(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117981027 A
(43)申请公布日 2024.05.03

(21)申请号 202280060941.7
(22)申请日 2022.08.17
(30)优先权数据
2021-151278 2021.09.16 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.03.08
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/031066 2022.08.17
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/042594 JA 2023.03.23
(71)申请人 松下知识产权经营株式会社
地址 日本大阪府
(72)发明人 栗原直美 仓桥秀之 小川美和
(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所(普通合伙) 11277
专利代理师 刘新宇 李茂家
(51)Int.Cl.
H01G 9/00(2006.01)
H01G 9/055(2006.01)

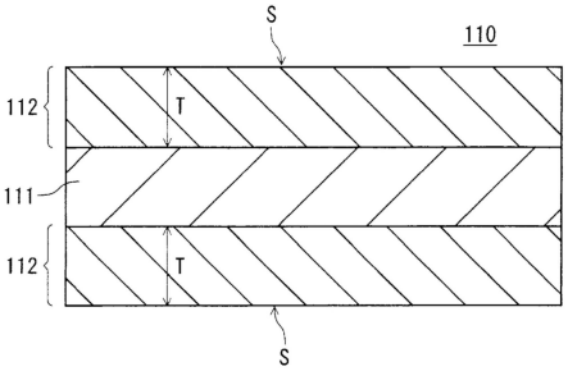
权利要求书1页 说明书11页 附图3页

(54)发明名称

电解电容器用电极箔、电解电容器和电解电容器用电极箔的制造方法

(57)摘要

通过使用如下电解电容器用电极箔,从而提供高容量的电解电容器,所述电解电容器用电极箔具备:多孔部和与多孔部连接的芯部。在多孔部的厚度方向上,将多孔部从多孔部的外表面侧起依次10等分分割成第1区域~第10区域,将第1区域~第10区域的凹坑周长分别设为A1~A10μm/μm^2。此时,A1~A10中的凹坑周长的最大值A_{max}、与表示A_{max}的第N_{max}区域、与位于比第N_{max}区域还靠近多孔部的外表面侧的区域中的凹坑周长的最小值A_{min}、与表示A_{min}的第N_{min}区域满足:$\{(A_{max}/A_{min}-1)\times 100\}/(N_{max}-N_{min})\leq 6$、$85\leq A_{max}$、且$2\leq N_{max}$的关系。



CN 117981027 A

1.一种电解电容器用电极箔,其具备:多孔部和与所述多孔部连接的芯部,

在所述多孔部的厚度方向上,从所述多孔部的外表面侧起依次将所述多孔部10等分分割成第1区域~第10区域,

将第1区域~第10区域的凹坑周长分别设为A1~A10μm/μm^{2}时,

A1~A10中的凹坑周长的最大值A_{max}、与

表示A_{max}的第N_{max}区域、与

位于比第N_{max}区域还靠近所述多孔部的外表面侧的区域中的凹坑周长的最小值A_{min}、与

表示A_{min}的第N_{min}区域满足:

$\{(A_{max}/A_{min}-1)\times100\}/(N_{max}-N_{min})\leqslant6$、$85\leqslant A_{max}$、且$2\leqslant N_{max}$的关系。

2.根据权利要求1所述的电解电容器用电极箔,其满足$\{(A_{max}/A_{min}-1)\times100\}/(N_{max}-N_{min})\leqslant3$。

3.根据权利要求1或2所述的电解电容器用电极箔,其满足$4\leqslant N_{max}$。

4.根据权利要求1~3中任一项所述的电解电容器用电极箔,其中,所述多孔部的厚度T为25μm以上。

5.根据权利要求1~4中任一项所述的电解电容器用电极箔,其还具有:覆盖构成所述多孔部的金属骨架的表面的至少一部分的电介质层。

6.一种电解电容器,其具备:权利要求5所述的电解电容器用电极箔、和覆盖所述电介质层的至少一部分的阴极部。

7.根据权利要求6所述的电解电容器,其中,所述阴极部包含电解质。

8.根据权利要求6所述的电解电容器,其中,所述阴极部包含固体电解质。

9.一种电解电容器用电极箔的制造方法,其包括如下工序:

第1工序,准备金属箔;和,

第2工序,将所述金属箔粗糙化,形成多孔部,

所述第2工序包括如下工序:

对所述金属箔实施蚀刻的蚀刻工序;和,

在所述蚀刻工序的中途进行的中间处理工序,

所述中间处理工序中,通过气相法,在所述金属箔的表面的一部分形成保护膜。

10.根据权利要求9所述的电解电容器用电极箔的制造方法,其中,所述中间处理工序中,通过原子层沉积法形成所述保护膜。

电解电容器用电极箔、电解电容器和电解电容器用电极箔的制造方法

技术领域

[0001] 本公开涉及电解电容器用电极箔、电解电容器和电解电容器用电极箔的制造方法。

背景技术

[0002] 电解电容器的阳极体中使用有例如包含阀作用金属的金属箔。为了增加电解电容器的容量,对金属箔的主面实施蚀刻,形成多孔部。之后,对金属箔进行化学转化处理,在构成多孔部的金属骨架的表面形成金属氧化物(电介质)的层。

[0003] 专利文献1中提出了一种电解电容器,其在具备使用了孔隙率为51%以下的蚀刻箔的阳极箔的电容器元件内,含有在水溶性的金属络合物上键合有磷酸离子的结合体和以水为主成分的溶剂。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2002-359165号公报

发明内容

[0007] 本公开的一侧面的电解电容器用电极箔具备:多孔部和与前述多孔部连接的芯部,在前述多孔部的厚度方向上,从前述多孔部的外表面侧起依次将前述多孔部10等分分割成第1区域~第10区域,将第1区域~第10区域的凹坑周长分别设为A1~A10μm/μm^{2}时,A1~A10中的凹坑周长的最大值A_{max}、与表示A_{max}的第N_{max}区域、与位于比第N_{max}区域还靠近前述多孔部的外表面侧的区域中的凹坑周长的最小值A_{min}、与表示A_{min}的第N_{min}区域满足:$\{(A_{max}/A_{min}-1)\times 100\}/(N_{max}-N_{min})\leq 6$、$85\leq A_{max}$、且$2\leq N_{max}$的关系。

[0008] 本公开的另一侧面的电解电容器具备上述电解电容器用电极箔和覆盖前述电介质层的至少一部分的阴极部,所述电解电容器用电极箔具有覆盖构成前述多孔部的金属骨架的表面的至少一部分的电介质层。

[0009] 本公开的进而另一侧面的电解电容器用电极箔的制造方法包括如下工序:第1工序,准备金属箔;和,第2工序,将前述金属箔粗糙化,形成多孔部,前述第2工序包括如下工序:对前述金属箔实施蚀刻的蚀刻工序;和,在前述蚀刻工序的中途进行的中间处理工序,前述中间处理工序中,通过气相法,在前述金属箔的表面的一部分形成保护膜。

[0010] 根据本公开,可以得到高容量的电解电容器。

附图说明

[0011] 图1为本公开的一实施方式的电极箔(阳极体)的截面示意图。

[0012] 图2为本公开的一实施方式的电解电容器的截面示意图。

[0013] 图3为示意性示出图2的卷绕体的构成的立体图。

具体实施方式

[0014] 先于实施方式的说明,以下简单示出现有技术中的课题。

[0015] 蚀刻从金属箔的表面向内部进行,在金属箔的表面溶解容易进行,因此,在多孔部的表层,表面积(凹坑周长)容易变小,基于电极箔的表面积扩大的高容量化仍然不充分。

[0016] 鉴于上述课题,本公开提供:用于提供高容量的电解电容器的、电解电容器用电极箔、电解电容器、和电解电容器用电极箔的制造方法。

[0017] 以下,将形成电介质层前的电解电容器用电极箔也称为“第1电极箔”或“阳极体”、将具有电介质层的电解电容器用电极箔也称为“第2电极箔”。

[0018] (第1电极箔)

[0019] 本实施方式的电解电容器用电极箔(第1电极箔)具备:多孔部和与多孔部连接的芯部。即,第1电极箔是芯部与多孔部的一体化物。第1电极箔作为电解电容器的阳极体使用。构成多孔部的金属部分和芯部包含第1金属。

[0020] 第1电极箔例如通过如下方式得到:通过对由构成多孔部的金属部分中所含的第1金属形成的金属箔的一部分实施蚀刻,从而将金属箔粗糙化,由此得到。多孔部是通过蚀刻而多孔化的金属箔的表面侧(外侧)部分,属于金属箔的内侧部分的残部为芯部。多孔部具有由包含第1金属的金属部分所围成的凹坑(或孔)。

[0021] 在多孔部的厚度方向上,从该多孔部(第1电极箔)的外表面侧(与芯部为相反侧)起依次将该多孔部10等分分割成第1区域~第10区域,将第1区域~第10区域的凹坑周长分别设为A1~A10($\mu m/\mu m^2$)。此时,A1~A10中的凹坑周长的最大值A_{max}、与表示A_{max}的第N_{max}区域、与位于比第N_{max}区域还靠近多孔部的外表面侧的区域中的凹坑周长的最小值A_{min}、与表示A_{min}的第N_{min}区域满足下述(i)~(iii)的关系。

[0022] (i)$\{(A_{max}/A_{min}-1)\times 100\}/(N_{max}-N_{min})\leq 6$

[0023] (ii)$85\leq A_{max}$、且

[0024] (iii)$2\leq N_{max}$

[0025] A1~A10中的表示凹坑周长的最大值A_{max}的区域存在有多个的情况下,将该多个区域中最芯部侧的区域设为N_{max}。位于比第N_{max}区域还靠近多孔部的外表面侧的区域中表示凹坑周长的最小值A_{min}的区域存在有多个的情况下,将该多个区域中多孔部的最外表面侧的区域设为N_{min}。例如,第1区域~第n区域(n为2以上)的凹坑周长A1~An均表示最大值A_{max}的情况下,第n区域成为N_{max},第1区域成为N_{min},成为$A_{min}=A_{max}$。该情况下,式(i)的左边成为0。

[0026] A1~A10分别可以表示为将A_{min}设为100时的相对值(以下,也称为凹坑周长指数L1~L10。)。该情况下,对于上述(i),也可以说L1~L10中的凹坑周长指数的最大值L_{max}、与表示L_{max}的第N_{max}区域、与位于比第N_{max}区域还靠近多孔部的外表面侧的区域中的凹坑周长指数的最小值L_{min}、与示L_{min}的第N_{min}区域满足$(L_{max}-L_{min})/(N_{max}-N_{min})\leq 6$的关系。需要说明的是,$L_{min}=100$。

[0027] 第N_{max}区域为第2区域~第10区域中的任意区域。第N_{max}区域为第2区域的情况下,第N_{min}区域为第1区域。第N_{max}区域为第3区域~第10区域中的任意区域的情况下,第N_{min}区域为第1区域~第$(N_{max}-1)$区域中的任意区域。

[0028] 需要说明的是,“凹坑周长”是指:电极箔(多孔部)的厚度方向的截面中的凹坑所占的区域的轮廓的长度,表示为包封于截面的每单位面积的该轮廓的总长。凹坑周长越大,

电极箔表面的表面积越大。通过形成大量直径小的凹坑,从而可以增大凹坑周长。

[0029] 满足上述(i)～(iii)的关系的情况下,A_{max}大,A_{max}与A_{min}之差(L_{max}与L_{min}之差)小,在比N_{max}还靠近多孔部的外表面侧中的区域(多孔部的表层)中,可以较大确保每单位体积的表面积。其结果,可以实现高容量化。从高容量化的观点出发,$(L_{max}-L_{min})/(N_{max}-N_{min})$优选3以下。

[0030] 多孔部的厚度T可以为25μm以上,可以为40μm以上,可以为25μm以上且160μm以下。通过增大每单位体积的表面积、且增大多孔部的厚度,从而可以实现表面积的进一步扩大(高容量化)。

[0031] 通常,在上述范围内增大多孔部的厚度T的情况下,伴有蚀刻的进行,溶解反应在多孔部的表层容易进行,凹坑直径容易扩大(凹坑周长容易变小)。特别是多孔部的厚度T越大,越难以实现高容量化。与此相对,例如,在后述的蚀刻工序的中途,进行中间处理工序(基于原子层沉积法的保护膜的形成)等,从而即使形成厚度T大的多孔部的情况下,也可以有效地抑制在多孔部的表层的凹坑周长的减少。厚度T大的多孔部中,也可以将$(L_{max}-L_{min})/(N_{max}-N_{min})$减小至6以下(或3以下),显著得到高容量化的效果。

[0032] 上述第1区域～第10区域的凹坑周长A1～A10可以如下求出。

[0033] (a)用电子显微镜,得到第1电极箔(阳极体)的厚度方向的截面的图像。电子显微镜中可以使用扫描型电子显微镜(SEM)或透射型电子显微镜(TEM)。

[0034] (b)进行图像处理。首先,进行滤波处理,去除噪声。进而,进行二值化处理,区分凹坑(空隙)和构成多孔部的金属骨架,提取金属骨架的边缘(凹坑所占的区域的轮廓)。

[0035] (c)在厚度T(μm)的多孔部的截面,任意选定沿多孔部的厚度方向延伸的宽度T/10的区域。将该区域沿多孔部的厚度方向进行10等分,从多孔部(第1电极箔)的外表面侧起依次作为第1区域～第10区域。即,从多孔部的外表面侧起依次将沿多孔部的厚度方向排列成一列的T/10×T/10见方的分区(例如面积:$9\mu m^2$～$64\mu m^2$)作为第1区域～第10区域进行设定。

[0036] (d)求出包封于第1区域(T/10×T/10见方的分区)的凹坑所占的区域的轮廓的总长,将该长度除以该分区的面积而得到的值作为第1区域的凹坑周长A1求出。第2分区～第10区域的凹坑周长A2～A10也与A1的情况同样地分别求出。进而,将A1～A10作为将A_{min}设为100时的相对值求出,分别可以作为第1区域～第10区域的凹坑周长指数L1～L10。例如,L2根据$(A2/A_{min})\times100$求出。

[0037] 从高容量化的观点出发,A_{max}/A_{min}(L_{max}/L_{min})可以为1以上且1.25以下,优选在上述范围内接近于1,例如优选1以上且1.10以下,更优选1。从高容量化的观点出发,A_{max}为$85\mu m/\mu m^2$以上,可以为$100\mu m/\mu m^2$以上。从电介质层的形成和电解质的浸渗性的观点出发,A_{max}例如可以为$160\mu m/\mu m^2$以下,可以为$150\mu m/\mu m^2$以下。

[0038] 第N_{min}区域是比N_{max}区域还靠近多孔部的外表面侧的区域。即,为$N_{min}<N_{max}$。N_{min}可以为1以上且3以下,可以为1。即,L1～L3中的任意者(或L1)可以为L_{min}。N_{max}可以为4以上,可以为4以上且6以下。即,L4～L10(或L4～L6)中的任意者可以为L_{max}。N_{max}为上述范围的情况下,在多孔部的表层部～中央部容易形成表面积大的区域,容易实现高容量化。

[0039] 图1中示出本公开的一实施方式的阳极体(第1电极箔)的截面示意图。阳极体110为芯部111与多孔部112的一体化物,多孔部112具有厚度T。多孔部112可以从多孔部112的外表面S侧(与芯部111为相反侧)起依次分别10等分分割成厚度T/10的第1区域～第10区

域。多孔部112形成于阳极体110的两面。

[0040] (第2电极箔)

[0041] 本实施方式的电解电容器用电极箔可以为具有第1电极箔(或阳极体)和覆盖构成第1电极箔的多孔部的金属部分(金属骨架)的表面的至少一部分的电介质层的第2电极箔。电介质层的构成没有特别限定。

[0042] 第2电极箔中,电介质层的厚度根据电解电容器的额定电压而不同,具有4nm～300nm的厚度,沿着金属部分的表面的形状而较薄地形成。由此,在第2电极箔的多孔部的厚度方向上,将多孔部从多孔部(第2电极箔)的外表面侧(与芯部为相反侧)起依次10等分分割成第1区域～第10区域,将第1区域～第10区域的凹坑周长指数设为LD1～LD10(μm/μm^2)、LD1～LD10中的凹坑周长指数的最大值设为LD_{max}、表示LDmax的区域设为第ND_{max}区域、位于比第ND_{max}区域靠近多孔部的外表面侧的区域中的凹坑周长指数的最小值设为LD_{min}、表示LD_{min}的区域设为第ND_{min}区域的情况下,为$ND_{max}=N_{max}$、$ND_{min}=N_{min}$,$(LD_{max}-LD_{min})$与$(L_{max}-L_{min})$基本等同。由此,2≤Nmax、且$(L_{max}-L_{min})/(N_{max}-N_{min})\leq 6$的情况下,可以满足2≤$LD_{max}$、且$(LD_{max}-LD_{min})/(ND_{max}-ND_{min})\leq 6$。需要说明的是,上述LD1～LD10可以与上述L1～L10的情况同样地求出。

[0043] 多孔部的厚度T没有特别限定,根据电解电容器的用途、要求的耐电压·额定容量等而适宜选择即可。多孔部的厚度T例如可以从10μm～160μm的范围选择。另外,多孔部的厚度T例如可以设为第1电极箔或第2电极箔的厚度的1/10以上且5/10以下。多孔部的厚度T可以如下求出:为了得到芯部与多孔部的厚度方向的截面而将第1电极箔或第2电极箔切断,拍摄截面的电子显微镜照片,作为多孔部的任意10个点的厚度的平均值求出。

[0044] 多孔部所具有的凹坑的凹坑直径峰(或孔的孔径峰)没有特别限定,从增大表面积、且形成电介质层直至多孔部的深部的观点出发,例如设为50nm～2000nm即可,可以设为100nm～300nm。凹坑直径(孔径)峰例如为用水银孔率计测定的体积基准的孔径分布的最频孔径。

[0045] (电介质层)

[0046] 电介质层以覆盖包围凹坑(或孔)的金属部分的表面的至少一部分的方式设置。电介质层可以包含金属部分中所含的第1金属的氧化物。另外,电介质层可以具有包含不同于金属部分中所含的第1金属的第2金属的氧化物的厚度T1的第1层。使不同于第1金属的第2金属的氧化物包含于电介质层的情况下,例如不受第1金属的限制,可以选择介电常数高的第2金属。由此,变得容易改善电解电容器的容量。另外,第2金属的选择的幅度广,因此,可以变得可以对电介质层赋予各种性能而不受第1金属的限制。

[0047] 电解电容器的耐电压没有特别限定,例如可以具有1V以上且低于4V的相对较小的耐电压,可以具有4V以上、15V以上或100V以上的相对较大的耐电压。得到具有4V以上的耐电压的电解电容器的情况下,优选使电介质层的厚度为4nm以上。另外,得到具有15V以上的耐电压的电解电容器的情况下,优选使电介质层的厚度为21nm以上。

[0048] 更具体而言,例如得到具有60V以上的大的耐电压的电解电容器的情况下,多孔部的孔径峰例如为50～300nm即可,多孔部的厚度例如为30～160μm即可,电介质层的厚度例如为30～100nm即可。

[0049] 得到耐电压相对较低、例如具有10V以下的耐电压的电解电容器的情况下,多孔部

的孔径峰例如为20～200nm即可,多孔部的厚度例如为30～160μm即可,电介质层的厚度例如为4～30nm即可。

[0050] (电极箔的制造方法)

[0051] 本实施方式的电解电容器用电极箔的制造方法例如包括如下:第1工序,准备金属箔;和,第2工序,将金属箔粗糙化,形成多孔部。根据第2工序,得到第1电极箔。

[0052] (第1工序)

[0053] 第1工序中准备的金属箔包含第1金属。第1金属的种类没有特别限定,从基于化学转化的电介质层或第2层的形成容易的方面出发,可以使用铝(Al)、钽(Ta)、铌(Nb)等阀作用金属或包含阀作用金属的合金。金属箔的厚度没有特别限定,例如为15μm以上且300μm以下。

[0054] (第2工序)

[0055] (蚀刻工序)

[0056] 第2工序包括对金属箔进行蚀刻的蚀刻工序。通过基于蚀刻的粗糙化,从而在金属箔的表面侧形成具有多个凹坑(或孔)的多孔部。同时在金属箔的内侧部分形成与多孔部一体的芯部。蚀刻例如通过基于直流电流的直流蚀刻或基于交流电流的交流蚀刻而进行。

[0057] 蚀刻工序可以以多个步骤进行,也可以配置多个保持蚀刻液的蚀刻槽。蚀刻液例如包含盐酸作为主成分。凹坑周长例如通过适宜调整蚀刻电流(电流密度、频率)、蚀刻液(浓度、温度)、蚀刻时间等而能够控制。根据步骤也可以变更蚀刻电流等。蚀刻电流等的变更可以连接地进行或阶段性地进行。例如,有频率越小,形成凹坑的起点越向电极箔的深部移动的倾向。有电流密度越小,蚀刻液温越低,凹坑形状越细密化的倾向。另外,可以适宜调整步骤数(蚀刻槽的配置数)。

[0058] (中间处理工序)

[0059] 第2工序还包括在蚀刻工序的中途进行的中间处理工序。中间处理工序通过在蚀刻工序的中途暂时中断蚀刻而进行。中间处理工序中,在蚀刻中途的金属箔的表面的一部分形成保护膜。具体而言,在蚀刻中途,将凹坑壁面用保护膜覆盖直至金属箔表面的多孔区域的规定深度,使得该多孔区域的深部的凹坑壁面不被保护膜所覆盖。由此,被保护膜所覆盖的部分中,可以抑制凹坑的生长(凹坑直径的扩大),多孔区域的深部的未被保护膜所覆盖的部分中,以该部分为起点使凹坑延伸而生长。

[0060] 在蚀刻工序的中途适宜进行中间处理工序,从而可以调节凹坑直径,且使凹坑生长。由此,可以有效地控制凹坑周长,可以有效地抑制伴有蚀刻进行的多孔部的表层处的溶解反应的进行所导致的凹坑直径的扩大(凹坑周长的降低)。即,可以减小A_{max}与A_{min}之差。

[0061] 多孔部的厚度T可以为25μm以上,可以为40μm以上。该情况下,从伴有蚀刻进行的多孔部的表层处溶解反应进行而凹坑直径容易扩大的方面出发,通过采用中间处理工序(特别是基于后述的气相法的保护膜的形成工序),从而显著得到该表层处的凹坑直径扩大(凹坑周长的降低)的抑制效果。通过采用中间处理工序(特别是基于后述的气相法的保护膜的形成工序),从而容易得到本公开的第1电极箔。

[0062] 中间处理工序可以在蚀刻工序的中途在规定的时机下进行多次。通过蚀刻的进行而将多孔区域沿深度方向扩大的同时也可以阶段性地形成保护膜。可以适宜调整进行中间处理工序的次数和时机,调节凹坑周长。基于后述的气相法的保护膜的形成的情况下,可以

适宜调整原料气体(氧化气体)向反应室内的供给量、反应室内的温度、反应室内的原料气体(氧化剂气体)的扩散时间,调节凹坑周长。另外,基于后述的酸处理液中的浸渍的保护膜的形成的情况下,可以适宜调整酸处理液(温度、浓度)和浸渍时间,调节凹坑周长。

[0063] 中间处理工序可以为通过气相法在蚀刻中途的金属箔的表面的一部分形成保护膜的工序。作为气相法,例如可以举出真空蒸镀法、化学蒸镀法、喷雾蒸镀法、溅射法、脉冲激光沉积法、原子层沉积法(Atomic Layer Deposition:ALD法)等。其中,优选ALD法。气相法(特别是ALD法)中,与基于后述的酸处理液中的浸渍的方法相比,可以稳定地形成保护膜,容易控制保护膜的厚度、和多孔区域中的成膜深度(多孔区域的深部的未成膜的区域)。根据保护膜的厚度,可以调节抑制凹坑生长的程度。根据多孔区域中的成膜深度,可以调节抑制凹坑生长的区域。基于后述的酸处理液中的浸渍的保护膜的形成方法中,不易控制保护膜的厚度和成膜深度,难以稳定地形成保护膜。

[0064] 例如,基于ALD法的成膜工序中,保护膜的厚度根据循环数而能够容易地控制。另外,该成膜工序中,蚀刻中途的金属箔的多孔区域中的成膜深度根据反应室内的原料气体和氧化剂的扩散时间、分压而能够控制。需要说明的是,反应室内的原料气体(氧化剂)的扩散时间是指:后述的1个循环中,将原料气体(氧化剂)供给至反应室内后到向反应室外排气为止的时间。分压是指:反应室内的原料气体(氧化剂)的压力。

[0065] ALD法为向配置有对象物的反应室交替地供给原料气体与氧化剂、在对象物的表面形成规定的膜的制膜法。ALD法中,自限(Self-limiting)作用发挥功能,因此,原料气体中所含的金属以原子层单元沉积在对象物的表面。因此,通过将原料气体的供给→原料气体的排气(吹扫)→氧化剂的供给→氧化剂的排气(吹扫)设为1个循环的循环数,可以容易地控制膜的厚度。

[0066] 原料气体作为前体(Precursor)的气体供给至反应室。前体可以包含第1金属。第1工序中准备的金属箔中所含的第1金属为Al的情况下,可以选择包含Al的前体,例如可以举出三甲基铝($(CH_3)_3Al$)等。作为氧化剂,例如可以举出水、氧、臭氧等。氧化剂可以作为以氧化剂为原料的等离子体供给至反应室。

[0067] 另外,中间处理工序可以为使蚀刻中途的金属箔浸渍于包含磷化合物的酸处理液(例如磷酸钠水溶液)的工序。例如根据酸处理液(温度、浓度)和浸渍时间,可以控制蚀刻中途的金属箔的多孔区域中的成膜深度。

[0068] 第2工序中,例如进行:基于配置有多个蚀刻槽的电解蚀刻的多孔部的形成、和使用了基于气相法(ALD法等)的成膜装置的保护膜的形成。该情况下,从生产率改善的观点出发,第2工序可以根据辊对辊方式而进行。该情况下,ALD处理可以在真空中进行,也可以在大气压下、在非活性气体气氛中进行。另外,可以将中间处理后的金属箔暂时卷取,之后,重新进行蚀刻处理。另外,可以在蚀刻中途将金属箔暂时卷取,其后进行中间处理并卷取,之后,重新进行蚀刻处理。另外,上述保护膜的形成可以配置保持酸处理液的浸渍槽而进行。

[0069] 本实施方式的电解电容器用电极箔的制造方法可以进一步包括形成覆盖构成第1电极箔的多孔部的金属骨架的表面的至少一部分的电介质层的第3工序。通过第3工序,得到第2电极箔。

[0070] 形成电介质层的工序例如可以为对阳极体(第1电极箔)进行化学转化处理(阳极氧化)的工序。例如,以使第1电极箔浸渍于己二酸铵溶液、磷酸铵溶液、硼酸铵溶液等化学

转化液的状态,对第1电极箔施加电压,从而得到在金属部分的表面形成有电介质层的第2电极箔。

[0071] 另外,形成电介质层的工序可以为如下工序:通过气相法,使不同于金属部分中所含的第1金属的第2金属的氧化物沉积在金属部分的表面,形成厚度T1的第1层。由此,得到在金属部分的表面形成有电介质层的第2电极箔。

[0072] (电解电容器)

[0073] 本实施方式的电解电容器具备:第2电极箔、进而覆盖第2电极箔的电介质层的至少一部分的阴极部。阴极部可以包含电解质。电解质覆盖电介质层的至少一部分。

[0074] 电解质包含固体电解质和电解液中的至少一者。阴极部可以包含固体电解质和电解液,可以包含固体电解质和非水溶剂。以下,将电解液和非水溶剂合并也称为“液态成分”。电介质层的基于固体电解质(或电解液)的被覆例如通过使包含导电性高分子的处理液(或电解液)浸渗于第2电极箔(或卷绕体)而进行。处理液可以包含非水溶剂。

[0075] 固体电解质包含导电性高分子。作为导电性高分子,例如可以举出π共轭系高分子。作为导电性高分子,可以举出聚吡咯、聚噻吩、聚呋喃、聚苯胺等。导电性高分子可以单独使用1种,也可以组合2种以上而使用,还可以为2种以上的单体的共聚物。导电性高分子的重均分子量例如为1000～100000。

[0076] 需要说明的是,本说明书中,聚吡咯、聚噻吩、聚呋喃、聚苯胺等分别是指以聚吡咯、聚噻吩、聚呋喃、聚苯胺等为基本骨架的高分子。因此,聚吡咯、聚噻吩、聚呋喃、聚苯胺等中还可以包含各自的衍生物。例如,聚噻吩中包含聚(3,4-乙撑二氧噻吩)等。

[0077] 导电性高分子可以掺杂掺杂剂。固体电解质可以与导电性高分子一起包含掺杂剂。作为掺杂剂,可以举出聚苯乙烯磺酸等。固体电解质可以根据需要还包含添加剂。

[0078] 液态成分与电介质层直接接触或隔着导电性高分子接触。液态成分可以为非水溶剂,可以为电解液。电解液包含非水溶剂、和溶解于其的离子性物质(溶质(例如有机盐))。非水溶剂可以为有机溶剂,也可以为离子性液体。

[0079] 作为非水溶剂,优选高沸点溶剂。例如可以使用乙二醇等多元醇化合物、环丁砜等砜化合物、γ-丁内酯等内酯化合物、乙酸甲酯等酯化合物、碳酸亚丙酯等碳酸酯化合物、1,4-二氧杂环已烷等醚化合物、甲乙酮等酮化合物等。

[0080] 液态成分可以包含酸成分(阴离子)和碱成分(阳离子)。可以由酸成分和碱成分形成盐(溶质)。酸成分有助于覆膜修复功能。作为酸成分,可以举出有机羧酸、无机酸等。作为无机酸,例如可以举出磷酸、硼酸、硫酸等。作为碱成分,例如可以举出伯胺化合物～叔胺化合物等。

[0081] 有机盐是指:阴离子和阳离子中的至少一者包含有机物的盐。作为有机盐,例如可以使用马来酸三甲胺、硼二水杨酸三乙胺、邻苯二甲酸乙基二甲胺、邻苯二甲酸单1,2,3,4-四甲基咪唑啉、邻苯二甲酸单1,3-二甲基-2-乙基咪唑啉等。

[0082] 从抑制掺杂剂自导电性高分子的脱掺杂(固体电解质的劣化)的观点出发,优选液态成分包含酸成分多于碱成分。另外,酸成分有助于液态成分的覆膜修复功能,因此,优选包含酸成分多于碱成分。酸成分相对于碱成分的摩尔比:(酸成分/碱成分)例如为1.1以上。从抑制掺杂剂自导电性高分子的脱掺杂等的观点出发,液态成分的pH可以为6以下,可以为1以上且5以下。

[0083] 此处,图2为示意性示出本发明的一实施方式的电解电容器的截面图。图2中,示出具备卷绕型的电容器元件的电解电容器的一例。图3为示意性示出图2的卷绕体的构成的立体图。

[0084] 电解电容器200具备卷绕体100。卷绕体100通过隔着分隔件30将阳极箔10与阴极箔20卷绕而构成。作为分隔件30,无特别限制,例如可以使用包含纤维素、聚对苯二甲酸乙二醇酯、维尼纶、聚酰胺(例如脂肪族聚酰胺、芳族聚酰胺等芳香族聚酰胺)的纤维的无纺布等。

[0085] 阳极箔10和阴极箔20上分别连接有引线极耳50A和50B的一个端部,边卷入引线极耳50A和50B边构成卷绕体100。在引线极耳50A和50B的另一端部上分别连接有引线60A和60B。

[0086] 在位于卷绕体100的最外层的阴极箔20的外侧表面配置有卷绕终止带40,阴极箔20的端部由卷绕终止带40固定。需要说明的是,从宽幅的箔裁切阳极箔10并准备的情况下,为了在裁切面设置电介质层,可以对卷绕体100进一步进行化学转化处理。

[0087] 卷绕体100包含电解质,电解质夹设于阳极箔10(电介质层)与阴极箔之间。包含电解质的卷绕体100例如通过使包含导电性高分子的处理液(或电解液)浸渗于卷绕体100而进行。浸渗可以在减压下、例如在10kPa～100kPa的气氛下进行。

[0088] 以引线60A、60B位于有底外壳211的开口侧的方式将卷绕体100收纳于有底外壳211中。作为有底外壳211的材料,可以使用铝、不锈钢、铜、铁、黄铜等金属或者它们的合金。

[0089] 在收纳有卷绕体100的有底外壳211的开口部配置密封构件212,将有底外壳211的开口端嵌紧于密封构件212并进行卷曲加工,在卷曲部分配置底板213,从而将卷绕体100密封于有底外壳211内。

[0090] 密封构件212以引线60A、60B贯通的方式形成。密封构件212只要为绝缘性物质即可,优选弹性体。其中,优选耐热性高的有机硅橡胶、氟橡胶、乙烯丙烯橡胶、Hypalon橡胶、丁基橡胶、异戊二烯橡胶等。

[0091] 上述实施方式中,对卷绕型的电解电容器进行了说明,但本发明的应用范围不限定于上述,也可以用于其他电解电容器、例如层叠型的电解电容器。层叠型的电解电容器例如具备层叠型的电容器元件、和密封该电容器元件的外壳体。层叠型的电容器元件具备:阳极体、固体电解质层、和覆盖固体电解质层的阴极引出层。阳极体具备:在表面的一部分形成有多孔部的上述电极箔(第1电极箔)、和覆盖构成该电极箔的多孔部的金属骨架的电介质层。固体电解质层以覆盖电介质层的方式形成。阴极引出层例如具备银糊层和碳层。在阳极体的未被电介质层覆盖的区域连接有阳极引线,在阴极引出层连接有阴极引线。阳极引线和阴极引线的一部分自外壳体露出。可以层叠多个电容器元件而构成层叠体。

[0092] 以下,基于实施例,对本公开更详细地进行说明,但本公开不限定于实施例。

[0093] 《实施例1～3、比较例1》

[0094] (第1电极箔的制作)

[0095] 准备Al箔(厚度100μm)作为金属箔(第1工序)。进行对Al箔实施蚀刻的蚀刻工序,进而在蚀刻工序的中途进行中间处理工序,得到在Al箔的两个表面具有多孔部的第1电极箔(第2工序)。

[0096] 蚀刻工序如以下进行。

[0097] 对于Al箔,用盐酸水溶液进行前处理,之后,在以盐酸为主成分的蚀刻液中施加交流电流来进行电解蚀刻。蚀刻工序中,适宜调整步骤数(蚀刻槽的配置数)、蚀刻电流(电流密度、频率)、蚀刻液温、和蚀刻时间。实施例1和比较例1中,根据蚀刻的进行,分3个阶段适宜变更蚀刻电流(电流密度、频率)和蚀刻液(温度、浓度)。实施例2～3中,根据蚀刻的进行,分6个阶段适宜变更蚀刻电流(电流密度、频率)和蚀刻液(温度、浓度)。

[0098] 中间处理工序如以下进行。

[0099] 实施例1中,作为中间处理工序,通过气相法,在Al箔的表面的一部分形成保护膜。具体而言,通过ALD法(温度:200℃、前体:三甲基铝($Al(CH_3)_3$、TMA)、氧化剂:H_2O、压力:10Pa、20个循环),形成包含Al的氧化物作为保护膜。适宜调整进行中间处理工序的次数和时机。1个循环中,适宜调整反应室内的前体(原料气体)和氧化剂的扩散时间。

[0100] 实施例2～3和比较例1中,作为中间处理工序,使Al箔浸渍于磷酸钠水溶液(温度70℃、浓度15质量%),在Al箔的表面的一部分形成保护膜。适宜调整此时的浸渍时间。另外,适宜调整进行中间处理工序的次数和时机。实施例2中,每个中间处理工序,适宜变更浸渍条件。实施例3和比较例1中,在各中间处理工序中浸渍条件设为恒定。

[0101] 如此,在Al箔的两个表面形成具有表1所示的值的凹坑周长A1～A10的多孔部,得到第1电极箔。表1所示的凹坑周长A1～A10根据所述的方法求出。X1-1～X1-3中,A1为A_{min},为100μm/μm^{2}以上。另外,表2中,示出根据A1～A10而求出的凹坑周长指数L1～L10。表3中示出L_{max}、N_{max}、L_{min}、N_{min}和$(L_{max}-L_{min})/(N_{max}-N_{min})$。表1～表3中,X1-1～X3-1为实施例1～3的第1电极箔,Y1-1为比较例1的第1电极箔。

[0102] [表1]

[0103]

第1电极箔	凹坑周长(μm/μm²)									
	第1区域(A1)	第2区域(A2)	第3区域(A3)	第4区域(A4)	第5区域(A5)	第6区域(A6)	第7区域(A7)	第8区域(A8)	第9区域(A9)	第10区域(A10)
X1-1	128	133	136	139	140	132	125	112	101	93
X2-1	147	150	151	153	148	142	126	117	108	91
X3-1	128	134.9	134.5	134.0	133	129	124	108	100	90
Y1-1	109	123	132	138	141	131	124	108	100	90

[0104] [表2]

[0105]

第1电极箔	凹坑周长指数									
	第1区域(L1)	第2区域(L2)	第3区域(L3)	第4区域(L4)	第5区域(L5)	第6区域(L6)	第7区域(L7)	第8区域(L8)	第9区域(L9)	第10区域(L10)
X1-1	100	103.9	106.3	108.6	109.4	103.1	97.7	87.5	78.9	72.7
X2-1	100	102.0	102.7	104.1	100.7	96.6	85.7	79.6	73.5	61.9
X3-1	100	105.4	105.1	104.7	103.9	100.8	96.9	84.4	78.1	70.3
Y1-1	100	112.8	121.1	126.6	129.4	120.2	113.8	99.1	91.7	82.6

[0106] [表3]

[0107]

第1电极箔	L_{max}	N_{max}	L_{min}	N_{min}	$(L_{max}-L_{min})/(N_{max}-N_{min})$
X1-1	109.4	5	100	1	2.34
X2-1	104.1	4	100	1	1.36
X3-1	105.4	2	100	1	5.40
Y1-1	129.4	5	100	1	7.34

[0108] (第2电极箔的制成)

[0109] 对第1电极箔实施化学转化处理,得到第2电极箔。具体而言,使第1电极箔浸渍于己二酸2铵水溶液(己二酸铵浓度10质量%)中,施加直流电流,在化学转化电压达到约35V后,进行约10分钟的保持,水洗后,在300℃下、在空气中加热5分钟。之后,将得到的第2电极箔裁切成规定形状。需要说明的是,X1-2～X3-2为实施例1～3的第2电极箔,Y1-2为比较例1的第2电极箔。

[0110] 对于上述中得到的第2电极箔,在30℃的己二酸铵水溶液(浓度15质量%)中测定静电容量(频率120Hz)。将评价结果示于表4。需要说明的是,表4中的静电容量作为将比较例1的Y1-2(第2电极箔)的测定值设为100时的相对值表示。

[0111] [表4]

[0112]

第2电极箔	静电容量(相对值)
X1-2	108
X2-2	122
X3-2	104
Y1-2	100

[0113] 如表4所示,X1-2～X3-2中,得到了高于Y1-2的高容量。

[0114] 产业上的可利用性

[0115] 本公开的电解电容器用电极箔适合用于要求大容量的电解电容器。

[0116] 附图标记说明

[0117] 10:阳极箔、20:阴极箔、30:分隔件、40:卷绕终止带、50A、50B:引线极耳、60A、60B:引线、100:卷绕体、110:阳极体、111:芯部、112:多孔部、200:电解电容器、211:有底外壳、212:密封构件、213:底板。

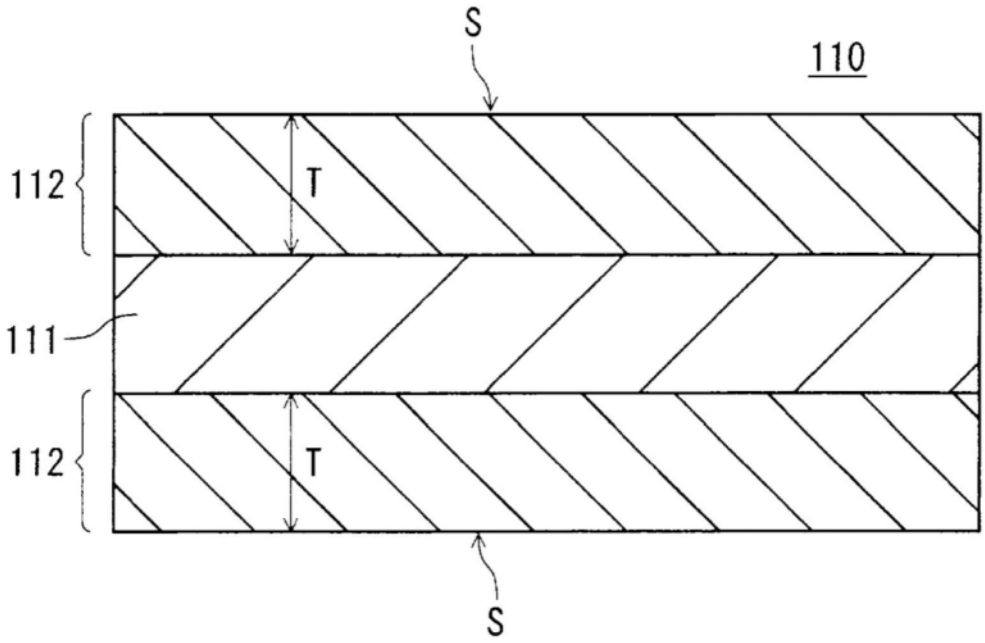


图1

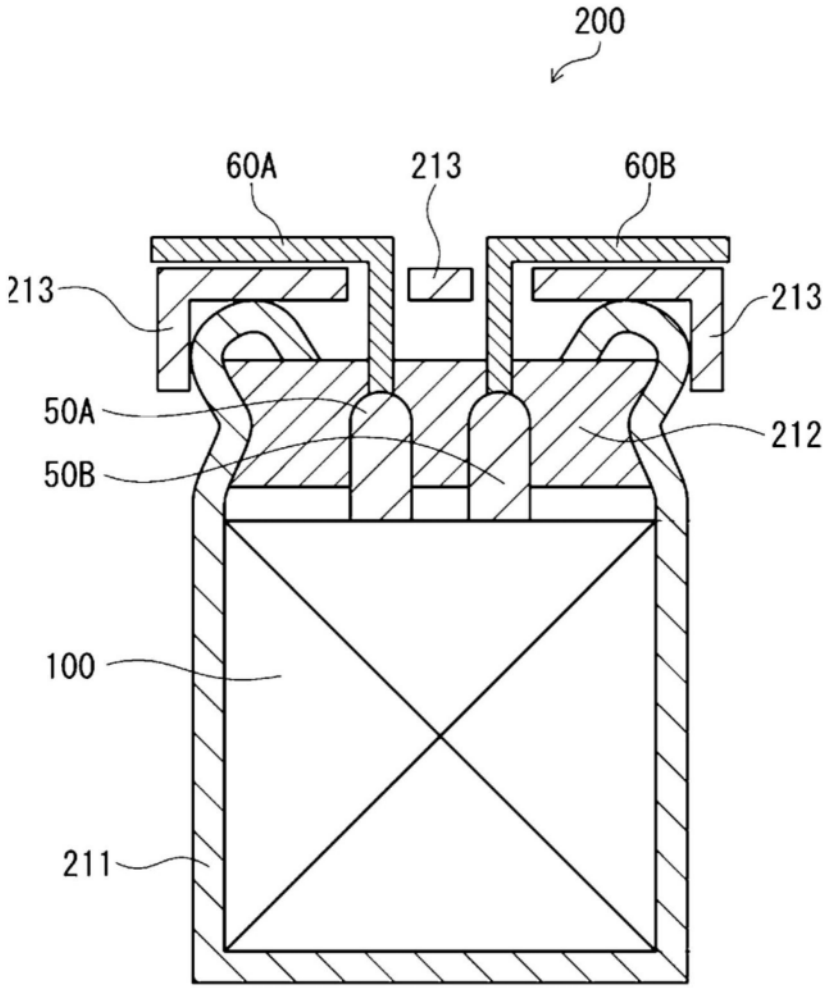


图2

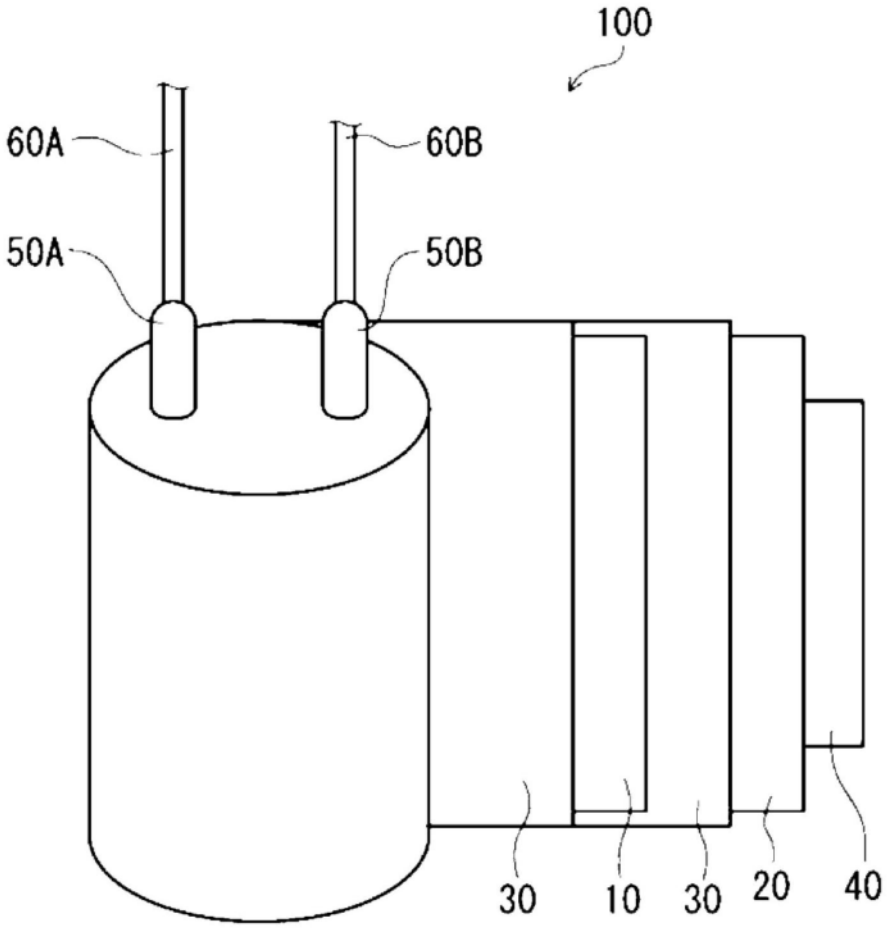


图3