

Оптимизация процесса реанодизации при производстве танталовых оксидно-полупроводниковых конденсаторов

С.Н. Иванченко, В.З. Пойлов

Пермский Национальный Исследовательский Политехнический Университет

Аннотация: При производстве танталовых оксидно-полупроводниковых конденсаторов особое значение имеет комплекс технологических операций по формированию катодной обкладки на основе диоксида марганца. Именно на этом этапе изготовления конденсаторов закладываются их электрические характеристики и показатели надежности. В соответствии с классической технологией формирование полупроводникового покрытия MnO_2 на танталовых конденсаторах сопряжено с многократным нагревом оксидированных анодов с предшествующей пропиткой в растворах азотнокислого марганца, что оказывает негативное влияние на качество диэлектрика Ta_2O_5 . Для минимизации дефектообразования в диэлектрике реализуют периодическое электрохимическое анодирование танталового анода в растворе уксусной кислоты при анодном подключении секций конденсаторов к источнику постоянного тока. Авторами было предложено модифицировать процесс реанодизации секций танталовых оксидно-полупроводниковых конденсаторов путем изменения состава электролита. В статье приведены результаты исследования электрохимического анодирования танталового анода в водных растворах уксусной, азотной кислоты и нитрата марганца, проанализированы морфология полученных покрытий, их фазовый состав, а также электрические параметры секций конденсаторов, изготовленных предложенным способом.

Ключевые слова: танталовый оксидно-полупроводниковый конденсатор, реанодизация, нитрат марганца, емкость, ток утечки, тангенс угла диэлектрических потерь, электролит.

Технология нанесения катодного покрытия из диоксида марганца включает в себя последовательность этапов: пропитка танталовых анодов в растворах нитрата марганца различной концентрации, термолиз нанесенной соли с образованием пленки двуокиси марганца и периодическое электрохимическое анодирование танталового анода в растворе уксусной кислоты [1, 2]. Последняя из описанных стадий необходима для «залечивания» дефектов диэлектрического покрытия пентаоксида тантала, возникающих при температурном ударе. Помимо этого, термическая обработка Ta_2O_5 приводит к снижению эффективной толщины слоя, что, в свою очередь, снижает возможное рабочее напряжение конденсатора. Как видно, существующая технология включает большое число циклов

обработки секций танталовых конденсаторов при получении полупроводникового покрытия, что не только увеличивает длительность изготовления изделий, но и наносит вред диэлектрическому покрытию Ta_2O_5 [3].

Для наглядности описания данного эффекта в таблице 1 приведены электрические параметры оксидированного танталового анода конденсатора серии К53-68 номинальной емкости 4,7 мкФ и напряжения 20 В до и после термической обработки.

Таблица 1

Электрические параметры оксидированного танталового анода конденсатора серии К53-68 номинальной емкости 4,7 мкФ и напряжения 20 В до и после термической обработки

№	Условия обработки образца	C, мкФ	tg δ , %	I _{ут.} , мкА
1	Исходный образец (без термической обработки)	4,7	0,5	0,10
2	Термическая обработка (270 °С, 30 мин)	4,4	1,1	0,35
3	Циклическая термическая обработка (270 °С - 5 минут; 22 °С - 5 минут; всего 6 циклов)	4,6	0,8	0,30

Из данных таблицы 1 следует, что как при непрерывном (образец №2), так и при периодическом (образец №3) перегреве оксидированного танталового анода происходит снижение емкости (C), увеличение токов утечки (I_{ут.}) и тепловых потерь, вызванных деградацией диэлектрика: сокращением его эффективной толщины и образованием дефектов.

Визуально оценить изменение морфологии покрытия пентаоксида тантала позволяют фотографии поверхности (рис. 1, 2). Для определения морфологии покрытий проводили фотомикроскопический анализ поверхности в отраженном свете на оптическом микроскопе «CarlZeiss Axio Imager M2.m» с увеличением 200X, оборудованном цифровой камерой

«CarlZeiss AxioCam MRc5». Фокусировку на образце производили в ручном режиме, после чего с помощью программного обеспечения микроскопа на компьютере проводили запуск автоматической съемки покрытия.

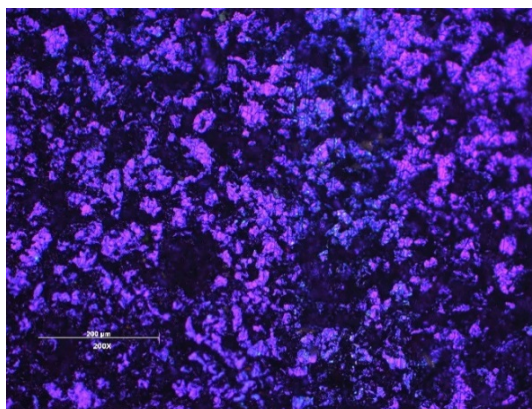


Рис. 1. - Поверхность пористого танталового анода с диэлектрическим покрытием Ta_2O_5

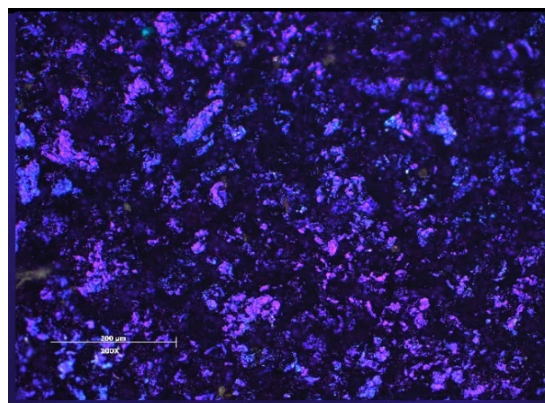


Рис. 2. - Поверхность пористого танталового анода с диэлектрическим покрытием Ta_2O_5 , подвергнутому термической обработке

Фотомикроскопический анализ поверхности покрытия танталовых анодов, подвергнутых термической обработке (рис. 2), показал наличие темных областей, характеризующих изменения слоя диэлектрика, образование дефектов. При этом изменение фазового состава пентаоксида тантала согласно литературным данным [4] в описанных условиях термической обработки не происходит.

Таким образом, даже кратковременная термическая нагрузка на пентаоксид тантала влечет за собой его деформацию, что делает необходимым подбор оптимальных условий реанодизации секций танталовых оксидно-полупроводниковых конденсаторов.

Подформовка секций является необходимым процессом, позволяющим «залечить» дефектные зоны оксида вентильного металла, например, поры или трещины и щели, образующиеся при пиролизе или вследствие посторонних включений, присутствующих в той или иной степени на

поверхности металла. Во время подформовки имеет место электрическое подключение секции, и именно в дефектных зонах оксида металла и непосредственно вокруг них электропроводный диоксид марганца MnO_2 , за счет местного нагрева частично восстанавливается, выделяя кислород, до триоксида марганца Mn_2O_3 , обладающего более низкой электропроводностью, т.е. большими изолирующими свойствами.

Известно [5], что Mn_2O_3 — изолятор Мотта с высоким сопротивлением, проявляет полупроводниковые свойства p-типа, MnO_2 является полупроводником n-типа [6]. При этом оставшийся диоксид марганца продолжает работать как твердый электролит. Выделенный кислород закупоривает поры в оксидном слое, а в трещинах или щелях достигает вентильного металла, окисляя его. Тем самым локализуются и изолируются дефектные зоны, восстанавливается оксид металла, при этом токи утечки в конденсаторе снижаются. Сопротивление оксидного слоя практически не ухудшается, так как определяется, главным образом, высоким сопротивлением средней области оксидного слоя, где сохраняется правильный стехиометрический состав. С другой стороны, подформовка несколько ухудшает плотность и однородность оксидного слоя Ta_2O_5 , что может привести к увеличению тангенса угла диэлектрических потерь и ухудшению частотных характеристик конденсатора.

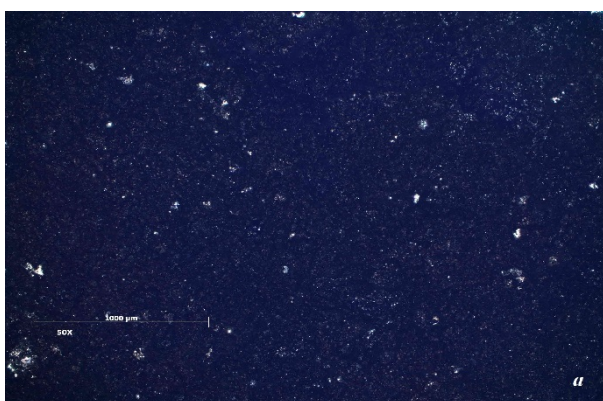
Целью исследования являлось установление оптимального состава электролита для реанодизации секций танталовых оксидно-полупроводниковых конденсаторов, обеспечивающего: химическую стойкость электролита и диоксида марганца при температуре подформовки; растворимость в воде и степень удаления электролита с поверхности катодного покрытия при термической обработке секций; проникновение в поры танталового анода (оптимальная величина поверхностного натяжения при температуре $60^\circ C$ и ниже).

На основе выдвинутых требований были исследованы следующие варианты составов электролитов: уксусная кислота, азотная кислота и нитрат марганца. При этом, при выборе концентрации электролита следует учитывать, что растворы азотной кислоты и нитрата марганца являются сильными электролитами, а уксусная кислота – слабым электролитом (константа электролитической диссоциации уксусной кислоты составляет порядка $1,75 \times 10^{-5}$ моль/дм³ [7]).

Выявление оптимального состава электролита проводили на основе анализа однородности поверхности катодного покрытия после реанодизации, фазового состава покрытия, а также показателей электрических характеристик секций танталовых оксидно-полупроводниковых конденсаторов.

Обсуждение результатов и выводы

Для анализа степени влияния пропитки секций танталовых оксидно-полупроводниковых конденсаторов в растворах предложенных электролитов на морфологию катодного покрытия диоксида марганца был выполнен фотомикроскопический анализ полученных поверхностей по предложенной выше методике. Полученные снимки представлены на рис. 3а – 3г.



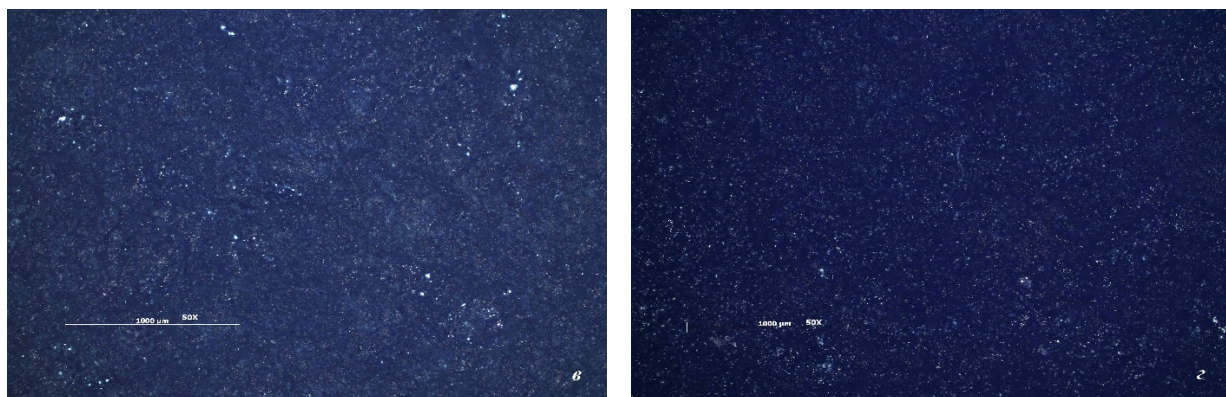


Рис. 3. - Поверхность образцов катодного покрытия MnO_2 , полученных: *a* - без реанодизации; *б* – с подформовкой в растворе азотной кислоты; *в* - с подформовкой в растворе уксусной кислоты; *г* - с подформовкой в растворе нитрата марганца

Покрyтия, полученные при подформовке в растворах азотной и уксусной кислот, отличаются от исходного покрытия диоксида марганца меньшей однородностью. При подформовке в растворе нитрата марганца покрытие сохраняет ровную поверхность, при этом размер зерен диоксида марганца меньше, чем был до реанодизации. Этот факт показывает, что при разложении раствора нитрата марганца, используемого в качестве электролита, поры катодного покрытия заполняются мельчайшими зернами продукта разложения, состав которого приведен ниже. Описанный эффект, теоретически, может привести к увеличению емкости секции конденсатора, а также незначительному росту сопротивления. Таким образом, с учетом морфологии покрытия, лучшим является электролит на основе нитрата марганца.

Фазовый состав покрытия изучали с использованием приставки для анализа микрообразцов с монохроматором на рентгеновском дифрактометре «Shimadzu XRD 7000». Результаты анализа фазового состава образца покрытия из диоксида марганца приведены на рентгенограмме (рис. 4).

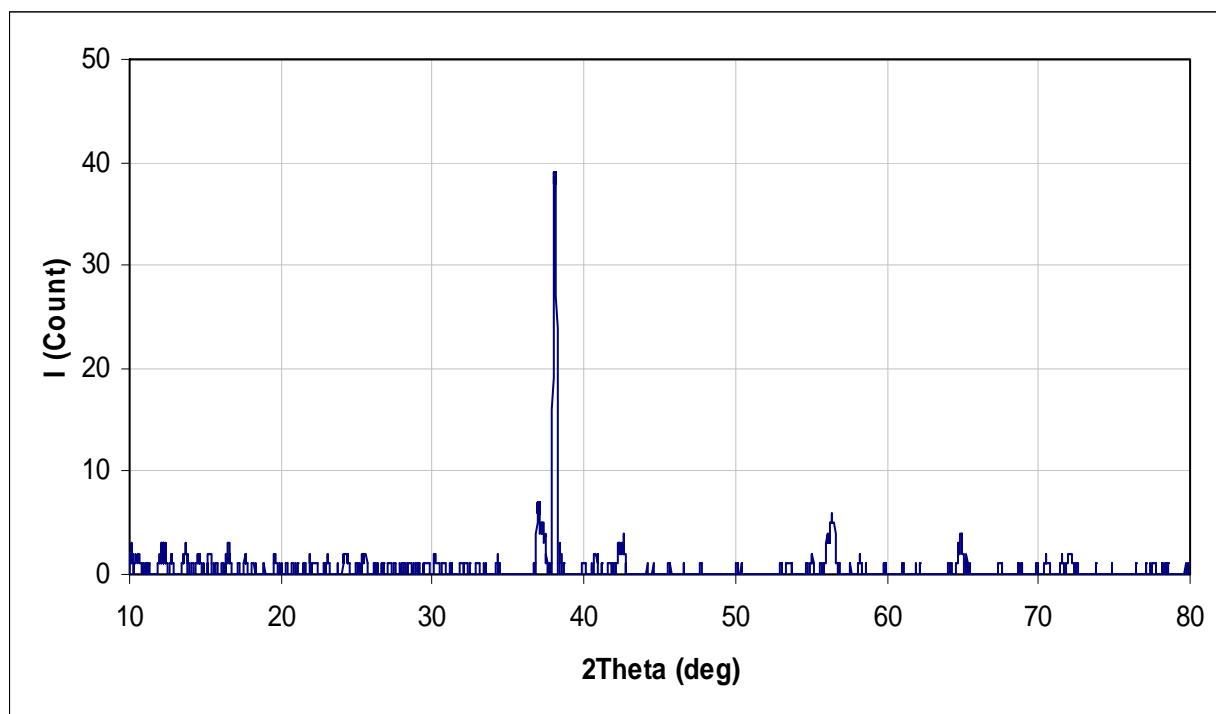


Рис. 4. - Рентгенограмма образца покрытия на оксидированной танталовой пластине

Расшифровка пиков рентгенограммы образца показала, что в покрытии присутствуют вещества:

- Та (пространственная группа Fm-3m);
- MnO₂ (структура минерала «Pyrolusite», пространственная группа P42/mnm);
- MnO₂ (структура минерала «Akhtenskite», пространственная группа P63/mmc).

Наличие пика тантала на рентгенограмме объясняется тем, что образец для анализа был подготовлен на оксидированной танталовой пластине. Пирролюзит «Pyrolusite» β -MnO₂ с тетрагональной кристаллической структурой состоит из слегка искаженных октаэдров MnO₆, которые связаны через общие ребра, образуя длинные цепи. Данная модификация двуокиси марганца обладает удельным сопротивлением порядка 70 – 200 Ом*см. Актенскит «Akhtenskite» ϵ -MnO₂ образован смесью кристаллитов γ -MnO₂ (удельное сопротивление – 20-50 Ом*см), состоит из гексагональной плотной

упаковкой O^{2-} анионов. В этом структурном типе половину октаэдров занимают катионы Mn^{4+} в случайном распределении [8]. Присутствие в составе образца диоксида марганца структуры актенскита является положительным эффектом, так как данная кристаллическая фаза диоксида обладает наименьшим сопротивлением [9-12].

Для измерения электрических характеристик секций танталовых оксидно-полупроводниковых конденсаторов на оксидированные танталовые аноды номиналом 10В x 100мкФ «D» нанесли покрытия MnO_2 путем чередования циклов «пропитки-пиролиза». Подформовку секций вели как в регламентированном электролите – растворе уксусной кислоты, так и в электролитах на основе растворов азотной кислоты и нитрата марганца соответствующей проводимости. Количество циклов «пропитка-термолиз» составило 13 для всех вариантов, при этом число подформовок составило 7, с программируемым режимом изменения напряжения реанодизации в зависимости от толщины катодного покрытия диоксида марганца. После нанесения стандартных контактных слоев были измерены электрические параметры секций: емкость, тангенс угла диэлектрических потерь, сопротивление и токи утечки. Измерение значений емкости и тангенса угла диэлектрических потерь секций конденсаторов проводили на измерителе иммитанса E 7-20 при частоте 50 Гц. Токи утечки определяли на измерителе иммитанса E 7-20 с подключением внешнего источника питания постоянного тока. Определение сопротивления секций проводили с помощью измерителя иммитанса «Agilent» на частоте 100 кГц [13, 14]. Полученные значения электрических параметров секций представлены в таблице 2.

Таблица 2

Электрические параметры секций конденсаторов в зависимости от способа формирования катодного покрытия

№	Вариант формирования катодного покрытия	$I_{ут.}$, мкА	$tg\delta$, %	R, МОм	C, мкФ
Допустимые значения параметров		$\leq 80,0$	$\leq 10,0$	$\leq 660,0$	80,0..120,0
1	Стандартная технология (реанодизация в растворе уксусной кислоты, число циклов «пропитка-пиролиз» -13).	1,0	3,4	167,0	83,0
2	Реанодизация в растворе азотной кислоты (число циклов «пропитка-пиролиз» -13).	1,0	3,3	164,0	82,9
3	Реанодизация в растворе нитрата марганца (число циклов «пропитка-пиролиз» -13).	1,0	2,9	173,0	91,2
4	Реанодизация в растворе нитрата марганца (число циклов «пропитка-пиролиз» - 9).	1,0	2,8	166,0	86,1

Из анализа данных таблицы 2 следует, что величина токов утечки ($I_{ут.}$) секций всех вариантов находится на одном уровне, что свидетельствует о качественном «залечивании» дефектов диэлектрика при подформовке в растворах всех исследованных электролитов. Величина тангенса угла диэлектрических потерь ($tg\delta$) для секций, подформованных в растворе нитрата марганца, на 12-18 % ниже, чем для аналогичных секций, полученных с реанодизацией в растворах уксусной или азотной кислот. Это связано с лучшим наполнением пористого анодного тела катодным соединением MnO_2 , что обеспечивает меньшие потери мощности в конденсаторе. Минимальное значение эквивалентного последовательного сопротивления (R), достигается при реанодизации в электролите на основе водного раствора азотной кислоты. Это явление находит объяснение в научной литературе [15] и связано с большей устойчивостью диоксида марганца при термической обработке в присутствии азотной кислоты.

Можно отметить, что секции конденсаторов, изготовленные с использованием в качестве электролита подформовки нитрата марганца, обладают большей емкостью (С), нежели изготовленные по другим вариантам, что связано с лучшим заполнением пор анода диоксидом марганца. Это создает предпосылки для снижения числа циклов «пропитка-пиролиз» и достижения заданной катодной емкости, что позволит уменьшить термическое старение диэлектрика пентаоксида тантала, а также сократить производственный цикл и экономические затраты на производство конденсаторов. Значение сопротивления секций, изготовленных при подформовке в растворе нитрата марганца, примерно на 5 % выше, чем у секций, произведенных по стандартной технологии и с использованием электролита на основе азотной кислоты. Это связано с большей плотностью покрытия 3 варианта и его большей емкостью, однако, при снижении числа циклов «пропитка-термолиз» величина сопротивления снизится. Этот эффект можно объяснить увеличением толщины полупроводникового покрытия (что подтверждается ростом емкости изделия), а, следовательно, может быть устранен путем уменьшения числа пропиток.

С учетом полученных результатов произвели нанесение покрытия MnO_2 на подобных анодах с реализацией реанодизации в водном растворе нитрата марганца с тем отличием, что число циклов «пропитка-пиролиза» сократили с 13 до 9. При этом были достигнуты оптимальные электрические параметры секций – на 3,6 % большая емкость (С) и на 18 % меньший тангенс угла диэлектрических потерь ($tg\delta$) в сравнении со стандартным вариантом при стабильных значениях токов утечки ($I_{ут.}$). Кроме того, сопротивление изготовленных секций соответствует стандартному варианту.

Полученные результаты позволяют рекомендовать использование в качестве электролита подформовки раствора нитрата марганца с заданной проводимостью при снижении числа циклов «пропитки-пиролиза»

подформовки» и достижении оптимальных значений электрических параметров танталовых оксидно-полупроводниковых конденсаторов с катодным покрытием на основе диоксида марганца.

Литература

1. Способ получения катодной обкладки оксидно-полупроводникового конденсатора: пат. 2284070 Рос. Федерация, МКИ H01G9/052, H01G4/10 / Ю.А. Калинин, Л.Н. Цыплакова; ОАО «Элеконд». № 2005100286/09; заявл. 11.01.2005; опубл. 20.09.2006.
 2. Старостин А.Г., Лановецкий С.В., Пойлов В.З. Влияние характеристик поверхностных явлений нитрата марганца на пропитку танталового анода конденсатора // Инженерный вестник Дона, 2013, №2 URL: ivdon.ru/magazine/archive/n2y2013/1728/.
 3. Старостин С.П., Гижевский Б.А., Наумов С.В., Поносов Ю.С., Пацелов А.М., Боков М.С. Оптические и структурные исследования аморфного оксида тантала Ta_2O_5 // Естественные и технические науки. 2010. №5. С. 57-62.
 4. Жабрев В.А., Быстров Ю.А., Ефименко Л.П. Влияние термообработки на структуру пленок оксида тантала, выращенных на титане // ПЖТФ. 2004. № 10. С. 1-5.
 5. Rao C.N.R., Raveau B. Transition metal oxides: structure, properties and synthesis of ceramics oxides. Wiley-VCH, N.Y. 1998. 873p.
 6. Regulski M., Przenioslo R., Sosnowska I., Hoffmann J.-U. J. Phys. Soc. Jpn. 73, 3444 (2004), pp. 236-240.
 7. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. М.: Мир, 1972. С. 56–59.
 8. Albella J.M., Fernandez-Navarrete L., Martinez-Duart J. M. Electrical properties of pyrolytic MnO_2 layers // Journal of applied electrochemistry, No. 11, 1981, pp. 273-279.
 9. Л.И. Гасик. Марганец. М.: Техническая книга, 1992, с.96-102.
-

10. Кай А. Танталовые конденсаторы. Особенности применения // Журнал Электронные компоненты. 2000. №3. URL: compel.ru/lib/articles/tantalovyiekondensatoryi-osobennosti-primeneniya.
11. Старостин, А.Г., Потапов И.С. Особенности получения покрытия диоксида марганца методом термолиза на танталовом аноде конденсатора // Инженерный вестник Дона, 2014, №1 URL: ivdon.ru/magazine/archive/n1y2014/2270.
12. Лановецкий С.В., Старостин А.Г., Пойлов В.З. Особенности формирования структуры пленочных покрытий в результате терморазложения растворов нитрата марганца // Научно-технический вестник Поволжья. 2012. №4. С. 125-130.
13. Виноградов Ю.В. Основы электронной и полупроводниковой техники. М.: Энергия, 1972. 536с.
14. Ренне В.Т. Электрические конденсаторы. Л.: Энергия, 1969, с. 493-502.
15. Ныркова Л.И. Синтез и физико-химические свойства диоксида марганца. Автореферат дис-ии на получение степени канд. хим. н. Киев: Изд-во Инст-та общ. и неорг. химии им. В.И. Вернадского, 1996. – 26с.

References

1. Sposob poluchenija katodnoj obkladki oksidno-poluprovodnikovogo kondensatora [Method for obtaining the cathode of an oxide semiconductor capacitor]: pat. 2284070. Ros. Federacija, MKI H01G9/052, H01G4/10 / Ju.A. Kalinin, L.N. Cyplakova; OAO «Elekond». № 2005100286/09; zajavl. 11.01.2005; opubl. 20.09.2006.
 2. Starostin A.G., Lanoveckij S.V., Pojlov V.Z. Inženernyj vestnik Dona (Rus). 2013, №2. URL: ivdon.ru/magazine/archive/n2y2013/1728/.
 3. Starostin S.P., Gizhevskij B.A., Naumov S.V., Ponosov Ju.S., Pacelov A.M., Bokov M.S. Estestvennye i tehničeskie nauki. 2010. №5, pp. 57-62.
 4. Zhabrev V.A., Bystrov Ju.A., Efimenko L.P. PZhTF. 2004. № 10, pp. 1-5.
-



5. Rao C.N.R., Raveau B. Transition metal oxides: structure, properties and synthesis of ceramics oxides. Wiley–VCH, N.Y. 1998. 873p.
6. Regulski M., Przenioslo R., Sosnowska I., Hoffmann J.-U. J. Phys. Soc. Jpn. 73, 3444 (2004), pp. 236-240.
7. Ripan R., Chetjanu I. Neorganicheseskaja himija [Inorganic chemistry]. M.: Mir, 1972, pp. 56–59.
8. Albella J.M., Fernandez-Navarrete L., Martinez-Duart J. M. Journal of applied electrochemistry, No. 11, 1981, pp. 273-279.
9. L.I. Gasik. Marganec [Manganese]. M.: Tehnicheskaja kniga, 1992, p. 96-102.
10. Kaj A. Zhurnal Jelektronnye komponenty, 2000. №3. URL: compel.ru/lib/articles/tantalovyiekondensatoryi-osobennosti-primeneniya.
11. Starostin A.G., Potapov I.S. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2014, №1 URL: ivdon.ru/magazine/archive/n1y2014/2270.
12. Lanoveckij S.V., Starostin A.G., Pojlov V.Z. Nauchno-tehnicheskij vestnik Povolzh'ja. 2012. №4, pp. 125-130.
13. Vinogradov Ju.V. Osnovy elektronnoj i poluprovodnikovoj tehniki [Fundamentals of electronic and semiconductor technology]. M.: Jenergija, 1972. 536p.
14. Renne V.T. Jelektricheskie kondensatory [Electrical capacitors]. L.: Jenergija, 1969, pp. 493-502.
15. Nyrkova L.I. Sintez i fiziko-himicheskie svojstva dioksida marganca [Synthesis and physico-chemical properties of manganese dioxide]. Avtoreferat dis-ii na poluchenie stepeni kand. him. n. Kiev: Izd-vo Inst-ta obshh. i neorg. himii im. V.I. Vernadskogo, 1996. 26p.