

(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2006-152402

(P2006-152402A)

(43) 公開日 平成18年6月15日(2006.6.15)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 2 C 21/00 (2006.01)	C 2 2 C 21/00 H	
H 0 1 G 9/055 (2006.01)	H 0 1 G 9/04 3 3 7	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2004-346929 (P2004-346929)	(71) 出願人	000176707 三菱アルミニウム株式会社 東京都港区芝2丁目3番3号
(22) 出願日	平成16年11月30日 (2004.11.30)	(74) 代理人	100091926 弁理士 横井 幸喜
		(72) 発明者	吉井 章 静岡県裾野市平松85番地 三菱アルミニウム株式会社技術開発センター内
		(72) 発明者	渡辺 英雄 静岡県裾野市平松85番地 三菱アルミニウム株式会社技術開発センター内

(54) 【発明の名称】 電解コンデンサ用アルミニウム箔

(57) 【要約】

【課題】 中高圧用電解コンデンサに好適な電解コンデンサ用アルミニウム箔を得る。

【解決手段】 Si : 5 ~ 50 ppm、Fe : 5 ~ 50 ppmを含有し、該SiおよびFeの質量比 (Fe / Si) が0.3 ~ 3で、残部がAlと不可避不純物からなる組成を有するアルミニウム箔とする。エッチングに際し、垂直方向に伸びるピットが均一に整列して形成される。さらに、第一群 (Pb、Mg、Li、Na) の元素の1種または2種以上を合計量で0.1 ~ 20 ppm、第二群 (Sn、In、Cr、Zr、Ge) の元素の1種または2種以上を合計量で1 ~ 50 ppm、第三群 (Ri、Hf、V、Mo、W、Ni、Cu、Zn) の元素の1種または2種以上を合計量で10 ~ 100 ppm含有させると、エッチングに際し、さらに高い粗面化率が得られる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

質量比で、Si : 5 ~ 50 ppm、Fe : 5 ~ 50 ppmを含有し、該SiおよびFeの質量比 (Fe / Si) が0.3 ~ 3で、残部がAlと不可避不純物からなる組成を有することを特徴とする電解コンデンサ用アルミニウム箔。

【請求項2】

質量比で、Si : 5 ~ 50 ppm、Fe : 5 ~ 50 ppmを含有し、該SiおよびFeの質量比 (Fe / Si) が0.3 ~ 3であって、さらに、第一群 (Pb、Mg、Li、Na) の元素の1種または2種以上を合計量で0.1 ~ 20 ppm、第二群 (Sn、In、Cr、Zr、Ge) の元素の1種または2種以上を合計量で1 ~ 50 ppm、第三群 (Ri、Hf、V、Mo、W、Ni、Cu、Zn) の元素の1種または2種以上を合計量で10 ~ 100 ppm含有し、残部がAlと不可避不純物からなる組成を有することを特徴とする電解コンデンサ用アルミニウム箔。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、電解コンデンサの電極に用いられる電極コンデンサ用アルミニウム箔に関するものであり、特に中高圧用電解コンデンサに好適なものである。

【背景技術】

【0002】

一般に電解コンデンサ用アルミニウム箔には、99.9%以上の純度を有する純アルミニウムを常法により熱間、冷間圧延して100 μm前後の厚さにしたものが使用される。そしてこのアルミニウム箔は、コンデンサとして組立てる迄に、結晶歪みの除去などを目的として500 ~ 600℃に加熱する最終焼鈍、電解エッチングによる表面の粗面化処理、所定量の化成処理 (陽極酸化) 等が行われる。

【0003】

中高圧用電解コンデンサに用いられるエッチング箔は、結晶方位の揃った箔を酸性溶液中で直流にて電解を行い、ピットと呼ばれる断面方向に垂直な穴を無数に開けることにより、表面積を拡大している。

中高圧用エッチング箔では高い立方晶率が必須である。高い立方晶率を得るためには、99.9%以上の高純度のアルミニウムを用い、特定の元素を一定比率で含有させることが必要である。また、立方晶を成長させるため、不活性ガス、又は還元性ガス中で、400 ~ 600℃、2 ~ 24 Hrの焼鈍処理が行われる。

また、上記ピットを発生しやすくするため、様々な元素添加が提案されている。例えば、特許文献1では、アルミニウム箔中に微量のFe、Ni、Co、Cr、Mn、Zr、Ti、V、Mo、Pb、Bi、In、Snの一種以上を含有させてエッチングピットの密度を増加させる試みが提案されている。

【特許文献1】特開平8-3673号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかし、上記のように微量の元素を添加しても粗面化率の向上は十分ではないのが現状であり、さらなる改善が望まれている。

ところで、前記した熱処理の際に、酸化皮膜の成長、及び、アルミ箔中の元素が表面濃縮を起こす。表面濃縮度合いは元素によって異なり、酸化皮膜層に濃縮する元素、酸化皮膜とアルミとの界面に濃縮する元素、強い濃縮を示さない元素に大別できる。

本発明者らは、様々な元素のエッチングに対する影響を調査研究した結果、上記のように各層に特徴的に存在する元素には特定の役割があり、高い静電容量を得るためには、高い立方晶率を確保すること、各層に特定の元素を適度に含有させることが必要であるという知見を得た。

10

20

30

40

50

【0005】

本発明は、上記事情を背景としてなされたものであり、熱処理によって濃縮挙動などが異なる元素を適量含有させることで各層での元素の分布を制御して、エッチングの際に高い粗面化率が得られる電解コンデンサ用アルミニウム箔を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

すなわち本発明の電解コンデンサ用アルミニウム箔のうち請求項1記載の発明は、質量比で、Si : 5 ~ 50 ppm、Fe : 5 ~ 50 ppmを含有し、該SiおよびFeの質量比 (Fe / Si) が0.3 ~ 3で、残部がAlと不可避不純物からなる組成を有することを特徴とする。

10

【0007】

また、請求項2記載の電解コンデンサ用アルミニウム箔の発明は、質量比で、Si : 5 ~ 50 ppm、Fe : 5 ~ 50 ppmを含有し、該SiおよびFeの質量比 (Fe / Si) が0.3 ~ 3であって、さらに、第一群 (Pb、Mg、Li、Na) の元素の1種または2種以上を合計量で0.1 ~ 20 ppm、第二群 (Sn、In、Cr、Zr、Ge) の元素の1種または2種以上を合計量で1 ~ 50 ppm、第三群 (Ri、Hf、V、Mo、W、Ni、Cu、Zn) の元素の1種または2種以上を合計量で10 ~ 100 ppm含有し、残部がAlと不可避不純物からなる組成を有することを特徴とする。

【0008】

以下に、本発明で限定している成分の作用、限定理由について説明する。

20

Si : 5 ~ 50 ppm

Fe : 5 ~ 50 ppm

Si、Feを適量含有することによって高い立方晶率を得ることができる。具体的には、Si、FeはAlとともに微細な析出物を形成し、結晶粒の方位形成の際に、前記析出物が異方位の成長を阻害して結晶方位を揃える作用を果たす。Si、Feの含有量が下限未満であると、上記作用が十分に得られず、また、高価な高純度材を用いることが必要になり工業的に望ましくない。一方、Si、Feの含有量が上限を超えると、生成される析出物量が多くなりすぎるため、立方晶の成長が阻害され、高い立方晶率を得ることが困難になる。

【0009】

30

Fe / Si (含有量比)

FeとSiの含有量比を適切にすることで、析出物の量、サイズを制御することができる。上記比が下限未満であると、Si量に対してのFe量が少なくなるため、生成される析出物のサイズが小さくなり、異方位の結晶粒の成長を阻害する効果が得られなくなる。一方、上記比が上限を超えると、析出物のサイズが大きくなり、析出物の個数が減少するため、異方位成長を阻害する効果が十分に得られなくなる。

【0010】

第1群 (Pb、Mg、Li、Na) : 0.1 ~ 20 ppm

これらの元素は、主として、酸化皮膜上または酸化皮膜内部に濃縮する元素である。

酸化皮膜の溶解性を高めたり、部分的に結晶化を促進するため皮膜を脆弱にする。

40

酸化皮膜はピットの分散性を低下させるため、これらの元素の1種または2種以上を適度に含ませ、酸化皮膜の除去を容易にすることにより、ピットの分散性を向上できる。ただし、第1群の元素の1種または2種以上の含有量が合計で下限未満であると上記作用が効果的に得られない。一方、上限を超えると、酸化皮膜が必要以上に脆化されるため、アルミ界面での反応が活性となり、表面欠落が生じるため、高容量が得られなくなる。

【0011】

第2群 (Sn、In、Cr、Zr、Ge) : 1 ~ 50 ppm

これらの元素は、酸化皮膜とアルミニウム生地との界面に濃縮する元素であり、ピットの基点として作用する。これらの元素によりピット個数が制御されるため、1種又は2種以上を適量含有させることが必要になる。ただし、これら元素の含有量が合計で下限未満

50

であると、ピットの基点としての作用が十分に得られない。一方、上限を超えると、アルミ界面の活性度が高くなりすぎ、表面溶解が多くなり、高容量が得られなくなる。

【0012】

第3群 (R i、H f、V、M o、W、N i、C u、Z n) : 10 ~ 100 ppm

これらの元素は濃縮傾向を示さず、アルミニウム箔内部に存在して、ピットの長さに影響を及ぼす。該元素の1種または2種以上を適度に含有させることでピット長さの均一性が高いエッチング箔を得ることができる。ただし、これら元素の含有量が合計で下限未満であると、上記作用が十分に得られない。一方、上限を超えると、アルミ自体の溶解性が高くなり、必要以上にピットが大きくなりその結果、ピット同士の合体が生じるため、高容量が得られなくなる。

10

以上のように、各元素には、その存在位置により個別の役割があり、各層に適量存在することが高密度で均一性の高いピットを発生させるための必要条件となる。

【発明の効果】

【0013】

以上説明したように、本発明のうち第1の発明の電解コンデンサ用アルミニウム箔によれば、質量比で、S i : 5 ~ 50 ppm、F e : 5 ~ 50 ppmを含有し、該S iおよびF eの質量比 (F e / S i) が0.3 ~ 3で、残部がA lと不可避不純物からなる組成を有するので、立方晶率が高く異方位の結晶粒が少ないアルミニウム箔が得られ、エッチングに際し、垂直方向に伸びるピットが均一に整列して形成される。その結果、単位面積当たりの静電容量が高いコンデンサを得ることができる。

20

【0014】

また、第2の発明の電解コンデンサ用アルミニウム箔によれば、質量比で、S i : 5 ~ 50 ppm、F e : 5 ~ 50 ppmを含有し、該S iおよびF eの質量比 (F e / S i) が0.3 ~ 3であって、さらに、第一群 (P b、M g、L i、N a) の元素の1種または2種以上を合計量で0.1 ~ 20 ppm、第二群 (S n、I n、C r、Z r、G e) の元素の1種または2種以上を合計量で1 ~ 50 ppm、第三群 (R i、H f、V、M o、W、N i、C u、Z n) の元素の1種または2種以上を合計量で10 ~ 100 ppm含有し、残部がA lと不可避不純物からなる組成を有するので、上記第1の発明の作用に加え、第1 ~ 第3群の元素の含有によって、ピットの分散性の向上、ピット基点の増大、ピットの長さの均一性の向上作用が得られ、エッチングに際し、さらに高い粗面化率が得られる。その結果、より単位面積当たりの静電容量が高いコンデンサを得ることができる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

以下に、本発明の一実施形態を説明する。

好適には純度99.9%以上で、本発明の成分となるように調製されたアルミニウム材が用いられる。該アルミニウム材は常法により得ることができ、本発明としては特にその製造方法が限定されるものではない。例えば、半連続鋳造によって得たスラブを熱間圧延したものを用いることができる。その他に連続鋳造により得られるアルミニウム材を対象とするものであってもよい。上記熱間圧延または連続鋳造圧延によって例えば数mm厚程度のシート材とする。このシート材に対し冷間圧延を行い、数十μmから100μm程度のアルミニウム合金箔を得る。なお、冷間圧延の途中で1回以上の中間焼鈍を行ってもよい。本発明としては、該中間焼鈍の条件が特に限定されるものではないが、例えば、200℃ ~ 300℃、2 ~ 24時間のバッチ炉での処理や、250 ~ 400℃、30秒 ~ 5分の連続炉での処理を示すことができる。

40

最終冷間圧延後には、例えば、400 ~ 600℃ × 2 ~ 24時間に加熱する最終焼鈍処理を行う。該最終焼鈍処理では、不活性ガスまたは還元性ガスもしくはこれらの混合ガス雰囲気中で行うのが望ましい。上記最終焼鈍処理によって高い立方晶率を得ることができる。

【0016】

上記各工程を経て得られたアルミニウム箔には、その後、エッチング処理がなされる。

50

エッチング処理は、通常は塩酸を主体とする電解液を用いた電解エッチングによって行われる。本発明としてはこのエッチング処理の具体的条件等について特に限定されるものではなく、常法に従って行うことができるが、主として直流エッチングが適用される。

エッチング処理においては、箔に垂直なピットが均一に形成され、高い粗面化率が得られるとともに、無効溶解が抑制される。この箔を常法により電解コンデンサに電極として組み込むことにより静電容量の高いコンデンサが得られる。

【0017】

本発明は中高圧電解コンデンサの陽極として使用するのが好適であるが、本発明としてはこれに限定されるものではなく、より化成電圧の低いコンデンサ用としても使用することができ、また電解コンデンサの陰極用の材料として使用することもできる。

10

【実施例1】

【0018】

以下に、本発明の実施例を比較例と比較しつつ説明する。

表1、2に示す組成を有するアルミニウム材料を溶製し、熱間圧延、冷間圧延を経てアルミニウム箔を製造した。なお、冷間圧延の途中では、250℃×12時間の中間焼鈍を行い、中間焼鈍後の最終冷間圧延率を変えて同一厚さの最終厚（110μm厚）とした。

これらのアルミニウム箔に、アルゴン雰囲気中で550℃×12時間の条件で最終焼鈍を施した。これにより立方晶率95%以上のアルミニウム箔を得ることができた。

【0019】

【表 1】

No.	Si、Fe(5~50ppm)					第1群(0.1~20ppm)					第2群(1~50ppm)					第3群(10~100ppm)								静電容量
	Si	Fe	Fe/Si	Pb	Mg	Li	Na	計	Sn	In	Cr	Zr	Ge	計	Ri	Hf	V	Mo	W	Ni	Cu	Zn	計	
1	7	7	1.0	0.3	—	—	—	0.3	—	—	—	2	—	2	—	—	—	—	—	—	20	5	25	100
2	20	10	0.5	0.5	10	—	5	15.5	—	—	3	—	—	3	—	—	—	—	—	—	50	7	57	103
3	30	20	0.7	0.5	15	—	—	15.5	3	—	—	—	—	3	—	—	—	—	—	—	52	3	55	102
4	10	25	2.5	—	15	—	3	18	1	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	50	4	54	100
5	15	15	1.0	0.5	5	5	3	13.5	—	—	—	10	—	10	—	—	—	—	—	—	53	5	58	103
6	13	15	1.2	0.5	5	10	1	16.5	1	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	50	5	55	102
7	14	15	1.1	0.5	—	10	3	13.5	—	—	—	—	1	1	—	—	—	—	—	—	47	3	50	104
8	13	12	0.9	0.3	—	—	—	0.3	—	—	10	—	—	10	—	—	—	—	—	—	50	3	53	103
9	15	12	0.8	0.8	—	1	—	1.8	—	—	20	—	—	20	—	—	—	—	—	—	45	6	51	102
10	14	14	1.0	0.9	—	—	1	1.9	—	5	—	10	—	15	—	—	—	—	—	—	47	5	52	103
11	10	7	0.7	1	10	—	5	16	—	—	—	30	—	30	—	—	—	—	—	—	52	6	58	108
12	14	9	0.6	1	5	1	1	8	—	—	—	—	10	10	—	—	—	—	—	—	53	7	60	104
13	14	14	1.0	0.5	3	—	—	3.5	—	—	—	—	20	20	—	—	—	—	—	—	57	3	60	103
14	17	14	0.8	0.5	—	1	—	1.5	—	—	—	—	10	10	10	—	—	—	—	—	50	5	65	101
15	20	17	0.9	0.7	—	—	—	0.7	—	—	—	5	—	5	30	—	—	—	—	—	50	4	84	100
16	15	13	0.9	0.5	—	—	1	1.5	—	—	—	—	3	3	—	10	—	—	—	—	50	6	66	103
17	20	14	0.7	1	—	—	2	3	—	—	4	—	—	4	—	—	30	—	—	—	54	3	87	105
18	15	17	1.1	1	—	—	5	6	—	—	—	—	4	4	—	—	—	10	—	—	48	7	65	102
19	17	13	0.8	0.5	3	1	5	9.5	—	—	—	5	—	5	—	—	—	30	—	—	20	7	57	108
20	15	12	0.8	1	—	—	2	3	—	—	—	—	1	1	—	—	—	—	20	—	35	2	57	105
21	20	17	0.9	1	10	—	1	12	—	—	—	6	—	6	—	—	—	—	40	—	40	7	87	100
22	15	14	0.9	1	7	—	3	11	—	—	—	—	3	3	—	—	—	—	—	10	50	3	63	102

実施例

さらに全ての高純度アルミニウム箔に対し、以下の条件でエッチングを行いアルミニウム箔を粗面化した。

【0021】

(直流エッチング)

75℃HCl 1M、H₂SO₄ 3M溶液中で200mA/cm²の直流電流を120秒印加後、80℃HCl 2M溶液中で50mA/cm²の直流電流を600秒印加した。

【0022】

(静電容量測定)

上記エッチング箔を1×5cmのサイズに切り出し、80℃ホウ酸80g/l溶液にて 10
300Vの化成を行い、150g/lアジピン酸溶液中にて容量を測定した。

上記で測定した静電容量は、実施例1を基準にして百分率で相対評価した。これらの評価結果を表1、2に示した。

表1、2から明らかなように、本発明の実施例は、いずれも優れた静電容量を示している。これに対し、本発明の成分範囲を外れた比較例では良好な静電容量が得られなかった。

【0023】

【表 2】

No.	Si、Fe(5~50ppm)					第1群(0.1~20ppm)					第2群(1~50ppm)					第3群(10~100ppm)								静電 容量
	Si	Fe	Fe/Si	Pb	Mg	Li	Na	計	Sn	In	Cr	Zr	Ge	計	Ri	Hf	V	Mo	W	Ni	Cu	Zn	計	
a	7	30	4.3	1	10	—	5	16	—	—	—	5	—	5	—	—	—	—	—	—	50	7	57	84
b	30	7	0.2	1	5	5	3	14	1	—	—	5	—	6	—	—	—	—	—	—	52	3	55	94
c	10	15	1.5	1	15	5	3	24	1	—	—	5	—	6	—	—	—	—	—	—	50	4	54	96
d	10	14	1.4	—	—	—	—	0	—	—	—	7	1	8	—	—	—	—	—	—	50	6	56	95
e	20	14	0.7	1	—	—	2	3	—	—	—	—	—	0	—	—	—	—	—	—	54	3	57	98
f	15	17	1.1	1	—	—	5	6	1	—	10	35	10	56	—	—	—	—	—	—	53	5	58	96
g	15	12	0.8	1	—	—	2	3	—	—	—	5	3	8	—	—	—	—	—	—	5	1	6	85
h	20	30	1.5	1	—	—	1	2	—	—	—	4	3	7	—	—	—	5	5	5	80	7	102	87

比較例

10

20

30

40