

Ta-Ta₂O₅-电解液导电体系界面特性的实验研究*

陆 胜¹, 蒋春强², 潘平华², 陈红征¹

(1 浙江大学材料与化学工程学院, 杭州 310027; 2 中国振华(集团)新云电子元器件有限责任公司, 贵阳 550018)

摘要 分析了钽金属钽氧化膜的形成过程, 伏安特性测试结果表明 Ta-Ta₂O₅-电解液体系具有单向导电性。电场作用下, 电解液中 O²⁻ 跃过氧化膜/电解液界面, 在氧化膜中形成定向迁移, 同时引发膜内二次电子场助发射是该体系的主要导电机理。实验表明, 大量二次电子导致介质膜雪崩式击穿是该体系闪火的主要原因, 在电解液中添加适量有机物, 可以屏蔽 O²⁻ 使电解液的闪火电压提高 30V 以上, 从而提高液体钽电解电容器的性能。

关键词 阳极氧化膜 介电特性 整流效应 闪火电压

中图分类号: TM535.1

文献标识码: A

Study on Interface Properties of Ta-Ta₂O₅-Electrolyte System

LU Sheng¹, JIANG Chunqiang², PAN Pinghua², CHEN Hongzheng¹

(1 College of Materials Science and Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027;

2 China Zhenhua Group Xinyun Electronic Components Co. Ltd., Guiyang 550018)

Abstract The formation process of anodic oxide film of wet tantalum electrolytic capacitors is analyzed and the *I-U* character test shows that the Ta-Ta₂O₅-electrolyte system has single direction conductivity. The main conducting mechanism of Ta-Ta₂O₅-electrolyte system is the single direction moving of O²⁻ on the oxide film/electrolyte interface, leading to the second electronic emitting as well. The sparking voltage of the electrolyte will be increased by above 30V just by adding some organic matters into it, which will be helpful to improving the performance of wet tantalum electrolytic capacitors.

Key words anodic oxide film, dielectric property, rectifying effect, sparking voltage

我国新一代通信卫星工作平台及航空航天设备急需高压液体钽电解电容器作为滤波元件, 如何提高液体钽电解电容器的工作电压是目前面临的重大难题^[1]。钽阳极氧化过程及其所生成氧化膜的结构与特性许多学者已进行过大量的研究^[2~5], 研究表明, 结构完整的 Ta₂O₅ 介质膜, 介电常数为 23~27, 是优良的电介质材料, 因而广泛用作电容器的工作介质。本文以 Ta-Ta₂O₅-电解液导电体系为核心, 通过对阳极氧化膜电化学形成过程的分析, 探讨影响 Ta-Ta₂O₅-电解液体系界面导电特性的因素, 提出降低钽电解电容器漏电流, 提高闪电解液火电压的措施。对于提高液体钽电解电容器的额定电压, 解决新一代军用电子设备整机配套问题有至关重要的意义。

1 实验

将具有 0.50~1.85g/cm³ 体积密度的高纯度钽粉包埋钽丝(作为阳极引出线)后, 在一定压力下压制成 Φ7.5mm×22mm 的圆柱体, 成型后的密度为 4.5~7.0g/cm³。再将成型的钽块在真空烧结炉中 1900℃ 下烧结 30min, 得到尺寸为 Φ7.0mm×20mm 烧结块, 烧结块的体积收缩百分比控制在 10±2% 的范围内。然后用去离子水及分析纯试剂配制形成液: 0.01% 磷酸+0.1% 柠檬酸溶液(电阻率: 935Ω·cm)。在恒定电流密度 10mA·g⁻¹、温度 90℃ 的条件对阳极块进行赋能, 形成电压为 192V, 恒压时间分别为 2h。试验装置如图 1 所示。

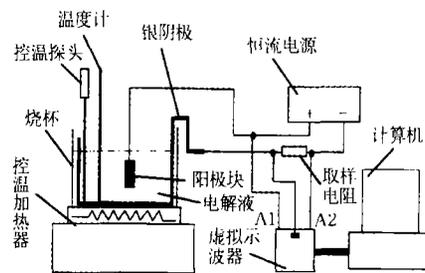


图 1 赋能试验装置示意图

Fig. 1 Sketch of the device used in formation

由于在阳极氧化过程中, 阳极氧化膜逐渐增厚, 整个赋能体系的阻抗不断增大。为了保持氧化膜生长速度恒定, 需要使用恒流电源, 自动调节两极间的电压, 保持一定的形成电流, 使阳极氧化过程在恒定的电流下进行。当赋能电压上升至所需电压后, 恒流电源应能自动转换至恒压功能, 使阳极氧化膜生长完整、致密。控温加热器用来控制赋能槽温度, 保证赋能过程在相对恒定的温度下进行。利用虚拟示波器(北京普源精电科技公司产 RV03I00B 型)的自动数据采集系统和 586 计算机采集、记录赋能过程中电流、电压数据。取样电阻的作用是将电流信号转换为电压信号, 取值 10Ω。

用 SEM 对赋能前后的钽块表面微观结构进行表征。同时测试 Ta-Ta₂O₅-电解液导电体系的伏安特性(即 *I-U* 特性曲

* 国家自然科学基金项目(60371028)

陆胜:男, 1974 年生, 博士后, 主要从事电子功能电子元器件的研究

线)。配制不同有机物含量的电解液,并测试其闪火电压。

2 结果与讨论

2.1 钽的阳极氧化原理

钽阳极氧化膜的形成过程是一个多相化学转变过程,一般以恒定电流密度和达到要求的电压在恒温电解池中进行阳极氧化,形成电解液所能选择的范围相当广泛。在钽金属上形成的阳极氧化物由钽离子与氧离子化合而成:



其中的氧在电解液中是以水或羟基离子(OH⁻)的形式出现,半电池反应一般为式(2):



其中的 OH⁻ 是由水的电解而得:



2.2 钽阳极氧化膜形成过程

图2示出了钽阳极氧化膜形成过程中形成时间与形成电压、形成电流密度的关系。

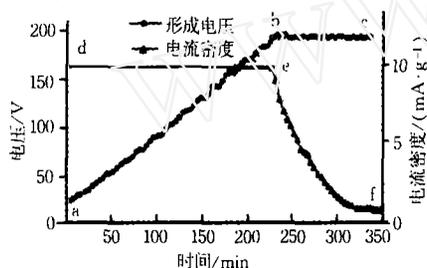


图2 形成时间与电压、电流密度的关系

Fig. 2 Relationship among forming time, voltage and current density

由图2可以看出,赋能过程中电压与时间的关系曲线可以分为恒流升压和恒压两部分。在恒流升压阶段,即图2中的a-b段,随着时间的延续,在形成电压的驱动下,阳极氧化膜逐渐增厚,阳极基体与形成液之间的阻抗增加,由于使用了恒流源,为了保持电流的恒定,将自动调整输出电压以满足恒流的需要,因此形成电压逐渐上升。a-b段几乎为直线,说明阳极氧化膜生长速度(厚度)与电量成正比。起点(即a点)不为0V,这是因为:(1)形成液存在一定电阻,形成欧姆电压降;(2)阳极表面存在天然氧化膜。a-b间数据轻微波动是控温装置温度波动引起的。由于使用了恒流源,恒流升压阶段的电流是恒定的,即图3中的d-e段为水平直线。在恒压阶段,即图3中的b-c段,恒流源转换至恒压输出,保持电压恒定,所以b-c段为水平直线。在恒压过程中,阳极氧化膜不断修补、完善、致密化,表现出漏电流越来越小,最后趋于稳定,如图中的e-f段。试验发现,恒压最后阶段(即f点)的电流大小代表着阳极漏电流的大小,即f点的电流值越大,则阳极的漏电流越大,因此由恒压结束时的电流就可基本判断阳极漏电流指标的好坏。

综上所述,氧化膜生长过程可概述如下:在电场的作用下,氧化膜/金属界面处聚集了许多 Ta⁵⁺,而氧化膜/电解液界面处聚集了相应数量的 O²⁻,它们将在与其接触处的氧化膜中出现相应空穴时进入氧化膜;同时,氧化膜中原先被“束缚”的离子获得热起伏及电场能量,达到由于电场作用而有所降低的氧化膜位垒能量高度,脱离原位置进入临近空穴中,这种离子达到一定数量后,它们的迁移方向在统计学上与离子在电场中受力的方向相同,即 Ta⁵⁺ 向氧化膜/电解液界面迁移, O²⁻ 向氧化膜/金

属界面迁移。这些离子到达界面后与相应的离子结合生成新的氧化膜。根据结晶学原理,在一定条件下具有最小能量的晶格结构是最稳定的结构。对于 Ta₂O₅ 膜,结晶形态的 β-Ta₂O₅ 比无定形态的 Ta₂O₅ 具有更大的导电率和晶格能,所以烧结型钽块阳极化过程中生成的 Ta₂O₅ 介质膜应该是无定形态或玻璃态的^[5]。但是,烧结钽块具有多孔性,孔洞直径小,孔道曲折,而形成不规则的阳极表面,所以正常条件下氧化膜难以均匀生长,由于应力集中,在氧化膜的生长过程中难免会在膜上形成疵点或晶化区域,从而使膜的强度下降。图3SEM照片示出了钽阳极表面赋能前后微观形貌的变化,证实了赋能后的 Ta₂O₅ 介质膜是不规则的无定形结构。

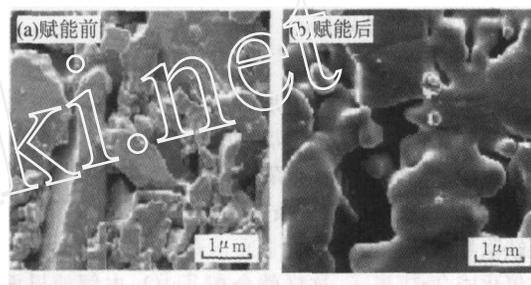


图3 赋能前后钽块表面的 SEM 图

Fig. 3 The SEM tantalum surface before and after information

2.3 钽阳极氧化膜整流效应

采用图1所示的赋能装置,配制 H₂SO₄ 浓度为 30% 的工作电解液,将已赋能好的阳极块浸入电解液中,浸入深度为钽芯高度的 2/3。图4示出了在加压过程中所获得的 Ta-Ta₂O₅-电解液系统的 I-U 特性曲线。

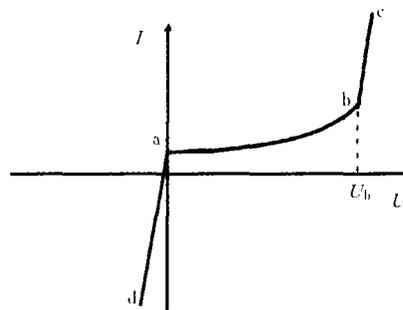


图4 Ta-Ta₂O₅-电解液系统的 I-U 特性曲线

Fig. 4 The I-U characteristic curve of Ta-Ta₂O₅-electrolyte system

图4的结果表明, Ta-Ta₂O₅-电解液系统具有单向导电性,即通常所说的“整流效应”。当阳极钽金属接入电源负极时,体系的电流就会随着钽负电位的增加而迅速增加,这个状态即称为“通态”。当阳极钽金属接入电源正极时,图中 a-b 段表明,体系的电流值很小,并基本保持恒定,这个状态称为“阻态”,但当外加电压超过某一值时,体系的电流就会迅速增大,如图中 b-c 段所示。b 点的电压值 U_b 就定义为体系的闪火电压。U_b 的大小与阳极氧化膜的质量及电解液的组成有关。“整流效应”说明电解电容器是有极性的,要求其使用时必须工作在“阻态”。

关于“整流效应”的形成机理,几十年来研究者们提出过许多不同的观点,但至今尚未得到公认的圆满解释,比较典型的有:阳极氧化膜的 p-i-n 结理论^[6]、p-n 结理论^[7]、疵点理论^[8]等。我国研究者曲喜新利用能带理论对该体系的导电情况进行过详细分析^[9]。总之,研究者对整流效应的机理认识是很不一致的。笔者认为,虽然在阳极氧化膜两侧的界面区域确实存在钽、氧浓

度偏离 Ta_2O_5 化学计量的情况,但中间总还是存在较厚的均匀氧化膜层(一般有几十至数百纳米), Ta_2O_5 膜是优良的绝缘材料,其绝缘性能应与其两侧所加的电场方向无关。笔者认为,阳极氧化膜具有“整流效应”的原因与体系中存在的水有关。当对电极电解液时,如果基体金属为负极,电解液中的 H^+ 在电场的作用下就会向基体方向移动,由于 H^+ 的半径很小(比 O^{2-} 小 5 个数量级以上),所以很容易穿过氧化膜间的原子间隙而形成电流,因此氧化膜表现为“通态”;如果基体金属为正极, H^+ 向负极方向移动就不会通过氧化膜,而 O^{2-} 需在相当高的场强下才能通过氧化膜,这与氧化膜形成时的情况一样,氧化膜表现为“阻态”。阳极氧化膜的“整流效应”不是氧化膜本身所具有的,而是外部因素造成的结果。

2.4 Ta_2O_5 -电解液界面 O^{2-} 迁移与电解液的闪火电压

烧结型钽块赋能过程中生成的 Ta_2O_5 介质膜虽然是一层无定形态膜,但由于场至晶化和热致晶化的作用^[10],又难免会在膜上形成少量晶化区域或在杂质处形成斑点。对 $Ta-Ta_2O_5$ -电解液导电系统,在阳极偏压条件(Ta 为正极)下,介质氧化膜最外层缺陷处由于场致发射而显正电荷,即在缺陷处 Ta 失去电子被氧化成 Ta^{5+} 离子,这样就会在 Ta_2O_5 -电解液界面特别是缺陷处吸附并聚集大量的 O^{2-} , O^{2-} 在液相及固相中具有不同的电极电位,因而会有界面位垒的存在。在加压初期,体系电流基本上是由于少量 O^{2-} 跃过界面位垒与 Ta^{5+} 结合生成 Ta_2O_5 而形成的离子电流所组成^[11]。按照阳极氧化理论,在电场强度 F 作用下,氧化膜中的离子电流可表示为:

$$i=A \exp BF \quad (4)$$

式中: $A=i \exp(-W/kT)$, B 是离子电导率的电场常数,用来描述离子电流的电场依从性。这里 W 是在零电场下离子电导的活化能。随着外加电压的升高,界面处阴离子的浓度也会升高,当局部阴离子浓度升高到释氧电位时,就会释放出氧气。



由于外加电场基本上全部加载于 Ta_2O_5 介质膜上,根据式 $F=U/d$ (U 为外加电压, d 为氧化膜的厚度)可以计算,随着外加电压的升高, Ta_2O_5 介质膜所承受的工作场强将高达 10^6 V/cm 的数量级。在如此高的外电场作用下,上述释氧过程中所放出的电子加速向 Ta_2O_5 介质膜内发射,并撞击游离于膜中的原子产生二次电子,此时体系的电流就不仅包括离子电流,还包括电子电流,而且以电子电流为主。假设介质氧化膜中的电子电流是通过 Ta_2O_5 -电解液界面的热电子发射电流,按照场助热电子发射理论,电子电流与场强 F 的关系为:

$$i_e = i_0 \exp(q\beta E^{1/2} - \phi_0) / kT \quad (6)$$

式中: ϕ_0 是在界面被极化前零电场下的电子位垒, q 为电子电荷, β 是电场对位垒的降低系数, k 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度。由此可知,大量二次电子的生产引起体系电流的剧增,最终导致介质膜雪崩击穿而失效^[12]。我们通常定义使 O^{2-} 达到释氧电位的外加电压即为电解液的闪火电压。

上述分析表明,要想提高电解液的闪火电压,就需要抑制电解液中 O^{2-} 跃过界面,减少二次电子发射的机会。为此,我们在硫酸含量为 30% 的工作电解液中加入不同含量的有机物(如正丁醇、丁醚等),分别测试其闪火电压。图 5 示出了有机物含量对电解液闪火电压的影响。图 5 表明,电解液中加入一定量的有机物后,其闪火电压有明显提高,而且随有机物含量的增加而增加。这是因为,所加有机物为极性大分子物质,在外加工作电场的作用下,有极性的有机物大分子就会取代一部分电解液的

阴离子 O^{2-} 而被吸附于阳极氧化膜表面,对外界电场有较好的屏蔽作用,能有效降低阳极界面处阴离子的浓度。特别是极性有机物分子在阳极介质膜陷处吸附聚集,阻止了 O^{2-} 对介质膜的侵蚀作用,提高了阳极介质膜的强度,在一定程度上抑制了 O^{2-} 的放电,从而使闪火电压提高。而且有机物含量越多,这种屏蔽作用就越明显,电解液的闪火电压也就越高。

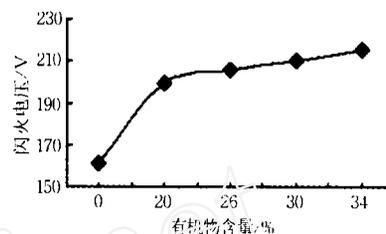


图 5 有机物对电解液闪火电压的影响

Fig. 5 The influence of organic content on sparking voltage

3 结论

$Ta-Ta_2O_5$ -电解液导电体系中,钽阳极氧化膜是一层极薄的无定形态膜,施加外电压时,这层无定形态膜将承受高达 10^6 V/cm 的电场,如此高的电场作用下, O^{2-} 将跃过氧化膜/电解液界面位垒并在氧化膜中形成定向迁移,同时引发介质膜内二次电子的场助发射,由此所形成的离子电流和电子电流是该体系的主要导电机理。它决定了该导电体系组成的液体钽电解电容器的闪火电压。为了提高此类电容器的闪火电压,除了优化赋能工艺制备出结构完整的无定形态膜外,还可以通过在电解液中添加适量有机物,增加屏蔽电场,阻止界面 O^{2-} 的传递,从而减小漏电流,提高电容器的性能。

参考文献

- Bispinck H, Ganschow O, Wiedmann L, et al. Combined SIMS, AES, and XPS investigations of tantalum oxide layers [J]. Appl Phys, 1979, 18(2): 113
- Lu Q. Anodic film growth on tantalum in dilute phosphoric acid solution at 20°C and 85°C [J]. Electrochem Acta, 2002, 47(17): 2761
- Prymak J D. New tantalum capacitors in power supply applications [J]. Industry Appl Conference, 1998, 2: 1129
- 于家宁, 李荐. 钽阳极氧化膜生成机理的探讨 [J]. 湖南有色金属, 2000, 16 (2): 25
- Liu Zhong, et al. Influence of electrolyte on ESR of medium voltage wet tantalum capacitors [J]. Transactions of Tianjin University, 2004, 10(3): 163
- Wang Chao, Fang Ling, Zhang Gong. I-V characteristics of tantalum oxide film and the effect of defects on its electrical properties [J]. Thin Solid Films, 2004, (458): 246
- 陆胜, 刘仲娥, 梁正书, 等. Ta_2O_5 介质膜性能对液体钽电容器性能的影响 [J]. 压电与声光, 2006, 28(4): 475
- 王耀东, 刘仲娥, 陆胜, 等. 中压大容量液体钽电解电容器电解质的研制 [J]. 材料导报, 2005, 19(6): 114
- 曲喜新. $Ta-Ta_2O_5$ -对电极系统的导电机理 [J]. 电子元件与材料, 1986, 3: 19
- Pringle J P S. Transport numbers of metal and oxygen during the anodic oxidation of tantalum [J]. Electrochem Soc, 1973, 120(3): 398
- Pringle J P S. The migration of oxygen during the anodic oxidation of tantalum [J]. Electrochem Soc, 1973, 120(10): 1391

(责任编辑 钟 浩)