

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4308552号
(P4308552)

(45) 発行日 平成21年8月5日 (2009.8.5)

(24) 登録日 平成21年5月15日 (2009.5.15)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 G 9/055 (2006.01)
C 2 2 F 1/04 (2006.01)
C 2 5 F 3/04 (2006.01)
H O 1 G 9/00 (2006.01)
H O 1 G 9/04 (2006.01)

H O 1 G 9/04 3 4 6
C 2 2 F 1/04 K
C 2 2 F 1/04 L
C 2 5 F 3/04 A
H O 1 G 9/24 B

請求項の数 12 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-60666 (P2003-60666)
(22) 出願日 平成15年3月6日 (2003.3.6)
(65) 公開番号 特開2004-165597 (P2004-165597A)
(43) 公開日 平成16年6月10日 (2004.6.10)
審査請求日 平成17年4月8日 (2005.4.8)
(31) 優先権主張番号 特願2002-281691 (P2002-281691)
(32) 優先日 平成14年9月26日 (2002.9.26)
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000002004
昭和電工株式会社
東京都港区芝大門1丁目13番9号
(74) 代理人 100071168
弁理士 清水 久義
(74) 代理人 100099885
弁理士 高田 健市
(74) 代理人 100099874
弁理士 黒瀬 靖久
(74) 代理人 100109911
弁理士 清水 義仁
(74) 代理人 100124877
弁理士 木戸 利也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電解コンデンサ電極用アルミニウム材および電解コンデンサ電極材の製造方法並びに電解コンデンサ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

冷間圧延終了後のアルミニウム材の表面を、1. 2質量%以上4. 7質量%以下の硝酸を含む水溶液と接触させた後焼鈍することを特徴とする電解コンデンサ電極用アルミニウム材の製造方法。

【請求項 2】

冷間圧延終了後、硝酸を含む水溶液との接触前に有機溶剤を用いて脱脂を行う請求項 1 に記載の電解コンデンサ電極用アルミニウム材の製造方法。

【請求項 3】

冷間圧延終了後、硝酸を含む水溶液との接触前に界面活性剤添加水溶液を用いて脱脂を行う請求項 1 または請求項 2 に記載の電解コンデンサ電極用アルミニウム材の製造方法。

【請求項 4】

硝酸を含む水溶液の温度が10℃以上85℃以下、アルミニウム材と硝酸を含む水溶液との接触時間が0. 2秒以上10分以下である請求項 1 ないし請求項 3 のいずれかに記載の電解コンデンサ電極用アルミニウム材の製造方法。

【請求項 5】

焼鈍がアルミニウム実体温度450～600℃にて不活性ガス雰囲気中で行われる請求項 1 ないし請求項 4 のいずれかに記載の電解コンデンサ電極用アルミニウム材の製造方法。

【請求項 6】

アルミニウム実体温度が460～560℃である請求項 5 に記載の電解コンデンサ電極用

10

20

アルミニウム材の製造方法。

【請求項 7】

アルミニウム純度が 99.9% 以上である請求項 1 ないし請求項 6 のいずれかに記載の電解コンデンサ電極用アルミニウム材の製造方法。

【請求項 8】

請求項 1 ないし請求項 7 のいずれかに記載の製造方法によって製造された電解コンデンサ電極用アルミニウム材。

【請求項 9】

中高圧用陽極材である請求項 8 に記載の電解コンデンサ電極用アルミニウム材。

【請求項 10】

請求項 1 ないし請求項 7 のいずれかに記載の製造方法によって製造されたアルミニウム材に、焼鈍後、エッチングを実施することを特徴とする電解コンデンサ用電極材の製造方法。

【請求項 11】

エッチングが直流エッチングである請求項 10 に記載の電解コンデンサ用電極材の製造方法。

【請求項 12】

電極材として請求項 10 または請求項 11 に記載の製造方法によって製造されたアルミニウム電極材が用いられていることを特徴とするアルミニウム電解コンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、電解コンデンサ電極用アルミニウム材の製造方法、電解コンデンサ電極用アルミニウム材、電解コンデンサ用電極材の製造方法及びアルミニウム電解コンデンサに関する。

【0002】

なお、この明細書において「アルミニウム」の語はその合金を含む意味で用い、アルミニウム材には箔と板およびこれらを用いた成形体が含まれる。

【0003】

【従来の技術】

アルミニウム電解コンデンサ用電極材料として一般に用いられるアルミニウム材は、静電容量を大きくする目的で、電気化学的あるいは化学的エッチング処理を施して、アルミニウム箔の実効面積を拡大することが行われている。

【0004】

直流エッチング法でトンネル状ピットを生成させる電解コンデンサ陽極用アルミニウム材の製造において、通常は(100)面の結晶方位を発達させるために500℃前後の温度で不活性雰囲気もしくは真空中で最終焼鈍するのが一般的である。最終焼鈍は、最終箔厚に調整するための冷間圧延より後工程で行われている。

【0005】

最終焼鈍により生成するアルミニウム材表層の酸化膜の特性はその後のエッチング特性を大きく左右するため、圧延終了後であって最終焼鈍前のアルミニウム材を洗浄して、アルミニウム表層を如何に制御するかが重要である。

【0006】

圧延終了後のアルミニウム材を最終焼鈍前に洗浄する洗浄液としては、有機溶剤、酸水溶液、アルカリ水溶液等を挙げることができる。有機溶剤洗浄液では、圧延時に固着した油分や磨耗粉を除去することが困難であるという問題がある。また、アルカリ水溶液で洗浄した場合、アルミニウム表面はAl-OH基が多く皮膜の安定性に問題がある。一方、酸として硝酸を用いて洗浄した場合には、安定で経時変化の少ない皮膜を生成できる。

【0007】

電解コンデンサ用以外のアルミニウム材において、表面処理の前処理として硝酸を用いて

10

20

30

40

50

洗浄する方法が知られている。

【0008】

例えば、最新表面処理技術総覧編集委員会編，最新表面処理技術総覧，発行人：平野英樹 株式会社産業技術サービスセンターp.252，1987（非特許文献1）には、陽極酸化の前処理として、10% HNO_3 室温5分で脱脂した後、水洗、5% NaOH 70℃10秒洗浄、水洗、ディスマット（10% HNO_3 室温10秒）、水洗を順次実施する方法が開示されている。アルカリ系の薬品で処理することによりアルミニウム合金中に含まれる銅、珪素および鉄などのアルカリ不溶成分が表面にスマットとして存在することから、10% HNO_3 を用いてディスマットを行うものである。なお、ディスマットとはこのスマットを酸性液に浸漬して除去する工程である。

10

【0009】

また、社団法人日本アルミニウム協会標準化総合委員会編「アルミニウム ハンドブック（第6版）」社団法人日本アルミニウム協会発行p.163，2001（非特許文献2）では、化学的前処理としての洗浄として、50～200g/リットル水酸化ナトリウムで洗浄した後、100～500g/リットルの硝酸に浸漬して中和する方法が開示されている。

【0010】

このように、表面処理の前処理として行われる硝酸処理はディスマットを目的としているため、硝酸濃度が高い。

【0011】

電解コンデンサ用アルミニウム材においては、最終焼鈍前に硝酸で処理することによる静電容量の向上が検討されている。

20

【0012】

特開昭60-92489号公報（特許文献1）では、冷間の箔圧延工程の前および／又は後に、該箔地を硝酸を主成分とする洗浄剤で処理することを特徴とする電解コンデンサ用アルミニウム材の製造方法が開示されている。前記特開昭60-92489号公報の方法によれば、硝酸を主成分とする洗浄剤が、アルミニウム箔地表面に付着する圧延油を容易に分解除去するとともに、安定で経時変化の少ない均一な不働態皮膜を形成させるので次の工程で生成する酸化皮膜の厚みは薄く、エッチング処理効果を大ならしめるものとされている。また、特開昭60-92489号公報における硝酸の濃度は、5～50重量%、好ましくは10～30重量%と規定されている。

30

【0013】

特開昭63-86878号公報（特許文献2）には、箔圧延終了後のアルミニウム箔の表面を、アルミニウムに対し吸着性の高い酸またはその化合物に接触させる吸着処理を施した後、焼鈍を行うことを特徴とする電解コンデンサ電極用アルミニウム材の製造方法が記載されており、請求項に吸着処理として用いる酸として硝酸が記載されている。特開昭63-86878号公報にはまた、酸またはその化合物の濃度は5～10000ppm（1%）の範囲とするのが好適であることが記載されている。

【0014】

【非特許文献1】

最新表面処理技術総覧編集委員会編，最新表面処理技術総覧，発行人：平野英樹 株式会社産業技術サービスセンターp.252，1987

40

【0015】

【非特許文献2】

社団法人日本アルミニウム協会標準化総合委員会編「アルミニウム ハンドブック（第6版）」社団法人日本アルミニウム協会発行p.163，2001

【0016】

【特許文献1】

特開昭60-92489号公報

【0017】

【特許文献2】

50

特開昭63-86878号公報

【0018】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、特開昭60-92489号公報の方法で用いる硝酸の濃度は高く、硝酸洗浄後の水洗によっても硝酸イオンがアルミニウム表面に残留するため、その後の焼鈍によって得られたアルミニウム表面の酸化膜が不均一になる恐れがあるという問題があった。また、特開昭63-86878号公報では、硝酸濃度が低いため、硝酸イオンの残留によるエッチング特性劣化は無いが十分な酸処理の効果を得ることが難しいという問題があった。

【0019】

本発明は上記のような、従来の電解コンデンサ用アルミニウム材の製造方法における最終焼鈍前の硝酸水溶液による処理の問題点を解決し、アルミニウム材の表層酸化膜をより安定なものとするにより優れたエッチング特性を有する電解コンデンサ電極用アルミニウム材の製造方法、電解コンデンサ電極用アルミニウム材、電解コンデンサ用電極材の製造方法およびアルミニウム電解コンデンサを提供することを課題とする。

【0020】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、本発明は以下の手段を提供する。

(1) 冷間圧延終了後のアルミニウム材の表面を、1.2質量%以上4.7質量%以下の硝酸を含む水溶液と接触させた後焼鈍することを特徴とする電解コンデンサ電極用アルミニウム材の製造方法。

(2) 冷間圧延終了後、硝酸を含む水溶液への接触前に有機溶剤を用いて脱脂を行う前項(1)に記載の電解コンデンサ電極用アルミニウム材の製造方法。

(3) 冷間圧延終了後、硝酸を含む水溶液との接触前に界面活性剤添加水溶液を用いて脱脂を行う前項(1)または(2)に記載の電解コンデンサ電極用アルミニウム材の製造方法。

(4) 硝酸を含む水溶液の温度が10℃以上85℃以下、アルミニウム材と硝酸を含む水溶液との接触時間が0.2秒以上10分以下である前項(1)ないし(3)のいずれかに記載の電解コンデンサ電極用アルミニウム材の製造方法。

(5) 焼鈍がアルミニウム実体温度450～600℃にて不活性ガス雰囲気中で行われる前項(1)ないし(4)のいずれかに記載の電解コンデンサ電極用アルミニウム材の製造方法。

(6) アルミニウム実体温度が460～560℃である前項(5)に記載の電解コンデンサ電極用アルミニウム材の製造方法。

(7) アルミニウム純度が99.9%以上である前項(1)ないし(6)のいずれかに記載の電解コンデンサ電極用アルミニウム材の製造方法。

(8) 前項(1)ないし(7)のいずれかに記載の製造方法によって製造された電解コンデンサ電極用アルミニウム材。

(9) 中高圧用陽極材である前項(8)に記載の電解コンデンサ電極用アルミニウム材。

(10) 前項(1)ないし(7)のいずれかに記載の製造方法によって製造されたアルミニウム材に、焼鈍後、エッチングを実施することを特徴とする電解コンデンサ用電極材の製造方法。

(11) エッチングが直流エッチングである前項(10)に記載の電解コンデンサ用電極材の製造方法。

(12) 電極材として前項(10)または(11)に記載の製造方法によって製造されたアルミニウム電極材が用いられていることを特徴とするアルミニウム電解コンデンサ。

【0021】

上記のように、この発明に係る電解コンデンサ電極用アルミニウム材の製造方法は、冷間圧延後のアルミニウム材の表面を1.2質量%以上4.7質量%以下の硝酸を含む水溶液と接触させ、その後焼鈍することを特徴とする。

【0022】

即ち、冷間圧延以降最終焼鈍以前のアルミニウム材の表面を1.2質量%以上4.7質量%以下の硝酸を含む水溶液に接触させてアルミニウム表面を安定なものとし、その後最終焼鈍することによりエッチング特性に優れた電解コンデンサ用アルミニウム材を得ることができる。また、前記アルミニウム材を電解エッチングし実効面積を拡大させることができ、静電容量の高い電解コンデンサを得ることができる。

【0023】

本願発明者は、上記硝酸を含む水溶液の硝酸濃度が1.2質量%以上4.7質量%以下の場合、最終焼鈍後のアルミニウム材を電解エッチングすることにより、エッチピットが均一に分散し実効面積の拡大が効率良くなされることを見出した。上記硝酸濃度が1.2質量%未満では、硝酸によるアルミニウム材の表面の安定化効果はあるが、電解エッチング時のエッチピットの分散性が不十分となる。一方、上記硝酸濃度が4.7質量%を越えると、硝酸を含む水溶液にアルミニウム材を接触させた後に水洗を行っても、アルミニウム材表面に硝酸イオンが多く残留するため、その後最終焼鈍することにより生成されるアルミニウム表層の酸化膜が不均質なものとなりやすい。

10

【0024】

以下に、電解コンデンサ用アルミニウム材の製造方法を詳細に説明する。

【0025】

アルミニウム材の純度は電解コンデンサ用に使用される範囲であれば特に限定されないが、純度99.9質量%以上のものが好ましく、特に99.95質量%以上が好ましい。なお、本発明においてアルミニウム材の純度は100%からFe, Si, Cu, Mn, Cr, Zn, TiおよびGaの合計濃度(質量%)を差し引いた値とする。

20

【0026】

アルミニウム材の製造は、一般にはアルミニウム材料の溶解成分調整・スラブ鑄造、均熱処理、熱間圧延、冷間圧延、仕上冷間圧延(低圧下圧延)の順に実施されるが、アルミニウム材のエッチング条件との関係で、アルミニウム材の製造工程条件は適宜変更される。なお、圧延工程の途中において、前工程の圧延により生じたアルミニウム材の結晶組織の歪みを解消する目的で、焼鈍(中間焼鈍と称す)を実施しても良い。また、中間焼鈍以前の工程において、アルミニウム材表面の不純物や油分を除去する目的で洗浄を行ってもよい。

【0027】

中間焼鈍以前の工程で用いる洗浄液は特に限定されないが、アルカリ水溶液、酸水溶液、有機溶剤等を用いることができる。

30

【0028】

圧延工程を終了したアルミニウム材は、その後の焼鈍により電解エッチングによるエッチピットが均一に生成するものとするために、必要に応じて脱脂した後、硝酸を含む水溶液に接触させる。

【0029】

前記圧延終了後であって硝酸を含む水溶液との接触以前に行う前記脱脂の方法としては、有機溶剤もしくは水に界面活性剤を添加した液を用いてアルミニウム材を洗浄するか、もしくは圧延終了後のアルミニウム材を熱ロール等の加熱体に接触させる方法を例示できる。

40

【0030】

前記洗浄に用いる有機溶剤は特に限定されるものではないが、一例として、アルコール、ジオール、トルエン・キシレン等の芳香族炭化水素、アルカン系炭化水素、シクロヘキサン、ケトン、エーテル、エステル、石油製品等があげられる。

【0031】

上記アルコールの例としては、メタノール(CH_3OH)、エタノール($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)、1-プロパノール($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)、2-プロパノール($\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_3$)、1-ブタノール($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)、2-ブタノール($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_3$)、1-ペンタノール($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)、2-ペンタノール($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_3$)等が挙げられ、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ ($n=1\sim 10$ の自然数)で表されるものが好ま

50

しい。また、シクロヘキサノール等の脂乾炭化水素類も用いることができる。

【0032】

上記ジオールの例としては1,2-エタンジオール ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)、1,2-プロパンジオール ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$)、1,3-プロパンジオール ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)等を例示できる。

【0033】

上記アルカン系炭化水素の例としては、ペンタン (C_5H_{12})、ヘキサン (C_6H_{14})、ヘプタン (C_7H_{16})、オクタン (C_8H_{18})、ノナン (C_9H_{20})、デカン ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}$)等が挙げられ $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ($n=5\sim 15$ の自然数)で表されるものが好ましい。またシクロヘキサン等脂乾式炭化水素の適用も可能である。

【0034】

上記ケトンの例としてはアセトン (CH_3COCH_3)、2-ブタノン ($\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$)、3-ペンタノン ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$)、3-メチル-2-ブタノン ($\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$)等を例示でき、 R^1COR^2 (R^1 および R^2 :脂肪族炭化水素基であり、 R^1 と R^2 の炭素数の合計が8以下)で表されるものが好ましい。また、シクロヘキサノン ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$)等環状ケトンを用いても良い。

【0035】

上記エーテルの例としては、 $\text{R}^1\text{-O-R}^2$ (R^1 および R^2 :脂肪族炭化水素基であり、 R^1 と R^2 の炭素数の合計が8以下)で表される物質、2-メトキシエタノール ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)、2-エトキシエタノール ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)、2-ブトキシエタノール ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)、2-(2-エトキシ)エトキシエタノール ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)、等のグリコールエーテルも含まれる。

【0036】

上記エステル例としては、 CH_3COOR (R :炭素数1～5である脂肪族炭化水素基)で表される酢酸エステルが例示できる。

【0037】

上記石油製品の例としては、工業ガソリン (JIS K 2201)、自動車ガソリン (JIS K 2202)、航空ガソリン (JIS K 2206)、灯油 (JIS K 2203)、軽油 (JIS K 2204)、航空ガソリン (JIS K 2206)、石油エーテル (JIS K 8593)、石油ベンジン (JIS K 8594)、リグロイン (JIS K 8937)、ケロシン等が挙げられる。

【0038】

上記圧延終了後であって硝酸を含む水溶液との接触以前の洗浄に用いる水に界面活性剤を添加した液に含まれる界面活性剤は特に限定されるものではないが、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、非イオン性界面活性剤を用いることが出来る。

【0039】

アニオン界面活性剤として硫酸エステル塩、スルホン酸塩を用いることができる。

【0040】

上記硫酸エステル塩としては、 $\text{R-OSO}_3\text{Na}$ (R =炭素数8～18の飽和炭化水素基もしくは二重結合を一つ有する不飽和炭化水素基)が利用でき、具体的にはドデシル硫酸ナトリウム ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$)、ヘキサデシル硫酸ナトリウム ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OSO}_3\text{Na}$)、ステアリル硫酸ナトリウム ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OSO}_3\text{Na}$)、オレイル硫酸ナトリウム ($\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{OSO}_3\text{Na}$)等を例示できる。

【0041】

上記スルホン酸塩は $\text{R-SO}_3\text{Na}$ (R =炭素数8～18の飽和炭化水素基もしくは二重結合を一つ有する不飽和炭化水素基)もしくはドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{Na}$)等の $\text{R-SO}_3\text{Na}$ (R :アルキル基が炭素数8～14の飽和炭化水素基もしくは二重結合を一つ有する不飽和炭化水素基であるアルキルベンジル基)で表されるものを用いることができる。

【0042】

カチオン界面活性剤として $\text{R-N}^+(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{Cl}^-$ (R =炭素数8～16の飽和炭化水素基)で表される第4級アンモニウム塩を用いることができる。

【0043】

非イオン性界面活性剤として、 $\text{R-O-(-CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n\text{H}$ (R =炭素数8～16の飽和炭化水素基もしくは

10

20

30

40

50

は二重結合を一つ有する不飽和炭化水素基、 $n=6\sim 14$)または $R-O-(-CH_2CH_2O)_nH$ (R =アルキル基が炭素数8~12の飽和炭化水素基もしくは二重結合を一つ有する不飽和炭化水素基であるアルキルフェニル基、 $n=6\sim 14$)で表されるポリエチレングリコール型非イオン界面活性剤を例示できる。なお n が上記範囲より多いものが非イオン性界面活性剤中に50%以下のモル比で含まれていても良い。

【0044】

上記界面活性剤の少なくとも1種類以上を水に添加し洗浄液として用いる事ができる。界面活性剤の炭素数が上記範囲より少ない界面活性剤が50%以下のモル比で添加されていても良い。なお、アニオン界面活性剤とカチオン界面活性剤を水中で混合させると沈殿が生成するため、混合は避けることが好ましい。

10

【0045】

界面活性剤の添加濃度は特に規定されないが、脱脂効果を発揮させるために臨界ミセル濃度以上であることが好ましい。

【0046】

上記硝酸を含む水溶液の硝酸濃度は1.2質量%以上4.7質量%以下に規定される。上記硝酸濃度が1.2質量%未満の場合、硝酸によるアルミニウム材の表面の安定化効果はあるが、エッチピットの分散性が不十分である。一方、上記硝酸濃度が4.7質量%を越えると、硝酸を含む水溶液にアルミニウム材を接触させた後水洗を行っても、アルミニウム材表面に硝酸イオンが多く残留するため、その後最終焼鈍することにより生成されるアルミニウム表層の酸化膜が不均質なものとなりやすい。

20

【0047】

上記硝酸を含む水溶液の硝酸濃度は、好ましくは、1.5質量%以上4.5質量%以下、さらに好ましくは1.7質量%以上4質量%以下である。

上記硝酸を含む水溶液中には、必要に応じて、硝酸以外の酸や脱脂を目的として界面活性剤を添加してもよい。硝酸以外の酸としては特に限定されないが、塩酸、硫酸、燐酸が例示できる。また、上記硝酸を含む水溶液中には水と混合できる有機溶剤が添加されていてもよい。

【0048】

上記硝酸を含む水溶液中に添加する界面活性剤としては特に限定されないが、前記圧延終了後であって硝酸を含む水溶液との接触以前の洗浄に用いる、水に界面活性剤を添加した液中に含まれるアニオン界面活性剤、非イオン性界面活性剤と同じものを用いることが出来る。

30

【0049】

上記界面活性剤の少なくとも1種類以上を硝酸を含む水溶液中に添加して用いる事ができる。界面活性剤の炭素数が上記範囲より少ない界面活性剤が50%以下のモル比で添加されていても良い。

【0050】

硝酸を含む水溶液中に含まれる界面活性剤の濃度は特に規定されないが、洗浄効果を発揮させるために臨界ミセル濃度以上であることが好ましい。

上記硝酸を含む水溶液中に含まれる水と混合できる有機溶剤としては、とくに限定されないが、メタノール、エタノール、プロパノール、アセトン、エチレングリコール等のジオール、ジオキサン等を例示できる。

40

【0051】

上記硝酸を含む水溶液とアルミニウム材との接触方法としては、特に限定されないが、浸漬、洗浄液表面へのアルミニウム材の接触、スプレー等があげられる。

【0052】

上記硝酸を含む水溶液とアルミニウム材の接触時間は特に限定されるものではないが、0.2秒以上10分以下であることが好ましく、さらに0.5秒以上5分以下が好ましい。硝酸を含む水溶液とアルミニウム材の接触時間が0.2秒未満では洗浄が不十分となる恐れがあり、10分より長く接触させても洗浄効果が飽和に達する。硝酸を含む水溶液の液温は10~85℃

50

であることが好ましい。洗浄液の液温が下限未満の場合には洗浄力が不十分となる恐れがあり、上限より高い温度で洗浄しても洗浄力は飽和に達する。硝酸を含む水溶液の温度は、20～70℃であることがさらに好ましい。

【0053】

硝酸を含む水溶液との接触後のアルミニウム材は、水洗、乾燥された後、最終焼鈍される。

【0054】

最終焼鈍は、前工程である接触加熱工程でアルミニウム箔に形成された酸化膜の厚さを最終焼鈍工程で増大させ過ぎて、エッチング特性を劣化させないように、最終焼鈍後の酸化膜の合計厚さがハンターホール法 (M.S.Hunter and P. Fowle, J. Electrochem. Soc., 101[9], 483(1954)参照) による厚さで2.5～5nmとなるように実施するのが好ましい。また、最終焼鈍後のアルミニウム材の(100)面積率は90%以上が好ましい。

10

【0055】

この最終焼鈍における処理雰囲気は特に限定されるものではないが、酸化膜の厚さを増大させすぎないように、水分および酸素の少ない雰囲気中で加熱するのが好ましい。具体的には、アルゴン、窒素などの不活性ガス中あるいは0.1Pa以下の真空中で加熱することが好ましい。

【0056】

最終焼鈍の方法は特に限定されるものではなく、コイルに巻き取った状態でバッチ焼鈍しても良く、コイルを巻き戻しつつ連続焼鈍した後コイルに巻き取っても良く、バッチ焼鈍と連続焼鈍の少なくともどちらかを複数回行っても良い。

20

【0057】

最終焼鈍時の温度、時間は特に限定されるものではないが、例えばコイルの状態でバッチ焼鈍を行う場合は、アルミニウム実体温度450～600℃にて、10～50時間に設定するのが好ましい。アルミニウム実体温度が450℃未満、時間が10分未満では、酸化膜中のエッチピットの核と成り得る物質の生成が十分ではなく、その分散状態が疎となりすぎて、結晶をエッチング核とするエッチング時の拡面効果が期待できない恐れがあり、(100)面の結晶方位の発達も不十分となる恐れがあるからである。逆に600℃を越えて焼鈍すると、コイルでバッチ焼鈍する場合はアルミニウム材が密着を起こし易くなり、また50時間を超えて焼鈍してもエッチング面積拡大効果は飽和し、却って熱エネルギーコストの増大を招く。特に好ましい温度は、アルミニウム実体温度で450～580℃、さらに好ましくは、460～560℃である。特に好ましい焼鈍時間は20分～40時間である。

30

【0058】

また、昇温速度・パターンは特に限定されず、一定速度で昇温させても良く、昇温、温度保持を繰り返しながらステップ昇温・冷却させても良く、焼鈍工程にてアルミニウム実体温度450～600℃の温度域で合計10分～50時間焼鈍されれば良い。

【0059】

最終焼鈍後に得られる電解コンデンサ電極用アルミニウム材の厚さは特に規定されない。

【0060】

最終焼鈍を終了したアルミニウム材には、拡面積率向上のためエッチング処理を実施する。エッチング処理条件は特に限定されないが、好ましくは直流エッチング法を採用するのが良い。直流エッチング法によって、前記最終焼鈍において生成が促進されたエッチピットの核となる部分において、深く太くエッチングされ、多数のトンネル状ピットが生成され、高静電容量が実現される。

40

【0061】

エッチング処理後、望ましくは化成処理を行って陽極箔とするのが良く、特に、中圧用および高圧用の電解コンデンサ電極材として用いるのが良い。もとより、陰極材として用いることを妨げるものではない。

【0062】

なお、静電容量の測定は、化成処理されたエッチド箔について、例えば80g/Lのホウ酸ア

50

ンモニウム水溶液、30℃中で、白金板を対極として120Hzにて測定する等、常法に従って行えばよい。

【0063】

この発明のコンデンサは、実施例のものに限定されることはない。

【0064】

【実施例】

以下に本発明の実施例および比較例を示す。

実施例 1

厚さ110μmに圧延された純度99.99質量%のアルミニウム材をアセトンにて脱脂した後、50℃、3質量%硝酸水溶液に60秒間浸漬し、さらに水洗、乾燥を順次実施した。

10

【0065】

次に、水洗後のアルミニウム材を重ねた状態で、アルゴン雰囲気下でアルミニウム材の実体温度を室温から500℃まで50℃/hで昇温させた後、500℃にて24時間保持させ、次いで冷却した後炉だしし、電解コンデンサ電極用アルミニウム材を得た。

実施例 2～17

厚さ110μmに圧延された純度99.99質量%のアルミニウム材をアセトンにて脱脂した後、表1に示す条件で硝酸水溶液へ浸漬し、さらに水洗、乾燥を順次実施した。

【0066】

次に、アルミニウム材を重ねた状態で、アルゴン雰囲気下でアルミニウム材の実体温度を室温から表1に示すアルミニウム実体温度まで50℃/hで昇温させた後、表1に示すアルミニウム実体温度にて24時間保持させ、次いで冷却した後炉だしし、電解コンデンサ電極用アルミニウム材を得た。

20

実施例 18

圧延後の脱脂をn-ヘキサンで行う以外は実施例1と同様にして、電解コンデンサ電極用アルミニウム材を得た。

実施例 19

厚さ110μmに圧延された純度99.99質量%のアルミニウム材を、75℃4.5質量%硝酸水溶液に60秒間浸漬した後水洗、乾燥を順次実施した。

【0067】

次にアルミニウム材を重ねた状態でアルゴン雰囲気下でアルミニウム材の実体温度を室温から500℃まで50℃/hで昇温させた後、500℃にて24時間保持させ、次いで冷却した後炉だしし、電解コンデンサ電極用アルミニウム材を得た。

30

実施例 20

実施例19の硝酸水溶液との浸漬前に、ドデシル硫酸ナトリウム0.1質量%を含む水溶液に5分間浸漬したのち水洗した以外は、実施例19と同じ工程を実施して、電解コンデンサ電極用アルミニウム材を得た。

実施例 21

実施例1における硝酸水溶液に代えて、硝酸水溶液にドデシル硫酸ナトリウム0.1質量%を添加したものをを用いた以外は実施例1と同じ工程を実施して、電解コンデンサ電極用アルミニウム材を得た。

40

実施例 22

実施例1における硝酸水溶液に代えて、硝酸水溶液に硫酸1.5質量%を添加したものをを用いた以外は実施例1と同じ工程を実施して、電解コンデンサ電極用アルミニウム材を得た。

比較例 1

厚さ110μmに圧延された純度99.99質量%のアルミニウム材をアセトンにて脱脂した後、重ねた状態でアルゴン雰囲気下でアルミニウム材の実体温度を室温から500℃まで50℃/hで昇温させた後、500℃にて24時間保持させ、次いで冷却した後炉だしし、電解コンデンサ電極用アルミニウム材を得た。

比較例 2

50

厚さ110 μm に圧延された純度99.99質量%のアルミニウム材を重ねた状態で、アルゴン雰囲気下でアルミニウム材の実体温度を室温から500°Cまで50°C/hで昇温させた後、500°Cにて24時間保持させ、次いで冷却した後炉だしし、電解コンデンサ電極用アルミニウム材を得た。

比較例 3

厚さ110 μm に圧延された純度99.99質量%のアルミニウム材をアセトンにて脱脂した後、30°C1質量%硝酸水溶液に10秒間浸漬し、さらに水洗、乾燥を順次実施した。

【0068】

次いで、水洗後のアルミニウム材を重ねた状態で、アルゴン雰囲気下でアルミニウム材の実体温度を室温から500°Cまで50°C/hで昇温させた後、500°Cにて24時間保持させ、次いで冷却した後炉だしし、電解コンデンサ電極用アルミニウム材を得た。

10

比較例 4

厚さ110 μm に圧延された純度99.99質量%のアルミニウム材をアセトンにて脱脂した後、30°C5質量%硝酸水溶液に10秒間浸漬し、さらに水洗、乾燥を順次実施した。

【0069】

次いで、水洗後のアルミニウム材を重ねた状態でアルゴン雰囲気下でアルミニウム材の実体温度を室温から500°Cまで50°C/hで昇温させた後、500°Cにて24時間保持させ、次いで冷却した後炉だしし、電解コンデンサ電極用アルミニウム材を得た。

上記の各実施例および比較例で得られたアルミニウム材を、 HCl 1.0mol $\cdot$ dm⁻³と H_2SO_4 3.5mol $\cdot$ dm⁻³を含む液温75°Cの水溶液に浸漬した後、電流密度0.2A/cm²で電解処理を施した。電解処理後のアルミニウム材をさらに前記組成の塩酸—硫酸混合水溶液に90°Cにて360秒浸漬し、ピット径を太くしエッチド箔を得た。得られたエッチド箔を化成電圧270VにてEIAJ規格に従い化成処理し、静電容量測定用サンプルとした。

20

【0070】

表1にサンプル作製条件と静電容量を示す。

【0071】

【表1】

アルミニウム材作製条件と相対静電容量（相対静電容量は比較例 4 を 100 としたときの値）

	有機溶剤による脱脂	硝酸水溶液への浸漬			最終焼鈍		相対静電容量 (%)
		硝酸濃度 (質量%)	液温(℃)	接触時間 (秒)	アルミニウム実体温度(℃)	焼鈍時間 (時間)	
実施例1	アセトン	3	50	60	500	24	112
実施例2	アセトン	1.5	30	10	500	24	109
実施例3	アセトン	4.5	30	10	500	24	109
実施例4	アセトン	3	20	10	500	24	109
実施例5	アセトン	3	65	10	500	24	109
実施例6	アセトン	3	30	0.5	500	24	109
実施例7	アセトン	3	30	300	500	24	109
実施例8	アセトン	3	30	10	470	24	107
実施例9	アセトン	3	30	10	550	4	108
実施例10	アセトン	1.2	30	10	500	24	108
実施例11	アセトン	4.7	30	10	500	24	108
実施例12	アセトン	3	10	10	500	24	106
実施例13	アセトン	3	80	10	500	24	108
実施例14	アセトン	3	30	0.3	500	24	107
実施例15	アセトン	3	30	600	500	24	108
実施例16	アセトン	3	30	10	460	24	106
実施例17	アセトン	3	30	10	580	4	107
実施例18	n-ヘキサン	3	50	60	500	24	112
実施例19	—	4.5	75	60	500	24	108
実施例20	7-ニオン界面活性剤添加水溶液	4.5	75	60	500	24	109
実施例21	アセトン	3+ 界面活性剤	50	60	500	24	111
実施例22	アセトン	3+ 硫酸	50	60	500	24	112
比較例1	アセトン	—	—	—	500	24	97
比較例2	—	—	—	—	500	24	95
比較例3	アセトン	1	30	10	500	24	99
比較例 4	アセトン	5	30	10	500	24	100

【0072】

上記表 1 から理解されるように、アルミニウム材を硝酸濃度が 1.2 質量% 以上 4.7 質量% 以下である水溶液と接触させた後焼鈍した実施例は、硝酸濃度が 5 質量% である水溶液と接触させた場合（比較例 4）よりも、相対静電容量が 6 % 以上高いものであった。

【0073】

これに対し、比較例 1 および比較例 2 はアルミニウム材と硝酸水溶液の接触がなく静電容量が低い。また、比較例 3 および比較例 4 はアルミニウム材を硝酸を含む水溶液に接触さ

10

20

30

40

50

せない比較例 1 および比較例 2 よりも静電容量が高いが、比較例 3 は硝酸濃度が低く、比較例 4 は硝酸濃度が高いためどちらも実施例の静電容量に及ばないものであった。

【0074】

【発明の効果】

この発明は、上述の次第で、冷間圧延終了後のアルミニウム材の表面を、1.2質量%以上4.7質量%以下の硝酸を含む水溶液と接触させることにより、アルミニウム材の表層酸化膜を安定なものとし、その後焼鈍することによりエッチング特性に優れた電解コンデンサ用アルミニウム材を得ることができる。従って、このアルミニウム材をエッチングすることにより、実効面積を拡大させることができ、静電容量の高い電解コンデンサを得ることができる。即ち、実施例からもわかるように、アルミニウム材の表面を5質量%以上の硝酸を含む水溶液と接触させた場合に較べて、大きな静電容量の増大効果が認められる。

10

【0075】

また、冷間圧延終了後硝酸を含む水溶液との接触前に有機溶剤を用いて脱脂を行う場合には、アルミニウム材表面に付着している油分等が除去され、後工程である硝酸を含む水溶液との接触によって、より安定した表面を得ることができ、ひいてはさらにエッチング特性に優れた電解コンデンサ用アルミニウム材となし得る。

【0076】

また、冷間圧延終了後硝酸を含む水溶液との接触前に界面活性剤添加水溶液を用いて脱脂を行う場合にも、アルミニウム材表面に付着している油分等が除去され、後工程である硝酸を含む水溶液との接触によって、より安定した表面を得ることができ、ひいてはさらにエッチング特性に優れた電解コンデンサ用アルミニウム材となし得る。

20

【0077】

また、硝酸を含む水溶液の温度が10℃以上85℃以下、アルミニウム材と硝酸を含む水溶液との接触時間が0.2秒以上10分以下である場合には、硝酸を含む水溶液との接触によるアルミニウム材の表面安定効果を確実に得ることができる。

【0078】

また、焼鈍がアルミニウム実体温度450～600℃にて不活性ガス雰囲気中で行われる場合には、酸化膜の成長を抑制しつつ酸化膜中のエッチピットの核と成り得る物質を十分に生成でき、よりエッチング特性に優れたアルミニウム材となし得る。

30

【0079】

また、焼鈍におけるアルミニウム実体温度が460～560℃である場合には、酸化膜中のエッチピットの核と成り得る物質の生成を確実に行いうる。

【0080】

また、アルミニウム純度が99.9%以上である場合には、電解コンデンサ電極材としての特性を十分に発揮させることができる。

【0081】

また、本発明に係る電解コンデンサ電極用アルミニウム材は、冷間圧延終了後のアルミニウム材の表面を、1.2質量%以上4.7質量%以下の硝酸を含む水溶液と接触させることにより、アルミニウム材の表層酸化膜を安定なものとし、その後焼鈍することにより製造されるものであるから、エッチング特性に優れたものとなし得る。

40

【0082】

また、アルミニウム材が中高圧用陽極材である場合には、静電容量の高い中高圧用電解コンデンサを得ることができる。

【0083】

また、本発明に係る製造方法によって製造されたアルミニウム材に、焼鈍後、エッチングを実施して電解コンデンサ用電極材を製造する場合には、エッチピットが均一に分散した静電容量の高い電極材を提供することができる。

【0084】

また、前記エッチングが直流エッチングである場合には、トンネル状のエッチピットの形

50

成による静電容量の高い電極材を提供することができる。

【0085】

また、前記電極材の製造方法によって製造されたアルミニウム電極材が用いられているアルミニウム電解コンデンサでは、エッチピットが均一に分散された電極材を有して静電容量の高いものとなし得る。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
C 2 2 C	21/00	(2006.01)	H 0 1 G	9/04 3 0 4
C 2 2 F	1/00	(2006.01)	C 2 2 C	21/00 H
			C 2 2 F	1/00 6 2 2
			C 2 2 F	1/00 6 2 3
			C 2 2 F	1/00 6 6 1 Z
			C 2 2 F	1/00 6 8 6
			C 2 2 F	1/00 6 9 1 B
			C 2 2 F	1/00 6 9 4 B

(72)発明者 西森 秀樹
 大阪府堺市海山町 6 丁 2 2 4 番地 昭和電工株式会社堺事業所内
 (72)発明者 児玉 和宏
 大阪府堺市海山町 6 丁 2 2 4 番地 昭和電工株式会社堺事業所内

審査官 近藤 聡

(56)参考文献 特開平 0 3－2 5 7 1 4 7 (J P, A)
 特開昭 5 4－1 0 2 2 5 1 (J P, A)
 特開平 0 6－2 8 7 7 2 3 (J P, A)
 特開平 0 5－2 5 5 8 2 1 (J P, A)
 特開昭 6 3－0 8 6 8 7 8 (J P, A)
 特開平 1 1－2 2 9 1 0 0 (J P, A)
 特開 2004－165599 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

H01G 9/00
 C22F 1/00
 C25F 3/00
 H01G 9/00
 C22C 21/00
 C22F 1/00