

MODELOVÁNÍ PROCESŮ ANODICKÉ OXIDACE PÓROVITÝCH ANOD PRO KONDENZÁTORY S PEVNÝM ELEKTROLYTEM

Doz. Dr. sc. nat. H.-D. Langer

Technická universita Karl-Marx-Stadt

1. Úvod

Na TU Karl-Marx-Stadt, sekce Fysika/Elektronické součástky jsou k dispozici dlouholeté zkušenosti s komplexním modelováním součástek a procesů elektrolytických kondenzátorů, které se neustále teoreticky prohlubují a experimentálně zkoušejí popř. prakticky ověřují ve spolupráci s VEB Kombinat Keramische Werke Hermsdorf jako výrobcem anod a s VEB Kondensatorenwerk Freiberg jako finálním výrobcem součástek.

Předpokládaný příspěvek se zabývá aspekty modelu k počítačovému designu anod a s počítačovým řízením procesu zhotovování tantalových kondenzátorů. Anodový design a anodová oxidace jsou sice jen částečné kroky celého procesu, ale právě tyto modulační elementy mají hlavní význam jako pro cílové parametry funkce kondenzátoru tak pro spolehlivost součástek.

2. Aspekty modelování

2.1. Zvláštnosti technologického procesu

Konstrukce katod i uspořádání, velikost, tvar a geometrie pórů slinovaných tělísek jako anod ve formovací lázni má veliký vliv na rozložení intenzity elektrického pole. Rozlišujeme 3 systémy rozložení pole:

- a) rozložení pole ve svazku mřížek s ohledem na krajní a rohové pozice,
- b) rozložení pole na slinovaném tělísku se zvláštnostmi na hranách a rozích,
- c) rozložení pole ve slinovaném tělísku s jeho specifickou strukturou pórů.

Místo z toho vyplývajících časoprostorových rozložení intenzity a hustoty proudu by měly k případu a) sloužit vlastní experimentální výsledky. Obrázek 3 znázorňuje pozice slinovaných tělísek, které jsou označeny ve svazku mřížek. Při formování v potencio-stolické oblasti se zjišťuje velmi rozdílné časové chování formovacího proudu I jednotlivých slinovaných tělísek (obr. 4), což má nakonec znatelné vlivy na vlastnosti kondenzátorů. Výsledky měření takových intenzit proudu (metoda proudových sond) a doplňujících intenzit polí (metoda potenciálových sond) se spolu jednoznačně koreluji.

2.2. Oxidační jevy

Při výběru modelu anodické oxidace uvnitř slinovaného tělíška má výchozí stav kovového povrchu ventilu v pórech veliký význam. Na začátku je třeba zásadně rozlišit:

- a) čistý kovový povrch
- b) zoxidovaný povrch (vzdušný oxid)
- c) elektrolytem nesmáčený pórový povrch (např. hydrofóbní případ při vodních elektrolytech)
- d) elektrolytem smáčený pórový povrch (např. hydrofilní případ při vodních elektrolytech).

Případ a) vzniká pokaždé ve vysokovakuové slinovací peci. Praktické anody se před formováním skladují na vzduchu a zodpovídají možnosti b). Jestliže se před připojením formovacího proudu ve formovací lázni nestanou případy c) nebo d), závisí od různých vlivů, např. čistoty a hygieny procesu. Při "čistě vedeném" procesu se slinované tělíško podstatně smáčí, popř. naimpregnuje (případ c), zatímco pro parciální pórové oblasti s nízkou objemovou roztažností platí ještě případ d), což vede ke známému Leopard-efektu v počátečním stádiu formování. Ve /4/ diskutovaná hypotéza smáčení má za těchto předpokladů podřadný význam.

Důležitá pro model je hypotéza odstínění /4/, podle které vznikne elektrické pole na začátku formování jen částečně do slinovaných tělísek, které jsou charakterizovány prostřednictvím případů b) a d). V /6/ se udává "hloubka vniknutí" jako

$$L = \sqrt{\frac{ad_0}{s}} \quad /1/$$

- a konstanta
- d_0 tloušťka vrstvy oxidu
- s měrná plocha pórů

2.3. Problémy kontinuálního charakteru

- a) Slinované tělíčko je binární komposit, který pozůstává z ventilové kovové kostry a otevřeného pórového procesu.
- b) Obě "fáze" tvoří pronikavou strukturu s přibližně stejnými objemovými částmi matice a přípoje. (Zavřené póry jsou v kondenzátoru elektricky inaktivní. Jejich podíl na celkové porezitě je beztak nízký. Proto jsou zanedbatelné).
- c) Formovací faktory ventilové kovové fáze a "pórové fáze" jsou ve všeobecnosti navzájem korelovány.
- d) V praxi poznáme vysokokapacitní ventilové kovové prášky jak s převážně isotropním (obr. 1a), tak i s vysoko anisotropním charakterem (obr. 1b), což se odráží ve struktuře slinovaného tělíčka.
- e) Silně anisotropní prášky vedou vlivem lisování většinou k orientování částic s "velikou poloosou" kolmo ke směru tisku.
- f) Vlivem sypání a lisování i efektů velikostí částic (včetně částic pomocného lisovacího prostředku) nacházíme všeobecně v praktických slinovaných tělíčkách značné strukturní inhomogenity, tzn. porezita p a měrná plocha s jsou závislé na vlastní ploše (obr. 2).
- g) Určitou, částečně extrémní anisotropií přináší anodový drát jako součást ventilové kovové kostry (např. nezamezitelné podélné póry mezi obalem drátu a práškovou kostrou).

S ohledem na použití kontinuální teorie je důležitá skutečnost, že binární struktura existuje, a tak dochází ke kontinuálnímu charakteru jen tehdy, když objemový element V_m , který je zvolený pro určení kompozitní vlastnosti, splňuje

podmínku $R_p^3 \ll V_m \ll V$, přičemž R_p je střední poloměr póru a V objem slinovaného tělíska. Jinými slovy:

Všechny veličiny jsou považovány za střední hodnoty v dost velkém objemu diskrétní struktury.

Vycházejíc ze Slateryho vzorce /2/

$$\frac{\delta}{\delta V_0} \circ \langle G \rangle = \left\langle \frac{\delta}{\delta V_0} \circ G \right\rangle - \frac{1}{V_m} \int_{A_1} G \circ \vec{dA} \quad /2/$$

\vec{A} plošný vektor

který tvoří skutečnou souvislost mezi derivacemi sprostředkovaných veličin a středními hodnotami mikroskopických derivací (G je libovolná skalární, popř. vektorová systémová veličina), je ve /3/ možné ukázat, že to platí zvláště pro zvolený formovaný model.

V rovnici /2/ se má integrace ve 2. termu na pravé straně provést po celé vnitřní ploše A_1 (pórové stěny) objemu V_m .

(Při 3D-modelování chování kondenzátorů s pevným elektrolytem, např. ve /4/ a /5/ se vychází rovněž z platnosti kontinuálního modelu, což potvrdilo souvislost mezi teorií a experimentem.)

3. Kontinuální model formování slinovaných tělísek

Při válcové symetrii by platil v obrázku 5 zvolený souřadnicový systém s odpovídajícími parametry. Při známé tloušťce oxidu d_0 platí pro místně a časově závislou tloušťku oxidu počáteční podmínka

$$d /r, 0/ = d_0 \quad /3/$$

Designové a procesové parametry jsou měrná plocha s oxidové elektrody, efektivní elektrická vodivost elektrolytu v pórech λ i tvarovací teplota T , od které závisí λ a ostatní parametry modelu.

Hustota iontového proudu j_{OX} v oxidu (a tím i vedoucího mechanismu) je známá, např. /7/

$$j_{OX} = j_0 \exp \left[\frac{f / E /}{k T} \right] \quad /4/$$

k Boltzmannova konstanta

j_0 a $f/E/$ obsahují mikroskopické parametry i intenzitu elektrického pole E s

$$E(r,t) = \frac{U(r,t)}{d(r,t)} \quad /5/$$

Pro hustotu proudu j_E v elektrolytu platí

$$\vec{j}_E = -\kappa \text{ grad } U \quad /6/$$

Vzhledem ke katodě, která je umístěna ve vnější elektrolytické lázni válcově symetricky, je Ta-kostra pozitivně zapojena přičemž povrch válce oxidové elektrody i celkový vnější i vnitřní povrch kovové kostry jsou ekvipotenciální plochy. Za pomoci jak formovacího proudu I_F , tak i /6/ a /5/ dostaneme rovnici spojitosti v integrální formě:

$$I_F = - \oint dA \quad j_E = \iiint s j_{OX} dV \quad /7/$$

Integruje se po celé ploše A oxidové elektrody, popř. po celém objemu slinovaného tělíška V.

Kinetika přírůstku oxidové vrstvy probíhá podle Faradayova zákona

$$\frac{\delta d}{\delta t} = \gamma j_{OX}$$

γ konstanta

V diferenciálovém tvaru vyplývá ze /7/ např. za zjednodušujících předpokladů

- $f/E/ = BE$ (B konstanta),

- zanedbání H-závislosti (viz. obr. 5), tz. $H \gg R$, za použití /4/ a /6/ parciální diferenciální rovnice

$$\frac{\delta^2 U}{\delta r^2} + \frac{1}{r} \frac{\delta U}{\delta r} = \frac{s}{\lambda} j_0 \exp/B \frac{U}{d} \quad /9/$$

která s /3/ a /8/ tvoří jeden systém, pro který se zvolí např. následující okrajové podmínky (podle /7/ popř. ze symetrických důvodů)

$$\frac{\delta}{\delta r} U /R, t/ = \frac{1}{2 \pi R H \lambda} \quad /10/$$

$$\frac{\delta}{\delta r} U /r_0, t/ = 0 \quad /11/$$

Rozložení tloušťky vrstvy se dá při známém U určit z /5/, když se za E dosadí např. konstantní tvarovací intenzita pole $E_F = 6 \cdot 10^6 \text{ Vcm}^{-1}$.

4. K cílovým veličinám a výsledkům modelování

Modelování anodické oxidace (formování) nastalo mimo jiné v následujících směrech:

- a) určení časoprostorového rozložení potenciálových popř. vrstevových tloušťek v oxidové elektrodě,
- b) výpovědi k trendu o vlivu metodových parametrů na formovací proces na mřížce a popř. na slinovaném tělísku,
- c) předpověď proudovo-napěťové kinetiky v galvano- a v potenciostatické oblasti a předpověď kapacity oxidové elektrody při zadání nejdůležitějších procesových parametrů,
- d) podporování anodového sedignu (řešení inverzní úlohy, např. výpočet optimálního s),
- e) odhad statistických kondenzátorových hodnot (např. zbytkový proud, průrazové napětí),
- f) analýza defektů.

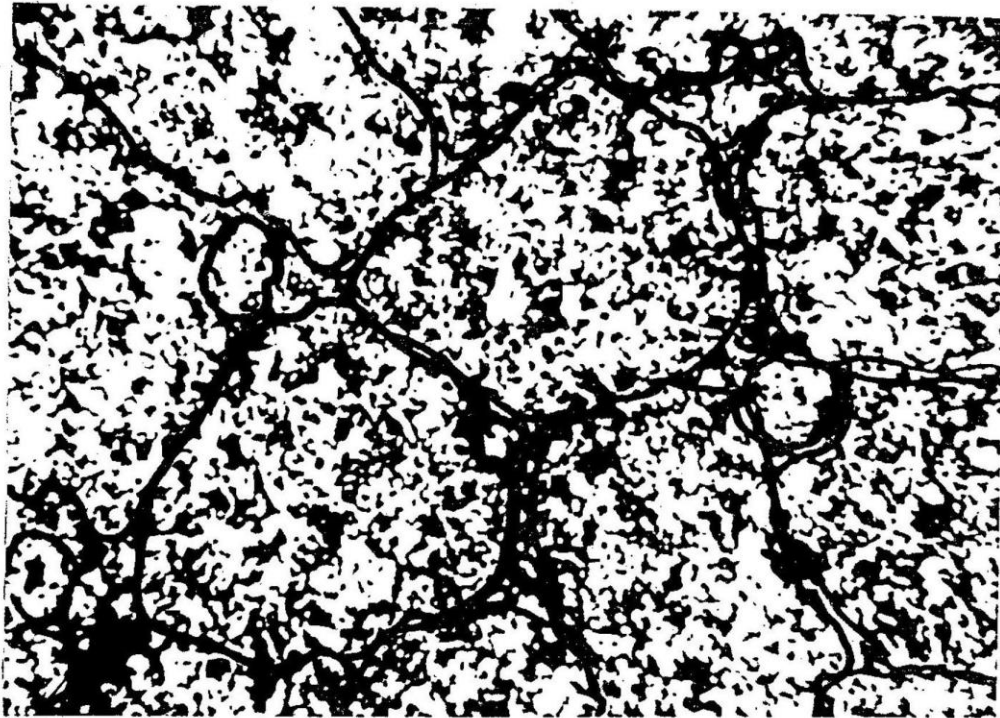
Teoretická analýza - která je podepřená experimentálními výzkumy - je analyticky exaktní (rozdělení počátečního potenciálu) a byla přibližně provedena i numericky za použití počítačové techniky. Zodpovídající výsledky jsou uspokojivé. Na dalším zlepšení modelu a zjemnění experimentu se pracuje.

5. Literatura

- /1/ U. Bröhl, H.-D. Langer, H.-U. Döring Schichtdickenmessung anodischer Ventilmetalldielektrika mittels spektralempfindlicher Festkörpersensoren, Vortr., 5. Tagung Kondensatoren, Karl-Marx-Stadt (1989)
- /2/ J. C. Slatery Momentum, Energy and Mass Transfer in Continuum
- /3/ J. Richter, H.-D. Langer Berichtsband, 6. Zentrale Physik-Studentenkonferenz, Rostock (1982)
- /4/ H.-D. Langer Festkörperelektrolytkondensatoren, Akademie-Verlag, Berlin (1982)
- /5/ H.-D. Langer, H.-U. Döring Nachrichtentechnik-Elektronik 33 (1983) 3, 168
- /6/ J. Richter, H.-D. Langer Berichtsband, 4. Tagung Kondensatoren, Karl-Marx-Stadt (1987)
- /7/ L. Young Anodic Oxide Films, Acad. Press, London (1961)

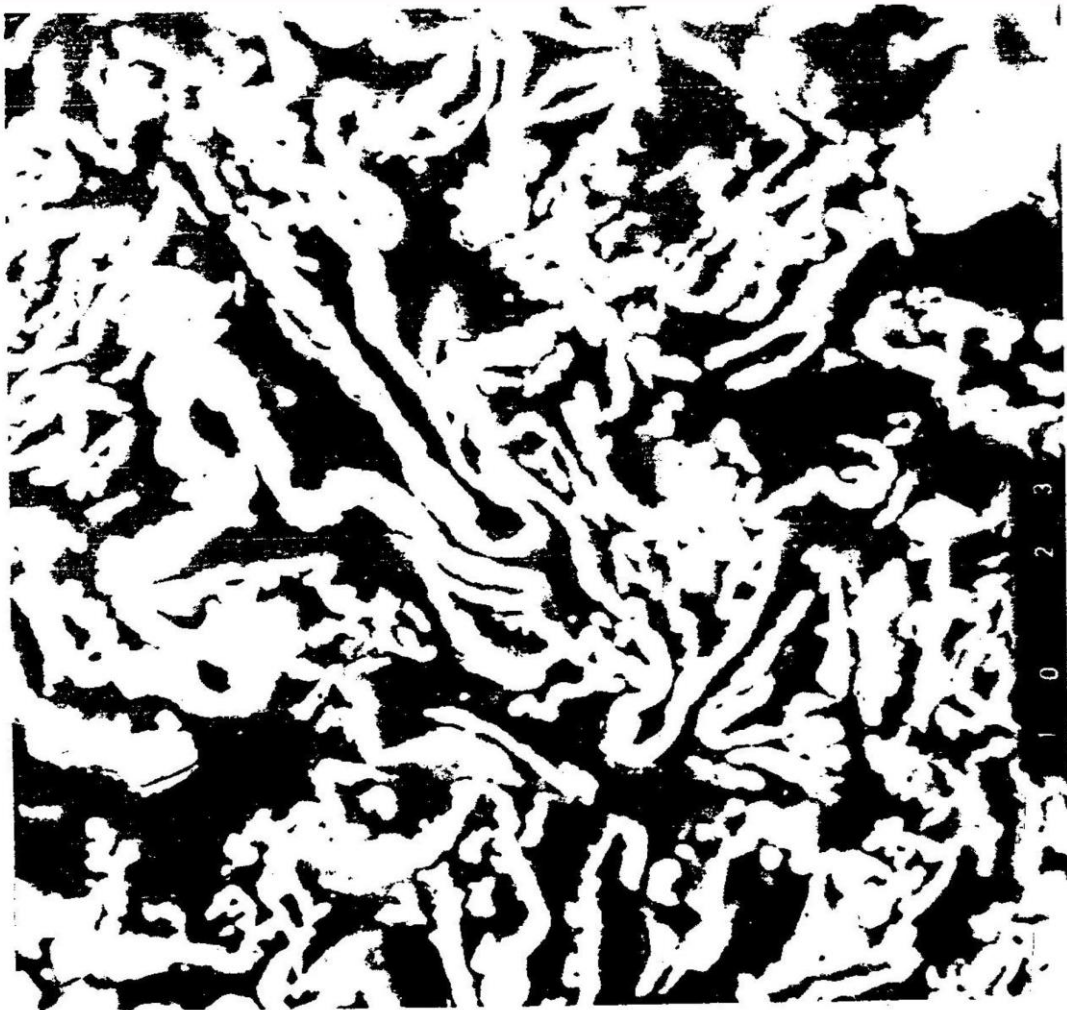
Popisy obrázků

Obr. 1 - Částicová struktura v praktických slinovaných tělískách



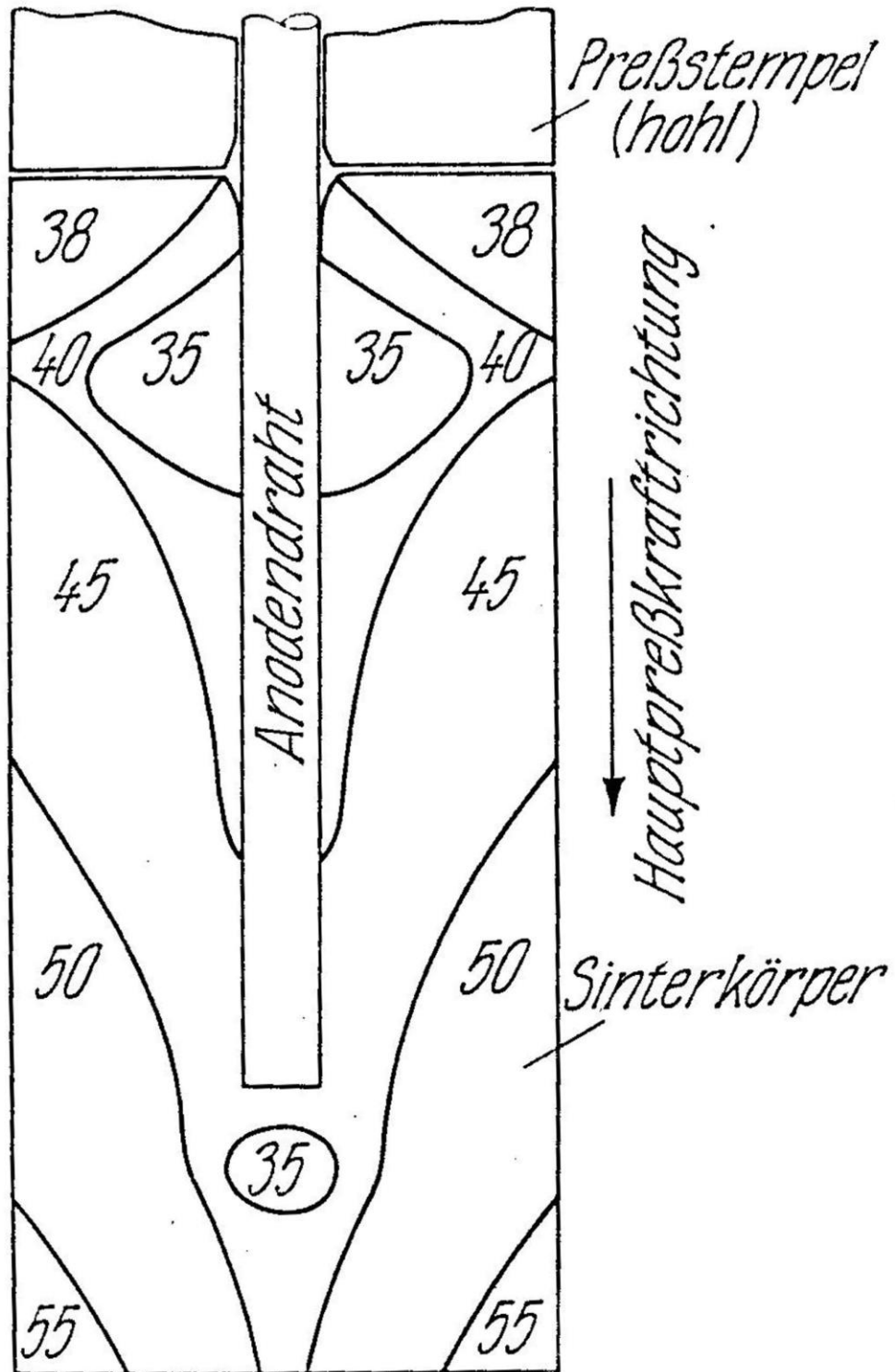
50 μm

- a) příklad pro isotropní částice v aglomerované struktuře (snímek světelným mikroskopem; velikost základních stavebních částic: 2-4 μm ; velikost částic aglomerátu: 30-60 μm)

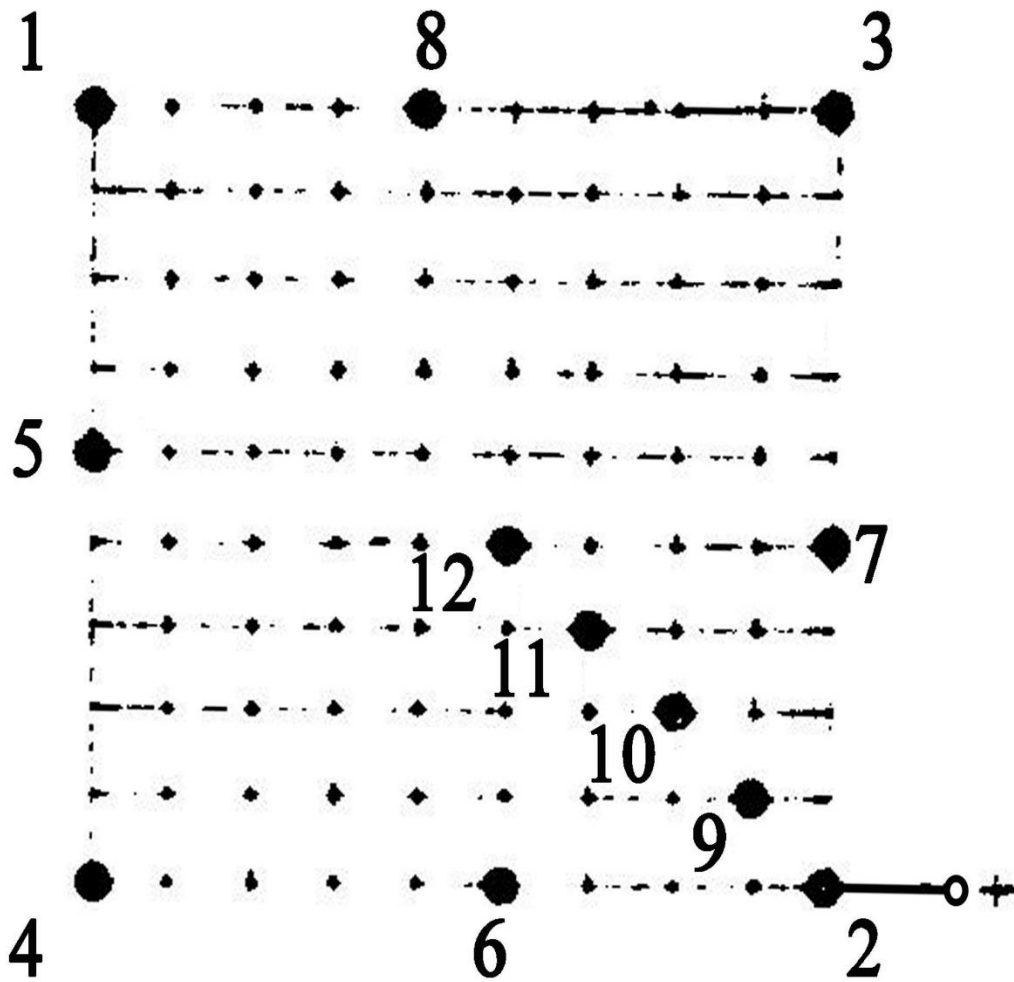


50 μm

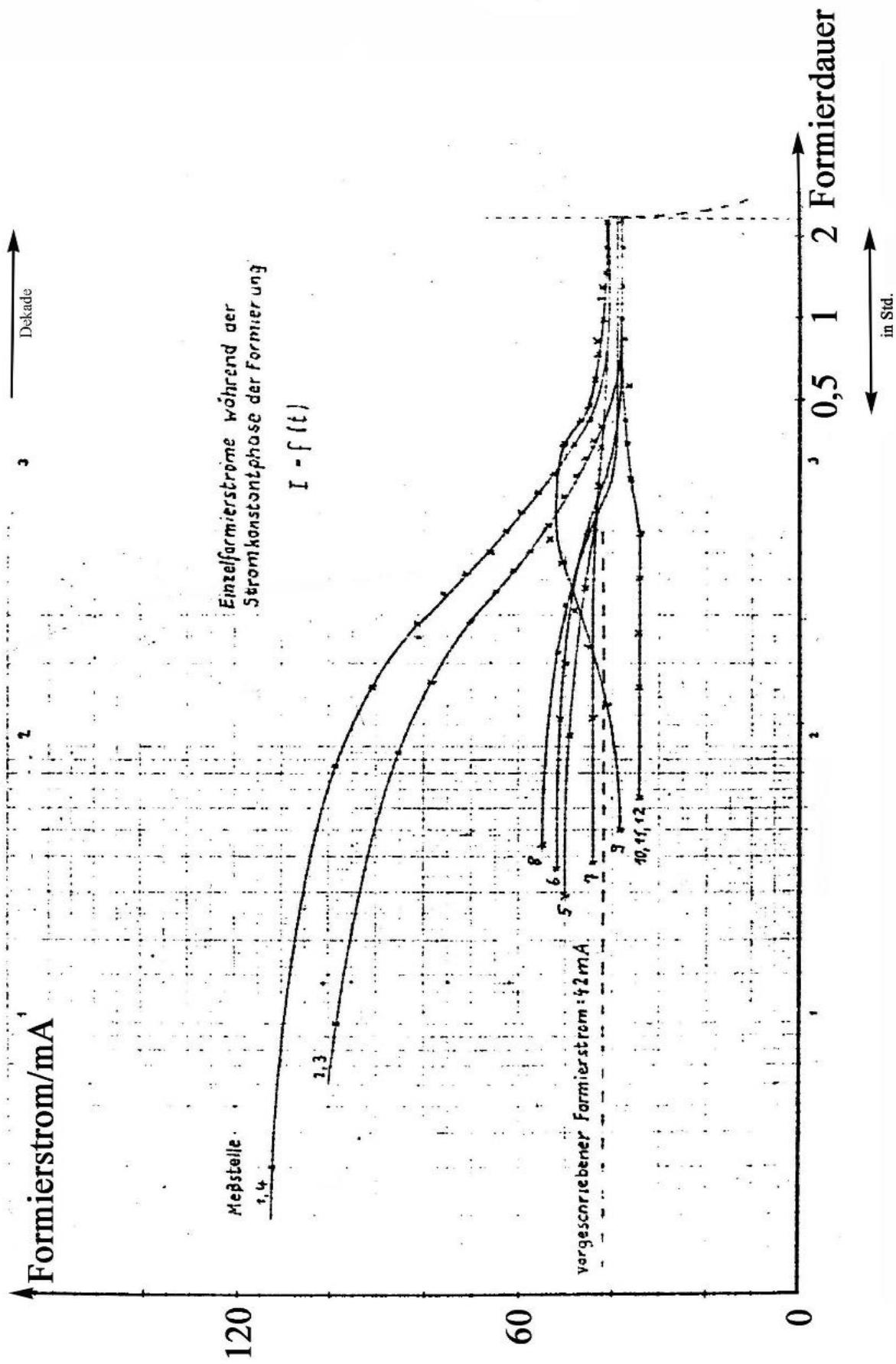
b) příklad pro anisotropní částice
(snímek rastrovacím elektronovým mikroskopem;
tloušťka částic 0,5-2 μm ; délka částic 10-100
 μm)



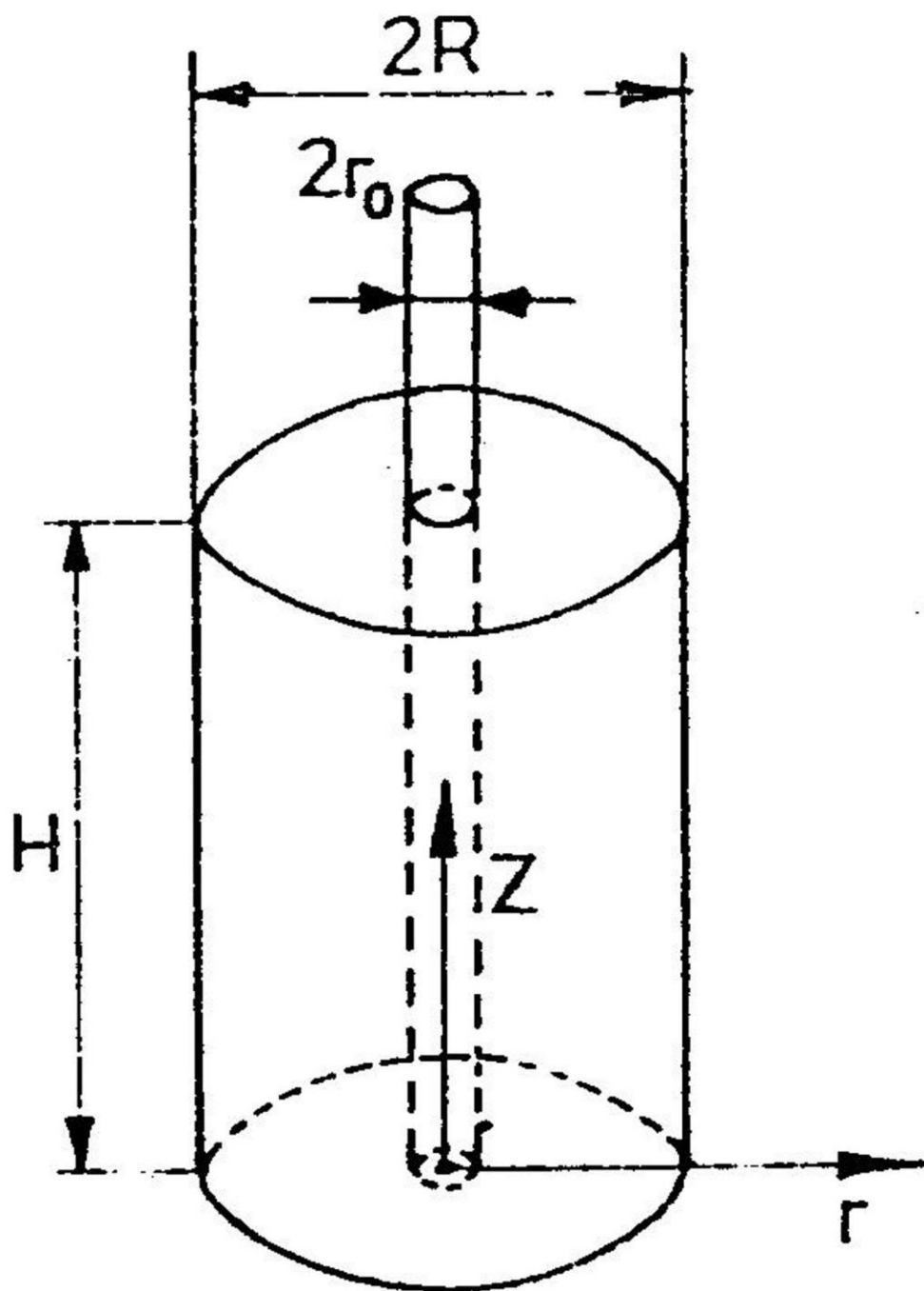
Obr. 2 - Isolinie porozity (v %) velkého Ta-slinovaného tělíska



Obr. 3 - Svazek mřížek ve formovací lázni s anodovými sondami



Obr. 4 - Časové chování formovacího proudu slinovaných tělísek ve formovací vsázce, které jsou označeny na obrázku 3.



Obr. 5 - Souřadnicový systém a geometrie modelové anody