

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(51) . Int. Cl.<sup>7</sup>

H01G 9/15

H01G 9/028

(11) 공개번호

10-2005-0104370

(43) 공개일자

2005년11월02일

(21) 출원번호 10-2005-7014874

(22) 출원일자 2005년08월12일

번역문 제출일자 2005년08월12일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2004/001014

(87) 국제공개번호

WO 2004/072999

국제출원일자 2004년02월02일

국제공개일자

2004년08월26일

(30) 우선권주장 JP-P-2003-00034737 2003년02월13일 일본(JP)

(71) 출원인 산요덴키가부시키가이샤  
 일본 오사카후 모리구치시 게이한 혼도오리 2쵸메 5반 5고  
 사가 산요 고교 가부시키가이샤  
 일본 사가케 기시마군 오오마찌쵸 오오아자 후꾸모 217

(72) 발명자 요시미쓰, 사또루  
 일본 사가케 사가시 니시요까마찌 릉게 953  
 후지모토, 가즈마사  
 일본 사가케 사가군 구보다초 도꾸망 2421-3

(74) 대리인 주성민  
 장수길

**심사청구 : 없음****(54) 고체 전해 콘덴서의 제조 방법****요약**

본 발명의 고체 전해 콘덴서의 제조 방법은, 알콕시벤젠술폰산 금속염 또는 알킬술폰산 금속염을 산화제로서, 도전성 고분자와 함께 용매에 혼합하는 공정과, 상기 혼합 용매내에 콘덴서 소자(2)를 침지하여 열 중합 반응에 의해 콘덴서 소자(2) 내에 도전성 고분자층을 형성하는 공정을 구비하고 있다.

**대표도**

도 1

**색인어**

고체 전해 콘덴서, 산화제, 도전성 고분자, 열 중합 반응

**명세서**

## 기술분야

본 발명은 양극박과 음극박을 권취한 고체 전해 콘덴서의 제조 방법에 관한 것이다.

## 배경기술

도 2는 종래의 고체 전해 콘덴서(1)의 단면 정면도이고, 도 1은 종래의 콘덴서 소자(2)의 사시도이다(예를 들면, 일본 특허 공고 공보 평4-19695호 참조).

이것은 상면이 열린 알루미늄제의 케이스(3)내에 콘덴서 소자(2)를 수납하고, 고무제의 패킹(30)으로 케이스(3)의 개구를 봉지하고 있다. 케이스(3)의 상단부를 커먼(curl)하여 패킹(30)을 고정하고, 케이스(3)의 상면에는 플라스틱제의 좌판(31)이 부착되어 있다. 콘덴서 소자(2)로부터 연장된 리드선(21)(21)은 패킹(30) 및 좌판(31)을 관통한 후, 횡방향으로 절곡되어 있다.

콘덴서 소자(2)는, 도 1에 나타낸 바와 같이 유전체 산화 피막이 형성된 알루미늄박인 양극박(4)와, 알루미늄박인 음극박(5)를 종이 등의 절연체인 격리판(6)을 그 사이에 끼워 률상으로 권회하여 구성된다. 콘덴서 소자(2)의 내부에는, 도전성 고분자층이 형성되어 있다. 양극박(4)와 음극박(5)에서는 한쌍의 리드 터브(25)(25)가 인출되어 있고, 상기 리드 터브(25)(25)에서 상기 리드선(21)(21)이 연장되어 있다.

콘덴서 소자(2)내에, 도전성 고분자층을 형성하는 순서를 이하에 나타낸다. 우선, 티오펜인 고분자 재료를 에틸알코올인 알코올 용매에 녹임과 동시에, 금속염 등의 산화제를 첨가하여 콘덴서 소자(2)를 용매내에 침지한다. 실온 - 약 300 °C에서 열 중합 반응을 일으키고 콘덴서 소자(2)내에 도전성 고분자층을 생성한다.

상기 고분자가 도전성을 갖는 것은 산화제의 음이온이 고분자 구조내에 도판트로서 도입되고, 정공이 형성되기 때문이다. 또한, 폴리티오펜을 도전성 고분자로서 사용하는 고체 전해 콘덴서는, 주지하고 있지만(예를 들면, 일본 특허 공개 공보 평2-15611호 참조), 고분자 재료로서 피롤, 아닐린을 사용하여도 좋다. 또한, 폴리에틸렌디옥시티오펜을 전해질로 하고, 산화제에 p-톨루엔술폰산 제3철을 사용한 것도 알려져 있다(예를 들면, 일본 특허 공개 공보 평9-293639호 참조). 폴리에틸렌디옥시티오펜의 중합 반응 속도가 완만하기 때문에, 균일한 도전성 고분자를 포함하는 전해질층이 콘덴서 소자(2)내에 형성된다.

이런 종류의 콘덴서에 있어서는, 시장에서 ESR(등가 직렬 저항)을 낮게 하는 것이 요구되고 있다. 폴리에틸렌디옥시티오펜을 전해질로 한 콘덴서는, 종래 사용되어 온 것이기는 하지만 시장의 요구를 충족하는 ESR 특성이 얻어지는 것은 아니다. 또한, 콘덴서(1)의 정전 용량 및 수명 시험에서의 불균일성이 크기 때문에, 콘덴서 소자(2) 내부에 전해질이 충분히 치밀하고 균일하게 형성되어 있지 않는 것으로 생각된다.

## 발명의 상세한 설명

본 발명의 목적은 ESR이 보다 낮은 콘덴서를 제공하는 것에 있다.

고체 전해 콘덴서의 제조 방법은 알콕시벤젠술폰산, 또는 알킬술폰산 금속염을 산화제로서 도전성 고분자 재료와 동시에 용매에 혼합하는 공정과, 상기 혼합 용매내에 콘덴서 소자(2)를 침지하여 열 중합 반응에 의해 콘덴서 소자(2)내에 전도성 고분자층을 형성하는 공정을 구비하고 있다.

## 도면의 간단한 설명

도 1은 종래의 콘덴서 소자의 사시도,

도 2는 종래의 고체 전해 콘덴서의 단면 정면도이다.

<발명을 실시하기 위한 최선의 형태>

이하, 본 발명의 일례를 도면을 이용하여 상술한다.

고체 전해 콘덴서(1)의 전체 형상은 도 2에 나타내는 종래품과 마찬가지이다. 콘덴서 소자(2)는, 도 3에 나타낸 바와 같이 화성 피막을 형성한 알루미늄박인 양극박(4)와, 알루미늄박인 음극박(5)를 절연체인 격리판(6)을 통해 롤상으로 권회하고, 테이프(26)로 고정시켜 구성된다. 콘덴서 소자(2)의 내부에 도전성 고분자층이 형성되어 있다. 도전성 고분자에는, 폴리티오펜, 폴리피롤, 폴리아닐린 등이 있지만, 본예에서는 티오펜계 고분자를 예시한다. 콘덴서 소자(2)로부터는 한쌍의 리드선(21)(21)이 연장되어 있다.

고체 전해 콘덴서(1)은 이하의 순서대로 형성된다. 양극박(4)은 알루미늄제 시트로부터 잘라내어 제조되기 때문에, 양극박(4)의 단면에는 유전체 산화 피막이 형성되어 있지 않다. 따라서, 우선, 콘덴서 소자(2)의 잘린 입구에 화성(化成)을 행하여 양극박(4)의 단면에 유전체 산화 피막을 형성한다. 그 후, 권취 소자(20)을 280 °C에서 열 처리하여 유전체 산화 피막의 특성을 안정시킨다.

이어서, 희석제로서 에틸 알코올을 포함하는 3,4-에틸렌디옥시티오펜 및 산화제가 되는 금속염의 혼합 용액에 콘덴서 소자(2)를 침지한다.

실온 - 약 300 °C에서 열 중합 반응을 일으키고, 콘덴서 소자(2)내에 도전성 고분자층을 형성하여 콘덴서 소자(2)가 완성된다. 콘덴서 소자(2)를 상기 케이스(3)에 봉입하여 고체 전해 콘덴서(1)가 완성된다.

본예에서는, 산화제로서 알콕시( $C_nH_{2n+1}O-$ )벤젠술폰산, 또는 알킬( $C_nH_{2n+1}-$ )술폰산 금속염을 사용한 것에 특징이 있다. 알콕시벤젠술폰산으로는, 메톡시벤젠술폰산, 알킬술폰산으로는 메탄술폰산을 사용하였다.

출원인은 종래예 및 실시예 1, 2, 3으로서 산화제를 다르게 하여, 콘덴서 소자(2)를 20 개씩 제조하였다. 종래예 및 실시예 1, 2, 3에서 사용한 산화제를 하기 표 1에 나타낸다.

표 1.

	산화제의 산의 종류	전이금속
종래예	$C H_3 - \text{[C}_6\text{H}_5\text{]} - S O_3 H$ (p-톨루엔술폰산)	제2철
실시 예 1	$C H_3 O - \text{[C}_6\text{H}_5\text{]} - S O_3 H$ (메톡시벤젠술폰산)	
실시 예 2	$C H_3 - S O_3 H$ $C H_3 - \text{[C}_6\text{H}_5\text{]}^+ - S O_3 H$ (p-톨루엔술폰산과 메탄술폰산)	
실시 예 3	$C H_3 - S O_3 H$ $C H_3 O - \text{[C}_6\text{H}_5\text{]}^+ - S O_3 H$ (메톡시벤젠술폰산과 메탄술폰산)	

표 1에서, 종래예로서 p-톨루엔술폰산 제2철을 산화제로 하여 콘덴서 소자(2)를 제조하였다. 이어서, 실시예 1로서 메톡시벤젠술폰산 제2철만을 산화제로 하여 콘덴서 소자(2)를 제조하였다. 실시예 2로서, p-톨루엔술폰산 제2철과 메탄술폰산 제2철의 혼합물을 산화제로 하여 콘덴서 소자(2)를 제조하였다. 실시예 3으로서 메톡시벤zen술폰산 제2철과 메탄술폰산 제2철의 혼합물을 산화제로 하여 콘덴서 소자(2)를 제조하였다. 각종 콘덴서 소자(2)를 케이스(3)에 넣어 봉구하여 고체 전해 콘덴서(1)를 제조하였다. 또한, 용매는 모두 에틸알코올이고, 도전성 고분자는 3,4-에틸렌디옥시티오펜이다.

콘덴서(1)은, 모두 정격 전압 4 V에서 정전 용량 150  $\mu$ F, 케이스(3)의 외형 치수가 직경 6.3 mm이고 높이 6.0 mm인 콘덴서이다.

실시예 및 종래예의 콘덴서에 120 Hz의 교류 정격 전압을 인가하여 정전 용량(Cap, 단위:  $\mu$ F)를 측정하고, 100 kHz의 교류 정격 전압을 인가하여 등가 직렬 저항(ESR, 단위: m $\Omega$ )을 측정하였다. 측정 결과를 하기 표 2에 나타낸다. 전기적 특성값은 20 개의 평균값이다.

**표 2.**

	C a p	E S R
종래예	1 5 0	2 0
실시예 1	1 5 2	1 5
실시예 2	1 5 0	1 6
실시예 3	1 5 1	1 5

상기 표 2에 나타낸 바와 같이, 본예의 방법으로 콘덴서 소자(2)를 제작하면, 정전 용량을 저하시키지 않고, ESR을 개선할 수 있었다.

이렇게 개선된 이유로서, 이하의 것이 생각된다. 툴루엔술폰산과 같은 방향족 술폰산 금속염만을 산화제로서 사용하는 것보다도, 메톡시벤젠술폰산과 같은 알콕시벤젠술폰산 금속염, 또는 메탄술폰산과 같은 알킬술폰산 금속염과 방향족 술폰산 금속염의 혼합물을 사용함으로써, 산화제 용액의 산성도가 높아진다. 그 결과, 산화제의 음이온이 고분자 구조내에 도판트로서 도입되기 쉬워지고, 도전성 고분자의 중합 효율이 높아져, 콘덴서 소자(2)내의 도전성 고분자의 충전율이 상승한 것으로 생각된다.

또한, 알콕시벤젠술폰산에는 메톡시벤젠술폰산 뿐만 아니라, 에톡시벤젠술폰산, 부톡시벤젠술폰산이 있다. 또한, 알킬술폰산에는 메탄술폰산 뿐만 아니라, 에탄술폰산, 프로판술폰산, 부탄술폰산이 있다. 일반적으로 분자량이 큰 산을 사용하여 콘덴서 소자(2)를 형성하면 내열성, 열안정성이 향상되고, 특성이 안정되는 경향이 있다.

또한, 금속염을 구성하는 전이 금속에는 제2철뿐만 아니라, 제3철, 구리, 크롬, 세륨, 망간, 아연이 있다.

본예에서는 콘덴서 소자(2)를 양극박(4)와 음극박(5)를 권취하여 구성했지만, 콘덴서 소자(2)를 변금속(弁金屬)의 소결체 또는 판재의 적층 구조로 구성하여도 좋다. 여기서, 변금속이란 표면에 산화 피막을 형성하는 금속이고, 알루미늄, 탄탈, 니오븀 등이 해당된다. 또한, 케이스(3)의 상면 개구는 에폭시 수지로 막아도 관계없다. 또한, 콘덴서의 형상은 방사상 리드 타입이어도 좋다.

### 산업상 이용 가능성

본 발명에 따른 고체 전해 콘덴서에 있어서는, 산화제로서 알콕시벤젠술폰산, 또는 알킬술폰산 금속염을 사용하고 있고, 이에 따라 정전 용량을 저하시키지 않고, ESR를 개선할 수 있었다.

이렇게 개선된 이유로서, 이하의 것이 생각된다. 툴루엔술폰산과 같은 방향족 술폰산 금속염만을 산화제로서 사용하는 것보다도, 알콕시벤zen술폰산 금속염, 또는 알킬술폰산 금속염을 사용함으로써, 산화제 용액의 산성도가 높아진다. 그 결과, 산화제의 음이온이 고분자 구조내에 도판트로서 도입되기 쉬워져서 도전성 고분자의 중합 효율이 높아지고, 콘덴서 소자(2)내의 도전성 고분자의 충전율이 상승한 것으로 생각된다. 따라서, 콘덴서 소자(2) 내부에 전해질이 충분히 치밀하고 균일하게 형성되어 있는 것으로 추측된다.

### (57) 청구의 범위

## 청구항 1.

양극측에 유전체 산화 피막을 형성함과 동시에, 내부에 도전성 고분자층이 형성된 콘덴서 소자(2)를 구비한 고체 전해 콘덴서의 제조 방법이며,

알콕시벤젠솔폰산 금속염 또는 알킬솔폰산 금속염을 산화제로서, 도전성 고분자 재료와 동시에 용매에 혼합하는 공정과,

상기 혼합 용매내에 콘덴서 소자(2)를 침지하고, 열 중합 반응에 의해 콘덴서 소자(2)내에 도전성 고분자층을 형성하는 공정을 포함하는 고체 전해 콘덴서의 제조 방법.

## 청구항 2.

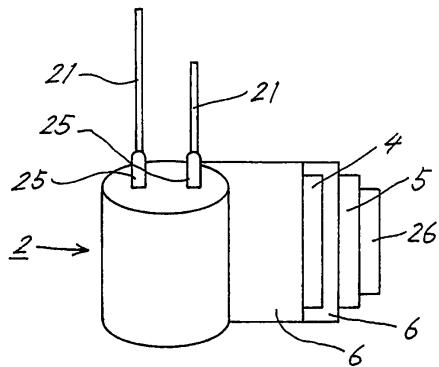
제1항에 있어서, 금속염을 구성하는 전이 금속이 제2철, 제3철, 구리, 크롬, 세륨, 망간, 아연 중 어느 하나인 고체 전해 콘덴서의 제조 방법.

## 청구항 3.

제1항에 있어서, 산화제로서 알콕시벤젠솔폰산 금속염 또는 알킬솔폰산 금속염으로부터 각각 1종 이상을 선택하여, 2종 이상을 혼합한 금속염을 사용하는 고체 전해 콘덴서의 제조 방법.

### 도면

도면1



도면2

