

Kontinuumsmodell der anodischen Oxidation poröser Anoden für Festelektrolytkondensatoren

H.-D. Langer

Forschungsbericht, TU Karl-Marx-Stadt (Chemnitz), 1982, unveröffentlicht

1. Einführung

An der TU Karl-Marx-Stadt, Sektion Physik/Elektronische Bauelemente liegen langjährige Erfahrungen zur komplexen Bauelemente- und Prozeßsimulation von Elektrolytkondensatoren vor, die in Zusammenarbeit mit der Sektion Mathematik sowie dem VEB Kombinat Keramische Werke Hermsdorf als Anodenhersteller und dem VEB Kondensatorenwerk Freiberg als Bauelemente-Finalproduzent ständig im theoretischen Bereich vertieft und experimentell überprüft bzw. praktisch verifiziert werden.

Der vorliegende Beitrag beschäftigt sich mit Aspekten eines Modells zum rechnergestützten Design von Anoden und zur rechnergestützten Prozeßsteuerung der Fertigung von Tantal-Festelektrolytkondensatoren. Anodendesign und anodische Oxydation (Formierung) sind zwar nur Teilschritte im Gesamtprozeß, doch haben gerade diese Simulationselemente fundamentale Bedeutung für die Zielparameter der Kondensatorfunktion sowie die Bauelemente-Zuverlässigkeit.

2. Modellierungsaspekte

- Anlagen- und Prozeßspezifika

Die Katodenkonstruktion sowie die Anordnung, Größe, Form und Porengeometrie der Sinterkörper als Anode im Formierbad haben großen Einfluß auf die Verteilung der elektrischen Feldstärke. Man kann drei Feldverteilungssysteme unterscheiden:

- a) Feldverteilung im Gitterverband (Formiercharge) unter Berücksichtigung von Rand- und Eckpositionen,
- b) Feldverteilung am Sinterkörper mit Besonderheiten an Kanten und Ecken,
- c) Feldverteilung im Sinterkörper mit seiner spezifischen Porenstruktur.

Stellvertretend für die daraus resultierenden raumzeitlichen Stromstärke- und Stromdichteverteilungen sollen eigene experimentelle Ergebnisse zum Fall a) dienen. Bild 3 zeigt die in einem Gitterverband markierten Sinterkörperpositionen. Bei Formierung im potentiostatischen Bereich wird ein sehr unterschiedliches Zeitverhalten des Formierstromes I der Einzelsinterkörper fest-

gestellt (Bild 4), was letztlich beträchtliche Auswirkungen auf die Kondensatoreigenschaften hat. Ergebnisse von solchen Stromstärke- (Stromsondenverfahren) und ergänzenden Feldstärkemessungen (Potentialsondenverfahren) sind miteinander eindeutig korreliert.

- Phänomene der Oxydation

Bei der Wahl des Modells der anodischen Oxydation des Sinterkörperinneren ist der Ausgangszustand der Ventilmetalloberfläche in den Poren von großer Bedeutung. Man hat grundsätzlich zu Beginn der Formierung zu unterscheiden:

- a) reine Metalloberfläche
- b) oxidbelegte Oberfläche (Luftoxid),
- c) nicht mit Elektrolyt benetzte Porenoberfläche (z. B. hydrophober Fall bei wässrigen Elektrolyten),
- d) mit Elektrolyt benetzte Porenoberfläche (z. B. hydrophiler Fall bei wässrigen Elektrolyten).

Der Fall a) liegt allenfalls im Hochvakuum des Sinterofens vor. Praktische Anoden werden vor der Formierung an Luft gelagert und entsprechen dem Fall b). Inwieweit sich im Formierbad vor Einschalten des Formierstromes die Fälle c) oder d) einstellen, hängt von verschiedenen Einflußgrößen, z. B. der Prozeßreinheit und -hygiene ab. In einem "sauber geführten" Prozeß ist der Sinterkörper jedoch im wesentlichen benetzt bzw. durchimprägniert (Fall c), während für partielle Porenbereiche mit geringer Volumenausdehnung noch der Fall d) zutrifft, was zu dem bekannten Leopardeneffekt im Anfangsstadium der Formierung führt.

Die in /4/ diskutierte Benetzungshypothese ist unter diesen Bedingungen von untergeordneter Bedeutung.

Wichtig für das Modell ist daher die Abschirmhypothese/4/, wonach das elektrische Feld zu Beginn der Formierung nur teilweise in den durch die Fälle b) und d) charakterisierten Sinterkörper eindringt. In /6/ wird die "Eindringtiefe" L zu

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

a Konstante

d_0 Dicke der Luftoxidschicht

s spezifische Porenoberfläche

angegeben.

- Probleme des Kontinuumscharakters

- a) Der Sinterkörper ist ein binäres Komposit, bestehend aus dem Ventilmetallskelett und dem offenen Porenraum.
- b) Beide "Phasen" bilden ein Durchdringungsgefüge mit annähernd gleichen Volumenanteilen von Matrix und Einschluß.
(Geschlossene Poren sind im Kondensator elektrisch inaktiv. Ihr Anteil an der Gesamtporosität ist ohnehin klein. Sie werden daher vernachlässigt.)
- c) Auch die Formfaktoren der Ventilmetallphase und der "Porenphase" sind im allgemeinen miteinander korreliert.
- d) Man kennt in der Praxis hochkapazitive Ventilmetallpulver sowohl mit überwiegend isotropem (Bild 1a) als auch mit hoch anisotropem Charakter (Bild 1b), was sich in der Struktur des Sinterkörpergefüges widerspiegelt.
- e) Stark anisotrope Pulver führen infolge des Preßvorganges meist zu einer partiellen Teilchenausrichtung mit der "großen Halbachse" senkrecht zur Preßrichtung.
- f) Generell findet man im praktischen Sinterkörper infolge von Schütt- und Preßeinflüssen sowie Teilchengrößeneffekten (einschließlich Preßhilfsmittelteilchen) beachtliche Strukturinhomogenitäten, d. h. die Porosität p und die spezifische Oberfläche s sind ortsabhängig (s. Bild 2).
- g) Eine gewisse, teilweise extreme Anisotropie trägt der Anodenschlußdraht als Bestandteil des Ventilmetallskeletts ein (z. B. die unvermeidliche Längspore zwischen Drahtmantel und Pulverskelett).

Wesentlich im Hinblick auf die Anwendung von Kontinuumstheorien ist die Tatsache, daß ein binäres Gefüge existiert und somit der Kontinuumscharakter nur dann zutrifft, wenn das für die Komposit-eigenschaftsbestimmung gewählte Volumenelement V_m die Bedingung $R_p^3 \ll V_m \ll V$ erfüllt, wobei R_p den mittleren Porenradius und V das Sinterkörpervolumen bedeutet. Mit anderen Worten:

Alle Größen sind als Mittelwerte über ein hinreichend großes Volumen der diskreten Struktur aufzufassen.

Ausgehend von der Formel von Slatery /2/

$$\frac{\partial}{\partial t} \circ \langle G \rangle = \left\langle \frac{\partial}{\partial t} \circ G \right\rangle - \frac{1}{V_m} \int_{A_i} G \circ d\vec{A} \quad , \quad (2)$$

\vec{A} Flächenvektor

die den tatsächlichen Zusammenhang zwischen Ableitungen der gemittelten Größen und den Mittelwerten von mikroskopischen Ableitungen herstellt (G ist eine beliebige skalare bzw. vektorielle Systemgröße), konnte in /3/ gezeigt werden, daß dies insbesondere für das gewählte Formiermodell zutrifft.

In (2) ist die Integration im 2. Term auf der rechten Seite über die gesamte innere Oberfläche A_i (Porenwände) im Mittelungsvolumen V_m zu erstrecken.

(Bei der 3D-Simulation des Kleinsignalverhaltens von Festelektrolytkondensatoren z. B. in /4/ und /5/ wurde stillschweigend ebenfalls von der Gültigkeit des Kontinuumsmodells ausgegangen, was die gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment rechtfertigte.)

3. Kontinuumsmodell der Sinterkörper-Formierung

Bei Zylindersymmetrie gelte das in Bild 5 gewählte Koordinatensystem mit den entsprechenden geometrischen Parametern. Bei bekannter Luftoxiddicke d_0 gilt für die orts- und zeitabhängige Oxiddicke die Anfangsbedingung

$$d(r, 0) = d_0 . \quad (3)$$

Design- und Prozeßparameter sind die spezifische Oberfläche s der Oxidelektrode, die effektive elektrische Leitfähigkeit κ des Elektrolyten in den Poren sowie die Formiertemperatur T , von der κ und andere Kennwerte des Modells abhängen.

Die Dichte des Ionenstromes j_{Ox} im Oxid (und damit der Leitungsmechanismus) ist bekannt, z. B. /7/

$$j_{Ox} = j_0 \exp \left[\frac{f(E)}{k T} \right] . \quad (4)$$

k Boltzmann-Konstante

j_0 und $f(E)$ enthalten mikroskopische Parameter sowie die elektrische Feldstärke E mit

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

Für die Stromdichte j_E im Elektrolyt gilt

$$\vec{j}_E = -\kappa \text{grad } U . \quad (6)$$

Das Ta-Skelett ist gegenüber der im äußeren Elektrolytbad zylindersymmetrisch angeordneten Katode positiv geschaltet, wobei die Zylinderoberfläche der Oxidelektrode sowie die gesamte äußere und innere Oberfläche des Metallgerüsts Äquipotentialflächen sind. Mit Hilfe des Formierstromes I_F sowie (6) und (5) erhält man eine Kontinuitätsgleichung in Integralform:

$$I_F = - \oint_A \vec{dA} \cdot \vec{j}_E = \iiint_V s j_{Ox} dV. \quad (7)$$

Integriert wird über die gesamte Oberfläche A der Oxidelektrode bzw. über das gesamte Sinterkörpervolumen V.

Die Kinetik des Wachstums der Oxidschicht erfolgt nach dem Faradayschen Gesetz

$$\frac{\partial d}{\partial t} = f j_{Ox} \quad (8)$$

f Konstante

In differentieller Form folgt aus (7) beispielsweise unter den vereinfachenden Annahmen

- $f(E) = BE$ (B Konstante),
- Vernachlässigung der H-Abhängigkeit (s. Bild 5),
d. h. $H \gg R$,

unter Verwendung von (4) und (6) die partielle Differentialgleichung

$$\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial U}{\partial r} = \frac{s}{\alpha e} j_0 \exp \left(B \frac{U}{d} \right), \quad (9)$$

die mit (3) und (8) ein System bildet, für das man z. B. folgende Randbedingungen (gemäß (7) bzw. aus Symmetriegründen)

$$\frac{\partial}{\partial r} U(R, t) = \frac{1}{2 \pi R H \alpha e} \quad (10)$$

$$\frac{\partial}{\partial r} U(r_0, t) = 0 \quad (11)$$

wählt.

Die Schichtdickenverteilung läßt sich bei bekanntem U aus (5) bestimmen, wenn man für E z. B. eine konstante Formierfeldstärke $E_F = 6 \cdot 10^6 \text{ Vcm}^{-1}$ ansetzt.

4. Zu den Zielgrößen und Ergebnissen der Modellierung

Die Simulation der anodischen Oxydation (Formierung) erfolgte u. a. in folgenden Richtungen:

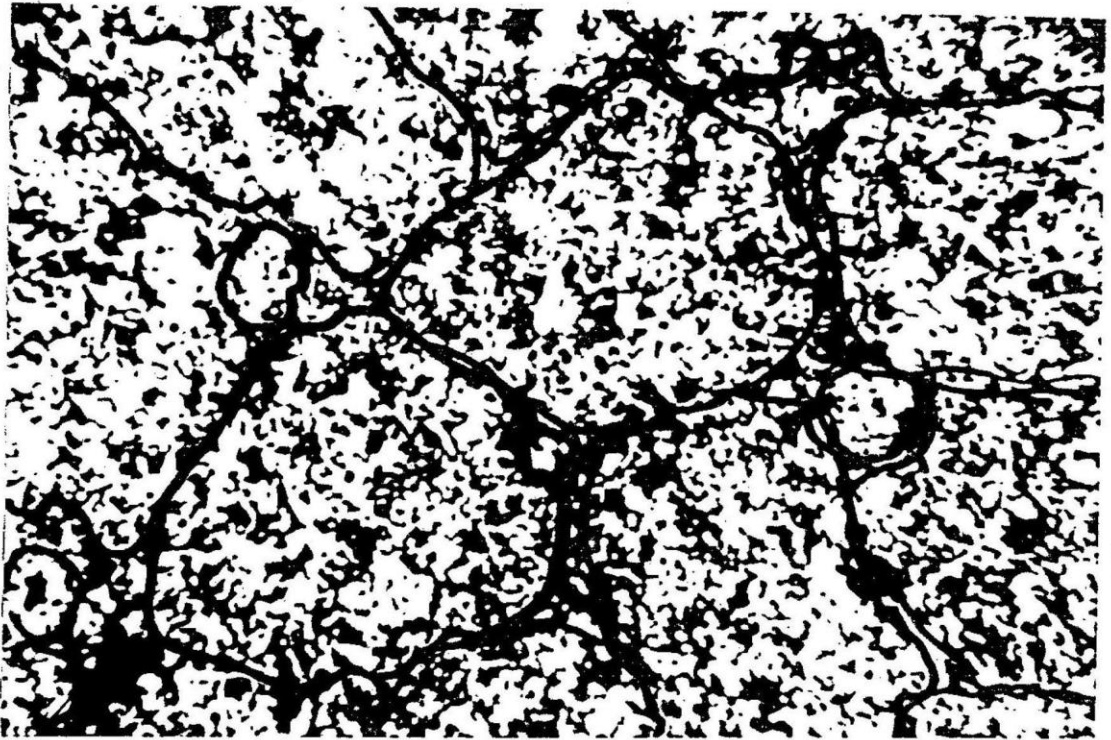
- a) Bestimmung der raumzeitlichen Potential- bzw. Schichtdickenverteilung in der Oxidelektrode,
- b) Trendaussagen zum Einfluß von Verfahrensparametern auf den Formierprozeß am Gitter und am bzw. im Sinterkörper,
- c) Voraussage der Strom-Spannungs-Kinetik im galvano- und im potentiostatischen Bereich sowie Voraussage der Kapazität der Oxidelektrode bei Vorgabe der wichtigsten Prozeßparameter,
- d) Unterstützung des Anodendesign (Lösung der inversen Aufgabe, z. B. Berechnung des optimalen s),
- e) Abschätzung von statischen Kondensatorkennwerten (z. B. Reststrom, Durchschlagsspannung),
- f) Defektanalyse.

Die theoretische Analyse - die durch experimentelle Untersuchungen gestützt wurde - ist analytisch exakt (Anfangspotentialverteilung) und näherungsweise sowie numerisch unter Einsatz von Groß- und Kleinrechentchnik durchgeführt worden. Die entsprechenden Ergebnisse sind zufriedenstellend. An der weiteren Modellverbesserung und Experimentverfeinerung wird gearbeitet.

5. Literatur

- | | |
|---------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| /1/ U. Bröhl, H.-D. Langer,
H.-U. Döring | Schichtdickenmessung anodischer Ventilmetalldielektrika mittels spektralempfindlicher Festkörpersensoren, Votr., 5. Tagung Kondensatoren, Karl-Marx-Stadt (1989) |
| /2/ J. C. Slattery | Momentum, Energy and Mass Transfer in Continua, Mc Graw-Hill Book Co., New York (1972) |
| /3/ J. Richter, H.-D. Langer | Berichtsband, 6. Zentrale Physik-Studentenkonferenz, Rostock (1982) |
| /4/ H.-D. Langer | Festkörperelektrolytkondensatoren, Akademie-Verlag, Berlin (1982) |

Bild 1: Teilchenstruktur in praktischen Sinterkörpern

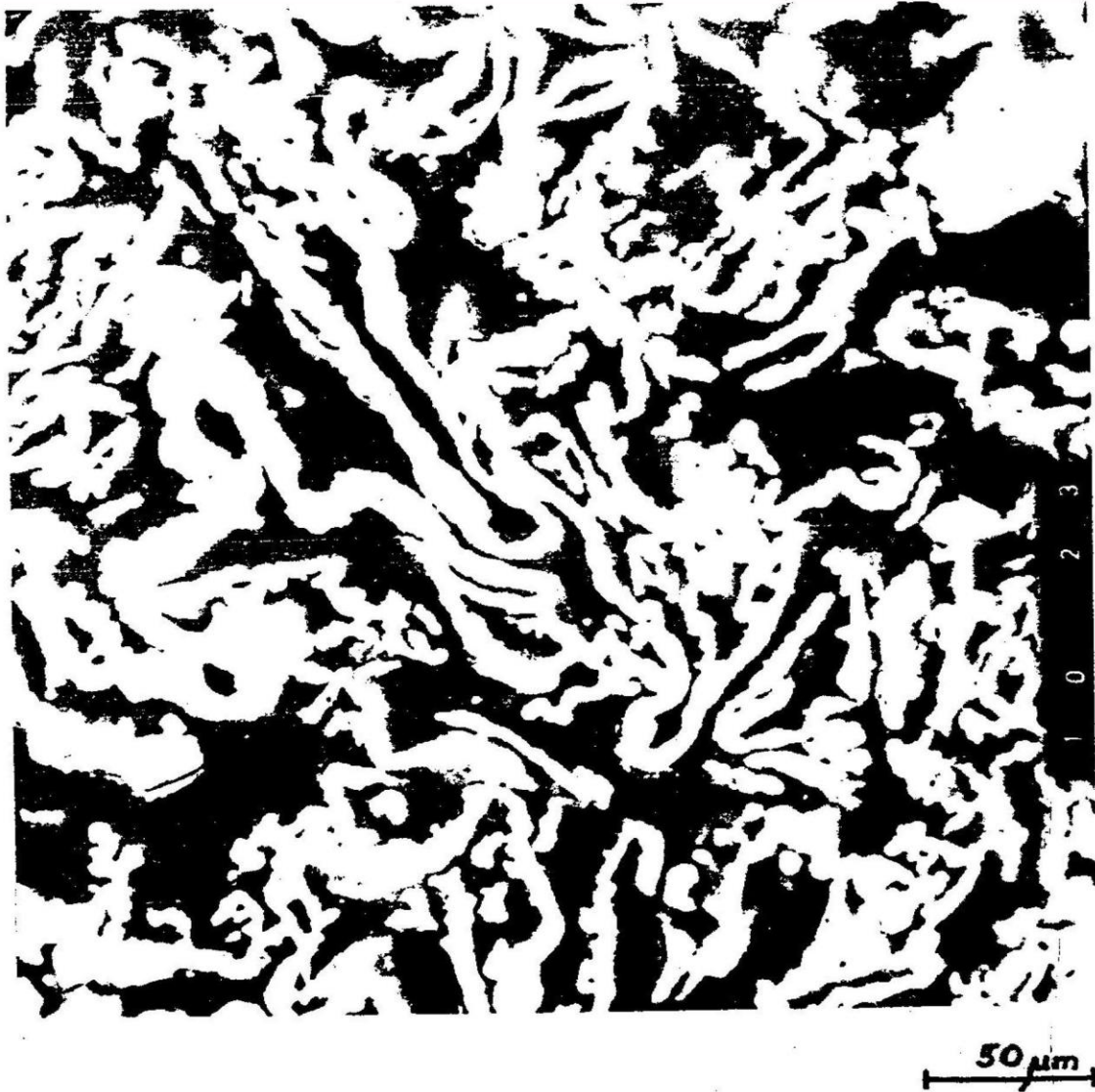


50 μm

- a) Beispiel für isotrope Teilchen im agglomerierten Gefüge (lichtmikroskopische Aufnahme; Teilchengröße der Grundbausteine: 2 - 4 μm ; Teilchengröße der Agglomerate: 30 - 60 μm)

Hinweis: Agglomeratgrenzen nachgezogen

Bild 1: Teilchenstruktur in praktischen Sinterkörpern



b) Beispiel für anisotrope Teilchen
(rasterelektronenmikroskopische Aufnahme; Teilchen-
dicke: 0,5 - 2 μm ; Teilchenlänge: 10 - 100 μm)

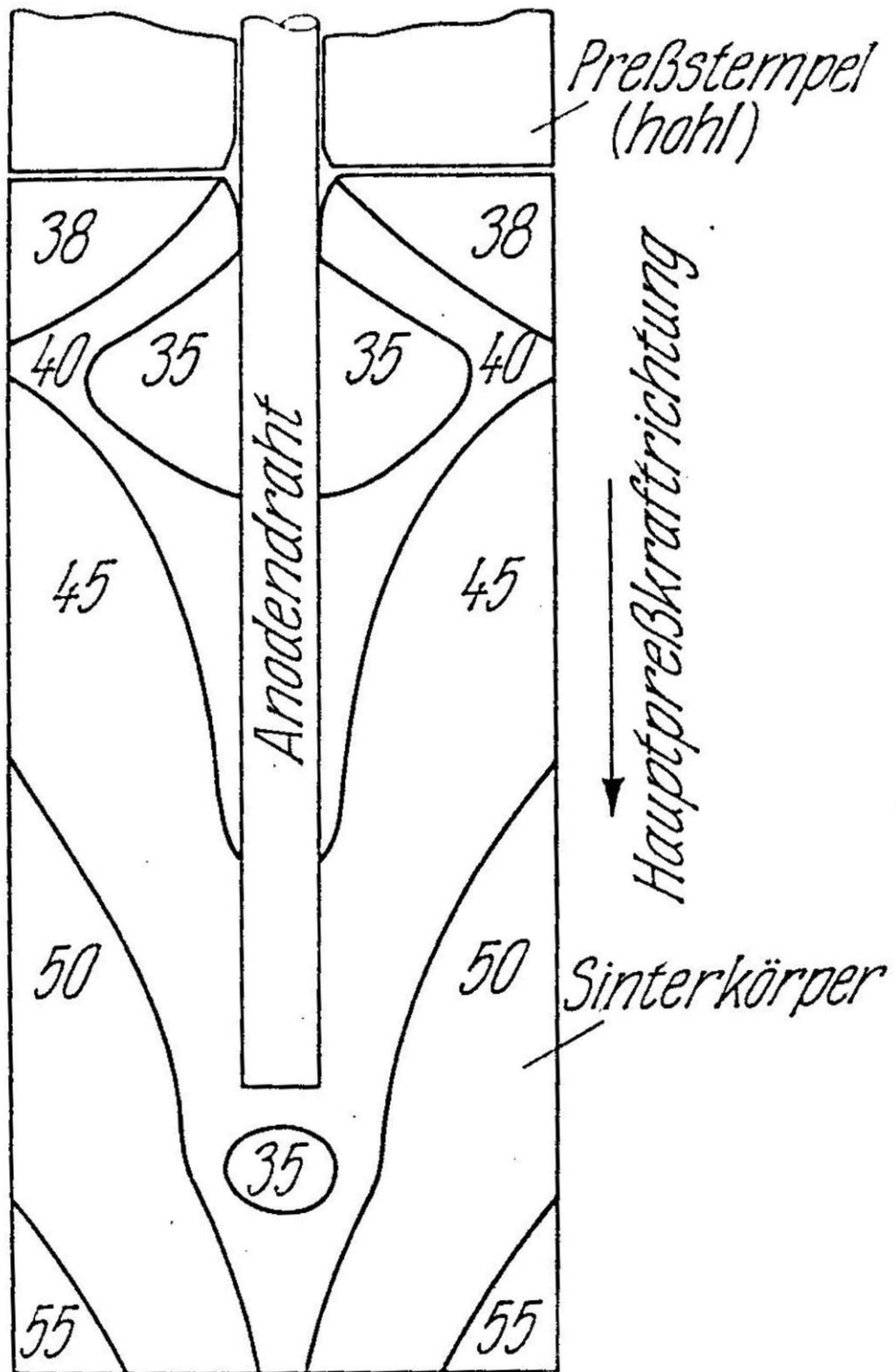


Bild 2: Isolinen der Porosität (in %) eines großen Ta-Sinterkörpers

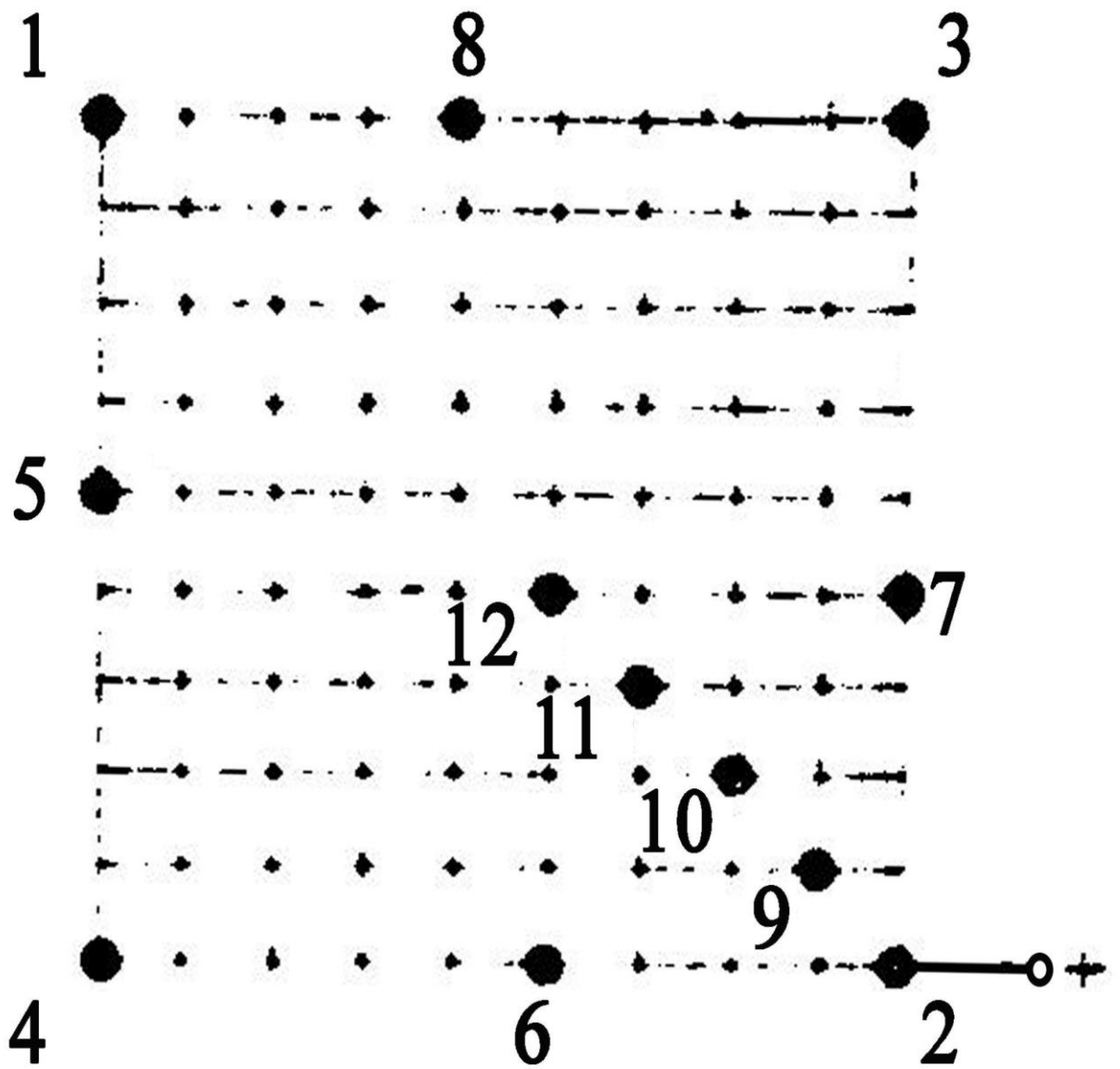


Bild 3: Gitterverband im Formierbad mit Anodensonden

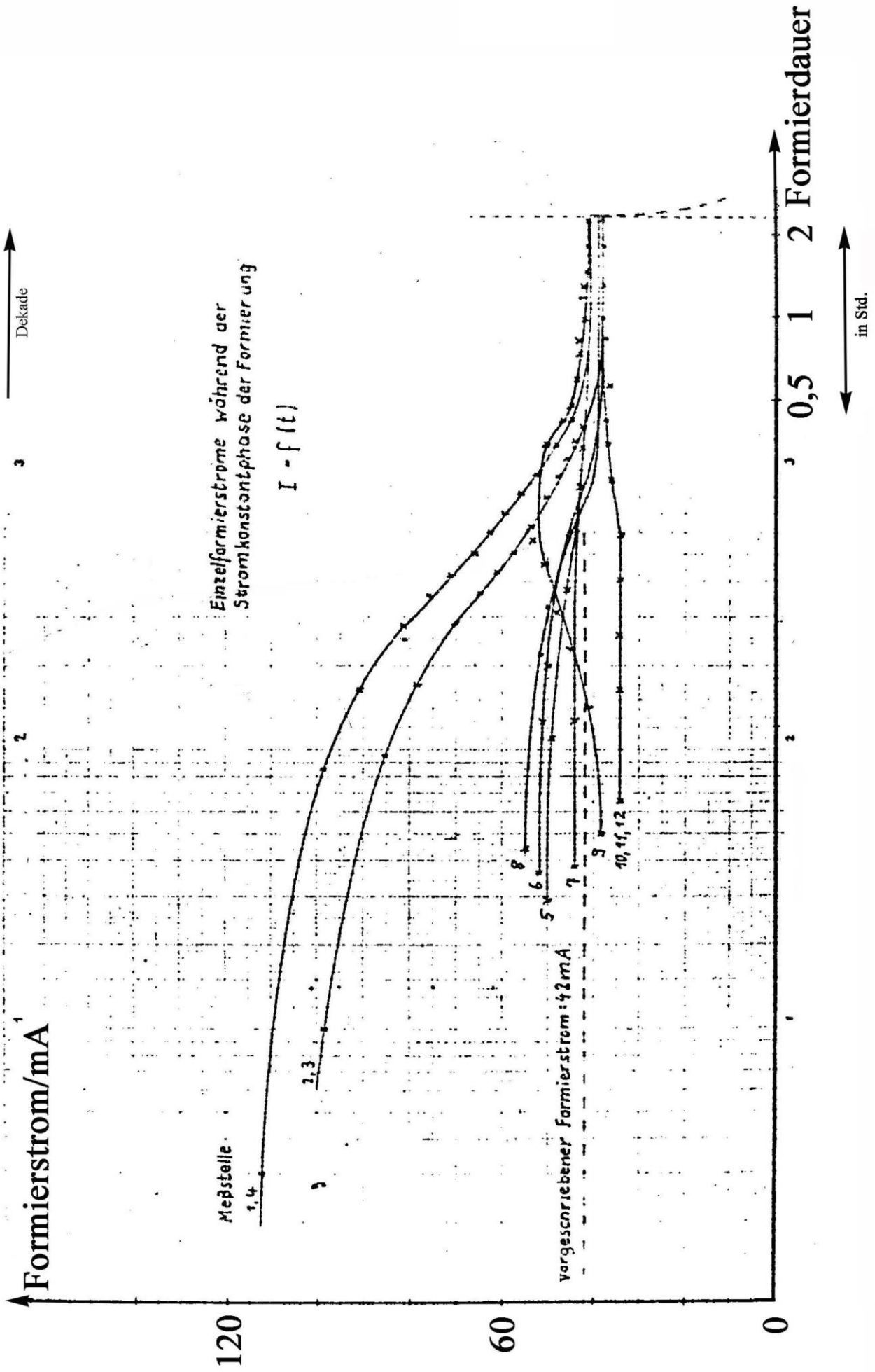


Bild 4: Zeitverhalten des Formierstromes der in Bild 3 markierten Sinterkörper in einer Formiercharge

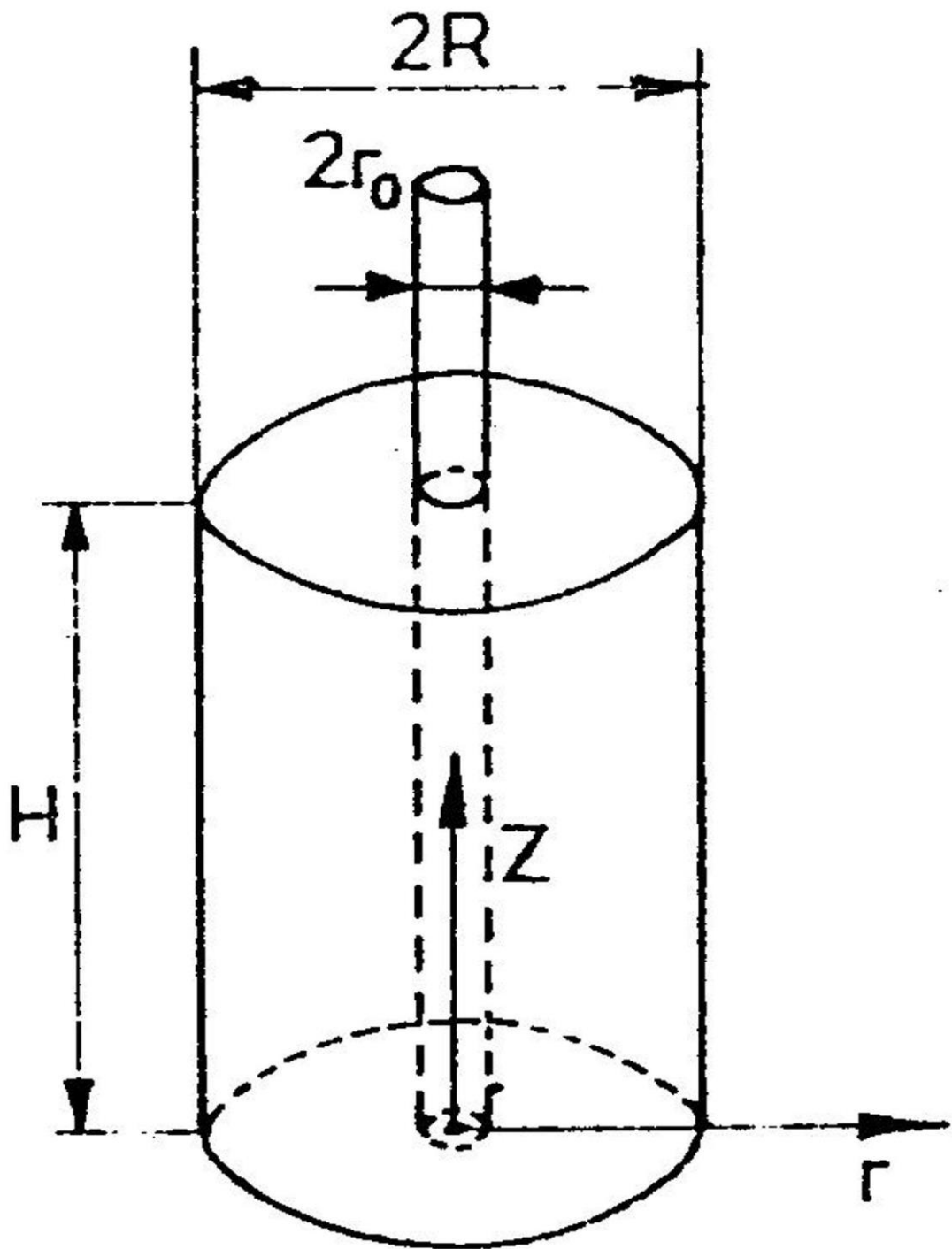


Bild 5: Koordinatensystem und Geometrie einer Modellanode