(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 29 945 T2** 2006.03.23

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 953 847 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 29 945.0**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP98/00823**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 966 979.1**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 98/038660**
(86) PCT-Anmeldetag: **27.02.1998**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **03.09.1998**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **03.11.1999**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **27.04.2005**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **23.03.2006**

(51) Int Cl.[8]: ***G01R 31/26*** (2006.01)
H01G 9/04 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
4565097 28.02.1997 JP

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB

(73) Patentinhaber:
Showa Denko K.K., Tokio/Tokyo, JP

(72) Erfinder:
Naito, Kazumi, Chiba-shi, Chiba 267-0056, JP

(74) Vertreter:
Strehl, Schübel-Hopf & Partner, 80538 München

(54) Bezeichnung: **KONDENSATOR MIT EINER ELEKTRODE AUS EINEM SINTERKöRPER AUS TEILWEISE NITRIDIERTEM NIOBPULVER**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Diese Erfindung betrifft ein teilweise nitridiertes Niobpulver für eine Kondensatorelektrode, ein Verfahren zur Herstellung dieses Pulvers und einen neuen Kondensator, in welchem eine der Elektroden aus einem Sinterkörper des Niobpulvers aufgebaut ist. Insbesondere betrifft sie in einem Aspekt einen Kondensator, der preiswert ist und gute Leckstromeigenschaften aufweist, sowie einen Kondensator, der eine große Kapazität aufweist, und insbesondere eine große Kapazität pro Einheitsgewicht bei einer hohen Frequenz, und der gute Leckeigenschaften aufweist.

Stand der Technik

[0002] Als aus einem gesinterten Metall hergestellte Katalysatorelektroden sind solche bekannt, die aus gesintertem Aluminium, Tantal und Legierungen davon aufgebaut sind. Diese Kondensatoren sind weithin in verschiedenen Gebieten eingesetzt worden. Beispielsweise ist es für einen Kondensator, der in einem Glättungskreis zur Gewinnung eines Gleichstroms aus einem Wechselstrom verwendet wird, erwünscht, dass der Kondensator eine niedrige Impedanz und eine große Kapazität bei hoher Frequenz aufweist, um das Auftreten von Spitzenspannungen zu unterdrücken und die Wirksamkeit der Umwandlung in einen Gleichstrom zu verbessern.

[0003] Die oben erwähnten, als Kondensatorelektroden verwendeten Sintermetalle weisen Probleme auf. Gesintertes Aluminium weist nämlich minderwertige Umwelt-/Umgebungseigenschaften auf, wie beispielsweise Feuchtigkeitsbeständigkeit und chemische Eigenschaften, und gesintertes Tantal ist teuer. Gesintertes Niob ist auch als ein für eine Kondensatorelektrode verwendetes Material bekannt, bei dem die bei gesinterten Aluminium und Tantal angetroffenen Probleme nicht auftreten, es weist jedoch ein anderes Problem dahingehend auf, dass auf dessen Oberfläche absorbierter Sauerstoff wie unten erwähnt die elektrischen Eigenschaften beeinflusst, und somit die Leckstromeigenschaften nicht zufriedenstellend sind, und es ist von minderwertiger praktischer Verwendbarkeit.

[0004] Um einen in einem Glättungsschaltkreis verwendeten Kondensator bereitzustellen, der eine erhöhte Kapazität bei hoher Frequenz aufweist, sollte das Volumen eines Sintermetallsubstrats, das beispielsweise aus Tantal oder Aluminium hergestellt ist, erhöht werden. Die Volumenerhöhung des Sintermetallsubstrats verträgt sich nicht mit dem Erfordernis der Miniaturisierung eines Kondensators. Unter anderem ergibt Tantal relativ zufriedenstellende Eigenschaften bezüglich der Erfordernisse einer erhöhten Kapazität bei hoher Frequenz und einer Kondensatorminiaturisierung, es ist jedoch immer noch nicht vollständig für diese Bedürfnisse zufriedenstellend. Üblicherweise wird ein Tantaloxid als dielektrische Substanz für einen Kondensator mit einer aus gesinterten Tantalkörpern aufgebauten Elektrode verwendet. Wenn jedoch ein Material mit einer größeren Dielektrizitätskonstante als der von Tantaloxid als dielektrische Substanz verwendet wird, kann der Kondensator weiter verkleinert werden. Als Beispiele von Materialien mit großer Dielektrizitätskonstanten können Titanoxid und Nioboxid erwähnt werden. Diese Materialien zeigen jedoch schlechte Leckstromeigenschaften (Leckstrom im Folgenden als "LC" abgekürzt).

Offenbarung der Erfindung

[0005] Die Erfinder haben zunächst gefunden, dass gesinterte Körper aus Niobnitriden dahingehend vorteilhaft sind, dass die auf deren Oberfläche abgeschiedene Sauerstoffmenge minimal ist, und die Leckstromeigenschaften des Kondensators zufriedenstellend sind, und zweitens, dass das oben erwähnte Problem bezüglich der LC-Eigenschaften eines Kondensators mit Nioboxiddielektrika auf der Tatsache beruht, dass auf der Oberfläche von Sinterkörpern abgeschiedener Sauerstoff die dielektrische Substanz beeinflusst. Beruhend auf diesen Befunden haben die Erfinder die vorliegende Erfindung fertiggestellt.

[0006] Die Erfinder haben weiterhin ermittelt, dass wenn eine andere Elektrode als die aus gesinterten Niobnitridkörpern aufgebaute Elektrode aus mindestens einer Verbindung hergestellt ist, ausgewählt aus organischen Halbleitern und anorganischen Halbleitern, die nicht die Eigenschaft einer Bereitstellung von Sauerstoff in einem übermäßigen Ausmaß aufweisen, ein Kondensator mit großer Kapazität und hoher Frequenz erhalten werden kann. Weiterhin kann, wenn als organischer Halbleiter oder anorganischer Halbleiter solche verwendet werden, die eine elektrische Leitfähigkeit von 10^{-2} S·cm^{-1} bis 10^{3} S·cm^{-1} aufweisen, ein Kondensator mit einer geringeren Impedanz erhalten werden.

[0007] Gemäß einem Aspekt der vorliegenden Erfindung wird daher ein teilweise nitridiertes Niobpulver für eine Kondensatorelektrode bereitgestellt, dadurch gekennzeichnet, dass es einen Gehalt an gebundenen Stickstoff im Bereich von 10 Gew.-ppm bis 200.000 Gew.-ppm aufweist. Das teilweise nitridierte Niobpulver weist bevorzugt einen Gehalt an gebundenem Stickstoff im Bereich von 100 Gew.-ppm bis 50.000 Gew.-ppm auf, sowie einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 0,5 μm bis 100 μm.

[0008] Gemäß einem anderen Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Sinterkörper eines teilweise nitrierten Niobpulvers mit einem Gehalt an gebundenem Stickstoff im Bereich von 10 Gew.-ppm bis 200.000 Gew.-ppm bereitgestellt.

[0009] In einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Kondensator bereitgestellt, der ein Elektrodenpaar umfasst, sowie eine dielektrische Substanz, die sich zwischen den Elektroden befindet, dadurch gekennzeichnet, dass eine der Elektroden aus einem Sinterkörper eines teilweise nitridierten Niobpulvers mit einem Gehalt an gebundenen Stickstoff im Bereich von 10 Gew.-ppm bis 200.000 Gew.-ppm aufgebaut ist.

[0010] Die dielektrische Substanz des oben erwähnten Kondensators ist bevorzugt aus Nioboxid hergestellt, bevorzugter aus Nioboxid, das durch elektrolytische Oxidation des gesinterten Körpers aus teilweise nitridiertem Niobpulver hergestellt wurde. Die andere der zwei Elektroden ist bevorzugt aus mindestens einem Bestandteil hergestellt, ausgewählt aus Elektrolyten, organischen Halbleitern und anorganischen Halbleitern, bevorzugt mindestens einem Bestandteil, ausgewählt aus organischen Halbleitern und anorganischen Halbleitern, die eine elektrische Leitfähigkeit von 10^{-2} S·cm^{-1} bis 10^{3} S·cm^{-1} aufweisen.

Kurze Beschreibung der Zeichnung

[0011] Fig. 1 ist eine Teilausschnittsansicht in der Perspektive, die spezifisch ein Beispiel des Kondensators der vorliegenden Erfindung darstellt.

Beste Ausführungsform der Erfindung

[0012] Das eine der Elektroden in dem Kondensator der vorliegenden Erfindung aufbauende, teilweise nitridierte Niobnitrid wird durch teilweises Nitridieren von metallischem Niob hergestellt. Beispielsweise wird Niobnitrid in Pulverform durch Nitridieren der Oberflächen von pulverförmigen Niobteilchen in einer Stickstoffgasatmosphäre hergestellt. In diesem Fall ist die Menge des an Niob gebundenen Stickstoffs im Bereich von 10 bis 200.000 Gew.-ppm, bevorzugt 100 bis 50.000 Gew.-ppm. Zum Nitridieren von Niob zu teilweise nitridiertem Niobnitrid mit dem gewünschten Stickstoffgehalt ist die eingesetzte Temperatur nicht höher als 2.000 °C, und die angewandte Zeit ist einige 10 Stunden. Im Allgemeinen werden die Teilchenoberflächen von pulverförmigem Niob in einer kürzeren Zeit nitridiert, wenn die Temperatur der Nitridierung hoch ist. Selbst bei Raumtemperatur wird pulverförmiges Niobnitrid erhalten, das einige hundert ppm Stickstoff enthält, wenn pulverförmiges Niob für einige 10 Stunden fluidisiert wird.

[0013] Das so erhaltene teilweise nitridierte Niobpulver weist eine Form auf, die im Wesentlichen ähnlich zu der des als Ausgangsmaterial verwendeten pulverförmigen Niobs ist. In einem Beispiel wird, wenn eine pulverförmige Niobmasse, die durch Pulverisieren eines Niobstücks erhalten wird, als Ausgangsmaterial verwendet wird, teilweise nitridiertes Niobpulver mit unterschiedlichen Formen erhalten, die für die pulverisierte Masse charakteristisch sind. In einem anderen Beispiel wird, wenn pulverförmiges Niob in Form eines Sekundärteilchens verwendet wird, das durch Reduzieren von Kaliumfluorniobat unter Erhalt fein verteilter Teilchen und Granulieren der fein verteilten Teilchen zu Sekundärteilchen hergestellt wird, dann ein teilweise nitridiertes Niobpulver ähnlich den Sekundärteilchen erhalten. Wenn beispielsweise weiterhin pulverförmiges Niob mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 0,5 μm bis 100 μm verwendet wird, wird teilweise nitridiertes Niobpulver mit einem ähnlichen bzw. gleichen durchschnittlichen Teilchendurchmesser erhalten.

[0014] Der Sinterkörper von teilweise nitridiertem Niobpulver wird durch Sintern, beispielsweise von teilweise nitridiertem Niobpulver bei einer hohen Temperatur im Vakuum erhalten. In einem Beispiel wird teilweise nitridiertes Niobpulver pressgeformt, und das geformte Produkt wird bei einer Temperatur von 1.000 bis 2.000°C bei einem Druck von 13,3 bis $13{,}3\cdot10^{-5}$ Pa (10^{-1} bis 10^{-6} Torr) für einige Minuten bis einige Stunden stehengelassen, um ein gesintertes teilweise nitridiertes Niob zu erhalten. Wenn der Vakuumgrad beim Sintern unzureichend ist, wird in dem pulverförmigen Material während des Sinterns Luft eingeschlossen, und eine Oxidation tritt gleichzeitig mit der Nitridierung auf, mit dem Ergebnis, dass der Kondensator mit der Niobnitridelektrode eine minderwertige Leistungsfähigkeit aufweist. Im Allgemeinen variiert die geeignete Sintertemperatur in Abhängigkeit vom Teilchendurchmesser des teilweise nitridierten Niobpulvers, und je kleiner der Teilchendurch-

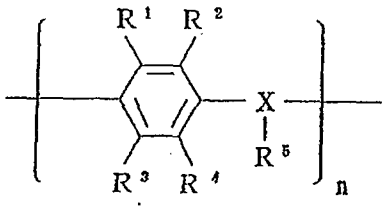
messer ist, desto niedriger ist die Sintertemperatur.

[0015] Als in dem Kondensator der Erfindung verwendete dielektrische Substanz können beispielsweise Tantaloxid, Nioboxid, Polymersubstanzen und Keramikverbindungen erwähnt werden. Wenn Tantaloxid als dielektrische Substanz verwendet wird, kann das Tantaloxid durch Abscheiden eines Tantal-enthaltenden Komplexes, wie beispielsweise eines Alkoxykomplexes oder eines Acetylacetonatokomplexes, auf einer Elektrode und anschließend Unterziehen der Abscheidung einer Hydrolyse und/oder Pyrolyse erhalten werden. Wenn Nioboxid als dielektrische Substanz verwendet wird, kann das Nioboxid durch chemische Umwandlung einer Niobnitridelektrode in Nioboxid in einem Elektrolyten hergestellt werden, oder durch Abscheiden eines Niob-enthaltenden Komplexes, wie beispielsweise eines Alkoxykomplexes oder eines Acetylacetonatokomplexes, auf einer Elektrode und anschließend Unterziehen der Abscheidung einer Hydrolyse und/oder Pyrolyse. So kann ein Nioboxiddielektrikum auf der Oberfläche der Niobnitridelektrode durch Umwandeln einer Niobnitridelektrode in Nioboxid in einem Elektrolyten oder durch Unterziehen eines Niob-enthaltenden Komplexes auf einer Nionitritelektrode einer Hydrolyse und/oder Pyrolyse erhalten werden. Die Umwandlung von Niobnitrid in Nioboxid in einen Elektrolyten kann üblicherweise durch Verwendung einer wässrigen Protonensäure bewirkt werden, beispielsweise einer wässrigen 0,1% Phosphorsäurelösung oder Schwefelsäurelösung. Wenn Niobnitrid in einem Elektrolyten zu dem Niobdielektrikum ausgebildet wird, ist der Kondensator der Erfindung ein Elektrolytkondensator mit einer aus Niobnitrid aufgebauten positiven Elektrode. Wenn ein Niob-haltiger Komplex einer Hydrolyse und/oder Pyrolyse unterzogen wird, um Nioboxid zu erhalten, weist das Niobnitrid theoretisch keine Polarität auf und kann entweder als positive Elektrode oder negative Elektrode verwendet werden.

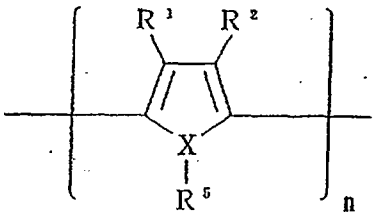
[0016] Das Polymersubstanzdielektrikum kann, wie in der ungeprüften japanischen Patentveröffentlichung Nr. H7-63045 beschrieben, durch ein Verfahren hergestellt werden, in dem ein gasförmiges oder flüssiges Monomer in Hohlräume oder Poren innerhalb eines Metalls eingeführt wird, gefolgt von einer Polymerization; ein Verfahren, bei dem eine Lösung einer Polymersubstanz in einem geeigneten Lösungsmittel eingeführt wird; und ein Verfahren, bei dem eine geschmolzene Polymersubstanz eingeführt wird. Als spezifische Beispiele der hochpolymeren Substanzen können ein Fluorharz, ein Alkydharz, ein Acrylharz, ein Polyesterharz wie Polyethylenterephthalat, ein Vinylharz, ein Xylylharz und ein Phenolharz erwähnt werden.

[0017] Die aus einer Keramikverbindung aufgebaute dielektrische Substanz kann durch ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung mit Perovskitstruktur auf einer Metalloberfläche mit Hohlräumen oder Poren hergestellt werden, wie in der ungeprüften japanischen Patentveröffentlichung Nr. H7-85461 beschrieben ist. Als spezifische Beispiele der Verbindung mit Perovskitstruktur können $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, $MgTiO_3$ und $BaSnO_3$ erwähnt werden.

[0018] Die andere Elektrode als die Niobnitridelektrode des Kondensators der vorliegenden Erfindung ist nicht besonders eingeschränkt und kann aus mindestens einem Bestandteil aufgebaut sein, ausgewählt aus Elektrolyten, die in der Aluminiumelektrolytkondensatorindustrie weithin bekannt sind, organischen Halbleitern und anorganischen Halbleitern. Als spezifische Beispiele der Elektrolyte können eine gemischte Dimethylformamid/Ethylenglycol-Flüssigkeit, die 5 Gew.-% Isobutyltripropylammoniumbortetrafluorid enthält, und eine gemischte Propylencarbonat/Ethylenglycol-Flüssigkeit, die 7 Gew.-% Tetraethylammoniumbortetrafluorid enthält, erwähnt werden. Als Beispiele der organischen Halbleiter können ein organischer Halbleiter, der aus Benzopyrolintetramer und Chloranil aufgebaut ist, ein organischer Halbleiter, der hauptsächlich Tetrathiotetracen umfasst, ein organischer Halbleiter, der hauptsächlich Tetracyanochinodimethan umfasst, und organische Halbleiter, die hauptsächlich elektrisch leitfähige Polymere umfassen, die durch die folgende Formeln (1) oder (2) dargestellt werden, die mit einem Dotierungsmittel dotiert sind, erwähnt werden.



(1)



(2)

wobei R^1, R^2, R^3 und R^4 unabhängig Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine Alkoxygruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellen, X ein Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatom darstellt, R^5 nur etwas darstellt, wenn X ein Stickstoffatom ist, und ein Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellt, R^1 und R^2 zusammen einen Ring bilden können, und R3 und R^4 ebenfalls zusammen einen Ring bilden können. Als spezifische Beispiele der elektrisch leitfähigen Polymere der Formeln (1) und (2) können Polyanilin, Polyoxyphenylen, Polyphenylensulfid, Polythiophen, Polyfuran, Polypyrrol und Polymethylpyrrol erwähnt werden. Als Beispiele der anorganischen Halbleiter können anorganische Halbleiter erwähnt werden, die hauptsächlich aus Bleidioxid oder Mangandioxid aufgebaut sind, und anorganische Halbleiter, die aus Trieisentetraoxid aufgebaut sind. Diese Halbleiter können entweder allein oder Gemisch mindestens zweier hiervon verwendet werden.

[0019] Wenn organische Halbleiter und anorganische Halbleiter mit einer elektrischen Leitfähigkeit von 10^{-2} $S \cdot cm^{-1}$ bis 10^3 $S \cdot cm^{-1}$ als organische Halbleiter und anorganische Halbleiter verwendet werden, werden Kondensatoren mit einer stark verminderten Impedanz und einer erhöhten Kapazität bei einer hohen Frequenz erhalten.

[0020] Die Struktur des Kondensators der Erfindung kann eine solche sein, die bisher verwendet wurde, vorausgesetzt, dass der Kondensator ein Paar von Elektroden und ein zwischen den Elektroden befindliches Dielektrikum umfasst, wobei eine der Elektroden aus einem Sinterkörper des teilweise nitridierten Niobpulvers der vorliegenden Erfindung aufgebaut ist. Ein spezifisches Beispiel des Kondensators der Erfindung ist in Fig. 1 dargestellt, wobei ein gesinterter Körper aus teilweise nitridiertem Niobpulver **1**, der aus einer Vielzahl von Sinterkörpern aus teilweise nitridiertem Niobpulver aufgebaut ist, als eine Elektrode angeordnet ist, und worauf Nioboxid-Dielektrikumschichten durch chemische Umwandlung der Oberflächen der Sinterkörper von teilweise nitridiertem Niobnitridpulver in einem Elektrolyten zu Nioboxid ausgebildet wurden, oder indem ein Niob-haltiger Komplex einer Hydrolyse und/oder Pyrolyse unterzogen wurde, um Nioboxid auf den Oberflächen der Sinterkörper aus teilweise nitridiertem Niobpulver zu erzeugen. Die andere Elektrode wird auf der Dielektrikumschicht gebildet.

[0021] Weiterhin werden eine Kohlenstoffpaste **2** und eine Silberpaste **3** in dieser Reihenfolge auf der anderen Elektrode gebildet, und anschließend wird das so hergestellte laminierte Produkt mit einem Versiegelungsmaterial wie einem Epoxyharz unter Ausbildung eines Kondensators eingeschlossen. Der Kondensator ist mit einer Niobleitung bzw. einem Niobanschluss **4** ausgestattet, welcher integriert mit den Sinterkörpern des teilweise nitridierten Niobpulvers gesintert wurde, oder welche(r) an die Sinterkörper von teilweise nitridiertem Niobpulver angeschweißt wurde. Der Kondensator wird zusammen mit einer Positivelektrodenleitung **5** und einer Negativelektrodenleitung **6** zusammengesetzt, und die Anordnung wird durch eine äußere Harzabdeckung **7** eingeschlossen.

[0022] Der mit der Niobleitung **4** ausgestattete Kondensator, der in Fig. 1 dargestellt ist, ist ein rechteckiges Parallelepiped, dessen Form ist jedoch nicht besonders hierauf eingeschränkt und kann beispielsweise zylindrisch sein.

[0023] Der Kondensator der Erfindung wird nun spezifisch durch die folgenden Beispiele beschrieben.

Beispiele 1 bis 7

[0024] Pulverförmiges Niob mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 10 bis 40 µm wurde bei 400°C in einer Stickstoffatmosphäre behandelt, um teilweise nitridiertes pulverförmiges Niob zu erhalten. Die Menge des durch Nitridieren an Niob gebundenen Stickstoffs betrug etwa 2.000 Gew.-ppm. Das teilweise nitridierte Niobpulver wurde bei 1.500°C im Vakuum gesintert, um Sinterkörper aus teilweise nitridiertem Niobpulver mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Dicke von 1 mm zu erhalten, die Poren mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 3 µm, mit einer Porosität von 45% enthielten. Die Sinterkörper aus teilweise nitridiertem Niobpulver wurden in einer wässrigen Phosphorsäurelösung bei einer Spannung von 20 V behandelt, um eine Nioboxiddielektrikumschicht auf der Oberfläche jedes Sinterkörpers zu bilden.

[0025] Jede der Substanzen zur Bildung einer anderen Elektrode als der aus den Sinterkörpern aus teilweise nitridiertem Niobpulver aufgebauten Elektrode, wie in Tabelle 1 gezeigt, wurde auf einer Vielzahl der mit einer Dielektrikumschicht gebildeten Sinterkörper aus teilweise nitridiertem Niobpulver abgelagert. Weiterhin wurden eine Kohlenstoffpaste und dann eine Silberpaste in dieser Reihenfolge auf die mit einer Dielektrikumschicht gebildeten Sinterkörper aus teilweise nitridiertem Niobpulver laminiert. Dann wurde das so laminierte Produkt mit einem Epoxyharz eingeschlossen, um einen Kondensator zu erhalten.

[0026] Die Kapazität bei 100 kHz und der LC-Wert bei 4 V wurden gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 1

Beispiel Nr.	Andere Elektrode und elektrische Leitfähigkeit ($S \cdot cm^{-1}$)	Elektrodenbildungsverfahren
Beispiel 1	Chloranilkomplex von Tetrathiotetracen 2×10^0	Wiederholtes Eintauchen in eine Lösung der in der linken Spalte beschriebenen Verbindung und Trocknen
Beispiel 2	Isochinolinkomplex von Tetracyanochinodimethan 3×10^0	Wiederholtes Eintauchen in eine Lösung der in der linken Spalte beschriebenen Verbindung und Trocknen
Beispiel 3	Dotierung von Polyanilin in Toluolsulfonsäure 3×10^1	Wiederholung einer Oxidationsreaktion in Anilinlösung
Beispiel 4	Dotierung von Polypyrrol in Toluolsulfonsäure 5×10^1	Wiederholung einer Oxidationsreaktion in Pyrrollösung
Beispiel 5	Dotierung von Polythiophen in Toluolsulfonsäure 4×10^1	Wiederholung einer Oxidationsreaktion in Thiophenlösung
Beispiel 6	Mischung aus Bleidioxid und Bleisulfat (Bleidioxid 97 Gew.-%) 5×10^1	Wiederholung einer Oxidationsreaktion in Bleiacetatlösung
Beispiel 7	Gemisch aus Mangandioxid und Bleidioxid (Bleidioxid 95 Gew.-%) 5×10^1	Thermische Zersetzung von Mangannitrat (250°C zweimal), dann wiederholte Oxidationsreaktion in Bleiacetatlösung

Beispiele 8 und 9

[0027] Teilweise nitridiertes Niobpulver mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 40 bis 80 µm und einem Gehalt an gebundenem Stickstoff von etwa 10.000 Gew.-ppm wurde bei 1.600 °C im Vakuum gesintert, um Sinterkörper aus teilweise nitridiertem Niobpulver mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Dicke von 1 mm zu erhalten, die Poren mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 7 µm mit einer Porosität von 55% enthielten. Die Sinterkörper aus teilweise nitridiertem Niobpulver wurden in ein Bad einer Pentaethylniobatflüssigkeit eingetaucht, und anschließend wurden die aus dem Bad genommenen Sinterkörper aus teilweise nitridiertem Niobpulver bei 85°C in Dampf gehalten und anschließend bei 350°C getrocknet, wodurch eine aus Nioboxid aufgebaute Dielektrikumschicht auf den Sinterkörpern aus teilweise nitridiertem Niobpulver gebildet wurde.

[0028] Der Chloranilkomplex aus Tetrathiotetracen (Beispiel 8) und ein Gemisch aus Bleiacetat und Bleisulfat (Beispiel 9) zur Bildung einer anderen Elektrode als der aus den Sinterkörpern aus teilweise nitridiertem Niobpulver aufgebauten Elektrode wurden durch die gleichen Verfahren wie in Beispiel 1 und 6 auf einer Vielzahl der mit einer Dielektrikumschicht gebildeten Sinterkörper aus teilweise nitridiertem Niobpulver abgeschieden.

Weiterhin wurden eine Kohlenstoffpaste und dann eine Silberpaste in dieser Reihenfolge auf den mit einer Dielektrikumschicht ausgebildeten Sinterkörper aus teilweise nitridiertem Niobpulver abgeschieden. Das laminierte Produkt wurde dann mit einem Epoxyharz umschlossen, um einen Kondensator zu erhalten. Die Eigenschaften des Kondensators wurden bewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

Vergleichsbeispiele 1 und 2

[0029] Pulverförmiges Tantal mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 10 bis 40 µm wurde bei 1.500 °C im Vakuum gesintert, um gesinterte Tantalkörper mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Dicke von 1 mm zu erhalten, welche Poren mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 3 µm mit einer Porosität von 45% enthielten. Die gesinterten Tantalkörper wurden in einer wässrigen Phosphorsäurelösung bei einer Spannung von 20 V behandelt, um eine Tantaloxiddielektrikumschicht auf der Oberfläche jedes gesinterten Körpers zu bilden.

[0030] Ein Chloranilkomplex von Tetrathiotetracen (Vergleichsbeispiel 1) und ein Gemisch aus Bleiacetat und Bleisulfat (Vergleichsbeispiel 2) zur Ausbildung einer anderen Elektrode als der aus den gesinterten Tantalkörpern aufgebauten Elektrode wurden jeweils durch die gleichen Verfahren wie in Beispiel 1 und Beispiel 6 auf einer Vielzahl der mit einer Dielektrikumschicht ausgebildeten gesinterten Tantalkörpern abgeschieden. Weiterhin wurden eine Kohlenstoffpaste und dann eine Silberpaste in dieser Reihenfolge auf die mit einer Dielektrikumschicht ausgebildeten gesinterten Tantalkörper laminiert, und das so laminierte Produkt wurde anschließend mit einem Epoxyharz durch die gleichen Verfahren wie in den oben erwähnten Beispielen umschlossen, um einen Kondensator zu bilden. Die Eigenschaften des Kondensators wurden bewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

Vergleichsbeispiele 3 und 4

[0031] Die in Beispiel 1 und 6 eingesetzten Verfahren wurden wiederholt, wobei das pulverförmige Niob nicht nitridiert wurde, und es wurde gesintert, um gesinterte Niobkörper zu erhalten, und aus den gesinterten Niobkörpern wurden Kondensatoren hergestellt. Die Eigenschaften der Kondensatoren wurden bewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 2

	Kapazität (100 kHz) µF	LC (4V) µA
Beispiel 1	55	0,9
Beispiel 2	50	0,8
Beispiel 3	60	1,2
Beispiel 4	60	1,0
Beispiel 5	55	1,2
Beispiel 6	62	0,8
Beispiel 7	60	1,0
Beispiel 8	40	0,3
Beispiel 9	40	0,3
Vergleichsbeispiel 1	24	0,02
Vergleichsbeispiel 2	26	0,04
Vergleichsbeispiel 3	54	14
Vergleichsbeispiel 4	57	18

Beispiel 10

[0032] Die gleichen gesinterten Körper aus teilweise nitridiertem Niobpulver, die in Beispiel 1 hergestellt wur-

den, wurden in ein Bad aus Pentaethyltantalatflüssigkeit eingetaucht, und anschließend wurden die aus dem Bad entnommenen Sinterkörper aus teilweise nitridiertem Niobpulver bei 85°C in Dampf gehalten und anschließend bei 450°C getrocknet, wobei eine aus Tantaloxid aufgebaute Dielektrikumschicht auf den Sinterkörpern aus teilweise nitridiertem Niobpulver gebildet wurde.

[0033] Anschließend wurde ein Elektrolyt, zusammengesetzt aus einem 5% Isobutyltripropylammoniumbortetrafluorid-Elektrolyt in einer gemischten Flüssigkeit aus Dimethylformamid und Ethylenglycol, auf die Sinterkörper aus teilweise nitridiertem Niobpulver aufgebracht. Die Sinterkörper aus teilweise nitridiertem Niobpulver mit aufgebrachtem Elektrolyt wurden in einen Behälter überführt, und der Behälter wurde versiegelt, um einen Kondensator zu erhalten. Die Eigenschaften des Kondensators wurden bewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 5

[0034] Die in Beispiel 10 eingesetzten Verfahren wurden wiederholt, um einen Kondensator herzustellen, bei dem gesinterte Niobkörper anstelle der Sinterkörper aus teilweise nitridiertem Niobpulver verwendet wurden, wobei alle anderen Bedingungen gleich blieben. Die Eigenschaften des Kondensators wurden bewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

Beispiel 11

[0035] Durch die gleichen Verfahren, die in Beispiel 1 eingesetzt wurden, wurden Sinterkörper aus teilweise nitridiertem Niobpulver hergestellt, und dann wurden Nioboxiddielektrikumschichten auf den Sinterkörpern aus teilweise nitridiertem Niobpulver gebildet. Es wurde ein Elektrolyt auf die Sinterkörper aus teilweise nitridiertem Niobpulver mit ausgebildeter Dielektrikumschicht aufgebracht, und das Produkt mit aufgebrachtem Elektrolyt wurde in einen Behälter überführt, und der Behälter wurde abgedichtet, um einen Kondensator durch die gleichen Verfahren wie in Beispiel 10 beschrieben zu erhalten. Die Eigenschaften des Kondensators wurden bewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 6

[0036] Die in Beispiel 11 eingesetzten Verfahren wurden wiederholt, um einen Kondensator herzustellen, bei dem gesinterte Niobkörper anstelle der Sinterkörper aus teilweise nitridiertem Niobpulver verwendet wurden, wobei alle anderen Bedingungen gleich blieben. Die Eigenschaften des Kondensators wurden bewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

Tabelle 3

	LC (4V) µA
Beispiel 10	0,3
Beispiel 11	0,4
Vergleichsbeispiel 5	9
Vergleichsbeispiel 6	10

Beispiel 12

[0037] Durch die gleichen Verfahren, die in Beispiel 1 eingesetzt wurden, wurden Sinterkörper aus teilweise nitridiertem Niobpulver hergestellt, und dann wurden Nioboxiddielektrikumschichten auf den Sinterkörpern aus teilweise nitridiertem Niobpulver gebildet. Die Sinterkörper aus teilweise nitridiertem Niobpulver mit ausgebildeter Dielektrikumschicht wurden in eine wässrige äquimolare Lösung eingetaucht, die 0,01 Mmol/l Eisen(II)-sulfat und Eisen(III)-sulfat enthielt, und dann wurde eine überschüssige Menge einer wässerigen Natriumhydroxidlösung zugegeben, wodurch Trieisentetraoxid als andere Elektrode als der Elektrode aus teilweise nitridiertem Niobpulver auf den Sinterkörpern aus teilweise nitridiertem Niobpulver mit ausgebildeter Dielektrikumschicht gebildet wurde. Eine Kohlenstoffpaste und anschließend eine Silberpaste wurden in dieser Reihenfolge auf die Sinterkörper aus teilweise nitridiertem Niobpulver mit ausgebildeter Dielektrikumschicht laminiert, und anschließend wurde das so laminierte Produkt durch die gleichen Verfahren, die in den oben erwähn-

ten Beispielen eingesetzt wurden, mit einem Epoxyharz umschlossen, um einen Kondensator zu erhalten. Das verwendete Trieisentetraoxid wies eine elektrische Leitfähigkeit von 10^{-3} S·cm^{-1} auf. Die Eigenschaften des Kondensators wurden bewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 7

[0038] Die in Beispiel 12 eingesetzten Verfahren wurden wiederholt, um einen Kondensator herzustellen, bei dem gesinterte Niobkörper anstelle der Sinterkörper aus teilweise nitridiertem Niobpulver verwendet wurden, wobei alle anderen Bedingungen gleich blieben. Die Eigenschaften des Kondensators wurden bewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

Tabelle 4

	Kapazität (100 kHz) µF	LC (4V) µA
Beispiel 12	38	0,7
Vergleichsbeispiel 7	38	16

Gewerbliche Anwendbarkeit

[0039] Der Kondensator der Erfindung mit einer aus Sinterkörpern aus teilweise nitridiertem Niobpulver aufgebauten Elektrode weist eine hervorragende Stabilität in der Umgebung/Umwelt und Leckstrom(LC)-Eigenschaften auf.

[0040] Insbesondere weist ein Kondensator mit einer aus Sinterkörpern aus teilweise nitridiertem Niobpulver aufgebauten Elektrode und einer anderen Elektrode, die aus mindestens einem Bestandteil aufgebaut ist, ausgewählt aus organischen Halbleitern und anorganischen Halbleitern, wobei sich zwischen den zwei Elektroden ein Nioboxiddielektrikum befindet, eine erhöhte Kapazität pro Einheitsgewicht bei einer hohen Frequenz sowie hervorragende Leckstrom(LC)-Eigenschaften auf. Der Kondensator der Erfindung ist daher für einen Glättungskreis einer Spannungsquelle geeignet.

Patentansprüche

1. Teilweise nitridiertes Niobpulver für eine Kondensatorelektrode, **dadurch gekennzeichnet**, dass es einen Gehalt an gebundenem Stickstoff im Bereich von 10 Gew.-ppm bis 000 Gew.-ppm aufweist.

2. Teilweise nitridiertes Niobpulver nach Anspruch 1, wobei der Gehalt an gebundenem Stickstoff im Bereich von 100 Gew.-ppm bis 50.000 Gew.-ppm liegt.

3. Teilweise nitridiertes Niobpulver nach Anspruch 1 oder 2, welches einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser im Bereich von 0,5 µm bis 100 µm aufweist.

4. Verfahren zur Herstellung des teilweise nitridierten Niobpulvers nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass pulverförmiges Niob in einer Stickstoffgasatmosphäre bei einer Temperatur von nicht höher als 2.000°C belassen wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei das pulverförmige Niob einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser im Bereich von 0,5 µm bis 100 µm aufweist, um teilweise nitridiertes Niobpulver mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser im Bereich von 0,5 µm bis 100 µm herzustellen.

6. Sinterkörper aus dem teilweise nitridierten Niobpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 3.

7. Sinterkörper nach Anspruch 6, wobei dieser ein Nioboxid-Dielektrikum aufweist, das auf einer Oberfläche des Sinterkörpers aus einem teilweise nitridierten Niobpulver ausgebildet ist.

8. Verfahren zur Herstellung eines Sinterkörpers, gekennzeichnet durch Sintern des teilweise nitridierten Niobpulvers nach einem der Ansprüche 1 bis 3 bei einer Temperatur im Bereich von 1.000°C bis 2.000°C unter einem Druck im Bereich von 13,3 Pa bis 13,3·10^{-5} Pa (10^{-1} Torr bis 10^{-6} Torr).

9. Kondensator, umfassend ein Paar von Elektroden und eine zwischen den Elektroden befindliche dielektrische Substanz, dadurch gekennzeichnet, dass eine der Elektroden aus einem Sinterkörper des teilweise nitridierten Niobpulvers nach einem der Ansprüche 1 bis 3 aufgebaut ist.

10. Kondensator nach Anspruch 9, wobei die dielektrische Substanz aus Nioboxid, Tantaloxid, polymeren Substanzen und Keramikverbindungen ausgewählt ist.

11. Kondensator nach Anspruch 9, wobei die dielektrische Substanz Nioboxid umfasst.

12. Kondensator nach Anspruch 11, wobei die dielektrische Substanz durch Umwandlungsbehandlung der aus dem Sinterkörper aufgebauten Elektrode in einem Elektrolyten oder durch Unterziehen eines niobhaltigen Komplexes einer Hydrolyse, Pyrolyse oder einer Kombination aus Hydrolyse mit Pyrolyse auf der aus dem Sinterkörper aufgebauten Elektrode auf der Elektrode ausgebildet ist, die aus dem Sinterkörper des teilweise nitridierten Niobpulvers aufgebaut ist.

13. Kondensator nach einem der Ansprüche 9 bis 12, wobei die andere Elektrode als die aus dem Sinterkörper aus teilweise nitridiertem Niobpulver aufgebaute Elektrode aus mindestens einem Bestandteil hergestellt ist, der aus Elektrolyten, organischen Halbleitern und anorganischen Halbleitern ausgewählt ist.

14. Kondensator nach einem der Ansprüche 9 bis 12, wobei die andere Elektrode als die aus dem Sinterkörper aus teilweise nitridiertem Niobpulver aufgebaute Elektrode aus mindestens einem Bestandteil hergestellt ist, der aus organischen Halbleitern und anorganischen Halbleitern ausgewählt ist, welche eine elektrische Leitfähigkeit von 10^{-2} S·cm^{-1} bis 10^{3} S·cm^{-1} aufweisen.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

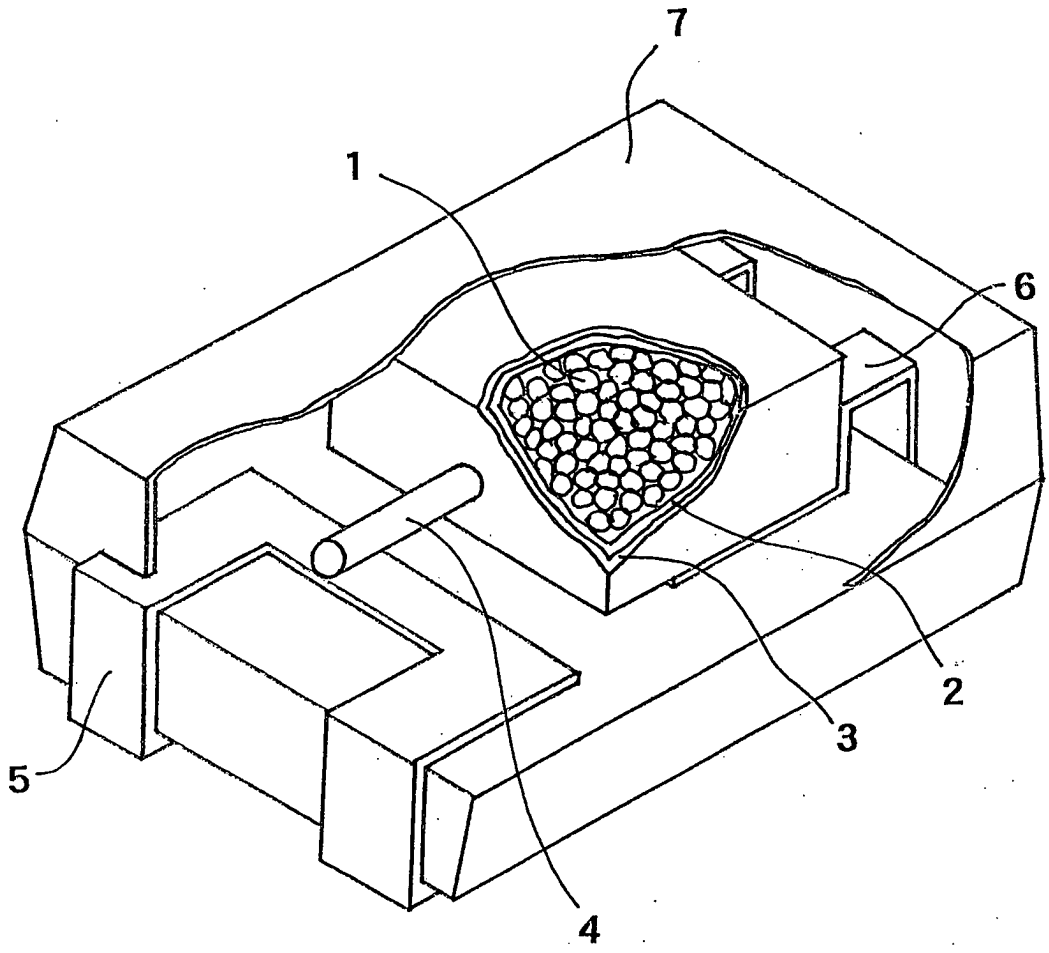


FIG.1