

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4284874号
(P4284874)

(45) 発行日 平成21年6月24日 (2009. 6. 24)

(24) 登録日 平成21年4月3日 (2009. 4. 3)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 G 9/04 (2006. 01)
C 2 5 F 3/02 (2006. 01)
C 2 5 F 3/04 (2006. 01)
H O 1 G 9/00 (2006. 01)

H O 1 G 9/04 3 O 4
 C 2 5 F 3/02
 C 2 5 F 3/04 B
 C 2 5 F 3/04 D
 H O 1 G 9/24 B

請求項の数 4 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2001-53994 (P2001-53994)
 (22) 出願日 平成13年2月28日 (2001. 2. 28)
 (65) 公開番号 特開2002-260969 (P2002-260969A)
 (43) 公開日 平成14年9月13日 (2002. 9. 13)
 審査請求日 平成18年4月21日 (2006. 4. 21)

(73) 特許権者 000005821
 パナソニック株式会社
 大阪府門真市大字門真1006番地
 (74) 代理人 100097445
 弁理士 岩橋 文雄
 (74) 代理人 100109667
 弁理士 内藤 浩樹
 (74) 代理人 100109151
 弁理士 永野 大介
 (72) 発明者 中西 和明
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下
 電器産業株式会社内
 (72) 発明者 島谷 涼一
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下
 電器産業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルミ電解コンデンサ用陽極箔の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一対の電極板を複数個備えた複数のエッチング槽内でアルミニウム箔を一対の電極板の間を通過させて直流エッチングを行うアルミ電解コンデンサ用陽極箔の製造方法であって、上記エッチング槽の少なくとも1個の一対の電極板の上下のいずれかにこれとは別に交流電流を印加する一対の電極板を設けて交流エッチングを行い、その直後に直流電流を印加する一対の電極板を設け、この一対の電極板を電気絶縁材で被覆して電流の一部を遮断して直流エッチングするようにしたアルミ電解コンデンサ用陽極箔の製造方法。

【請求項 2】

電気絶縁材が複数の孔または複数のスリットからなる開口部を設けたものである請求項 1 に記載のアルミ電解コンデンサ用陽極箔の製造方法。

【請求項 3】

複数のエッチング槽がアルミニウム箔の表面から厚み方向に多数のメインピットを形成させる前段エッチング工程と、このメインピットを所定の径まで拡大させる後段エッチング工程からなる請求項 1 に記載のアルミ電解コンデンサ用陽極箔の製造方法。

【請求項 4】

複数のエッチング槽がアルミニウム箔の表面から厚み方向に多数のメインピットを形成させる前段エッチング工程と、このメインピットの途中および末端に枝状に伸びたサブピットを形成させる中断エッチング工程と、このメインピットおよびサブピットを所定の径まで拡大させる後段エッチング工程とからなる請求項 1 に記載のアルミ電解コンデンサ用

10

20

陽極箔の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は中高圧用のアルミ電解コンデンサ用陽極箔の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、電子機器の小型化、高信頼性化に伴い、アルミ電解コンデンサに対するユーザからのニーズも小型化が強く要望されており、そのためにアルミ電解コンデンサ用の陽極箔も従来以上に単位面積当たりの静電容量を高める必要が生じている。

10

【0003】

一般的なアルミ電解コンデンサは、アルミニウム箔をエッチングによって実効表面積を拡大させた表面に陽極酸化により誘電体酸化皮膜を形成した陽極箔とアルミニウム箔をエッチングによって実効表面積を拡大させた陰極箔とをセパレータを介して巻回することによりコンデンサ素子を構成し、このコンデンサ素子に駆動用電解液を含浸させるとともに、このコンデンサ素子を金属ケース内に封止することにより構成されている。

【0004】

この種のアルミ電解コンデンサにおいて、その静電容量を高める或いは小形化を図るには陽極箔の実効表面積の拡大が必要不可欠になっており、陽極箔の実効表面積を拡大させるエッチング技術の開発が盛んに行われている。

20

【0005】

上記陽極箔のエッチング方法は、硫酸、硝酸、リン酸、砒酸などの皮膜を形成する酸を添加した塩化物溶液中で化学的あるいは電気化学的に行われているが、中高圧用を使用される陽極箔のエッチング方法は、基本的にはメインピットを生成させる前段エッチング工程と、このメインピットを使用電圧に適した径まで拡大する後段エッチング工程とからなり、その各工程内でアルミニウム箔と一对の電極板に直流電流を印加してエッチングする方法が行われており、いかに数多くのメインピットを生成させて、そのメインピットの径を効率よく拡大させたエッチングピットを得ることができるかが重要なポイントとなっている。

【0006】

さらに詳しくは、特開平7-272983号公報に記載された技術では、塩酸水溶液中で直流電流を用いてエッチングを行う第1段エッチング工程と、塩素イオンを含む中性塩水溶液または酸性塩水溶液で直流電流を用いてエッチングを行う第2段エッチング工程と、硝酸、硫酸およびこれらの混酸水溶液のいずれかで電気エッチングを行う第3段エッチング工程を備えた製造方法で、表面から多数のメインピットを形成するとともに、そのメインピットの途中または末端に枝状に伸びたサブピットを形成することによりアルミニウム箔の実効表面積を拡大することができるということが記載されている。

30

【0007】

一方、特開昭60-36700号公報に記載された技術では、酸による第1予備腐食工程と高電流密度の直流で処理する第2陽極工程とからなり、アルミニウム箔を第1予備腐食工程で交流(AC)処理して腐食し、そのアルミニウム箔を第2陽極工程で直流(DC)処理することによりアルミニウム箔の静電容量および機械的強度が向上するということが記載されている。

40

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、前記特開平7-272983号公報に記載の技術では、第2段エッチング工程において、塩化ナトリウム、塩化アンモニウム、塩化カリウムの3種類の塩素イオンの少なくとも1つを含む中性塩水溶液もしくは酸性塩水溶液のうち少なくとも1つからなるエッチング液中で直流電流を用いて直流エッチングを行うと、直流電流をただ単に一定時間印加しただけではエッチングピットの先端付近で水酸化アルミニウムのゲルが多量に

50

生成してしまい、第1段エッチング工程で形成されたメインピットの表面部分だけに垂直方向へのサブピットが形成されるだけで、アルミニウム箔の実効表面積の拡大にあまり結びつかないという課題を有していた。

【0009】

また、特開昭60-36700号公報に記載された技術では、アルミニウム箔を第1予備腐食工程で交流(AC)処理して腐食した後、そのアルミニウム箔を第2陽極工程で直流(DC)処理すると、腐食は確かに促進されるが、直流処理によりできるエッチングピットは不均一な形状を有しており、静電容量および機械的強度を満足するものが得られないという課題を有していた。

【0010】

本発明は上記従来の課題を解決するもので、アルミニウム箔の実効表面積の拡大を高めて、静電容量および機械的強度に優れたアルミ電解コンデンサ用陽極箔の製造方法を提供することを目的とするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために本発明の請求項1に記載の発明は、一対の電極板を複数個備えた複数のエッチング槽内でアルミニウム箔を一対の電極板の間を通過させて直流エッチングを行うアルミ電解コンデンサ用陽極箔の製造方法であって、上記エッチング槽の少なくとも1個の一対の電極板の上下のいずれかにこれとは別に交流電流を印加する一対の電極板を設けて交流エッチングを行い、その直後に直流電流を印加する一対の電極板を設け、この一対の電極板を電気絶縁材で被覆して電流の一部を遮断して直流エッチングするようにしたアルミ電解コンデンサ用陽極箔の製造方法であり、この方法により、アルミニウム箔およびエッチングピットの表面を交流電流の印加により粗面化して水和皮膜を形成することができるので、より直流電流によるエッチングピットの形成を効率的に促進させてアルミニウム箔の実効表面積の拡大を高めることができるという作用を有する。

【0013】

請求項2に記載の発明は、請求項1に記載の発明において、電気絶縁材に複数の孔または複数のスリットからなる開口部を設けた製造方法であり、この方法により、電解液中の電流密度をより均一にすることができ、アルミニウム箔に形成されるエッチングピットの長さが均一になり、また、エッチング効率も高めることができるので、アルミニウム箔の実効表面積の拡大を高めることができるという作用を有する。

【0014】

請求項3に記載の発明は、請求項1に記載の発明において、複数のエッチング槽がアルミニウム箔の表面から厚み方向に多数のメインピットを形成させる前段エッチング工程と、このメインピットを所定の径まで拡大させる後段エッチング工程からなる製造方法であり、この方法により、前段エッチング工程においてはメインピットの長さを均一にすることができ、また、後段エッチング工程では上記メインピットの径拡大を均一にすることができるという作用を有する。

【0015】

請求項4に記載の発明は、請求項1に記載の発明において、複数のエッチング槽がアルミニウム箔の表面から厚み方向に多数のメインピットを形成させる前段エッチング工程と、このメインピットの途中および末端に枝状に伸びたサブピットを形成させる中断エッチング工程と、このメインピットおよびサブピットを所定の径まで拡大させる後段エッチング工程とからなる製造方法であり、この方法により、前段エッチング工程においてはメインピットの長さを均一にすることができ、また、中断エッチング工程ではメインピットの途中および末端に数多くの枝状に伸びたサブピットを形成することができ、さらに、後段エッチング工程では上記メインピットおよびサブピットの径拡大を均一にすることができるという作用を有する。

【0016】

上記交流電流を印加する一対の電極板の電流密度は0.01~0.15A/cm²の範

10

20

30

40

50

囲が好ましい。

【0017】

なお、交流電流を印加する一対の電極板の電流密度が 0.01 A/cm^2 未満ではアルミニウム箔の表面を粗面化して水和皮膜を形成することができず、 0.15 A/cm^2 を超えると著しく粗面化され、水和皮膜も形成されにくくなるので好ましくない。

【0019】

請求項7に記載の発明は、請求項6に記載の発明において、電気絶縁材に複数の孔または複数のスリットからなる開口部を設けた製造方法であり、この方法により、電解液中の電流密度をより均一にすることができるという作用を有する。

【0020】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【0021】

【発明の実施の形態】

(実施の形態1)

図1は本発明の実施の形態1によるアルミ電解コンデンサ用陽極箔に用いられるアルミニウム箔のエッチング工程を示すフローチャートである。同図において、まず、弁作用を有するアルミニウム箔は、厚さ $50\sim110\mu\text{m}$ のものをを用い、必要に応じて前処理を行う。この前処理を行うことにより前段エッチング工程でのメインピットの密度をより高めることができるもので、一般的な金属の前処理に用いられている酸洗浄やアルカリ洗浄などを使用することができる。

【0022】

次に、前段エッチング工程はアルミニウム箔の表面を如何に密度を高めて均一にメインピットを生成させるかが重要となる。このためには、一対の電極板を複数個備えたエッチング槽を2槽～3槽用いてアルミニウム箔を連続的に直流エッチングをする。

【0023】

この前段エッチング工程で用いられる電解液は、塩酸水溶液もしくはその水溶液に蔞酸、硫酸、リン酸、硼酸からなる酸またはその塩の少なくとも1つを添加した電解液で直流エッチングを行うようにする。この塩酸水溶液の濃度は $2\sim15\%$ の範囲が好ましく、濃度が 2% 未満では十分なメインピットを得ることができず、 15% を超えるとアルミニウム箔表面の溶解が起きてしまう。好適な範囲は $4\sim12\%$ である。

【0024】

次に、後段エッチング工程は前段エッチング工程でできたメインピットをアルミニウム箔の表面の溶解を抑えてメインピットの径拡大を行うもので、効率よく均一にメインピットの径拡大をするかがポイントとなる。このためには、後段エッチング工程も一対の電極板を複数個備えたエッチング槽を2槽～3槽用いてアルミニウム箔を連続的に直流エッチングをする。

【0025】

この後段エッチング工程に用いられる電解液は硫酸、硝酸のいずれかに蔞酸、燐酸、クロム酸、酢酸、リン酸、クエン酸、硼酸の少なくとも1つ以上を添加した酸性水溶液が好ましく、その濃度は $0.1\sim5.0\%$ の範囲が好ましい。濃度が 0.1% 未満ではアルミニウム箔表面の溶解が起こり、 5.0% を超えるとアルミニウム箔の表面に酸化皮膜が形成されすぎてメインピットの径拡大が起こりにくくなる。この電解液中で直流エッチングすることにより、アルミニウム箔中の不純物や粒界の影響による表面溶解を抑えてメインピットの径拡大と均一化を図ることができる。最後に脱C1処理してアルミニウムエッチング箔を得ることができる。

【0026】

上記前段エッチング工程および後段エッチング工程において、少なくとも1個の一対の電極板の上下のいずれかにこれとは別に交流電流を印加する一対の電極板を設けて交流エッチングを行うようにする。このことにより、前段エッチング工程においてはメインピットの長さを均一にすることができ、また、後段エッチング工程では上記メインピットの径拡

10

20

30

40

50

大を均一にすることができてアルミニウムエッチング箔の実効表面積の拡大を高めることができる。この結果として、静電容量が高く機械的強度の強いアルミ電解コンデンサ用陽極箔を得ることができるものである。

【 0 0 2 7 】

なお、上記交流電流に用いられる波形は正弦波、矩形波、三角波、変形正弦波のいずれかを用いることができ、その周波数は $0.5 \sim 30 \text{ Hz}$ の範囲が好ましい。

【 0 0 2 8 】

また、一對の電極板に交流電流を印加してエッチングする部分を設けた後に必ず一對の電極板に直流電流を印加してエッチングする部分を設けるようにするのが良い。このようにすることにより、アルミニウム箔の表面を粗面化して水和皮膜を形成して、直流電流によるエッチングピットの形成をより効率的に行うことができる。

10

【 0 0 2 9 】

さらに、前段エッチング工程および後段エッチング工程において、直流電流を印加する一對の電極板は、アルミニウム箔と一對の電極板の間に流れる直流電流を電気絶縁材で部分的に遮断するようにする。このようにすることにより、電解液中の電流密度を均一にすることができるのでアルミニウム箔に形成されるエッチングピットの長さが均一になり、また、エッチング効率も高めることができるのでアルミニウム箔の実効表面積の拡大をより高めることができる。

【 0 0 3 0 】

以下、実施の形態 1 について具体的な実施例を用いて説明をする。

20

【 0 0 3 1 】

(実施例 1)

純度 99.99% 、厚み $100 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔を $0.5\% \text{ NaOH}$ 水溶液で 1 分間浸漬して前処理を行った。

【 0 0 3 2 】

次に、前段エッチング工程は図 2 に示すエッチング槽を 2 槽用いてアルミニウム箔を連続的に直流エッチングをした。同図 2 において、1 はアルミニウム箔、2 a、2 b はアルミニウム箔 1 に対向するように配置された一對の電極板、3 a、3 b はアルミニウム箔 1 に給電する電流供給ローラ、4 a、4 b はエッチング槽 5 内に配置された槽内ローラ、矢印はアルミニウム箔 1 の流れる方向を示す。

30

【 0 0 3 3 】

また、アルミニウム箔 1 に対向するように配置された一對の電極板 2 a、2 b は図 3 (a) に示すような構造の電極板を用いた。同図 3 (a) において、6 は電極板であり、この電極板 6 の上部から下部を部分的にスリット 7 を設けるように電気絶縁材 8 で被覆してある。このスリット 7 は電極板 6 の上部から下部につれて開口部が広く、かつ開口部の間隔を狭くしてある。

【 0 0 3 4 】

このエッチング槽 5 によるアルミニウム箔 1 のエッチングは、まず、アルミニウム箔 1 が電流供給ローラ 3 a を介して電解液中 (図示せず) に入り、電解液中でアルミニウム箔 1 と対向するように配置された一對の電極板 2 a の間で直流エッチングされる。次にアルミニウム箔 1 が槽内ローラ 4 a、4 b を通過して、再度電流供給ローラ 3 b からアルミニウム箔 1 に通電されて、アルミニウム箔 1 と対向するように配置された一對の電極板 2 b の間で直流エッチングされることにより、メインピットを形成したアルミニウム箔 1 を連続的に得ることができる。

40

【 0 0 3 5 】

この前段エッチング工程で用いた電解液は、 10% 塩酸に 1% 硫酸を添加した 85 の電解液を用い、一對の電極板 2 a、2 b には電流密度 0.5 A/cm^2 の直流電流を印加して直流エッチングをして、その後水洗をした。

【 0 0 3 6 】

次に、後段エッチング工程は図 4 に示すようなエッチング槽を用いてアルミニウム箔を連

50

続的に直流エッチングをした。同図 4 において、11 はアルミニウム箔、12 a、12 b、12 c、12 d はアルミニウム箔 11 に対向するように配置された一対の電極板、14 a、14 b はアルミニウム箔 11 に給電する電流供給ローラ、15 a、15 b、15 c、15 d はエッチング槽 16、17 内に配置された槽内ローラ、13 は交流電流を印加する一対の電極板、矢印はアルミニウム箔 11 の流れる方向を示す。

【0037】

また、アルミニウム箔 11 に対向するように配置された一対の電極板 12 a、12 b、12 c、12 d は図 3 (a) に示すような構造の電極板を用いた。

【0038】

上記エッチング槽 16 においてアルミニウム箔 11 のエッチングは、まず、アルミニウム箔 11 が電流供給ローラ 14 a を介して電解液中 (図示せず) に入り、電解液中でアルミニウム箔 11 と対向するように配置された一対の電極板 12 a の間で直流エッチングされる。次に、アルミニウム箔 11 が槽内ローラを通過して、再度アルミニウム箔 11 と対向するように配置された一対の電極板 12 b の間で直流エッチングされる。このアルミニウム箔 11 はエッチング槽 17 に移り、交流電流を印加した一対の電極板 13 で交流エッチングされる。続いて、一対の電極板 12 c の間で直流エッチングされ、次に、アルミニウム箔 11 が槽内ローラ 15 c、15 d を通過して、再度アルミニウム箔 11 と対向するように配置された一対の電極板 12 d の間で直流エッチングされる。

【0039】

この後段エッチング工程に用いる電解液は、5%硫酸水溶液に 0.5%硼酸を添加した 50 の電解液を用い、直流電流を印加する一対の電極板 15 a、15 b、15 c、15 d には電流密度 0.3 A/cm^2 の直流電流を印加し、交流電流を印加する一対の電極板 13 には周波数 20 Hz の正弦波で、電流密度 0.1 A/cm^2 の交流電流を印加してエッチングをし、その後水洗をして、最後に脱 C1 処理してアルミニウム箔を作製した。

【0040】

(実施例 2)

上記実施例 1 において、後段エッチング工程を図 5 に示すようなエッチング槽を用いてアルミニウム箔を連続的に直流エッチングをした以外は実施例 1 と同様にしてアルミニウム箔を作製した。

【0041】

上記図 5 において、21 はアルミニウム箔、22 a、22 b、22 c、22 d はアルミニウム箔 21 に対向するように配置された一対の電極板、24 a、24 b はアルミニウム箔 21 に給電する電流供給ローラ、25 a、25 b、25 c、25 d はエッチング槽 26、27 内に配置された槽内ローラ、23 a、23 b は交流電流を印加する一対の電極板、矢印はアルミニウム箔 21 の流れる方向を示す。

【0042】

また、アルミニウム箔 21 に対向するように配置された一対の電極板 22 a、22 b、22 c、22 d は図 3 (a) に示すような構造の電極板を用いた。

【0043】

なお、交流電流を印加する一対の電極板 23 a、23 b には周波数 20 Hz の正弦波で、電流密度 0.1 A/cm^2 の交流電流を印加した。

【0044】

(実施例 3)

上記実施例 1 において、後段エッチング工程を図 6 に示すようなエッチング槽を用いてアルミニウム箔を連続的に直流エッチングをした以外は実施例 1 と同様にしてアルミニウム箔を作製した。

【0045】

上記図 6 において、31 はアルミニウム箔、32 a、32 b、32 c、32 d はアルミニウム箔 31 に対向するように配置された一対の電極板、34 a、34 b はアルミニウム箔 31 に給電する電流供給ローラ、35 a、35 b、35 c、35 d はエッチング槽 36、

10

20

30

40

50

37内に配置された槽内ローラ、33a、33b、33cは交流電流を印加する一対の電極板、矢印はアルミニウム箔31の流れる方向を示す。

【0046】

また、アルミニウム箔31に対向するように配置された一対の電極板32a、32b、32c、32dは図3(a)に示すような構造の電極板を用いた。

【0047】

なお、交流電流を印加する一対の電極板33a、33b、33cには周波数20Hzの正弦波で、電流密度 0.1 A/cm^2 の交流電流を印加した。

【0048】

(実施例4)

上記実施例1において、後段エッチング工程を図7に示すようなエッチング槽を用いてアルミニウム箔を連続的に直流エッチングをした以外は実施例1と同様にしてアルミニウム箔を作製した。

【0049】

上記図7において、41はアルミニウム箔、42a、42b、42c、42dはアルミニウム箔41に対向するように配置された一対の電極板、44a、44bはアルミニウム箔41に給電する電流供給ローラ、45a、45b、45c、45dはエッチング槽46、47内に配置された槽内ローラ、43は交流電流を印加する一対の電極板で電極板43の裏面に直流電流を遮断する絶縁板48が備え付けられている。矢印はアルミニウム箔41の流れる方向を示す。

【0050】

また、アルミニウム箔41に対向するように配置された一対の電極板42a、42b、42c、42dは図3(a)に示すような構造の電極板を用いた。

【0051】

(実施例5)

上記実施例1において、前段エッチング工程を図4に示すようなエッチング槽を用いてアルミニウム箔を連続的に直流エッチングをした以外は実施例1と同様にしてアルミニウム箔を作製した。

【0052】

なお、上記前段エッチング工程の電解液は実施例1の前段エッチング工程の電解液を用い、交流電流を印加する一対の電極板13には周波数20Hzの正弦波で、電流密度 0.05 A/cm^2 の交流電流を印加した。

【0053】

(比較例1)

上記実施例1において、後段エッチング工程を図2に示すようなエッチング槽(交流電流の印加が無い)を用いてアルミニウム箔を連続的に直流エッチングをした以外は実施例1と同様にしてアルミニウム箔を作製した。

【0054】

なお、直流電流を印加する一対の電極板12a、12b、12c、12dには直流電流を部分的に遮断する電気絶縁材は設けていない。

【0055】

上記実施例1～5と比較例1のアルミニウム箔について、温度が90℃の8%ホウ酸水溶液中で500Vの印加電圧で化成した後、各試料について静電容量と折曲げ強度(1.0mm、50g荷重、折曲げ角度90度の条件下で1往復を1回とする)を測定した。その結果を(表1)に示す。

【0056】

【表1】

10

20

30

40

	静電容量 ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	機械的強度 (折曲強度 回)
実施例 1	0.50	24
実施例 2	0.52	25
実施例 3	0.54	26
実施例 4	0.50	24
実施例 5	0.57	20
比較例 1	0.45	10

10

【0057】

(表1)より明らかなように、本発明の実施例1～5のアルミニウム箔は、比較例1のアルミニウム箔に比べて静電容量が高く機械的強度も強いアルミニウム箔を得ることができる。

【0058】

特に実施例5は前段エッチング工程および後段エッチング工程に直流電流を印加する一対の電極板の一部にこれとは別に交流電流を印加する一対の電極板を設けることによりメインピットの長さを均一にすることができ、また、メインピットの径拡大も均一であることから、アルミニウム箔の実効表面積の拡大を高めることができ、その結果として、静電容量の高いアルミ電解コンデンサ用陽極箔を得ることができる。

20

【0059】

(実施の形態2)

図8は本発明の実施の形態2によるアルミ電解コンデンサ用陽極箔に用いられるアルミニウム箔のエッチング工程を示すフローチャートである。同図8において、まず、弁作用を有するアルミニウム箔は、厚さ50～110 μm のものを用い、必要に応じて前処理を行う。この前処理を行うことにより前段エッチング工程でのメインピットの密度をより高めることができるもので、一般的な金属の前処理に用いられている酸洗浄やアルカリ洗浄などを使用することができる。

【0060】

次に、前段エッチング工程はアルミニウム箔の表面を如何に密度を高めて均一にピットを生成させるかが重要となる。このためには、エッチング槽を2槽～3槽用いてアルミニウム箔を連続的に直流エッチングをする。

30

【0061】

この前段エッチング工程で用いられる電解液は、塩酸水溶液もしくはその水溶液に砒酸、硫酸、リン酸、硼酸からなる酸またはその塩の少なくとも1つを添加したエッチング液で電気化学的にエッチングを行うようにする。この塩酸水溶液の濃度は2～15%の範囲が好ましく、濃度が2%未満では十分なメインピットを得ることができず、15%を超えるとアルミニウム箔の表面の溶解が起きてしまう。好適な範囲は4～12%である。

【0062】

次に、中段エッチング工程は前段エッチング工程で形成されたメインピットの途中および末端に枝状に伸びたサブピットを形成させる役目をするものである。このためには、エッチング槽を2槽～3槽用いてアルミニウム箔を連続的に直流エッチングをする。

40

【0063】

この中段エッチング工程に用いられる電解液は、塩化ナトリウム、塩化アンモニウム、塩化カリウムなどの塩化物水溶液で濃度が0.1～10%の範囲のものである。濃度が0.1%未満ではエッチング効果が小さく、10%を超えるとアルミニウム箔の表面の溶解が起きて、いずれも本発明の目的とするアルミニウム箔の実効表面積の拡大をすることができない。また、エッチング液温度はアルミニウム箔との反応に重要な影響を及ぼし、70以下ではエッチング反応速度が遅くエッチングされにくくなり、一方、95を超えるとアルミニウム箔の表面溶解が起こり、メインピットの途中および末端に枝状に伸びたサ

50

ブピットの形成ができない。従って、エッチング液温度は70～95 が好適な範囲である。

【0064】

次に、後段エッチング工程は前段エッチング工程および中段エッチング工程でできたメインピットおよびサブピットをアルミニウム箔の表面の溶解を抑えてメインピットおよびサブピットの径拡大を行うもので、効率よく均一に各ピットの径拡大をするかがポイントとなる。このためには、後段エッチング工程も一對の電極板を複数個備えたエッチング槽を2槽～3槽用いてアルミニウム箔を連続的に直流エッチングをする。

【0065】

この後段エッチング工程に用いる電解液は硫酸、硝酸のいずれかにリン酸、燐酸、クロム酸、酢酸、リン酸、クエン酸、硼酸の少なくとも1つ以上を添加した電解液が好ましく、その濃度は0.1～5.0%の範囲が好ましい。濃度が0.1%未満ではアルミニウム箔表面の溶解が起こり、5.0%を超えるとアルミニウム箔の表面に酸化皮膜が形成されすぎて各ピットの径拡大が起こりにくくなる。この電解液中で直流エッチングすることにより、アルミニウム箔中の不純物や粒界の影響による表面溶解を抑えて各ピットの径拡大と均一化を図ることができる。

【0066】

最後に、脱C1処理してエッチングされたアルミニウム箔とする。

【0067】

上記前段エッチング工程、中段エッチング工程、後段エッチング工程において、少なくとも1個の一對の電極板の上下のいずれかにこれとは別に交流電流を印加する一對の電極板を設けて交流エッチングを行うようにする。このことにより、前段エッチング工程においてはメインピットの長さを均一にすることができ、また、中段エッチング工程においてはメインピットの途中および末端に数多くの枝状に伸びたサブピットを均一に形成することができ、さらに、後段エッチング工程では上記メインピットおよびサブピットの径拡大を均一にすることができ、アルミニウム箔の実効表面積の拡大を高めることができる。

【0068】

また、前段エッチング工程および後段エッチング工程において、直流電流を印加する一對の電極板は、アルミニウム箔と一對の電極板の間に流れる直流電流を電気絶縁材で部分的に遮断するようにする。このようにすることにより、電解液中の電流密度を均一にすることができ、アルミニウム箔に形成されるエッチングピットの長さが均一になり、また、エッチング効率も高めることができるので、アルミニウム箔の実効表面積の拡大をより高めることができる。これらの結果として、静電容量が高くて機械的強度の強いアルミ電解コンデンサ用陽極箔を得ることができるものである。

【0069】

以下、実施の形態2について具体的な実施例を用いて説明をする。

【0070】

(実施例6)

純度99.98%、厚み100μmのアルミニウム箔を0.5%NaOH水溶液で1分間浸漬して前処理を行った。

【0071】

次に、前段エッチング工程は図2に示すエッチング槽を2槽用いてアルミニウム箔を連続的に直流エッチングをした(図2の説明は上記実施例1を参照)。なお、一對の電極板2a、2bは図3(b)に示すような構造の電極板を用いた。同図3(b)において、6は電極板であり、この電極板6の上部から下部を部分的に孔7を設けるように電気絶縁材8で被覆してある。この孔7は電極板6の上部から下部につれて孔径が広く、かつ孔径の間隔を狭くしてある。

【0072】

このエッチング槽5によるアルミニウム箔1のエッチングは、まず、アルミニウム箔1が電流供給ローラ3aを介して電解液中(図示せず)に入り、電解液中でアルミニウム箔1

10

20

30

40

50

と対向するように配置された一対の電極板 2 a の間で直流エッチングされる。次にアルミニウム箔 1 が槽内ローラ 4 a、4 b を通過して、再度電流供給ローラ 3 b からアルミニウム箔 1 に通電されて、アルミニウム箔 1 と対向するように配置された一対の電極板 2 b の間で直流エッチングされることにより、メインピットを形成したアルミニウム箔 1 を連続的に得ることができる。

【0073】

この前段エッチング工程で用いた電解液は、10%塩酸に1%硫酸を添加した85の電解液を用い、一対の電極板 2 a、2 b には電流密度 2000 A/cm^2 の直流電流を印加して直流エッチングをして、その後水洗をした。

【0074】

次に、中段エッチング工程を図4に示すようなエッチング槽を用いてアルミニウム箔を連続的に直流エッチングをした(図4の説明は上記実施例1を参照)。

【0075】

上記エッチング槽 16 において、アルミニウム箔 11 のエッチングは、まず、アルミニウム箔 11 が電流供給ローラ 14 a を介して電解液中(図示せず)に入り、電解液中でアルミニウム箔 11 と対向するように配置された一対の電極板 12 a の間で直流エッチングされる。次に、アルミニウム箔 11 が槽内ローラ 15 a、15 b を通過して、再度アルミニウム箔 11 と対向するように配置された一対の電極板 12 b の間で直流エッチングされる。このアルミニウム箔 11 はエッチング槽 17 に移り、交流電流を印加された一対の電極板 13 で交流エッチングされる。続いて、一対の電極板 12 c の間で直流エッチングされ、次に、アルミニウム箔 11 が槽内ローラ 15 c、15 d を通過して、再度アルミニウム箔 11 と対向するように配置された一対の電極板 12 d の間で直流エッチングされる。

【0076】

この中段エッチング工程に用いた電解液は、3%塩化アンモニウムの中性塩水溶液からなる90の電解液を用い、一対の電極板 12 a および 12 c には電流密度 1200 A/cm^2 の直流電流を、一対の電極板 12 b および 12 d には電流密度 600 A/cm^2 の直流電流を印加し、また、一対の電極板 13 には周波数 20 Hz の正弦波で、電流密度 0.1 A/cm^2 の交流電流を印加してエッチングをして、その後水洗をした。

【0077】

次に、後段エッチング工程は図2に示すエッチング槽を2槽用い、また、アルミニウム箔 1 に対向するように配置された一対の電極板 2 a、2 b は図3(b)に示すような構造の電極板を用いてアルミニウム箔 1 を連続的に直流エッチングをした。

【0078】

この後段エッチング工程に用いた電解液は、5%硝酸水溶液に0.5%硼酸を添加した50の電解液を用い、一対の電極板 2 a、2 b には電流密度 1000 A/cm^2 の直流電流を印加して直流エッチングをし、その後水洗して、最後に脱C1処理してエッチングされたアルミニウム箔を作製した。

【0079】

(実施例7)

上記実施例6において、中段エッチング工程を図5に示すようなエッチング槽を用い、また、アルミニウム箔 21 に対向するように配置された一対の電極板 22 a、22 b、22 c、22 d は図3(b)に示すような構造の電極板を用いてアルミニウム箔 1 を連続的に直流エッチングをした以外は実施例6と同様にしてアルミニウム箔を作製した。

【0080】

なお、交流電流を印加する一対の電極板 23 a、23 b には周波数 20 Hz の正弦波で、電流密度 0.1 A/cm^2 の交流電流を印加した。

【0081】

(実施例8)

上記実施例6において、中段エッチング工程を図6に示すようなエッチング槽を用い、また、アルミニウム箔 31 に対向するように配置された一対の電極板 32 a、32 b、32

10

20

30

40

50

c、32dは図3(b)に示すような構造の電極板を用いてアルミニウム箔1を連続的に直流エッチングをした以外は実施例6と同様にしてアルミニウム箔を作製した。

【0082】

なお、交流電流を印加する一対の電極板33a、33b、33cには周波数20Hzの正弦波で、電流密度0.1A/cm²の交流電流を印加した。

【0083】

(実施例9)

上記実施例6において、中段エッチング工程を図7に示すようなエッチング槽を用い、また、アルミニウム箔41に対向するように配置された一対の電極板42a、42b、42c、42dは図3(b)に示すような構造の電極板を用いてアルミニウム箔1を連続的に直流エッチングをした以外は実施例6と同様にしてアルミニウム箔を作製した。

10

【0084】

なお、交流電流を印加する一対の電極板43には周波数15Hzの正弦波で、電流密度が0.01、0.05、0.1、0.15、0.2A/cm²の交流電流をそれぞれ印加したアルミニウム箔を作製した。

【0085】

(実施例10)

上記実施例6において、前段エッチング工程を図4に示すようなエッチング槽を用いてアルミニウム箔11を連続的に直流エッチングをした以外は実施例6と同様にしてアルミ電解コンデンサ用陽極箔を作製した。

20

【0086】

なお、交流電流を印加する一対の電極板13には周波数10Hzの正弦波で、電流密度を0.05A/cm²の交流電流を印加した。

【0087】

(実施例11)

上記実施例6において、後段エッチング工程を図5に示すようなエッチング槽を用いてアルミニウム箔21を連続的に直流エッチングをした以外は実施例6と同様にしてアルミ電解コンデンサ用陽極箔を作製した。

【0088】

なお、交流電流を印加する一対の電極板23a、23bには周波数20Hzの正弦波で、電流密度0.15A/cm²の交流電流を印加した。

30

【0089】

(実施例12)

上記実施例6において、前段エッチング工程および後段エッチング工程を図4に示すようなエッチング槽を用いてアルミニウム箔11を連続的に直流エッチングをした以外は実施例6と同様にしてアルミ電解コンデンサ用陽極箔を作製した。

【0090】

(比較例2)

上記実施例6において、中段エッチング工程を図2に示すようなエッチング槽(交流電流の印加が無い)を用いてアルミニウム箔1を連続的に直流エッチングをした以外は実施例6と同様にしてアルミニウムエッチング箔を作製した。

40

【0091】

なお、直流電流を印加する一対の電極板12a、12b、12c、12dには直流電流を部分的に遮断する電気絶縁材は設けていない。

【0092】

上記実施例6~12と比較例2のアルミニウム箔について、温度が90℃の8%ホウ酸水溶液中で280Vの印加電圧で化成した後、各試料について静電容量と折曲げ強度(1.0mm、50g荷重、折曲げ角度90度の条件下で1往復を1回とする)を測定した。その結果を(表2)に示す。

【0093】

50

【表 2】

		静電容量 ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	機械的強度 (折曲強度 回)
実施例 6		1.58	41
実施例 7		1.65	40
実施例 8		1.68	39
実施例 9	0.005 (A/cm^2)	1.47	32
	0.01 (A/cm^2)	1.48	35
	0.05 (A/cm^2)	1.55	36
	0.1 (A/cm^2)	1.61	39
	0.15 (A/cm^2)	1.57	42
	0.2 (A/cm^2)	1.50	38
実施例 10		1.63	44
実施例 11		1.67	42
実施例 12		1.75	40
比較例 2		1.40	30

【0094】

(表 2) より明らかなように、本発明の実施例 6 ~ 12 のアルミニウム箔は、比較例 2 のアルミニウム箔に比べて静電容量が高く機械的強度も強いアルミニウム箔を得ることができる。

【0095】

特に実施例 12 は前段エッチング工程、中段エッチング工程および後段エッチング工程に直流電流を印加する一対の電極板とは別に交流電流を印加する一対の電極板を設けることにより、メインピットおよびサブピットの長さを均一にすることができ、また、メインピットおよびサブピットの径拡大も均一であることからアルミニウム箔の実効表面積の拡大を高めることができ、その結果として、静電容量の高いアルミ電解コンデンサ用陽極箔を得ることができる。

【0096】

【発明の効果】

以上のように本発明のアルミ電解コンデンサ用陽極箔の製造方法は、一対の電極板を複数個備えた複数のエッチング槽内でアルミニウム箔を一対の電極板の間を通過させて直流エッチングを行うアルミ電解コンデンサ用陽極箔の製造方法であって、上記エッチング槽の少なくとも一対の電極板の上下のいずれかにこれとは別に交流電流を印加する一対の電極板を設けて交流エッチングを行い、その直後に直流電流を印加する一対の電極板を設けるようにしたアルミ電解コンデンサ用陽極箔の製造方法とすることにより、直流電流を印加してピットを形成するときに、交流電流を印加するとアルミニウム箔の表面に水和皮膜が形成されるため、より直流電流によるピットの形成を効率的に形成させることができることから、アルミニウム箔の実効表面積の拡大を高めることができる。その結果として、静電容量が高くて機械的強度の強いアルミ電解コンデンサ用陽極箔を得ることができるという効果を奏するものである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の実施の形態 1 によるアルミ電解コンデンサ用陽極箔のエッチング工程を示すフローチャート

【図 2】同実施の形態 1 の実施例 1 ~ 4、実施の形態 2 の実施例 6 ~ 11 および比較例 1、2 に用いたエッチング槽を示す断面図

【図 3】(a) 同実施の形態 1 の実施例 1 ~ 5 による電極板の構成を示す斜視図

(b) 同実施の形態 2 の実施例 6 ~ 12 による電極板の構成を示す斜視図

【図 4】同実施の形態 1 の実施例 1 および 5、実施の形態 2 の実施例 6、10 および 12 に用いたエッチング槽を示す断面図

【図 5】同実施の形態 1 の実施例 2、実施の形態 2 の実施例 7、11 に用いたエッチング槽を示す断面図

【図 6】同実施の形態 1 の実施例 3 および実施の形態 2 の実施例 8 に用いたエッチング槽を示す断面図

【図 7】同実施の形態 1 の実施例 4 および実施の形態 2 の実施例 9 に用いたエッチング槽を示す断面図

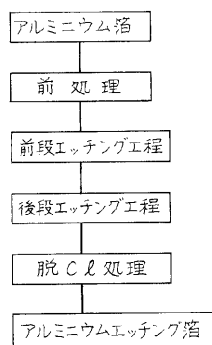
【図 8】同実施の形態 2 によるアルミ電解コンデンサ用陽極箔のエッチング工程を示すフローチャート

【符号の説明】

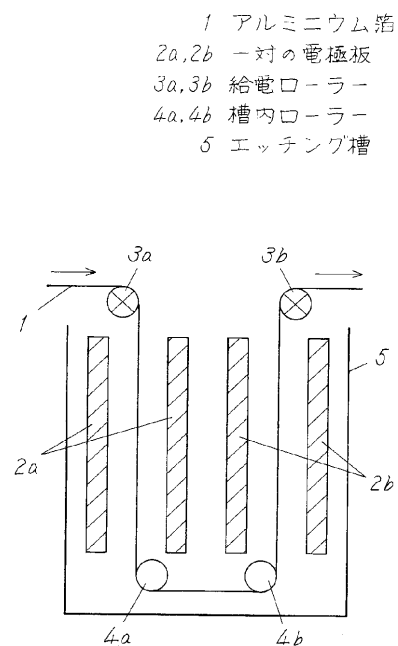
- 1 アルミニウム箔
- 2 a、2 b 一対の電極板
- 3 a、3 b 給電ローラ
- 4 a、4 b 槽内ローラ
- 5 エッチング槽

10

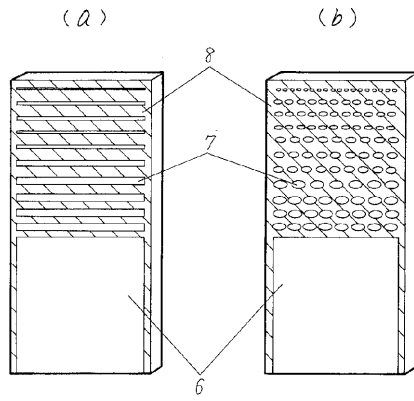
【図 1】



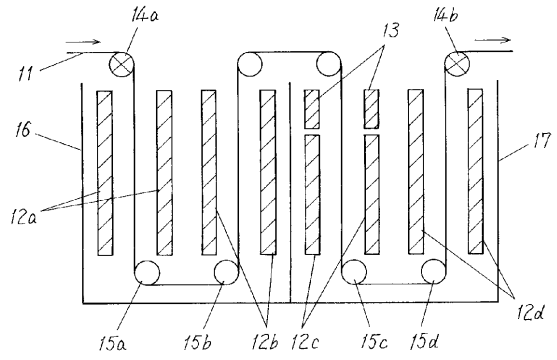
【図 2】



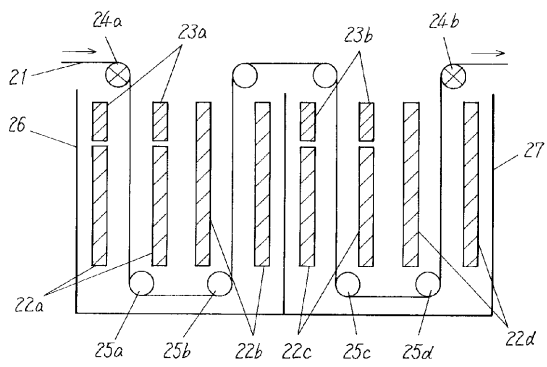
【図 3】



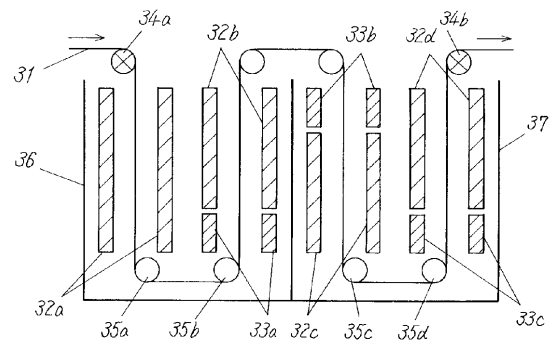
【図 4】



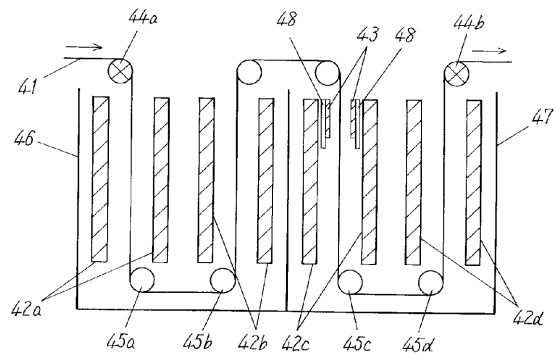
【図 5】



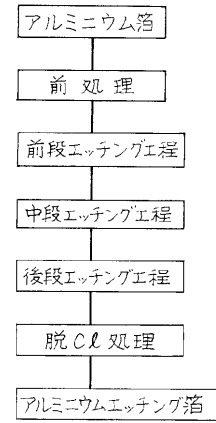
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

- (72)発明者 山口 真一
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内
- (72)発明者 山口 晶大
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内
- (72)発明者 長谷川 和子
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

審査官 重田 尚郎

- (56)参考文献 特公昭 4 4 - 0 2 8 8 2 3 (J P , B 1)
特公昭 3 1 - 0 0 1 8 3 0 (J P , B 1)
特開平 0 3 - 0 7 9 8 0 0 (J P , A)
特開平 1 0 - 2 5 6 0 9 6 (J P , A)
特開平 0 2 - 2 4 4 7 0 5 (J P , A)
特開平 0 1 - 2 1 2 4 2 8 (J P , A)
特開昭 6 0 - 0 6 7 6 9 9 (J P , A)
特開平 0 4 - 2 4 7 9 0 0 (J P , A)
特開平 0 3 - 1 2 6 9 0 0 (J P , A)
特開平 0 1 - 2 1 2 4 2 7 (J P , A)
特開昭 5 2 - 1 3 3 0 4 3 (J P , A)
特開昭 6 1 - 0 1 9 1 1 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H01G 9/04
C25F 3/02
C25F 3/04
H01G 9/00