



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년04월18일
(11) 등록번호 10-1136580
(24) 등록일자 2012년04월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01G 9/025 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2006-0032450
(22) 출원일자 2006년04월10일
 심사청구일자 2010년03월09일
(65) 공개번호 10-2006-0107935
(43) 공개일자 2006년10월16일
(30) 우선권주장
 10 2005 016 727.6 2005년04월11일 독일(DE)
(56) 선행기술조사문헌
JP2002025862 A
JP평성11121281 A

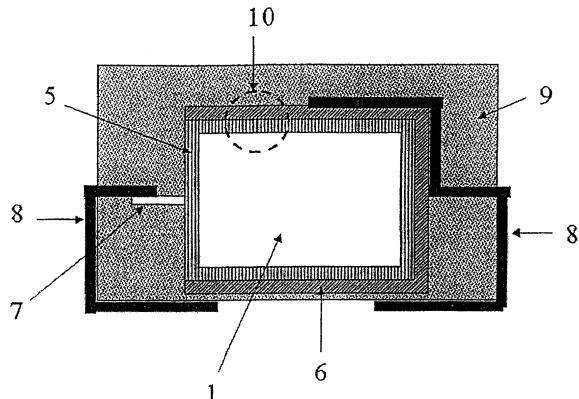
전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 발명의 명칭 중합체 외층을 갖는 전해질 축전기 및 이의 제조 방법

(57) 요 약

본 발명은 낮은 등가 직렬 저항 및 낮은 누설 전류를 갖고, 전도성 중합체의 고체 전해질 및 분산액의 형태로 도포된 전도성 중합체를 포함하는 외층을 포함하는 전해질 축전기의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 상기 방법으로 제조된 전해질 축전기 및 이러한 전해질 축전기의 용도를 제공한다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

적어도,

전극 재료의 다공성 전극체 (2),

상기 전극 재료의 표면을 피복하는 유전체 (3), 및

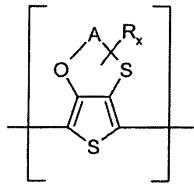
유전체 표면의 전체 또는 일부를 피복하는 전기 전도성 물질을 적어도 포함하는 고체 전해질 (4)를 포함하는 축 전기 본체 (1) 상에,

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 포함하는 전기 전도성 중합체의 입자 b), 결합제 c) 및 분산제 d)를 적어도 포함하는 분산액 a)를 도포하는 단계, 및

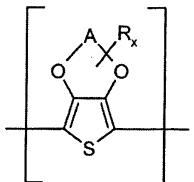
전기 전도성 중합체 외층을 형성하기 위해 분산제 d)를 적어도 부분적으로 제거하고(하거나) 결합제 c)를 경화하는 단계를 포함하며,

분산액 a) 중 전도성 중합체의 입자 b)의 평균 입경이 70 내지 500 nm인, 전해질 축전기의 제조 방법.

<화학식 1>



<화학식 2>



(식 중,

A는 임의로 치환된 C₁ 내지 C₅ 알킬렌 라디칼을 나타내고,

R은 선형 또는 분지형의 임의로 치환된 C₁ 내지 C₁₈ 알킬 라디칼, 임의로 치환된 C₅ 내지 C₁₂ 시클로알킬 라디칼, 임의로 치환된 C₆ 내지 C₁₄ 아릴 라디칼, 임의로 치환된 C₇ 내지 C₁₈ 아르알킬 라디칼, 임의로 치환된 C₁ 내지 C₄ 히드록시알킬 라디칼 또는 히드록실 라디칼을 나타내며,

x는 0 내지 8의 정수를 나타내고,

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

청구항 2

제1항에 있어서, 분산액 a) 중 전도성 중합체의 입자 b)의 입경 분포값 d_{10} 이 50 nm 초과이고, 입경 분포값 d_{90} 이 600 nm 미만인, 전해질 축전기의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 분산액 a) 중의 폴리티오펜이 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)인, 전해질 축전기의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 분산액 a)가 1종 이상의 중합체 음이온을 추가로 포함하는 것인, 전해질 축전기의 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 중합체 음이온이 중합체 카르복실산 또는 슬픈산의 음이온인, 전해질 축전기의 제조 방법.

청구항 6

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

청구항 7

제1항에 있어서, 분산액 a)가 분산제 d)로서 유기 용매, 물 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것인, 전해질 축전기의 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 분산액 a)가 가교제 및(또는) 계면활성제 및(또는) 추가의 첨가제를 더 포함하는 것인, 전해질 축전기의 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 분산액 a)가 추가의 첨가제로서 에테르, 락톤, 아미드 또는 락탐기, 슬픈, 슬록시드, 당, 당 유도체, 당 알코올, 푸란 유도체 및(또는) 디알코올 또는 폴리알코올을 함유하는 화합물을 포함하는 것인, 전해질 축전기의 제조 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, pH 감응성 유전체의 경우에 분산액 a)의 pH가 4 내지 8로 조정되는 것인, 전해질 축전기의 제조 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 고체 전해질 (4)의 전도성 물질이 전도성 중합체인, 전해질 축전기의 제조 방법.

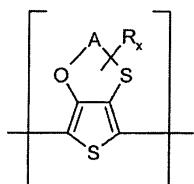
청구항 12

제11항에 있어서, 고체 전해질 (4) 중에 함유된 전도성 중합체가 임의로 치환된 폴리티오펜, 폴리피롤 또는 폴리아닐린인, 전해질 축전기의 제조 방법.

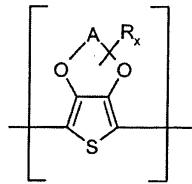
청구항 13

제12항에 있어서, 고체 전해질 (4) 중에 함유된 전도성 중합체가 하기 화학식 1 또는 2의 반복 단위 또는 하기 화학식 1 및 2의 반복 단위를 갖는 폴리티오펜인, 전해질 축전기의 제조 방법.

<화학식 1>



<화학식 2>



(식 중, 라디칼 A 및 R 및 x는 제1항에 기재된 의미를 가짐)

청구항 14

제13항에 있어서, 고체 전해질 중에 함유된 전도성 중합체가 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)인, 전해질 축전기의 제조 방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 고체 전해질이 단량체 음이온을 포함하는 것인, 전해질 축전기의 제조 방법.

청구항 16

제1항에 있어서, 전극체 (2)의 전극 재료가 밸브 금속 또는 밸브 금속에 필적하는 전기적 특성을 갖는 화합물인, 전해질 축전기의 제조 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 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, 또는 NbO 또는 Nb₂O₅와 다른 원소와의 화합물 또는 합금인, 전해질 축전기의 제조 방법.

청구항 18

제1항에 있어서, 유전체가 밸브 금속의 산화물 또는 밸브 금속에 필적하는 전기적 특성을 갖는 화합물의 산화물인, 전해질 축전기의 제조 방법.

청구항 19

제1항에 있어서, 분산액 a)의 도포 및 전기 전도성 중합체 외층의 형성 후, 축전기에 추가의 전기 전도성 외부 접촉부 (6, 7, 8)이 임의로 제공되고, 축전기가 임의로 접촉되고 캡슐화되는 것인, 전해질 축전기의 제조 방법.

청구항 20

제1항에 따른 방법에 의해 제조되는 전해질 축전기.

청구항 21

제20항에 있어서, 중합체 외층의 평균 총 두께가 1 내지 100 μm 인 전해질 축전기.

청구항 22

제20항에 있어서, 전해질 축전기의 비전하가 유전체로 피복된 전극체의 중량을 기준으로 10,000 $\mu\text{C/g}$ 초과인 전해질 축전기.

청구항 23

제20항에 따른 전해질 축전기를 포함하는 전자 회로.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- [0016] 본 발명은 낮은 등가 직렬 저항 및 낮은 누설 전류를 갖고, 전도성 중합체의 고체 전해질 및 전도성 중합체를 포함하는 외층을 포함하는 전해질 축전기의 제조 방법, 상기 방법에 의해 제조된 전해질 축전기 및 이러한 전해질 축전기의 용도에 관한 것이다.
- [0017] 시판되는 고체 전해질 축전기는 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.
- [0018] 고체 전해질 축전기의 예로는, 전하 전달 캐터, 파이로루사이트 (pyrolusite) 또는 중합체 고체 전해질을 갖는 탄탈륨, 알루미늄, 니오븀 및 산화니오븀 축전기가 있다. 다공성 구조체의 사용은 큰 표면적으로 인해 매우 높은 정전용량 밀도, 즉 작은 공간에서 높은 전기 정전용량이 얻어질 수 있다는 이점을 갖는다.
- [0019] π -공액 중합체는 그의 높은 전기 전도도로 인해 고체 전해질로서 특히 적합하다. π -공액 중합체는 또한 전도성 중합체 또는 합성 금속으로도 언급된다. 가공성, 중량 및 화학적 변경에 의한 표적화된 특성 조절면에서 중합체가 금속에 비해 이점을 갖기 때문에 π -공액 중합체는 경제적으로 더욱 더 중요해지고 있다. 공지된 π -공액 중합체의 예로는 폴리페롤, 폴리티오펜, 폴리아닐린, 폴리아세틸렌, 폴리페닐렌 및 폴리(p-페닐렌-비닐렌)이 있으며, 흔히 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)으로도 언급되는 산업적으로 사용되는 폴리-3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)티오펜은 산화된 형태에서 매우 높은 전도도를 갖기 때문에 폴리티오펜이 특히 중요하다.
- [0020] 전자 분야의 기술 개발에는 매우 낮은 등가 직렬 저항 (ESR)을 갖는 고체 전해질 축전기가 더욱 더 요구되고 있다. 이에 대한 이유는, 예를 들어 접적 회로에서의 로직 전압의 감소, 보다 높은 접적 밀도 및 사이클 주기의 증가 때문이다. 또한, 낮은 ESR은 에너지 소비를 감소시키고, 이것은 이동식 배터리-작동 용도에 특히 유리하다. 따라서, 고체 전해질 축전기의 ESR을 가능한 한 낮은 값으로 감소시킬 것이 요구된다.
- [0021] EP-A 제 340 512호에는 3,4-에틸렌-1,2-디옥시티오펜으로부터의 고체 전해질의 제조 및 산화성 중합에 의해 제조된 그의 양이온성 중합체의 전해질 축전기에서의 고체 전해질로서의 용도가 기재되어 있다. 고체 전해질 축전기에서의 전하 전달 캐터 또는 이산화망간에 대한 대체물로서의 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)은 높은 전기 전도도로 인해 축전기의 등가 직렬 저항을 감소시키고 주기 거동을 개선시킨다.
- [0022] 낮은 ESR 이외에도, 현재 고체 전해질 축전기에는 낮은 누설 전류 및 외부 응력에 대한 양호한 안정성이 요구된다. 제조 공정 중, 특히 축전기 애노드가 캡슐화되는 공정 중에 높은 기계적 응력이 발생하며, 이것이 축전기 애노드의 누설 전류를 크게 증가시킬 수 있다.
- [0023] 이러한 응력에 대한 안정성 및 그에 따른 낮은 누설 전류는 특히 축전기 애노드 상의 전도성 중합체로 이루어진 대략 5 내지 50 μm 두께의 외층에 의해 달성될 수 있다. 이러한 층은 축전기 애노드와 캐소드면의 접촉부 사이의 기계적 완충물로서 사용된다. 이것은, 예를 들어 은 층 (접촉부)이 유전체에 직접 접촉되거나, 기계적 응력 하에서 이것을 순상시키는 것을 막아 축전기의 누설 전류가 증가되는 것을 막는다. 완충 효과에도 불구하고 외부 애노드 표면 상의 유전체에 발생하는 비교적 작은 결함은, 그 결함부에서의 외층의 전도도가 전류에 의해 파괴된다는 점에서 전도성 중합체 외층 자체는 전기적으로 절연되는, 소위 자가 치유 (self-healing) 거동을 나타낼 것이다.
- [0024] 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 되고, 특히 축전기 애노드의 연부가 종종 부적절하게 회복된다. JP-A 제2003-188052호에는 균일한 연부 회복에는 비용이 많이 드는 공정 파라미터들의 조정이 요구된다고 보고하고 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.
- [0025] 양호한 연부 회복을 갖는 조밀한 전기 전도성 외층은 전기화학적 중합에 의해 달성될 수 있다. 그러나, 전기화학적 중합에는, 우선 전도성 필름을 축전기 애노드의 절연 산화물 층 상에 침착시킨 후, 상기 층을 각각의 개별

축전기에 대해 전기적으로 접촉시킬 것이 요구된다. 이러한 접촉은 대량 생산시 매우 값비싸고, 산화물 충을 손상시킬 수 있다.

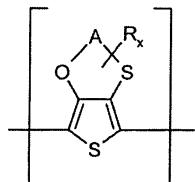
[0026] 전도성 중합체 및 결합제의 분말을 함유하는 조성물을 사용하면, 개개의 분말 입자 사이의 높은 접촉 저항으로 인해 과도한 전기 저항을 갖게 되어, 낮은 ESR을 갖는 고체 전해질 축전기를 제조할 수 없다.

[0027] JP-A 제2001-102255호 및 JP-A 제2001-060535호에서는, 폴리에틸렌디옥시티오펜/폴리스티렌 술폰산 (PEDT/PSS) (폴리에틸렌디옥시티오펜/폴리스티렌 술폰산 착물 또는 PEDT/PSS 착물로도 언급됨)의 총을 산화물 필름에 직접 도포하여 산화물 필름을 보호하고 상기 산화물 필름에 대한 고체 전해질의 접착을 향상시켰다. 그 후, 동일계 중합에 의해 또는 테트라시아노퀴노디메탄염 용액을 축전기 애노드에 함침시킴으로써 상기 층에 외층을 도포하였다. 그러나, 상기 방법은 PEDT/PSS 착물이 작은 기공을 갖는 다공성 애노드체로는 침투되지 않는다는 단점이 있다. 결과적으로, 현재의 고도의 다공성 애노드 물질을 사용할 수 없다.

[0028] US 제6,001,281호의 실시예에는, 동일계에서 제조된 폴리에틸렌디옥시티오펜 (PEDT)으로 이루어진 고체 전해질 및 PEDT/PSS 착물로 이루어진 외층을 갖는 축전기가 기재되어 있다. 그러나, 이들 축전기의 단점은 130 mΩ 이상의 높은 ESR을 갖는다는 것이다.

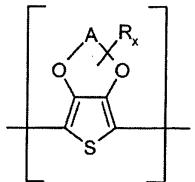
[0029] 미공개 상태인 DE-A 제10349112호에서는, 1종 이상의 중합체 음이온 및 1종 이상의 임의로 치환된 폴리아닐린 및(또는) 하기 화학식 1 또는 2의 반복 단위 또는 하기 화학식 1 및 2의 반복 단위를 갖는 1종 이상의 폴리티오펜을 포함하는 분산액 및 결합제를 도포함으로써 중합체 외층을 제조한다. 상기 방법에 의해 연부의 피복이 개선될 수 있지만, 이 방법으로는 조밀한 중합체 외층이 신뢰성 있게 재생될 수 없다.

화학식 1



[0030]

화학식 2



[0031]

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

[0032] 따라서, 조밀한 중합체 외층이 쉽게 실현 가능하고, 양호한 연부 피복이 신뢰성 있는 재생될 수 있는, 낮은 등가 직렬 저항 (ESR)을 갖는 고체 전해질 축전기의 제조 방법에 대한 필요성이 여전히 존재한다. 따라서, 본 발명의 목적은 이러한 방법 및 이러한 방법에 의해 개선된 축전기를 제공하는 것이었다.

[0033] <발명의 개요>

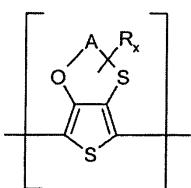
[0034] 놀랍게도, 전도성 폴리아닐린 및(또는) 특히 평균 입경이 70 내지 500 nm인 폴리티오펜의 입자, 및 결합제를 포함하는 분산액이 상기 요구를 만족한다는 사실을 본원에 이르러서야 발견하였다.

[0035] 놀랍게도, 분산액 중 전도성 중합체를 포함하는 입자 b)의 입경 분포는 전해질 축전기의 외층 형성에 상당한 영향을 미쳤다. 특히, 축전기 본체의 연부 및 모서리는 평균 입경이 70 nm 미만인 입자 b)를 주로 포함하는 분산액으로는 밀폐된 중합체 필름이 피복될 수 없다. 따라서, 분산액 중 입경 분포의 표적 조정을 통해 모서리 및 연부의 양호한 피복을 신뢰성 있게 달성하는 것이 가능해진다.

[0036]

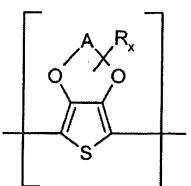
따라서, 본발명은 적어도,

- [0037] 전극 재료의 다공성 전극체,
- [0038] 상기 전극 재료의 표면을 피복하는 유전체, 및
- [0039] 유전체 표면의 전체 또는 일부를 피복하는 전기 전도성 물질, 바람직하게는 전도성 중합체를 적어도 포함하는 고체 전해질을 포함하는 축전기 본체 상에,
- [0040] 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 포함하는 전기 전도성 중합체의 입자 b), 결합제 c) 및 분산제 d)를 적어도 포함하는 분산액 a)를 도포하는 단계, 및
- [0041] 전기 전도성 중합체 외층을 형성하기 위해 분산제 d)를 적어도 부분적으로 제거하고(하거나) 결합제 c)를 경화시키는 단계를 포함하며,
- [0042] 분산액 a) 중 전도성 중합체의 입자 b)의 평균 입경이 70 내지 500 nm인 것을 특징으로 하는, 전해질 축전기의 제조 방법을 제공한다. 화학식 1 및 2는 x개의 치환체 R이 알킬렌 라디칼 A에 결합될 수 있음을 의미한다.
- [0043] <화학식 1>



[0044]

<화학식 2>



[0046]

(식 중,

[0048] A는 임의로 치환된 C₁ 내지 C₅ 알킬렌 라디칼이고,

[0049]

R은 선형 또는 분지형의, 임의로 치환된 C₁ 내지 C₁₈ 알킬 라디칼, 임의로 치환된 C₅ 내지 C₁₂ 시클로알킬 라디칼, 임의로 치환된 C₆ 내지 C₁₄ 아릴 라디칼, 임의로 치환된 C₇ 내지 C₁₈ 아르알킬 라디칼, 임의로 치환된 C₁ 내지 C₄ 히드록시알킬 라디칼 또는 히드록실 라디칼이며,

[0050]

x는 0 내지 8의 정수이고,

[0051]

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

발명의 구성 및 작용

[0052]

본 발명을 하기 비제한적인 도면에 의해 추가로 예시한다.

[0053]

실시예에서 사용된 것을 포함하여, 본 명세서 및 특허청구범위에서 사용된 바와 같이, 달리 명확하게 명시하지 않는 한, 모든 숫자는 "약"이란 용어를 명확하게 표시하지 않았더라도 "약"이란 용어가 두미에 수식된 것으로 이해될 수 있다. 또한, 본원에 나타낸 임의의 숫자 범위는 거기에 포함되는 모든 부속-범위를 포함하는 것으로 이해된다.

[0054]

전도성 중합체의 입자 b)의 입경은 입경의 함수로서 분산액 a) 중 입자 b)의 중량 분포와 관련된다. 이는 예를 들어, 초원심분리 측정을 통해 결정된다.

[0055]

본 발명에 따른 방법에서, 분산액 a) 중 전도성 중합체의 입자 b)의 평균 입경은 바람직하게는 90 내지 400 nm,

특히 바람직하게는 100 내지 300 nm이다.

[0056] 바람직하게는, 분산액 a) 중 전도성 중합체의 입자 b)의 입경 분포값 d_{10} 은 50 nm 초과이고, d_{90} 값은 600 nm 미만이며, 특히 바람직하게는 d_{10} 값은 70 nm 초과, d_{90} 값은 500 nm 미만이고, 매우 특히 바람직하게는 d_{10} 값은 80 nm 초과, d_{90} 값은 400 nm 미만이다.

[0057] 상기 문맥에서, 입경 분포의 d_{10} 값이란 분산액 a) 중 전도성 중합체의 입자 b)의 총 중량의 10%가 d_{10} 값 미만이거나 이와 동일한 입경을 갖는 입자 b)로 지정될 수 있음을 나타낸다. 입경 분포의 d_{90} 값이란 분산액 a) 중 전도성 중합체의 입자 b)의 총 중량의 90%가 d_{90} 값 미만이거나 이와 동일한 입경을 갖는 입자 b)로 지정될 수 있음을 나타낸다.

[0058] 본 발명에 따른 방법에 의해 제조된 전해질 축전기에서, 전극 재료는, 예를 들어 다공성 소결체 또는 거친 필름 형태의 표면적이 큰 다공성 구조체를 형성한다. 또한, 하기에서 상기 다공성 구조체는 전극체로 약칭된다.

[0059] 또한, 유전체로 피복된 전극체는 하기에서 산화된 전극체로 약칭된다. "산화된 전극체"란 용어는 전극체의 산화에 의해 형성되지 않은, 유전체로 피복된 전극체도 포함한다.

[0060] 또한, 유전체로 피복되고, 또한 전체적으로 또는 부분적으로 고체 전해질로 피복된 전극체는 하기에서 축전기 본체로 약칭된다.

[0061] 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)를 포함하는 분산액 a)로부터 본 발명의 방법에 의해 제조되는 전기 전도성 충은 본원에서 중합체 외층으로 지칭된다.

[0062] 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 아미드, 폴리메타크릴산 에스테르, 폴리메타크릴산 아미드, 폴리아크릴로니트릴, 스티렌/아크릴산 에스테르, 비닐 아세테이트/아크릴산 에스테르 및 에틸렌/비닐 아세테이트 공중합체, 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 폴리스티렌, 폴리에테르, 폴리에스테르, 폴리카르보네이트, 폴리우레탄, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리술폰, 멜라민/포름알데히드 수지, 에폭시드 수지, 실리콘 수지 또는 셀룰로오스가 포함된다. 또한, 바람직한 중합체 유기 결합제 c)로는, 가교제, 예를 들어 멜라민 화합물, 차페 이소시아네이트 또는 관능성 실란 (예를 들어 3-글리시독시프로필트리알콕시실란, 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 가교 생성물은, 예를 들어 첨가된 가교제를 분산액 a) 중에 임의로 함유된 중합체 음이온과 반응시켜 형성할 수도 있다. 바람직한 결합제 c)는 최종 축전기가 후에 노출되는 온도, 예를 들어 220 내지 260 °C의 납땜 온도를 견디기 위해 적절한 내열성을 갖는 것이 바람직하다.

[0063] 분산액 a) 중 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.

[0064] 분산액 a)는 1종 이상의 분산제 d)를 포함할 수 있다. 다음과 같은 용매들이 분산제 d)의 예로서 언급될 수 있다: 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; 툴루엔 및 크실렌 등의 방향족 탄화수소; 헥산, 헬탄 및 시클로헥산 등의 지방족 탄화수소; 메틸렌 클로라이드 및 디클로로에탄 등의 클로로탄화수소; 아세토니트릴 등의 지방족 니트릴; 디메틸су 폴리시드 및 술폴란 등의 지방족 술 폴리시드 및 술 폴리아세트아미드, 디메틸아세트아미드 및 디메틸포름아미드 등의 지방족 카르복실산 아미드; 및 디에틸 에테르 및 아니솔 등의 지방족 및 방향지방족 에테르가 언급될 수 있다. 추가로, 물 또는 물과 상기 언급된 유기 용매 와의 혼합물도 분산제 d)로서 사용될 수 있다.

[0065] 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.

[0066] 적절한 경우에, 결합제 c)가 분산제 d)로서 기능할 수도 있다.

[0067] 본 발명에 따르면, "중합체"란 용어는 하나 이상의 동일하거나 상이한 반복 단위를 갖는 모든 화합물을 포함한

다.

[0068] 전도성 중합체는 본원에서 특히, 산화 또는 환원된 후에 전기 전도도를 갖는 π -공액 중합체의 화합물 종류를 의미하는 것으로 이해된다. 바람직하게는, 전도성 중합체는 산화된 후에 대략 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 이상의 전기 전도도를 갖는 π -공액 중합체를 의미하는 것으로 이해된다.

[0069] 본 발명에서, 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.

[0070] 폴리티오펜은 각 경우에 바람직하게는 말단기에 H를 갖는다.

[0071] 고체 전해질은 전도성 중합체로서 임의로 치환된 폴리티오펜, 임의로 치환된 폴리피롤 또는 임의로 치환된 폴리아닐린을 함유할 수 있다.

[0072] 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.

[0073] A가 임의로 치환된 C_2 내지 C_3 알킬렌 라디칼이고 x가 0 또는 1인 화학식 1 또는 2의 반복 단위 또는 화학식 1 및 2의 반복 단위를 갖는 폴리티오펜이 특히 바람직하다.

[0074] 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)이 고체 전해질의 전도성 중합체로서 매우 특히 바람직하다.

[0075] C_1 내지 C_5 알킬렌 라디칼은 바람직하게는 메틸렌, 에틸렌, n-프로필렌, n-부틸렌 또는 n-펜틸렌이다. C_1 내지 C_{18} 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_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 폐닐 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.

[0076] 많은 유기기를 라디칼 A 및(또는) 라디칼 R의 임의의 추가 치환체로서 고려할 수 있으며, 예를 들어 알킬, 시클로알킬, 아릴, 아르알킬, 알콕시, 할로겐, 에테르, 티오에테르, 디솔피드, 술포시드, 술폰, 술포네이트, 아미노, 알데히드, 케토, 카르복실산 에스테르, 카르복실산, 카르보네이트, 카르복실레이트, 시아노, 알킬실란 및 알콕시실란기 및 카르복스아미드기가 있다.

[0077] 폴리아닐린에서 가능한 치환체는, 예를 들어 상기 열거된 라디칼 A 및 R 및(또는) 라디칼 A 및 R의 추가의 치환체이다. 비치환된 폴리아닐린이 바람직하다.

[0078] 바람직한 방법에서 고체 전해질로서 사용되는 폴리티오펜은 중성 또는 양이온성일 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 폴리티오펜은 양이온성이고, 여기서 "양이온성"은 단지 폴리티오펜 주체 상에 위치하는 전하를 의미한다. 라디칼 R 상의 치환체에 따라, 폴리티오펜은 구조 단위 내에 양전하 및 음전하를 가질 수 있고, 여기서 양전하는 폴리티오펜 주체 상에 위치하고 음전하는 임의로 술포네이트기 또는 카르복실레이트기로 치환된 라디칼 R 상에 위치한다. 이러한 경우에, 폴리티오펜 주체의 양전하는 라디칼 R 상에 임의로 존재하는 음이온기로 부분적으로 또는 완전히 포화될 수 있다. 전체적으로 봤을 때, 폴리티오펜은 양이온성, 중성 또는 심지어 음이온성일 수 있다. 그러나, 폴리티오펜 주체 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).

[0079] 임의로 술포네이트 또는 카르복실레이트로 치환되어 음으로 하전된 라디칼 R로 인해 양전하가 이미 상쇄되지 않는 경우, 이러한 상쇄를 위해 양이온성 폴리티오펜에는 반대이온으로서 음이온이 요구된다.

- [0080] 반대이온은 단량체 또는 중합체 음이온일 수 있고, 하기에서 중합체 음이온은 다가음이온으로서 언급된다.
- [0081] 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, 이를 폴리카르복실산 및 폴리술폰산은 비닐 카르복실산 및 비닐 술폰산과 아크릴산 에스테르 및 스티렌과 같은 다른 중합성 단량체와의 공중합체일 수 있다.
- [0082] 바람직하게는, 단량체 음이온이 산화된 전극체 중으로 보다 용이하게 침투하기 때문에 이들을 고체 전해질로서 사용한다.
- [0083] 단량체 음이온으로 사용되는 음이온으로는, 예를 들어 C_1 내지 C_{20} 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_1 내지 C_{20} 카르복실산, 예를 들어 2-에틸-헥실카르복실산의 음이온, 지방족 퍼플루오로카르복실산, 예를 들어 트리플루오로아세트산 또는 퍼플루오로옥탄산의 음이온, C_1 내지 C_{20} 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.
- [0084] p-톨루엔 술폰산, 메탄 술폰산 또는 캄포르 술폰산의 음이온이 바람직하다.
- [0085] 또한, 전하 상쇄를 위한 반대이온으로서 음이온을 함유하는 양이온성 폴리티오펜은 흔히 당업자에게 폴리티오펜/(폴리)음이온 착물로 지칭된다.
- [0086] 고체 전해질은, 전도성 중합체 및 임의의 반대이온 이외에, 결합체, 가교체, 계면활성제, 예를 들어 이온성 또는 비이온성 계면활성제 또는 접착 증진제 및(또는) 추가의 첨가제를 함유할 수 있다.
- [0087] 접착 증진제는, 예를 들어 유기관능성 실란 또는 그의 가수분해물, 예를 들면 3-글리시독시프로필트리알킬옥시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란 또는 옥틸트리에톡시실란이다.
- [0088] 바람직하게는 고체 전해질은 전도성 중합체 및 반대이온으로서의 단량체 음이온을 포함한다.
- [0089] 바람직하게는 고체 전해질은 유전체 표면 상에 두께가 200 nm 미만, 특히 바람직하게는 100 nm 미만, 매우 특히 바람직하게는 50 nm 미만인 층을 형성한다.
- [0090] 고체 전해질을 사용한 유전체의 피복은 다음과 같이 측정할 수 있다. 축전기의 정전용량을 120 Hz에서 건조 및 습윤 상태에서 측정한다. 피복 정도는 습윤 상태에서의 정전용량에 대한 건조 상태에서의 정전용량의 비율이며, 백분율로 표시된다. 건조 상태란, 측정 전에 축전기를 승온 (80 내지 120 °C)에서 수 시간에 걸쳐 건조시킨 것을 의미한다. 습윤 상태란, 축전기를 승압 하에, 예를 들어 증기압 보일러 중에서 포화된 대기 중 수분에 수 시간 동안 노출시킨 것을 의미한다. 이러한 절차 동안 수분은 고체 전해질로 피복되지 않은 기공 중으로 침투하여 그 안에서 액체 전해질로서 작용한다.
- [0091] 고체 전해질에 의한 유전체의 피복률은 바람직하게는 50 % 초과, 특히 바람직하게는 70 % 초과, 매우 특히 바람직하게는 80 % 초과이다.
- [0092] 도 1 및 도 2에 예로서 개략적으로 나타낸 바와 같이 중합체 외층은 바람직하게는 축전기 본체의 외부 표면 전체 또는 일부 상에 위치한다. 외부 표면은 축전기 본체의 외부 표면을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0093] 도 1은 축전기 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 축전기의 고체 전해질 축전기의 구조를 나타내는 개략도이다.
- [0094] 도 2는 개략적인 세부 (10), 다공성 전극체 (애노드) (2), 유전체 (3), 고체 전해질 (4), 중합체 외층 (5) 및 흑연/은 층 (6)을 포함하는 탄탈륨 축전기의 개략적 층 구조를 나타내는, 도 1의 세부 (10)의 확대도이다.
- [0095] 하기에서 기하학적 표면적은 기하학적 치수로부터 얻어진 축전기 본체 (1)의 외부면을 의미하는 것으로 이해된다. 직육면체 소결체에서 기하학적 표면적은 하기와 같다.

- [0096] 기하학적 표면적 = 2 (L×B + L×H + B×H)
- [0097] 식 중, L은 직육면체의 길이, B는 직육면체의 폭, H는 직육면체의 높이이고, "×"는 곱의 기호이다. 여기서는, 중합체 외층이 존재하는 축전기 본체 (1)만을 고려한다.
- [0098] 하나의 축전기에 복수개의 축전기 본체 (1)이 사용되는 경우, 각각의 기하학적 표면적을 합하여 총 기하학적 표면적을 구한다.
- [0099] 예를 들어 다공성 전극체로서 감긴 필름을 갖는 고체 전해질 축전기에 있어서는, 풀린 필름의 치수 (길이, 폭)를 척도로서 사용한다.
- [0100] 또한, 고체 전해질 축전기는 전도성 중합체를 포함하는 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 이온성 액체를 형성할 수 있는 것을 포함하는 고체 전해질을 포함할 수 있다. 중합체 외층은 또한 이러한 고체 전해질 축전기에서 낮은 잔류 전류를 얻도록 한다.
- [0101] 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.
- [0102] 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 입자 b)의 폴리티오펜에 대한 반대이온으로서 작용할 수 있다. 그러나, 바람직하게는 중합체 음이온이 분산액 a) 중 반대이온으로서 기능한다.
- [0103] 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, 이를 폴리카르복실산 및 폴리술폰산은 비닐카르복실산 및 비닐술폰산과 아크릴산 에스테르 및 스티렌과 같은 다른 중합성 단량체와의 공중합체일 수 있다.
- [0104] 중합체 카르복실산 또는 중합체 술폰산의 음이온이 언급된 입자 b) 중의 중합체 음이온으로서 바람직하다.
- [0105] 폴리스티렌 술폰산 (PSS)의 음이온이 중합체 음이온으로서 특히 바람직하다.
- [0106] 다가음이온을 제공하는 다가산의 분자량은 바람직하게는 1,000 내지 2,000,000, 특히 바람직하게는 2,000 내지 500,000이다. 다가산 또는 그의 알칼리 금속염은 상업적으로 입수 가능하거나 (예를 들어, 폴리스티렌 술폰산 및 폴리아크릴산), 또는 공지된 방법으로 제조할 수 있다 (예를 들어, 문헌 [Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie, vol. E 20 Makromolekulare Stoffe, part 2, (1987), p. 1141 et seq.] 참조).
- [0107] 분산액 a)는 중합체 음이온(들) 및 전기 전도성 중합체를 특히 0.5:1 내지 50:1, 바람직하게는 1:1 내지 30:1, 특히 바람직하게는 2:1 내지 20:1의 중량비로 포함할 수 있다. 여기서 전기 전도성 중합체의 중량은, 중합 동안 완전히 전환된다는 가정 하에, 사용된 단량체의 중량에 상응한다.
- [0108] 또한, 분산액 a)는 단량체 음이온을 포함할 수 있다. 고체 전해질에 대해 상기에 기재한 것과 동일한 바람직한 음이온을 단량체 음이온에 적용한다.
- [0109] 또한, 분산액 a)는 계면활성제, 예를 들어 이온성 및 비이온성 계면활성제 또는 접착 증진제, 예를 들어 유기관능성 실란 또는 그의 가수분해물, 예를 들면 3-글리시독시프로필트리알콕시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-미 кап토프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란 또는 옥틸트리에톡시실란 등의 추가 성분을 포함할 수 있다.
- [0110] 중합체 외층의 두께는 바람직하게는 1 내지 1,000 μm , 특히 바람직하게는 1 내지 100 μm , 매우 특히 바람직하게는 2 내지 50 μm , 더욱 특히 바람직하게는 4 내지 20 μm 이다. 층 두께는 외부 표면에 따라 변할 수 있다. 특히, 층 두께는 축전기 본체의 측면에 비해 축전기 본체의 연부에서 보다 두껍거나 보다 얕을 수 있다. 그러나, 실질적으로 균일한 두께를 갖는 층이 바람직하다.
- [0111] 중합체 외층은 결합제 c) 및 전도성 중합체에 대한 그의 조성에 있어 균일한 또는 불균일한 분포를 가질 수 있다. 균일한 분포가 바람직하다.
- [0112] 중합체 외층은 축전기 본체의 외층을 형성하는 다층 시스템의 구성 성분일 수 있다. 따라서, 하나 이상의 추가의 관능성 층 (예를 들어, 접착 증진제 층)이 고체 전해질과 중합체 외층 사이에 위치할 수 있다. 그러나, 중합체 외층의 전기적 성능은 결과적으로 손상되지 않아야 한다. 또한, 추가의 관능성 층이 중합체 외층 상에 위

치할 수 있다. 또한, 수 개의 중합체 외층이 축전기 본체 상에 위치할 수 있다.

[0113] 바람직하게는, 중합체 외층은 직접적으로 고체 전해질 상에 위치한다. 바람직하게는 중합체 외층은 축전기 본체의 연부 영역으로 침투하여 고체 전해질과의 양호한 전기적 접촉을 달성하고 축전기 본체에 대한 접착력을 증가시키지만, 모든 기공의 전체 깊이로 침투하지는 않는다 (예를 들어, 도 2 참조).

[0114] 특히 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 방법에 의해 제조되는 전해질 축전기는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) (PEDT)을 포함하는 고체 전해질, 및 폴리스티렌 술폰산 (PSS) 및 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)을 포함하는 중합체 외층을 포함하며, 폴리스티렌 술폰산 (PSS) 및 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)을 포함하는 중합체 외층은 문현에서 PEDT/PSS 또는 PEDOT/PSS로도 지칭된다.

[0115] 매우 특히 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 방법에 의해 제조되는 전해질 축전기는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 및 단량체 반대이온으로 이루어진 고체 전해질, 및 PEDT/PSS로 이루어진 중합체 외층 및 결합제 c)를 포함한다.

[0116] 또한, 전극 재료가 밸브 금속 또는 밸브 금속에 필적하는 전기적 특성을 갖는 화합물인 것을 특징으로 하는, 전해질 축전기의 제조 방법이 바람직하다.

[0117] 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 차단하고, 전압이 캐소드에 가해지는 경우, 산화물 층을 파괴할 수 있는 고전류가 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 가지나, 일반적으로 밸브 금속으로서 여겨지지는 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.

[0118] 따라서, "산화성 금속"이란 용어는 금속 뿐만 아니라, 금속 전도도를 갖고 산화될 수 있는, 금속과 다른 원소와의 화합물 또는 합금을 의미한다.

[0119] 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 전해질 축전기의 제조 방법에 관한 것이다.

[0120] 유전체는 바람직하게는 전극 재료의 산화물을 포함한다. 유전체는 임의로 추가의 원소 및(또는) 화합물을 함유한다.

[0121] 산화된 전극체의 정전용량은 유전체의 특성 외에도 유전체의 표면적 및 두께에 따라 달라진다. 비전하는 산화된 전극체의 단위 중량 당 수용가능한 전하량의 척도이다. 비전하는 하기와 같이 계산한다.

[0122] 비전하 = (정전용량×전압)/산화된 전극체의 중량

[0123] 정전용량은 120 Hz에서 측정된 최종 축전기의 정전용량으로부터 얻어지고, 전압은 축전기의 작동 전압 (정격 전압)이다. 산화된 전극체의 중량은 중합체, 접촉부 및 캡슐화부를 포함하지 않는, 유전체로 피복된 다공성 전극 재료만의 중량을 기준으로 한다.

[0124] 본 발명의 방법에 의해 제조되는 전해질 축전기의 비전하는 바람직하게는 10,000 μ C/g 초과, 특히 바람직하게는 20,000 μ C/g 초과, 매우 특히 바람직하게는 30,000 μ C/g 초과, 가장 바람직하게는 40,000 μ C/g 초과이다.

[0125] 본 발명에 따른 방법에 의해 제조되는 고체 전해질 축전기는 낮은 누설 전류 및 낮은 등가 직렬 저항을 갖는 것을 특징으로 한다. 중합체 외층은 축전기 본체 주위에 조밀층을 형성하고 그의 연부는 매우 양호하게 피복되기 때문에, 축전기 본체는 기계적 응력에 대해 강력하다. 또한, 중합체 외층은 축전기 본체에 대한 양호한 접착력 및 높은 전기 전도도를 나타내기 때문에, 낮은 등가 직렬 저항이 달성될 수 있다.

[0126] 바람직하게는, 본 발명은 100 kHz에서 측정된 ESR이 50 mΩ 미만인, 본 발명의 방법에 따라 제조된 전해질 축전기를 제공한다. 본 발명의 방법에 의해 제조된 전해질 축전기의 100 kHz의 주파수에서 측정된 ESR은 특히 바람직하게는 31 mΩ 미만, 매우 특히 바람직하게는 21 mΩ 미만, 가장 바람직하게는 16 mΩ 미만이다. 전해질 축

전기의 특히 바람직한 실시양태에서는 ESR이 11 $\text{m}\Omega$ 미만이다.

[0127] 고체 전해질 축전기의 등가 직렬 저항은 축전기의 기하학적 표면적에 반비례한다. 따라서, 등가 직렬 저항과 기하학적 표면적의 곱은 구조체 크기와 무관한 변수이다.

[0128] 따라서, 또한 본 발명은 바람직하게는 100 kHz에서 측정된 등가 직렬 저항과 축전기 본체의 기하학적 표면적의 곱이 $4,000 \text{ m}\Omega\text{mm}^2$ 미만인, 본 발명의 방법에 의해 제조된 전해질 축전기를 제공한다. 등가 직렬 저항과 기하학적 표면적의 곱은 특히 바람직하게는 $3,000 \text{ m}\Omega\text{mm}^2$ 미만, 매우 특히 바람직하게는 $2,000 \text{ m}\Omega\text{mm}^2$ 미만, 가장 바람직하게는 $1,000 \text{ m}\Omega\text{mm}^2$ 미만이다. 전해질 축전기의 특히 바람직한 실시양태에서, 등가 직렬 저항과 기하학적 표면적의 곱은 $600 \text{ m}\Omega\text{mm}^2$ 미만이다.

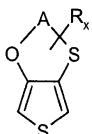
[0129] 이론적으로, 본 발명에 따른 이러한 전해질 축전기는 다음과 같이 제조될 수 있다. 먼저, 예를 들어 고표면적인 밸브 금속 분말을 가압 및 소결하여 다공성 전극체를 제공한다. 이 절차에서, 동일한 금속 분말 (예를 들어, 탄탈륨)로 이루어진 전기 접촉부 와이어도 통상적으로 전극체에 가압된다. 별법으로, 다공성 필름을 얻기 위해 금속 필름을 애칭할 수 있다.

[0130] 이어서, 예를 들어 전기화학적 산화에 의해, 유전체, 즉 산화물 층으로 전극체를 피복한다. 그 후, 고체 전해질을 형성하는 전도성 중합체를, 예를 들어 산화성 중합법으로 화학적으로 또는 전기화학적으로 유전체 상에 침착시킨다. 이를 위해, 전도성 중합체 제조용 전구체, 1종 이상의 산화제 및 임의의 반대이온을 한꺼번에 또는 연속적으로 다공성 전극체의 유전체에 도포하고, 화학적 산화성 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, 및 1종 이상의 결합제 c)를 갖는 층을 분산액 a)로부터의 축전기 본체에 도포한다. 추가의 층을 임의로 중합체 외층에 도포한다. 양호한 전도도를 갖는 흑연 및 은 등의 피복층, 또는 금속 캐소드체를 전류 전도를 위한 전극으로서 사용한다. 끝으로, 축전기를 접촉시키고 캡슐화한다.

[0131] 하기에서 전구체로도 언급되는 고체 전해질의 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.

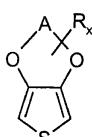
[0132] 예로서 언급될 수 있는 치환된 3,4-알킬렌디옥시티오펜은, 하기 화학식 3 또는 4의 화합물 또는 하기 화학식 3 및 4의 티오펜 혼합물이다.

화학식 3



[0133]

화학식 4



[0134]

식 중,

[0136] A는 임의로 치환된 C_1 내지 C_5 알킬렌 라디칼, 바람직하게는 임의로 치환된 C_2 내지 C_3 알킬렌 라디칼을 나타내고,

[0137] 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 라디

칼, 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,

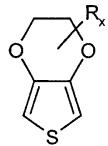
[0138] x는 0 내지 8, 바람직하게는 0 내지 6, 특히 바람직하게는 0 또는 1의 정수를 나타내고,

[0139] 수 개의 라디칼 R이 A에 결합된 경우, 이를 R은 동일하거나 상이할 수 있다.

[0140] 매우 특히 바람직한 단량체 전구체는 임의로 치환된 3,4-에틸렌디옥시티오펜이다.

[0141] 예로서 언급될 수 있는 치환된 3,4-에틸렌디옥시티오펜은 하기 화학식 5의 화합물이다.

화학식 5



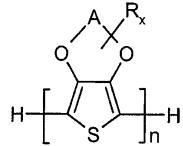
[0142]

식 중, R 및 x는 화학식 3 및 4에 대해 상기해 기재한 의미를 갖는다.

[0144] 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.

[0145] 예로서 언급될 수 있는 치환된 3,4-알킬렌디옥시티오펜의 유도체는 하기 화학식 6의 화합물이다.

화학식 6



[0146]

식 중,

[0148] n은 2 내지 20, 바람직하게는 2 내지 6, 특히 바람직하게는 2 또는 3의 정수를 나타내고,

[0149] A, R 및 x는 화학식 3 및 4에 대해 상기해 기재한 의미를 갖는다.

[0150] 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.

[0151] 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-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 폐닐 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.

[0152] 많은 유기기를 라디칼 A 및(또는) 라디칼 R의 임의의 추가 치환체로서 고려할 수 있으며, 예를 들어 알킬, 시클로알킬, 아릴, 아르알킬, 알콕시, 할로겐, 에테르, 티오에테르, 디솔피드, 술폭시드, 술폰, 술포네이트, 아미노, 알데히드, 케토, 카르복실산 에스테르, 카르복실산, 카르보네이트, 카르복실레이트, 시아노, 알킬실란

및 알콕시실란기 및 카르복스아미드기가 있다.

- [0153] 상기 언급한 전구체, 특히 티오펜, 바람직하게는 3,4-알킬렌디옥시티오펜에서 가능한 치환체는 화학식 3 및 4에서의 R에서 언급된 라디칼이다.
- [0154] 피롤 및 아닐린에서 가능한 치환체는, 예를 들어 상기 언급된 라디칼 A 및 R 및(또는) 라디칼 A 및 R의 추가의 치환체이다.
- [0155] 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.
- [0156] 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).
- [0157] 바람직하게는 용액 형태인 전구체, 산화제 및 임의로는 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.
- [0158] 전극체의 유전체로의 도포는 직접적으로, 또는 접착 증진제, 예를 들어 실란, 예를 들면 유기관능성 실란 또는 그의 가수분해물, 예를 들어 3-글리시독시프로필트리알콕시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란 또는 옥틸트리에톡시실란, 및(또는) 1종 이상의 상이한 관능성 층을 사용하여 수행할 수 있다.
- [0159] 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.
- [0160] 전도성 중합체 제조용 전구체 및(또는) 산화제 및(또는) 반대이온의 제조용 전구체에 대해 언급될 수 있는 용매로는 특히 반응 조건 하에 불활성인, 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, 햄탄 및 시클로헥산; 클로로탄화수소, 예를 들어 디클로로메탄 및 디클로로에탄; 지방족 니트릴, 예를 들어 아세토니트릴; 지방족 술록시드 및 술폰, 예를 들어 디메틸 술록시드 및 술포란; 지방족 카르복실산 아미드, 예를 들어 메틸아세트 아미드, 디메틸아세트아미드 및 디메틸포름아미드; 지방족 및 방향지방족 에테르, 예를 들어 디에틸에테르 및 아니솔 등의 유기 용매이다. 또한, 물 또는 물과 상기 유기 용매와의 혼합물을 용매로서 사용할 수 있다.
- [0161] 티오펜, 아닐린 또는 피롤의 산화성 중합에 적합한 당업자에게 공지된 임의의 금속염을 산화제로서 사용할 수 있다.
- [0162] 적합한 금속염으로는 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 루테늄(III)과 무기산의 염, 유기산의 염 또는 유기 라디칼을 포함하는 무기산의 염이 포함된다.
- [0163] 바람직한 전이 금속염으로는, 철(III) 염이 포함된다. 통상적인 철(III) 염은 유리하게 저렴하고 용이하게 입수 가능하며, 용이하게 취급 가능하고, 예를 들어 철(III)의 무기산 염, 예를 들어 할로겐화 철(III) (예를 들면 $FeCl_3$) 및 철(III)의 다른 무기산 염, 예를 들어 $Fe(ClO_4)_3$ 또는 $Fe_2(SO_4)_3$, 및 철(III)의 유기산 염 및 철(II)과 유기 라디칼을 포함하는 무기산의 염이 있다.
- [0164] 철(III)의 C_1 내지 C_{20} 알칸올의 황산 모노에스테르 염, 예를 들어 철(III)의 황산라우릴 염이 철(III)과 유기 라디칼을 포함하는 무기산의 염의 예로서 언급된다.
- [0165] 특히 바람직한 전이 금속염으로는 전이 금속의 유기산 염, 특히 철(III)의 유기산 염이 포함된다.
- [0166] 철(III)의 유기산 염의 예로는, 철(III)의 C_1 내지 C_{20} 알칸 술폰산 염, 예를 들어 메탄, 에탄, 프로판, 부탄 술폰산 염, 또는 고급 술폰산, 예를 들어 도데칸 술폰산 염, 지방족 퍼플루오로술폰산, 예를 들면 트리플루오로메

탄 술폰산, 퍼플루오로부탄 술폰산 또는 퍼플루오로옥탄 술폰산 염, 지방족 C₁ 내지 C₂₀ 카르복실산, 예를 들면 2-에틸-헥실카르복실산 염, 지방족 퍼플루오로카르복실산, 예를 들면 트리플루오로아세트산 또는 퍼플루오로옥탄산 염, 및 C₁ 내지 C₂₀ 알킬기로 임의로 치환된 방향족 술폰산, 예를 들면 벤젠 술폰산, o-톨루엔 술폰산, p-톨루엔 술폰산 또는 도데실벤젠 술폰산 염 및 시클로알кан 술폰산, 예를 들어 캄포르 술폰산 염이 포함된다.

[0167] 상기 언급된 철(III)의 유기산 염의 임의의 혼합물도 사용할 수 있다.

[0168] 철(III)과 유기 라디칼을 포함하는 무기산의 염 및 철(III)의 유기산 염의 사용은 이들이 부식성이 아니기 때문에 매우 유리하다.

[0169] 철(III)-p-톨루엔 술포네이트, 철(III)-o-톨루엔 술포네이트, 또는 철(III)-p-톨루엔 술포네이트와 철(III)-o-톨루엔 술포네이트의 혼합물이 금속염으로서 매우 특히 바람직하다.

[0170] 또한, 퍼옥소 화합물, 예를 들어 퍼옥소디솔페이트 (퍼솔페이트), 특히 암모늄 및 알칼리 금속 퍼옥소디솔페이트, 예를 들어 소듐 및 포타슘 퍼옥소디솔페이트 또는 알칼리 금속 퍼보레이트 (임의로는 촉매량의 금속 이온, 예를 들어 철, 코발트, 니켈, 몰리브덴 또는 바나듐 이온이 존재함) 및 전이 금속 산화물, 예를 들어 파이로루사이트 (산화망간(IV)) 또는 산화세륨(IV)도 적합한 산화체이다.

[0171] 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.

[0172] 전구체, 산화제 및 임의로는 반대이온을 별개로 적용하는 경우, 전극체의 유전체를 바람직하게는 초기에 산화제 및 임의로는 반대이온의 용액으로 코팅한 후 전구체 용액으로 코팅한다. 바람직하게 전구체, 산화제 및 임의로는 반대이온을 조합하여 도포하는 경우에는, 전극체의 유전체를 단지 하나의 용액, 즉 전구체, 산화제 및 임의로는 반대이온을 함유하는 용액으로 코팅한다.

[0173] 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, 차폐 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 접착 증진제, 예를 들어 유기 관능성 실란 및 그의 가수분해물, 예를 들면 3-글리시독시프로필트리알콕시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란 또는 옥틸트리에톡시실란 등의 추가 성분을 용액에 첨가할 수 있다.

[0174] 바람직하게는, 전극체의 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.

[0175] 용액은 공지된 방법, 예를 들어 함침, 주입, 적가, 분사, 분무, 나이프 코팅, 브러싱 (brushing), 스픬 코팅 또는 프린팅, 예를 들어 잉크-젯, 스크린, 콘택트 또는 탬пон (tampon) 프린팅에 의해 전극체의 유전체에 도포한다.

[0176] 용액 도포 후에 용매는 실온에서의 단순 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.

[0177] 열 처리의 지속 시간은 코팅에 사용된 중합체의 유형에 따라 5 초 내지 수 시간이다. 또한, 상이한 온도 및 지속 시간의 온도 프로파일을 열 처리에 사용할 수 있다.

[0178] 열 처리는, 예를 들어 코팅된 산화 전극체가, 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 오븐 또는 각각 상이한 온도를 갖는 복수개의 가열 오븐에서 수

행할 수 있다.

- [0179] 용매 제거 (건조) 및 적당한 경우 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 산화제 및 적당한 경우 추가 염의 환원 형태의 염을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0180] 금속 산화물 유전체, 예를 들어 벨브 금속 산화물에 있어서, 산화물 필름 중의 가능한 결함을 줄이고 따라서 최종 축전기의 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, 축전기 본체를 전해질 중에 침지시키고 전극체에 양전압을 가한다. 전류 흐름은 산화물 필름 중의 결함부에서의 산화물을 개질하거나, 높은 전류가 흐르는 결함부에서의 파괴된 전도성 중합체를 개질한다.
- [0181] 산화된 전극체의 특성에 따라, 보다 두꺼운 중합체 층을 얻기 위해, 바람직하게는 세척 후에 산화된 전극체를 혼합물로 수 회 침지시키는 것이 유리할 수 있다.
- [0182] 또한, 고체 전해질의 폴리티오펜은 전구체로부터 전기화학적 산화성 중합에 의해 제조할 수 있다.
- [0183] 전기화학적 중합시에, 유전체로 코팅된 전극체를 먼저 전도성 중합체의 박층으로 코팅할 수 있다. 상기 층에 전압을 가한 후, 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 산화방간의 침착 층의 사용이 기재되어 있다.
- [0184] 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°C 에서 수행한다.
- [0185] 반응 시간은 사용되는 전구체, 사용되는 전해질, 선택된 온도 및 가해진 전류 밀도에 따라 1 분 내지 24 시간이다.
- [0186] 전구체가 액체인 경우, 전해중합 조건 하에 불활성인 용매의 존재 또는 부재 하에 전해중합을 수행할 수 있다. 고체 전구체의 전해중합은 전해중합 조건 하에 불활성인 용매의 존재 하에 수행한다. 일부 경우에는, 용매 혼합물을 사용하고(거나) 가용화제 (세제)를 용매에 가하는 것이 유리할 수 있다.
- [0187] 전해중합 조건 하에 불활성인 용매의 언급될 수 있는 예로는 물; 알코올, 예를 들어 메탄올 및 에탄올; 케톤, 예를 들어 아세토페논; 할로겐화 탄화수소, 예를 들어 메틸렌클로라이드, 클로로포름, 사염화탄소 및 플루오로탄화수소; 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, 헥сан, 헵탄 및 시클로헥산; 니트릴, 예를 들어 아세토니트릴 및 벤조니트릴; 술폭시드, 예를 들어 디메틸술폭시드; 술폰, 예를 들어 디메틸술폰, 페닐메틸술폰 및 술포란; 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-디메틸-이미다졸리디논이 포함된다.
- [0188] 전해중합에 있어서, 전해질 첨가제를 전구체 또는 그의 용액에 첨가할 수 있다. 바람직하게는 유리 산 또는 통상적인 전도성 염 (사용된 용매에서 어느 정도의 용해도를 가짐)을 전해질 첨가제로서 사용한다. 전해질 첨가제의 예로는, 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 임의로 알킬화된 암모늄, 포스포늄, 술포늄 및 옥소늄 양이온과의 염이 있다.
- [0189] 전구체의 농도는 0.01 내지 100 중량% (단지 액체 전구체인 경우에 100 중량%임), 바람직하게는 0.1 내지 20 중량%이다.
- [0190] 전해중합은 비연속식 또는 연속식으로 수행할 수 있다.
- [0191] 전해중합의 전류 밀도는 폭넓은 범위내에서 변할 수 있으며, 0.0001 내지 100 mA/cm^2 , 바람직하게는 0.01 내지 40 mA/cm^2 의 전류 밀도가 통상적으로 사용된다. 이러한 전류 밀도에서는 약 0.1 내지 50 V의 전압이 얻어진다.
- [0192] 금속 산화물 유전체에 있어서, 산화물 필름 중의 가능한 결함을 줄이고 따라서 최종 축전기의 누설 전류를 감소

시키기 위해 전기화학적 중합 후에 산화물 필름을 전기화학적으로 조절 (개질)하는 것이 유리할 수 있다.

[0193] 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 전해질 축전기에 단량체 알칸 또는 시클로알칸 술폰산 또는 방향족 술폰산의 음이온을 사용하는 것이 바람직하다. 반대이온은, 예를 들어 알칼리 금속염 또는 유리 산 형태로 용액에 첨가된다. 전기화학적 중합의 경우, 상기 반대이온은 용액에 또는 전극 첨가제 또는 전도성 염으로서의 티오펜에 임의로 첨가한다.

[0194] 또한, 산화제 중에 임의로 존재하는 음이온을 반대이온으로서 사용함으로써 화학적 산화성 중합의 경우에 추가의 반대이온을 반드시 첨가할 필요가 없게 할 수 있다.

[0195] 고체 전해질의 제조 후에, 중합체 외층을 상기 기재한 바와 같이 도포할 수 있다.

[0196] 분산액 a)에의 결합제 c)의 첨가는 축전기 본체에 대한 외부 중합체 층의 접착력이 증가된다는 점에서 매우 유리하다. 또한, 결합제 c)는 분산액 중의 고체 함량을 증가시켜 1회의 함침시에도 적절한 외층 두께가 달성되고 연부 피복을 보다 개선시킬 수 있다.

[0197] 분산액 a)는 또한 가교제, 계면활성제, 예를 들어 이온성 또는 비이온성 계면활성제 또는 접착 증진제, 및(또는) 첨가제를 포함할 수 있다. 사용될 수 있는 가교제, 계면활성제 및(또는) 첨가제는 상기 고체 전해질 용으로 열거한 것이다.

[0198] 바람직하게는, 분산액 a)은 전도도를 증가시키는 추가의 첨가제, 예를 들어 에테르기 함유 화합물, 예를 들어 테트라하이드로푸란, 락톤기 함유 화합물, 예를 들어 γ -부티로락톤 및 γ -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 술폴시드, 예를 들어 술포란 (테트라메틸렌술폰) 및 디메틸술폴시드 (DMSO), 당 또는 당 유도체, 예를 들어 수크로스, 글루코스, 프리토스 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, 테트라하이드로푸란, N-메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈, 에틸렌 글리콜, 디메틸술폴시드 또는 소르비톨이 전도도를 증가시키는 첨가제로서 사용된다.

[0199] 분산액 a)의 pH는 1 내지 14, 바람직하게는 1 내지 8이다. 감부식성 유전체, 예를 들어 산화알루미늄용으로는 유전체가 손상되지 않기 위해 pH가 4 내지 8인 분산액이 바람직하다.

[0200] 분산액은, 예를 들어 EP-A 제 440 957호 (US 제5,300,575호)에 기재된 조건과 유사하게 임의로 치환된 아닐린, 화학식 3 또는 4의 티오펜 또는 화학식 3 및 4의 티오펜 혼합물로부터 제조된다. 이미 상기에 기재한 산화제 및 용매를 사용할 수 있다. 입자 b)의 입경 분포는 예를 들어 고압 균질화를 통해 조절될 수 있다.

[0201] 폴리아닐린/다가음이온 또는 폴리티오펜/다가음이온 착물을 제조한 후, 1종 이상의 용매(들)에 분산 또는 재분산시킬 수 있다.

[0202] 분산액 a)는 공지된 방법, 예를 들어 스펀 코팅, 함침, 주입, 적가, 분사, 분무, 나이프 코팅, 브러싱 또는 프린팅, 예를 들어 잉크-젯, 스크린 또는 탑폰 프린팅에 의해 축전기 본체에 도포할 수 있다.

[0203] 분산액 a)의 점도는 도포 방법에 따라 0.1 내지 100,000 mPa^{-1}s (100 s^{-1} 의 전단 속도에서 측정함)일 수 있다. 점도는 바람직하게는 1 내지 10,000 mPa^{-1}s , 특히 바람직하게는 10 내지 1,000 mPa^{-1}s , 매우 특히 바람직하게는 30 내지 500 mPa^{-1}s 이다.

[0204] 분산액 a)를 함침법으로 축전기 본체에 도포하는 경우, 함침 전에 분산액 a)의 표면 상에 보다 고점도의 얇은 필름을 형성하는 것이 유리할 수 있다. 이어서, 축전기 본체를 1회 이상의 함침 및 건조 사이클로 상기 분산액 a)로 보다 깊게 연속적으로 침지하면, 축전기 본체의 연부 및 모서리의 피복은 크게 개선되고, 건조 중합체 필름 중의 기포 형성이 억제된다. 따라서, 예를 들어 축전기 본체의 단지 절반만이 제1 단계에서 분산액 a)에 함침된 후, 건조될 수 있다. 그 후, 제2 함침 단계에서, 축전기 본체가 분산액 a) 중으로 완전히 침지되고, 이어서 건조될 수 있다. 분산액 a)의 표면 상에 보다 고점도의 얇은 필름을 형성하는 것은, 예를 들어 단순히 분산

액 a)를 개방 대기압에 방치함으로써 달성될 수 있다. 필름 형성은, 예를 들어 분산액 a)를 가열하거나 또는 분산액 표면을 핫 에어 또는 방사열로 가열함으로써 촉진될 수 있다.

[0205] 분산액 a)는 건조 상태에서의 비전도도가 바람직하게는 10 S/cm 초과, 특히 바람직하게는 20 S/cm 초과, 매우 특히 바람직하게는 50 S/cm 초과, 가장 바람직하게는 100 S/cm 초과인 것이 사용된다.

[0206] 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.

[0207] 놀랍게도, 금속 산화물 유전체의 경우, 낮은 ESR 및 낮은 누설 전류를 갖는 고체 전해질 축전기를 제조하기 위해서는 분산액 a)의 도포 및 건조 후에 층의 추가 처리 단계가 불필요한 것으로 나타났다. 중합체 외층의 다른 제조 방법에서는, 낮은 누설 전류를 달성하기 위해 통상적으로 전도성 중합체 외층을 도포한 후에 산화물 층을 개질 해야한다. 중합체 외층이 전해질 중에서의 상기와 같은 개질로 인해 특정 지점에서 축전기 본체로부터 분리됨으로써, ESR이 증가할 수 있다. 본 발명에 따른 방법을 사용하면, 누설 전류를 증가시키지 않으면서도 개질 공정이 불필요할 수 있다.

[0208] 중합체 외층의 제조 후에, 바람직하게는 양호한 전도도의 추가의 층, 예를 들어 흑연 및(또는) 은 층을 임의로 축전기에 도포하고, 축전기를 접촉 및 캡슐화한다.

[0209] 전극체의 제조를 위해 바람직하게는 전해질 축전기에 대해 상기에 기재한 벨브 금속 또는 벨브 금속에 필적하는 전기적 특성을 갖는 화합물을 사용한다. 바람직한 범위 또한 적용된다.

[0210] 산화성 금속을, 예를 들어 분말 형태로 소결시켜 다공성 전극체를 형성하거나, 다공성 구조체를 금속체 상에 압착시킬 수 있다. 이것은 또한, 예를 들어 필름을 에칭함으로써 수행할 수 있다.

[0211] 예를 들어 다공성 전극체는 적합한 전해질, 예를 들면 인산 중에서 전압을 가하여 산화시킨다. 이러한 형성 전압의 레벨은 목적하는 산화물 층 두께 또는 축전기의 후속 사용 전압에 따라 달라진다. 전압은 바람직하게는 1 내지 300 V, 특히 바람직하게는 1 내지 80 V이다.

[0212] 바람직하게는 비전하가 35,000 μ C/g 초과, 특히 바람직하게는 비전하가 45,000 μ C/g 초과, 매우 특히 바람직하게는 비전하가 65,000 μ C/g 초과, 가장 바람직하게는 비전하가 95,000 μ C/g 초과인 금속 분말을 전극체 제조에 사용한다. 본 발명에 따른 방법의 바람직한 실시양태에서는, 비전하가 140,000 μ C/g 초과인 금속 분말을 사용한다.

[0213] 비전하는 하기와 같이 계산한다.

[0214] 비전하 = (정전용량 \times 전압) / 산화된 전극체의 중량

[0215] 여기서, 정전용량은 수성 전해질 중에서 120 Hz에서 측정된 산화된 전극체의 정전용량으로부터 얻어진다. 여기서 전해질의 전기 전도도가 충분히 높기 때문에, 전해질의 전기 저항으로 인한 120 Hz에서의 정전용량 감소는 존재하지 않는다. 측정을 위해서는 예를 들어 18 %의 수성 황산 전해질을 사용한다. 상기 식에서 전압은 최대 형성 전압 (산화 전압)에 상응한다.

[0216] 양호한 연부 괴복 및 접착력을 갖는 조밀한 중합체 외층을 포함하는 고체 전해질 축전기는 본 발명에 따른 방법을 사용하여 특히 간단하게 제조할 수 있다. 동시에, 상기 축전기는 낮은 누설 전류 및 낮은 ESR을 갖는 것을 특징으로 한다.

[0217] 본 발명에 따라 제조된 전해질 축전기는 그의 낮은 누설 전류 및 낮은 ESR로 인해 전자 회로의 부품으로서 탁월하게 적합하다. 본 발명은 또한 그러한 용도를 제공한다. 예를 들어 컴퓨터 (데스크탑, 랩톱, 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 장치의 디지털 전자 회로에 바람직하다.

[0218] <실시예>

[0219] 실시예 1:

[0220] 1. 산화된 전극체의 제조

[0221] 비정전용량이 50,000 μ FV/g인 탄탈륨 분말을 탄탈륨 와이어 (7)을 사용하여 펠렛 (2)로 압착시키고 소결시켜

치수가 $4.2 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 1.6 \text{ mm}$ 인 다공성 전극체 (2)를 제조하였다. 소결된 펠렛 (2) (애노드 펠렛)를 인산 전 해질 중에서 30 V로 애노드화 (anodize)하였다.

[0222] 2. 애노드 펠렛의 동일계 화학적 코팅

[0223] 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 % 에탄올계 용액 20 중량부를 포함하는 용액을 제조하였다.

[0224] 상기 용액을 사용하여 18개의 애노드 펠렛 (2)를 함침시켰다. 애노드 펠렛 (2)를 상기 용액에 함침시킨 후, 실온 (20°C)에서 30 분 동안 건조시켰다. 그 후, 이것을 건조 캐비넷 내에서 50°C 에서 30 분 동안 열 처리하였다. 그 후, 펠렛 (2)를 p-톨루엔산의 2 중량% 수용액 중에서 30 분 동안 세척하였다. 애노드 펠렛 (2)를 p-톨루엔솔폰산의 0.25 중량% 수용액 중에서 30 분 동안 개질한 후, 중류수로 린스하고 건조시켰다. 동일한 펠렛 (2)를 가지고 상기 함침, 건조, 열 처리 및 개질을 2회 더 수행하였다.

[0225] 3. 본 발명에 따른 분산액 A의 제조

[0226] 탈이온수 868 g 및 평균 분자량이 70,000이고 고체 함량이 3.8 중량%인 폴리스티렌솔폰산 수용액 330 g을 먼저 교반기와 내부 온도계가 장착된 2 L 3구 플라스크에 도입하였다. 반응 온도를 20 내지 25°C 로 유지하였다.

[0227] 교반하면서 3,4-에틸렌디옥시티오펜 5.1 g을 첨가하였다. 용액을 30 분 동안 교반하였다. 이어서, 황산철 (III) 0.03 g 및 과황산나트륨 9.5 g을 첨가하고 용액을 추가로 24 시간 동안 교반하였다.

[0228] 반응이 종결된 후, 무기염을 제거하기 위해 강산 양이온 교환제 100 ml 및 약염기 음이온 교환제 250 ml를 첨가하고, 용액을 추가로 2 시간 동안 교반하였다. 이온 교환제를 여과 제거하였다.

[0229] 얻어진 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리스티렌솔포네이트 분산액은 고체 함량이 1.2 중량%였고, 하기 입경 분포를 나타내었다.

[0230] d10 100 nm

[0231] d50 141 nm

[0232] d90 210 nm

[0233] 도전성 중합체의 입자 b)의 입경은 입경의 함수로서 분산액 중 입자 b)의 중량 분포를 기준으로 하였다. 측정은 초원심분리 측정을 통해 수행하였다.

[0234] 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리스티렌솔포네이트 분산액 90 부, 디메틸솔록시드 (DMSO) 4 부, 술폰화 폴리에스테르 (이스텍 (Eastek; 등록상표) 1200, 고체 함량: 물 중 30 중량%, 이스트맨 (Eastman)) 4.2 부 및 계면활성제 (조닐 (Zonyl; 등록상표) FS 300, 듀폰 (DuPont)) 0.2 부를 교반하여 본 발명에 따른 분산액 A를 형성하였다.

[0235] 4. 평균 입경이 70 nm 미만인 도전성 입자 b)를 갖는 분산액 B의 제조 (비교예)

[0236] 탈이온수 868 g 및 평균 분자량이 70,000이고 고체 함량이 3.8 중량%인 폴리스티렌솔폰산 수용액 330 g을 먼저 교반기와 내부 온도계가 장착된 2 L 3구 플라스크에 도입하였다. 반응 온도를 20 내지 25°C 로 유지하였다.

[0237] 교반하면서 3,4-에틸렌디옥시티오펜 5.1 g을 첨가하였다. 용액을 30 분 동안 교반하였다. 이어서, 황산철 (III) 0.03 g 및 과황산나트륨 9.5 g을 첨가하고 용액을 추가로 24 시간 동안 교반하였다.

[0238] 반응이 종결된 후, 무기염을 제거하기 위해 강산 양이온 교환제 100 ml 및 약염기 음이온 교환제 250 ml를 첨가하고, 용액을 추가로 2 시간 동안 교반하였다. 이온 교환제를 여과 제거하였다.

[0239] 탈염 2,4-폴리에틸렌디옥시티오펜/폴리스티렌솔포네이트 분산액을 250 bar 하 고압 균질화기로 4 회 균질화하였다.

[0240] 이렇게 얻어진 3,4-폴리에틸렌디옥시티오펜/폴리스티렌솔포네이트 분산액은 고체 함량이 1.2 중량%였고, 하기 입경 분포를 나타내었다.

[0241] d10 10 nm

[0242] d50 31 nm

[0243] d90 66 nm

[0244] 상기 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리스티렌슬포네이트 분산액 90 부, 디메틸су록시드 (DMSO) 4 부, 슬픈화 폴리에스테르 (이스텍 (등록상표) 1200, 고체 함량: 물 중 30 중량%, 이스트맨) 4.2 부 및 계면활성제 (조닐 (등록상표) FS 300, 듀폰) 0.2 부를 교반하여 분산액 B를 형성하였다.

[0245] 5. 중합체 외층의 제조

[0246] 그 다음에, 각각의 경우에, 9개의 애노드 펠럿 (2)를 본 발명에 따른 분산액 A에 함침하였고, 추가로 9개의 펠럿 (2)를 분산액 B에 함침하였으며, 이어서 펠럿을 120 °C에서 10 분 동안 건조하였다. 모든 펠럿 (2)에 대해 함침 및 건조를 1회 더 반복하였다.

[0247] 중합체 외층 (5)를 도포한 후에, 애노드 펠럿을 광학 현미경으로 관찰하였다. 분산액 A 기재의 중합체 외층 (5)를 갖는 본 발명에 따른 애노드 펠럿 (2)의 모든 외부 표면은 고밀도 중합체 필름으로 피복되어 있었다. 또한, 연부 및 모서리에서도 연속적인 중합체 필름 피복을 나타내었다. 분산액 B 기재의 중합체 외층 (5)를 갖는 애노드 펠럿 (2)는 특히 애노드의 모서리 및 연부 상에 중합체 필름이 피복되어 있지 않았다.

[0248] 마지막으로, 펠럿 (2)를 흑연 및 은 층으로 피복하였다.

[0249] 9개의 축전기는 각 경우에 평균적으로 하기 누설 전류를 나타내었다.

	분산액 A의 축전기	분산액 B의 축전기
누설 전류 (μA)	0.2	7.7

[0251] 누설 전류는 키슬리 (Keithley) 199 멀티미터 (multimeter)를 사용하여 10 V 전압 적용 후에 3회 측정하였다.

[0252] 중합체 외층 (5)으로의 피복이 보다 양호하여, 평균 입경 141 nm의 전도성 중합체의 입자 b)를 포함하는 분산액을 사용한, 본 발명에 따른 방법에 의해 제조된 축전기는 낮은 누설 전류를 나타내었다. 평균 입경 31 nm의 전도성 중합체의 입자 b)를 포함하는 분산액을 사용한, 본 발명에 따르지 않은 방법에서는, 흑연 및 은 층이 명백하게 유전체와 직접 접촉하여, 높은 누설 전류가 발생하였다.

발명의 효과

[0253] 본 발명에 따르면, 양호한 연부 커버를 포함하는 고밀도 중합체 외층을 가지며 낮은 누설 전류를 갖는, ESR이 낮은 고체 전해질 축전기가 제공된다.

도면의 간단한 설명

[0001] 도 1은 고체 전해질 축전기의 구조를 나타내는 개략도이다.

[0002] 도 2는 도 1의 (10) 부분의 확대도이고, 축전기의 개략적 층 구조를 나타낸다.

[0003] <도면 주요 부분에 대한 부호의 간단한 설명>

[0004] 1 축전기 본체

[0005] 2 다공성 전극체 (애노드)

[0006] 3 유전체

[0007] 4 고체 전해질

[0008] 5 중합체 외층

[0009] 6 흑연/은 층

[0010] 7 전극체 (2)에 대한 와이어 접촉부

[0011] 8 외부 접촉부

[0012] 9 캡슐화부

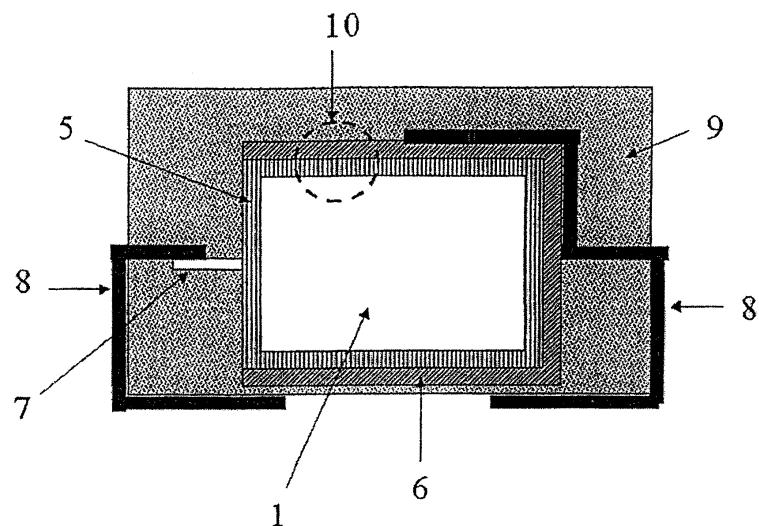
[0013] 10 세부

[0014] <관련 출원에 대한 상호 참조>

[0015] 본 출원은 2005년 4월 11일 출원된 DE 10 2005 016727호의 35 U.S.C. § 119 (a-e)에 따른 우선권을 청구한다.

도면

도면1



도면2

