



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101960544 A

(43) 申请公布日 2011.01.26

(21) 申请号 200880127908.1

(22) 申请日 2008.03.11

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.09.08

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2008/000529 2008.03.11

(87) PCT申请的公布数据

W02009/113123 JA 2009.09.17

(71) 申请人 日本轻金属株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 片野雅彦 犢部昌司 小林达由树

吉田祐也

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限

公司 11322

代理人 龙淳

(51) Int. Cl.

H01G 9/04 (2006.01)

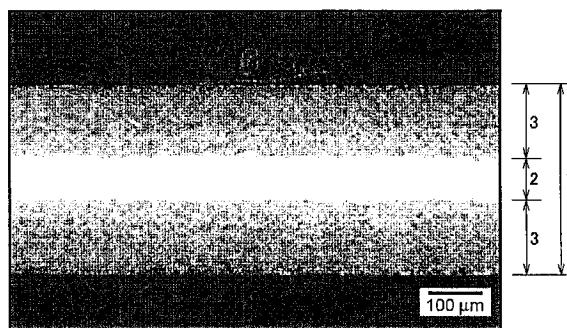
权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图 1 页

(54) 发明名称

电解电容器用铝电极板的制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种电解电容器用铝电极板的制造方法，在将铝板在蚀刻液中进行交流蚀刻以增大平面，制造静电容量高的电解电容器用铝蚀刻板(1)时，将铝纯度在99.98质量%以上，含有不足30ppm的铜和5～50ppm的铁的铝板，在以0.01ppm以上且不足100ppm的浓度混合有二乙撑三胺五乙酸、乙二胺四乙酸、邻苯二甲酸二乙基己基酯等添加剂的蚀刻液中进行交流蚀刻。



1. 一种电解电容器用铝电极板的制造方法,其将铝板在蚀刻液中进行交流蚀刻而增大表面,该电解电容器用铝电极板的制造方法的特征在于:

所述铝板构成为,铝纯度为 99.98 质量%以上,含有不足 30ppm 的铜、5 ~ 50ppm 的铁,剩余部分为其它不可避免的杂质,

在所述蚀刻液中以 0.01ppm 以上且不足 100ppm 的浓度混合有具有螯合作用的添加剂。

2. 如权利要求 1 所述的电解电容器用铝电极板的制造方法,其特征在于:

作为对所述铝板进行的蚀刻工序,至少进行如下工序:

在所述铝板形成蚀刻坑的蚀刻工序;和

使所述蚀刻坑生长的蚀刻工序,

在使该蚀刻坑生长的蚀刻工序中,进行在混合有所述添加剂的所述蚀刻液中的蚀刻。

3. 如权利要求 1 所述的电解电容器用铝电极板的制造方法,其特征在于:

在进行在混合有所述添加剂的所述蚀刻液中的蚀刻时,将该蚀刻液的温度设定为 25°C 以下。

4. 如权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的电解电容器用铝电极板的制造方法,其特征在于:

所述添加剂为选自二乙撑三胺五乙酸、乙二胺四乙酸、邻苯二甲酸二乙基己基酯、羟乙基乙二胺三乙酸、甘氨酸、五氧化二磷和三聚磷酸盐中的一种或多种螯合剂。

电解电容器用铝电极板的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及对铝板蚀刻而成的电解电容器用铝电极板的制造方法。

背景技术

[0002] 近年来,随着个人计算机、信息设备的数字化、高频化,在电解电容器中,除要求薄型化、低阻抗化、低 ESR 外,还要求低 ESL 化、高容量化。为了对应这些要求,正在进行固体铝电解电容器的开发。但是,为实现电解电容器的高容量化,需要提高铝箔的蚀刻倍率。

[0003] 于是,提出有通过加厚铝箔并较深地进行蚀刻以提高静电容的方案(参照专利文献 1)。

[0004] 专利文献 1:日本特开 2005-150705 号公报

[0005] 但是,当使用厚的铝箔并加深蚀刻部位时,在现有的蚀刻技术中,存在如下问题:在使蚀刻坑生长(成长)时,蚀刻部分发生溶解,不能提高蚀刻倍率。

发明内容

[0006] 鉴于以上问题,本发明的课题在于:提供一种通过改良蚀刻液而能够得到高的静电容量(即电容)的电解电容器用铝电极板的制造方法。,

[0007] 为了解决上述课题,本申请的发明人等经过各种研究发现:如果将铝纯度为 99.98 质量%以上且含有不足 30ppm 的铜、5 ~ 50ppm 的铁的铝板,在以 0.01ppm 以上且不足 100ppm 的浓度混合(配合)有具有螯合(chelate)作用的添加剂的蚀刻液中进行交流蚀刻,则在使蚀刻坑生长时,表面的溶解被抑制,其结果是能够提高蚀刻倍率。本发明是基于以上见解而完成的,提供一种电解电容器用铝电极板的制造方法,将铝板在蚀刻液中进行交流蚀刻而增大表面(扩面),该电解电容器用铝电极板的制造方法的特征在于:所述铝板构成为,铝纯度为 99.98 质量%以上,含有不足 30ppm 的铜、5 ~ 50ppm 的铁,剩余部分为其它的不可避免的杂质,在上述蚀刻液中以 0.01ppm 以上且不足 100ppm 的浓度混合有具有螯合作用的添加剂。

[0008] 在本说明书中,“铝蚀刻板”的厚度在 150 μm 以上。

[0009] 在本发明中,由于在以 0.01ppm 以上且不足 100ppm 的浓度混合有具有螯合作用的添加剂的蚀刻液中对铝板进行交流蚀刻,因此,每平方毫米能够形成(穿孔)数千~数十万个海绵状的坑。在这样的蚀刻板,表面的溶解少,使蚀刻在两个面总计进行至 150 μm 以上的深度。更具体的说,蚀刻在单面进行至 75 μm 以上、或者 100 μm 以上、进而 120 μm 以上的深度。因此,能够得到蚀刻倍率高且静电容量高的电解电容器用铝电极板。

[0010] 在本发明中,优选如下方式:作为对所述铝板进行的蚀刻工序,至少进行:在所述铝板上形成蚀刻坑的蚀刻工序;和使所述蚀刻坑生长的蚀刻工序,在使该蚀刻坑生长的蚀刻工序中,进行在混合有所述添加剂的所述蚀刻液中的蚀刻。

[0011] 本发明中,优选如下方式:在进行在混合有上述添加剂的上述蚀刻液中的蚀刻时,将该蚀刻液的温度优选设定为 25°C 以下。

[0012] 在本发明中，作为所述添加剂，例如能够使用选自 DTPA(二乙撑三胺五乙酸:diethylene-triamine-pentaacetic acid)、EDTA(乙二胺四乙酸:ethylene-diamine-tetraacetic acid)、DHEG(邻苯二甲酸二乙基己基酯:Diethylhexyl phthalate)、HEDTA(羟乙基乙二胺三乙酸:Hydroxyethyl Ethylene Diamine Triacetic Acid)、甘氨酸(glycine:氨基乙酸)、五氧化二磷(Phosphorus pentoxide)和三聚磷酸盐(tripolyphosphate)中的一种或多种螯合剂。

[0013] 应用了本发明的电解电容器用铝电极板作为铝电解电容器的阳极被使用，该铝电解电容器使用功能性高分子作为电解质。即，应用了本发明的电解电容器用铝电极板在表面形成电介质膜，在该电介质膜上形成功能性高分子层，用于电解电容器。

附图说明

[0014] 图 1 是表示应用了本发明的电解电容器用铝蚀刻板的截面照片的图。

[0015] 图 2 是使用应用了本发明的电解电容器用铝蚀刻板制作电解电热器时的说明图。

[0016] 附图标记的说明

[0017] 1 电解电容器用铝蚀刻板

[0018] 2 芯部

[0019] 3 蚀刻部位

具体实施方式

[0020] 下面，作为本发明的实施方式，对应用了本发明的电解电容器用铝电极板的制造方法进行说明。

[0021] 本发明中，在制造构成铝固体电解电容器的阳极的电解电容器用铝电极板（蚀刻板）时，将厚度为 150 μm 以上的铝板在蚀刻液中交流蚀刻而增大表面。在本方式中，铝板的铝纯度在 99.98 质量% 以上，含有不足 30ppm 的铜、5 ~ 50ppm 的铁，剩余部分为其它不可避免的杂质。

[0022] 另外，在本方式中，在蚀刻液中以 0.01ppm 以上且不足 100ppm 的浓度混合有 DTPA、EDTA、DHEG、HEDTA、甘氨酸、五氧化二磷、三聚磷酸盐等具有螯合作用的一种或多种添加剂（螯合剂）。用该蚀刻液进行蚀刻时，优选将蚀刻液的温度设定在 25℃ 以下。

[0023] 通过这样的方法得到的蚀刻板在其表面形成有阳极氧化覆盖膜，作为铝固体电解电容器的阳极使用。在此，铝板的厚度厚达 150 μm 以上，铝板被蚀刻至其蚀刻部位的厚度在两个面的合计（总计）为 150 μm 以上那样深的位置。更具体的说，蚀刻部位被蚀刻至在单面为 75 μm 以上、或者为 100 μm 以上、进一步为 120 μm 以上那样深的位置。即使如此，在本方式中由于在以 0.01ppm 以上且不足 100ppm 的浓度混合有具有螯合作用的添加剂的蚀刻液中交流蚀刻铝板，因此，在每平方毫米能够穿孔形成数千~数十万个海绵状的坑，在该蚀刻板，表面的溶解较少。因此，应用了本发明的电解电容器用铝电极板（蚀刻板）的蚀刻倍率高，静电容量也高。

[0024] 另外，在本方式中，铝板的铝纯度在 99.98 质量% 以上，因此韧性高，制造电解电容器时的处理容易。如果铝纯度不足（不到）下限值，则硬度增加韧性降低，处理中可能会产生破裂等损伤，不令人满意。另外，供蚀刻处理的铝板的厚度根据目的为各种厚度即可，

例如使用 $150 \mu\text{m}$ 至 1mm , 通常使用 $300 \sim 400 \mu\text{m}$ 的厚度的铝板。

[0025] 在本方式中, 作为对铝板进行的蚀刻工序, 至少进行在铝板形成蚀刻坑的蚀刻工序(下面称为第一蚀刻工序)和使上述蚀刻坑生长的蚀刻工序(下面称为第二蚀刻工序), 在这样的情况下, 在第二蚀刻工序中, 进行在混合了添加剂的蚀刻液中的蚀刻。另外, 也存在在第一蚀刻工序与第二蚀刻工序之间进行辅助性的蚀刻工序的情况。

[0026] 在第一蚀刻工序(一次电解处理)中, 以低浓度盐酸溶液实施交流蚀刻。作为前处理, 优选通过对铝板进行脱脂清洗或轻度的蚀刻, 除去表面的氧化膜。在一次电解处理中, 作为蚀刻液使用的低浓度盐酸溶液例如为: 含有比例(比率)为 $1.5 \sim 3.0$ 摩尔/升的盐酸和 $0.05 \sim 0.5$ 摩尔/升的硫酸的水溶液, 溶液温度为 $40 \sim 55^\circ\text{C}$ 。作为交流蚀刻条件, 使用频率为 $10 \sim 50\text{Hz}$ 的交流波形, 作为该交流波形, 能够使用正弦波形、矩形波形、交直(流)重叠波形等。此时的电流密度为 $0.4 \sim 0.5\text{A/cm}^2$, 根据该蚀刻的条件, 能够在铝板的表面穿孔形成大量的(多个)坑。

[0027] 在实施一次电解处理后, 在第二蚀刻工序(主电解处理)中, 使蚀刻部位呈海绵状地生长并进行蚀刻。就该主电解处理中使用的蚀刻液而言, 例如在含有比例为 $4 \sim 7$ 摩尔/升的盐酸和 $0.05 \sim 0.5$ 摩尔/升的硫酸的水溶液中, 优选溶液温度为比一次处理低的温度, 优选为 25°C 以下、进一步优选为 $15 \sim 25^\circ\text{C}$ 。作为交流蚀刻条件, 使用频率在 $20 \sim 60\text{Hz}$ 的交流波形, 该交流波形能够使用正弦波形、矩形波形、交直流重叠波形等。此时的电流密度比一次电解处理低, 为 $0.2 \sim 0.3\text{A/cm}^2$, 处理时间设定为能够处理至规定的蚀刻部位的厚度的时间, 将在一次电解处理中穿孔形成的坑进一步穿孔。在用这样的条件进行主电解处理时, 如果以 0.01ppm 以上且不足 100ppm 的浓度在蚀刻液中混合 DTPA、EDTA、DHEG、HEDTA、甘氨酸、五氧化二磷等具有螯合作用的一种或多种添加剂(螯合剂), 则可减少对铝板表面的坑的形成无益的溶解, 能够将形成有特定尺寸的直径的大量的坑的海绵状的蚀刻部位形成得较深。认为该范围的螯合剂的添加在被蚀刻的铝板的铜含量不足 30ppm 的基础上, 在坑底对铝离子施加了一些影响, 从而能够较深地穿孔形成坑。

[0028] 在进行一次电解处理后, 在进行主电解处理之前, 为了使得主电解处理能够可靠地进行, 也可以使用交直流重叠波形, 使在一次电解处理中穿孔形成的坑的表面活性化后转移至主电解处理。在该处理中, 以占空(duty)比约为 $0.7 \sim 0.9$ 、电流密度为 $0.12 \sim 0.17\text{A/cm}^2$ 的条件蚀刻处理 60 秒左右。

[0029] 当以这样的条件蚀刻时, 蚀刻部位的毛体积比重(Bulk specific gravity: 散比重)为 $0.6 \sim 1.2$, 形成具有以下的坑的直径、数量的蚀刻部位。坑的直径、数量能够利用图像分析(解析)装置测定。即, 将被蚀刻而得的表面每隔规定的间隔沿深度方向研磨后, 用图像分析装置测定各研磨面的孔径和数量, 计算出 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}\phi$ 的坑数所占的比例, 由此能够测定各层的特定尺寸直径的坑所占的比例, 应用本发明时, 对于蚀刻部位同样地能够判断穿孔形成有大量的特定尺寸直径的坑。即, 能够得到一种电解电容器用铝蚀刻板, 其具有两面合计为 $150 \mu\text{m}$ 以上, 至少单面从表面起在深度方向为 $75 \mu\text{m}$ 以上、 $100 \mu\text{m}$ 以上、进而 $120 \mu\text{m}$ 以上的蚀刻部位, 在平面截面中, 通过图像分析装置测定, $0.01 \sim 1 \mu\text{m}\phi$ 的坑的数量在各平面中占总的坑的数量的 70% 以上、优选为 75% 以上。如果将这样的电解电容器用铝蚀刻板阳极氧化并作为阳极使用, 则能够实现静电容量大且 ESR 低的电解电容器。其中, 由于不足 $0.001 \mu\text{m}\phi$ 的坑无助于静电容量的提高, 因此令通过图像分析装置测定的直

径为 $0.001 \mu m \Phi$ 以上。

[0030] 关于蚀刻部位的厚度, 优选两个面合计在 $150 \mu m$ 以上, 至少在单面形成从表面起沿深度方向为 $75 \mu m$ 以上、优选为 $100 \mu m$ 以上、更优选为 $120 \mu m$ 以上的蚀刻部位, 在蚀刻部位的厚度不足上述的值的情况下, 考虑到静电容量, 不能期待电解电容器的小型化或电极的积层个数的削减。

[0031] 如果坑直径超过 $1 \mu m \Phi$ 的坑存在多个(大量存在), 则会使静电容量降低。优选为 $0.1 \mu m \Phi$ 以下。这种尺寸的坑的存在量在各面中为总坑数的 70% 以上, 优选为 75% 以上, 由此, 能够制作静电容量高且 ESR 低的电解电容器。更优选为 80% 以上。就坑尺寸的测定位置而言, 由于在表面附近进行电解蚀刻时存在无助于表面积扩大的溶解, 使坑与坑相连结而增大坑直径, 因此, 令坑尺寸的测定位置为从表面起比 $20 \mu m$ 深的位置。另外, 蚀刻部位与芯部的边界有凹凸且不固定, 因此, 设为从决定蚀刻深度的位置(蚀刻部位和芯部的边界)向表面浅 $10 \mu m$ 的位置。

[0032] 作为固体电解质, 没有特别限定, 可以是众所周知的固体电解质, 也可以使用例如聚吡咯、聚噻吩、聚苯胺等。

[0033] 另外, 应用了本发明的电解电容器用铝电极板的铝纯度为 99.98 质量% 以上, 含有 $1 \times 10^7 \sim 10^{10}/cm^3$ 的以球相当粒径为 $0.1 \sim 1.0 \mu m \Phi$ 的含 Fe 金属间化合物时, 不仅能够提高上述特定尺寸的直径的坑所占的比例, 而且还能够制作 ESR 更低的电容器。认为这是由于金属间化合物较多时粒径较小, 因此, 生成的覆盖膜在坑表面以均等的厚度形成, 固体电解质容易被浸渍。

[0034] 就铝纯度为 99.98 质量% 以上的铝板而言, 作为 Al 以外的元素, 例如, 优选 Fe 为 $5 \sim 50 ppm$ 、Cu 为不足 $30 ppm$, Si 为 $60 ppm$ 以下、更优选为 $40 ppm$ 以下。这是由于当 Fe、Si 超过上限值时, 会产生含有 Fe、Si 的粗大的金属间化合物的析晶物以及沉积物, 泄漏电流变大。由于在含有 Si 的情况下会产生单体 Si, 因此以同样的理由不令人满意。当 Cu 超过上限值时, 会使基体 (matrix) 的腐蚀电位大幅度转移, 存在不能进行令人满意的蚀刻的问题。

[0035] 相对于上述情况, 当含有 $5 \sim 50 ppm$ 的 Fe 时, 以众所周知的值产生 Al_mFe 、 Al_6Fe 、 Al_3Fe 、 $Al-Fe-Si$ 、 $Al-(Fe, M)-Si$ (M 为其它金属) 等金属间化合物, 容易成为交流蚀刻的坑起点, 因此优选。当含有不足 $30 ppm$ 的 Cu 时, 在 Fe 的存在下能够使基体的腐蚀电位稳定, 易穿孔形成特定尺寸的坑, 因此优选。Cu 的优选的含量为 $25 ppm$ 以下, 下限为 $2 ppm$ 以上, 更优选为 $3 ppm$ 以上。当不到下限值时, 在蚀刻板的加热工序中产生结晶粒的异常生长, 使机械强度降低。相对于这种情况, 当 Cu 含量超过 $30 ppm$ 时, 会异常促进蚀刻时的溶解, 因此不令人满意。作为其它元素, Ni、Ti、Zr 分别为 $10 ppm$ 以下, 优选为 $3 ppm$ 以下。另外, 其它的杂质优选为 $3 ppm$ 以下。由此, 在上述的交流蚀刻方法中, 由于成为坑的起点, 因此容易呈海绵状地穿孔形成特定尺寸的直径的坑。

[0036] 这种高纯度的铝通过对电解一次基体金属进行精炼(精制)而被制造。作为这时使用的精炼方法, 广泛采用三层式电解法或分步结晶法。通过该类精炼法, 能够除去铝以外的大部分元素。但是, 关于 Fe 以及 Cu, 不仅是作为杂质, 还能够作为微量元素进行利用, 因此, 测量精炼后的各元素的含量, 在 Fe 和 Cu 的含有量不足规定量的情况下, 在板坯 (slab) 铸造时, 通过在熔融金属中添加 Al-Fe、Al-Cu 母合金等, 能够调节 Fe 或 Cu 的含量。

[0037] 为了得到含有 $1 \times 10^7 \sim 10^{10}/\text{cm}^3$ 的以球相当粒径为 $0.01 \sim 1.0 \mu\text{m}\phi$ 的含 Fe 金属间化合物的铝板, 例如能够列举下述方法: 将铝纯度在 99.98 质量%以上并调整了 Fe 含量的铝熔融金属半连续铸造而得到板坯后, 在 530℃以上的温度进行均质化处理, 令板温度区域与含 Fe 金属间化合物的易析出范围 (300 ~ 400℃) 相当的通过次数为 3 次以上, 或者只通过冷轧将保持 30 分钟以上 60 分钟以下的热轧板形成为规定的厚度并用于蚀刻。特别是, 当如上所述那样对上述组成的铝熔融金属进行铸造、轧制时, 容易得到优选的大小且含有规定数的 Fe 的金属间化合物。含 Fe 的金属间化合物的大小和数量可通过图像分析装置测定。

[0038] 含 Fe 的金属间化合物的粒径在以球相当不足 $0.01 \mu\text{m}\phi$ 时存在难以通过众所周知的方法成为蚀刻坑的核的倾向。另外, 若超过 $1.0 \mu\text{m}\phi$, 则在构成电容器时, 容易影响到泄漏电流。另外, 在以球相当包含粒径为 $0.01 \sim 1.0 \mu\text{m}\phi$ 的 Fe 的金属间化合物的数不足 $1 \times 10^7/\text{cm}^3$ 时, 特定尺寸的坑所占的比例少, 当超过 $1 \times 10^{10}/\text{cm}^3$ 时, 过剩的溶解增多。

[0039] 实施例

[0040] 下面, 对本发明的实施例进行说明。

[0041] (添加剂的种类的讨论结果)

[0042] 首先, 在铝纯度在 99.99 质量%以上, 含有 15ppm 的铜, 30ppm 的铁, 40ppm 的硅, 剩余部分为其它不可避免的杂质的板坯经过规定的轧制, 得到厚度为 0.25mm 的铝板, 之后, 对该铝板以下述条件进行交流蚀刻, 得到蚀刻板。

[0043] 第一阶段蚀刻 (第一蚀刻工序)

[0044] 蚀刻液组成: 3 摩尔 / 升的盐酸 + 0.5 摩尔 / 升的硫酸的混合水溶液

[0045] 蚀刻溶液温度: 40℃

[0046] 电解波形: 正弦波交流、频率 50Hz

[0047] 电流密度: 0.5A/cm²

[0048] 电量: 30C/cm²

[0049] 第二阶段蚀刻 (第二蚀刻工程)

[0050] 蚀刻液组成: 7 摩尔 / 升的盐酸 + 0.5 摩尔 / 升的硫酸的混合水溶液

[0051] 添加剂 (螯合剂) 的种类: 如表 1 所示

[0052] 添加剂 (螯合剂) 的浓度: 30ppm

[0053] 蚀刻溶液温度: 25℃

[0054] 电解波形: 正弦波交流、频率 20Hz

[0055] 电流密度: 0.3A/cm²

[0056] 电量: 450C/cm²,

[0057] 在第二阶段蚀刻中使用的蚀刻液中混合有表 1 所示的螯合剂 (DTPA、EDTA、DHEG、HEDTA、甘氨酸、五氧化二磷以及三聚磷酸钠)。

[0058] 接着, 以 5V 的化学生成电压对蚀刻板进行阳极氧化。测定了静电电容。静电容量的测定结果如表 1 所示。其中, 静电容量和覆盖膜耐电压的测定按照 EIAJ 所规定的方法进行。

[0059] (表 1)

[0060] 融合种类的变更 添加量一定 溶液温度一定 Cu 量一定

[0061]

试样 编号	螯合 种类	螯合添加 量 (质量 ppm)	溶液 温度 (℃)	Cu 量 (质量 ppm)	静电容量 ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	备注
1	DTPA	30	25	15	702	实施例 1
2	EDTA	30	25	15	689	实施例 2
3	DHEG	30	25	15	676	实施例 3
4	HEDTA	30	25	15	670	实施例 4
5	甘氨酸	30	25	15	650	实施例 5
6	五氧化二磷	30	25	15	642	实施例 6
7	三聚磷酸钠	30	25	15	640	实施例 7
10	—	—	25	15	423	比较例 1

[0062] 如表 1 所示,根据本发明的实施例 1 ~ 7(试样编号 1 ~ 7)可知,与未混合添加剂(螯合剂)的比较例 1(试样编号 10)相比,静电容量提高 60 ~ 70%。

[0063] (添加剂的混合量的研究结果)

[0064] 接下来,铝纯度在 99.99 质量%以上,含有 15ppm 的铜,30ppm 的铁,40ppm 的硅,剩余部分为其它不可避免的杂质的板坯经过规定的轧制,得到厚度为 0.25mm 的铝板,之后,对该铝板以下述条件进行交流蚀刻,得到蚀刻板。

[0065] 第一阶段蚀刻(第一蚀刻工序)

[0066] 蚀刻液组成:3 摩尔 / 升的盐酸 +0.5 摩尔 / 升的硫酸的混合水溶液

[0067] 蚀刻溶液温度:40℃

[0068] 电解波形:正弦波交流、频率 50Hz

[0069] 电流密度:0.5A/cm²

[0070] 电量:30C/cm²

[0071] 第二阶段蚀刻(第二蚀刻工程)

[0072] 蚀刻液组成:7 摩尔 / 升的盐酸 +0.5 摩尔 / 升的硫酸的混合水溶液

[0073] 添加剂(螯合剂)的种类:DTPA

[0074] 添加剂(螯合剂)的浓度:如表 2 所示

[0075] 蚀刻溶液温度:25℃

[0076] 电解波形:正弦波交流、频率 20Hz

[0077] 电流密度:0.3A/cm²

[0078] 电量:450C/cm²,

[0079] 在用于第二阶段蚀刻的蚀刻液中,如表 2 所示,混合有 0.01 ~ 500ppm 的 DTPA 作为添加剂(螯合剂)。

[0080] 接着,以 5V 的化学生电压对蚀刻板中进行阳极氧化,测定了静电容量。静电容

量的测定结果如表 2 所示。其中,静电容量和覆盖膜耐电压的测定按照 EIAJ 所规定的方法进行。

[0081] (表 2)

[0082] 融合种类一定 添加量变更 溶液温度一定 Cu 量一定

[0083]

试样 编号	融合 种类	DTPA 添加 量 (质量 ppm)	溶液 温度 (°C)	Cu 量 (质量 ppm)	静电容量 (μF/cm ²)	备注
10	—	—	25	15	423	比较例 1
11	DTPA	0.01	25	15	590	实施例 11
12	DTPA	0.05	25	15	613	实施例 12
13	DTPA	1.0	25	15	646	实施例 13
14	DTPA	10	25	15	683	实施例 14
15	DTPA	30	25	15	702	实施例 15
16	DTPA	60	25	15	699	实施例 16
17	DTPA	90	25	15	691	实施例 17
18	DTPA	500	25	15	440	比较例 2

[0084] 如表 2 所示,根据混合有 0.01 ~ 90ppm 的 DTPA 的本发明的实施例 11 ~ 17(试样编号 11 ~ 17) 可知:与未混合添加剂(融合剂)的比较例 1(试样编号 10) 相比,静电容量提高 60 ~ 70%。另外,在混合有 500ppm 的 DTPA 的比较例 2(试样编号 18) 中,根据与本发明的实施例 11 ~ 17 相比静电容量低的情况,令添加剂的混合量为不足 100ppm。即,令添加剂(融合剂)的混合量为 0.01ppm 以上且不足 100ppm。

[0085] (蚀刻溶液温度的研究结果)

[0086] 接着,铝纯度在 99.99 质量%以上,含有 15ppm 的铜、30ppm 的铁、40ppm 的硅,剩余部分为其它不可避免的杂质的板坯经过规定的轧制,得到厚度为 0.25mm 的铝板后,对该铝板以下述条件进行交流蚀刻,得到蚀刻板。

[0087] 第一阶段蚀刻(第一蚀刻工序)

[0088] 蚀刻液组成:3 摩尔 / 升的盐酸 +0.5 摩尔 / 升的硫酸的混合水溶液

[0089] 蚀刻溶液温度:40°C

[0090] 电解波形:正弦波交流、频率 50Hz

[0091] 电流密度:0.5A/cm²

[0092] 电量:30C/cm²

[0093] 第二阶段蚀刻(第二蚀刻工程)

[0094] 蚀刻液组成:7 摩尔 / 升的盐酸 +0.5 摩尔 / 升的硫酸的混合水溶液

- [0095] 添加剂（螯合剂）的种类:DTPA
 [0096] 添加剂（螯合剂）的浓度:10ppm
 [0097] 蚀刻溶液温度:如表 3 所示
 [0098] 电解波形:正弦波交流、频率 20Hz
 [0099] 电流密度:0.3A/cm²
 [0100] 电量:450C/cm²,
 [0101] 关于在第二阶段蚀刻中使用的蚀刻溶液的温度,如表 3 所示,使其在 5~40℃ 的范围内变化。
 [0102] 接着,以 5V 的化学生成电压对蚀刻板进行阳极氧化,测定了静电容量。静电容量的测定结果如表 3 所示。其中,静电容量和覆盖膜耐电压的测定按照 EIAJ 所规定的方法进行。
 [0103] (表 3)
 [0104] 融合种类一定 添加量一定 溶液温度变更 Cu 量一定
 [0105]

试样 编号	融合 种类	DTPA 添加量 (质量 ppm)	溶液 温度 (℃)	Cu 量 (质量 ppm)	静电容量 (μF/cm ²)	备注
20	DTPA	10	5	15	667	实施例 20
21	DTPA	10	10	15	701	实施例 21
22	DTPA	10	15	15	720	实施例 22
23	DTPA	10	17	15	728	实施例 23
24	DTPA	10	19	15	710	实施例 24
25	DTPA	10	25	15	683	实施例 25
26	DTPA	10	30	15	641	实施例 26
27	DTPA	10	35	15	588	实施例 27
28	DTPA	10	40	15	467	实施例 28

[0106] 如表 3 所示,根据混合有 0.01~90ppm 的 DTPA 的本发明的实施例 20~28(试样编号 20~28) 可知,与表 1、2 所示的比较例(试样 10)相比,静电容量提高 60~70%。另外,在令蚀刻溶液温度为 30℃ 以上的本发明的实施例 26~28(试样编号 26~28) 中,与令蚀刻溶液温度为 25℃ 以下的本发明的实施例 20~25(试样编号 20~25) 相比,存在静电容量降低的倾向,因此优选令蚀刻溶液温度为 25℃ 以下。

[0107] (铝板的 Cu 含量的研究结果)

[0108] 接着,铝纯度在 99.99 质量%以上,含有 5~35ppm(参照表 4)的铜、30ppm 的铁、40ppm 的硅,剩余部分为其它不可避免的杂质的板坯经过规定的轧制,得到厚度为 0.25mm 的铝板后,对该铝板以下述条件进行交流蚀刻,得到蚀刻板。

- [0109] 第一阶段蚀刻（第一蚀刻工序）
- [0110] 蚀刻液组成：3摩尔/升的盐酸+0.5摩尔/升的硫酸的混合水溶液
- [0111] 蚀刻溶液温度：40℃
- [0112] 电解波形：正弦波交流、频率50Hz
- [0113] 电流密度：0.5A/cm²
- [0114] 电量：30C/cm²
- [0115] 第二阶段蚀刻（第二蚀刻工程）
- [0116] 蚀刻液组成：7摩尔/升的盐酸+0.5摩尔/升的硫酸的混合水溶液
- [0117] 添加剂（螯合剂）的种类：DTPA
- [0118] 添加剂（螯合剂）的浓度：10ppm
- [0119] 蚀刻溶液温度：25℃、17℃
- [0120] 电解波形：正弦波交流、频率20Hz
- [0121] 电流密度：0.3A/cm²
- [0122] 电量：450C/cm²，
- [0123] 关于铝板的铜含量，如表4所示，分别为5ppm、15ppm、25ppm、30ppm、35ppm。另外，关于第二蚀刻工序中的蚀刻溶液温度，如表4所示，为17℃、25℃。
- [0124] 接着，以5V的化学生电压对蚀刻板中进行阳极氧化。测定了静电容量。静电容量的测定结果如表4所示。其中，静电容量和覆盖膜耐电压的测定按EIAJ所规定的方法进行。
- [0125] （表4）
- [0126] 融合种类一定 添加量一定 溶液温度变更 Cu量变更
- [0127]

试样 编号	螯合 种类	DTPA 添加 量 (质量 ppm)	溶液 温度 (°C)	Cu 量 (质量 ppm)	静电容量 (μF/cm ²)	备注
30	DTPA	10	25	5	670	实施例 30
31	DTPA	10	25	15	683	实施例 31
32	DTPA	10	25	25	610	实施例 32
33	DTPA	10	25	30	541	比较例 3
34	DTPA	10	25	35	476	比较例 4
35	DTPA	10	17	5	719	实施例 35
36	DTPA	10	17	15	728	实施例 36
37	DTPA	10	17	25	633	实施例 37
38	DTPA	10	17	30	572	比较例 5
39	DTPA	10	17	35	480	比较例 6

[0128] 如表 4 所示,根据铜的含量不足 30ppm 的本发明的实施例 30 ~ 32、35 ~ 37(试样编号 30 ~ 32、35 ~ 37) 可知,与铜的含量在 30ppm 以上的比较例 3、4、5、6(试样编号 33、34、38、39) 相比,静电容量高。因此,令铝板的铜的含量为不足 30ppm。

[0129] (电解电容器的实施例)

[0130] 图 1 是表示应用本发明得到的电解电容器用铝蚀刻板的截面照片的图。图 2 是使用阳极制作电解电容器时的说明图,其中,该阳极是对应用了本发明的电解电容器用铝蚀刻板进行阳极氧化而得到的阳极。

[0131] 如图 1 所示,应用了本发明的电解电容器用铝蚀刻板 1 在芯部 2 的两侧设置有蚀刻部位 3。

[0132] 接着,将电解电容器用铝蚀刻板 1 在己二酸铵 (Ammonium Adipate) 溶液中进行例如 5V 阳极氧化处理后,如图 2 所示,使电解电容器用铝电蚀刻板 1 的侧端面露出,引线 (导线) 等阳极引线 6 与芯部 2 的侧端面 4 接合 (连接)。作为接合方法,使用将点径 (光点直径) 缩小 (聚集) 到不到芯部的厚度的激光焊接 5。点径为 20 ~ 100 μmΦ。

[0133] 接着,在进行了阳极氧化的电解电容器用铝蚀刻板 1 的表面,以常用的方法使聚吡咯浸渍而形成功能性高分子层后,在形成有功能性高分子层的蚀刻板的表面使用碳膏或银膏等形成阴极,例如制作 2.5V/330 μF 的电解电容器。浸渍聚吡咯时,在坑内滴下吡咯单体的乙醇溶液,进一步滴下过硫酸铵和 2-萘磺酸钠溶液进行化学聚合,形成由聚吡咯形成的预涂层 (Pre-Coat)。然后,将该电极板浸渍在含有吡咯单体和 2-萘磺酸钠的乙腈 (acetonitrile : 氯化甲烷) 电解液中浸渍,使不锈钢丝与之前形成的化学聚合聚吡咯层的一部分接触来形成阳极,另一方面,将不锈钢板作为阴极进行电解聚合,形成成为功能性高分子层的电解聚合聚吡咯。另外,即使使用聚塞吩代替聚吡咯,也能够得到相同的特性。

[0134] 产业上的可利用性

[0135] 在本发明中,由于将铝板在以 0.01ppm 以上且不足 100ppm 的浓度混合有具有螯合作用的添加剂的蚀刻液中进行交流蚀刻,因此能够在每平方毫米穿孔形成数千~数十万的海绵状的坑,在这样的蚀刻板中,表面的溶解少,在两面合计蚀刻至 150 μm 以上的深度。更具体的说,蚀刻在单面进行至 75 μm 以上、或者 100 μm 以上、进而 120 μm 以上的深度。因此,能够得到蚀刻倍率高且静电容量高的电解电容器用铝电极板。

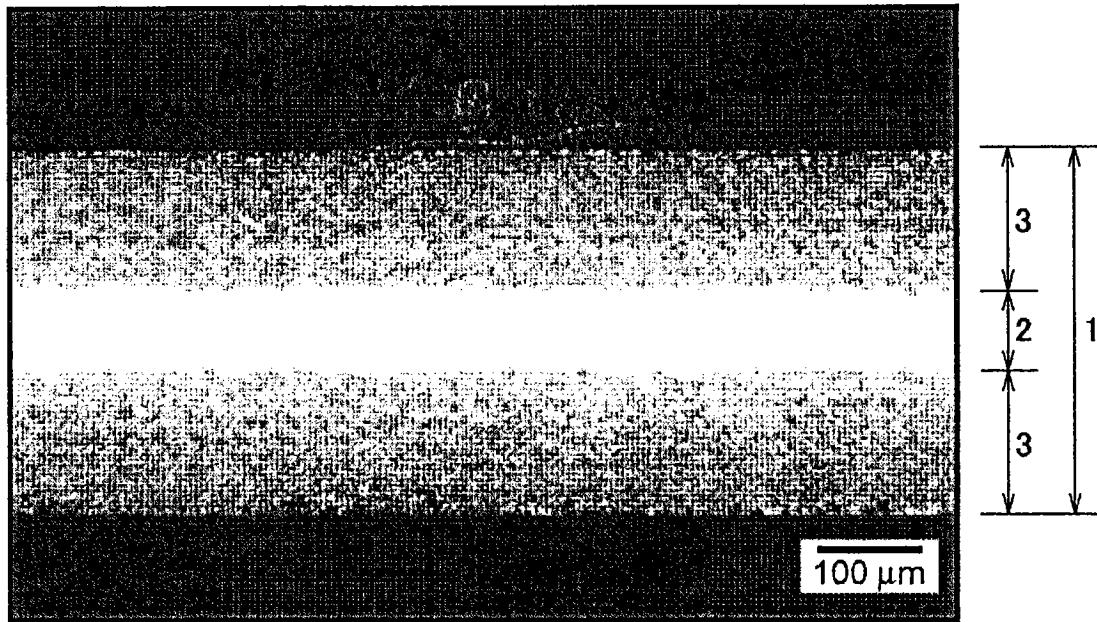


图 1

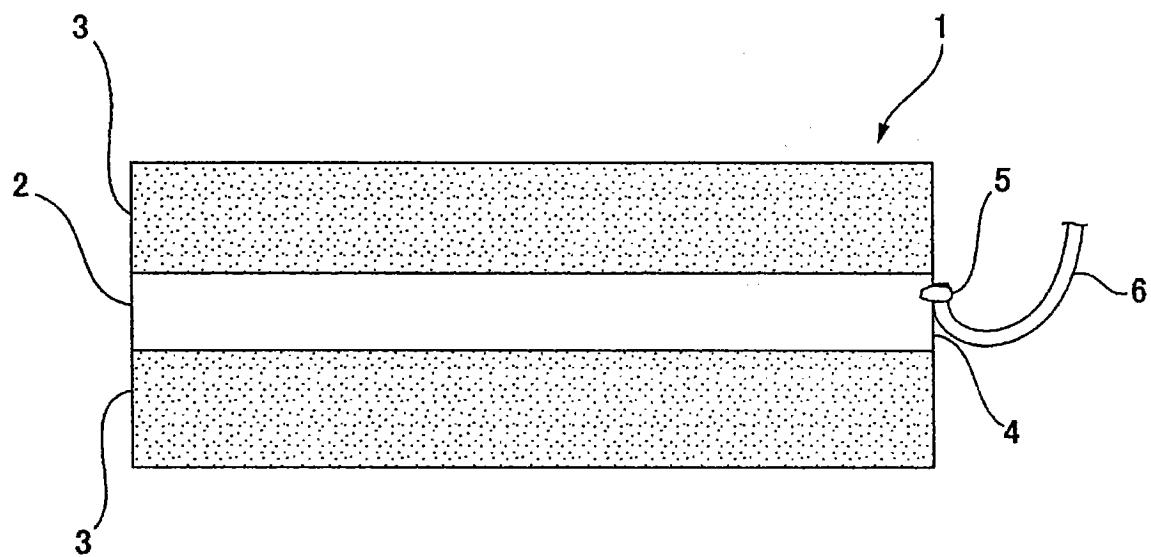


图 2