

特约专栏

电容器级钽粉关键技术与开发研究

何季麟^{1,3}, 张学清^{2,3}, 杨国启^{2,3}, 郑爱国^{2,3}

(1. 中色(宁夏)东方集团有限公司, 宁夏 石嘴山 753000)

(2. 宁夏东方钽业股份有限公司, 宁夏 石嘴山 753000)

(3. 国家钽铌特种金属材料工程技术研究中心, 宁夏 石嘴山 753000)

摘要: 引述了Ta电容器与Al电容器、多层陶瓷电容器相比突出的性能与应用特征, 分析了Ta电容器片式化、小型化促进电容器级Ta粉高比容化发展的新趋势, 叙述了航空、航天和军工领域对高压电容器高可靠性能的需求, 以及对中高压Ta粉向更高电压、更低SER方向发展的引领, 回顾了电容器用高比容Ta粉、中高压Ta粉发展应用进程, 介绍了经典氟钽酸钾(K_2TaF_7)金属Na还原法、电子束熔炼法、球磨片式化法生产的高比容Ta粉、高压Ta粉、中压(片状)Ta粉的性能、产品品级及关键技术, 分析了30~80 k μ FV/g Ta粉耐压性能影响因素, 介绍了Ta粉高比容化、高压化新技术、装置、产品形貌、性能及优缺点, 在此基础上提出了电容器级Ta粉高比容化、高压化创新进步的思路。

关键词: Ta电容器; 高比容Ta粉; 高压Ta粉; 中压(片状)Ta粉

中图分类号: TG146.4⁺16 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2014)09-0545-09

The Key Technique and R&D of Capacitor Grade Tantalum Powder

HE Jilin^{1,3}, ZHANG Xueqing^{2,3}, YANG Guoqi^{2,3}, ZHENG Aiguo^{2,3}

(1. CNMC Ningxia Orient Group Co., Ltd., Shizuishan 753000, China)

(2. Ningxia Orient Tantalum Industry Co., Ltd., Shizuishan 753000, China)

(3. National Engineering Research Center of Tantalum and Niobium, Shizuishan 753000, China)

Abstract: This paper cites the characteristics of tantalum capacitors, applications and application characteristics of aluminum capacitors and multilayer ceramic capacitors. It analyzes the new trends that the chip-based and miniaturization tantalum capacitors led capacitor grade tantalum powder to higher capacity. It describes the challenges of the demand for high reliability in high-voltage tantalum powder of aviation, aerospace and military field voltage capacitor to a higher voltage and lower ESR direction. It reviews the application development process of the capacitor tantalum powder with high capacitance tantalum powder, high voltage tantalum powder and medium voltage (flake) tantalum powder. It analyzes the performance, product grades and key technologies of high capacitance tantalum powder, high voltage tantalum powder and medium voltage (flake) tantalum powder by methods of the classical methods of potassium tantalum fluoride (K_2TaF_7) sodium metal reduction, electron beam melting and ball milled production. For 30~80 k μ FV/g tantalum powder, the influence factors of withstand voltage performance have been analyzed. Finally, it presents new technologies, devices, products morphology, performance, advantages and disadvantages of the high capacitance tantalum powder and high voltage technology. On the basis of capacitor grade tantalum powder, this paper points out sustainable development ideas of higher capacitance and higher voltage for tantalum capacitors.

Key words: tantalum capacitors; high capacitance tantalum powder; high & medium (flaky) voltage tantalum powder

收稿日期: 2014-06-23

基金项目: 国家科技支撑计划项目(715-005-0140); 国家863计划项目(2012BAE06B03)

第一作者及通讯作者: 何季麟, 男, 1945年生, 中国工程院院士, Email: hejilin905@126.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2014.09.02

1 前言

Ta电容器具有储藏电量、进行充放电等性能, 以其高可靠性、优越的高频特性、使用温度范围宽、工作电场强度高、准确度高, 自愈力强, 易小型化、大容量化、片式化等特点, 广泛应用于滤波、能量贮存与转

换、记号旁路,耦合与退耦以及作时间常数元件中,在电源滤波、交流旁路等用途上少有竞争对手。Ta 电容器易制成适于表面贴装的片式化元件,不仅在军事通讯、航空航天等领域广泛使用,而且在工业自控、影视设备、个人电脑、移动通讯等领域大量使用^[1]。

随着表面贴装技术的飞速发展,要求固体 Ta 电解电容器体积更小、比电容量更高,因而促成了 Ta 电容器向片式化、微型化和高比容化发展^[2-3]。电容器制造商在微型化和高比容化开发方面做了很多工作,相继开发出了高分子聚合物固体 Ta 电解电容器、高功率 Ta 电容、高容值液 Ta 电容器,使得 Ta 电容器的比电容量越来越高(1~10 k μ F),体积越来越小。其研究成果给电容器用 Ta 粉拓宽应用领域的同时,也向高比容 Ta 粉的发展提出了更大的挑战,要求 Ta 粉的比电容量更高,等效串联电阻(ESR)更小,性能更优。为了满足电容器制造商对高比容 Ta 粉提出的更高要求, Ta 粉生产商采用经典生产方法竞相开发出比表面积越来越大的 Na 还原 Ta 粉的同时,也在不断的研究和探索生产更高比容 Ta 粉的新方法、新工艺,以使 Ta 粉有更高的比电容量。

同时,随着军事装备技术的飞速发展,对军用电子元件的要求越来越高,航空、航天重点工程迫切需要高压、高可靠、大容量,低 ESR Ta 电容器;先进武器向着高性能、高精度、智能化方向发展,其所使用的原件在恶劣环境中(高温、高湿)长时间工作性能要足够稳定;卫星工作平台电源部分采用 160 V 高压电容器进行滤波,但目前我国 CAK35 系列电容器产品的工作电压仅为 125 V,虽然可以多个并联以满足电压与容量的要求,但封装后体积过大,重量超标,导致卫星系统可靠性降低^[4]。这对电容器的温度特性,可靠性能、使用寿命提出了更高的要求,也迫使中高压 Ta 粉向着更高电压、更高容量、更低 SER 方向发展。Ta 粉生产商在研究和制备高纯中高压 Ta 粉同时,以求控制 Ta 粉的粒形和凝聚状态,一方面,制备粒形简单、粗大(类球形) Ta 粉,生成均匀的氧化膜,阳极充电后电荷分布均匀,尖端放电少,有利于提高耐压和降低直流泄露,提高电容器的可靠性。但另一方面,提高中高压 Ta 粉容量的要求愈来愈高, Ta 粉不仅要求击穿电压高、漏电流小,而且比电容量要尽可能的高, Ta 粉的粒形又不能过于简单。片状化制粉工艺可很好解决这一矛盾,保证中高压 Ta 粉粒形简单的同时,电容量达到理想水平。

电容器制造技术的不断进步要求 Ta 粉比容和耐压性能不断提高, Ta 粉比电容量和耐压性能的不断提高促成了电容器制造技术向更高容值、更高耐压和更微型化方向发展。

2 高比容 Ta 粉关键技术及开发

2.1 高比容 Ta 粉发展进程

20 世纪 20 年代和 50 年代,世界上先后实现了 Ta 粉制造技术的规模化,经历半个多世纪的技术改造和产业化发展, Ta 粉的生产技术已经达到相当高的水平, Ta 粉的比电容量由 20 世纪 80 年代末期的 8 k μ FV/g 阶梯式提升到 300 k μ FV/g^[5-6]。目前可以大批量供应 150 k μ FV/g 比电容量的 Ta 粉,小批量提供 200 k μ FV/g 比电容量的产品和 300 k μ FV/g 样品,研究水平达到 500 k μ FV/g。高比容 Ta 粉研发、规模化生产和应用进程见图 1、图 2。生产供应方面,德国 H. C. Starck 集团、美国 Cabot 集团、中国 OTIC 形成三足鼎立之势。

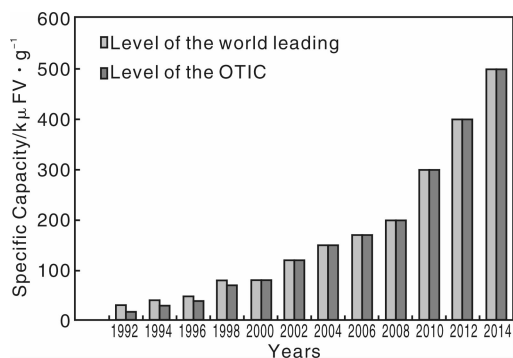


图 1 高比容 Ta 粉发展进程

Fig. 1 Development course of high capacitance Ta powder

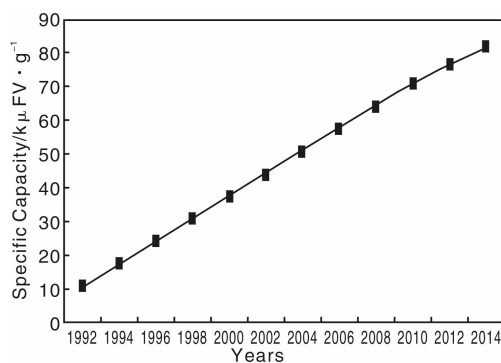


图 2 高比容 Ta 粉规模化生产和应用进程

Fig. 2 Scale production and application process of high capacitance Ta powder

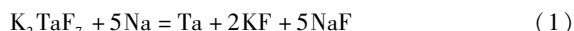
高比容 Ta 粉比电容量的发展速度相当惊人,以每年大于 10 k μ FV/g 的速度攀升,截止目前,研究水平已达到 500 k μ FV/g。在规模化应用方面,虽已能提供小批量 200 k μ FV/g 产品,但由于较低比容 Ta 粉不可替代的作用,应用量仍然较大,规模化生产、应用发展稍微滞后,但截至目前,规模化应用的平均水平已超过 80 k μ FV/g(加权比电容量)。

2.2 高比容 Ta 粉经典生产方法现状及面临的问题

2.2.1 高比容 Ta 粉经典生产方法及现状

氟钽酸钾(K_2TaF_7)金属 Na 还原是工业化生产高比容 Ta 粉最主要的工艺方法。被 Cabot、H. C. Starck 和 O-TIC 所采用。

氟 Ta 酸钾钠还原反应按(1)式进行:



该反应是放热反应, 反应放出的热量足以维持过程自动加速进行, 为更加精准的控制反应速度以达到控制原生粒子的粒径的目的, 需要加入碱金属卤化物作稀释剂。

采用双项可控搅拌 Na 还原工艺(图3), 可以使还原生成 Ta 粉一次粒子的粒径在 $0.1 \sim 0.6 \mu m$ 范围内根据需要自由调控, 还原粉的比表面积达到 $1.0 \sim 6.0 m^2/g$ 。图4是 $200 k\mu FV/g$ Na 还原高比容钽粉原粉的 SEM 照片, 可见高比容 Ta 粉原粉呈现疏松多孔结构, 孔隙率大于 50%; 图5是 Na 还原 $200 k\mu FV/g$ 高比容 Ta 粉产品的 SEM 照片, 显示了经后续处理 Ta 粉的特征, 颗粒是由多个一次粒子经烧结均匀团聚而成的团聚体, 有较粗的烧结颈, 不同的是颗粒内部孔隙分布更均匀, 孔隙率更大, 具有优良的物理性能, 加工性能和优异的电气性能。

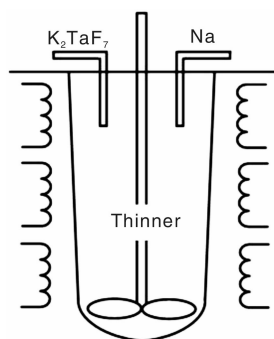


图3 高比容 Ta 粉生产(还原)装置示意图

Fig. 3 Schematic diagram of reduction system of high capacitance Ta powder

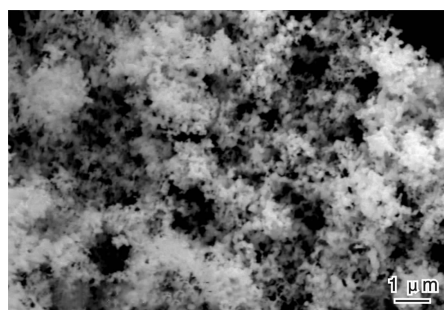


图4 $200 k\mu FV/g$ 未还原 Ta 粉的 SEM 照片

Fig. 4 SEM micrograph of $200 k\mu FV/g$ unreduced Ta powders

回顾高比容 Ta 粉的发展历程, 经过近 20 年的研究开发、技术改造和生产实践, 高比容 Ta 粉的经典生产

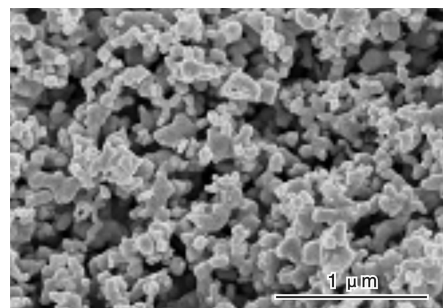


图5 Na 还原 $200 k\mu FV/g$ 高比容 Ta 粉的 SEM 像

Fig. 5 SEM image of $200 k\mu FV/g$ Ta powders reduced

方法(还原粉法)的水平已发展到极致。经典生产方法的优势明显: 生产工艺技术先进, 装备自动化程度高, 产能高。通过调控 Na 还原技术、预团化技术, 掺杂技术, 高温烧结技术, 能按需生产 $17 k\mu FV/g$ 、 $30 k\mu FV/g$ 、 $40 k\mu FV/g$ 、 $50 k\mu FV/g$ 、 $70 k\mu FV/g$ 、 $80 k\mu FV/g$ 、 $100 k\mu FV/g$ 、 $120 k\mu FV/g$ 、 $150 k\mu FV/g$ 、 $170 k\mu FV/g$ 、 $200 k\mu FV/g$ 等不同级别的高比容 Ta 粉, 产品性能优异。

2.2.2 高比容 Ta 粉性能制约因素

随着高比容 Ta 粉比容提高, 一些关键技术制约着 Ta 粉向更高比容化持续发展。

经典生产方法还原 Ta 粉的反应在高温下进行, 造成高的晶核生长速度。并且由于 Na 不溶于熔融盐, 不能发生电子从 Na 向熔剂 TaF_7^{2-} 的传导, 还原反应在 Na 的有限表面上进行, 阻碍了还原产物 Ta 的形核空间, 并促进了颗粒生长和凝聚。两个因素的制约使还原粉的细化和比表面积的进一步增大成为不可逾越的屏障。

图6是不同比容还原 Ta 粉的比表面积。

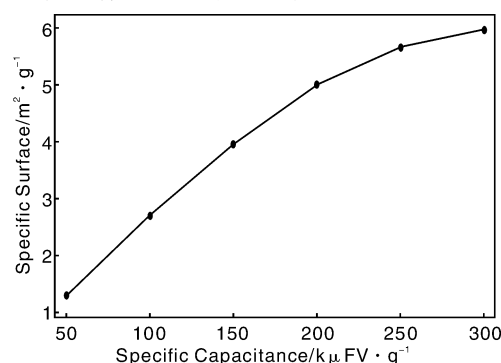


图6 不同比容还原 Ta 粉的比表面积

Fig. 6 Effect of specific capacitance of Ta powder on specific surface

Ta 粉向更高比容发展, 追求原生粒子更细的粒度和大比表面积, 为此还原时必须加入大量碱金属卤化物作为稀释剂, 浪费碱金属资源, 同时生产效率明显降低, 带来更为严重的 Cl^- 腐蚀和 F^- 离子污染, 还原粉的纯度也受到影响, 控制 C, K, Fe, Ni, Cr, F 等杂质也变得异常艰难。图7是不同规格还原 Ta 粉中杂质含量。

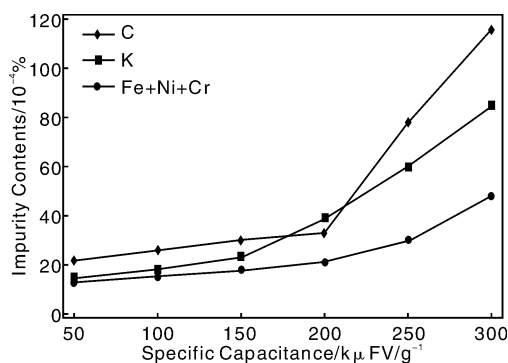


图 7 不同规格高比容还原 Ta 粉的杂质含量

Fig. 7 Effect of specific capacitance of Ta powder reduced by various processes on impurities content

经典方法生产的高比容 Ta 粉越细, 比表面积越大, 就越难确保 Ta 粉的物理性能、化学性能、电气性能满足电容器制作要求。图 8 是不同规格高比容 Ta 粉产品的电气性能(LC, DF)。

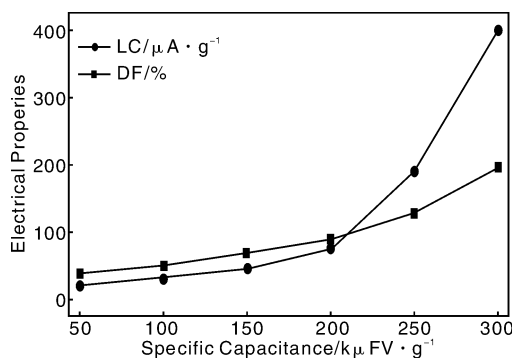


图 8 不同规格高比容 Ta 粉产品的电气性能

Fig. 8 Effect of specific capacitance of Ta powder produced by various processes on electric properties

经典方法生产的高比容 Ta 粉向更高比电容量发展过程中, 凸显出的还原粉细化难、杂质高、电性能差的问题(300 kμFV/g 尤为突出)成为 Ta 粉生产厂家和电容器制作厂家共同面临的技术难题。

2.3 高比容 Ta 粉制备新方法

面对经典方法生产高比容 Ta 粉遇到的技术难题, 业界经过近年来的探索, 提出了一些新的技术和方法, 以进一步增大原粉的比表面积, 获得更细、更均匀的原粉, 达到 Ta 粉向更高比容化发展的目的。

2.3.1 感应等离子纳米 Ta 粉制备技术^[7]

感应等离子法是采用射频(RF)等离子与直流(DC)等离子组合的混合方式来获得纳米粒子。图 9 是感应等离子法制备纳米 Ta 粉的装置图。

由石英管外的感应线圈产生的高频磁场将气体电离生成 RF 等离子体, 由载气携带的较粗的 Ta 粉末原料经

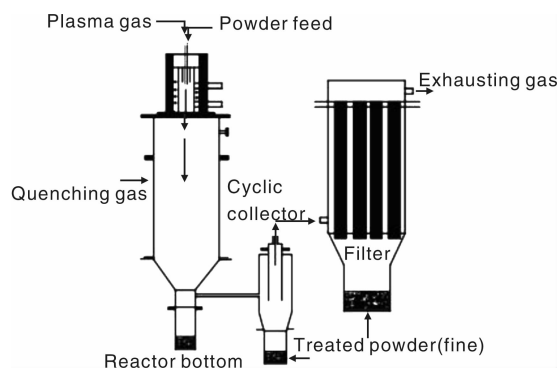


图 9 感应等离子法制备纳米 Ta 粉装置图

Fig. 9 Device sketch of RF induced plasma method used to fabricate nano Ta powder

等离子体加热、熔化、气化后, 产生的金属蒸气淬冷, 均匀成核生成粉尘薄雾。DC 等离子主要作用是防止 RF 等离子弧焰受气体或原料的干扰。3 个主要的收集器回收此工艺生产的不同种类的粉末。由于纳米粉末高的活性, 为了降低纳米粉末的氧含量, 特别注意在惰性气体中回收。调节送粉速率、等离子体功率、原料粉体的粒度、冷却气体流量和等离子气体的类型, 可以调控生成纳米 Ta 粉的粒度。图 10 是纳米 Ta 粉的 SEM 照片, 表 1 是样品的物理参数和杂质含量。感应等离子法制备的 Ta 粉比表面积达到 14.0 ~ 22 m²/g, D50 均值达到 36.7 nm。

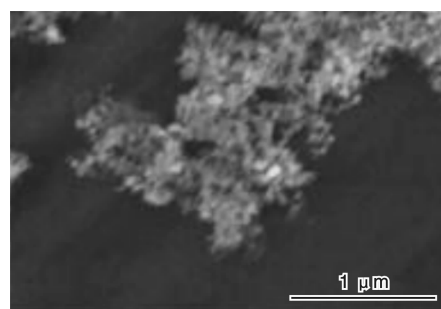


图 10 纳米 Ta 粉的 SEM 照片

Fig. 10 SEM micrograph of nano Ta powder

表 1 样品物性参数和杂质含量(w/%)

Table 1 Physical parameters and impurities content(w/%)

Material	Specific surface/ m² · g⁻¹	Particle size, D50/nm	O	N
Ta	14 ~ 22	36.7	4 240.0	0.02

2.3.2 均相还原制备纳米 Ta 粉技术^[8-9]

均相还原制备纳米 Ta 粉技术是在液氨均相介质中, 用金属 Na 还原 TaCl₅ 制备纳米 Ta 粉的方法。图 11 是均相还原制备纳米 Ta 粉装置简图。

液氨是一种能够将碱金属溶解为离子和电子的物质。从产生极细小粉末的理想条件来看, 氨溶液有理想

的电特性，并且低温反应可促进形核过程和控制反应速度。

TaCl₅ Na 还原反应按(1)式进行。

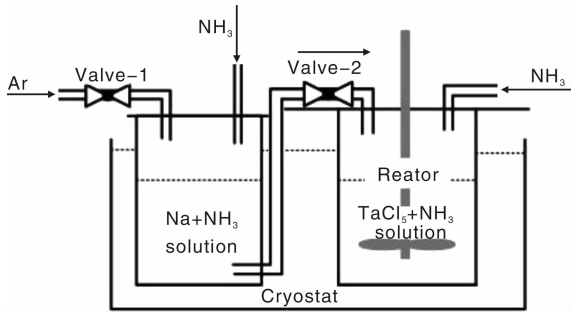
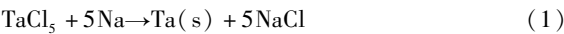


图 11 均相还原制备纳米 Ta 粉装置简图
Fig. 11 Sketch of homogeneous phase reduction method used to fabricate nano Ta powder

反应器、溶 Na 器置于低温槽内，向反应器、溶 Na 器内通入氨气使 TaCl₅ 和金属 Na 溶解，形成 TaCl₅ 氨溶液和 Na 氨溶液，待 TaCl₅ 和金属 Na 充分溶解后开启阀门 1、阀门 2，调整溶 Na 器的压力使 Na 氨溶液以恒定流速进入反应器内，搅拌作用下均相还原，循环萃取、洗涤后得到杂质含量很低的纳米 Ta 粉。

调节 Na 氨溶液的流速、搅拌速度和恒温槽温度，可以控制生成纳米 Ta 粉的粒度。图 12 是均相还原生成纳米 Ta 粉的 TEM 照片，粒子尺寸为 20 ~ 60 nm，呈现出疏松、多孔的特征。表 2 是纳米 Ta 粉的物理参数、杂质。比表面积达到 10.0 ~ 26.3 m²/g，杂质 N 由介质（液氨）引入。

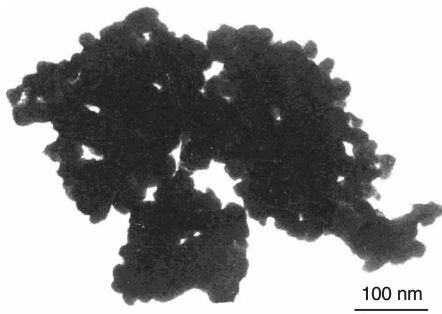


图 12 均相还原法制备的纳米 Ta 粉的 TEM 象
Fig. 12 TEM image of nano Ta powder fabricated by homogeneous phase reduction method

表 2 均相还原纳米 Ta 粉的物理参数和杂质含量(w/%)
Table 2 Physical parameters and impurities content(w/%)

Materials	Specific surface/ m ² · g ⁻¹	Particle size, D50/nm	O	N
Ta ponder	10 ~ 26. 3	34. 0	3 620	25

该方法制备的 Ta 粉经团化造粒、烧结、脱 O 等后续处理，比电容量达到 340 kμFV/g。

2. 3. 3 电化学制备纳米 Ta 粉技术^[10]

电化学法是在高温下的 CaCl₂ 及其混盐的熔盐中，采用三电极体系，将 Ta₂O₅ 粉末加工块安置在金属集流体上(内)制成固态阴极，采用石墨或惰性电极为阳极，在一定的电解温度和惰性气氛下，用参比电极控制 Ta₂O₅ 固态阴极电位进行恒电位电解，在一定的时间内将 Ta₂O₅ 固态阴极电化学还原为低 O 含量的超细金属 Ta 粉。化学法制备超细 Ta 粉装置简图如图 13。

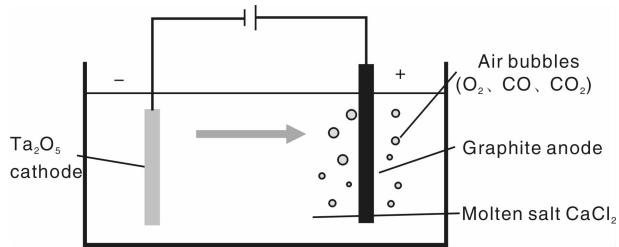


图 13 电化学法制备超细 Ta 粉装置图
Fig. 13 Sketch of super fine Ta powder fabricated electrochemical process

根据不同电解时间得到不同 O 含量(表 3)的 Ta 粉，来适应不同规格大容量电容器级 Ta 粉。图 14 是电化学法制备的超细 Ta 粉的 SEM 照片。

表 3 不同电解时间制得的 Ta 粉的 O 含量(w/%)

Table 3 Oxygen content of super fine Ta powder fabricated by electrolyzing with various times

Electrolysis time/min	30	60	120	180	300
Oxygen content, w/%	0. 664 2	0. 796 6	0. 432 1	0. 220 3	0. 181 3

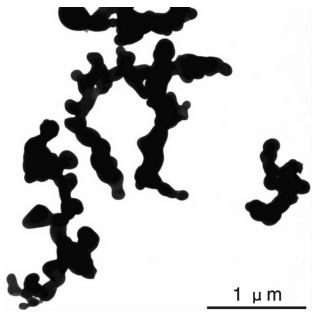


图 14 电化学法制备的超细 Ta 粉的 TEM 照片
Fig. 14 TEM micrograph of super fine Ta powder fabricated by electrochemical process

该方法制备超细 Ta 粉粒度小于 200 nm，比表面积达到 8.0 ~ 14.5 m²/g，该方法工艺简单、能耗低、污染小，在空气中具有良好的稳定性，易于连续生产。

2.3.4 火焰合成法制备纳米 Ta 粉技术^[11-12]

图 15 是火焰法合成纳米 Ta 粉的机理(a)和装置图(b)。Na 和 TaCl₅ 通过注射技术到达火焰燃烧部位,在火焰的作用下,Na 和 TaCl₅ 发生还原反应,副产物 NaCl 凝结到纳米 Ta 粉颗粒表面。NaCl 包覆了颗粒,抑制了原始颗粒的团聚,同时隔离了 O 和 Ta,降低了纳米 Ta 粉的 O 含量,提高了粉末的加工性能。图 16 是火焰法合成纳米 Ta 粉 TEM 照片。

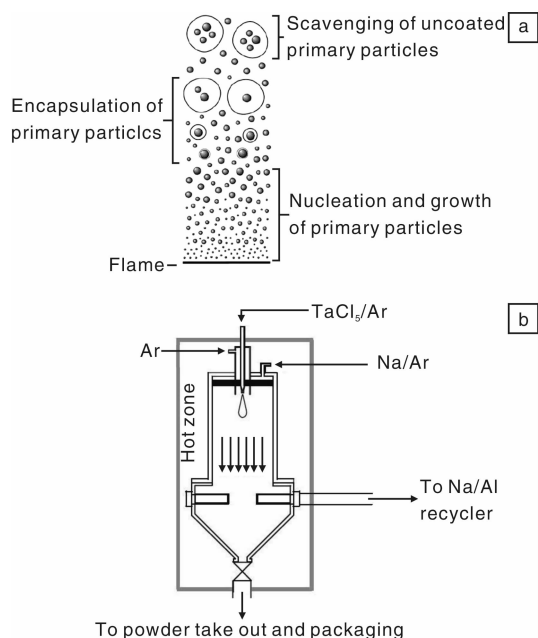


图 15 火焰合成法机理(a)和装置图(b)

Fig. 15 Principle (a) and device sketch (b) of flame synthesis process

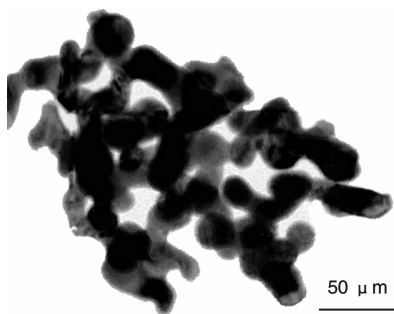


图 16 火焰法合成纳米 Ta 粉的 TEM 照片

Fig. 16 TEM image of nano Ta powder synthesized by flame synthesizing process

该技术可以制备粒径 20~30 nm 的原生粒子,比表面积 14.5~28.8 m²/g 的 Ta 粉。控制 Na 和 TaCl₅ 注射流量和 O₂ (控制火焰温度) 流量,能得到不同原生粒径的纳米 Ta 粉。

该技术设备简单、成本低、流程短、对环境友好,

制备的纳米 Ta 粉纯度高、O 含量低、热稳定性好、加工性能优良。

随着电容器制造技术的发展,陶瓷电容器与 Ta 电容器的容量差距在逐渐缩小,由于高比容 Ta 粉经典生产技术的复杂性和面临的问题,客户要求加快高比容 Ta 粉的开发速度,以摆脱 Ta 电容器面临的困境和不利局面。高比容 Ta 粉制备新技术、新方法应运而生,为高比容 Ta 粉向更高比电容量方向发展注入了活力。

3 中高压 Ta 粉关键技术及开发

3.1 高压 Ta 粉

与高比容 Ta 粉相比,高压 Ta 粉规模化生产和应用要晚一些。20 世纪 90 年代前,高压 Ta 粉是由电子束熔炼方法制取的。先将 Na 还原或 C 还原 Ta 粉压条烧结,经电子束熔炼成锭,经氢化、破碎制粉、掺杂、脱氢热处理而制得,常称为 EB 粉^[13]。EB 粉的纯度高,粒度粗,能够承受很高的赋能电压,但比容值低。图 17 是高压 Ta 粉生产工艺流程图。

为了提高 Ta 粉的比容,降低漏电流,材料研究者在熔炼工艺及制粉工艺(包括球磨制粉,气流粉碎制粉,筛分,风力分级,水力分级等)方面作了大量工作。目前,该工艺可生产 63 V-1 000 μFV/g、63 V-1 500 μFV/g、63 V-2 000 μFV/g、63 V-2 500 μFV/g、63 V-2 800 μFV/g、63 V-3 500 μFV/g、63 V-4 000 μFV/g 规格的高压 Ta 粉,主要用于制作工作电压为 50~75 V 的 Ta 电容器,击穿电压高达 310 V。图 18 是电子束熔炼方法生产的 50 V-4 000 μFV/g 的高压 Ta 粉的 SEM 象,呈现出结构致密、孔隙率小(<50%)、粒度粗、颗粒结构简单、棱角分明等 EB 粉的特征。

3.2 中压 Ta 粉

随着电子工业的发展,高压 Ta 电容器中,25~50 V 工作电压的 Ta 电容器占了越来越大的份额,用于 25~50 V 的中压 Ta 粉即要兼顾耐压(250 V 以上击穿电压)、耐烧等特点,又要具有高比容的特点,因此比容很难提高^[13]。为解决这一技术难题,研究者进行了长期探索,20 世纪 80 年代中期,美国 CABOT 公司将中压 Ta 粉(片状)推向市场。中压 Ta 粉的制取工艺是通过 Na 还原 Ta 粉(或 EBTa 粉)工艺流程见图 19。该方法被 Cabot、H. C. Starck 和 OTIC 普遍采用。

OTIC 公司中压 Ta 粉经过 10 多年的发展,形成了自己独特的工艺——Na 还原 Ta 粉直接球磨片式化方法生产片状 Ta 粉。所生产的 25~50 V 规格的中压 Ta 粉改变了 Na 还原 Ta 粉的粒形和孔径分布,物理性能得到了很大改善,制作中压 Ta 电容器优势明显,击穿电压

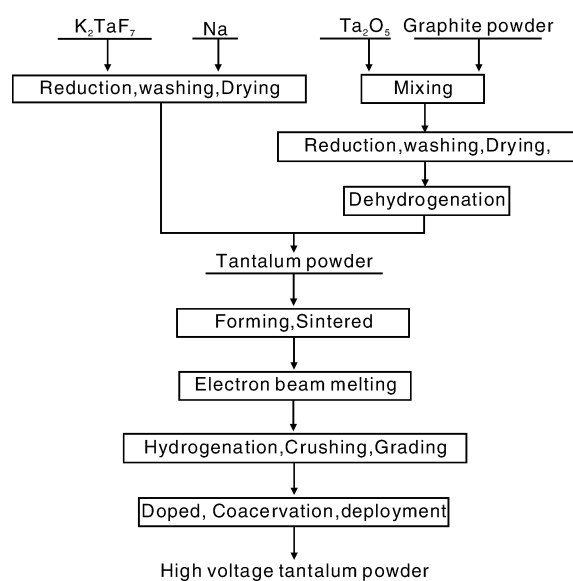


图17 高压Ta粉生产流程

Fig. 17 Technological process of high voltage Ta powder

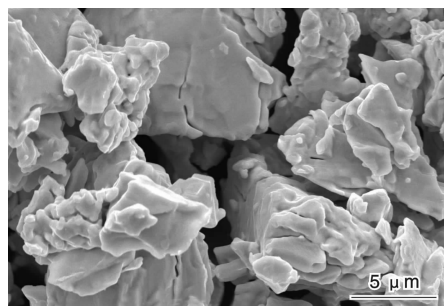


图18 50 V - 4 000 μFV/g 高压Ta粉的SEM照片

Fig. 18 SEM image of 50 V - 4 000 μFV/g high voltage Ta powder

达160~270 V。该工艺可生产50 V - 5 000 μFV/g、40 V - 80 000 μFV/g、35 V - 10 000 μFV/g、35 V - 15 000 μFV/g、35 V - 20 000 μFV/g、25 V - 30 000 μFV/g、25 V - 40 000 μFV/g规格的中压Ta粉产品,主要用于制作工作电压为20~63 V的中高压、中高比容电容器。图20是Na还原Ta粉直接球磨片式化方法生产的35 V - 20 000 μFV/g中压Ta粉的SEM象,显示了片式化Ta粉的个性特征,颗粒由多个扁平状的颗粒团聚而成,与63 V - 4 000 μFV/g高压Ta粉相比,颗粒内部孔隙更大,具有优良的物理性能、加工性能和优异的电气性能。

3.3 中高压Ta粉的结构特征及性能局限

受限于制作方法,电子束熔炼法生产的高压Ta粉(EB粉),其颗粒结构呈致密的不规则多棱形结构,主体粒度为5~15 μm,表面粘附有一定数量的粒度小于2 μm的微细颗粒,阳极充电后电荷分布不均匀,易尖

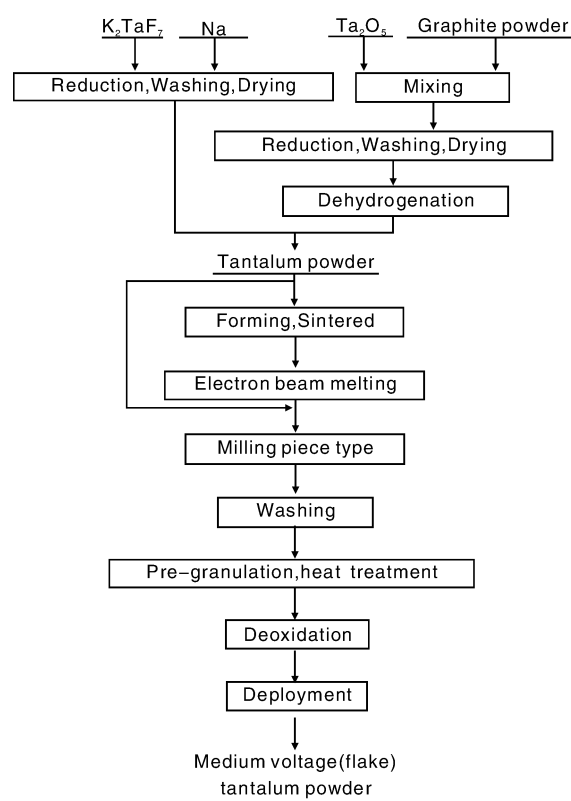


图19 中压(片状)Ta粉生产流程

Fig. 19 Technological process of medium voltage (flake) Ta powder

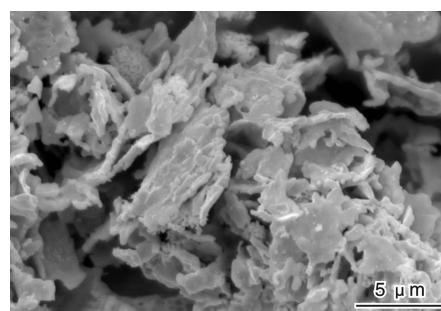


图20 35 V - 20 000 μFV/g 片状Ta粉SEM象

Fig. 20 SEM image of 35 V - 20 000 μFV/g flake Ta powder

端放电,同时无法实现高压形成过程比表面积损失的最小化。微细颗粒的存在易使高压形成过程中Ta基体部分被击穿(Ta芯利用率降低),耐压能力和稳定性降低,导致高压Ta粉比电容量和耐压能力的提升异常困难。

中压Ta粉(片状)兼顾较高耐压(250 V以上击穿电压)和较高比容,但必须具备一定的径厚比,一般在2~60之间^[14]。由于特定径厚比限制,即径向尺寸小,Ta粉比容高,但耐压性能差;径向尺寸大,Ta粉的耐压性能好,但比容低。这种片状结构虽然可以有效降低高压形成过程比表面损失,但同时限制中压Ta粉向更高比容发展。

3.4 中高压 Ta 粉制备新方法

在高压 Ta 粉向更高耐压方向研究方面, 业界进行了大量的探索性研究, 图 21 是加拿大泰科纳公司采用电感-耦合等离子技术生产球形金属粉末的装置。采用该装置可以生产如图 22 的微米级球形 Ta 粉。



图 21 加拿大球形金属粉末生产装置照片

Fig. 21 Photo of equipment of fabricating spherical metal powder of Canada

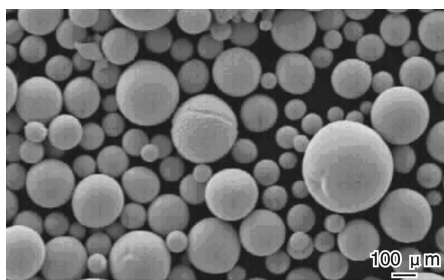


图 22 球形 Ta 粉的 SEM 照片

Fig. 22 SEM image of spherical Ta powder

采用机械或水力分级的方法, 除去 20 μm 以上的大颗粒, 得到粒度为 5 ~ 20 μm 的球形 Ta 粉, 该球形 Ta 粉阳极充电后电荷分布均匀, 可有效避免尖端放电。粒度大于 5 μm 颗粒避免了高压形成过程中 Ta 基体部分被击穿, 耐压能力明显提高, 有望实现高压 Ta 粉耐压值大于 400 V, 可用于制作工作电压为 80 ~ 100 V 的 Ta 电容器。

4 Na 还原 Ta 粉耐压改进

电容器工艺技术的发展经历由低温低压(A)→低温高压(B)→高温低压(C)发展阶段, 目前正在向高温高压(D)阶段迈进(图 23)。

电容器的高压化发展对经典氟钽酸钾(K_2TaF_7)金属 Na 还原 Ta 粉的耐压性能提出了更高要求, Ta 粉烧结结块的形成电压提高, 意味着介质的厚度增加, 介质(Ta_2O_5)的生长(1.6 ~ 2.0 nm/V)以向 Ta 芯内部为主(速率约为反方向的 2 倍), 结果导致 Ta 芯的有效比表面积减小, 阳极比容降低。对团聚体细且一致性差、烧

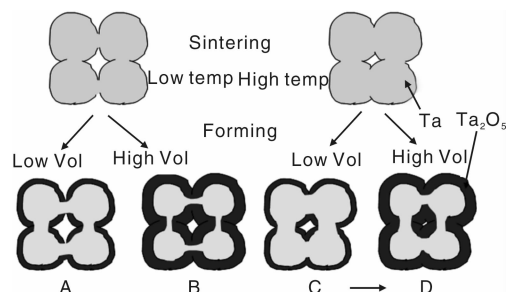


图 23 电容器工艺技术发展进程

Fig. 23 Development processes of conventional capacitor technology

结颈小的 Na 还原 Ta 粉(图 24)而言, 高压导致 Ta 芯被部分击穿, 阳极(Ta 芯)的利用率急剧减少, 电容器比容大幅度降低, 且阳极导热性差(温度电流上升, 热致失效)、机械强度低(阳极丝焊接, 引线框架弯曲时被损坏)、损耗正切角($\tan\delta$)、等效串联电阻(ESR)明显增加, 不能全规格使用。

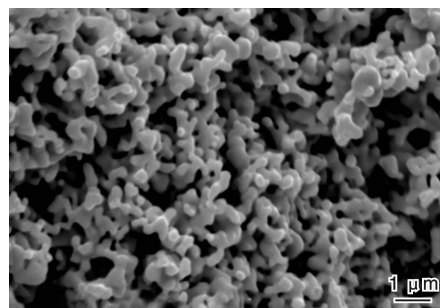


图 24 经典 Ta 粉(50 kμFV/g)的 SEM 照片

Fig. 24 SEM image of classical Ta Powder(50 kμFV/g)

为了满足电容器高压化发展的要求, 材料研究者正在致力于 Ta 粉钠还原技术、预团化技术、掺杂技术、高温烧结技术、表面处理技术等方面的深入探索, 且已初见成效。改进后 Ta 粉团聚体大、均匀一致、烧结颈粗大(图 25)。

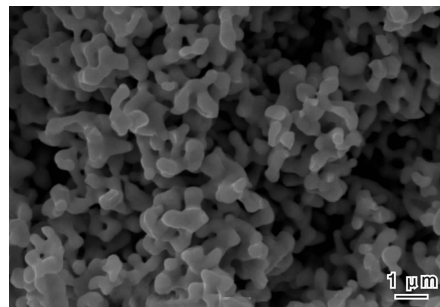


图 25 改进后的经典 Ta 粉(50 kμFV/g)的 SEM 照片

Fig. 25 SEM image of classical Ta powder(50 kμFV/g) after improvement

高压化改进后的 Ta 粉在低压产品上使用比电容量有所减小(可满足要求), 但漏电流(LC)、损耗正切角

($\text{tg}\delta$)、等效串联电阻(ESR)明显降低, 产品的稳定性显著提高。在高压产品上性能优异, 可实现全规格、全系列使用。

5 结 语

Ta 电容器的发展推动着 Ta 粉生产技术的进步, Ta 粉生产技术进步也助力 Ta 电容器的发展。高压电容器、高分子电容器、高功率 Ta 电容器、高容值液 Ta 电容器、全 Ta 电容器的出现, 对电容器级 Ta 粉提出了更高的挑战, 经典生产技术已无法应对, 而更高比容、更高电压 Ta 粉制备新技术、新方法还处于开始阶段, 初具技术雏形, 技术的工程化、产业化、规模化任重而道远, 尚需业界共同努力。只有这样, 才能推进 Ta 粉向更高比容、更高电压方向持续发展, 以适应我国科技、国防和工业化高速发展的需求。

参考文献 References

- [1] Liu Jianglin(刘江林). *Role of the Characteristics of Tantalum Capacitors*(Ta 电容的作用特性特点)[EB/OL]. (2008-07-01)[2014-06-20]. <http://club.1688.com/article/4463739.html>.
- [2] He Jilin(何季麟), Pan Luntao(潘伦涛), Lu Zhenda(卢振达), et al. 电容器级 Ta 粉的技术及工程化进展[J]. *Proceedings of Tantalum Niobium Academic papers*, 2008. 2008: 41-49.
- [3] Zhong Haiyun(钟海云), Liu Hongdong(刘红东), Lu Zhenda(卢振达), et al. 电容器级 Ta 粉的高比容化研究进展[J]. *Electronic Components & Materials*(电子元件与材料). 2000, 19(4): 40-41.
- [4] Song Jinrong(宋金荣). *Research on High-Voltage Large-Capacity Low-ESR Liquid Tantalum Capacitors Work Electrolyte*(高压大容量低 ESR 液体 Ta 电容器工作电解质的研究)[D]. Tianjin: Tianjin University, 2005.
- [5] Guo Qingwei(郭青蔚), Wang Zhaoxin(王肇信). *Modern Niobium Tantalum Metallurgy*(现代铌 Ta 冶金)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press. 2009.
- [6] Wu Quanxing(吴全兴). 电容器用铌粉和 Ta 粉制备技术进展[J]. *Rare Metals Letters*(稀有金属快报). 2006, 25(6): 1-5.
- [7] He Jilin(何季麟), Li Haijun(李海军), Zhang Xueqing(张学清). 等离子诱导合成纳米 Ta 粉研究[J]. *Proceedings of China Nonferrous Metals Association, Powder Metallurgy Branch*(中国有色金属协会粉末冶金分会论文集). 2005: 1-5.
- [8] Zhu Hongmin(朱鸿民), He Jilin(何季麟), Qiao Zhiyu(乔芝郁), et al. *Method of Processing Fine Tantalum and/or Niobium Powder and the Powder Obtained by the Method*(微细 Ta 和/或铌粉末的处理方法和由该方法制得的粉末). CN1449879[P]. 2003-10-22.
- [9] Zhu Hongmin(朱鸿民), He Jilin(何季麟), Cao Zhanmin(曹战民), et al. *Metallurgical Research*(冶金研究)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press. 2003: 356-359.
- [10] Li Junyi(李军义), Liu Weiguo(刘卫国), Zhao Hongyun(赵红运), et al. 电解法制备 Ta 粉的研究[J]. *Ningxia Engineering Technology*(宁夏工程技术). 2008, 7(2): 124-126.
- [11] Nicholas Glumac, Bernard H Kear, Ganesh Skandan, et al. *Combustion Flame Synthesis of Nanophase Materials*, US005876683A[P]. 1999-03-02.
- [12] Lee J Rosen, Richard L. Axelbaum, et al. *Tightly Agglomerated Non-Oxide Particles and Method for Producing the Same*, US 2003/0075011 A1[P], 2003-04-24.
- [13] He Jilin(何季麟). 世界 Ta 粉生产工艺的发展[J]. *Engineering Science*(中国工程科学). 2001, 3(12): 85-89.
- [14] 矢野 又三郎. 烧结型电解コンデンサの製法. Japan, 昭 52-4146 5[P]. 1977-10-18.