



(10) **DE 10 2013 206 603 A1** 2014.10.16

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2013 206 603.1**

(22) Anmeldetag: **12.04.2013**

(43) Offenlegungstag: **16.10.2014**

(51) Int Cl.: **B22F 3/12 (2006.01)**

(71) Anmelder:

H.C. Starck GmbH, 38642 Goslar, DE

(72) Erfinder:

**Haas, Helmut, Dr., 38312 Achim, DE; Hagymasi,
Marcel, Dr., 38690 Vienenburg, DE; Rawohl,
Christine, 38685 Langelsheim, DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

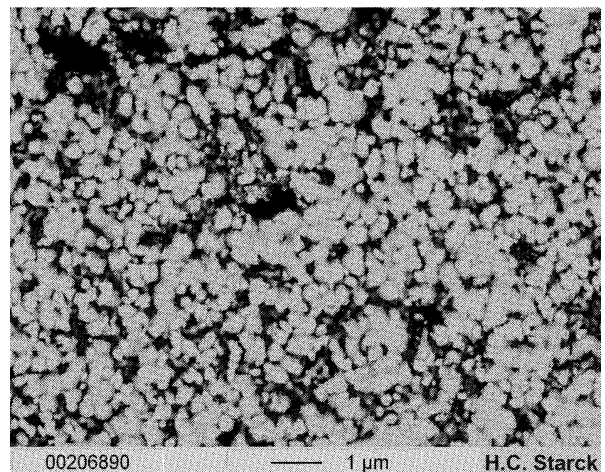
DE	33 09 891	A1
DE	10 2004 049 039	A1
DE	600 24 591	T2
DE	23 61 197	A
EP	1 843 868	A1

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von sauerstoffarmen Ventilmetalisinterkörpern mit hoher Oberfläche**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Sinterkörpern aus Ventilmetallen, insbesondere Tantal, die trotz ihrer großen Oberfläche einen niedrigen Sauerstoffgehalt und eine gute Abreißfestigkeit des in den Anodenkörper einbetteten Drahtes aufweisen.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Sinterkörpern aus Ventilmetallen, die trotz ihrer großen Oberfläche einen niedrigen Sauerstoffgehalt und eine gute Anodisierbarkeit aufweisen. Weiterhin betrifft die Erfindung Sinterkörper, die nach dem Verfahren erhältlich sind sowie deren Verwendung für elektronische Bauteile, insbesondere Kondensatoren. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung ein Ventilmetallpulver, das besonders für den Einsatz in dem beschriebenen Verfahren geeignet ist.

[0002] Als Festelektrolytkondensatoren mit sehr großer aktiver Kondensatorfläche und kleiner für die mobile Kommunikationselektronik geeigneter Bauweise werden überwiegend Kondensatormodelle mit einer Tantalpentoxidsperrschicht eingesetzt, die auf einen entsprechenden leitfähigen Tantalmetallträger aufgebracht sind. Dabei wird die Stabilität des Metalls („Ventilmetall“), die vergleichsweise hohen Dielektrizitätskonstanten und die über eine elektrochemische Erzeugung mit sehr gleichmäßiger Schichtdicke herstellbare isolierende Pentoxidschicht ausgenutzt. Der metallische Träger, der zugleich die Anode des Kondensators darstellt, besteht aus einer hochporösen, schwammartigen Struktur, die durch Pressen und Versintern feinst-teiliger Primärstrukturen oder bereits schwammartiger Sekundärstrukturen hergestellt wird. Dabei ist die mechanische Stabilität des Presskörpers wesentlich für dessen weitere Verarbeitung zum Sinterkörper, der eigentlichen Trägerstruktur bzw. Anode des Kondensators. Die Oberfläche der Trägerstruktur wird elektrolytisch zu amorphem Pentoxid oxidiert (anodisch oxidiert; „formiert“), wobei die Dicke der Pentoxidschicht durch die Maximalspannung der elektrolytischen Oxidation („Formierspannung“) bestimmt wird. Die Gegenelektrode wird durch Tränken der schwammartigen Struktur mit Mangannitrat, das thermisch zu Mangandioxid umgesetzt wird, oder mit einem flüssigen Vorläufer eines Polymerelektrolyten und Polymerisation erzeugt.

[0003] Die Kontaktierung zu den Elektroden erfolgt auf der kathodischen Seite über einen Schichtaufbau aus Graphit und Leitsilber an den Ableiter in Form eines Bandes oder Drahtes, auf der anodischen Seite über einen Draht aus Tantal oder Niob, wobei dieser Draht üblicherweise vor dem Sintern in die Pressform eingelegt wird, und dieser aus dem Kondensator herausgeführt wird. Die Festigkeit, mit der der Draht mit der Anodenstruktur versintert ist (Ausreißfestigkeit bzw. Drahtzugfestigkeit), ist eine wesentliche Eigenschaft für die weitere Verarbeitung zum Kondensator.

[0004] Ein generelles Problem bei der Herstellung von solchen Sinterkörpern ist die Kontrolle des Sauerstoffgehalts, der besonders beim Einsatz von Tantal die Eigenschaften des daraus hergestellten Kondensators massiv beeinflusst. Zahlreiche Untersuchungen belegen den negativen Einfluss von Sauerstoff auf die Eigenschaften des fertigen Tantalkondensators. Ein erhöhter Sauerstoffgehalt kann zu einer unerwünschten Kristallisation des amorphen Tantaloxids führen, welches während der Formierung des Tantal-sinterkörpers aufgebaut wird. Während amorphes Tantaloxid ein hervorragender Isolator ist, weist kristallines Tantaloxid eine geringe elektrische Leitfähigkeit auf, was zu Ausfällen des Kondensators auf Grund von erhöhtem Reststrom oder Durchbrüchen führt. Da Tantal eine natürliche Passivschicht aus Sauerstoff besitzt, die eine weitere Oxidation des Metalls verhindert, kann der Sauerstoff nicht vollständig eliminiert werden, sein Gehalt lässt sich bestenfalls minimieren. Ein Sauerstoffgehalt von etwa 3000 ppm·g/m² ist zur Passivierung erforderlich, da das Tantalpulver andernfalls pyrophor wäre und bei Kontakt mit der Umgebungsluft abbrennen würde. Die natürliche Oxidschicht des Tantals weist eine Dicke von ungefähr 1 bis 2 nm auf, was einem Sauerstoffgehalt von etwa 3000 ppm·g/m² entspricht und was wiederum beispielsweise etwa einen Gehalt von 0,6% bei einem Pulver mit einer spezifischen Oberfläche von 2 m²/g ausmachen würde. Selbst in der Literatur als „sauerstofffrei“ bezeichnetes Tantalpulver weist daher immer mindestens diesen Sauerstoffgehalt auf (siehe hierzu z. B. Y. Freeman et al, J. Electrochem. Soc. 2010, Vol. 157, Nr. 7, G161; J. D. Sloppy, Pennsylvania State University, Dissertation 2009, S. 180; Q. Lu, S. Mato, P. Skeldon, G. E. Thompson, D. Masheder, Thin Solids Films 2003, 429 (1–2), 238; G. Battistig, G. Amsel, E. D’artemare, Nuclear Instruments & Methods in Physics Research B, 1991, 61, 369–376; L. Young, Trans. Faraday Soc. 1954, 50, 153–159; V. Macagno, J. W. Schultze, J. Electroanal. Chem. 1984, 180, 157–170; O. Kerrec in Transfert Electronique pour les systems de type M. O. E. modification des electrodes par constitution de structures de type M. O. M, Chimie 1992, Paris). Das Problem verstärkt sich für Sinterkörper mit großen Oberflächen, da der Sauerstoffgehalt direkt proportional zur Oberfläche des Tantalsubstrates ist.

[0005] WO 02/45109 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Tantal- oder Niobkondensatoren, das neben dem Sintern und der Deoxidation eine Dotierung des Sinterkörpers mit Stickstoff umfasst. Die Herstellung dieser Sinterkörper erfolgt in einer sauerstofffreien Atmosphäre.

[0006] US 4,722,756 offenbart ein Verfahren zur Verringerung des Sauerstoffgehalts in Tantal- oder Niobsinterkörpern. Dabei erfolgt das Sintern der Presslinge in einer Wasserstoffatmosphäre in Gegenwart eines redu-

zierenden Materials. Das reduzierende Material kann aus Beryllium, Calcium, Cer, Hafnium, Lanthan, Lithium, Praseodym, Scandium, Thorium, Titan, Uran, Vanadium, Yttrium oder Zirkonium sowie aus Legierungen oder Mischungen derselben bestehen.

[0007] DE 33 09 891 C2 beschreibt ein zweistufiges Verfahren zur Herstellung von Ventilmittel-Sinteranoden für Elektrolytkondensatoren, bei dem die bereits gesinterten Tantalsinterkörper in Gegenwart eines reduzierenden Metalls wie Magnesium deoxidiert werden. Dabei wird das Metall zusammen mit den Sinterkörpern in eine Reaktionskammer eingebracht und gleichzeitig mit diesen auf Temperaturen zwischen 650 °C und 1150 °C erhitzt.

[0008] WO 2009/140274 A2 beschreibt eine Anode, deren innerer Teil eine höhere Dichte als der äußere Teil aufweist. Auf diese Weise soll die Drahtanbindung verbessert werden. Zur Deoxidation des Presslings wird diesem Magnesium zugeführt, wobei die Prozesstemperaturen hoch genug sind, um das Magnesium zu verdampfen.

[0009] DE 31 30 392 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung reiner agglomerierter Ventilmittelpulver, bei dem die thermische Agglomeration bei relativ geringen Temperaturen in Gegenwart eines Reduktionsmittels wie Aluminium, Beryllium, Calcium oder Magnesium durchgeführt wird. Dazu wird das Ventilmittelpulver intensiv mit z. B. Magnesiumpulver vermischt und das Gemisch zu Formkörpern mit einer zylindrischen Form verpresst, die dann bei Temperaturen zwischen 1200 °C und 1400 °C gesintert werden.

[0010] Obwohl der Sauerstoffgehalt von Sinterkörpern aus Tantal durch eine thermische Nachbehandlung unter reduzierenden Bedingungen oder durch Sinterung der Grünkörper unter reduzierenden Bedingungen gesenkt werden kann, kommt es bei diesen Methoden zu einem Verlust oder zumindest zu einer deutlichen Verschlechterung der Anbindung des Sinterkörpers an den eingebetteten Draht. Die dadurch verschlechterten elektrischen Eigenschaften des Anodenkörpers führen dann zu Totalausfällen oder zumindest starken Ausbeuteverlusten des Kondensators.

[0011] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von Ventilmittelsinterkörpern, die einen geringen Sauerstoffgehalt und gleichzeitig eine gute Drahtanbindung aufweisen. Somit ist die Herstellung von Kondensatoren möglich, die einen geringen Reststrom bei gleichzeitig hoher Kapazität aufweisen.

[0012] Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines Ventilmittelpulvers, welches besonders geeignet für den Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren ist und zu verbesserten Sinterereigenschaften sowie einer gesteigerten Anbindung des Drahtes an den Sinterkörper führt.

[0013] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch das Bereitstellen eines Verfahrens zur Herstellung eines Sinterkörpers gelöst, das folgende Schritte umfasst:

- a) Pressen eines Pulvers umfassend oder bestehend aus Ventilmitteln,
- b) Bereitstellen des in Schritt a) erhaltenen Presslings mit einem Reduktionsmittel derart, dass der Pressling nicht in direkten Kontakt mit festem oder flüssigem Reduktionsmittel steht oder gelangt,
- c) Erhitzen derart, dass das Pulver zu einem Sinterkörper versintert und gleichzeitig der Sauerstoffgehalt des Ventilmittels innerhalb des Sinterkörpers verringert wird; und
- d) Entfernen des oxidierten Reduktionsmittels mit Hilfe von Mineralsäuren.

[0014] Bevorzugte Ventilmittelpulver sind hochrein, insbesondere bezüglich der Gehalte an Verunreinigungen, die den Reststrom negativ beeinflussen können. Die Summe der Gehalte an Natrium und Kalium liegt vorzugsweise unterhalb von 5 ppm, besonders bevorzugt unterhalb von 2 ppm. Die Summe der Gehalte an Eisen, Chrom und Nickel liegt vorzugsweise unterhalb von 25 ppm, besonders bevorzugt unterhalb von 15 ppm. Die ppm-Angaben beziehen sich jeweils auf Massenanteile.

[0015] Ein Hauptanliegen der mobilen Kommunikationselektronik ist die Befriedigung des Marktes nach hochleistungsfähigen Bauteilen, die allerdings nur eine geringe Größe aufweisen dürfen. Es ist daher eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugt, bei der das Pulver zu kleinen Formkörpern verpresst wird.

[0016] Um einen effizienten Ablauf des Verfahrens zu gewährleisten, sollten die Presslinge bevorzugt mit Hilfe von automatischen Pressen hergestellt werden. Da mit zunehmender Oberfläche des Pulvers der Anteil an Feinstoff im Pulver ebenfalls zunimmt, erhöht sich die Gefahr, dass das Presswerkzeug blockieren oder sogar

beschädigt werden könnte. Daher enthält das Pulver in einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens Presshilfsmittel. Diese Presshilfsmittel wirken als Binder. In einer bevorzugten Ausführungsform, wenn das Ventilmetalpulver Presshilfsmittel enthält, erfolgt zusätzlich zwischen Schritt a) und b) des erfindungsgemäßen Verfahrens ein Entbinderungsschritt.

[0017] Vorzugsweise ist das Presshilfsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyacrylsäureester, Polyethylenglykol, Kampfer, Polyethylencarbonat und Stearinsäure. Vorzugsweise wird das Presshilfsmittel nach Art und Umfang so gewählt, dass es einerseits gut in das zu verpressende Pulver eindringen kann, sich andererseits aber nach dem Pressen auch wieder mit geringem Aufwand entfernen lässt.

[0018] Für den Fall, dass Presshilfsmittel verwendet werden, ist eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugt, bei dem das Presshilfsmittel nach dem Pressvorgang aus dem Pressling wieder entfernt wird. Diese Entbinderung kann beispielsweise thermisch, etwa durch Verdampfen des Presshilfsmittels oder Thermolyse, oder mittels alkalischer Hydrolyse erfolgen. Die Entbinderungsmethode ist vorzugsweise so gewählt, dass der Gehalt an im Pulver verbleibenden Kohlenstoff so gering wie möglich ist, um eine Beeinträchtigung des späteren Kondensators zu vermeiden.

[0019] Vorzugsweise liegt der Kohlenstoffgehalt des Sinterkörpers unterhalb von 200 ppm (parts per million), weiter bevorzugt unterhalb von 100 ppm, insbesondere unterhalb von 50 ppm und im Speziellen unterhalb von 40 ppm und oberhalb von 1 ppm, jeweils bezogen auf Massenteile.

[0020] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt das Verpressen des Pulvers bis zu einer Gründichte von $4,5 \text{ g/cm}^3$ bis 9 g/cm^3 , vorzugsweise von 5 g/cm^3 bis 8 g/cm^3 , weiter bevorzugt von $5,5 \text{ g/cm}^3$ bis $7,5 \text{ g/cm}^3$, insbesondere von $5,5 \text{ g/cm}^3$ bis $6,5 \text{ g/cm}^3$.

[0021] Ein wichtiger Bestandteil eines Kondensators sind die elektrischen Kontakte zu den Elektroden. Die Kontaktierung zu den Elektroden erfolgt auf der kathodischen Seite über einen Schichtaufbau aus Graphit und Leitsilber an den Ableiter in Form eines Bandes oder Drahtes, auf der anodischen Seite über einen Draht aus Tantal oder Niob, wobei dieser Draht üblicherweise vor dem Sintern in die Pressform eingelegt wird, und der aus dem Kondensator herausgeführt wird. Die Festigkeit, mit der der Draht in der Anodenstruktur, also im Sinterkörper versintert ist, d. h. die Anbindung des Drahtes an den Anodenkörper, ist eine wesentliche Eigenschaft für die weitere Verarbeitung des Sinterkörpers zum Kondensator. Daher ist eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugt, bei der das Verpressen des Pulvers um einen Draht, vorzugsweise um einen Draht aus Ventilmaterial, erfolgt.

[0022] In einer alternativen bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Anbindung des Drahtes durch Anschweißen an den Sinterkörper.

[0023] Vorzugsweise ist das Ventilmaterial des Drahtes ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Tantal und Niob. Ebenfalls bevorzugt umfasst das Ventilmaterialpulver, das um den Draht verpresst wird, Ventilmaterial ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Tantal und Niob. Weiterhin bevorzugt umfassen sowohl der Draht als auch das Pulver Ventilmaterial ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Tantal und Niob.

[0024] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht das Ventilmaterialpulver aus agglomerierten Primärteilchen mit einer minimalen Abmessung von $0,05$ bis $0,4 \mu\text{m}$. Vorzugsweise weisen die Primärteilchen eine spezifische Oberfläche in einem Bereich von $1,5$ bis $20 \text{ m}^2/\text{g}$ auf, wobei die spezifische Oberfläche gemäß ASTM D3663 bestimmt wurde. Weiterhin bevorzugt entspricht die Teilchengrößenverteilung des Ventilmaterialpulvers einem nach ASTM B822 bestimmten D10-Wert von 2 bis $80 \mu\text{m}$, bevorzugt 2 bis $30 \mu\text{m}$. Vorzugsweise weist das Ventilmaterialpulver einen D50-Wert zwischen 10 und $200 \mu\text{m}$, bevorzugt zwischen 15 und $175 \mu\text{m}$, auf. Ebenfalls bevorzugt weist das Ventilmaterialpulver einen D90-Wert im Bereich zwischen 30 und $400 \mu\text{m}$, bevorzugt zwischen 40 und $300 \mu\text{m}$, auf. Sowohl der D50-Wert als auch der D90-Wert können beispielsweise gemäß ASTM B822 bestimmt werden.

[0025] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens weist das Ventilmaterialpulver eine BET-Oberfläche von $1,5 \text{ m}^2/\text{g}$ bis $20 \text{ m}^2/\text{g}$, vorzugsweise $2,0 \text{ m}^2/\text{g}$ bis $15 \text{ m}^2/\text{g}$, insbesondere $3,0 \text{ m}^2/\text{g}$ bis $10 \text{ m}^2/\text{g}$, speziell $4,0 \text{ m}^2/\text{g}$ bis $8,0 \text{ m}^2/\text{g}$, auf. BET-Oberfläche im Sinne der vorliegenden Erfindung bezeichnet die nach dem Verfahren nach Brunauer, Emmet und Teller bestimmte spezifische Oberfläche (DIN ISO 9277).

[0026] Um eine möglichst große aktive Oberfläche zu erreichen, ist es von Vorteil, ein möglichst offenporiges Pulver zu verwenden. Das Verstopfen von Poren oder das Ausbilden geschlossener Poren, zum Beispiel durch

zu starkes Versintern, führt zum Verlust aktiver Kondensatoroberfläche. Dieser Verlust kann durch den Einsatz von Sinterschutzdotierungen mit Stickstoff und/oder Phosphor, früher auch Bor, Silizium, Schwefel oder Arsen, verhindert werden. Allerdings wirkt sich eine zu hohe Konzentration der Sinterschutzdotierung in einer teilweise stark reduzierten Sinteraktivität aus. Daher ist eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugt, in der das Ventilmetalpulver einen Phosphorgehalt von weniger als 20 ppm, vorzugsweise zwischen 0,1 und weniger als 20 ppm, aufweist, jeweils bezogen auf Massenteile.

[0027] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens weist das Ventilmetalpulver einen möglichst geringen Gehalt an für ihre Sinterschutzwirkung bekannten Substanzen auf. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist das Ventilmetalpulver frei von einem wirksamen Gehalt an Sinterschutzmitteln.

[0028] Vorzugsweise weist das Ventilmetalpulver einen Stickstoffgehalt auf, der unterhalb von 300 ppm, insbesondere unterhalb von 300 ppm und oberhalb von 0,1 ppm, liegt, jeweils bezogen auf Massenteile.

[0029] Weiterhin bevorzugt weist das Ventilmetalpulver einen Borgehalt auf, der unterhalb von 10 ppm, insbesondere unterhalb von 10 ppm und oberhalb von 0,01 ppm, liegt, jeweils bezogen auf Massenteile.

[0030] Ebenfalls bevorzugt weist das Ventilmetalpulver einen Schwefelgehalt auf, der unterhalb von 20 ppm, insbesondere unterhalb von 10 ppm und oberhalb von 0,1 ppm, liegt, jeweils bezogen auf Massenteile.

[0031] Weiterhin bevorzugt weist das Ventilmetalpulver einen Siliziumgehalt auf, der unterhalb von 20 ppm, insbesondere unterhalb von 20 ppm und oberhalb von 0,01 ppm, liegt, jeweils bezogen auf Massenteile.

[0032] Weiterhin bevorzugt weist das Ventilmetalpulver einen Arsengehalt auf, der unterhalb von 10 ppm, insbesondere unterhalb von 10 ppm und oberhalb von 0,01 ppm, liegt, jeweils bezogen auf Massenteile.

[0033] In einer bevorzugten Ausführungsform weist das Ventilmetalpulver einen Phosphorgehalt unterhalb von 20 ppm und oberhalb von 0,1 ppm, einen Stickstoffgehalt unterhalb von 300 ppm und oberhalb von 0,1 ppm, einen Borgehalt unterhalb von 10 ppm und oberhalb von 0,01 ppm, einen Schwefelgehalt unterhalb von 20 ppm und oberhalb von 0,1 ppm, einen Siliziumgehalt unterhalb von 20 ppm und oberhalb von 0,01 ppm und einen Arsengehalt unterhalb von 10 ppm und oberhalb von 0,01 ppm auf, jeweils bezogen auf Massenteile.

[0034] Ventilmetalle zeichnen sich dadurch aus, dass ihre Oxide den Strom in eine Richtung sperren, ihn aber in die andere Richtung durchlassen. Zu diesen Ventilmetallen gehören beispielsweise Tantal, Niob oder Aluminium. Ein Ventilmetal im Sinne der vorliegenden Erfindung kann auch eine Legierung sein. Ein weiteres Merkmal der Ventilmetalle ist, dass sie eine Passivschicht aus Sauerstoff aufweisen, die eine weitere Oxidation und damit ein Entzünden des Metalls verhindert. Dabei wird der Sauerstoffgehalt bezogen auf die spezifische Oberfläche des Pulvers angegeben, d. h. der Quotient aus Sauerstoffgehalt in ppm bezogen auf Massenteile und der nach BET gemessenen spezifischen Oberfläche.

[0035] Typische Vertreter der Ventilmetalle sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Al, Bi, Hf, Nb, Sb, Ta, W und Zr. Möglich sind auch Legierungen dieser Ventilmetalle untereinander. In einer weiteren Ausführungsform können Ventilmetalle im Sinne der vorliegenden Erfindung auch Legierungen der zuvor genannten Ventilmetalle sein, wobei diese mit weiteren Metallen vorzugsweise ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Be, Ge, Mg, Si, Sn, Ti und V.

[0036] Bevorzugt sind Legierungen von Ventilmetallen mit weiteren Metallen, die keine Ventilmetalle sind, bei denen der Anteil des Ventilmetalls mindestens 50 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 70 Gew.-% und insbesondere mindestens 90 Gew.-%, speziell mindestens 95 Gew.-% oder mindestens 98,5 Gew.-%, oder mindestens 99,5 Gew.-% der gesamten Legierung ausmacht.

[0037] Bevorzugte Ventilmetalle im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Tantal und Niob.

[0038] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens weist das Ventilmetalpulver einen Sauerstoffgehalt auf, der oberhalb von 3000 ppm·g/m², insbesondere oberhalb von 3500 ppm·g/m² und weiter bevorzugt zwischen 4100 ppm·g/m² und 8000 ppm·g/m², liegt, jeweils bezogen auf Massenteile. Dabei wurde der Sauerstoffgehalt über Carrier Gas Reactive Fusion mit dem Gerät Nitrogen/Oxygen Determinator Model TCH 600 der Firma Leco Instrumente GmbH bestimmt.

[0039] Weiterhin bevorzugt ist eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, bei dem das Ventilmetalpulver einen mittleren Partikeldurchmesser D50 von 15 bis 175 µm, vorzugsweise 20 bis 100 µm, aufweist, wobei die mittleren Partikeldurchmesser gemäß ASTM B822 bestimmt wurden.

[0040] Es wurde überraschend gefunden, dass durch den Einsatz von Ventilmetalpulver mit einem erhöhten Sauerstoffgehalt sowie einer geringen und definierten Menge von Sinterinhibitoren sowohl die Anbindung des Drahtes an den Sinterkörper als auch die Sinterfähigkeit signifikant erhöht werden.

[0041] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Ventilmetalpulver, das folgende Komponenten umfasst:

- i) Sauerstoff in einer Menge von mehr als 4100 ppm·g/m², vorzugsweise zwischen 4100 ppm·g/m² und 8000 ppm·g/m²,
- ii) gegebenenfalls Stickstoff in einer Menge unterhalb von 300 ppm, vorzugsweise zwischen 0,1 ppm und 300 ppm,
- iii) gegebenenfalls Bor in einer Menge unterhalb von 10 ppm, vorzugsweise zwischen 0,01 ppm und 10 ppm,
- iv) gegebenenfalls Schwefel in einer Menge unterhalb von 20 ppm, vorzugsweise zwischen 0,1 ppm und 10 ppm,
- v) gegebenenfalls Silizium in einer Menge unterhalb von 20 ppm, vorzugsweise zwischen 0,01 ppm und 20 ppm und
- vi) gegebenenfalls Arsen in einer Menge unterhalb von 10 ppm, vorzugsweise zwischen 0,01 ppm und 10 ppm,
- vii) gegebenenfalls Phosphor in einer Menge unterhalb von 20 ppm, vorzugsweise zwischen 0,1 ppm und 20 ppm, wobei sich die ppm-Werte jeweils auf Massenteile beziehen.

[0042] Ein besonders bevorzugtes Ventilmetalpulver der vorliegenden Erfindung umfasst die folgenden Komponenten:

- i) Sauerstoff in einer Menge von mehr als 4100 ppm·g/m², vorzugsweise zwischen 4100 ppm·g/m² und 8000 ppm·g/m²,
- ii) Stickstoff in einer Menge unterhalb von 300 ppm, vorzugsweise zwischen 0,1 ppm und 300 ppm,
- iii) Bor in einer Menge unterhalb von 10 ppm, vorzugsweise zwischen 0,01 ppm und 10 ppm,
- iv) Schwefel in einer Menge unterhalb von 20 ppm, vorzugsweise zwischen 0,1 ppm und 10 ppm,
- v) Silizium in einer Menge unterhalb von 20 ppm, vorzugsweise zwischen 0,01 ppm und 20 ppm und
- vi) Arsen in einer Menge unterhalb von 10 ppm, vorzugsweise zwischen 0,01 ppm und 10 ppm,
- vii) Phosphor in einer Menge unterhalb von 20 ppm, vorzugsweise zwischen 0,1 ppm und 20 ppm, wobei sich die ppm-Werte jeweils auf Massenteile beziehen.

[0043] Der Sauerstoffgehalt der erfindungsgemäßen Ventilmetalpulver liegt über dem Sauerstoffgehalt von Ventilmetalpulvern des Standes der Technik also oberhalb des üblichen, das heißt natürlichen Sauerstoffgehalts, der durch den Kontakt des Metalls mit Umgebungsluft zu der Ausbildung einer Oxidschicht auf der Metalloberfläche führt. Der erhöhte Sauerstoffgehalt des erfindungsgemäßen Ventilmetalpulvers lässt sich beispielsweise durch Behandlung des Metallpulvers mit Sauerstoff spezifisch einstellen.

[0044] Es wurde überraschend gefunden, dass ein Pulver der beschriebenen Zusammensetzung verbesserte Sinterfähigkeiten und damit eine verbesserte Drahtanbindung an den Sinterkörper aufweist. Durch den gegenüber dem Stand der Technik erhöhten Sauerstoffgehalt im Ventilmetalpulver werden während des Sintervorgangs höhere Temperaturen im Inneren des Presslings erzeugt, wodurch eine bessere Anbindung des Drahtes an den Sinterkörper erreicht wird.

[0045] In einer bevorzugten Ausführungsform weist das Ventilmetalpulver eine BET-Oberfläche von 1,5 m²/g bis 20 m²/g, vorzugsweise 2,0 m²/g bis 15 m²/g, insbesondere 3,0 m²/g bis 10 m²/g, speziell 4 m²/g bis 8 m²/g, auf.

[0046] Weiter bevorzugt ist ein Ventilmetalpulver, welches aus agglomerierten Primärteilchen mit einer Abmessung von 0,05 bis 0,4 µm besteht. Vorzugsweise weisen die Primärteilchen eine spezifische Oberfläche in einem Bereich von 1,5 bis 20 m²/g auf, wobei die spezifische Oberfläche gemäß DIN ISO 9277 bestimmt wurde. Weiterhin bevorzugt entspricht die Teilchengrößenverteilung des Ventilmetalpulvers einem nach ASTM B822 bestimmten D10-Wert von 2 bis 80 µm, bevorzugt 2 bis 30 µm. Vorzugsweise weist das Ventilmetalpulver einen D50-Wert zwischen 10 und 200 µm, bevorzugt zwischen 15 und 175 µm, auf. Ebenfalls bevorzugt weist das Ventilmetalpulver einen D90-Wert im Bereich zwischen 30 und 400 µm, bevorzugt zwischen 40 und 300

µm, auf. Sowohl der D50-Wert als auch der D90-Wert können beispielsweise gemäß ASTM B822 bestimmt werden.

[0047] Das erfindungsgemäße Ventilmetalpulver ist vorzugsweise ausgewählt aus Niob und/oder Tantal.

[0048] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden die erfindungsgemäßen Ventilmetalpulver in Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt, dass heißt verpresst.

[0049] Bevorzugte Ventilmetalpulver sind hoch rein, insbesondere bezüglich der Gehalte an Verunreinigungen, die den Reststrom negativ beeinflussen können. Die Summe der Gehalte an Natrium und Kalium liegt vorzugsweise unterhalb von 5 ppm, besonders bevorzugt unterhalb von 2 ppm. Die Summe der Gehalte an Eisen, Chrom und Nickel liegt vorzugsweise unterhalb von 25 ppm, besonders bevorzugt unterhalb von 15 ppm. Die ppm-Angaben beziehen sich jeweils auf Massenanteile.

[0050] Ein erhöhter Sauerstoffgehalt in Kondensatoren führt zu schlechteren elektrischen Eigenschaften. So ist es möglich, dass auf Grund eines erhöhten Sauerstoffgehalts das ursprünglich amorphe Oxid des Ventilmetalls in eine kristalline Form übergeht, welches allerdings eine geringe elektrische Leitfähigkeit aufweist. Auf diese Weise nimmt die isolierende Wirkung des Dielektrikums ab und der Kondensator weist einen so genannten Reststrom in zunehmendem Maße auf. Neben dem natürlichen Sauerstoffgehalt, der durch die Passivierung des Metalls gegeben ist, kommt es während des Sinterns des Presslings unter nicht-reduzierenden Bedingungen zu einem weiteren Einbau von Sauerstoff. Es ist daher wichtig, den Sauerstoffgehalt im Pressling während des Sinterns zu reduzieren. Dies ist von besonderer Bedeutung zumal der Pressling während des Sinterns schrumpft, wodurch sich seine Oberfläche verringert, was wiederum zu einem Überschuss an Sauerstoff im porösen Metallverbund führt. Durch die erhöhten Temperaturen während des Sinterns kann deutlich mehr Sauerstoff in das Metallgitter bis zur Sättigungsgrenze eingebaut werden, als das bei Raumtemperatur der Fall wäre. Dieser Einbau führt zu einer Aufweitung des Metallgitters. Sobald ein kritischer Wert überschritten ist, kommt es zum Ausfall von kristallinem Ventilmetalloxid, was die beschriebenen negativen Auswirkungen, wie beispielsweise erhöhte Restströme, nach sich zieht. Daher ist eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugt, bei dem das Sintern des Presslings mit einer gleichzeitigen Deoxidation verbunden ist.

[0051] Deoxidation im Sinne der vorliegenden Erfindung ist die Entfernung von überschüssigem Sauerstoff aus bereits reduzierten Metallen, z. B. aus dem Metallgitter.

[0052] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt das Sintern des Presslings in einer reduzierenden Atmosphäre. Nach dem Stand der Technik bekannte Verfahren sind das Vermischen des Pulvers mit einem Reduktionsmittel oder das gleichzeitige Erhitzen des Reduktionsmittels zusammen mit den Sinterkörpern. Diese Methoden haben allerdings den Nachteil, dass die so durchgeführte Deoxidation zu einer verschlechterten Drahtanbindung führt, was soweit gehen kann, dass dieser während der weiteren Prozessabläufe aus dem Sinterkörper herausgelöst wird und die Erzeugung einer anodischen Oxidschicht auf dem Sinterkörper oder danach eine Messung der elektrischen Eigenschaften der so erhaltenen Anode nicht mehr möglich ist. Daher ist ein Verfahren bevorzugt, bei dem der Sauerstoffgehalt gesenkt wird, während gleichzeitig eine ausreichend feste Verbindung des Drahtes mit dem Sinterkörper gegeben ist.

[0053] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt das Reduktionsmittel in fester oder flüssiger Form räumlich getrennt von den Ventilmetallen vor. Es wird eine Ausführungsform bevorzugt, bei der das Reduktionsmittel verdampft wird. Sobald die gewünschte Temperatur erreicht ist, wird der Pressling, der sich vorzugsweise in einem Korb aus löchrigem Niob- oder Tantalblech befindetet, in den Dampf getaucht und der Sauerstoff im Pressling kann mit dem Reduktionsmittel reagieren. Durch den bevorzugten Tauchprozess des erfindungsgemäßen Verfahrens können höhere Temperaturen im Inneren des Presslings erreicht werden, was zu einem größeren Schwund des Presslings und damit zu einer höheren Verdichtung führt. Es wurde überraschend gefunden, dass dieser Effekt insbesondere bei Einsatz der erfindungsgemäßen Ventilmetalpulver mit einem Sauerstoffgehalt oberhalb von 4100 ppm·g/m² auftritt. Der letztendliche Schwund des Presslings kann dabei durch die Temperatur sowie die Dauer der Deoxidation bestimmt werden.

[0054] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Magnesium auf ein Tablett gelegt. Darüber wird ein löchriges Blech aus Tantal oder Niob gehängt, auf dem sich die Presslinge befinden. Dabei kann der Abstand zwischen dem Tablett mit dem Magnesium und dem löchrigen Niob-Blech beispielsweise zwischen 4 und 8 cm betragen. Das Tablett, auf dem sich das Magnesium befindet, wird erhitzt. Der Sauerstoff in den Presslingen reagiert, sobald er mit dem Magnesiumdampf in Kontakt kommt.

[0055] Auch hier wurde überraschend gefunden, dass der Einsatz des erfindungsgemäßen Ventilmetalpulvers mit einem Sauerstoffgehalt oberhalb von 4100 ppm·g/m² die Anbindung des Drahtes an den Sinterkörper positiv unterstützt.

[0056] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Deoxidation des Presslings unter einem inertem Trägergas, vorzugsweise Argon, wobei die Reduktion bei einem Dampfpartialdruck des reduzierenden Metalls von 5 bis 110 hPa, bevorzugt weniger als 80 hPa, insbesondere zwischen 8 und 50 hPa, und einem Inertgasdruck von 50 bis 800 hPa, bevorzugt weniger als 600 hPa, insbesondere zwischen 100 und 500 hPa, durchgeführt wird.

[0057] Weiterhin bevorzugt ist eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, bei dem die Verringerung des Sauerstoffgehalts des Ventilmetalls innerhalb des Sinterkörpers bei Drücken unterhalb des Atmosphärendrucks erfolgt, vorzugsweise bei einem Gasdruck von 50 bis 800 hPa, bevorzugt unterhalb von 600 hPa, insbesondere zwischen 100 und 500 hPa.

[0058] Bevorzugt ist eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens bei dem das Erhitzen, das zum Sintern und zur Verringerung des Sauerstoffgehalts führt, bei Temperaturen im Bereich von 800 °C bis 1400 °C, vorzugsweise von 900 °C bis 1200 °C, insbesondere von 900 °C bis 1100 °C, erfolgt. Vorzugsweise ist der Temperaturbereich so gewählt, dass der Sauerstoffgehalt des Sinterkörpers auf das gewünschte Maß absinkt. Sauerstoff ist allgemein dafür bekannt, dass er das Sintern eines Presslings inhibiert. Durch das Absenken des Sauerstoffgehalts kommt es zu einem effektiveren Sintern der Pulverteilchen untereinander sowie der Pulverteilchen und des eingebetteten Drahtes bei niedrigeren Temperaturen als allgemein üblich.

[0059] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist das Reduktionsmittel ausgewählt aus Lithium und Erdalkalimetallen, vorzugsweise Magnesium oder Calcium und speziell Magnesium.

[0060] Das während der Deoxidation entstehende Oxidationsprodukt des Reduktionsmittels wird, sofern es nicht schon während des Sinterns verdampft ist, mit Hilfe von verdünnter Mineralsäure aus dem Sinterkörper ausgewaschen. Um eine zusätzliche mechanische Belastung der Sinterkörper zu vermeiden, werden diese bevorzugt auf ein löchriges Niob- oder Edelstahlblech gelegt, das zusammen mit der Waschflüssigkeit in das Waschgefäß eingebracht wird. Die Lösung wird gerührt, wobei die Rührgeschwindigkeit vorzugsweise so angepasst wird, dass die Sinterkörper während des Waschvorgangs nicht in Bewegung geraten. Vorzugsweise ist das Oxidationsprodukt des Reduktionsmittels Magnesiumoxid in der Zusammensetzung MgO. Mineralsäuren im Sinne der Erfindung sind Säuren, die keinen Kohlenstoff enthalten, wie beispielsweise Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Phosphorsäure.

[0061] Durch die Deoxidation und den anschließenden Waschvorgang verringert sich die Festigkeit, mit der der eingebettete Draht im Sinterkörper versintert ist (wire pull strength). Die Anbindung des Drahtes an den Sinterkörper kann dabei soweit abnehmen, dass der Draht während der Weiterverarbeitung des Sinterkörpers aus diesem herausgezogen wird oder abbricht. Allerdings wurde überraschend gefunden, dass durch den Einsatz des erfindungsgemäßen Ventilmetalpulvers mit einem Sauerstoffgehalt oberhalb von 4100 ppm·g/m² die Anbindung des Drahtes an den Sinterkörper weiter gesteigert werden kann. In anderen Fällen ist die Anbindung so gering, dass keine elektrischen Messungen mehr durchgeführt werden können und der Sinterkörper für einen Einsatz als Kondensator unbrauchbar wird. Wie dem Fachmann bekannt ist, wird dem Problem gemäß dem Stand der Technik durch ein erneutes Sintern des deoxidierten und gewaschenen Sinterkörpers entgegengewirkt. Dadurch lässt sich zwar die Drahtanbindung an den Anodenkörper erhöhen, gleichzeitig steigt aber der Sauerstoffgehalt im Sinterkörper wieder an.

[0062] Bevorzugt ist eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, bei dem der Sauerstoffgehalt des deoxidierten Sinterkörpers im Bereich zwischen 2400 und 3600 ppm·g/m² liegt, wobei sich die ppm-Angaben jeweils auf Massenteile beziehen. Dabei wurde der Sauerstoffgehalt über Carrier Gas Reactive Fusion mit dem Gerät Nitrogen/Oxygen Determinator Model TCH 600 der Firma Leco Instrumente GmbH bestimmt.

[0063] Untersuchungen haben gezeigt, dass der Wasserstoffgehalt von deoxidierten und gewaschenen Sinterkörpern gegenüber nur gesinterten Sinterkörpern deutlich erhöht ist. Durch den erhöhten Wasserstoffgehalt nimmt nicht nur die Brüchigkeit des eingebetteten Drahtes zu, auch der gesamte Sinterkörper verliert an Festigkeit. Daher wird in einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens der deoxidierte und gewaschene Sinterkörper nochmals erhitzt. Dabei sind die Bedingungen vorzugsweise so zu wählen, dass der Wasserstoff verdampft. Es wurde überraschend gefunden, dass Sinterkörper, die diesem

zusätzlichen Entgasungsschritt unterzogen wurden, eine verbesserte Anbindung des eingebetteten Drahtes aufwiesen.

[0064] Die Anbindung des Drahtes an den Sinterkörper, also die „Drahtzugfestigkeit“ wurde wie folgt bestimmt: Der Anodendraht wurde durch eine Öffnung von 0,25 mm Durchmesser eines Haltebleches gesteckt und das freie Ende in die Halteklemme eines Kraftmessers (Chatillon, Modell: DFGS-50 mit Antrieb LTCM-6) eingespannt, das bis zur Herauslösung des Drahtes aus der Anodenstruktur, sprich dem Sinterkörper, belastet wurde.

[0065] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine Nitridierung bei Temperaturen unterhalb von 500 °C, vorzugsweise zwischen 200 °C und 400 °C, an den Sinterungsschritt angeschlossen. Dabei wird dem Sinterkörper beispielsweise während des Abkühlens Stickstoff zugeführt. Da die Oberfläche des Sinterkörpers nur wenig Sauerstoff enthält, kann der Stickstoff einen Teil der Oberfläche des Sinterkörpers belegen. Auf diese Weise wird die Sauerstoffbelegung der Oberfläche verringert. Bevorzugt ist die Konzentration an Stickstoff im Sinterkörper so gewählt, dass ein minimaler Reststrom und eine maximale Zuverlässigkeit des Kondensators gewährleistet sind.

[0066] In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt im Anschluss an die Sinterung des Presslings eine Passivierung des Sinterkörpers durch Oxidation der Sinterkörperoberfläche. Dazu verbleibt der Sinterkörper, nachdem er auf eine Temperatur unterhalb von 100 °C abgekühlt ist, im Reaktor. Die Passivierung der Sinterkörperoberfläche erfolgt dann bevorzugt durch das kontrollierte und allmähliche Einleiten von Sauerstoff in den Reaktor. Vorzugsweise erfolgt die Passivierung nach dem Sintern und nach einer Nitridierung des Sinterkörpers.

[0067] Bevorzugt wird anschließend das gebildete Oxid des Reduktionsmittels mit Hilfe verdünnter Mineralsäuren ausgewaschen.

[0068] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Sinterkörper, der durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlich ist.

[0069] In einer bevorzugten Ausführungsform weist der durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältliche Sinterkörper eine BET-Oberfläche von 1,5 m²/g bis 10 m²/g, vorzugsweise von 2 m²/g bis 8 m²/g und insbesondere von 3 m²/g bis 6 m²/g, auf. Dabei wurde die BET-Oberfläche gemäß DIN ISO 9277 bestimmt.

[0070] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist der erfindungsgemäße Sinterkörper einen Draht auf, welcher bevorzugt aus einem Ventilmaterial besteht oder ein solches umfasst, der mit dem Sinterkörper verbunden ist, insbesondere mit diesem verpresst ist. Vorzugsweise ist das Ventilmaterial ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Tantal und Niob.

[0071] In einer alternativ bevorzugten Ausführungsform weist der erfindungsgemäße Sinterkörper einen Draht, vorzugsweise bestehend aus Ventilmaterial, auf, der an den Sinterkörper angeschweißt ist. Vorzugsweise ist das Ventilmaterial ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Tantal und Niob.

[0072] Weiterhin bevorzugt ist eine Ausführungsform bei dem der durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältliche Sinterkörper einen Sauerstoffgehalt von 2000 ppm·g/m² bis 4000 ppm·g/m², vorzugsweise von 2500 ppm·g/m² bis 3500 ppm·g/m², insbesondere von 2700 ppm·g/m² bis 3500 ppm·g/m², aufweist. Dabei beziehen sich die ppm-Angaben jeweils auf Massenteile. Der Sauerstoffgehalt wurde über Carrier Gas Reactive Fusion mit dem Gerät Nitrogen/Oxygen Determinator Model TCH 600 der Firma Leco Instrumente GmbH bestimmt.

[0073] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält der Sinterkörper Sinterinhibitoren, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

- i) Stickstoff in einer Menge unterhalb von 300 ppm, vorzugsweise zwischen 0,1 ppm und 300 ppm,
- ii) Bor in einer Menge unterhalb von 10 ppm, vorzugsweise zwischen 0,01 ppm und 10 ppm,
- iii) Schwefel in einer Menge unterhalb von 20 ppm, vorzugsweise zwischen 0,1 ppm und 10 ppm,
- iv) Silizium in einer Menge unterhalb von 20 ppm, vorzugsweise zwischen 0,01 ppm und 20 ppm,
- v) Arsen in einer Menge unterhalb von 10 ppm, vorzugsweise zwischen 0,01 ppm und 10 ppm und
- vi) Phosphor in einer Menge unterhalb von 20 ppm, vorzugsweise zwischen 0,1 ppm und 20 ppm, wobei sich die ppm-Werte jeweils auf Massenteile beziehen.

[0074] Die erfindungsgemäßen Sinterkörper eignen sich insbesondere für elektronische Bauteile, insbesondere für solche im Mobilfunkbereich.

[0075] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung des erfindungsgemäßen Sinterkörper für elektronische Bauteile, insbesondere Kondensatoren.

[0076] Das erfindungsgemäße Verfahren soll anhand der folgenden Beispiele verdeutlicht werden, wobei die Beispiele nicht als Einschränkung des Erfindungsgedanken zu verstehen sind.

Allgemeine Beschreibung:

[0077] Das Tantalpulver wurde mit Stearinsäure als Presshilfsmittel und einem Draht aus Tantal zu einem Pressling mit eingebettetem Draht mit einer Pressdichte von 6.0 g/cm^3 verpresst. Die Stearinsäure wurde mittels alkalischer Hydrolyse (NaOH) und anschließendem Waschen des Presslings mit Wasser entfernt. Anschließend wurde mit verdünnter Säure nachgewaschen. Auf diese Weise wurde erreicht, dass der Pressling einen Kohlenstoffgehalt unterhalb von 50 ppm und einen Natriumgehalt unterhalb von 20 ppm aufwies. In einer Reaktionskammer wurde Magnesium erhitzt. Sobald die gewünschte Temperatur erreicht war, wurde der Pressling, der sich in einem Korb aus löchrigem Niob-Blech befand, in den Magnesiumdampf eingebracht. Die genaue Temperatur und die Dauer der einzelnen Versuche können Tabelle 2 entnommen werden. Der auf diese Weise deoxidierte und gesinterte Pressling wurde nach den dem Fachmann bekannten Standardverfahren passiviert. Das während der Deoxidation entstandene MgO wurde mit Hilfe von verdünnter Schwefelsäure aus dem Sinterkörper ausgewaschen. Dazu wurde der Sinterkörper auf ein löchriges Niob-Blech gelegt, das in ein Waschgefäß, das die verdünnte Schwefelsäure enthielt, eingebracht wurde. Die Mischung wurde vorsichtig gerührt, so dass die Sinterkörper nicht in Bewegung gerieten.

[0078] Die genaue Zusammensetzung der verwendeten Tantal-Pulver ist in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1 (für die Beispiele 1 bis 6 genutzte Pulver):

	BET m ² /g	O/BET ¹ ppm/ (m ² /g)*	Mg ppm	O ppm	H ppm	N ppm	C ppm	P ppm
Vergleichspulver ² (Vergleichs bei- spiele 1–4)	5,46	2418	40	13200	288	1445	14	89
Pulver 1 (Beispiele 1–4)	7,52	2992	78	22500	-	< 300	11	5
Pulver 2 (Beispiele 5 + 6)	5,92	4155	-	24600	-	-	-	7

¹ Sauerstoffgehalt bezogen auf die spezifische Oberfläche

² hergestellt gemäß der Lehre der WO 2006/039999 A1

* Die angegebenen ppm-Werte beziehen sich jeweils auf Massenteile.

[0079] Die in den Beispielen 1 bis 4 verwendeten Tantalpulver wiesen einen Sauerstoffgehalt von 2992 ppm·g/m², das in den Beispielen 5 und 6 verwendete Pulver einen Sauerstoffgehalt von 4155 ppm·g/m² auf.

[0080] In Tabelle 2 werden die Sinterbedingungen für die Herstellung der Sinterkörper wiedergegeben. Die erfindungsgemäßen Beispiele 1 bis 6 wurden gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren wie zuvor beschrieben hergestellt.

[0081] Die Sinterkörper gemäß den Vergleichsbeispielen 1–4 wurden unter den angegebenen Bedingungen nach Standardverfahren gesintert.

Tabelle 2

Beispiel	Temperatur /°C	Zeit /Minuten
Vergleichsbeispiel 1*	950	15
Vergleichsbeispiel 2*	1050	15
Vergleichsbeispiel 3*	1160	10

Vergleichsbeispiel 4*	1120	15
Beispiel 1	950	15
Beispiel 2	1000	15
Beispiel 3	1050	15
Beispiel 4	1050	30
Beispiel 5	950	15
Beispiel 6	1000	15

* Das Sintern erfolgte unter Vakuum.

[0082] Die auf diese Weise erhaltenen Sinterkörper zeigten die in Tabelle 3 zusammengefassten Zusammensetzungen.

Tabelle 3:

	Mg ppm	O ppm	H Ppm	N ppm	C ppm	P ppm
Vergleichsbeispiel 1	-	-	-	-	-	
Vergleichsbeispiel 2	-	-	-	-	-	
Vergleichsbeispiel 3	27	21100	-	1352	20	64
Vergleichsbeispiel 4	-	-	-	-	-	
Beispiel 1	24	10600	307	204	34	-
Beispiel 2	22	7731	209	216	20	-
Beispiel 3	21	5711	132	> 300	44	-
Beispiel 4	18	5162	75	189	28	-
Beispiel 5	22	10500	301	201	36	-
Beispiel 6	17	7620	202	207	17	-

[0083] Weiterhin wiesen die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Sinterkörper die in Tabelle 4 zusammengefassten Eigenschaften auf:

Tabelle 4:

	BET m ² /g	O/BET ¹ ppm/(m ² /g) *	PD ² g/cm ³	SD ³ g/cm ³	Schwund	WPS ⁴ N
Vergleichsbeispiel 1	-	-	6,2	6,05	-3%	3
Vergleichsbeispiel 2	-	-	6,14	6,08	-1%	3
Vergleichsbeispiel 3	2,81	7509	6,0	6,49	8%	11,3
Vergleichsbeispiel 4	-	-	6,14	6,25	2%	5,3
Beispiel 1	3,34	3174	6,0	5,89	-3%	2,7
Beispiel 2	2,45	3156	6,1	6,09	0%	4,1
Beispiel 3	1,84	3104	6,1	6,4	5%	7,4
Beispiel 4	1,57	3288	6,1	6,4	5%	9,5
Beispiel 5	3,37	3116	6,05	5,99	-1%	4,6
Beispiel 6	2,46	3098	6,05	6,34	5%	11

¹ Sauerstoffgehalt bezogen auf die spezifische Oberfläche

² PD: Pressdichte

³ SD: Sinterdichte

⁴ WPS: wire pull strength (Ausreißfestigkeit des in den Anodenkörper eingebetteten Drahtes)

* Die angegebene ppm-Werte beziehen sich jeweils auf Massenteile.

[0084] Die Anbindung des Drahtes an den Sinterkörper, also die „Drahtzugfestigkeit“ WPS) wurde wie folgt bestimmt: Der Anodendraht wurde durch eine Öffnung von 0,25 mm Durchmesser eines Halbleches gesteckt und das freie Ende in die Halteklemme eines Kraftmessers (Chatillon, Modell: DFGS-50 mit Antrieb LTCM-6) eingespannt, das bis zur Herauslösung des Drahtes aus der Anodenstruktur, sprich dem Sinterkörper, belastet wurde.

[0085] Die Sinterkörper wurden in 0,1%ige Phosphorsäure eingetaucht und bei einer auf 150 mA/g begrenzten Stromstärke bis zu einer Formierspannung von 10 V formiert. Nach Abfallen der Stromstärke wurde die Spannung für drei Stunden aufrecht erhalten.

[0086] Für die Kapazitätsmessungen wurde eine Kathode aus 18%iger Schwefelsäure eingesetzt. Es wurde mit Wechselspannungen bei 20 Hz und 120 Hz bei gleichzeitigem Anlegen einer BIAS-Spannung von 1,5 V gemessen.

[0087] Für die so erhaltenen Sinterkörper ergaben sich die in Tabelle 5 zusammengefassten Eigenschaften.

Tabelle 5:

	1.5 V Bias				µA/g	gemessen
	20 Hz		120 Hz			
	µFV/cm ³	µFV/g	µFV/cm ³	µFV/g		
Vergleichs- beispiel 1	-	-	-	-	-	0/10
Vergleichs- beispiel 2	1352600	226946	1302400	218523	43,9	2/10
Vergleichs- beispiel 3	1132572	173351	1093891	167430	62,6	10/10
Vergleichs- beispiel 4	1124152	179861	1082188	173147	62,6	9/10
Beispiel 1	842960	145944	824460	143264	27,6	9/10
Beispiel 2	623600	97709	614800	96329	23	10/10
Beispiel 3	578175	90126	570238	88882	24	10/10
Beispiel 5	850741	143556	827778	139688	33,5	10/10

[0088] Wie den aufgeführten Daten zu entnehmen ist, ist der Sauerstoffgehalt in den hergestellten Sinterkörpern deutlich niedriger als in nach den derzeitigen Standardverfahren erhältlichen Sinterkörpern. Sinterkörper, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurden, zeigen außerdem nicht den üblichen Nachteil

einer verminderten Ausreißfestigkeit des in den Anodenkörper eingebetteten Drahtes. Außerdem weisen die Sinterkörper einen niedrigeren Reststrom auf.

[0089] Wie den Werten der Tabelle 4 zu entnehmen ist, weisen die Sinterkörper, zu deren Herstellung ein Tantalpulver mit einem höheren Sauerstoffgehalt ($4155 \text{ ppm}\cdot\text{g}/\text{m}^2$) verwendet wurde, eine verbesserte Drahtanbindung auf, als Sinterkörper, bei deren Herstellung ein Tantalpulver mit einem im Stand der Technik üblichen Sauerstoffgehalt ($2992 \text{ ppm}\cdot\text{g}/\text{m}^2$) eingesetzt wurde. Wie dem Fachmann bekannt ist, wird die Drahtanbindung stark von den Sinterbedingungen beeinflusst. Daher können nur Sinterkörper miteinander verglichen werden, die unter den gleichen Bedingungen versintert wurden. Somit zeigen der Vergleich von Beispiel 1 mit Beispiel 5 sowie der Vergleich von Beispiel 2 mit Beispiel 6 die erfindungsgemäß erzielte verbesserte Drahtanbindung.

[0090] Weiterhin wurde gefunden, dass die Vergleichsbeispiele einen wesentlich höheren Reststrom aufweisen als die vergleichbaren erfindungsgemäßen Sinterkörper. Es zeigt sich zudem, dass der bei niedrigen Temperaturen hergestellte Sinterkörper gemäß Vergleichsbeispiel 1 keine genügende Anbindung aufwies, um Messungen der elektrischen Eigenschaften durchzuführen. Auch für Vergleichssinterkörper 2 zeigten sich lediglich 2 von 10 Sinterkörpern als geeignet für die Messung.

[0091] Fig. 1 zeigt eine Aufnahme mittels Sekundärelektronenmikroskopie des in dem oben aufgeführten Beispiel 5 dargestellten Sinterkörpers.

[0092] Fig. 2 zeigt eine Aufnahme mittels Sekundärelektronenmikroskopie des als Vergleichsbeispiels 3 in Tabelle 4 verwendeten Sinterkörpers.

[0093] Die in den Fig. 1 und Fig. 2 abgebildeten mikroskopischen Aufnahmen zeigen über den Elementenkontrast in „schwarz“ die Poren des Sinterkörpers, in „grau“ die Tantaloxidabscheidungen und in „weiß“ das Tantal.

[0094] Wie in Fig. 2 zu erkennen, ist der Anteil an „grauen“ Bereichen hoch, was auf einen deutlichen Anteil an Tantaloxid hinweist. Im Gegensatz dazu fehlen diese „Graubereiche“ in der Aufnahme gemäß Fig. 1 vollständig, wodurch sich zeigt, dass die erfindungsgemäßen Sinterkörper einen wesentlich geringeren Anteil an Tantaloxid aufweisen.

ZITATE ENHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- WO 02/45109 A1 [0005]
- US 4722756 [0006]
- DE 3309891 C2 [0007]
- WO 2009/140274 A2 [0008]
- DE 3130392 A1 [0009]
- WO 2006/039999 A1 [0078]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Y. Freeman et al, J. Electrochem. Soc. 2010, Vol. 157, Nr. 7, G161 [0004]
- J. D. Sloppy, Pennsylvania State University, Dissertation 2009, S. 180 [0004]
- Q. Lu, S. Mato, P. Skeldon, G. E. Thompson, D. Masheder, Thin Solids Films 2003, 429 (1–2), 238 [0004]
- G. Battistig, G. Amsel, E. D'artemare, Nuclear Instruments & Methods in Physics Research B, 1991, 61, 369–376 [0004]
- L. Young, Trans. Faraday Soc. 1954, 50, 153–159 [0004]
- V. Macagno, J. W. Schultze, J. Electroanal. Chem. 1984, 180, 157–170 [0004]
- O. Kerrec in Transfert Electronique pour les systems de type M. O. E. modification des electrodes par constitution de structures de type M. O. M, Chimie 1992, Paris [0004]
- ASTM D3663 [0024]
- ASTM B822 [0024]
- ASTM B822 [0024]
- DIN ISO 9277 [0025]
- ASTM B822 [0039]
- DIN ISO 9277 [0046]
- ASTM B822 [0046]
- ASTM B822 [0046]
- DIN ISO 9277 [0069]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Sinterkörpers umfassend die folgenden Schritte:
 - a) Pressen eines Pulvers, vorzugsweise eines Ventilmetallpulvers gemäß Anspruch 22 oder 23, das Pulver umfassend oder bestehend aus Ventilmetallen,
 - b) Bereitstellen des in Schritt a) erhaltenen Presslings mit einem Reduktionsmittel derart, dass der Pressling nicht im direkten Kontakt mit festem oder flüssigem Reduktionsmittel steht oder gelangt,
 - c) Erhitzen derart, dass das Pulver zu einem Sinterkörper versintert und gleichzeitig der Sauerstoffgehalt des Ventilmetalls innerhalb des Sinterkörpers verringert wird; und
 - d) Entfernen des oxidierten Reduktionsmittels mit Hilfe von Mineralsäuren.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Erhitzen in Schritt c) bei Temperaturen im Bereich von 800 °C bis 1400 °C, vorzugsweise 900 °C bis 1200 °C, insbesondere zwischen 900 °C und 1100 °C erfolgt.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Reduktionsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Lithium und Erdalkalimetallen, vorzugsweise Magnesium oder Calcium und speziell Magnesium.
4. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Ventilmetallpulver eine BET-Oberfläche von 1,5 m²/g bis 20 m²/g, vorzugsweise 2,0 m²/g bis 15 m²/g, insbesondere 3,0 m²/g bis 10 m²/g, speziell 4 bis 8 m²/g, aufweist.
5. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Sauerstoffgehalt des Sinterkörpers 2400 bis 3600 ppm·g/m² aufweist.
6. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Verpressen des Pulvers um einen Draht, vorzugsweise um einen Draht aus Ventilmetallen erfolgt.
7. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Reduktionsmittel in fester oder flüssiger Form räumlich getrennt von den Ventilmetallen vorliegt.
8. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Verpressen des Pulvers bis zu einer Gründichte von 4,5 g/cm³ bis 9 g/cm³, vorzugsweise 5 g/cm³ bis 8 g/cm³, weiter bevorzugt 5,5 g/cm³ bis 7,5 g/cm³, insbesondere 5,5 g/cm³ bis 6,5 g/cm³ erfolgt.
9. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Pulver Presshilfsmittel enthält, wobei, wenn das Pulver ein Presshilfsmittel enthält, zwischen Schritt a) und Schritt b) ein Entbinderungsschritt bevorzugt ist.
10. Verfahren gemäß Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Presshilfsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polyacrylsäure, Polyethylenglykol, Kampfer, Polyethylencarbonat und Stearinsäure.
11. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Ventilmetallpulver einen Phosphorgehalt < 20 ppm, vorzugsweise zwischen 0,1 ppm und weniger als 20 ppm aufweist.
12. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Ventilmetallpulver einen Sauerstoffgehalt oberhalb von 3000 ppm·g/m², insbesondere oberhalb von 3500 ppm·g/m² und weiter bevorzugt zwischen 4100 und 8000 ppm·g/m² aufweist.
13. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass sich an den Sinterungsschritt c) eine Nitridierung bei Temperaturen unterhalb von 500 °C, vorzugsweise zwischen 200 °C und 400 °C, anschließt.
14. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Ventilmetallpulver ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Tantal oder Niob.

15. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Ventilmetallpulver einen mittleren Partikeldurchmesser D50 von 10 bis 200 μm , vorzugsweise von 15 bis 175 μm , aufweist.

16. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Verringerung des Sauerstoffgehalts des Ventilmetalls innerhalb des Sinterkörpers bei Drücken unterhalb des Atmosphärendrucks erfolgt, vorzugsweise bei einem Gasdruck von 50 bis 800 hPa, bevorzugt unterhalb von 600 hPa, insbesondere zwischen 100 und 500 hPa.

17. Sinterkörper erhältlich durch ein Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche 1 bis 16.

18. Sinterkörper gemäß Anspruch 17, **dadurch gekennzeichnet**, dass er eine BET-Oberfläche von 1,5 bis 10 m^2/g , vorzugsweise 2 bis 8 m^2/g und insbesondere 3 bis 6 m^2/g aufweist.

19. Sinterkörper gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 17 und 18, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Sinterkörper einen Sauerstoffgehalt von 2000 bis 4000 $\text{ppm}\cdot\text{g}/\text{m}^2$, bevorzugt von 2500 bis 3500 $\text{ppm}\cdot\text{g}/\text{m}^2$, insbesondere von 2700 bis 3500 $\text{ppm}\cdot\text{g}/\text{m}^2$, aufweist.

20. Sinterkörper gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 17 bis 19, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Sinterkörper Sinterinhibitoren enthält, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
i) Stickstoff in einer Menge unterhalb von 300 ppm, vorzugsweise zwischen 0,1 ppm und 300 ppm,
ii) Bor in einer Menge unterhalb von 10 ppm, vorzugsweise zwischen 0,01 ppm und 10 ppm,
iii) Schwefel in einer Menge unterhalb von 20 ppm, vorzugsweise zwischen 0,1 ppm und 10 ppm,
iv) Silizium in einer Menge unterhalb von 20 ppm, vorzugsweise zwischen 0,01 ppm und 20 ppm,
v) Arsen in einer Menge unterhalb von 10 ppm, vorzugsweise zwischen 0,01 ppm und 10 ppm und
vi) Phosphor in einer Menge unterhalb von 20 ppm, vorzugsweise zwischen 0,1 ppm und 20 ppm, wobei sich die ppm-Werte jeweils auf Massenteile beziehen.

21. Verwendung eines Sinterkörpers gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 17 bis 20 für elektronische Bauteile, insbesondere Kondensatoren.

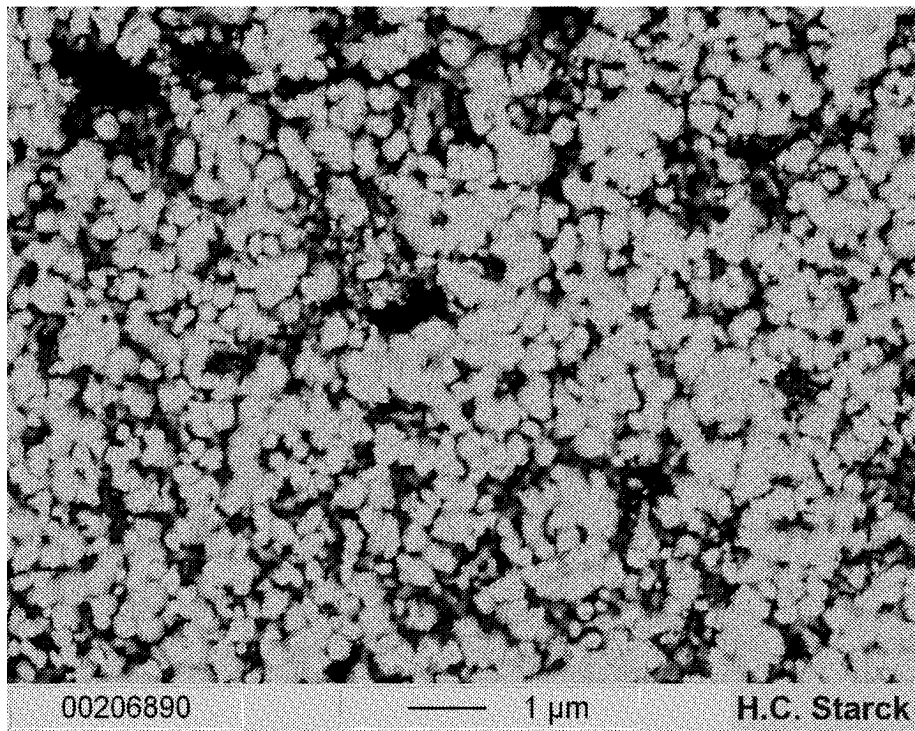
22. Ventilmetallpulver umfassend:

i) Sauerstoff in einer Menge von mehr als 4100 $\text{ppm}\cdot\text{g}/\text{m}^2$, vorzugsweise zwischen 4100 $\text{ppm}\cdot\text{g}/\text{m}^2$ und 8000 $\text{ppm}\cdot\text{g}/\text{m}^2$,
ii) Stickstoff in einer Menge unterhalb von 300 ppm, vorzugsweise zwischen 0,1 ppm und 300 ppm,
iii) Bor in einer Menge unterhalb von 10 ppm, vorzugsweise zwischen 0,01 ppm und 10 ppm,
iv) Schwefel in einer Menge unterhalb von 20 ppm, vorzugsweise zwischen 0,1 ppm und 10 ppm,
v) Silizium in einer Menge unterhalb von 20 ppm, vorzugsweise zwischen 0,01 ppm und 20 ppm,
vi) Arsen in einer Menge unterhalb von 10 ppm, vorzugsweise zwischen 0,01 ppm und 10 ppm und
vii) Phosphor in einer Menge unterhalb von 20 ppm, vorzugsweise zwischen 0,1 ppm und 20 ppm, wobei sich die ppm-Werte jeweils auf Massenteile beziehen.

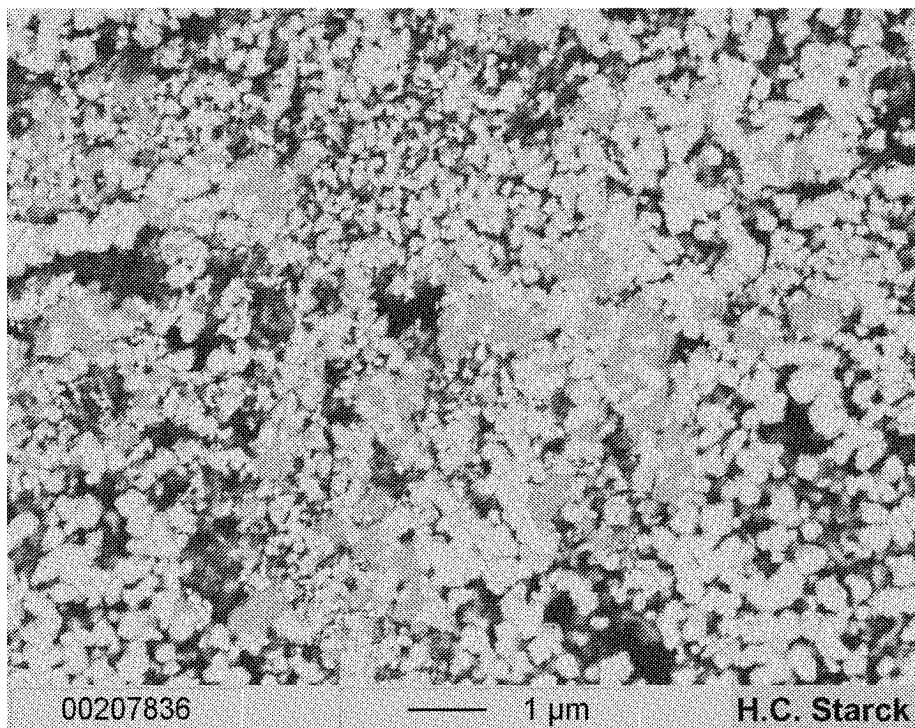
23. Ventilmetallpulver gemäß Anspruch 22, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Ventilmetallpulver eine BET-Oberfläche von 1,5 m^2/g bis 20 m^2/g , vorzugsweise 2,0 m^2/g bis 15 m^2/g , insbesondere 3,0 m^2/g bis 10 m^2/g , speziell 4,0 m^2/g bis 8,0 m^2/g , aufweist.

Es folgt eine Seite Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen



Figur 1



Figur 2