



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL



Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

CARTA PATENTE N.º PI 0516563-6

Patente de Invenção

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito : PI 0516563-6

(22) Data do Depósito : 24/09/2005

(43) Data da Publicação do Pedido : 13/04/2006

(51) Classificação Internacional : B22F 1/00; C22C 1/04; H01G 9/042

(30) Prioridade Unionista : 08/10/2004 DE 10 2004 049 040.6

(54) Título : Pó de tântalo para a produção de capacitadores eletrolíticos sólidos, anodo de capacitor eletrolítico sólido e capacitor eletrolítico sólido

(73) Titular : H. C. Starck GmbH & Co. KG, Sociedade Alemã. Endereço: Im Schilleke 78-91, D-38642 Goslar, Alemanha (DE).

(72) Inventor : Helmut Haas. Endereço: Parkstrasse 6, 38815 Schladen-Beuchte, Alemanha. Cidadania: Alemã.; Ulrich Bartmann. Endereço: Frankenberger Plan 6B, 38640 Goslar, Alemanha. Cidadania: Alemã.

Prazo de Validade : 20 (vinte) anos contados a partir de 24/09/2005, observadas as condições legais.

Expedida em : 11 de Março de 2014.

Assinado digitalmente por
Júlio César Castelo Reis Moreira
Diretor de Patentes



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"PÓ DE TÂNTALO PARA A PRODUÇÃO DE CAPACITORES ELETROLÍTICOS SÓLIDOS, ANODO DE CAPACITOR ELETROLÍTICO SÓLIDO E CAPACITOR ELETROLÍTICO SÓLIDO"**.

5 A presente invenção refere-se à produção de capacitores eletrolíticos sólidos com base em tântalo, especialmente aqueles com alta capacidade específica acima de 70.000 $\mu\text{FV/g}$.

 Como capacitores eletrolíticos sólidos com superfície de capacitor ativa muito grande e, portanto, pequena estrutura, apropriada para a eletrônica móvel de comunicação, são empregados majoritariamente aqueles
10 com uma camada isolante de pentóxido de tântalo aplicada sobre um correspondente suporte metálico condutível de tântalo, mediante o aproveitamento de sua estabilidade ("metal de válvula"), da constante dielétrica relativamente alta e da camada isolante de pentóxido que pode ser produzida,
15 por geração eletroquímica, com uma espessura de camada bastante uniforme. O suporte metálico, que, ao mesmo tempo, representa um dos eletrodos de capacitor (anodo), é constituído por uma estrutura esponjosa altamente porosa, a qual é produzida por prensagem e sinterização de estruturas primárias de partículas finíssimas, respectivamente de estruturas secundárias
20 já esponjosas. Nesse caso, a estabilidade dos corpos prensados é essencial para o processamento ulterior para a transformação em corpo sinterizado, da própria estrutura de suporte, respectivamente do anodo do capacitor. A superfície da estrutura de suporte é oxidada ("moldada") eletroliticamente para a transformação em pentóxido, sendo que a espessura da camada de
25 pentóxido é determinada pela tensão máxima da oxidação eletrolítica ("tensão de moldagem"). O contra-eletrodo é produzido por meio de embeber a estrutura esponjosa com nitrato de manganês, o qual é convertido termicamente em dióxido de manganês, ou com um precursor líquido de um eletrólito polimérico e polimerização. Os contatos elétricos com os eletrodos são
30 representados, por um lado, por um fio de tântalo ou de nióbio inserido no molde de prensagem antes da sinterização e, por outro lado, pelo invólucro metálico do capacitor isolado em relação ao fio. A resistência com a qual

o fio é sinterizado com a estrutura de anodo é uma outra propriedade essencial para o processamento ulterior para se chegar ao capacitor.

A capacidade C de um capacitor é calculada pela seguinte fórmula:

5 $C = (F \cdot \epsilon) / d$

sendo que F representa a superfície do capacitor, ϵ representa a constante dielétrica, d representa a espessura da camada isolante.

A qualidade dos capacitores eletrolíticos sólidos desse tipo depende essencialmente da formação da estrutura esponjosa do anodo, especialmente da ramificação das estruturas de poros abertos de poros maiores para até os poros finíssimos. A estrutura esponjosa, depois da formação da camada isolante, que cresce em um terço para a estrutura de anodo original e para dois terços dessa, tem que representar, por um lado, ainda uma estrutura condutível eletricamente fechada e, por outro lado, tem que deixar
10 restando uma estrutura porosa aberta contínua, para que o catodo aí formado possa entrar em contato totalmente com a superfície de camada isolante.
15

O desenvolvimento dos últimos anos levou ao emprego de pó primários com partículas cada vez mais finas, especialmente porque a eletrônica moderna de comunicação trabalha com tensão mais baixa. A espessura de camada isolante que é menor devido a isso possibilita, no caso de
20 uma dimensão mais fina de estrutura primária, ainda uma estrutura de anodo fechada e, depois da anodização, ainda uma estrutura porosa contínua.

Nesse caso, a estrutura esponjosa de anodo é gerada por estruturas primárias e secundárias de partículas finas, a partir de uma geração,
25 geralmente de várias etapas, de aglomerados de pó, bem como da prensagem e sinterização dos aglomerados, sendo que é evitada uma sinterização muito forte devido ao emprego de dopagens de proteção de sinterização com nitrogênio e/ou fósforo, anteriormente também boro, silício, enxofre e arsênico. À atividade de sinterização assim parcialmente bastante reduzida
30 para fins da aglomeração contrapõe-se a reação de uma redução simultânea ("aglomeração de desoxidação"), na medida em que foi gerada uma maior mobilidade atômica superficial devido à reação de desoxidação que ocorreu

simultaneamente.

A produção econômica de capacitores de tântalo requer uma série de compromissos para se obter tanto estágios intermediários com propriedade propícias de processamento ulterior, como também as propriedades desejadas do capacitor.

A invenção tem o objetivo de ampliar as possibilidades dos compromissos a serem assumidos, isto é, disponibilizar um pó para a produção de capacitores que permita produzir capacitores com uma maior amplitude de propriedades, respectivamente capacitores com determinadas propriedades com limitações processuais menos restritivas.

Outros objetivos da invenção podem ser deduzidos da descrição da invenção que se segue.

Descobriu-se que isso é alcançado quando se prescinde totalmente de dopagens de proteção de sinterização.

Nesse sentido, constitui objeto da invenção um pó de tântalo que seja constituído por partículas primárias aglomeradas com uma dimensão mínima de 0,2 a 0,8 μm , uma superfície específica de 0,9 a 2,5 m^2/g , e uma distribuição de dimensão de partícula determinada segundo a ASTM B 822 correspondendo a um valor D10 de 5 a 40 μm e a um valor D90 de 40 a 250 μm , sendo que o pó fica livre de um teor ativo de agentes de sinterização.

Pós de tântalo preferenciais de acordo com a invenção apresentam um teor de substâncias conhecidas para sua ação de proteção de sinterização de:

P < 40 ppm
N < 400 ppm
B < 10 ppm
Si < 20 ppm
S < 10 ppm
As < 10 ppm.

Particularmente de preferência, o teor de fósforo deve se situar abaixo de 10 ppm, o teor de nitrogênio abaixo de 200 ppm. Especialmente preferíveis são os pós de tântalo com um teor de nitrogênio abaixo de 100

ppm.

Se um teor de substâncias estranhas nos pós de tântalo encontra-se ativo como agente de proteção de sinterização, depende tanto da sua quantidade, como do tipo em que esses pós se acham presentes. Nesse
5 sentido, um teor superficial de nitrogênio de 400 ppm pode ainda estar ativo como agente de proteção de sinterização, enquanto que uma dopagem uniforme pelo volume das partículas de pó geralmente fica inativa.

Particularmente de preferência, os pós de acordo com a invenção se distinguem pela ausência de elementos de dopagem ativos como
10 agentes de proteção de sinterização, exceto em quantidades inevitáveis de impurezas.

Surpreendentemente observa-se que os pós de tântalo de acordo com a invenção podem ser trabalhados para gerar capacitores com corrente residual bastante reduzida, pois a dopagem de proteção de sinteriza-
15 ção, segundo o estado da técnica, geralmente também foi empregada para reduções da corrente residual.

Os pós de tântalo de acordo com a invenção, depois da prensagem para uma forma cilíndrica com 5,1 mm de diâmetro e 5,1 mm de comprimento, com uma densidade de prensagem de $5,0 \text{ g/cm}^3$, apresentam uma
20 resistência à compressão segundo Chatillon acima de 4 kg, de preferência acima de 5 kg.

Também são objeto da invenção anodos de capacitor eletrolítico sólido de tântalo com uma superfície específica de $0,5$ a $1 \text{ m}^2/\text{g}$, os quais, no essencial, estão livres de agentes de proteção de sinterização.

25 Também são objeto da invenção os capacitores eletrolíticos sólidos com um anodo de acordo com a invenção, que apresentam uma capacidade específica de 40.000 a $150.000 \text{ } \mu\text{FV/g}$, de preferência de 70.000 a $150.000 \text{ } \mu\text{FV/g}$.

Uma apresentação do efeito que serve de base para invenção é
30 mostrada esquematicamente com base nas figuras 1 e 2: nas figuras, A corresponde ao perfil de seção transversal (linha tracejada) de duas partículas primárias sinterizadas com a ponte de sinterização D. No caso da aglomera-

ção com a presença de dopagens de proteção de sinterização com fósforo ou nitrogênio (figura 1), a ponte de sinterização apresenta uma fenda relativamente acentuada, enquanto que no caso da aglomeração (de acordo com a invenção) sem dopagem de proteção de sinterização (figura 2) a fenda de ponte de sinterização já foi "vencida". Na exposição esquemática das figuras, a superfície de contato das partículas primárias, formada pela ponte de sinterização e representada pela seta dupla D, na figura 2 é aproximadamente 3 vezes maior do que na figura 1. A zona mostrada em cinza indica a camada de pentóxido depois da anodização, que cresceu aproximadamente em 1/3 de sua espessura perpendicularmente à superfície (linha tracejada) para dentro da estrutura metálica original e cerca de 2/3 para fora desta.

Os anodos produzidos a partir dos pós de acordo com a invenção apresentam correntes residuais específicas extraordinariamente pequenas e uma resistência dielétrica de tensão excelente. A razão disso também pode ser eventualmente explicada a partir das figuras 1 e 2. Enquanto que nos anodos (figura 1) sinterizados com dopagem de proteção de sinterização, durante o crescimento da camada de pentóxido na linha de fenda da ponte de sinterização entre as duas partículas primárias se forma uma "costura", na qual os limites de crescimento das duas partículas se desenvolvem conjuntamente, já no caso do pó de acordo com a invenção (figura 2) isso não ocorre. No entanto, uma "costura de crescimento" desse tipo é um local de acúmulo de impurezas e falhas de acumulação na faixa atômica e, conseqüentemente, é a base para correntes de fuga, respectivamente correntes residuais, respectivamente descargas de sobretensão.

25 Exemplos

Emprega-se um pentóxido de tântalo básico de partículas finas parcialmente sinterizado, com uma dimensão média de partículas primárias de cerca de 2,5 μm (definida visualmente por meio de imagem por microscopia de escaneamento de elétrons), uma distribuição de dimensão de partículas segundo a ASTM B 822 (equipamento Malvern MasterSizer S ∞) correspondente a um valor D10 de 5,7 μm , a um valor D50 de 28,3 μm e a um valor D90 de 72,1 μm , e uma superfície específica (BET) definida segundo a

ASTM D 3663 de 0,54 m²/g.

O pentóxido de tântalo básico foi produzido, de modo em si conhecido, por meio de redução de um ácido fluorídrico de tântalo com solução de amoníaco, separação, lavagem e secagem do hidróxido de tântalo depositado, incandescência do hidróxido no ar e peneiramento do produto para menos do que 600 μ m e uma incandescência de estabilização subsequente sob argônio a 1700°C por 4 horas, bem como trituração e peneiramento.

O pentóxido de tântalo básico é transferido, sobre uma rede de fios de tântalo, para dentro de um forno revestido com chapa de tântalo, acima de um cadinho, que contém a quantidade estequiométrica de 1,1 vezes de magnésio (em relação ao teor de oxigênio do pentóxido. O forno apresenta um aquecimento e, abaixo do cadinho contendo magnésio, uma abertura de entrada de gás, bem como, acima da carga de pentóxido de tântalo, uma abertura de saída de gás. Antes do início do aquecimento para a temperatura de redução, o forno é lavado com argônio. Durante a redução, o argônio corre lentamente sob pressão normal através do forno. Depois de terminada a reação e o resfriamento do forno, introduz-se gradualmente oxigênio no forno para passivar o pó metálico contra combustão. O óxido de magnésio formado é removido por meio de lavagem com ácido sulfúrico e, em seguida, com água desmineralizada até a neutralidade.

Depois da redução, o pó apresenta uma dimensão média de partícula primária de cerca de 0,2 μ m, definida por imagens obtidas por microscopia de escaneamento de elétrons, uma superfície específica, segundo o processo BET, de 2,3 m²/g e uma distribuição de dimensão de partículas definida segundo a ASTM B 822 correspondendo a um valor D10 de 16,3 μ m, a um valor D50 de 31,7 μ m e um valor D90 de 93,2 μ m.

Uma parte do pó é dopada com 150 ppm de fósforo por meio de embeбimento em solução de ácido fosfórico e secagem.

Depois disso, amostras do pó de tântalo, tanto dopadas com fósforo, como não dopadas, são inicialmente desoxidadas por meio de adição da quantidade estequiométrica de 1,5 vezes de aparas de magnésio e aquecimento por duas horas para a temperatura de desoxidação indicada na ta-

bela 1, e depois do resfriamento elas são raladas através de uma peneira com amplitude de malha de 300 μ m.

Na tabela 1 são indicadas as seguintes propriedades do pó, respectivamente os seguintes parâmetros:

5 Desox.-T refere-se à temperatura na qual foi executada a desoxidação.

A "densidade de carga a granel" foi determinada por meio de um medidor de volume de Scott segundo a ASTM B 329.

10 "FSSS" refere-se ao diâmetro médio de grão determinado por meio do equipamento Fisher Sub Sieve Sizer segundo a ASTM B 330.

A resistência à prensagem foi determinada em uma peça prensada de pó com 5,1 mm de comprimento e 5,1 mm de diâmetro, com uma densidade de prensagem de 5,0 g/cm³, por meio de um medidor de forças de Chatillon.

15 "BET" refere-se à superfície específica determinada pelo conhecido processo de Brunauer, Emmet e Teller.

A "fluidez" ("Hall-flow") indica o tempo de fluxo em segundos de 25 g de pó através de um funil de 1/10" segundo a ASTM B 213.

20 "Mastersizer D10, D50 e D90" referem-se aos 10, 50 e 90 por cento de massa da distribuição de dimensão de grão do pó, determinadas segundo a ASTM B 822 por meio do equipamento MasterSizer S ∞ da firma Malvern por meio de difração de laser, uma vez sem e uma vez com o tratamento de ultra-som.

25 A partir dos pós são produzidos corpos prensados com a dimensão de 3 mm de diâmetro e 3,96 mm de comprimento, com uma densidade de prensagem de 5,0 g/cm³, sendo que um fio de tântalo com 0,2 mm de diâmetro foi inserido axialmente como fio de contato na matriz de prensagem antes da introdução do pó. Os corpos prensados são sinterizados para anodos por 10 minutos no alto vácuo na temperatura de sinterização indicada na
30 tabela.

A "resistência à tração do fio" foi determinada do modo que se segue. O fio de anodo é enfiado através da abertura com 0,25 mm de diâme-

tro de uma chapa de retenção e a extremidade livre é sujeitada no grampo de retenção de um medidor de força de Chatillon. Então, é feito um esforço de carga até a soltura do fio para fora da estrutura do anodo.

Os corpos de anodo são imersos em ácido fosfórico de 0,1% e
5 são moldados a uma intensidade de corrente limitada a 150 mA até uma tensão de moldagem de 30 V. Depois da queda da intensidade de corrente, a tensão ainda é mantida por uma hora. Para a medição das propriedades do capacitor emprega-se um catodo de ácido sulfúrico de 18%. A medição foi feita com uma tensão alternada de 120 Hz.

10 A capacidade específica e a corrente residual estão indicadas na tabela 1.

Além disso, a "resistência à descarga" é determinada do seguinte modo: os corpos de anodo são imersos em ácido fosfórico de 0,1% e são moldados a uma intensidade constante de corrente, até que ocorra uma
15 queda de tensão abrupta.

Tabela 1

Exemplo N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Propriedades do pó										
Dosagem-P	-	-	-	-	-	-	ja	ja	ja	ja
Desox-T	800	825	850	875	900	950	850	875	900	900
Densidade de Carga	1,629 g/cm ³ 26,7 g/inch	1,672 27,4	1,678 27,5	1,696 27,8	1,684 27,6	1,757 28,8	1,733 28,4	1,726 28,3	1,678 27,5	1,757 28,8
FSSS	2,20 α m	2,08	2,14	2,17	2,21	2,45	1,89	2,07	2,11	2,36
Desistência à presagem	4,1 kg	4,3	4,3	4,6	4,3	5,8	2,7	3,4	3,6	5,3
BET	2,13 m ² /g	1,84	1,67	1,46	1,42	1,29	2,08	1,79	1,61	1,43
Fluidez	20,0 s	21,0	21,0	22,5	20,0	21,0	21,0	23,0	21,0	22,0
Fluidez mastersizer sem ultra-som α m	D10	18,7	17,9	17,7	18,0	18,1	17,0	17,2	17,4	17,9
	D50	32,3	33,1	33,2	33,0	33,1	31,3	32,3	32,2	33,0
	D90	187	148	192	165	171	56,8	68,2	67,7	125
mastersizer com ultra-som α m	D10	2,1	3,1	3,6	5,9	12,8	1,2	1,8	5,04	10,6
	D50	25,3	26,0	26,1	26,6	29,2	23,1	24,4	26,1	28,0
	D90	36,2	39,5	40,7	45,3	50,16	41,1	42,2	45,1	47,5

Tabela 1 (continuação)

Exemplo N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Análise química ppm	C	24	26	23	25	28	24	21	25	29
	H	169	181	178	104	71	222	192	149	88
	Mg	21	19	18	23	35	20	18	18	40
	N	231	258	224	228	296	287	270	299	350
	O	6247	5861	5421	4779	3809	5997	5486	5009	4301
	P	9	9	9	9	9	155	155	155	150
	Na	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
	K	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
	Fe	16	17	14	18	18	21	20	15	16
	Cr	4	7	5	5	4	5	5	4	3
Anodo:										
Temperatura de sinterização	°C	1310	1310	1310	1310	1310	1410	1410	1410	1410
Resistência à fração do fio	kg	35,9	33,6	30,6	24,4	22,8	30,5	31,7	24,0	30,1
Capacitor propriedades elétricas										
Capacidade específica	α FV/g	9543 1	8798 9	8550 8	8475 3	8335 5	8759 3	8769 0	8718 7	7811 0
Corrente residual específica	nA/ α F V	0,64	0,62	0,55	0,50	0,58	0,65	0,76	0,57	1,58
Resistência à descarga	V	>300	>300	>300	>300	>300	279	284	265	253

REIVINDICAÇÕES

1. Pó de tântalo para a produção de capacitores eletrolíticos sólidos, constituído por partículas primárias aglomeradas com uma dimensão média de partícula primária de 0,2 a 0,8 μm , uma superfície específica de 0,9 a 2,5 m^2/g e uma distribuição de dimensão de partícula determinada segundo a ASTM B 822 correspondendo a um valor D10 de 5 a 25 μm , um valor D50 de 20 a 140 μm e um valor D90 de 40 a 250 μm ,
 5 caracterizado pelo fato de que o pó de tântalo apresenta os seguintes teores:
 - 10 P < 30 ppm
 - N < 400 ppm
 - B < 10 ppm
 - Si < 20 ppm
 - S < 10 ppm
 - 15 As < 10 ppm.
2. Pó de tântalo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o pó de tântalo apresenta os seguintes teores:
 - P < 10 ppm
 - N < 300 ppm.
- 20 3. Pó de tântalo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o pó de tântalo apresenta os seguintes teores:
 - N < 100 ppm.
4. Anodo de capacitor eletrolítico sólido, obtido de pó de tântalo como definido em uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de
 25 que o anodo de capacitor eletrolítico sólido apresenta uma resistência à tração do fio de mais que 30 kg.
5. Anodo de capacitor eletrolítico sólido, caracterizado pelo fato de que contém um pó de tântalo constituído por partículas primárias aglomeradas com uma dimensão média de partícula primária de 0,2 a 0,8 μm , uma
 30 superfície específica de 0,9 a 2,5 m^2/g e uma distribuição de dimensão de partícula determinada segundo a ASTM B 822 correspondendo a um valor D10 de 5 a 25 μm , um valor D50 de 20 a 140 μm e um valor D90 de 40 a

250 μm ,

com os seguintes teores:

P < 30 ppm

N < 400 ppm

5 B < 10 ppm

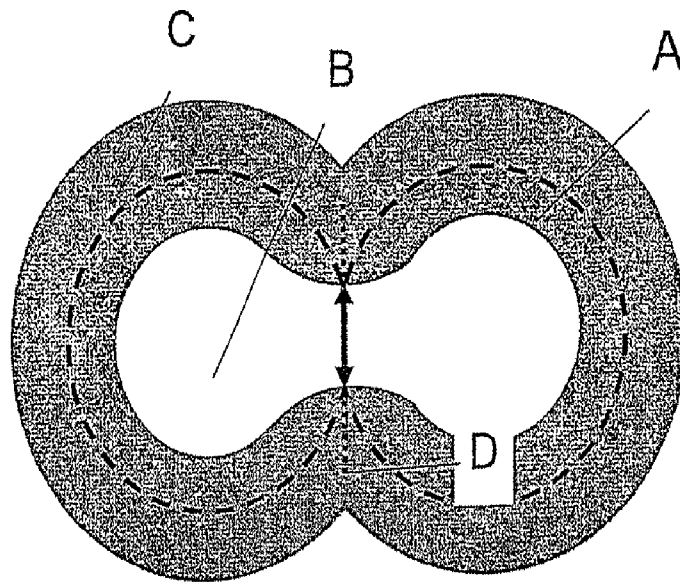
Si < 20 ppm

S < 10 ppm

As < 10 ppm.

6. Capacitor eletrolítico sólido, caracterizado pelo fato de que o
- 10 capacitor eletrolítico sólido apresenta um anodo de acordo com a reivindicação 4 ou 5, com uma capacidade específica de 70.000 a 150.000 $\mu\text{FV/g}$ e uma corrente residual específica de menos que 1 nA/ μFV .

1/1



E

FIG 1

F

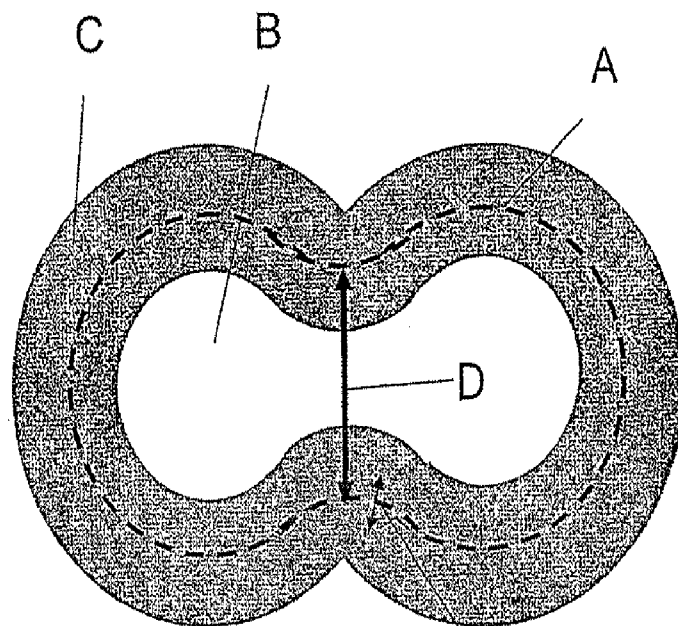


FIG 2

F

RESUMO

Patente de Invenção: **"PÓ DE TÂNTALO PARA A PRODUÇÃO DE CAPACITORES ELETROLÍTICOS SÓLIDOS, ANODO DE CAPACITOR ELETROLÍTICO SÓLIDO E CAPACITOR ELETROLÍTICO SÓLIDO"**.

- 5 Pó de tântalo constituído por partículas primárias aglomeradas com uma dimensão mínima de partícula primária de 0,2 a 0,8 μm , uma superfície específica de 0,9 a 2,5 m^2/g e uma distribuição de dimensão de partícula definida segundo a ASTM B 822 correspondendo a um valor D10 de 5 a 25 μm , um valor D50 de 20 a 140 μm e um valor D90 de 40 a 250 μm ,
10 sendo que o pó encontra-se livre de um teor ativo de agente de proteção de sinterização.