

# Технологические и материаловедческие проблемы развития конденсаторов и нелинейных полупроводниковых резисторов

**Борис Беленький, Николай Горбунов (Санкт-Петербург)**

**Рассматриваются инновационные технологии и связанные с ними материаловедческие проблемы, определяющие дальнейшее развитие конденсаторов и нелинейных полупроводниковых резисторов.**

Подавляющая часть современной номенклатуры емкостных элементов для радиоэлектронной аппаратуры (РЭА) формируется на основе следующих видов конденсаторов:

- керамических,
- с оксидным диэлектриком,
- с органическим диэлектриком.

В последние годы всё большее применение в РЭА находят так называемые конденсаторы с двойным электрическим слоем (ионисторы), у которых заряд накапливается в электрическом поле двойного электрического слоя, образующегося при определённых условиях на границе электрод-электролит. Наиболее характерные области емкостей и напряжений для указанных видов конденсаторов приведены на рисунке 1.

Нелинейные полупроводниковые резисторы включают в себя приборы с существенной зависимостью сопротивления от температуры (терморезисторы) и приборы с резко нелинейной вольтамперной характеристикой (варисторы).

Терморезисторы с отрицательным температурным коэффициентом сопротивления (ОТКС) имеют экспоненциальную температурную зависи-

мость сопротивления, при этом значения номинального сопротивления могут изменяться в широких пределах (от единиц ом до единиц мегаом), а ТКС – в пределах единиц процентов.

Терморезисторы с положительным температурным коэффициентом сопротивления (ПТКС), или иначе позисторы характеризуются резким – на несколько порядков – скачком сопротивления при определённой температуре, которую можно задавать в достаточно широком диапазоне: от значений ниже 0°C до +240°C.

Остановимся на основных аспектах инновационного развития каждой группы перечисленных пассивных компонентов.

Основным направлением развития всех видов конденсаторов остаётся миниатюризация изделий, обеспечивающая возможность улучшения массогабаритных характеристик РЭА.

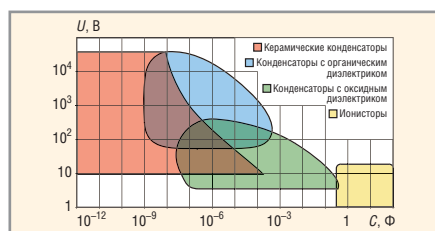
В самых массовых – низковольтных керамических многослойных конденсаторах миниатюризация происходит за счёт поступательного уменьшения толщины керамического пленочного диэлектрика (см. рис. 2). Это удачно сочетается с объективно существующей тенденцией снижения рабочих напряжений функциональных блоков РЭА до единиц вольт, а в ближайшей перспективе – до десятых долей вольта. В настоящее время в мировой практике, например фирмой MURATA (Япония), реализованы конденсаторы с толщиной диэлектрика 3 мкм и менее. Отечественным достижением являются керамичес-

кие многослойные конденсаторы с толщиной диэлектрика 10 мкм.

Следует отметить, что переход от традиционно реализуемой толщины диэлектрика порядка десятков микрометров к единицам микрометров является качественным этапом развития технологии, поскольку требует решить большой комплекс материаловедческих и технологических проблем. Столь малая толщина диэлектрика предъявляет повышенные требования к дисперсности исходных керамических продуктов и соединений. Исходные микро- и нанодисперсные материалы, например титанат бария, практически не могут быть реализованы на основе традиционной технологии термического синтеза спека с последующим его помолом. Для их получения необходимы современные химические методы синтеза, до сих пор не реализованные в отечественном производстве. Очевидно, что это освоение новых технологий возможно только на специализированных предприятиях.

В частности, химической технологией получения субмикронных порошков титаната бария в определённой степени владеет ОАО «Магниево-технологии» (г. Соликамск), однако промышленный выпуск этого материала отсутствует. В то же время на мировом рынке исходные керамические субмикронные порошковые керамические материалы имеются в достаточно широком ассортименте. Переход на указанные продукты и соединения открывает новые возможности оптимизации рецептуры керамических диэлектриков с целью повышения диэлектрической проницаемости и снижения температуры спекания конденсаторов.

Для дальнейшего улучшения массогабаритных характеристик керамических конденсаторов, рассчитан-



**Рис. 1. Области емкостей и напряжений для различных видов конденсаторов**

ных на напряжения свыше десятков вольт, требуется повышение диэлектрической проницаемости и/или повышение рабочей напряжённости поля в диэлектрике (см. рис. 2). Следует отметить, что резерв повышения диэлектрической проницаемости материалов в рамках определённых требований к температурной стабильности ёмкости весьма невелик из-за физических ограничений.

По имеющейся информации, электрическая прочность керамических материалов может быть заметно повышена путём формирования вокруг частиц керамического материала тонких (около 10 нм) слоёв  $Al_2O_3$  и стекла алюмосиликата магния-кальция [1]. Влияние этих слоёв на общую диэлектрическую проницаемость конечного материала достаточно мало из-за их относительно небольшой толщины. Именно такая модификация исходного порошка титаната бария позволила, если верить публикациям, создать на его основе ёмкостной накопитель с удельной запасаемой энергией, большей, чем у электрохимических источников тока. Имеется патент США на соответствующее энергонакопительное устройство [2]. Интересно, что заявка на выдачу патента датируется 2001 г. Разработка подобной технологии модификации исходных керамических продуктов находится в компетенции Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН. Постановка соответствующей работы необходима в рамках формирующейся ФЦП по нанотехнологиям.

Среди конденсаторов с оксидным диэлектриком, включающих алюминиевые, танталовые и ниобиевые конденсаторы, наиболее надёжными и пригодными для жёстких условий эксплуатации являются танталовые конденсаторы. Если для алюминиевых конденсаторов в силу технологических особенностей исходного материала базовым является метод формирования развитой поверхности электрода за счёт травления алюминиевой фольги, то из-за технологических особенностей тантала в конденсаторах на его основе развитая поверхность электрода формируется в виде внутренней поверхности объёмно-пористого тела, спрессованного из танталового порошка.

До последнего времени улучшение массогабаритных характеристик таких конденсаторов основывалось на применении всё более мелкодисперсных

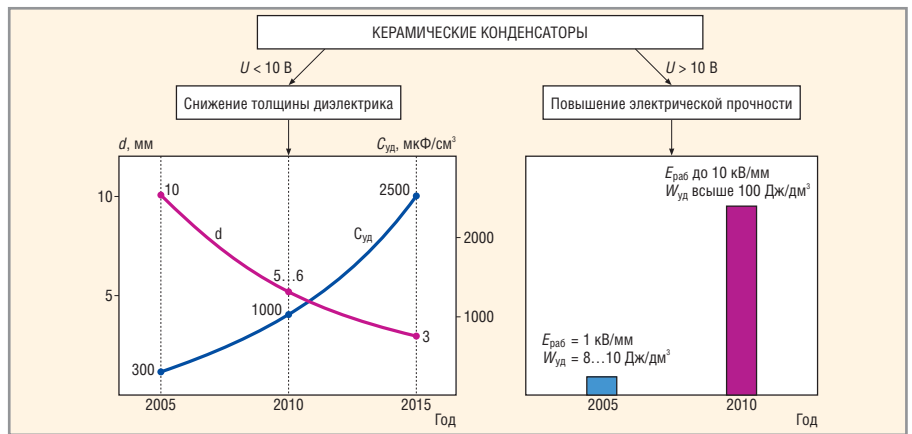


Рис. 2. Пути улучшения удельных характеристик керамических конденсаторов

танталовых порошков, имеющих более развитую поверхность и, соответственно, более высокий исходный удельный заряд. Так, если в конце прошлого века наиболее распространёнными были порошки с удельным зарядом порядка единиц тысяч мкКл/г, то в современных танталовых порошках удельный заряд превышает 100 тыс. мкКл/г. К сожалению, промышленное производство танталовых порошков в России вообще отсутствует.

Однако проблема дальнейшего развития танталовых конденсаторов определяется не только и не столько необходимостью повышения их удельного заряда, сколько необходимостью качественного улучшения частотных характеристик ёмкости, т.к. для этих конденсаторов характерно существенное снижение ёмкости с ростом частоты приложенного напряжения. Это определяется самой физической природой образования ёмкости на развитой поверхности объёмно-пористого тела. Причина возникновения этого явления поясняется эквивалентной схемой конденсаторов с объёмно-пористым анодом, представленной на рисунке 3.

Общая ёмкость такого конденсатора складывается из параллельно соединённых ёмкостей отдельных зёрен спрессованного объёмно-пористого тела с расположенным в его центре анодным выводом (см. рис. 4). При этом аноды элементарных ёмкостных элементов соединяются с анодным выводом конденсатора (расположенным, как правило, в центре объёмно-пористого тела) через низкоомные контакты между зёрнами спрессованного и спечённого объёмно-пористого тела, а их катоды соединяются с катодным выводом конденсатора тонкими слоями электролита в порах (электролитичес-

кие конденсаторы) или тонкими слоями полупроводника (оксидно-полупроводниковые конденсаторы). Относительно большое сопротивление таких катодных соединений приводит к тому, что постоянные времени релаксаторов, образуемых отдельными элементарными конденсаторами, возрастают по мере удаления последних от катодного вывода и вносят всё более заметный вклад в частотную характеристику ёмкости конденсатора.

К сожалению, физика этого явления такова, что частотная зависимость ёмкости ухудшается с ростом удельного заряда используемых порошков и, соответственно, удельного заряда конденсаторов. Поэтому применение малогабаритных конденсаторов становится всё менее эффективным в современной высокочастотной аппаратуре. Параллельное соединение нескольких



Рис. 3. Эквивалентная схема конденсаторов с объёмно-пористым анодом

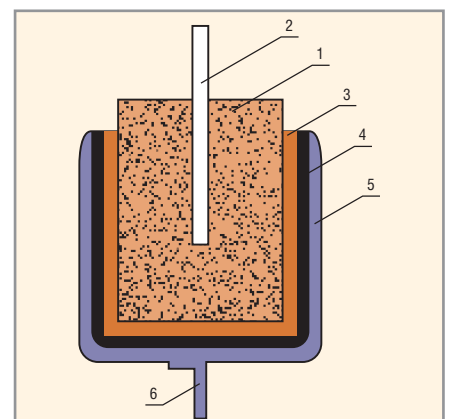
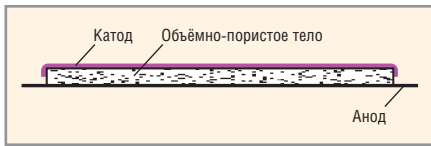


Рис. 4. Танталовый конденсатор с объёмно-пористым анодом



**Рис. 5. Танталовый конденсатор со «сверхплоским» объёмно-пористым анодом**

объёмно-пористых анодов в одном конденсаторе лишь частично решает указанную проблему. Дальнейшее улучшение массогабаритных характеристик этого вида конденсаторов связано с переходом на новое базовое конструктивно-технологическое решение, отличительной особенностью которого являются «сверхплоские» объёмно-пористые аноды, формируемые тем или иным способом непосредственно на фольговом коллекторе (см. рис. 5).

Апробация такого решения на основе электрофоретического осаждения танталового порошка на танталовую фольгу в ранее разработанных оксидно-полупроводниковых конденсаторах подтвердила его правильность. Конденсаторы на основе «сверхплоских» объёмно-пористых анодов имеют качественно меньшее полное сопротивление и высокую стабильность ёмкости в области высоких частот. В настоящее время планируется разработка более производительной технологии производства нового поколения танталовых конденсаторов, сочетающих высокие удельные характеристики и низкое полное, в том числе эквивалентное последовательное сопротивление в широком диапазоне частот. Мировые аналоги подобных решений авторам не известны.

Качественные изменения характерны и для современного этапа развития конденсаторов с органическим диэлектриком. Во-первых, существенно сократилась номенклатура используемых в мировой практике конденсаторных синтетических полимерных плёнок. Дело в том, что оптимальная область рабочих напряжений этих

конденсаторов начинается от десятков и сотен вольт, и характерное для второй половины прошлого века разнообразие аналоговых и цифровых задач, решаемых в том числе с помощью ламповых схем, привело к значительному расширению номенклатуры конденсаторов с органическим диэлектриком.

В настоящее время в связи с развитием полупроводниковых и микроэлектронных технологий уровень рабочих напряжений основной части функциональных блоков РЭА снизился до единиц вольт. Поэтому конденсаторы с органическим диэлектриком применяются, в основном, в силовых блоках аппаратуры, в преобразовательной технике, для подавления электромагнитных помех, распространяющихся по линиям питания, для создания мощных импульсных накопителей энергии и т.п.

Технические требования к конденсаторам удовлетворяются, в основном, с использованием двух видов полимерных плёнок: полиэтилентерефталатной и полипропиленовой. Следует отметить, что, если полиэтилентерефталатная конденсаторная плёнка ещё выпускается в г. Владикавказ (Россия), то освоенное когда-то с огромным трудом в г. Луцке (Украина) производство полипропиленовой плёнки утеряно безвозвратно.

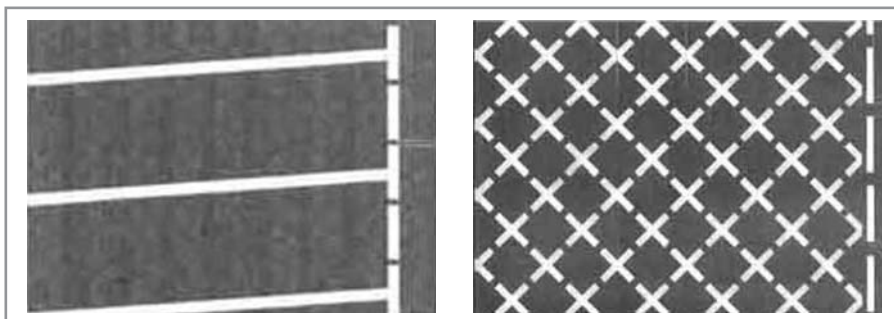
Второе, весьма важное обстоятельство, характеризующее современный этап развития конденсаторов с органическим диэлектриком, заключается в том, что в целях улучшения массогабаритных характеристик самих конденсаторов диэлектрик в них используется при напряженностях электрического поля, близких к электрической прочности самих полимерных материалов. В этих условиях высокую надёжность и работоспособность конденсаторов можно обеспечить, только используя в качестве электродов структурированные по поверхности и толщине тонкие слои металла, наносимые методом вакуумной металлизации. При этом вся

площадь электрода оказывается поделенной на сегменты, соединённые между собой узкими полосками металлизации (см. рис. 6). При локальном пробое диэлектрика эти полоски перегорают, в результате чего пробитый участок отключается (см. рис. 7) и конденсатор сохраняет работоспособность без заметного уменьшения ёмкости.

Разработка технологии металлизации полимерных плёнок, обеспечивающей высокую работоспособность полимерной изоляции в современных конденсаторах, является самостоятельной научно-технической задачей. Иначе говоря, для современного этапа развития конденсаторов с органическим диэлектриком характерен переход от оптимизации диэлектрика к оптимизации конструкции и технологии получения электродов. Создание этой критически важной технологии является одной из важнейших задач.

Высокая ёмкость конденсаторов с двойным электрическим слоем (ионисторов), достигающая значений до порядков сотен и даже тысяч фарад, обеспечивается малой толщиной двойного электрического слоя на границе проводник-электролит и высоко развитой поверхностью электродов на основе активированного углеродного порошка. Поэтому в ионисторах используют микро- и нанопористые порошки с удельной поверхностью вплоть до 2000...2500 м<sup>2</sup>/г. Однако при традиционной технологии активирования углерода не удаётся достичь равномерного порообразования, и значительная часть пор электродов ионистора из-за своих малых размеров (менее 1 нм) оказывается не заполненной электролитом, поэтому не вся поверхность электродов задействована в формировании ёмкости.

В настоящее время в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России» начаты работы по созданию



**Рис. 6. Варианты металлизации, структурированной по поверхности**



**Рис. 7. Пробой диэлектрика в плёночном конденсаторе со структурированным электродом**

новой промышленной технологии получения углеродных нанопорошков с определёнными размерами пор на основе хлорирования карбидов различных элементов. Ожидается, что использование таких порошков позволит более эффективно использовать высокоразвитую поверхность современных углеродных материалов в ионисторах и по меньшей мере в два раза увеличить значение реализуемой удельной энергии (см. рис. 8). По имеющейся информации, дальнейшего качественного повышения удельной энергии ионисторов (до 100 Дж/см<sup>3</sup>) можно ожидать при использовании углеродных порошков, имеющих структуру одностенных нанотрубок. Такие углеродные материалы получены и апробированы в Японии [3].

Рабочее напряжение ионисторов, находящееся в пределах единиц вольт, ограничивается напряжением разложения электролита. Поэтому повышение удельной энергоёмкости ионисторов связано с изысканием и использованием новых солей и органических растворителей, обеспечивающих высокий потенциал разложения электролита. Важными направлениями исследований также являются:

- повышение ионной проводимости электролитов до 50 мСм/см (при существующем уровне до 20 мСм/см) с целью дальнейшего снижения внутреннего сопротивления ионисторов;
- создание гелеобразных нелетучих электролитов в целях повышения технологичности ионисторов и упрощения их конструкции;
- расширение интервала рабочих температур электролита до -60°C.

Перед специалистами стоит серьёзная задача по разработке новой базовой технологии изготовления ионисторов. Дело в том, что как в танталовых конденсаторах на основе объёмно-пористого анода, так и в ионисторах на основе объёмно-пористого углеродного электрода серьёзный вклад во внутреннее сопротивление изделий вносят тонкие слои электролита в микро- и нанопорах объёмно-пористого тела. В свою очередь, повышенное внутреннее сопротивление ионисторов не позволяет их эффективно использовать в качестве накопителей энергии с большим током разряда. Кроме того, технология прессования электродов из углеродного порошка, а также вариант изготовления ионисторов на основе металлизированной углеродной ткани



Рис. 8. Удельная энергия ионисторов

оказываются трудоёмкими и трудно поддающимися механизации в условиях промышленного производства.

В этой связи весьма перспективной представляется технология формирования тонкого объёмно-пористого электрода непосредственно на фольговом, в частности, алюминиевом рулонном коллекторе путём осаждения порошка из предварительно подготовленной суспензии. Работы в этом направлении начаты в текущем году в рамках ФЦП «Национальная технологическая база» (подпрограмма «Развитие электронной компонентной базы»).

Тенденция снижения рабочих напряжений функциональных блоков РЭА требует определённых изменений в номенклатуре и технологии нелинейных полупроводниковых резисторов.

Так, при снижении рабочих напряжений возрастает потребность в низкоомных терморезисторах с ОТКС. В свою очередь при снижении удельного объёмного сопротивления материала терморезистора существенно уменьшается его линейность, что снижает эффективность применения этих изделий. Одновременное обеспечение малого сопротивления и высокой нелинейности требует существенного уменьшения толщины и увеличения сечения рабочего тела терморезистора, что может быть реализовано только в многослойной конструкции изделия.

Снижение рабочих напряжений функциональных блоков РЭА является объективной предпосылкой для создания низковольтных варисторов, что позволит реализовать защиту РЭА от различного рода перенапряжений непосредственно в функциональных блоках. В настоящее время наиболее характерный для варисторов диапазон классификационных напряжений составляет десятки и сотни вольт. Как и для терморезисторов, снижение классификационного напряжения до 10 и менее вольт требует уменьшения толщины и увеличения сечения рабочего тела варистора, т.е. перехода на новое базовое (многослойное) конструктивно-техно-

логическое решение, которым является технология литья плёнок из полупроводниковой функциональной керамики и последующая сборка многослойных пакетов, в том числе в варианте конструкции для монтажа на поверхность. При этом возникает комплекс материаловедческих проблем, связанных с изысканием новых мелкодисперсных исходных продуктов, отработкой рецептуры и технологии приготовления рабочей керамической массы.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Патент США №US 7033 406 В2. Заявлено 21.04.2001, опубликовано 25.04.2006. Энергонакопительное устройство (EESU) с применением керамики и технологии интегральных схем для замены электрохимических батарей.
2. <http://www.technologyreview.com/Biztech/18086> (27.01.2007г. Battery breakthrough).
3. *Shinball J., Signorelli R. and Kassakian J.* Nanotubes Enhanced Ultracapacitors, The 14th Int. Seminar on Double Layer Capacitors and Hybrid Energy Storage Devices. MIT, Cambridge, MA, USA.

**ОАО "НИИ "Гириконд" - разработка и производство электронных компонентов, приборов и материалов**

- конденсаторы всех типов
- помехоподавляющие керамические фильтры
- нелинейные полупроводниковые резисторы
- прецизионные непроволочные потенциометры
- фотоэлектрические и оптоэлектронные элементы и приборы ИК диапазона
- пожарные извещатели пламени "НАБАТ" инфракрасные многодиапазонные
- микроволновая керамика



194223, Санкт-Петербург, ул. Курчатова, 10  
Тел.: (812) 297-15-63 Факс: (812) 552-60-57  
www.giricond.spb.ru  
E-mail: giricond@giricond.spb.ru

реклама