감소시키고 주파수 거동을 개선시킨다.
- [0035] 낮은 ESR 이외에도, 최신 고체 전해 커패시터에는 낮은 누설 전류 및 외부 응력에 대한 양호한 안정성이 요구된다. 커패시터 애노드의 누설 전류를 크게 증가시킬 수 있는 높은 기계적 응력이 제조 공정 중, 특히 커패시터 애노드가 캡슐화되는 공정 중에 발생한다.
- [0036] 이러한 응력에 대한 안정성 및 그에 따른 낮은 누설 전류는 주로 커패시터 애노드 상의 전도성 중합체로 이루어진 대략 5 내지 50  $\mu\text{m}$  두께의 외층에 의해 달성될 수 있다. 이러한 층은 커패시터 애노드와 캐소드면의 전극 사이의 기계적 완충물로서 사용된다. 이것은, 은 층 (접촉부)이 예를 들어 기계적 응력하에서 유전체에 직접 접촉되는 것을 막거나 이를 손상시켜 커패시터의 누설 전류가 증가되는 것을 막는다. 전도성 중합체 외층 자체는, 완충 효과에도 불구하고 외부 애노드 표면 상의 유전체에 발생하는 비교적 작은 결함이 그 결함 지점에서의 전류에 의해 파괴되는 외층의 전도도에 의해 전기적으로 절연되는, 소위 자가 치유 (self-healing) 거동을 나타내어야 한다.
- [0037] 동일계 중합에 의해 두꺼운 중합체 외층을 형성하기는 매우 어렵다. 이 방법에서는 층 형성을 위해 코팅 사이클이 매우 여러회 요구된다. 여러회의 코팅 사이클의 결과로, 외층은 매우 불균일하게 코팅되고, 특히 커패시터 애노드의 연부가 종종 부적절하게 피복된다. 일본 특허 출원 JP-A 제2003-188052호에는 균일한 연부 피복에는 비용이 많이 드는 공정 파라미터들의 조정이 요구된다고 기술하고 있다. 그러나, 이것은 제조 공정을 중단시키기 매우 쉽다. 보다 급속한 층 형성을 위해 결합제를 첨가하는 것 또한 어려운데, 결합제 물질이 산화성 동일계 중합을 방해하기 때문이다. 또한, 일반적으로 동일계에서 중합된 층은 세척에 의해 잔류 염을 제거해야 하며, 이로 인해 중합체 층 내에 홀이 형성된다.
- [0038] 양호한 연부 피복을 갖는 조밀한 전기 전도성 외층은 전기화학적 중합에 의해 달성될 수 있다. 그러나, 전기화학적 중합에는, 우선 전도성 호일을 커패시터 애노드의 절연 산화물 층 상에 침착시킨 후, 상기 층을 각각의 개별 커패시터에 대해 전기적으로 접촉시킬 것이 요구된다. 이러한 접촉은 대량 생산시 매우 값비싸고, 산화물 층을 손상시킬 수 있다.
- [0039] 커패시터 상의 전도성 외층은 또한 전도성 중합체의 분말을 결합제와 혼합하고 상기 혼합물을 커패시터 본체에도포함으로써 제조될 수 있다. 그러나, 개별 분말 입자 간의 높은 접촉 저항은 과도한 전기 저항을 초래하여 낮은 ESR을 갖는 고체 전해 커패시터의 제조를 방해한다.
- [0040] EP-A-637043에서는, 전도성 분말의 첨가는 화학적 동일계 중합에 의해 제조된 외층의 불균일도를 현저히 증가시

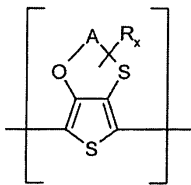
켜, 흑연 외층과 중합체 필름 간의 접착력을 향상시켜 더 낮은 ESR 값 및 손실 인자가 달성된다. 그러나, 상기 방법의 단점은 중합체 외층이 매우 불균일해진다는 점이다 (불균일도: 10 내지 50  $\mu\text{m}$ ). 낮은 ESR을 달성하기 위해서는 중합체 외층의 전체 두께는 5 내지 50  $\mu\text{m}$ 를 초과해서는 안되므로, 이러한 높은 불균일도로 인해 외층이 국부적으로 매우 얇아져서 높은 누설 전류를 발생시킨다. 또한, 중합체 외층의 불균일한 지점에서 전압 피크 및 전기 방전이 발생할 수 있다.

[0041] 일본 특허 출원 JP-A 제2001-102255호 및 JP-A 제2001-060535호에서는, 폴리에틸렌디옥시티오펜/폴리스티렌 술폰산 (PEDT/PSS) (폴리에틸렌디옥시티오펜/폴리스티렌 술폰산 착물 또는 PEDT/PSS 착물로도 언급됨)의 층을 산화물 필름에 직접 도포하여 산화물 필름을 보호하고 상기 산화물 필름에 대한 고체 전해질의 접착을 향상시켰다. 그 후, 동일계 중합에 의해 또는 테트라시아노퀴노디메탄염 용액을 커패시터 애노드에 함침시킴으로써 상기 층에 외층을 도포하였다. 그러나, 상기 방법은 PEDT/PSS 착물이 작은 기공을 갖는 다공성 애노드체로는 침투되지 않는다는 단점이 있다. 결과적으로, 최선의 고도의 다공성 애노드 물질을 사용할 수 없다.

[0042] US-P 제6,001,281호의 실시예에는, 동일계에서 제조된 폴리에틸렌디옥시티오펜 (PEDT)으로 이루어진 고체 전해질 및 PEDT/PSS 착물로 이루어진 외층을 갖는 커패시터가 기재되어 있다. 그러나, 이들 커패시터의 단점은 130 m $\Omega$  이상의 높은 ESR을 갖는다는 것이다.

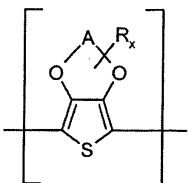
[0043] EP-A-1524678에서는, 1종 이상의 중합체 음이온 및 1종 이상의 임의로 치환된 폴리아닐린 및(또는) 하기 화학식 1 또는 2의 반복 단위 또는 하기 화학식 1 및 2의 반복 단위를 갖는 1종 이상의 폴리티오펜 및 결합체를 함유하는 분산액을 도포함으로써 중합체 외층을 제조한다. 상기 방법에 의해 연부의 피복은 개선될 수 있지만, 신뢰성 있게 재현가능한 밀도를 갖는 중합체 외층의 제조는 허용되지 않는다.

### 화학식 1



[0044]

### 화학식 2



[0045]

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

[0046] 따라서, 양호한 연부 피복을 갖는 조밀한 중합체 외층이 간단하고 신뢰성 있게 재현가능한 방식으로 제조될 수 있는, 낮은 등가 직렬 저항 (ESR)을 갖는 고체 전해 커패시터의 개선된 제조 방법에 대한 필요성이 여전히 존재한다. 따라서, 본 발명의 목적은 이러한 방법 및 이러한 방법에 의해 개선된 커패시터를 제공하는 것이었다.

[0047] <발명의 개요>

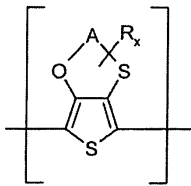
[0048] 놀랍게도, 입경이 700 nm 미만인 폴리아닐린 및(또는) 폴리티오펜의 입자, 결합체 및 입경이 0.7  $\mu\text{m}$  내지 20  $\mu\text{m}$ 인 고체 입자를 함유하는 분산액이 상기 요건을 충족시킨다는 것이 밝혀졌다.

[0049] 놀랍게도, 분산액 중 입경이 0.7  $\mu\text{m}$  내지 20  $\mu\text{m}$ 인 굵은 고체 입자는 전해 커패시터 상의 외층 형성에 상당한 영향을 끼친다. 코너 및 연부 피복은 실질적으로 이들 입자에 의해 개선된다. 입경이 700 nm 미만인 폴리아닐린 및(또는) 폴리티오펜의 입자는 양호한 층 전도도를 초래하여 커패시터의 낮은 ESR을 보장할 뿐만 아니라 고체 입자로 인한 불균일도를 평탄화시킨다. 균일한 두께, 즉 낮은 불균일도를 갖는 조밀하고 치밀한 층 때문에 낮은 누설 전류를 갖는 커패시터가 얻어진다.



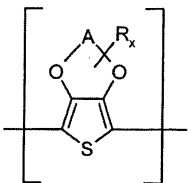
- [0050] 따라서, 본 발명은 적어도
- [0051] 전극 재료의 다공성 전극체,
- [0052] 상기 전극 재료의 표면을 피복하는 유전체, 및
- [0053] 유전체 표면의 전체 또는 일부를 피복하는 전도성 물질, 바람직하게는 전도성 중합체를 적어도 포함하는 고체 전해질을 포함하는 커패시터 본체에,
- [0054] 1종 이상의 임의로 치환된 폴리아닐린 및(또는) 하기 화학식 1 또는 2의 반복 단위 또는 하기 화학식 1 및 2의 반복 단위를 갖는 1종 이상의 폴리티오펜을 함유하는 전기 전도성 중합체의 입자 b), 결합제 c) 및 분산제 d)를 적어도 함유하는 분산액 a)를 도포하는 단계, 및
- [0055] 전기 전도성 중합체 외층을 형성하기 위해 분산제 d)를 적어도 부분적으로 제거하고(하거나) 결합제 c)를 경화시키는 단계를 포함하며,
- [0056] 분산액 a) 중 입경이 700 nm 미만인 전도성 중합체의 입자 b)의 비율이 분산액의 고체 함량의 5 중량% 이상이고,
- [0057] 분산액 중 성분 b) 내지 d) 이외에, 입경이 0.7 내지 20  $\mu\text{m}$ 인 고체 입자 e)를 또한 함유하는 전해 커패시터의 제조 방법을 제공한다.

[0058] <화학식 1>



[0059]

[0060] <화학식 2>



[0061]

[0062] (식 중,

[0063] A는 임의로 치환된  $C_1$  내지  $C_5$  알킬렌 라디칼이고,

[0064] R은 선형 또는 분지형의, 임의로 치환된  $C_1$  내지  $C_{18}$  알킬 라디칼, 임의로 치환된  $C_5$  내지  $C_{12}$  시클로알킬 라디칼, 임의로 치환된  $C_6$  내지  $C_{14}$  아릴 라디칼, 임의로 치환된  $C_7$  내지  $C_{18}$  아르알킬 라디칼, 임의로 치환된  $C_1$  내지  $C_4$  히드록시알킬 라디칼 또는 히드록실 라디칼이며,

[0065] x는 0 내지 8의 정수이고,

[0066] 복수개의 라디칼 R이 A에 결합된 경우, 이들 R은 동일하거나 상이할 수 있음)

### 발명의 구성 및 작용

[0067] 본 발명은

[0068] 전극 재료의 다공성 전극체,

[0069] 상기 전극 재료의 표면을 피복하는 유전체, 및

[0070] 유전체 표면의 전체 또는 일부를 피복하는 전도성 물질, 바람직하게는 전도성 중합체를 적어도 포함하는 고체

전해질을 포함하는 커패시터 본체에,

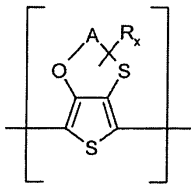
[0071] 1종 이상의 임의로 치환된 폴리아닐린 및(또는) 하기 화학식 1 또는 2의 반복 단위 또는 하기 화학식 1 및 2의 반복 단위를 갖는 1종 이상의 폴리티오펜을 함유하는 전기 전도성 중합체의 입자 b), 결합제 c) 및 분산제 d)를 적어도 포함하는 분산액 a)를 도포하는 단계, 및

[0072] 전기 전도성 중합체 외층을 형성하기 위해 분산제 d)를 적어도 부분적으로 제거하고(하거나) 결합제 c)를 경화시키는 단계를 포함하며,

[0073] 분산액 a) 중 입경이 700 nm 미만인 전도성 중합체의 입자 b)의 비율이 분산액의 고체 함량의 5 중량% 이상을 구성하고,

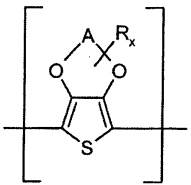
[0074] 분산액 중 성분 b) 내지 d) 이외에, 입경이 0.7 내지 20  $\mu\text{m}$ 인 고체 입자 e)를 또한 함유하는 전해 커패시터의 제조 방법에 관한 것이다.

[0075] <화학식 1>



[0076]

[0077] <화학식 2>



[0078]

[0079] (식 중,

[0080] A는 임의로 치환된  $\text{C}_1$  내지  $\text{C}_5$  알킬렌 라디칼이고,

[0081] R은 선형 또는 분지형의, 임의로 치환된  $\text{C}_1$  내지  $\text{C}_{18}$  알킬 라디칼, 임의로 치환된  $\text{C}_5$  내지  $\text{C}_{12}$  시클로알킬 라디칼, 임의로 치환된  $\text{C}_6$  내지  $\text{C}_{14}$  아릴 라디칼, 임의로 치환된  $\text{C}_7$  내지  $\text{C}_{18}$  아르알킬 라디칼, 임의로 치환된  $\text{C}_1$  내지  $\text{C}_4$  히드록시알킬 라디칼 또는 히드록실 라디칼이며,

[0082] x는 0 내지 8의 정수이고,

[0083] 복수개의 라디칼 R이 A에 결합된 경우, 이들 R은 동일하거나 상이할 수 있음)

[0084] 분산액 중 고체 입자 e)의 비율은 바람직하게는 분산액의 고체 함량의 5 중량% 이상이다.

[0085] 화학식 1 및 2는 x회 치환기 R이 알킬렌 라디칼 A에 결합될 수 있는 것으로 이해해야 한다.

[0086] 입자 b)의 입경은 예를 들어, 초원심분리 측정에 의해 결정된다. 입자 b)의 입경 분포는 입경의 함수로 분산액 중 입자의 질량 분포와 관련된다.

[0087] 분산액 중 고체 입자 e)의 입경은 예를 들어, 레이저 회절 측정에 의해 결정된다. 이들 고체 입자의 입경 분포는 입경의 함수로서 분산액 중 고체 입자 e)의 부피 분포와 관련된다.

[0088] 분산액 a)에서, 입경이 700 nm 미만인 입자 b)의 비율은 분산액의 고체 함량을 기준으로 바람직하게는 10 중량% 이상, 특히 바람직하게는 15 중량% 이상이다.

[0089] 입경이 500 nm 미만인 입자 b)의 비율은 분산액 a)의 고체 함량을 기준으로 특히 바람직하게는 5 중량% 이상, 더 특히 바람직하게는 10 중량% 이상, 더욱 더 특히 바람직하게는 15 중량% 이상이다.

[0090] 입경이 400 nm 미만인 입자 b)의 비율은 분산액 a)의 고체 함량을 기준으로 특히 바람직하게는 5 중량% 이상,

더 특히 바람직하게는 10 중량% 이상, 더욱 더 특히 바람직하게는 15 중량% 이상이다.

- [0091] 본 발명에 따른 방법에서, 분산액 a) 중 전도성 중합체의 입자 b)의 평균 입경은 바람직하게는 5 내지 500 nm, 특히 바람직하게는 10 내지 300 nm이다.
- [0092] 입경이 0.7  $\mu\text{m}$  내지 20  $\mu\text{m}$ 인 고체 입자 e)의 비율은 분산액 a)의 고체 함량을 기준으로 바람직하게는 10 중량% 이상, 특히 바람직하게는 15 중량% 이상이다.
- [0093] 입경이 1  $\mu\text{m}$  내지 10  $\mu\text{m}$ 인 고체 입자 e)의 비율은 분산액 a)의 고체 함량을 기준으로 특히 바람직하게는 5 중량% 이상, 더 특히 바람직하게는 10 중량% 이상, 더욱 더 특히 바람직하게는 15 중량% 이상이다.
- [0094] 입경이 1  $\mu\text{m}$  내지 5  $\mu\text{m}$ 인 고체 입자 e)의 비율은 분산액 a)의 고체 함량을 기준으로 특히 바람직하게는 5 중량% 이상, 더 특히 바람직하게는 10 중량% 이상, 더욱 더 특히 바람직하게는 15 중량% 이상이다.
- [0095] 분산액 a)에서, 고체 입자 e)의 평균 입경은 바람직하게는 1  $\mu\text{m}$  내지 10  $\mu\text{m}$ , 특히 바람직하게는 1  $\mu\text{m}$  내지 5  $\mu\text{m}$ 이다.
- [0096] 분산액 a)에서, 고체 입자 e)의 입경 분포값  $d_{10}$ 은 바람직하게는 0.9  $\mu\text{m}$  초과이고,  $d_{90}$  값은 15  $\mu\text{m}$ 미만이고, 특히 바람직하게는  $d_{10}$  값은 1  $\mu\text{m}$  초과이고,  $d_{90}$  값은 10  $\mu\text{m}$  미만이며, 더욱 더 특히 바람직하게는  $d_{10}$  값은 1.2  $\mu\text{m}$  초과이고,  $d_{90}$  값은 8  $\mu\text{m}$  미만이다.
- [0097] 입경 분포값  $d_{10}$ 은  $d_{10}$  값 미만이거나 이와 동일한 입경을 갖는 입자가 분산액 a) 중 모든 고체 입자 e)의 총 부피의 10%를 구성한다는 것을 나타낸다. 입경 분포  $d_{90}$  값은  $d_{90}$  값 미만이거나 이와 동일한 입경을 갖는 입자가 분산액 a) 중 모든 고체 입자 e)의 총 부피의 90%를 구성한다는 것을 나타낸다.
- [0098] 전도성 중합체 입자 b), 결합제 c) 및 고체 입자 e)는 바람직하게는 안정한 분산액을 형성한다. 그러나, 불안정한 분산액이 사용될 수도 있는데, 단 사용 이전에 예를 들어, 교반, 롤링(roll) 또는 진탕되어 성분의 균일한 분포가 보장되어야 한다.
- [0099] 고체 입자 e)는 무기 입자, 유기 입자 또는 유기 입자와 무기 입자의 혼합물일 수 있고, 특히 성분 b) 및 c)의 조성과는 상이한 조성을 갖는다.
- [0100] 사용된 고체 입자 e)는 통상의 충전제, 예를 들어 탄산칼슘과 같은 카르보네이트, 실리카이트, 실리카, 황산칼슘 또는 황산바륨, 수산화알루미늄, 유리 섬유 또는 유리구 (glass bulb), 목재 가루, 셀룰로오스 분말 또는 카본 블랙일 수 있다.
- [0101] 특히 바람직한 무기 고체 입자 e)는 예를 들어, 카본 (carbon), 흑연, 카본 블랙, 금속, 금속 산화물, 세라믹, 실리카이트, 실리콘, 산화규소, 바람직하게는 이산화규소, 예컨대 침전된 실리카, 화성 (pyrogenic) 실리카, 실리카 졸, 석영 또는 유리로 구성된다. 특히 바람직한 것은 침전된 실리카, 화성 실리카 및 실리카 졸이다.
- [0102] 유기 고체 입자 e)는 예를 들어, 중합체, 특히 전기 전도성 중합체, 또는 셀룰로오스로 구성된다.
- [0103] 고체 입자 e)는 바람직하게는 분산액 a) 중에 분말 형태로 혼입되지만, 또한 다른 형태, 예를 들어 섬유 또는 구 (bulb)로 존재할 수도 있다.
- [0104] 고체 입자에 대한 기재로서 전도성 중합체로는 예를 들어, 치환되거나 또는 비치환될 수 있는 폴리티오펜, 폴리피롤 및 폴리아닐린이 포함된다.
- [0105] 고체 입자 e)의 바람직한 전도성 중합체로는 화학식 1 또는 2의 반복 단위 또는 화학식 1 및 2 (여기서, A, R 및 x는 화학식 1 및 2에 대해 상기에 기재된 의미를 가짐)의 반복 단위를 갖는 폴리티오펜이 포함된다.
- [0106] 고체 입자 e) 중 특히 바람직한 전도성 중합체는 폴리(3,4-에틸렌 디옥시티오펜)이다.
- [0107] 전극 재료는 바람직하게는 본 발명에 따른 방법에 의해 제조된 전해 커패시터에서 예를 들어, 다공성 소결체 또는 에칭된 호일 형태의 큰 표면적을 갖는 다공체를 형성한다. 또한, 하기에서 상기 다공체는 전극체로 약칭된다.
- [0108] 또한, 유전체로 피복된 전극체는 하기에서 산화된 전극체로 약칭된다. "산화된 전극체"란 용어는 전극체의 산화에 의해 형성되지 않은, 유전체로 피복된 전극체도 포함한다.

- [0109] 또한, 유전체로 피복되고, 고체 전해질로 완전 또는 부분적으로 피복된 전극체는 하기에서 커패시터 본체로 약칭된다.
- [0110] 1종 이상의 임의로 치환된 폴리아닐린 및(또는) 화학식 1 또는 2의 반복 단위 또는 화학식 1 및 2의 반복 단위를 갖는 1종 이상의 폴리티오펜, 및 1종 이상의 결합제 c) 및 고체 입자 e)를 포함하는 분산액 a)로부터 본 발명의 방법에 의해 제조되는 전기 전도성 층은 하기에서 중합체 외층으로 지칭된다.
- [0111] 바람직하게는, 분산액 a)은 1종 이상의 중합체 유기 결합제 c)를 포함한다. 특히 바람직한 중합체 유기 결합제 c)의 예로는, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 피롤리돈, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐 아세테이트, 폴리비닐 부티레이트, 폴리아크릴산 에스테르, 폴리아크릴산 아마이드, 폴리메타크릴산 에스테르, 폴리메타크릴산 아마이드, 폴리아크릴로니트릴, 스티렌/아크릴산 에스테르, 비닐 아세테이트/아크릴산 에스테르 및 에틸렌/비닐 아세테이트 공중합체, 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 폴리스티렌, 폴리에테르, 폴리에스테르, 폴리카르보네이트, 폴리우레탄, 폴리아마이드, 폴리이미드, 폴리술폰, 멜라민/포름알데히드 수지, 에폭시 수지, 실리콘 수지 또는 셀룰로오스가 포함된다. 또한, 바람직한 중합체 유기 결합제 c)로는, 가교제, 예를 들어 멜라민 화합물, 마스킹된 이소시아네이트 또는 관능성 실란 (예를 들어 3-글리시옥시프로필트리알콕시실란, 테트라에톡시실란 및 테트라에톡시실란 가수분해물) 또는 가교성 중합체 (예를 들어 폴리우레탄, 폴리아크릴레이트 또는 폴리올레핀)의 첨가 및 후속되는 가교에 의해 생성될 수 있는 것들이 포함된다. 중합체 결합제 c)로서 적합한 이러한 유형의 가교 생성물은, 예를 들어 첨가된 가교제를 분산액 a) 중에 함유된 임의의 중합체 음이온과 반응시켜 형성할 수도 있다. 최종 커패시터가 후에 노출되는 온도, 예를 들어 220 내지 260 °C의 납땜 온도를 견디기 위해 충분한 내열성을 갖는 결합제가 바람직하다.
- [0112] 분산액 a) 중 바람직한 중합체 결합제 c)의 고체 함량은 0.1 내지 90 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 30 중량%이고, 매우 특히 바람직하게는 0.5 내지 10 중량%이다.
- [0113] 바람직하게는, 커패시터 본체에 대한 중합체 외층의 효과적인 접착성 및 얻어진 중합체 외층 내에서 높은 안정성을 위해 충분한 결합제 c)가 분산액 a)에 첨가된다. 따라서, 결합제 c)의 고체 함량 (중량%) 대 고체 입자 e)의 고체 함량의 비율은 바람직하게는 1:2 초과, 특히 바람직하게는 1:1 초과이다. 층의 기계적 안정성 및 커패시터 본체에 대한 층의 결합력이 더욱 증가된다.
- [0114] 분산액 a)는 1종 이상의 분산제 d)를 포함할 수 있다. 분산제 d)의 예로는 다음과 같은 용매들이 포함된다. 메탄올, 에탄올, i-프로판올 및 부탄올 등의 지방족 알코올; 아세톤 및 메틸 에틸 케톤 등의 지방족 케톤; 에틸 아세테이트 및 부틸 아세테이트 등의 지방족 카르복실산 에스테르; 톨루엔 및 크실렌 등의 방향족 탄화수소; 헥산, 헵탄 및 시클로헥산 등의 지방족 탄화수소; 디클로로메탄 및 디클로로에탄 등의 염소화 탄화수소; 아세토니트릴 등의 지방족 니트릴; 디메틸술폰 및 술포란 등의 지방족 술폰 및 술폰; 메틸아세트아마이드, 디메틸아세트아마이드 및 디메틸포름아마이드 등의 지방족 카르복실산 아마이드; 및 디에틸 에테르 및 아니솔 등의 지방족 및 방향지방족 에테르가 언급될 수 있다. 사용된 분산제 d)는 물 또는 물과 상기 언급된 유기 용매와의 혼합물일 수 있다.
- [0115] 바람직한 분산제 d)는 물 또는 다른 양성자성 용매, 예를 들어 메탄올, 에탄올, i-프로판올 및 부탄올 등의 알코올, 및 이러한 알코올과 물의 혼합물이고, 특히 바람직한 용매는 물이다.
- [0116] 결합제 c)는 또한 임의로 분산제 d)로서 기능할 수도 있다.
- [0117] 본 발명에 따르면, "중합체"란 용어는 하나 이상의 동일하거나 상이한 반복 단위를 갖는 모든 화합물을 포함한다.
- [0118] 전도성 중합체는 특히, 산화 또는 환원된 후에 전기 전도도를 갖는  $\pi$ -공액 중합체의 화합물의 종류를 의미하는 것으로 이해된다. 바람직하게는, 전도성 중합체는 산화된 후에 대략 1  $\mu\text{S}/\text{cm}$  이상의 전기 전도도를 갖는  $\pi$ -공액 중합체를 의미하는 것으로 이해된다.
- [0119] 본 발명의 문맥에서, 접두어 "폴리"는 중합체 또는 폴리티오펜 내에 하나 이상의 동일하거나 상이한 반복 단위가 함유된 것을 의미하는 것으로 이해된다. 폴리티오펜은 화학식 1 또는 2의 반복 단위 또는 화학식 1 및 2의 반복 단위를 총 n개 함유하며, 여기서 n은 2 내지 2,000, 바람직하게는 2 내지 100이다. 폴리티오펜 내의 화학식 1 및(또는) 2의 반복 단위는 각각의 경우에 동일하거나 상이할 수 있다. 각 경우에서, 화학식(들) 1 또는 2 또는 화학식 1 및 2의 동일한 반복 단위를 갖는 폴리티오펜이 바람직하다.
- [0120] 모든 말단기에서, 폴리티오펜은 각각 바람직하게는 H를 갖는다.

- [0121] 고체 전해질은 전도성 중합체로서 임의로 치환된 폴리티오펜, 임의로 치환된 폴리피롤 또는 임의로 치환된 폴리아닐린을 함유할 수 있다.
- [0122] 고체 전해질용으로 바람직한 전도성 중합체는 화학식 1 또는 2의 반복 단위, 또는 화학식 1 및 2 (여기서, A, R 및 x는 화학식 1 및 2에 대해 상기에 기재된 의미를 가짐)의 반복 단위를 갖는 폴리티오펜이다.
- [0123] A가 임의로 치환된 C<sub>2</sub> 내지 C<sub>3</sub> 알킬렌 라디칼이고 x가 0 또는 1인 화학식 1 또는 2의 반복 단위 또는 화학식 1 및 2의 반복 단위를 갖는 폴리티오펜이 특히 바람직하다.
- [0124] 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)이 고체 전해질의 전도성 중합체로서 가장 바람직하다.
- [0125] C<sub>1</sub> 내지 C<sub>5</sub> 알킬렌 라디칼 A는 바람직하게는 메틸렌, 에틸렌, n-프로필렌, n-부틸렌 또는 n-펜틸렌이다. C<sub>1</sub> 내지 C<sub>18</sub> 알킬 R은 바람직하게는 메틸, 에틸, n- 또는 이소-프로필, n-, 이소-, sec- 또는 tert-부틸, n-펜틸, 1-메틸부틸, 2-메틸부틸, 3-메틸부틸, 1-에틸프로필, 1,1-디메틸프로필, 1,2-디메틸프로필, 2,2-디메틸프로필, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, 2-에틸헥실, n-노닐, n-데실, n-운데실, n-도데실, n-트리데실, n-테트라데실, n-헥사데실 또는 n-옥타데실 등의 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>18</sub> 알킬 라디칼을 나타내고, C<sub>5</sub> 내지 C<sub>12</sub> 시클로알킬 라디칼 R은 예를 들어 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸, 시클로노닐 또는 시클로데실 등을 나타내며, C<sub>5</sub> 내지 C<sub>14</sub> 아릴 라디칼 R은 예를 들어 페닐 또는 나프틸 등을 나타내고, C<sub>7</sub> 내지 C<sub>18</sub> 아르알킬 라디칼은 예를 들어 벤질, o-, m-, p-톨릴, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4-, 3,5-크실릴 또는 메시틸 등을 나타낸다. 상기 목록은 본 발명을 예시하는 예로서 사용된 것이며, 제한적인 것으로 고려되어선 안된다.
- [0126] 많은 유기기를 라디칼 A 및(또는) 라디칼 R의 임의의 추가 치환체로서 고려할 수 있으며, 예를 들어 알킬, 시클로알킬, 아릴, 아르알킬, 알콕시, 할로젠, 에테르, 티오에테르, 디술피드, 술폰, 술폰네이트, 아미노, 알데히드, 케토, 카르복실산 에스테르, 카르복실산, 카르보네이트, 카르복실레이트, 시아노, 알킬실란 및 알콕시실란기 및 카르복실아미드가 있다.
- [0127] 폴리아닐린에서 가능한 치환체는, 예를 들어 상기 언급된 라디칼 A 및 R 및(또는) 라디칼 A 및 R의 추가의 치환체이다. 비치환된 폴리아닐린이 바람직하다.
- [0128] 바람직한 방법에서 고체 전해질로서 사용되는 폴리티오펜은 중성 또는 양이온성일 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 폴리티오펜은 양이온성이고, 여기서 "양이온성"은 단지 폴리티오펜 주쇄 상에 위치하는 전하를 의미한다. 라디칼 R 상의 치환체에 따라, 폴리티오펜은 구조 단위 내에 양전하 및 음전하를 가질 수 있고, 여기서 양전하는 폴리티오펜 주쇄 상에 위치하고 음전하는 임의로 술폰네이트기 또는 카르복실레이트기로 치환된 라디칼 R 상에 위치한다. 이러한 경우에, 폴리티오펜 주쇄의 양전하는 라디칼 R 상에 임의로 존재하는 음이온기로 부분적으로 또는 완전히 포화될 수 있다. 전체적으로 봤을 때, 이들 경우에 폴리티오펜은 양이온성, 중성 또는 심지어 음이온성일 수 있다. 그러나, 폴리티오펜 주쇄 상의 양전하가 명백하기 때문에, 본 발명의 범위 내에서의 폴리티오펜은 모두 양이온성 폴리티오펜으로 간주된다. 양전하의 정확한 수나 위치가 명확히 측정될 수 없기 때문에, 화학식에서 양전하를 나타내지 않았다. 그러나, 양전하의 수는 1 이상 n 이하이다 (여기서, n은 폴리티오펜 내의 (동일하거나 상이한) 모든 반복 단위의 총 수임).
- [0129] 임의로 술폰네이트 또는 카르복실레이트로 치환되어 음으로 하전된 라디칼 R로 인해 양전하가 이미 상쇄되지 않는 경우, 이러한 상쇄를 위해 양이온성 폴리티오펜에는 반대이온으로서 음이온이 요구된다.
- [0130] 반대이온은 단량체 또는 중합체 음이온일 수 있고, 하기에서 중합체 음이온은 다가음이온으로서 언급된다.
- [0131] 고체 전해질에서 사용하기 위한 중합체 음이온은, 예를 들어 중합체 카르복실산, 예를 들면 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산 또는 폴리말레산, 또는 중합체 술폰산, 예를 들면 폴리스티렌 술폰산 및 폴리비닐 술폰산의 음이온일 수 있다. 또한, 이들 폴리카르복실산 및 폴리술폰산은 비닐 카르복실산 및 비닐 술폰산과 아크릴산 에스테르 및 스티렌과 같은 다른 중합성 단량체와의 공중합체일 수 있다.
- [0132] 바람직하게는, 단량체 음이온이 산화된 전극체 중으로 보다 용이하게 침투하기 때문에 이들을 고체 전해질로서 사용한다.
- [0133] 적합한 단량체 음이온으로는, 예를 들어 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 알칸 술폰산, 예를 들어 메탄, 에탄, 프로판, 부탄 술폰산, 또는 고급 술폰산, 예를 들어 도데칸 술폰산의 음이온, 지방족 퍼플루오로 술폰산, 예를 들면 트리플루오로메탄 술폰산, 퍼플루오로부탄 술폰산 또는 퍼플루오로옥탄 술폰산의 음이온, 지방족 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 카르복실산, 예를 들



어 2-에틸-헥실카르복실산의 음이온, 지방족 퍼플루오로카르복실산, 예를 들어 트리플루오로아세트산 또는 퍼플루오로옥탄산의 음이온, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 알킬기로 임의로 치환된 방향족 술폰산, 예를 들면 벤젠 술폰산, o-톨루엔 술폰산, p-톨루엔 술폰산 또는 도데실벤젠 술폰산의 음이온, 및 시클로알칸 술폰산, 예를 들어 캄포르 술폰산의 음이온, 또는 테트라플루오로보레이트, 헥사플루오로포스페이트, 퍼클로레이트, 헥사플루오로안티모네이트, 헥사플루오로아르세네이트 또는 헥사클로로안티모네이트가 포함된다.

- [0134] p-톨루엔 술폰산, 메탄 술폰산 또는 캄포르 술폰산의 음이온이 바람직하다.
- [0135] 또한, 전하 상쇄를 위한 반대이온으로서 음이온을 함유하는 양이온성 폴리티오펜은 흔히 당업자에게 폴리티오펜/(폴리)음이온 착물로 지칭된다.
- [0136] 고체 전해질은, 전도성 중합체 및 임의의 반대이온 이외에, 결합제, 가교제, 계면활성제, 예를 들어 이온성 또는 비이온성 계면활성제 또는 접착제 및(또는) 추가의 첨가제를 함유할 수 있다.
- [0137] 접착제는, 예를 들어 유기관능성 실란 또는 이들의 가수분해물, 예를 들면 3-글리시옥시프로필트리알킬옥시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란 또는 옥틸트리에톡시실란이다.
- [0138] 바람직하게는 고체 전해질은 전도성 중합체 및 반대이온으로서의 단량체 음이온을 포함한다.
- [0139] 바람직하게는 고체 전해질은 유전체 표면 상에 두께가 200 nm 미만, 특히 바람직하게는 100 nm 미만, 매우 특히 바람직하게는 50 nm 미만인 층을 형성한다.
- [0140] 고체 전해질을 사용한 유전체의 피복은 다음과 같이 측정할 수 있다. 커패시터의 전기 정전용량을 120 Hz에서 건조 및 습윤 상태에서 측정한다. 피복 정도는 습윤 상태에서의 전기 정전용량에 대한 건조 상태에서의 전기 정전용량의 비율이며, 백분율로 표시된다. 건조 상태란, 측정 전에 커패시터를 승온 (80 내지 120 °C)에서 수 시간에 걸쳐 건조시킨 것을 의미한다. 습윤 상태란, 커패시터를 승압 하에, 예를 들어 증기압 용기 중에서 포화된 대기 수분 중 수 시간 동안 노출시킨 것을 의미한다. 수분은 고체 전해질로 피복되지 않은 기공 중으로 침투하여 그 안에서 액체 전해질로서 기능한다.
- [0141] 고체 전해질에 의한 유전체의 피복률은 바람직하게는 50 % 초과, 특히 바람직하게는 70 % 초과, 매우 특히 바람직하게는 80 % 초과이다.
- [0142] 도 1 및 도 2에 예로서 개략적으로 나타낸 바와 같이 중합체 외층은 바람직하게는 커패시터 본체의 외부 표면 전체 또는 일부 상에 위치한다. 외부 표면은 커패시터 본체의 외면을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0143] 도 1은 커패시터 본체 (1), 중합체 외층 (5), 흑연/은 층 (6), 전극체 (2)에 대한 와이어 접촉부 (7), 외부 접촉부 (8), 캡슐화부 (9) 및 개략적인 세부 (10)을 포함하는 예시적인 탄탈륨 커패시터의 고체 전해 커패시터의 구조를 나타내는 개략도이다.
- [0144] 도 2는 개략적인 세부 (10), 다공성 전극체 (애노드) (2), 유전체 (3), 고체 전해질 (캐소드) (4), 중합체 외층 (5), 흑연/은 층 (6) 및 고체 입자 (7)을 포함하는 탄탈륨 커패시터의 개략적 층 구조를 재현한, 도 1의 확대된 세부 (10)이다.
- [0145] 하기에서 기하학적 표면적은 기하학적 치수로부터 얻어진 커패시터 본체 (1)의 외면을 의미하는 것으로 이해된다. 직육면체 소결체에서 기하학적 표면적은 하기와 같다.
- [0146] 기하학적 표면적 =  $2(L \times B + L \times H + B \times H)$
- [0147] 식 중, L은 직육면체의 길이, B는 직육면체의 폭, H는 직육면체의 높이이고, "×"는 곱의 기호이다. 여기서는, 중합체 외층이 위치하는 커패시터 본체 (1)의 일부만을 시험한다.
- [0148] 하나의 커패시터에 복수개의 커패시터 본체 (1)이 사용되는 경우, 각각의 기하학적 표면적을 합하여 총 기하학적 표면적을 구한다.
- [0149] 예를 들어 다공성 전극체로서 감긴 호일을 함유하는 고체 전해 커패시터에 있어서는, 전개된 호일의 치수 (길이, 폭)를 척도로서 사용한다.
- [0150] 또한, 고체 전해 커패시터는 전도성 중합체를 함유하는 고체 전해질 대신에 비중합체 전도성 물질, 예를 들어 전하 전달 착물, 예를 들어 TCNQ (7,7,8,8-테트라시아노-1,4-퀴노디메탄), 이산화망간 또는 염, 예를 들어 이온

성 액체를 형성할 수 있는 것을 함유하는 고체 전해질을 함유할 수 있다. 중합체 외층은 또한 이러한 유형의 고체 전해 커패시터에서 낮은 누설 전류를 얻도록 한다.

- [0151] 분산액 a) 중의 화학식 1 또는 2의 반복 단위 또는 화학식 1 및 2의 반복 단위를 갖는 전기 전도성 중합체의 입자 b)의 폴리티오펜의 경우, 고체 전해질 중의 폴리티오펜에서와 동일한 바람직한 구조적 특성이 적용된다.
- [0152] 중합체 또는 단량체 음이온이 분산액 a) 중 폴리아닐린 및(또는) 화학식 1 또는 2의 반복 단위 또는 화학식 1 및 2의 반복 단위를 갖는 상기 언급된 입자 b)의 폴리티오펜에 대한 반대이온으로서 제공될 수 있다. 그러나, 층 중에 추가 반대이온이 제공될 수 있다. 그러나, 바람직하게는 중합체 음이온이 분산액 a) 중의 반대이온으로서 사용된다.
- [0153] 중합체 음이온은, 예를 들어 중합체 카르복실산, 예를 들어 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산 또는 폴리말레산, 또는 중합체 술폰산, 예를 들어 폴리스티렌 술폰산 및 폴리비닐 술폰산의 음이온일 수 있다. 또한, 이들 폴리카르복실산 및 폴리스술폰산은 비닐카르복실산 및 비닐술폰산과 아크릴산 에스테르 및 스티렌과 같은 다른 중합성 단량체와의 공중합체일 수 있다.
- [0154] 중합체 카르복실산 또는 중합체 술폰산의 음이온이 언급된 입자 b) 중의 중합체 음이온으로서 바람직하다.
- [0155] 폴리스티렌 술폰산 (PSS)의 음이온이 중합체 음이온으로서 특히 바람직하다.
- [0156] 다가음이온을 제공하는 다가산의 분자량은 바람직하게는 1,000 내지 2,000,000, 특히 바람직하게는 2,000 내지 500,000이다. 다가산 또는 이들의 알칼리 금속염은 상업적으로 입수가능하거나 (예를 들어, 폴리스티렌 술폰산 및 폴리아크릴산), 또는 공지된 방법으로 제조할 수 있다 (예를 들어, 문헌 [Houben Weyl, Prozessen der organischen Chemie, vol. E 20 Makromolekulare Stoffe, part 2, (1987), p. 1141 ff] 참조).
- [0157] 분산액 a) 중 중합체 음이온(들) 및 전기 전도성 중합체는 0.5:1 내지 50:1, 바람직하게는 1:1 내지 30:1, 특히 바람직하게는 2:1 내지 20:1의 중량비로 존재할 수 있다. 여기서 전기 전도성 중합체의 중량은, 중합 동안 완전히 전환된다는 가정 하에, 사용된 단량체의 중량에 상응한다.
- [0158] 또한, 분산액 a)은 단량체 음이온을 포함할 수 있다. 고체 전해질에 대해 상기에 기재한 것과 동일한 바람직한 음이온을 단량체 음이온에 적용한다.
- [0159] 또한, 분산액 a)은 계면활성제, 예를 들어 이온성 및 비이온성 계면활성제 또는 접착제, 예를 들어 유기관능성 실란 또는 이들의 가수분해물, 예를 들면 3-글리시옥시프로필트리알콕시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란 또는 옥틸트리에톡시실란 등의 추가 성분을 함유할 수 있다.
- [0160] 중합체 외층의 두께는 바람직하게는 1 내지 1,000  $\mu\text{m}$ , 특히 바람직하게는 1 내지 100  $\mu\text{m}$ , 더 특히 바람직하게는 2 내지 50  $\mu\text{m}$ , 더욱 더 특히 바람직하게는 4 내지 20  $\mu\text{m}$ 이다. 층 두께는 외부 표면에 따라 변할 수 있다. 특히, 층 두께는 커패시터 본체의 측면에 비해 커패시터 본체의 연부에서 보다 두껍거나 보다 얇을 수 있다. 그러나, 실질적으로 균일한 두께를 갖는 층이 바람직하다.
- [0161] 중합체 외층은 결합제 c) 및 전도성 중합체에 대한 그의 구성에 있어 균일한 또는 불균일한 분포를 가질 수 있다. 균일한 분포가 바람직하다.
- [0162] 중합체 외층은 커패시터 본체의 외층을 형성하는 다층 시스템의 구성요소일 수 있다. 따라서, 하나 이상의 추가의 관능성 층 (예를 들어, 접착제 층)이 고체 전해질과 중합체 외층 사이에 위치할 수 있지만, 이것은 중합체 외층의 전기적 기능을 제한하지 않아야 한다. 또한, 추가의 관능성 층이 중합체 외층 상에 위치할 수 있다. 또한, 복수개의 중합체 외층이 커패시터 본체 상에 위치할 수 있다.
- [0163] 바람직하게는, 중합체 외층은 직접적으로 고체 전해질 상에 위치한다. 바람직하게는 중합체 외층은 커패시터 본체의 연부 영역으로 침투하여 고체 전해질과의 양호한 전기적 접촉을 달성하고 커패시터 본체에 대한 접착력을 증가시키지만, 모든 기공의 전체 깊이로 침투하지는 않는다 (예를 들어, 도 2 참조).
- [0164] 특히 바람직한 실시양태에서, 본 발명에 따른 방법에 의해 제조되는 전해 커패시터는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) (PEDT)을 함유하는 고체 전해질, 및 폴리스티렌 술폰산 (PSS) 및 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)을 함유하는 중합체 외층을 함유하며, 폴리스티렌 술폰산 (PSS) 및 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)을 함유하는 중합체 외층은 문헌에서 PEDT/PSS 또는 PEDOT/PSS로도 지칭된다.

- [0165] 매우 특히 바람직한 실시양태에서, 본 발명에 따른 방법에 의해 제조되는 전해 커패시터는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 및 단량체 반대이온으로 이루어진 고체 전해질, 및 PEDT/PSS로 이루어진 중합체 외층, 결합체 c) 및 고체 입자 e)를 포함한다.
- [0166] 또한, 전극 재료가 밸브 금속 또는 밸브 금속에 필적하는 전기적 특성을 갖는 화합물인 것을 특징으로 하는, 전해 커패시터의 제조 방법이 바람직하다.
- [0167] 본 발명에서, 밸브 금속은 그의 산화물 층에 의해 전류가 양방향으로 동등하게 흐르지 않도록 하는 금속을 의미한다. 전압이 애노드에 가해지는 경우, 밸브 금속의 산화물 층이 전류 흐름을 차단하는 반면에, 전압이 캐소드에 가해지는 경우, 산화물 층을 파괴할 수 있는 과전류가 발생한다. 밸브 금속으로는, Be, Mg, Al, Ge, Si, Sn, Sb, Bi, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta 및 W, 및 이들 금속 1종 이상과 다른 원소와의 화합물 또는 합금이 포함된다. 가장 잘 공지된 밸브 금속의 예는 Al, Ta 및 Nb이다. 밸브 금속에 필적하는 전기적 특성을 갖는 화합물은 금속 전도도를 갖고, 산화될 수 있으며, 그의 산화물 층이 상기와 같은 특성을 가질 수 있는 화합물이다. 예를 들어, NbO는 금속 전도도를 갖지만, 일반적으로 밸브 금속으로서 간주되지는 않는다. 그러나, 산화된 NbO 층은 밸브 금속 산화물 층의 전형적인 특성을 갖기 때문에, NbO 또는 NbO와 다른 원소와의 화합물 또는 합금은 밸브 금속에 필적하는 전기적 특성을 갖는 화합물의 전형적인 예가 된다.
- [0168] 따라서, "산화성 금속"이란 용어는 금속 뿐만 아니라, 금속 전도도를 갖고 산화될 수 있는, 금속과 다른 원소와의 화합물 또는 합금을 의미한다.
- [0169] 따라서, 특히 바람직하게는 본 발명은 밸브 금속 또는 밸브 금속에 필적하는 전기적 특성을 갖는 화합물이 탄탈륨, 니오븀, 알루미늄, 티타늄, 지르코늄, 하프늄, 바나듐, 이들 금속 1종 이상과 다른 원소와의 화합물 또는 합금, NbO 또는 NbO와 다른 원소와의 화합물 또는 합금인 것을 특징으로 하는 전해 커패시터의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0170] 유전체는 바람직하게는 전극 재료의 산화물을 포함한다. 유전체는 임의로 추가의 원소 및(또는) 화합물을 함유한다.
- [0171] 산화된 전극체의 전기 정전용량은 유전체의 유형 외에도 유전체의 표면적 및 두께에 따라 달라진다. 전하-질량 비율은 산화된 전극체의 단위 중량 당 흡수할 수 있는 전하량의 척도이다. 전하-질량 비율은 하기와 같이 계산한다.
- [0172] 전하-질량 비율 = (전기 정전용량×전압)/산화된 전극체의 중량
- [0173] 전기 정전용량은 120 Hz에서 측정된 최종 커패시터의 전기 정전용량으로부터 얻어지고, 전압은 커패시터의 작동 전압 (정격 전압)이다. 산화된 전극체의 중량은 중합체, 접착부 및 캡슐화부를 포함하지 않는, 유전체로 피복된 다공성 전극 재료만의 중량을 기준으로 한다.
- [0174] 본 발명의 신규 방법에 의해 제조되는 전해 커패시터의 전하-질량 비율은 바람직하게는 10,000  $\mu\text{C/g}$  초과, 특히 바람직하게는 20,000  $\mu\text{C/g}$  초과, 더 특히 바람직하게는 30,000  $\mu\text{C/g}$  초과, 가장 바람직하게는 40,000  $\mu\text{C/g}$  초과이다.
- [0175] 본 발명에 따른 방법에 의해 제조되는 고체 전해 커패시터는 낮은 누설 전류 및 낮은 등가 직렬 저항을 갖는 것을 특징으로 한다. 중합체 외층은 커패시터 본체 주위에 조밀층을 형성하고 그의 연부는 매우 양호하게 피복되기 때문에, 커패시터 본체는 기계적 응력에 대해 강력하다. 또한, 중합체 외층은 커패시터 본체에 대한 양호한 접착력 및 높은 전기 전도도를 나타내기 때문에, 낮은 등가 직렬 저항이 달성될 수 있다. 중합체 외층은 단지 층 두께에 비해 낮은 불균일도를 나타낸다. 따라서, 외층은 높은 누설 전류가 발생할 수 있는 임의의 얇은 영역을 함유하지 않는다.
- [0176] 바람직하게는, 본 발명은 100 kHz에서 측정된 ESR이 50 m $\Omega$  미만인, 본 발명의 방법에 따라 제조된 전해 커패시터를 제공한다. 본 발명의 방법에 의해 제조된 전해 커패시터의 100 kHz의 주파수에서 측정된 ESR은 특히 바람직하게는 31 m $\Omega$  미만, 더 특히 바람직하게는 21 m $\Omega$  미만, 가장 바람직하게는 16 m $\Omega$  미만이다. 전해 커패시터의 특히 바람직한 실시양태에서는 ESR이 11 m $\Omega$  미만이다.
- [0177] 고체 전해 커패시터의 등가 직렬 저항은 커패시터의 기하학적 표면적에 반비례한다. 따라서, 등가 직렬 저항과 기하학적 표면적의 곱은 전체 크기와 무관한 변수를 제공한다.
- [0178] 따라서, 본 발명은 또한 바람직하게는 100 kHz에서 측정된 등가 직렬 저항과 커패시터 본체의 기하학적 표면적



의 곱이  $4,000 \text{ m}\Omega\text{mm}^2$  미만인, 본 발명의 방법에 의해 제조된 전해 커패시터에 관한 것이다. 등가 직렬 저항과 기하학적 표면적의 곱은 특히 바람직하게는  $3,000 \text{ m}\Omega\text{mm}^2$  미만, 더 특히 바람직하게는  $2,000 \text{ m}\Omega\text{mm}^2$  미만, 가장 바람직하게는  $1,000 \text{ m}\Omega\text{mm}^2$  미만이다. 전해 커패시터의 특히 바람직한 실시양태에서, 등가 직렬 저항과 기하학적 표면적의 곱은  $600 \text{ m}\Omega\text{mm}^2$  미만이다.

[0179] 본 발명에 따른 이러한 유형의 전해 커패시터는 기본적으로 다음과 같이 제조될 수 있다. 먼저, 예를 들어 넓은 표면적을 갖는 밸브 금속 분말을 압축 및 소결하여 다공성 전극체를 형성한다. 분말로서 동일한 금속 (예를 들어 탄탈륨)으로 이루어진 전기 접촉부 와이어가 통상적으로 전극체로 압축된다. 또한, 다공성 호일을 얻기 위해 금속 호일을 에칭할 수 있다.

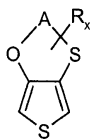
[0180] 이어서, 예를 들어 전기화학적 산화에 의해, 유전체, 즉 산화물 층으로 전극체를 피복한다. 그 후, 고체 전해질을 형성하는 전도성 중합체를, 예를 들어 산화성 중합에 의해 화학적으로 또는 전기화학적으로 유전체 상에 침착시킨다. 이를 위해, 전도성 중합체 제조용 전구체, 1종 이상의 산화제 및 임의로 반대이온을 한꺼번에 또는 연속적으로 다공성 전극체의 유전체에 도포하고, 화학적 산화에 의해 중합시키거나, 또는 전도성 중합체 제조용 전구체 및 반대이온을 전기화학적 중합에 의해 다공성 전극체의 유전체 상에 중합한다. 이후, 본 발명에 따라, 1종 이상의 임의로 치환된 폴리아닐린 및(또는) 화학식 1 또는 2의 반복 단위 또는 화학식 1 및 2의 반복 단위를 갖는 1종 이상의 폴리티오펜, 1종 이상의 결합제 c) 및 고체 입자 e)를 함유하는 층을 분산액으로부터 커패시터 본체에 도포한다. 추가의 층을 임의로 중합체 외층에 도포한다. 양호한 전도도를 갖는 흑연 및 은 등의 피복층, 또는 금속 캐소드층을 전류를 방전하기 위한 전극으로서 사용한다. 끝으로, 커패시터를 접촉시키고 캡슐화한다.

따라서, 본 발명은 또한 본 발명에 따른 전해 커패시터를 포함하는 전자 회로에 관한 것이다.

[0181] 하기에서 전구체로도 언급되는 전도성 중합체 제조용 전구체는 상응하는 단량체 또는 그의 유도체를 의미하는 것으로 이해된다. 상이한 전구체의 혼합물을 사용할 수도 있다. 적합한 단량체 전구체는, 예를 들어 임의로 치환된 티오펜, 피롤 또는 아닐린, 바람직하게는 임의로 치환된 티오펜, 특히 바람직하게는 임의로 치환된 3,4-알킬렌디옥시티오펜이다.

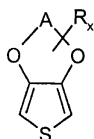
[0182] 치환된 3,4-알킬렌디옥시티오펜은의 예로는 하기 화학식 3 또는 4의 화합물 또는 하기 화학식 3 및 4의 티오펜 혼합물이 포함된다.

### 화학식 3



[0183]

### 화학식 4



[0184]

[0185] 식 중,

[0186] A는 임의로 치환된  $C_1$  내지  $C_5$  알킬렌 라디칼, 바람직하게는 임의로 치환된  $C_2$  내지  $C_3$  알킬렌 라디칼을 나타내고,

[0187] R은 선형 또는 분지형의 임의로 치환된  $C_1$  내지  $C_{18}$  알킬 라디칼, 바람직하게는 선형 또는 분지형의 임의로 치환된  $C_1$  내지  $C_4$  알킬 라디칼, 임의로 치환된  $C_5$  내지  $C_{12}$  시클로알킬 라디칼, 임의로 치환된  $C_6$  내지  $C_{14}$  아릴 라디칼, 임의로 치환된  $C_7$  내지  $C_{18}$  아르알킬 라디칼, 임의로 치환된  $C_1$  내지  $C_4$  히드록시알킬 라디칼, 바람직하게는

임의로 치환된  $C_1$  내지  $C_2$  히드록시알킬 라디칼 또는 히드록실 라디칼을 나타내며,

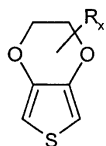
[0188]  $x$ 는 0 내지 8, 바람직하게는 0 내지 6, 특히 바람직하게는 0 또는 1의 정수를 나타내고,

[0189] 복수개의 라디칼 R이 A에 결합된 경우, 이들 R은 동일하거나 상이할 수 있다.

[0190] 더 특히 바람직한 단량체 전구체는 임의로 치환된 3,4-에틸렌디옥시티오펜이다.

[0191] 치환된 3,4-에틸렌디옥시티오펜의 예로는 하기 화학식 5의 화합물이 포함된다.

### 화학식 5



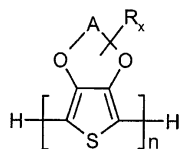
[0192]

[0193] 식 중, R 및  $x$ 는 화학식 3 및 4에 대해 상기에 기재한 의미를 갖는다.

[0194] 본 발명에 따르면, 이러한 단량체 전구체의 유도체는, 예를 들어 상기 단량체 전구체의 이량체 또는 삼량체를 의미하는 것으로 이해된다. 또한, 단량체 전구체의 고분자량 유도체, 즉 사량체, 오량체 등도 유도체로서 가능하다.

[0195] 치환된 3,4-알킬렌디옥시티오펜의 유도체의 예로서 하기 화학식 6의 화합물이 언급된다.

### 화학식 6



[0196]

[0197] 식 중,

[0198]  $n$ 은 2 내지 20, 바람직하게는 2 내지 6, 특히 바람직하게는 2 또는 3의 정수를 나타내고,

[0199] A, R 및  $x$ 는 화학식 3 및 4에 대해 상기에 기재한 의미를 갖는다.

[0200] 유도체는 동일하거나 상이한 단량체 단위로 이루어질 수 있고, 순수한 형태 및 다른 단량체 및(또는) 단량체 전구체와의 혼합물로 사용할 수 있다. 중합 동안 상기에 열거한 전구체에서와 동일한 전도성 중합체가 제조된다면, 산화되거나 환원된 형태의 상기 전구체도 본 발명의 범위의 용어 "전구체"에 포함된다.

[0201] 본 발명에서,  $C_1$  내지  $C_5$  알킬렌 라디칼 A는 메틸렌, 에틸렌,  $n$ -프로필렌,  $n$ -부틸렌 또는  $n$ -펜틸렌이다. 본 발명에서  $C_1$  내지  $C_{18}$  알킬 라디칼 R은 메틸, 에틸,  $n$ - 또는 이소-프로필,  $n$ -, 이소-, sec- 또는 tert-부틸,  $n$ -펜틸, 1-메틸부틸, 2-메틸부틸, 3-메틸부틸, 1-에틸프로필, 1,1-디메틸프로필, 1,2-디메틸프로필, 2,2-디메틸프로필,  $n$ -헥실,  $n$ -헵틸,  $n$ -옥틸, 2-에틸헥실,  $n$ -노닐,  $n$ -데실,  $n$ -운데실,  $n$ -도데실,  $n$ -트리데실,  $n$ -테트라데실,  $n$ -헥사데실 또는  $n$ -옥타데실 등의 선형 또는 분지형  $C_1$  내지  $C_{18}$  알킬 라디칼을 나타내고,  $C_5$  내지  $C_{12}$  시클로알킬 라디칼 R은 예를 들어 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸, 시클로노닐 또는 시클로데실 등을 나타내며,  $C_5$  내지  $C_{14}$  아릴 라디칼 R은 예를 들어 페닐 또는 나프틸 등을 나타내고,  $C_7$  내지  $C_{18}$  아르알킬 라디칼 R은 예를 들어 벤질,  $o$ -,  $m$ -,  $p$ -톨릴, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4-, 3,5-크실릴 또는 메시틸 등을 나타낸다. 상기 목록은 본 발명을 예시하는 예로서 사용된 것이며, 제한적인 것으로 고려되어선 안된다.

[0202] 라디칼 A 및 라디칼 R은 많은 유기기, 예를 들어 알킬, 시클로알킬, 아릴, 아르알킬, 알콕시, 할로젠, 에테르, 티오에테르, 디술피드, 술폰사이드, 술폰, 술폰에이트, 아미노, 알데히드, 케토, 카르복실산 에스테르, 카르복실산, 카르보네이트, 카르복실레이트, 시아노, 알킬실란 및 알콕시실란기 및 카르복실아미드기로 치환될 수 있다.

[0203] 화학식 3 및 4의 R에서 언급된 라디칼은 상기 언급된 전구체, 특히 티오펜, 바람직하게는 3,4-알킬렌디옥시티오펜

펜의 치환체로서 고려될 수 있다.

- [0204] 예를 들어, 상기 언급된 라디칼 A 및 R 및(또는) 라디칼 A 및 R의 추가의 치환체가 피롤 및 아닐린의 치환체로서 고려될 수 있다.
- [0205] 전도성 중합체 및 그의 유도체 제조용 단량체 전구체의 제조 방법은 당업자에게 공지되어 있고, 예를 들어 문헌 [L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik & J. R. Reynolds, Adv. Mater. 12 (2000) 481-494] 및 그의 인용 문헌에 기재되어 있다.
- [0206] 사용되는 폴리티오펜 제조에 필요한 화학식 3의 3,4-알킬렌옥시티아티오펜은 당업자에게 공지되어 있거나, 또는 공지된 방법으로 제조할 수 있다 (예를 들어, 문헌 [P. Blanchard, A. Cappon, E. Levillain, Y. Nicolas, P. Frere and J. Roncali, Org. Lett. 4(4), 2002, p. 607-609] 참조).
- [0207] 바람직하게는 용액 형태로 전구체, 산화제 및 임의로 반대이온을 별개로 연속하여 또는 함께 전극체의 유전체에 도포하고, 사용된 산화제의 활성에 따라 임의로 코팅물을 가열하여 산화성 중합을 완료시킴으로써, 전도성 중합체를 전도성 중합체 제조용 전구체의 산화성 중합에 의해 유전체로 피복된 전극체 상에 형성시키는 것이 바람직하다.
- [0208] 전극체의 유전체로의 도포는 직접적으로, 또는 접착제, 예를 들어 실란, 예를 들면 유기관능성 실란 또는 그의 가수분해물, 예를 들어 3-글리시독시프로필트리알콕시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-머캅토프로필트리에톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, 비닐트리에톡시실란 또는 옥틸트리에톡시실란, 및(또는) 1종 이상의 상이한 관능성 층을 사용하여 수행할 수 있다.
- [0209] 화학식 3 또는 4의 티오펜의 화학적 산화성 중합은, 사용된 산화제 및 목적한 반응 시간에 따라 일반적으로는 -10 °C 내지 250 °C의 온도, 바람직하게는 0 °C 내지 200 °C의 온도에서 수행한다.
- [0210] 전도성 중합체 제조용 전구체 및(또는) 산화제 및(또는) 반대이온에 대한 용매로서 주로 반응 조건 하에 불활성인 유기 용매: 지방족 알코올, 예를 들어 메탄올, 에탄올, i-프로판올 및 부탄올; 지방족 케톤, 예를 들어 아세톤 및 메틸에틸케톤; 지방족 카르복실산 에스테르, 예를 들어 에틸 아세테이트 및 부틸 아세테이트; 방향족 탄화수소, 예를 들어 톨루엔 및 크실렌; 지방족 탄화수소, 예를 들어 헥산, 헵탄 및 시클로헥산; 클로로탄화수소, 예를 들어 디클로로메탄 및 디클로로에탄; 지방족 니트릴, 예를 들어 아세토니트릴; 지방족 술폰사이드 및 술포, 예를 들어 디메틸 술폰사이드 및 술포란; 지방족 카르복실산 아마이드, 예를 들어 메틸아세트아마이드, 디메틸아세트아마이드 및 디메틸포름아마이드; 지방족 및 방향지방족 에테르, 예를 들어 디에틸에테르 및 아니솔 등이 언급된다. 또한, 물 또는 물과 상기 언급된 유기 용매와의 혼합물을 용매로서 사용할 수 있다.
- [0211] 티오펜, 아닐린 또는 피롤의 산화성 중합에 적합한 당업자에게 공지된 임의의 금속염을 산화제로서 사용할 수 있다.
- [0212] 적합한 금속염으로는 원소 주기율표의 주족 및 아족 금속의 금속염 (또한, 하기에서 아족 금속염은 전이 금속염으로도 언급됨)이 포함된다. 특히, 적합한 전이 금속염으로는, 전이 금속, 예를 들어 철(III), 구리(II), 크롬(VI), 세륨(IV), 망간(IV), 망간(VII) 및 루테튬(III)과 무기산의 염 또는 유기산의 염 또는 유기 라디칼을 포함하는 무기산의 염이 포함된다.
- [0213] 바람직한 전이 금속염으로는, 철(III) 염이 포함된다. 통상적인 철(III) 염은 유리하게는 저렴하고 용이하게 입수가능하며, 용이하게 취급가능하고, 예를 들어 철(III)의 무기산 염, 예를 들어 할로겐화 철(III) (예를 들면 FeCl<sub>3</sub>) 및 철(III)의 다른 무기산 염, 예를 들어 Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 또는 Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 및 철(III)의 유기산 염 및 철(III)과 유기 라디칼을 포함하는 무기산의 염이 있다.
- [0214] 철(III)의 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 알칸올의 황산 모노에스테르 염, 예를 들어 철(III)의 황산라우릴 염이 철(III)의 유기 라디칼을 포함하는 무기산의 염의 예로서 언급된다.
- [0215] 특히 바람직한 전이 금속염으로는 전이 금속의 유기산 염, 특히 철(III)의 유기산 염이 포함된다.
- [0216] 철(III)의 유기산 염의 예로는, 철(III)의 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 알칸 술폰산 염, 예를 들어 메탄, 에탄, 프로판, 부탄 술폰산 염, 또는 고급 술폰산, 예를 들어 도데칸 술폰산 염, 지방족 퍼플루오로술폰산, 예를 들면 트리플루오로메탄 술폰산, 퍼플루오로부탄 술폰산 또는 퍼플루오로옥탄 술폰산 염, 지방족 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 카르복실산, 예를 들면 2-에틸헥실카르복실산 염, 지방족 퍼플루오로카르복실산, 예를 들면 트리플루오로아세트산 또는 퍼플루오로옥탄

산 염, 및  $C_1$  내지  $C_{20}$  알킬기로 임의로 치환된 방향족 술폰산, 예를 들면 벤젠 술폰산, o-톨루엔 술폰산, p-톨루엔 술폰산 또는 도데실벤젠 술폰산 염 및 시클로알칸 술폰산, 예를 들어 캄포르 술폰산 염이 포함된다.

[0217] 상기 언급된 철(III)의 유기산 염의 임의의 혼합물도 사용할 수 있다.

[0218] 철(III)과 유기 라디칼을 포함하는 무기산의 염 및 철(III)의 유기산 염의 사용은 이들이 부식성이 아니기 때문에 매우 유리하다.

[0219] 철(III)-p-톨루엔 술포네이트, 철(III)-o-톨루엔 술포네이트, 또는 철(III)-p-톨루엔 술포네이트와 철(III)-o-톨루엔 술포네이트의 혼합물이 금속염으로서 더 특히 바람직하다.

[0220] 또한, 퍼옥소 화합물, 예를 들어 퍼옥소디술포에이트 (퍼술포에이트), 특히 암모늄 및 알칼리 금속 퍼옥소디술포에이트, 예를 들어 소듐 및 포타슘 퍼옥소디술포에이트 또는 알칼리 금속 퍼보레이트 (임의로는 촉매량의 금속 이온, 예를 들어 철, 코발트, 니켈, 몰리브덴 또는 바나듐 이온이 존재함) 및 전이 금속 산화물, 예를 들어 이산화망간 (산화망간(IV)) 또는 산화세륨(IV)도 적합한 산화제이다.

[0221] 이론적으로, 화학식 3 또는 4의 티오펜의 산화성 중합을 위해 티오펜 1 몰 당 2.25 당량의 산화제가 요구된다 (예를 들어, 문헌 [J. Polym. Sc. Part A Polymer Chemistry vol. 26, p. 1287 (1988)] 참조). 그러나, 보다 저당량 또는 고당량의 산화제를 사용할 수도 있다. 본 발명에 따르면, 티오펜 1 몰 당 1 당량 이상, 특히 바람직하게는 2 당량 이상의 산화제를 사용한다.

[0222] 전구체, 산화제 및 임의로 반대이온을 별개로 적용하는 경우, 전구체의 유전체를 바람직하게는 초기에 산화제 및 임의로 반대이온의 용액으로 코팅한 후 전구체 용액으로 코팅한다. 바람직하게 전구체, 산화제 및 임의로 반대이온을 조합하여 도포하는 경우에는, 전구체의 유전체를 단지 하나의 용액, 즉 전구체, 산화제 및 임의로 반대이온을 함유하는 용액으로 코팅한다.

[0223] 또한, 유기 용매에 가용성인 1종 이상의 유기 결합체, 예를 들어 폴리비닐 아세테이트, 폴리카르보네이트, 폴리비닐 부티랄, 폴리아크릴산 에스테르, 폴리메타크릴산 에스테르, 폴리스티렌, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐클로라이드, 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 폴리에테르, 폴리에스테르, 실리콘, 스티렌/아크릴산 에스테르, 비닐 아세테이트/아크릴산 에스테르 및 에틸렌/비닐 아세테이트 공중합체, 또는 수용성 결합체, 예를 들어 폴리비닐알코올, 가교제, 예를 들어 멜라민 화합물, 마스킹된 이소시아네이트, 관능성 실란 (예를 들어, 테트라에톡시실란, (예를 들어 테트라에톡시실란 기재의) 알콕시실란 가수분해물, 에폭시 실란, 예를 들면 3-글리시독시프로필트리알콕시실란), 폴리우레탄, 폴리아크릴레이트 또는 폴리올레핀 분산액, 및(또는) 첨가제, 예를 들어 계면활성제, 예를 들면 이온성 또는 비이온성 계면활성제 또는 접착제, 예를 들어 유기 관능성 실란 및 그의 가수분해물, 예를 들면 3-글리시독시프로필트리알콕시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-머캅토프로필트리에톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, 비닐트리에톡시실란 또는 옥틸트리에톡시실란 등의 추가 성분을 용액에 첨가할 수 있다.

[0224] 바람직하게는, 전구체의 유전체에 도포되는 용액은 혼합물 총 중량을 기준으로 화학식 3의 티오펜 또는 화학식 3 및 4의 티오펜 혼합물 1 내지 30 중량% 및 결합체, 가교제 및(또는) 첨가제 0 내지 50 중량%를 함유한다.

[0225] 용액은 공지된 방법, 예를 들어 함침, 붓기 (pouring), 적가 도포, 주입, 분무, 닥터법 (doctoring), 브러싱 (brushing), 스핀 코팅 또는 프린팅, 예를 들어 잉크-젯, 스크린, 콘택트 또는 패드 프린팅에 의해 전구체의 유전체 상에 도포한다.

[0226] 용액 도포 후에 용매는 주변 온도에서의 단순한 증발에 의해 제거할 수 있다. 그러나, 높은 가공 속도를 달성하기 위해서는 승온, 예를 들어 20 내지 300 °C, 바람직하게는 40 내지 250 °C에서 용매를 제거하는 것이 더욱 유리하다. 열적 후처리를 용매 제거와 직접 연결하거나, 또는 코팅 완료 후 일정 시간 지연 후에 수행할 수 있다.

[0227] 열 처리의 지속 시간은 코팅에 사용된 중합체의 유형에 따라 5초 내지 수 시간이다. 또한, 상이한 온도의 온도 프로파일 및 지속 시간을 열 처리에 사용할 수 있다.

[0228] 열 처리는, 예를 들어 코팅된 산화 전구체가, 소정 온도의 가열 챔버를 통해 소정 온도에서 소정 지속 시간이 달성되는 속도로 이동하거나, 또는 소정 온도에서 소정 지속 시간 동안 가열판과 접촉하게 되는 방식으로 수행할 수 있다. 또한, 열 처리는 예를 들어 가열 로 (furnace) 또는 각각 상이한 온도를 갖는 복수개의 가열 로에서 수행할 수 있다.

- [0229] 용매 제거 (건조) 및 임의의 열적 후처리 후에, 적합한 용매, 바람직하게는 물 또는 알코올을 사용하여 과량의 산화제 및 잔류 염을 코팅물로부터 세척하는 것이 유리할 수 있다. 여기서, 잔류 염은 존재하는 산화제의 환원된 형태의 염 및 임의의 추가 염을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0230] 금속 산화물 유전체, 예를 들어 백트 금속 산화물에 있어서, 산화물 필름 중의 가능한 결함을 감소시켜 결과적으로 최종 커패시터의 누설 전류를 감소시키기 위해 중합 후에, 바람직하게는 세척 동안 또는 세척 후에 전기화학적으로 산화물 필름을 개질하는 것이 유리할 수 있다. 이러한 소위 개질 공정 동안, 커패시터 본체를 전해질 중에 침지시키고 전극체에 양전압을 가한다. 전류 흐름은 산화물 필름 중의 결함 지점에서의 산화물을 개질하거나, 높은 전류가 흐르는 결함부에서 전도성 중합체를 파괴한다.
- [0231] 산화된 전극체의 형태에 따라, 보다 두꺼운 중합체 층을 얻기 위해, 바람직하게는 세척 공정 후에 산화된 전극체를 혼합물로 수 회 함침시키는 것이 유리할 수 있다.
- [0232] 또한, 고체 전해질의 폴리티오펜은 전구체로부터 전기화학적 산화성 중합에 의해 제조할 수 있다.
- [0233] 전기화학적 중합 동안에, 유전체로 코팅된 전극체를 먼저 전도성 중합체의 박층으로 코팅할 수 있다. 상기 층에 전압을 인가한 후, 그 위에 전도성 중합체를 함유하는 층을 성장시킨다. 또한, 다른 전도성 층을 침착층으로서 사용할 수 있다. 따라서, 문헌 [Y. Kudoh et al. in Journal of Power Sources 60 (1996) 157-163]에는 산화망간의 침착층의 사용을 기재한다.
- [0234] 전구체의 전기화학적 산화성 중합은 -78 °C 내지 사용되는 용매의 비점의 온도에서 수행할 수 있다. 전기화학적 중합은 바람직하게는 -78 °C 내지 250 °C, 특히 바람직하게는 -20 °C 내지 60 °C에서 수행한다.
- [0235] 반응 시간은 사용되는 전구체, 사용되는 전해질, 선택된 온도 및 가해진 전류 밀도에 따라 1분 내지 24시간이다.
- [0236] 전구체가 액체인 경우, 전기중합 조건 하에 불활성인 용매의 존재 또는 부재 하에 전기중합을 수행할 수 있다. 고체 전구체의 전기중합은 전기중합 조건 하에 불활성인 용매의 존재 하에 수행한다. 일부 경우에는, 용매 혼합물을 사용하고(거나) 가용화제 (세제)를 용매에 가하는 것이 유리할 수 있다.
- [0237] 전기중합 조건 하에 불활성인 용매의 예로는 물; 알코올, 예를 들어 메탄올 및 에탄올; 케톤, 예를 들어 아세토페논; 할로겐화 탄화수소, 예를 들어 메틸렌클로라이드, 클로로포름, 사염화탄소 및 플루오로카본; 에스테르, 예를 들어 에틸 아세테이트 및 부틸 아세테이트; 탄산 에스테르, 예를 들어 프로필렌 카르보네이트; 방향족 탄화수소, 예를 들어 벤젠, 톨루엔, 크실렌; 지방족 탄화수소, 예를 들어 펜탄, 헥산, 헵탄 및 시클로헥산; 니트릴, 예를 들어 아세토니트릴 및 벤조니트릴; 술폰, 예를 들어 디메틸술폰; 에테르, 예를 들어 디메틸에테르, 페닐메틸에테르 및 술포산; 액체 지방족 아미드, 예를 들어 메틸아세트아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드, 피롤리돈, N-메틸피롤리돈 및 N-메틸카프로락탐; 지방족 및 혼합 지방족-방향족 에테르, 예를 들어 디에틸에테르 및 아니솔; 액체 우레아, 예를 들어 테트라메틸우레아 또는 N,N-디메틸이미다졸리디논이 포함된다.
- [0238] 전기중합에 있어서, 전해질 첨가제를 전구체 또는 그의 용액에 첨가할 수 있다. 바람직하게는 유리 산 또는 통상의 지지 (support) 전해질 (사용된 용매에서 어느 정도의 용해도를 가짐)을 전해질 첨가제로서 사용한다. 전해질 첨가제로서 예를 들어, 유리 산, 예를 들면 p-톨루엔 술폰산, 메탄 술폰산, 및 알칸 술포네이트, 방향족 술포네이트, 테트라플루오로보레이트, 헥사플루오로포스페이트, 퍼클로레이트, 헥사플루오로안티모네이트, 헥사플루오로아르세네이트 및 헥사클로로안티모네이트 음이온과 알칼리 금속, 알칼리 토금속 또는 임의의 알킬화된 암모늄, 포스포늄, 술포늄 및 옥소늄 양이온과의 염이 그 자체로 사용된다.
- [0239] 전구체의 농도는 0.01 내지 100 중량% (단지 액체 전구체인 경우에 100 중량%임), 바람직하게는 0.1 내지 20 중량%이다.
- [0240] 전기중합은 비연속식 또는 연속식으로 수행할 수 있다.
- [0241] 전기중합의 전류 밀도는 폭넓은 범위 내에서 변할 수 있으며, 0.0001 내지 100 mA/cm<sup>2</sup>, 바람직하게는 0.01 내지 40 mA/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도가 통상적으로 사용된다. 이러한 전류 밀도에서는 약 0.1 내지 50 V의 전압이 얻어진다.
- [0242] 금속 산화물 유전체에 있어서, 산화물 필름 중의 가능한 결함을 감소시켜 결과적으로 최종 커패시터의 누설 전류를 감소시키기 위해 전기화학적 중합 후에 산화물 필름을 전기화학적으로 개질하는 것이 유리할 수 있다.



- [0243] 이미 상기에서 언급한 단량체 또는 중합체 음이온이 반대이온으로서 적합하고, 단량체 또는 중합체 알칸 또는 시클로알칸 술폰산 또는 방향족 술폰산의 음이온이 바람직하다. 단량체 알칸 또는 시클로알칸 술폰산 또는 방향족 술폰산의 음이온을 함유한 용액이 유전체로 코팅된 다공성 전극 재료 중으로 보다 잘 침투되어, 이들과 고체 전해질 사이의 보다 큰 접촉 면적이 형성될 수 있기 때문에, 본 발명에 따른 전해 커패시터에 단량체 알칸 또는 시클로알칸 술폰산 또는 방향족 술폰산의 음이온을 사용하는 것이 바람직하다. 반대이온은, 예를 들어 알칼리 금속염 또는 유리 산 형태로 용액에 첨가된다. 전기화학적 중합 동안에, 상기 반대이온은 임의로 전해질 첨가제 또는 지지 전해질로서 용액에 또는 티오펜에 첨가된다.
- [0244] 또한, 사용된 산화제 중에 임의로 존재하는 음이온을 반대이온으로서 사용함으로써 화학적 산화성 중합의 경우에 추가의 반대이온을 반드시 첨가할 필요가 없다.
- [0245] 고체 전해질의 제조 후에, 중합체 외층을 상기 기재한 바와 같이 도포할 수 있다.
- [0246] 결합체의 첨가는 커패시터 본체에 대한 중합체 외층의 접착력이 증가된다는 점에서 매우 유리하다. 결합체는 또한 중합체 외층 중 고체 입자를 결합시킨다. 크기가  $0.7 \mu\text{m}$  내지  $20 \mu\text{m}$ 로 다양한 고체 입자는 분산액이 심지어 연부 및 코너를 적합한 외층으로 충분히 피복할 수 있도록 한다.
- [0247] 분산액 a)는 또한 가교제, 계면활성제, 예를 들어 이온성 또는 비이온성 계면활성제 또는 접착제, 및(또는) 첨가제를 함유할 수 있다. 고체 전해질에 대해 상기 열거된 가교제, 계면활성제 및(또는) 첨가제를 사용할 수 있다.
- [0248] 바람직하게는, 분산액 a)은 전도도를 증가시키는 추가의 첨가제, 예를 들어 에테르기 함유 화합물, 예를 들면 테트라히드로푸란, 락톤기 함유 화합물, 예를 들어  $\gamma$ -부티로락톤 및  $\gamma$ -발레로락톤, 아미드기 또는 락탐기 함유 화합물, 예를 들어 카프로락탐, N-메틸카프로락탐, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드 (DMF), N-메틸포름아미드, N-메틸포름아닐리드, N-메틸피롤리돈 (NMP), N-옥틸피롤리돈 및 피롤리돈, 술폰 및 술폰시드, 예를 들어 술폰산 (테트라메틸렌술폰) 및 디메틸술폰시드 (DMSO), 당 또는 당 유도체, 예를 들어 수크로스, 글루코스, 프럭토스 및 락토스, 당 알코올, 예를 들어 소르비톨, 만니톨, 푸란 유도체, 예를 들어 2-푸란카르복실산 및 3-푸란카르복실산 및(또는) 디알코올 또는 폴리알코올, 예를 들어 에틸렌 글리콜, 글리세롤, 디에틸렌 또는 트리에틸렌 글리콜을 함유한다. 특히 바람직하게는, 테트라히드로푸란, N-메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈, 에틸렌 글리콜, 디메틸술폰시드 또는 소르비톨이 전도도를 증가시키는 첨가제로서 사용된다.
- [0249] 분산액 a)의 pH는 1 내지 14일 수 있고, 바람직하게는 1 내지 8이다. 부식에 민감한 유전체, 예를 들어 산화알루미늄의 경우에, 유전체가 손상되지 않도록 pH가 4 내지 8인 분산액이 바람직하다.
- [0250] 분산액은 바람직하게는 요변성이어서 커패시터 본체의 연부 및 코너의 양호한 피복을 용이하게 한다.
- [0251] 분산액은, 예를 들어 EP-A 제440 957호에 언급된 조건과 유사하게 임의로 치환된 아nil린, 화학식 3 또는 4의 티오펜 또는 화학식 3 및 4의 티오펜 혼합물로부터 제조된다. 상기에 열거된 산화제 및 용매를 사용할 수 있다. 입자 b)의 입경 분포는 예를 들어 고압 균질화를 통해 조절될 수 있다.
- [0252] 폴리아nil린/다가음이온 또는 폴리티오펜/다가음이온 착물을 제조한 후, 1종 이상의 용매(들)에 분산 또는 재분산시킬 수 있다.
- [0253] 분산액은 공지된 방법, 예를 들어 스핀 코팅, 침지, 붓기, 적가 도포, 주입, 분무, 닥터법, 브러싱 또는 프린팅, 예를 들어 잉크-젯, 스크린 또는 패드 프린팅에 의해 커패시터 본체 상에 도포할 수 있다.
- [0254] 분산액 a)의 점도는 도포 유형에 따라  $0.1$  내지  $100,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  ( $100 \text{ s}^{-1}$ 의 전단 속도에서 측정함)일 수 있다. 점도는 바람직하게는  $1$  내지  $10,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ , 특히 바람직하게는  $10$  내지  $1,500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ , 매우 특히 바람직하게는  $100$  내지  $1000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 이다.
- [0255] 분산액 a)를 침지에 의해 커패시터 본체에 도포하는 경우, 침지 이전에 분산액 a)의 표면 상에 보다 고점도의 얇은 필름을 형성하는 것이 유리할 수 있다. 이어서, 커패시터 본체를 1회 이상의 침지 및 건조 사이클로 상기 유형의 분산액 a)로 보다 깊게 연속적으로 함침하면, 커패시터 본체의 연부 및 코너의 피복은 크게 개선되고, 건조 중합체 필름 중의 기포 형성이 억제된다. 따라서, 예를 들어 커패시터 본체의 단지 절반만이 제1 단계에서 분산액 a)에 침지된 후, 건조될 수 있다. 그 후, 제2 침지 단계에서, 커패시터 본체가 분산액 a) 중으로 완전히 함침되고, 이어서 건조될 수 있다. 분산액 a)의 표면 상에 보다 고점도의 얇은 필름을 형성하는 것은, 예

를 들어 단순히 분산액 a)를 개방 대기에 방치함으로써 달성될 수 있다. 필름 형성은, 예를 들어 분산액 a)를 가열하거나 또는 분산액 표면을 고온 공기 또는 복사열로 가열함으로써 촉진될 수 있다.

- [0256] 분산액 a)는 건조 상태에서의 비전도도가 바람직하게는 1 S/cm 초과, 특히 바람직하게는 10 S/cm 초과, 더 특히 바람직하게는 20 S/cm 초과, 및 가장 바람직하게는 50 S/cm 초과인 것이 사용된다.
- [0257] 고체 전해질 제조에 대해 이미 상기에 기재된 건조, 세척에 의한 층의 세정, 개질 및 반복 도포를 중합체 외층에도 적용할 수 있다. 분산제 d)는 바람직하게는 건조 동안에 제거된다. 그러나, 분산제 d) 중 적어도 일부는 중합체 외층 중에 잔류할 수 있다. 사용되는 결합제 c) 또는 가교제에 따라, 추가의 처리 단계, 예를 들어 온도 또는 빛에 의한 경화 또는 가교를 수행할 수도 있다. 또한, 중합체 외층에 추가의 층을 도포할 수 있다.
- [0258] 놀랍게도, 금속 산화물 유전체의 경우, 낮은 ESR 및 낮은 누설 전류를 갖는 고체 전해 커패시터를 제조하기 위해서 분산액 a)의 도포 및 건조 후에 층의 추가 처리 단계가 불필요한 것으로 밝혀졌다. 중합체 외층의 다른 제조 방법에서는, 낮은 누설 전류를 달성하기 위해 통상적으로 전도성 중합체 외층을 도포한 후에 산화물 층을 개질해야 한다. 중합체 외층이 전해질 중에서의 상기와 같은 개질로 인해 특정 지점에서 커패시터 본체로부터 분리됨으로써, ESR이 증가할 수 있다. 본 발명에 따른 방법을 사용하는 경우에, 누설 전류를 증가시키지 않으면서도 개질 공정이 불필요할 수 있다.
- [0259] 중합체 외층의 제조 후에, 바람직하게는 양호한 전도도의 추가 층, 예를 들어 흑연 및(또는) 은 층을 임의로 커패시터에 도포하고, 커패시터를 접촉 및 캡슐화한다.
- [0260] 전극체의 제조를 위해 바람직하게는 전해 커패시터에 대해 상기에 열거한 밸브 금속 또는 밸브 금속에 필적하는 전기적 특성을 갖는 화합물을 사용한다. 바람직한 범위가 또한 적용된다.
- [0261] 산화성 금속을, 예를 들어 분말 형태로 소결시켜 다공성 전극체를 형성하거나, 다공체를 금속체 상에 압착시킬 수 있다. 이것은 또한, 예를 들어 호일을 예칭함으로써 수행할 수 있다.
- [0262] 예를 들어 다공성 전극체는 적합한 전해질, 예를 들면 인산 중에서 전압을 인가하여 산화시킨다. 이러한 형성 전압의 수준은 목적하는 산화물 층 두께 또는 커패시터의 후속 사용 전압에 따라 달라진다. 전압은 바람직하게는 1 내지 300 V, 특히 바람직하게는 1 내지 80 V이다.
- [0263] 바람직하게는, 전하-질량 비율이 35,000  $\mu\text{C/g}$  초과, 특히 바람직하게는 전하-질량 비율이 45,000  $\mu\text{C/g}$  초과, 더 특히 바람직하게는 전하-질량 비율이 65,000  $\mu\text{C/g}$  초과, 및 가장 바람직하게는 전하-질량 비율이 95,000  $\mu\text{C/g}$  초과인 금속 분말을 전극체 제조에 사용한다. 본 발명에 따른 방법의 바람직한 실시양태에서는, 전하-질량 비율이 140,000  $\mu\text{C/g}$  초과인 금속 분말을 사용한다.
- [0264] 전하-질량 비율은 하기와 같이 계산한다.
- [0265] 전하-질량 비율 = (전기 정전용량 $\times$ 전압)/산화된 전극체의 중량
- [0266] 여기서, 전기 정전용량은 수성 전해질 중에서 120 Hz에서 측정된 산화된 전극체의 전기 정전용량으로부터 얻어진다. 여기서 전해질의 전기 전도도가 충분히 높기 때문에, 전해질의 전기 저항으로 인한 120 Hz에서의 전기 정전용량 저하는 여전히 존재하지 않는다. 측정을 위해서는 예를 들어 18 %의 수성 황산 전해질을 사용한다. 상기 식에서 전압은 최대 형성 전압 (산화 전압)에 상응한다.
- [0267] 양호한 연부 피복 및 접촉력을 갖는 조밀한 중합체 외층을 갖는 고체 전해 커패시터를 본 발명에 따른 방법을 사용하여 특히 간단하게 제조할 수 있다. 또한, 상기 커패시터는 낮은 누설 전류 및 낮은 ESR을 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0268] 본 발명에 따라 제조된 전해 커패시터는 낮은 누설 전류 및 낮은 ESR로 인해 전자 회로의 부품으로서 탁월하게 적합하다. 본 발명은 또한 이러한 커패시터의 용도에 관한 것이다. 예를 들어 컴퓨터 (데스크탑, 랩탑, 서버), 휴대용 전자 장치, 예를 들어 이동 전화 및 디지털 카메라, 전자 오락용 장비, 예를 들어 CD/DVD 플레이어 및 컴퓨터 게임 콘솔, 네비게이션 시스템 및 전자통신 장치에서 제공되는 형태의 디지털 전자 회로에 바람직하다.
- [0269] <실시예>
- [0270] **실시예 1:** 본 발명에 따른 분산액의 제조
- [0271] 1. 전도성 입자 b)의 제조

- [0272] 탈이온수 868 g, 평균 분자량이 70,000이고 고체 함량이 3.8 중량%인 폴리스티렌 황산 수용액 330 g을 교반기 및 내부 온도계가 구비된 2-1 3-목 플라스크에 넣었다. 반응 온도를 20 내지 25 °C로 유지하였다.
- [0273] 교반하면서 3,4-에틸렌디옥시티오펜 5.1 g을 첨가하였다. 용액을 30분 동안 교반하였다. 이어서, 황산철(III) 0.03 g 및 과황산나트륨 9.5 g을 첨가하고 용액을 추가 24시간 동안 교반하였다.
- [0274] 반응이 종결된 후, 강산 양이온 교환제 100 ml 및 약염기 음이온 교환제 250 ml를 첨가하여 무기 염을 제거하고, 용액을 추가 2시간 동안 교반하였다. 이온 교환제를 여과 제거하였다.
- [0275] 생성된 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리스티렌 술포네이트 분산액은 고체 함량이 1.2 중량%였고, 하기 입경 분포를 나타냈다.
- [0276]  $d_{10}$  100 nm
- [0277]  $d_{50}$  141 nm
- [0278]  $d_{90}$  210 nm
- [0279] 전도성 중합체의 입자 b)의 입경 분포는 입경의 함수로서 분산액 중 입자 b)의 질량 분포에 상관된다. 입경을 초원심분리 측정을 통해 측정하였다.
- [0280] 2. 고체 입자 e) (PEDT-톨루엔 술포네이트 분말)의 제조
- [0281] 탈염수 2.5 l를 교반기 및 온도계가 구비된 5-1 유리 반응기에 넣었다. 교반하면서 p-톨루엔 술포산 일수화물 214.2 g 및 황산철(III) 육수화물 2.25 g을 도입하였다. 전체 혼합물이 용해된 후에, 3,4-에틸렌디옥시티오펜 85.8 g을 첨가하고 30분 동안 계속해서 교반하였다. 이어서, 교반하면서 소듐 퍼옥시드 술포네이트 192.9 g을 도입하고, 혼합물을 주변 온도에서 추가 24시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후에, PEDT/톨루엔 술포네이트 분말을 포셀린 흡입 필터 상에서 여과 제거하고, 3 l 탈염수로 세척하고 마지막으로 100 °C에서 6시간 동안 건조하였다. 청색을 띄는 흑색 PEDT 톨루엔 술포네이트 분말 89 g을 얻었다.
- [0282] 3. 본 발명에 따른 분산액 a)의 제조
- [0283] 교반기가 구비된 비커에서, 실시예 1.1에 따라 제조된 PEDT/PSS 분산액 170 g, 술포폴리에스테르 (이스텍 (Eastek) 1100, 이스트만 (Eastman)) 15 g, 디메틸 술폭시드 8 g, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란 (실퀘스트 (Silquest) A-187, 오시 스페셜티즈 (OSi Specialties)) 1 g 및 습윤제 (디놀 (Dynol) 604, 에어 프로덕츠 (Air Products)) 0.4 g을 1시간 동안 격렬하게 혼합하였다. 이어서, 비드 밀 용해 장치를 사용하여 (실시예 1.2에 따라 제조된) PEDT/톨루엔 술포네이트 분말 6 g을 분산시켰다. 상기 목적을 위해, 산화지르코늄 비드 (Ø 1 mm) 300 g을 첨가하고 혼합물을 수냉하면서 7000 rpm에서 1시간 동안 교반하였다. 마지막으로, 분쇄된 비드를 0.8- $\mu$ m 시브를 통해 분리하였다. 분산액의 고체 함량은 7.0 %이었다.
- [0284] **실시예 2: 커패시터의 제조**
- [0285] 1. 산화된 커패시터의 제조
- [0286] 비정전용량이 50,000  $\mu$ FV/g인 탄탈륨 분말을 장착된 탄탈륨 와이어 (7)을 사용하여 펠렛으로 압착시키고 소결시켜 치수가 4.2 mm  $\times$  3 mm  $\times$  1.6 mm인 다공성 전극체 (2)를 제조하였다. 전극체 (2)를 인산 전해질 중에서 30 V로 애노드화 (anodize)하였다.
- [0287] 2. 전극체의 동일계 화학적 코팅
- [0288] 3,4-에틸렌디옥시티오펜 (베이트론 (BAYTRON)(등록상표) M, 하. 체. 스타르크 게엠베하 (H. C. Starck GmbH)) 1 중량부 및 철(III)-p-톨루엔술포네이트 (베이트론(등록상표) C-E, 하. 체. 스타르크 게엠베하)의 40 중량% 에탄올 용액 20 중량부를 포함하는 용액을 제조하였다.
- [0289] 상기 용액을 사용하여 9개의 애노드화 전극체 (2)를 함침시켰다. 이 용액 중에 전극체 (2)를 침지시키고 이어서 주변 온도 (20 °C)에서 30분 동안 건조하였다. 이어서, 이들을 건조 오븐 내에서 50 °C에서 30분 동안 열처리하였다. 이어서, 전극체를 30분 동안 2 중량% p-톨루산 수용액으로 세척하였다. 전극체를 0.25 중량% p-톨루엔-술포산 수용액 중에서 30분 동안 개질하고, 이어서 증류수로 세정하고 건조하였다. 동일한 전극체를 사용하여 기재된 함침, 건조, 열 처리 및 개질을 추가로 2회 수행하였다.



[0290] 3. 중합체 외층의 제조

[0291] 이어서, 동일계에서 코팅된 9개의 전극체를 본 발명에 따른 실시예 1.3의 분산액 중에 침지시키고, 이후에 120 °C에서 10분 동안 건조하였다.

[0292] 중합체 외층 (5)를 도포한 후에, 광 현미경으로 전극체를 관찰하였더니, 전극체의 전체 외부 표면은 조밀한 중합체 필름으로 피복되어 있었다. 또한, 코너 및 연부에는 연속적인 중합체 필름 코팅을 나타냈다. 중합체 외층의 두께는 약 40  $\mu\text{m}$ 이었다.

[0293] 이어서, 전극체를 흑연 및 은 층으로 코팅하였다.

[0294] **비교예 1:**

[0295] 1. 본 발명에 따르지 않는 분산액의 제조

[0296] 교반기가 구비된 비커에서, 실시예 1.1에 따라 제조된 PEDT/PSS 분산액 170 g, 술포폴리에스테르 (이스텍 1100, 이스트만) 15 g, 디메틸 술폭시드 8 g, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란 (실케스트 A-187, 오시 스페셜티즈) 1 g 및 습윤제 (디놀 604, 에어 프로덕츠) 0.4 g을 1시간 동안 격렬하게 혼합하였다.

[0297] 2. 커패시터의 제조

[0298] 실시예 2.1 및 2.2와 유사하게 산화된 전극체를 제조하고 동일계에서 코팅하였다. 9개의 전극체를 실시예 2.4의 분산액 중에 침지시키고, 이후에 120 °C에서 10분 동안 건조하였다.

[0299] 중합체 외층 (5)를 도포한 후에, 광 현미경으로 전극체를 관찰하였더니, 중합체 외층 (5)를 포함하는 전극체는 특히 애노드의 코너 및 연부에서 중합체 필름 코팅이 나타나지 않았다.

[0300] 이어서, 전극체를 흑연 및 은 층으로 코팅하였다.

[0301] 실시예 2 및 비교예 1의 9개의 커패시터는 각각 평균적으로 다음과 같은 전기 누설 전류를 가졌다:

[0302]

	누설 전류 [ $\mu\text{A}$ ]	중합체 외층으로 코팅
실시예 2(본 발명에 따른 분산액)	11.6	110 %
비교예 1	64.8	코너 및 연부 노출

[0303] 10 V 전압을 인가한 후에 키슬리 (Keithley) 199 멀티미터를 사용하여 3분 동안 누설 전류를 측정하였다.

[0304] 중합체 외층 (5)의 개선된 코팅으로 인하여, 고체 입자 e)를 함유하는 분산액을 사용한 본 발명에 따른 방법에 의해 제조된 커패시터는 현저하게 더 낮은 누설 전류를 나타내었다. 고체 입자 e)를 함유하지 않은 분산액을 사용한 본 발명에 따르지 않는 방법에서, 흑연 및 은 층은 유전체와 직접 접촉하므로 높은 누설 전류를 발생시킨다.

[0305] **실시예 3:** 본 발명에 따른 분산액의 제조

[0306] 교반기가 구비된 비커에서, 실시예 1.1에 따라 제조된 PEDT/PSS 분산액 180 g, 술포폴리에스테르 (이스텍 1100, 이스트만) 10 g, 디메틸 술폭시드 8 g, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란 (실케스트 A-187, 오시 스페셜티즈) 1 g 및 습윤제 (디놀 604, 에어 프로덕츠) 0.4 g을 1시간 동안 격렬하게 혼합하였다. 이어서, 비드 밀 용해 장치를 사용하여 (실시예 1.2에 따라 제조된) PEDT/톨루엔 술포네이트 분말 2 g을 분산시켰다. 상기 목적을 위해, 산화지르코늄 비드 ( $\varnothing$  1 mm) 300 g을 첨가하고 혼합물을 수냉하면서 7000 rpm에서 1시간 동안 교반하였다. 마지막으로, 분쇄된 비드를 0.8- $\mu\text{m}$  시브를 통해 분리하였다. 분산액의 고체 함량은 4.7 %이었다.

[0307] 레이저 회절 (MS 2000 히드로(Hydro) S)에 의해 분산액 중 고체 입자의 분포를 측정하였다. 다음과 같은 입경 분포 값을 얻었다:

[0308]  $d_{10}$ : 1.5  $\mu\text{m}$

[0309]  $d_{50}$ : 3.0  $\mu\text{m}$  (평균 입경)

[0310]  $d_{90}$ : 6.6  $\mu\text{m}$

[0311] **실시예 4:** 본 발명에 따른 분산액의 제조

[0312] 교반기가 구비된 비커에서, 실시예 1.1에 따라 제조된 PEDT/PSS 분산액 180 g, 술폴폴리에스테르 (이스택 1100, 이스트만) 10 g, 디메틸 술폴시드 8 g, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란 (실케스트 A-187, 오시 스페셜티즈) 1 g 및 습윤제 (디놀 604, 에어 프로덕츠) 0.4 g을 1시간 동안 격렬하게 혼합하였다. 이어서, 침전된 실리카 (에이스매트 (Acematt) OK 607, 테구사 (Degussa), 평균 입경 4.5  $\mu\text{m}$ ) 2 g을 첨가하고 냉각하면서 용해기 (디스크 직경 6 cm, 5000 rpm)을 사용하여 혼합물을 1시간 동안 교반하였다. 얻어진 분산액의 고체 함량은 4.2 % 이었다.

[0313] **실시예 5:** 본 발명에 따른 분산액의 제조

[0314] 교반기가 구비된 비커에서, 실시예 1.1에 따라 제조된 PEDT/PSS 분산액 180 g, 술폴폴리에스테르 (이스택 1100, 이스트만) 10 g, 디메틸 술폴시드 8 g, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란 (실케스트 A-187, 오시 스페셜티즈) 1 g 및 습윤제 (디놀 604, 에어 프로덕츠) 0.4 g을 1시간 동안 격렬하게 혼합하였다. 이어서, 화성 실리카 (에이스매트 TS 100, 테구사, 평균 입경 10  $\mu\text{m}$ ) 2 g을 첨가하고 냉각하면서 용해기 (디스크 직경 6 cm, 5000 rpm)을 사용하여 혼합물을 1시간 동안 교반하였다. 얻어진 분산액의 고체 함량은 4.3 %이었다.

[0315] **비교예 2:**

[0316] 교반기가 구비된 비커에서, 실시예 1.1에 따라 제조된 PEDT/PSS 분산액 180 g, 술폴폴리에스테르 (이스택 1100, 이스트만) 10 g, 디메틸 술폴시드 8 g, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란 (실케스트 A-187, 오시 스페셜티즈) 1 g 및 습윤제 (디놀 604, 에어 프로덕츠) 0.4 g을 1시간 동안 격렬하게 혼합하였다. 이어서, 화성 실리카 (에이스매트 TS 100, 테구사, 평균 입경 0.012  $\mu\text{m}$ ) 2 g을 첨가하고 냉각하면서 용해기 (디스크 직경 6 cm, 5000 rpm)을 사용하여 혼합물을 1시간 동안 교반하였다. 얻어진 분산액의 고체 함량은 4.2 %이었다.

[0317] 실시예 2.1 및 2.2와 유사하게 산화된 전극체를 제조하고 동일계에서 코팅하였다. 실시예 3, 4 및 5 및 비교예 2의 모든 9개의 전극체를 분산액 중에 침지시키고, 이후에 120  $^{\circ}\text{C}$ 에서 10분 동안 건조하였다.

[0318] 중합체 외층 (5)를 도포한 후에, 전극체를 광 현미경으로 관찰하고 중합체 외층 (5)의 코팅을 시각적으로 평가하였다.

[0319] 이어서, 전극체를 흑연 및 은 층으로 코팅하였다.

[0320] 10 V 전압을 인가한 후에 키슬리 199 멀티미터를 사용하여 3분 동안 누설 전류를 측정하였다. LCR 미터 (에질런트(Agilent) 4284A)를 사용하여 100 kHz에서 등가 직렬 저항 (ESR)을 측정하였다.

[0321]

	고체 입자의 평균 입경 [ $\mu\text{m}$ ]	피복률	누설 전류 [ $\mu\text{A}$ ]	ESR [ $\text{m}\Omega$ ]
실시예 3	3	100 %	7	17.1
실시예 4	4.5	100 %	6	16.0
실시예 5	10	100 %	10	15.5
비교예 2	0.012	코너 및 연부 노출됨	78	17.7

[0322] 본 발명에 따른 방법에 의해 제조된 커패시터 (실시예 3, 4 및 5)는 중합체 외층의 100 % 피복률 및 낮은 누설 전류를 나타내었다. 중합체 외부 막을 형성하는 분산액 중 매우 미세한 고체 입자는 양호한 피복률을 초래하지 않았다 (비교예 2). 특히, 상기 경우에 전극체의 코너 및 연부는 노출되어, 높은 누설 전류를 초래하였다.

[0323] **실시예 6:** 본 발명에 따른 분산액의 제조

[0324] 교반기가 구비된 비커에서, 실시예 1.1에 따라 제조된 PEDT/PSS 분산액 182.2 g, 디메틸에탄올아민 (물 중 50 % 용액) 1.1 g, 노볼락 에폭시 수지 (EPI-REZ 6006 W-70, 레졸루션 (Resolution)) 6.4 g, 에틸렌 글리콜 10 g, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란 (실케스트 A-187, 오시 스페셜티즈) 1 g 및 습윤제 (수르피놀 (Surfynol) E-104, 에어 프로덕츠) 0.4 g을 1시간 동안 격렬하게 혼합하였다. 이어서, 비드 밀 용해 장치를 사용하여 (실시예 1.2에 따라 제조된) PEDT/톨루엔 술폴레이트 분말 4 g을 분산시켰다. 상기 목적을 위해, 산화지르코늄 비드 ( $\varnothing$  1 mm) 300 g을 첨가하고 혼합물을 수냉하면서 7000 rpm에서 1시간 동안 교반하였다. 마지막으로, 분쇄된 비드를 0.8- $\mu\text{m}$  시브를 통해 분리하였다. 분산액의 고체 함량은 4.8 %이었다.

[0325] **비교예 3:** 본 발명에 따르지 않은 분산액의 제조

[0326] PEDT/톨루엔 술포네이트 분말의 첨가 및 분산을 하지 않고 실시예 6과 유사하게 분산액을 제조하였다.

[0327] **실시예 7:** 본 발명에 따른 분산액의 제조

[0328] 교반기가 구비된 비커에서, 실시예 1.1에 따라 제조된 PEDT/PSS 분산액 161.6 g, 퍼플루오로술포산/테트라플루오로에틸렌 공중합체 (리퀴온 (Liquion) 1115, 이온 파워 (Ion Power)) 30 g, 디메틸 술포시드 8 g 및 습윤제 (조닐(Zonyl) FS-300, 듀폰 (Dupont)) 0.4 g을 1시간 동안 격렬하게 혼합하였다. 이어서, 비드 밀 용해 장치를 사용하여 (실시예 1.2에 따라 제조된) PEDT/톨루엔 술포네이트 분말 5 g을 분산시켰다. 상기 목적을 위해, 산화지르코늄 비드 (Ø 1 mm) 300 g을 첨가하고 혼합물을 수냉하면서 7000 rpm에서 1시간 동안 교반하였다. 마지막으로, 분쇄된 비드를 0.8- $\mu$ m 시브를 통해 분리하였다. 분산액의 고체 함량은 5.8 %이었다.

[0329] **비교예 4:** 본 발명에 따르지 않은 분산액의 제조

[0330] PEDT/톨루엔 술포네이트 분말의 첨가 및 분산을 하지 않고 실시예 7과 유사하게 분산액을 제조하였다.

[0331] **실시예 8:** 본 발명에 따른 분산액의 제조

[0332] 교반기가 구비된 비커에서, 실시예 1.1에 따라 제조된 PEDT/PSS 분산액 186.6 g, 디메틸에탄올아민 (물 중 50 % 용액) 1.1 g, 수성 페놀계 수지 분산액 (페노두르 (Phenodur) VPW 1942, 사이텍 인더스트리즈 (Cytec Industries)) 5.0 g, 디메틸 술포시드 8 g 및 습윤제 (디놀 604, 에어 프로덕츠) 0.4 g을 1시간 동안 격렬하게 혼합하였다. 이어서, 비드 밀 용해 장치를 사용하여 (실시예 1.1에 따라 제조된) PEDT/톨루엔 술포네이트 분말 5 g을 분산시켰다. 상기 목적을 위해, 산화지르코늄 비드 (Ø 1 mm) 300 g을 첨가하고 혼합물을 수냉하면서 7000 rpm에서 1시간 동안 교반하였다. 마지막으로, 분쇄된 비드를 0.8- $\mu$ m 시브를 통해 분리하였다. 분산액의 고체 함량은 5.5 %이고 pH는 6.8이었다.

[0333] **비교예 5:** 본 발명에 따르지 않은 분산액의 제조

[0334] PEDT/톨루엔 술포네이트 분말의 첨가 및 분산을 하지 않고 실시예 8과 유사하게 분산액을 제조하였다.

[0335] **실시예 9:** 본 발명에 따른 분산액의 제조

[0336] 교반기가 구비된 비커에서, 실시예 1.1에 따라 제조된 PEDT/PSS 분산액 183 g, 아크릴레이트 공중합체의 수성 분산액 (카르보폴 아쿠아 (Carbopol Aqua) 30, 노베온 (Noveon)) 8.6 g 및 에틸렌 글리콜 8 g, 습윤제 (디놀 604, 에어 프로덕츠) 0.4 g을 1시간 동안 격렬하게 혼합하였다. 이어서, 비드 밀 용해 장치를 사용하여 PEDT/톨루엔 술포네이트 분말 (실시예 1.1에 따라 제조됨) 5 g을 분산시켰다. 상기 목적을 위해, 산화지르코늄 비드 (Ø 1 mm) 300 g을 첨가하고 혼합물을 수냉하면서 7000 rpm에서 1시간 동안 교반하였다. 마지막으로, 분쇄된 비드를 0.8- $\mu$ m 시브를 통해 분리하였다. 분산액의 고체 함량은 5.0 %이었다.

[0337] **비교예 6:** 본 발명에 따르지 않은 분산액의 제조

[0338] PEDT/톨루엔 술포네이트 분말의 첨가 및 분산을 하지 않고 실시예 9와 유사하게 분산액을 제조하였다.

[0339] 실시예 2.1 및 2.2와 유사하게 산화된 전극체를 제조하고 동일계에서 코팅하였다. 이후에, 전극체를 각각의 경우 실시예 6 내지 9의 분산액 또는 비교예 3 내지 6의 분산액 중 하나에 침지시키고, 이어서 120 °C에서 10분 동안 건조하였다.

[0340] 중합체 외층 (5)를 도포한 후에, 전극체를 광 현미경으로 관찰하고 중합체 외층의 피복률을 시각적으로 평가하였다.

	피복률
실시예 6	110 %
비교예 3	코너 및 연부 노출됨
실시예 7	100 %
비교예 4	코너 및 연부 노출됨
실시예 8	100 %
비교예 5	코너 및 연부 노출됨
실시예 9	100 %
비교예 6	코너 및 연부 노출됨

[0342] 전극체에 도포한 후에, 본 발명에 따른 실시예 6 내지 9의 제형은 모두 전극체 100 %를 피복하는 중합체 외층

을 형성하였다. 본 발명에 따르지 않은 임의의 고체 입자 e)를 함유하지 않은 비교예 3 내지 6의 제형으로 코팅한 후에, 전극체의 연부 및 코너가 노출되었다.

[0343] **실시예 10:** 본 발명에 따른 분산액의 제조

[0344] 교반기가 구비된 비커에서, 실시예 1.1에 따라 제조된 PEDT/PSS 분산액 180 g, 술폴폴리에스테르 (이스텍 1100, 이스트만) 10 g, 디메틸 술폰 8 g, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란 (실케스트 A-187, 오시 스페셜티즈) 1 g 및 습윤제 (디놀 604, 에어 프로덕츠) 0.4 g을 1시간 동안 격렬하게 혼합하였다. 이어서, 비드 밀 용해 장치를 사용하여 (실시예 1.2에 따라 제조된) PEDT/톨루엔 술포네이트 분말 2 g을 분산시켰다. 상기 목적을 위해, 산화지르코늄 비드 (Ø 1 mm) 300 g을 첨가하고 혼합물을 수냉하면서 7000 rpm에서 1시간 동안 교반하였다. 마지막으로, 분쇄된 비드를 0.8- $\mu$ m 시브를 통해 분리하였다. 이어서, 진공에 의해 물을 증발시킴으로써 100 Hz에서 하아케 로토비스코 (Haake Rotovisco) 1을 사용하여 측정시 390 mPas의 점도로 조정하였다.

[0345] **비교예 7:** 본 발명에 따르지 않은 분산액의 제조

[0346] 교반기가 구비된 비커에서, 실시예 1.1에 따라 제조된 PEDT/PSS 분산액 180 g, 술폴폴리에스테르 (이스텍 1100, 이스트만) 10 g, 디메틸 술폰 8 g, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란 (실케스트 A-187, 오시 스페셜티즈) 1 g 및 습윤제 (디놀 604, 에어 프로덕츠) 0.4 g을 1시간 동안 격렬하게 혼합하였다. 이어서, 진공에 의해 물을 증발시킴으로써 100 Hz에서 하아케 로토비스코 1을 사용하여 측정시 360 mPas의 점도로 조정하였다.

[0347] 이후에, 치수가 4 mm  $\times$  4 mm  $\times$  1 mm인 거칠고(roughen) 산화된 알루미늄 호일로 이루어지는 알루미늄으로 제조된 산화된 전극체는 본 발명에 따른 실시예 10의 분산액 또는 본 발명에 따르지 않은 비교예 7의 분산액 중에 침지시키고, 이어서 120  $^{\circ}$ C에서 10분 동안 건조하고, 또 다시 침지 및 건조하였다. 중합체 외층 (5)를 도포한 후에, 전극체를 광 현미경으로 관찰하고 중합체 외층 (5)의 피복률을 시각적으로 평가하였더니, 실시예 10의 분산액으로 코팅된 전극체는 모든 연부에서 완전한 피복을 나타내었다. 비교예 7의 분산액으로 코팅된 전극체는 연부에서 임의의 중합체 필름이 나타나지 않았다. 따라서, 본 발명에 따른 분산액은 포일로 제조된 전극체에서 발생할 수 있는 심지어 매우 날카로운 연부도 매우 효과적으로 피복할 수 있었다.

[0348] 실시예 2.1 및 2.2와 유사하게 산화된 전극체를 제조하고 동일계에서 코팅하였다. 이후에, 전극체를 각각의 경우 실시예 10의 분산액 또는 비교예 7의 분산액 중에 침지시키고, 이어서 120  $^{\circ}$ C에서 10분 동안 건조하였다. 중합체 외층 (5)를 도포한 후에, 전극체를 광 현미경으로 관찰하고 중합체 외층 (5)의 피복률을 시각적으로 평가하였더니, 실시예 10의 분산액으로 코팅된 전극체는 균일한 중합체 외층을 갖는 것을 특징으로 하였다. 비교예 7의 분산액으로 코팅된 전극체는 중합체 외부 필름에서 구멍 및 균열이 나타났다. 본 발명에 따른 분산액은 코팅 목적을 위해 고점도로 사용되어 구멍 및 균열이 형성되지 않았다.

[0349] **실시예 11:** 알루미늄 커패시터의 제조

[0350] 3,4-에틸렌디옥시티오펜 (배이트론(등록상표) M, 하. 체. 스타르크 게엠베하) 1 중량부 및 철(III)-p-톨루엔술포네이트 (배이트론(등록상표) C-E, 하. 체. 스타르크 게엠베하)의 40 중량% 에탄올계 용액 20 중량부를 포함하는 용액을 제조하였다. 이 용액을 사용하여 치수가 4 mm  $\times$  4 mm  $\times$  1 mm인 에칭 및 애노드화된 알루미늄 포일로 제조된 12개의 산화된 전극체를 함침시켰다. 상기 용액 중에 산화된 전극체를 침지시키고, 이어서 주변 온도 (20  $^{\circ}$ C)에서 30분 동안 건조하였다. 이어서, 이들을 건조 오븐에서 50  $^{\circ}$ C에서 30분 동안 열 처리하였다. 이후에, 전극체를 30분 동안 물로 세척하고 이어서 건조하였다.

[0351] 실시예 10에 따른 분산액을 제조하였다. 트리메틸에탄올아민을 첨가하여 분산액의 pH를 6.7로 조정하였다. 전극체를 분산액 중에 침지시키고, 이어서 120  $^{\circ}$ C에서 10분 동안 건조하고, 이어서 또 다시 침지 및 건조하였다. 이어서, 전극체를 흑연 및 은 층으로 코팅하였다.

[0352] 12개의 알루미늄 커패시터는 평균적으로 다음과 같은 전기 값을 가졌다:

[0353] 전기 정전용량: 3.5  $\mu$ F

[0354] ESR: 73 m $\Omega$

[0355] 누설 전류: 7  $\mu$ A

[0356] 6 V 전압 적용 후에 키슬리 199 멀티미터를 사용하여 누설 전류를 3회 측정하였다. 120 Hz에서 전기 정전용량을 측정하고 LCR 미터 (에이질런트 4284 A)를 사용하여 100 kHz에서 등가 직렬 저항 (ESR)을 측정하였다.

[0357] **실시예 12:** 중합체 외층의 평균 불균일도의 측정

[0358] 실시예 2.1 및 2.2와 유사하게 산화된 전극체를 제조하고 동일계에서 코팅하였다. 이후에, 전극체의 일부를 실시예 10의 분산액 중에 침지시키고, 이어서 120 °C에서 10분 동안 건조하였다.

[0359] 텐코 알파 스텝 (Tencor Alpha Step) 500 표면 프로파일러를 사용하여 코팅된 전극체의 평균 불균일도를 측정하였다. 오직 동일계에서 코팅된 전극체인 경우에, 불균일도는 0.4  $\mu\text{m}$ 이었다. 본 발명에 따른 분산액으로 추가로 코팅된 전극체인 경우에, 평균 불균일도는 0.5  $\mu\text{m}$ 이었다. 본 발명에 따른 분산액은 고체 입자 e)를 함유하지만, 전극체의 불균일도를 현저히 증가시키지 않았다. 전기 전도성 중합체의 입자 b)는 고체 입자의 틈을 충전시켜 중합체 외부 필름의 평탄화를 초래한다.

[0360] **실시예 13:** 전도성 층의 제조

[0361] 실시예 1.3의 분산액 및 실시예 10의 분산액으로 전도성 층을 제조하였다. 상기 목적을 위해, 분산액의 일부를 유리 물체 캐리어 (carrier) (26 mm  $\times$  26 mm  $\times$  1 mm) 상에서 스핀 코팅기 (체매트 테크놀로지 (Chemat Technology) KW-4A)를 사용하여 1,000 rpm에서 5초 동안 방사 적용하였다. 샘플을 120 °C에서 10분 동안 건조하였다. 이어서, 물체 캐리어의 두 반대 연부를 전도성 은으로 코팅하였다. 전도성 은을 건조한 후에, 2개의 은 조각을 접촉시키고 키슬리 199 멀티미터를 사용하여 표면 저항을 확인하였다. 텐코 알파 스텝 500 표면 프로파일러를 사용하여 층 두께를 측정하였다. 표면 저항과 층 두께로부터 비전도도를 확인하였다.

[0362] 다음과 같은 층 두께 및 전기 전도도 값을 얻었다:

	층 두께 [ $\mu\text{m}$ ]	전도도 [S/cm]
실시예 1.3	1.5	28
실시예 10	1.3	63

[0364] 상기 기재된 모든 인용 문헌은 모든 유용한 목적을 위해 전문이 참조로 도입된다.

[0365] 본 발명을 구체화하는 임의의 특정 구조체를 나타내고 기재하였지만, 당업자에게 본 발명의 근본적인 개념의 사상 및 범주를 벗어나지 않으면서 부분의 다양한 변경 및 재배열이 이루어질 수 있고 이것은 본원에서 나타내고 기재된 특정 형태로 제한되는 것이 아니라는 것이 명백할 것이다.

### 발명의 효과

[0366] 본 발명은 낮은 등가 직렬 저항 및 낮은 누설 전류를 갖는, 전도성 중합체로 이루어진 고체 전해질 및 전도성 중합체를 함유하는 외층으로 구성된 전해 커패시터를 제공한다.

### 도면의 간단한 설명

[0001] 도 1은 예시적인 탄탈륨 커패시터의 고체 전해 커패시터의 구조를 나타내는 개략도이다.

[0002] 도 2는 탄탈륨 커패시터의 개략적인 층 구조를 재현한 도 1의 확대된 세부 (10)를 나타낸다.

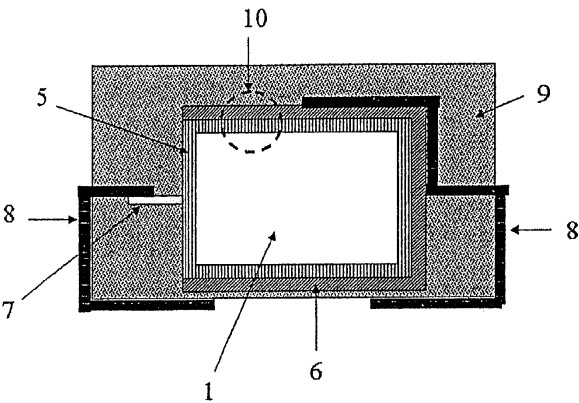
[0003] <도면 주요 부분에 대한 부호의 간단한 설명>

- [0004] 1          커패시터 본체
- [0005] 2          다공성 전극체 (애노드)
- [0006] 3          유전체
- [0007] 4          고체 전해질 (캐소드)
- [0008] 5          중합체 외층
- [0009] 6          흑연/은 층
- [0010] 7          전극체 (2)에 대한 와이어 접촉부
- [0011] 8          외부 접촉부
- [0012] 9          캡슐화부

[0013] 10 세부

도면

도면1



도면2

