

УДК 544.653.3

DOI: 10.15372/ChUR2019162

Методы очистки диоксида марганца для получения танталовых конденсаторов с низким эквивалентным последовательным сопротивлением

С. Н. ИВАНЧЕНКО¹, В. З. ПОЙЛОВ², А. Г. СТАРОСТИН², С. В. ЛАНОВЕЦКИЙ²¹ОАО “Элеконд”,
Сарапул (Россия)

E-mail: lsv98@mail.ru

²Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
Пермь (Россия)

(Поступила 30.05.19; после доработки 03.07.19)

Аннотация

Одним из основных требований, предъявляемых к танталовым оксидно-полупроводниковым конденсаторам, является снижение эквивалентного последовательного сопротивления (ЭПС), величина которого напрямую связана с электропроводностью полупроводникового слоя из диоксида марганца, сформированного на поверхности танталового электрода. Анализ современного состояния производства электролитических конденсаторов в России показал, что в отрасли наблюдается устойчивая тенденция к увеличению частот переключения с 10 до 100 кГц и выше, в связи с чем необходимо снижать ЭПС готового конденсатора. В то же время выпускаемая продукция не обладает требуемыми характеристиками для работы при повышенных частотах. Существующие технологические решения не обеспечивают производство высококачественных конденсаторов, поскольку многостадийны, энергоемки и требуют непрерывного совершенствования. Настоящая работа посвящена поиску путей улучшения электрических характеристик катодного покрытия из диоксида марганца на танталовых оксидно-полупроводниковых конденсаторах. Проведен теоретический анализ литературных источников с целью определения вероятных причин повышенного ЭПС конденсатора. Методами рентгенофазового и фотомикроскопического анализа исследованы свойства танталовых оксидно-полупроводниковых конденсаторов заводского изготовления, определены их электрические параметры. Показано, что повышение ЭПС конденсаторов обусловлено наличием в составе катодного покрытия на основе диоксида марганца примеси высокорезистивного оксида марганца (III). Установлено, что оксид марганца (III) загрязняет пропиточный раствор нитрата марганца, из которого методом термического разложения получают катодное покрытие на танталовых объемно-пористых анодах. Для снижения ЭПС готового конденсатора разработана методика удаления оксида марганца (III) из полупроводникового покрытия путем очистки прекурсора (нитрата марганца) и модифицирования поверхности катодного покрытия реагентами-окислителями. Предложенная методика может быть рекомендована для практической реализации в производстве танталовых оксидно-полупроводниковых конденсаторов, что позволит улучшить электрические характеристики путем снижения ЭПС готовых изделий.

Ключевые слова: оксидно-полупроводниковый конденсатор, диоксид марганца, оксид марганца (III), нитрат марганца, эквивалентное последовательное сопротивление, запрещенная зона

ВВЕДЕНИЕ

Конденсаторы являются одним из самых массовых компонентов современной радиоэлект-

ронной аппаратуры, а конденсаторостроение – важной отраслью промышленности. В производстве электрических конденсаторов наблюдается устойчивая тенденция увеличения частот пере-

ключения с 10 до 100 кГц и выше, обуславливающая необходимость снижения эквивалентного последовательного сопротивления (ЭПС) [1]. Величина ЭПС танталовых оксидно-полупроводниковых конденсаторов определяется удельным объемным сопротивлением диоксида марганца, толщиной и площадью поверхности, а также характеристиками переходных покрытий и материалов, используемых для формирования контактных площадок. Наиболее эффективный способ снижения ЭПС конденсатора заключается в формировании катодного покрытия, содержащего низкорезистивный диоксид марганца MnO_2 определенного фазового состава.

Ввиду широкого диапазона возможных валентных состояний катиона марганца, фазовый состав и структура оксидов марганца в катодном покрытии определяются условиями их формирования. Как и у многих других оксидов переходных металлов, различные кристаллографические модификации MnO_2 (α , β , γ , ϵ и т. д.) при сохранении стехиометрического состава могут иметь разный характер пространственного чередования заполненных и незаполненных кислородных октаэдров [2], что отражается на свойствах MnO_2 . Известно, что наименьшим удельным сопротивлением обладает диоксид марганца γ -модификации. Удельное сопротивление (ρ) наиболее распространенной модификации диоксида марганца (β - MnO_2) несколько выше и изменяется в диапазоне 70–200 Ом·см (табл. 1) [3–6]. Ширина запрещенной зоны для γ - и β - MnO_2 составляет 0,58 и 0,26 эВ соответственно.

Проводимость диоксида марганца (σ) как полупроводника связана с подвижностью электронов (μ_n) и дырок (μ_p) соотношением
$$\sigma = 1/\rho = q(N_n\mu_n + N_p\mu_p) \quad (1)$$
 где ρ – удельное сопротивление; μ_n – подвижность электронов; μ_p – подвижность дырок; N_n , N_p – концентрации соответствующих носителей заряда; q – элементарный электрический заряд ($1.602 \cdot 10^{-19}$ Кл).

Для MnO_2 , как полупроводника n -типа [7], концентрация электронов много выше концентрации дырок, и формула (1) принимает вид

$$\sigma \approx qN_n\mu_n \quad (2)$$

ТАБЛИЦА 1

Удельное сопротивление диоксида марганца различных модификаций [7]

Модификация MnO_2	ρ , Ом·см
γ - MnO_2	20–50
β - MnO_2	70–200
δ - MnO_2	>500 000

Электропроводность полупроводника MnO_2 зависит от концентрации носителей и подвижности электронов.

Другим возможным компонентом катодного покрытия танталовых оксидно-полупроводниковых конденсаторов является оксид марганца (III). Mn_2O_3 – полупроводник с p -типом проводимости, для которого формула (1) имеет вид

$$\sigma \approx qN_p\mu_p \quad (3)$$

Удельное сопротивление Mn_2O_3 существенно изменяется от образца к образцу, что характерно для оксидов марганца и в среднем составляет 10^4 – 10^6 Ом·см при довольно малой энергии активации проводимости (~ 0.1 эВ) [8].

Таким образом, имеющаяся информация об электропроводности оксидов марганца позволяет заключить, что оптимальным компонентом катодного покрытия является γ - MnO_2 , а увеличение содержания Mn_2O_3 в составе катодного покрытия конденсатора может привести к росту его сопротивления.

Формирование примеси Mn_2O_3 происходит при термолитическом разложении нитрата марганца. В работах [9–11] приведены результаты исследования механизма разложения нитрата марганца и способов управления этим процессом с целью формирования оксидного покрытия с заданными характеристиками. На начальной стадии нагрева раствора прекурсора параллельно с удалением несвязанной и кристаллогидратной воды протекает процесс гидролиза соли, в результате которого образуется гидроксонитрат марганца. При дальнейшем нагревании раствора $Mn(OH)NO_3$ окисляется до метагидроксида марганца – $MnO(OH)$, который при температуре 250–270 °С переходит в MnO_2 , а в случае дефицита кислорода – в Mn_2O_3 . Таким образом, ионы Mn^{2+} в ходе окислительно-восстановительной реакции поэтапно окисляются сначала в Mn^{3+} , а затем в Mn^{4+} . Понимание механизма протекания термолитического разложения растворов $Mn(NO_3)_2$ позволило определить оптимальные условия формирования низкорезистивного MnO_2 [12–14]. Однако в упомянутых работах и других литературных данных не установлена связь фазового состава полупроводникового покрытия со значениями ЭПС конденсаторов.

Цель настоящей работы – оценка влияния фазового состава катодного покрытия, полученного из технологических растворов нитрата марганца, на ЭПС оксидно-полупроводниковых танталовых конденсаторов, а также поиск путей получения качественного катодного покрытия на основе оксида марганца с низким ЭПС.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения исследований использовали отработанные и регенерированные растворы нитрата марганца, находившиеся в оборотном цикле пропитки пористых танталовых электродов. Регенерацию марганцевых растворов проводили растворами азотной кислоты и пероксида водорода.

Процесс формирования катодного покрытия осуществляли путем пропитки в растворах нитрата марганца с заданной концентрацией (25–71 мас. %) пористых танталовых электродов размером $4.4 \times 3 \times 1$ мм в течение 3 мин с последующей стадией пиролитического разложения раствора в муфельной печи при температуре $250\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 мин.

После нанесения стандартных контактных слоев измеряли электрические параметры полученных изделий в соответствии с ГОСТ 28885–90. Определение ЭПС проводили с помощью измерителя LCR 4263B (Agilent Technologies) на частоте 100 кГц .

Фазовый состав кристаллических осадков, полученных из отработанных марганцевых пропиточных растворов, и катодного покрытия оценивали при помощи рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-7000. Обработку рентгенограмм выполняли с использованием программного обеспечения XRD 6000/7000 ver. 5.21 и программного продукта SIROQUANT ver.4. Фотомикроскопический анализ катодного покрытия проводили с использованием оптического микроскопа Carl Zeiss Axio Imager M2.m с увеличением до 4000, оборудованного цифровой камерой Carl Zeiss AxioCam MRc5.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В рамках исследования условий формирования компонентов полупроводникового покрытия проведен рентгенофазовый анализ (РФА) кристаллического осадка, полученного в процессе кристаллизации отработанного в течение 6 мес. пропиточного раствора нитрата марганца, взятого с технологической линии действующего производства оксидно-полупроводниковых танталовых конденсаторов (рис. 1).

Выполненный РФА кристаллического осадка показал наличие большого количества примесей оксидов и нитридов марганца: MnN , Mn_4N , MnO_2 , MnOOH , Mn_2O_3 , MnO . Все эти примесные соединения, за исключением MnO_2 , обладают низкой электрической проводимостью [15].

Исходя из данных РФА установлено, что из всех идентифицированных в составе кристаллического продукта соединений после термолиза $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ в составе катодного покрытия остаются Mn_2O_3 и $\epsilon\text{-MnO}_2$, состоящий из неупорядоченных кристаллов $\gamma\text{-MnO}_2$ [16].

Высокодисперсные частицы оксида марганца (III), попадая в процессе пропитки на поверхность танталовых электродов, выступают в качестве центров кристаллизации Mn_2O_3 при термолизе, что, в свою очередь, ведет к росту содержания фазы оксида марганца (III) в составе катодного покрытия и, как следствие, высокому ЭПС конденсатора. Следовательно, уменьшить ЭПС конденсатора можно путем удаления или снижения содержания Mn_2O_3 в составе прекурсора и/или в составе покрытия.

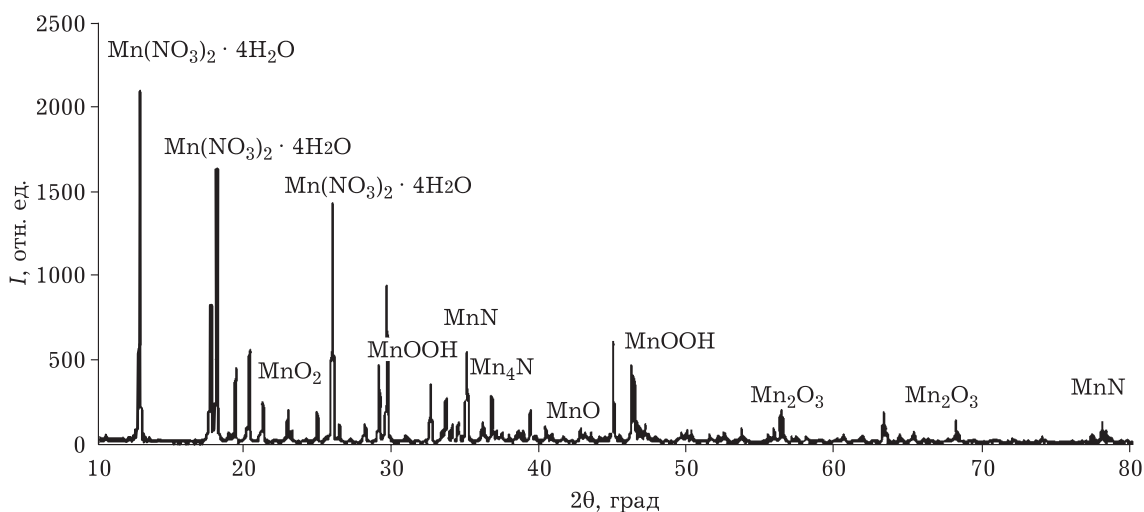
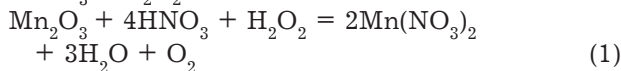


Рис. 1. Рентгенограмма кристаллического осадка, полученного из раствора $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$.

Первым возможным способом снижения содержания оксида марганца (III) в составе твердого электролита является удаление его из прекурсора путем воздействия смесью окислителей (HNO_3 и H_2O_2) [17]:



В качестве окислителя выбрана смесь водных растворов пероксида водорода и азотной кислоты, которые обладают высоким окислительным потенциалом и не содержат атомов других элементов, помимо присутствующих в загрязненном растворе.

Реакция (1) протекает с высокой полнотой и термодинамической вероятностью в широком диапазоне температур. В расчетном температурном интервале 273–573 К изменение энергии Гиббса для реакции (1) имеет отрицательное значение (от –117.2 до –83.6 кДж соответственно), а константа равновесия значима.

В соответствии с условиями реакции (1) произведена регенерация 71 %-го отработанного раствора нитрата марганца путем порционного добавления 0.5 %-го раствора H_2O_2 и HNO_3 с периодическим измерением pH раствора до достижения значения 2.6–2.8. После проведения данной процедуры величина pH обработанного раствора, содержание основного вещества и концентрация нерастворимых частиц соответствовали показателям для свежеприготовленных растворов $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$.

Для оценки влияния эффекта регенерации пропиточного раствора на величину ЭПС танталовых конденсаторов проведена серия экспериментов по получению оксидно-полупроводниковых танталовых конденсаторов с применением циркулирующих в технологии в течение 6 мес. отработанных пропиточных растворов (вариант 1) и регенерированных (вариант 2) растворов нитрата марганца. Величины ЭПС полученных конденсаторов с номинальным напряжением 10 В и емкостью 100 мкФ представлены в табл. 2. Видно, что, для конденсаторов, изготовленных из регенерированного раствора нитрата марганца, значение ЭПС на 37 % выше. Данный

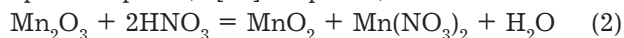
ТАБЛИЦА 2

ЭПС конденсаторов, полученных из циркулирующих и очищенных растворов $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$

Вариант	Прекурсор для формирования катодного покрытия	ЭПС, мОм
1	Циркулирующий р-р $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	490±12
2	Регенерированный р-р $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	311±7

положительный эффект связан, в первую очередь, со снижением доли высокорезистивного Mn_2O_3 в составе прекурсора.

Другое перспективное направление снижения ЭПС конденсаторов – непосредственное удаление Mn_2O_3 из катодного покрытия. Согласно данным [18], Mn_2O_3 представляет собой производное марганца (II) и марганца (IV). По этой причине оксид марганца (III), проявляя основные и кислотные свойства, в присутствии разбавленной азотной кислоты диспропорционирует с образованием диоксида марганца и нитрата марганца [19] по реакции



Данная реакция протекает самопроизвольно в прямом направлении в широком диапазоне температур. Скорость реакции диспропорционирования оксида марганца (III) описывается теорией топохимических реакций и связана с площадью раздела фаз [19, 20]. Кроме того, полнота протекания реакции (2) зависит от температуры и концентрации компонентов. В проведенных экспериментах исследовано влияние концентрации азотной кислоты на полноту протекания реакции (2) и изменение ЭПС танталовых конденсаторов. Для этого изготовлены секции танталовых оксидно-полупроводниковых конденсаторов с полупроводниковым покрытием на основе диоксида марганца с номинальным напряжением 2.5 В и номинальной емкостью 500 мкФ. Затем произведена обработка сформированных катодных покрытий в растворах с различной концентрацией азотной кислоты от 15 до 45 мас. % при температуре 22 °С в течение 1 мин с последующей сушкой образца в течение 20 мин при температуре 150 °С. После обработки полупроводникового покрытия были нанесены контактные слои, обеспечивающие возможность измерения электрических характеристик секций. Результаты измерения величин ЭПС секций конденсаторов приведены в табл. 3. Видно, что наибольший эффект снижения ЭПС танталовых оксидно-полупроводниковых кон-

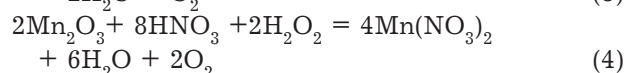
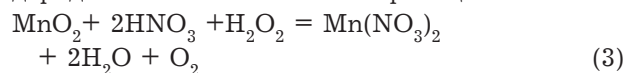
ТАБЛИЦА 3

ЭПС секций конденсаторов, полученных при различных условиях обработки полупроводникового покрытия

Вариант	Формирование катодного покрытия	ЭПС, мОм
1	Без обработки покрытия	99.0±11.3
2	Обработка покрытия HNO_3 , 15 мас. %	77.0±8.8
3	То же, 30 мас. %	77.0±8.8
4	То же, 45 мас. %	62.0±9.6

денсаторов наблюдается при обработке полупроводникового покрытия HNO_3 с концентрацией 45 мас. %. По данным РФА установлено, что Mn_2O_3 , содержащийся в исходном покрытии, после обработки 45 %-й азотной кислотой превращается в пиролюзит ($\beta\text{-MnO}_2$).

Обработка катодного покрытия танталовых оксидно-полупроводниковых конденсаторов может производиться также смесью пероксида водорода и азотной кислоты по реакциям



Концентрации реагентов (HNO_3 , H_2O_2) должны обеспечивать возможность удаления дефектных участков покрытия из оксида марганца без существенного снижения эффективной толщины катодного слоя. При протекании реакций (3), (4) растворению подвержены элементы покрытия с

избыточной поверхностной энергией, т. е. дефектные участки – сколы, трещины, вздутия. Условия обработки катодного покрытия смесью азотной кислоты и пероксида водорода идентичны экспериментам с обработкой в азотной кислоте.

Проведенные исследования подтвердили эффективность модифицирования поверхности катодного покрытия указанной смесью окислителей. Эквивалентное последовательное сопротивление секций конденсаторов с номинальным напряжением 20 В и емкостью 22 мкФ после обработки снизилось на 29 %, при этом уменьшилась дефектность покрытия. Фотомикроскопический анализ модифицированного покрытия (рис. 2, а) показал, что оно имеет более однородную поверхность в сравнении с исходным покрытием (см. рис. 2, б).

Рентгенограмма (рис. 3) свидетельствует о снижении в 2–3 раза интенсивности пиков ок-

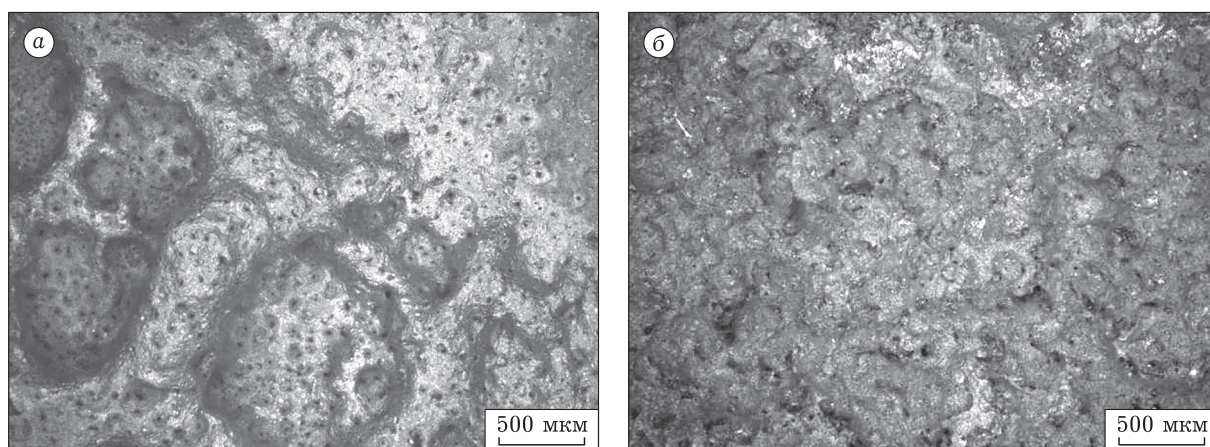


Рис. 2. Результаты фотомикроскопического анализа поверхности образца покрытия до (а) и после (б) обработки реагентами.

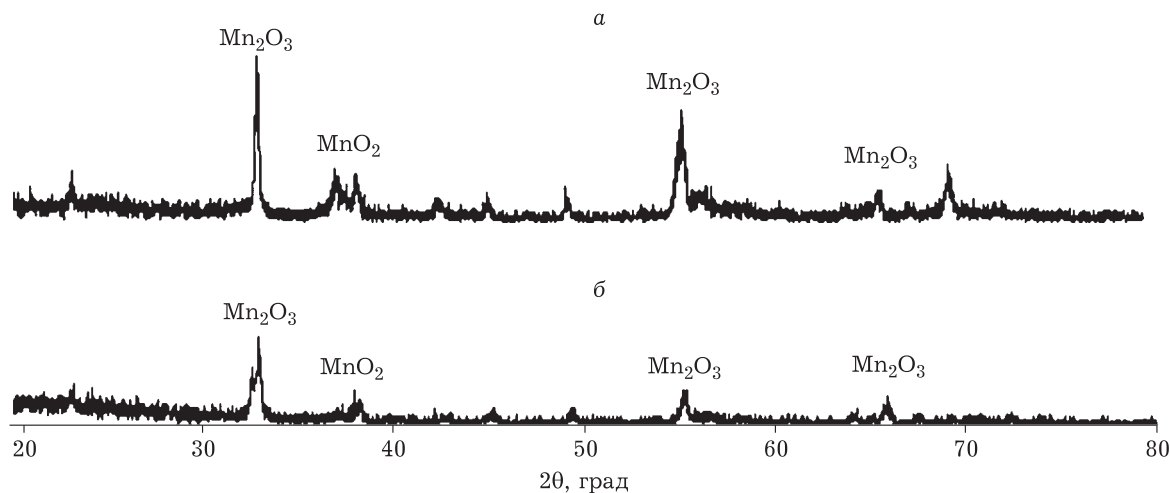


Рис. 3. Рентгенограмма катодного покрытия: а – обработанного в растворе HNO_3 и H_2O_2 , б – без обработки.

сида марганца (III) в катодном покрытии после обработки по предложенному способу. Анализ данных рентгеновского анализа при помощи программного продукта SIROQUANT ver.4 показал, что содержание фазы Mn_2O_3 в катодном покрытии, обработанном раствором азотной кислоты и пероксида водорода, снизилось на 23 % по сравнению с катодным покрытием, полученным без обработки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что повышение ЭПС танталовых оксидно-полупроводниковых конденсаторов преимущественно связано с наличием мелкодисперсных частиц Mn_2O_3 в составе циркулирующего раствора прекурсора $Mn(NO_3)_2$, из которого формируется катодное покрытие. Уменьшить ЭПС конденсатора можно удалив или снизив содержание Mn_2O_3 в составе раствора прекурсора и/или в составе полупроводникового покрытия. Так, ЭПС конденсаторов, изготовленных из очищенного раствора нитрата марганца, на 37 % меньше.

Обработка химическими реагентами сформированного на танталовых анодах покрытия из диоксида марганца с примесями Mn_2O_3 позволяет снизить сопротивление конденсатора как за счет изменения фазового состава в процессе обработки азотной кислотой, так и за счет модифицирования поверхности катодного покрытия путем частичного растворения катодного покрытия с дефектами в растворе смеси азотной кислоты и пероксида водорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Кай А. Танталовые конденсаторы. Особенности применения // Электронные компоненты. 2000. № 3. С.21–23.
- 2 Пергамент А. Л., Малиненко В. П., Алешина Л. А., Колчигин В. В. Фазовый переход металл – изолятор и электрическое переключение в диоксиде марганца // Физика тв. тела. 2012. Т. 54, № 12. С. 2354–2358.
- 3 Ladd J. Lowest Available ESR Conformally Coated Multiple-Anode Tantalum Capacitor. CARTS USA. 2000. California. P. 228–233.
- 4 Dreezen G., Deckx E., Luuyckx G. Conductive adhesives for solid tantalum capacitors process and ESR optimisation by material selection // Active and Passive Electronic Components. 2002. Vol. 25, No. 2. P. 133–139.
- 5 Уэллс А. Структурная неорганическая химия. М.: Мир, 1987. 207 с.
- 6 Гасик Л. И. Марганец. М.: Metallurgia, 1992. 608 с.
- 7 Regulski M., Przenioslo R., Sosnowska I., Hohlwein D., Schneider R. Neutron diffraction study of the magnetic structure of α - Mn_2O_3 // J. Alloys Compd. 2004. Vol. 362. P. 236–240.
- 8 Carbone R. Energy Storage in the Emerging Era of Smart Grids. London: Intechopen Ltd., 2011. 478 p.
- 9 Старостин А. Г., Кузина Е. О., Федотова О. А. Прогнозирование продуктов разложения нитрата марганца // Инженер. вест. Дона. 2014. № 4-1. С. 25.
- 10 Старостин А. Г., Потапов И. С. Особенности получения покрытия диоксида марганца методом термоллиза на танталовом аноде конденсатора // Инженер. вестн. Дона. 2014. № 1. С. 28.
- 11 Лановецкий С. В., Старостин А. Г., Пойлов В. З. Особенности формирования структуры пленочных покрытий в результате терморазложения растворов нитрата марганца // Науч.-техн. вестн. Поволжья. 2012. № 4. С. 125–130.
- 12 Пат. № 2284070 РФ, 2006.
- 13 CN Pat. No. 20121326942, 2012.
- 14 Лановецкий С. В. Исследование процесса нанесения пленок диоксида марганца на танталовую подложку // Хим. пром-сть сегодня. 2010. № 11. С. 6–10.
- 15 Иванченко С. Н., Старостин А. Г., Пойлов В. З. Химическая регенерация пропиточных растворов $Mn(NO_3)_2$ при производстве оксидно-полупроводниковых конденсаторов // Инженер. вестн. Дона. 2016. № 1. С. 6.
- 16 Simon D. E., Morton R. W., Gislason J. J. A close look at electrolytic manganese dioxide (EMD) and the γ - MnO_2 & ϵ - MnO_2 phases using Rietveld modeling // JCPDS – International Centre for Diffraction Data 2004, Advances in X-ray Analysis. 2004. Vol. 47. P. 267–280.
- 17 Зеленская Е. А., Чернышев В. М., Шабельская Н. П., Сулима С. И., Сулима Е. В., Семченко В. В., Власенко А. И. Изучение каталитической активности оксидов переходных металлов в реакции разложения пероксида водорода // Фундам. исслед. 2016. № 4-2. С. 261–265.
- 18 Ныркова Л. И., Андрийко А. А., Кузьминский Е. В. Кинетика окисления ионов Mn (II) в нитратных растворах // Укр. хим. журн. 1994. Т. 60, № 7–8. С. 540–544.
- 19 Лукьянов Ю. А., Горичев И. Г., Изотов А. Д. Влияние pH, стехиометрического состава и потенциала на кинетику диспропорционирования нитрата марганца в слабкокислых средах // Тез. докл. XVIII Менделеев. съезда по общей и прикладной химии. Москва, 23–28 сентября 2007. Т. 1. С. 313.
- 20 Стромберг А. Г., Семченко Д. П. Физическая химия. М.: Вышш. шк., 2001. 528 с.