

焼結形タンタル固体電解コンデンサ

Sintered Type Solid Electrolyte Tantalum Capacitors

西谷 邦雄*
Kunio Nishitani

高井 輝男*
Teruo Takai

鈴木 正巳**
Masami Suzuki

要 旨

最近、電子回路部品として、広く使用されるようになった焼結形タンタル固体電解コンデンサの構造、製造方法、おもな電気的特性について概説し、さらに従来明らかにされていなかった構造と電気的特性の関係について解析した結果について説明する。

1. 緒 言

焼結形タンタル固体電解コンデンサは、すでに、軍需用電子機器をはじめ、民需用電子機器にも使用され、高度の信頼性とすぐれた電気的性能は、高く評価されている。特に、ここ数年間の急速な伸長には著しいものがあり、電子計算機、有線、無線通信機関係、信号系統、各種計測器などはもとより、家庭用の小形テレビ、補聴器などに至るまで広く使用されるようになった。一般に、この種コンデンサは、電解コンデンサの一種として扱われてきているが、従来の電解コンデンサの概念とはまったく異なっており、金属ハク電極のかわりに高純度タンタル粉末の焼結体を用い、その酸化皮膜を誘電体とし、二酸化マンガンを陰極として、液相の物質、有機質を含まず、完全に固相のみで構成されている最も信頼性の高いコンデンサの一つとなっている。しかし、焼結形タンタル固体電解コンデンサは開発されて以来、日が浅く、電気的特性と構造との関係もいまだ不明な点が多い。本稿では焼結形タンタル固体電解コンデンサの構造、製造方法などについて述べ、さらに交流特性、多孔質電極構造などの相互関係について言及する。

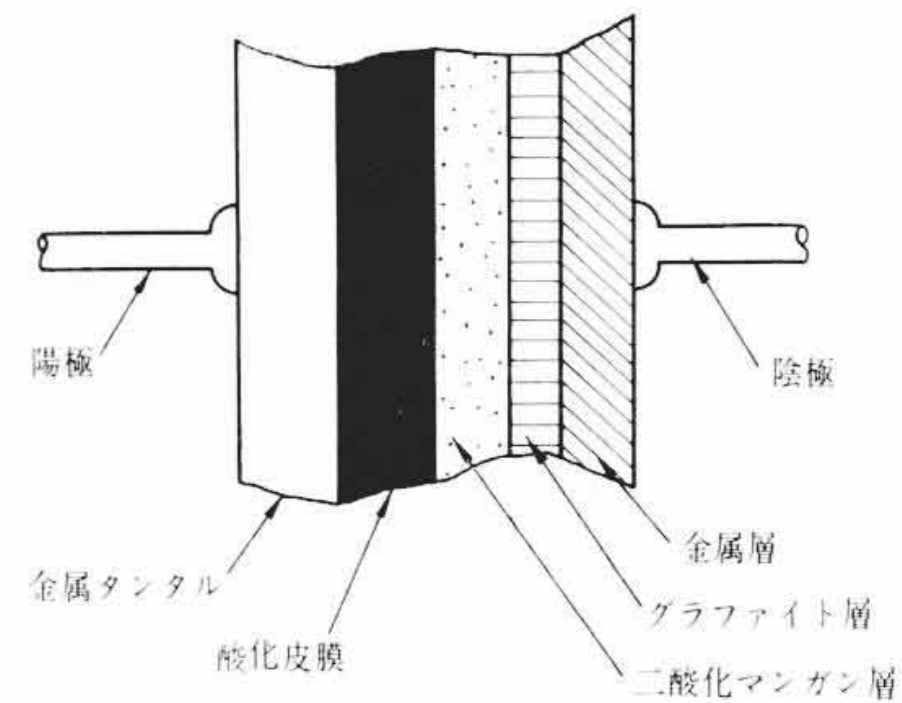
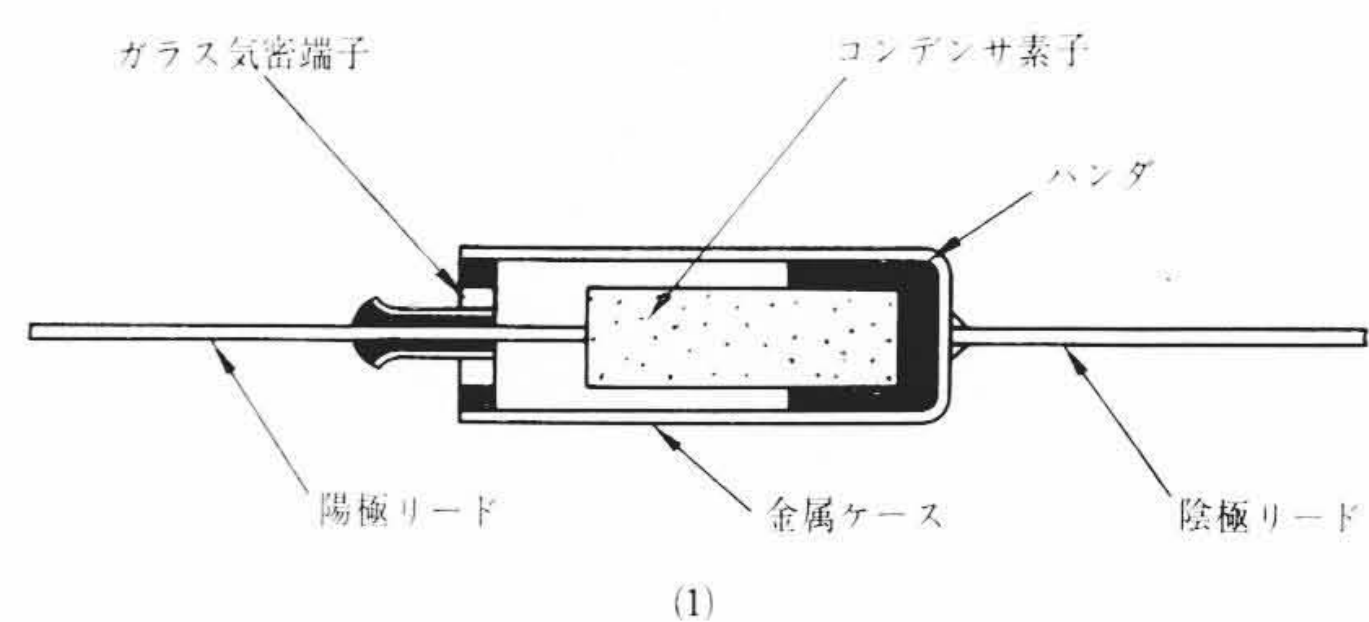
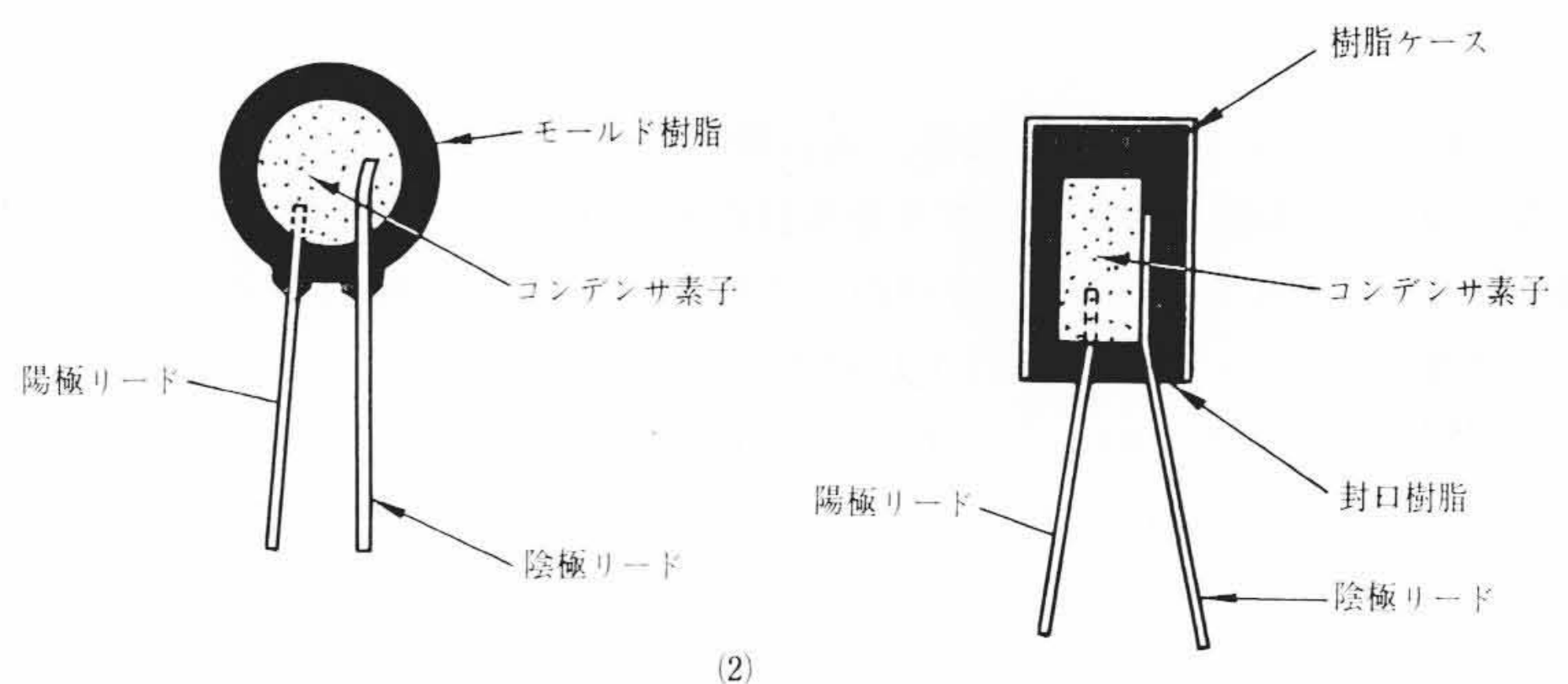


図1 タンタル固体電解コンデンサ原理図



(1)



(2)

図2 構造図

2. 焼結形タンタル固体電解コンデンサの構造

タンタル固体電解コンデンサの構成は図1に示すとおりであり、金属タンタルを陽極とし、その表面に生成させた酸化皮膜を誘電体として、酸化皮膜上に半導体二酸化マンガンを形成し、その上に能率よく陰極を取り出し、かつ、直接、二酸化マンガンの層に熱衝撃を与えないようにグラファイト層を設け、さらに外部陰極の接続のために形成した金属層により陰極を取り出すものである。

焼結形タンタル固体電解コンデンサは陽極体をタンタル焼結体とし、単位体積当たりの静電容量を大きくして小形化をはかっている。

構造上は大別して2種類に分けることができる。すなわち、図2(1)に示すように、気密ガラス端子により金属ケースにコンデンサ素子をハンダ密封した構造とするもので、耐候性にすぐれ、高信頼性、高性能を要求される無線、有線通信機・電子計算機などに使用されるものである。(2)は一般用で合成樹脂ケースにコンデンサ素子を樹脂により封鎖する構造のものでラジオ、テレビ、補聴器などに広く使用される。

3. 製造方法

図3は焼結形タンタル固体電解コンデンサの製造工程図を示したものである。

(1) プレス成形

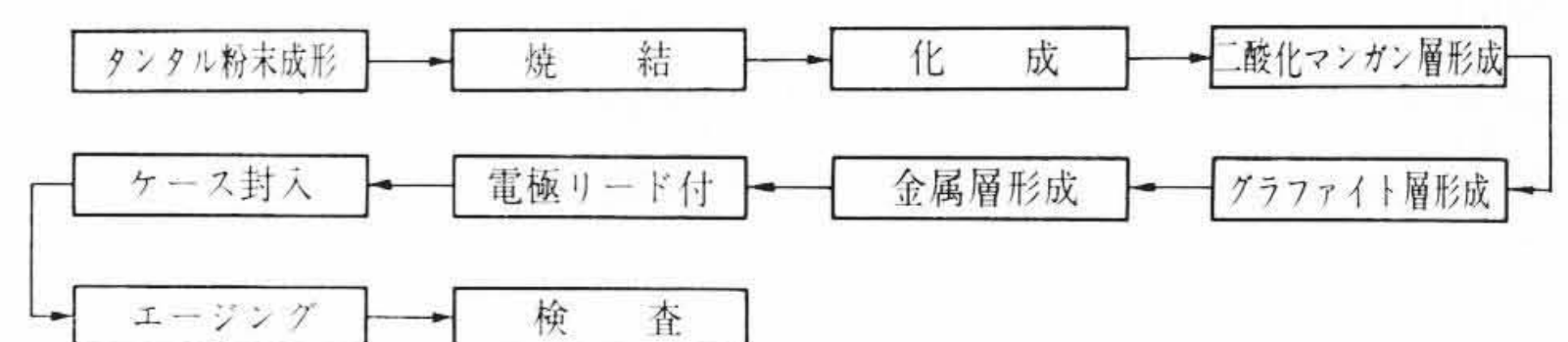


図3 製造工程図

純度 99.9% 以上の 3~50 μ 程度のタンタル粉末をバインダを用いて円柱状、あるいは平板状にプレス成形を行なう。このとき、成形体の一端にタンタル線をうめこんでおきこれをリード線とする。

成形時の見掛け比重は次工程の焼結条件と密接な関係があり、電気的性能に大きな影響を及ぼすのでタンタル粉末の特性に合わ

* 日立製作所日立研究所
** 日立コンデンサ株式会社

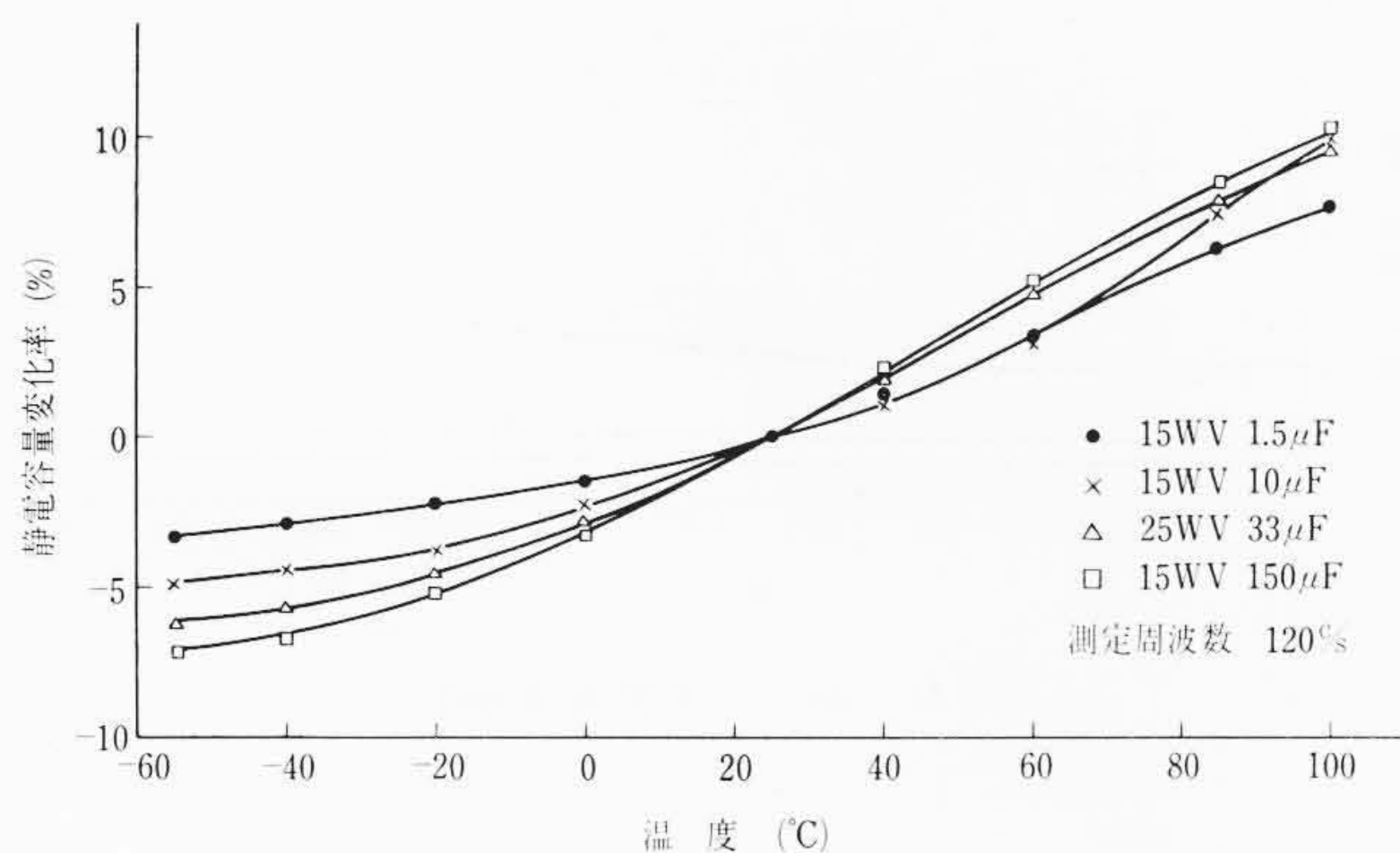


図4 静電容量温度特性

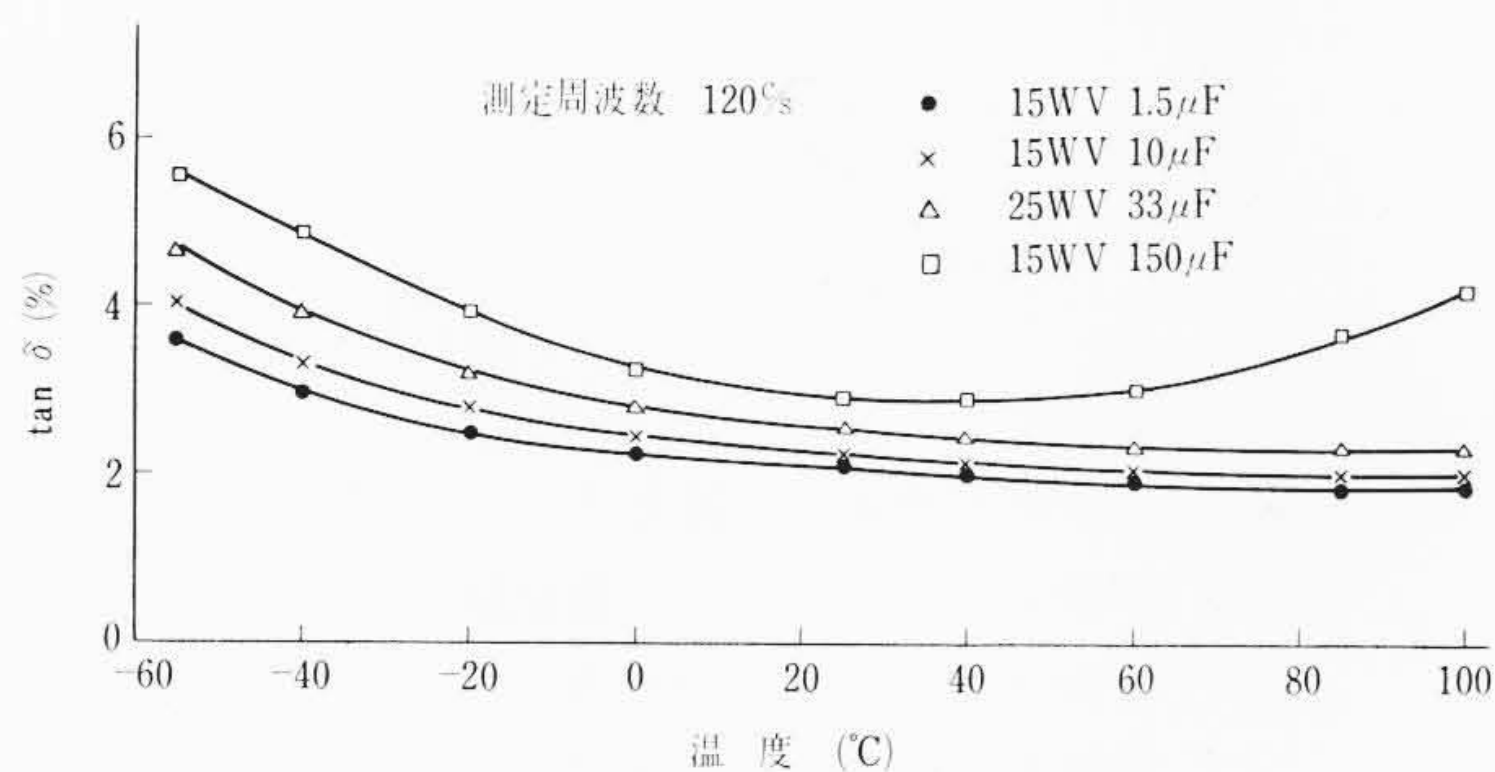


図5 損失温度特性

せて十分検討して決定しなければならない。

(2) 焼 結

成形体を高真空、通常 10^{-4} mmHg 中にて $1,800 \sim 2,200^\circ\text{C}$ で焼結する。焼結中にタンタル金属の高純度化が進行するから、焼結温度、時間は重要な要素として使用する粉末の特性に応じて決定される。

(3) 化 成

化成はタンタル金属表面上に誘電体となる酸化皮膜を、リン酸、酢酸などの水性溶液中で陽極酸化により生成させる。化成電圧は使用電圧と静電容量により決定されるが、通常、定格使用電圧の3倍程度を化成電圧とする。

(4) 二酸化マンガ層の形成

酸化皮膜を生成したタンタル焼結体に50%以上の硝酸マンガ水溶液を含浸し、これを熱分解することにより二酸化マンガ層を酸化皮膜上に密着して沈積せしめる。熱分解の条件はできるだけ酸化皮膜を劣化させないような条件が要求されるが、 $300 \sim 350^\circ\text{C}$ で数分から、十数分間の処理を行なうと好結果が得られる。

(5) グラファイト層形成

二酸化マンガ層を沈積せしめた素子に、油性あるいは水性のコロイドグラファイト分散液を塗布して乾燥し、グラファイト層を設ける。

(6) 金 属 層

グラファイト層をもった素子表面に金属層を設ける。ハンダ、鉛などのメタリコン、あるいは導電性塗料塗布の二方法が一般に行なわれており、どの方法を用いるかは製品の使用温度範囲、作業性などにより決定する。

4. 焼結形タンタル固体電解コンデンサ のおもな電気特性

焼結形タンタル固体電解コンデンサの特長を列記すると下記のとおりである。使用電圧が低い、通常 $3 \sim 35$ WV、自己修復性が乏し

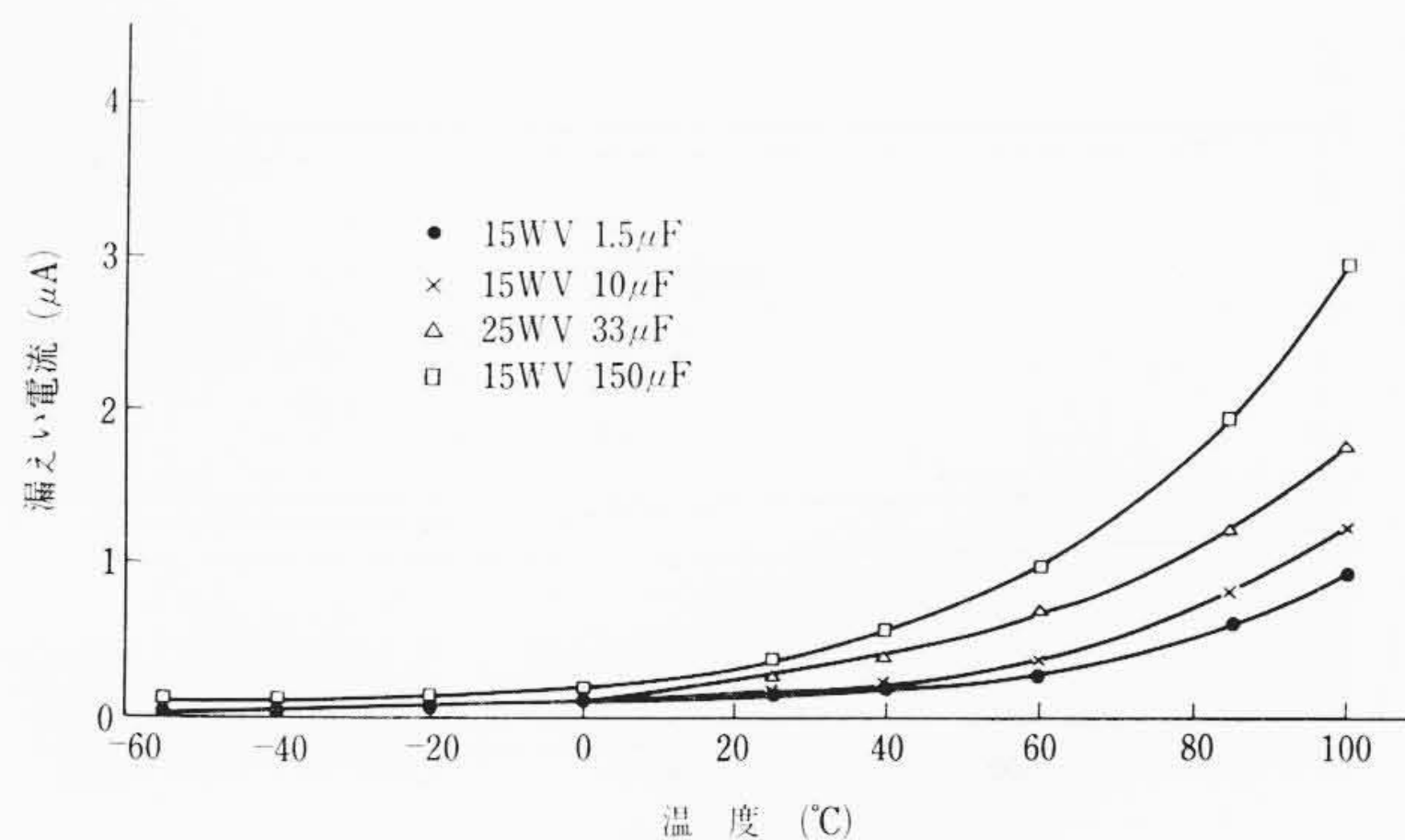


図6 漏えい電流温度特性

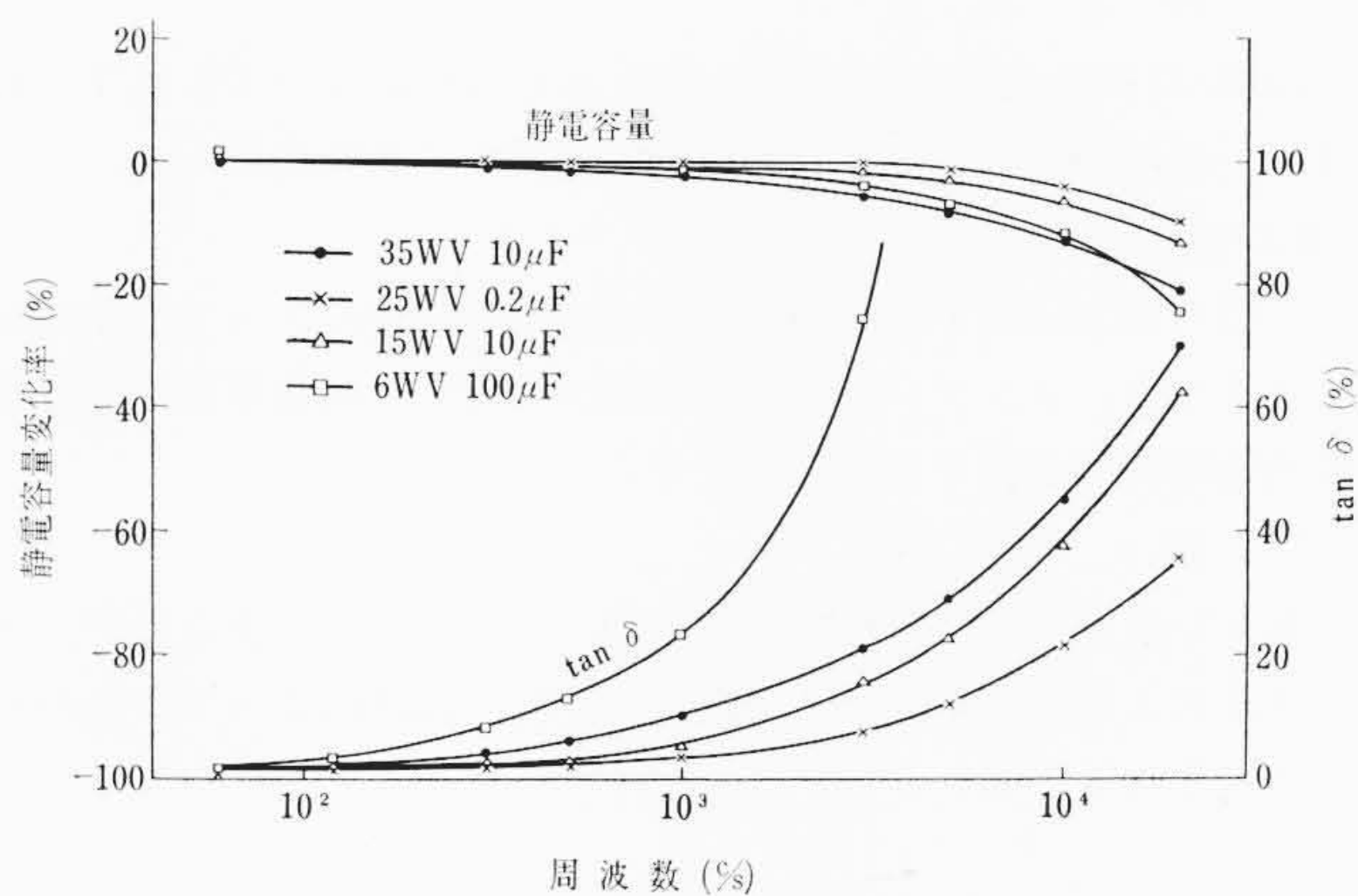


図7 周波数特性

く、過負荷に弱い、高価である、などが短所であるが、長所として(1) 有効表面積の大きい焼結体を電極として使用しているので単位体積当たりの静電容量が大きい。(2) 従来の電解コンデンサのように電解液を使用しないため、周波数特性が改良されており、使用温度範囲も非常に広がっている。(3) 寿命特性が良く、信頼性が高い。(4) 無負荷放置による電気的特性の劣化がきわめて小さい。

4.1 温度特性

周囲温度の変化に対しては高度の安定性をもっており、アルミニウム電解コンデンサやハク形タンタル湿式電解コンデンサに比べて著しくすぐれた性能を有している。図4から図6に温度と電気的特性の関係の一例を示した。

4.2 周波数特性

タンタルコンデンサの使用周波数範囲として、しばしばオーディオ周波数範囲が対象となるので、 60 c/s から 20 kc/s の範囲の周波数に対する静電容量の変化と損失率の変化の一例を図7に示した(120 c/s における静電容量を基準としてその変化率によって示した)。

静電容量は周波数が高くなるに従って減少する。

損失 $\tan \delta$ は周波数が高くなると増大する。図7はこの模様を示したものである。なおこれらの周波数特性については、第5章に述べる。

4.3 寿命特性

電子回路部品の性能として寿命特性は重要な要素であることは周知のとおりであるが焼結形タンタル固体電解コンデンサの寿命特性は、非常にすぐれており、きわめて安定した性能を示している。

図8および図9に最高使用温度 85°C 中で使用電圧を印加した際の変化状況の一例を示す。

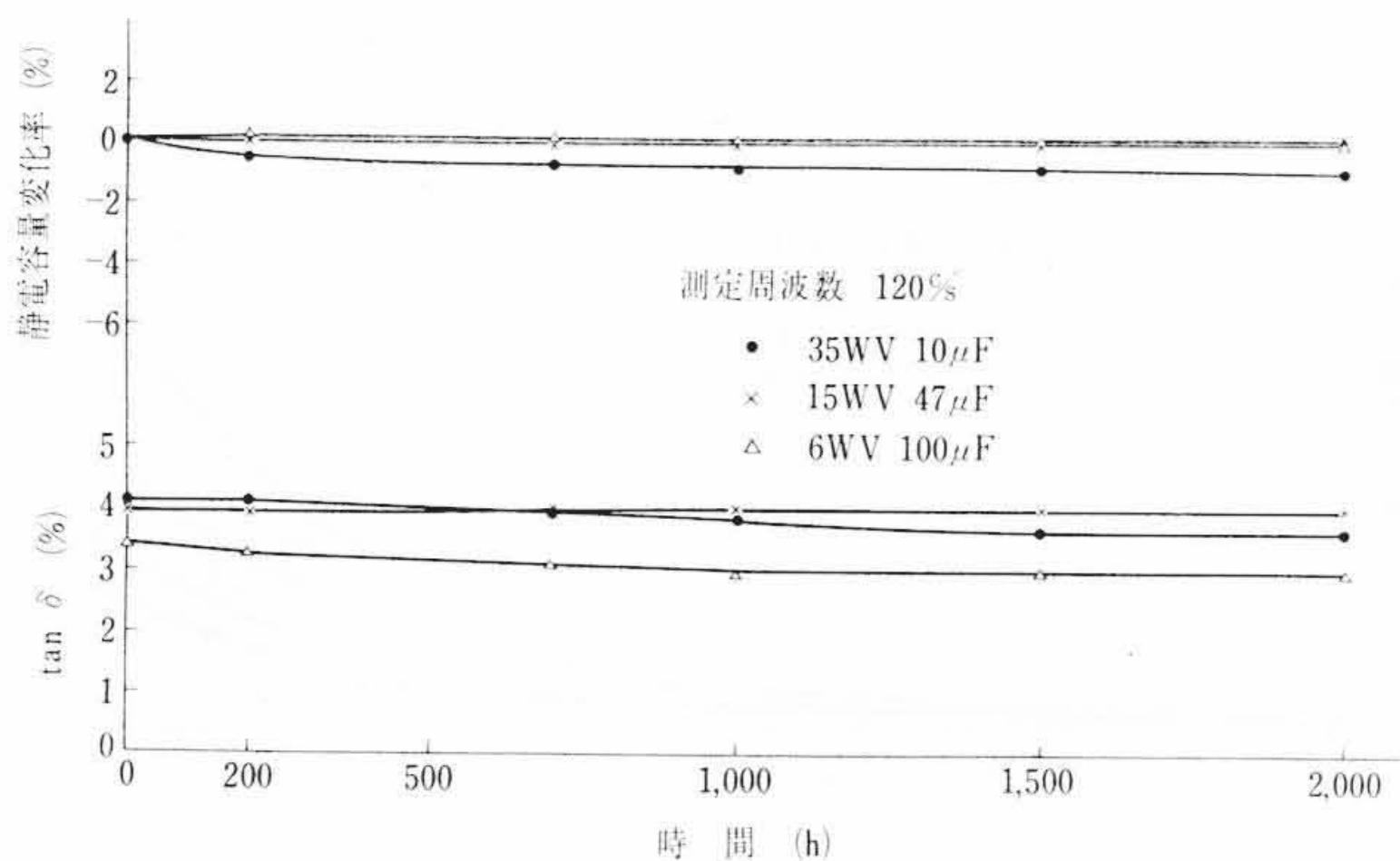


図 8 静電容量および $\tan \delta$ の寿命特性

(1) 静電容量

2,000 時間経過後でさえも静電容量の変化率は $\pm 3\%$ 以下である。一般に静電容量はきわめて徐々に減少する傾向にある。

(2) 損失

一般に損失は減少する傾向にあるが製造条件によって変化の状況は異なる。コンデンサ素子の密閉が不完全な場合には損失は比較的短時間の負荷で急激に増大する。

(3) 漏えい電流

漏えい電流はかなり長時間の試験に対して変化は少ないが、製造条件および化成電圧と使用電圧の比など設計によって変化の状況は異なってくる。

5. 焼結形タンタル固体コンデンサの交流特性

5.1 コンデンサ素子の構成とその複素インピーダンス

焼結形コンデンサ素子は、陽極酸化皮膜の静電容量およびそのコンダクタンスと多孔質の焼結体内部に含浸された二酸化マンガンの他の陰極物質の抵抗との分布回路を形成している^{(1)~(3)}。

筆者らの一人は、陽極酸化皮膜が p-i-n の半導体構造を有し、誘電緩和時間が拡散分布をすると考えて、その等価直列抵抗、静電容量、誘電正接をそれぞれ R_L 、 C_f および $\tan \delta_f$ とし、陽極酸化皮膜の界面および真性半導体の中間層の誘電緩和時間をそれぞれ τ_0 および τ_w として次式を誘導し、実測値とよく照合することを示した⁽⁴⁾。

$$\frac{R_f}{R_L} = \frac{\omega \tau_w \pi + 2 p \ln \frac{\tau_w}{\tau_0}}{2 (\omega \tau_w)^2 \left(1 + p \ln \frac{\tau_w}{\tau_0} \right)} \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\frac{C_0}{C_f} = \frac{\ln \omega \tau_w + p \ln \frac{\tau_w}{\tau_0}}{(1+p) \ln \frac{\tau_w}{\tau_0}} \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$\tan \delta_f = \frac{\omega \tau_w \pi + 2 p \ln \frac{\tau_w}{\tau_0}}{2 \omega \tau_w \left(\ln \omega \tau_w + p \ln \frac{\tau_w}{\tau_0} \right)} \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$\frac{\tan \delta_f}{\Delta C_f} = 0.682 + \frac{p \log_{10} \frac{\tau_w}{\tau_0}}{\omega \tau_w} \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここに、 R_L ：周波数 0 に外そうした R_f の値
 p ：半導体の構造パラメータ
 C_0 ：理想コンデンサと考えたときの陽極酸化皮膜の静電容量
 ΔC_f ：周波数比を 10 倍にとったときの C_f の変化率

これら陽極酸化皮膜のコンダクタンス、静電容量が焼結体の内部に均等に分布しているとして、含浸された陰極物質の比抵抗を ρ 、

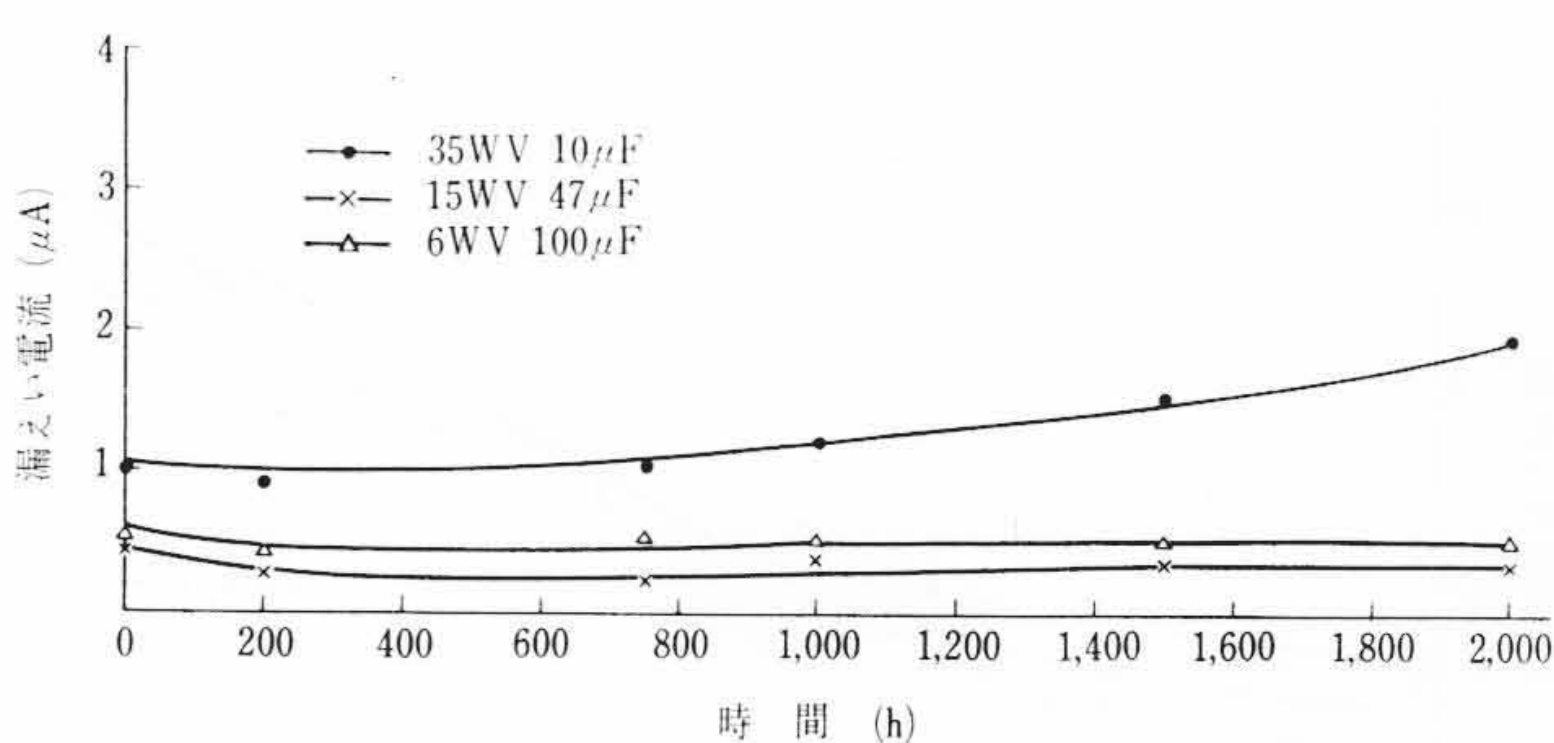


図 9 漏えい電流寿命特性

単位体積当たりのコンダクタンスおよび静電容量をそれぞれ G_{SP} 、 C_{SP} とおき、円柱形コンデンサと平板状コンデンサを区別するため、後者の関係式の番号の右肩に ' をつけてあらわせば、

$$\dot{Z} = \begin{cases} \frac{\rho}{2 \pi r L \xi} \cdot \frac{I_0(\xi r)}{I_1(\xi r)} \quad \dots\dots\dots (5) \\ \frac{\rho}{2 S \xi} \cdot \coth \frac{\xi l}{2} \quad \dots\dots\dots (5)' \end{cases}$$

が得られる。
 ここに、 $\dot{Z}$ ：コンデンサ素子の複素インピーダンス
 S ：平板状コンデンサの片面面積
 l ：平板状コンデンサの厚さ
 r ：円柱形コンデンサの半径
 L ：円柱形コンデンサの長さ
 $\xi = \{ (j \omega C_{SP} + G_{SP}) P \}^{\frac{1}{2}}$

5.2 コンダクタンスを省略した交流特性

陽極酸化皮膜のコンダクタンスが省略できる場合は、周波数低域における等価直列抵抗 R_0 は (5) (5)' 式より

$$R_0 = \begin{cases} \frac{\rho}{8 \pi L} \quad \dots\dots\dots (6) \\ \frac{\rho l}{12 S} \quad \dots\dots\dots (6)' \end{cases}$$

となり、その交流特性は計算の結果図 10, 11 のようになる。低域において $\tan \delta$ および等価直列抵抗 R の実測値が理論値とずれているのはコンダクタンスの影響を示している。

5.3 コンダクタンスを考慮した交流特性

いま、(5) (5)' 式において $\varphi = \arg \xi^2$ として、

$$\xi = k \left(\cos \frac{\varphi}{2} + j \sin \frac{\varphi}{2} \right) \text{ とおけば}$$

周波数低域においては、

$$\dot{Z} = \begin{cases} \frac{\rho}{2 \pi r L k} \left(\frac{2 \cos \varphi}{k r} + \frac{k r}{4} - j \frac{2 \sin \varphi}{k r} \right) \quad \dots\dots\dots (7) \\ \frac{\rho}{2 S k} \left\{ \frac{2 \cos \varphi}{k l} + \frac{k l}{3} \left(1 - \frac{\sin^2 \varphi}{2} \right) - j \frac{2 \sin \varphi}{k l} \right\} \quad \dots\dots\dots (7)' \end{cases}$$

となり、さらに

$$\varphi = \frac{\pi}{2} - \delta_f, \quad \frac{G_{SP}}{\omega C_{SP}} = \tan \delta_f, \quad 1 + \tan^2 \delta_f \simeq 1$$

の関係を考慮して計算すれば円柱形コンデンサ、平板状コンデンサともに等価直列抵抗を R 、静電容量を C として

$$R_e \dot{Z} = R = \frac{\tan \delta_f}{\omega C_f} + R_0 \quad \dots\dots\dots (8) (8)'$$

$$-I_m \dot{Z} = \frac{1}{\omega C} = \frac{\sin \varphi}{\omega C_f} \quad \dots\dots\dots (9) (9)'$$

が得られる。したがって

$$R = \frac{\tan \delta_f}{\omega C_f} + R_0 = R_f + R_0 \quad \dots\dots\dots (10) (10)'$$

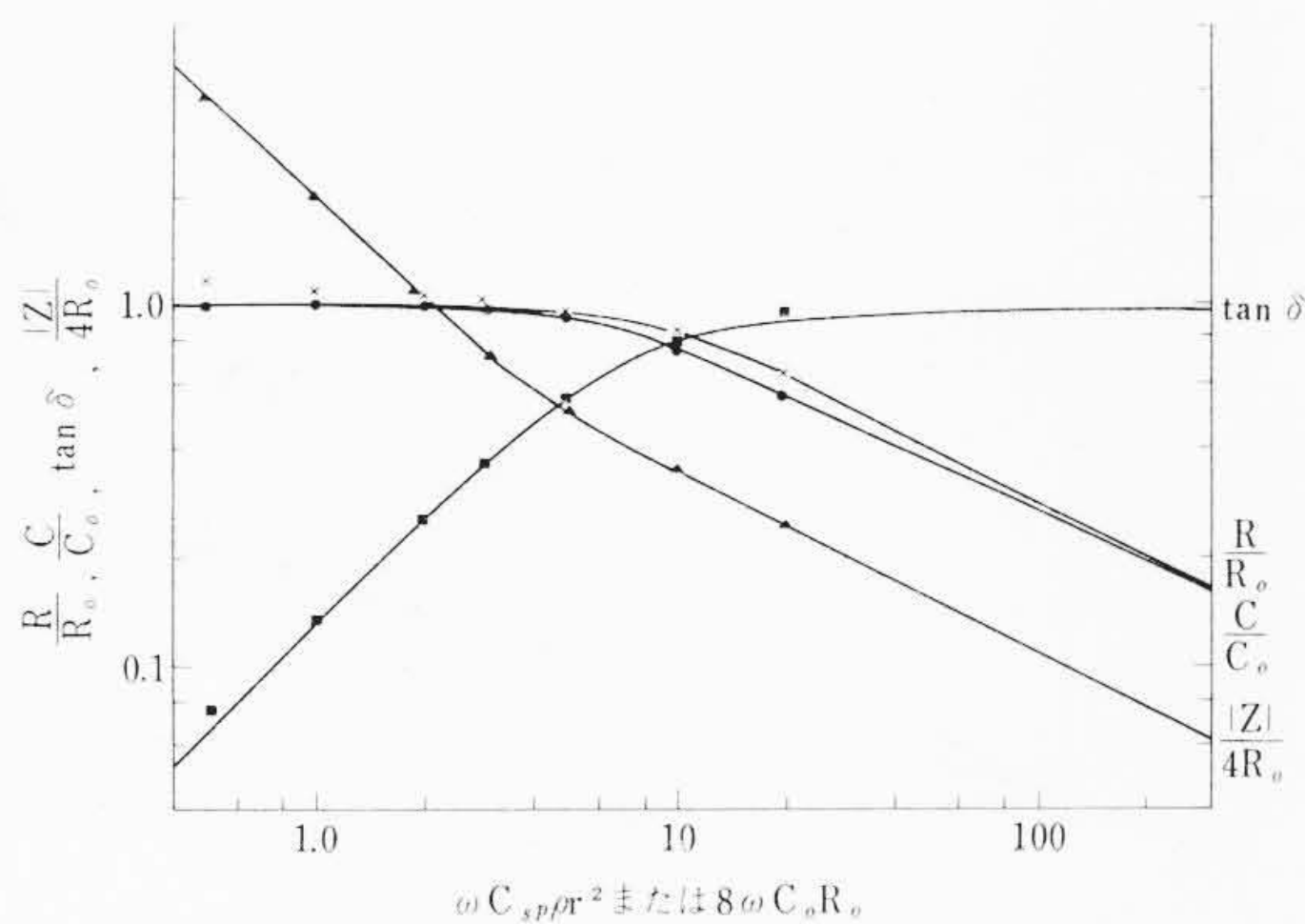


図10 コンダクタンスを省略した円柱形コンデンサ素子の交流特性

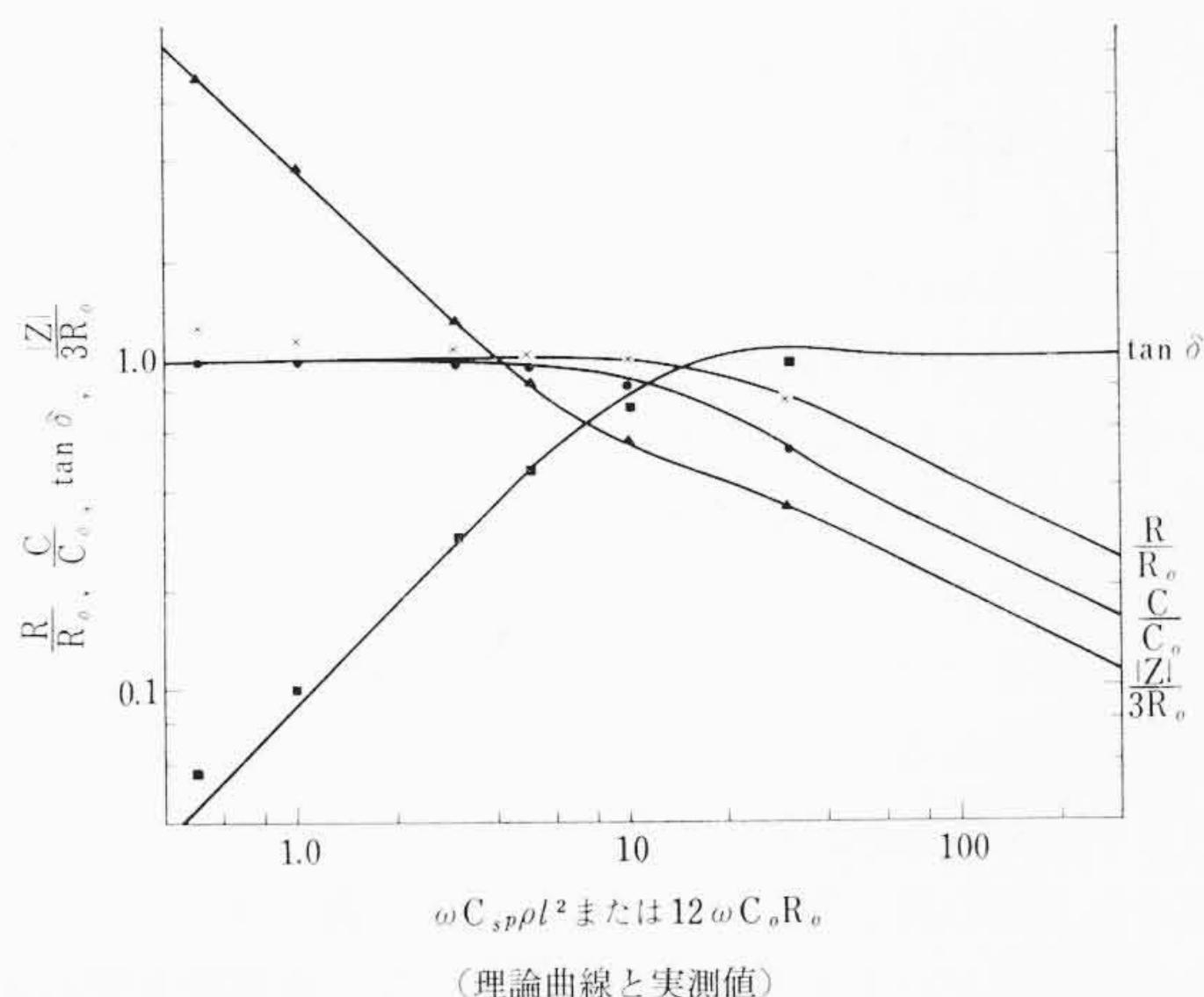


図11 コンダクタンスを省略した平板状コンデンサ素子の交流特性

$$C = C_f \quad \dots\dots\dots (11) \quad (11)'$$

$$\tan \delta = \tan \delta_f + \omega C_f R_0 \quad \dots\dots\dots (12) \quad (12)'$$

$$|Z| = \frac{1}{\omega C_f}, \quad (\omega^2 C_f^2 R_0^2 \ll 1) \quad \dots\dots\dots (13) \quad (13)'$$

が得られる。

すなわち、上式は周波数低域では、直列抵抗に R_0 を有し陽極酸化皮膜を誘電体とするコンデンサと等価であることを示している。

周波数高域においては

$$\dot{Z} = \begin{cases} \frac{\rho}{2\pi r L k} \left(\cos \frac{\varphi}{2} - j \sin \frac{\varphi}{2} \right) & \dots\dots\dots (14) \\ \frac{\rho}{2 S k} \left(\cos \frac{\varphi}{2} - j \sin \frac{\varphi}{2} \right) & \dots\dots\dots (14)' \end{cases}$$

となり、 $z = (\omega C_{sp} \rho)^{\frac{1}{2}} r$, $z^* = (\omega C_{sp} \rho / 2)^{\frac{1}{2}} l$ として

$$\frac{R}{R_0} = \begin{cases} \frac{2\sqrt{2}}{z} \left(1 + \frac{\tan \delta_f}{2} \right) = \left(\frac{1}{\omega C_f R_0} \right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{\tan \delta_f}{2} \right) & \dots\dots\dots (15) \\ \frac{3}{z^*} \left(1 + \frac{\tan \delta_f}{2} \right) = \left(\frac{3}{2\omega C_f R_0} \right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{\tan \delta_f}{2} \right) & \dots\dots\dots (15)' \end{cases}$$

$$\frac{C}{C_f} = \begin{cases} \frac{2\sqrt{2}}{z} \left(1 - \frac{\tan \delta_f}{2} \right)^{-1} = \left(\frac{1}{\omega C_f R_0} \right)^{\frac{1}{2}} \left(1 - \frac{\tan \delta_f}{2} \right)^{-1} & \dots\dots\dots (16) \\ \dots\dots\dots & \dots\dots\dots \end{cases}$$

$$\frac{C}{C_f} = \begin{cases} \frac{2}{z^*} \left(1 - \frac{\tan \delta_f}{2} \right)^{-1} = \left(\frac{2}{3\omega C_f R_0} \right)^{\frac{1}{2}} \left(1 - \frac{\tan \delta_f}{2} \right)^{-1} & \dots\dots\dots (16)' \\ \dots\dots\dots & \dots\dots\dots \end{cases}$$

$$\tan \delta = \frac{1 + \tan \frac{\delta_f}{2}}{1 - \tan \frac{\delta_f}{2}} \simeq 1 + \tan \delta_f \quad \dots\dots\dots (17) \quad (17)'$$

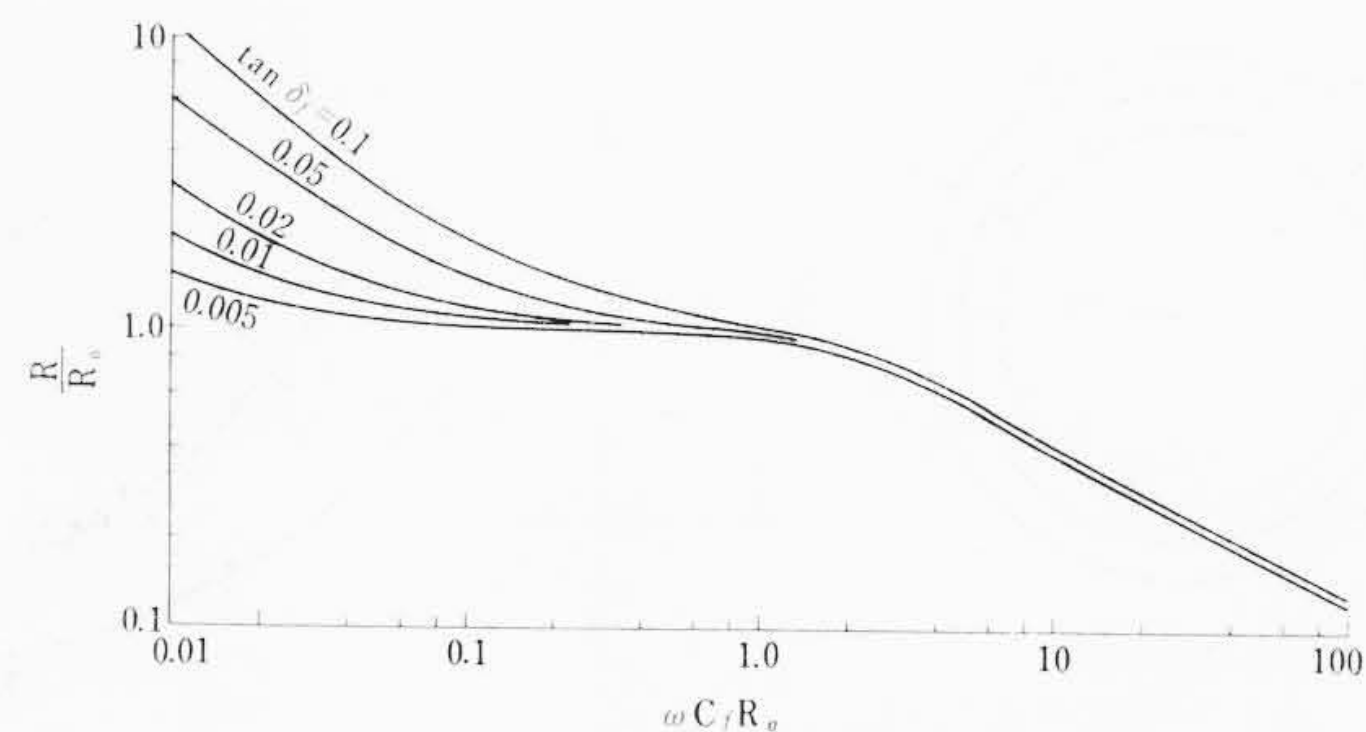


図12 $\tan \delta_f$ をパラメータとした円柱形コンデンサ素子の等価直列抵抗

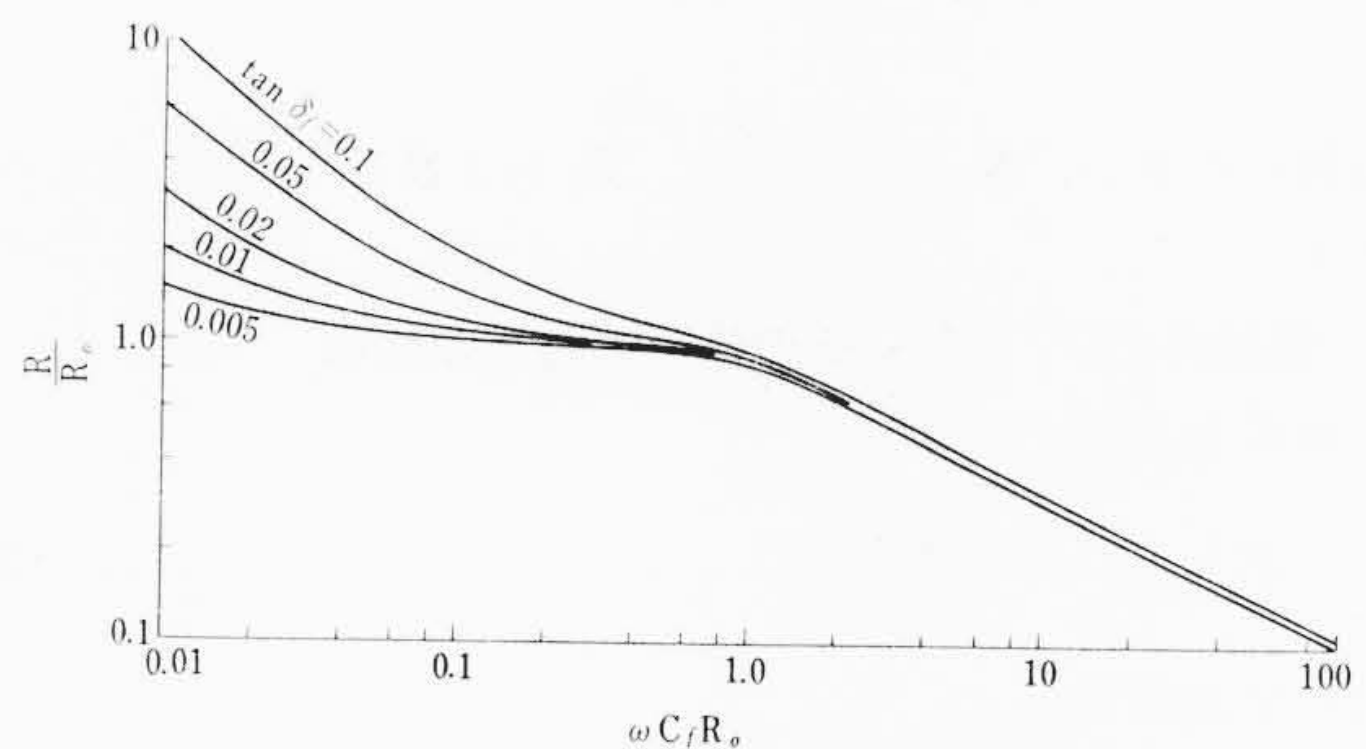


図13 $\tan \delta_f$ をパラメータとした平板状コンデンサ素子の等価直列抵抗

$$\frac{|Z|}{R_0} = \begin{cases} \frac{4}{z} = \left(\frac{2}{\omega C_f R_0} \right)^{\frac{1}{2}} & \dots\dots\dots (18) \\ \frac{3\sqrt{2}}{z^*} = \left(\frac{3}{\omega C_f R_0} \right)^{\frac{1}{2}} & \dots\dots\dots (18)' \end{cases}$$

が得られ、コンダクタンスが省略できる場合の関係式は (7) ~ (18)' の各式に $\varphi = \pi/2$, $\tan \delta_f = 0$, $R_f = 0$, $C_f = C_0$ とおけば容易に求まる。また、図10, 11の横軸の $\omega C_0 R_0$ を $\omega C_f R_0$ とおきかえ $\tan \delta_f$ の補正をすればコンダクタンスのある場合のコンデンサ素子の交流特性が得られる。図12, 13は $\tan \delta_f$ をパラメータとした円柱形および平板状コンデンサの等価直列抵抗を示したものである。

タンタルコンデンサにおいては $\tan \delta_f$ は通常5%以下であるからコンダクタンスの影響は低域における等価直列抵抗, $\tan \delta$ を除いては省略して差支えない。一般の焼結形タンタルコンデンサはここ解析したコンデンサ素子と素子外の抵抗, およびリード線その他の微小インダクタンスが加わったものであるから、その交流特性もこれらが合成されたものとして容易に求めることができる。

6. 焼結体の解析

焼結体の内部に分散する空げきが、電気的には小孔の集合体と等価であると仮定し、交流特性の解析結果を応用して、電気的有孔度(空げき率)より小孔の径および Tortuosity を算出した⁽⁷⁾。

6.1 電気的有孔度 (P_e)

$$P_e = \frac{\rho_0}{\rho} = \frac{P_0}{q} \quad \dots\dots\dots (19)$$

ここに、 ρ_0 : 陰極導電物質自体の比抵抗

ρ : コンデンサ R_0 のより求めた比抵抗

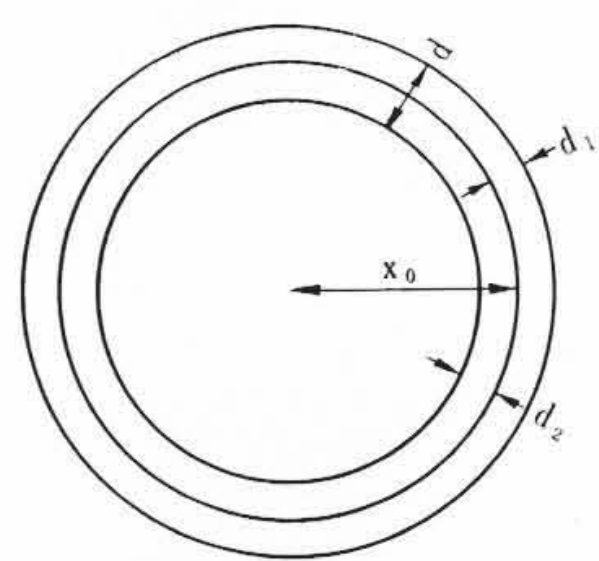
P_0 : 有孔度 (空げき率)

q : Tortuosity

(6) (6)' 式の関係より

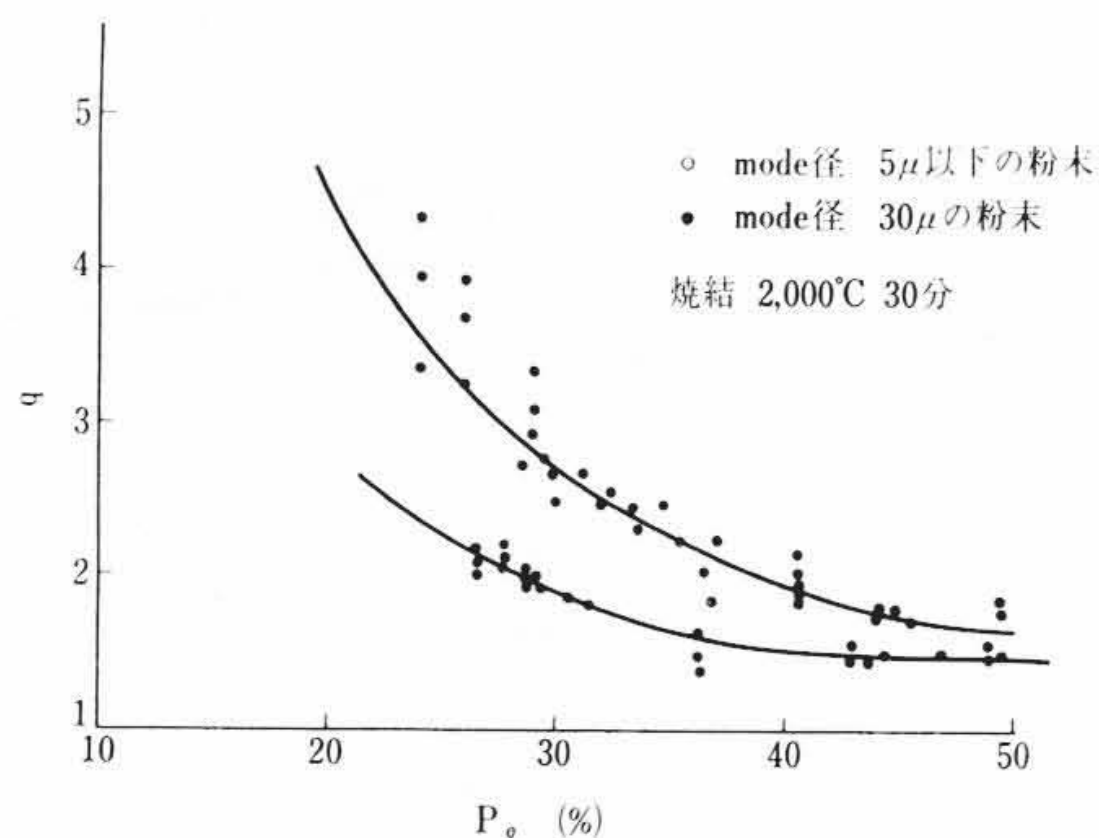
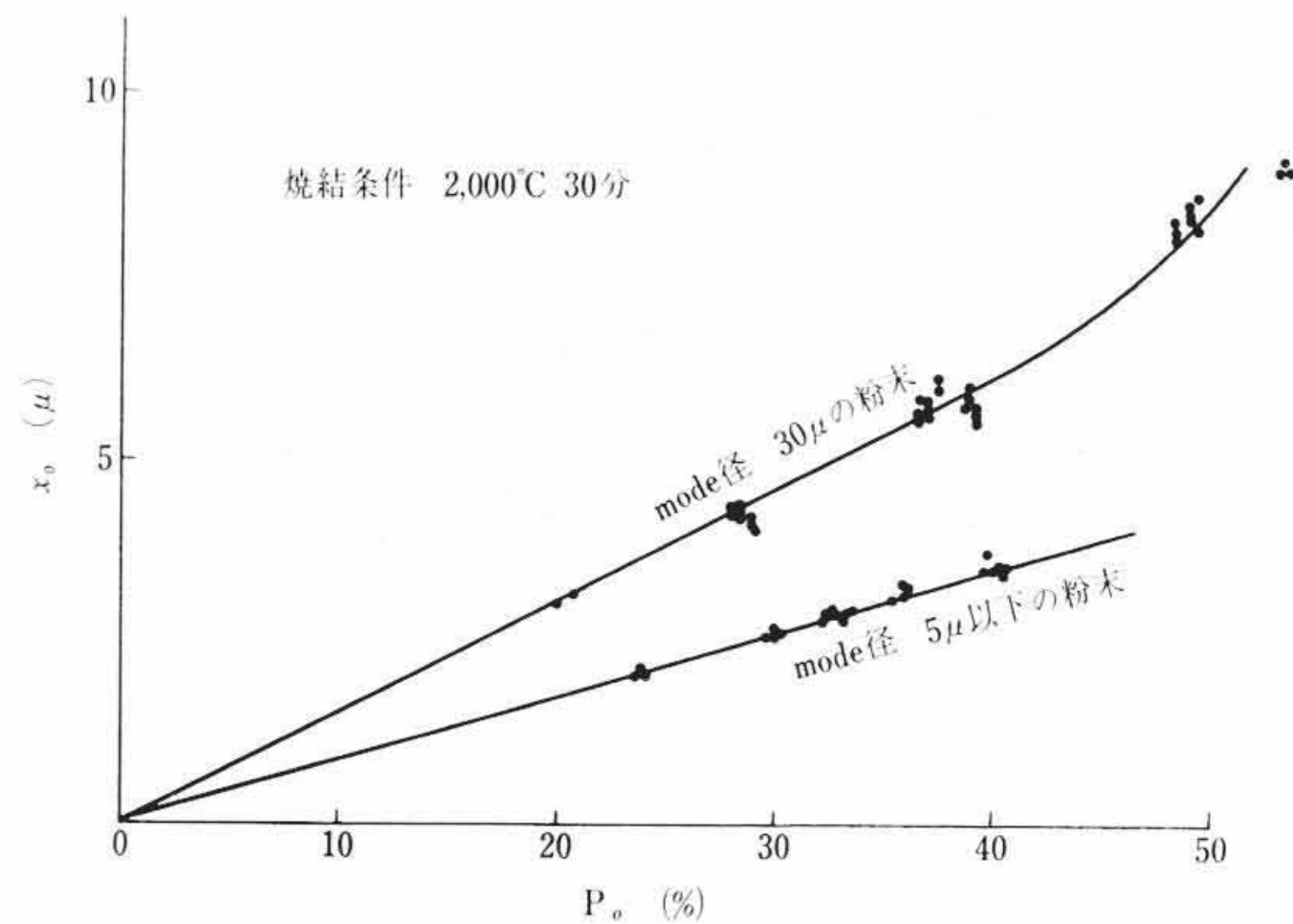
$$P_e = \frac{\rho_0}{8\pi R_0 L} \quad \dots\dots\dots (20)$$

$$P_e = \frac{\rho_0 l}{12 R_0 S} \quad \dots\dots\dots (20)'$$



d : 酸化皮膜の厚さ
 d_1 : x_0 より外側に生成された酸化皮膜の厚さ
 d_2 : x_0 より内側に生成された酸化皮膜の厚さ
 x_0 : 化成前の小孔半径

図14 化成による小孔の変化

図15 焼結体の有孔度 P_0 と Tortuosity q の関係図16 焼結体の有孔度 P_0 と小孔半径 x_0 の実験値

焼結体の形状と、 R_0 が求まれば、 P_e および q を容易に求めることができる。

6.2 焼結体の P_e と孔径その他の要因との関係

焼結体の有孔度 P_0 は、

$$P_0 = \frac{n\pi(x_0 - d_2)^2 L_e}{V} \quad (21)$$

小孔の全表面積 S_0 は、

$$S_0 = 2n\pi x_0 L_e \quad (22)$$

ここに、 n : 小孔の数

d_2 : x_0 より内側の酸化皮膜の厚さ

x_0 : 小孔の平均半径

V : 焼結体の体積

L_e : 小孔の長さ

ここで、化成による小孔の半径の変化を図14に示し、このときの変化率をとすると、

$$\xi = \frac{d_1 + d_2}{x_0} = \frac{d}{x_0} \quad (23)$$

$$\xi_2 = \frac{d_2}{x_0} \quad (24)$$

ここに、 d : 酸化皮膜全体の厚さ

d_1 : x_0 より外側の酸化皮膜の厚さ

$$\therefore P_0 = \frac{s_0(1 - \xi_2)^2 x_0}{2V} \quad (25)$$

コンデンサの静電容量値から求める表面積を s とすると、

$$s = \frac{CV_f}{k\eta} \quad (26)$$

ここに、 V_f : 化成電圧

η : 面積効率

(26)式を(25)式に代入し

$$P_0 = \frac{CV_f(1 - \xi_2)^2 x_0}{k\eta 2V} \quad (27)$$

$P_e = P_0/q$ であるから

$$P_e = \frac{CV_f(1 - \xi_2)^2 x_0}{k\eta 2Vq} \quad (28)$$

コンデンサ用焼結体では、小孔の半径 x_0 に対して、酸化皮膜の厚さ d_2 が無視できるので、 $\xi_2 = 0$, $\eta = 1$ として

$$P_e = \frac{CV_f x_0}{2V} \quad (29)$$

の簡単な式が得られる。

6.3 コンデンサ用焼結体の x_0 および q

コンデンサ用として使用されているタンタル粉末、2種類（粒度の異なるもの）により、焼結体を試作、 x_0 および q を求めた結果を図15, 16に示す。

図より、小孔の Tortuosity は、粒度の細かいほど大きく空けきの形態が複雑であることを示しており、特に有孔度30%以下より影響が大きい。 x_0 の値は、粉末の粒度および、有孔度により異なるのは当然であり他の測定方法により求められた値とほぼ一致する。

本法によれば、いままで測定できなかった、金属粉末焼結体中の空けきの形態を知ることができ、非破壊法であることから、焼結の過程なども検討でき、粉末冶金への応用も考えられる。

7. 結 言

焼結形タンタル固体電解コンデンサの構造、特性について概説し、さらに、従来明確にされていなかった交流特性、電極となる焼結体の構造と特性の関係について述べたが、現在焼結形タンタル固体電解コンデンサは他の電解コンデンサより信頼度、特性ともにすぐれているので、電子機器のトランジスタ化が進むにつれて、その使用量はますます増大するものと考えられる。

参 考 文 献

- (1) 西谷: 電学会東京支部大 143 (昭 37)
- (2) 西谷: 日立評論 46, 1187 (39-7)
- (3) 西谷: コンデンサ評論 18, 664 (1965)
- (4) 西谷: 電気化学協会第29回大会講演要旨集 A104 (昭 37)
- (5) 西谷: 電学会連大 416 (昭 37)
- (6) J. Vergnolle: J. Electro chem. Soc. 111, 799 (1964)
- (7) 西谷, 高井: 電学会連大 238 (昭 40)