



**CAPACITOR
COMPETENCE**

since 1958

SPANNUNGSFEST AUF HÖCHSTEM NIVEAU

Polymer-Aluminium-Elektrolytkondensatoren mit
200V Spannungsfestigkeit

Fachartikel von Dr. Arne Albertsen



ENGINEERED SOLUTIONS

JIANGHAI EUROPE

Electronic Components GmbH

Spannungsfest auf höchstem Niveau

Polymer Aluminium-Elektrolytkondensatoren mit 200 V Spannungsfestigkeit

Dr. Arne Albertsen, Jianghai Europe Electronic Components GmbH

Einleitung

Die Fortschritte der Halbleiterindustrie geben den Trend bei aktuellen und zukünftigen elektronischen Geräten vor: er zeigt sich in geringeren Stromverbräuchen, niedrigeren Betriebsspannungen im Steuerungsteil, Miniaturisierung und höheren Taktfrequenzen. Bezogen auf die Kondensatoren in der Stromversorgung führt dieser Trend jedoch zu höheren Strombelastungen bei gleichzeitig sinkendem Platzangebot [1, 2].

Unter diesen Bedingungen bieten Polymer Aluminium-Elektrolytkondensatoren vorteilhafte Lösungen, zum Beispiel in Stromversorgungen, im Energie-Management, auf Motherboards und in anderen Applikationen mit hohem Stromverbrauch. Gemeinsames Kennzeichen dieser Anwendungen ist die Forderung nach extrem niedrigen ESR-Werten der in ihnen eingesetzten Kondensatoren.

In den vergangenen Jahren steigerte sich die Spannungsfestigkeit kommerziell erhältlicher Polymer Alu-Elkos durch Verbesserungen der elektrisch leitfähigen Polymere und die Optimierung der Prozessschritte in der Herstellung. Jianghai ist es jetzt gemeinsam mit seinem Joint Venture Partner Elna durch intensive Forschung und Entwicklung gelungen, neue Polymer Alu-Elko Baureihen mit einer bislang unerreichten Spannungsfestigkeit von 200V in Serie zu fertigen. Damit erschließen sich dieser zukunftsweisenden Kondensatortechnologie weitere Anwendungsfelder, z.B. Automobilelektronik, Industrieautomation, LED Vorschaltgeräte, Telekom-Infrastruktur und weiße Ware.

Aufbau von Polymer Aluminium Elektrolytkondensatoren

Der Aufbau eines Polymer Aluminium Elektrolytkondensators gleicht weitgehend dem eines Aluminium-Elektrolytkondensators [1, 2].

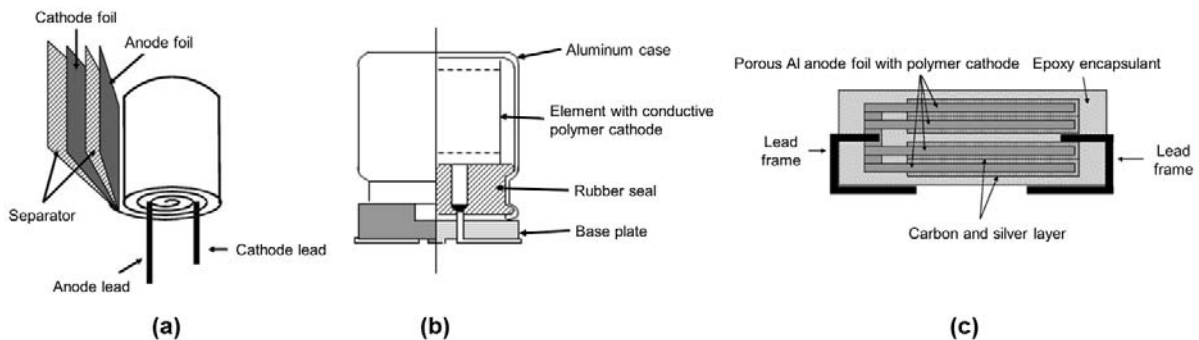


Abb. 1: Aufbau eines (a) radialen, bedrahteten, (b) radialen SMD und (c) eines mehrlagigen SMD Polymer Alu-Elkos

Der Hauptunterschied zwischen den beiden Technologien ist der Elektrolyt. Während der „klassische“ Aluminium-Elektrolytkondensator einen flüssigen Elektrolyten als Kathode zur Kontaktierung der aufgerauten Anodenoberfläche enthält, haben Polymer Aluminium-Elektrolytkondensatoren einen festen Elektrolyten aus leitfähigem Kunststoff.

Dabei haben sich insbesondere die gewickelte (sowohl für bedrahtete als auch für oberflächenmontierbare Elkos) und die mehrlagige Bauform (für SMD-Elkos) im Markt etabliert (Abb. 1).

Elektrisch leitfähige Kunststoffe

Kunststoffe bzw. Polymere sind leicht, langlebig und sie lassen sich gut verarbeiten. Sie kommen in vielen Anwendungen als Alternative zu klassischen Werkstoffen zum Einsatz. Doch die meisten Kunststoffe sind Isolatoren, so dass man sie nicht wie Metalle oder Halbleiter zur Stromleitung einsetzen kann [4].

Im Jahr 1977 gelang es einem Team um Hideki Shirakawa, im Labor durch die versehentliche Überdosierung eines Katalysators einen glänzenden Kunststofffilm zu erzeugen, der einen elektrischen Stromfluss erlaubte. Gemeinsam erforschten Alan G. Mac Diarmid, Alan J. Heeger und Hideki Shirakawa die Grundlagen dieses Phänomens und erhielten dafür den Chemie-Nobelpreis des Jahres 2000 [9].

Während Metalle und Halbleiter relativ eng benachbarte sogenannte Energiebänder haben, liegen diese bei regulären Kunststoffen in der Regel so weit auseinander, dass ein Stromfluss unter normalen Bedingungen nicht möglich ist [4] (Abb. 2).

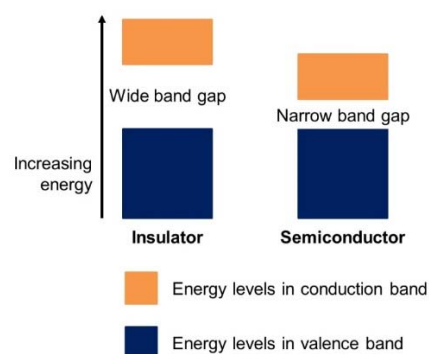


Abb. 2: Vereinfachte Darstellung der Energiebänder verschiedener Materialien [9]

Eine Ausnahme bildet die Gruppe der „konjugierten Polymere“, bei denen es sich z.B. um Kunststoffe mit ausgedehnten π -Elektronensystemen mit sich abwechselnden Einfach- und Doppelbindungen handelt. Die p-Elektronen sind dabei nicht einem einzelnen Molekül fest zugeordnet, sondern zeichnen sich durch eine hohe Beweglichkeit entlang der Molekülkette aus. Durch die Konjugation vieler p-Elektronen bildet sich in der Kunststoffkette aus dem höchsten besetzten Molekülorbital ein breites Band von besetzten Zuständen (Valenzband) und aus dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital ein Band von unbesetzten Zuständen (Leitungsband) aus.

Die elektrische Leitfähigkeit der konjugierten Polymere wird als Eigenleitfähigkeit oder intrinsische Leitfähigkeit bezeichnet und sie ist zunächst recht niedrig. Durch die Erzeugung positiver Teilchen, z.B. durch eine (elektro-) chemische Oxidation, kann die Leitfähigkeit jedoch wesentlich erhöht werden (Abb. 3). Dieser Vorgang wird auch als Dotierung bezeichnet, wobei diese nicht mit der Dotierung (weniger) Fremdatome beim Halbleiterprozess vergleichbar ist.

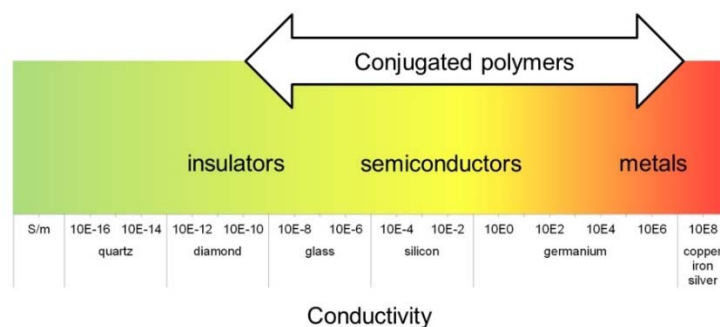


Abb. 3: Leitfähigkeit einiger Materialien im Vergleich zu konjugierten Polymeren [9]

Zunächst existiert die elektrische Leitfähigkeit nur innerhalb der Polymerkette. Damit das Material insgesamt elektrischen Strom leiten kann, müssen die Enden der Polymerketten dicht genug beieinander liegen, um den Elektronen den Sprung von einer Polymerkette zur nächsten zu erlauben [9].

Eine große Herausforderung bei der Entwicklung von intrinsisch leitfähigen Polymeren für die Anwendung in elektronischen Bauelementen ist die Empfindlichkeit vieler Polymere gegenüber erhöhten Temperaturen, Luftsauerstoff und Feuchtigkeit [5]. Tabelle 1 zeigt die typischen elektrischen Leitfähigkeiten verschiedener Kathodenmaterialien für Aluminium-Elektrolytkondensatoren im Vergleich.


elektrische Leitfähigkeit des Elektrolyten in S/cm		Kathodenmaterial	Leitungsmechanismus	Temperaturbeständigkeit
	hoch	PEDOT	Elektronenleitung	Pyrolyse ab ca. 350 °C
	100	Polypyrrol	Elektronenleitung	Pyrolyse ab ca. 300 °C
	10	TCNQ	Elektronenleitung	Pyrolyse ab ca. 200 ~ 240 °C
	1	MnO ₂	Elektronenleitung	Phasenübergang bei ca. 500 °C
	0,1	Elektrolytlösung	Ionenleitung	Siedepunkt bei ca. 160 ~ 190 °C
niedrig	0,01			

Tabelle 1: Elektrische Leitfähigkeit verschiedener Kathodenmaterialien (nach [11])

Stabilere Polymere auf Basis von Pyrrol, Anilin und Thiophen kommen in diversen technischen Anwendungen zum Einsatz, wobei sich eine Verbindung aus Poly-3,4-ethylenedioxythiophen und Polystyrolsulfonsäure als besonders praxistauglich erwies [4].

Diese Verbindung wird kurz als PEDOT:PSS bezeichnet und sie vereint hohe Leitfähigkeit, sehr gute Durchsichtigkeit im sichtbaren optischen Bereich, thermische Stabilität, mechanische Flexibilität und vor allem eine sehr gute Löslichkeit in Wasser. Seine charakteristischen Eigenschaften ermöglichen diesem leitfähigen Polymer den Einsatz als transparentes Elektrodenmaterial in weiteren (opto-) elektronischen Bauelementen, wie z.B. Solarzellen, Leuchtdioden, Flüssigkristallanzeigen oder Touch-Panel Displays [6].

Die besondere Herausforderung beim Einsatz von PEDOT:PSS als Kathodenmaterial in einem Elektrolytkondensator besteht darin, es möglichst vollflächig auf die hoch aufgeraute Oberfläche der Anodenfolie aufzubringen (Abb. 4).

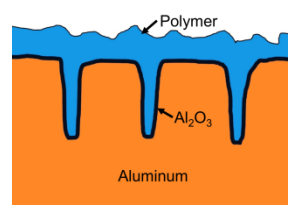


Abb. 4: Schnittbild der Anode eines Polymer-Alu-Elkos (schematisch)

Die Hersteller wenden dazu zwei alternative Verfahren an: (1) die *in-situ* Polymerisation und (2) die Imprägnierung mit einer vorgefertigten Polymer-Dispersion.

Das ältere Verfahren der *in-situ* Polymerisation hat jedoch einige Nachteile, wie z.B. hoher Verbrauch des EDOT Monomers, längere Fertigungsdauer durch notwendige Wiederholungen des Polymerisations-Prozessschrittes, Fehlstellenbildung auf dem Dielektrikum und Begrenzung der

Durchbruch-Spannungsfestigkeit auf Werte kleiner 50V (Abb. 5). Zum Vergleich: „nasse“ Alu-Elkos erzielen Durchbruch-Spannungsfestigkeiten im Bereich bis zu 750V [3].

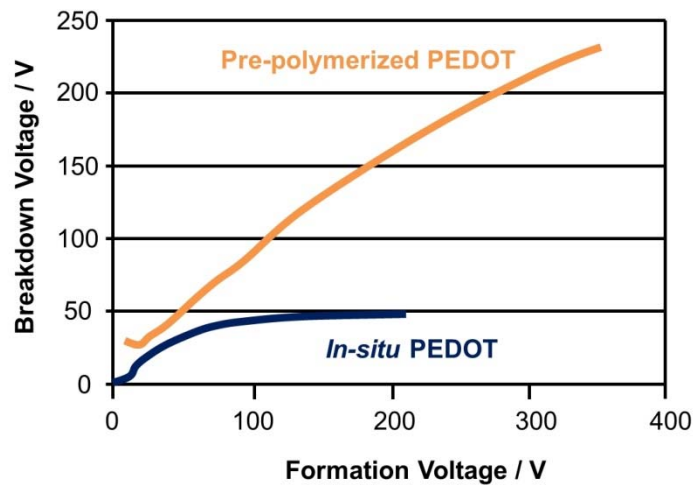


Abb. 5: Durchbruchspannung in Abhängigkeit vom gewählten Herstellprozess [12]

Die höheren Kosten in Verbindung mit der eingeschränkten Spannungsfestigkeit des *in-situ* Verfahrens motivierten umfangreiche Forschungsarbeiten zur Entwicklung von elektrisch leitfähigen Polymerdispersionen. Inzwischen gibt es PEDOT:PSS Dispersionen mit einer mittleren Partikelgröße von 30 nm und gleichzeitig hoher elektrischer Leitfähigkeit im Bereich um 500 S/cm [5]. Die elektrische Leitfähigkeit kann unter Verwendung von Lösungsmittelgemischen und einer optimierten Temperaturführung jüngeren Ergebnissen zufolge Werte im Bereich von 1000 S/cm bis zu mehr als 3000 S/cm erreichen [6, 7].

Jianghai hat eine zum Patent angemeldete Rezeptur für derartige Polymer-Suspensionen entwickelt, die Spannungsfestigkeiten bis über 200 V bei gleichzeitig hoher Leitfähigkeit erlaubt. Abbildung 6 zeigt den Herstellprozess von Polymer Aluminium- Elektrolytkondensatoren. Die Formierung vor dem Imprägnieren ist erforderlich, da durch die Abwesenheit von flüssigem Elektrolyt eine Selbstheilung von Fehlstellen in der Dielektrikumsschicht nicht möglich ist. Die Fehlstellen im Dielektrikum entstehen zum Beispiel durch das Zuschneiden der Folien auf die benötigte Breite, die genieteten Verbindungen zwischen Folien und Anschlussfährchen sowie durch das Wickeln.



Abb. 6: Herstellprozess von Polymer Aluminium Elektrolytkondensatoren

Eigenschaften von Polymer Aluminium-Elektrolytkondensatoren

Durch die hohe Eigenleitfähigkeit des festen Polymer-Elektrolytsystems bieten Polymer Aluminium-Elektrolytkondensatoren im gesamten Betriebstemperaturbereich kleine Kapazitätsänderungen (Abb. 7a) und sehr niedrige, nahezu konstante ESR-Werte (Abb. 7b). Die Elektronenleitung im Polymer ermöglicht eine hohe Stromtragfähigkeit bei minimaler Eigenerwärmung.

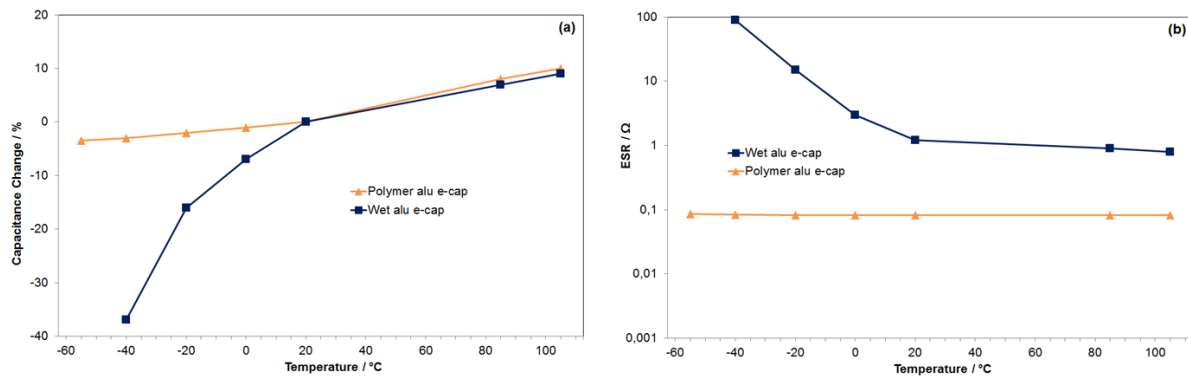


Abb. 7: Temperaturverhalten von (a) Kapazität und (b) ESR im Vergleich

Da der feste Elektrolyt nicht verdunsten kann, begrenzen lediglich temperaturbedingte Materialveränderungen (und damit Änderungen der Leitfähigkeit) die Lebensdauer. Die Nennspannung darf ohne Einschränkungen im gesamten zulässigen Temperaturbereich angelegt werden.

Im Falle einer lokalen Überhitzung durch einen dielektrischen Durchbruch an einer Fehlstelle im Aluminiumoxid verringert der Polymerfilm infolge der hohen Temperatur seine Leitfähigkeit und isoliert die Fehlstelle elektrisch, so dass man in diesem Zusammenhang auch von „Selbstheilung“ spricht.

Fehlende Gasbildung und „gutmütiges“ Überlastverhalten ohne nennenswerte Zünd- oder Brandneigung ergänzen die Reihe der Vorzüge dieser Kondensatortechnologie, deren hervorragendes Frequenzverhalten dem Folienkondensator ähnelt (Abb. 8).

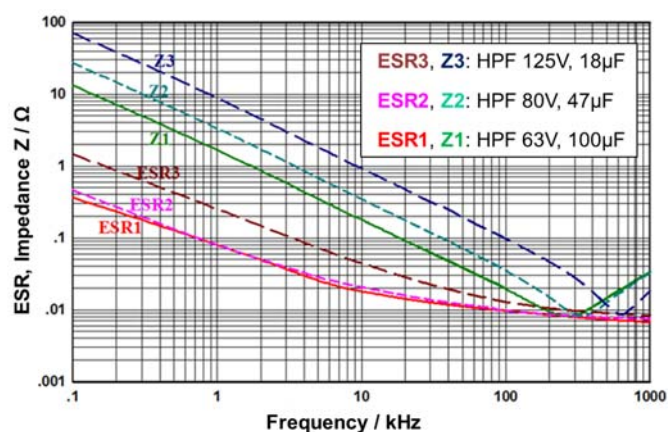


Abb. 8: ESR und Impedanz verschiedener Polymer Alu-Elkos im Vergleich

Lebensdauer von Polymer Alu-Elkos

Wie in Tabelle 1 gezeigt, hat das Polymer als fester Elektrolyt eine wesentlich höhere Leitfähigkeit als flüssiger Elektrolyt. Daher folgt die Lebensdauer von Polymer-Kondensatoren auch nicht der klassischen Arrhenius-Formel: Statt einer Verdoppelung der Lebensdauer bei 10 K Abnahme der Umgebungstemperatur [1], verzehnfacht sich die Lebensdauer eines Polymer Alu-Elkos bei 20 K Temperaturabfall (Gleichung 1). Es finden sich in der Literatur verschiedene Lebensdauerdefinitionen, wobei diesen zumeist Anwendungsbedingungen ohne Ströme zugrunde liegen, vergleichbar mit einem Dauerspannungstest (endurance test). Jianghai publiziert darüber hinaus ein Lebensdauermodell, das den Ripplestrom berücksichtigt. Dies kommt einer realen Anwendungssituation näher. Die Betriebsdauer (operational lifetime) L_0 darf nicht verwechselt werden mit der Lebensdauerangabe ohne überlagerten Strom – bei Jianghai Lebensdauer L_e (endurance lifetime) genannt.

$$L = L_0 \cdot 10^{\frac{T_0 - T_A + 20 K \cdot \left[1 - \left(\frac{I_A}{I_R}\right)^2\right]}{20 K}} \quad (1)$$

Es gehen die Umgebungstemperatur T_A , die obere Kategorietemperatur T_0 , die Eigenerwärmung durch den Ripplestrom I_A in Relation zum Nennripple I_R , sowie die Betriebsdauer L_0 bei T_0 in die Abschätzung der Lebensdauer ein. Abb. 9 zeigt die überlegene Lebensdauer eines Polymer Alu-Elkos bei verschiedenen Umgebungstemperaturen (hier ohne Berücksichtigung des Ripplestromes) im Vergleich zu einem nassen Alu-Elko.

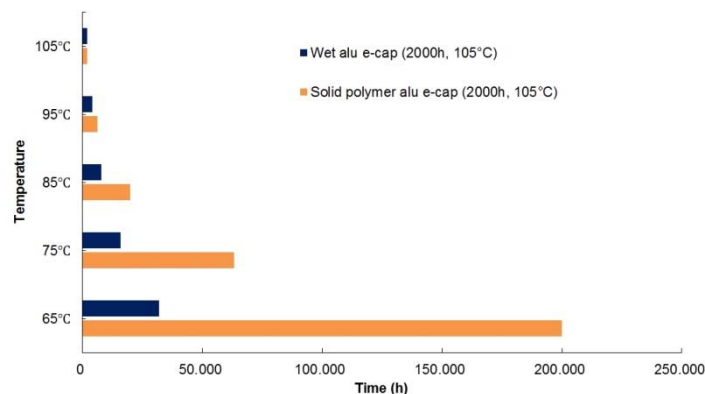


Abb. 9: Lebensdauer in Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur für Alu-Elkos mit nassem Elektrolyten (blau) und für Polymer Alu-Elkos (orange) im Vergleich

Der Alterungsmechanismus von elektrisch leitfähigen Polymeren ist Gegenstand aktueller Forschungsarbeiten. Dabei untersuchen einige Gruppen [8, 10] insbesondere dünne Polymerfilme, da diese von großer kommerzieller Bedeutung sind durch ihre Verwendung in Displays und Solarkollektoren. Es wird vermutet, dass unter dem Einfluss höherer Temperaturen die Ionenbindungen zwischen PEDOT und PSS aufbrechen und sich leitfähige „Körner“ aus PEDOT-Oligomeren bilden: die elektrische Leitfähigkeit insgesamt sinkt.

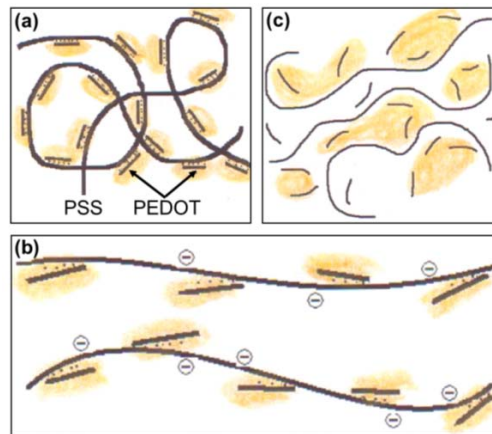


Abb. 10: Ein möglicher Alterungsprozesses für Polymerkondensatoren (aus [10])

Abbildung 10 illustriert diese mögliche Wirkung der erhöhten Temperatur auf das anfangs ungeordnete PEDOT:PSS-„Knäuel“ aus langen Polymerketten (a), das sich zunächst „entfaltet“ und zu kurzgekettigen Strukturen zerbricht (b) bis es sich schließlich zu PEDOT-„Körnern“ entwickelt (c) [10].

Normung

Die Bedingungen für die Prüfungen und Messungen der elektrischen Parameter der Elektrolytkondensatoren mit Polymer-Elektrolyten sind festgelegt in der Fachgrundspezifikation DIN EN 60384-1 „Festkondensatoren zur Verwendung in Geräten der Elektronik“ sowie in den Rahmenspezifikationen DIN EN 60384-25 „Oberflächenmontierbare Aluminium-Elektrolytkondensatoren mit leitfähigem Polymerfest-körper-Elektrolyten“ und DIN EN 60384-26 „Aluminium-Elektrolytkondensatoren mit leitfähigem Polymerfestkörper-Elektrolyten“.

Zusammenfassung

Moderne Elektronik-Designs erfordern kompakte Kondensatoren mit sehr niedrigen ESR-Werten und hohen Stromtragfähigkeiten in Verbindung mit langen Lebensdauern. Neue Polymer Aluminium-Elektrolytkondensatoren von Jianghai bieten dank ihrer bislang unerreichten Spannungsfestigkeit von bis zu 200 V Lösungsmöglichkeiten für eine Vielzahl von Applikationen, z.B. in der Automobilelektronik und der Industrieautomation, in LED-Vorschaltgeräten und der Telekom-Infrastruktur sowie in der weißen Ware.

Der Einsatz von Polymer Alu-Elkos hängt im Einzelfall von den Erfordernissen der jeweiligen Anwendung ab. Daher ist eine intensive Projektbegleitung für die jeweilige Applikation durch den Elko-Hersteller immer erforderlich.

Literatur

- [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] Stöcker, T., Köhler, 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., Paliatsas, 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)

Unternehmen

Die Jianghai Europe Electronic Components GmbH mit Sitz und Warenlager in Krefeld und Kempen unterstützt die europäischen Kunden der Nantong Jianghai Capacitor Co., Ltd. (Jianghai) in Nantong, China. Jianghai wurde im Jahre 1958 gegründet. Während Jianghai am Anfang vor allem spezielle chemische Produkte (wie z.B. Elektrolytsysteme) entwickelte und produzierte, kamen ab 1970 Aluminium-Elektrolytkondensatoren und geätzte und formierte Anodenfolien hinzu. Folien-, Polymer-, Doppelschicht und Lithium-Ionen Kondensatoren komplementieren das Produktportfolio. Jianghai ist der größte chinesische Elko-Hersteller und zählt im weltweiten Vergleich zu den drei führenden Herstellern von Snap-in und Schraubanschlusselkos.

Autor



Dr. Arne Albertsen studierte Physik mit dem Schwerpunkt Angewandte Physik an der Universität Kiel. Nach Diplom (1992) und Doktorarbeit (1994) über die Messung und Analyse von Stromzeitreihen aus Ionenkanälen in biologischen Membranen wechselte er in die Industrie, wo er in verschiedenen Bereichen des umwelt- und verfahrenstechnischen Anlagenbaus tätig war. Seit 2001 widmet er sich als Mitarbeiter führender Hersteller (BCcomponents bzw. Vishay und KOA) dem Marketing und Vertrieb von passiven und diskreten aktiven Bauelementen. Seit November 2008 zeichnet er als Senior Sales

Manager bei Jianghai Europe Electronic Components GmbH (Krefeld) verantwortlich für die Betreuung europäischer Key-Account-Kunden. Die Schwerpunkte der Tätigkeit von Dr. Albertsen liegen im Bereich des Design-ins und der Anwendungsunterstützung für Kondensatoren in professionellen Industrieanwendungen. Dr. Albertsen ist seit 2011 ehrenamtlich als Experte für Elektrolytkondensatoren und stellvertretender Obmann im Normungsgremium „K611“ der DKE Deutschen Kommission Elektrotechnik im DIN und VDE tätig.

www.jianghai-europe.com

a.albertsen@jianghai-europe.com