



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

2007 660

Int.Cl.³

3(51) H 01 G 9/24

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP H 01 G/ 2322 646

(22) 31.07.81

(44) 08.06.83

(71) VEB ELEKTRONISCHE BAUELEMENTE; TELTOW, DD

(72) KASPER, EBERHARD, DR. DIPL.-CHEM.; DD;

(73) siehe (72)

(74) DAMM, DORIS VEB ELEKTRONISCHE BAUELEMENTE TELTOW 1502 BABELSBERG FLOTOWSTR. 1/75

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON VENTILMETALLSINTERKÖRPERN FUER
ELEKTROLYTKONDENSATOREN

(57) Die Erfindung bezieht sich auf die Herstellung von Ventilmetallesinterkörpern hoher spezifischer Ladung und verringertem Ventilmetalleinsatz. Ziel ist es, ein Verfahren zur Herstellung von porösen Sinterkörpern hoher spezifischer Oberfläche und verringertem Tantaleinsatzgewicht unter Verwendung von ventilmetalplatierten Metallkugeln bei Vermeidung der bisherigen Nachteile vorzuschlagen. Ein unterhalb 800 °C schmelzendes Metallpulver mit einem höheren kubischen Ausdehnungskoeffizienten als das Ventilmetall wird mit einer maximal 0,5 µm dicken Ventilmetalldunstschicht platiert, das platierte Pulver mechanisch vorgeformt und unter Vakuum oder Inertgas bei erhöhter Temperatur der Metallkern ganz oder teilweise unter Ausbildung von Ventilmetalldunstkugeln ausgeschmolzen. Die Erfindung wird für Niedervolt-Elektrolytkondensatoren, gegebenenfalls auch als Kontaktmetall für chemische Umwandlungsprozesse angewendet.

a) Titel der Erfindung

"Verfahren zur Herstellung von Ventilmetallsinterkörpern für Elektrolytkondensatoren"

b) Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf die Herstellung von Ventilmetallsinterkörpern hoher spezifischer Ladung und verringertem Ventilmetalleinsatz. Derartige Sinterkörper dienen zur Herstellung von Elektrolytkondensatoren.

c) Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bei der Herstellung von Anoden aus Ventilmetallen, z. B. Tantal, Niob, Titan und Legierungen davon, geeignet für Kondensatoren, werden die in ausgewählten Korngrößen vorliegenden hochreinen Metalle durch mechanische Formgebung mit anschließender Sinterung im Hochvakuum in die gewünschte offenporige und mechanisch stabile geometrische Form übergeführt. Nur ein Teil des Metalls wird als aktiver Teil zur Erzeugung des Dielektrikums und als Kontakt benötigt, während der größte Teil davon als tragende und elektrisch leitende Gerüstsubstanz dient. Die genannten Ventilmetalle unterliegen aus verschiedenen Gründen einem stetigen Preisanstieg, so daß die Optimierung des als Gerüstsubstanz dienenden Ventilmetallanteils zwingend geboten ist.

Derartige für Kondensatoren geeignete Anoden müssen eine hohe Porosität aufweisen. Diese steht in unmittelbarem Zusammenhang mit der spezifischen Oberfläche des Anodenkörpers und damit mit der Oberfläche des auszubildenden Dielektrikums oder der erreichbaren Kapazität.

Zur Beschreibung wird die spezifische Ladung (in $\mu\text{C/g}$) als das auf die Masseneinheit des vorhandenen Ventilmetalanteiles bezogene Produkt aus Formierspannung (in Volt) und Kapazität (in μF) benutzt. Gemäß dem gegenwärtigen Stand der Technik sind spezifische Ladungen von ca. $7000 \mu\text{C/g}$ der untere und $20000 \mu\text{C/g}$ der obere Grenzwert.

Die spezifische Oberfläche wird wesentlich durch niedrige Sintertemperaturen, durch niedrige Preßdichten und durch kurze Sinterzeiten beeinflusst. Eine Minimierung sämtlicher Einflußgrößen ist praktisch unmöglich, da sowohl die mechanische Stabilität der Anodenkörper zu berücksichtigen ist als auch die Tatsache, daß durch den Sinterprozeß eine Nachreinigung des Sinterkörpers durch Abdampfprozesse wünschenswert ist. Damit ist sowohl der Senkung der Sinter Temperatur als auch der Sinterzeit eine Grenze gesetzt, wenn nicht durch andere technologische Maßnahmen diese Einflüsse minimiert werden.

Hinsichtlich der Reduzierung des Ventilmetalleinsatzgewichtes sind Verfahren bekannt, den Sinterkörper aus mit tantalüberzogenen Teilchen, die aus nicht leitenden und nicht brennbaren Materialien bestehen oder Metalle sind, herzustellen (DE-AS 2127941, DE-OS 2721068, DE-OS 2524868, US 3708728, DE-AS 227941, DE 1105991; britisches Patent 1030004) oder Hohlkugeln zu benutzen (US 3684929, DE-OS 2056875).

Zur Erhöhung der spezifischen Oberfläche ist andererseits bekannt, sogenannte Cluster-Anoden, bestehend aus Agglomeraten von Teilchen der Durchmesser von 1 bis $100 \mu\text{m}$ (US 3641399) zur Anwendung zu bringen bzw. durch Verwendung auslaugbarer (DE-OS 2361197), ausdampfbarer (US 4154609), ausschmelzbarer (DE-AS 2636279) oder porenerhaltender (DE-OS 2361197) Preßhilfsmittel den Porositätsgrad zu beeinflussen bzw. durch Anwendung von sogenannten Schwammpulvern (DE-OS 2361197) oder in anderer Weise (DE-OS 2721068) einen Sinterprozeß zu umgehen.

Diesen vorgeschlagenen technischen Lösungen ist außer den Lösungen in den US 3684929 und DE-OS 2056875 gemeinsam, daß sie einerseits auf die Verwendung von Hohlkugeln zur Erhöhung der spezifischen Oberfläche verzichten und andererseits der Ver-

wendung von ventilmetallplattierten Metallpartikeln als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Sinterkörpern (DE 1105991) insofern Nachteile entgegenstehen, daß entweder im Falle fehlerhafter Ventilmetallüberzüge Kurzschlüsse zwischen den als Anode wirkenden Metallpartikeln und der auf dem Ventilmetallüberzug aufgebrauchten Katode auftreten (DE-AS 2127941 Sp. 2) oder bei Verwendung weicher Metallpartikel bei dem notwendigen Preßdruck u.a. eine zu geringe Porosität resultiert (DE-AS 2127941 Sp. 2).

d) Ziel der Erfindung

Der beschriebene Stand der Technik offenbart, daß somit die Schaffung eines hochporösen Sinterkörpers mit verringerter Ventilmasse und hoher spezifischer Ladung ohne nachteilige Beeinflussung von anderen erwünschten Eigenschaften, z. B. niedrigen Verlustfaktor und niedrigen Leckstrom, bisher unter Anwendung von ventilmetallplattierten Metallkugeln nicht mit einer genügenden produktionstechnischen Sicherheit, insbesondere bei dünnen Ventilmetallüberzügen, erreicht werden konnte.

Somit ist das Ziel der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von porösen Sinterkörpern hoher spezifischer Oberfläche und verringertem Tantaleinsatzgewicht unter Verwendung von ventilmetallplattierten Metallkugeln bei Vermeidung der bisherigen Nachteile vorzuschlagen.

d) Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Ursachen für die technischen Mängel liegen darin, daß bei Verwendung ventilmetallplattierter Metallpartikel im Falle fehlerhafter Ventilmetallüberzüge Kurzschlüsse zwischen den als Anode wirkenden Metallpartikeln und der auf dem Ventilmetallüberzug aufgebrauchten Katode auftreten oder bei Verwendung weicher Metallpartikel bei dem notwendigen Preßdruck u.a. eine zu geringe Porosität resultiert bzw. auf die Verwendung von Hohlkugeln zur Erhöhung der spezifischen Oberfläche nur teilweise zurückgegriffen wird.

Die technische Aufgabe besteht darin, Ventilmetallhohlkugeln

zwecks Reduzierung des Ventilmetalleinsatzgewichtes zur Herstellung von porösen Sinterkörpern zu benutzen und deren Herstellungsprozeß mit dem Sinterprozeß des Ventilmetalls zu verknüpfen.

Erfindungsgemäß wird das Ziel der Erfindung dadurch erreicht, indem ein unterhalb ca. 800°C schmelzendes Metallpulver mit im wesentlichen kugligen Habitus, das einen höheren kubischen Ausdehnungskoeffizienten als das Ventilmetall aufweist, mit einer dünnen diskontinuierlichen Ventilmetallschicht überzogen wird und ein dergestalt platiertes Pulver unter Verwendung geeigneter Hilfsmittel bei geringem Druck mechanisch vorgeformt und anschließend im Hochvakuum oder bei Normaldruck unter Inertgas bei erhöhter Temperatur der Metallkern ganz oder teilweise aus dem System durch Seiger- und Abdampfprozesse entfernt wird.

Als Ventilmetalle können vorteilhafterweise Tantal, Niob, Wolfram, Hafnium, Titan, Zirkon oder Legierungen davon eingesetzt werden.

Die dielektrisch wirksamen Oxide dieser Ventilmetalle zeichnen sich durch besonders hohe dielektrische Konstanten aus. Der unerwünschte Übergang vom amorphen in den kristallinen Zustand ist insbesondere bei Niob und Tantal so verlangsamt, daß der Verwendung dieser Ventilmetalle der Vorrang eingeräumt wird.

Die als Kernmaterial benutzbaren Metalle mit einem Schmelzpunkt unterhalb 800°C und einem gegenüber Tantal erhöhten kubischen Ausdehnungskoeffizienten sind hinsichtlich der erforderlichen physikalischen Konstanten begrenzt, so daß für den Anwendungsfall sich vornehmlich Aluminium, Antimon, Magnesium, Kadmium, Wismut oder Zink eignen. Sie sind in einer Reinheit von mindestens 99,99 % einzusetzen und sollten einen kugligen Habitus aufweisen. Die Kugelform ist jedoch keine zwingende Notwendigkeit, da auch unregelmäßig geformte Teilchen, teilweise sogar vorteilhafter wegen der vergrößerten Oberfläche, verwendbar sind.

Durch unregelmäßig geformte Teilchen können Schichtdickenunterschiede der Plattierung bedingt werden, die jedoch insoweit ohne Belange sind, solange eine elektrisch leitende Hülle entsprechender Dicke des Ventilmetalles erhalten bleibt. Mit Dickenunter-

schieden behaftete Platierungen sind beim späteren Seigerprozeß sogar wegen der erwünschten teilweisen Zerstörung der Ventilmethallhülle nützlich.

Hinsichtlich der zur Platierung der Kernmetalle anwendbaren Verfahren ist sowohl die elektrolytische Abscheidung der Ventilmethalle aus Lösungen ihrer Halogenide oder eine plasmachemische reduktive Abscheidung aus der Dampfphase möglich als auch die Abscheidung über ein Zerstäubungsverfahren oder ähnliche dem Fachmann geläufige Verfahren, wobei sich das Metallpulver unterhalb der Zerstäubungsquelle auf einer flachen Scheibe befindet und während des Platierungsvorgangs mechanisch umgewälzt wird.

Insbesondere die elektrolytische Abscheidung führt zu einer hohen Reinheit des Ventilmethallüberzugs, da sowohl das als Elektrolyt zur Anwendung kommende Halogenid durch eine destillative Feinaufbereitung hochgereinigt werden kann als auch der Abscheidungsprozeß selbst wegen der unterschiedlichen Abscheidungspotentiale eine weitere Reinigung zuläßt. Ähnlich günstig ist die plasmachemische reduktive Abscheidung im Niederdruckbereich wegen der gegenüber dem klassischen CVD-Verfahren möglichen Verringerung der Abscheidungstemperatur.

Die Kernmetallpulver selbst werden durch geeignete Verfahren, z.B. durch Druckverdüsung, gewonnen und werden auf Kernfraktionen zwischen 3 bis 50 μ m eingeengt. In weiterer Ausbildung des Verfahrens ist es möglich, die vorgeformten ventilmethallplatierten Pulver vor der thermischen Behandlung in Vertiefungen, welche der geometrischen Form entsprechen, eines solchen Materials unterzubringen, dessen Ausdehnungskoeffizient kleiner als der des Kernmetalls ist und das gegebenenfalls vom geschmolzenen Kernmetall nicht oder nur gering benetzt wird, und dort unter Vakuum oder Inertgas so hoch zu erhitzen, daß der Schmelzpunkt des Kernmetalls mindestens erreicht wird. Alternativ kann die Formgebung des ventilmethallplatierten Pulvers auch so vorgenommen werden, daß die Preßformen selbst aus einem solchen Material bestehen und Abflußmöglichkeiten für das geschmolzene Kernmetall enthalten.

Die Vorteile eines solchen Vorgehens liegen darin, daß der Preßdruck des ventilmetalplatierten Pulvers sehr niedrig gehalten werden kann (größenordnungsmäßig 100 bis 600 kp/cm²), wodurch zu starke Verformungen des Kernmetalls vermieden werden und weiterhin infolge der stärkeren Volumenausdehnung des Kernmetalls gegenüber dem Ventilmetall beim Erhitzen wegen der geringen Berührungsflächen Kräfte von mehreren 10³ kp zwischen den einzelnen Pulverpartikeln auftreten, welche in Verbindung mit diffusionellen Legierungsprozessen bereits bei Temperaturen um 1000°C zu mechanisch stabilen Anodenkörpern führen. Weiterhin zeigt sich, daß derartige Anodenkörper eine von innen nach außen zunehmende Dichte aufweisen und deren mittlerer Porenradius ebenfalls von innen nach außen abnimmt.

Daraus ergeben sich z.B. hinsichtlich der im Verlaufe weiterer technologischer Fertigungsschritte notwendigen Imprägnierprozesse zur Erzeugung des Katodenbelages des Kondensators und hinsichtlich der Zirkulation des Formierelektrolyten während der zur Erzeugung des Dielektrikums notwendigen anodischen Oxidation günstigere Bedingungen gegenüber solchen Sinterkörpern, die nach konventionellen Methoden erhalten werden. Diese sind auf Grund der während des Sinterprozesses auftretenden Volumenkontraktion gerade dadurch charakterisiert, daß der mittlere Porenradius von außen nach innen abnimmt.

Dergestalt erhaltene Sinterkörper können in Abhängigkeit vom benutzten Kernmetall noch bis max. 1700°C unter Vakuum erhitzt werden, um gegebenenfalls gebildete Tantal-Kernmetall-Legierungen unter Hinterlassung schwammartigen Tantals mit hoher spezifischer Oberfläche zusätzlich zu erzeugen.

Die benötigte Schichtdicke des Ventilmetallüberzuges auf dem Kernmetall ist abhängig von den Anodisierungsbedingungen und setzt sich aus einer Aufrechterhaltung der elektrisch leitenden Verbindung gerade noch ausreichenden Filmdicke von ca. 0,05 µm und der für eine jeweilige Anodisierungsspannung errechenbaren Schichtdickenabnahme des Ventilmetalls zusammen.

Für Tantal beträgt die Abnahmerate $7,1 \cdot 10^{-4}$ μm pro Volt. Für eine beidseitig oxidierbare (offene) Hohlkugel des Ventilmetalls errechnet sich damit z.B. für eine Formierungsspannung von 250 V eine optimale Ventilmetallschichtdicke von $2 \cdot 7,1 \cdot 10^{-4} \cdot 250 + 0,05 = 0,40$ μm . Somit sind die Ventilmetallschichtdicken des platierten Kernmetalls bezüglich der gewählten Formierbedingungen optimierbar.

Eine Durchrechnung der theoretisch möglichen spezifischen Ladungen eines aus Hohlkugeln aufgebauten Sinterkörpers ergibt, daß diese einerseits nahezu unabhängig vom Gesamtdurchmesser der Hohlkugeln sind, aber andererseits stark mit abnehmender Ventilmetallschichtdicke zunehmen. Damit entfällt die Notwendigkeit, den Hohlkugeldurchmesser extrem zu verringern wie es bei konventionellen Ventilmetallpulvern zwecks Erzielung hoher spezifischer Ladungen unabdingbar ist, so daß diese im Bereich von ca. 10 bis 40 μm liegen können. Die Begrenzung ist lediglich durch eine Zunahme des benötigten Sinterkörpervolumens pro Ladungseinheit gegeben. Diese Zunahme ist jedoch ebenfalls im Gegensatz zu konventionellen Pulvern weniger stark ausgeprägt. Die Verwendung grobkörniger Pulver hat jedoch eine Reihe technologischer Vorteile, so u.a. bei der Halbleiterimprägnierung.

Beispiel

Tantalplatiertes Aluminiumpulver mit einem durchschnittlichen Korndurchmesser von 20 μm (Tantaldicke rd. 0,5 μm) wird mit einer 0,5 gew. %igen Lösung von Stearinsäure in Benzol so befeuchtet, daß das Pulver nach Abdunstung des Lösungsmittels 0,1 Gew. % Stearinsäure enthält und anschließend je 1 g des Pulvers unter Verwendung eines 0,3 mm dicken Anodendrahtes mit einem Druck von 180 kp/cm^2 zu Körpern mit einem Durchmesser von 4,7 mm verpreßt. Die Körper werden entwachst und unter einem Druck von 10^{-5} Torr innerhalb von 30 Minuten unter Seigerung des Aluminiums auf 700°C erhitzt. Nachfolgend wird das Vakuum auf 10^{-6} Torr erhöht, die Temperatur auf 1550°C gesteigert und 30 Minuten gehalten. Der Masseverlust der erhaltenen Sinterkörper beträgt rd. 0,5 g.

Werden die Sinterkörper in 0,1%iger Phosphorsäure bei einem konstanten Strom von 17,6 mA pro Anode bei 85°C bis zu einem maximalen Anodisierungspotential von 100 V und danach bei konstanter Spannung bis zu einem Strom von 500 μ A anodisiert, weisen diese nach anschließender Spülung und Trocknung folgende elektrische Eigenschaften auf:

Kapazität 86,5 μ F (das entspricht einer spez. Ladung von 17300 μ C/g Tantal)

Durchschlagsspannung 245 V

Verlustfaktor 5 %

Leckstrom $8,6 \cdot 10^{-5}$ μ A/ μ C

Serienwiderstand 6,3 Ohm

Werden die Körper nach dem Preßprozeß in Formen aus Siliziumnitrid, deren Abmessungen der Geometrie der Preßkörper entsprechen, eingedrückt und der Entwachsungs- und Seigervorgang dort vorgenommen, so erhält man bei einer maximalen Sinter-temperatur von 1200°C (30 Minuten) unter einem Vakuum von 10^{-6} Torr Anodenkörper, die nach anodischer Oxidation unter den oben beschriebenen Bedingungen folgende elektrische Eigenschaften aufweisen:

Kapazität 92,5 μ F (das entspricht einer spez. Ladung von 18500 μ C/g Tantal)

Durchschlagsspannung 230 V

Verlustfaktor 4,8 %

Leckstrom $9,2 \cdot 10^{-5}$ μ A/ μ C

Serienwiderstand 7,4 Ohm

Die Messung der Durchschlagsspannung erfolgte mit einem Meßgerät, das in konstanten Schritten (1 V/sec) die am Kondensator anliegende Spannung unter Verwendung des Formierelektrolyten bis zum registrierten Durchschlag erhöht.

Die Bestimmung des Leckstromes erfolgt unmittelbar im Formiersystem, indem bei konstantem Anodisierungspotential 2 Stunden nachformiert wurde. Der Leckstrom wurde bei 25°C gemessen.

232264 6

9

Die Kapazität und der Verlustfaktor wurden in 35%iger Schwefelsäure bei 1000 Hertz und einer Wechselspannung von 1 V gemessen. Der Serienwiderstand wurde anhand der Kapazität und des Verlustfaktors ermittelt.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Ventilmetallsinterkörpern für Elektrolytkondensatoren unter Anwendung von ventilmetallplattierten Metallkugeln, gekennzeichnet dadurch, daß ein unterhalb von ca. 800°C schmelzendes Metallpulver mit im wesentlichen kugeligen Habitus, das einen höheren kubischen Ausdehnungskoeffizienten als das Ventilmetall aufweist, mit einer dünnen diskontinuierlichen Ventilmetallschicht überzogen wird und ein dergestalt platiertes Pulver unter Verwendung von Hilfsmitteln bei geringem Druck mechanisch vorgeformt und anschließend im Hochvakuum oder bei Normaldruck unter Inertgas bei erhöhter Temperatur der Metallkern ganz oder teilweise aus dem System durch Seiger- und Abdampfprozesse entfernt wird.

2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Ventilmetalle Tantal, Niob, Wolfram, Hafnium, Titan, Zirkon oder Legierungen davon eingesetzt werden.

3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß die Metallpulver vornehmlich aus Aluminium, Antimon, Magnesium, Kadmium, Wismut oder Zink bestehen.

4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß die vorgeformten ventilmetallplattierten Pulver vor der thermischen Behandlung in Vertiefungen eines solchen Materials untergebracht werden, dessen Ausdehnungskoeffizient kleiner als der des Kernmetalls ist.

5. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß eine maximale Sintertemperatur von 1700°C und eine minimale Sinter-temperatur von ca. 1000°C zur Anwendung kommen kann.

6. Verfahren nach Punkt 1 bis 5, gekennzeichnet dadurch, daß die Ventilmetallschichtdicke den Formierbedingungen angepaßt wird.