



(10) **DE 10 2014 208 944 A1** 2014.11.13

(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2014 208 944.1**

(22) Anmeldetag: **12.05.2014**

(43) Offenlegungstag: **13.11.2014**

(51) Int Cl.: **H01G 9/025** (2006.01)

H01G 9/07 (2006.01)

H01G 9/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
61/822,525 **13.05.2013** **US**

(71) Anmelder:
AVX Corporation, Fountain Inn, S.C., US

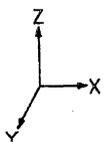
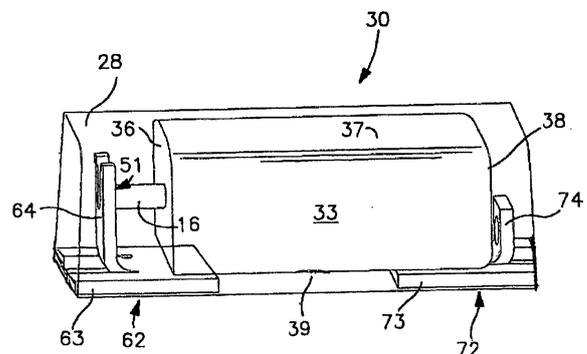
(74) Vertreter:
**von Kreisler Selting Werner - Partnerschaft von
Patentanwälten und Rechtsanwälten mbB, 50667
Köln, DE**

(72) Erfinder:
**Petrzilek, Jan, Fountain Inn, S.C., US; Biler,
Martin, Fountain Inn, S.C., US**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Festelektrolytkondensator, der leitfähige Polymerteilchen enthält**

(57) Zusammenfassung: Ein Festelektrolytkondensator, der einen Anodenkörper, ein Dielektrikum, das den Anodenkörper bedeckt, eine Haftbeschichtung, die das Dielektrikum bedeckt, und einen festen Elektrolyten, der die Haftbeschichtung bedeckt, enthält. Der feste Elektrolyt enthält eine innere leitfähige Polymerschicht und eine äußere leitfähige Polymerschicht, von denen wenigstens eine aus einer Vielzahl von vorpolymerisierten leitfähigen Polymerteilchen gebildet ist. Weiterhin enthält die Haftbeschichtung eine diskontinuierliche Vorbeschichtung, die eine Vielzahl von diskreten Nanovorsprüngen aus einem Manganoxid (z. B. Mangandioxid) enthält.



Beschreibung

Kurzbeschreibung der Erfindung

Verwandte Anmeldungen

[0001] Die vorliegende Anmeldung beansprucht die Priorität der vorläufigen US-Anmeldung Aktenzeichen 61/822,525 (eingereicht am 13. Mai 2013), auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Festelektrolytkondensatoren (z. B. Tantal-kondensatoren) werden typischerweise dadurch gebildet, dass man ein Metallpulver (z. B. Tantal) um einen Metallanschlussdraht herum presst, das gepresste Teil sintert, die gesinterte Anode anodisiert und danach einen festen Elektrolyten aufträgt. Aufgrund ihres vorteilhaften niedrigen Äquivalentserienwiderstands ("ESR") und des "nichtbrennenden/nichtentzündlichen" Fehlermechanismus werden intrinsisch leitfähige Polymere häufig als fester Elektrolyt eingesetzt. Solche Elektrolyte können durch chemische in-situ-Polymerisation des Monomers in Gegenwart eines Katalysators und eines Dotierungsmittels gebildet werden. Eines der Probleme bei herkömmlichen Kondensatoren, bei denen in-situ-polymerisierte Polymere eingesetzt werden, besteht darin, dass sie häufig bei hohen Spannungen, wie sie während eines schnellen Anschaltens oder als Betriebsstromspitzen auftreten, versagen. In einem Versuch, einige dieser Probleme zu überwinden, werden in bestimmten Anwendungen auch vorgefertigte Aufschlammungen von leitfähigem Polymer als alternatives festes Elektrolytmaterial eingesetzt. Mit diesen Kondensatoren werden zwar in Hochspannungsumgebungen einige Vorteile erzielt, doch bleiben dennoch Probleme bestehen. Zum Beispiel besteht ein Problem bei auf Polymeraufschlammungen beruhenden Kondensatoren darin, dass es für die inneren Polymerschichten, ob sie nun in situ polymerisiert oder aus einer Polymeraufschlammung hergestellt wurden, häufig schwierig ist, in die Poren der Anode einzudringen und diese gleichmäßig zu beschichten. Dadurch werden nicht nur die Kontaktpunkte zwischen dem Elektrolyten und dem Dielektrikum reduziert, sondern es kann auch die Abblätterung des Polymers von dem Dielektrikum während der Montage oder Verwendung verursacht werden. Infolge dieser Probleme ist es häufig schwierig, insbesondere bei relativ hohen Spannungen einen extrem niedrigen ESR und/oder extrem niedrige Leckstromwerte zu erreichen.

[0003] Daher besteht zurzeit ein Bedürfnis nach einem verbesserten Elektrolytkondensator, der ein leitfähiges Polymer als festen Elektrolyten enthält.

[0004] Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein Festelektrolytkondensator offenbart, der einen Anodenkörper, ein Dielektrikum, das den Anodenkörper bedeckt, eine Haftbeschichtung, die das Dielektrikum bedeckt, und einen festen Elektrolyten, der die Haftbeschichtung bedeckt, umfasst. Die Haftbeschichtung enthält eine diskontinuierliche Vorbeschichtung, die eine Vielzahl von diskreten Nanovorsprüngen aus einem Manganoxid enthält. Der feste Elektrolyt umfasst eine innere leitfähige Polymerschicht und eine äußere leitfähige Polymerschicht, von denen wenigstens eine aus einer Dispersion von vorpolymerisierten Teilchen gebildet ist.

[0005] Gemäß einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zur Bildung eines Festelektrolytkondensators offenbart. Das Verfahren umfasst das In-Kontakt-Bringen einer Anode, die einen Anodenkörper und ein Dielektrikum enthält, mit einer Lösung, die einen Manganoxid-Vorläufer enthält, das pyrolytische Umwandeln des Vorläufers unter Bildung einer diskontinuierlichen Vorbeschichtung, die eine Vielzahl von diskreten Nanovorsprüngen aus einem Manganoxid enthält, das chemische Polymerisieren eines Monomers unter Bildung einer inneren leitfähigen Polymerschicht, die mit dem Dielektrikum und den Nanovorsprüngen in Kontakt steht, und das Auftragen einer Dispersion von vorpolymerisierten leitfähigen Polymerteilchen unter Bildung einer äußeren Schicht, die die innere Schicht bedeckt.

[0006] Weitere Merkmale und Aspekte der vorliegenden Erfindung sind im Folgenden ausführlicher dargelegt.

Kurzbeschreibung der Zeichnung

[0007] Im Rest der Beschreibung, wo auf die beigelegte Figur Bezug genommen wird, ist eine an den Fachmann gerichtete vollständige und nacharbeitbare Offenbarung der vorliegenden Erfindung einschließlich ihrer besten Realisierung gezeigt; dabei ist:

[0008] Fig. 1 eine schematische Darstellung einer Ausführungsform eines Kondensators, der gemäß der vorliegenden Erfindung gebildet werden kann.

[0009] Bei mehrfacher Verwendung von Bezugszeichen in der vorliegenden Beschreibung und der Zeichnung sollen diese dieselben oder analoge Merkmale oder Elemente der vorliegenden Erfindung repräsentieren.

Ausführliche Beschreibung von
repräsentativen Ausführungsformen

[0010] Der Fachmann sollte sich darüber im Klaren sein, dass die vorliegende Diskussion nur eine Beschreibung von beispielhaften Ausführungsformen ist und die breiteren Aspekte der vorliegenden Erfindung nicht einschränken soll, wobei diese breiteren Aspekte in der beispielhaften Konstruktion verkörpert sind.

[0011] Allgemein gesagt betrifft die vorliegende Erfindung einen Festelektrolytkondensator, der einen Anodenkörper, ein Dielektrikum, das sich über und/oder innerhalb des Anodenkörpers befindet, eine Haftbeschichtung, die das Dielektrikum bedeckt, und einen festen Elektrolyten, der die Haftbeschichtung bedeckt, enthält. Der feste Elektrolyt enthält eine innere leitfähige Polymerschicht und eine äußere leitfähige Polymerschicht, von denen wenigstens eine aus einer Vielzahl von vorpolymerisierten leitfähigen Polymerteilchen gebildet ist. Auf diese Weise kann die Anwesenheit von energiereichen Radikalen (z. B. Fe^{2+} - oder Fe^{3+} -Ionen), die ansonsten zu einem Abbau des Dielektrikums bei hohen Spannungen führen können, minimiert werden. Weiterhin enthält die Haftbeschichtung eine diskontinuierliche Vorbeschichtung, die eine Vielzahl von diskreten Nanovorsprüngen aus einem Manganoxid (z. B. Mangandioxid) enthält. Ohne uns auf eine bestimmte Theorie festlegen zu wollen, glauben wir, dass die geringe Größe solcher diskreten Nanovorsprünge es ihnen ermöglicht, leicht in die kleinen Poren des Anodenkörpers einzudringen, so dass sie, wenn sie auf dem Dielektrikum abgeschieden sind, in die innere leitfähige Polymerschicht eingebettet werden können, was die Haftung zwischen dem Dielektrikum und dem festen Elektrolyten verstärkt, was letztlich die Kapazität verbessern kann, während auch der Leckstrom und/oder der ESR minimiert werden.

[0012] Es werden jetzt verschiedene Ausführungsformen der Erfindung ausführlicher beschrieben.

I. Anode

[0013] Die Anode kann aus einem Pulver gebildet werden, das eine spezifische Ladung von etwa 2000 Mikrofarad mal Volt pro Gramm (" $\mu\text{F}\cdot\text{V/g}$ ") bis etwa 350 000 $\mu\text{F}\cdot\text{V/g}$ aufweist. Wie in der Technik bekannt ist, kann die spezifische Ladung dadurch bestimmt werden, dass man die Kapazität mit der eingesetzten Anodisierungsspannung multipliziert und dann dieses Produkt durch das Gewicht des anodisierten Elektrodenkörpers dividiert. In bestimmten Ausführungsformen kann das Pulver eine geringe spezifische Ladung aufweisen, wie etwa 2000 $\mu\text{F}\cdot\text{V/g}$ bis etwa 70 000 $\mu\text{F}\cdot\text{V/g}$, in einigen Ausführungsformen etwa 3000 $\mu\text{F}\cdot\text{V/g}$ bis etwa 40 000 $\mu\text{F}\cdot\text{V/g}$ oder mehr und in einigen Ausführungsformen etwa 4000 bis etwa 20 000 $\mu\text{F}\cdot\text{V/g}$. Selbstverständlich kann das Pul-

ver auch eine hohe spezifische Ladung aufweisen, wie etwa 70 000 bis etwa 350 000 $\mu\text{F}\cdot\text{V/g}$, in einigen Ausführungsformen etwa 100 000 bis etwa 300 000 $\mu\text{F}\cdot\text{V/g}$ und in einigen Ausführungsformen etwa 120 000 bis etwa 250 000 $\mu\text{F}\cdot\text{V/g}$.

[0014] Das Pulver kann einzelne Teilchen und/oder Agglomerate solcher Teilchen enthalten. Zu den Verbindungen zur Bildung des Pulvers gehören ein Ventilmaterial (d. h. ein Metall, das zur Oxidation befähigt ist) oder eine auf einem Ventilmaterial basierende Verbindung, wie Tantal, Niob, Aluminium, Hafnium, Titan, Legierungen davon, Oxide davon, Nitride davon usw. Zum Beispiel kann die Ventilmaterialzusammensetzung ein elektrisch leitfähiges Oxid von Niob enthalten, wie Nioboxid mit einem Atomverhältnis von Niob zu Sauerstoff von $1:1,0 \pm 1,0$, in einigen Ausführungsformen $1:1,0 \pm 0,3$, in einigen Ausführungsformen $1:1,0 \pm 0,1$ und in einigen Ausführungsformen $1:1,0 \pm 0,05$. Zum Beispiel kann es sich bei dem Nioboxid um $\text{NbO}_{0,7}$, $\text{NbO}_{1,0}$, $\text{NbO}_{1,1}$ und NbO_2 handeln. Beispiele für solche Ventilmaterialoxide sind in den US-Patenten Nr. 6,322,912 (Fife), 6,391,275 (Fife et al.), 6,416,730 (Fife et al.), 6,527,937 (Fife), 6,576,099 (Kimmel et al.), 6,592,740 (Fife et al.) und 6,639,787 (Kimmel et al.) und 7,220,397 (Kimmel et al.) sowie den US-Patentanmeldungen Veröffentlichungsnummer 2005/0019581 (Schnitter), 2005/0103638 (Schnitter et al.), 2005/0013765 (Thomas et al.) beschrieben.

[0015] Die Schüttdichte (oder Scott-Dichte) des Pulvers kann nach Wunsch variieren, liegt aber typischerweise im Bereich von etwa 1 bis etwa 8 Gramm pro Kubikzentimeter (g/cm^3), in einigen Ausführungsformen etwa 2 bis etwa 7 g/cm^3 und in einigen Ausführungsformen etwa 3 bis etwa 6 g/cm^3 . Um den gewünschten Grad der Packung und Schüttdichte zu erreichen, kann die Größe und Form der Teilchen (oder Agglomerate) sorgfältig gesteuert werden. Zum Beispiel kann die Form der Teilchen im Wesentlichen kugelförmig, knotenförmig usw. sein. Die Teilchen können eine mittlere Größe von etwa 0,1 bis etwa 20 Mikrometer haben, in einigen Ausführungsformen etwa 0,5 bis etwa 15 Mikrometer und in einigen Ausführungsformen etwa 1 bis etwa 10 Mikrometer.

[0016] Das Pulver kann mit Hilfe von dem Fachmann bekannten Techniken gebildet werden. Ein Vorläufer-Tantalpulver kann zum Beispiel gebildet werden, indem man ein Tantalat (z. B. Kaliumfluorotantalat (K_2TaF_7), Natriumfluorotantalat (Na_2TaF_7), Tantalpentachlorid (TaCl_5) usw.) mit einem Reduktionsmittel (z. B. Wasserstoff, Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium usw.) reduziert. Solche Pulver können in vielerlei Weise agglomeriert werden, wie etwa durch einen oder mehrere Wärmebehandlungsschritte bei einer Temperatur von etwa 700°C bis etwa 1400°C, in einigen Ausführungsformen etwa 750°C bis etwa 1200°C und in einigen Ausführungsformen

etwa 800°C bis etwa 1100°C. Die Wärmebehandlung kann in einer inerten oder reduzierenden Atmosphäre erfolgen. Zum Beispiel kann die Wärmebehandlung in einer Atmosphäre erfolgen, die Wasserstoff oder eine wasserstofffreisetzende Verbindung (z. B. Ammoniumchlorid, Calciumhydrid, Magnesiumhydrid usw.) enthält, um das Pulver partiell zu sintern und den Gehalt an Verunreinigungen (z. B. Fluor) zu senken. Falls gewünscht, kann die Agglomeration auch in Gegenwart eines Gettermaterials, wie Magnesium, durchgeführt werden. Nach der Wärmebehandlung können die hochreaktiven groben Agglomerate durch allmählichen Luftzutritt passiviert werden. Weitere geeignete Agglomerationstechniken sind auch in den US-Patenten Nr. 6,576,038 (Rao), 6,238,456 (Wolf et al.), 5,954,856 (Pathare et al.), 5,082,491 (Rerat), 4,555,268 (Getz), 4,483,819 (Albrecht et al.), 4,441,927 (Getz et al.) und 4,017,302 (Bates et al.) beschrieben.

[0017] Die gewünschte Größe und/oder Form der Teilchen kann erreicht werden, indem man verschiedene Verarbeitungsparameter steuert, wie in der Technik bekannt ist, wie die Parameter, die sich auf die Pulverbildung (z. B. Reduktionsverfahren) und/oder Agglomeration (z. B. Temperatur, Atmosphäre usw.) beziehen. Es können auch Mahltechniken eingesetzt werden, um ein Vorläuferpulver auf die gewünschte Größe zu mahlen. Eine Vielzahl von Mahltechniken kann verwendet werden, um die gewünschten Teilcheneigenschaften zu erreichen. Zum Beispiel kann das Pulver zunächst unter Bildung einer Aufschlämmung in einem flüssigen Medium (z. B. Ethanol, Methanol, fluorierte Flüssigkeit usw.) dispergiert werden. Dann kann die Aufschlämmung in einer Mühle mit einem Mahlkörper (z. B. Metallkugeln, wie Tantal) kombiniert werden. Die Zahl der Mahlkörper kann im Allgemeinen je nach der Größe der Mühle variieren und beträgt zum Beispiel etwa 100 bis etwa 2000 und in einigen Ausführungsformen etwa 600 bis etwa 1000. Das Ausgangspulver, das flüssige Medium und die Mahlkörper können in beliebigen Anteilen miteinander kombiniert werden. Zum Beispiel kann das Verhältnis des Ausgangspulvers zu den Mahlkörpern etwa 1:5 bis etwa 1:50 betragen. Ebenso kann das Verhältnis des Volumens des flüssigen Mediums zum kombinierten Volumen des Ausgangspulvers etwa 0,5:1 bis etwa 3:1 betragen, in einigen Ausführungsformen etwa 0,5:1 bis etwa 2:1 und in einigen Ausführungsformen etwa 0,5:1 bis etwa 1:1. Einige Beispiele für Mühlen, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, sind in den US-Patenten Nr. 5,522,558, 5,232,169, 6,126,097 und 6,145,765 beschrieben. Das Mahlen kann während einer beliebigen vorbestimmten Zeitdauer erfolgen, die benötigt wird, um die gewünschte Größe zu erreichen. Zum Beispiel kann die Mahldauer im Bereich von etwa 30 Minuten bis etwa 40 Stunden liegen, in einigen Ausführungsformen etwa 1 Stunde bis etwa 20 Stunden und in einigen Aus-

führungsformen etwa 5 Stunden bis etwa 15 Stunden. Das Mahlen kann bei jeder beliebigen Temperatur einschließlich Raumtemperatur oder einer erhöhten Temperatur erfolgen. Nach dem Mahlen kann das flüssige Medium von dem Pulver abgetrennt oder entfernt werden, wie etwa durch Lufttrocknen, Erwärmen, Filtrieren, Verdampfen usw.

[0018] In der vorliegenden Erfindung können noch verschiedene andere herkömmliche Behandlungen eingesetzt werden, um die Eigenschaften des Pulvers zu verbessern. Zum Beispiel können die Teilchen in bestimmten Ausführungsformen in Gegenwart eines Dotierungsmittels, wie wässriger Säuren (z. B. Phosphorsäure), mit Sinterverzögerern behandelt werden. Die hinzugefügte Menge des Dotierungsmittels hängt zum Teil von der spezifischen Oberfläche des Pulvers ab, es ist jedoch typischerweise in einer Menge von nicht mehr als etwa 200 Teilen pro 1 Million Teile ("ppm") vorhanden. Das Dotierungsmittel kann vor, während und/oder nach dem bzw. den Wärmebehandlungsschritten hinzugefügt werden.

[0019] Die Teilchen können auch einer oder mehreren Desoxidationsbehandlungen unterzogen werden, um die Duktilität zu verbessern und den Leckstrom in den Anoden zu reduzieren. Zum Beispiel können die Teilchen einem Gettermaterial (z. B. Magnesium) ausgesetzt werden, wie es im US-Patent Nr. 4,960,471 beschrieben ist. Das Gettermaterial kann in einer Menge von etwa 2 bis etwa 6 Gew.-% vorhanden sein. Die Temperatur, bei der die Desoxidation erfolgt, kann variieren, liegt aber typischerweise im Bereich von etwa 700°C bis etwa 1600°C, in einigen Ausführungsformen etwa 750°C bis etwa 1200°C und in einigen Ausführungsformen etwa 800°C bis etwa 1000°C. Die Gesamtdauer der Desoxidationsbehandlungen kann in einem Bereich von etwa 20 Minuten bis etwa 3 Stunden liegen. Die Desoxidation erfolgt auch vorzugsweise in einer inerten Atmosphäre (z. B. Argon). Nach der Beendigung der Desoxidationsbehandlungen verdampft das Magnesium oder andere Gettermaterial typischerweise und bildet an der kalten Wand des Ofens einen Niederschlag. Um die Entfernung des Gettermaterials zu gewährleisten, können die feinen Agglomerate und/oder groben Agglomerate jedoch einem oder mehreren Säureauslaugungsschritten, etwa mit Salpetersäure, Fluorwasserstoffsäure usw., unterzogen werden.

[0020] Um den Aufbau der Anode zu erleichtern, können auch bestimmte Komponenten in das Pulver mit aufgenommen werden. Zum Beispiel kann das Pulver gegebenenfalls mit einem Bindemittel und/oder Gleitmittel gemischt werden, um zu gewährleisten, dass die Teilchen ausreichend aneinander haften, wenn sie unter Bildung des Anodenkörpers verpresst werden. Zu den geeigneten Bindemitteln gehören zum Beispiel Polyvinylbutyral, Polyvinylacetat,

Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Cellulosepolymere, wie Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Ethylcellulose, Hydroxyethylcellulose und Methylhydroxyethylcellulose, ataktisches Polypropylen, Polyethylen, Polyethylenglycol (z. B. Carbowax von Dow Chemical Co.), Polystyrol, Poly(butadien/styrol); Polyamide, Polyimide und Polyacrylamide, hochmolekulare Polyether; Copolymere von Ethylenoxid und Propylenoxid; Fluorpolymere, wie Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid und Fluorolefin-Copolymere, Acrylpolymere, wie Natriumpolyacrylat, Poly(niederalkylacrylate), Poly(niederalkylmethacrylate) und Copolymere von Niederalkylacrylaten und -methacrylaten; sowie Fettsäuren und Wachse, wie Stearin und andere Seifenfettsäuren, Pflanzenwachs, Mikrowachse (gereinigte Paraffine) usw. Das Bindemittel kann in einem Lösungsmittel gelöst und dispergiert werden. Beispielhafte Lösungsmittel sind etwa Wasser, Alkohole usw. Wenn sie verwendet werden, kann der Prozentsatz der Bindemittel und/oder Gleitmittel von etwa 0,1 bis etwa 8 Gew.-% der Gesamtmasse variieren. Man sollte sich jedoch darüber im Klaren sein, dass Bindemittel und Gleitmittel in der vorliegenden Erfindung nicht zwingend erforderlich sind.

[0021] Das resultierende Pulver kann mit Hilfe einer beliebigen herkömmlichen Pulverpressvorrichtung unter Bildung eines Presslings kompaktiert werden. Zum Beispiel kann eine Pressform eingesetzt werden, bei der es sich um eine Einplatz-Kompaktierpresse handelt, die eine Matrize und einen oder mehrere Stempel enthält. Alternativ dazu können auch Kompaktierpressformen des Ambosstyps verwendet werden, die nur eine Matrize und einen einzigen Unterstempel verwenden. Einplatz-Kompaktierpressformen sind in mehreren Grundtypen erhältlich, wie Nocken-, Kniehebel- und Exzenter- oder Kurbelpressen mit unterschiedlichen Fähigkeiten, wie einfach wirkend, doppelt wirkend, Schwebemantelmatrize, bewegliche Werkzeugaufspannplatte, Gegenstempel, Schnecke, Schlag, Heißpressen, Prägen oder Kalibrieren. Das Pulver kann um einen Anodenanschluss (z. B. Tantaldraht) herum kompaktiert werden. Es sollte weiterhin anerkannt werden, dass der Anodenanschluss alternativ auch nach dem Pressen und/oder Sintern des Anodenkörpers an der Anode befestigt (z. B. daran geschweißt) werden kann.

[0022] Nach der Kompaktierung kann gegebenenfalls vorhandenes Bindemittel/Gleitmittel entfernt werden, indem man den Pressling mehrere Minuten lang im Vakuum auf eine bestimmte Temperatur (z. B. etwa 150°C bis etwa 500°C) erhitzt. Alternativ dazu kann das Bindemittel/Gleitmittel auch entfernt werden, indem man den Pressling mit einer wässrigen Lösung in Kontakt bringt, wie es im US-Patent Nr. 6,197,252 (Bishop et al.) beschrieben ist. Danach wird der Pressling unter Bildung einer porösen zusammenhängenden Masse gesintert. Zum Beispiel kann der Pressling in einer Ausführungsform bei einer

Temperatur von etwa 1200°C bis etwa 2000°C und in einigen Ausführungsformen etwa 1500°C bis etwa 1800°C im Vakuum oder einer inerten Atmosphäre gesintert werden. Nach dem Sintern schrumpft der Pressling aufgrund des Wachstums von Bindungen zwischen den Teilchen. Die Dichte des Presslings im gepressten Zustand nach dem Sintern kann variieren, beträgt jedoch typischerweise etwa 2,0 bis etwa 7,0 Gramm pro Kubikzentimeter, in einigen Ausführungsformen etwa 2,5 bis etwa 6,5 und in einigen Ausführungsformen etwa 3,0 bis etwa 6,0 Gramm pro Kubikzentimeter. Die Dichte im gepressten Zustand wird bestimmt, indem man die Menge des Materials durch das Volumen des Presslings dividiert.

[0023] Die Anode kann einen relativ niedrigen Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalt aufweisen. Zum Beispiel kann es sein, dass die Anode nicht mehr als etwa 50 ppm Kohlenstoff und in einigen Ausführungsformen nicht mehr als etwa 10 ppm Kohlenstoff aufweist. Ebenso kann es sein, dass die Anode nicht mehr als etwa 0,15 ppm/ $\mu\text{C/g}$ Sauerstoff und in einigen Ausführungsformen nicht mehr als etwa 0,10 ppm/ $\mu\text{C/g}$ Sauerstoff aufweist. Der Sauerstoffgehalt kann mit einem LECO Oxygen Analyzer gemessen werden und umfasst Sauerstoff in natürlichem Oxid auf der Tantaloberfläche sowie Volumensauerstoff innerhalb der Tantalteilchen. Der Volumensauerstoffgehalt wird durch den Kristallgitterabstand des Tantals kontrolliert, der mit zunehmendem Sauerstoffgehalt im Tantal linear zunimmt, bis die Löslichkeitsgrenze erreicht ist. Dieses Verfahren wurde in "Critical Oxygen Content in Porous Anodes of Solid Tantalum Capacitors", Pozdeev-Freeman et al., Journal of materials Science: Materials in Electronics 9 (1998), 309–311, beschrieben, wobei Röntgenbeugungsanalyse (XRDA) eingesetzt wurde, um den Kristallgitterabstand des Tantals zu messen. Der Sauerstoff in gesinterten Tantalnaden kann auf dünnes natürliches Oberflächenoxid beschränkt sein, während das Volumen des Tantals praktisch frei von Sauerstoff ist.

[0024] Obwohl es nicht erforderlich ist, kann die Dicke der Anode so gewählt werden, dass die elektrischen Eigenschaften des Kondensators verbessert werden. Zum Beispiel kann die Dicke der Anode etwa 4 Millimeter oder weniger betragen, in einigen Ausführungsformen etwa 0,05 bis etwa 2 Millimeter und in einigen Ausführungsformen etwa 0,1 bis etwa 1 Millimeter. Auch die Form der Anode kann so gewählt werden, dass die elektrischen Eigenschaften des resultierenden Kondensators verbessert werden. Zum Beispiel kann die Anode eine Form haben, die gekrümmt, wellenförmig, rechteckig, U-förmig, V-förmig usw. ist. Die Anode kann auch eine "geriffelte" Form haben, indem sie eine oder mehrere Furchen, Rillen, Vertiefungen oder Einkerbungen enthält, um das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen zu erhöhen und dadurch den ESR zu minimieren und den Frequenz-

gang der Kapazität auszudehnen. Solche "geriffelten" Anoden sind zum Beispiel in den US-Patenten Nr. 6, 191,936 (Webber et al.), 5,949,639 (Maeda et al.) und 3,345,545 (Bourgault et al.) sowie in der US-Patentanmeldung Veröffentlichungsnummer 2005/0270725 (Hahn et al.) beschrieben.

II. Dielektrikum

[0025] Die Anode ist auch mit einem Dielektrikum beschichtet. Das Dielektrikum kann dadurch gebildet werden, dass man die gesinterte Anode anodisch oxidiert ("anodisiert"), so dass auf und/oder innerhalb der Anode eine dielektrische Schicht entsteht. Zum Beispiel kann eine Anode aus Tantal (Ta) zu Tantalpentoxid (Ta_2O_5) anodisiert werden. Typischerweise wird die Anodisierung durchgeführt, indem man zunächst eine Lösung auf die Anode aufträgt, etwa durch Eintauchen der Anode in den Elektrolyten. Im allgemeinen wird ein Lösungsmittel eingesetzt, wie Wasser (z. B. entionisiertes Wasser). Um die Ionenleitfähigkeit zu verstärken, kann eine Verbindung eingesetzt werden, die in dem Lösungsmittel unter Bildung von Ionen dissoziieren kann. Beispiele für solche Verbindungen sind zum Beispiel Säuren, wie sie im Folgenden in Bezug auf den Elektrolyten beschrieben sind. Zum Beispiel kann eine Säure (z. B. Phosphorsäure) etwa 0,01 Gew.-% bis etwa 5 Gew.-%, in einigen Ausführungsformen etwa 0,05 Gew.-% bis etwa 0,8 Gew.-% und in einigen Ausführungsformen etwa 0,1 Gew.-% bis etwa 0,5 Gew.-% der Anodisierungslösung ausmachen. Falls gewünscht, können auch Gemische von Säuren eingesetzt werden.

[0026] Ein Strom wird durch den Elektrolyten geleitet, um die dielektrische Schicht zu bilden. Der Wert der Formierungsspannung entspricht der Dicke der dielektrischen Schicht. Zum Beispiel kann die Stromquelle zunächst im galvanostatischen Modus betrieben werden, bis die erforderliche Spannung erreicht ist. Danach kann die Stromquelle auf einen potentiostatischen Modus umgeschaltet werden, um zu gewährleisten, dass die gewünschte Dicke des Dielektrikums über der gesamten Oberfläche der Anode gebildet wird. Selbstverständlich können auch andere bekannte Verfahren eingesetzt werden, wie potentiostatische Impuls- oder Schrittverfahren. Die Spannung, bei der die anodische Oxidation erfolgt, liegt typischerweise im Bereich von etwa 4 bis etwa 400 V, und die Temperatur liegt typischerweise im Bereich von etwa 10°C bis etwa 100°C.

III. Haftbeschichtung

[0027] Wie erwähnt, enthält die Haftbeschichtung des Kondensators eine diskontinuierliche Vorbeschichtung, die eine Vielzahl von diskreten Nanovorsprüngen aus einem Manganoxid (z. B. Mangandioxid) enthält, welche in die kleinen Poren des Anodenkörpers eindringen und letztlich in die leitfähige

Polymerschicht eingebettet werden können. Da die Vorbeschichtung in Form von diskreten Nanovorsprüngen und nicht als kontinuierliche Schicht gebildet wird, kann das leitfähige Polymer auch in der Lage sein, mit einem erheblichen Teil des Dielektrikums in direktem Kontakt zu sein, entweder direkt oder über den Kontakt mit einer anderen Schicht, wie im Folgenden beschrieben ist. Der relativ große Grad des Kontakts zwischen dem leitfähigen Polymer und dem Dielektrikum kann den ESR noch weiter reduzieren. Um das gewünschte Ergebnis zu erreichen, ohne die Gesamtleistung eines Kondensators zu beeinträchtigen, ist die mittlere Größe (z. B. Durchmesser) der Nanovorsprünge typischerweise groß genug, so dass eine Verbesserung der Haftung erreicht wird, aber nicht so groß, dass sie nicht mehr in die Poren der Anode eindringen können. In dieser Hinsicht haben die Nanovorsprünge typischerweise eine mittlere Größe von etwa 5 Nanometer bis etwa 500 Nanometer, in einigen Ausführungsformen etwa 6 Nanometer bis etwa 250 Nanometer, in einigen Ausführungsformen etwa 8 Nanometer bis etwa 150 Nanometer und in einigen Ausführungsformen etwa 10 Nanometer bis etwa 110 Nanometer. Der Ausdruck "mittlerer Durchmesser" kann sich zum Beispiel auf den mittleren Wert der Hauptachse der Nanovorsprünge bei Blick von oben (den maximalen Durchmesser) beziehen. Solche Durchmesser können zum Beispiel mit Hilfe bekannter Techniken, wie Photonenkorrelationspektroskopie, dynamischer Lichtstreuung, quasielastischer Lichtstreuung usw., erhalten werden. Verschiedene Teilchengrößenanalysegeräte können eingesetzt werden, um den Durchmesser in dieser Weise zu messen. Ein besonderes Beispiel ist ein Cordouan VASCO 3 Particle Size Analyzer. Obwohl es nicht unbedingt erforderlich ist, können die Nanovorsprünge auch eine enge Teilchengrößenverteilung haben, was die Eigenschaften des Kondensators weiter verbessern kann. Zum Beispiel können etwa 50% oder mehr, in einigen Ausführungsformen etwa 70% oder mehr und in einigen Ausführungsformen etwa 90% oder mehr der Nanovorsprünge eine mittlere Größe innerhalb der oben genannten Bereiche haben. Die Zahl der Nanovorsprünge mit einer bestimmten Größe kann mit Hilfe der oben genannten Techniken bestimmt werden, wobei das prozentuale Volumen mit der Zahl der Teilchen, die eine bestimmte Absorptionseinheit (AE) aufweisen, korreliert werden kann.

[0028] Neben ihrer Größe kann auch die Oberflächenbedeckung der Nanovorsprünge auf dem Dielektrikum gezielt gesteuert werden, so dass die gewünschten elektrischen Eigenschaften leichter erreicht werden können. Das heißt, eine zu geringe Oberflächenbedeckung kann die Fähigkeit der leitfähigen Polymerschicht, besser an dem Dielektrikum zu haften, einschränken, aber eine zu große Bedeckung kann den ESR des Kondensators beeinträchtigen. In dieser Hinsicht beträgt die Oberflächenbe-

deckung der Nanovorsprünge typischerweise etwa 0, 1% bis etwa 40%, in einigen Ausführungsformen etwa 0,5% bis etwa 30% und in einigen Ausführungsformen etwa 1% bis etwa 20%. Der Grad der Oberflächenbedeckung kann auf vielerlei Weise berechnet werden, wie etwa durch Dividieren des Werts der "tatsächlichen Kapazität" durch den Wert der "normalen Kapazität" und dann Multiplizieren mit 100. Die "normale Kapazität" wird bestimmt, nachdem die Nanovorsprünge gebildet wurden und dann die Anode mit der Lösung des leitfähigen Polymers imprägniert wurde, während die "tatsächliche Kapazität" bestimmt wird, nachdem die Nanovorsprünge gebildet wurden, die Anode mit der Lösung des leitfähigen Polymers imprägniert wurde, die Lösung des leitfähigen Polymers aus dem Innern der Anode gewaschen wurde und dann die Anode zur Entfernung von Feuchtigkeit getrocknet wurde.

[0029] Eine Vielzahl von verschiedenen Techniken kann eingesetzt werden, um die Vorbeschichtung der vorliegenden Erfindung zu bilden. Wie in der Technik bekannt ist, werden Manganoxide (z. B. Mangandioxid) typischerweise durch pyrolytische Zersetzung eines Vorläufers (z. B. Mangannitrat ($Mn(NO_3)_2$)) gebildet, wie in US-Patent Nr. 4,945,452 (Sturmer et al.) beschrieben ist. Zum Beispiel kann ein mit Dielektrikum beschichteter Anodenkörper mit einer Lösung, die den Vorläufer enthält, in Kontakt gebracht (z. B. eingetaucht, untergetaucht, besprüht usw.) und danach zur Umwandlung in das Oxid erhitzt werden. Falls gewünscht, können auch mehrere Auftragungsschritte eingesetzt werden. Die Zeitdauer, während der der Anodenkörper mit einer Manganoxid-Vorläuferlösung in Kontakt ist, kann nach Wunsch variieren. Zum Beispiel kann der Anodenkörper während einer Zeitdauer im Bereich von etwa 10 Sekunden bis etwa 10 Minuten in eine solche Lösung eingetaucht werden.

[0030] Die Manganoxid-Vorläuferlösung kann gegebenenfalls ein Tensid enthalten. Ohne uns auf eine bestimmte Theorie festlegen zu wollen, glauben wir, dass ein solches Tensid die Oberflächenspannung reduzieren und dadurch das Eindringen der Lösung ins Innere des Anodenkörpers verbessern kann. Besonders gut geeignet sind nichtionische Tenside, wie ein Polyglycoether (z. B. Polyoxyethylenalkylether), Nonylphenoxypoly(ethylenoxy)ethanol (z. B. Igepal CO-630), Isooctylphenoxypolyethoxyethanol (z. B. Triton X-100), Benzyletheroctylphenol-Ethylenoxid-Kondensat (z. B. Triton CF-10), 3,6-Dimethyl-4-octin-3,6-diol (z. B. Surfynol 82) usw. Um die gewünschte Verbesserung bei der Imprägnierung des Manganoxid-Vorläufers zu erreichen, ohne andere Merkmale des Kondensators zu beeinträchtigen, möchte man im Allgemeinen, dass die Konzentration des Tensids gezielt innerhalb eines bestimmten Bereichs gesteuert wird. Zum Beispiel kann die Lösung, in die der Anodenkörper eingetaucht wird, das Tensid in einer

Menge von etwa 0,01 Gew.-% bis etwa 30 Gew.-%, in einigen Ausführungsformen etwa 0,05 Gew.-% bis etwa 25 Gew.-% und in einigen Ausführungsformen etwa 0,1 Gew.-% bis etwa 20 Gew.-% enthalten. Der oder die Vorläufer (z. B. Mangannitrat) kann ebenso etwa 1 Gew.-% bis etwa 55 Gew.-%, in einigen Ausführungsformen etwa 2 Gew.-% bis etwa 15 Gew.-% und in einigen Ausführungsformen etwa 5 Gew.-% bis etwa 10 Gew.-% der Lösung ausmachen. Ein Träger, wie Wasser, kann ebenfalls in der Lösung eingesetzt werden. Wässrige Lösungen der vorliegenden Erfindung können zum Beispiel Wasser in einer Menge von etwa 30 Gew.-% bis etwa 95 Gew.-%, in einigen Ausführungsformen etwa 40 Gew.-% bis etwa 99 Gew.-% und in einigen Ausführungsformen etwa 50 Gew.-% bis etwa 95 Gew.-% enthalten. Man sollte sich darüber im Klaren sein, dass die tatsächlichen Mengen der Komponenten in der Lösung in Abhängigkeit von Faktoren wie der Teilchengröße und der Verteilung der Teilchen in der Anode, der Temperatur, bei der die Zersetzung durchgeführt wird, der Identität des Dispergiermittels, der Identität des Trägers usw. variieren können.

[0031] Falls gewünscht, kann der Anodenkörper in einem Vorbehandlungsschritt, der vor dem Kontakt mit einer Manganoxid-Vorläuferlösung stattfindet, mit einer befeuchteten Atmosphäre in Kontakt gebracht werden. Ohne sich auf eine bestimmte Theorie festlegen zu wollen, glauben die Erfinder, dass die Anwesenheit einer bestimmten Menge Wasserdampf die thermische Zersetzungsreaktion von Mangandioxid verlangsamen kann, wodurch bewirkt wird, dass es in Form von dispergierten Nanovorsprüngen entsteht. Zum Beispiel kann der Anodenkörper während des Vorbehandlungsschritts einer Atmosphäre mit einem Feuchtigkeitsniveau von etwa 1 bis etwa 30 Gramm Wasser pro Kubikmeter Luft (g/m^3), in einigen Ausführungsformen etwa 4 bis etwa 25 g/m^3 und in einigen Ausführungsformen etwa 5 bis etwa 20 g/m^3 ausgesetzt werden. Die relative Feuchtigkeit kann ebenso im Bereich von etwa 30% bis etwa 90%, in einigen Ausführungsformen etwa 40% bis etwa 85% und in einigen Ausführungsformen etwa 50% bis etwa 80% liegen. Die Temperatur der befeuchteten Atmosphäre kann variieren, wie von etwa 10°C bis etwa 50°C, in einigen Ausführungsformen etwa 15°C bis etwa 45°C und in einigen Ausführungsformen etwa 20°C bis etwa 40°C. Zusätzlich zu einem Vorbehandlungsschritt kann der Anodenkörper auch in einem Zwischenbehandlungsschritt, der nach Kontakt mit einer Manganoxid-Vorläuferlösung stattfindet, mit einer befeuchteten Atmosphäre in Kontakt gebracht werden. Die befeuchtete Atmosphäre in dem Zwischenbehandlungsschritt kann dieselben oder andere Bedingungen aufweisen als die des Vorbehandlungsschritts, liegt aber im Allgemeinen innerhalb der oben genannten Bereiche.

[0032] Unabhängig davon wird das Teil, sobald es während der gewünschten Zeitspanne mit der Vorläuferlösung in Kontakt gebracht wurde, auf eine ausreichende Temperatur erhitzt, um den Vorläufer (z. B. Mangannitrat) pyrolytisch in ein Oxid umzuwandeln. Das Erhitzen kann zum Beispiel in einem Ofen bei einer Temperatur von etwa 150°C bis etwa 300°C, in einigen Ausführungsformen etwa 180°C bis etwa 290°C und in einigen Ausführungsformen etwa 190°C bis etwa 260°C erfolgen. Das Erhitzen kann in einer feuchten oder trockenen Atmosphäre durchgeführt werden. In bestimmten Ausführungsformen kann das Erhitzen zum Beispiel in einer befeuchteten Atmosphäre durchgeführt werden, die dieselbe oder eine andere sein kann als die Atmosphären, die in den oben genannten Vorbehandlungs- und Zwischenbehandlungsschritten verwendet werden, aber im Allgemeinen unter den oben genannten Bedingungen. Die Zeit für die Umwandlung hängt von der Ofentemperatur, der Wärmeübertragungsrate und der Atmosphäre ab, beträgt jedoch im Allgemeinen etwa 3 bis etwa 5 Minuten. Nach der Pyrolyse kann der Leckstrom aufgrund einer Beschädigung des dielektrischen Films während der Abscheidung des Mangandioxids zuweilen hoch sein. Um diesen Leckstrom zu reduzieren, kann der Kondensator in einem Anodisierungsbad reformiert werden, wie in der Technik bekannt ist. Zum Beispiel kann der Kondensator in einen Elektrolyten, wie er oben beschrieben ist, eingetaucht und dann einem Gleichstrom ausgesetzt werden.

[0033] Falls gewünscht, kann die Haftbeschichtung auch andere Schichten enthalten, die dazu beitragen die Wahrscheinlichkeit des Abblätterns zu reduzieren. In einer Ausführungsform zum Beispiel kann die Haftbeschichtung eine Harzschicht umfassen, die kontinuierlich oder diskontinuierlich sein kann. Wenn eine eingesetzt wird, kann die besondere Anordnung der Harzschicht relativ zur Vorbeschichtung nach Wunsch variieren. In einer Ausführungsform zum Beispiel kann die Vorbeschichtung zunächst auf dem Dielektrikum gebildet werden, und die Harzschicht kann danach auf das beschichtete Dielektrikum aufgetragen werden. In solchen Ausführungsformen bedeckt die Vorbeschichtung das Dielektrikum, und die Harzschicht bedeckt die Vorbeschichtung und kann mit der Vorbeschichtung und/oder dem Dielektrikum in Kontakt sein. Trotz der Anwesenheit der Harzschicht sind die beschichteten Nanovorsprünge der Vorbeschichtung vermutlich dennoch in der Lage, in die leitfähige Polymerschicht eingebettet zu werden. In einer anderen Ausführungsform kann die Harzschicht zunächst auf das Dielektrikum aufgetragen werden, und die Vorbeschichtung kann danach darauf gebildet werden. In solchen Ausführungsformen bedeckt die Harzschicht das Dielektrikum, und die Vorbeschichtung bedeckt die Harzschicht.

[0034] Die Harzschicht umfasst ein natürliches oder synthetisches Harz, bei dem es sich um ein festes oder halbfestes Material handeln kann, das polymer ist oder polymerisiert, vulkanisiert oder in anderer Weise gehärtet werden kann. Typischerweise möchte man auch, dass das Harz relativ isolierend ist. Der hier verwendete Ausdruck "relativ isolierend" bedeutet im Allgemeinen beständiger gegenüber dem leitfähigen Polymer, das primär die leitfähige Polymerschicht bildet. Zum Beispiel kann ein relativ isolierendes Harz in einigen Ausführungsformen einen spezifischen Widerstand bei 20°C von etwa 1000 $\Omega \cdot \text{cm}$ oder mehr haben, in einigen Ausführungsformen etwa 10 000 $\Omega \cdot \text{cm}$ oder mehr, in einigen Ausführungsformen etwa $1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ oder mehr und in einigen Ausführungsformen etwa $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ oder mehr. Einige Beispiele für geeignete Harze, die eingesetzt werden können, sind unter anderem Polyurethan, Polystyrol, Ester von ungesättigten oder gesättigten Fettsäuren (z. B. Glyceride) usw. Zu den geeigneten Estern von Fettsäuren gehören zum Beispiel unter anderem Ester von Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Eleostearinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, Aleuritinsäure, Schellolsäure usw. Diese Ester von Fettsäuren haben sich als besonders nützlich erwiesen, wenn sie in relativ komplexen Kombinationen unter Bildung eines "trocknenden Öls" verwendet werden, das es dem resultierenden Film ermöglicht, schnell zu einer stabilen Schicht zu polymerisieren. Zu diesen trocknenden Ölen gehören etwa Mono-, Di- und/oder Triglyceride, die ein Glyceringerüst mit einem, zwei bzw. drei Fettacylresten, die verestert sind, aufweisen. Einige geeignete trocknende Öle, die verwendet werden können, sind zum Beispiel unter anderem Olivenöl, Leinöl, Ricinusöl, Tungöl, Sojaöl und Schellack. Schellack, der vermutlich Ester von verschiedenen aliphatischen und alicyclischen Hydroxysäuren (z. B. Aleuritinsäure und Schellolsäure) enthält, ist besonders gut geeignet. Diese und andere Harzmaterialien sind ausführlicher im US-Patent Nr. 6,674,635 (Fife et al.) beschrieben.

[0035] Wenn welche eingesetzt werden, können die Ester von Fettsäuren, wie sie oben beschrieben sind, natürlich vorkommen oder aus natürlichen Materialien raffiniert sein. Zum Beispiel wird Sojaöl häufig durch Raffination mittels Lösungsmittelextraktion mit Erdöl-Kohlenwasserstoffen oder unter Verwendung kontinuierlicher Schneckenpresseverfahren aus Sojabohnen erhalten. Nach der Extraktion ist das erhaltene Sojaöl primär aus Triglyceriden von Ölsäure, Linoleinsäure und Linolensäure zusammengesetzt. Tungöl andererseits ist ein trocknendes Öl, das häufig keine solche Raffination erfordert. In einigen Fällen kann es wünschenswert sein, eine weitere Veresterung eines Fettsäuregemischs einzuleiten, indem man einen Alkohol damit umsetzt. Solche Fettsäure/Alkohol-Esterderivate können im Allgemeinen unter Verwendung eines beliebigen Alkohols, der mit ei-

ner Fettsäure reagieren kann, erhalten werden. Zum Beispiel können in der vorliegenden Erfindung in einigen Ausführungsformen einwertige und/oder mehrwertige Alkohole mit weniger als 8 Kohlenstoffatomen und in einigen Ausführungsformen weniger als 5 Kohlenstoffatomen verwendet werden. Spezielle Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung umfassen die Verwendung von Methanol, Ethanol, Butanol sowie verschiedener Glycole, wie Propylenglycol, Hexylenglycol usw. In einer bestimmten Ausführungsform kann Schellack durch Mischen mit einem Alkohol, wie oben beschrieben ist, verestert werden. Insbesondere ist Schellack eine harzartige Ausscheidung eines Insekts, die vermutlich ein komplexes Gemisch von Fettsäuren enthält, die zu einem gewissen Grad verestert sind. Wenn er mit einem Alkohol gemischt wird, werden die Fettsäuregruppen des Schellacks somit durch Reaktion mit dem Alkohol weiterhin verestert.

[0036] Eine Harzschicht kann auf vielerlei Weise gebildet werden. Zum Beispiel kann in einer Ausführungsform die Anode in eine Lösung des oder der gewünschten Harze eingetaucht werden. Die Lösung kann dadurch gebildet werden, dass man das ausgewählte Schutzharz in einem Lösungsmittel, wie Wasser oder einem nichtwässrigen Lösungsmittel, auflöst. Einige geeignete nichtwässrige Lösungsmittel umfassen unter anderem etwa Methanol, Ethanol, Butanol sowie verschiedene Glycole, wie Propylenglycol, Hexylenglycol, Di(ethylenacetat) glycol usw. Besonders wünschenswerte nichtwässrige Lösungsmittel sind solche mit einem Siedepunkt von mehr als etwa 80°C, in einigen Ausführungsformen mehr als etwa 120°C und in einigen Ausführungsformen mehr als etwa 150°C. Wie oben beschrieben, kann die Bildung einer Lösung unter Verwendung eines nichtwässrigen Lösungsmittels auch zu einer weiteren Veresterung von Fettsäuren führen, wenn solche harzartigen Materialien verwendet werden. Die Anode kann je nach der gewünschten Dicke einmal oder mehrmals in die Lösung eingetaucht werden. Zum Beispiel können in einigen Ausführungsformen mehrere Harzschichten, wie 2 bis 10 Schichten und in einigen Ausführungsformen 3 bis 7 Schichten, eingesetzt werden. Jede Schicht kann eine Zieldicke von zum Beispiel etwa 100 Nanometer oder weniger, in einigen Ausführungsformen etwa 30 Nanometer oder weniger und in einigen Ausführungsformen etwa 10 Nanometer oder weniger aufweisen. Man sollte sich auch darüber im Klaren sein, dass neben dem Tauchen auch andere herkömmliche Auftragsverfahren, wie Sputtern, Siebdruck, elektro-phoretische Beschichtung, Elektronenstrahlabscheidung, Vakuumabscheidung, Sprühen und dergleichen, verwendet werden können.

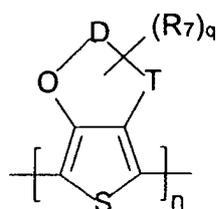
[0037] Nach der Bildung der Harzschicht kann das Anodenteil erhitzt oder in anderer Weise gehärtet werden. Das Erhitzen kann die Verdampfung eines

während der Auftragung gegebenenfalls verwendeten Lösungsmittels erleichtern und kann auch zur Veresterung und/oder Polymerisation der harzartigen Materialien beitragen. Um die Veresterung und/oder Polymerisation zu erleichtern, können auch Härtungsmittel zu der Harzschicht gegeben werden. Ein Beispiel für ein Härtungsmittel, das zusammen mit Schellack verwendet werden kann, ist Schwefelsäure. Die Zeit und Temperatur, während bzw. bei der das Erhitzen erfolgt, variiert im Allgemeinen je nach den verwendeten spezifischen harzartigen Materialien. Typischerweise wird jede Schicht bei einer Temperatur im Bereich von etwa 30°C bis etwa 300°C und in einigen Ausführungsformen etwa etwa 60 Minuten und in einigen Ausführungsformen etwa 15 Minuten bis etwa 30 Minuten getrocknet. Man sollte sich auch darüber im Klaren sein, dass nicht nach der Auftragung jeder Harzschicht erhitzt zu werden braucht.

IV. Fester Elektrolyt

[0038] Wie erwähnt, umfasst der feste Elektrolyt des Kondensators eine innere Schicht und eine äußere Schicht, die aus einem leitfähigen Polymer gebildet sind. Man sollte sich darüber im Klaren sein, dass der hier verwendete Ausdruck "äußere" einfach bedeutet, dass die Schicht die innere Schicht bedeckt. Es können sich auch zusätzliche Polymerschichten über einer äußeren Schicht sowie zwischen einer inneren Schicht und einer äußeren Schicht befinden. Es können auch mehrere innere und/oder äußere Schichten eingesetzt werden.

[0039] Unabhängig davon sind die leitfähigen Polymere, die in der inneren und äußeren Schicht verwendet werden, typischerweise π -konjugiert und weisen nach Oxidation oder Reduktion eine elektrische Leitfähigkeit auf, wie eine elektrische Leitfähigkeit von wenigstens etwa 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Beispiele für solche π -konjugierten leitfähigen Polymere sind zum Beispiel Polyheterocyclen (z. B. Polypyrrole, Polythiophene, Polyaniline usw.), Polyacetylene, Poly-p-phenylene, Polyphenolate usw. In einer Ausführungsform ist das Polymer zum Beispiel ein substituiertes Polythiophen, wie solche mit der folgenden allgemeinen Struktur:



wobei

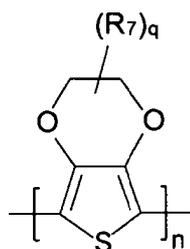
T = O oder S ist;

D ein gegebenenfalls substituierter C₁- bis C₅-Alkylrest (z. B. Methylen, Ethylen, n-Propylen, n-Butylen, n-Pentylen usw.) ist;

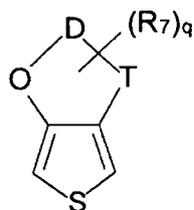
R_7 Folgendes ist: ein linearer oder verzweigter, gegebenenfalls substituierter C_1 bis C_{18} -Alkylrest (z. B. Methyl, Ethyl, n-Propyl oder Isopropyl, n-, iso-, sek- oder tert-Butyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1-Ethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl, n-Octadecyl usw.); ein gegebenenfalls substituierter C_5 - bis C_{12} -Cycloalkylrest (z. B. Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclododecyl usw.); ein gegebenenfalls substituierter C_6 - bis C_{14} -Arylrest (z. B. Phenyl, Naphthyl usw.); ein gegebenenfalls substituierter C_7 - bis C_{18} -Aralkylrest (z. B. Benzyl, o-, m-, p-Tolyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6, 3,4-, 3,5-Xylyl, Mesityl usw.); ein gegebenenfalls substituierter C_1 - bis C_4 -Hydroxyalkylrest oder ein Hydroxyrest; und

q eine ganze Zahl von 0 bis 8, in einigen Ausführungsformen 0 bis 2 und in einer Ausführungsform 0 ist; und $n = 2$ bis 5000, in einigen Ausführungsformen 4 bis 2000 und in einigen Ausführungsformen 5 bis 1000 ist. Beispiele für Substituenten für die Reste "D" oder " R_7 " sind zum Beispiel Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl, Alkoxy, Halogen, Ether, Thioether, Disulfid, Sulfoxid, Sulfon, Sulfonat, Amino, Aldehyd, Keto, Carbonsäureester, Carbonsäure, Carbonat, Carboxylat, Cyano, Alkylsilan- und Alkoxysilangruppen, Carboxylamidgruppen usw.

[0040] Besonders gut geeignete Thiophenpolymere sind solche, bei denen "D" ein gegebenenfalls substituierter C_2 - bis C_3 -Alkylrest ist. Zum Beispiel kann das Polymer gegebenenfalls substituiertes Poly(3,4-ethylendioxythiophen) sein, das die folgende allgemeine Struktur hat:

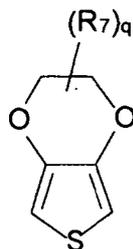


[0041] Verfahren zur Bildung von leitfähigen Polymeren wie den oben beschriebenen sind in der Technik wohlbekannt. Zum Beispiel beschreibt das US-Patent Nr. 6,987,663 (Merker et al.) verschiedene Techniken zur Bildung von substituierten Polythiophenen aus einem monomeren Vorläufer. Der monomere Vorläufer kann zum Beispiel die folgende Struktur haben:



wobei

T, D, R_7 und q wie oben definiert sind. Besonders gut geeignete Thiophenmonomere sind solche, bei denen "D" ein gegebenenfalls substituierter C_2 - bis C_3 -Alkylrest ist. Zum Beispiel können gegebenenfalls substituierte 3,4-Alkylendioxythiophene eingesetzt werden, die die folgende allgemeine Struktur haben:



wobei R_7 und q wie oben definiert sind. In einer besonderen Ausführungsform ist "q" = 0. Ein kommerziell geeignetes Beispiel für 3,4-Ethylendioxythiophen ist von der Heraeus Precious Metal GmbH & Co. KG unter der Bezeichnung Clevios™ M erhältlich. Weitere geeignete Monomere sind auch im US-Patent Nr. 5,111,327 (Blohm et al.) und 6,635,729 (Groenendahl et al.) beschrieben. Derivate dieser Monomere, die zum Beispiel Dimere oder Trimere der obigen Monomere sind, können ebenfalls eingesetzt werden. Höhermolekulare Derivate, d. h. Tetramere, Pentamere usw., der Monomere sind zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignet. Die Derivate können aus gleichen oder verschiedenen Monomereinheiten bestehen und können in reiner Form oder in einem Gemisch miteinander und/oder mit den Monomeren verwendet werden. Oxidierte oder reduzierte Formen dieser Vorläufer können ebenfalls eingesetzt werden.

[0042] Unabhängig von seiner besonderen Struktur liegt das leitfähige Polymer, das in der inneren und/oder äußeren Schicht eingesetzt wird, in Form von vorpolymerisierten Teilchen vor. In einer Ausführungsform zum Beispiel wird die innere Schicht durch in-situ-Polymerisation eines Monomers gebildet, aber die äußere Schicht wird aus vorpolymerisierten Teilchen gebildet. In noch anderen Ausführungsformen werden beide Schichten aus vorpolymerisierten Teilchen gebildet. Im Folgenden sind verschiedene Ausführungsformen solcher Schichten ausführlicher beschrieben.

A. Innere Schicht

[0043] Die innere Polymerschicht bedeckt im Allgemeinen die Nanovorsprünge und das Dielektrikum und steht mit ihnen in Kontakt, entweder direkt oder über eine andere Schicht (z. B. Harzschicht). In einer besonderen Ausführungsform wird die innere Schicht durch in-situ-Polymerisation gebildet. Zur Bildung einer in-situ-polymerisierten Schicht kann das Monomer chemisch oder elektrochemisch polymerisiert werden, gegebenenfalls in Gegenwart eines Dotierungsmittels, das dazu beiträgt, die Leitfähigkeit zu erhöhen.

[0044] In bestimmten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung wird das Monomer in Gegenwart eines Dotierungsmittels polymerisiert, das insofern ebenfalls eine oxidative Fähigkeit aufweist, als es ein Kation (z. B. Übergangsmetall) und ein Anion (z. B. Sulfonsäure) enthält. Das Dotierungsmittel kann zum Beispiel ein Übergangsmetallsalz sein, das Eisen(III)-Kationen enthält, wie Eisen(III)-Halogenide (z. B. FeCl_3) oder Eisen(III)-Salze anderer anorganischer Säuren, wie $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ oder $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, und die Eisen(III)-Salze organischer Säuren und anorganischer Säuren, die organische Reste umfassen. Beispiele für Eisen(III)-Salze von anorganischen Säuren mit organischen Resten sind zum Beispiel Eisen(III)-Salze von Schwefelsäuremonoestern von C_1 - bis C_{20} -Alkanolen (z. B. das Eisen(III)-Salz von Laurylsulfat). Ebenso sind Beispiele für Eisen(III)-Salze von organischen Säuren zum Beispiel Eisen(III)-Salze von C_1 - bis C_{20} -Alkansulfonsäuren (z. B. Methan-, Ethan-, Propan-, Butan- oder Dodecansulfonsäure); Eisen(III)-Salze von aliphatischen Perfluorsulfonsäuren (z. B. Trifluormethansulfonsäure, Perfluorbutansulfonsäure oder Perfluoroctansulfonsäure); Eisen(III)-Salze von aliphatischen C_1 - bis C_{20} -Carbonsäuren (z. B. 2-Ethylhexylcarbonsäure); Eisen(III)-Salze von aliphatischen Perfluorcarbonsäuren (z. B. Trifluoressigsäure oder Perfluoroctansäure); Eisen(III)-Salze von aromatischen Sulfonsäuren, die gegebenenfalls mit C_1 - bis C_{20} -Alkylgruppen substituiert sind (z. B. Benzolsulfonsäure, o-Toluolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure oder Dodecylbenzolsulfonsäure); Eisen(III)-Salze von Cycloalkansulfonsäuren (z. B. Camphersulfonsäure); usw. Gemische dieser oben genannten Eisen(III)-Salze können ebenfalls verwendet werden. Eisen(III)-p-toluolsulfonat, Eisen(III)-o-toluolsulfonat und Gemische davon sind besonders gut geeignet. Ein kommerziell geeignetes Beispiel für Eisen(III)-p-toluolsulfonat ist von der Heraeus Precious Metal GmbH & Co. KG unter der Bezeichnung Clevios™ C erhältlich.

[0045] Es können zwar gewiss auch Dotierungsmittel mit oxidativer Fähigkeit eingesetzt werden, doch haben die Erfinder herausgefunden, dass diese nicht unbedingt erforderlich sind. Das heißt, aufgrund seines starken Oxidationspotentials können die Nano-

vorsprünge aus Manganoxid als Oxidationsmittel dienen. Die innere Schicht kann also im Wesentlichen frei von herkömmlichen Dotierungsmitteln oder Katalysatoren sein, die Eisenionen (z. B. Fe^{2+} oder Fe^{3+}) enthalten, Durchschlag des Dielektrikums unter einer hohen elektrischen Feldstärke aufgrund von Ionenwanderung verursachen können. In solchen Ausführungsformen können immer noch andere Typen von Dotierungsmitteln eingesetzt werden, wie Sulfonsäuren. Zu den geeigneten Sulfonsäuren gehören zum Beispiel etwa polymere Sulfonsäuren (z. B. Polystyrolsulfonsäure ("PSS"), Polyvinylsulfonsäure usw.), C_1 - bis C_{20} -Alkansulfonsäuren (z. B. Dodecansulfonsäure), aliphatische Perfluorsulfonsäuren (z. B. Trifluormethansulfonsäure, Perfluorbutansulfonsäure oder Perfluoroctansulfonsäure), aromatische Sulfonsäuren, die gegebenenfalls mit C_1 - bis C_{20} -Alkylgruppen substituiert sind (z. B. Benzolsulfonsäure, o-Toluolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure oder Dodecylbenzolsulfonsäure), Cycloalkansulfonsäuren (z. B. Kamphersulfonsäure oder Tetrafluoroborate, Hexafluorophosphate, Perchlorate, Hexafluoroantimonate, Hexafluoroarsenate oder Hexachloroantimonate) usw. Besonders gut geeignete Gegenionen sind polymere Anionen, wie eine polymere Sulfonsäure (z. B. Polystyrolsulfonsäure ("PSS")). Das Molekulargewicht solcher polymeren Anionen liegt typischerweise im Bereich von etwa 1000 bis etwa 2 000 000 und in einigen Ausführungsformen etwa 2000 bis etwa 500 000.

[0046] Unabhängig von den gewählten Reaktanten können diese im Allgemeinen entweder nacheinander oder zusammen aufgetragen werden, um die Polymerisationsreaktion einzuleiten. Zu den geeigneten Auftragstechniken gehören Siebdruck, Tauchbeschichtung, elektrophoretische Beschichtung und Sprühbeschichtung; sie können verwendet werden, um eine leitfähige Polymerbeschichtung zu bilden. Als Beispiel kann das Monomer zunächst unter Bildung einer Vorläuferlösung mit dem oxidativen Katalysator gemischt werden. Sobald das Gemisch gebildet ist, kann es aufgetragen und polymerisieren gelassen werden, so dass die leitfähige Beschichtung auf der Oberfläche entsteht. Alternativ dazu können der oxidative Katalysator und das Monomer auch nacheinander aufgetragen werden. In einer Ausführungsform wird der oxidative Katalysator zum Beispiel in einem organischen Lösungsmittel (z. B. Butanol) gelöst und dann als Tauchlösung aufgetragen. Das Teil kann dann getrocknet werden, um das Lösungsmittel davon zu entfernen. Danach kann das Teil in eine Lösung, die das Monomer enthält, eingetaucht werden. Unabhängig davon wird die Polymerisation typischerweise bei Temperaturen von etwa -10°C bis etwa 250°C und in einigen Ausführungsformen etwa 0°C bis etwa 200°C durchgeführt, abhängig von dem verwendeten Oxidationsmittel und der gewünschten Reaktionszeit. Geeignete Polymerisationstechniken, wie sie oben beschrieben sind,

sind ausführlicher in US-Patent Nr. 7,515,396 (Biler) beschrieben. Noch andere Verfahren zum Auftragen einer oder mehrerer solcher leitfähigen Polymerbeschichtungen sind in den US-Patenten Nr. 5,457,862 (Sakata et al.), 5,473,503 (Sakata et al.), 5,729,428 (Sakata et al.) und 5,812,367 (Kudoh et al.) beschrieben.

[0047] Neben der in-situ-Polymerisation kann die innere Schicht auch aus einer Vielzahl von vorpolymerisierten Teilchen gebildet werden, die in Form einer Dispersion aufgetragen werden. Wiederum besteht ein Vorteil der Verwendung einer Dispersion darin, dass dies die Anwesenheit von ionischen Spezies (z. B. Fe^{2+} oder Fe^{3+}), die während der herkömmlichen in-situ-Polymerisation entstehen, minimieren kann. Indem man das leitfähige Polymer also als Dispersion aufträgt, kann der resultierende Kondensator eine relativ hohe "Durchschlagsspannung" aufweisen. Um eine gute Imprägnierung des Anodenkörpers zu ermöglichen, haben die in der Dispersion eingesetzten Teilchen typischerweise eine geringe Größe, wie eine mittlere Größe (z. B. Durchmesser) von etwa 1 bis etwa 150 Nanometer, in einigen Ausführungsformen etwa 2 bis etwa 50 Nanometer und in einigen Ausführungsformen etwa 5 bis etwa 40 Nanometer. Der Durchmesser der Teilchen kann mit Hilfe bekannter Techniken, wie durch eine Ultrazentrifuge, Laserbeugung usw., bestimmt werden. Die Form der Teilchen kann ebenso variieren. In einer besonderen Ausführungsform sind die Teilchen zum Beispiel kugelförmig. Man sollte sich jedoch darüber im Klaren sein, dass auch andere Formen, wie Platten, Stäbe, Scheiben, Stangen, Rohre, unregelmäßige Formen usw., von der Erfindung in Betracht gezogen werden. Die Konzentration der Teilchen in der Dispersion kann je nach der gewünschten Viskosität der Dispersion und der besonderen Weise, in der die Dispersion auf den Kondensator aufgetragen werden soll, variieren. Typischerweise jedoch machen die Teilchen etwa 0,1 bis etwa 10 Gew.-%, in einigen Ausführungsformen etwa 0,4 bis etwa 5 Gew.-% und in einigen Ausführungsformen etwa 0,5 bis etwa 4 Gew.-% der Dispersion aus.

[0048] Die Dispersion enthält auch im Allgemeinen ein Gegenion, das die Stabilität der Teilchen erhöht. Das heißt, das leitfähige Polymer (z. B. Polythiophen oder ein Derivat davon) weist typischerweise eine Ladung auf der Hauptpolymerkette auf, die neutral oder positiv (kationisch) ist. Polythiophenderivate tragen zum Beispiel typischerweise eine positive Ladung in der Hauptpolymerkette. In einigen Fällen kann das Polymer positive und negative Ladungen in der Struktureinheit besitzen, wobei sich die positive Ladung auf der Hauptkette und die negative Ladung gegebenenfalls auf den Substituenten des Restes "R", wie Sulfonat- oder Carboxylatgruppen, befindet. Die positiven Ladungen der Hauptkette können teilweise oder zur Gänze mit den gegebenenfalls vorhan-

denen anionischen Gruppen an den Resten "R" gesättigt sein. Insgesamt gesehen können die Polythiophene in diesen Fällen kationisch, neutral oder sogar anionisch sein. Dennoch werden sie alle als kationische Polythiophene angesehen, da die Polythiophen-Hauptkette eine positive Ladung trägt.

[0049] Das Gegenion kann ein monomeres oder polymeres Anion sein, das die Ladung des leitfähigen Polymers aufhebt. Polymere Anionen können zum Beispiel Anionen von polymeren Carbonsäuren (z. B. Polyacrylsäuren, Polymethacrylsäure, Polymaleinsäuren usw.), polymeren Sulfonsäuren (z. B. Polystyrolsulfonsäuren ("PSS"), Polyvinylsulfonsäuren usw.) usw. sein. Die Säuren können auch Copolymere, wie Copolymere von Vinylcarbon- und Vinylsulfonsäure mit anderen polymerisierbaren Monomeren, wie Acrylsäureestern und Styrol, sein. Ebenso sind geeignete monomere Anionen zum Beispiel Anionen von Sulfonsäuren, wie sie oben beschrieben sind. Wenn sie eingesetzt werden, beträgt das Gewichtsverhältnis solcher Gegenionen zu leitfähigen Polymeren in der Dispersion und in der resultierenden Schicht typischerweise etwa 0,5:1 bis etwa 50:1, in einigen Ausführungsformen etwa 1:1 bis etwa 30:1 und in einigen Ausführungsformen etwa 2:1 bis etwa 20:1. Das Gewicht der elektrisch leitfähigen Polymere, von dem bei den oben genannten Gewichtsverhältnissen die Rede ist, bezieht sich auf den eingewogenen Anteil der verwendeten Monomere, wenn man annimmt, dass während der Polymerisation eine vollständige Umsetzung stattfindet.

[0050] Neben leitfähigen Polymeren und Gegenionen kann die Dispersion auch ein oder mehrere Bindemittel enthalten, um die adhäsive Natur der polymeren Schicht weiter zu verstärken und auch die Stabilität der Teilchen innerhalb der Dispersion zu erhöhen. Die Bindemittel können organischer Natur sein, wie Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Polyvinylchloride, Polyvinylacetate, Polyvinylbutyrate, Polyacrylsäureester, Polyacrylsäureamide, Polymethacrylsäureester, Polymethacrylsäureamide, Polyacrylnitrile, Styrol/Acrylsäureester, Vinylacetat/Acrylsäureester und Ethylen/Vinylacetat-Copolymere, Polybutadiene, Polyisoprene, Polystyrole, Polyether, Polyester, Polycarbonate, Polyurethane, Polyamide, Polyimide, Polysulfone, Melamin-Formaldehyd-Harze, Epoxyharze, Silikonharze oder Cellulosen. Es können auch Vernetzungsmittel eingesetzt werden, um die Adhäsionsfähigkeit der Bindemittel zu erhöhen. Solche Vernetzungsmittel sind zum Beispiel Melaminverbindungen, maskierte Isocyanate oder funktionelle Silane, wie 3-Glycidoxypropyltrialkoxysilan, Tetraethoxysilan und Tetraethoxysilan-Hydrolysat oder vernetzbare Polymere, wie Polyurethane, Polyacrylate oder Polyolefine, und anschließende Vernetzung.

[0051] Es können auch Dispersionsmittel eingesetzt werden, um die Bildung des festen Elektrolyten und die Fähigkeit, diesen auf den Anodenteil aufzutragen, zu erleichtern. Zu den geeigneten Dispersionsmitteln gehören Lösungsmittel, wie aliphatische Alkohole (z. B. Methanol, Ethanol, i-Propanol und Butanol), aliphatische Ketone (z. B. Aceton und Methylalkylketone), aliphatische Carbonsäureester (z. B. Ethylacetat und Butylacetat), aromatische Kohlenwasserstoffe (z. B. Toluol und Xylol), aliphatische Kohlenwasserstoffe (z. B. Hexan, Heptan und Cyclohexan), chlorierte Kohlenwasserstoffe (z. B. Dichlormethan und Dichlorethan), aliphatische Nitrile (z. B. Acetonitril), aliphatische Sulfoxide und Sulfone (z. B. Dimethylsulfoxid und Sulfolan), aliphatische Carbonsäureamide (z. B. Methylacetamid, Dimethylacetamid und Dimethylformamid), aliphatische und araliphatische Ether (z. B. Diethylether und Anisol), Wasser und Gemische beliebiger der obigen Lösungsmittel. Ein besonders gut geeignetes Dispersionsmittel ist Wasser.

[0052] Außer den oben genannten können auch noch andere Bestandteile in der Dispersion verwendet werden. Zum Beispiel können herkömmliche Füllstoffe verwendet werden, die eine Größe von etwa 10 Nanometer bis etwa 100 Mikrometer, in einigen Ausführungsformen etwa 50 Nanometer bis etwa 50 Mikrometer und in einigen Ausführungsformen etwa 100 Nanometer bis etwa 30 Mikrometer aufweisen. Beispiele für solche Füllstoffe sind Calciumcarbonat, Silicate, Siliciumoxid, Calcium- oder Bariumsulfat, Aluminiumhydroxid, Glasfasern oder -kolben, Holzmehl, Cellulosepulver, Ruß, elektrisch leitfähige Polymere usw. Die Füllstoffe können in Pulverform in die Dispersion eingeführt werden, können jedoch auch in einer anderen Form, etwa als Fasern, vorliegen.

[0053] In der Dispersion können auch grenzflächenaktive Substanzen eingesetzt werden, wie ionische oder nichtionische Tenside. Weiterhin können auch Kleber eingesetzt werden, wie organofunktionelle Silane oder ihre Hydrolysate, zum Beispiel 3-Glycidoxypropyltrialkoxysilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan, 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan oder Octyltriethoxysilan. Die Dispersion kann auch Additive enthalten, die die Leitfähigkeit erhöhen, wie Ethergruppen enthaltende Verbindungen (z. B. Tetrahydrofuran), Lactongruppen enthaltende Verbindungen (z. B. γ -Butyrolacton oder γ -Valerolacton), Amid- oder Lactamgruppen enthaltende Verbindungen (z. B. Caprolactam, N-Methylcaprolactam, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylacetamid, N,N-Dimethylformamid (DMF), N-Methylformamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon (NMP), N-Octylpyrrolidon oder Pyrrolidon), Sulfone und Sulfoxide (z. B. Sulfolan (Tetramethylensulfon) oder Dimethylsulfoxid (DMSO)), Zucker oder Zuckerderivate (z. B. Saccha-

rose, Glucose, Fructose oder Lactose), Zuckeralkohole (z. B. Sorbit oder Mannit), Furanderivate (z. B. 2-Furancarbonsäure oder 3-Furancarbonsäure) und Alkohole (z. B. Ethylenglycol, Glycerin, Di- oder Triethylenglycol).

[0054] Die polymere Dispersion kann mit Hilfe einer Vielzahl von bekannten Techniken auf den Teil aufgetragen werden, wie durch Schleuderbeschichtung, Imprägnierung, Gießen, tropfenweise Auftragung, Spritzen, Sprühen, Rakeln, Bürsten oder Drucken (z. B. Tintenstrahl-, Sieb- oder Blockdruck) oder Tauchen. Obwohl sie je nach der eingesetzten Auftragungstechnik variieren kann, beträgt die Viskosität der Dispersion typischerweise etwa 0,1 bis etwa 100 000 mPa·s (gemessen bei einer Scherrate von 100 s^{-1}), in einigen Ausführungsformen etwa 1 bis etwa 10 000 mPa·s, in einigen Ausführungsformen etwa 10 bis etwa 1500 mPa·s und in einigen Ausführungsformen etwa 100 bis etwa 1000 mPa·s. Einmal aufgetragen, kann die Schicht getrocknet und/oder gewaschen werden. Eine oder mehrere zusätzliche Schichten können ebenfalls in dieser Weise gebildet werden, um die gewünschte Dicke zu erreichen. Typischerweise beträgt die Gesamtdicke der durch die Polymerdispersion gebildeten Schichten etwa 1 bis etwa 50 μm und in einigen Ausführungsformen etwa 5 bis etwa 20 μm . Das Gewichtsverhältnis von Gegebenen zu leitfähigen Polymeren beträgt ebenso etwa 0,5:1 bis etwa 50:1, in einigen Ausführungsformen etwa 1:1 bis etwa 30:1 und in einigen Ausführungsformen etwa 2:1 bis etwa 20:1.

[0055] Neben einem leitfähigen Polymer kann die innere Schicht gegebenenfalls auch andere Komponenten, wie ein hydroxyfunktionelles nichtionisches Polymer, enthalten. Der Ausdruck "hydroxyfunktionell" bedeutet im Allgemeinen, dass die Verbindung wenigstens eine hydroxyfunktionelle Gruppe enthält oder eine solche funktionelle Gruppe in Gegenwart eines Lösungsmittels besitzen kann. Ohne uns auf eine bestimmte Theorie festlegen zu wollen, glauben wir, dass hydroxyfunktionelle nichtionische Polymere den Grad des Kontakts zwischen den Polymereteilchen und der Oberfläche des internen Dielektrikums, die infolge höherer Formierungsspannungen typischerweise relativ glatt ist, verbessern können. Dadurch werden unerwarteterweise die Durchschlagspannung und die Nass-zu-Trocken-Kapazität des resultierenden Kondensators erhöht. Weiterhin glauben wir, dass die Verwendung eines hydroxyfunktionellen Polymers mit einem bestimmten Molekulargewicht auch die Wahrscheinlichkeit einer chemischen Zersetzung minimieren kann. Zum Beispiel kann das Molekulargewicht des hydroxyfunktionellen Polymers etwa 100 bis 10 000 Gramm pro Mol, in einigen Ausführungsformen etwa 200 bis 2000, in einigen Ausführungsformen etwa 300 bis etwa 1200 und in einigen Ausführungsformen etwa 400 bis etwa 800 betragen.

[0056] Zu diesem Zweck können im Allgemeinen eine Vielzahl von hydroxyfunktionellen nichtionischen Polymeren eingesetzt werden. In einer Ausführungsform ist das hydroxyfunktionelle Polymer zum Beispiel ein Polyalkylenether. Polyalkylenether können Polyalkylenglycole (z. B. Polyethylenglycole, Polypropylenglycole, Polytetramethylenglycole, Polyepichlorhydrine usw.), Polyoxetane, Polyphenylenether, Polyetherketone usw. umfassen. Polyalkylenether sind typischerweise vorwiegend lineare, nichtionische Polymere mit terminalen Hydroxygruppen. Besonders gut geeignet sind Polyethylenglycole, Polypropylenglycole und Polytetramethylenglycole (Polytetrahydrofurane), die durch Polyaddition von Ethylenoxid, Propylenoxid oder Tetrahydrofuran an Wasser hergestellt werden. Die Polyalkylenether können durch Polykondensationsreaktionen aus Diolen oder Polyolen hergestellt werden. Die Diolkomponente kann insbesondere aus gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten, aliphatischen Dihydroxyverbindungen, die 5 bis 36 Kohlenstoffatome enthalten, oder aromatischen Dihydroxyverbindungen, wie zum Beispiel Pentan-1,5-diol, Hexan-1,6-diol, Neopentylglycol, Bis(hydroxymethyl)cyclohexanen, Bisphenol A, Dimerdiolen, hydrierten Dimerdiolen oder auch Gemischen der genannten Diolen ausgewählt sein. Außerdem können in der Polymerisationsreaktion auch mehrwertige Alkohole, einschließlich zum Beispiel Glycerin, Di- und Polyglycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit oder Sorbit, verwendet werden.

[0057] Neben den oben genannten können in der vorliegenden Erfindung auch andere hydroxyfunktionelle nichtionische Polymere eingesetzt werden. Einige Beispiele für solche Polymere sind zum Beispiel ethoxylierte Alkylphenole, ethoxylierte oder propoxylierte C₆-C₂₄-Fettalkohole, Polyoxyethylenglycolalkylether mit der allgemeinen Formel CH₃-(CH₂)₁₀₋₁₆-(O-C₂H₄)₁₋₂₅-OH (z. B. Octaethylenglycolmonododecylether und Pentaethylenglycolmonododecylether); Polyoxypropylenglycolalkylether mit der allgemeinen Formel CH₃-(CH₂)₁₀₋₁₆-(O-C₃H₆)₁₋₂₅-OH; Polyoxyethylenglycoloctylphenolether mit der folgenden allgemeinen Formel: C₈H₁₇-(C₆H₄)-(O-C₂H₄)₁₋₂₅-OH (z. B. Triton™ X-100); Polyoxyethylenglycolalkylphenolether mit der folgenden allgemeinen Formel: C₉H₁₉-(C₆H₄)-(O-C₂H₄)₁₋₂₅-OH (z. B. Nonoxynol-9); Polyoxyethylenglycolester von C₈-C₂₄-Fettsäuren, wie PolyoxyethylenglycolSORBITANLaurat, Polyoxyethylen(20)sorbitanmonolaurat, Polyoxyethylen(20)sorbitanmonopalmitat, Polyoxyethylen(20)sorbitanmonostearat, Polyoxyethylen(20)sorbitanmonooleat, PEG-20-Methylglucosidstearat, PEG-20-Methylglucosesequisteat, PEG-80-Ricinusöl und PEG-20-Ricinusöl, PEG-3-Ricinusöl, PEG-600-dioleat und PEG-400-dioleat) und Polyoxyethylenglycerinalkylester (z. B. Polyoxyethylen-23-glycerinlaurat und Polyoxyethylen-20-glycerinstearat); Polyoxyethylenglycolether von C₈-C₂₄-

Fettsäuren (z. B. Polyoxyethylen-10-cetylother, Polyoxyethylen-10-stearylother, Polyoxyethylen-20-cetylother, Polyoxyethylen-10-oleylether, Polyoxyethylen-20-oleylether, Polyoxyethylen-20-isohexadecylether, Polyoxyethylen-15-tridecylether und Polyoxyethylen-6-tridecylether); Blockcopolymere von Polyethylenglycol und Polypropylenglycol (z. B. Poloxamere) usw. sowie Gemische davon.

[0058] Das hydroxyfunktionelle nichtionische Polymer kann auf vielerlei verschiedenen Wegen in den festen Elektrolyten eingebaut werden. In bestimmten Ausführungsformen zum Beispiel kann das hydroxyfunktionelle Polymer einfach in die innere Schicht eingebaut werden, wie etwa als oben beschriebene Dispersion. In solchen Ausführungsformen beträgt die Konzentration des hydroxyfunktionellen Polymers in der Dispersion typischerweise etwa 1 Gew.-% bis etwa 50 Gew.-%, in einigen Ausführungsformen etwa 5 Gew.-% bis etwa 40 Gew.-% und in einigen Ausführungsformen etwa 10 Gew.-% bis etwa 30 Gew.-% betragen. In anderen Ausführungsformen jedoch kann das hydroxyfunktionelle Polymer aufgetragen werden, nachdem die erste Polymerdispersion auf den Anodenkörper aufgetragen ist. In solchen Ausführungsformen kann die zum Auftragen des hydroxyfunktionellen Polymers verwendete Technik variieren. Zum Beispiel kann das Polymer mit Hilfe von verschiedenen Verfahren, wie Tauchen, Eintauchen, Gießen, Tropfen, Spritzen, Sprühen, Ausbreiten, Streichen oder Drucken, zum Beispiel durch Tintenstrahl-, Siebdruck oder Tampondruck, in Form einer flüssigen Lösung aufgetragen werden. In der Lösung können dem Fachmann bekannte Lösungsmittel, wie Wasser, Alkohole oder ein Gemisch davon, eingesetzt werden. Die Konzentration des hydroxyfunktionellen Polymers in einer solchen Lösung liegt typischerweise im Bereich von etwa 5 Gew.-% bis etwa 95 Gew.-%, in einigen Ausführungsformen etwa 10 Gew.-% bis etwa 70 Gew.-% und in einigen Ausführungsformen etwa 15 Gew.-% bis etwa 50 Gew.-% der Lösung. Falls gewünscht, können solche Lösungen im Wesentlichen frei von leitfähigen Polymeren sein. Zum Beispiel können leitfähige Polymere etwa 2 Gew.-% oder weniger, in einigen Ausführungsformen etwa 1 Gew.-% oder weniger und in einigen Ausführungsformen etwa 0,5 Gew.-% oder weniger der Lösung ausmachen.

B. Äußere Schicht

[0059] Die äußere Polymerschicht bedeckt im Allgemeinen die innere Schicht und kann durch in-situ-Polymerisation, vorpolymerisierte Teilchen usw. gebildet werden. In einer besonderen Ausführungsform wird die äußere Schicht durch eine Vielzahl von Teilchen gebildet, die in Form einer Dispersion, wie sie oben beschrieben ist, aufgetragen werden.

[0060] In bestimmten Ausführungsformen kann es wünschenswert sein, ein hydroxyfunktionelles Polymer, wie es oben beschrieben ist, in der äußeren Schicht einzusetzen. Zum Beispiel wird in bestimmten Ausführungsformen eine Polymerdispersion, die leitfähige Polymerteilchen und ein hydroxyfunktionelles Polymer enthält, auf den Anodenkörper aufgetragen, nachdem die innere Schicht auf dem Anodenkörper gebildet ist. Die Konzentration des hydroxyfunktionellen Polymers in der zweiten Polymerdispersion beträgt typischerweise etwa 1 Gew.-% bis etwa 50 Gew.-%, in einigen Ausführungsformen etwa 5 Gew.-% bis etwa 40 Gew.-% und in einigen Ausführungsformen etwa 10 Gew.-% bis etwa 30 Gew.-%. Ebenso kann es in denjenigen Ausführungsformen, in denen das hydroxyfunktionelle Polymer in der äußeren Schicht eingesetzt wird, auch wünschenswert sein, dass die innere Schicht im Wesentlichen frei von solchen hydroxyfunktionellen nichtionischen Polymeren ist. Zum Beispiel können hydroxyfunktionelle Polymere etwa 2 Gew.-% oder weniger, in einigen Ausführungsformen etwa 1 Gew.-% oder weniger und in einigen Ausführungsformen etwa 0,5 Gew.-% oder weniger der inneren Schicht ausmachen. Sobald sie aufgetragen ist, kann die äußere Schicht getrocknet und/oder gewaschen werden. Auf diese Weise können auch eine oder mehrere zusätzliche Schichten gebildet werden, um die gewünschte Dicke zu erreichen. Typischerweise beträgt die Gesamtdicke der durch die zweite Polymerdispersion gebildeten Schichten etwa 0,1 bis etwa 5 μm , in einigen Ausführungsformen etwa 0,1 bis etwa 3 μm und in einigen Ausführungsformen etwa 0,2 bis etwa 1 μm .

V. Externe Polymerbeschichtung

[0061] Obwohl es nicht erforderlich ist, kann auch eine externe Polymerbeschichtung auf den Anodenkörper aufgetragen werden und den festen Elektrolyten bedecken. Die externe Polymerbeschichtung enthält im Allgemeinen eine oder mehrere Schichten, die aus einer Dispersion von vopolymerisierten leitfähigen Teilchen gebildet sind, wie es oben ausführlicher beschrieben ist. Die externe Beschichtung kann in der Lage sein, weiter in den Randbereich des Kondensatorkörpers einzudringen, um die Adhäsion auf dem Dielektrikum zu erhöhen, und zu einem mechanisch robusteren Teil führen, das den äquivalenten Serienwiderstand und den Leckstrom reduzieren kann. Da man im Allgemeinen den Grad der Randabdeckung verbessern und nicht das Innere der Anode imprägnieren möchte, sind die in der externen Beschichtung verwendeten Teilchen typischerweise größer als die in irgendwelchen optionalen Dispersionen des festen Elektrolyten eingesetzten. Zum Beispiel beträgt das Verhältnis der mittleren Größe der in der externen Polymerbeschichtung verwendeten Teilchen zur mittleren Größe der in irgendeiner Dispersion des festen Elektrolyten eingesetzten Teilchen typischerweise etwa 1,5 bis etwa 30, in einigen Ausführungs-

formen etwa 2 bis etwa 20 und in einigen Ausführungsformen etwa 5 bis etwa 15. Zum Beispiel können die in der Dispersion der externen Beschichtung eingesetzten Teilchen eine mittlere Größe von etwa 50 bis etwa 500 Nanometer, in einigen Ausführungsformen etwa 80 bis etwa 250 Nanometer und in einigen Ausführungsformen etwa 100 bis etwa 200 Nanometer aufweisen.

[0062] Falls gewünscht, kann auch ein Vernetzungsmittel in der externen Polymerbeschichtung eingesetzt werden, um den Grad der Adhäsion an dem festen Elektrolyten zu erhöhen. Typischerweise wird das Vernetzungsmittel vor der Auftragung der in der externen Beschichtung verwendeten Dispersion aufgetragen. Geeignete Vernetzungsmittel sind zum Beispiel in der US-Patentveröffentlichung Nr. 2007/0064376 (Merker et al.) beschrieben und umfassen zum Beispiel Amine (z. B. Diamine, Triamine, Oligo-meramine, Polyamine usw.); mehrwertige Metallkationen, wie Salze oder Verbindungen von Mg, Al, Ca, Fe, Cr, Mn, Ba, Ti, Co, Ni, Cu, Ru, Ce oder Zn, Phosphoniumverbindungen, Sulfoniumverbindungen usw. Besonders gut geeignete Beispiele sind zum Beispiel 1,4-Diaminocyclohexan, 1,4-Bis(aminomethyl)cyclohexan, Ethylendiamin, 1,6-Hexandiamin, 1,7-Heptandiamin, 1,8-Octandiamin, 1,9-Nonandiamin, 1,10-Decandiamin, 1,12-Dodecandiamin, N,N-Dimethylethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-1,4-butandiamin usw. sowie Gemische davon.

[0063] Das Vernetzungsmittel wird typischerweise aus einer Lösung oder Dispersion aufgetragen, deren pH-Wert 1 bis 10, in einigen Ausführungsformen 2 bis 7 und in einigen Ausführungsformen 3 bis 6 beträgt, bestimmt bei 25°C. Saure Verbindungen können eingesetzt werden, um das Erreichen des gewünschten pH-Werts zu unterstützen. Beispiele für Lösungsmittel oder Dispergiermittel für das Vernetzungsmittel sind Wasser oder organische Lösungsmittel, wie Alkohole, Ketone, Carbonsäureester usw. Das Vernetzungsmittel kann durch irgendein bekanntes Verfahren, wie Schleuderbeschichtung, Imprägnieren, Gießen, tropfenweise Auftragung, Sprühauftragung, Aufdampfen, Sputtern, Sublimation, Raketbeschichtung, Streichen oder Drucken, zum Beispiel durch Tintenstrahl-, Siebdruck oder Tampondruck, auf den Kondensatorkörper aufgetragen werden. Sobald es aufgetragen ist, kann das Vernetzungsmittel getrocknet werden, bevor die Polymerdispersion aufgetragen wird. Dann kann dieser Vorgang wiederholt werden, bis die gewünschte Dicke erreicht ist. Zum Beispiel kann die Gesamtdicke der gesamten externen Polymerbeschichtung einschließlich des Vernetzungsmittels und der Dispersionsschichten im Bereich von etwa 1 bis etwa 50 μm , in einigen Ausführungsformen etwa 2 bis etwa 40 μm und in einigen Ausführungsformen etwa 5 bis etwa 20 μm liegen.

VI. Andere Schichten

[0064] Falls gewünscht, kann der Kondensator auch andere Schichten enthalten, wie in der Technik bekannt ist. Zum Beispiel kann auch eine Kohlenstoffschicht (z. B. Graphit) bzw. eine Silberschicht auf das Teil aufgetragen werden. Die Silberbeschichtung kann zum Beispiel als lötlbarer Leiter, Kontaktschicht und/oder Ladungskollektor für den Kondensator wirken, und die Kohlenstoffbeschichtung kann den Kontakt der Silberbeschichtung mit dem festen Elektrolyten einschränken. Solche Beschichtungen können einen Teil oder den gesamten festen Elektrolyten bedecken.

VII. Endteile

[0065] Der Kondensator kann auch mit Endteilen versehen sein, insbesondere wenn er in Oberflächenmontageanwendungen eingesetzt wird. Zum Beispiel kann der Kondensator ein Anoden-Endteil, an das der Anodenanschlussdraht des Kondensatorelements elektrisch angeschlossen wird, und einen Kathoden-Endteil, an das die Kathode des Kondensatorelements elektrisch angeschlossen wird, enthalten. Jedes beliebige leitfähige Material kann eingesetzt werden, um die Endteile zu bilden, wie ein leitfähiges Metall (z. B. Kupfer, Nickel, Silber, Zink, Zinn, Palladium, Blei, Kupfer, Aluminium, Molybdän, Titan, Eisen, Zirkonium, Magnesium und Legierungen davon). Zu den besonders gut geeigneten leitfähigen Metallen gehören zum Beispiel Kupfer, Kupferlegierungen (z. B. Kupfer-Zirkonium, Kupfer-Magnesium, Kupfer-Zink oder Kupfer-Eisen), Nickel und Nickellegerungen (z. B. Nickel-Eisen). Die Dicke der Endteile ist im Allgemeinen so gewählt, dass die Dicke des Kondensators minimiert wird. Zum Beispiel kann die Dicke der Endteile im Bereich von etwa 0,05 bis etwa 1 Millimeter, in einigen Ausführungsformen etwa 0,05 bis etwa 0,5 Millimeter und von etwa 0,07 bis etwa 0,2 Millimeter liegen. Ein beispielhaftes leitfähiges Material ist eine Metallplatte aus einer Kupfer-Eisen-Legierung, die von Wieland (Deutschland) erhältlich ist. Falls gewünscht, kann die Oberfläche der Endteile, wie in der Technik bekannt ist, mit Nickel, Silber, Gold, Zinn usw. galvanisiert werden, um zu gewährleisten, dass das endgültige Teil auf der Leiterplatte montierbar ist. In einer besonderen Ausführungsform werden beide Flächen der Endteile mit Nickel- bzw. Silber-Schutzschichten versehen, während die Montagefläche auch mit einer Zinnlötschicht versehen wird.

[0066] Fig. 1 zeigt eine Ausführungsform eines Elektrolytkondensators **30**, die ein Anoden-Endteil **62** und ein Kathoden-Endteil **72** in elektrischer Verbindung mit einem Kondensatorelement **33** umfasst. Das Kondensatorelement **33** weist eine obere Fläche **37**, eine untere Fläche **39**, eine vordere Fläche **36** und eine hintere Fläche **38** auf. Das Kathoden-Endteil **72**

kann zwar in elektrischem Kontakt mit einer beliebigen Fläche des Kondensatorelements **33** sein, befindet sich aber in der gezeigten Ausführungsform in elektrischem Kontakt mit der unteren Fläche **39** und der hinteren Fläche **38**. Insbesondere enthält das Kathoden-Endteil **72** eine erste Komponente **73**, die im Wesentlichen senkrecht zu einer zweiten Komponente **74** positioniert ist. Die erste Komponente **73** befindet sich in elektrischem Kontakt und im Wesentlichen parallel zur unteren Fläche **39** des Kondensatorelements **33**. Die zweite Komponente **74** befindet sich in elektrischem Kontakt und im Wesentlichen parallel zur hinteren Fläche **38** des Kondensatorelements **33**. Obwohl sie als einstückig abgebildet sind, sollte man sich darüber im Klaren sein, dass diese Teile alternativ dazu auch getrennte Stücke sein können, die entweder direkt oder über ein zusätzliches leitfähiges Element (z. B. Metall) miteinander verbunden sind. Außerdem sollte man sich darüber im Klaren sein, dass in bestimmten Ausführungsformen die zweite Komponente **74** aus dem Kathoden-Endteil **72** entfernt sein kann. Das Anoden-Endteil **62** enthält ebenso eine erste Komponente **63**, die im Wesentlichen senkrecht zu einer zweiten Komponente **64** positioniert ist. Die erste Komponente **63** befindet sich in elektrischem Kontakt und im Wesentlichen parallel zur unteren Fläche **39** des Kondensatorelements **33**. Die zweite Komponente **64** enthält einen Bereich **51**, der einen Anodenanschlussdraht **16** trägt. In der gezeigten Ausführungsform besitzt der Bereich **51** eine "U-Form", um den Oberflächenkontakt und die mechanische Stabilität des Anschlussdrahts **16** weiter zu erhöhen.

[0067] Die Endteile können unter Verwendung einer beliebigen, in der Technik bekannten Methode mit dem Kondensatorelement verbunden werden. In einer Ausführungsform zum Beispiel kann ein Leiterahmen bereitgestellt werden, der das Kathoden-Endteil **72** und das Anoden-Endteil **62** definiert. Um das Elektrolytkondensatorelement **33** an dem Leiterahmen zu befestigen, kann ein leitfähiger Kleber zunächst auf eine Fläche des Kathoden-Endteils **72** aufgetragen werden.

[0068] Der leitfähige Kleber kann zum Beispiel leitfähige Metallteilchen umfassen, die in einer Harzzusammensetzung enthalten sind. Bei den Metallteilchen kann es sich um Silber, Kupfer, Gold, Platin, Nickel, Zink, Bismut usw. handeln. Die Harzzusammensetzung kann ein duroplastisches Harz (z. B. Epoxidharz), Härtungsmittel (z. B. Säureanhydrid) und Kopplungsmittel (z. B. Silan-Kopplungsmittel) umfassen. Geeignete leitfähige Kleber sind in der US-Patentanmeldung Veröffentlichungsnummer 2006/0038304 (Osako et al.) beschrieben. Eine Vielzahl von Techniken kann verwendet werden, um den leitfähigen Kleber auf das Kathoden-Endteil **72** aufzutragen. Aufgrund ihres praktischen und kostenspa-

renden Nutzens können zum Beispiel Drucktechniken eingesetzt werden.

[0069] Im Allgemeinen kann eine Vielzahl von Methoden eingesetzt werden, um die Endteile an dem Kondensator zu befestigen. In einer Ausführungsform zum Beispiel sind die zweite Komponente **64** des Anoden-Endteils **62** und die zweite Komponente **74** des Kathoden-Endteils **72** zunächst in die in **Fig. 1** gezeigte Position aufwärts gebogen. Danach wird das Kondensatorelement **33** auf dem Kathoden-Endteil **72** positioniert, so dass seine untere Fläche **39** mit dem Kleber in Kontakt kommt und der Anoden-Anschlussdraht **16** von dem oberen U-förmigen Bereich **51** aufgenommen wird. Falls gewünscht, kann sich ein Isolationsmaterial (nicht gezeigt), wie ein Kunststoffpolster oder -band, zwischen der unteren Fläche **39** des Kondensatorelements **33** und der ersten Komponente **63** des Anoden-Endteils **62** befinden, um das Anoden- und das Kathoden-Endteil elektrisch voneinander zu isolieren.

[0070] Dann wird der Anodenanschluss **16** mit Hilfe einer in der Technik bekannten Methode, wie mechanisches Schweißen, Laserschweißen, leitfähige Kleber usw., elektrisch mit dem Bereich **51** verbunden. Zum Beispiel kann der Anodenanschluss **16** mit Hilfe eines Lasers an den Anoden-Endteil **62** geschweißt werden. Laser enthalten im Allgemeinen Resonatoren, die ein Lasermedium enthalten, das Photonen durch stimulierte Emission freisetzen kann, und eine Energiequelle, die die Elemente des Lasermediums anregt. Ein Typ von geeignetem Laser ist einer, bei dem das Lasermedium aus einem Aluminium-Yttrium-Granat (YAG) besteht, der mit Neodym (Nd) dotiert ist. Die angeregten Teilchen sind Neodymionen Nd^{3+} . Die Energiequelle kann kontinuierliche Energie zu dem Lasermedium liefern, um einen kontinuierlichen Laserstrahl zu emittieren, oder Energieentladungen, um einen gepulsten Laserstrahl zu emittieren. Nach dem elektrischen Verbinden des Anodenanschlusses **16** mit dem Anoden-Endteil **62** kann der leitfähige Kleber dann gehärtet werden. Zum Beispiel kann eine Heizpresse verwendet werden, um Wärme und Druck anzuwenden und so zu gewährleisten, dass das Elektrolytkondensatorelement **33** durch den Kleber ausreichend stark an den Kathoden-Endteil **72** geklebt wird.

[0071] Sobald das Kondensatorelement befestigt ist, kann der Leiterraum in einem Harzgehäuse eingeschlossen werden, das dann mit Siliciumoxid oder irgendeinem anderen bekannten Einbettungsmaterial gefüllt werden kann. Die Breite und Länge des Gehäuses kann je nach Verwendungszweck variieren. Zu den geeigneten Gehäusen gehören zum Beispiel etwa die Gehäuse "A", "B", "C", "D", "E", "F", "G", "H", "J", "K", "L", "M", "N", "P", "R", "S", "T", "V", "W", "Y", "X" oder "Z" (AVX Corporation). Unabhängig von der eingesetzten Gehäusegröße wird das Kondensator-

element so eingebettet, dass wenigstens ein Teil des Anoden- und des Kathoden-Endteils zur Montage auf einer Leiterplatte exponiert bleiben. Wie zum Beispiel in **Fig. 1** gezeigt ist, ist das Kondensatorelement **33** so in einem Gehäuse **28** eingebettet, dass ein Teil des Anoden-Endteils **62** und ein Teil des Kathoden-Endteils **72** exponiert sind.

[0072] Unabhängig von der besonderen Art und Weise, wie er gebildet wird, kann der resultierende Kondensator ausgezeichnete elektrische Eigenschaften aufweisen. Der äquivalente Serienwiderstand ("ESR") kann zum Beispiel etwa 1200 Milliohm oder weniger, in einigen Ausführungsformen etwa 300 Milliohm oder weniger, in einigen Ausführungsformen etwa 200 Milliohm oder weniger und in einigen Ausführungsformen etwa 1 bis etwa 100 Milliohm betragen, gemessen mit 2,2 Volt Vorspannung und einem sinusförmigen Signal mit 0,5 Volt von Spitze zu Spitze, das frei von Harmonischen ist, bei einer Frequenz von 100 kHz. Außerdem kann der Leckstrom, der sich im Allgemeinen auf den Strom bezieht, der von einem Leiter über einen Isolator zu einem benachbarten Leiter fließt, auf relativ niedrigen Niveaus gehalten werden. Zum Beispiel kann der Leckstrom etwa 40 μA oder weniger, in einigen Ausführungsformen etwa 25 μA oder weniger und in einigen Ausführungsformen etwa 15 μA oder weniger betragen. Ebenso kann der Zahlenwert des normierten Leckstroms des Kondensators etwa 0,2 $\mu\text{A}/\mu\text{F}\cdot\text{V}$ oder weniger, in einigen Ausführungsformen etwa 0,1 $\mu\text{A}/\mu\text{F}\cdot\text{V}$ oder weniger und in einigen Ausführungsformen etwa 0,05 $\mu\text{A}/\mu\text{F}\cdot\text{V}$ oder weniger betragen, wobei " μA " Mikroampere bedeutet und " $\mu\text{F}\cdot\text{V}$ " das Produkt aus der Kapazität und der Nennspannung ist. Der ESR und die normierten Leckstromwerte können selbst bei relativ hohen Temperaturen aufrechterhalten werden. Zum Beispiel können die Werte nach dem Reflow-Löten (z. B. 10 Sekunden lang) bei einer Temperatur von etwa 100°C bis etwa 350°C und in einigen Ausführungsformen etwa 200°C bis etwa 300°C (z. B. 240°C) aufrechterhalten werden.

[0073] Der Kondensator kann auch eine relativ hohe "Durchschlagsspannung" (Spannung, bei der der Kondensator versagt) aufweisen, wie etwa 35 Volt oder mehr, in einigen Ausführungsformen etwa 50 Volt oder mehr und in einigen Ausführungsformen etwa 60 Volt oder mehr. Der Kondensator kann auch eine relativ hohe prozentuale Feuchtkapazität aufweisen, was ihn in die Lage versetzt, in Gegenwart von Luftfeuchtigkeit nur einen geringen Kapazitätsverlust und/oder Fluktuation aufzuweisen. Dieses Leistungsmerkmal wird durch die "prozentuale Feucht-zu-Trocken-Kapazität" quantifiziert, die durch die Gleichung

$$\text{Feucht-zu-Trocken-Kapazität} = (\text{Trockenkapazität} / \text{Feuchtkapazität}) \times 100$$

bestimmt wird.

[0074] Zum Beispiel kann der Kondensator der vorliegenden Erfindung eine prozentuale Feucht-zu-Trocken-Kapazität von etwa 50% oder mehr, in einigen Ausführungsformen etwa 60% oder mehr, in einigen Ausführungsformen etwa 70% oder mehr und in einigen Ausführungsformen etwa 80% bis 100% aufweisen.

[0075] Die vorliegende Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele besser verständlich.

Testverfahren

Äquivalenter Serienwiderstand (ESR)

[0076] Der äquivalente Serienwiderstand kann mit Hilfe eines Keithley-3330-Precision-LCZ-Meters mit Kelvin-Anschlüssen, 2,2 Volt Vorspannung und einem sinusförmigen Signal mit 0,5 Volt von Spitze zu Spitze gemessen werden. Die Arbeitsfrequenz kann 100 kHz betragen, und die Temperatur kann $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ betragen.

Kapazität

[0077] Die Kapazität kann mit Hilfe eines Keithley-3330-Precision-LCZ-Meters mit Kelvin-Anschlüssen, 2,2 Volt Vorspannung und einem sinusförmigen Signal mit 0,5 Volt von Spitze zu Spitze gemessen werden. Die Arbeitsfrequenz kann 120 Hz betragen, und die Temperatur kann $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ betragen.

Beispiel 1

[0078] Ein Tantalpulver mit 18 000 $\mu\text{FV/g}$ wurde verwendet, um Anodenproben zu bilden. Jede Anodenprobe wurde zusammen mit einem Tantaldraht eingebettet, bei 1800°C gesintert und auf eine Dichte von $5,6 \text{ g/cm}^3$ gepresst. Die resultierenden Presslinge hatten eine Größe von $3,75 \times 3,70 \times 2,00 \text{ mm}$. Die Presslinge wurden in Wasser/Phosphorsäure als Elektrolyt mit einer Leitfähigkeit von 8,6 mS bei einer Temperatur von 85°C bis 315 V anodisiert, um die dielektrische Schicht zu bilden. Zur Bildung der Vorbeschichtung wurde das Anodenteil 30 Minuten lang in eine befeuchtete Atmosphäre (30°C , Feuchtigkeit 8 g/m^3) gebracht und dann 3 Minuten lang in eine Lösung getaucht, die Mangannitrat (relative Dichte 1,09) und 1 Gew.-% eines Polyalkylether-Tensids enthielt. Das Teil wurde 120 Minuten lang in eine andere befeuchtete Atmosphäre (30°C , Feuchtigkeit 8 g/m^3) gebracht und danach in einer Atmosphäre mit 80% relativer Feuchtigkeit bei 250°C wärmebehandelt. Es wurde bestimmt, dass die resultierenden Mangandioxid-Nanovorsprünge eine mittlere Größe von etwa 10 Nanometer hatten und die Oberflächenbedeckung etwa 10% betrug.

[0079] Zur Bildung der inneren leitfähigen Polymerschicht wurde das Anodenteil zunächst 30 Sekunden

lang in eine Lösung eingetaucht, die 1 Teil 3,4-Ethylendioxythiophen-Monomer, 6,4 Teile eines Oxidationsmittels (50 Gew.-% Eisen-p-toluolsulfonat), 6 Teile Butanol und 1 Teil Wasser enthielt. Das Monomer wurde 60 Minuten lang bei 20°C in einer Atmosphäre, die 80% relative Feuchtigkeit enthielt, polymerisieren gelassen und dann in einer Lösung, die Wasser, Butanol und p-Toluolsulfonat (2 Gew.-%) enthielt, gewaschen. Danach wurden die Teile in eine Dispersion von Poly(3,4-ethylendioxythiophen) mit einem Feststoffgehalt von 2% und einer Viskosität von 20 mPa·s (Clevios™ K, H.C. Starck) eingetaucht. Nach der Beschichtung wurden die Teile 20 Minuten lang bei 125°C getrocknet. Dann wurden die Teile in eine Dispersion von Poly(3,4-ethylendioxythiophen) mit einem Feststoffgehalt von 2% und einer Viskosität von 160 mPa·s (Clevios™ K, H.C. Starck) eingetaucht. Nach der Beschichtung wurden die Teile 20 Minuten lang bei 125°C getrocknet. Dieser Vorgang wurde achtmal wiederholt. Dann wurden die Teile in eine Graphitdispersion eingetaucht und getrocknet und in eine Silberdispersion eingetaucht und getrocknet. Die fertigen Teile wurden mit herkömmlicher Montagetechnik fertiggestellt. 100 Teile von Kondensatoren mit $3,3 \mu\text{F}/125 \text{ V}$ wurden auf diese Weise hergestellt. Nach dem Testen wurde bestimmt, dass die Kapazität $3,39 \mu\text{F}$ betrug und der ESR $92 \text{ m}\Omega$ betrug.

Vergleichsbeispiel 1

[0080] Kondensatoren wurden in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise hergestellt, außer dass keine Vorbeschichtung verwendet wurde. 100 Teile von Kondensatoren mit $3,3 \mu\text{F}/125 \text{ V}$ wurden auf diese Weise hergestellt. Nach dem Testen wurde bestimmt, dass die Kapazität $3,44 \mu\text{F}$ betrug und der ESR $133 \text{ m}\Omega$ betrug.

Beispiel 2

[0081] Ein Tantalpulver mit 18 000 $\mu\text{FV/g}$ wurde verwendet, um Anodenproben zu bilden. Jede Anodenprobe wurde zusammen mit einem Tantaldraht eingebettet, bei 1800°C gesintert und auf eine Dichte von $5,6 \text{ g/cm}^3$ gepresst. Die resultierenden Presslinge hatten eine Größe von $3,75 \times 3,70 \times 2,00 \text{ mm}$. Die Presslinge wurden in Wasser/Phosphorsäure als Elektrolyt mit einer Leitfähigkeit von 8,6 mS bei einer Temperatur von 85°C bis 315 V anodisiert, um die dielektrische Schicht zu bilden. Zur Bildung einer Vorbeschichtung wurde das Anodenteil 30 Minuten lang in eine befeuchtete Atmosphäre (30°C , Feuchtigkeit 8 g/m^3) gebracht und dann 3 Minuten lang in eine Lösung getaucht, die Mangannitrat (relative Dichte 1,09) und 1 Gew.-% eines Polyalkylether-Tensids enthielt. Das Teil wurde 120 Minuten lang in eine andere befeuchtete Atmosphäre (30°C , Feuchtigkeit 8 g/m^3) gebracht und danach in einer Atmosphäre mit 80% relativer Feuchtigkeit bei 250°C wärmebehandelt.

[0082] Zur Bildung der inneren leitfähigen Polymer-schicht wurde das resultierende Teil dann in eine Lösung eingetaucht, die 14 Teile 3,4-Ethylendioxythiophen-Monomer, 86 Teile Butanol, 0,01 Teil Polystyrolsulfonsäure und 0,5 Teile Wasser (Gew.-%) enthielt. Das Monomer wurde 60 Minuten lang bei 20°C in situ polymerisieren gelassen und dann in Butanol gewaschen. Dann wurde eine leitfähige Polymerbeschichtung gebildet, indem man die Anoden in eine Dispersion von Poly(3,4-ethylendioxythiophen) mit einem Feststoffgehalt von 1,1% und einer Viskosität von 20 mPa·s (Clevios™ K, H.C. Starck) eintauchte. Nach der Beschichtung wurden die Teile 20 Minuten lang bei 125°C getrocknet. Dieser Vorgang wurde zehnmal wiederholt. Danach wurden die Teile in eine Dispersion von Poly(3,4-ethylendioxythiophen) mit einem Feststoffgehalt von 2% und einer Viskosität von 20 mPa·s (Clevios™ K, H.C. Starck) eingetaucht. Nach der Beschichtung wurden die Teile 20 Minuten lang bei 125°C getrocknet. Dieser Vorgang wurde nicht wiederholt. Danach wurden die Teile in eine Dispersion von Poly(3,4-ethylendioxythiophen) mit einem Feststoffgehalt von 2% und einer Viskosität von 160 mPa·s (Clevios™ K, H.C. Starck) eingetaucht. Nach der Beschichtung wurden die Teile 20 Minuten lang bei 125°C getrocknet. Dieser Vorgang wurde achtmal wiederholt. Dann wurden die Teile in eine Graphitdispersion eingetaucht und getrocknet. Schließlich wurden die Teile in eine Silberdispersion eingetaucht und getrocknet. 100 Teile von Kondensatoren mit 3,3 µF/125 V wurden auf diese Weise hergestellt. Nach dem Testen wurde bestimmt, dass die Kapazität 2,23 µF betrug und der ESR 1013 mΩ betrug.

[0083] Diese und andere Modifikationen und Variationen der vorliegenden Erfindung können vom Fachmann praktisch umgesetzt werden, ohne vom Wesen und Umfang der vorliegenden Erfindung abzuweichen. Außerdem sollte man sich darüber im Klaren sein, dass Aspekte der verschiedenen Ausführungsformen ganz oder teilweise gegeneinander ausgetauscht werden können. Weiterhin wird der Fachmann anerkennen, dass die obige Beschreibung nur beispielhaften Charakter hat und die Erfindung, die in den beigefügten Ansprüchen näher beschrieben ist, nicht einschränken soll.

1. Festelektrolytkondensator, umfassend:
 - einen Anodenkörper;
 - ein Dielektrikum, das den Anodenkörper bedeckt;
 - eine Haftbeschichtung, die das Dielektrikum bedeckt, wobei die Haftbeschichtung eine diskontinuierliche Vorbeschichtung enthält, die eine Vielzahl von diskreten Nanovorsprüngen aus einem Manganoxid enthält; und
 - einen festen Elektrolyten, der die Haftbeschichtung bedeckt und eine innere leitfähige Polymerschicht und eine äußere leitfähige Polymerschicht, von denen wenigstens eine aus einer Dis-

persion von vorpolymerisierten Teilchen gebildet ist, umfasst.

2. Festelektrolytkondensator gemäß Punkt 1, wobei die innere leitfähige Polymerschicht mit dem Dielektrikum und den Nanovorsprüngen in Kontakt steht.
3. Festelektrolytkondensator gemäß Punkt 1 oder 2, wobei die innere leitfähige Polymerschicht durch in-situ-Polymerisation gebildet ist.
4. Festelektrolytkondensator gemäß Punkt 3, wobei die in-situ-Polymerisation in Gegenwart eines Dotierungsmittels durchgeführt wird.
5. Festelektrolytkondensator gemäß Punkt 4, wobei das Dotierungsmittel frei von Eisenionen ist.
6. Festelektrolytkondensator gemäß einem der obigen Punkte, wobei die äußere Schicht aus der Dispersion von vorpolymerisierten Teilchen gebildet ist.
7. Festelektrolytkondensator gemäß Punkt 6, wobei die äußere Schicht ein hydroxyfunktionelles nichtionisches Polymer umfasst.
8. Festelektrolytkondensator gemäß einem der obigen Punkte, wobei die innere leitfähige Polymerschicht, die äußere leitfähige Polymerschicht oder beide ein substituiertes Polythiophen umfassen.
9. Festelektrolytkondensator gemäß Punkt 8, wobei es sich bei dem substituierten Polythiophen um Poly(3,4-ethylendioxythiophen) handelt.
10. Festelektrolytkondensator gemäß einem der obigen Punkte, wobei das elektrisch leitfähige Pulver Tantal umfasst und das Dielektrikum Tantalpentoxid umfasst.
11. Festelektrolytkondensator gemäß einem der obigen Punkte, wobei die Nanovorsprünge eine mittlere Größe von etwa 5 Nanometer bis etwa 500 Nanometer, vorzugsweise etwa 6 Nanometer bis etwa 250 Nanometer, besonders bevorzugt etwa 8 Nanometer bis etwa 150 Nanometer und ganz besonders bevorzugt etwa 10 Nanometer bis etwa 110 Nanometer aufweisen.
12. Festelektrolytkondensator gemäß einem der obigen Punkte, wobei etwa 50% oder mehr, vorzugsweise etwa 70% oder mehr und besonders bevorzugt etwa 90% oder mehr der Nanovorsprünge eine mittlere Größe von etwa 10 Nanometer bis etwa 110 Nanometer aufweisen.
13. Festelektrolytkondensator gemäß einem der obigen Punkte, wobei die Oberflächenbedeckung der Nanovorsprünge etwa 0,1% bis etwa 40%, vorzugsweise etwa 0,5% bis etwa 30% und besonders bevorzugt etwa 1% bis etwa 20% beträgt.
14. Festelektrolytkondensator gemäß einem der obigen Punkte, wobei es sich bei dem Manganoxid um Mangandioxid handelt.
15. Festelektrolytkondensator gemäß einem der obigen Punkte, wobei die Haftbeschichtung weiterhin eine Harzschicht umfasst.

16. Festelektrolytkondensator gemäß Punkt 15, wobei die Harzschicht ein Harz umfasst, das aus Schellack gebildet ist.

17. Festelektrolytkondensator gemäß einem der obigen Punkte, wobei eine Kohlenstoffschicht, eine Silberschicht, eine externe Polymerbeschichtung oder eine Kombination davon den festen Elektrolyten bedecken.

18. Festelektrolytkondensator gemäß einem der obigen Punkte, der weiterhin ein Anoden-Endteil, das elektrisch mit der Anode verbunden ist, und ein Kathoden-Endteil, das elektrisch mit dem festen Elektrolyten verbunden ist, umfasst.

19. Verfahren zur Bildung eines Festelektrolytkondensators, wobei das Verfahren Folgendes umfasst:

In-Kontakt-Bringen einer Anode, die einen Anodenkörper und ein Dielektrikum enthält, mit einer Lösung, die einen Manganoxid-Vorläufer enthält; pyrolytisches Umwandeln des Vorläufers unter Bildung einer diskontinuierlichen Vorbeschichtung, die eine Vielzahl von diskreten Nanovorsprüngen aus einem Manganoxid enthält; chemisches Polymerisieren eines Monomers unter Bildung einer inneren leitfähigen Polymerschicht, die mit dem Dielektrikum und den Nanovorsprüngen in Kontakt steht; und

Auftragen einer Dispersion von vorpolymerisierten leitfähigen Polymerteilchen unter Bildung einer äußeren Schicht, die die innere Schicht bedeckt.

20. Verfahren gemäß Punkt 19, wobei es sich bei dem Manganoxid-Vorläufer um Mangannitrat handelt.

21. Verfahren gemäß Punkt 19, wobei die Lösung ein Tensid in einer Menge von etwa 0,01 Gew.-% bis etwa 30 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,05 Gew.-% bis etwa 25 Gew.-% und besonders bevorzugt etwa 0,1 Gew.-% bis etwa 20 Gew.-% enthält.

22. Verfahren gemäß Punkt 19, das vor dem Kontakt mit der Lösung, die den Manganoxid-Vorläufer enthält, weiterhin das In-Kontakt-Bringen der Anode mit einer befeuchteten Atmosphäre umfasst.

23. Verfahren gemäß Punkt 19, das nach dem Kontakt mit der Lösung, die den Manganoxid-Vorläufer enthält, aber vor der pyrolytischen Umwandlung des Vorläufers weiterhin das In-Kontakt-Bringen der Anode mit einer befeuchteten Atmosphäre umfasst.

24. Verfahren gemäß Punkt 19, wobei der Vorläufer in Gegenwart einer befeuchteten Atmosphäre pyrolytisch umgewandelt wird.

25. Verfahren gemäß Punkt 22, 23 oder 24, wobei die befeuchtete Atmosphäre einen Feuchtigkeitsgehalt von etwa 1 bis etwa 30 g/m³, vorzugsweise etwa 4 bis etwa 25 g/m³ und besonders bevorzugt etwa 5 bis etwa 20 g/m³ aufweist.

26. Verfahren gemäß Punkt 22, 23 oder 24, wobei die befeuchtete Atmosphäre eine relative Feuchtigkeit von etwa 30% bis etwa 90%, vorzugsweise etwa 40% bis etwa 85% und besonders bevorzugt etwa 50% bis etwa 80% aufweist.

27. Verfahren gemäß Punkt 19, wobei der Vorläufer bei einer Temperatur von etwa 150°C bis etwa 300°C pyrolytisch umgewandelt wird.

28. Verfahren gemäß Punkt 19, wobei die Nanovorsprünge eine mittlere Größe von etwa 5 Nanometer bis etwa 500 Nanometer, vorzugsweise etwa 6 Nanometer bis etwa 250 Nanometer, besonders bevorzugt etwa 8 Nanometer bis etwa 150 Nanometer und ganz besonders bevorzugt etwa 10 Nanometer bis etwa 110 Nanometer aufweisen.

29. Verfahren gemäß Punkt 19, wobei etwa 50% oder mehr, vorzugsweise etwa 70% oder mehr und besonders bevorzugt etwa 90% oder mehr der Nanovorsprünge eine mittlere Größe von etwa 10 Nanometer bis etwa 110 Nanometer aufweisen.

30. Verfahren gemäß Punkt 19, wobei die Oberflächenbedeckung der Nanovorsprünge etwa 0,1% bis etwa 40%, vorzugsweise etwa 0,5% bis etwa 30% und besonders bevorzugt etwa 1% bis etwa 20% beträgt.

31. Verfahren gemäß Punkt 19, wobei es sich bei dem Manganoxid um Mangandioxid handelt.

32. Verfahren gemäß Punkt 19, wobei es sich bei dem Monomer um 3,4-Ethylendioxythiophen handelt.

ZITATE ENTHALTEN 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

- US 6322912 [0014]
- US 6391275 [0014]
- US 6416730 [0014]
- US 6527937 [0014]
- US 6576099 [0014]
- US 6592740 [0014]
- US 6639787 [0014]
- US 7220397 [0014]
- US 6576038 [0016]
- US 6238456 [0016]
- US 5954856 [0016]
- US 5082491 [0016]
- US 4555268 [0016]
- US 4483819 [0016]
- US 4441927 [0016]
- US 4017302 [0016]
- US 5522558 [0017]
- US 5232169 [0017]
- US 6126097 [0017]
- US 6145765 [0017]
- US 4960471 [0019]
- US 6197252 [0022]
- US 6191936 [0024]
- US 5949639 [0024]
- US 3345545 [0024]
- US 4945452 [0029]
- US 6674635 [0034]
- US 6987663 [0041]
- US 5111327 [0041]
- US 6635729 [0041]
- US 7515396 [0046]
- US 5457862 [0046]
- US 5473503 [0046]
- US 5729428 [0046]
- US 5812367 [0046]
- US 2007/0064376 [0062]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- "Critical Oxygen Content in Porous Anodes of Solid Tantalum Capacitors", Pozdeev-Freeman et al., Journal of materials Science: Materials in Electronics 9 (1998), 309–311 [0023]

Patentansprüche

1. Festelektrolytkondensator, umfassend:

einen Anodenkörper;

ein Dielektrikum, das den Anodenkörper bedeckt;

eine Haftbeschichtung, die das Dielektrikum bedeckt, wobei die Haftbeschichtung eine diskontinuierliche Vorbeschichtung enthält, die eine Vielzahl von diskreten Nanovorsprüngen aus einem Manganoxid enthält; und

einen festen Elektrolyten, der die Haftbeschichtung bedeckt und eine innere leitfähige Polymerschicht und eine äußere leitfähige Polymerschicht, von denen wenigstens eine aus einer Dispersion von vorpolymerisierten Teilchen gebildet ist, umfasst.

2. Festelektrolytkondensator gemäß Anspruch 1, wobei die innere leitfähige Polymerschicht mit dem Dielektrikum und den Nanovorsprüngen in Kontakt steht.

3. Festelektrolytkondensator gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei die innere leitfähige Polymerschicht durch in-situ-Polymerisation gebildet ist.

4. Festelektrolytkondensator gemäß Anspruch 3, wobei die in-situ-Polymerisation in Gegenwart eines Dotierungsmittels durchgeführt wird.

5. Festelektrolytkondensator gemäß Anspruch 4, wobei das Dotierungsmittel frei von Eisenionen ist.

6. Festelektrolytkondensator gemäß einem der obigen Ansprüche, wobei die äußere Schicht aus der Dispersion von vorpolymerisierten Teilchen gebildet ist.

7. Festelektrolytkondensator gemäß Anspruch 6, wobei die äußere Schicht ein hydroxyfunktionelles nichtionisches Polymer umfasst.

8. Festelektrolytkondensator gemäß einem der obigen Ansprüche, wobei die innere leitfähige Polymerschicht, die äußere leitfähige Polymerschicht oder beide ein substituiertes Polythiophen, wie Poly(3,4-ethylenedioxythiophen), umfassen.

9. Festelektrolytkondensator gemäß einem der obigen Ansprüche, wobei das elektrisch leitfähige Pulver Tantal umfasst und das Dielektrikum Tantalpentoxid umfasst.

10. Festelektrolytkondensator gemäß einem der obigen Ansprüche, wobei:
die Nanovorsprünge eine mittlere Größe von etwa 5 Nanometer bis etwa 500 Nanometer, vorzugsweise etwa 6 Nanometer bis etwa 250 Nanometer, besonders bevorzugt etwa 8 Nanometer bis etwa 150 Nanometer und ganz besonders bevorzugt etwa 10 Nanometer bis etwa 110 Nanometer aufweisen;

etwa 50% oder mehr, vorzugsweise etwa 70% oder mehr und besonders bevorzugt etwa 90% oder mehr der Nanovorsprünge eine mittlere Größe von etwa 10 Nanometer bis etwa 110 Nanometer aufweisen; und/oder

die Oberflächenbedeckung der Nanovorsprünge etwa 0,1% bis etwa 40%, vorzugsweise etwa 0,5% bis etwa 30% und besonders bevorzugt etwa 1% bis etwa 20% beträgt.

11. Festelektrolytkondensator gemäß einem der obigen Ansprüche, wobei es sich bei dem Manganoxid um Mangandioxid handelt.

12. Festelektrolytkondensator gemäß einem der obigen Ansprüche, wobei die Haftbeschichtung weiterhin eine Harzschicht, wie ein aus Schellack gebildetes Harz, umfasst.

13. Verfahren zur Bildung eines Festelektrolytkondensators, wobei das Verfahren Folgendes umfasst:
In-Kontakt-Bringen einer Anode, die einen Anodenkörper und ein Dielektrikum enthält, mit einer Lösung, die einen Manganoxid-Vorläufer enthält;
pyrolytisches Umwandeln des Vorläufers unter Bildung einer diskontinuierlichen Vorbeschichtung, die eine Vielzahl von diskreten Nanovorsprüngen aus einem Manganoxid enthält;
chemisches Polymerisieren eines Monomers unter Bildung einer inneren leitfähigen Polymerschicht, die mit dem Dielektrikum und den Nanovorsprüngen in Kontakt steht; und
Auftragen einer Dispersion von vorpolymerisierten leitfähigen Polymerteilchen unter Bildung einer äußeren Schicht, die die innere Schicht bedeckt.

14. Verfahren gemäß Anspruch 13, wobei es sich bei dem Manganoxid-Vorläufer um Mangannitrat handelt.

15. Verfahren gemäß Anspruch 13, wobei die Lösung ein Tensid in einer Menge von etwa 0,01 Gew.-% bis etwa 30 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,05 Gew.-% bis etwa 25 Gew.-% und besonders bevorzugt etwa 0,1 Gew.-% bis etwa 20 Gew.-% enthält.

16. Verfahren gemäß Anspruch 13, das vor dem Kontakt mit der Lösung, die den Manganoxid-Vorläufer enthält, weiterhin das In-Kontakt-Bringen der Anode mit einer befeuchteten Atmosphäre umfasst.

17. Verfahren gemäß Anspruch 13, das nach dem Kontakt mit der Lösung, die den Manganoxid-Vorläufer enthält, aber vor der pyrolytischen Umwandlung des Vorläufers weiterhin das In-Kontakt-Bringen der Anode mit einer befeuchteten Atmosphäre umfasst.

18. Verfahren gemäß Anspruch 13, wobei der Vorläufer in Gegenwart einer befeuchteten Atmosphäre pyrolytisch umgewandelt wird.

19. Verfahren gemäß Anspruch 16, 17 oder 18, wobei die befeuchtete Atmosphäre Folgendes aufweist: einen Feuchtigkeitsgehalt von etwa 1 bis etwa 30 g/m³, vorzugsweise etwa 4 bis etwa 25 g/m³ und besonders bevorzugt etwa 5 bis etwa 20 g/m³; und/oder eine relative Feuchtigkeit von etwa 30% bis etwa 90%, vorzugsweise etwa 40% bis etwa 85% und besonders bevorzugt etwa 50% bis etwa 80%.

20. Verfahren gemäß Anspruch 13, wobei es sich bei dem Manganoxid um Mangandioxid und/oder bei dem Monomer um 3,4-Ethylendioxythiophen handelt.

Es folgt eine Seite Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

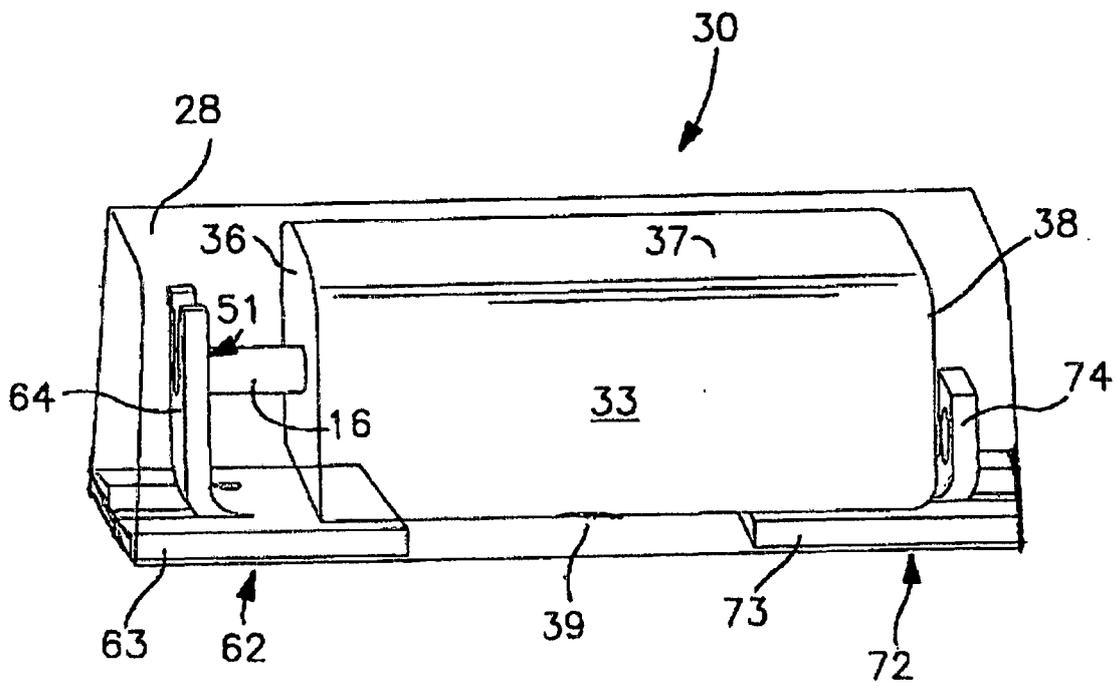


FIG. 1

