6. Zentrale Physik-Studentenkonferenz

6. Zentrale Physik-Studentenkonferenz

Ausgewählte Vorträge der 6. Zentralen Physik-Studentenkonferenz des Beirates für Physik beim MHF und der Sektion Physik der Wilhelm-Pieck-Universität Rostock

26. Februar 1981 in Rostock

Bearbeiter: **Prof. Dr. H. Ulbricht**
Dr. J. Schmelzer

Wilhelm-Pieck-Universität Rostock
Sektion Physik
1982

Jürgen Richter
Hans-Dieter Langer

Ein Modell zum Prozeß der anodischen Oxydation poröser Tantal-Sinterkörper

Zusammenfassung: Ta_2O_5 als Dielektrikum des Tantalkondensators wird durch anodische Oxydation auf die innere Oberfläche von Tatal-Sinterkörpern aufgebracht. Die Geschwindigkeit des Dickenwachstums unterliegt einer räumlichen und zeitlichen Verteilung, aus der eine Inhomogenität der entstehenden Oxydschicht folgt. Es wird ein Modell aufgestellt, das zu Differentialgleichungen für die das Schichtwachstum regelnde Stromdichte der Sauerstoffionen führt. Spezielle Lösungen erweisen den Einfluß wichtiger technologischer Parameter auf die Stromdichteverteilung.

Das Dielektrikum von Tantal-Elektrolytkondensatoren besteht aus Ta_2O_5, das auf Tantal-Sinterkörper (nachfolgend Ta-SK abgekürzt) durch anodische Oxydation im Elektrolytbad in Dicken bis zu 200 nm aufgebracht wird. Ta-SK zeichnen sich durch eine große innere Oberfläche aus, die eine entsprechend hohe Volumenkapazität des entstehenden Kondensators bedingt und die aus der sehr feinen, komplizierten Porenstruktur des Sintermaterials resultiert. (Bild 1, s. a.[1])

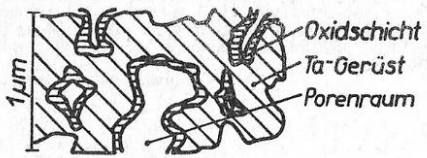

Bild 1: Schema der Porenstruktur

Diese Oberfläche ist mit dem Volumen des Sinterkörpers über die Beziehung (1),

$$A_i = s\,V \qquad (1)$$

in der s eine sintermaterialspezifische Konstante, die spezifische innere Oberfläche, darstellt.

In der Technologie der Kondensatorherstellung ist u. a. die Aufgabe zu realisieren, auf die gesamte innere Oberfläche möglichst homogen eine Oxidschicht aufzubringen.

In dem Elektrolytbad, in dem dies geschieht, stehen einer Metallkathode die als Anode fungierenden Ta-SK gegenüber. Der Schichtaufbau erfolgt bei konstant gehaltener Stromstärke. Folgende Teilreaktionen spielen sich ab:

Kathode: $2e^- + 2H^+ \rightarrow H_2\uparrow$

Anode: $H_2O \rightarrow 2H^+ + O^{2-}$

$$Ta \rightarrow Ta^{5+} + 5e^-$$

$$2Ta^{5+} + 5O^{2} \rightarrow Ta_2O_5 \qquad (a)$$

Die Oxidbildungsreaktion (a) findet an der Grenzfläche Metall-Oxid statt, d. h. die O^{2-}-Ionen müssen unter Feldeinfluß die bereits gebildete Oxidschicht durchdringen, um zur Metalloberfläche zu gelangen. Durch die sich bewegenden Ionen wird ein Strom formiert, dessen Größe von der Feldstärke E in der Schicht abhängig ist. Infolge der komplizierten Prozesse, die die O^{2-}-Ionen beim Transport zur Metalloberfläche durchlaufen, ist die Stromdichte-Feldstärke-Beziehung in der Oxidschicht nichtlinear. Ein mit experimentellen Ergebnissen gut verträglicher Ansatz für die Stromdichte j_O der O^{2-}-Ionen ist der folgende[2]:

$$j_O = j_o \exp\left(\frac{aE}{kT}\right) \qquad (2)$$

Darin sind j_o und a halbempirische Konstanten, (kT) ist der Faktor der thermischen Anregung. Durch die mit diesem Strom übertragenen Ionen wird die Oxidschicht aufgebaut. Ihr Wachstum folgt dem Faradayschen Gesetz, das hier in einer auf die Dicke d der Schicht modifizierten Form erscheint:

$$\frac{\partial d}{\partial t} = \frac{M\ j_O}{10 L\ e} \qquad (3)$$

Hier ist M die molare Masse, ρ die Dichte des Tantaloxids, L die Loschmidtzahl und e die Elementarladung.

Die Größen E, j_O und d sind zeitlich veränderlich. Darüber hinaus aber unterliegt E und darüber auch j_O und d einer Ortsabhängigkeit im Sinterkörper. Abgesehen von mikroskopischen Schwankungen der Feldstärke an der konkreten Oberflächenstruktur im SK (Kanten, Spitzen etc.) nimmt E prinzipiell ins Innere des SK ab. Dieser Sachverhalt wird durch die abschirmende Wirkung des die mit Elektrolyt gefüllten Hohlräume umschließenden Tantalgerüsts oder analog als "Spannungsabfall" am Bahnwiderstand des Elektrolyten erklärt, resultiert also maßgeblich aus der endlichen Leitfähigkeit des Elektrolyten. Die so entstehende Inhomogenität der Stromdichte zieht wegen (3) eine ebensolche der Oxidschicht nach sich. Eine ungleichmäßige Oxiddicke aber kann u. U. die Eigenschaften des zu fertigenden Kondensators, dessen Dielektrikum sie ja immerhin bildet, ungünstig verändern. Vor allem führt auch eine zu große Stromdichte beim Dickenwachstum zum Aufbau einer zu Defekten neigenden Oxidschicht. Es ist daher für eine optimale Prozeßgestaltung bei der Oxydation der SK von gewisser Wichtigkeit, die Verteilung der Stromdichte über den SK und die Abhängigkeit dieser Verteilung von technologisch variierbaren Parametern -der gesamten Stromstärke I, die über den SK fließt; der Leitfähigkeit $\varkappa$ des Elektrolyten; der spezifischen inneren Oberfläche s- zu erfassen. Dazu dient das im folgenden entwickelte Modell.

Zunächst wird zur Ortsbezeichnung im SK die Koordinate $\bar{r}$ eingeführt, die einen beliebigen Punkt im SK von dessen Mittelpunkt aus bezeichnen möge. Die in (2) und (3) enthaltenen Größen E, d und j_O werden von $\bar{r}$ sowie von der Zeit t in irgendeiner Weise abhängen. Die Feldstärke E in der Oxidschicht kann, da die Schicht sehr dünn ist, als homogen über diese angenommen werden, damit erhält man

$$E = \frac{U(\bar{r})}{d(\bar{r})} \qquad (4)$$

wobei U ein Potential bezeichnet, das zwischen dem Tantal-Gerüst mit $U = U_o$ (konstantes Potential) und dem Elektrolytraum liegt. Im Elektrolytraum selbst wird eine Stromdichte j_{el} definiert, die den dort fließenden Ionenstrom charakterisiert. Sie hängt mit dem Potential aus (4) über die Beziehung (5)

$$\bar{j}_{el} = -\varkappa \frac{\partial U}{\partial \bar{r}} \qquad (5)$$

zusammen. Zu einer Beziehung zwischen den beiden Stromdichten gelangt man über folgende Annahmen:

- die mikroskopischen Stromdichten j_O und j_{el}, die exakt ja nur im Schichtbereich bzw. im Elektrolytraum definiert sind, sowie das Potential U im Elektrolytraum und die Schichtdicke d werden über eine geeignete Mittelung im Gültigkeitsbereich von s (Mittelung über Volumenelemente im μm-Bereich) zu stetigen, im ganzen Raum definierten Funktionen gemacht, d. h. man abstrahiert von der komplizierten mikroskopischen Porenstruktur,

- alle bisher aufgestellten Beziehungen übertragen sich auf die gemittelten Größen i_O, i_{el}, U und d.

Es ergibt sich zunächst eine Bilanzbeziehung zwischen beiden Stromdichten:

$$-\oint_A \vec{j}_{el}(\bar{r})\, d\bar{A} = \int_{\Delta V} \bar{j}_o(\bar{r})\, S\, dV \qquad (6)$$

die besagt, daß der in einem beliebigen Teilvolumen ΔV des SK über die innere Oberfläche (deren Differentialelement sdV ist, nach (1)) ins Tantalgerüst fließende Strom gleich dem über die Oberfläche des Teilvolumens in dieses dringende Strom im Elektrolyten ist. Diese Beziehung lautet in differentieller Form

$$\frac{\partial}{\partial \bar{r}} \vec{j}_{el}(\bar{r}) = -S\, \bar{j}_o(\bar{r}) \qquad (7)$$

Zusammen mit der Beziehung (5) für die gemittelten Größen erhält man eine Gleichung für i_O:

$$\varkappa \frac{\partial^2}{\partial \bar{r}^2} \bar{U} = S\, \bar{j}_o \qquad (8)$$

Setzt man ferner für U (2) unter Berücksichtigung von (4) und ersetzt alle Größen durch gemittelte, gelangt man zu einer Gleichung für $\bar{i}_O$

$$\bar{j}_o = \frac{kT\varkappa}{S\,a} \frac{\partial^2}{\partial \bar{r}^2} \bar{d}\, \ln\left(\frac{\bar{j}_o}{j_o}\right) \qquad (9)$$

Die auf der rechten Seite erhaltene Dicke der Schicht $\bar{d}$ ist mit der Stromdichte noch über (3) verknüpft. Die Lösungen des Gleichungssystems (9), (3), müssen noch folgende Bedingungen erfüllen

$$\int_{V_{Sk}} \bar{j}_o\, S\, dV = I \qquad (10)$$

Der Gesamtstrom bei der anodischen Oxydation ist technologisch vorgegeben.

$$\bar{U}\,(\text{Oberfläche des SK}) = \frac{kT\bar{d}\,(\text{Oberfl.})}{a} \ln\left(\frac{\bar{J}_O\,(\text{Oberfl.})}{i_o}\right) \qquad (11)$$

Die Geometrie des Elektrolytbades bedingt eine Spannungsverteilung auf der Oberfläche des SK.

Die partielle Differentialgleichung (9) ist nichtlinear, durch die Verknüpfung mit (10) wird ihre Lösung noch erschwert (bzw. ihre Ordnung um 1 erhöht). Eine allgemeine analytische Lösung dürfte kaum zu erstellen sein. Es empfiehlt sich daher, das System der Gleichungen (3), (9), (10), (11) für Spezialfälle zu untersuchen. Es bietet sich vor allem jener der Anfangsstromdichteverteilung an. Zum Zeitpunkt t = 0 existiert im SK nur eine homogene, durch Passivität entstandene Luftoxidschicht $d = d_o$, deren Dicke nach[2] etwa 3 nm beträgt. Diese wird in (9) eingesetzt, die Kopplung zwischen (9) und (3) entfällt.

Eine weitere Vereinfachung erhält man, wenn man die Mittelebene zylindrischer SK in den Koordinaten r, z (s. Bild 2) untersucht

Bild 2: Koordinatensystem der SK-Mittelebene

und dabei die z-Abhängigkeit der Stromdichte vernachlässigt. Dann vereinfacht sich (9) endgültig zu einer nichtlinearen gewöhnlichen Differentialgleichung, die jetzt lautet:

$$\bar{j}_o = \frac{kT\varkappa\, d_o}{a\, S} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right) \ln\left(\frac{\bar{j}_o(r)}{j_o}\right) \qquad (12)$$

und die durch (10) in der modifizierten Form (13)

$$\int_0^R H\, j_o(r)\, 2\pi r\, dr = I \qquad (13)$$

in der R und H die Abmessungen des SK darstellen (s. Bild 3), ergänzt wird.

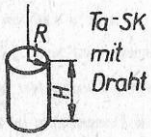

Bild 3: Geometrie des Sinterkörpers (poröse Anode)

Die Bedingung (11) entfällt für den gewählten Spezialfall, da durch die Vernachlässigung der z-Abhängigkeit und die Annahme der Radialsymmetrie die Spannung auf der Oberfläche als konstant betrachtet wird. Die Gleichung (12) mit (13) besitzt analytische Lösungen:

$$\bar{j}_o(r) = \frac{I\,b\,(b+R^2)}{S\,\pi R^2 H\,(b+R^2-r^2)^2} \qquad (14)$$

dabei ist

$$b = \frac{8 d_o kT}{a}\left(\frac{I}{\pi R^2 HS}\right)^{-1} \qquad (15)$$

Die Größe $\frac{I}{\pi R^2 Hs} = \frac{I}{A_i}$ entspricht dabei der mittleren Stromdichte im Sinterkörper.

Der Verlauf von $j_{O_2}(r)$ ist für ausgewählte Werte der Parameter (T = 300 K, d_o = 3 nm, I = 400 mA, s = $1\frac{m^2}{cm}$ 3, $\varkappa_1 = 0{,}6\ (\Omega cm)^{-1}$, $\varkappa_2 = 10^{-3}$ im Bild 4 dargestellt.

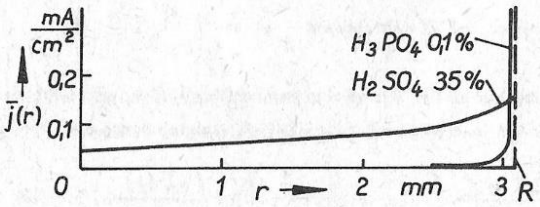

Bild 4: Anfangsstromdichteverteilung für zwei Elektrolyte

Aufschlußreich ist der Vergleich des in der Produktion derzeit verwendeten Elektrolyten (H_3PO_4) mit $\varkappa_1 = 10^{-3}(\Omega cm)^{-1}$ mit der 35%igen Schwefelsäure ($\varkappa_1$). Es zeigt sich das starke Abklingen des elektrischen Feldes in das Innere des SK hinein, das natürlich zu einer entsprechend inhomogenen Oxydation führt. (Für experimentelles Material hierzu s.[3])

Die Untersuchung von (14) mit (15) zeigt, daß $\varkappa$ und d_o, T sowie s einen homogenisierenden Einfluß bei Erhöhung, I einen solchen bei Verminderung besitzen. I ist indes nach unten begrenzt, da zu geringe Stromstärken zu lange Oxydationszeiten bis zum Erreichen der gewünschten Schichtdicke mit sich bringen. Auch die Temperatur ist natürlich nicht

frei wählbar. Variationen bieten sich also vor allem über $\varkappa$ und d_o an. Hier liegen Ansatzpunkte für die technologische Optimierung, die weiterer experimenteller Untersuchung bedürfen.

Die Autoren bedanken sich für fachliche Diskussionen bei Herrn. Dipl.-Ing. Barthel und bei Herrn Dipl.-Phys. Hartmann aus dem VEB Kondensatorenwerk Freiberg.

Literatur:

1 H. -D. Langer, O. Bittner, W. Gentsch
Hermsdorfer Technische Mitteilungen 20 (1980) 1791

2 A. Tvarusko, Diss. A, Juris Druck + Verlag Zürich (1966)

3 H. -D. Langer, Diss. B, TH Karl-Marx-Stadt (1979)

Verfasser:

J. Richter, H. -D. Langer
Technische Hochschule Karl-Marx-Stadt
Sektion Physik/Elektronische Bauelemente
DDR - 9010 Karl-Marx-Stadt
Straße der Nationen 62