

KONTAKTIERUNG VON FESTELEKTROLYTKONDENSATOREN DURCH CHEMISCH-REDUKTIVE METALLABSCHIEDUNG

Dipl.-Ing. Margarita Schkolnikson
Ingenieurhochschule Mittweida
Prof. Dr. sc. techn. Renate Gesemann
Ingenieurhochschule Mittweida
Dr. sc. nat. Hans-Dieter Langer
Technische Hochschule Karl-Marx-Stadt

Einen wichtigen Platz im Bauelementesortiment der elektronischen Industrie nehmen die Tantalfestkörperelektrolytkondensatoren (TAFEK) ein. Die gegenwärtige und abzusehende zukünftige Lage auf dem Weltmarkt für Edelmetalle insbesondere Silber, das in die herkömmliche Technologie der TAFEK eingeht, zwingt dazu, nach Verfahren zu seiner Substitution zu suchen. In der vorliegenden Arbeit werden die Ergebnisse von Untersuchungen zur Schaffung von Kathodenkontaktschichten aus Kupfer bzw. Nickel für TAFEK diskutiert und Schlußfolgerungen gezogen.

Analoge Resultate lassen sich für Festelektrolytkondensatoren anderer Ventilmetalle (z. B. Al, Nb) erwarten, da in allen Fällen die Kontaktschicht auf einer MnO_2 -Oberfläche erzeugt wird. Die Herstellungstechnologie der TAFEK soll kurz erläutert werden, um die Schwierigkeiten bei der Abscheidung der Kontaktschichten zu verstehen.

Die Kondensatoren werden auf der Basis von Ta-Sinterkörpern hergestellt. Der Sinterkörper wird elektrolytisch mit einer Oxydschicht versehen. Wegen der großen spezifischen Oberfläche ($\approx 4000\text{cm}^2/\text{cm}^3$) und der geringen Stärke der Oxydschicht ($\approx 0,1\ \mu\text{m}$) lassen sich sehr große Werte für die spezifische Kapazität erzielen. Die großen Kapazitätswerte sind jedoch im Bauelement nur bei Verwendung von MnO_2 als Kathodenbelag nutzbar, da der Sauerstoff des MnO_2 die Ausheilung von Defekten im spröden Ta_2O_5 begünstigt (Selbsteffekt). Der Kathodenbelag wird durch mehrmaliges Tränken der formierten Anode in einer wäßrigen Lösung von

$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ und nachfolgende Pyrolyse erzeugt. Es entsteht eine poröse MnO_2 -Schicht von 10 - 100 μm Stärke. Ihre Oberfläche ist teilweise hydrophob und elektrisch sowie strukturell äußerst inhomogen. (Abb. 1)

Die Kontaktierung der Kathode erfolgt wegen der schlechten Lötbarkeit der MnO_2 -Schicht zur Zeit mit Hilfe von Graphit- und Silberschichten, die aus Suspensionen abgeschieden werden. (Abb. 2)

Die Graphitzwischenschicht ist einmal wegen des geringen Adhäsionsvermögens der Silbersuspension auf MnO_2 notwendig, zum anderen sind die Ag-Kristalle der Suspension zu groß, um das Relief der MnO_2 -Oberfläche zu reproduzieren. Eine äußere Kontaktierung durch Tauchlötung und die Montage im Gehäuse beendet den Herstellungsprozeß des TAPEK.

Zur Substitution der Ag-Kontaktschichten wurden Kupfer- und Nickel/Phosphor-Schichten untersucht.

Kupfer hat eine hohe spezifische Leitfähigkeit. Es besteht jedoch die Gefahr der Cu-Ionenwanderung durch das MnO_2 . Nickel/Phosphor-Legierungen besitzen eine schlechtere spezifische Leitfähigkeit als Kupfer. Sie verhindern jedoch die Migration /6/. Als Technologie zur Herstellung der Kathodenkontaktschicht wurde an der IH Mittweida die chemisch-reduktive Abscheidung gewählt. In der TH Karl-Marx-Stadt wurde das Hochrahtesputtern untersucht. Die elektrischen Eigenschaften der mit diesen Verfahren kontaktierten Kondensatoren werden in der Arbeit verglichen.

Es ist eine Vielzahl von Patenten für eine reduktive Vernicklung bzw. Verkupferung bekannt (Die Theorie und Praxis der reduktiven Abscheidung werden z. B. in /1/ dargelegt.).

Bei der Auswahl der Zusammensetzung des Bades dienten als Kriterien Beschaffbarkeit der Chemikalien, Badstabilität, Abscheidungsrate und die notwendige Arbeitstemperatur.

Bei der Verkupferung wurden alkalische Bäder mit Weinsäure bzw. Gelaplex als Komplexbildner untersucht. /2, 3/ Als Cu^{++} -Ionenlieferant diente $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ -Salz. Aus der Patentenliteratur folgte, das diese Bäder bei Zimmertemperatur betrieben werden

können.

Die Versuche hatten das Ziel:

1. Bestimmung der optimalen Cu-Salzkonzentration
2. " " " Verkupferungstemperatur
3. " " " Verkupferungszeit
4. Auswahl des Komplexbildners

Sie wurden auf graphitierten und nichtgraphiterten Proben durchgeführt.

Auf graphitiertem MnO_2 gelang es Cu-Schichten aus Bädern mit geringer Cu-Salz-Konzentration (5g/l) abzuscheiden. (Die Kondensatoren wurden mittels einem einfachen Durchfahrverfahren aktiviert.) Solche Bäder sind billig und stabil. Aber die gesamte Haftung der Kathodenkontaktschicht war wegen der schlechten Haftfestigkeit der Graphitunterschicht auf der MnO_2 -Oberfläche niedrig (ca. 35 Ncm^{-2}).

Auf nichtgraphitiertem MnO_2 war die Art der Oberflächenbekeimung für die nachfolgende Metallisierung entscheidend.

Bei der chemisch-reduktiven Abscheidung auf einer schlecht leitenden Oberfläche erfolgt die katalytische Reduktion von komplexgebundenen Metallionen aus der Lösung zuerst auf Metallkeimen. (Die Bekeimung der Oberfläche wird als Aktivierung bezeichnet.) Nur wenn es gelingt, in diesem Prozeßschritt auf der MnO_2 -Oberfläche eine genügende Anzahl von Keimen pro Flächeneinheit zu erzeugen, verläuft die nachfolgende Metallisierung ohne Schwierigkeiten.

Verschiedene Aktivierungslösungen und Methoden wurden untersucht. Die größte Keimdichte wird nach der Aktivierung mittels des Umsteckverfahrens erhalten (bis ca. $0,3 \mu\text{m}^{-2}$). Jedoch ist wegen des Vorhandenseins von hydrophoben Stellen auf der MnO_2 -Oberfläche bzw. wegen der elektrischen und strukturellen Inhomogenität letzterer die Keimverteilung über die Oberfläche unregelmäßig. Nach der Bekeimung entsprechend dieser Methode ist es gelungen, auch auf nichtgraphiterten MnO_2 -Oberflächen Cu-Schichten aus niedrigkonzentrierten Cu-Bädern (5g/l) zu erzeugen. Leider besitzen diese Cu-Bäder bei Zimmertemperatur eine zu geringe Ab-

scheidungsgeschwindigkeit. Eine günstige Arbeitstemperatur ist 40 °C. Bei dieser Temperatur haben Cu-Bäder mit Weinsäure als Komplexbildner eine größere Abscheidungs-geschwindigkeit als mit Gelaplex. Deshalb ist Weinsäure Gelaplex vorzuziehen. Als optimale Verkupferungsdauer wird für Kondensatoren mit Graphitunter-schicht 1 h, ohne Graphit 2,5 h vorgeschlagen. Abb. 3 zeigt die typische Struktur einer Cu-Schicht (2) auf MnO_2 (1). Man sieht das Einwachsen der Schicht in die Poren.

Die elektrischen Eigenschaften für Kondensatoren mit chemisch-reduktiv erzeugten Cu-Kathodenkontaktschichten sind ungefähr gleich den analogen Werten für Kondensatoren mit Ag-Kontakt-schichten (Tab. 1). Die Kondensatoren mit gesputterten Cu-Schich-ten besitzen bessere $\tan\delta$ - und Impedanz-Werte bei höheren Fre-quenzen. Das läßt sich durch das Milieu, in der die Kathoden-kontaktschicht erzeugt wurde, erklären. Beim Hochratesputtern ist es das Vakuum und bei der chemisch-reduktiven Methode eine Flüssigkeit. Das poröse MnO_2 saugt die Flüssigkeit in der Me-tallisierungsphase auf. Deswegen sind die $\tan\delta$ -Werte für Kon-densatoren unmittelbar nach einer solchen Metallisierung sehr groß (bis 80 %) und eine Trocknung ist unbedingt notwendig. Als beste Trocknungstemperatur hat sich 200°C herausgestellt. Bei dieser Temperatur ist es gelungen, in relativ kurzer Zeit (15 bis 90 min, je nach Kondensatorgröße) die Flüssigkeit fast vollstän-dig aus den Kondensatoren zu entfernen. Bei der Trocknung wird aber die Cu-Schicht oxydiert. Deswegen haben nach der Operation "Tauchlötung" Kondensatoren mit chemischen Cu-Kontaktschichten größere $\tan\delta$ -Werte als Kondensatoren mit gesputterten Cu-Schich-ten. Zur Vermeidung von Kurzschlüssen ist es notwendig, einen Zwischenraum zwischen der Kathodenkontaktschicht und dem Anoden-anschluß zu gewährleisten. (Abb. 4) Bei der Verwendung des Hoch-ratesputtern gelingt es vorläufig noch nicht, das Problem der selektiven Metallabscheidung mit geringem Aufwand zu lösen. Bei der chemischen Metallisierung wird dieses Problem durch parti-elles Eintauchen der Kondensatoren gelöst.

Zur Prüfung der Zuverlässigkeit der Kondensatoren mit Kupfer-kontaktschicht wurden diese der Dauerspannungsprüfung unterzo-gen. Diese erfolgt bei 85°C und Anlegen der Nennspannung.

Tabelle 1.:

Vergleich der wichtigsten elektrischen Parameter für Kondensatoren mit unterschiedlichen Kathodenkontaktschichten.
(prismatische Kondensatoren 22 $\mu\text{F}/15\text{ V}$)

Kontaktstoff	C μF	tan δ % bei 120 Hz	I _R μA		Z Ω		Schicht- dicke μm	Proben- umfang Stück
			100 Hz	10 kHz	100 Hz	10 kHz		
Ag	19,9	1,3	0,9	75,2	0,81	20 - 50	13	
Cu(chem.)	19,9	1,4	0,5	75,0	0,83	4,2	15	
Cu(ge- sputtert) (nach 7)	21,0	1,0	0,6	75,2	75,2	1,9	10	

Die Prüfdauer beträgt 1000 h; die Mindeststückzahl der geprüften Kondensatoren 210. Wegen der geringen Anzahl der zur Verfügung stehenden Kondensatoren, wurde die Prüfdauer auf 3000 h bzw. 4142 h verlängert. Die Ergebnisse der Versuche zeigt Tabelle 2. Wie aus der Tafel folgt, haben die Kondensatoren der Kapazität 22 μF und 100 μF die Prüfung bestanden. Von den Kondensatoren der Kapazität 47 μF mit chemischen Kupferkontaktschichten wies ein Kondensator einen unzulässig hohen Reststrom ((190 μA) aus. Die genaue Ursache für diesen Ausfall wurde nicht festgestellt. Allerdings wiesen schon eine Reihe Kondensatoren vor der Prüfung hohe Restströme auf. Die metallografischen Schlitze dieser Kondensatoren zeigten eine schlechte Güte des MnO_2 , insbesondere große Dickenschwankungen und eine durchgehende Porosität. (Abb. 1) Um die Frage der Eignung der untersuchten Technologie endgültig zu entscheiden, ist es notwendig, die Zuverlässigkeitsprüfung bei einer größeren Anzahl von Kondensatoren mit MnO_2 -Schicht hoher Güte durchzuführen.

In den Versuchen zur chemischen Vernicklung wurde mit zwei Bädern auf der Basis von Natriumhypophosphit experimentiert und zwar einem sauren und einem alkalischen Bad /4, 5/.

Tabelle 2.:

Veränderung der elektrischen Parameter durch die Dauerspannungsprüfung für zylindrische Tantalfestelektrolytkondensatoren

Kondensatoren- typ	Kathodenkontakt- schicht	ΔC zul. μF	ΔC	$\tan \delta$ E zul. Sollwert	$I_{R \text{ zul.}}$ μA	$I_{R E}$ μA	Proben- umfang Stück	Prüfungs- dauer h
22 μF /15V	Cu-chemisch (auf Graphitun- terschicht)	± 2	0	1,3	0,38	58	4,3 32	4142
	Cu-gesputtert	± 2	-0,1	"	0,2	"	1,5 13	4142
47 μF /20V	Cu-chemisch (auf Graphitun- terschicht)	$\pm 4,5$	-1,2	"	0,48	119	8 52 ¹⁾	3000
	Cu-gesputtert	$\pm 4,4$	-0,9	"	0,23	"	0,8 49	3000
100 μF /20V	Cu-chemisch (auf Graphitun- terschicht)	$\pm 9,2$	-2,6	"	0,59	225	2,8 14	3000
	Cu-gesputtert	$\pm 9,1$	-1,7	"	0,18	"	3,6 28	3000

ΔC zul. - zulässige Veränderung der Kapazität $\tan \delta$ E - Verlustfaktor am Ende der Prüfung

$\tan \delta$ zul. - zulässiger Verlustfaktorwert $I_{R E}$ - Reststrom am Ende der Prüfung

$I_{R \text{ zul.}}$ - zulässiger Reststromwert

¹⁾ ein Kondensator fiel wegen des Reststromwertes aus (190 μA)

Das saure Ni-Bad hat eine hohe Abscheidungsgeschwindigkeit (ca. $8 \mu\text{m/h}$) und eine einfache Zusammensetzung, aber es verlangt eine hohe Arbeitstemperatur (80°C). Das alkalische Bad arbeitet bei 35°C , aber es hat eine niedrige Abscheidungsgeschwindigkeit (ca. $0,2 \mu\text{m/h}$).

Wegen der schlechten Haftung der Graphitunterschicht, wurden die Vernicklungsversuche mit Proben ohne Graphitunterschicht durchgeführt. Wie bei der Verkupferung wurde die größte Keimdichte mit dem Umsteckverfahren zur Aktivierung erzielt. Jedoch war die Haftung der Keime nicht in allen Fällen genügend groß. Deswegen wiesen die Kondensatoren nach der Vernicklung im sauren Bad einen unzulässig hohen Verlustfaktorwert auf.

Bei Benutzung eines alkalischen Bades wurde durch eine einstündige Vernicklung eine dünne Sperrschicht geschaffen und danach wurde auf dieser eine Cu-Schicht abgeschieden. In einzelnen Fällen zeigten die Kondensatoren mit einer solchen Zwischenschicht relativ kleine Verluste. (Für prismatische Kondensatoren mit $C = 22 \mu\text{F}$ war $\tan\delta = 2,5 \%$), was von genügender Haftung zeugt. Aber in den meisten Fällen war die Haftung hier auch zu gering. Zur Zeit werden Versuche zur Haftfestigkeitsverbesserung durchgeführt.

Obgleich die bisherigen Versuche zur Optimierung der technologischen Parameter der chemisch-reduktiven Metallisierung noch nicht abgeschlossen sind, konnte die prinzipielle Möglichkeit der Substitution des Leitsilbers durch das Kupferbad bei der Erzeugung der Kathodenkontaktschicht nachgewiesen werden.

Die Möglichkeit der Erzeugung der Kontaktschicht unmittelbar auf der MnO_2 -Oberfläche ohne Graphitzwischenschicht erhöht die Kontaktzuverlässigkeit (die spezifische Haftfestigkeit des Kupfers auf dem MnO_2 wurde in den Versuchen zu 500 N/cm^2 bestimmt).

Damit genügen die Kondensatoren erhöhten mechanischen Beanspruchungen (Rüttelfestigkeit) und sind unter härterem mechanischen Bedingungen einsetzbar.

Literaturverzeichnis:

/1/ Hanke, H. J.; Fabian, H.

Technologie elektronischer Baugruppen VEB Verlag Technik
Berlin 1975

/2/ DDR-Patent 64187

/3/ DDR-Patent 66766

/4/ DDR-Patent 134653

/5/ Bechtloff, U.; Dienemann, U.

Probleme bei der Herstellung von Nickel-Kontaktschichten
auf Spezialkeramik und deren Auswirkungen auf die Eigen-
schaften von Miniaturfoliekondensatoren

Dissertation A IH Mittweida 1977

/6/ Hückel, B.

Aufbau einer Apparatur zur Ionenwanderung von Kupferkon-
taktschichten auf Kondensatorceramik und Beeinflussung der
Zuverlässigkeit der Kontaktschichten durch Feuchtigkeit und
Flußmittel

Diplomarbeit IH Mittweida 76/Di 10/25

/7/ Müling, I. Praktikumsbericht VEB KWF/TH Karl-Marx-Stadt
1981



Abb. 1.: REM-Aufnahme (Draufsicht) des MnO_2 -Kathodenbelages
einer TAFEK-Elektrode

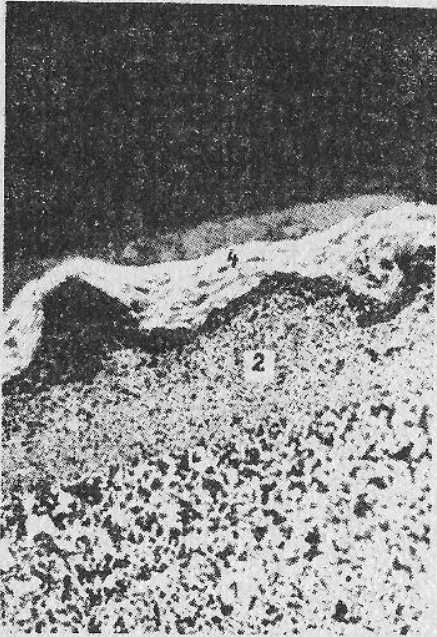


Abb. 2.: Schliffaufnahme einer TAFEK-Elektrode(1) mit MnO_2 -Kathode(2) und Graphit(3)-Leitsilber(4)-Kontaktierung



Abb. 3.: Schliffaufnahme einer MnO_2 -Kathode(1) auf einer TAFEK-Elektrode mit chemisch-reduktiver Kontaktschicht(2) und Lötbelag(3)

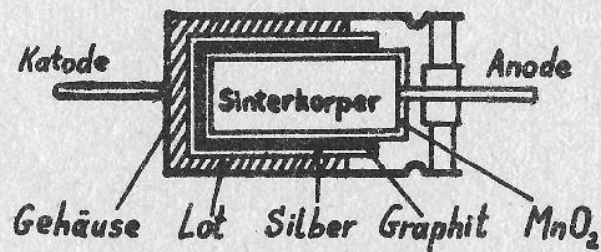


Abb. 4.: Festelektrolytkondensator im Schnitt