

알루미늄 고분자 콘덴서의 특성에 대한 절연지 탄화의 영향

김재근[†] · 유형진* · 홍웅희* · 박미진* · 박승열*

중앙대학교 화학공학과, *에너솔(주) 기술연구소
(2006년 8월 3일 접수, 2006년 8월 31일 채택)

Effects of Separator Carbonization on the Characteristics of Aluminium Polymer Condenser

Jae Kun Kim[†], Hyung Jin Yu*, Yoong He Hong*, Mi Jin Park*, and Seung Youl Park*

Department of Chemical Engineering, Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea

*R&D Center, EneSol Co., Ltd., Sunnam 462-722, Korea

(Received August 3, 2006; accepted August 31, 2006)

전도성 고분자인 polyethylenedioxythiophene (PEDOT)을 권취형 알루미늄 콘덴서의 고체 전해질 및 음극으로 적용하기 위하여 PEDOT 중합공정 및 절연지 탄화공정 연구를 수행하였다. 단량체로 ethylenedioxythiophene (EDOT), 산화제로 ferric-*p*-toluenesulfonate를 사용하였다. 권취된 미세 다공성 알루미늄 에칭박 피트 내부에 균일한 PEDOT 전해질 층을 생성하기 위하여 콘덴서 소자를 열처리하여 탄화함으로써 절연지의 섬유조직을 조절하고 이를 통해 중합액의 절연지 집중현상을 억제하여 에칭 피트 내부로의 중합액 함침이 용이하도록 하였다. 탄화온도, 탄화시간에 따라 콘덴서의 용량, 손실, 등가직렬저항, 내열특성이 좌우되었다. 절연지의 두께, 밀도는 탄화공정의 중요한 변수이며 이들 변수에 따라 콘덴서의 특성이 영향을 받는 것을 확인하였다.

A study on the polymerization of polyethylenedioxythiophene (PEDOT) and the carbonization process of a separator was carried out in order to apply conductive polymer PEDOT to the winding typed aluminum condenser as a solid electrolyte and a negative electrode. PEDOT was polymerized with ethylenedioxythiophene (EDOT) as a monomer and ferric-*p*-toluenesulfonate as an oxidizing agent. The separator of condenser element was carbonized to control its fibrous tissue for the purpose of making it easy to impregnate the PEDOT solution into the microporous etched pit of aluminum foil by preventing separator from concentrating the PEDOT solution on itself. The characteristics of condenser such as capacitance, dissipation factor, equivalent series resistance, and thermal resistance depended on a carbonization temperature and a carbonization time. It was found that a thickness and a density of the used separator were major parameters of carbonization process and the characteristics of condenser were affected by these parameters.

Keywords: polyethylenedioxythiophene, ethylenedioxythiophene, aluminum solid electrolyte condenser, carbonization temperature, carbonization time

1. 서 론

전자기기 기술의 융복합화에 따른 디지털화, 다기능화에 따라 알루미늄 콘덴서에 있어서도 낮은 등가직렬저항(equivalent series resistance: ESR)에 대한 요구가 절실해지고 있다[1-3]. 일반적으로 사용되는 알루미늄 콘덴서는 전기화학적으로 에칭(etching)된 약 100 μm 두께의 알루미늄 박을 전기화학적으로 양극산화(anodizing)하여 유전체인 Al_2O_3 피막을 생성한 후 절연지를 사이에 두고 약 50 μm 두께 정도의 음극 용 알루미늄 박을 집전체로 하여 권취(winding)한 후 에틸렌글리콜(ethyleneglycol), 감마부티로락톤(γ -butyrolactone) 등의 유기용매에 3급 혹은 4급 암모늄염(ammonium salt) 혹은 이미다졸염(imidazolium salt) 등을 첨가하여 전해질 및 유전체의 대극으로 사용하는 이

온전도 시스템을 그 기본 메커니즘으로 한다[4-7]. 최근의 다기능을 요구하는 디지털 전자기기는 고주파수 대역에서의 운영이 일반적이기 때문에 종래의 이온전도 메커니즘을 바탕으로 하는 콘덴서에서는 상대적으로 저항이 높아 Joule 열에 의한 발열현상이 심각하다. 이는 전자기기 회로 내에서 노이즈 발생, 오작동, 무응답 등의 치명적인 문제들을 야기한다. 또한 액체 전해질의 휘발로 콘덴서의 수명이 짧아지거나 혹은 콘덴서의 폭발로 이어져 전자제품의 손망실을 초래하는 등의 심각한 문제도 유발한다. 이러한 문제점들을 개선하기 위하여 액체 전해액의 전도도를 개선하여 ESR을 감소시키기 위하여 다양한 연구들을 수행하고 있지만[1,8], 액체 전해질의 이온전도 메커니즘의 근본적인 한계로 인하여 최근에는 폴리아닐린(polyaniline), 폴리피롤(polypyrrole), 폴리씨오펜(polythiophene) 혹은 그 유도체 등과 같은 전도성 고분자를 전해질로 적용하는 고체 전해질에 대한 연구가 매

[†] 주 저자 (e-mail: kjg8787@hanmail.net)

Table 1. Surface Resistance of PEDOT Pellet Based on the Concentration of Oxidizing Agent (1 M EDOT basis)

Concentration of Oxidizing agent (M)	Surface resistance (Ω)
0.3	343
0.6	264
0.9	207
1.2	68
2.2	28
3.0	25

우 활발하다. 이러한 전도성 고분자들은 전기전달 메커니즘이 전자전도 방식이기 때문에 액체 전해질에 비하여 약 $10^2 \sim 10^4$ 배의 높은 전기전도도를 갖기 때문에 최근의 전자기기의 저저항에 대응하기에 적합한 것으로 평가되고 있다[1,2,8].

본 연구는 싸오펜 유도체 중 하나로 최근 전자파차폐 분야 등에서 주목받는 폴리에틸렌디옥시싸오펜을 콘덴서의 고체 전해질로 사용하기 위하여 수행되었다. 이를 위해 PEDOT의 단량체로 에틸렌디옥시싸오펜, 산화제겸 도판트로 ferric-p-toluenesulfonate의 중합특성 및 중합된 PEDOT의 기초물성을 연구하였다. 또한 이들 재료들이 다공성 섬유조직으로 구성된 절연지, 음극 집전체용 알루미늄 박은 물론 알루미늄 양극 박의 미세 다공성 에칭 피트(pit) 내부까지 균일하게 함침되고 중합되어 유전체에 대한 실제적인 음극 역할과 콘덴서의 고체 전해질 기능을 원활하게 발휘하도록 하기 위하여 절연지 섬유조직의 제어 수단인 탄화(carbonization)조건에 대한 중점적인 연구를 수행하였다.

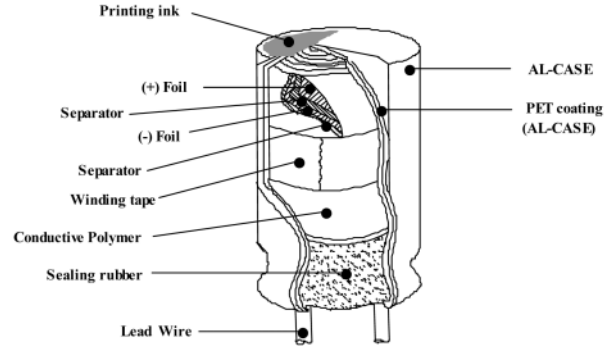
2. 실험

2.1. Al/Al₂O₃/PEDOT 콘덴서 소자 제조

PEDOT를 고체 전해질로 적용한 알루미늄 고분자 콘덴서를 제조하기 위하여 순도 99.9% 이상, 두께 100 μm 의 알루미늄 박(JCC)을 17.8 V로 양극산화하여 Al₂O₃ 유전체 피막을 형성하고 액중용량(wet capacitance) 85 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 상태를 확보하여 양극으로 사용하였다. 음극 집전체로는 순도 99.5% 이상, 두께 50 μm 의 알루미늄 박(JCC)을 사용하였다. 양극과 음극 용도의 리드단자는 순도 99.9% 이상의 온도급 단자를 점접(stitching)하여 사용하였다. 양극과 음극의 단락 방지를 위하여 마닐라(manila)염을 주 재질로 사용한 절연지(NKK)를 두께 30, 40, 50 μm , 밀도 0.50, 0.55, 0.60 g/cm^3 별로 다양하게 적용하였다. 소자 권취는 탄화처리를 위하여 내열성이 우수한 폴리이미드(polyimide) 테이프를 사용하여 고정하였다. 콘덴서는 식 (1)의 관계에 기초하여 콘덴서 외관 기준 직경 10 mm, 높이 11.5 mm의 크기에 정격 전압 10 V, 정전용량 330 μF 로 설계하였다[9].

절연지의 탄화는 열대류 방식의 탄화용 오븐을 제작하여 200, 250, 300 $^{\circ}\text{C}$ 분위기 온도에서 60, 90, 120, 150 min 동안 각각 실시하였다.

PEDOT의 단량체로는 3,4-ethylenedioxythiophene (Bayer)을 산화제로는 40 wt%의 ferric-p-toluenesulfonate (Bayer)를 사용하였다. PEDOT의 중합은 단량체와 산화제를 혼합한 중합액의 온도를 10 $^{\circ}\text{C}$ 이하로 유지하면서 30 min간 교반하여 균일한 중합액 상태를 유지한 상태에서 콘덴서 소자를 10 min간 침적한 후 상온에서 30 min간, 150 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30 min간 연속적으로 건조하여 중합한다. 중합이 완료된 소자는 증류수로 10 min간 세척하여 미반응물 등을 제거하였다.

**Figure 1. Schematic showing of Al/Al₂O₃/PEDOT-condenser.**

중합이 완료된 콘덴서 소자는 알루미늄 케이스에 IIR (isobutylene isoprene rubber) 고무전을 삽입한 상태에서 수납하고 밀봉하여 콘덴서 외관구조를 완성하였으며 그 구조는 Figure 1에 도시하였다.

$$\text{Capacitance} = \frac{\epsilon_r A}{d} \quad (1)$$

where, ϵ_r is a relative dielectric constance

A is a surface area of dielectriclayer

d is a thickness of dielectriclayer

2.2. 분석

중합된 PEDOT의 전기전도도는 4-probe conductivity meter (Mitsubishi MCP-T610)을 사용하여 측정하였으며, Fourier Transform-Infrared Spectroscopy (Perkin Elmer 2000FT-IR) 분석을 통하여 그 구조를 확인하였다. 열적 특성은 thermogravimetry (Sinku-Riko TGD-9S)와 differential scanning calorimetry (Sinku-Riko DSC-9S) 분석을 통해 확인하였다. 절연지의 두께, 밀도 및 탄화 정도에 따른 섬유조직은 scanning electron microscopy (Philips XL 30) 측정을 통해 비교하였다. 절연지 종류 별 탄화온도, 탄화시간 등의 조건에 따른 콘덴서의 전기적 특성은 LCR meter (HP 4192A)를 사용하여 120 Hz, 1 kHz 기준 주파수에서 정전용량, 유전손실, 100 kHz 기준 주파수에서 ESR을 측정하여 평가하였다. 내전압(withstanding voltage) 및 과단전압(breaking vlotage)은 Surge tester (JKS JK-5010A)기를 사용하여 평가하였으며, 105 $^{\circ}\text{C}$ 고온부하 조건하에서의 가속수명시험에 의한 신뢰성은 Charge & Discharge tester (JKS JK-50)를 사용하여 평가하였다. 또한 IM6-Impedance analyzer (Zahner)를 이용하여 $10^1 \sim 10^6$ Hz 범위의 주파수 대역에서 이들 콘덴서의 capacitance, phase, ESR, impedance, nyquist plot 등의 다양한 임피던스 항목 평가를 통하여 그 주파수 특성을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PEDOT의 기초 물성

EDOT 단량체 1 몰을 기준으로 산화제 농도에 따라 중합된 PEDOT의 표면저항을 측정하였으며 그 결과는 Table 1에 정리하였다. 산화제 농도가 증가할수록 표면저항이 감소하였으며 2.2 몰에서 28 Ω , 3.0 몰에서 25 Ω 을 나타냄으로써 단량체와 산화제의 적합한 비율은 1 : 2~3 몰인 것으로 확인되었다. 1 몰의 EDOT를 기준으로 0.6, 1.2,

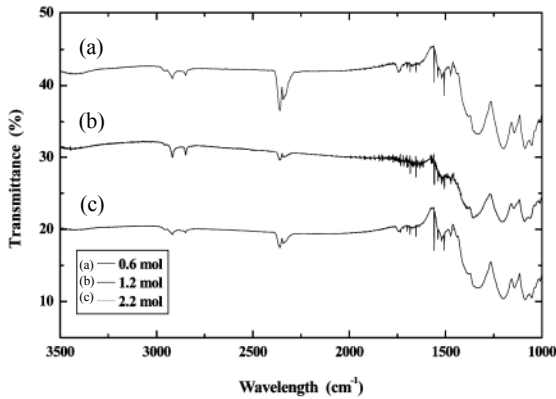


Figure 2. FT-IR spectra of PEDOT based on the concentration of oxidizing agent (EDOT 1 mol basis).

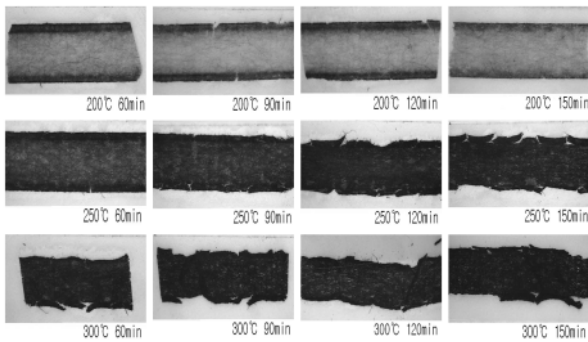


Figure 3. Photographs of carbonized separator based on carbonization temperature and carbonization time.

2.2 몰의 산화제로 각각 증합된 PEDOT의 IR 스펙트럼 분석을 통해 그 화학적 구조를 분석하였으며 그 결과는 Figure 2에 도시하였다. wavenumber 1000~1600 cm^{-1} 사이에 전형적인 PEDOT peak들이 나타났다[10] 1400~1600 cm^{-1} 대역에서는 thiophene ring의 stretching에 의해 1300~1400 cm^{-1} 사이에서는 quinoidal 구조의 C-C 단일결합, C=C 이중결합의 stretching에 의해 전형적인 thiophene ring의 존재가 확인되었다[11]. 1000~1200 cm^{-1} 대역에서의 peak들은 C-O-C 결합의 stretching에서 기인되는 것이다[11]. 2000 cm^{-1} 이상의 높은 에너지 대역에서의 흡수도가 높은 것은 전형적인 전도성 고분자의 특징이며 이는 고분자 구조상 도핑(doping)된 부근의 electronic bipolaronic absorption에 의한 것으로 받아들여지고 있으며[10], 따라서 산화제 농도가 높을수록 Figure 2에서처럼 electronic bipolaronic absorption peak의 세기가 커지고 결과적으로 PEDOT의 저항값이 작아지는 것이다. 1600~1800 cm^{-1} 대역에서 작은 진동 peak들이 발생하는 것이 확인되었는데, 동일한 단량체를 사용하여 ferric chloride 및 potassium persulfate를 산화제로 비교 적용하였을 때 ferric chloride를 사용하였을 때는 이 대역에서 별다른 진동 peak들이 발생하지 않는데 비하여 potassium persulfate의 경우 동일한 진동 peak들이 나타나는 것으로 보아 persulfate-기의 영향으로 나타나는 흡수(absorption) peak들로 판단된다[10]. 1500~1550 cm^{-1} 대역에서의 peak들의 진동 정도가 산화제 농도 증가에 따라 둔감(broad)해지는 경향을 나타냈다. 이 대역에서의 진동 peak들은 EDOT의 이중결합의 asymmetrical, symmetrical vibration을 설명해주는 것으로 해석된다[10]. 이는 EDOT 단량체가 적정 반응비 이상의 산화제와 반응할 경우 이 대역에서의 흡

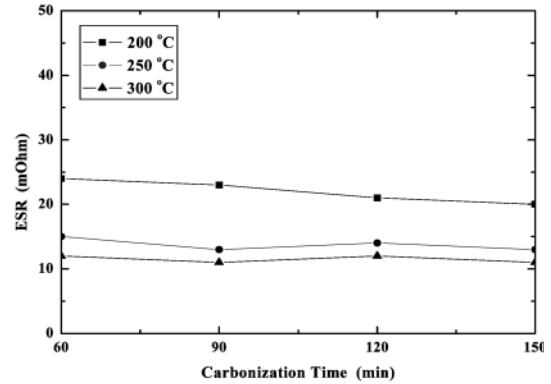
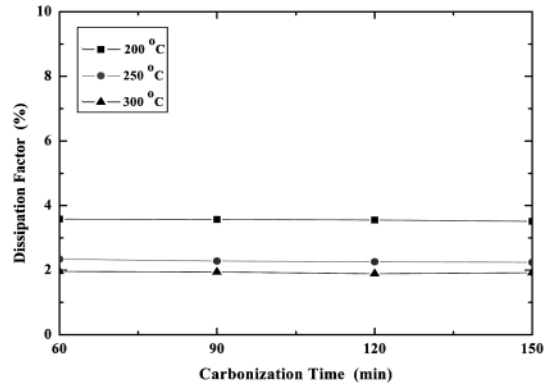
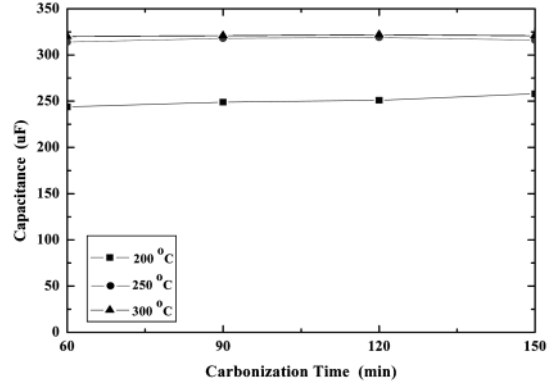


Figure 4. Initial characteristics of Al/Al₂O₃/PEDOT condenser based on carbonization conditions.

수 peak이 사라지고 이때 전기전도도가 감소하는 것으로 보고된 Kudoh[12] 등의 연구결과와 일치하는 것으로 이 대역에서의 진동 peak의 경향을 통해 PEDOT의 전기전도도에 대한 예측 및 적정 산화제의 비율도 판단할 수 있는 것으로 확인되었다.

3.2. 탄화온도 및 탄화시간에 따른 콘덴서 특성

열처리에 의한 절연지의 탄화방법을 통해 콘덴서 소자 절연지의 섬유조직을 조절하였으며 탄화온도는 200, 250, 300 $^{\circ}\text{C}$ 기준으로 탄화시간을 60, 90, 120, 150 min으로 세분화 하였다. 절연지는 먼저 밀도 0.50 g/cm^3 , 두께 40 μm 을 기준으로 실시하였다. PEDOT 증합을 위한 단량체와 산화제의 몰농도 비율은 Table 1의 결과를 기초로 하여 1:2.2를 선정하였다. 탄화온도 및 탄화시간에 따른 절연지의 상태변화는 Figure 3에, 콘덴서의 초기 특성은 Figure 4에 정리하였다. 또한 콘덴서의 105 $^{\circ}\text{C}$ 고온부하 결과는 Table 2에, 표면실장(surface mount

Table 2. Property Changes of Al/Al₂O₃/PEDOT Condenser treated with Accelerated Life Test based on the Carbonization Temperature and Carbonization Time

Temperature (°C)	Time (min)	Capacitance ^a (μF)			Dissipation Factor ^b (%)			ESR ^c (mΩ)		
		0h	24h	240h	0h	24h	240h	0h	24h	240h
200	60	244	243	241	3.58	3.69	4.05	24	25	28
	90	249	248	247	3.57	3.70	4.09	23	23	26
	120	251	250	249	3.55	3.68	4.02	21	22	23
	150	258	257	256	3.51	3.66	3.92	20	21	23
250	60	314	313	313	2.34	2.52	2.77	15	16	17
	90	318	317	316	2.28	2.49	2.75	13	14	15
	120	319	318	317	2.26	2.47	2.73	14	15	17
	150	316	316	315	2.24	2.45	2.73	13	14	16
300	60	320	319	319	1.96	2.03	2.23	12	12	13
	90	321	321	320	1.94	1.99	2.18	11	12	13
	120	322	321	321	1.89	1.97	2.07	12	12	12
	150	321	320	320	1.92	2.01	2.19	11	11	12

a and b were measured at 120 Hz.

c was measured at 100 kHz

Table 3. Property Changes of Al/Al₂O₃/PEDOT Condenser before and after Heat Treatment at 275 °C for 3 min based on the Carbonization Temperature and Carbonization Time

Temperature (°C)	Time (min)	Capacitance ^a (μF)		Dissipation Factor ^b (%)		ESR ^c (mΩ)	
		before	after	before	after	before	after
200	60	243	135	3.55	8.23	26	28
	90	249	148	3.58	8.38	23	26
	120	252	152	3.56	7.87	22	23
	150	257	160	3.53	7.94	21	23
250	60	314	252	2.32	4.03	15	17
	90	317	265	2.29	3.88	14	15
	120	319	275	2.28	3.81	14	17
	150	317	278	2.25	3.79	13	16
300	60	320	308	1.95	2.02	12	13
	90	322	310	1.94	1.98	11	12
	120	322	311	1.90	2.01	11	12
	150	321	303	1.91	2.17	11	13

a and b were measured at 120 Hz.

c was measured at 100 kHz

ing)특성 평가를 위한 적외선 열풍 납땜(reflow soldering) 대응 내열 실험 결과는 Table 3에 정리하였다. 내열 특성은 외장이 완료된 콘덴서를 275 °C 분위기 온도에서 3 min 동안 보관 전과 후의 특성 변화를 비교하여 평가하였다.

탄화온도 200 °C에서는 절연지의 탄화가 거의 진행되지 않아 초기의 절연지 상태를 그대로 유지하였으며 외관상으로도 섬유조직이 확인하였다. 따라서 증합액이 양극 박의 에칭 피트에 충분히 함침되지 못하고 절연지에만 다량 흡수되어 용량달성율이 설계용량 대비 약 70% 초반에 불과하였으며 결과적으로 손실 및 저항특성이 현저히 떨어지는 것으로 확인되었다. 탄화온도가 증가할수록 용량달성율은 증가하고 따라서 손실 및 저항특성이 개선되었다. 250 °C에서는 탄화가

상당히 진행되었지만 여전히 불충분한 상태로 탄화시간이 길어질수록 탄화의 정도가 깊어지는 것을 확인하였고, 콘덴서의 초기 및 고온 부하 특성은 비교적 안정하였지만 내열성 평가에서 열처리 전후의 용량변화율이 약 10% 대로 다소 높게 나타났다. 이는 알루미늄 박 에칭 피트 내부에 PEDOT가 생성되지 못했거나 불안정하게 결합된 부분이 약 10% 정도 존재하며, 이들 부분에 포집되어 있던 미량의 수분이나 공기의 증발 및 활발한 분자운동에 의하여 유전체에 대한 음극으로서의 실질적인 전도체 면적이 감소하는데서 기인하는 것으로 판단된다. 용량변화율은 탄화시간이 길어질수록 감소하는 것으로 보아 탄화시간이 길어질수록 절연지의 탄화정도가 깊어지고 증합액에 대한 흡수 및 유지도가 감소하여 상대적으로 양극 박에 대한 증합액의 함침도가

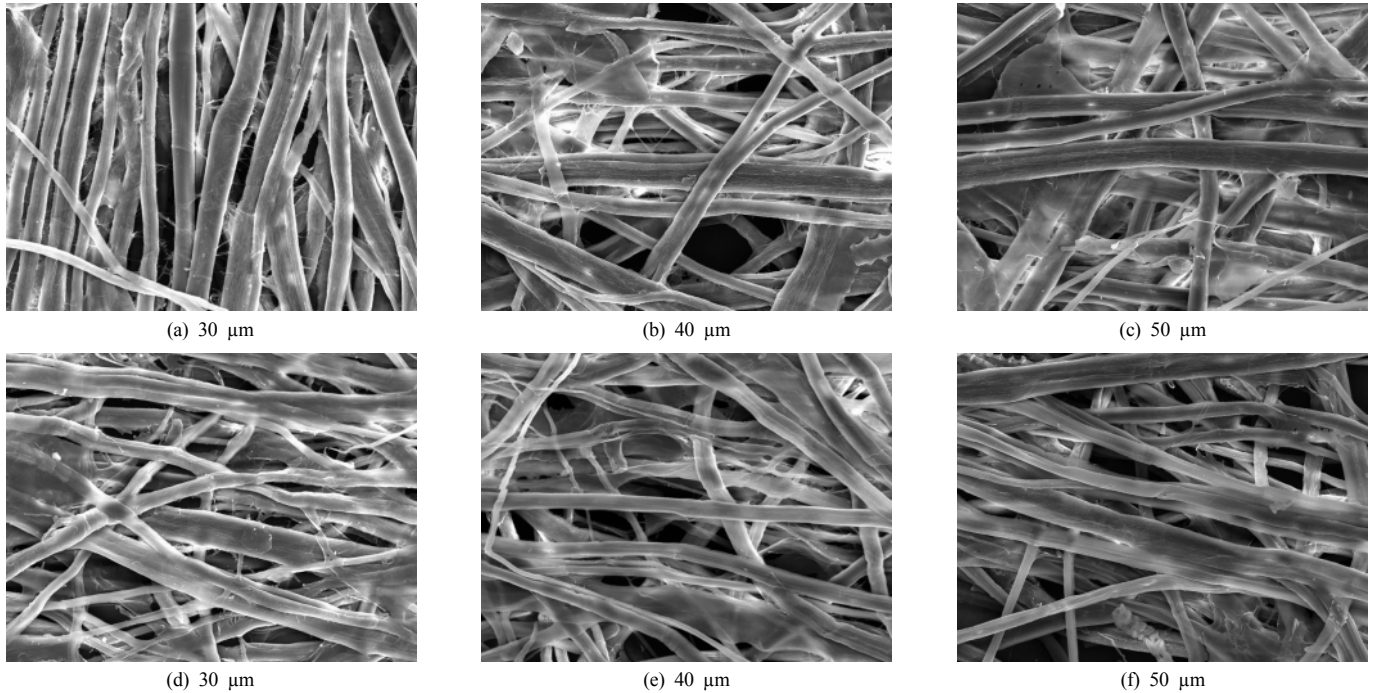


Figure 5. SEM photographs of the surface of separator before (a~c) and after (d~f) carbonization based on a density of 0.50 g/cm³.

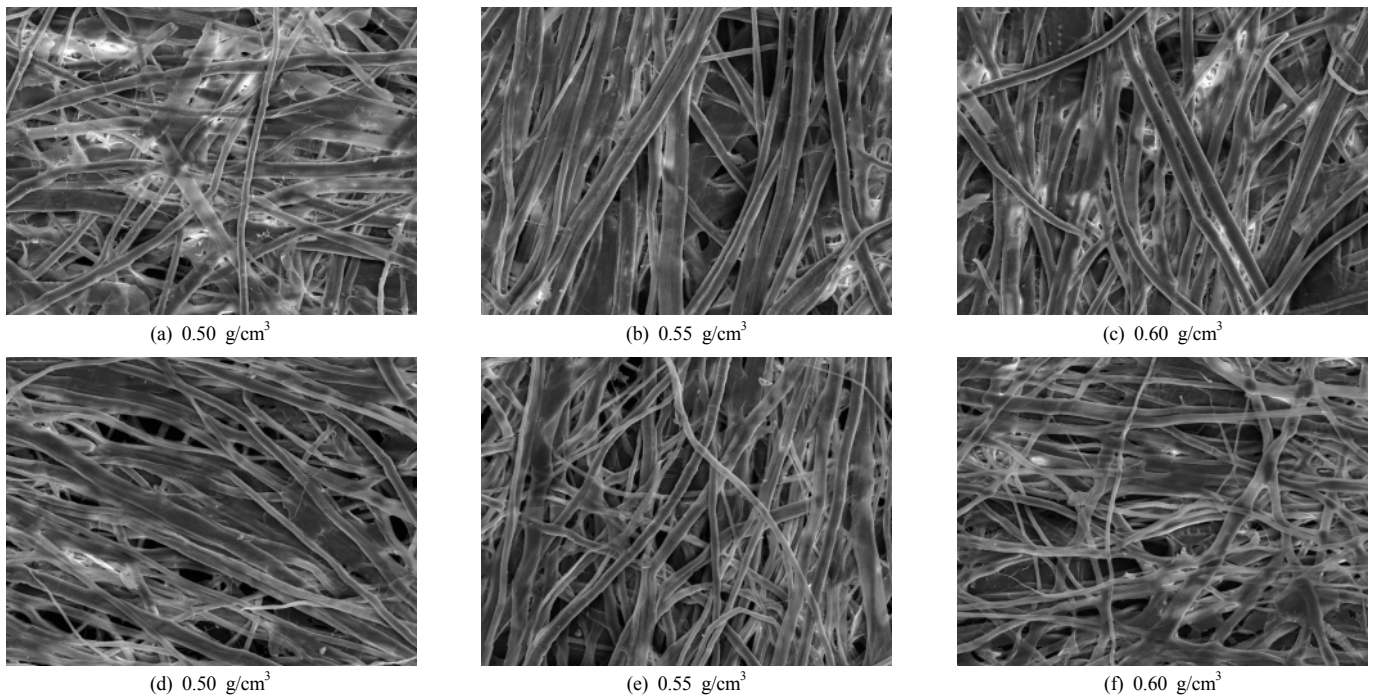


Figure 6. SEM photographs of the surface of separator before (a~c) and after (d~f) carbonization based on a thickness of 40 μm.

증가하는 것이다. 300 °C에서는 탄화시간을 기준으로 절연지 상태나, 콘덴서 특성 측면에서 큰 차이를 나타내지 않고 설계용량 대비 평균 97%의 용량달성율을 나타냈으며, 2% 미만의 저손실과 11~12 mΩ의 우수한 콘덴서 특성을 발휘하였다. 탄화시간 150 min 경우에는 미미하나 콘덴서 특성이 떨어지는 경향을 나타냄으로써 300 °C, 60~120 min 범위가 최적의 절연지 탄화조건임을 확인하였다.

3.3. 절연지 두께 및 밀도에 따른 콘덴서 특성

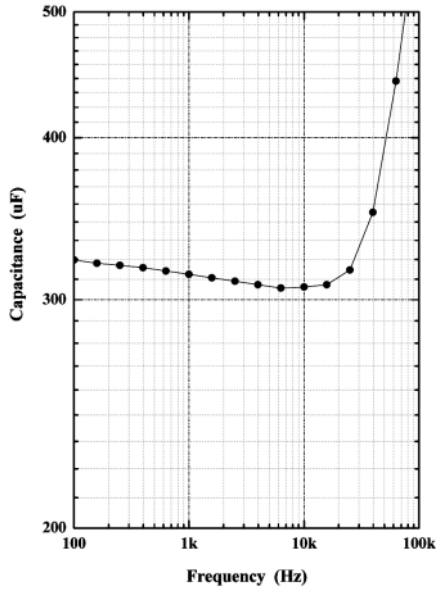
절연지 두께 및 밀도의 영향을 확인하기 위하여 밀도 0.50 g/cm³의 동일한 재질의 절연지를 두께 30, 40, 50 μm으로, 두께 40 μm의 동일한 재질의 절연지를 밀도 0.50, 0.55, 0.60 g/cm³로 구분하여 300 °C에서 120 min간 탄화하여 콘덴서를 제작하고 그 특성을 평가하였다. 탄화 전과 후의 절연지 두께별, 밀도별 전자현미경 사진은 Figure 5, 6에

Table 4. Electrical Properties of Al/Al₂O₃/PEDOT Condenser over the Thickness of Separator based on a Density of 0.50 g/cm³

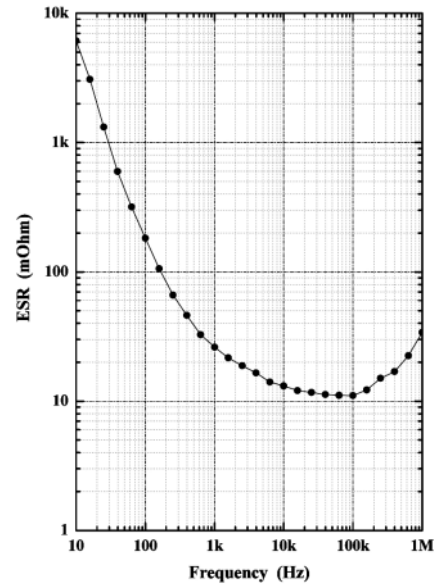
Thickness of Separator (μm)	Capacitance (μF)		Dissipation Factor (%)		ESR (mΩ)
	120 Hz	1 kHz	120 Hz	1 kHz	100 kHz
30	327	324	1.62	4.5	9
40	321	316	1.89	5.8	11
50	315	305	2.45	7.7	14

Table 5. Electrical Properties of Al/Al₂O₃/PEDOT Condenser over the Density of Separator based on a Thickness of 40 μm

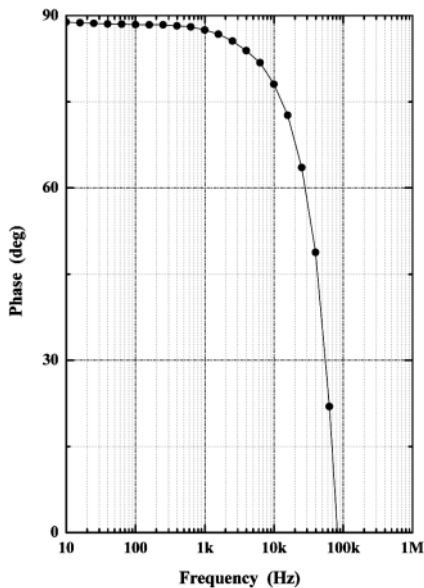
Density of Separator (g/cm ³)	Capacitance (μF)		Dissipation Factor (%)		ESR (mΩ)
	120 Hz	1 kHz	120 Hz	1 kHz	100 kHz
0.50	321	316	1.89	5.8	11
0.55	319	312	2.03	6.2	12
0.60	313	306	2.74	7.3	14



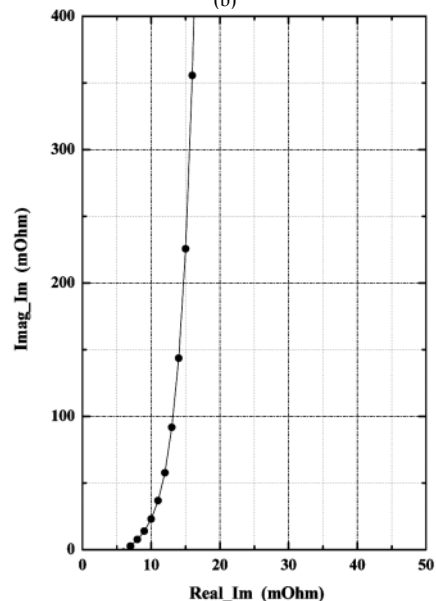
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 7. Impedance analysis of Al/Al₂O₃/PEDOT condenser.

비교 도시하였으며, 각각의 콘덴서 특성은 Table 4, 5에 정리하였다.

SEM 사진을 통해 절연지 두께가 증가하고 밀도가 높아질수록 절연지 조직이 치밀하고 다공도가 낮은 것으로 나타났으며 이 경우에 중합액을 더 많이 흡습하고 유지하게 되어 상대적으로 전극 박에 중

합액의 함침도가 떨어지게 되며 결과적으로 콘덴서의 용량 달성율이 떨어지고 손실, 저항 값이 높아지게 됨을 알 수 있다. 고체 전해질을 사용하는 고분자콘덴서에서는 중합액이 절연지가 아닌 전극 박에 함침이 된 상태로 고체화하여야 하기 때문에 이와 반대의 경우가 콘덴

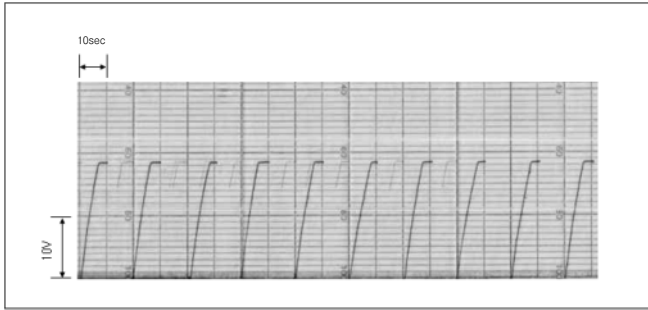


Figure 8. Surge voltage characteristics of Al/Al₂O₃/PEDOT condenser applied 1.5 mA of constant current for 10 sec.

서 특성에 유리함을 알 수 있다.

그러나 밀도 0.50 g/cm³를 기준으로 30 μm 두께의 절연지를 적용할

경우에는 전기적으로 10 V에서 콘덴서가 단락되는 내전압 불량이 다수 발생하였다. 이는 SEM 사진에서 확인한 것처럼 두께가 얇아 절연지 조직이 상대적으로 취약하기 때문에 소자 권취 시에 양극 박과 음극용 집전체 박 사이에서 기계적인 접촉이나 마찰로 절연지가 찢어지거나 파손되면서 양극 박에 형성되어진 Al₂O₃ 유전체 피막이 손상되고 결과적으로 유전체의 절연기능이 파괴되어 양극박과 PEDOT 사이에 단락된 부분이 발생하는 것으로 판단된다. 따라서 콘덴서의 내전압 특성을 고려하면 40 μm 이상의 절연지 두께가 확보되어야 하는 것으로 확인되었다. Figure 5, 6의 SEM 사진을 통하여 탄화 후에는 절연지의 다공도 증가가 관찰되었으며 이것은 결국 양극 박의 미세 에칭 피트 내부까지 PEDOT의 함침에 긍정적인 효과를 미친 것으로 판단된다.

3.4. 탄화조건 최적화에 의한 콘덴서 특성

두께 40 μm, 밀도 0.50 g/cm³의 마닐라염 주재질의 절연지를 300 °C에서 90 min간 탄화하여 소자를 제작하고 단량체와 산화제의 몰농도

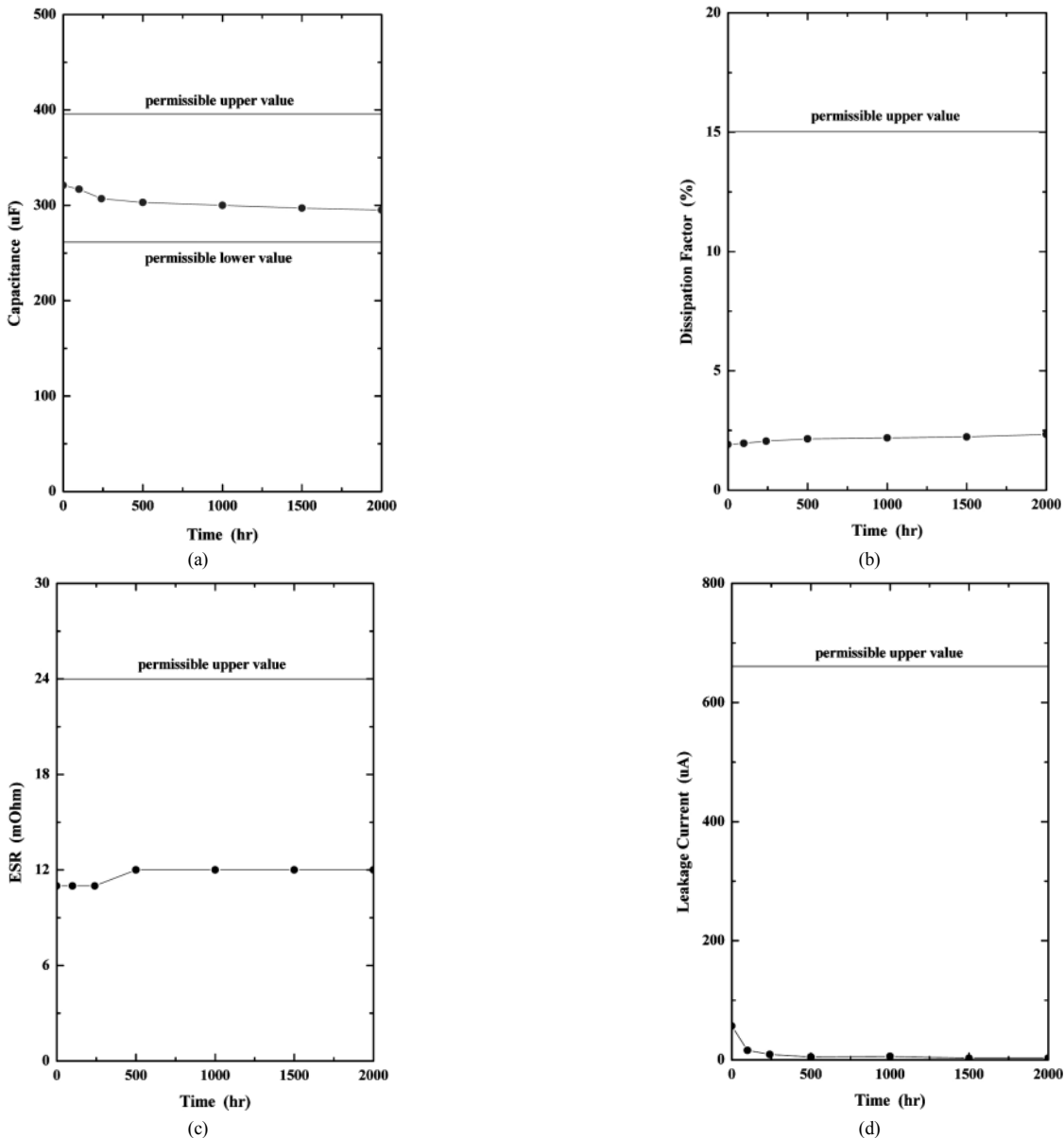


Figure 9. Endurance results of Al/Al₂O₃/PEDOT condenser applied to 10 V at 105 °C for 2000 h.

를 1:2:2의 비율로 적용하여 Al/Al₂O₃/PEDOT 콘덴서를 제작하여 주파수 특성 및 전기적 신뢰성 항목을 평가하였다.

10¹~10⁶ Hz의 광범위한 주파수 대역에서 임피던스 분석을 실시한 결과는 Figure 7에 도시하였다. 정전용량은 10 kHz 이상까지 그 감소량이 미미하였으며 ESR 역시 1 kHz 이상의 주파수 대역에서 이미 20 mΩ 이하의 낮은 값을 나타냄으로써 양극 박의 미세 에칭 피트 내부에 충분히 균일한 PEDOT 고체 전해질 층이 생성되었음을 확인하였다. 또한 위상이 고주파수에서 저주파수 대역으로 갈수록 거의 수직에 가깝게 증가하고 최저주파수 대역에서 90도 가까이 도달함으로써 양극 박의 에칭 피트 내부부터 절연지, 음극용 집전체까지 균일한 PEDOT 층이 형성되었음을 확인하였다. 이는 절연지의 탄화가 안정되게 진행되어 절연지 내부의 다공도가 향상되고 결국 양극 박 내부에 PEDOT의 함침성이 양호해졌음을 의미한다. 또한 Nyquist plot 상에 특별한 반원형의 저항 거동이 나타나지 않음으로써 탄화과정에서 화학적 반응을 일으키는 불순물이 충분히 제거되었으며 Al₂O₃ 유전체 층이 박리되지 않고 잘 유지되고 있음을 알 수 있다.

1.5 mA 정전류를 인가하여 10 sec간 전압상승 및 정전압 유지특성을 평가하는 방법으로 내전압 및 파단전압 특성을 평가한 결과는 Figure 8에 도시하였다. 제작된 10개의 콘덴서 모두 동일하게 약 18 V의 내전압을 기록하였으며 이는 기준치인 11.5 V를 훨씬 초과하는 우수한 내전압으로 소자 권취 시 절연지가 충분히 양극 박과 음극용 집전체 박 사이에서 기계적, 물리적 손상을 방지하면서 탄화 공정으로 절연지의 섬유조직이 원활하게 파괴되어 중합액이 절연지에 집착되지 않고 전극으로 사용되는 알루미늄 박의 다공성 에칭 피트에 충분한 함침이 이루어진 것을 알 수 있다.

콘덴서의 신뢰성은 105 °C에서 10 V 전압을 2000 h 동안 연속 인가하는 가속수명 방법으로 평가한 결과 Figure 9에 도시한 것처럼 용량, 손실, ESR, 누설전류 등의 모든 항목에서 규정값을 만족하는 우수한 특성을 발휘하였다.

4. 결 론

단량체로 EDOT, 산화제 및 도판트로 ferric-p-toluene sulfonate를 사용하여 Al/Al₂O₃/PEDOT 구조의 고분자 고체 전해질 알루미늄 콘덴서를 개발하였다. 이를 위해 PEDOT의 중합특성과 기초물성, 마닐라염 주 재질의 절연지 섬유조직 제어를 위한 탄화온도, 탄화시간 등의 공정변수, 절연지의 밀도, 두께 등의 설계변수 등에 대한 기초연구를 수행한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) EDOT에 대한 ferric-p-toluenesulfonate의 비율이 증가할수록 PE-

DOT의 전기전도도는 증가하였으며, 그 최적 몰농도 비율은 1 : 2~3이다.

2) 중합액이 절연지에만 집중되지 않고 알루미늄 박의 미세 에칭 피트 내부로 충분히 함침 및 중합되기 위하여 마닐라염 주 재질의 절연지가 가지는 섬유조직에 대한 제어가 필수적이며 이는 소자에 대한 고온 열처리 즉 탄화에 의해 가능하다.

3) 탄화온도가 높고, 탄화시간이 길수록 절연지 내부의 다공도가 향상되고, 이를 통해 양극 박에 대한 중합액의 함침도가 높아지고 결과적으로 양극박의 미세 에칭 피트 내부부터 절연지, 음극용 집전체까지 균일한 PEDOT 고체 전해질 층이 형성된다.

4) 탄화공정의 주 공정변수는 탄화온도와 탄화시간이며, 탄화온도는 약 300 °C, 탄화시간은 약 90~120 min 범위가 최적 조건이다.

5) 절연지의 두께가 얇고, 밀도가 작을수록 고분자콘덴서 특성이 향상된다. 그러나 절연지가 30 μm 정도까지 얇아질 경우 권취 시에 기계적, 물리적인 충격으로 유전체에 손상이 일어나기 쉽고 이는 제품 단락으로 이어진다. 따라서 절연지의 설계 조건은 두께 40 μm, 밀도 0.50 g/cm³이 적합하다.

참 고 문 헌

1. A. Nishino, *J. Electrochem. Soc.*, **69**, 397 (2001).
2. A. Nishino, *J. Power Sources*, **60**, 137 (1996).
3. J. K. Kim, H. K. Min, and K. Y. Hwang, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11**, 535 (2000).
4. H. Ohtaki, *Electrochemistry (Japan)*, **67**, 810 (1999).
5. H. Ohno and M. Yoshizawa, *Electrochemistry (Japan)*, **70**, 136 (2002).
6. A. B. McEwen, S. F. McDevitt, and V. R. Koch, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L84 (1997).
7. J. Fuller, R. T. Carlin, and R. A. Osteryoung, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 3881 (1997).
8. A. Nishino, in M. Z. A. Munshi (ed.), *Handbook of Solid State Batteries & Capacitors*, ed. M. Z. A. Munshi, World Scientific, Singapore, 627 (1995).
9. I. Nagata, *Aluminium Electrolytic Condenser*, Japan Capacitor Industrial Co., Ltd., Japan (1988).
10. K. I. Seo and I. J. Chung, *Polymer*, **41**, 4491 (2000).
11. N. Sakmeche, S. Aeiyaich, J. J. Aaron, M. Jouini, J. C. Lacroix, and P. C. Lacaze, *Langmuir*, **15**, 2566 (1999).
12. Y. Kudoh, K. Akami, and Y. Matauya, *Synth. Met.*, **98**, 65 (1998).