

(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
2015 年 3 月 5 日(05.03.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/029631 A1

- (51) 国際特許分類:
H01G 9/052 (2006.01) *C22C 27/04* (2006.01)
B22F 1/00 (2006.01) *H01G 9/00* (2006.01)
B22F 5/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/068908
- (22) 国際出願日: 2014 年 7 月 16 日(16.07.2014)
- (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 2013-179972 2013 年 8 月 30 日(30.08.2013) 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). 光本 竜一(MITSUMOTO Ryuichi); 〒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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, 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 (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, KM, 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: TUNGSTEN POWDER AND POSITIVE ELECTRODE BODY OF CAPACITOR

(54) 発明の名称: タングステン粉及びコンデンサの陽極体

(57) Abstract: The present invention provides an electrolytic capacitor which uses, as a positive electrode body thereof, a sintered body that is obtained by sintering a tungsten powder which contains elemental zirconium and/or elemental hafnium so that the content of one of these elements, which is contained in a larger amount, is 0.04-1% by mass and the element is localized in the surface layers of tungsten particles. An electrolytic capacitor according to the present invention has a large capacity and good LC characteristics, while being suppressed in capacity variation.

(57) 要約: 本発明は、ジルコニウム元素及び／またはハフニウム元素を含有し、両元素のうちのいずれか含有量の多い方の元素が 0.04～1 質量%含まれ、該元素がタングステン粒子表層に局在しているタングステン粉を焼結して焼結体とし、該焼結体をコンデンサの陽極体として用いた電解コンデンサを提供する。本発明による電解コンデンサは、容量が大きく、容量ばらつきが小さく、かつ LC 特性が良好である。



WO 2015/029631 A1

明 細 書

発明の名称： タングステン粉及びコンデンサの陽極体

技術分野

[0001] 本発明は、タングステン粉、コンデンサ陽極体、その製造方法、及び前記陽極体を有する電解コンデンサに関する。

背景技術

[0002] 特許文献 1（WO 2 0 1 2 / 0 8 6 2 7 2 公報）には、良好な漏れ電流（L C）特性を与える、粒子表面にケイ化タングステンを有しケイ素含有量が 0 . 0 5 ～ 7 質量％であるタングステン粉、コンデンサの陽極体、電解コンデンサ、タングステン粉の製造方法及びコンデンサの陽極体の製造方法が開示されている。また、良好な L C 特性を得られなかった例としてタングステン－ジルコニウム合金粉が開示されている。

[0003] 特許文献 2（特開 2 0 0 7 － 2 9 4 8 7 5 号公報；US 7 3 6 2 5 4 1）には、陽極と、陰極と、該陽極が陽極酸化されて形成される誘電体層とを備えた固体電解コンデンサにおいて、漏れ電流の小さいコンデンサを得るために、前記陽極は、ニオブ、アルミニウム、タンタルのいずれか又はニオブ、アルミニウム、タンタルのいずれかを主成分とする合金からなる第一金属層と、該第一金属層の表面の一部がチタン、ジルコニウム、ハフニウムのいずれかを含む第二金属層で被覆されていることを特徴とする固体電解コンデンサが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献 1：WO 2 0 1 2 / 0 8 6 2 7 2 公報

特許文献 2：特開 2 0 0 7 － 2 9 4 8 7 5 号公報（US 7 3 6 2 5 4 1）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献 1 に記載のタングステン粉を使用した電解コンデンサでは、L C

特性は良好ではあるものの、コンデンサの容量値のばらつきが大きいという問題があった。

従って、発明の目的は、弁作用金属として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における容量のばらつきを低減し得るタングステン粉、それを用いたコンデンサの陽極体、及びその陽極体を電極として用いた電解コンデンサを提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0006] すなわち、本発明は下記のタングステン粉、コンデンサの陽極体、電解コンデンサ、タングステン粉の製造方法及びコンデンサの陽極体の製造方法を含む。
- [0007] (1) ジルコニウム元素及び／またはハフニウム元素を含有し、両元素のうちのいずれか含有量の多い方の元素が0.04～1質量%含まれ、該元素はタングステン粒子表層に局在しているタングステン粉。
- (2) ジルコニウム元素及び／またはハフニウム元素は、粒子表面から50nm以内に局在する前項1に記載のタングステン粉。
- (3) ジルコニウム元素及びハフニウム元素の合計が1質量%以下である前項1または2に記載のタングステン粉。
- (4) さらにケイ素元素を7質量%以下含む前項1～3のいずれかに記載のタングステン粉。
- (5) タングステン粒子表層にジルコニウムとタングステンとの化合物またはハフニウムとタングステンとの化合物を有する前項1～4のいずれかに記載のタングステン粉。
- (6) タングステン粉が造粒粉である前項1～5のいずれかに記載のタングステン粉。
- (7) 前項1～6のいずれかに記載のタングステン粉を焼結してなるコンデンサ陽極体。
- (8) 前項7に記載のコンデンサ陽極体を一方の電極とし、対電極との間に介在する誘電体とから構成された電解コンデンサ。

(9) 原料タングステン粉にジルコニウム化合物及び／またはハフニウム化合物を混合し、真空下で加熱して該タングステン粉の粒子表面と前記混合した化合物とを反応させる工程を有し、得られるタングステン粉中のジルコニウム元素またはハフニウム元素のうちのいずれか含有量の多い方の元素の含有量として0.04～1質量%となるように前記化合物の混合量が調整されるタングステン粉の製造方法。

(10) 原料タングステン粉にジルコニウム化合物及びハフニウムの化合物を混合し、真空下で加熱して該タングステン粉の粒子表面と前記化合物とを反応させる工程を有し、得られるタングステン粉中のジルコニウム元素及びハフニウム元素の含有量として合計が1質量%以下となるように前記化合物の混合量が調整される前項9に記載のタングステン粉の製造方法。

(11) さらに、タングステン粉を造粒する工程を含む前項9または10に記載のタングステン粉の製造方法。

(12) 前項1～6のいずれかに記載のタングステン粉を焼結することの特徴とするコンデンサの陽極体の製造方法。

発明の効果

[0008] 本発明のタングステン粉を用いてコンデンサを作製することにより、容量のばらつきが小さいコンデンサを得ることができる。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明のタングステン粉は、例えば、原料タングステン粉と、ジルコニウム化合物及び／またはハフニウム化合物とを混合し、真空下で加熱してタングステン粉の粒子表面と反応させて得ることができる。そのため、得られるタングステン粉中のジルコニウム元素、ハフニウム元素は、前記タングステン粉を構成する粒子表層に局在しやすい。

[0010] 本発明のタングステン粉はジルコニウム元素またはハフニウム元素のいずれかを所定量含有することによって効果が得られるが、タングステン粉中にジルコニウム元素とハフニウム元素の両方の元素を合計で所定量含有することによっても効果が得られる。本発明のタングステン粉中のジルコニウム元素

またはハフニウム元素のうち、いずれか含有量の多い方の元素を0.04～1質量%含むことが好ましい。また、タングステン粉中にジルコニウム元素とハフニウム元素の両方の元素の含有量を合計で規定する場合には、ジルコニウム元素及びハフニウム元素を合計1.2質量%以下含むことが好ましく、合計1質量%以下含むとLCが小さくなりより好ましい。

[0011] 原料タングステン粉の体積平均一次粒子径は0.1～1 μ mが好ましく、0.1～0.7 μ mがより好ましい。この範囲であると容量が大きいコンデンサを作製し易い。

原料タングステン粉としては市販されているものを使用することができる。

比較的粒径の小さい原料タングステン粉を得やすい方法としては、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が挙げられる。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の粉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。

さらに、タングステン含有鉱物粉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。

さらに、分級して所望の粒径とした原料タングステン粉を使用することができる。

[0012] 原料タングステン粉は、後述するように造粒されたものを使用してもよい（以後、タングステン粉が造粒されたものかどうかを区別する場合は、未造粒のタングステン粉を「未造粒粉」、造粒されたタングステン粉を「造粒粉」と言う。）

[0013] 原料タングステン粉に混合するジルコニウム化合物、ハフニウム化合物及びケイ素の素材としてはいずれも市販されているものを使用することができる。

[0014] ジルコニウム元素及びハフニウム元素は、市販の有機ジルコニウム化合物溶液及び有機ハフニウム化合物溶液をタングステン粉と混ぜ合わせ、真空下

で加熱することによりタングステン粉に含有させることができる。この方法は、後述する造粒と同時に行なってもよい。なお、高温下ではジルコニウムやハフニウムのアルコキシド化合物は分解して金属となる。

[0015] 有機ジルコニウム化合物溶液及び有機ハフニウム化合物としては、例えばテトラピロール化合物溶液、アセチルアセトン化合物溶液、アミド化合物溶液、ブトキシド化合物の1-ブタノール溶液などのアルコキシド溶液を用いることができる。ブトキシド化合物は加水分解反応するので、窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で混合することが好ましい。必要ならば、水及び酸素を除去した1-ブタノールを用いて適宜希釈してタングステン粉と混合することが好ましい。

[0016] 本発明のタングステン粉中にジルコニウム元素及びハフニウム元素を所望量残すためには、収率を考慮して所望量と当量以上のアルコキシド化合物を原料タングステン粉に混合しておく必要がある。具体的な混合量については予備実験により求めればよい。また、この方法の場合、ジルコニウム元素及びハフニウム元素はタングステン粒子表面から通常50nm以内の表層に局在して存在しやすい。このようにして作製すると、ジルコニウム元素及びハフニウム元素の大半はタングステン粒子表層に固溶して存在すると予想される。またジルコニウム元素の一部は W_5Zr_3 または W_2Zr の結晶として存在し、ハフニウム元素の一部は W_2Hf の結晶として存在する場合もある。

[0017] 原料タングステン粉に、ジルコニウム化合物、ハフニウム化合物及び後述するケイ素粉の少なくとも1種を混合する際、該タングステン粉は未造粒粉でも造粒粉でも良いが、均一に混合しやすい点から未造粒粉の方が好ましい。

[0018] 本発明の好ましい態様では、本発明のタングステン粉中にケイ素元素を含ませると、得られるコンデンサの漏れ電流をより小さく抑えることができる。本発明のタングステン粉中のケイ素元素含有量は、7質量%以下が好ましく、0.05～7質量%がより好ましく、0.2～4質量%が特に好ましい。

- [0019] 本発明のタングステン粉中にケイ素元素を含ませるためには、例えば、ケイ素粉を混合した原料タングステン粉を使用し、通常 10^{-1} Pa 以下の真空度で $1200 \sim 2000^{\circ}\text{C}$ 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。この方法は、後述する造粒と同時に行なってもよい。また、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 等のケイ素化タングステンが粒子表面から通常 50nm 以内の表層に局在して形成されやすい。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が低く抑えられるので好ましい。
- [0020] 原料タングステン粉に混合するケイ素粉としては、タングステン粉と均一に混合され易くするためにケイ素粉の細粉を使用することが好ましい。ケイ素粉の体積平均粒径として、好ましくは $0.5 \sim 10\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.5 \sim 2\mu\text{m}$ である。
- [0021] 造粒粉は、例えば、未造粒粉にエタノール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、真空下に加熱し、焼結して得ることもできる。造粒の際、ジルコニウム化合物及び／またはハフニウム化合物を混合した未造粒粉を用いて、造粒粉を得ると同時に本発明のタングステン粉を得てもよい。より具体的には以下のようにして作製できる。
- [0022] タングステン未造粒粉（ジルコニウム元素、ハフニウム元素及び／またはケイ素元素が混合されていてもよい）を、 10^4 Pa 以下の真空度で $160 \sim 500^{\circ}\text{C}$ の温度で20分～10時間放置した後、室温で大気下に戻し、混合し、 10^2 Pa 以下の真空度で $1200 \sim 2000^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $1200 \sim 1500^{\circ}\text{C}$ で、20分～10時間放置し、室温で大気下に戻した後に解砕し、必要であれば分級して粒度分布を整え、造粒粉を得る。造粒粉の体積平均粒径は、好ましくは $50 \sim 200\mu\text{m}$ 、より好ましくは $100 \sim 200\mu\text{m}$ の範囲である。こ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] 次に、得られた本発明のタングステン粉を成形する。例えば、該タングス

テン粉に成形用のバインダー樹脂（アクリル樹脂等）を混合し、成形機を用いて成形体を作製してもよい。成形する本発明のタングステン粉は、未造粒粉、造粒粉および未造粒粉と造粒粉との混合粉（一部造粒されている粉）のいずれであってもよい。好ましくは造粒粉である方がコンデンサの陽極としての良好な細孔を得やすい。

[0024] 得られる成形体には、コンデンサ素子の陽極リードとなる線材または箔片を植立させておいてもよい。陽極リードの材質としてタンタル、ニオブ、チタン、タングステン、モリブデン等の弁作用金属、または弁作用金属の合金が挙げられる。

次に、得られた成形体を真空焼結して焼結体を得ることができる。好ましい焼結条件としては、例えば、 10^2 Pa以下の真空度で、 $1300\sim 2000^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $1300\sim 1700^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $1400\sim 1600^\circ\text{C}$ で、 $10\sim 50$ 分、より好ましくは $15\sim 30$ 分である。

[0025] 得られた陽極リード付の焼結体を陽極体とし、該陽極体を電解化成することにより、陽極体表面（細孔内の表面及び外表面を含む）に誘電体層を形成することができる。さらに、誘電体層上に陰極を形成することにより、コンデンサ素子が得られる。このようなコンデンサ素子からは、陽極体を一方の電極とし、対電極との間に介在する誘電体とから構成されるコンデンサが得られる。また、このように作製されたコンデンサは、通常、電解コンデンサとなる。

[0026] 前記陰極は、電解液または半導体層で構成することができる。

陰極を半導体層で構成する場合、固体電解コンデンサ素子が得られる。例えば、半導体前駆体（例えば、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、誘電体層上で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し、コンデンサ素子を得ることができる。さらに、半導体層の上にカーボン層及び銀層を順次積層した電極層を設けたコンデンサ素子とすることが好ましい。このコンデンサ素子を封止し、製品となるコン

デンサを得る。

実施例

[0027] 以下に実施例を示し、本発明をより具体的に説明する。なお、これらは説明のための単なる例示であって、本発明はこれらによって何等制限されるものではない。

実施例及び比較例において使用したタングステン粉の体積平均粒子径、元素量及び結晶状態は、特に断りの無い限り以下の方法で測定した。

[0028] 体積平均粒子径は、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} ; μm)を体積平均粒径とした。なお、各実施例及び比較例で使用した原料タングステン粉は、ほとんど凝集せずに測定されるので、この方法で測定される体積平均粒子径は、ほぼ体積平均一次粒子径とみなせる。

タングステン粉中の元素量は、ICPS-8000E(島津製作所製)を用いICP発光分析で測定した。

タングステン粉中の結晶状態は、X線回析装置(X'pert PRO PANalytical製)を用いて分析した。

[0029] 実施例1～3及び比較例1～3：

二酸化タングステンを水素還元して得た体積平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ の原料タングステン粉に、市販のジルコニウムt-ブトキシド(80%1-ブタノール溶液)を、表1に示すZr量(質量%)となるように加えて混合し、窒素ガス雰囲気 1.0^3Pa 下、 300°C に30分放置した。室温大気圧下に戻した後に再度混合し、 1.0Pa 下、 1360°C で30分放置した。室温で大気下に戻した後にハンマーミルで解砕し、粒度 $26\sim 130\mu\text{m}$ を篩分して造粒粉(体積平均粒径 $105\mu\text{m}$)を作製した。次に造粒粉100質量部にアクリル樹脂2質量部を混合した後に株式会社精研製TAP2成形機を用い、直径 0.29mm のタンタル線を植立させて成形体を作製し、さらに 1.0Pa 下、 1420°C で30分焼結した。室温で大気下に戻し、大きさ $4.45\pm 0.$

1.0 × 1.5 ± 0.04 × 1.0 ± 0.05 mm で 1.5 × 1.0 mm 面にタンタル線が 6 mm 植立された焼結体を各例 500 個作製した。各例の造粒粉中のジルコニウム含量（質量％）を表 1 にまとめて示す。

[0030] 実施例 4 ～ 7 及び比較例 4 ～ 5 :

実施例 1 の原料タングステン粉を分級して体積平均粒子径 0.3 μm の本実施例及び比較例で使用する原料タングステン粉を得、ジルコニウム t-ブトキシド(80% 1-ブタノール溶液)の代わりに市販のハフニウム t-ブトキシド(80% 1-ブタノール溶液)を表 2 に示す Hf 量（質量％）となるように加えた以外は実施例 1 と同様にして焼結体を各例 500 個得た。焼結体寸法は、大きさ 4.45 ± 0.13 × 1.5 ± 0.06 × 1.0 ± 0.06 mm であった。各例の造粒粉中のハフニウム含量（質量％）を表 2 にまとめて示す。

[0031] 実施例 8 ～ 13 及び比較例 6 ～ 7 :

実施例 1 の原料タングステン粉を分級して体積平均粒子径 0.1 μm の本実施例及び比較例で使用する原料タングステン粉を得、ジルコニウム t-ブトキシド(80% 1-ブタノール溶液)に加えてハフニウム t-ブトキシド(80% 1-ブタノール溶液)を表 3 に示す Zr 及び Hf 量（質量％）となるように加えた以外は実施例 1 と同様にして焼結体を各例 500 個得た。焼結体寸法は、大きさ 4.44 ± 0.08 × 1.5 ± 0.08 × 1.0 ± 0.07 mm であった。各例の造粒粉中のジルコニウム含量とハフニウム含量（質量％）を表 3 にまとめて示す。

[0032] 実施例 14 ～ 16 及び比較例 8 ～ 9 :

実施例 1 でジルコニウム t-ブトキシド(80% 1-ブタノール溶液)を混合するときに同時に市販のケイ素粉（体積平均粒子径 1 μm）を表 4 に示す Zr 及び Si 量（質量％）となるように加えた以外は実施例 1 と同様にして焼結体を各例 500 個得た。各例の造粒粉中のジルコニウム含量とケイ素含量（質量％）を表 4 にまとめて示す。

[0033] 実施例 17 ～ 19 及び比較例 10 ～ 11 :

実施例4でハフニウムt-ブトキシド(80%1-ブタノール溶液)を混合するときに同時に市販のケイ素粉(体積平均粒子径 $1\mu\text{m}$)を表5に示すHf及びSi量(質量%)となるように加えた以外は実施例4と同様にして焼結体を各例500個得た。各例の造粒粉中のハフニウム含量とケイ素含量を表5にまとめて示す。

[0034] 実施例20～26及び比較例12～13：

実施例8でジルコニウムt-ブトキシド(80%1-ブタノール溶液)とハフニウムt-ブトキシド(80%1-ブタノール溶液)を混合するときに同時に市販のケイ素粉(体積平均粒子径 $1\mu\text{m}$)を表6に示すZr、Hf及びSi量(質量%)となるように加えた以外実施例8と同様にして焼結体を各例500個得た。各例の造粒粉中のジルコニウム含量、ハフニウム含量及びケイ素含量(質量%)を表6にまとめて示す。

[0035] ここで、比較例1を除く各例における造粒粉をスパッタリングしてオージェ電子分光法により分析したところ、ジルコニウム元素またはハフニウム元素は造粒粉の粒子表面から30nmまでの範囲に存在することが分かった。

[0036] 実施例3及び7の造粒粉についてX線回析の分析を行ったところ、実施例3の造粒粉の粒子表面より反応物として W_5Zr_3 が、実施例7の造粒粉の粒子表面より反応物として W_2Hf がそれぞれ若干量検出された。本発明のタングステン粉の粒子表層には、少なくとも前記反応物の結晶など、ジルコニウムとタングステンとの化合物またはハフニウムとタングステンとの化合物が存在すると考えられる。

[0037] また、同様のオージェ電子分光法分析で実施例14～26及び比較例8～13の造粒粉を分析したところ、ケイ化タングstenは造粒粉の粒子表面から30nmまでの範囲に存在することが分かった。さらにX線回析'の分析から、造粒粉の粒子表面より反応物としてケイ化タングstenが検出された。検出されたケイ化タングstenのほとんどが W_5Si_3 であった。すなわち、ケイ素が造粒粉の粒子表層の少なくとも一部で、ケイ化タングstenとして存在することが確認された。

[0038] 実施例 1 ～ 26 及び比較例 1 ～ 13 の焼結体を電解コンデンサの陽極体として用い、容量及び LC 値を求めた。陽極体を 0.1 質量%の硝酸水溶液中で 10 V で 5 時間化成し、陽極体表面に誘電体層を形成した。誘電体層を形成した陽極体を、白金黒を陰極とした 30 % 硫酸水溶液中に漬け、電解コンデンサを形成し、容量及び LC 値を測定した。容量は、アジレント製 LCR メーターを用い、室温、120 Hz、バイアス 2.5 V 値での値で測定した。LC 値は、室温で 2.5 V を印加して 30 秒後に測定した。各実施例及び各比較例の結果を表 1 ～ 6 に併記する。なお、数値は、各例 32 個の平均値である。

[0039] 表 1 ～ 3 からジルコニウム (Zr) 元素及び／またはハフニウム (Hf) 元素を所定量含むタングステン粉の焼結体から作製した実施例 1 ～ 13 の電解コンデンサは、Zr 元素及び／または Hf 元素を所定量含まない比較例 1 ～ 7 の電解コンデンサに比べて容量のばらつきが小さいことが分かる。ジルコニウム元素及びハフニウム元素の合計が 1 質量%以下である実施例 1 ～ 12 はさらに LC も小さいことが分かる。また、表 4 ～ 6 の所定量のケイ素元素を含むタングステン粉の焼結体 (実施例 14 ～ 26) を化成して得た電解コンデンサは、容量のばらつきが小さいことが分かる。ジルコニウム元素及びハフニウム元素の合計が 1 質量%以下である実施例 14 ～ 24 はさらに LC も小さいことが分かる。

ジルコニウム元素及びハフニウム元素の作用機序は明らかではないが、ジルコニウムやハフニウムは、化成により金属から酸化物となる際の密度変化がタングステンより小さいために誘電体膜がより均一で緻密になることが考えられ、容量ばらつきが小さいことや、LC が小さくなりやすいことと何らかの関係があるものと考えられる。

[0040]

[表1]

表1

	Z r 添加量 (質量%)	造粒粉中のZ r 含量 (質量%)	容量 (μ F)	L C (μ A)
実施例 1	0.21	0.041	356 $\pm$ 22	6.3
実施例 2	0.34	0.067	340 $\pm$ 24	5.0
実施例 3	4.6	0.905	338 $\pm$ 16	4.9
比較例 1	0	0	358 $\pm$ 48	52
比較例 2	0.11	0.021	348 $\pm$ 36	49
比較例 3	2.7	1.53	312 $\pm$ 52	40

表中、「 $\pm$ 」を用いて表される範囲は、測定された試料がその範囲にすべて入っていたことを示す。これは表 2～6 でも同様である。

[0041] [表2]

表2

	H f 添加量 (質量%)	造粒粉中のH f 含量 (質量%)	容量 (μ F)	L C (μ A)
実施例 4	0.17	0.042	573 $\pm$ 43	8.1
実施例 5	0.24	0.059	584 $\pm$ 56	6.3
実施例 6	2.9	0.725	582 $\pm$ 58	7.2
実施例 7	3.6	0.881	567 $\pm$ 53	9.8
比較例 4	0.10	0.023	425 $\pm$ 71	49
比較例 5	6.7	1.69	553 $\pm$ 81	63

[0042]

[表3]

表3

	添加量 (質量%)		造粒粉中の含量 (質量%)		容量 (μF)	L C (μA)
	Z r	H f	Z r	H f		
実施例 8	0.22	0.04	0.041	0.010	1587 $\pm$ 145	7.3
実施例 9	0.10	0.17	0.020	0.041	1674 $\pm$ 126	9.4
実施例 10	1.2	1.6	0.22	0.39	1723 $\pm$ 110	6.1
実施例 11	2.0	2.4	0.37	0.58	1777 $\pm$ 125	7.7
実施例 12	0.40	3.3	0.072	0.81	1806 $\pm$ 161	15
実施例 13	3.2	2.2	0.63	0.54	1706 $\pm$ 118	60
比較例 6	0.11	0.03	0.021	0.007	1502 $\pm$ 279	36
比較例 7	0.06	6.2	0.012	1.5	1803 $\pm$ 260	83

[0043] [表4]

表4

	添加量 (質量%)		造粒粉中の含量 (質量%)		容量 (μF)	L C (μA)
	Z r	S i	Z r	S i		
実施例 14	0.21	0.055	0.041	0.051	356 $\pm$ 19	3.6
実施例 15	3.2	0.23	0.61	0.22	372 $\pm$ 23	1.4
実施例 16	5.0	3.6	0.98	3.6	391 $\pm$ 22	2.4
比較例 8	0.11	7.5	0.022	7.5	348 $\pm$ 66	261
比較例 9	0.05	0.030	0.011	0.03	337 $\pm$ 44	41

[0044]

[表5]

表5

	添加量 (質量%)		造粒粉中の含量 (質量%)		容量 (μF)	L C (μA)
	H f	S i	H f	S i		
実施例 17	0.17	0.15	0.042	0.15	569 $\pm$ 46	7.8
実施例 18	2.8	0.89	0.7	0.89	587 $\pm$ 52	6.0
実施例 19	4.0	0.62	0.98	0.062	582 $\pm$ 55	6.8
比較例 10	6.1	0.020	1.5	0.021	519 $\pm$ 80	58
比較例 11	0.13	7.5	0.032	7.5	487 $\pm$ 139	551

[0045] [表6]

表6

	添加量 (質量%)			造粒粉中の含量 (質量%)			容量 (μF)	L C (μA)
	Z r	H f	S i	Z r	H f	S i		
実施例 20	0.24	0.03	0.055	0.046	0.010	0.051	1983 $\pm$ 102	8.9
実施例 21	0.34	0.15	0.15	0.068	0.037	0.14	2044 $\pm$ 111	6.3
実施例 22	1.2	1.6	0.90	0.22	0.39	0.88	2250 $\pm$ 100	2.1
実施例 23	2.0	2.4	0.22	0.37	0.58	0.22	2310 $\pm$ 113	3.2
実施例 24	0.40	3.3	4.1	0.072	0.81	4.1	2400 $\pm$ 133	4.7
実施例 25	3.2	2.2	4.1	0.63	0.54	4.1	2080 $\pm$ 116	57
実施例 26	3.2	2.2	0.040	0.63	0.54	0.038	2180 $\pm$ 121	60
比較例 12	0.10	0.02	0.040	0.018	0.005	0.039	1955 $\pm$ 222	39
比較例 13	0	0	0.40	0	0	0.40	2003 $\pm$ 284	4.7

産業上の利用可能性

[0046] ジルコニウム元素またはハフニウム元素のいずれか含有量の多い方の元素が0.04～1質量%含まれ、該元素がタングステン粒子表層に局在しているタングステン粉またはその造粒粉を焼結した焼結体をコンデンサの陽極体として使用することにより容量のばらつきが低減され、安定して容量が大きな電解コンデンサを製造することができる。

請求の範囲

- [請求項1] ジルコニウム元素及び／またはハフニウム元素を含有し、両元素のうちのいずれか含有量の多い方の元素が0.04～1質量%含まれ、該元素はタングステン粒子表層に局在しているタングステン粉。
- [請求項2] ジルコニウム元素及び／またはハフニウム元素は、粒子表面から50nm以内に局在する請求項1に記載のタングステン粉。
- [請求項3] ジルコニウム元素及びハフニウム元素の合計が1質量%以下である請求項1または2に記載のタングステン粉。
- [請求項4] さらにケイ素元素を7質量%以下含む請求項1～3のいずれかに記載のタングステン粉。
- [請求項5] タングステン粒子表層にジルコニウムとタングステンとの化合物またはハフニウムとタングステンとの化合物を有する請求項1～4のいずれかに記載のタングステン粉。
- [請求項6] タングステン粉が造粒粉である請求項1～5のいずれかに記載のタングステン粉。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれかに記載のタングステン粉を焼結してなるコンデンサ陽極体。
- [請求項8] 請求項7に記載のコンデンサ陽極体を一方の電極とし、対電極との間に介在する誘電体とから構成された電解コンデンサ。
- [請求項9] 原料タングステン粉にジルコニウム化合物及び／またはハフニウム化合物を混合し、真空下で加熱して該タングステン粉の粒子表面と前記混合した化合物とを反応させる工程を有し、得られるタングステン粉中のジルコニウム元素またはハフニウム元素のうちのいずれか含有量の多い方の元素の含有量として0.04～1質量%となるように前記化合物の混合量が調整されるタングステン粉の製造方法。
- [請求項10] 原料タングステン粉にジルコニウム化合物及びハフニウムの化合物を混合し、真空下で加熱して該タングステン粉の粒子表面と前記化合物とを反応させる工程を有し、得られるタングステン粉中のジルコニ

ウム元素及びハフニウム元素の含有量として合計が1質量%以下となるように前記化合物の混合量が調整される請求項9に記載のタングステン粉の製造方法。

[請求項11] さらに、タングステン粉を造粒する工程を含む請求項9または10に記載のタングステン粉の製造方法。

[請求項12] 請求項1～6のいずれかに記載のタングステン粉を焼結することを特徴とするコンデンサの陽極体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/068908

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01G9/052(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)i, B22F5/00(2006.01)i, C22C27/04(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, B22F1/00, B22F5/00, C22C27/04, H01G9/00 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 1996-2014 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014 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 2008-235949 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 02 October 2008 (02.10.2008), paragraph [0039] & JP 2004-349658 A & JP 2008-22041 A & US 2004/0016978 A1 & TW 225656 B & CN 1474422 A & CN 101388290 A & HK 1061304 A	1-12
☒ 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 07 August, 2014 (07.08.14)		Date of mailing of the international search report 19 August, 2014 (19.08.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/068908

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 2003-247041 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 05 September 2003 (05.09.2003), paragraph [0091] & JP 2009-33182 A & US 2005/0041372 A1 & US 2010/0086434 A1 & EP 1454330 A & WO 2003/050829 A1 & DE 60222467 D & DE 60222467 T & CN 1602533 A & AT 373312 T & KR 10-2004-0062674 A & KR 10-2010-0043295 A & AU 2002361502 A	1-12
A	JP 2002-173371 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 21 June 2002 (21.06.2002), paragraph [0051] & US 2004/0022008 A1 & EP 1340235 A & WO 2002/045106 A2 & DE 60122205 D & DE 60122205 T & AU 1851002 A & AT 336073 T & CN 1478287 A & AU 2002218510 B	1-12
A	WO 2012/086272 A1 (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 28 June 2012 (28.06.2012), paragraph [0037] & US 2013/0277626 A1 & EP 2656947 A1 & WO 2012/086272 A & WO 2012/086272 A1 & KR 10-2013-0052645 A & CN 103269815 A	1-12

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, B22F1/00(2006.01)i, B22F5/00(2006.01)i, C22C27/04(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, B22F1/00, B22F5/00, C22C27/04, H01G9/00											
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1 9 2 2 - 1 9 9 6 年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1 9 7 1 - 2 0 1 4 年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1 9 9 6 - 2 0 1 4 年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1 9 9 4 - 2 0 1 4 年</td> </tr> </table>				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 4 年	日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年	日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年
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 4 年										
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年										
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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 2008-235949 A（三洋電機株式会社） 2008.10.02, 段落【0039】 & JP 2004-349658 A & JP 2008-22041 A & US 2004/0016978 A1 & TW 225656 B & CN 1474422 A & CN 101388290 A & HK 1061304 A		1-12								
☒ 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 0 7 . 0 8 . 2 0 1 4		国際調査報告の発送日 1 9 . 0 8 . 2 0 1 4									
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） 柴垣 俊男 電話番号 03-3581-1101 内線 3551	5 D 4 0 6 2								

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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 2003-247041 A (昭和電工株式会社) 2003.09.05, 段落【0091】 & JP 2009-33182 A & US 2005/0041372 A1 & US 2010/0086434 A1 & EP 1454330 A & WO 2003/050829 A1 & DE 60222467 D & DE 60222467 T & CN 1602533 A & AT 373312 T & KR 10-2004-0062674 A & KR 10-2010-0043295 A & AU 2002361502 A	1-12
A	JP 2002-173371 A (昭和電工株式会社) 2002.06.21, 段落【0051】 & US 2004/0022008 A1 & EP 1340235 A & WO 2002/045106 A2 & DE 60122205 D & DE 60122205 T & AU 1851002 A & AT 336073 T & CN 1478287 A & AU 2002218510 B	1-12
A	WO 2012/086272 A1 (昭和電工株式会社) 2012.06.28, 段落【0037】 & US 2013/0277626 A1 & EP 2656947 A1 & WO 2012/086272 A & WO 2012/086272 A1 & KR 10-2013-0052645 A & CN 103269815 A	1-12