

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013 年 12 月 27 日(27.12.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/190887 A1

- (51) 国際特許分類:
H01G 9/052 (2006.01) *H01G 9/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/060898
- (22) 国際出願日: 2013 年 4 月 11 日(11.04.2013)
- (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 2012-140965 2012 年 6 月 22 日(22.06.2012) JP
- (71) 出願人: 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 1 3 番 9 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 内藤 一美(NAITO Kazumi); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 矢部 正二(YABE Shouji); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目 1 3 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 1 4 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, PA, 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: POSITIVE ELECTRODE BODY FOR TUNGSTEN CAPACITOR AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: タングステンコンデンサの陽極体及びその製造方法

(57) Abstract: This invention pertains to: (1) a positive electrode for a capacitor comprising a tungsten sintered body including a phosphorous element content of 15-3,000 ppm by mass; (2) a production method for the positive electrode body for a capacitor containing the phosphorous element, characterized by the mixing of a phosphorous source in a tungsten powder to prepare a molded body of the powder, and causing the positive electrode body to contain 15-3,000 ppm by mass of phosphorous element as a result of firing, in a production method for a positive electrode body for a capacitor in which the molded body is sintered; (3) a capacitor element having said positive electrode body; and (4) a capacitor having said capacitor element. As a result of this invention, leakage current (LC) standing properties in a capacitor having a tungsten powder sintered body as a positive electrode can be improved.

(57) 要約: 本発明は、(1)リン元素を15～3000質量ppm含むタングステン焼結体からなるコンデンサの陽極体、(2)タングステン粉の成形体を焼結するコンデンサの陽極体の製造方法において、前記粉にリン源を混合して成形体を作製し、焼成により陽極体にリン元素を15～3000質量ppm含有させることを特徴とするリン元素を含有するコンデンサの陽極体の製造方法、(3)前記陽極体を有するコンデンサ素子、及び(4)前記コンデンサ素子を有するコンデンサに関する。本発明により、タングステン粉の焼結体を陽極とするコンデンサにおける、漏れ電流(LC)の放置特性を改善することができる。



WO 2013/190887 A1

明 細 書

発明の名称： タングステンコンデンサの陽極体及びその製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、タングステン焼結体からなるコンデンサの陽極体、その製造方法、その陽極体を用いたコンデンサ素子、及びそのコンデンサ素子を有するコンデンサに関する。

背景技術

[0002] 電解コンデンサは、導電体（陽極体）を一方の電極とし、その電極の表層に形成した誘電体層とその上に設けられた他方の電極（半導体層）とで構成される。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、ニオブ、アルミニウム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、この電極の細孔内層と外表層に前記金属の酸化物からなる誘電体層を形成し、前記誘電体層上で半導体前駆体（導電性重合体用のモノマー）の重合を行って導電性高分子からなる半導体層を形成し、さらに半導体層上の所定部上に電極層を形成した電解コンデンサが提案されている。

[0003] タングステン粉の焼結体を陽極体とし、電解化成で陽極体表面上に誘電体層を形成したコンデンサ素子は、同一粒径のタンタル粉を用いた同体積の陽極体を用い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るが、大きな漏れ電流をとまなうものであった。漏れ電流（ LC ）の問題を改良するために、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提案検討されているが十分なものではない（特開2004-349658号公報（US6876083）；特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2004-349658号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] タングステン焼結体からなる陽極体を有するコンデンサ（以下、「タングステンコンデンサ」と言うことがある。）は、作製直後のＬＣ（以下、「初期ＬＣ」と言うことがある。）が大きいだけでなく、室温に放置しておくとも漏れ電流値が上昇していくという性質（以下、「放置特性」と言うことがある。）を有することがわかった。このような性質はタンタルやニオブの焼結体を陽極体とする固体電解コンデンサ素子には見られない特徴である。

従って、本発明の課題は、タングステン焼結体を陽極体とする電解コンデンサ（タングステンコンデンサ）における上記ＬＣ特性の問題を改善できる陽極体を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、コンデンサ素子の陽極体にリン元素を特定範囲の量含有させておくと、初期ＬＣを抑えるだけでなく、コンデンサ素子の放置特性、特にＬＣ値の劣化を緩和できることを見出し、本発明を完成した。

[0007] すなわち、本発明は、下記のコンデンサの陽極体、その製造方法、その陽極体を用いたコンデンサ素子、及びそのコンデンサ素子を有するコンデンサに関する。

[１] リン元素を１５～３０００質量ｐｐｍ含むタングステン焼結体からなるコンデンサの陽極体。

[２] さらに陽極体中にケイ素元素を７質量％以下含む前項１に記載の陽極体。

[３] ケイ素元素がケイ化タングステンとして含まれる前項２に記載の陽極体。

[４] 陽極体中の酸素元素の含有量が８質量％以下である前項１～３のいずれかに記載の陽極体。

[５] 陽極体中の窒素元素の含有量が０．５質量％以下である前項１～４のいずれかに記載の陽極体。

[６] 陽極体中のホウ素元素の含有量が０．１質量％以下である前項１～５

のいずれかに記載の陽極体。

[7] リン、ケイ素、ホウ素、酸素及び窒素以外の陽極体中の各種不純物元素の含有量がそれぞれ0.1質量%以下である前項1～6のいずれかに記載の陽極体。

[8] 陽極体中に含まれるケイ素、窒素、ホウ素、酸素、リン、タンタル及びニオブ以外の不純物元素量が、各々1000質量ppm以下である前項1～7のいずれかに記載のコンデンサの陽極体。

[9] タングステン粉の成形体を焼結するコンデンサの陽極体の製造方法において、前記粉にリン源を混合して成形体を作製し、焼成により陽極体にリン元素を15～3000質量ppm含有させることを特徴とするリン元素を含有するコンデンサの陽極体の製造方法。

[10] 前記リン源が、リン単体、リン酸、リン酸塩、及び有機リン化合物から選択される前項9に記載のコンデンサの陽極体の製造方法。

[11] 前記タングステン粉が、ケイ素、窒素、酸素、及びホウ素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を含む前項9または10に記載のコンデンサの陽極体の製造方法。

[12] 前項1～8のいずれかに記載の陽極体、または前項9～11のいずれかに記載の製造方法により得られた陽極体を有するコンデンサ素子。

[13] 前項12に記載のコンデンサ素子を有するコンデンサ。

発明の効果

[0008] リン元素を15～3000質量ppm含むタングステン焼結体からなるコンデンサの陽極体を用いることによりタングステンコンデンサ素子のLC特性（特に、放置特性）を改善することができる。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明のタングステン焼結体からなるコンデンサの陽極体は、リン元素を15～3000質量ppm、好ましくは20～2100質量ppm、より好ましくは50～2000質量ppm含有する。

陽極体に含まれるリン元素の量が15質量ppm未満であると作製したコ

ンデンサ素子の放置特性が改善されにくい。焼結体に含まれるリン元素の量が3000質量ppmを超えると、コンデンサ素子の初期LCが小さくなりにくい。

[0010] 陽極体の製造工程中で、リン元素を陽極体中に15～3000質量ppmとなるように含有させる時期には特に制限が無いが、(1) タングステン粉にリン源を混合して成形体を作製し、これを焼結し、陽極体にリン元素を含有させる方法、及び(2) タングステン粉の成形体を焼成する炉内にリン源を存在させて陽極体にリン元素を含有させる方法が挙げられる。

陽極体中でのリン元素の含有量が上記の範囲内となるように、(1) 及び(2)の方法の任意の時期に小分けして含有させることも可能である。(1)の方法は、リン元素の収率が良く、タングステン粉に混合したリン源量にほぼ相当するリン元素を有する陽極体が得られ、陽極体中のリン元素量を調整しやすいので好ましい。

[0011] リン源としては、単体ばかりでなくリン酸、リン酸塩、有機リン化合物等のリン元素含有化合物が挙げられる。リンに適当な溶媒を使用して溶液としてタングステン粉に混合しても良い。

[0012] 本発明の陽極体は、リン元素だけでなく、得られるコンデンサの特性に悪影響を及ぼさない程度であれば他の不純物を含んでいてもよい。特に、後述するようにコンデンサ特性をさらに改善する成分を含ませることが好ましい。

本発明で使用するタングステン粉としては市販されているものを用いてもよい。

また、一層好ましい粒径の小さいタングステン粉は、例えば、三酸化タングステン粉を水素雰囲気下で粉砕して得ることができ、またタングステン酸及びその塩(タングステン酸アンモニウム等)やハロゲン化タングステンを水素やナトリウム等の還元剤を使用し、還元条件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得て、還元条件を選択することによっても得ることができる。

- [0013] さらに、好ましいものとして、市販のタングステン粉を酸化剤（過酸化水素、過硫酸アンモニウムなど）を含有する水溶液中に分散させ、タングステン粉粒子表面に酸化膜を形成させ、その酸化膜をアルカリ水溶液で除去することによって細粉化したタングステン粉が挙げられる。
- [0014] 本発明で使用するタングステン粉は、ケイ素、窒素、酸素及びホウ素から選択される少なくとも1種の元素を含み、特にケイ素元素が、タングステン粉の表面の少なくとも一部に、ケイ化タングステンとして存在するものが好ましい。
- [0015] タングステン粉の表面の一部をケイ化する方法としては、例えば、タングステン粉にケイ素粉をよく混合し、通常 10^{-1} Pa 以下の減圧下で 1100°C 以上 2600°C 以下の温度にて加熱し反応させることにより得ることができる。この方法の場合、ケイ素粉はタングステン粒子表面より反応し、 W_5Si_3 等のケイ化タングステンが粒子表層から通常 50 nm 以内に局在して形成される。そのため、一次粒子の中心部は導電率の高い金属のまま残り、コンデンサの陽極体を作製したとき、陽極体の等価直列抵抗を低く抑えられるので好ましい。ケイ化タングステンの含有量はケイ素の添加量により調整することができる。タングステン粉中のケイ素含有量は、7質量%以下が好ましく、 $0.05\sim 7$ 質量%がより好ましく、 $0.2\sim 4$ 質量%が特に好ましい。この範囲のケイ素含有量のタングステン粉は、よりLC特性の良好なコンデンサを与え、電解コンデンサ用粉体としてより好ましいものとなる。
- [0016] タングステン粉に窒素元素を含有させる方法の一例として、タングステン粉を窒素ガス雰囲気下の減圧下（通常、 1 Pa 以下）に $350\sim 1500^{\circ}\text{C}$ で1分から10時間程度置く方法がある。
- 窒素元素を含有させるには、タングステン粉の場合と同様の条件で、焼結体材料または焼結体に対して行ってもよい。このように、窒素を含ませる時期に限定は無いが、好ましくは、工程の早い段階で窒素元素を含ませておくことよい。これにより、粉体を空気中で取り扱う際、必要以上の酸化を防ぐことができる。

[0017] 窒素元素は、陽極体中に、好ましくは0.5質量%以下、より好ましくは0.01~0.5質量%、さらに好ましくは0.05~0.3質量%の窒素元素が残るようにしておくといよい。例えば、タングステン粉に窒素を含ませるのであれば、目標とする陽極体中の含有量に対し、同量程度から倍量を目安に窒素量を調整すればよい。すなわち、タングステン粉に含ませる窒素元素量として1質量%以下の範囲で予備試験をし、陽極体として前記好ましい含有量とすることができる。

[0018] タングステン粉にホウ素元素を含ませる方法の一例としては、タングステン粉を、後述する造粒するときにホウ素元素やホウ素元素を有する化合物をホウ素源として置き、造粒する方法がある。得られる陽極体中の含有量が、好ましくは0.001~0.1質量%、より好ましくは0.01~0.1質量%になるようにホウ素源を添加するのが好ましい。この範囲であれば良好なLC特性が得られる。

[0019] タングステン粉中の酸素含有量は、8質量%以下であることが好ましく、0.05~8質量%であることがより好ましく、0.08~1質量%であることがさらに好ましい。

酸素含有量を上記範囲にする方法としては、例えば、減圧高温炉を用いて前述のようにケイ素元素及び／または窒素元素含ませる操作を行なった際、減圧高温炉からの取り出し時に、酸素を含有した窒素ガスを投入する。この時、減圧高温炉からの取り出し温度が280℃未満であると窒素よりも酸素が優先して取り込まれる。徐々にガスを投入することにより所定の酸素元素含有量にすることができる。前もってタングステン粉を所定の酸素元素含有量にしておくことにより、該粉を使用して後々のコンデンサの陽極体を作製する工程中での不規則な過度の酸化劣化を緩和することができる。酸素含有量が前記範囲内であれば、作製した電解コンデンサのLC特性をより良好に保つことができる。この工程で窒素を導入しない場合には、窒素ガスの代わりにアルゴンやヘリウムガス等の不活性ガスを使用してもよい。

[0020] タンタルやニオブが本発明の陽極体中に含まれると、容量を低下させるこ

とがあるので陽極体中で25質量%以下に抑えることが好ましいが、LC特性を悪化させにくいので陽極リード線としては好ましく使用できる。

より良好なLC特性を得るために、陽極体中の不純物元素の含有量は、ケイ素、窒素、ホウ素、酸素、タンタル及びニオブ以外の各種元素量が各1000質量ppm以下となるように抑えることが好ましい。

[0021] 本発明で使用するタングステン粉の形態は、造粒粉であってもよい。造粒粉は、流動性が良好で成形等の操作がしやすいので好ましい。造粒粉は、さらに、例えばニオブ粉について特開2003-213302号公報に開示されている方法と同様の方法により細孔分布を調整されたものでもよい。

[0022] 例えば、造粒粉は、未造粒のタングステン粉（以下「1次粉」と言うことがある。）に水等の液体や液状樹脂等の少なくとも1種を加えて適当な大きさの顆粒状とした後に、減圧下に加熱し、焼結して得ることもできる。取扱いのし易い造粒された顆粒が得られる減圧条件（例えば、水素等の非酸化性ガス雰囲気中、1kPa以下）や高温放置条件（例えば、1100～2600℃、0.1～100時間）は、予備実験により求めることができる。造粒後に顆粒同士の凝集が無ければ、解砕の必要は無い。

このような造粒粉は、ふるいで分級して粒径を揃えることができる。体積平均粒径（以下、特に断りに無い限り「平均粒径」と言う。）が好ましくは50～200 μ m、より好ましくは100～200 μ mの範囲であれば、成形機のホッパーから金型にスムーズに流れるために好都合である。

[0023] 1次粉の体積平均1次粒子径を0.1～1 μ m、好ましくは0.1～0.3 μ mの範囲にしておくと、特にその造粒粉から作製した電解コンデンサの容量を大きくすることができ好ましい。

このような造粒粉を得る場合、例えば、前記1次粒子径を調整して、造粒粉の比表面積（BET法による）が、好ましくは0.2～20m²/g、より好ましくは1.5～20m²/gになるようにすると、電解コンデンサの容量をより大きくすることができ好ましい。

[0024] 本発明では、タングステン粉の成形時に弁作用金属線や弁作用金属箔を植

立させるか、焼結後に前記の線や箔を溶接固着させてコンデンサの陽極体にリードを設ける。ついで、このリンを含むタングステン陽極体の細孔表層や外表面に誘電体層を形成し、誘電体層上に半導体層を形成し、さらに半導体層上に電極層を形成してコンデンサ素子とする。

[0025] 前記誘電体層としては、例えば硝酸または酸素含有酸化物（過硫酸カリウムなど）を電解質とした電解液中で化成して得られる誘電体層が好ましい。通常、このような誘電体層を有するコンデンサは電解コンデンサとなる。

[0026] 誘電体層上に形成する半導体層としては、二酸化マンガ層や導電性高分子層が挙げられる。このうち導電性が大きい導電性高分子層が好ましい。固体電解コンデンサ素子用の導電性高分子の種類や半導体層としての形成方法は公知であるが、例えば、半導体前駆体（ピロール、チオフェン、アニリン骨格を有するモノマー化合物、及びこれら化合物の各種誘導体から選択される少なくとも1種）を複数回重合反応させて導電性高分子からなる所望厚みの半導体層を形成する。この方法により、陽極体上に誘電体層、半導体層を順次形成したものをそのままコンデンサ素子としてもよいが、好ましくは半導体層の上にコンデンサの外部引き出しリード（例えば、リードフレーム）との電氣的接触をよくするために半導体層上に、カーボン層及び銀層を前記半導体層上の所定場所に順次積層した電極層を設けてコンデンサ素子とする。通常、前記半導体層を形成有するコンデンサは固体電解コンデンサとなる。

実施例

[0027] 以下、実施例及び比較例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明は下記の例に限定されるものではない。

本発明の実施例及び比較例において平均粒径測定及び元素分析は以下の方法を用いた。

粒径は、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} ； μm ）を平均粒径とした。

元素量は、ICPS-8000E（島津製作所製）を用いICP発光分析で測定した。

[0028] 実施例1～9及び比較例1～5：

市販の平均粒径0.6 μm のタングステン粉を過硫酸アンモニウムと共に水中で攪拌酸化して粉表層に酸化層を形成した後に1規定の水酸化ナトリウム水溶液に浸漬させて酸化層を除去して得た平均粒径0.4 μm のタングステン粉に表1に示したリン化合物を混合し、125℃減圧下に溶媒の水を除いた後に1450℃で30分真空加熱した。室温に取り出し塊状物をハンマールミルで解砕して平均粒径95 μm （26～136 μm ）の造粒粉を得た。

造粒粉を精研製TAP2型成形器で成形した。0.29mm ϕ のタンタル線を植立させ陽極リードとした。この成形体を1530℃で20分真空焼結し、大きさ1.0×1.5×4.4mm（1.0×1.5mm面にリード線が植立）の焼結体（陽極体）を各例500個得た。リード線を除いた陽極体の質量は、61±3mgであった。陽極体中のリン元素濃度を表1に併記した。

焼結体を、化成液（3質量%の過硫酸カリウム水溶液）中で、焼結体のリード線を陽極に、別途設けた電極を陰極として、50℃、13V6時間化成した。水洗、エタノール洗浄、190℃30分乾燥してリード線の一部と焼結体に誘電体層を形成した。

[0029] 次に、化成済み陽極体を10質量%エチレンジオキシチオフエンエタノール溶液に浸漬して引き上げ、別途用意した10質量%トルエンスルホン酸鉄水溶液に浸漬して60℃で反応させることを3回繰り返した。さらに、10質量%エチレンジオキシチオフエンモノマーエタノール溶液に陽極体を浸漬した後に、別途用意した過飽和のエチレンジオキシチオフエンと3質量%のアントラキノンスルホン酸を溶解した水70質量部エチレングリコール30質量部の溶液に漬け、60 μA /陽極体1個の電流値で室温60分電解重合した。液から引き上げ水洗、エタノール洗浄、80℃乾燥後、前記化成液で9V15分後化成を行った。前記モノマーエタノール溶液含浸、電解重

合、後化成の一連の操作を全6回繰り返し半導体層を形成した。この時の2回～3回の電解重合は、 $70\mu\text{A}$ ／陽極体1個の電流値で、4回～6回は $80\mu\text{A}$ ／陽極体1個の電流値で行った。

引き続き、半導体層上のリード線が植立している面を除いてカーボン層及び銀ペーストの固化による銀層を順次積層し、固体電解コンデンサ素子を各例128個作製した。

なお、実施例6～9と比較例5の陽極体中には、リン以外に窒素元素が40～751質量ppm（実施例6：40質量ppm、実施例7：81質量ppm、実施例8：375質量ppm、実施例9：593質量ppm、比較例5：751質量ppm）含まれていた。

[0030] 実施例10：

実施例3でリン酸と同時にホウ酸を加えた以外は実施例3と同様にしてタングステン造粒粉を作製し、その後実施例3と同様にして固体電解コンデンサ素子を作製した。タングステン造粒粉には、リン以外にホウ素が529質量ppm含まれていた。

[0031] 実施例11：

実施例3でハンマーミルで解砕物を室温から取り出す以前の室温への降温途中の60℃の時に、酸素濃度を2000体積ppmに調整混合したアルゴンガスを投入して塊状物を酸化させた後に室温へ降温した以外は実施例3と同様にしてタングステン造粒粉を作製し、その後実施例3と同様にして固体電解コンデンサ素子を作製した。タングステン造粒粉には、リン以外に酸素が3600質量ppm含まれていた。また、ICP発光分析により、タングステン、リン、酸素以外の不純物金属元素の濃度は、各々1000質量ppm以下であることを確認した。

[0032] 実施例12～13：

実施例3でリン酸を加えて得たタングステン粉80質量部に参考例1及び参考例2のタンタル粉20質量%を良く混合してタングステンとタンタルの組成物粉を作製し、実施例1と同様にして各固体電解コンデンサ素子を作製

し、放置特性を測定した。

[0033] 参考例 1 ～ 2 :

それぞれ実施例 4 及び比較例 1 でタングステン粉の代わりにフッ化タンタル酸カリウムをナトリウム還元して得た平均粒径 $0.4 \mu\text{m}$ のタンタル粉を使用し、仮焼温度を 1240°C 、焼結温度を 1360°C として粉のみの陽極体質量を $40 \pm 2 \text{ mg}$ とした以外はそれぞれ実施例 4 及び比較例 1 と同様にしてタンタル固体電解コンデンサ素子を各例 128 個作製した。

[0034] 実施例 1 ～ 9, 比較例 1 ～ 5 及び参考例 1 ～ 2 で作製した固体電解コンデンサ素子の容量と LC 値、並びに室温で 30 日間放置した後に測定した LC 値を表 1 に併記した。なお、容量はアジレント社製の LCR メーターで測定した 100°C 5 分乾燥直後の 120 Hz 、バイアス 2.5 V の値であり、LC 値は印加電圧 2.5 V で印加 30 秒後に測定した値である。なお、タングステン造粒粉中のリンとホウ素濃度は ICP 発光分析から求めた値であり、窒素量と酸素量は LECO 分析から求めた値である。容量及び LC 値は、各例任意の 40 個の平均値である。リン、ホウ素、酸素及び窒素の分析値は各例 2 個の平均値である。

[0035]

[表1]

	リン含有 化合物	陽極体中の リン元素 含量 質量ppm	初期容量 μ F	初期 L C μ A	放置後 L C μ A
実施例 1	リン酸	1 9	3 2 8	5 5	6 7
実施例 2	↑	5 4	3 2 3	5 0	5 4
実施例 3	↑	3 9 6	3 3 1	5 4	6 0
実施例 4	↑	1 9 6 2	3 1 8	4 8	5 3
実施例 5	↑	2 9 4 8	3 3 5	6 5	8 0
比較例 1	↑	0	3 1 0	5 4	1 6 8
比較例 2	↑	1 3	3 3 5	5 1	1 7 4
比較例 3	↑	3 1 5 9	3 4 8	1 4 7	1 5 9
実施例 6	リン酸 アンモニウム	2 7	3 2 0	5 8	7 1
実施例 7	↑	8 6	3 2 4	4 4	5 0
実施例 8	↑	1 0 3 4	3 3 6	5 7	6 2
実施例 9	↑	2 0 6 8	3 1 9	5 2	6 5
比較例 4	↑	0	3 2 7	5 6	1 8 2
比較例 5	↑	3 2 7 1	3 4 0	1 8 3	2 0 2
実施例 1 0	リン酸	3 7 2	3 2 6	4 6	5 2
実施例 1 1	↑	4 0 8	3 3 9	5 4	6 3
実施例 1 2	↑	5 3 0	3 0 9	4 7	5 4
実施例 1 3	↑	3 1 6	2 9 4	5 0	5 6
参考例 1	リン酸	1 0 7 4	2 1 4	1 3	1 5
参考例 2	↑	0	2 0 6	1 6	1 8

[0036] 実施例と比較例を比較すると、1 5～3 0 0 0質量 p p mのリンを含有することにより初期 L C 値及び放置後の L C 値の上昇が大きく緩和されることがわかる。その緩和量は、リン濃度が5 0～2 0 0 0質量 p p mで特に好ましいことがわかる。また、陽極体がタンタルの参考例の場合、リンの効果は無く、タンタル固体電解コンデンサ素子では、放置特性の劣化がほとんど起こらないことがわかる。

さらに、リンを混合したタングステン粉にタンタル粉を混合して造粒粉とし陽極体を作製した場合（実施例 1 2～1 3）、該陽極体を使用した固体電解コンデンサ素子の放置特性は、L C 値の上昇が1. 1～1. 2 倍に抑えら

れることがわかる。

産業上の利用可能性

[0037] 固体電解コンデンサ素子の陽極体として使用するタングステン粉の焼結体にリン元素を15～3000ppm含有させることにより、タングステンコンデンサ素子の放置特性（LC値の劣化）が著しく改善され、タングステンコンデンサ素子を用いた高容量の固体電解コンデンサを低コストで実現できる。

請求の範囲

- [請求項1] リン元素を15～3000質量ppm含むタングステン焼結体からなるコンデンサの陽極体。
- [請求項2] さらに陽極体中にケイ素元素を7質量%以下含む請求項1に記載の陽極体。
- [請求項3] ケイ素元素がケイ化タングステンとして含まれる請求項2に記載の陽極体。
- [請求項4] 陽極体中の酸素元素の含有量が8質量%以下である請求項1～3のいずれかに記載の陽極体。
- [請求項5] 陽極体中の窒素元素の含有量が0.5質量%以下である請求項1～4のいずれかに記載の陽極体。
- [請求項6] 陽極体中のホウ素元素の含有量が0.1質量%以下である請求項1～5のいずれかに記載の陽極体。
- [請求項7] リン、ケイ素、ホウ素、酸素及び窒素以外の陽極体中の各種不純物元素の含有量がそれぞれ0.1質量%以下である請求項1～6のいずれかに記載の陽極体。
- [請求項8] 陽極体中に含まれるケイ素、窒素、ホウ素、酸素、リン、タンタル及びニオブ以外の不純物元素量が、各々1000質量ppm以下である請求項1～7のいずれかに記載のコンデンサの陽極体。
- [請求項9] タングステン粉の成形体を焼結するコンデンサの陽極体の製造方法において、前記粉にリン源を混合して成形体を作製し、焼成により陽極体にリン元素を15～3000質量ppm含有させることを特徴とするリン元素を含有するコンデンサの陽極体の製造方法。
- [請求項10] 前記リン源が、リン単体、リン酸、リン酸塩、及び有機リン化合物から選択される請求項9に記載のコンデンサの陽極体の製造方法。
- [請求項11] 前記タングステン粉が、ケイ素、窒素、酸素、及びホウ素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を含む請求項9または10に記載のコンデンサの陽極体の製造方法。

[請求項12] 請求項1～8のいずれかに記載の陽極体、または請求項9～11のいずれかに記載の製造方法により得られた陽極体を有するコンデンサ素子。

[請求項13] 請求項12に記載のコンデンサ素子を有するコンデンサ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/060898

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01G9/052(2006.01) i, H01G9/00(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)

H01G9/052, H01G9/00, B22F1/02, B22F3/10

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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 2004-349658 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 09 December 2004 (09.12.2004), paragraphs [0048] to [0063] & US 2004/0016978 A1 & TW 225656 B & CN 1474422 A	1-13
A	JP 2004-076063 A (Kawatetsu Mining Co., Ltd.), 11 March 2004 (11.03.2004), paragraphs [0018] to [0021] & US 2005/0280977 A1 & EP 1547706 A1 & TW 592850 B & KR 10-2005-0036967 A & CN 1675013 A	1-13
A	JP 11-006060 A (Japan Energy Corp.), 12 January 1999 (12.01.1999), paragraph [0018] (Family: none)	2-3

☒ 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

“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
17 May, 2013 (17.05.13)

Date of mailing of the international search report
28 May, 2013 (28.05.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/060898

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 11-256322 A (Hitachi Metals, Ltd.), 21 September 1999 (21.09.1999), paragraphs [0019] to [0020] (Family: none)	2-3
P,X	WO 2012/086272 A1 (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 28 June 2012 (28.06.2012), paragraph [0029] & JP 5132840 B	1-13
E,X	WO 2013/058018 A1 (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 25 April 2013 (25.04.2013), paragraph [0035] (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01G9/052 (2006.01)i, H01G9/00 (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 (I P C))

Int.Cl. H01G9/052, H01G9/00, B22F1/02, B22F3/10

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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 2004-349658 A (三洋電機株式会社) 2004. 12. 09, 段落【0048】 - 【0063】 & US 2004/0016978 A1 & TW 225656 B & CN 1474422 A	1 - 1 3
A	JP 2004-076063 A (川鉄鉱業株式会社) 2004. 03. 11, 段落【0018】 - 【0021】 & US 2005/0280977 A1 & EP 1547706 A1 & TW 592850 B & KR 10-2005-0036967 A & CN 1675013 A	1 - 1 3

☒ 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

「A」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
「E」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
「L」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)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」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

「T」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
「X」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
「Y」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
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 7 . 0 5 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 5 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

小林 大介

5 D

9 8 4 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 5 1

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 11-006060 A (株式会社ジャパンエナジー) 1999. 01. 12, 段落【0018】 (ファミリーなし)	2 - 3
A	JP 11-256322 A (日立金属株式会社) 1999. 09. 21, 段落【0019】 - 【0020】 (ファミリーなし)	2 - 3
P X	WO 2012/086272 A1 (昭和電工株式会社) 2012. 06. 28, 段落【0029】 & JP 5132840 B	1 - 1 3
E X	WO 2013/058018 A1 (昭和電工株式会社) 2013. 04. 25, 段落【0035】 (ファミリーなし)	1 - 1 3