

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第4区分

【発行日】平成21年5月14日(2009.5.14)

【公表番号】特表2005-520055(P2005-520055A)

【公表日】平成17年7月7日(2005.7.7)

【年通号数】公開・登録公報2005-026

【出願番号】特願2004-517499(P2004-517499)

【国際特許分類】

B 2 2 F	3/18	(2006.01)
B 2 2 F	1/00	(2006.01)
B 2 2 F	3/02	(2006.01)
B 2 2 F	3/20	(2006.01)
B 2 2 F	3/24	(2006.01)
B 2 2 F	9/04	(2006.01)
C 2 2 C	27/02	(2006.01)
H 0 1 G	9/012	(2006.01)

【F I】

B 2 2 F	3/18	
B 2 2 F	1/00	C
B 2 2 F	1/00	J
B 2 2 F	3/02	K
B 2 2 F	3/20	Z
B 2 2 F	3/24	C
B 2 2 F	9/04	C
B 2 2 F	9/04	D
C 2 2 C	27/02	1 0 2 Z
H 0 1 G	9/05	P

【誤訳訂正書】

【提出日】平成21年3月25日(2009.3.25)

【誤訳訂正1】

【訂正対象書類名】特許請求の範囲

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

ケイ素ドープしたニオブリードワイヤの製造方法において、

(a) ニオブインゴット又はニオブバーを水素化し、前記インゴット又は前記バーを粉碎するか又はミリングし、それにより $150\text{ }\mu\text{m}$ 未満の粒径範囲のフィッシャー平均粒子直径を有する粉末を製造することによって、低酸素ニオブ粉末を形成させ、

(b) 前記粉末を脱水素及び脱酸し、低酸素ニオブ粉末を形成させ、

(c) 前記低酸素ニオブ粉末をケイ素添加剤粉末とブレンドし、前記粉末を冷間等方プレスにより圧縮してバーにし；

(d) 前記バーを加工熱処理してロッドにし、かつ

(e) 前記ロッドを圧延及び冷間引抜段階の組合せにかけ、キャパシタグレードのケイ素ドープしたワイヤを形成させる

ことを特徴とする、ケイ素ドープしたニオブリードワイヤの製造方法。

【請求項2】

キャパシタ製造用ワイヤにおいて、

前記ワイヤが、

(a) ニオブインゴット又はニオブバーを水素化し、前記インゴット又は前記バーを粉碎するか又はミリングし、それにより $150\text{ }\mu\text{m}$ 未満の粒径範囲のフィッシャー平均粒子直径を有している粉末を製造することによって、低酸素ニオブ粉末を形成させ、

(b) 前記粉末を脱水素し、場合により前記粉末を脱酸し、低酸素ニオブ粉末を形成させ、

(c) 前記低酸素ニオブ粉末をケイ素添加剤粉末とブレンドし、前記粉末を冷間等方プレスにより圧縮してバーにし；

(d) 前記バーを加工熱処理してロッドにし、かつ

(e) 前記ロッドを圧延及び冷間引抜段階の組合せにかけ、前記ケイ素ドープしたワイヤを形成させる

ことを特徴とする方法から製造される、キャパシタの製造に適したワイヤ。

【誤訳訂正2】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【発明の詳細な説明】

【発明の名称】増大した引張強さ及び硬さを有するキャパシタ - グレードのリードワイヤ

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般にキャパシタリードワイヤ、より好ましくはタンタル又はニオブのアノード成形体と共に使用できるニオブリードワイヤに関する。本発明は、ワイヤの漏電定格に著しい損害なく、ケイ素でドープされたニオブの、好ましくは改善された強さ及び硬さを有している、ニオブ粉末冶金に由来するリードワイヤを包含する。

【0002】

溶融源(melt source)に由来するニオブ及びニオブ合金リードワイヤはキャパシタリードワイヤとして使用されてきた。溶融法起源の純粋なニオブワイヤは1150 及びそれ以上の焼結温度で低い漏電を有する。しかしながらワイヤは、引張強さ及び硬さにおいて制限されており、これは前記ワイヤを取り扱うのを困難にし；このことは、ワイヤをキャパシタアノード成形体にボンディングする際及び／又は取り付けられたリードワイヤを有する、成形体の焼結又は固体電解質の熱分解の過程で、低い生産処理量となる。ニオブ合金、例えばニオブ - ジルコニアは1150 を上回ると、溶融法起源の純粋なニオブワイヤよりも、良好な引張強さ及び基準に合った漏電を有する。しかしながら1050 を上回ると、ジルコニアは、ワイヤから拡散し、かつアノードを汚染し、その際にアノードをキャパシタリードワイヤとして基準に合わなくなる。

【0003】

本発明の対象は、キャパシタグレードのリードワイヤの化学的、機械的、冶金的及び機能的な一貫性を改善することである。

【0004】

さらに本発明の対象は、焼結及びボンディングの問題を低減することである。

【0005】

なお、さらに本発明の対象は、ワイヤ及びワイヤ - アノードの電気的性質に重大な影響を与えることなく前記の欠点を克服するようにニオブワイヤを改善することである。

【0006】

本発明は、キャパシタグレードの、ケイ素ドープしたニオブリードワイヤの製造方法に関するものであり、前記方法は、(a) ニオブインゴット又はニオブバーを水素化し、前記インゴット又は前記バーを粉碎するか(grinding)又はミリングし(milling)、それにより約 $150\text{ }\mu\text{m}$ 未満の粒径範囲のフィッシャー平均粒子直径を有する粉末を製造すること

によって、低酸素ニオブ粉末を形成させ、(b)前記粉末を脱水素し(dehydrating)、場合により前記粉末を脱酸素し、低酸素ニオブ粉末を形成させ、(c)前記低酸素ニオブ粉末をケイ素添加剤粉末とブレンドし、前記粉末を冷間等方プレスにより圧縮してバーにし、(d)前記バーを熱加工処理してロッドにし、かつ(e)前記ロッドを圧延及び冷間引抜段階の組合せにかけ、ケイ素ドープしたワイヤを形成させることにより特徴付けられる。本発明はまた、そのようなプロセスからなされる方法にも関する。

#### 【0007】

本発明は、約600ppm未満のケイ素添加剤を含有している粉末冶金(P/M)から製造されたニオブワイヤを包含する。一般にケイ素の量は約150~約600ppmの範囲に亘る。好ましくはケイ素の量は約150~300ppmの範囲に亘る。本発明は、制御された、インゴット冶金(I/M)に直接由来するニオブ及びニオブ-ジルコニウム合金から形成されたキャパシタ-グレードのワイヤを超える、完成直径でのニオブワイヤにより高い機械的な引張強さを付与する。好ましくはまたP/M源ニオブは、ケイ素が酸化物の形で添加される場合でさえも、400ppm未満の酸素含量を有する。P/Mに由来するニオブ及びニオブ-ケイ素ワイヤはまた、I/Mニオブのキャパシタ-グレードのワイヤ及びニオブ-ジルコニウムワイヤの硬さを超える増大した硬さ及び約1150及びそれ以上又は約1250及びそれ以上の焼結温度で現行の規格内の漏電を有する。P/M源材料は、約1150より十分低いか又は1250及びそれ以上で焼結される及び/又は約1150未満又は1250未満で焼結されるアノード成形体に取り付けられる場合に、より高い漏洩を有するであろう。

#### 【0008】

前記の一般的な記述及び以下のより詳細な記述の双方とも、例示的でありかつ説明的であるに過ぎず、かつ記載されているような本発明のさらなる説明を提供することを目的とするものであることが理解されるべきである。

#### 【0009】

本発明の好ましい実施態様の1つは、以下のように製造されるケイ素ドープしたニオブのリードワイヤである。ニオブ粉末は、ニオブのインゴット又はバーを水素化し、前記インゴット又は前記バーを粉碎するか又はさもなければミリングしてFAPD(フィッシャー平均粒子直径)150μm未満のサイズ範囲で粉末を生じさせ、脱水素及び脱酸することにより形成される。Fincham他のU.S. 3,295,951に開示されているような水素化物-粉碎法及び脱酸(組み合わされた脱水素的脱酸を有する)は、Kumarの米国特許第6,261,337号明細書に記載されており、これらは全体として参考のために本明細書に取り入れられ、前記特許の双方とも、本出願及び本発明の共同発明者としてのKumar氏との共通の帰属のものである。前記ニオブ粉末は好ましくは、400ppm未満、好ましくは200ppm未満の酸素レベルで達成される。ケイ素添加剤粉末は、前記低酸素ニオブ粉末とブレンドされ、冷間等方プレス(60KSIまで)により圧縮されて、押出し又は焼結バー用のビレットが予備形成されて、好ましくはその際に直径約1.3インチのバーが生じる。前記バーはロッドに加工熱処理される。前記ロッドはついで圧延され(又はスエージ加工され)、冷間引き抜きされ、典型的には次のような絞り(reductions)及び中間アニールの工程を有する:

2500°Fで1.5時間アニールし;

直径0.440インチに圧延し;

2500°Fで1.5時間アニールし;

直径0.103インチに絞り;

直径0.0346インチのワイヤを引き抜く;

最終直径を引き抜く。

#### 【0010】

一般的な面で述べると、前記ロッドは、圧延され(又はスエージ加工され)、冷間引き抜きされることができ、典型的には次のような絞り及び中間アニールの工程を有する: 約2100°F~約2700°Fの範囲に亘る温度で約0.5時間~約2.0時間の範囲

の期間に亘りアニールし；

直径約1インチ～約0.25インチの範囲に亘る直径に圧延し；

約2100～約2700°Fの範囲に亘る温度で約0.5時間～約2.0時間の範囲の期間に亘りアニールし；

直径約1インチ～約0.075インチに絞り；

最終直径を引き抜く。

【0011】

本発明に従って製造されたワイヤの直径は約0.005インチ～約0.1インチの範囲に亘っていてよい。本発明のワイヤは、他の付加的な成分、例えば他の金属又は典型的にはニオブ金属に添加される成分、例えばタンタル、ジルコニウム、チタン又はその混合物を含有していてよい。これらの付加的な成分の種類及び量は、常用のニオブで使用されるものと同じであってよく、かつ当業者に公知であろう。以下の第1表は、直径0.5インチ及び直径0.103インチに減少されたような粉末冶金起源のケイ素ドープしたニオブワイヤの特定の実験1～5において使用された試験片の化学組成を挙げている。

【0012】

【表1】

第1表

PPM	C	O	N	Mg	Al	Si	Ti	Cr	F <sub>B</sub>	Ni	Cu	Zr	Mo	Ta	W
実験 #1 1/2"	88	646	47	114	20	25	20	108	655	157	10	10	20	1388	200
実験 #2 1/2"	90	301	42	106	20	158	20	99	574	133	16	10	20	8374	200
実験 #3 1/2"	54	322	60	120	0.5	13	6.1	45	225	44	4	5	1	3000	5.
実験 #4 1/2"	142	358	60	120	1.1	161	5.3	50	255	53	3.5	5	1	10000	7.1
実験 #5 1/2"	58	329	72	95	2.7	306	5.5	45	230	53	7	5	1	20000	7.5
実験 #1 .103"	63	173	31	110	2	23	2	140	500	130	4	5	11	1000	55
実験 #2 .103"	71	180	28	105	3	163	2	150	675	150	6.4	5	11	10000	85
実験 #3 .103"	57	262	49	85	6.2	12	7.5	66	100	55	1.9	5	1	5000	6.8
実験 #4 .103"	79	291	52	100	4.1	162	6.1	63	130	65	2.2	5	1	10000	5.7
実験 #5 .103"	61	282	59	80	2.8	294	4.9	63	70	55	1.9	5	1	10000	6.5

## 【0013】

ワイヤを、第1表の実験1～5に示されたケイ素マスターBlendから製造し、かつ試料を多様なサイズマイルストーンで取り、引張強さ及び硬さ（ロックウェル硬さBスケール、H R B）について試験した。I / Mに由来するニオブ・ジルコニウムワイヤ（先行技術）も類似して試験した。

## 【0014】

【表2】

第2表

	先行技術	Nb PM		Nb PM		Nb PM		Nb PM		Nb PM	
		NbZr 1シント 1シット	実験 #1 (25 ppm)	実験 #2 (150 ppm)	実験 #3 (10 ppm)	実験 #4 (150 ppm)	実験 #5 (300 ppm)	KSI	HRC	KSI	HRC
サイズ	硬さ	引張り	硬さ	引張り	硬さ	引張り	硬さ	引張り	硬さ	引張り	硬さ
in	HRB	KSI	HRB	KSI	HRB	KSI	HRB	KSI	HRB	KSI	HRB
0.6	83.7	73	74.3	75.7	76.5						80.2
0.42	82.4	74.9	73.2	36.7	39.7						43.1
0.266	89.8	74.4	71	74.3	76.9						79.1
0.166	89.1	74.5	76.6	79.9	81						81.1
0.107	87.7	72	81	82	82.5						84.7
0.103	79.2	85.6	86.1	84.4	86.4						87.5
0.0933	68.5	41	80.8	53	76.9	55.6					
0.0845	72.3	47	78.7	57.1	79.5	58.32					
0.0765	71.6	47.2	81.4	59.72	82.7	62.5					
0.0693	72.7	52.8	83.4	62.12	82.4	64.86					
0.0627	75.4	55	82.4	68.3	83.7	69.9					
0.0568	75.4	55.9	85	72.53	84.3	75.1					
0.0514	76.9	62.5	83.7	75.6	85.4	77.7	89	119.88	91.5	122.28	98
0.0465	77.2	64.4	84	76.1	86.3	78.7	87	124.65	90.5	130.17	96.8
0.0422	78.3	66.7	85.4	81.28	84.7	82.7	92.5	126.05	91.7	133.49	97.4
0.0382	79	65.5	86.5	83.5	85.8	84.2	88.3	131.23	93.2	138.43	132.83
0.0344	85	70.31	88.5	89	85.6	87.7	90	130.57	92.5	143.76	97.6
0.02878	83.7	71.22	85.5	93.8	87.1	94.6	93	133.74	94.2	142.57	137.2
0.02634	84.7	72.21	88.5	95.2	88.5	96.3	96.7	150.2	99.7	154.8	139.88
0.02431	85	72.93	89	101	89.5	99.7	96.4	168.63	98	180.61	98.1
0.0223	87.3	74.63	89	99.3	89.9	103.3	99.3	178.14	99.4	180.66	100.3
0.02062	87.6	75.88	90.5	103.4	91.4	106.8	98.8	188.97	100.2	206.86	99.7
0.01995	87.8	83.56	90.7	112.32	90.7	114.98	99.7	164.45	100.2	172.85	102
0.0173	85	82.30	90.1	116.8	90.5	117.66	100.5	166.54	101.5	179.12	101.6
0.01537	86.8	73.36	91	119.36	91.2	121	99.7	172.73	103.6	182.28	102.2
0.01334	87.8	73.36	90.6	126.95	91	128.43	100	176.76	104.6	187.1	102.2
											179.5

【0015】

第2表及び図1の結果からわかるように、ニオブ-ケイ素ワイヤは、直径約0.050インチ及びそれ未満でニオブ-ジルコニウムワイヤよりもずっと高い引張強さ及び硬さを有していた。

【0016】

また、漏電試験(90%で40V)を、ワイヤ(キャパシタ試験条件におけるワイヤ-アノード)又は選んだケイ素マスターブレンド(実験#1及び#2)を有するアノードについて行い、図2に示した。試験を、多様な焼結温度で製造されたリードワイヤを有する

アノードについて行った。以下の第3表及び図2の結果からわかるように、ニオブ-ケイ素ワイヤは、1250及びそれ以上の焼結温度での使用に許容でき、しかしそれより低い場合はそうではないが、1250で $0.6 \mu\text{A}/\text{in}^2$ の現行のタンタルキャパシタグレードのワイヤ規格の漏洩に適合する。

【0017】

【表3】

第3表

	(@1250°C) 漏洩 $\mu\text{A}/\text{in}^2$
ニオブインゴット	0.1
ニオブ-ジルコニウム	0.25
実験 #1	0.35
実験 #2	0.6
規格	0.6

【0018】

アノード成形体にボンディングされた本発明のニオブ-ケイ素キャパシタリードワイヤの例の側面図及び正面図は図3A～3Fに説明されている。図3A及び3Bは、アノード成形体12に突合せ溶接されたニオブ-ケイ素キャパシタリードワイヤ10を説明している。図3C及び3Dは、成形体12内部の縦方向14に埋め込まれたニオブ-ケイ素キャパシタリードワイヤ10を説明している。図3E及び3Fは、成形体12の頂部16にリードワイヤ10を溶接しているさらに他の取り付け技術を説明している。図3A～3Fのいずれのリードワイヤ10及び/又は前記の図のいずれの成形体12も、円形又は平らな形状(リボン形)又は他の形状であつてよい。

【0019】

また、漏電試験(90%で40V)を、ワイヤ(キャパシタ試験条件におけるワイヤ-アノード)又は選んだケイ素マスターBlend(実験#3、4及び5)を有するアノードについて行い、図4に示した。試験を、多様な焼結温度で製造されたリードワイヤを有するアノードについて行った。以下の第4表及び図4の結果からわかるように、ニオブ-ケイ素ワイヤは、1150及びそれ以上の焼結温度での使用に許容でき、しかしそれより低い場合はそうではないが、1150で $0.6 \mu\text{A}/\text{in}^2$ の現行のタンタルキャパシタグレードのワイヤ規格の漏洩に適合する。

【0020】

【表4】

第4表

	(@1150°C) 漏洩 $\mu\text{A}/\text{in}^2$
ニオブインゴット	0.1
ニオブ-ジルコニウム	0.25
実験 #3	0.09
実験 #4	0.118
実験 #5	0.103
規格	0.6

【0021】

当業者に全て十分公知である、電解質含浸及び熱分解カソード取り付け及びパッケージ

ングの人工物は、説明の便宜性のために図から省略されている。

【0022】

本発明の他の実施態様は、本明細書に開示された発明の詳述及び実施の考慮から当業者には明らかである。詳述及び例が単に例示的であるとみなされるべきであることを意味している。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】インゴット冶金に由来するニオブ及びニオブ合金ワイヤと比較した、粉末冶金に由来する本発明の選んだニオブ及びニオブ合金ワイヤのワイヤ直径の関数としての極限引張強さを示すグラフ。

【0024】

【図2】インゴット冶金に由来するニオブ及びニオブ合金ワイヤと比較した、粉末冶金に由来する本発明の選んだニオブ及びニオブ合金ワイヤの焼結温度の関数としてのDC漏電を示すグラフ。

【0025】

【図3】アノード成形体にボンディングしたキャパシタリードワイヤの例を示す側面図及び正面図。

【0026】

【図4】インゴット冶金に由来するニオブ及びニオブ合金ワイヤと比較した、粉末冶金に由来する本発明の選んだニオブ及びニオブ合金ワイヤの焼結温度の関数としてのDC漏電を示すグラフ。

【符号の説明】

【0027】

10 リードワイヤ、12 アノード成形体、14 縦方向、16 頂部