(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
2019年10月17日(17.10.2019)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2019/198191 A1

(51) 国際特許分類:
B22F 1/00 (2006.01) *H01G 9/052* (2006.01)
B22F 1/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2018/015321

(22) 国際出願日： 2018年4月12日(12.04.2018)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(71) 出願人: 石原ケミカル株式会社(**ISHIHARA CHEMICAL CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒6520806 兵庫県神戸市兵庫区西柳原町５番２６号 Hyogo (JP).

(72) 発明者: 佐藤 一生(**SATOH Issei**); 〒6520806 兵庫県神戸市兵庫区西柳原町５番２６号 石原ケミカル株式会社内 Hyogo (JP). 前島 貴幸(**MAESHIMA Takayuki**); 〒6520806 兵庫県神戸市兵庫区西柳原町５番２６号 石原ケミカル株式会社内 Hyogo (JP).

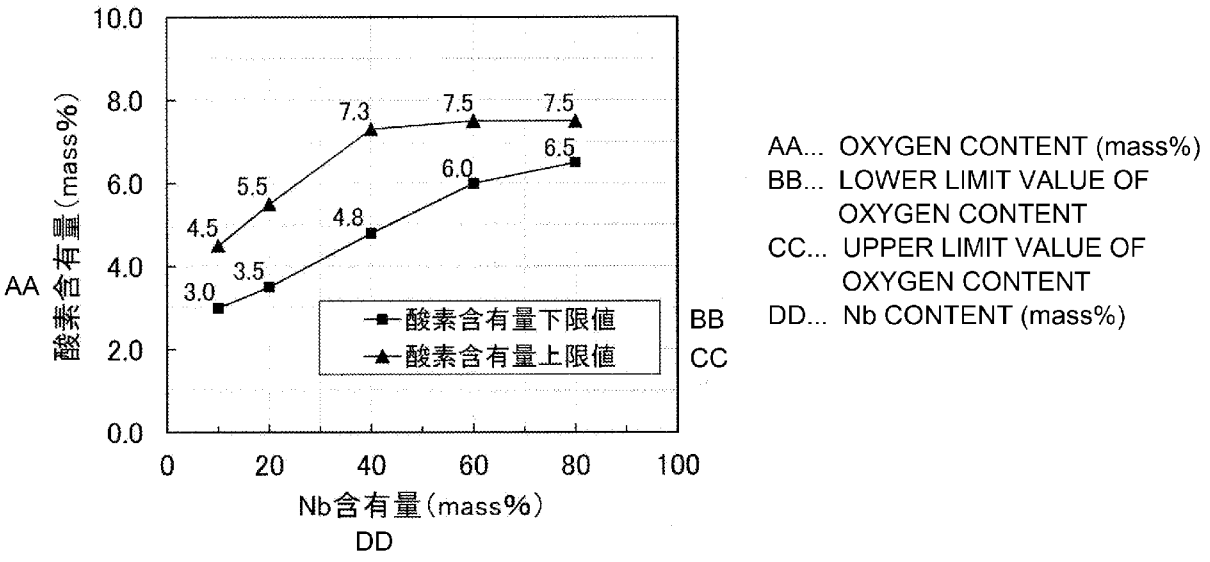
(74) 代理人: 特許業務法人銀座マロニエ特許事務所(**GINZA MARONIE P.C.**); 〒1040061 東京都中央区銀座２丁目８番９号木挽館銀座ビル Tokyo (JP).

(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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,

(54) **Title:** TA-NB ALLOY POWDER AND METHOD FOR PRODUCING SAME, AND ANODE ELEMENT FOR SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR

(54) 発明の名称： Ｔａ－Ｎｂ合金粉末とその製造方法ならびに固体電解コンデンサ用の陽極素子

［図10］



(57) **Abstract:** The purpose of the preset invention is to provide: a Ta-Nb alloy powder for a solid electrolytic capacitor that has a high capacity and shows a small leak current even after undergoing a reflow processing; a method for producing the Ta-Nb alloy powder; and an anode element using the alloy powder. A Ta-Nb alloy powder produced by subjecting a Ta-Nb alloy powder, which is produced by a thermal CVD method, contains Nb in an amount of 10 to 80 mass% and has a primary particle diameter of 30 to 200 nm, to an oxidation treatment so as to concentrate the O content relative to the total amount of the particles in a zone surrounded by a point (Nb: 10%, O: 4.5%), a point (Nb: 20%, O: 5.5%), a point (Nb:

WO 2019/198191 A1

［続葉有］

KN, KP, KR, KW, 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(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, ST, 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))

40%, O: 7.3%), a point (Nb: 60%, O: 7.5%), a point (Nb: 80%, O: 7.5%), a point (Nb: 80%, O: 6.5%), a point (Nb: 60%, O: 6.0%), a point (Nb: 40%, O: 4.8%), a point (Nb: 20%, O: 3.5%) and a point (Nb: 10%, O: 3.0%), all in mass%, in the relationship with the Nb content. In the Ta-Nb alloy powder, an oxide coating film layer composed of only an amorphous material is provided on the surface of each of the primary particles.

(57) 要約:リフロー処理後でも、高容量で漏れ電流が小さい固体電解コンデンサ用のＴａ－Ｎｂ合金粉末とその製造方法と、その合金粉末を用いた陽極素子を提供することを目的とし、熱ＣＶＤ法で得た、Ｎｂが１０～８０ｍａｓｓ％で、一次粒子径が３０～２００ｎｍのＴａ－Ｎｂ合金粉末に酸化処理を施して、粒子全体に対するＯ含有量を、Ｎｂの含有量との関係において、ｍａａｓｓ％で(Ｎｂ:１０％、Ｏ:４．５％)、(Ｎｂ:２０％、Ｏ:５．５％)、(Ｎｂ:４０％、Ｏ:７．３％)、(Ｎｂ:６０％、Ｏ:７．５％)、(Ｎｂ:８０％、Ｏ:７．５％)、(Ｎｂ:８０％、Ｏ:６．５％)、(Ｎｂ:６０％、Ｏ:６．０％)、(Ｎｂ:４０％、Ｏ:４．８％)、(Ｎｂ:２０％、Ｏ:３．５％)および(Ｎｂ:１０％、Ｏ:３．０％)の点で囲まれる範囲内に富化し、一次粒子の表面に非晶質のみからなる酸化皮膜層を有するＴａ－Ｎｂ合金粉末とする。

明　細　書

発明の名称 ：

ＴａーＮｂ合金粉末とその製造方法ならびに固体電解コンデンサ用の陽極素子

技術分野

[0001] 本発明は、主としてパソコンや携帯電話等の電子機器に使用される小型・大容量の固体電解コンデンサ用の陽極素子に用いて好適なＴａ－Ｎｂ合金粉末とその製造方法、ならびに、その合金粉末を用いた固体電解コンデンサ用の陽極素子に関するものである。

背景技術

[0002] コンデンサは、パソコンや携帯電話等の様々な電子機器に使用される電子部品の一種であり、基本的に２枚の対向する電極板の間に誘電体を挟んだ構造をしており、これに電圧をかけると、誘電体の分極作用によってそれぞれの電極に電荷が蓄えられるものである。コンデンサには、多くの種類が存在するが、現在では主としてアルミ電解コンデンサ、積層セラミックコンデンサ、タンタル電解コンデンサおよびフィルムコンデンサが用いられている。

[0003] 近年、電子機器の小型・軽量化、高機能化に伴い、上記コンデンサには、小型で高容量のものが求められるようになってきている。そこで、やや高価ではあるが、小型・大容量で、高周波特性に優れ、電圧や温度に対しても安定で、長寿命である等の優れた特性を有するタンタル固体電解コンデンサ（以降、単に「Ｔａコンデンサ」ともいう。）が多く使用されるようになってきている。

[0004] このＴａコンデンサは、Ｔａの陽極酸化皮膜である五酸化タンタル（Ta_2O_5）が誘電体として優れていることを利用したもので、Ｔａ粉末を圧縮成形し、高真空中で焼結して多孔質の素子を作製した後、化成処理（陽極酸化処理）を施して、上記Ｔａ粉末の表面に絶縁性に優れる非晶質の酸化皮膜（Ta_2O_5皮膜）、すなわち、誘電体皮膜を形成して陽極とし、次いで、上記素

子中の空孔内に硝酸マンガン溶液を含浸させ、熱分解する工程を数回繰り返して上記陽極酸化皮膜上にMnO_2層（電解質）を形成して陰極とし、最後に、グラファイト、銀ペースト等でリード線を接続した後、樹脂等で外装するという一連のプロセスで製造されるのが一般的である。なお、最近では、上記MnO_2の代わりに、ポリピロール、ポリアニリン等の高導電性高分子材料を用いることで、ＥＳＲ（等価直列抵抗）を低くし、温度特性を安定化し、安全性の向上や長寿命化を図ったものも開発・実用化されている。

[0005] 上記Ｔａコンデンサに用いるＴａ粉末の電気特性を評価する指標としては、一般的に、静電容量と化成電圧の積であるＣＶ値（μＦ・Ｖ／ｇ）が用いられている。現在、市販されているＴａ粉末のＣＶ値は５０～１５０ｋμＦ・Ｖ／ｇ、即ち、５０～１５０ｋＣＶ程度であり、高容量品でも１００～２５０ｋμＦ・Ｖ／ｇ程度でしかない。そのため、ＣＶ値がより高い、具体的には、２５０ｋＣＶ以上、さらには３００ｋＣＶ以上の特性を有するタンタル粉末の開発が強く望まれている。

[0006] コンデンサが蓄えることができる単位電圧当たりの電荷容量Ｃは、

$C = (\varepsilon \cdot S) / t = (\varepsilon_s \cdot \varepsilon_0 \cdot S) / t$

ここで、Ｓ：電極面積（m^2）、ｔ：電極間距離（ｍ）、ε：誘電率（Ｆ／ｍ）、ε_s：誘電体の比誘電率（Ｔａの酸化皮膜：約２７）、ε_0：真空誘導電率（8.855×10^{-12}Ｆ／ｍ）

で表わされ、電極面積Ｓが大きいほど、電極間距離ｔが小さいほど、また、誘電率εが高いほど、大きくなる。したがって、ＣＶ値を高めるためには、陽極面積Ｓ、即ち、陽極を構成しているＴａ粉末の表面積を大きくするか、電極間距離ｔ、即ち、陽極酸化皮膜Ta_2O_5の膜厚を薄くするか、誘電率εの高い材料を用いる必要がある。

[0007] Ｔａ粉末の表面積を大きくしてやるためには、Ｔａ粉末の一次粒子径を小さくすることが有効である。そのため、Ｔａ粉末の一次粒子径は、近年における大容量化への要求に伴い、微細化が進行している。しかし、一次粒子径を小さくすると、焼結して素子とするときに形成される金属粒子の結合部（

ネック部）が弱くなるため、化成処理による酸化皮膜の成長によって結合部が断絶され、静電容量の低下を招くという問題がある。したがって、Ｔａ粉末は、ある程度以上、具体的には３０ｎｍ以上の大きさであることが望ましい。

[0008] また、陽極酸化皮膜の膜厚は、化成処理電圧によって調整することができるが、この膜厚を薄くすることは、種々の問題を引き起こす。たとえば、Ｔａ粉末の表面には、粉末製造時に形成された厚さが２，３ｎｍ程度の非晶質の自然酸化皮膜が存在している。この酸化皮膜は、不純物や欠陥を含むことが多く、誘電体としての特性や密着性にも劣るため、電気的特性を低下させる。この問題は、化成処理を高電圧で施す場合には、厚い陽極酸化皮膜（誘電体）中に埋もれてしまうため特に顕在化することはない。しかし、高容量化のため陽極酸化皮膜を薄くしていくと、自然酸化皮膜の欠陥が表面に露出するようになる。その結果、漏れ電流（ＬＣ）が増大したり、コンデンサの寿命に悪影響を及ぼしたりするようになる。そのため、陽極酸化皮膜の膜厚を薄くして大容量化するには限界がある。

[0009] ところで、Ｔａは、埋蔵量が少ない希少金属であるため、安定供給に難があり、高価で価格変動も大きいため、Ｔａ以外の金属を用いた固体電解コンデンサに対するニーズが高まっている。そこで、Ｔａと化学的、物理的特性が類似しており、埋蔵量が豊富で安価なＮｂを用いたニオブ固体電解コンデンサの開発・研究も進められ、実用化されている。

[0010] ニオブ固体電解コンデンサ（以降、「Ｎｂコンデンサ」ともいう）の誘電体は、タンタル固体電解コンデンサ（Ｔａコンデンサ）と同様、酸化物（五酸化ニオブNb_2O_5）であり、その誘電率は、タンタル酸化物Ta_2O_5の約１．５倍の４１であるため、Ｔａコンデンサよりも高ＣＶ値が得られる。しかし、Ｎｂコンデンサは、誘電体層の熱的安定性が悪く、陰極を形成する際の熱処理や、コンデンサを実装する際のリフロー処理等における熱ストレスによって、誘電体層が変質し、静電容量や漏れ電流等の特性が劣化する、特に、後者の漏れ電流が増加するという問題点が指摘されている。

[0011] そこで、Ｔａの一部をＮｂで置換したＴａ－Ｎｂ合金粉末をコンデンサの陽極原料として用いる技術が提案されている（例えば、特許文献１、２等）。しかし、Ｔａ－Ｎｂ合金粉末を陽極原料として用いた固体電解コンデンサは、容量の面では現在のＴａコンデンサよりも優れているが、発明者らの研究によれば、熱的不安定性（漏れ電流の増加）については、Ｎｂコンデンサと同様の問題を抱えており、特に、Ｎｂの割合が高いほどその傾向は大きくなることを知見した。

[0012] ニオブ金属粉末をコンデンサの陽極原料として用いるときの熱的不安定性の原因は、ＮｂはＴａよりも反応性が高く、ニオブ酸化物はタンタル酸化物に比べて安定性が悪いため、誘電体（Nb_2O_5）内の酸素が陽極のＮｂ金属側に向かって拡散し、誘電体内に欠陥を生じたり、導電性をもった酸化物層を形成したりすることに起因していると考えられている。

[0013] そこで、上記問題点を解決するため、例えば、特許文献３には、ニオブ粉末中に一酸化ニオブ粉末および一酸化六ニオブを含有させることによって、誘電体酸化皮膜の組成とニオブ粉との熱歪を緩和し、誘電体酸化皮膜の劣化を抑制する技術が、また、特許文献４には、平均粒径が０．２μｍ以上３μｍ未満のニオブ粉末に、液体窒化、イオン窒化、ガス窒化等の方法で５００～７０００ｍａｓｓｐｐｍの窒化を施し、これをコンデンサの焼結原料として用いる技術が開示されている。また、特許文献５には、Ｎｂを含む陽極と、この陽極に密着して形成された誘電体層との接触部分にＭｎを含有させることにより、Ｎｂに結合した酸素原子数を一定に保持する技術が開示されている。また、特許文献６には、一酸化ニオブまたは二酸化ニオブからなる酸化物とニオブまたはニオブ合金からなる金属とを含む陽極の表面に形成された誘電体層中にフッ素を含有させることにより、誘電体層内部に欠陥が発生するのを抑制し、リフロー処理等の熱処理における酸素の陽極側への拡散を抑制するとともに、一酸化ニオブまたは二酸化ニオブ中の酸素によって誘電体層内の欠陥を修復することで、漏れ電流を抑制する技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0014] 特許文献1：特表２００２－５４４３７５号公報

特許文献2：特表２０１０－５３３６４２号公報

特許文献3：特開２００２－２３１５８３号公報

特許文献4：国際公開第２００１／００６５２５号

特許文献5：特開２００４－０７１６７６号公報

特許文献6：特開２００８－２８８５６１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0015] しかしながら、上記特許文献３～６に開示された技術は、いずれも、陽極原料製造メーカ、あるいは、コンデンサーメーカにおいて、Ｎｂ粉末や該粉末から製造した陽極素子に特殊な処理を施すことが必要であり、原料コストや製造コストの上昇を招くという問題点を抱えている。

[0016] そこで、本発明の目的は、リフロー処理等の熱処理を施された後においても、安定して高容量で、漏れ電流が小さい固体電解コンデンサ用のＴａ－Ｎｂ合金粉末とその製造方法、ならびに、その合金粉末を用いた固体電解コンデンサ用の陽極素子を提案することにある。なお、本発明の具体的な開発目標は、熱処理後、すなわち、実装後の静電容量が３００ｋＣＶ／ｇ以上で、漏れ電流が５０μＡ／μＦＶ×１０$^{-4}$以下の陽極素子を開発することにある。

課題を解決するための手段

[0017] 発明者らは、上記課題の解決に向け、Ｔａ－Ｎｂ合金粉末（一次粒子）を製造する際、合金粉末の表面に形成される酸化皮膜がコンデンサの特性に及ぼす影響に着目して鋭意検討を重ねた。その結果、熱ＣＶＤ法を用いて製造した超微細なＴａ－Ｎｂ合金粉末（一次粒子）に酸化処理を施し、酸素の含有量をＮｂの含有量に応じた適正量に富化し、一次粒子の合金粉末の表面に

非晶質のみからなる酸化皮膜を形成することによって、リフロー処理等の熱処理を受けた後においても、高容量かつ漏れ電流の小さい固体電解コンデンサ用の陽極素子に用いて好適なＴａ－Ｎｂ合金粉末を得ることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0018] 上記知見に基く本発明は、Ｎｂの含有量が１０～８０ｍａｓｓ％で、一次粒子径が３０～２００ｎｍのＴａ－Ｎｂ合金粉末において、上記一次粒子の合金粉末の表面に非晶質のみからなる酸化皮膜層を有し、Ｏの含有量が、Ｎｂの含有量との関係において、（Ｎｂ：１０ｍａｓｓ％、Ｏ：４．５ｍａｓｓ％）、（Ｎｂ：２０ｍａｓｓ％、Ｏ：５．５ｍａｓｓ％）、（Ｎｂ：４０ｍａｓｓ％、Ｏ：７．３ｍａｓｓ％）、（Ｎｂ：６０ｍａｓｓ％、Ｏ：７．５ｍａｓｓ％）、（Ｎｂ：８０ｍａｓｓ％、Ｏ：７．５ｍａｓｓ％）、（Ｎｂ：８０ｍａｓｓ％、Ｏ：６．５ｍａｓｓ％）、（Ｎｂ：６０ｍａｓｓ％、Ｏ：６．０ｍａｓｓ％）、（Ｎｂ：４０ｍａｓｓ％、Ｏ：４．８ｍａｓｓ％）、（Ｎｂ：２０ｍａｓｓ％、Ｏ：３．５ｍａｓｓ％）および（Ｎｂ：１０ｍａｓｓ％、Ｏ：３．０ｍａｓｓ％）の点で囲まれる範囲内にあることを特徴とするＴａ－Ｎｂ合金粉末である。ここで、上記Ｎｂ含有量とは、ＴａおよびＮｂの合計質量に対するＮｂの質量比率のことを、また、上記酸素含有量とは、Ｔａ，ＮｂおよびＯの合計質量に対するＯの質量比率のことをいう。

[0019] 本発明の上記Ｔａ－Ｎｂ合金粉末は、８５０～１５００℃×５～６０ｍｉｎの熱処理を施したとき、Ｔａ－Ｎｂ合金の中心部の金属部分と、その表面（外側）に形成された結晶性の一酸化物（Ｔａ，Ｎｂ）Ｏと、さらにその表面（最外面）に形成され自然酸化皮膜とからなる３層構造を有することを特徴とする。

[0020] また、本発明の上記Ｔａ－Ｎｂ合金粉末は、８５０～１５００℃×５～６０ｍｉｎの熱処理を施した後、ＸＲＤで分析したときのＴａ－Ｎｂ合金粉末の金属部分のピーク強度と一酸化物（Ｔａ，Ｎｂ）Ｏのピーク強度の比（P_{TaNbO}／P_{TaNb}）をｙ、Ｎｂ含有量（ｍａｓｓ％）をｘとしたとき、上記（Ｐ

$_{TaNbO}$／P_{TaNb}）が、ｙ＝０．００７１ｘ、ｙ＝０．０１６３ｘ、ｙ＝０．７０、ｘ＝１０およびｘ＝８０の直線で囲まれる範囲内にあることを特徴とする。

[0021] また、本発明は、熱ＣＶＤ法で製造した、Ｎｂの含有量が１０～８０ｍａｓｓ％で、一次粒子径が３０～２００ｎｍの範囲内にあるＴａ－Ｎｂ合金粉末に酸化処理を施して、Ｏの含有量を、Ｎｂの含有量との関係において、（Ｎｂ：１０ｍａｓｓ％、Ｏ：４．５ｍａｓｓ％）、（Ｎｂ：２０ｍａｓｓ％、Ｏ：５．５ｍａｓｓ％）、（Ｎｂ：４０ｍａｓｓ％、Ｏ：７．３ｍａｓｓ％）、（Ｎｂ：６０ｍａｓｓ％、Ｏ：７．５ｍａｓｓ％）、（Ｎｂ：８０ｍａｓｓ％、Ｏ：７．５ｍａｓｓ％）、（Ｎｂ：８０ｍａｓｓ％、Ｏ：６．５ｍａｓｓ％）、（Ｎｂ：６０ｍａｓｓ％、Ｏ：６．０ｍａｓｓ％）、（Ｎｂ：４０ｍａｓｓ％、Ｏ：４．８ｍａｓｓ％）、（Ｎｂ：２０ｍａｓｓ％、Ｏ：３．５ｍａｓｓ％）および（Ｎｂ：１０ｍａｓｓ％、Ｏ：３．０ｍａｓｓ％）の点で囲まれる範囲内に富化し、一次粒子の合金粉末の表面に非晶質のみからなる酸化皮膜層を形成することを特徴とするＴａ－Ｎｂ合金粉末の製造方法を提案する。ここで、上記Ｎｂ含有量とは、ＴａおよびＮｂの合計質量に対するＮｂの質量比率のことを、また、上記酸素含有量とは、Ｔａ，Ｎｂおよびの合計質量に対するＯの質量比率のことをいう。

[0022] 本発明の上記Ｔａ－Ｎｂ合金粉末の製造方法は、上記酸化処理を、温度が１５０～４００℃で、水分量として６．１～５１．１ｇ／ｍ^{3}の水蒸気を含む不活性ガス雰囲気下で行うことを特徴とする。

[0023] また、本発明の上記Ｔａ－Ｎｂ合金粉末の製造方法は、上記酸化処理を、温度が１００～２５０℃で、酸素を０．１～５ｖｏｌ％含有する不活性ガス雰囲気下で行うことを特徴とする。

[0024] また、本発明は、上記のＴａ－Ｎｂ合金粉末からなることを特徴とする固体電解コンデンサ用の陽極素子である。

[0025] また、本発明の上記陽極素子は、化成処理後、Ｔａ－Ｎｂ合金粉末の中心部の金属部分と、その表面（外側）に形成された結晶性の一酸化物（Ｔａ，

Ｎｂ）Ｏと、さらにその表面（最外面）に形成された非晶質酸化皮膜（Ｔａ，Ｎｂ）$_2$Ｏ$_5$とからなる３層構造を有することを特徴とする。

[0026] また、本発明の上記陽極素子は、真空下で２６０℃×３０分の熱処理を施した後の単位質量当たりのＣＶ値が３００ｋＣＶ／ｇ以上で、漏れ電流が５０μＡ／μＦＶ×１０$^{-4}$以下であることを特徴とする。

発明の効果

[0027] 本発明によれば、化成処理で形成される誘電体層の熱的安定性に優れるＴａ－Ｎｂ合金粉末を提供することができるので、コンデンサ実装時のリフロー処理等の熱処理を受けた後でも、高容量で、漏れ電流の小さい固体電解コンデンサを安定して製造することが可能となり、電子機器の小型化、大容量化に大いに寄与する。

図面の簡単な説明

[0028] [図1]Ｔａ－４０ｍａｓｓ％Ｎｂ合金粉末の酸素含有量と酸化処理条件（温度、時間）との関係を示すグラフであり、（ａ）が水蒸気含有不活性ガス雰囲気、（ｂ）が酸素含有不活性ガス雰囲気の場合を示す。

[図2]一次粒子径が７０ｎｍのＴａ－４０ｍａｓｓ％Ｎｂ合金粉末の静電特性に及ぼす酸素含有量の影響を示すグラフである。

[図3]熱処理前後の静電特性に及ぼす酸素含有量の影響を示すグラフである。

[図4]（ａ）は、焼結後のＴａ－Ｎｂ合金粉末の粒子内のＴａ，ＮｂおよびＯの濃度分布をＥＤＸで線分析した結果を示したグラフであり、（ｂ）はその結果を数値化して示した表である。

[図5]焼結後のＴａ－Ｎｂ合金粉末の表層部をＴＥＭで観察したときのＴＥＭ像である。

[図6]酸素含有量が５．５ｍａｓｓ％と７．５ｍａｓｓ％のＴａ－Ｎｂ合金粉末の表層部をＴＥＭで観察したときのＴＥＭ像である。

[図7]酸素含有量が、焼結以降の各段階におけるＸＲＤで分析したときの、Ｔａ－Ｎｂ金属部分のピーク強度と一酸化物（Ｔａ，Ｎｂ）Ｏのピーク強度の比（P_{TaNbO}／P_{TaNb}）に及ぼす影響を示すグラフである。

[図8]酸素含有量が適正範囲内にあるＴａ－Ｎｂ合金粉末の焼結後の（P_{TaNbO}／P_{TaNb}）とＮｂ含有量との関係を示すグラフである。

[図9]一次粒子径が１３０ｎｍのＴａ－４０ｍａｓｓ％Ｎｂ合金粉末の静電特性に及ぼす酸素含有量の影響を示すグラフである。

[図10]Ｔａ－Ｎｂ合金粉末において、熱処理後の静電容量が３００ｋＣＶ／ｇ以上かつ漏れ電流が５０μＡ／μＦＶ×１０$^{-4}$以下となる酸素含有量の範囲を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0029] まず、本発明を開発する契機となった実験について説明する。

前述したように、Ｔａ－Ｎｂ合金粉末を用いた固体電解コンデンサの熱的安定性が不安定である原因は、化成処理で形成された陽極酸化皮膜を構成する（Ｔａ，Ｎｂ）$_2O_5$内の酸素原子が、リフロー処理等の熱処理によって粒子内部の金属側に移動し、陽極酸化皮膜が変質するからであると考えられる。一方、陽極素子形状に成形後、焼結する前のＴａ－Ｎｂ合金粒子の表面には、粉末製造時に形成された非晶質の酸化皮膜が存在する。

そこで、上記陽極素子形状に成形後、焼結する前の非晶質の酸化皮膜が、陽極素子に成形し、焼結した後の酸化皮膜の性状や、その後の陽極処理（化成処理）で形成される非晶質酸化皮膜（誘電体層）の熱的安定性、すなわち、陽極形成時の熱処理や、固体電解コンデンサとした後の実装時におけるリフロー処理等の熱処理を受けた後の静電容量および漏れ電流に及ぼす影響を調査するため、以下に説明する一連の実験を行った。

[0030] ＜実験１＞

ＴａとＮｂの塩化物の蒸気を水素ガスで還元する熱ＣＶＤ法（気相還元法）を用いて、Ｎｂの含有量が４０ｍａｓｓ％で、一次粒子径が７０ｎｍのＴａ－Ｎｂ合金粉末を製造し、この合金粉末を、Ａｒガス中に１２．８～３９．６ｇ／ｍ^3（１５～３５℃の飽和水蒸気量）の水分を含有する温度が１５０～５００℃の高温水蒸気下に種々の時間曝す酸化処理を施すことにより、種々の量の酸素を富化し、Ｔａ－Ｎｂ合金粉末の表面に種々の厚さを有する酸

化皮膜を形成する実験を行った。なお、上記実験に用いたＴａ－Ｎｂ合金粉末の酸化処理前の酸素含有量は４．１ｍａｓｓ％であった。

[0031] ここで、上記Ｔａ－Ｎｂ合金粉末におけるＮｂ含有量（ｍａｓｓ％）とは、ＴａおよびＮｂの合計質量に対するＮｂの質量比率のことを、また、上記Ｔａ－Ｎｂ合金粉末における酸素含有量（ｍａｓｓ％）とは、Ｔａ，ＮｂおよびＯの合計質量に対するＯの質量比率のことをいう（以降、同様とする）。

[0032] また、本発明で用いたＴａ－Ｎｂ合金粉末の一次粒子径は、走査型電子顕微鏡ＳＥＭ等で撮像した粒子画像から１０００個以上の一次粒子径を画像解析式粒度分布ソフトウエア（マウンテック社製Ｍａｃ－Ｖｉｅｗ）を用いて実測したときの個数基準平均粒子径のことをいう（以降、同様とする）。

[0033] 図１（ａ）は、酸化処理条件（水蒸気温度、保持時間）と、酸化処理後の酸素含有量との関係を示したものである。この図から、水蒸気の温度と保持時間を調整することで、Ｔａ－Ｎｂ合金粉末の酸素の含有量を任意に調整することができることがわかる。

[0034] ＜実験２＞

そこで、上記実験１に用いた合金粉末と同じ、熱ＣＶＤ法で製造した直後の酸素含有量が４．１ｍａｓｓ％で、Ｎｂの含有量が４０ｍａｓｓ％、一次粒子径が７０ｎｍのＴａ－Ｎｂ合金粉末に対して、Ａｒガス中に水分を１２．８～３９．６ｇ／ｍ^{3}含有する温度が２００～２５０℃の高温水蒸気下で種々の時間に保持する酸化処理を施すことで、酸素含有量が種々に異なるＴａ－Ｎｂ合金粉末を製造した。次いで、上記酸化処理後のＴａ－Ｎｂ合金粉末を圧縮成形して、３ｍｍφ×４．５ｍｍ（密度：２．９ｇ／ｍｍ^3）の円柱形の素子形状とし、真空雰囲気下で１１００℃の温度で焼結した後、８０℃の０．０５ｍａｓｓ％リン酸水溶液中において、電圧１０Ｖで２ｈｒの化成処理を施して陽極素子を作製した。なお、参考として、酸化処理無しのＴａ－Ｎｂ合金粉末（酸素含有量：４．１ｍａｓｓ％）についても、同様にして陽極素子を作製した。

[0035] 次いで、上記陽極素子の静電容量および漏れ電流を湿式で測定した後、一般的に行われている実装時のリフロー処理条件（２５０～２６０℃×１～２ｍｉｎ）よりも過酷な条件の熱処理（真空下で２５０℃×３０ｍｉｎ）を施し、再度、上記陽極素子の静電容量および漏れ電流を湿式で測定した。ここで、静電容量および漏れ電流を熱処理前だけでなく熱処理後も測定する理由は、固体電解コンデンサが電子機器に実装される際には、はんだ付けのためにリフロー処理が施されることから、コンデンサの特性を評価するには、リフロー処理前よりも、リフロー処理後の特性が重要となるからである。また、熱処理条件を、実際のリフロー処理よりも過酷な条件とした理由は、固体電解コンデンサを製造する際には、上記リフロー処理の他に、陰極形成時にも２５０℃近い温度で複数回の熱処理が施されることや、素子の個体差（バラツキ）等を考慮したためである。

[0036] 図２に、一次粒子径が７０ｎｍのＴａ－４０ｍａｓｓ％Ｎｂ合金粉末における、熱処理前後の静電容量および漏れ電流（以降、これらを単に「静電特性」ともいう）に及ぼす酸化処理後の酸素含有量の影響を示した。

ここで、図２（ａ）は、熱処理前の静電特性の測定結果を示したものであり、この図から、熱処理前の静電容量は、酸素含有量が多くなるほど徐々に低下し、約７ｍａｓｓ％を超えると、急激に低下して開発目標である３００ｋＣＶ／ｇ以下となる。また、漏れ電流は、酸化処理前は、開発目標である５０μｍ／ＣＶ×１０$^{-4}$以下の比較的高い値を示しているが、酸素含有量が増加すると減少し、安定して低い値を示していることがわかる。

[0037] 一方、図２（ｂ）は、熱処理後の静電特性の測定結果を示したものであり、熱処理後の静電容量は、熱処理前よりも高い値を示しているが、熱処理前と同様、酸素含有量が増すほど徐々に低下し、さらに約７ｍａｓｓ％を超えると、開発目標である３００ｋＣＶ／ｇよりも低い値となってしまう。また、漏れ電流は、酸素含有量が約７ｍａｓｓ％以下の領域では、熱処理前と同じ傾向を示すが、熱処理によって全体的に増大し、約５ｍａｓｓ％以下の低酸素側では、開発目標である５０μｍ／ＣＶ×１０$^{-4}$より大きな値となる。

一方、酸素含有量が約７ｍａｓｓ％を超えると、熱処理前とは異なり、漏れ電流が急激に増加し、５０μｍ／ＣＶ×１０$^{-4}$を大きく上回る値を示すようになる。

[0038] 上記図２（ｂ）の結果から、熱処理後においても良好な静電特性を得るためには、適正な酸素含有量の範囲が存在していること、具体的には、２５０℃×３０ｍｉｎの熱処理後においても、開発目標である静電容量が３００ｋＣＶ／ｇ以上かつ漏れ電流が５０μＡ／μＦＶ×１０$^{-4}$以下を満たすためには、酸素含有量が４．８～７．３ｍａｓｓ％の範囲にあることが必要であることがわかった。

[0039] ＜実験３＞

次いで、発明者らは、上記の＜実験２＞の結果が示すように、熱処理後の静電容量が３００ｋＣＶ／ｇ以上かつ漏れ電流が５０μＡ／μＦＶ×１０$^{-4}$以下を満たす最適な酸素含有量の範囲が存在する理由について調査するため、熱ＣＶＤ法で製造したままのＴａ－Ｎｂ合金粉末（酸素含有量：４．１ｍａｓｓ％）と、それに酸化処理を施し、酸素含有量が、熱処理後も優れた静電特性が得られる適正範囲内の５．５ｍａｓｓ％に富化したＴａ－Ｎｂ合金粉末、および、上記適正範囲の上限から外れる７．５ｍａｓｓ％に富化したＴａ－Ｎｂ合金粉末を準備し、それぞれの合金粉末について、製造まま（酸化処理前）、酸化処理後、素子形状に圧縮成形して焼結した後、化成処理した後、および、２５０℃×３０ｍｉｎの熱処理を施した後のそれぞれの段階における合金粉末表面に形成された酸化皮膜を、ＴＥＭやＸＲＤ等を用いて詳細な調査を行うとともに、熱処理前後の静電容量および漏れ電流の変化を調査した。なお、焼結条件、化成処理条件および熱処理条件は上記＜実験２＞と同じとした。

[0040] その結果は、以下の通りであった。

まず、熱ＣＶＤ法で製造したままの酸素含有量が４．１ｍａｓｓ％のＴａ－Ｎｂ合金粉末の表面には、厚さが２．９ｎｍの非晶質の酸化皮膜が形成されていた。そして、素子形状に圧縮成形後、焼結した後のＴａ－Ｎｂ合金粉

末の表面には、粒子内部のＴａ－Ｎｂ合金部分（金属部分）と最表層の非晶質酸化皮膜との間に、一酸化物（Ｔａ，Ｎｂ）Ｏからなる薄い結晶質の層が形成されていた。

さらに、これに化成処理を施した後は、一酸化物（Ｔａ，Ｎｂ）Ｏの結晶質層は減少し、その上層に、コンデンサの誘電体層となる厚さが３３ｎｍの非晶質の酸化皮膜（Ｔａ－Ｎｂ）$_2$Ｏ$_5$が形成されていた。さらに、この化成処理後の酸化皮膜に、２５０℃×３０ｍｉｎの熱処理を施した後は、ＴＥＭで観察した限りでは、酸化皮膜の構造に特に変化は認められなかった。

しかし、図３に示したように、この熱処理によって、陽極素子の静電特性は、漏れ電流が４２μＡ／μＦＶ×１０$^{-4}$から７４μＡ／μＦＶ×１０$^{-4}$に上昇しており、酸素含有量が４．１ｍａｓｓ％では、陽極素子の熱的安定性に劣っていることが確認された。

[0041] ここで、図４（ａ）の図は、焼結後のＴａ－Ｎｂ合金粉末について、透過型電子顕微鏡ＴＥＭに付属のＥＤＸで線分析を行い、合金粉末の１粒子内のＴａ，ＮｂおよびＯの濃度分布を測定した結果を示したものである。この図から、ＴａおよびＮｂの濃度は粒子の中心部にいくに従い高くなっているのに対して、Ｏの濃度は台形分布を示していることがわかる。また、図４（ｂ）の表は、上記測定結果から、粒子内のＯの測定強度と（Ｔａの測定強度＋Ｎｂの測定強度）の比（Ｏ／（Ｔａ＋Ｎｂ））を求めた結果を示したものである。この表から、焼結後のＴａ－Ｎｂ合金粉末粒子の（Ｏ／（Ｔａ＋Ｎｂ））は、周辺部よりも中心部が小さくなっていること、したがって、合金粉末粒子の内部はＴａ－Ｎｂ合金のままで、その周囲に酸化物層が形成されていると推察された。

[0042] また、図５は、同じく焼結後のＴａ－Ｎｂ合金粉末の表層部をＴＥＭで観察したときのＴＥＭ像である。この図から、焼結後のＴａ－Ｎｂ合金粉末の粒子は、中心部の金属部分と、その表面に形成された結晶質の酸化物層と、さらにその表面に形成された非晶質の酸化物層の三層構造となっていることがわかる。そして、上記結晶質の酸化物は一酸化物（Ｔａ，Ｎｂ）Ｏである

ことが、ＸＲＤの測定結果から確認されている。この中心部に金属部分があることによって、陽極素子を成型して焼結する際、中心部分に金属部分を持たない粒子（全体が酸化物となっている粒子）よりもネックが形成され易くなる、つまり、低温でも焼結が進み易くなるという効果がある。また、電気抵抗が小さくなるため、ＥＳＲなどの電気特性にも好ましい効果がある。なお、最上層の非晶質の酸化物は、ＸＲＤでは確認できなかったが、焼結以降で形成された自然酸化皮膜であると考えられる。この自然酸化皮膜は、大気中に暴露したときの急激な追加酸化を抑止する効果がある。

[0043] 次に、熱ＣＶＤ法で製造したＴａ－Ｎｂ合金粉末に酸化処理を施し、酸素含有量を５．５ｍａｓｓ％に富化した合金粉末では、酸化処理後の非晶質の酸化皮膜は、厚さが４．５ｎｍまで成長していた。そして、素子形状に圧縮成形し、焼結した後の合金粉末表面には、Ｔａ－Ｎｂ合金と非晶質酸化皮膜との間に、前述した酸化処理なしのときより厚い結晶質の一酸化物（Ｔａ，Ｎｂ）Ｏの層が形成されていた。

そして、これに化成処理を施した後では、一酸化物（Ｔａ，Ｎｂ）Ｏの結晶質層がある程度の厚さで残存しており、その上層に、誘電体層となる厚さが３４ｎｍの非晶質の酸化皮膜$(Ta-Nb)_2O_5$が形成されていた。さらに、この化成処理後の酸化皮膜に、２５０℃×３０ｍｉｎの熱処理を施した後では、酸化皮膜の構造に見掛け上の変化は認められなかった。

また、この熱処理によって、陽極素子の静電特性は、漏れ電流が３μＡ／μＦＶ×10^{-4}から１９μＡ／μＦＶ×10^{-4}に若干上昇したものの、その値は５０μｍ／ＣＶ×10^{-4}以下に留まっていた（図３参照）。この結果から、酸素含有量が５．５ｍａｓｓ％では、陽極素子の熱的安定性に優れていることが確認された。

[0044] また、酸化処理で酸素含有量を７．５ｍａｓｓ％まで過度に富化したＴａ－Ｎｂ合金粉末では、酸化処理後の非晶質酸化皮膜の厚さは６．３ｎｍに成長するとともに、その非晶質の酸化皮膜内の一部には結晶質の（Ｔａ，Ｎｂ）O_2や$(Ta,Nb)_2O_5$が認められた。図６に、酸素含有量が５．５ｍａ

ｓｓ％と７．５ｍａｓｓ％のＴａ－Ｎｂ合金粉末の表層部を、ＴＥＭで観察した写真を示した。酸素含有量が５．５ｍａｓｓ％のＴａ－Ｎｂ合金粉末の表層部は非晶質酸化皮膜のみで形成されているが、酸素含有量が７．５ｍａｓｓ％のＴａ－Ｎｂ合金粉末には、酸化皮膜内に、非晶質部分と結晶化した部分とが共存していることがわかる。そして、この粉末を素子形状に圧縮成形し、焼結した後では、Ｔａ－Ｎｂ合金と非晶質の酸化皮膜との間に、前述した酸素含有量が５．５ｍａｓｓ％のときよりもさらに厚い結晶質の一酸化物（Ｔａ，Ｎｂ）Ｏの層が形成されており、さらにその中には、結晶質の（Ｔａ，Ｎｂ）O_2や（Ｔａ，Ｎｂ）$_2O_5$が存在していた。

そして、これに化成処理を施した後では、一酸化物（Ｔａ，Ｎｂ）Ｏと結晶質の（Ｔａ，Ｎｂ）O_2や（Ｔａ，Ｎｂ）$_2O_5$が共存した層の上に、誘電体層となる厚さが３６ｎｍの非晶質の酸化皮膜（Ｔａ－Ｎｂ）$_2O_5$が形成されていた。

そして、この化成処理後の酸化皮膜に、２５０℃×３０ｍｉｎの熱処理を施した後は、酸化皮膜の構造に見掛け上の変化は認められなかった。

しかし、この粉末から製造した陽極素子の静電特性は、静電容量が、熱処理前は２３５ｋＣＶ／ｇ、熱処理後は８４ｋＣＶ／ｇでしかなかった。また、漏れ電流も、熱処理前では４μＡ／μＦＶ×１０$^{-4}$であったにも拘わらず、熱処理後は１２８μＡ／μＦＶ×１０$^{-4}$へと大きく上昇し、いずれも開発目標（熱処理後の静電容量：３００ｋＣＶ／ｇ以上、漏れ電量：５０μＡ／μＦＶ×１０$^{-4}$以下）から大きく外れていた（図３参照）。

[0045] 上記＜実験３＞の結果から、発明者らは、酸素含有量による陽極素子の熱的安定性の変化について、以下のように考えている。

まず、製造したままのＴａ－Ｎｂ合金粉末（酸素含有量：４．１ｍａｓｓ％）から製造した化成処理後の陽極素子の場合、Ｔａ－Ｎｂ合金粉末の金属部分の表層には、焼結で生成した結晶質の一酸化物（Ｔａ，Ｎｂ）Ｏからなる薄い酸化皮膜があり、その上層に、誘電体となる非晶質の（Ｔａ，Ｎｂ）$_2O_5$層が形成されている。しかし、この非晶質の酸化皮膜（Ｔａ，Ｎｂ）$_2O_5$

は、Ｎｂを含有しているため、熱処理を受けると、Ｎｂコンデンサにおける誘電体層Nb_2O_5と同様、Ｏを放出して、低酸化指数の亜酸化物に変質するとともに、放出されたＯは粒子内部のＴａ－Ｎｂ合金側（金属部分側）に拡散し、Ｔａ－Ｎｂ合金中に新たな低酸化指数の亜酸化物を形成する。これらの亜酸化物は導電性であるため、誘電体層としては機能しない。その結果、熱処理後の誘電体層は熱処理前より薄くなるので、局部的にリークを起こすようになり、漏れ電流が上昇する。

[0046] これに対して、酸化処理で適度な酸素含有量にしたＴａ－Ｎｂ合金粉末を用いて製造した陽極素子の場合、Ｔａ－Ｎｂ合金粉末の金属部分の表層には、焼結で生成した適度に厚い結晶質の一酸化物（Ｔａ，Ｎｂ）Ｏからなる酸化皮膜があり、その上層に、誘電体となる非晶質の$(Ta,Nb)_2O_5$層が形成されている。そして、この状態で熱処理を受けると、非晶質の酸化皮膜$(Ta,Nb)_2O_5$はＯを放出して、低酸化指数の亜酸化物に変質しようとするが、適度な厚さの一酸化物（Ｔａ，Ｎｂ）Ｏ層によって、上記放出されたＯのＴａ－Ｎｂ合金側への拡散が抑制されると同時に、Ｔａ－Ｎｂ合金中における新たな亜酸化物の形成も抑制される。そのため、熱処理を受けても、誘電体となる非晶質の$(Ta,Nb)_2O_5$層の厚さは低下するものの、コンデンサとして必要十分な量が残存するので、漏れ電流の上昇も軽度に抑えられる。

[0047] しかし、Ｔａ－Ｎｂ合金粉末に過度の酸化処理を施したＴａ－Ｎｂ合金粉末を用いて製造した化成処理後の陽極素子の場合には、Ｔａ－Ｎｂ合金粉末の金属部分の表層には、焼結で生成した結晶質の一酸化物（Ｔａ，Ｎｂ）Ｏ層の中に結晶質の$(Ta,Nb)O_2$や$(Ta,Nb)_2O_5$が混在する厚い酸化皮膜層が存在し、その上層に、誘電体となる非晶質の$(Ta,Nb)_2O_5$層が形成されている。このような場合、熱処理前は、健全な非晶質の$(Ta,Nb)_2O_5$層が形成されているため、漏れ電流は小さい。しかし、熱処理を受けたときは、結晶質である（Ｔａ，Ｎｂ）Ｏや$(Ta,Nb)O_2$、$(Ta,Nb)_2O_5$との間の熱膨張係数の違いに起因した熱歪により、非晶質の

（Ｔａ，Ｎｂ）$_2$Ｏ$_5$層の内部に亀裂が生じて急激な漏れ電流の上昇が起こる。一方、静電容量については、焼結時に形成される結晶質の（Ｔａ，Ｎｂ）Ｏ$_2$や（Ｔａ，Ｎｂ）$_2$Ｏ$_5$は、一酸化物（Ｔａ，Ｎｂ）Ｏと異なり、非導電性であるため、一次粒子径が比較的小さい合金粒子の場合、（Ｔａ，Ｎｂ）Ｏ$_2$や（Ｔａ，Ｎｂ）$_2$Ｏ$_5$が形成されることによって合金粒子間の結合が断絶し、導通し難くなる。さらに、これに熱処理を施しても、結晶質の（Ｔａ，Ｎｂ）Ｏ$_2$や（Ｔａ，Ｎｂ）$_2$Ｏ$_5$は変化しないため、合金粒子間の断絶は改善されない。そのため、過度の酸化処理を施した場合には、熱処理前後とも静電容量が大きく低下すると考えられる。

[0048] ＜実験４＞

次いで、上記のような過度の酸化を、酸素濃度以外の指数で評価するため、酸素含有量の違いによる、焼結後に形成される結晶質の一酸化物（Ｔａ，Ｎｂ）Ｏの量に着目し、以下の実験を行った。

上記実験３に用いた酸素含有量が異なる３種のＴａ－Ｎｂ合金粉末を素子形状に圧縮成形し、１１００℃で焼結した後、Ｘ線回折ＸＲＤを行い、結晶質であるＴａ－Ｎｂ合金粉末の金属部分の強度比に対する結晶質の一酸化物（Ｔａ，Ｎｂ）Ｏの強度比（P_{TaNbO}／P_{TaNb}）を求めた。この際、P_{TaNbO}は１１１反射（２θ＝３６．９５°；Ｃｕｋα）、P_{TaNb}は１１０反射（２θ＝３８．４７°；Ｃｕｋα）を使用した。

同様にして、上記焼結後の粉末に対して化成処理を施し、さらに、３５０℃×３０ｍｉｎの熱処理を施した後のＴａ－Ｎｂ合金粉末についても、同様の測定を行い、（P_{TaNbO}／P_{TaNb}）を求めた。

[0049] 上記測定の結果を、図７に示した。この図から、焼結後で化成処理前の陽極素子では、酸化処理を施さない酸素含有量が４．１ｍａｓｓ％のＴａ－Ｎｂ合金粉末、および、酸化処理した酸素含有量が５．５ｍａｓｓ％のＴａ－Ｎｂ合金粉末では、上記（P_{TaNbO}／P_{TaNb}）の値が酸素含有量の増加に伴い増加する傾向があるがいずれも０．４以下である。これに対して、過剰な酸化処理を施した酸素含有量が７．５ｍａｓｓ％のＴａ－Ｎｂ合金の粉末で

は、上記（P_{TaNbO}／P_{TaNb}）の値が、０．６を上回る値を示しており、両者に大きな違いが認められた。

[0050] なお、上記図７において、（P_{TaNbO}／P_{TaNb}）の値が、焼結後より化成処理後および熱処理後で大きく低下している理由は、結晶質の一酸化物（Ｔａ，Ｎｂ）Ｏが、化成処理による非晶質酸化皮膜の形成によって消費されたためと考えられる。

[0051] また、上記図７から、酸素含有量の適正範囲４．８～７．３ｍａｓｓ％における焼結後の（P_{TaNbO}／P_{TaNb}）の値を求めると、０．２９～０．６６の範囲にあることがわかった。そこで、Ｎｂ含有量の範囲をさらに拡大して、酸素含有量が適正範囲内にあるＴａ－Ｎｂ合金粉末の焼結後の（P_{TaNbO}／P_{TaNb}）の範囲を調査した。その結果、図８に示したように、（P_{TaNbO}／P_{TaNb}）をｙ、Ｎｂ含有量（ｍａｓｓ％）をｘとしたとき、上記（P_{TaNbO}／P_{TaNb}）が、ｙ＝０．００７１ｘ、ｙ＝０．０１６３ｘ、ｙ＝０．７０、ｘ＝１０およびｘ＝８０の直線で囲まれる範囲内にあるという結果が得られた。すなわち、焼結後のＴａ－Ｎｂ合金粉末の（P_{TaNbO}／P_{TaNb}）を上記の範囲内となるよう制御することで、静電特性だけでなく、熱的安定性にも優れる陽極素子を得ることができることがわかった。

[0052] なお、Ｔａ－Ｎｂ合金粉末から陽極素子を製造するときの焼結は、10^{-4}～10^{-5}Ｐａの真空下において、８５０～１５００℃の温度に２０℃／ｍｉｎ程度で昇温し、５～６０ｍｉｎ間保持する条件で行われるのが一般的である。したがって、本発明における上記（P_{TaNbO}／P_{TaNb}）値は、上記条件に合わせて、10^{-4}～10^{-5}Ｐａの真空下において、８５０～１５００℃の温度に５～６０ｍｉｎ間保持する条件で熱処理を施した後のＴａ－Ｎｂ合金粉末を測定した値であればよく、素子形状に成形後、上記条件で焼結がなされた陽極素子だけでなく、原料であるＴａ－Ｎｂ合金粉末に上記条件の熱処理を施したＴａ－Ｎｂ合金粉末であってもよい。すなわち、上記値は、陽極素子に成形後、焼結してから測定する必要はなく、原料であるＴａ－Ｎｂ合金粉末に８５０～１５００℃×５～６０ｍｉｎの熱処理を施した後、測定し

てもよい。

[0053] 一方、化成処理後で熱処理前の陽極素子、および、熱処理後の陽極素子では、（P_{TaNbO}／P_{TaNb}）の値は、焼結後より大きく低下するが、同様の傾向が認められ、酸素含有量が４．１ｍａｓｓ％のＴａ－Ｎｂ合金粉末、および、酸化処理した酸素含有量が５．５ｍａｓｓ％のＴａ－Ｎｂ合金粉末では、上記（P_{TaNbO}／P_{TaNb}）の値が酸素含有量の増加に伴い増加するがいずれも０．２以下であるのに対して、過剰な酸化処理を施した酸素含有量が７．５ｍａｓｓ％のＴａ－Ｎｂ合金の粉末では、上記（P_{TaNbO}／P_{TaNb}）の値が、０．３を上回る値を示しており、両者に大きな違いが認められた。

そして、この結果から、酸素含有量の適正範囲４．８～７．３ｍａｓｓ％における化成処理後の（P_{TaNbO}／P_{TaNb}）の値を求めると、０．１４～０．３５の範囲であることがわかった。したがって、化成処理後の（P_{TaNbO}／P_{TaNb}）の値を０．１４～０．３５の範囲に制御することで、静電特性だけでなく、熱的安定性にも優れる陽極素子を得ることができることがわかった。

[0054] ＜実験５＞

次いで、発明者らは、上記した最適な酸素含有量の範囲に対する、Ｔａ－Ｎｂ合金の一次粒子径の影響を調査するため、Ｎｂの含有量が４０ｍａｓｓ％で、一次粒子径が１３０ｎｍのＴａ－Ｎｂ合金粉末を熱ＣＶＤ法で製造し、上記＜実験２＞と同様の実験を行い、酸化処理後の酸素含有量と静電特性（静電容量、漏れ電流）との関係を熱処理前後で測定し、酸化処理前の静電特性の測定結果を図９（ａ）に、酸化処理後の静電特性の測定結果を図９（ｂ）に示した。

[0055] これらの図から、一次粒子径が１３０ｎｍの場合にも、一次粒子径が７０ｎｍのときと同様の傾向が認められ、酸化処理後の酸素含有量が４．８～７．３ｍａｓｓ％の範囲で、熱処理後の静電容量および漏れ電流が、開発目標であるが３００ｋＣＶ／ｇ以上、５０μＡ／μＦＶ×10^{-4}以下を満たしていることがわかった。

[0056] ただし、静電容量については、熱処理によって熱処理前よりも向上する傾向は一次粒子径が７０ｎｍのときと同様であるが、一次粒子径が１３０ｎｍでは、酸素含有量が高い領域での急激な低下は認められず、実験したすべての範囲で熱処理後の静電容量が３００ｋＣＶ／ｇ以上であった。したがって、一次粒子径が１３０ｎｍの適正酸素含有量の範囲は、漏れ電流によって決定されている。

[0057] このように、一次粒子径が１３０ｎｍでは、過度の酸素含有量でも静電容量の急激な低下が認められなくなる理由について、発明者らは以下のように考えている。

一次粒子径が７０ｎｍと比較的小さい場合、焼結によって形成されるＴａ－Ｎｂ合金粒子間の結合部が小さいため、過度の酸素処理によって形成される非導電性の（Ｔａ，Ｎｂ）O_2や（Ｔａ，Ｎｂ）$_2O_5$によって、合金粒子間の結合部が断絶される頻度が高くなる。これに対して、一次粒子径が１３０ｎｍと大きい場合には、合金粒子間の結合部は強固であるため、非導電性の（Ｔａ，Ｎｂ）O_2や（Ｔａ，Ｎｂ）$_2O_5$による結合部の断絶は起こり難くなる。そのため、静電容量の急激な低下が抑止されると考えられる。

[0058] また、一次粒子径が７０ｎｍと１３０ｎｍとで、最適な酸素含有量がほぼ同じとなる理由については、まだ十分に解明されていないが、発明者らは、以下に説明するように、金属部分と酸化物部分のバランスにあると考えている。

一次粒子径が１３０ｎｍのＴａ－Ｎｂ合金粒子の単位質量当たりの表面積は、計算上、一次粒子径が７０ｎｍに対して約５４％減少する。したがって、酸素量が同じ場合、一次粒子径が１３０ｎｍの合金粒子の表面に形成される酸化物の厚さは、一次粒子径が７０ｎｍの約１．９倍となる。

一方、１つのＴａ－Ｎｂ合金粒子について考えると、一次粒子径が７０ｎｍから１３０ｎｍになると、その体積は約６．４倍となる。したがって、化成処理で形成された非晶質の（Ｔａ，Ｎｂ）$_2O_5$から熱処理時に放出される酸素Ｏを受容するＴａ－Ｎｂ合金の体積も約６．４倍となる。

ここで、焼結時にＴａ－Ｎｂ合金粒子の表面に形成された一酸化物（Ｔａ，Ｎｂ）Ｏ層の役割が、前述したように、化成処理で形成された非晶質の（Ｔａ，Ｎｂ）$_2$Ｏ$_5$から熱処理時に放出される酸素のＴａ－Ｎｂ合金側への拡散を抑止することにあるとすると、一次粒子径が７０ｎｍから１３０ｎｍとなることによって、酸素を受容する側のＴａ－Ｎｂ合金の体積が約６．４倍となるから、酸素の拡散を抑止して非晶質の（Ｔａ，Ｎｂ）$_2$Ｏ$_5$の亜酸化物化を防止するには、一酸化物（Ｔａ，Ｎｂ）Ｏ層の厚さも、それなりに厚いことが必要となる。すなわち、一次粒子径が大きくなると、それに対応して、酸化処理で形成される酸化物層の厚さを増す必要があり、結果として、一次粒子径によらず、適正酸素量の範囲は一定となるものと考えられる。

[0059] ＜実験６＞

次に、発明者らは、実験の範囲をさらに拡大し、Ｎｂの含有量を０～１００ｍａｓｓ％の範囲で種々に変化させた一次粒子径が７０ｎｍと１３０ｎｍのＴａ－Ｎｂ合金粉末を熱ＣＶＤ法で製造し、上記＜実験２＞と同様の実験を行い、２５０℃×３０ｍｉｎの熱処理後の静電容量が３００ｋＣＶ／ｇ以上かつ漏れ電流が５０μＡ／μＦＶ×１０$^{-4}$以下となる最適な酸素含有量の範囲を調査した。

[0060] その結果、熱処理後の静電容量が３００ｋＣＶ／ｇ以上かつ漏れ電流が５０μＡ／μＦＶ×１０$^{-4}$以下となる最適な酸素含有量の範囲は、Ｎｂ含有量が１０～８０ｍａｓｓ％のすべての領域に存在しており、その最適範囲はＮｂ含有量に依存し、Ｎｂ含有量が多くなるほど高くなることが明らかとなった。具体的には、図１０に示したように、Ｏの含有量がＮｂの含有量との関係において、（Ｎｂ：１０ｍａｓｓ％、Ｏ：４．５ｍａｓｓ％）、（Ｎｂ：２０ｍａｓｓ％、Ｏ：５．５ｍａｓｓ％）、（Ｎｂ：４０ｍａｓｓ％、Ｏ：７．３ｍａｓｓ％）、（Ｎｂ：６０ｍａｓｓ％、Ｏ：７．５ｍａｓｓ％）、（Ｎｂ：８０ｍａｓｓ％、Ｏ：７．５ｍａｓｓ％）、（Ｎｂ：８０ｍａｓｓ％、Ｏ：６．５ｍａｓｓ％）、（Ｎｂ：６０ｍａｓｓ％、Ｏ：６．０ｍａｓｓ％）、（Ｎｂ：４０ｍａｓｓ％、Ｏ：４．８ｍａｓｓ％）、（Ｎｂ：２０

ｍａｓｓ％、Ｏ：３．５ｍａｓｓ％）および（Ｎｂ：１０ｍａｓｓ％、Ｏ：３．０ｍａｓｓ％）の点で囲まれる範囲内において、リフロー処理後の静電容量、漏れ電流がともに優れていることがわかった。

[0061] なお、上記のように、適正な酸素含有量の範囲がＮｂ含有量の増加に伴って上昇している理由について、発明者らは以下のように考えている。

Ｔａの原子量は１８０．９５、比重は１６．６５であるのに対し、Ｎｂの原子量は９２．９１、比重は８．５７でしかない。すなわち、Ｎｂ原子はＴａ原子の１／２程度の重さしかないため、同じ質量で比較した場合、その中に含まれるＮｂの原子数はＴａの約２倍となる。また、TaO_2とNbO_2、Ta_2O_5とNb_2O_5のように、ＴａとＮｂと結合する酸素数は同じである。したがって、ＴａとＮｂの酸素との親和力が同じとすれば、Ｎｂの含有量が増加するほど、同じ質量のＴａ－Ｎｂ合金中に含まれる酸素含有量が増加することになる。

本発明は、上記の知見に、さらに検討を加えて完成したものである。

[0062] 次に、本発明の固体電解コンデンサの陽極素子に用いて好適なＴａ－Ｎｂ合金粉末の素材（以降、「Ｔａ－Ｎｂ合金粉末（素材）」と表記する）について説明する。

本発明が陽極素子の原料として用いるＴａ－Ｎｂ合金粉末（素材）は、熱ＣＶＤ法（気相還元法）で製造したものであることが好ましい。先述したように、熱ＣＶＤ法は、現時点において、超微細なＴａ－Ｎｂ合金粉末を安定して製造できる唯一の方法であり、合金成分の調整も容易でかつ組成変動幅の小さい合金粉末を製造することができるからである。なお、上記熱ＣＶＤ法の具体的方法、条件については、特に制限しないが、例えば、特開２００４－５２０２６号公報に開示の方法であれば好適に用いることができる。ただし、ｎｍ単位の合金粉末を容易に得られるならば、他の方法で製造されたものを用いてもよいことは勿論である。

[0063] また、本発明の上記Ｔａ－Ｎｂ合金粉末（素材）は、その一次粒子の平均粒径が３０～２００ｎｍの範囲のものであることが必要である。平均粒径が

３０ｎｍ未満では、Ｔａ－Ｎｂ合金粉末を焼結した時に形成される粒子同士の結合が弱いため、過剰な酸化処理による酸化皮膜や、化成処理で形成される非晶質酸化皮膜によって上記結合部が断裂し、導電性の低下や、静電容量の低下を招く。一方、平均粒径が２００ｎｍを超えて大きくなり過ぎると、Ｔａ－Ｎｂ合金粉末の表面積が減少し、目標とするＣＶ値（３００ｋμＦ・Ｖ／ｇ以上）を安定して確保することが難しくなるからである。なお、３００ｋμＦ・Ｖ／ｇ以上の高容量を安定して実現するためには、Ｔａ－Ｎｂ合金粉末の一粒粒子は、平均粒径が５０～１５０ｎｍの範囲であることが好ましく、７０～１３０ｎｍの範囲であることがより好ましい。なお、前述したように、上記Ｔａ－Ｎｂ合金粉末（一次粒子）の平均粒径は、走査型電子顕微鏡ＳＥＭ等で実測したときの個数基準平均粒子径のことである。

[0064] さらに、本発明の上記Ｔａ－Ｎｂ合金粉末（素材）は、Ｎｂ含有量が１０～８０ｍａｓｓ％の範囲のものであることが重要である。Ｎｂの含有量が１０ｍａｓｓ％未満では、Ｎｂ添加による静電容量の増加効果が小さい。一方、Ｎｂの含有量が８０ｍａｓｓ％を超えると、Ｎｂ自体が有する特性が顕著となり、本発明の酸化処理を施しても、漏れ電流の増大を抑制することができなくなるからである。なお、高い静電容量と低い漏れ電流の特性を両立することができる酸素含有量の範囲が広く、安定製造性に優れているという観点からは、Ｎｂの含有量が２０～７０ｍａｓｓ％の範囲が好ましく、２０～６０ｍａｓｓ％の範囲がより好ましく、３０～６０ｍａｓｓ％の範囲がさらに好ましい。

[0065] 次に、上記Ｔａ－Ｎｂ合金粉末（素材）を用いて、本発明の固体電解コンデンサに用いて好適なＴａ－Ｎｂ合金粉末を製造する方法について説明する。

本発明のＴａ－Ｎｂ合金粉末は、上記したＴａ－Ｎｂ合金粉末素材に酸化処理を施し、適正量の酸素を富化することによって、Ｔａ－Ｎｂ合金粉末素材の粒子の表面に非晶質のみからなる酸化皮膜を形成させることにより得ることができる。その酸素を富化する適正範囲は、先述したように、Ｎｂの含

有量により変化し、（Ｎｂ：１０ｍａｓｓ％、Ｏ：４．５ｍａｓｓ％）、（Ｎｂ：２０ｍａｓｓ％、Ｏ：５．５ｍａｓｓ％）、（Ｎｂ：４０ｍａｓｓ％、Ｏ：７．３ｍａｓｓ％）、（Ｎｂ：６０ｍａｓｓ％、Ｏ：７．５ｍａｓｓ％）、（Ｎｂ：８０ｍａｓｓ％、Ｏ：７．５ｍａｓｓ％）、（Ｎｂ：８０ｍａｓｓ％、Ｏ：６．５ｍａｓｓ％）、（Ｎｂ：６０ｍａｓｓ％、Ｏ：６．０ｍａｓｓ％）、（Ｎｂ：４０ｍａｓｓ％、Ｏ：４．８ｍａｓｓ％）、（Ｎｂ：２０ｍａｓｓ％、Ｏ：３．５ｍａｓｓ％）および（Ｎｂ：１０ｍａｓｓ％、Ｏ：３．０ｍａｓｓ％）の点で囲まれる範囲内である。上記範囲より酸素含有量が低いと、酸素富化による漏れ電流抑制効果が十分に得られず、一方、上記範囲を超えると、酸化処理で成長させる非晶質酸化皮膜内に、結晶質で非導電性の酸化物である（Ｔａ，Ｎｂ）O_2や（Ｔａ、Ｎｂ）$_2O_5$が形成され、その後に形成される誘電体となる非晶質酸化皮膜に悪影響を及ぼし、リフロー処理等の熱処理後の漏れ電流が急激に上昇するからである。なお、好ましい酸素含有量は、（Ｎｂ：１０ｍａｓｓ％、Ｏ：４．２ｍａｓｓ％）、（Ｎｂ：２０ｍａｓｓ％、Ｏ：５．２ｍａｓｓ％）、（Ｎｂ：４０ｍａｓｓ％、Ｏ：７．０ｍａｓｓ％）、（Ｎｂ：６０ｍａｓｓ％、Ｏ：７．２ｍａｓｓ％）、（Ｎｂ：８０ｍａｓｓ％、Ｏ：７．２ｍａｓｓ％）、（Ｎｂ：８０ｍａｓｓ％、Ｏ：６．７ｍａｓｓ％）、（Ｎｂ：６０ｍａｓｓ％、Ｏ：６．２ｍａｓｓ％）、（Ｎｂ：４０ｍａｓｓ％、Ｏ：５．０ｍａｓｓ％）、（Ｎｂ：２０ｍａｓｓ％、Ｏ：３．７ｍａｓｓ％）および（Ｎｂ：１０ｍａｓｓ％、Ｏ：３．２ｍａｓｓ％）の点で囲まれる範囲内である。

因みに、酸素含有量とＴＥＭ像から得られる非晶質酸化皮膜の厚さを照らし合わせると、粒子径によって差が出るものの、本願発明が規定している酸素含有量における非晶質酸化皮膜の厚さは概ね４．０～１３．０ｎｍであり、好ましい酸素含有量における非晶質酸化皮膜の厚さは概ね４．５～１１．５ｎｍである。

[0066] なお、上記酸化処理の方法としては、Ｔａ－Ｎｂ合金粉末の表面に非晶質の酸化皮膜性形成することができるものであればよく、特に制限されないが

、前述したＴａ－Ｎｂ合金粉末を高温の水蒸気含有不活性ガス雰囲気下に所定の時間曝す方法を用いることができる。ここで、上記水蒸気含有不活性ガス雰囲気における、不活性ガスは、Ｈｅ，Ｎｅ，Ａｒガス等が使用できるが、Ａｒガスがコスト的に好ましい。このときに、水蒸気の含有量は前述したように、水分量にして６．１～５１．１ｇ／ｍ^{3}の範囲が好ましく、１７．３～３０．４ｇ／ｍ^{3}の範囲がより好ましい。また、水蒸気の温度は、１５０～４００℃の範囲が好ましく、２００～３００℃の範囲とするのがより好ましい。この範囲内であれば、工業的に実施するときの酸素含有量の制御が容易だからである。因みに、図１（ａ）から読み取れる上記好ましい温度範囲、より好ましい温度範囲の酸化速度（Ｏ含有量の増加速度）は、それぞれ０．０７～７．４２ｍａｓｓ％／ｈｒ、０．６７～３．２１ｍａｓｓ％／ｈｒの範囲である。

[0067] また、上記水蒸気含有雰囲気に代えて、酸素含有不活性ガス雰囲気を用いてもよい。この場合の、酸素含有量は０．１～５ｖｏｌ％の範囲、温度は、１００～２５０℃の範囲とするのが好ましい。より好ましくは、酸素含有量が１～３ｖｏｌ％、温度が１２５～２３０℃の範囲である。なお、図１（ｂ）に、酸素を２ｖｏｌ％含有したＡｒガス雰囲気の温度を１２５～２５０℃の範囲で変化させて酸化処理を行なったときの酸素含有量の変化（酸化速度）を測定した結果を示したものである。

[0068] なお、Ｔａ－Ｎｂ合金粉末（素材）をコンデンサの陽極素子の原料として用いる場合には、Ｔａ－Ｎｂ合金粉末を自動成形機等で陽極素子の形状に圧縮成形するのが一般的である。しかし、熱ＣＶＤ法で製造したＴａ－Ｎｂ合金粉末（一次粒子）は、そのままでは粒子径が微細で、嵩密度が低く、押し代が大きいため、陽極素子となる成形体の密度が不均一になり易い。また、そのままでは流動性に劣るため、成形金型への自動装入が困難である。そこで、Ｔａ－Ｎｂ合金粉末は、陽極材料として使用する前に、造粒処理を施し、流動性を改善しておくことが好ましい。

[0069] 上記造粒方法としては、特に制限はなく、例えば、アクリル系やポリビニ

ルアルコール（ＰＶＡ）、ポリビニルブチラール（ＰＶＢ）等のバインダーを添加して造粒する方法、還元剤としてＭｇ等のアルカリ土類金属の存在下で集塊化する、すなわち、加熱・脱酸して造粒する方法、加熱のみで造粒する方法等を用いることができる。

[0070] また、本発明のＴａ－Ｎｂ合金粉末に対する酸化処理は、Ｔａ－Ｎｂ合金粉末の一次粒子の段階、上記の造粒工程を経た後の段階のいずれで行ってもよく、同様の効果を得ることができる。

実施例

[0071] 表１に示したように、Ｎｂ含有量を０～１００ｍａｓｓ％の範囲で種々の値に変化させ、かつ、平均粒径を２０～２２０ｎｍの範囲で種々に変化させたＴａ－Ｎｂ合金粉末（素材）を熱ＣＶＤ法で製造した後、上記合金粉末（素材）に対して、水蒸気を１２．８～３９．６ｇ／ｍ^{3}含有する２００～２５０℃の温度のアルゴンガス雰囲気下で１～１６ｈｒ保持する酸化処理を施し、種々の酸素含有量を有するＴａ－Ｎｂ合金粉末を製造した。

なお、上記酸化処理後のＴａ－Ｎｂ合金粉末については、ＴＥＭで粒子表面の非晶質酸化皮膜を観察し、結晶質の（Ｔａ，Ｎｂ）O_2や（Ｔａ，Ｎｂ）$_2O_5$等の存在有無を確認した。

次いで、上記酸化処理後のＴａ－Ｎｂ合金粉末を用いて、日本電子機械工業会規格ＥＩＡＪ　ＲＣ－２３６１Ａ「タンタル電解コンデンサ用タンタル焼結素子の試験方法」附属書の表１に規定された１００ｋＣＶ粉末の試験条件に準拠して焼結素子を作製した。この際、素子（ペレット）の成形密度は、前述したＮｂ含有量に応じて、比重の１／４となる２．２～３．５（２．３～４．２）ｇ／ｃｍ^{3}の範囲内となるよう調整し、また、焼結温度は、一般的な素子の焼結温度である８５０～１５００℃の温度範囲で予備実験し、最も高い静電容量が得られる温度を採用した。なお、上記成形密度は、ＪＩＳＺ２５０４に準拠して測定した「ゆるめ嵩密度」である。

[0072] 次いで、上記素子に、温度が８０℃の０．０５ｍａｓｓ％のリン酸溶液中で、電圧１０Ｖで２ｈｒの化成処理を施して金属粒子表面に陽極酸化皮膜を

形成した後、ＥＩＡＪ　ＲＣ－２３６１Ａに記載の方法に準拠して、静電容量ＣＶおよび漏れ電流ＬＣを測定した。なお、静電容量ＣＶは、４１ｍａｓｓ％の硫酸溶液中で、電圧１Ｖ，バイアス電圧１．５Ｖｄｃ、周波数１２０Ｈｚで測定した。また、漏れ電流ＬＣは、７Ｖ電圧を１分間かけて印加し、２ｍｉｎ経過後の漏れ電流を測定した。

また、上記測定後の素子に対して、真空雰囲気中で、２５０℃×３０ｍｉｎのリフロー処理を模擬した熱処理を施し、上記と同条件で、熱処理後の静電容量ＣＶおよび漏れ電流ＬＣを測定した。

[0073] 上記測定の結果を表１中に併記した。この結果から、熱ＣＶＤ法で製造した一次粒子径が３０～２００ｎｍのＴａ－Ｎｂ合金粉末（素材）に、酸化処理を施し、酸素含有量を本発明が規定する範囲、すなわち、（Ｎｂ：１０ｍａｓｓ％、Ｏ：４．５ｍａｓｓ％）、（Ｎｂ：２０ｍａｓｓ％、Ｏ：５．５ｍａｓｓ％）、（Ｎｂ：４０ｍａｓｓ％、Ｏ：７．３ｍａｓｓ％）、（Ｎｂ：６０ｍａｓｓ％、Ｏ：７．５ｍａｓｓ％）、（Ｎｂ：８０ｍａｓｓ％、Ｏ：７．５ｍａｓｓ％）、（Ｎｂ：８０ｍａｓｓ％、Ｏ：６．５ｍａｓｓ％）、（Ｎｂ：６０ｍａｓｓ％、Ｏ：６．０ｍａｓｓ％）、（Ｎｂ：４０ｍａｓｓ％、Ｏ：４．８ｍａｓｓ％）、（Ｎｂ：２０ｍａｓｓ％、Ｏ：３．５ｍａｓｓ％）および（Ｎｂ：１０ｍａｓｓ％、Ｏ：３．０ｍａｓｓ％）の点で囲まれる範囲内に酸素含有量を制御することにより、酸化処理後、粉末粒子表面に形成された酸化皮膜は非晶質のみからなるＴａ－Ｎｂ合金粉末が得られ、また、このＴａ－Ｎｂ合金粉末を陽極原料として用いることで、リフロー処理後の静電容量が３００ｋＣＶ／ｇ以上で、かつ、漏れ電流が５０μＡ／μＦＶ×10^{-4}以下の固体電解コンデンサを安定して得ることができることがわかる。

[0074]

[表1]

試料No.	Nb含有量 (mass%)	一次粒子径 (nm)	酸化処理後の酸素含有量 (mass%)	酸化処理後酸化被膜中の結晶相の有無	熱処理後の静電特性		備考
					静電容量CV (kCV:kμF·V/g)	漏れ電流LC (μA/μFV×10^{-4})	
1	0	70	3.0	無	228	19.6	比較例
2	0	130	3.0	無	180	20.5	比較例
3	10	70	3.5	無	341	46.5	発明例
4	10	130	3.5	無	301	40.1	発明例
5	20	20	4.3	無	62	55.0	比較例
6	20	40	4.3	無	335	21.1	発明例
7	20	70	3.0	無	333	61.0	比較例
8	20	70	4.3	無	353	22.2	発明例
9	20	70	6.0	有	288	68.2	比較例
10	20	130	4.3	無	328	49.8	発明例
11	20	200	4.3	無	310	42.5	発明例
12	20	220	4.3	無	222	42.5	比較例
13	30	70	5.0	無	360	42.2	発明例
14	30	130	5.0	無	332	45.9	発明例
15	40	20	6.0	無	55	79.5	比較例
16	40	40	6.0	無	470	48.1	発明例
17	40	70	4.0	無	484	74.5	比較例
18	40	70	6.0	無	480	18.4	発明例
19	40	70	7.5	有	170	128.0	比較例
20	40	130	6.0	無	399	42.2	発明例
21	40	200	6.0	無	321	41.1	発明例
22	40	220	6.0	無	277	39.9	比較例
23	50	70	6.3	無	457	46.3	発明例
24	50	130	6.3	無	445	46.8	発明例
25	60	20	6.5	無	80	135.0	比較例
26	60	40	6.5	無	465	48.5	発明例
27	60	70	5.5	無	429	76.5	比較例
28	60	70	6.5	無	475	37.5	発明例
29	60	70	8.0	有	196	85.0	比較例
30	60	130	6.5	無	432	42.3	発明例
31	60	200	6.5	無	350	46.3	発明例
32	60	220	6.5	無	298	45.1	比較例
33	70	70	6.5	無	560	48.0	発明例
34	70	130	6.5	無	522	47.6	発明例
35	80	70	6.7	無	601	46.3	発明例
36	80	130	6.7	無	565	49.3	発明例
37	90	70	7.0	無	650	65.3	比較例
38	90	130	7.0	無	622	62.3	比較例
39	100	70	7.0	無	520	85.0	比較例
40	100	130	7.0	無	490	90.0	比較例

請求の範囲

[請求項1] ＮｂのＮｂの含有量が１０～８０ｍａｓｓ％で、一次粒子径が３０～２００ｎｍのＴａ－Ｎｂ合金粉末において、

上記一次粒子の合金粉末の表面に非晶質のみからなる酸化皮膜層を有し、

Ｏの含有量が、Ｎｂの含有量との関係において、（Ｎｂ：１０ｍａｓｓ％、Ｏ：４．５ｍａｓｓ％）、（Ｎｂ：２０ｍａｓｓ％、Ｏ：５．５ｍａｓｓ％）、（Ｎｂ：４０ｍａｓｓ％、Ｏ：７．３ｍａｓｓ％）、（Ｎｂ：６０ｍａｓｓ％、Ｏ：７．５ｍａｓｓ％）、（Ｎｂ：８０ｍａｓｓ％、Ｏ：７．５ｍａｓｓ％）、（Ｎｂ：８０ｍａｓｓ％、Ｏ：６．５ｍａｓｓ％）、（Ｎｂ：６０ｍａｓｓ％、Ｏ：６．０ｍａｓｓ％）、（Ｎｂ：４０ｍａｓｓ％、Ｏ：４．８ｍａｓｓ％）、（Ｎｂ：２０ｍａｓｓ％、Ｏ：３．５ｍａｓｓ％）および（Ｎｂ：１０ｍａｓｓ％、Ｏ：３．０ｍａｓｓ％）の点で囲まれる範囲内にあることを特徴とするＴａ－Ｎｂ合金粉末。ここで、上記Ｎｂ含有量とは、ＴａおよびＮｂの合計質量に対するＮｂの質量比率のことを、また、上記酸素含有量とは、Ｔａ，ＮｂおよびＯの合計質量に対するＯの質量比率のことをいう。

[請求項2] ８５０～１５００℃×５～６０ｍｉｎの熱処理を施したとき、Ｔａ－Ｎｂ合金の中心部の金属部分と、その表面に形成された結晶性の一酸化物（Ｔａ，Ｎｂ）Ｏと、さらにその表面に形成され自然酸化皮膜とからなる３層構造を有することを特徴とする請求項１に記載のＴａ－Ｎｂ合金粉末。

[請求項3] ８５０～１５００℃×５～６０ｍｉｎの熱処理を施した後、ＸＲＤで分析したときのＴａ－Ｎｂ合金粉末の金属部分のピーク強度と一酸化物（Ｔａ，Ｎｂ）Ｏのピーク強度の比（P_{TaNbO}／P_{TaNb}）をｙ、Ｎｂ含有量（ｍａｓｓ％）をｘとしたとき、上記（P_{TaNbO}／P_{TaNb}）が、ｙ＝０．００７１ｘ、ｙ＝０．０１６３ｘ、ｙ＝０．７０、

ｘ＝１０およびｘ＝８０の直線で囲まれる範囲内にあることを特徴とする請求項１または２に記載のＴａ－Ｎｂ合金粉末。

[請求項4] 熱ＣＶＤ法で製造した、Ｎｂの含有量が１０～８０ｍａｓｓ％で、一次粒子径が３０～２００ｎｍの範囲内にあるＴａ－Ｎｂ合金粉末に酸化処理を施して、Ｏの含有量を、Ｎｂの含有量との関係において、（Ｎｂ：１０ｍａｓｓ％、Ｏ：４．５ｍａｓｓ％）、（Ｎｂ：２０ｍａｓｓ％、Ｏ：５．５ｍａｓｓ％）、（Ｎｂ：４０ｍａｓｓ％、Ｏ：７．３ｍａｓｓ％）、（Ｎｂ：６０ｍａｓｓ％、Ｏ：７．５ｍａｓｓ％）、（Ｎｂ：８０ｍａｓｓ％、Ｏ：７．５ｍａｓｓ％）、（Ｎｂ：８０ｍａｓｓ％、Ｏ：６．５ｍａｓｓ％）、（Ｎｂ：６０ｍａｓｓ％、Ｏ：６．０ｍａｓｓ％）、（Ｎｂ：４０ｍａｓｓ％、Ｏ：４．８ｍａｓｓ％）、（Ｎｂ：２０ｍａｓｓ％、Ｏ：３．５ｍａｓｓ％）および（Ｎｂ：１０ｍａｓｓ％、Ｏ：３．０ｍａｓｓ％）の点で囲まれる範囲内に富化し、一次粒子の合金粉末の表面に非晶質のみからなる酸化皮膜層を形成することを特徴とするＴａ－Ｎｂ合金粉末の製造方法。ここで、上記Ｎｂ含有量とは、ＴａおよびＮｂの合計質量に対するＮｂの質量比率のことを、また、上記酸素含有量とは、Ｔａ，Ｎｂおよびの合計質量に対するＯの質量比率のことをいう。

[請求項5] 上記酸化処理を、温度が１５０～４００℃で、水分量として６．１～５１．１ｇ／ｍ^{3}の水蒸気を含む不活性ガス雰囲気下で行うことを特徴とする請求項４に記載のＴａ－Ｎｂ合金粉末の製造方法。

[請求項6] 上記酸化処理を、温度が１００～２５０℃で、酸素を０．１～５ｖｏｌ％含有する不活性ガス雰囲気下で行うことを特徴とする請求項４に記載のＴａ－Ｎｂ合金粉末の製造方法。

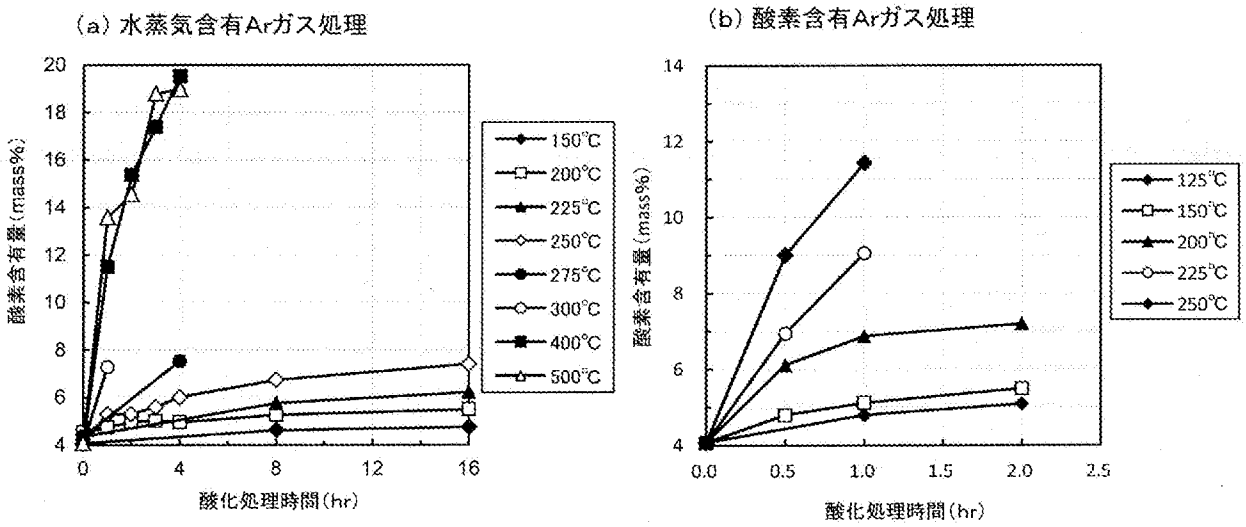
[請求項7] 請求項１に記載のＴａ－Ｎｂ合金粉末からなることを特徴とする固体電解コンデンサ用の陽極素子。

[請求項8] 化成処理後、Ｔａ－Ｎｂ合金粉末の中心部の金属部分と、その表面に形成された結晶性の一酸化物（Ｔａ，Ｎｂ）Ｏと、さらにその表面に

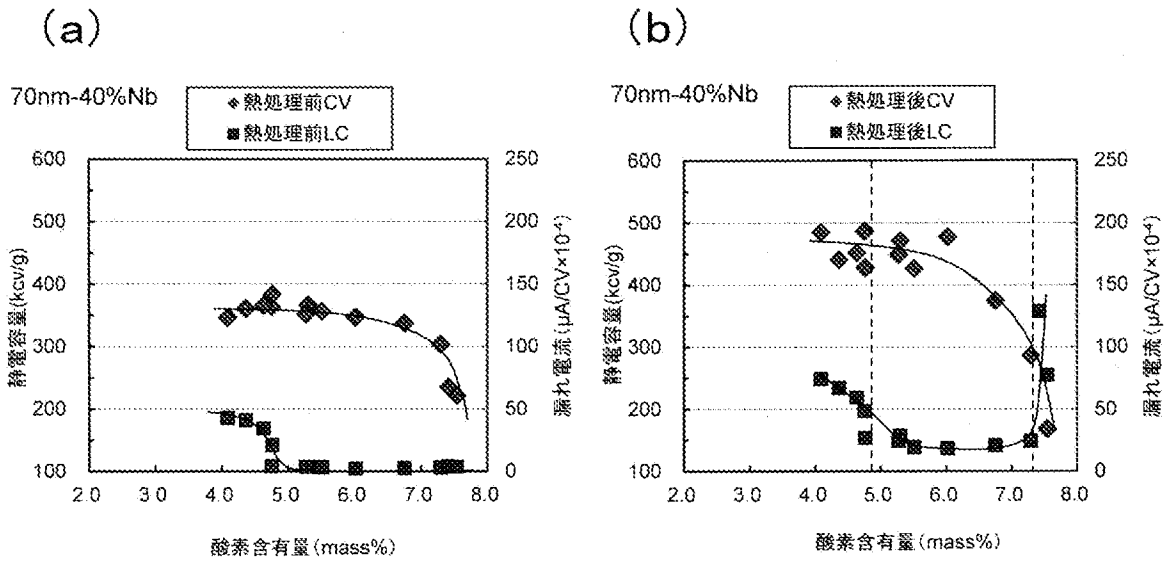
形成された非晶質酸化皮膜（Ｔａ，Ｎｂ）$_2$Ｏ$_5$とからなる３層構造を有することを特徴とする請求項７に記載の陽極素子。

[請求項9] 真空下で２６０℃×３０分の熱処理を施した後の単位質量当たりのＣＶ値が３００ｋＣＶ／ｇ以上で、漏れ電流が５０μＡ／μＦＶ×１０$^{-4}$以下であることを特徴とする請求項７または８に記載の陽極素子。

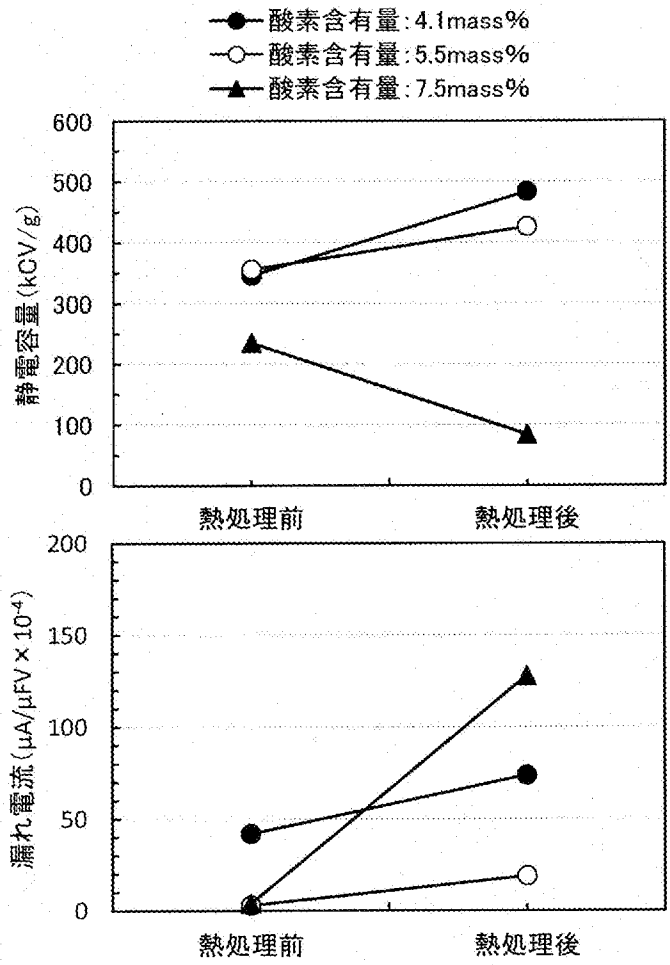
[図1]


(a) 水蒸気含有Arガス処理
酸素含有量(mass%)
酸化処理時間(hr)
150℃
200℃
225℃
250℃
275℃
300℃
400℃
500℃
(b) 酸素含有Arガス処理
酸素含有量(mass%)
酸化処理時間(hr)
125℃
150℃
200℃
225℃
250℃

[図2]

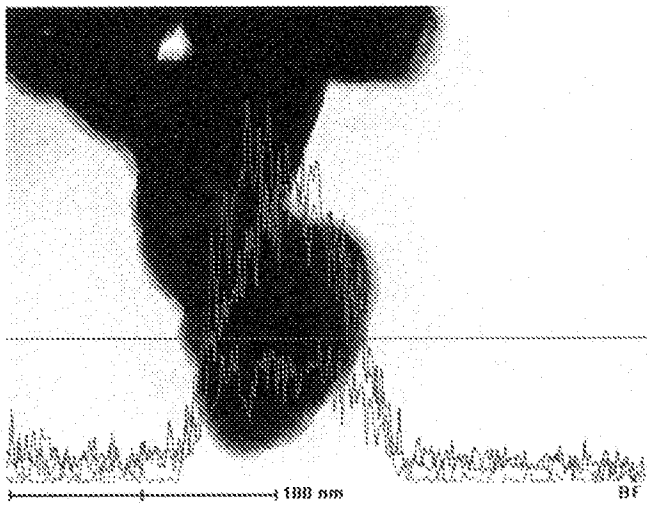

(a)
70nm-40%Nb
熱処理前CV
熱処理前LC
静電容量(kcv/g)
漏れ電流(μA/CV×10⁻⁴)
酸素含有量(mass%)
(b)
70nm-40%Nb
熱処理後CV
熱処理後LC
静電容量(kcv/g)
漏れ電流(μA/CV×10⁻⁴)
酸素含有量(mass%)

[図3]



[図4]

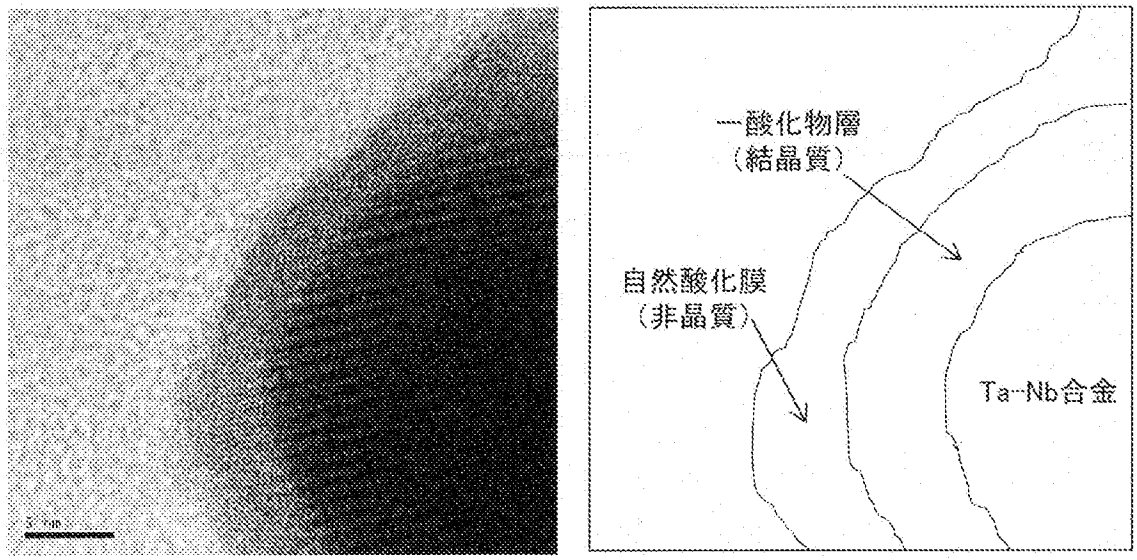
(a)



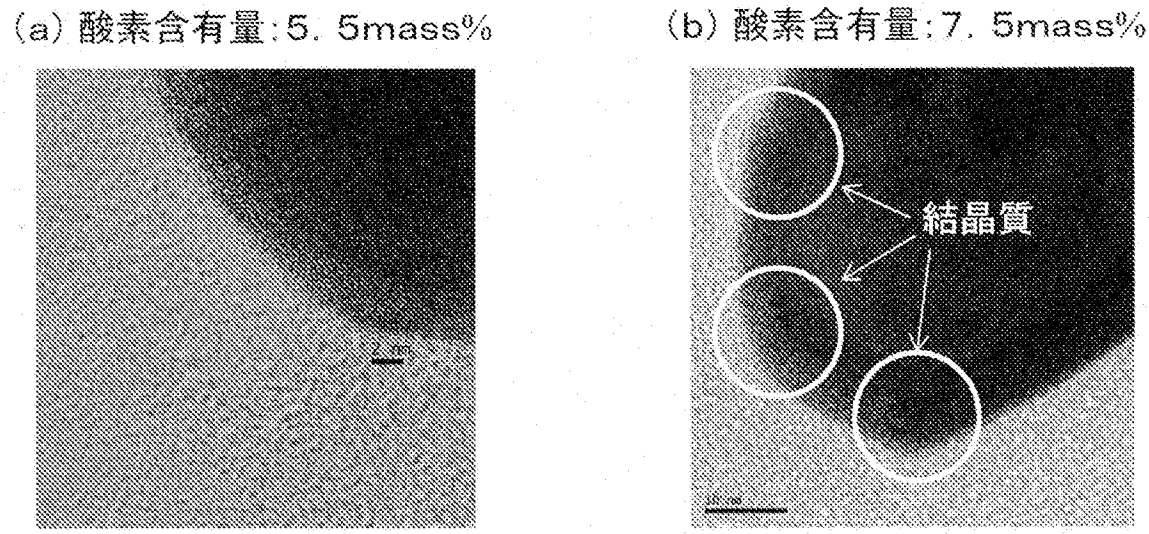
(b)

距離 (μm)	測定元素のピーク強度			O/(Ta+Nb)
	O	Ta	Nb	
0.06	8	8	0	1.00
0.07	15	25	10	0.43
0.08	31	60	38	0.32
0.09	17	90	60	0.11
0.10	29	58	56	0.25
0.11	27	70	71	0.19
0.12	26	61	61	0.21
0.13	26	36	43	0.33
0.14	14	27	22	0.29
0.15	8	7	4	0.73

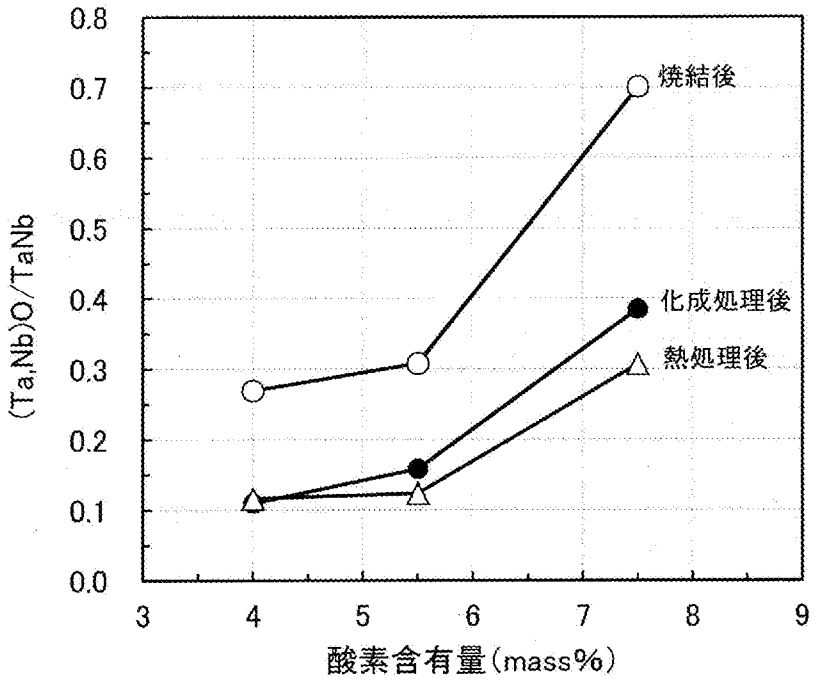
[図5]



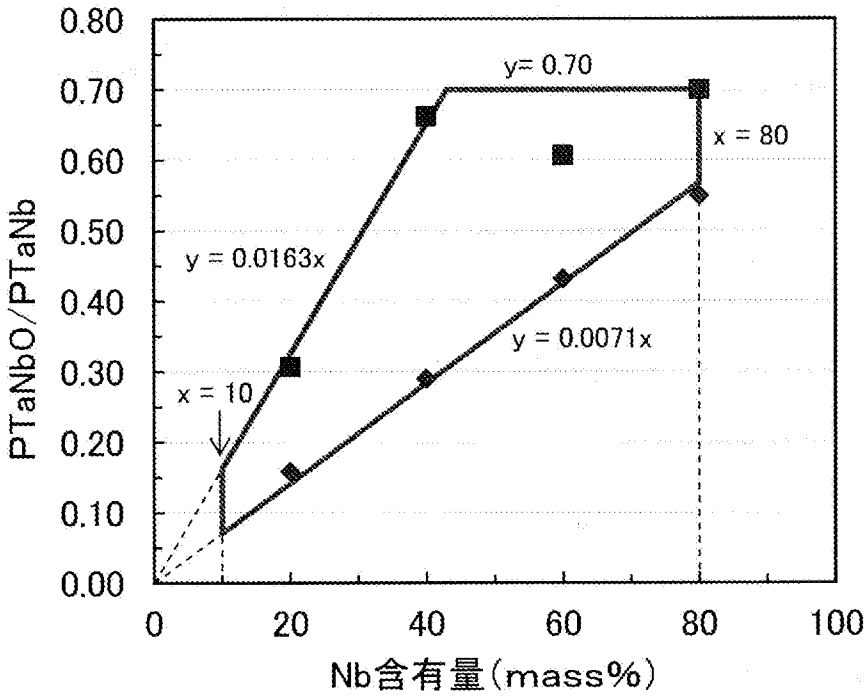
[図6]



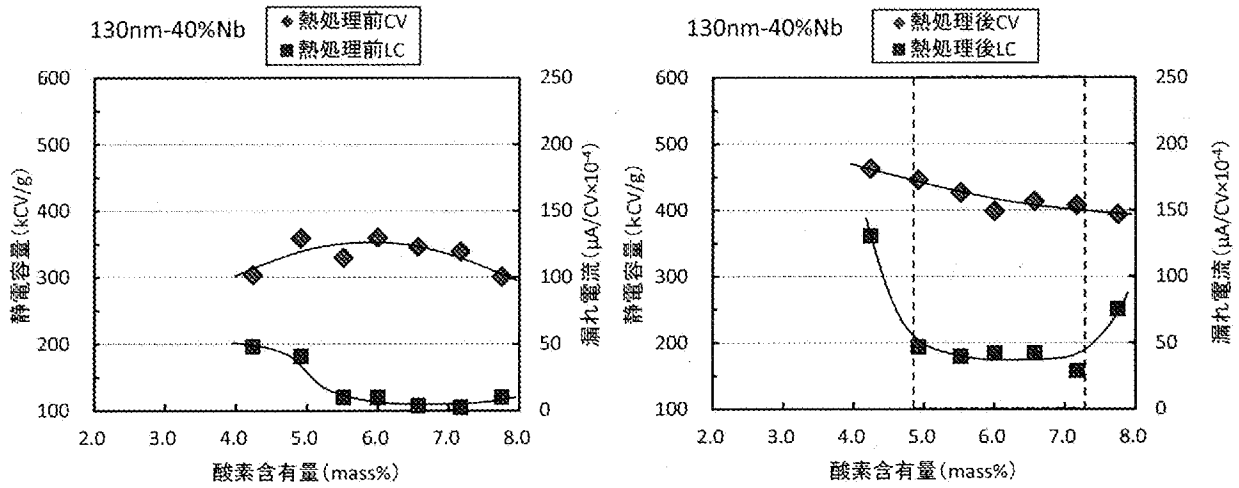
[図7]


0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
(Ta,Nb)O/TaNb
焼結後
化成処理後
熱処理後
3
4
5
6
7
8
9
酸素含有量(mass%)

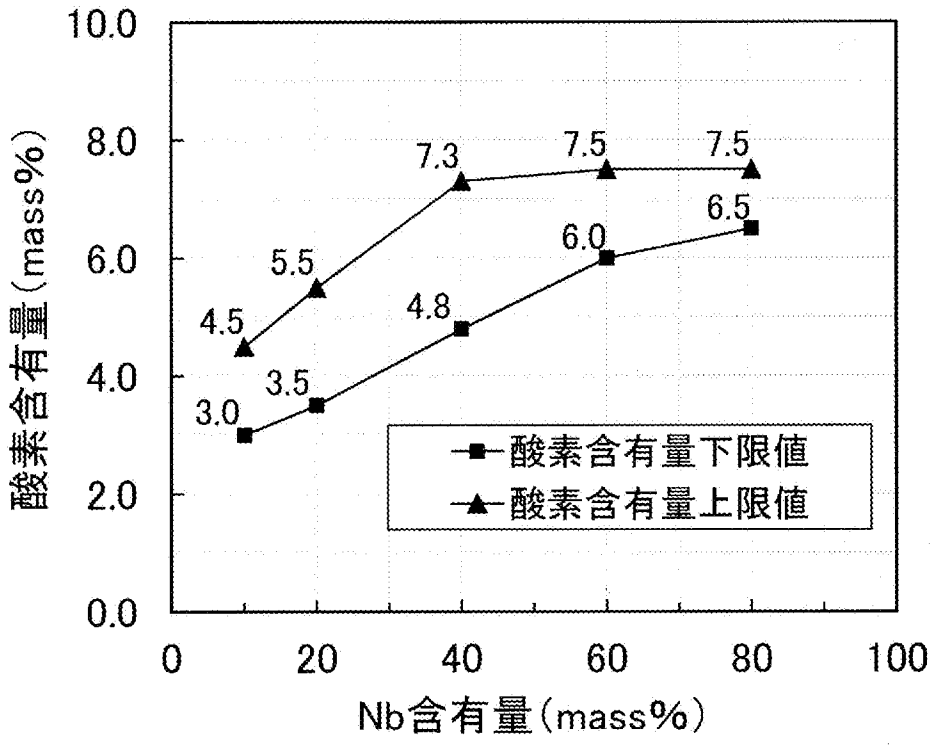
[図8]


0.80
0.70
0.60
0.50
0.40
0.30
0.20
0.10
0.00
PTaNbO/PTaNb
y= 0.70
x = 80
y = 0.0163x
y = 0.0071x
x = 10
0
20
40
60
80
100
Nb含有量(mass%)

[図9]


130nm-40%Nb
熱処理前CV
熱処理前LC
静電容量(kCV/g)
漏れ電流(μA/CV×10⁻⁴)
酸素含有量(mass%)
130nm-40%Nb
熱処理後CV
熱処理後LC
静電容量(kCV/g)
漏れ電流(μA/CV×10⁻⁴)
酸素含有量(mass%)

[図10]


酸素含有量(mass%)
Nb含有量(mass%)
酸素含有量下限値
酸素含有量上限値
4.5
5.5
7.3
7.5
7.5
3.0
3.5
4.8
6.0
6.5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/015321

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. B22F1/00(2006.01)i, B22F1/02(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)
Int.Cl. B22F1/00, B22F1/02, H01G9/052

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018
Registered utility model specifications of Japan 1996-2018
Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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	WO 2016/038711 A1 (ISHIHARA CHEMICAL CO., LTD.) 17 March 2016, entire text & US 2017/0283916 A1 & EP 3192595 A1	1-9
A	JP 2002-544375 A (H.C.STARCK, INC.) 24 December 2002, entire text & JP 2008-94716 A & JP 2008-101274 A & JP 2008-106364 A & JP 2008-274443 A & US 6171363 B1 & US 6558447 B1 & WO 2000/067936 A1 & EP 2055412 A2 & DE 19831280 A1 & CN 1607055 A & CN 1919508 A & CA 2525259 A & CN 105033283 A & CN 1308566 A	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
"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
12.06.2018	26.06.2018
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/015321

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KREHL, M. et al., Sintering of prealloyed Nb-Ta powders for use in electrolytic capacitors, Mod Dev Powder Metall, 1985, vol. 17, pp. 629-640	1-9
A	WO 2014/199480 A1 (ISHIHARA CHEMICAL CO., LTD.) 18 December 2014, entire text & US 2016/0104580 A1 & EP 3009210 A1	1-9

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／０１５３２１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B22F1/00(2006.01)i, B22F1/02(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.　B22F1/00, B22F1/02, 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	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８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	WO 2016/038711 A1 (石原ケミカル株式会社) 2016.03.17, 全文 & US 2017/0283916 A1 & EP 3192595 A1	1-9
A	JP 2002-544375 A (エイチ・シー・スタルク・インコーポレーテツド) 2002.12.24, 全文 & JP 2008-94716 A & JP 2008-101274 A & JP 2008-106364 A & JP 2008-274443 A & US 6171363 B1 & US 6558447 B1 & WO 2000/067936 A1 & EP 2055412 A2 & DE 19831280 A1 & CN 1607055 A & CN 1919508 A & CA 2525259 A & CN 105033283 A & CN 1308566 A	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
「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	国際調査報告の発送日
１２．０６．２０１８	２６．０６．２０１８

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）　４Ｅ　４１４２
池ノ谷　秀行
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４２５

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	KREHL,M. et al., SINTERING OF PREALLOYED Nb-Ta POWDERS FOR USE IN ELECTROLYTIC CAPACITORS, Mod Dev Powder Metall, 1985, Vol.17, p.629-640	1-9
A	WO 2014/199480 A1（石原ケミカル株式会社）2014.12.18, 全文 & US 2016/0104580 A1 & EP 3009210 A1	1-9