(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2009-94376
(P2009-94376A)
(43)公開日　平成21年4月30日(2009.4.30)

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード（参考）
H01G 9/04 (2006.01)	H01G 9/04 304	

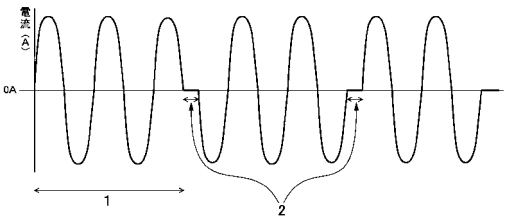
審査請求 未請求　請求項の数 3　ＯＬ　（全 8 頁）

(21)出願番号　特願2007-265222 (P2007-265222)
(22)出願日　平成19年10月11日 (2007.10.11)

(71)出願人　000004606
ニチコン株式会社
京都府京都市中京区烏丸通御池上る二条殿町５５１番地
(72)発明者　成沢　清志
京都府京都市中京区烏丸通御池上る二条殿町５５１番地　ニチコン株式会社内

(54)【発明の名称】電解コンデンサ用アルミニウム電極箔の製造方法

(57)【要約】
【課題】交流エッチングにおける電流波形を改善することにより、生産性を低下させることなく、静電容量の高い電解コンデンサ用アルミニウム電極箔（エッチド箔）の製造方法を提供する。
【解決手段】電解コンデンサ用電極箔の製造方法において、塩素イオンを含有するエッチング液中でアルミニウム箔の両面を交流電解してアルミニウム箔の両面を粗面化するエッチング工程では、エッチング液中では、アルミニウム箔の両面に対向する電極間に交流電流を印加する。交流電流の波形は、交流波形からなる主波形１と、電流レベルがゼロの状態が所定期間持続される副波形２とを含んでおり、ｎを正の整数としたとき、副波形２は、交流波形１の周期の（ｎ+０．５）倍の周期で出現する。副波形２の出現周期は０．０５～２．０秒、ｎは２～２００であることが好ましい。
【選択図】図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
塩素イオンを含有するエッチング液中でアルミニウム箔の両面を交流電解して当該アルミニウム箔の両面を粗面化するエッチング工程を有する電解コンデンサ用電極箔の製造方法において、
前記エッチング液中では、前記アルミニウム箔の両面に対向する電極間に交流電流を印加し、
前記交流電流の波形は、交流波形からなる主波形と、電流レベルがゼロの状態が所定期間持続される副波形とを含み、
ｎを正の整数としたとき、
前記副波形は、前記主波形における前記交流波形の周期の（ｎ+０．５）倍の周期で出現することを特徴とする電解コンデンサ用電極箔の製造方法。
【請求項２】
前記副波形の出現時間は、０．０５～２．０秒であることを特徴とする請求項１に記載の電解コンデンサ用電極箔の製造方法。
【請求項３】
ｎが２～２００であることを特徴とする請求項１または２に記載の電解コンデンサ用電極箔の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、アルミニウム電解コンデンサ用電極箔（エッチド箔）の製造方法に関するものである。特にアルミニウム箔を交流エッチングする際の電流波形に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
一般にアルミニウム電解コンデンサ用電極箔の製造においては、その実効面積を拡大する目的でエッチング処理が施される。エッチング処理には、従来から化学エッチング、電解エッチングなどが採用されているが、低圧用の陽極箔や、陰極箔については、交流電流を用いた電解エッチングが広く行われている。
【０００３】
交流電流を用いた電解エッチングでは、エッチング方法の創意・工夫により、有効拡面倍率が向上し、高容量エッチド箔の製造が可能となってきているが、近年、従来にも増して電解コンデンサの小形化の要求が厳しくなっており、更なる高容量化を図る必要がある。
【０００４】
エッチド箔の静電容量を高めるには、エッチング液組成の工夫や改善が行われる一方で、使用する交流電源の周波数や波形に関する発明が数多く行われている。例えば、商用周波数である５０Ｈｚや６０Ｈｚよりも低い周波数とした交流エッチングが提案されている（特許文献１参照）。
【０００５】
また、正弦波または矩形波等の単純波形以外の波形を有する交流電流を用いる方法や、エッチング工程を前段と後段とに分けて周波数を順次低くする方法や電流密度を順次高くする方法などが提案されている（特許文献２参照）。
【０００６】
また、一周期ごとに電流がゼロになる時間を有する交流電流を用いることにより、電流がゼロとなる期間において皮膜を溶解させることによりエッチング倍率の拡大を図ることが提案されている（特許文献３参照）。
【０００７】
このような交流エッチングにおいては、正の半周期でアルミニウムが溶解され、負の半周期では水素の発生による局部的なｐＨの上昇により水和酸化皮膜が生成され、この皮膜

の欠陥部から優先的に次の正の半周期においてアルミニウムが溶け出すとされている（例えば、非特許文献１）。

【０００８】

【特許文献１】特公昭５４－４３１７７号公報

【特許文献２】特公昭５８－２２３９０号公報

【特許文献３】特開平６－２７２０９７号公報

【非特許文献１】永田伊佐也、「電解液陰極アルミニウム電解コンデンサ」、日本蓄電器工業株式会社、平成９年２月２４日、第２版第１刷、Ｐ２３６－２４０

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００９】

しかしながら、交流エッチングにおいて、電流の周波数や波形形状を改良する方法は、アルミニウムの溶解量が増大するにつれて表面積が大きくなっていくが、ある点を境に溶解量が増大しても表面積はむしろ低下してしまう。

すなわち、エッチングの過程で生じる皮膜はエッチングの進行に深く関与しており、これらの皮膜は一般的な交流電流を用いたエッチング条件では、エッチングの進行に伴い皮膜量が変化していき、その結果、エッチングが進行するにつれて、電気を印加しても適切な欠陥点が形成されにくくなるからである。

【００１０】

このような問題を解決するために、エッチングの進行に伴い交流電解条件を変更する方法が提案されているが、単独の段による条件に比べると改善されるものの、エッチングの進行とともに表面積の増大が緩やかになる。

正側と負側の電流密度や印加時間を変えてエッチングを行い、皮膜の形成をコントロールする手法も提案されているが、アルミニウム箔に電流を直接印加する必要があり、大電流を流すことができないという欠点がある。

【００１１】

また、特許文献３に開示されている方法では、交流の一周期毎に電流がゼロになる期間を設けるため、エッチング電流密度が低下し、生産性が低下するという問題がある。

また、特許文献３に開示されている方法では、更なる高倍率化が必要とされる昨今の要望に対応できないという問題を有している。

【００１２】

なお、エッチング工程の中間に陽極酸化や加熱酸化を施し、皮膜を付与する方法も検討されてはいるが、これらの方法にて形成された皮膜は均一性が高すぎたり、ムラが多すぎ、必ずしも効果的ではなかった。

【００１３】

以上の問題に鑑みて、本発明の課題は、交流エッチングにおける電流波形を改善することにより、生産性を低下させることなく、静電容量の高い低圧用陽極箔または陰極という電解コンデンサ用アルミニウム電極箔（エッチド箔）の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【００１４】

上記課題を解決するため、本願発明者は、交流エッチングにおいて、エッチング電流がゼロになる状態（ゼロ状態）を所定の間隔で出現させることを特徴とする波形を用い、かつ、このゼロ状態の間隔と時間を詳細に検討した。

【００１５】

本発明は、かかる検討の結果、実現されたものであり、塩素イオンを含有するエッチング液中でアルミニウム箔（アルミニウム合金箔を含む）の両面を交流電解して当該アルミニウム箔の両面を粗面化するエッチング工程を有する電解コンデンサ用電極箔の製造方法において、前記エッチング液中では、前記アルミニウム箔の両面に対向する電極間に交流電流を印加し、前記交流電流の波形は、交流波形からなる主波形と、電流レベルがゼロの状態が所定期間持続される副波形とを含み、ｎを正の整数としたとき、前記副波形は、前

記交流波形の周期の（ｎ+０．５）倍の周期で出現することを特徴とする。
【００１６】
本発明では、主となる交流波形（主波形）の正または負の半周期後に、電流レベルがゼロの状態となる副波形を含み、ゼロ状態を所定の間隔で出現させる交流電流を用いてエッチングを行うようにしたものである。
このようなエッチング方法によれば、エッチング進行の主となる主波形の期間において形成される皮膜を、副波形の期間によって適切に改質・溶解させるため、静電容量の向上を図ることができる。
また、エッチング電流は、正・負対称の交流電流であるため、アルミニウム箔の両面に対向する電極間に交流電流を印加すればよく、アルミニウム箔に電流を直接印加する必要がないので、大電流を流すことができる。
さらに、ゼロ状態の副波形の割合は、主波形に比べて小さいため、平均電流密度が大きく低下することがなく、高い生産性を実現することができる。
【００１７】
本発明において、前記副波形の出現時間は、０．０５～２．０秒であることが好ましい。
【００１８】
本発明において、ｎが２～２００であることが好ましい。
【発明の効果】
【００１９】
本発明を適用した電解コンデンサ用電極箔の製造方法において、エッチング工程では、交流電流として、主波形となる波形の正または負の半周期後にゼロ状態を所定の間隔で出現させる交流電流を用いてエッチングを行うため、単一の波形形状である交流電流を使用した場合に比べてエッチング倍率を高くすることができる。
また、正・負対称の交流電流であるため、アルミニウム箔の両面に対向する電極間に交流電流を印加すればよく、アルミニウム箔に電流を直接印加する必要がないので、大電流を流すことができる。
さらに、ゼロ状態の副波形の割合は、主波形に比べて小さいため、平均電流密度が大きく低下することがなく、高い生産性を実現することができる。
【発明を実施するための最良の形態】
【００２０】
図１は、本発明を適用した電解コンデンサ用電極箔の製造方法におけるエッチング工程で用いるエッチング波形を示す波形図である。
【００２１】
本発明を適用した電解コンデンサ用電極箔の製造方法では、塩素イオンを含有するエッチング液中でアルミニウム箔（アルミニウム合金箔を含む）の両面を交流電解してアルミニウム箔の両面を粗面化するエッチング工程を行う。その際、エッチング液中では、アルミニウム箔の両面に対向する電極間に、図１に示す交流電流を印加する。
【００２２】
図１において、交流電流の波形は、交流波形からなる主波形１と、電流レベルがゼロの状態が所定期間持続される副波形２とを含んでおり、ｎを正の整数としたとき、副波形２は、主波形１における交流波形の周期の（ｎ+０．５）倍の周期で出現する。ここで、主波形１における交流波形は、例えば、正弦波であり、正側および負側で対称な波形を備えている。
【００２３】
本発明において、エッチング液中では、アルミニウム箔の両面に対向する電極間に、図１に示す交流電流を印加する電極給電方式を採用しているため、アルミニウム箔に電流を直接印加する必要がないので、大電流を流すことができる。
【００２４】
また、副波形２（ゼロ状態）は正側の電流の直前に出現させるのが好ましいため、本発

明では、副波形２が出現する周期は、図１に示すように、主波形１における交流波形の（ｎ＋０．５）倍周期に設定してある。

すなわち、主波形１のｎ倍周期毎に副波形２を出現させると、アルミニウム電極箔の一方の面に対しては常に正の周期の前に副波形２が出現する一方、他の一方の面に対しては、常に負の周期の前にゼロ状態が出現することになり、アルミニウム箔の表面状態が面により異なる結果、箔特性に悪影響を及ぼす。

しかるに本発明では、副波形２が出現する周期を、主波形１における交流波形の（ｎ＋０．５）倍周期に設定してあるので、アルミニウム箔の両面の各々において、正側の電流の直前にゼロ状態が出現する状態が交互に実現され、得られる電極箔のどちらの面も同様の状態となる。

【００２５】

このように、本発明では、塩素イオンを含有するエッチング液中でアルミニウム箔に交流電流を印加して粗面化するエッチング工程において、交流電流として、主波形となる波形の正または負の半周期後にゼロ状態を所定の間隔で出現させる交流電流を用いてエッチングを行うため、単一の波形形状である交流電流を使用した場合に比べてエッチング倍率を高くすることができる。

また、単一の波形形状である交流電流を使用した場合、エッチングの進行に伴い皮膜量が変化してしまうが、波形に対して適切な間隔にてゼロ状態を出現させることにより、波形を印加中に生じた波形表面の皮膜を適切に溶解することができる。その結果、次の正の半周期においてピット発生が容易に進行するようになり、アルミニウムの溶解量が増大しても表面積の増大が低下しにくくなると理解される。

本発明を用いることでエッチング効率の高いエッチングが進行し、その結果アルミニウムの溶解量が増大しても表面積の増大が低下しにくくなると考えられ、主に陰極箔および低圧陽極箔として電解コンデンサの小形化に寄与する。

【００２６】

本発明において、副波形２の出現時間は、０．０５～２．０秒であることが好ましく、ｎは２～２００であることが好ましい。副波形２の出現時間（ゼロ状態の時間）が０．０５秒より短いと、著しい効果はみられない。逆に、副波形２の出現時間が２．０秒を超えると、効果が得られる場合もあるが、生産性が低下してしまうため、適切ではない。

【００２７】

本発明においては、エッチングが進行するについて、アルミニウム箔の表面状態が変化していくため、エッチングを複数段に分けて、各段毎に主波形１および副波形２の周期や期間などの条件を変更すると、更に効果的である。

具体的には、エッチングが進行する、すなわち後半の段になるにつれて、ゼロ状態を出現させる間隔を短くするのが効果的である。

【実施例】

【００２８】

以下、実施例１～２４に基づいて、本発明をより具体的に説明する。まず、純度９９．８６％、厚さ５０μｍのアルミニウム箔の硬質材を用い、塩酸を７．０ｗｔ％、リン酸を１．０ｗｔ％、硝酸を１．０ｗｔ％を含むエッチング液中で液温が３０℃の条件にて交流エッチングを行った。

【００２９】

交流電流としては、表１に示す条件の波形にてエッチングを行った。エッチング後、純水で洗浄し、次に、温度が４５℃の３．０ｗｔ％リン酸水溶液でケミカル洗浄処理を２分間行い、次に、純水で洗浄した。

次に、１０ｗｔ％アジピン酸アンモニウム水溶液中で２０Ｖ印加し、化成後の静電容量を測定した。その結果を表１に示す。

【００３０】

【表１】

	ゼロ状態（副波形）の出現時間［主波形の交流波形周期に対する倍数］	ゼロ状態（副波形）の期間［秒］	20Ｖ化成容量［μＦ／ｃｍ^2］
比較例１	－	－	２３．３
実施例１	１．５	０．０５	２３．９
実施例２	２．５	０．０５	２８．３
実施例３	２．５	０．１５	２６．０
比較例２	１０．０	０．５	１３．１
実施例４	１０．５	０．０１	２３．３
実施例５	１０．５	０．０５	２９．４
実施例６	１０．５	０．１５	２７．７
実施例７	１０．５	０．５	２６．２
実施例８	１０．５	１．５	２５．７
実施例９	１０．５	２．０	２５．１
実施例１０	１０．５	２．５	２３．１
実施例１１	４０．５	０．５	２８．２
実施例１２	４０．５	１．０	２７．８
実施例１３	４０．５	２．０	２７．０
実施例１４	１００．５	０．５	２６．７
実施例１５	１００．５	１．０	２６．５
実施例１６	１００．５	２．０	２６．０
実施例１７	２００．５	１．０	２５．６
実施例１８	２００．５	２．０	２５．１
実施例１９	２２０．５	１．０	２３．１
実施例２０	２２０．５	２．０	２３．４

【００３１】

表１の電解条件において、印加した電流の最大振幅や電気量については同一の条件である。また、図１で示す主波形１については正弦波を用いた。比較例１については、図１に示す単一な正弦波形のみからなる交流電流を用いた。

【００３２】

その結果、表１から分かるように、例えば、本発明の実施例５では、単一な正弦波を交流電流とした比較例１に比べて、静電容量が約２６％高いことが分かる。

【００３３】

ここで、実施例１は、副波形２の出現周期が主波形１の交流電流の周期の１．５倍（ｎ＝１の場合）であり、効果が限定的であることが分かる。

また、実施例１９、２０は、副波形２の出現周期が主波形１の交流電流の周期の２２０．５倍（ｎ＝２２０の場合）であり、比較例１と同等の容量値であり、大きな効果が得られない。

このことから、副周期２の出現周期は、主波形１の交流波形の周期の２．５～２００．５倍（ｎが２～２００）の範囲が好ましい。

【００３４】

比較例２は、副波形２の出現周期を１０としたものであるが、比較例１と比べて静電容量値が低くなる。このことから、副波形２が出現する周期については、主波形１における交流波形の（ｎ＋０．５）とする必要があることが分かる。

【００３５】

実施例４～１０は、副波形２の出現周期を主波形１の交流電流の周期の１０．５倍（ｎ＝１０）に設定して、副波形２の期間を変化させたものであり、副波形２の期間を変化させると静電容量変化がピークが出現することから、副波形２の期間については最適値が存在することが分かる。

これによると、副波形２の期間が０．０１秒である実施例４、および副波形２の期間が２．５秒である実施例１０は、比較例１と比べて、大きな効果がみられないことから、副波形２の期間は０．０５～２．０秒の範囲が好適であるといえる。

【００３６】

（他の実施例）

本発明は実施例に限定されるものではなく、公知のエッチング方法や各種電流波形、多段化したエッチング方法に組み合わせてもよい。

例えば、上記形態では、主波形１の交流波形として正弦波を用いたが、正側および負側で対称な波形であれば、三角波、のこぎり波、矩形波、台形波など、正弦波以外の波形を採用してもよい。

【図面の簡単な説明】

【００３７】

【図１】本発明を適用した電解コンデンサ用電極箔の製造方法におけるエッチング工程で用いるエッチング波形を示す波形図である。

【符号の説明】

【００３８】

１　主波形

２　副波形

【図１】

