



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년02월16일
(11) 등록번호 10-2363909
(24) 등록일자 2022년02월11일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01G 11/48 (2013.01) H01G 11/56 (2013.01)
- (52) CPC특허분류
H01G 11/48 (2021.01)
H01G 11/56 (2021.01)
- (21) 출원번호 10-2021-7010088(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2013년09월25일
심사청구일자 2021년04월05일
- (85) 번역문제출일자 2021년04월05일
- (65) 공개번호 10-2021-0042415
- (43) 공개일자 2021년04월19일
- (62) 원출원 특허 10-2015-7010688
원출원일자(국제) 2013년09월25일
심사청구일자 2018년08월13일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2013/002871
- (87) 국제공개번호 WO 2014/048562
국제공개일자 2014년04월03일
- (30) 우선권주장
10 2012 018 976.1 2012년09월27일 독일(DE)
61/711,369 2012년10월09일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
JP2001261795 A
JP2008214587 A
JP2011527513 A
JP2009508341 A
- (73) 특허권자
헤레우스 프레스스 메탈스 게엠베하 운트 코. 카
게
독일, 63450 하나우, 헤레우스슈트라쎄 12-14
- (72) 발명자
아스테만, 카트린
독일, 51065 콜른, 메스머스트라쎄 7
인텔만, 마티아스
독일, 50672 콜른, 젠터 스트라쎄 13
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
청운특허법인

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 김기완

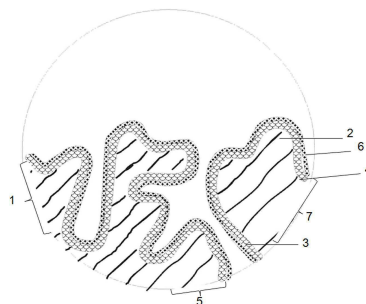
(54) 발명의 명칭 캐패시터 애노드에 사용하기 위한 사슬에 결합되지 않은 반대 이온을 갖는 전도성 고분자 및 사슬에 결합된 반대 이온을 갖는 전도성 고분자의 혼합물을 포함하는 분산액

(57) 요약

본 발명은: a) 전극 물질 (2)의 전극체 (1)를 제공하고, 여기서 유전체 (3)는 적어도 부분적으로 이러한 전극 물질 (2)의 일 표면 (4)을 피복하여 애노드체 (5)를 형성시키는 제1 단계; b) 분산액, 외부-도핑된 전도성 고분자 및 상기 외부-도핑된 전도성 고분자에 공유 결합되지 않는 반대-이온을 포함하는 분산액을 상기 애노드체 (5)의

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



적어도 일부로 도입시키는 단계; c) 캐패시터 몸체에서 고체 전해질 (6)을 얻기 위해 상기 분산체의 적어도 일부를 제거시키는 단계를 포함하고, 여기서, 자기-도핑된 전도성 고분자가 상기 애노드체 (5)의 적어도 일부로 부가적으로 도입되는 캐패시터의 생산 공정에 관한 것이다. 본 발명은 또한 이러한 공정에 의해 얻을 수 있는 캐패시터, 캐패시터, 전자 회로, 캐패시터의 용도 및 분산액에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

Y02E 60/13 (2020.08)

Y02T 10/70 (2020.08)

(72) 발명자

머커, 우도

독일, 51105 콜른, 아우프 텐 스타이넨 9

리우터, 크누드

독일, 47800 크레펠트, 쏰-프리커-스트라쎄 9

사우터, 아르민

독일, 40597 듀셀도프, 스테인크림벤스트라쎄 13

명세서

청구범위

청구항 1

자기-도핑된 전도성 고분자, 외부-도핑된 전도성 고분자 및 상기 외부-도핑된 전도성 고분자에 공유 결합되지 않는 반대-이온(counter-ions)을 포함하는 분산액.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 외부-도핑된 전도성 고분자는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)인 분산액.

청구항 3

청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 반대-이온은 폴리음이온으로 존재하는 분산액.

청구항 4

청구항 3에 있어서,

상기 폴리음이온은 폴리스티렌설포산인 분산액.

청구항 5

청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 분산액은 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 및 폴리스티렌설포산의 이온 복합체를 포함하는 분산액.

청구항 6

청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 분산액은 탄소-나노튜브를 포함하지 않는 분산액.

청구항 7

청구항 1 또는 2에 있어서,

자기-도핑된 전도성 고분자는 하기 화학식 1의 반복 단위를 포함하는 분산액:

[화학식 1]



여기서,

X, Y는 같거나 다르며, O, S, N-R¹을 나타내고,

Z는 -(CH₂)_m-R²R³-(CH₂)_n-를 나타내며,

R^1 은 아릴, C_1 - C_{18} -알킬 또는 수소를 나타내고,

R^2 는 수소 또는 $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-SO_3^-M^+$ 를 나타내며,

R^3 는 $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-SO_3^-M^+$ 를 나타내고,

M^+ 는 양이온이며,

m, n은 같거나 다르며, 0 내지 3의 정수를 나타내고,

s는 0 내지 10의 정수를 나타내며, 및

p는 1 내지 18의 정수를 나타낸다.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

X, Y는 0를 나타내고,

Z는 $-(CH_2)_m-R^2R^3-(CH_2)_n-$ 를 나타내며,

R^2 는 수소 또는 $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-SO_3^-M^+$ 를 나타내고,

R^3 는 $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-SO_3^-M^+$ 를 나타내며,

M^+ 는 양이온을 나타내고,

m, n은 같거나 다르며, 0 내지 3의 정수를 나타내고,

s는 0 내지 10의 정수를 나타내며, 및

p는 1 내지 18의 정수를 나타내는 분산액.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

X, Y는 0을 나타내고,

Z는 $-(CH_2)-R^2R^3-(CH_2)_n-$ 를 나타내며,

R^2 는 수소를 나타내고,

R^3 는 $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-SO_3^-M^+$ 를 나타내며,

M^+ 는 Na^+ 또는 K^+ 를 나타내고,

n은 0 또는 1을 나타내며,

s는 0 또는 1을 나타내고, 및

p는 3, 4 또는 5를 나타내는 분산액.

청구항 10

청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 분산액 내의 자기-도핑된 전도성 고분자의 농도는 상기 분산액의 총 중량에 기초하여 0.1 내지 30 wt.%의 범위 내인 분산액.

청구항 11

청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 분산액은:

(a1) 0.5 내지 10 wt.%의 상기 자기-도핑된 전도성 고분자;

(a2) 0.1 내지 5 wt.%의 PEDOT;

(a3) 0.1 내지 20 wt.%의 PSS;

(a4) 5 내지 20 wt.%의 성분 (a1) 내지 (a3) 및 (a5)와 상이한 적어도 하나의 첨가제; 및

(a5) 성분 (a1) 내지 (a5)의 합이 100 wt.%가 되도록 하는 양의 분산제를 포함하는 분산액.

청구항 12

청구항 11에 있어서,

상기 분산제는 물인 분산액.

청구항 13

청구항 11에 있어서,

상기 적어도 하나의 첨가제는 알킬렌 글리콜, 디알킬렌 글리콜, 트리알킬렌 글리콜, 3 초과 알킬렌 단위로 부터의 폴리알킬렌 글리콜, 폴리글리세롤 또는 이들 화합물의 적어도 둘의 혼합물인 분산액.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 캐패시터 (capacitor)의 생산 공정, 이러한 공정에 의해 얻어질 수 있는 캐패시터, 캐패시터, 전자 회로, 캐패시터의 용도 및 분산액 (dispersion)에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로 상업적으로 이용가능한 전해질 캐패시터는 다공성 금속 전극, 금속 표면 상에 유전체 (dielectric)로서 제공되는 산화막, 일반적으로 다공성 구조에 도입된, 고체인, 전기 전도성 물질, 예를 들어, 은 층과 같은, 외부 전극 (접촉), 및 또 다른 전기 접촉 및 캡슐화 (encapsulation)으로 구성된다. 자주 사용되는 전해질 캐패시터는 탄탈륨 전해질 캐패시터이고, 이의 애노드 (anode) 전극은 밸브 금속 탄탈륨으로 구성되며, 그 위에 균일한, 오산화 탄탈륨의 유전체층이 양극 산화 (anodic oxidation)에 의해 발생된다 (또한 소위 "형성"이라 불린다). 액체 또는 고체 전해질은 캐패시터의 캐소드 (cathode)를 형성한다. 애노드 전극이 밸브 금속 알루미늄으로 구성되고, 그 위에 균일한, 전기 절연 산화 알루미늄층이 양극 산화에 의한 유전체로서 발생하는, 알루미늄 캐패시터는 더욱 빈번하게 사용된다. 여기서 또한, 액체 전해질 또는 고체 전해질은 캐패시터의 캐소드를 형성한다. 상기 알루미늄 캐패시터는 일반적으로 권취- 또는 적층-형 캐패시터로서 구성된다.

[0003] π -공액 고분자 (π -conjugated polymer)는 이들의 높은 전기 전도도 때문에 전술된 캐패시터에서 고체 전해질로서 특히 적합하다. π -공액 고분자는 또한 전도성 고분자 또는 합성 금속으로 불린다. 고분자가 화학적 변형에 의해 가공성, 중량 및 특성의 표적 조정에 관하여 금속 이상의 장점을 갖기 때문에, 이들의 경제적 중요성은 점점 늘어나고 있다. 알려진 π -공액 고분자의 예로는 폴리피롤 (polypyrroles), 폴리티오펜 (polythiophenes), 폴리아닐린 (polyanilines), 폴리아세틸렌 (polyacetylenes), 폴리페닐렌 (polyphenylenes) 및 폴리(p-페닐렌-비닐렌) (poly(p-phenylene-vinylenes))이고, 특히 폴리(3,4-에틸렌디옥시테오펜) (PEDOT)으로 산업적으로 사용되는 폴리티오펜은, 이의 산화 형태에서 매우 높은 전도도를 갖기 때문에, 매우 중요하다.

[0004] 전도성 고분자에 기초한 고체 전해질은 다양한 방식으로 산화막에 적용될 수 있다. 따라서, EP-A-0 340 512 호는, 예를 들어, 3,4-에틸렌디옥시테오펜으로부터의 고체 전해질의 생산 및 전해질 캐패시터에서 이의 사용을 기재한다. 상기 공보의 교시에 따르면, 3,4-에틸렌디옥시테오펜은 산화막으로 인시튜 (in situ) 중합된다.

[0005] 그러나, 인시투 중합화를 사용하는 고체 전해질 캐패시터의 생산의 단점은 여럿 중에서, 공정의 복잡성이다. 따라서, 각 경우에 있어서 함침, 중합화 및 적절한 곳에서 세척의 공정 단계들을 포함하는 중합 공정은 일반적으로 몇 시간 지속한다. 어떤 상황하에서, 쉬운 가연성 또는 독성의 용매는 또한 여기에서 사용되어야 한다. 고체 전해질 캐패시터의 생산을 위한 인시투 공정의 또 다른 단점은, 일반적으로 산화제의 음이온 또는 적절한 곳에서, 다른 단량체 음이온이 전도성 고분자에 대한 반대-이온(counter-ions)으로 제공되는 점에 있다. 그러나, 이들의 작은 크기 때문에, 이들은 충분히 안정한 방식으로 고분자에 결합되지 못한다. 그 결과, 상기 반대-이온의 확산 및 따라서 상기 캐패시터의 등가 직렬 저항(equivalent series resistance)(ESR)에서 증가는, 특히 상기 캐패시터의 상승된 사용 온도에서, 일어날 수 있다. 화학적 인시투 중합화에서 고분자량 고분자 반대-이온의 대체 사용은 충분하게 전도성 필름을 유도하지 못하고, 따라서, 낮은 ESR 값을 유도하지 못한다.

[0006] 전술된 인시투 중합화에 부가하여, 이미 중합화된 티오펜 및 반대-이온으로서 폴리음이온(polyanion)을 포함하는 분산액, 예를 들어, 종래의 기술에서 알려진 PEDOT/PSS 분산액이 산화막에 적용되고 분산체가 그 다음 증발에 의해 제거되는, 캐패시터에서 고체 전해질의 생산을 위한 공정은 또한 종래 기술로부터 알려져 있다.

[0007] 그러나, 이러한 분산액을 사용하여 얻어진 캐패시터의 단점은, 그 중에서도, 이들이 한편으로는 비교적 낮은 정전용량(capacitance)를 갖고 다른 한편으로는 불만족스러운 낮은 온도 특성을 갖는다는 점에 있다. 이러한 맥락에서 캐패시터의 "저온 특성"은, 예를 들어, 정전용량, 등가 직렬 저항, 파괴 전압(breakdown voltage) 또는 잔류 전류(residual current)와 같은, 이의 전기적 특징 값의 영향을 의미하는 것으로 이해되지만, 특히, 저온에서, 구체적으로 -60 °C 아래의 온도에서 정전용량의 영향을 의미하는 것으로 이해될 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 캐패시터와 연관한, 특히 고체 전해질 캐패시터와 연관한, 매우 구체적으로, 종래의 기술분야에서 알려진 알루미늄 또는 탄탈륨 캐패시터와 연관한 종래의 기술분야로부터 결과하는 단점을 극복하는 그 목적이 있다.

[0009] 특히, 본 발명은, 공정의 수단에 의해, 가능한 가장 낮은 기술 비용으로 캐패시터의 생산을 위한 공정을 제공하는데 그 목적이 있으며, 가능한 낮은 등가 직렬 저항에 부가하여, 적절한 정전용량 및 적절한 저온 특성 모두 나타내는, 캐패시터는 제공될 수 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 상술된 목적을 달성하기 위한 기여는 하기 공정 단계들을 포함하는, 캐패시터의 생산을 위한 공정에 의해 특히 만들어진다:

[0011] a) 전극 물질의 전극체를 제공하고, 여기서 유전체는 적어도 부분적으로 이러한 전극 물질의 일 표면을 피복하여 애노드체(anode body)를 형성시키는 제공 단계;

[0012] b) 분산제, 외부-도핑된 전도성 고분자(foreign-doped conductive polymer) 및 상기 외부-도핑된 전도성 고분자에 공유 결합되지 않는 반대-이온을 포함하는 분산액을 상기 애노드체의 적어도 일부로 도입시키는 단계;

[0013] c) 캐패시터 몸체(capacitor body)에서 고체 전해질을 얻기 위해 상기 분산제의 적어도 일부를 제거시키는 단계,

[0014] 여기서, 자기-도핑된 전도성 고분자(self-doped conductive polymer)는 상기 애노드체의 적어도 일부로 부가적으로 도입된다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 본 발명에 따른 공정에 의해 얻어질 수 있는 캐패시터의 일부를 통한 단면의 다이어그램이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 본 발명에 따른 공정과 관련하여, 특히 외부-도핑된 전도성 고분자 및 자기-도핑된 전도성 고분자 모두는 애노드체의 적어도 일부로 고분자로서 도입되고, 특히 인시투 중합화에 의해 상기 애노드체 내부에 일단 준비되지 않는 것이 바람직하다.

- [0017] 공정 단계 a)에 있어서, 유전체가 적어도 부분적으로 전극 물질의 일 표면을 피복하여 애노드체를 형성시키는, 전극 물질의 전극체는, 먼저 제공된다.
- [0018] 원칙적으로, 상기 전극체는 고 표면적의 밸브 금속 분말을 압축하고 이를 소결하여 보통 다공성 전극체를 제공하여 생산될 수 있다. 예를 들어, 탄탈륨과 같은, 바람직한 밸브 금속의 전기적 접촉 와이어는 또한 여기에서 전극체로 통상적으로 압축된다. 상기 전극체는, 그 다음, 유전체, 즉 산화막으로, 예를 들어, 전기화학적 산화에 의해 코팅된다. 선택적으로, 금속 포일은 또한 예칭될 수 있고, 전기화학적 산화에 의해 유전체로 코팅될 수 있어 다공성 영역을 갖는 애노드 포일을 얻는다. 권취형 캐패시터에 있어서, 전극체를 형성하는, 다공성 영역을 갖는 애노드 포일, 및 캐소드 포일은 분리막에 의해 분리되고, 권취된다.
- [0019] 본 발명의 맥락에 있어서, 밸브 금속은 산화막이 양 방향에서 동등하게 전류 흐름을 가능하게 하지 않게 하는 금속들을 의미하는 것으로 이해될 것이다. 양극 인가 전압의 경우에 있어서, 상기 밸브 금속의 산화막은 전류 흐름을 막는 반면, 음극 인가 전압의 경우에 있어서, 더 큰 전류를 발생시켜서, 산화막을 파괴할 수 있다. 상기 밸브 금속은 Be, Mg, Al, Ge, Si, Sn, Sb, Bi, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta 및 W 및 이들 금속 중 적어도 하나와 다른 원소와의 화합물 또는 합금을 포함한다. 가장 잘 알려진 대표적인 상기 밸브 금속은 Al, Ta 및 Nb이다. 밸브 금속과 호환가능한 전기적 특성을 갖는 화합물은 금속성 전도도를 갖는 것들이고, 이것은 산화될 수 있고, 이의 산화막은 전술된 특성을 갖는다. 예를 들어, NbO는 금속성 전도도를 갖지만, 일반적으로 밸브 금속으로 간주되지 않는다. 그러나, 산화된 NbO의 층은 밸브 금속 산화막의 통상적인 특성을 가지며, 그래서, NbO 또는 다른 원소와 NbO의 화합물 또는 합금은 밸브 금속과 양립가능한 전기 특성을 갖는 이러한 화합물의 통상적 예이다. 알루미늄, 탄탈륨의 전극 물질 및 니오븀 또는 산화 니오븀에 기초한 이들 전극 물질은 바람직하다. 탄탈륨 및 알루미늄은 상기 전극 물질로서 매우 바람직하다.
- [0020] 종종 다공성 영역을 갖는, 전극체의 생산을 위하여, 상기 밸브 금속은, 예를 들어, 분말 형태에서, 소결될 수 있어 보통 다공성 전극체를 제공하거나, 또는 다공성 구조가 금속성 몸체 상에 각인된다. 후자는, 예를 들어, 포일을 예칭하여, 수행될 수 있다.
- [0021] 간단함을 위해, 다공성 영역을 갖는 몸체는 또한 하기에서 소위 다공성이라 불린다. 따라서, 예를 들어, 다공성 영역을 갖는 전극 몸체는 또한 소위 다공성 전극 몸체라 불린다. 한편으로는, 상기 다공성 몸체는 복수의 채널에 의해 침투될 수 있고, 따라서 스펀지-같은 것 일 수 있다. 이것은 종종 탄탈륨이 캐패시터의 구조를 위해 사용되는 경우이다. 더욱이, 이것은 오직 표면이 기공을 갖고 구조에서 상기 표면 기공 아래에 뒤따르는 영역이 비-다공성인 것에 대해 가능하다. 이러한 상황은, 만약 알루미늄이 캐패시터의 구조를 위해 사용되는 경우 종종 관찰된다. 바람직하게는, 상기 전극체는 다공성이다.
- [0022] 이러한 방식으로 생산된 보통 다공성 전극 몸체는 그 다음, 예를 들어, 인산 또는 암모늄 아디프산염 (ammonium adipate)의 수성 용액과 같은, 적절한 전해질에서, 전압의 적용에 의해 산화되어 유전체를 형성한다. 이러한 형성 전압 (forming voltage)의 수준은 달성될 산화막 두께에 의존하거나 또는 후자는 캐패시터의 전압을 사용한다. 바람직한 형성 전압은 1 내지 500 V의 범위, 특히 바람직하게는 2 내지 150 V의 범위, 매우 바람직하게는 3 내지 60 V의 범위이다.
- [0023] 일반적으로 사용된 다공성 전극 몸체는 10 내지 90%, 바람직하게는 30 내지 80%, 특히 바람직하게는 50 내지 80%의 기공도 (porosity) 및 10 내지 10,000 nm, 바람직하게는 20 내지 5,000 nm, 특히 바람직하게는 50 내지 3,000 nm의 평균 기공 직경을 갖는다.
- [0024] 본 발명에 따른 공정의 특정 구현 예에 따르면, 생산될 전해질 캐패시터는 알루미늄 권취형 캐패시터이다. 이러한 경우에 있어서, 공정 단계 a)에서 다공성 알루미늄 포일은 전극 물질로서 양극으로 형성되어, 산화 알루미늄 코팅이 유전체로서 형성된다. 이러한 방식에서 얻어진 알루미늄 포일 (애노드 포일)은 그 다음 접촉 와이어와 함께 제공되고, 접촉 와이어와 함께 유사하게 제공되는 또 다른 선택적인 다공성 알루미늄 포일 (캐소드 포일)과 함께 권취되며, 이들 두 개의 포일은, 예를 들어, 셀룰로오스 또는 바람직하게는 합성지 (synthetic papers)에 기초된, 하나 이상의 분리막에 의해 서로 이격된다. 권취된 후에, 이러한 방식으로 얻어진 애노드체는, 예를 들어, 접착 테이프의 수단에 의해, 고정된다. 상기 분리막 또는 분리막들은 오븐에서 가열에 의해 탄화될 수 있다. 이러한 알루미늄 권취형 캐패시터에 대한 애노드체의 생산의 방식은 종래의 기술에서 잘 알려져 있고, 예를 들어, US 7,497,879 B2에 기재되어 있다.
- [0025] 본 발명에 따른 공정의 또 다른 특정 구현 예에 따르면, 생산될 전해질 캐패시터는 알루미늄 적층형 캐패시터 또는 탄탈륨 전해질 캐패시터 ("탄탈륨 elco"), 특히 DE-A-10 2009 007 594호에 기재된 바와 같은, 고분자 외부

층을 갖는 탄탈륨 전해질 캐패시터이다.

[0026] 본 발명에 따른 공정의 공정 단계 b)에 있어서, 분산제, 외부-도핑된 전도성 고분자 및 외부-도핑된 전도성 고분자에 공유 결합되지 않는 반대-이온을 포함하는 분산액은 그 다음 상기 애노드체의 적어도 일부로 도입된다.

[0027] 본 발명의 맥락에 있어서, 여기에 "외부-도핑된 전도성 고분자"는 여기에서 고분자 사슬을 따라 양전하(positive charges)를 갖고, 이들 양전하가 음 전하된 반대-이온에 의해 적어도 일부 보상되는 전도성 고분자를 의미하는 것으로 이해되며, 여기서 이들 음 전하된 반대-이온은 전도성 고분자에 공유 결합되지 않는다(그러나 다른 단량체 또는 상기 전도성 고분자와 다른 고분자에 공유 결합될 수 있다).

[0028] 이것과 대조적으로, 본 발명의 맥락에 있어서, "자기-도핑된 전도성 고분자"는 고분자 사슬을 따라 양전하를 갖고, 이들 양전하가 전도성 고분자에 공유 결합된 음 전하된 반대-이온에 의해 적어도 일부 보상되는 전도성 고분자를 의미하는 것으로 이해될 것이다.

[0029] 상기 분산액은, 예를 들어, 함침, 딥핑, 붓기, 드리핑 온, 분무, 분사, 나이프 코팅, 브러싱 또는 인쇄, 예를 들어, 잉크-젯트, 스크린 또는 탐폰 인쇄와 같은, 공지의 공정에 의해 다공성 영역으로 도입된다. 바람직하게는, 상기 도입은 상기 분산액으로 공정 단계 a)에 제공된 애노드체를 딥핑시키고, 따라서 이러한 분산액이 이를 스며들게 하여 수행된다. 상기 분산액에 딥핑 또는 함침은 바람직하게는 1초 내지 120분의 범위, 특히 바람직하게는 10초 내지 60분의 범위 및 가장 바람직하게는 30초 내지 15분의 범위의 기간 동안 수행된다. 상기 애노드체에 분산액의 도입은, 예를 들어, 증가 또는 감소된 압력, 진동, 초음파 또는 열에 의해 가능하게 될 수 있다.

[0030] 상기 애노드체로 상기 분산액의 도입은 직접 수행되거나 또는 접착 촉진제인, 예를 들어, 유기관능성 실란 또는 이의 수화물, 예를 들어, 3-글리시옥시프로필트리아록시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-머캅토프로필트리에톡시실란, 3-메타아크릴옥시-프로필트리에톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 또는 옥틸트리에톡시실란과 같은 실란, 및/또는 하나 이상의 다른 기능성 층들을 사용하여 수행될 수 있다.

[0031] 상기 도입의 결과로서, 상기 분산액은 더 적은 층을 갖는 다공성 영역의 기공을 바람직하게 피복시킨다. 오히려, 상기 기공의 공동(cavity)의 표면은 상기 분산액으로 적어도 일부 코팅된다. 따라서, 상기 분산액에 존재하는 입자는 기공의 개구를 피복하는 층을 형성할 뿐만 아니라, 상기 기공의 표면의 적어도 일부, 보통 모든 영역을 상기 분산액의 입자 층으로 피복시킨다.

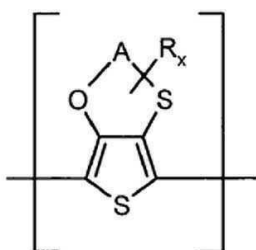
[0032] 본 발명의 맥락에서 사용된 바와 같은, 용어 "고분자"는, 본 발명의 맥락에서, 하나 이상의 같거나 다른 반복 단위를 갖는 모든 화합물을 포함한다.

[0033] 여기에서 특히, "전도성 고분자"는 산화 또는 환원에 의해, 특히 산화에 의해, 전기 전도도를 갖는, π -공액 고분자의 화합물 부류를 의미하는 것으로 이해될 것이다. 바람직하게는, 전도성 고분자는, 산화에 의해, 대략 적어도 0.1 S cm^{-1} 의 전기 전도도를 갖는, π -공액 고분자를 의미하는 것으로 이해될 것이다.

[0034] 상기 분산액에서 외부-도핑된 전도성 고분자는 바람직하게는 폴리티오펜, 폴리피롤 또는 폴리아닐린이지만, 매우 바람직하게는 폴리티오펜이다.

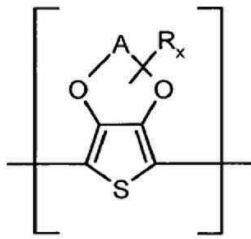
[0035] 이러한 관계에 있어서, 상기 외부-도핑된 전도성 고분자가 화학식 i 또는 ii의 반복 단위 또는 화학식 i 및 ii의 단위의 조합을 갖는 폴리티오펜, 바람직하게는 화학식 ii의 반복 단위를 갖는 폴리티오펜인 것이 특히 바람직하다:

[0036] [화학식 i]



[0037]

[0038] [화학식 ii]



[0039]

[0040] 여기서,

[0041] A는 선택적으로 치환된 C_1-C_5 -알킬렌 라디칼을 나타내고,

[0042] R은 직쇄 또는 분지된, 선택적으로 치환된 C_1-C_{18} -알킬 라디칼, 선택적으로 치환된 C_5-C_{12} -사이클로알킬 라디칼, 선택적으로 치환된 C_6-C_{14} -아릴 라디칼, 선택적으로 치환된 C_7-C_{18} -아랄킬 라디칼, 선택적으로 치환된 C_1-C_4 -하이드록시알킬 라디칼 또는 하이드록실 라디칼을 나타내며,

[0043] x는 0 내지 8의 정수를 나타내고, 그리고

[0044] 몇 가지 라디칼 R이 A에 결합된 경우에 있어서, 이들은 같거나 다를 수 있다.

[0045] 상기 화학식 i 및 ii는 x개의 치환기 R이 알킬렌 라디칼 A에 결합될 수 있는 것을 의미하는 것으로 이해될 것이다.

[0046] 화학식 ii의 반복 단위를 가지며, 여기서 A가 선택적으로 치환된 C_2-C_3 -알킬렌 라디칼을 나타내고, x가 0 또는 1을 나타내는 폴리티오펜은 특히 바람직하다.

[0047] 본 발명의 맥락에 있어서, 접두사 "폴리"는 고분자 또는 폴리티오펜이 화학식 i 및 ii 중 하나 이상의 같거나 다른 반복 단위를 포함하는 것을 의미하는 것으로 이해될 것이다. 화학식 i 및/또는 ii의 반복 단위에 부가하여, 상기 폴리티오펜은 또한 선택적으로 다른 반복 단위를 포함할 수 있지만, 상기 폴리티오펜의 모든 반복 단위의 적어도 50%, 특히 바람직하게는 적어도 75% 및 가장 바람직하게는 적어도 95%가 화학식 i 및/또는 ii를 갖는 것이 바람직하고, 특히 바람직하게는 화학식 ii를 갖는 것이다. 상기 언급된 퍼센트 수치는 외부-도핑된 전도성 고분자에서의 단량체 단위의 총 수에서 화학식 i 및 ii의 단위의 수치적 함량을 나타내기 위해 여기에서 의도된다. 상기 폴리티오펜은 화학식 i 및/또는 ii, 바람직하게는 화학식 ii의 총 n 반복 단위를 포함하고, 여기서 n은 2 내지 2,000, 바람직하게는 2 내지 100의 정수이다. 화학식 i 및/또는 ii, 바람직하게는 화학식 ii의 반복 단위는, 각 경우에 있어서, 폴리티오펜 내에서 같거나 다를 수 있다. 각 경우에 있어서 화학식 ii의 동일한 반복 단위를 갖는 폴리티오펜은 바람직하다.

[0048] 본 발명에 따른 공정의 매우 특별한 구현 예에 따르면, 상기 폴리티오펜의 모든 반복 단위의 적어도 50%, 특히 바람직하게는 적어도 75%, 좀더 바람직하게는 적어도 95% 및 가장 바람직하게는 100%는 3,4-에틸렌디옥시티오펜 단위이다 (즉, 가장 바람직한 외부-도핑된 전도성 고분자는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)이다).

[0049] 상기 폴리티오펜은 각 경우에 있어서 말단기에 H를 바람직하게 수반한다.

[0050] 본 발명의 맥락에 있어서, C_1-C_5 -알킬렌 라디칼 A는 바람직하게는 메틸렌, 에틸렌, n-프로필렌, n-부틸렌 또는 n-펜틸렌이다. C_1-C_{18} -알킬 라디칼 R은 바람직하게는 메틸, 에틸, n- 또는 iso-프로필, n-, iso-, 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-엔데실, n-도데실, n-트리데실, n-테트라데실, n-헥사데실 또는 n-옥타데실과 같은, 직쇄 또는 분지형 C_1-C_{18} -알킬 라디칼을 나타내고, C_5-C_{12} -사이클로알킬 라디칼 R은, 예를 들어, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸, 사이클로옥틸, 사이클로노닐 또는 사이클로데실을 나타내며, C_5-C_{14} -아릴 라디칼 R은, 예를 들어, 펜틸 또는 나프틸을 나타내고, C_7-C_{18} -아랄킬 라디칼 R은, 예를 들어, 벤질, o-, m-, p-톨릴, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4-, 3,5-크실릴 또는 메시틸을 나타낸다. 전술된 목록은 하나의 예로서 본 발명에 예시를 위해 제공되는 것이지만, 결정적인 것으로 고려되지는 않는다.

- [0051] 본 발명의 맥락에 있어서, 음이온을 포함하지 않는 다수의 유기 그룹은 라디칼 A 및/또는 라디칼 R의 선택적 또 다른 치환기로서 가능하며, 예를 들어, 알킬, 사이클로알킬, 아릴, 아랄킬, 알콕시, 할로젠, 에테르, 티오에테르, 이황화물 (disulphide), 설폭사이드 (sulphoxide), 설폰 (sulphone), 아미노, 알데하이드, 케토, 카르복실산 에스테르, 알킬실란 및 알콕시실란기 및 카르복사미드기 (carboxamide groups)이다.
- [0052] 상기 외부-도핑된 전도성 고분자는 바람직하게는 양이온인데, "양이온"은 폴리티오펜 주 사슬 상의 전하에만 오직 관련한다. 상기 양전하는, 이들의 정밀한 수 및 위치가 절대적으로 결정될 수 없기 때문에, 화학식에서 나타나지 않는다. 그러나, 양전하의 수는 적어도 1 및 많아야 n 이고, 여기서 n 은 폴리티오펜 내에서 (같거나 다른) 모든 반복 단위의 총 수이다.
- [0053] 상기 양전하를 보상하기 위하여, 양이온성 폴리티오펜은 반대-이온으로서 음이온을 요구하고, 상기 반대-이온은 단량체 또는 중합체성 음이온인 것이 가능하다. 본 발명에 따르면, 이들 반대-이온은 공정 단계 b)에 사용된 분산액에 함유되고, 상기 외부-도핑된 전도성 고분자에 공유 결합되지 않는다.
- [0054] 본 발명에 따른 공정의 특정 구현 예에 따르면, 상기 분산액에 함유된 반대-이온은 중합체성 음이온으로서 존재한다. 중합체성 음이온은 또한 이하 소위 폴리음이온으로 불린다. 폴리음이온이 사용된 경우에 있어서, 상기 분산액은 (외부-도핑된 전도성 고분자로서) 폴리티오펜의 이온 복합체 (ionic complexes) 및 (반대-이온으로서) 폴리음이온을 포함하는 것이 바람직하고, 특히 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 및 폴리스티렌설포산의 이온 복합체 (소위 PEDOT/PSS 복합체)가 매우 바람직하다.
- [0055] 폴리음이온은, 이들이 필름 형성에 기여하고 이들의 크기가 열에 좀더 안정한 전기 전도성 필름을 유도하기 때문에, 반대-이온으로 단량체 음이온이 바람직하다. 여기에서 폴리음이온은, 예를 들어, 폴리아크릴산, 폴리메타아크릴산, 또는 폴리말레인산과 같은, 중합체성 카르복실산의 음이온, 또는 폴리스티렌설포산 및 폴리비닐설포산과 같은 중합체성 설포산의 음이온일 수 있다. 이들 폴리카르복실산 및 -설포산은 또한, 아크릴산 에스테르 및 스티렌과 같은, 다른 중합가능한 단량체와 비닐카르복실산 및 비닐설포산의 공중합체일 수 있다. 특히 바람직하게는, 상기 고체 전해질은 폴리티오펜의 양전하의 보상을 위해 중합체성 카르복실산 또는 설포산의 음이온을 포함한다.
- [0056] 만약 폴리티오펜, 특히 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)이 사용된다면, 종래의 기술분야에서 알려진 PEDOT/PSS 이온 복합체의 형태에서 복합체로 결합되어 바람직하게 존재하는, 폴리스티렌설포산 (PSS)의 음이온은, 폴리음이온으로서 특히 바람직하다. 이러한 이온 복합체는 폴리스티렌설포산의 존재하의 수성 용액에서 산화적으로, 티오펜 단량체, 바람직하게는, 3,4-에틸렌디옥시티오펜을 중합시켜 얻어질 수 있다. 이의 상세는, 예를 들어, "PEDOT·Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer", Elschner et al., CRC Press (2011)의 chapter 9.1.3에서 확인될 것이다.
- [0057] 상기 폴리음이온을 공급하는 폴리산의 분자량은 바람직하게는 1,000 내지 2,000,000, 특히 바람직하게는 2,000 내지 500,000이다. 상기 폴리산 또는 이들의 알칼리 금속염은, 예를 들어, 폴리스티렌설포산 및 폴리아크릴산을 상업적으로 얻을 수 있거나, 또는 공지의 공정에 의해 제조될 수 있다 (예를 들어, Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie, vol. E 20 Makromolekulare Stoffe, part 2, (1987), p. 1141 et seq. 참조).
- [0058] 폴리음이온 및 폴리티오펜, 특히 폴리스티렌설포산 및 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)은 분산액 및 또한 고체 전해질에 0.5 : 1 내지 50 : 1, 바람직하게는 1 : 1 내지 30 : 1, 특히 바람직하게는 2 : 1 내지 20 : 1의 중량 비로 존재할 수 있다. 여기에서 상기 전도성 고분자의 중량은, 완전한 전환이 중합 동안 발생하는 것으로 가정하면, 상기 전도성 고분자의 제조를 위해 사용된 단량체의 중량에 상응한다. 본 발명에 따른 캐패시터의 특정 구현 예에 따르면, 상기 폴리스티렌설포산은 외부-도핑된 폴리티오펜과 비교하여, 특히 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)과 비교하여 과량의 중량으로 존재한다.
- [0059] 사용된 단량체성 음이온은, 예를 들어, 메탄-, 에탄-, 프로판-, 부탄설포산 또는, 예를 들어, 도데칸설포산과 같은 고급 설포산과 같은, C_1 - C_{20} -알칸설포산, 트리플루오로메탄설포산, 퍼플루오로부탄설포산 또는 퍼플루오로옥탄설포산과 같은, 지방족 퍼플루오로설포산, 2-에틸헥실카르복실산과 같은, 지방족 C_1 - C_{20} -카르복실산, 트리플루오로아세트산 또는 퍼플루오로옥탄산과 같은, 지방족 퍼플루오로카르복실산, 및 벤젠설포산, α -톨루엔설포산, p -톨루엔설포산 또는 도데실벤젠설포산과 같은, C_1 - C_{20} -알킬기에 의해 선택적으로 치환된 방향족 설포산, 및 사이클로알칸설포산, 예를 들어 캄포 (camphor) 설포산, 또는 테트라플루오로보레이트, 헥사플루오로인산염, 과염소산염 (perchlorates), 헥사플루오로안티몬산염, 헥사플루오로비산염 또는 헥사클로로안티몬산염들이다.

- [0060] p-톨루엔설향산, 메탄설향산 또는 캄포설향산의 음이온은 단량체성 음이온으로서 바람직하다.
- [0061] 외부-도핑된 전도성 고분자 및 반대-이온, 바람직하게는 폴리음이온의 이온 복합체, 특히 PEDOT/PSS 이온 복합체는, 바람직하게는 입자의 형태로 분산액에 존재한다. 상기 분산액에서 이들 입자는 바람직하게는 50 S/cm 초과와 비전도도 (specific electrical conductivity)를 갖는다. 이러한 맥락에 있어서, 상기 입자의 비전도도는 상기 분산액의 건조시 입자로부터 형성된 건조 상태에서의 필름의 비전도도이다. 바람직하게는, 상기 입자가 100 S/cm 초과, 특히 바람직하게는 300 S/cm 초과, 적절한 곳에서 심지어 500 S/cm 초과와 비전도도를 갖는 분산액은, 사용된다. 몇몇 경우에 있어서, 최대 5,000 S/cm의 비전도도를 갖는 입자는 또한 사용된다.
- [0062] 본 발명에 따르면, 공정 단계 b)에 사용된 분산액에서 입자는 1 내지 100 nm의 범위, 바람직하게는 1 내지 60 nm의 범위, 및 특히 바람직하게는 5 내지 40 nm의 범위의 직경 d_{50} 을 바람직하게 갖는다. 직경 분포의 d_{50} 값은 분산액에서 모든 입자의 총 중량의 50%가 d_{50} 값 이하의 직경을 갖는 이들 입자로 할당될 수 있는 것을 본 맥락에서 나타낸다. 상기 입자의 직경은 초원심분리 측정을 통해 결정된다. 일반적 절차는 Colloid Polym. Sci. 267, 1113-1116 (1989)에 기재되어 있다.
- [0063] 공정 단계 b)에서 사용된 분산액은 WO 2010/003874 A2의 페이지 6, 라인 10-29에 기재된 바와 같은 전이 금속 및 금속의 순도를 갖는다. 상기 분산액에서 저농도의 금속은 유전체가 고체 전해질의 형성 동안 및 캐패시터의 후속 작동에서 손상되지 않는 큰 장점을 갖는다.
- [0064] 공정 단계 b)에 사용된 분산액은 외부-도핑된 전도성 고분자 및 반대-이온에 부가하여 하나 이상의 분산제를 포함하고, 바람직한 분산제는 물, 유기 용매 또는 유기 용매 및 물의 혼합물이다. 언급될 수 있는 분산제는, 예를 들어, 다음의 용매들이다: 메탄올, 에탄올, i-프로판올 및 부탄올과 같은 지방족 알코올; 아세톤 및 메틸 에틸 케톤과 같은 지방족 케톤; 에틸 아세테이트 및 부틸 아세테이트와 같은 지방족 카르복실산 에스테르; 톨루엔 및 크실렌과 같은 방향족 탄화수소; 헥산, 헵탄 및 사이클로헥산과 같은 지방족 탄화수소; 염화 메틸렌 및 디클로로에탄과 같은 클로로탄화수소 (chlorohydrocarbon); 아세토니트릴과 같은 지방족 니트릴; 디메틸설폭사이드 및 설포란 (sulpholane)과 같은, 지방족 설폭사이드 및 설포; 메틸아세트아미드, 디메틸아세트아미드 및 디메틸포름아미드와 같은 지방족 카르복실산 아미드; 디에틸 에테르 및 아니솔 (anisole)과 같은 지방족 및 아르지방족 에테르 (araliphatic ethers)이다. 물 또는 전술된 유기 용매와 물의 혼합물은 또한 분산제로서 더욱 사용될 수 있다.
- [0065] 바람직한 분산제는, 물 또는 알코올, 예를 들어, 메탄올, 에탄올, i-프로판올 및 부탄올과 같은, 다른 극성 용매, 및 이들 알코올과 물의 혼합물이고, 특히 바람직한 분산제는 물이다.
- [0066] 공정 단계 b)에 사용된 분산액은, 상기 외부-도핑된 전도성 고분자, 반대-이온 및 분산제에 부가하여, 표면-활성 물질과 같은, 부가 첨가제를 더욱 포함할 수 있고, 상기 표면-활성 물질은, 예를 들어, 알킬벤젠설향산 및 염, 파라핀설향네이트 (paraffinsulphonates), 알코올 설포네이트 에테르 설포네이트, 설포숙시네이트 (sulphosuccinates), 인산염 에스테르, 알킬 에테르 카르복실산 또는 카르복실레이트 (carboxylates)와 같은, 음이온성 계면활성제, 예를 들어, 4차 알킬암모늄염과 같은, 양이온성 계면활성제 (cationic surfactants), 예를 들어, 선형 알코올 에톡실레이트, 옥소 알코올 에톡실레이트, 알킬페놀 에톡실레이트 또는 알킬 폴리글루코사이드와 같은, 비이온성 계면활성제 (nonionic surfactants), 또는 예를 들어, 유기관능성 실란 또는 이의 가수분해물 (hydrolysates), 예를 들어, 3-글리시독시프로필트리아록시실란, 3-아미노프로필트리아록시실란, 3-머캅토프로필트리아록시실란, 3-메타아크릴옥시프로필트리아록시실란, 비닐트리아록시실란 또는 옥틸트리아록시실란과 같은 접착 촉진제, 멜라민 화합물과 같은, 가교제, 마스크된 이소시아네이트, 관능성 실란 - 예를 들어, 테트라에톡시실란, 예를 들어, 테트라에톡시실란에 기초한 알콕시실란 가수분해물, 에폭시실란, 예를 들어, 3-글리시독시프로필트리아록시실란 - 폴리우레탄, 폴리아크릴레이트 또는 폴리올레핀 분산액이다.
- [0067] 바람직하게는, 공정 단계 b)에 사용된 분산액은, 예를 들어, 전도도를 증가시키는, 부가 첨가제를 더욱 포함하며, 상기 첨가제는, 예를 들어, 테트라하이드로퓨란과 같은 에테르기를 함유하는 화합물, γ -부티로락톤, γ -발레로락톤과 같은, 락톤기를 함유하는 화합물, 아미드 또는 락탐기를 함유하는 화합물, 예를 들어, 카프로락탐, N-메틸카프로락탐, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드 (DMF), N-메틸포름아미드, N-메틸포름아닐라이드, N-메틸피롤리돈 (NMP), N-옥틸피롤리돈, 피롤리돈, 설포 및 설폭사이드, 예를 들어, 설포란 (테트라메틸렌 설포), 디메틸설폭사이드 (DMSO), 당 또는 당들 유도체, 예를 들어, 수크로오스, 글루코오스, 과당 (fructose), 락토오스, 당 알코올, 예를 들어, 솔비톨, 만니톨, 퓨란 유도체, 예를 들어, 2-퓨란카르복실산, 3-퓨란카르복실산, 글리세롤, 디글리세롤, 트리글리세롤 또는 테트라글리세롤이다.

- [0068] 상기 분산액은 또한 첨가제로 알킬렌 글리콜, 디알킬렌 글리콜, 트리알킬렌 글리콜, 셋 이상의 알킬렌 단위로 부터 폴리알킬렌 글리콜, 폴리글리세롤 또는 이들 화합물의 적어도 둘의 혼합물을 포함할 수 있다. 이와 관련하여, 상기 분산액은 적어도 알킬렌 글리콜, 폴리알킬렌 글리콜, 폴리글리세롤 또는 이들 첨가제의 적어도 둘 혼합물을 포함하는 것이 특히 바람직하다.
- [0069] 에틸렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜은 알킬렌 글리콜로서 특히 바람직하다. 바람직한 디알킬렌 글리콜, 트리알킬렌 글리콜 또는 폴리알킬렌 글리콜은 특히 에틸렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜 또는 둘의 랜덤 공중합체에 기초한 것이다. 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 또는 폴리프로필렌 글리콜은 특히 바람직하다. 상기 폴리알킬렌 글리콜은 또한 분지형일 수 있다. 상기 폴리알킬렌 글리콜은 말단기상에 비치환, 즉, 두 개의 자유 수산기를 수반할 수 있거나, 또는 상기 말단기에 한 두 번 관능화, 바람직하게는 에테르화될 수 있다. 상기 폴리알킬렌 글리콜 또는 폴리알킬렌 글리콜 유도체는 바람직하게는 100 내지 100,000 g/mol의 범위, 특히 바람직하게는 200 내지 50,000 g/mol의 범위, 및 가장 바람직하게는 200 내지 5,000 g/mol의 범위에서, 겔 침투 크로마토그래피에 의해 결정된, 분자량을 갖는다. 폴리에틸렌 글리콜은 폴리알킬렌 글리콜로서 특히 바람직하다. 가능한 화합물은, 특히, "PEG 300", "PEG 400", "PEG 600", "PEG 1000", "PEG 2000" 또는 "PEG 4000"의 명칭으로 알려진 폴리에틸렌 글리콜이다. "PEG 400" 및 "PEG 600"은 특히 바람직하다.
- [0070] 첨가제로서 사용될 수 있는 바람직한 폴리글리세롤은 DE-A-10 2011 013 068호에 개시된 폴리글리세롤들이다. 디글리세롤, 트리글리세롤, 테트라글리세롤, 펜타글리세롤, 헥사글리세롤 및 선택적으로 여섯 초과와 글리세롤 단위의 올리고머를 포함하는 폴리글리세롤은 특히 바람직하다. 이러한 폴리글리세롤은, 예를 들어, (29 wt.%의 디글리세롤, 약 42 wt.%의 트리글리세롤, 약 19 wt.%의 테트라글리세롤, 약 6 wt.%의 펜타글리세롤 및 약 4 wt.%의 6 이상 글리세롤 단위의 폴리글리세롤을 함유하는) "폴리글리세롤-3" 또는 (2 wt.%의 디글리세롤, 약 40 wt.%의 트리글리세롤, 약 35 wt.%의 테트라글리세롤, 약 20 wt.%의 펜타글리세롤 및 약 8 wt.%의 6개 이상의 글리세롤 단위의 폴리글리세롤을 함유하는) "폴리글리세롤-4" 명칭으로 SOLVAY CHEMICALS GmbH, Rheinberg, Germany로부터 얻을 수 있다.
- [0071] 만약 알킬렌 글리콜, 폴리알킬렌 글리콜 및/또는 폴리글리세롤이 첨가제로서 특히 사용된다면, 이들 물질은 또한 공정 단계 b)에서 애노드체의 적어도 일부로 상기 분산액의 도입 및 상기 분산액의 적어도 부분 제거 후에 상기 애노드체의 적어도 일부로 도입될 수 있다. 이것은, 예를 들어, 알킬렌 글리콜, 폴리알킬렌 글리콜 및/또는 폴리글리세롤을 포함하는 분산액 또는 용액으로 상기 애노드체를 함침시켜 실현될 수 있다.
- [0072] 이와 관련하여, 공정 단계 b)에서 사용된 분산액은, 공정 단계 b)에서 사용된 분산액의 총 중량에 기초하여, 0.1 내지 40 wt.%의 범위, 특히 바람직하게는 1 내지 30 wt.%의 범위, 및 가장 바람직하게는 2 내지 20 wt.%의 범위의 양으로, 알킬렌 글리콜, 폴리알킬렌 글리콜, 폴리글리세롤 또는 이들 중 적어도 둘의 혼합물을 포함하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0073] 공정 단계 b)에 사용된 분산액은, WO 2009/141209 A1의 페이지 12, 라인 16-34에 기재된 바와 같이, 유기 용매에 용해가능한 하나 이상의 유기 바인더를 첨가제로서 더욱 포함할 수 있다. 상기 분산액은 1 내지 14의 pH를 가질 수 있고, 1 내지 8의 pH가 바람직하다. 예를 들어, 산화 알루미늄 또는 산화 니오븀과 같은, 부식-민감 유전체 때문에, 2.5 내지 8의 pH를 갖는 분산액은, 유전체를 손상시키지 않기 위하여, 바람직하다.
- [0074] pH를 조정하기 위하여, WO 2010/003874 A2의 페이지 4, 라인 13-32에 기재된 바와 같은, 예를 들어, 염기 또는 산은, 공정 단계 b)에 사용된 분산액에 첨가제로서 첨가될 수 있다. 상기 분산액의 필름 형성을 손상시키지 않고, 더 높은 온도, 예를 들어, 솔더링 온도에서 휘발되지 않지만, 예를 들어, 염기들 2-디메틸아미노에탄올, 2,2'-이미노디에탄올 또는 2,2',2"-니트릴로트리에탄올 및 산 폴리스티렌설포산과 같은, 조건들 하에서 고체 전해질에 남아 있는, 이러한 첨가는 바람직하다.
- [0075] 공정 단계 b)에 사용된 분산액의 점도는, 적용의 방법에 의존하여, (20 °C에서 유량계 (rheometer) 및 100 s^{-1} 의 전단속도 (shear rate)로 측정된) 0.1 및 1,000 mPa·s 사이일 수 있다. 바람직하게는, 상기 점도는 1 내지 500 mPa·s이고, 특히 바람직하게는 5 내지 250 mPa·s 사이이다. 알루미늄 권취형 캐패시터의 생산의 경우에 있어서, 상기 점도는 40 내지 200 mPa·s의 범위가 특히 바람직한 반면, 탄탈륨 전해질 캐패시터 또는 알루미늄 적층형 캐패시터의 생산에서 점도는 5 내지 50 mPa·s의 범위가 특히 바람직하다.
- [0076] 공정 단계 b)에 사용된 분산액의 고형분은, 상기 분산액의 총 중량에 기초하여, 0.01 내지 20 wt.%의 범위, 특히 바람직하게는 0.1 내지 10 wt.%의 범위 및 가장 바람직하게는 0.25 내지 5 wt.%의 범위이다. (첨가제

없는) PEDOT/PSS의 고형분은 상기 분산제를 제거하기 위해 충분히 높지만, 이에 의해 고체가 분해되지 않는 온도에서 상기 분산액의 건조를 통해 결정된다.

- [0077] 상기 애노드체가 전술된 분산액으로 함침된 후에, 공정 단계 c)에 있어서, 상기 분산액에 함유된 분산제는 적어도 일부 제거되거나 또는 경화되어, 고체 전해질이 완전히 또는 부분적으로 유전체를 피복시키고, 따라서 캐패시터 몸체가 형성된다. 이러한 맥락에 있어서, 상기 고체 전해질에 의해 유전체의 피복은 적어도 50%, 특히 바람직하게는 적어도 70% 및 가장 바람직하게는 적어도 80%인 것이 바람직하고, 상기 피복은, DE-A-10 2005 043 828호에 기재된 바와 같이, 120 Hz에서 건조 및 댐프 상태 (damp state)에서 캐패시터의 정전용량의 측정에 의해 측정하는 것이 가능하다.
- [0078] 상기 제거 또는 경화는 바람직하게는 분산액으로부터 전극체를 제거하고 이를 건조시켜 수행되고, 상기 건조는 20 °C 내지 260 °C의 범위, 특히 바람직하게는 50 °C 내지 220 °C의 범위 및 가장 바람직하게는 80 °C 내지 200 °C의 범위인 온도에서 바람직하게 수행된다. 공정 단계 b) 및 c)는 또한 이러한 방식에서 유전체 상에 증착된 고체 전해질의 층의 두께 또는 특정 요구조건에 대한 전극체에서 전해질의 충전도를 조정하기 위해, 한번 또는 여러 번 반복된다.
- [0079] 본 발명에 따른 공정은, 외부-도핑된 전도성 고분자에 부가하여, 자기-도핑된 전도성 고분자가 또한 상기 애노드체의 적어도 일부로 부가적으로 도입되는 것을 특징으로 하고, (공정 단계 b)에 도입된 분산액에 함유된) 상기 외부-도핑된 전도성 고분자 및 상기 자기-도핑된 전도성 고분자는 원칙적으로 상기 애노드체의 적어도 일부로 여러 번 도입되는 것이 또한 가능하고, 특히 이들 고분자가 원하는 대로 도입될 수 있는 순서가 여기에서 가능하다. 따라서, 특히, 상기 자기-도핑된 전도성 고분자는:
- [0080] I) 공정 단계 b)에서 분산액의 도입 전에 일부 또는 완전히,
- [0081] II) 공정 단계 b)에서 분산액의 도입 후 및 공정 단계 c)가 수행되기 전에 일부 또는 완전히,
- [0082] III) 공정 단계 b)에서 분산액의 도입 후 및 공정 단계 c)가 수행된 후에 일부 또는 완전히,
- [0083] IV) 상기 분산액에 함유된 또 다른 구성분으로서 공정 단계 b)에서 분산액과 함께 일부 또는 완전히 상기 애노드체의 적어도 일부로 도입될 수 있다.
- [0084] 이러한 맥락에 있어서, 특히, 상기 외부-도핑된 전도성 고분자 및/또는 상기 자기-도핑된 전도성 고분자가 상기 애노드체의 적어도 일부로 도입된 경우에 있어서 전술된 공정 변형 I) 내지 IV)은, 원하는 대로 서로 조합될 수 있다.
- [0085] 본 발명에 따른 공정의 제1 특정 구현 예에 따르면, 상기 자기-도핑된 전도성 고분자는, 상기 분산액이 공정 단계 b)에 따른 애노드체의 적어도 일부로 도입되기 전에, (자기-도핑된 전도성 고분자 및 용매 또는 분산제를 포함하는) 용액 또는 분산액의 형태, 바람직하게는 용액의 형태로 상기 애노드체의 적어도 일부로 도입된다. 이러한 맥락에 있어서, (용매 또는 분산제의 제거를 위한) 공정 단계 c)에 따른 건조 단계를 수반하는 경우에 있어서, 상기 자기-도핑된 전도성 고분자를 포함하는 용액 또는 분산액의 도입 및 상기 외부-도핑된 전도성 고분자를 포함하는 분산액의 도입 모두는 한번 또는 여러 번, 예를 들어, 1 내지 40회 또는 1 내지 20회로 수행될 수 있다.
- [0086] 본 발명에 따른 공정의 제2 특정 구현 예에 따르면, 상기 자기-도핑된 전도성 고분자는, 분산액이 공정 단계 b)에 따라 애노드체의 적어도 일부로 도입된 후에, (자기-도핑된 전도성 고분자 및 용매 또는 분산제를 포함하는) 용액 또는 분산액의 형태, 바람직하게는 용액의 형태로 상기 애노드체의 적어도 일부로 도입되고, 상기 자기-도핑된 전도성 고분자를 포함하는 용액 또는 분산액은 공정 단계 c) 전 또는 후에 도입되는 것이 가능하지만, 공정 단계 c) 후에 도입되는 것이 바람직하다. 또한, 본 발명에 따른 공정의 구현 예에 있어서, (용매 또는 분산제의 제거를 위한) 공정 단계 c)에 따른 건조 단계를 수반하는 경우에 있어서, 상기 자기-도핑된 전도성 고분자를 포함하는 용액 또는 분산액의 도입 및 상기 외부-도핑된 전도성 고분자를 포함하는 분산액의 도입 모두는 한번 또는 여러 번, 예를 들어, 1 내지 40회 또는 1 내지 20회로 수행될 수 있다.
- [0087] 만약 상기 자기-도핑된 전도성 고분자 및 외부-도핑된 전도성 고분자가 용액 또는 분산액의 형태로, 예를 들어, 함침에 의해, 애노드체의 적어도 일부로 도입된다면, 이들 고분자는 또한 교대 (즉, 예를 들어, 1차 함침: 상기 자기-도핑된 전도성 고분자를 포함하는 용액 또는 분산액의 도입 및 선택적으로 용매 또는 분산제의 제거를 위한 공정 단계 c)에 따른 건조; 2차 함침: 상기 외부-도핑된 전도성 고분자를 포함하는 분산액의 도입 및 선택적으로 분산제의 제거를 위한 공정 단계 c)에 따른 건조; 3차 함침: 상기 자기-도핑된 전도성 고분자를 포함하

는 용액 또는 분산액의 도입 및 선택적으로 용매 또는 분산제의 제거를 위한 공정 단계 c)에 따른 건조; 4차 함침: 상기 외부-도핑된 전도성 고분자를 포함하는 분산액의 도입 및 선택적으로 분산제의 제거를 위한 공정 단계 c)에 따른 건조; 등)로 도입될 수 있고, 이것은 또한 선택될 전술된 순서 이외에 다른 순서도 가능하다. 공정 단계 c)에 따른 건조를 수반하는 경우에 있어서, 상기 외부-도핑된 전도성 고분자를 포함하는 분산액으로 y 함침 (여기서 $y = 1$ 내지 40, 바람직하게는 1 내지 20)이 수반되는, 공정 단계 c)에 따른 건조 단계를 수반하는 경우에 있어서, 상기 자기-도핑된 전도성 고분자를 포함하는 용액 또는 분산액으로 x 함침 (여기서 $x = 1$ 내지 40, 바람직하게는 1 내지 20)은, 예를 들어, 또한 가능하다.

[0088] 본 발명에 따른 공정의 제1 및 제2 구현 예에서 모두에 있어서, 상기 자기-도핑된 고분자 및 외부-도핑된 고분자는, 공정 조건에 의존하여, 서로 개별적으로 도입되어, 적절한 곳에서, 자기-도핑된 전도성 고분자를 포함하는 층들 A 및 외부-도핑된 전도성 고분자를 포함하는 층 B들 및 반대-이온, 특히 PEDOT/PSS를 포함하는 층이 나란히 존재하는 고체 전해질을 얻는다. 모든 층 순서는, 예를 들어, 다음과 같이 가능하다:

[0089] - ABBBBB...

[0090] - BAAAAA...

[0091] - ABABAB...

[0092] - BABABA...

[0093] - ABB...BBA

[0094] - BAA...AAB

[0095] - AAA...BBB

[0096] - BBB...AAA.

[0097] 상기 자기-도핑된 전도성 고분자를 포함하는 용액 또는 분산액이 외부-도핑된 전도성 고분자를 포함하는 분산액으로부터 개별적으로 애노드체의 적어도 일부로 적어도 한번 도입되는 본 발명에 따른 공정의 제1 및 제2 특정 구현 예는, 만약 캐패시터가 탄탈륨 전해질 캐피터 또는 알루미늄 적층형 캐패시터인 경우, 특히 유리하다는 것이 입증되었다.

[0098] 본 발명에 따른 공정의 제3 특정 구현 예에 따르면, 상기 자기-도핑된 전도성 고분자는, 상기 자기-도핑된 전도성 고분자가 외부-도핑된 전도성 고분자 및 반대-이온을 포함하는 분산액에 함유되고 (따라서 하기에 기재된 본 발명에 따른 분산액의 형태에서 사용되거나), 또는 상기 자기-도핑된 전도성 고분자가 외부-도핑된 전도성 고분자 및 반대-이온을 포함하는 분산액과 함께 독립 용액 또는 분산액의 형태로 상기 애노드체의 적어도 일부로 도입되는 점에서, 외부-도핑된 전도성 고분자와 함께 상기 애노드체의 적어도 일부로 도입되고, 및 그 다음 상기 용매 또는 분산제는 공정 단계 c)에 의해 제거된다. 상기 자기-도핑된 전도성 고분자가 외부-도핑된 전도성 고분자와 함께 상기 애노드체의 적어도 일부로 도입되는 경우에 있어서, 이들 두 성분들, 특히 하기에 기재된 본 발명에 따른 분산액은, 한번 또는 여러 번, 예를 들어, 1 내지 40회, 또는 1 내지 20회 도입될 수 있고, 각 도입은 바람직하게 용매 또는 분산제의 제거를 위한 공정 단계 c)가 수반된다.

[0099] 본 발명에 따른 공정의 제1 및 제2 구현 예와 대조적으로, 본 발명에 따른 공정의 제3 구현 예에 있어서, 상기 자기-도핑된 고분자 및 외부-도핑된 고분자는 바람직하게는 하기에 기재된 본 발명에 따른 분산액의 형태로 함께 도입되어, 상기 자기-도핑된 전도성 고분자, 외부-도핑된 전도성 고분자 및 반대-이온, 특히 상기 자기-도핑된 전도성 고분자 및 PEDOT/PSS가 고체 전해질 층 내에서 함께 하나 이상의 층들 및 균일한 분포로 존재하는 고체 전해질 층은 얻어진다.

[0100] 전술된 본 발명에 따른 공정의 제3 특정 구현 예는 또한 서로 조합될 수 있다.

[0101] 따라서, 특히 탄탈륨 전해질 캐패시터와 관련하여, 만약 하기 경우라면 특히 유리한 것으로 입증되었다:

[0102] - 상기 자기-도핑된 전도성 고분자가 (자기-도핑된 전도성 고분자 및 용매 또는 분산제를 포함하는) 용액 또는 분산액 그 자체로 또는 예를 들어, (자기-도핑된 전도성 고분자, 외부-도핑된 전도성 고분자, 반대-이온, 및 용매 또는 분산제를 포함하는) 공동 용액 (joint solution) 또는 분산액의 형태로, 상기 외부-도핑된 전도성 고분자와 함께, 상기 애노드체의 적어도 일부로 먼저 도입된 경우 (예를 들어, 1 내지 10 함침, 특히 바람직하게는 1 내지 5 함침 및 가장 바람직하게는 한번 함침), 및

[0103] - 상기 외부-도핑된 전도성 고분자가 그 다음 (외부-도핑된 전도성 고분자, 반대-이온 및 용매 또는 분산제를 포함하는) 용액 또는 분산액에서 상기 애노드체의 적어도 일부로 도입된 경우 (예를 들어, 1 내지 20 함침, 특히 바람직하게는 1 내지 10 함침).

[0104] 알루미늄 권취형 캐패시터에 관련하여, 만약 하기 경우라면 특히 유리한 것으로 입증되었다:

[0105] - 상기 자기-도핑된 전도성 고분자가 외부-도핑된 전도성 고분자와 함께, 예를 들어, (자기-도핑된 전도성 고분자, 외부-도핑된 전도성 고분자, 반대-이온, 및 용매 또는 분산제를 포함하는) 공동 용액 또는 분산액의 형태로 상기 애노드체의 적어도 일부로 도입된 경우 (예를 들어, 1 내지 20 함침, 특히 바람직하게는 1 내지 10 함침 및 가장 바람직하게는 한번 함침), 또는

[0106] - 상기 자기-도핑된 전도성 고분자가 외부-도핑된 전도성 고분자와 함께, 예를 들어, (자기-도핑된 전도성 고분자, 외부-도핑된 전도성 고분자, 반대-이온 및 용매 또는 분산제를 포함하는) 공동 용액 또는 분산액의 형태로 상기 애노드체의 적어도 일부로 먼저 도입 (예를 들어, 1 내지 20 함침, 특히 바람직하게는 1 내지 10 함침 및 가장 바람직하게는 한번 함침)되고, 및 그 다음 상기 외부-도핑된 전도성 고분자가 (외부-도핑된 전도성 고분자, 반대-이온, 및 용매 또는 분산제를 포함하는) 용액 또는 분산액에서 상기 애노드체의 적어도 일부로 도입된 경우 (예를 들어, 1 내지 20 함침, 특히 바람직하게는 1 내지 10 함침).

[0107] EP 1 122 274 A1에 기재된 이들 전도성 고분자는 자기-도핑된 전도성 고분자로서 특히 바람직하다. 바람직하게는, 이들 자기-도핑된 전도성 고분자는 화학식 1의 반복 단위를, 적어도 50%의 정도, 좀더 바람직하게는 적어도 75%의 정도, 좀더 바람직하게는 적어도 95%의 정도 및 가장 바람직하게는 100% 정도로 포함한다:

[0108] [화학식 1]



[0109]
[0110] 여기서,

[0111] X, Y는 같거나 다르게, O, S, N-R¹을 나타내고,

[0112] Z는 -(CH₂)_m-R²-R³-(CH₂)_n-이며,

[0113] R¹은 아릴, C₁-C₁₈-알킬 또는 수소를 나타내고,

[0114] R²는 수소 또는 -(CH₂)_s-O-(CH₂)_p-SO₃⁻M⁺를 나타내며,

[0115] R³는 -(CH₂)_s-O-(CH₂)_p-SO₃⁻M⁺을 나타내고,

[0116] M⁺는 양이온을 나타내며,

[0117] m, n은 같거나 다르게, 0 내지 3의 정수를 나타내고,

[0118] s는 0 내지 10의 정수를 나타내며, 그리고

[0119] p는 1 내지 18의 정수를 나타낸다.

[0120] 상기에서 언급된 퍼센트 숫자는 상기 자기-도핑된 전도성 고분자에서 단량체 단위의 총 수로 화학식 1의 단위의 수치적 함량을 나타내는 것으로 본 맥락에서 의도된다.

[0121] 적절한 양이온 M⁺은, 예를 들어, H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺ 및 NH₄⁺이다. 특히 적절한 양이온은 Na⁺ 및 K⁺이다. 화학식 1의 특히 바람직한 단량체는:

- [0122] X, Y는 O를 나타내고,
- [0123] Z는 $-(CH_2)_m-R^2R^3-(CH_2)_n-$ 이며,
- [0124] R^2 는 수소 또는 $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-SO_3^-M^+$ 을 나타내고,
- [0125] R^3 는 $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-SO_3^-M^+$ 을 나타내며,
- [0126] M^+ 는 양이온을 나타내고,
- [0127] m, n는 같거나 다르게, 0 내지 3의 정수를 나타내며,
- [0128] s는 0 내지 10의 정수로 나타내고, 그리고
- [0129] p는 1 내지 18의 정수를 나타낸다.
- [0130] 상기 화학식 1의 매우 바람직한 단량체는:
- [0131] X, Y는 O를 나타내고,
- [0132] Z는 $-(CH_2)-R^2R^3-(CH_2)_n-$ 이며,
- [0133] R^2 는 수소를 나타내고,
- [0134] R^3 는 $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-SO_3^-M^+$ 을 나타내며,
- [0135] M^+ 는 Na^+ 또는 K를 나타내고,
- [0136] n는 0 또는 1을 나타내며,
- [0137] s는 0 또는 1을 나타내고, 그리고
- [0138] p는 3, 4 또는 5를 나타낸다.
- [0139] 단량체 화합물은 알려져 있다. 이들의 제법은 Chevrot et al., J. Electroanal. Chem. 1998, 443, 217-226, Leclerc et al., Adv. Mater. 1997, 9, 1087-1094 및 Reynolds et al., Polymer Preprints 1997, 38 (2), 320 에 기재되어 있다. 산화 중합에 의한 자기-도핑된 전도성 고분자의 제조는, 예를 들어, EP 1 122 274 A1에 기재된 바와 같이, 물에서 적절한 산화제로 수행될 수 있다.
- [0140] 매우 특별히 바람직한 자기-도핑된 전도성 고분자의 구체적인 예로는 폴리(4-2,3-디하이드로티에노-[3,4-b][1,4]다이옥신-2-일메톡시)-1-부탄-설폰산) 및 폴리(4-2,3-디하이드로티에노-[3,4-b][1,4]다이옥신-2-일메톡시)-1-프로판설폰산)을 포함한다.
- [0141] 만약 상기 자기-도핑된 전도성 고분자가 본 발명에 따른 공정에서 본 발명에 따른 분산액의 형태로 외부-도핑된 전도성 고분자와 함께 사용되지 않는다면, 상기 애노드체의 적어도 일부로 자기-도핑된 전도성 고분자의 도입은, 상기 애노드체로, 자기-도핑된 전도성 고분자의 용액 또는 분산액, 바람직하게는 용액의 도입에 의해 바람직하게 수행된다. 이와 관련하여 적절한 용매 및 분산제는 물, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 부탄올, 디아세톤 알코올, 에틸렌 글리콜 또는 글리세롤과 같은 지방족 알코올, 아세톤 및 메틸 에틸 케톤과 같은 지방족 케톤, 및 아세토니트릴과 같은 지방족 니트릴이다. 본 발명에 따르면, 상기 자기-도핑된 전도성 고분자는 수성 용액의 형태로 사용되는 것이 이와 관련하여 특히 바람직하다.
- [0142] 본 발명에 따른 용액 또는 분산액에서, 특히, 분산액에서, 자기-도핑된 전도성 고분자의 농도는, 바람직하게는 상기 용액 또는 분산액의 총 중량에 기초하여, 0.1 내지 30 wt.%의 범위, 좀더 바람직하게는 0.2 내지 20 wt.%의 범위, 및 가장 바람직하게는 0.5 내지 10 wt.%의 범위이다.
- [0143] 본 발명에 따른 공정과 관련하여, 상기 자기-도핑된 전도성 고분자는 고체 전해질에서 자기-도핑된 전도성 고분자 대 외부-도핑된 전도성 고분자의 중량비가 100 : 1 내지 1 : 100의 범위, 특히 바람직하게는 50 : 1 내지 1 : 50의 범위, 좀더 바람직하게는 10 : 1 내지 1 : 10의 범위 (이러한 범위는 탄탈륨 전해질 캐패시터에 대해 장점이 있다고 입증되었다) 및 가장 바람직하게는 10 : 1 내지 1 : 2의 범위가 되는 양으로 상기 애노드체의 적어

도 일부로 도입되는 것이 더욱 바람직하다. 이러한 중량비는 생산 후, 특히 상기 자기-도핑된 전도성 고분자 및/또는 외부-도핑된 전도성 고분자를 포함하는 분산액 또는 용액으로 최종 함침 후에, 상기 고체 전해질에 존재하는 중량비를 의미한다.

- [0144] 상기 캐패시터 몸체가 이러한 방식으로 생산된 후에, 이들은 기술분야의 당업자에게 알려진 방식으로 더욱 변형될 수 있다. 탄탈륨 전해질 캐패시터의 경우에 있어서, 상기 캐패시터 몸체는, 예를 들어, DE-A-10 2004 022674호 또는 DE-A-10 2009 007 594호에 기재된 바와 같은, 중합체성 외부층, 및/또는 DE-A-10 2005 043 828호에 기재된 바와 같은, 흑연층 및 은 층으로 피복될 수 있고, 반면 알루미늄 권취형 캐패시터의 경우에 있어서, US 7,497,879 B2의 교시에 따라, 상기 캐패시터 몸체는 밀봉 접점대 (inspection plate)에 제공되고 크립핑 (crimping)에 의해 기계적으로 완전 밀폐된, 알루미늄 비커 (beaker)로 혼입된다. 상기 캐패시터는 그 다음 에이징 (ageing)에 의해 알려진 방식에서 유전체 내의 결함으로부터 벗어날 수 있다.
- [0145] 전술된 목적을 달성하기 위한 기여는 또한, 본 발명에 따른 공정에 의해 얻어질 수 있는, 바람직하게는 얻어진 캐패시터에 의해 만들어진다. 바람직하게는, 이러한 캐패시터는 탄탈륨 전해질 캐패시터 또는 알루미늄 캐패시터, 예를 들어, 알루미늄 적층형 캐패시터 또는 알루미늄 권취형 캐패시터이다.
- [0146] 전술된 목적을 달성하기 위한 기여는 또한 전극 물질의 전극체를 포함하는 캐패시터에 의해 만들어지고, 여기서 유전체는 이러한 전극 물질의 표면을 적어도 부분적으로 피복하고 애노드체를 형성하며, 여기서 상기 애노드체는 외부-도핑된 전도성 고분자, 상기 외부-도핑된 전도성 고분자에 공유 결합되지 않는 반대-이온, 및 자기-도핑된 전도성 고분자를 포함하는 고체 전해질로 적어도 부분적으로 코팅된다.
- [0147] 이러한 캐패시터는, 예를 들어, 전술된 발명에 따른 공정에 의해 얻어질 수 있다. 이러한 맥락에 있어서, 바람직한 자기-도핑된 전도성 고분자, 외부-도핑된 전도성 고분자 및 상기 외부-도핑된 전도성 고분자에 공유 결합되지 않는 반대-이온은, 본 발명에 따른 공정과 관련하여, 바람직한 자기-도핑된 전도성 고분자, 외부-도핑된 전도성 고분자 및 상기 외부-도핑된 전도성 고분자에 공유 결합하지 않는 반대-이온으로서 상기에서 이미 언급된 고분자들 또는 반대-이온이다.
- [0148] 본 발명에 따른 캐패시터의 바람직한 구현 예에 따르면, 상기 고체 전해질에서 자기-도핑된 전도성 고분자 대 외부-도핑된 전도성 고분자의 중량비는 100 : 1 내지 1 : 100의 범위, 특히 바람직하게는 50 : 1 내지 1 : 50의 범위, 좀더 바람직하게는 10 : 1 내지 1 : 10의 범위 (이러한 범위는 탄탈륨 전해질 캐패시터에 대해 특히 장점이 있는 것으로 입증되었다) 및 가장 바람직하게는 10 : 1 내지 1 : 2의 범위이다.
- [0149] 전술된 목적을 달성하기 위한 또 다른 기여는 본 발명에 따른 공정에 의해 얻어질 수 있는 캐패시터 또는 본 발명에 따른 캐패시터를 포함하는 전자 회로에 의해 만들어진다. 이와 관련하여, 이러한 전자 회로는, 예를 들어, 컴퓨터 (데스크탑, 랩탑, 서버), 컴퓨터 주변기기 (예를 들어, PC 카드), 예를 들어, 이동 전화, 디지털 카메라, 또는 전자 오락 시스템과 같은 휴대용 전자 기기, 예를 들어, CD/DVD 플레이어 및 컴퓨터 게임 콘솔과 같은 전자 오락 시스템용 장치, 네비게이션 시스템, 통신 시설, 가전 제품, 의학 기기, 예를 들어, 제세동기 (defibrillators)에서 확인될 수 있다. 본 발명에 따르면, 상기 캐패시터는 또한 자동차용 하이브리드 또는 전기 추진 수단들의 전자 회로에 사용될 수 있다. 상기 캐패시터는 여기에서 특히 중간 (intermediate) 캐패시터 (DC 링크 캐패시터)로서 제공될 수 있다.
- [0150] 전술된 목적을 달성하기 위한 기여는 또한, 예를 들어, 자동차용 하이브리드 또는 전기 추진 수단에서의 전자 회로에서 중간 캐패시터와 같은, 전자 회로에서 본 발명에 따른 캐패시터의 사용 또는 본 발명의 공정에 의해 얻어질 수 있는 캐패시터의 사용에 의해 만들어진다.
- [0151] 전술된 목적을 달성하기 위한 기여는 또한 자기-도핑된 전도성 고분자, 외부-도핑된 전도성 고분자 및 상기 외부-도핑된 전도성 고분자에 공유 결합되지 않는 반대 이온을 포함하는 분산액에 의해 만들어진다. 이러한 맥락에 있어서, 바람직한 자기-도핑된 전도성 고분자, 외부-도핑된 전도성 고분자 및 상기 외부-도핑된 전도성 고분자에 공유 결합되지 않는 반대-이온은 궁극적으로 본 발명에 따른 공정과 관련하여 바람직한 자기-도핑된 전도성 고분자, 외부-도핑된 전도성 고분자 및 상기 외부-도핑된 전도성 고분자에 공유 결합되지 않는 반대-이온으로서 상기에서 이미 언급된 고분자 또는 반대-이온들이다.
- [0152] 본 발명에 따른 분산액의 바람직한 구현 예에 따르면, 이는 다음을 포함한다 (wt.% 데이터는 상기 분산액의 총 중량에 관련된 경우임):
- [0153] (α 1) 0.1 내지 30 wt.%, 특히 바람직하게는 0.2 내지 20 wt.% 및 가장 바람직하게는 0.5 내지 10 wt.%의, 자기-도핑된 전도성 고분자, 특히 PEDOT-S (4-(2,3-디하이드로티에노-[3,4-b][1,4]다이옥신-2-일메톡시)-1-부탄설햐

폰산의 고분자);

- [0154] (α2) 0.01 내지 15 wt.%, 특히 바람직하게는 0.5 내지 10 wt.% 및 가장 바람직하게는 0.1 내지 5 wt.%의, 외부-도핑된 전도성 고분자, 특히 PEDOT;
- [0155] (α3) 0.01 내지 60 wt.%, 특히 바람직하게는 0.05 내지 40 wt.% 및 가장 바람직하게는 0.1 내지 20 wt.%의, 외부-도핑된 전도성 고분자에 공유 결합되지 않는 반대-이온, 특히 PSS;
- [0156] (α4) 0.5 내지 60 wt.%, 특히 바람직하게는 1 내지 40 wt.% 및 가장 바람직하게는 5 내지 20 wt.%의, 성분 (α1) 내지 (α3) 및 (α5)와 다른 적어도 하나의 첨가제, 매우 바람직하게는 알킬렌 글리콜; 및
- [0157] (α5) 성분 (α1) 내지 (α5)의 합이 100 wt.%이 되는 양으로, 분산제, 바람직하게는 물.
- [0158] 이하 본 발명은 비-제한 도면 및 실시 예들을 참조하여 좀더 상세하게 설명된다.
- [0159] 도 1은 본 발명에 따른 공정에 의해 얻어질 수 있는 캐패시터의 일부를 통한 단면의 다이어그램이다. 이것은, 알루미늄과 같은, 다공성 전극 물질 (2)로 통상적으로 만들어진, 전극체 (1)를 갖는다. 상기 전극 물질 (2)의 표면 (4)상에서, 유전체 (3)가 박층으로서 형성되어, 여전히 다공성이고, 상기 유전체 (3) 및 상기 전극 물질 (2)의 전극체 (1)를 포함하는, 애노드체 (5)는 형성된다. 상기 유전체 (3)는, (예를 들어, PEDOT/PSS 입자 및 자기-도핑된 전도성 고분자를 포함하는) 고체 전해질 (6)의 층이, 선택적으로 또 다른 층 이후에, 뒤따르고, 이에 의해 상기 전극 물질 (2)의 전극체 (1), 유전체 (3) 및 고체 전해질 (6)을 포함하는, 캐패시터 몸체 (7)는 형성된다.
- [0160] 측정 방법
- [0161] 등가 직렬 저항
- [0162] 등가 직렬 저항 (mΩ)은 LCR 미터 (Agilent 4284A)의 수단에 의해 100 kHz로 20 °C에서 결정된다 .
- [0163] 정전용량
- [0164] 정전용량 (μF)는 LCR 미터 (Agilent 4284A)의 수단에 의해 120 Hz로 20 °C에서 결정된다.
- [0165] 실시 예
- [0166] 제조 예 1 (PEDOT/PSS 분산액의 제조)
- [0167] 868 g의 탈이온수 및 330 g의 70,000 g/mol의 평균 분자량 및 3.8 wt.%의 고형분을 갖는 수성 폴리스티렌설포산 용액은 교반기 및 내부 온도계가 구비된 2ℓ 삼-구 플라스크에 초기에 도입된다. 반응 온도는 20 및 25 °C 사이로 유지된다. 5.1 g의 3,4-에틸렌디옥시티오펜은 교반과 함께 첨가된다. 상기 용액은 30분 동안 교반된다. 0.03 g의 철(III) 황산염 및 9.5 g의 나트륨 퍼설파이트는 그 다음 첨가되고, 상기 용액은 또 다른 24시간 동안 교반된다. 반응이 종료된 후에, 무기염의 제거를 위해 100 ml의 강산 양이온 교환체 및 250 ml의 약 염기 음이온 교환체는 첨가되고, 상기 용액은 추가 2시간 동안 교반된다. 상기 이온 교환체는 여과 제거된다. 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리스티렌설포네이트 분산액은 700 bar의 압력 하에서 고압 균질기로 10 번 균질화된다. 분산액은 뒤이어 2.5 %의 고형분으로 농축되고, 그 다음 부가적으로 1,500 bar의 압력 하에서 또 다른 5번 균질화된다.
- [0168] 제조 예 2 (고형분 및 pH의 조정)
- [0169] 제조 예 1로부터의 분산액은 탈이온수의 첨가에 의해 2.2%의 농도로 희석되고, 그 다음 수성 암모니아로 pH 3으로 조정된다.
- [0170] 제조 예 3 (PEDOT-S 용액의 제조)
- [0171] PEDOT-S 용액의 제조를 위하여, 4-(2,3-디하이드로티에노-[3,4-b][1,4]다이옥신-2-일메톡시)-1-부탄설포산의 나트륨염 (EDOT-S)은 Chevrot et al. (J. Electroanal. Chem. 1998, 443, 217-226)에 의해 기재된 바와 같이 제조되고, 단량체로서 사용된다.
- [0172] 0.496 g의 EDOT-S (1.5 mmol)는 아르곤 하에서 18 ml의 증류수에 용해된다. 0.97 g (6.0 mmol)의 FeCl₃는 그 다음 한 부분에서 첨가된다. 그 후에, 상기 용액은 8시간 동안 실온에서 교반되고, 3시간 동안 100 °C에서 가열되며, 냉각되고, 워크업된다 (worked up). 워크업을 위해, 상기 용액은 약 3 wt.%로 증류수로 희석되고, 9 g

의 Lewatit® S100 및 9 g의 Lewatit® MP 62는 첨가되며, 혼합물은 4시간 동안 실온에서 교반된다. 이온 교환체가 여과 제거된 후, 2.71%의 고형분을 갖는 다크 블루 고분자 용액은 얻어진다.

[0173] 제조 예 4

[0174] 제조 예 2로부터의 90 g의 PEDOT/PSS 분산액은 10g의 에틸렌 글리콜과 함께 교반된다.

[0175] 실시 예 1 (본 발명에 따른 분산액의 제조)

[0176] 제조 예 2로부터의 45 g의 PEDOT/PSS 분산액 및 제조 예 3으로부터의 45 g의 PEDOT-S 용액은 10g의 에틸렌 글리콜과 함께 교반된다.

[0177] 실시 예 2 (본 발명에 따른 분산액의 제조)

[0178] 제조 예 2로부터의 81 g의 PEDOT/PSS 분산액 및 제조 예 3으로부터의 9 g의 PEDOT-S 용액은 10g의 에틸렌 글리콜과 함께 교반된다.

[0179] 제조 예 5 (알루미늄 권취형 캐패시터용 전극체의 생산)

[0180] 131 mm x 5 mm의 치수를 갖는, 214 V에서 형성된, 다공성 알루미늄 포일 (애노드 포일) 및 145 mm x 5 mm의 치수를 갖는 다공성 알루미늄 포일 (캐소드 포일)은 접착 와이어로 각각 제공되고, 그 다음 두 개의 셀룰로오스 분리막 종이와 함께 권취되고, 접착 테이프로 고정된다. 20개의 이들 산화 전극 몸체는 생산된다. 상기 산화 전극 몸체의 분리막 종이는 그 다음 300 °C로 오븐에서 탄화된다.

[0181] 비교 예 1 (본 발명에 따르지 않은 고체 전해질 층의 생산)

[0182] 제조 예 5로부터의 산화 전극 몸체는 5분 동안 50 mbar 하의 진공에서 제조 예 4로부터의 분산액에 함침된다. 그 후에, 건조는 20분 동안 120 °C, 및 그 다음 20분 동안 150 °C에서 수행된다. 상기 함침 및 건조는 추가 시간에서 수행된다. 평균 전기적인 값들은 하기 표 1에서 나타난다.

[0183] 실시 예 3 (본 발명에 따른 알루미늄 권취형 캐패시터의 생산)

[0184] 제조 예 5로부터의 산화 전극 몸체는 5분 동안 50 mbar 하의 진공에서 실시 예 1로부터의 분산액에 함침된다. 그 후에, 건조는 20분 동안 120 °C 및 그 다음 20분 동안 150 °C에서 수행된다. 상기 함침 및 건조는 추가 시간에서 수행된다. 평균 전기적인 값들은 하기 표 1에 나타난다.

[0185] 실시 예 4 (본 발명에 따른 알루미늄 권취형 캐패시터의 생산)

[0186] 제조 예 5로부터의 산화 전극 몸체는 5분 동안 50 mbar 하의 진공에서 실시 예 2로부터의 분산액에 함침된다. 그 후에, 건조는 20분 동안 120 °C, 및 그 다음 20분 동안 150 °C에서 수행된다. 상기 함침 및 건조는 추가 시간에서 수행된다. 평균 전기적인 값들은 하기 표 1에 나타난다.

표 1

[0187]

	PEDOT-S:PEDOT의 비	CAP [μF]	ESR [mΩ]	-40 °C에서 ΔCAP [%]
비교 예 1	-	16.5	20.1	10.4
실시 예 3	4.3 : 1	19.0	19.0	9.2
실시 예 4	0.5 : 1	21.4	30.1	6.9

[0188] 제조 예 6 (고분자 외부층용 PEDOT/PSS 분산액의 제조) 1,736 g의 탈이온수 및 660 g의 70,000 g/mol 평균 분자량 및 3.8wt.%의 고형분을 갖는 수성 폴리스티렌설포산 용액은 교반기 및 온도계를 구비한 5 ℓ 유리 반응기로 초기에 도입된다. 반응 온도는 20 및 25 °C 사이로 유지된다. 10.2 g의 3,4-에틸렌디옥시티오펜은 교반과 함께 첨가된다. 상기 용액은 30분 동안 교반된다. 0.06 g의 철(III) 황산염 및 19 g의 나트륨 퍼설파이트는 그 다음 첨가되고, 상기 용액은 추가 24시간 동안 교반된다. 반응이 종료된 후, 무기염의 제거를 위해, 200 ml의 강산 양이온 교환체 및 500 ml의 약 염기 음이온 교환체는 첨가되고, 상기 용액은 추가 2시간 동안 교반된다. 상기 이온 교환체는 여과 제거된다. 얻어진 분산액은 뒤이은 농축에 의해 1.5%의 고형분을 달성한다.

[0189] 160 g의 상기 분산액, 28 g의 물, 6 g의 설포-폴리에스테르 (Eastek 1100, 고형분 30%, 평균분자량 10,000 = 15,000, Eastman), 8 g의 디메틸설폭사이드, 1 g의 3-글리시독시프로필트리메톡시실란 (Silquest A-187, OSi

Specialties) 및 0.4 g의 습윤제 (wetting agent) (Dynol 604, Air Products)는 교반기로 유리 비이커에서 한 시간 동안 강하게 혼합된다.

[0190] 제조 예 7 (가교제 용액의 제조)

[0191] 4.0 g의 p-톨루엔설폰산 일수화물 (monohydrate), 1.7 g의 1,10-디아미노 데칸 및 95.5 g의 물은 교반기로 유리 비이커에서 강하게 혼합된다.

[0192] 제조 예 (탄탈륨 전해질 캐패시터용 전극체의 생산)

[0193] 18,000 $\mu\text{F/g}$ 의 비정전용량 (specific capacitance)을 갖는 탄탈륨 분말은 탄탈륨 와이어의 포함과 함께 펠렛으로 가압되고, 1.5 mm \times 2.9 mm \times 4.0 mm의 치수를 갖는 다공성 애노드체를 형성하기 위해 소결된다. 5개의 이들 다공성 애노드체는, 유전체를 형성하기 위해, 100 V의 인산 전해질에서 양극산화되어, 캐패시터 몸체를 얻는다.

[0194] 제조 예 9

[0195] 제조 예 1로부터의 분산액은 탈이온수의 첨가에 의해 2.08 %의 농도로 희석된다. 96 g의 상기 분산액은 4 g의 디메틸설폭사이드 (DMSO)와 함께 교반된다.

[0196] 제조 예 10

[0197] 제조 예 3으로부터의 분산액은 탈이온수의 첨가에 의해 2.08 %의 농도로 희석된다. 96 g의 상기 분산액은 4 g의 디메틸설폭사이드 (DMSO)와 함께 교반된다.

[0198] 실시 예 5 (본 발명에 따른 분산액의 제조)

[0199] 제조 예 9로부터의 100g의 용액은 제조 예 10으로부터의 분산액 100 g과 함께 교반된다.

[0200] 비교 예 2 (본 발명에 따르지 않은 고체 전해질 층의 생산) (VB2라 함)

[0201] 제조 예 8로부터의 캐패시터 몸체는 1분 동안 제조 예 9로부터의 분산액에 함침된다. 그 후에, 건조는 10분 동안 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 수행된다. 상기 함침 및 건조는 추가 9번 수행된다.

[0202] 상기 캐패시터 몸체는 그 다음 제조 예 7로부터의 용액에 함침된다. 그 후에, 건조는 10분 동안 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 수행된다. 상기 캐패시터 몸체는 그 다음 제조 예 6으로부터의 분산액에 함침된다. 그 후에, 건조는 10분 동안 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 수행된다.

[0203] 상기 캐패시터 몸체는 그 다음 제조 예 7로부터의 용액에 함침된다. 그 후에, 건조는 10분 동안 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 수행된다. 상기 캐패시터 몸체는 그 다음 제조 예 6으로부터의 분산액에 함침된다. 그 후에, 건조는 10분 동안 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 수행된다.

[0204] 상기 캐패시터 몸체는 그 다음 제조 예 7로부터의 용액에 함침된다. 그 후에, 건조는 10분 동안 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 수행된다. 상기 캐패시터 몸체는 그 다음 제조 예 6으로부터의 용액에 함침된다. 그 후에, 건조는 10분 동안 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 수행된다.

[0205] 상기 캐패시터 몸체는 그 다음 흑연층 및, 이후 은 층으로 피복되어 이러한 방식으로 마감된 캐패시터를 얻는다.

[0206] 비교 예 3 (본 발명에 따르지 않은 고체 전해질 층의 생산) (VB3라 함)

[0207] 상기 캐패시터 몸체의 처리는 비교 예 2에서 기재된 바와 같이 수행되지만, 제조 예 10으로부터의 용액이 제조 예 9로부터의 분산액 대신에 사용된다.

[0208] 실시 예 6 (B6라 함)

[0209] 캐패시터 몸체의 처리는 비교 예 2에 기재된 바와 같이 수행되지만, 실시 예5로부터의 분산액이 제조 예 9로부터의 분산액 대신에 사용된다.

표 2

	PEDOT-S:PEDOT의비	CAP [μF]	ESR [$\text{m}\Omega$]	-40 $^{\circ}\text{C}$ 에서 ΔCAP [%]
VB2	-	16.2	46.0	13.6

VB3	-	17.5	312.7	9.2
B6	3.5:1	17.5	74.5	7.7

부호의 설명

[0211]

- | | |
|------------|-----------|
| 1: 전극체 | 2: 전극 물질 |
| 3: 유전체 | 4: 표면 |
| 5: 애노드체 | 6: 고체 전해질 |
| 7: 캐패시터 몸체 | |

도면

도면1

