

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-290559

(P2005-290559A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005.10.20)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
C25D 11/08	C25D 11/08	
C25D 11/10	C25D 11/10	
C25D 11/26	C25D 11/26	A
H01G 9/00	C25D 11/26	301
H01G 9/04	C25D 11/26	302

審査請求 未請求 請求項の数 20 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2005-90601 (P2005-90601)	(71) 出願人	502211984
(22) 出願日	平成17年3月28日 (2005.3.28)		ウィルソン グレイトバッチ テクノロジ
(31) 優先権主張番号	10/816363		ーズ インコーポレイテッド
(32) 優先日	平成16年4月1日 (2004.4.1)		Wilson Greatbatch T
(33) 優先権主張国	米国 (US)		echnologies, Inc.
			アメリカ合衆国、ニューヨーク州 140
			31、クラレンス、ワーリー ドライブ
			10000
		(74) 代理人	100068032
			弁理士 武石 靖彦
		(74) 代理人	100080333
			弁理士 村田 紀子
		(74) 代理人	100115222
			弁理士 徳岡 修二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高電圧キャパシターアノード用の陽極酸化電解質

(57) 【要約】

【課題】 低温での陽極酸化電解質および低温での陽極酸化処理工程を提供する。

【解決手段】 本発明は、アルミニウム、ニオブ、チタン、タンタル、ジルコニウム、およびこれらの合金を含むがこれらに限定されないバルブ金属用の低温（約60以下）陽極酸化電解質組成物に関する。この低温陽極酸化電解質組成物は、少なくとも（1）アルキレングリコール類、ポリアルキレングリコール類、およびこれらのモノエーテル類からなる群から選択されるプロトン性溶媒、および（2）弱無機酸または弱有機酸またはこれらの塩類、を少なくとも含有する。本発明により、（1）高い生成電圧でのグレーアウトが全くないか僅かしかみられない、（2）高い生成破壊電圧、および（3）低い直流漏れおよびアノードの長期安定性能を示す高品質の酸化物を有しながら、300ボルトより大きな高電圧キャパシター用のバルブ金属の陽極酸化が可能となる。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

a) アルキレングリコール類、ポリアルキレングリコール類、アルキレンまたはポリアルキレングリコールのモノエーテル類、およびこれらの組合せからなる群から選択されるプロトン性溶媒、および

b) 弱無機酸または弱有機酸またはこれらの塩類、を含み、

c) 当該プロトン性溶媒および当該弱無機酸または弱有機酸またはこれらの塩類が電解質の体積パーセントまたは重量パーセントに対して予め定められた割合にあり、かつ

d) 電解質が低温でのバルブ金属の陽極酸化に用いられてグレアアウトを全くあるいは僅かしか生じないことを特徴とする、バルブ金属またはこれら合金の陽極酸化処理のための低温陽極酸化電解質。

10

## 【請求項 2】

前記低温が約 60 以下であることを特徴とする、請求項 1 に記載の電解質。

## 【請求項 3】

前記弱無機酸または弱有機酸またはこれらの塩類が、リン酸、リン酸二水素アンモニウム、ホウ酸、ホウ酸アンモニウム、酢酸、酢酸アンモニウム、他の有機酸またはこれらの塩類、およびこれらの組み合わせからなる群から選択されることを特徴とする、請求項 1 に記載の電解質。

## 【請求項 4】

前記アルキレングリコール類が、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセロール、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール、2, 3 - ブタンジオール、2, 2 - ジメチル - 1, 3 - プロパンジオール、2, 4 - ペンタンジオール、2, 5 - ヘキサジオール、およびこれらの組み合わせからなる群から選択され、前記ポリアルキレングリコール類が、ポリエチレングリコール類、ポリプロピレングリコール類、ポリエチレンプロピレングリコールコポリマー類、およびこれらの組み合わせからなる群から選択され、前記アルキレンまたはポリアルキレングリコールモノエーテル類が、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコールブチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールブチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル、トリプロピレングリコールメチルエーテル、およびこれらの組み合わせからなる群から選択されることを特徴とする、請求項 1 に記載の電解質。

20

30

## 【請求項 5】

前記プロトン性溶媒が、電解質の約 90 体積パーセントまでであることを特徴とする、請求項 1 に記載の電解質。

## 【請求項 6】

前記プロトン性溶媒が、電解質の約 60 から約 85 体積パーセントまでの範囲にあることを特徴とする、請求項 5 に記載の電解質。

## 【請求項 7】

前記プロトン性溶媒が、約 1000 未満の分子量を有することを特徴とする、請求項 1 に記載の電解質。

40

## 【請求項 8】

前記弱無機酸または弱有機酸またはこれらの塩類が、電解質の約 15 体積パーセントまたは重量パーセントまでであることを特徴とする、請求項 1 に記載の電解質。

## 【請求項 9】

前記弱無機酸または弱有機酸またはこれらの塩類が、電解質の約 1 から約 10 体積パーセントまたは重量パーセントまでの範囲にあることを特徴とする、請求項 8 に記載の電解質。

## 【請求項 10】

50

前記低温が60 周辺かそれ未満であることを特徴とする、請求項2に記載の電解質。

【請求項11】

a) アルキレングリコール類、ポリアルキレングリコール類、アルキレンまたはポリアルキレングリコールのモノエーテル類、およびこれらの組合せで、かつ約1000未満の分子量を有する群から選択されるプロトン性溶媒、および

b) 弱無機酸または弱有機酸またはこれらの塩類、を含み、

c) 低温が約60 未満であり、

d) 当該プロトン性溶媒および当該弱無機酸または弱有機酸またはこれらの塩類が電解質の体積パーセントまたは重量パーセントに対して予め定められた割合にあり、かつ

e) 電解質が低温でのパルブ金属の陽極酸化に用いられてグレーアウトを全くあるいは僅かしか生じないことを特徴とする、パルブ金属またはこれら合金の陽極酸化処理のための低温陽極酸化電解質。

10

【請求項12】

前記弱無機酸または弱有機酸またはこれらの塩類が、リン酸、リン酸二水素アンモニウム、ホウ酸、ホウ酸アンモニウム、酢酸、酢酸アンモニウム、他の有機酸またはこれらの塩類、およびこれらの組み合わせからなる群から選択されることを特徴とする、請求項11に記載の電解質。

【請求項13】

前記アルキレングリコール類が、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセロール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、2,4-ペンタンジオール、2,5-ヘキサジオール、およびこれらの組み合わせからなる群から選択され、前記ポリアルキレングリコール類が、ポリエチレングリコール類、ポリプロピレングリコール類、ポリエチレンプロピレングリコールコポリマー類、およびこれらの組み合わせからなる群から選択され、前記アルキレンまたはポリアルキレングリコールモノエーテル類が、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコールブチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールブチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル、トリプロピレングリコールメチルエーテル、およびこれらの組み合わせからなる群から選択されることを特徴とする、請求項11に記載の電解質。

20

30

【請求項14】

前記プロトン性溶媒が、電解質の約60から約85体積パーセントまでの範囲にあることを特徴とする、請求項11に記載の電解質。

【請求項15】

前記弱無機酸または弱有機酸またはこれらの塩類が、電解質の約1から約10体積パーセントまたは重量パーセントまでの範囲にあることを特徴とする、請求項11に記載の電解質。

【請求項16】

電解質中での陽極酸化を60 周辺およびそれ未満の温度で行うことを含むパルブ金属またはこれら合金の陽極酸化処理の工程で、以下のステップ：

40

a) アルキレングリコール類、ポリアルキレングリコール類、アルキレンまたはポリアルキレングリコールのモノエーテル類、およびこれらの組合せで、かつ約1000未満の分子量を有する群から選択されるプロトン性溶媒、および

b) 弱無機酸または弱有機酸またはこれらの塩類、を含み、

c) 当該プロトン性溶媒および当該弱無機酸または弱有機酸またはこれらの塩類が電解質の体積パーセントまたは重量パーセントに対して予め定められた割合にあり、かつ

d) 電解質が低温でのパルブ金属の陽極酸化に用いられてグレーアウトを全くあるいは僅かしか生じないことを特徴とする工程。

50

## 【請求項 17】

前記弱無機酸または弱有機酸またはこれらの塩類が、リン酸、リン酸二水素アンモニウム、ホウ酸、ホウ酸アンモニウム、酢酸、酢酸アンモニウム、他の有機酸またはこれらの塩類、およびこれらの組み合わせからなる群から選択されることを特徴とする、請求項 16 に記載の工程。

## 【請求項 18】

前記アルキレングリコール類が、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセロール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、2,4-ペンタンジオール、2,5-ヘキサジオール、およびこれらの組み合わせからなる群から選択され、前記ポリアルキレングリコール類が、ポリエチレングリコール類、ポリプロピレングリコール類、ポリエチレンプロピレングリコールコポリマー類、およびこれらの組み合わせからなる群から選択され、前記アルキレンまたはポリアルキレングリコールモノエーテル類が、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコールブチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールブチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル、トリプロピレングリコールメチルエーテル、およびこれらの組み合わせからなる群から選択されることを特徴とする、請求項 16 に記載の工程。

10

20

## 【請求項 19】

前記プロトン性溶媒が、電解質の約 60 から約 85 体積パーセントまでの範囲にあることを特徴とする、請求項 16 に記載の工程。

## 【請求項 20】

前記弱無機酸または弱有機酸またはこれらの塩類が、電解質の約 1 から約 10 体積パーセントまたは重量パーセントまでの範囲にあることを特徴とする、請求項 16 に記載の工程。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、低温での陽極酸化電解質および本発明の電解質を用いてバルブ金属を陽極酸化(すなわち陽極処理)するための電気化学的処理工程に関する。

30

## 【背景技術】

## 【0002】

電解キャパシターは、陽極酸化処理により対応する酸化物(誘電体)で被覆されたのバルブ金属からなるアノードを含む。陽極酸化電解質の組成およびそのアノードを形成する工程(プロトコル)は、アノードまたはキャパシターの電気的な特性および性能に対して、とくに高電圧キャパシターに対して非常に重要である。

## 【0003】

陽極酸化電解質組成物は、電解キャパシターでの用途のバルブ金属を陽極酸化するために、長い間使用されてきた。Melodyらは、米国特許第5716511号の1段目、49~60行において、陽極酸化電解質組成物の1950ブランドなどに関して開示している。特に、Melodyらは、「焼結後の分離およびキャリアストリップまたはバーへの接触の後で、アノードは電解質溶液中にサスペンドされて、陽極酸化誘電体を生成するのに適当な電流密度のもとで陽極酸化される。陽極酸化ステップは、約95℃までに達する温度で、典型的には、リン酸などの無機酸塩の水性/エチレングリコール混合溶液を含む電解質において実行されうる。最良の結果(すなわち最高の誘電体の品質)を提供するのに有効な電解質は、しばしば50~60[体積パーセント]のエチレングリコールまたはポリエチレングリコール、および0.5~2または2[体積パーセント]以上のリン酸を含み、80℃から90℃の間の温度で維持される。」と記載している。

40

50

【特許文献1】米国特許第5716511号

【0004】

さらにMelodyらは、「[バルブ]金属アノードを陽極酸化するのに伝統的に用いられる有機溶媒、エチレングリコールおよびポリエチレングリコール類、...は、重大な不利益をもつ傾向がある。[これら不利益には以下が含まれるがこれらに限定されない]エチレングリコールは有毒であり、...[および]グリコール類およびポリグリコール類は低めの温度で粘性が高くなる傾向がある。」と記述している。(3段目の44~50行を参照のこと。カッコ付きの材料は明瞭化のために付け加えた。)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0005】

粘性は、米国特許第5716511号におけるMelodyらの陽極酸化電解質の組成の重大な問題点である。Melodyらは米国特許第5716511号の特許において、陽極酸化過程の間で電解質組成の温度を下げることを望んでいるという観点で重大である。50未満に温度を下げると、陽極酸化されたバルブ金属上にキズの生じる可能性が低くなる、とMelodyらは主張している。しかしながら、低い粘性を有する有機溶媒を用いることによつてのみ、このような低温での陽極酸化が成し遂げられる、とMelodyらは報告している。

【0006】

米国特許第5716511号の特許において、4から10までの繰り返しのエチレン基を有するポリエチレングリコールジメチルエーテル類(「ポリグリコールジエーテル類と総称される」が、陽極酸化電解質の組成として許容できる低粘度の溶媒であることだけをMelodyらは開示している。このことを確認するために、Melodyらはポリエチレングリコールジメチルエーテル類が20でのcps単位で4.1の粘度を示し、エチレングリコールおよびポリエチレングリコール300は、それぞれ20.9および75の粘度を示すことを報告している。Melodyらは、グリコール類、ポリグリコール類、およびポリエチレングリコール類の高級アルキルエーテル類(ジエチル、ジプロピルまたはジブチルエーテル類)の粘度が、50未満の温度で陽極酸化電解質溶液として用いるには許容しがたい、と主張している。とりわけ、(1)グリコール類およびポリグリコール類はそのように低い温度で粘性が高くなりすぎることを、および(2)ジエチル、ジプロピルまたはジブチルエーテルなどのポリエチレングリコール高級ジアルキルエーテル類は、必要な溶解性および低粘性を備えないことを、Melodyらは記述している。(3段目の44行から4段目の2行まで、および4段目の62~66行を参照のこと。)

20

30

【0007】

ポリエチレングリコールジメチルエーテル以外の有機溶媒を陽極酸化電解質組成として用いることに対するこのような否定的な教唆の見解において、Melodyらは80から90の間で維持された、異なる有機溶媒を含有する陽極酸化電解質組成を比較した。その結果は以下ようになった。

【0008】

40

有機溶媒	破壊電圧
エチレングリコール	240ボルト
ポリエチレングリコール 300	260ボルト
メトキシポリエチレングリコール 350	285ボルト
テトラエチレングリコールジメチルエーテル	500ボルト

【0009】

明らかに、米国特許第5716511号においてMelodyらは、300ボルトを超過する破壊電圧の所望の陽極酸化結果を得るためには、4から10までの繰り返しのエチレン基を有するポリエチレングリコールジメチルエーテルのみが50未満の温度において

50

陽極酸化電解質組成として用いられることができることを教唆している。

【0010】

米国特許第6261434号(出願日は米国特許第5716511号の発行後)において、Melodyらはパルプ金属の別の陽極酸化方法を開示した。この特許において、Melodyらは、「電解質の温度は当業者に周知であり、典型的には約80 から約90 である」(6段目、29~30行)ことを記載している。そして彼らは、改変された陽極酸化電解質溶液および同時にエチレングリコールおよびリン酸の従来型の陽極酸化電解質溶液を使用することに立ち戻っている。言い換えれば、後に出願された特許出願において、50 未満の温度で陽極酸化電解質溶液を使用することについての指摘をMelodyらは避けていると思われる。

10

【0011】

米国特許第5716511号に話を戻すと、Melodyらは、陽極酸化電解質における、4から10の繰り返しエチレン基を有するポリエチレングリコールジメチルエーテルの有機溶媒が10から75体積パーセントの範囲で変動できることを述べている。しかしその実施例において、有機溶媒の体積パーセントは60を超えることはない。Melodyらは、陽極酸化電解質溶液で最良の結果(すなわち誘電体の最高品質)を得るためには、彼の最良の実施例に従えば有機溶媒が50から60体積パーセントの範囲であるべきことを確認しているので(1段目、56~58行)、この値は興味深い。言い換えれば、Melodyらは、陽極酸化電解質溶液において60体積パーセントを超える有機溶媒の体積パーセントの増加に関する教唆を明らかに欠落している。

20

【0012】

アノード上での「グレイアウト(gray-out)」は、タンタルの陽極酸化において、特に高電圧の陽極酸化において観察されるよく知られた現象である。これは、高い直流漏れを有する結晶性のタンタル酸化物の生成の結果であり、望ましくないことである。電解質組成および生成プロトコルは、この「グレイアウト」を防止するのにとても重要である。

【0013】

陽極酸化破壊電圧および陽極酸化の質は電解質の導電率に依存し、さらにまた溶媒組成および溶質濃度と関係する。一般に、電解質の導電率を高めると陽極酸化破壊電圧が低下する。電解質は意図された陽極酸化電圧よりも十分に高い破壊電圧をもつ必要がある。その一方で、電解質導電率が低すぎる場合、電解質およびアノードペレットの過剰な加熱をもたらして、「グレイアウト」、絶縁破壊、または劣悪な品質の酸化物を生じる結果となる。低い導電率の電解質はまた、大きな電圧降下を引き起こし、陽極酸化の実行不全をもたらす。高品質の酸化物の生成を可能としながら十分な破壊電圧を有するためには、好適な電解質の導電率が必要とされる。

30

これらの課題は本発明により解消される。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明は、タンタル、アルミニウム、ニオブ、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、およびこれらの合金を含むがこれらに限定されないパルプ金属を陽極酸化するための低温(約60 以下)電解質組成物に関する。低温陽極酸化電解質組成物は、少なくとも(1)アルキレングリコール類、ポリアルキレングリコール類、およびこれらのモノエーテル類からなる群から選択されるプロトン性溶媒、および(2)弱無機酸または弱有機酸またはこれらの塩類、を少なくとも含有する。

40

【発明の効果】

【0015】

本発明の電解質は、以下の特徴:(1)高い生成電圧でグレイアウトが全くないか僅かしかみられない、(2)高い生成破壊電圧、および(3)低い直流漏れおよびアノードの長期安定性能を有する高品質の酸化物、を有しながら、300ボルトより大きな高電圧キャパシター用のパルプ金属の陽極酸化が可能である。

50

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0016】

本発明は、バルブ金属、とくに高電圧電解キャパシターにおいて使用されるバルブ金属の陽極酸化処理のための電解質を目指した。バルブ金属は、60よりも低温でこの電解質中で陽極酸化される。このような電解質は、高電圧でほとんどグレアアウトを示さずに、かつ最小限の絶縁破壊で陽極酸化を可能とする。結果生じる高品質の酸化物は、低い直流漏れを示し、アノードの安定的で長期間の性能を与える。

## 【0017】

バルブ金属には、タンタル、アルミニウム、ニオブ、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、およびこれらの合金が含まれるが、これらに限定されない。このようなバルブ金属が電解キャパシターにおけるアノードとして使用される場合、箔（エッチング処理の有無にかかわらず）、プレスされ焼結された粉末ペレット、または他の多孔性構造の形状であってもよい。タンタル電解質キャパシターの場合、タンタルアノードは典型的にはプレス/焼結されたタンタル粉末ペレットの形状である。ビーム溶解、ナトリウム還元、または他の処理工程によってタンタル粉末は生成される。本発明は、高電圧での焼結粉末ペレットの陽極酸化に関して特に有用である。

## 【0018】

バルブ金属粉末に施される処理にかかわらず、プレスされたバルブ金属粉末構造およびとくにタンタルペレットは、生成電解質において陽極酸化される。本発明の電解質は、

A. アルキレングリコール類（例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセロール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、2,4-ペンタンジオール、2,5-ヘキサジオール、およびこれらの組み合わせが含まれるがこれらに限定されない）、ポリアルキレングリコール類（例えばポリエチレングリコール類、ポリプロピレングリコール類、ポリエチレンプロピレングリコールコポリマー類、およびこれらの組み合わせが含まれるがこれらに限定されない）、およびアルキレンまたはポリアルキレングリコールモノエーテル類（例えばエチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコールブチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールブチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル、トリプロピレングリコールメチルエーテル、およびこれらの組み合わせが含まれるがこれらに限定されない）で、さらに好ましくは1000未満の分子量を有するものからなる群から選択されるプロトン性溶媒を約90体積パーセントまで、好ましくは約60から約85体積パーセントまでと、

B. 弱有機酸または弱無機酸またはこれらの塩類（例えばリン酸、リン酸二水素アンモニウム、ホウ酸、ホウ酸アンモニウム、酢酸、酢酸アンモニウム、他の有機酸またはこれらの塩類が含まれるがこれらに限定されない）、およびこれらの組み合わせを約15体積パーセントまで、好ましくは約1から約10体積パーセントまたは重量パーセントまでと、

C. 水とを含み、さらに

D. 約60以下の温度に維持されることを含む。

## 【0019】

このような電解質は、40で約0.05 mS/cmから約10 mS/cmまでの、好ましくは0.1 mS/cmから約5 mS/cmまでの導電率を有する。異なる電解質組成物を有する特定の実施例が、表1および図1~3に示されている。

## 【0020】

この工程のための生成プロトコルは、Stephensonらによる米国特許第6231993号に記載されており、この特許は、(a)本発明の譲受人に譲渡されており、かつ(b)全体が参照としてここに援用されている。生成工程の後で、アノードは従来の熱処

10

20

30

40

50

理および再化成工程が施される。これらの処理工程はどちらも当業者に周知のものである。

【0021】

表1（表1A～1Cは、比較目的のために弱酸の体積パーセントに応じて表1からの抜粋された一部である）に示されている濃度は、体積パーセントである。これらの表は、本発明、とくに好適な実施態様において、以下の特徴：

- 1) 高い生成電圧でのグレイアウトが全くないか僅かしかみられない、
- 2) 絶縁破壊による不具合の防止または低減、および
- 3) 低い直流漏れおよびアノードの長期安定性能を有する高品質の酸化物、を示しながら300ボルトより大きな高電圧キャパシター用のバルブ金属の陽極酸化が可能であることを明瞭に説明している。

10

【0022】

【表1】

表1

電解質組成に関するアノード特性

PEG400	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	40°Cでの 導電率 mS/cm	DC漏れ5分 nA/CV 360Vで	120Hz キャパシタンス
47.6	4.1	2.550	2.068	124
50	2	1.150	1.433	125.8
50	6	2.990	3.018	124.4
50	10	6.050	330Vで生成中に破壊	
65.7	2	0.237	0.920	126.2
65.7	6	0.772	0.639	125.7
65.7	6	0.772	0.911	125.0
65.7	10	1.523	375Vで生成中に破壊	
70.1	6.5	0.260	0.610	123.6
80	2.7	0.046	0.634	128.6
80	9.3	0.276	0.391	124.4
80	9.3	0.207	0.481	124.3

20

30

40

【0023】

## 【表 2】

表1A

リン酸が電解質の3体積パーセント未満

PEG400	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	40°Cでの 導電率 mS/cm	DC漏れ5分 nA/CV 360Vで	120Hz キャパシタンス
47.6	4.1	2.550	2.068	124
50	2	1.150	1.433	125.8
65.7	2	0.237	0.920	126.2
80	2.7	0.046	0.634	128.6

10

表1B

リン酸が電解質の約5~7体積パーセント

PEG400	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	40°Cでの 導電率 mS/cm	DC漏れ5分 nA/CV 360Vで	120Hz キャパシタンス
50	6	2.990	3.018	124.4
65.7	6	0.772	0.639	125.7
65.7	6	0.772	0.911	125.0
70.1	6.5	0.260	0.610	123.6

20

表1C

リン酸が電解質の7~10体積パーセント

PEG400	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	40°Cでの 導電率 mS/cm	DC漏れ5分 nA/CV 360Vで	120Hz キャパシタンス
50	10	6.050	330Vで生成中に破壊	
65.7	10	1.523	375Vで生成中に破壊	
80	9.3	0.276	0.391	124.4
80	9.3	0.207	0.481	124.3

30

## 【0024】

表1に示された（および表1A~Cで強調された）情報から、低い直流漏れ（nA/CV）および生成過程での破壊防止のためには、溶媒と溶質の好適な割合が必要であることが

40

確かめられた。低い導電率は溶媒と溶質の割合が高い場合に得られる。

## 【0025】

図1から3はそれぞれ、本発明の電解質に関するnA/CVでの直流漏れ、交流キャパシタンス、および電解質導電率（mS/cm）の等高線図を示す。これらの図より、従来のものと比べた場合に、本発明は優れた陽極酸化電解質であることがさらに支持される。図1は、より高い特定のプロトン性溶媒濃度がより低い直流漏れをもたらすことを示す。プロトン性溶媒含有量を一定量から低減すると、直流漏れを増加させて絶縁破壊（表1参照のこと）およびグレイアウトを引き起こす。図1から図3は、プロトン性溶媒の増加が電解質導電率を低下させ、交流キャパシタンスを僅かに増加させることを示す。

## 【0026】

50

従来方法では、定電流または変電流で、休止ステップを伴わない場合や伴わない場合で、バルブ金属を目標の生成電圧に形成することを行ってきた。生成プロトコルおよび使用される電流は、電解質、バルブ金属粉末のタイプおよびバルブ金属構造のサイズに依存している。これらのパラメーターを従来方法に従って調整することは、当業者に周知のことである。

**【0027】**

本発明は、改良された電解質およびこれによりバルブ金属上にアノード誘電体コーティングを施す工程である。本発明は、溶媒を高含有する陽極酸化電解質および低い温度での陽極酸化方法への道筋を開くものである。この電解質組成と低温での陽極酸化の組合せにより、高い陽極酸化電圧でのグレーアウトを僅かか全く生じずに、陽極酸化中の不全を減少させ、かつ低い直流漏れおよびアノードの長期安定性能を有する高品質な酸化物を生じさせて、300ボルトよりも高い高電圧キャパシター用のバルブ金属の陽極酸化が可能となる。

10

**【0028】**

この電解質組成は、以下の特徴を有しながら300ボルトよりも高い高電圧キャパシター用のバルブ金属の陽極酸化を可能とする。

- 1) 高い生成電圧でのグレーアウトが全くないか僅かしかみられない、
- 2) 絶縁破壊の防止と低減
- 3) 低い直流漏れおよびアノードの長期安定性能を有する高品質の酸化物。

**【0029】**

ここに記載された本発明の概念に対する種々な変形が、添付の特許請求の範囲によって定義された本発明の精神および範囲から逸出することなく、当業者に明白であることが理解される。

20

**【図面の簡単な説明】****【0030】**

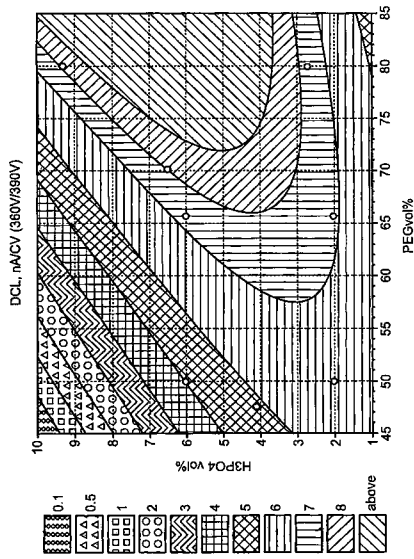
**【図1】** 図1は、本発明のアノードの電気的特性、 $nA/CV$ における直流漏れ(DCL)の等高線図である。

**【図2】** 図2は、本発明のアノードの電気的特性、交流キャパシタンス(AC Cap)の等高線図である。

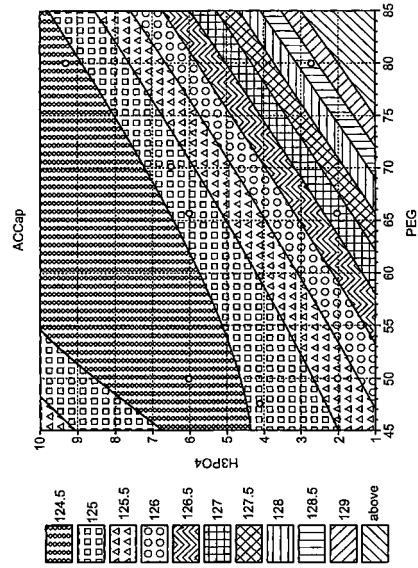
**【図3】** 図3は、本発明のアノードの電気的特性、電解質導電率( $ms/cm$ )の等高線図である。

30

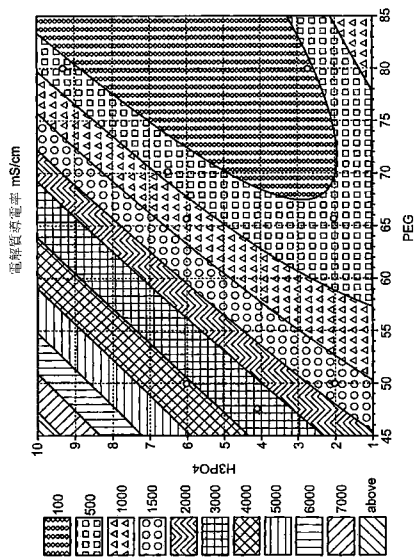
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



---

 フロントページの続き

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード(参考)
	C 2 5 D 11/26	3 0 3
	H 0 1 G 9/04	3 0 1
	H 0 1 G 9/24	C
(74)代理人 100124796 弁理士 重本 博充		
(74)代理人 100125586 弁理士 大角 菜穂子		
(72)発明者 ヤンミン リュー アメリカ合衆国、ニューヨーク州 1 4 0 3 2、クラレンス センター、ニューベリー コート 6 1 3 5		
(72)発明者 クリスティーナ シュアー アメリカ合衆国、ニューヨーク州 1 4 2 2 8、アムハースト、ノース フレンチ ロード 9 2 6		