

doi: 103969/j. issn. 0490-6756. 2016. 03. 026

阳极 Ta/Ta₂O₅ 的薄膜曲界面结构特征及形成机理

石 维^{1,2,3}, 杨邦朝³, 张选红², 马建华², 肖 毅², 王兴伟², 彭 丹²

- (1. 铜仁学院材料与化学工程学院, 铜仁, 554300;
2. 中国振华(集团)新云电子元器件有限责任公司, 贵阳 550018;
3. 电子科技大学微电子与固体电子学院, 成都 610054)

摘要: 采用电化学方法制备了钽电解电容器阳极, 通过场发射扫描电镜和理论分析对钽阳极断面的曲面结构特征及其形成机理进行了研究. 研究结果发现 Ta/Ta₂O₅ 的薄膜曲界面存在间隙层(<1nm), 该间隙层为氧空位及其缺陷离子迁移所致; 曲面结构的应力模型表明曲面薄膜界面的电化学生长过程生产缺陷浓度高于平面系统, 讨论了钽电解电容器曲面薄膜的形成过程对电场应力畸变屏蔽的机理.

关键词: 钽电解电容器; Ta₂O₅ 薄膜; 微结构; 电场畸变; 曲面

中图分类号: O646 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2016)02-0409-04

Curved surface structure characteristics and forming mechanism of anode Ta/Ta₂O₅ film

SHI Wei^{1,2,3}, YANG Bang-Chao³, ZHANG Xuan-Hong²,
MA Jian-Hua², XIAO Yi², WANG Xing-Wei², PEN Dan²

- (1. Collge of materials and Chemistry, Tongren University, Tongren 554300, China;
2. Xinyun electronic co., LTD, Zhenhua Electronics Group, Guiyang 550018, China;
3. School of Microelectronics and Solid-state Electronics, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

Abstract: Tantalum electrolytic capacitor anode was prepared by electrochemical method. The surface structure characteristics and formation mechanism of tantalum anode section were studied by field emission scanning electron microscopy (SEM) and theoretical analysis. The results show that a gap layer (< 1nm), caused by oxygen vacancy and its defect ion migration, is embedded in the Ta/Ta₂O₅ film curve surface. Moreover, surface film of the interface structure stress model shows that the defect concentration produced in the surface electrochemical growth process is higher than that of planar system. The mechanism of the electric field stress distortion shielding related to the formation process of the tantalum electrolytic capacitor film is discussed.

Key words: Tantalum electrolytic capacitor; Ta₂O₅ thin films; Microstructure; Electric field distortion; Curved Surface;

收稿日期: 2015-01-10

基金项目: 贵州省教育厅 125 重大专项字[2013](027); 贵州省科技厅项目(黔省专合字 2012(06))

作者简介: 石维. Email: wzlswdbd@163.com

1 前言

钽电解电容器具有漏电流小、阻抗低、高频特性好和可靠性高等特点,被广泛的应用于计算机、航空、航天以及雷达、导弹等地面武器系统的电子整机中,起着耦合、旁路、滤波、能量转换等重要作用^[1,2].而钽电解电容器的稳定性和可靠性依赖于钽阳极氧化膜的质量好坏,通常采用电化学阳极氧化工艺在多孔钽金属内壁形成厚度为数十纳米到数百纳米厚度的阳极 Ta_2O_5 介质氧化膜^[3].该层纳米氧化膜的生长质量直接影响到钽电解电容器的漏电流(DCL)、等效串联电阻(ESR)、浪涌电流、工作寿命和最高工作电压.为此,自 20 世纪 50 年代至今,研究者对阳极 Ta_2O_5 介质氧化膜的生长机理、电化学特性和结构进行了持续深入的研究^[2,4-6].在薄膜结构研究方面,最早认为在钽金属表面为单层无定形 Ta_2O_5 薄膜.2000 年至 2004 年, Lu 等^[7]和 Hirochik^[8]通过离子注入发现 Ta_2O_5 介质氧化膜的结构为三层:内层为纯 Ta_2O_5 ,中间层为 Ta_2O_5 与磷酸根(形成液),外层为磷酸根. Sloppy 等人^[9]证实了 Ta_2O_5 介质氧化膜的三层结构模型,并认为在外层构成 $Ta_3(PO_4)_5 - Ta_2O_5$ 层, $Ta_3(PO_4)_5$ 与 Ta_2O_5 的含量之比小于等于 0.007,该层的形成对降低薄膜制备闪电电压和抑制薄膜晶化有一定的作用.

在薄膜生长的过程中,钽金属曲面对薄膜的结构和形成起关键作用,也是薄膜缺陷产生的重要原因之一,而电化学过程中钽金属曲面与薄膜结构关系的研究并不多见,特别是应力畸变的形成方面缺乏机理研究.因此本文在电化学形成薄膜实验结果基础上,通过热力学理论分析电场应力对薄膜结构的影响;采用扫描电镜对薄膜表面形貌的分析,确定 Ta_2O_5 薄膜构成的新模型.

2 实验部分

采用宁夏 905 厂的 P80 型号钽粉,钽粉平均粒径为 $2\mu m$,设计尺寸 $8.3 \times 11 mm$ 的钽阳极块.在压制密度 $7 g/cm^3$ 条件下将钽粉压制为圆柱状钽块.采用去离子水煮洗后烘干,将烘干后的钽块置于真空度为 $< 10^{-4} Pa$ 的真空烧结炉中,在 $1700^\circ C$ 条件下烧结成型为多孔钽金属.将样品置放于 $0.01 wt\%$ 的稀硝酸溶液中进行阳极氧化,溶液温度 $85^\circ C$,电流密度为 $1 mA/g$,升压到 $50 V$ 恒压 30 分钟.采用日立扫描电镜(Hitachi S3000)对样品薄膜的形貌进行分析,最后通过热力学理论分析了曲面薄膜形成的

机理.

3 结果与讨论

3.1 薄膜断面形貌及简化模型

阳极 Ta_2O_5 氧化膜是在电解槽中加以适当电压时生长的,通过金属离子克服界面位垒以及膜内间隙之间的位垒,以间隙离子向外扩散的方式和氧离子在电解液一侧结合形成氧化膜,同时氧离子也将深入膜层和钽离子在基体金属和氧化膜界面一侧结合^[10].图 1(a)是在 $1 mA/g$ 条件下,升压到 $50 V$ 恒压 30 分钟得到的钽电解电容器的阳极断面图(采用机械方法使其断裂).从图 1(a)中发现在钽金属/五氧化二钽薄膜之间存在明显间隙,该结构特征表明钽金属基体和五氧化二钽薄膜并非紧密相连,而是存在极薄间隙层将钽金属与五氧化二钽薄膜“隔离”,从图 1(a)中判断间隙层厚度为 $< 1 nm$.目前尚未有文献提出钽电解电容器阳极结构存在“间隙层”问题,下面通过曲面电化学薄膜生长和曲面应用对缺陷影响来讨论“间隙层”形成的机理.为了更好的解释该结构特征并进行理论推导,将图 1(a)简化为图 1(b)阳极钽断面的简化模型.

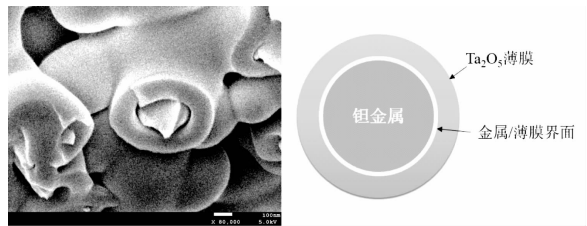


图 1 (a) 阳极钽断面形貌图;(b) 阳极钽断面的简化模型.

Fig. 1 (a) The section images of anode tantalum powder;(b) Simplified model of the section images.

3.2 曲面薄膜生长电化学过程

阳极 Ta_2O_5 氧化膜是在电解槽中加以适当直流电压时生长的,通过金属离子克服界面位垒以及膜内间隙之间的位垒,以间隙离子向外扩散的方式和氧离子在金属/电解液之间结合形成氧化膜,同时氧离子也将深入膜层和钽离子在基体金属和氧化膜界面一侧结合, Ta_2O_5 被沉积在 Ta 阳极上,如图 2 中 1)式和 3)式的电化学过程所示.由于在钽金属 Ta 与介质薄膜 Ta_2O_5 的界面形成双相非平衡态时,为使 Ta-O 结构达到热力学稳定状态, O^{2-} 离子会从 Ta_2O_5 介质薄膜往钽金属 Ta 面迁移替代 Ta_2O_5/Ta

界面逐渐积累形成氧空位缺陷, Sloopy 等人^[11]认为该电化学过程如 2) 和 4) 式所示。2) 和 4) 电化学过程也表明图 1(a) 中间隙层为氧空位及其缺陷离子, 相对平面系统而言, 其氧空位及缺陷离子跟钽金属曲面应力存在更加紧密的关联。

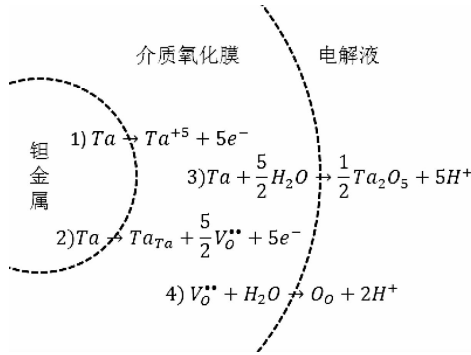


图 2 钽阳极薄膜形成及缺陷形成示意图

Fig. 2 Schematic of the defect model for anodic Ta films formation

3.3 曲面应力与缺陷模型

目前大部分对阳极氧化过程的研究都是在平整的钽金属薄片上实现的, 但是实际在大部分钽电解电容应用的过程中, 阳极是通过钽粉压制成为多孔钽金属块, 真空烧结后内部为曲面通道。金属钽表面弯曲, 曲率半径为 r 。金属粉粒半径减小, 其曲率半径增加, 曲率半径可以由表面积 (dA) 和体积 (dV) 关系进行定义:

$$r = dA/dV \quad (1)$$

对于曲面而言, 热力学金属氧化膜表面的曲率半径与应力分布存在密切关系, Gibbs-Thomson 方程可以推测缺陷浓度在曲面上的分布状态, 在弯曲的表面会产生一个化学势差, 化学势 $\Delta\mu$ 跟曲率半径 r 相关^[12]。

$$\Delta\mu = \mu_{curve} - \mu_{flat} \quad (2)$$

$$\Delta\mu = \frac{2\gamma_{sv}\Omega_{Ta_2O_5}}{4} \quad (3)$$

式(3)中, γ_{sv} 是固体/气体界面的表面能, $\Omega_{Ta_2O_5}$ 为摩尔体积。缺陷的摩尔浓度取决于化学式:

$$C_0 = k \exp\left(\frac{-Q}{K_B T}\right) \quad (4)$$

$$C_k = k \exp\left(\frac{-Q + \Delta\mu}{K_B T}\right) \quad (5)$$

将(3)式代入(5)中, 得:

$$C_k = C_0 \exp\left(-\frac{2 * \Omega * \gamma_{sv}}{r * K_B T}\right) \quad (6)$$

上式中, C_0 是平面系统的缺陷浓度, 而 C_k 为曲面系统的缺陷浓度。从(6)式中可知, 由于曲面应力存在, 钽金属曲面缺陷浓度远大于平面系统, 这成为驱动薄膜间隙的主要因素^[13], 该推导结果与观察到 Ta/Ta₂O₅ 间隙层相一致。此外, 由式(6)可知阳极钽金属在电化学过程中, 通常凹面的缺陷浓度高于凸面, 随着阳极颗粒尺寸进一步缩小, 粉粒径大小跟击穿电压存在非线性极限关系, 当钽粉粒径降低到某一边缘值时, 缺陷浓度呈增高的趋势, 这会导致钽粉的机械性能和电学稳定性迅速降低, 使得电容器失效的可能性增加。在实际薄膜形成过程中, 通过乙二醇 (HOCH₂-CH₂OH) 等形成溶液的大离子半径基团在钽电解电容器阳极制备过程中对电场屏蔽的作用来完成高压产品的生长, 并达到降低薄膜缺陷和提高薄膜生长质量的作用。

4 结 论

用电化学方法制备了钽电解电容器阳极, 场发射扫描电镜显示 Ta/Ta₂O₅ 的薄膜曲界面存在间隙层, 间隙层厚度 < 1nm, 该间隙层为氧空位及其缺陷离子迁移所致; 另一方面, 曲面结构的应力模型表明曲面薄膜界面的电化学生长过程缺陷浓度高于平面系统是形成间隙层的原因之一, 该结论为曲面电化学薄膜生长提供了理论研究, 为高压大容量钽电解电容器产品的研制。

参考文献:

[1] Atanassova E, Spassov D, Paskaleva, A. Influence of the metal electrode on the characteristics of thermal Ta₂O₅ capacitors [J]. Microelectronic Engineering, 2006, 83 (10): 1918.

[2] Amsel G, Samuel D. The mechanism of anodic oxidation [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1962, 23 (12): 1707.

[3] Wood G C, Pearson C. Resistivity of anodic oxide films on valve metals [J]. Nature, 1965 (6): 547.

[4] Standley C L, Maissel L I. Some observations on conduction through thin tantalum oxide Films [J]. Journal of Applied Physics, 1964, 35 (5): 1530.

[5] Cathcart J V, Campbell J J, Smith G P. Crytallization of amorphous niobium oxide during anodic oxidation [J]. Nature, 1960, 188 (1): 49.

[6] Vermilyea D A. The formation of anodic oxide films on tantalum in non-aqueous solutions [J]. Acta Metallurgica, 1954, 2 (3): 482.

[7] Lu Q, Mato S, Skeldon P, Thompson G E, et al. A-

- nodic film growth on tantalum in dilute phosphoric acid solution at 20 and 85°C [J]. *Electrochimica Acta*, 2002, 47 (17): 2761.
- [8] Hirochika K. Multilayer structure of tantalum anodic oxide films formed in dilute phosphoric acid [J]. *Thin Solid Films*, 1975, 29 (2): 211.
- [9] Sloppy J D, Podraza N J, Dickey E C. Complex dielectric functions of anodic bi-layer tantalum oxide [J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55 (28): 8751.
- [10] 杨斌,吴慧,胡颂伟,等. 电解-电化学混合电容器的制备与性能 [J]. *物理化学学报*. 2013, 29 (5): 1013.
- [11] Sloppy J D, Lu Z, Dickey E C, *et al.* Growth mechanism of anodic tantalum pentoxide formed in phosphoric acid [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 87 (23): 82.
- [12] Pyun S. Effects of film formation parameters on stress generation during anodic oxidation of metals in corrosive media [J]. *Materials Letters*, 1996, 27 (6): 297.
- [13] Han J N, Pyun S I, Kim, D J. Analysis of the compressive and tensile stresses generation/relaxation during hydrogen ingress into and egress from Pd foil electrode [J]. *Electrochimica Acta* [J]. 1999, 44 (11): 1797.