

# PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

**2002 -1584**

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **27.10.2000**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **09.11.1999**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1999/19953946**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **17.07.2002**  
(Věstník č. 7/2002)

(86) PCT číslo: **PCT/EP00/10622**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO01/35428**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>:

**H 01 G 9/042**

(71) Přihlašovatel:

**H. C. STARCK GMBH, Goslar, DE;**

(72) Původce:

**Reichert Karlheinz, Wolfenbüttel, DE;**

**Thomas Oliver, Bad Harzburg, DE;**

**Schnitter Christoph, Holle, DE;**

(74) Zástupce:

**Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;**

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Kondenzátorový prášek**

(57) Anotace:

Elektrolytický kondenzátor obsahuje niobovou anodu, uzavírací vrstvu z oxidu niobu, polovodivou katodu a elektrolyt. Uzavírací vrstva z oxidu niobu obsahuje nejméně jeden z kovů ze skupiny Al, Si, Ti, Zr, Mo, W, Y, a Ta.

**CZ 2002 - 1584 A3**

20.05.00

Česká republika  
patentová úřad  
Vláckova 2, Praha 2

## Kondenzátorový prášek

### Oblast techniky

Předložený vynález se týká prášku k výrobě elektrolytických kondenzátorů, zvláště prášku k výrobě anod pro elektrolytické kondenzátory.

### Dosavadní stav techniky

V literatuře se pro výrobu kondenzátorů takového druhu popisují jako výchozí materiály obzvláště kovy kyselých zemin niob a tantal. Výroba kondenzátorů se provádí sintrováním jemnozrnných prášků za účelem vyrobení struktury s velkým povrchem, oxidací povrchu sintrovaného tělesa za účelem vyrobení nevodivé izolační vrstvy a nanesením protielektrody ve formě vrstvy oxidu manganičitého nebo vodivých polymerů. Mimořádná vhodnost prášků kyselých zemin vyplývá z jejich velké relativní dielektrické konstanty pentoxidů.

Technického významu pro výrobu kondenzátorů dosud nabyl pouze tantalový prášek. To vyplývá jednak z reprodukovatelné vyrobiteľnosti jemnozrnného tantalového prášku a jednak ze skutečnosti, že izolační vrstva oxidu tantaličného má obzvláště výraznou stabilitu. To možná vyplývá z toho, že tantal na rozdíl od niobu netvoří žádné stabilní suboxydy.

Spolu s rozvojem mikroelektroniky se ovšem také projevují více nevýhody tantalu. Tantal má velmi vysokou hustotu

16,6 g/cm<sup>3</sup>. Tím jsou omezeny tendence k redukci hmotnosti obzvláště přenosných elektronických přístrojů, jako jsou příkladně mobilní telefony a jiné. Na základě jen poloviční hustoty niobu ve srovnání s tantalem lze za předpokladu stejné geometrie a za stejných vlastností vrstvy oxidu dosáhnout asi dvojnásobné specifické kapacity vztažené na hmotnost než s tantalovými prášky. Materiálové vlastnosti izolační vrstvy pentoxidu určující kapacitu kondenzátoru mají u niobu na straně jedné a u tantalu na straně druhé částečně protichůdné vlivy.

Tak je kapacita kondenzátoru o to vyšší, čím vyšší je dielektrická konstanta izolační vrstvy. Ta je tím nižší, čím silnější je tloušťka izolační vrstvy potřebná pro vždy určující provozní napětí. Tak se vyšší dielektrická konstanta oxidu niobičného 41 ve srovnání s konstantou oxidu tantaličného 26 kompenzuje větší potřebnou silou vrstvy pentoxidu pro niob ve srovnání s tantalem. Při předem daném anodizačním napětí činí nárůst tloušťky vrstvy oxidu tantaličného asi 2 nm/V a v případě vrstvy oxidu niobičného asi 3,7 nm/v. Kapacity kondenzátorů vztažené na povrch jsou podle toho srovnatelné.

Použití niobových kondenzátorů dosud zůstává vyhrazeno pro oblast nižších specifických kapacit a nízké kvality.

Úkolem předloženého vynálezu je odstranit nevýhody známých niobových kondenzátorů. Obzvláště je úkolem předloženého vynálezu zlepšit uzavírací vrstvu oxidu niobičného u kondenzátorů z niobu tak, aby bylo možné realizovat vyšší specifické kapacity.

### Podstata vynálezu

Bylo objeveno, že prášek niobu s povrchovým povlakem z nejméně jednoho z prvků Al, Si, Ti, Zr, Mo, W, Y a Ta je vynikajícím způsobem vhodný k výrobě niobových kondenzátorů. Obzvláště bylo objeveno, že specifická kapacita, vztažená na povrch anody kondenzátoru těchto kondenzátorů z prášku niobu s povlakem je vyšší než u čistých niobových anod a získají se niobové anody s nepatrným zbytkovým proudem. Dále existují první náznaky dlouhodobé skladovatelnosti srovnatelné s tantalovými anodami.

Předmětem předloženého vynálezu je podle toho prášek niobu s povrchovým povlakem nejméně jednoho z prvků Al, Si, Ti, Zr, Mo, W, Y a Ta.

Předmětem vynálezu jsou také sintrované anody z niobu pro kondenzátory, přičemž anody vykazují na povrchu obsah nejméně jednoho z prvků Al, Si, Ti, Zr, Mo, W, Y a Ta.

Předmětem vynálezu jsou dále také sintrované anody z niobu opatřené uzavírací vrstvou, přičemž uzavírací vrstva vykazuje obsah nejméně jednoho z prvků Al, Si, Ti, Zr, Mo, W, Y a Ta.

Předmětem vynálezu jsou dále elektrolytické kondenzátory které sestávají z niobové anody, uzavírací vrstvy z oxidu niobu, polovodivé katody a elektrolytu, přičemž uzavírací vrstva z oxidu niobu obsahuje nejméně jeden z povrchových modifikačních prvků.

S výhodou je obsah povrchového modifikačního prvku v uzavírací vrstvě méně než 25 % atomových, vztaženo na celko-

vý obsah kovu v uzavírací vrstvě, obzvláště výhodně činí obsah do 20 % atomových. Nejvýhodnější je obsah povrchového modifikačního prvku v oxidové uzavírací vrstvě méně od 2 do 15 % atomových.

Vztaženo na prášek niobu činí množství povrchového povlaku s výhodou méně než 18 % atomových, obzvláště méně než 15 % atomových, nejvýhodněji 1,5 až 12 % atomových.

Výhodnými povrchovými modifikačními prvky jsou Ti, Zr a Ta, obzvláště výhodný je Ta.

Předpokládá se, že povrchový modifikační prvek prášku niobu zůstává i při dalším zpracování na kondenzátor v podstatě na povrchu, protože teploty užívané při zpracování obvykle méně než 1250 °C s ohledem na teplotu tání niobu 2500 °C jsou pro difuzi pevných částic relativně nízké.

Na základě předloženého vynálezu je tedy možné vyrábět kondenzátory z niobu, které v současné době převyšují dostupné kondenzátory z tantalu s nejvyšší kapacitou. Takové tantalové kondenzátory mají specifickou kapacitu 100 000  $\mu\text{FV/g}$  při anodovém napětí příkladně 40 V. Kondenzátor z niobu podle vynálezu s odpovídající geometrií vykazuje specifickou kapacitu vyšší než 300 000  $\mu\text{FV/g}$ . Obzvláště se podařilo vyrobit chemicky modifikované kondenzátory z niobu, které mají specifickou kapacitu vztaženou na plochu kondenzátoru více jak 60 000  $\mu\text{FV/m}^2$ , obzvláště více jak 70 000  $\mu\text{FV/m}^2$ .

Předmětem vynálezu je také způsob výroby kondenzátorového prášku podle vynálezu. Způsob spočívá v tom, že se prášek niobu napojí roztokem hydrolyzovatelné nebo rozlo-

žitelné sloučeniny prvku k povrchové modifikaci, prášek se od roztoku oddělí a sloučenina ulpělá na prášku se hydrolyzuje nebo rozloží a následně se hydrolyzát redukuje na kov.

Jako prášek niobu je vhodný prášek, který se získá zahříváním ingotu kovového niobu roztaveného pomocí elektronového paprsku v atmosféře vodíku, mletím mazteriatu zkřehlého po přijetí vodíku a odstraněním vodíku zahříváním ve vakuu. Vhodné jsou také niobové šupiny podle WO 98/19811.

Dále je vhodný vysoce porezní prášek z niobu, který se získá podle nezveřejněných návrhů přihlašovatele podle DE 198 31 280, DE 198 47 012 a PCT 99/09772 redukcí oxidu niobického v kapalném nebo plynném hořčíku, případně po předchozí redukcí na suboxid pomocí vodíku.

Jako prášek niobu je dále vhodný prášek niobu, který obsahuje jeden nebo několik prvků Al, Ti, Zr, Mo, W, Hf a Ta jako legovací přísadu, to znamená rovnoměrně rozdělené v množství do 5 % hmotnostních.

Nanášení povrchového modifikačního prvku se dále popisuje na příkladu tantalu :

Jako rozložitelné případně hydrolyzovatelné sloučeniny tantalu přicházejí v úvahu obzvláště organické sloučeniny tantalu, které jsou rozpustné ve vodě nebo v organických rozpouštědlech. Jako organická ve vodě rozpustná sloučenina tantalu je vhodný oxalát tantalu. Dále jsou vhodné v alkoholech rozpustné alkokidy tantalu s 1 až 8 uhlíkovými atomy jako tantalmethoxid, tantaletoxid, tantalpropoxid, tantalbutoxid a tak dále včetně tantaloktoátu, dále

organokovové sloučeniny tantalu podle US-A 5 914 417.

K výrobě tenké vrstvy tantalu na prášku niobu se organické sloučeniny tantalu použijí s výhodou jako zředěné roztoky, rovněž pokud jsou samy o sobě kapalné. Jako rozpouštědlo je vhodná voda, pokud je sloučenina tantalu ve vodě stálá. Alkoxidy se používají s výhodou v absolutním alkoholu nebo v jiných organických rozpouštědlech s tak malou aciditou, že bez přístupu vody nedochází k hydrolyze, jako je toluen nebo benzen. Výhodný k rozpuštění alkoxidů je vždy odpovídající alkohol.

Koncentrace sloučeniny tantalu v daném rozpouštědle činí s výhodou 1 až 20 % hmotnostních, obzvláště výhodně 1 až 10 % hmotnostních a nejvýhodněji 1 až 5 % hmotnostních.

Prášek niobu se suspenduje v roztoku organické sloučeniny tantalu a k zajištění dobrého smáčení se nechá po určité době odstát. Typicky může tato doba činit 10 minut až 1 hodinu. Aby se zajistilo dobré proniknutí do porezního prášku niobu případně aglomerátů niobu může být účelné, uvést prášek niobu do vakua ve vakuovém zásobníku, zásobník případně promývat parami rozpouštědla a následně přivést do evakuované nádoby pracovní roztok.

Oddělení zpracovaného prášku niobu z roztoku se může provádět filtrací, centrifugací nebo dekantací.

V případě použití alkoxidů tantalu se tyto opatrně hydrolyzují na vzduchu bez vyloučení vlhkosti případně v navlhčeném vzduchu, s výhodou za mírného zahřátí na teplotu 50 až 100 °C. Případně se může ke konci hydrolyzy uvádět k jejímu dokončení vodní pára. V případě použití oxalátu

tantalu se hydrolyza provádí ve vodném alkalickém roztoku, příkladně roztoku amoniaku nebo roztoku hydroxidu sodného. Obzvláště výhodně se hydrolyza provádí v proudu plynu obsahujícím amoniak.

K výrobě rovnoměrně uchyceného povlaku oxidu tantalu se má hydrolyza provádět postupně během několika hodin.

Máčení a hydrolyza se mohou několikrát opakovat. Výhodné je provádět máčení prášku niobu v méně koncentrovaných roztocích, ale několikrát.

Takto ošetřený prášek niobu se po přípaně zařazené operaci sušení redukuje s výhodou getrovacím kovem s dostatečně vysokým tlakem par při teplotě 850 až 100 °C. Jako getrovací kovy jsou vhodné : hořčík, vápník, stroncium, baryum, hliník a/nebo lanthan. Podstatné je, aby se oxidy tvořící se při redukcii nechaly snadno vymýt minerálními kyselinami. Obzvláště výhodným redukčním prostředkem je hořčík.

Tímto způsobem zredukovaný, minerálními kyselinami promytý a dostatečně vodou do neutrální reakce promytý prášek niobu se ve vhodných matricích lisuje na pelety o lisovací hustotě 2,5 až 3,5 g/cm<sup>3</sup> a následně se známým způsobem sintruje při teplotě 1100 až 1250 °C. Sintrované anody se potom kontaktují tantalovým a/nebo niobovým drátem, s výhodou niobovým drátem, pokud tento kontaktní drát nebyl do matrice zasunut již při lisování.

Následně se známým způsobem formuje v 0,1 % kyselině fosforečné až do požadovaného formovacího napětí.



Kromě oxalátů a alkoksidů jsou pro výrobu wolframových povlaků vhodné a výhodné vodné roztoky amoniumparawolframátu, k výrobě molybdenových povlaků vodné roztoky amoniumheptamolybdátu, které jsou tepelně rozložitelné.

K výrobě titanových povlaků je vhodný vodný roztok  $\text{TiOSO}_4$ , který se hydrolyzuje pomocí vodné báze, například amoniaku, nebo čistý  $\text{TiCl}_4$ , který se následně hydrolyzuje vodní parou.

#### Příklady provedení vynálezu

##### P ř í k l a d 1 až 7

Použije se vysoce čistý prášek niobu, který se získá redukcí parami hořčíku ze suboxidu niklu  $\text{NiO}_2$  podle DE-A 19 831 280. Prášek má specifický povrch podle BET  $3,02 \text{ m}^2/\text{g}$ . Rozdílná množství vzorků se máčela v ethanolovém roztoku, obsahujícím množství ethoxidu tantalu uvedená v tabulce 1. Srovnávací vzorek se ošetřil v čistém ethanolovém roztoku. Po 30 minutách se množství vzorku odfiltruje od příslušného roztoku a nechá se 15 minut na vzduchu.

Následně se vzorky suší po dobu 45 minut při teplotě  $95 \text{ }^\circ\text{C}$ , promyjí se demineralizovanou vodou o teplotě  $85 \text{ }^\circ\text{C}$  a znovu se vysuší.

Potom se vzorky redukují v atmosféře argonu hořčíkovými parami při teplotách  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  až  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  (teplotní spád v peci).

Obrázek 1 ukazuje příjem REM v rozdílném zvětšení

vzorku 1 podle tabulky 1.

Hodnoty analyzy pro Ta, C, H a O a rovněž specifické povrchy vzorků jsou uvedeny v tabulce 1.

Vzorky se obvyklým způsobem lisují na niobový drát při hustotě lisování  $3,14 \text{ g/cm}^3$  na anodové pelety a sintrují se po dobu 20 minut při teplotě  $1\ 150 \text{ }^\circ\text{C}$ . Sintrované anody se formují v 0,1 % kyselině fosforečné až na formovací napětí 40 V.

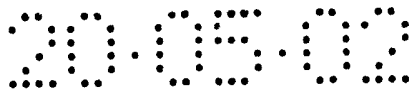
Vlastnosti kondenzátoru se stanovují ve 30% kyselině sírové jako katholytu při napětí Bias 1,5 V.

Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce 1.

T a b u l k a 1

Vzorek	Máčení v ethanolu % hmotnostní Ta(OEt) <sub>5</sub>	Prášek					Kondenzátor			
		Ta ppm	C ppm	H ppm	O ppm	S.A. <sup>1)</sup> m <sup>2</sup> /g	CV/g μFV/g	CV/m <sup>2</sup> μ-FV/m <sup>2</sup>	I <sub>r</sub> /CV nA/μFV	
Srovnání	0	21	98	68	4 100	1,03	63 240	61 400	0,95	
Př. 1	1	1 640	103	67	3 900	0,93	69 200	74 400	1,08	
Př. 2	5	2 490	143	69	4 200	1,00	73 700	73 700	0,58	
Př. 3	10	13 900	224	78	5 209	1,15	81 100	70 500	0,77	
Př. 4	5 (3-násobně)	14 700	196	84	5 180	1,1	82 200	74 700	0,61	
Př. 5	20	27 200	275	112	5 528	1,55	91 700	59 200	0,67	
Př. 6	5 (6-násobně)	29 600	267	108	4 800	1,05	84 300	80 300	0,76	
Př. 7	5 (8-násobně)	42 300	248	121	4 430	0,98	83 900	85 600	0,69	

1)BET



ČESKÁ REPUBLIKA  
PATENTOVÝ ÚŘED  
V PRAZE

P A T E N T O V É   N Á R O K Y

1. Elektrolytický kondenzátor obsahující niobovou anodu, uzavírací vrstvu z oxidu niobu, polovodivou katodu a elektrolyt, přičemž uzavírací vrstva z oxidu niobu obsahuje nejméně jeden z kovů ze skupiny Al, Si, Ti, Zr, Mo, W, Y a Ta.
2. Kondenzátor podle nároku 1, přičemž kovem je tantal.
3. Kondenzátorová anoda, sestávající ze sintrovaného prášku niobu s uzavírací vrstvou vyrobenou anodickou oxidací, přičemž uzavírací vrstva obsahuje nejméně jeden z prvků Al, Si, Ti, Zr, Mo, W, Y a/nebo Ta.
4. Kondenzátorový prášek, sestávající v podstatě z niobu s povrchovým povlakem nejméně jednoho z prvků Al, Si, Ti, Zr, Mo, W, Y a/nebo Ta.
5. Způsob výroby kondenzátorového prášku podle nároku 4 napojením případně legovaného prášku niobu roztokem hydrolyzovatelné nebo rozložitelné sloučeniny nejméně jednoho z prvků Al, Si, Ti, Zr, Mo, W, Y a/nebo Ta, oddělením prášku od roztoku, hydrolyzou nebo rozkladem ulpělé sloučeniny a případně redukcí hydrolyzátu na kov.

200502

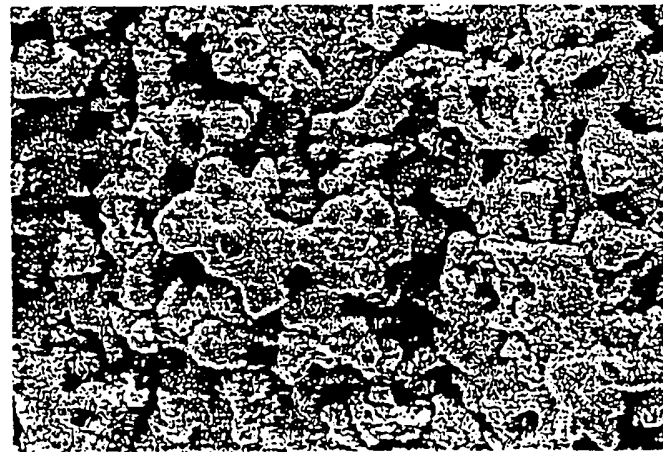
obr. 1



00015864

100µm

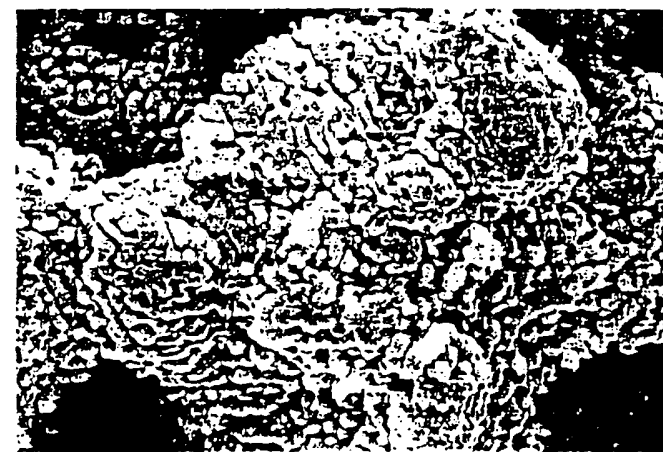
HCST



00015865

10µm

HCST



00015866

3µm

HCST