

マイクロモジュール用タンタルコンデンサの交流特性

A. C. Properties of Microelement Tantalum Solid Electrolytic Capacitors

西 谷 邦 雄*
Kunio Nishitani

内 容 梗 概

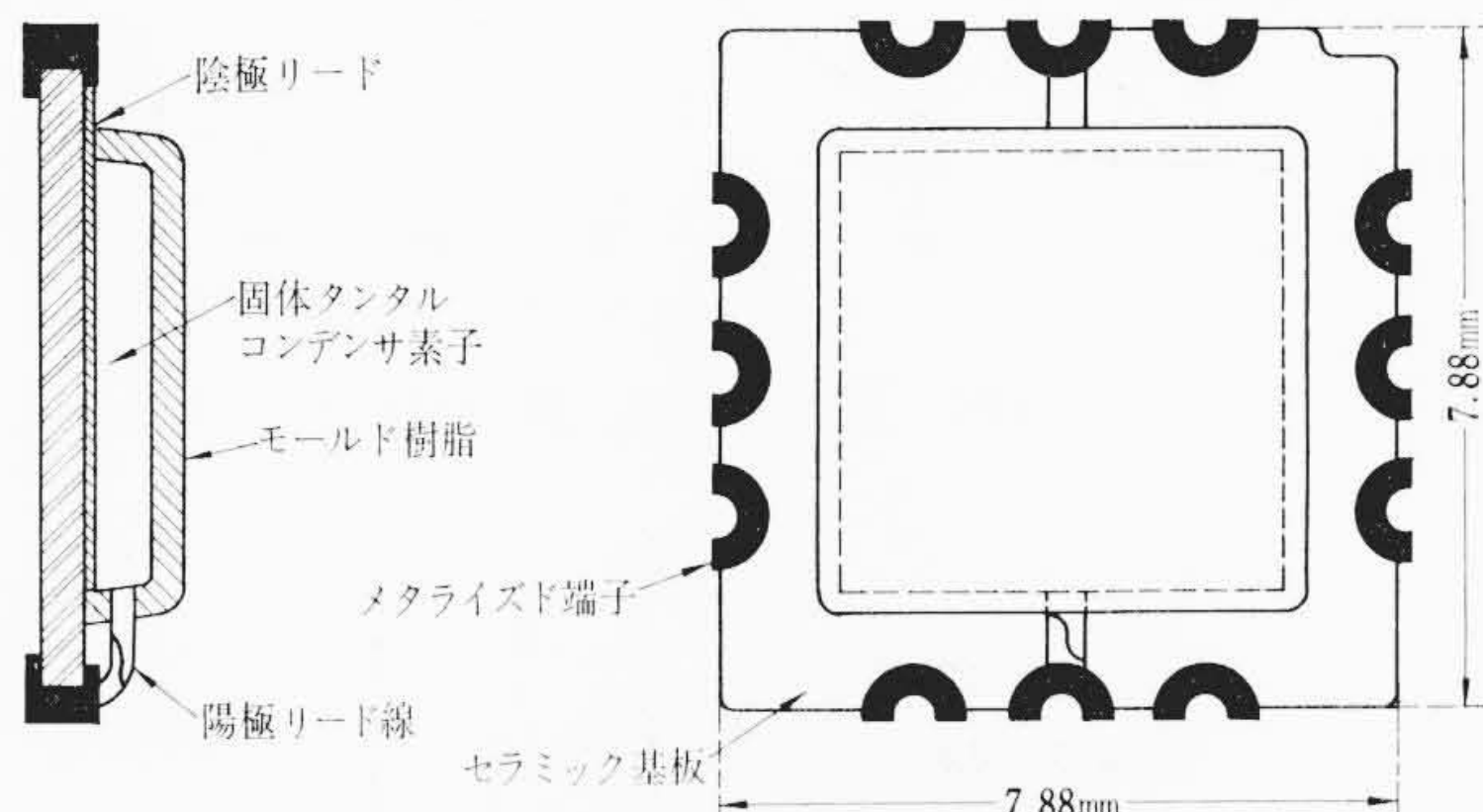
マイクロモジュール用タンタルコンデンサの構造とおもな電気特性を紹介し、陽極酸化皮膜を半導体複合層と考え、コンデンサ素子の構造に起因する C-R 分布回路の特性をあわせて、コンデンサの基本的な交流特性を明らかにした。

1. 緒 言

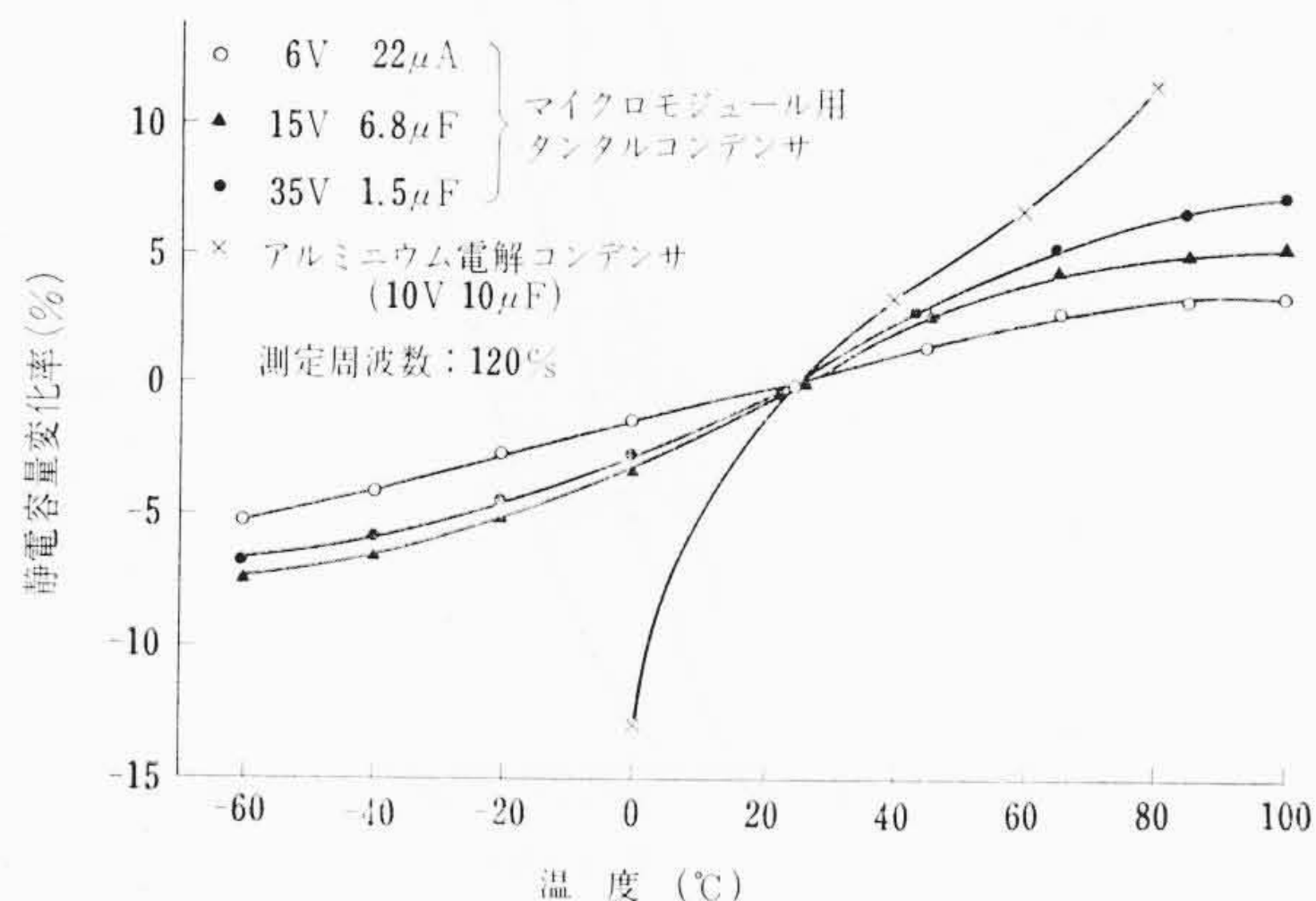
低周波を含む回路ではマイクロモジュールにおいても、トランジスタの結合用および共振回路用のコンデンサとして $1\mu\text{F}$ 以上の比較的大きな静電容量が必要である。しかし従来のアルミニウム電解コンデンサでは、形状が大きすぎ電解液ペーストを使用する関係で温度特性その他の電気特性も回路上の要求を満たすことができず、安定性も不十分で電解液の漏れの心配もあって信頼性が低い。小形で信頼性が要求されるマイクロモジュール用の大容量コンデンサとしては現在のところもっぱら電解液ペーストを含まない焼結形固体タンタルコンデンサが使用されている。

焼結形固体タンタルコンデンサは電解コンデンサの一種として扱われているが従来の電解コンデンサの概念とは違って金属はくのかわりに、高純度タンタル粉末の多孔質真空焼結体を用い、その陽極酸化皮膜を誘電体として利用し、無機固体半導体の二酸化マンガンを含浸して陰極としたもので、液状のものをいっさい含まず、従来のアルミニウム電解コンデンサより小形で、電気特性も安定性も飛躍的に向上し現在のところ最も信頼度の高いコンデンサの一つとなっている。しかしこの種のコンデンサは開発後日が浅く、漏れ電流、静電容量、 $\tan\delta$ 、インピーダンスなどの特性も従来のコンデンサとは多少異なっており、それらの諸特性と構造との関係、ならびに特性相互間の関連について不明な点が多い。

筆者はマイクロモジュール用タンタルコンデンサを造る立場からこれらの電気特性と構造および製作条件との関係を検討してきたが、そのうちマイクロモジュール機器設計の参考になるとと思われる交流特性について報告する。



第1図 マイクロモジュール用タンタルコンデンサの構造



第2図 静電容量—温度特性

2. マイクロモジュール用タンタルコンデンサの概要

2.1 構 造

通信機用固体タンタルコンデンサには一般に円柱形の焼結体を使用するが、マイクロモジュールでは小形を要求されるため、厚さ1mm以下の平板状の焼結体を用いる。コンデンサ素子は他のマイクロモジュール部品と同様に7.88mm角のセラミック基板にマウントし樹脂で固定される。

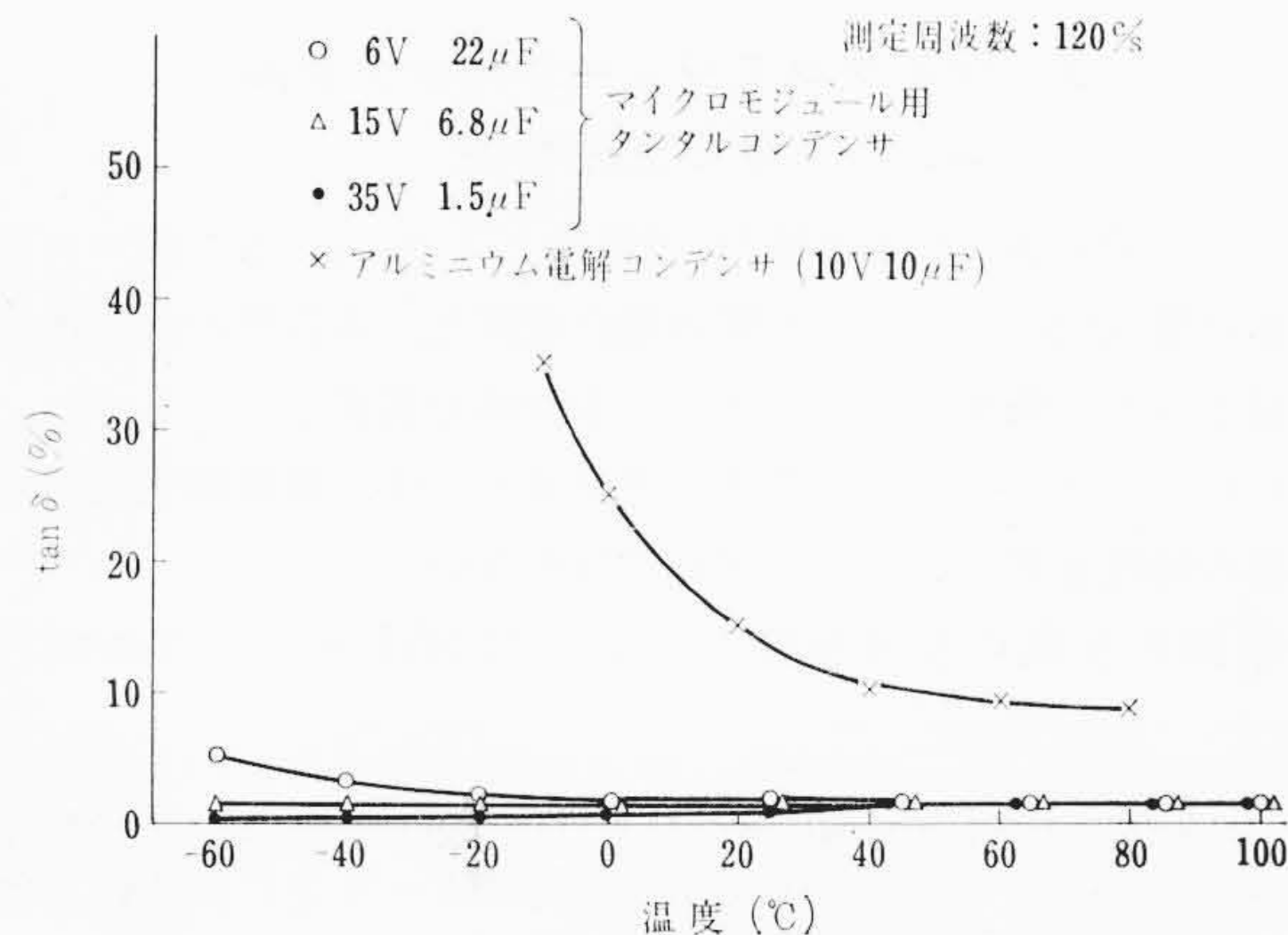
第1図に角形焼結体を用いたマイクロモジュール用タンタルコンデンサの構造を示す。

2.2 おもな電気特性

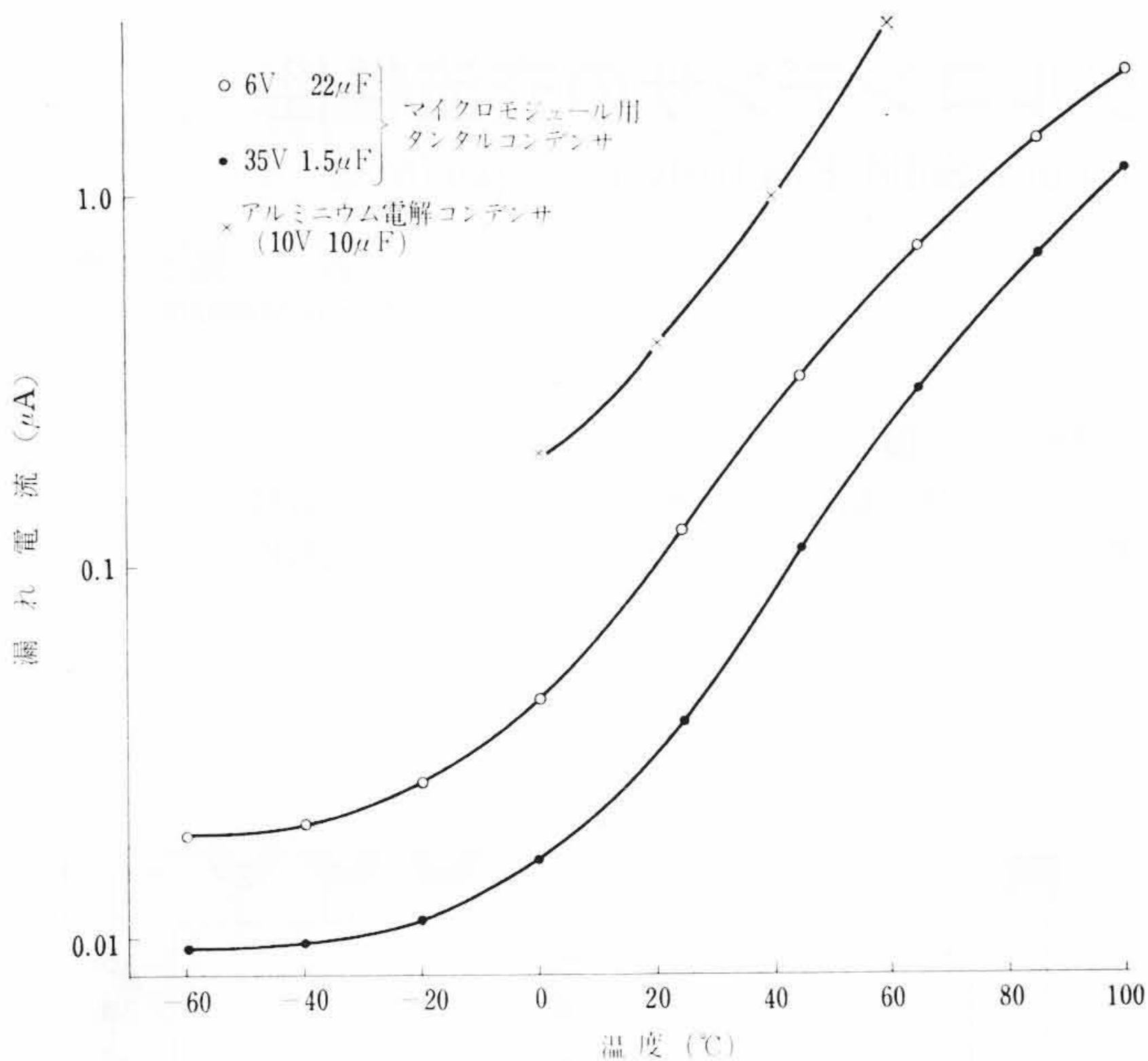
静電容量、 $\tan\delta$ 、漏れ電流およびインピーダンス特性を第2～7図に、負荷寿命特性を第8図に示す。

小形化による特性劣化はなく、アルミニウム電解コンデンサに比

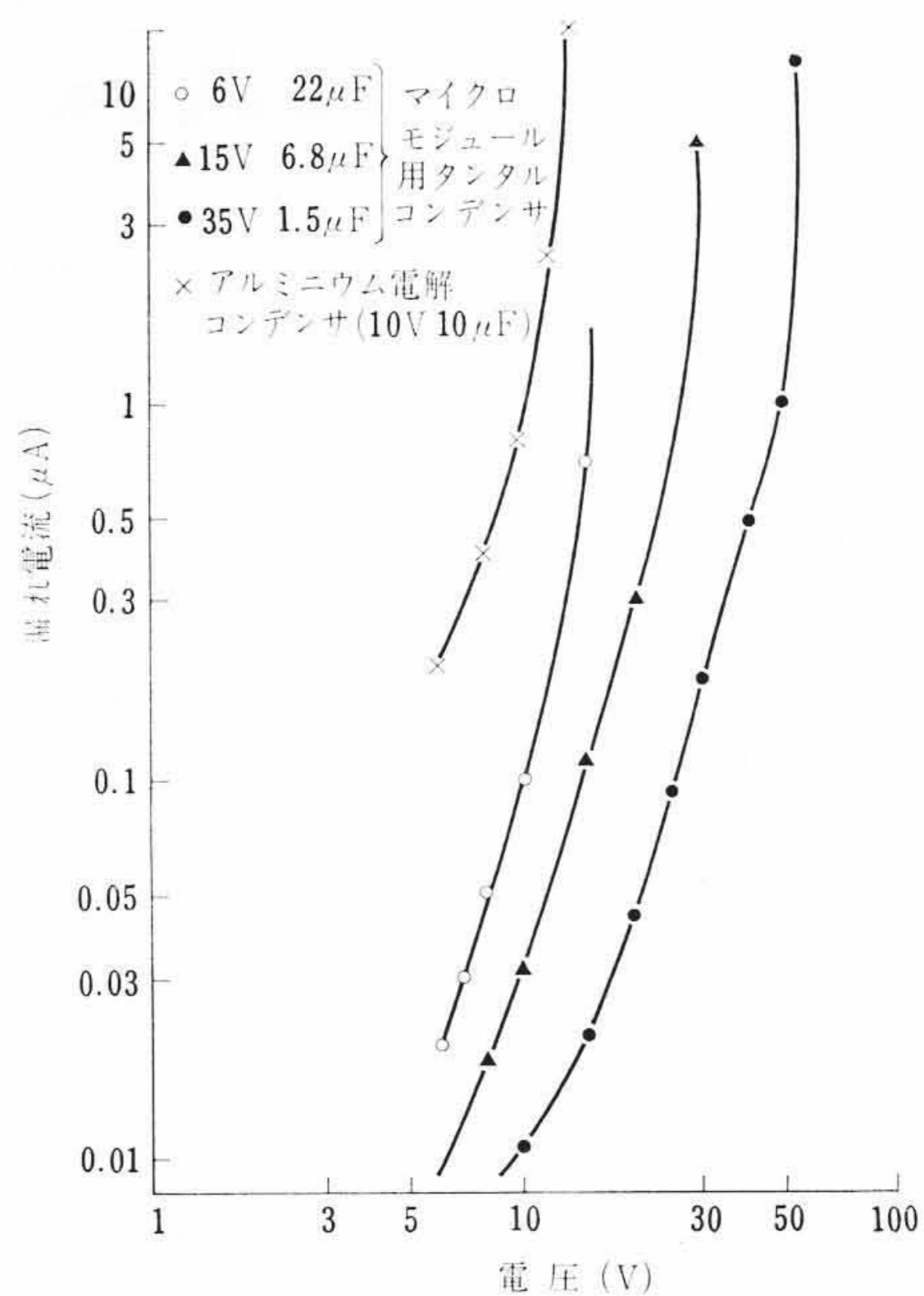
* 日立製作所日立研究所



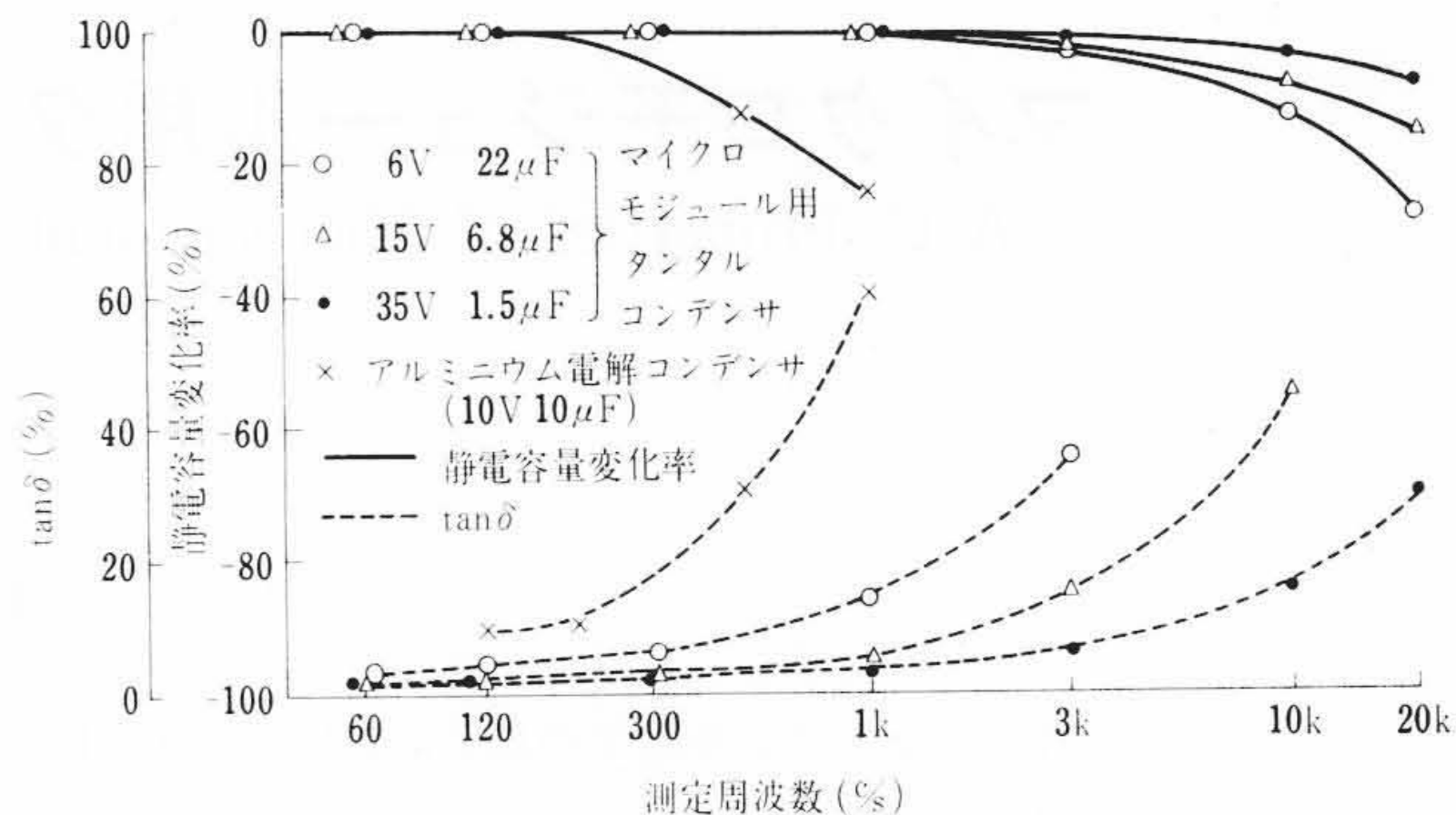
第3図 $\tan\delta$ —温度特性



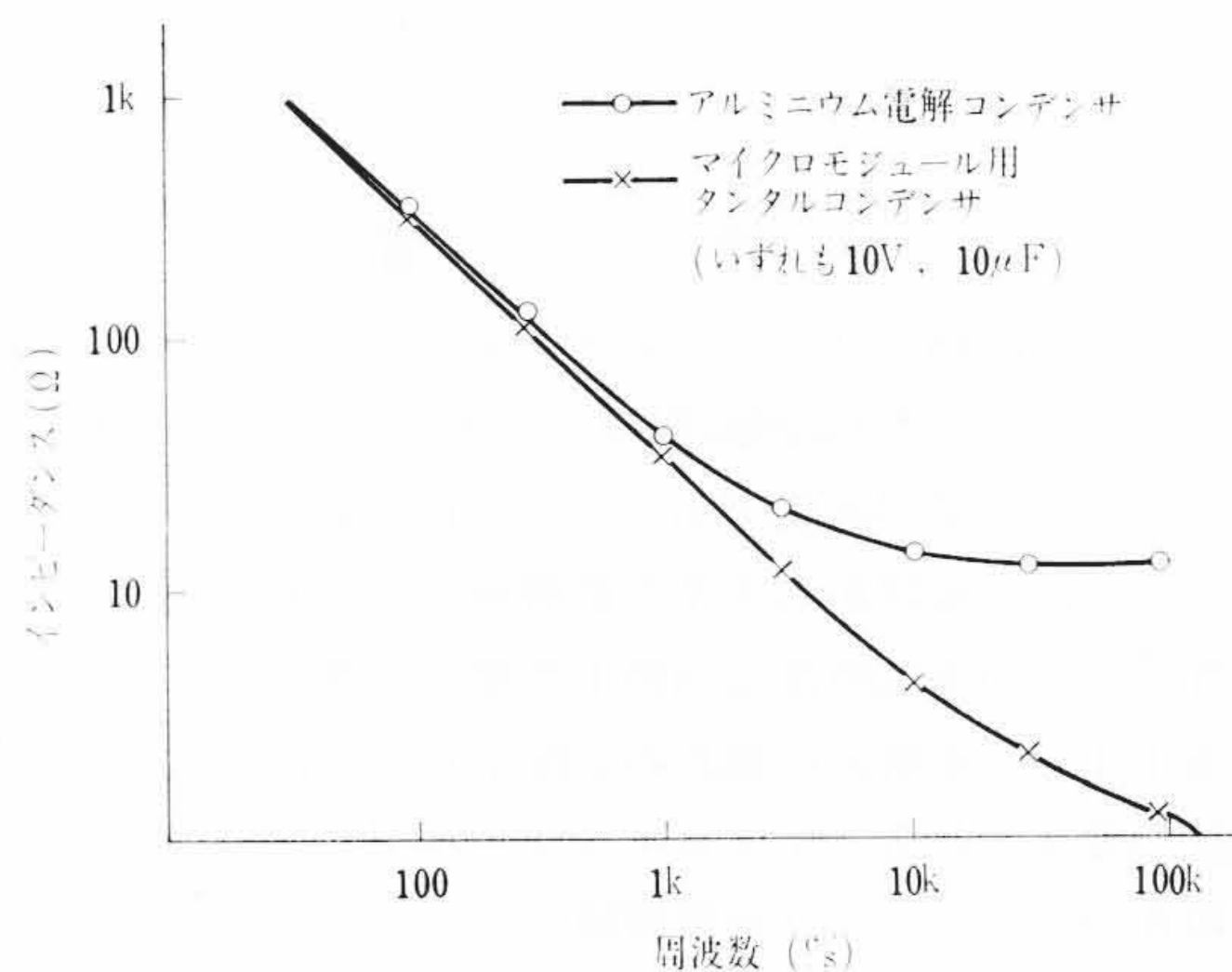
第4図 漏れ電流—温度特性



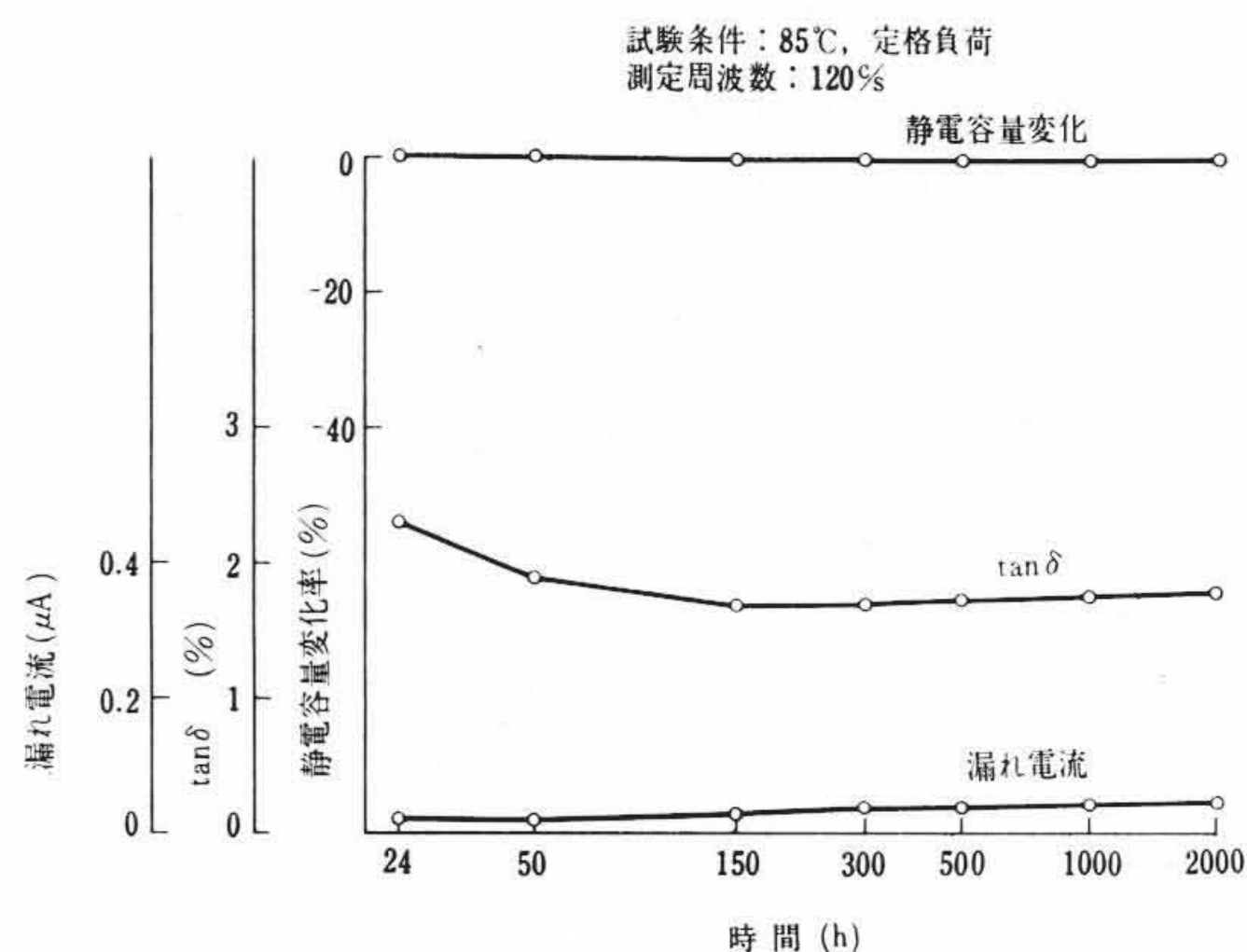
第5図 漏れ電流—電圧特性



第6図 静電容量および $\tan \delta$ の周波数特性



第7図 インピーダンス—周波数特性



第8図 コンデンサの寿命特性の一例 (15 V 6.8 μ F)

較してすぐれている。

3. マイクロモジュール用タンタルコンデンサの交流特性

タンタル焼結体の化成皮膜*を誘電体として用いるこのコンデンサ素体は電気的にはタンタル陽極酸化皮膜と、多孔質の焼結体内部に含浸された二酸化マンガンの分布回路を構成している。

したがってコンデンサの特性を究明するには、陽極酸化皮膜と分布回路の特性を明らかにしなければならない。

陽極酸化皮膜の交流特性については McLean⁽⁵⁾, Young⁽⁶⁾,

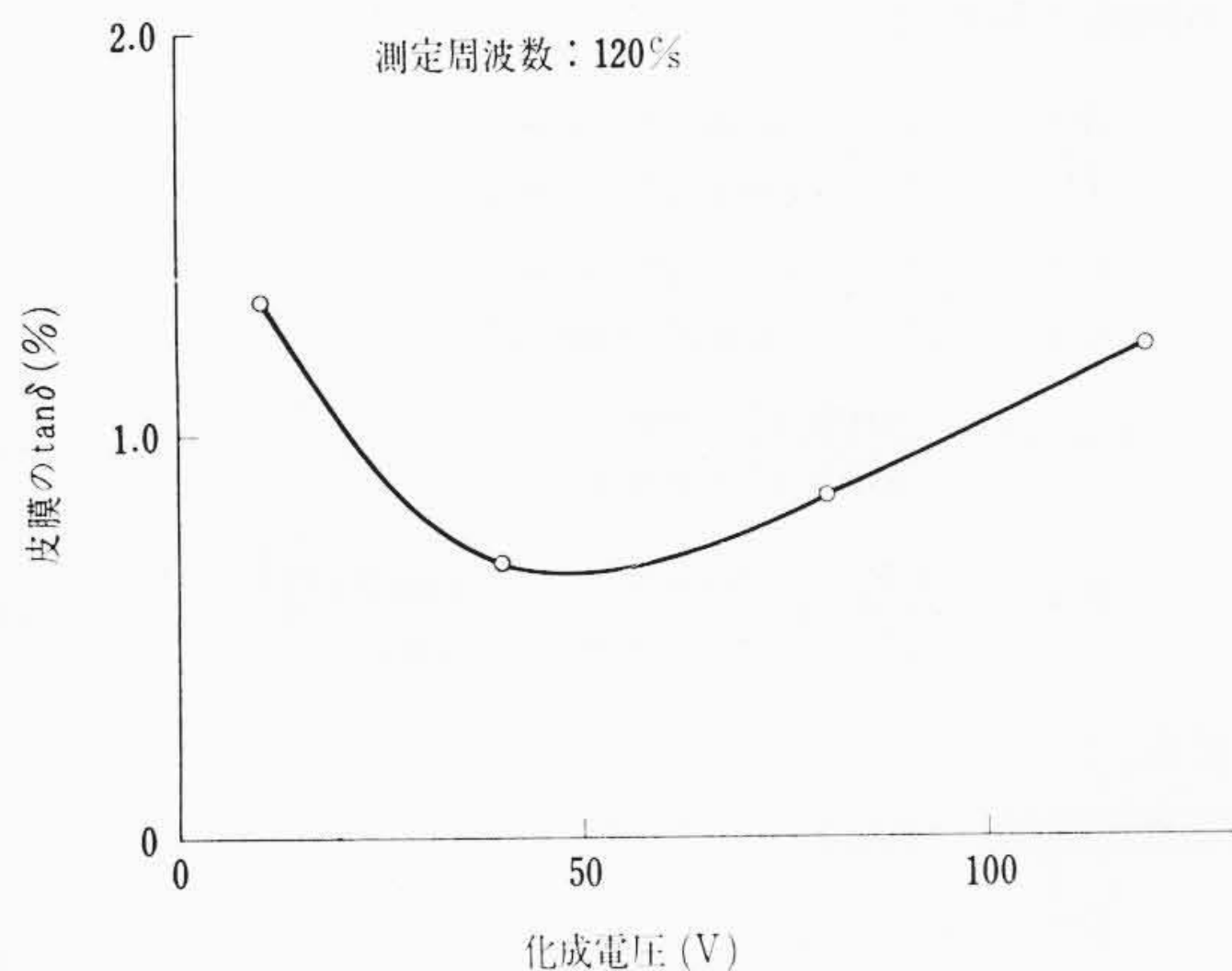
* アルミニウム、タンタル、チタン、ニオブなどの金属を適当な電解液中で陽極酸化を行なえば、表面にその金属の酸化皮膜を生ずる。このように陽極酸化によって生じた皮膜を化成皮膜印加電圧を化成電圧と呼んでいる。またこの操作を化成と呼んでいる。

Winkel⁽⁷⁾ 氏らの文献があるがいずれも不備で、その交流特性を完全には説明することができなかった。一方、焼結体を分布回路として扱った例は見当たらない。

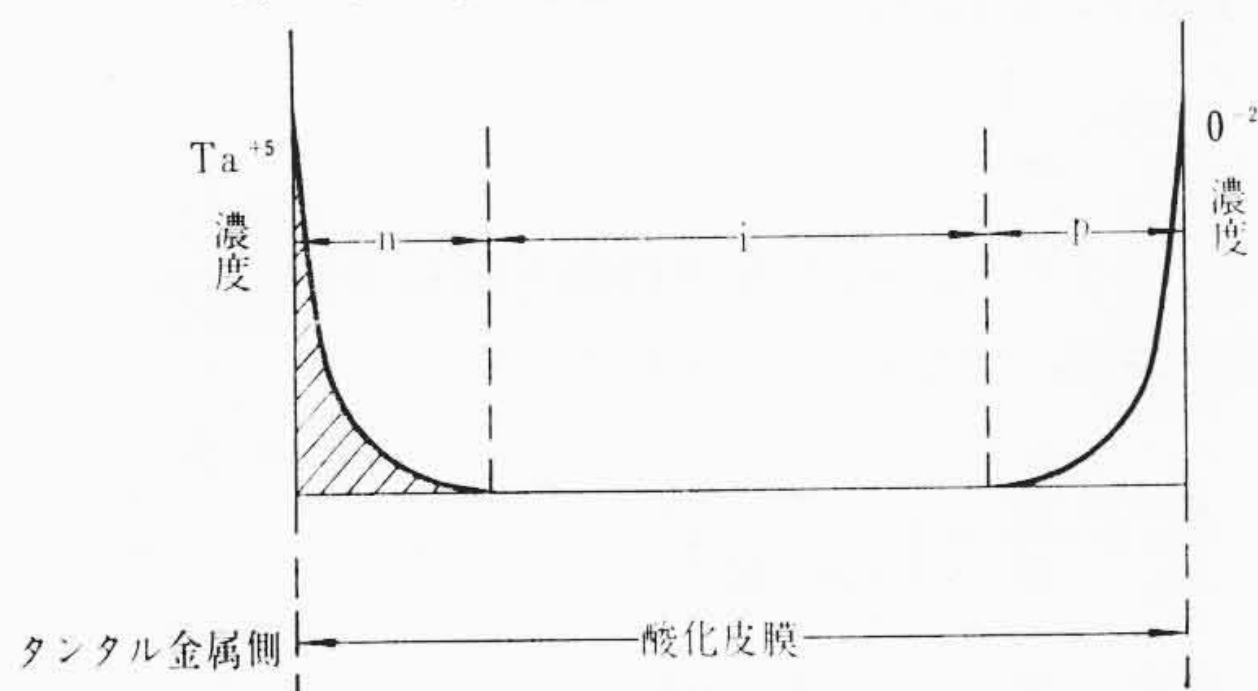
筆者は Young 氏同様に、陽極酸化皮膜の半導体構造に基礎をおいて、皮膜の交流特性の解明を試みるとともに、焼結体を分布回路として扱い、マイクロモジュール用タンタルコンデンサ交流特性を明らかにした。

3.1 タンタル陽極酸化皮膜の構造

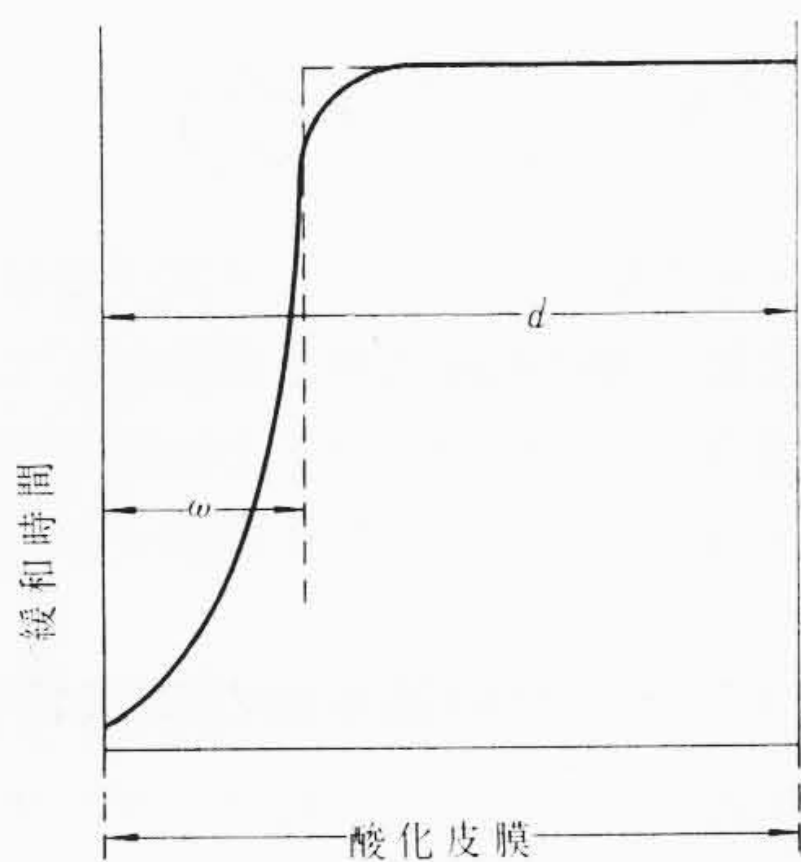
タンタル陽極酸化皮膜の $\tan \delta$ はアルミニウムの場合と同様に化成電圧によって変化する。第9図は直列抵抗分を含まないタンタルの陽極酸化皮膜のみの $\tan \delta$ と化成電圧の関係を示したものである。酸化皮膜の厚さは化成電圧に比例する。皮膜が均一な構造であれば $\tan \delta$ は膜厚に無関係なはずであるが、これが化成電圧によって変化していることは、皮膜の構成が不均一であることを示唆している。また、タンタルの陽極酸化皮膜はアルミニウムと同様に、皮膜自体に整流作用がある。このことは皮膜の内部に非対称の半導体



第9図 化成電圧と皮膜の $\tan \delta$



第10図 陽極酸化皮膜中の不純物の分布模型



第11図 陽極酸化皮膜中の緩和時間分布模型

障壁が存在することを示している。

Schulte 氏⁽⁸⁾はアルミニウム陽極酸化皮膜のインピーダンス測定により、Haring 氏⁽⁹⁾は湿式アルミニウム電解コンデンサの整流特性より、また、Sasaki 氏⁽¹⁰⁾はタンタル陽極酸化皮膜の半導体特性より、いずれも皮膜内部の p-i-n 接合を提唱している。

第10図は p-i-n 接合をもつタンタル酸化皮膜を模型的に示したものである。すなわち、タンタル金属に接する部分が Ta^{+5} 過剰で n 形、表面が吸着酸素による O^{-2} 過剰で p 形、中間部が化学量論的な Ta_2O_5 で i 形になって p-i-n 接合を形成していると考えられる。

3.2 陽極酸化皮膜の交流特性⁽²⁾⁽³⁾

このようにタンタルの陽極酸化皮膜は Ta^{+5} および O^{-2} の拡散層と中間部の真性半導体層との複合層で形成されていると考えられているが、複合層としての交流特性は扱われていない。拡散層は皮膜の両側にあるが、インピーダンスを扱うときは、等価的に片側に集中して存在すると見なすことができる。したがって、いま、第11図のように皮膜の厚さを d 、拡散層の厚さを ω とし、界面の誘電緩和時間を τ_0 、界面よりの距離を y とし、拡散層の誘電緩和時間 τ の分布を指数関数

$$\tau = \tau_0 \exp \alpha y \quad (\alpha \text{ は定数}) \quad (1)$$

で近似すれば、 $\hat{Z}$ を皮膜の複素インピーダンスとして

$$\hat{Z} = \frac{1}{\kappa A} \int_0^d \frac{\tau}{1 + (\omega \tau)^2} dy + \frac{1}{j\omega \kappa A} \int_0^d \frac{(\omega \tau)^2}{1 + (\omega \tau)^2} dy \quad (2)$$

ここに $\kappa = \frac{\epsilon}{4\pi}$

ϵ : 皮膜の誘電率

A : 皮膜の表面積

皮膜の等価直列抵抗、静電容量および $\tan \delta$ をそれぞれ R_f , C_f および $\tan \delta_f$ とし、

$$p = \frac{d - \omega}{\omega}, \quad R_{L0} = \frac{\tau_w d \left(1 + p \ln \frac{\tau_w}{\tau_0}\right)}{\kappa A (1 + p) \ln \frac{\tau_w}{\tau_0}}, \quad C_0 = \frac{\kappa A}{d}$$

とおけば、 τ_w を真性半導体層の誘電緩和時間として

$$\frac{R_f}{R_L} = \frac{\tan^{-1} \left\{ \frac{\omega \tau_w}{1 + (\omega \tau_0)(\omega \tau_w)} \right\}}{\omega \tau_w \left(1 + p \ln \frac{\tau_w}{\tau_0}\right)} + \frac{p \ln \frac{\tau_w}{\tau_0}}{\left(1 + p \ln \frac{\tau_w}{\tau_0}\right) \left\{1 + (\omega \tau_w)^2\right\}} \quad (3)$$

$$\frac{C_0}{C_f} = \frac{\ln \left\{ \frac{1 + (\omega \tau_w)^2}{1 + (\omega \tau_0)^2} \right\}}{2(1 + p) \ln \frac{\tau_w}{\tau_0}} + \frac{p(\omega \tau_w)^2}{(1 + p) \{1 + (\omega \tau_w)^2\}} \quad (4)$$

が得られる。

可聴周波領域においては、 $\omega \tau_0 \ll 1 \ll \omega \tau_w$ の関係より (3), (4) 両式は簡略化して

$$\frac{R_f}{R_{L0}} = \frac{\omega \tau_w \pi + 2p \ln \frac{\tau_w}{\tau_0}}{2(\omega \tau_w)^2 \left(1 + p \ln \frac{\tau_w}{\tau_0}\right)} \quad (5)$$

$$\frac{C_0}{C_f} = \frac{\ln \omega \tau_w + p \ln \frac{\tau_w}{\tau_0}}{(1 + p) \ln \frac{\tau_w}{\tau_0}} \quad (6)$$

$$\tan \delta_f = \frac{\omega \tau_w \pi + 2p \ln \frac{\tau_w}{\tau_0}}{2\omega \tau_w \left(\ln \omega \tau_w + p \ln \frac{\tau_w}{\tau_0}\right)} \quad (7)$$

となる。

これらの式から、皮膜の等価直列抵抗は一般に低域で大きく、周波数に逆比例して減少することを示し、静電容量は周波数の対数に比例して徐々に減少しつづけ、 $\tan \delta_f$ は低域で大きく、周波数とともに減少し高域では一定値になることを示している。陽極酸化皮膜のこれらの交流特性は、半導体構造によるパラメータ p , τ_w , τ_0 に依存している。

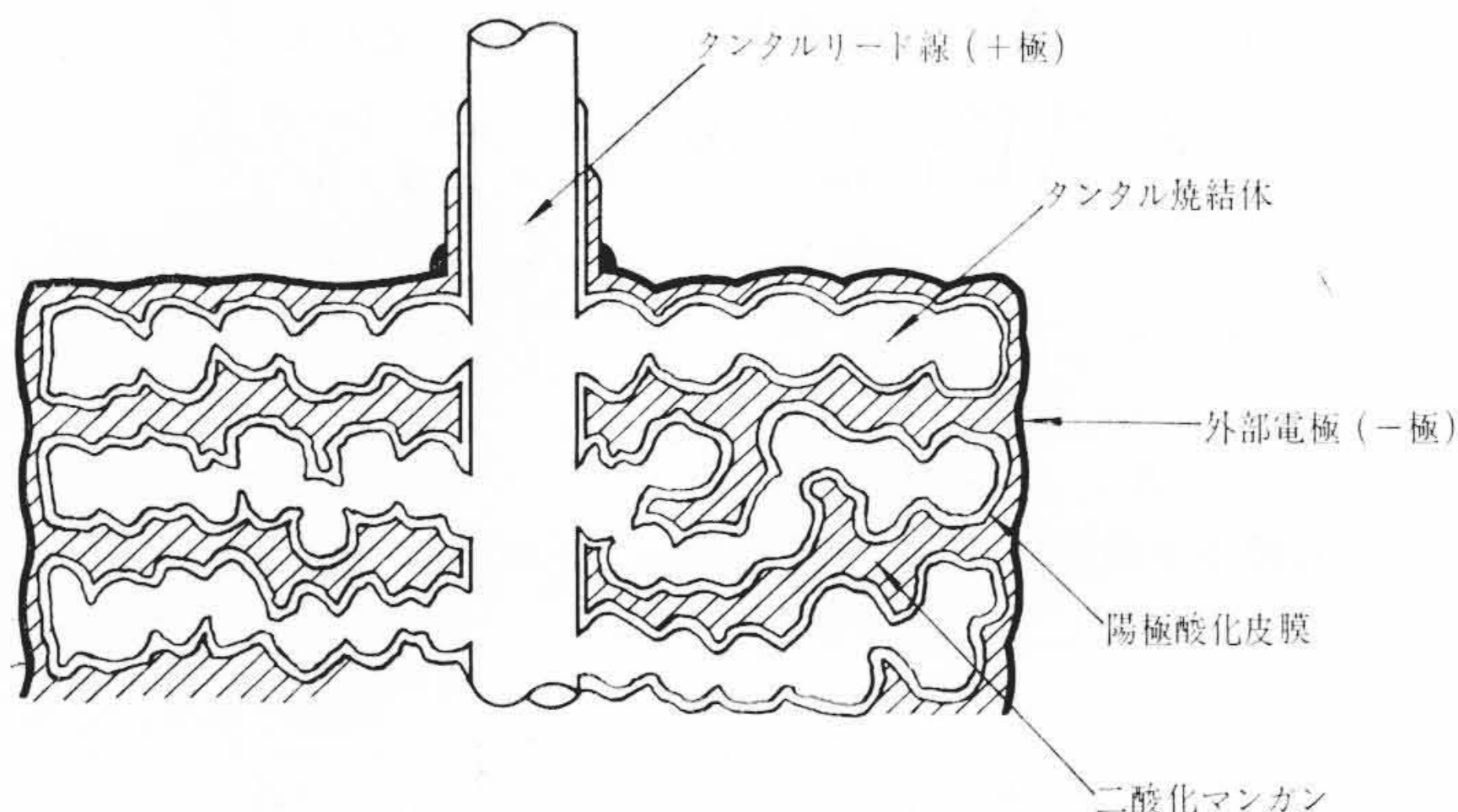
3.3 焼結体の構造と交流特性

3.3.1 焼結体の内部構造と電気的等価回路

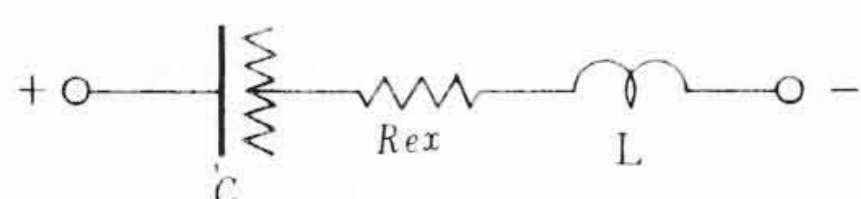
焼結体の内部は多孔質で細孔は複雑な形をしているが、ほとんど外部と連なっている。第12図はコンデンサ素子の構造の一部分を拡大して図示したもので、陽極酸化皮膜は陰極物質の二酸化マンガンを電気的に分布回路を構成している。したがって、コンデンサ素子の分布回路に外部抵抗 R_{ex} および外部インダクタンス L を付加すれば、第13図の等価回路が得られる⁽⁴⁾。 C はコンダクタンスをもつ陽極酸化皮膜と二酸化マンガんとで形成される分布回路を表わす。

3.3.2 コンデンサ素子の交流特性

第13図の等価回路で R_{ex} および L は直列成分であるから、コ



第12図 コンデンサ素子の構造模型



C: 陽極酸化皮膜を含む分布回路
R_{ex}: 外部抵抗
L: 微小インダクタンス

第13図 マイクロモジュール用タンタルコンデンサの等価回路

ンデンサの交流特性を解明するにはCを解析すればよい。

いま、コンデンサ素子の厚さを l 、片側の面積を S として側面の影響を省略し、単位体積のコンダクタンス、静電容量および陰極物質（二酸化マンガ）の比抵抗をそれぞれ G_{sp} 、 C_{sp} 、および ρ として、これらが均等に分布していると考えれば、コンデンサの中心面より x の距離の面における電圧 V に関して次の方程式が成立する。

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} - (j\omega C_{sp}\rho + G_{sp}\rho)V = 0 \quad (8)$$

複素インピーダンスを $\hat{Z}$ 、偏角を φ とし、 $k = \rho^{\frac{1}{2}}\{(\omega C_{sp})^2 + G_{sp}^2\}^{\frac{1}{4}}$ とおき、さらに、

$$kl \cos \frac{\varphi}{2} = A, \quad kl \sin \frac{\varphi}{2} = B$$

とおきかえれば

$$Re \hat{Z} = \frac{\rho}{2Sk} \cdot \frac{\cos \frac{\varphi}{2} \sinh A - \sin \frac{\varphi}{2} \sin B}{\cosh A - \cos B} \quad (9)$$

$$Im \hat{Z} = -\frac{\rho}{2Sk} \cdot \frac{\sin \frac{\varphi}{2} \sinh A + \cos \frac{\varphi}{2} \sin B}{\cosh A - \cos B} \quad (10)$$

(9)、(10) 両式を展開して高次項を省略すれば、周波数低域におけるコンデンサの等価直列抵抗 R および静電容量 C が求まる。

すなわち、 $C_0 = SlC_{sp}$ 、 $G_0 = SlG_{sp}$ において、

$$R = \frac{G_0}{\omega^2 C_0^2 + G_0^2} + \frac{\rho l}{12S} \quad (11)$$

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} \cdot \frac{\omega^2 C_0^2}{\omega^2 C_0^2 + G_0^2} \quad (12)$$

を得る。

(11) 式の右辺の第一項は(5)式の陽極酸化皮膜の等価直列抵抗 R_f に相当し、(12)式の C は(6)式の静電容量 C_f に相当する。したがって周波数低域においては、コンデンサ素子は陽極酸化皮膜と焼結体内の陰極物質の等価直列抵抗とで構成されていると考えてよい。

一方、(8)式のコンダクタンス G_{sp} を省略したときの等価直列抵抗、静電容量、 $\tan \delta$ およびインピーダンスをそれぞれ R^* 、 C^* 、 $\tan \delta^*$ および $|Z|^*$ として $z^* = (\omega C_{sp}\rho/2)^{\frac{1}{2}}l$ 、 $R_0 = \frac{\rho l}{12S}$ とおけば、

分布回路の特性は

$$\frac{R^*}{R_0} = \frac{3}{z^*} \cdot \frac{\sinh z^* - \sin z^*}{\cosh z^* - \cos z^*} \quad (13)$$

$$\frac{C^*}{C_0} = \frac{2}{z^*} \cdot \frac{\cosh z^* - \cos z^*}{\sin z^* + \sin z^*} \quad (14)$$

$$\tan \delta^* = \frac{\sinh z^* - \sin z^*}{\sinh z^* + \sin z^*} \quad (15)$$

$$|Z|^* = \frac{3R_0}{z^*} \cdot \frac{(\cosh 2z^* - \cos 2z^*)^{\frac{1}{2}}}{\cosh z^* - \cos z^*} \quad (16)$$

となる。

周波数低域、すなわち $z^* < 1$ のとき

$$\frac{R^*}{R_0} = \frac{C^*}{C_0} = 1 \quad (17)$$

$$\tan \delta = \omega C_0 R_0 \quad (18)$$

$$|Z|^* = \frac{1}{\omega C_0} \quad (19)$$

これらはすべて C_0 、 R_0 の集中回路と同じである。

周波数高域、すなわち $z^* \gg 1$ のとき

$$\frac{R^*}{R_0} = \frac{3}{z^*} = \left(\frac{3}{2\omega C_0 R_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (20)$$

$$\frac{C^*}{C_0} = \frac{2}{z^*} = \left(\frac{2}{2\omega C_0 R_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (21)$$

$$\tan \delta^* = 1 \quad (22)$$

$$|Z|^* = \frac{3\sqrt{2}}{z^*} R_0 = \frac{\sqrt{2} z^*}{2\omega C_0} = \left(\frac{3R_0}{\omega C_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (23)$$

コンダクタンスを省略したコンデンサ素子の分布回路の交流特性は数値計算の結果、第14図に汎用曲線として示す。

コンデンサの総合交流特性はこの分布回路の特性と3.2に述べた陽極酸化皮膜との組み合わせとして理解することができる。

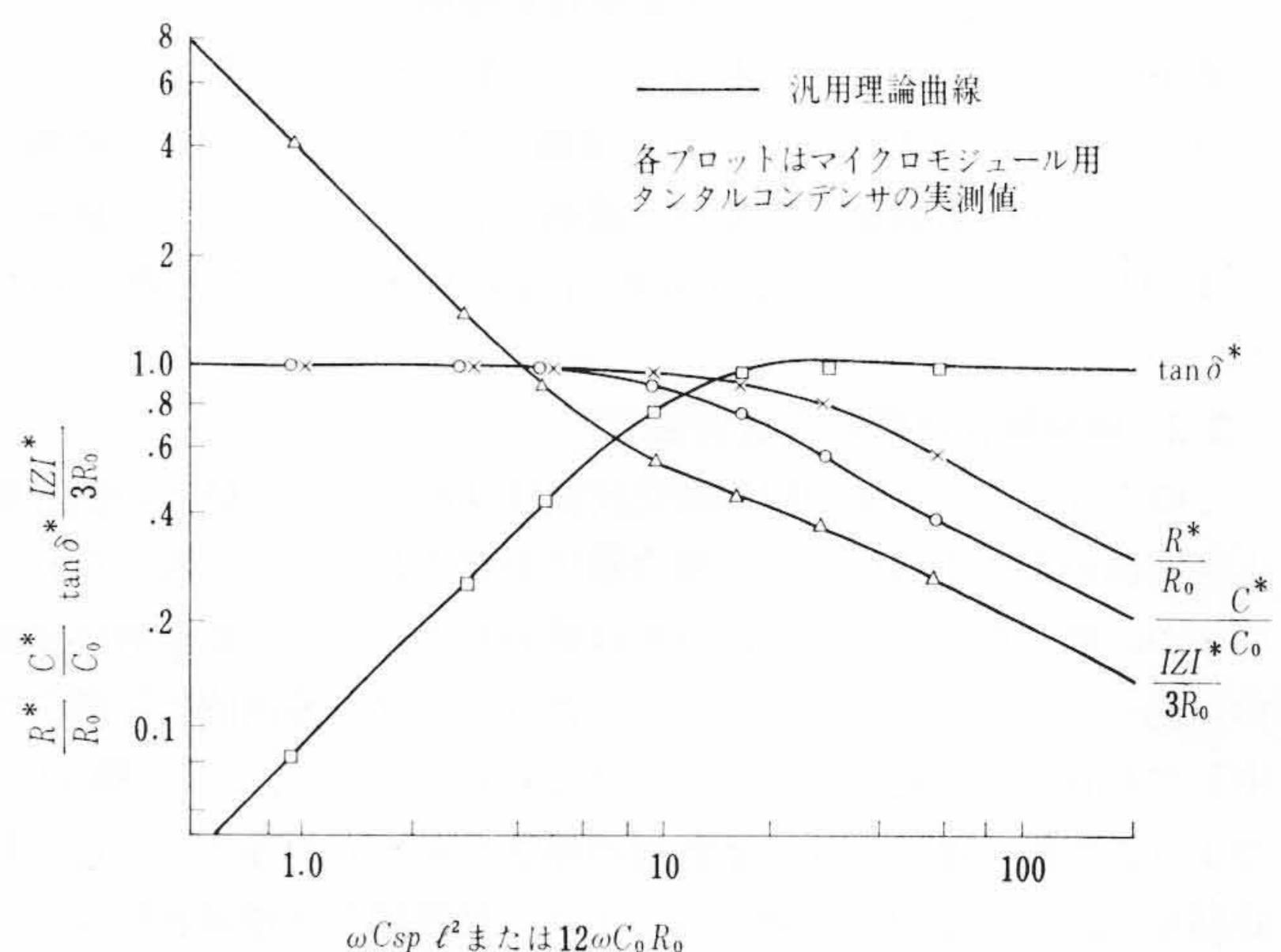
4. コンデンサの基本的な交流特性

前章に求めた基礎式から、次のようなコンデンサの基本的な交流特性が明らかになる。

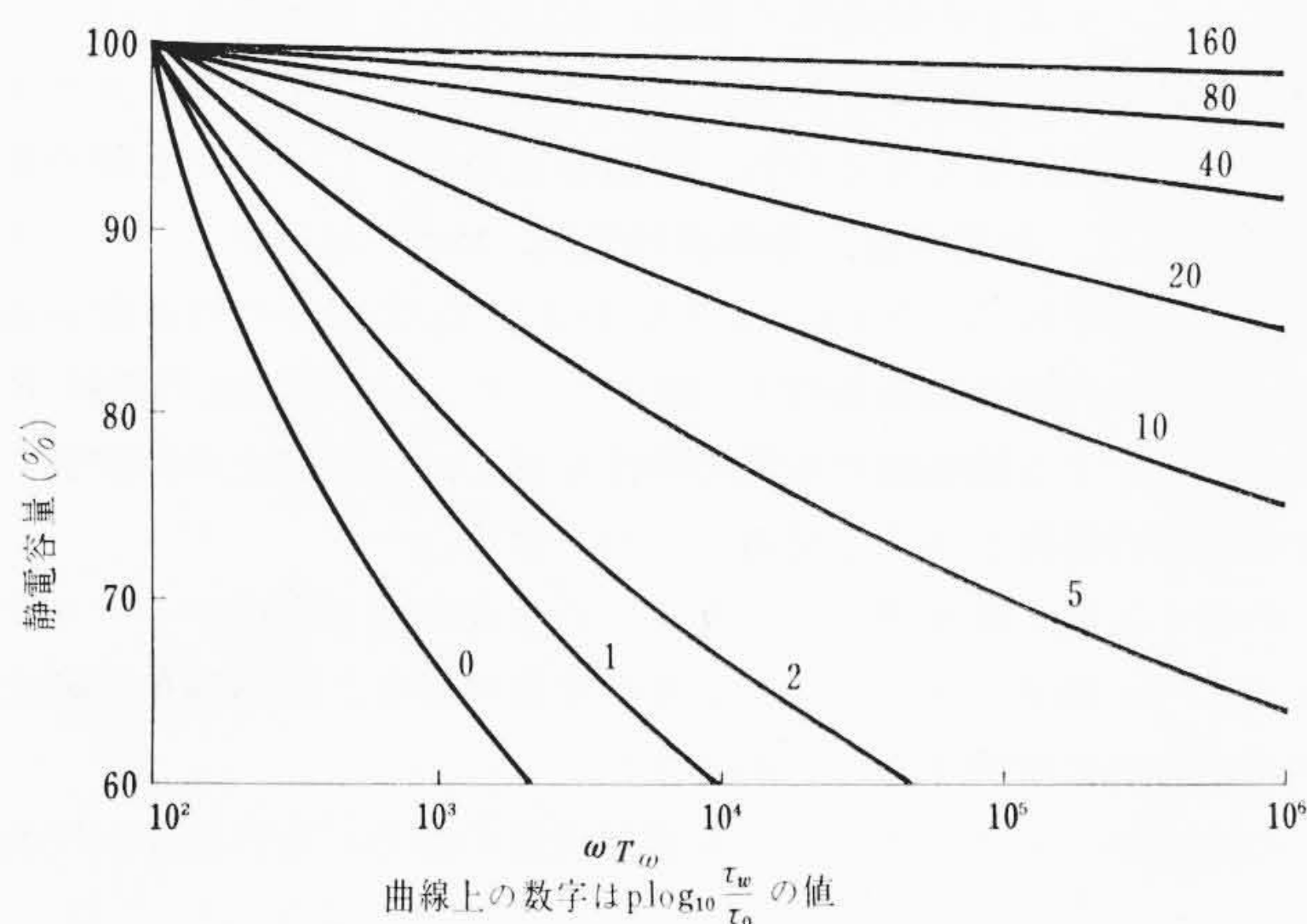
4.1 陽極酸化皮膜の静電容量および $\tan \delta$ の周波数特性

第15、16図はそれぞれ(6)式、(7)式より求めた C_f および $\tan \delta_f$ と $\omega\tau_w$ 、 $p \log_{10} \tau_w/\tau_0$ の関係をグラフに示したものである。

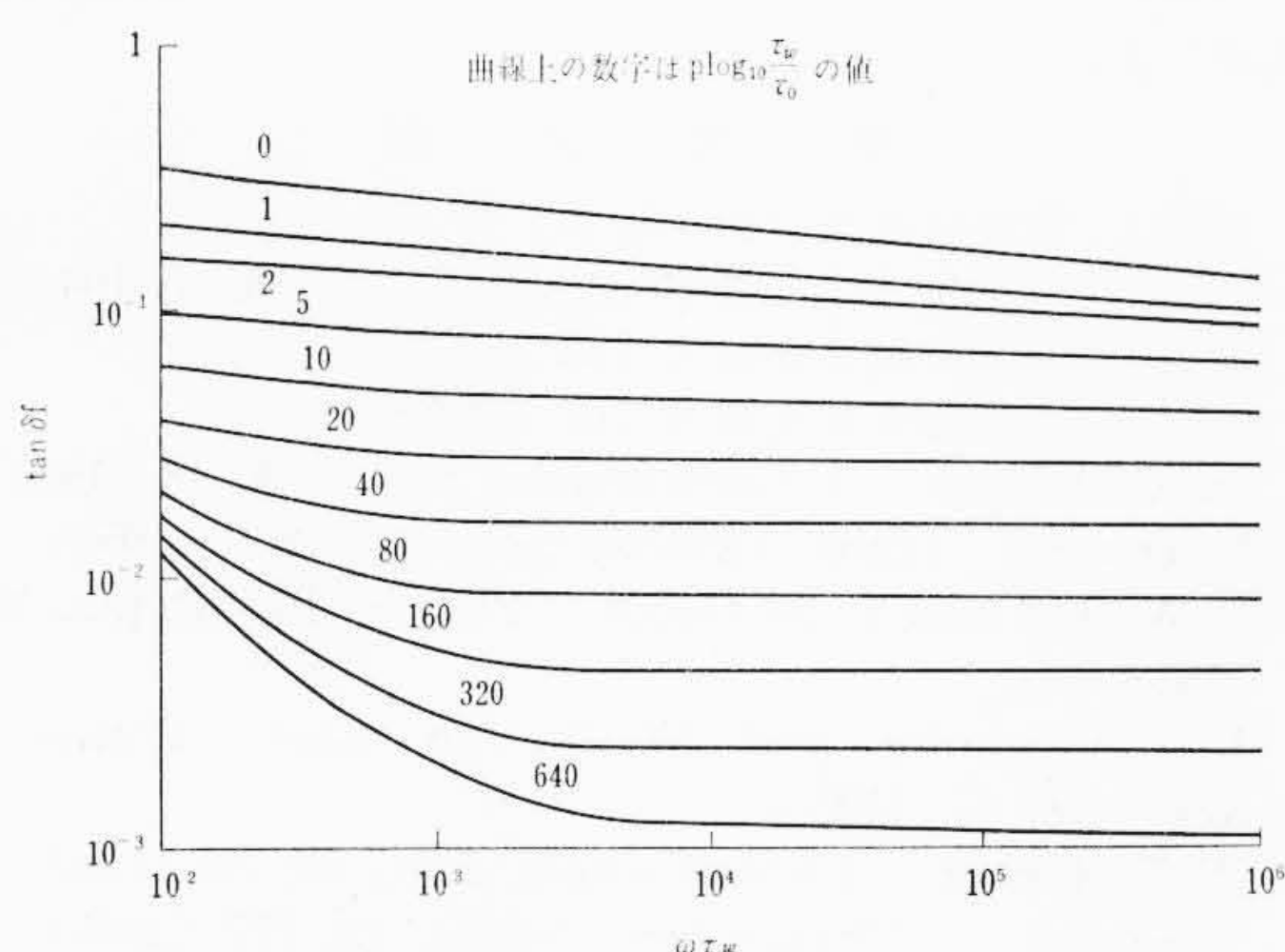
第17図にマイクロモジュール用タンタルコンデンサの静電容量と等価直列抵抗の実測値と解析値、ならびにこれらの解析値をもつコンデンサの理論曲線を示した。



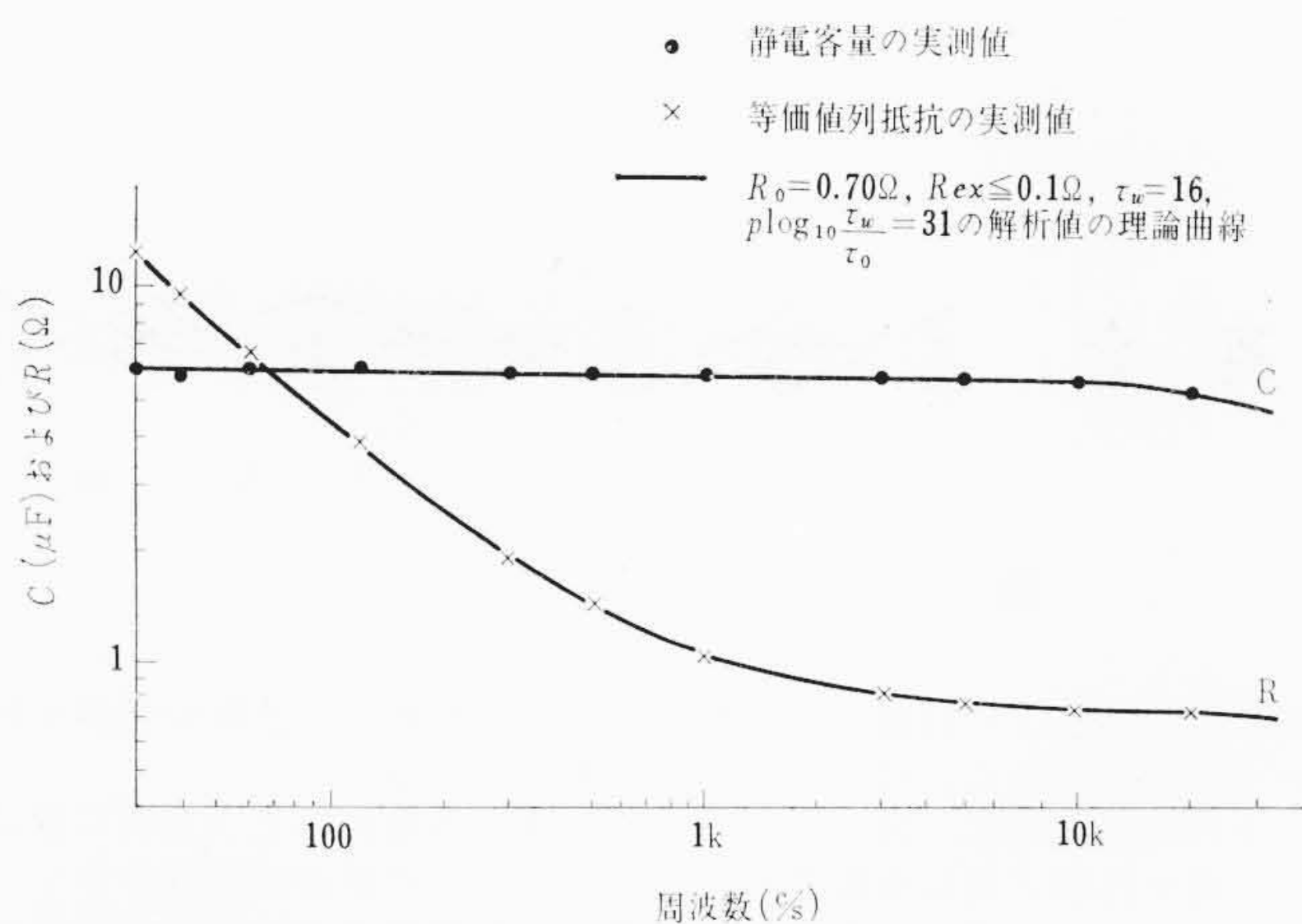
第14図 マイクロモジュール用コンデンサの交流特性 (汎用理論曲線と実測値)



第15図 陽極酸化皮膜の静電容量変化



第16図 $\tan \delta_f$ と $\omega \tau_w$ の関係



第17図 マイクロモジュール用タンタルコンデンサの静電容量および等価直列抵抗の周波数特性 (実測値と理論曲線)

4.2 陽極酸化皮膜の静電容量変化率と $\tan \delta$ との関係

McLean 氏⁽⁵⁾は数多くの固体タンタルコンデンサの静電容量および $\tan \delta$ の実測値を統計的に整理した結果、0.1~1 kc の周波数範囲における静電容量変化率を ΔC として次の実験式

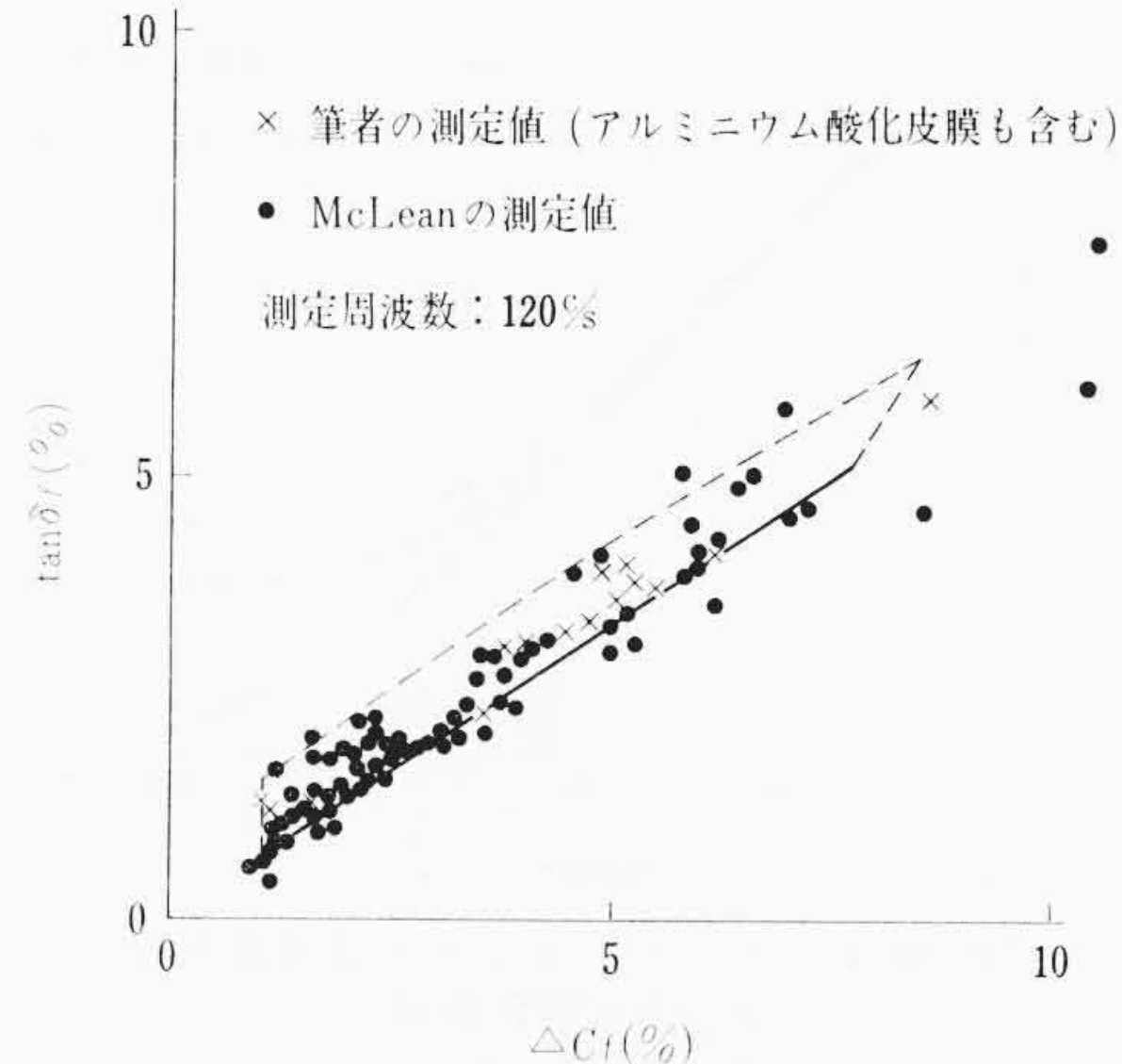
$$\tan \delta = 0.0028 + 0.642 \Delta C \quad (24)$$

を与えたが、従来の Young⁽⁶⁾, Winkel⁽⁷⁾, Gevers 氏⁽¹¹⁾らの理論式からはすべて

$$\tan \delta = 0.682 \Delta C \quad (25)$$

が得られ、その偏差を説明することができなかった。

筆者が求めた(5)(6)式より、McLean 氏と同様に周波数比を10倍にとったときの陽極酸化皮膜の静電容量変化率を ΔC_f とすれば



第18図 $\tan \delta_f$ と ΔC_f の関係

$$\frac{\tan \delta_f}{\Delta C_f} = 0.682 + \frac{p \log_{10} \frac{\tau_w}{\tau_0}}{\omega \tau_w} \quad (26)$$

が誘導され、120 c/s における $\omega \tau_w$, $p \log_{10} \tau_w / \tau_0$ の範囲にそれぞれ $10^2 \sim 10^4$ および $10 \sim 100$ をとれば第18図の実線と点線で囲んだ範囲となり、実測値が主としてこの配0.682の実線の上方に集中している事実を説明することができる。

また、 $\omega \tau_w$ の平均値を 5×10^2 にとれば、 $p \log_{10} \tau_w / \tau_0$ が上記10~100の範囲では

$$\tan \delta_f \cong 0.0022 + 0.667 \Delta C_f \quad (27)$$

が得られ、McLean 氏の実験式(24)の関係が成立することが示される。

4.3 コンデンサの遮断周波数

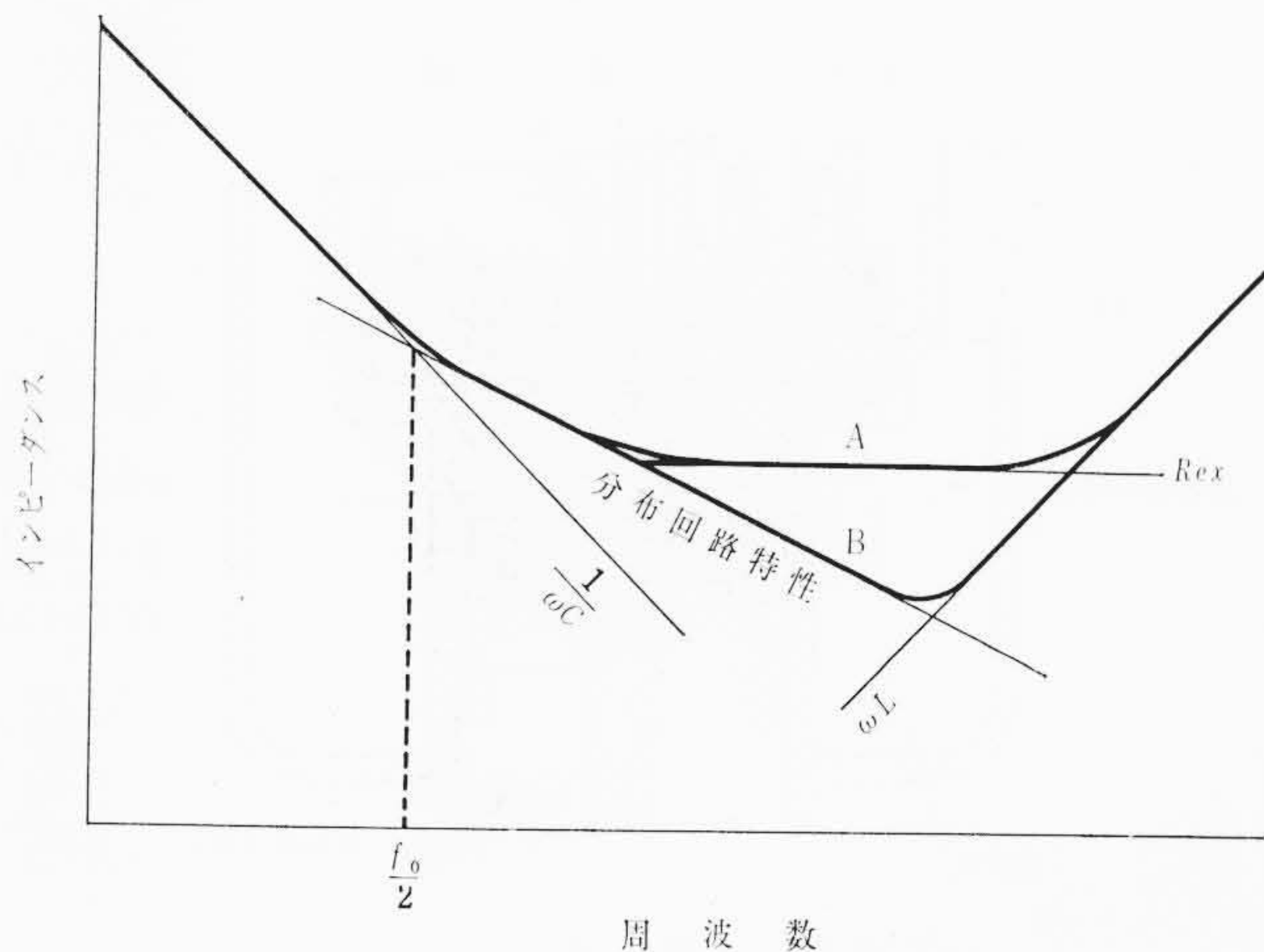
第14図のように、コンデンサの静電容量および等価直列抵抗は周波数高域において低下する。

$$f_0 = \frac{1}{3\pi C_0 R_0} \quad (27)$$

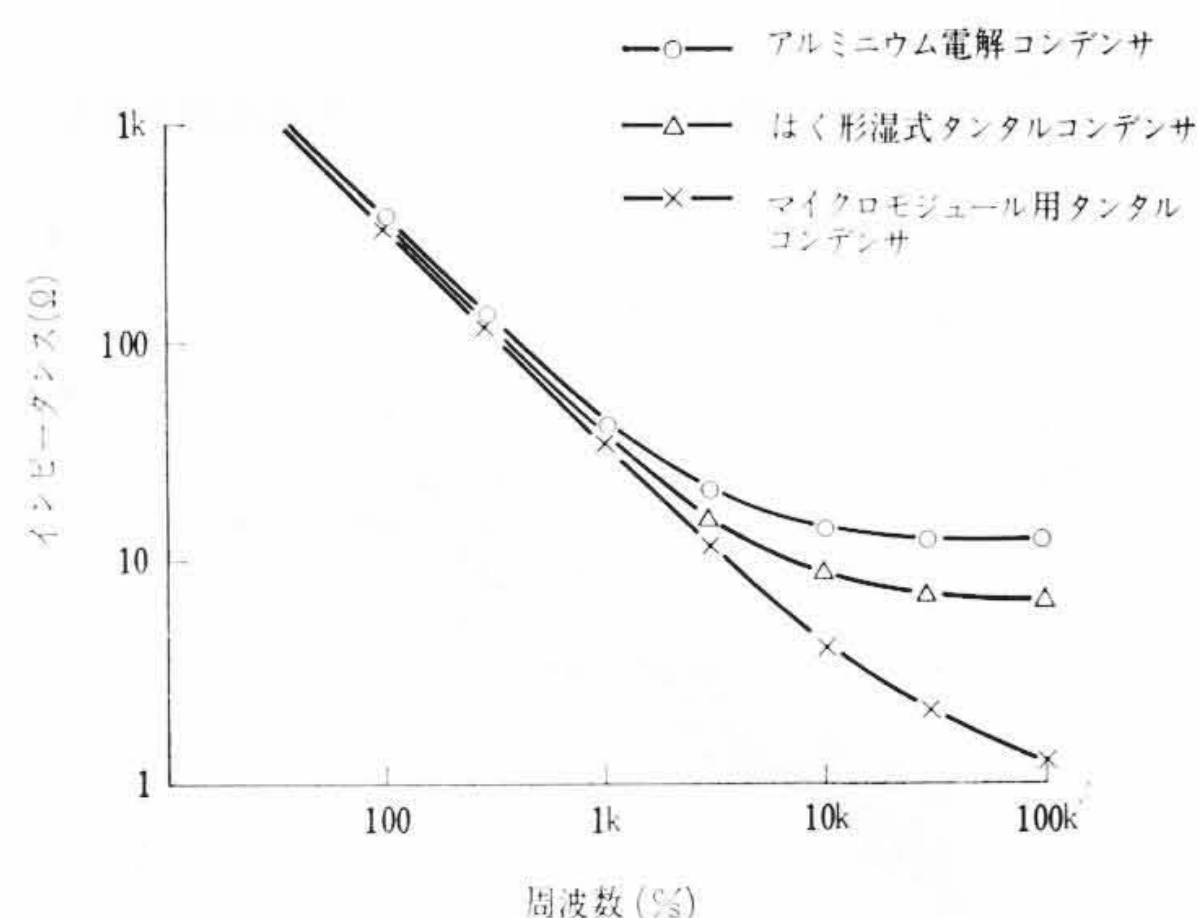
とにおいて f_0 を遮断周波数と定義すれば、 f_0 は静電容量の減少しはじめる周波数を表わす特性値となる。これを用いれば、分布回路の等価直列抵抗の減少しはじめる周波数は $9/4 f_0$ となる。 $\tan \delta$ は外部抵抗 R_{ex} の影響をうけるが、 R_{ex} のない場合は $3/2 f_0$ までは陽極酸化皮膜と R_0 の直列合成特性を示し、それ以上の周波数では分布回路の影響で1に漸近する。

4.4 インピーダンスの周波数特性

陽極酸化皮膜のコンダクタンスは可聴周波またはそれ以上の周波



第19図 インピーダンスの周波数特性 (両対数目盛)



第20図 インピーダンス—周波数特性
(いずれも10V 10μF)

数領域では、インピーダンスへの影響が小さいので省略して考えれば、 R_{ex} , L を含んだコンデンサのインピーダンスは、一般に第19図の周波数特性となる⁽⁴⁾。

すなわち、インピーダンスは、 $f_0/2$ 以下の周波数では6dB/octave, それ以上の周波数では3dB/octaveの割合で減少する。曲線Aの場合はインピーダンスが外部抵抗 R_{ex} に等しくなる周波数は $3R_0/2\pi C_0 R_{ex}^2$ となり、曲線Bの場合には最小インピーダンスになる周波数は $1/2\pi \cdot (3R_0/L^2 C_0)^{1/3}$ で表わされる。

第20図に100kcまでの実測値をアルミニウム電解コンデンサおよびはく形湿式タンタルコンデンサと比較して示す。

5. 結 言

以上のように、マイクロモジュール用タンタルコンデンサは、p-i-nの半導体複合層よりなるコンダクタンスをもつ陽極酸化皮膜

と、コンデンサ素子の焼結体の構造に起因する分布回路およびリード線その他の外部電極などの抵抗ならびにこれらの微小インダクタンスより構成されることが考えられ、静電容量の低下しはじめる周波数を f_0 とすれば、静電容量、等価直列抵抗、 $\tan \delta$ およびインピーダンスは、それぞれ f_0 , $9/4 f_0$, $3/2 f_0$ および $f_0/2$ 以下の周波数領域では、焼結体内部の陰極物質(二酸化マンガ)の等価直列抵抗 R_0 を外部抵抗とする陽極酸化皮膜の特性を示し、これ以上の周波数では分布回路の特性を示すと見ることができる。

このようにして従来明らかでなかった分布回路を構成するマイクロモジュール用タンタルコンデンサの交流特性を、陽極酸化皮膜を含めて総合的に解明することができた。

この論文がマイクロモジュール機器設計の参考になれば幸いである。

終わりに、本研究にあたりご指導をいただいた武蔵工業大学教授鳥山四男博士ならびに日立研究所、横浜分室長、山辺知定博士に厚くお礼申しあげる。

参 考 文 献

- (1) 西谷：電学会連大 416 (昭37)
- (2) 西谷：電気化学協会第29回大会講演要旨集 A 104 (昭37)
- (3) 西谷：電学会東京支部大 143 (昭37)
- (4) 西谷：電学会東京支部大 107 (昭38)
- (5) D. A. McLean: J. Electrochem. Soc., 108, 48 (1961)
- (6) L. Young: Trans. Faraday Soc., 51, 1250 (1955)
- (7) P. Winkel and P. de Groot: Philips Res. Repts, 13, 489 (1958)
- (8) J. W. A. Scholte and W. Ch. Van Geel: Philips Res. Repts., 6, 47, (1953)
- (9) W. E. Haring: J. Electrochem. Soc., 99, 30 (1952)
- (10) Y. Sasaki: J. Phys. Chem. Solids, 13, 177 (1960)
- (11) M. Gevers and F. K. du Pré: Trans. Faraday Soc., 42, 47 (1946)



特許第408410号

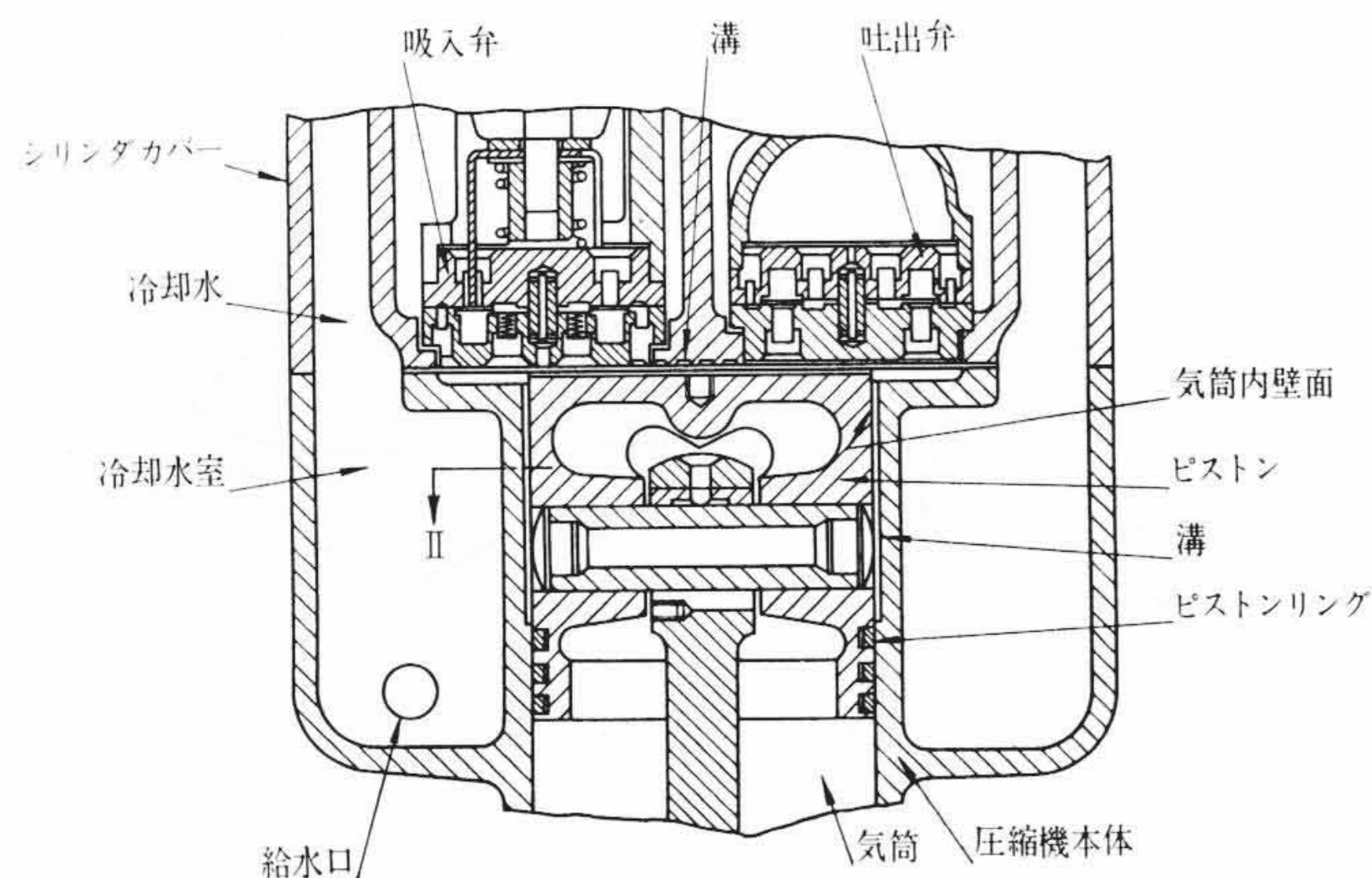
特 許 の 紹 介



大 谷 巖

圧 縮 機

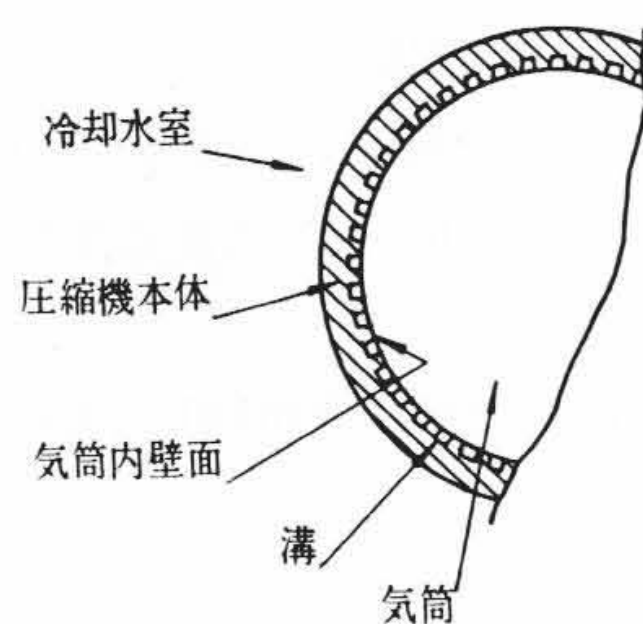
圧縮機においては、気筒内に吸込まれたガスは、ピストンの往復移動によって圧縮されると、温度上昇する。そしてこの温度が高くなるにともなう、圧縮機の所要動力が増加するばかりでなく、気



第1図

筒の頂部に設けた自動弁を加熱して、弁ばねおよび弁板の寿命を短くしたり、あるいは破損をおこすものとなる。

そこで本発明は、図示のごとく、気筒の内壁面に上下方向に穿設した溝を円周方向に多数設け、またピストンの頂面に接触するシリンダカバーの下端面に多条の溝を設け、気筒内のガスとの接触面積を大きくして、ガスの冷却効率を向上するようにしたものである。したがって本発明によれば、従来に比較して圧縮動力が減少し、かつ自動弁の弁ばねおよび弁板の寿命を長くすることができると同時に、破損を防止することができる効果を有する。



第2図