

高压有机片式钽电容器高温可靠性研究

田东斌^{1,3}, 潘齐凤¹, 张选红¹, 马建华², 刘桥³, 杨邦朝⁴

(1. 中国振华(集团)新云电子元器件有效责任公司 贵阳 550018; 2. 中国振华电子集团有限公司 贵阳 550018;
3. 贵州大学大数据与信息工程学院 贵阳 550025; 4. 电子科技大学微电子与固体电子学院 成都 610054)

【摘要】 高压有机固体电解质片式钽电容器的高温特性是限制此类电容器广泛应用的瓶颈, 目前国际上普遍采用105 °C的温度上限, 而不能满足125 °C环境下的特殊使用要求。该文通过对电介质进行“屏蔽”和预处理, 对有机固体电解质进行后处理和封装层改善, 高压有机电解质片式钽电容器的高温特性得到明显改善, 能够安全通过105 °C、2 000 h和125 °C、2 000 h寿命试验。该研究结果将为有机固体电解质片式钽电容器在特殊环境下的应用提供必要的技术支持。

关键词 高温可靠性; 高压; 聚三四乙烯基二氧噻吩; 钽电容器

中图分类号 TN60 文献标志码 A doi:10.3969/j.issn.1001-0548.2018.05.019

Research of High Temperature Reliability of High Voltage Organic Chip Tantalum Capacitors

TIAN Dong-bin^{1,3}, PAN Qi-feng¹, ZHANG Xuan-hong¹, MA Jian-hua², LIU Qiao³, and YANG Bang-chao⁴

(1. China Zhenhua (Group) Xinyun Electronic Components and Devices Co., LTD. Guiyang 550018;

2. China Zhenhua Electronic Group Co. LTD. Guiyang 550018;

3. College of Big Data and Information Engineering, Guizhou University Guiyang 550025;

4. School of Microelectronics and Solid State Electronics, University of Electronic Science and Technology of China Chengdu 610054)

Abstract The high temperature characteristics of high voltage organic chip tantalum capacitors are the bottlenecks to limit the wide applications of capacitors. At present, the temperature limit of 105 °C is widely used in the world, but cannot meet the special requirements of 125 °C environment. By the “shielding” and pretreatment of the dielectrics, the post treatment of the organic solid electrolyte, and the improvement of encapsulation layer, the high temperature characteristics of high voltage organic chip tantalum capacitors are significantly improved, and therefore the life tests of 105 °C, 2 000 h and 125 °C, 2 000 h have passed safely. This study will provide a technical support for the applications of organic chip tantalum capacitors in the special environment.

Key words high temperature reliability; high voltage; PEDOT; tantalum capacitors

有机固体电解质片式钽电容器使用导电聚合物代替传统的二氧化锰作为电容器的阴极电解质, 在很多方面显示出其独特的优势^[1-3]。多年来, 有机钽电容器在手机、笔记本电脑和台式机等电子设备中广泛使用, 并以其优异的性能得到消费者的认可^[4]。在过去的五年间, 有机钽电容器由于高性能和可靠性, 逐步在医疗、汽车电子、航天电子、武器装备领域拓展市场, 特别是汽车电子将成为下一个新的应用领域^[5-6]。高压有机固体电解质片式钽电容器集合了高体积效率、高电压、小体积和低等效串联电阻(ESR)等特点, 比较适合现代电子电路高频、大功率、小体积和高精度等的发展要求。特别是随着新

一代半导体技术的成功应用, 高压有机固体电解质片式钽电容器的市场需求呈指数式增长。

本征导电聚合物如聚吡咯(PPy)和聚三四乙烯基二氧噻吩(PEDOT)等都可以制作钽电容器阴极电解质材料^[7]。其中PEDOT集良好的可加工性、导电性和高温稳定性, 是目前用得最多的聚合物材料。然而, 长期以来有机电解质钽电容器的特殊环境下的测试极具争议性, 而这些测试条件对于传统的二氧化锰电容器而言是非常普遍的, 包括高温125 °C、2 000 h和85 °C、85%RH测试。截至2015年底, 世界钽电容器的著名公司宣告部分产品突破125 °C、2 000 h的可靠性试验, 但高压有机电解质钽电容器

收稿日期: 2017-12-30; 修回日期: 2018-03-09

基金项目: 贵州省工业和信息化发展专项资金计划第一批技术创新项目(2017022); 贵州省科学技术计划项目(黔科合: [2016]-2039)

作者简介: 田东斌(1977-), 男, 高级工程师, 主要从事新型电子元器件方面的开发研究。

仍然限制在55~105 ℃的环境中使用^[8]。本文在长期试验基础上,通过对电介质的处理、导电聚合物涂覆工艺的改变和界面的改性,有效提高了有机钽电容器在载荷作用下耐受高温长时间烘焙的能力,通过105 ℃、2 000 h和125 ℃、2 000 h寿命试验测试。在105 ℃、2 000 h环境中电容器的性能没有明显的变化,而在125 ℃、2 000 h环境中电容器的电性能参数的变化幅度较大,但仍然在合格的范围内。这些研究成果将对高压有机电解质钽电容器在高温严酷环境中使用提供很好的技术支撑。

1 试验

1.1 电介质表面屏蔽和改性

选择高压有机钽电容器的典型规格50 V、22 μF(H壳)作为试验样品。按照高压有机电解质钽电容器的专有工艺完成阳极块的成型、烧结,在1 ℃、10 ℃以下电解液中化成,化成结束后在高温(300 ℃、500 ℃)的惰性气体或氮气环境中进行热处理,再对介质氧化膜在高温蒸汽环境进行表面“屏蔽”处理,紧接着在原化成液中进行再化成。烘干后使用非离子性表面活性剂,主要是硅烷偶联剂的溶液对钽芯子表面进行涂覆,形成表面预涂层,以遮蔽前期屏蔽残留的缺陷和瑕疵。同时,硅烷偶联剂还可以起到表面活性剂的作用,能够降低聚合物溶液在介质氧化膜表面的张力。

1.2 导电聚合物电解质被覆和后处理

用原位聚合的方法在预涂层上植入聚合物的“胚胎”。将覆有导电聚合物的钽芯子浸入专门配置的清洗溶液或者其他醇类的溶液,使用渗析的方法析出反应残留物和副产物,特别是清洗残留的金属离子。干燥后再浸入导电聚合物浆料,并在80 ℃、200 ℃的烘箱中干燥,得到表面均匀致密的聚合物膜层。再在高温空气环境中对聚合物膜层进行退火处理。

1.3 可靠性试验

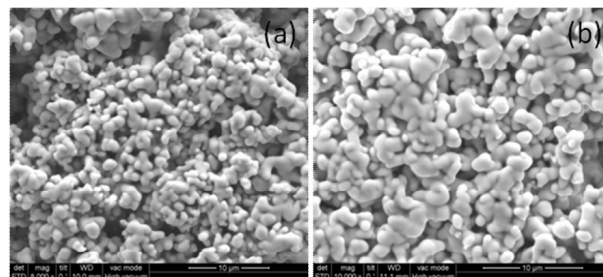
完成老化、浪涌、高低温筛选和温冲等破坏性测试后,进行125 ℃、2 000 h和105 ℃、2 000 h寿命试验,其中105 ℃时施加额定电压,125 ℃时施加额定电压的80%,每隔240 h在线监测高温漏电流和测试常温电性能参数。

2 结果与分析

2.1 介质氧化膜的表面“屏蔽”和处理

介质氧化膜是电解电容器的核心部分,电介质

品质的优劣直接对电容器的可靠性和击穿电压等有决定性的影响。虽然对原材料的纯度和化成条件做了很多的改进,但电介质中的疵点仍然是无法杜绝的问题。一般认为这些缺陷在电容器正常使用中不会对电容器造成毁灭性的损伤,但在瞬间的大电流、高电压冲击时就会诱发这些疵点长大,从而对电容器造成破坏^[9]。采用低温化成,电介质中的应力能够得到及时的释放,因而能有效抑制电介质中晶核的生长。再用高温煮洗或蒸洗,将电介质中的晶核完全“屏蔽”,从而“堵塞”漏电流增大的通道。“屏蔽”后的介质氧化膜的表面形貌如图1a所示。再用硅烷偶联剂对屏蔽后的介质氧化膜表面涂覆和改性,即可以减小毛细微孔内的表面张力,利于聚合物溶液的渗透,同时,又能够在瑕疵点形成堆积,有效地堵塞了导电聚合物和介质氧化膜之间的电荷传输的“捷径”,提高了介质氧化物膜层的稳定性和可靠性,避免了因这些缺陷诱导的电容器的失效。硅烷偶联剂固化后的钽芯子的表面形貌如图1b所示。介质氧化膜经过屏蔽和硅烷处理之后,耐浪涌电流和电压冲击的能力明显提高。



a. 屏蔽后

b. 硅烷处理后

图1 介质氧化膜表面形貌

2.2 电解质后处理和阴极形成

有机钽电容器的高温稳定性与导电聚合物在高温环境下的稳定性直接相关。导电聚合物作为一种新型的电子材料在各种领域已有很广泛的应用,特别是在有机太阳能电池、光伏电池和OLED等产品和器件的应用中^[10],高温稳定性和可靠性一直是研究的焦点问题^[11]。对导电聚合物而言,在高温环境中长时间使用时容易引起导电聚合物电导率的变化,也可能导致结构和界面特性发生变异。主要原因是导电聚合物受到空气中的氧气或者潮汽中的氧作用引起聚合物性能的变化^[12]。据此可推断有机钽电容器在高温环境的稳定性也与导电聚合物性能的变化有关。聚合物在高温环境中容易和空气中的氧结合而发生结构和性能的变化,导致电容器损耗、ESR增大,部分产品发生容量的衰减。

将覆有导电聚合物膜层的钽芯子在高温空气环境中进行热处理, 使得聚合物膜层中吸附的水汽有效挥发, 也使得聚合物中残留的溶剂和掺杂剂得到挥发或固化。其次, 热处理也将使聚合物中活性成分加速恶化, 从而淘汰在氧或潮湿环境中容易被氧化的产品。再在聚合物膜层表面涂覆专用石墨和银浆, 其中银浆中包含有银纳米粒子。低温固化后化成纳米银粒子的金属结构, 附着能力提高, 吸潮能力降低, 从而能够弥补导电聚合物高吸潮的缺点, 延长产品的存储时间和耐久能力。

2.3 高温长寿命试验

热稳定性差是导电聚合物的先天性缺陷, 虽然 PEDOT 是热稳定性较好的聚合物, 但在热、电共同作用时, 其性能易发生退化或衰减。因此, 国际上大部分有机钽电容器制造商规定产品的应用范围为 55~105 °C, 但在一些特殊环境下, 需要满足 125 °C 的使用要求。通过多次多规格的试验, 分析大量的寿命数据不难看出, 绝大部分电容器经过 105 °C、2 000 h 和 125 °C、2 000 h 寿命试验后漏电流不会大幅增加, 图 2a 和图 2b 中分别为高压电容器 50 V、22 μF(H壳)产品在 105 °C、2 000 h 和 125 °C、2 000 h 寿命试验后常温测量的漏电流分布随时间变化。

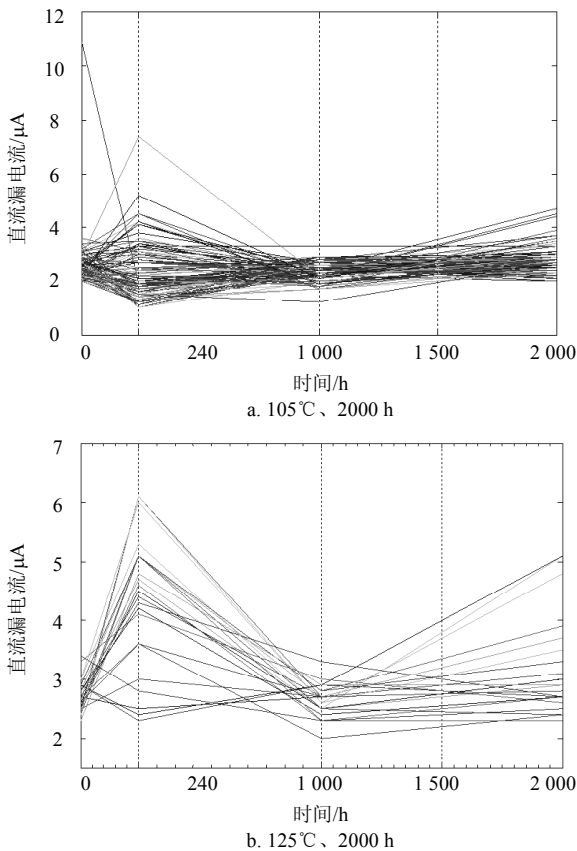


图2 50 V、22 μF电容器寿命试验后的漏电流分布

由图2可见, 绝大部分产品在寿命试验后电流比较稳定, 到 1 000 h 左右达到最小值, 在此基础上略有增加, 然后趋于平稳。个别产品的漏电流有起伏, 这表明在较大的热应力和电应力作用下, 电介质的绝缘性能也随外应力而变化。1 000 h 以后, PEDOT 表现出衰减趋势, 产品的漏电流也随着变化。

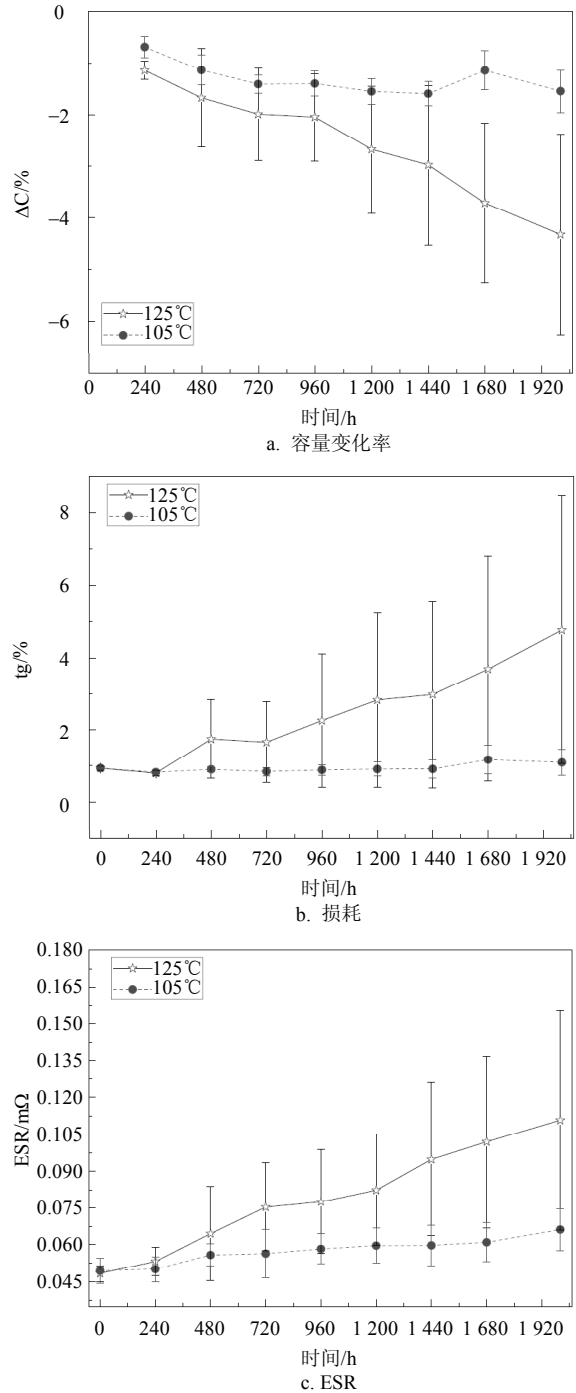


图3 电容器的参数随时间的变化

图3a为电容器的容量变化率随寿命时间的变化, 对 105 °C 环境下的寿命试验, 整个过程中容量变化率在 ±1% 左右, 而且离散度较小。但在 125 °C

试验环境下的电容器在960 h之前,与105 °C环境下电容器的容量变化率的幅值非常接近,而且变化趋势也大致相同,此后,容量变化率随时间的延长逐渐增大,并且离散度也逐渐增大。这表明电容器在125 °C试验环境下容量不断衰减,个别产品的衰减幅度更大,但都能在行业规定的合格范围内变化。根据文献[5],造成这种差异的原因是个体封装的坚固度有别。图3b和图3c损耗和ESR随寿命时间的变化。与容量变化率有相似之处是在105 °C环境下的寿命试验样品,损耗和ESR几乎趋于平稳,随寿命时间的变化量很小。这表明该种电容器在105 °C环境下高频特性也是非常稳定的。但125 °C环境下的寿命试验样品,损耗和ESR都随寿命时间逐渐增大。在试验中注意到,最先表现为损耗增大,紧接着测试时出现ESR增长,当ESR的增幅到初始值的1.6倍左右,容量的衰减率逐渐增大。一般认为ESR和损耗增大主要是PEDOT在高温空气环境中被氧化,引起PEDOT的导电链和表面形貌发生变化。

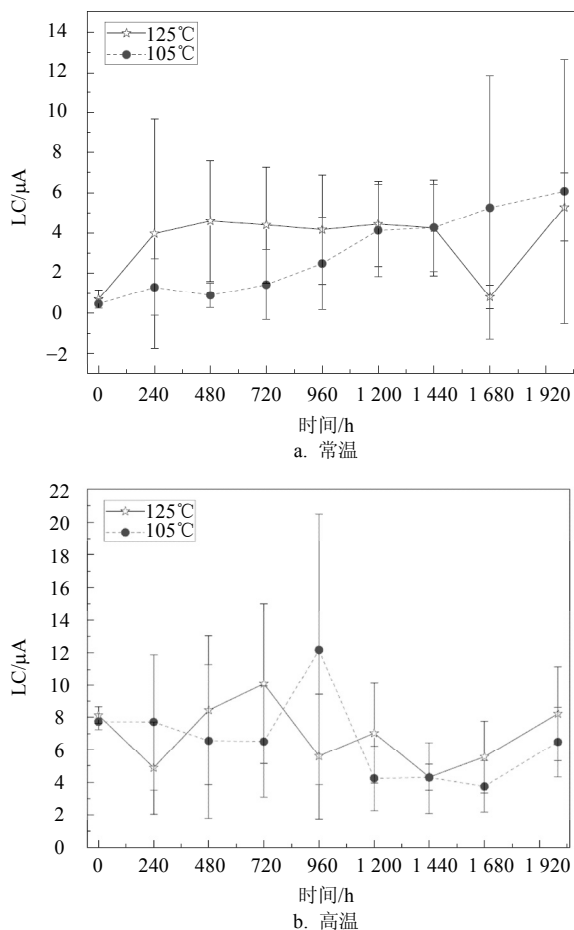


图4 漏电流随寿命测试时间的变化

漏电流的变化与ESR变化有很大的差异,随寿命时间的延长呈增长态势,且相对更加复杂,图4a

是常温环境下测试的漏电流,在105 °C环境中试验的样品漏电流逐渐增大,而且电流的离散性也随寿命时间的延长而增大,这主要是PEDOT在105 °C环境条件下具有与常温一样的导电机理,高温时导电离子的内能增大,并且施加了电容器的额定电压,电流逐渐增加。同时,由于电容器介质氧化膜的绝缘性能有差异,随载流子运动的加剧,渗漏电流也表现出较大的离散性。对于125 °C环境下测试的样品,测试的起始阶段,电流快速增大,电流的离散性也较大,随着ESR和损耗的增大,电流的离散性变得越来越小。图4b为高温环境在线测试的漏电流,相比常温,高温漏电流较大,但离散区间内的差异较小,可以看出电容器在高温环境使用时基本能保持漏电的稳定性,从而整体提高了电容器在高温环境使用的可靠性和稳定性。

3 结束语

有机固体电解质片式钽电容器不仅广泛应用于手机、电脑等民用产品,而且已逐渐向医疗、汽车电子、武器装备和航空航天等领域渗透,但此类电容器在特殊环境下的可靠性一直不能确定。通过工艺和材料两个方面的改进,分别进行了105 °C、2 000 h和125 °C、2 000 h的寿命试验,试验结果表明105 °C、2 000 h的寿命试验中,电容器的电性能参数比较稳定,使用非常安全;在125 °C、2 000 h的寿命试验中,电容器的各向性能参数都在合格范围内,但容量、损耗和ESR3个参数明显高于初始值和105 °C的寿命试验值,但可以安全通过125 °C、2 000 h的寿命试验,基本能满足特殊环境使用要求。

参考文献

- [1] 杨红生,周啸,楚红军,等. 导电高分子钽电解电容器的研究进展[J]. 电子元件与材料, 2003, 22(7): 33-38
YANG Hong-sheng, ZHOU Xiao, CHU Hong-jun, et al. Recent advances in the research on the tantalum electrolytic capacitor: Using conductive polymer for counter electrode. [J] Electronic Components & Materials, 2003, 22(7): 33-38
- [2] 刘建清,李荐,戴艳阳. 固体钽电解电容器研究发展趋势[J]. 稀有金属与硬质合金, 2002, 30(2): 41-44
LIU Jian-qing, LI Jian, DAI Yan-yang, et al. The Research and development on solid electrolytic tantalum capacitor[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2002, 30(2): 41-44
- [3] PRYMAK J. Replacing MnO_2 with conductive polymer in solid tantalum capacitors[C]//Carts Components Technology Institute Inc.[S.L.]: 1999: 148-153.
- [4] NIWA S, TAKETANI Y. Development of new series of aluminium solid capacitors with organic semiconductive electrolyte[J]. Journal of Power Sources, 1996, 60(2):

165-171

- [5] JAYSON Y, JAVAID Q. Polymer based tantalum capacitors for automotive applications. [EB/OL]. [2017-02-03]. <https://ec.kemet.com/wp1017>, 2015.
- [6] KIRCHMEYER S, REUTER K. Scientific importance, properties and growing applications of poly[J]. Journal of Materials Chemistry, 2005, 15(21): 2077-2088
- [7] YONG Z, HUI F, WU X, et al. Progress of electrochemical capacitor electrode materials: a review[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34(11): 4889-4899
- [8] WEI Q, MUKAIDA M, KIRIHARA K, et al. Recent progress on PEDOT based thermoelectric materials[J]. Materials, 2015, 8(2): 732-750
- [9] VASINA P, ZEDNICEK T, SIKULA J, et al. Failure modes of tantalum capacitors made by different technologies[J]. Microelectronics Reliability, 2002, 42(6): 849-854
- [10] ANDREAS E, STEPHAN K, WILFRIED L, et al. PEDOT: Principles and applications of an intrinsically conductive polymer[J]. Crc Press. 2011.
- [11] VITORATOS E, SAKKOPULOS S, DALAS E, et al. Thermal degradation mechanisms of PEDOT: PSS[J]. Organic Electronics, 2009, 10(1): 61-66
- [12] EVANGELOS V, SOTIRIOS S, NIKOLAOS P, et al. Conductivity degradation study of PEDOT: PSS films under heat treatment in helium and atmospheric Air[J]. Open Journal of Organic Polymer Materials, 2012, 2(1): 7-11.

编辑 刘飞阳

《电子科技大学学报》征订启事

创刊于1959年的《电子科技大学学报》，经教育部批准，为国家教育部校共办学术期刊，《电子科技大学学报》是全国最早电子类期刊之一，是以电子科学为主的综合性学术刊物。主要刊登：

- 1) 复杂性科学专栏：复杂系统、复杂网络、大规模网络软件系统的复杂性分析与验证、人类动力学等；
- 2) 通信与信息工程：电子通信、电子测量、电视技术、雷达、电子对抗、遥控遥测、信息论、电磁场工程、天线、微波理论与技术等；
- 3) 物理电子学：等离子体物理、凝聚态物理、高温超导技术、电子物理与器件等；
- 4) 自动化工程：控制理论与控制工程、检测技术与自动化装置、模式识别与智能系统、测试计量技术及仪器、地图制图学与地理信息工程等；
- 5) 计算机工程与应用：计算机系统结构、计算机软件与理论、计算机应用技术、信息安全、软件工程等；
- 6) 电子信息材料与器件：半导体物理与器件、电子材料与元件等；
- 7) 光电子学工程与应用：光学工程、激光与光纤技术等；
- 8) 生物电子学：神经信息科学与技术、生物医学信息技术、生物物理科学与技术等；
- 9) 机械电子工程：机械制造及其自动化、机电系统、机械设计及理论、精密仪器及机械等。

2001年《电子科技大学学报》进入了国家“双百期刊”方阵；2002年获第二届国家期刊奖提名奖；2006年荣获首届中国高校优秀科技期刊奖；2008年荣获第二届中国高校优秀科技期刊奖；2009年全国高校科技期刊优秀编辑质量奖；2010年荣获中国科技论文在线优秀期刊一等奖，第3届“中国高校优秀科技期刊”奖，首届“四川省高校精品科技期刊”

奖；2011年荣获中国科技论文在线优秀期刊一等奖；2012年荣获中国科技论文在线优秀期刊二等奖；2014年荣获“中国科技论文在线优秀期刊一等奖”，第二届“四川省高校精品科技期刊奖”；2015年荣获“四川省高校科技期刊优秀编辑部”；2016荣获“第三届四川省高校精品科技期刊奖”；2017年荣获“中国高校科技期刊优秀团队”“中国高校科技期刊优秀网站”及“四川省高校科技期刊优秀编辑部”。

《电子科技大学学报》被美国《工程索引》的Ei Compendex数据库等20个数据库和文摘杂志摘录。

本刊的阅读对象主要是从事上述学科、专业类的教学、科研人员、研究生、大学本科生及工程技术人员。

《电子科技大学学报》为双月刊(单月30日出版)，国内外公开发行，需订阅《电子科技大学学报》的单位和个人，请向当地邮局办理订阅手续。

刊号：ISSN 1001-0548

CN51-1207/T

国内发行代号：62-34

国外发行：中国出版对外贸易总公司(北京782信箱)

开本：880×1230 大16

印张：10

定价(国内)：25.00 元

本刊通信地址：成都市成华区建设北路二段4号《电子科技大学学报》编辑部

邮政编码：610054

电话：028-83202308, 028-83207559

E-mail: xuebao@uestc.edu.cn

网址: <http://www.xb.uestc.edu.cn>

本刊编辑部