

## ПРИМЕНЕНИЕ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ В КАЧЕСТВЕ АНОДОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРОВ

*В. С. Савощенко*

Киев

В настоящее время важнейшей проблемой является микроминиатюризация радиоэлектронной аппаратуры. Требования по уменьшению веса и размеров деталей предъявляются ко всем узлам и блокам радиоэлектронной, вычислительной и другой аппаратуры. Эти требования относятся и ко всем типам конденсаторов, применяемым в различных блоках электронной аппаратуры. В результате сочетания большой диэлектрической проницаемости и малой толщины диэлектрика удалось получить максимальную емкость на единицу объема ( $90 \text{ мкф/см}^3$ ) [1].

То обстоятельство, что окислы титана в различных модификациях (рутил, брукит, анатаз) имеют диэлектрическую проницаемость не ниже 40 (что превышает почти в четыре раза  $\varepsilon \text{ Ta}_2\text{O}_5$  материала, являющегося основой у танталовых конденсаторов, имеющих максимальную емкость на единицу объема  $90 \text{ мкф/см}^3$ ) [2], пленочное исполнение данного окисла позволяет в несколько раз превысить удельную емкость танталовых конденсаторов, а тем самым еще в несколько раз уменьшить размеры и вес электролитических конденсаторов.

С этой целью исследовался вопрос получения окислов титана путем анодирования его в различных электролитах. Пленки, полученные на титане, исследовались с электрической точки зрения; параметры —  $R$  — сопротивление оксидной пленки,  $C$  — емкость,  $\text{tg } \delta$  — тангенс угла диэлектрических потерь, — являлись определяющими для пленок.

В работе использовался титан чистотой 96,5%. Отметим сразу, что повышение степени чистоты титана способствует улучшению структуры плотности самой пленки, а тем самым влияет на  $R$ , и на  $\text{tg } \delta$  [3]. Катод выполнялся в виде двух пластинок платины, которые помещались по обе стороны от титана, являющегося анодом. Такая конструкция позволяла получать более равномерные поля для обеих сторон титановой пластины, а значит, и более равномерную пленку с обеих сторон. В качестве электролитов в основном применялись сильно окисляющие системы (сильные кислоты, хромовокислые растворы, перекисные соединения).

Перед анодированием образец титана тщательно полировался на войлочном полировальном круге до получения ровной блестящей поверхности. Затем тщательно обезжиривался и помещался в зажимной электрод, на который подавался положительный потенциал.

В качестве измерительной аппаратуры для измерения  $C$  и  $\text{tg } \delta$  применялся мост «Tesla». Измерения производились на частоте  $f = 100 \text{ гц}$  при подаче «поляризованного напряжения», равного 6,2 в. Для измерения сопротивления оксидных пленок (параметр  $R$ ) подавалось постоянное напряжение — 1,8 в. Измерения параметров  $R$ ,  $C$ ,  $\text{tg } \delta$  производи-

лись двумя способами — отрицательным электродом являлся сам электролит или угольный порошок. Угольный порошок, нанесенный с двух сторон, зажимался с помощью двух платиновых пластинок и служил в качестве хорошего проводника, способного предохранить пленку от механических повреждений при измерениях. Предварительно перед нанесением угольного порошка пленка просушивалась при температуре  $100^{\circ}\text{C}$  в течение 3 мин. В указанных случаях площадь пленок принималась одинаковой.

Ниже приведены данные электрических параметров (табл. 1, 2, 3) для полученных пленок. Пункты а) и б) в таблицах соответствуют двум вышеуказанным способам измерения электрических параметров. Во всех случаях анодирование производилось до 24 в (при комнатной температуре  $18\div 20^{\circ}\text{C}$ ).

Из вышеуказанных данных следует, что во всех исследованных нами электролитах образуется пленка на поверхности металла. Об этом свидетельствует наличие емкости, а также различаемые цвета побежалости на поверхности титана после анодирования. Согласно литературным данным, получаемые пленки в результате анодирования титана, имеют модификацию рутила ( $\epsilon = 90$ ) либо брутита ( $\epsilon = 78$ ) [4]. Из данных табл. 1 также видно, что лучшие характеристики получаются в случае а), т. е. когда вторым электродом является сам электролит. Как правило, те же пленки в случае б) имели весьма низкие электрические параметры (в особенности это относится к малой величине  $R$ ). По-видимому, это объясняется несовершенной структурой пленки и ее пористостью.

Наилучшие характеристики получаются в случае, когда электролитом служат сильные кислоты. Они в большей степени способствуют переходу ионов титана в раствор, т. е. его коррозии, но в то же время гораздо сильнее окисляют его поверхность, образуя защитную пленку. Пленки почти во всех случаях получаются пористыми и несовершенными (о чем свидетельствуют большие значения  $\text{tg } \delta$ ) и в то же время они являются весьма тонкими (о чем свидетельствуют большие величины емкостей). Согласно опытным данным, для 60% раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  толщина их колеблется от  $1500\div 2000 \text{ \AA}$  [5].

При проведении анодирования в безводных растворах кислот (в частности, в 97—98-процентной серной кислоте) и при соблюдении определенных технологических условий удается получить пленки со следующими параметрами:

$$C_{\text{уд}} = 3,4 \text{ мкф/см}^2; R = 5\div 10 \text{ мгом}; \text{tg } \delta = 1,5\%.$$

Это дает основание заключить, что окисная пленка с указанными параметрами может быть применена в качестве диэлектрика для титановых электролитических конденсаторов. По удельным параметрам полученная нами окисная пленка превосходит параметры окисных пленок на титане, полученных другими исследователями [6]. Для сравнения приводим данные по Дэммеру и Норденбергу:

$$C_{\text{уд}} = 1,5 \text{ мкф/см}^2.$$

Полученные расхождения удельных емкостей можно объяснить различием в технологии анодирования и применением разных электролитов.

С целью предотвращения нестабильности окисной пленки во времени в рабочий электролит указанных моделей конденсаторов добавляется парааминофенол. В течение первых 40 суток емкость увеличивалась на 17%, а ток утечки уменьшался на 10% по сравнению с первоначальными значениями. Через 135 суток емкость увеличивалась на 20% по

Таблица 1

## Сильные кислоты

Кислота и ее процентное содержание	C, мкф		lgσ, %		R, ком		R раствора, ком	Цвет пленки	Примечание
	а)	б)	а)	б)	а)	б)			
1%	2,8	> 100	18	> 50	700	0,01	0,5	серый	Мост не уравнивается
Азотная 20%	3,4	> 100	22	> 50	600	0,01	0,3	то же	То же
60%	2,7	> 100	21	> 50	1 000	0,015	0,4	темносиний	То же
1%	4,8	100	35	> 50	800	0,1	0,9	светлосерый	Мост не уравнивается
Серная 20%	3,7	12,7	21	57	2 000	20	0,7	синий	
60%	5,2	11,3	27	> 50	1 500	15	1,3	золотистый	
1%	4,3	> 100	21	> 50	2 000	1	1,8	серый	Пассивация идет быстро
Фосфорная 20%	3,8	> 100	16	> 50	3 000	17	1,3	темносиний	до 6 в
60%	2,6	8	7	38	400	600	2	то же	

Различные окислители и окислители, выделяющие  $H_2O_2$  при анодировании

Окислитель и его процентное содержание	C, мкф		tg, δ %		R, ком		R раствора, ком	Цвет пленки	Примечание	
	а)	б)	а)	б)	а)	б)				
$K_2Cr_2O_7$	3%	6	>100	48	>50	300	0,01	4	Гемносиний	пассивация идет быстро
	10%	2,81	>100	34,5	>50	500	0,02	1,5	То же	до 5 в
$Na_2MnO_4$	3%	5,3	>100	38	>50	500	0,015	2	Фиолетовый	до 7 в
	80%	2,9	10,3	15	49	3000	100	0,8	Синий	до 10 в
$(NH_4)_2S_2O_8$	3%	5,1	>100	43	>50	500	0,01	1,2	Серый	до 6 в
	80%	4,2	>100	17	>50	2000	0,025	1	Золотистый	до 9 в
$NaHSO_4$	3%	7	>100	35	>50	700	0,01	0,9	Светлозолотистый	до 7 в
	80%	5,47	>100	15	>50	900	0,03	0,8	Золотистый	до 9,5 в
$Na_2WO_4$	3%	1,7	>100	11	>50	3 000	0,02	0,8	Светлосиний	до 8 в
	80%	4	>100	43	>50	900	0,02	0,5	Синий	до 11 в

## Слабые кислоты

Кислота и ее процентное содержание	C, мкф		t <sub>ср.</sub> , %		R, кэ.м.		R раствора в ком.	Цвет пленки	Примечание
	а)	б)	а)	б)	а)	б)			
Щавелевая	1%	2,5	>100	23,5	>50	1 300	0,01	3	Пассивация проходит быстро до 8,8 в.
	20%	1,8	>100	22	>50	1 500	0,01	1,7	
	60%	1,8	>100	26	>50	1 800	0,01	2,5	
Борная	1%	3,2	>100	20	>50	2 200	0,01	1,5	Пассивация проходит быстро до 7,2 в.
	20%	2,7	>100	15	>50	2 000	0,01	0,9	
	60%	3,6	>100	17	>50	1 700	0,01	1,3	
Винная	1%	5,7	>100	41	>50	800	0,02	1,5	Пассивация проходит быстро до 7 в. до 8 в.
	20%	5,1	>100	38	>50	800	0,015	0,8	
	60%	4,4	>100	25	>50	1 200	0,02	0,7	
Лимонная	1%	>100	>100	>50	>50	1	0,02	0,8	Мост не уравновешивается
	20%	9,7	>100	48	>50	800	0,02	0,6	
	60%	8,1	>100	37	>50	300	0,025	0,6	

сравнению с первоначальными значениями, а ток утечки не изменялся. В результате подформовки емкость и ток утечки принимают первоначальные значения.

Недостатком полученных моделей конденсаторов является их низкое рабочее напряжение (до 10 в).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Микроминиатюризация радиоэлектронной аппаратуры. Судпромгиз, 1962.
2. «Вестник информации», 1957, № 3.
3. Г. А. Ямпольский. Оксидирование и фосфатирование металлов. Госхимиздат, 1958.
4. Goung, *Scand Journ. Chem* 1960, V38, 1141.
5. В. В. Андреева, В. И. Казарин. ДАН СССР, 128, 4, 748, 1959.
6. Д. Дэммер и Г. Норденберг. Конденсаторы постоянной и переменной емкости. Госэнергоиздат, 1963.