

가용성 폴리아닐린 전해질을 사용한 탄탈 캐패시터의 성질에 미치는 계면활성제의 효과

민혜경[†] · 김재근 · 장관식* · 오응주*

파츠닉(주) 연구소

435-030 경기도 군포시 당정동 543

*명지대학교 이과대학 화학과

449-728 경기도 용인시 남동 산 38-2

(2002년 3월 21일 접수, 2003년 3월 12일 채택)

Effect of Surfactant on the Properties of Tantalum Capacitor Using Soluble Polyaniline Electrolyte

Hye Kyong Min[†], Jae Kun Kim, Kwan Sik Jang* and Eung Ju Oh*

Partnic R&D Center, 543 Dangjeong-dong, Kunpo, Kyonggi-do 435-030, Korea

*Department of Chemistry, Myongji University, San 38-2 Nam-dong, Yongin, Kyonggi-do 449-728, Korea

(Received 21 March 2002; accepted 12 March 2003)

요 약

탄탈륨 고체전해캐패시터는 전해질 용액에 담가 코팅하는 방법으로 제작하였다. 전해액은 화학적으로 중합된 폴리아닐린 파우더와 도판트[camphorsulfonic acid(CSA)와 dodecylbenzenesulfonic acid(DBSA)]를 1:2 몰비율로 유기용매(trifluoroacetic acid, 클로로포름) 안에서 혼합하여 제조하였다. 양성자성 용매인 trifluoroacetic acid를 사용하여 제작된 탄탈륨 캐패시터는 용량 및 손실에서 향상된 결과를 나타내었다. 또한 함침률 증가를 위하여 폴리아닐린 전해액은 계면활성제(N-lauryl- β -aminopropionic acid, sorbitan mono-oleate)를 첨가하여 제조하였으며, 그 결과 N-lauryl- β -aminopropionic acid가 첨가된 폴리아닐린 전해질을 사용하여 제작된 탄탈륨 캐패시터의 경우 가장 높은 함침률(98 μ F)과 낮은 손실(3%) 특성을 얻었다. 양성자성 용매를 사용한 경우 탄탈륨 캐패시터는 향상된 특성을 나타내었으며, 이는 전해액안의 유기용매와 산화탄탈륨간의 상호작용에 의한 용매효과(solvent effect) 즉, 극성 용매(전해질 용액) 안에서의 수소와 산화탄탈륨 소자내부에 존재하는 산소와의 수소결합(hydrogen bonding) 형성에서 기인하며, 계면활성제를 사용한 경우는 선택된 계면활성제가 비극성 사슬과 양성자인 수소를 함유하고 있어 비극성인 폴리아닐린 주사슬과의 구조적 친화성을 갖는 동시에 산화탄탈륨 소자와의 수소결합을 통해 pore 내부로의 함침률이 증가한 것으로 판단된다.

Abstract – Tantalum solid electrolytic capacitors were fabricated by dip coating process into the electrolyte solutions which mixed polyaniline powder with dopants[camphorsulfonic acid(CSA) and dodecylbenzenesulfonic acid(DBSA)] respectively with the mole ratio of 1:2. This mixed powders were dissolved in solvents trifluoroacetic acid and chloroform respectively to prepare the polymer electrolyte. Tantalum electrolytic capacitors prepared with polyaniline solution dissolved in protic solvent such as trifluoroacetic acid showed a high capacitance and a low $\tan\delta$. Polyaniline electrolyte solution containing surfactant was prepared by adding N-lauryl- β -aminopropionic acid and sorbitan monooleate to polyaniline solution prepared previously. Polyaniline electrolyte solution containing N-lauryl- β -aminopropionic acid surfactant showed a high capacitance(98 μ F) and a low $\tan\delta$ (3%). In the case of using polyaniline dissolved in the protic solvents, a good affinity was obtained due to a hydrogen bond between hydrogens in protic solvent (electrolytic solution) and oxygens in tantalum oxide. In the case of using surfactants, improved capacitor characteristics was also obtained due to a increase of the affinity between surfactant having aprotic chains and hydrogens and aprotic polyaniline chain and a increase of impregnation rate of the polyaniline solution induced a hydrogen bonding between hydrogen in the surfactant and surface of the tantalum oxide.

Key words: Tantalum Solid Electrolytic Capacitors, Polyaniline, Surfactant, Protic Solvent, Hydrogen Bonding, Affinity

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hkmin86@hanmail.net

1. 서 론

초기의 콘덴서는 통신기기, 대형 컴퓨터, 군수사업기기 등에 한정적으로 사용되어 왔으나 수요 증가와 더불어 이들 전기 전자기기에 대한 소형화, 다기능화, 박형화 및 디지털화에 따른 고주파수 대역에서의 시스템 운영의 일반화는 콘덴서에 있어서 소형, 표면실장형(SMD type)의 저저항(Low ESR; Low Equivalent Series Resistance) 특성을 절실히 요구하고 있다[1-3]. 그러나 기존의 액체전해질 타입의 알루미늄(Al) 콘덴서는 고용량 및 가격 측면에서는 유리하지만 SMD용 칩화, 소형화 및 고주파수 특성 면에서 매우 불리한 특성을 가지고 있고, 이산화망간(MnO_2)을 전해질로 사용하는 고체전해질 탄탈륨 콘덴서는 칩화와 소형화에서는 유리하나, 고용량과 고주파수 특성에서는 여전히 불리하다[4-6]. 또한 적층세라믹 콘덴서(MLCC)의 경우 소형칩화, 고내전압 등의 특성에서는 나름대로 장점을 가지고 있지만, 온도특성, 고용량화, 전압특성 등의 면에서 단점을 가지고 있다. 따라서 이러한 콘덴서에 대한 시장의 요구에 부응하기 위해서는 이들 여러 가지 콘덴서의 장점들을 모두 가지고 있는 새로운 콘덴서의 개발이 필수적이다.

탄탈륨 콘덴서에 있어서는 이러한 문제들을 해결하기 위하여 탄탈륨 파워더 입자를 미세화하는 방법으로 고용량, 소형화를 구현하고 있다. 또한 ESR(등가직렬저항) 값을 낮추기 위해서는 황산과 같은 액체 전해질 대신 이산화망간과 같은 고체전해질의 적용연구 및 이의 치밀한 생성공정, carbon/silver 층으로 구성되는 도전체 층의 전도도 개선공정 등에 대하여 지속적인 연구가 진행되고 있다[3, 7]. 이산화망간은 온도 특성에 안정적이고 신뢰성이 높고 누설전류가 적다는 장점을 가지고 있으나, 이산화망간의 낮은 전기전도도(10^{-1} S/cm)로 인해 저임피던스의 실현이 매우 어려우며, 고주파 영역에서의 노이즈(noise) 발생과 발열현상을 나타내는 단점을 가지고 있어 자기발열에 따른 온도상승에 의해 수명이 짧게 되며, 전자기기의 신뢰성을 저해하는 원인이 되고 있다. 따라서 전자기기에 탑재되어 단락 시 주변회로를 모두 태우는 현상으로 인하여 고주파수 영역에서 사용되는 디지털 기기에는 사용이 절대적으로 불가능하다[2, 3, 8]. 또한 고전도도(10^0 S/cm)의 유기반도체(TCNQ 염)를 사용한 유기반도체 콘덴서가 개발되어 내부저항의 최소화를 가져왔으나 전자기기의 소형화, 디지털화의 진전에 따른 박형 및 소형화된 고주파 기기에는 ESR 특성이 충분하게 대응하지 못하고 있다.

이와 같이 전자기기의 고주파화에 따라 저임피던스 및 노이즈 대책이 매우 중요하게 대두되고 있으며, 고주파에 따른 낮은 ESR 특성이 필요하게 되었다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 이산화망간 고체전해질 대신 전기전도도가 뛰어난 전도성 고분자를 전해질로 사용하는 것이 불가피한 실정이다. 전도성 고분자의 전도도는 이산화망간의 100배 이상인 $10\sim 500$ S/cm에 달하기 때문에 음극 전해질의 전도도가 급격히 향상되고, 결과적으로 고주파수 영역에서의 특성을 좌우하는 ESR이 작아져 디지털 제품에 적용 시 고주파에서의 사용이 가능하게 되며, 고분자 특성상 기기의 외부압력에 의한 단락 시 발열현상이 현저하게 감소하는 장점을 가지고 있다[9-15].

본 연구에서는 산화된 탄탈륨 내부 pore의 균일한 함침에 따른 저임피던스의 실현과 낮은 손실값 특성을 갖는 탄탈륨 고체전해캐패시터를 제작하고자 화학적으로 합성된 폴리아닐린을 도판트[Camphorsulfonic acid(CSA), Dodecylbenzensulfonic acid(DBSA)]와 함께 trifluoroacetic acid 및 클로로포름에 용해한 후 계면활성제 N-lauryl- β -aminopropionic acid와 sorbitan monooleate를 첨가하여 전해질을 제조하여 탄탈륨 고체전해캐패시터를 제작하였다. 제작된 탄탈륨 고체전해캐패시터의 정전용량 및 손실값을 측정함으로써 가용성 폴리아닐린 전해질에서의 계면활성제 효과 및 용매효과(solvent effect)를 살펴보고자 한다.

2. 실험

2-1. 폴리아닐린 전해질의 제조

0°C 의 1 M 염산 용액 내에서 아닐린 모노머와 과산화황산암모늄 $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ 산화제를 다음과 같은 비율(아닐린:산화제=4:1)로 산화 중합하여 전도성 폴리아닐린(emeraldine salt: ES)을 합성하였다. 합성된 폴리아닐린을 0.1 N 수산화암모늄 용액에 15시간동안 반응시켜 절연성 폴리아닐린(emeraldine base: EB)을 만들고, 이를 진공라인 내에서 건조시켰다. 건조된 폴리아닐린(EB) 분말과 도판트[camphorsulfonic acid(CSA), dodecylbenzensulfonic acid(DBSA)]를 1:2(폴리아닐린:도판트) 몰비율로 혼합한 후 유기용매(클로로포름, trifluoroacetic acid)에 녹여 전도성 2 wt% 폴리아닐린 용액을 제조하여 전해질로 사용하였다. 이때 도판트 CSA와 DBSA는 1:1 비율로 동일하게 혼합하였다. 계면활성제가 첨가된 폴리아닐린 전해질은 양쪽성 계면활성제인 N-lauryl- β -aminopropionic acid를 상기 제조된 폴리아닐린 용액에 0.1-1 wt% 무게비로 첨가하여 제조하였고, 비이온성 계면활성제인 sorbitan monooleate를 같은 방법으로 폴리아닐린 용액에 0.1-1 wt% 무게비로 첨가하여 제조하였다. 양쪽성 계면활성제 및 비이온성 계면활성제의 화학구조식을 Fig. 1에 나타내었다.

2-2. 탄탈륨 전해캐패시터의 제작 및 측정

탄탈륨 분말에 탄탈륨산을 삽입한 다음 $1,600^\circ\text{C}$, 10^{-6} torr의 고온, 고진공하에서 소결하고 전기화학적으로 양극산화시켜 화성된 산화탄탈륨(Ta_2O_5) 유전체 피막을 형성하였다. 산화탄탈륨 유전체 피막을 폴리아닐린 전해질 용액에 10분간 담근 후 90°C 에서 10분간 건조시켜 유전체 내·외부의 표면을 코팅하였다. 담그는 방법을 8회 반복하였으며, 이와 같은 폴리아닐린 전해질층위에 carbon층, Ag paste층으로 코팅한 다음 Lead Frame 용접 후 몰드하여 탄탈륨 고체전해캐패시터 소자를 제작하였다. 제작된 소자의 개략적인 구조 및 몰드구조를 Fig. 2와 3에 나타내었다. 제작된 소자의 정전용량, $\tan \delta$ 값을 Impedance-Gain-Phase Analyzer(HP 4194A)를 이용하여 측정하였다. 또한 유전체 위의 폴리아닐린의 생성상태, 함침정도 또한 용매의 종류 및 계면활성제 사용 시 변

(a) N-lauryl- β -aminopropionic acid($\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$)
(b) Sorbitan monooleate

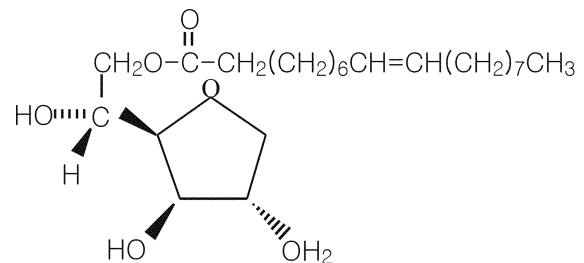


Fig. 1. Structural formula of (a) amphoteric surfactant (N-lauryl- β -aminopropionic acid, and (b) non ionic surfactant (sorbitan monooleate).

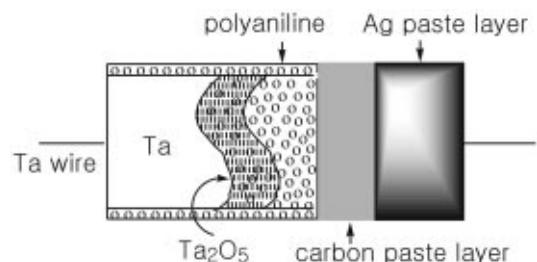


Fig. 2. Structure of tantalum electrolytic capacitor fabricated in this study.

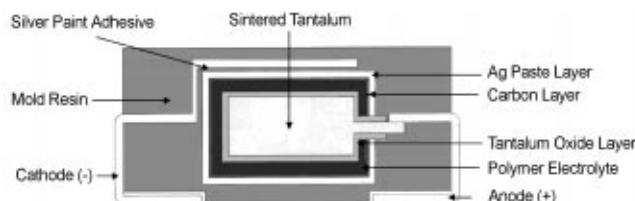


Fig. 3. Mold structure of tantalum electrolytic capacitor fabricated in this study.

화되는 폴리아닐린의 함침정도를 Scanning Electron Microscopy(SEM, Philips XL 30) 측정을 통해 확인, 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

탄탈륨 고체전해캐패시터에서 높은 정전용량과 낮은 손실값을 얻기 위해서는 전해질용액이 산화탄탈륨(유전체) 소자와 좋은 친화성을 가져 산화탄탈륨 소자 내부의 pore들 속으로 효과적으로 침투되어야 한다 [16]. 전해질 용액이 산화탄탈륨 소자와 좋은 친화성을 갖기 위해서는 양성자성 용매의 전해질을 사용하여야 한다. 탄탈륨 소자는 전기화학적 으로 양극산화반응시켜 산화탄탈륨의 산화피막으로 코팅되어 있기 때문에 양성자성 용매를 사용한 전해질의 경우 양성자성 용매의 수소와 산화탄탈륨 소자에 존재하는 산소와의 수소결합으로 인해 친화력을 갖게 된다[16]. 하지만 보다 높은 정전용량과 낮은 손실값을 갖는 탄탈륨 고체전해캐패시터를 제작하기 위해서는 전해질과 산화된 탄탈륨 소자 내부와의 친화성 증가에 따른 균일한 코팅이 이루어져야 한다. 본 연구에서는 전해질과 산화된 탄탈륨 소자 내부와의 친화성을 증가시키기 위해 전해질 용액에 비이온성 계면활성제 및 양쪽성 계면활성제를 첨가 하여 탄탈륨 캐패시터를 제작하였다.

화성된 산화탄탈륨은 양성자성 용매인 trifluoroacetic acid 용매에 폴리아닐린을 녹여 제조한 PAN/trifluoroacetic acid 전해질 용액과 비양성자성 용매인 클로로포름 용매에 녹여 제조한 PAN/chloroform 전해질 용액에 각각 담가 함침시킨 후 탄탈륨 고체전해캐패시터를 제작하였다.

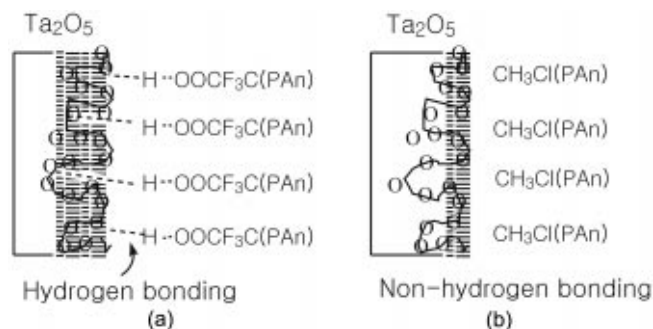


Fig. 4. Hydrogen bonding between tantalum oxide surface and polyaniline solution; (a) PAN/trifluoroacetic acid electrolyte solution, and (b) PAN/chloroform electrolyte solution.

PAN/trifluoroacetic acid와 PAN/chloroform 전해질용액에 의해 제조된 폴리아닐린 필름의 상온 전기전도도와 탄탈륨 캐패시터 제작 후 소자의 정전용량 및 손실값($\tan \delta$)을 주파수 120 Hz에서 측정하였으며, 측정된 값을 Table 1에 나타내었다.

PAN/trifluoroacetic acid 전해질 용액을 사용해 제작된 탄탈륨 고체전해캐패시터의 정전용량(at 120 Hz)은 80 μF , 손실값(at 120 Hz)은 20%를 나타내었고 PAN/chloroform 전해질 용액을 사용해 제작된 탄탈륨 고체전해캐패시터의 정전용량(at 120 Hz)은 65 μF , 손실값(at 120 Hz)은 30%를 나타내었다.

PAN/trifluoroacetic acid 전해질(45 S/cm) 용액과 PAN/chloroform 전해질(48 S/cm) 용액은 상온에서 전기전도도가 서로 비슷하나, 캐패시터 제작 후 측정된 특성치는 PAN/trifluoroacetic acid 전해질(45 S/cm)용액에서 제작된 캐패시터가 보다 높은 정전용량과 낮은 손실값을 보여주고 있다. PAN/trifluoroacetic acid 용액은 양성자성 용매인 trifluoroacetic acid가 산화탄탈륨 소자와의 수소결합을 통하여 친화성을 갖게 되며, 이는 산화탄탈륨 내부 pore 속으로의 침투를 용이하게 만들어준다. 산화탄탈륨 소자의 내부 pore들 속으로 침투성이 우수한 PAN/trifluoroacetic acid 전해질 용액은 산화탄탈륨 소자 내부의 유효표면적을 넓혀줌으로써 높은 정전용량과 낮은 손실값을 갖게 된다. 이러한 현상은 전해질용액에 사

Table 1. The characteristics of tantalum electrolytic capacitors using soluble polyaniline solutions composed of a protic solvent and an aprotic solvent respectively

Electrolyte	Capacitance (μF) (at 120 Hz)	$\tan \delta$ (%) (at 120 Hz)	Conductivity (S/cm)
Protic solvent (PAN/trifluoroacetic acid)	80	20	45
Aprotic solvent (PAN/chloroform)	65	30	48

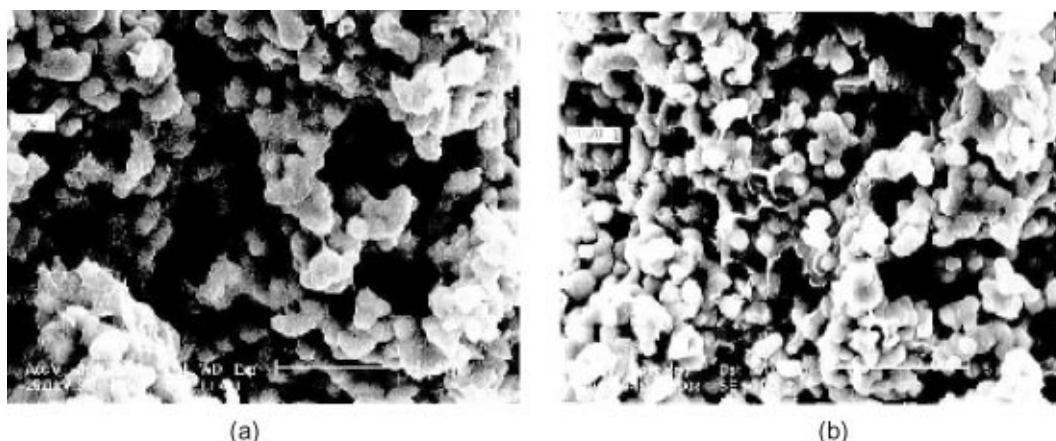


Fig. 5. SEM photographs of the tantalum electrolytic capacitors prepared by using; (a) PAN/trifluoroacetic acid electrolyte solution, and (b) PAN/chloroform electrolyte solution.

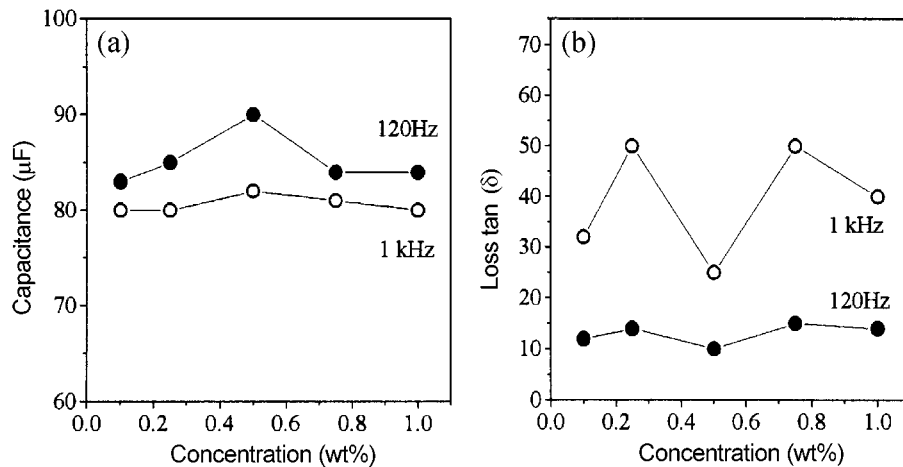


Fig. 6. Capacitor characteristics as a function of a concentration of non ionic surfactant (sorbitan monooleate) in a PAn/trifluoroacetic acid electrolyte solution; (a) Capacitance (μF), and (b) Loss tan δ (%).

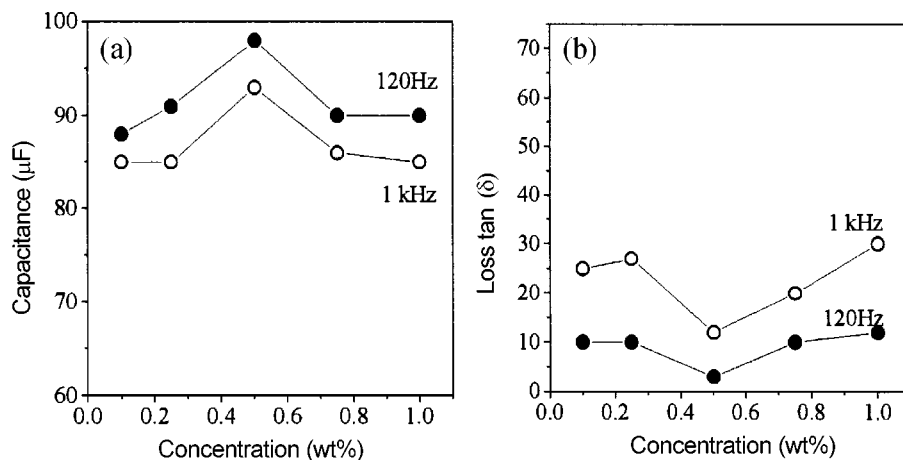


Fig. 7. Capacitor characteristics as a function of a concentration of amphoteric surfactant (N-lauryl- β -aminopropionic acid) in a PAn/trifluoroacetic acid electrolyte solution; (a) Capacitance (μF), and (b) Loss tan δ (%).

용된 용매와 산화탄탈륨간의 상호작용에 의한 용매효과 즉, 전해질 용액 안에서의 수소와 산화탄탈륨 소자내부에 존재하는 산소와의 수소결합 형성에 의한 상호작용으로 설명할 수 있다[16]. Fig. 4에 산화탄탈륨 소자와 양성자성, 비양성자성 전해질 용액간의 상호작용을 나타내었다.

용매 효과에 따른 PAn/chloroform 전해질용액과 PAn/trifluoroacetic acid 전해질용액에서 제작한 고체전해콘덴서의 단면을 잘라내어 그 표면을 같은 배율($\times 5000$)로 SEM 사진을 촬영하였으며, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 상기에서 설명한 바와 같이 폴리아닐린은 비양성자 용매인 클로로포름에서보다 양성자 용매인 trifluoroacetic acid에 용해시킨 경우 소자 내부의 pore 안으로 더 많이 침투되어 있는 형상을 확인할 수 있었다.

본 연구에서는 산화탄탈륨 소자 내부의 pore들 속으로 PAn/trifluoroacetic acid 전해질 용액의 침투성을 보다 증가시키기 위하여 PAn/trifluoroacetic acid 전해질 용액에 비이온성 계면활성제인 sorbitan monooleate를 0.1-1 wt% 무게비로 첨가하여 제조한 후 산화탄탈륨 소자를 전해질 용액에 담가 탄탈륨 고체전해캐패시터를 제작하였다. 또한 양쪽성 계면활성제인 N-lauryl- β -aminopropionic acid를 PAn/trifluoroacetic acid 전해질 용액에 0.1-1 wt% 무게비로 첨가하여 제조한 후 같은 방법으로 산화탄탈륨 소자를 전해질 용액에 담가 탄탈륨 캐패시터를 제작하였다.

비이온성 및 양쪽성 계면활성제 0.1-1 wt%가 각각 첨가된 PAn/trifluoroacetic acid 전해질 용액을 사용하여 제작된 탄탈륨 고체전해캐패시터의 경우

계면활성제가 첨가되지 않은 PAn/trifluoroacetic acid 전해질 용액에서 제작된 경우보다 우수한 특성을 나타내는 것을 볼 수 있었다. Sorbitan monooleate와 N-lauryl- β -aminopropionic acid가 각각 첨가된 PAn/trifluoroacetic acid 전해질 용액에서 제작된 탄탈륨 전해캐패시터의 정전용량 및 손실값을 Fig. 6과 7에 나타내었다. Fig. 6에서 볼 수 있듯이 sorbitan monooleate 0.5 wt%를 첨가한 경우 정전용량 90 μF 와 손실 10%로 다른 여러 농도에 비해 좋은 특성결과를 나타내었다(주파수 120 Hz에서 측정). 0.5 wt% 전후의 농도에서는 오히려 용량값이 감소하고, 손실값도 증가하는 경향을 나타내어 0.5 wt%의 농도가 가장 최적 농도임을 알 수 있었다. Fig. 7에서도 마찬가지로 N-lauryl- β -aminopropionic acid를 0.5 wt% 첨가한 경우 정전용량 98 μF 와 손실 3%의 특성으로 가장 최적의 결과를 보여 주었으며, 0.5 wt%의 농도가 최적 농도임을 알 수 있었다.

전해질 용액은 전도성 고분자인 폴리아닐린과 도판트, 또한 폴리아닐린과 구조적으로 친화성을 가지면서 수소결합을 가능하게 하는 계면활성제인 sorbitan monooleate와 N-lauryl- β -aminopropionic acid를 첨가하여 제조하였고, 이것은 계면활성제를 첨가하지 않은 전해질용액에서 제작한 캐패시터의 특성과 비교하여 향상된 결과값을 나타내었으며, 비교한 결과를 Table 2와 Fig. 8에 나타내었다. 계면활성제 N-lauryl- β -aminopropionic acid는 긴 알킬사슬인 lauryl 작용기의 비극성 사슬과 양성자인 수소를 함유하고 있어 비극성인 폴리아닐린 주사슬과의 구조적

Table 2. The characteristics of tantalum electrolytic capacitors in accordance with a kind of surfactant added in polyaniline solution base trifluoroacetic acid

Electrolyte	Capacitance(μ F) (at 120 Hz)	$\tan \delta$ (%) (at 120 Hz)
no surfactant	80	20
containing surfactant (sorbitan monooleate)	90	10
containing surfactant (N-lauryl- β -aminopropionic acid)	98	3

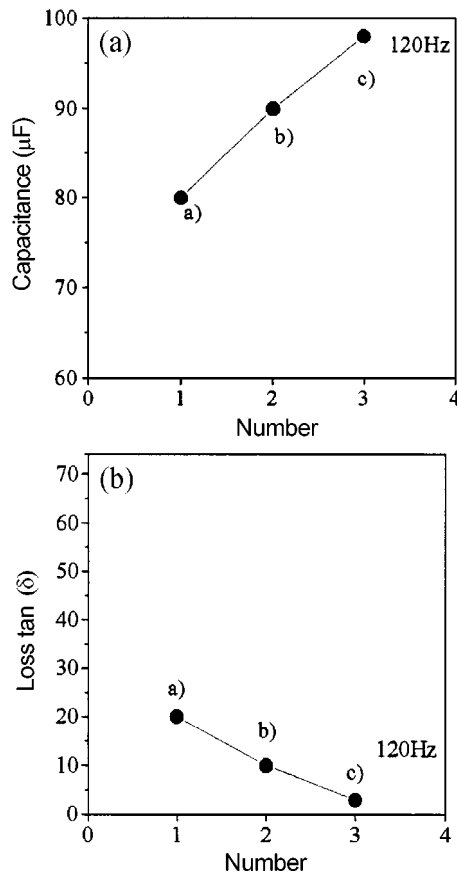


Fig. 8. Capacitor characteristics applying PAN/trifluoroacetic acid electrolyte solution using (a) no surfactant, (b) non ionic surfactant (sorbitan monooleate), (c) amphoteric surfactant (N-lauryl- β -aminopropionic acid); (a) Capacitance (μ F), and (b) Loss tan δ (%).

친화성을 갖는 동시에 산화탄탈륨 소자와 수소결합을 할 수 있다. 반면에 sorbitan monooleate의 경우 양성자인 수소를 함유하고 있어 산화탄탈륨 소자와의 수소결합은 가능하나 계면활성제 분자자체의 크기가 크고, 또한 비이온성때문에 폴리아닐린 주사슬과의 친화성이 감소하는 것으로 보인다. 따라서 N-lauryl- β -aminopropionic acid가 첨가된 경우 (c)가 sorbitan monooleate가 첨가된 경우 (b)보다 특성면에서 더욱 향상된 값을 갖게 되는 것이다. Fig. 9에는 산화탄탈륨과 계면활성제인 N-lauryl- β -aminopropionic acid, PAN/trifluoroacetic acid 전해질 용액과의 상호작용을 나타내었다.

Fig. 10은 비이온성 계면활성제 및 양쪽성 계면활성제를 첨가한 전해질 용액에서 제조한 고체전해캐패시터의 단면을 계면활성제를 첨가하지 않은 전해질 용액에서의 단면과 비교하여 나타내었다. 계면활성제를 넣은 경우 (b)와 (c)는 넣지 않은 경우 (a)보다 pore 속으로 더 많이 함침된 것을 볼 수 있다. 또한 양쪽성 계면활성제인 N-lauryl- β -aminopropionic acid가 첨가된 전해액 용액에서의 소자 (c)는 비이온성 계면활성제인 sorbitan monooleate가 첨가된 경우 (b)보다 더 많이 함침되는 현상을 볼 수 있었다. 이와 같은 결과에 따라 계면활성제 N-lauryl- β -aminopropionic acid는 긴 알킬사슬인 lauryl 작용기의 비극성 사슬과 양성자인 수소를 함유하고 있어 비극성인 폴리아닐린 주사슬과의 구조적 친화성을 갖는 동시에 산화탄탈륨 소자와의 수소결합을 통해 pore 내부로의 함침률이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

전도성고분자인 폴리아닐린 전해질을 사용하여 보다 높은 정전용량과 낮은 손실값을 갖는 탄탈륨 고체전해캐패시터를 제작하기 위해서는 폴리아닐린 전해질 자체의 전기전도도를 향상시키기 위한 노력뿐만 아니라, 폴리아닐린 전해질 용액과 산화탄탈륨간의 친화성을 갖기 위한 양성자성 용매, 첨가제의 선택 및 환경친화적 성격을 갖는 용매의 개발이 요구되어져야 한다.

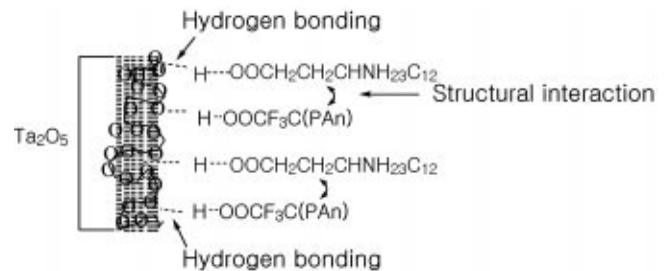


Fig. 9. The interaction between amphoteric surfactant (N-lauryl- β -aminopropionic acid) added PAN/trifluoroacetic acid electrolyte solution and tantalum oxide.

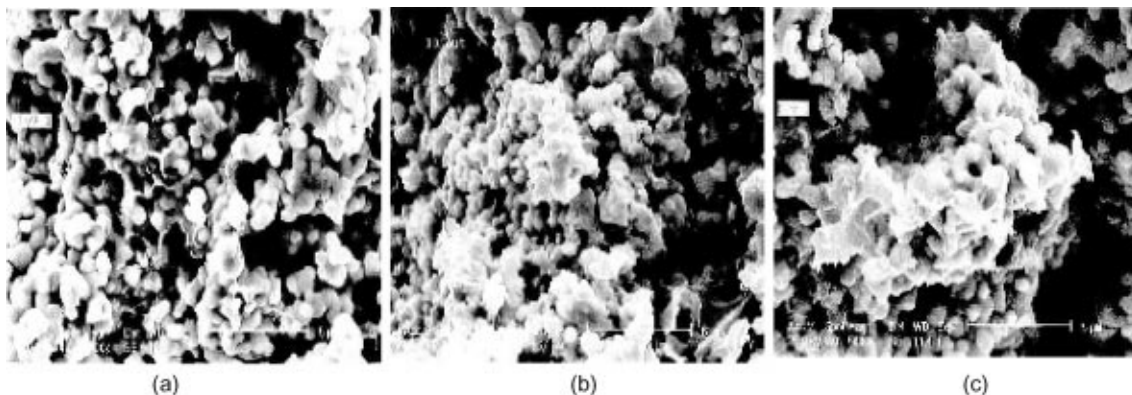


Fig. 10. SEM photographs of the tantalum electrolytic capacitors prepared by using; PAN/trifluoroacetic acid electrolyte solution (a) no surfactant, (b) containing non ionic surfactant (sorbitan monooleate), and (c) containing amphoteric surfactant (N-lauryl- β -aminopropionic acid).

4. 결 론

참고문헌

CSA와 DBSA로 도핑된 폴리아닐린을 양성자성 용매인 trifluoroacetic acid와 비양성자성 용매인 클로로포름에 녹여 전해질 용액을 제조하였다. 또한 양성자성 용매에 녹여 제조한 전해질 용액에 양성자성 계면활성제와 비이온성 계면활성제를 첨가하였으며, 계면활성제의 농도 변화에 따른 PAn/trifluoroacetic acid 전해질 용액을 사용한 탄탈륨 전해캐패시터를 제작하였다. 이들 소자 각각의 정전용량 및 손실값을 측정하여 다음의 결론을 얻었다.

(1) PAn/chloroform 전해질 용액을 사용하여 제작한 탄탈륨 고체전해캐패시터는 정전용량 65 μF (at 120 Hz)과 손실값 30%(at 120 Hz)을 나타내었으며, PAn/trifluoroacetic acid 전해질 용액을 사용한 경우는 정전용량 80 μF (at 120 Hz)과 손실값 20%(at 120 Hz)을 나타내었다. 이러한 결과는 양성자성 용매를 사용하였을 경우 양성자성 용매와 산화탄탈륨 간의 수소결합에 의한 상호작용이 커지므로 비양성자성 용매를 사용한 경우보다 탄탈륨 소자 내부 pore 속으로의 침투가 커짐을 알 수 있다.

(2) 산화탄탈륨 소자 내부의 pore 속으로 전해질 용액의 침투성을 보다 증가시키기 위하여 PAn/trifluoroacetic acid 전해질 용액에 양쪽성 계면활성제인 N-lauryl- β -aminopropionic acid와 비이온성 계면활성제인 sorbitan monooleate를 폴리아닐린 용액에 0.1-1 wt% 무게비로 첨가하여 제조한 후 탄탈륨 고체전해캐패시터를 제작하였다. 비이온성 계면활성제를 첨가한 전해액의 경우 정전용량 90 μF (at 120 Hz)과 손실값 10%(at 120 Hz)을 나타내었고, 양쪽성 계면활성제를 첨가한 경우 정전용량 98 μF (at 120 Hz)과 손실값 3%(at 120 Hz)를 나타내었다. 계면활성제 N-lauryl- β -aminopropionic acid는 긴 알킬사슬인 lauryl 작용기의 비극성 사슬과 양성자인 수소를 함유하고 있어 비극성인 폴리아닐린 주 사슬과의 구조적 친화성을 갖는 동시에 산화탄탈륨 소자와의 수소결합을 통해 pore 내부로의 침투력이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

사용기호

ESR($m\Omega$) : equivalent series resistance
 tan δ (%) : loss tangent
 LC(μA) : leakage current
 CAP(μF) : capacitance
 σ (S/cm) : conductivity

1. Kim, J. K., Min, H. K. and Hwang, K. Y., "The Optimization of Preparation Conditions for Nb₂O₅ Thin Film by the Robust Design," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11**(5), 535-540(2000).
2. Nishino, A., "Capacitors: Operating Principles, Current Market and Technical Trends," *J. Power Sources*, **60**, 137-142(1996).
3. Hori, Y., "Recent Technological Trend of Capacitor," *NEC Technical Report*, **49**(10), 68-71(1996).
4. Mitsui, K. and Kumisawa, K., "Condenser Review," **45**(2), 84-86(1993).
5. Energy Devices Division, "Resin Mold Type of Tantalum Capacitor," NEC Co., 3-9(2000).
6. "Tantalum Capacitors: A 1998-2002 Technical-Economic Analysis," Paumanok Publications, Inc., North Carolina(1998).
7. Yamuchi, Y., "A Trend of Tantalum Capacitor as an Anode Device," Electrochemistry Symposium, Janggang Technical Science Univ., 43-47(1998).
8. Harada, D., "Healing Mechanism of NEO Capacitor," NEC Technical Report, **49**(10), 82-85(1996).
9. Fukuda, M., Yamamoto, H. and Isa I., "Solid Electrolyte Capacitor," U.S. Patent No. 4,780,796(1988).
10. Tanba, S. and Taketani, Y., "Condenser Review," **45**(2), 57-60(1993).
11. Kudoh, Y., Akami, K. and Matsuya, Y., "Solid Electrolytic Capacitor with Highly Stable Conducting Polymer as a Counter Electrode," *Synth. Met.*, **102**, 973-977(1999).
12. Sakata, K., Kobayashi, A. and Fukami T., "Method of Manufacturing Solid Electrolytic Capacitor," U.S. Patent No. 5,457,862(1995).
13. Kudoh, Y. and Kojima, T., "Tantalum Solid Electrolytic Capacitor with Polypyrrole Electrolyte Prepared by Chemical Polymerization using Aqueous Solution," *Denki Kagaku*, **64**(1), 41-47(1996).
14. Kazuhiko, F. and Arai, S., "Method of Manufacturing Solid Electrolytic Capacitor," Japan Patent No. 10-303080(1998).
15. Larmat, F., Reynolds, J. R. and Qiu, Y. J., "Polypyrrole as a Solid Electrolyte for Tantalum Capacitors," *Synth. Met.*, **79**, 229-233(1996).
16. Jang, K. S., Min, H. K. and Oh, E. J., "Fabrication and Characterization of Tantalum Electrolytic Capacitors Based on Soluble Polyaniline Electrolyte," *Korean J. Appl. Phys.*, **12**(5), 444-449(1999).