[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
H01G 9/042
H01G 4/12 H01G 4/008

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98800504.2

[45] 授权公告日 2005 年 3 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1192404C

[22] 申请日 1998.2.27 [21] 申请号 98800504.2
[30] 优先权
[32] 1997. 2.28 [33] JP [31] 45650/1997
[86] 国际申请 PCT/JP1998/000823 1998.2.27
[87] 国际公布 WO1998/038660 日 1998.9.3
[85] 进入国家阶段日期 1998.12.21
[71] 专利权人 昭和电工株式会社
地址 日本东京都
[72] 发明人 内藤一美
审查员 刘红梅

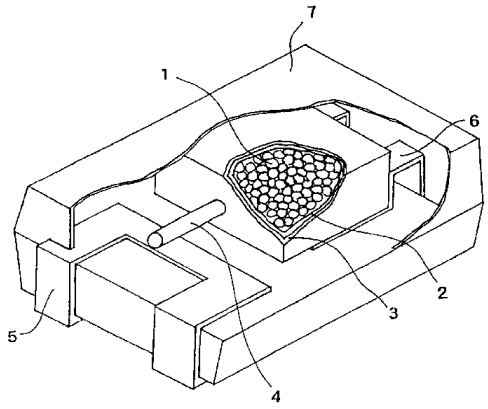
[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 卢新华 杨丽琴

权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 1 页

[54] 发明名称 部分氮化的铌粉，制备该铌粉的方法、该铌粉的烧结体，制备该烧结体的方法及电容器

[57] 摘要

一种由一对电极和一种插在此二电极间的电介质组成的电容器，其中电极之一是由烧结氮化铌所制成。 优选地是，此电介质是由氧化铌所制成，另一电极是由一种选自电解质溶液、有机半导体和无机半导体的化合物所制成。 此种电容器呈现有极好的环境稳定性和令人满意的电流泄漏特性。




ISSN1008-4274

1. 一种部分氮化的铌粉，其特征在于其中的结合氮含量以重量计为10ppm-200,000ppm。

2. 权利要求 1 的部分氮化的铌粉，其中的结合氮含量以重量计为100ppm-50,000ppm。

3. 权利要求 1 或 2 的部分氮化的铌粉，其具有的平均粒径为0.5μm-100μm。

4. 权利要求 1 或 2 的部分氮化的铌粉的制备方法，其特征在于使粉状铌在不高于 2000℃的温度下保持在氮气氛中。

5. 权利要求 4 的方法，为了制备平均粒径为 0.5μm-100μm 的部分氮化的铌粉，粉状铌的平均粒径为 0.5μm-100μm。

6. 权利要求 1 或 2 的部分氮化的铌粉的烧结体。

7. 权利要求 6 的烧结体，其在部分氮化的铌粉的烧结体表面上形成一种氧化铌介电物质。

8. 一种烧结体的制备方法，其特征在于在 1000℃-2000℃温度、在 $10^{-1}$托－$10^{-6}$托压力下，烧结权利要求 1 或 2 的部分氮化的铌粉。

9. 由权利要求 1 或 2 的部分氮化的铌粉制得的电容器。

10. 权利要求 9 的电容器，其是由所述部分氮化的铌粉的烧结体制备的。

11. 一种包括一对电极和一种插在电极之间的介电物质的电容器，其特征在于电极之一是由部分氮化的铌粉的烧结体组成的，并且该部分氮化的铌粉的结合氮含量以重量计在 10ppm 至 200,000ppm 的范围内。

12. 权利要求 10 的电容器，其中该烧结体是结合氮含量以重量计在100ppm 至 50,000ppm 范围内的部分氮化的铌粉的烧结体。

13. 权利要求 11 或 12 的电容器，其中部分氮化的铌粉的平均粒径为 0.5μm-100μm。

14. 权利要求 10-12 之任一项的电容器，其中的介电物质选自氧化铌、氧化钽、聚合物质和陶瓷化合物。

15. 权利要求 10-12 之任一项的电容器，其中的介电物质包括氧化铌。

16. 权利要求 15 的电容器，其中的介电物质是通过在电解质中转化

处理所述由烧结体组成的电极的方法，在所述由部分氮化的铌粉的烧结体组成的电极上形成的。

17. 权利要求 15 的电容器，其中的介电物质是通过使在由烧结体组成的电极上的含铌络合物水解和/或热分解的方法，在所述由部分氮化的铌粉的烧结体组成的电极上形成的。

18. 权利要求 10 至 12 中任一项的电容器，其中不是由部分氮化的铌粉的烧结体组成的电极是选自电解质、有机半导体和无机半导体的至少一种成分。

19. 权利要求 10 至 12 中任一项的电容器，其中不是由部分氮化的铌粉的烧结体组成的电极是选自其导电率为 $10^{-2}$ 至 $10^{3}$S/cm 的有机半导体和无机半导体的至少一种成分。

# 部分氮化的铌粉、制备该铌粉的方法、该铌粉的烧结体、制备该烧结体的方法及电容器

## 技术领域

本发明涉及一种新型电容器．更具体地说，涉及一种其价格便宜和电流泄漏特性好的电容器，和一种电容大，特别是在高频下单位重量的电容大而电流泄漏特性好的电容器．

## 背景技术

作为一类由烧结金属制备的电容器电极，那些由烧结铝、钽及其合金组成的电容器都是已知的．这些电容器已广泛用于各种领域．例如，用于从交流电获得直流电的滤波电路的电容器，就希望该电容器的高频阻抗低和电容大，以利于抑制发生齿形的电压和增强转化为直流电的效率．

用作电容器电极的上述烧结金属还存在一些问题． 也就是烧结铝的环境稳定性差，如抗潮性和化学特性差，而烧结钽又昂贵．烧结铌也被认为是一种用于电容器电极的材料，它虽没有烧结铝和钽存在的问题，但它存在另外一个问题，即在其表面上吸附的氧对电介质以下所述的性能有影响，并因此使其泄漏电流特性不能令人满意，实用性差．

为提供一种用于滤波电路和使其高频电容增大的电容器， 应当增加例如由钽或铝制造的烧结金属底物的体积．但增加烧结金属底物的体积与使电容器微型化的要求相矛盾．其中，虽然钽对于增大高频电容的要求和电容器微型化还比较令人满意，但它仍然不能完全满足这些要求．氧化钽通常用作为由烧结钽体构成电极的电容器的一种介电物质．但是，如果一种介电常数大于氧化钽的材料用作为介电物质，此电容器就可微型化得更多．具有介电常数高的材料实施例可以提及的有氧化钽和氧化铌．但是，这些材料的泄漏电流特性(此后均简称为“LC”)都差．

## 发明内容

本发明人发现，首先，氮化铌烧结体的如下情况是有利的，即其

表面沉积氧量较少和电流泄漏特性令人满意，其次，上述氧化铌电介质电容器的 LC 特性问题是由于沉积在烧结体表面上的氧影响了介电物质的缘故．基于这些发现，本发明人完成了本发明．

本发明人还进一步发现，如果此电极不是由烧结氧化铌体所组成，而是由选自有机半导体和无机半导体的至少一种化合物所制成，其供氧能力不过高，就能够制成高频电容大的电容器．而且，对于有机半导体或无机半导体，如果采用那些导电率为 10-2 至 10-3S/cm 的，则可制成阻抗降低更多的电容器．

因此，本发明的一个方面是提供一种铌粉，其特征在于其中的结合氮含量为 10ppm-200,000ppm（重量）．该铌粉的结合氮含量优选为 100ppm-50,000ppm，平均粒径为 0.5μm-100μm．

本发明的另一方面是提供一种其中的结合氮含量在 10 至 200,000ppm（重量）的范围内的铌粉的烧结体．

本发明的再一方面是提供一种包括一对电极和一种插在电极之间的介电物质的电容器，其特征在于电极之一是由烧结氮化铌所组成，该烧结氮化铌优选是其中的结合氮含量在 10 至 200,000ppm（重量）的范围内的铌粉的烧结体．

上述电容器的介电物质优选地是由氧化铌所制成，更优选地是由烧结氮化铌电解氧化制备的氧化铌制成．此两电极的另一电极优选地是由选自电解质、有机半导体和无机半导体的至少一种组分所制成，更优选地是由组分选自其导电率为 $10^{-2}$ 至 $10^{-3}$S/cm 的有机半导体和无机半导体的至少一种所制成．

附图简述

图 1 为具体透视说明本发明电容器的一个实施例的局部剖视图．

实施本发明的最佳模式

构成本发明电容器中电极之一的氮化铌是用部分硝化金属铌的方法制成的．例如，粉状氮化铌是在氮气氛下使粉末铌的颗粒表面硝化制成的．在此种情况下，结合于铌上的氮量在 10 至 200,000ppm（重）的范围，优选 100 至 50,000ppm（重）的范围．将铌硝化至所需氮含量的氮化铌，其所用温度不高于 2,000℃，所用时间为几十小时．一般地说，在硝化温度升高时，粉状铌颗粒表面硝化时间较短．甚至在室温下，当粉末铌流化几十小时，就可得到含几百 ppm 的氮的粉末氮化铌．

由此得到的粉末氮化铌的形状大致与用作原料粉末铌的类似。在一组实施例中，若采用通过研磨铌团块得到的粉末铌物料作为原料，得到的就是具有受研磨物料所特有的各种形状的粉末氮化铌。在另一组实施例中，如果采用二级粒子型的粉末铌，即一种通过将氟铌酸钾分割为极细的颗粒，再将研磨此分割很细的颗粒粒化为二级粒子的方

法制备的粉末铌，那么制得的就是类似于这种二级粒子的粉末氮化铌．此外，例如若采用的氮化铌粉末平均粒径为 0.5μm 至 100μm，则所得的粉末氮化铌也具有类似的平均粒径。

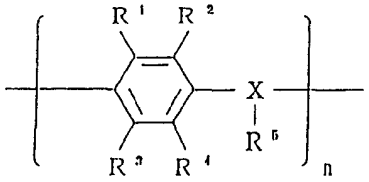
烧结氮化铌是通过例如真空高温烧结粉末氮化铌制得的。 在一组实施例中，将粉末氮化铌压模成型，再将此模压产品置于温度 1000 至 2000℃和 $10^{-1}$ 至 $10^{-6}$ 乇的压力条件下几分钟至几小时，制得一种烧结的氮化铌。如果烧结真空度不够，在烧结时空气逸入此粉末材料中，在硝化的同时会发生氧化，结果使具有氮化铌电极的电容器性能变差。一般，适宜烧结温度随粉末氮化铌的粒径变化，而且粒径越小，烧结温度越低。

作为用于本发明电容器的介电物质，这里可以提及的例如有，氧化钽、氧化铌、聚合物质和陶瓷化合物。在采用氧化钽作为介电物质时，氧化钽的制备可以通过将含钽络合物如烷氧络合物或乙酰丙酮络合物沉积在电极上，然后使此沉积物再水解及/或热分解的方法。在用氧化铌作为介电物质时，氧化铌的制备可以通过在电解质中将氮化铌电极化学转化为氧化铌，或通过将含铌络合物如烷氧络合物或一种乙酰丙酮络合物沉积在电极上，然后再使沉积物水解及/或热分解的方法。因此，在氮化铌电极表面上形成氧化铌电介质的方法，可以采用将氮化铌电极在电解质中转化为氧化铌的方法，或使在氮化铌电极上的含铌络合物水解及/或热分解的方法。这种在电解质中将氮化铌转化为氧化铌的过程，通常可通过采用液体质子酸实现，例如采用 0.1%的磷酸水溶液或硫酸水溶液实现．对于在电解质中使氮化铌形成于铌电介质中的情况，本发明的电容器属于一种由氮化铌组成正电极的电解质电容器。对于使含铌络合物水解及/或热分解产生氧化铌的情况，在理论上这种氮化铌没有极性，可以用于作为正电极或负电极。

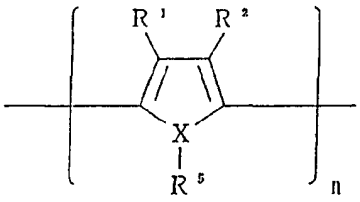
聚合物质电介质可以通过如日本未经审查专利公开 H7-63045 所述的方法制备，一种方法为其中将气体或液体单体引入至金属内的空隙或微孔中，再加以聚合；一种方法为向其中引入在适宜溶剂中的聚合物质溶液；另一种方法为向其中引入一种熔融聚合物质。作为高聚合物质的一种具体实施例，可以提及的是：氟树脂、醇酸树脂、丙烯酸树脂、聚酯树脂如聚对苯二甲酸乙烯酯、乙烯树脂、二甲苯树脂和酚树脂。

由陶瓷化合物组成的介电物质可以采用在具有孔隙或微孔的金属表面上形成一种钙铁矿结构的化合物的方法加以制备，如日本未经审查的专利公开 H7-85461 所述。具有钙铁矿结构的化合物的具体实施例，可以提及的是 $BaTiO_3$、$SrTiO_3$、$MgTiO_3$、和 $BaSnO_3$ 等。

对本发明电容器不是氮化铌的电极并未加以特别限制，而是可以由选自在铝电解质电容器工业中众所周知的电解质、有机半导体和无机半导体的至少一种成分所组成。作为电解质的具体实施例，可以提及的是，一种含 5%(重)四氟化硼异丁基三丙基铵的混合二甲基甲酰胺/乙二醇的液体，和一种含 7%(重)四氟化硼四乙铵的混合丙烯碳酸酯/乙二醇的液体。作为有机半导体的实施例可以提及的是，一种由吡咯啉四聚物和四氯苯醌组成的有机半导体、一种主要由连四硫代并四苯(tetrathiotetracene)组成的有机半导体、一种主要由四氰基喹诺二甲烷组成的有机半导体，和主要由以下化学式(1)或(2)表示的导电聚合物所组成的有机半导体，其中掺杂有一种掺杂剂。



(1)



(2)

其中 $R^1$、$R^2$、$R^3$和 $R^4$各自表示氢、具有 1 至 6 个碳原子的一种烷基基团或 1 至 6 个碳原子的一种烷氧基团，X 表示氧、硫或氮原子，$R^5$只有当 X 为氮原子时才存在，并表示氢原子或具有 1 至 6 个碳原子的一种烷基基团，$R^1$和 $R^2$可以一起构成一个环，$R^3$和 $R^4$也可以一起构成一个环。作为化学式(1)和(2)导电聚合物的具体实施例，可以提及的是，聚苯胺、聚氧苯(polyoxyphenylene)、聚硫苯(polyphenylene sulfide)、聚噻酚、聚呋喃、聚吡咯、聚甲基吡咯。作为无机半导体

的实施例，这里可以提及的是，主要由二氧化铅或二氧化锰组成的无机半导体、和由四氧化三铁组成的无机半导体。这些半导体可以单独使用，也可以使用由其至少两种构成的混合物。

在采用导电率为 $10^{-2}$ 至 $10^{-6}$ S/cm 的有机半导体和无机半导体时，得到的电容器的阻抗大大降低，高频电容提高许多。

本发明电容器结构可以为迄今已经使用的电容器结构， 只要该电容器包括一对电极和一种插入两电极间的电介质。本发明电容器的一种具体实施例说明于图 1 之中。其中由许多烧结氮化铌体组成的烧结氮化铌 1 用作为电极，其上氧化铌电介质层已经通过化学作用将烧结氮化铌体表面转化为电解质中的氧化铌的方法形成，或通过在烧结氮化铌体表面上使含铌络合物水解及/或热分解产生氧化铌的方法形成。另一电极是在此介电层上形成的。

此外，将碳糊 2 和银糊 3 按此顺序成型在另一电极上，然后用密封材料如环氧树脂将由此制备的叠压成层产物加以封装，形成一种电容器。此电容器装配有铌导柱 4，此铌导柱是经过烧结与氮化铌烧结体一体化了的，或被焊接于氮化铌烧结体上的。将正电极导柱 5 和负电极导柱 6 与此电容器组装一起，再用树脂外层 7 将此组件加以封装。

装配有铌导柱 4 的电容器，如图 1 所示，属于矩形并排管式的，但其形状并非特别受此限制，例如也可为圆柱形的。

现通过下述实施例对本发明电容器进行具体描述。

实施例 1 至 7

在 400℃下氮气氛中，将具有平均粒径 10 至 40μm 的粉末铌加以处理，得到粉末氮化铌。经硝化处理后结合氮含量约 2000 ppm(重)。将此粉末氮化铌在真空和 1500℃下进行烧结，得到直径 10 mm 厚约 1 mm 的烧结氮化铌体，并含有平均直径 3μm 及孔隙率 45%的微孔。此种烧结氮化铌体在 20V 电压下用一种磷酸水溶液加以处理，使之在每一烧结体的表面上形成铌氧化物的介电层。

用于形成非烧结氮化铌体组成的电极的各种物质，如表 1 所示，是沉积在许多已形成了介电层的烧结氮化铌体上的。此外，先将碳糊接着再将银糊按此顺序在已形成了介电层的烧结氮化铌体上分层成型的。然后再用环氧树脂封装此叠压成层的产物，制成一种电容器。

测定其在 100kHz 下的电容和在 4V 时的 LC 值。结果列于表 2。

表 1

| 实施例序号 | 另一电极和导电率 S/cm | 形成电极的方法 |
|---|---|---|
| 实施例 1 | 连四硫代并四苯的四氯苯醌络合物，$2 \times 10^{0}$ | 在左栏所述化合物溶液中重复浸泡，并加以干燥 |
| 实施例 2 | 四氰基喹诺二甲烷的异喹啉络合物，$3 \times 10^{0}$ | 在左栏所述化合物溶液中重复浸泡，并加以干燥 |
| 实施例 3 | 聚苯胺在甲苯磺酸中的胶状物，$3 \times 10^{1}$ | 在苯胺溶液中重复氧化反应 |
| 实施例 4 | 聚吡咯在甲苯磺酸中的胶状物，$5 \times 10^{1}$ | 在吡咯溶液中重复氧化反应 |
| 实施例 5 | 聚噻酚在甲苯磺酸中的胶状物，$4 \times 10^{1}$ | 在噻酚溶液中重复氧化反应 |
| 实施例 6 | 二氧化铅与硫酸铅的混合物(二氧化铅 95%(重))，$5 \times 10^{1}$ | 在醋酸铅溶液中重复氧化反应 |
| 实施例 7 | 二氧化锰与二氧化铅的混合物(二氧化铅 95%(重))，$5 \times 10^{1}$ | 硝酸锰热分解(250℃两次)，再重复醋酸铅溶液的氧化反应 |

实施例 8 至 9

将平均粒径 40 至 80μm 和结合氮含量约 10,000 ppm(重)的粉末氮化铌于真空及 1600℃下进行烧结，得到直径 10 mm 和厚度 1mm 的烧结氮化铌体，并含有平均直径 7μm 和孔隙率 55%的微孔．将此烧结氮化铌体浸泡与铌酸五乙酯液浴中，然后，从此液浴中取出此烧结氮化铌体，保持于 85℃的蒸气中，再于 350℃下加以干燥，於是在烧结氮化铌体上形成了由氧化铌组成的介电层。

为形成非烧结氮化铌体组成的电极，分别采用与实施例 1 和实施例 6 所用相同手续，将每种连四硫代并四苯的四氯苯醌的络合物(实施例 8)和醋酸铅与硫酸铅的混合物(实施例 9)，沉积在许多已构成了介电层的烧结氮化铌体上。此外，按顺序将碳糊和银糊叠压成型在此已

形成了介电层的烧结氮化铌体上．接着用环氧树脂封装此分层的产物，就得到了一种电容器．评价此电容器的性质，结果列于表 2。

对照例 1 和 2

将平均粒径 10 至 40μm 的粉末钽于真空及 1500℃下加以烧结，得到直径 10 mm 和厚度 1mm 的烧结钽体，并含有平均直径 3μm 和孔隙率 45%的微孔。此烧结钽体用磷酸水溶液于 20V 下进行处理，在各烧结钽体表面上就形成了氧化钽介电层。

为形成非烧结钽体组成的电极，分别采用与实施例 1 和实施例 6 相同手续，将各连四硫代并四苯的四氯苯醌的络合物(对照例 1)和醋酸铅及硫酸铅的混合物(对照例 2)沉积在许多已形成了介电层的烧结钽体上。此外，将碳糊和银糊按照该顺序叠压成型在此已形成了介电层的烧结钽体上。接着用环氧树脂封装此叠压成层产物，就得到了一种电容器。评价此电容器的性质，结果列于表 2。

对照例 3 和 4

重复实施例 1 和实施例 6 应用的手续，其中粉末铌未被硝化，而是被烧结，得到烧结铌体，电容器就是用此中烧结铌体制成的．评价此电容器的性质，结果列于表 2。

实施例 10

将按照实施例 1 制备的同样烧结氮化铌体浸泡于钽酸五乙酯液浴中，然后从此液浴中取出此烧结氮化铌体，保持于 85℃蒸气中，再于 450℃下干燥，於是在此烧结氮化铌体上形成了一层由氧化钽组成的介电层。

然后，将一种由 5%的四氟化硼异丁基三丙基铵电解质在二甲基甲酰胺及乙二醇混合溶液中组成的电解质涂敷在烧结氮化铌体上。将此涂敷电解质的烧结氮化铌体装载于容器中，再加以密封即成一种电容器。

评价此电容器的性质，得到的结果列于表 3 中．

对照例 5

重复实施例 10 所用的手续，制成一种电容器，其中用烧结铌体代替烧结氮化铌体，所有其它条件均保持相同。评价该电容器的性质，结果列于表 3 中。

实施例 11

采用与实施例 1 所用相同的手续，制备烧结氮化铌体，然后在此烧结氮化铌体上形成氧化铌介电层．将一种电解质涂敷于此已形成了介电层的氮化铌体上，将此涂敷了电解质的产物装载于容器中，再按照实施例 10 所述相同手续封装此容器，即制成一种电容器。评价此电容器的性质，结果列于表 3 中．

表 2

| | 电容(100kHz)，μf | LC(4V)，μA |
|---|---|---|
| 实施例 1 | 55 | 0.9 |
| 实施例 2 | 50 | 0.8 |
| 实施例 3 | 60 | 1.2 |
| 实施例 4 | 60 | 1.0 |
| 实施例 5 | 55 | 1.2 |
| 实施例 6 | 62 | 0.8 |
| 实施例 7 | 60 | 1.0 |
| 实施例 8 | 40 | 0.3 |
| 实施例 9 | 40 | 0.3 |
| 对照例 1 | 24 | 0.02 |
| 对照例 2 | 26 | 0.04 |
| 对照例 3 | 54 | 14 |
| 对照例 4 | 57 | 18 |

对照例 6

重复实施例 11 所用手续，制得一种电容器，其中用烧结铌体替代烧结氮化铌体，而所有其它条件均保持相同．评价此种电容器的性质，结果列于表 3。

实施例 12

采用与实施例 11 所用相同的手续，制备烧结氮化铌体，然后在此烧结氮化铌体上形成氧化铌介电层。再将形成了介电层的氮化铌体浸泡于一种等摩尔的含 0.01 mol/l 硫酸亚铁(II)和硫酸铁(III)的溶液

表 3

| | LC(4V), μA |
|---|---|
| 实施例 10 | 0.3 |
| 实施例 11 | 0.4 |
| 对照例 5 | 9 |
| 对照例 6 | 10 |

中，然后再加入过量氢氧化钠水溶液，从而在已形成了介电层的烧结氮化铌体上形成四氧化三铁作为不是氮化铌组成的电极。再将碳糊接着银糊按此顺序叠压成型在已形成了介电层的烧结氮化铌体上，接着再按照上述实施例所述的相同手续，用环氧树脂封装由此所得的分层产物，得到一种电容器。所用四氧化三铁的导电率为 $10^{-3}$S/cm。评价此电容器的性质，所得结果列于 4。

对照例 7

重复实施例 12 所用的手续，制备一种电容器，其中采用烧结铌体替代烧结氮化铌体，而所有其它条件均保持相同。评价此电容器的性质，结果列于表 4。

表 4

| | 电容(100kHz) μF | LC(4V) μA |
|---|---|---|
| 实施例 12 | 38 | 0.7 |
| 对照例 7 | 38 | 16 |

工业适用性

本发明以烧结氮化铌体组成电极的电容器具有极好的环境稳定性和电流泄漏特性(LC)。

尤其是，此电容器具有由烧结氮化铌体组成的电极和由选自有机半导体和无机半导体至少一种成分所组成的另一电极，并具有插入在两电极之间的一种氧化铌电介质，提高了单位重量的高频电容以及呈现出极好的电流泄漏特性(LC)。因此，本发明电容器适宜用于能源滤波电路。

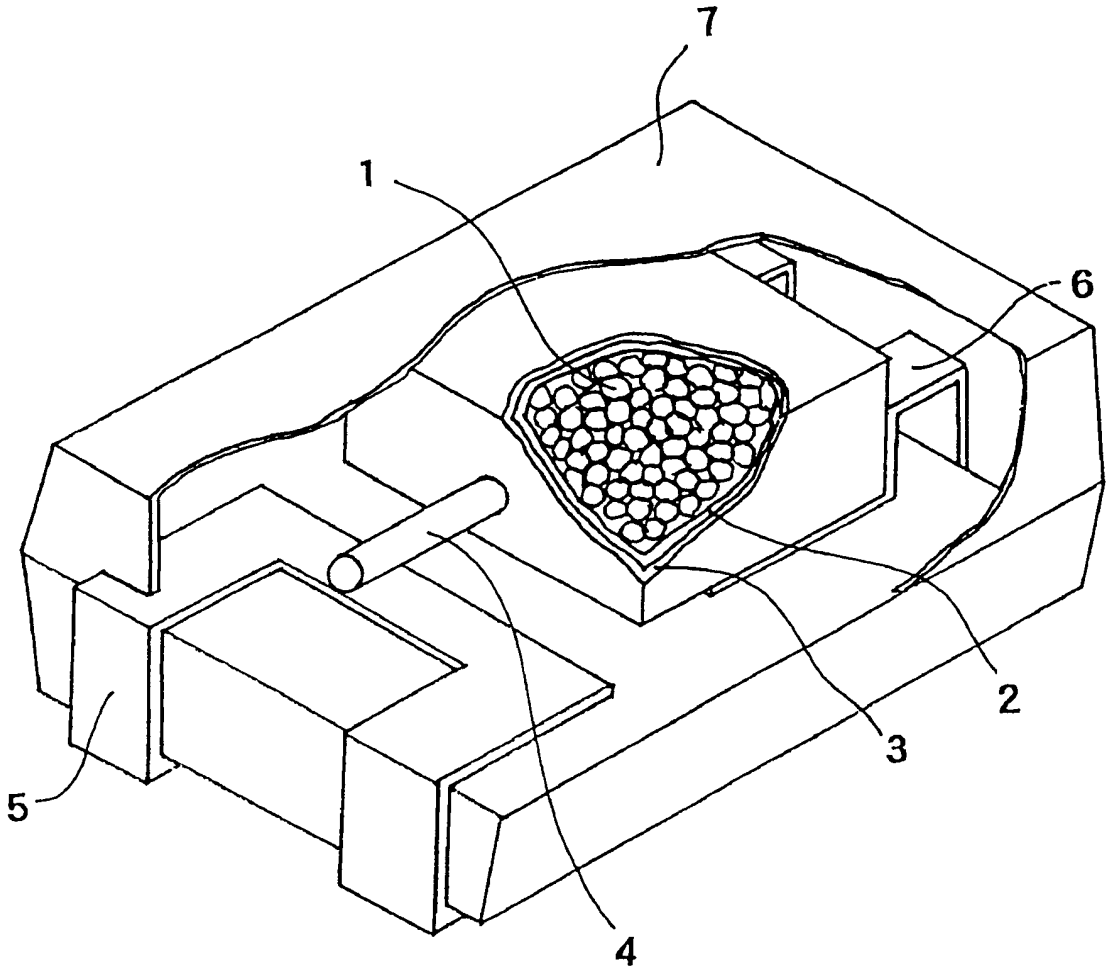



图 1