

(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
2016 年 9 月 1 日(01.09.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/136804 A1

- (51) 国際特許分類:
H01G 9/055 (2006.01) H01G 9/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/055418
- (22) 国際出願日: 2016 年 2 月 24 日(24.02.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-037877 2015 年 2 月 27 日(27.02.2015) JP
- (71) 出願人: 東洋アルミニウム株式会社(TOYO ALUMINIUM KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5410056 大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目 6 番 8 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 平 敏文(TAIRA, Toshifumi); 〒5410056 大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目 6 番 8 号 東洋アルミニウム株式会社内 Osaka (JP). 村松 賢治(MURAMATSU, Kenji); 〒5410056 大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目 6 番 8 号 東洋アルミニウム株式会社内 Osaka (JP). 石神 健太(ISHIGAMI, Kenta); 〒5410056 大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目 6 番 8 号 東洋アルミニウム株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人三枝国際特許事務所(SAE-GUSA & PARTNERS); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町 1-7-1 北浜 T N K ビル Osaka (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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))

(54) Title: ELECTRODE MATERIAL FOR ALUMINUM ELECTROLYTIC CAPACITORS AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: アルミニウム電解コンデンサ用電極材及びその製造方法

(57) Abstract: The present invention provides: an electrode material for high-capacity aluminum electrolytic capacitors, which does not require etching and is capable of reducing the occurrence of breakage during anodic oxidation; and a method for producing this electrode material for high-capacity aluminum electrolytic capacitors. The present invention specifically provides an electrode material for aluminum electrolytic capacitors, which is characterized in that: one surface or both surfaces of an aluminum foil base are provided with sintered bodies of an aluminum powder and/or an aluminum alloy powder; and at least one of the sintered bodies, namely at least a sintered body on one surface comprises a region having an arithmetic mean roughness (Ra) of 0.7-3.5 μm in the surface.

(57) 要約: 本発明は、エッチング処理が不要で、且つ、陽極酸化処理時の破断を低減することのできる、高容量のアルミニウム電解コンデンサ用電極材及びその製造方法を提供する。本発明は、具体的には、アルミニウム電解コンデンサ用電極材であって、アルミニウム箔基材の片面又は両面にアルミニウム及びアルミニウム合金の少なくとも 1 種の粉末の焼結体を有し、前記焼結体のうち、少なくとも片面の焼結体の表面に算術平均粗さ (Ra) が 0.7~3.5 μm である領域を含むことを特徴とするアルミニウム電解コンデンサ用電極材を提供する。



WO 2016/136804 A1

明 細 書

発明の名称：

アルミニウム電解コンデンサ用電極材及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、アルミニウム電解コンデンサに用いられる電極材、特にアルミニウム電解コンデンサに用いられる陽極用電極材及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 一般に、アルミニウム電解コンデンサの電極材にはアルミニウム箔が使用されており、このアルミニウム箔に、エッチング処理を施すことによってエッチングピットが形成され、その表面積を増大することができる。また、アルミニウム箔の表面に陽極酸化処理を施すことにより、酸化皮膜が形成され、これが誘電体として機能する。このため、アルミニウム箔をエッチング処理し、その表面に使用電圧に応じた種々の電圧で酸化皮膜を形成することにより、用途に応じた各種の電解コンデンサ用アルミニウム陽極用電極材（箔）を製造することができる。

[0003] しかしながら、エッチング処理では、塩酸中に硫酸、リン酸、硝酸等を含有する塩酸水溶液を使用しなければならず、塩酸は環境面での大きな負荷となり、その処理も工程上又は経済上の負担になる。また、エッチング処理では、エッチングピットの発生が均一にならないことがあり、ピットの合体が起り易い領域やピットの発生が起り難い領域が生じたりし、いわゆるピット規制に関して課題がある。また、微細ピットを多数発生させると電極材の強度が弱くなるという問題もある。

[0004] そのため、近年、エッチング処理によらずにアルミニウム箔の表面積を増大する方法の開発が望まれている。例えば、特許文献1には、アルミニウム及びアルミニウム合金の少なくとも1種の粉末を含む組成物からなる皮膜を基材に形成し、前記皮膜を焼結させることにより、従来の表面積の拡大した

アルミニウム箔に代わる表面積の大きな焼結体を得るための方法が提案されている。この方法によれば、エッチング処理により得られるピット面積以上の表面積が得られることも確認されている。

[0005] ところが、本発明者らが特許文献1に記載のアルミニウム電解コンデンサ用電極箔を製造ライン下において陽極酸化処理を試みたところ、このアルミニウム電解コンデンサ用電極箔が破断してしまうという問題があった。

[0006] 特に、アルミニウム箔基材（基材としてのアルミニウム箔）表面に形成される焼結体に含まれるアルミニウム及びアルミニウム合金の少なくとも1種の粉末の粒子径が細かいほど表面積は増大し、アルミニウム電解コンデンサとして用いた際の静電容量の向上に寄与することができるが、粒子径が細かいほど破断しやすいことが判明した。すなわち、アルミニウム箔表面にアルミニウム及びアルミニウム合金の少なくとも1種の粉末を積層して焼結させた焼結体において、高容量のアルミニウム電解コンデンサ用電極箔を製造ライン下において陽極酸化処理することが困難であった。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2008-98279号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、上述した課題に鑑みてなされたものであり、エッチング処理が不要で、且つ、陽極酸化処理時の破断を低減することのできる、高容量のアルミニウム電解コンデンサ用電極材及びその製造方法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

[0009] 本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を進めた結果、アルミニウム及びアルミニウム合金の少なくとも1種の粉末の焼結体をアルミニウム箔基材上に形成し、さらにエンボス加工を施して焼結体の表面粗度を所定内に

調整することにより上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、以下のアルミニウム電解コンデンサ用電極材及びその製造方法に関する。なお、本発明において、アルミニウム箔基材の両面に焼結体を有する場合、「焼結体の総厚み」とは両面に形成された焼結体の厚みの合計を意味する。

項1．アルミニウム電解コンデンサ用電極材であって、アルミニウム箔基材の片面又は両面にアルミニウム及びアルミニウム合金の少なくとも1種の粉末の焼結体を有し、前記焼結体のうち、少なくとも片面の焼結体の表面に算術平均粗さ（Ra）が $0.7\sim 3.5\mu\text{m}$ である領域を含むことを特徴とするアルミニウム電解コンデンサ用電極材。

項2．前記焼結体の総厚みが $15\sim 300\mu\text{m}$ である、項1に記載のアルミニウム電解コンデンサ用電極材。

項3．前記粉末の平均粒径が $1.5\sim 9.5\mu\text{m}$ である、項1又は2に記載のアルミニウム電解コンデンサ用電極材。

項4．前記アルミニウム箔基材の厚さが $5\sim 100\mu\text{m}$ である、項1～3のいずれかに記載のアルミニウム電解コンデンサ用電極材。

項5．前記焼結体の表面に、さらに陽極酸化皮膜を有する、項1～4のいずれかに記載のアルミニウム電解コンデンサ用電極材。

項6．アルミニウム電解コンデンサ用電極材を製造する方法であって、アルミニウム及びアルミニウム合金の少なくとも1種の粉末を含む組成物からなる皮膜をアルミニウム箔基材の片面又は両面に積層する第1工程と、前記皮膜を焼結することにより焼結体を得る第2工程と、前記焼結体のうち、少なくとも片面の焼結体の表面に算術平均粗さ（Ra）が $0.7\sim 3.5\mu\text{m}$ である領域を含むようにエンボス加工を施す第3工程とを含む製造方法。

項7．エッチング工程を含まない、項6に記載の製造方法。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、アルミニウム電解コンデンサ用電極材であって、エッチング処理が不要であり、且つ、陽極酸化処理時の破断を低減することのできる、高容量のアルミニウム電解コンデンサ用電極材及びその製造方法が提供される。

発明を実施するための形態

[0011] (1) アルミニウム電解コンデンサ用電極材

本発明のアルミニウム電解コンデンサ用電極材（本願明細書において、単に「電極材」と表現することがある。）は、アルミニウム電解コンデンサ用電極材であって、アルミニウム箔基材の片面又は両面にアルミニウム及びアルミニウム合金の少なくとも1種の粉末の焼結体を有し、前記焼結体のうち、少なくとも片面の焼結体の表面にRaが $0.7\sim 3.5\mu\text{m}$ である領域を含むことを特徴とする。なお、RaはJIS B0601-2001年に基づく。また、 $0.7\sim 3.5\mu\text{m}$ は、 $0.7\mu\text{m}$ 以上 $3.5\mu\text{m}$ 以下を意味し、「 $\sim$ 」で示す他の数値範囲も同様である。

以下、電極材の各構成について説明する。

[0012] 原料のアルミニウム粉末としては、例えば、アルミニウム純度99.8重量%以上のアルミニウム粉末が好ましい。また、原料のアルミニウム合金粉末としては、例えば、珪素（Si）、鉄（Fe）、銅（Cu）、マンガン（Mn）、マグネシウム（Mg）、クロム（Cr）、亜鉛（Zn）、チタン（Ti）、バナジウム（V）、ガリウム（Ga）、ニッケル（Ni）、ホウ素（B）、ジルコニウム（Zr）等の元素のうち、1種又は2種以上を含む合金が好ましい。アルミニウム合金中のこれらの元素の含有量は、100重量ppm以下、特に50重量ppm以下とすることが好ましい。

[0013] 前記粉末としては、焼結前の平均粒径 D_{50} が $1.5\sim 9.5\mu\text{m}$ のものをを用いるのが好ましい。平均粒径 D_{50} をこの範囲とすることで特に中高容量のアルミニウム電解コンデンサの電極材として好適に利用することができる。平均粒径 D_{50} が $1.5\mu\text{m}$ 未満では焼結体の強度が低くなり、工程中やハンドリング時に破損するおそれがある。また、平均粒径 D_{50} が $9.5\mu\text{m}$ 超過では電解コンデンサの電極材として使用した場合に十分な容量が得られないおそれがある。

[0014] なお、本明細書における平均粒径は、レーザー回折法により粒度分布を体積基準で測定して求めた D_{50} 値である。但し、焼結後の前記粉末の平均粒径は、前記焼結体の断面を、走査型電子顕微鏡によって観察することによって測定する。例えば、焼結後の前記粉末は、一部が溶融又は粉末同士が繋がった状態となっているが、略円形状を有する部分は近似的に粒子とみなすことができる。そこで、上記断面観察において、略円形状を有する粒子のそれぞれの最大径（長径）をその粒子の粒径とし、任意の50個の粒子の粒径を測定し、これらの算術平均を焼結後の前記粉末の平均粒径とする。なお、上記で求められる焼結前の平均粒径と焼結後の平均粒径はほぼ同じである。また、焼結後に行う皮膜のエンボス加工の前後における平均粒径も実質的に同じである。

[0015] 前記粉末の形状は、特に限定されず、球状、不定形状、鱗片状、繊維状等のいずれも好適に使用できるが、球状粒子からなる粉末が特に好ましい。

[0016] 前記粉末は、公知の方法によって製造されるものを使用することができる。例えば、アトマイズ法、メルトスピニング法、回転円盤法、回転電極法、急冷凝固法等が挙げられるが、工業的生産にはアトマイズ法、特にガスアトマイズ法が好ましい。すなわち、溶湯をアトマイズすることにより得られる粉末を用いることが望ましい。

[0017] 焼結体は、前記粉末どうしが互いに空隙を維持しながら焼結したものであることが好ましい。具体的には、各粉末どうしが空隙を維持しながら焼結によって繋がり、三次元網目構造を有していることが好ましい。このように多孔質焼結体とすることにより、エッチング処理を施さなくても、所望の静電容量を得ることが可能となる。焼結体の空孔率は特に制限されるものではないが、40～55体積％が好ましく、特に45～50体積％であることが好ましい。本明細書における空孔率は、厚みと重量より算出した値である。

[0018] 焼結体はアルミニウム箔基材の片面又は両面に形成する。焼結体を片面に形成する場合は、エンボス加工後の焼結体の総厚みは15～300 μm であることが好ましく、80～150 μm であることがさらに好ましい。焼結体を両面に形成

する場合には、基材を挟んで焼結体を対称に配置することが好ましい。エンボス加工後の両面に形成された焼結体の総厚みは15～300 μm であることが好ましく、80～150 μm であることがさらに好ましい。また、焼結体を両面に形成する場合、片面の焼結体の厚さはアルミニウム箔基材の厚さも含めた全体の厚みの1/3以上であることが好ましい。

[0019] なお、上記焼結体の平均厚みは、エンボス加工後もアルミニウム箔基材厚みは変わらないため、マイクロメーターで7点測定し、最大値と最小値を除いた5点の平均値からアルミニウム箔基材厚みを引いた値として求められる。また、陽極酸化処理時における破断等を回避できる効果を向上させるために、エンボス加工はアルミニウム箔基材の一面に対し、面積割合で70%以上の領域に施されていることが好ましく、80%以上の領域に施されていることがより好ましい。面積割合の上限は限定的ではないが、100%以下、90%以下等に設定することができる。

[0020] 本発明では、前記焼結体を形成する基材としてアルミニウム箔を用いる。そして、前記焼結体を形成するに先立って、予めアルミニウム箔基材の表面を粗面化しても良い。粗面化方法は、特に限定されず、洗浄、エッチング、ブラスト等の公知の技術を用いることができる。

[0021] 基材としてのアルミニウム箔は、特に限定されず、純アルミニウム又はアルミニウム合金を用いることができる。本発明で用いられるアルミニウム箔は、その組成として、珪素 (Si)、鉄 (Fe)、銅 (Cu)、マンガン (Mn)、マグネシウム (Mg)、クロム (Cr)、亜鉛 (Zn)、チタン (Ti)、バナジウム (V)、ガリウム (Ga)、ニッケル (Ni) 及びホウ素 (B) の少なくとも1種の合金元素を必要範囲内において添加したアルミニウム合金でもよく、上記元素を不可避免的不純物元素として含むアルミニウムでもよい。

[0022] アルミニウム箔基材の厚みは、特に限定されないが、5 μm 以上100 μm 以下であることが好ましく、15 μm 以上50 μm 以下であることが特に好ましい。

[0023] 上記のアルミニウム箔は、公知の方法によって製造されるものを使用することができる。例えば、上記の所定の組成を有するアルミニウム又はアルミ

ニウム合金の溶湯を調製し、これを鋳造して得られた鋳塊を適切に均質化処理する。その後、この鋳塊に熱間圧延と冷間圧延を施すことにより、アルミニウム箔を得ることができる。

[0024] なお、上記の冷間圧延工程の途中で、50～500℃、特に150～400℃の範囲内で中間焼鈍処理を施しても良い。また、上記の冷間圧延工程の後に、150～650℃、特に350～550℃の範囲内で焼鈍処理を施して軟質箔としても良い。

[0025] 本発明の電極材は、低圧用、中圧用又は高圧用のいずれのアルミニウム電解コンデンサにも使用することができる。特に中圧又は高圧用（中高圧用）アルミニウム電解コンデンサとして好適である。

[0026] 本発明の電極材は、アルミニウム電解コンデンサ用電極として使用するに当たり、当該電極材をエッチング処理せずに使用することができる。すなわち、本発明の電極材は、エッチング処理することなく、そのまま又は陽極酸化処理することにより電極又は電極箔として使用することができる。

[0027] 電解コンデンサの製造方法の一例としては、本発明の電極材を用いた陽極箔と、陰極箔とをセパレータを介在させて積層し、巻回してコンデンサ素子を形成し、このコンデンサ素子を電解液に含浸させ、電解液を含んだコンデンサ素子を外装ケースに収納し、封口体でケースを封口することによって電解コンデンサが得られる。

[0028] （２）アルミニウム電解コンデンサ用電極材の製造方法

本発明のアルミニウム電解コンデンサ用電極材を製造する方法は限定的ではないが、アルミニウム及びアルミニウム合金の少なくとも1種の粉末を含む組成物からなる皮膜をアルミニウム箔基材の片面又は両面に積層する第1工程と、前記皮膜を焼結することにより焼結体を得る第2工程と、前記焼結体のうち、少なくとも片面の焼結体の表面に算術平均粗さ（Ra）が0.7～3.5 μm である領域を含むようにエンボス加工を施す第3工程とを含む製造方法を採用することができる。

[0029] また、エッチング工程を含まない同様の製造方法を採用することができる。

[0030] 以下、上記製造方法を例に挙げて説明する。

[0031] (第1工程)

第1工程では、アルミニウム及びアルミニウム合金の少なくとも1種の粉末を含む組成物からなる皮膜をアルミニウム箔基材の片面又は両面に積層する。ここで、前記粉末は、焼結前の平均粒径 D_{50} が $1.5\sim 9.5\mu\text{m}$ とすることが好ましい。また、前記皮膜は前記アルミニウム箔基材の片面又は両面に形成されている。

[0032] アルミニウム及びアルミニウム合金の組成(成分)としては、上記で挙げたものを用いることができる。前記粉末として、例えば、アルミニウム純度99.8重量%以上の純アルミニウム粉末を用いることが好ましい。また、アルミニウム箔基材としても、上記で挙げたものを用いることができる。

[0033] 前記組成物は、必要に応じてバインダ、溶剤、焼結助剤、界面活性剤等が含まれていても良い。これらはいずれも公知又は市販のものを使用することができる。特に、本発明では、バインダ及び溶剤の少なくとも1種を含有させてペースト状組成物として用いることが好ましい。これにより効率よく皮膜を形成することができる。

[0034] バインダは限定的でなく、例えば、カルボキシ変性ポリオレフィン樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル樹脂、塩酢ビ共重合樹脂、ビニルアルコール樹脂、ブチラール樹脂、フッ化ビニル樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、尿素樹脂、フェノール樹脂、アクリロニトリル樹脂、セルロース樹脂、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス等の合成樹脂、並びに、ワックス、タール、にかわ、ウルシ、松脂、ミツロウ等の天然樹脂又はワックスが好適に使用できる。これらのバインダは、分子量、樹脂の種類等により、加熱時に揮発するものと、熱分解によりその残渣がアルミニウム粉末とともに残存するものがあり、所望の静電容量等の電気特性に応じて使い分けすることができる。

[0035] また、溶媒も公知のものが使用できる。例えば、水のほか、エタノール、トルエン、ケトン類、エステル類等の有機溶剤を使用することができる。

[0036] 皮膜は、ペースト組成物を、例えばローラー、刷毛、スプレー、ディッピング等の塗布方法を用いて形成できるほか、シルクスクリーン印刷等の公知の印刷方法により形成することもできる。

[0037] 皮膜はアルミニウム箔基材の片面又は両面に形成する。片面に形成する場合、前記皮膜の合計厚さは、焼結及びエンボス加工を経て最終的に得られる焼結体の総厚みが15～300 μm であれば好ましく、80～150 μm であればさらに好ましい。両面に形成する場合は、基材を挟んで皮膜を対称に配置することが好ましく、焼結及びエンボス加工を経て最終的に得られる、両面に形成された焼結体の総厚みが15～300 μm であれば好ましく、80～150 μm であればさらに好ましい。また、両面に形成する場合、片面の皮膜の厚さはアルミニウム箔基材の厚さも含めた全体の厚みの1/3以上であることが好ましい。

[0038] なお、前記皮膜の平均厚みは、マイクロメーターで7点測定し、最大値と最小値を除いた5点の平均値からアルミニウム箔の基材厚みを引いた値として求められる。

[0039] 前記皮膜は、必要に応じて、20～300℃の範囲内の温度で乾燥させても良い。

[0040] (第2工程)

第2工程では、前記皮膜を560～660℃の温度で焼結することにより焼結体を得る。焼結温度は、560～660℃とし、好ましくは570～650℃、より好ましくは580～620℃とする。焼結時間は、焼結温度等により異なるが、通常は5～24時間程度の範囲内で適宜決定することができる。焼結雰囲気は、特に制限されず、例えば真空雰囲気、不活性ガス雰囲気、酸化性ガス雰囲気（大気）、還元性雰囲気等のいずれであっても良いが、特に真空雰囲気又は還元性雰囲気とすることが好ましい。また、圧力条件についても、常圧、減圧又は加圧のいずれでも良い。焼結温度が560℃未満では粉末の焼結が進まず焼結体の強度が弱くなり破断するおそれがある。660℃超過では粉末が熔融する可能性があり、電解コンデンサの電極材として使用した場合に十分な容量が得られないおそれがある。

[0041] なお、第1工程後、第2工程に先立って予め200～450℃の温度範囲で保持時間が5時間以上の加熱処理（脱脂処理）を行なうことが好ましい。かかる脱脂処理により圧延時に付着した油分を十分に除去することができる。加熱処理雰囲気は特に限定されず、例えば真空雰囲気、不活性ガス雰囲気又は酸化性ガス雰囲気中のいずれでも良い。また、圧力条件も、常圧、減圧又は加圧のいずれでも良い。

[0042] （第3工程）

第3工程では、前記焼結体のうち、前記アルミニウム箔基材に対して少なくとも片面の焼結体の表面にRaが0.7～3.5 μm である領域を含むようにエンボス加工を施す。通常、焼結直後の皮膜のRaは0.2～0.5 μm 程度なので、エンボス加工によって皮膜表面を粗くすることができる。エンボス加工の方法は、特に制限されるものでないが、エンボスロール（輪転式型付けロール）を使用した方法が好ましい。エンボスロールのロール表面は、焼結した皮膜のRaが0.7～3.5 μm となるようにその凹凸が所定範囲に調整することができる。焼結した皮膜のRaが0.7 μm 未満では本発明の効果に乏しく、3.5 μm を超えると焼結体に亀裂が入るおそれがある。

[0043] また、陽極酸化処理時における破断等を回避できる効果を向上させるために、エンボス加工はアルミニウム箔基材の一面に対し、面積割合で70%以上の領域に施されていることが好ましく、80%以上の領域に施されていることがより好ましい。面積割合の上限は限定的ではないが、100%以下、90%以下等に設定することができる。

[0044] （第4工程）

上記の第3工程において、エッチング処理を施すことなく、本発明の電極材が得られる。本発明の電極材は、第4工程として陽極酸化処理を施すことにより誘電体を形成し、陽極酸化皮膜を被覆させたものを電極とすることができる。陽極酸化処理条件は特に限定されないが、通常は濃度0.01モル以上5モル以下、温度30℃以上100℃以下のホウ酸溶液中で、10 mA/cm²以上400 mA/cm²以下の電流を5分以上印加すれば良い。

実施例

[0045] 以下、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明する。但し、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

[0046] 実施例

平均粒径 D_{50} が $1.5\sim 9.5\mu\text{m}$ のアルミニウム粉末（JIS A1080、東洋アルミニウム（株）製、品番AHUZ58FN）100重量部をエチルセルローズ系バインダ60重量部（内7重量％が樹脂分、93重量％が溶剤（酢酸ブチル））と混合し、塗工液を得た。

[0047] 上記塗工液を、厚みが $15\sim 50\mu\text{m}$ のアルミニウム箔（幅500 mm×長さ1000 m）の両面にコンマコーターを用いて塗工し、乾燥した。

[0048] 次に、空气中 350°C で脱脂し、アルゴンガス雰囲気中にて温度 620°C で10時間焼結することにより焼結体を作製した。その後、輪転式型付け機を用いて焼結体にエンボス加工を施すことにより、本発明の電極材を作製した。エンボス加工時に用いるエンボスロールは、所定の表面粗さが得られるよう3水準用いた。

[0049] 比較例

エンボス加工を施さなかったことを除いて、実施例と同様に作成した。

[0050] 各電極材の積層厚み、すなわち、エンボス加工後の焼結体の総厚みと、算術平均表面粗さ（Ra）を表1～3に示す。比較例については、Raではなく、焼結体の厚みを示す。

[0051] 実施例については、平均粒径 D_{50} が $1.5\mu\text{m}$ のアルミニウム粉末を用いたものを表1に1-1～18として表1に示し、平均粒径 D_{50} が $3.0\mu\text{m}$ のアルミニウム粉末を用いたものを2-1～18として表2に示し、平均粒径 D_{50} が $9.5\mu\text{m}$ のアルミニウム粉末を用いたものを3-1～18として表3に示す。

[0052] また、比較例についてはBL1～18として示す。

[0053] 試験例 1

各電極材を陽極酸化処理ラインにて所定の電圧で陽極酸化処理した。同処理の陽極酸化電圧は、200V、400V及び600Vの3水準とし、ホウ酸水溶液（50

g/L) 中で実施した。当該3水準とも破断無く通過したものを合格とし、1水準でも破断したものは不合格とした。得られた結果を表1～3に示す。各表中、合格及び不合格をそれぞれ○及び×で示す。

[0054] [表1]

	BL1	1-1	1-2	1-3	BL2	1-4	1-5	1-6	BL3	1-7	1-8	1-9
積層厚み (μm)	15	15	15	15	120	120	120	120	300	300	300	300
基材厚み (μm)	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
Ra (μm) (BL については厚み (μm))	0.21	0.7	1.5	3.5	0.21	0.7	1.5	3.5	0.19	0.7	1.5	3.5
結果	×	○	○	○	×	○	○	○	×	○	○	○
	BL4	1-10	1-11	1-12	BL5	1-13	1-14	1-15	BL6	1-16	1-17	1-18
積層厚み (μm)	15	15	15	15	120	120	120	120	300	300	300	300
基材厚み (μm)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Ra (μm) (BL については厚み (μm))	0.2	0.7	1.5	3.5	0.2	0.7	1.5	3.5	0.21	0.7	1.5	3.5
結果	×	○	○	○	×	○	○	○	×	○	○	○

[0055] [表2]

	BL7	2-1	2-2	2-3	BL8	2-4	2-5	2-6	BL9	2-7	2-8	2-9
積層厚み (μm)	15	15	15	15	120	120	120	120	300	300	300	300
基材厚み (μm)	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
Ra (μm) (BL については厚み (μm))	0.32	0.7	1.5	3.5	0.32	0.7	1.5	3.5	0.32	0.7	1.5	3.5
結果	×	○	○	○	×	○	○	○	×	○	○	○
	BL10	2-10	2-11	2-12	BL11	2-13	2-14	2-15	BL12	2-16	2-17	2-18
積層厚み (μm)	15	15	15	15	120	120	120	120	300	300	300	300
基材厚み (μm)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Ra (μm) (BL については厚み (μm))	0.32	0.7	1.5	3.5	0.32	0.7	1.5	3.5	0.32	0.7	1.5	3.5
結果	×	○	○	○	×	○	○	○	×	○	○	○

[0056]

[表3]

	BL13	3-1	3-2	3-3	BL14	3-4	3-5	3-6	BL15	3-7	3-8	3-9
積層厚み (μm)	15	15	15	15	120	120	120	120	300	300	300	300
基材厚み (μm)	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
Ra (μm) (BL については厚み (μm))	0.54	0.7	1.5	3.5	0.55	0.7	1.5	3.5	0.55	0.7	1.5	3.5
結果	×	○	○	○	×	○	○	○	×	○	○	○
	BL16	3-10	3-11	3-12	BL17	3-13	3-14	3-15	BL18	3-16	3-17	3-18
積層厚み (μm)	15	15	15	15	120	120	120	120	300	300	300	300
基材厚み (μm)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Ra (μm) (BL については厚み (μm))	0.55	0.7	1.5	3.5	0.54	0.7	1.5	3.5	0.55	0.7	1.5	3.5
結果	×	○	○	○	×	○	○	○	×	○	○	○

[0057] 上記結果より、この実験の範囲内では、焼結前の粉末平均粒径 (D_{50})、エンボス加工後の焼結体の総厚み、基材厚みの差にかかわらず、算術平均表面粗さ (Ra) を $0.7\mu\text{m}$ 以上に調整することで陽極酸化処理ラインを破断なく通過できるようになった。

また Ra が 3.5 より大きなものについては、電極材にワレが発生するため検証することができなかった。

[0058] 試験例 2

平均粒径 D_{50} が $3\mu\text{m}$ の粉末を用いた電極材であって、 $50\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面に、焼結層（エンボス加工後の総厚み $120\mu\text{m}$ ）を積層し、エンボス加工により片面の Ra を $1.5\mu\text{m}$ とした積層箔の容量と、 $50\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面をエッチング処理した、焼結層が積層されていないエッチド箔の容量とを比較評価した。結果を表 4 に示す。

[0059] 積層箔においては、エッチド箔と比べて、いずれの陽極酸化電圧領域でも優位な静電容量値 ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$) を示している。

[0060]

[表4]

	陽極酸化電圧		
	200 V	400 V	600 V
積層箔	3. 61 (3. 21) $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	1. 62 (1. 44) $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	0. 93 (0. 83) $\mu\text{F}/\text{cm}^2$
エッチド箔	3. 00 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	1. 13 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	0. 63 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$

カッコ内は双方を同じ厚みとして換算した場合の静電容量を示す。

請求の範囲

- [請求項1] アルミニウム電解コンデンサ用電極材であって、アルミニウム箔基材の片面又は両面にアルミニウム及びアルミニウム合金の少なくとも1種の粉末の焼結体を有し、前記焼結体のうち、少なくとも片面の焼結体の表面に算術平均粗さ（Ra）が $0.7\sim 3.5\mu\text{m}$ である領域を含むことを特徴とするアルミニウム電解コンデンサ用電極材。
- [請求項2] 前記焼結体の総厚みが $15\sim 300\mu\text{m}$ である、請求項1に記載のアルミニウム電解コンデンサ用電極材。
- [請求項3] 前記粉末の平均粒径が $1.5\sim 9.5\mu\text{m}$ である、請求項1又は2に記載のアルミニウム電解コンデンサ用電極材。
- [請求項4] 前記アルミニウム箔基材の厚さが $5\sim 100\mu\text{m}$ である、請求項1～3のいずれかに記載のアルミニウム電解コンデンサ用電極材。
- [請求項5] 前記焼結体の表面に、さらに陽極酸化皮膜を有する、請求項1～4のいずれかに記載のアルミニウム電解コンデンサ用電極材。
- [請求項6] アルミニウム電解コンデンサ用電極材を製造する方法であって、アルミニウム及びアルミニウム合金の少なくとも1種の粉末を含む組成物からなる皮膜をアルミニウム箔基材の片面又は両面に積層する第1工程と、
前記皮膜を焼結することにより焼結体を得る第2工程と、
前記焼結体のうち、少なくとも片面の焼結体の表面に算術平均粗さ（Ra）が $0.7\sim 3.5\mu\text{m}$ である領域を含むようにエンボス加工を施す第3工程とを含む製造方法。
- [請求項7] エッチング工程を含まない、請求項6に記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/055418

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01G9/055(2006.01) i, H01G9/00(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)

H01G9/055, H01G9/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 2013/011881 A1 (Toyo Aluminium Kabushiki Kaisha), 24 January 2013 (24.01.2013), claims 1 to 3 & JP 2013-26275 A & US 2014/0211375 A1 claim 1 & EP 2733712 A1 & CN 103688327 A & KR 10-2014-0037104 A & TW 201312616 A	1-7
A	JP 2011-029558 A (Hitachi AIC Inc.), 10 February 2011 (10.02.2011), claim 1 (Family: none)	1-7

☐ 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
11 April 2016 (11.04.16)

Date of mailing of the international search report
19 April 2016 (19.04.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01G9/055(2006.01)i, H01G9/00(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. H01G9/055, H01G9/00

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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 2013/011881 A1（東洋アルミニウム株式会社）2013.01.24, [請求項1]-[請求項3] & JP 2013-26275 A & US 2014/0211375 A1, 請求項1 & EP 2733712 A1 & CN 103688327 A & KR 10-2014-0037104 A & TW 201312616 A	1-7
A	JP 2011-029558 A（日立エーアイシー株式会社）2011.02.10, [請求項1]（ファミリーなし）	1-7

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

11.04.2016

国際調査報告の発送日

19.04.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

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）

小池 秀介

5D

3662

電話番号 03-3581-1101 内線 3551