



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년05월19일
(11) 등록번호 10-1036072
(24) 등록일자 2011년05월13일

(51) Int. Cl.

H01G 9/025 (2006.01) H01G 9/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0113604

(22) 출원일자 2007년11월08일

심사청구일자 2008년12월22일

(65) 공개번호 10-2008-0061254

(43) 공개일자 2008년07월02일

(30) 우선권주장

JP-P-2006-00351939 2006년12월27일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2000012393 A*

JP2005116777 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

산요텐키가부시키키가이사

일본 오사카후 모리구치시 게이한 혼도오리 2쵸메
5반 5고

(72) 발명자

고토 코헤이

일본국 오사카 다이토시 하이즈카 2쵸메 12-1-307

카토 카즈히로

일본국 오사카 다이토시 히노 1쵸메 15-27-503

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 이우식

(54) 고체 전해 콘덴서

(57) 요약

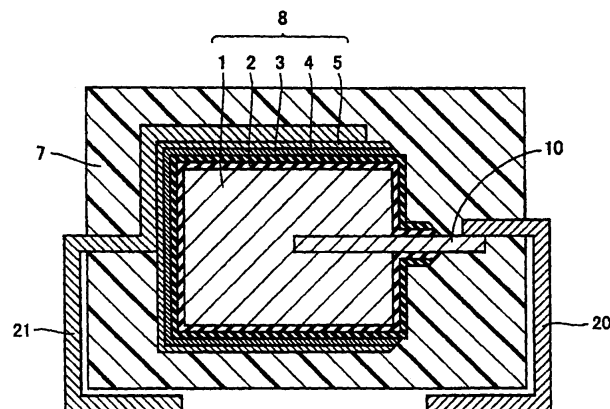
과제

누설 전류를 악화시키는 일 없이 ESR 특성이 뛰어나고, 또한 내열성도 뛰어난 고체 전해 콘덴서를 제공한다.

해결 수단

양극체의 주면(周面)에 유전체 피막, 고체 전해질층, 음극 인출층을 형성한 고체 전해 콘덴서로서, 상기 고체 전해질층은 화학 중합에 의해 도전성 고분자를 형성한 화학 중합층과 적어도 2 이상의 전해 중합에 의해 도전성 고분자를 형성한 전해 중합층으로 이루어지며, 각각의 전해 중합층은 서로 다른 종류의 도펀트(dopant)를 함유하고 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

히라타 요시카즈

일본국 오사카 다이토시 카와나카 신마치 35-303

미야치 유지

일본국 오사카 다이토시 하이즈카 4쵸메 4-3-301

특허청구의 범위

청구항 1

양극체 주변에 유전체 피막, 고체 전해질층, 음극 인출층을 순차적으로 형성한 고체 전해 콘덴서로서,

상기 고체 전해질층은 동일한 모노머를 전해 중합함으로써 형성되는 적어도 제1, 제2의 전해 중합층을 구비하고,

제1 전해 중합층은 제2 전해 중합층보다도 유전체 피막 측에 형성되며,

상기 제1 전해 중합층은 제1 도펀트를 함유하고,

상기 제2 전해 중합층은 제2 도펀트를 함유하고,

상기 제1 전해 중합층은 제2 도펀트를 함유하지 않는 것을 특징으로 하는 고체 전해 콘덴서.

청구항 2

삭제

청구항 3

양극체 주변에 유전체 피막, 고체 전해질층, 음극 인출층을 순차적으로 형성한 고체 전해 콘덴서로서,

상기 고체 전해질층은 동일한 모노머를 전해 중합함으로써 형성되는 적어도 제1, 제2의 전해 중합층을 구비하고,

제1 전해 중합층은 제2 전해 중합층보다도 유전체 피막 측에 형성되며,

상기 제1 전해 중합층은 제1 도펀트를 함유하고,

상기 제2 전해 중합층은 제2 도펀트를 함유하고,

상기 제2 전해 중합층은 제1 도펀트를 함유하지 않는 것을 특징으로 하는 고체 전해 콘덴서.

청구항 4

청구항 1 또는 청구항 3에 있어서,

상기 제1 전해 중합층은 제2 도펀트를 함유하지 않고, 상기 제2 전해 중합층은 제1 도펀트를 함유하지 않는 것을 특징으로 하는 고체 전해 콘덴서.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 제1 전해 중합층에 상기 제2 도펀트를 포함하는 청구항 1에 기재된 고체 전해 콘덴서에 비해 누설 전류가 작은 것을 특징으로 하는 고체 전해 콘덴서.

청구항 6

청구항 3에 있어서,

상기 제2 전해 중합층에 상기 제1 도펀트를 포함하는 청구항 1에 기재된 고체 전해 콘덴서에 비해 등가 직류 저항(ESR)이 낮은 것을 특징으로 하는 고체 전해 콘덴서.

청구항 7

청구항 1 또는 청구항 3에 있어서,

상기 제1 도펀트는 알킬 방향족 술폰산 이온, 아다만탄 술폰산 이온 또는 아다만탄 카르복시산 이온인 것을 특징으로 하는 고체 전해 콘덴서.

청구항 8

청구항 1 또는 청구항 3에 있어서,

상기 제2 도펀트는 방향족 폴리술폰산 이온, 카르보닐 방향족 술폰산 이온 또는 방향족 퀴논 술폰산 이온인 것을 특징으로 하는 고체 전해 콘덴서.

청구항 9

청구항 1 또는 청구항 3에 있어서,

상기 고체 전해질층은 상기 유전체 피막과 상기 제1 전해 중합층 사이에 화학 중합층을 구비하고 있는 것을 특징으로 하는 고체 전해 콘덴서.

청구항 10

청구항 9에 있어서,

상기 화학 중합층, 상기 제1 전해 중합층 및 상기 제2 전해 중합층은 동일한 모노머로 중합층이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 고체 전해 콘덴서.

청구항 11

청구항 1 또는 청구항 3에 있어서,

상기 제1 전해 중합층은 알킬 나프탈렌 술폰산 이온을 함유하고,

상기 제2 전해 중합층은 나프탈렌 디술폰산 이온을 함유하고 있는 것을 특징으로 하는 고체 전해 콘덴서.

청구항 12

양극체 주면에 유전체 피막, 고체 전해질층, 음극 인출층을 순차적으로 형성한 고체 전해 콘덴서로서,

상기 고체 전해질층은 동일한 모노머를 전해 중합함으로써 형성되는 적어도 제1, 제2의 전해 중합층을 구비하고,

제1 전해 중합층은 제2 전해 중합층보다도 유전체 피막 측에 형성되며,

상기 제1 전해 중합층은 알킬 나프탈렌 술폰산 이온을 함유하고,

상기 제2 전해 중합층은 플루오로알킬 나프탈렌 폴리술폰산 이온을 함유하고 있는 것을 특징으로 하는 고체 전해 콘덴서.

청구항 13

양극체 주면에 유전체 피막, 고체 전해질층, 음극 인출층을 순차적으로 형성한 고체 전해 콘덴서로서,

상기 고체 전해질층은 동일한 모노머를 전해 중합함으로써 형성되는 적어도 제1, 제2의 전해 중합층을 구비하고,

제1 전해 중합층은 제2 전해 중합층보다도 유전체 피막 측에 형성되며,

상기 제1 전해 중합층은 알킬 벤젠 술폰산 이온을 함유하고,

상기 제2 전해 중합층은 나프탈렌 디술폰산 이온을 함유하고 있는 것을 특징으로 하는 고체 전해 콘덴서.

청구항 14

양극체 주면에 유전체 피막, 고체 전해질층, 음극 인출층을 순차적으로 형성한 고체 전해 콘덴서로서,

상기 고체 전해질층은 동일한 모노머를 전해 중합함으로써 형성되는 적어도 제1, 제2의 전해 중합층을 구비하고,

제1 전해 중합층은 제2 전해 중합층보다도 유전체 피막 측에 형성되며,

상기 제1 전해 중합층은 알킬 벤젠 술폰산 이온을 함유하고,

상기 제2 전해 중합층은 플루오로알킬 나프탈렌 폴리술폰산 이온을 함유하고 있는 것을 특징으로 하는 고체 전해 콘덴서.

해 콘덴서.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 도전성 고분자를 고체 전해질층으로 이용한 고체 전해 콘덴서에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 근래, 전자 기기의 소형화, 경량화에 수반하여, 고주파 영역에서의 임피던스가 낮고, 소형이고 대용량인 고주파용 콘덴서가 요구되고 있다.

[0003] 고주파용 콘덴서로는 마이가 콘덴서, 필름 콘덴서, 세라믹 콘덴서 등이 사용되고 있지만, 이들 콘덴서는 대용량에는 적합하지 않은 종류의 콘덴서이다.

[0004] 한편, 대용량화에 적절한 콘덴서로는 알루미늄 전해 콘덴서나 탄탈 전해 콘덴서 등이 있다. 그렇지만, 알루미늄 전해 콘덴서는 저비용으로 대용량을 달성하는 것이 가능하지만, 전해액을 사용하고 있기 때문에 전해액의 증발에 의한 경시(經時) 변화나, 고주파에서의 임피던스가 높은 등의 문제가 있다.

[0005] 탄탈 고체 전해 콘덴서는 전해질에 고체의 이산화 망간을 이용하고 있기 때문에 용량 열화가 작은 콘덴서이다. 그렇지만, 이산화 망간의 피막은 자기 수복성이 부족하기 때문에, 통전중에 유전체 피막이 손상했을 경우 발화 등의 위험성이 있는 등의 단점이 있었다.

[0006] 그래서, 근래 상술한 문제를 해결하기 위해 전기 전도성이 뛰어나고 고체 전해질의 형성이 용이한 도전성 고분자를 고체 전해질로 이용하는 것이 제안되고 있다. 이 수법에 의해, 상술한 고체 전해 콘덴서에 비해 제조 비용이 싸고, 정전용량을 확실히 얻을 수 있으며, 유전체 피막의 손상이 없고, 누설 전류가 작은 고체 전해 콘덴서를 얻을 수 있게 되었다.

[0007] 여기서, 도전성 고분자는 피롤, 티오펜, 푸란, 아닐린 등을 중합해 얻을 수 있는 고분자를 가리킨다.

[0008] 이와 같은 고체 전해 콘덴서에서도, 신뢰성 향상을 위해, ESR (Equivalent Series Resistance: 등가 직렬 저항)의 저하나, LC (Leakage Current: 누설 전류)의 저감 등이 요구되고 있다.

[0009] 상기와 같은 과제를 해결하기 위해, 고체 전해질층으로서 다른 성질을 갖는 복수의 도펀트(dopant)를 혼합한 전해 중합액을 이용해 도전성 고분자를 형성하는 방법이 제안되고 있다(예를 들면, 일본 특개2005-116777호 공보).

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0010] 그렇지만, 상술한 특허문헌 1의 수법에서는, 중합액 내에 동시에 특성이 다른 도펀트를 복수 중 넣고 있지만, 이들 도펀트는 각각 반응에 최적인 조건이 달라, 중합의 불균일이 나온다는 문제가 있었다.

[0011] 또, 상술한 방법으로 만들어진 고체 전해 콘덴서는 ESR가 낮고, 또한 내열성은 뛰어나지만 누설 전류가 크다는 문제가 있었다.

과제 해결수단

[0012] 상기와 같은 문제를 해결하기 위하여, 본 발명의 고체 전해 콘덴서는 양극 체 표면에 유전체 피막, 고체 전해질층, 음극 인출층을 순차적으로 형성한 고체 전해 콘덴서로서, 상기 고체 전해질층은 동일한 모노머를 전해 중합함으로써 형성되는 적어도 제1, 제2의 전해 중합층을 구비하고, 제1 전해 중합층은 제2 전해 중합층보다도 유전

체 피막 측에 형성되며, 상기 제1 전해 중합층과 상기 제2 전해 중합층은 다른 도펀트를 함유하고 있는 것을 특징으로 한다.

[0013] 또, 상기 제1 전해 중합층은 제1 도펀트가 포함되고 제2 도펀트가 포함되지 않으며, 상기 제2 전해 중합층은 상기 제2 도펀트가 포함되는 고체 전해 콘덴서로서, 제1 전해 중합층에 상기 제2 도펀트를 포함하는 콘덴서에 비해 누설 전류가 작은 것을 특징으로 한다.

[0014] 상기 제1 전해 중합층은 상기 제1 도펀트가 포함되고, 상기 제2 전해 중합층은 상기 제1 도펀트가 포함되지 않고, 상기 제2 도펀트가 포함되는 고체 전해 콘덴서로서, 제2 전해 중합층에 상기 제1 도펀트를 포함하는 콘덴서에 비해 ESR가 작은 것을 특징으로 한다.

[0015] 본 발명의 보다 바람직한 형태는 상기 제1 전해 중합층에는 상기 제1 도펀트가 포함되고 상기 제2 도펀트가 포함되지 않으며, 상기 제2 전해 중합층에는 상기 제2 도펀트가 포함되고 상기 제1 도펀트가 포함되지 않는 것을 특징으로 한다.

효 과

[0016] 본 발명에 의하면, 각각의 도펀트에 최적의 반응 조건을 설정할 수 있기 때문에 안정된 전해 중합이 용이해진다. 또한, LC가 큰 중합막이라면 유전체 피막, 소결체 방향으로 전하가 흐르게 되어 용량에 기여하지 않게 된다. 또, LC 특성이 양호해도 ESR가 크면 고주파에 대응할 수 없게 된다. 그 때문에, 소결체, 유전체, 화학 중합막에 가까운 측에는 LC 특성이 양호한 전해 중합막을 형성함으로써 용량의 감소를 방지하고, 그 위에 ESR 특성이 양호한 전해 중합막을 적층함으로써 고주파에도 대응할 수 있는 고체 전해 콘덴서를 제공할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

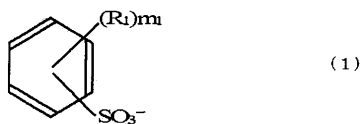
[0017] 본 발명의 실시의 최선의 형태에 대해 도면을 이용해 설명한다. 도 1은 본 발명의 고체 전해 콘덴서의 단면도이다. 양극 리드(10)를 갖는 양극체(1)의 주면(周面)에 유전체 피막(2), 도전성 고분자층으로 이루어진 고체 전해질층(3)을 형성한다.

[0018] 상기 고체 전해질층은 동일한 모노머를 전해 중합함으로써 형성되는 적어도 제1, 제2의 전해 중합층을 구비하고 있다. 제1 전해 중합층은 제2 전해 중합층보다 유전체 피막 측에 위치하고, 제1 전해 중합층은 제1 도펀트를, 제2 전해 중합층은 제2 도펀트를 함유하고 있다.

[0019] 여기서, 상기 모노머는 구체적으로는 피롤, 티오펜, 푸란 등의 복소환 화합물이다.

[0020] 제1 도펀트를 포함하는 전해 중합층을 구비한 고체 전해 콘덴서는 누설 전류가 작아진다. 이와 같은 도펀트로써, 예를 들면 알킬 방향족 술폰산 이온이나, 아다만탄 술폰산 이온, 아다만탄 카르복시산 이온 등이 있다. 여기서, 알킬 방향족 술폰산 이온이란 알킬기를 갖는 벤젠 술폰산 이온, 나프탈렌 술폰산 이온, 테트라히드로 나프탈렌 술폰산 이온 등을 말한다.

[0021] 여기서, 벤젠 술폰산 이온은 다음의 일반식으로 표시된다.

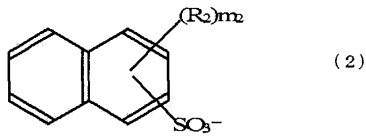


[0022]

[0023] 상기 일반식 (1)에서, m_1 은 알킬기(R_1 기)의 수이고, 치환가능한 범위에서 0 이상의 임의의 정수를 취할 수 있다. 또, R_1 은 탄소수 1~20의 알킬기를 나타낸다. 알킬기(R_1 기)를 1 이상 포함하는 벤젠 술폰산 이온($m_1 \geq 1$)은 알킬기(R_1 기)를 포함하지 않는 벤젠 술폰산 이온($m_1=0$)에 비해 도전성 고분자에 대한 유화력이 커서 녹기 쉽다. 알킬기(R_1 기)의 탄소수가 20을 넘으면 내열성이 떨어지는 경향이 있다. 아울러, 알킬기(R_1 기)를 2 이상 포함하는 경우에 있어서, 각 알킬기(R_1 기)의 탄소수는 서로 상이해도 동일해도 된다.

[0024] 상기 일반식 (1)로 표시되는 벤젠 술폰산 이온의 구체예로는 벤젠 술폰산 이온, p-톨루엔 술폰산 이온, 모노도데실 벤젠 술폰산 이온, 모노옥틸 벤젠 술폰산 이온, 디옥틸 벤젠 술폰산 이온 등을 들 수 있다. 여기서, 알킬기(R_1)가 모노체인지, 디체인지, 트리체인지는, 고체 전해 콘텐서의 LC 저감에 관해서 차이는 적어, 어느 것을 이용해도 된다.

[0025] 또, 나프탈렌 술폰산 이온은 다음의 화학식으로 표시된다.

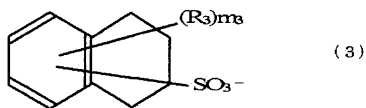


[0026]

[0027] 상기 일반식 (2)에서, m_2 는 알킬기(R_2 기)의 수이고, 치환가능한 범위에서 0 이상의 임의의 정수를 취할 수 있다. 또, R_2 는 탄소수 1~20의 알킬기를 나타낸다. 알킬기(R_2 기)를 1 이상 포함하는 나프탈렌 술폰산 이온($m_2 \geq 1$)은 알킬기(R_2 기)를 포함하지 않는 나프탈렌 술폰산 이온($m_2=0$)에 비해 도전성 고분자에 대한 유화력이 커서 녹기 쉽다. 알킬기(R_2 기)를 2 이상 포함하는 경우에 있어서, 각 알킬기(R_2 기)의 탄소수는 서로 상이해도 동일해도 된다. 아울러, 일반식 (2)에서, 알킬기(R_2 기) 및 술폰산 이온기(SO_3^- 기)는 나프탈렌환의 수소가 치환가능한 범위에서, 또한 배향성의 조건을 충족하는 한, 나프탈렌환의 임의의 장소에 위치하는 것이 가능하다는 것을 의미하는 것으로 한다.

[0028] 상기 일반식 (2)로 표시되는 나프탈렌 술폰산 이온의 구체예로는 나프탈렌, 모노메틸 나프탈렌 술폰산 이온, 디메틸 나프탈렌 술폰산 이온, 모노부틸 나프탈렌 술폰산 이온, 디부틸 나프탈렌 술폰산 이온 등을 들 수 있다. 여기서, 알킬기(R_2 기)가 모노체인지, 디체인지, 트리체인지는, 고체 전해 콘텐서의 LC 저감에 관해서 차이는 없어, 어느 것을 이용해도 된다.

[0029] 테트라히드로 나프탈렌 술폰산 이온은 하기의 식으로 표시된다.

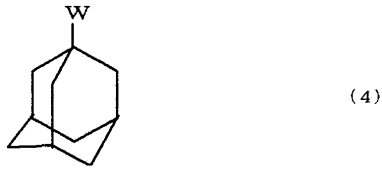


[0030]

[0031] 상기 일반식 (3)에서, m_3 는 알킬기(R_3 기)의 수이고, 치환가능한 범위에서 0 이상의 임의의 정수를 취할 수 있다. 또, R_3 는 탄소수 1~20의 알킬기를 나타낸다. 알킬기(R_3 기)를 1 이상 포함하는 테트라히드로 나프탈렌 술폰산 이온($m_3 \geq 1$)은 알킬기(R_3 기)를 포함하지 않는 테트라히드로 나프탈렌 술폰산 이온($m_3=0$)에 비해 도전성 고분자에 대한 유화력이 커서 녹기 쉽다. 알킬기(R_3 기)의 탄소수가 20을 넘으면 내열성이 떨어지는 경향이 있다. 또, 알킬기(R_3 기)를 2 이상 포함하는 경우에 있어서, 각 알킬기(R_3 기)의 탄소수는 서로 상이해도 동일해도 된다.

[0032] 상기 일반식 (3)으로 표시되는 테트라히드로 나프탈렌 술폰산 이온의 구체예로는 테트라히드로 나프탈렌 술폰산 이온, 모노부틸 테트라히드로 나프탈렌 술폰산 이온, 디이소프로필 테트라히드로 나프탈렌 술폰산 이온, 디노닐 테트라히드로 나프탈렌 술폰산 이온 등을 들 수 있다. 여기서, 알킬기(R_3 기)가 모노체인지, 디체인지, 트리체인지는, 고체 전해 콘텐서의 LC 저감에 관해서 차이는 없어, 어느 것을 이용해도 된다. 또, 상기 알킬 방향족 술폰산 이온은 알킬기(R_4 , R_5 , R_6)의 일부가 치환된 치환 알킬기라도 된다. 예를 들면, 알킬의 일부가 할로젠기(F^- 기, Cl^- 기, Br^- 기, I^- 기)로 치환된 할로겐 치환 알킬이라도 된다.

[0033] 또, 아다만탄 카르복시산 이온 및 아다만탄 술폰산 이온은 하기 구조를 갖고 있다.



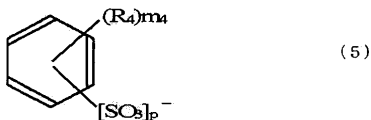
[0034]

[0035] 상기 일반식 (4)에서, 치환기(W)가 카르복시산 이온기($[\text{COO}^-]$ 기)인 것이 아다만탄 카르복시산 이온이고, 치환기(W)가 술폰산 이온기($[\text{SO}_3^-]$ 기)인 것이 아다만탄 술폰산 이온이다.

[0036] 또, 제2 도펀트를 함유하는 전해 중합층을 구비한 고체 전해 콘덴서는 ESR 특성 및 내열성이 뛰어나다. 이와 같은 도펀트로는, 예를 들면 방향족 폴리술폰산 이온이나, 카르보닐 방향족 술폰산 이온, 방향족 술폰 카르복시산 이온, 방향족 퀴논 술폰산 이온 등을 들 수 있다.

[0037] 여기서 방향족 폴리술폰산 이온이란, 2 이상의 술폰산 이온기를 갖고 있는 것을 특징으로 하며, 구체적으로는 알킬 벤젠 폴리술폰산 이온, 알킬 나프탈렌 폴리술폰산 이온, 알킬 테트라히드로 나프탈렌 폴리술폰산 이온을 들 수 있다.

[0038] 여기서, 알킬 벤젠 폴리술폰산 이온은 다음의 일반식으로 표시된다.

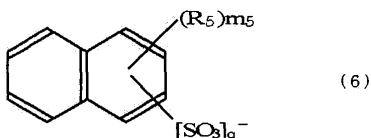


[0039]

[0040] 상기 일반식 (5)에서, m_4 는 알킬기(R_4 기)의 수이고, 치환가능한 범위에서 0 이상의 임의의 정수를 취할 수 있다. 또, R_4 는 탄소수 1~20의 알킬기를 나타낸다. 알킬기(R_4 기)를 1 이상 포함하는 벤젠 술폰산 이온($m_4 \geq 1$)은 알킬기(R_4 기)를 포함하지 않는 벤젠 술폰산 이온($m_4=0$)에 비해 도전성 고분자에 대한 유화력이 커서 녹기 쉽다. 알킬기(R_4 기)의 탄소수가 20을 넘으면 내열성이 떨어지는 경향이 있다. 아울러, 알킬기(R_4 기)를 2 이상 포함하는 경우에 있어서, 각 알킬기(R_4 기)의 탄소수는 서로 상이해도 동일해도 된다. 또, p는 술폰산 이온기($[\text{SO}_3^-]$ 기)의 수이며, 치환가능한 범위에서 2 이상의 임의의 수를 취할 수 있다.

[0041] 상기 일반식 (5)로 표시되는 벤젠 폴리술폰산 이온의 구체예로는 벤젠 디술폰산 이온, 디메틸 벤젠 디술폰산 이온, 모노도데실 벤젠 디술폰산 이온, 벤젠 트리술폰산 이온, 디메틸 벤젠 트리술폰산 이온, 모노도데실 벤젠 트리술폰산 이온 등이 있다. 여기서, 술폰산 이온기($[\text{SO}_3^-]$ 기)가 디체인지, 트리체인지와, 알킬기(R_4 기)가 모노체인지, 디체인지, 트리체인지는, 고체 전해 콘덴서의 LC 저감에 관해서 차이는 없어, 어느 것을 이용해도 된다.

[0042] 또, 알킬 나프탈렌 폴리술폰산 이온은 하기의 일반식으로 표시된다.



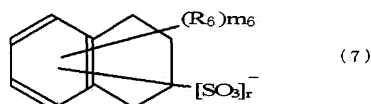
[0043]

[0044] 상기 일반식 (6)에서, q는 술폰산 이온기($[\text{SO}_3^-]$ 기)의 수이고, 치환가능한 범위에서 2 이상의 임의의 수를 취할 수 있다. m_5 는 알킬기(R_5 기)의 수이고, 치환가능한 범위에서 0 이상의 임의의 정수를 취할 수 있다. 또, R_5 는 탄소수 1~20의 알킬기를 나타낸다. 알킬기(R_5 기)를 1 이상 포함하는 나프탈렌 술폰산 이온($m_5 \geq 1$)은 알킬기(R_5 기)를 포함하지 않는 나프탈렌 술폰산 이온($m_5=0$)에 비해 도전성 고분자에 대한 유화력이 커서 녹기 쉽다. 알킬기(R_5 기)를 2 이상 포함하는 경우에 있어서, 각 알킬기(R_5 기)의 탄소수는 서로 상이해도 동일해도 된다.

아울러, 일반식 (6)에서, 알킬기(R_5 기) 및 술폰산 이온기(SO_3^- 기)는 나프탈렌환의 수소가 치환가능한 범위에서, 또한 배향성의 조건을 충족하는 한, 나프탈렌환의 임의의 장소에 위치하는 것이 가능하다는 것을 의미하는 것으로 한다.

[0045] 상기 일반식 (6)으로 표시되는 나프탈렌 폴리술폰산 이온의 구체예로는 나프탈렌 디술폰산 이온, 디메틸 나프탈렌 디술폰산 이온, 디부틸 나프탈렌 디술폰산 이온, 나프탈렌 트리술폰산 이온, 디메틸 나프탈렌 트리술폰산 이온, 디부틸 나프탈렌 트리술폰산 이온 등을 들 수 있다. 여기서, 술폰산 이온기($[SO_3^-]$ 기)가 디체인지, 트리체인지와, 알킬기(R_5 기)가 모노체인지, 디체인지, 트리체인지는, 고체 전해 콘덴서의 LC 저감에 관해서 차이는 없어, 어느 것을 이용해도 된다.

[0046] 또, 알킬 테트라히드로 나프탈렌 폴리술폰산 이온은 다음의 일반식으로 표시된다.



[0047]

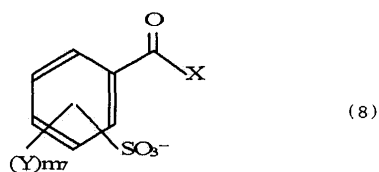
[0048] 상기 일반식 (7)에서, r 은 술폰산 이온기($[SO_3^-]$ 기)의 수이고, 치환가능한 범위에서 2 이상의 임의의 수를 취할 수 있다. m_6 은 알킬기(R_6 기)의 수이고, 치환가능한 범위에서 0 이상의 임의의 정수를 취할 수 있다. 또, R_6 은 탄소수 1~20의 알킬기를 나타낸다. 알킬기(R_6 기)를 1 이상 포함하는 나프탈렌 술폰산 이온($m_6 \geq 1$)은 알킬기(R_6 기)를 포함하지 않는 나프탈렌 술폰산 이온($m_6=0$)에 비해 도전성 고분자에 대한 유화력이 커서 녹기 쉽다. 알킬기(R_6 기)를 2 이상 포함하는 경우에 있어서, 각 알킬기(R_6 기)의 탄소수는 서로 상이해도 동일해도 된다.

아울러, 일반식 (7)에서, 알킬기(R_6 기) 및 술폰산 이온기(SO_3^- 기)는 나프탈렌환의 수소가 치환가능한 범위에서, 또한 배향성의 조건을 충족하는 한, 나프탈렌환의 임의의 장소에 위치하는 것이 가능하다는 것을 의미하는 것으로 한다.

[0049] 상기 일반식 (7)로 표시되는 테트라히드로 나프탈렌 폴리술폰산 이온의 구체예로는 테트라히드로 나프탈렌 디술폰산 이온, 모노부틸 테트라히드로 나프탈렌 디술폰산 이온, 이소프로필 디술폰산 이온, 테트라히드로 나프탈렌 트리술폰산 이온, 디부틸 테트라히드로 나프탈렌 트리술폰산 이온 등을 들 수 있다. 여기서, 술폰산 이온기($[SO_3^-]$ 기)가 디체인지, 트리체인지와, 알킬기(R_6 기)가 모노체인지, 디체인지, 트리체인지는, 고체 전해 콘덴서의 LC 저감에 관해서 차이는 없어, 어느 것을 이용해도 된다.

[0050] 또, 상기 알킬 방향족 폴리술폰산 이온은 알킬기(R_4 , R_5 , R_6)의 일부가 치환된 치환 알킬기라도 된다. 예를 들면, 알킬의 일부가 할로젠기(F^- 기, Cl^- 기, Br^- 기, I^- 기)로 치환된 할로젠 치환 알킬이라도 된다. 구체적으로는, 플루오로알킬 벤젠 폴리술폰산 이온, 플루오로알킬 나프탈렌 폴리술폰산 이온, 플루오로알킬 테트라히드로 나프탈렌 술폰산 이온, 클로로알킬 벤젠 술폰산 이온, 클로로알킬 나프탈렌 술폰산 이온, 클로로알킬 테트라히드로 나프탈렌 술폰산 이온, 브로모알킬 벤젠 술폰산 이온, 브로모알킬 나프탈렌 술폰산 이온 등이 있다.

[0051] 여기서, 카르보닐 방향족 술폰산 이온으로는 카르보닐 벤젠 술폰산 이온, 카르보닐 나프탈렌 술폰산 이온, 카르보닐 테트라히드로 나프탈렌 술폰산 이온을 들 수 있다. 여기서, 카르보닐 벤젠 술폰산 이온은 하기의 일반식으로 표시된다.



[0052]

[0053] 일반식 (8)에서, X 는 알콕시기, 알케닐옥시기, 알킬닐옥시기, 아릴옥시기, 아미노기, N -알킬 아미노기, N,N -디알킬아미노기, N -아릴아미노기, N -디아릴아미노기로 이루어진 군으로부터 선택된 기 중 어느 하나이다. Y 는 수소 원자, 할로젠 원자, 알킬기, 아릴기, 알콕시기, 아릴옥시기로부터 선택된 기 중 어느 하나이다. 또, m_7 은

치환기(Y)의 수이고, 치환가능한 범위에서 0 이상의 임의의 정수를 취할 수 있다. 또, 술폰산 이온기($[SO_3^-]$ 기) 및 치환기(Y 기)는 치환가능한 범위에서 임의의 장소에 위치할 수 있다.

[0054] 방향족 퀴논 술폰산 이온은, 구체적으로는 벤조퀴논 술폰산 이온, 나프토퀴논 술폰산, 안트라퀴논 술폰산을 말한다.

[0055] 이들 방법으로 얻은 고체 전해질층의 주면에 카본층(4), 은 페이스트층(5)을 형성하여 콘덴서 소자를 얻는다. 얻어진 콘덴서 소자의 양극 리드 부재(10)와 양극 리드 단자(20), 은 페이스트층(5)과 음극 단자(21)를 접속하고, 양극 단자(20)와 음극 단자(21)의 일부를 남기고 콘덴서 소자(8)를 외장 수지(7)로 피복하여, 노출되어 있는 양극 단자(20)와 음극 단자(21)를 외장 수지(7) 표면을 따라 깎아 고체 전해 콘덴서가 완성된다.

[0056] 실시예

[0057] 본 발명의 구체적인 실시예에 대해 설명한다.

[0058] (실시예 1)

[0059] 벨브 작용 금속으로 이루어지고, 양극 리드를 갖춘 양극체(1)의 주면에 유전체 피막(2)을 형성하고, 그 표면에 화학 중합법을 이용해 도전성 고분자층을 형성하였다. 다음에, 피몰을 0.2 mol/ℓ, 알킬 나프탈렌 술폰산 이온을 0.1 mol/ℓ 함유하는 전해 중합액을 이용해 제1 전해 중합층을 형성하고, 그 다음에 피몰을 0.2 mol/ℓ, 플루오로알킬 나프탈렌 폴리술폰산 이온을 0.1 mol/ℓ 함유하는 전해 중합액을 이용한 제2 전해 중합층을 형성하여 고체 전해질층(3)을 형성하였다.

[0060] 상기 고체 전해질층(3)의 표면에 카본층(4), 은 페이스트층(5)을 형성하여 콘덴서 소자(8)를 제작하였다. 또한, 양극 리드(10)에 양극 단자(20), 은 페이스트층(5)에 음극 단자(21)를 각각 접속하고, 양극 단자(20)와 음극 단자(21)의 일부를 남기고 콘덴서 소자(8)를 외장 수지(7)로 피복하여, 노출되어 있는 양극 단자(20)와 음극 단자(21)를 외장 수지(7) 표면을 따라 깎아 고체 전해 콘덴서를 완성시켰다.

[0061] (실시예 2)

[0062] 제2 전해 중합층에 이용하는 도펀트를 플루오로알킬 나프탈렌 폴리술폰산 이온이 아닌 나프탈렌 디술폰산 이온으로 한 것 이외에는 제법, 사용량 모두 실시예 1과 동일하게 하여 고체 전해 콘덴서를 제작하였다.

[0063] (실시예 3)

[0064] 제1 전해 중합층의 형성에 이용하는 도펀트를 알킬 나프탈렌 술폰산 이온이 아닌 알킬 벤젠 술폰산 이온으로 한 것 이외에는 제법, 사용량 모두 실시예 1과 동일하게 하여 고체 전해 콘덴서를 제작하였다.

[0065] (실시예 4)

[0066] 제2 전해 중합층의 형성에 이용하는 도펀트를 플루오로알킬 나프탈렌 폴리술폰산 이온이 아닌 나프탈렌 디술폰산 이온으로 한 것 이외에는 제법, 사용량 모두 실시예 4와 동일하게 하여 고체 전해 콘덴서를 제작하였다.

[0067] (비교예 1)

[0068] 제2 전해 중합층을 형성하지 않는 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 고체 전해 콘덴서를 제작하였다.

[0069] (비교예 2)

[0070] 플루오르 알킬 나프탈렌 술폰산 이온을 0.1 mol/ℓ로, 알킬 나프탈렌 술폰산 이온을 0.1 mol/ℓ로, 피몰을 0.2 mol/ℓ 포함하는 전해액을 이용하여 전해 중합층을 형성한 것 이외에는 비교예 1과 동일하게 하여 고체 전해 콘덴서를 제작했다.

[0071] 상기 모든 실시예 및 비교예에 대해 리플로우 전의 ESR, 255℃에서 리플로우한 후의 ESR 및 누설 전류를 측정하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

[0072]

	리플로우 전의 ESR(mΩ)	리플로우 후의 ESR(mΩ)	누설 전류(μA)
실시예 1	9.2	9.3	14
실시예 2	9.8	10.1	14
실시예 3	9.7	10.2	12
실시예 4	10.4	10.8	11
비교예 1	11.5	12.7	14
비교예 2	9.4	9.6	52

[0073]

표 1에 의해, 실시예 1, 2, 3, 4는 단일한 도펀트를 이용한 비교예 1에 비해 누설 전류는 동일한 정도이지만 ESR가 저감되고 있다. 또, 실시예 1, 2, 3, 4는 비교예 2에 비해 리플로우 전후의 ESR 변화는 동일한 정도이지만 누설 전류가 현저히 적어져 있다. 이로부터, 본 발명의 고체 전해 콘덴서는 누설 전류 특성 및 ESR 특성이 뛰어나고, 또한 내열성이 뛰어난 것을 알 수 있다.

[0074]

이상으로부터, 본 발명에 의하면 화학 중합층에 접하는 전해 중합층에, 누설 전류를 저감시키는 효과가 있는 도펀트를 상기 전해 중합층보다 음극 인출층에 가까운 측에 ESR를 저감시키는 효과를 갖는 도펀트를 이용해 고체 전해 콘덴서를 형성함으로써, 1 종류의 도펀트로 전해 중합층을 1층 밖에 갖지 않는 고체 전해 콘덴서나, 상이한 성질을 갖는 복수종의 도펀트를 혼합시킨 1층의 전해 중합을 갖는 고체 전해 콘덴서에 비해, 누설 전류를 낮게 유지한 채로 ESR 특성 및 내열성이 뛰어난 고체 전해 콘덴서를 제공할 수 있다.

[0075]

상기 실시예는 본 발명을 설명하기 위한 것에 지나지 않으며, 특허청구범위에 기재된 발명을 한정하도록 해석해야 하는 것은 아니다. 본 발명은 특허청구범위 내 및 균등한 의미의 범위 내에서 자유롭게 변경할 수 있다.

[0076]

예를 들면, 실시예에서는 전해 중합에 의한 도전성 고분자층이 2층이지만, 본 발명은 2층으로 한정되지 않고, 3층 및 그 이상으로 하는 것도 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0077]

도 1은 본 발명의 고체 전해 콘덴서의 단면도이다.

[0078]

부호의 설명

[0079]

1; 양극체

[0080]

2; 유전체 피막

[0081]

3; 고체 전해질층

[0082]

4; 카본층

[0083]

5; 은 페이스트층

[0084]

7; 외장 수지

[0085]

8; 콘덴서 소자

[0086]

10; 양극 리드

[0087]

20; 양극 단자

[0088]

21; 음극 단자

도면

도면1

