タンタル電解コンデンサ用原料粉体のバインダ調製法

藤原 幸男^{☆1}, 渡辺 浩行^{☆1}, 滝野 貢一^{☆2}^{☆1} 工学院大学工学部化学工学科, 〒192 八王子市中野町2665-1. ^{☆2} 純高純度物質研究所, 〒189 東村山市久米川町5-30-1.

A Method for the Preparation of the Raw Powder of the Tantalum Solid Electrolytic Capacitor

Yukio Fujihara^{☆1}, Hiroyuki Watanabe^{☆1} and Kouichi Takino^{☆2}^{☆1} Department of Chemical Engineering, Kogakuin University, 2665-1 Nakano-cho, Hachioji 192.^{☆2} Pure Material Laboratory Ltd., 5-30-1 Kuregawa-cho, Higashimurayama 189.

Received March 10, 1997

SYNOPSIS

A dry method of the powder preparation for tantalum solid electrolytic capacitor was studied using particle composition equipment. The effects of particle size and concentration of PMMA binder on the powder characteristics and the frequency response of impedance of the conducted powder was investigated in detail.

It was confirmed that the existence state of binder in a dry method differs with that of a wet method by SEM photographs. The impedance behavior of powder bed can be described by the model of the existence state of binder.

KEY WORDS

tantalum capacitor, particle composition equipment, frequency response of impedance

1 緒 言

最近, 電子部品の短小化, 軽量化, 高容量化および需要の拡大による量産化などの傾向が顕著になってきており, さらにコストの低減化が重要になっている。とくに, 粉体を原料とするタンタル電解コンデンサは粉体特性と製造プロセスにおける操作条件との有機的な関連性を明らかにし, 品質が安定した低コスト化プロセスの検討が重要である。

このようなニーズに応えるための問題点として, 原料粉体の微細化および均一化^{2,3)}, 原料粉体のバインダ調製⁴⁾, 混合⁵⁾, 金型への供給, ペレットの成形および焼結⁶⁾などの研究が行われている。また, 有機溶剤を用いた湿式バインダ調製法による作業環境の悪化および原料粉体の成形性や成形密度の向上なども問題点として指摘されている⁷⁾。

そこで, 筆者らは前報⁸⁾において, 粒子複合化装置(シータ・コンポーザ)を用い, タンタル電解コンデン

サ用原料粉体の乾式調製法について検討した。その結果, 乾式調製法により, タンタル粉体の微細化およびバインダとの複合化が同時に促進されることを明らかにし, 乾式調製法の可能性を示唆した。

また, 調製粉体の特性を非破壊的に評価する方法として粉体層のインピーダンスによる評価法を提案し, 調製粉体の安息角および充填密度とインピーダンスの値が密接な関係にあることを明らかにした。

本研究は, これらの結果に基づいて, さらに乾式調製法を確実な方法として確立するために, 従来法(湿式)および乾式による調製粉体特性およびバインダの存在状態について比較検討した。つまり, 湿式法はバインダ濃度を変へ, 乾式法はシータ・コンポーザの調製時間を一定として, バインダ(PMMA)の粒子径および濃度を変へ, それぞれの調製粉体の安息角, 充填密度およびインピーダンスの周波数特性を測定し比較検討した結果を報告する。

2 実験試料および方法

2.1 試料粉体

試料粉体の物理的性質について、Table 1 に示した。

2.1.1 湿式調製粉体

湿式法はバインダ濃度を2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 5.0wt%と変化させた以外はすべて前報と同一条件で行った。

2.1.2 乾式調製粉体

乾式法はバインダの粒子径を8, 12, 20 μm の三種類とし、濃度を2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0wt%と変化させ、シータ・コンポーザ (Fig.1) により調製した。調製時間は30分間とした。ただし、乾式調製法の場合は、前処理として、タンタル粉体と各条件のバインダ粉体を小型ボールミルにより30分間混合 (混合粉体) 後調製した。

Table 1 Properties of used powders.

Physical properties of tantalum		
Density	16.654	g/cm^3
Mean particle diameter	91.64	μm
Electrical resistivity	12.45×10^{-8}	Ωm
Raw powder: tantalum powder		
Apparent density	1.831	g/cm^3
Tapping density	2.246	g/cm^3
Binder		
Polymethyl methacrylate : PMMA		
Mean particle diameter	8 12 20	μm
Concentration of binder		
Dry method		
8, 12, 20 μm : 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5, 5%		
Wet method		
: 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 5%

Fig.1 Particle composition equipment.

2.2 粉体特性の測定法

調製粉体の粉体特性は成形性と密接な関係にある安息角および成形密度と密接な関係にある充填密度を測定した。安息角および充填密度の測定法は前報と同様の方法により測定した。

2.3 インピーダンスの周波数特性の測定法

粉体層のインピーダンスは粉体層中の粒子間の接触

状態により大幅に変化する。したがって、粉体の充填状態は可能な限り同一条件により測定することが望ましく⁸⁾、粉体の充填方法は前報で検討した理由から同様な方法で行った。

インピーダンス測定用セルはFig.2に示されているように厚さ1mmのNi板を電極とし、電極間距離は3mmとした。なお、電極間距離については、1mmと2mmの場合についても充填密度およびインピーダンスの測定を行った結果、再現性が悪いので3mmとした。したがって、粉体層の容積は24.4 cm^3 である。インピーダンスの周波数特性は前報と同様に伝送量測定システム⁹⁾により測定周波数0.2~2800kHzで測定した。インピーダンス $Z_m [\Omega]$ の値は粉体層へ所定の周波数における電圧を印加し、粉体層による電圧の減衰量 $\alpha [\text{dB}]$ を測定し、次の式 (1) により求めた。

$$|Z_m| = 150 (10^{\alpha/20} - 1) \quad (1)$$

Fig.2 Measurement cell.

3 実験結果および考察

3.1 調製粉体の粉体特性

3.1.1 安息角

コンデンサチップの成形性は原料粉体の流動性に支配される。そこで、流動性と密接な関係にある安息角を測定し、バインダ濃度との関係をFig.3に示した。

図から明らかなように、湿式法による調製粉体の安息角は生粉体の値に比べ低い値を示し、流動性が良いことを示している。またバインダ濃度の上昇とともに安息角は低下し流動性が向上することが分かる。

一方、乾式法による調製粉体の安息角は、バインダの粒子径8, 12, 20 μm および濃度2~5wt%のいずれの場合も生粉体の値より高く、流動性の向上はみられなかった。

Fig.3 Relationship between angle of repose and concentration of binder.

しかし、バインダの粒子径が $20\mu\text{m}$ の場合はいずれの濃度においても生粉体の値より若干高い値を示すだけであり、 $8, 12\mu\text{m}$ の場合と異なっている。また、乾式調製粉体の安息角が高くなる原因はシータ・コンポーザによる調製過程でタンタル粒子が粉碎されたためと考えられる。したがって、乾式法の場合は、タンタル粒子の微細化と流動性の関係を考慮しバインダの粒子径および濃度の検討を行う必要がある。

3.1.2 充填密度

湿式および乾式法による調製粉体の充填密度とバインダ濃度の関係を Fig.4 に示した。

Fig.4 Relationship between tap density and concentration of binder.

図から明らかなように、湿式法の場合、バインダ濃度の上昇とともに充填密度が上昇し、 $3.5\text{wt}\%$ 以上では一定値を示している。一方、乾式法の場合は、バインダの粒子径による有為差は明らかではないがバインダ濃度の上昇とともに充填密度が減少する傾向を示し

ている。このように、調製法により充填密度の値が異なることまた、バインダの濃度によって充填密度の変化パターンが異なることの原因は、3.4で詳しく述べるようにバインダがスラリー状と粉体であることに起因し、また調製機構の違いによるものと考えられる。とくに、乾式法の充填密度の値はバインダ濃度の上昇とともに低下している。これはバインダが粉碎助剤的な役割をもつものと考えれば、バインダ濃度が高いほどタンタル粒子が粉碎され易く、微細化されるためと考えられる。

3.1.3 安息角と充填密度の関係

バインダ調製粉体の粉体特性は成形性が良く、充填密度が高いことが望まれている。そこで、湿式法および乾式法で調製された調製粉体の安息角と充填密度の関係を Fig.5 に示した。

Fig.5 Relationship between tap density and angle of repose.

生粉体の安息角および充填密度の値に対して、湿式法の安息角と充填密度の関係は逆比例の関係にあり、流動性の向上を図ることにより充填密度も向上するという関係にあるが流動性の改善の割には充填密度はあまり改善されていない。一方、乾式法の場合、安息角は生粉体の値より高く流動性の改善はみられないが、充填密度は大幅に高く改善されている。したがって、乾式法の場合は、微細化と流動性を考慮した最適バインダ条件を検討する必要がある。

3.2 調製粉体のインピーダンスの周波数特性

生粉体、湿式調製粉体、混合粉体および乾式調製粉体について、Bode線図を Fig.6 に示した。

Fig.6より、生粉体、湿式調製粉体および混合粉体の場合のインピーダンスの値は低周波数域において直流抵抗成分 $R [\Omega]$ を含んでいることが分かる。

このことは、電極間にタンタル粒子による電路が形成されていることを意味し、 R の値の大小関係は粉体層の充填構造および粒子間接触状態に依存しているものと考えられる。

Fig.6 Relationship between Z_m and frequency.

しかし、乾式調製粉体の場合、0.2~2800kHzの周波数域においてインピーダンスの値に R 成分は含まれず容量成分 C [F] のみで表されている。

このことは、粉体層中のバインダ粒子がタンタル粒子間に配置され、電極間にタンタル粒子による電路が形成されていないことを意味している。

また、バインダの粒子径が8, 12, 20 μm と変わっても、濃度が2~5wt%と変化してもインピーダンスの周波数特性はほとんど変化しない。これらのことから、バインダの濃度は2wt%より低くして検討する必要があるものと考えられる。

Fig.7 Relationship between Z_m and concentration of binder.

そこで、湿式法と乾式法におけるバインダ濃度とインピーダンスの関係を任意の周波数 (1000kHz) において比較するために、両者の関係を Fig.7 に示した。

その結果、バインダ濃度が2~5%の範囲におけるインピーダンスの値は湿式法の場合、大幅に変化しているが乾式法の場合は変化幅が少ない。この原因は、乾式法の場合、バインダ濃度が2%以上ではタンタル粒子の表面がバインダ粒子により被覆され、過剰になっているためと考えられる。したがって、バインダ濃度をより低濃度で検討する必要があることが分かった。

3.4 調製粉体の表面状態とインピーダンスの関係

3.4.1 各種粉体の SEM 写真による表面観察とバインダの存在状態モデル

調製粉体の安息角、充填密度およびBode線図が調製法により異なる原因を明らかにするために、バインダの存在状態をSEM写真により観察し、(Photo.1の(a)生粉体、(b) 湿式調製粉体および(c) 乾式調製粉体) それを基にバインダの存在状態モデルとしてFig.8 (a) 湿式調製粉体、(b) 混合粉体、(c) 乾式調製粉体) に示した。

(a) Raw Powder

(b) Preparation powder by wet method

(c) Preparation powder by dry method

Photo.1 SEM photographs of powder.

写真から明らかなように (a) と (b) のタンタル粒子表面はほとんど同じ状態であることから、(b) の湿式調製粉体は、バインダがスラリー状であることから、

調製過程においてバインダはタンタル粒子表面の凹の部分に入り、同時に粒子細孔内に浸透しているものと考えられる。しかし、(c)の乾式調製粉体の場合は、バインダが粒子状態であることから、タンタル粒子表面にバインダ粒子が分散し付着した状態にあることが分かった。

Fig.8 Simplified model of preparation powders.

これらの粒子の表面観察の結果に基づいて、タンタル粉体とバインダの存在状態をモデル的に表わすと Fig.8 のように表わすことができる。つまり、Photo.1 (b) のタンタル粒子とバインダの存在状態は Fig.8 (a)、湿式調製粉体モデルとして表わされ、また、混合粉体は Fig.8 (b) のモデルで表わされ、Photo.1 (c) は Fig.8 (c) の乾式調製粉体モデルとして表わされる。

3.4.2 バインダの存在状態モデルとインピーダンスの関係

Fig.6の各粉体のBode線図と Fig.8の各種粉体のバインダの存在状態モデルの関係は、生粉体、湿式調製粉体および混合粉体は直流抵抗成分、 R の存在が認められ、 R の値は生粉体の値より高い値を示している。

また、Fig.6に示されているように、バインダ濃度が4wt%と同一の濃度における湿式調製粉体と混合粉体の直流抵抗 R の値がほぼ等しいことは、ミルによる混合ではタンタル粉体の表面がバインダ粒子によって十分被覆されていないことを意味している。一方、乾式

調製粉体の値は非常に高い値を示している。これは Fig.8 (c) のモデルのようにタンタル粒子間のバインダが電路を遮断し、インピーダンスは容量成分 C のみにより表わされるためと考えられる。したがって、乾式調製粉体は、タンタル粉体の表面がバインダ粒子によって被覆されているものと考えられる。

4 結 論

タンタル電解コンデンサ用原料粉体の乾式調製法の確立を目的として、調製粉体特性およびバインダの存在状態について従来の湿式法と比較検討した。また、バインダの存在状態とインピーダンスの関係を検討し、インピーダンス法による評価の可能性について検討した。その結果、次の点を明らかにした。

1. 乾式調製粉体の安息角および充填密度に与えるバインダの粒子径および濃度の影響は、バインダ粒子径8, 12, 20 μm と濃度、2~5wt%の範囲では粒子径および濃度による有為差はほとんど見られず、流動性の改善は認められないが、充填密度は大幅に改善された。

2. 乾式法による調製粉体のSEM写真、バインダの存在状態モデルおよびインピーダンスの値より、タンタル粒子表面はバインダ粒子により被覆されているものと考えられる。

3. バインダの存在状態モデルとインピーダンスの値が密接な関係にあることから、インピーダンス法による調製粉体特性評価が可能であることを明らかにした。

文 献

- 1) 米沢正智：粉体および粉末冶金，42 (1995) 556.
- 2) 尾崎義治：「積層セラミックス」学献社，12 (1982).
- 3) 大沢俊明，藤森英雄，高橋 裕，片山恵一：セラミックス論文誌，103 (1995) 816.
- 4) 三浦 立，遠藤保夫，斑目博広和，高森清次：粉体および粉末冶金，42 (1995) 367.
- 5) 佐藤 陽，中野幸恵，野村武史：粉体および粉末冶金，42 (1995) 1103.
- 6) 松山純子，野村武史：粉体および粉末冶金，41 (1994) 1042.
- 7) 藤原幸男，小宮山孝，竹村輝男，滝野貢一，谷井良和：粉体および粉末冶金，43 (1996) 934.
- 8) 藤原幸男，吉村慶英：粉体工学研究会誌，16 (1979) 192.
- 9) 藤原幸男：「最新粉体の材料設計」荒川正文他編集，テクノシステム，(1988) 357.