

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ОКСИДНО-ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КОНДЕНСАТОРОВ НА СТАДИИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО КАТОДА.

Д.т.н. В.Н. Гурин, к.т.н. В.В. Невлюдова, к.т.н. К.Л. Хрусталева, Д.В. Гурин, Харьковский национальный университет радиоэлектроники.

Проведен анализ существующих методов вторичной формовки после проведения операции пиролиза, для получения полупроводникового слоя диоксида марганца. Предложена технология импульсной знакопеременной вторичной формовки совмещенной с пропиткой секций в растворе азотнокислого марганца.

Проведено аналіз існуючих методів вторинного формування після проведення операції піролізу, для отримання напівпровідникового шару діоксиду марганцю. Запропоновано технологію імпульсного знакозмінного вторинного формування поєднаної з просоченням секцій в розчині азотнокислого марганцю.

The analysis of existing methods of secondary molding after the pyrolysis operation, to obtain a semiconductor manganese dioxide layer, is made. The technology of pulse alternating secondary molding combined with impregnated sections in a solution of manganese nitrate is proposed.

Ключевые слова: вторичная формовка; пиролиз; диоксид марганца; импульсные методы.

Введение

Оксидно-полупроводниковые конденсаторы, применяемые в радиоэлектронной аппаратуре, пользуются большим спросом за счет оптимального соотношения массогабаритных размеров, широкой номенклатуре и соотношению цены и качества [1,2]. Однако потребительские свойства конденсаторов можно сделать более привлекательными за счет совершенствования технологического процесса длительных по времени операций. Одной из таких операций является промежуточное анодирование (подформовка) после нанесения полупроводникового слоя.

Полупроводниковый слой MnO_2 формируют на поверхности диэлектрика пиролитическим разложением водного раствора нитрата марганца при температуре 520-540 °К.

Высокотемпературная обработка анодных оксидных пленок (АОП) приводит к ухудшению электрофизических характеристик системы за счет термического нарушения стехиометрии диэлектрика по кислороду [3].

Для устранения негативного действия повышенной температуры в процессе пиролиза периодически проводят промежуточное анодирование, обеспечивающее восстановление его стехиометрического состава. В процессе нанесения полупроводника подформовка требует в 6-10 раз больше времени, чем пиролиз, поэтому интенсификация этих технологических операций с

использованием импульсных процессов чрезвычайно важна [4].

Для восстановления диэлектрика после пиролиза промежуточное анодирование (подформовка) вентильных металлов обычно проводится в разбавленных растворах слабых электролитов, обладающих буферными свойствами.

В качестве электролита для подформовки анодов из ниобия и тантала в замен смеси борной кислоты и буры, применяемых ранее, был предложен электролит для подформовки не требующий отмывки на основе уксусной кислоты 0,03%, удельное сопротивление, которого находится в диапазоне значений 800...10000 Ом·см.

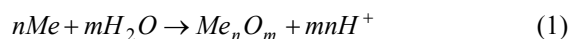
Результаты эксперимента и их обсуждение

Подформовка пористых анодов из вентильных металлов - сложный процесс, который предусматривает несколько реакций.

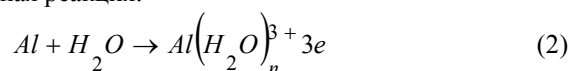
Анализ возможного протекания реакций в системе металл - оксид-полупроводник показывает, что они зависят от ряда факторов, диффузионных процессов подвода исходных веществ и отвода продуктов реакций, распределения концентрации электролита внутри пористого тела, pH электролита внутри секции.

Эксперименты, проведенные на образцах пористого алюминия позволили установить, что pH подформовочного раствора изменяется от 5 до 2[6]. Кислотность раствора существенно влияет на состав, соединений алюминия. При pH = 2..5 алюминий существует виде Al^{3+} , $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$ и молекул $Al(OH)_3$.

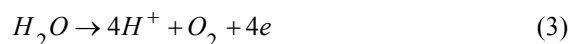
Основная реакция подформовки – оксидирование дефекта в металле (Ta, Nb, Al) с образованием фазового оксида Al_2O_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 :



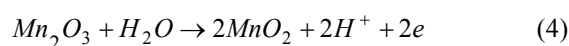
При снижении pH для алюминия возможна побочная реакция:

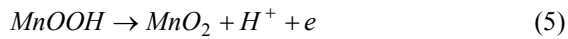


На примесях в металле может выделяться кислород:



Окисление низших оксидов марганца:





Напряжение при подформовке секций из ниобия и тантала устанавливается меньше формовочного, снижается после каждого слоя и подается постепенно. Ток при этом падает и соответствует некоторому остаточному значению, которое коррелирует с током утечки диэлектрика, при этом время подформовки составляет 1-3 часа.

Для ускорения процессов подформовки секций конденсаторов применяют динамический способ подформовки: кассеты с секциями движутся по направляющим, а проточный электролит движется навстречу секциям, обмывает их, уносит продукты реакции [5]. Время подформовки 80 минут. Температура электролита должна быть не выше 30 °С. При повышении температуры усиливается процесс травления оксидной пленки. Затем, перед нанесением переходных покрытий, следует промывка и сушка секций.

С учетом описанных процессов в работе предложена технология, позволяющая значительно сократить время проведения операции и улучшить качество диэлектрической пленки и полупроводникового слоя за счет совмещения операций и применения импульсного тока при подформовке.

Эффективность влияния импульсного тока определяется его параметрами и степенью необратимости электродного процесса, что сделало возможным его использование для совмещения двух операций в производстве ОПК – пропитка секций в растворе азотнокислого марганца с их подформовкой в этом же растворе [5,7].

Как было показано ранее, по существующей технологии после пиролизического нанесения оксида марганца на объемнопористые ниобиевые и танталовые аноды производится промежуточное анодирование в разбавленных растворах слабых электролитов, обладающих буферными свойствами (0,03% раствор уксусной кислоты, удельное сопротивление которого 800-1000 Ом·см).

Подформовка пористых анодов из вентильных металлов при знакопеременной поляризации – сложный процесс, который предусматривает протекание химических реакций. При этом необходимо учитывать, что вентильные металлы – ниобий и тантал образуют анодный оксид с различными диэлектрическими свойствами и, следовательно, с различным сопротивлением обратному току. Кроме того, подформовка объемнопористых анодов производится после каждых двух циклов пиролиза, следовательно, граница раздела (металл-оксид-диоксид марганца) – электролит будет каждый раз иная.

Анализ возможного протекания реакций показывает, что они зависят от ряда факторов: диффузионных процессов подвода исходных веществ и отвода продуктов реакций, распределения концентрации электролита внутри объемнопористого анода, pH электролита внутри анода.

Для описания процессов, протекающих при знакопеременной поляризации, необходимо рассмотреть модель границы раздела, которая реализуется при

подформовке объемнопористых анодов в растворах азотнокислого марганца.

При первой пропитке оксидированных объемнопористых анодов из ниобия и тантала имеется граница металл-оксид-диоксид марганца (полупроводник) – электролит.

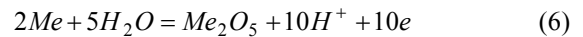
Исследован режим знакопеременной поляризации анодов: анодной в диапазоне от 0,05 до 0,5 В $U_{\text{форм}}$, катодной от -0,01 до -0,05 В $U_{\text{форм}}$.

В качестве электролита для пропитки и подформовки анодов использовали раствор азотнокислого марганца следующих концентраций : 10%, 30%, 62%.

Возможность использования знакопеременной поляризации для подформовки объемнопористых анодов из тантала и ниобия определяется тем, что катодный ток не должен расходоваться на восстановление оксида, сформированного в анодный период [5].

При знакопеременной поляризации анодов общий ток, протекающий в системе металл – оксид - диоксид марганца - электролит разделяется на ток проводимости и емкостной ток. Первый вызывает электрохимические превращения и его следует отнести к фарадеевским токам. Емкостной ток электрохимических превращений не вызывает, а обеспечивает перезаряд двойного электрического слоя [8, 9].

Основная реакция подформовки – анодное оксидирование дефекта в оксиде с образованием фазового оксида Ta_2O_5 и Nb_2O_5 :



Независимо от состава электролита главным поставщиком кислорода для формирования анодной пленки является вода. Если на поверхности анода присутствует диоксид марганца, электролит пропитывает это слой и реакция (6) протекает на границе оксид-электролит.

Азотнокислый марганец в водном растворе диссоциирует на ионы:



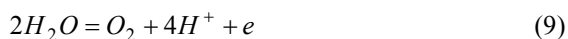
Вода на ионы :



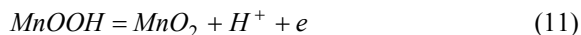
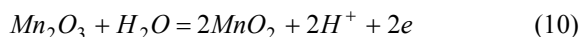
При взаимодействии иона NO_3^- с протоном возможно образование азотной кислоты, которая является сильным окислителем, что будет способствовать пассивации вентильного металла (реакция 1).

Анодные оксидные пленки, полученные на металлах переходных групп, имеют сложное гетерогенное строение. Большая часть пленки гомогенна, состоит из аморфного оксида, с высоким сопротивлением. Все приложенное в анодный полупериод напряжение падает в пленке, на границе оксид-электролит напряжение, достаточное для разложения воды, не достигается и кислород выделяться не может [10].

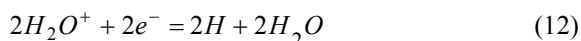
Однако, в оксиде существуют локальные участки с повышенной проводимостью и, на этих участках происходит выделение кислорода:



Кроме того, при анодной поляризации в МОП системе возможно окисление низших оксидов марганца:



При катодной поляризации в кислом растворе восстанавливаются ионы водорода:



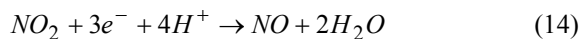
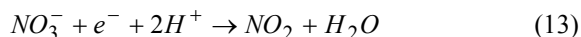
Предполагается, что при катодной поляризации системы МОЭ и МОП протоны, поступающие с ионами гидроксония H_3O^+ к поверхности оксида, могут через слой Гельмгольца проникать в пленку и мигрировать под действием поля к границе раздела металл-АОП. На этой границе они разряжаются, захватывая электроны из металла, а образующийся атомарный водород или растворяется в металле, или диффундирует через оксид к внешней границе, где выделяется в виде газа.

Основываясь на этих данных, можно предположить, что попадающие в АОП атомы водорода являются донорами, увеличивающими электронную проводимость оксида.

Кроме того, при катодной поляризации для ниобия возможно восстановление Nb^{5+} в Nb^{4+} . Этот процесс идет с выходом по току 5-15% в зависимости от толщины АОП.

Приведенный анализ процессов, протекающих при знакопеременной поляризации указывает на необходимость ограничения величины катодного импульса (-1 В). С увеличением концентрации нитрата марганца напряжение катодного импульса не должно превышать -0,5 В.

При катодной поляризации возможно восстановление анионов:



Однако, перенапряжение реакций (8, 9) больше чем (6) и поэтому их протекание проблематично.

При смене направления тока будут происходить процессы ионизации адсорбированного водорода, окисление частично восстановленных оксидов ниобия и тантала, а затем окисление (подформовка) АОП.

Результаты применения импульсной подформовки, совмещенной с пропиткой в азотнокислом марганце представлены в таблице 1.

Проведены испытания 100 ниобиевых конденсаторов на долговечность в течение десяти тысяч часов при 0,5 номинального напряжения. Результаты

Таблица 1
Средние значения токов утечки ниобиевых конденсаторов номинала 20 × 47 мкФ. Ta₂O₅ и Nb₂O₅

Способ подформовки	Электропараметры конденсаторов		
	I _{ут} , мкА	C, мкФ	tgδ, %
По действующему техпроцессу	7	45	10
Пропитка в Mn(NO ₃) ₂ , совмещенная с подформовкой	2	45	6
Нормы по техпроцессу	20	47	18

измерения тока утечки и tgδ показали, что они изменились не значительно – увеличились в пределах десяти процентов от первоначального и по-прежнему соответствуют требованиям нормативной документации.

Выводы

В результате проведенной работы установлено, что использование импульсной подформовки, совмещенной с пропиткой в азотнокислом марганце, позволяет в три раза сократить технологический цикл нанесения полупроводникового слоя и на четверть уменьшить время высокотемпературного воздействия пиролиза на диэлектрик, а также обеспечить надежную эксплуатацию конденсаторов

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Конденсаторы оксидно-полупроводниковые: виды и достоинства [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.electramist.com/oksidno-poluprovodnikovye-kondensatory-tipy-preimushchestva/ – 12.10.2018.
2. Беленький Б. Танталовые конденсаторы – проблемы и перспективы. / Б.Беленький, Н.Горбунов // Электроника. Наука, технология, бизнес. – Выпуск № 2, 2008.
3. Байрачный Б.И., Гомозов В.П., Гурин В.Н., Ляшок Л.В. Орехова Т.В., Винарский Ю.И. Способ формирования катодного покрытия оксидно-полупроводниковых конденсаторов. А.С. № 1489485, 22.02.1989.
4. В.Н. Гурин. Оптимизация технологии формирования полупроводниковой обкладки в оксидно-полупроводниковых конденсаторах // Вестник Международного Славянского Университета. Серия «Технические науки», №2, 2004. – С. 27-36.
5. Байрачный Б.Г. Физико-химические основы производства оксидно-полупроводниковых конденсаторов: учеб. пособие / Б.Г. Байрачный, В.Н. Гурин, Л.В. Ляшок. – Киев: УМК В.О., 1992. – 165 с.
6. Гурин В.Н., Маршева Л.М., Паркачева Л.И., Поздеев Ю.Л., Баташева Л.Л. Способ изготовления оксидно-полупроводниковых конденсаторов. А.С. №1535251. 08.09.1989.
7. Гурин В.Н. Закономерности процессов пропитки и промежуточного анодирования оксидно-полупроводниковых конденсаторов при интенсификации процессов импульсным током // Технология приборостроения, №3, 1999г., С.69-71э
8. Гурин В.Н. Стабилизация параметров оксидно-полупроводниковых конденсаторов // Радиоэлектроника и информатика, 2002. – №6. – С.53-55.
9. Байрачный Б.И. Электрохимия вентильных металлов: учеб./ Б.И. Байрачный, Ф.К. Андрищенко. – Харьков: Выща. шк., 1985. – 144 с.
10. Мікросистемна техніка та нанотехнології [Текст]: монографія / І.Ш. Невлюдов., В.А. Палагін, / Київ НАУ, 2017. – 528 с.