

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2007-511667**(P2007-511667A)**(43) 公表日 **平成19年5月10日(2007.5.10)**

(51) Int. Cl.	F I			テーマコード (参考)		
B 2 2 F 1/00 (2006.01)	B 2 2 F	1/00	R	4 K O 1 7		
B 2 2 F 9/04 (2006.01)	B 2 2 F	9/04	C	4 K O 1 8		
H O 1 G 9/052 (2006.01)	H O 1 G	9/05	K			
H O 1 G 9/00 (2006.01)	H O 1 G	9/24	C			

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2006-533642 (P2006-533642)	(71) 出願人	391010758
(86) (22) 出願日	平成16年6月9日 (2004.6.9)		キャボット コーポレイション
(85) 翻訳文提出日	平成18年2月9日 (2006.2.9)		CABOT CORPORATION
(86) 国際出願番号	PCT/US2004/018288		アメリカ合衆国, マサチューセッツ O 2
(87) 国際公開番号	W02004/110684		2 1 0 - 2 0 1 9, ボストン, トゥー シ
(87) 国際公開日	平成16年12月23日 (2004.12.23)		ーポート レーン, スイート 1 3 0 0
(31) 優先権主張番号	60/477, 418	(74) 代理人	100099759
(32) 優先日	平成15年6月10日 (2003.6.10)		弁理士 青木 篤
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100080919
			弁理士 田崎 豪治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 タンタル粉末およびその製造方法

(57) 【要約】

タンタル粉末および他のバルブ金属粉末の生成法が記載されている。その方法は、流体媒体中で、任意には粉碎媒体により、高エネルギー粉碎機を用いて原料粉末を高衝撃粉碎することを含む。本発明方法は、キャパシターアノードに形成されるとき、バルブ金属粉末のDC漏れを低減し、および/またはキャパシタンス能力を増加させることができる。さらに、本発明の方法は高表面積バルブ金属粉末を生成するのに必要な粉碎時間を減少させ、バルブ金属における混入物含量を減少させる。その方法は、高純度のタンタルもしくは二オブフレックのような金属フレックを生成するのに好適である。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

タンタル粉末であって、タンタル粉末は少なくとも $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ の BET 表面積を有し、そして該タンタル粉末が電解キャパシターアノードに形成される場合に、 20 V の V_f で形成され、かつ 1400 で 10 分間焼成されるとき、該アノードは少なくとも約 $190,000 \text{ C/V/g}$ のキャパシタンスを有する、タンタル粉末。

【請求項 2】

該タンタル粉末が、フレーク状、こぶのある、角張った、もしくはそれらの組み合わせである請求項 1 記載のタンタル粉末。

【請求項 3】

該アノードが約 $190,000 \sim 285,000 \text{ C/V/g}$ のキャパシタンスを有する請求項 1 記載のタンタル粉末。

【請求項 4】

該タンタル粉末が約 $1.5 \sim 8 \text{ m}^2/\text{g}$ の BET 表面積を有する請求項 1 記載のタンタル粉末。

【請求項 5】

該タンタル粉末が約 $1.7 \sim 5 \text{ m}^2/\text{g}$ の BET 表面積を有する請求項 1 記載のタンタル粉末。

【請求項 6】

該タンタル粉末が少なくとも約 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ の BET 表面積を有し、そして該アノードが約 $200,000 \sim 285,000 \text{ C/V/g}$ のキャパシタンスを有する請求項 1 記載のタンタル粉末。

【請求項 7】

請求項 1 記載のタンタル粉末を含むキャパシターアノード。

【請求項 8】

該タンタル粉末が約 $1200 \sim 1750$ の温度で焼成される請求項 7 記載のキャパシターアノード。

【請求項 9】

該アノードが約 5.0 nA/CV 未満の DC 漏れを有する請求項 7 記載のキャパシターアノード。

【請求項 10】

該アノードが約 $0.5 \sim 2.0 \text{ nA/CV}$ の DC 漏れを有する請求項 7 記載のキャパシターアノード。

【請求項 11】

請求項 3 記載のタンタル粉末を含むキャパシターアノード。

【請求項 12】

該タンタル粉末が約 $1200 \sim 1750$ の温度で焼成される請求項 11 記載のキャパシターアノード。

【請求項 13】

該アノードが約 5.0 nA/CV 未満の DC 漏れを有する請求項 11 記載のキャパシターアノード。

【請求項 14】

該アノードが約 $0.5 \sim 2.0 \text{ nA/CV}$ の DC 漏れを有する請求項 11 記載のキャパシターアノード。

【請求項 15】

請求項 4 記載のタンタル粉末を含むキャパシターアノード。

【請求項 16】

該タンタル粉末が約 $1200 \sim 1750$ の温度で焼成される請求項 15 記載のキャパシターアノード。

【請求項 17】

該アノードが約 5.0 nA/CV 未満の DC 漏れを有する請求項 15 記載のキャパシターアノード。

10

20

30

40

50

ノード。

【請求項 18】

該アノードが約 0.5 ~ 約 2.0 nA/CV の DC 漏れを有する請求項 15 記載のキャパシターアノード。

【請求項 19】

請求項 5 記載のタンタル粉末を含むキャパシターアノード。

【請求項 20】

該タンタル粉末が約 1200 ~ 約 1750 の温度で焼成される請求項 19 記載のキャパシターアノード。

【請求項 21】

該アノードが約 5.0 nA/CV 未満の DC 漏れを有する請求項 19 記載のキャパシターアノード。

【請求項 22】

該アノードが約 0.5 ~ 約 2.0 nA/CV の DC 漏れを有する請求項 19 記載のキャパシターアノード。

【請求項 23】

原料粉末を流体中で、任意には粉碎媒体により、高エネルギー粉碎機を用いて粉碎して少なくとも約 $1.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ の BET 表面積を有するタンタル粉末を生成させることを含むタンタル粉末の製造方法。

【請求項 24】

該高エネルギー粉碎機が、遊星形ボールミル、回転空気流ジェットミル、もしくは対向ジェット流体エネルギーミルを含む請求項 23 記載の方法。

【請求項 25】

粉碎が、遊星形ボールミル粉碎である請求項 23 記載の方法。

【請求項 26】

該粉碎媒体がステンレス鋼ボールを含む請求項 23 記載の方法。

【請求項 27】

BET 表面積が少なくとも約 $3 \text{ m}^2 / \text{g}$ である請求項 23 記載の方法。

【請求項 28】

BET 表面積が少なくとも約 $5 \text{ m}^2 / \text{g}$ である請求項 23 記載の方法。

【請求項 29】

BET 表面積が約 1.7 ~ 約 $8 \text{ m}^2 / \text{g}$ である請求項 23 記載の方法。

【請求項 30】

該タンタル粉末が、フレーク状、こぶのある、角張った、もしくはそれらの組み合わせである請求項 23 記載の方法。

【請求項 31】

該流体が界面活性剤を含む請求項 23 記載の方法。

【請求項 32】

該流体がメタノールを含む請求項 23 記載の方法。

【請求項 33】

該粉碎機が該粉碎媒体に約 0.3 G ~ 約 2.5 G の力を与える請求項 23 記載の方法。

【請求項 34】

該粉碎機が該粉碎媒体に少なくとも約 0.5 G の力を与える請求項 23 記載の方法。

【請求項 35】

該粉碎が少なくとも約 30 分 ~ 10 時間の時間行われる請求項 23 記載の方法。

【請求項 36】

該粉碎が約 8 時間以下の時間行われる請求項 23 記載の方法。

【請求項 37】

該高エネルギー粉碎機が遠心ミルを含む請求項 23 記載の方法。

【請求項 38】

10

20

30

40

50

該原料粉末および該粉碎媒体の合計容積に対する該流体の容積の比が約 0.5 : 1 ~ 約 3 : 1 である請求項 23 記載の方法。

【請求項 39】

該原料粉末および該粉碎媒体の合計容積に対する該流体の容積の比が約 0.5 : 1 ~ 約 2 : 1 である請求項 23 記載の方法。

【請求項 40】

該原料粉末および該粉碎媒体の合計容積に対する該流体の容積の比が約 0.5 : 1 ~ 約 1 : 1 である請求項 23 記載の方法。

【請求項 41】

タンタル粉末から該流体を除去することをさらに含む請求項 23 記載の方法。

10

【請求項 42】

該除去が蒸発、加熱、ろ過、もしくはそれらの組合わせを含む請求項 41 記載の方法。

【請求項 43】

原料粉末を流体中で、任意には粉碎媒体により、高エネルギー粉碎機を用いて粉碎して少なくとも約 $1.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ の BET 表面積を有するバルブ金属粉末を生成させることを含むバルブ金属粉末の製造方法。

【請求項 44】

該バルブ金属粉末がニオブである請求項 43 記載の方法。

【請求項 45】

請求項 43 記載の方法によって製造されるバルブ金属粉末。

20

【請求項 46】

該粉碎が対向ジェット流体エネルギーミル粉碎である請求項 23 記載の方法。

【請求項 47】

該粉碎が約 2 ~ 約 3 時間の時間行われる請求項 23 記載の方法。

【請求項 48】

該粉碎媒体が存在する請求項 23 記載の方法。

【請求項 49】

該粉碎媒体が存在する請求項 43 記載の方法。

【請求項 50】

該流体が気体もしくは液体である請求項 23 記載の方法。

30

【請求項 51】

該流体が気体もしくは液体である請求項 43 記載の方法。

【請求項 52】

該粉碎が流体エネルギーミル粉碎を含む請求項 23 記載の方法。

【請求項 53】

該粉碎が流体エネルギーミル粉碎を含む請求項 43 記載の方法。

【請求項 54】

該粉碎が対向ジェット流体エネルギーミル粉碎を含む請求項 43 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、バルブ金属粉末およびそのバルブ金属粉末を用いた電解キャパシターならびにその粉末およびキャパシターの製造方法に関する。特に、本発明は高表面積バルブ金属粉末および高キャパシタンスを有するキャパシターに関する。

【背景技術】

【0002】

タンタル粉末から製造されるタンタルキャパシターは、電子回路の小型化に大きな貢献をしており、極端な環境下の回路適用を可能にしてきた。タンタルキャパシターはタンタル粉末を圧縮してペレットを形成し、炉内でペレットを焼成し、多孔質タンタル体（電極）を形成し、ついでその多孔質体を適切な電解質中で陽極化して焼成体上に連続した絶縁

50

酸化物膜を形成することにより製造されるのが通常である。

【0003】

タンタルキャパシターを製造するのに適切な粉末の開発は、高品質キャパシターの製造に最も役立つタンタル粉末の要求特性を得るためにキャパシター製造者およびタンタル加工者双方の努力から生じたものである。そのような特性は比表面積、純度、収縮、加圧成形性等を含む。

【0004】

第一に、粉末は多孔質体に形成され焼成されるときに、適切な電極表面積を与えなければならない。タンタルキャパシターの $\mu\text{FV/g}$ はタンタル粉末ペレットを焼成することにより製造される焼成多孔質体の比表面積に関連しうる。タンタル粉末の比表面積は焼成多孔質体において達成しうる最大 $\mu\text{FV/g}$ に関連しうる。

10

【0005】

さらに、粉末の純度が考慮されることも重要でありうる。金属および非金属の混入物はタンタルキャパシターにおける絶縁酸化物膜を劣化させ易い。高焼成温度は揮発性混入物を除去するのに役立つが、高温は多孔質体を収縮させ、その正味の比表面積、そして得られるキャパシターのキャパシタンスを低下させ易い。焼成条件下で、比表面積の損失、すなわち収縮、を最小化することは、高い $\mu\text{FV/g}$ のタンタルキャパシターを製造するために必要である。

【0006】

上述のように、タンタルペレットの $\mu\text{FV/g}$ は、焼成粉末の比表面積の関数でありうる。もちろん、比較的大きな正味表面積は、ペレット当たりの粉末の量 (g) を増加させることにより得られうるが、コストやサイズを考慮すると、開発はタンタル粉末の比表面積を増加させる手段に焦点を当てられざるを得ない。

20

【0007】

タンタル粉末の比表面積を増加させるために提案された方法の一つは、粉末粒子をフレーク形状に平たくすることである。しかしながら、比較的薄いタンタルフレークを製造することによって比表面積を増加させる努力は、たとえば加工特性の付随的喪失により妨げられてきた。たとえば、非常に薄いタンタルフレークは加圧成形性に乏しく、形成電圧が低いと予測される。さらに、高表面積粉末を製造するプロセスにおいて、粉碎は多くの時間を要することがあり得、時間がかかり高価であり、そして長い粉碎時間は粉末が破壊する時点に達するのが通常である。このように、本発明に至るまで、高キャパシタンス粉末を妨げるしきいがあった。

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

したがって、本発明の1つの特徴は、フレーク状、こぶのあるおよび角張った形状を有する湿式粉碎されたタンタル粉末を提供することである。

【0009】

本発明のもう1つの特徴は、タンタル粉末およびその他のバルブ金属を提供することであり、好適には高表面積、ならびにタンタル粉末を比較的高いキャパシタンスを有するキャパシターに形成しうる、他の特性、を有するものである。

40

【0010】

本発明のさらなる特徴は、キャパシターに形成されたときに、比較的低いDC漏れを有するタンタル粉末および他のバルブ金属を提供することである。

【0011】

本発明のさらなる特徴および利点は、部分的には以下の説明において述べられるが、部分的にはその記述から明らかであり、または本発明の実施により学びうる。本発明の目的および他の利点は、詳細な説明および請求項で特に記載される要素および組み合わせにより認識し、得られるであろう。

【課題を解決するための手段】

50

【 0 0 1 2 】

これらおよび他の利点を達成するために、そして本発明の目的にしたがって、ここに具体化され、広範に記載されているように、本発明は、少なくとも $1.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ の BET 表面積を有し、そして電解キャパシターアノードに形成される場合に、 20 V の V_f で形成され、かつ 1400 の温度で 10 分間焼成されるとき、該アノードは好ましくは少なくとも約 $190,000 \text{ CV/g}$ のキャパシタンスを有する、タンタル粉末に関する。

【 0 0 1 3 】

さらに、本発明は少なくとも約 $1.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ の BET 表面積を有するタンタル粉末の製造方法に関し、その方法は原料粉末を流体中で、任意には粉碎媒体により、高エネルギー粉碎機を用いて粉碎することを含む。さらに、その方法はタンタル粉末からその流体を除去することを含むのが好適である。 10

【 0 0 1 4 】

前述の一般的な説明および以下の詳細な説明の双方は典型的、説明的なものにすぎず、請求項に記載されるような本発明をさらに説明しようとするものであることが理解されるべきである。

【 0 0 1 5 】

添付の図面は、本出願に組み入れられ、その一部を構成し、本発明のいくつかの態様を示すものであり、詳細な説明とともに本発明の原理を説明する役割を担うものである。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 6 】

本発明は、部分的には、高いキャパシタンスおよび/または低い DC 漏れを有するのが好適なタンタル粉末および他のバルブ金属を製造する方法に関する。 20

【 0 0 1 7 】

本発明の目的で、バルブ金属はタンタル、ニオブおよびそれらの合金を含むのが通常であり、さらに IVB 、 VB および VIB 族の金属、ならびにアルミニウムおよび銅およびそれらの合金を含みうる。バルブ金属はたとえば Diggle による「Oxides and Oxide Films」Vol. 1, pp. 94-95, 1972 (Marcel Dekker, Inc., New York) に記載されており、引用によりすべてここに組み入れられる。バルブ金属は鉱石から抽出されるのが通常であり、たとえば米国特許第 6,348,113 号明細書に記載されるように、一次金属加工者により、化学還元を含むプロセスで粉末に形成される。一次金属加工者により通常実施される、さらなる金属精錬法は、金属粉末を熱凝集させること、ゲッター材料の存在下に凝集金属粉末を脱酸素すること、そしてたとえば米国特許第 6,312,642 号明細書に記載されるように、酸浸出溶液中で脱酸素金属粉末を浸出することを含む。 30

【 0 0 1 8 】

フレークを含むタンタル粉末の例は、米国特許第 6,348,113; 5,580,367; 5,580,516; 5,448,447; 5,261,942; 5,242,481; 5,211,741; 4,940,490; および 4,441,927 号明細書に記載されており、これらは引用によりここにすべて組み込まれる。ニオブ粉末の例は、米国特許第 6,420,043; 6,402,066; 6,375,704; および 6,165,623 号明細書に記載されており、これらは引用によりここにすべて組み込まれる。他の金属フレーク、金属フレークの製造法および金属フレークの用途は次の米国特許に記載されており、それぞれは引用によりここにすべて組み込まれる：米国特許第 4,684,399; 5,261,942; 5,211,741; 4,940,490; 5,448,447; 5,580,516; 5,580,367; 3,779,717; 4,441,927; 4,555,268; 5,217,526; 5,306,462; 5,242,481 および 5,245,514 号明細書。 40

【 0 0 1 9 】

タンタル粉末は好適には少なくとも $1.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、もっと好適には少なくとも $1.7 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、そしてさらに好適には少なくとも約 $5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、さらにもっと好適には約 $5 \sim$ 約 $8 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、そして最も好適には少なくとも $7.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ の BET 表面積を有する。BET の範 50

囲は凝集前タンタル粉末に基づくのが好ましい。タンタル粉末は水素化されてもされなくてもよい。さらに、タンタル粉末は凝集されてもされなくてもよい。

【0020】

さらに本発明は、部分的には、パルプ金属フレークならびにパルプ金属フレークを製造するための湿式粉碎もしくは湿式磨砕方法に関する。特に、本発明はタンタルフレークおよびニオブフレークに関する。本発明はパルプ金属フレーク、たとえばタンタルフレークを製造するために湿式粉碎に有用である。さらに、フレーク形状にされたタンタル粉末は約1～約50のアスペクト比(厚さに対する直径の比)を有しうる。フレーク形状にされたタンタル粉末はその形態により向上した表面積を可能にする。

【0021】

通常、タンタル粉末は流体媒体および任意には粉碎媒体中に分散された原料粉末を、高エネルギー粉碎機を用いて高衝撃粉碎することにより調製されうる。粉碎後に、流体媒体はタンタル粉末から除去されうる。原料粉末はたとえばインゴット由来および/またはナトリウム還元粉末であり得、たとえば米国特許第6,348,113号明細書に記載されている。流体媒体は気体および/または液体でありうる。流体媒体(水性もしくは非水性)はたとえば界面活性剤であり得、そして流体はステアリン酸等の潤滑剤を含みうる。粉碎媒体は、たとえばステンレス鋼ボールでありうる。高エネルギー粉碎機は、たとえば遊星形ボールミル粉碎機であり得る。タンタル粉末からの流体媒体の除去は、たとえば蒸発によることができる。

【0022】

さらに詳しくは、種々のBET表面積が原料粉末を高エネルギー粉碎もしくは高衝撃粉碎することにより達成されうる。原料粉末はたとえばインゴット由来および/または化学還元粉末であり得、好ましくはフレーク状、角張った、もしくはこぶのあるタンタル粉末、またはそれらの組み合わせである。原料粉末は流体媒体、好ましくはメタノール、中に分散され、スラリーを形成しうる。流体媒体はたとえば界面活性剤もしくは有機表面活性剤であり得、そして流体はステアリン酸等の潤滑剤を含みうる。スラリーおよび粉碎媒体、好ましくは金属製ボール、が一緒にされる。金属ボールはコーティングを含みうる。金属ボールは粉末が粉碎されるのと同じ金属で製造されうる。金属ボールは同一金属で被覆もしくはめっきされうる。好適には、粉碎媒体は3/16インチの440Cステンレス鋼ボールであるが、3/8インチのような他のボールサイズ、ならびに炭化タングステンのような他の材料も使用されうる。如何なる数のボールも使用され得、粉碎機のサイズに依存する。たとえば、約100～約2000である。好適には、少なくとも約600以上のボールが使用される。スラリーおよび任意の粉碎媒体が、高エネルギー粉碎機、たとえば遊星形ボールミル、回転空気流ジェットミル、もしくは対向ジェット流体エネルギーミル、の粉碎チャンバーにおいて一緒にされうる。遊星形ミルが使用されるならば、粉碎媒体が好適である。対向ジェット流体エネルギーミルのような粉碎機が使用されるならば、粉碎媒体がないのが好適である。原料粉末、流体媒体、および任意には粉碎媒体が所定の割合で一緒にされる。粉碎質量に対する原料粉末の比はたとえば約1:5～約1:50でありうる。原料粉末および粉碎媒体の合計容積に対する流体の容積の比は約0.5:1～約3:1であり得、好ましくは約0.5:1～約2:1、そしてもっと好ましくは約0.5:1～約1:1である。

【0023】

高エネルギー粉碎機はいかなる高エネルギー粉碎機であってもよく、たとえば遠心粉碎機、そして好ましくはたとえばGlen Mills, Inc.もしくはRetsch(たとえばPM400)から商業的に入手しうる遊星形ボールミルである。他の例は回転空気流ジェットミルのようなジェットミル、もしくは対向ジェット流体エネルギーミル(たとえばCEE Technologies, Inc.から入手しうる)のような流体エネルギーミルを含む。さらに、粉碎機の例は、米国特許第5,522,558; 5,232,169; 6,126,097; および6,145,765号明細書に記載されており、これらは引用によりここにすべて組み込まれる。好適には、高エネルギー粉碎機は粉碎媒体および/または粉末に約0.3G～約25Gの高

10

20

30

40

50

衝撃力を与えるように十分な速度で回転される。もっと好ましくは、高エネルギー粉砕機は粉砕媒体および/または粉末に少なくとも約 0.5 G の力を与える。たとえば、高エネルギー粉砕機は約 100 rpm ~ 約 400 rpm 以上、そして好ましくは少なくとも約 300 rpm で回転されうる。

【0024】

たとえば、粉砕は粉砕媒体を回転させるために用いられる回転軸を含む粉砕チャンバーを有する遊星形ボールミルを用いて達成されうる。その粉砕チャンバーは好ましくはタンタル製である内張りもしくはコーティングを備えるのが好適である。さらに、高エネルギー粉砕機は、G. Le Caer, S. Bein-Colin および P. Delcroix による「Mechanical Alloying and High-Energy Ball-Milling: Technical Simplicity and Physical Complexity for the Synthesis of New Materials」(www.ademe.fr/recherche/manifestations/materiaux 2002/Site/file/pdf%5CCM01109.PDF でみることができる)、ならびに H. Zoz および H. Ren による「Processing of ceramic Powder Using High Energy Milling」(www.zoz.de/de/veroeff/19.htm) に記載されており、これらの両方は引用によりここにすべて組み込まれる。粉砕ボールは回転するローターにより加速され得、14 m/s 以上までの相対速度で互いに衝突しうる。

【0025】

高エネルギー粉砕機による粉砕は所定時間行なうことができ、好適には約 30 分 ~ 約 10 時間のような約 10 時間以下、たとえば約 2 ~ 約 3 時間である。製造される粉末の BET 表面積は粉砕時間に関連するのが通常である。

【0026】

粉砕後に、流体は空気乾燥、加熱、ろ過、蒸発、もしくはそれらの組合わせのような方法により、タンタル粉末から分離もしくは除去されうる。流体は、通常凝集を生じさせるのに十分な時間加熱し、好適には表面積を減少させないで、除去される。使用されうる熱処理温度の例は、約 1100 で、約 30 分間である。しかし、加熱温度および加熱時間は高 BET 表面積が減少しないことを確実にするために変更されうる。BET 分析は、実質的に、米国特許第 6,402,066; 6,165,623; 5,011,742; 4,960,471; および 4,964,906 号明細書に記載されるように測定され得、これらは引用によりここにすべて組み込まれる。

【0027】

上述の種々のタンタル粉末は、本発明のタンタル粉末を用いるキャパシターの形成から生じる電気的特性により特徴づけられうる。通常、本発明のタンタル粉末は、タンタル粉末をプレスしてアノードとし、プレスされたタンタル粉末を適切な温度で焼成し、ついでそのアノードを陽極化して、つぎに電気的特性を試験されうる電解キャパシターアノードを製造することにより、電気的特性を試験されうる。

【0028】

したがって、さらに本発明は電解キャパシターアノードに形成される場合に、アノードは少なくとも約 190,000 CV/g、もっと好ましくは少なくとも約 200,000 CV/g、のキャパシタンスを有する、タンタル粉末に関する。好適には、タンタル粉末が電解キャパシターアノードに形成される場合に、アノードは約 190,000 ~ 約 285,000 CV/g、もっと好適には約 200,000 ~ 約 285,000 CV/g、そして最も好適には約 250,000 ~ 約 285,000 CV/g のキャパシタンスを有する。これらのキャパシタンスは 20 V の形成電圧 (V_f) に基づくのが好適であり、ここでは粉末は約 1400 で 10 分間焼成される。タンタル粉末はアノードに形成され、キャパシタンスは実質的に次のように測定されうる。

【0029】

アノードはタンタル製の焼成容器を用いて製造されうる。使用される焼成容器は径 0.201 インチ、長さ 0.446 インチであり得、一端が開放され、外側に溶接されたタンタルワイヤを有しうる。焼成容器は低スコット密度タンタル粉末を自由充填され、計量され、そして焼成されうる。本発明のキャパシターアノード形成において、焼成温度は所望の特性を有するキャパシターアノードの形成を可能にするように用いられる。好適には、

焼成温度は約 1 2 0 0 ~ 約 1 7 5 0 、もっと好適には約 1 2 0 0 ~ 約 1 5 0 0 、そして最も好適には約 1 3 5 0 ~ 約 1 4 0 0 である。ついで、焼成タンタル充填容器は約 1 0 ~ 約 5 0 V、そして好ましくは約 2 0 ~ 約 3 5 V、の V_f を用いて陽極化される。陽極化され、焼成されたタンタル充填容器は、ついでキャパシタンス (μF) を試験される。空の焼成容器のキャパシタンスがタンタル充填容器のキャパシタンスから引かれ、真のキャパシタンス測定値を得る。得られた電気的分析は $\mu FV/g$ で報告される。

【 0 0 3 0 】

本発明のタンタル粉末から形成されるアノードは、好ましくは約 6 0 V 未満、さらに好ましくは約 1 0 ~ 約 5 0 V、そしてもっと好ましくは約 4 0 V、の電圧で形成される。好適には、本発明のタンタル粉末から形成されるアノードの作動電圧は、約 4 ~ 約 1 6 V、そしてもっと好ましくは約 4 ~ 約 1 0 V である。さらに、本発明のタンタル粉末から形成されるアノードは、好適には約 5 . 0 n A / CV 未満の D C 漏れを有する。本発明の一態様において、本発明のあるタンタル粉末から形成されるアノードは、約 5 ~ 約 0 . 5 n A / CV、または約 2 ~ 約 0 . 5 n A / CV の D C 漏れを有する。

10

【 0 0 3 1 】

高キャパシタンスタンタル粉末を用いて、比較的高い形成電圧と比較的高い作動電圧が使用され得、たとえば約 5 0 ~ 約 8 0 V 以上の形成電圧ならびに約 1 0 ~ 約 2 0 V 以上の作動電圧である。さらに、本発明の付加的な利点は D C 漏れの向上、たとえばタンタルの B E T が増加するにつれて安定なもしくは比較的低い D C 漏れ、でありうる。

【 0 0 3 2 】

タンタルの他に、本発明は粉碎しうるいかなるバルブ金属、たとえばニオブを含むバルブ金属、にも適用し得る。得られる利点、たとえば比較的高い B E T、バルブ金属粉末から形成されるアノードの比較的高いキャパシタンスおよび/または関連する形成電圧、作動電圧ならびに改良された、もしくは安定な D C 漏れ、も本発明の一部である。

20

【 0 0 3 3 】

本発明の一態様によれば、製造されるタンタル粉末はキャパシターを形成するのに用いられる。キャパシターは、たとえば米国特許第 6 , 5 2 7 , 9 3 7 ; 6 , 4 6 2 , 9 3 4 ; 6 , 4 2 0 , 0 4 3 ; 6 , 3 7 5 , 7 0 4 ; 6 , 3 3 8 , 8 1 6 ; 6 , 3 2 2 , 9 1 2 ; 6 , 6 1 6 , 6 2 3 ; 6 , 0 5 1 , 0 4 4 ; 5 , 5 8 0 , 3 6 7 ; 5 , 4 4 8 , 4 4 7 ; 5 , 4 1 2 , 5 3 3 ; 5 , 3 0 6 , 4 6 2 ; 5 , 2 4 5 , 5 1 4 ; 5 , 2 1 7 , 5 2 6 ; 5 , 2 1 1 , 7 4 1 ; 4 , 8 0 5 , 7 0 4 および 4 , 9 4 0 , 4 9 0 号明細書に記載されるような、いかなる方法によっても形成され得、これらは引用によりここにすべて組み込まれる。本発明により製造されるタンタル粉末から製造されるキャパシターは改良された電気的漏れ特性を有すると考えられる。本発明のキャパシターは、自動車の電子機器；携帯電話；コンピューター、たとえばモニターおよびマザーボード等；コンシューマー電子機器、たとえば TV および CRT；プリンター/コピー機；電源；モデム；ノート型コンピューター；ならびにディスクドライブ、のような種々の用途で使用されうる。

30

【 0 0 3 4 】

本発明は次の例によりさらに明らかにされるが、これらは本発明の典型例を示そうとするものにすぎない。

40

【 実施例 】

【 0 0 3 5 】

例 1

脱気した KDEL タンタル出発原料粉末が遊星形ボールミル (Glen Mills, Inc. より入手) で処理された。そこでは、出発原料粉末はメタノール媒体に分散され (粉末および粉碎媒体に対する液体の比は 1 : 1 であった)、3 / 16 インチのステンレス鋼ボール (試料 3 および 5 で、それぞれ 6 0 0 および 1 9 9 8 個のボール) を用い、3 0 0 rpm で 8 時間であった。タンタル粉末は粉碎チャンバーとローター軸の間で作られ、相対的回転運動の作用により推進されるステンレス鋼ボールの衝撃により生成された。ついで、流体が除去され、タンタル粉末は洗浄され、乾燥された。試料 3 および 5 ~ 製造された、いくつかの

50

粉末は図2から0に示される。ついで、タンタル粉末はアノード容器内で密度 3.5 g/cc にプレスされた。プレスされたタンタル粉末は約 1400°C で10分間、真空中(10^{-3} Pa 未満)で焼成され、ついで形成電圧 V_f 20 V で 100 mA/g の定電流で、 0.1% リン酸に浸漬したアノードを陽極化して電解キャパシターアノードを形成し、洗浄、乾燥した。キャパシター性能が 18 wt\% 硫酸に浸漬されたアノードについて評価され、表1に示される。 120 ヘルツ の周波数で測定されたキャパシタンスはグラムあたりのマイクロファラドボルト単位(CV/g)で示される。

【0036】

【表1】

10

表1

試料 No.	粉碎機 種類	粉碎 ボール径 (in.)	粉碎 ボール数	粉碎 時間 (hrs)	BET (m^2/g)	焼成 温度 ($^\circ\text{C}$)	焼成 時間 (min.)	V_f	キャパシタンス (CV/g)
1	アライナー 粉碎機	3/16	—	16	—	1400	10	20	42,149
3	遊星形 ボールミル	3/16	600	8	1.73	1400	10	20	190,497
4	遊星形 ボールミル	3/16	1998	8	4.95	1400	10	20	233,285

20

【0037】

表1に示されるように、高表面積タンタル粉末が高エネルギーボールミルを用いる高衝撃粉碎により比較的短い粉碎時間で達成されうる。図1～9は異なる倍率での試料3もしくは5の粉末のSEM写真である。タンタル粉末から形成されたアノードは表1に示されるように比較的高いキャパシタンスを生じさせた。表1に示されるように、粉碎媒体、すなわちステンレス鋼ボール、の割合を増加させると、粉末の表面積が増加し、それから形成されるアノードのキャパシタンスを増加させる。さらに、短縮された粉碎時間は粉碎プロセスにおける粉末の望ましくない酸化量を制限するように働く。

30

例2

KDELタンタル出発原料粉末(Cabot Corporationから商業的に入手しうるC275を製造するのに用いられる、ナトリウム還元Ta基本ロット粉末)が対向ジェットミル(CCE Technologies, Inc.より入手)で処理された。そこでは、出発原料粉末は 2000 rpm で作動する分級機に導入された。 $2 \mu\text{m}$ より小さい粒子は上方へ移動する分級空気によりローターを通過した。オーバーサイズ粒子はローターにより拒絶され、微粉碎帯域に向かって下方に移動した。この時点で、粒子は圧縮流体の制御された膨張により高速に加速され、ついで対向流と衝突した。粒子同士の衝突後に、材料は循環を繰り返すために分級機にもどされる。製造された粉末は図10および13に示される。ついで、タンタル粉末(238 mg)は密度 4.5 g/cc にプレスされアノードとされた。プレスされたタンタル粉末試料は 1250°C で10分間、真空中(10^{-3} Pa 未満)で焼成され、ついで形成電圧 V_f 20 V 、形成温度 83°C で 100 mA/g の定電流で、 0.06% リン酸に浸漬したアノードを陽極化して電解キャパシターアノードを形成し、洗浄、乾燥した。アノード径は 0.15 インチ であった。キャパシター性能が 18 wt\% 硫酸に浸漬されたアノードについて評価され、表2に示される。 120 ヘルツ の周波数で測定されたキャパシタンスはグラムあたりのマイクロファラドボルト単位(CV/g)で示される。

40

【0038】

50

【表 2】

表 2

粉碎機 種類	粉碎 ボール径 (in.)	粉碎 ボール数	粉碎 時間 (hrs)	BET (m ² /g)	焼成 温度 (°C)	焼成 時間 (min.)	V _F	キャパシタンス (CV/g)
対向 ジェットミル	—	—	—	3.75	1250	10	20	80, 156

10

【0039】

表 2 に示されるように、高表面積タンタル粉末が高エネルギー流体ミルを用いる高衝撃粉碎により比較的短い粉碎時間で達成されうる。図 10 ~ 13 は異なる倍率での粉末の SEM 写真である。タンタル粉末から形成されたアノードは表 1 に示されるように比較的高いキャパシタンスを生じさせた。表 2 に示されるように、タンタル粉末から形成されたアノードは比較的高いキャパシタンスを生じさせた。

【0040】

20

他の本発明の態様は、本発明の明細書を考慮し、さらにはここに開示された本発明の実施から、当業者に明らかであろう。本発明の詳細な説明および例は典型的なものであるにすぎず、本発明の真の範囲および精神は請求項およびその均等物に示されるとおりである。

【図面の簡単な説明】

【0041】

- 【図 1】本発明の高キャパシタンスタンタル粉末の SEM 写真。
- 【図 2】本発明の高キャパシタンスタンタル粉末の SEM 写真。
- 【図 3】本発明の高キャパシタンスタンタル粉末の SEM 写真。
- 【図 4】本発明の高キャパシタンスタンタル粉末の SEM 写真。
- 【図 5】本発明の高キャパシタンスタンタル粉末の SEM 写真。
- 【図 6】本発明の高キャパシタンスタンタル粉末の SEM 写真。
- 【図 7】本発明の高キャパシタンスタンタル粉末の SEM 写真。
- 【図 8】本発明の高キャパシタンスタンタル粉末の SEM 写真。
- 【図 9】本発明の高キャパシタンスタンタル粉末の SEM 写真。
- 【図 10】本発明の高キャパシタンスタンタル粉末の SEM 写真。
- 【図 11】本発明の高キャパシタンスタンタル粉末の SEM 写真。
- 【図 12】本発明の高キャパシタンスタンタル粉末の SEM 写真。
- 【図 13】本発明の高キャパシタンスタンタル粉末の SEM 写真。

30

【 図 1 】

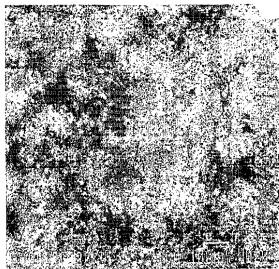


Fig. 1

【 図 3 】

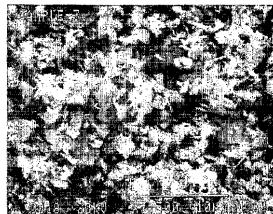


Fig. 3

【 図 2 】

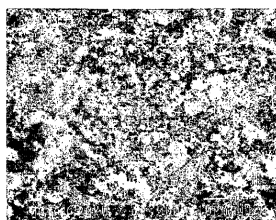


Fig. 2

【 図 4 】

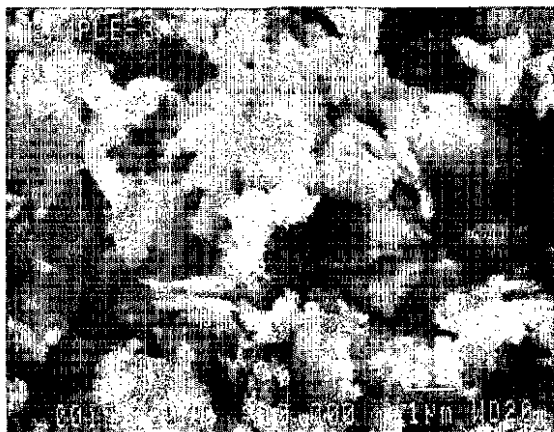


Fig. 4

【 図 5 】

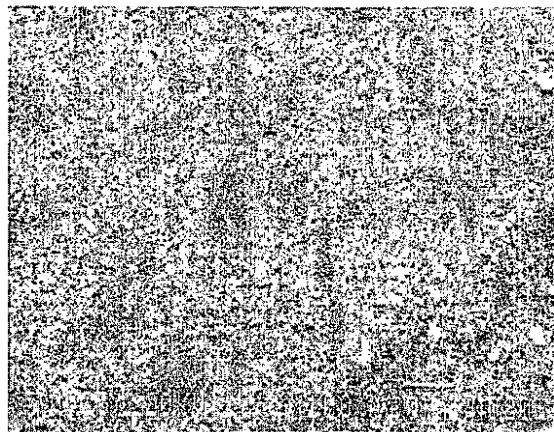


Fig. 5

【 図 6 】

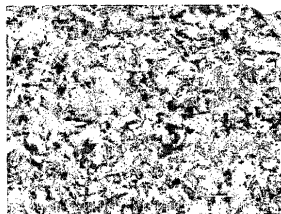


Fig. 6

【 図 7 】

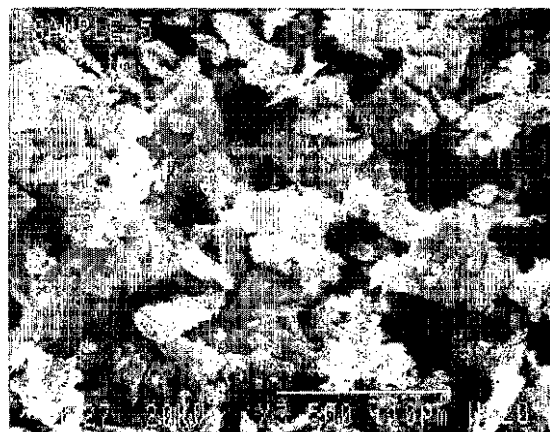


Fig. 7

【 図 8 】



Fig. 8

【 図 10 】

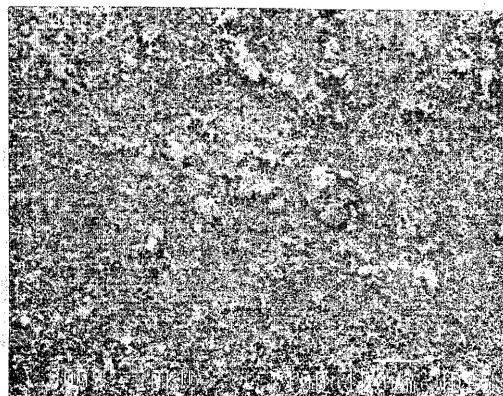


Fig. 10

【 図 9 】

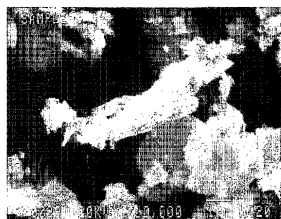


Fig. 9

【図 1 1】

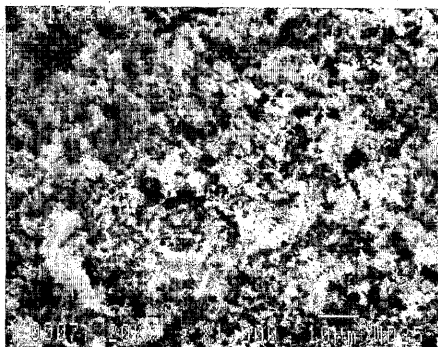


Fig. 11

【図 1 2】

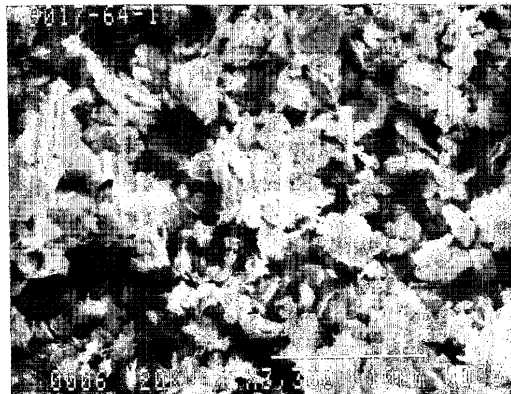


Fig. 12

【図 1 3】

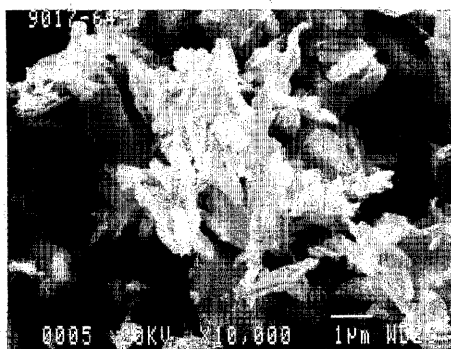


Fig. 13

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US2004/018288

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B22F1/00 B22F9/04 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)

IPC 7 B22F H01G C22B

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, PAJ, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>WO 00/67936 A1 (H.C. STARCK, INC; H.C. STARCK GMBH & CO. KG; SHEKHTER, LEONID, N; TRIP) 16 November 2000 (2000-11-16) abstract page 1, line 6 - line 10 page 20, line 14 - line 21 examples 1-6,16,17</p> <p style="text-align: center;">----- -/-</p>	1-22

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in 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.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 January 2005

Date of mailing of the international search report

04/02/2005

Name and mailing address of the ISA

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

Authorized officer

Ceulemans, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/US2004/018288

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>US 2002/050185 A1 (ODA YUKIO) 2 May 2002 (2002-05-02)</p> <p>paragraph '0002! paragraph '0014! paragraph '0030! paragraph '0040! - paragraph '0041! paragraph '0051! - paragraph '0056! claims 1-3</p>	<p>1-8,15, 16,19, 20,23, 27,29, 30, 41-43, 45,50,51</p>
X	<p>US 2002/179753 A1 (HABECKER KURT A ET AL) 5 December 2002 (2002-12-05)</p> <p>abstract; figures paragraph '0002! paragraph '0012! - paragraph '0021! paragraph '0034! - paragraph '0038! paragraph '0057! paragraph '0068! - paragraph '0073! paragraph '0130!; table 1 paragraph '0134! - paragraph '0142!; table 2 claims 1-10,16,20-26,35-43</p>	<p>1-8,11, 12,15, 16,19, 20,23-53</p>
X	<p>US 5 580 367 A (FIFE ET AL) 3 December 1996 (1996-12-03) cited in the application column 1, line 21 - line 29 column 3, line 10 - line 45 column 4, line 48 - line 61 column 5, line 21 - column 6, line 45 column 8, line 13 - line 21</p>	<p>23-26, 30-54</p>
A	<p>US 2002/064476 A1 (OMORI KAZUHIRO ET AL) 30 May 2002 (2002-05-30) tables 5,11,23,26</p>	<p>1-54</p>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/US2004/018288

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0067936	A1	16-11-2000	AU 757790 B2 AU 5896599 A BR 9911008 A CA 2331707 A1 EP 1144147 A1 JP 2002544375 T US 6558447 B1	06-03-2003 21-11-2000 30-04-2002 16-11-2000 17-10-2001 24-12-2002 06-05-2003
US 2002050185	A1	02-05-2002	JP 2000226602 A	15-08-2000
US 2002179753	A1	05-12-2002	US 6402066 B1 AU 768524 B2 AU 3755400 A BR 0009107 A CA 2367907 A1 CN 1367724 T CZ 20013359 A3 EP 1171254 A1 JP 2004500480 T WO 0056486 A1	11-06-2002 18-12-2003 09-10-2000 31-12-2002 28-09-2000 04-09-2002 15-05-2002 16-01-2002 08-01-2004 28-09-2000
US 5580367	A	03-12-1996	US 5211741 A US 4940490 A AT 160826 T AU 2400292 A CZ 9400179 A3 CZ 292448 B6 DE 69223413 D1 DE 69223413 T2 EP 0596997 A1 HK 1014745 A1 JP 2761290 B2 JP 6511517 T KR 145753 B1 RU 2102189 C1 SG 55193 A1 WO 9303191 A1 US 5261942 A CA 1335334 C DE 3840361 A1 ES 2009419 A6 FR 2625122 A1 GB 2212817 A ,B JP 2125804 A JP 2713365 B2 KR 9101727 B1	18-05-1993 10-07-1990 15-12-1997 02-03-1993 16-08-1995 17-09-2003 15-01-1998 04-06-1998 18-05-1994 14-07-2000 04-06-1998 22-12-1994 02-11-1998 20-01-1998 21-12-1998 18-02-1993 16-11-1993 25-04-1995 08-06-1989 16-09-1989 30-06-1989 02-08-1989 14-05-1990 16-02-1998 22-03-1991
US 2002064476	A1	30-05-2002	US 2003205106 A1 AU 7773401 A CA 2418865 A1 CN 1446364 T EP 1324359 A1 WO 0215208 A1	06-11-2003 25-02-2002 21-02-2002 01-10-2003 02-07-2003 21-02-2002

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72)発明者 ウン, ドゥアン - ファン

アメリカ合衆国, ニュージャージー 0 8 8 4 4, ヒルズボロウ, バン ザンド ドライブ 3 9
F ターム(参考) 4K017 AA03 BA07 CA03 CA05 DA08 EA01 EA02 EA03
4K018 BA03 BB01 BB04 BC08 BD10