



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년08월20일
 (11) 등록번호 10-1175399
 (24) 등록일자 2012년08월13일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 3/02 (2006.01) *C08G 85/00* (2006.01)
C08G 75/06 (2006.01) *H01G 9/15* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2009-0071611
 (22) 출원일자 2009년08월04일
 심사청구일자 2009년08월04일
 (65) 공개번호 10-2010-0017067
 (43) 공개일자 2010년02월16일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2008-202132 2008년08월05일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 KR100765840 B1*
 KR1020030082059 A*
 JP05262981 A
 KR1020070011480 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
엔이씨 도킨 가부시끼가이샤
 일본 미야기肯 센다이시 다이하꾸꾸 고리야마 6조
 메 7-1
 (72) 발명자
노부타 토모키
 일본 미야기肯, 센다이시, 다이하꾸꾸, 고리야마
 6조메, 7-1, 엔이씨 도킨 가부시끼가이샤 나이
코바야카와 류타
 일본 미야기Ken, 센다이시, 다이하꾸꾸, 고리야마
 6조메, 7-1, 엔이씨 도킨 가부시끼가이샤 나이
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
이돈상

전체 청구항 수 : 총 25 항

심사관 : 원용준

(54) 발명의 명칭 **도전성 고분자 혼탁액 및 그 제조방법, 도전성 고분자 재료, 전해콘텐서, 및 고체전해콘텐서 및 그 제조방법**

(57) 요 약

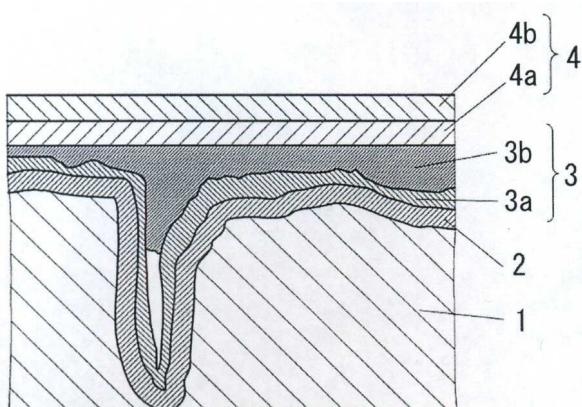
(과제)

고도전율인 도전성 고분자 재료를 제공하기 위한 도전성 고분자 혼탁액과 그 제조 방법을 제공하고, 특히 저ESR의 고체 전해 콘텐서 및 그 제조 방법을 제공한다.

(해결수단)

저분자 유기산 혹은 그 염, 또는 중량 평균 분자량이 2,000 미만의 폴리산 혹은 그 염으로 이루어진 도우펀트를 가진 수계 용매중에서, 도전성 고분자를 주는 모노머를 산화제를 사용해 화학 산화 중합 하고, 도전성 고분자 혼탁액을 제조한다. 또는, 저분자 유기산 또는 그 염으로 이루어진 도우펀트를 가진 용매중에서, 도전성 고분자를 주는 모노머를 산화제를 사용해 화학 산화 중합 하고, 도전성 고분자를 합성해, 상기 도전성 고분자를 정제해, 저분자 유기산 혹은 그 염, 또는 중량 평균 분자량이 2000 미만의 폴리산 혹은 그 염으로 이루어진 산성분을 가진 수계 용매중에서, 상기 정제 된 도전성 고분자와 산화제를 혼합하여, 도전성 고분자 혼탁액을 제조한다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

타카하시 나오키

일본 미야기ｹ, 센다이시, 다이하꾸꾸, 고리야마
6조메, 7-1, 엔이씨 도낀 가부시끼가이샤 나이

스가와라 야스히사

일본 미야기ｹ, 센다이시, 다이하꾸꾸, 고리야마
6조메, 7-1, 엔이씨 도낀 가부시끼가이샤 나이

스즈키 사토시

일본 미야기ｹ, 센다이시, 다이하꾸꾸, 고리야마
6조메, 7-1, 엔이씨 도낀 가부시끼가이샤 나이
니시야마 토시히코

일본 미야기ｹ, 센다이시, 다이하꾸꾸, 고리야마
6조메, 7-1, 엔이씨 도낀 가부시끼가이샤 나이

특허청구의 범위

청구항 1

알킬설폰산, 벤젠설폰산, 나프탈렌설폰산, 안트라퀴논설폰산, 캠퍼설폰산, 및 그들의 유도체, 및 그들의 철(I I I)염에서 선택된 적어도 1종, 또는 중량 평균 분자량이 2,000미만의 폴리산 혹은 그 염으로 이루어진 도우펜트(D1)을 포함하는 수계 용매 중에서, 도전성 고분자를 주는 모노머(M1)을 산화제(O1)을 이용하여 화학 산화 중합해서, 도전성 고분자(P1)을 합성하는 공정과 에리쓰리톨 및 벤타에리쓰리톨로부터 선택되는 적어도 1종을 혼합하는 공정을 갖는 도전성 고분자 혼탁액의 제조 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서 상기 모노머(M1)가 피롤, 티오펜, 아닐린 및 그것들의 유도체로부터 선택된 적어도 1종인 도전성 고분자 혼탁액의 제조방법.

청구항 3

제 2항에 있어서 상기 모노머(M1)가 3,4-에틸렌디옥시티오펜인 도전성 고분자 혼탁액의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서 상기 도우펜트(D1)가 스틸렌설폰산 또는 중량 평균 분자량이 2,000미만의 폴리스틸렌설폰산인 도전성 고분자 혼탁액의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서 계면활성제의 존재하에 행하는 도전성 고분자 혼탁액의 제조방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

(a) 알킬설폰산, 벤젠설폰산, 나프탈렌설폰산, 안트라퀴논설폰산, 캠퍼설폰산, 및 그들의 유도체, 및 그들의 철(I I I)염에서 선택된 적어도 1종으로 이루어진 도우펜트(D2)를 포함하는 용매 중에서, 도전성 고분자를 주는 모노머(M2)를 산화제(O2)를 사용하여 화학산화중합하여, 도전성 고분자(P2)를 합성하는 공정과,

(b) 전기 도전성 고분자(P2)를 정제하는 공정과,

(c) 저분자유기산 혹은 그 염, 또는 중량 평균 분자량이 2,000미만의 폴리산 혹은 그 염으로 이루어진 산성분을 포함하는 수계 용매 중에서, 상기 정제된 도전성 고분자(P2)와 산화제(O2)를 혼합하여 도전성 고분자 혼탁액을 얻는 공정을 갖는 도전성 고분자 혼탁액의 제조방법.

청구항 8

제 7항에 있어서 전기 모노머(M2)가 피롤, 티오펜, 아닐린 및 그것들의 유도체로부터 선택된 적어도 1종인 도전성 고분자 혼탁액의 제조방법.

청구항 9

제 8항에 있어서 상기 모노머(M2)가, 3,4-에틸렌디옥시티오펜인 도전성 고분자 혼탁액의 제조방법.

청구항 10

제 7항에 있어서 상기 도우펜트(D2)가 벤젠설폰산, 나프탈렌설폰산, 캠퍼설폰산 및 그것들의 유도체 및 그것들의 염으로부터 선택된 적어도 1종인 도전성 고분자 혼탁액의 제조방법.

청구항 11

제 7항에 있어서 상기 공정(a)를, 계면활성제의 존재하에 행하는 도전성 고분자 혼탁액의 제조방법.

청구항 12

제 7항에 있어서 상기 공정(b)에 있어서, 모노머(M2) 또는 산화제(O2)를 용해가능한 용매를 사용해, 상기 도전성 고분자(P2)를 세정하는 도전성 고분자 혼탁액의 제조방법.

청구항 13

제 12항에 있어서 상기 공정(b)에 있어서, 또 상기 도전성 고분자(P2)를 열수세정(熱水洗淨) 또는 열처리하는 도전성 고분자 혼탁액의 제조방법.

청구항 14

제 7항에 있어서 상기 산성분이 스틸렌설폰산 또는 중량 평균 분자량이 2,000미만의 폴리스틸렌설폰산인 도전성 고분자 혼탁액의 제조방법.

청구항 15

제 7항에 있어서 (d)에리쓰리톨 및 펜타에리쓰리톨로부터 선택된 적어도 1종을 혼합하는 공정을 더 가지는 도전성 고분자 혼탁액의 제조방법.

청구항 16

청구항 1~5, 7~15의 어느 항에 기재한 방법에 의해 얻어지는 도전성 고분자 혼탁액.

청구항 17

청구항 16에 기재된 도전성 고분자 혼탁액으로부터 용매를 제거하여 얻어지는 도전성 고분자 재료.

청구항 18

청구항 16에 기재된 도전성 고분자 혼탁액을 전해액으로서 포함하는 전해 콘텐서.

청구항 19

청구항 17에 기재된 도전성 고분자 재료를 포함하는 고체전해질층을 갖는 고체전해 콘텐서.

청구항 20

제 19항에 있어서 변작용(弁作用)금속으로 이루어진 양극도체와, 상기 양극도체의 표면에 형성되어 있는 유전체층을 갖고, 상기 유전체층상에 상기고체 전해질층이 형성되어 있는 고체전해 콘텐서.

청구항 21

제 20항에 있어서 상기 변작용금속이, 알루미늄, 탄탈 및 니오븀으로부터 선택된 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 고체전해 콘텐서.

청구항 22

변작용금속으로 이루어진 양극도체의 표면에 유전체층을 형성하는 공정과, 상기 유전체층상에, 청구항16에 기재된 도전성 고분자 혼탁액을 도포 또는 함침하여, 그 도전성 고분자 혼탁액으로부터 용매를 제거하여, 상기 도전성 고분자 재료를 포함하는 고체전해질층을 형성하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 고체전해 콘텐서의 제조방법.

청구항 23

변작용금속으로 이루어진 양극도체의 표면에 유전체층을 형성하는 공정과, 상기 유전체층상에, 도전성 고분자를 주는 모노머(M3)를 화학산화중합 또는 전해중합하여, 도전성 고분자(P3)를 포함하는 제1의 고체전해질층을 형성하는 공정과, 상기 제1의 고체전해질층 상에, 청구항 16에 기재된 도전성 고분자 혼탁액을 도포 또는 함침하여, 그 도전성 고분자 혼탁액으로부터 용매를 제거하여, 제2의 고체전해질층을 형성하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 고체전해 콘텐서의 제조방법.

청구항 24

제 23항에 있어서 상기 도전성 고분자(P3)는, 상기 모노머(M3)로서 피롤, 티오펜, 아닐린 및 그것들의 유도체로부터 선택된 적어도 1종을 화학산화중합 또는 전해중합하여 얻어지는 중합체인 것을 특징으로 하는 고체전해 콘덴서의 제조방법.

청구항 25

제 22항에 있어서 상기 변작용금속이, 알루미늄, 탄탈 및 니오븀으로부터 선택된 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 고체전해 콘덴서의 제조방법.

청구항 26

제 23항에 있어서 상기 변작용금속이, 알루미늄, 탄탈 및 니오븀으로부터 선택된 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 고체전해 콘덴서의 제조방법.

명세서**발명의 상세한 설명****기술 분야**

[0001] 본 발명은, 도전성 고분자 혼탁액 및 그 제조 방법, 도전성 고분자 재료, 전해 콘덴서, 및 고체 전해 콘덴서 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 도전성 유기 재료는, 콘덴서의 전극, 색소 중감 태양전지 등의 전극, 엘렉트롤루미네센스 디스플레이의 전극 등에 사용되고 있다. 이러한 도전성 유기 재료로서, 피롤, 티오펜, 아닐린 등을 중합 해 얻을 수 있는 도전성 고분자가 알려져 있다.

[0003] 이러한 도전성 고분자는, 일반적으로는 수성 용매중의 분산체 (혼탁액) 혹은 용액, 또는 유기용매중의 용액으로서 제공되고 있어, 사용시에 용매를 제거해 도전성 고분자 재료로서 사용된다. 그러나, 도전성 고분자의 종류가 같다하더라도, 분산체 상태에 따라서 얻을 수 있는 도전성 고분자 재료의 물성이 다르기 때문에, 그 분산체의 제조 방법에 관해서, 여러 가지 검토가 이루어지고 있다.

[0004] 특히 문헌 1에는, 폴리티오펜의 용액 (분산체) 및 그 제조 방법, 및 플라스틱 성형체의 대전 방지 처리로의 사용에 관한 기술이 개시되어 있다. 이 폴리티오펜의 분산체는, 분산 매체로서의 물 또는 수증화성 유기용매와 물의 혼합물과 3,4-디알콕시티오펜의 구조 단위로 이루어진 폴리티오펜과 2,000~500,000의 범위의 분자량을 가지는 폴리스틸렌설폰산 유래의 폴리 음이온을 포함해서 된다. 그리고, 폴리티오펜은, 2,000~500,000의 범위의 분자량을 갖는 폴리스틸렌설폰산의 폴리 음이온의 존재하에서 산화 화학 중합에 의해 얻을 수 있던 것이다. 이것에 의해, 투명한 대전 방지막이 형성된다고 여겨지고 있다.

[0005] 특히 문헌 2에는, 폴리(3,4-디알콕시티오펜)과 폴리 음이온과의 복합체의 수분산체 및 그 제조 방법, 및 그 수분산체를 포함한 코팅용 조성물 및 그 조성물이 도포된 투명 도전막을 갖는 대전 방지 처리로에 관한 기술이 개시되어 있다. 이 수분산체는, 3,4-디알콕시티오펜을, 폴리 음이온의 존재하에서, 페록소 2황산을 산화제로서 사용해, 수계 용매중에서 중합 시키는 것으로 얻을 수 있던 것이다. 또는, 이 수분산체는, 3,4-디알콕시티오펜을, 폴리 음이온의 존재하에서, 산화제를 사용하여, 수용성의 무기산 및 유기산으로 이루어진 군(群)으로부터 선택되는 산을 첨가해, 반응 용액의 pH를 저하시키고, 수계 용매중에서 화학 산화 중합 시키는 것으로 얻을 수 있던 것이다. 이것에 의해, 투명성이 뛰어난 도전성 박막을 형성할 수 있다고 여겨지고 있다.

[0006] [특허 문헌 1] 특개평 7-90060호 공보

[0007] [특허 문헌 2] 특개 2004-59666호 공보

발명의 내용**해결 하고자하는 과제**

[0008] 그러나, 특히 문헌 1 및 2에 기재된 방법과 같이, 도우편트로서 작용하는 폴리 음이온 존재하에서, 1 단계에서 3,4-디알코시티오펜을 산화 화학 중합 하는 방법으로는, 폴리 음이온의 분자쇄장이 크기 때문에, 미립자로 구성되는 폴리티오펜 용액을 얻는 것은 곤란하다. 덧붙여 특히 문헌 1 및 2에서 사용하고 있는 폴리스틸렌설폰산(폴리 음이온)은 분자량이 2,000 이상으로 되어 있기 때문에, 그 중량 평균 분자량은 당연히 2000 보다 크고, 일반적으로는 10000 이상으로 생각할 수 있다. 또, 도핑율의 제어도 곤란하고, 미(未)도핑의 폴리 음이온, 즉 도전성이 기여하지 않는 폴리 음이온이 잉여로 존재해 버려, 보다 고도전율인 폴리머 재료를 얻는 제조 방법으로서는, 충분한 방법이라고는 하기 어렵다.

[0009] 또, 특히 문헌 1에 기재된 방법으로 얻을 수 있던 도전성 고분자막은, 대전 방지 재료로서는 충분한 도전율이 어도, 예를 들면 콘덴서의 고체 전해질로서 사용했을 경우에는, 저(低)ESR 화의 요구를 충분히 만족시키는 도전율을 실현하는 것은 곤란하다. 즉, 대전 방지막의 표면 저항율은 일반적으로 $10^5 \sim 10^{14} \Omega/\square$ 로 분류되고 있어, 도전성이 너무 높으면 격렬한 정전기 방전을 일으킬 가능성성이 있기 때문에, 대전한 물체의 정전기를 신속하게 소산(消散)할 정도의 도전성을 가지지 않는다고 생각되고 있다. 따라서, 대전 방지막으로서 사용 가능한 재료는, 콘덴서의 고체 전해질로서는 저항이 높고, 저저항의 요구를 만족시킬 수 없다. 덧붙여, 잉여인 폴리 음이온이 포함된 고체 전해질을 갖는 콘덴서는, 신뢰성, 특히 고습도 분위기화에서의 특성이 뒤떨어지는 결점이 있다.

[0010] 본 발명의 목적은, 상기의 과제를 해결하는 것에 있고, 구체적으로는, 고도전율인 도전성 고분자 재료를 제공하기 위한 도전성 고분자 혼탁액과 그 제조 방법을 제공하고, 특히 저ESR의 고체 전해 콘덴서 및 그 제조 방법을 제공하는 것에 있다.

과제 해결수단

[0011] 본 발명의 도전성 고분자 혼탁액의 제조 방법 (1)은, 저분자 유기산 혹은 그 염, 또는 중량 평균 분자량이 2,000 미만의 폴리산 혹은 그 염으로 이루어진 도우편트(D1)을 포함한 수계 용매중에서, 도전성 고분자를 주는 모노머(M1)을 산화제(O1)을 사용해 화학 산화 중합 하고, 도전성 고분자(P1)을 합성하는 공정을 가진다.

[0012] 본 발명의 도전성 고분자 혼탁액의 제조 방법 (2)는,

[0013] (a) 저분자 유기산 또는 그 염으로 이루어진 도우편트(D2)를 갖는 용매중에서, 도전성 고분자를 주는 모노머(M2)를 산화제(O2)를 사용해 화학 산화 중합 하고, 도전성 고분자(P2)를 합성하는 공정과,

[0014] (b) 상기 도전성 고분자(P2)를 정제 하는 공정과,

[0015] (c) 저분자 유기산 혹은 그 염, 또는 중량 평균 분자량이 2,000 미만의 폴리산 혹은 그 염으로 이루어진 산성 분을 갖는 수계 용매 중에서, 상기 정제 된 도전성 고분자(P2)와 산화제(O3)를 혼합하여, 도전성 고분자 혼탁액을 얻는 공정을 가진다.

[0016] 본 발명의 도전성 고분자 혼탁액은, 상기의 방법에 의해 얻을 수 있는 것이다. 본 발명의 도전성 고분자 재료는, 상기 도전성 고분자 혼탁액으로부터 용매를 제거해서 얻을 수 있는 것이다.

[0017] 본 발명의 전해 콘덴서는, 상기 도전성 고분자 혼탁액을 전해액으로서 포함하는 것이다. 전해 콘덴서이다. 본 발명의 고체 전해 콘덴서는, 상기 도전성 고분자 재료를 갖는 고체 전해질층을 가지는 것이다

[0018] 본 발명의 제1의 고체 전해 콘덴서의 제조 방법은, 변작용 금속으로 이루어진 양극 도체의 표면에 유전체층을 형성하는 공정과, 상기 유전체층상에, 상기 도전성 고분자 혼탁액을 도포 또는 함침해, 그 도전성 고분자 혼탁액으로부터 용매를 제거하고, 상기 도전성 고분자 재료를 갖는 고체 전해질층을 형성하는 공정을 가진다.

[0019] 본 발명의 제2의 고체 전해 콘덴서의 제조 방법은, 변작용 금속으로 이루어진 양극 도체의 표면에 유전체층을 형성하는 공정과, 상기 유전체층상에서, 도전성 고분자를 주는 모노머(M3)를 화학 산화 중합 또는 전해 중합하고, 도전성 고분자(P3)를 갖는 제1의 고체 전해질층을 형성하는 공정과, 상기 제1의 고체 전해질층상에, 상기 도전성 고분자 혼탁액을 도포 또는 함침해, 그 도전성 고분자 혼탁액으로부터 용매를 제거하고, 제2의 고체 전해질층을 형성하는 공정을 가진다.

효과

[0020] 본 발명에 의하면, 고도전율인 도전성 고분자 재료를 제공하기 위한 도전성 고분자 혼탁액과 그 제조 방법을

제공해, 특히 저ESR의 고체 전해 콘텐서 및 그 제조 방법을 제공할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

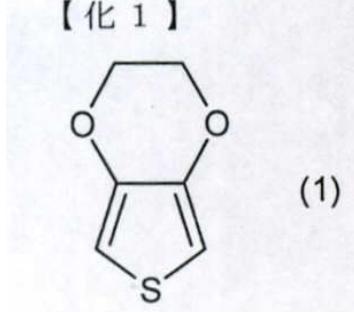
[0021] 본 발명의 도전성 고분자 혼탁액의 제조 방법(1)에 관해서 설명한다.

[0022] 도전성 고분자 혼탁액의 제조 방법(1)에는, 저분자 유기산 혹은 그 염, 또는 중량 평균 분자량이 2,000 미만의 폴리산 혹은 그 염으로부터 이루어진 도우펜트(D1)을 갖는 수계 용매중에서, 도전성 고분자를 주는 모노머(M1)을 산화제(O1)을 사용해 화학 산화 중합하고, 도전성 고분자(P1)을 합성한다. 이 공정을 행하는 것으로, 고도전율인 도전성 고분자 재료를 제공하기 위한 도전성 고분자 혼탁액이 된다.

[0023] 수계 용매로서는, 물이 바람직하고, 물과 수용성의 유기용매의 혼화 용매라도 좋다. 수용액의 유기용매의 구체 예로서는, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 초산 등의 프로토성극성 용매; N, N-디메틸호흡아미드, 디메틸설폐시드, 아세토니트릴, 아세톤 등의 비프로토성극성 용매를 들 수 있다.

[0024] 모노머(M1)으로서는, 도전성 고분자를 주는 모노머로부터 적의선택할 수 있다. 모노머(M1)의 구체예로서는, 피롤, 티오펜, 아닐린 및 그 유도체를 들 수 있다. 피롤의 유도체의 구체예로서는, 3-헥실피롤 등의 3-알킬피롤, 3, 4-디헥실피롤 등의 3, 4-디알킬피롤, 3-메톡시피롤 등의 3-알콕시피롤, 3, 4-디메톡시피롤 등의 3, 4-디알콕시피롤을 들 수 있다. 티오펜의 유도체의 구체예로서는, 3, 4-에틸렌디옥시티오펜 및 그 유도체, 3-헥실티오펜 등의 3-알킬티오펜, 3-메톡시티오펜 등의 3-알콕시티오펜을 들 수 있다. 아닐린의 유도체의 구체예로서는, 2-메틸아닐린 등의 2-알킬아닐린, 2-메톡시아닐린 등의 2-알콕시아닐린을 들 수 있다. 그 중에서도, 하기식(1)에 나타나는 3, 4-에틸렌디옥시티오펜 또는 그 유도체가 바람직하다. 3, 4-에틸렌디옥시티오펜의 유도체로서는, 3, 4-(1?헥실)에틸렌디옥시티오펜 등의 3, 4-(1?알킬)에틸렌디옥시티오펜을 들 수 있다.

모노머(M1)은, 1종을 사용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.



[0025]

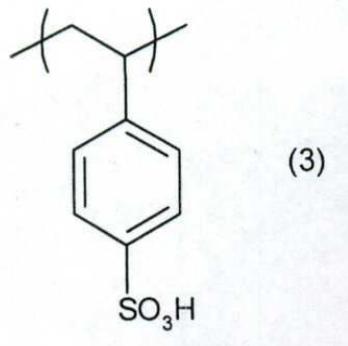
[0026] 용매중의 모노머(M1)의 농도는, 높은 도전율을 가지는 도전성 고분자(P1)을 얻기 위해서는, 0.1~30 중량 %가 바람직하고, 0.5~10 중량 %가 보다 바람직하다.

[0027] 도우펜트(D1)으로서는, 저분자 유기산 혹은 그 염, 또는 중량 평균 분자량이 2,000 미만의 폴리산 혹은 그 염을 사용한다. 이와 같은 분자량이 작은 도우펜트(D1)을 사용하기 때문에, 분산 입자의 입자경(粒子徑)이 작은 혼탁액을 얻을 수 있다. 그리고 분산 입자의 입자경이 작은 혼탁액으로부터 용매를 제거해 얻을 수 있는 도전성 고분자 재료는, 고밀도로 이루어져 있기 때문에 고도전율을 가지게 된다. 또, 분산 입자의 입자경이 작은 혼탁액은, 콘텐서 전극에 사용하는 다공질체의 세공에 침입하기 쉬워지기 때문에, 세공 내부의 고체 전해질층과의 접촉부가 증가해, 저항 저감에 기여한다.

[0028] 도우펜트(D1)이 되는 저분자 유기산 또는 그 염의 구체예로서는, 알킬설폰산, 벤젠설폰산, 나프탈렌설폰산, 안트라퀴논설폰산, 캠페설폰산 및 그들의 유도체 및, 그들의 철(III)염을 들 수 있다. 저분자 유기산은, 모노설폰산이어도 디설폰산이어도 트리설폰산이어도 좋다. 알킬설폰산의 유도체의 구체예로서는, 2-아크릴아미드-2-메틸프로판설폰산을 들 수 있다. 벤젠설폰산의 유도체의 구체예로서는, 폐놀설폰산, 스틸렌설폰산, 틀루엔설폰산, 도데실벤젠설폰산을 들 수 있다. 나프탈렌설폰산의 유도체의 구체예로서는, 1-나프탈렌설폰산, 2-나프탈렌설폰산, 1, 3-나프탈렌디설폰산, 1, 3, 6-나프탈렌트리설폰산, 6-에틸-1-나프탈렌설폰산을 들 수 있다. 안트라퀴논설폰산의 유도체의 구체예로서는, 안트라퀴논-1-설폰산, 안트라퀴논-2-설폰산, 안트라퀴논-2, 6 디설폰산, 2-메틸안트라퀴논-6-설폰산을 들 수 있다. 그 중에서도, 1-나프탈렌설폰산, 2-나프탈렌설폰산, 1, 3, 6-나프탈렌트리설폰산, 안트라퀴논디설폰산, p-톨루엔설폰산, 캠페설폰산 또는 이들의 철(III)염이 바람직하다. 중합물의 고결정화로의 영향이 크기 때문에, 캠페설폰산이 더욱 바람직하다. 캠페알폰산은, 광학 활성체라도 좋다.

[0029] 도우펀드(D1)이 되는 폴리산의 구체예로서는, 폴리 아크릴산, 폴리메타크릴산, 폴리마레인산 등의 폴리칼본산; 폴리비닐설휠산, 폴리(2-아크릴아미드-2-메틸프로판설휠산), 폴리스틸렌설휠산 등의 폴리설휠산; 및 이들의 구조 단위를 가지는 공중합체를 들 수 있다. 폴리산의 염의 구체예로서는, 폴리산의, 리튬염, 나트륨염, 칼륨염, 암모늄염을 들 수 있다. 그 중에서도, 하기(3)에 나타내는 구조 단위를 갖는 폴리스틸렌설휠산이 바람직하다.

【 化 2 】



[0030]

[0031] 폴리산 또는 그 염의 중량 평균 분자량은, 분산 입자의 입자경이 작은 혼탁액을 얻는 관점에서, 2,000 미만이지만, 1,800 이하가 바람직하다. 또, 폴리산 또는 그 염은, 그것을 구성하는 단량체의 2량체 이상이면 좋다.

[0032]

도우펀트(D1)은, 1종을 사용할 수도 있고, 2종 이상을 조합해 사용하는 것도 가능하다.

[0033]

도우펀트(D1)을 과잉으로 사용하는 도전율이 손상되어 버릴 경우가 있기 때문에, 도우펀트(D1)의 사용량은, 모노머(M1) 1중량부에 대해서 0.1~50 중량부가 바람직하고, 0.2~20 중량부가 보다 바람직하다.

[0034]

산화제(01)으로서는, 특히 제한은 없고, 염화철(III) 6수화물, 무수(無水)염화철(III), 초산철(III) 9수화물, 무기질산제2철, 황산철(III) n수화물($n=3\sim 12$), 황산철(III) 암모늄 12수화물, 과염소산철(III) n수화물($n=1, 6$), 테트라플루오르붕산철(III) 등의 무기산의 철(III)염; 염화동(II), 황산동(II), 테트라플루오르붕산동(II) 등의 무기산의 동(II)염; 테트라플루오르붕산니트로소듐; 과황산암모늄, 과황산나트륨, 과황산칼륨 등의 과황산염; 과옥소산칼륨 등의 과옥소산염; 과산화수소, 오존, 헥사시아노철(III)산칼륨, 황산4암모늄 세륨(IV) 이수화물, 췌소, 우소; p-톨루엔설휠산철(III) 등의 유기산의 철(III)염을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 무기산 혹은 유기산의 철염(III), 또는 과황산염이 바람직하고, 과황산암모늄 또는 p-톨루엔설휠산철(III)이 보다 바람직하다. 산화제(01)은, 1종을 사용해도 되고, 2종 이상을 조합해 사용해도 된다.

[0035]

산화제(01)의 사용량은, 높은 도전율을 가지는 도전성 고분자(P1)을 얻기 위해서는, 모노머(M1) 1중량부에 대해서 0.5~100 중량부가 바람직하고, 1~30 중량부가 보다 바람직하다.

[0036]

이 화학 산화 중합은, 계면활성제의 존재하에서 실시할 수도 있다. 모노머(M1)은 물에의 용해성이 낮은 것으로부터, 용매로서 물을 사용했을 경우에 계면활성제를 사용하기 때문에, 모노머(M1)의 분산성을 향상시킬 수 있다. 계면활성제는, 음이온 계면활성제여도, 양이온 계면활성제여도, 양성 이온 계면활성제여도, 비이온 계면활성제여도 좋고, 도데실벤젠설휠산 또는 폴리에틸렌글리콜이 바람직하다. 계면활성제는, 1종을 사용할 수도 있고, 2종 이상을 조합해 사용할 수도 있다.

[0037]

계면활성제의 사용량은, 높은 도전율을 가지는 도전성 고분자(P1)을 얻기 위해서는, 모노머(M1) 1중량부에 대해서 0.01~10 중량부가 바람직하고, 0.1~5 중량부가 보다 바람직하다.

[0038]

화학 산화 중합중 또는 후에, 에리쓰리톨 및 펜타에리쓰리톨로부터 선택되는 적어도 1종을 혼합하는 공정을 더 갖는 것이 바람직하다. 에리쓰리톨 또는 펜타에리쓰리톨의 존재하에서 화학 산화 중합을 행하는 것으로, 도전성 고분자 혼탁액중의 도전성 고분자(P1)의 균방에 존재하는 산성분(미도핑의 도우펀트아니온(저항 성분))과 상호작용 하기 때문에, 도전성 고분자(P1) 입자간의 저항을 내리는 것과 동시에, 도전성 고분자(P1)의 밀도가 증가하기 때문에, 한층 더 고도전율화가 가능해진다.

[0039]

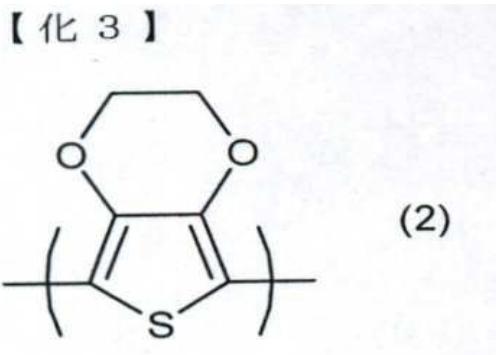
에리쓰리톨은, 예를 들면, 슬비톨, 말티토스 등 다가알코올에 비교하여 결정성이 높기 때문에, 흡습성이 작고, 취급이 용이한 관점으로부터 바람직하다. 또, 에리쓰리톨은, 감미료로서 사용되는 식품첨가물로서 알려져 있어, 안전면, 안정성에도 뛰어나고, 또 물에 대한 용해도에 있어서도, 예를 들면, 에틸렌글리콜, 글리세린 등

의 비수용매와 비교하여, 수배 높게 첨가량의 설계 자유도가 높은 이점이 있다.

[0040] 펜타에리쓰리톨은, 가열하면 서서히 승화해, 용점 이상의 가열로 탈수해 중합하는 특징을 갖고 있다. 이것에 의해서, 유기 재료의 물성이 변화해, 밀도, 강도가 향상하는 이점을 가진다. 이러한 반응성은, 그 화학 구조에 기인하고 있어, 예를 들면 에리쓰리톨, 솔비톨과 같은 화학 구조에서는, 일어나기 어렵다.

[0041] 에리쓰리톨 또는 펜타에리쓰리톨은, 도전성 고분자 혼탁액중의 도전성 고분자(P1)의 농도 이상의 농도가 되는 양을 혼합하는 것에 의해서, 보다 큰 효과를 얻을수 있다. 덧붙여, 혼합하는 양의 상한은, 도전성 고분자 혼탁액에 용해하는 양이라면, 특히 제한되지 않는다.

[0042] 모노머(M1)을 화학 산화 중합 해 얻을 수 있는 도전성 고분자(P1)은, 모노머(M1)에 유래하는 구조 단위를 갖는다. 예를 들면, 모노머(M1)으로서 식(1)에 나타내는 3, 4-에틸렌디옥시티오펜을 사용했을 경우, 얻을 수 있는 도전성 고분자(P1)은 하기식(2) 나타내는 구조 단위를 가진다.



[0043]

[0044] 화학 산화 중합은, 교반하에서 행하는 것이 바람직하다. 화학 산화 중합의 반응 온도는, 특히 한정되지 않지만, 사용하는 용매의 환류 온도를 상한으로 해서 실시해, 0~100°C가 바람직하고, 10~50°C가 보다 바람직하다. 반응 온도가 적정하지 않으면, 얻을 수 있는 도전성 고분자(P1)의 도전성이 저하하는 경우가 있다. 화학 산화 중합의 반응 시간은, 산화제(O1)의 종류나 사용량, 반응 온도, 교반조건 등에 의존하지만, 5~100 시간 정도가 바람직하다.

[0045] 또, 이온교환 수지를 사용한 이온 교환 처리를 행하는 것도, 산화제 유래의 유리(遊離) 이온성분을 제거하는 방법으로서 유효하다.

[0046] 얻은 도전성 고분자 혼탁액에는, 결착작용으로서 기능하는 수지를 첨가해도 좋다. 이 수지의 구체예로서는, 폴리에스텔계 수지, 폴리아미드계 수지, 폴리이미드계 수지, 폴리에텔계 수지, 폴리스틸렌계 수지를 들 수 있다. 이 수지의 첨가량은, 도전성을 손상되지 않는 관점에서, 도전성 고분자 혼탁액 100중량부에 대해서 0.01~20 중량부가 바람직하다.

[0047] 이상과 같은 도전성 고분자 혼탁액의 제조 방법(1)에서 얻을 수 있는 도전성 고분자 혼탁액은, 통상은 진한청색을 띠고 있다.

[0048] 본 발명의 도전성 고분자 혼탁액의 제조 방법(2)에 관해서 설명한다.

[0049] 도전성 고분자 혼탁액의 제조 방법(2)에서는, 우선, 저분자 유기산 또는 그 염으로 이루어진 도우펜트(D2)를 포함한 용매중에서, 도전성 고분자를 주는 모노머(M2)를 산화제(O2)를 사용해 화학 산화 중합 하고, 도전성 고분자(P2)를 합성한다(공정 (a)). 이 공정 (a)를 실시하는 것으로, 중합도가 높고, 결정화도가 높은 도전성 고분자(P2)를 얻을 수 있다.

[0050] 이 반응을 행하는 용매는, 모노머(M2)와의 상용성이 양호한 용매를 선정하는 것이 바람직하고, 물이라도 유기 용매라도 수흔화 유기용매라도 좋다. 유기용매의 구체예로서는, 메탄올, 에탄올, 프로판올 등의 알코올계 용매; 벤젠, 틀루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소계 용매; 헥산 등의 지방족탄화수소계 용매를 들 수 있다. 유기용매는, 1종을 사용해도 되고, 2종 이상을 조합해 사용할 수도 있다. 그 중에서도, 에탄올 또는 에탄올과 물과의 혼합 용매가 바람직하다.

[0051] 모노머(M2)로서는, 도전성 고분자 혼탁액의 제조 방법(1)에서 사용하는 모노머(M1)과 같은 것을 사용할 수 있다. 용매중의 모노머(M2)의 농도는, 과잉이어도 공정(b)에서 제거하는 것이 가능하기 때문에 특히 제한은 없지

만, 높은 도전율을 가지는 도전성 고분자(P2)를 수율 좋게 얻기 위해서는, 0.5~70 중량 %가 바람직하고, 1~50 중량 %가 보다 바람직하다.

[0052] 도우편트(D2)로서는, 저분자 유기산 또는 그 염을 사용한다. 저분자 유기산 또는 그 염으로서는, 도전성 고분자 혼탁액의 제조 방법(1)에서 도우편트(D1)으로서 사용하는 저분자 유기산 또는 그 염과 같은 것을 사용할 수 있다. 또, 산화제(02)의 기능을 겸하는 성질을 갖고 있는 점부터, p-톨루엔설폰산철(III)도 바람직하다. 도우편트(D2)의 사용량은, 과잉첨가해도 공정(b)로 제거하는 것이 가능하기 때문에 특히 제한은 없지만, 높은 도전율을 갖는 도전성 고분자(P2)를 얻기 위해서는 모노머(M2) 1중량부에 대해서 1~100 중량부가 바람직하고, 1~20 중량부가 보다 바람직하다.

[0053] 산화제(02)로서는, 도전성 고분자 혼탁액의 제조 방법(1)에서 사용하는 산화제(02)와 같은 것을 사용할 수 있다. 특히, 도우편트(D2)를 겸하는 성질을 가지고 있는 것부터, p-톨루엔설폰산철(III)이 보다 바람직하다. 산화제(02)의 사용량은, 과잉에 첨가하더라도 공정(b)로 제거하는 것이 가능하기 때문에 특히 제한은 없지만, 보다 온화한 산화 분위기로 반응시켜 고도전율의 집합체를 얻기 위해서는, 모노머(M2) 1중량부에 대해서 0.5~100 중량부가 바람직하고, 1~40 중량부가 보다 바람직하다.

[0054] 공정(a)는, 계면활성제의 존재하에서 실시할 수도 있다. 계면활성제는, 도전성 고분자 혼탁액의 제조 방법(1)에서 사용했던 계면활성제와 같은 것을 사용할 수 있다. 계면활성제의 사용량은, 과잉으로 첨가해도 공정(b)에서 제거하는 것이 가능하기 때문에 특히 제한은 없지만, 모노머(M2) 1중량부에 대해서 0.01~10 중량부가 바람직하고, 0.1~5 중량부가 보다 바람직하다.

[0055] 모노머(M2)를 화학 산화 중합 해 얻을 수 있는 도전성 고분자(P2)는, 모노머(M2)에 유래하는 구조 단위를 갖는다.

[0056] 화학 산화 중합은, 교반하에서 실시하는 것이 바람직하다. 화학 산화 중합의 반응 온도는, 특히 한정되지 않지만, 사용하는 용매의 환류 온도를 상한으로 해서 실시해, 0~100°C가 바람직하고, 10~50°C가 보다 바람직하다. 반응 온도가 적정하지 않으면, 얻을 수 있는 도전성 고분자(P2)의 도전성이 저하하는 경우가 있다. 화학 산화 중합의 반응 시간은, 산화제(02)의 종류나 사용량, 반응 온도, 교반조건 등에 의존하지만, 5~100 시간 정도가 바람직하다. 덧붙여, 도전성 고분자(P2)가 생성되면, 반응액이 진한 청색으로 변화한다.

[0057] 도전성 고분자 혼탁액의 제조 방법(2)에서는, 이어서, 도전성 고분자(P2)를 정제 한다(공정(b)).

구체적으로는, 화학 산화 중합 해서 얻은 도전성 고분자(P2)를 포함한 반응액에서, 도전성 고분자(P2)를 분리해, 세정하는 것으로, 도우편트(D2), 모노머(M2), 산화제(02) 및 반응 후의 산화제를 제거한다. 이 공정(b)를 실시하는 것으로, 고순도의 도전성 고분자(P2)를 얻을 수 있다.

[0058] 반응액으로부터 도전성 고분자(P2)를 분리하는 방법으로는, 여과법, 원심분리법 등을 들 수 있다.

[0059] 세정 용매는, 도전성 고분자(P2)를 용해하는 일 없이, 모노머(M2) 또는 산화제(02)를 용해 가능한 용매를 사용해 실시하는 것이 바람직하다. 세정 용매의 구체예로서는, 물이나, 메탄올, 에탄올, 프로판올 등의 알코올계 용매를 들 수 있다. 세정 용매는, 1종을 사용할 수도 있고, 2종 이상을 조합해 사용할 수도 있다. 세정의 정도는, 세정 후의 세정 용매의 pH 측정이나 비색 관찰을 실시하는 것으로, 확인할 수 있다.

[0060] 게다가, 산화제(02) 유래의 금속 성분을 보다 고도로 제거할 수 있는 것으로부터, 도전성 고분자(P2)를 열수 세정 또는 열처리 하는 것이 바람직하다. 열처리의 온도는, 도전성 고분자(P2)의 분해 온도 이하이면 특히 제한되지 않지만, 300°C 미만으로 실시하는 것이 바람직하다. 또, 이온교환 수지를 이용한 이온 교환 처리를 실시하는 일도, 산화제 유래의 금속 성분을 제거하는 방법으로서 유효하다.

[0061] 도전성 고분자(P2)에 포함되는 불순물은, ICP 발광 분석이나 이온크로마트그래프 등에 의해 정량 가능하다.

[0062] 도전성 고분자 혼탁액의 제조 방법(2)에서는, 이어서, 저분자 유기산 혹은 그 염, 또는 중량 평균 분자량이 2,000 미만의 폴리산 혹은 그 염으로 이루어진 산성분을 포함한 수계 용매중에서, 정제 된 도전성 고분자 (P2)와 산화제(03)를 혼합하고, 도전성 고분자 혼탁액을 얻는다(공정(c)). 이러한 분자량이 작은 산성분을 사용하는 것으로, 분산 입자의 입자경이 작은 혼탁액을 얻을 수 있다. 그리고, 분산 입자의 입자경이 작은 혼탁액으로부터 용매를 제거해 얻을 수 있는 도전성 고분자 재료는, 고밀도가 되기 때문에 고도전율을 가지게 된다. 또, 분산 입자의 입자경이 작은 혼탁액은, 콘덴서 전극에 사용하는 다공질체의 세공에 침입하기 쉬워지기 때문에, 세공 내부의 고체 전해질층과의 접촉부가 증가해, 저항 저감에 기여한다.

[0063] 또, 공정 (c)에서는, 산성분이 분산제로서 작용하므로, 분산성의 양호한 도전성 고분자 혼탁액을 얻을 수

있다. 분산 기구로서는, 적어도 산성분 유래의 음이온의 도핑 작용이 생각된다.

[0064] 수계 용매로서는, 도전성 고분자 혼탁액의 제조 방법(1)에서 사용하는 수계 용매와 같은 것을 사용할 수 있다.

[0065] 수계 용매중의 도전성 고분자(P2)의 농도는, 0.1~20 중량 %가 바람직하고, 0.5~10 중량 %가 보다 바람직하다.

[0066] 산성분으로서는, 저분자 유기산 혹은 그 염, 또는 중량 평균 분자량이 2,000 미만의 폴리산 혹은 그 염을 사용할 수 있고, 도전성 고분자 혼탁액의 제조 방법(1)에서 사용하는 도우편트(D1)과 같은 것을 사용할 수 있다.

산성분의 사용량은, 도전성 고분자(P2) 100중량부에 대해서 20~3,000중량부가 바람직하고, 30 ~1,000 중량부가 보다 바람직하다.

[0067] 산화제(03)로서는, 도전성 고분자 혼탁액의 제조 방법(1)에서 사용하는 산화제(01)과 같은 것을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 과황산암모늄 또는 과산화수소 등이 바람직하다. 산화제(03)의 사용량은, 높은 도전율을 가지는 도전성 고분자(P2)를 얻기 위해서는, 도전성 고분자(P2) 1중량부에 대해서 0.5~50 중량부가 바람직하고, 1~30 중량부가 보다 바람직하다.

[0068] 공정(c)의 온도는, 특히 한정되지 않지만, 0°C~100°C의 범위가 바람직하고, 10°C~50°C가 보다 바람직하다. 공정(c)의 시간은, 특히 제한되지 않지만, 5~100 시간 정도이다.

[0069] 공정(c)후에, 상술한 이온 교환 처리를 실시하는 것이 보다 바람직하다.

[0070] 도전성 고분자 혼탁액의 제조 방법(1)과 같게, 공정(c)중 또는 후에, 에리쓰리톨 및 펜타에리쓰리톨로부터 선택되는 적어도 1종을 혼합(공정(d))을 행하는 것이 바람직하다. 공정(d)를 실시하는 것으로, 도전성 고분자 혼탁액중의 도전성 고분자(P2)의 균방에 존재하는 산성분(미도핑의 도우편트아니온(저항 성분))과 상호작용하기 때문에, 도전성 고분자(P2) 입자간의 저항을 내리는 것과 동시에, 도전성 고분자(P2)의 밀도가 증가하기 때문에, 새로운 고도전율화가 가능해진다.

[0071] 에리쓰리톨 또는 펜타에리쓰리톨은, 도전성 고분자 혼탁액중의 도전성 고분자(P2)의 농도 이상의 농도가 되는 양을 혼합하는 것에 의해서, 보다 큰 효과를 나타낸다. 덧붙여, 혼합하는 양의 상한은, 도전성 고분자 혼탁액에 용해되는 양이면, 특히 제한하지 않는다.

[0072] 도전성 고분자 혼탁액의 제조 방법(1)과 같게, 얻어진 도전성 고분자 혼탁액에는, 다른 첨가물로서, 결착작용으로서의 기능을 하는 수지를 첨가해도 된다. 이 수지의 첨가량은, 폴리티오펜 혼탁액 100 중량부에 대해서, 0.01~20 중량부의 범위가 도전성을 잃지 않는 관점에서 바람직하다.

[0073] 이상과 같은 도전성 고분자 혼탁액의 제조 방법(2)에서 얻을 수 있는 도전성 고분자 혼탁액은, 분산 입자의 입자경이 작고, 한층 더 도전성 고분자의 중합도, 결정화도 및 순도가 높기 때문에, 고도전율을 가지게 된다. 이 도전성 고분자 혼탁액은, 통상은 진한 청색을 띠고 있다.

[0074] 본 발명의 도전성 고분자 혼탁액으로부터 용매를 제거하기 때문에, 도전성 고분자 재료를 얻을 수 있다. 이 도전성 고분자 재료는, 높은 도전율을 가지고 있다. 덧붙여 이 도전성 고분자 재료는, 도전성 고분자의 결정화도가 높고 빛을 분산하기 때문에, 투명성은 없고, 흑색에 가까운 색을 띤다.

[0075] 용매의 제거는, 도전성 고분자를 건조하는 것으로 실시할 수 있다. 건조 온도는, 도전성 고분자의 분해 온도 이하이면 특히 제한되지 않지만, 300°C이하가 바람직하다.

[0076] 본 발명의 도전성 고분자 혼탁액은, 전계 콘덴서의 전해액으로서 사용할 수 있다. 또, 본 발명의 도전성 고분자 혼탁액으로부터 용매를 제거해 얻은 도전성 고분자 재료를, 고체 전해 콘덴서의 고체 전해질층으로서 사용할 수 있다. 도전성 고분자 혼탁액에 포함되는 도전성 고분자나, 도전성 고분자 혼탁액으로부터 용매를 제거하는 것으로 얻을 수 있는 도전성 고분자 재료의 도전성이 높기 때문에, 저ESR의 콘덴서를 얻는 것이 가능해진다. 더욱이, 도전성 고분자의 결정화도가 높기 때문에, 산소 배리어성도 상관 해 높고, 콘덴서의 신뢰성의 향상도 충분히 기대된다.

[0077] 도 1에, 본 발명의 일실시 형태와 관련되는 고체 전해 콘덴서의 구조를 나타내는 모식적 단면도를 나타낸다. 이 고체 전계 콘덴서는, 양극 도체(1) 위에, 유전체층(2), 고체 전해질층(3) 및 음극 도체(4) 가 이 순서에 형성된 구조를 가지고 있다.

[0078] 양극 도체(1)은, 변작용 금속의 판, 박 또는 선; 변작용 금속의 미립자로 이루어진 소결체; 애칭에 의해서 확면처리된 다공질체 금속 등에 의해서 형성된다. 변작용 금속의 구체예로서는, 탄탈, 알루미늄, 티탄, 니오븀,

딜코늄 및 이들의 합금 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 알루미늄, 탄탈 및 니오븀으로부터 선택되는 적어도 1종의 변작용 금속인 것이 바람직하다.

[0079] 유전체층(2)는, 양극 도체(1)의 표면을 전기산화 시키는 것으로 형성할 수 있는 층으로, 소결체나 다공질체 등의 공공부(空孔部)에도 형성된다. 유전체층(2)의 두께는, 전기산화의 전압에 의해서 적의조정할 수 있다.

[0080] 고체 전해질층(3)은, 적어도, 상술의 도전성 고분자 혼탁액으로부터 용매를 제거해 얻을 수 있는 도전성 고분자 재료를 포함한다. 고체 전해질층(3)의 형성 방법으로서는, 유전체층(2) 위에, 상술의 도전성 고분자 혼탁액을 도포 또는 함침해, 그 도전성 고분자 혼탁액으로부터 용매를 제거하는 방법을 들 수 있다.

[0081] 도포 또는 함침의 방법으로는, 특히 제한은 하지 않지만, 충분히 다공질 세공 내부에 도전성 고분자 혼탁액을 충전(充填)시키기 위해서, 도포 또는 함침 후에 몇 분 ~ 몇 10분 방치하는 것이 바람직하다. 도포나 침지를 반복할 수도 있다. 함침은, 감압 방식 또는 가압 방식이 바람직하다

[0082] 도전성 고분자 혼탁액으로부터의 용매의 제거는, 도전성 고분자를 건조하는 것으로 실시할 수 있다. 건조 온도는, 용매 제거가 가능한 온도 범위이면 특히 한정되지 않지만, 열에 의한 소자열화방지(素子劣化防止)의 관점에서, 상한 온도는 300°C 미만인 것이 바람직하다. 건조 시간은, 건조 온도에 의해서 적의최적화할 필요가 있지만, 도전성이 손상되지 않는 범위이면 특히 제한되지 않는다.

[0083] 거기에, 피롤, 티오펜, 아닐린 및 그 유도체로 이루어진 도전성 중합체; 이산화망간, 산화루테늄 등의 산화물 유도체; TCNQ(7, 7, 8, 8-테트라시아노퀴노디메탄컴플렉스염) 등의 유기물 반도체를 갖고 있어도 괜찮다.

[0084] 예를 들면, 고체 전해질층(3)은, 제일의 고체 전해질층(3a)와 제2의 고체 전해질층(3b)의 2층구조로 할 수도 있다. 그리고, 유전체층(2) 위에서, 도전성 고분자를 주는 모노머(M3)를 화학 산화 중합 또는 전해중합 하고, 도전성 고분자(P3)를 포함한 제일의 고체전해질층을 형성해, 그 제일의 고체 전해질층(3a) 위에, 상술의 도전성 고분자 혼탁액을 도포 또는 함침해, 그 도전성 고분자 혼탁액으로부터 용매를 제거하고, 제2의 고체 전해질층(3b)를 형성할 수 있다.

[0085] 모노머(M3)로서, 피롤, 티오펜, 아닐린 및 그들의 유도체로부터 선택되는 적어도 1종을 사용할 수 있다. 모노머(M3)를 화학 산화 중합 또는 전해 중합 해 도전성 고분자(P3)를 얻을 때에 사용하는 도우편트로서는, 알킬설폰산, 벤젠설폰산, 나프탈렌설폰산, 안트라퀴논설폰산, 캠퍼설폰산 및 그 유도체 등의 설폰산계 화합물이 바람직하다. 도우편트의 분자량으로서는, 단량체부터 고분자량체까지 적의선택해 사용할 수 있다. 용매로서는, 물만이라도 좋고, 물과 물에 가용인 유기용매를 포함한 혼화 용매라도 좋다.

[0086] 제일의 고체 전해질층(3a)에 포함되는 도전성 고분자(P3)와, 제2의 고체 전해질층(3b)에 포함되는 도전성 고분자(P1) 또는 (P2)는, 동일종의 중합체인 것이 바람직하다.

[0087] 음극 도체(4)는, 도체(導體)이면 특히 한정되지 않지만, 예를 들면, 그라파이트 등의 카본층(4a)와 은도전성 수지(4b)로 이루어진 2층 구조로 할 수 있다.

[실시예]

[0089] 이하, 본 발명을 실시예에 근거해, 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이러한 실시예에만 한정되는 것은 아니다.

[실시예 1:제조 방법 (1)]

[0091] 모노머(M1)으로서의 3, 4-에틸렌디옥시티오펜 1g과, 도우편트(D1)으로서의 폴리스틸렌설폰산(중량 평균 분자량 : 1,800)을 20중량 % 함유 하는 수용액 10g을, 물 100ml 안에 투입해 30 분 교반했다. 이어서, 산화제(O1)으로서의 과황산암모늄을 40중량 % 함유 하는 수용액을 0.5ml 적하(滴下)하고, 이후 10분 간격으로 6회에 나누어 적하한(합계로 3ml) 후, 실온에서 60시간 교반 해 화학 산화 중합을 실시했다. 이 때 용액은, 열은 황색으로부터 진한 감색으로 변화했다.

[0092] 얻어진 폴리티오펜 혼탁액의 입경 분포를, 마이크로 트랙법에 의해 측정했다. 도 2에 그 측정 결과를 나타낸다.

[0093] 이어서, 얻어진 폴리티오펜 혼탁액을, 유리 기판 위에 100 μ l 적하하여, 항온조(恒溫槽) 안에서 125°C로 15분 건조한 후, 180°C에서 30분간 처리하여, 도전성 고분자층을 형성했다. 그 후, 사단자법으로 도전성 고분자 막의 표면 저항(Ω/\square) 및 막 두께를 계측해, 도전율(S/cm)을 산출했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0094] [실시예 2:제조 방법 (1)]

도우펀트(D1)으로서 중량 평균 분자량이 1,000의 폴리스티렌설폰산을 사용한 이외에는, 실시예 1과 같은 실시하고, 폴리티오펜 혼탁액을 제조했다. 그리고, 실시예 1과 같은 방법으로 도전성 고분자막을 형성한 후, 그 도전성 고분자막의 도전율을 산출했다. 결과를 표1에 나타낸다.

[0096] [실시예 3:제조 방법 (1)]

도우펀트(D1)으로서 스텔렌설폰산을 사용해, 투입량을 19g으로 한 이외에는, 실시예 1과 같은 실시하고, 폴리티오펜 혼탁액을 제조했다. 그리고, 실시예 1과 같은 방법으로 도전성 고분자막을 형성한 후, 그 도전성 고분자막의 도전율을 산출했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0098] [실시예 4:제조 방법 (1)]

모노머(M1)으로서의 3, 4-에틸렌디옥시티오펜 1g과 도우펀트(D1) 및 계면활성제로서 기능하는 도데실벤젠설폰산 2.3g과 도우펀트(D1)으로서의 폴리스틸렌설폰산(중량 평균 분자량 : 1,800)을 20 중량 % 함유 하는 수용액 10g을, 물 100ml 안에 분산시켜, 실온하 1시간 교반해 잘 분산시켰다. 그 후, 산화제(01)으로서의 과황산암모늄을 40 중량 % 갖는 수용액을 0.5ml 적하하여, 이후 10분 간격으로 6회에 나누어 적하한(합계로 3ml) 후, 실온에서 60시간 교반해 화학 산화 중합을 실시했다. 이 때 용액은, 연한 황색으로부터 진한 감색으로 변화했다.

[0100] 얻어진 폴리티오펜 혼탁액을 사용하여, 실시예 1과 같은 방법으로 도전성 고분자막을 형성한 후, 그 도전성 고분자막의 도전율을 산출했다. 결과를 표1에 나타낸다.

[0101] [실시예 5:제조 방법 (1)]

모노머(M1)으로서의 3, 4-에틸렌디옥시티오펜 1g과, 도우펀트(D1)으로서의 폴리스틸렌설폰산(중량 평균 분자량 : 1,800)을 20 중량 % 함유하는 수용액 10g을, 물 100ml 안에 투입해 30분 교반했다. 계속 해서, 산화제(01)으로서의 과황산암모늄을 40 중량 % 함유 하는 수용액을 0.5ml 적하하고, 이후 10분 간격으로 6회에 나누어 적하한(합계로 3ml) 후, 실온에서 60시간 교반해 화학 산화 중합을 행했다. 이 때 용액은, 연한 황색으로부터 진한 감색으로 변화했다. 이어서, 에리쓰리톨을 11g 혼합하고, 추가로 10시간 교반시켰다. 이 때, 용액색은, 진한 감색이 유지되었다.

[0103] 얻어진 폴리티오펜 혼탁액을 사용하여, 실시예 1과 같은 방법으로 도전성 고분자막을 형성한 후, 그 도전성 고분자막의 도전율을 산출했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0104] [실시예 6:제조 방법 (2)]

(공정(a))

모노머(M2)로서의 3, 4-에틸렌디옥시시티오펜 1g과 도우펀트(D2)로서의 캠퍼설폰산 1g과 산화제(02) 및 도우펀트(D2)로서 기능하는 p-톨루엔설폰산철(III) 9g을, 용매로서의 에탄올 30ml에 용해시켰다. 얻어진 용액을 실온하 24시간 교반해 화학 산화 중합을 실시했다. 이 때 용액은, 황색으로부터 진한 청색으로 변화했다.

(공정(b))

[0108] 얻어진 용액을 감압 여과 장치를 사용해 여과하고, 분말을 회수했다. 순수(純水)를 사용해 분말을 세정하고, 과잉의 산화제(02) 및 도우펀트(D2)를 제거했다. 순수에 의한 세정은, 여액의 산성도가 pH6~7이 될 때까지 반복해 갔다. 그 후, 에탄올을 사용해 분말을 세정하고, 모노머(M2), 산화제(02), 반응 후의 산화제(p-톨루엔설폰산철(II))를 제거했다. 에탄올에 의한 세정은, 여액이 무색투명이 될 때까지 행했다.

(공정(c))

[0110] 정제 후의 분말 0.5g을 물 50ml 안에 분산시킨 후, 산성분으로서의 폴리스틸렌설폰산(중량 평균 분자량 : 1,800)을 20 중량 % 함유 하는 수용액 15g을 첨가했다. 이 혼합액에, 산화제(03)로서의 과황산암모늄 1.5g을 첨가해, 실온하 24시간 교반했다. 얻어진 폴리티오펜 혼탁액은 진한 감색이었다.

[0111] 얻어진 폴리티오펜 혼탁액을 사용하고, 실시예 1과 같은 방법으로 도전성 고분자막을 형성한 후, 그 도전성 고분자막의 도전율을 산출했다. 결과를 표1에 나타낸다. 또, 형성된 도전성 고분자막의 결정성을 평가하기 위해, 도전성 고분자막의 X선희절을 측정했다. 덧붙여, 측정은, 2θ를 5~40° 까지 스캔 했다. 그 측정 결과를 도 3에 나타낸다.

[0112] [실시예 7:제조 방법 (2)]

공정(b)에 있어, 얻어진 분말을 순수한 물 및 에탄올로 세정한 후, 거기에 끓인 열순수를 사용해 세정한 이외에는, 실시예 6과 같은 실시하고, 폴리티오펜 혼탁액을 제조했다. 그리고, 실시예 1과 같은 방법으로 도전성 고분자막을 형성한 후, 그 도전성 고분자막의 도전율을 산출했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0114] [실시예 8:제조 방법 (2)]

공정(b)에 있어, 얻은 분말을 순수 및 에탄올로 세정한 후, 거기에 125°C의 항온조 안에서 가열 처리한 이외에는, 실시예 6과 같은 실시하고, 폴리티오펜 혼탁액을 제조했다. 실시예 1과 같은 방법으로 도전성 고분자막을 형성한 후, 그 도전성 고분자막의 도전율을 산출했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0116] [실시예 9:제조 방법 (2)]

(공정(a))

모노머(M2)로서의 3, 4-에틸렌디옥시티오펜 1g을, 도우펀트(D2) 및 계면활성제로서 기능을 하는 도데실벤젠설품산 2.3g을, 용매로서의 물 100ml 안에 투입했다. 그리고, 실온하 1시간 교반해 분산시킨 후, 산화제(O2)로서의 과황산암모늄 2.4g을 더하고, 거기에 실온하에서 100시간 교반해 화학 산화 중합을 실시했다. 이 때 용액은, 황색으로부터 진한 청색으로 변화했다.

(공정(b))

얻어진 분산액으로부터, 원심분리기(5,000rpm)를 사용해 분말을 회수했다. 순수를 사용한 원심분리기에서의 디캔테이션(decantation)법에 의해 분말을 세정하고, 과잉의 (O2) 및 도우펀트(D2)를 제거했다. 순수에 의한 세정은, 상징액(上澄液)의 산성도가 pH6~7이 될 때까지 반복해 실시했다.

공정(c)는, 실시예 6 과 같은 실시하여, 폴리티오펜 혼탁액을 제조했다. 그리고, 실시예 1과 같은 방법으로 도전성 고분자막을 형성한 후, 그 도전성 고분자막의 도전율을 산출했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0122] [실시예 10:제조 방법 (2)]

(공정(a))

모노머(M2)로서의 3, 4-에틸렌디옥시시티오펜 1g과 도우펀트(D2)로서의 캠퍼설폰산 1g을, 계면활성제로서 기능하는 폴리에틸렌글리콜(중량 분자량 : 4,000) 2g을 사용해 용매로서의 물 100ml 안에 분산시켜, 실온하 1시간 교반해 분산시킨 후, 산화제(O2)로서의 과황산암모늄 2.4g을 더했다. 얻어진 분산액을 실온하 100시간 교반하고, 화학 산화 중합을 실시했다. 이 때 용액은 황색으로부터 진한 청색으로 변화했다.

공정(b) 및 공정(c)는, 실시예 6 과 같은 실시하고, 폴리티오펜 혼탁액을 제조했다. 그리고, 실시예 1과 같은 방법으로 도전성 고분자막을 형성한 후, 그 도전성 고분자막의 도전율을 산출했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0126] [실시예 11:제조 방법 (2)]

(공정(d))

실시예 6에서 얻어진 폴리티오펜 혼탁액 10g에, 추가로, 에리쓰리톨 1g을 실온하에서 용해시키고, 폴리티오펜 혼탁액을 제조했다. 그리고, 실시예 1과 같은 방법으로 도전성 고분자막을 형성한 후, 그 도전성 고분자막의 도전율을 산출했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0129] [실시예 12:제조 방법 (2)]

실시예 6에서 얻어진 폴리티오펜 혼탁액 10g에, 추가로, 펜타에리쓰리톨 1g을 실온하에서 용해시키고, 폴리티오펜 혼탁액을 제조했다. 그리고, 실시예 1과 같은 방법으로 도전성 고분자막을 형성한 후, 그 도전성 고분자막의 도전율을 산출했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0131] [실시예 13:제조 방법 (2)]

실시예 6에서 얻어진 폴리티오펜 혼탁액 10g에, 추가로, 아크릴 수지 용액 0.5g을 혼합하고, 실온하에서 10시간 교반하여, 폴리티오펜 혼탁액을 제조했다. 그리고, 실시예 1과 같은 방법으로 도전성 고분자막을 형성한 후, 그 도전성 고분자막의 도전율을 산출했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0133] [실시예 14:제조 방법 (2)]

- [0134] 실시예 6에서 얻어진 폴리티오펜 혼탁액 20g에, 이온 교환형이 H, OH로 이루어진 시판품의 양(兩)이온 교환수지(율가노제(製))를 100g 투입하고, 5시간 교반하고, 폴리티오펜 혼탁액을 제조했다. 이 때 혼탁액의 pH는, 1.8에서 2.5로 변화했다. 그리고, 실시예 1과 같은 방법으로 도전성 고분자막을 형성한 후, 그 도전성 고분자막의 도전율을 산출했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0135] [실시예 15]
- [0136] 변작용 금속으로 이루어진 양극 도체로서 다공질성의 알루미늄을 사용해, 양극 산화에 의해 알루미늄의 표면에 유전체층이 되는 산화 피막을 형성했다. 이어서, 유전체층을 형성한 양극 도체를, 실시예 1에서 제조한 폴리티오펜 혼탁액에 침지했다 꺼낸 후, 125°C에서 건조한 후, 180°C에서 30분간 처리하고, 고체 전해질층을 형성했다. 고체 전해질층 위에, 그라파이트층 및 은함유 수지층을 차례로 형성하고, 그리고, 고체 전해 콘덴서를 얻었다.
- [0137] 얻은 고체 전해 콘덴서의 ESR(등가 직렬 저항)을, LCR메타를 사용해 100kHz의 주파수로 측정했다. ESR의 수치는, 전(全)음극부면적을 단위면적(1cm²)에 규격화했다. 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0138] [실시예 16]
- [0139] 변작용 금속으로 이루어진 양극 도체로서 다공질성의 알루미늄을 사용해, 양극 산화에 의해 알루미늄 금속 표면에 산화 피막을 형성했다. 이어서, 유전체층을 형성한 양극 도체를, 모노머(M3)로서의 피를 10g을 순수 200ml에 용해시킨 모노머액과, 도우펀트로서의 p-톨루엔설휠산 20g 및 산화제로서의 과황산암모늄 10g을 순수 200ml 용해시킨 산화제액에 차례로 침지?건져내기를 10회 반복해 실시해, 화학 산화 중합을 실시하는 것으로, 제일의 고체 전해질층을 형성했다.
- [0140] 제일의 고체 전해질층 위에, 실시예 1에서 제조한 폴리티오펜 혼탁액을 적하하여, 125°C에서 건조?고화 시키는 것으로, 제2의 고체 전해질층을 형성했다. 그리고, 제2의 고체 전해질층 위에, 그라파이트층 및 은함유 수지층을 차례로 형성하고, 고체 전해 콘덴서를 얻었다.
- [0141] 얻어진 고체 전해 콘덴서의 ESR(등가 직렬 저항)을, 실시예 15와 같은 방법으로 측정했다. 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0142] [실시예 17]
- [0143] 실시예 6에서 제조한 폴리티오펜 혼탁액을 사용한 이외에는, 실시예 16과 같게 하고, 고체 전해 콘덴서를 제조해, 그 고체 전해 콘덴서의 ESR(등가 직렬 저항)을 측정했다. 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0144] [실시예 18]
- [0145] 실시예 11에서 제조한 폴리티오펜 혼탁액을 사용한 이외에는, 실시예 16과 같게 해, 고체 전해 콘덴서를 제조하고, 그 고체 전해 콘덴서의 ESR(등가 직렬 저항)을 측정했다. 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0146] [실시예 19]
- [0147] 변작용 금속으로 이루어진 양극 도체로서 다공질성의 탄탈을 사용한 이외에는, 실시예 16과 같게 실시하고, 고체 전해 콘덴서를 제조해, 그 고체 전해 콘덴서의 ESR(등가 직렬 저항)을 측정했다. 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0148] [비교예 1]
- [0149] 폴리스틸렌설휠산(중량 분자량 : 50,000) 2g과 3, 4-에틸렌디옥시티오펜 0.5g과 황산철(III) 0.05g을, 물 20ml에 투입한 후, 실온하에서 60시간 교반하고, 폴리티오펜 용액을 제조했다. 얻어진 폴리티오펜 용액의 입경 분포를, 실시예 1과 같게 해 측정했다. 도 2에 그 측정 결과를 나타낸다. 또, 실시예 1과 같은 방법으로 도전성 고분자막을 형성한 후, 그 도전성 고분자막의 도전율을 산출했다. 결과를 표 1에 나타낸다. 거기에, 형성한 도전성 고분자막의 결정성을 평가하기 위해, 실시예 6과 같게 하고, 도전성 고분자막의 X 선회절을 측정했다. 그 측정 결과를 도 3에 나타낸다.
- [0150] [비교예 2]
- [0151] 중량 평균 분자량이 500,000의 폴리스틸렌설휠산을 사용한 이외에는, 비교예 1과 같게 실시하고, 폴리티오펜 용액을 제조했다. 얻어진 폴리티오펜 용액의 입경 분포를, 실시예 1과 같게 해 측정했다. 도 2에 그 측정 결과를 나타낸다. 또, 실시예 1과 같은 방법으로 도전성 고분자막을 형성한 후, 그 도전성 고분자막의 도전율을 산

출했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0152] [비교예 3]

[0153] 비교예 1에서 제조한 폴리티오펜 용액을 사용한 이외에는, 실시예 16과 같이 실시해, 고체 전해 콘텐서를 제조해, 그 고체 전해 콘텐서의 ESR(등가 직렬 저항)을 측정했다. 결과를 표 2에 나타낸다.

표 1

표1

	도전율(S/cm)
실시예1	120
실시예2	125
실시예3	120
실시예4	130
실시예5	210
실시예6	200
실시예7	220
실시예8	225
실시예9	210
실시예10	230
실시예11	330
실시예12	280
실시예13	175
실시예14	180
비교예1	110
비교예2	100

표 2

[0155]

	ESR($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$)
실시예15	2.8
실시예16	2.5
실시예17	2.0
실시예18	1.6
실시예19	2.6
비교예3	3.1

[0156]

도 2에 나타낸 입도 분포 측정 결과로부터, 실시예 1로 제조한 폴리티오펜 혼탁액의 입자경은, 비교예 1 및 2로 제조한 폴리티오펜 혼탁액보다 작은 것을 확인할 수 있었다. 그리고, 사용한 폴리스티렌 설운산의 중량 평균 분자량이 작은 만큼, 폴리티오펜 혼탁액의 입도 분포가, 입자경이 작은 쪽으로 시프트 하는 경향이 확인되었다.

[0157]

표 1에 나타낸 것처럼, 실시예 1~14에서 형성한 도전성 고분자막은, 모두 비교예 1 및 2로 형성한 도전성 고분자막보다 고도전율이었다. 특히, 실시예 6~14에서 형성한 도전성 고분자막의 고도전율화는 현저했다. 이와 같이, 공정(a)~공정(c)를 거치기 때문에, (1)도우펀트의 선택폭이 넓고, (2)결정화도를 높게 하는 도우펀트를 선택할 수 있고, (3)모노머와 상용성이 높은 용매 구성을 선택할 수 있기 때문에 중합도가 높고, (4)세정이 용이하고 고순도화를 도모할 수 있다.

[0158]

또, 공정(b)에 있어, 폴리(3, 4-에틸렌디옥시티오펜)을 열수 세정 또는 열처리 한 실시예 7 및 8에서는, 보다 도전성이 높아졌다. 이것은, 열수에 의한 불요 성분의 고용해도화 또는 가열에 의해서 휘발 성분의 제거가 가능해져, 더욱 고순도화를 도모하는 것이 가능해졌다고 생각되어진다.

[0159] 또, 에리쓰리톨 또는 펜타에리쓰리톨을 혼합한 실시예 5, 11 및 12에서는, 보다 도전성이 높아졌다. 이것은, 폴리티오펜 혼탁액중의 폴리(3, 4-에틸렌디옥시티오펜)입자의 근방에 존재하는 폴리스틸렌 셀론산과 상호작용하는 것으로, 폴리(3, 4-에틸렌디옥시티오펜)입자간의 저항을 내리는 것과 동시에, 폴리(3, 4-에틸렌디옥시티오펜)의 밀도가 증가했기 때문에라고 생각된다. 이 작용에 수반해, 예를 들면 유리 기판 위에 도전성 고분자층을 형성했을 때에 치밀한 막이 형성되도록 개량된다.

[0160] 도 3에 나타낸 X선회절의 측정 결과로부터, 실시예 6으로 형성한 도전성 고분자막의 결정성은 비교예 1에서 형성한 도전성 고분자막 보다 높은 것도 확인할 수 있었다. 이 때문에, 얻어진 폴리티오펜 혼탁액중의 폴리(3, 4-에틸렌디옥시티오펜)은, 고분자쇄간의 전자 전도가 양호하고, 고도전성이 된다. 덧붙여, 실시예 6에서 형성한 도전성 고분자막은, 결정화도가 높고 빛을 분산하기 때문에, 투명성은 없고, 흑색에 가까운 색을 띤다.

[0161] 그리고, 표 2에 나타내듯이, 실시예 15~19에서 제작한 고체 전해 콘덴서는, 폴리(3, 4-에틸렌디옥시티오펜)의 도전율이 높기 때문에, 고체 전해질의 저항을 저감하는 것이 가능해져, 고체 전해 콘덴서의 저항(ESR)을 저감하는 것이 가능해졌다.

[0162] 덧붙여, 실시예 16과 비교예 3을 비교하면, 사용한 도전성 고분자의 도전율은 약간의 차이인 것에도 불구하고, 콘덴서의 저항값이 크게 달랐다. 이 이유는, 실시예 16에서 사용한 폴리티오펜 혼탁액은, 입자경이 작기 때문에 다공질체의 내부까지 침투하기 쉽고, 내부 폴리머와의 접촉부가 증가하기 때문에, 접촉 저항이 저감 한 효과가 나타난 것이라 생각된다.

도면의 간단한 설명

[0163] [도 1]본 발명의 일실시 형태와 관련되는 고체 전해 콘덴서의 구조를 나타내는 모식적 단면도이다.

[0164] [도 2]실시예 1, 그리고 비교예 1 및 2로 제조한 폴리티오펜 혼탁액의 입경분포이다.

[0165] [도 3]실시예 6 및 비교예 1로 형성한 도전성 고분자막의 X선회절 차트이다.

[0166] [부호의 설명]

[0167] 1 양극 도체

[0168] 2 유전체층

[0169] 3 고체 전해질층

[0170] 3a 제일의 고체 전해질층

[0171] 3b 제일의 고체 전해질층

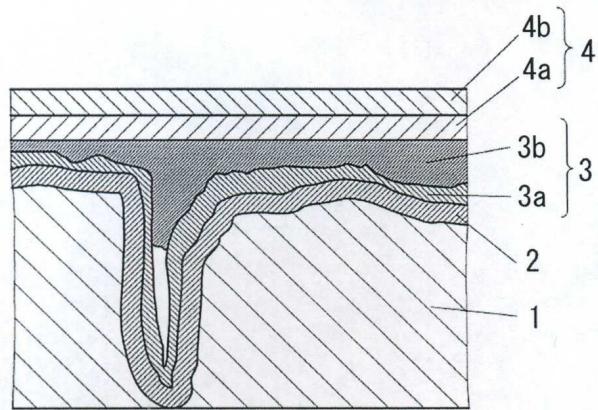
[0172] 4 음극 도체

[0173] 4a 그라파이트층

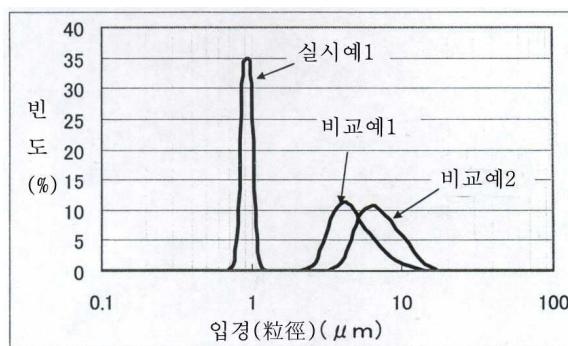
[0174] 4b 은도전성 수지층

도면

도면1



도면2



도면3

