(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2018 年 1 月 18 日 (18.01.2018)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2018/010108 A1

(51) 国际专利分类号:
C22B 34/24 (2006.01) *B22F 9/20* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2016/089874

(22) 国际申请日: 2016 年 7 月 13 日 (13.07.2016)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 宁夏东方钽业股份有限公司 (NINGXIA ORIENT TANTALUM INDUSTRY CO. ,LTD.) [CN/CN]; 中国宁夏回族自治区石嘴山市大武口区冶金路119号, Ningxia 753000 (CN)。

(72) 发明人: 陈学清 (CHEN, Xueqing); 中国宁夏回族自治区石嘴山市大武口区冶金路119号, Ningxia 753000 (CN)。 程越伟 (CHENG, Yuewei); 中国宁夏回族自治区石嘴山市大武口区冶金路119号, Ningxia 753000 (CN)。 马跃忠 (MA, Yuezhong); 中国宁夏回族自治区石嘴山市大武口区冶金路119号, Ningxia 753000 (CN)。 李仲香 (LI, Zhongxiang); 中国宁夏回族自治区石嘴山市大武口区冶金路119号, Ningxia 753000 (CN)。 王治道 (WANG, Zhidao); 中国宁夏回族自治区石嘴山市大武口区冶金路119号, Ningxia 753000 (CN)。 李霞 (LI, Xia); 中国宁夏回族自治区石嘴山市大武口区冶金路119号, Ningxia 753000 (CN)。 师德军 (SHI, Dejun); 中国宁夏回族自治区石嘴山市大武口区冶金路119号, Ningxia 753000 (CN)。 赵忠环 (ZHAO, Zhonghuan); 中国宁夏回族自治区石嘴山市大武口区冶金路119号, Ningxia 753000 (CN)。

(74) 代理人: 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 (CCPIT PATENT AND TRADEMARK LAW OFFICE); 中国北京市西城区阜成门外大街2号万通新世界广场8层, Beijing 100037 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, 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 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:
— 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

(54) **Title:** FLAKY MICROCAPSULE AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) **发明名称**: 一种片状钽粉及其制备方法

(57) **Abstract:** Provided are a tantalum flake powder and method for preparation thereof; said tantalum flake powder contains 300-1800 ppm of nitrogen, 10-100 ppm of phosphorus, and 1-40 ppm of boron. The tantalum flake powder has high capacity and low leakage current, good puncture-resistance, and particularly outstanding high-frequency attributes. Doping with nitrogen during oxygen reduction is performed before three thermal treatments are carried out; the solution of performing three thermal treatments and a subsequent process improves the uniformity of distribution of elemental nitrogen and makes up for the deficiency of an oxide film, thereby increasing the pressure resistance of the product, and especially its high-frequency attributes.

(57) **摘要**: 一种片状钽粉及其制备方法, 该片状钽粉含有氮300～1800ppm、磷10-100ppm和硼1-40ppm。该片状钽粉容量高, 漏电流低, 耐击穿性能好, 尤其高频特性突出。通过在进行三次热处理前的降氧过程中进行掺氮, 而后进行三次热处理及后序工艺的方案, 改善了氮元素分布的均匀性, 弥补了氧化膜的缺陷, 从而提高了产品的耐压性, 尤其高频特性。

WO 2018/010108 A1

一种片状钽粉及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种金属粉末及其制备方法，更具体地涉及一种钽粉及其制备方法，特别是一种电容器级中高压钽粉及其制备方法。

背景技术

金属钽是一种阀金属，它可以在表面生成一层致密的氧化膜而具有单向导电的性质。由金属钽制成的阳极膜化学性能稳定(特别是在酸性电解质中稳定)、电阻率高($7.5\times10^{10}\Omega\cdot cm$)、介电常数大(27.6)、和漏电流小。另外，它还具有工作温度范围宽(-80～200℃)、可靠性高、抗震和使用寿命长等优点，是制作体积小、可靠性高的钽电容器的理想材料。由于钽电容器有着诸多的优点，因此在航空、航天、通讯、计算机和手机等电子设备中得到广泛使用。

在材料分类上，专门用来制作电容器的钽粉称之为电容器级钽粉。钽粉根据其使用电压不同又可以分为高压钽粉（工作电压大于40V）、中压钽粉（工作电压20-40V之间，包含端点）和低压钽粉（工作电压小于20V）。近年来，随着电子技术的迅速发展，对中压及高压钽粉的高频特性提出更高要求。

现有技术认为，对于由钽粉制成的烧结块，需要严格限制钽中的氧含量，过高的氧含量会使钽烧结块表面出现氧化物沉积相，这些沉积相沉积在阳极化时形成的无定形五氧化二钽膜上，从而导致无定形五氧化二钽膜的局部晶化甚至破裂，由此导致无定形五氧化二钽膜的可靠性下降，漏电流大，使电容器的性能降低。而在钽粉中掺氮，可以有效的降低钽粉的氧含量，同时可以降低烧结收缩率，增加孔隙率，有利于阴极材料的浸入，提高电容器的容量。因而，在钽粉中掺氮和在烧结阳极中掺氮一直是钽粉生产领域用来提高钽粉和钽电容器的性能的一项重要技术。

美国专利US5448447（同族中国专利CN1143333C）揭示了一种通过在30000μFV/g以下的低CV钽粉末中掺入500-7000ppm的氮，在100V以上

高压化成时漏电流降低至少28%。该钽粉的掺氮方法是在制造工序的最后工序脱氧过程中进行掺氮，之后再无进行高温热处理。

日本专利（JP特开2002-30301）揭示了一种含氮500-30000ppm，各粒子间的氮含量的偏差在100%以下的钽粉，该钽粉相对没有掺氮的钽粉具有更好的击穿电压。该钽粉的掺氮方法是在制造工序的最后工序脱氧过程中在如回转窑之类的反应容器里，在转动状态下，加热到850℃进行掺氮，之后也无900℃以上的热处理。该专利研究的是适用于30000μFV/g以上高容量钽粉的掺氮方法及含氮钽粉。

中国专利 CN1363102A 和 CN100528418C 分别揭示了钽和铌金属粉末的掺氮方法，掺氮含量在 100-6000ppm 之间，两个专利中描述的掺氮方法也是在最后工序进行掺氮，掺氮温度在 100℃-600℃，之后也无热处理。

中国专利 CN1433485A 和 CN1872461A 阐述了一种含氮钽粉的制造方法，是在还原剂还原金属化合物的过程中通入氮气，使金属内含氮。这种掺氮过程由于还原反应过程的存在，又在 800℃以上进行掺氮，因而钽与氮反应过快，造成反应容器中各部位氮的浓度不一致，因而难以确保粒子间掺氮均匀。

以上现有掺氮技术都揭示了一类相同的掺氮方法，即在最后工序进行掺氮，之后也无高温热处理。

本发明人通过研究发现，对于 30000μFV/g 以上高容量钽粉的掺氮使用现有方法，钽粉的漏电流和容量会有所改善，但是对于 30000μFV/g 以下，尤其是片状中高压钽粉在最后工序进行掺氮，而不进行高温热处理，那么氮元素的存在对于 30000μFV/g 以下的中高压钽粉，尤其片状钽粉漏电流的改善或者说对提高钽粉容量没有明显效果。

因而为了改善氮元素的存在形式，使得氮元素的分布更加均匀，以使掺入的氮元素能够更好的发挥起作用，本发明开发了一种新的掺氮方法，并开发出含氮 300-1800ppm 的片状钽粉，从而进一步改善了 30000μFV/g 以下的中高压片状钽粉的漏电流及耐压性，尤其是高频特性，以便中高压片状钽粉更好地用于高频特性要求比较高的领域。

发明内容

鉴于以上的技术问题，本发明的一个目的是提供一种片状钽粉，特别是中高压片状钽粉，其优选含氮、磷和/或硼，且优选适用于高频电容器；本发明的另一个目的是提供制造该中高压片状钽粉的方法。

虽然本发明的方法对于 30000μFV/g 以下中高压片状钽粉尤为适合，但也适用于大于 30000μFV/g 的中高压片状钽粉。

通过下面所述的技术方案，本发明实现了上述一个或多个目的：

一种优选地适用于高频电容器的片状钽粉，其特征在于，该粉末含有 300～1800ppm，优选 400-1600ppm，更优选 500-1500ppm，最优选 700-1300ppm 的氮；10-100ppm,优选 20-80ppm，更优选 30-70ppm 的磷；和/或 1-80ppm,优选 10-65ppm，更优选 20-50ppm 的硼。

一种优选地适用于高频电容器的片状钽粉，其特征在于，由该粉末制成的电解电容器阳极，在赋能电压为 100－250V，测试频率 5000-30000HZ 条件下，具有的容量约为 3000～30000μFV/g。

通过大量研究，发明人意外地发现，氮含量过低起不到抑制烧结，提高容量的作用；氮含量过高，钽粉的硬度增高，会造成压块性能变差，甚至对磨具造成很大的磨损，从而缩短磨具使用寿命，因而氮含量在 300～1800ppm 较为合适。

该片状钽粉氧含量优选是 800～3000ppm，松装密度没有特别限制，优选为 1.4～2.0g/cm^3,优选 1.55-1.9 g/cm^3。

一种制造片状钽粉的方法，包括如下步骤：

1） 对片状钽粉进行第一热处理；

2） 对经过第一热处理的钽粉进行第一脱氧；

3） 对经过第一脱氧的钽粉进行低温氮化；

4） 对经过低温氮化的钽粉进行第二热处理；和任选的

5） 对经过第二热处理的钽粉末进行第二脱氧，而后任选进行酸洗、水洗、烘干、过筛，得到根据本发明的片状钽粉末。

在一个优选的实施方案中,在步骤2)的脱氧处理的降温过程中（特别是在降低到500℃以下，例如500℃-240℃）就开始步骤3)的低温氮化。这样做的好处是无需为低温氮化处理而重新加热钽粉，更节能。

在另一个实施方案中，在步骤2)的脱氧处理的降温到室温后重新加热以开始步骤3)的低温氮化。

在步骤1）中所用的钽粉是已知的任何方法制得的片状钽粉，例如通过将钠还原钽粉通过振动球磨或搅拌球磨片式化并酸洗除杂后得到的片状钽粉。优选地，步骤1）中的热处理是在真空条件下完成的。优选地，热处理的温度是1200～1600℃，优选1250-1500℃，更优选1300-1450℃。在一个优选的实施方案中，通过如下方式得到作为原料的片状钽粉：对钠还原钽粉进行球磨、酸洗和除杂后得到片状钽粉，任选地对其掺入以磷元素计10-100ppm的磷酸二氢铵（也可以是六氟磷酸氨）和/或以硼元素计1-80ppm的硼酸，在真空条件下加热到1200～1600℃进行热处理。

对于步骤 2）或 5）所述脱氧保温温度和时间没有特别限定，例如可以在 800～1000℃（优选为 750～980℃、750～900℃或 850-950℃）下保温 3-6 小时（优选 3-5 小时或 4-6 小时）。

优选地，步骤2）中的脱氧是通过将步骤1）得到的钽粉按比例掺入镁粉（例如，占钽粉重量0.5-5wt%的镁粉），在氩气气氛中加热到700～1000℃的温度下进行的。更优选的温度是800-900℃。例如，可以通过如下方式完成脱氧：将步骤1）得到的产物按比例掺入占钽粉重量0.5-5wt%的镁粉，在氩气气氛中加热到700～1000℃温度进行，而后将温度降至240～500℃（例如300～450℃，或者400℃），并将惰性气氛置换成氮气氛，保温80～150分钟（例如120分钟），冷却钝化后出炉，并进行筛分、酸洗除杂和烘干。

优选地，步骤3）中的低温氮化是指在500℃以下的温度进行氮化。优选地，具体通过如下方式进行低温氮化：在步骤2）中的温度降至240～500℃（例如300～450℃，或者约400℃）后，将惰性气氛置换成氮气氛（优选保持炉内气氛为正压，例如0-0.1MPa，例如0-0.01MPa），保温80～

150分钟（例如90-140分钟，或约120分钟），冷却钝化后出炉。优选地，在钝化出炉之后，对钽粉进行筛分、酸洗除杂和烘干。

优选地，在步骤4）中的第二热处理包括在真空条件下加热到1200～1600℃，并保温30-180分钟，优选30-120分钟。

步骤5）中的脱氧可以采用现有技术中已知的任何脱氧方法。在一个实施方案中，步骤5）中的脱氧过程与步骤2）中的脱氧过程相同。在另一个实施方案中，步骤5）中的脱氧过程与步骤2）中的脱氧过程不同。

关于步骤3），发明人意外地发现，如果在500℃以上的高温下进行掺氮处理，那么氮的扩散速度增大，氧化膜急剧扩散，钽粉露出，与氮接触的最上层的钽与氮的发热反应急剧进行，甚至局部发生失控反应，而下层的粉末处于不能快速供给氮的状态。结果，表面的粉末氮含量非常大，而下层的粉末氮含量非常小，各粒子间的氮含量差别变得非常的大，并且有可能生成氮化物结晶（例如Ta2 Ney TaN）等。而如果只在500℃以下进行掺氮处理，后面不经过1000℃以上的高温热处理，经本发明人研究证明，氮含量只停留在钽粉表面，扩散不够深入，也不够更加均匀，因而对于30000μFV/g以下，尤其是片状中高压钽粉漏电流的改善或者说对提高钽粉容量没有明显效果。而本发明方法结合现有中高压钽粉生产工艺的特点，在脱氧过程中进行低温掺氮，而后再进行高温热处理，从而避免了上述问题的出现。

应理解，对于磷元素和/或硼元素的掺入，可以选择掺入一种元素，也可选择两种元素同时掺入，可以任选在步骤 1）的热处理之前加入含磷和/或硼元素的化合物，也可以在步骤 2）的脱氧处理中与镁粉共同加入，亦可选择在步骤5之后加入。

具体实施方式

本说明书中所公开的用来描述钽金属粒子的费氏平均粒径（FSSS/μm）采用费氏亚筛分仪进行测定，氧、氮含量分析采用美国LECO 公司 ON-600 氧氮测试仪进行分析，磷含量采用尤尼克（上海）仪器公司 2800UV/VIS 分光光度计进行分析，铁及硼含量杂质元素采用

美国贝尔德公司 DV-5 直流电弧光电光谱仪进行分析，松装密度(SBD，g/cm^3)是按照中国国家标准 GB5060-85 规定的方法进行测试而得。

为了进一步了解本发明，下面结合实施例和附表对本发明实施方案进行描述，但应当理解，这些描述只是为进一步说明本发明的特征和优点，而不是对本发明权利要求范围的限制。

本文所采用的原料均是可以商购的，例如可以购自宁夏东方钽业有限公司。

实施例 1:

采用现有技术得到的片状钽粉作为原料 1，经检测，其参数如表 1 所示。取 5 Kg，加入以硼元素计 40ppm 的硼酸，混合均匀并经团化处理后，装入热处理炉，在 1450℃保温 60min 后经冷却钝化后出炉，过 60 目筛并磁选。而后，掺入以钽粉重量计 1.5%的镁粉,在惰性气体保护下，升温至 900℃保温 4h 后，降温冷却至 450℃后，经抽空置换，充入高纯氮气至正压（+0.01MPa），而后保温 60 分钟后，经冷却钝化后出炉，采用现有技术酸洗、除杂后，再装入热处理炉，在 1430℃保温 60min 后经冷却钝化后出炉，过 60 目筛并磁选。

接着再掺入以钽粉重量计 1.5%的镁粉,在惰性气体保护下，升温至 900℃保温 4h 后，经冷却钝化后出炉，采用现有技术酸洗、除杂，得到成品，其化学杂质和物理性能如表 2 所示。

将上述粉末样品压制成型，坯块的密度为 $5.0g/cm^3$，芯子粉重为 0.20g，在 1600℃烧结 15 分钟得到烧结块。将该烧结块在 0.01%的磷酸溶液中 150V 赋能，在 5000-30000Hz 的测试频率下测定容量和损耗，测定样品的电性能列于表 3 中。

比较例 1:

与实施例 1 所用原料相同，取 5 Kg 原料，加入以硼元素计 40ppm 的硼酸，混合均匀并经团化处理后，装入热处理炉，在 1450℃保温 60min 后经冷却钝化后出炉，过 60 目筛并磁选。而后，掺入以钽粉重量计 1.5%的镁粉,在惰性气体保护下，升温至 900℃保温 4h 后，进行降温，经冷却

钝化后出炉，采用现有技术酸洗、除杂后，再装入热处理炉，在 1430℃保温 60min 后经冷却钝化后出炉，过 60 目筛并磁选。

接着再掺入以钽粉重量计 1.3%的镁粉,在惰性气体保护下，升温至 900℃保温 4h 后，降温冷却至 450℃后，经抽空置换，充入高纯氮气至正压（+0.01MPa），而后保温 60 分钟后，经冷却钝化后出炉，采用现有技术酸洗、除杂，得到成品，其化学杂质和物理性能如表 2 所示。

将上述粉末采用与实施例 1 相同的条件进行电性能检测。测定样品的电性能列于表 3 中。

实施例 2:

采用与实施例 1 相同的原料，经检测，其参数如表 1 所示，经团化后装入热处理炉，在 1400℃保温 60min 后经冷却钝化后出炉，过 60 目筛并磁选，而后加入以磷元素计 70ppm 的六氟磷酸氨，并掺入以钽粉重量计 2.0%的镁粉混合均匀,在惰性气体保护下,升温至 880℃保温 4h 后，降温冷却至 350℃后，经抽空置换，充入高纯氮气至正压（+0.01MPa），而后保温 60 分钟后，经冷却钝化后出炉，采用现有技术酸洗、除杂后，再装入热处理炉，在 1400℃保温 60min 后经冷却钝化后出炉，过 60 目筛并磁选。

接着再掺入以钽粉重量计 1.8%的镁粉,在惰性气体保护下，升温至 880℃保温 4h 后，经冷却钝化后出炉，采用现有技术酸洗、除杂，得到成品，其化学杂质和物理性能如表 2 所示。

将上述粉末样品压制成型,坯块的密度为 5.0g/cm^3,芯子粉重为 0.20g,在 10^{-3}Pa 的真空炉内在 1700℃烧结 15 分钟得到烧结块。将该烧结块在 0.01%的磷酸溶液中 140V 赋能，在 5000-30000Hz 的测试频率下测定容量和损耗，测定样品的电性能列于表 3 中。

比较例 2:

与实施例 2 所用原料相同，经团化后装入热处理炉，在 1400℃保温 60min 后经冷却钝化后出炉，过 60 目筛并磁选，并掺入以钽粉重量计 2.0%

的镁粉混合均匀,在惰性气体保护下,升温至880℃保温4h后,进行降温,经冷却钝化后出炉，采用现有技术酸洗、除杂后，再装入热处理炉，在1400℃保温60min后经冷却钝化后出炉，过60目筛并磁选。

接着再掺入以钽粉重量计 1.8%的镁粉，并加入以磷元素计 70ppm的六氟磷酸氨，在惰性气体保护下，升温至880℃保温4h后，降温冷却至 350℃后，经抽空置换，充入高纯氮气至正压，如+0.01MPa，而后保温60分钟后，经冷却钝化后出炉，采用现有技术酸洗、除杂，得到成品，其化学杂质和物理性能如表2所示。

将上述粉末采用与实施例 2 相同的条件进行电性能检测。测定样品的电性能列于表3中。

实施例 3:

采用现有技术得到的片状钽粉作为原料2，其性能如表1所示。取5Kg，加入以磷元素计80ppm的磷酸二氢铵，混合均匀并经团化处理后，装入热处理炉，在1380℃保温60min后经冷却钝化后出炉，过60目筛并磁选，而后掺入以钽粉重量计2.5%的镁粉,在惰性气体保护下，升温至860℃保温 4h 后，降温冷却至 320℃后，经抽空置换，充入高纯氮气至正压（+0.01MPa），而后保温60分钟后，经冷却钝化后出炉，采用现有技术酸洗、除杂后，再装入热处理炉，在1450℃保温60min后经冷却钝化后出炉，过60目筛并磁选。

接着再掺入以钽粉重量计 2.0%的镁粉,在惰性气体保护下，升温至860℃保温 4h 后，经冷却钝化后出炉，采用现有技术酸洗、除杂，得到成品，其化学杂质和物理性能如表2所示。

将上述粉末样品压制成型,坯块的密度为5.0g/cm^3,芯子粉重为0.15g,在 1500℃烧结 20 分钟得到烧结块。将该烧结块在 0.01%的磷酸溶液中140V 赋能，在 5000-30000Hz 的测试频率下测定容量和损耗，测定样品的电性能列于表3中。

比较例 3:

与实施例 3 所用原料相同，取 5 Kg，加入以磷元素计 80ppm 的磷酸二氢铵，混合均匀并经团化处理后，装入热处理炉，在 1380℃保温 60min 后经冷却钝化后出炉，过 60 目筛并磁选，而后掺入以钽粉重量计 2.5%的镁粉,在惰性气体保护下，升温至 860℃保温 4h 后，进行降温，经冷却钝化后出炉，采用现有技术酸洗、除杂后，再装入热处理炉，在 1450℃保温 60min 后经冷却钝化后出炉，过 60 目筛并磁选。

接着再掺入以钽粉重量计 2.0%的镁粉,在惰性气体保护下，升温至 860℃保温 4h 后，降温冷却至 320℃后，经抽空置换，充入高纯氮气至正压，如+0.01MPa，而后保温 60 分钟后，经冷却钝化后出炉，采用现有技术酸洗、除杂，得到成品，其化学杂质和物理性能如表 2 所示。

将上述粉末采用与实施例 3 相同的条件进行电性能检测。测定样品的电性能列于表 3 中。

实施例 4:

采用现有技术得到的片状钽粉作为原料 3，其性能如表 1 所示。取 5 Kg，加入以硼元素计 40ppm 的硼酸，混合均匀并经团化处理后，装入热处理炉，在 1520℃保温 60min 后经冷却钝化后出炉，过 60 目筛并磁选，而后掺入以钽粉重量计 1.5%的镁粉,在惰性气体保护下，升温至 920℃保温 4h 后，降温冷却至 420℃后，经抽空置换，充入高纯氮气至正压（+0.01MPa），而后保温 60 分钟后，经冷却钝化后出炉，采用现有技术酸洗、除杂后，再装入热处理炉，在 1520℃保温 60min 后经冷却钝化后出炉，过 60 目筛并磁选,得到成品，其化学杂质和物理性能如表 2 所示。

将上述粉末样品压制成型，坯块的密度为 6.0g/cm^3，芯子粉重为 3g，在 1700℃烧结 30 分钟得到的烧结块在 0.01%的磷酸溶液中 150V 赋能，在 5000-30000Hz 的测试频率下测定容量和损耗，测定样品的电性能列于表 3 中。

比较例 4:

与实施例 4 所用原料相同。取 5 Kg 原料，加入以硼元素计 40ppm

的硼酸，混合均匀并经团化处理后，装入热处理炉，在 1520℃保温 60min 后经冷却钝化后出炉，过 60 目筛并磁选，而后掺入以钽粉重量计 1.5%的镁粉,在惰性气体保护下，升温至 920℃保温 4h 后，进行降温。

然而,在惰性气体保护下，升温至 450℃后，经抽空置换，充入高纯氮气至正压（+0.01MPa），而后保温 60 分钟后，经冷却钝化后出炉，得到成品，其化学杂质和物理性能如表 2 所示。

将上述粉末采用与实施例 4 相同的条件进行电性能检测。测定样品的电性能列于表 3 中。

表 1：本发明所用原料的主要杂质含量和物理性能

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

表 2：本发明实施例和比较例样品主要杂质含量和物理性能

	O ppm	N ppm	Fe ppm	B ppm	P ppm	Fsss（μm）	SBD (g/cc)
实施例 1	2020	1400	26	35	20	2.65	1.72
比较例 1	1940	1580	25	32	22	2.70	1.69
实施例 2	1820	780	23	--	58	2.36	1.68
比较例 2	1990	1040	25	--	62	2.47	1.76
实施例 3	2490	770	23	--	72	2.85	1.78
比较例 3	2480	870	24	--	71	2.38	1.68

实施例 4	1530	570	29	28	10	4.59	1.87
比较例 4	1770	520	27	24	10	4.53	1.90

表 3：本发明实施例和比较例样品在高频测试下的主要电性能指标

电性检测条件		漏电流 K 值 μA/μFV	容量（CV）μFV/g	损耗（tgδ）%	击穿电压（VB）V	体积收缩（SHV）%
5000Hz	实施例 1	2.2×10^{-4}	16407	98.8	175	7.1
	比较例 1	3.8×10^{-4}	13947	97.3	170	11.9
20000Hz	实施例 1	3.3×10^{-4}	11110	200.4	175	7.1
	比较例 1	5.9×10^{-4}	9060	191.2	170	11.9
8000Hz	实施例 2	1.5×10^{-4}	12236	90.5	210	14.8
	比较例 2	2×10^{-4}	10127	88	210	17.6
25000Hz	实施例 2	2.3×10^{-4}	7784	174.4	210	14.8
	比较例 2	3.2×10^{-4}	6337	157.2	214	17.6
5000Hz	实施例 3	4.0×10^{-4}	21483	85.2	205	16.9
	比较例 3	4.5×10^{-4}	17757	90.3	205	20.7
15000Hz	实施例 3	5.8×10^{-4}	14054	196.0	205	16.9
	比较例 3	6.0×10^{-4}	12972	200.9	205	20.7
5000Hz	实施例 4	1.5×10^{-4}	8158	71.0	269	14.1
	比较例 4	1.8×10^{-4}	6154	72.4	266	17.7
30000Hz	实施例 4	1.9×10^{-4}	*4967*	418	269	14.1

	比较例 4	2.0×10^{-4}	4419	430	266	17.7

从表格中的这些数值可知，实施例样品的漏电流比比较例得到了显著降低，例如降低了至少 10%，容量却显著提高，例如提高了 5%以上。这对于高频特性的钽粉具有很大的优势，也是出乎意料的。

由表 2 和 3 数据可知：实施例得到的钽粉，烧结前后的密度比小，抑制了由烧结引起的过剩收缩，从而在高频测试条件下容量高，漏电流相对小。而比较例得到的钽粉，由于掺氮后没有进行高温处理，因而烧结引起的收缩大，从而在高频测试条件下容量较低，漏电流相对较大。

权 利 要 求

1. 一种制造片状钽粉的方法，包括:
   1) 对片状钽粉进行第一热处理;
   2) 对经过第一热处理的钽粉进行第一脱氧;
   3) 对经过第一脱氧的钽粉进行低温氮化;
   4) 对经过低温氮化的钽粉进行第二热处理; 和任选的
   5) 对经过第二热处理的钽粉末进行第二脱氧，而后任选进行酸洗、水洗、烘干、过筛，得到成品片状钽粉末。
2. 根据权利要求 1 所述的制造方法，其中在步骤 1）的片状钽粉是通过对钠还原氟钽酸钾得到的钽粉进行球磨例如振动球磨或搅拌球磨并酸洗和除杂得到的。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的制造方法，其中步骤 2）所述的第一脱氧包括在 800～1000℃（优选为 750～980℃、750～900℃或 850-950℃）下保温 3-6 小时（优选 3-5 小时或 4-6 小时）。
4. 根据权利要求1或2或3所述的制造方法，其中在步骤2)的第一脱氧处理的降温过程中，特别是降低到500℃或更低（例如500-240℃之间的温度）时开始步骤3)的低温氮化，或者在步骤2)的脱氧处理降温至室温后重新加热开始步骤3)的低温氮化。
5. 一种片状钽粉，其优选地适用于高频电容器，该片状钽粉含有 300～1800ppm 氮，优选 400-1600ppm，更优选 500-1500 ppm，最优选 700-1300ppm 的氮、和任选的磷和/或硼。
6. 根据权利要求 5 所述的片状钽粉，其特征在于，由该粉末制成的电解电容器阳极，在赋能电压为 100－250V，测试频率 5000-30000HZ 条件下，具有容量约为 3000～30000μFV/g。
7. 根据权利要求 5 或 6 所述的片状钽粉，其特征在于，该钽粉含有 1-80ppm，优选 10-65ppm，更优选 20-50ppm 的硼。
8. 根据权利要求 5-7 中任一项所述的片状钽粉，其中该钽粉具有 800～3000ppm 的氧含量。
9. 根据权利要求 5-8 中任一项所述的片状钽粉，其中该钽粉具有 10～

100ppm 的磷含量。

10. 根据权利要求 5-9 中任一项所述的片状钽粉，其中其松装密度为 1.4 ~ 2.0g/cm^3，优选为 1.4 ~ 2.0g/cm^3,优选 1.55-1.9 g/cm^3。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2016/089874

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22B 34/24 (2006.01) i; B22F 9/20 (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)

C22B, B22F

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 practicable, search terms used)

CNABS, CNTXT, WPI, EPODOC, CNKI: heat treatment, burn, ball milling, flake, plate, sheet, tantalum powder, deoxidat+, reduc+, heat, calcine, nitrid+, nitrogen, acidwashing, dry, milling

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 1236177 A (CABOT CORPORATION), 24 November 1999 (24.11.1999), description, page 1, the last paragraph to page 9, paragraph 2, and embodiments 11-14	1-10
X	CN 1433485 A (CABOT SUPERMETALS K.K.), 30 July 2003 (30.07.2003), description, page 3, paragraph 7 to page 4, paragraph 3	5-10
A	CN 1433485 A (CABOT SUPERMETALS K.K.), 30 July 2003 (30.07.2003), description, page 3, paragraph 7 to page 4, paragraph 3	1-4
X	CN 101234425 A (NINGXIA ORIENT TANTALUM INDUSTRY CO., LTD.), 06 August 2008 (06.08.2008), description, page 6, paragraph 4 to page 9, paragraph 5	5-10
A	CN 101234425 A (NINGXIA ORIENT TANTALUM INDUSTRY CO., LTD.), 06 August 2008 (06.08.2008), description, page 6, paragraph 4 to page 9, paragraph 5	1-4
X	JP 2002030301 A (SHOWA KYABOTTO SUPER METAL KK.), 31 January 2002 (31.01.2002), description, paragraphs [0011]-[0032]	5-10

☒ 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	Date of mailing of the international search report
29 March 2017 (29.03.2017)	**07 April 2017 (07.04.2017)**
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer **XU, Hui** Telephone No.: (86-10) **62414170**

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2016/089874

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 2002030301 A (SHOWA KYABOTTO SUPER METAL KK.), 31 January 2002 (31.01.2002), description, paragraphs [0011]-[0032]	1-4
A	CN 1872461 A (CABOT SUPERMETALS K.K.), 06 December 2006 (06.12.2006), description, particular embodiments	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2016/089874

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 1236177 A	24 November 1999	AU 6706194 A	21 November 1994
		SG 52629 A1	28 September 1998
		RU 2154871 C2	20 August 2000
		CN 1108036 A	06 September 1995
		CZ 292006 B6	16 July 2003
		CN 1143333 C	24 March 2004
		AT 146299 T	15 December 1996
		DE 69401112 T2	03 April 1997
		CZ 293364 B6	14 April 2004
		JP H07508618 A	21 September 1995
		EP 0647349 A1	12 April 1995
		JP 3174341 B2	11 June 2001
		CN 1046878 C	01 December 1999
		CZ 9403159 A3	13 December 1995
		TW 439076 B	07 June 2001
		RU 94046324 A	27 October 1996
		HK 59697 A	16 May 1997
		US 5448447 A	05 September 1995
		DE 69401112 D1	23 January 1997
		EP 0647349 B1	11 December 1996
		WO 9425971 A1	10 November 1994
CN 1433485 A	30 July 2003	JP 4049964 B2	20 February 2008
		KR 20020092362 A	11 December 2002
		DE 60004108 T2	03 June 2004
		PT 1255872 T	30 January 2004
		CZ 301396 B6	17 February 2010
		JP 2001223141 A	17 August 2001
		PL 357016 A1	12 July 2004
		AT 245712 T	15 August 2003
		WO 0159166 A1	16 August 2001
		CZ 20022680 A3	16 April 2003
		PT 1255872 E	30 January 2004
		IL 150851 A	22 September 2009
		EP 1255872 B1	23 July 2003
		CN 1180101 C	15 December 2004
		BR 0017498 B1	30 September 2014

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2016/089874

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
		AU 6877200 A	20 August 2001
		BR 0016331 A	24 December 2002
		DE 60004108 D1	28 August 2003
		BR 0016331 B1	18 November 2008
		EP 1255872 A1	13 November 2002
CN 101234425 A	06 August 2008	CN 100528418 C	19 August 2009
JP 2002030301 A	31 January 2002	WO 0204152 A1	17 January 2002
CN 1872461 A	06 December 2006	US 6876542 B2	05 April 2005
		CN 1541147 A	27 October 2004
		EP 1418012 A1	12 May 2004
		JP 2003055702 A	26 February 2003
		PT 1418012 E	04 June 2013
		EP 1418012 A4	28 March 2007
		CN 1872461 B	29 June 2011
		EP 2305401 A1	06 April 2011
		US 2004205947 A1	21 October 2004
		WO 03015961 A1	27 February 2003
		JP 4187953 B2	26 November 2008
		CN 1265919 C	26 July 2006
		EP 1418012 B1	22 May 2013

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2016/089874

A. 主题的分类

C22B 34/24(2006.01)i；B22F 9/20(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C22B，B22F

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用））

CNABS,CNTXT,WPI,EPODOC,CNKI:片,钽粉,脱氧,还原,热处理,烧,氮化,氮气,酸洗,烘干,干燥,球磨,flake,plate,sheet,tantalum powder,deoxidat+,reduc+,heat,calcine, nitrid+,nitrogen,acidwashing,dry,milling

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 1236177 A（卡伯特公司）1999年 11月 24日 (1999 - 11 - 24) 说明书第1页最后1段至第9页第2段，实施例11-14	1-10
X	CN 1433485 A（卡伯特超金属株式会社）2003年 7月 30日 (2003 - 07 - 30) 说明书第3页第7段至第4页第3段	5-10
A	CN 1433485 A（卡伯特超金属株式会社）2003年 7月 30日 (2003 - 07 - 30) 说明书第3页第7段至第4页第3段	1-4
X	CN 101234425 A（宁夏东方钽业股份有限公司）2008年 8月 6日 (2008 - 08 - 06) 说明书第6页第4段至第9页第5段	5-10
A	CN 101234425 A（宁夏东方钽业股份有限公司）2008年 8月 6日 (2008 - 08 - 06) 说明书第6页第4段至第9页第5段	1-4
X	JP 2002030301 A (SHOWA KYABOTTO SUPER METAL KK.) 2002年 1月 31日 (2002 - 01 - 31) 说明书第0011-0032段	5-10

☑ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2017年 3月 29日	2017年 4月 7日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451	受权官员 许辉 电话号码 (86-10)62414170

表 PCT/ISA/210（第2页）(2009年7月)

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	JP 2002030301 A (SHOWA KYABOTTO SUPER METAL KK.) 2002年 1月 31日 (2002-01-31) 说明书第0011-0032段	1-4
A	CN 1872461 A (卡伯特超金属株式会社) 2006年 12月 6日 (2006-12-06) 说明书具体实施方式	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2016/089874

检索报告引用的专利文件			公布日（年/月/日）	同族专利			公布日（年/月/日）
CN	1236177	A	1999年 11月 24日	AU	6706194	A	1994年 11月 21日
				SG	52629	A1	1998年 9月 28日
				RU	2154871	C2	2000年 8月 20日
				CN	1108036	A	1995年 9月 6日
				CZ	292006	B6	2003年 7月 16日
				CN	1143333	C	2004年 3月 24日
				AT	146299	T	1996年 12月 15日
				DE	69401112	T2	1997年 4月 3日
				CZ	293364	B6	2004年 4月 14日
				JP	H07508618	A	1995年 9月 21日
				EP	0647349	A1	1995年 4月 12日
				JP	3174341	B2	2001年 6月 11日
				CN	1046878	C	1999年 12月 1日
				CZ	9403159	A3	1995年 12月 13日
				TW	439076	B	2001年 6月 7日
				RU	94046324	A	1996年 10月 27日
				HK	59697	A	1997年 5月 16日
				US	5448447	A	1995年 9月 5日
				DE	69401112	D1	1997年 1月 23日
				EP	0647349	B1	1996年 12月 11日
				WO	9425971	A1	1994年 11月 10日
CN	1433485	A	2003年 7月 30日	JP	4049964	B2	2008年 2月 20日
				KR	20020092362	A	2002年 12月 11日
				DE	60004108	T2	2004年 6月 3日
				PT	1255872	T	2004年 1月 30日
				CZ	301396	B6	2010年 2月 17日
				JP	2001223141	A	2001年 8月 17日
				PL	357016	A1	2004年 7月 12日
				AT	245712	T	2003年 8月 15日
				WO	0159166	A1	2001年 8月 16日
				CZ	20022680	A3	2003年 4月 16日
				PT	1255872	E	2004年 1月 30日
				IL	150851	A	2009年 9月 22日
				EP	1255872	B1	2003年 7月 23日
				CN	1180101	C	2004年 12月 15日
				BR	0017498	B1	2014年 9月 30日
				AU	6877200	A	2001年 8月 20日
				BR	0016331	A	2002年 12月 24日
				DE	60004108	D1	2003年 8月 28日
				BR	0016331	B1	2008年 11月 18日
				EP	1255872	A1	2002年 11月 13日
CN	101234425	A	2008年 8月 6日	CN	100528418	C	2009年 8月 19日
JP	2002030301	A	2002年 1月 31日	WO	0204152	A1	2002年 1月 17日
CN	1872461	A	2006年 12月 6日	US	6876542	B2	2005年 4月 5日
				CN	1541147	A	2004年 10月 27日
				EP	1418012	A1	2004年 5月 12日
				JP	2003055702	A	2003年 2月 26日
				PT	1418012	E	2013年 6月 4日
				EP	1418012	A4	2007年 3月 28日
				CN	1872461	B	2011年 6月 29日

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2016/089874

检索报告引用的专利文件	公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
		EP	2305401	A1	2011年 4月 6日
		US	2004205947	A1	2004年 10月 21日
		WO	03015961	A1	2003年 2月 27日
		JP	4187953	B2	2008年 11月 26日
		CN	1265919	C	2006年 7月 26日
		EP	1418012	B1	2013年 5月 22日