



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년03월05일
(11) 등록번호 10-1369489
(24) 등록일자 2014년02월21일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01G 9/15 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2008-7006189
(22) 출원일자(국제) 2008년09월02일
심사청구일자 2011년09월02일
(85) 번역문제출일자 2008년03월13일
(65) 공개번호 10-2008-0044289
(43) 공개일자 2008년05월20일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2006/008584
(87) 국제공개번호 WO 2007/031207
국제공개일자 2007년03월22일
(30) 우선권주장
102005043829.6 2005년09월13일 독일(DE)
(56) 선행기술조사문헌
JP11045824 A*
JP2003264127 A*
JP2005123630 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (73) 특허권자
하.제. 스타르크 게엠베하
독일 데-38642 고스라르 임 슐레예케 78-91
(72) 발명자
메르케르 우도
독일 51105 쾰른 인 데어 레텐 36
로베니히 빌프리트
독일 51061 쾰른 뤼츠라흐슈트라쎄 13
부쏘브 클라우스
독일 57250 네트펜 오베를린백 8
(74) 대리인
김성기, 김진희

전체 청구항 수 : 총 26 항

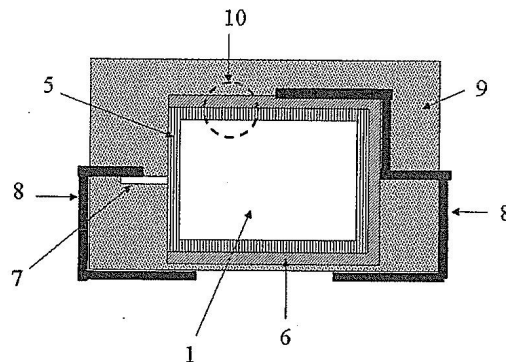
심사관 : 민병조

(54) 발명의 명칭 공칭 전압이 높은 전해질 축전기의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 높은 공칭 전압에 대하여 잔류 전류가 낮고 등가 직류 저항이 낮은 전해질 축전기의 제조 방법, 이 방법으로 제조된 전해질 축전기 및 이러한 전해질 축전기의 용도에 관한 것이다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

- a) 전극 재료의 다공성 전극 바디(2)를 양극 산화시켜 이 전극 재료의 표면을 피복하는 유전체(3)를 형성하는 단계,
- b) 전극 재료의 다공성 전극 바디(2) 및 유전체(3)를 적어도 포함하는 다공성 바디에, 1 이상의 폴리티오펜과 1 이상의 중합체 음이온을 포함하는 전기 전도성 중합체의 입자 B) 및 분산제 D)를 적어도 포함하는 분산물 A)를 도포하는 단계,
- c) 분산제 D)를 적어도 부분적으로 제거, 적어도 부분적으로 경화, 또는 적어도 부분적으로 제거 및 적어도 부분적으로 경화하여, 유전체 표면을 완전히 또는 부분적으로 피복하는 고체 전해질(4)을 형성하는 단계
- 를 적어도 포함하는, 전해질 축전기의 제조 방법으로서,

다공성 전극 바디(2)의 양극 산화 동안 최대 양극 산화 처리 전압이 45 V 이상이고, 분산물 A) 중 전도성 중합체의 입자 B)의 평균 직경이 1~50 nm인 것을 특징으로 하는 전해질 축전기의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 다공성 전극 바디(2)의 양극 산화 동안 최대 양극 산화 처리 전압이 45 내지 1000 V인 것을 특징으로 하는 전해질 축전기의 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 다공성 전극 바디(2)의 양극 산화 동안 최대 양극 산화 처리 전압이 45 내지 500 V인 것을 특징으로 하는 전해질 축전기의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 입자 B)로부터 생성되는 막은 비전기전도율이 건조 상태에서 10 S/cm 초과인 것을 특징으로 하는 전해질 축전기의 제조 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 분산물 A) 중의 전도성 중합체의 입자 B)는 직경 분포 값 d_{90} 이 150 nm 미만인 것을 특징으로 하는 전해질 축전기의 제조 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 분산물 A) 중의 전도성 중합체의 입자 B)는 직경 분포 값 d_{10} 이 1 nm 초과인 것을 특징으로 하는 전해질 축전기의 제조 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 분산물 A)는 금속 양이온 함량이 5,000 mg/kg 미만인 것을 특징으로 하는 전해질 축전기의 제조 방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 분산물 A)는 전이 금속 함량이 1,000 mg/kg 미만인 것을 특징으로 하는 전해질 축전기의 제조 방법.

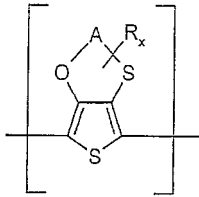
청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 분산물 A)는 철 함량이 1,000 mg/kg 미만인 것을 특징으로 하는 전해질 축전기의 제조 방법.

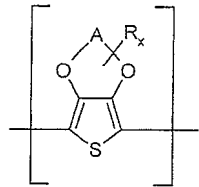
청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 전기 전도성 중합체의 입자 B)는 하기 화학식 I의 반복 단위 또는 하기 화학식 II의 반복 단위를 갖거나 또는 하기 화학식 I의 반복 단위 및 하기 화학식 II의 반복 단위를 갖는 1 이상의 폴리티오펜을 포함하는 것을 특징으로 하는 전해질 축전기의 제조 방법:

화학식 I



화학식 II



상기 화학식들에서,

A는 임의 치환된 C₁-C₅ 알킬렌 라디칼이고,

R은 선형 또는 분지형의 임의 치환된 C₁-C₁₈ 알킬 라디칼, 임의 치환된 C₅-C₁₂-시클로알킬 라디칼, 임의 치환된 C₆-C₁₄-아릴 라디칼, 임의 치환된 C₇-C₁₈-아랄킬 라디칼, 임의 치환된 C₁-C₄-히드록시알킬 라디칼 또는 히드록실 라디칼이며,

x는 0~8의 정수인데,

수 개의 라디칼 R이 A에 결합될 경우 이들은 동일하거나 상이할 수 있다.

청구항 11

제10항에 있어서, 입자 B)에 함유된 전도성 중합체는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)인 것을 특징으로 하는 전해질 축전기의 제조 방법.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서, 중합체 음이온은 중합체 카르복실산 또는 설펜산의 음이온인 것을 특징으로 하는 전해질 축전기의 제조 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 중합체 음이온은 폴리스티렌설펜산의 음이온인 것을 특징으로 하는 전해질 축전기의 제조 방법.

청구항 14

제1항 또는 제2항에 있어서, 분산물 A)는 분산물 D)로서 유기 용매, 물 또는 유기 용매와 물의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 전해질 축전기의 제조 방법.

청구항 15

제1항 또는 제2항에 있어서, 분산물 A)는 가교결합제, 표면 활성 물질 및 추가의 첨가제 중 하나 이상을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전해질 축전기의 제조 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 분산물 A)는 에테르, 락톤, 아마이드 또는 락탐 기를 함유하는 화합물, 설펜, 설펜시드, 당, 당 유도체, 당 알콜, 푸란 유도체 및 2가- 또는 다가 알콜 중 하나 이상을 추가의 첨가제로서 포함하는 것을 특징으로 하는 전해질 축전기의 제조 방법.

청구항 17

제1항 또는 제2항에 있어서, 분산물 A)의 pH는 pH에 민감한 유전체의 경우 4~8로 조절되는 것을 특징으로 하는 전해질 축전기의 제조 방법.

청구항 18

제1항 또는 제2항에 있어서, 분산물 A)의 점도는 $1 \sim 200 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (20°C 및 100 s^{-1} 의 전단 속도에서 측정)인 것을 특징으로 하는 전해질 축전기의 제조 방법.

청구항 19

제1항 또는 제2항에 있어서, 전극 바디(2)의 전극 재료는 밸브 금속 또는 밸브 금속에 필적하는 전기적 특성을 갖는 화합물인 것을 특징으로 하는 전해질 축전기의 제조 방법.

청구항 20

제19항에 있어서, 밸브 금속 또는 밸브 금속에 필적하는 전기적 특성을 갖는 화합물은 탄탈, 니오븀, 알루미늄, 티탄, 지르코늄, 하프늄, 바나듐, 상기 금속 중 1 이상과 다른 원소의 합금 또는 화합물 또는 NbO 또는 NbO와 다른 원소의 합금 또는 화합물인 것을 특징으로 하는 전해질 축전기의 제조 방법.

청구항 21

제19항에 있어서, 전극 재료는 니오븀 또는 NbO가 최고의 물질 함량을 갖는 성분인 재료인 것을 특징으로 하는 전해질 축전기의 제조 방법.

청구항 22

제21항에 있어서, 전극 재료는 니오븀, NbO, 니오븀 산화물 NbO_x (여기서, x는 0.8~1.2의 값을 가질 수 있음), 니오븀 질화물, 니오븀 옥시질화물 또는 이들 재료의 혼합물 또는 이들 재료 중 1 이상과 다른 원소의 합금 또는 화합물인 것을 특징으로 하는 전해질 축전기의 제조 방법.

청구항 23

제1항 또는 제2항에 있어서, 유전체는 밸브 금속의 산화물 또는 밸브 금속에 필적하는 전기적 특성을 갖는 화합물의 산화물인 것을 특징으로 하는 전해질 축전기의 제조 방법.

청구항 24

제1항 또는 제2항에 있어서, 분산물 A)의 도포 및 분산제의 적어도 부분적인 제거, 적어도 부분적인 경화, 또는 적어도 부분적인 제거 및 적어도 부분적인 경화는 수 회 실시하는 것을 특징으로 하는 전해질 축전기의 제조 방법.

청구항 25

제1항 또는 제2항에 있어서, 분산물의 도포 후, 유전체로 피복된 전극 바디의 외면에 존재하는 전도성 중합체의 입자 B) 중 적어도 일부를 제거하는 것을 특징으로 하는 전해질 축전기의 제조 방법.

청구항 26

제1항 또는 제2항에 있어서, 분산물 A)의 도포 및 고체 전해질의 형성 후, 축전기는 추가의 전기 전도성 외부 접속기(5, 6, 8)가 임의로 제공되고, 임의로 접속되고 캡슐화되는 것을 특징으로 하는 전해질 축전기의 제조 방법.

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

명세서

기술분야

- [0001] 본 발명은 높은 공칭 전압에 대하여 잔류 전류가 낮고 등가 직류 저항이 낮은 전해질 축전기의 제조 방법, 이 방법으로 제조된 전해질 축전기 및 이러한 전해질 축전기의 용도에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 대체로, 시판되는 고체 전해질 축전기는 다공성 금속 전극, 금속 표면 상의 산화물 층, 다공성 구조에 포함된 전기 전도성 고체, 외부 전극(접속)(예컨대, 은 층) 및 추가의 전기 접속기 및 밀봉재를 포함한다.
- [0003] 고체 전해질 축전기의 예는 전하 전달 복합체를 갖는 탄탈, 알루미늄, 니오븀 및 니오븀 산화물 축전기 또는 연 망간석, 중합체 고체 전해질이다. 다공성 바디를 사용하면, 표면적이 크기 때문에 매우 높은 축전 용량 밀도, 즉 작은 공간에 걸쳐 높은 전기 축전 용량을 얻을 수 있다는 이점이 있다.
- [0004] π -공액 중합체는 전기 전도율이 높기 때문에 고체 전해질로서 특히 적당하다. π -공액 중합체는 또한 전도성 중합체 또는 합성 금속으로도 불린다. 중합체는 가공성, 중량 및 화학적 개질에 의한 특성의 표적 조절 면에서 금속에 비하여 유리하므로 π -공액 중합체는 점점 경제적 중요성을 얻고 있다. 공지된 π -공액 중합체의 예로는 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리아닐린, 폴리아세틸렌, 폴리페닐렌 및 폴리(p-페닐렌-비닐렌)이 있으며, 공업적으로 사용되는 특히 중요한 폴리티오펜은 종종 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)으로도 불리는 폴리-3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)티오펜인데, 이것은 산화 상태에서 전도성이 매우 높기 때문이다.
- [0005] 전자 공학 기술이 발전함에 따라 등가 직류 저항(ESR)이 매우 낮은 고체 전해질 축전기가 점점 더 필요하다. 그

이유는 집적 회로에서는 예컨대 로직 전압이 강해지고 통합 밀도가 더 높으며 주기 빈도가 증가하기 때문이다. 나아가, 낮은 ESR은 또한 에너지 소모를 낮추는데, 이것은 이동식 배터리로 작동되는 용도에서 특히 유리하다.

- [0006] 유럽 특허 명세서 EP-A-340 512호에는 3,4-에틸렌-1,2-디옥시티오펜으로부터 고체 전해질을 제조하는 것과 산화 중합에 의하여 제조한 양이온성 중합체를 전해질 축전기에서 고체 전해질로서 사용하는 것이 개시되어 있다. 고체 전해질 축전기에서 전하 전달 복합체 또는 이산화망간의 대체물로서 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)은 전기 전도율이 더 높아 축전기의 등가 직류 저항을 낮추며 주파 특성을 개선시킨다.
- [0007] 화학적 계내 중합을 이용하는 이 방법 및 유사 방법의 단점은 이들 방법에 의하면 공칭 전압이 높은 낮은 ESR 및 낮은 잔류 전류의 고체 전해질 축전기를 제조할 수 없다는 것이다.
- [0008] 중합체 고체 전해질의 증착 후, 예컨대 EP-A 899 757호에 개시된 것과 같이 낮은 잔류 전류를 얻기 위하여 축전기의 산화물 층을 종래 방식으로 재형성하여야 한다. 이를 위하여, 축전기를 전해질에 함침시키고 산화물 막의 양극 산화 처리 전압에 상응하는 전기 전압에 노출시킨다.
- [0009] 공칭 전압이 16 V 이상인 중합체 전해질 축전기의 제조에서, 산화물 층의 재형성은 공칭 전압이 증가함에 따라 더 어려워지며 25 V 이상의 공칭 전압에 대하여는 ESR을 심각하게 손상시키지 않고는 더 이상 실시될 수 없다. 더 약한 재형성, 즉 양극 산화 처리 전압 훨씬 아래에서의 재형성은 여전히 문제로 남아 있다. 그러나, 이것은 축전기의 신뢰성을 감소시킨다.
- [0010] 축전기의 파괴 전압은 신뢰도의 측정이다. 파괴 전압은 축전기의 유전체(산화물 층)가 더 이상 전기장 강도를 견디지 못하여 애노드 및 캐소드 사이에서 전기 방전(이것은 축전기에서 누전을 일으킴)이 발생하는 전압이다. 파괴 전압이 높을수록 유전체의 품질이 양호해지므로 축전기의 신뢰성도 또한 높아진다. 축전기의 파괴 전압이 높을수록 사용될 수 있는 공칭 전압이 높아진다.
- [0011] 공칭 전압이 낮은 중합체 축전기에서, 파괴 전압은 양극 산화 처리 전압에 근접하므로 공칭 전압(일반적으로 양극 산화 처리 전압보다 2~4배 낮음)보다 훨씬 높다. 그러나, 공칭 전압이 높은 중합체 고체 전해질 축전기에서, 파괴 전압은 재형성 동안 상기 개시한 문제점 때문에 양극 산화 처리 전압보다 현저히 낮은 수준으로 떨어진다. 그 결과, 이들 축전기의 신뢰성이 감소된다. 따라서, 중합체 고체 전해질 축전기의 파괴 전압을 증가시켜 신뢰성을 증대시키는 것이 바람직하다.
- [0012] 전자 공학의 다수의 사용 분야, 예컨대 자동차 전자 공학 또는 주요 부품에서의 전압 필터링에서는 공칭 전압이 높고 ESR 및 잔류 전류가 낮은, 신뢰성이 높은 고체 전해질 축전기의 사용이 필요하다.
- [0013] 따라서, 공칭 전압이 높으며 등가 직류 저항(ESR)이 낮고 잔류 전류가 낮은 고체 전해질 축전기의 적당한 제조 방법이 필요하다.

발명의 상세한 설명

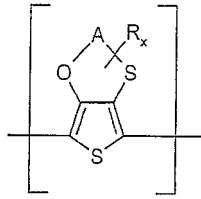
- [0014] 따라서, 본 발명의 목적은 이러한 방법 및 이러한 수단에 의하여 개선된 축전기를 제공하는 것이다.
- [0015] 놀랍게도, 평균 직경이 1~100 nm인 전기 전도성 중합체 입자를 포함하는 분산물을 고체 전해질의 제조에 사용하는 경우 이러한 축전기를 얻을 수 있다는 것을 발견하였다.
- [0016] 놀랍게도, 이러한 입자를 사용하는 경우, 산화물 막의 재형성은 필요하지 않으며 그럼에도 불구하고 축전기의 잔류 전류는 매우 낮다.
- [0017] 따라서, 본 발명은, 적어도
- [0018] a) 전극 재료의 다공성 전극 바디(2)를 양극 산화시켜 이 전극 재료의 표면을 피복하는 유전체(3)를 형성하는 단계,
- [0019] b) 적어도 전극 재료의 다공성 전극 바디(2) 및 유전체(3)를 포함하는 다공성 바디에 적어도 전기 전도성 중합체 입자 B) 및 분산제 D)를 포함하는 분산물 A)를 도포하는 단계,
- [0020] c) 분산제 D)를 적어도 부분적으로 제거 및/또는 경화하여, 유전체 표면을 완전히 또는 부분적으로 피복하는 고체 전해질(4)을 형성하는 단계
- [0021] 를 포함하는 전해질 축전기의 제조 방법을 제공하며, 이 방법은 다공성 전극 바디(2)의 양극 산화 동안 최대 양극 산화 처리 전압이 30 V를 초과하고 분산물 A) 중 전도성 중합체 입자 B)의 평균 직경이 1~100 nm인 것을 특

정으로 한다.

- [0022] 입자 B)의 직경은 초원심분리 측정을 통하여 측정한다. 일반적인 절차는 문헌[*Colloid Polym. Sci.* 267, 1113-1116(1989)]에 개시되어 있다. 분산물 중에서 팽윤되는 입자 B)의 경우, 입도는 팽윤 상태에서 측정한다. 입자 B)의 직경 분포는 입자 직경의 함수로서 분산물 중의 입자의 중량 분포와 관련이 있다.
- [0023] 본 방법에서, 분산물 A) 중 전도성 중합체의 입자 B)는 평균 직경이 바람직하게는 1~80 nm, 특히 바람직하게는 1~50 nm, 매우 특히 바람직하게는 5~40 nm이다.
- [0024] 본 방법에서, 분산물 A) 중 전도성 중합체의 입자 B)는 직경 분포값 d_{90} 이 바람직하게는 150 nm 미만, 특히 바람직하게는 100 nm 미만, 매우 특히 바람직하게는 80 nm 미만, 대단히 바람직하게는 50 nm 미만이다.
- [0025] 본 방법에서, 분산물 A) 중 전도성 중합체의 입자 B)는 직경 분포값 d_{10} 이 바람직하게는 1 nm 초과, 특히 바람직하게는 3 nm 초과, 매우 특히 바람직하게는 5 nm 초과이다.
- [0026] 여기에서, 직경 분포값 d_{10} 은 분산물 A) 중 전도성 중합체의 모든 입자 B)의 총 중량의 10%가 d_{10} 값보다 작거나 또는 d_{10} 값과 동일한 직경을 갖는 입자 B)에 해당할 수 있음을 의미한다. 직경 분포값 d_{90} 은 분산물 A) 중 전도성 중합체의 모든 입자 B)의 총 중량의 90%가 d_{90} 값보다 작거나 또는 d_{90} 값과 동일한 직경을 갖는 입자 B)에 해당할 수 있음을 의미한다.
- [0027] 바람직하게는, 건조 상태에서 그 막의 비전도율이 10 S/cm 초과, 특히 바람직하게는 20 S/cm 초과, 매우 특히 바람직하게는 50 S/cm 초과, 대단히 바람직하게는 100 S/cm 초과, 특히 바람직한 구체예에서는 200 S/cm 초과인 분산물 A)를 사용한다.
- [0028] 공지된 바와 같이, 금속 불순물, 특히 전이 금속은 축전기에서 유전체(산화물 필름)를 손상시킬 수 있다. 이러한 금속 불순물이 축전기의 신뢰성을 떨어뜨리는 것을 방지하기 위하여, 금속 불순물을 거의 함유하지 않는 분산물 A)이 바람직하다.
- [0029] 본 방법에서, 분산물 A)는 바람직하게는 5,000 mg/kg 미만, 특히 바람직하게는 1,000 mg/kg 미만, 매우 특히 바람직하게는 200 mg/kg 미만의 금속 양이온을 함유한다.
- [0030] 본 방법에서, 분산물 A)는 바람직하게는 1,000 mg/kg 미만, 특히 바람직하게는 100 mg/kg 미만, 매우 특히 바람직하게는 20 mg/kg 미만의 전이 금속을 함유한다.
- [0031] 본 방법에서, 분산물 A)는 바람직하게는 1,000 mg/kg 미만, 특히 바람직하게는 100 mg/kg 미만, 매우 특히 바람직하게는 20 mg/kg 미만의 철을 함유한다.
- [0032] 분산물 중 금속의 농도가 낮은 것은 유전체가 고체 전해질의 형성 동안 그리고 차후 축전기의 작동 동안 손상되지 않는다는 큰 이점을 가진다.
- [0033] 본 발명 방법에 의하여 제조된 전해질 축전기에서, 전극 재료는 표면적이 큰 다공성 바디를 형성하며, 예컨대 다공성 소결체 또는 거친 막의 형태이다. 이하에서는, 이러한 다공성 바디를 간단히 전극 바디로 부르기로 한다.
- [0034] 또한 이하에서는 유전체로 피복된 전극 바디를 간단히 산화 전극 바디로 부르기로 한다.
- [0035] 또한 이하에서는 유전체로 피복되고 고체 전해질로 전체가 또는 일부가 피복된 전극 바디를 간단히 축전기 바디로 부르기로 한다.
- [0036] 축전기 바디의 외면은 축전기 바디의 외측 면을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0037] 본 발명에서, 중합체라는 용어는 1 이상의 동일하거나 상이한 반복 단위를 갖는 모든 화합물을 포함한다.
- [0038] 전도성 중합체는 여기서는 특히 산화 또는 환원 후 전기 전도성을 갖는 π -공액 중합체의 화합물류를 의미하는 것으로 이해된다. 바람직하게는, 전도성 중합체는 산화 후 $1 \mu\text{S cm}^{-1}$ 이상 정도의 전기 전도성을 갖는 π -공액 중합체를 의미하는 것으로 이해된다.
- [0039] 분산물 A) 중 전기 전도성 중합체 입자 B)는 바람직하게는 임의 치환된 폴리티오펜, 폴리피롤 또는 폴리아닐린을 포함한다.

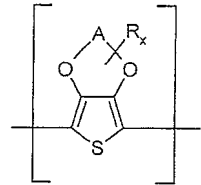
[0040] 특히 바람직하게는, 전기 전도성 중합체 입자 B)는 1 이상의 하기 화학식 I의 반복 단위 또는 하기 화학식 II의 반복 단위 또는 하기 화학식 I 및 II의 반복 단위를 갖는 1 이상의 폴리티오펜을 포함한다:

화학식 I



[0041]

화학식 II



[0042]

[0043] 상기 화학식들에서,

[0044] A는 임의 치환된 C₁-C₅ 알킬렌 라디칼이고,

[0045] R은 선형 또는 분지형의 임의 치환된 C₁-C₁₈ 알킬 라디칼, 임의 치환된 C₅-C₁₂-시클로알킬 라디칼, 임의 치환된 C₆-C₁₄-아릴 라디칼, 임의 치환된 C₇-C₁₈-아랄킬 라디칼, 임의 치환된 C₁-C₄-히드록시알킬 라디칼 또는 히드록실 라디칼이며,

[0046] x는 0~8의 정수인데,

[0047] 수 개의 라디칼 R이 A에 결합될 경우 이들은 동일하거나 상이할 수 있다.

[0048] 화학식 I 및 II는 x개의 치환기 R이 알킬렌 라디칼 A에 결합될 수 있음을 의미하는 것으로 이해되어야 한다.

[0049] 화학식 I의 반복 단위 또는 화학식 II의 반복 단위 또는 화학식 I 및 II(여기서, A는 임의 치환된 C₂-C₃-알킬렌 라디칼을 나타내고 x는 0 또는 1을 나타냄)의 반복 단위를 갖는 폴리티오펜이 특히 바람직하다.

[0050] 임의 치환된 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)은 고체 전해질의 전도성 중합체로서 매우 특히 바람직하다.

[0051] 본 발명에서, 접두어 폴리-는 1 이상의 동일하거나 상이한 반복 단위가 중합체 또는 폴리티오펜에 함유되어 있음을 의미하는 것으로 이해되어야 한다. 폴리티오펜은 화학식 I 또는 화학식 II 또는 화학식 I 및 II의 반복 단위를 총 n개(여기서, n은 2~2000, 바람직하게는 2~100의 정수임) 함유한다. 화학식 I 및/또는 II의 반복 단위는 각 경우 폴리티오펜에서 동일하거나 상이할 수 있다. 각 경우 화학식 I 또는 II 또는 I 및 II의 동일한 반복 단위를 갖는 폴리티오펜이 바람직하다.

[0052] 폴리티오펜은 바람직하게는 각 경우 말단기에 H를 가진다.

[0053] 본 발명에서, C₁-C₅ 알킬렌 라디칼은 바람직하게는 메틸렌, 에틸렌, n-프로필렌, n-부틸렌 또는 n-펜틸렌이다. C₁-C₁₈ 알킬 R은 바람직하게는 선형 또는 분지형 C₁-C₁₈ 알킬 라디칼, 예컨대, 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-옥타데실이고, C₅-C₁₂ 시클로알킬 라디칼 R은 예컨대 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸, 시클로노닐 또는 시클로데실을 나타내며, C₅-C₁₄ 아릴 라디칼 R은 예컨대 페닐 또는 나프틸을 나타내고, C₇-C₁₈ 아랄킬 라디칼 R은 예컨대 벤질, o-, m-, p-톨릴, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4-, 3,5-크실릴 또는 메시틸을 나타낸다. 상기 리스트는 본 발명을 예시하는 것이며 한정적인 것으로 해석되어서는 안된다.

- [0054] 본 발명에서, 라디칼 A 및/또는 라디칼 R의 가능한 임의의 추가 치환기는 다수의 유기 기, 예컨대 알킬, 시클로 알킬, 아릴, 아랄킬, 알콕시, 할로젠, 에테르, 티오에테르, 디설파이드, 설펝시드, 설펝, 설펝네이트, 아미노, 알데히드, 케토, 카르복실산 에스테르, 카르복실산, 카르보네이트, 카르복실레이트, 시아노, 알킬실란 및 알콕 시실란 기, 및 카르복사미드 기이다.
- [0055] 폴리아닐린 또는 폴리피롤에 대한 가능한 치환기는 예컨대 상기 열거한 라디칼 A 및 R 및/또는 라디칼 A 및 R의 추가의 치환기이다. 비치환 폴리아닐린이 바람직하다.
- [0056] 본 발명의 범위는 상기에 나타내고 하기에 기재하며, 일반적이거나 또는 또한 소위 특정 범위와 바람직한 범위 사이의 임의의 소정의 조합 내에 있는 서로에 대해 바람직한 범위 내에 있다고 언급되는 모든 라디칼 정의, 변수 및 설명을 포함한다.
- [0057] 바람직한 방법에서 고체 전해질로서 사용되는 폴리티오펜은 중성 또는 양이온성일 수 있다. 바람직한 구체예에서 이들은 양이온성인데, "양이온성"은 폴리티오펜 주사슬 상에 있는 전하만을 의미한다. 라디칼(R)의 치환기에 따라, 폴리티오펜은 구조 단위에 양전하 및 음전하를 가질 수 있으며, 양전하는 폴리티오펜 주사슬에 있고 음전하는 임의로 설펝네이트 또는 카르복실레이트 기에 의하여 치환된 라디칼(R)에 있다. 여기에서, 폴리티오펜 주사슬의 양전하는 라디칼(R)에 임의로 존재하는 음이온성 기에 의하여 부분적으로 또는 완전히 만족될 수 있다. 전체적으로 보아, 폴리티오펜은 이러한 경우에 양이온성, 중성 또는 심지어 음이온성일 수 있다. 그럼에도 불구하고, 본 발명에서, 폴리티오펜 주사슬 상의 양이온이 결정적이므로, 이들은 모두 양이온성 폴리티오펜으로 간주된다. 양전하는 그 정확한 수 및 위치를 명확히 결정할 수 없으므로 화학식에 표시되지 않는다. 그러나, 양전하의 수는 1 이상 n [여기서, n 은 폴리티오펜 내 (동일하거나 상이한) 모든 반복 단위의 총수임] 이하이다.
- [0058] 양전하를 보상하기 위하여, 이것이 임의로 설펝네이트로 또는 카르복실레이트로 치환된, 따라서 음으로 하전된 라디칼(R)에 의하여 이미 행해진 것이 아닐 경우, 양이온성 폴리티오펜은 카운터 음이온으로서 음이온을 필요로 한다.
- [0059] 카운터 이온은 단량체 음이온 또는 중합체 음이온일 수 있는데, 후자는 이하에서는 폴리음이온으로도 언급된다.
- [0060] 중합체 음이온은 막형성에 공헌하며 그 크기로 인하여 열에 더 안정한 전기 전도성 막을 유도하므로 단량체 음이온보다 바람직하다.
- [0061] 여기서 중합체 음이온은 예컨대 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산 또는 폴리말레산과 같은 중합체 카르복실산, 또는 폴리스티렌설펝산 및 폴리비닐설펝산과 같은 중합체 설펝산의 음이온일 수 있다. 이들 폴리카르복실산 및 폴리설펝산도 비닐카르복실산 및 비닐설펝산과 다른 중합 가능한 단량체, 예컨대 아크릴산 에스테르 및 스티렌의 공중합체일 수도 있다.
- [0062] 중합체 카르복실산 또는 설펝산의 음이온이 언급된 입자 B)에서 중합체 음이온으로서 바람직하다.
- [0063] 폴리스티렌설펝산의 음이온(PSS)이 중합체 음이온으로서 특히 바람직하다.
- [0064] 폴리음이온을 공급하는 폴리산의 분자량은 바람직하게는 1,000~2,000,000, 특히 바람직하게는 2,000~500,000이다. 예컨대 폴리스티렌설펝산 및 폴리아크릴산과 같은 폴리산 또는 이들의 알칼리 금속염은 시중에서 구입할 수 있거나 또는 공지된 방법으로 제조할 수 있다[예컨대 문헌(Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie, vol. E 20 Makromolekulare Stoffe, part 2, (1987), p.1141 이하) 참조].
- [0065] 분산물 A)는 중합체 음이온(들) 및 전기 전도성 중합체를 특히 0.5:1~50:1, 바람직하게는 1:1~30:1, 특히 바람직하게는 2:1~20:1의 중량비로 포함할 수 있다. 전기 전도성 중합체의 중량은 여기서는 사용되는 단량체의 중량에 상응하며, 중합 동안 완전한 전환이 일어난다고 가정한다.
- [0066] 단량체 음이온으로서 작용하는 음이온은 예컨대 C_1 - C_{20} -알칸설펝산, 예컨대 메탄-, 에탄-, 프로판- 부탄- 또는 도데칸설펝산과 같은 고급 설펝산, 지방족 퍼플루오로설펝산, 예컨대 트리플루오로메탄설펝산, 퍼플루오로부탄설펝산 또는 퍼플루오로옥탄설펝산, 지방족 C_1 - C_{20} -카르복실산, 예컨대 2-에틸헥실카르복실산, 지방족 퍼플루오로카르복실산, 예컨대 트리플루오로아세트산 또는 퍼플루오로옥탄산, C_1 - C_{20} -알킬기로 임의 치환된 방향족 설펝산, 예컨대 벤젠설펝산, o-톨루엔설펝산, p-톨루엔설펝산 또는 도데실벤젠설펝산 및 시클로알칸설펝산, 예컨대 캄포르설펝산 또는 테트라플루오로보레이트, 헥사플루오로포스페이트, 퍼클로레이트, 헥사플루오로안티모네이트, 헥사플루오로아르세네이트 또는 헥사클로로안티모네이트의 음이온이다.

- [0067] p-톨루엔설펜산, 메탄설펜산 또는 캄포르설펜산의 음이온이 단량체 음이온으로서 바람직하다.
- [0068] 당업자는 전하 보상을 위한 카운터-이온으로서 음이온을 함유하는 양이온성 폴리티오펜을 종종 폴리티오펜/(폴리)음이온 복합체로도 부른다.
- [0069] 분산물 A)는 1 이상의 분산제 D)를 포함할 수 있다. 예컨대 이하의 용매, 즉 메탄올, 에탄올, i-프로판올 및 부탄올과 같은 지방족 알콜; 아세톤 및 메틸 에틸 케톤과 같은 지방족 케톤; 에틸 아세테이트 및 부틸 아세테이트와 같은 지방족 카르복실산; 톨루엔 및 크실렌과 같은 방향족 탄화수소; 헥산, 헵탄 및 시클로헥산과 같은 지방족 탄화수소; 염화메틸렌 및 디클로로에탄과 같은 염화탄화수소; 아세토니트릴과 같은 지방족 니트릴; 디메틸설펜폭시드 및 설펜란과 같은 지방족 설펜폭시드 및 설펜란; 메틸아세트아미드, 디메틸아세트아미드 및 디메틸포름아미드와 같은 지방족 카르복실산 아미드; 및 디에틸 에테르 및 아니솔과 같은 지방족 및 방향지방족 에테르를 분산제 D)로서 언급할 수 있다. 나아가, 물 또는 물과 상기 유기 용매의 혼합물도 또한 분산제 D)로서 사용할 수 있다.
- [0070] 바람직한 분산제 D)는 물 또는 알콜, 예컨대 메탄올, 에탄올, i-프로판올 및 부탄올과 같은 기타 양성자성 용매, 및 물과 이들 알콜의 혼합물이며, 물이 특히 바람직한 용매이다.
- [0071] 분산물 A)는 예컨대 이온성 및 비이온성 계면활성제와 같은 표면 활성 물질 또는 접착 촉진제, 예컨대 유기작용성 실란 또는 이의 가수분해물, 예컨대 3-글리시독시프로필트리알콕시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-머캅토프로필트리에톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, 비닐트리에톡시실란 또는 옥틸트리에톡시실란, 가교결합제, 예컨대 멜라민 화합물, 차폐된 이소시아네이트, 작용성 실란(예컨대, 테트라에톡시실란, 예컨대 테트라에톡시실 또는 에폭시실란을 베이스로 하는 알콕시실란 가수분해물, 예컨대 3-글리시독시프로필트리알콕시실란), 폴리우레탄, 폴리아크릴레이트 또는 폴리올레핀 분산물과 같은 추가의 성분을 더 포함할 수 있다.
- [0072] 분산물 A)는 바람직하게는 전도성을 증가시키는 추가의 첨가제, 예컨대 에테르기를 함유하는 화합물(예, 테트라히드로푸란), 락톤기를 함유하는 화합물(예, γ -부티로락톤 및 γ -발레로락톤), 아미드 또는 락탐 기를 함유하는 화합물(예, 카프로락탐, N-메틸카프로락탐, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드(DMF), N-메틸포름아미드, N-메틸포름아닐리드, N-메틸피롤리돈(NMP), N-옥틸피롤리돈 및 피롤리돈), 설펜 및 설펜폭시드[예, 설펜란(테트라메틸렌 설펜) 및 디메틸설펜폭시드(DMSO)], 당 또는 당 유도체(예, 수크로즈, 글루코스, 프룩토스 및 락토스), 당 알콜(예, 소르비톨 및 만니톨), 푸란 유도체(예, 2-푸란카르복실산 및 3-푸란카르복실산) 및/또는 2가 또는 다가 알콜(예, 에틸렌 글리콜, 글리세롤 및 디- 및 트리에틸렌 글리콜)을 포함한다. 테트라히드로푸란, N-메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈, 에틸렌 글리콜, 디메틸설펜폭시드 또는 소르비톨이 전도성 증가 첨가제로서 특히 바람직하게 사용된다.
- [0073] 분산물 A)는 폴리비닐 아세테이트, 폴리카르보네이트, 폴리비닐부티랄, 폴리아크릴산 에스테르, 폴리메타크릴산 에스테르, 폴리스티렌, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐 클로라이드, 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 폴리에테르, 폴리에스테르, 실리콘 또는 스티렌/아크릴산 에스테르, 비닐 아세테이트/아크릴산 에스테르 및 에틸렌/비닐 아세테이트 공중합체와 같은 유기 용매 중에 가용성인 1 이상의 유기 바인더, 또는 예컨대 폴리비닐 알콜과 같은 수용성 바인더를 더 포함할 수 있다.
- [0074] 분산물 A)의 pH는 1~14일 수 있으며, pH 1~8이 바람직하다. 예컨대 알루미늄 산화물 또는 니오븀 산화물과 같은 부식에 민감한 유전체에 대하여는, 유전체를 손상시키지 않기 위하여, pH 4~8의 분산물이 바람직하다.
- [0075] 예컨대 염기 또는 산을 분산물에 첨가하여 pH를 조절할 수 있다. 분산물의 막 형성을 해치지 않으며, 고온, 예컨대 솔더링 온도에서 휘발성이 아니어서 이러한 조건하에 고체 전해질 중에 남아 있는 첨가제, 예컨대 2-디메틸아미노에탄올, 2,2'-이미노디에탄올 또는 2,2'2"-니트릴로트리에탄올과 같은 염기 및 폴리스티렌설펜산과 같은 산이 바람직하다.
- [0076] 분산물 A)의 점도는 적용 방법에 따라 0.1~500 mPa·s(100 s⁻¹의 전단 속도 및 20℃에서 측정할 경우)일 수 있다. 점도는 바람직하게는 1~200 mPa·s, 특히 바람직하게는 1~100 mPa·s, 매우 특히 바람직하게는 3~50 mPa·s이다.
- [0077] **도면의 간단한 설명**
- [0078] 도 1은 축전기 바디(1), 임의로 존재하는 전도성 외층(5), 흑연/은 층(6), 전극 바디(2)와의 와이어 접속기(7), 외부 접속기(8), 밀봉재(9), 상세 도해(10)를 포함하는 탄탈 축전기의 예에 의하여 고체 전해질 축전기의 제작

을 나타낸 도해이다.

- [0079] 도 2는 도 1의 상세 도해(10)의 확대도로서, 상세 도해(10), 다공성 전극 바디(애노드)(2), 유전체(3), 고체 전해질(캐소드)(4), 임의로 존재하는 전도성 외층(5), 흑연/은 층(6)을 포함하는 탄탈 축전기의 층 제작의 도해이다.
- [0080] 원칙적으로, 본 발명에 따른 이러한 전해질 축전기는 다음과 같이 제조할 수 있다: 먼저 예컨대 표면적이 넓은 밸브 금속 분말을 압착 및 소결하여 다공성 전극 바디를 얻는다. 이 절차에서, 바람직하게는 밸브 금속, 예컨대 탄탈로 된 전기 접속 와이어도 또한 종래의 방식으로 전극 바디로 압착한다. 대안적으로는, 또한 금속 막을 에칭하여 다공성 막을 얻을 수 있다.
- [0081] 이후, 양극 산화에 의하여 전극 바디를 유전체, 즉 산화물층으로 피복한다. 이어서, 본 발명에 따르면, 적어도 전기 전도성 중합체 입자 B) 및 분산제 D)를 포함하는 분산물 A)를 산화된 전극 바디에 도포하고 분산제 D)를 적어도 부분적으로 제거 및/또는 경화하여 고체 전해질을 형성한다. (도 1 및 도 2에서 전도성 외층(5)으로 불리는) 추가의 층을 임의로 축전기 바디의 외층에 도포한다. 흑연 및 은과 같이 전도성이 양호한 층으로 피복하거나 또는 금속성 캐소드 바디는 전류를 전도하는 전극으로서 작용한다. 끝으로, 축전기를 접속 및 밀봉한다.
- [0082] 전극 재료가 밸브 금속 및 밸브 금속에 필적하는 전기적 특성을 갖는 화합물인 것을 특징으로 하는 전해질 축전기의 제조 방법도 바람직하다.
- [0083] 본 발명에서, 밸브 금속은 그 산화물 층이 두 방향으로의 전류 흐름을 가능한 동일하지 않게 하는 금속을 의미하는 것으로 이해되어야 한다. 즉 전압을 애노드에 인가할 경우, 밸브 금속의 산화물 층은 전류 흐름을 차단하는 반면, 전압을 캐소드에 인가할 경우, 고전류가 발생하며 이것이 산화물층을 파괴할 수 있다. 밸브 금속은 Be, Mg, Al, Ge, Si, Sn, Sb, Bi, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta 및 Nb 뿐만 아니라 이들 금속 중 1 이상과 다른 원소의 화합물 또는 합금을 포함한다. 밸브 금속의 가장 잘 알려진 대표예는 Al, Ta 및 Nb이다. 밸브 금속에 필적하는 전기적 특성을 갖는 화합물은, 산화될 수 있고 그 산화물 층이 상기 개시한 특성을 갖는, 금속 전도성을 갖는 화합물이다. 예컨대, NbO는 금속 전도성을 가지지만 일반적으로 밸브 금속으로 간주되지 않는다. 그러나, 산화된 NbO 층은 밸브 금속 산화물 층의 일반적인 특성을 가지므로, NbO 또는 NbO와 다른 원소의 화합물 또는 합금은 밸브 금속에 필적하는 전기적 특성을 갖는 이러한 화합물의 일반적인 예이다.
- [0084] 탄탈, 알루미늄 전극 재료 및 니오븀 또는 니오븀 산화물을 베이스로 하는 전극 재료가 바람직하다.
- [0085] 니오븀 또는 니오븀 산화물을 베이스로 하는 전극 재료는 니오븀 또는 니오븀 산화물이 최고의 물질 함량을 갖는 성분인 재료를 의미하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0086] 니오븀 또는 니오븀 산화물을 베이스로 하는 전극 재료는 바람직하게는 니오븀(NbO), 니오븀 산화물(NbO_x)(여기서, x는 0.8~1.2일 수 있음), 니오븀 질화물, 니오븀 옥시질화물 또는 이들 재료의 혼합물, 또는 이들 재료 중 1 이상과 다른 원소의 화합물 또는 합금이다.
- [0087] 바람직한 합금은 예컨대 Be, Mg, Al, Ge, Si, Sn, Sb, Bi, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta 또는 W와 같은 1 이상의 밸브 금속과의 합금이다.
- [0088] 따라서, 용어 "산화성 금속"은 금속만을 의미하는 것이 아니라 금속 전도성을 가지며 산화될 수 있는 한 금속과 다른 원소의 합금 또는 화합물도 의미한다.
- [0089] 산화성 금속을 예컨대 분말형으로 소결하여 다공성 전극 바디를 얻거나, 또는 다공성 구조체를 금속 바디에 임프레스한다. 임프레스는 예컨대 막의 에칭에 의하여 실시할 수 있다.
- [0090] 다공성 전극 바디는 적당한 전해질 중에서 양극 산화시킨다. 적당한 전해질은 예컨대 인산, 황산, 질산, 붕산, 아세트산 또는 아디프산과 같은 희석산 또는 예컨대 인산나트륨, 아세트산나트륨, 아디프산암모늄 또는 사붕산나트륨 10수화물과 같은 산 염의 용액이다. 전해질에 첨가제 또는 예컨대 비교적 다량의 알콜, 예컨대 메탄올, 에탄올, 부탄올 또는 글리콜 또는 케톤을 함유시켜 산화물 막의 질을 개선시킬 수 있다.
- [0091] 양극 산화에서, 예컨대 전해질에 함침시킨 다공성 전극 바디는 전압의 인가로 산화된다. 이러한 전압(양극 산화 처리 전압이라고도 함)의 수준은 얻어지는 산화물 층의 두께 또는 차후 축전기의 공칭 전압에 따라 달라진다.
- [0092] 일반적으로 공칭 전압보다 높은 양극 산화 처리 전압을 선택하여, 잔류 전류를 낮추고 축전기의 신뢰성을 높인

다. 공칭 전압보다 높지만 공칭 전압의 5배보다는 낮은 양극 산화 처리 전압이 바람직하며, 공칭 전압보다 높지만 공칭 전압의 4배보다는 낮은 양극 산화 처리 전압이 특히 바람직하고, 공칭 전압보다 높지만 공칭 전압의 3배보다는 낮은 양극 산화 처리 전압이 매우 특히 바람직하며, 공칭 전압보다 높지만 공칭 전압의 2배보다는 낮은 양극 산화 처리 전압이 대단히 바람직하다. 바람직한 양극 산화 처리 전압은 30~1,000 V, 특히 바람직하게는 45~500 V, 매우 특히 바람직하게는 70~500 V, 대단히 바람직하게는 100~500 V이다.

- [0093] 양극 산화 동안, 양극 산화 처리 전압은 예컨대 일정하거나 또는 맥동하거나 또는 연속적으로 증가될 수 있다. 여기서, 발생하는 최대 양극 산화 처리 전압이 산화물의 막 두께를 결정한다.
- [0094] 산화물의 막 두께는 산화물의 특성인 층 형성 인자(k)로부터 얻어지며, 최대 양극 산화 처리 전압은 이하의 수학적식으로부터 얻어진다:
- [0095] 산화물의 막 두께 = $k \times$ 최대 양극 산화 처리 전압
- [0096] 식 중, 최대 양극 산화 처리 전압은 V로 나타내며 층 형성 인자(k)는 nm/V로 나타낸다.
- [0097] 예컨대, k는 알루미늄 산화물의 경우 1.2 nm/V, 탄탈 산화물의 경우 1.8 nm/V, 니오븀 산화물의 경우 2.8 nm/V이다.
- [0098] 예컨대, 전극 재료가 알루미늄계인 축전기의 산화물 막 두께는 바람직하게는 30 nm 초과, 특히 바람직하게는 50 nm 초과, 매우 특히 바람직하게는 80 nm 초과, 대단히 바람직하게는 110 nm 초과이다.
- [0099] 예컨대, 전극 재료가 탄탈계인 축전기의 산화물 막 두께는 바람직하게는 50 nm 초과, 특히 바람직하게는 80 nm 초과, 매우 특히 바람직하게는 120 nm 초과, 대단히 바람직하게는 170 nm 초과이다.
- [0100] 예컨대, 전극 재료가 니오븀 또는 니오븀 산화물계인 축전기의 산화물 막 두께는 바람직하게는 80 nm 초과, 특히 바람직하게는 130 nm 초과, 매우 특히 바람직하게는 190 nm 초과, 대단히 바람직하게는 260 nm 초과이다.
- [0101] 비전하가 바람직하게는 500~200,000 $\mu\text{C/g}$, 특히 바람직하게는 1,000~100,000 $\mu\text{C/g}$, 매우 특히 바람직하게는 1,000~50,000 $\mu\text{C/g}$ 인 금속 분말을 전극 바디의 제조에 사용한다.
- [0102] 여기에서, 비전하는 다음과 같이 계산한다:
- [0103] 비전하 = (축전 용량 * 양극 산화 처리 전압)/산화된 전극 바디의 중량.
- [0104] 여기에서, 축전 용량은 수성 전해질 중 120 Hz에서의 산화된 전극 바디의 축전 용량으로부터 얻는다. 여기서 전해질의 전기 전도성은 120 Hz에서 측정된 전해질의 전기 저항으로 인한 축전 용량 강하가 일어나지 않도록 충분히 높다. 예컨대, 측정에는 18% 농도의 수성 황산 전해질을 사용한다.
- [0105] 사용되는 전극 바디의 다공도는 10~90%, 바람직하게는 30~80%, 특히 바람직하게는 50~80%이다.
- [0106] 다공성 전극 바디의 평균 공극 직경은 10~10,000 nm, 바람직하게는 50, 5,000 nm, 특히 바람직하게는 100~3,000 nm이다.
- [0107] 따라서, 본 발명은 특히 바람직하게는, 밸브 금속 또는 밸브 금속에 필적하는 전기적 특성을 갖는 화합물이 탄탈, 니오븀, 알루미늄, 티탄, 지르코늄, 하프늄, 마나듐, 이들 금속 중 1 이상과 다른 원소의 합금 또는 화합물, NbO 또는 NbO와 다른 원소의 합금 또는 화합물인 것을 특징으로 하는, 전해질 축전기의 제조 방법을 제공한다.
- [0108] 유전체는 바람직하게는 전극 재료의 산화물을 포함한다. 이것은 임의로 추가의 원소 및/또는 화합물을 포함한다.
- [0109] 산화된 전극 바디의 축전 용량은 유전체의 표면적 및 두께, 그리고 유전체의 성질에 따라 달라진다. 비전하는 산화된 전극 바디의 단위 중량당 수용할 수 있는 전하량을 측정한 것이다. 비전하는 다음과 같이 계산된다:
- [0110] 비전하 = (축전 용량 * 공칭 전압)/산화된 전극 바디의 중량.
- [0111] 축전 용량은 120 Hz에서 측정된 마감처리된 축전기의 축전 용량으로부터 얻으며, 공칭 전압은 축전기의 특정 작동 전압(정격 전압)이다. 산화된 전극 바디의 중량은 중합체, 접속기 및 밀봉재를 제외하고 유전체로 피복된 다공성 전극 재료의 순수 중량을 가리킨다.
- [0112] 본 발명 방법에 따라 제조된 전해질 축전기의 비전하는 바람직하게는 100~100,000 $\mu\text{C/g}$, 특히 바람직하게는

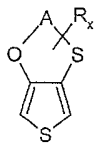
500~75,000 $\mu\text{C/g}$, 매우 특히 바람직하게는 500~30,000 $\mu\text{C/g}$ 이다.

[0113] 전해질 축전기의 공칭 전압은 바람직하게는 15 V 초과, 특히 바람직하게는 19 V 초과, 매우 특히 바람직하게는 24 V 초과, 대단히 바람직하게는 34 V 초과이다.

[0114] 분산물 중 입자 B)의 전도성 중합체의 제조를 위한 전구체(또한, 이하 전구체라 함)는 해당 단량체 또는 이의 유도체를 의미하는 것으로 이해된다. 각종 전구체 혼합물도 사용할 수 있다. 적당한 단량체 전구체는 예컨대 임의 치환된 티오펜, 피롤 또는 아닐린, 바람직하게는 임의 치환된 티오펜, 특히 바람직하게는 임의 치환된 3,4-알킬렌디옥시티오펜이다.

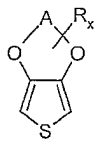
[0115] 예로서 언급할 수 있는 치환된 3,4-알킬렌디옥시티오펜은 하기 화학식 III 또는 하기 IV의 화합물 또는 하기 화학식 III 및 IV의 티오펜의 혼합물이다:

화학식 III



[0116]

화학식 IV



[0117]

[0118] 상기 화학식들에서,

[0119] A는 임의 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_5$ -알킬렌 라디칼, 바람직하게는 임의 치환된 $\text{C}_2\text{-C}_3$ -알킬렌 라디칼이고,

[0120] R은 선형 또는 분지형의 임의 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -알킬 라디칼, 바람직하게는 선형 또는 분지형의 임의 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -알킬 라디칼, 임의 치환된 $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ -시클로알킬 라디칼, 임의 치환된 $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ -아릴 라디칼, 임의 치환된 $\text{C}_7\text{-C}_{18}$ -아랄킬 라디칼, 임의 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -히드록시알킬 라디칼, 바람직하게는 임의 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_2$ -히드록시알킬 라디칼, 또는 히드록실 라디칼이며,

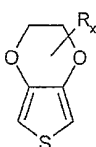
[0121] x는 0~8, 바람직하게는 0~6, 특히 바람직하게는 0 또는 1의 정수인데,

[0122] 수 개의 라디칼 R이 A에 결합된 경우, 이들은 동일하거나 상이할 수 있다.

[0123] 임의 치환된 3,4-에틸렌디옥시티오펜은 매우 특히 바람직한 단량체 전구체이다.

[0124] 예로서 언급할 수 있는 치환된 3,4-에틸렌디옥시티오펜은 하기 화학식 V의 화합물이다:

화학식 V



[0125]

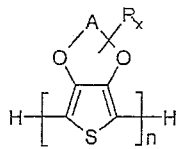
[0126] 상기 화학식에서,

[0127] R 및 x는 화학식 III 및 IV에 대하여 정의한 의미이다.

[0128] 본 발명에서, 이들 단량체 전구체의 유도체는 예컨대 이들 단량체 전구체의 이량체 또는 삼량체와 같은 의미로서 이해된다. 단량체 전구체의 고분자량 유도체, 즉 사량체, 오량체 등도 가능한 유도체이다.

[0129] 예로서 언급할 수 있는 치환된 3,4-알킬렌디옥시티오펜의 유도체는 하기 화학식 VI의 화합물이다:

화학식 VI



[0130]

[0131]

[0132]

[0133]

[0134]

[0135]

[0136]

[0137]

[0138]

[0139]

[0140]

[0141]

[0142]

[0143]

[0144]

[0145]

[0146]

[0147]

상기 화학식에서,

n은 2~20, 바람직하게는 2~6, 특히 바람직하게는 2 또는 3의 정수이고,

A, R 및 x는 화학식 III 및 IV에 대하여 정의된 의미이다.

유도체는 동일하거나 상이한 단량체 단위로부터 구성될 수 있으며 순수한 형태로, 서로 혼합하여 및/또는 단량체 전구체와의 혼합물로 사용될 수 있다. 이들 전구체의 산화 또는 환원 형태도 또한, 중합 동안 상기 열거한 전구체의 경우에서와 동일한 전도성 중합체가 형성되는 한, 본 발명에서 "전구체"에 포함된다.

상기 전구체, 특히 티오펜, 바람직하게는 3,4-알킬렌디옥시티오펜의 가능한 치환기는 화학식 III 및 IV에서 R에 대해 언급한 라디칼이다.

피롤 및 아닐린에 대한 가능한 치환기는 예컨대 상기 언급한 라디칼 A 및 R 및/또는 라디칼 A 및 R의 추가 치환기이다.

라디칼 A 및/또는 라디칼 R의 가능한 임의의 추가 치환기는 화학식 I 및 II와 관련하여 언급한 유기 기이다.

전도성 중합체 및 이의 유도체의 제조를 위한 단량체 전구체의 제조 방법은 당업자에게 공지되어 있으며, 예컨대 문헌[L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik & J. R. Reynolds, Adv. Mater. 12 (2000) 481-494 및 여기에 인용된 문헌]에 개시되어 있다.

사용될 폴리티오펜의 제조에 필요한 화학식 III의 3,4-알킬렌옥시티아티오펜은 당업자에게 공지이거나 또는 공지된 방법(예컨대, P. Blanchard, A. Cappon, E. Levillain, Y. Nicolas, P. Frere 및 J. Roncali, Org. Lett. 4(4), 2002, 607-609 페이지)으로 제조할 수 있다.

상기 개시된 전구체로부터의 분산물의 제조는 예컨대 EP-A 440 957호(미국 5,300,575호)에 언급된 것과 유사한 조건하에 실시한다. 분산물의 제조에 대한 개선된 변형은 무기 염 함량 또는 이의 일부를 제거하기 위한 이온 교환제의 사용이다. 이러한 변형은 예컨대 DE-A 19 627 071호(미국 6,376,105호)에 개시되어 있다. 예컨대 이온 교환제를 생성물과 함께 교반하거나 또는 생성물을 이온 교환제로 충전된 칼럼으로 이송한다. 예컨대, 이온 교환제를 사용함으로써, 상기 개시된 저함량의 금속을 얻을 수 있다.

분산물 A) 중 입자 B)의 입도는 예컨대 탈염 후 고압 균질화기에 의하여 감소시킬 수 있다. 또한, 이 조작을 반복하여 효과를 증대시킬 수 있다. 특히 100~2,000 bar의 고압이 입도를 크게 감소시키는 데 유리하다고 입증되었다.

폴리아닐린/폴리음이온 또는 폴리티오펜/폴리음이온 복합체를 제조한 다음 1 이상의 용매(들) 중에 분산 또는 재분산시키는 것도 가능하다.

분산물 A) 중 전기전도성 중합체 입자 B)의 고형분 함량은 0.1~90 중량%, 바람직하게는 0.5~30 중량%, 매우 특히 바람직하게는 0.5~10 중량%이다.

전도성 중합체의 입자 B)는 바람직하게는 안정한 분산물을 형성한다. 그러나, 불안정한 분산물도 사용할 수 있는데, 이것은 입자 B)의 균일한 분포를 얻기 위하여 예컨대 사용 전에 교반, 압연 또 진탕한다.

분산물 A)는 예컨대 스핀코팅, 함침, 붓기, 드립핑, 분무, 연무, 나이프-코팅, 브러싱 또는 프린팅(예, 잉크젯 프린팅, 스크린 프린팅, 접촉 프린팅 또는 탐폰 프린팅)와 같은 공지된 방법으로 전극 바디의 유전체에 도포한다.

분산물이 다공성 전극 바디로 침투하는 것은 예컨대 증압 또는 감압, 진동, 초음파 또는 열에 의하여 촉진될 수 있다.

직접적으로 또는 예컨대 실란(예, 유기작용성 실란 또는 이의 가수분해물, 예컨대 3-글리시독시프로필트리알콕

시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-머캅토프로필트리에톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, 비닐트리에톡시실란 또는 옥틸트리에톡시실란)과 같은 접착 촉진제 및/또는 1 이상의 다른 작용성 층을 사용하여 전극 바디의 유전체에 도포할 수 있다.

- [0148] 분산물 A)의 도포 후, 바람직하게는 분산제 D)를 제거하여 고체 전해질을 분산물 중의 입자 B) 및 임의로 추가의 첨가제로부터 형성할 수 있다. 그러나, 분산제 D)의 적어도 일부가 고체 전해질 중에 잔류할 수도 있다. 분산제 D)의 성질에 따라, 이것은 전체적으로 경화될 수도 있고 또는 부분적인 제거 후 일부만이 잔류할 수도 있다.
- [0149] 분산물의 도포 후 분산제 D)는 실온에서 간단한 증발 후 제거할 수 있다. 그러나, 더 높은 처리 속도를 얻기 위하여, 고온, 예컨대 20~300℃, 바람직하게는 40~250℃의 온도에서 분산제 D)를 제거하는 것이 더 유리하다. 열적 후처리는 용매의 제거와 직접 조합하거나 또는 코팅의 제조로부터 제거시에 실시할 수 있다.
- [0150] 열처리 지속 시간은 코팅에 사용되는 분산물의 성질에 따라 5초 내지 수시간이다. 상이한 온도 및 체류 시간을 갖는 온도 프로파일도 열처리에 사용될 수 있다.
- [0151] 열처리는 예컨대 소정 온도에서 선택된 온도에서 소정 체류 시간에 도달되는 속도로 코팅된 산화 전극 바디를 열 챔버를 통해 이동시키거나 또는 소정 체류 시간 동안 코팅된 산화 전극 바디를 소정 온도의 핫플레이트와 접촉시키는 절차에 의하여 실시할 수 있다. 또한, 열처리는 예컨대 가열 오븐 또는 각각 상이한 온도를 갖는 수개의 가열 오븐에서 실시할 수 있다.
- [0152] 산화된 전극 바디의 성질에 따라, 유전체 표면의 피복율을 더 높이고 및/또는 중합체 층을 더 두껍게 하기 위하여 산화된 전극 바디를 분산물로 수회 더 함침시키는 것이 유리할 수 있다.
- [0153] 바람직하게는, 분산물 A)의 도포 및 분산제 D)의 적어도 부분적인 제거 및/또는 경화를 수회 실시한다.
- [0154] a) 분산물의 도포 및 b) 분산제 D)의 적어도 부분적인 제거 및/또는 경화 사이에 추가의 단계를 임의로 실시할 수 있다.
- [0155] 임의의 추가의 단계로서, 일부 분산물을 산화된 전극 바디로부터 제거하거나, 동일하거나 상이한 분산물로 추가의 함침을 실시하거나, 임의로 첨가제를 함유하는 동일하거나 상이한 용매로 행구거나 또는 저장할 수 있다.
- [0156] 놀랍게도, 특히 함침 및 건조 주기가 수 회 있는 경우, 도포 후 및 건조 전에 산화된 전극 바디의 외측 표면으로부터 분산물을 제거하면 피복율이 더 높아지고 ESR이 낮아진다.
- [0157] 따라서, 분산물 A)의 도포 후, 특히 바람직하게는 전극 바디의 외측 표면에 존재하는 전도성 중합체의 입자 B)의 적어도 일부를 가능한 한 많이 제거하는 방법이 바람직하다. 이는 예컨대 행굼, 잔다듬질(dabbing off), 블로잉, 스피닝 등에 의해 수행할 수 있다. 외측 중합체 필름의 제거에 예컨대 초음파, 열 또는 방사선을 사용할 수도 있다. 용매로, 바람직하게는 분산제로서 사용되는 용매로 행구는 것이 바람직하다.
- [0158] 그러나, 전도성 중합체의 입자 B)는 분산제 D)의 적어도 부분적인 제거 및/또는 경화 후에, 예컨대 초음파, 레이저 빔, 용매 또는 기계적 탈착에 의해 전극 바디의 외측 표면으로부터 제거할 수도 있다.
- [0159] 고체 전해질로의 유전체의 피복은 하기와 같이 측정할 수 있다: 축전기의 축전 용량을 건조 및 습윤 상태에서 120 Hz에서 측정한다. 피복 정도는 %로 표시된, 건조 상태의 축전 용량 대 습윤 상태의 축전 용량의 비이다. 건조 상태는 축전기가 측정 전 수 시간 동안 고온(80 내지 120℃)에서 건조되어 있음을 의미한다. 습윤 상태는 축전기가 수 시간 동안 고압 하에서, 예컨대 증기압 보일러 내에서 포화된 대기 습도에 노출되는 것을 의미한다. 이 절차 동안 습기가 고체 전해질로 덮이지 않은 공극에 침투하여 거기서 액상 전해질로서 작용한다.
- [0160] 고체 전해질에 의한 유전체의 피복율은 바람직하게는 50% 초과, 특히 바람직하게는 70% 초과, 매우 특히 바람직하게는 80% 초과이다.
- [0161] 고체 전해질의 제조 후, 예컨대 전도성 외층과 같은 추가의 전도성 층을 축전기 바디에 도포할 수 있다. 바람직하게는, 예컨대 유럽 특허 출원 EP-A 1 524 678(US 6,987,663)에 개시된 바의 중합체 외층을 도포한다. 예컨대 흑연 및/또는 은 층과 같이 전도성이 양호한 추가의 층이 집전 장치로서 작용한다. 마지막으로, 축전기를 접속 및 캡슐화한다.
- [0162] 놀랍게도, 본 발명 방법으로 제조된 축전기는 계내 중합 방법에 의하여 제조된 축전기보다 파괴 전압이 현저하게 높음을 발견하였다.

- [0163] 본 발명에 따른 축전기의 파괴 전압은 바람직하게는 축전기의 공칭 전압의 150% 초과, 특히 바람직하게는 축전기의 공칭 전압의 200% 초과, 매우 특히 바람직하게는 축전기의 공칭 전압의 250% 초과이다.
- [0164] 본 발명에 따른 축전기의 파괴 전압은 바람직하게는 전극 바디의 양극 산화 처리 전압의 40% 초과, 특히 바람직하게는 양극 산화 처리 전압의 50% 초과, 매우 특히 바람직하게는 양극 산화 처리 전압의 60% 초과, 대단히 바람직하게는 양극 산화 처리 전압의 75% 초과이다.
- [0165] 따라서, 파괴 전압(V) 대 산화물 막의 두께(nm)와 산화물의 층 형성 인자(nm/V)로부터 얻은 계수의 비(τ)는 파괴 전압 대 양극 산화 처리 전압의 비를 나타내는 것으로 축전기의 신뢰도를 측정하는 것이다:
- [0166] $\tau = \text{파괴 전압}/(d/k)$
- [0167] 바람직하게는, 15 V 초과와 공칭 전압 및 전도성 중합체를 포함하는 고체 전해질을 갖는 전해질 축전기는 τ 값이 0.4 초과, 특히 바람직하게는 0.5 초과, 매우 특히 바람직하게는 0.6 초과, 대단히 바람직하게는 0.75 초과이다.
- [0168] 따라서, 본 발명에 따른 방법은 현장 중합이 필요하지 않고 유전체가 금속 이온에 의해 손상되지 않으며 공지된 공정의 경우보다 열에 더 안정한 고체 전해질이 형성되는, 등가 직렬 저항(ESR) 및 잔류 전류가 낮은 고체 전해질 축전기의 제조를 가능하게 한다. 또한, 본 발명에 따른 방법은 또한 전극 재료가 니오븀 또는 니오븀 산화물을 주재료로 하고 잔류 전류 및 ESR이 낮은 중합체-고체 전해질 축전기의 제조로서, 고체 전해질의 현장 중합에 의해서는 이제까지 가능하지 않았던 제조를 가능하게 한다.
- [0169] 낮은 잔류 전류 및 ESR을 기초로 하여, 본 발명에 따라 제조된 전해질 축전기는 예컨대 필터 축전기 또는 감결합 축전기로서 전자 회로 내 부품으로서 사용하기에 매우 적절하다. 본 발명은 또한 용도를 제공한다. 예컨대 컴퓨터(데스크탑, 랩탑, 서버)에서, 컴퓨터 주변 장비(예, PC 카드)에서, 예컨대 핸드폰, 디지털 카메라 또는 전자 오락 시스템과 같은 휴대용 전자 장비에서, 예컨대 CD/DVD 플레이어 및 컴퓨터 게임 콘솔과 같은 전자 오락 시스템용 장비에서, 네비게이션 시스템에서, 전자 통신 장비에서, 가전 제품에서, 전압 공급에서 또는 자동차 전자 공학에서와 같은 전자 회로가 바람직함이 밝혀졌다.
- [0170] 하기 실시예는 예에 의해 본 발명을 설명하는 기능을 하며, 제한으로서 해석되어서는 안 된다.

실시예

- [0171] **실시예 1:**
- [0172] 처음에 868 g의 탈이온수 및 평균 분자량이 70,000이고 고형분 함량이 3.8 중량%인 330 g의 폴리스티렌설포산 수용액을 교반기 및 내부 온도계가 장착된 2 리터 들이 3목 플라스크에 투입하였다. 반응 온도를 20~25℃로 유지하였다. 교반하면서 5.1 g의 3,4-에틸렌디옥시티오펜을 첨가하였다. 용액을 30분 동안 교반하였다. 이후, 0.03 g의 황산철(III) 및 9.5 g의 과황산나트륨을 첨가하고 용액을 추가로 24시간 동안 교반하였다.
- [0173] 반응이 종료된 후, 100 ml의 강산 양이온 교환제 및 250 ml의 약염기 음이온 교환제를 첨가하여 무기염을 제거하고 용액을 추가로 2시간 동안 교반하였다. 이온 교환제를 여과하여 분리하였다. 700 bar의 압력 하에 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리스티렌설포네이트 분산물을 고압 균질화기로 10회 균질화하였다. 이후 분산물을 고형분 함량 1.6%까지 농축하였다.
- [0174] 이러한 방식으로 제조된 분산물 A)-1은 하기 입도 분포를 가졌다:
- [0175] d_{10} 19 nm
- [0176] d_{50} 26 nm
- [0177] d_{90} 40 nm
- [0178] 전도성 중합체 입자 B)의 직경은 입자 직경의 함수로서 분산물 중 입자 B)의 중량 분포를 기준으로 한다. 상기 측정은 초원심분리 측정을 통해 실시하였다. 입도는 입자의 팽윤 상태에서 측정하였다.
- [0179] 분산물의 점도는 100 Hz의 전단 속도 및 20℃에서 26 mPa·s였다. 분산물 A)-1의 금속 함량의 ICP 분석 결과 하기 값을 얻었다:
- [0180] 나트륨(Na): 110 mg/kg

[0181]	마그네슘(Mg):	0.58 mg/kg
[0182]	알루미늄(Al):	1.0 mg/kg
[0183]	규소(Si):	1.2 mg/kg
[0184]	인(P):	5.9 mg/kg
[0185]	칼륨(K):	0.53 mg/kg
[0186]	칼슘(Ca):	3.9 mg/kg
[0187]	크롬(Cr):	0.16 mg/kg
[0188]	철(Fe):	0.89 mg/kg
[0189]	아연(Zn):	<0.01 mg/kg

[0190] **실시예 2:**

[0191] 5 g의 디메틸설폭시드(DMSO)를 100 g의 실시예 1로부터의 분산물 A)-1에 첨가하고 혼합물을 교반하여 분산물 A)-2를 형성하였다. 이 분산물 A)-2의 일부를 5초간 1,000 rpm에서 스핀-코팅기(Chemat Technology KW-4A)에 의하여 유리 현미경 슬라이드(26 mm x 26 mm x 1 mm) 상에 스핀-코팅하였다. 샘플을 10분간 120℃에서 건조시켰다. 이후 현미경 슬라이드의 두 대향 에지를 전도성 은으로 코팅하였다. 전도성 은을 건조시킨 후, 두 은 스트립을 접촉시키고 Keithley 199 Multimeter를 사용하여 표면 저항을 측정하였다. Tencor Alpha Step 500 Surface Profiler를 사용하여 층 두께를 측정하였다. 표면 저항 및 층 두께로부터 비전도율(σ)을 측정하고 $\sigma = 1/(R_s \times d)$ 로부터 층 두께(d)를 측정하였다. 층 두께는 120 nm였고 비전도율은 483 S/cm였다.

[0192] **실시예 3:**

[0193] 3.1 산화된 전극 바디의 제조

[0194] 탄탈 와이어 7을 포함하며 비축전용량이 30,000 μ FV/g인 탄탈 분말을 펠릿으로 압착하고 소결시켜 치수가 4.25 mm x 3 mm x 1 mm인 것을 형성하였다. 다공성 전극 바디(2)의 평균 공극 직경은 960 nm였고 이것을 인산 전해질 중에서 150 V에서 양극처리하여 유전체를 형성하였는데, 이것은 산화물 막 두께 약 270 nm에 상응한다.

[0195] 3.2 본 발명 방법에 의한 고체 전해질의 제조

[0196] 실시예 1로부터의 분산물 A)-1 100 g, 디메틸설폭시드(DMSO) 4 g 및 3-글리시독시프로필트리메톡실란(Silquest A-187, OSi Specialties) 0.5 g을 유리 비이커 내에서 교반기로 집중 혼합하여 분산물 A)-3을 형성하였다.

[0197] 산화된 전극 바디를 1분간 이 분산물 A)-3에 함침시켰다. 이후 함침된 전극 바디를 흐르는 물에서 행구어 전극 바디의 외면에서 분산물 A)-3을 제거하였다. 이후, 120℃에서 10분간 건조시켰다. 함침, 행굼 및 건조를 9회 더 실시하였다.

[0198] 3.3 중합체 외층의 제조

[0199] a) 분산물 A)-4의 제조

[0200] 처음에 868 g의 탈이온수 및 평균 분자량이 70,000이고 고형분 함량이 3.8 중량%인 330 g의 폴리스티렌설포산 수용액을 교반기 및 내부 온도계가 장착된 2 리터 들이 3목 플라스크에 투입하였다. 반응 온도를 20~25℃로 유지하였다. 교반하면서 5.1 g의 3,4-에틸렌디옥시티오펜을 첨가하였다. 용액을 30분 동안 교반하였다. 이후, 0.03 g의 황산철(III) 및 9.5 g의 과황산나트륨을 첨가하고 용액을 추가로 24시간 동안 교반하였다. 반응이 종료된 후, 100 ml의 강산 양이온 교환제 및 250 ml의 약염기 음이온 교환제를 첨가하여 무기염을 제거하고 용액을 추가로 2시간 동안 교반하였다. 이온 교환제를 여과하여 분리하였다.

[0201] PEDT/톨루엔설포네이트 분말의 제조

[0202] 먼저 2.5 리터의 탈염수를 교반기 및 온도계가 장착된 5 리터 들이 유리 반응기에 투입하였다. 214.5 g의 p-톨루엔설포산 일수화물 및 2.25 g의 황산철(III) 철수화물을 교반하면서 투입하였다. 전부 용해되었을 때, 85.8 g의 3,4-에틸렌디옥시티오펜을 첨가하고 혼합물을 30분 동안 교반하였다. 192.9 g의 과산화이황산나트륨을 교반하면서 투입하고 혼합물을 실온에서 추가로 24시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후, 형성된 PEDT/톨루엔설포네

이트 분말을 자기 흡인 필터에서 여과 분리하고, 3 리터의 탈염수로 세정하고, 최종적으로 100℃에서 6시간 동안 건조시켰다. 89 g의 청흑색 PEDT-톨루엔설폰네이트 분말을 얻었다.

[0203] 180 g의 PEDT/PSS 분산물 A)-4, 10 g의 셀로폴리에스테르(Eastek 1100, Eastman), 8 g의 디메틸설폭시드, 1 g의 3-글리시독시프로필트리메톡시실란(Silquest A-187, OSi Specialties) 및 0.4 g의 습윤제(Dynol 604, Air Products)를 1시간 동안 유리 비이커 내에서 교반기로 집중 혼합하였다. 이후 2 g의 PEDT/톨루엔설폰네이트 분말을 비드 밀 용해기 유닛으로 분산시켰다. 이를 위하여, 300 g의 산화지르코늄 비드(ϕ 1 mm)를 첨가하고 물로 냉각시키면서 혼합물을 1시간 동안 7,000 rpm에서 교반하였다. 최종적으로, 분쇄 비드를 0.8 μ m 체를 통하여 분리하였다. 얻어진 이 분산물 A)-5의 고형분 함량은 4.7%였다.

[0204] 3.2로부터의 축전기 바디를 이 분산물 A)-5에 함침시킨 다음 120섭에서 10분간 건조시켰다. 함침 및 건조는 2회 실시하였다. 최종적으로, 전극 바디를 흑연 및 은 층으로 코팅하였다.

[0205] 9개의 축전기의 평균 전기값을 측정하였다:

[0206] 축전 용량: 0.3 μ F

[0207] ESR: 53 m Ω

[0208] 40 V의 공칭 전압에서 잔류 전류: < 0.1 μ A

[0209] 120 Hz에서 축전 용량을 측정하고 등가 직류 저항(ESR)은 100 kHz에서 LCR 계측기(Agilent 4284A)로 측정하였다. 40 V의 전압을 인가하고 3분 후 Keithley 199 Multimeter를 사용하여 잔류 전류를 측정하였다. 잔류 전류는 상기 Multimeter의 측정 한계 이하로서 0.1 μ A였다.

[0210] 이후 파괴 전압을 제조한 18개의 축전기 상에서 측정하였다. 이를 위하여, 각 축전기에 1000 Ω 의 0 V로부터 전압을 증가시켰다(전압 단계는 1 V/s). 이렇게 발생한 전류를 Keithley 199 Multimeter로 측정하였다. 전류 발생이 500 μ A를 초과한 전압은 파괴 전압으로 나타내었다.

[0211] 18개의 축전기의 평균 파괴 전압은 119 V였다.

[0212] **비교 실시예 1:**

[0213] 18개의 양극처리된 전극 바디를 실시예 3.1과 유사하게 제조하였다. 화학적 계내 중합을 이용하여 이들 전극 바디에 고체 전해질을 제공하였다.

[0214] 이를 위하여, 1 중량부의 3,4-에틸렌디옥시티오펜(BAYTRON® M, H.C. Starck GmbH) 및 20중량부의 40 중량% 농도의 p-톨루엔설폰산철(III)의 에탄올 용액(BAYTRON® C-E, H.C. Starck GmbH)을 제조하였다.

[0215] 용액을 18개의 양극처리된 전극 바디(2)를 함침시키는 데 사용하였다. 전극 바디(2)를 이 용액에 함침시킨 다음 실온(20℃)에서 30분간 건조시켰다. 이후, 이들 전극 바디(2)를 30분간 건조 캐비닛에서 50℃에서 열처리하였다. 이후 전극 바디를 60분간 2 중량% 농도의 p-톨루엔설폰산 수용액에서 세정하였다.

[0216] 이후 전극 바디를 0.25 중량% 농도의 p-톨루엔설폰산 수용액 중에서 재형성하였다. 그러나, 재형성 전압을 150 V의 양극 산화 처리 전압 수준으로 설정하는 것은 불가능하였다. 유의적으로 더 낮은 75~100 V의 재형성 전압을 얻기 위하여, 전극 바디당 재형성 전류를 크게 증가시켜야 했으므로 더 이상 경시적인 전류 강하가 없어 전극 바디가 손상되었다.

[0217] 계내 중합에 의한 고체 전해질의 제조는 양극 산화 처리 전압이 150 V이고 공칭 전압이 40 V인 전극 바디의 경우 불가능하였다.

[0218] **실시예 4:**

[0219] 4.1 산화된 전극 바디의 제조

[0220] 탄탈 와이어 7을 포함하며 비축전용량이 30,000 μ FV/g인 탄탈 분말을 펠릿으로 압착하고 소결시켜 치수가 4.25 mm x 3 mm x 1 mm인 것을 형성하였다. 다공성 전극 바디(2)의 평균 공극 직경은 960 nm였고 이것을 인산 전해질 중에서 100 V에서 양극처리하여 유전체를 형성하였는데, 이것은 산화물 막 두께 약 180 nm에 상응한다.

[0221] 4.2 본 발명 방법에 의한 고체 전해질의 제조

[0222] 고체 전해질의 제조는 실시예 3.2와 유사하게 실시하였다.

[0223] 4.3 중합체 외층의 제조

[0224] 중합체 외층의 제조는 실시예 3.3과 유사하게 실시하였다. 최종적으로, 전극 바디를 흑연 및 은 층으로 코팅하였다.

[0225] 축전기의 전기 값은 표 1에 나타내었다.

[0226] 비교 실시예 2:

[0227] 9개의 양극처리된 전극 바디를 실시예 4.1과 유사하게 제조하였다. 화학적 계내 중합을 이용하여 이들 전극 바디에 고체 전해질을 제공하였다.

[0228] 이를 위하여, 1 중량부의 3,4-에틸렌디옥시티오펜(BAYTRON® M, H.C. Starck GmbH) 및 20 중량부 40 중량% 농도의 p-톨루엔설폰산철(III)의 에탄올 용액(BAYTRON® C-E, H.C. Starck GmbH)을 제조하였다.

[0229] 용액을 9개의 양극처리된 전극 바디(2)를 함침시키는 데 사용하였다. 전극 바디(2)를 이 용액에 함침시킨 다음 실온(20℃)에서 30분간 건조시켰다. 이후, 이들 전극 바디(2)를 30분간 건조 캐비닛에서 50℃에서 열처리하였다. 이후 전극 바디를 60분간 2 중량% 농도의 p-톨루엔설폰산 수용액에서 세정하였다. 전극 바디를 0.25 중량% 농도의 p-톨루엔설폰산 수용액 중에서 30분간 9 mA로 재형성한 다음 증류수 중에서 세정하고 건조시켰다. 개시된 함침, 건조, 열처리 및 재형성을 동일한 전극 바디를 사용하여 추가로 2회 더 실시하였다.

[0230] 이후 축전기 바디에 실시예 4.3과 유사하게 중합체 외층을 제공하였다. 최종적으로, 전극 바디를 흑연 및 은 층으로 코팅하였다.

[0231] 축전기의 전기 값은 표 1에 나타내었다.

[0232] 비교 실시예 3:

[0233] 9개의 축전기를 비교 실시예 2와 유사하게 제조하였으나, 재형성 전압은 75 V로 설정하였다. 이로써 발생하는 전류는 72 mA였다.

[0234] 축전기의 전기 값은 표 1에 나타내었다.

[0235] 비교 실시예 4:

[0236] 9개의 축전기를 비교 실시예 2와 유사하게 제조하였으나, 재형성은 실시하지 않았다.

[0237] 축전기의 전기 값은 표 1에 나타내었다.

표 1

	실시예 4	비교 실시예 2	비교 실시예 3	비교 실시예 4
축전 용량[μ F]	15	15	14	15
ESR[m Ω]	39	32	500	38
파괴 전압[V]	96	62	89	0

[0239] 축전 용량은 120 Hz에서 측정하였으며 LCR 계측기(Agilent 4284A)를 이용하여 100 kHz에서 등가 직류 저항(ESR)을 측정하였다. 파괴 전압은 실시예 3과 유사하게 측정하였다.

[0240] 모든 축전기는 축전 용량이 유사하였다. 그러나, 실시예 4의 축전기는 ESR이 낮고 ESR이 낮고 동시에 파괴 전압이 높아 신뢰도가 높기 때문에 구별된다. 따라서, 이들은 약 50 V 이하의 높은 공칭 전압에 적당하다. 다른 한편 비교 실시예의 축전기는 ESR이 낮거나 파괴 전압이 높을 뿐으로 동시에 둘다는 아니다.

[0241] 비교 실시예 4의 축전기는 재형성되지 않았기 때문에 누전되었다. 따라서 파괴 전압은 0 V였다. 이들 축전기는 사용할 수 없다.

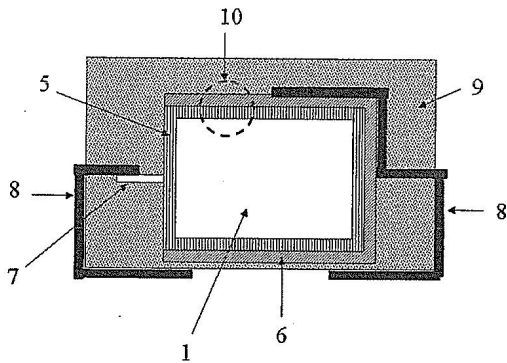
[0242] 실제로 50 V에서 재형성은 비교 실시예의 파괴 전압을 62 V로 증가시키지만 이것은 100 V의 양극 산화 처리 전압보다는 훨씬 낮으므로, 비교 실시예 2로부터의 축전기는 높은 공칭 전압에서 신뢰도가 낮다.

[0243] 비교 실시예 3에서, 파괴 전압은 75 V에서의 재형성에 의하여 현저하게 증가될 수 있지만 이로써 고체 전해질이 파괴되어 ESR이 1단계 정도 증가된다. 따라서, 이들 축전기는 사용할 수 없다.

[0244] 이러한 비교는 계내 중합에서 화학물질을 사용해서는 높은 공칭 전압에서 중합체 고체 전해질 축전기를 제조할 수 없음을 나타낸다. 그러나, 본 발명 방법을 사용하면 이것이 가능하다.

도면

도면1



도면2

