

成 永 權\*  
(Young Kwon Sung)

## 〔Ⅲ〕 蓄電器와 그 材料

### 1. 電子機器用 蓄電器의 條件

電子機器用 蓄電器로서 要求되는 條件이라면, 우선 小型化를 들 수가 있다. 이에 誘電體의 두께의 減少 即 誘電體의 薄膜化의 技術이 要求되며, 또 誘電率이 큰 誘電體材料의 開發과 薄膜化에 對한 絶緣耐力, 耐熱性의 向上等이 要求되지만, 近年에 이러한 要求에 對한 開發度가 현저히 발전되었다.

다음 여러가지 一般의 電求로서는 必然코 信賴度의 問題, 用途에 依하여 廣帶域周波數에 있어 誘電損이 적을 것, 여러 溫度範圍에 있어서 容量變化가 極力 적을 것 等等이 要望된다.

따라서 앞으로 이러한 點이 어떠한 材料를 使用해서 어떠한 手段으로 解決될 것인가를 살펴보고자 하나, 우선 여기에 對해서 여러가지 記述事項의 理解를 期하기 爲하여, 먼저 蓄電器의 蓄電現象에 對해서 說明하고자다.

### 2. 蓄電器의 蓄電現象

1) 誘電體는 一般의 分子로써 構成되며, 分子는 原子로써, 그 原子는 原子核과 그 周圍를 도는 電子로써 이루어지고 있으나, 지금 이들에 電界가 作用하면

後述하는 바와 같이 分極現象이 일어나, 이것이 蓄電器에 있어서 電極에 蓄積되는 電荷量을 增加시키는 役割을 맡게 되는 것이다. 即 分極이 생기면 서로 맞서는 電極上에는 靜電感應에 依하여 反對符號의 電荷를 誘起시켜서 誘荷를 增加시킨다(그림-19).

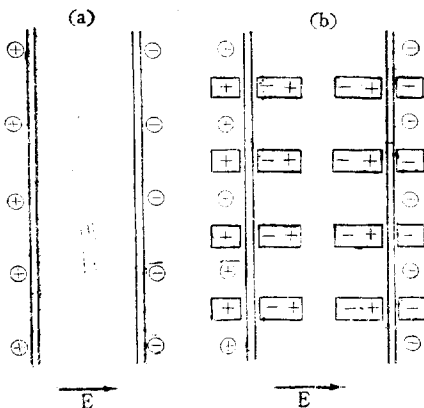
그림에 있어서 (a)는 眞空中의 경우고, (b)는 이것에 어떤 物質이 들어가 電界 E에 依하여 그림과 같은 分極을 일으킨 때의 電荷增加를 나타내는 것으로서, +와 -가 分極에 依하여 誘起된 電荷이다. 그런데 이 分極이 생겨서 平衡에 이르는 時間은 分極의 種類에 따라 遲速의 差가 있고, 이것이 誘電體의 誘電特性的 周波數變化를 決定짓는다. 보통 電界를 없애고 電界方向에 생긴 分極이 最初값의  $1/e$ (e:自然對數의 밑)로 減少될 때까지의 時間을 緩和時間이라고 하는데, 이를  $\tau$ 라고 하면, 이  $\tau$ 가 物質의 種類(및 溫度)에 依하여 相違하기 때문에 交番電界를 印加한 경우,  $\tau$ 가 큰 分極에 對해서 생각하면, 電界의 周波數가 낮을 때는 電界의 變化에 따라 安定하게 일어나나, 周波數가 커짐에 따라 電界의 變化에 對한 움직임이 鈍해져서, 드디어 全然 分極을 일으키지 않게 된다. 이와 같이 分極이 일어나지 않는 臨界周波數를  $fc$ 라고 하면,  $fc$ 는 分極의 種類 即 電子分極, 原子分極, 雙極子分極, 界面分極 및 이온分極의 順으로 낮아진다. 以下  $fc$ 의 높은 것으로부터 分極種類를 살펴 보기로 한다.

#### i 電子分極

電氣의 中性인 原子는 外部에서 電界가 作用하지 않으면, 正電荷를 지닌 原子核과 그 周圍를 둘러싼 負電荷를 지닌 電子雲의 電氣의 中心은 一致하고 있다. 그러나 이것에 電界가 作用하면, 가벼운 電子雲은 무거운 原子核에 對해서 正電極쪽에 끌려가기 때문에, 兩者의 電氣의 中心에 shift를 일으켜, 電氣의 分極이 생긴다. 이를 電子分極이라고 하고, 이  $fc$ 는  $10^{15}$ c/s 近傍으로, 可視光線乃至 紫外線의 振動數에 該當된다.

#### ii 原子分極

이온結晶과 이온性을 지닌 共有結合으로 이루어지는 分子等에서는, 無電界일 경우는 全體로서 正, 負의 中心이 一致하여, 電氣의 中性으로 되어 있지만, 이것에 電界가 作用하면, 正, 負의 이온은 各各 逆符號의 電



〔그림 19〕 分極現象

\* 正會員: 高大理工大學 電氣工學科教授

極에 조금씩 이끌려 分極이 일어난다. 卽 이 경우는 原子核이 相互移動하게 되므로, 이 分極을 原子分極이라고 부르며,  $fc$ 는  $10^{13} \sim 10^{14}$  c/s 程度로 赤外線의 振動數에 相當한다.

iii 雙極子分極

앞서 말한 두가지 分極은 電界의 存在下에서 비르소 發生하는 것이나, 이온성을 가진 共有結合의 分子에서는 그 이온性結合이 非對稱인 경우, 그 分子만에 注目하면 無電界일지라도, 처음부터 分極을 일으키고 있는 셈이다. 假令  $H_2O$ 에 있어서 H의 原子核을 도는 電子가 酸素原子 O쪽에 끄올리며, 또한 H-O-H間的 角(原子價角)이  $180^\circ$ 보다 훨씬 적고 約  $105^\circ$ 이기 때문에, 두개의 H-O의 雙極子が 서로 없어지지 않고, 合成된 雙極子 모멘트를 가진다. 이러한 種類의 分子를 有極性 또는 極性分子라 하고, 그렇지 않는 것을 無極性分子라고 부르며, 이러한 種類의 雙極子를 電界에 依하여 發生하는 雙極子和 區別하여 永久雙極子라고 한다.

이와 같은 有極性分子는 無電界狀態에서도, 雙極子分子는 熱運動을 하기 때문에 서로 任意方向에 向하며, 物質全體로서의 모멘트의 緩和는 zero로 볼 수가 있다. 이 狀態에서 電界가 加해지면, 任意方向에 向해 있던 것이 電界方向에 回轉이나 配向을 일으켜, 全體로서 分極을 만들게 된다. 이것을 雙極子分極이라고 하고,  $fc$ 는 일반적으로 電波領域에 있으며, 또한 일반적으로 溫度의 影響이 크고, 粘度가 높은 狀態일수록  $fc$ 는 低周波쪽에 옮겨간다.

iV 界面分極

二種以上の 誘電體가 混在하고 있을 때, 各各 接하는 界面에 이온이 끄올려 分極을 일으킬 때가 많다. 假令 지금 各各에 흐르는 電流를 생각하면, 그것은 各各의 誘電率과 體積抵抗率의 곱으로 定해지기 때문에, 그 곱이 相異한 誘電體가 接하고 있으면, 그 境界面에 처음에는 電流의 큰 쪽에서는 이온이 過剩狀態로 되고, 一種의 分極을 일으킨다. 이를 界面分極이라고 하고,  $fc$ 는 이온의 移動에 因한 것이기 때문에, 低周波域에 屬하고, 大體로 1,000 c/s以下이다.

V 이온分極

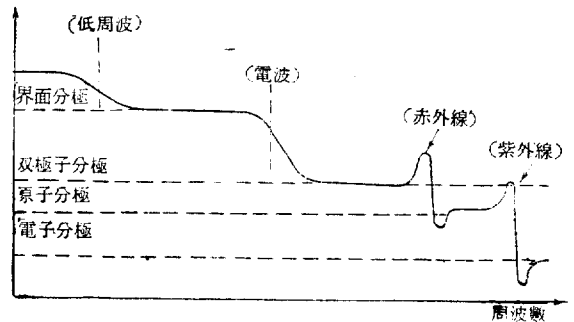
誘電體內에서 正‘負의 이온이 移動하여, 各電極에 가까와지는 狀態를 檢討해 보면, 電極前面에서는 이들 逆符號의 이온密度가 커짐에 따라 空間電荷가 形成되는데, 이것이 一種의 分極을 일으켜, 이를 이온分極이라 한다. 이경우의  $fc$ 는 界面分極보다 더 낮아진다.

以上이 一般誘電體에서의 分極이고, 여러가지 誘電現象은 이들의 分極에 依하여 說明되나, 한가지 特異한 것으로서 所謂 強誘電體라는 것이 있다. 이는 上述한 分極들도 關與하지는, 그외에 電界에 因한 分域의 配

向이 있어, 이것이 強誘電體의 誘電率이 大端히 크게 되는 原因이 되고 있다. 이는 分域內의 電氣의 狀態가 一種의 永久雙極子라고 생각되며 그것이 普通의 有極性物質과의 相異點은 어떤 區域內에서는 이 永久雙極子の 方向이 같아(分域 domain), 큰 分極을 이루고 있다는 것이다. 이들 分域의 電界에 依한 配向時間은 제법 길다.

2. 交番電界에서의 誘電率의 變化

上述한 바와 같이 誘電率을 決定하는 것은 分極이며, 그 分極이 完了할 때까지의 時間은, 一定溫度下에서는 分極種類에 따라 다르며, 交番電界를 印加한 경우, 周波數를 높여가면, 長時間을 要하는 分極일수록 일어나기 힘들고, 誘電率은 減少해간다. 이 狀態를 그리면(그림-20)과 같다. 이와 같이 周波數에 依하여 誘電率이 變化하는 現象을 分散이라고 한다.



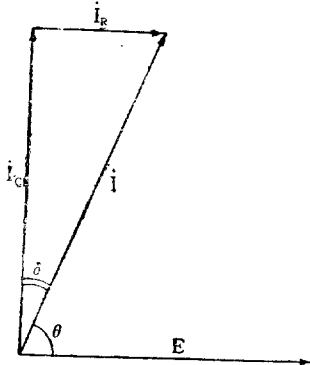
[그림-20] 分極의 周波數特性

그림에서 아는 바와 같이, 低周波側에서 赤外線部로 臨할 때까지의 誘電率은 低周波域과 高周波域과의 값이 같거나 그렇지 않으면 前者가 꼭 크다. 絶對로 後者가 前者보다 크게되는 일은 없다. 이點을 注意해야 하고, meter 등으로 容量을 測定할 때, 가끔 數 MC 以上에서 容量이 增加하여, 마침 그 誘電體의 誘電率이 高周波側에서 增加한 것 같은 結果를 얻을 수가 있는데, 이는 그림을 諒解하면 그 測定方法에 缺陷이 있다는 것을 알 수가 있다.

3) 誘電損 및 誘電正接

誘電體가 없는 蓄電器에서는(眞空蓄電器) 交番電壓을 印加하면, 電壓E와 電流I와의 位相差는  $90^\circ$ 이나, 誘電體를 包含한 경우에는, 이 位相差는 반드시  $90^\circ$ 는 아니다. 이러한 現象은 各分極에 對해서 그 監界周波數近導에서 나타난다. 卽 지금 周泰數를 낮은 곳에서부터 높은곳으로 옮겨갈 때를 생각하면, 어떤  $fc$  近傍에 왔을

때, 그  $f_c$ 의 原因으로 되는 分極은 차츰 電界의 變化에 對應하지 못하여, 電壓과 同相의 電流가 흐르게 되기 때문이다. 따라서 여기서는 誘壓體內에 電力이 消費되어, 所謂 誘電體損이 생기게 되다. 周波數를 더욱 그  $f_c$ 보다 높여가면, 이 分極은 電界의 變化에 못 따라서, 誘電現象에 全然關與치 않게 되고, 이에 依한 誘電體損도 誘導率의 增加도 없어진다. 이 誘電體損에 因한 電力損失을  $W$ 라고 하면, [그림-21]에서 아는 바와 같이



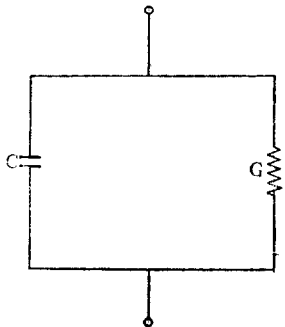
[그림-21]

$$W = EI \cos Q = E^2 \omega c \cos Q$$

$$\approx E^2 W C_0 E_s \tan \delta$$

여기서  $\delta$ 는 일반적으로 대단히 작기 때문에,  $\cos Q \approx \tan \delta$ 이며,  $C_0$ 는 同一電極構造로 誘電體를 除去한 경우에 생 각한 韓電容量이고,  $C = C_0 E_s$ 이다( $E_s$ 는 誘電率),

따라서 印加電壓, 周波數 및 電極의 面積과 間隔이 同一하면, 誘電損은  $E_s \tan \delta$ 로서 測定되다. 이  $\tan \delta$ 를 誘電正接이라고 하며,  $E_s \tan \delta$ 를  $E''$ ,  $E_s$ 를  $E'$ 로 간혹 나타낼 때가 있다.  $E''$ 를 誘電損率이라고 한다. 또한 蓄電器의 良否를 가려내는 것으로  $Q$ 라는 量을 흔히 使用하는데, 이것은 誘電損이 있는 蓄電器를 等價的으로 [그림-22]와 같이, 無損失의 蓄電器와 並列로 [그림-



[그림-22]

21]의  $I_R$ 에 相當하는 電流를 흘리는 conductance  $G$ 를 가지는 것으로 생각할 때

$$Q = \frac{WC}{G} = \frac{1}{\tan \delta}$$

의 關係가 있다.

### 3. 蓄電器用材料

#### [1] 종이와 舍浸劑

i) 종이蓄電器와 oil 蓄電器의 誘電特性

일반적으로 蓄電器用誘電體로서의 構成은 종이와 纖維가 約 80%를 차지하기 때문에, 誘電의 性質로서의 良質에 對한 上限은 종이의 性質로써 거의 決定되다. 假令 誘電率이 5인 舍浸劑를 使用해도 蓄電器로서 볼 때 約 3割程度밖에 効力이 없다. 오히려 誘電率이 큰 舍浸劑를 使用할 때에는 다른 不利點이 생기기 쉽다. 이는 종이中의 이온結合性物質이 解離하기 쉽고, 漏洩壓를 增加시켜, 週周波에서의  $\tan \delta$ 를 增加시키는 傾向이 있기 때문이다. 따라서 誘電率이 큰 舍浸劑를 使用하는 경우는, 종이의 精製에 한층 더 注意가 必要하다.

또 誘電損의 低下에는 舍浸劑의 精製도 勿論 緊要하지만, 一面 注意를 要하는 것은 이를 어떻게 精製하여도 종이와 綜合한 蓄電器의  $\tan \delta$ 의 實利값이 0.3~0.4% 以下로 되지않도록하는 것인데, 이것은 종이自體의  $\tan \delta$ 가 恒常 大部分을 차지하기 때문이다.

ii) 舍浸劑

舍浸劑로서는 다음과 같은 것이 있다.

#### ④ 固形舍浸劑

이에 屬하는 것에는 Parafin系가 옛날부터 잘 使用돼 왔지만, 蓄電器로서의 特性이 劣化하기 쉽기 때문에 거의 使用하지 않고, 現在는 Microcrystalline wax가 많이 使用되고 있다. 이것은 從來의 Parafin系 처럼 低溫에서의 龜裂發生이 없어, 蓄電器의 壽命이 길게 되나, 經年劣化를 일어나기 때문에, 安定劑가 必要하다.

#### ⑤ 液體舍浸劑

이것은 옛날부터 鑛物油가 主體였으나, 近來에와서 五鹽化diphenil [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>] silicon oil系에서 Polyisobuthylene 등의 合成絶緣油를 제법 使用하게 되었다. 五鹽化 giphenil은 誘電率이 크고, 不燃性이어서 熱的으로 安定하나, 直電界下에서는 電極金屬을 腐蝕시키기 때문에, Anthraquinone과 같은 添加劑를 加할 必要가 있다. Silicon oil은 耐熱性, 耐寒性이 優秀하며, 溫度變化에 依한 粘度變化가 적은 特徵을 가지며, Polyisobuthylene도 耐寒, 耐熱用誘電材料로서 使用되고 있다.

#### ⑥ 潤着金屬電極

現在 蓄電器用으로서의 종이는 8~10 $\mu$ 程度로 얇게 되어 있어, 美國에서는 5 $\mu$ 程度의 것도 使用되고 있으

나, 이러한 蓄電器의 小型化는 종이만이 얇게 되어도 안되고, 그 耐電壓을 어떻게 하며, 電極의 두께를 어떻게 할 것인가 등의 問題가 있다. 이러한 問題에 對해서는 金屬電極蒸着에 依하여 解決이 되다. 所謂 MP 蓄電器가 그 例로서 이것은 종이 위에 尙당초  $1\mu$  程度의 lacquer 를 塗布하여, 그 위에 電極으로서의 金屬을 眞空蒸着法으로 大端히 얇게 ( $0.1\sim 0.05\mu$  程度) 附着시킨 것이다. 이 特徵은 電極이 차지하는 容積이 減少될뿐만 아니라, 絶緣에 關한 自己回復性이 可能하다(selfhealing). 이때문에 無破壞의 蓄電器가 얻어질과 同時에, 從來 安全을 위해서 여러層 겹쳐서 weak spat의 重疊을 피하던 것이 단 한장으로서 充當되며, 아울러 小型化에 貢獻하게 되었다.

[2] 合成樹脂 film

i) 無極性合成樹脂

既述한 바와 같이, 이 系統은 優秀한 高周波誘電特性이 期待되다. 萬一에 製作된 蓄電器가 나쁘면, 그것은 製造中에 混入한 不純物에 原因이 있는데, 假令 Polyethylene 은 現在 高壓 및 低, 中壓重合法으로 開發되어 있으나, 後者は 耐熱性이 좋은 代身, 重合에 있어서 特殊觸媒를 使用하기 때문에,  $\tan\delta$ 를 增加시키는 原因으로 될 可能性이 있다. 이러한 點에 留意하면, 上記의 것은 모두 넓은 周波數範圍에 걸쳐  $1\times 10^{-4}$ 에 가까운  $\tan\delta$  값을 유지할 수 있으며, 誘電率도 約 2.2로서 安定하다.  $\tan\delta$ 에 關해서는 無極性合成樹脂면 모두 上記 값에 該當되나, 誘電率은 電子分極, 原子分極 등이 各各 相異하기 때문에, 若干 달라진다. 그러나 電波領域에서의 값을 一定하다. 이 系統에서 實用화된 것은 Polyethylene, Polystyrene, Teflon 등이 있다. 이들 無極性物質의 特徵은 물과의 親和性이 적어서 濕氣의 影響도 적고 따라서 體積抵抗率은 높아 低周波에서의  $\tan\delta$ 도 적다. 따라서 安定度를 要求하는 蓄電器材料로서 注目되고 있으나, 機械的強度를 考慮하면, Polyethylene 이 가장 좋고, 現在 micx condenser에 代置할만큼 되어 있다. 또 無極性材料는 電子計算機의 積分回路素자와 같은 時定數가 아주 적은 要求되는 경우에도 適合하다.

ii) 有極性合成樹脂

이 種類의 薄膜 Plastic이 로서는 miler가 代表的이고, 다음에 Polycarbonate를 들 수가 있으며, 모두 數  $\mu$ 의 安定한 film이 製作可能하다. 但 後者は 耐溶劑性에 對해 아직도 問題가 되어 있어, 現在로서는 主로 miler가 使用되고 있다. 이들은 有極성이기 때문에 高周波에서의 損失이 問題가 되나, 이點은 極性基의 配向을 考慮함으로써 改善되며, miler의 경우 이 目的으로  $200^{\circ}\text{C}$ 에서 2時間의 熱處理가 有効하다고 한다. 歐州方面에서는 醋酸 cellulose系가 많이 使用되고 있으나, miler나

Polycarbonate보다 特性이 劣等하다. 그러나 醋酸 cellulose系材料는 所謂 lacquer film을 形成시켜서, 蓄電器用誘電體로는 할 수가 있다.

iii) 誘電率의 增加法

合成樹脂의 誘電率은 大體로 3前後이고, 그 自體로만 으로는, 特히 큰 것을 만들기가 어렵다. 그래서 合成樹脂의 特徵을 살리고, 아울러 誘電率이 큰 것을 얻는 手段으로 後述한  $\text{BaTiO}_3$ 이나,  $\text{TiO}_2$  등과 같이 誘電率이 大端히 큰 磁器類의 粉末을 混入시킨 것이 試作되고 있다. 前者의 粉末을 使用할 때에는,  $\tan\delta$ 는 大端히 增加하나, 後者の 例로서는 그다지  $\tan\delta$ 는 크게 되지 않고, 實用化되 것으로는 誘電率 20程度이다.

iv) film의 緣端處理

一般的으로 鑛狀高分子는 꼬여 당긴 狀態로서, 加熱하면 收縮하려고 하는데, 이 現象을 利用하면 蓄電器의 製作過程에서의 緣端의 密封處理가 대단히 容易하게 된다. 即 film을 蓄電器材料로서 잡아 가면, 그 操作에 의하여 비교적 큰 張力을 받아, 그 操作이 끝난 다음에 끝(edge)을 加熱하면, 收縮을 이르게 觸點에 가까와지며, 溶觸冷却後에는 대단히 compact한 모양으로 封入이 되어 버린다.

v) Varicon用合成樹脂

合成樹脂 film을 Varicon의 電極松間에 넣은 것이 亦是 電子回路의 小型化에 貢獻하고 있다. 이 目的에 사용되는 것은 主로 無極性材料로서, polyethylene, polystyrene 등이다. 方法은 極松間에 挿入하는 것과, 固定電極松에 固着시키는 方法이 있으나, 아무래도 한쪽의 電極이 움직이기 때문에, 誘電體에 加해지는 機械的歪曲이 그때그때 變하기 쉽고, 아울러 두께가 變하기 쉽다. 또 絶緣性이 좋은 film은 摩擦帶電을 이르게서, 放電하며 雜音源으로 된다.

[3] 磁器類

i) 低誘電率의 磁器

誘電率은 낮아도, E이나  $\tan\delta$ 의 高周泰特性이나 溫度特性이 좋으면, 蓄電器用材料로서 有用한 것은 말할 것도 없으나, 磁氣類에서 이 方面의 代表的인 것에 statite이 있다. 이것은 滑石을 主成分으로 한것이고, 그 構成의 大部分은 이온結晶, 또는 이에 가까운 것이며, 電氣의으로 볼 때, 所謂 永久及極子は 없다고 볼 수가 있다. 個 數種의 誘電體의 混合物로 생각되기 때문에, 總合하면 誘電特性으로서, 低周波에서의 界面分極에 基因되는 것과, 輻射 높은 周波數인 赤外線에 가까운 쪽에서의 原子分極에 基因되는 것이 豫想되며, 實測도 大體로 그와 같이 되어 있다. 또 溫度가 대단히 높아지면, 이온의 移動이 용이하게 되므로, 低周波側에서의  $\tan\delta$ 가 增加하게 되나, 그 變化는 적다.

ii) 高誘電率의 磁器

㉔ 酸化티탄

TiO<sub>2</sub>를 主成分으로 하고, 誘電率은 60~120이다. tan δ의 周波數나 溫度에 對한 變化는 普通 磁器類와 같이 低周波側 및 高溫域에서 增加한다. 高周波側에서는 일반적으로 光學的領域까지 거의 變化는 없는데, 이는 酸化티탄의 誘電率이 큰 것은 대부분 電子分極에 그 原因이 있을을 나타내는 것 같다. 이 系統의 缺點은 誘電率의 溫度變化가 대단히 크다는 것이다((-250~-750) × 10<sup>-6</sup>/°C). 따라서 이를 적게 하는 한 考案으로서, TiO<sub>2</sub>에 MgO를 넣은 所謂 티탄酸마그네슘磁器가 있으나, 이는 TiO<sub>2</sub>의 경우와 달리 誘電率의 溫度係數가 正(+)으로 되어 大體로(+30~+150) × 10<sup>-6</sup>/°C이다. 따라서 이와 같은 종류를 적당히 배합하면, 여러 종류의 溫度係數를 가진 것을 만들 수가 있다.

㉕ 티탄酸바륨

上述한 바와 같이, 酸化티탄磁器의 溫度特性的 改善을 위하여, TiO<sub>2</sub>에 대한 BaO<sub>3</sub>의 添加의 影響을 調査하는 도중에 발견된 것으로, 誘電率이 대단히 크다. 뿐만 아니라 이러한 種類의 材料는 誘電의 強磁體에 對應한 性質을 가지고 있기 때문에, 強誘電體라고 부른다. 따라서 強磁體의 誘磁率과 같이 誘電率은 어떤 Curie 溫度를 境界로, 그 前後에서 급격히 적어진다. 따라서 이 狀態로서는 일반적인 用途에 대해서 不安하기 때문에, 誘電率은 어느 정도 低上하여도, 溫度係數가 적어지게 配合시켜서, 實用化를 期하게 되었다. 一例를 들면, 20°C에서 約 8,000, 100°C에서 3,000으로 變化하나, 常溫近方에서(20°C~40°C) 거의 8,000에 가까운 값을 가지므로 transistor 回路와 같이 溫度上昇이 極力 抑制되고 있는 回路等에는 이 程度의 溫度係數로서 충분히 사용할 수 있다. 上述한 바와 같이, 誘電率은 대단히 큰 代身, 誘電率이 비교적 크고, 또 溫度係數도 크기 때문에, 精密한 目的에는 無理지만 by Rass用이나, 平滑回路用에는 적합하다. 기타 強誘電體로서 壓電素子, 記憶素子等 여러가지 用途를 지니고 있어서, 오늘날 가장 주목되고 있는 材料이다.

iii) 磁器의 薄膜化

上述한 바와 같이 磁器類에는 誘電率이 대단히 큰 것이 있으나, 이러한 材料가 더욱 薄膜化되면, 小型化에 크게 寄與하기 때문에, 이 목적에 대한 研究도 開發되어, 현재 連續 Rushing method로서는 0.15 mm 程度까지 얇게 되며, 斷片的인 조각이라면 0.025mm 程度도 可能하다고 한다. 또한 眞空蒸着法에 의하면 더욱 얇게 되어, BaTiO<sub>3</sub>은 이 方法으로 1~3μ 程度의 것이 얻어지고 있다.

iv) Varicon用 磁器

上述한 것은 어느 것이나 Varicon用 誘電材料로서 사용되며, 이러한 경우의 電極은 合成樹脂를 사용할 때와 달리, 誘電體위에 蒸着하는 方法이 취해지며, 이것에 의하여 電極間의 空隙을 없애며, 靜電氣發生을 방지하게 考案되어 있다.

[4] Mica

잘 선택된 mica의 電氣의 特性은 좋고 安定하기 때문에, 옛날부터 널리 高精度의 蓄電器用誘電體로서 사용되어 왔으나, 원래 天然產이기 때문에, 試料마다 材質의 變化가 많은 缺點이 있다. 또 電極金屬과 mica 사이에 空隙이 생기기 쉽고, 이것이 蓄電器로서의 性能의 不安定性을 초래하는 原因이었으나 銀스프레이法으로 改良된 Silvered mica 蓄電器가 있다. 이들 電極을, 處理된 mica를 여러 層 겹쳐서 蓄電器로 할 때는, 樹脂類로 그것들을 case 속에 충분히 固着시킬 필요가 있으나, 현재로서는 우수한 注型樹脂의 出現으로 이點 대단히 進歩하여 安定하게 되었다(mica自體의 誘電率은 約 6, tan δ는 5 × 10<sup>-4</sup> 程度). 이러한 特性 때문에, 通合機用에 많이 사용되어 왔으나, 前述한 Polystyrene에 그 位置를 차츰 빼앗기고 있는 상태이다.

[5] Glass

film 狀의 유리製造가 가능케 되어 數百度的 溫度에 견딜 수 있는 小型蓄電器材料(假令 Rocket用)로 사용되고 있다. 製品例를 들면, 두께 0.03~0.05 mm, 幅 10~25 mm, 길이 1 m의 것이 있어, 이것을 사용하여 蓄電器로 하기 위해서는, 金屬箔을 번갈아 겹쳐서 유리를 加熱加壓하여 軸化시켜, 全體를 融着시키는 方法이 취해지고 있다(誘電率 約 8, tan δ는 低周波에서 20 × 10<sup>-4</sup> I MC 近方에서 6 × 10<sup>-4</sup>).

[6] 酸化金屬皮膜

金屬酸化物은 일반적으로 絕緣體로 되기 때문에, 金屬表面에 酸化物薄膜을 形成시키면, 蓄電器材料로 되겠고, 특히 그 膜이 얇아 적당히 耐壓性을 지닌것을 얻게 되면, 小型으로 大容量의 蓄電器가 얻어질 것이다. 이와 같은 觀點에서 알루미늄이나 탄탈의 表面은 電解酸化法으로 酸化시켜, 蓄電器를 만든 것이 所謂 電解蓄電器이다. 그런데 이 酸化皮膜을 이용하여 蓄電器를 만들 때에는, 또 하나의 對問電極(陰極)을 酸化波膜面에 放置해야 한다. 이 陰極과 酸化皮膜과의 接觸이 電解 condenserr에서 가장 중요한 問題로서, 먼저 實用화된 것은 이 사이에 電解液을 넣은 것인데, 아직까지 이 方式의 것이 계속 사용되고 있다. 그러나 電解液을 사용한 方法(濕式)은 液의 漏洩과 後述하는 特性上的 缺點이 있기 때문에, 차츰 液을 사용하지 않는 方法, 即 固體型이 전실히 요구되어, 이에는 高純度탄탈의 製法이 進歩됨에 따라 解決되었고, 固體型的 出現으로 電解蓄電

器는 더욱 크게 發展하게 되었다. 以下 이들에 대해서 간단히 說明을 順을 좇아 하기로 한다.

i 알미늄의 電解酸化膜

이것은 알미늄箔表面을 電解前에 먼저 etching 處理하여, 表面에 대단히 많은 微小凹凸을 만들어, 表面積을 擴大시키고, 그後에 既述한바와 같이, 電解에 의하여 酸化膜  $Al_2O_3$  을 形成시키고, 陰極 사이에 電解液을 封入한다. 電解液은 硼酸안몬을 에틸렌그리콜이나 그리셀린 등과 混合하여, paist 狀으로 한것으로서, 이 電解液은 使用上 導體體役割을 할뿐만 아니라, 酸化膜의 保護와 酸化膜의 破損할 때 再成시키는 作用을 한다. 그런데 電解蓄電器는 陽極側을 十로할 때 酸化膜은 誘電體로서의 機能을 安定하게 이루지만, 逆方向에 電界가 加해지면, 誘電體로서의 機能을 잃게 된다. 따라서 이 狀態로서는 交流回路에는 사용하지 못한다. 이와 같이 整流器와 같은 方向性을 가지고 있어, 이것이 다른 蓄電器와 電解蓄電器와의 가장 相異한 點이다. 交流回路에 사용할 수 있게 하는 對策으로서는 두개의 電解蓄電器素子를 각각 整流方向에 逆이 되게 構成하는 것이 考案되어, 실제의 交流用電解蓄電器는 이 原理에 의거하여 製作되고 있다. 단 原理上 명백한 것처럼, 한쪽이 有效하게 作用하고 있으면, 또 한쪽은 誘電體로서의 役割을 하지 못하게 됨으로, 同一한 크기를 볼 때, 交流用은 容量이 1/2이 된다. 既述한 바와 같이, 電解液으로 因한 漏洩電流가 크기 때문에, 交流의 경우에는, 이것이 誘電損을 크게 하는 原因으로 되고, 溫度上昇을 초래하여 破損의 原因이 된다. 따라서 整流回路에 사용할 때에도 ripple 電壓에 주의할 필요가 있다.

ii 탄탈의 電解酸化膜

固體型電解蓄電器로서 登場한 것이나, Ta 에도 電解液을 使用하는 方式은 채용되어 있다. 이경우 Ta 는 Al 보다 耐藥品性이 좋기 때문에 電解液의 選擇範圍는 넓어져, Al 경우보다 導電率이 높은 것을 사용할 수 있으며, 또한 일반적으로 Ta 과 Al 의 酸化器을 비교해 보면, 誘電率은 Ta 쪽이 크고, 機械의強度도 Ta 系가 크

기 때문에, Al 의 경우보다 1/5이나 얇게  $10\mu$  程度의 것이 實用에 견딜 수가 있다. 또 使用溫度限界도 Ta 系에서는  $-55\sim+175^{\circ}C$  인데, Al 系는  $-40\sim+85^{\circ}C$  로서 어느面으로 보더라도, Ta 系가 우수하다. 단지 Al 와 같이 etching 法은 아직 行해져 있지 않고, 그 代身 燒結方式이 사용돼 있어, 粉末燒結體의 특징인 多孔性을 이용하여, etching 과 같은 效果를 노리고 있다. 또 表面積을 擴大하는 方法으로, Ta 을 coil 狀으로 감기도 한다.

以上과 같은 특징을 가진 Ta 가 가장 注目을 받은 것은 電解液을 사용하지 않아도 되기때문이다. 即 電解液의 動作機構에 관한 研究進展에 동반하여, 電解蓄電器方式에 半導體의見地에서 電解液代身に 酸化膜위에 P 型半導體를 사용할 考案이 생긴것이다. 제일 먼저 登場한 것이  $MnO_2$  이다. 從來方法으로 Ta 表面에 酸化膜  $Ta_2O_5$  을 化成시킨後, 이 表面에  $MnO_2$  를 形成시켜, 이것에 電氣의密着을 잘 시키기 위해 graphite 를 塗布하고, 그 위에 陰極金屬을 蒸着한다. 이것의 특징은 固體型이 된 것 외에  $MnO_2$  의 電導層이 대단히 좋기 때문에, 종래의 것과 같은 低溫側에서의 容量의 減少라든지,  $\tan \delta$  의 增加等은 적다. 이와 같은 蓄電器는  $Ta_2O_5$  나,  $MnO_2$  가 半導體로서 作用하기 때문에, 一名 半導體蓄電器라고도 한다. 使用溫度範圍를 넓히기 위해 Ge 을 사용한 것도 있다(Hall 蓄電器). 또 최근에는 眞空蒸着技術의 進歩에 따라 Ta 自體를 먼저 蒸着法으로 薄膜化하여 Ta 蓄電器도 생겨, 더 小形化되어 왔다. 左右間 Ta 는 價格外(Al 의 100倍)에는 모든 點이 우수하고, 電子回路의 小型化, 安定化에 寄與하고 있다(價格面에서 볼 때, Al 의 固型化가 製作可能하기 때문에, Al 쪽이 좋다.).

여하튼 transistor 의 普及은 回路電壓을 낮게 하고, 또 이때 일반적으로 入力 impedance 가 낮기 때문에, 이러한 低電壓大容量의 小型蓄電器의 需要를 높였으며, 今後 그 需要가 더욱 增加할 것으로 본다.