

고분자캐패시터에 대한 충방전 조건에서의 온도에 따른 정전용량감소 특성 연구

정의효¹ · 임홍우² · 형재필² · 고민지² · 정창욱¹ · 조정하¹ · 장중순^{1†}

¹아주대학교, ²한국기계전기전자시험연구원

Study on Capacitance Decreasing Characteristics of Polymer Capacitor Depending on Temperature with Charging-Discharging Condition

Ui-Hyo Jeong¹ · Hong-Woo Lim² · Jae-Phil Hyung² · Min-Ji Ko²
Chang-Uk Jung¹ · Jeong-Ha Cho¹ · Joong-Soon Jang^{1†}

¹Ajou University, ²Korea Testing Certification

Purpose: Polymer capacitors are known to have very high reliability as compared with liquid electrolytic capacitors, but their capacity has been reported to decrease in charge and discharge at low temperature. The purpose of this study to clarify these characteristics.

Methods: In order to clarify these characteristics, charging-discharging tests were carried out for 200 hours with three different capacities and at 5 different temperature from 5 °C to 100 °C.

Results: As a result of the test, it was confirmed that the capacity of the polymer capacitor was decreased with higher capacity and lower temperature.

Conclusion: Such a failure phenomenon was caused by the shrinkage and expansion characteristics of the polymer used therein, it is presumed that this failure phenomenon is due to the complex pore structure made by etching.

Keywords: Polymer, PEDOT:PSS, Shrinkage, ADT(Accelerated Degradation Test), Capacitor

1. 서론

1.1 연구의 배경 및 필요성

캐패시터는 전해캐패시터, 탄탈캐패시터, 세라믹 캐패시터 등 다양한 종류가 존재하지만 특히 비용대비 높은 용량을 얻을 수 있는 전해캐패시터는 항공,

자동차, 산업현장 등에서 필수적으로 사용되는 전력 공급장치에 널리 사용되고 있다. 하지만 높은 임피던스와, 온도에 따른 불안정성, 액체 전해질의 누출 등으로 인하여 낮은 신뢰성을 지니고 있어 이의 개선을 위하여 많은 노력이 이루어지고 있다. 특히 1975년 유기물을 이용한 캐패시터가 소개된 이후[1], 고분자캐패시터는 액체전해캐패시터와 비교하여 높은 온도안

† 교신저자 jsjang@ajou.ac.kr

2017년 2월 9일 접수; 2017년 3월 14일 수정본 접수; 2017년 3월 17일 게재 확정.

정성, 저임피던스, 고수명과 같은 우수한 특성, 그리고 기존 액체전해캐패시터와 동일한 구조로 인하여 그 적용영역을 점차 확대해 나가고 있다.

Kudoh[2]는 고분자캐패시터에 대한 열적인 안정성에 대하여 연구하였다. Kudoh의 연구에서는 완전하게 밀봉된 캐패시터의 경우 150℃에서 3,600시간 동안 보관된 경우에도 특성변화를 거의 보이지 않음을 보였다. Jeong[3] 역시 60℃에서 155℃까지의 온도에서 충방전을 수행하거나 보관하여 열화를 유도하는 시험을 수행하였다. 하지만 60℃ 이상의 고온환경에서는 열화특성이 거의 발견되지 않음을 확인하였으며, 다만 밀봉을 위한 고무실링의 경우 고온으로 인해 열화되어 찢어지는 증상으로 인해 파국고장이 발생할 수 있음을 보였다.

다만, Jeong[3]의 연구에서는 기존 액체전해캐패시터와 다른 열화현상을 보고 하였다. 이는 60℃ 이상의 고온환경이 아닌 약 25℃의 상온환경에서 충방전시에 용량감소가 확인되었으며 충방전 횟수가 많을수록 그 효과가 더욱 가속된다는 것을 보였다. 또한, 이렇게 열화된 용량은 단지 고온환경에 보관하는 것만으로 용량이 회복될 수 있으며, 더 높은 고온에 보관할수록 그 효과가 가속된다는 것을 보였다. 또한 기존의 액체전해캐패시터와 비교함으로써 이러한 증상이 고분자캐패시터만의 특성이라는 것도 보였다. 하지만 단일 용량의 샘플에만 연구가 적용되어 다른 전압, 다른 용량을 지닌 캐패시터에는 연구가 이루어지지 않았다.

상온 또는 저온에서의 충방전시에 정전용량이 급격하게 감소하는 증상은 고분자캐패시터만의 독특한 고장현상으로 그 현상을 보다 명확하게 규명하여야 하며, 전력공급장치 등을 설계 할 때 중요한 정보로서 제공될 수 있다.

본 연구는 다양한 종류의 캐패시터를 보다 넓은 온도 범위에서 테스트함으로써 이러한 고장현상을 기존보다 명확하게 규명하여 제품을 설계하고, 고분자캐패시터를 사용할 때 지침 역할을 할 수 있을 것으로 기대된다.

1.2 전해캐패시터의 구조 및 고장모드/메커니즘

1.2.1 캐패시터 및 전해캐패시터의 기본 구조

캐패시터는 <Fig. 1>과 같은 구조를 지닌다. 기본적인

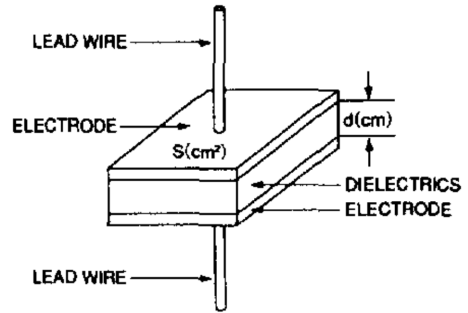


Fig. 1 Basic structure of capacitor[4]

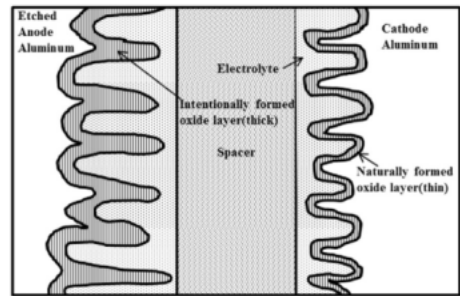


Fig. 2 Internal structure of electrolytic capacitor[3]

인 캐패시터의 구조는 절연체(Dielectric)를 사이에 두고 양쪽에 도체(Electrode)가 위치하여 에너지를 저장시키는 구조를 지니고 있으며 정전용량은 식 (1)에 의해서 결정된다.

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d} \quad (1)$$

여기서 C 는 정전용량

A 는 전극의 면적

d 는 전극사이의 두께

ϵ_0 는 진공에서의 유전율

ϵ_r 은 전극사이에 존재하는 유전체의 유전상수

식 (1)에 의하면 캐패시터 용량을 증가시키는 방법은 유전상수(ϵ)를 조정하거나, 전극의 면적(A)를 늘리거나, 전극간 두께(d)를 줄이는 방법이 있다. <Fig. 2>는 전해캐패시터의 내부 단면 구조를 보여주는데, 전해캐패시터에는 알루미늄으로 만들어진 양극, 음극, 알루미늄 산화막, 절연지, 전해액이 존재한다. 전해캐패시터는 알루미늄전극의 면적(A)를 늘리고 알루미늄 산화막, 즉 절연체의 두께(d)를 감소시키는 방법으로 높은 정전용량을 확보한다.

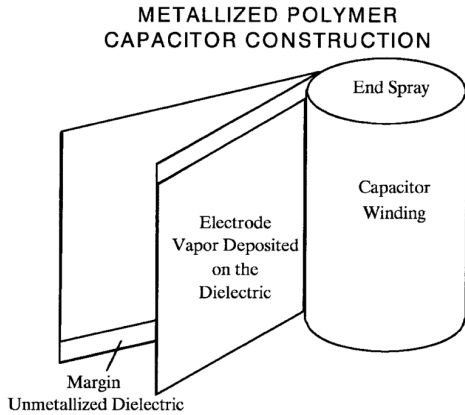


Fig. 3 Cylindrical structure of electrolytic capacitor[5]

먼저 높은 용량을 확보하기 위해 전극의 면적(A)을 크게 만든다. 알루미늄전극에 에칭공정을 진행하면 표면이 거친 다공성 표면으로 변하게 된다. 이렇게 생성된 다공성표면은 결국 전극의 면적(A)을 크게 만들고, 식 (1)에 의하여 상대적으로 높은 정전용량을 얻을 수 있다.

또한 전해캐패시터는 절연을 수행하는 얇은 알루미늄 산화막을 이용하여 전극간의 두께(d)를 작게 만들어서 높은 정전용량을 얻는다. 양극의 알루미늄 산화막은 절연역할을 수행하는데, 캐패시터의 사용전압을 버틸 수 있도록 인위적으로 알루미늄 산화막을 두껍게 만든다. 하지만, 다른 캐패시터 구조에 비해서는 매우 얇기 때문에 식 (1)에서 전극의 두께(d)는 작아지게 되며 상대적으로 높은 정전용량을 확보할 수 있다. 이렇게 생성된 캐패시터 구조를 <Fig. 3>과 같이 원통형으로 권취하여 다른 캐패시터에 비해서 상대적으로 높은 용량을 얻을 수 있다.

1.2.2 전해캐패시터의 고장모드 및 메커니즘

액체전해캐패시터의 가장 주요한 고장모드는 전해

질의 증발로 인한 캐패시턴스 감소와 ESR(Equivalent Series Resistance)의 증가로 알려져 있다. 액체전해캐패시터는 내부의 전해질(Electrolyte)이 액체이기 때문에 충방전 또는 고온 보관시에 열로 인하여 전해질이 조금씩 증발하면서 서서히 열화가 진행되고 결국은 고장이 발생하게 된다[6, 7].

다른 메커니즘으로는 전해질과 알루미늄 산화막 사이의 이온교환(Ion-Exchange), 그리고 리플전류 등의 전기적 충격으로 알루미늄 산화막에 이상이 생겼을 시에 다시 알루미늄이 산화막을 형성하면서 절연을 회복하는 자기회복(Self-Healing)프로세스가 있다. 이러한 자기회복(Self-Healing)프로세스는 화학적인 반응이기 때문에, 내부 전해질의 특성을 조금씩 변화시키고 오염시킨다. 또한, 자기회복(Self-Healing)프로세스는 가스를 발생시키기 때문에, 이렇게 발생한 가스가 결국에 아래쪽의 고무봉지재를 찢어 버리거나 튀어나가게 만들어서 파과고장을 유발시킨다[6]. 특히, 이러한 대량의 가스발생으로 인한 고장은 역전압이 인가되거나 외부의 충격으로 인해 단락이 이루어졌을 시에, 급격한 자기회복(Self-Healing)프로세스가 진행됨으로 인해서 단시간에 파과적으로 발생한다.

이와 별개로 봉지재 자체가 고온 또는 습도로 인해 물성이 열화함으로써 기밀이 유지되지 않아 고장에 다다를 수도 있다. 이와 같이 액체전해캐패시터는 주로 고온으로 인한 고장이 주로 발생하게 되며 <Table 1>에 앞에서 설명한 각 고장모드와 메커니즘 그리고 원인에 대하여 정리되어 있다.

반면, 고분자캐패시터의 경우 액체전해캐패시터와 유사한 구조이지만 사용된 재료가 다르기 때문에 전혀 다른 고장모드와 메커니즘을 지니고 있다. 특히 액체전해캐패시터의 가장 중요한 고장메커니즘인 전해액의 증발로 인한 고장은 고분자캐패시터에서는 전

Table 1 Failure mode and mechanism of a liquid electrolytic capacitor

Failure Mode/ Mechanisms	Decreasing capacitance/ Evaporation of electrolyte	Decreasing capacitance/ Ion-exchange and Self-Healing	Tearing rubber/ Self-healing and gas producing	Tearing rubber/ Degrading rubber
Stresses and Performance				
Temperature	◎	○	○	○
Temperature-Humidity				○
Temperature Cycle				◇
Charging-Discharging		○	○	

Notes 1. Marked by importance: ◎ very important ○ important ◇ not important.

해액이 고체이기 때문에 발생하지 않는다. Kudoh[2]는 또한 고분자캐패시터의 열적인 안정성을 보였는데 150℃에서 3,600시간 동안 보관된 경우에도 특성 변화를 전혀 보이지 않았으며, 액체 전해캐패시터와 비교해 월등한 고온 신뢰성을 보였다.

다만, Jeong[3]은 고분자캐패시터의 고유한 고장 현상을 보고하였다. Jeong[3]은 64μF의 고분자캐패시터가 상온 또는 저온에서 충방전을 할 때 정전용량이 감소됨을 보였으며 이는 일반적인 액체 전해캐패시터에서는 발견할 수 없는 고장 현상임을 보였다. Jeong[3]의 연구에서 추정된 메커니즘은 다음과 같다. 알루미늄의 에칭된 단면에는 무수한 돌기들이 존재하게 되는데, 이 돌기들 사이에 미세한 고분자입자(전해질)들이 뺄록하게 들어가 있는 상태에 있다. 이러한 고분자입자는 충방전이 발생 할 때, 수분으로 인한 반응으로 수축·팽창을 하게 되는데, 이 과정에서 조금씩 돌기에서 입자들이 빠져나가면서 식 (1)의 전극의 단면적(A)가 줄어들어서 정전용량이 감소되는 메커니즘을 제시하였다. 이러한 정전용량 감소증상은 단순히 입자들이 돌기들 사이를 빠져나간 상태이기 때문에 고온에 보관함으로써 다시 팽창을 유도 시켜 정전용량을 회복할 수 있으며, 고온에서 충방전을 할 때에는 이러한 팽창효과가 지속되기 때문에 정전용량 감소가 일어나지 않는다고 추정하였다.

고분자캐패시터의 고장모드 및 메커니즘은 액체 전해캐패시터와 유사하기 때문에 <Table 1>에 정리된 고장모드 및 메커니즘 관점을 고분자캐패시터에 적용하여 보면 <Table 2>와 같이 정리 될 수 있다. <Table 1>에서는 주로 정전용량감소와 전해액 증발이 주요 고장모드 및 메커니즘 이었다. 이에 반해 <Table 2>에서는 이러한 고장모드 및 메커니즘 보다는 충방전으

로 인한 정전용량감소가 가장 큰 요인으로 정리되어 있음을 확인할 수 있다.

Jeong[3]이 제안한 고장 메커니즘에 따르면 용량이 클수록 더 많은 돌기를 보유하고 있기 때문에 용량감소 증상이 더 잘 나타날 것임을 추정할 수 있다. 본 연구에서는 이러한 메커니즘을 증명하기 위하여 64μF가 아닌 3가지 다른 용량의 샘플을 이용하고 5℃~100℃에서 5가지 온도조건을 시험하여 메커니즘의 유의성을 검증하고자 한다.

2. 고분자 캐패시터 열화 시험

2.1 대상 고분자 캐패시터 및 시험설계




<Table 2>에서 확인 할 수 있는 정전용량감소에 대한 고장에 영향을 미치는 요인은 온도, 충방전 횟수, 총 시험시간 등이 있을 수 있다. 본 논문에서는 총 14번의 시험을 100, 120, 270μF의 캐패시터를 이용하여 5, 35, 55, 85, 100℃의 5가지 조건에서 진행하였으며 총 시험시간은 200시간 동안 진행하여 온도에 따른 열화 효과를 확인할 수 있도록 설계하였다. Jeong[3]의 연구에서는, 상온(Room Temperature)에서 5초 충전/5초 방전, 10초 충전/10초 방전, 30초 충전/30초 방전, 30초 충전/330초 방전 조건을 시험하였는데, 충방전 속도가 빠를수록, 즉 5초 충전/5초 방전 조건에서 가장 빠른 정전용량 감소와, 가속효과를 보였다. Jeong[3]의 연구를 참고하여 가속 효과를 위해 5초 충전/5초 방전 조건에서 시험을 진행하였으며 각 조건별로 3개의 샘플을 사용하였다. 시험 시작 전과 후에는 정전용량 감소를 측정하여 특성의 변화를 관찰하였다. 사용된 시료는 <Table 3>에 정리되어 있으며 시험 설계는 <Table 4>에 정리되어 있다.

Table 2 Failure mode and mechanism of a polymer electrolytic capacitor

Failure Mode/ Mechanisms	Decreasing capacitance/ Evaporation of electrolyte	Decreasing capacitance/ Ion-exchange and Self-Healing	Decreasing capacitance/ Swelling-shrinkage of electrolyte	Tearing rubber/ Self-healing and gas producing	Tearing rubber/ Degrading rubber
Temperature		○		○	○
Temperature-Humidity					○
Temperature Cycle					◇
Charging-Discharging			◎ (Low Temperature)	○	

Notes 1. Marked by importance: ◎ very important ○ important ◇ not important.

Table 3 3 Tested capacitors

Picture			
Rated voltage	35V	50V	63V
Rated capacity	270 μ F	100 μ F	120 μ F

2.2 측정방법

열화특성을 확인하기 위해 고분자캐패시터에 관한 국제적인 표준인 IEC 60384-26[8]을 참고하여 120Hz에서 정전용량을 측정하였다.

3. 고분자캐패시터의 시험 결과 분석

시험은 모든 온도조건에 대해 200시간 진행되었으며, 동일한 충방전 조건과 시험시간에서 용량에 따른 열화를 확인해 보면 <Fig. 4>와 같다. <Fig. 4>를 보면, 용량이 클수록, 온도가 낮을수록 열화가 더 빨리 진행됨을 확인 할 수 있다. 온도가 높을수록 정전용량의 열화는 줄어들었으며, 같은 온도에서는 용량이 클수록 정전용량의 열화가 크다는 것을 확인 할 수 있다. 이는 다공성 돌기구조와 폴리머재질의 수축팽창으로

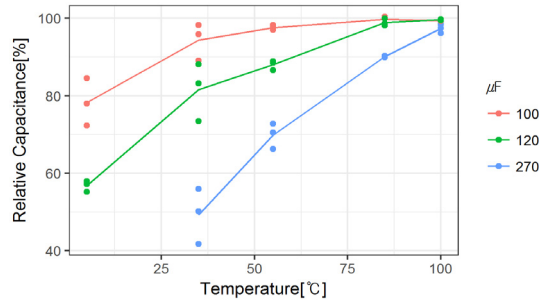


Fig. 4 Relative capacitance by temperature

인한 열화메커니즘을 확인 해 주는 결과라고 할 수 있다. 용량이 클수록 다공성 돌기구조가 수축팽창으로 인한 영향을 많이 받게 되며, 온도가 높을수록 수축팽창효과가 적어져서 용량감소 영향이 줄어들게 된다.

일정 이상 온도가 높아지게 되면 충방전이 이루어지고 있음에도 열화를 거의 확인 할 수 없는 포화온도에 도달하게 된다.

어떤 모델이 포화온도를 설명할 수 있는 가장 적합한 모델인지 확인하기 위하여 회귀분석을 이용하여 적합한 모델을 확인하였다. <Table 5>에는 가졌된 열화 모델이 정리되었고, 각 모델의 R-squared 값과 P-value를 구하여 비교한 값은 <Table 6>에 정리되어 있다. 이때 R-squared 값은 1에 가까울수록, P-value는 낮을수록 모델이 현상을 잘 설명한다고 이야기 할 수 있는데 선형모델(Linear Model)에 비하여 지수모델(Exponential Model)이 적합한 모델임을 확인 할 수 있다.

Table 4 Test conditions

Number.	Temperature [°C]	Capacity [μ F]	Charging-Discharging Condition	Tested Time [H]	Samples [E.A]
1	5	100	5s On/5s Off	200	3
2	35	100	5s On/5s Off	200	3
3	55	100	5s On/5s Off	200	3
4	85	100	5s On/5s Off	200	3
5	100	100	5s On/5s Off	200	3
6	5	120	5s On/5s Off	200	3
7	35	120	5s On/5s Off	200	3
8	55	120	5s On/5s Off	200	3
9	85	120	5s On/5s Off	200	3
10	100	120	5s On/5s Off	200	3
11	35	270	5s On/5s Off	200	3
12	55	270	5s On/5s Off	200	3
13	85	270	5s On/5s Off	200	3
14	100	270	5s On/5s Off	200	3

Table 5 Degradation models

No.	Model Name	Model Equation	Description
1	Linear	$y = ax + b$	y : Degraded quantity
2	Exponential	$y = b \exp(ax)$	x : Stress(Temperature)

Table 6 R-squared and P-value for each models

Model	R-squared	P-value	Rated(μF)
Linear	0.9537	5.33×10^{-8}	270
Linear	0.6731	1.79×10^{-4}	100
Linear	0.8869	1.61×10^{-7}	120
Average	0.8379	5.973×10^{-5}	-
Exponential	0.9390	2.14×10^{-7}	270
Exponential	0.8589	6.87×10^{-7}	100
Exponential	0.9681	4.18×10^{-11}	120
Average	0.9220	3.003×10^{-7}	-

4. 결 론

고분자캐패시터는 높은 신뢰성 특성으로 컴퓨터메인보드, TV, 전원공급장치 등 신뢰성이 요구되는 영역에서 활용영역을 점차 넓혀 가고 있다. 하지만, 기존에 일반적으로 널리 사용되는 액체전해캐패시터와는 전혀 다른 고장모드를 가지고 있기 때문에 그에 따른 적합한 시험 방법이 필요하다. 고분자캐패시터는 전해질이 고분자이기 때문에 일반적인 액체전해캐시터에서 주로 찾아볼 수 있는 전해액 증발로 인한 고장은 발생하지 않지만, 저온에서 충방전이 이루어 질 때에는 정전용량 감소가 크게 일어난다. 이러한 고장증상은 캐패시터의 용량을 확보하기 위한 알루미늄전극에 애칭된 복잡한 다공성 단면적과 폴리머의 수축 팽창 현상에 기인하기 때문에, 용량이 클수록 증상이 두드러지게 나타난다. 본 논문에서는 5, 35, 55, 85, 100 °C의 5 가지 온도조건과, 5초 충전/5초 방전 조건에서 200시간 시험을 통해 용량에 다른 고장 현상의 차이를 규명하고 지수모델을 고장 예측 모델로 제시함으로써 수명을 추정할 수 있는 근거를 마련하였다. 일반적으로

고분자캐패시터는 충방전이 많은 조건에서 사용되는 캐패시터는 아니다. 하지만 특수한 환경에서 사용되는 경우, 예를 들어 저온에서 보관되면서 많은 충방전이 있는 환경에서 사용되는 경우에는 정전용량 감소에 대한 고장에 대해서 많은 고려를 해야 하며, 본 논문에서 제시된 결과를 설계지침으로 제공할 수 있다.

References

- [1] Yoshimura, S., Itoh, Y., Yasuda, M., Murakami, M., Takahashi, S., and Hasegawa, K. (1975). "Aluminum solid electrolytic capacitor with an organic semiconductor electrolyte". IEEE Transactions on Parts, Hybrids, and Packaging, Vol. 11, No. 4, pp. 315-321.
- [2] Kudoh, Y., Fukuyama, M., and Yoshimura, S. (1994). "Stability study of polypyrrole and application to highly thermostable aluminumsolid electrolytic capacitor". Synthetic Metals, Vol. 66, No. 2, pp. 157-164.
- [3] Jeong, U. H. et al. (2016). "Charging-discharging characteristics of a wound aluminum polymer capacitor". Microelectronics Reliability, Vol. 64, pp. 447-452.
- [4] Nishino, A. (1996). "Capacitors: operating principles, current market and technical trends". Journal of Power Sources, Vol. 60, No. 2, pp. 137-147.
- [5] Sarjeant, W. (1998). "Capacitors". IEEE Transactions on Plasma Science, Vol. 26, No. 5, pp. 1368-1392.
- [6] Kulkarni, C. S., Celya, J., Goebel, K., and Biswas, G. (2013). "Physics based electrolytic capacitor degradation models". European Conference Of the Prognostics and Health Management Society, pp. 2-9.
- [7] Gasperi, M. L. (1996). "Life prediction model for aluminum electrolytic capacitors". IEEE Industry Applications Conference, Vol. 3, pp. 1347-1351.
- [8] International Electrotechnical Commission (2010). "IEC 60384-26, Fixed capacitors for use in electronic equipment-Part 26: Sectional specification-Fixed aluminium electrolytic capacitors with conductive polymer solid electrolyte".