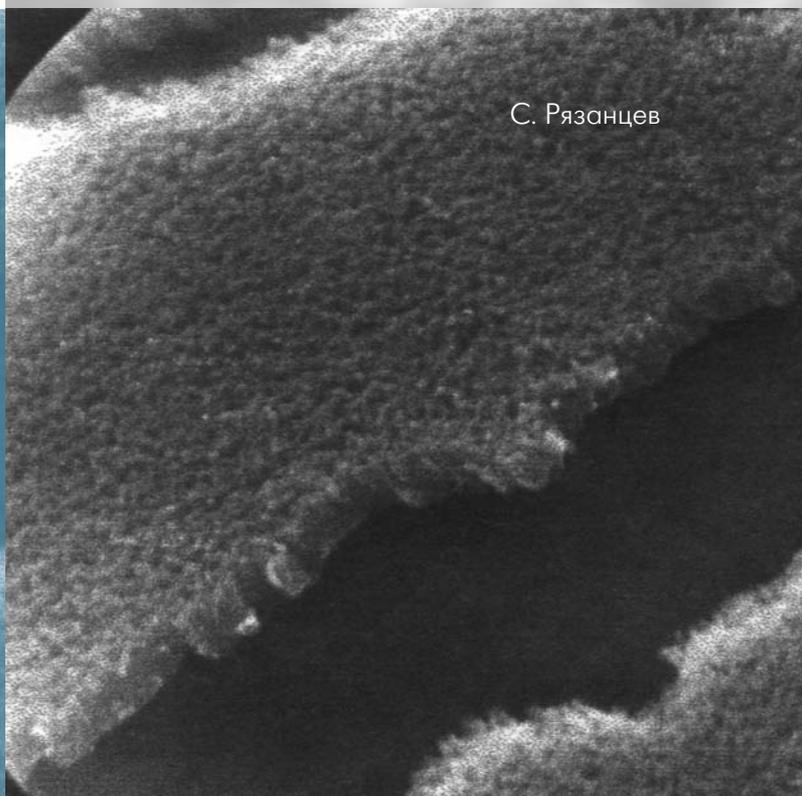


ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ КОНДЕНСАТОРЫ РЕЗЕРВЫ УВЕЛИЧЕНИЯ УДЕЛЬНОЙ ЕМКОСТИ

Основная тенденция современной электроники – быстрее, меньше, легче. Не обошла она и электронные компоненты. Как эта тенденция реализуется в полупроводниковой технологии, известно достаточно хорошо. А как обстоит дело с другими компонентами, в частности электролитическими конденсаторами? Возможно, здесь решить проблемы их совершенствования поможет технология напыления катодной фольги с удельной емкостью до 3000 мкФ/см^2 , предлагаемая ОКБ “Титан”.



С. Рязанцев

Уменьшения габаритов и массы алюминиевых электролитических конденсаторов можно добиться путем повышения их удельной емкости, а следовательно, удельной емкости анодной и катодной фольги. Для современной низковольтной анодной фольги этот параметр равен $130\text{-}180 \text{ мкФ/см}^2$. Поскольку соотношение значений удельной емкости катода и анода составляет $10:1$, удельная емкость катодной фольги должна быть не менее $1300\text{-}1500 \text{ мкФ/см}^2$. Увеличение площади (и, следовательно, удельной емкости) алюминиевой фольги с помощью традиционного метода электрохимического травления позволяет получить катодную фольгу с удельной емкостью не выше $500\text{-}600 \text{ мкФ/см}^2$. Это и объясняет повышенный интерес производителей конденсаторной фольги к другим технологиям создания губчатого слоя на поверхности гладкой

алюминиевой фольги, в частности к методу вакуумного напыления пористых металлических покрытий на алюминиевую основу фольги.

Основные критерии оценки напыленной катодной фольги алюминиевых электролитических конденсаторов – ее удельная емкость (определяемая удельной поверхностью* и электрическими параметрами напыленного слоя), физико-химические свойства пленки покрытия (включая адгезию к подложке) и стабильность емкости во времени (зависящая от коррозионной стойкости материала покрытия в электролитах). Для получения большой площади поверхности покрытие алюминиевой основы фольги должно быть высокопористым. Поры (являющиеся дефектом структуры для сплошных плен-

*Учитывает геометрическую поверхность, а также поверхность внутренних сквозных, тупиковых пор и микротрещин.

нок) при нанесении покрытия на алюминиевую основу образуются вследствие специфики конденсации вещества на подложке. Они характеризуются определенными формой и размерами и разделяются на макропоры, которые значительно больше элементов структуры, микропоры, соизмеримые по размерам с элементами структуры, и субмикропоры, которые значительно меньше элементов структуры, но больше молекул. Последние могут размещаться внутри элементов (зерен) или на их границах [1]. Для многих металлов размер субмикропор не превышает 100 нм , макропор – более 1 мкм . Важное значение для конденсаторной фольги имеет и тип пор – открытый или закрытый. В закрытые поры электролит не проникает, и они не влияют на удельную емкость. В реальном пористом покрытии образуется, как правило, совокупность неидентичных по размерам, форме и типу пор.

тичных по размерам, форме и типу пор.

Механическая прочность пористого слоя покрытия в значительной степени зависит от формы и размеров зерен его структуры. Покрытие в виде щетинок разрушается при скручивании фольги. В случае, когда форма элементов структуры близка к сферической, плотность закрытых пор пленки возрастает и, как следствие, ухудшаются ее адгезионная прочность и температурная стабильность [2]. Для получения высокостабильного в атмосфере, а также в водных и неводных электролитах покрытия алюминиевой основы фольги наиболее широко применяется вакуумное осаждение титана [3].

Другая проблема электролитических конденсаторов – возникновение барьерного слоя на переходе электролит-катод вследствие изменения характера проводимости с ионного в

электролите на электронный в металлическом катоде. Это приводит к увеличению сопротивления перехода. Неблагоприятно влияет на величину сопротивления и естественный окисел на поверхности катода. Поэтому снижению эквивалентного сопротивления перехода уделяется большое внимание.

Структура пористого покрытия на алюминиевой основе фольги, наиболее полно отвечающая требованиям обеспечения максимально удельной емкости и коррозионной устойчивости, – столбчатая, с максимальной открытой пористостью [4,5]. Такую структуру имеет фольга с алюминиевой основой чистотой не хуже 98% Al и пористым титановым покрытием. Толщина алюминиевой основы – 10-30 мкм, титанового покрытия – 0,5–5 мкм в зависимости от требуемой емкости. При меньшей толщине алюминиевой основы ухудшается механическая прочность фольги, а при большей ее применение становится экономически нецелесообразным. При уменьшении толщины покрытия оно оказывается несплошным, а при увеличении ее происходит растрескивание пленки из-за внутренних напряжений или возникновения напряжений изгиба при перемотке фольги.

Слой титана состоит из вытянутых преимущественно в направлении испарителя кристаллитов и блоков кристаллитов с дендритной (столбчатой) структурой. Чтобы избежать растрескивания и сколов при скручивании фольги, высота кристаллитов и их блоков в приведенном диапазоне толщин покрытия не должна превышать 2 мкм. Кристаллиты и блоки разделены порами в виде разветвленной сети каналов. При этом из-за эффекта затенения часть пор оказываются закрытыми. С увеличением толщины титанового покрытия плотность закрытых пор резко возрастает, а открытых уменьшается. Поверхности кристаллитов, их блоков, внутренняя по-

верхность пор покрыты выступами и впадинами, образующими субмикроразрывы со средним размером 0,01-0,05 мкм. Это приводит к увеличению общей пористости покрытия.

Как уже отмечалось, титан – наиболее подходящий металл для напыления пористых покрытий. Он хорошо испаряется, обладает отличными адгезионными свойствами, коррозионно- и теплоустойчив, совместим с алюминием по электрохимическому потенциалу и близок по коэффициенту линейного теплового расширения, механически прочен, легок. Однако из-за высокого удельного электрического сопротивления и легкой окисляемости при испарении с образованием ряда неравновесных окислов на пористый слой титана необходимо наносить дополнительное защитное покрытие. Как правило, это нитрид титана, электропроводность которого в два раза выше, чем у титана. Он характеризуется хорошими теплопроводностью и термостойкостью, прекрасной коррозионной стойкостью в электролитах, высокой адгезией к подложке. Слой нитрида титана толщиной 0,05-3,0 мкм состоит из неплотно сросшихся зерен размером 0,01-1,0 мкм. Пленка нитрида титана повторяет конфигурацию титанового покрытия, пористость ее составляет 25-30%, при этом тип пор – преимущественно открытый.

Механизм образования покрытия. Для нанесения покрытия на алюминиевую основу фольги наиболее успешным оказался метод вакуумного электронно-лучевого испарения титана из медного охлаждаемого водой тигля с последующей конденсацией материала из паровой фазы на фольгу, непрерывно перемещаемую над испарителем. Структуру конденсируемого материала можно регулировать в широких пределах за счет изменения в процессе осаждения температуры подложки, угла падения парового

потока, скорости конденсации, уровня вакуума камеры напыления, толщины пленки и т.п.

Структура титановых конденсатов в значительной степени зависит от температуры подложки (алюминиевой основы) [6]. При температуре подложки менее 0,2-0,25 температуры плавления испаряемого материала конденсат представляет собой неравновесную систему, состоящую из беспорядочно ориентированных сверхмелких зерен (островков) размером менее 10 нм или аморфных структур и рассеянной субмикроразрывности. При нагреве подложки до 0,2-0,5 температуры плавления конденсат имеет столбчатую структуру с кристаллографической ориентацией. Ширина столбчатых кристаллитов, вытянутых в направлении поступления парового потока, с ростом температуры увеличивается. Внутри кристаллитов наблюдается субструктура. При температуре подложки выше 0,5 температуры плавления формируется равновесная структура, подобная структуре рекристаллизованных металлов или сплавов [7]. Для получения столбчатой структуры с максимальной плотностью открытых пор рекомендуется устанавливать температуру конденсации титана в диапазоне 300-550°C. При более низкой температуре на фольге осаждается титановое покрытие с мелкозернистой, преимущественно закрытой субмикроразрывной структурой. При превышении температуры указанного диапазона и приближении к температуре плавления алюминиевой основы фольга теряет механическую прочность.

Известно, что распространение потока пара испаряемого вещества в первую очередь зависит от уровня вакуума в рабочей камере. При низком давлении массоперенос испаряемого материала происходит в режиме молекулярного потока (молекулярная конденсация).

При высоких давлениях остаточных газов и значительной упругости пара испаряемого вещества массоперенос осуществляется в режиме объемной конденсации и описывается газодинамическими законами [8]. При промежуточных давлениях режим конденсации комбинированный. В этом случае для пленок характерны резко выраженные полимодальность в распределении открытых и закрытых пор по размерам, а также многообразие их форм. Поэтому был выбран комбинированный режим конденсации, и напыление столбчатой структуры проводилось при давлении в рабочей камере 0,01-0,5 Па, расстояние между испарителем и подложкой выбиралось равным 300-500 мм. При давлении ниже 0,01 Па температура конденсации возрастает, и структура покрытия меняется. При давлении выше 0,5 Па существенно снижается скорость конденсации, и пористость уменьшается. С сокращением расстояния между испарителем и подложкой до величины, меньшей выбранного диапазона, фольга перегревается, и увеличивается ее разброс по толщине и ширине, а при большем расстоянии снижается эффективность процесса. Известно, что увеличение скорости конденсации приводит к усилению столбчатости структуры [9]. При скорости конденсации титана на алюминиевую основу ниже 0,1 мкм/с производительность процесса нанесения покрытия недостаточна, обеспечить же скорость более 1 мкм/с технически трудно.

Угол падения парового потока на подложку влияет на рост покрытия следующим образом: с его увеличением усиливается процесс порообразования в конденсате, уменьшается степень вытянутости пор и изменяется характер распределения их по размерам, возрастает отклонение оси ориентировки субмикроразрывов от преимущественного направления падения парового

потока. Наклонная конденсация сопровождается и значительным уменьшением плотности пленок. При увеличении угла падения парового потока с 0 до 70°C общая пористость возрастает до 15%, при этом субмикрорпористость увеличивается более чем на порядок. Открытая пористость с увеличением угла изменяется немонотонно. Измерения показали, что зависимость удельной поверхности конденсата титана от угла падения проходит через максимум при угле, приблизительно равном 50°. Кроме того, поскольку при наклонном потоке ориентировка кристаллитов и пор практически одинакова, а отклонение оси их ориентировки от направления потока в сторону нормы к пленке возрастает монотонно с увеличением угла конденсации, поры в толстых конденсатах служат границами раздела столбчатых элементов структуры [10, 11]. Таким образом, при угле падения парового потока титана на алюминиевую основу меньше 40 и больше 70° плотность открытых пор покрытия уменьшается.

Слой нитрида титана наносят на пористое титановое покрытие путем испарения титана при натекании азота. Иногда азот напускают в виде аммиака, реакционная способность которого выше, чем у молекулярного азота. Азот ограниченно растворяется в титане, образуя систему с перитетической реакцией и второй фазой нитрида титана. Параметры пленки зависят в основном от давления азота. Состав ее можно плавно менять путем контролируемого изменения парци-

ального давления азота [12]. Стехиометрический нитрид титана может быть получен при давлении около 0,15 Па, которому соответствует максимальное количество поглощаемого пленкой азота. Следует отметить, что при давлении выше указанного содержание азота в пленке падает из-за снижения скорости конденсации и скорости роста пленки. Слой нитрида титана можно наносить и методом реактивного магнетронного распыления [13].

На специализированной промышленной установке были получены образцы катодной фольги с пленкой пористого титана, поверх которой нанесено покрытие из нитрида титана. Образцы фольги толщиной 30-40 мкм получали в виде рулонов диаметром 295 мм и шириной 500 мм. Удельная емкость фольги достигала 2000-3000 мкФ/см² [14], а разброс ее величины по ширине фольги не превышал ±15% (рис. 1).

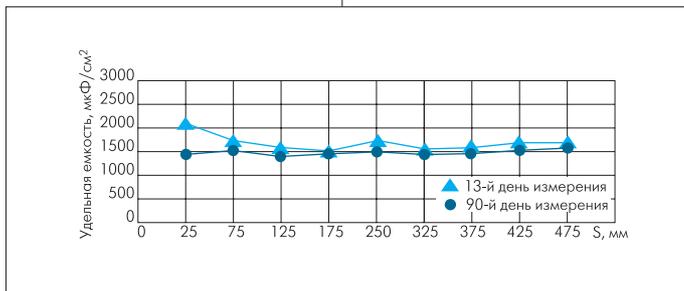


Рис. 1. Разброс значений емкости катодной фольги по ширине рулона

Рис. 2. Изменение емкости катодной фольги при старении

Исследования катодной фольги с помощью электронного микроскопа (увеличение 10000-60000) и дифрактометра показали, что поверхность вакуумных конденсатов титана на гладкой алюминиевой основе

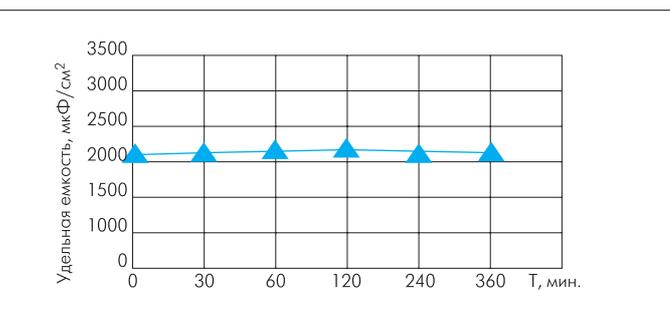


Рис. 3. Изменение емкости катодной фольги при гидратации

фольги имела гетерофазную пористую структуру с порами размером 40-500 нм и столбчатыми кристаллитами, преимущественно ориентированными в направлении парового потока. Вследствие неомогенности и многофазности в пленках развивались напряжения первого и второго рода, величина которых увеличивалась до 200-270 кг/мм² с ростом температуры конденсации до 500°C. Химический анализ показал, что в покрытии содержится примерно 43% нитрида титана, 23,4% азота, 26,9% кислорода и 4,6% угле-

носительное удлинение на 14% меньше, чем у гладкой алюминиевой фольги той же толщины. Образование микротрещин на титановом покрытии начинается при разрывных усилиях, примерно на 5-10% меньших, чем для фольги без напыления.

Исследования электрофизических характеристик показали, что удельная емкость катодной фольги монотонно уменьшается сразу же после извлечения из вакуумной камеры. Этот процесс длится 10-13 дней, после чего значение удельной емкости стабилизируется и становится равным примерно 0,7 начальной величины (рис. 2). Это явление объясняется естественным старением ювенильной поверхности покрытия при воздействии атмосферы. При кипячении образцов фольги в деионизованной воде (гидратации) в течение 30 мин, 2, 4, 6, 12 и 24 ч изменение удельной емкости не превысило 10% (рис. 3). Нагрев фольги в рабочем электролите на базе этиленгликоля, адипиновой кислоты и аммиака до температуры 95°C в течение 3 ч вызвал изменение удельной емкости ее не более чем на 25%. Подформовка (электрохимическое оксидирование) фольги в растворе адипата аммония при напряжении 3 В в течение 20 мин вызвала уменьшение удельной емкости не более чем на 75%. Таким образом полученную катодную фольгу можно считать стабилизированной.

Работы ОКБ "Титан" теоретически и экспериментально доказали возможность напыления на гладкую алюминиевую

рода. Это говорит о наличии на поверхности титановых кристаллитов пленок нитрида титана стехиометрического состава.

Изучение удельной поверхности динамическим методом низкотемпературной десорбции аргона показало, что величина развития поверхности при толщине покрытия 3 мкм составляет примерно 120 м²/г. Общая пористость — около 27%. Максимальная нагрузка, предшествующая разрушению, и величина временного сопротивления напыленных образцов фольги с титановым покрытием разрыву в среднем на 20% выше, а от-

основу фольги высокопористых двухслойных покрытий титан-нитрид титана, структура и свойства которых позволяют использовать их в качестве катодной фольги алюминиевых оксидно-электролитических конденсаторов. В результате исследования спроектирована и изготовлена промышленная электронно-лучевая установка ЭЛНА-3М [15], на которой была освоена технология получения черной катодной фольги типа WFC толщиной 30-40 мкм с удельной емкостью 600-1500 мкФ/см² — в зависимости от типоразмера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Палатник Л.С., Черемской П.Г., Фукс М.Я. Поры в пленках.—М.: Энергоиздат, 1982
2. Сахновский М.Ю., Кузнецкий М.Г. Рассеяние излучения металлической чернью. — Оптика и спектроскопия, 1974, т. 6, с.175–180
3. Патент 763229 США, МКИ H01G 9/00, 23.12.87. Aluminium Capacitor Plate for Electrolytic Capacitor and Process for Making the Same/Ohtuka T., Murooka Y., Arai S., Nishizaki T
4. Патент 2098878, H01G 9/0, 03.04.96. Способ изготовления катодной фольги и катодная фольга электролитического конденсатора/Рязанцев С.Н., Юркевич И.Н.
5. Международная заявка РСТ/RU96/00104 от 26.04.96. Способ и устройство для напыления пористых покрытий, катодная фольга электролитического конденсатора/Рязанцев С.Н., Кошелевский В.Ф., Юркевич И.Н.
6. Мовчан Б.А., Демчишин А.В. Исследования структуры и свойств толстых вакуумных конденсаторов никеля, титана, вольфрама, окиси алюминия и двуокиси циркония. — Физика металлов и металловедение, 1969, т.28, №4, с. 23-30
7. Мовчан Б.А. Композиционные материалы, осажденные из паровой фазы в вакууме.—Киев: ИЭС им. Е.О. Патона АН УССР, 1989
8. Осаждение из газовой фазы./ Под ред. К. Пауэлла, Дж. Оксли и Дж. Блетчера.—М.: Атомиздат, 1970
9. Палатник Л.С., Фукс М.Я., Косевич В.М. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок.—М.: Наука, 1972
10. Находкин И.Г., Шалдерван А.И. — Физика твердого тела, 1971, т.13,

11. Okamoto Kunito et. al. — J. Phys.Soc.Jap., 1976, v.40, p.293
12. Okamoto A., Serikawa T. Reactive Sputtering Characteristics of Silicon in an Ar-N Mixture — Thin Solid Films, 1986, v.137, N1, p.143-151
13. Сейдман Л.А. Получение пленок нитрида титана реактивным магнетронным распылением. — Электронная техника. Сер.2. Полупроводниковые приборы, 1985, вып.2 (175), с.69-75
14. Рязанцев С.Н., Гордиенко Г.Ф., Павлов А.М. Структура и некоторые свойства вакуумных конденсаторов титана на алюминиевой фольге. — EMRS, Страсбург, 1992
15. Патент 2087588 РФ, С23С 14/56 от 03.04.96. Устройство для напыления пористых покрытий на ленту/Рязанцев С.Н., Кошелевский В.Ф.

Проблемы корпусирования выходят на первый план

По мере уменьшения ширины линий и увеличения числа функций, выполняемых ИС, необходимо уделять все больше и больше внимания методам сборки и герметизации. Согласно скорректированной программе развития национальной технологии (National Technology Roadmap), опубликованной в 1998 году Ассоциацией полупроводниковой промышленности, технология герметизации — основной фактор, ограничивающий производительность схем перспективного применения. Самые трудные проблемы, которые должны решить технология сборки и корпусирования — это создание экономически эффективных органических подложек для матриц с большим числом выводов. При этом нужно преодолеть относительно низкую надежность матричных выводов, особенно с увеличением рабочей температуры схем и числа циклов изменения температуры, обеспечить теплоотвод для схем мощностью до 100 Вт, устранить нарушение целостности данных как на схемном, так и на системном уровнях. Это повлечет за собой создание новых средств проектирования и имитации электрических/термомеханических характеристик корпусов, применение новых материалов, отвечающих требованиям, предъявляемым к их прочности, термостабильности и т.п.

Большая часть НИОКР, проводимых университетами и частно-промышленными фирмами США и посвященных методам сборки и корпусирования, сосредоточена на разработке технологий корпусов, соразмерных с кристаллом (CSP), и монтажа методом перевернутого кристалла (flip-chip). В случаях, когда требуется большое число выводов, сборка ИС осуществляется методом flip-chip. В этом году отгрузки таких схем увеличатся по сравнению с 1998 годом на 40%. Но для этого способа герметизации требуется подложка, обеспечивающая высокую плотность упаковки. Она дорогостоящая, и ее габариты не всегда соответствуют принятым. Шаг выводов в сопоставимых с кристаллом корпусах не превышает 0,1 мм. Благодаря этому площадь межсоединений подложки примерно равна площади кристалла, что позволяет применять подложки стандартных габаритов.

Сегодня уже существует более 50 вариантов корпусов CSP-типа. Какой из них станет стандартным в последующие два года, зависит от стоимости, характеристик и простоты реализации. Пока можно лишь отметить, что максимальное число выводов в плоских CSP с четырехсторонним расположением выводов составит 304 при шаге 0,5 мм. Тем не менее, при среднем числе выводов CSP — ответ на потребность рынка в сверхмалых корпусах. Корпуса этого типа также позволят сохранить тенденцию к снижению удельной (в пересчете на вывод) стоимости сборки. Сегодня затраты на сборку некоторых CSP с более чем 150 выводами составляют менее 0,05 цента. Продажи CSP-схем за 1998 год возросли в 4,5 раза. Ожидается, что за период 1999–2000 годы темпы роста составят 300%. Основная область их применения — портативные изделия, такие как сотовые телефоны.

В связи с этим SEMI учредила новую торговую выставку Chip Scale International Exhibition and Conference — CSI (Международная выставка и конференция по соразмерной с кристаллом технологии герметизации). Первая выставка CSI состоится 13–16 сентября в Сан-Хосе.

www.semi.org/web/wchan...

Новейшая технология НАСА доступна для лицензирования

По мнению теоретиков конспирации, у правительств развитых стран полно секретных высоких технологий, которые никогда и ни при каких условиях не попадут в руки разработчиков коммерческих систем. Но это не так. Недавно Исследовательский центр Лэнгли (LaRC) НАСА предоставил возможность частным фирмам приобрести лицензии на ряд изделий и технологий за символическую цену при ограниченном распространении. Предлагаемый портфель содержит предложения по четырем направлениям высокой технологии: датчикам, материалам, информационным технологиям и электрооптическим устройствам. Так, в категории датчиков представлены результаты разработок чувствительных к воздействию механических напряжений оптических ФАПЧ. В портфель входит и работа по увеличению эффективности светоизлучающих диодов за счет создания "обратного" наклона поверхности кристалла и, тем самым, изменения угла, под которым свет падает на поверхность.

devel.penton.com/ed/Pages/magpages/july2699/ql/0726qlp7.htm

ЗАО «ТИЭТО»

Официальный дистрибьютор ОАО «Томилинский завод полупроводниковых приборов»

• Выпрямительные диоды

- диффузные
Уобр до 1200 В, Iпр от 0,3А до 20А, f от 1 кГц до 150 кГц
- эпитаксиальные быстродействующие с тонкой базой
Уобр до 200 В, Iпр от 25А, f до 100 кГц
- эпитаксиальные с барьером Шоттки
Уобр до 120 В, Iпр до 70А, f до 100 кГц до 200 кГц

• Диоды СВЧ

- смесительные
- переключательные
- детекторные

• Интегральные схемы серий 142, 1114, 542

• Малогабаритные выпрямительные столбы

Уобр до 5000 В, Iпр до 3А, f до 50 кГц

Поставка в корпусном и бескорпусном исполнении.

Полный каталог высылается по запросу.

140070, М.о., пос. Томино-2, ул. Гаршина, 11

Тел./факс (095) 557-32-18, 557-32-09

Тел. (095) 557-31-36