

Диэлектрическая прочность наивысшего уровня

200 В алюминиевые электролитические конденсаторы с проводящим полимером

Др. Арне Альбертсен, Jianghai Europe Electronic Components GmbH

Введение

Достижения полупроводниковой промышленности определяют направление развития современных и перспективных электронных устройств: они характеризуются низким энергопотреблением, низкими рабочими напряжениями в управляющих цепях, уменьшением габаритов и более высокими тактовыми частотами. Однако, данная тенденция развития также требует конденсаторов в энергоснабжении, где необходимо работать с высокими токовыми нагрузками, в то время, как доступный объем сокращается [1,2].

При этих условиях, алюминиевые электролитические конденсаторы с проводящим твердым полимером предлагают эффективные решения, например, в электропитании, управлении электроэнергией, материнских платах и других характерных применениях, требующих высокого тока. Общей чертой этих применений является потребность в сверхнизких значениях эквивалентного последовательного сопротивления (ЭПС) конденсаторов.

За последние годы, диапазон номинального напряжения серийно производимых алюминиевых электролитических конденсаторов с использованием полимеров был увеличен посредством усовершенствований электропроводящих полимеров и оптимизации технологических этапов производства. Компания Jianghai и ее партнер СП ELNA успешно завершили интенсивные научно-исследовательские и опытно-конструкторские разработки для выпуска новой промышленной серии алюминиевых электролитических конденсаторов с использованием полимеров с беспрецедентным диапазоном номинальных напряжений до 200 В. Поэтому, дальнейшие сферы применения, такие как автомобильная электроника, промышленная автоматика, пуско-регулирующая аппаратура для светодиодных устройств, инфраструктура телекоммуникационных систем и электробытовая техника могут использовать данную современную технологию конденсаторов.

Устройство алюминиевых электролитических конденсаторов с проводящим полимером

Устройство алюминиевых электролитических конденсаторов с проводящим твердым полимером аналогично устройству алюминиевых электролитических конденсаторов с жидким электролитом [1, 2].

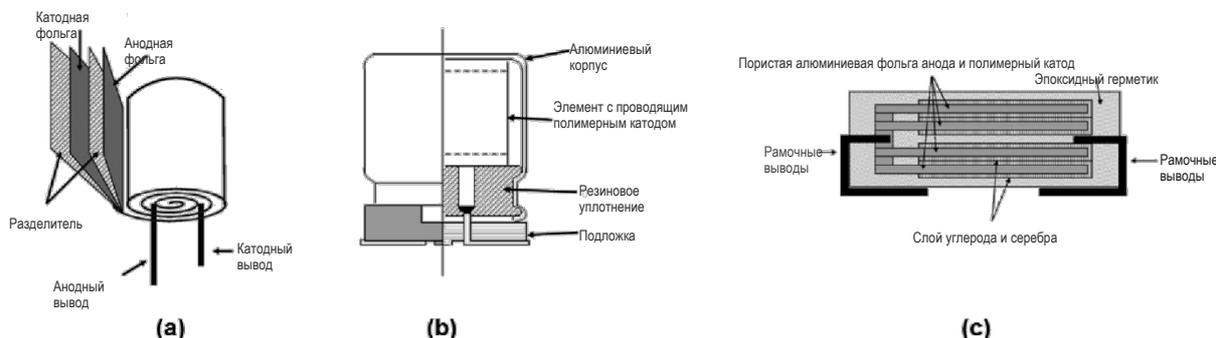


Рис. 1. Устройство алюминиевых электролитических конденсаторов с использованием полимеров (а) с радиальными выводами, (б) с радиальными выводами для поверхностного монтажа, (с) со сложенным полимером для поверхностного монтажа

Основным отличием данных технологий является электролит. В то время, как «классические» алюминиевые электролитические конденсаторы содержат жидкий электролит, в качестве соединения катода с шероховатой и формованной поверхностью алюминиевого анода, конденсаторы с полимерным электролитом используют твердый электролит, т.е. электропроводящую пластмассу.

В частности, на рынке распространены решения в виде конденсаторной ячейки (как для электролитических конденсаторов с радиальными выводами, так поверхностного монтажа) и сложенной конструкции (для конденсаторов поверхностного монтажа) (Рис. 1.)

Электропроводящие пластмассы

Пластмассы или полимеры являются легкими и износостойчивыми, легко поддающимися обработке. Они имеют множество сфер применения в качестве альтернативы традиционным материалам. Но, так как большинство пластмасс являются изоляторами, они не могут быть использованы для проведения электрического тока, как металлы или полупроводники [4].

В 1977 году, команда исследователей, возглавляемая Хидэки Сиракава произвела блестящую полимерную пленку в результате случайной передозировки катализатора. Как ни странно, данная пленка обеспечила протекание электрического



тока. Алан Г. Мак-Диармидом, Алан Дж. Хигер и Хидэки Сиракава совместно исследовали основы данного явления и были награждены Нобелевской премией по химии в 2000 году [9].

В то время как металлы и полупроводники обладают относительно близко расположенными так называемыми энергетическими зонами, обычные пластмассы обладают энергетическими зонами, расположенными далеко друг от друга, что делает невозможным протекание тока при нормальных условиях [4] (Рис. 2).



Рис. 2. Упрощенное представление энергетических зон для различных материалов [9]

Исключением является группа «сопряженных полимеров», которые задействуют изменяемые простые и двойные связи, такие как пластмассы с расширенными p-электронными системами. p-электроны не привязаны к одной молекуле, они скорее характеризуются высокой подвижностью в молекулярной цепи. Посредством сопряжения множества p-электронов, в молекулярной цепочке пластмассы формируются широкая зона высшей заполненной молекулярной орбитали (валентная зона) и низшей вакантной молекулярной орбитали (зона проводимости).

Электрическая проводимость сопряженных полимеров называется собственной электропроводностью и изначально она достаточно мала. Посредством генерации положительно заряженных частиц, например (электро-)химическим окислением, электрическая проводимость может быть существенно увеличена (Рис. 3). Данный процесс также известен как допирование, хотя данный процесс не сравним с допированием (нескольких) примесных атомов в полупроводниковой технологии.

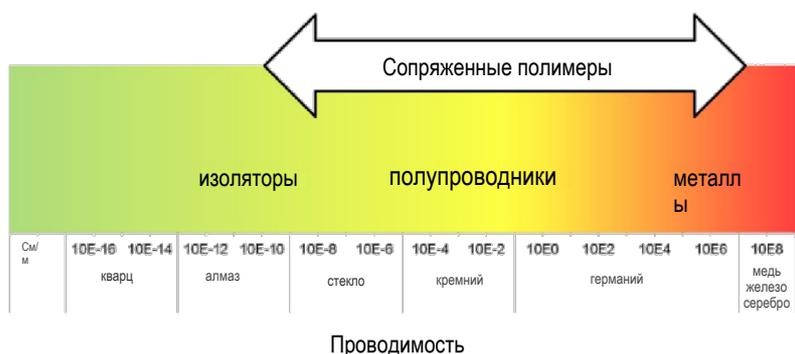


Рис. 3. Электропроводность некоторых материалов в сравнении с сопряженными полимерами [9]

Первоначально, электрическая проводимость едва присутствует в полимерной цепи. Для того, чтобы позволить всему материалу проводить электрический ток, концы полимерных цепей должны быть достаточно близко расположены по отношению друг к другу для позволения электронам перепрыгивать из одной полимерной цепи к следующей [9].

Чувствительность многих полимеров к повышенным температурам, атмосферному кислороду и влаге является главным вызовом при разработке полимеров, обладающих собственной проводимостью, при их использовании в электронных компонентах [5]. В таблице 1 указаны типовые электрические проводимости материалов катода, используемых в алюминиевых электролитических конденсаторах.



Электрическая проводимость электролита в См/см	Материал катода	Механизм проводимости	Теплостойкость		
<div style="text-align: center;">  </div>	высокая	100	PEDOT	Электропроводность	Пиролиз при температуре около 350 °С и выше
		10	Полипиррол	Электропроводность	Пиролиз при температуре приблизительно 300 °С и более
		1	7,7,8,8-тетрацианохинодиметан	Электропроводность	Пиролиз при температуре около 200 ~ 240 °С и выше
		0.1	MnO ₂	Электропроводность	Фазовый переход при температуре приблизительно 500 °С
	низкая	0.01	Раствор электролита	Ионная проводимость	Температура начала кипения около 160 ~ 190 °С

Таблица 1. Электропроводимость некоторых материалов катода (типичные значения)

Более стабильные полимеры на основе триофена, пиррола и анилина имеют различные технические применения, особенно выгодным показало себя объединение поли-3,4-этилендиокситиофена и полистироловой сульфокислоты [4].

Краткое название данного вещества – PEDOT:PSS и данный материал объединяет высокую электропроводимость, очень хорошую прозрачность в видимом диапазоне, термостойкость, механическую гибкость и, помимо вышперечисленного, обладает очень хорошей растворимостью в воде. Его характеристики позволяют использовать данный проводящий полимер в качестве прозрачного материала электрода во множестве (оптико-)электронных компонентов, таких как солнечные батареи, светоизлучающие диоды, жидкокристаллические дисплеи или сенсорные дисплеи [6].

Особым вызовом при использовании PEDOT:PSS в качестве материала катода в электролитическом конденсаторе является обеспечение полного покрытия шероховатой (протравленной) поверхности анодной фольги (Рис. 4).



Рис. 4. Поперечный разрез анода алюминиевого электролитического конденсатора с проводящим полимером (упрощенный)

Производители используют два альтернативных способа для достижения данного эффекта: (1) полимеризация по месту и (2) пропитка полимерной дисперсией заводского изготовления.

Старый способ полимеризации по месту имеет определенные недостатки, такие как высокое потребление мономера EDOT, длительное время производства из-за необходимости повторения шагов процесса полимеризации, образование дефектов диэлектрика и ограничения на значения диэлектрической прочности в 50 В и менее (Рис. 5). Для сравнения: алюминиевые электролитические конденсаторы с жидким электролитом могут достичь прочности диэлектрика на пробой в диапазоне до 750 В [3],

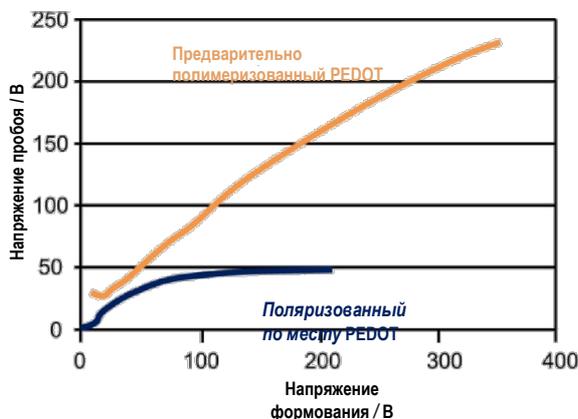


Рис. 5. Зависимость диэлектрической прочности от технологического процесса [12]

Более высокие затраты в связи с ограничением электрической прочности при использовании процесса по месту мотивировало провести обширные исследования для разработки токопроводящих дисперсий полимеров. В настоящее время PEDOT:PSS дисперсии со средним размером частиц в 30 нм и высокой электрической проводимостью в диапазоне 500 См/см выпускаются серийно [5]. Последние статьи показывают, что значения электрической проводимости в диапазоне



от 1000 См/см до 3000 См/см и более достижимы при использовании специальных растворителей и контроля оптимальной температуре при обработке [6, 7].

Компания Jianghai разработала химическую формулу, находящуюся в процессе регистрации патента, для таких нанодисперсных полимерных растворов, которые позволяют номинальные напряжения до 200 В при высокой электропроводности. Рисунок 6 показывает процесс изготовления алюминиевых электролитических конденсаторов с проводящим полимером. Формование необходимо до пропитки потому, что последующее самовосстановление дефектов диэлектрического слоя является невозможным из-за отсутствия жидкого электролита. Дефекты в диэлектрике вызываются, например, нарезкой головных рулонов материала анода на участки требуемой ширины, клепанными соединениями между анодной фольгой и соединительными выводами, а также при намотке конденсаторной ячейки.

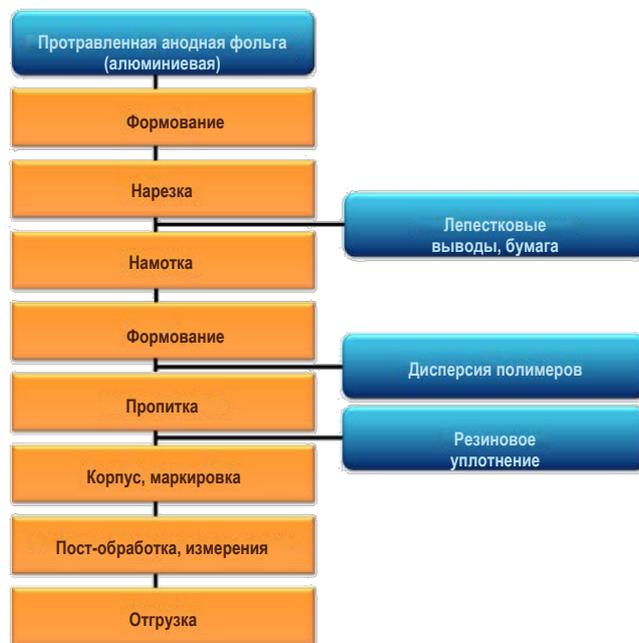


Рис. 6. Процесс изготовления алюминиевых электролитических конденсаторов с проводящим полимером

Свойства алюминиевых электролитических конденсаторов с проводящим полимером

Из-за высокой электропроводности системы твердых полимерных электролитов алюминиевых электролитических конденсаторов, полимерные электролитические конденсаторы предлагают небольшие изменения электрической емкости (Рис. 7, а) и очень низкие, почти постоянные значения ЭПС (Рис. 7, б) по всему диапазону рабочих температур. Превосходная электронная проводимость в полимере обеспечивает высокую токонесящую способность при минимальном самонагревании.

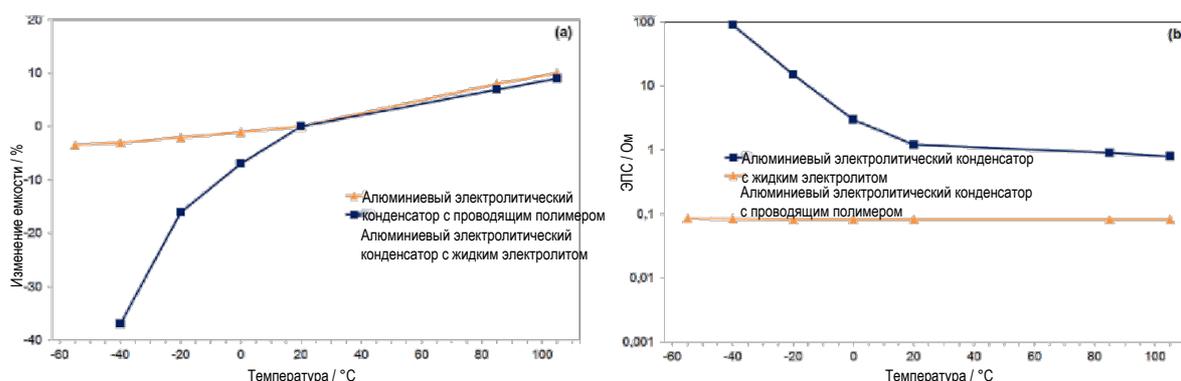


Рис. 7. Зависимость емкости (а) и ЭПС (б) от температуры

Так как твердый электролит не может испаряться, только температурные изменения в материале (и тем самым изменения в электропроводности) ограничивают его срок службы. Номинальное напряжение может быть приложено без отклонения от номинальных параметров во всем температурном диапазоне.



В случае местного перегрева, связанного с диэлектрическим пробоем оксида алюминия, полимерная пленка снижает свою проводимость, в результате высокой температуры, и, тем самым, электрически изолирует дефектный участок. Этот эффект называется «самовосстановление».

Отсутствие образования газа и «хорошее» поведение при перегрузке без существенного воспламенения или тенденции возникновения пожара дополняют список преимуществ данной технологии конденсаторов, а его блестящие частотные характеристики аналогичны пленочному конденсатору (Рис. 8).

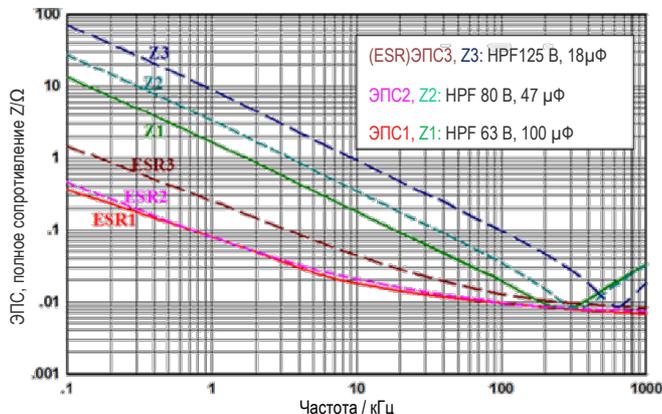


Рис. 8. Зависимость ЭПС и полного сопротивления от частоты для некоторых алюминиевых электролитических конденсаторов с проводящим полимером

Срок службы алюминиевых электролитических конденсаторов с проводящим полимером

Как показано в таблице 1, твердый полимерный электролит обладает намного большей электропроводимостью чем любой жидкий электролит. Поэтому, срок службы полимерных конденсаторов не следует традиционному уравнению Аррениуса: вместо удваивания срока службы при падении температуры на 10 К [1], мы видим десятикратное увеличение срока службы при снижении температуры на 20 К (уравнение 1).

$$L = L_0 \times 10^{\frac{T_{cat} - T_a}{20 K}} \quad (1)$$

Основными факторами, влияющими на срок службы L алюминиевого электролитического конденсатора с проводящим полимером, являются температура окружающей среды T_a совместно с предельной температурой T_{cat} и сроком службы L_0 при T_{cat} . На Рис. 9 показан больший срок службы алюминиевого электролитического конденсатора с проводящим полимером при различных температурах окружающей среды в сравнении с алюминиевым электролитическим конденсатором с жидким электролитом.

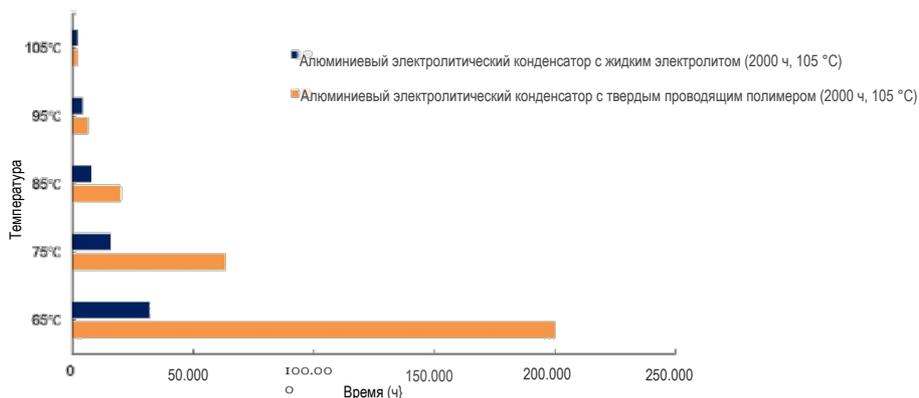


Рис. 9. Срок службы как функция от температуры окружающей среды для алюминиевых электролитических конденсаторов с жидким электролитом (показано синим цветом) и для алюминиевых электролитических конденсаторов с проводящим полимером (показано оранжевым цветом)

Характер старения электропроводящих полимером является предметом настоящего исследования. Некоторые группы [8, 10] осматривали специально тонкие полимерные пленки, так как они имеют большое промышленное значение в связи с использованием в дисплеях и панелях солнечных батарей.

Считается, что при воздействии высоких температур, ионные связи между PEDOT и PSS разрушаются и образуют проводящие «гранулы» олигомеров PEDOT:PSS – после уменьшения наблюдается электрическая проводимость.



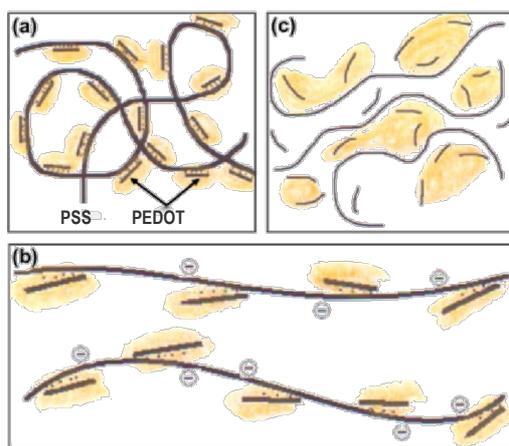


Рис. 10. Иллюстрация предлагаемого процесса старения проводящих полимеров (из [10])

Рисунок 10 иллюстрирует потенциальный эффект повышенной температуры на первоначально неупорядоченные PEDOT: PSS «переплетения» длинных полимерных цепей (а), которые сперва раскрываются и разбиваются на короткие цепные структуры (b) и до тех пор, пока они окончательно не принимают «зерновую» структуру (c) [10].

Стандартизация

Условия для проведения испытаний и измерений электрических параметров электролитических конденсаторов с твердым проводящим полимером указаны в общих технических условиях МЭК 60384-1 «Конденсаторы постоянной емкости для электронной аппаратуры», а также групповые технические условия МЭК 60384-25 «Конденсаторы постоянной емкости смонтированные на поверхности электролитические алюминиевые с проводящим полимерным твердым электролитом» и МЭК 60384-26 «Алюминиевые оксидные конденсаторы постоянной емкости с проводящим полимерным твердым электролитом».

Резюме

Конструкция современных электронных устройств требуют компактных конденсаторов с очень низкими значениями ЭПС, возможности работы при высоких пульсационных токах в связи с длительным сроком службы. Новые алюминиевые электролитические конденсаторы компании Jianghai на основе полимеров предлагают беспрецедентные номинальные напряжения в диапазоне до 200 В. Это способствует решению задач в различных сферах применения, например, в автомобильной электронике и промышленной автоматике, пускорегулирующей аппаратуре СИД, инфраструктуре телекоммуникационных систем и электробытовой технике.

Применимость алюминиевых электролитических конденсаторов с проводящим полимером зависит от индивидуального случая и соответствующих требований характерной сферы применения. Поэтому настоятельно рекомендуется интенсивная поддержка проектов для каждой сферы применения со стороны производителя электролитического конденсатора.



Библиография

- [1] Albertsen, A., Lebe lang und in Frieden! Hilfsmittel für eine praxisnahe Elko-Lebensdauerabschätzung, *Elektronik Components* 2009, 22–28 (2009)
- [2] Albertsen, A., Auf eine sichere Bank setzen — Zuverlässigkeit von Elektrolytkondensatoren, *Elektronik Components* 2010, 14–17 (2010)
- [3] Albertsen, A., Gebührenden Abstand einhalten! - Spannungsfestigkeitsbetrachtungen bei Elektrolytkondensatoren, *Elektronik Power*, 54–57 (2011)
- [4] Bayer AG: Baytron P® - Tor zu einer neuen Polymer-Generation, *Pressemitteilung* (16.01.2001)
- [5] Elschner, A., Kirchmeyer, St., Lövenich, W., Merker, U., Reuter, K.: *PEDOT — Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer*, CRC Press (2011)
- [6] Park, H., Ko, S., Park, J., Kim, J. Y. & Song, H.: Redox-active charge carriers of conducting polymers as a tuner of conductivity and its potential window. *Sci. Rep.* 3, 2454; DOI:10.1038/srep02454 (2013)
- [7] Pecher, J., Mecking, S.: Nanoparticles of Conjugated Polymers, *Chemical Reviews* 110, 10, 6260–6279 (2010)
- [8] Stocker, T., Kohler, A., Moos, R.: Why Does the Electrical Conductivity in PEDOT: PSS Decrease with PSS Content? A Study Combining Thermoelectric Measurements with Impedance Spectroscopy, *JOURNAL OF POLYMER SCIENCE PART B: POLYMER PHYSICS* 50, 976–983 (2012)
- [9] The Royal Swedish Academy of Sciences: The Nobel Prize in Chemistry, 2000: *Conductive Polymers*, Advanced Information, Stockholm (2000)
- [10] Vitoratos, E., Sakkopoulos, S., Dalas, E., Paliatas, N., Karageorgopoulos, D., Petraki, F., Kennou, S., Choulis, S. A.: Thermal degradation mechanisms of PEDOT: PSS, *Organic Electronics* 10, 61–66 (2009)
- [11] Yamauchi, D.: Latest Technological Trends for Conductive Polymer Aluminum Solid Electrolytic Capacitors, *Engineering Dept., Nichicon (Fukui) Corp.* (07.11.2012)
- [12] Young, J.: High Voltage Polymer and Tantalum Capacitors, *Industrial Session 1.3 «Advances in Capacitors and Ultracapacitors for Power Electronics»* in: *Proceedings of the 2013 Twenty-Eighth Annual IEEE Applied Power Electronics Conference and Exposition (APEC 2013) held at Long Beach, California (March 17–21, 2013)*

Об авторе



Др. Арне Альбертсен изучал физику со специализацией по прикладной физике в Кильском университете. После защиты диплома (1992) и докторской диссертации (1994), которые были посвящены стохастическому анализу временных рядов системы переноса через биофизическую мембрану, он сделал промышленную карьеру в строительстве завода по специализированной очистке сточных вод и технологиям генерации возобновляемой энергии. В 2001 году он начал работать с ведущими производителями электронных компонентов, такими как VCScomponents, Vishay, и KOA. Он работал на управляющих должностях в проектировании, продажах и маркетинге пассивных и активных дискретных компонентов до того, как он перешел работать в компанию Jianghai Europe Electronic Components в ноябре 2008 года. В текущей должности менеджера по продажам и маркетингу, д-р. Альбертсен отвечает за поддержку клиентов в Европе. Основная его деятельность включает работу по проектированию, эксплуатационной поддержке и продаже конденсаторов для профессионального промышленного применения.

a.albertsen@jianghai-europe.com

