

(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2010-77539

(P2010-77539A)

(43) 公開日 平成22年4月8日 (2010. 4. 8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 3 F 1/20 (2006.01)	C 2 3 F 1/20	4 K O 2 6
C 2 3 F 1/36 (2006.01)	C 2 3 F 1/36	4 K O 5 7
C 2 3 C 22/07 (2006.01)	C 2 3 C 22/07	
C 2 3 C 22/08 (2006.01)	C 2 3 C 22/08	
C 2 3 C 22/83 (2006.01)	C 2 3 C 22/83	
審査請求 有 請求項の数 11 O L (全 13 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2010-6634 (P2010-6634)	(71) 出願人	000002004
(22) 出願日	平成22年1月15日 (2010. 1. 15)		昭和電工株式会社
(62) 分割の表示	特願2004-165819 (P2004-165819) の分割		東京都港区芝大門1丁目13番9号
原出願日	平成16年6月3日 (2004. 6. 3)	(74) 代理人	100109911
(31) 優先権主張番号	特願2003-157887 (P2003-157887)		弁理士 清水 義仁
(32) 優先日	平成15年6月3日 (2003. 6. 3)	(74) 代理人	100071168
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 清水 久義
		(74) 代理人	100099885
			弁理士 高田 健市
		(72) 発明者	西森 秀樹
			大阪府堺市海山町6丁224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224番地 昭和電 工株式会社堺事業所内
		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

(57) 【要約】

【課題】従来の電解コンデンサ用アルミニウム材の製造における最終焼鈍前の表面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こと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等を提供する。

【解決手段】冷間圧延を施したアルミニウム材の表面層を片面あたり5～200nm除去した後、リン元素を含む酸水溶液に接触させ、その後に焼鈍することにより、電解コンデンサ電極用アルミニウム材を製造する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

冷間圧延を施したアルミニウム材の表面層を片面あたり 5 ～ 200 nm 除去した後、リン元素を含む酸水溶液に接触させ、その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】

表面層除去をアルカリ水溶液を用いて行う請求項 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】

リン元素を含む酸はオルトリン酸であり、酸水溶液中のオルトリン酸濃度が 1.2 質量 % 以上 30 質量 % 以下である請求項 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。

10

【請求項 4】

酸水溶液の温度が 10℃ 以上 95℃ 以下であるとともに、アルミニウム材と酸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 1 項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】

焼鈍を 450 ～ 600℃ にて不活性雰囲気中で行う請求項 1 ないし請求項 4 のいずれか 1 項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】

アルミニウム純度が 99.9 質量 % 以上である請求項 1 ないし請求項 5 のいずれか 1 項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。

20

【請求項 7】

請求項 1 ないし請求項 6 のいずれか 1 項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 8】

中圧用または高圧用陽極材である請求項 7 に記載の電解コンデンサ電極用アルミニウム材。

【請求項 9】

請求項 1 ないし請求項 6 のいずれか 1 項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、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。

30

【請求項 10】

エッチングの少なくとも一部が直流エッチングである請求項 9 に記載の電解コンデンサ用電極材の製造方法。

【請求項 11】

電極材として、請求項 9 または請求項 10 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】

【技術分野】

【0001】

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。

40

【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。

【背景技術】

【0003】

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

50

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、仕上冷間圧延より後工程で行われる。

【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。

10

【0006】

圧延終了後のアルミニウム材表面には油分や圧延で形成された不均質な酸化膜が存在する。また、アルミニウム材の表面近傍には、圧延時のロールコーティング等による汚染層が不均一に存在する。これら油分、不均質な酸化膜および汚染層は、仕上冷間圧延のあとに行う最終焼鈍工程で生成する酸化膜の不均質性をもたらし、作製したアルミニウム材のエッチング特性を劣化させ、エッチングによる実効面積の拡大を阻害すると考えられる。

【0007】

このため、圧延終了後のアルミニウム材を最終焼鈍前に洗浄することが提案されている(例えば特許文献1)。

【0008】

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箔の製造方法が開示されている。特許文献1に記載された方法によれば、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ことが記載されている。

20

【0009】

一方、アルミニウムはアルカリ水溶液に溶けやすいため、圧延終了後のアルミニウム材表面に存在する油分、不均質な酸化皮膜および汚染層はアルカリ水溶液を用いて除去することができる。しかし、アルカリ洗浄後のアルミニウム材表面は硝酸洗浄後のアルミニウム材表面に比べ不安定で経時変化が大きいという問題がある。このため、他の洗浄方法も提案されている(特許文献2, 3)。

30

【0010】

特許文献2では、電解コンデンサ陽極用アルミニウム箔表面の酸化皮膜を除去するための洗浄を行い、その後150～400℃の雰囲気下で加熱することを特徴とする電解コンデンサ陽極用アルミニウム箔の処理方法が開示されており、アルミニウム箔表面の酸化皮膜を除去するための洗浄として水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した後、30重量%の硝酸水溶液で中和する方法が実施例に示されている。

【0011】

特許文献3では、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いる。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】特開昭60-92489号公報

【特許文献2】特開平5-279815号公報

【特許文献3】特開昭63-86878号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

【0013】

しかしながら、特許文献1に記載された硝酸を主成分とする洗浄剤でアルミニウム材表面の汚染層を完全に除去するのは困難であり、静電容量の向上には限界があった。

【0014】

また、特許文献2、3に記載された方法を用いてもエッチング特性の向上に限界があり、所期する高静電容量が得られない。

【0015】

本発明は上記のような、従来の電解コンデンサ電極用アルミニウム材の製造における最終焼鈍前の表面処理の問題点を解決し、エッチング特性に優れた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。

【課題を解決するための手段】

【0016】

上記課題を解決するために、本発明の電解コンデンサ電極用アルミニウム材の製造方法は下記(1)～(10)に記載の構成を有する。

(1) 冷間圧延を施したアルミニウム材の表面層を片面あたり5～200nm除去した後、リン元素を含む酸水溶液に接触させ、その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) 表面層除去をアルカリ水溶液を用いて行う前項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) リン元素を含む酸はオルトリン酸であり、酸水溶液中のオルトリン酸濃度が1.2質量%以上30質量%以下である前項1または前項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。

(4) 酸水溶液の温度が10℃以上95℃以下であるとともに、アルミニウム材と酸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ないし前項3のいずれか1項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) 焼鈍を450～600℃にて不活性雰囲気中で行う前項1ないし前項4のいずれか1項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) アルミニウム純度が99.9質量%以上である前項1ないし前項5のいずれか1項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) 前項1ないし前項6のいずれか1項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。

(8) 中圧用または高圧用陽極材である前項7に記載の電解コンデンサ電極用アルミニウム材。

(9) 前項1ないし前項6のいずれか1項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、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。

(10) エッチングの少なくとも一部が直流エッチングである前項9に記載の電解コンデンサ用電極材の製造方法。

(11) 電極材として、前項9または前項10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。

【発明の効果】

【0017】

本発明の電解コンデンサ電極用アルミニウム材の製造方法によれば、冷間圧延を施したアルミニウム材の表面層を片面あたり5～200nm除去した後、リン元素を含む酸水溶液に接触させ、その後焼鈍することにより、冷間圧延後の汚染層や不均質な酸化膜が除去され、安定して均質な表層酸化膜を形成してエッチング特性に優れた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、エッチピットの分散性が向上し、実効面積を拡大させ、ひいては静電容量を増大させることができる。

【0018】

表面層除去量がアルミニウム材片面あたり 5～200nm であるから、エッチピット核を十分に生成させつつ、汚染層や不均質酸化膜を除去することができる。

【0019】

また、表面層除去はアルカリ水溶液を用いて行うことができる。

【0020】

特に、アルカリ水溶液中に含まれるアルカリが、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、水酸化カリウム、オルトケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、リン酸三ナトリウムから選ばれた 1 種または 2 種以上である場合には、表面層除去が確実に行われる。

【0021】

また、リン元素を含む酸がリン酸であり、酸水溶液中のリン酸濃度が 1.2 質量%以上 30 質量%以下である場合には、特に安定した表層酸化膜が形成されてエッチピットを均一に分散させることができる。

10

【0022】

また、酸水溶液の温度が 10℃以上 95℃以下であるとともに、アルミニウム材と酸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、酸水溶液との接触による表層酸化膜安定効果およびエッチピットの分散性向上効果を確実に得ることができる。

【0023】

また、焼鈍を 450～600℃にて不活性雰囲気中で行う場合には、エッチピットを均一に分散させ得る安定した表層酸化膜を確実に形成することができる。

【0024】

20

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

【0025】

本発明の電解コンデンサ電極用アルミニウム材は、冷間圧延を施したアルミニウム材の表面層を片面あたり 5～200nm 除去した後、リン元素を含む酸水溶液に接触させ、その後に焼鈍することにより製造されるものであるから、表層酸化膜が安定したものとなされてエッチング特性に優れたものとなし得る。

【0026】

また、アルミニウム材が中圧用または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。

30

【0027】

本発明にかかる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に、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。

【0028】

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。

【0029】

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。

40

【発明を実施するための形態】

【0030】

本発明の電解コンデンサ電極用アルミニウム材の製造方法は、冷間圧延を施したアルミニウム材の表面層を除去した後、酸水溶液に接触させ、その後に焼鈍することにより、その後のエッチングにおいてエッチピットを均一に分散させ得る表層酸化膜を形成するものである。そして、このアルミニウム材にエッチングを施すことにより、エッチピットを均一に分散させて実効面積を拡大し、ひいては静電容量の増大を図るものである。

【0031】

以下に、電解コンデンサ電極用アルミニウム材の製造工程に沿って、本発明について詳

50

述する。

【0032】

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質量%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。

【0033】

一般的なアルミニウム材の製造は、アルミニウム材料の溶解成分調整・スラブ鋳造、均熱処理、熱間圧延、冷間圧延、中間焼鈍、仕上冷間圧延(低圧下圧延)、最終焼鈍の順に実施される。本発明で規定するアルミニウム材の表面層の除去とその後の酸水溶液への接触は、冷間圧延(仕上冷間圧延を含む)を施したアルミニウム材に対して行い、その後に焼鈍を行うものである。前記アルミニウム材の表面層の除去とその後の酸水溶液への接触は冷間圧延終了後に行うことが推奨され、従ってその後に行う焼鈍は最終焼鈍であることが推奨されるが、本発明は最終焼鈍以外の焼鈍の前に、アルミニウム材の表面層の除去とその後の酸水溶液への接触を行うことを排除するものではない。

【0034】

なお、本発明で規定した以外の工程および工程条件は限定されず、常法に従って行う。また、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。ここで、中間焼鈍は冷間圧延工程の途中において、最終焼鈍後の(100)面の結晶方位をさらに発達させる目的で実施する工程である。また、中間焼鈍以前の工程でアルミニウム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。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、有機溶剤等が用いられる。

〔表面層除去〕

冷間圧延工程を経たアルミニウム材は、酸水溶液への接触前に表面層除去を行って表面状態を整える。アルミニウム材の表面層を除去することによって冷間圧延後の汚染層や不均質な酸化膜が除去され、その後に行う酸水溶液への接触および焼鈍によって安定して均質な表層酸化膜が確実に形成され、ひいてはエッチピットの分散性を向上させることができる。

【0035】

冷間圧延後の汚染層および不均質な酸化膜を除去するために、表面層の除去量、即ち除去深さはアルミニウム材片面あたり5~200nmであることが好ましい。表層除去量が5nm未満の場合には、冷間圧延後のアルミニウム材表面に存在する汚染物や不均質な酸化膜を除去する効果が不十分となる恐れがある。一方、表面層除去量が200nmを越えると、表面層によるエッチピット核の生成が抑制されるため却ってエッチピット分散性が悪く静電容量が低下する恐れがある。

【0036】

本発明において、アルミニウム材表面層除去量D(nm)を、洗浄による単位面積当たりの重量減E(g/cm²)とアルミニウムの密度2.7g/cm³を用いて、D(nm)=E×10⁷/2.7と規定する。

【0037】

アルミニウム材の表面層除去量はさらに5~150nmであることが好ましい。

【0038】

表面層の除去方法は特に限定されないが、アルカリ水溶液によりアルミニウム材の表面層を溶解させる方法を例示できる。

【0039】

上記アルミニウム材の表面層除去に用いるアルカリ水溶液において、液中に含まれるアルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、水酸化カリウム、オルトケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、リン酸三ナトリウムを例示でき、上記アルカリのうちの1種または2種以上を水に溶解させてアルカリ水溶液が調製される。アルミニウム材

の表面層除去量は、アルカリの濃度、アルカリ水溶液の温度およびアルミニウム材とアルカリ水溶液との接触時間を適正なものにすることにより調節される。

【0040】

アルカリ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、洗浄液面へのアルミニウム材の接触、スプレー等があげられる。

【0041】

なお、冷間圧延後で上述した表面層除去前に脱脂処理を施してアルミニウム材表面に付着している油分を除去しても良い。脱脂の方法としては、有機溶剤または界面活性剤が添加された水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適用できる。

〔酸水溶液への接触〕

アルミニウム材の表面に接触させる酸水溶液に含まれる酸として、硫酸、塩酸、リン元素を含む酸の中から選ばれる1種または2種以上を用いる。

【0042】

リン元素を含む酸としては、オルトリン酸（以下、オルトリン酸をリン酸と称す）、ピロリン酸、メタリン酸、ポリリン酸を使用できる。

【0043】

硫酸およびリン元素を含む酸は、アルミニウム表層酸化膜をより安定なものとし、焼鈍後のエッチングにおいてエッチピットを均一に分散させる効果がある。また、塩酸は、焼鈍後のエッチングにおいてエッチピットの生成を促進し、アルミニウム材表面全体から多くのピットを生成させて分散性を向上させる効果がある。

【0044】

本発明は、酸水溶液中のこれらの酸濃度を限定するものではないが、以下の濃度が推奨される。

【0045】

硫酸またはリン酸は、濃度が低すぎるとアルミニウム表層酸化膜の安定性が不十分であって静電容量向上効果が小さく、濃度が高すぎると、酸水溶液へと接触後に水洗を行ってもアルミニウム表面に硫酸イオンまたはリン酸イオンが多く残留する恐れがあるため、その後焼鈍することにより得られる表層酸化膜が不均質なものとなりやすい。これらの理由により、硫酸濃度の好ましい範囲は0.0005質量%以上60質量%以下、さらに好ましい範囲は1.2質量%以上30質量%以下、特に好ましい範囲は1.2質量%以上9.5質量%以下である。また、リン酸濃度の好ましい範囲は1.2質量%以上30質量%以下、さらに好ましい範囲は1.2質量%以上9.5質量%以下である。

【0046】

塩酸は、濃度が低すぎるとその後の焼鈍により得られるアルミニウム材の電解エッチングにおけるピット生成促進効果が小さく、濃度が高すぎるとアルミニウム材が不均質に溶解し、その後焼鈍により得られるアルミニウム材の電解エッチングにおけるピット分散性が低下する。塩酸濃度の好ましい範囲は0.0005質量%以上30質量%以下、さらに好ましい範囲は0.05質量%以上30質量%以下、特に好ましい範囲は1.2質量%以上9.5質量%以下である。

【0047】

前記酸水溶液の液温は、特に限定されるものではないが、10℃以上95℃以下であることが好ましい。液温が10℃未満の場合にはピット分散性による静電容量向上効果が不十分であり、95℃より高い温度の液を用いても10℃以上95℃以下に比べて静電容量がさらに向上することはなくエネルギー消費によるコスト高を招く。さらに好ましい液温は10～85℃であり特に20～70℃が好ましい。また、酸水溶液へのアルミニウム材の接触時間も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。接触時間が0.2秒未満では静電容量向上効果が小さく、10分より長く接触させても0.2秒以上10分以下の接触に比べ静電容量向上効果が向上することはなく長時間処理のため生産性が低下する。

【0048】

また、アルミニウム材の表面に接触させる酸水溶液に含まれる酸として、有機カルボン酸や有機スルホン酸を用いることもできる。

【0049】

なお、酸水溶液とアルミニウム材の接触方法としては特に限定されないが、浸漬、水溶液面へのアルミニウム材の接触、スプレー等があげられる。

〔焼鈍〕

酸水溶液に接触させた後のアルミニウム材は、水洗、乾燥された後焼鈍される。この焼鈍により、エッチピットを均一に分散させ得る安定した表層酸化膜が形成される。

【0050】

乾燥の方法は特に限定されないが、空気中加熱、不活性雰囲気加熱、真空加熱あるいは加熱体とアルミニウム材の接触加熱を用いることができる。

【0051】

焼鈍においては、前工程である酸接触工程でアルミニウム材に形成された酸化膜の厚さを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することが好ましい。焼鈍が最終焼鈍である場合、焼鈍後の酸化皮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となるように最終焼鈍を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。

【0052】

この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、酸化皮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。特に好ましい焼鈍雰囲気は不活性ガス中である。

【0053】

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良い。

【0054】

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はバッチ焼鈍を行う場合は、450～600℃にて、10分～50時間焼鈍するのが好ましい。温度が450℃未満、時間が10分未満では、エッチピットが均一に生成する表面が得られず、(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による拡面効果は飽和し、却って熱エネルギーコストの増大を招く。特に好ましい焼鈍時の温度は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。

【0055】

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450～600℃の温度域で合計10分～50時間焼鈍されれば良い。

【0056】

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。箔と称される200μm以下のものも、それ以上の厚いものも本発明に含まれる。

【0057】

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し、電解コンデンサ用電極材とする。エッチング処理条件は特に限定されないが、好ましくは少なくとも一部に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。

【0058】

エッチング処理後、望ましくは化成処理を行って陽極材とするのが良く、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使用されるのが良いが、陰極材として用いることを妨げるものではない。また、この電極材を用いた電解コンデンサは大きな静電容量を実現できる。

【0059】

なお、静電容量の測定は常法に従って行えば良く、化成処理されたエッチド箔について、例えば30℃の80g/Lのホウ酸アンモニウム水溶液中で、ステンレス板を対極として120Hzにて測定する方法を例示できる。

【実施例】

【0060】

アルミニウム材の表面層を除去するために、表1に示すアルカリ水溶液を調製した。

【0061】

【表1】

表面層除去に用いるアルカリ水溶液

アルカリ水溶液 記 号	アルカリの種類	濃度 (質量%)	液温 (℃)
A	水酸化ナトリウム	0.2	50
B	水酸化カルシウム	0.2	50
C	水酸化カリウム	0.2	50
D	オルトケイ酸ナトリウム	0.2	50
E	メタケイ酸ナトリウム	0.2	50
F	リン酸三ナトリウム	0.2	50

【0062】

(実施例1)

厚さ110μmに圧延された純度99.99質量%のアルミニウム箔をアルカリ水溶液A液に浸漬しアルミニウム箔表面層を片面当たり80nm除去した後水洗した。次に、アルミニウム箔を30℃の3質量%硫酸水溶液に60秒間浸漬し、さらに水洗、乾燥を順次実施した。乾燥後のアルミニウム箔をアルゴン雰囲気下で室温から500℃まで50℃/hで昇温させた後、500℃にて24時間保持する最終焼鈍を施し、次いで冷却し、電解コンデンサ電極用アルミニウム箔を得た。

(実施例2～43)

厚さ110μmに圧延された純度99.99質量%のアルミニウム箔を、表2または表3に記載の条件でアルカリ水溶液による表面層除去を行った後水洗した。次に、表2または表3に示す条件にて酸水溶液へ浸漬し、さらに水洗、乾燥を順次実施した。乾燥後のアルミニウム箔をアルゴン雰囲気下で室温から表2または表3に記載の焼鈍保持温度まで50℃/hで昇温させた後、表2または表3に記載の焼鈍保持温度にて保持する最終焼鈍を施し、次いで冷却し、電解コンデンサ電極用アルミニウム箔を得た。なお、表2および表3において「リン酸」は「オルトリン酸」である。

(比較例1)

厚さ110μmに圧延された純度99.99質量%のアルミニウム箔をアルカリ水溶液A液に浸漬しアルミニウム箔表面層を片面当たり40nm除去し、その後水洗、乾燥を順次実施した。乾燥後のアルミニウム箔をアルゴン雰囲気下で室温から500℃まで50℃/hで昇温させた後、500℃にて24時間保持する最終焼鈍を施し、次いで冷却し、電

10

20

30

40

50

解コンデンサ電極用アルミニウム箔を得た。

(比較例 2)

厚さ $110\text{ }\mu\text{m}$ に圧延された純度 $99.99\text{ 質量\%}$ のアルミニウム箔をアルカリ水溶液 A 液に浸漬しアルミニウム箔表層を片面当たり 40 nm 除去した後水洗した。次に、アルミニウム箔を 30°C $30\text{ 質量\%}$ 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。乾燥後のアルミニウム箔をアルゴン雰囲気下で室温から 500°C まで 50°C/h で昇温させた後、 500°C にて 24 時間保持する最終焼鈍を施し、次いで冷却し、電解コンデンサ電極用アルミニウム箔を得た。

(比較例 3)

硝酸水溶液の濃度が $0.5\text{ 質量\%}$ であること以外は比較例 2 と同様の方法にて電解コンデンサ電極用アルミニウム箔を得た。

10

【0063】

実施例および比較例で得られた電解コンデンサ電極用アルミニウム箔を $\text{HCl} : 1.0\text{ mol/l}$ と $\text{H}_2\text{SO}_4 : 3.5\text{ mol/l}$ を含む液温 75°C の水溶液に浸漬した後、電流密度 0.2 A/cm^2 で電解エッチング処理を施した。電解エッチング処理後の箔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。

【0064】

得られたエッチド箔を化成電圧 270 V 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、静電容量を測定した。表 2 および表 3 に、電解コンデンサ電極用アルミニウム箔作製条件、および比較例 3 の静電容量を $100\text{ \%}$ としたときの相対静電容量を示す。

20

【0065】

【表 2】

電解コンデンサ電極用アルミニウム箔の作製条件と相対静電容量

		表面層除去		酸水溶液への浸漬			最終焼鈍		相対 静電容量 (%)
		アルカリ種類	除去量 (nm) (注1)	酸の種類と濃度	液温 (℃)	浸漬時間 (秒)	保持温度 (℃)	時間 (時間)	
実	1	A	80	硫酸3質量%	30	60	500	24	115
	2	A	80	塩酸3質量%	30	20	500	24	115
	3	A	80	リン酸3質量%	35	45	500	24	114
	4	B	75	硫酸3質量%	30	10	500	24	113
	5	C	75	硫酸3質量%	25	100	500	24	113
	6	D	75	硫酸3質量%	30	60	500	24	114
	7	E	75	硫酸3質量%	30	50	500	24	113
	8	F	75	硫酸3質量%	25	70	500	24	113
施	9	A	10	硫酸1.5質量%	30	60	500	24	112
	10	A	10	硫酸9.5質量%	30	60	500	24	113
	11	A	10	硫酸0.0007質量%	30	60	500	24	103
	12	A	10	硫酸27質量%	30	60	500	24	104
	13	A	100	塩酸1.2質量%	30	30	500	24	112
	14	A	100	塩酸9.3質量%	30	30	500	24	112
	15	A	100	塩酸0.006質量%	30	30	500	24	105
	16	A	100	塩酸0.0007質量%	30	30	500	24	103
例	17	A	100	塩酸28質量%	30	30	500	24	103
	18	A	80	リン酸1.2質量%	60	10	500	24	111
	19	A	80	リン酸9.4質量%	60	10	500	24	112
	20	A	80	リン酸30質量%	60	10	500	24	103
	21	A	80	硫酸3質量% 塩酸3質量%	30	50	500	24	110
	22	A	80	塩酸3質量% リン酸3質量%	30	50	500	24	109
	23	A	80	硫酸3質量% リン酸3質量%	30	50	500	24	109
	24	A	70	硫酸3質量% 塩酸3質量% リン酸3質量%	30	50	500	24	110
	25	A	100	硫酸3質量%	24	60	500	24	103

(注1)除去量(nm)はアルミニウム箔の片面当たりの数値である。

【表 3】

電解コンデンサ電極用アルミニウム箔の作製条件と相対静電容量

		表面層除去		酸水溶液への浸漬			最終焼鈍		相対 静電容量 (%)
		アルカリ 種類	除去量 (nm) (注2)	酸の種類と濃度	液温 (℃)	浸漬時間 (秒)	保持温度 (℃)	時間 (時間)	
実 施 例	26	A	100	硫酸3質量%	67	60	500	24	110
	27	A	100	硫酸3質量%	12	20	500	24	110
	28	A	100	硫酸3質量%	82	45	500	24	109
	29	A	70	硫酸3質量%	50	10	500	24	110
	30	A	70	硫酸3質量%	50	100	500	24	109
	31	A	70	硫酸3質量%	50	60	500	24	109
	32	A	70	硫酸3質量%	50	50	500	24	108
	33	A	7	硫酸3質量%	30	70	500	4	110
	34	A	145	硫酸3質量%	30	60	500	4	108
	35	A	190	硫酸3質量%	30	60	500	4	104
	36	A	100	塩酸3質量%	30	60	470	24	105
	37	A	100	塩酸3質量%	30	60	550	4	110
	38	A	100	塩酸3質量%	30	30	460	24	103
	39	A	100	塩酸3質量%	30	30	580	4	108
	40	A	40	硫酸0.5質量%	30	30	500	24	103
	41	A	40	硫酸30質量%	30	30	500	24	103
	42	A	10	硫酸3質量%	90	30	500	24	105
	43	A	10	硫酸57質量%	30	60	500	24	103
比 較 例	1	A	40	—	—	—	500	24	98
	2	A	40	硝酸30質量%	30	30	500	24	100
	3	A	40	硝酸0.5質量%	30	10	500	24	100

(注2)除去量(nm)はアルミニウム箔の片面当たりの数値である。

【0067】

上記のように、アルミニウム箔の表面層を除去した後、硫酸、塩酸、リン元素を含む酸の中から選ばれる1種もしくは2種以上の酸を含む酸水溶液に接触させた後焼鈍した実施例は静電容量が高い。一方、比較例1はアルミニウム材と酸水溶液の接触がなく静電容量が低い。比較例2および比較例3はアルミニウム材を硝酸を含む水溶液に接触させない比較例1よりも静電容量が高いが、どちらも実施例より静電容量が低い。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード (参考)
C 2 3 C 22/78 (2006.01) C 2 3 C 22/78

(72)発明者 山口 知典
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
F ターム (参考) 4K026 AA09 BA08 CA16 CA18 CA26 CA33 EA07 EB11
4K057 WA01 WA05 WB05 WC10 WE04 WE22 WG01 WG02 WN02