

公告本

申請日期	90.8.22
案 號	90120570
類 別	H01G 9/42

A4
C4

516055

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	鈮基質電容器陽極
	英 文	Niobium-based capacitor anode
二、發明 創作人	姓 名	1. 史尼特 Christoph SCHNITTER 2. 雷契特 Karlheinz REICHERT
	國 籍	1.-2. 皆為德國籍 (Germany)
三、申請人	住、居所	1. 德國荷利城索特路 3 號 Soltgrund 3, 31188 Holle-Sottrum, Germany 2. 德國沃芬城史塔特路 43 號 IM STADTFELD 43, 38304 Wolfenbüttel, Germany
	代 表 人 姓 名	德商史塔克有限公司 H.C. Starck GmbH & Co. KG 德 國 (Germany) 德國古斯樂區史力克街 78-91 號 Im Schleeke 78-91, 38642 Goslar, Germany 柯彼得 (Mr. Peter Kahlert) 駱慕特 (Mr. Helmut Raulwing)

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

德國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☒有 ☐無主張優先權
西元 2000 年 8 月 25 日 10041901.1

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明 (1)

背景

本發明係關於用於電解電容器之鈮基質電容器陽極，且亦關於產生此種陽極之程序。

在文獻中，特別是土酸金屬鈮及鈮被描述為產生此種
5 陽極及電容器之起始材料。陽極之產生係經由燒結精細分割後的金屬粉以產生具有大表面面積之結構，氧化燒結體的表面以產生非導電之絕緣層，以及施加一層二氧化錳或導電聚合物形式的極板(counter-electrode)。

迄今祇有鈮粉達到電容器生產之工業標準。

10 此種電容器之基本特定性質係由特定表面積，形成絕緣層之氧化層厚度 d 及相對介電常數 ϵ_r 所決定。電容 C 係由下列計算而得：

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \cdot \frac{A}{d} \quad (I)$$

15

其中

$$\epsilon_0 = 0.885 \cdot 10^{-11} \text{ F/m} \quad (II)$$

20 代表介電場常數，而 A 代表電容器表面。

電容器的絕緣氧化層，傳統上，係藉由將燒結之鈮或鈮結構(其形成電容器陽極)浸於電解質中並施加電場而電解地產生(傳統的電解質為稀磷酸)。氧化層的厚度與電解電壓成正比，其係以初始電流限制施加，直到電解電流降

五、發明說明 (2)

到零為止。傳統上，氧化層係在電容器之欲操作電壓之 1.5 到 4 倍之電解電壓(形成電壓)產生。

傳統上，五氧化鉭之相對介電常數為 27，而五氧化鈮之介電常數為 41。在形成期間，對於鉭氧化層成長的厚度
5 約為 2 nm/V 形成電壓，而對於鈮為 3.7 nm/V，結果，鈮的較高相對介電常數被氧化層的較大厚度所抵銷(對同一形成電壓而言)。

電容器係藉由使用較細的粉來產生燒結結構並減低燒結溫度以增加特定表面積而達成小型化。

10 絕緣氧化層所需要的厚度限制了電容器小型化的程度，即限制比電容之增加，這是因為電流傳導之足夠導電相位及結果的歐姆熱限制，必然存在於氧化之燒結結構內。結果，氧化趨勢會隨著電容器愈來愈微小化而增加。這特別出現在鈮電容器上，與鉭電容器比較下，其在相同
15 的形成電壓下形成較厚的絕緣氧化層。

現已發現，假使在形成期間，使用一電解質，其包含多牙配位基(multidentate)有機酸陰離子(其與鈮形成穩定的錯合物)，則電容器性質可被有利地改變。適當的用於形成電解質之有機酸較佳如下列：草酸、乳酸、檸檬酸、酒
20 石酸、苯二甲酸，較佳的酸陰離子為草酸陰離子。

概述

本發明係關於具有鈮基質阻擋層之陽極，包含(a)一鈮金屬核心，(b)一導電的鈮次氧化層，及(c)包含五氧化鈮

五、發明說明 (3)

之介電阻擋層。本發明亦關於一製造電容器之陽極之程序，包含燒結鈮金屬粉及電解地產生一介電阻擋層於燒結體的表面，其中，阻擋層係由包含陰離子之有機酸溶液之電解質所產生。本發明之此等及其他特徵及益處可由下列

5 的說明及申請專利範圍而更易了解。

說明

本發明係關於具有鈮基質阻擋層之陽極，包含(a)鈮金屬核心，(b)導電鈮次氧化層，及(c)包含五氧化鈮之介電

10 阻擋層。本發明亦關於一用於製造電容器陽極之程序，包含燒結鈮金屬粉及電解地在燒結體表面產生介電阻擋層，其中阻擋層係由包含陰離子之有機酸溶液之電解質所產生。

電解質可包含有機酸於溶液中。較佳是使用可溶於水

15 之有機酸鹽。適用的陽離子為那些不會有害地影響氧化層且其與對應酸陰離子之錯合物形成常數較具有該酸陰離子之鈮者為低者，結果，鈮離子可由對應金屬離子置換。較佳是那些在併入氧化層時能有利地影響電容器性質之陽離子。尤佳是鉍陽離子。

20 特佳的形成電解質係草酸鉍之溶液。本發明使用草酸鉍之範例描述於下。

根據本發明之形成程序，與傳統形成於稀釋磷酸者比較下，達成電容增加約 50%之電容器。特定漏電流係低於 0.5 nA/ μ FV。

五、發明說明 (4)

發現的是，電容增加效應愈大，則在形成期間之電解質之導電率愈高。

電解質濃度較佳被調整，使得電解質之導電率約 1.5 至 25 mS/cm，尤佳約 5 至 20 mS/cm，特佳約 8 至 18 mS/cm。在一實施例中，電解質之導電率約 0.15 至 25 mS/cm。

在形成期間，較佳限制初始形成電流在 30 至 150 mA/m²(陽極面積)。關於此點，被限制到較低值之形成電流較佳用在具有較低導電率之電解質中。在較高電解質導電率之情況下，形成電流可以設定在較高範圍。

根據本發明之電容增加效應係歸功於在形成期間自陽極結構移除鈮特定表面。在陽極結構之些許 wt%區中之鈮成份係在形成後被發現在形成電解質中。典型地，在形成期間之鈮分解係陽極結構之 3 至 5wt%，有時高達 10wt%。明顯的是，表面移除係以一特定方式發生，使得有效電容區域較在稀釋磷酸中形成者增加。在傳統的形成於磷酸期間，洞孔被密封或堵住，這是因為氧化層之形成而造成之體積增加，使得有效電容器表面積被減少。明顯的是，有機酸陰離子精確地破壞該限制特別窄洞孔通道之表面區域。

本發明之另一有利效應為氧化層以兩層形成：一外部五氧化物層，其形成絕緣層，及一內部，導電次氧化物層，位於五氧化物層及金屬核心之間。斷口(fractured)之陽極之斷口小面之 SEM 微影顯示非常厚之氧化物層，其對應 5 nm/V

五、發明說明 (5)

形成電壓之層厚度生長或更多，在某些情況下，祇有很小的金屬核心被包圍。在光顯微鏡下面顏色差(紫/綠)顯示氧化物層包含兩個相鄰的次層。次氧化物層作為阻擋氧擴散出五氧化物層之阻擋層並因此使陽極長期穩定。

- 5 本發明之一益處為：電解質溶液之陽離子被小量沈積在陽極表面，而且由於擴散動力學，遂以一穩定方式被併入氧化物層，與在氧化期間擴散至陽極之氧及擴散至陽極表面之鈦競爭。因此，不形成穩定次氧化物之鈦係適用於穩定五氧化物層。因為鈦較鋁具有較高之位置替換機率
- 10 (參見，例如，J. Perriere, J. Siejka, J. Electrochem. Soc. 1983, 130(6), 1260-1273)，所以鈦在氧化期間能夠“跳過”表面沈積之鋁，結果，鋁並不在氧化物層生長過程中向內移動。已在五氧化物層內累積並使其穩定。在根據本發明形成之陽極中，鋁含量約為 1500 至 10000 ppm，主要
- 15 在 3000 至 6000 ppm 之間，相對於陽極，鋁係集中在五氧化物層。本發明之一些電容增加效應係由於對五氧化物層厚度生長之良好效應，且較佳是介電常數。

- 本發明亦關於用於鈦基質電容器之具有阻擋層之陽極，包含金屬鈦核心，導電次氧化物鈦層及五氧化鈦之介
- 20 電阻擋層。較佳是，次氧化物鈦層之厚度至少約為 30nm，尤佳是至少約 50nm。

根據本發明之陽極尤佳具有包含約 1500 至 5000 ppm 之鋁之五氧化物阻擋層（相對於陽極）。在一實施例中，根據本發明之陽極在介電阻擋層中之鋁含量約為 1500 至

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (6)

12,000 ppm。

本發明將以下列範例進一步加以描述，其中各部份及百分比皆為重量上的百分比，除非另有指示。

5 範例

a) 鈮粉之製造

鈮粉被使用，其係根據本申請人之已公開提議(DE 198 31 280 A1)而產生。該粉具有下列外物之含量(ppm)：

	Mg :	230
10	O :	15425
	H :	405
	N :	111
	C :	31
	Fe :	3
15	Cr :	2
	Ni :	2
	Ta :	78

再者，有下列之物理性質：

	BET 表面積	4.61 m ² /g
20	FSSS 粒子大小	4.2 μm
	整體密度	17.9 g/inch ³
	流動性	21 s

由 Mastersizer 決定之粒子大小散佈：

D10 : 78.5 μm

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (7)

D50 : 178.4 μm

D90 : 288.8 μm

及由下決定之初級粒子大小：

SEM 顯微照片約 550 nm

5

b) Nb 陽極之製造

陽極之製造係自適當模中之粉，配合引入具有擠壓密度 2.9 g/cm^3 之鉭引線，且在 1125°C 之溫度下燒結 20 分鐘。

10

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(8)

表 1 概述關於範例 1-16 之顯示資訊

實驗編號	形成電解質溶液				電容器性質		
	電解質	Ta, wt%	C ₂ O ₄ ²⁻ , wt%	導電率	Ta content ppm	CV/g, μ FV/g	Ir/CV, nA/ μ FV
1	0.1% H ₃ PO ₄	-	-	2.53	n.d.	80 K	0.23
2	0.25% H ₃ PO ₄	-	-	4.58	n.d.	87 K	0.44
3	水中之草酸	-	0.10	2.86	n.d.	92 K	0.75
4	水中之草酸	-	0.20	5.53	n.d.	97 K	0.83
5	水中之草酸鉍	0.05	0.05	1.44	n.d.	87 K	0.26
6	水中之草酸鉍	0.1	0.07	1.77	13500	89 K	0.5
7	0.1% H ₃ PO ₄ 中之草酸鉍	0.1	0.07	3.83	6700	90 K	0.25
8	水中之草酸鉍	0.3	0.21	4.86	9800	103 K	0.51
9	水中之草酸鉍	0.4	0.29	6.36	3400	88 K	0.64
10	水中之草酸鉍	0.4	0.34	7.43	2800	94 K	0.48
11	水中之草酸鉍	0.5	0.35	7.8	2700	108 K	0.43
12	水中之草酸鉍	0.4	0.39	8.5	3100	92 K	0.57
13	水中之草酸鉍	0.75	0.51	10.22	4600	115 K	0.30
14	水中之草酸鉍	0.75	0.53	11.41	3300	123 K	0.48
15	水中之草酸鉍	1.25	0.84	16.63	5300	111 K	0.49
16	水中之草酸鉍	1	1	22.8	4800	141 K	1.35

n.d. = 未決定

五、發明說明 (9)

c) 陽極化

為了在燒結後之陽極上產生絕緣氧化物層，燒結後之陽極被浸入一電解質溶液，且在限制電流至 100 mA/g 陽極重量的同時，在 80°C 溫度下陽極化至 40V 之電壓。

5 當 40V 之電壓被達到時，這個電壓再維持 2 小時，在此過程中，電流位準降低至 0。

電解質溶液之組合如表 1 所列，電導率亦示於其中。

d) 電氣性質之測量

10 電容率在 120 Hz，20 mV 之交流電壓，及 1.5 V 之正直流電壓偏壓下，以一已知方式測量。漏電流由在 28 V 之直流電壓下之電流測量決定。測量結果係列在表 1 中。

15 雖然本發明係由較佳實施例詳細描述，但是亦可有其他的變化。因此，所附申請專利範圍之精神及範圍亦不限於以上所描述者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱: 鈮基質電容器陽極)

一種陽極，其具有鈮基質阻擋層，包含一鈮金屬核心，
一導電次氧化物鈮層及五氧化鈮介電阻擋層。

英文發明摘要 (發明之名稱: Niobium-based capacitor anode)

Abstract of the disclosure

An anode is described that has a niobium-based barrier layer, comprising a niobium metal core, a conducting niobium suboxide layer and a dielectric barrier layer of niobium pentoxide.

六、申請專利範圍

1. 一種陽極，包含：
 - (a) 鈮金屬核心，
 - (b) 導電次氧化物鈮層，及
 - (c) 包含五氧化鈮之介電阻擋層。
- 5 2. 如申請專利範圍第 1 項之陽極，其中陽極於介電阻擋層中具有鈮含量相對於陽極約為 1,500 至 12,000 ppm。
3. 如申請專利範圍第 1 項之陽極，其中次氧化物層之厚度至少約為 50 nm。
4. 一種用於製造電容器之陽極之程序，包含燒結鈮金屬粉
10 且在燒結體之表面電解地產生介電阻擋層，其中，阻擋層係由一電解質產生，此電解質包含含有陰離子之有機酸之溶液。
5. 如申請專利範圍第 4 項之程序，其中電解質包含草酸鈮溶液。
- 15 6. 如申請專利範圍第 4 項之程序，其中電解質之導電率約為 0.15 至 25 mS/cm。
7. 如申請專利範圍第 6 項之程序，其中電解質之導電率至少約為 5 mS/cm。
8. 一種電容器，包含一陽極，此陽極包含(a)鈮金屬核
20 心，(b)導電次氧化物鈮層及(c)五氧化鈮之介電阻擋層。