

## Werkstofftechnologische Probleme des Tantalkondensators

Dr. rer. nat. H.-D. Langer

VEB Kondensatorenwerk Freiberg

### 1. Einordnung in das Kondensatorbauelemente-Typenspektrum

Der Tantalkondensator mit seinen verschiedenen Varianten hat einen festen Platz im Typenspektrum der Kondensatorbauelemente. Bild 1 gibt anhand des relativen Umsatzwachstums in den USA (gegenüber dem Jahr 1971) und den absoluten Umsatzbeträgen bei den wichtigsten Kondensatorbauelementen einen repräsentativen Überblick. Die groben Übersichten (Stand vom Jahr 1970) über die von einigen typischen Kondensatorgruppen überstrichenen Parameterbereiche in Bild 2 unterstreichen die Bedeutung der Oxidkondensatoren, zu denen die Tantalbauelemente zählen. Größte Verbreitung fand im gesamten Anwendungsgebiet zwischen Konsumgüter- und Raumfahrtelctronik der Tantalkondensator mit dem Festkörperelektrolyt Manganoxid, der sich entsprechend der Übersicht in Tabelle 1 u. a. durch eine hohe räumliche Kapazitätsdichte auszeichnet. Das Bauelement genügt in der hermetisch dichten Metallgehäuse-Variante höchsten militärischen Anforderungen ebenso wie es leiterplattengerecht z. B. als Tropfen-Variante zur Verfügung steht oder als Chip-Bauelement in der hybriden integrierten Schaltungstechnik Anwendung findet.

### 2. Aufbau des Festkörper-Elektrolyt-Kondensators mit Sinter-elektrode

Konstruktiv haben sich beim Tantalkondensator mehrere Anoden-Elektrodenvarianten durchgesetzt (z. B. glattes oder geätztes Blech als Wickel, poröser Sinterkörper, dünne Schicht auf isolierendem Substrat). Als Katodenmaterial sind vor allem Flüssig- bzw. Gelelektrolyte, Festkörperelektrolyte (anorganische bzw. organische Halbleiter) und dünne Metallschichten bekannt. Das poröse Grundskelett der Sinterkörper-version, bestehend aus miteinander und mit dem eingebetteten Anschlußdraht schwach versinterten Metallteilchen, ist schematisch in Bild 3 dargestellt. Die Skizze in Bild 4 veranschaulicht den Grundaufbau der Kondensatorstruktur innerhalb des Sinterkörpers und der Kontaktierung an seiner geometrischen Oberfläche. Grundsätzlich besteht die Stofffolge Metall (Anode, z. B. Ta), Metalloxid (Dielektrikum, z. B.  $Ta_2O_5$ ) und Halbleiterelektrolyt

(Katode, z. B.  $MnO_2$ ). Technologisch unvermeidbar ist innerhalb des Sinterkörpers ein Porenrestvolumen. Die Kontaktierung der Katode (ohmscher Kontakt) erfolgt mit Hilfe von Graphit-, Kontaktmetall- (z. B. Leitsilber) und Lotschichten (z. B. Cd-Pb-Sn-Legierung). In Bild 5 ist der Schnitt durch ein im Metallgehäuse hermetisch dicht verkapseltes Kondensatorelement gezeigt. Der skizzierte Grundaufbau des Festkörper-Elektrolyt-Kondensators trifft für alle Kondensatoren zu, deren Grundelektrode aus sogenannten Ventilmetallen besteht, zu denen neben Ta auch Al, Ti, Nb und verschiedene Legierungen dieser Metalle technische Bedeutung erlangten.

### 3. Werkstoffkriterien

Das kritischste Element im Kondensator ist das Dielektrikum, dessen Art sich im Oxidkondensator im allgemeinen nach dem Grundelektrodenmaterial richtet. Abweichungen sind nur in der Dünnschichttechnik bekannt. Für das Oxiddielektrikum sind vor allem folgende werkstofftechnologische Kriterien zu nennen:

- thermochemische Stabilität,
- Mikrostrukturstabilität,
- Plastizität,
- Homogenität,
- Manipulierbarkeit der Elektronenstruktur,
- hohe Polarisierbarkeit,
- hohes Isolationsvermögen.

Amorphes Tantaloxid ( $Ta_2O_5$ ) erfüllt diese Bedingungen hinreichend. Um die guten Eigenschaften im Bauelement wirksam werden zu lassen, muß die Tantalunterlage geringe Gitterstörungen- und Verunreinigungsgrade aufweisen. Dem kommen die hohe Rekristallisations- bzw. Schmelztemperatur des Tantals entgegen, die eine ausreichende Ausheilung bzw. Reinigung im technologischen Prozeß garantieren. Das Gegenelektroden-Material hat ein Maximum der Dielektrikumsfläche zu bedecken und bei hoher elektrischer Leitfähigkeit die Selbsttheileigenschaften der Kondensatorstruktur zu wahren. Die zum Teil gegenläufigen Anforderungen werden durch Flüssig- bzw. Festkörperelektrolyte erfüllt, die die Partner für Ausheilreaktionen im elektrischen Feld liefern bzw. mikrostrukturell variabel sind (Halbleiter-Isolator-Phasenumwandlung) und den elektrischen Stromtransport übernehmen.

Der resultierende elektrische Ventilcharakter der Kondensatorstruktur ist ein entscheidender Nachteil der Elektrolytkondensatoren und wurde in neuerer Zeit Gegenstand intensiver Forschungsarbeiten zur Manipulation der Elektronenstruktur des Dielektrikums bzw. der Metall-Dielektrikum- sowie Dielektrikum-Elektrolyt-Übergänge mit dem Ziel, unpolare Bauelemente zu erhalten.

#### 4. Bauelementetechnologie und Werkstoffeinsatz

Aus dem Schema in Bild 6 gehen die wichtigsten Verarbeitungsschritte der Standardtechnologie beim Tantalkondensator mit Sinterelektrode und Festkörperlektrolyt hervor, die zu den hermetisch dichten Bauelementen führt. Es sind ferner die wesentlichen Einsatz- und Hilfsmaterialien sowie die im Prozeß abgegebenen Produkte eingetragen. Aus der kurzen Übersicht ersieht man, daß die technologischen Probleme vor allem durch Anwendung der in der Pulvermetallurgie, der Elektrochemie und der Halbleitertechnik gesammelten Erfahrungen zu lösen sind, wobei man die spezifischen Belange der Elektrolytkondensatorpraxis nicht übersehen darf.

#### 5. Charakterisierung der werkstofftechnologischen Probleme

##### 5.1 Pulverherstellung und Preßtechnologie

Aus dem Bild 7 folgt ein annähernd lineares Wachstum des Parameters  $k$ , der gemäß der Beziehung

$$k = \frac{U_N \cdot C_N}{G} \quad ( 1 )$$

$U_N$  Nennspannung (in V)

$C_N$  Nennkapazität (in  $\mu\text{F}$ )

$G$  Anodengewicht (in g)

definiert und die Pulverstrukturentwicklung der letzten Jahre charakterisiert. Im Preßkörper ist ein homogenes Gemisch aus schwammartig strukturierten und Metall-Kompaktteilchen sowie Teilchen des meist organischen Preßhilfsmittels und des Porenraumes anzustreben. Gleichzeitig ist ein Minimum bzw. ein Optimum in der Zusammensetzung bezüglich der Verunreinigungen zu erzielen. Inhomogenitäten der Schütt- und Preßdichte reproduzieren

sich in der Sinterkörperstruktur.

## 5.2 Sintertechnologie

Beim Sintern sind u. a. folgende Extremwertaufgaben zu lösen:

$$\begin{array}{l} \sum_i C^{(i)} \longrightarrow \text{Min,} \\ p, s, \sum_i A^{(i)} \longrightarrow \text{Max.} \end{array} \quad ( 2 )$$

$C^{(i)}$  Konzentration der Verunreinigungskomponente  $i$  (in ppm)

$p$  Porosität ( in % )

$s$  spezifische Oberfläche (in  $\text{cm}^2\text{cm}^{-3}$ )

$A^{(i)}$   $i$  ter Berührungsquerschnitt im Sinterskelett (in  $\mu\text{m}^2$ )

Die Problemlösung kann nur im Kompromiß mit den Bauelementeparametern gesucht werden.

## 5.3 Formiertechnologie

Beim anodischen Oxidationsprozeß ist das Formierstrom-Formierspannungs-Regime den Phänomenen anzupassen, zu denen in zeitlicher Folge vor allem die Stufen

- Zunahme des Bedeckungsgrades im Bereich des homogenen Formierelektrolyten und im Bereich der dynamischen Elektrolytschicht,
- Dickenwachstum der dielektrischen Oxidschicht mit Ausbildung einer Heteroübergangsstruktur im Oxidvolumen,
- stöchiometrische Homogenisierung der dielektrischen Oxidschicht (Ausformierung)

Defekte im Dielektrikum und Tensidbeläge der Oxidoberfläche sind unvermeidlich, jedoch technologisch beeinflussbar und zu minimieren.

## 5.4 Katoden-Beschichtung

Der Katodenbelag der gesamten oxidbedeckten Skelettoberfläche geschieht über die Imprägnierung von Flüssigkeiten und deren chemisch-thermische Umsetzung in eine Festelektrolyt-Schicht in mehreren Zyklen. Der Bedeckungsgrad pro Zyklus hängt vom Gleichgewicht zwischen Festkörper, Flüssigkeit, Gas und hydrophoben Domänen ab, wobei geometrische Effekte mitwirken. Ziel ist ein

maximaler Bedeckungsgrad der Katödenschicht innerhalb der Poren und eine relativ dicke Schicht auf der äußeren Sinterkörperoberfläche mit einem Minimum an Beschichtungszyklen. Es ist innerhalb der Beschichtungszyklen eine elektrochemische Defektausheilung (Zwischenformierung) erforderlich.

### 5.5 Kontaktierung und Montage

Bei Kontaktierung und Montage sind folgende Forderungen zu erfüllen:

$$\sum_i R_{\text{Ü}}^{(i)} \longrightarrow \text{Min} ,$$
$$\Theta_{\text{Me}} \longrightarrow \text{Max} , \quad ( 3 )$$

$R_{\text{Ü}}^{(i)}$  Übergangswiderstand am  $i$  ten Übergang

$\Theta_{\text{Me}}$  Bedeckungsgrad von Graphit- und Metallbelag am Sinterkörper

wobei Metall (bzw. Graphit) - Oxid - Kontakte und mechanisch-thermische Belastungen auszuschalten bzw. zu minimieren sind. Die Haftfestigkeit aller Beläge soll maximal sein. Eine Wechselwirkung mit der Luftfeuchtigkeit schließen nur hermetisch dichte Konstruktionsversionen aus.

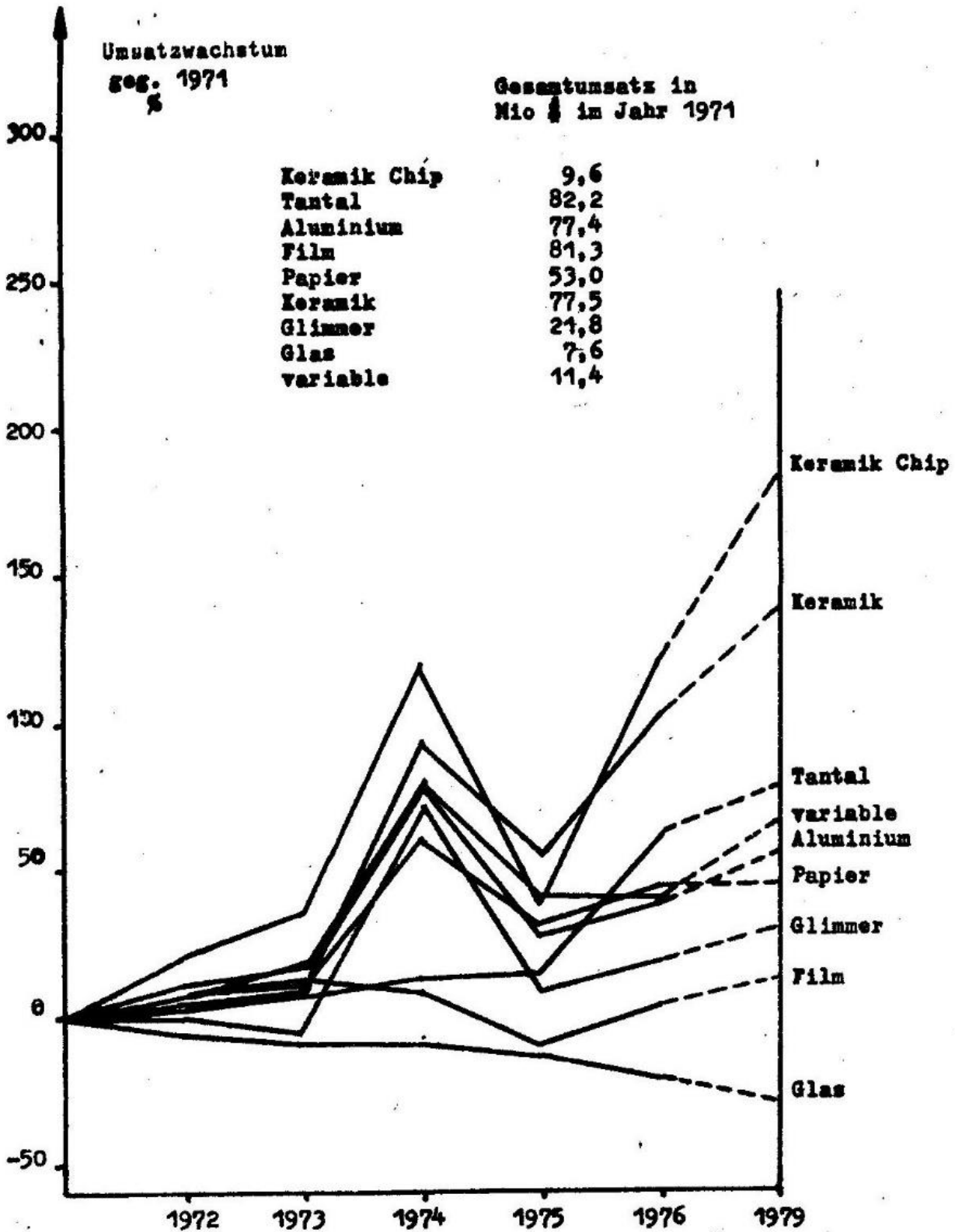
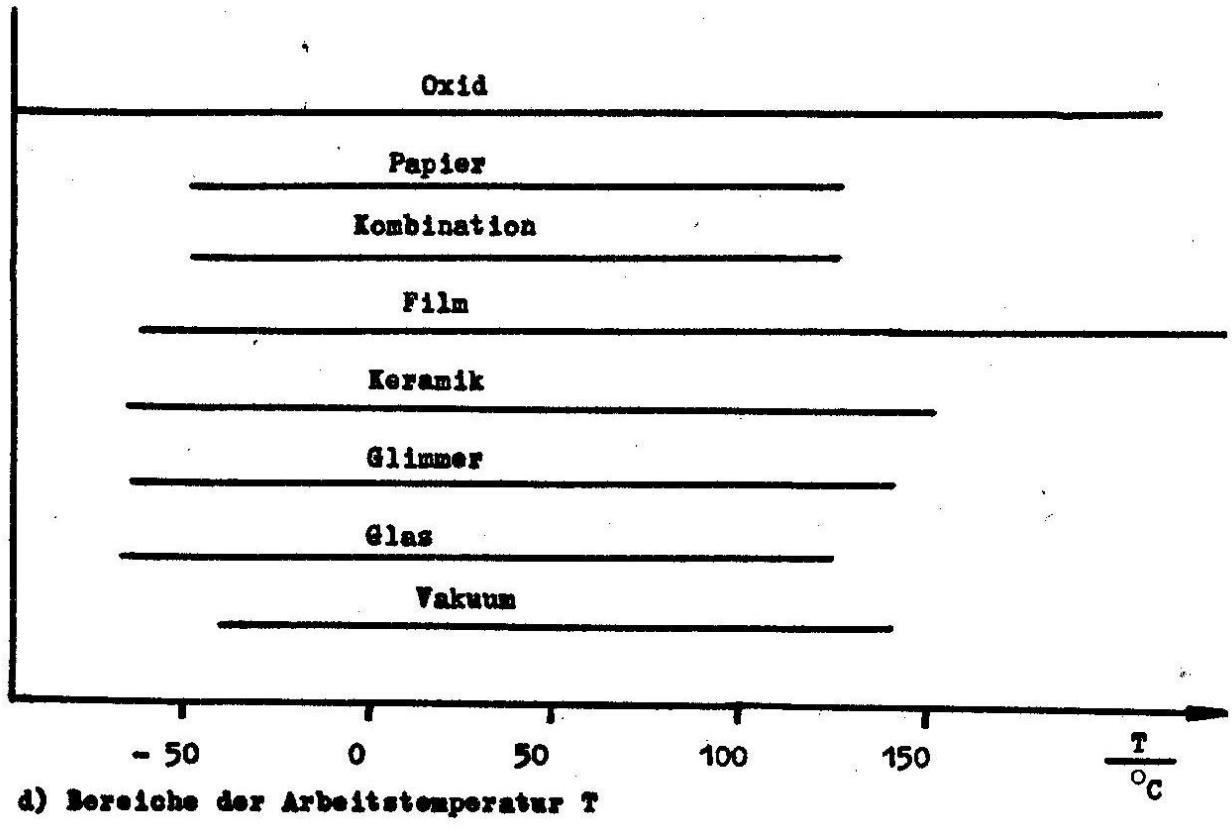
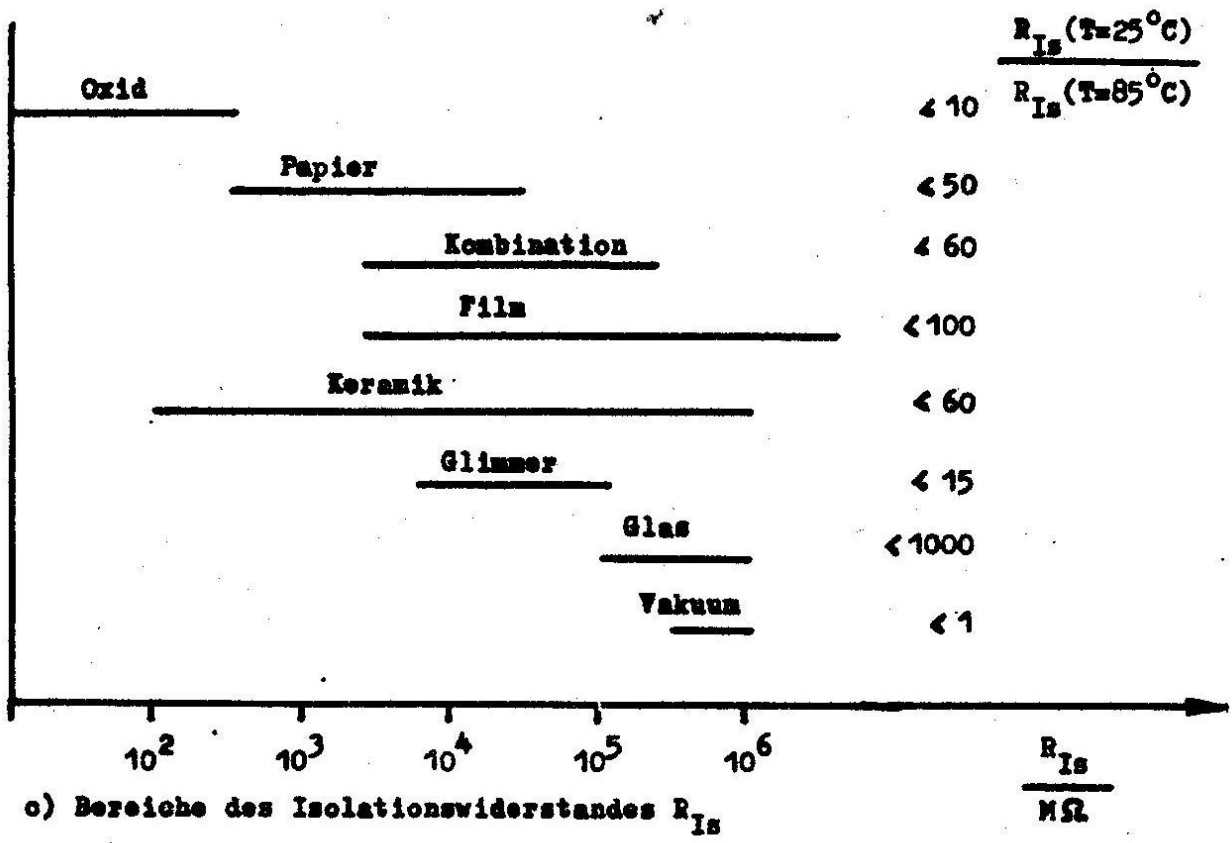
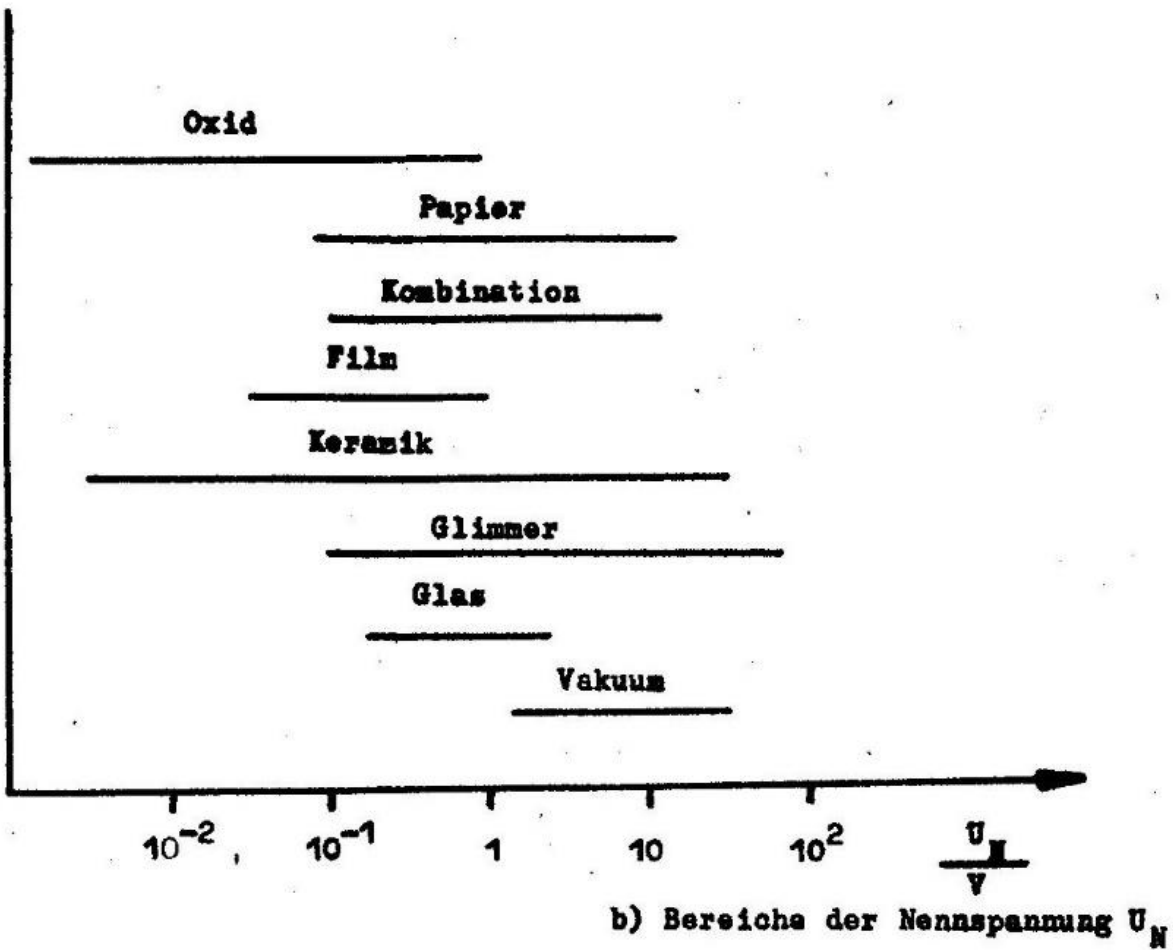
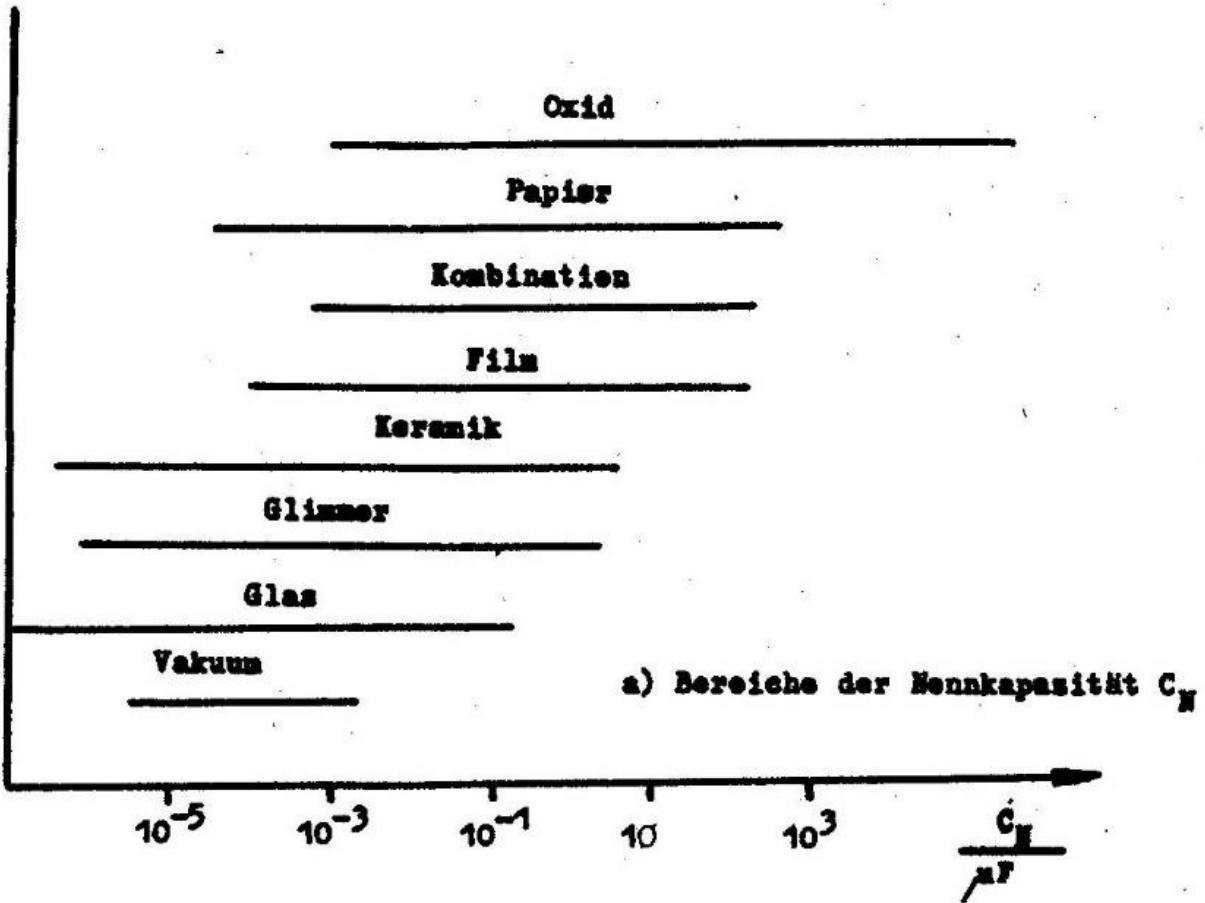


Bild 1 : Umsatzwachstum wichtiger Kondensatorgruppen in den USA und Prognose 1979





**Bild 2 : Typische Parameterbereiche wichtiger Kondensatorgruppen**





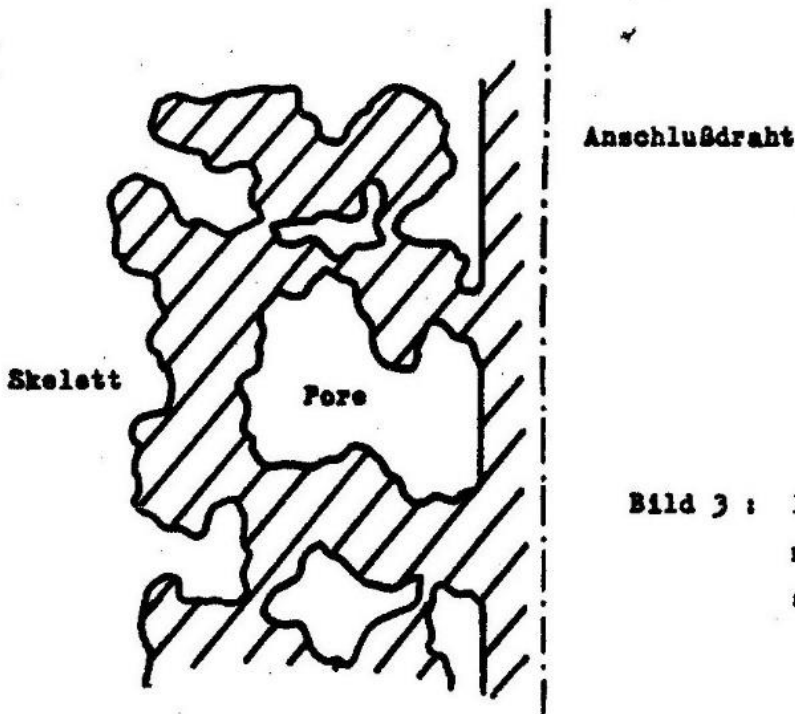


Bild 3 : Poröses Sinterkörperskelett mit eingebettetem Anodenanschlußdraht

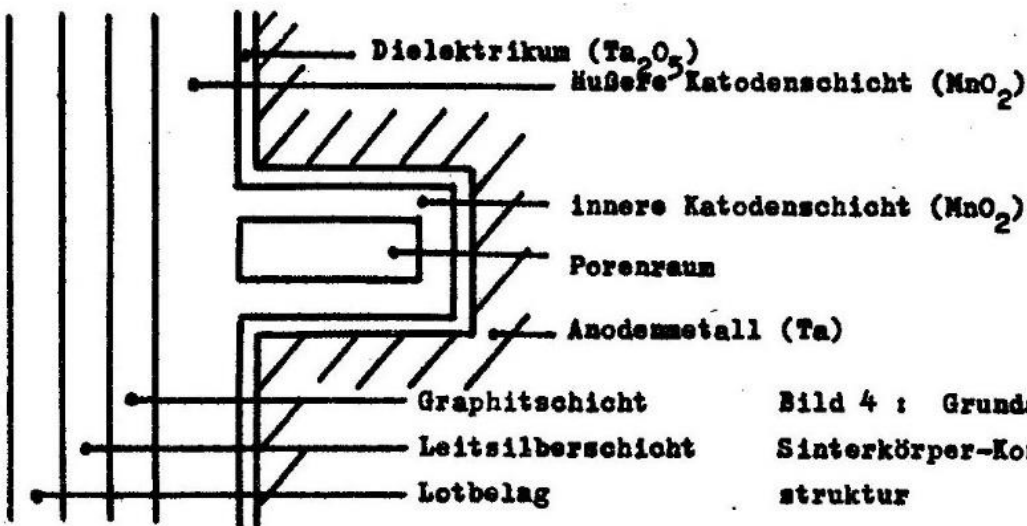


Bild 4 : Grundaufbau der Sinterkörper-Kondensatorstruktur

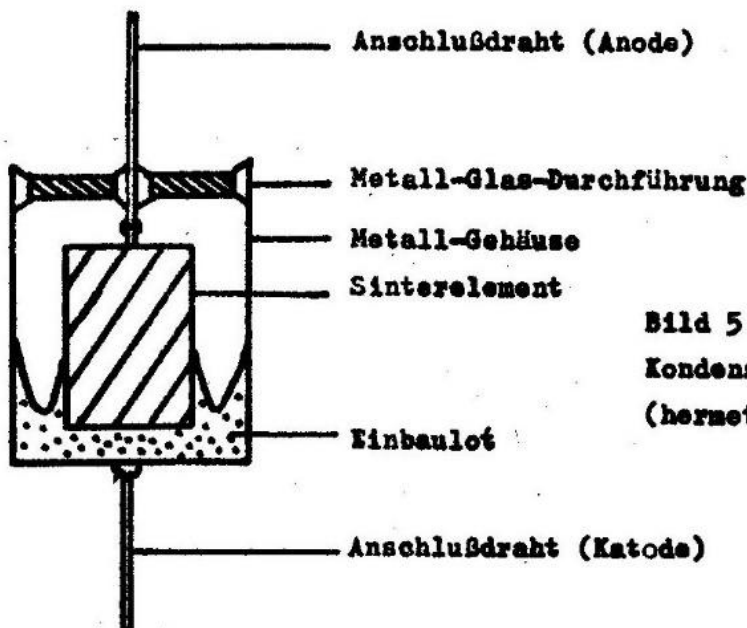


Bild 5 : Festelektrolyt-Kondensator im Schnitt (hermetisch dichte Variante)

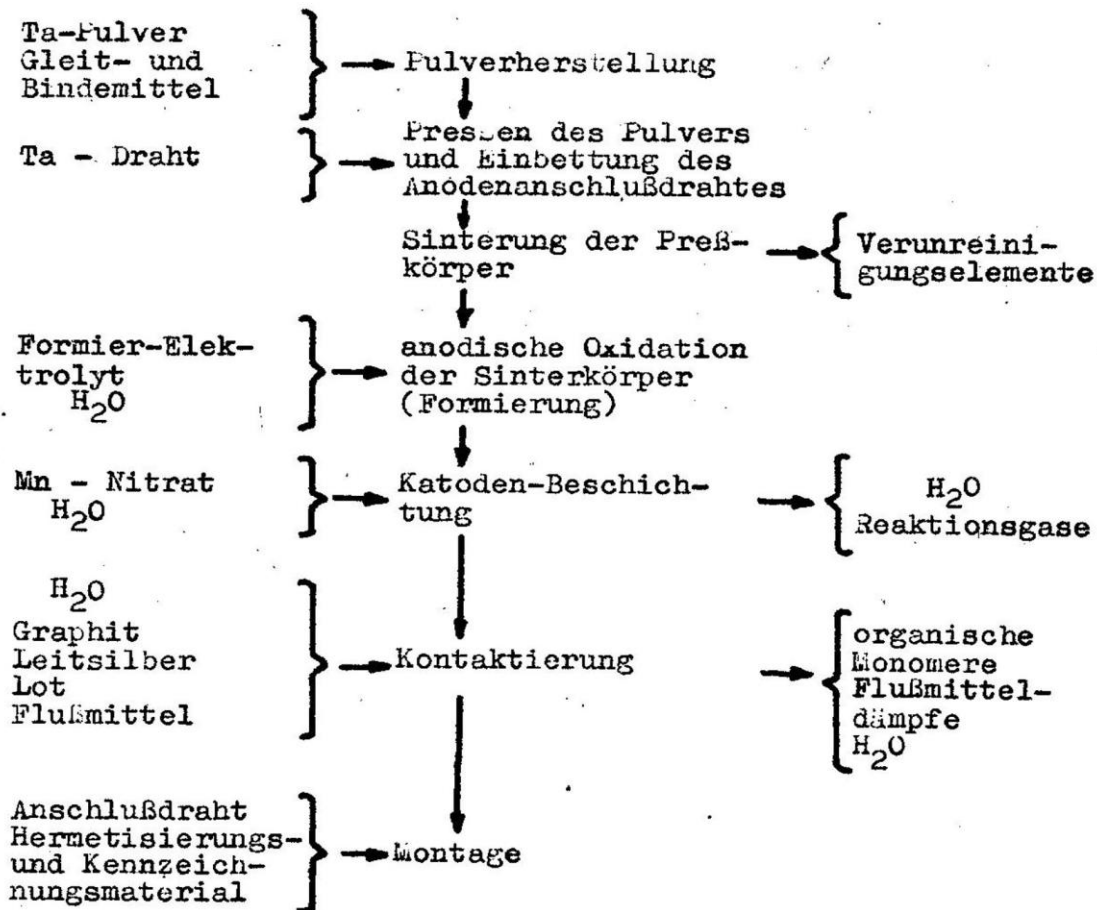


Bild 6: Verarbeitungsschritte, Materialeinsatz und Abbauprodukte der Standardtechnologie beim Tantal-Festkörperkondensator

Tabelle 1 : Räumliche Kapazitätsdichten einiger Kondensatortypen (praktische bzw. theoretische Werte)

Typ	Kapazitätsdichte ( $\mu\text{F cm}^{-3}$ )
Keramik	$\approx 100$
Kunststoffolie+Aufdampfelektroden	$\sim 100$
Al(rauh)-Elektrolyt(flüss.)	$\sim 150$
Ta(rauh)-Elektrolyt(flüss.)	$\sim 200$
Ta(Sinterkörper)-Festkörperelektrolyt(Halbleiter)	$\approx 1000$
Eutektikum(lamellar)	$\rightarrow 2000$
Doppelschicht(flüss. Elektrolyt)	$\approx 10000$