

7a (19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2013年6月6日 (06.06.2013)

W I P O | P C T

(10) 国際公開番号
W O 2013/080617 A 1

- (51) 国際特許分類 :
522^a 9/(94) (2006.01) H01G 9/052 (2006.01)
B22F 1/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号 : PCT/JP20 12/07 1761
- (22) 国際出願日 : 2012年8月29日 (29.08.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ :
特願 2011-259926 2011年11月29日 (29.11.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 昭和
電工株式会社 (SHOWA DENKO K. K.) [JP/JP]; 〒
1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号
Tokyo (JP).
- () 発明者 ;および
- () 発明者/出願人 (米国についてのみ): 内藤 一美
(NAITO Kazumi) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝
大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内
Tokyo (JP). 矢部 正二 (ABE Shoji) [JP/JP]; 〒
1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号
昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 大家 邦久, 外 (OHIE Kunihisa et al); 〒
1030013 東京都中央区日本橋人形町二丁目14

番6号 セルバ人形町6階 大家特許事務所
Tokyo (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,
SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

- 国際調査報告 (条約第21条(3))



(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING FINE TUNGSTEN POWDER

(54) 発明の名称 : タングステン細粉の製造方法

(57) Abstract: The present invention relates to the following: a tungsten powder pulverization method in which a tungsten powder in an aqueous mineral-acid solution is subjected to electrolytic oxidation while being agitated and an alkaline aqueous solution is used to remove an oxide film formed on the surface of the tungsten powder; a tungsten-powder manufacturing method in which a process including the aforementioned pulverization method is used to obtain a fine tungsten powder; and a tungsten powder for which the mean particle diameter is 0.04-0.4 μm and the product (dMS) of the mean particle diameter (d, in μm), the particle density (M, in g/cm³), and the BET specific surface area (S, in m²/g) is in the 6±0.4 range.

(57) 要約: 本発明は、タングステン粉を鉱酸水溶液中で攪拌しながら電解酸化し、タングステン粉の表面に生じた酸化膜をアルカリ水溶液で除去するタングステン粉の細粉化方法、前記細粉化方法を含む工程によりタングステン細粉を得るタングステン粉の製造方法、及び平均粒子径が0.04~0.4 μmであり、かつ平均粒子径 d (μm) と真密度 M (g/cm³) と BET 比表面積 S (m²/g) との積 (dMS) が 6±0.4 の範囲内であるタングステン粉に関する。

W 20 3 / 80617 A 1

明 細 書

発明の名称 : タングステン細粉の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、タングステン細粉の製造方法に関する。さらに詳しく言えば、タングステン粉を電解コンデンサ用として有用な、より細かな粒径を有するタングステン粉に加工する方法、及びその方法を用いたタングステン細粉の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 携帯電話やパーソナルコンピュータ等の電子機器の形状の小型化、高速化、軽量化に伴い、これらの電子機器に使用されるコンデンサは、より小型で軽く、より大きな容量、より低いESR（等価直列抵抗）が求められている。

このようなコンデンサとしては、陽極酸化が可能なタンタルなどの弁作用金属粉末の焼結体からなるコンデンサの陽極体を陽極酸化して、その表面にこれらの金属酸化物からなる誘電体層を形成した電解コンデンサが提案されている。

[0003] 弁作用金属としてタングステンを用い、タングステン粉の焼結体を陽極体とする電解コンデンサは、同一粒径のタンタル粉を用いた同体積の陽極体、同化成電圧で得られる電解コンデンサに比較して、大きな容量を得ることができが、漏れ電流（LC）が大きく電解コンデンサとして実用に供されなかった。このことを改良するために、タングステンと他の金属との合金を用いたコンデンサが検討されているが漏れ電流は幾分改良されるものの十分ではなかった（特開2004-349658号公報（US6876083）：特許文献1）。

[0004] 特許文献2（特開2003-272959号公報）には、 $W O_3$ 、 W_2N 、 $W N_2$ から選択される誘電体層が形成されたタングステン箔の電極を用いたコンデンサが開示されているが、前記漏れ電流について解決したものではない。

また、特許文献3（国際公開第2004/055843号（US7154743））には、タンタル、ニオブ、チタン、タングステンから選択される陽極を用いた電解コンデンサを開示しているが、明細書中にタングステンを用いた具体例の記載はない。

[0005] タングステン粉を成形後、焼結した電解コンデンサ用陽極体では、同一体積であれば、タングステン粉の粒径が小さなほど容量の大きな陽極体を作製することができるので、原料タングステン粉の粒径は小さいほど好ましいが、市販のタングステン粉の平均粒径は0.5～20 μ mである。

[0006] タングステン粉は、タングステンの酸化物、ハロゲン化物、アンモニウム塩等を原料として水素のような還元剤で処理して作製できる。ただし、還元速度を速くすると複合酸化物が生成する等の問題がある。そのため、より細かい粉体を作製するためには還元速度を遅くしなければならず、生産効率が低下しコスト高となる。また、高価な制御装置を有する煩雑な工程によって作製する必要があり、さらに水素ガスのような爆発範囲が広い材料を扱わねばならないという問題もあった。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2004_349658号公報

特許文献2：特開2003_272959号公報

特許文献3：国際公開第2004/055843号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明の課題は、タングステンを陽極とするコンデンサ（以下、タングステンコンデンサ）の原料となる粒径のより小さいタングステン粉末を得るタングステン粉の加工方法、及びその方法を用いたタングステン細粉の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、前記課題を達成するために鋭意検討した結果、現在入手できるタンダステン粉の表面を電解酸化することにより、タングステンコンデンサにより好適なタングステン細粉が得られることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は下記のタングステン粉の細粉化方法、及びタンダステン粉の製造方法に関する。

[001 0] [1] 電解液中でタングステン粉を攪拌しながら電解酸化することにより、タングステン粉の粒子表面に酸化膜を形成させ、前記酸化膜をアルカリ水溶液で除去することを特徴とするタンダステン粉の細粉化方法。

[2] 前記酸化膜のアルカリ水溶液での除去が、タングステン粉の粒子表面の反応生成物を機械的に除去することを含む前項 1 に記載のタングステン粉の細粉化方法。

[3] 電解液が鉍酸の水溶液である前項 1 または 2 に記載のタングステン粉の細粉化方法。

[4] 鉍酸が、燐酸、硝酸、塩酸、ホウ酸及び硫酸から選択される前項 3 に記載のタングステン粉の細粉化方法。

[5] 鉍酸が、燐酸またはホウ酸である前項 4 に記載のタングステン粉の細粉化方法。

[6] 酸化剤を含有する水溶液中にタングステン粉を分散することにより、タングステン粉の粒子表面に酸化膜を形成させ、前記酸化膜をアルカリ水溶液で除去した後に、前項 1 ~ 5 の方法を適用するタングステン粉の細粉化方法。

[7] 前項 1 ~ 6 の方法を含む工程により平均粒子径 $0.04 \sim 0.4 \mu\text{m}$ のタングステン粉を得ることを特徴とするタングステン細粉の製造方法。

[8] 前項 1 ~ 6 の方法を含む工程により、平均粒子径 (μm) と真密度 (g/cm^3) と B E T 比表面積 (m^2/g) との積が 6 ± 0.4 の範囲内であるタングステン粉を得ることを特徴とするタングステン細粉の製造方法。

[9] 平均粒子径が $0.04 \sim 0.4 \mu\text{m}$ であり、かつ平均粒子径 d (μm

) と真密度 M (g/cm³) と BET 比表面積 S (m²/g) との積 (dMS) の値が 6 ± 0.4 の範囲内であるタングステン粉。

発明の効果

[001 1] 本発明によれば、現在市販されているタングステン粉、あるいは公知の方法で製造できるタングステン粉から、電解コンデンサ用として好適な、細かな粒径を有し、粒子形状がほぼ球形のタングステン粉を製造することができる。

本発明により得られるタングステン粉は、細かな粒径を有するので得られるコンデンサの容量が大きくなる。また、粒子形状がより球形に近くなるので、タングステン粉の流動性が良好となる。そのため、造粒粉作製工程等での粉体の取扱いが容易になる。

発明を実施するための形態

[001 2] [原料タングステン粉]

本発明で細粉化の対象となる原料タングステン粉は、平均粒径が $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲のものが好ましい。

原料タングステン粉を得る方法としては、市販品の他、公知の方法により製造されるもの、例えば、三酸化タングステン粉を水素雰囲気下で粉砕する方法、あるいはタングステン酸やハロゲン化タングステンを水素ヤナトリウム等で還元する方法等を適宜選択することによって得ることができる。また、タングステン含有鉱物から直接または複数の工程を経て、還元条件を選択することによって得たものでもよい。

ただし、これらの方法では粒子径の小さい原料タングステン粉を得ることが難しいので、後述するように化学酸化法による前処理を行ったタングステン粉を原料タングステン粉として用いるか、あるいは本発明の方法を適用して得たタングステン粉を原料タングステン粉として用いてもよい。これら細粉化処理を行ったタングステン粉を原料タングステン粉として用いることにより、さらに粒子径の小さいタングステン粉が得られる。例えば、本発明の方法の適用を繰り返すと、平均粒径 $0.04 \mu\text{m}$ 以下のタングステン粉を得

ることできる。

[0013] ただし、陽極酸化により誘電体層を形成する場合、コンデンサに好ましく利用できる粉体の粒径には下限がある。コンデンサに用いるタングステン粉の粒径の下限値は、形成しようとする誘電体層の厚みの2倍以上である。例えば、定格電圧が1.6Vの場合、0.04 μ m以上である。このような粒径未満であると、陽極酸化をしたときに、導電性のタングステン部分が十分残らず、電解コンデンサの陽極を構成することが困難となる。

特に、定格電圧が低い高容量のコンデンサに用いる場合、タングステン粉の粒子径を0.04~0.4 μ mとすることが好ましく、0.08~0.2 μ mとすることがさらに好ましい。

なお、本発明の方法で使用される原料タングステン粉は、コンデンサ特性が劣化しない範囲で不純物を含んでも良く、あるいはコンデンサ特性の改良のためにケイ素、窒素、炭素、ホウ素、リン、酸素などの元素を含むように加工したものでもよい。ただし、後述するケイ化、窒化、炭化、あるいはホウ化処理等の粒子表面の加工は、本発明を適用した後の工程で行うことが好ましい。

[0014] 本発明では、原料タングステン粉の粒子表面を酸化した後、表面の酸化膜を除去して細粉化したタングステン粉を得る。タングステン粉の粒子表面の酸化は、化学的酸化または電解酸化により行えるが、電解酸化を用いて細粉化する方法（以下、電解酸化法）は、酸化膜の生成量を電解酸化時の印加電圧を調整するだけで制御できるので、化学酸化を用いて細粉化する方法（以下、化学的酸化法）に比べて容易に操作できる。そのため、電解酸化法は、酸化膜の生成量をより正確に制御することが必要な、より細かいタンダステン粉の製造に好ましく適用できる。

タンダステン粉の細粉化は電解酸化法のみで行ってもよいが、比較的大きい粒子（例えば、平均粒子径1 μ m以上）を細粉化する場合は、化学的酸化による前処理を行ってある程度細粉化（例えば、平均粒子径0.5 μ m以下）してから電解酸化法を適用した方が、電解酸化時の印加電圧を低く抑えられ

るので、操作がし易くなる。

[001 5] (1) 電解酸化法

タングステン粉の粒子表面の酸化：

電解液としては、鉍酸やその塩の水溶液など、電解質溶液を使用できるが、酸化後の洗浄が容易であることから鉍酸水溶液が好ましい。鉍酸としては、燐酸、硝酸、塩酸、硫酸、ホウ酸等が挙げられるが、比較的欠陥のある酸化皮膜が得られやすく後のアルカリ水溶液で除去されやすい点で燐酸またはホウ酸水溶液が好ましい。鉍酸水溶液の濃度としては0.1～5質量%が好ましい。濃度が濃くなると、後工程であるタングステン粉の洗浄が面倒になる。

[001 6] 電解酸化は、例えば原料タングステン粉を、電解液を収容した金属製の容器に投入し、金属製の攪拌棒を陽極とし、容器を陰極として、攪拌下に所定の電圧を印加し、好ましくは室温～水溶液の沸点温度、さらに好ましくは30～80℃の温度にて、好ましくは10分～100時間、さらに好ましくは1～10時間通電し酸化する。この時必要により蒸発で消失する溶媒成分を補給しながら行う。

なお、印加する電圧は、所望する細粉化の程度に応じて設定すればよい。印加電圧をより高くすると、酸化膜量が増加し、粒子径をより小さくすることができる。具体的電圧は予備実験で求められる。ただし、高電圧での電解酸化には時間がかかるので、印加電圧を好ましくは100V以下、より好ましくは50V以下とし、必要であれば細粉化の操作を繰り返してもよい。

電解酸化終了後は、液をデカンテーション等で除去する操作を繰り返し、タングステン粉を水等の溶媒で洗浄する。この状態のタングステン粉は黒色から黄色がかった青色に変色する。

[001 7] 酸化膜の除去：

上記で得られた表面が酸化されたタングステン粉の酸化膜を、アルカリ水溶液で処理し、少なくとも化学的に除去する。好ましくは、ホモジナイザーなどの強い攪拌ができる装置により、タングステン粒子表面に生成した生成

物を機械的にも除去しながら前記攪拌を行う。

アルカリ溶液としては、例えば水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、アンモニア水等が用いられ、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液が好ましい。

具体的には、表面が酸化されたタングステン粉にアルカリ水溶液を加え、攪拌した後に静置し、デカンテーションで液を除去した後に、水等の溶媒を投入し、攪拌した後に静置し、デカンテーションする一連の操作を数回繰り返す。これらの操作によりタングステン粉は黒色となり、表面に形成された酸化物は除去される。その後、真空乾燥機（例えば、 $10^4 \sim 10^2$ Paに減圧下、 $50 \sim 180$ °Cの温度）で乾燥し、室温まで冷却する。次に、発火しないように徐々に空気を入れ、空気中に取り出すことにより、原料タングステン粉に比べて粒径が小さい細粉化されたタングステン粉を得ることができ。

[0018] (2) 化学酸化法

所望により前処理として実施される化学酸化では、原料のタングステン粉を、酸化剤水溶液中で攪拌等を行うことにより分散させ、所定時間保持することにより表面を酸化する。良好な分散状態を保ち、表面を早く酸化させるために、ホモジナイザー等の強い攪拌のできる装置を使用することが好ましい。また、高温で酸化させると早く酸化が進む。

酸化剤としては、例えば、過マンガン酸塩などのマンガン (VII) 化合物 ; 三酸化クロム、クロム酸塩、ニクロム酸塩などのクロム (VI) 化合物 ; 過塩素酸、亜塩素酸、次亜塩素酸及びそれらの塩などのハロゲン酸化合物 ; 過酸化水素、過酸化ジェチル、過酸化ナトリウム、過酸化リチウム等の過酸化物 ; 過酢酸、過硫酸塩等のペルオキシ酸及びそれらの塩などが挙げられる。特に、扱い易さと酸化剤としての安定性、水に易溶性であることから、過酸化水素及び過硫酸アンモニウムが好ましい。

水溶液中の酸化剤濃度は、1%程度から酸化剤の飽和溶解度となる範囲である。酸化剤濃度は予備的な実験により適宜決められる。

酸化時間は1時間～1000時間、好ましくは1時間～100時間であり、酸化温度は室温から溶媒の沸点温度、好ましくは50℃～溶液の沸点温度である。

酸化反応後、タングステン粉末を酸化反応溶液からデカンテーションなどの操作で分取し、溶媒に投入、攪拌、静置、デカンテーションの一連の操作を繰り返して洗浄する。この状態のタングステン粉は原料の黒色が黄色がかった青色に変色しており、表面が酸化されたことを目視でも確認できる。

なお、本発明の各工程で用いる溶媒は、粉体の分散性やデカンテーションにかかる時間などから、水だけでなく、水溶性有機溶媒（例えば、エタノール、メタノール等）との混合水溶液を選択してもよい。

上記で得られた表面が酸化されたタングステン粉の酸化膜の除去は、前述の電解酸化法での酸化膜の除去と同様に行う。

[001 9] 本発明の方法によれば、原料タングステン粉の粒子形状が特に異方性の高いものでない限り、ほぼ球状のタングステン粒子粉が得られる。粒子が球形であることは得られたタングステン粉の平均粒子径 (d) (μm) と真密度 (M) (g/cm^3) とBET比表面積 (S) (m^2/g) の値が下記の式を満たすことで確認できる。

[数 1]

$$d = 6 / (M \times S) \quad (1)$$

すなわち、得られたタングステン粉の平均粒子径 d (μm) と真密度 M (g/cm^3) とBET比表面積 S (m^2/g) の積 $(d \times S \times M)$ (dSM と略記) の値が6の値に近ければ得られたタングステン粉の粒子はほぼ球形であると言える。本発明により得られるタングステン粉の dMS の値は、通常 6 ± 0.4 の範囲内となる。さらに、本発明の方法を適用して得たタンダステン粉を原料タングステン粉として用い、さらに真球に近い粒子からなるタンダステン粉を得ることもできる。

[0020] 球形に近い粒子の表面に形成される誘電体層は、ほぼ一様な曲率を有し、応力が集中しやすい小さな曲率で屈曲する部分がないので劣化が少ない。そ

の結果、LC特性がより良好なコンデンサが得られる。

[0021] 本発明の方法で製造されたタングステン粉は、これを直接焼結して焼結体としてもよいが、あるいは10～300 μ m程度の顆粒に造粒した粉を焼結して焼結体としてもよい。造粒した方が取扱いがしやすく、ESRを低く抑えやすい。

さらに、本発明の方法で製造されたタングステン粉に、ケイ化、窒化、炭化、あるいはホウ化処理をして、タングステン粒子表面の一部を、ケイ化タングステン、窒化タングステン、炭化タングステン、及びホウ化タンダステンから選択される少なくとも1つを含有するタングステン粉としてもよい。また、これら処理を造粒粉あるいは焼結体となった段階で適用することもできる。この焼結体を一方の電極(陽極)とし、対電極(陰極)との間に介在する誘電体とにより電解コンデンサが作製される。

実施例

[0022] 以下に実施例及び比較例を挙げて本発明を説明するが、下記の記載により本発明は何ら限定されるものではない。

本発明において、粒子径と比表面積と真密度は以下の方法で測定した。

粒子径は、マイクロトラック社製HRA9320-X100を用い、粒度分布をレーザー回折散乱法で測定し、その累積体積%が、50体積%に相当する粒径値(D_{50} ; μ m)を平均粒子径(d)とした。なお、この測定法は2次粒子径の測定法ではあるが、タングステン粉の分散性はある程度良好なので、測定結果は1次粒子径に近い値が得られる。そのため、測定結果を実質的に1次粒子径とみなして、前述の式(1)に適用し、粒子形状を判断してもよい。

比表面積(S ; m^2/g)は、NOVA2000E(SYSMEX社)を用いBET法で測定した。

真密度(M ; g/cm^3)は、ピクノメーター法(20 $^{\circ}$ C)で測定した。

[0023] 実施例1:

タングステン酸アンモニウムを水素還元して得た平均粒径1 μ mのタンダ

ステン粉 200 g を 5 質量% の過硫酸アンモニウムが溶解した蒸留水 500 mL に投入し、(株)マイクロテック・ニチオン社製のホモジナイザー NS-51 を用いて 50 °C で 24 時間攪拌した。その間、蒸発する水を補給し続けた。室温で 17 時間放置して粉を沈降させた後に液をデカンテーションで除去し、さらに 200 mL の蒸留水を加えて同ホモジナイザーで 5 分攪拌し数時間放置後液をデカンテーションで除去した。この蒸留水投入、攪拌、静置、デカンテーションの一連の操作を 4 回繰り返した。この状態のタンダステン粉は黄色がかつた青色に変色し、表面が酸化されたことが分かった。次に 5 質量% の水酸化ナトリウム水溶液を 100 mL 加え、同上ホモジナイザーで 1 時間攪拌した。前記したように、静置、デカンテーションで液を除去した後に、蒸留水投入、攪拌、静置、デカンテーションの一連の操作を 4 回繰り返した。この状態のタンダステン粉は黒色で表面に形成された酸化物は除去されていた。また、このタンダステン粉の平均粒径は 0.5 μm であった。

[0024] 次に、別途用意したステンレス製の容器に、デカンテーション後の水を含んだタンダステン粉 (粉単独で 100 g) を移し、さらに電解液として 1 質量% 燐酸水溶液を 300 mL 投入した。容器の上にステンレス製の攪拌棒 (長さ 4 cm のステンレス製の羽が棒の下部に 4 枚、各 90 度離れて設置されている。) を電解液中に入れ、さらに攪拌棒を陽極とし、容器を陰極として 20 V 印加して、50 °C で 5 時間、回転速度 100 rpm で攪拌しながら電解酸化を行った。その間、蒸発する水を補給し続けた。室温で 40 時間放置して粉を沈降させた後に液をデカンテーションで除去し、さらに 200 mL の蒸留水を加えて同攪拌棒で 20 分攪拌し 20 時間放置後液をデカンテーションで除去した。この蒸留水投入、攪拌、静置、デカンテーションの一連の操作を 4 回繰り返した。この状態のタンダステン粉は黄色がかつた青色に変色し表面が酸化されていることが分かった。

次に 5 質量% の水酸化ナトリウム水溶液を 100 mL 加え、同上攪拌棒で 1 時間攪拌した。前記したように、静置、デカンテーションで液除去した後

に、蒸留水投入、攪拌、静置、デカンテーションの一連の操作を4回繰り返した。この状態のタングステン粉は黒色で表面に形成された酸化物は除去されていた。その後粉の一部を真空乾燥機に移し、減圧下50℃で乾燥後室温に戻した。次に、発火しないように徐々に空気を入れ、空気中に取り出した。作製した粉は、平均粒径 (d) 0.2 μm、比表面積 (S) 1.5 m²/g、真密度 (M) 19.3であった。得られた粉の平均粒径、比表面積、及び真密度の積 (d M S) は5.8であった。

[0025] 実施例 2 :

実施例 1 の電解液を、1質量% 磷酸水 300 mL の代わりに、1.5質量% ホウ酸のメタノール 100 mL と水 350 mL の混合溶液とした。デカンテーション液を前記同量比のメタノールと水の混合液とした。また、電解酸化中に蒸発するメタノールを補給し続けた。これら以外は実施例 1 と同様にしてタングステン粉を得た。作製した粉は、平均粒径 (d) 0.16 μm、比表面積 (S) 2.0 m²/g、真密度 (M) 19.3であった。得られた粉の平均粒径、比表面積、及び真密度の積 (d M S) は6.2であった。

実施例 1 及び 2 共に、平均粒径、比表面積、及び真密度の積 (d M S) は、ほぼ 6 ± 0.2 の範囲内となっており、粒子形状がほぼ球形であることが確認された。

請求の範囲

- [請求項 1] 電解液中でタングステン粉を攪拌しながら電解酸化することにより、タングステン粉の粒子表面に酸化膜を形成させ、前記酸化膜をアルカリ水溶液で除去することを特徴とするタンダステン粉の細粉化方法。
- [請求項 2] 前記酸化膜のアルカリ水溶液中での除去が、タングステン粉の粒子表面の反応生成物を機械的に除去することを含む請求項 1 に記載のタンダステン粉の細粉化方法。
- [請求項 3] 電解液が鉍酸の水溶液である請求項 1 または 2 に記載のタンダステン粉の細粉化方法。
- [請求項 4] 鉍酸が、磷酸、硝酸、塩酸、ホウ酸及び硫酸から選択される請求項 3 に記載のタングステン粉の細粉化方法。
- [請求項 5] 鉍酸が、磷酸またはホウ酸である請求項 4 に記載のタングステン粉の細粉化方法。
- [請求項 6] 酸化剤を含有する水溶液中にタンダステン粉を分散することにより、タングステン粉の粒子表面に酸化膜を形成させ、前記酸化膜をアルカリ水溶液で除去した後に、請求項 1 ~ 5 の方法を適用するタンダステン粉の細粉化方法。
- [請求項 7] 請求項 1 ~ 6 の方法を含む工程により平均粒子径 $0.04 \sim 0.4 \mu\text{m}$ のタンダステン粉を得ることを特徴とするタンダステン細粉の製造方法。
- [請求項 8] 請求項 1 ~ 6 の方法を含む工程により、平均粒子径 (μm) と真密度 (g/cm^3) と BET 比表面積 (m^2/g) との積が 6 ± 0.4 の範囲内であるタンダステン粉を得ることを特徴とするタンダステン細粉の製造方法。
- [請求項 9] 平均粒子径が $0.04 \sim 0.4 \mu\text{m}$ であり、かつ平均粒子径 d (μm) と真密度 M (g/cm^3) と BET 比表面積 S (m^2/g) との積 (dMS) の値が 6 ± 0.4 の範囲内であるタングステン粉。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/071761

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B22F9/04(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)i, H01G9/052(2006.01)i

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)

B22F9/04, B22F1/00, H01G9/052

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

Jitsuyo	Shinan	Koho	1922-1996	Jitsuyo	Shinan	Toroku	Koho	1996-2012
Kokai	Jitsuyo	Shinan	1971-2012	Toroku	Jitsuyo	Shinan	Koho	1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-325448 A (JFE Mineral Co., Ltd.), 24 November 2005 (24.11.2005), paragraphs [0001] to [0003] & WO 2005/099936 A1	1-9
A	JP 2003-272959 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 26 September 2003 (26.09.2003), entire text; all drawings (Family: none)	1-9
A	JP 2006-299385 A (Nori take Co., Ltd.), 02 November 2006 (02.11.2006), paragraphs [0018] to [0019] (Family: none)	1-9

 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 application or patent 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

"I" 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
18 September, 2012 (18.09.12)Date of mailing of the international search report
25 September, 2012 (25.09.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/071761

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 52-11752 A (Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd.), 28 January 1977 (28.01.1977), page 1, left column, lines 4 to 9 (Family: none)	1-9
P,A	WO 2012/086272 A1 (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 28 June 2012 (28.06.2012), entire text; all drawings (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. B22F9/04 (2006.01)i, B22F1/00 (2006.01)i, H01G9/052 (2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B22F9/04, B22F1/00, H01G9/052

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922—1996年
日本国公開実用新案公報	1971—2012年
日本国実用新案登録公報	1996—2012年
日本国登録実用新案公報	1994—2012年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2005-325448 A (JFE ミネラル株式会社) 2005. 11. 24, 【D001】 - 【D003】 & WO 2005/099936 A1	1-9
A	JP 2003-272959 A (三洋電機株式会社) 2003. 09. 26, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2006-299385 A (株式会社ノリタケカンパニーリミテド) 2006. 11. 02, 【D018】 - 【D019】 (ファミリーなし)	1-9

c 欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

IA 「特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの」
 IE 「国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの」
 I 「優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)」
 Iθ 「口頭による開示、使用、展示等に言及する文献」
 Iρ 「国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献」
 「国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの」
 rx 「特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの」
 IY 「特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの」
 I& 「同一パテントファミリー文献」

国際調査を完了した日
18.09.2012

国際調査報告の発送日
25.09.2012

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA / JP)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)	4 K	9 5 3 9
田中 永一		
電話番号 03-3581-1101	内線	3435

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 52-11752 A (東京芝浦電気株式会社) 1977. 01. 28 , 第 1 頁左欄第 4 行-第 9 行 (ファミリーなし)	1-9
P,A	W0 2012/086272 A1 (昭和電工株式会社) 2012. 06. 28 , 全文 , 全図 (ファミリーなし)	1-9