

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 031 638 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN(43) Date de publication:
30.08.2000 Bulletin 2000/35(51) Int Cl.7: **C22C 21/00**, C22F 1/04,
H01G 9/04(21) Numéro de dépôt: **00420034.1**(22) Date de dépôt: **17.02.2000**(84) Etats contractants désignés:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI(72) Inventeur: **Butruille, Jean-Rémi**
38000 Grenoble (FR)(74) Mandataire: **Mougeot, Jean-Claude et al**
PECHINEY
Immeuble "SIS"
217 ,cours Lafayette
69451 Lyon Cedex 06 (FR)(30) Priorité: **23.02.1999 FR 9902386**(71) Demandeur: **Pechiney Rhenalu**
75116 Paris (FR)(54) **Feuille en aluminium raffiné pour condensateurs électrolytiques**

(57) L'invention a pour objet une feuille mince en aluminium raffiné de pureté supérieure à 99,9% d'aluminium, destinée à la fabrication d'anodes de condensateurs électrolytiques, ayant une teneur pondérale moyenne pour la somme des éléments Pb + B + In comprise entre 0,1 et 10 ppm (de préférence entre 0,5 et 5 ppm), pour laquelle la répartition de ces 3 éléments

dans la zone superficielle de profondeur 0,1 µm est telle que leur intensité de signal obtenue par analyse ionique présente un rapport de dispersion : $R_d = (I_{\max} - I_{\min}) / I_{\text{moyen}}$ inférieur à 5, et de préférence à 2.

Elle conduit à une meilleure aptitude à la piqûration de la feuille, entraînant une capacité supérieure pour le condensateur réalisé à partir de cette feuille.

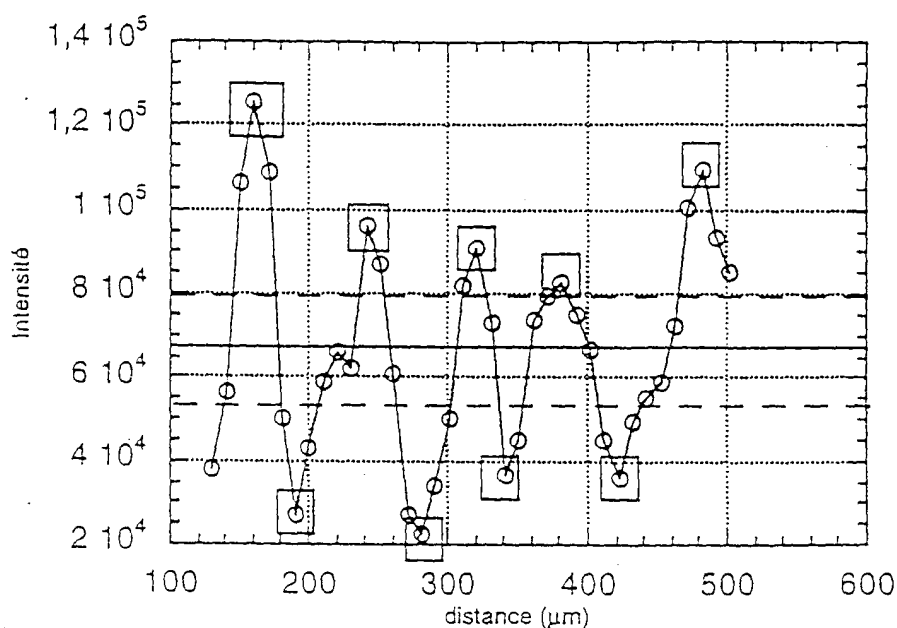


Figure 1

EP 1 031 638 A1

Description

Domaine de l'invention

[0001] L'invention concerne les feuilles ou bandes minces en aluminium raffiné, de pureté supérieure à 99,9%, qui, après avoir subi un traitement de surface de piqûration (" etching ") destiné à augmenter leur surface spécifique, sont utilisées à la fabrication d'anodes de condensateurs électrolytiques, notamment de condensateurs haute tension.

Etat de la technique

[0002] De nombreux travaux ont été réalisés pour étudier l'effet de certains éléments à l'état de traces dans l'aluminium sur la densité de pores obtenues au traitement d'etching et la capacité du condensateur fabriqué à partir de feuilles de cet aluminium. Le rôle du plomb, de l'indium et du bore a été particulièrement mis en évidence.

[0003] L'effet du plomb est mentionné pour la première fois dans le brevet US 3997339 de Siemens, publié en 1976, qui décrit l'influence de l'antimoine, du baryum et du zinc entre 5 et 220 ppm, du plomb et du bismuth jusqu'à 0,5 ppm et du calcium et du chrome jusqu'à 2 ppm. La demande de brevet JP 58-42747 de Toyo Aluminium mentionne le rôle favorable pour la piqûration d'une teneur en indium de 0,1 à 1 ppm. L'article de K. Arai, T. Suzuki et T. Atsumi " Effect of Trace Elements on Etching of Aluminum Electrolytic Capacitor Foil " Journal of the Electrochemical Society, juillet 1985, étudie l'influence de traces de bismuth et de bore sur la morphologie de l'etching et la capacité.

[0004] Certains travaux ont montré que, pour être pleinement efficaces, les éléments favorables doivent être concentrés dans une zone proche de la surface. Ainsi, la demande de brevet JP 57-194516-A de Toyo Aluminium, publiée en 1982, met en évidence l'effet bénéfique sur l'aptitude à l'etching d'une concentration, à une valeur comprise entre 50 et 2000 ppm, de la teneur en plomb, bismuth et/ou indium dans la zone superficielle située jusqu'à une profondeur de 0,1 μm .

[0005] Le brevet EP 0490574 de Showa Aluminium, publié en 1992, décrit la concentration, à des teneurs diverses, des éléments Fe, Cu, Zn, Mn, Ga, P, V, Ti, Cr, Ni, Ta, Zr, C, Be, Pb et In, soit à l'interface entre la couche d'oxyde superficielle de la feuille et le corps de la feuille, soit dans la couche d'oxyde. Le rapport de concentration des éléments entre la zone de concentration et le cœur de la feuille, mesuré à la sonde ionique, est compris entre 1,2 et 30.

[0006] Le brevet US 5128836 de Sumitomo Light Metal, publié en 1992, décrit la concentration de Pb, Bi et/ou In, à une teneur comprise entre 10 et 1000 ppm, dans une zone sous-superficielle comprise entre 0,1 et 0,2 μm de profondeur. Les méthodes proposées pour favoriser la migration en surface des divers éléments sont soit des traitements thermiques, par exemple un recuit final dans des conditions particulières, soit des dépôts physiques comme la pulvérisation cathodique ou l'implantation ionique.

[0007] Enfin, il est connu que de faibles capacités sont obtenues lorsque la piqûration n'est pas homogène à la surface de la feuille. Le lien entre ces hétérogénéités de piqûration et la répartition en surface des éléments comme Pb, Bi ou In n'est cependant pas clairement établi, comme le montrent les articles de W. LIN et al. " The Effect of Lead Impurity on the DC-Etching Behaviour of Aluminum Foil for Electrolytic Capacitor Usage " Corrosion Science, vol. 38, n° 6, 1996, pp. 889-907, et " The Effect of Indium Impurity on the DC-Etching Behaviour of Aluminum Foil for Electrolytic Capacitor Usage ", Corrosion Science, vol.39, n° 9, 1997, pp.1531-1543.

Objet de l'invention

[0008] L'invention a pour but d'améliorer l'effet bénéfique de la concentration en surface des éléments Pb, B et In sur l'aptitude à la piqûration des feuilles minces en aluminium raffiné pour condensateurs électrolytiques. Elle repose sur la mise en évidence de l'effet favorable d'une répartition homogène de ces 3 éléments à la surface de la feuille.

[0009] L'invention a pour objet une feuille mince en aluminium raffiné de pureté supérieure à 99,9% d'aluminium, destinée à la fabrication d'anodes de condensateurs électrolytiques, comportant l'un au moins des éléments Pb, B et In à une teneur moyenne totale (en poids) comprise entre 0,1 et 10 ppm (de préférence entre 0,5 et 5 ppm), pour laquelle la répartition de ces 3 éléments dans la zone superficielle de profondeur 0,1 μm est telle que leur intensité de signal obtenue par analyse ionique présente un rapport de dispersion : $R_d = (I_{\text{max}} - I_{\text{min}}) / I_{\text{moyen}}$ inférieur à 5, et de préférence à 2.

Description des figures

[0010] La figure 1 représente un exemple de profil d'intensité obtenu par analyse ionique pour un élément, à l'échelle logarithmique, en fonction de la distance d'avance (en μm) perpendiculairement à la direction de laminage de la feuille, et la détermination des intensités maximale, minimale et moyenne nécessaires au calcul du rapport de dispersion.

[0011] Les figures 2a et 2b sont des micrographies illustrant la répartition des piqûres après etching résultant respectivement d'une répartition hétérogène et homogène des éléments Pb, B et In en surface de la feuille.

Description de l'invention

[0012] Les feuilles minces en aluminium utilisées pour la fabrication des électrodes de condensateurs électrolytiques sont obtenues à partir d'aluminium raffiné de pureté au moins égale à 99,9%. Le procédé de raffinage utilisé peut être soit un raffinage électrolytique dit " 3 couches ", tel que décrit dans les brevets FR 759588 et FR 832528, soit un procédé par ségrégation tel que décrit dans le brevet FR 1594154. Le métal est ensuite laminé à chaud, puis à froid jusqu'à l'épaisseur finale, qui est de l'ordre de 0,1 mm.

[0013] Il est connu que l'addition à l'aluminium de 0,1 à 10 ppm (en poids), et de préférence 0,5 à 5 ppm de plomb, de bore et/ou d'indium conduit à une amélioration de l'aptitude à la piqûration de la feuille, et donc des caractéristiques électriques du condensateur, et ce d'autant plus que ces éléments se concentrent à la surface de la feuille, à une teneur comprise entre 10 et 1000 ppm dans la zone superficielle de profondeur 1 µm. Cette concentration dans la zone superficielle est obtenue, selon l'art antérieur, par un traitement final de recuit à une température comprise entre 400 et 600°C pendant une durée suffisante, généralement plusieurs heures.

[0014] Selon l'invention, le rapport de dispersion $R_d = (I_{\max} - I_{\min})/I_{\text{moy}}$ est inférieur à 5, et de préférence à 2, pour chacun des éléments Pb, B et In. Les intensités sont mesurées à l'aide d'un analyseur ionique du type SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry), par la méthode dite " step-scan ". Dans le mode utilisé, le pas d'avance est de 10 µm et la zone abrasée est un carré de 250 µm de côté. Ces paramètres sont bien adaptés à l'échelle des hétérogénéités observées à l'etching, comme le montre la figure 2.

[0015] L'intensité moyenne de signal I_{moy} pour un élément est obtenue en calculant la moyenne arithmétique des intensités mesurées sur le profil. L'intensité de limite haute $I_{\max}$ est la moyenne arithmétique des intensités maximales obtenues de la manière suivante : elles sont définies par l'intensité au second point de trois points d'analyse consécutifs présentant une intensité maximum sur le second point. On ne retient que les maxima dépassant un seuil fixé légèrement au-dessus de l'intensité moyenne. De même, l'intensité de limite basse $I_{\min}$ est la moyenne arithmétique des intensités obtenues lorsqu'on observe un minimum sur le second point de trois points d'analyse successifs, en ne retenant que les intensités dépassant un certain seuil situé légèrement en dessous de l'intensité moyenne.

[0016] Cette méthode est illustrée par le diagramme de la figure 1, représentant le profil d'intensité en fonction de la distance parcourue par l'analyseur ionique sur l'échantillon. Les points de mesure sont représentés par un petit cercle, et les points retenus comme intensités minimales et maximales sont ceux entourés d'un carré, qui se situent à l'extérieur de la bande délimitée par les deux lignes de seuil.

[0017] La distribution des éléments Pb, B et In selon l'invention est obtenue par un procédé comportant les étapes suivantes :

- coulée, avec vibration mécanique du marais, d'une plaque en aluminium raffiné de pureté supérieure à 99,9% avec une teneur totale en Pb + B + In comprise entre 0,1 et 10 ppm,
- homogénéisation à une température supérieure à 580°C d'une durée supérieure à 20 h,
- laminage à chaud et éventuellement à froid jusqu'à une épaisseur comprise entre 8 et 3 mm,
- recuit intermédiaire à une température supérieure à 400°C d'une durée comprise entre 1 et 100 h, de préférence sous gaz neutre,
- laminage à froid jusqu'à une épaisseur comprise entre 0,115 et 0,18 mm,
- recuit de restauration entre 200 et 280°C d'une durée de 1 à 80 h,
- laminage à froid final jusqu'à une épaisseur comprise entre 0,085 et 0,125 mm,
- recuit final entre 540 et 600°C d'une durée de 1 à 50 h.

Les différentes opérations de recuit sont effectuées de préférence sous gaz neutre, par exemple sous argon.

[0018] Les inventeurs émettent l'hypothèse que la vibration mécanique lors de la coulée et/ou la combinaison de traitements thermiques à une température plus élevée que ceux de l'art antérieur conduisent à une plus grande homogénéité de répartition des éléments Pb, B et In. Cette homogénéité de répartition de ces éléments conduit à une répartition plus homogène des piqûres après etching, comme le montre la comparaison des micrographies réalisées par microscopie électronique à balayage et représentées aux figures 2a (selon l'art antérieur) et 2b (selon l'invention).

Exemples

[0019] 8 échantillons de feuille d'aluminium raffiné de pureté 99,99% avec les éléments d'addition indiqués au tableau 1 ont été préparés de la manière suivante:

EP 1 031 638 A1

- coulée, avec vibration mécanique, d'une plaque et homogénéisation de cette plaque 30 h à 600°C
- laminage à chaud et à froid jusqu'à une épaisseur de 6 mm,
- recuit intermédiaire de 15 h à une température de 450°C sous argon,
- laminage à froid jusqu'à une épaisseur de 0,125 mm,
- recuit intermédiaire de 35 h à une température de 250°C,
- laminage à froid jusqu'à 0,1 mm,
- recuit final de 10 h à 580°C sous argon.

[0020] 4 échantillons de comparaison ont été préparés avec un procédé connu, à savoir :

- coulée (sans vibration mécanique) d'une plaque et homogénéisation de 30 h 550°C
- laminage à chaud et à froid jusqu'à 6 mm,
- recuit intermédiaire de 40 h à une température de 200°C
- laminage à froid à une épaisseur de 0,1 mm
- recuit final de 10 h à 580°C sous argon

[0021] On a mesuré la teneur des éléments Pb, B et In dans la zone superficielle à l'aide d'une sonde ionique IMS 5F de la société CAMECA avec les paramètres suivants:

- ion primaire: xénon
- tension d'accélération: 8,5 kV
- courant primaire: 30 nA
- taille du cratère : 250 x 250 μm
- taille du faisceau: 30 μm
- zone analysée : 2 x 2 μm
- pas de déplacement : 10 μm
- déplacement total : 500 μm

[0022] Dans ces conditions, les conditions d'abrasion sont stables après 125 μm de déplacement. Les 125 premiers microns de chaque profil latéral sont donc systématiquement ignorés. La profondeur d'analyse est inférieure à 0,1 μm . Les mesures sont effectuées sur plusieurs localisations pour obtenir des valeurs statistiques fiables. On a mesuré sur chaque échantillon les intensités moyenne, maximale et minimale pour chacun des éléments selon la méthode décrite plus haut, et calculé le rapport de dispersion Rd dans chaque cas.

[0023] On a mesuré ensuite la capacité des condensateurs réalisés à partir des échantillons piqûrés selon le procédé suivant: les feuilles d'aluminium sont électrolysées dans une solution contenant 5% de HCl et 15% de H_2SO_4 avec une densité de courant continu de 200 mA/cm² pendant 60 s à 85°C. Les feuilles sont ensuite plongées dans une solution à 5% HCl pendant 8 mn. La formation de l'oxyde est réalisée à une tension de 450 V dans une solution de borate d'ammonium. La capacité est mesurée en $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, mais ramenée ensuite en pourcentage par rapport à une feuille raffinée de référence. Les résultats obtenus sont rassemblés au tableau 1.

Tableau 1

Ech.	Pb (ppm)	B (ppm)	In (ppm)	Rd Pb	Rd B	Rd In	Cap. (%)
1	0,3	< 0,1	0,2	2,5	-	1,7	105
2	0,5	< 0,1	0,2	1,3	-	1,6	104
3	0,2	0,2	< 0,1	1	1,9	-	98
4	0,3	< 0,1	0,3	< 0,1	0,2	1,3	112
5	0,6	1,2	0,2	2,0	2,2	1,4	105
6	0,8	2,5	< 0,1	1,8	2,1	-	104
7	0,3	1,1	0,7	1,4	1,1	1,3	110
8	0,5	< 0,1	1,1	1,8	0,9	1,1	105
9	0,3	< 0,1	0,2	5,2	-	2,0	95
10	0,8	2,1	< 0,1	3,2	7,3	-	92

Tableau 1 (suite)

Ech.	Pb (ppm)	B (ppm)	In (ppm)	Rd Pb	Rd B	Rd In	Cap. (%)
11	0,4	1,5	0,7	3,1	2,5	6,1	96
12	0,3	0,5	0,2	6,1	8,2	1,2	93

[0024] On constate une amélioration de la capacité pour les échantillons 1 à 8, pour lesquels le rapport de dispersion pour les 3 éléments considérés est inférieur à 5, par rapport aux 4 échantillons 9 à 12, pour lesquels le rapport de dispersion est supérieur à 5 pour l'un au moins des éléments.

Revendications

1. Feuille mince en aluminium raffiné de pureté supérieure à 99,9%, destinée à la fabrication d'anodes de condensateurs électrolytiques, comportant l'un au moins des éléments Pb, B, In à une teneur moyenne totale (en poids) comprise entre 0,1 et 10 ppm, caractérisée en ce que la répartition de ces 3 éléments dans la zone superficielle de profondeur 0,1 μ m est telle que leur intensité de signal obtenue par analyse ionique présente un rapport de dispersion : $(I_{\max} - I_{\min})/I_{\text{moyen}}$ inférieur à 5, et de préférence à 2.
2. Feuille mince selon la revendication 1, caractérisée en ce que la teneur moyenne Pb + B + In est comprise entre 0,5 et 5 ppm.
3. Procédé de fabrication d'une feuille mince selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :
 - coulée d'une plaque en aluminium raffiné de pureté supérieure à 99,9% avec une teneur totale en Pb + B + In comprise entre 0,1 et 10 ppm,
 - homogénéisation à une température supérieure à 580°C d'une durée supérieure à 20 h,
 - laminage à chaud et éventuellement à froid jusqu'à une épaisseur comprise entre 8 et 3 mm,
 - recuit intermédiaire à une température supérieure à 400°C d'une durée comprise entre 1 et 100 h,
 - laminage à froid jusqu'à une épaisseur comprise entre 0,115 et 0,18 mm,
 - recuit de restauration entre 200 et 280°C d'une durée de 1 à 80 h,
 - laminage à froid final jusqu'à une épaisseur comprise entre 0,085 et 0,125 mm,
 - recuit final entre 540 et 600°C d'une durée de 1 à 50 h.
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que les opérations de recuit sont effectuées sous gaz neutre.
5. Procédé selon l'une des revendications 3 ou 4, caractérisé en ce que la coulée est faite avec vibration mécanique.

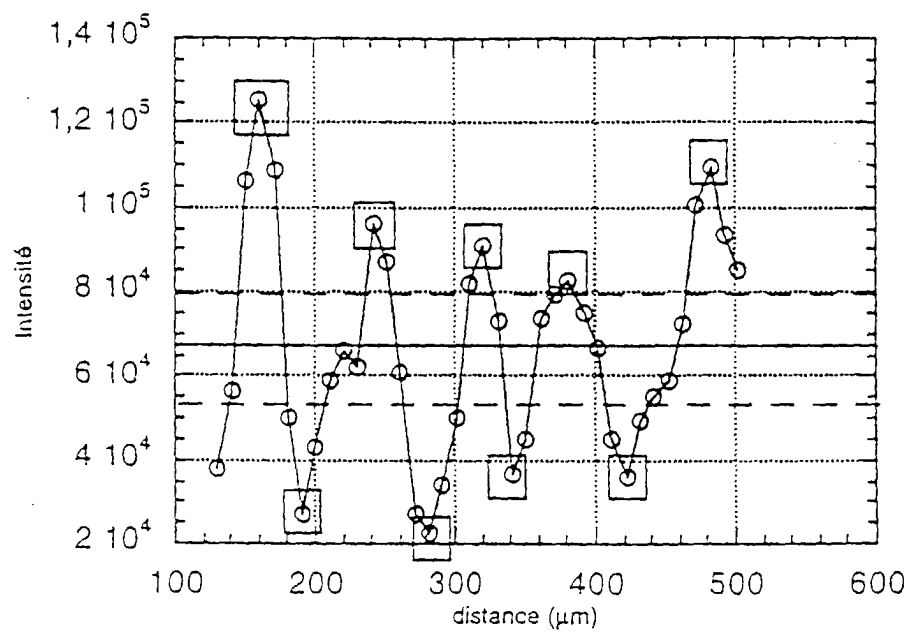
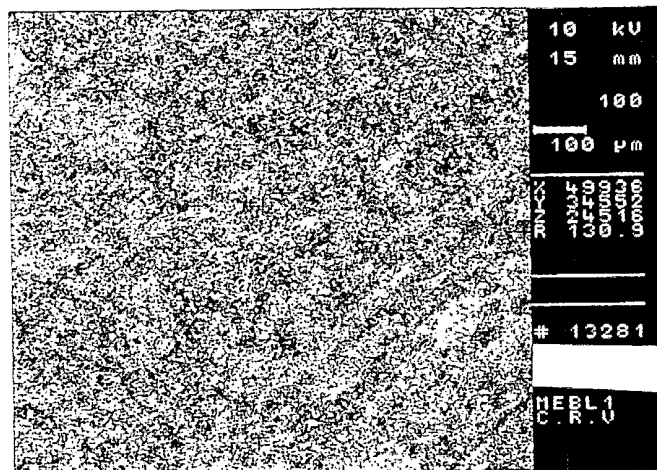


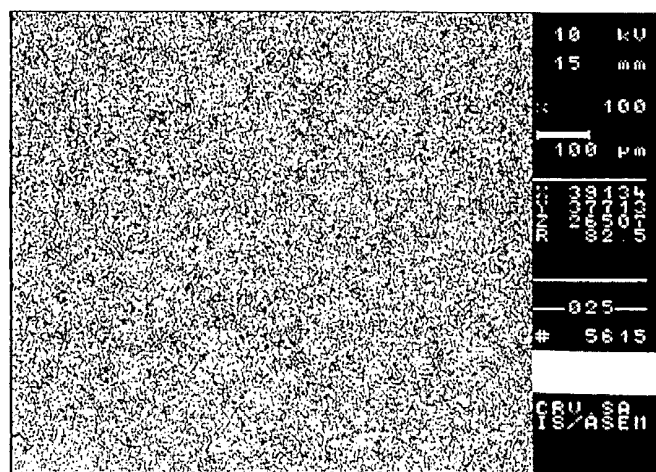
Figure 1

Répartition hétérogène des piqûres résultant d'une répartition hétérogène de Pb, B et In en surface.



2a

Répartition homogène des piqûres résultant d'une répartition homogène de Pb, B et In en surface.



2b

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

EPO FORM 1503 09.82 (P04C02)

8



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 00 42 0034

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 10, 31 août 1998 (1998-08-31) -& JP 10 140394 A (KOBELITE LTD), 26 mai 1998 (1998-05-26) * abrégé *	1-5	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 267 (E-1217), 16 juin 1992 (1992-06-16) -& JP 04 062818 A (SHOWA ALUM CORP), 27 février 1992 (1992-02-27) * abrégé *	1-5	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 082 (C-1164), 10 février 1994 (1994-02-10) -& JP 05 287465 A (MITSUBISHI ALUM CO LTD), 2 novembre 1993 (1993-11-02) * abrégé *	1-5	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 27 mars 2000	Examineur Vlassi, E
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : antérieurement connu O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

EPO FORM 1503 03/82 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 00 42 0034

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

27-03-2000

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0490574 A	17-06-1992	JP 4213810 A	04-08-1992
		JP 4213811 A	04-08-1992
		JP 4213812 A	04-08-1992
		CN 1063178 A,B	29-07-1992
		DE 69118131 D	25-04-1996
		DE 69118131 T	14-08-1996
		KR 9513775 B	15-11-1995
		US 5518823 A	21-05-1996
US 3498765 A	03-03-1970	US 5165372 A	24-11-1992
		CH 480722 A	31-10-1969
		DE 1589469 A	23-07-1970
		FR 1561945 A	04-04-1969
JP 08003673 A	09-01-1996	GB 1138139 A	
		AUCUN	
JP 07150280 A	13-06-1995	JP 2833687 B	09-12-1998
JP 06330213 A	29-11-1994	AUCUN	
JP 10140394 A	26-05-1998	AUCUN	
JP 04062818 A	27-02-1992	JP 2960116 B	06-10-1999
JP 05287465 A	02-11-1993	AUCUN	

EPO FORM P0480

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82