

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6977021号

(P6977021)

(45) 発行日 令和3年12月8日(2021.12.8)

(24) 登録日 令和3年11月12日(2021.11.12)

(51) Int.Cl.

F I

B 2 2 F 1/00 (2006.01)**C 2 2 C 27/02 (2006.01)****B 2 2 F 9/04 (2006.01)****C 2 2 B 34/24 (2006.01)****H 0 1 G 9/042 (2006.01)**

B 2 2 F 1/00 G

C 2 2 C 27/02 1 0 3

B 2 2 F 1/00 R

B 2 2 F 1/00 C

B 2 2 F 9/04 C

請求項の数 3 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2019-501516 (P2019-501516)
 (86) (22) 出願日 平成28年7月13日 (2016.7.13)
 (65) 公表番号 特表2019-527300 (P2019-527300A)
 (43) 公表日 令和1年9月26日 (2019.9.26)
 (86) 国際出願番号 PCT/CN2016/089874
 (87) 国際公開番号 WO2018/010108
 (87) 国際公開日 平成30年1月18日 (2018.1.18)
 審査請求日 令和1年6月21日 (2019.6.21)

(73) 特許権者 507313113
 ニンシア オリエント タンタル インダ
 ストリー カンパニー、 リミテッド
 中国 7 5 3 0 0 0 ニンシア、シーツォ
 イシャン、 ダウコウ ディストリクト、
 イェジン ロード、ナンバー 1 1 9
 (74) 代理人 100140109
 弁理士 小野 新次郎
 (74) 代理人 100118902
 弁理士 山本 修
 (74) 代理人 100106208
 弁理士 宮前 徹
 (74) 代理人 100120112
 弁理士 中西 基晴

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄片状タンタル粉末およびその調製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

薄片状タンタル粉末を調製するための方法であって、以下の工程：

- 1) 薄片状タンタル粉末を第一の熱処理に供すること；
- 2) 第一の熱処理がなされたタンタル粉末を第一の脱酸に供すること、ここで、第一の脱酸は3～6時間にわたって温度を800℃～1000℃に保持する；
- 3) 第一の脱酸がなされたタンタル粉末を500℃以下の低温窒化に供すること；
- 4) 低温窒化がなされたタンタル粉末を第二の熱処理に供すること、ここで、第二の熱処理は、1200℃～1600℃に加熱し、この温度を真空下で30分～180分保持する；および
- 5) 第二の熱処理がなされたタンタル粉末を第二の脱酸に供し、次いで任意に、酸洗い、水洗浄、乾燥、および篩い分けに供し、それにより完成した薄片状タンタル粉末を得ること；

を含み、工程2)の第一の脱酸の際にマグネシウム粉末と一緒にホウ素を含有する化合物を添加して、完成した薄片状タンタル粉末が10～65ppmのホウ素を含むことを特徴とする前記方法。

【請求項 2】

工程1)の薄片状タンタル粉末は、ナトリウムを用いるフルオロタンタル酸カリウムの還元によって得られたタンタル粉末を、ボールミル粉碎、および酸洗いと不純物の除去に供することによって得られる、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

工程 2) の第一の脱酸は、3～5 時間にわたって温度を 800～980℃で保持することを含む、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

[0001] 本発明は金属粉末およびその調製方法に関し、より具体的にはタンタル粉末およびその調製方法に関し、特にキャパシタグレードの中高電圧タンタル粉末およびその調製方法に関する。

【背景技術】

10

【0002】

[0002] バルブ金属である金属タンタルは、その表面上に密な酸化膜を生成することができ、また一方向の導電性を有する。金属タンタルから成るアノード膜は安定した化学的特性（特に酸性の電解液中で安定である）、高い抵抗率（ $7.5 \times 10^{-10} \Omega \cdot \text{cm}$ ）、高い誘電率（27.6）、および小さなリーク電流（漏れ電流）を有する。加えて、アノード膜はまた、広い動作温度範囲（-80℃ないし200℃）、高い信頼性、耐衝撃性、長い使用可能寿命などの利点を有する。従って、それは小さなサイズと高い信頼性を有するタンタルキャパシタ（タンタルコンデンサ）を製造するための理想的な材料である。タンタルキャパシタは多くの利点を有するので、航空機産業、宇宙飛行、通信、コンピュータや携帯電話などのような電子装置において広く用いられている。

20

【0003】

[0003] 材料の等級別に関して、キャパシタを製造するために特に用いられるタンタル粉末はキャパシタグレードのタンタル粉末と呼ばれる。タンタル粉末は、様々な使用電圧に応じて、高電圧タンタル粉末（使用電圧は40Vよりも大きい）、中電圧タンタル粉末（使用電圧は20Vと40Vの間である（端点を含む））、および低電圧タンタル粉末（使用電圧は20V未満である））に分類することができる。近年、電子技術の急速な発展に伴って、中電圧および高電圧のタンタル粉末の高周波特性についてのより高い要求がある。

【0004】

[0004] 先行技術によれば、タンタル粉末から成る焼結成形体については、タンタル中の酸素含有量は厳密に制限する必要がある、酸素含有量が高すぎるとタンタルの焼結成形体の表面上に酸化物の析出相が生じる場合があり、これらの析出相は陽極酸化プロセスの間に形成される非晶質タンタル五酸化物の膜の上に析出し、そのため非晶質タンタル五酸化物の膜は局所的に結晶化する場合があり、またそれが破壊もして、それによって、非晶質タンタル五酸化物の膜の信頼性は低下し、リーク電流は大きくなり、そしてキャパシタの性能は低下する。タンタル粉末に窒素をドーピングするとタンタル粉末の酸素含有量を効果的に低下させることができ、それと同時に、焼結収縮率を低下させることができ、多孔度を増大させ、そしてカソード物質の浸み込みを促進することができて、キャパシタの静電容量を増大させる。従って、タンタル粉末に窒素をドーピングすること、および焼結したアノードに窒素をドーピングすることは、タンタル粉末の製造分野においてタンタル粉末およびタンタルキャパシタの性能を改善するための重要な技術となっている。

30

40

【0005】

[0005] US 5 448 447（これはCN 1 143 333 Cとしても発行された）は、30000 $\mu\text{F/V/g}$ 以下の低CVタンタル粉末に500～7000 ppmの窒素をドーピングすることによって100V以上の高電圧形成を行う間にリーク電流が少なくとも28%低減される方法を開示する。このタンタル粉末の窒素ドーピング方法は、窒素のドーピングが製造手順の最終工程の脱酸プロセスにおいて行われ、そして高温の熱処理は再びは行われないことで特徴づけられる。

【0006】

[0006] JP 2 002-30301 Aは500～30000 ppmの窒素を含有するタン

50

タル粉末を開示し、これにおいて、それぞれの粒子の中での窒素含有量の偏差は100%以下であり、そのタンタル粉末は、窒素がドーピングされないタンタル粉末と比較して良好な降伏電圧を有する。タンタル粉末の窒素ドーピング方法は、窒素のドーピングが製造手順の最終工程の脱酸プロセスにおいて回転状態にあるロータリーキルンのような反応容器の中で850℃まで加熱しながら行われ、そして900℃以上での熱処理は行われず、という方法である。その特許または出願が考究していることは、30000 $\mu\text{F V/g}$ 以上の高静電容量タンタル粉末に適した、窒素のドーピング方法および窒素含有タンタル粉末である。

【0007】

[0007] CN 1 3 6 3 1 0 2 A および CN 1 0 0 5 2 8 4 1 8 C はそれぞれ、タンタルおよびニオブの金属粉末のための窒素ドーピング方法を開示し、ドーピングされる窒素の含有量は100 ppmないし6000 ppmの間である。二つの特許に記載された窒素ドーピング方法もまた最終工程において行われ、窒素をドーピングする温度は100～600℃であり、同様に熱処理は行われず。

10

【0008】

[0008] CN 1 4 3 3 4 8 5 A および CN 1 8 7 2 4 6 1 A は窒素含有タンタル粉末の回復方法を記載し、そこでは窒素は金属化合物を還元するプロセスにおいて還元剤とともに導入され、それにより窒素が金属中に包含される。還元反応のプロセスおよび800℃以上における窒素のドーピングの故に、窒素のドーピングプロセスにおけるタンタルと窒素の間の反応は速すぎて、そのため反応容器内の各々の部分における窒素の濃度は一致せず、従って、粒子の窒素ドーピングが均一になることを保証するのは困難である。

20

【0009】

[0009] 上記の現行の窒素ドーピングの技術は同じ種類の窒素ドーピング方法を開示し、すなわち、窒素のドーピングは最終工程において行われ、このとき高温の熱処理は行われず。

【0010】

[0010] 調査することによって、本発明者は、30000 $\mu\text{F V/g}$ 以上の高静電容量を有するタンタル粉末の窒素ドーピングのために現行の方法を用いると、リーク電流とタンタル粉末の静電容量を改善することができることを見いだした。一方、30000 $\mu\text{F V/g}$ 以下のタンタル粉末については、特に薄片にした中高電圧タンタル粉末については、窒素ドーピングを最終工程において行い、そして何らの高温熱処理も行わない場合は、窒素元素の存在は30000 $\mu\text{F V/g}$ 以下の中高電圧タンタル粉末のリーク電流の改善には何ら顕著な効果も及ぼさず、特に薄片にしたタンタル粉末については、別の言い方をすれば、タンタル粉末の静電容量の増大には何ら顕著な効果も及ぼさない。

30

【0011】

[0011] かくして、窒素元素の現行の形成を改善するとともに窒素元素の分布をより均一にして、それによりドーピングした窒素元素に一層良好な役割をさせるために、新規な窒素ドーピングの方法と300～1800 ppmの窒素を含む薄片にしたタンタル粉末が本発明において開発され、それにより、リーク電流と電圧抵抗、特に30000 $\mu\text{F V/g}$ 以下の中高電圧の薄片状タンタル粉末 (flaked tantalum powder) の高周波特性がさらに改善され、従って、高周波特性についての高い要求がある分野において中高電圧の薄片状タンタル粉末をより良く使用することができる。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】 US 5 4 4 8 4 4 7

【特許文献2】 JP 2 0 0 2 - 3 0 3 0 1 A

【特許文献3】 CN 1 3 6 3 1 0 2 A

【特許文献4】 CN 1 0 0 5 2 8 4 1 8 C

【特許文献5】 CN 1 4 3 3 4 8 5 A

50

【特許文献6】CN 1 8 7 2 4 6 1 A [0012]

【発明の概要】

【0013】

[0013]上記の技術的課題に鑑みて、本発明の一つの目的は薄片状のタンタル粉末、特に中高電圧の薄片状タンタル粉末を提供することである。薄片状タンタル粉末は好ましくは窒素、リンおよび／またはホウ素を含み、そして好ましくは高周波キャパシタに適している。本発明の別の目的は中高電圧の薄片状タンタル粉末を調製するための方法を提供することである。

【0014】

[0014]本発明によって開示される方法は30000 $\mu\text{F V/g}$ 以下の中高電圧の薄片状タンタル粉末に特に適しているが、しかし、30000 $\mu\text{F V/g}$ よりも大きな中高電圧の薄片状タンタル粉末にも適している。

【0015】

[0015]以下で説明する技術的解決手段によれば、本発明は上記の目的の一つ以上を実現する。

[0016]好ましくは高周波キャパシタに適した薄片状タンタル粉末は、その粉末が300～1800 ppmの窒素、好ましくは400～1600 ppm、より好ましくは500～1500 ppm、そして最も好ましくは700～1300 ppmの窒素を含み、そして10～100 ppmのリン、好ましくは20～80 ppm、より好ましくは30～70 ppmのリンを含み、そして／または1～80 ppmのホウ素、好ましくは10～65 ppm、より好ましくは20～50 ppmのホウ素を含むことで特徴づけられる。

【0016】

[0017]好ましくは高周波キャパシタに適した薄片状タンタル粉末は、その粉末から製造される電解キャパシタのアノードが100～250 Vの付勢電圧 (energizing voltage) および5000～30000 Hzの試験周波数の条件下で約3000～30000 $\mu\text{F V/g}$ の静電容量を有することで特徴づけられる。

【0017】

[0018]多くの研究を通して、本発明者らは、驚くべきことに、窒素の含有量が低すぎる場合、焼結を抑制することができず、そして静電容量を増大させることができないこと、また窒素の含有量が高すぎる場合、タンタル粉末の硬度が増大し、それにより圧縮粉の性能が低下する場合があります、また研削工具の大きな磨滅さえも生じる可能性があり、研削工具の使用可能寿命が短くなるかもしれず、従って、300～1800 ppmの窒素含有量がより適切である、ということを見いだした。

【0018】

[0019]薄片状タンタル粉末の酸素含有量は好ましくは800～3000 ppmであり、スコットのかさ密度 (Scott bulk density) は特に限定されず、好ましくは1.4～2.0 g/cm^3 、好ましくは1.55～1.9 g/cm^3 である。

【0019】

[0020]薄片状タンタル粉末を調製するための方法は以下の工程を含む：

- 1) 薄片状タンタル粉末を第一の熱処理に供すること；
- 2) 第一の熱処理がなされたタンタル粉末を第一の脱酸に供すること；
- 3) 第一の脱酸がなされたタンタル粉末を低温窒化に供すること；
- 4) 低温窒化がなされたタンタル粉末を第二の熱処理に供すること；および任意に
- 5) 第二の熱処理がなされたタンタル粉末を第二の脱酸に供し、次いで任意に、酸洗い、水洗浄、乾燥、および篩い分けに供し、それにより本発明に係る薄片状タンタル粉末を得ること。

【発明を実施するための形態】

【0020】

[0026]好ましい態様において、工程3)の低温窒化は工程2)の脱酸処理の冷却プロセスにおいて開始される（特に、温度が500℃以下、例えば、500～240℃まで下げ

られたとき)。この態様は、低温窒化処理のためにタンタル粉末を再加熱する必要がなく、そして、より多くのエネルギーが節約される、という利点を有する。

【0021】

[0029]別の態様において、工程2)の脱酸処理において温度が室温まで下げられた後に、工程3)の低温窒化を開始するためにタンタル粉末は再加熱される。

[0031]工程1)において用いられるタンタル粉末は任意の公知の方法によって調製された薄片状タンタル粉末であり、例えば、ナトリウムで還元されたタンタル粉末への振動ボールミル粉碎または攪拌ボールミル粉碎によって、そして酸洗いと不純物の除去を行うことによってフレーク化することで得られた薄片状タンタル粉末である。好ましくは、工程1)における熱処理は真空条件の下で行われる。好ましくは、熱処理温度は1200～1600℃であり、好ましくは1250～1500℃、より好ましくは1300～1450℃である。好ましい態様において、原材料としての薄片状タンタル粉末は次のやり方で得られる：ナトリウムで還元されたタンタル粉末がボールミル粉碎、酸洗いおよび不純物の除去に供されて薄片状タンタル粉末が得られ、任意に、薄片状タンタル粉末は、リン元素の量に基づいて10～100ppmのリン酸二水素アンモニウム（これはヘキサフルオロリン酸アンモニウムであってもよい）および／またはホウ素元素の量に基づいて1～80ppmのホウ酸でドーブされ、そして熱処理のための真空条件の下で1200～1600℃まで加熱される。

10

【0022】

[0032]工程2)または工程5)について、脱酸の温度および温度保持の時間は特に限定されず、例えば、800～1000℃（好ましくは750～980℃、750～900℃または850～950℃）において3～6時間（好ましくは3～5時間または4～6時間）にわたって温度を保持することができる。

20

【0023】

[0033]好ましくは、工程2)における脱酸は、工程1)において得られたタンタル粉末の中にマグネシウム粉末をある比率（例えば、タンタル粉末の重量に基づいて0.5～5重量%のマグネシウム粉末）でドーブし、そしてアルゴン雰囲気の中で700～1000℃の温度まで加熱することによって行われる。より好ましくは、温度は800～900℃である。例えば、脱酸は次のやり方で行うことができる：工程1)において得られた生成物がタンタル粉末の重量に基づいて0.5～5重量%の比率のマグネシウム粉末でドーブされ、そしてアルゴン雰囲気の中で700～1000℃の温度まで加熱され、次いで温度が240～500℃（例えば、300～450℃または400℃）まで下げられ、そして不活性雰囲気が窒素雰囲気に置き換えられ、そして温度が80～150分間（例えば、120分間）維持され、冷却して不動態化された後、生成物が炉から排出されて篩い分けされ、次いで酸洗いと不純物の除去および乾燥に供される。

30

【0024】

[0034]好ましくは、工程3)における低温窒化は500℃以下の温度において窒化することを指す。好ましくは、低温窒化は次のやり方で行われる：工程2)において温度が240～500℃（例えば、300～450℃または約400℃）まで下げられた後、不活性雰囲気が窒素雰囲気に置き換えられ（好ましくは、炉中のその雰囲気は正圧（例えば0～0.1MPa、例えば0～0.01MPa）のままで維持される）、温度が80～150分間（例えば、90～140分間または約120分間）維持され、冷却して不動態化された後、生成物が炉から排出される。好ましくは、不動態化されて炉から排出された後、タンタル粉末は篩い分け、酸洗い、不純物の除去および乾燥に供される。

40

【0025】

[0035]好ましくは、工程4)における第二の熱処理には、1200～1600℃まで加熱し、そして真空条件の下でその温度を30～180分間（好ましくは30～120分間）維持することが含まれる。

【0026】

[0036]工程5)における脱酸は先行技術において知られる任意の脱酸方法とすることが

50

できる。一つの態様において、工程 5) における脱酸プロセスは工程 2) におけるものと同様である。別の態様において、工程 5) における脱酸プロセスは工程 2) におけるものとは異なる。

【0027】

[0037] 工程 3) に関して、本発明者らは、驚くべきことに、窒素ドーピング処理を 500℃ 以上の高温で行うと、窒素の拡散速度が増大し、酸化膜は迅速に拡散し、そしてタンタル粉末が露出し、従って、窒素と接触している最上層のタンタルの、窒素との間の発熱反応が迅速に進行し、その反応は局所的に制御不能にもなり、一方、下の方の層における粉末は窒素が迅速には供給され得ない状態になる、ということを見いだした。その結果、表面における粉末の窒素含有量は極めて大きく、下の方の層にある粉末の窒素含有量は極めて小さく、そして粒子どうしの間の窒素含有量の差は極めて大きくなり、窒化物の結晶 (Ta₂N₂O₅、Ta₂N₂O₃ など) などは生成することができない。本発明者らの研究によって、窒素ドーピングの処理が 500℃ 以下においてのみ行われ、次いで 1000℃ 以上の高温熱処理が何ら行われない場合、窒素の含有量はタンタル粉末の表面上に留まるだけであり、拡散は十分な深さには到達せず、均一にはならず、従って、それは 30000 μF V/g 以下のタンタル粉末、特に中高電圧の薄片状タンタル粉末のリーク電流の改善には顕著な効果を及ぼさないということ、言い換えると、タンタル粉末の静電容量の増大には顕著な効果を及ぼさないということが判明した。本発明の方法において、従来の中高電圧のタンタル粉末の製造プロセスの特徴を組み合わせることによって、脱酸プロセスにおいて低温の窒素ドーピングが行われ、次いで高温熱処理がさらに行われると、それによって上記の問題が回避される。

【0028】

[0038] リン元素および／またはホウ素元素のドーピングについては、一つの元素をドーピングしてもよく、あるいは二つの元素を同時にドーピングしてもよく、また工程 1) の熱処理の前にリンおよび／またはホウ素を含有する化合物を任意に添加するか、あるいは工程 2) の脱酸処理を行う際にマグネシウム粉末と共にリンおよび／またはホウ素を含有する化合物を任意に添加することもでき、また工程 5) の後にリンおよび／またはホウ素を含有する化合物を添加することを選択することもできる、ということを理解すべきである。

【0029】

具体的な実施態様

[0039] 本明細書において開示されるタンタル金属粒子を記述するためのフィッシャー平均粒径 (FSSS/μm) は、フィッシャーサブスクリーニング装置を用いて測定される。酸素と窒素の含有量の分析は LECO Company (米国) の ON-600 酸素窒素試験機を用いて行われる。リンの含有量は Eunic Instrument Company (上海) の 2800UV/VIS 分光光度計を用いて分析される。鉄とホウ素および不純物元素の含有量は、Beld Company (米国) の DV-5 DC アーク光電子分光計を用いて分析される。スコットのかさ密度 (SBD、g/cm³) は中国標準規格 GB5060-85 に明示された方法に従って試験を行うことによって得られる。

【実施例】

【0030】

[0040] 本発明のさらなる理解のために、本発明の態様を実施例および添付する表と関連させて説明するが、しかし、その説明は本発明の特徴と利点を詳述することだけのためのものであり、本発明の特許請求の範囲を制限することは意図していない、ということを理解するべきである。

【0031】

[0041] ここで採用される原材料は商業的に入手できるものであり、例えば、Ningxia Orient Tantalum Industry Co. Ltd. から商業的に入手できる。

【0042】実施例 1

[0043] 先行技術を採用することによって得られた薄片状のタンタル粉末を原材料 1 として用いた。試験を行うことによって得られた薄片状タンタル粉末のパラメータを表 1 に示す。5 Kg の原材料 1 を取り、ホウ素元素の量に基づいて 40 ppm のホウ酸を添加し、

均一に混合して混合物に凝集処理 (agglomeration treatment) を行った後、混合物を熱処理炉の中に投入し、60分にわたって温度を1450℃で保持し、続いて冷却および不動態化を行い、その後、炉から取り出し、60メッシュの篩によって篩い分けを行い、そして磁気分離を行った。次いで、タンタル粉末の重量に基づいて1.5%のマグネシウム粉末をドーブして、温度を900℃に上昇させ、不活性ガスの保護の下で4時間保持し、続いて温度を下げて450℃まで冷却し、その後、空気置換を行い、そして圧力が正圧 (+0.01 MPa) に達するまで高純度の窒素を充填し、次いで温度を60分間保持し、そして冷却および不動態化を行い、その後、炉から取り出し、そして先行技術のプロセスを用いて酸洗いと不純物の除去を行った後、再び熱処理炉の中に投入し、次いで60分にわたって温度を1430℃で保持し、続いて冷却および不動態化を行い、その後、炉から取り出し、60メッシュの篩によって篩い分けを行い、そして磁気分離を行った。

10

【0032】

[0044]次に、タンタル粉末の重量に基づいて1.5%のマグネシウム粉末をドーブして、温度を900℃に上昇させ、不活性ガスの保護の下で4時間保持し、続いて冷却および不動態化を行い、その後、炉から取り出し、そして先行技術のプロセスを用いて酸洗いと不純物の除去を行い、それにより完成品を得た。完成品の化学的不純物と物性を表2に示す。

【0033】

[0045]粉末のサンプルを圧縮して、5.0 g/cm³の密度および0.20 gのコア粉末 (core powder) の重量を有する圧縮粉に成形した。圧縮粉を15分にわたって1600℃で焼結して焼結圧縮粉を得た。焼結圧縮粉を0.01%のリン酸溶液中で150 Vまで電圧印加した。焼結圧縮粉の静電容量と損失を5000~30000 Hzの試験周波数において測定した。サンプルの測定された電気特性を表3に挙げる。

20

【0034】

[0046]比較例1

[0047]原材料は実施例1において用いたものと同じであった。5 Kgの原材料を取り、ホウ素元素の量に基づいて40 ppmのホウ酸を添加し、均一に混合して混合物に凝集処理を行った後、混合物を熱処理炉の中に投入し、60分にわたって温度を1450℃で保持し、続いて冷却および不動態化を行い、その後、炉から取り出し、60メッシュの篩によって篩い分けを行い、そして磁気分離を行った。次いで、タンタル粉末の重量に基づいて1.5%のマグネシウム粉末をドーブして、温度を900℃に上昇させ、不活性ガスの保護の下で4時間保持し、続いて温度を下げ、そして冷却および不動態化を行い、その後、炉から取り出し、そして先行技術のプロセスを用いて酸洗いと不純物の除去を行った後、再び熱処理炉の中に投入し、次いで60分にわたって温度を1430℃で保持し、そして冷却および不動態化を行い、その後、炉から取り出し、60メッシュの篩によって篩い分けを行い、そして磁気分離を行った。

30

【0035】

[0048]次に、タンタル粉末の重量に基づいて1.3%のマグネシウム粉末をドーブして、温度を900℃に上昇させ、不活性ガスの保護の下で4時間保持し、続いて温度を下げて450℃まで冷却し、その後、空気置換を行い、そして圧力が正圧 (+0.01 MPa) に達するまで高純度の窒素を充填し、次いで温度を60分間保持し、そして冷却および不動態化を行い、その後、炉から取り出し、そして先行技術のプロセスを用いて酸洗いと不純物の除去を行い、それにより完成品を得た。完成品の化学的不純物と物性を表2に示す。

40

【0036】

[0049]上記の粉末を、実施例1と同じ条件を用いることによって電気特性の検出に供した。サンプルの測定された電気特性を表3に挙げる。

[0050]実施例2

[0051]実施例1と同じ原材料を用いた。試験を行うことによって得られたそのパラメータを表1に示す。凝集処理を行った後、原材料を熱処理炉の中に投入し、60分にわたっ

50

て温度を1400℃で保持し、続いて冷却および不動態化を行い、その後、炉から取り出し、60メッシュの篩によって篩い分けを行い、そして磁気分離を行い、次いでリン元素の量に基づいて70ppmのヘキサフルオロリン酸アンモニウムを添加し、そしてタンタル粉末の重量に基づいて2.0%のマグネシウム粉末をドープして均一に混合し、温度を880℃に上昇させ、そして不活性ガスの保護の下で4時間保持し、続いて温度を下げて350℃まで冷却し、次いで空気置換を行い、そして圧力が正圧(+0.01MPa)に達するまで高純度の窒素を充填し、次いで温度を60分間保持し、そして冷却および不動態化を行い、その後、炉から取り出し、そして先行技術のプロセスを用いて酸洗いと不純物の除去を行った後、再び熱処理炉の中に投入し、次いで60分にわたって温度を1400℃で保持し、そして冷却および不動態化を行い、その後、炉から取り出し、60メッシュの篩によって篩い分けを行い、そして磁気分離を行った。

10

【0037】

[0052]次に、タンタル粉末の重量に基づいて1.8%のマグネシウム粉末をドープして、温度を880℃に上昇させ、不活性ガスの保護の下で4時間保持し、続いて冷却および不動態化を行い、その後、炉から取り出し、そして先行技術のプロセスを用いて酸洗いと不純物の除去を行い、それにより完成品を得た。完成品の化学的不純物と物性を表2に示す。

【0038】

[0053]上記の粉末のサンプルを圧縮して、 5.0 g/cm^3 の密度および0.20gのコア粉末の重量を有する圧縮粉に成形した。 10^{-3} Pa の真空炉の中で圧縮粉を15分にわたって1700℃で焼結して焼結圧縮粉を得た。焼結圧縮粉を0.01%のリン酸溶液中で140Vまで電圧印加した。焼結圧縮粉の静電容量と損失を5000~30000Hzの試験周波数において測定した。サンプルの測定された電気特性を表3に挙げる。

20

【0039】

[0054]比較例2

[0055]実施例2と同じ原材料を用いた。凝集処理を行った後、原材料を熱処理炉の中に投入し、60分にわたって温度を1400℃で保持し、続いて冷却および不動態化を行い、その後、炉から取り出し、60メッシュの篩によって篩い分けを行い、そして磁気分離を行い、次いでタンタル粉末の重量に基づいて2.0%のマグネシウム粉末をドープして均一に混合し、そして温度を880℃に上昇させ、不活性ガスの保護の下で4時間保持し、続いて温度を下げ、冷却および不動態化を行い、その後、炉から取り出し、そして先行技術のプロセスを用いて酸洗いと不純物の除去を行った後、再び熱処理炉の中に投入し、次いで60分にわたって温度を1400℃で保持し、そして冷却および不動態化を行い、その後、炉から取り出し、60メッシュの篩によって篩い分けを行い、そして磁気分離を行った。

30

【0040】

[0056]次に、タンタル粉末の重量に基づいて1.8%のマグネシウム粉末をドープして、そしてリン元素の量に基づいて70ppmのヘキサフルオロリン酸アンモニウムを添加し、温度を880℃に上昇させ、不活性ガスの保護の下で4時間保持し、続いて温度を下げて350℃まで冷却し、次いで空気置換を行い、そして圧力が正圧(例えば、+0.01MPa)に達するまで高純度の窒素を充填し、次いで温度を60分間保持し、そして冷却および不動態化を行い、その後、炉から取り出し、そして先行技術のプロセスを用いて酸洗いと不純物の除去を行い、それにより完成品を得た。完成品の化学的不純物と物性を表2に示す。

40

【0041】

[0057]上記の粉末を、実施例2と同じ条件を用いることによって電気特性の検出に供した。サンプルの測定された電気特性を表3に挙げる。

[0058]実施例3

[0059]先行技術のプロセスを用いて得られた薄片状のタンタル粉末を原材料2として用いた。その特性を表1に示す。5Kgの原材料2を取り、そしてリン元素の量に基づいて

50

80 ppmのリン酸二水素アンモニウムを添加し、均一に混合して混合物に凝集処理を行った後、混合物を熱処理炉の中に投入し、60分にわたって温度を1380℃で保持し、続いて冷却および不動態化を行い、その後、炉から取り出し、60メッシュの篩によって篩い分けを行い、そして磁気分離を行った。次いで、タンタル粉末の重量に基づいて2.5%のマグネシウム粉末をドーピングして、温度を800℃に上昇させ、不活性ガスの保護の下で4時間保持し、続いて温度を下げて320℃まで冷却し、その後、空気置換を行い、そして圧力が正圧（+0.01 MPa）に達するまで高純度の窒素を充填し、次いで温度を60分間保持し、そして冷却および不動態化を行い、その後、炉から取り出し、そして先行技術のプロセスを用いて酸洗いと不純物の除去を行った後、再び熱処理炉の中に投入し、次いで60分にわたって温度を1450℃で保持し、そして冷却および不動態化を行い、その後、炉から取り出し、60メッシュの篩によって篩い分けを行い、そして磁気分離を行った。

10

【0042】

[0060]次に、タンタル粉末の重量に基づいて2.0%のマグネシウム粉末をドーピングして、温度を860℃に上昇させ、不活性ガスの保護の下で4時間保持し、続いて冷却および不動態化を行い、その後、炉から取り出し、そして先行技術のプロセスを用いて酸洗いと不純物の除去を行い、それにより完成品を得た。完成品の化学的不純物と物性を表2に示す。

【0043】

[0061]上記の粉末のサンプルを圧縮して、 5.0 g/cm^3 の密度および0.15 gのコア粉末の重量を有する圧縮粉に成形した。圧縮粉を20分にわたって1500℃で焼結して焼結圧縮粉を得た。焼結圧縮粉を0.01%のリン酸溶液中で140 Vまで電圧印加した。焼結圧縮粉の静電容量と損失を5000～30000 Hzの試験周波数において測定した。サンプルの測定された電気特性を表3に挙げる。

20

【0044】

[0062]比較例3

[0063]原材料は実施例3において用いたものと同じであった。5 Kgの原材料を取り、そしてリン元素の量に基づいて80 ppmのリン酸二水素アンモニウムを添加し、均一に混合して混合物に凝集処理を行った後、混合物を熱処理炉の中に投入し、60分にわたって温度を1380℃で保持し、続いて冷却および不動態化を行い、その後、炉から取り出し、60メッシュの篩によって篩い分けを行い、そして磁気分離を行った。次いで、タンタル粉末の重量に基づいて2.5%のマグネシウム粉末をドーピングして、温度を860℃に上昇させ、不活性ガスの保護の下でその温度を4時間保持し、続いて温度を下げ、冷却および不動態化を行い、その後、炉から取り出し、そして先行技術のプロセスを用いて酸洗いと不純物の除去を行った後、再び熱処理炉の中に投入し、次いで60分にわたって温度を1450℃で保持し、そして冷却および不動態化を行い、その後、炉から取り出し、60メッシュの篩によって篩い分けを行い、そして磁気分離を行った。

30

【0045】

[0064]次に、タンタル粉末の重量に基づいて2.0%のマグネシウム粉末をドーピングして、温度を860℃に上昇させ、不活性ガスの保護の下で4時間保持し、続いて温度を下げて320℃まで冷却し、次いで空気置換を行い、そして圧力が正圧（例えば、+0.01 MPa）に達するまで高純度の窒素を充填し、次いで温度を60分間保持し、そして冷却および不動態化を行い、その後、炉から取り出し、そして先行技術のプロセスを用いて酸洗いと不純物の除去を行い、それにより完成品を得た。完成品の化学的不純物と物性を表2に示す。

40

【0046】

[0065]上記の粉末を、実施例3と同じ条件を用いることによって電気特性の検出に供した。サンプルの測定された電気特性を表3に挙げる。

[0066]実施例4

[0067]先行技術のプロセスを用いて得られた薄片状のタンタル粉末を原材料3として用

50

いた。その特性を表1に示す。5 Kgの原材料3を取り、ホウ素元素の量に基づいて40 ppmのホウ酸を添加し、均一に混合して混合物に凝集処理を行った後、混合物を熱処理炉の中に投入し、60分にわたって温度を1520℃で保持し、続いて冷却および不動態化を行い、その後、炉から取り出し、60メッシュの篩によって篩い分けを行い、そして磁気分離を行った。次いで、タンタル粉末の重量に基づいて1.5%のマグネシウム粉末をドーブして、温度を920℃に上昇させ、不活性ガスの保護の下で4時間保持し、続いて温度を下げて420℃まで冷却し、次いで空気置換を行い、そして圧力が正圧（+0.01 MPa）に達するまで高純度の窒素を充填し、次いで温度を60分間保持し、続いて冷却および不動態化を行い、その後、炉から取り出し、そして先行技術のプロセスを用いて酸洗いと不純物の除去を行った後、再び熱処理炉の中に投入し、次いで60分にわたって温度を1520℃で保持し、そして冷却および不動態化を行い、その後、炉から取り出し、60メッシュの篩によって篩い分けを行い、そして磁気分離を行い、それにより完成品を得た。完成品の化学的不純物と物性を表2に示す。

10

【0047】

[0068]上記の粉末のサンプルを圧縮して、6.0 g/cm³の密度および3 gのコア粉末の重量を有する圧縮粉に成形した。30分にわたって1700℃で焼結することによって得られた焼結圧縮粉を0.01%のリン酸溶液中で150 Vまで電圧印加した。焼結圧縮粉の静電容量と損失を5000～30000 Hzの試験周波数において測定した。サンプルの測定された電気特性を表3に挙げる。

20

【0048】

[0069]比較例4

[0070]原材料は実施例4において用いたものと同じであった。5 Kgの原材料を取り、そしてホウ素元素の量に基づいて40 ppmのホウ酸を添加し、均一に混合して混合物に凝集処理を行った後、混合物を熱処理炉の中に投入し、60分にわたって温度を1520℃で保持し、続いて冷却および不動態化を行い、その後、炉から取り出し、60メッシュの篩によって篩い分けを行い、そして磁気分離を行った。次いで、タンタル粉末の重量に基づいて1.5%のマグネシウム粉末をドーブした。温度を920℃に上昇させ、不活性ガスの保護の下でその温度を4時間保持し、次いで温度を下げた。

【0049】

[0071]次いで、不活性ガスの保護の下で温度を450℃に上昇させ、その後、空気置換を行い、そして圧力が正圧（+0.01 MPa）に達するまで高純度の窒素を充填し、次いで温度を60分間保持し、続いて冷却および不動態化を行い、その後、炉から取り出し、それにより完成品を得た。完成品の化学的不純物と物性を表2に示す。

30

【0050】

[0072]上記の粉末を、実施例4と同じ条件を用いることによって電気特性の検出に供した。サンプルの測定された電気特性を表3に挙げる。

【0051】

【表1】

表1：本発明において用いられる原材料の主要な不純物の含有量および物性

40

	O ppm	N ppm	Fe ppm	Fsss (μm)	SBD (g/cc)
原材料1	6020	120	20	0.65	1.00
原材料2	8910	110	19	0.48	0.91
原材料3	3520	80	18	0.90	1.08

【0052】

【表 2】

表 2：本発明の実施例および比較例のサンプルの主要な不純物の含有量および物性

	O ppm	N ppm	Fe ppm	B ppm	P ppm	Fsss (μm)	SBD (g/cc)
実施例 1	2020	1400	26	35	20	2.65	1.72
比較例 1	1940	1580	25	32	22	2.70	1.69
実施例 2	1820	780	23	--	58	2.36	1.68
比較例 2	1990	1040	25	--	62	2.47	1.76
実施例 3	2490	770	23	--	72	2.85	1.78
比較例 3	2480	870	24	--	71	2.38	1.68
実施例 4	1530	570	29	28	10	4.59	1.87
比較例 4	1770	520	27	24	10	4.53	1.90

10

【0053】

【表 3】

表 3：高周波試験の下での本発明の実施例および比較例のサンプルの主要な電気特性

電気特性の 試験条件		リーク電流 のK値 $\mu\text{A}/\mu\text{FV}$	静電容量 (CV) $\mu\text{FV/g}$	損失 (tg δ) %	降伏電圧 (VB) V	体積収縮 (SHV) %
5000Hz	実施例 1	2.2×10^{-4}	16407	98.8	175	7.1
	比較例 1	3.8×10^{-4}	13947	97.3	170	11.9
20000Hz	実施例 1	3.3×10^{-4}	11110	200.4	175	7.1
	比較例 1	5.9×10^{-4}	9060	191.2	170	11.9
8000Hz	実施例 2	1.5×10^{-4}	12236	90.5	210	14.8
	比較例 2	2×10^{-4}	10127	88	210	17.6
25000Hz	実施例 2	2.3×10^{-4}	7784	174.4	210	14.8
	比較例 2	3.2×10^{-4}	6337	157.2	214	17.6
5000Hz	実施例 3	4.0×10^{-4}	21483	85.2	205	16.9
	比較例 3	4.5×10^{-4}	17757	90.3	205	20.7
15000Hz	実施例 3	5.8×10^{-4}	14054	196.0	205	16.9
	比較例 3	6.0×10^{-4}	12972	200.9	205	20.7
5000Hz	実施例 4	1.5×10^{-4}	8158	71.0	269	14.1
	比較例 4	1.8×10^{-4}	6154	72.4	266	17.7
30000Hz	実施例 4	1.9×10^{-4}	4967	418	269	14.1
	比較例 4	2.0×10^{-4}	4419	430	266	17.7

20

30

【0054】

[0081]表におけるこれらの値から、実施例におけるサンプルのリーク電流は比較例における値と比較して著しく低下することがわかる。例えば、リーク電流は少なくとも10%低下し、そして静電容量は著しく増大して、例えば5%以上増大する。このことは高周波特性を有するタンタル粉末に対して大きな利点をもたらし、またこれは予期せざることもある。

40

【0055】

[0082]表2および3のデータから、実施例によって得られるタンタル粉末は焼結の前後で小さな密度比を有し、焼結によって生じる過大な収縮が抑えられ、そのため高周波数の試験の条件下で静電容量は高く、リーク電流は比較的小さいこと一方、比較例によって得られるタンタル粉末については、それらは窒素ドーピングの後で高温処理に供せられないので、焼結によって生じる収縮は大きく、そのため高周波数の試験の条件下で静電容量は比較的低く、リーク電流は比較的大きいこと、を知ることができる。

50

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 G 9/052 (2006.01) C 2 2 B 34/24
H 0 1 G 9/042
H 0 1 G 9/052 5 0 0

(74)代理人 100112634

弁理士 松山 美奈子

(72)発明者 チェン, シュエチン

中国 7 5 3 0 0 0 ニンシア, シーツォイシャン・シティ, ダウコウ・ディストリクト, イェジン・ロード, ナンバー 1 1 9

(72)発明者 チェン, ユーウェイ

中国 7 5 3 0 0 0 ニンシア, シーツォイシャン・シティ, ダウコウ・ディストリクト, イェジン・ロード, ナンバー 1 1 9

(72)発明者 マー, ユエチョン

中国 7 5 3 0 0 0 ニンシア, シーツォイシャン・シティ, ダウコウ・ディストリクト, イェジン・ロード, ナンバー 1 1 9

(72)発明者 リー, チョンシャン

中国 7 5 3 0 0 0 ニンシア, シーツォイシャン・シティ, ダウコウ・ディストリクト, イェジン・ロード, ナンバー 1 1 9

(72)発明者 ワン, チーダオ

中国 7 5 3 0 0 0 ニンシア, シーツォイシャン・シティ, ダウコウ・ディストリクト, イェジン・ロード, ナンバー 1 1 9

(72)発明者 リー, シア

中国 7 5 3 0 0 0 ニンシア, シーツォイシャン・シティ, ダウコウ・ディストリクト, イェジン・ロード, ナンバー 1 1 9

(72)発明者 シー, デジュン

中国 7 5 3 0 0 0 ニンシア, シーツォイシャン・シティ, ダウコウ・ディストリクト, イェジン・ロード, ナンバー 1 1 9

(72)発明者 チャオ, チョンファン

中国 7 5 3 0 0 0 ニンシア, シーツォイシャン・シティ, ダウコウ・ディストリクト, イェジン・ロード, ナンバー 1 1 9

審査官 坂口 岳志

(56)参考文献 特開昭58-071614 (JP, A)

特表平07-508618 (JP, A)

特開平08-239207 (JP, A)

特開2001-223141 (JP, A)

特開2002-030301 (JP, A)

特表2003-525350 (JP, A)

特表2011-510168 (JP, A)

特開2014-098201 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 2 2 F 1/00 - 9/40

C 2 2 C 27/02

H 0 1 G 9/042

H 0 1 G 9/052