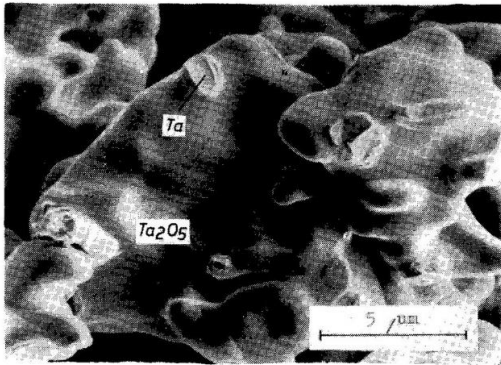


BERICHTSBAND
zur
2. FACHTAGUNG
„Roh- und Werkstoffe für Kondensatoren“



22. bis 24. März 1983
Karl-Marx-Stadt

Das Titelbild zeigt anhand einer rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme die Struktur einer porösen Ta-Oxidelektrode für Tantal-Elektrolytkondensatoren. Sie wird durch Sintern eines aus Ta-Pulver gepreßten Formkörpers und anschließende anodische Oxydation hergestellt.

VEB Kombinat Elektronische Bauelemente Teltow
Arbeitsausschuß Kondensatoren der Kammer der Technik

VERÖFFENTLICHUNGEN
zur
2. TAGUNG
„Roh- und Werkstoffe für Kondensatoren“

22. bis 24. 3. 1983

Herausgegeben von
Doz. Dr. sc. nat. H.-D. Langer
Technische Hochschule Karl-Marx-Stadt
Sektion Physik/Elektronische Bauelemente

REM-UNTERSUCHUNGEN AN PORÖSEN ANODEN FÜR TA-KONDENSATOREN

Dipl.-Ing. G. Zinke
VEB Forschungszentrum Elektronik Teltow

Dr. sc. nat. H.-D. Langer
Technische Hochschule Karl-Marx-Stadt

-Ing. O. Bittner, Ing. W. Gentsch
VEB Keramische Werke Hermedorf

1. Einleitung

Zur Realisierung einer hohen spezifischen Kapazität von Elektrolytkondensatoren verwendet man im wesentlichen entweder geätzte Folien oder poröse Sinterkörper als Elektroden.

Es geht in diesem Beitrag um eine Charakterisierung von Tantal-sinterkörpern, die als Anodenelektrode in Ta-Festelektrolytkondensatoren eingesetzt werden, mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskopes und metallografischer Untersuchungen. Dabei stehen technologische Aspekte im Vordergrund.

2. Prinzipielle Anforderungen an die poröse Elektrode

Jede Inhomogenität im porösen Metallgerüst bedeutet eine Einbuße an nutzbarer Kapazität pro Volumen. Obgleich im Sinne anderer elektrischer Eigenschaften damit nicht immer optimale Werte zu erzielen sind, gehen auch neuere Entwicklungen von der Homogenitätsforderung aus (gleichmäßige räumliche Eigenschaftsverteilung). Sie läßt sich in folgende wichtige Teilforderungen, die natürlich nicht voneinander unabhängig sind, aufspalten:

- a) homogener Oberflächenzustand der inneren und äußeren Oberfläche,
- b) homogene Porosität,
- c) homogene spezifische Oberfläche,
- d) homogene Porenabmessungen.

Trotz der teilweisen Gegenläufigkeit der Forderungen muß man einen technologisch vertretbaren Kompromiß finden.

Der Oberflächenzustand - bestimmt durch Realstruktur, Reinheitsgrad, Mikrorauigkeit und chemische Natur - wirkt sich vor allem auf das Formierverhalten, bei dem es um die Ausbildung eines hinsichtlich seiner Elektronen- und Ionenstruktur wohl definierten Oxiddielektrikums durch anodische Oxydation geht, und das Benetzungsverhalten aus, das für ver-

schiedene Imprägnierprozesse im technologischen Ablauf grundlegende Bedeutung hat. Ein hoher Materialausnutzungsgrad (verfügbare spezifische Oberfläche pro Metallmasse) wird erreicht, wenn der Anteil der geschlossenen Porosität in der praktischen Elektrode vernachlässigbar klein ist gegenüber der offenen, da nur über die offenen Poren des vernetzten Porengefüges die entsprechende Festkörperoberfläche erreichbar ist.

Man hat beim gegenwärtigen Stand der Technik von sphäroidisierten Metallteilchen im porösen Anodenfestkörper auszugehen, da sowohl die Pulverherstellung als auch der Sinterprozeß die Entstehung dieser Teilchengrundstruktur fördern. Dieses Phänomen steht in Konkurrenz zur erwünschten Poren-Sphäroidisierung. Aus der Sicht einer gleichmäßigen und vollständigen Imprägnierung mit Flüssigkeiten ist ein kreisförmiger Porenquerschnitt zu fordern, um die ungestörte Meniskusbildung zu gewährleisten. Des weiteren können schwankende Durchmesser in Porenlängsrichtung zur Folge haben, daß der Meniskus in der Umgebung von Engstellen festgehalten wird.

Ein spezielles Problem der Elektrolytkondensatoren ist ein gewisser technologisch unvermeidlicher physikalisch-chemischer Unterschied zwischen der äußeren und inneren Oberfläche der porösen Elektrode. Dies bedarf gesonderter Optimierungsmaßnahmen, wenn nicht Ausbeute- und Zuverlässigkeitseinbußen zugelassen werden sollen.

3. Technologische Einflußfaktoren

In allen Stufen der technologischen Verarbeitung kommt es auf eine sorgfältige Parameterkontrolle mit möglichst automatischer Prozeßsteuerung an, um eine hohe Qualität der Produkte zu garantieren. Moderne Technologien bedienen sich zunehmend der Qualitätsbewertung anhand von Testmustern und der Qualitätssicherung durch Selektion.

Einige grundsätzliche Einflußfaktoren der wichtigsten Herstellungsschritte bis zur fertigen porösen Anode sind nachfolgend zu nennen.

3.1. Pulveraufbereitung

Man hat insbesondere folgende Faktoren zu beachten:

Pulverzustand:

geometrische Struktur, Kornfraktionen, Grad der Voragglomeration, Anteil agglomerierter/Kompaktteilchen; chemischer Zustand, adsorbierte Gase, Fremdschichten (u.a. abhängig von Lager- und Transportbedingungen); Fließverhalten, Neigung zum Zusammenballen, Schüttdichte

Preßhilfsmittel:

Teilchenart und -form bzw. chemischer Zustand (einschließlich Lösungsmittel und gelöstem Preßhilfsmittel) bei festem bzw. flüssigem Ausgangszustand der Pulverbeimengung; spezifische Dichte

Pulver-Preßhilfsmittel-Gemisch:

Volumenanteile bzw. Konzentrationen der Gemischkomponenten, spezifische Gemischdichte; Art der Preßhilfsmittelzuführung, Bedingungen bei der Homogenisierung des Gemisches (Art, Dauer, Temperatur, Umgebungsatmosphäre, Behälterarmaturen, mechanische Belastung beim Homogenisieren); Lagerbedingungen nach dem Homogenisieren

3.2. Preßtechnologie

Das homogenisierte Gemisch aus strukturierten Metallteilchen und Preßhilfsmittel (vorzugsweise organische Substanzen) wird durch Schütten im allgemeinen gemeinsam mit einem Metalldraht, der später als Anodenanschlußdraht dient, in eine die äußere Anodengeometrie bestimmende Preßform gebracht und mit Hilfe von Preßstempeln um ca. 200-300 % verdichtet. Inhomogenitäten der Schütt- und Preßdichte und teilweise auch Verunreinigungen, insbesondere Rückstände des Preßhilfsmittels und der Preßwerkzeuge, reproduzieren sich im Sinterkörper.

Wichtige Parameter sind:

Preßwerkzeug:

Werkzeugmaterial, Konstruktion (zylindrische, prismatische, spezielle Geometrien, Kantenabrundung, Stempelballigkeit, Toleranzen), Oberflächenzustand (Aufrauung, Riefigkeit, Reinheit, Art der Bearbeitung, Verschleißzustand), Preßrichtung, Handhabbarkeit

Preßmaschine:

Parametersteuerbarkeit, Druckregime, Arbeits- und Preßgeschwindigkeit, Ausstoßcharakteristik, Verschleißverhalten, Konstruktion (Toleranzen, Schwingungsstabilität, Zuführprinzip für Pulver und Draht); Parameter der Preßaktivierung (Temperatur, Vibroaktivierung, Umgebungsatmosphäre)

Der Preßdruck erzeugt

- a) Reibungsenergie der Teilchen untereinander,
- b) Energie der Teilchendeformation,
- c) Verlustenergie infolge Reibung des Pulverbettes an den Preßformwänden und am Anodendraht

Ein axial zugeführter Druck p_{II} überträgt sich zu einem Anteil p_I auf die senkrecht angeordneten Begrenzungen des Pulverbettes. Die Wandreibung bestimmt maßgeblich die Verdich-

tungskinetik und rückwirkend die Eigenschaften des Preßkörpers. Ohne Preßhilfsmittel werden 50 bis 90 % der Preßenergie durch Wandreibung aufgebracht. Der Zusatz kann diesen Anteil auf 30 bis 45 % reduzieren.

Bestimmend sind somit solche Größen wie

- der Reibungskoeffizient
- die Berührungsintensität (Kontaktfläche, Verhakung bzw. Verschweißung),
- Höhe der Pulverschüttung in der Preßform,
- Preßformabmessungen (z.B. Durchmesser D, Höhe H)
- Wanddruckkoeffizient k ($\frac{p_I}{p_{II}}$).

In /1/ wird die quantitative Beziehung

$$p(z) = p_0 \exp\left(\frac{-4z}{D} \eta k\right) \quad (1)$$

η - Wandreibungskoeffizient

p_0 - Druck auf Stirnfläche

zwischen Ort (vgl. Bild 1) und Druck im Pulverbett genannt. Dieser Ausdruck ist anwendbar für Abschätzungen im stationären Verdichtungsregime bzw. für den Verdichtungsendzustand.

3.3. Sintertechnologie

Im Sinterprozeß sind die thermischen Reaktionen beim Preßhilfsmittel-Austritt (250° bis 600°C) sowie in der Aufheiz- und Abkühlphase ebenso wichtig wie das Hauptsintern im Maximaltemperaturbereich (1600°C bis 2000°C).

Die zeitlichen Temperaturänderungen im porösen Körper müssen beim Aufheizen (t=60 min zum Erreichen der Maximaltemperatur) bzw. Abkühlen (120 min Vakuum und 120 min Schutzgas) der Reaktionskinetik angepaßt sein, um bei guter Vernetzung einen hohen Materialausnutzungsgrad bzw. von Rissen und Abbröckelungen freie Elektroden zu erhalten.

Die lineare Schrumpfung beträgt bis 10 % und ist bei der Toleranzfestlegung exakt zu berücksichtigen.

Gegenläufige Optimalitätskriterien von entscheidender Bedeutung für die Bauelementefunktion und den Materialausnutzungsgrad sind:

- der Grad der Restverunreinigungen in der Elektrode nach dem Sintern (Verunreinigungen wie Kohlenstoff bei einem Anteil von wenigen ppm bestimmen bereits maßgeblich den Reststrom und die Isolationsfestigkeit, die bei Ta-Festelektrolytkondensatoren das entscheidende Zuverlässigkeitskriterium ist.), geringe Restverunreinigungen verlangen beim Sintern hohe Temperaturen, lange Sinterzeiten und geringe Drücke,

- die Minimierung des Verlustes an spezifischer offener Oberfläche im Sinterkörper im Vergleich zum Pulver (Der Oberflächenverlust bewegt sich immerhin im Bereich von 50 bis 75 %). Hohe Ausnutzungsgrade der Pulver verlangen niedere Sintertemperaturen und geringe Sinterzeiten. Zu den wichtigsten Einflußfaktoren zählen:

Aktivität, chemischer Zustand und metallischer Vernetzungsgrad des Metallgerüsts im Vorsinterzustand; Deckschicht- und Gasgehalt, Rückstände des Preßhilfsmittels im Vorsinterkörper; thermisches Ausdehnungsverhalten und spezifische Dichte des Vorsinterkörpers; Sinterbedingungen (Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit, Sinterzeit, Ofenatmosphäre, und deren Strömungsverhältnisse, Restgas bzw. Schutzgaspartialdruck); Sinteranlage (Parametersteuerung, Automatisierungsgrad, Beschickungskapazität, Chargenstapelung, Heizprinzip, Konstruktionsmaterialien und Verunreinigungsrücktransport, Reinigungsmöglichkeiten, Kühlprinzip).

4. Experimentelle Untersuchungen

4.1. Sinterkinetik praktischer Ta-Sinterkörper

Die Zeit zur Einstellung eines bestimmten "Sintergrades" hängt bei gegebenem Sintermechanismus von den Teilchenabmessungen ab. Für kugelige Teilchen kann der Sintergrad quantitativ durch das Verhältnis x/R angegeben werden (x -Sinterhalsradius; R -Teilchenradius). /2/

Der Zusammenhang zwischen den Zeiten t_1 und t_2 , die für die Einstellung eines gleichen Sintergrades von Paaren kugelliger Teilchen erforderlich sind, wird in /3/ betrachtet. Die Radien unterscheiden sich voneinander um das k -fache:

$$R_2 = k R_1 \quad (\text{entsprechend } x_2 = k x_1) \quad (2)$$

Herring stellte das "Gesetz der Abmessungen" in seiner allgemeinen Form auf:

$$t_2 = k^\gamma \cdot t_1 \quad (3)$$

Dieses Gesetz stimmt mit der Abhängigkeit $x = f(t)$ überein. γ hängt vom Materialtransportmechanismus ab:

$$\begin{aligned} \gamma = 1 & \quad - \quad \text{viskoses Fließen} \\ \gamma = 3 & \quad - \quad \text{Volumendiffusion} \end{aligned}$$

Das Gesetz wurde für isotrope kristalline Körper erhalten. Es muß als idealisierte Näherung betrachtet werden. Dabei wird vorausgesetzt, daß die Kinetik des Sinterprozesses nur durch einen der Massentransportmechanismen bestimmt wird. Im Realfall sind zwei oder mehr Mechanismen bestimmend und die

Konstante verliert ihren klaren physikalischen Sinn. Die Einschränkungen wirken sich bei den durchgeführten Untersuchungen aus. Ausgewählte prismatische Sinterkörper wurden gebrochen. Mittels Rasterelektronenmikroskop wurden annähernd kugelförmige Teilchen, die über den Sinterhals zusammengewachsen sind (Hantelform), im gebrochenen Sinterkörper aufgesucht und ausgemessen (Bild 2). Die Sinteremperaturen betragen 1600 bis 2018°C und die Sinterzeiten 5 bis 30 min. 3 Ta-Pulversorten der spezifischen Ladung 2800 bis 8000 μCg^{-1} kamen dabei zum Einsatz. Es zeigte sich, daß der Sinterhalsradius x mit zunehmender Temperatur und Zeit wächst (von $x = 0,6/\mu\text{m}$ bis $x = 1,6/\mu\text{m}$).

Auch das Verhältnis Sinterhalsradius x zu Teilchenradius R nimmt mit Temperatur- und Zeiterhöhung zu (von $x/R = 0,33$ bis $x/R = 0,6$).

Ideal kugelförmige Teilchen wurden im Sinterkörper nicht gefunden (Bild 2). Zum anderen erschienen die ausgemessenen Sinterstrukturen auf dem Bildschirm in z-Richtung gekippt. Einzelne Abweichungen vom gesetzmäßigen Zusammenhang $x = f(T, t)$ und $x/R = f(T, t)$ konnten so erklärt werden. Weitere Untersuchungen zur Sinterkinetik, speziell zur Art und Anteil der Diffusionsmechanismen, mit dem Ziel, an praktischen Proben Aussagen zu gewinnen, sind notwendig. Die Kenntnis der realen Kinetik im System ließe Rückschlüsse auf die Optimierung der Sinterertechnologie zu. Dabei sind die Pulverherstellung, die Preßhilfsmittel und das Pressen einzubeziehen.

4.2. Äußere Sinterkörperstruktur - Oberflächenporosität

Wenn bei den unterschiedlichen Pulvern gleiche Gewichte zum Einsatz kommen, ergeben sich zwangsläufig teilweise keine brauchbaren Anoden, was auch auf die für die Praxis unzureichenden Oberflächen beim Pressen Auswirkung hat.

Bei der Betrachtung der Sinterkörperoberfläche fällt augenscheinlich auf, daß glatte - weniger poröse - glänzende (Bild 3) sowie rauhe - poröse - matte (Bild 4) Bereiche vorhanden sind (Bild 5).

Durch Preßformreibung sowie Übersinterung kann die Porosität in Bereichen der äußeren Sinterkörperoberfläche stark herabgesetzt werden. Dadurch ist die gleichmäßige Benetzung des Porenraumes mit Flüssigkeiten gefährdet.

Die durch zu starken Preßformabrieb stark deformierten, außen "geglätteten" Teilchen sind eine wesentliche Ursache für Isolationsdefekte. Auf dieses Phänomen soll Bild 6 aufmerksam machen, das die hohe Dichte von durch kristallines Ta_2O_5 markierten (vgl. /4/) Isolationsdefekten im Bereich der äußeren Oberfläche einer Ta-Oxidelektrode zeigt.

An den o.g. Sinterkörpern wurden von den Bereichen unterschiedlicher Oberflächenporosität REM-Aufnahmen hergestellt. Die Oberflächenporosität ϵ_0 wurde an einem Sinterkörper bestimmt (Auswertung am Foto):

- rauher Bereich; $\epsilon_0 = 25 \%$
- glatter Bereich; $\epsilon_0 = 6 \%$

Bei einem qualitativen Vergleich der REM-Aufnahmen zeigte sich, daß die Porosität der Proben mit zunehmender Sinter-temperatur sinkt. An einzelnen Proben sind Inhomogenitäten vorhanden. Ursache können fehlerhafte Preßwerkzeuge, Anhäufung organischer Preßhilfsmittel oder Inhomogenitäten der Pulverschüttung sein.

4.3. Innere Sinterkörperstruktur - Isolinienbild der inneren Porosität

In /4/ wird über die räumliche Inhomogenität der Gesamtporosität ϵ eines Sinterkörpers berichtet. Bild 7 zeigt die Isoliniendarstellung der Gesamtporosität. Sie wurde am metallographischen Schliff eines zylindrischen Sinterkörpers ($H = 12 \text{ mm}$, $D = 7 \text{ mm}$; Preßdichte: $8,7 \text{ gcm}^{-3}$; Sinterbedingungen: $T = 1950^\circ\text{C}$, $t = 30 \text{ min}$) in der Axialebene ermittelt.

In dieser Porositätsverteilung zeigen sich die einachsige, einseitige Preßkraft (in Richtung der z-Achse von oben) und die Reibungsverluste im Pulverbett sowie an den Preßformwänden und am Anodendraht (radiale Inhomogenität) in guter Übereinstimmung mit der Aussage von Gleichung (1). Zu beachten sind auch die Dichtemaxima (Porositätsminima) unterhalb des Preßstempels und des Anodendrahtes. Auch diese sind Folge der Verdichtungskinetik beim Pressen. Der axial-symmetrische Spalt an der Eintrittsstelle des Anodendrahtes ist auf Toleranzen der Hohlstempelgeometrie zurückzuführen. Die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit belegen aber, daß die inneren Inhomogenitäten bei entsprechender Fertigungssteuerung bedeutend weniger ausgeprägt sein können als es der Modellsinterkörper in Bild 7 ausweist.

4.4. Schlußfolgerungen

Die Inhomogenitäten praktischer poröser Anoden sind im Sinne verbesserter Eigenschaften von Elektrolytkondensatoren zu minimieren. Maßgeblich dafür ist die Verarbeitungstechnologie. Man hat in der Rasterelektronenmikroskopie und in der lichtmikroskopischen Metallografie sich gut ergänzende strukturdiagnostische Mittel, um den Optimierungsprozeß praktischer Elektroden qualitativ zu unterstützen. Darüber hinaus sind Untersuchungen an Modellstrukturen notwendig, um Elementarprozesse besser zu verstehen.

Für die Praxis läßt sich ableiten, daß zur Beseitigung dieser Mängel hochreine Ta-Pulver mit großer spezifischer Ladung, die bei geringen Preßdichten, niedrigen Sintertemperaturen und niedrigem Druck verarbeitet, ausreichend gute elektrische Parameter und Zuverlässigkeiten erbringen, eingesetzt werden müssen. Derartige Pulver ermöglichen auch bei gleichen bzw. reduzierten Kondensatorabmessungen optimale Preßbedingungen, insbesondere ein anzustrebendes Durchmesser/Längenverhältnis von ca. 1:1.

Derartige Schritte wurden in der Praxis mit der Einführung hochkapazitiven Pulver in den letzten 2 Jahren bereits gegangen. Es wurden damit diese Unzulänglichkeiten auf ein zulässiges Minimum reduziert.

5. Literatur

- /1/ Eljutin, V. P.; Kustikov, V. I.; Lisov, B. S.; Maurach, M. A.; Mitin, B. S.; Moszuchin, E. I.: Hochtemperaturmaterialien, Metallurgia, Moskau (1973)
- /2/ Geguzin, Ja. E.: Physik des Sinterns, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1973)
- /3/ Herring, C.: J. Appl. Phys. 21 (1950) 2. S. 301
- /4/ Langer, H.-D.: Festkörperelektrolytkondensatoren, Akademie-Verlag, Berlin (1982)

133

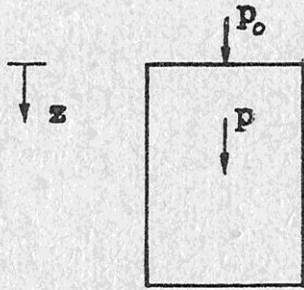


Bild 1:

Skizze zu Glg. 1

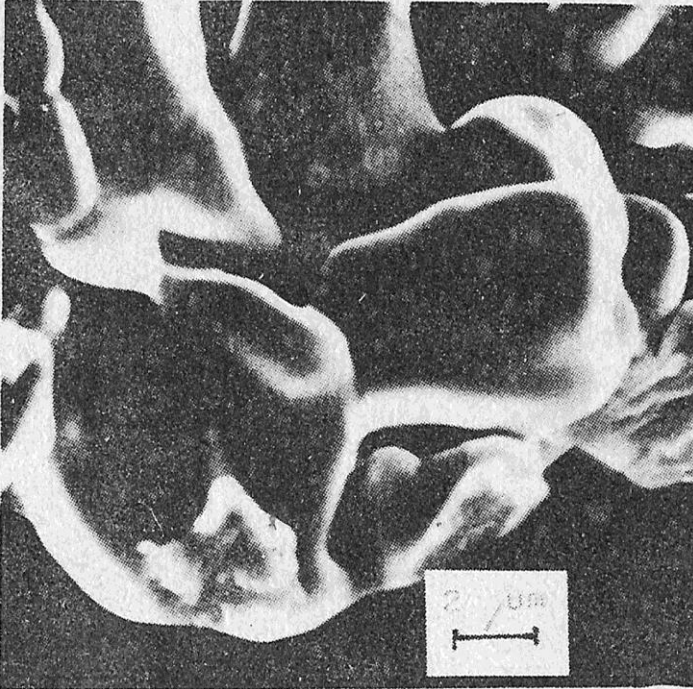


Bild 2:

versinterte
Ta-Teilchen



Bild 3:

glatter Bereich
auf der Sinter-
körperoberfläche

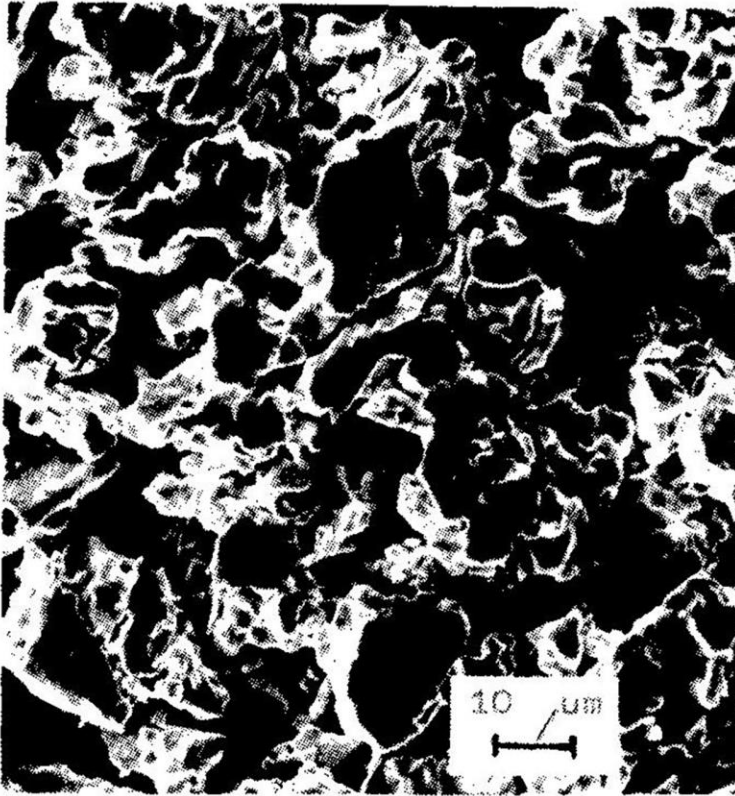


Bild 4:

rauer Bereich auf
der Sinterkörper-
oberfläche

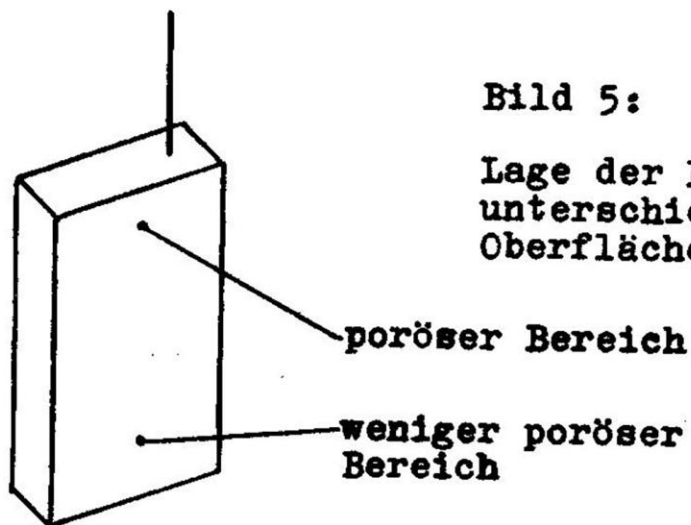


Bild 5:

Lage der Bereiche
unterschiedlicher
Oberflächenporosität

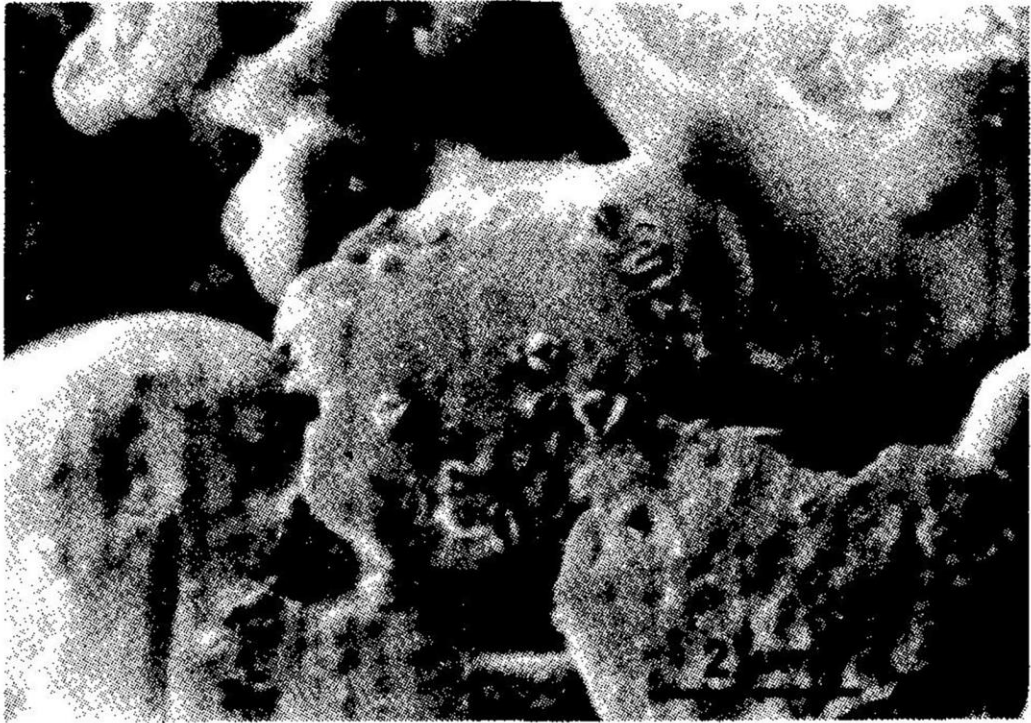


Bild 6: markierte Isolationsdefekte im Bereich der äußeren Oberfläche einer Ta-Oxidelektrode

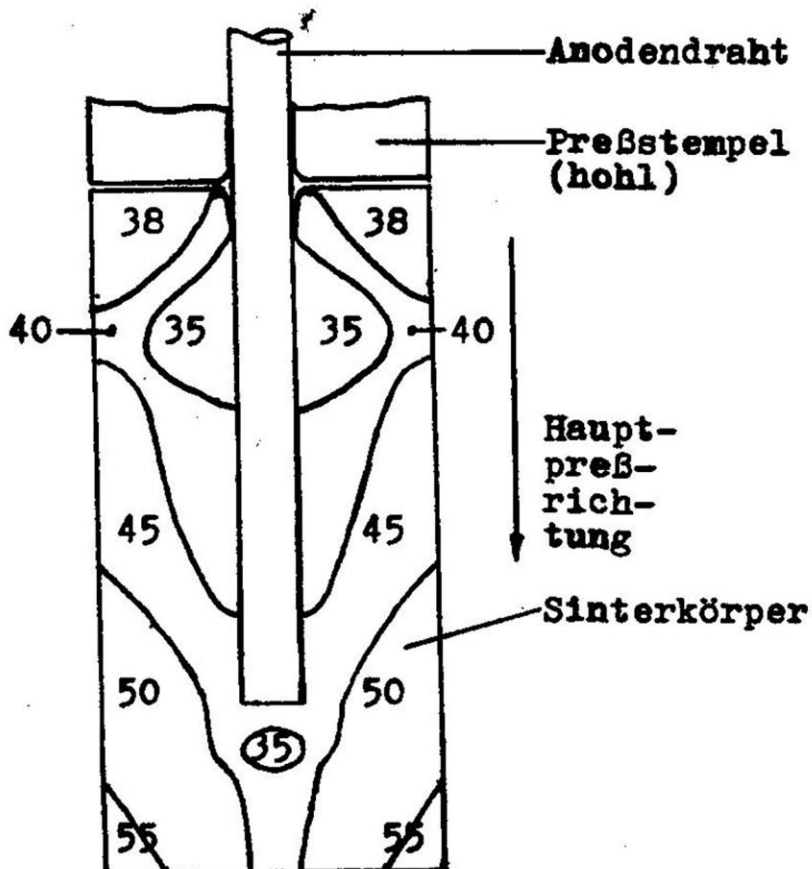


Bild 7: Porositäts-Isoliniendarstellung