

文章编号: 1004-0609(2003)06-1401-06

铌电容器及其电介质的稳定性^①

李春光^{1, 2}, 钟景明^{1, 2}, 高 勇¹, 董宁利²

(1. 西安理工大学 电子工程系, 西安 710048; 2. 宁夏星日电子股份有限公司, 石嘴山 753000)

摘 要: 介绍了铌电容器发展的起因、背景、历程及现状。确定了铌电容器电介质氧化膜的稳定性是影响其性能的首要因素, 并对产生电介质氧化膜的电化学反应进行了对比研究。结果表明: 选择合适的形成液类型及形成时间等条件, 可以明显改善五氧化二铌电介质膜的稳定性, 从而使铌电容器的性能得到有效改善和控制, 并进一步接近钽电容器性能, 具有工业化应用潜力。

关键词: 铌电容器; 电介质; 容量; 漏电流

中图分类号: TQ 135.12; TQ 150.41

文献标识码: A

随着电容器市场的不断发展, 人们不断研究开发了低成本、高性能的新型电容器以满足快速发展的电子工业的需求。在铝电解电容器、陶瓷电容器、薄膜电容器、钽电解电容器 4 类电容器中, 钽电解电容器的综合性能较为优良, 但是钽资源却很有限, 这就导致了 1999 年至 2000 年度的钽粉紧缺、价格飞涨, 严重影响了钽电容器制造商的正常生产。虽然 2000 年底钽粉供应危机有所缓解, 但是仍然存在着一定的潜在危机^[1]。为了降低由于钽原材料不足引起的生产危机, 并解决铝电解电容器不易片式化的缺陷, 许多电容器制造商纷纷投资寻找新型材料来制造电容器。由于铌材料与钽是同一族元素, 有相近的性能、较高的介电常数, 因而成为人们争相研究的对象。

铌电容器的研究, 已经有了较长的历史。20 世纪 60~70 年代美国和前苏联就开始了对铌电容器的研究^[2], 我国在 20 世纪 70 年代也开始了铌电容器的研究, 并提出了“以铌代钽”的口号, 以解决钽资源不足的问题, 但是由于当时制造的铌电容器存在很多缺点, 不能真正实现“以铌代钽”的目标, 铌电容器的研究走向了发展的低谷^[3]。1999~2000 年的钽资源危机以及电容器级铌粉的制造技术和电解电容器的制造技术的进一步提高, 又一次掀起了研制铌电解电容器的高潮, 日本 NEC、日立 AIC、英国 AVX 等公司分别开展了铌电容器的研究, 并且开始向客户提供样品^[4~8]。通过几十年的研究, 人

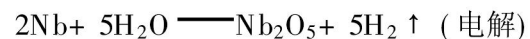
们对铌电容器的性能特点有了更多了解。本文作者主要研究了铌电容器的关键因素——五氧化二铌电介质稳定性问题。

1 实验

铌电容器(以二氧化锰型铌电容器为例)主要由 3 部分组成: 阳极(主要包括金属铌、阳极引线)、电介质(即五氧化二铌)、阴极(包括二氧化锰、石墨、银浆、阴极引线), 其截面结构如图 1 所示。

在 3 个组成部分中, Nb₂O₅ 电介质膜层的质量是决定铌电容器性能的关键因素。由于 Nb₂O₅ 膜层比 Ta₂O₅ 膜层的介电性和稳定性差, 因此铌电容器的电性能不及钽电容器。而致密、稳定的 Nb₂O₅ 介质膜层, 可以使铌电容器的性能得到改善。

制备氧化膜的形成工序在电解电容器的生产中称为赋能, 是以电化学法制取阳极氧化膜的工艺过程, 化学反应式为



本研究以产品 6.3V47μF 和 6.3V150μF 为代表性规格, 通过 2 种实验方法与原工艺进行平行对比实验。

方法 1: 将形成液由原来的 0.1% 磷酸溶液调整为 P5 溶液, 形成时间由原来的 2 h 变为 6 h;

方法 2: 将形成液由原来的 0.1% 磷酸溶液调整为 N1 溶液(N1 溶液电解质离子半径小于 P5 溶

① 基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2002AA325120)

收稿日期: 2003-06-02; 修订日期: 2003-10-16

作者简介: 李春光(1968-), 男, 高级工程师, 博士研究生。

通讯联系人: 李春光, 高级工程师; 电话: 0952-2053306; E-mail: lichunguang@nxre.com

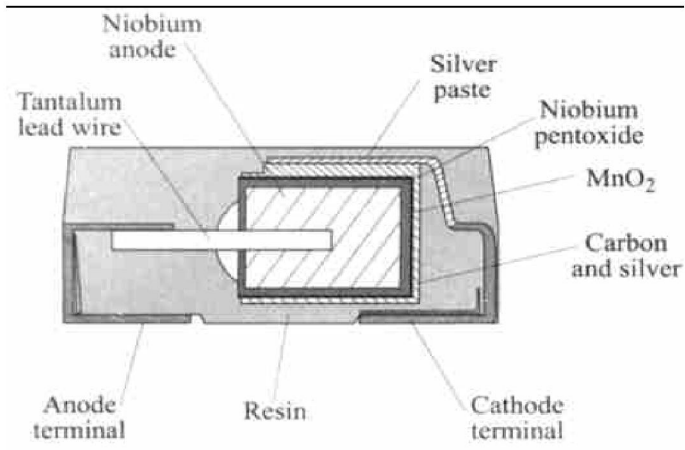


图 1 铌电容器截面结构
Fig. 1 Niobium capacitor section structure

液电解质离子半径), 形成时间变为 6 h。
各实验中均使用同批次 100 000μF·V/g 比容
铌粉作为阳极原料, 其主要杂质成分如表 1 所示。

表 1 铌粉主要杂质含量
Table 1 Main impurity content in
niobium powder(10⁻⁶)

O	C	N	Fe	Ni	Cr	Si	Na
7 310	38	28	40	30	30	30	10

赋能后产品以 485-AutoRanging Picoammeter
测试仪在额定电压下充电 1 min 进行漏电流测量,
以 1657-RLC DIGIBRIDGE 测试仪进行容量及损耗

测量; 浸银后产品以 CLT-A 型电容器漏电流测试
仪在额定电压下充电 20 s 进行漏电流测量, 以
TH2817 型 LCR 数字电桥进行容量及损耗测量; 模
塑及老炼后产品以 TH2685 型漏电流测试仪在额定
电压下充电 20 s 进行漏电流测量, 以 TH2617 型电
容测量仪进行容量及损耗测量。

2 结果及讨论

2.1 形成条件对铌电容器漏电流的影响

表 2 和 3 列出了产品 6. 3V47μF 及 6. 3V150μF
在不同形成条件下制得的样品在后续加工各工序中
测量的漏电流、容量及损耗平均值。可以看出: 实
验方法 1 和 2 制作的产品可顺利通过老炼工序, 较
实验条件更改前漏电流都有本质的改善。由图 2 和
3 可以看出: 对于产品 6. 3V47μF, 实验方法 1 较实
验方法 2 老炼后漏电流水平略低, 但均在
1 μA 左右; 对于产品 6. 3V150μF, 实验方法 1 和 2
老炼后漏电流曲线大部分重合, 处于同一水平值。
两实验方法制得的样品漏电流值均远小于 0. 01
C_R V_R(C_R 为额定容量值, V_R 为额定电压值), 达
到了同规格钽电容器漏电流水平。

2.2 形成条件对铌电容器容量的影响

图 4 和 5 所示为产品 6. 3V47μF 和 6. 3V150μF
在不同形成条件下的容量分布情况。从图 4 可以看

表 2 实验条件更改前产品的测试数据(平均值)
Table 2 Tested data (average value) of products before modifying conditions

Experiment condition	I _l /μA		C/μF		DF/ %	
	6. 3V47μF	6. 3V150μF	6. 3V47μF	6. 3V150μF	6. 3V47μF	6. 3V150μF
After film formation	3. 5	10. 2	44. 0	180. 2	15. 2	28. 6
After dipping silver	65. 0	80. 0	38. 5	140. 9	5. 8	6. 3
After molding	80. 0	180. 6	5. 8	145. 2	8. 0	14. 5

I_l—Leakage current age; DF—Dissipation factor.

表 3 实验条件更改后产品的测试数据(平均值)
Table 3 Tested data (average value) of products after modifying conditions

Experiment condition	I _l /μA				C/μF				DF/ %			
	6. 3V47μF		6. 3V150μF		6. 3V47μF		6. 3V150μF		6. 3V47μF		6. 3V150μF	
After film formation	3. 0*	3. 0**	3. 5*	3. 2**	44. 0*	43. 8**	181. 2*	180. 2**	10. 4*	10. 5**	22. 4*	20. 1**
After dipping silver	3. 0*	3. 0**	5. 7*	4. 3**	44. 8*	42. 3**	155. 1*	156. 9**	4. 0*	2. 5**	4. 2*	3. 9**
After molding	3. 7*	3. 6**	3. 9*	8. 2**	37. 3*	39. 2**	153. 6*	151. 4**	4. 5*	2. 7**	5. 3*	3. 7**
After ageing	0. 6*	1. 7**	5. 3*	2. 5**	36. 0*	39. 2**	152. 1*	150. 0**	3. 3*	2. 5**	7. 2*	3. 8**

* —Data tested in method 1; ** —Data tested in method 2

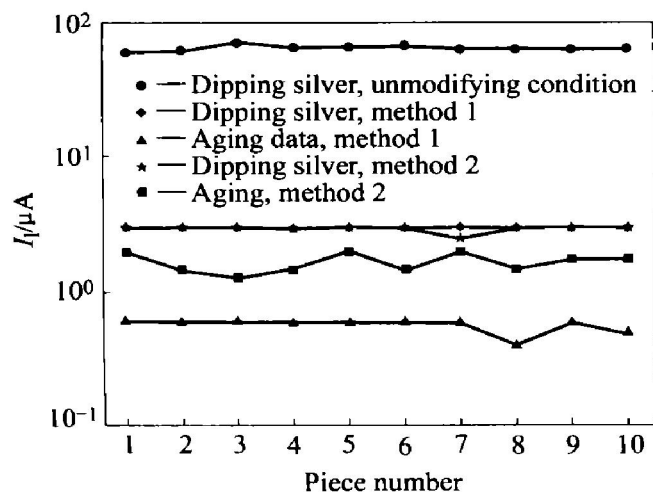


图2 产品 6. 3V47μF 不同条件漏电流分布

Fig. 2 Leakage current distributions of sample 6. 3V47μF

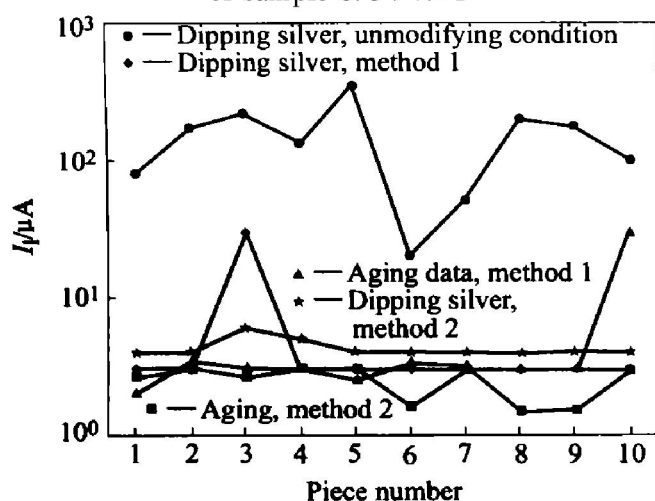


图3 产品 6. 3V150μF 不同条件时的漏电流分布

Fig. 3 Leakage current distributions of sample 6. 3V150μF

出: 对于产品 6. 3V47μF, 工艺调整前浸银后容量分布在 30.5~47.3μF 之间, 平均值为 38.5μF; 实验方法 1 浸银后容量分布在 43.8~45.7μF 之间, 平均值为 44.8μF, 老炼后容量分布在 35.1~38.4μF 之间, 平均值为 36.0μF, 较浸银后容量平均损失 19.6%; 实验方法 2 浸银后容量分布在 41.9~42.9μF 之间, 平均值为 42.3μF, 老炼后容量分布在 38.9~39.5μF 之间, 平均值为 39.2μF, 较浸银后容量平均损失 7.3%。从浸银后容量平均值及容量极差可以看出: 实验方法 1 和 2 的容量控制都有明显改善, 达到了电解电容器的好水平; 从老炼后容量平均值、容量极差及容量平均损失率都可以看出实验方法 2 较方法 1 对容量的整体控制水平更加良好。

从图5可以看出: 对于产品 6. 3V150μF, 工艺

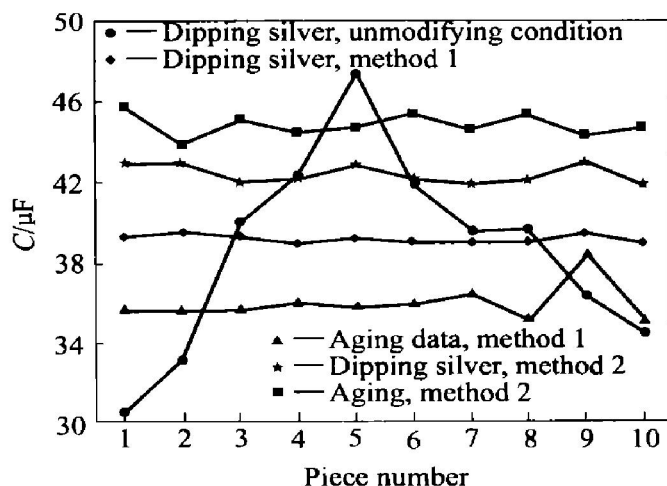


图4 产品 6. 3V47μF 不同条件时的容量分布

Fig. 4 Capacitance distributions of sample 6. 3V47μF

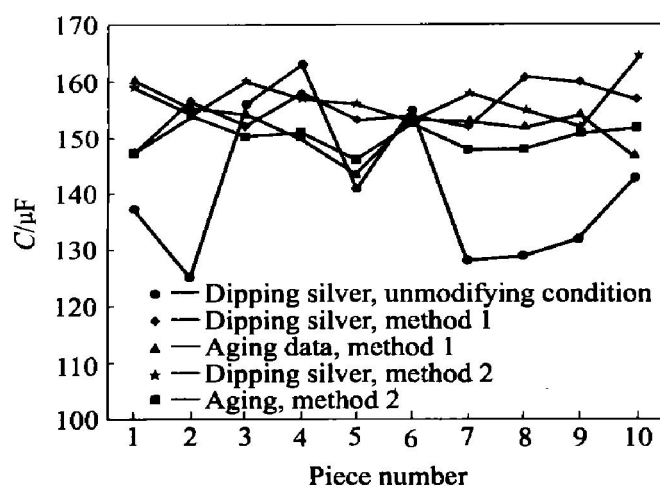


图5 产品 6. 3V150μF 不同条件时的容量分布

Fig. 5 Capacitance distributions of sample 6. 3V150μF

调整前浸银后容量分布在 125.0~163.0μF 之间, 平均值为 140.9μF; 实验方法 1 浸银后容量分布在 147.4~161.0μF 之间, 平均值为 155.1μF, 老炼后容量分布在 143.0~160.0μF 之间, 平均值为 152.1μF, 较浸银后容量平均损失 1.9%; 实验方法 2 浸银后容量分布在 154.0~165.0μF 之间, 平均值为 156.9μF, 老炼后容量分布在 146.0~154.0μF 之间, 平均值为 150.0μF, 较浸银后平均容量损失 4.4%。同产品 6. 3V47μF 相似, 实验方法 1 和 2 的容量控制都较工艺调整前有明显改善; 老炼后尽管实验方法 2 的容量损失略高于方法 1 的, 但都维持在较低水平(小于 5%), 同时由于实验方法 2 的容量平均值及容量极差都明显优于方法 1 的。总体来看, 实验方法 2 对容量的控制最好。

2.3 形成条件对铌电容器损耗的影响

图 6 和 7 分别列出了产品 6.3V47 μ F 和产品 6.3V150 μ F 在不同形成条件下的损耗分布情况。从表 2、表 3 和图 6 可以看出: 产品 6.3V47 μ F 工艺调整前浸银后损耗平均值为 5.8%, 极差为 3.7%; 实验方法 1 浸银后损耗平均值为 4.0%, 极差为 2.0%; 实验方法 2 损耗平均值为 2.5%, 极差为 0.3%。老炼后实验方法 1 的损耗平均值为 3.3%, 极差为 1.1%; 老炼后实验方法 2 的损耗平均值为 2.5%, 极差为 0.4%。这说明实验方法 1 和 2 的损耗值都有明显改善, 尤其实验方法 2 的改善更大, 其老炼后的损耗值较浸银后变化小, 表明所形成的 Nb₂O₅ 介质膜层性能稳定。

从表 2、表 3 和图 7 可以看出: 对于产品 6.3V150 μ F, 工艺调整前浸银后损耗平均值为

6.3%, 极差为 3.2%; 实验方法 1 浸银后损耗平均值为 4.2%, 极差为 0.8%; 实验方法 2 损耗平均值为 3.9%, 极差为 1.1%。老炼后实验方法 1 的损耗平均值为 7.2%, 极差为 2.8%; 老炼后实验方法 2 的损耗平均值为 3.8%, 极差为 0.5%。这表明就损耗而言, 该规格产品的实验结果与产品 6.3V47 μ F 完全相同。

2.4 讨论

介质氧化膜的质量是决定铌电容器性能的关键因素, 但由于制备的介质氧化膜除含 Nb₂O₅ 外, 还有 NbO 和 NbO₂ 等低价氧化态存在, 而它们分别是导体和半导体, 起不到电介质的作用。在受热情况下, Nb₂O₅ 膜向金属铌扩散氧的速率远高于 Ta₂O₅。研究表明: 360 °C 退火 30 min, Nb₂O₅ 膜 50% 溶解, 但 Ta₂O₅ 膜不溶。由于氧的作用, 铌氧化物会发生低价氧化态与高价氧化态的互相转变, 从而改变了 Nb₂O₅ 膜层的有效厚度, 改变了电容器的容量并影响其损耗及漏电流。铌阳极氧化膜的组成结构如图 8 所示^[2, 4, 9-14]。

方法 1 和 2 的共同特点是将形成时间由原条件的 2 h 延长为 6 h, 致使在施加同样形成电压的情况下, 以铌多孔体为阳极的电化学反应进行得更加彻底, 在铌阳极体表面制备的氧化膜中, Nb₂O₅ 的含量增加, 而 NbO 和 NbO₂ 的含量减少。这就意味着氧化膜的介电性及其 Nb₂O₅ 膜的致密性和连续性都得到较好的改善, 因而, 以该氧化膜为电介质制作的铌电容器的漏电流、容量及损耗特性都较原来有较大幅度改善。同时, 由于 Nb₂O₅ 膜层的质量从根本上得到了改善, 使其耐受温度等环境条件的能力进一步增强, 产品在老炼等后续工艺中的稳定性也得到提高。

作为铌电容器阳极极板的铌阳极是由铌粉压制、烧结而成的一种多孔体, 尽管其外形体积不大, 却具有比较大的比表面积, 这使得铌电容器具有体积小、容量大的优势。但是, 由于铌粉颗粒的平均粒径只有 3~5 μ m, 且为不规则形态, 利用这种粉末压制而成的铌阳极体有许多细微孔隙, 使得电解液难以完全浸透。方法 2 使用的 N1 溶液, 其电解质阴离子半径小于方法 1 使用的 P5 溶液的, 更有利于渗透进入铌阳极多孔体的细微孔隙, 形成介电性和连续性更好的氧化膜层。因此, 应用方法 2 制作的铌电容器的性能比用方法 1 制作的好, 电性参数的初始测量值更接近钽电容器水平。

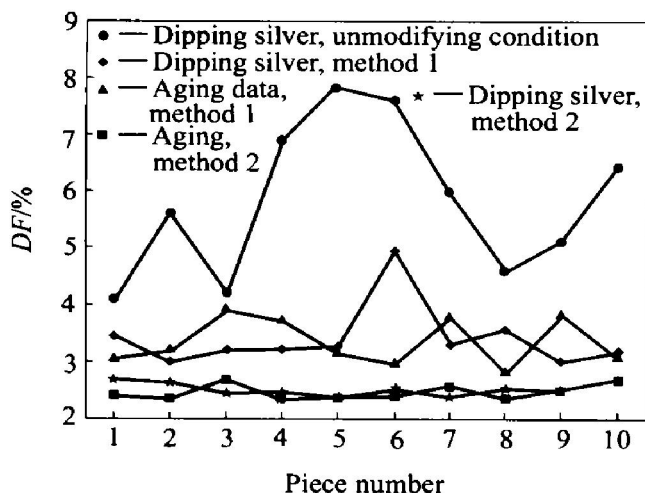


图 6 产品 6.3V47 μ F 不同条件时的损耗分布

Fig. 6 Dissipation factor distributions of sample 6.3V47 μ F

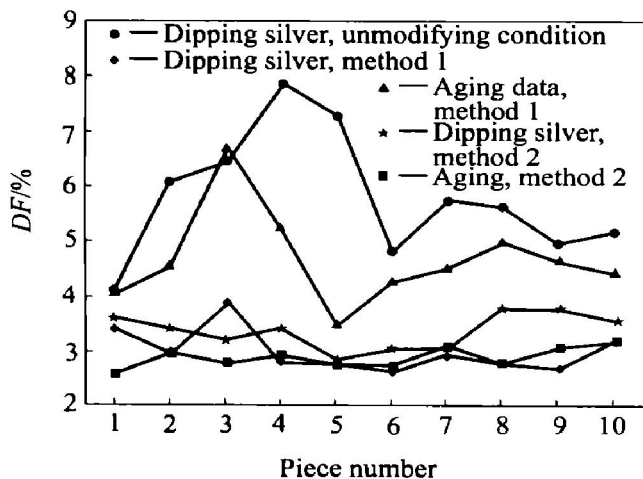


图 7 产品 6.3V150 μ F 不同条件时的损耗分布

Fig. 7 Dissipation factor distributions of sample 6.3V150 μ F

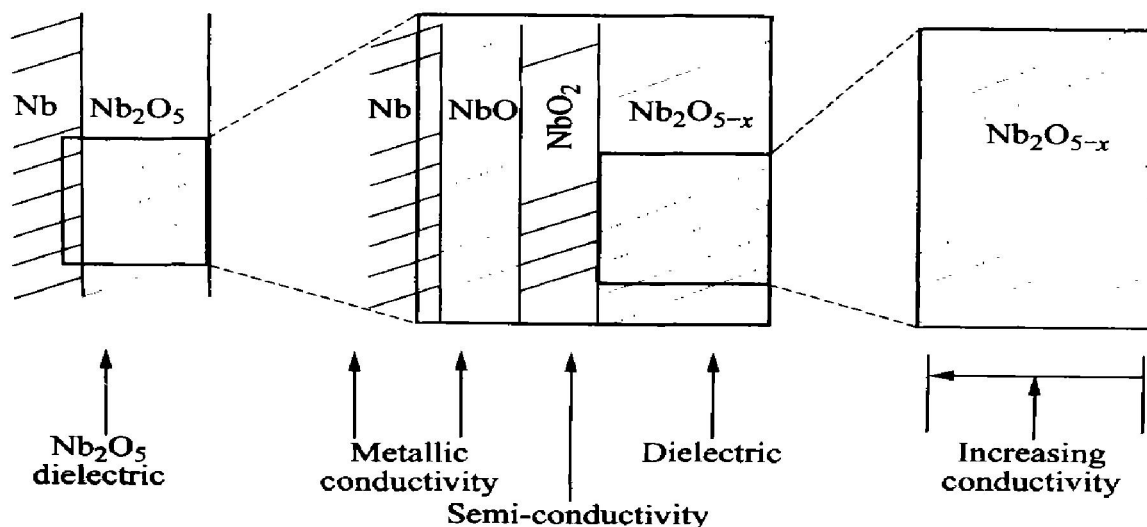


图8 铌阳极氧化膜的组成结构
Fig. 8 Oxide film structure of niobium anode

3 结论

1) 通过改进铌电容器制造工艺条件能够制备致密、稳定的 Nb_2O_5 介质膜层, 提高膜层介电性及其性能的稳定性, 减小了由于温度等因素而造成的氧化膜由 Nb_2O_5 高价氧化态向低价氧化态的转换。

2) 应用阴离子半径较小的电解质配制形成液, 并适当延长形成时间至 6 h 可改善 Nb_2O_5 膜层的介电性能和稳定性, 从而改善铌电容器的漏电流特性、容量特性和损耗特性及其各参数对温度等环境条件的稳定性。

3) 利用实验方法 2 制得的铌电容器初始测量性能已接近同规格钽电容器水平, 可满足信息类及消费类电子整机需求, 具有工业化应用潜力。

REFERENCES

- [1] Edward M C. Tantalum and niobium a review of industry statistics[J]. TIC Bulletin, 2002, 112(2): 2-9.
- [2] Pozdeez-Freeman Y, Maden P. Solid niobium capacitors with equivalent performance of tantalum[A]. Proceedings of the 22nd Capacitor and Resistor Technology Symposium[C]. Alabama: Thornton Services Corp, 2002. 148-152.
- [3] 陈永丰. 铌电容器的回顾与展望[J]. 钽铌工业进展, 2002, 76(1): 23-24.
CHEN Yong-feng. Review and expectation of tantalum capacitors[J]. Ta Nb Industry Progress, 2002, 76(1): 23-24.
- [4] Nishiyama T, Yoshida K, Asami T, et al. Development of niobium capacitors[A]. Proceedings of International Symposium on Tantalum and Niobium[C]. Truffaut, Belgium: Artigraph, 2000. 53-60.
- [5] Yoshida K, Kuge N. Solid Electrolytic Capacitor and Manufacture Thereof[P]. JP 11-329902, 1999, 11, 30.
- [6] Hitachi AIC. Hitachi AIC have produced niobium capacitors[J]. New Materials, 2002, 1815(8): 312.
- [7] Zednicek T, Zednicek S, Sita Z, et al. Niobium oxide technology roadmap[EB/OL]. <http://www.avxcorp.com>, 2002. 9.
- [8] Zednicek T, Vrana B, Millman W A, et al. Tantalum and niobium technology roadmap[EB/OL]. <http://www.avxcorp.com>, 2002. 8.
- [9] Zillgen H, Stenzel M, Lohwasser W. New niobium capacitors with stable electrical parameters[A]. Proceedings of the 22nd Capacitor and Resistor Technology Symposium[C]. Alabama: Thornton Services Corp, 2002. 162-165.
- [10] Naito K, Shimojima A. Niobium Capacitor and Method of Manufacture Thereof[P]. WO 036617, 2000.
- [11] Randall J J Jr, Bernard W J. A radiotracer study of the composition and properties of anodic films on tantalum and niobium[J]. Electrochimica Acta, 1965, 10(6): 183-201.
- [12] Taketani T, Muragami G. Manufacture of Solid Electrolytic Capacitors[P]. WO 052593, 2002.
- [13] Horio Y, Izumi C. Forming Method of Ta, Nb Formation Films and Manufacture of Capacitor by the Way

[P]. WO 048433, 2002, 06, 20.

tors[J]. TIC Bulletin, 2002, 109(3): 2-3.

[14] Karlheiz R. Alternative materials for electrolytic capacitors

Niobium capacitor and its dielectric stability

LI Chun-guang^{1, 2}, ZHONG Jing-ming^{1, 2}, GAO Yong¹, DONG Ning-li²

(1. Department of Electronic Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China;

2. Ningxia Xingri Electronics Co. Ltd., Shizuishan 753000, China)

Abstract: The application of metal niobium for making niobium capacitor in electronic industry was introduced, and the original, background, history and current state for development of niobium capacitor were described. The stability of dielectric film has influence on performance of niobium capacitor. A better result was finally obtained through comparative experiments on the dielectric film formed electrochemically. The result shows that the stability of niobium pentoxide dielectric film is greatly improved by optimizing process conditions such as type of formation solution and formation time. As a result, the performance of niobium capacitor is effectively controlled and improved, thereby solid niobium capacitor equivalent to tantalum capacitor at performance can be manufactured, and has potential for industrialization application.

Key words: niobium capacitor; dielectric film; capacitance; leakage current

(编辑 龙怀中)