

(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 1
H 01 G 9/04	(2006.01)    H 01 G 9/04    304
C 25 F 3/02	(2006.01)    C 25 F 3/02
C 25 F 3/04	(2006.01)    C 25 F 3/04    B
H 01 G 9/00	(2006.01)    C 25 F 3/04    D
	H 01 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

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ティ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ティ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ティング技術の開発が盛んに行われている。

20

【0005】

上記陽極箔のエッティング方法は、硫酸、硝酸、磷酸、亜硝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、中高圧用に使用される陽極箔のエッティング方法は、基本的にはメインピットを生成させる前段エッティング工程と、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ティ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対の電極板に直流電流を印加してエッティングする方法が行われてあり、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ティングピットを得ることができるとが重要なポイントとなっている。

【0006】

30

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ティングを行う第1段エッティング工程と、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ティングを行う第2段エッティング工程と、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ティングを行う第3段エッティ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。

【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段エッティング工程において、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つからなるエッティング液中で直流電流を用いて直流エッティングを行うと、直流電流をただ単に一定時間印加しただけではエッティ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段エッティ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ティ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ティ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ティ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、上記エッティ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ティングを行い、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ティ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ティ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ティ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ティングピットの長さが均一になり、また、エッティ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、複数のエッティ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ティング工程と、このメインピットを所定の径まで拡大させる後段エッティング工程からなる製造方法であり、この方法により、前段エッティング工程においてはメインピットの長さを均一にすことができ、また、後段エッティング工程では上記メインピットの径拡大を均一にす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、複数のエッティ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ティング工程と、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ティング工程と、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ティング工程からなる製造方法であり、この方法により、前段エッティング工程においてはメインピットの長さを均一にすことができ、また、中断エッティ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、後段エッティ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/cm<sup>2</sup>の範

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 $0.01\text{ A/cm}^2$ 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、 $0.15\text{ A/cm}^2$ 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によるアルミニウム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ティ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ティ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。

10

【0022】

次に、前段エッティ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ティング槽を2槽～3槽用いてアルミニウム箔を連続的に直流エッティングをする。

【0023】

この前段エッティ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亜酸、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ティングを行うようとする。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。

20

【0024】

次に、後段エッティング工程は前段エッティ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、後段エッティング工程も一対の電極板を複数個備えたエッティング槽を2槽～3槽用いてアルミニウム箔を連続的に直流エッティングをする。

30

【0025】

この後段エッティング工程に用いられる電解液は硫酸、硝酸のいずれかに亜酸、磷酸、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ティ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ティング箔を得ることができる。

40

【0026】

上記前段エッティング工程および後段エッティング工程において、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ティングを行うようとする。このことにより、前段エッティ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る、また、後段エッティング工程では上記メインピットの径拡

50

大を均一にすることでアルミニウムエッティング槽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、静電容量が高くて機械的強度の強いアルミニウム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。

【0027】

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0.5～30Hzの範囲が好ましい。

【0028】

また、一対の電極板に交流電流を印加してエッティングする部分を設けた後に必ず一対の電極板に直流電流を印加してエッティ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ティングピットの形成をより効率的に行うことができる。

10

【0029】

さらに、前段エッティング工程および後段エッティング工程において、直流電流を印加する一対の電極板は、アルミニウム箔と一対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ティングピットの長さが均一になり、また、エッティ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。

【0030】

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

【0031】

(実施例1)

純度99.99%、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。

【0032】

次に、前段エッティング工程は図2に示すエッティング槽を2槽用いてアルミニウム箔を連続的に直流エッティングをした。同図2において、1はアルミニウム箔、2a、2bはアルミニウム箔1に対向するように配置された一対の電極板、3a、3bはアルミニウム箔1に給電する電流供給ローラ、4a、4bはエッティング槽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

【0033】

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2a、2b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。

【0034】

このエッティング槽5によるアルミニウム箔1のエッティングは、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と対向するように配置された一対の電極板2aの間で直流エッティングされる。次にアルミニウム箔1が槽内ローラ4a、4bを通過して、再度電流供給ローラ3b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2bの間で直流エッティ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

【0035】

この前段エッティ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2a、2bには電流密度0.5A/cm<sup>2</sup>の直流電流を印加して直流エッティングをして、その後水洗をした。

【0036】

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

50

続的に直流エッティングをした。同図4において、11はアルミニウム箔、12a、12b、12c、12d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、14a、14bはアルミニウム箔11に給電する電流供給ローラ、15a、15b、15c、15dはエッティング槽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12a、12b、12c、12dは図3(a)に示すような構造の電極板を用いた。

【0038】

上記エッティング槽16においてアルミニウム箔11のエッティングは、まず、アルミニウム箔11が電流供給ローラ14a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12aの間で直流エッティングされる。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12bの間で直流エッティングされる。このアルミニウム箔11はエッティング槽17に移り、交流電流を印加した一対の電極板13で交流エッティングされる。続いて、一対の電極板12cの間で直流エッティングされ、次に、アルミニウム箔11が槽内ローラ15c、15d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12dの間で直流エッティングされる。

【0039】

この後段エッティ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15a、15b、15c、15dには電流密度0.3A/cm<sup>2</sup>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20Hzの正弦波で、電流密度0.1A/cm<sup>2</sup>の交流電流を印加してエッティングをし、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、後段エッティング工程を図5に示すようなエッティング槽を用いてアルミニウム箔を連続的に直流エッティ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、22a、22b、22c、22d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、24a、24bはアルミニウム箔21に給電する電流供給ローラ、25a、25b、25c、25dはエッティング槽26、27内に配置された槽内ローラ、23a、23b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22a、22b、22c、22d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23a、23bには周波数20Hzの正弦波で、電流密度0.1A/cm<sup>2</sup>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、後段エッティング工程を図6に示すようなエッティング槽を用いてアルミニウム箔を連続的に直流エッティ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、32a、32b、32c、32d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、34a、34bはアルミニウム箔31に給電する電流供給ローラ、35a、35b、35c、35dはエッティング槽36、

10

20

30

40

50

3 7 内に配置された槽内ローラ、3 3 a、3 3 b、3 3 c 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 3 1 の流れる方向を示す。

【0 0 4 6】

また、アルミニウム箔 3 1 に対向するように配置された一対の電極板 3 2 a、3 2 b、3 2 c、3 2 d は図 3 ( a ) に示すような構造の電極板を用いた。

【0 0 4 7】

なお、交流電流を印加する一対の電極板 3 3 a、3 3 b、3 3 c には周波数 2 0 H z の正弦波で、電流密度 0 . 1 A / c m<sup>2</sup> の交流電流を印加した。

【0 0 4 8】

(実施例 4 )

上記実施例 1 において、後段エッティング工程を図 7 に示すようなエッティング槽を用いてアルミニウム箔を連続的に直流エッティ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。

【0 0 4 9】

上記図 7 において、4 1 はアルミニウム箔、4 2 a、4 2 b、4 2 c、4 2 d はアルミニウム箔 4 1 に対向するように配置された一対の電極板、4 4 a、4 4 b はアルミニウム箔 4 1 に給電する電流供給ローラ、4 5 a、4 5 b、4 5 c、4 5 d はエッティング槽 4 6 、4 7 内に配置された槽内ローラ、4 3 は交流電流を印加する一対の電極板で電極板 4 3 の裏面に直流電流を遮断する絶縁板 4 8 が備え付けられている。矢印はアルミニウム箔 4 1 の流れる方向を示す。

【0 0 5 0】

また、アルミニウム箔 4 1 に対向するように配置された一対の電極板 4 2 a、4 2 b、4 2 c、4 2 d は図 3 ( a ) に示すような構造の電極板を用いた。

【0 0 5 1】

(実施例 5 )

上記実施例 1 において、前段エッティング工程を図 4 に示すようなエッティング槽を用いてアルミニウム箔を連続的に直流エッティ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。

【0 0 5 2】

なお、上記前段エッティング工程の電解液は実施例 1 の前段エッティ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 1 3 には周波数 2 0 H z の正弦波で、電流密度 0 . 0 5 A / c m<sup>2</sup> の交流電流を印加した。

【0 0 5 3】

(比較例 1 )

上記実施例 1 において、後段エッティング工程を図 2 に示すようなエッティング槽（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ティ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。

【0 0 5 4】

なお、直流電流を印加する一対の電極板 1 2 a、1 2 b、1 2 c、1 2 d 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。

【0 0 5 5】

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 9 0 の 8 % ホウ酸水溶液中で 5 0 0 V 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 . 0 mm、5 0 g 荷重、折曲げ角度 9 0 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。

【0 0 5 6】

【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は前段エッティング工程および後段エッティ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ニウム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によるアルミニウム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ティ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 $\mu\text{m}$ 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ティ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、前段エッティ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、エッティング槽を2槽～3槽用いてアルミニウム箔を連続的に直流エッティングをする。

30

## 【0061】

この前段エッティ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亜硝酸、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つを添加したエッティング液で電気化学的にエッティングを行うようとする。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、中段エッティング工程は前段エッティ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、エッティング槽を2槽～3槽用いてアルミニウム箔を連続的に直流エッティングをする。

40

## 【0063】

この中段エッティ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%未満ではエッティング効果が小さく、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、エッティ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

以下ではエッティング反応速度が遅くエッティ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、エッティング液温度は 70 ~ 95 が好適な範囲である。

【0064】

次に、後段エッティング工程は前段エッティング工程および中段エッティ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、後段エッティング工程も一対の電極板を複数個備えたエッティング槽を 2 槽 ~ 3 槽用いてアルミニウム箔を連続的に直流エッティングをする。

【0065】

この後段エッティング工程に用いる電解液は硫酸、硝酸のいずれかに亜硫酸、磷酸、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ティ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 处理してエッティングされたアルミニウム箔とする。

【0067】

上記前段エッティング工程、中段エッティング工程、後段エッティング工程において、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ティングを行うようとする。このことにより、前段エッティ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る、また、中段エッティ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、後段エッティ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、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、前段エッティング工程および後段エッティング工程において、直流電流を印加する一対の電極板は、アルミニウム箔と一対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とする。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ティングピットの長さが均一になり、また、エッティ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ニウム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 100  $\mu\text{m}$  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、前段エッティング工程は図 2 に示すエッティング槽を 2 槽用いてアルミニウム箔を連続的に直流エッティングをした(図 2 の説明は上記実施例 1 を参照)。なお、一対の電極板 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】

このエッティング槽 5 によるアルミニウム箔 1 のエッティングは、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 の間で直流エッティングされる。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 の間で直流エッティ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】

この前段エッティ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<sup>2</sup> の直流電流を印加して直流エッティングをして、その後水洗をした。

【0074】

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

【0075】

上記エッティング槽 1 6 において、アルミニウム箔 1 1 のエッティングは、まず、アルミニウム箔 1 1 が電流供給ローラ 1 4 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 1 と対向するように配置された一対の電極板 1 2 a の間で直流エッティングされる。次に、アルミニウム箔 1 1 が槽内ローラ 1 5 a、1 5 b を通過して、再度アルミニウム箔 1 1 と対向するように配置された一対の電極板 1 2 b の間で直流エッティングされる。このアルミニウム箔 1 1 はエッティング槽 1 7 に移り、交流電流を印加された一対の電極板 1 3 で交流エッティングされる。続いて、一対の電極板 1 2 c の間で直流エッティングされ、次に、アルミニウム箔 1 1 が槽内ローラ 1 5 c、1 5 d を通過して、再度アルミニウム箔 1 1 と対向するように配置された一対の電極板 1 2 d の間で直流エッティングされる。

【0076】

この中段エッティ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 1 2 a および 1 2 c には電流密度 1200 A / cm<sup>2</sup> の直流電流を、一対の電極板 1 2 b および 1 2 d には電流密度 600 A / cm<sup>2</sup> の直流電流を印加し、また、一対の電極板 1 3 には周波数 20 Hz の正弦波で、電流密度 0.1 A / cm<sup>2</sup> の交流電流を印加してエッティングをして、その後水洗をした。

【0077】

次に、後段エッティング工程は図 2 に示すエッティング槽を 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ティングをした。

【0078】

この後段エッティ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<sup>2</sup> の直流電流を印加して直流エッティングをし、その後水洗して、最後に脱 C 1 処理してエッティ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、中段エッティング工程を図 5 に示すようなエッティング槽を用い、また、アルミニウム箔 2 1 に対向するように配置された一対の電極板 2 2 a、2 2 b、2 2 c、2 2 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ティ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 2 3 a、2 3 b には周波数 20 Hz の正弦波で、電流密度 0.1 A / cm<sup>2</sup> 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、中段エッティング工程を図 6 に示すようなエッティング槽を用い、また、アルミニウム箔 3 1 に対向するように配置された一対の電極板 3 2 a、3 2 b、3 2

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ティ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/cm<sup>2</sup>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、中段エッティング工程を図7に示すようなエッティング槽を用い、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ティ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/cm<sup>2</sup>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、前段エッティング工程を図4に示すようなエッティング槽を用いてアルミニウム箔11を連続的に直流エッティ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/cm<sup>2</sup>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、後段エッティング工程を図5に示すようなエッティング槽を用いてアルミニウム箔21を連続的に直流エッティ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/cm<sup>2</sup>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、前段エッティング工程および後段エッティング工程を図4に示すようなエッティング槽を用いてアルミニウム箔11を連続的に直流エッティ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、中段エッティング工程を図2に示すようなエッティング槽(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ティ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ティング箔を作製した。

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 ( $\mu$ F/cm <sup>2</sup> )	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 <sup>2</sup> )	1.47
	0.01 (A/cm <sup>2</sup> )	1.48
	0.05 (A/cm <sup>2</sup> )	1.55
	0.1 (A/cm <sup>2</sup> )	1.61
	0.15 (A/cm <sup>2</sup> )	1.57
	0.2 (A/cm <sup>2</sup> )	1.50
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は前段エッティング工程、中段エッティング工程および後段エッティ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て、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ティ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ティ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、上記エッティ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ティングを行い、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ティ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に用いたエッティ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に用いたエッティ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に用いたエッティ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に用いたエッティ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に用いたエッティング槽を示す断面図

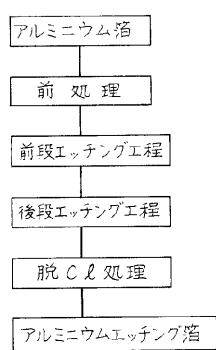
【図8】同実施の形態2によるアルミ電解コンデンサ用陽極箔のエッティング工程を示すフローチャート

【符号の説明】

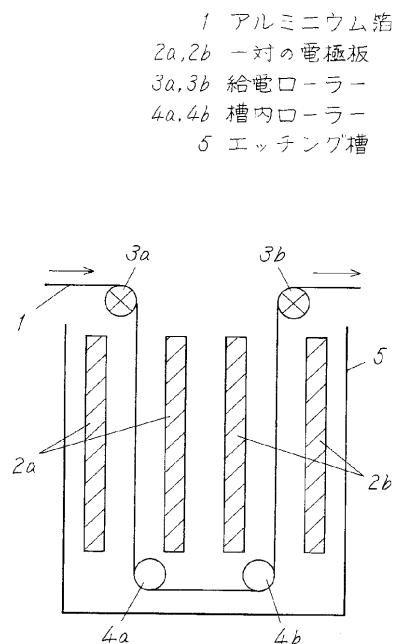
- 1 アルミニウム箔
- 2 a、2 b 一対の電極板
- 3 a、3 b 給電ローラ
- 4 a、4 b 槽内ローラ
- 5 エッティング槽

10

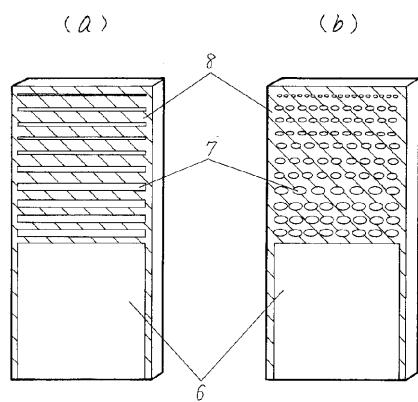
【図1】



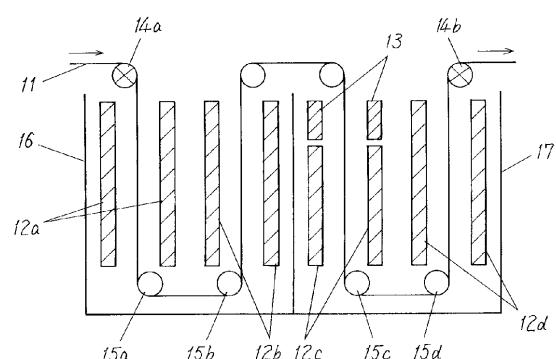
【図2】



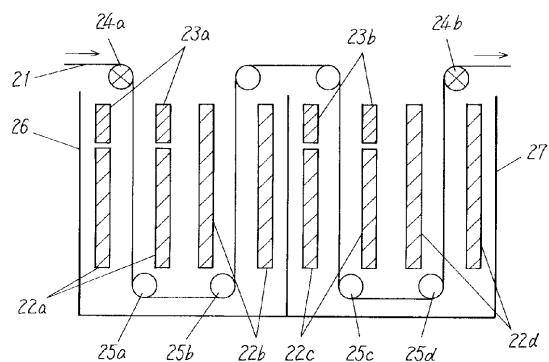
【図3】



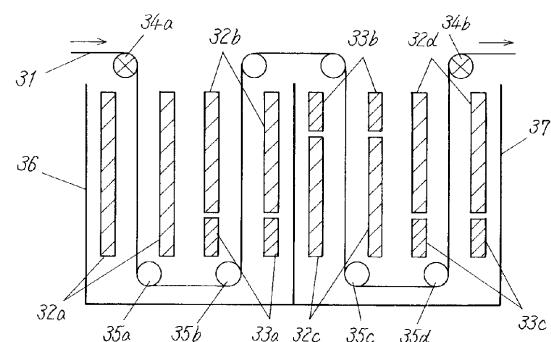
【図4】



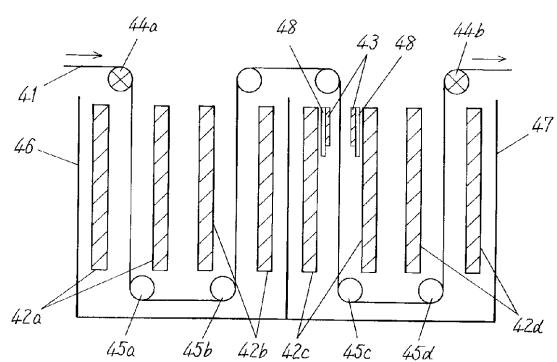
【図5】



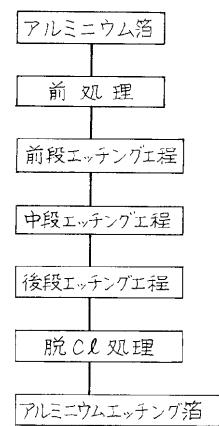
【図6】



【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1006番地 松下電器産業株式会社内  
(72)発明者 山口 章大  
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 長谷川 和子  
大阪府門真市大字門真1006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44-028823(JP, B1)  
特公昭31-001830(JP, B1)  
特開平03-079800(JP, A)  
特開平10-256096(JP, A)  
特開平02-244705(JP, A)  
特開平01-212428(JP, A)  
特開昭60-067699(JP, A)  
特開平04-247900(JP, A)  
特開平03-126900(JP, A)  
特開平01-212427(JP, A)  
特開昭52-133043(JP, A)  
特開昭61-019115(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

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