

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
13. April 2006 (13.04.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/037497 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
B22F 1/00 (2006.01) **H01G 9/042** (2006.01)
C22C 1/04 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/010361

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. September 2005 (24.09.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 049 040.6 8. Oktober 2004 (08.10.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **H. C. STARCK GMBH** [DE/DE]; Im Schleeke 78-91, 38642 Goslar (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HAAS, Helmut** [DE/DE]; Parkstr. 6, 38315 Schladen-Beuchte (DE). **BARTMANN, Ulrich** [DE/DE]; Frankenberger Plan 6b, 38640 Goslar (DE).

(74) Anwalt: **BRAMER-WEGER, Elmar**; c/o Bayer MaterialScience AG, Law and Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: TANTALUM POWDER FOR THE PRODUCTION OF SOLID ELECTROLYTE CAPACITORS

(54) Bezeichnung: TANTALPULVER ZUR HERSTELLUNG VON FESTELEKTROLYTKONDENSATOREN

(57) Abstract: The invention relates to a tantalum powder comprising agglomerated primary particles with a minimal particle size of 0.2 to 0.8 μm , a specific surface area of 0.9 to 2.5 m^2/g and a particle size distribution as determined by ASTM B 822 corresponding to a D10 value of 5 to 25 μm , a D50 value of 20 to 140 μm and a D90 value of 40 to 250 μm , whereby the powder has no effective content of sintering protection agent.

(57) Zusammenfassung: Tantalpulver bestehend aus agglomerierten Primärteilchen mit einer minimalen Primärteilchenabmessung von 0,2 bis 0,8 μm , einer spezifischen Oberfläche von 0,9 bis 2,5 m^2/g und einer nach ASTM B 822 bestimmten Teilchengrößenverteilung entsprechend einem D10-Wert von 5 bis 25 μm , einem D50-Wert von 20 bis 140 μm und einem D90-Wert von 40 bis 250 μm , wobei das Pulver frei von einem wirksamen Gehalt an Sinterschutzmitteln ist.

WO 2006/037497 A1

TANTAPULVER ZUR HERSTELLUNG VON FESTELEKTROLYTKONDENSATOREN

Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung von Festelektrolytkondensatoren auf Basis Tantal, insbesondere solche mit hoher spezifischer Kapazität von oberhalb 70.000 $\mu\text{FV/g}$.

Als Festelektrolytkondensatoren mit sehr großer aktiver Kondensatorfläche und daher kleiner, für die mobile Kommunikationselektronik geeigneter Bauweise werden überwiegend solche mit einer auf einem entsprechenden leitfähigen Tantalmetallträger aufgetragenen Tantalpentoxidspererschicht eingesetzt unter Nutzung von deren Stabilität („Ventilmetall“), der vergleichsweise hohen Dielektrizitätskonstanten und der über die elektrochemische Erzeugung mit sehr gleichmäßiger Schichtdicke herstellbare isolierende Pentoxidschicht. Der metallische Träger, der zugleich die eine Kondensatorelektrode (Anode) darstellt, besteht aus einer hochporösen, schwammartigen Struktur, die durch Pressen und Versintern feinstteiliger Primärstrukturen bzw. bereits schwammartiger Sekundärstrukturen hergestellt wird. Dabei ist die Stabilität der Presskörper wesentlich für die weitere Verarbeitung zum Sinterkörper, der eigentlichen Trägerstruktur bzw. Anode des Kondensators. Die Oberfläche der Trägerstruktur wird elektrolytisch zum Pentoxid oxidiert („formiert“), wobei die Dicke der Pentoxidschicht durch die Maximalspannung der elektrolytischen Oxidation („Formierspannung“) bestimmt wird. Die Gegenelektrode wird durch Tränken der schwammartigen Struktur mit Mangannitrat, das thermisch zu Mangandioxid umgesetzt wird oder mit einem flüssigen Vorläufer eines Polymerelektrolyten und Polymerisation erzeugt. Die elektrischen Kontakte zu den Elektroden werden auf der einen Seite durch einen vor dem Sintern in die Pressform eingelegten Tantal- oder Niobdraht und auf der anderen Seite durch die gegen den Draht isolierte metallische Kondensatorhülle dargestellt. Die Festigkeit, mit der der Draht mit der Anodenstruktur versintert ist, ist eine weitere wesentliche Eigenschaft für die weitere Verarbeitung zum Kondensator.

Die Kapazität C eines Kondensators berechnet sich nach folgender Formel:

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

wobei F die Kondensatoroberfläche, ϵ die Dielektrizitätskonstante, d die Dicke der Isolatorschicht bezeichnet.

Die Qualität von derartigen Festelektrolytkondensatoren hängt wesentlich von der Ausbildung der schwammartigen Anodenstruktur, insbesondere der Verästelung der offenen Porenstrukturen von größeren hin zu feinsten Poren ab. Die Schwammartige Struktur muss einerseits nach Ausbildung der Isolatorschicht, die zu einem Drittel in die ursprünglichen Anodenstruktur hereinwächst und zu zwei Dritteln auf diese aufwächst, noch eine geschlossene elektrisch leitfähige Struktur darstellen

und andererseits eine zusammenhängende offene Porenstruktur übrig lassen, damit die darin gebildete Kathode die Isolationsschichtoberfläche vollständig kontaktieren kann.

Die Entwicklung der letzten Jahre hat zur Anwendung immer feinteiligerer Primärpulvern geführt, insbesondere weil die moderne Kommunikationselektronik bei niedrigerer Spannung arbeitet. Die
5 dadurch mögliche geringere Isolationsschichtdicke ermöglicht es, bei feinerer Primärstrukturabmessung noch eine geschlossene Anodenstruktur und nach Anodisierung noch eine zusammenhängende Porenstruktur darzustellen.

Die schwammartige Anodenstruktur wird dabei von feinteiligen Primär- und Sekundärstrukturen ausgehend durch eine in der Regel mehrstufige Erzeugung von Pulveragglomeraten, sowie Pressen
10 und Sintern der Agglomerate erzeugt, wobei ein zu starkes Versintern durch Einsatz von Sinterschutzdotierungen mit Stickstoff und/oder Phosphor, früher auch Bor, Silizium, Schwefel, Arsen, verhindert wird. Der dabei teilweise zu stark reduzierten Sinteraktivität für die Zwecke der Agglomeration wurde durch gleichzeitige Reduktion (desoxidierende Agglomeration“) entgegengewirkt, indem durch die gleichzeitig ablaufende Desoxidationsreaktion eine erhöhte oberflächliche Atom-
15 beweglichkeit erzeugt wurde.

Die wirtschaftliche Herstellung von Tantalkondensatoren erfordert also eine Vielzahl von Kompromissen, um sowohl Zwischenstufen mit günstigen Weiterverarbeitungseigenschaften als auch die gewünschten Kondensatoreigenschaften zu erzielen.

Aufgabe der Erfindung ist es, die Möglichkeiten der einzugehenden Kompromisse zu erweitern,
20 d.h. ein Pulver für die Kondensatorherstellung bereitzustellen, das es erlaubt, Kondensatoren mit einer größeren Eigenschaftsbreite herzustellen bzw. Kondensatoren mit bestimmten Eigenschaften mit weniger stringenten Verfahrensbeschränkungen herzustellen.

Weitere Aufgaben der Erfindung sind ohne weiteres aus der folgenden Beschreibung der Erfindung ableitbar.

25 Es wurde gefunden, dass dies gelingt, wenn auf Sinterschutzdotierungen vollständig verzichtet wird.

Gegenstand der Erfindung sind dem gemäß Tantalpulver, die aus agglomerierten Primärteilchen mit einer minimalen Abmessung von 0,2 bis 0,8 μm , einer spezifischen Oberfläche von 0,9 bis 2,5 m^2/g bestehen und eine nach ASTM B 822 bestimmte Teilchengrößenverteilung entsprechend
30 einem D10-Wert von 5 bis 40 μm , einem D50-Wert von 20 bis 140 μm und einem D90-Wert von 40 bis 250 μm , wobei das Pulver frei von einem wirksamem Gehalt an Sinterschutzmitteln ist.

Bevorzugte erfindungsgemäße Tantalpulver weisen einen Gehalt an für ihre Sinterschutzwirkung bekannten Substanzen von

- 5 P < 40 ppm,
 N < 400 ppm,
 B < 10 ppm,
 Si < 20 ppm,
 S < 10 ppm und
 As < 10 ppm auf.

- 10 Besonders bevorzugt soll der Phosphorgehalt unterhalb von 10 ppm, der Stickstoffgehalt unterhalb von 200 ppm liegen. Insbesondere bevorzugt sind Tantalpulver mit einem Stickstoffgehalt von unterhalb 100 ppm.

- 15 Ob ein Gehalt an Fremdsubstanzen in den Tantalpulvern als Sinterschutzmitteln wirksam ist, hängt sowohl von deren Menge als von der Art, in der diese in den Pulvern vorhanden sind, ab. So kann ein oberflächlicher Gehalt an Stickstoff von 400 ppm noch als Sinterschutzmittel wirksam sein, während eine gleichmäßige Dotierung über das Volumen der Pulverteilchen in der Regel unwirksam ist.

- 20 Besonders bevorzugt zeichnen sich die erfindungsgemäßen Pulver durch die Freiheit von als Sinterschutzmittel wirksamen Dotierelementen außer in Mengen unvermeidbarer Verunreinigungen aus.

Als überraschend wird angesehen, dass die erfindungsgemäßen Tantalpulver zu Kondensatoren mit sehr geringem Reststrom verarbeitbar sind, da die Sinterschutzdotierung nach der Lehre des Standes der Technik regelmäßig auch zur Verringerungen des Reststromes eingesetzt wurde.

- 25 Erfindungsgemäße Tantalpulver weisen nach Pressen in eine zylindrische Form mit dem Durchmesser 5,1 mm und der Länge 5,1 mm bei einer Pressdichte von 5,0 g/cm³ eine Pressfestigkeit nach Chatillon von oberhalb 4 kg, vorzugsweise oberhalb 5 kg auf.

Gegenstand der Erfindung sind auch Festelektrolytkondensatoranoden aus Tantal mit einer spezifischen Oberfläche von 0,5 bis 1 m²/g, die im wesentlichen frei von Sinterschutzmitteln sind.

- 30 Gegenstand der Erfindung sind ferner Festelektrolytkondensatoren mit einer erfindungsgemäßen Anode, die eine spezifische Kapazität von 40.000 bis 150.000 µFV/g, vorzugsweise 70.000 bis 150.000 µFV/g aufweisen.

Eine Vorstellung für den der Erfindung zugrunde liegenden Effekt wird anhand der Fig. 1 und 2 schematisch verdeutlicht: In den Fig. bezeichnet A die Querschnittskontur (strichlierte Linie) zweier versinterter Primärteilchen mit der Sinterbrücke D. Im Falle der Agglomeration in Gegenwart von Sinterschutzdotierungen mit Phosphor oder Stickstoff (Fig. 1) weist die Sinterbrücke eine
5 relativ starke Einkerbung auf, während im Falle der (erfindungsgemäßen) Agglomeration ohne Sinterschutzdotierung (Fig. 2) die Sinterbrückenkerbe „verlaufen“ ist. In der schematischen Darstellung der Figuren ist die durch die Sinterbrücke gebildete, durch die Doppelpfeile D repräsentierte Kontaktfläche der Primärteilchen in Fig. 2 etwa 3-fach so groß wie in Fig. 1. Der grau dargestellte Bereich deutet die Pentoxidschicht nach der Anodisierung an, die zu etwa 1/3 ihrer
10 Dicke senkrecht zur Oberfläche (strichlierte Linie) in die ursprüngliche Metallstruktur hineingewachsen und zu etwa 2/3 aus dieser herausgewachsen ist.

Aus den erfindungsgemäßen Pulvern hergestellte Anoden weisen außerordentlich geringe spezifische Restströme und eine hervorragende Spannungsdurchschlagsfestigkeit auf. Der Grund hierfür ist eventuell ebenfalls aus den Fig. 1 und 2 erklärbar. Während bei dem mit Sinterschutzdotierung gesinterten Anoden (Fig. 1) während des Wachstums der Pentoxidschicht an der
15 Kerblinie der Sinterbrücke zwischen den beiden Primärteilchen eine „Naht“ gebildet wird, an der die Wachstumsgrenzen der beiden Teilchen zusammenwachsen, ist dies bei dem erfindungsgemäßen Pulver (Fig. 2) nicht der Fall. Eine derartige „Wachstumsnaht“ ist aber eine Anreicherungsstelle für Verunreinigungen und Stapelfehler im atomaren Bereich und damit die Basis für
20 Leck- bzw. Restströme bzw. Überspannungsdurchschläge.

Beispiele

Es wird ein feinteiliges, teilversintertes Ausgangs-Tantalpentoxid mit einer mittleren Primärteilchengröße von ca. 2,5 µm (visuell bestimmt aus REM-Aufnahmen), einer nach ASTM B 822 (Gerät Malvern MasterSizer Sµ) bestimmten Teilchengrößenverteilung entsprechend einem D10-Wert von 5,7 µm, einem D50-Wert von 28,3 µm und einem D90-Wert von 72,1 µm und einer nach ASTM D 3663 bestimmten spezifischen Oberfläche (BET) von 0,54 m²/g eingesetzt.

Das Ausgangs-Tantalpentoxid wurde in an sich bekannter Weise durch Umsetzung einer Tantalfluorsäure mit Ammoniaklösung, Abtrennen, Waschen und Trocknen des gefällten Tantalhydroxids, Glühen des Hydroxids in Luft und Absieben des Produktes auf kleiner 600µm und einer anschließenden Stabilisierungsglühung unter Argon bei 1700°C über 4 Stunden sowie Zerkleinern und Sieben hergestellt.

Das Ausgangs-Tantalpentoxid wird auf einem Geflecht aus Tantaldraht in einen mit Tantalblech ausgekleideten Ofen oberhalb eines Tiegels, der die 1,1-fach stöchiometrische Menge (bezogen auf den Sauerstoffgehalt des Pentoxides) an Magnesium enthält, gegeben. Der Ofen weist eine Heizung und unterhalb des Magnesium enthaltenden Tiegels eine Gaseinlassöffnung sowie oberhalb der Tantalpentoxidschüttung eine Gasabzugsöffnung auf. Vor Beginn des Aufheizens auf die Reduktionstemperatur wird der Ofen mit Argon gespült. Während der Reduktion strömt langsam Argon unter Normaldruck durch den Ofen. Nach Beendigung der Reaktion und Abkühlen des Ofen wird allmählich Sauerstoff in den Ofen gegeben, um das Metallpulver gegen Abbrand zu passivieren. Das gebildete Magnesiumoxid wird durch Waschen mit Schwefelsäure und anschließend entmineralisiertem Wasser bis zur Neutralität entfernt.

Das Pulver weist nach der Reduktion eine aus REM-Aufnahmen bestimmte mittlere Primärteilchengröße von ca. 0,2 µm, eine spezifische Oberfläche nach BET von 2,3 m²/g und eine nach ASTM B 822 bestimmte Teilchengrößenverteilung entsprechend D10 von 16,3 µm, D50 von 31,7 µm und D90 von 93,2 µm auf.

Ein Teil des Pulvers wird durch Tränken mit Phosphorsäurelösung und Trocknen mit 150 ppm Phosphor dotiert.

Danach werden sowohl Phosphor-dotierte als auch nicht dotierte Proben des Tantalpulvers zunächst durch Zugabe der 1,5-fach stöchiometrischen Menge Magnesiumspäne und Erhitzen über zwei Stunden auf die in Tabelle 1 angegebene Desoxidationstemperatur desoxidiert und nach dem Abkühlen durch ein Sieb der Maschenweite 300 µm gerieben.

In Tabelle 1 sind folgende Pulvereigenschaften bzw. Parameter angegeben:

Desox.-T. bezeichnet die Temperatur, bei die Desoxidation durchgeführt wurde.

Die „Schüttdichte“ wurde mit einem Scott-Volumeter nach ASTM B 329 bestimmt.

„FSSS“ bezeichnet den mittels Fisher Sub Sieve Sizer nach ASTM B 330 bestimmten mittleren Korndurchmesser.

- 5 Die Pressfestigkeit wurde an einem Pulverpressling von 5,1 mm Länge und 5,1 mm Durchmesser mit einer Pressdichte von $5,0 \text{ g/cm}^3$ mit einem Chatillon-Kraftmesser bestimmt.

„BET“ bezeichnet die nach dem bekannten Verfahren nach Brunauer, Emmet und Teller bestimmte spezifische Oberfläche.

- 10 Die „Fließfähigkeit“ („Hall-flow“) gibt die Durchflusszeit in Sekunden von 25 g Pulver durch einen 1/10“-Trichter nach ASTM B 213 an.

„Mastersizer D10, D50 und D90“ bezeichnen die nach ASTM B 822 mit dem Gerät MasterSizer Sp der Firma Malvern durch Laserbeugung bestimmten 10-, 50- und 90- Massenperzentile der Korngrößenverteilung des Pulvers einmal ohne und einmal mit Ultraschallbehandlung an.

- 15 Aus den Pulvern werden Presskörper der Abmessung 3 mm Durchmesser und 3,96 mm Länge mit einer Pressdichte von $5,0 \text{ g/cm}^3$ hergestellt, wobei in die Pressmatrize vor dem Einfüllen der Pulver axial ein Tantaldraht von 0,2 mm Durchmesser als Kontaktdraht eingelegt wurde. Die Presskörper werden bei der in der Tabelle angegebenen Sintertemperatur über 10 Minuten im Hochvakuum zu Anoden versintert.

- 20 Die „Drahtzugfestigkeit“ wurde wie folgt bestimmt: Der Anodendraht wird durch die Öffnung von 0,25 mm Durchmesser eines Haltebleches gesteckt und das freie Ende in die Halteklemme eines Chatillon-Kraftmessers eingespannt. Dann wird bis zur Herauslösung des Drahtes aus der Anodenstruktur belastet.

- 25 Die Anodenkörper werden in 0,1-%ige Phosphorsäure eingetaucht und bei einer auf 150 mA begrenzten Stromstärke bis zu einer Formierspannung von 30 V formiert. Nach Abfallen der Stromstärke wird die Spannung noch eine Stunde aufrechterhalten. Zur Messung der Kondensatoreigenschaften wird eine Kathode aus 18%iger Schwefelsäure eingesetzt. Es wurde mit einer Wechselspannung von 120 Hz gemessen.

Spezifische Kapazität und Reststrom sind in Tabelle 1 angegeben.

Ferner wurde die „Durchschlagfestigkeit wie folgt bestimmt: Die Anodenkörper werden in 0,1-%ige Phosphorsäure eingetaucht und bei konstanter Stromstärke formiert, bis ein plötzlicher Spannungsabfall stattfindet.

Tabelle 1

Beisp. Nr.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Pulvereigenschaften:											
P-Dotierung		-	-	-	-	-	-	ja	ja	ja	ja
Desox.-T.	°C	800	825	850	875	900	950	850	875	900	950
Schüttdichte	g/inch ³	26,7	27,4	27,5	27,8	27,6	28,8	28,4	28,3	27,5	28,8
FSSS	µm	2,20	2,08	2,14	2,17	2,21	2,45	1,89	2,07	2,11	2,36
Pressfestigkeit	kg	4,1	4,3	4,3	4,6	4,3	5,8	2,7	3,4	3,6	5,3
BET	m ² /g	2,13	1,84	1,67	1,46	1,42	1,29	2,08	1,79	1,61	1,43
Fließfähigkeit	s	20,0	21,0	21,0	22,5	20,0	21,0	21,0	23,0	21,0	22,0
Mastersizer ohne Ultraschall	D10	18,7	17,9	18,1	17,7	18,0	18,1	17,0	17,2	17,4	17,9
	D50	32,3	33,1	33,2	33,0	33,1	32,9	31,3	32,3	32,2	33,0
	D90	187	148	192	165	171	179	56,8	68,2	67,7	125
Mastersizer mit Ultraschall	D10	2,1	3,1	3,6	5,9	12,8	13,8	1,2	1,8	5,04	10,6
	D50	25,3	26,0	26,1	26,6	29,2	28,6	23,1	24,4	26,1	28,0
	D90	36,2	39,5	40,7	45,3	50,16	48,2	41,1	42,2	45,1	47,5
Chemische Analyse	C	24	26	23	23	25	28	24	21	25	29
	H	169	181	178	142	104	71	222	192	149	88
	Mg	21	19	18	23	22	35	20	18	18	40
	N	231	258	224	228	243	296	287	270	299	350
	O	6247	5861	5421	4779	4709	3809	5997	5486	5009	4301
	P	9	9	9	9	9	9	155	155	155	150
	Na	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
	K	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
	Fe	16	17	14	18	16	18	21	20	15	16
	Cr	4	7	5	5	4	4	5	5	4	3
	Ni	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3
Anode:											
Sintertemp.	°C	1310	1310	1310	1310	1310	1310	1410	1410	1410	1410
Draht- Zugfestigkeit	kg	35,9	33,6	30,6	24,4	22,8	17,9	30,5	31,7	24,0	30,1
Kondensator: elektrische Eigenschaften:											
Spez. Kapazität	µFV/g	95431	87989	85508	84753	83355	77775	87593	87690	87187	78110
Spez. Reststrom	nA/µFV	0,64	0,62	0,55	0,50	0,58	0,47	0,65	0,76	0,57	1,58
Durchschlag- festigkeit	V	>300	>300	>300	>300	>300	>300	279	284	265	253

Patentansprüche

1. Tantalpulver bestehend aus agglomerierten Primärteilchen mit einer minimalen Primärteilchenabmessung von 0,2 bis 0,8 μm , einer spezifischen Oberfläche von 0,9 bis 2,5 m^2/g und einer nach ASTM B 822 bestimmten Teilchengrößenverteilung entsprechend einem D10-Wert von 5 bis 25 μm , einem D50-Wert von 20 bis 140 μm und einem D90-Wert von 40 bis 250 μm , wobei das Pulver frei von einem wirksamem Gehalt an Sinterschutzmitteln ist.
2. Pulver nach Anspruch 1 mit einem Gehalt an
 - 10 P < 30 ppm
 - N < 400 ppm
 - B < 10 ppm
 - Si < 20 ppm
 - S < 10 ppm
 - 15 As < 10 ppm.
3. Pulver nach Anspruch 2 mit einem Gehalt an
 - P < 10 ppm
 - N < 300 ppm.
 - 20
4. Pulver nach Anspruch 3 mit einem Gehalt an
 - N < 100 ppm.
5. Tantalpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 4, das nach Pressen in eine zylindrische Form mit dem Durchmesser 5,1 mm und der Länge 5,1 mm und einer Pressdichte von 5,0 g/cm^3 eine Pressfestigkeit nach Chatillon von oberhalb 4 kg, vorzugsweise oberhalb 5 kg aufweist.
- 25

- 10 -

6. Festelektrolytkondensatoranode aus Tantal mit einer als Kondensator wirksamen spezifischen Oberfläche von 0,5 bis 1 m²/g, die im wesentlichen frei von Sinterschutzmitteln ist.
7. Festelektrolytkondensatoranode nach Anspruch 6, mit einer Drahtabzugsfestigkeit von
5 mehr als 30 kg.
8. Festelektrolytkondensator mit einer Anode nach einem der Ansprüche 6 oder 7 mit einer spezifischen Kapazität von 70.000 bis 150.000 µFV/g und einem spezifischen Reststrom von weniger als 1 nA/µFV.

10

15

20

- 1/1 -

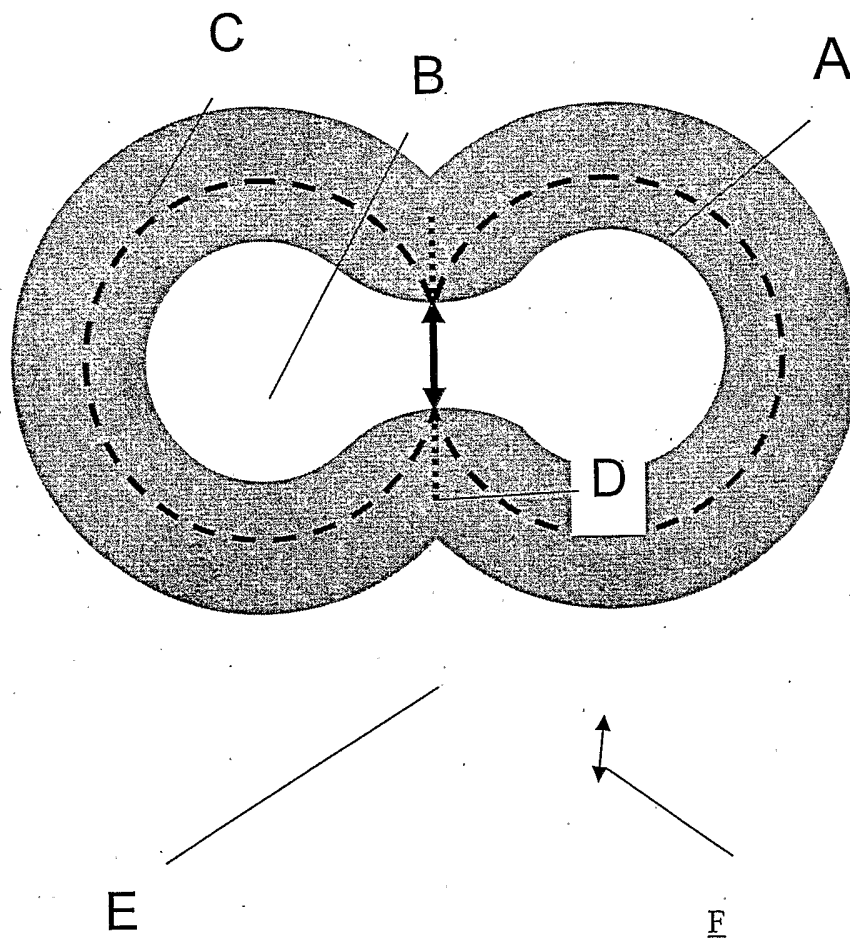


Fig. 1

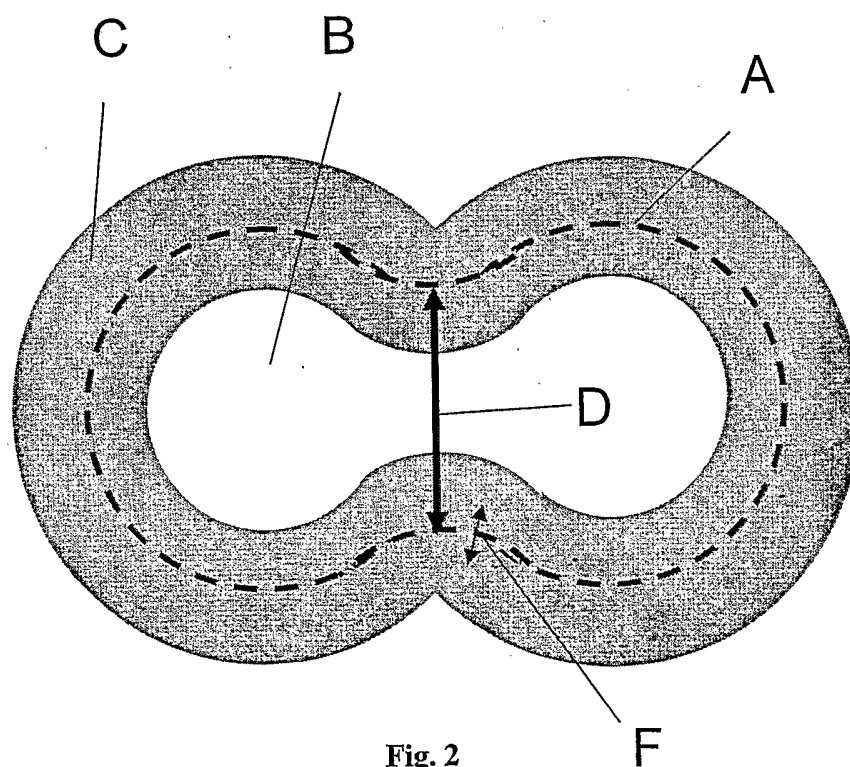


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PC/EP2005/010361

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B22F1/00 C22C1/04 H01G9/042

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B22F C22C H01G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 986 877 A (PATHARE ET AL) 16 November 1999 (1999-11-16) table 4	1-8
A	----- US 2003/230167 A1 (LOEFFELHOLZ JOSUA ET AL) 18 December 2003 (2003-12-18) abstract	1
A	----- US 6 238 456 B1 (WOLF RÜDIGER ET AL) 29 May 2001 (2001-05-29) abstract -----	1



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 February 2006

Date of mailing of the international search report

21/02/2006

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Alvazzi Delfrate, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2005/010361

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5986877	A	16-11-1999	AU 2813697 A	12-11-1997
			CN 1223695 A	21-07-1999
			DE 69714045 D1	22-08-2002
			DE 69714045 T2	14-11-2002
			EP 0909337 A1	21-04-1999
			IL 126729 A	08-08-2001
			JP 2000509103 T	18-07-2000
			KR 2000010636 A	25-02-2000
			PT 909337 T	29-11-2002
			RU 2210463 C2	20-08-2003
			WO 9740199 A1	30-10-1997
			US 5954856 A	21-09-1999

US 2003230167	A1	18-12-2003	AU 2003200958 A1	02-10-2003
			BR 0300418 A	17-08-2004
			CA 2421307 A1	12-09-2003
			CN 1443618 A	24-09-2003
			CZ 20030695 A3	12-11-2003
			DE 10307716 A1	25-09-2003
			GB 2390375 A	07-01-2004
			JP 2003277811 A	02-10-2003
			PT 102923 A	30-09-2003

US 6238456	B1	29-05-2001	AU 6495398 A	09-09-1998
			BR 9807845 A	03-10-2000
			CN 1247576 A	15-03-2000
			WO 9837249 A1	27-08-1998
			EP 0964937 A1	22-12-1999
			HK 1026458 A1	11-04-2003
			IL 131291 A	12-01-2003
			JP 2001512531 T	21-08-2001
			PT 964937 T	28-03-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC/EP2005/010361

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
B22F1/00 C22C1/04 H01G9/042

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
B22F C22C H01G

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
X	US 5 986 877 A (PATHARE ET AL) 16. November 1999 (1999-11-16) Tabelle 4	1-8
A	US 2003/230167 A1 (LOEFFELHOLZ JOSUA ET AL) 18. Dezember 2003 (2003-12-18) Zusammenfassung	1
A	US 6 238 456 B1 (WOLF RÜDIGER ET AL) 29. Mai 2001 (2001-05-29) Zusammenfassung	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. Februar 2006

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

21/02/2006

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Alvazzi Delfrate, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/010361

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5986877	A	16-11-1999	AU 2813697 A 12-11-1997
		CN 1223695 A 21-07-1999	
		DE 69714045 D1 22-08-2002	
		DE 69714045 T2 14-11-2002	
		EP 0909337 A1 21-04-1999	
		IL 126729 A 08-08-2001	
		JP 2000509103 T 18-07-2000	
		KR 2000010636 A 25-02-2000	
		PT 909337 T 29-11-2002	
		RU 2210463 C2 20-08-2003	
		WO 9740199 A1 30-10-1997	
		US 5954856 A 21-09-1999	
US 2003230167	A1	18-12-2003	AU 2003200958 A1 02-10-2003
		BR 0300418 A 17-08-2004	
		CA 2421307 A1 12-09-2003	
		CN 1443618 A 24-09-2003	
		CZ 20030695 A3 12-11-2003	
		DE 10307716 A1 25-09-2003	
		GB 2390375 A 07-01-2004	
		JP 2003277811 A 02-10-2003	
		PT 102923 A 30-09-2003	
US 6238456	B1	29-05-2001	AU 6495398 A 09-09-1998
		BR 9807845 A 03-10-2000	
		CN 1247576 A 15-03-2000	
		WO 9837249 A1 27-08-1998	
		EP 0964937 A1 22-12-1999	
		HK 1026458 A1 11-04-2003	
		IL 131291 A 12-01-2003	
		JP 2001512531 T 21-08-2001	
		PT 964937 T 28-03-2002	