

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **23.10.2001**
(32) Datum podání prioritní přihlášky: **24.10.2000**
(31) Číslo prioritní přihlášky: **2000/695512**
(33) Země priority: **US**
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15.10.2003**
(Věstník č. 10/2003)
(86) PCT číslo: **PCT/US01/46281**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO02/034436**

(21) Číslo dokumentu:

2003 - 1149

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

B 22 F 1/00
B 22 F 3/00
C 22 C 27/02

(71) Přihlašovatel:

H. C. STARCK, INC., Newton, MA, US;

(72) Původce:

Tripp Terrance B., Newton, MA, US;
Cox Barbara L., Newton, MA, US;

(74) Zástupce:

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

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Práškové směsi tantalu a nitridu tantalitého pro
substráty elektrolytických kondenzátorů**

(57) Anotace:

Elektrolytické kondenzátory se vyrábí anodickou oxidací pelet, vyrobených ze směsi prášků žáruvzdorného kovu a nitridu žáruvzdorného kovu, u nichž bylo zjištěno, že mají vyšší podíl intraaglomerovaných pórů než ty, které jsou vyrobeny pouze ze žáruvzdorného kovu nebo pouze z nitridu žáruvzdorného kovu. Poréznost pelet a celkový intruzní objem je nejvyšší, když směs obsahuje 50 až 75 % hmotn. nitridu žáruvzdorného kovu. Žáruvzdornými kovy jsou s výhodou niob nebo tantal.

Práškové směsi tantalu a nitridu tantalitého pro substráty elektrolytických kondenzátorů

Oblast techniky

Předkládaný vynález se týká práškových směsí žáruvzdorných kovů použitelných jako substráty pro dielektrické vrstvy tenkého filmu vytvořené jako anodický film na substrátovém materiálu. Zejména se týká práškových směsí tantalu a nitridu tantalitého nebo niobu a nitridu niobitého použitelných jako substrátový materiál pro tvorbu vysoce jakostních mokrých nebo pevných elektrolytických kondenzátorů.

Dosavadní stav techniky

Je známo použití dusíku pro zlepšení výkonu pevných elektrolytických kondenzátorů vyrobených s využitím tantalu nebo niobu jakožto substrátového materiálu. Americký patent US 5,948,447, udělený 5. září 1995 společnosti H. Chang / Cabot Corp., popisuje dopování tantalových nebo niobových práškových substrátů dusíkem, aby se snížilo

24.04.03

prosakování, a uvažuje o výhodném účinku z hlediska omezení růstu krystalů během anodické oxidace. Patent dále popisuje výhody vyšší rozpustnosti dusíku v tantalu nebo niobu ve srovnání s kyslíkem pro snížení prosakování v důsledku omezení pohybu kyslíku, a souhlasně působící účinek řízeného slučování dusíkového a kyslíkového obsahu v tantalovém nebo niobovém substrátu. T. Tripp et al / H.C. Starck, Inc. popsali ve svém příspěvku na sympoziu třicetileté úsilí věnované zkoumání vlivu dopování tantalových substrátů dusíkem, především co se týče vrstev tantalu nebo nitridu tantalitého nanesených rozprašováním, ale také prášku dopovaného dusíkem, a popisují současné práce, které potvrzují vliv dusíku na zpomalení pohybu kyslíku přes rozhraní kov (Ta nebo Nb) - anodický oxid. Výrobci kondenzátorů nadto věří, že pro výrobu kondenzátorů z prášků s vysokým kapacitancím napětím (CV - capacitance-voltage) je nezbytný vysoký podíl intra-aglomerovaných pórů. Otevřená poréznost také pomůže snížit náhradní předřadný odpor (equivalent series resistance - ESR) kondenzátoru.

Předmětem předkládaného vynálezu je proto poskytnout vylepšenou práškovou směs vhodnou jako substrátový materiál pro vysoce jakostní mokré nebo pevné elektrolytické kondenzátory.

Předmětem předkládaného vynálezu je dále poskytnout substrát, který má vyšší podíl intra-aglomerovaných pórů než prášek ze samotného žáruvzdorného kovu nebo nitridu kovu.

Předmětem předkládaného vynálezu je dále poskytnout způsob výroby vysoce jakostních elektrolytických kondenzátorů z práškových směsí žáruvzdorného kovu a nitridu kovu.

24.04.03

Předmětem předkládaného vynálezu je dále poskytnout termodynamicky stabilní rozhraní substrát - anodický film, které soustavu činí méně náchylnou k degradaci, ke které dochází v soustavě tantal - oxid tantalu během tepelného cyklování.

Podstata vynálezu

Výše stanovené cíle jakož i další a jiné cíle a výhody předkládaného vynálezu jsou dosaženy níže popsánymi provedeními vynálezu.

Předkládaný vynález poskytuje vylepšený prášek vhodný jako substrátový materiál pro vysoce jakostní elektrolytické kondenzátory a způsob jeho výroby. Bylo zjištěno, že spékané pelety vyrobené ze směsi prášků tantalu a nitridu tantalitého mají vyšší podíl intra-aglomerovaných pórů než ty, které jsou vyrobeny pouze z tantalu nebo pouze z nitridu tantalitého. Poréznost pelet a celkový intruzní objem je nejvyšší, když směs Ta a TaN obsahuje 50 - 75 % hmot. TaN. Bylo zjištěno, že celková plocha pórů pelet je relativně nezávislá na koncentraci TaN při 50 % a více TaN. Substrát složený ze směsi obsahující 50 % hmot. Ta a 50 % hmot. TaN, nebo 25 % hmot. Ta a 75 % hmot. TaN by měl vytvořit pevné kondenzátory s vyšší obnovou kapacitance a nižším ESR. Podobné výsledky byly získány také pro směsi prášků niobu a nitridu niobitého.

Předkládaný vynález používá tantalový nebo niobový prášek získaný nejrozličnějšími známými způsoby a zpracovaný tak, aby měl extrémně nízký obsah kyslíkové příměsi, a

24.04.03

následné zavedení dusíku do reaktorového programu, který vylučuje opětovnou oxidaci žáruvzdorného kovu. Program má několik stupňů tepelného zpracování a kontroly prostředí, které jsou vymezeny níže a které vedou k vytvoření práškové sloučeniny nitridu tantalitého nebo nitridu niobitého bez nadbytečného množství dusíku, uchovávané a případně ochlazované v inertní atmosféře a při vypouštění vzduchu z prášku, aby se při pokojové teplotě vytvořil pouze omezený oxid.

Přehled obrázků na výkresech

Další cíle, znaky a výhody vynálezu budou zřejmé z následujícího popisu jeho výhodných provedení včetně ilustrativních příkladů, na které se vynález neomezuje a které se týkají provádění způsobu a uspořádání výsledných produktů, jejich složení a chování ve zkušebních podmínkách.

Na přiložených výkresech

- obr. 1 je graf rozložení velikosti pórů spékaných pelet pro pelety v závislosti na přírůstkovém objemu pro pelety spékané při teplotě 1500°C;
- obr. 2 je graf rozložení velikosti pórů spékaných pelet pro pelety v závislosti na přírůstkovém objemu pro pelety spékané při teplotě 1600°C;
- obr. 3 je graf rozložení velikosti pórů spékaných pelet pro pelety v závislosti na přírůstkovém objemu pro pelety spékané při teplotě 1700°C;

24.04.03

- obr. 4 je graf koncentrace TaN v závislosti na celkové ploše pórů pelet pro různé teploty spékání;
- obr. 5 je graf koncentrace TaN v závislosti na celkovém intruzním objemu pro různé teploty spékání;
- obr. 6 je graf koncentrace TaN v závislosti na objemové hmotnosti pelet pro různé teploty spékání;
- obr. 7 je graf koncentrace TaN v závislosti na poréznosti pelet pro různé teploty spékání;
- obr. 8 je graf koncentrace TaN v závislosti na poměru celkového intruzního objemu ku celkové ploše pórů pro různé teploty spékání;
- obr. 9 je graf rozložení velikosti pórů spékaných pelet v závislosti na přírůstkovém objemu pro pelety se stejnou plochou pórů;
- obr. 10a je fotografie pořízená rastrovacím elektronovým mikroskopem znázorňující strukturu pórů pro pelety obsahující 100 % Ta, spékané při teplotě 1550°C;
- obr. 10b je fotografie pořízená rastrovacím elektronovým mikroskopem znázorňující strukturu pórů pro pelety obsahující 75 % Ta a 25 % TaN, spékané při teplotě 1650°C;
- obr. 10c je fotografie pořízená rastrovacím elektronovým mikroskopem znázorňující strukturu pórů pro

24.04.03

pelety obsahující 50 % Ta a 50 % TaN, spékané při teplotě 1650°C;

obr. 10d je fotografie pořízená rastrovacím elektronovým mikroskopem znázorňující strukturu pórů pro pelety obsahující 25 % Ta a 75 % TaN, spékané při teplotě 1700°C;

obr. 10e je fotografie pořízená rastrovacím elektronovým mikroskopem znázorňující strukturu pórů pro pelety obsahující 100 % TaN, spékané při teplotě 1650°C;

obr. 11 je graf rozložení velikosti pórů spékaných pelet v závislosti na přírůstkovém objemu pro pelety se stejnou kapacitancí;

obr. 12a je fotografie pořízená rastrovacím elektronovým mikroskopem znázorňující strukturu pórů pro pelety obsahující 100 % Ta, spékané při teplotě 1550°C;

obr. 12b je fotografie pořízená rastrovacím elektronovým mikroskopem znázorňující strukturu pórů pro pelety obsahující 75 % Ta a 25 % TaN, spékané při teplotě 1660°C;

obr. 12c je fotografie pořízená rastrovacím elektronovým mikroskopem znázorňující strukturu pórů pro pelety obsahující 50 % Ta a 50 % TaN, spékané při teplotě 1645°C;

24.04.03

obr. 12d je fotografie pořízená rastrovacím elektronovým mikroskopem znázorňující strukturu pórů pro pelety obsahující 25 % Ta a 75 % TaN, spékané při teplotě 1675°C;

obr. 12e je fotografie pořízená rastrovacím elektronovým mikroskopem znázorňující strukturu pórů pro pelety obsahující 100 % TaN, spékané při teplotě 1650°C;

obr. 13 je graf rozložení velikosti pórů spékaných pelet v závislosti na přírůstkovém objemu pro pelety spékané při teplotě 1600°C pro směsi Nb a NbN.

Příklady provedení vynálezu

Tantalový prášek byl vyroben běžnou sodíkovou redukcí prekursoru fluorotantaličnanu draselného a loužením a proséváním prášku. Prášek byl předběžně spečen při teplotě 1320°C po dobu 30 minut a deoxidován pomocí hořčíku, aby se odstranil nadbytečný kyslík zavedený během aglomerace. Během deoxidačního procesu byl přibližně jeden kg prášku smíšen s 0,75 % hmot. Mg a umístěn do laboratorní trubkové pece do lodičky z nerezové oceli vyložené tantalem. Žárová trubka byla vyprázdněna, naplněna argonem a zahřáta na 1000°C. Tato teplota byla udržována po dobu dvou hodin a pec mohla vychladnout přes noc.

Výsledné vlastnosti prášku jsou shrnuty v Tabulce I.

24.04.03

Tabulka I.

<u>Vlastnost</u>	<u>Hodnota</u>
Fisherův střední průměr částic - Fisher Avg.Part.Dia., FAPD (μ)	2,0
Průtok (gm/s)	0,34
Plocha povrchu (cm^2/g)	13 700
Scottova objemová hmotnost - Scott Bulk Density, SBD (gm/in^3)	25,5
Uhlík (ppm)	34
Vápník (ppm)	2
Chrom (ppm)	9
Měď (ppm)	1
Železo (ppm)	5
Draslík (ppm)	13
Dusík (ppm)	1 840
Sodík (ppm)	1
Nikl (ppm)	11
Kyslík (ppm)	4 130
Síra (ppm)	10
Křemík (ppm)	8

Prášek nitridu tantalitého (TaN) byl vyroben stejným způsobem jako výše popsany tantalový prášek s následujícími dodatečnými kroky. Poté, co pec přes noc vychladla, byl prášek dále zpracován tak, že se zvýšila teplota v peci na 680°C , měřeno termočlánkem uvnitř trubky, zavěšeným nad práškem. Tlak v žárové trubce byl snížen na 610 mm Hg a soustava byla naplněna dusíkem, dokud se tlak nenavrátil zpět na úroveň atmosférického tlaku (760 mm Hg). Jelikož v důsledku reakce s tantalem byl dusík spotřebováván, byl přidáván další dusík, aby se udržel přibližně atmosférický tlak. Po dvaceti minutách procesu byl tlak snížen na

24.04.03

460 mm Hg a poté dusíkem zvýšen na 760 mm Hg. V tomto bodě byla teplota 710°C. Jak během dalších 25 minut teplota stoupala na 850°C, byl tlak dále udržován na úrovni blízké atmosférickému tlaku přidáváním dalšího dusíku. Poté byl tlak snížen na 250 mm Hg a dusíkem zvýšen zpět na 760 mm Hg. Zatímco byl tlak v trubce přidáváním dusíku udržován na úrovni blízké atmosférickému tlaku, teplota byla zvýšena na 1030°C po dobu 50 minut. Tlak byl poté snížen na ≈ 0 mm Hg a soustava byla naplněna dusíkem na 810 mm Hg. Na této teplotní a tlakové úrovni byla soustava udržována po dobu pěti hodin.

Pec mohla poté vychladnout na pokojovou teplotu a prášek byl pasivován s využitím pasivačního cyklu prášku s vysokou kapacitancí. Prášek byl poté loužen zředěným roztokem H_2SO_4 , aby se odstranil MgO , Mg_2N_3 a veškerý reziduální Mg. Zbytky kyseliny byly odstraněny proplachováním vodou vysoké čistoty. Prášek byl sušen při teplotě 60°C. Poté byla provedena analýza prášku na dusík a bylo potvrzeno, že se jedná o sloučeninu TaN.

Niobový prášek byl vyroben hořčíkovou redukcí prekurzoru oxidu niobičného. Jeden kilogram prášku byl smíšen s 22 gramy hořčíku a umístěn do lodičky z nerezové oceli vyložené vrstvičkou niobu. Lodička i se svým obsahem byla vložena do laboratorní trubkové pece. Trubka byla propláchnuta argonem. Teplota v peci byla zvýšena na 950°C a tato teplota byla v soustavě udržována po dobu 2 hodin v argonové atmosféře, aby došlo k deoxidaci prášku. Pec mohla vychladnout přes noc, zatímco byl v trubce udržován mírný průtok argonu. Výsledné vlastnosti prášku jsou shrnuty v Tabulce II.

24.04.03

Tabulka II.

<u>Vlastnost</u>	<u>Hodnota</u>
Fisherův střední průměr částic - Fisher Avg.Part.Dia., FAPD (μ)	1,4
Scottova objemová hmotnost - Scott Bulk Density, SBD (g/in^3)	16,2
Plocha povrchu (cm^2/g)	23 000
Uhlík (ppm)	154
Chrom (ppm)	34
Železo (ppm)	47
Nikl (ppm)	74
Dusík (ppm)	2 880
Kyslík (ppm)	9 900
Křemík (ppm)	30
Síra (ppm)	13

Prášek nitridu niobitého (NbN) byl vyroben stejným způsobem jako výše popsáný niobový prášek s následujícími dodatečnými kroky. Poté, co pec přes noc vychladla, byl prášek dále zpracován tak, že se teplota v peci zvýšila na 680°C , měřeno termočlánkem zavěšeným uvnitř trubky nad vzorkem, a tlak byl snížen na 610 mm Hg. Pomocí dusíku byl tlak zvýšen na 760 mm Hg. Během následujících třiceti minut byla teplota zvýšena na přibližně 750°C a tlak byl přidáváním plynného dusíku udržován mezi 660 a 760 mm Hg, aby se nahradil dusík spotřebovaný v reakci. V tomto bodě byl tlak snížen na 460 mm Hg a poté pomocí dusíku zvýšen na 760 mm Hg. Nastalo významné zvýšení reakční rychlosti, naznačené mírou poklesu tlaku a zvýšení teploty. Hodinu po začátku procesu dosáhla teplota 900°C a reakce pokračovala mírnou rychlostí, naznačenou mírou poklesu tlaku. Tlak byl snížen na 250 mm Hg a poté byla soustava pomocí dusíku navracena na úroveň 760 mm Hg. Následoval prudký pokles

24.04.03

tlaku a došlo ke zvýšení teploty. Jak teplota stoupla na 960°C , byl po následujících 15 minut udržován tlak přidáváním dusíku na úrovni 760 mm Hg. Po kompletním vyčerpání trubky byl přidán dusík, aby se tlak přivedl na úroveň 760 mm Hg. Následoval velice malý pokles tlaku, naznačující, že reakce je v podstatě dokončena. Nakonec byl tlak zvýšen na 810 mm Hg a soustava byla udržována při teplotě $1\,000^{\circ}\text{C}$ po dobu šesti hodin.

Po vychladnutí na pokojovou teplotu byl prášek pasivován řízeným vystavením působení vzduchu. Prášek byl poté loužen zředěnou kyselinou sírovou, aby se odstranil MgO , Mg_2N_3 a reziduální Mg, a poté vodou vysoké čistoty, aby se odstranily stopy kyseliny. Pomocí kyslíkového/dusíkového analyzátoru LECO 436 byl změřen obsah kyslíku a dusíku v prášku. Koncentrace dusíku byla 151 000 ppm, což odpovídá sloučenině NbN bez přebytkového dusíku. Obsah kyslíku byl 4 300 ppm.

Prášky tantalu a nitridu tantalitého byly poté smíšeny pomocí mechanických prostředků. Prášky Ta a TaN byly smíšeny tak, aby podíl TaN tvořil 0, 25, 50, 75 a 100 % hmot. Prášky niobu a nitridu niobitého byly také smíšeny pomocí mechanických prostředků tak, aby podíl NbN tvořil 0, 25, 50, 75 a 100 % hmot. Tyto prášky byly poté použity jako substráty pro kondenzátor tak, že směsi byly stlačeny do pelet a tyto pelety byly zpracovány postupy podobnými těm, které se uplatňují při výrobě pevných Ta nebo Nb kondenzátorů. Podobné úvahy lze vztáhnout i na směsi jiných žáruvzdorných kovů (Ti, Zr, Hf) a nitridů žáruvzdorných kovů a jejich použití jako substrátů pro kondenzátory.

24.04.03

Příklady:

Vynález bude nyní popsán s odkazem na následující příklady, na které se však neomezuje.

Příklad 1 - Různé kombinace směsí Ta a TaN při dané teplotě spékání

Ze směsí Ta a TaN byly vyrobeny spékané pelety podle přípravných a formačních podmínek, které shrnuje Tabulka III.

Tabulka III.

Hmota pelet	0,14 gm
Hustota stlačení	5,5 g/cm ³
Teplota spékání	1600°C, 1700°C
Doba spékání	20 minut
Formační napětí (V_f)	40 V
Formační teplota	80°C
Hustota proudu	100 mA/gm
Doba udržování	2 hodiny
Napětí DCL zkoušky	28 V (70 % V_f)
Doba prohřívání	2 hodiny

Pelety byly žihány při 400°C po dobu 30 minut na vzduchu. Pomocí porozimetru Micromeritics Auto Pore III bylo změřeno rozložení velikosti pórů spékaných pelet, přičemž byly použity pelety stlačené na 5,5 g/cm³. Poté byly vyrobeny pevné kondenzátory s využitím podmínek a postupů uplatňovaných při výrobě kondenzátorů s tantalovým substrátem na stejné jmenovité napětí.

24.04.03

Obr. 1 - 3 znázorňují rozložení velikosti pórů spékaných pelet pro různé kombinace směsí Ta a TaN při dané teplotě spékání. Všimněte si, že směs 50 % Ta a 50 % TaN má největší podíl intra-aglomerovaných pórů při všech teplotách spékání a že všechny směsi mají otevřenější strukturu pórů než pelety z čistého substrátu. Na základě údajů o intruzi je možné spočítat celkovou plochu pórů pelet, celkový intruzní objem, objemovou hmotnost pelet a poréznost pelet. Obr. 4 - 7 znázorňují výsledky zobrazené jako funkce koncentrace TaN a teploty spékání. Všimněte si, že maximální poréznost pelet se vyskytuje v rozmezí 50 - 75 % TaN. Dále celková plocha pórů pelet je při jakékoliv dané teplotě spékání relativně nezávislá na koncentraci TaN při 50 % a více TaN a celkový intruzní objem je největší v rozmezí 50 - 75 % TaN.

Obr. 8 znázorňuje poměr celkového intruzního objemu ku celkové ploše pórů. Při pevně stanovené celkové ploše pórů je intruzní objem největší při koncentraci TaN přibližně 50 %. To je další důkaz toho, že spékané pelety vyrobené ze směsi 50 % Ta a 50 % TaN mají nejotevřenější strukturu pórů.

Tyto tendence se pravděpodobně objevují v důsledku odlišného chování substrátových materiálů při spékání. Aglomeráty tantalu se spékají rychleji než nitrid tantalitý a smršťují se, čímž zanechávají matici nitridu tantalitého. Výrobci kondenzátorů věří, že pro výrobu kondenzátorů z prášků s vysokým CV je nezbytný vysoký podíl intra-aglomerovaných pórů. Otevřená poréznost také pomůže snížit ESR kondenzátoru.

Tabulka IV shrnuje elektrické vlastnosti prášků při mokré zkoušce. Dokonce i 25 % TaN ve směsi významně zvýší

24.04.03

kapacitanci ve srovnání s čistým tantalem. To je obzvláště významné v souvislosti s tím, že dielektrická konstanta anodického filmu v substrátu TaN je asi poloviční ve srovnání s dielektrickou konstantou filmu anodického oxidu na tantalu. Prosakování bylo nízké až do 75 % TaN při podmínkách spékání 1600°C, ale zvýšené nad 25 % TaN při teplotě spékání 1700°C.

Tabulka IV

Prášek (% TaN)	Kapacitance ($\mu\text{F.V/gm}$)		Prosakování ($\text{nA}/\mu\text{F.V}$)	
	Teplota spékání		Teplota spékání	
	1600°	1700°	1600°	1700°
0	14 500	-	0,05	-
25	22 400	11 900	0,25	0,15
50	23 300	11 900	0,36	0,82
75	26 800	12 700	0,25	0,72
100	26 600	17 600	1,72	1,23

V Tabulce V jsou uvedeny výsledky pro pevný kondenzátor. Interpretace výsledků je obtížná, neboť kondenzátory s různými substráty nemají stejnou plochu povrchu. Tomuto problému bude věnována pozornost níže v příkladu 2. Dokonce i srovnání kondenzátorů se stejnou kapacitancí je zavádějící z důvodu rozdílných dielektrických konstant filmu anodického oxidu na tantalu a anodického filmu na nitridu tantalitém. Lze však říci, že ze směsi 50 % Ta a 50 % TaN bylo v každém případě možné vyrobit dobré 6V pevné kondenzátory. Určitou známkou otevřenější struktury pórů v této soustavě může být velmi vysoká obnova kapacitance z mokré na pevnou. Zjevně nižší ESR směsi Ta a TaN pravděpodobně není signifikantní.

24.04.03

Tabulka V

Prášek	Mokrý DCL (nA/ μ F.V)	Mokrý kap. (μ F.V/g)	Pevná DCL (nA/ μ F.V)	Pevná kap. (μ F.V/g)	Obnova kap.	ESR (Ω)
TaN při 1600°	0,214	26 609	0,453	26 590	99,93%	0,22
50% TaN při 1600°	0,131	23 679	0,216	24 441	103,22%	0,20
NA30K při 1600°	0,095	15 926	0,191	16 202	101,73%	0,42
NA30K při 1500°	0,237	27 424	0,588	27 608	100,67%	0,24

Zkouška životnosti Dcl (nA/ μ F.V)

Prášek	0 hodin při 1,53 x Vr		168 hodin při 1,53 x Vr		Výtěžnost	Počet zkratů
	25°C	85°C	85°C	25°C	(<2,5 nA/ μ F.V)	(Ω)
TaN při 1600°	0,453	2,142	1,887	0,388	100,0%	0
50% TaN při 1600°	0,216	1,237	1,118	0,195	100,0%	0
NA30K při 1600°	0,191	0,683	0,587	0,186	100,0%	0
NA30K při 1500°	0,588	2,668	2,329	0,477	100,0%	0

Tabulka VI shrnuje předpětovou závislost (v procentech) kondenzátorů po tepelném zpracování. Podobně jako u kondenzátorů se substrátem z TaN není kapacitance jednotek vyrobených ze směsí Ta a TaN citlivá na předpětí, což

24.04.03

naznačuje, že následkem ochuzení anodického filmu o kyslík během tepelného zpracování nezdegradovaly.

Tabulka VI

Prášek (% TaN)	Teplota spékání	
	1600 °C	1700 °C
0	-4,12	-
25	-2,02	-2,03
50	0,66	0,99
75	0,25	0,28
100	0,20	0,19

Spékané pelety vyrobené ze směsi prášků tantalu a nitridu tantalitého mají vyšší podíl intra-aglomerovaných pórů než ty, které jsou vyrobeny pouze z tantalu nebo pouze z nitridu tantalitého. Substrát složený ze směsi obsahující 50 % Ta a 50 % TaN, nebo 25 % Ta a 75 % TaN by měl vytvořit pevné kondenzátory s vyšší obnovou kapacity a nižším ESR.

Příklad 2 - Různé kombinace směsí Ta a TaN při dané ploše pórů nebo kapacitanci

Byly provedeny další zkoušky, které porovnávaly spékané pelety s různým složením při stejné ploše povrchu. Ze směsi Ta a TaN byly vyrobeny spékané pelety podle přípravných, formačních a zkušebních podmínek, které shrnuje Tabulka VII. Hustota stlačení byla 5,5 g/cm³ a doba spékání byla 20 minut. Kapacitance byla měřena na 0,14 gm pelet spékaných při vhodných teplotách, aby měly ekvivalentní plochu pórů nebo kapacitanci.

24.04.03

Tabulka VII

Hmota pelet	0,14 gm
Hustota stlačení	5,5 g/cm ³
Teplota spékání	Různá
Doba spékání	20 minut
Formační napětí (V_f)	16 V
Formační teplota	80 °C
Hustota proudu	100 mA/g
Doba udržování	2 hodiny
Napětí DCL zkoušky	11 V (70 % V_f)
Doba prohřívání	5 minut

Jak bylo uvedeno v příkladu 1, když jsou pelety s rozdílným složením spékány při stejné teplotě, mají různé kapacitance. To je přesvědčivý důkaz toho, že celková plocha povrchu pelet je pro pelety s různým složením různá. Z hlediska použití pro kondenzátory je smysluplnější provést srovnání pelet se stejnou plochou povrchu. V tomto příkladu byly použity dvě míry plochy povrchu, jednak plocha pórů vypočítaná z porozimetrických údajů a jednak kapacitance, která představuje míru „užitné“ plochy povrchu.

Tabulka VIII shrnuje teploty spékání pro pelety s plochou pórů v rozmezí 240 - 280 cm²/gm. Rozložení velikosti pórů je znázorněno na obr. 9. Pelety obsahující 50 a 75 % hmot. TaN mají otevřenější rozložení velikosti pórů měřené vyšším podílem velkých pórů.

24.04.03

Tabulka VIII

% TaN	Teplota spékání (°C)	Plocha pórů (cm ² /gm)	Kapacitance (μF.V/gm)
0	1550	256	17 800
25	1650	236	19 500
50	1650	252	15 100
75	1700	268	13 300
100	1650	284	16 800

Otevřenější strukturu pelet obsahujících 50 a 75 % hmot. TaN naznačují také fotografie pořízené rastrovacím elektronovým mikroskopem (scanning electron microscope - SEM) přetištěné na obr. 10a - 10e. Pelety s různým složením však nemají stejnou kapacitanci, jak je vidět v Tabulce VIII. Všimněte si, že ačkoliv pelety obsahující 50 a 75 % hmot. TaN mají otevřenější strukturu pórů, mají významně menší plochu povrchu měřenou kapacitancí než pelety s nižším a vysokým obsahem TaN.

Výsledky pro pelety spékané na stejnou kapacitanci jsou shrnuty v Tabulce IX. Rozložení velikosti pórů je zobrazeno na obr. 11 a typické výsledky SEM jsou znázorněny na obr. 12a - 12e.

Tabulka IX

% TaN	Teplota spékání (°C)	Kapacitance (μF.V/gm)
0	1550	17 800
25	1660	16 600
50	1645	17 400
75	1675	17 900
100	1650	16 800

24.04.03

Znovu vidíme, že pelety vyrobené ze směsi 50 % hmot. Ta a 50 % hmot. TaN nebo ze směsi 25 % hmot. Ta a 75 % hmot. TaN mají otevřenější strukturu pórů. V tomto případě má zjevně nejotevřenější poréznost směs 25 % hmot. Ta a 75 % hmot. TaN.

Příklad 3 - Různé kombinace směsí Nb a NbN

Práškové směsi niobu a nitridu niobitého byly stlačeny do pelet a spékány. Pelety byly stlačeny na $3,0 \text{ g/cm}^3$ a spékány při teplotě 1600°C . Obr. 13 znázorňuje rozložení velikosti pórů spěkaných pelet pro pelety vyrobené z různých kombinací směsí Nb a NbN. Ačkoliv rozdíly nejsou tak dramatické jako u směsí Ta a TaN, pelety obsahující 25 % hmot. Nb a 75 % hmot. NbN mají o něco otevřenější strukturu pórů než čistý NbN a podstatně lepší poréznost než čistý Nb. Na základě těchto výsledků lze učinit závěr, že obecně tytéž výhody, které platí pro směsi Ta a TaN, se vztahují také na směsi Nb a NbN.

Rozumí se, že výše uvedená provedení jsou pouze ilustrativními příklady podstaty vynálezu. Odborníkem z oboru mohou být provedeny nejrůznější další modifikace, změny, podrobnosti a použití, jež budou vyjadřovat podstatu vynálezu a nepřesáhnou jeho rozsah.

Zastupuje:

Dr. Miloš Všetečka v.r.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob výroby vysoce jakostních elektrolytických kondenzátorů ze žáruvzdorného kovového materiálu zahrnující:

smíšení žáruvzdorného kovového materiálu s materiálem z nitridu žáruvzdorného kovu a vytvoření směsi,

vytvoření pelet ze zmíněné směsi při teplotě schopné spékat směs,

vystavení zmíněných spékaných pelet anodické oxidaci,

vytvoření kondenzátoru ze zmíněných anodicky zoxidovaných pelet.

2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že koncentrace žáruvzdorného kovu ve směsi dosahuje přibližně 5 až přibližně 70 procent hmotnostních.

3. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že žáruvzdorný kov je vybrán ze skupiny skládající se z Ta a Nb.

4. Způsob podle nároku 3, **vyznačující se tím**, že koncentrace žáruvzdorného kovu ve směsi dosahuje přibližně 5 až přibližně 70 procent hmotnostních.

5. Způsob podle nároku 3, **vyznačující se tím**, že koncentrace žáruvzdorného kovu ve směsi dosahuje přibližně 25 až přibližně 50 procent hmotnostních.

6. Prášek vhodný k použití jako substrátový materiál pro elektrolytické kondenzátory obsahující směs žáruvzdorného kovu a nitridu žáruvzdorného kovu,

24.04.03

vyznačující se tím, že prášek je spékán při přiměřené teplotě a vytváří pelety s otevřenou strukturou pórů.

7. Prášek podle nároku 6, **vyznačující se tím**, že koncentrace žáruvzdorného kovu ve směsi dosahuje přibližně 5 až přibližně 70 procent hmotnostních.

8. Prášek podle nároku 6, **vyznačující se tím**, že žáruvzdorný kov je vybrán ze skupiny skládající se z Ta a Nb.

9. Prášek podle nároku 8, **vyznačující se tím**, že koncentrace žáruvzdorného kovu ve směsi dosahuje přibližně 5 až přibližně 70 procent hmotnostních.

10. Prášek podle nároku 8, **vyznačující se tím**, že koncentrace žáruvzdorného kovu ve směsi dosahuje přibližně 25 až přibližně 50 procent hmotnostních.

11. Anoda elektrolytického kondenzátoru obsahující prášek podle nároku 8.

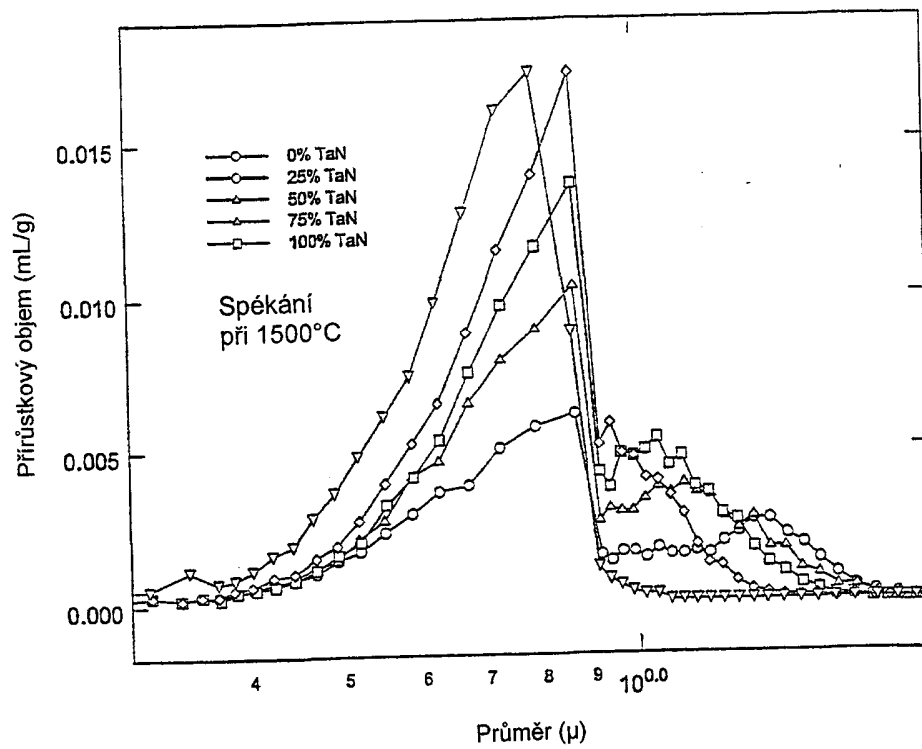
12. Mokrý elektrolytický kondenzátor obsahující anodu podle nároku 11.

13. Pevný elektrolytický kondenzátor obsahující anodu podle nároku 11.

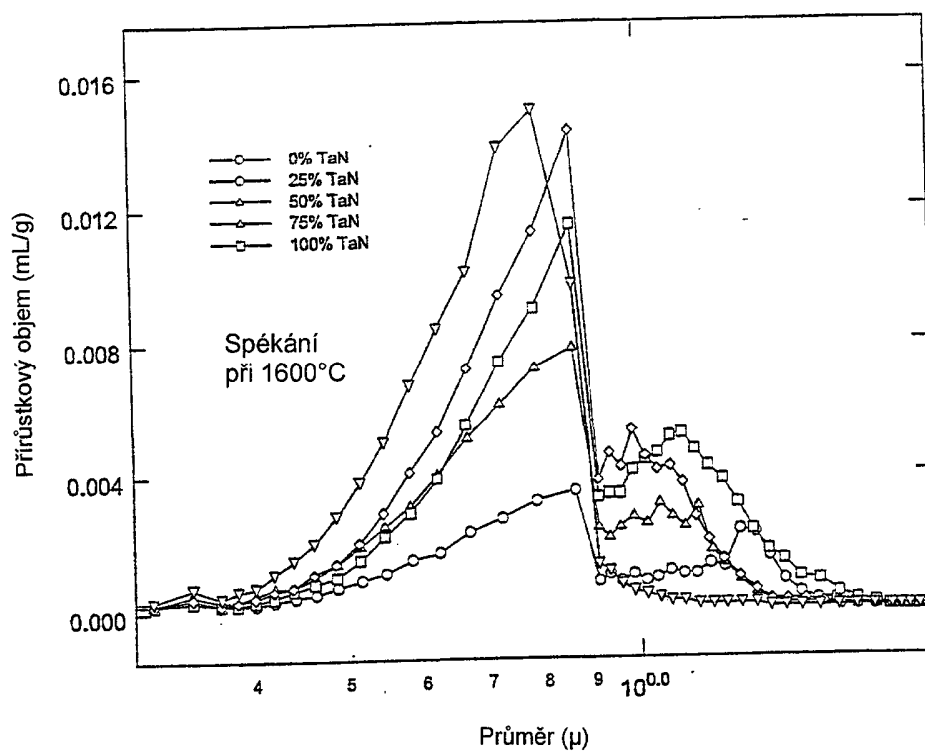
Zastupuje:

Dr. Miloš Všetečka v.r.

2005-1179
24.04.03



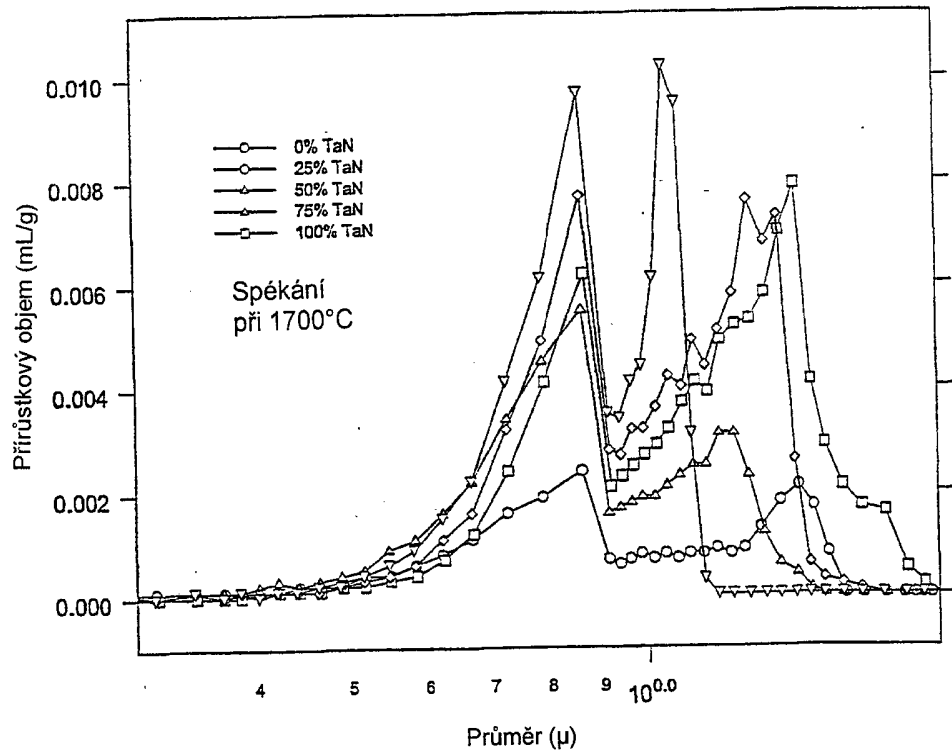
Obr. 1



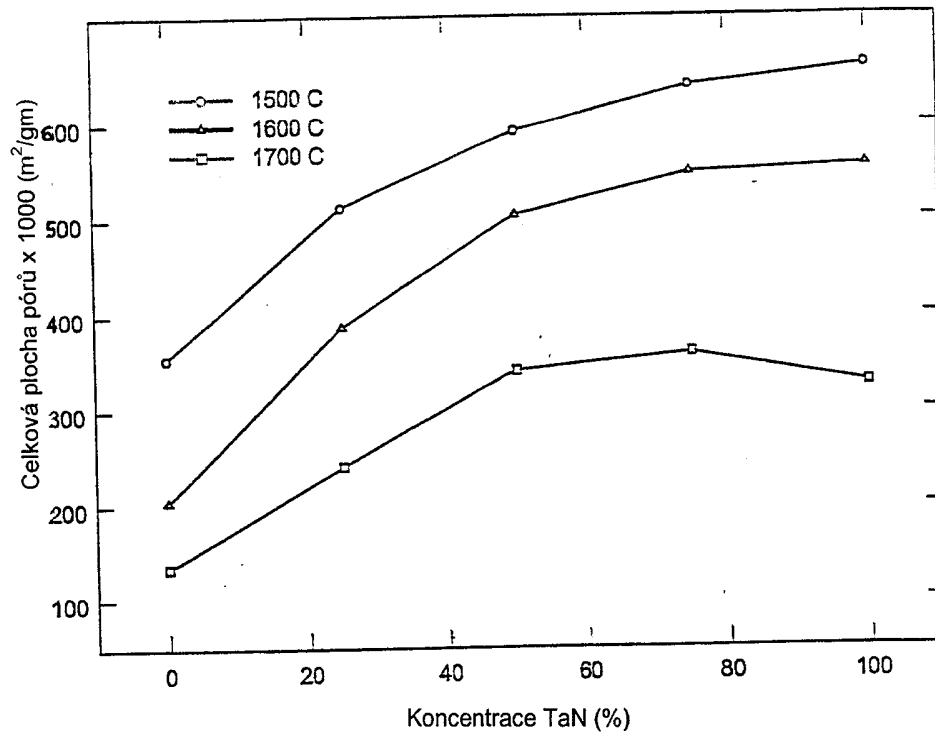
Obr. 2

24.04.03

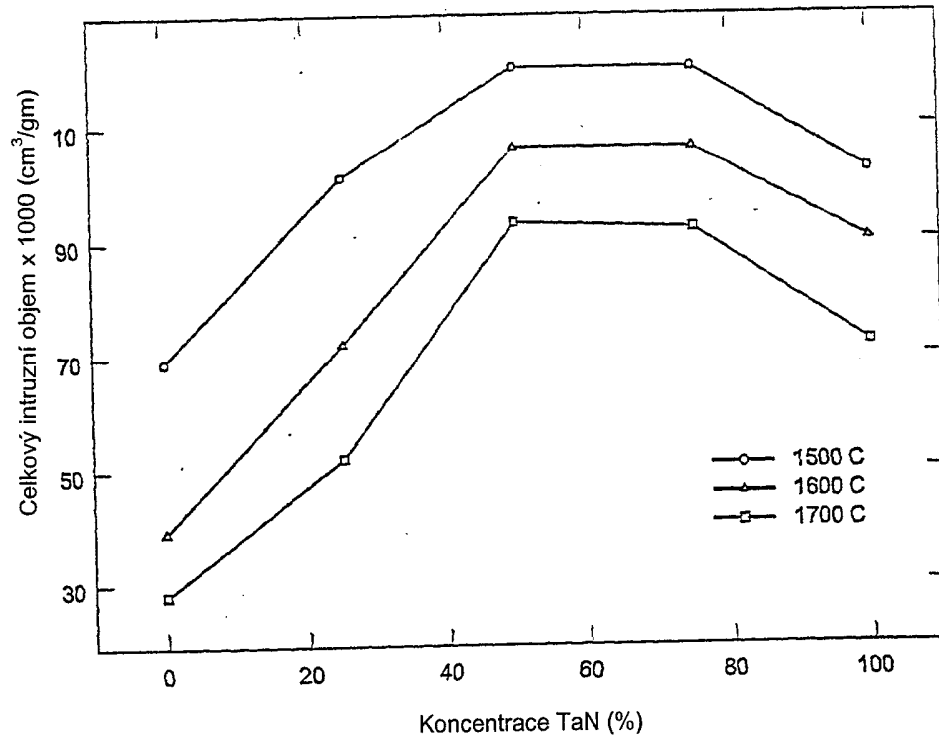
1003 - 1149



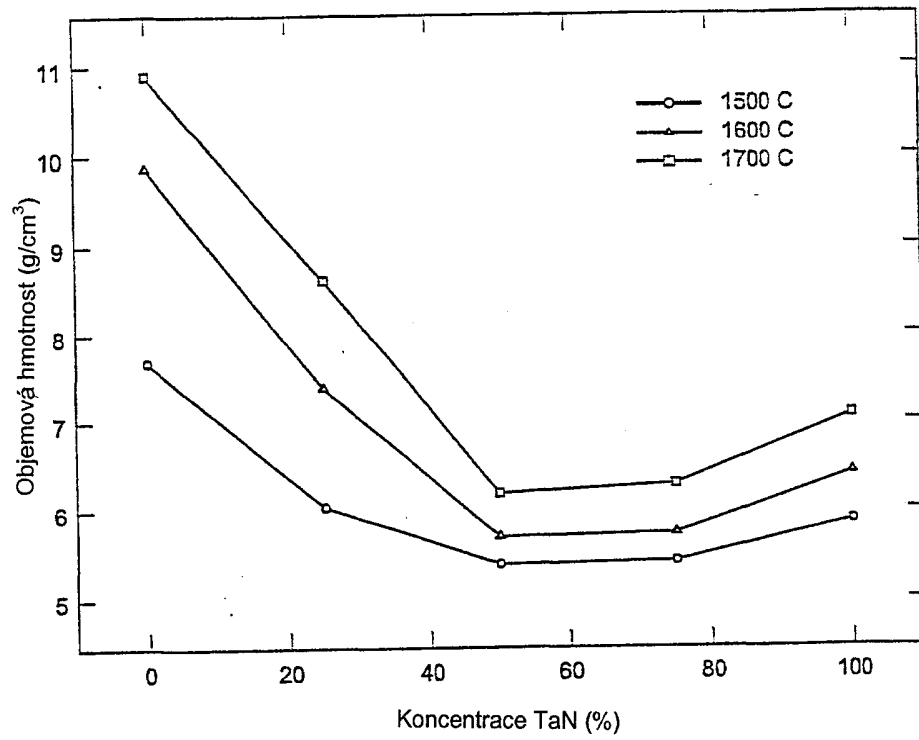
Obr. 3



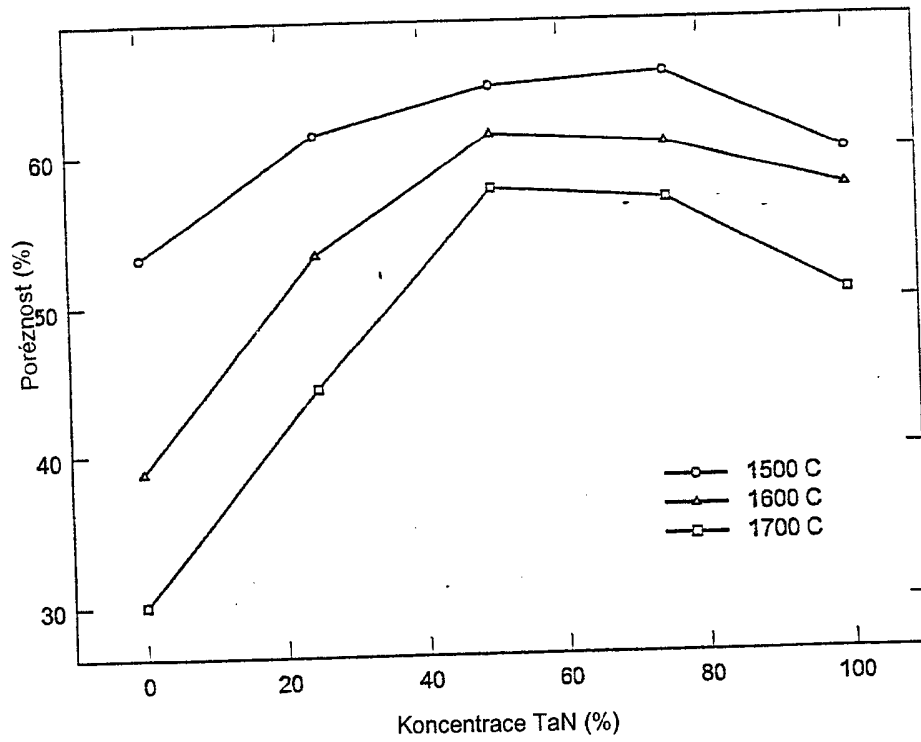
Obr. 4



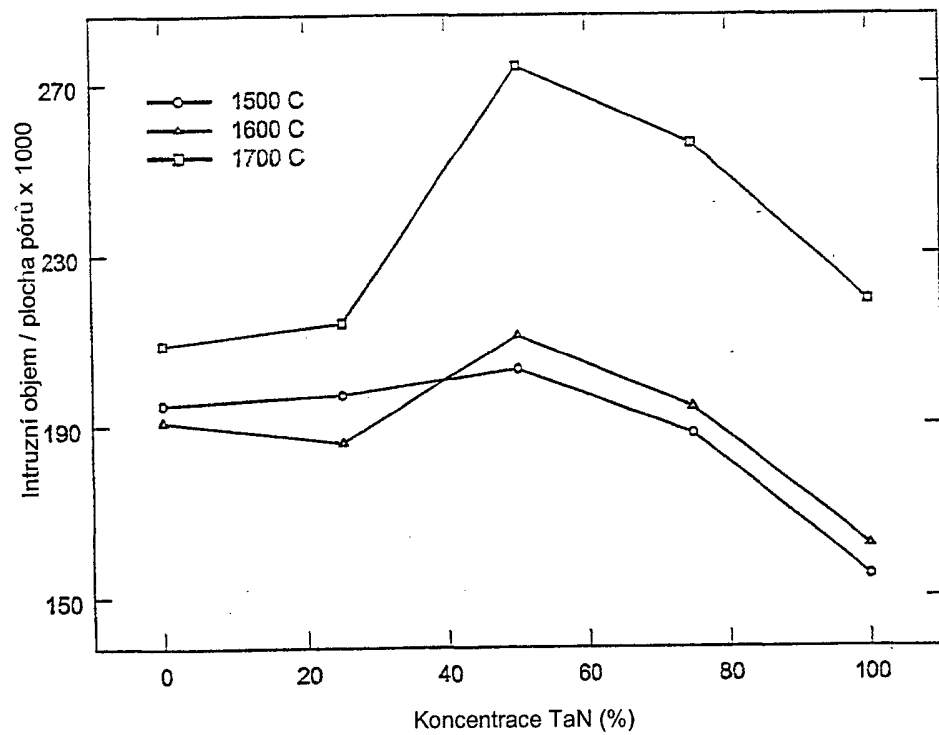
Obr. 5



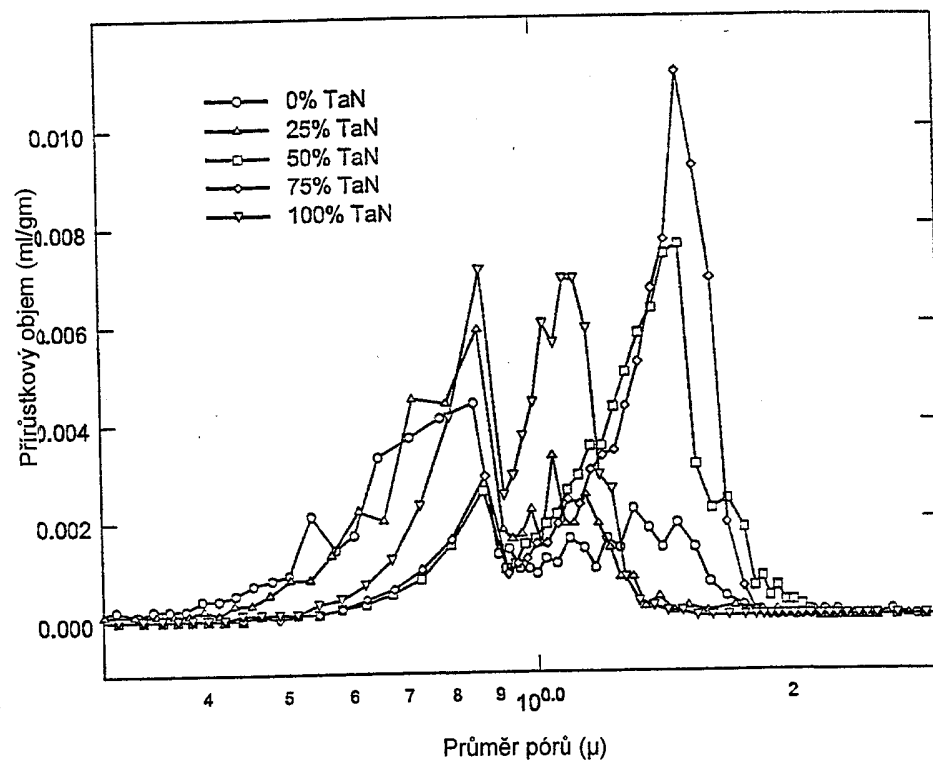
Obr. 6



Obr. 7

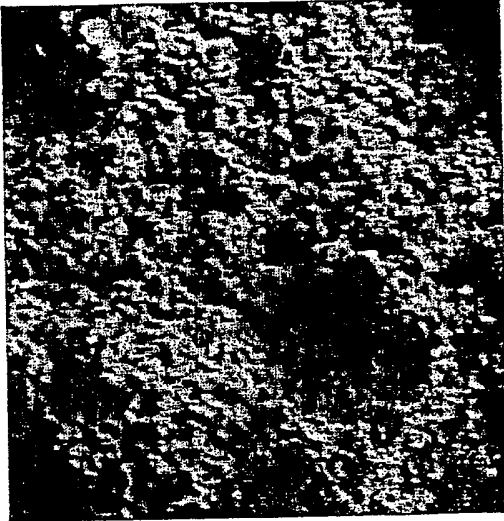


Obr. 8

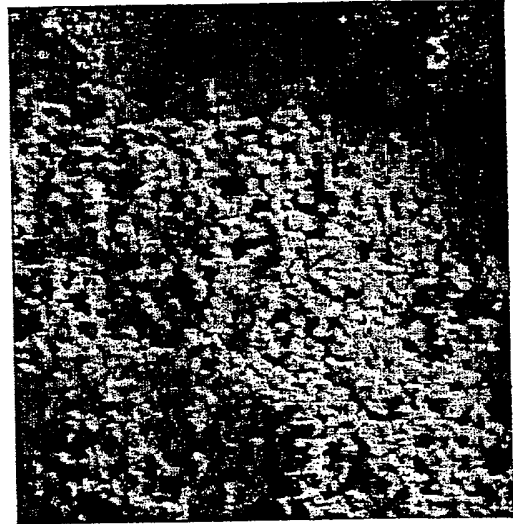


Obr. 9

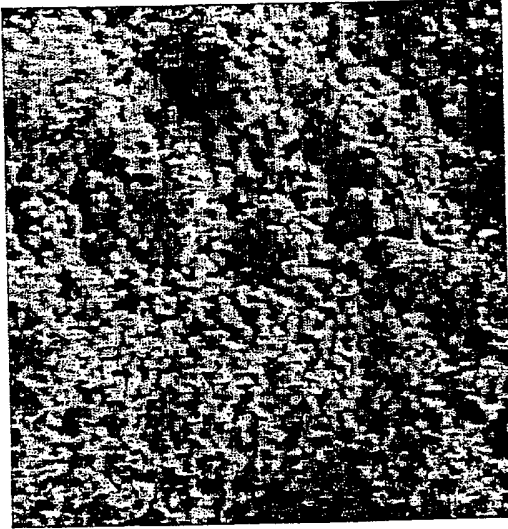
24.04.03



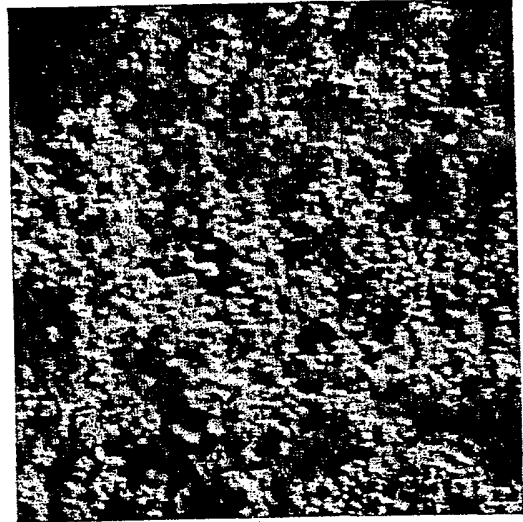
Obr. 10a



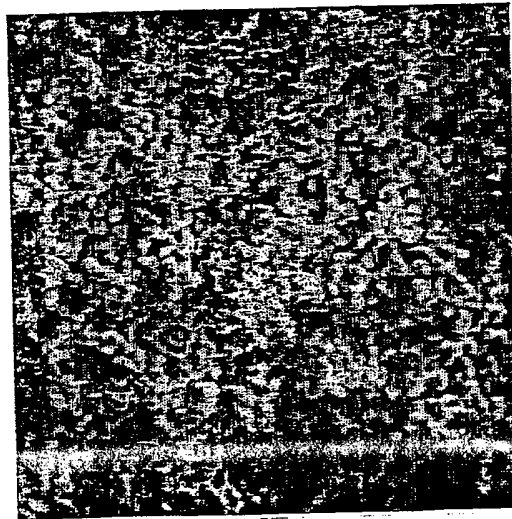
Obr. 10b



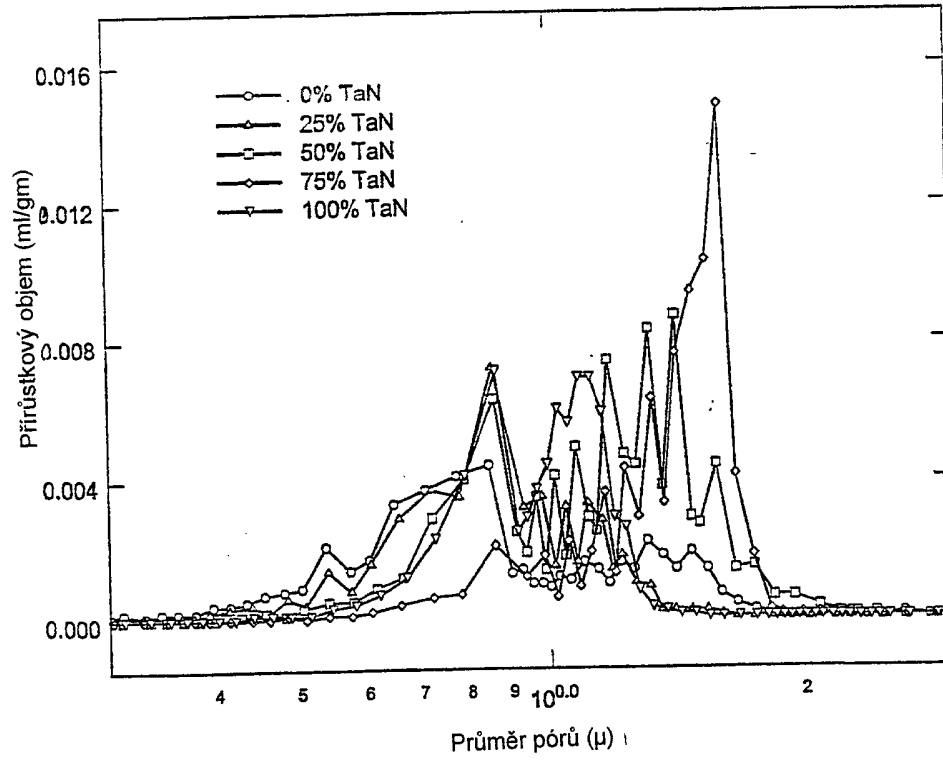
Obr. 10c



Obr. 10d

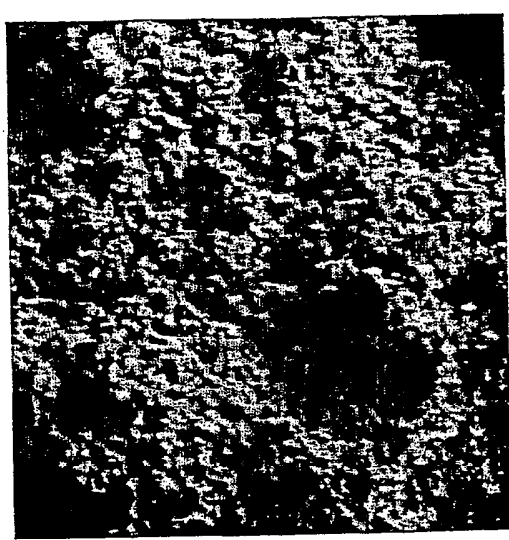


Obr. 10e

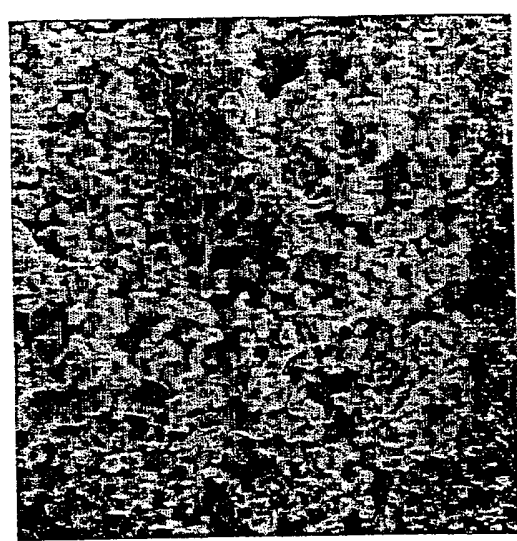


Obr. 11

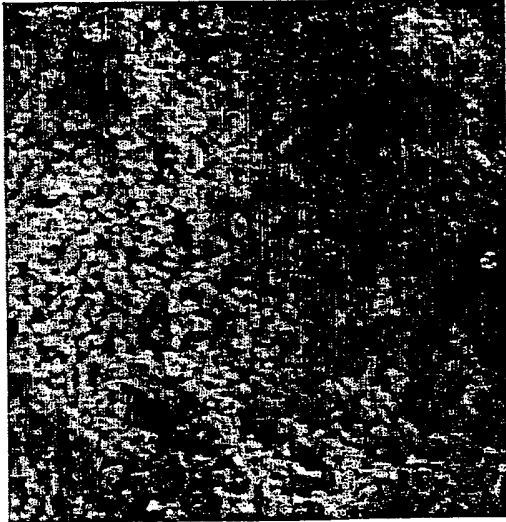
24.04.03



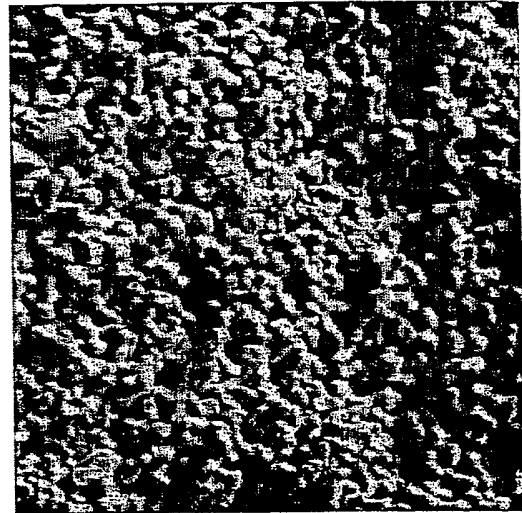
Obr. 12a



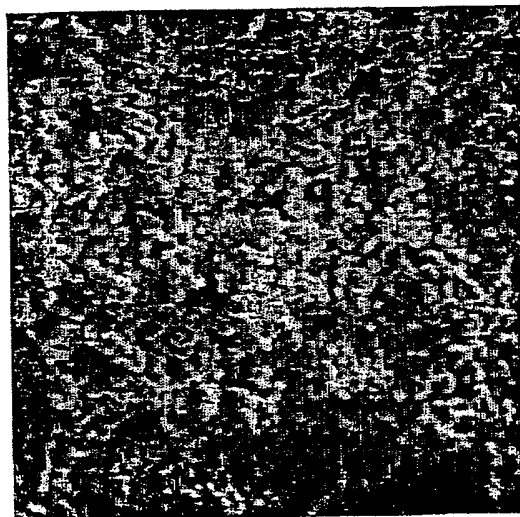
Obr. 12b



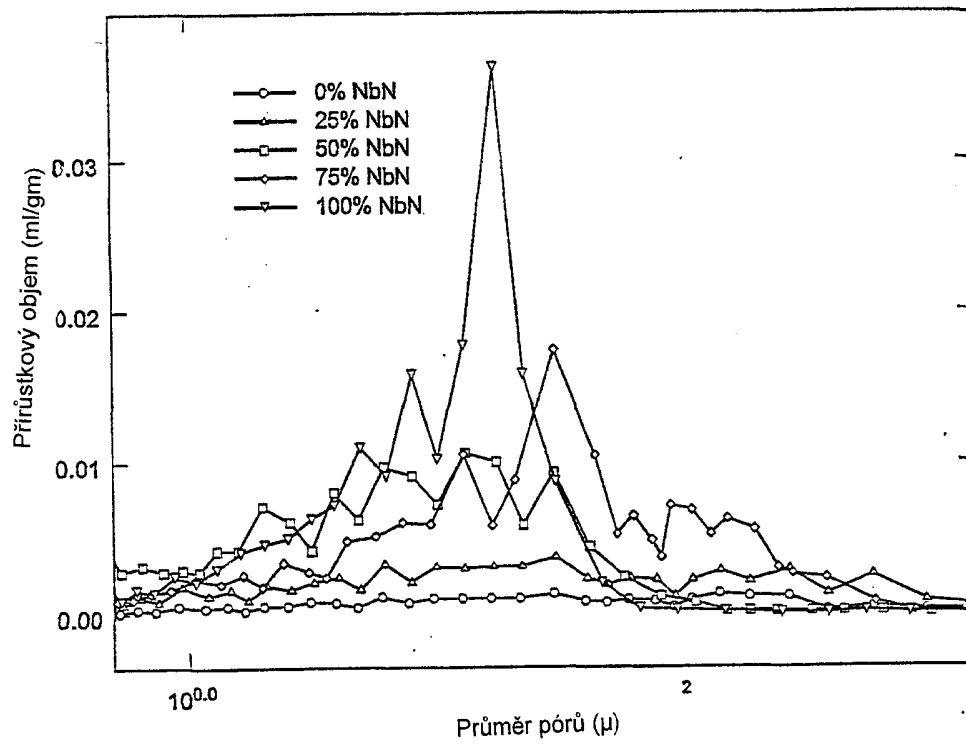
Obr. 12c



Obr. 12d



Obr. 12e



Obr. 13