

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: <b>2005.09.24</b>	(73) Titular(es): <b>H.C. STARCK GMBH</b> <b>IM SCHLEEKE 79-91 38642 GOSLAR</b> <b>DE</b>
(30) Prioridade(s): <b>2004.10.08 DE</b> <b>102004049040</b>	(72) Inventor(es): <b>HELMUT HAAS</b> <b>DE</b> <b>ULRICH BARTMANN</b> <b>DE</b>
(43) Data de publicação do pedido: <b>2007.10.17</b>	(74) Mandatário: <b>MARIA SILVINA VIEIRA PEREIRA FERREIRA</b> <b>RUA CASTILHO, N.º 50, 5º - ANDAR 1269-163 LISBOA</b> <b>PT</b>
(45) Data e BPI da concessão: <b>2011.07.27</b> <b>179/2011</b>	

(54) Epígrafe: **PÓ DE TÂNTALO PARA A PRODUÇÃO DE CONDENSADORES DE ELECTRÓLITOS SÓLIDOS**

(57) Resumo:

PÓ DE TÂNTALO COMPOSTO POR PARTÍCULAS PRIMÁRIAS AGLOMERADAS COM UM TAMANHO MÍNIMO DE PARTÍCULAS PRIMÁRIAS DE 0,2 A 0,8 µm, UMA CAMADA SUPERIOR ESPECÍFICA DE 0,9 A 2,5 M2/G E UMA DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS DEFINIDA DE ACORDO COM A NORMA ASTM B 822, CORRESPONDENTE A UM VALOR D10 DE 5 A 25 µm, UM VALOR D50 DE 20 A 140 µm E UM VALOR D90 DE 40 A 250 µm, EM QUE O PÓ SE ENCONTRA ISENTO DE UM TEOR EFICAZ DE AGENTES DE PROTECÇÃO DE SINTERIZAÇÃO.

## **RESUMO**

### **"PÓ DE TÂNTALO PARA A PRODUÇÃO DE CONDENSADORES DE ELECTRÓLITOS SÓLIDOS"**

Pó de tântalo composto por partículas primárias aglomeradas com um tamanho mínimo de partículas primárias de 0,2 a 0,8  $\mu\text{m}$ , uma camada superior específica de 0,9 a 2,5  $\text{m}^2/\text{g}$  e uma distribuição de tamanho de partículas definida de acordo com a norma ASTM B 822, correspondente a um valor D10 de 5 a 25  $\mu\text{m}$ , um valor D50 de 20 a 140  $\mu\text{m}$  e um valor D90 de 40 a 250  $\mu\text{m}$ , em que o pó se encontra isento de um teor eficaz de agentes de protecção de sinterização.

### DESCRIÇÃO

#### **"PÓ DE TÂNTALO PARA A PRODUÇÃO DE CONDENSADORES DE ELECTRÓLITOS SÓLIDOS"**

A presente invenção refere-se à produção de condensadores de electrólitos sólidos à base de tântalo, em particular aqueles com elevada capacidade específica superior a 70 000  $\mu\text{FV/g}$ .

Como condensadores de electrólitos sólidos com superfícies de condensador activas muito grandes e consequentemente construções mais pequenas, adequadas à electrónica das comunicações móveis são predominantemente utilizados aqueles que possuem uma camada de barreira de cargas em óxido de tântalo aplicada sobre um suporte metálico condutivo correspondente em tântalo tirando partido da sua estabilidade ("metal ventilado"), da igualmente elevada constante dieléctrica e da camada de pentóxido isolante que é produzida através da obtenção electroquímica, com uma espessura de camada muito homogénea. O suporte metálico, que apresenta igualmente o eléctrodo de condensador (ânodo), é composto por uma estrutura de elevada porosidade do tipo espuma a qual é produzida através da compressão e sinterização de estruturas primárias muito finas ou estruturas secundárias já do tipo espuma. Para além disso, a estabilidade do corpo de compressão serve essencialmente para o processamento adicional para o corpo de sinterização, da estrutura efectiva de suporte ou ânodo do condensador. A camada superior da estrutura de suporte é oxidada ("formada") de modo electrolítico em pentóxido, em que a espessura da camada de pentóxido é determinada através da tensão máxima da oxidação electrolítica ("tensão

de formação"). O contra-eléctrodo é obtido através de embebimento da estrutura em forma de espuma com nitrato de manganês, o qual é termicamente convertido em dióxido de manganês, ou com um precursor aquoso de um electrólito polimérico e polimerização. Os contactos eléctricos com os eléctrodos são apresentados por um lado, através de um fio de tântalo ou nióbio aplicado antes da sinterização, na forma comprimida, e, por outro lado, através das mangas metálicas do condensador que estão isoladas no fio. A resistência, com a qual o fio é sinterizado com a estrutura de ânodo, é uma característica adicional para o processamento adicional do condensador.

A capacidade C de um condensador é calculada com a seguinte fórmula:

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

em que F representa a camada superior do condensador,  $\epsilon$  representa a constante de dieléctrica, d representa a espessura da camada isoladora.

A qualidade de tal tipo de condensadores de electrólitos sólidos depende em grande parte da formação da estrutura do ânodo tipo espuma, em particular das ramificações das estruturas porosas abertas de poros maiores para os mais finos. De acordo com a formação da camada de isolamento, a qual cresce um terço na estrutura de ânodo inicial, e em dois terços da mesma, a estrutura tipo espuma tem de, por um lado, apresentar uma estrutura electricamente condutiva fechada e, por outro lado, terá de permitir uma estrutura de poros abertos dependentes, para que o cátodo daí

resultante possa contactar por completo a camada superior de isolamento.

O desenvolvimento nos últimos anos tem levado à utilização de pós primários cada vez mais finos, em particular devido ao facto de a electrónica moderna das comunicações operar em tensões baixas. A espessura de camada de isolamento assim reduzida permite que em tamanhos de estrutura primária mais finos se apresente ainda uma estrutura de ânodos mais fechada e se apresente, após a anodização, uma estrutura de poros ainda mais associada.

Os condensadores em pós de tântalo são, por exemplo, divulgados no documento US 55986877.

A estrutura de ânodo tipo espuma é para além disso obtida a partir de estruturas primárias e secundárias finas, com base numa obtenção em regra em múltiplas camadas de aglomerados de pó, como a compressão e sinterização dos aglomerados, em que uma sinterização demasiado forte é inibida através da aplicação de dopagens de protecção de sinterização com azoto e/ou fósforo, anteriormente também com boro, silício, enxofre, arsénico. A actividade de sinterização neste caso parcialmente muito reduzida, para efeitos da aglomeração, foi submetida a reacção com redução simultânea ("aglomeração desoxidante"), na medida em que através da reacção de desoxidação simultaneamente decorrente se obteve um elevado movimento atómico na camada superior.

A produção industrial de condensadores de tântalo necessita também de uma quantidade de acordos, para que se obtenham, tanto etapas intermédias com características de

processamento adicional eficazes, como características de condensador desejadas.

O objectivo da presente invenção assenta em alargar a possibilidade dos compromissos, ou seja garantir um pó para a produção de condensadores, que permita a produção de condensadores com ampla oferta de características, respectivamente condensadores com características específicas com limitações processuais menos rigorosas.

Outros objectivos da invenção serão brevemente fornecidos na descrição que se segue da invenção.

Descobriu-se que dá resultado quando se abdica totalmente da dopagem de protecção de sinterização.

Constituem objecto da presente invenção, os pós de tântalo de acordo com a reivindicação 1.

De acordo com a invenção, os pós de tântalo apresentam um teor de substâncias, que são conhecidas para os seus efeitos de protecção da sinterização, de

P < 40 ppm

N < 400 ppm

B < 10 ppm

Si < 20 ppm

S < 10 ppm e

AS < 10 ppm.

De modo particularmente preferido, o teor de fósforo deve estar abaixo de 10 ppm, o teor de azoto deve estar abaixo de 200 ppm. De modo particularmente preferido, os pós de tântalo possuem um teor de azoto inferior a 100 ppm.

Se um teor de substâncias estranhas nos pós de tântalo for eficaz como agentes de protecção de sinterização, tal depende tanto da quantidade como do tipo em que aqueles estiverem presentes nos pós. Assim, um teor de azoto de 400 ppm ao nível da camada superior pode ainda ser eficaz como agente de protecção de sinterização, Enquanto uma dopagem homogénea sobre o volume de partículas de pós é, regra geral, pouco eficaz.

De modo particularmente preferido, os pós de acordo com a invenção caracterizam-se pela ausência de elementos de dopagem eficazes como agentes de protecção de sinterização, excepto em quantidades de impurezas inevitáveis.

Descobriu-se de modo surpreendente que os pós de tântalo de acordo com a invenção para condensadores podem ser adicionalmente processados com uma corrente residual muito reduzida, visto que a dopagem de protecção de sinterização, de acordo com os ensinamentos do estado da técnica é normalmente aplicada também para a redução da corrente residual.

Os pós de tântalo de acordo com a invenção apresentam, após compressão para uma forma cilíndrica, com um diâmetro de 5,1 mm e comprimento de 5,1 mm, a uma espessura de compressão de 5,0 g/cm<sup>3</sup>, uma resistência à compressão de acordo com Chatillon superior a 4 kg, Vantajosamente superior a 5 kg.

Objectos de acordo com a invenção são ainda condensadores de electrólitos sólidos com um ânodo de acordo com a invenção, os quais apresentam uma capacidade específica de

40 000 a 150 000  $\mu\text{FV/g}$ , vantajosamente 70 000 a 150 000  $\mu\text{FV/g}$ .

Numa previsão do efeito existente com base na invenção é evidenciado de modo esquemático, com referência às Fig. 1 e 2: Nas Figs., A refere-se ao contorno transversal (linha tracejada) de duas partículas primárias sinterizadas com uma ponte de sinterização D. No caso de aglomeração, na presença de dopagem de protecção de sinterização com fósforo ou azoto (Fig. 1) a ponte de sinterização apresenta um entalhe relativamente forte, enquanto que no caso da aglomeração (de acordo com a invenção), sem dopagem de protecção de sinterização (Fig. 2) o entalhe da ponte de sinterização é "decorrido". Nas ilustrações esquemáticas das Figuras, as superfícies de contacto das partículas primárias, que são formadas através da ponte de sinterização e representadas pela seta dupla D, na Fig. 2 são 3 vezes maiores que as da Fig. 1. A área ilustrada a cinzento representa a camada de pentóxido depois da anodização, a qual cresce em cerca de 1/3 da sua espessura, de modo transversal à camada superior (linha a tracejado) para a estrutura metálica inicial e cresce para cerca de 2/3 a partir daquela.

Os ânodos produzidos a partir dos pós de acordo com a invenção apresentam exclusivamente correntes residuais específicas reduzidas e uma resistência a descarga de tensão extraordinária. A razão para isso está eventualmente também clarificada nas Figs. 1 e 2. Enquanto que nos ânodos sinterizados com dopagem de protecção de sinterização (Fig. 1), durante o aumento da camada de pentóxido é formada uma "sutura" na linha do entalhe da ponte de sinterização,



entre ambas as partículas primárias, na qual os limites de aumento de ambas as partículas aumentam em conjunto, no caso do pós de acordo com a invenção (Fig. 2) tal não se passa. Tal tipo de “sutura por aumento” é no entanto um local de concentração para impurezas e falhas de empilhamento na área atômica e conseqüentemente a base para correntes de fuga ou residuais, respectivamente descargas disruptivas de sobretensão.

### **Exemplos**

Foi aplicado um óxido de tântalo de partido fino e parcialmente sinterizado com um tamanho de partícula médio de cerca de 2,5  $\mu\text{m}$  (definido visualmente com digitalização microscópica de electrões REM), com uma distribuição de tamanho de partícula definido de acordo com a norma ASTM B 822 (Aparelho Malvern MasterSizer S $\mu$ ), correspondendo a um valor D10 de 5,7  $\mu\text{m}$ , um valor D50 de 28,3  $\mu\text{m}$  e um valor D90 de 72,1  $\mu\text{m}$  e com uma camada superior específica (BET) de 0,54 m<sup>2</sup>/g, definida de acordo com a norma ASTM D 3663.

O óxido de tântalo de partida foi produzido de modo em si conhecido através da conversão de um fluoro-ácido de tântalo com uma solução amoniacal, separação, lavagem e secagem do hidróxido de tântalo tolerado, cozimento completo do hidróxido ao ar e peneiramento do produto em partículas inferiores a 600  $\mu\text{m}$  e um cozimento completo adicional de estabilização sob argon a 1700 °C durante 4 horas, bem como através de trituração e peneiramento.

O óxido de partida foi obtido numa malha de fios de tântalo num forno revestido com chapa de tântalo, por cima de um

cadinho, o qual continha 1,1 vezes a quantidade estequiométrica (em relação ao teor de oxigénio do pentóxido) de magnésio. O forno apresenta um aquecimento e, por baixo do cadinho que continha o magnésio, uma abertura para entrada de gás, bem como uma abertura de saída de gás, por cima da sedimentação de pentóxido de tântalo. Antes do início do aquecimento à temperatura de redução, o forno é lavado com árgon. Durante a redução, o árgon flui lentamente sob uma pressão normal, ao longo do forno. Após a conclusão da reacção e arrefecimento do forno, é gradualmente introduzido azoto no forno, para pacificar o pó metálico contra combustão. O óxido de magnésio conseguido é removido através de lavagem com ácido de enxofre e adicionalmente com água desmineralizada até à neutralização.

O pó apresenta, após a redução, um tamanho médio de partículas definido por digitalização microscópica de electrões REM de cerca de  $0,2\ \mu\text{m}$ , uma camada superior específica de acordo com BET de cerca de  $2,3\ \text{m}^2/\text{g}$  e uma distribuição de tamanho de partículas definido de acordo com a norma ASTM B 822 correspondente a um valor D10 de  $16,3\ \mu\text{m}$ , D50 de  $31,7\ \mu\text{m}$  e D90 de  $93,2\ \mu\text{m}$ .

Uma parte do pó é dopada com embebimento em solução de ácido de fósforo e secagem com 150 ppm de fósforo.

Subsequentemente, as amostras tanto dopadas com fósforo como as não dopadas do pó de tântalo foram primeiramente desoxidadas com adição de 1,5 vezes da quantidade estequiométrica de aparas de magnésio e aquecimento durante duas horas à temperatura de desoxidação fornecida na Tabela

1 e após o seu arrefecimento foram friccionadas com um crivo com abertura de malha de 300  $\mu\text{m}$ .

Na Tabela 1 são fornecidos os seguintes parâmetros ou características do pó:

T desox. representa a temperatura, à qual a desoxidação é realizada.

A “espessura de detritos” é definida com um volúmetro Scott de acordo com a norma ASTM B 329.

“FSSS” representa o diâmetro médio do grão definido por meio de crivo Fischer Sub Sieve Sizer, de acordo com a norma ASTM B 330.

A resistência à compressão foi definida numa prensagem de pó com 5,1 mm de comprimento e 5,1 mm de diâmetro com uma espessura de compressão de 5,0/cm<sup>3</sup>, com um medidor de força Chatillon.

“BET” representa a camada superior específica definida de acordo com o método conhecido de Brunauer, Emmet e Teller.

A “resistência à fluidez” (“Hall-flow”) revelou o tempo morto em segundos de 25 g de pó ao longo de uma tremonha de 1/10’’ de acordo com a norma ASTM B 213.

“MasterSizer D10, D50 e D90” caracteriza os percentis de massa 10, 50 e 90 da distribuição de tamanho do grão do pó, definidos de acordo com a norma ASTM B 822, com o aparelho

MasterSizer S $\mu$  da Firma Malvern, através de flexão laser, uma vez sem e uma vez com tratamento por ultra-som.

A partir do pó, foram produzidos corpos prensados com dimensão de 3 mm e comprimento de 3,96 mm, com uma espessura de compressão de 5,0/cm<sup>3</sup>, em que na matriz de compressão, antes do enchimento do pó, foi axialmente aplicado um fio de tântalo com 0,2 mm de diâmetro como fio de contacto. Os corpos prensados foram sinterizados em alto vácuo em ânodos, à temperatura de sinterização fornecida na tabela, durante 10 minutos.

A “resistência à tensão dos fios” foi definida como se segue: o fio do ânodo foi introduzido através da abertura do diâmetro de 0,25 mm de uma placa de retenção, e a extremidade livre foi submetida a tensão no grampo de retenção de um medidor de forças Chatillon. Subsequentemente, é aplicada carga na estrutura do ânodo até à libertação do fio.

Os corpos de ânodo forma submersos em ácido de fósforo a 0,1% e foram formados a uma potência de corrente delimitada por 150 mA até se atingir uma tensão de formação de 30 V. Após a redução da potência de corrente, a tensão foi ainda mantida durante mais uma hora. Para a medição das características do condensador, foi aplicado um cátodo de ácido de enxofre a 18%. A medição foi feita com uma tensão de transição de 120 Hz.

A capacidade específica e corrente residual são fornecidas na Tabela 1.

Para além disso, a “resistência à descarga disruptiva” foi definida como se segue: os corpos de ânodo são submersos em ácido de fósforo a 0,1% e são formados a uma potência de corrente constante, até ocorrer uma queda de tensão súbita.

**Tabela 1**

Ex. nº		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Características do pó											
Dopagem P		-	-	-	-	-	-	sim	sim	sim	sim
T desox.	°C	800	825	850	875	900	950	850	875	900	950
Espessura de detritos	g/pol <sup>3</sup>	26,7	27,4	27,5	27,8	27,6	28,8	28,4	28,3	27,5	28,8
FSSS	µm	2,20	2,08	2,14	2,17	2,21	2,45	1,89	2,07	2,11	2,36
Resistência à compressão	Kg	4,1	4,3	4,3	4,6	4,3	5,8	2,7	3,4	3,6	5,3
BET	m <sup>2</sup> /g	2,13	1,84	1,67	1,46	1,42	1,29	2,08	1,79	1,61	1,43
Resistência à fluidez	s	20,0	21,0	21,0	22,5	20,0	21,0	21,0	23,0	21,0	22,0
Mastersizer sem ultra-sons µm	D10	18,7	17,9	18,1	17,7	18,0	18,1	17,0	17,2	17,4	17,9
	D50	32,3	33,1	33,2	33,0	33,1	32,9	31,3	32,3	32,2	33,0
	D90	187	148	192	165	171	179	56,8	68,2	67,7	125
Mastersizer com ultra-sons µm	D10	2,1	3,1	3,6	5,9	12,8	13,8	1,2	1,8	5,04	10,6
	D50	25,3	26,0	26,1	26,6	29,2	28,6	23,1	24,4	26,1	28,0
	D90	36,2	39,5	40,7	45,3	50,16	48,2	41,1	42,2	45,1	47,5
Análise química ppm	C	24	26	23	23	25	28	24	21	25	29
	H	169	181	178	142	104	71	222	192	149	88
	Mg	21	19	18	23	22	35	20	18	18	40
	N	231	258	224	228	243	296	287	270	299	350
	O	6247	5861	5421	4779	4709	3809	5997	5486	5009	4301
	P	9	9	9	9	9	9	155	155	155	150
	Na	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
	K	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5

	Fe	16	17	14	18	16	18	20	21	15	16
	Cr	4	7	5	5	4	4	5	5	4	3
	Ni	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3
Ânodo:											
Temperatura de sinterização	°C	1310	1310	1310	1310	1310	1310	1410	1410	1410	1410
Resistência à tensão dos fios	Kg	35,9	33,6	30,6	24,4	22,8	17,9	30,5	31,7	24,0	30,1
Condensador: características eléctricas:											
Capacidade Esp.	µFV/g	95431	87989	85508	84753	83355	77775	87593	87690	87187	78110
Corrente residual esp.	nA/µFV	0,64	0,62	0,55	0,50	0,58	0,47	0,65	0,76	0,57	1,58
Resistência à descarga disruptiva	V	>300	>300	>300	>300	>300	>300	279	284	265	253

Lisboa, 13 de Setembro de 2011

## **REIVINDICAÇÕES**

1. Pó de tântalo para a produção de condensadores sendo composto por partículas primárias aglomeradas com um tamanho médio de partículas primárias de 0,2 a 0,8  $\mu\text{m}$ , uma camada superior específica de 0,9 a 2,5  $\text{m}^2/\text{g}$  e uma distribuição de tamanho de partículas definida de acordo com a norma ASTM B 822, correspondente a um valor D10 de 5 a 25  $\mu\text{m}$ , um valor D50 de 20 a 140  $\mu\text{m}$  e um valor D90 de 40 a 250  $\mu\text{m}$ , compreendendo um teor de  
P < 30 ppm  
N < 400 ppm  
B < 10 ppm  
Si < 20 ppm  
S < 10 ppm  
AS < 10 ppm
2. Pó de acordo com a reivindicação 1, compreendendo um teor de  
P < 10 ppm  
N < 300 ppm
3. Pó de acordo com a reivindicação 2, compreendendo um teor de  
N < 100 ppm
4. Ânodo de condensador de electrólitos sólidos obtido a partir do pó de tântalo de acordo com uma das reivindicações 1 a 3.



5. Ânodo de condensador de electrólitos sólidos de acordo com a reivindicação 4, com uma resistência ao abatimento de cabos superior a 30 Kg.

6. Condensador de electrólitos sólidos com um ânodo de acordo com uma das reivindicações 4 ou 5, com uma capacidade específica de 70 000 a 150 000  $\mu\text{FV/g}$  e uma corrente residual específica inferior a 1 nA/ $\mu\text{FV}$ .

Lisboa, 13 de Setembro de 2011

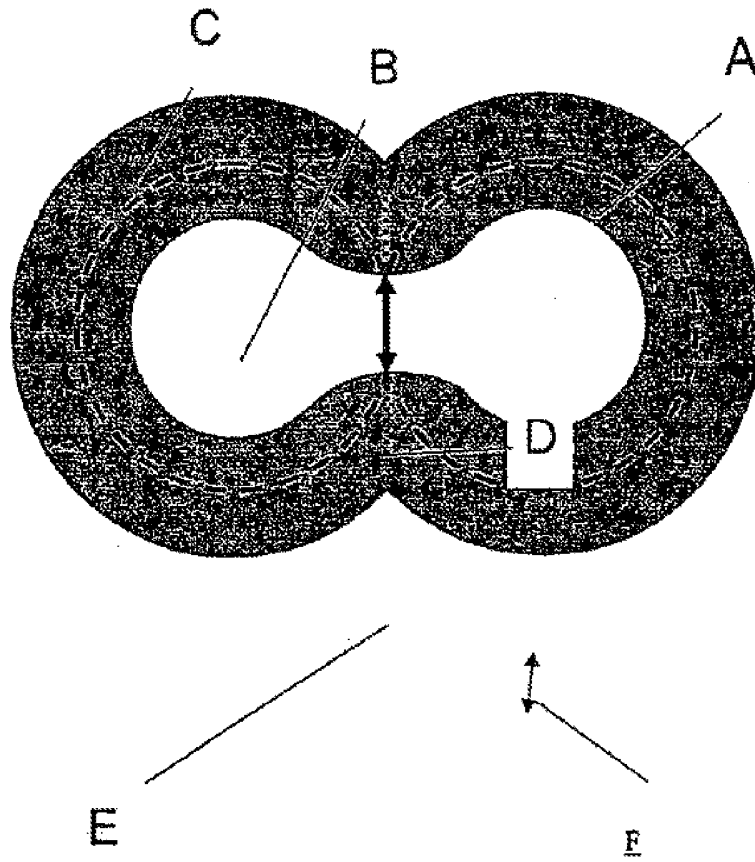


Fig. 1

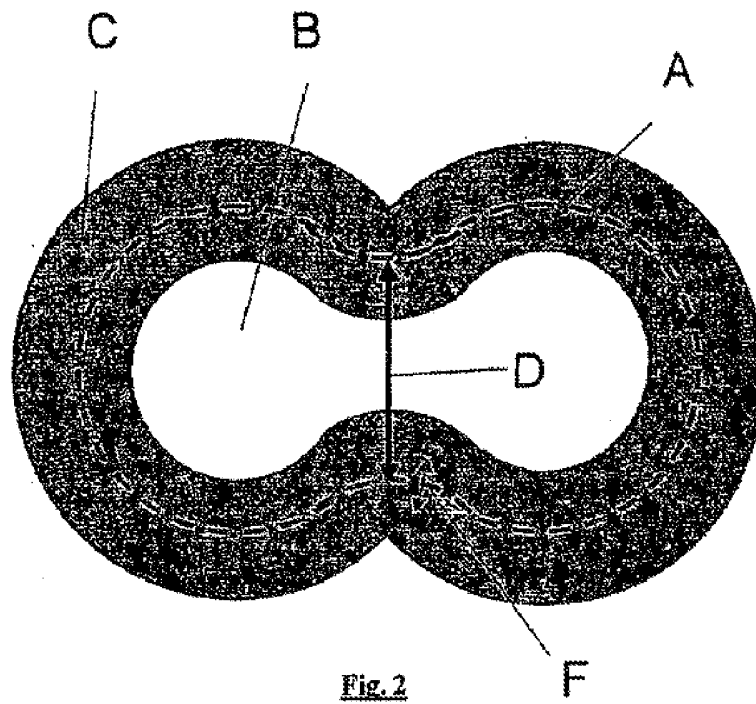


Fig. 2