



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I463510 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：098131827

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 09 月 22 日

(51)Int. Cl. : *H01G9/042 (2006.01)**B22F3/10 (2006.01)**B22F9/04 (2006.01)**C01G33/00 (2006.01)**C01G35/00 (2006.01)*

(30)優先權：2008/09/23 德國

10 2008 048 614.0

(71)申請人：H C 史達克有限公司(德國) H. C. STARCK GMBH (DE)

德國

(72)發明人：史尼特 克里斯托 SCHNITTER, CHRISTOPH (DE)；布魯 霍爾格 BRUMM, HOLGER (DE)

(74)代理人：林秋琴；何愛文

(56)參考文獻：

WO 2006/027767A1

審查人員：許沐安

申請專利範圍項數：21 項 圖式數：1 共 25 頁

(54)名稱

閥金屬或閥金屬氧化物黏聚物粉末及其製造方法、電容器陽極體、電容器陽極、電容器及其用途  
 VALVE METAL AND VALVE METAL OXIDE AGGLOMERATE POWDER AND PROCESS FOR  
 PRODUCTION THEREOF, CAPACITOR ANODE BODY, CAPACITOR ANODE, CAPACITOR AND  
 USE THEREOF

(57)摘要

本發明敘述尤其適合於製造固體電解電容器之閥金屬及閥金屬氧化物黏聚物粉末，在燒結成高孔隙燒結體之後，其具有高骨架密度，亦即具有少的閉孔。黏聚物粉末具有好的相容性及極佳的滑動係數，其係取決於比表面積。

Valve metal and valve metal oxide agglomerate powders suitable especially for the production of solid electrolytic capacitors are described, which, after sintering to high-porosity sintered bodies, have a high skeletal density, i.e. are low in closed pores. The agglomerate powders have good compactibility and an excellent sliding coefficient which depends on the specific surface area.

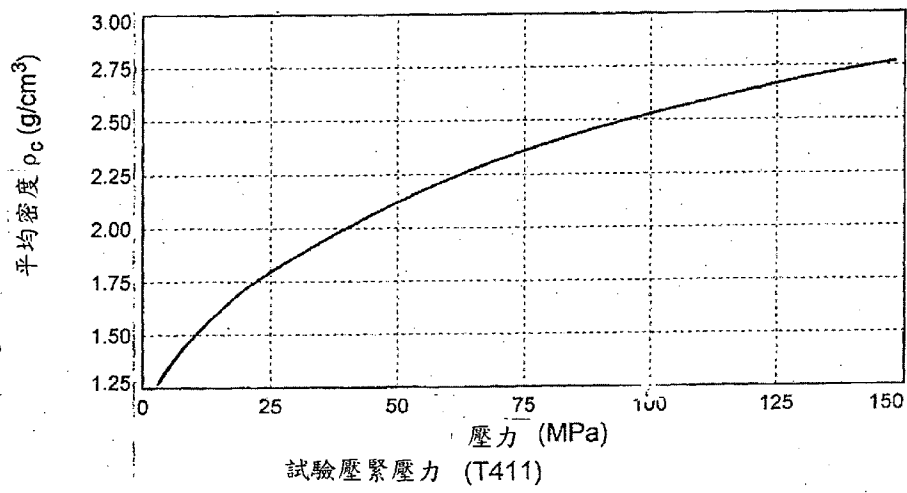


圖 1

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：98131827

H01G 9/042

※ 申請日：98.9.22

※IPC 分類：

B22F 3/10

B22F 9/04

C01 G 33/00

C01 G 35/00

一、發明名稱：(中文/英文)

閥金屬或閥金屬氧化物黏聚物粉末及其製造方法、

電容器陽極體、電容器陽極、電容器及其用途

VALVE METAL AND VALVE METAL OXIDE

AGGLOMERATE POWDER AND PROCESS FOR

PRODUCTION THEREOF, CAPACITOR ANODE

BODY, CAPACITOR ANODE, CAPACITOR AND

USE THEREOF

二、中文發明摘要：

本發明敘述尤其適合於製造固體電解電容器之閥金屬及閥金屬氧化物黏聚物粉末，在燒結成高孔隙燒結體之後，其具有高骨架密度，亦即具有少的閉孔。黏聚物粉末具有好的相容性及極佳的滑動係數，其係取決於比表面積。

三、英文發明摘要：

Valve metal and valve metal oxide agglomerate powders suitable especially for the production of solid electrolytic capacitors are described, which, after sintering to high-porosity sintered bodies, have a high skeletal density, i.e. are low in closed pores.

The agglomerate powders have good compactibility and an excellent sliding coefficient which depends on the specific surface area.

四、指明代表圖：

(一)本案指明代表圖為：第 ( 1 ) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明關於製造電容器之閥金屬或閥金屬氧化物黏聚物粉末(閥金屬為 Nb、Ta、Ti、Zr、Hf、V、Mo、W、Al)及其混合物與合金，尤其為鈮及/或鉭或次氧化鈮，及用於電容器的燒結之陽極體。

### 【先前技術】

具有非常大活性的電容器面積之固體電解電容器(其因此具有適合於行動通信電子裝置的小型設計且被使用)優先為那些具有塗覆於適當的導電載體之五氧化鈮及五氧化鉭障壁層的電容器，其係利用該障壁層(“閥金屬”)的穩定度、比較高的介電常數及以電化學產生法方式可製造具有非常均勻的層厚度之絕緣五氧化物層。所使用之載體為對應之五氧化物的金屬或導電低氧化態(oxidic)(次氧化物)前驅體。同時構成電容器電極(陽極)的載體由藉由燒結超細初級結構所製造之高孔隙似海綿狀結構或已為似海綿狀二級結構所組成。支撐體結構的表面被電解氧化(“形成”)成五氧化物，五氧化物層的厚度係藉由電解氧化反應的最大電壓(“形成電壓”)來測定。相對電極係藉著以硝酸錳(經熱轉化成二氧化錳)或以聚合物電解質或導電聚合物的聚合物分散液之液態前驅體浸漬似海綿狀結構及聚合而獲得，例如 PEDT。與電極之電接點係藉由在載體結構產生期間燒結而併入之鉭或鈮線(wire)而製成於一側上，且藉由與線絕緣之金屬電容器殼而製成於另一側上。

電容器的電容  $C$  係以下列公式計算：

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

其中  $F$  代表電容器表面積， $\epsilon$  代表介電常數， $d$  代表以每伏特形成電壓計之絕緣層厚度及  $V_F$  代表形成電壓。

超細初級及/或二級結構的燒結產生非常大活性的電容器表面積，但是亦形成表面失活的閉孔。閉孔因此將低從此粉末所製造之電容器以體積為基準之電容。在使用沒有閉孔之二級結構的情況中，由於以體積為基準之電容較高，所以可使用較高的燒結溫度製造陽極體而不損失電容，其依次造成與使用習知的粉末相比增強之燒結頸及更好的線銜接。更好的線連接及較厚的燒結頸導致更穩定的陽極體及電容器更好的漏電流、ESR 與突波性能(surge performance)。

因此希望使電容器中的閉孔數量及體積減至最少。

電容器陽極及用於電容器製造之二級結構(黏聚物粉末)的開孔水平的一種測量法為其骨架密度，其被定義為燒結體質量對固體含量體積與閉孔體積的總和之比。陽極結構的骨架密度係以水銀侵入式孔隙量測法(亦已知為水銀式孔隙量測法)方式測量。習知用於獲得電容器陽極的燒結法達成 80 至 88% 之理論固體材料密度的骨架密度。

已知用於影響獲得寬或雙峰孔尺寸分布的鈮或鉭之電容器陽極的孔結構之方法，其中在燒結步驟期間使用所謂的孔形成劑。所使用之孔形成劑首先(EP 1291100 A1，WO 2006/057455)為在加熱到燒結溫度的過程中分解或蒸發的

有機物質，或在燒結步驟之後藉由酸瀝濾而從燒結之結構移除之金屬或金屬氧化物或金屬氮化物，而其次(DE 19855998 A1)為氣態孔形成劑，以此方式獲得高度黏結之多孔黏聚物，其基本上在燒結過程中維持其多孔性。在這些方法中，孔形成劑被用在相對後期的製程階段中，其中具有閉孔之燒結黏聚物已存在，使得沒有任何有效的閉孔形成預防作用。而且，當使用有機孔形成劑時，以碳污染的電容器陽極體是不利的。再者，當使用金屬或金屬化合物時，不但有可能污染，而且需要相當大的努力從燒結結構移除金屬或金屬化合物。

#### 【發明內容】

本發明的目的係提供電容器黏聚物粉末，其能夠製造具有高骨架密度的陽極體。

本發明的目的亦提供用於固體電解電容器之陽極，其具有高骨架密度及因此具有高體積效率(電容/體積，CV/立方公分)。

本發明進一步的目的係提供陽極體，在進一步加工成電容器之後，其具有更好的線抗張強度(wire tensile strength)、漏電流、ESR 及/或突波性能。

本發明提供閔金屬及/或閔金屬次氧化物陽極體，較佳為鈮、鉭及次氧化鈮陽極體，更佳為式  $\text{NbO}_x$  之次氧化鈮陽極體，其中  $0.7 < x < 1.3$ ，更佳為其中  $0.8 < x < 1.1$ ，具有超過 88% 之理論密度的骨架密度，較佳地超過 90%，尤其較佳地超過 92% 之理論密度。根據本發明，可達成高至 94%

及更高的(緊密的)陽極材料理論密度的骨架密度。在本發明的陽極體中，閉孔之累積體積小於 12%，較佳地小於 10%，尤其較佳地小於 8%之(緊密的)陽極材料體積。

應瞭解本發明上下文中的閥金屬意謂來自鈮、鉭及鈦之群組的金屬。

本發明的黏聚物粉末較佳地由具有從電子顯微照像圖所測定之 0.1 至 2 微米之平均橫截面尺寸及具有根據 ASTM B 822("Mastersizer", Daxad 11 潤濕劑)從 3 至 50 微米之 D10、從 20 至 200 微米之 D50 及從 30 至 400 微米之 D90 的黏聚物尺寸之燒結初級粒子所組成。黏聚物粉末粒子可具有任何所欲形式，諸如球形、變形之球形、纖維、片狀、不規則形態等，優先選擇為球形黏聚物粉末粒子，所述之所有形式皆具有低閉孔體積。黏聚物粉末具有小於 60 秒/25 公克之好的流動性(根據 Hall, ASTM B 213)。在次氧化鈮及鈮金屬粉末的情況中，裝填密度(根據 Scott, ASTM B 329)最好可介於 0.7 與 1.3 公克/立方公分之間，而在鉭金屬粉末的情況中，介於 1.0 與 2.5 公克/立方公分之間。比表面積("BET", ASTM D 3663)最好可介於 0.5 與 20 平方公尺/公克之間。本發明的黏聚物粉末較佳地具有以水銀侵入法所測定之 50 至 70 體積%之多孔性(開孔)，超過 90%之孔體積係由直徑 0.1 至 5 微米之孔所形成。

不包括習知的摻雜劑，諸如氮、磷及/或鈳的雜質含量應儘可能低。特別佳的粉末具有小於 20 ppm 之 Fe、Cr、Ni、Cu、鹼金屬含量及各小於 50 ppm 之氟化物和氯化物含



量。碳含量較佳地小於 40 ppm。有利的氮含量為 10 至 6000 ppm。在本發明的次氧化鋯粉末中的磷含量通常無害。在鋯及鈮金屬粉末中使用至多 500 ppm 之磷，以降低在產生二級結構及陽極結構期間的燒結活性。在燒結陽極結構之前，可視需要將粉末以磷酸、磷酸氫銨或磷酸銨處理。但是進一步較不重要的 Al、B、Ca、Mn 及 Ti 雜質較佳地小於 10 ppm，與 Si 低於 20 ppm。

本發明的黏聚物粉末的另一特色為與先前技藝之粉末相比增加之稠化係數  $\alpha$  及增加之滑動係數  $\eta$ ，其造成更好的粉末壓縮性。較佳地，以平方公尺/公克計之產物 BET 面積及滑動係數在本發明的次氧化鋯粉末的情況中為 0.33 至 0.75，較佳為 0.45 至 0.58，在本發明的鈮粉末的情況中為 0.62 至 0.95，較佳為 0.65 至 0.86，及在本發明的鋯粉末的情況中為 0.38 至 0.8，較佳為 0.42 至 0.6。本發明的黏聚物粉末的稠化係數以次氧化鋯粉末而言較佳地大於 0.07 及以鋯和鈮粉末而言較佳地大於 0.08。

本發明亦提供來自在壓縮至 2.8 公克/立方公分之壓縮密度及在  $\geq 1340^{\circ}\text{C}$ ，較佳地大於  $1400^{\circ}\text{C}$  之溫度下燒結 20 分鐘之後的次氧化鋯黏聚物粉末，可製造具有超過 88%，較佳地超過 90%，尤其較佳地超過 92% 之骨架密度的陽極體。

本發明進一步提供來自在壓縮至大於 5 公克/立方公分之壓縮密度及在  $\geq 1250^{\circ}\text{C}$  之溫度下燒結 20 分鐘之後的鈮黏聚物粉末，可製造具有超過 88%，較佳地超過 90%，尤其較佳地超過 92% 之骨架密度的陽極體。

本發明亦提供來自在壓縮至 3.14 公克/立方公分之壓縮密度及在  $\geq 1165^{\circ}\text{C}$ ，較佳為  $\geq 1180^{\circ}\text{C}$  之溫度下燒結 20 分鐘之後的鈮黏聚物粉末，可製造具有超過 88% 之骨架密度的陽極體。

本發明亦提供一種製造閥金屬及/或閥金屬次氧化物黏聚物粉末之方法，其特徵在於將黏聚物粉末的前驅體粒子與細孔形成劑混合，藉由稠化混合物及蒸發或分解孔形成劑獲得前驅體粒子的多孔黏結之黏聚物，使黏結之黏聚物接受在足以形成燒結橋的溫度及期間的熱處理，並將至少部分燒結黏聚物以本身已知的方式進一步加工成閥金屬及/或閥金屬氧化物黏聚物粉末。

混合物可藉由在壓力下壓緊混合物而乾式稠化，或藉由將混合物例如在水中漿化、將漿料以超聲波方式稠化、倒出上清液及乾燥而濕式稠化。

優先選擇製備鈮、鈮及/或式  $\text{NbO}_x$  之次氧化鈮黏聚物，其中  $0.7 < x < 1.3$ ，較佳為  $0.8 < x < 1.1$ 。

依照本發明使用的前驅體粒子較佳為閥金屬(尤其為鈮及/或鈮)及/或其氧化物(尤其為鈮及/或鈮之五氧化物)之初級粒子或僅從少數初級粒子所形成之二級粒子，在最小尺寸方向上具有小於 1 微米，更佳地小於 0.5 微米，尤其較佳地小於 0.3 微米之平均初級粒度。粒子可具有任何所欲形狀。前驅體粒子較佳地具有超過 80 平方公尺/公克，尤其較佳地超過 100 平方公尺/公克之比表面積。

更佳地，所使用之前驅體粒子為氫氧化物或水合五氧

化物，如在從氟化鈮及/或氟化鉭水溶液與氨之沉澱作用所獲得者，其仍具有 25 至 35 重量%之足夠的水含量及超過 180 平方公尺/公克(在 Nb 的情況中)或 100 平方公尺/公克(在 Ta 的情況中)之比表面積。

較佳的孔形成劑為銨鹽，諸如鹵化物、碳酸鹽或草酸鹽。特別優先選擇使用氯化銨及/或草酸銨。

較佳地使用以前驅體粒子體積為基準計 10 至 90 體積%，較佳為 15 至 60 體積%，更佳為 20 至 50 體積%，尤其佳為 30 至 45 體積%之量的具有 0.5 至 20 微米，較佳為 1.0 至 10 微米，尤其較佳為 1.5 至 5 微米之平均粒度的孔形成劑。

在濕式稠化的情況中，前驅體粒子較佳地以水漿化。具有好的潤濕性質的其它可輕易蒸發之有機液體(諸如甲醇、醇類、酮類及/或酯類及其與水之混合物)同樣適合。

將細孔形成劑與漿化之前驅體粒子徹底混合。接著將混合物以振盪稠化，較佳地藉由超聲波方式。移除任何上清液，以形成濕餅。

接著將由前驅體粒子與孔形成劑粒子之混合物所組成的濕餅在輸送氣流中以溫和加熱到至多 150°C 之溫度乾燥，並將孔形成劑以再緩慢加熱到 350 至 600°C 而從餅完全移除。

或者，在徹底乾混合之後，可將包含細孔形成劑之前驅體粒子在 30 至 100 巴之壓力下稠化及接著可以加熱對應移除孔形成劑。

可視需要在壓碎及篩選之後，將由黏結之前驅體粒子所組成之乾餅加熱到足以形成燒結橋之溫度，以形成具有大的孔體積的燒結之開孔前驅體黏聚物粉末，其基本上沒有閉孔。

將燒結之前驅體黏聚物粉末以其本身已知的方式進一步加工，如下所述，得到閥金屬及/或閥金屬次氧化物黏聚物粉末。

本發明進一步提供一種製造閥金屬及/或閥金屬氧化物黏聚物粉末之方法，其特徵在於將黏聚物粉末的前驅體粒子在過氧化氫中含二氧化碳之水中漿化，將水以乾燥移除，以釋出氧氣或二氧化碳，以便獲得前驅體粒子的多孔黏結之黏聚物，使黏結之黏聚物接受在足以形成燒結橋的溫度及期間的熱處理，並將至少部分燒結黏聚物以本身已知的方式進一步加工成閥金屬及/或閥金屬氧化物黏聚物粉末。

在漿料乾燥期間，水從其中抽出，同時將過氧化氫分解，以釋出氧氣或超出二氧化碳在剩餘水中的溶解限度。在漿料中的細前驅體粒子充當釋出之氣體的氣泡核。只要仍有足夠的濕氣存在，氣泡不可從漿料或黏聚物逸出成大氣泡，以便形成具有大的孔體積之開孔餅。以氣泡所形成的孔之尺寸及餅之孔體積可經由最初溶解之二氧化碳或過氧化氫的量控制。

在使用二氧化碳作為孔形成劑的情況中，漿料亦可藉由將前驅體粒子在二氧化碳氛圍下分散在水中或藉由攪拌

氮氧化物或水合五氧化物(優先使用)而製造，如在從氟化鈮及/或氟化鉭水溶液與氮之沉澱作用所獲得者，其在二氧化碳氛圍下，可視需要在壓力下仍具有 25 至 35 重量%之足夠的水含量及超過 100 平方公尺/公克之比表面積。

為了完全移除水，將所獲得之乾餅加熱到 100 至 500 °C 的溫度。

可視需要在壓碎及篩選之後，將由黏結之前驅體粒子所組成之乾餅加熱到足以形成燒結橋之溫度，以便形成燒結之開孔前驅體黏聚物粉末，其基本上沒有閉孔。

當所使用之前驅體粉末為鈮及/或鉭金屬粉末時，則將從其所獲得的燒結之前驅體黏聚物粉末藉由與鎂屑 (magnesium turnings) 混合及在無氧氛圍中或在高壓下加熱而脫氧，並接著研磨成所欲之黏聚物尺寸。

可視需要在本身已知的方式中，與氮及/或磷及/或鈮的摻雜可藉由在脫氧之前以含氮及/或磷及/或鈮之化合物的溶液浸漬而完成。

當所使用之前驅體粉末為五氧化物時，則其係根據 WO 00/67936 以本身已知的方式還原，在五氧化鈮的情況中，較佳地先在含氫氛圍 (hydrogenous atmosphere) 中加熱還原成二氧化物，以氣態鎂還原成金屬，並可視需要摻雜。

為了製備具有上述定義之  $x$  的  $NbO_x$  粉末，起始材料為上述之五氧化物前驅體黏聚物粉末。可視需要在氫還原成二氧化物之後，將該五氧化物前驅體黏聚物粉末與化學計量之對應經細分離的鈮金屬粉末徹底混合及在含氫氛圍中

加熱，使得在氧化物與金屬之間有氧交換。所使用之經細分離的鈮金屬粉末較佳為依照本發明所獲得的鈮金屬前驅體黏聚物粉末。

在更佳的方法中，可視需要在與鈮金屬粉末一起氫還原之後，將五氧化物前驅體黏聚物粉末再與孔形成劑混合物、稠化、移除孔形成劑，可視需要篩選，並將黏結之粉末混合物黏聚物在氫氛圍中加熱，在氧化物與金屬之間有氧交換。

本發明的次氧化鈮、鈮金屬及鈇金屬粉末適合於以習知的方法製造具有 20000 至 300000  $\mu\text{FV}/\text{公克}$  之比電容及小於 1 nA/ $\mu\text{FV}$ ，較佳為小於 0.2 nA/ $\mu\text{FV}$  之非常低的殘餘漏電流(亦稱為漏電流)的固體電解電容器。

為了製造陽極體，將粉末及鈮或鈇線放入模具中且在結合劑及潤滑劑的存在下壓縮到至多 2.3 至 3.5 公克/立方公分(在鈮或次氧化鈮粉末的情況中)或 4.5 至 7 公克/立方公分(在鈇粉末的情況中)之壓縮密度，得到生坯，獲得具有非常有利的壓縮強度之生坯。含有接點線之壓縮體接著較佳地在 1000 至 1500°C 之鈮或鈇船中在  $10^{-8}$  巴之高真空下經 10 至 25 分鐘之燒結時間燒結。燒結溫度及燒結時間較佳地係經選擇使得稍後可從電容器之電容計算之電容器表面積仍具有 65 至 45% 之以粉末所測量之比表面積。

本發明進一步提供包含以閥金屬及/或閥金屬次氧化物燒結之電容器陽極體的電容器。

本發明的電容器可用於不同的電裝置中。

**【實施方式】**

實例：

**A)前驅體粒子之製造**

V1：將具有 81 公克/公升之 Nb 濃度之 75 公克/小時之  $\text{H}_2\text{NbF}_7$  水溶液及 75 公克/小時之 9% $\text{NH}_3$  水溶液經 15 小時連續加到 100 公升初裝載量之去離子水中，使得 pH 為  $7.6\pm 0.4$ 。使溶液的溫度維持在  $63^\circ\text{C}$ 。將所得懸浮液經由壓力吸濾器過濾，並以 3% $\text{NH}_3$  水溶液及接著以去離子水清洗。將所得濕氫氧化鈮(V)在  $100^\circ\text{C}$  之乾燥櫃中經 24 小時乾燥。所得氫氧化鈮(V)具有 201 平方公尺/公克之比表面積及球形態。

V2：將 40 體積份之去離子水以攪拌加入 100 體積份之乙醇鈮(V)溶液中。將沉澱之氫氧化鈮(V)(鈮酸)以吸濾器方式濾出且以去離子水清洗。接著將氫氧化鈮(V)在  $100^\circ\text{C}$  下經 17 小時乾燥。粉末具有 130 公克/平方公尺之比表面積及不規則形態。

V3：將前驅體粒子 V1 在空氣下以  $500^\circ\text{C}$  煅燒 4 小時及接著在噴射磨機中研磨至  $D_{90} < 10$  微米(不具超聲波處理之 Mastersizer)。獲得具有 89 平方公尺/公克之比表面積的  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 。

V4：將具有 155.7 公克/公升之 Ta 濃度之 75 公克/小時之  $\text{H}_2\text{TaF}_7$  水溶液及 75 公克/小時之 9 重量%之  $\text{NH}_3$  水溶液經 30 小時連續輸送到 100 公升初裝載量之去離子水中，在過程中使 pH 維持在  $7.6\pm 0.4$  及溶液的溫度維持在  $69^\circ\text{C}$ 。在

以過濾移除之後，以 3%NH<sub>3</sub> 水溶液及去離子水清洗，並在 100°C 下經 24 小時乾燥，獲得具有 106 平方公尺/公克之比表面積及球形態之氮氧化鉬(V)。

V5：將前驅體粒子 V4 在空氣下以 500°C 煅燒 2 小時及在噴射磨機中研磨至 D<sub>90</sub> < 10 微米。獲得具有 83 平方公尺/公克之比表面積的 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>。

#### B) 燒結之黏聚物五氧化物粉末(P1-P14)之製備

為了製備燒結之五氧化物粉末 P1 至 P14，使用表 1 第 1 欄中所指明之前驅體。

將前驅體與表 1 第 3 欄中所指明之量(以五氧化物為基準計之重量%)的第 2 欄中所指明之孔形成劑(具有 1.5 微米之平均粒度)在水性懸浮液中混合(第 4 欄中的“濕式”)或乾混合(第 4 欄中的“乾式”)。在濕式混合的情況中，將沉降之固體混合物的懸浮液以超聲波方式稠化，將上層水倒出及在 110°C 下經 15 小時完成乾燥。在乾式混合的情況中，將乾粉末混合物以液壓式實驗室壓縮機(鑄模直徑 5 公分，填充高度 3 公分)在 75 巴下經 1 分鐘稠化。

表 1

| 欄          | 1       | 2                                                                | 3        | 4        | 5  | 6            | 7           |
|------------|---------|------------------------------------------------------------------|----------|----------|----|--------------|-------------|
| 五氧化<br>物編號 | 前驅<br>體 | 孔形<br>成劑                                                         | 量<br>重量% | 量<br>體積% | 稠化 | 熱處理<br>°C，小時 | 燒結<br>°C，小時 |
| P1         | V1      | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) | 30       | 22.8     | 濕式 | 600, 3       | 1300, 5     |
| P2         | V1      | -                                                                | -        |          | 濕式 | 600, 3       | 1300, 5     |
| P3         | V2      | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) | 30       | 23.5     | 濕式 | 600, 3       | 1300, 5     |



|     |    |                                         |    |      |    |        |         |
|-----|----|-----------------------------------------|----|------|----|--------|---------|
| P4  | V2 | -                                       | -  |      | 濕式 | 600, 3 | 1300, 5 |
| P5  | V2 | $(\text{NH}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ | 40 | 28.9 | 濕式 | 600, 3 | 1300, 5 |
| P6  | V2 | -                                       | -  |      | 濕式 | 600, 3 | 1300, 5 |
| P7  | V3 | $\text{NH}_4\text{Cl}$                  | 30 | 21.8 | 乾式 | 600, 2 | 1150, 5 |
| P8  | V3 | -                                       | -  |      | 乾式 | 600, 2 | 1150, 5 |
| P9  | V4 | $(\text{NH}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ | 20 | 38.1 | 濕式 | 600, 3 | 1600, 5 |
| P10 | V4 | -                                       | -  |      | 濕式 | 600, 3 | 1600, 5 |
| P11 | V4 | $\text{NH}_4\text{Cl}$                  | 20 | 36.8 | 乾式 | 600, 2 | 1450, 5 |
| P12 | V4 | -                                       | -  |      | 乾式 | 600, 2 | 1450, 5 |
| P13 | V5 | $\text{NH}_4\text{Cl}$                  | 20 | 34.6 | 乾式 | 600, 2 | 1600, 5 |
| P14 | V5 | -                                       | -  | 22.8 | 乾式 | 600, 2 | 1450, 5 |

為了分解孔形成劑，將乾燥(黏結之黏聚物)或壓縮(壓縮物)之粉末混合物接著加熱到表 1 欄 5 中所指明之溫度經同樣於表中所指明之時間。接著將其在空氣下以欄 6 中所指明之溫度及期間燒結。

將燒結黏聚物以顎夾壓碎機壓碎、以球磨機研磨及篩選至 <300 微米。

### C)金屬粉末(M1 至 M14)之製備

將五氧化物粉末 P1 至 P14 轉化成金屬粉末 M1 至 M14，在五氧化銨的情況中，該轉化係在 1300°C 下以氫方式還原成二氧化銨之後藉由在 900°C 及氫氣(作為輸送氣體)下以鎂蒸氣經 6 小時之還原作用，冷卻，鈍化，篩選 300 微米以下，以 8% 硫酸的方式移除氧化鎂及以去離子水清洗至中性。表 2 記述 BET 表面積，根據 Mastersizer(不具超聲

波處理)之 D50 值及鐵、鉻與鎳、氟與氯和鈉與鉀之雜質含量的總和。

表 2：

| 粉末                         | M<br>1  | M<br>2  | M3      | M4      | M5      | M6      | M7      | M8      | M<br>9  | M1<br>0 | M1<br>1 | M1<br>2 | M1<br>3 | M1<br>4 |
|----------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| BET ,<br>m <sup>2</sup> /g | 6.<br>5 | 6.<br>7 | 5.7     | 5.6     | 5.5     | 5.4     | 8.1     | 7.8     | 4.<br>8 | 4.4     | 6.2     | 5.9     | 5.3     | 5.4     |
| Fe+Cr+<br>Ni ,<br>ppm      | 8       | 9       | 5       | 8       | 10      | 11      | 8       | 6       | 9       | 7       | 10      | 5       | 4       | 7       |
| F+Cl ,<br>ppm              | <<br>5  | 6       | <<br>5  | 6       | 5       | <<br>5  | 9       | <<br>5  | <<br>5  | <5      | 9       | <5      | 8       | <5      |
| Na+K ,<br>ppm              | <<br>3  | <<br>3  | <<br>3  | 4       | <<br>3  | <<br>3  | <<br>3  | <<br>3  | <<br>3  | 3       | <3      | <3      | <3      | <3      |
| D50 ,<br>微米                | 41      | 39      | 16<br>2 | 15<br>9 | 16<br>9 | 17<br>2 | 12<br>3 | 11<br>0 | 37      | 32      | 68      | 73      | 143     | 154     |

#### D)次氧化鈮粉末(S1 至 S10)之製備

為了製備次氧化鈮粉末，在各情況中，將表 3 第 1 欄中所指明之五氧化鈮與 3 倍化學計量之表 3 第 2 欄中所指明之鈮金屬及第 3 欄中所指明之孔形成劑(以金屬與五氧化物為基準計 20 重量%)乾混合，在 75 巴下稠化及在 600℃ 下經 3 小時熱處理，以移除孔形成劑。

接著將乾餅在氫氛圍中加熱到表 3 中所指明之反應溫度經 4 小時，冷卻，鈍化，並篩選至 <300 微米。表 6 記述

BET 表面積，根據 Mastersizer(不具超聲波處理)之 D50 值及鐵、鉻與鎳、氟與氯和鈉與鉀之雜質含量的總和。另外記述如下定義之稠化係數  $\alpha$  與滑動係數  $\eta$ ，以及產物滑動係數  $\eta$  與 BET 表面積。

表 3：

| 欄    | 1    | 2  | 3                      | 4                       |
|------|------|----|------------------------|-------------------------|
| 次氧化物 | 五氧化物 | 金屬 | 孔形成劑                   | 反應溫度 $^{\circ}\text{C}$ |
| S1   | P3   | M3 | $\text{NH}_4\text{Cl}$ | 1050                    |
| S2   | P3   | M3 | $\text{NH}_4\text{Cl}$ | 1250                    |
| S3   | P3   | M3 | $\text{NH}_4\text{Cl}$ | 1400                    |
| S4   | P3   | M3 | $\text{NH}_4\text{Cl}$ | 1500                    |
| S5   | P3   | M3 | -                      | 1400                    |
| S6   | P4   | M4 | $\text{NH}_4\text{Cl}$ | 1400                    |
| S7   | P4   | M4 | -                      | 1400                    |
| S8   | P3   | M2 | $\text{NH}_4\text{Cl}$ | 1400                    |
| S9   | P1   | M1 | $\text{NH}_4\text{Cl}$ | 1400                    |
| S10  | P2   | M2 | -                      | 1400                    |

#### E) 脫氧之金屬黏聚物粉末(D1 至 D14)之製備

為了脫氧，將粉末 M1 至 M8 及 M10 至 M14 各與 8 重量%(鈦金屬粉末)或 5 重量%(鉭金屬粉末)之鎂屑及足以與 100 ppm 磷摻雜之  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  溶液量混合，並在氫氣下加熱到  $850^{\circ}\text{C}$  經 2 小時，冷卻及鈍化，並篩選至  $<300$  微米。將粉末 M9 的兩個樣品在 850 及  $750^{\circ}\text{C}$  之溫度下脫氧，並於下文被稱為 M9a 及 M9b。表 4 及 5 記述 BET 表面積，根據

Mastersizer(不具超聲波處理)之 D50 值及鐵、鉻與鎳、氟與氯和鈉與鉀之雜質含量的總和。另外記述如下定義之稠化係數  $\alpha$  與滑動係數  $\eta$ ，以及產物滑動係數  $\eta$  與 BET 表面積。

#### F)陽極體之製造

將脫氧之金屬粉末 D1 至 D14 及次氧化鋯粉末 S1 至 S8 與厚度 0.3 毫米之鉭線放入直徑 3.6 毫米及長度 3.6 毫米之壓縮模具中且壓縮到表 4、5 及 6 中所指明以公克/立方公分計之密度，並接著將彼等在高真空下以表中所指明以 $^{\circ}\text{C}$ 計之溫度下燒結 20 分鐘。

表 4：

| 實例                          | 1    | 2    | 3    | 4 | 5    | 6 | 7    | 8    | 9    | 10   |
|-----------------------------|------|------|------|---|------|---|------|------|------|------|
| 脫氧之鋯金屬<br>粉末                | D1   | D2   | D3   |   | D4   |   | D5   | D6   | D7   | D8   |
| 前驅體粉末                       | M1   | M2   | M3   |   | M4   |   | M5   | M6   | M7   | M8   |
| Fe+Cr+Ni ,<br>ppm           | 7    | 7    | 4    |   | 9    |   | 9    | 12   | 7    | 7    |
| F+Cl , ppm                  | < 5  | < 5  | 5    |   | < 5  |   | < 5  | < 5  | 9    | < 5  |
| Na+K , ppm                  | < 3  | < 3  | < 3  |   | 3    |   | < 3  | < 3  | < 3  | < 3  |
| D50 , 微米                    | 47   | 43   | 179  |   | 163  |   | 172  | 181  | 109  | 122  |
| D90 , 微米                    | 71   | 75   | 280  |   | 299  |   | 281  | 301  | 245  | 251  |
| 稠化係數 $\alpha$               | 0.09 | 0.05 | 0.09 |   | 0.06 |   | 0.11 | 0.04 | 0.11 | 0.05 |
| 滑動係數 $\eta$                 | 0.33 | 0.19 | 0.39 |   | 0.28 |   | 0.41 | 0.25 | 0.11 | 0.08 |
| BET , $\text{m}^2/\text{g}$ | 1.65 | 1.71 | 1.15 |   | 1.09 |   | 1.11 | 1.08 | 4.8  | 4.40 |
| $\eta \times \text{BET}$    | 0.54 | 0.32 | 0.45 |   | 0.31 |   | 0.46 | 0.27 | 0.53 | 0.35 |

|                            |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|----------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 陽極：                        |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 壓縮密度，<br>g/cm <sup>3</sup> | 3.14 | 3.14 | 3.14 | 3.14 | 3.14 | 3.14 | 3.14 | 3.14 | 3.14 | 3.14 |
| 燒結溫度，℃                     | 1165 | 1165 | 1165 | 1200 | 1165 | 1200 | 1165 | 1165 | 1165 | 1165 |
| 骨架密度，%                     | 91   | 87   | 92   | 91   | 87   | 86   | 93   | 87   | 93   | 87   |

表 5：

| 實例                       | 11   | 12   | 13   | 14   | 15   | 16   | 17   | 18  | 19   | 20   |
|--------------------------|------|------|------|------|------|------|------|-----|------|------|
| 脫氧之 Ta 金屬粉末              | D9a  | D9b  | D10  |      | D11  |      | D12  |     | D13  | D14  |
| 前驅體 Ta 粉末                | M9a  | M9b  | M10  |      | M11  |      | M12  |     | M13  | M14  |
| Fe+Cr+Ni，<br>ppm         | 9    | 9    | 6    |      | 9    |      | 7    |     | 5    | 8    |
| F+Cl，ppm                 | < 5  | < 5  | < 5  |      | 8    |      | < 5  |     | 7    | < 5  |
| Na+K，ppm                 | < 3  | < 3  | < 3  |      | < 3  |      | < 3  |     | < 3  | < 3  |
| D50，微米                   | 36   | 35   | 33   |      | 73   |      | 67   |     | 162  | 159  |
| D90，微米                   | 63   | 58   | 55   |      | 152  |      | 159  |     | 258  | 241  |
| 稠化係數 $\alpha$            | 0.10 | 0.09 | 0.06 |      | 0.09 |      | 0.06 |     | 0.09 | 0.05 |
| 滑動係數 $\eta$              | 0.31 | 0.17 | 0.24 |      | 0.26 |      | 0.19 |     | 0.29 | 0.2  |
| BET，m <sup>2</sup> /g    | 2.52 | 4.11 | 2.47 |      | 3.1  |      | 3.07 |     | 2.91 | 2.84 |
| $\eta \times \text{BET}$ | 0.78 | 0.70 | 0.59 |      | 0.81 |      | 0.58 |     | 0.84 | 0.57 |
| 陽極：                      |      |      |      |      |      |      |      |     |      |      |
| 壓縮密度，                    | 5.0  | 5.0  | 5.0  | 5.75 | 5.0  | 5.75 | 5.0  | 5.0 | 5.75 | 5.75 |

|                   |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| g/cm <sup>3</sup> |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 燒結溫度，℃            | 1250 | 1250 | 1250 | 1250 | 1250 | 1250 | 1250 | 1250 | 1250 | 1250 |
| 骨架密度，%            | 92   | 91   | 85   | 82   | 93   | 92   | 84   | 82   | 92   | 85   |

表 6

|                            |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|----------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 實例                         | 21   | 22   | 23   | 24   | 25   | 26   | 27   | 28   | 29   | 30   | 31   | 32   | 33   | 34   |
| 次氧化物<br>粉末                 | S1   | S2   | S3   | S3   | S4   | S5   | S5   | S6   | S6   | S7   | S7   | S8   | S9   | S10  |
| Fe+Cr+Ni，<br>ppm           | 6    | 7    | 7    |      | 6    | < 5  |      | < 5  |      | < 5  |      | 7    | 6    | < 5  |
| F+Cl，ppm                   | 6    | < 5  | 7    |      | 6    | < 5  |      | < 5  |      | < 5  |      | 7    | 6    | < 5  |
| Na+K，ppm                   | < 3  | 3    | < 3  |      | < 3  | < 3  |      | 3    |      | < 3  |      | < 3  | < 3  | < 3  |
| D50，微米                     | 151  | 168  | 181  |      | 195  | 171  |      | 189  |      | 178  |      | 101  | 59   | 51   |
| D90，微米                     | 261  | 273  | 269  |      | 298  | 281  |      | 279  |      | 271  |      | 210  | 94   | 82   |
| 稠化係數 α                     | 0.12 | 0.12 | 0.13 |      | 0.12 | 0.11 |      | 0.09 |      | 0.06 |      | 0.09 | 0.09 | 0.05 |
| 滑動係數 η                     | 0.2  | 0.27 | 0.29 |      | 0.4  | 0.25 |      | 0.23 |      | 0.16 |      | 0.25 | 0.28 | 0.15 |
| BET，m <sup>2</sup> /g      | 2.5  | 2    | 1.8  |      | 1.3  |      |      |      |      | 1.84 |      |      |      | 1.75 |
| ηxBET                      | 0.50 | 0.54 | 0.52 |      | 0.52 |      |      |      |      | 0.29 |      |      |      | 0.26 |
| 陽極：                        |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 壓縮密度，<br>g/cm <sup>3</sup> | 2.8  | 2.8  | 2.8  | 2.8  | 2.8  | 2.8  | 2.8  | 2.8  | 2.8  | 2.8  | 2.8  | 2.8  | 2.8  | 2.8  |
| 燒結溫度，<br>℃                 | 1340 | 1340 | 1340 | 1460 | 1340 | 1340 | 1460 | 1340 | 1460 | 1340 | 1460 | 1340 | 1340 | 1340 |

|            |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| 骨架密度，<br>% | 96 | 94 | 94 | 93 | 94 | 93 | 91 | 90 | 89 | 87 | 86 | 92 | 94 | 85 |
|------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|

稠化係數  $\alpha$ (相容性  $\alpha$ )及滑動係數  $\eta$  係在來自 KZK Powder Tech Corp., Chantilly, Virginia, USA 之粉末測試中心 PTC-03DT 型中所測定。

稠化係數係藉由將粉末(沒有結合劑或潤滑劑)引入直徑  $D=12.7$  毫米之鑄模中及以柱塞壓縮到高度  $H12.694$  毫米而測定，在柱塞上的壓力  $p_c$  係在壓縮期間測量。顯示次氧化鋯樣品的密度與壓縮壓力之相依性的代表圖再現於圖 1 中。

稠化係數  $\alpha$  係以下列公式測定：

$$\left| \log \left| \log \rho_{ra} \right| \right| = \alpha \log((p_r + p_0)/p_0) + \left| \log \left| \log \rho_{rp} \right| \right|$$

其中  $\rho_{rp}$  為粉末之堆積密度， $\rho_{ra}$  為在壓力  $p_r$  下壓縮之後的壓縮體之平均密度，且  $p_0$  為在粉末上的重力壓力(粉末的重量除以鑄模的橫截面積)。

為了測定滑動係數，在鑄模底部之壓力  $p_d$  係另外在鈦的情況中到達 4.8 公克/立方公分，在鋯的情況中到達 3.14 公克/立方公分及在次氧化鋯的情況中到達 2.8 公克/立方公分之壓縮密度時所測量。滑動係數  $\eta$  係由下列公式測定：

$$p_d/p_c = \eta_{SH/4F}$$

其中  $S$  為橫截圓周  $\pi D$  及  $F$  為橫截面積  $\pi D^2/4$ 。

【圖式簡單說明】

圖 1 顯示次氧化鋯樣品的密度與壓縮壓力之相依性。

【主要元件符號說明】

無

## 七、申請專利範圍：

1. 一種閥金屬及/或閥金屬次氧化物燒結之電容器陽極體，其具有超過 88% 之理論密度的骨架密度，

其中該陽極體係由選自由下列群組之材料所組成：

由具有以平方公尺/公克計之產物 BET 表面積及 0.33 至 0.75 之滑動係數  $\eta$  的次氧化鈮黏聚物粉末、具有以平方公尺/公克計之產物 BET 表面積及 0.62 至 0.95 之滑動係數  $\eta$  的鈮黏聚物粉末、及具有以平方公尺/公克計之產物 BET 表面積及 0.38 至 0.86 之滑動係數  $\eta$  的鈮黏聚物粉末所構成之群組；或

由具有大於 0.07 之稠化係數的次氧化鈮黏聚物粉末、具有 0.08 至 0.13 之稠化係數的鈮黏聚物粉末、及具有 0.08 至 0.13 之稠化係數的鈮黏聚物粉末所構成之群組。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之陽極體，其中該骨架密度超過 90% 之理論密度。

3. 根據申請專利範圍第 1 項之陽極體，其中該骨架密度超過 92% 之理論密度。

4. 根據申請專利範圍第 1 項之陽極體，其具有組成物  $\text{NbO}_x$ ，其中  $0.7 < x < 1.3$ 。

5. 根據申請專利範圍第 1 項之陽極體，其中該次氧化鈮黏聚物粉末具有以平方公尺/公克計之產物 BET 表面積及 0.45 至 0.58 之滑動係數  $\eta$ 。

6. 根據申請專利範圍第 1 項之陽極體，其中該鈮黏聚物粉末具有以平方公尺/公克計之產物 BET 表面積及 0.65 至



0.86 之滑動係數  $\eta$ 。

7.根據申請專利範圍第 1 項之陽極體，其中該鈮黏聚物粉末具有以平方公尺/公克計之產物 BET 表面積及 0.42 至 0.6 之滑動係數  $\eta$ 。

8.根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之陽極體，其係藉由如下製造：壓縮該次氧化鈮黏聚物粉末至 2.8 公克/立方公分之壓縮密度，並在大於或等於 1340°C 之溫度下燒結 20 分鐘。

9.根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之陽極體，其係藉由如下製造：壓縮該鈮黏聚物粉末至大於 5 公克/立方公分之壓縮密度，並在大於或等於 1250°C 之溫度下燒結 20 分鐘。

10.根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之陽極體，其係藉由如下製造：壓縮該鈮黏聚物粉末至 3.14 公克/立方公分之壓縮密度，並在大於或等於 1165°C 之溫度下燒結 20 分鐘。

11.一種製造適合於製造根據申請專利範圍第 1 至 10 項中任一項之燒結之電容器陽極體的閥金屬及/或閥金屬氧化物黏聚物粉末之方法，其特徵在於將黏聚物粉末的前驅體粒子與細孔形成劑混合，藉由稠化獲得前驅體粒子的多孔黏結之黏聚物，將該孔形成劑熱移除，使黏結之黏聚物接受在足以形成燒結橋之溫度及期間的熱處理，並將至少部分燒結黏聚物進一步加工成閥金屬及/或閥金屬次氧化物黏聚物粉末。

12.根據申請專利範圍第 11 項之方法，其特徵在於所使用之該孔形成劑為具有小於 600°C 之蒸發、昇華或分解溫度的銨鹽類。

13.根據申請專利範圍第 12 項之方法，其特徵在於所使用之該孔形成劑為經細分離的氯化銨及/或草酸銨。

14.根據申請專利範圍第 11 至 13 項中任一項之方法，其特徵在於該孔形成劑係以前驅體粒子體積為基準計 10 至 90 體積%之量使用。

15.一種製造適合於製造根據申請專利範圍第 1 至 10 項中任一項之燒結之電容器陽極體的閥金屬及/或閥金屬次氧化物黏聚物粉末之方法，其特徵在於將黏聚物粉末的前驅體粒子在過氧化氫中或含二氧化碳之水中漿化，將水以乾燥移除以釋出氧氣或二氧化碳，以便獲得前驅體粒子的多孔黏結之黏聚物，使黏結之黏聚物接受在足以形成燒結橋之溫度及期間的熱處理，並將至少部分燒結黏聚物進一步加工成閥金屬及/或閥金屬氧化物黏聚物粉末。

16.根據申請專利範圍第 11 或 15 項之方法，其特徵在於該前驅體粒子具有超過 80 平方公尺/公克之比表面積。

17.根據申請專利範圍第 16 項之方法，其特徵在於該前驅體粒子具有超過 100 平方公尺/公克之比表面積。

18.一種電容器陽極，其係藉由形成根據申請專利範圍第 1 至 10 項中任一項的燒結之電容器陽極體而製造。

19.一種電容器，其包含根據申請專利範圍第 1 至 10 項中至少一項之閥金屬及/或閥金屬次氧化物燒結之電容器

陽極體。

20.一種電容器，其包含根據申請專利範圍第 18 項之電容器陽極。

21.一種根據申請專利範圍第 19 或 20 項之電容器之用途，其係用於行動通信電子裝置中。

八、圖式

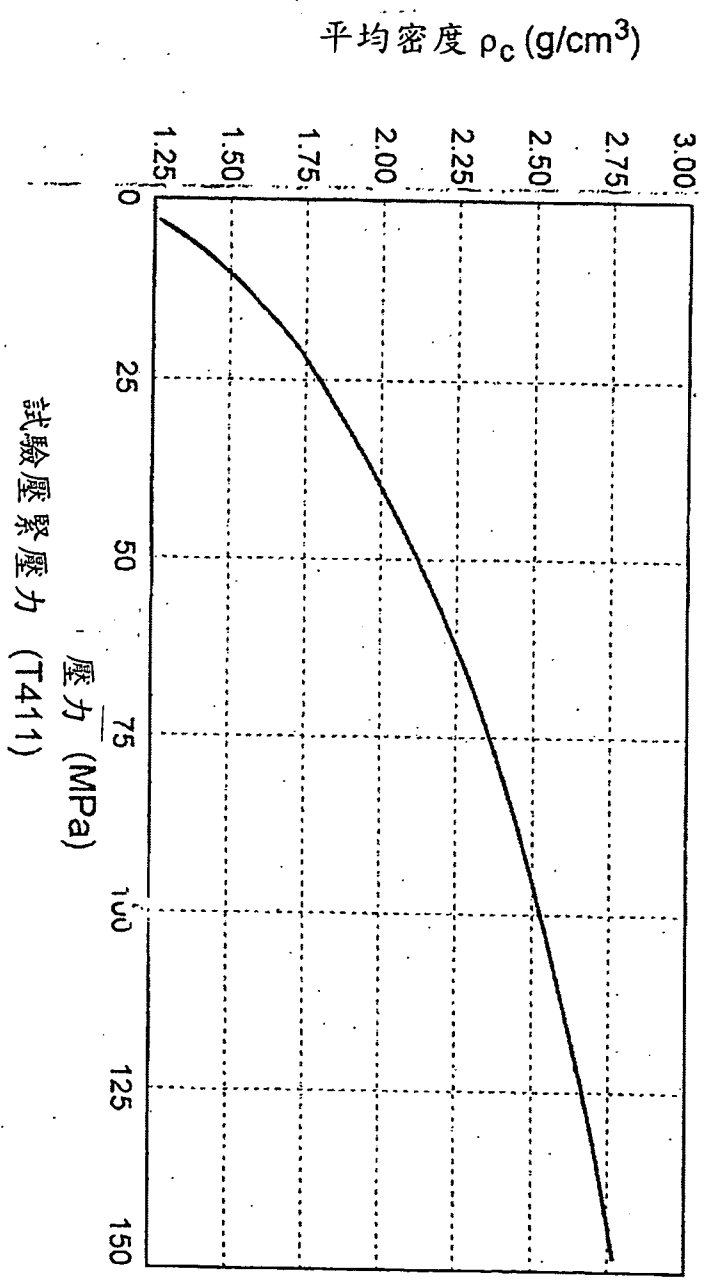


圖 1