

Hans-Dieter Langer

# **Festkörper- elektrolytkondensatoren**

Mit 57 Abbildungen und 18 Tabellen



Akademie-Verlag · Berlin 1982

**Autor:**

Dozent Dr. sc. nat. Hans-Dieter Langer  
Technische Hochschule Karl-Marx-Stadt  
Sektion Physik elektronischer Bauelemente

**Vom Manuskript des Autors gedruckt**

Erschienen im Akademie-Verlag, DDR-1086 Berlin, Leipziger Str. 3—4

Lektor: Dipl.-Phys. Ursula Heilmann

© Akademie-Verlag Berlin 1982

Lizenznummer: 202 · 100/505/82

Umschlag: Willi Bellert

Gesamtherstellung: VEB Kongreß- und Werbedruck, 9273 Oberlungwitz

Bestellnummer: 763 038 4 (6669) · LSV 3535

Printed in GDR

DDR 25,— M

## Inhaltsverzeichnis

Seite

1.	Einführung	3
2.	Strukturcharakterisierung	9
2.1	Grundstruktur von Festelektrolytkondensatoren	9
2.2	Werkstoffliche Charakterisierung	15
2.2.1	Elektronenstruktur und Eigenschaften der Elektrodenelemente	15
2.2.2	Band- und Heterostruktur amorpher Oxide	21
2.2.3	Bandstruktur und Eigenschaften halbleitender Festelektrolyte	35
2.2.4	Ladungstransport und dielektrische Eigenschaften der MOFE-Heterostruktur	54
2.2.5	Stabilisierung der MOFE-Struktur durch Selbstheileffekte	66
2.3	Kompositkonzept der Kondensatorstruktur	69
2.4	Experimentelle Untersuchungen zur Bauelementefunktion	82
3.	Theorie der Bauelementefunktion	87
3.1	Konzept der lokalisierten und verteilten Parameter	87
3.2	Kontinuumsmodell der Kondensatorstruktur	92
3.2.1	Lösung der Differentialgleichung des Kontinuums für den zylindersymmetrischen Fall	94
3.2.2	Spezielle effektive Kenngrößen des Kontinuums und lokalisierte Parameter	103
3.2.3	Berechnung der Bauelementeparameter	112
3.3	Diskussion der Theorie anhand des f- und T-Verhaltens	119
4.	Theorie der Bauelementetechnologie von MOFE-Kondensatoren mit poröser Anode	121
4.1	Bemerkungen zur Sinterkörperherstellung	122
4.2	Anodische Oxydation poröser Elektroden	130
4.2.1	Benetzungshypothese	133
4.2.2	Abschirmhypothese	139
4.3	Grundlagen der Manganoxid-Beschichtung	142
4.3.1	Imprägnierung eines porösen Festkörpers mit Flüssigkeiten	143
4.3.2	Entfeuchtungskinetik poröser Festkörper	151
4.3.3	Feststoffbelegung von Poren durch Kristallisation aus flüssigen Lösungen	156



## Vorwort

Die gegenwärtige Entwicklung der Elektronik wird von der auf der Grundlage der Halbleitertechnologie gefertigten Mikroelektronik bestimmt, die in einem heute überhaupt noch nicht in allen Konsequenzen vollständig abzusehendem Maße die weitere generelle wissenschaftlich-technische Entwicklung wie auch breite Bereiche der gesellschaftlichen Praxis zu beeinflussen beginnt.

Dieser Prozeß hat nun keineswegs - wie man beim oberflächlichen Betrachten vielleicht annehmen könnte - einen Rückgang auf der Seite der passiven Bauelemente - diskreter oder auf der Basis von Schichttechnologien integrierter Formen - zur Folge.

Das Gegenteil ist der Fall!

Insbesondere bei Widerständen, Kondensatoren und einer Reihe von Spezialbauelementen, folgt man der klassischen Zuordnung, sind intensive Bemühungen um Neuentwicklungen und dabei um Mikroelektronikkompatibilität speziell zur Vervollständigung peripherer Baugruppen und Geräte zu verzeichnen. Gleichermäßen steigt auch der Produktionsumfang solcher passiver Bauelemente mit der Mikroelektronikentwicklung folgerichtig an!

Ein äußerst wichtiges passives Bauelement ist in diesem Zusammenhang der **F e s t k ö r p e r e l e k t r o l y t - k o n d e n s a t o r**, Gegenstand der in diesem Band wiedergegebenen Abhandlung.

Als Leitfaden dienen

1. Eine strukturelle Charakterisierung mit einem Vergleich mit MIS-Strukturen der Halbleiterelektronik. Dabei wird von Betrachtungen der Elektronenstruktur ausgegangen und auf den Kompositcharakter hingewiesen.
2. Quantitative Überlegungen zur Bauelementefunktion mit Ansätzen für ein physikalisch exaktes Konzept und eine Weiterentwicklung der traditionellen, auf Intuition beruhenden phänomenologischen Behandlung.

3. Der Zusammenhang zwischen Werkstoff und Technologie, wobei nach einem Vergleich der Basiswerkstoffe und -technologien wichtige Verfahrensschrittmodelle exakt berechnet bzw. physikalische Ansätze für die Berechnung aufgezeigt werden.

Es werden ausgewählte experimentelle Ergebnisse am Beispiel des Tantalkondensators mit poröser Anode, anodischem Tantaloxid - Dielektrikum und Manganoxid als halbleitendem Festelektrolyt - Katodenbelag vorgestellt.

Die exakte Behandlung verlangt, ausgehend vom realen Objekt, stets eine Beschränkung und Vereinfachung. Ein erstes Anliegen besteht dabei in der Suche nach einem Optimum in dem Sinne, daß die Bearbeitung so genau erfolgt, wie es der physikalische Ansatz bzw. der rechnerische Lösungsweg erfordern, andererseits aber die Vereinfachungen sich nicht zu sehr vom Praktischen entfernen, um dem Vergleich mit dem Experiment bzw. mit dem Produktionsverfahren zumindest noch qualitativ standzuhalten. Das erfordert allerdings eine tiefergehende Beschäftigung mit dem dargebotenen, theoretisch z.T. anspruchsvollen Stoff.

Und es ist ein weiteres wichtiges Anliegen dieses Beitrages, dem Praktiker neben einem gewissen Überblick über das Gebiet der Festkörperelektrolytkondensatoren ein Mittel in die Hand zu geben, das ihm vermöge der quantitativen Darstellungen hilft, bestimmte Trendaussagen zur Bauelementekonstruktion und zu deren werkstoff-technologischer Realisierung bzw. Weiterentwicklung zu finden.

Mit Rücksicht auf die Fülle der wissenschaftlich interessanten Aspekte und praktisch relevanten Phänomene und Probleme des Festkörperelektrolytkondensators kann die vorliegende Abhandlung sich nur auf die hier kurz skizzierten Schwerpunkte beziehen und diese bearbeiten.

H.G. Schneider

H.-D. Langer

## 1. EINFÜHRUNG

Die Entdeckung des Transistors im Jahr 1948 stimulierte die Entwicklung kompatibler Elektrolytkondensatoren mit sehr hoher volumenspezifischer Kapazität unter Vermeidung der mit flüssigen Elektrolyten im Zusammenhang stehenden Probleme.

Das gezielte Suchen auf der Grundlage eines Festkörperelektrolyt-Konzeptes führte bereits im Jahr 1952 zur Erfindung des Tantalkondensators mit halbleitendem Manganoxid als Katodenbelag /1/, /2/. Innerhalb von wenigen Jahren wurde in den USA die Technologie dieses Bauelementes weiterentwickelt /3/, /4/ und derart perfektioniert, daß sehr bald zahlreiche Firmen, auch in Europa und Japan, die Großserienproduktion aufnahmen. Die Zahlenangaben in Tabelle 1 zeigen, daß sich der Tantal-Festkörperelektrolytkondensator in dieser Zeit einen wesentlichen Marktanteil in den USA eroberte und z. B. den Aluminiumkondensator mit flüssigem Elektrolyt spürbar verdrängte.

Tabelle 1: Entwicklung der Produktionsstückzahlen bei Elektrolytkondensatoren in den USA /5/

Kondensatortyp	Stückzahl/Mio	
	1952	Jahr - 1956
Al-Folie, rauh flüssiger Elektrolyt	57,4	195,0
Ta-Folie, rauh flüssiger Elektrolyt	0,5	1,2
Ta-Sinterkörper flüssiger Elektrolyt	0,5	13,2
Ta-Sinterkörper, Manganoxid-Festelektrolyt	0	511,2

Diese Entwicklung wurde insbesondere durch die Bauform des Tropfenkondensators begünstigt, der alle Voraussetzungen für ein massives Eindringen in die Konsumgüterelektronik besaß.

Seit 1974/75 ist aufgrund zunehmender Rohstoffknappheit und steigender Tantalpreise die überproportionale Ausbreitung der Tantalkondensatoren etwas gedämpft worden. (Die Zuwachsrate beträgt gegenwärtig ca. 10 % jährlich). Die physikalischen

und technologischen Grenzen des Systems sind aber längst noch nicht erreicht. Und gerade unter dem Aspekt einer extrem hohen Lebensdauer, einer Anwendbarkeit in weiten Betriebstemperatur- und Betriebsfrequenzbereichen sowie einer Dank der Chip- und Dünnschichtbauformen direkten Integrierbarkeit in Hybridschaltkreisen der Mikroelektronik hat der Festkörperelektrolytkondensator einen sicheren Platz im Spektrum der auch in fernerer Zukunft bedeutenden Kondensatorbauelemente eingenommen.

Es hat von Anfang an nicht an Versuchen gefehlt, ausgehend vom Konstruktionsprinzip des Tantalkondensators mit Manganoxid-Festelektrolyt, bestimmte Materialsubstitutionen vorzunehmen. Am erfolgreichsten waren dabei die Bemühungen, das Elektrodenmetall Tantal durch Aluminium bzw. durch Niob zu ersetzen. Prinzipiell sind natürlich alle Metalle, Halbmetalle und Halbleiter für diesen Zweck geeignet /6/, sofern sie bei hinreichend guter, effektiver elektrischer Leitfähigkeit hohe volumenspezifische Oberflächen zu realisieren gestatten und die freie Oberfläche mit einer dielektrischen Schicht sowie einem Gegenelektrodenbelag, dem Festkörperelektrolyt, vollständig bedeckt werden kann. Traditionell gehören zu dieser Klasse von Elektrodenmaterialien alle Ventilmetalle und ihre Legierungen, da es sich bewährt hat, die dielektrische Schicht durch anodische Oxydation der Grundelektrode herzustellen. Dadurch liegen diese beiden Konstruktionselemente des Kondensators untrennbar als Oxidelektrode vor. Dies ist jedoch eine Einschränkung, die z. B. bei Dünnschichtkondensatoren mit eingelagertem Festelektrolytbelag nicht unbedingt zutrifft. In diesem Zweig der Festkörperelektrolytkondensatoren<sup>1)</sup> ist die Palette der möglichen Elektroden- und oxidischen Dielektrikumsmaterialien und deren Herstellungsverfahren im Stadium der Forschung bereits außerordentlich breit /6/. Dem stehen aber noch gegenwärtig nur wenige industriell genutzte Anwendungsfälle gegenüber. Mit großem

---

<sup>1)</sup>In der Literatur ist auch die Bezeichnung Festelektrolytkondensator gebräuchlich. Nachfolgend wird diese vereinfachte Schreibweise übernommen.

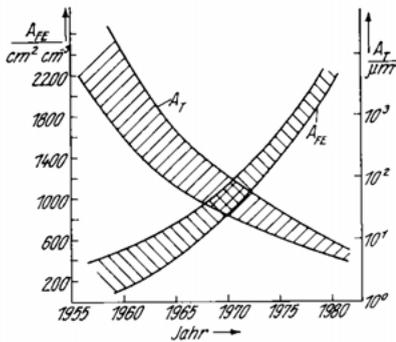
Aufwand wurde international auch versucht, das Manganoxid durch einen anderen Festelektrolyt zu ersetzen. Erfolgversprechend werden zu diesem Zweck Werkstoffkombinationen auf der Basis organischer Halbleiter untersucht. Forschungen auf den Gebieten der Physik der Verbindungshalbleiter und der Physik amorpher Festkörper haben zahlreiche Impulse zum Verständnis der Eigenschaften der oxidischen Dünnschichtdielektrika gegeben. Man ist daher bereits in der Lage, bestimmte Dotanden einzubringen bzw. Technologien anzuwenden, um gewünschte Eigenschaftskomplexe des Dielektrikums gezielt technisch zu realisieren.

Bei der Betrachtung des Grundaufbaus drängt sich der Vergleich mit MIS-Bauelementen der Halbleitertechnik auf. Die auffälligsten Besonderheiten lauten wie folgt:

a) großflächige Struktur

Die historische Entwicklung der relativen Flächenanteile pro Bauelement ist für den diskreten bzw. integrierten MIS-Transistor und den Tantalkondensator mit Sinteranode und Manganoxid-Festelektrolyt im Bild 1 dargestellt. Für das Jahr 1980 kann

man ein Flächenverhältnis von  $10^{11} : 1$  zugunsten des diskreten Kondensatorbauelementes angeben. Absolut bedeutet das etwa  $10^3 \text{ cm}^2$  beim Kondensator und  $10^{-8} \text{ cm}^2$  beim integrierten MIS-Transistor. Bekanntlich wird die Defektfreiheit des Gateisolators in der mikroelektronischen Technik nur mit hohem Aufwand praktisch realisiert, und die Ausbeuten in der Halbleiter- und



**Bild 1:**  
Historische Entwicklung der funktionell genutzten Fläche von Festelektrolytkondensatoren ( $A_{FE}$ ) und MIS-Transistoren ( $A_T$  Gatefläche)

in der Hybridmikroelektronik sinken nicht zuletzt aufgrund von Isolationsdefekten progressiv mit steigender Chip- bzw. Substratgröße pro Schaltkreis. Es ist daher die große Bedeutung verständlich, die dem Selbstheileffekt in der auf große Flächen angewiesenen Kondensatortechnik beizumessen ist. Die Effektivität des Selbstheileffektes bei Kondensatoren sinkt (trotz grundsätzlich unterschiedlicher physikalischer Ursachen!) erfahrungsgemäß in der Reihenfolge Elektrolytkondensator mit flüssigem Elektrolyt, Elektrolytkondensator mit Festelektrolyt, Foliewickelkondensator mit metallisiertem Dielektrikum, Foliewickelkondensator mit Metallfolie drastisch ab, doch ist gerade die (z. T. noch ungenügend erforschte) Selbstheileigenschaft des Festkörperelektrolyten Manganoxid eine der tieferen Motivationen für dessen technologische Verbreitung.

#### b) gekrümmte Grenzflächenstruktur

Man darf bei klassischen MIS-Bauelementen von einer makroskopisch ebenen Grenzflächenanordnung ausgehen, wenn dies auch mikroskopisch nur begrenzt zutrifft. Festkörperelektrolytkondensatoren mit porösen Metallelektroden haben dagegen grundsätzlich makroskopisch und mikroskopisch gekrümmte Grenzflächenanordnungen. Damit treten z. B. parasitäre Wechselwirkungen von Flächenelementen der äußeren Festelektrolyt-Oberfläche stärker zum Vorschein. Man wird beispielsweise bei entsprechender Annäherung der Oberflächenbereiche die Kapazität der äußeren Randschicht des Halbleiters berücksichtigen müssen. Der räumliche Charakter mechanischer Spannungsfelder infolge chemischer, elektrischer, thermischer Feldgradienten erlangt praktische Bedeutung bezüglich Haftfestigkeit und Eigenschaftsstabilität der Schichtbeläge.

#### c) räumlich vernetzte Strukturanordnung

Die Unterbringung des großflächigen Bauelementes an der geometrischen Oberfläche und an den Porenoberflächen eines porösen Elektrodenfestkörpers hat u. a. Abschirmeffekte bei Einwirkung von Feldgrößen (z. B. Abschirmung des elektrischen Gleichfeldes bei der anodischen Oxydation, des chemischen Potential-

feldes, des strömungsmechanischen Kraftfeldes bzw. des Temperaturfeldes bei technologischen Operationen zum Herstellen des Festelektrolytbelages; des elektrischen Wechselfeldes in Bezug auf die Bauelementefunktion bei höheren Frequenzen) zur Folge. Die parasitären Effekte sind gerade im Inneren engster Porenräume nicht mehr vernachlässigbar klein. Große effektive Bahnlänge und geringe Schichtdicken des Festelektrolyten im Porenraum erklären die Dominanz von dessen Beitrag zum elektrischen Bahnwiderstand im Vergleich zur Metallelektrode. (Das trifft selbstverständlich nur dann zu, wenn nicht noch höhere Dispersität und/oder spezielle Kontaktbrückeneigenschaften des Metallskeletts dies überkompensieren).

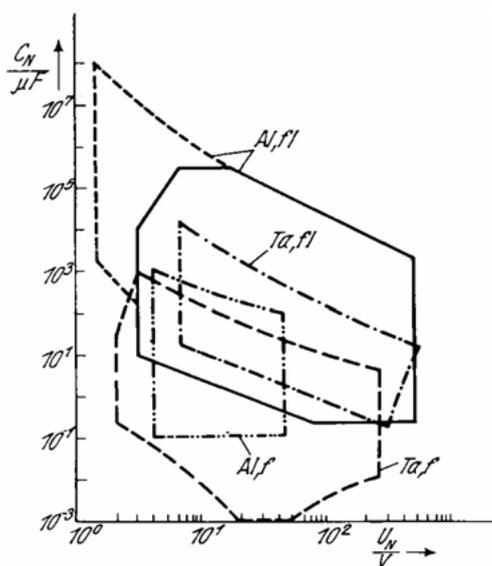
#### d) Werkstofftechnologische Besonderheiten

Die Gegebenheiten des Strukturaufbaus werden in Bezug auf die übliche MIS-Technologie beim heutigen Stand der Festelektrolytkondensator-Technik auf den Kopf gestellt. Man geht von einem Metallelektrodensubstrat aus, das obendrein polykristallin vorliegt. Das Isolatoroxid wird durch anodische Oxydation bei relativ niedrigen Temperaturen (80° bis 95 °C) mit einem flüssigen Elektrolyt hergestellt. Den kristallinen Festelektrolyt gewinnt man durch Pyrolyse einer zuvor imprägnierten Mangannitratlösung. Dies trifft vor allem für Kondensatoren mit poröser Elektrode zu. Für Dünnschichtkondensatoren mit Festelektrolyt-zwischenschicht sind andere Verfahrensvarianten relevanter (z.B. Zerstäubungstechniken). Bedeutsam für die Halbleitereigenschaften ist der polykristalline Zustand des Manganoxids. Sein Vermögen, Ionen zu leiten, Sauerstoff zu spenden und dabei begrenzte Halbleiter/Isolator-Umwandlungen zu erleiden, ist Grundlage für den spezifischen Selbsteffekt.

Man kann im konkreten Fall eine Fülle weiterer Besonderheiten unter solchen Aspekten wie Eigenschaftsverbesserung, Konstruktionsweiterentwicklung und Materialsubstitution zu beachten. Schwerpunkte sind dabei die Eigenschaften der Grenzschichten Metall/Isolator und Isolator/Festelektrolyt sowie die Volumeneigenschaften des Isolators.

Von Vorteil ist wegen des fortgeschrittenen Standes der MIS-Technik, wenn man dabei auch deren nicht unerhebliche Gemeinsamkeiten zur Festelektrolytkondensator-Technik vor Augen hat.

Betrachtet man die Elektrolytkondensatoren, die zu den gegenwärtig höchstkapazitiven elektronischen Bauelementen zählen, im  $C_N$ - $U_N$ -Diagramm im Bild 2 ( $C_N$  Nennkapazität,  $U_N$  Nennspannung), so fällt eine relativ geringe Eigenständigkeit der Festelektrolytkondensatoren auf.



Die Vorteile lagen tatsächlich von Anfang an auf anderen Gebieten wie z. B.

- Bauformen (leiterplatten- und hybridgerecht)
- Betriebsfrequenzbereich (hohe Resonanzfrequenz, geringe Frequenzabhängigkeit der Parameter)
- Betriebstemperaturbereich (niedriger Serienwiderstand bei tiefen und Parameterstabilität bei hohen Temperaturen)
- Zuverlässigkeit (hohe Lebensdauer unter Betriebsbedingungen: Spannung, Temperatur, Strahlung, Atmosphäre, mechanische und klimatische Belastungen).

**Bild 2:**

Praktisch realisierte  $C_N$ - $U_N$ -Bereiche von Al- und Ta-Kondensatoren mit flüssigem und festem Elektrolyt

(Al, Ta - Elektrolytkondensatoren mit porösen Al-, Ta-Oxidelektroden,

fl, f - flüssiger bzw. fester Elektrolyt)

Die nachfolgende Übersicht soll dies anhand einer Punkte-Bewertung wichtiger Anwendungskriterien von verschiedenen Ta-Elektrolytkondensator-Varianten unterstreichen. (Die Zahlenangaben entsprechen der Rangfolge der vier Varianten.)

Parameter/Merkmal

Oxidelektrode	Elektrolyt	$q_N$	$\Delta U_N$	$I_R$	$I^{\sim}$	$\Delta T_B$	$\Delta f$	$U_u$	$\lambda_p$	Bauform
Folie, anodisch oxydiert	flüssig	3	1	3	2	3	4	2	3	4
Sinterkörper, anodisch	flüssig	1	2	2	4	3	3	3	1	4
	fest ( $MnO_2$ )	2	3	4	3	2	2	1	1	2
Dünnschicht	"	4	3	1	1	1	1	1	1	1

Es bedeuten:  $q_N$  Nennladung ( $C_N \cdot U_N$  pro Volumen),  $\Delta U_N$  Nennspannungsbereich,  $I_R$  Reststrom,  $I^{\sim}$  Wechselstrombelastbarkeit,  $\Delta T_B$  Betriebstemperaturbereich,  $\Delta f$  Betriebsfrequenzbereich,  $U_u$  Umkehrspannungsbeltbarkeit,  $\lambda_p$  Prüfausfallrate. Die Bauformbewertung bezieht sich vor allem auf die Integrierbarkeit als Einbauelement in Hybridschaltkreisen. Nähere Angaben zu Bauformen und Bauelementefunktion von Elektrolytkondensatoren findet man z. B. in /7/.

Andererseits hat die Technologie der Festelektrolytkondensatoren immer von den Verfahrensfortschritten bei Elektrolytkondensatoren mit flüssigem Elektrolyt profitiert. Deshalb sind gerade im Nachgang des gegenwärtig massiven Vordringens in den Bereich  $C_N$  (sehr hoch),  $U_N$  (sehr niedrig) bei Al, fl erhebliche  $C_N$ -Entwicklungen bei Festelektrolytkondensatoren zu erwarten, wobei auch diese dem allgemeinen Trend nach niedrigen  $U_N$ -Pegeln folgen müssen.

## 2. STRUKTURCHARAKTERISIERUNG

### 2.1 Grundstrukturen von Festelektrolytkondensatoren

Eine Einteilung der Festelektrolytkondensatoren nach typischen Konstruktionselementen und Verfahrensschritten zur Strukturrealisierung findet sich in Tabelle 2. Der Festelektrolyt Manganoxid erlangte technische Bedeutung in der diskreten und inte-

Die nachfolgende Übersicht soll dies anhand einer Punkte-Bewertung wichtiger Anwendungskriterien von verschiedenen Ta-Elektrolytkondensator-Varianten unterstreichen. (Die Zahlenangaben entsprechen der Rangfolge der vier Varianten.)

Parameter/Merkmal

Oxidelektrode	Elektrolyt	$q_N$	$\Delta U_N$	$I_R$	$I^{\sim}$	$\Delta T_B$	$\Delta f$	$U_u$	$\lambda_p$	Bauform
Folie, anodisch oxydiert	flüssig	3	1	3	2	3	4	2	3	4
Sinterkörper, anodisch	flüssig	1	2	2	4	3	3	3	1	4
	fest ( $MnO_2$ )	2	3	4	3	2	2	1	1	2
Dünnschicht	"	4	3	1	1	1	1	1	1	1

Es bedeuten:  $q_N$  Nennladung ( $C_N \cdot U_N$  pro Volumen),  $\Delta U_N$  Nennspannungsbereich,  $I_R$  Reststrom,  $I^{\sim}$  Wechselstrombelastbarkeit,  $\Delta T_B$  Betriebstemperaturbereich,  $\Delta f$  Betriebsfrequenzbereich,  $U_u$  Umkehrspannungsbeltbarkeit,  $\lambda_p$  Prüfausfallrate. Die Bauformbewertung bezieht sich vor allem auf die Integrierbarkeit als Einbauelement in Hybridschaltkreisen. Nähere Angaben zu Bauformen und Bauelementfunktion von Elektrolytkondensatoren findet man z. B. in /7/.

Andererseits hat die Technologie der Festelektrolytkondensatoren immer von den Verfahrensfortschritten bei Elektrolytkondensatoren mit flüssigem Elektrolyt profitiert. Deshalb sind gerade im Nachgang des gegenwärtig massiven Vordringens in den Bereich  $C_N$  (sehr hoch),  $U_N$  (sehr niedrig) bei Al, fl erhebliche  $C_N$ -Entwicklungen bei Festelektrolytkondensatoren zu erwarten, wobei auch diese dem allgemeinen Trend nach niedrigen  $U_N$ -Pegeln folgen müssen.

## 2. STRUKTURCHARAKTERISIERUNG

### 2.1 Grundstrukturen von Festelektrolytkondensatoren

Eine Einteilung der Festelektrolytkondensatoren nach typischen Konstruktionselementen und Verfahrensschritten zur Strukturrealisierung findet sich in Tabelle 2. Der Festelektrolyt Manganoxid erlangte technische Bedeutung in der diskreten und inte-

grierten Schichttechnik ebenso wie in diskreten Kondensatoren mit verschiedensten Wickel- und porösen Formkörpern. Dabei wird auf Sonder- und Grenzformen des Wickels (Drahtwickel, Folielaltkörper, Foliestapel, Flachwickel u.a.) nicht eingegangen.

In der Schichttechnik benötigt man ein Substrat, wobei der Trend zu Metallsubstraten geht, die mit einem isolierenden Belag versehen sind. Eine große werkstofftechnologische Variabilität findet man bei der Grundelektrode, die in der diskreten Technik konstruktiv die Trägerfunktion übernimmt und den maximalen Kapazitätsbetrag durch große Flächen etwa gleichrangig mit der geringen Dicke des oxidischen Dielektrikums bestimmt. Es werden zur Realisierung dieser beiden Konstruktionselemente typische Verfahren der Hochvakuumtechnik, der Metallurgie und der Elektrochemie teilweise in Kombination eingesetzt. Zunehmende Bedeutung erlangen im Bereich der Pulverbereitstellung und -verarbeitung (Dickschichtpasten, poröse Formkörper) sowie der Benetzung und Imprägnierung hochporöser Strukturen mit Flüssigkeiten die Erfahrungen der Kolloidchemie. Bei planaren Strukturen dominieren auch zur Herstellung des Kontaktiersystems Aufdampf-, Aufstäubungs- und Aufsprühverfahren, während man bei räumlich angeordneten Kontaktierflächen auch heute noch Suspensionen anwendet, die im Tauchverfahren mit nachfolgender Wärmebehandlung eine rationelle Auftragsmethode gefunden haben. Allerdings ist ein Trend zu gänzlich anderen Technologien (z.B. Aufsprühen) und Werkstoffen (z. B. Komposite) unverkennbar, da die traditionellen Kontaktiersysteme teilweise den gestiegenen Armierungsanforderungen mit verfeinerten und spezialisierten Löt- bzw. Schweißverfahren nicht mehr gewachsen sind. Als binäre Katoden- und/oder Kontaktierkomposite sind beispielsweise zu nennen:

Leiter-Leiter-Komposite  
pyrolytisches  $MnO_2/MnO_2$ -Pulver  
 $MnO_2$ /Graphit  
 $MnO_2$ /Metall-Pulver

Tabelle 2: Typische Konstruktionselemente und Verfahrensschritte zur Strukturrealisierung

Konstruktionselement	technische Variante		
	Dünnschicht	Dickschicht	Wickel
Substrat	Glas	Keramik, Stahl (emalliiert)	-
Grundelektrode	Metallschicht (Aufdampfen, Aufstäuben)	Dickschichtpaste (Siebdrucken, Einbrennen)	glatte bzw. poröse Metallfolie (Walzen, Aufrauhern durch Ätzen)
Dielektrikum	Oxidschicht (Anod.Oxydation, reaktives Aufstäuben, CVD, reakt. Aufdampfen)	Dickschichtpaste (Siebdrucken, Einbrennen)	Oxidschicht (Anod. Oxydation)
Festelektrolyt	Manganoxid-schicht (Pyrolyse von Mn-Nitrat, reaktives Aufstäuben)	Manganoxid-schicht (Pyrolyse von Mn-Nitrat, reaktives Aufstäuben)	Manganoxidbelag (Pyrolyse von Mn-Nitrat)

Fortsetzung von Tabelle 2:

Konstruktions- element	Dünnschicht	Dickschicht	Wickel	technische Variante	poröser Form- körper
Kontaktierung	Metallschicht (Aufdampfen, Aufstäuben)	Metall- schicht (Aufsprühen, Siebdrucken)	Graphit- und/ oder Metall- Belag (Benetzung mit Gra- phit- bzw. Metall-Suspen- sionen, Eintrocknen bzw. Einbrennen)		Graphit- und/oder Metall-Belag (Benetzung mit Gra- phit- bzw. Metall- Suspensionen, Eintrocknen bzw. Einbrennen; Metall- aufsprühen; galvanischer bzw. chemischer Metall- auftrag)
Armierung	Leiterbahn und/ oder Löt- bzw. Bondinsel	Leiterbahn und/oder Löt- bzw. Bondinsel	Anschlußdraht, Anschlußfahne (Schweißen; Kaltpreßschwei- ßen, Punkt- schweißen)		Anodendraht (Schweißen; Punkt- schweißen, Stumpf- schweißen), Lotbelag (Tauchverzinnen)

### Leiter-Nichtleiter-Komposite

MnO<sub>2</sub>/Zellulose

Metall-Pulver/Harz

Metall-Pulver/Kunststoff

Metall-Pulver/Glas

Metall-Pulver/Keramik

organischer Halbleiter/Kopolymer

Es zeichnet sich ein gewisser Trend zu ternären Kompositen ab. Kondensator-Einbaukomponenten in Chip-Bauweise, die in der Hybridmikroelektronik neben integrierten Schichtkondensatoren zunehmend an Bedeutung erlangen, vereinen teilweise die typischen Verbindungsverfahren der diskreten /8/ und integrierten Technik /9/, /10/, stellen jedoch mehr und mehr arteigene werkstofftechnologische Anforderungen. Dem Anliegen der vorliegenden Arbeit folgend, hat man somit die in Tabelle 3 skizzierten Grundstrukturen von Festelektrolytkondensatoren. Es wurde nach planaren, gewickelten und räumlich vernetzten Anordnungen entsprechend dem Aufbau der Oxidelektroden unterschieden. Schichtstrukturen sind planar gemäß der ebenen Geometrie des Substrates. Für die laterale und zum Teil auch für die vertikale Strukturierung wendet man die in der Mikroelektronik bewährten Masken-, Lithographie- und Abtragstechniken an. Die verschiedenen modernen Möglichkeiten des programmgesteuerten Funktionsabgleichs, z. B. mit Elektronen- oder Laserstrahlen sind einer der großen Vorteile der planaren Festelektrolytkondensatoren gegenüber räumlich ausgedehnten Bauelementen. Da der Festelektrolyt im allgemeinen eine geringere elektrische Leitfähigkeit als typische Elektrodenmetalle hat, wird ein größtmöglicher Teil seiner Oberfläche mit einem zweiten Metallbelag kontaktiert. Denkt man sich die planare Anordnung ohne Substrat wie ein Band auf einen Dorn aufgewickelt, so entsteht die Struktur des Wickelkondensators. Zweckmäßig wird der zweite Metallbelag durch Stirnflächenkontaktierung aufgebracht. Ein teilweises Eindringen des Metallkontaktes in die Grobporen zwischen den Wickellagen ist erwünscht. Räumlich vernetzte Strukturen sind bei Anwendung poröser Metallelektroden typisch. Für das Bauelement

Tabelle 3: Grundstrukturen von Festelektrolytkondensatoren

Struktur	Kondensatorart	Grundaufbau	
		schematisch	Heteromodell
planar (auf einem Substrat)	Schichtkondensator	—	
räumlich gewickelt	Wickelkondensator		
räumlich vernetzt	Kondensator mit poröser Formkörperelektrode		

wird nur das offene Porensystem genutzt. Der Festelektrolyt ist technologisch auf der gesamten inneren und äußeren Oberfläche der Oxidelektrode aufzutragen. Die Kontaktierung erfolgt über die äußere geometrische Oberfläche des porösen Elektrodenkörpers.

Auf Basiswerkstoffe und -technologien von Grundstrukturen wird in Abschn. 3 eingegangen.

In Tabelle 4 sind einige in der Literatur behandelte Strukturbeispiele zusammengestellt. Das technische Interesse geht jedoch z.T. weit über das Gebiet des Festelektrolytkondensators hinaus.

## 2.2 Werkstoffliche Charakterisierung

### 2.2.1 Elektronenstruktur und Eigenschaften der Elektroden-elemente

In Anhang 1 sind Oxidelektroden-elemente eingetragen, die in Festelektrolytkondensatoren eingesetzt werden bzw. ein Reservoir für die Erkundungsforschung in diesem Bereich bilden. Dabei stehen Si, Ge und La, Ce nur stellvertretend für eine größere Gruppe von prinzipiell geeigneten Halbleitern bzw. -metallen sowie für die Gruppe der Lanthaniden. Aus der Schalenkonfiguration der äußeren Atomelektronen leiten sich Ähnlichkeitsgruppen der Bandstruktur und der Kristallsymmetrie ab. Die Edelgaskonfiguration der äußeren Elektronen der zugehörigen Kationen ist ein Maß für die Stabilität der entsprechenden oxidischen Verbindung (vgl. Anhang 2). In Anhang 1 sind außer den Atomradien  $r_A$  auch die entsprechenden Ionenradien bzw. kovalenten Radien ( $r_I, r_K$ ) sowie die Bindungsenergie pro Atom  $E_B$  vermerkt. Es folgen Angaben zur Austrittsarbeit  $\phi_M$ , zu  $\kappa$  (elektrische Leitfähigkeit),  $\lambda$  (thermische Leitfähigkeit),  $\alpha_T$  (linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient) sowie zu den Aktivierungsenergien der Selbstdiffusion  $\Delta E_S$  und der interstitiellen H-Diffusion  $\Delta E_H$  und zur maximalen O-Konzentration ( $c_{max}$ ). Die Berechnungen der Energiestruktur bereiteten vor allem bei Übergangsmetallen Schwierigkeiten, die jedoch auf der Grundlage der APW (augmented plane wave)- und der KKR-Methode unter Be-

Tabelle 4: Beispiele für Metall-Oxid-Festelektrolyt-Strukturen (MOFE-Strukturen) in der Literatur

Werkstoff-Struktur	Konstruktion	Literatur
Ta - Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - MnO <sub>2</sub> - Pt	Dünnschicht	/11/
Al - MnO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Au	Dünnschicht	/12/
Si - SiO <sub>2</sub> - MnO <sub>2</sub>	Dünnschicht	/13/
M <sup>(1)</sup> -M <sup>(1)</sup> -Oxid-M <sup>(2)</sup> -Oxid	Dünnschicht	/14/
M <sup>(1)</sup> = Al, Nb, Ta		
M <sup>(2)</sup> = Fe, Co, Cr, Mn, Ni Pb, Zn		
Ta-Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - oxidische Verbindung	Spitzenkontakt:	/15/
Ox. Verb.: MnO <sub>2</sub> , PbO <sub>2</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	blockierend	
Ox. Verb.: CuO, NiO-Li <sub>2</sub> O, CdO, V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Na <sub>0,7</sub> WO <sub>3</sub>	nicht blockierend	
Ta - Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - PbO <sub>2</sub>	Sinterkörper	/16/
Ta-Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - MnO <sub>2</sub>	Sinterkörper	/1/ /17/ /18/ /19/
Al - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - MnO <sub>2</sub>	Sinterkörper	
Al - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - organischer Halbleiter		
Al- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Graphit		/20/ /21/
Ti - TiO <sub>2</sub> - MnO <sub>2</sub>	Sinterkörper	/111/
Nb - Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - MnO <sub>2</sub>	Sinterkörper	/145/