

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **14.08.2001**
(32) Datum podání prioritní přihlášky: **25.08.2000**
(31) Číslo prioritní přihlášky: **2000/10041901**
(33) Země priority: **DE**
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **14.05.2003**
(Věstník č. 5/2003)
(86) PCT číslo: **PCT/EP01/09373**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO02/017338**

(21) Číslo dokumentu:

2003 - 546

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷ :

H 01 G 9/042

(71) Přihlašovatel:

H. C. STARCK GMBH, Goslar, DE;

(72) Původce:

Schnitter Christoph, Holle-Sottrum, DE;
Reichert Karlheinz, Wolfenbüttel, DE;

(74) Zástupce:

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

(54) Název přihlášky vynálezu:

Anoda kondenzátoru na bázi niobu

(57) Anotace:

Anoda se závěrnou vrstvou na bázi niobu, sestávající z
niobového kovového jádra, vodivé vrstvy ze suboxidu niobu a
dielektrické závěrné vrstvy z oxidu niobičitého.

Anoda kondenzátoru na bázi niobu

Oblast techniky

Vynález se týká anod pro elektrolytické kondenzátory na bázi niobu, jakož i způsobu výroby takovýchto anod.

Dosavadní stav techniky

V literatuře jsou jako výchozí materiály pro výrobu takovýchto anod a kondenzátorů popsány zejména kovy kyselých zemin niob a tantal. Výroba anod se provádí sintrováním jemného kovového prášku pro vytvoření struktury s velkým povrchem, oxidací povrchu sintrovaného tělesa pro vytvoření nevodivé izolační vrstvy a nanesením protielektrody ve formě vrstvy oxidu manganičitého nebo vodivého polymeru.

Technického významu pro výrobu kondenzátorů dosáhl dosud pouze práškový tantal.

Podstatné specifické vlastnosti takovýchto kondenzátorů se stanovují prostřednictvím měrného povrchu, tloušťky d izolátoru tvořícího oxidovou vrstvu a relativní dielektrické konstanty ϵ_r . Přitom se kapacita C vypočítává následovně:

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \times A / d \quad (I)$$

přičemž

$$\epsilon_0 = 0,885 \times 10^{-11} \text{ F/m} \quad (II)$$

je dielektrická konstanta pole a A je plocha kondenzátoru.

Izolační oxidová vrstva kondenzátoru se zpravidla vytváří elektrolyticky, ponořením niobové nebo tantalové

sintrované struktury tvořící anodu kondenzátoru do elektrolytu, zpravidla zředěné kyseliny fosforečné, a vložení elektrického pole. Tloušťka oxidové vrstvy je přímo úměrná elektrolýznímu napětí, které je, s počátečním omezením proudu, přiloženo tak dlouho, až elektrolýzní proud klesne na nulu. Obvykle se při takovémto elektrolýzním napětí („formovací napětí“) vytvoří oxidová vrstva, která odpovídá 1,5- až 4-násobku předpokládaného pracovního napětí kondenzátoru.

Obvykle se uvádí relativní dielektrická konstanta oxidu tantaličného 27 a oxidu niobičného 41. Nárůst tloušťky oxidové vrstvy při formování je v případě tantalu asi 2 nm/V formovacího napětí, v případě niobu asi 3,7 nm/V, takže vyšší relativní dielektrická konstanta niobu je při stejném formovacím napětí kompenzována větší tloušťkou oxidové vrstvy.

Miniaturizace kondenzátorů se dosahuje zvětšením měrného povrchu tím, že se pro výrobu sintrované struktury používají jemnější prášky a snižuje se sintrovací teplota.

Z potřebné tloušťky izolační oxidové vrstvy vyplývají meze miniaturizace, tzn. zvyšování měrné kapacity kondenzátorů, neboť uvnitř sintrované struktury musí být přítomno ještě dostatečné množství vodivé fáze pro vedení proudu a omezení vznikajícího ohmického tepla. S narůstající miniaturizací kondenzátorů tak roste sklon k oxidaci. To platí zejména pro niobové kondenzátory, které ve srovnání s tantalovými kondenzátory vyžadují větší tloušťku izolační oxidové vrstvy při stejném formovacím napětí.

Podstata vynálezu

Nyní bylo zjištěno, že vlastnosti kondenzátoru mohou být zlepšeny, když se pro formování použije elektrolyt, který obsahuje vícesytný organický kyselinový anion, který s niobem vytváří stabilní komplexy. Vhodné organické kyseliny pro použití ve formovacích elektrolytech jsou např.: kyselina šťavelová, kyselina mléčná, kyselina citronová, kyselina vinná, kyselina ftalová, výhodný kyselinový anion je anion kyseliny šťavelové.

Elektrolyt může obsahovat organickou kyselinu ve vodném roztoku. S výhodou se použije ve vodě rozpustná sůl organické kyseliny. Jako kationty jsou vhodné takové, které neovlivňují negativně oxidovou vrstvu, a jejichž konstanta stability komplexu je nižší než konstanta stability komplexu niobu s tímto kyselinovým iontem, takže může probíhat výměna iontů niobu za příslušné ionty kovu. Výhodné jsou kationty, které při svém zabudování do oxidové vrstvy pozitivně ovlivňují vlastnosti kondenzátoru. Zvláště výhodný kation je tantal.

Zvláště výhodný jako formovací elektrolyt je vodný roztok oxalátu tantalu. Vynález bude dále popsán, bez omezení obecnosti, na příkladu oxalátu tantalu.

Prostřednictvím způsobu formování podle vynálezu jsou získány kondenzátory s kapacitou až o 50 % zvýšenou oproti obvyklému formování ve zředěné kyselině fosforečné. Měrný svodový proud je nižší než 0,5 nA/ μ FV.

Bylo zjištěno, že účinek zvyšující kapacitu je tím větší, čím vyšší je vodivost elektrolytu při formování.

Koncentrace elektrolytu je s výhodou nastavena tak, že je vodivost elektrolytu 1,5 až 25 mS/cm, zvláště výhodně 5 až 20 mS/cm, zejména 8 až 18 mS/cm.

Při formování je výhodné omezit formovací proud zpočátku na 30 až 150 mA/m². Přitom se v případě elektrolytů s nižší vodivostí s výhodou použijí formovací proudy omezené na nižší hodnoty. V případě elektrolytů s vyšší vodivostí s výhodou je možno použít formovací proudy v oblasti vyšších hodnot.

Effekt zvyšující kapacitu podle vynálezu se přičítá specifickému odnášení niobu z anodové struktury v průběhu formování. Obsah niobu ve formovacím elektrolytu po formování odpovídá několika % hmotn. výchozí anodové struktury. Množství niobu rozpuštěné při formování typicky představuje 3 až 5 % hmotn., v některých případech dokonce až 10 % hmotn. anodové struktury. K odnášení zřejmě dochází specificky tak, že se oproti formování zředěnou kyselinou fosforečnou zvětšuje efektivní plocha kondenzátoru. Při obvyklém formování v kyselině fosforečné se v důsledku zvětšení objemu vytvářením oxidové vrstvy póry uzavírají resp. ucpávají, takže se snižuje efektivní plocha kondenzátoru. Ion organické kyseliny zřejmě zasahuje právě ty oblasti povrchu, které ohraničují zvláště úzké póry.

Další výhodný efekt vynálezu spočívá v tom, že oxidová vrstva je dvouvrstvá, s vnější vrstvou oxidů pětimocného kovu tvořící izolační vrstvu a vnitřní, mezi vrstvou oxidů pětimocného kovu a kovovým jádrem se nacházející vrstvou vodivých suboxidů. Na REM-snímcích lomových ploch zformovaných anod je možno rozeznat velmi silné oxidové vrstvy, které odpovídají nárůstu tloušťky vrstvy 5 nm/V formovacího napětí nebo více, přičemž kovové jádro v nich uzavřené je zcela malé. Pod světelným mikroskopem je na základě barevných rozdílů (fialová-zelená) zřejmé, že oxidová vrstva sestává ze dvou sousedních dílčích vrstev. Suboxidová vrstva funguje jako bariéra pro difuzi kyslíku z vrstvy oxidů pětimocného kovu a přispívá tím k dlouhodobé stabilitě anody.

Další výhoda vynálezu spočívá v tom, že kation roztoku elektrolytu se v malé míře vylučuje na povrchu anody a v průběhu oxidace se na základě difúzní kinetiky v konkurenci s difúzí kyslíku do anody a niobu k povrchu anody zabudovává do oxidové vrstvy a stabilizuje ji. Tak například tantal, který netvoří stabilní suboxidy, je vhodný pro stabilizaci vrstvy oxidu pětimocného kovu. Protože niob má ve srovnání s tantalem vyšší pravděpodobnost přemístění (viz např. J. Perriere, J. Siejka: J. Electrochem. Soc. 1983, 130(6), 1260-1273), je niob v průběhu oxidace schopen "přeskočit" povrchově nanesený tantal, takže tantal uvnitř rostoucí oxidové vrstvy zřetelně putuje dovnitř. Obohacuje vnitřní stranu oxidu pětimocného kovu a stabilizuje ji. V anodách zformovaných podle vynálezu je obsah tantalu 1500 až 10 000 ppm, převážně 3000 až 6000 ppm, vztaženo na anodu, přičemž tantal se koncentruje ve vrstvě oxidu pětimocného kovu. Část efektu předloženého vynálezu, zvyšujícího kapacitu, je pravděpodobně třeba přičítat pozitivnímu vlivu na růst tloušťky vrstvy oxidů pětimocného kovu a popřípadě na dielektrickou konstantu.

Předmětem vynálezu jsou také anody se závěrnou vrstvou pro kondenzátory na bázi niobu, sestávající z niobového kovového jádra, vodivé vrstvy ze suboxidu niobu a dielektrické závěrné vrstvy z oxidu niobičného. S výhodou má vrstva ze suboxidu niobu tloušťku alespoň 30 nm, zvláště výhodně alespoň 50 nm.

Zvláště výhodné anody podle vynálezu vykazují uzavírací vrstvu oxidu pětimocného kovu s obsahem 1500 až 5000 ppm tantalu, vztaženo na anodu.

Příklady provedení vynálezu

a) výroba práškového niobu

Byl použit práškový niob, vyrobený podle patentové přihlášky téhož přihlašovatele (DE 198 31 180 A1). Prášek obsahoval příměsi následujících prvků v ppm:

Mg	230
O	15 425
H	405
N	111
C	31
Fe	3
Cr	2
Ni	2
Ta	78

Byly zjištěny následující fyzikální vlastnosti:

měrný povrch BET	4,61 m ² /g,
velikost částic (FSSS)	4,2 μm,
sypná hmotnost	17,9 g/inch ³ ,
tekutost	21 s,
distribuce velikosti částic (Mastersizer)	
D10:	78,5 μm
D50:	178,4 μm
D90:	288,8 μm,
velikost primárních částic zjištěná pomocí REM-snímků	asi 550 nm.

b) výroba anod z niobu

Z prášku byly v odpovídajících matricích, do nichž byl vložen tantalový drát, při hustotě 2,9 g/cm³ vyrobeny anody a sintrovány při teplotě 1125 °C po dobu 20 minut.

Tabulka 1:

Formovací roztok elektrolytu					Vlastnosti kondenzátoru		
Př. č.	Elektrolyt	Ta % hmotn.	$C_2O_4^{2-}$ % hmotn.	vodivost mS/cm	Obsah Ta ppm	CV/g μ FV/g	Ir/CV nA/ μ FV
1	0,1% H_3PO_4	-	-	2,53	nepřít.	80 K	0,23
2	0,25 % H_3PO_4	-	-	4,58	nepřít.	87 K	0,44
3	Kyselina šťavelová v H_2O	-	0,10	2,86	nepřít.	92 K	0,75
4	Kyselina šťavelová v H_2O	-	0,20	5,53	nepřít.	97 K	0,83
5	Ta-oxalát v H_2O	0,05	0,05	1,44	nepřít.	87 K	0,26
6	Ta-oxalát v H_2O	0,1	0,07	1,77	13 500	89 K	0,5
7	Ta-oxalát v 0,1% H_3PO_4	0,1	0,07	3,83	6700	90 K	0,25
8	Ta-oxalát v H_2O	0,3	0,21	4,86	9800	103 K	0,51
9	Ta-oxalát v H_2O	0,4	0,29	6,36	3400	88 K	0,64
10	Ta-oxalát v H_2O	0,4	0,34	7,43	2800	94 K	0,48
11	Ta-oxalát v H_2O	0,5	0,35	7,8	2700	108 K	0,43
12	Ta-oxalát v H_2O	0,4	0,39	8,5	3100	92 K	0,57
13	Ta-oxalát v H_2O	0,75	0,51	10,22	4600	115 K	0,30
14	Ta-oxalát v H_2O	0,75	0,53	11,41	3300	123 K	0,48
15	Ta-oxalát v H_2O	1,25	0,84	16,63	5300	111 K	0,49
16	Ta-oxalát v H_2O	1	1	22,8	4800	141 K	1,35

c) anodizace

Pro vytvoření izolační oxidové vrstvy byly sintrované anody ponořeny do roztoku elektrolytu, a anodizovány při omezení proudu na 100 mA/g hmotnosti anody až do napětí 40 V při teplotě 80 °C. Po dosažení napětí 40 V bylo toto napětí udržováno ještě 2 hodiny, přičemž intenzita proudu klesla na nulu.

Roztoky elektrolytu měly složení uvedené v tabulce 1, a rovněž zde uvedenou vodivost.

d) měření elektrických vlastností

Měrná kapacita byla měřena známým způsobem při střídavém napětí o frekvenci 120 Hz, při amplitudě střídavého napětí 20 mV, s pozitivním stejnosměrným předpětím (BIAS) 1,5 V. Svodový proud byl měřen při stejnosměrném napětí 28 V. Výsledky měření jsou uvedeny v tabulce 1.

● 2010 年 10 月 10 日

Chrysomelidae

1. Anoda se závěrnou vrstvou na bázi niobu, sestávající z niobového kovového jádra, vodivé vrstvy ze suboxidu niobu a dielektrické závěrné vrstvy z oxidu niobičného.
2. Anoda podle nároku 1 s obsahem tantalu v dielektrické uzavírací vrstvě 1500 až 5000 ppm, vztaženo na anodu.
3. Anoda podle nároku 1 nebo 2, kde vrstva ze suboxidu má tloušťku alespoň 50 nm.
4. Způsob výroby anod pro kondenzátory sintrováním niobového kovového prášku a elektrolytickým vytvořením dielektrické uzavírací vrstvy na povrchu sintrovaného tělesa, **vyznačující se tím**, že elektrolyt použitý pro vytvoření uzavírací vrstvy obsahuje vodný roztok obsahující aniont organické kyseliny.
5. Způsob podle nároku 4, **vyznačující se tím**, že jako elektrolyt se použije vodný roztok oxalátu tantalu.
6. Způsob podle nároku 4 nebo 5, **vyznačující se tím**, že vodivost elektrolytu je 0,15 až 25 mS/cm.
7. Způsob podle nároku 6, **vyznačující se tím**, že vodivost elektrolytu je alespoň 5 mS/cm.
8. Kondenzátor obsahující anodu podle některého z nároků 1 až 7.