

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ H01G 13/00		(45) 공고일자 2000년05월01일	
		(11) 등록번호 10-0254750	
		(24) 등록일자 2000년02월07일	
(21) 출원번호	10-1997-0033017	(65) 공개번호	특1998-0011547
(22) 출원일자	1997년07월16일	(43) 공개일자	1998년04월30일
(30) 우선권주장	96-185831 1996년07월16일	일본(JP)	
(73) 특허권자	닛본 덴기 가부시끼가이샤 가네꼬 히사시		
(72) 발명자	일본국 도쿄도 미나토구 시바 5쵸메 7방 1고 고바야시, 아쯔시		
(74) 대리인	일본 도쿄도 마나토구 시바 5쵸메 7-1 닛본 덴기 가부시끼가이샤 내 후카우미, 다까시 일본 도쿄도 마나토구 시바 5쵸메 7-1 닛본 덴기 가부시끼가이샤 내 다떼, 도모히데 일본 도쿄도 마나토구 시바 5쵸메 7-1 닛본 덴기 가부시끼가이샤 내 구영창, 이상희		

심사관 : 임영섭

(54) 고체 전해 콘덴서 및 그의 제조 방법

요약

중합성 단량체의 중합물층으로 형성된 고체 전해질층을 포함하는 고체 전해 콘덴서에서, 중합물은 방향족 폴리술폰산, 히드록시기 함유 유기 술폰산, 카르복실기 함유 유기 술폰산, 지환식 술폰산 및 벤조퀴논 술폰산으로 이루어진 군으로부터 선택된 유기 술폰산으로 도핑된다.

중합성 단량체를 화학적으로 산화 중합시켜 고체 전해질층으로서 중합물층을 형성하는 단계를 포함하는 고체 전해 콘덴서의 제조 방법에서, 산화제로서 구리 (II) 화합물, 은 화합물, 구리 (II) 화합물 및 은 화합물의 혼합물, 및 철 화합물 및 과산화수소수의 혼합물을 사용하여 화학적으로 산화 중합화시킨다.

대표도

도1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 고체 전해 콘덴서의 실시예 및 고체 전해 콘덴서의 비교예의 전도성 중합체층의 구조를 나타내는 표.

도 2는 실시예 1 내지 5 및 7 내지 9 및 비교예 1 내지 3의 탄탈 고체 전해 콘덴서의 도식적 단면도.

도 3은 실시예 6의 탄탈 고체 전해 콘덴서의 도식적 단면도.

도 4는 실시예 및 비교예의 탄탈 고체 전해 콘덴서의 제조 공정을 순차적으로 나타내는 공정 플롯도.

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

1. 양극 와이어
2. 소결체 펠렛
3. 산화 피막
4. 전도성 중합체층
7. 탄소 페이스트층
8. 은 페이스트층
9. 전도성 접착제
10. 양극 단자
11. 음극 단자
12. 에폭시 수지

41. 전도성 중합체층 (제1 층)

42. 전도성 중합체층 (제2 층)

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 고체 전해 콘덴서 및 그의 제조 방법, 특히 전도성 중합체 물질로 형성된 고체 전해질을 포함하는 고체 전해 콘덴서 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

고체 전해 콘덴서는 탄탈 또는 알루미늄과 같은 밸브 금속의 다공질 성형체를 양극으로, 상기 양극의 표면 위에 형성된 금속 산화물 피막을 유전체층으로, 이 위에 형성된 고체 전해질층을 음극의 일부로 하는 구조를 갖는다. 고체 전해질층은 다공질 성형체 공극의 내면에 형성된 유전체의 전면과 외부 소자를 접속시키기 위한 외부 음극 단자 사이를 전기적으로 접속시키는 역할을 하므로, 고체 전해질층은 바람직하게는 고전도성 물질로 형성된다. 또한, 고체 전해질층은 유전체 피막의 결함에 기인하는 전기적 단락을 치유하는 역할을 해야한다. 결과적으로, 전도성은 높으나 유전체 피막을 치유하는 역할을 할 수 없는 금속을 고체 전해질로서 사용할 수 없고, 단락 전류에 의해 발생하는 열로 인해 절연체로 전환되는 이산화 마그네슘이 사용되어 왔다.

더욱이, 고체 전해 콘덴서가 다른 회로 성분과 함께 인쇄 회로 기판과 같은 실장 기판 상에 실장될 때, 고체 전해 콘덴서는 일시적이지만 240 내지 260 °C의 고온의 열에 노출된다. 이같은 문제로 인해, 이산화 마그네슘이 240 °C 이상의 내열성을 갖지만, 이산화 마그네슘은 널리 사용되지 않았다.

상기로부터, 고체 전해 콘덴서의 고체 전해질로서 사용되는 물질은 (1) 높은 전기 전도성; (2) 유전체를 치유하는 기능; 및 (3) 240 °C 이상의 내열성을 갖추어야한다.

선행 기술에서 고체 전해질로서 널리 사용된 이산화 마그네슘은 유전체를 치유하는 기능 및 실장시 고열에 대한 내성과 같은 만족스런 특성을 갖는다. 그러나, 전도성이 약 0.1 S/cm인 이산화 마그네슘은 고체 전해 콘덴서의 고체 전해질로서 양호하지 않다. 이같은 조건에서, 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리아닐린과 같은 전도성 중합체 물질로 형성되고, 전기 전도성이 10 S/cm 내지 100 S/cm이고, 고체 전해 콘덴서의 고체 전해질에 요구되는 3가지 조건을 충족시키는 고체 전해질로 이루어진 고체 전해 콘덴서가 최근에 급속도로 개발되고 있다.

일반적으로, 상술한 전도성 중합체 물질을 이용하는 고체 전해 콘덴서는 하기와 같은 몇가지 문제점을 갖는다. 첫 번째 사항은, 전도성 중합체 물질로 덮이지 않는 표면을 남기지 않은 상태로 다공질 성형체의 내면 상에 전도성 중합체층을 형성시켜야 한다는 점이다. 두 번째 사항은, 전도성 중합체 물질이 실장시 240 °C 이상의 열에 대한 양호한 내성을 가져야 한다는 점이다. 세 번째 사항은, 전도성 중합체 물질은 콘덴서가 인쇄 회로 기판 상에 실장될 때 노출되는 240 °C 미만의 일시적인 고열이 아닌 고온에서는 전기 전도성을 저하시킬 수 없고, 이같은 고온은 비교적 장시간 유지되어 실장된 콘덴서를 구비한 회로가 작동하는 실질적인 작업 환경 하에서 120 내지 150 °C의 비교적 고온에 도달한다는 점이다. 네 번째 사항은 하도 유전체 산화 피막이 외장 수지체의 열 팽창 및 수축 시의 응력 (열응력)에 의해 손상되지 않도록 전도성 중합체층은 피막 두께가 소정치 미만인 양호한 막질로 형성되어야 한다는 점이다.

상술한 4가지 조건 중에서, 두 번째 조건, 즉 실장시의 내열성은 전도성 화학 결합 조건에 의해 결정되는 중합체의 고유 특성이다. 한편, 세 번째 조건, 즉 실질적인 작업 환경에서 내열성은 중합체에 전기 전도성을 부여하는 도핑제가 중합체로부터 유실되는 소위 "탈도핑"의 정도에 의해 결정된다. 이같은 두 번째 및 세 번째 조건은 결정 인자가 서로 다르므로, 두 번째 조건에 관한 실장시 고열에 대한 내성을 "내고열성"이라 칭하고, 실질적인 작용 환경에서의 고온에 대한 내성을 "내고온성"이라 칭한다.

고체 전해 콘덴서의 상술한 문제점 중, 일본 특개평 제 JP-A-02-015611호 공보 및 상응하는 미국 특허 제 4,910,645호 (이들의 내용을 본 출원에 전체적으로 참고 인용함)에는 p-톨루엔술폰산 또는 메탄-술폰산을 도핑시켜 전기 전도성을 얻는, 폴리티오펜 유도체로 형성된 전해질층을 포함하는 고체 전해 콘덴서를 제안한다. 이들 특허에서, 폴리티오 유도체층을 형성하기 위해 철 (III) 화합물 (제 2철 화합물)을 사용하여 폴리티오펜 유도체 단량체를 철 (III) (제 2철 이온)에서 철 (II) (제 1철 이온)으로 산화 반응시켜 산화 중합시킨다.

상기 특허에 기재된 전해 콘덴서에서 사용된 폴리티오펜 유도체는 "내고열성"이 폴리피롤 유도체와 같은 다른 중합체보다 높고, 상술한 네가지 조건 중 두 번째 조건이 ("내고열성") 더욱 우수하다. 또한, 막질에 있어서, 폴리피롤은 미분상이므로 조밀도가 열등한 반면, 폴리티오펜 유도체는 피막을 형성한다. 또한, 폴리티오펜 유도체의 막질은 폴리피롤 이외의 폴리아닐린을 포함하는 다른 중합체와 비교해서 가장 조밀하다. 즉, 폴리티오펜 유도체로 형성된 고체 전해질을 포함하는 전해 콘덴서는 외장 수지체의 열 팽창 및 수축시에 발생하는 응력 (열응력)에 대한 충분한 내성을 가질 수 있다. 또한, 중합체층이 조밀하므로, 필요한 정도의 "내열응력성"을 갖기 위해 필요한 피막 두께는 작아질 수 있다. 즉, 고체 전해질층의 전기 저항이 다른 전도성 중합체 물질이 사용된 경우보다 작아질 수 있으므로, 콘덴서의 고 주파수 특성이 향상될 수 있다.

상기로부터, 상기 참조 특허에 개시된 고체 전해 콘덴서는 이같은 형태의 콘덴서에 요구되는 네 가지 조건 중 두 번째 조건인 "내고열성" 및 네 번째 조건인 "내열응력성"이 우수하다.

그러나, 최근 전자 장비가 고기능화, 소형화 및 경량화됨에 따라 전기 장비의 응용은 급속히 증가되고 있다. 이같은 경향에 따라, 작업 환경 및 조건은 열화되는 경향이 있지만, 전자 회로에 삽입되는 전기 부품은 향상된 특성 및 우수한 신뢰도 (특정 조건하에서 시간 경과에 따른 비가역적 변화에 의한 성능의 저

하에 대한 내성 정도)를 포함하는 성능 향상이 강력히 요구된다. 고체 전해 콘덴서의 경우, "내고온성" (즉, 고온에서 사용되는 전도성 중합체 물질의 전기 저항이 열화되는 것을 방지함) 및 "내열응력성"을 향상시킬 필요가 있다. 더욱이, 특성이 우수하고 신뢰도가 높은 고체 전해 콘덴서는 저렴한 것이 바람직하고, 전도성 중합체층의 형성시 화학적 산화 중합화 효율이 높아서, 제조 공정을 간소화하고 사용된 원료의 양을 감소시킬 수 있는 공정에 따라 제조되는 것이 바람직하다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

즉, 본 발명의 제1 목적은 "내고온성"이 높은 전도성 중합체층으로 형성된 고체 전해질로 이루어진 고체 전해 콘덴서를 제공하는 것이다.

본 발명의 제2 목적은 "내열응력성"이 높은 전도성 중합체층으로 형성된 고체 전해질로 이루어진 고체 전해 콘덴서를 제공하는 것이다.

본 발명의 제3 목적은 전도성 중합체층의 형성시 중합화 효율을 증진시킬 수 있는 고체 전해 콘덴서의 제조 방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명의 상기 및 다른 목적은 본 발명에 따라 중합성 단량체의 중합물층으로 형성된 고체 전해질층으로 이루어진 고체 전해 콘덴서에 의해 달성되고, 상기 중합물층은 방향족 폴리술폰산, 히드록시기 함유 유기술폰산, 카르복실기 함유 유기술폰산, 지환식 술폰산 및 벤조퀴논 술폰산으로 이루어진 군으로부터 선택된 유기술폰산으로 도핑된다.

본 발명의 다른 측면에 따라, 중합성 단량체를 화학적으로 산화 중합화시켜 고체 전해질층으로서 중합물층을 형성하는 단계를 포함하는 고체 전해 콘덴서의 제조 방법을 제공한다. 산화제로서 제2 구리 화합물, 은 화합물, 제2 구리 화합물 및 은 화합물의 혼합물, 철 화합물 및 과산화수소수의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 물질을 사용하여 화학적으로 산화 중합화시킨다.

본 발명에서 중합체에 대한 전기 전도성을 제공하는 도핑제로서 사용된 상기 유기술폰산의 3차원 분자 구조는 통상의 공지된 도데실벤젠술폰산 및 상기 특허에 개시된 p-톨루엔술폰산 및 메탄-술폰산과 같은 다른 술폰산의 구조보다 크다. 즉, 상기 유기술폰산은 분자 크기가 크다.

고온 작업 환경에서, 전도성 중합체 물질의 전기 전도성 저하는 중합체에 전기 전도성을 부여하는 도핑제가 중합체로부터 유실되는 "탈도핑"에 기인한다. 도핑제의 분자 크기가 크면, 중합체의 열 진동에 의한 도핑제의 배출은 도핑제 및 중합체 쇄 사이의 상호 작용에 의해 제한되거나 금지된다. 즉, 도핑제는 중합체로부터 유실되기 어려워서 "탈도핑"은 일어나기 어렵고, 그 결과 전기 전도성이 저하되기 어렵다. 즉, 본 발명의 제1 목적이 이루어진다.

본 발명에서 도핑제로 사용되는 방향족 폴리술폰산은 방향족 화합물이 분자 구조 내에 복수개의 술폰기를 포함하는 한 특별히 제한되지 않는다. 예컨대, 벤젠디술폰산 및 나프탈렌 디술폰산을 사용할 수 있다.

히드록시기 함유 유기술폰산은 술폰산이 분자 구조 내에 히드록시기를 포함하는 한 특별히 제한되지 않는다. 예컨대, 술포이소프탈산 및 페놀술폰산을 사용할 수 있다.

카르복실기 함유 유기술폰산은 술폰산이 분자 구조 내에 카르복실기를 포함하는 한 특별히 제한되지 않는다. 예컨대, 술포살리실산 및 술포벤조산을 사용할 수 있다.

지환식 술폰산은 술폰산이 지환식 분자 구조를 포함하는 한 특별히 제한되지 않는다. 예컨대, 캄포술폰산 및 아다만탄 술폰산을 사용할 수 있다.

본 발명에서, 전도성 중합체로 이루어진 고체 전해질은 고체 전해질이 단층으로 구성되는 경우 폴리티오펜 유도체로 형성된다. 고체 전해질이 복수개의 층으로 구성되는 경우, 적어도 최상층은 폴리티오펜 유도체로 형성된다. 전술한 바와 같이, 폴리티오펜 유도체는 피막의 형태에 있어서 막질이 매우 조밀하다. 즉, 폴리티오펜 유도체의 피막 두께가 외장 수지체의 열 팽창 및 수축에 의한 응력으로부터 초박 산화 피막을 보호하기에 충분한 경우에도, 폴리티오펜 유도체 피막은 낮은 ESR (동일 연속 저항 : equivalent series resistance)을 유지할 수 있다. 즉, 본 발명의 제2 목적이 달성된다. 이 경우, 최상층 이외의 고체 전해층으로 이루어진 복수개의 층은 중합체 또는 피롤, 티오펜, 푸란, 아닐린 및 그의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 일종 이상의 단량체 및 공중합체로 형성될 수 있다.

상술한 바와 같이, 본 발명의 제조 방법에서, 구리 (II) 화합물 (제2 구리 화합물) 및 은 화합물은 전도성 중합체층 형성시 산화제로 사용된다. 전술한 참조 특허에서 사용된 철 (III) 화합물 (제2 철 화합물)과 비교해서, 제2 구리 화합물 및 은 화합물은 소위, 표적 중합체 이외의 부생성물 생성을 감소시켜서 중합 효율을 증진시킬 수 있다. 한편, 철 화합물 및 과산화수소 혼합물을 산화제로 사용한다면 부생성물은 액화되어 고체 부생성물은 생성되지 않는다. 따라서, 반응 효율이 또한 높다. 즉, 본 발명의 제3 목적이 달성된다.

본 발명에서 산화제로 사용된 구리 (II) 화합물 (제2 구리 화합물)은 특별히 제한적이지 않다. 예컨대, 염화 구리 (II) (염화 제2 구리), 메틸 술폰산 구리 (II) (메틸 술폰산 제2 구리), 톨루엔술폰산 구리 (II) (톨루엔술폰산 제2 구리), 벤젠술폰산 구리 (II) (벤젠술폰산 제2 구리), 및 벤젠디술폰산 구리 (II) (벤젠디술폰산 제2 구리)를 사용할 수 있다.

또한, 본 발명에서 산화제로 사용되는 은 화합물은 특별히 제한적이지 않다. 예컨대 산화은 및 불화은을 사용할 수 있다. 또한, 철 화합물은 특별히 제한적이지 않다. 예컨대, 철 분말 및 철판과 같은 순수한 철, 질화철, 수산화철 및 염화철을 사용할 수 있다.

고체 전해 콘덴서를 제조하기 위한 본 발명에 따른 방법에서, 전도성 중합체층을 형성하기 위한 화학적

산화 중합화는 특별히 제한적이지 않다. 예컨대, 반응 개시 온도 보다 낮은 온도에서 냉각된 산화제 및 단량체의 혼합 용액을 산화 피막으로 형성된 밸브 금속의 다공질 성형체에 도입하고 이후 반응 개시 온도 이상의 대기에 노출시키는 방법을 사용할 수 있다. 별법으로, 전도성 중합체에 해당하는 단량체 및 산화제의 혼합 용액을 분무 및 건조시킬 수 있다. 더욱이, 산화제를 그대로 또는 적합한 용매에 용해시킨 후 산화 피막으로 형성된 밸브 금속의 다공질 성형체로 도입시키고, 이후 다공질 성형체는 단량체 자체에 또는 단량체 용액 또는 전도성 중합체에 대해 증기화된 단량체 가스에 노출된다. 별법으로, 전도성 중합체에 해당하는 단량체는 밸브 금속의 다공질 성형체로 도입된 후 산화제에 노출된다.

본 발명의 상기 및 기타 목적, 특성 및 장점은 도면을 참조한 본 발명의 바람직한 실시예로부터 명백해질 것이다.

도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 고체 전해 콘덴서의 실시예 및 고체 전해 콘덴서의 비교예에서 전도성 중합체층 구조를 나타내는 표이다. 고체 전해층이 도 1의 산화제, 도핑제 및 중합체의 조합으로 형성된 각 실시예의 칩형 탄탈 고체 전해 콘덴서를 제조하고, 비교를 위해 고체 전해층이 표 1의 산화제, 도핑제 및 중합체로 형성된 각 비교예의 칩형 탄탈 고체 전해 콘덴서를 제조하였다. 또한, 실시예 및 비교예에서 콘덴서의 "내고열성" 및 "내열응력성", 및 전도성 중합체 형성의 중합화 효율을 비교하였다.

제조된 콘덴서를 도 2 및 도 3에 도시한다. 도 2는 전도성 중합체층이 단층 구조인 칩형 탄탈 고체 전해 콘덴서의 도식적 단면도이고, 도 3은 전도성 중합체층이 2층 구조인 칩형 탄탈 고체 전해 콘덴서의 도식적 단면도이다. 실시예 및 비교예의 콘덴서를 도 4의 플랫폼에 도시된 공정으로 제조하였다.

요약하면, 도 2의 콘덴서는 예컨대, 환형 칼럼 형태의 밸브 금속의 소결체로 이루어진 펠렛 (2)을 포함한다. 이같은 소결체 펠렛 (2)은 공극 또는 결함 함량이 비교적 높다. 양극 와이어 (1)의 기저 말단부가 펠렛 (2)에 도입되어 고정되어 펠렛 (2)의 금속과 전기적으로 접촉된다. 펠렛 (2)은 밸브 금속 호일을 에칭시키고 환형 칼럼으로 롤링시켜 형성된다.

도 2의 원형의 확대도에 도시된 바와 같이, 소결체 펠렛 (2)의 공극면은 콘덴서의 유전체로 이루어진 산화 피막 (3)으로 피복된다. 소결체 펠렛 (2)의 공극은 전도성 중합체 물질 (4)로 충전된다. 전도성 중합체 물질 (4)의 외면은 탄소 페이스트층 (7)으로 피복되고, 이것은 또한 은 페이스트층 (8)으로 피복된다. 즉, 고체 전해 콘덴서 소자가 완성된다.

더욱이, 양극 와이어 (1)의 외부 말단은 외부 회로와의 접속 단자인 양극 단자 (10)에 용접된다. 한편, 외부 회로와의 접속 단자인 음극 단자 (11)의 기저 말단부는 전도성 접착제 (9)에 의해 은 페이스트층 (8)에 고정되어 전도성 중합체는 음극 단자 (11)에 전기적으로 접촉된다. 이같이 형성된 조합체를 캡슐화시키고 에폭시 수지 (12)로 외장한다. 특별히, 콘덴서 소자, 양극 와이어 (1), 양극 단자 (11)의 기저 말단부, 전도성 접착제 (9) 및 음극 단자 (11)의 기저 말단부는 에폭시 수지 (12)로 완전히 캡슐화된다.

도 3에서, 도 2에 도시된 것에 상응하는 소자는 동일한 참조 번호를 부여하였고, 간략히 설명하기 위해 이에 대한 설명을 생략할 것이다. 도 2 및 도 3을 비교하면, 도 3의 콘덴서는 전도성 중합체층 (4)이 소결체 펠렛 (2)의 공극을 완전히 채우는 내부 전도성 중합체층 (41), 및 내부 전도성 중합체층 (41)을 완전히 덮도록 형성된 전도성 중합체 최상층으로 형성된다. 탄소 페이스트층 (7)은 중합체 최상층 (41)을 덮도록 형성된다.

<실시예 1>

길이가 1 mm이고 직경이 1 mm인 원형 칼럼 형태의 탄탈 소결체로 이루어진 펠렛 (2) (공극율 70 %)을 제조하였다 (도 4의 S1 단계). 펠렛 (2)을 0.05% 질산 용액 중에 20 V로 양극 산화시켜서, 도 2의 원형 부분 확대도에 도시한 바와 같이 산화 탄탈 (Ta_2O_5)의 피막 (3)을 소결체의 공극 내면을 포함하는 탄탈 소결체의 전면에 형성시켰다 (도 4의 단계 S2). 산화 탄탈 막 (3)은 콘덴서의 유전체로 이루어진다. 산화 탄탈 막을 갖도록 형성된 펠렛 (2)의 정전 용량을 질산 용액에서 측정하였다. 용량은 10.5 μF (120 Hz)였다.

펠렛 (2)을 0°C로 냉각된 4% 3,4-에틸렌디옥시-티오펜/12% 벤젠디술폰산 제2 철의 메탄올 용액에 침지시켰다. 이어서, 펠렛 (2)을 용액으로부터 제거하고 실온에 30분간 방치시켰다. 이후, 펠렛 (2)을 메탄올로 15 분 동안 세척한 후 150 °C에서 30분 동안 건조시켰다. 즉, 폴리 (3,4-에틸렌디옥시티오펜) 층을 형성하였다. 침지에서 건조까지의 작용을 10 회 반복하여 도 2와 같이 벤젠 디술폰산으로 도핑된 폴리 (3,4-에틸렌디옥시-티오펜)으로 이루어진 전도성 중합체층 (4)을 형성하였다 (도 4의 단계 S3A).

이후, 탄소 페이스트층 (7) 및 은 페이스트층 (8)을 도 2의 원형 부분 확대도에 도시된 바와 같이 형성시켜 콘덴서 소자를 완성하였다 (도 4의 S4 단계). 더욱이, 콘덴서 소자로부터 연장된 양극 와이어 (1)를 외부 회로와의 접속 단자인 양극 단자 (10) 및 외부 회로와의 접속 단자인 음극 단자 (11)에 용접시키고, 은 페이스트층 (8) (음극측)에 전도성 접착제로 고정시켰다 (도 4의 단계 S5). 실시예 1의 칩형 탄탈 고체 전해 콘덴서를 완성하였다.

<실시예 2>

실시예 1과 유사하게 산화 탄탈 막 (3)으로 형성된 펠렛 (2)을 실온의 10% 3,4-술폰살리실산 제2 철의 메탄올 용액에 침지시켰다. 이어서, 펠렛 (2)을 용액으로부터 제거하고 실온에 30분간 방치시켰다. 이후, 펠렛 (2)을 3,4-에틸렌디옥시-티오펜 용액에 침지시켰다. 펠렛 (2)을 용액으로부터 제거시키고 실온에서 30 분간 방치시켰다. 이어서, 펠렛 (2)을 메탄올로 15 분 동안 세척한 후 150 °C에서 30 분 동안 건조시켰다. 즉, 폴리 (3,4-에틸렌디옥시티오펜) 층을 형성하였다. 제1 침지에서 건조까지의 작용을 10 회 반복하여 술폰살리실산으로 도핑된 폴리 (3,4-에틸렌디옥시-티오펜)으로 이루어진 전도성 중합체층 (4)을 형성하였다 (도 4의 단계 S3A).

이후, 실시예 1과 유사하게, 음극 전도층 형성 공정 (단계 S4), 외부 단자 실장 공정 (단계 S5) 및 캡슐화 및 외장 공정 (단계 S6)을 행하여 실시예 2의 칩형 탄탈 고체 전해 콘덴서를 완성하였다.

<실시예 3>

실시예 1과 유사하게 산화 탄탈 막 (3)으로 형성된 펠렛 (2)을 0 °C로 냉각된 2% 3,4-에틸렌디옥시-티오펜/12% 술폰이소프탈산 제2 철의 메탄올 용액에 침지시켰다. 이어서, 펠렛 (2)을 용액으로부터 제거하고 실온에 30분간 방치시켰다. 이후, 펠렛 (2)을 15 분 동안 메탄올로 세척한 후 30 분 동안 150 °C로 건조시켜 폴리(3,4-에틸렌디옥시-티오펜) 층을 형성하였다. 침지에서 건조까지의 작용을 10 회 반복하여 술폰이소프탈산으로 도핑된 폴리 (3,4-에틸렌디옥시-티오펜)으로 이루어진 전도성 중합체층 (4)을 형성하였다 (도 4의 단계 S3A).

이후, 실시예 1과 유사하게, 음극 전도층 형성 공정 (단계 S4), 외부 단자 실장 공정 (단계 S5) 및 캡슐화 및 외장 공정 (단계 S6)을 행하여 실시예 3의 칩형 탄탈 교체 전해 콘덴서를 완성하였다.

<실시예 4>

실시예 1과 유사하게 산화 탄탈 막 (3)으로 형성된 펠렛 (2)을 실온에서 5% 캄포술폰산 제2 철의 메탄올 용액에 침지시켰다. 이어서, 펠렛 (2)을 용액으로부터 제거하고 실온에 30분간 방치시켰다. 이후, 펠렛 (2)을 3,4-에틸렌디옥시-티오펜 용액에 침지시킨 후 용액으로부터 제거시키고 실온에서 30분간 방치시켰다. 이후, 펠렛 (2)을 메탄올로 15 분간 세척하고 150 °C에서 30 분간 건조시켰다. 즉, 폴리(3,4-에틸렌디옥시-티오펜) 층을 형성하였다. 제1 침지에서 건조까지의 작용을 10 회 반복하여 캄포술폰산으로 도핑된 폴리 (3,4-에틸렌디옥시-티오펜)으로 이루어진 전도성 중합체층 (4)을 형성하였다 (도 4의 단계 S3A).

이후, 실시예 1과 유사하게, 음극 전도층 형성 공정 (단계 S4), 외부 단자 실장 공정 (단계 S5) 및 캡슐화 및 외장 공정 (단계 S6)을 행하여 실시예 4의 칩형 탄탈 교체 전해 콘덴서를 완성하였다.

<실시예 5>

실시예 1과 유사하게 산화 탄탈 막 (3)으로 형성된 펠렛 (2)을 0 °C로 냉각된 2% 3,4-에틸렌디옥시-티오펜/8% 벤조퀴논 술폰산 제2 철의 메탄올 용액에 침지시켰다. 이어서, 펠렛 (2)을 용액으로부터 제거하고 실온에 30분간 방치시켰다. 이후, 펠렛 (2)을 15 분 동안 메탄올로 세척한 후 30 분 동안 150 °C로 건조시켜 폴리(3,4-에틸렌디옥시-티오펜) 층을 형성하였다. 침지에서 건조까지의 작용을 10 회 반복하여 벤조퀴논 술폰산으로 도핑된 폴리 (3,4-에틸렌디옥시-티오펜)으로 이루어진 전도성 중합체층 (4)을 형성하였다 (도 4의 단계 S3A).

이후, 실시예 1과 유사하게, 음극 전도층 형성 공정 (단계 S4), 외부 단자 실장 공정 (단계 S5) 및 캡슐화 및 외장 공정 (단계 S6)을 행하여 실시예 5의 칩형 탄탈 교체 전해 콘덴서를 완성하였다.

<실시예 6>

실시예 1과 유사하게 산화 탄탈 막 (3)으로 형성된 펠렛 (2)을 실온에서 50% 캄포술폰산 제2 철의 메탄올 용액에 침지시켰다. 이어서, 펠렛 (2)을 용액으로부터 제거하고 실온에 30분간 방치시켰다. 이후, 펠렛 (2)을 피롤 용액에 침지시킨 후 용액으로부터 제거시키고 실온에서 30분간 방치시켰다. 이후, 펠렛 (2)을 메탄올로 5 분간 세척하고 실온에서 30 분간 건조시켰다. 즉, 폴리피롤 층을 형성하였다. 제1 침지에서 건조까지의 작용을 8 회 반복하여 도 3에 도시된 바와 같이 벤젠디술폰산으로 도핑되고 폴리피롤로 이루어진 제1 전도성 중합체층 (41)을 형성하였다 (도 4의 단계 S3A).

연속해서, 폴리피롤로 이루어진 제1 층 (41)으로 형성된 펠렛 (2)을 0 °C로 냉각된 4% 3,4-에틸렌디옥시-티오펜/12% 벤젠디술폰산 제2 철의 메탄올 용액에 침지시켰다. 그후, 펠렛 (2)을 용액으로부터 제거시켜서 30분간 실온에 방치시켰다. 이후, 펠렛 (2)을 메탄올로 15분간 세척하고, 실온에 30분간 방치시켜 폴리(3,4-에틸렌디옥시-티오펜) 층을 형성하였다.

상기 공정을 4회 반복하여 도 3에 도시된 바와 같은, 벤젠디술폰산으로 도핑되고 폴리 (3,4-에틸렌디옥시-티오펜)으로 이루어진 제2 전도성 중합체층 (42)을 형성하였다 (도 4의 단계 S3C).

이후, 실시예 1과 유사하게, 음극 전도층 형성 공정 (단계 S4), 외부 단자 실장 공정 (단계 S5) 및 캡슐화 및 외장 공정 (단계 S6)을 행하여 실시예 6의 칩형 탄탈 교체 전해 콘덴서를 완성하였다.

<실시예 7>

실시예 1과 유사하게 산화 탄탈 막 (3)으로 형성된 펠렛 (2)을 실온에서 3% 도데실벤젠술폰 제2 구리의 메탄올 용액에 침지시켰다. 이어서, 펠렛 (2)을 용액으로부터 제거하고 실온에 30분간 방치시켰다. 이후, 펠렛 (2)을 3,4-에틸렌디옥시-티오펜 용액에 침지시킨 후 펠렛을 용액으로부터 제거시키고 실온에서 30분간 방치시켰다. 이후, 펠렛 (2)을 메탄올로 5 분간 세척하고 150 °C에서 30 분간 건조시켜 폴리(3,4-에틸렌디옥시-티오펜) 층을 형성하였다.

상기 공정을 6회 반복하여 도데실벤젠술폰산으로 도핑된 폴리(3,4-에틸렌디옥시-티오펜)으로 이루어진 전도성 중합체층 (4)을 형성하였다 (도 4의 단계 S3A).

이후, 실시예 1과 유사하게, 음극 전도층 형성 단계 (단계 S4), 외부 단자 실장 단계 (단계 S5) 및 캡슐화 및 외장 단계 (단계 S6)을 행하여 실시예 7의 칩형 탄탈 교체 전해 콘덴서를 완성하였다.

<실시예 8>

실시예 1과 유사하게 산화 탄탈 막 (3)으로 형성된 펠렛 (2)을 실온에서 10% 산화은 (II) (산화 제 2은)의 벤조니트릴 용액에 침지시켰다. 이어서, 펠렛을 용액으로부터 제거하고 실온에 30분간 방치시켰다. 이후, 펠렛 (2)을 3,4-에틸렌디옥시-티오펜 용액에 침지시켰다. 펠렛 (2)을 용액으로부터 제거시키고 실온에서 30분간 방치시켰다. 이후, 펠렛 (2)을 메탄올로 5 분간 세척하고 150°C에서 30 분간 건조시켰다. 즉, 폴리 (3,4-에틸렌디옥시-티오펜) 층을 형성하였다. 도핑시키기 위해 펠렛 (2)을 30 분 동안 10% 틀루엔술폰산 용액에 침지시켰다.

상기 공정을 6회 반복하여 툴루엔술폰산으로 도핑된 폴리 (3,4-에틸렌디옥시-티오펜)으로 이루어진 전도성 중합체층 (42)을 형성하였다 (도 4의 단계 S3A).

이후, 실시예 1과 유사하게, 음극 전도층 형성 공정 (단계 S4), 외부 단자 실장 공정 (단계 S5) 및 캡슐화 및 외장 공정 (단계 S6)을 행하여 실시예 8의 칩형 탄탈 고체 전해 콘덴서를 완성하였다.

<실시예 9>

실시예 1과 유사하게 산화 탄탈 막 (3)으로 형성된 펠렛 (2)을 실온에서 3,4-에틸렌디옥시-티오펜 용액에 침지시켰다. 이어서, 펠렛 (2)을 용액으로부터 제거하고 실온에 30분간 방치시켰다. 이후, 펠렛 (2)을 3% 질산 철/ 30% 과산화수소수에 침지시켰다. 펠렛 (2)을 용액으로부터 제거시키고 실온에서 30분간 방치시켰다. 이후, 펠렛 (2)을 50% 메탄올 및 50% 물의 혼합 용액으로 5 분간 세척하고 150℃에서 30 분간 건조시켜 폴리 (3,4-에틸렌디옥시-티오펜) 층을 형성하였다. 도핑시키기 위해 펠렛 (2)을 30 분 동안 10% 툴루엔술폰산 용액에 침지시켰다.

상기 공정을 6회 반복하여 툴루엔술폰산으로 도핑된 폴리 (3,4-에틸렌디옥시-티오펜)으로 이루어진 전도성 중합체층 (4)을 형성하였다 (도 4의 단계 S3A).

이후, 실시예 1과 유사하게, 음극 전도층 형성 공정 (단계 S4), 외부 단자 실장 공정 (단계 S5) 및 캡슐화 및 외장 공정 (단계 S6)을 행하여 실시예 9의 칩형 탄탈 고체 전해 콘덴서를 완성하였다.

<비교예 1>

실시예 1과 유사하게 산화 탄탈 막 (3)으로 형성된 펠렛 (2)을 0℃로 냉각된 2% 3,4-에틸렌디옥시-티오펜 /12% 툴루엔술폰산 제2 철의 50% 부탄올 / 50% 메탄올 용액에 침지시켰다. 이후, 펠렛 (2)을 용액으로부터 제거하고 실온에 30분간 방치시켰다. 이후, 펠렛 (2)을 메탄올로 15분간 세척한 후, 150℃에서 30분간 건조시켜 폴리(3,4-에틸렌디옥시-티오펜) 층을 형성하였다.

상기 공정을 10회 반복하여 툴루엔술폰산으로 도핑된 폴리 (3,4-에틸렌디옥시-티오펜)으로 이루어진 전도성 중합체층 (4)을 형성하였다 (도 4의 단계 S3A).

이후, 실시예 1과 유사하게, 음극 전도층 형성 공정 (단계 S4), 외부 단자 실장 공정 (단계 S5) 및 캡슐화 및 외장 공정 (단계 S6)을 행하여 비교예 1의 칩형 탄탈 고체 전해 콘덴서를 완성하였다.

<비교예 2>

도 3에 도시된 바와 같이 실시예 6과 유사하게, 벤젠 술폰산으로 도핑된 폴리피롤로 이루어진 전도성 중합체층 (41)을 실시예 1과 유사하게 산화 탄탈 막 (3)으로 형성된 펠렛 (2)의 표면에 형성시켰다. 이후, 실시예 6과 달리, 폴리(3,4-에틸렌디옥시-티오펜)으로 이루어진 제2 전도성 중합체층 (42)이 형성되지 않았고, 음극 전도층 형성 공정 (단계 S4), 외부 단자 실장 공정 (단계 S5) 및 캡슐화 및 외장 공정 (단계 S6)을 행하여 비교예 2의 칩형 탄탈 고체 전해 콘덴서를 완성하였다.

<비교예 3>

실시예 1과 유사하게 산화 탄탈 막 (3)으로 형성된 펠렛 (2)을 실온에서 30% 도데실벤젠술폰산 제2 철의 메탄올 용액에 침지시켰다. 이어서, 펠렛을 용액으로부터 제거하고 실온에 30분간 방치시켰다. 이후, 펠렛 (2)을 3,4-에틸렌디옥시-티오펜 용액에 침지시켰다. 펠렛을 용액으로부터 제거시키고 실온에서 30분간 방치시켰다. 이후, 펠렛 (2)을 메탄올로 5 분간 세척하고 150℃에서 30 분간 건조시켰다. 즉, 폴리 (3,4-에틸렌디옥시-티오펜) 층을 형성하였다.

상기 공정을 10회 반복하여 툴루엔술폰산으로 도핑된 폴리 (3,4-에틸렌디옥시-티오펜)으로 이루어진 전도성 중합체층 (4)을 형성하였다 (도 4의 단계 S3A).

이후, 실시예 1과 유사하게, 음극 전도층 형성 공정 (단계 S4), 외부 단자 실장 공정 (단계 S5) 및 캡슐화 및 외장 공정 (단계 S6)을 행하여 비교예 3의 칩형 탄탈 고체 전해 콘덴서를 완성하였다.

[표 1]

콘덴서	정전용량 (μF)	ESR (Ω)		ESR 증가율
		시험전	시험후	
실시예 1	10.3	0.15	0.17	1.13
실시예 2	10.4	0.17	0.18	1.06
실시예 3	10.2	0.13	0.15	1.15
실시예 4	10.3	0.15	0.15	1.00
실시예 5	10.5	0.18	0.17	0.94
비교예 1	9.5	0.20	0.53	2.65

$$\text{ESR 증가율} = (\text{시험후 ESR}) / (\text{시험전 ESR})$$

상기 표 1은 실시예 1 내지 5 및 비교예 1에서 수득된 콘덴서의 125 °C에서의 고온 시험 결과를 나타낸다. 표 1에 나타난 바와 같이, 고온 시험전의 비교예 1은 실시예 1 내지 5에 비교할만한 정전 용량 및 ESR을 갖는다. 그러나, 고온 시험후, 비교예 1의 ESR은 현저히 증가된다. 실시예 1 내지 5의 ESR 증가율은 단지 0.94 내지 1.15의 범위이지만, 비교예 1의 ESR 증가율은 2.65배이다. 이에 대한 이유는 비교예 1에서는 툴루엔술폰산을 도핑제로 사용하지만 실시예 1 내지 5에서는 분자 크기가 툴루엔술폰산보다 큰 유기 술폰산을 도핑제로 사용하기 때문이다.

[표 2]

콘덴서	중합체층 피막 두께(μm)	정전용량(μF)	ESR(Ω)		누출 전류	
			시험전	시험후	시험전	시험후
실시예 6	15	10.6	0.15	0.16	24	25
비교예 2	3	10.5	0.28	0.37	28	237

상기 표 2는 시험전 및 시험후 ESR 및 100 KHz에서의 누출 전류에 의해 실시예 6 및 비교예 2에서 얻어진 콘덴서의 열 충격 시험 (-55℃ 내지 +125℃ 사이, 100회 반복)의 결과를 나타낸다. 표 2에 나타난 바와 같이, 열 충격 시험전, 비교예 2는 실시예 6에 비교할만한 정전 용량 및 누출 전류를 나타내지만, ESR은 실시예 6의 약 1.9배이다. 실시예 6의 열 충격 시험 후, ESR 및 누출 전류는 실질적으로 변하지 않았지만, 비교예 2에서 ESR 및 누출 전류는 현저히 증가하였다. 특히, 누출 전류는 약 8.5배로 현저히 증가하였다. 비교예 2에서, 그 이유는 전도성 중합체층이 단층만의 폴리피롤로 형성되었기 때문이다. 즉, 상술한 바와 같이, 폴리피롤이 미분상으로 형성되므로 피막의 조밀성은 열등하다. 따라서, 콘덴서가 충분한 "내열응력성"을 갖도록 충분한 두께의 폴리피롤 막을 형성하여야 하고, 그로 인해 ESR이 불가피하게 증가된다. 한편, 콘덴서의 고 주파수 특성을 고려하여 ESR을 작은 값으로 낮추기 위해 폴리피롤 막은 표 2에 나타난 바와 같이 3 μm로 박화되어야 하고, 그로 인해 "내열응력성"이 불가피하게 저하된다. 한편, 실시예 6의 전도성 중합체층의 2층 구조는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)층이 폴리피롤 피막층 위에 형성된다. 폴리(3,4-에틸렌디옥시-티오펜)의 막질이 조밀하므로, 폴리(3,4-에틸렌디옥시-티오펜)층이 양호한 "내열응력성"을 갖기에 충분한 두께로 형성되더라도, ESR은 작은 값으로 유지될 수 있다. 표 2의 결과는 폴리(3,4-에틸렌디옥시-티오펜)를 사용하여 "내열응력성"을 증가시키는 이점을 나타낸다.

[표 3]

콘덴서	공정회수	정전용량(μF)	부생성물	
			물질명	발생량(몰비)
실시예 7	6	10.5	도데실벤젠술폰산제1구리	5.5
			도데실벤젠술폰산	4.6
실시예 8	6	10.6	산화제1은	0.8
실시예 9	6	10.3	없음(물만 발생)	0
비교예 3	10	9.5	도데실벤젠술폰산제1철	9.9
			도데실벤젠술폰산	4.6

표 3은 실시예 7 내지 9 및 비교예 3에서 전도성 중합체층을 형성하기 위해 산화제 용액에서 단량체 용액으로 침지하는(또는 단량체 용액에서 산화제 용액으로 침지하는) 공정 회수, 콘덴서의 정전 용량 및 부생성물(표적 중합체 이외의 것)의 발생량을 나타낸다.

표 3에서부터 알 수 있는 바와 같이, 실질적으로 동일한 정전 용량을 얻기 위해, 실시예 7 내지 9에서는 공정을 6회 반복시키는 것이 충분하지만 비교예 3에서는 10회 반복시켜야 한다. 실시예 7 내지 9에서, 생성된 부생성물의 양은 최대 10.1(몰비)(실시예 7)이고 경우에 따라 생성되지 않는다(실시예 9). 한편, 비교예 3에서, 생성된 부생성물이 양은 14.5로 과량이다. 이에 대한 이유는 비교예 3이 철(III)(제 2철)에서 철(II)(제 1철)로의 산화 반응을 이용하기 때문인 것으로 간주된다.

즉, 비교예 3의 반응은 하기와 같이 표현될 수 있다. 하기에서, EDT는 3,4-에틸렌디옥시티오펜을, PEDT는 폴리(3,4-에틸렌디옥시-티오펜)를 나타낸다. 그리고, Ts0는 도데실벤젠술폰산을 나타낸다.



단량체 산화제 중합체 반응후 산화제 산

한편, 다음은 산화제로 구리(II)를 사용한 실시예에서의 반응이다:



단량체 산화제 중합체 반응후 산화제 산

반응후 산화제에 주의하면, 실시예 7에서 "Ts0"의 갯수는 비교예 3보다 1만큼 작다. 즉, 부생성물의 생성량이 감소한다. 동시에, 산화제로 은(II)(제2은)을 사용하는 실시예 8에도 적용된다.

더욱이, 과산화수소수 및 철 화합물의 혼합액을 산화제로 사용하면 부생성물이 액화되고, 고체 부생성물의 양은 하기와 같이 없어진다.



단량체 산화제 중합체 물 산소

즉, 부생성물의 생성량은 현저히 감소하여 중합화 효율이 개선될 수 있다.

발명의 효과

상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 고체 전해 콘덴서는 고체 전해질로 이루어진 전도성 중합체층이 방향족 폴리술폰산, 히드록시기 함유 유기 술폰산, 카르복실기 함유 유기 술폰산, 지환식 술폰산 및 벤조퀴논 술폰산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 분자 크기가 큰 도핑제로 도핑되는 것을 특징으로 한다. 이같은 특징으로 인해 콘덴서가 실질적인 사용 환경에서 고온 대기에 노출될 때 ESR의 열화가 방지되어 콘덴서의 신뢰도 (내고온성)가 향상된다.

또한, 본 발명에 따른 고체 전해 콘덴서는 고체 전해층의 최상층이 조밀한 막질의 폴리티오펜 유도체의 중합체로 이루어짐을 특징으로 한다. 이같은 특성으로 인해 캡슐화 수지의 열 팽창 및 수축에 기인하는 응력에 의한 유출 전류 증가 및 ESR 열화가 방지된다.

또한, 본 발명에 따른 고체 전해 콘덴서의 제조 방법은 철 (III) 이외의 부생성물 양이 적어지는 산화제를 사용하는 것을 특징으로 한다. 이로 인해 고체 전해질로 이루어진 전도성 중합체층을 형성할 때 중합 효율이 향상되어 제조 시간 및 제조 비용을 감소시킬 수 있다.

본 발명을 특정 실시예를 참조하여 설명하였다. 그러나, 본 발명은 어떠한 식으로든 상세히 설명된 구조로 제한되지 않으며 첨부된 특허청구범위 내에서 변화 및 변형될 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

중합성 단량체의 중합물층으로 형성된 고체 전해질층을 포함하고, 상기 중합물이 방향족 폴리술폰산, 히드록시기 함유 유기 술폰산, 카르복실기 함유 유기 술폰산, 지환식 술폰산 및 벤조퀴논 술폰산으로 이루어진 군에서 선택된 유기 술폰산으로 도핑된 것인 고체 전해 콘덴서.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 중합물층이 피롤, 티오펜, 푸란, 아닐린 및 그의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 단량체의 중합체 또는 공중합체로 형성된 하나 이상의 층을 포함하고, 최상층이 폴리티오펜 또는 폴리티오펜 유도체로 형성된 것인 고체 전해 콘덴서.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 폴리티오펜 유도체가 폴리 (3,4-에틸렌디옥시-티오펜)인 고체 전해 콘덴서.

청구항 4

중합성 단량체를 산화제로 제2 구리 화합물, 은 화합물, 제2 구리 화합물과 은 화합물의 혼합물, 및 철 화합물과 과산화수소수의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 물질을 사용하여 화학적으로 산화 중합시켜 고체 전해질층으로서 중합물층을 형성하는 단계를 포함하는 고체 전해 콘덴서의 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 중합성 단량체로서 피롤, 티오펜, 푸란, 아닐린 및 그의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 단량체를 사용하는 방법.

청구항 6

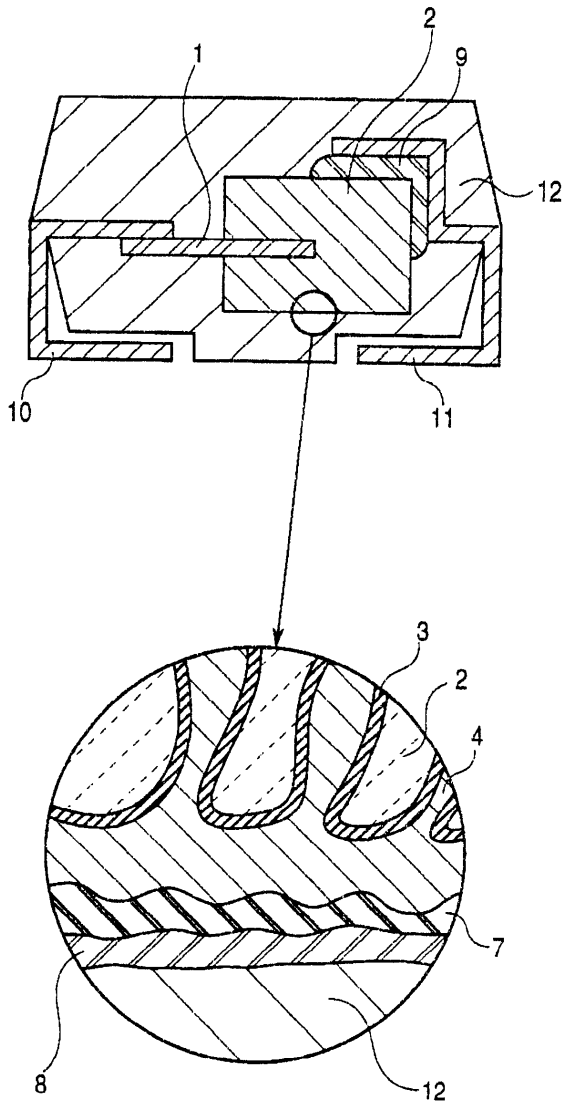
제5항에 있어서, 3,4-에틸렌디옥시-티오펜을 상기 티오펜의 상기 유도체로서 사용하는 방법.

도면

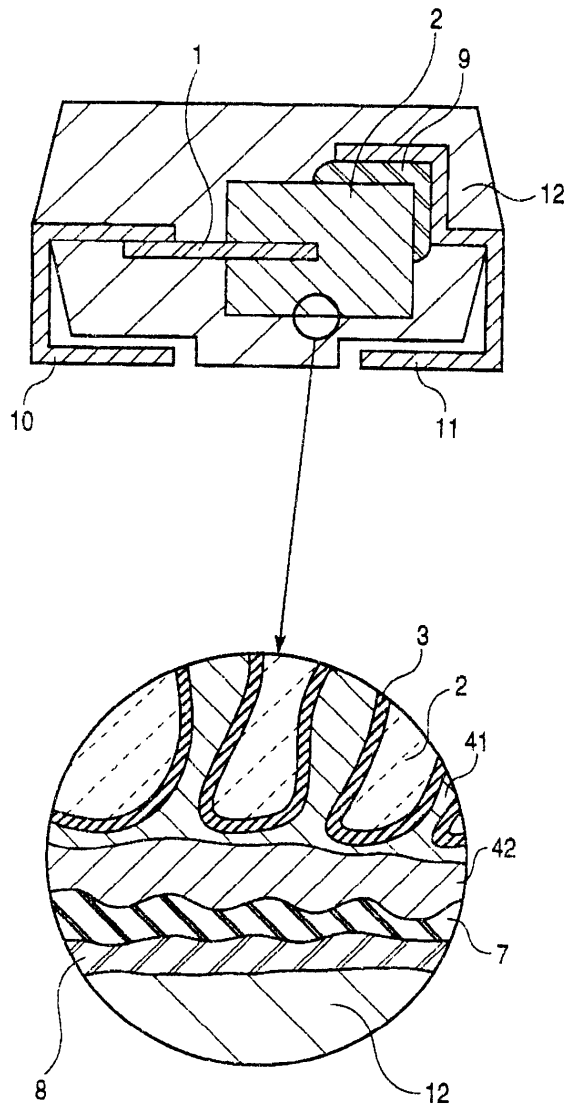
도면1

추진기	도평계	중합체	산화계
실시예 1	벤젠디술폰산	폴리 (3, 4-에틸렌디옥시-티오펜)	벤젠디술폰산 제2철
실시예 2	술폰살리실산	폴리 (3, 4-에틸렌디옥시-티오펜)	술폰살리실산 제2철
실시예 3	술폰이소프탈산	폴리 (3, 4-에틸렌디옥시-티오펜)	술폰이소프탈산 제2철
실시예 4	케포술폰산	폴리 (3, 4-에틸렌디옥시-티오펜)	케포술폰산 제2철
실시예 5	벤조퀴논술폰산	폴리 (3, 4-에틸렌디옥시-티오펜)	벤조퀴논술폰산 제2철
실시예 6 계1 중 계2 중	벤젠디술폰산 벤젠디술폰산	폴리 (3, 4-에틸렌디옥시-티오펜) 폴리피롤	벤젠디술폰산 제2철 벤젠디술폰산 제2철
실시예 7	도데실벤젠술폰산	폴리 (3, 4-에틸렌디옥시-티오펜)	도데실벤젠술폰산 제2 구리
실시예 8	플루엔술폰산	폴리 (3, 4-에틸렌디옥시-티오펜)	산화 제2 은
실시예 9	플루엔술폰산	폴리 (3, 4-에틸렌디옥시-티오펜)	질산철/과산화수소수 혼합물
비교예 1	플루엔술폰산	폴리 (3, 4-에틸렌디옥시-티오펜)	플루엔술폰산 제2 철
비교예 2	벤젠디술폰산	폴리피롤	벤젠디술폰산 제2 철
비교예 3	도데실벤젠술폰산	폴리 (3, 4-에틸렌디옥시-티오펜)	도데실벤젠술폰산 제2 철

도면2



도면3



도면4

