

Probleme der Kontaktierung von Ta-Chipkondensatoren für Hybridschaltkreise

Dr.sc. H.-D. Langer, TH Karl-Marx-Stadt, Sektion Physik/
Elektronische Bauelemente

1. Einführung

Für die Metallisierung der halbleitenden MnO_2 -Festelektrolytkatode von Festelektrolytkondensatoren (FEK) sind sehr verschiedenartige lötfähige Kontaktiersysteme untersucht bzw. kommerziell nutzbar entwickelt worden. Bedeutsame Beispiele dafür sind in Tabelle 1 mit einigen ihrer wesentlichen Vor- und Nachteile einander gegenübergestellt. Die Priorität der einfachen, sprich billigen, Technologien ist unbestritten, doch setzt der damit verbundene hohe Edelmetallverbrauch gerade aus ökonomischer Sicht Grenzen. Die Entwicklung von Chipkondensatoren ist daher auch international von Anfang an mit dem Substitutionsproblem konfrontiert worden. Die Entwicklungsforderungen gingen jedoch - stimuliert durch das Anspruchsniveau der militärischen, Raumfahrt- und Herzschrittmacherqualität - weit darüber hinaus, indem solche Fragen wie die erhöhte Lötwärmebeständigkeit, der^{we} wesentlich verbesserten Isolationsfestigkeit und der weiteren Miniaturisierung der Bauform neu definiert worden sind. Dies führte z. B. zur Entwicklung von optimierten Leitklebersystemen und - was Gegenstand der vorgelegten Arbeit ist - der Erforschung von Dick- bzw. Dünnschichtstrukturen. Die Einschätzung der Vor- und Nachteile solcher Varianten in Tabelle 1 mag subjektiv gefärbt und unvollständig sein, doch ist die Relevanz gesputterter Kontaktiersysteme auch aufgrund von Erfahrungen mit anderen Bauelementen /9/ nicht zu bestreiten.

2. Anforderungen an das Kontaktiersystem

Die wichtigsten Kriterien lauten:

- niedriger Kontaktwiderstand (ohmscher Kontakt des Kontaktierbelages zum Festelektrolyt mit metallurgischer Grenzschichtdicke < 10 nm, hohe elektrische Leitfähigkeit der Kontaktierschichten),

- hohe Lötwärme- und Dauertemperaturbeständigkeit (diffusionsstabile, metallurgisch reaktionsträge Konstruktion; Auflösungsrate Schicht/Lot bei Löttemperaturen um $270^\circ C < 1 \mu m s^{-1}$; Verhinderung der unbegrenzten Ausdiffusion von Sauerstoff aus dem Festelektrolyt in den Kontaktierbelag),
- elektromigrationsträge Metallisierungskomponenten (Bei Ag ist dieses Phänomen stark ausgeprägt),
- hohe Haftfestigkeit (Graphit/ MnO_2 mit ca. $0,4 Nmm^{-2} / 5/$ zu gering; $> 10 Nmm^{-2}$ anstreben; Vorbehandlung der zu kontaktierenden Oberfläche, physikalische in-situ-Vorbehandlungen haben dabei Vorrang gegenüber chemischen Verfahren; Anpassung thermischer Ausdehnungskoeffizienten bzw. Einbau plastischer Komponenten),
- gute Lötbarkeit (korrosionsträge Oberfläche auch bei längeren Lagerzeiten und höheren Löttemperaturen; geringe Durchlässigkeit für Flußmittel in flüssiger bzw. Gasform),
- technologische Kompatibilität (Beschichtung im Chargenverband; Toleranzeinhaltung von lateralen - Strukturierbarkeit! - und Dickenabmessungen),
- Sicherung des Selbstheilmechanismus (kein Eindringen des Kontaktiermaterials in Poren und Krater des Festelektrolyten),
- edelmetallfreie Konstruktion.

3. Konzeption eines Sputterkontaktier-Schichtsystems und experimentelle Voraussetzungen

Die Untersuchungen wurden im Auftrag des VEB Forschungszentrum Elektronik Teltow durchgeführt.

Unter Berücksichtigung wesentlicher Aspekte obiger Anforderungen wurden die in Tabelle 2 festgehaltenen Metallisierungssysteme konzipiert bzw. gemeinsam mit den genannten Kooperationspartnern erprobt. Die experimentellen Systeme enthalten die Grundschicht (Al, NiCr, FeNi) als Haft- bzw. Diffusionsbarrieren-Belag und die Funktionsschicht (Cu, CuNi). Eine dritte Lage als Benetzungsschicht (Cu) hat nur kon-

zeptionellen Charakter.

Tabelle 1: Vor- und Nachteile einiger lötfähiger Kontaktiersysteme/-verfahren von FEK (mit Literaturbeispielen)

Kontaktiersystem/-verfahren	Vorteil	Nachteil
Graphit/Leitsilber /1/	einfache Technologie	Edelmetall, Lötwärmebeständigkeit
Ag-Leitkleber /2/	"	"
Cu-plasmagesprüht /3/	edelmetallfrei, lötwärmebeständig	Isolationsdefekte
MnO ₂ /Metall-Komposit /4/	"	"
chem.-reduktive Metallisierung /5/, /6/	kompatible Technologie	Prozeßinstabilitäten, werkstoffliche Einschränkungen, geringe Beschichtungsrate
galvanische Metallisierung /7/	hohe Beschichtungsrate	werkstoffliche Einschränkung, Einzelkontaktierung
Bedampfung /8/	"	werkstoffliche Einschränkung, Haftfestigkeit
Sputterkontaktierung /2/	werkstoffliche Flexibilität; hohe Haftfestigkeit	teure Ausrüstungstechnik

Tabelle 2: Konzipierte bzw. realisierte Kontaktiersysteme mit Angabe der Kooperationspartner und Ausrüstungen für die Durchführung der Hochratezerstäubung

Variante	Grundschicht	Funktionschicht	Benetzungsschicht	Zerstäubungsanlage	Kooperationspartner
1	Al	Cu	-	HZT1 (Laboranlage mit Planarplasmatron PPS-25)	IMVA Dresden
2	Al	Cu	-	wie Variante 1	wie Variante 1
3	NiCr	Cu	-	HZM-4P Drehkorb-Chargen-anlage	Technikum Mikroelektronik an d. TH K.-M.-St. VEB Elektronik Gera
4	NiCr	CuNi	-	-	-
5	FeNi	Cu	-	-	-
6	FeNi	CuNi	-	HZS 03	VEB Keramische Werke Hermsdorf
7	NiCr	CuNi	Cu	-	-
8	FeNi	CuNi	Cu	-	-

Es soll hier nicht auf technologische bzw. meßtechnische Details eingegangen werden (s. /2/).

Zum Verständnis ist jedoch folgendes wichtig:

Die Sinterkörper wurden nach einer Standarttechnologie des VEB Kondensatorenwerk Freiberg (KWF) für prismatische Sinterkörper

beschichtet und nach z. T. längerer Lagerung im Exsikator verwendet.

Zum direkten Vergleich dienten konventionell (Graphit-Leitsilber, KWF-Standardtechnologie) und chemisch-reduktiv mit Cu kontaktierte Bauelemente (Ingenieurhochschule Mittweida, s. /5/, /6/).

Die untersuchten Schichtbereiche (Targetmaterial in Klammern) gehen aus Tabelle 3 hervor.

Tabelle 3: Überstrichene Schichtdickenbereiche und Targetmaterialien

Grundschrift		Funktionsschrift	
Material	Dicke (μm)	Material	Dicke (μm)
Al (4N)	0,05 bis 0,3	Cu (5N)	1 bis 2
NiCr (NiCr 20)	0,05 bis 1,1	Cu (5N)	0,75 bis 3,9
FeNi (X8CrNiTi 18.10)	0,05	CuNi (CuNi45)	0,3 bis 2,5

In jedem Fall wurden die vom jeweiligen Schichthersteller angegebenen Schichtdicken metallografisch überprüft (Lichtmikroskop, REM).

Die anlagen- und verfahrenstechnischen Besonderheiten der benutzten unterschiedlichen Sputterausrüstungen haben das Ergebnis unwesentlich modifiziert. In jedem Fall wurden die Schichtfolgen ohne Vakuumunterbrechung gesputtert.

Alle elektrischen Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Der Reststrom I_R wurde bei Nennspannung U_N bestimmt (3 min). Auch die Angaben zur Dauerspannungsprüfung sind im Sinne der Mittelwertbildung statistisch gesichert.

Zur Bewertung der Benetzbarkeit, der Ablegierfestigkeit und der Haftfestigkeit sollen hier nur qualitative Verfahren herangezogen werden. Das Ablegieren geschah durch wiederholtes Tauchen im Lotbad bei Ermittlung der Gesamtzeit bis zum vollständigen Abtrag der Metallisierung. Dabei wurde das Be-

netzungsverhalten beobachtet. Die Haftfestigkeit ließ sich mit dem Kratztest unter dem Stereomikroskop vergleichend beurteilen.

4. Ergebnisse und Bewertung (s. auch /2/)

In Tabelle 4 sind anhand von Mittelwerten des $\tan\delta$ und der Impedanz Z , die ohne Lotbelag gemessen worden sind, die beiden Varianten gemäß Tabelle 2 miteinander zu vergleichen (Kondensatortyp: $1\mu\text{F}/35\text{V}$).

Tabelle 4: Parametervergleich zweier gesputterter Kontaktiersysteme (s. Tabelle 3)

Grundschrift	Funktionsschrift	$\overline{\tan\delta}(\%)$ $f=110\text{ Hz}$	$\overline{Z}(\Omega)$ $f=10\text{ kHz}$
	Cu	4,4	32,9
Al	Cu	9,6	93,1

Eine Gegenüberstellung von Mittelwerten elektrischer Parameter von Kondensatoren des Typs $22\mu\text{F}/15\text{V}$ mit konventioneller, chemisch-reduktiver und gesputterter Kontaktierung findet sich in Tabelle 5.

Tabelle 5: Parametervergleich unterschiedlicher Kontaktierverfahren

Kontaktiermaterial	Verfahren	$\overline{C}(\mu\text{F})$	Parameter $\overline{\tan\delta}(\%)$ $f=120\text{ Hz}$	$\overline{I_R}(\mu\text{A})$ $U=U_N$
Graphit-Leitsilber	in Suspensionen tauchen u. trocknen bzw. einbrennen	19,9	1,3	0,9
Cu	chemisch-reduktiv	19,9	1,4	0,5
NiCr-Cu	gesputtert ohne Vakuumunterbrechung	21,0	1,0	0,6

Zum Einfluß einer vierzehntägigen Lagerzeit auf die Lötbarkeit gesputterter Metallisierungssysteme (Varianten 3 und 6 gemäß Tabelle 2) geben die in Tabelle 6 zusammengestellten Parametermittelwerte für bezüglich der Nennkapazität C_N unterschiedliche Ta-FEK eine Trendaussage.

Tabelle 6: Einfluß einer längeren Lagerzeit auf die Lötbarkeit (Lote: LSN 60 und LSN 60 Cu 1,5; Löttemperatur: 240° bis 270°C; Flußmittel: SW32; Tauchlöten - 5s)

Metallisierungssystem Typ	tan δ (%)	I _R (nA)	
		Min.	Max.
NiCr - Cu	4,7/10	10,9	22,4
	10 /25	23,8	28,4
	33 /15	57,4	70,0
FeNi - CuNi	2,2/25	3,8	11,6
	4,7/10	5,9	12,7

Das Ablegierverhalten frisch gesputterter Kontaktierbeläge kommt in den Zahlenangaben in Tabelle 7 zum Ausdruck.

Tabelle 7: Lötverhalten frisch gesputterter Schichten (Lot: LSN 60; Löttemperatur: 240° bis 270°C; Flußmittel: SW31 bei CuNi, SW32 bei Cu; Tauchlöten - 5s)

Metallisierungssystem Typ	tan δ (%)	I _R (nA)
NiCr - Cu	4,7/10	19,7
	10 /25	37,0
	33 /15	65,0
FeNi - CuNi	2,2/25	6,3
	4,7/25	8,2

Das Ergebnis einer Dauerspannungsprüfung ist für verschiedene Kontaktierverfahren in Tabelle 8 zusammengefaßt. Darin sind die Mittelwerte der Parameter bzw. deren Abweichung am Ende der Prüfung (Index z) den zulässigen Werten (Index z) gegenübergestellt.

Beim Kratztest bröckelte leichter das MnO₂ ab, als daß sich die gesputterten Schichten vom MnO₂ lösten.

Es lassen sich folgende Schlußfolgerungen zu den Sputterschichten ziehen:

- Al ist als Grundsicht ungeeignet (s. Tabelle 3); wahrscheinlich bildet sich zwischen MnO₂ und Al eine Sperrschicht aus,
- Cu ohne Grundsicht weist eine unzureichende Ablegierefestigkeit auf (Tabelle 7) CuNi ist dagegen wesentlich lötbeständiger,
- niedrigste tan δ werden mit Cu als Funktionsschicht erzielt (Tabelle 5),
- CuNi verträgt hinsichtlich der Lötbarkeit längere Lagerzeiten,
- NiCr ist wahrscheinlich als Grundsicht besser geeignet als FeNi (Tabelle 5 und 6),
- Ta-FEK mit gesputterter Kontaktierung haben die Dauerspannungsprüfung besser überstanden als solche mit chemisch-reduktivem Cu-Belag (Tabelle 8).

Daraus abgeleitet findet sich eine grobe Eignungsbewertung unterschiedlicher Kontaktierverfahren und Sputterkontaktiersysteme in Tabelle 9.

Die entsprechenden qualitativen Aussagen in Verbindung mit weiteren Vorteilen, auf die hier nicht eingegangen werden kann, favorisieren ausgewählte Sputtermetallisierungen gegenüber allen anderen in Tabelle 1 aufgeführten Kontaktiersysteme im Hinblick auf die Weiterentwicklung von Ta-FEK.

Tabelle 8: Ergebnis einer Dauerspannungsprüfung an hermetisch dichten Ta-FEK ($U=U_N, T=85^\circ\text{C}$, Prüfdauer t_p), s.auch /6/

Typ	Kontaktierung	$\overline{\Delta C}_z$ (μF)	$\overline{\Delta C}_e$ (μF)	$\frac{\tan \delta_e}{\tan \delta_z}$		$I_{R,z}$ (μA)	$I_{R,e}$ (μA)	t_p (h)
				Sollwert	Istwert			
22 $\mu\text{F}/15\text{V}$	Cu, chem.-redukt. (auf Graphit- belag)	± 2	0	1,3	0,38	58	4,3	4142
	NiCr-Cu, ge- sputtert	± 2	-0,1	1,3	0,20	58	1,5	4142
47 $\mu\text{F}/$ 20V	wie	$\pm 4,5$	-1,2	1,3	0,48	119	8	3000
	oben	$\pm 4,4$	-0,9	1,3	0,23	119	0,8	3000
100 $\mu\text{F}/$ 20V	wie	$\pm 9,2$	-2,6	1,3	0,59	225	2,8	3000
	oben	$\pm 9,1$	-1,7	1,3	0,18	225	3,6	3000

Tabelle 9: Eignungsbewertung unterschiedlicher Kontaktiersysteme von FEK

Verfahren	Grundschrift	Funktions- schicht	elektr. Leit- fähigkeit	Diffu- sions- barriere	Haftfe- stig- keit	Lötbar- keit a)frisch b)nach La- gerung	Lötbe- ständig- keit	metallurgi- sche Ver- träglich- keit d. Me- tallkompo- nenten
Sputtern		Cu	sehr gut	schlecht	mittel	a)sehr gut b)schlecht	schlecht	-
	Al	Cu	sehr gut	schlecht (Sperr- schicht?)	sehr gut	a)gut b)schlecht	mittel	mittel
	NiCr	Cu	gut	mittel	sehr gut	a)gut b)schlecht	mittel	mittel
	FeNi	CuNi	mittel	gut	gut	a)gut b)gut	sehr gut	gut
chem.- redukt. Absch.		Cu	gut	schlecht (Badver- unreini- gungen!)	mittel	a)gut b)schlecht	schlecht	-
Suspension/ Trocknen/ Einbrennen	Graphit	Leitsil- ber	g ut	schlecht	schlecht	a)sehr gut b)mittel	schlecht	-

5. Literatur

- /1/ Langer, H.-D. G1-Bericht, Tantal-Grundlagen,
VEB Kondensatorenwerk Freiberg
(1974)
- /2/ Forschungsbericht, Tantal-Chip-
kondensatoren, TH K.-M.-Stadt
(1983)
- /3/ BRD-Patentschrift, Nr. 2056573
- /4/ Langer, H.-D. Untersuchungsbericht, Niederschrift
EH 14/79,
VEB Kondensatorenwerk Freiberg (1979)
- /5/ Schkolnikson, M.;
Langer, H.-D. Berichtsband der 2. Fachtagung
Kondensatoren, K.-M.-Stadt (1983)
S. 136
- /7/ Trenin, J.A. persönliche Mitteilung (1984)
- /8/ Langer, H.-D. unveröffentlichte Ergebnisse
- /9/ Welsch, R.;
Heisig, U. Sonderdruck (1982)