

전도성 고분자를 이용한 알루미늄 고체 전해 커패시터의 제조방법

The method for manufacturing a aluminum solid electrolytic capacitor using a conducting polymer

신달우*, 김성호*, 임기조**
(Dal-Woo Shin*, Sung-Ho Kim*, Kee-Joe Lim**)

Abstract

This study relates to a method for manufacturing a solid electrolytic capacitor using a functional polymer composition. The method comprises immersing the rolled aluminum electrolytic capacitor device in polyaniline solution with high electric conductivity to impregnate the device with polyaniline, drying the impregnated device in a drying oven which is maintained at constant temperature to fully remove the solvent, inserting the dried device to a capacitor aluminum can and then sealing with epoxy resin, to manufacture a solid electrolytic capacitor using a conducting polymer. As such, the impregnation can be performed well at not only normal temperature and pressure, but also high temperature and reduced pressure. The solid electrolytic capacitor has the advantages of high capacity, low impedance and low ESR, and also, low manufacturing cost, simple processes and high reliability.

Key Words : conducting polymer, solid capacitor, aluminum capacitor

1. 서론

전자기기가 아날로그에서 디지털화가 추진되면서 사용주파수의 고주파화가 진행되고 있으며 또한 표면실장기술의 발전으로 전자기기가 소형화와 고성능화가 함께 추진되고 있다. 전자기기의 디지털화에 따라 커패시터도 고주파 영역에서 임피던스가 낮고 소형 대용량이며 신뢰도가 높은 것에 대한 요구가 많아지고 있다.

현재 고주파 영역에서 주로 사용되고 있는 필름 커패시터나 세라믹 커패시터가 있지만 아직까지 대용량화에는 알루미늄 전해 커패시터에 비해 열세이다. 대용량 커패시터로는 탄탈 커패시터와 고성능 알루미늄 전해 커패시터가 있지만 여기서는 현재 많은 연구가 진행되고 있는 전도성 고분자를 이용한 알루미늄 고체 전해 커패시터에 대한 제품

개발에 대하여 소개한다.

표 1. 전해 커패시터의 개발역사
Table 1. History of electrolytic capacitors

커패시터 종류	전해질 종류	개발시기
알루미늄 전해	유기전해질	1908년
탄탈 고체	MnO ₂	1953년
알루미늄 고체	TCNQ착염	1982년
전도성 고분자	Polypyrrole	1988년

표 2. 전해질의 전기 전도도
Table 2. Electric conductivity of electrolyte

전해질 종류	전기전도도
유기전해질	0.01 S/cm
이산화망간계	0.1 S/cm
TCNQ착염계	1 S/cm
전도성 고분자계	100 S/cm

일반적으로, 고체 전해 커패시터는 알루미늄 (Al), 탄탈륨(Ta) 등의 금속 전극 표면상에 화성처

* : 삼화전기(주) 기술연구소
** : 충북대학교 전기전자공학부

리 공정을 거쳐서 산화 피막을 생성시켜 유전체층을 형성하고, 유전체 표면에 고체 전해질을 부착한 후 흑연 또는 은 등의 도전층을 도포한 후 음극을 인출한 구조로 되어있다. 이와같은 커패시터는 고체 전해질로서 이산화망간, 산화납 등의 금속산화물이나 도전성 고분자인 polypyrrole(PPy), polyaniline(PANI), polyethylenedioxythiophene (PEDT) 등을 사용하고 있다[3].

전해 커패시터의 개발역사는 표 1과 같으며 전해 커패시터에 적용된 전해질의 종류에 따른 전기 전도도는 표 2에 나타냈다. 표 2에서 알 수 있는 것처럼 전해 커패시터에 사용되는 음극재료인 전해질은 이산화망간, TCNQ착염 및 전도성 고분자가 있다. 전도성 고분자계 전해질은 유기전해질보다 약 10,000배, 유기반도체 고체 전해질인 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane complex salt (TCNQ착염)보다 약 100배정도 전기전도도가 우수한 특성을 나타내며 열적 안정성도 우수하여 주파수특성 및 온도특성이 다른 고체 전해질보다 우수하다[1-3].

고체 전해질중 이산화망간은 일반적으로 초산망간 용액에 침적한 후 가열분해 처리를 함으로써 이산화망간 전해질을 전극에 부착하는 방법이 사용되고 있기때문에 가열 분해 처리시 알루미늄(Al) 유전체인 산화 알루미늄 유전체 피막을 손상시켜 내전압을 저하시키기 때문에 알루미늄(Al) 전해커패시터보다는 탄탈륨(Ta) 전해 커패시터에 주로 사용되고 있다

그리고 유기반도체인 TCNQ착염을 고체 전해질로 사용하는 유기반도체 고체 전해 커패시터의 함침방법에서는 일반적으로 가열에 의한 용융 함침법을 적용하고 있다. 용융함침법은 TCNQ착염을 가열시켜 용해하고, 액화된 시점에서 소자를 삽입하여 함침을 하는 것이다. TCNQ착염의 용융함침 온도는 TCNQ착염의 분해점인 290°C와 근접한 245±5°C 정도의 고온이므로 설비 자동화에 문제가 있으며, 또한 환경문제 때문에 Pb를 사용하지 않게 됨에 따라 reflow 온도가 220°C에서 TCNQ착염의 용융함침과 유사한 240°C로 향상되면서 납땜 내열성에 문제가 발생되어 적용에 한계가 있다.

전도성 고분자계 고체 전해질로는 주로 폴리피롤이 사용되고 있으며 내열성이 우수하고 도전성도 양호하다. 그러나 폴리피롤을 유전체 산화피막층에 도포하기 위한 화학 및 산화중합 공정이 이산화망간과 같은 유전체 산화피막의 내전압 저하에 매우 큰 영향을 주며 또한 폴리피롤은 전극의

형태가 평판구조가 아니면 화학 및 전해중합 비율이 낮은 단점과 용매에 잘 녹지 않기 때문에 가공성에 약점이 있어 원통형에는 적용이 곤란하다.

따라서 원통형(radial type) 알루미늄 고체 전해 커패시터의 고체 전해질 중에서 TCNQ착염은 납땜내열성에 문제가 있고, 폴리피롤은 가공성에 문제가 있어 이와같은 문제를 해결하기 위해 본 연구에서는 가용성 polyaniline을 적용한 원통형 전도성 고분자 고체 전해 커패시터에 대하여 연구하였다.

전도성 고분자인 폴리아닐린린은 헤테로 원자를 포함하는 공액계로 산 및 알칼리 처리에 의해서 도전성인 에메랄딘염(Emeralding Salt)과 에메랄딘염기(Emeraldine Base)로 되는 특성을 갖는 도전성 고분자이다.

폴리아닐린린의 용해 방법에 대한 연구는 주로 과산화이황화암모늄(Ammonium peroxy disulfate)을 산화제로하여 중합한 폴리아닐린린의 분자량은 GPC로 측정(Mw=160,000) 하였으며, NMP(n-methylpyrrolidone)에 있어서는 13w%의 용해도를 갖지만 THF(tetrahydrofuran)에서는 용해되지 않는다고 보고하였다[4]. 따라서 폴리아닐린린의 용해성을 향상시키기 위한 연구는 알킬기등의 치환기를 폴리머 골격에 도입하는 방법이 검토되었다. 예를 들면 폴리(2-알킬아닐린)[5], 폴리(N-알킬아닐린)[6-9]등이 합성되었다. 또 산성치환기인 술폰닐기나 카르복실기 등을 도입한 자기 도핑형 폴리아닐린린도 보고되었다[7-9].

본 연구는 이와 같은 문제점을 해결하기 위해 고안된 것으로, 에칭된 알루미늄 전극박에 산화화성된 전극박을 separator를 사이에 두고 권취한 원통형 소자에 도전성 고분자를 함침하여 용량이 높고 ESR(equivalent series resistance) 및 임피던스가 낮은 원통형 전도성 고분자 고체 전해 커패시터를 개발하게 되었다.

2. 실험방법

1) 커패시터 소자 제작

Fig 1은 전도성 고분자를 이용한 고체 전해 커패시터의 제조 공정도 이다. 먼저 에칭된 알루미늄 Foil에 전기·화학적으로 Al₂O₃ 유전체 산화피막이 형성된 80~100μm의 알루미늄 Foil을 순수 마닐라 삼 separator를 사이에 두고 Lead 인출단자를 부착하여 자동 권취 설비를 이용하여 원통형 소자를 제작하였다. 그리고 제작된 소자를 재화성 공정을

거쳐 재단 및 Lead 부착시 손상된 유전체 산화피막을 복원시켰다.

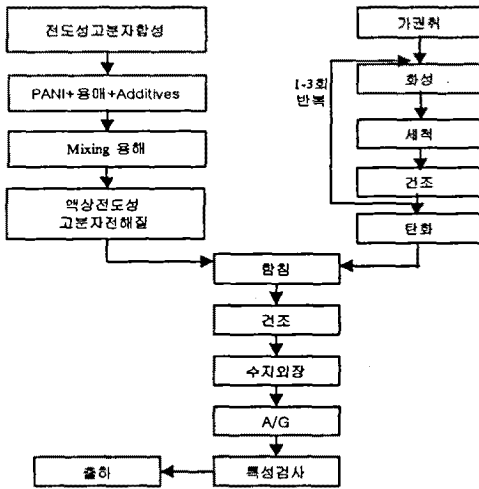


그림 1. 제조 공정

Fig. 1. The flow of Manufacturing

2) 폴리아닐린린 용액제조

폴리아닐린린은 1M HCl 수용액에서 아닐린과 산화제를 4.3:1의 몰비로 혼합하여 0°C~10°C에서 서서히 중합하여 doping 상태의 폴리아닐린린염을 제조하였다. 그리고 제조된 폴리아닐린린 염을 0.1M NH₄OH 수용액으로 dedoping 처리하여 폴리아닐린린 염기(Emeraldine base)로 만들어 침전물을 filter하여 안정된 폴리아닐린린 분말을 얻었다 [10]. 중합된 폴리아닐린린은 수분에 민감하므로 진공 건조 방식으로 3일간 충분히 건조한 상태에서 사용하였다. 제 1 용매와 제 2 용매를 1:1의 몰비로 혼합하여 용해시킨 후 폴리아닐린린(Emeraldine base) 분말(1~10wt%)과 도판트(dopant)를 1:2의 몰비로 혼합하여 로드 밀(rod mill)이나 볼 밀(ball mill)로 잘 분쇄한 것을 용해된 혼합용매에 첨가하면서 용해시켜 용액상태의 전도성 폴리아닐린린 고체 전해질을 제조하였다.

3) 함침 및 외장

상기와 같이 제조된 액상 전해질을 재화성된 소자를 Chamber 내부가 730mHg ~ 750mHg의 진공도를 유지시킨 상태에서 10~20mm/sec 속도로 서서히 침적시켜서 액상 전해질은 소자내부의 유전체 산화피막에 부착시킨 후 액체전해질이 함침된

권취 소자를 100~150°C 정도의 고온에서 30~60분 동안 유지시키면서 용매를 완전히 제거하여 전도도가 우수한 폴리아닐린린 고체 전해질을 형성시켰다. 그리고 액체 전해질이 완전히 건조된 상기 소자를 원통형 알루미늄 CASE에 삽입하고 에폭시 외장수지를 주입한 뒤 95±5°C에서 30~90분 방치하여 수지를 완전 경화시켜 소자를 밀폐하였다.

에폭시 외장수지로 밀폐된 제품을 85~125°C에서 1~3시간동안 일정전압·전류를 인가하여 에이징 처리를 하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

Fig 2는 제작된 전도성 고분자 고체 전해 커패시터의 구조도 이다.

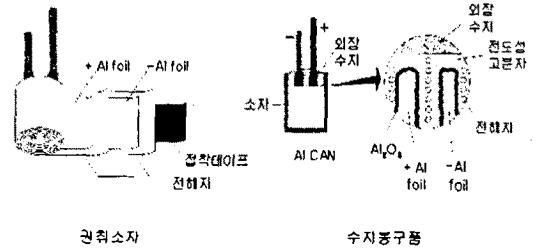


그림 2. 커패시터의 기본 구조

Fig. 2. The basic structure of a capacitor

소자는 Fig. 2와 같이 전극인출 단자를 (+), (-) Foil에 부착하여 마닐라삼계 separator를 사이에 두고 권취하여 소자를 만들었고 제작된 소자를 재화성 공정을 거쳐 액상의 전도성 고체 전해질 용액에 침적시켜 함침 및 건조하여 제작하였다.

본 연구에서는 전도성 고분자를 커패시터에 적용하기 위해서 소자는 설계 목표 용량을 35μF로 동일하게 설계하여 소자를 제작하였다. 실시예 1에는 알코올계를 적용하였으며 실시예 2에는 Acid 계 용매를 적용하였다. 그리고 현재 사용되고 있는 고체 전해질인 TCNQ착염을 비교예에 사용하여 각각 제품화를 하였다. 각각 제품의 초기특성은 표 3에 나타냈다.

표 3에 나타난 바와 같이, 실시예 1, 2가 비교예에 비해 정전용량, tan δ 및 누설전류 값이 우수하며 또한 100kHz에서의 ESR값이 우수하였다.

표 3. 커패시터의 초기특성

Table 3. Initial characteristics of capacitors

	용량(μF) at 120Hz	$\tan\delta$ at 120Hz	ESR(Ω) at 100kHz	누설전류 (μA)
실시예1	35.3	0.021	0.057	2.2
실시예2	35.7	0.019	0.038	2.1
비교예	33.2	0.029	0.067	5.6

상기의 결과에서 가장 우수한 실시예2에 적용된 전해질을 정격전압 DC 16V, 정전용량은 33 μF , 제품 외관 size는 6.3mm \times 6.8mm(D ϕ \times L)로 제작하여 다른 커패시터와 특성을 비교하였다.

표 4는 정격전압이 DC 16V, 정전용량이 33 μF 인 제품을 고온부하 시험을 진행한 결과에 대한 것으로 초기의 특성값이 DC 16V를 105 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2,000시간동안 인가하여도 용량변화가 -10% 미만이었으며, 손실도 7%미만으로 아주 양호한 결과를 얻었다.

표 4. 고온 부하 시험결과(105 $^{\circ}\text{C}$, 2000시간)

Table 4. Test results of load life
(105 $^{\circ}\text{C}$, 2,000hrs)

	$\Delta\text{C}/\text{C}(\%)$ (at 120 Hz)	$\tan\delta$ (at 120 Hz)	누설전류 (μA)
Spec.	33 μF	0.10 \downarrow	26.4 \downarrow
초기	-	0.0178	13.460
100 hrs	-6.510	0.0237	1.014
500 hrs	-9.137	0.0368	0.431
1000 hrs	-8.781	0.0427	0.424
2000 hrs	-9.479	0.0517	0.719

4. 결론

앞서 설명한 바와 같이 액상의 고체전해질을 이용하여 제조된 고체 전해 커패시터는 함침이 간단하고 함침을 또한 높으며 누설전류 특성과 주파수 특성이 매우 우수하다. 그리고 제조 공정이 폴리피롤과 같은 전도성 고분자계 전해질을 함침하는 공정보다 매우 단순화 할 수 있다는 장점이 있기 때문에 양산성과 제조 cost를 절감하는 효과가 매우 크다.

또한 액상의 폴리아닐린린을 고체 전해질로 사용한 전도성 고분자 알루미늄 고체 전해 커패시터의 신뢰성 및 재반특성도 TCNQ착염을 사용한 고체 전해 커패시터보다 우수한 결과를 얻었다.

참고문헌

- [1] 丹羽申一, "有機電解質を用いたアルミ固體コンデンサ", *Electrochemistry*, vol. 58, No. 9, pp.794-800, 1990.
- [2] 伊佐 功, "ポリピロールを用いたチップ形アルミニウム古體電解コンデンサ", *Electrochemistry*, Vol. 58, No.7, pp.604-608, 1990.
- [3] 工藤 康夫, "導電性高分子を用いた高耐熱性アルミニウム古體電解コンデンサ", *Electrochemistry*, vol. 61, No.2 pp.240-244, 1993.
- [4] M. Abe, A. Ohtani, Y. Umemoto, S. Akizuki, M. Ezoe, H. Higuchi, K. Nakamoto, A. Okuno, and Y. Noda, "Soluble and High Molecular Weight Polyaniline", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1989, 1736.
- [5] Y. Wei, W. W. Focke, G. E. Wnek, A. Ray, and A. G. MacDiarmid, "Chemical and Electro-chemical Copolymerization of Anioine with Alkyl Ring-Substituted Anilines", *Macromole cules*, 23, 758 (1990)
- [6] J. Y. Bergeron, J. W. Chevalier, and L. H. Dao, "Water-soluble conducting Poly(aniline) Polymer", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 180 (1990)
- [7] J. Yue and A. J. Epstein, "Synthesis of Self- Doped Conducting Polyanilines", *J. Am. Chem.Soc.*, 112, 2800 (1990)
- [8] C. DeArmitt, S. P. Armes, J. Winter, F. A. Uribe, S. Gottesfeld, and C. Mombourquette, "A novel N-substituted polyaniline derivative", *Polymer*, 34, 158 (1993)
- [9] S. A. Chen and G. W. Hwang, "Synthesis of Water-Soluble Self-Acid-Doped Polyaniline", *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 7939 (1994)
- [10] D. K. Moon, K. Osakada, T. Maruyama, and T. Yamamoto, "Preparation of polyaniline by oxidation of aniline using H₂O₂ in the presence of an iron(II) catalyst". *Makromol. Chem.*, 193, 1723 (1992)