НАНОКОНДЕНСАТОР: НОВЫЙ ПОДХОД К ПОЛУЧЕНИЮ УНИФИЦИРОВАННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ЕМКОСТНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

БОРИС БОЛЬЩИКОВ, научный сотрудник, ООО «Барган Технолоджи»
АЛЕКСЕЙ ХАЛЯВИН, научный сотрудник, ООО «Барган Технолоджи»
ВАСИЛИЙ БАРГАН, рук. научно-технической группы, ООО «Барган Технолоджи»

В настоящее время потребность в конденсаторах чрезвычайно высока — доля всех производимых устройств, приходящаяся на емкостные элементы, составляет 25%. Причем, как известно, существующие типы конденсаторов (керамические, ионисторы, оксидно-полупроводниковые) не могут заменить друг друга из-за различия в емкости, электрической прочности диэлектрика, температурной стабильности, а также тангенса угла диэлектрических потерь. Наибольший интерес среди всех пассивных элементов представляют, несомненно, керамические конденсаторы, ввиду их большой диэлектрической прочности, малых частотных и температурных потерь.

Керамические конденсаторы разделяют на три основных типа, в зависимости от перечисленных выше параметров.

Конденсаторы 1-го типа предназначены для использования в резонансных контурах и других цепях радиоэлектронной аппаратуры. Для них важным условием являются малые диэлектрические потери (при частоте 1 МГц $tg\sigma \le 6 \cdot 10^{-4}$); высокая стабильность емкости, или низкое значение ТКЕ (наиболее широкое применение имеют диэлектрики М750 на основе оксида титана TiO_2); высокое удельное сопротивление ($\rho > 10^{11}$ Ом·см).

Конденсаторы 2-го типа — низкочастотные конденсаторы для использования в цепях фильтрации и блокировки. К ним предъявляются требования по высоким значениям диэлектрической проницаемости с немонотонной ее зависимостью от температуры, высокой стабильностью емкости (ТКЕ = ×100%, где ΔС — допустимое изменение емкости в рабочем диапазоне температур); $tg\sigma \le 3{,}5 \cdot 10^{-2}$; удельным сопротивлением $\rho \ge 10^9$ Ом·см.

Для данного типа конденсаторов принята следующая международная классификация диэлектриков:

– NPO: $\varepsilon < 75$; $TK\varepsilon \le 30 \cdot 10^{-6}$, температурный интервал эксплуатации –55…125°С;

– X7R: $\varepsilon = 1000$—4000, диэлектрическая проницаемость не изменяется более чем на 15% в температурном интервале –55…125°С;

– Y5V: $\varepsilon = 10000$—15000, диэлектрическая проницаемость не изменяется в температурном диапазоне –30…85°С более чем на 22—56% от значения при 25°С.

Конденсаторы 3-го типа применяются для работы в тех же цепях, что и низкочастотные пассивные элементы, но имеют по сравнению с ними несколько меньшее значение сопротивления изоляции и большее значение тангенса угла диэлектрических потерь, что ограничивает область их применения низкими частотами — полупроводниковая керамика с барьерными или оксидными слоями.

Наряду с керамическим конденсаторами широкое применение получили конденсаторы с оксидным диэлектриком (Al_2O_3; Ta_2O_5; Nb_2O_5) (см. рис. 1). По величине диэлектрической проницаемости оксидные пленки уступают керамике, но превосходят ее по значениям электрической прочности: в то время как для керамики на основе оксида титана электрическая прочность не превышает 0,1 МВ/см, для пленок оксида алюминия достигнуто значение 5 МВ/см. Однако к недостаткам подобного вида устройств можно отнести полярность устройств, ограниченный частотный и температурный диапазон эксплуатации, сложность конструкции, высокую стоимость материала анодов (Ta, Nb), испарение катодного материала — жидкого диэлектрика — и связанное с этим уменьшение емкости в течение времени эксплуатации устройства.

Однако существующие технологические производства керамических конденсаторов не позволяют создавать компактные конденсаторы с высокой емкостью.

Тем не менее достигнуть большой емкости удается в случае суперконденсаторов или ионисторов, т.к. их емкость реализуется без участия диэлектрика. В основе принципа действия ионисторов — формирование на границе двух фаз двойного электрического слоя (ДЭС) тонкого (молекулярной толщины) слоя за счет двух пространственно разделенных слоев электрических зарядов разного знака. По этой причине изделия данного типа охватывают диапазон емкостей до 100 Ф. Высокая емкость устройства обусловлена применением

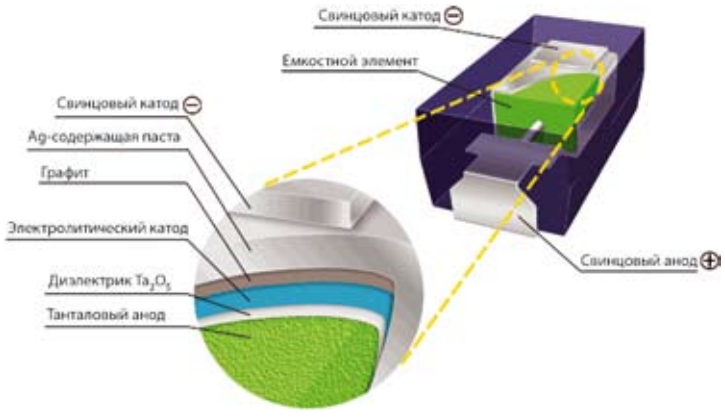

Рис. 1. **Устройство танталового оксидного конденсатора**

материалов электродов с *высокоразвитой поверхностью*, таких как модифицированные активированные угли, в поры которых проникают ионы диссоциированных молекул электролитов, обеспечивающие формирование ДЭС. Ионисторы могут стать резервными или основными источниками энергии в различных технических устройствах. Однако существенным недостатком ионисторов является низкое рабочее напряжение (до 6 В), сложность конструкции, высокая стоимость используемых электролитов ($RbAg_4I_5$ — ионный суперпроводник). Стоит отметить, что существующие ионисторы не поддаются компактированию ввиду необходимости заданного объема пористого материала, формирующего «электроды» конденсатора.

Использование пассивных элементов емкости как в интегральной микроэлектронике, так и в дискретных пассивных элементах делает необходимым получение унифицированных компактных конденсаторов, т.е. пассивных электронных компонентов с как можно более широким диапазоном характеристик.

Основной идеей создания сверхъемкого керамического конденсатора нового поколения стала необходимость совместить в одном изделии все преимущества перечисленных типов устройств — сделать универсальный конденсатор с возможностью его применения как во многих областях микроэлектроники, так и в электроэнергетике в качестве силового конденсатора. Керамические материалы характеризуются высокой диэлектрической проницаемостью, низким значением потерь и ТКЕ на высоких частотах; оксидные диэлектрики — высокой электрической прочностью, а в ионисторах реализован принцип использования пористых материалов с развитой поверхностью. Почему бы не объединить все эти качества в одном устройстве?

Так, исследовательская группа нашей компании провела разработку унифицированной технологии получения нового класса конденсаторов, сочетающего в себе достоинства керамических, электролитических конденсаторов и ионисторов.

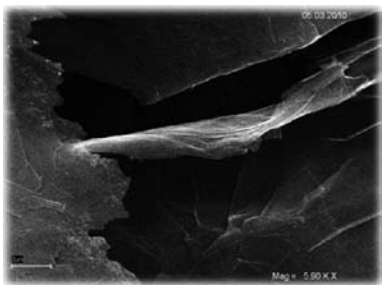

Рис. 2. **Электронная фотография микроструктуры графитовой фольги**

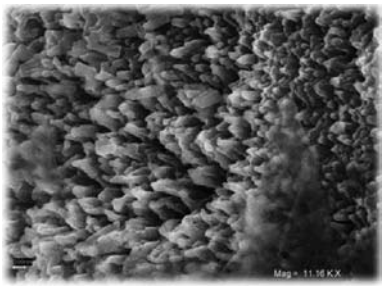

Рис. 3. **Электронная фотография оксидных столбчатых структур на поверхности графита**

Увеличить емкость конденсатора можно тремя основными способами — за счет использования диэлектрика с высоким значением диэлектрической проницаемости, уменьшением толщины слоя диэлектрика и большой поверхности обкладок.

В качестве основы для создания конденсатора (и одной из обкладок) нами рассматриваются различные пористые подложки — анодированный алюминий, пористый кремний, пористые углеродные материалы и т.д., но наиболее перспективным, на наш взгляд, является графит и материалы на его основе, такие как графитовая фольга из терморасширенного графита.

Почему графит?

Это электропроводящий материал, который может служить обкладкой. Он обладает развитой открытой пористой структурой, что позволяет увеличить емкость, а также высокой теплопроводностью, что исключительно важно для устройств, работающих в высокочастотном режиме. Графит радиационно-стоек, отличается необходимым комплексом физико-механических характеристик, а главное — широко распространен и как следствие дешев. К уникальным свойствам графита также следует отнести инертность и термостабильность до 450°С в окислительных средах и до 1000°С — в вакууме.

Электронная фотография структуры графитовой фольги представлена на рисунке 2.

Удельная поверхность материала составляет несколько десятков $м^2/г$. При модификации поверхности графита получается ряд уникальных материалов (см. рис. 3), которые могут стать основой для улучшения характеристик емкостных устройств.

Другой перспективный материал — анодированный алюминий — также обладает пористой структурой, причем упорядоченной (см. рис. 4). Поверхность пор образована диэлектриком — оксидом алюминия, что затрудняет использование материала в качестве обкладки конденсатора. Для того чтобы добиться значений удельной поверхности, характерных для графитовой фольги, необходимо 200-мкм анодирование алюминия (при диаметре поры 100 нм). Это долгий, сложный и дорогой процесс. То же самое касается и пористого кремния, за исключением того, что он образует проводящие структуры (при условии легирования исходного материала).

Гораздо больший интерес для создания конденсатора представляют проводящие кремниевые структуры (см. рис. 5), получаемые методом скользящего углового осаждения (GLAD — Glancing Angle Deposition). Они обладают большой удельной поверхностью (несколько сотен $м^2/г$) и открытой упорядоченной пористой структурой.

Графитовая фольга не обладает упорядоченной структурой, но ее физические характеристики, простота получения и низкая стоимость делают ее основой нашей разработки.

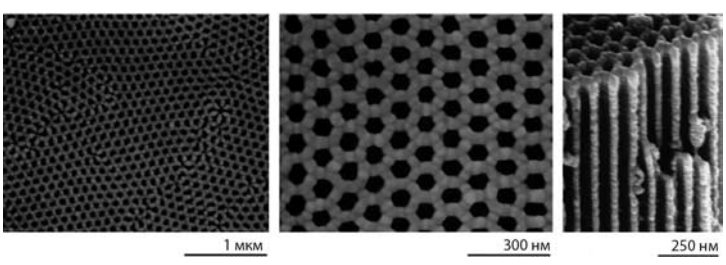

Рис. 4. **Микроструктура анодированного алюминия**

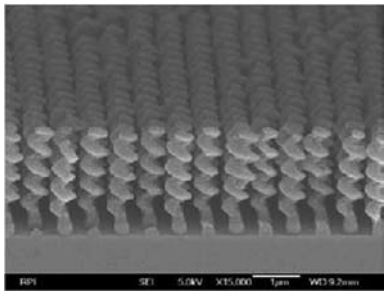

Рис. 5. **Микроструктура тонкой пленки, полученной технологией GLAD**

Рис. 6. **Емкостные характеристики диэлектрических композитов на основе оксида титана и оксида алюминия**

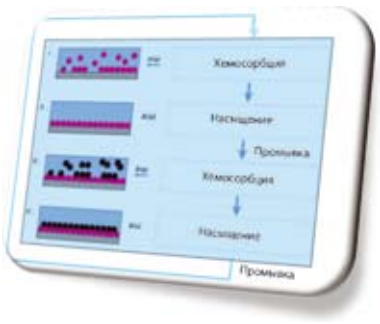

Рис. 7. **Схема метода молекулярного наслаивания**

От природы диэлектрика зависят основные электрофизические свойства конденсатора. Мы не стали использовать керамику с высоким значением диэлектрической проницаемости (увеличение емкости в устройстве осуществляется за счет поверхности), т.к. электрическая прочность таких материалов низкая, а цена, наоборот, высокая. Кроме того, сегнетоэлектрики не отличаются стабильностью емкости и малыми диэлектрическими потерями.

Диэлектриком в нашем случае является композит оксида титана (в модификации — рутила) с оксидом алюминия в аморфной модификации. Толщина слоя диэлектрика — несколько десятков нм, при этом рабочее напряжение конденсатора 20 В, что достигается благодаря оксиду алюминия. За счет оксида титана повышается общая диэлектрическая проницаемость композиции (см. рис. 6), улучшаются частотные характеристики.

Главной технической задачей по созданию керамического конденсатора высокой удельной емкости был процесс нанесения диэлектрика на всю развитую поверхность материала. Решением стал метод атомно-слоевого осаждения (Atomic Layer Deposition), или метод молекулярного наслаивания (МН). Основы данной технологии были разработаны в нашей стране в 1980-е гг. Процесс заключается в подаче газообразного прекурсора в рабочую камеру установки, его адсорбции на поверхности подложки, подачи гидролизующего агента, который при взаимодействии с адсорбированным прекурсором образует молекулу диэлектрика на поверхности. Нанесение заданной толщины диэлектрика состоит из большого числа повторяющихся циклов, поэтому толщину слоя можно регулировать с точностью 1 нм (см. рис. 7).

Принцип построения конденсатора на основе упорядоченно-пористой диэлектрической платформы показан на рисунке 8.

Вторая обкладка конденсатора также наносится методом атомно-слоевого осаждения и представляет собой тонкую конформную пленку нитрида титана на поверхности предварительно напыленного слоя диэлектрика. Напыление диэлектрика и «обкладки» происходит в одном технологическом цикле при подаче в камеру различных прекурсоров. Следует отметить, что данный метод решает серьезные проблемы производства керамических конденсаторов — обжиг диэлектрика (материал получается необходимой модификации без дополнительной термической обработки) и вжигание обкладки из благородного металла в поверхность диэлектрика.

Преимуществом конструкции «пористая обкладка-диэлектрик-обкладка» перед существующими многослойными керамическими конденсаторами является отсутствие высокочастотных шумов, обусловленных тепловым расширением диэлектрических слоев при работе в высокочастотном режиме. В настоящее время это актуальная проблема для таких гигантов конденсаторостроения как фирма Murata. Для того чтобы увеличить емкость керамического конденсатора, необходимо увеличить число чередующихся проводящих и диэлектрических пластин, что, в свою очередь, увеличивает интенсивность «паразитных» шумов. При создании конденсатора на пористой графитовой подложке слой диэлектрика один и весьма тонкий, а графит за счет своей высокой теплопроводности отводит выделяющееся в системе тепло.

Проведем сравнение нашего конденсатора с зарубежными аналогами по основным эксплуатационным параметрам и стоимости изделия. Поскольку целью нашей работы было создание универсального конденсатора, способного удовлетворять нуждам как микроэлектроники, так и электроэнергетики, для сравнения взяты лучшие керамические конденсаторы, представленные на рынке (Murata, по нашей классификации — конденсаторы 2-го типа) и электролитические конденсаторы CAP-XX.

Таблица 1. **Сравнение конденсаторов различных типов фирм — производителей Bargan Technology, Murata, CAP-XX**

Параметры		muRata	CAP-XX
Ёмкость, мкФ	8000	100	75000
Рабочее напряжение, В	20	6,3	4,5
Удельная емкость, мкФ/мм^3	320	12	96
Удельная энергия, Дж/см^3	100	0,238	0,97
Размеры, мм	5,5×5,5×1	3,2×1,6×1,6	20×15×2,6
Возможность работы на высоких частотах	да	да	нет
Цена, руб.	160	50—80	510

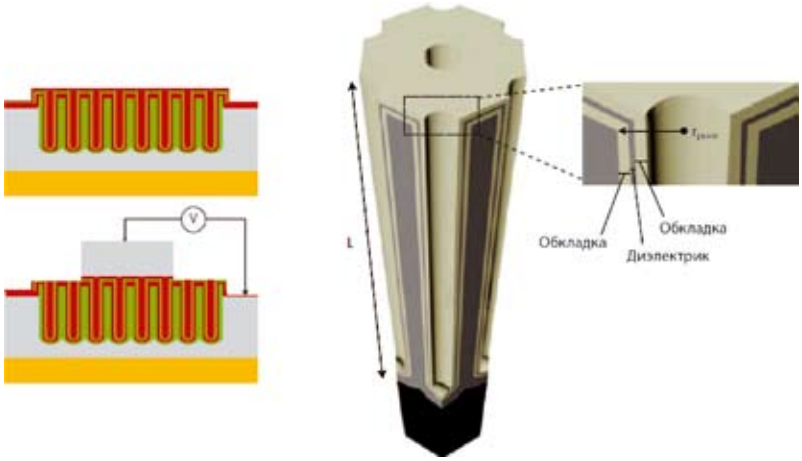

Рис. 8. **Построение емкостного элемента на основе структурированной пористой системы** (анодированный алюминий, GLAD-подложки, PVD-ALD-платформы)

MT system
www.mt-system.ru

МТ-СИСТЕМ - ОФИЦИАЛЬНЫЙ АВТОРИЗОВАННЫЙ ДИСТРИБЬЮТОР SIMCom В РОССИИ

SIMCom
A company of SIM Tech

3G модемы

Таблица сравнения моделей

Наименование	SIM5213 NEW	SIM5214 NEW	SIM5215E	SIM5216	SIM5218	SIM5220
Диапазон частот GSM	850/900/1800				850/900/1800/1900	
Диапазон частот 3G	900/2100				850/900/2100	900/2100
Передача данных GPRS	Класс 12B, кодовые схемы CS1-CS4. Скорость загрузки до 85,6 кбит/с, скорость выгрузки до 42,8 кбит/с					
Передача данных EDGE	Класс 12A, кодовые схемы MCS1-MCS9. Скорость загрузки до 236,8 кбит/с, скорость выгрузки до 118,4 кбит/с					
Передача данных по коммутируему каналу	В режиме GSM 14,4 кбит/с, в режиме 3G 57,6 кбит/с					
Передача данных 3G	UMTS:Скорость до 384 кбит/с HSDPA: Загрузка до 3,6 Мбит/с	UMTS: Скорость до 384 кбит/с	UMTS: Скорость до 384 кбит/с	UMTS: Скорость до 384 кбит/с HSDPA Загрузка до 3,6 Мбит/с	UMTS: Скорость до 384 кбит/с HSDPA: Загрузка до 7,2 Мбит/с HSUPA: Выгрузка до 5,76 Мбит/с HSUPA+HSDPA: Загрузка до 3,6 Мбит/с Выгрузка до 2 Мбит/с	
Поддержка CMOS камер	Нет	Нет	Есть	Есть	Есть	Нет
Поддержка карт SD/MMC	Нет	Нет	Есть	Есть	Есть	Нет
Аудио интерфейс	В разработке	В разработке	PCM, Normal, Handfree, Headset			PCM, Normal
Зарядка Lilon аккумулятора	Есть	Есть	Нет	Нет	Нет	Нет
Дата-интерфейсы	USB/UART/SPI/I2C	USB/UART/SPI	USB/UART/I2C	USB/UART/I2C	USB/UART/I2C	USB
GPS	Нет	Нет	Нет	Нет	Есть	Есть
Поддержка протоколов	TCP/UDP/FTP/HTTP/SMTP/POP3 + MMS/MPEG4/MP3 + LUA + FOTA					
Системный разъем	SMT	SMT	Board-to-Board	Board-to-Board	Board-to-Board	PCI Express mini Card
Габариты	38x32x5 мм	38x32x5 мм	36x26x4,5 мм	36x26x4,5 мм	58x26x4,5 мм	51x30x4,7 мм
Рабочая температура	-30…+80°C	-30…+80°C	-30…+80°C	-30…+80°C	-20…+70°C	-20…+70°C
Напряжение питания	3,4…4,2 В	3,4…4,2 В	3,3…4,2 В	3,3…4,2 В	3,3…4,2 В	3,0…3,6 В
Отладочный набор	В разработке	В разработке	SIM5212EVB KIT	SIM5212EVB KIT	SIM5212EVB KIT	Нет

ГОТОВЯТСЯ К ПРОИЗВОДСТВУ

SIM5213

SIM5214

Отладочные и демонстрационные средства

Под проект - предоставление полной технической документации, включая обновление версий ПО.

SIM5212 EVB KIT

техническая поддержка • сопровождение проектов

Санкт-Петербург:
Ул. Калинина, 13
Тел.: (812) 325-3685
Факс: (812) 786-8579
e-mail: micro@mtgroup.ru

Москва:
1-й Котляковский переулок, 4
(ст. м. “Каширская”)
Тел/факс: (495) 988 20 73, 988 20 74
e-mail: info@mosmtgroup.ru

MT system
www.mt-system.ru

NXP НАВИС RENESAS SAMSUNG ELECTRONICS Tyco Electronics IXYS Panasonic SIMCom muRata Power Solutions Futaba VARITRONIX ON Semiconductor Vincotech molex