

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. Juli 2010 (15.07.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/079029 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:

H01G 9/012 (2006.01) *H01G 9/052* (2006.01)
H01G 9/042 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/066513

(22) Internationales Anmeldedatum:
7. Dezember 2009 (07.12.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102008063853.6
19. Dezember 2008 (19.12.2008) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **H.C. STARCK GMBH** [DE/DE]; Im Schleeke
78-91, 38642 Goslar (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **OTTERSTEDT,
Ralph** [DE/DE]; Am heiligen Grabe 8, 38642 Goslar
(DE). **GOTTSCHLING, Marianne** [DE/DE]; Claustor-
wall 28, 38640 Goslar (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN,
KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA,
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG,
NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT,
LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI,
SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz
2 Buchstabe g)

(54) Title: CAPACITOR ANODE

(54) Bezeichnung : KONDENSATORANODE

(57) Abstract: The invention relates to a solid-electrolyte capacitor anode based on niobium oxide, to a method for producing such an anode by forming an anode base body and sintering to form an anode body, and to a method for producing solid-electrolyte capacitors having an anode made of niobium oxide.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Festelektrolytkondensatoranode auf Basis von Nioboxid, ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Anode durch Formung eines Anodengrünkörpers und Sintern zu einem Anodenkörper, sowie ein Verfahren zur Herstellung von Festelektrolytkondensatoren mit einer Anode aus Nioboxid.



WO 2010/079029 A2

Kondensatoranode

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft eine Festelektrolytkondensatoranode auf Basis NbO, ein Verfahren zu deren Herstellung und Festelektrolytkondensatoren mit einer Anode aus NbO.

Festelektrolytkondensatoren mit einem Dielektrikum aus Niob- oder
10 Tantalpentoxid haben in der Elektronikindustrie breite Anwendung gefunden. Sie beruhen auf der hohen Dielektrizitätskonstanten von Niob- und Tantalpentoxid, die in derartigen Kondensatoren die Isolatorschicht bildet. Die Herstellung der Anoden erfolgt durch Versintern von feinteiligen porösen Agglomeraten von Tantal- bzw. Niob-Primärteilchen zu porösen Anodenkörpern
15 mit entsprechend großer Oberfläche, wobei die Agglomerate vor der Versinterung zu formstabilen Presskörpern verarbeitet werden, die dann über 10 bis 30 Minuten im Hochvakuum bei einer Temperatur von 1000 bis 1500°C gesintert werden. Auf der Oberfläche der Sinterkörper (Anoden) wird dann durch elektrolytische Oxidation die Pentoxidschicht erzeugt, deren Dicke durch
20 die Maximalspannung der elektrolytischen Oxidation (Formierspannung) bestimmt ist. Die Kathode wird durch Tränken der schwammartigen Struktur mit Mangannitrat, das thermisch zu Mangandioxid umgesetzt wird, oder mit einem flüssigen Vorläufer eines Polymerelektrolyten und Polymerisation oder einer Polymerdispersion eines leitfähigen Polymers, erzeugt.

25 Prinzipiell ist auch Niobsuboxid, NbO_x , wobei $x = 0,5$ bis $1,7$ ist, aufgrund seiner hohen Leitfähigkeit als Anodenmaterial geeignet. Entsprechend hat es in neuerer Zeit verschiedene Vorschläge zum Einsatz von NbO als Ersatz für Nb- oder Ta-Metall als Anodenmaterial gegeben. Der industrielle Einsatz von NbO
30 als Anodenmaterial scheitert bisher jedoch daran, dass daraus hergestellte Kondensatoren einen zu hohen Reststrom aufweisen und eine in gleicher Weise hergestellte Anodengesamtheit eine extrem breite Verteilung des spezifischen Reststroms zeigt. Eine Vielzahl von Kondensatoren aus einem

Produktionsbatch neigen zu Spannungsdurchbrüchen, die diese unbrauchbar machen.

Der Grund für die schlechte Performance von Kondensatoren mit NbO-Anoden scheint in einer durch das Herstellungsverfahren erzeugten Defektstruktur zu liegen: NbO ist im Gegensatz zu den duktilen Metallen Nb und Ta eine vergleichsweise spröde Oxidkeramik, die während der Formgebung der Anode offenbar Defekte, wie z.B. in Form von Mikrorissen, erleidet, die auch beim Sintern nur unvollständig ausheilen.

Es wurde gefunden, dass derartige Defekte nicht auftreten, wenn die Formgebung des Anodenkörpers vor dem Sintern drucklos erfolgt.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung einer Festelektrolytkondensatoranode aus vorversintertem feinteiligem Pulver aus NbO_x, mit $x = 0,5$ bis $1,7$, vorzugsweise $x = 0,7$ bis $1,3$, durch Formung eines Anodengrünkörpers aus dem Pulver und Sintern des Grünkörpers zu einem Anodenkörper, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Formung des Grünkörpers im wesentlichen ohne Anwendung von Druck erfolgt.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung eines Festelektrolytkondensators durch Formieren des erfindungsgemäßen Anodenkörpers und Versehen des formierten Anodenkörpers mit einer Kathode.

Nach einer ersten Ausführungsform der Erfindung wird das NbO_x-Pulver in einer inerten Flüssigkeit, vorzugsweise in Wasser, aufgeschlämmt, auf ebene oder Löffel-, Schiffchen- oder Tonnen-förmig gestanzte Niob- oder Tantalmetallfolien aufgebracht bzw. eingefüllt, durch Rütteln mittels Ultraschall verdichtet, getrocknet und gesintert.

Vorzugsweise erfolgt die Aufbringung des NbO_x-Pulvers aus einer verdünnten Suspension durch Sedimentation. Dabei wird die Niob- oder Tantalfolie durch ein Suspensionsbad geführt, so dass das Pulver auf der Folie bzw. in den oben

beschriebenen Strukturen sedimentiert. Vorzugsweise wird eine wässrige Suspension eingesetzt. Die Konzentration von NbO_x-Pulver soll vorzugsweise weniger als 50g/l, besonders bevorzugt weniger als 10g/l, weiter bevorzugt zwischen 2 und 8 g/l, betragen. In die Suspension wird kontinuierlich in dem

5 Maße, wie auf der Folie sedimentiertes Pulver mit dieser ausgetragen wird, zugeführt. Nach einer anfänglichen Einstellungsphase hat sich in der Suspension eine solche Pulverteilchengrößenverteilung eingestellt, aus der gerade eine solche Teilchengrößenverteilung sedimentiert, die der Teilchengrößenverteilung des zugeführten Pulvers entspricht, so dass

10 Segregationseffekte im wesentlichen nicht auftreten. Nach der Herausführung der durch Sedimentation des Pulvers beschichteten Folie wird diese über eine Ultraschalleinrichtung geführt, durch die die sedimentierte Pulverschicht verdichtet wird. Die feuchte verdichtete Pulverschicht wird getrocknet. Im Falle einer wässrigen Suspension ist eine Trocknung bei von 60 bis 80°C auf 150 bis

15 180°C über einen Zeitraum von mehreren Stunden ansteigende Temperatur bevorzugt.

Als NbO_x-Pulver wird bevorzugt vorversintertes Pulver mit einer mittleren Primärteilchengröße von 200 bis 1000 nm, weiter bevorzugt 400 bis 800 nm

20 (visuell aus REM-Aufnahmen bestimmt) eingesetzt. Die Sekundärteilchengröße (die Größe der versinterten Primärteilchen) liegt bevorzugt im Bereich von 100 bis 180 µm (bestimmt als D50-Wert nach Mastersizer, ASTM B 622). Die Sekundärteilchengrößenverteilung nach Mastersizer ist vorzugsweise durch D10 = 30 bis 70 µm, D50 = 100 bis 180 µm und D90 = 200 bis 300 µm definiert.

25 Die Sekundärteilchen können eine sphärische oder irreguläre Form aufweisen. Bevorzugt ist eine irreguläre Form, die nach Sedimentation und Ultraschallverdichtung einen stabileren Kuchen ergeben.

Nach einer weiteren Ausführungsform der Erfindung erfolgt die Formung durch Auftrag einer das NbO_x-Pulver enthaltenden Paste auf die Niob- oder Tantalfolie.

- 5 Derartige Verfahren zur Erzeugung von Anoden-Grünkörpern wurden im Zusammenhang mit der Nb- und Ta-Metall-Anodentechnik bereits in Form von Siebdruck-, Schablonendruck-, Tintenstrahldruck- und Tauchformungsverfahren vorgeschlagen, um dünne Strukturen zu erzeugen. US 3,465,426 beansprucht eine Methode zur Herstellung von Kondensator-
10 Anoden, bei der die Anode durch Pulverformgebung auf einer Folie hergestellt wird. EP1114430B1 beansprucht beispielsweise eine spezielle Paste zur Herstellung von gesinterten Refraktärmetallschichten. EP 1208573B1 beansprucht Anoden für Elektrolyt-Kondensatoren, bei dem der
15 Anodenkörper aus kontinuierlich verformbaren Material, das verfestigt werden kann, besteht. Bei diesen Verfahren kommt eine Paste aus dem feinteiligen Nb- oder Ta-Pulver und einem organischen Bindemittel zum Einsatz, die auf eine Unterlage aus Nb- oder Ta-Blech aufgebracht und getrocknet wird. Anschließend wird
20 durch eine erste Temperaturbehandlung das organische Bindemittel entfernt und danach gesintert.

Diese Verfahren haben den Nachteil, dass während der Entfernung des organischen Bindemittels eine Dotierung des Anodenmaterials mit Kohlenstoff
25 erfolgt. Trotz im Laufe der Zeit verbesserter Pastenrezepturen gelingt es nicht, den Kohlenstoffgehalt im Kondensator unter 150 ppm zu bringen. Kohlenstoff wird jedoch mit unerwünscht hohen Leckströmen in Verbindung gebracht. Das Verfahren hat daher keine technische Verbreitung gefunden.

- 30 Es wurde gefunden, dass eine Kohlenstoffdotierung bei Einsatz von NbO_x-Pulver in derartigen Pasten zur Kondensatorherstellung nicht stattfindet. Offenbar kann der Kohlenstoff aufgrund des vorhandenen Sauerstoffs spätestens beim Sintern vollständig entfernt werden.

Gemäß dieser weiteren Ausführungsform der Erfindung erfolgt die Formung durch Aufbringen einer Paste mit organischem Bindemittel auf ein flächig ausgebildetes Niob- oder Tantalblech, Trocknen der Paste und Entfernen des Bindemittels durch Erhitzen auf eine Temperatur im Bereich von 150 bis 550°C.

Bevorzugt wird die Formung der Anodenstruktur mittels Paste durch ein Schablonendruckverfahren durchgeführt. Hierzu wird auf die einen flächigen Anodenkontakt bildende Niob- oder Tantalfolie eine mit Ausschneidungen versehene Schablone aufgelegt und die Paste mittels einer Rakel in die Ausschneidungen der Schablone eingearbeitet. Die Ausschneidungen der Schablone haben die Form der gewünschten Flächenausdehnung der Anode, beispielsweise Rechtecke mit Abmessungen von einigen Millimetern in beiden Richtungen. Die Dicke der Schablone gibt angenähert die Dicke der späteren Anodenstruktur vor. Die Dicke der Schablone kann zwischen 50 und 500 µm, bevorzugt zwischen 100 und 300 µm, betragen.

Gegenstand der Erfindung sind auch flächig ausgedehnte Anoden und Kondensatoren, wobei die Anode aus einer schwammartig versinterten Struktur aus Niobsuboxid NbO_x mit $0,5 < x < 1,7$ besteht und die eine entsprechend flächig ausgedehnte Anodenkontaktfläche aus Niob und/oder Tantal aufweist, wobei der Kohlenstoffgehalt der Anodenstruktur weniger als 25 ppm, vorzugsweise weniger als 15 ppm, insbesondere bevorzugt weniger als 10 ppm beträgt.

Gegenstand der Erfindung sind ferner Festelektrolytkondensatoren mit einer oben beschriebenen Anode, die einen spezifischen Reststrom von weniger als 0,4 nA/µFV aufweisen.

Nachfolgend werden insbesondere für das Schablonendruckverfahren geeignete Pasten beschrieben.

Als Bindemittel werden vorzugsweise Kohlenwasserstoffe, insbesondere Cellulosen wie Ethylcellulose N7, N20, N100, N200 oder N300 oder

Hydroxypropylcellulose der Typen Klucel H, Klucel M oder Klucel G der Fa. Hercules, eingesetzt. Andere geeignete Bindemittel sind Polysacharide, Hemicellulosen, Acrylate, Polyester-Polyurethane, Polyether-Polyurethane, Harnstoff-Polyurethane, Polyvinylalkohole und binäre oder multinäre
5 Mischungen daraus.

Je nach Verträglichkeit werden die Bindemittel vorzugsweise in einem Lösungsmittel wie Terpeneol, Glykolen wie z.B. Ethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, Butylglykol, Triethylenglykol, oder auch in Wasser, ggf. bei
10 leicht erhöhter Temperatur, gelöst.

Weiterhin können dem Bindemittel oberflächenaktive Substanzen (Netzmittel, Entschäumer) wie Surfinol 104 (Fa. Air Products) oder 2-[2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]essigsäure (Fa. Sigma-Aldrich) oder Byk 024 (Fa. BYK-Gardner) hinzugefügt werden, und/oder rheologische Additive wie Rheolate 244 (Fa. Elementis Specialities).
15

Als NbO_x-Pulver werden bevorzugt sphärische Sekundärpulver mit einer maximalen Teilchengröße von 40 µm eingesetzt. Besonders bevorzugt sind
20 dabei Teilchengrößenverteilungen von D10 = 0,5 bis 1,5 µm, D50 = 1,5 bis 3 µm und D90 = 7 bis 12 µm. Die mittlere Primärteilchengröße kann bei 200 bis 600 nm liegen.

Das NbO_x-Pulver wird in das Bindersystem eingearbeitet und auf einem
25 Dreiwalzenstuhl homogenisiert. Zur leichteren Benetzung kann das Pulver vor der Einarbeitung in einer Netzmittellösung aufgeschlämmt werden. Der Feststoffgehalt der Paste beeinflusst auch deren Viskosität. Er beträgt mindestens 70 und höchstens 87 Gew.-%, bevorzugt 75-85 Gew.-% der Gesamtformulierung.

30

Nach der Homogenisierung der Pasten sind Pasten mit einer aus der Fließkurve im Scherratenscan (Rotationsmethode) zwischen 10 und 50 s⁻¹, aufgenommen mit einem Kegel-Platte Meßsystem mit 4° Winkel und 20 mm

Durchmesser, ermittelten Viskosität von 80 bis 100 Pas bei 10 s^{-1} und 3,5 bis 10 Pas bei 50 s^{-1} für das Schablonendruckverfahren besonders geeignet.

Erfindungsgemäße Pasten zeichnen sich ferner dadurch aus, dass deren rheologische Charakteristika, gekennzeichnet durch den Fließpunkt, den

- 5 elastischen und viskosen Anteil der komplexen Viskosität im linear-viskoelastischen Bereich sowie das Ausmaß deren Verringerung bei Auferlegen einer Scherbeanspruchung bzw. deren Ansteigen bei Rücknahme einer Scherbeanspruchung (thixotrope Eigenschaften), so eingestellt sind, dass Anoden mit ausreichend steilen Kanten und ebener Oberfläche resultieren.

- 10 Der Fließpunkt wird im Oszillationsmodus des Rheometers bei 1 Hz mit einer Platte-Platte-Geometrie schubspannungsgeregelt ermittelt. Definitionsgemäß ist der Fließpunkt überschritten, wenn der elastische Anteil der komplexen Viskosität nicht mehr unabhängig von der Schubspannung ist, d.h. mit steigender Schubspannung abfällt. Der Wert der Schubspannung, bei dem
15 gerade noch kein Absinken des elastischen Anteils festzustellen ist, wird als Fließpunkt festgelegt.

Am Fließpunkt beträgt der elastische Anteil der Viskosität bei erfindungsgemäßen Pasten 500 – 15000 Pas, bevorzugt 750 – 7500 Pas und besonders bevorzugt 1000 – 5000 Pas. Der viskose Anteil erfindungsgemäßer

- 20 Pasten ist am Fließpunkt mindestens 0,5 und höchstens 1,5-fach, bevorzugt mindestens 0,75 und höchstens 1,25-fach und besonders bevorzugt mindestens 0,9 und höchstens 1,1-fach so groß wie der elastische Anteil der Viskosität am Fließpunkt.

Für die Anwendung im Schablonendruck ist das rheologische Verhalten der

- 25 Paste bei Scherbeanspruchung sowie nach Beenden der Scherbeanspruchung (thixotrope Eigenschaften) für die Qualität des Druckbildes entscheidend. Durch die Scherbeanspruchung wird die die Pseudoplastizität der Paste bewirkende Struktur, deren Stärke durch den elastischen Anteil der Viskosität am Fließpunkt gekennzeichnet ist, abgebaut. Bei erfindungsgemäßen Pasten wird
30 der elastische Anteil bei einer dreifach höheren Schubspannung als am Fließpunkt um 50%, bevorzugt um 75% und besonders bevorzugt um 90% abgebaut. Der viskose Anteil sinkt bei einer dreifach höheren Schubspannung

als am Fließpunkt dabei erfindungsgemäß auf unter 2500 Pas, bevorzugt auf unter 1000 Pas und besonders bevorzugt auf unter 500 Pas.

Nach Zurücknehmen der Schubspannung auf den Wert am Fließpunkt baut sich die Struktur der Paste wieder auf. Erfindungsgemäß sind nach 5 Sekunden
5 mindestens 25 und höchstens 90%, bevorzugt 50 - 80% der Struktur (d.h. des elastischen Anteils der Viskosität vor Überschreiten des Fließpunktes) wieder aufgebaut. Der viskose Anteil der komplexen Viskosität ist nach dem Zurücknehmen der Schubspannung erfindungsgemäß mindestens 1,25-fach bis höchstens 10-fach, bevorzugt 2 bis 5-fach größer als der elastische Anteil der
10 komplexen Viskosität.

Die Steilheit der Anodenkanten ist für die Raumausnutzung der rechteckigen Standard-Kondensatorgeometrien von Bedeutung und sollte daher nicht zu flach sein. Eine sehr scharfe Kante, wie sie normalerweise beim Pressen von
15 Anoden resultiert ist insofern nachteilig, als dass die Passivierung und Beschichtung dieser Kante zusätzlichen Aufwand (z.B. eine sog. Core-shell-Passivierung) nach sich zieht.

Als dimensionsloses Maß M für die Steilheit einer Kante einer Anode der Höhe H , gedruckt auf ein ebenes Blech, wird die senkrecht zur Kante gemessene
20 Strecke S zwischen dem Punkt, wo sich die Anode signifikant von der Blechebene abzuheben beginnt und dem Punkt, wo mindestens die mittlere Anodenendhöhe H erreicht ist, normiert auf die mittlere Anodenendhöhe H definiert.

Dieses dimensionslose Maß H/S entspricht der mittleren Steigung der Kante. Beträgt dieses Maß, d.h. die mittlere Steigung, eins, bedeutet das, dass die
25 Strecke genauso lang ist wie die Anode hoch ist. Beträgt das Maß zwei, ist die Strecke halb so lang wie die Anode hoch ist. Für eine senkrechte Kante ist das Maß nicht definiert bzw. ist „unendlich“.

Da das Profil der Kante mit einer endlichen Schrittweite s des
30 Laserprofilometers gemessen wird, beträgt das Maß maximal H/s . Alle Kanten mit einer Steigung zwischen „unendlich“ und H/s bekommen dasselbe Maß H/s zugewiesen und sind daher nicht unterscheidbar.
 s ist so zu wählen, dass H/s mindestens 5 beträgt.

Zur Bewertung der ganzen Kantenbreite und zur Glättung von Streuungen wird die Höhe an mindestens 20 Orten entlang der Kante gemessen und arithmetisch gemittelt

- 5 Bei erfindungsgemäßen Anoden weist das dimensionslose Maß M Werte zwischen 0,5 und 4,5, bevorzugt 1 -4,5, insbesondere bevorzugt 2,5 - 4,5 auf.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand der beigefügten Figuren näher erläutert:

10

Fig. 1 zeigt den Abschnitt einer für das Sedimentationsformungsverfahren geeigneten Niob- oder Tantalfolie mit ausgeschnittenen Anodenkontaktstrukturen;

- 15 Fig. 2 zeigt die Struktur gemäß Fig. 1, wie sie bevorzugt eingesetzt wird;

Fig. 3 zeigt schematisch eine für das Sedimentationsformungsverfahren geeignete Vorrichtung in Aufsicht,

- 20 Fig. 4 zeigt einen Schnitt A-A durch die Vorrichtung gemäß Fig. 3;

Fig. 5 zeigt einen Schnitt B-B durch die Vorrichtung gemäß Fig. 4;

- 25 Fig. 6 zeigt den Profilometerscan über eine nach dem Schablonendruckverfahren hergestellte Pastenbeschichtung.

Fig. 7 zeigt den über 20 Messorte gemittelten und auf die mittlere Anodenendhöhe normierten Kantenverlauf und die daraus ermittelte Steigung der Kante einer erfindungsgemäßen Anode.

30

Fig. 8 zeigt den über 20 Messorte gemittelten und auf die mittlere Anodenendhöhe normierten Kantenverlauf und die daraus ermittelte Steigung der Kante einer Vergleichsanode.

In den Fig. 4 und 5 werden Schnittflächen durch dicke Linien und Sichtlinien durch dünne Linien dargestellt, sofern sich aus dem Zusammenhang nichts anderes ergibt.

5

Wie in Fig. 1 dargestellt, werden in der Niob- oder Tantal Folie 1 für das Sedimentationsformungsverfahren vorzugsweise mäanderförmige Ausschnidungen 5 vorgenommen, so dass Anodenkontaktflächen 2 und Anodenkontaktstege 3 gebildet werden, die über Hauptstege 4 miteinander verbunden sind. Eine Folie kann so mehr als 100, vorzugsweise 1000 und mehr, Anodenkontaktflächen 2 aufweisen. Die Ausschnidungen 5 können durch Stanzen oder Laserschneiden erzeugt werden. Die Abmessungen der Anodenkontaktflächen 5 können einige mm in jeder Richtung betragen. Zur Verhinderung von Sedimentation auf den Stegen 3, werden diese, wie in Fig. 2 im Querschnitt dargestellt, sowohl an der Verbindungsstelle zu dem Hauptsteg 4 als auch an der Verbindungsstelle zur Anodenkontaktfläche 2 abgeknickt, so dass die Stege 3 senkrecht nach oben ragen. Mit dem Bezugszeichen 6 ist die auf der Anodenkontaktfläche 2 sedimentierte NbO_x -Pulverschicht angedeutet. Mit dem Bezugszeichen 7 ist angedeutet, dass das Pulver auch auf den Hauptstegen sedimentiert. Dies kann weitgehend verhindert werden, wenn die Hauptstege 4 abgeknickt werden, wie rechts in Fig. 2 angedeutet. In der beispielhaft schematischen Darstellung der Figuren 1 und 2 sind die Anodenkontaktflächen als ebene Flächen dargestellt. Es ist ebenso möglich die Anodenkontaktflächen löffelartig konvex oder kastenförmig mit umlaufendem Rand auszubilden. Die Anodenkontaktflächen, die beispielhaft rechteckig dargestellt sind, können ferner kreisrund oder oval oder anders ausgebildet sein.

Eine Vorrichtung 1 zur Durchführung des Sedimentationsformungsverfahrens ist in den Figuren 3 bis 5 dargestellt. Sie besteht aus zwei sich kreuzenden Behältern, in deren Kreuzungspunkt sich der Sedimentationsbehälter 2 befindet. Durch den einen der Behälter (Foliendurchgangsbhälter) wird die mit Kleinbuchstaben bezeichnete Folie geführt, wobei sie nacheinander die

30

Positionen a, b, c, d und e (Fig. 4) mit den jeweils durch Pfeile angedeuteten Bewegungsrichtungen einnimmt. Die Folie mit einer Struktur beispielsweise gemäß Fig. 2 wird bei a zugeführt, bei b in dem Einführungsraum 3 unter den Flüssigkeitsspiegel 12 abgesenkt, danach bei c unter dem Auslass des Sedimentationsbehälters durchgeführt, wobei die Sedimentschicht gebildet wird, bei d in dem Ausschleusungsraum 4 über den Flüssigkeitsspiegel 12 angehoben und bei e der nicht dargestellten Ultraschallverdichtung, Trocknung und Sinterung zugeführt.

10 In dem anderen, quer zu dem ersten Behälter angeordneten Behälter (Fig. 5) wird in dem Strömungsraum 5 die NbO_x -Pulver enthaltende Suspension mit dem Rührer 10 um den Sedimentationsbehälter 2 herum, wie durch die gekrümmten Pfeile angedeutet, umgepumpt. Aus der umgepumpten Suspensionsströmung oberhalb des Sedimentationsbehälters 2 sinken Pulverteilchen ab und treten in den oben offenen, mit einem Beruhigungsgitter 13 versehenen Sedimentationsbehälter 2 ein. Durch den Frischpulvereinlaß 6 wird kontinuierlich in dem Maße Pulver zugeführt, wie mit ausgeschleusten Folien entnommen wird. Am Boden des Behälters bei 8 abgelagertes Pulver wird über Leitung 7 der Suspension wieder zugeführt.

20

Der Foliendurchgangsbehälter 3, 4 ist durch die Winkelabschirmung 9 gegen den Suspensionsumlaufbehälter 5 abgeschirmt (Fig. 4), wobei an der Unterkante der Abschirmung 9 ein Durchgang 11 vorgesehen ist, durch den nicht auf der Folie abgelagertes Pulver wieder in den Suspensionsumlaufraum 5 eintreten kann.

25

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert:

Beispiel 1:

30

Es wird ein Niobsuboxidpulver der Formel $\text{NbO}_{1,07}$ mit einer BET-Oberfläche von $1,24 \text{ m}^2/\text{g}$ und einer Teilchengrößenverteilung entsprechend $D_{10} = 33 \text{ }\mu\text{m}$, $D_{50} = 107 \text{ }\mu\text{m}$ und $D_{90} = 286 \text{ }\mu\text{m}$ mit irregulärer Gestalt eingesetzt. Das Pulver

besteht aus versinterten Primärteilchen, deren Durchmesser sich visuell aus REM-Aufnahmen zu etwa 620 nm ergibt.

Das Pulver wird gleichmäßig auf die Oberfläche eines mit eine geringe Menge
5 eines Netzmittels enthaltendem Wasser gefüllten Glasbehälters aufgestreut. In
der Nähe des Bodens des Behälters wird eine entsprechend Fig. 2 strukturierte
Niobfolie einer Dicke von 70 µm mit 64 Anodenkontaktflächen von 6 x 6 mm² an
einem Schwenkarm unter einer Abdeckung gehalten. Nach 15 Minuten wird die
Folie geschwenkt, so dass sie nicht mehr von der Abdeckung abgedeckt ist.
10 Nachdem auf den Anodenkontaktflächen eine etwa 0,5 mm dicke Schicht des
Pulvers sedimentiert ist, wird die Folie wieder unter die Abdeckung geschwenkt.
Es wird kein weiteres Pulver auf die Wasseroberfläche aufgestreut. Nachdem
das noch im Wasser dispergierte Pulver sedimentiert ist, wird die Folie
entnommen und für 30 Sekunden auf eine durch einen Ultraschallquarz zu
15 Vertikalschwingungen angeregte Platte aufgelegt. Die beschichtete Folie wird
dann in einem Trockenofen zunächst für 4 Stunden bei 60°C, danach weitere 4
Stunden bei 80° C und schließlich noch 4 Stunden bei 120°C getrocknet. Die
getrocknete Folie wird dann in einen Hochvakuumsofenerofen eingebracht, wobei
nach Evakuierung des Ofens die Temperatur des Ofens innerhalb einer Stunde
20 auf 1400°C gebracht und bei dieser Temperatur noch 15 Minuten gehalten wird.
Anschließend wird auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die Anodenkontaktflächen sind oberseitig mit einer fest haftenden, etwas rauen,
porösen Niobsuboxidschicht bedeckt. Die Gewichtszunahme der Folie beträgt
25 4,03 g, d.h., das Durchschnittsgewicht einer Anode (der Beschichtung einer
Anodenkontaktfläche) beträgt 63 mg.

Zur Überprüfung der Kondensatoreigenschaften wird die Folie mit den 64
Anoden nach unten in eine 0,1 Gew.-%ige Phosphorsäure eingetaucht, so dass
30 die Stege 3 (Fig. 2) teilweise oberhalb der Säureoberfläche bleiben. Es wird bis
zu einer Formierspannung von 30 V bei einer auf 300 mA begrenzten
Stromstärke formiert, wobei die Spannung, nach Absinken der Stromstärke auf
0 noch 2 Stunden gehalten wird.

Die Reststrommessung erfolgt gegen 0,1-Gew.-%ige Phosphorsäure als Kathode. Die Kapazitätsmessung erfolgt gegen 18-Gew.-%ige Schwefelsäure als Kathode bei einer Bias-Spannung von 10 V und einer Wechselspannung mit
5 einer Frequenz von 120 Hz. Es ergibt sich gemittelt über die 64 Anoden eine spezifische Kapazität von 148.380 $\mu\text{FV/g}$ und ein gemittelter Reststrom von 0,43 nA/ μFV .

Beispiel 2:

10

Es wird ein Niobsuboxidpulver der Formel $\text{NbO}_{0,95}$ mit einer spezifischen Oberfläche von 0,76 m^2/g und einer Korngrößenverteilung entsprechend $D_{10} = 0,85 \mu\text{m}$, $D_{50} = 2,0 \mu\text{m}$, $D_{90} = 8,0 \mu\text{m}$ und $D_{100} = 36,2 \mu\text{m}$ eingesetzt.

15 Eine Paste wird durch Vermischen von

14,3 Gew.-% eines Bindemittels enthaltend 5 Gew.-%
Ethylcellulose N7 in Terpeneol,
0,5 Gew.-% MEEE als Netzmittel und
85,2 Gew.-% des NbO_x -Pulvers

20 und anschließendes Homogenisieren im Dreiwalzenstuhl hergestellt. Aus der Fließkurve im Scherratenscan (Rotationsmethode) zwischen 10 und 50 s^{-1} , aufgenommen mit einem Kegel-Platte-Meßsystem mit 4° Winkel und 20 mm Durchmesser, der leicht thixotropen Paste ergeben sich Viskositäten von 90 Pas bei 10 s^{-1} und 5,2 Pas bei 50 s^{-1} .

25

Mit der Paste werden 3 Niobfolien (Beispiele 2a, 2b und 2c) von 10X10 cm^2 Größe und einer Dicke von 70 μm mit einer 150 μm dicken Edelstahlschablone mit 108 Aussparungen von 4,6X4,6 mm^2 , die in 6 Doppelreihen á 18 Aussparungen angeordnet sind, auf einer halbautomatischen Druckmaschine
30 EKRA M2 bedruckt. Der Auftrag erfolgt mit einer Gummirakel mit einer Härte von 90 Shore. Rakeldruck und Rakelgeschwindigkeit, sowie die auf der Folie aufgebrauchte Pastenmasse sind wie folgt:

Beispiel 2a: 50 N, 60 mm/s, 0,997 g

Beispiel 2b: 70 N, 80 mm/s, 0,946 g und

Beispiel 2c: 30 N, 40 mm/s, 1,061 g.

- Die bedruckten Folien werden im Umluftrockenschrank bei 80°C für 1 Stunde
5 getrocknet. Die getrockneten Strukturen werden mittels Laser-Profilometer
geometrisch charakterisiert. Fig. 6 zeigt das Dickenprofil der getrockneten
Pastendrucks von Beispiel 2b. In Vorschubrichtung der Rakel ergibt sich ein
leichter Dickenanstieg (rechts in Fig. 6).
- 10 Die getrockneten bedruckten Folien werden in einem Arbeitsgang mit folgender
Aufheizkurve in einem Hochtemperatur-Hochvakuum-Ofen von dem Binder
befreit und gesintert:
- von Raumtemperatur auf 350°C: 25K/min,
 - bei 350°C: 15 min halten,
 - 15 von 350 auf 800°C: 25K/min,
 - von 800 auf 1050°C: 5K/min,
 - von 1050°C auf Endtemperatur: 25K/min und
 - bei Endtemperatur 15 min halten.
- 20 Es wird je eine Folie bei 1300°C, 1370°C und 1440°C (Endtemperatur)
gesintert. Die Haftung der Anoden ist an allen Folien gut. Beim Schlagen der
Folien auf die Tischkante können keine Absplitterungen festgestellt werden.

- Die auf der Folie angeordneten Anoden werden durch Sägen (Sägeblatt 45-
25 NIR(S)) vereinzelt und wie in Beispiel 1 hinsichtlich ihrer
Kondensatoreigenschaften untersucht. Es ergeben sich als Mittelwert von je 10
Anoden folgende Werte:

- Beispiel 2a: 83.687 $\mu\text{FV/g}$, 0,203 nA/ μFV ,
- Beispiel 2b: 75.506 $\mu\text{FV/g}$, 0,158 nA/ μFV und
- 30 Beispiel 2c: 94.620 $\mu\text{FV/g}$, 0,386 nA/ μFV .

Der Kohlenstoffgehalt liegt bei allen Anoden unterhalb 15 ppm, und zwar bei
den Anoden von Beispiel 2a zwischen 4 und 6,4 ppm, bei denen von Beispiel

2b zwischen 5,2 und 7,3 ppm und bei den Anoden von Beispiel 2c zwischen 3,7 und 5,8 ppm.

Patentansprüche:

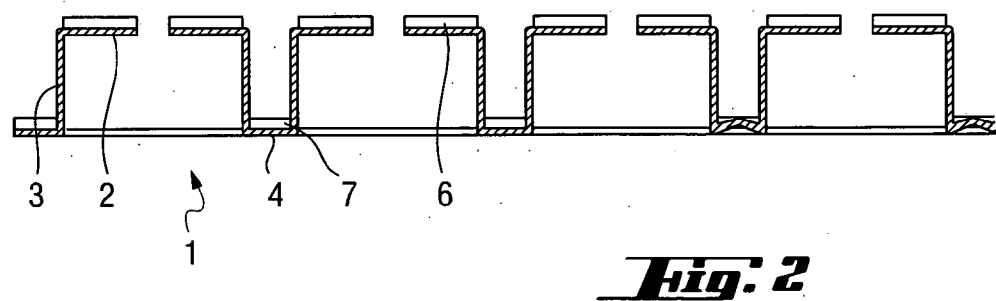
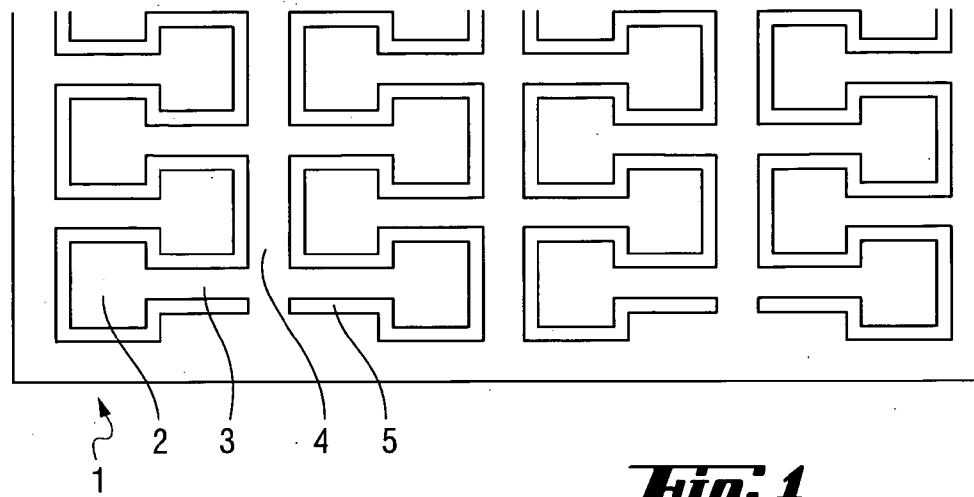
1. Verfahren zur Herstellung eines Festelektrolytkondensators mit einer Anode aus versintertem feinteiligen Pulver aus NbO_x mit $0,5 < x < 1,7$ durch
5 Formung eines Anodengrünkörpers, Sintern zu einem Anodenkörper, Formieren und Versehen des formierten Anodenkörpers mit einer Kathode, dadurch gekennzeichnet, dass die Formung des Grünkörpers im wesentlichen ohne Anwendung von Druck erfolgt.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Formung durch Aufbringen aus einer Suspension von NbO_x -Pulver auf ein flächig ausgebildetes Niob- oder Tantalblech und Trocknung zum Grünkörper erfolgt.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei die Aufbringung durch Sedimentation und Verdichtung mittels Ultraschall erfolgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Formung durch Aufbringen einer Paste mit organischem Bindemittel auf ein flächig
20 ausgebildetes Niob- oder Tantalblech, Trocknen der Paste und Entfernen des Bindemittels durch Erhitzen auf eine Temperatur im Bereich von 350 bis 550°C erfolgt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei die Paste durch Schablonendruck
25 aufgebracht wird.
6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, wobei das NbO_x -Pulver eine Korngrößenverteilung von $D_{10} = 0,5$ bis $1,5 \mu\text{m}$, $D_{50} = 1,5$ bis $3 \mu\text{m}$ und $D_{90} = 7$ bis $12 \mu\text{m}$ aufweist.
- 30 7. Verfahren nach Anspruch 4-6, wobei die Paste eine aus der Fließkurve im Scherratenscan (Rotationsmethode) zwischen 10 und 50 s^{-1} , aufgenommen mit einem Kegel-Platte-Meßsystem mit 4° Winkel und 20

mm Durchmesser, ermittelte Viskosität von 80 bis 100 Pas bei 10 s^{-1} und 3,5 bis 10 Pas bei 50 s^{-1} aufweist.

- 5 8. Verfahren nach Anspruch 4 bis 7, wobei der elastische Anteil der Viskosität der Paste am Fließpunkt 500 – 15000 Pas beträgt und der viskose Anteil der Viskosität mindestens mindestens 0,5 und höchstens 1,5-fach so groß ist wie der elastische Anteil der Viskosität am Fließpunkt.
- 10 9. Verfahren nach Anspruch 4 bis 8, wobei sich der elastische Anteil der Viskosität der Paste bei einer mindestens dreifach höheren Schubspannung als am Fließpunkt um mindestens 50% und der viskose Anteil auf unter 2500 Pas verringert.
- 15 10. Verfahren nach Anspruch 4 bis 9, wobei der elastische Anteil der Viskosität 5 Sekunden nach Rücknahme der Schubspannung auf einen Wert unter einem Drittel der Schubspannung am Fließpunkt auf 25 bis 90% des Wertes vor Anlegen der erhöhten Schubspannung aufgebaut ist und der viskose Anteil der komplexen Viskosität 5 Sekunden nach Rücknahme der Schubspannung mindestens noch 1,25-fach und
20 höchstens 10-fach größer als der elastische Anteil der komplexen Viskosität ist.
- 25 11. Flächig ausgedehnter Anodenkörper, wobei die Anode aus einer schwammartig versinterten flächigen Struktur aus Niobsuboxid NbO_x mit $0,5 < x < 1,7$ besteht und die eine entsprechend flächig ausgedehnte Anodenkontaktfolie aus Niob und/oder Tantal aufweist, wobei der Kohlenstoffgehalt der Anodenstruktur weniger als 25 ppm, vorzugsweise weniger als 15 ppm beträgt.
- 30 12. Flächig ausgedehnter Anodenkörper nach Anspruch 11, wobei die mittlere, auf die Höhe des Anodenkörpers normierte Steigung der Anodenkanten im Bereich von 0,5 bis 4,5, liegt.

13. Anodenkörper nach Anspruch 11, mit einer flächigen Ausdehnung in beiden Richtungen von 2 bis 8 mm und einer Dicke von 0,05 bis 1 mm (ohne Anodenkontaktfolie).
- 5 14. Festelektrolytkondensator auf Basis NbO_x mit einem spezifischen Reststrom von weniger als 0,4 nA/ μFV .

1/5



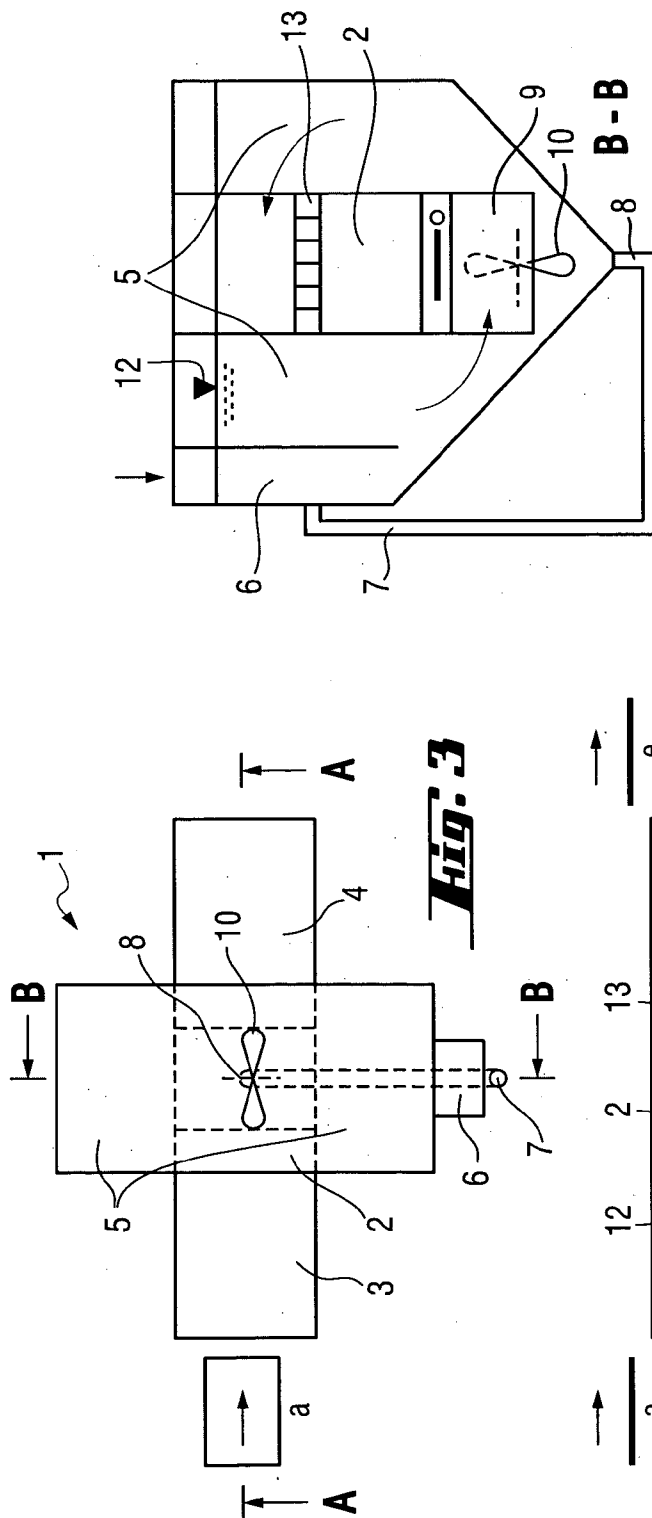


Fig. 3

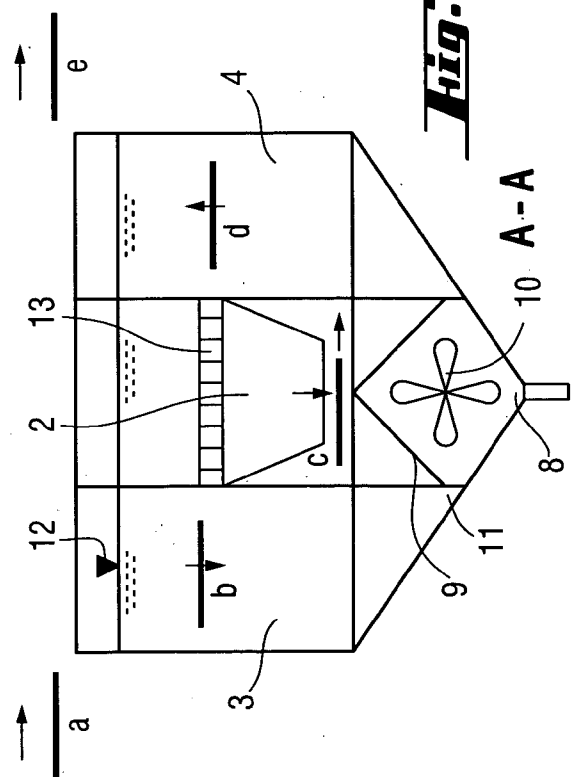


Fig. 4

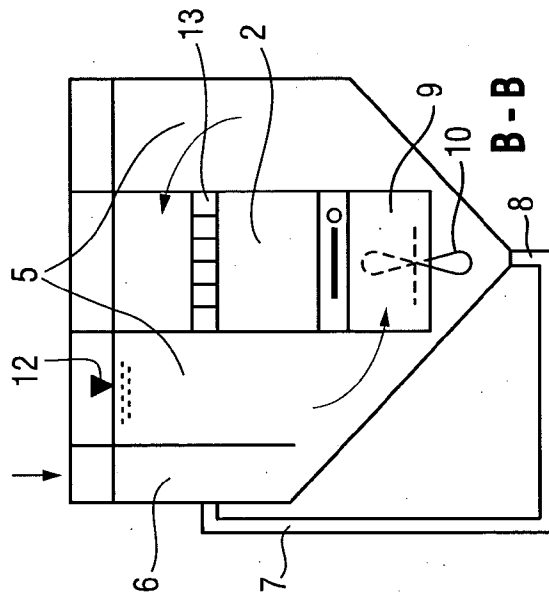


Fig. 5

3/5

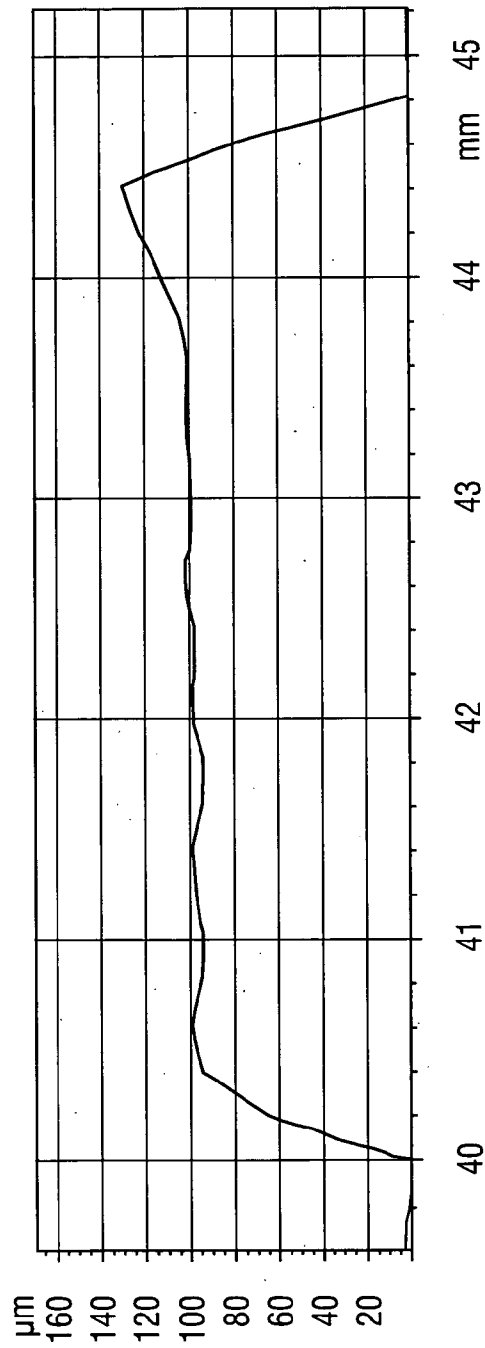
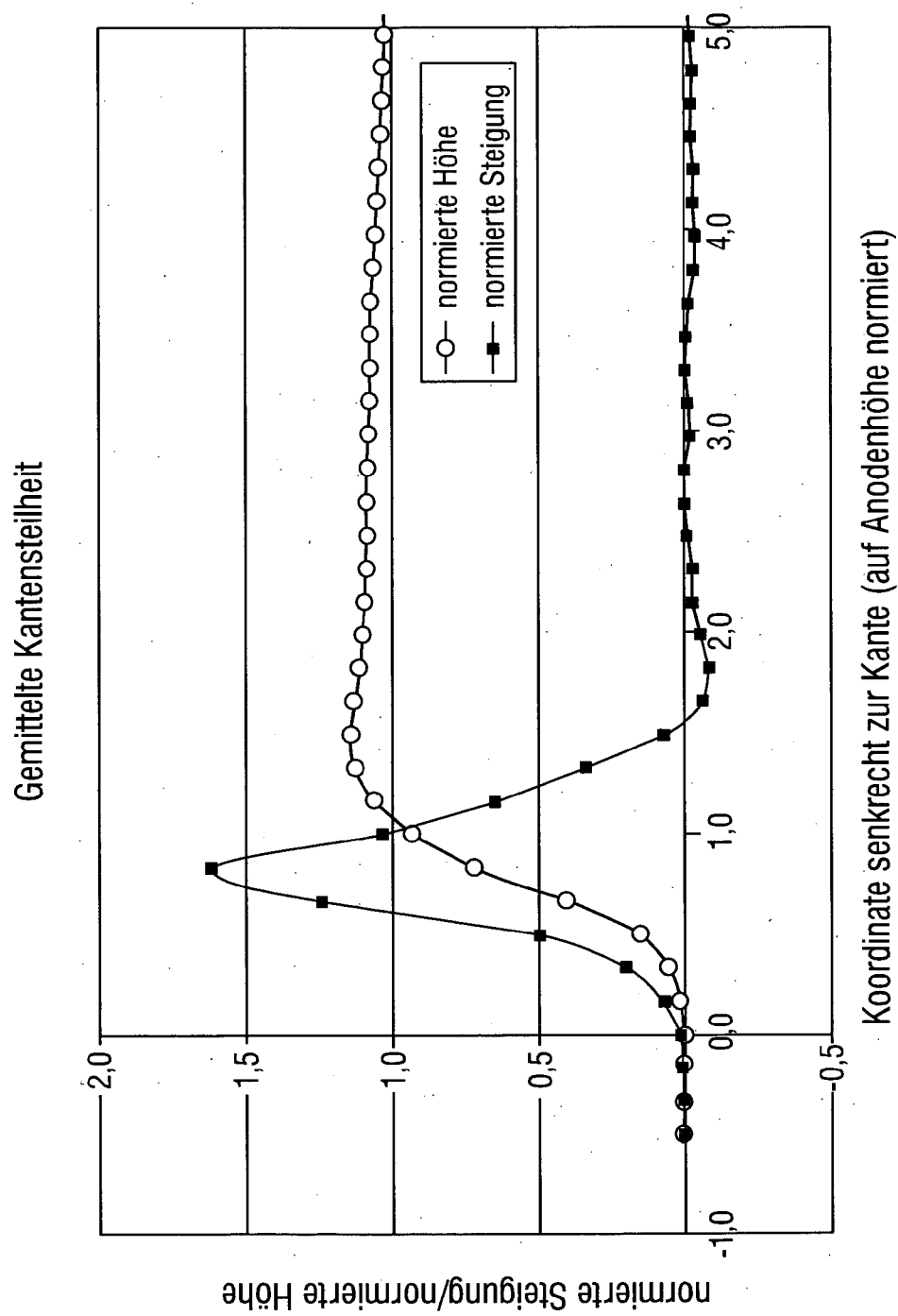


Fig. 6

4 / 5

**Fig. 2**

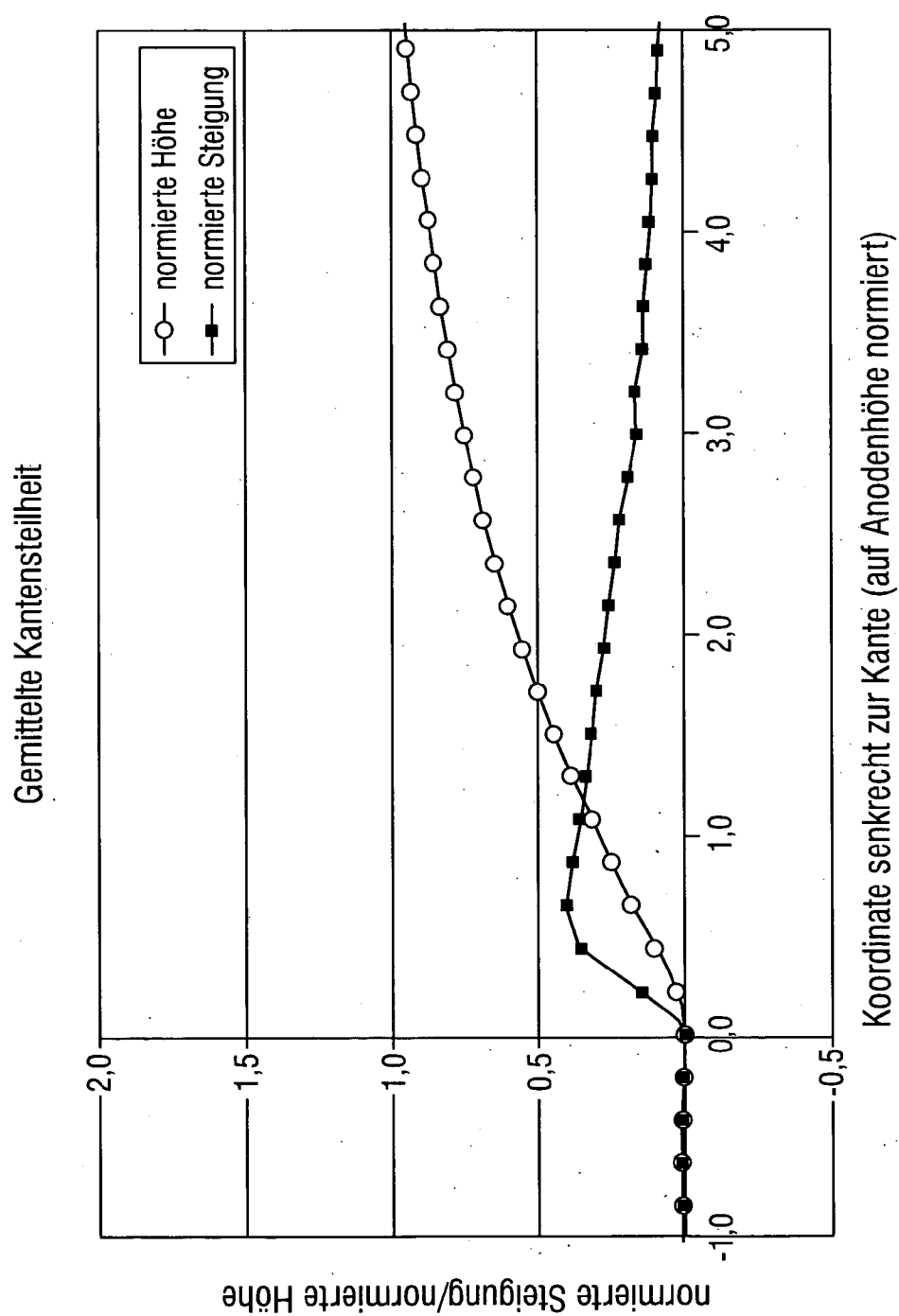


Fig. 8