

DEFEKTURSACHEN UND DEFEKTNACHWEIS AN FESTELEKTROLYT-KONDENSATOREN

Dr. sc. Hans-Dieter Langer
Dipl.-Ing. Volker Köhler
Technische Hochschule Karl-Marx-Stadt

Die Entwicklung der Chipkondensatoren im Zuge der Bauelementeminiaturisierung und die Verbesserung der Zuverlässigkeit dieser Bauelemente sind wichtige Beiträge zur gegenwärtigen Kondensatorforschung. So werden international Chipkondensatoren für 4 V Nennspannung mit einem Reststrom $I_R < 50 \text{ nA}$ und $\lambda_p < 10^{-7} \text{ h}^{-1}$ angeboten.

Um diese Eigenschaften, die z.B. bei Anwendungen im Herzschrittmacher gefordert werden, realisieren zu können, ist eine Ta_2O_5 -Schicht sehr guter Qualität mit hohem spezifischen elektrischen Widerstand ρ notwendig. Durch eine einfache Rechnung kann man zeigen, daß für eine Abschätzung von ρ die Beziehung

$$\rho \geq \frac{\alpha}{\beta^*(T) j_R} \quad (1)$$

geeignet ist.

Der technologische Parameter $\alpha = \frac{U_N}{U_F}$ (U_N Nennspannung, U_F Formierspannung)

liegt etwa zwischen 0,4 und 0,8. Die Wachstumskonstante β^* stellt zum einen einen Werkstoffparameter, zum anderen durch die Temperaturabhängigkeit einen technologischen Parameter dar /1/. j_R ist die typabhängige Reststromdichte (Stromdichte bei Anlegen von U_N). Die Bestimmung von $j_R (= \frac{j_R}{A})$ bereitet Schwierigkeiten, da die im porösen Anodenkörper räumlich aufgespannte, kapazitiv wirksame Fläche A meßtechnisch nur ungenügend zu erfassen ist /3/. Metallografisch wurden an Chipanoden mit Hilfe der automatischen quantitativen Gefügeanalyse spezifische Oberflächen von 5200 bis $5400 \text{ cm}^2 \text{ cm}^{-3}$ ermittelt /2/. Daraus abgeleitet erhält man mit $A = 66,8 \text{ cm}^2$

(Volumen der Sinteranode $0,0128 \text{ cm}^3$), $I_R < 50 \text{ nA}$, $\alpha = 0,8$ und $\beta^*(T=358 \text{ K}) = 1,8 \text{ nmV}^{-1}$ $\rho > 6 \cdot 10^{15} \Omega \text{ cm}$. Dieser Wert ist zu vergleichen mit Bestwerten um $10^{17} \Omega \text{ cm}$ /3/, die in der Literatur für planare MOM-Strukturen mit Ta_2O_5 -Schichten als Oxidisolator zu finden sind. Bei solchen Schichtstrukturen ist A exakt bekannt. Außerdem läßt sich diese Fläche so klein herstellen ($\lesssim 0,01 \text{ mm}^2$), daß man bei entsprechender Einhaltung von Reinraumbedingungen die Anwesenheit grober Defekte praktisch ausschließen kann.

Die deutlich ungünstigeren ρ -Werte von Festelektrolytkondensatoren lassen darauf schließen, daß neben werkstofflichen und technologischen Besonderheiten prinzipiell ein höheres Defektniveau vorliegt. Im weiteren soll daher auf Defektursachen eingegangen werden, die im Rahmen der Sinterkörperherstellung und FEK-Vorfertigung auftreten.

Montagedefekte werden durch eine Selektion während des Herstellungsprozesses erkannt. Sie sind deshalb hier nicht von Interesse.

Die Diskussion bezieht sich auf FEK mit beliebiger Ventilmetailanode (Ta, Al, Nb, Ti, Legierungen), geht aber von konkreten Ergebnissen der Defektanalyse an Ta-FEK aus.

In /4/ bis /7/ werden Verunreinigungen des Ausgangsmaterials bzw. des Sinterkörpers als Defektursache beschrieben. Precipitate (C, Ni, Fe) können nach /6/ an der Oberfläche die anodische Oxydation des Ta behindern und zur Ausbildung von Schwachstellen im Oxid führen (Abb. 1).

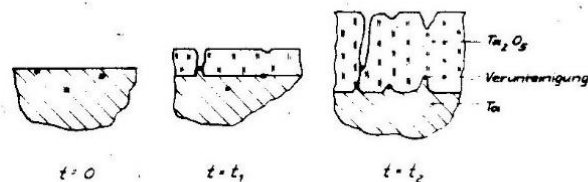
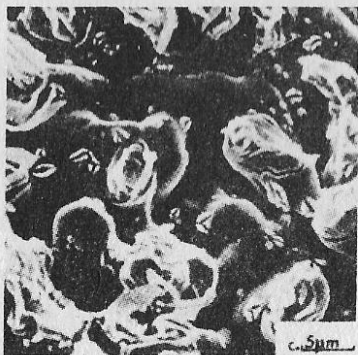
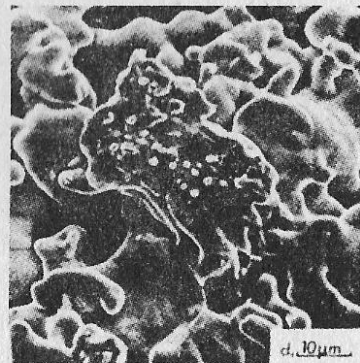


Abb. 1: Wirkung von Precipitaten bei der anodischen Oxydation

Es ist zu erkennen, daß Ausscheidungen im Inneren der Sintergerüstteilchen keinen Einfluß auf die nachfolgende Oxydation der Oberfläche haben und nicht als Ursache für einen Isolationsdefekt in Frage kommen. Das trifft im wesentlichen auch für atomar dispergierte Volumenverunreinigungen zu. Die Sauerstoffaufnahme und die Behinderung der Abgabe von Preßhilfsmitteln führen zur Ausbildung von Defektursachen während des Sintervorgangs /4/, /5/. Nach /4/ wird bei jedem Vakuumzyklus bei Abkühlung an Luft die O-Konzentration um 500 ppm erhöht und lokal die Löslichkeit von O in Ta überschritten. Es bilden sich Oberflächenprecipitate von niederwertigen Oxiden bzw. Suboxiden des Ta, die eine inhomogene anodische Oxidschicht zur Folge haben. In Extremfällen erkennt man dies am Interferenzfarbkontrast an den Außenflächen der Oxidelektrode. In /5/ und /6/ werden die Wirkung von C als Rückstand des Preßhilfsmittels, von Ni/Fe infolge Preßformwandabrieb und von apparativ bedingten Verunreinigungen aus dem Sinterofen behandelt (Abb. 2a und b).



a)



b)

Abb.2: Kristallines Ta_2O_5 infolge unvollständiger Entfernung des Preßhilfsmittels (a) und durch apparativ bedingte Verunreinigungen (b)

Die in /5/, /7/ bis /9/ beschriebene Feldkristallisation kann den beschriebenen Precipitaten oder der Generation von null-

bis zweidimensionalen Gitterfehlern unmittelbar an der Oberfläche zugeordnet werden. Die Wirkung dieser komplexen Fehlerursache wird besonders sichtbar durch die Defektdekoration mit kristallinem Feldoxid an Ta-Anoden, die deutlich Preßformabrieb an den peripheren Teilchen zeigen (Abb. 3). Die plastische Deformation in Verbindung mit dem Verunreinigungsübertrag zählt zu den kritischsten Defektursachen, wie eigene Untersuchungen an porösen Oxidelektroden nach der Formierung bzw. nach Bauelementeausfall und entsprechender Präparation gezeigt haben und worauf weiter unten noch einzugehen ist.

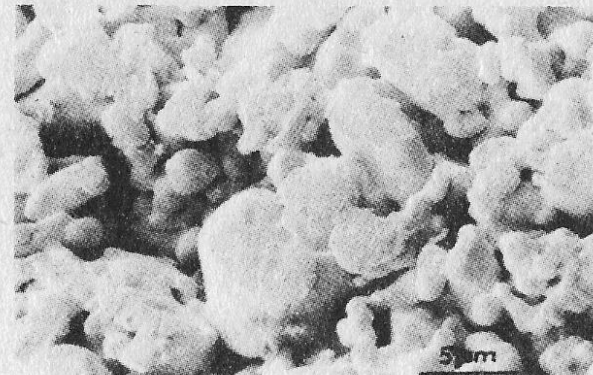
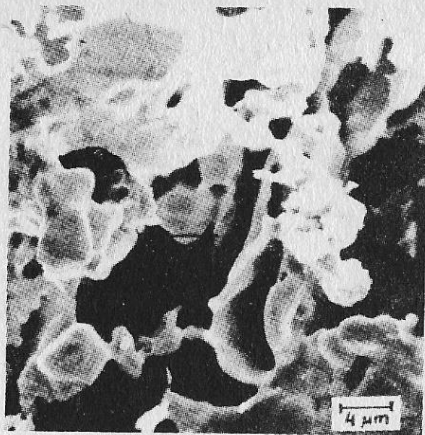
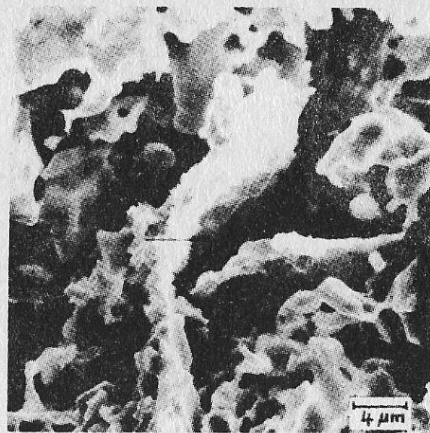


Abb. 3:
Preßformwandabrieb, mit kristallinem Ta_2O_5 dekoriert (s. auch Abb.2a und 6a)

Neben diesen Ursachen spielt auch der während des Pressens entstehende Kantengrad eine wichtige Rolle als Defektursache, da an den entstehenden Ecken und Kanten die Beschichtung des Festelektrolyten beeinträchtigt wird und im Betriebszustand Feldstärkemaxima auftreten, die zu einem Bauelementeausfall führen können. Ecken und Kanten als bevorzugte Defektbereiche sind in Abb. 4 mit Hilfe der katodischen Cu-Dekoration markiert worden.



a)



b)

Abb. 4: Cu-Dekoration an porösen Ta-Oxidelektroden nach Bauelementeausfall (2400 x)

Besonders während der chemischen und Temperaturbelastung im Pyrolyse/Zwischenformierzyklus kann die Ta_2O_5 -Schicht so geschädigt werden, daß sie durch die Zwischenformierung und den Selbstheilmechanismus des MnO_2 nicht völlig ausheilen kann /10/. Die Berandung von Poren und Löchern in der dünnen inneren MnO_2 -Schicht ist eine weitere typische Defektursache. Am Schicht- rand wird aufgrund des geringen Krümmungsradius der bereits erwähnte Effekt der Feldstärkeerhöhung katodenseitig wirksam. Technologisch bedingte Krater in der MnO_2 -Schicht (insbesondere der äußeren MnO_2 -Schicht) können zu einem elektroneninjizierenden, nicht selbstheilenden Kontakt zwischen Ta_2O_5 -Schicht und Katodenkontaktmetall führen /11/. Damit werden der Isolationswiderstand bzw. die Spannungsstabilität des FEK herabgesetzt. Um die Defekte zu lokalisieren bzw. die verschiedenen Defektursachen zu unterscheiden, wurde eine Reihe von Defektnachweisverfahren entwickelt und eingesetzt, worüber bereits mehrfach berichtet worden ist, z.B. in /10/.

Nachfolgend sollen anhand von REM-Aufnahmen weitere Beispiele der Defektdekoration vorgestellt werden.

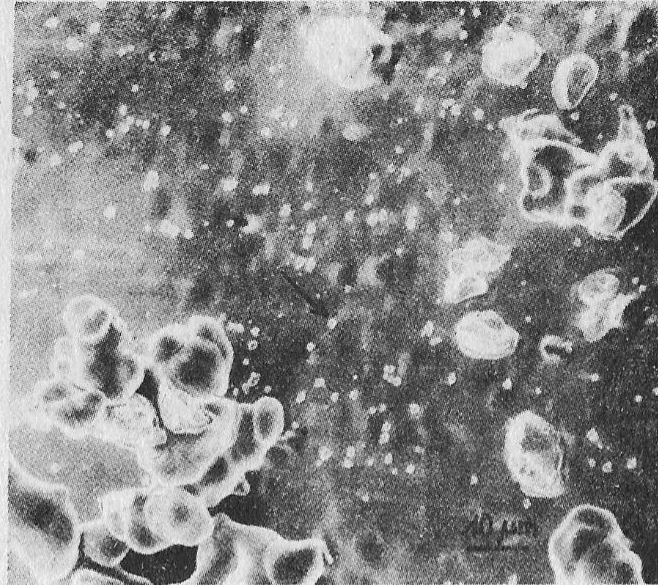
Abb. 5 zeigt lokale Defektanhäufungen, die typisch für die Wirkung von Oberflächenprecipitaten sind, im Inneren poröser

Ta-Oxidelektroden. Die Defekte sind mit kristallinem Ta-Oxid markiert, das während der anodischen Oxydation entsteht.

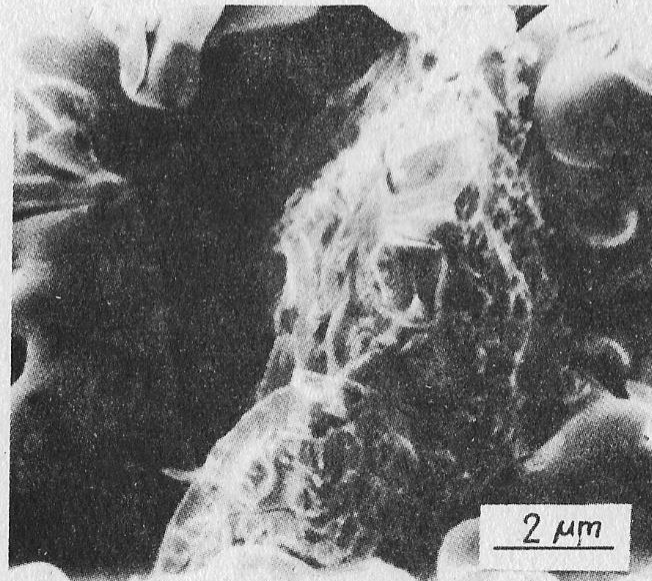
Nach dem gleichen Prinzip läßt sich die Abrasionszone an Teilchen der äußeren Berandungsfläche von Sinterkörpern markieren (Abb. 3 und Abb. 6a). Werden solche defektbehafteten Oxidelektroden mit MnO_2 beschichtet und zu Kondensatoren verarbeitet, so findet man nach Streßbelastung und entsprechender Präparation (Abätzen des β - MnO_2 -Katodenbelags) Manganoxidrückstände, die ihrerseits Defekte markieren. Unter einem Teil dieser Ablagerungen befindet sich das bei der Formierung bereits entstandene kristalline Ta-Oxid, während andere Defekte infolge der Streßbelastung zusätzlich aktiviert und schließlich ebenfalls durch die selbstheilende Festkörperreaktion des Ta-Mn-Oxidsystems entaktiviert werden (Abb. 6b).

Bei ungünstigen Beschichtungsbedingungen enthält der äußere Manganoxidbelag Krater, die teilweise bis an die Porenausgänge der Ta-Oxidelektrode herabreichen (Abb. 7). Damit kann flüssiges Kontaktiermetall eindringen und eine direkte Verbindung zum Ta_2O_5 -Dielektrikum herstellen. Dies führt zu Isolationsausfällen.

Wie in /11/ gezeigt, kann ein Sn-Rückstand den Defektort mar-

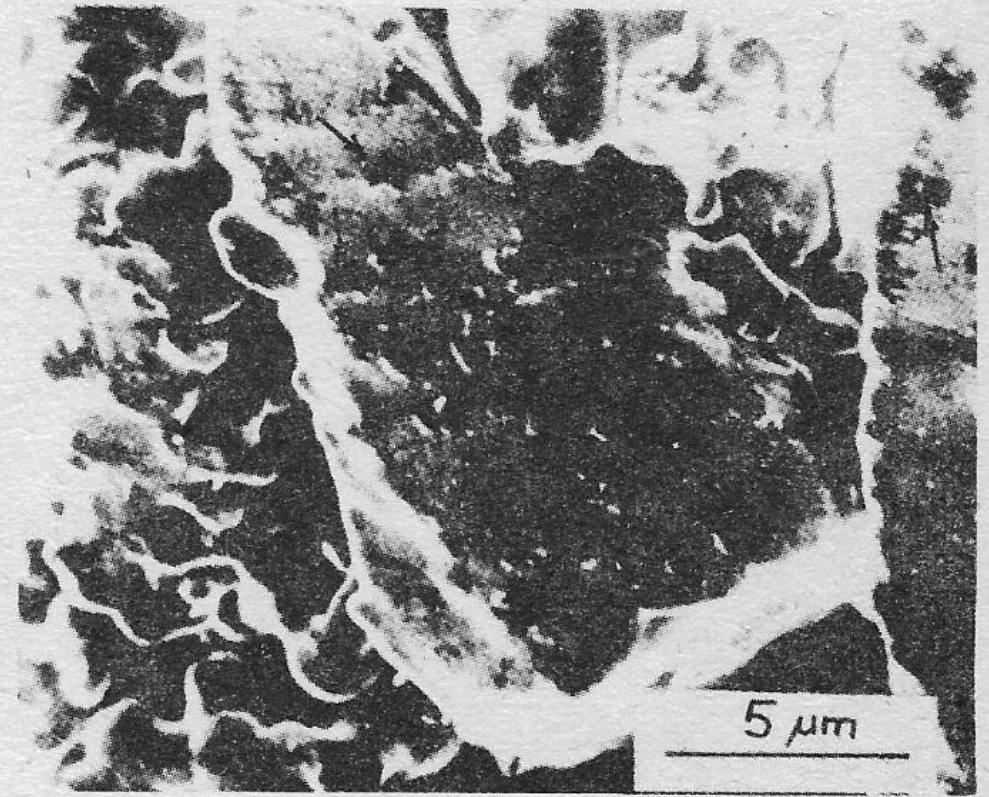
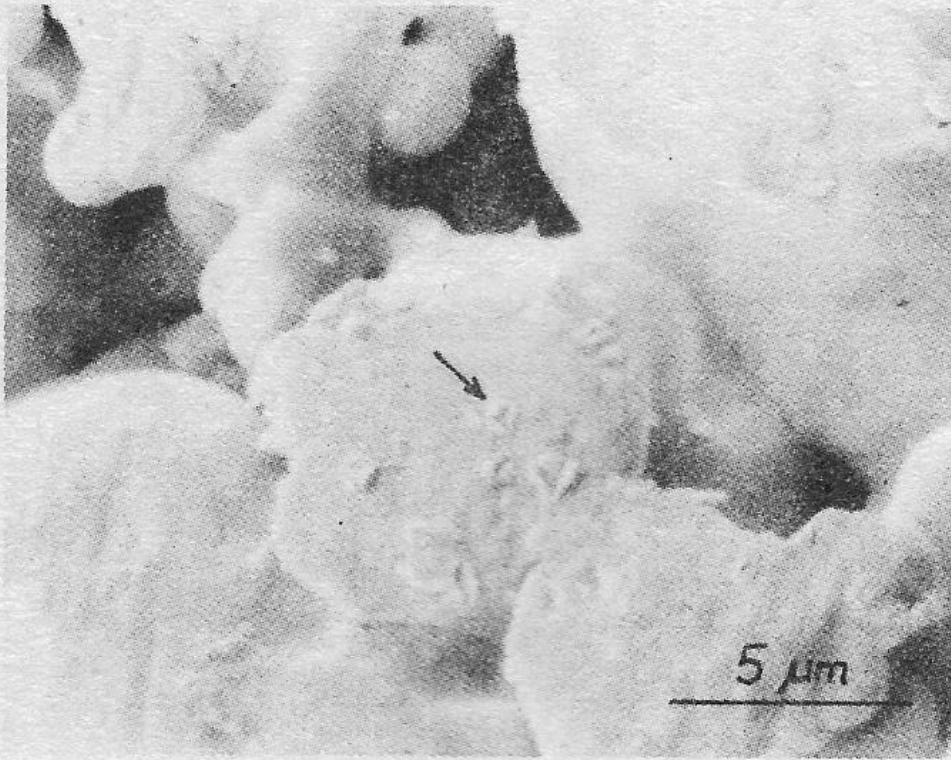


a) am Anodendraht



b) Teilchen im
Sintergerüst

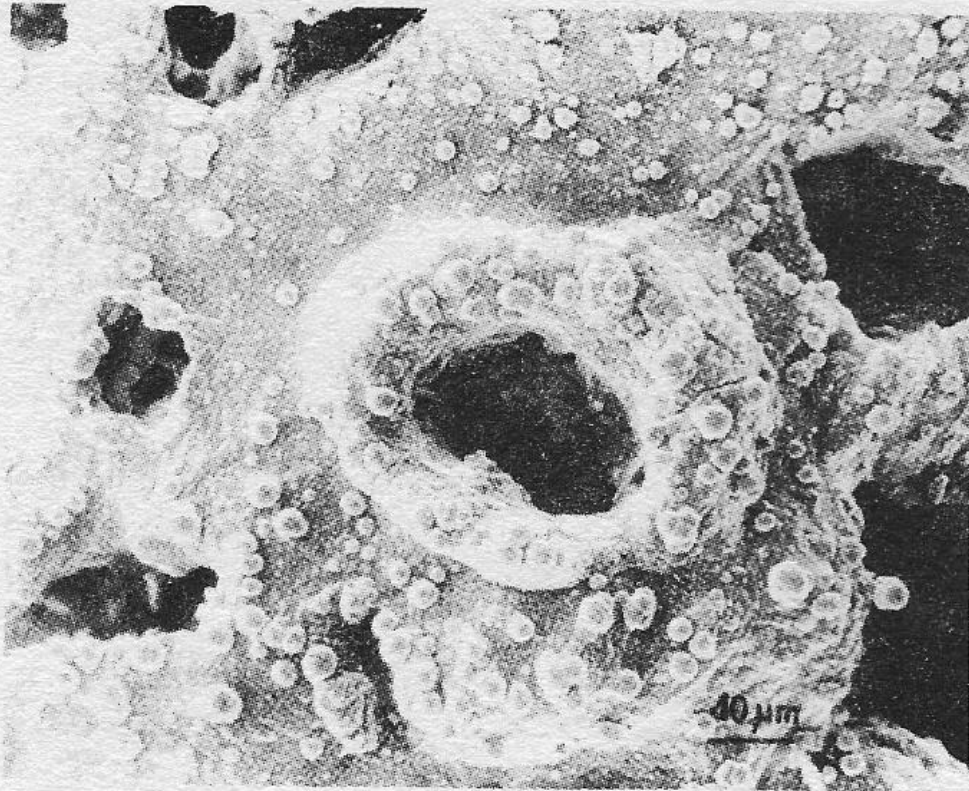
Abb.5: Mit kristallinem Feldoxid markierte defektbehaftete Bereiche im Inneren von Ta-Oxidelektroden nach der Formierung



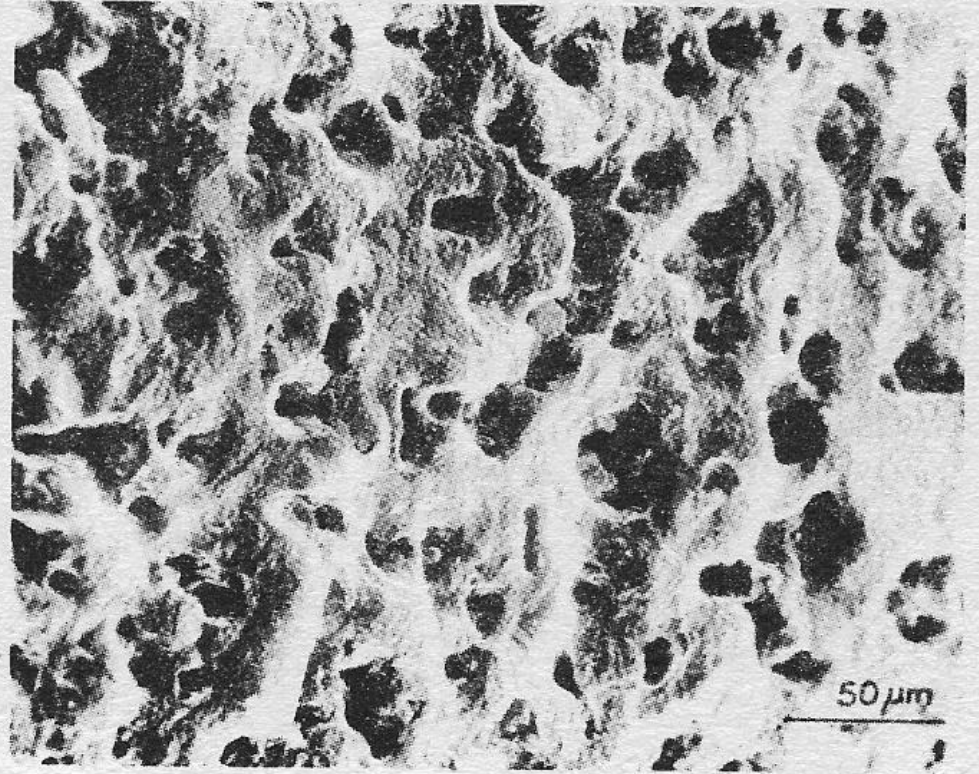
a) Defektdekoration nach der Formierung

b) Defektdekoration nach dem Entfernen des MnO_2

Abb. 6: Defektdekoration nach verschiedenen Herstellungsstufen



a)



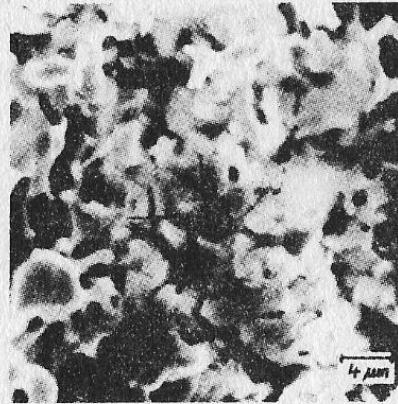
b)

Abb.7: Krater im äußeren
MnO₂-Belag

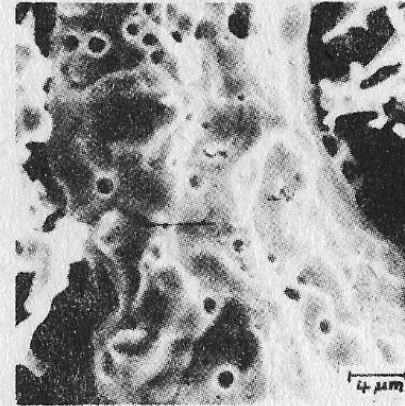
70 a

kieren, was als Beweis für den negativen Einfluß von Kratern im Katodenbelag auf die Bauelementezuverlässigkeit aufzufassen ist.

Eine detaillierte Analyse zeigt, daß die dekorierende Manganoxid-Restbeschichtung einige charakteristische morphologische Merkmale aufweist, die möglicherweise Hinweise auf den Selbstheilmechanismus bei unterschiedlichen Defektursachen geben könnten. Typisch sind die in Abb. 8 gezeigten beiden Varianten.



a) dicke, rissige Rest-
beschichtung



b) dünne, poröse Rest-
beschichtung

Abb. 8: Varianten der Manganoxid-Restbeschichtung

Die genauen Wirkungsbedingungen zur Ausbildung dieser Restbeschichtungen sind noch unklar und bedürfen der weiteren Untersuchung. Es ist daran gedacht, ausgehend von Modelluntersuchungen in /10/, wonach das Volumen der Manganoxid-Restbeschichtung als einem Produkt der selbstheilenden Festkörperreaktion bereits in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund abgeschätzt werden konnte und unter Einsatz von strukturdiagnostischen Methoden die quantitative Analyse fortzusetzen. Dabei geht es vor allem um vergleichende Untersuchungen an praktischen Ausfallbauelementen und Modelldefekten in planaren Dünnschichtkondensatoren.

Literatur:

- /1/ Pringle, J. P. S., JES 120 (1973) 1184
- /2/ Taubeneck, U., Ingenieurpraktikumsbericht, VEB KKWH/THK, 1983
- /3/ Langer, H.-D., Festkörperelektrolytkondensatoren, Akademie-Verlag, Berlin, 1982
- /4/ Tierman, M., Proc. of the ECC 33 (1983) 157
Millard, R.J.
- /5/ Jackson, N.F., Jour. Appl. Elektrochem. 3 (1973) 91
- /6/ Klein, G.P., JES 113 (1966) 348
- /7/ Holland, H.W., Technical Data, F-2695, Union Carbide Corp.
- /8/ Brettle, J., Electrocomp. Sci. Techn. 3 (1976) 233
Jackson, N.F.
- /9/ Goudswaard, B., Electrocomp. Sci. Techn. 3 (1976) 171
Driesens, F.J.J.
- /10/ Köhler, V., Dissertation A, TH Karl-Marx-Stadt, eingereicht 1985
- /11/ Langer, H.-D., Berichtsband Tagung Elektronenmikroskopie
Edelmann, J. 1981, S. 392

Danksegung: Herrn Dr. H. Podlesak, VEB EB Teltow, sei für die Anfertigung der Abb. 4 und 8 gedankt.