

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年5月5日(05.05.2022)



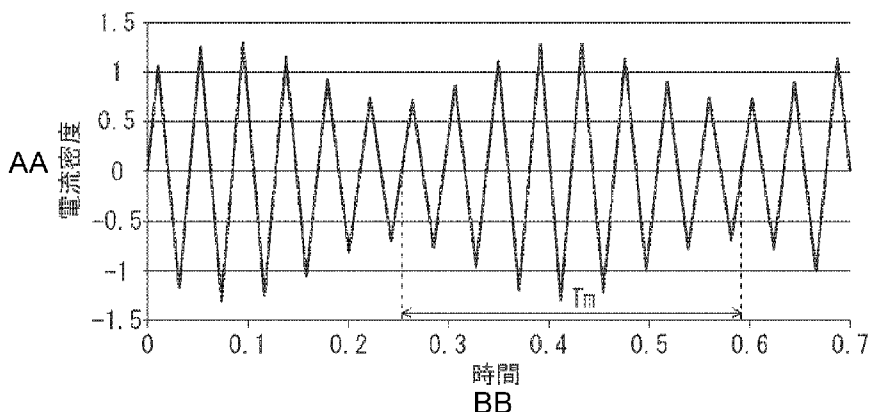
(10) 国際公開番号

WO 2022/092105 A1

- (51) 国際特許分類:
C25F 3/02 (2006.01) H01G 9/00 (2006.01)
C25F 3/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/039535
- (22) 国際出願日: 2021年10月26日(26.10.2021)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2020-183055 2020年10月30日(30.10.2020) JP
- (71) 出願人: パナソニックIPマネジメント株式会社(PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5406207 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 吉村 満久(YOSHIMURA Mitsuhsa). 椿 真佐美(TSUBAKI Masami). 門川 宗史(KADOKAWA Toshifumi).
- (74) 代理人: 特許業務法人河崎・橋本特許事務所(KAWASAKI, HASHIMOTO AND PARTNERS); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜2丁目3番6号北浜山本ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING ELECTRODE FOIL FOR ELECTROLYTIC CAPACITOR, METHOD FOR MANUFACTURING ELECTROLYTIC CAPACITOR, AND POWER SUPPLY DEVICE

(54) 発明の名称: 電解コンデンサ用電極箔の製造方法、電解コンデンサの製造方法および電源装置



AA Current density
BB Time

(57) Abstract: This method for manufacturing an electrode foil for an electrolytic capacitor involves an etching step in which an AC current is applied to a metal foil in an etching solution and an electrode foil having a porous part in the surface is obtained. The aforementioned AC current includes at least two mutually different waveforms.

(57) 要約: 電解コンデンサ用電極箔の製造方法は、エッチング液中で金属箔に交流電流を印加し、表面に多孔質部を有する電極箔を得るエッチング工程を含む。上記の交流電流は、互いに異なる、少なくとも2種類の波形を含む。



WO 2022/092105 A1

TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

電解コンデンサ用電極箔の製造方法、電解コンデンサの製造方法および電源装置

技術分野

[0001] 本発明は、電解コンデンサ用電極箔の製造方法、電解コンデンサの製造方法および電源装置に関する。

背景技術

[0002] 電解コンデンサは、コンデンサ素子を備える。コンデンサ素子の陽極体として、弁作用金属を含む金属箔が用いられる。コンデンサ素子の容量を増加させるため、金属箔の主面の全部または一部にはエッチングが施される。エッチングは、エッチング液中で金属箔に交流電流を印加させることにより行われる。

[0003] 特許文献1および2では、1種類の波形を繰り返す交流電流において、当該波形を特定の形状にすることを提案している。具体的には、特許文献1では、交流電流が正側および負側半周期中に、波形、振幅、印加時間のいずれか1つまたはその全てが同じかまたは異なる半波を2つ含み、かつ振幅が0でないし、正側または負側に微小電流が最大振幅の $1/15$ 以内で印加される休止期を各々の半波の間に設けることを提案している。特許文献2では、正の半周期における波形が、ピーク時から大きく低下する部分と、低下終了直後から半周期終了時まで一定、または緩やかに上昇若しくは下降する部分とを含むことを提案している。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平7-235456号公報
特許文献2：特開2007-123552号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 金属箔に交流電流を印加する場合、金属箔表面を溶解させてピットを形成するアノード反応と、金属箔表面に薄い保護皮膜を形成し、当該表面の溶解を抑制するカソード反応とが交互に繰り返される。保護皮膜の厚みは不均一であり、同じ波形を繰り返す交流電流を印加すると、保護皮膜が薄い部分で局所的にピットが形成されやすく、金属箔表面にピットが均一に形成されにくい。特許文献1および2では、同じ波形を繰り返す交流電流を印加しており、ピットが均一に形成されにくい。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明の一側面は、エッチング液中で金属箔に交流電流を印加し、表面に多孔質部を有する電極箔を得るエッチング工程を含み、前記交流電流は、互いに異なる、少なくとも2種類の波形を含む、電解コンデンサ用電極箔の製造方法に関する。

[0007] 本発明の別の側面は、上記の電解コンデンサ用電極箔の製造方法が備える工程と、前記多孔質部を誘電体層で覆う工程と、前記誘電体層の少なくとも一部を固体電解質層で覆う工程と、を含む、電解コンデンサの製造方法に関する。

[0008] 本発明のさらに別の側面は、金属箔のエッチング工程において、エッチング液中で金属箔に交流電流を印加する電源装置であって、前記交流電流を出力する出力部を備え、前記交流電流は、互いに異なる、少なくとも2種類の波形を含む、電源装置に関する。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、金属箔に良好なエッチングピットを形成することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]交流電流が正弦波の場合を示すグラフである。

[図2]交流電流が三角波の場合を示すグラフである。

[図3]本発明の一実施形態に係る電解コンデンサ用電極箔の製造方法における電解エッチング工程での交流電流の波形の一例を示すグラフである。

[図4]本発明の一実施形態に係る電解コンデンサ用電極箔の製造方法における電解エッチング工程での交流電流の波形の別の例を示すグラフである。

[図5]本発明の一実施形態に係る電解コンデンサ用電極箔の製造方法における電解エッチング工程での交流電流の波形のさらに別の例を示すグラフである。

。

[図6]本発明の一実施形態に係る電源装置を模式的に示す説明図である。

[図7]図6の波形記憶部に記憶される第1波形データの一例を示すグラフである。

[図8]図6の変調記憶部に記憶される第2波形データの一例を示すグラフである。

[図9]図6の変調記憶部に記憶される第2波形データの別の例を示すグラフである。

[図10]図6の変調記憶部に記憶される第2波形データのさらに別の例を示すグラフである。

[図11]エッチング工程で使用されるエッチング装置の一例を模式的に示す説明図である。

[図12]本発明の一実施形態に係るコンデンサ素子を模式的に示す断面図である。

[図13]本発明の一実施形態に係る電解コンデンサを模式的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明の新規な特徴を添付の請求の範囲に記述するが、本発明は、構成および内容の両方に関し、本発明の他の目的および特徴と併せ、図面を照合した以下の詳細な説明によりさらによく理解されるであろう。

[0012] [電解コンデンサ用電極箔の製造方法]

本発明の一実施形態に係る電極箔の製造方法は、エッチング液中で金属箔

に交流電流を印加し、表面に多孔質部を有する電極箔を得るエッチング工程を含む。交流電流は、互いに異なる、少なくとも2種類の波形を含む。なお、ここでいう波形が異なるとは、波の形状および／または大きさが異なることを意味する。

[0013] 互いに異なる、少なくとも2種類の波形を含む交流電流を金属箔に印加させることにより、金属箔の表面においてピットが発生する起点を分散させることができ、保護皮膜が薄い部分でのピットの局所的な形成を抑制することができる。すなわち、金属箔表面にピットをより均一に形成することができる。

[0014] 時間に対する電流密度のプロファイルにおいて、1つの波形は、周期 T_w および変動幅を有し、正の半周期と負の半周期とを含む。正の半周期の形状および負の半周期の形状は、互いに点対称の関係を有してもよい。変動幅は、正の半周期における電流密度の最大値および負の半周期における電流密度の最大値（絶対値）の合計に相当する。正および負の半周期にそれぞれ存在する電流密度の最大値は互いに同じ値であってもよい。波の形状としては、例えば、図1に示す正弦波、図2に示す三角波、矩形波等が挙げられる。なお、図1および図2中、 I_m は電流密度の最大値を示し、 T_w は周期を示す。この場合、 $2 \times I_m$ が変動幅に相当し、 I_m が振幅に相当する。

[0015] 少なくとも2種類の波形は、互いに、変動幅および／または周期が異なってもよい。少なくとも2種類の波形は、互いに、正の半周期における電流密度の最大値および／または負の半周期における電流密度の最大値が異なってもよい。

[0016] また、少なくとも2種類の波形は、互いに、変動幅および周期が同じであり、かつ、形状が異なってもよい。例えば、1つの周期において電流密度が最大となるタイミングが異なってもよい。

[0017] 交流電流は、互いに異なる、少なくとも2種類の波形を含む変調波であり、変調波は、所定の周期 T_m で繰り返されていてもよい。変調波の周期 T_m は、複数個（例えば2個以上、400個以下）の波の周期 T_w を合計した値

であることが好ましい。波の周期 T_w が一定である場合、周期 T_m は、周期 T_w の整数倍が好ましく、例えば、周期 T_w の 2 倍以上、400 倍以下であってもよく、2 倍以上、100 倍以下であってもよい。

[0018] 変調波において、変動幅が周期的に変化していてもよい。電流密度の最大値は、例えば、後述の図 3～図 5 に示すように、正弦波状、三角波状、もしくはノコギリ波状に変化させてもよい。この場合、変調波の周期 T_m が一定であり、変動幅が周期的に変化していてもよい。この場合、エッチングピットを効率的に形成する観点から、変動幅の最大値 A_{max} に対する変動幅の最小値 A_{min} の比： A_{min}/A_{max} は、0.5 以上であってもよく、0.6 以上であってもよく、0.7 以上であってもよい。また、良好なエッチングピットを形成する観点から、 A_{min}/A_{max} は、0.99 以下であってもよく、0.97 以下であってもよく、0.9 以下であってもよい。 A_{min}/A_{max} の範囲については、上記の A_{min}/A_{max} の上限と下限を任意に組み合わせてもよい。例えば、 A_{min}/A_{max} は、0.5 以上、0.99 以下であってもよく、0.5 以上、0.97 以下であってもよく、0.6 以上、0.97 以下であってもよく、0.7 以上、0.97 以下であってもよい。電流密度の最大値は、例えば、 5 A/cm^2 以下であってもよい。また、ピットが大きい場合、電流密度の最大値は、 3 A/cm^2 以下であってもよい。

[0019] また、変調波において、周期 T_w が周期的に変化していてもよい。周波数 ($1/T_w$) は、例えば、 3 Hz 以上、 65 Hz 以下が好ましい。

[0020] ここで、図 3～図 5 は、それぞれ、本発明の一実施形態に係る電解コンデンサ用電極箔の製造方法における電解エッチング工程での交流電流の変調波の例を示すグラフである。

図 3～図 5 のグラフにおいて、縦軸は電流密度である。図 3～図 5 の変調波は、図 7 に示す第 1 波形データを図 8～図 10 の第 2 波形データと合成して得られる。図 3～図 5 の縦軸の電流密度は、図 7 の第 1 波形データの電流密度の最大値を 1 とするときの相対値として表す。横軸は時間 (秒) であり、例えば、エッチング開始時からの時間を表す。

[0021] 図3～図5に示す交流電流は三角波であり、周期 T_w が一定であり、変動幅が周期的に変化している。図3の交流電流は互いに異なる8種類の波形を含み、電流密度の最大値が正弦波状に変化しており、 T_m は T_w の8倍である。図3の交流電流では、変動幅の最大値 A_{max} に対する変動幅の最小値 A_{min} の比： A_{min}/A_{max} は、約0.55である。

[0022] 図4の交流電流は互いに変動幅の異なる2種類の波形を含み、電流密度の最大値が三角波状に変化しており、 T_m は T_w の2倍である。図4の交流電流では、変動幅の最大値 A_{max} に対する変動幅の最小値 A_{min} の比： A_{min}/A_{max} は、約0.77である。

[0023] 図5の交流電流は互いに変動幅の異なる3種類の波形を含み、電流密度の最大値がノコギリ波状に変化しており、 T_m は T_w の3倍である。図5の交流電流では、変動幅の最大値 A_{max} に対する変動幅の最小値 A_{min} の比： A_{min}/A_{max} は、約0.77である。

[0024] 図3～図5では、三角波を示すが、正弦波等の三角波以外の波であってもよい。図3～図5に示す交流電流において、波形の種類は上記の数に限定されない。 T_m/T_w は上記の数値に限定されない。 T_m/T_w は、2以上、100以下が好ましく、2以上、80以下が好ましい。 $1/T_m$ は、0.2 Hz以上、100 Hz以下が好ましく、0.5 Hz以上、50 Hz以下がより好ましい。図3～図5では、周波数($1/T_w$)は約24 Hzであるが、これに限定されない。周波数($1/T_w$)は、例えば4 Hz以上、60 Hz以下であり、好ましくは5 Hz以上、55 Hz以下である。 A_{min}/A_{max} は、上記の数値に限定されない。図3の変調波の場合、 A_{min}/A_{max} は、0.55以上、0.99以下であってもよく、0.6以上、0.97以下であってもよい。図4および図5の変調波の場合、 A_{min}/A_{max} は、0.6以上、0.99以下であってもよく、0.7以上、0.97以下であってもよい。

[0025] (エッチング工程)

金属箔のエッチングは、金属箔の少なくとも一方の主面に電極を対向させた状態で、エッチング液中において、金属箔と電極との間に上記の交流電流

を流すことにより行われる。エッチングは、金属箔の一方の主面のみに対して行われてもよく、両方の主面に対して行われてもよい。交流電流の電流密度およびエッチング時間は、特に限定されず、電極箔の厚み、所望のエッチングピットの深さ等に応じて適宜設定すればよい。

[0026] エッチング工程で印加する交流電流の平均電流密度は一定であってもよい。この場合、交流電流の平均電流密度は、例えば 0.05 A/cm^2 以上、 1.7 A/cm^2 以下であり、好ましくは 0.08 A/cm^2 以上、 1.2 A/cm^2 以下である。なお、平均電流密度は、時間に対する電流密度のプロファイルにおいて、電流密度の積算値を時間で除して求められる。変調波の周期 T_m が一定である場合、周期 T_m における電流密度の積算値を求め、当該積算値を T_m で除して求められる。例えば、図1の正弦波（電流密度の最大値が I_m ）の場合、平均電流密度は $(2/\pi) \times I_m$ である。図2の三角波（電流密度の最大値が I_m ）の場合、平均電流密度は $1/2 \times I_m$ である。

[0027] エッチング工程において、金属箔のエッチングは間欠的に行われてもよい。言い換えれば、電解エッチング工程は、無電解時間を有していることが好ましい。これにより、エッチングピット内で発生した金属箔由来の金属イオンの拡散が促進されて、エッチング効率が向上し易くなる。無電解時間は、例えば、電極が複数ある場合に金属箔が電極間を移動するための時間や、エッチング槽が複数ある場合に金属箔がエッチング槽間を移動するための時間である。

[0028] 無電解時間はまた、金属箔を洗浄する洗浄ステップであってもよい。金属箔の洗浄には、純水（イオン交換水）が用いられることが好ましい。不純物が除去されて、上記金属イオンがさらに拡散され易くなるためである。洗浄ステップは、エッチングの途中に行われてもよい。

[0029] （金属箔）

金属箔は、チタン、タンタル、アルミニウムおよびニオブ等の弁作用金属を含む。金属箔は、1種または2種以上の上記弁作用金属を含んでいる。金属箔は、合金または金属間化合物の形態で、上記弁作用金属を含んでいても

よい。金属箔の厚みは特に限定されない。金属箔の厚みは、例えば、 $10\ \mu\text{m}$ 以上、 $300\ \mu\text{m}$ 以下である。金属箔を陽極箔として使用する場合、金属箔の厚みは、 $60\ \mu\text{m}$ 以上、 $250\ \mu\text{m}$ 以下が好ましい。金属箔を陰極箔として使用する場合、金属箔の厚みは、 $10\ \mu\text{m}$ 以上、 $80\ \mu\text{m}$ 以下が好ましい。

[0030] (エッチング液)

エッチング液としては、電解エッチングに用いられる公知のエッチング液を使用できる。エッチング液として、例えば、硫酸、硝酸、リン酸および／またはシュウ酸と塩酸とを含む水溶液が挙げられる。水溶液には、キレート剤等の各種添加剤が含まれていてもよい。エッチング液の塩酸の濃度、その他の酸の濃度および温度は特に限定されず、所望のエッチングピットの形状やコンデンサの性能に応じて適宜設定すればよい。エッチング液における塩酸の濃度は、例えば、 $1\ \text{mol/L}$ 以上、 $10\ \text{mol/L}$ 以下である。エッチング液におけるその他の酸の濃度は、例えば、 $0.01\ \text{mol/L}$ 以上、 $1\ \text{mol/L}$ 以下である。電解エッチング工程中のエッチング液の温度は特に限定されず、例えば、 $5\ ^\circ\text{C}$ 以上、 $60\ ^\circ\text{C}$ 以下である。

[0031] [電源装置]

本発明の一実施形態に係る電源装置は、金属箔のエッチング工程において、エッチング液中で金属箔に交流電流を印加する電源装置に関し、交流電流を出力する出力部を備え、交流電流は、互いに異なる、少なくとも2種類の波形を含む。

[0032] ここで、図6は、交流電流を出力する電源装置の一例を模式的に示す構成図である。

図6に示す電源装置200は、第1交流電流の第1波形データを記憶する波形記憶部201と、第1波形データを変調させる第2波形データを記憶する変調記憶部202と、第1波形データと第2波形データとを合成する合成部203と、合成部203で合成された合成データに基づいて、交流電流を変調波として出力する出力部204と、を備える。第2波形データは、第1

波形データに対して、電流密度（最大値）、変動幅、周期等を変調させる度合いを示すデータである。

[0033] 波形記憶部201では、例えば、図7に示す第1交流電流の第1波形データが記憶される。図7は、一定の三角波を繰り返す波形データを示す。図7に示すグラフにおいて、縦軸は電流密度であり、電流密度の最大値を1とする相対値として表す。横軸は時間（秒）である。

[0034] 変調記憶部202では、例えば、図8～図10に示す第2波形データが記憶される。図8～図10に示すグラフにおいて、横軸は時間（秒）である。また、縦軸は変調度であり、図7の第1波形データの電流密度を変調させる度合いを示す。

[0035] 図8に示す第2波形データを用いる場合、任意の時間において、第1波形データの電流密度が1であり、変調度がfであるとき、変調後の電流密度は $1 \times (1 + a \times f)$ となる。変調度は-1～1の間で正弦波状に変化する。aは係数であり、例えば、0.01～0.3の範囲内で設定される。変調度fが0である場合、電流密度は図7の電流密度と同じである。変調度fが1であり、係数aが0.3の場合、図7の第1波形データの電流密度（絶対値）に対して電流密度（絶対値）が30%大きくなる。変調度fが-1であり、係数aが0.3の場合、図7の第1波形データの電流密度（絶対値）に対して電流密度（絶対値）が30%小さくなる。係数aが0.3の場合、図3の変調波が得られる。

[0036] 図9および図10に示す第2波形データを用いる場合、任意の時間において、第1波形データの電流密度が1であり、変調度がfであるとき、変調後の電流密度は $1 \times (1 + a \times |f|)$ となる。正の半周期では変調度は0～1の間で変化し、負の半周期では変調度は-1～0の間で変化する。aは係数であり、例えば、0.01～0.3の範囲内で設定される。変調度fが0である場合、電流密度は図7の電流密度と同じである。正の半周期において、変調度fが1であり、係数aが0.3の場合、図7の第1波形データ（正の半周期）の電流密度に対して電流密度が30%大きくなる。負の半周期に

において、変調度 f が -1 であり、係数 a が 0.3 の場合、図 7 の第 1 波形データ（負の半周期）の電流密度（絶対値）に対して電流密度（絶対値）が 30% 大きくなる。係数 a が 0.3 の場合、図 4 および図 5 の変調波が得られる。

[0037] 図 7 に示す第 1 波形データと図 8 に示す第 2 波形データ（係数 $a = 0.3$ ）を合成する場合、交流電流は図 3 に示す変調波として出力される。図 7 に示す第 1 波形データと図 9 に示す第 2 波形データ（係数 $a = 0.3$ ）を合成する場合、交流電流は図 4 に示す変調波として出力される。図 7 に示す第 1 波形データと図 10 に示す第 2 波形データ（係数 $a = 0.3$ ）を合成する場合、交流電流は図 5 に示す変調波として出力される。

[0038] 変調波の変動幅が周期的に変化しており、変動幅の最大値 A_{max} に対する変動幅の最小値 A_{min} の比： A_{min}/A_{max} は、上記の範囲内であってもよく、 0.5 以上、 0.97 以下であってもよい。この場合、良好なエッチングピットを効率的に形成することができる。

[0039] なお、図 6 では、波形記憶部および変調記憶部は、電源装置内に設けられているが、電源装置の外部に設けてもよい。

[0040] また、電源装置は、第 1 交流電流の第 1 波形データおよび第 1 交流電流とは波形が異なる第 2 交流電流の第 2 波形データを合成する合成部と、合成部で合成された合成データに基づいて交流電流を変調波として出力する出力部と、を備えてもよい。第 1 交流電流および第 2 交流電流は、例えば、互いに周期もしくは周期および変動幅が異なる。電源装置は、第 1 交流電流および第 2 交流電流の波形データを記憶する記憶部を備えていてもよい。記憶部は、電源装置の外部に設けてもよい。

[0041] [エッチング装置]

図 11 は、エッチング工程で使用されるエッチング装置の一例を模式的に示す説明図である。エッチング装置 20 は、エッチング液を保持するエッチング槽 23 と、金属箔 10 を搬送する複数の搬送ロール 25 と、金属箔 10 に対向する一対の電極 22 と、電極 22 に電流を流す交流電源 24 と、を備

える。交流電源 24 には、上記の電源装置（例えば電源装置 200）が用いられる。金属箔 10 は複数の搬送ロール 25 を介して搬送されながら、エッチング槽 23 内を移動する。金属箔 10 は、エッチング槽 23 内で電極 22 に対向している間、エッチングされる。これにより、電極箔 11 が得られる。

[0042] 図 11 では、長尺の金属箔に対してエッチングが行われる場合を示しているが、これに限定されるものではない。例えば、静置された一定の面積を有する金属箔に対してエッチングが行われてもよい。また、図 11 では、一對の電極を用いているが、これに限定されない。例えば、1つの電極に金属箔を対向させるとともに、電極と金属箔とを交流電源に接続してエッチングを行ってもよい。さらに、エッチング槽は複数あってもよい。1つのエッチング槽に電極は二対以上あってもよい。

[0043] また、エッチング装置は、電源装置を複数備えてもよい。例えば、エッチング装置がエッチング槽を複数備え、複数のエッチング槽にそれぞれ電源装置が接続されていてもよい。この場合、複数の電源装置の少なくとも1つが交流電流を変調波として出力すればよく、複数の電源装置の20%以上が交流電流を変調波として出力するのが好ましい。例えば、10以上のエッチング槽にそれぞれ電源装置が接続される場合、2台以上の電源装置が交流電流を変調波として出力するのが好ましい。

[0044] [電解コンデンサの製造方法]

本発明の一実施形態に係る電解コンデンサの製造方法は、上記の電解コンデンサ用電極箔の製造方法が備える工程（エッチング工程）と、多孔質部を誘電体層で覆う工程と、誘電体層の少なくとも一部を固体電解質層で覆う工程と、を含む。

[0045] （誘電体層の形成工程）

誘電体層は、弁作用金属の酸化物を含み得る。例えば、弁作用金属としてアルミニウムを用いる場合、誘電体層は Al_2O_3 を含み得る。誘電体層は、例えば、陽極体（上記の電極箔）の表面を、化成処理等により陽極酸化するこ

とで形成される。なお、誘電体層はこれに限らず、誘電体として機能するものであればよい。誘電体層は、陽極体の表面の少なくとも一部を覆うように形成されていればよい。誘電体層は、電極箔の多孔質部の孔や窪み（ピット）の内壁面に沿って形成される。

[0046] （固体電解質層の形成工程）

固体電解質層は、例えば、マンガ化合物や導電性高分子を含む。導電性高分子を含む固体電解質層は、例えば、原料モノマーを誘電体層上で化学重合および／または電解重合することにより、形成することができる。あるいは、導電性高分子が溶解した溶液、または、導電性高分子が分散した分散液を誘電体層に塗布することにより、形成することができる。導電性高分子としては、ポリピロール、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリアセチレン、それらの誘導体などを用いることができる。固体電解質層は、導電性高分子とともにポリスチレンスルホン酸等のドーパントを含んでもよい。固体電解質層は、必要に応じて、さらに、添加剤を含んでもよい。

[0047] （陰極引出層の形成工程）

電解コンデンサの製造方法は、さらに、固体電解質層を陰極引出層で覆う工程を含んでもよい。このようにして、電極箔と、誘電体層と、固体電解質層と、陰極引出層とを備えるコンデンサ素子を形成してもよい。陰極引出層は、固体電解質層の少なくとも一部を覆うように形成されていればよく、固体電解質層の表面全体を覆うように形成されていてもよい。陰極引出層は、例えば、カーボン層と、カーボン層の表面に形成された金属（例えば、銀）ペースト層と、を有している。カーボン層は、黒鉛等の導電性炭素材料を含む組成物により構成される。金属ペースト層は、例えば、銀粒子と樹脂とを含む組成物により構成される。なお、陰極引出層の構成は、これに限られず、集電機能を有する構成であればよい。

[0048] 図12は、本実施形態に係るコンデンサ素子を模式的に示す断面図である。コンデンサ素子110は、シート状である。陽極部110aは電極箔（陽極体）11により構成される。陰極部110bは、陽極体11と、誘電体層

12と、陰極層13と、を備える。陰極層13は、固体電解質層13aと、陰極引出層13bとを有している。

[0049] [電解コンデンサ]

コンデンサ素子は、電解コンデンサを構成する。電解コンデンサは、複数のコンデンサ素子を備えてもよい。電解コンデンサにおいて、複数のコンデンサ素子は、積層されていてもよい。コンデンサ素子の積層数は特に限定されず、例えば、2以上、20以下である。

[0050] 積層されたコンデンサ素子の陽極部同士は、溶接および／またはかしめ等により接合されて、電氣的に接続している。少なくとも1つのコンデンサ素子の陽極部に、陽極リード端子が接合されている。複数の陽極部は、例えば、曲げ加工された陽極リード端子によりかしめられる。陽極部と陽極リード端子とは、さらにレーザー溶接されてもよい。これにより、複数の陽極部同士の接続信頼性、および、陽極部と陽極リード端子との接続信頼性が向上する。

[0051] 積層されたコンデンサ素子の陰極部同士もまた、電氣的に接続している。少なくとも1つのコンデンサ素子の陰極層に、陰極リード端子が接合されている。陰極リード端子は、例えば、導電性接着剤を介して陰極層に接合される。

[0052] コンデンサ素子は、陽極リード端子および陰極リード端子の少なくとも一部が露出するように、絶縁材料により封止される。絶縁材料としては、例えば、熱硬化性樹脂の硬化物、エンジニアリングプラスチックが挙げられる。熱硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、シリコーン樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、アルキド樹脂、ポリウレタン、不飽和ポリエステルが挙げられる。エンジニアリングプラスチックには、汎用エンジニアリングプラスチックおよびスーパーエンジニアリングプラスチックが含まれる。エンジニアリングプラスチックとしては、例えば、ポリイミド、ポリアミドイミドが挙げられる。

[0053] 図13は、本実施形態に係る電解コンデンサを模式的に示す断面図である

。電解コンデンサ100は、1以上のコンデンサ素子110と、コンデンサ素子110の陽極部110aに接合された陽極リード端子120Aと、陰極部110bに接合された陰極リード端子120Bと、コンデンサ素子を封止する絶縁材料130と、を備える。

[0054] 本実施形態では、電解質として固体電解質を用い、コンデンサ素子が絶縁材料により封止された電解コンデンサを挙げたが、これに限定されない。本実施形態に係る電極箔は、例えば、帯状の電極箔により形成される陽極および陰極がセパレータを介して巻回されたコンデンサ素子と、電解液とを備える電解コンデンサに適用できる。この場合、本実施形態に係る電極箔は、陽極および陰極の少なくとも一方に用いられる。特に本実施形態に係る電極箔は、大容量型の積層型の電解コンデンサや、巻回型の電解コンデンサの陽極に用いることが好ましい。電解コンデンサが複数のコンデンサ素子を備える場合、各コンデンサ素子は巻回型であってもよい。

[0055] [実施例]

以下、実施例に基づいて、本発明をより詳細に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

[0056] 《実施例1～3》

厚み100 μ m、純度99.98%のアルミニウム箔を準備した。このアルミニウム箔を、リン酸濃度1.0質量%、90 $^{\circ}$ Cの水溶液に60秒間浸漬し、前処理した。

[0057] 続いて、図11に示すようなエッチング装置を用いて、以下のようにして電解エッチングを行った。エッチング液として、塩酸5質量%、塩化アルミニウム2質量%、硫酸0.1質量%、リン酸0.5質量%、硝酸0.2質量%を含む水溶液を用い、液温は35 $^{\circ}$ Cとした。エッチング時間は5分であった。

[0058] 交流電源には、図6に示す電源装置を用いた。第1波形データと第2波形データ（係数 $a=0.3$ ）を合成し、交流電流を変調波として出力した。第1波形データおよび第2波形データには表1に示す波形データを用い、表1

に示す変調波を得た。

[0059] [表1]

	第1波形データ	第2波形データ	変調波
実施例1	図7	図8	図3
実施例2	図7	図9	図4
実施例3	図7	図10	図5
比較例1	図7	—	—

[0060] エッチング時間は、2分間とした。交流電流の周波数 ($1/T_w$) は、約24 Hzとした。交流電流の平均電流密度は一定とし、 $0.2 A/cm^2$ とした。

[0061] アルミニウム箔を硫酸10質量%を含む60℃の水溶液に60秒間の浸漬した後、250℃で120秒間の熱処理を行って、電解コンデンサ用の電極箔を作製した。さらに、陽極酸化により、電極箔の表面に酸化アルミニウム (Al_2O_3) を含む誘電体層を形成した。

[0062] 《比較例1》

第1波形データと第2波形データを合成せずに、第1波形データの第1交流電流をそのまま出力した以外は、実施例1と同様にして電極箔を得た。陽極酸化により、電極箔の表面に酸化アルミニウム (Al_2O_3) を含む誘電体層を形成した。

[0063] 実施例1～3および比較例1の表面に誘電体層を有する電極箔（陽極体）について、日本電子機械工業会（EIAJ）規格のRC-2364Aのアルミニウム電解コンデンサ用電極はくの試験方法（はくの種類が中高圧用陽極化成はくの場合）に基づいて静電容量を測定した。その結果、実施例1～3では、比較例1と比べて、静電容量が15%程度増加することが確認された。

[0064] 本発明を現時点での好ましい実施態様に関して説明したが、そのような開示を限定的に解釈してはならない。種々の変形および改変は、上記開示を読むことによって本発明に属する技術分野における当業者には間違いなく明らかになるであろう。したがって、添付の請求の範囲は、本発明の真の精神お

よび範囲から逸脱することなく、すべての変形および改変を包含する、と解釈されるべきものである。

産業上の利用可能性

[0065] 本発明に係る方法により製造される電極箔は、高い静電容量を実現できるため、様々な用途のコンデンサに利用できる。

符号の説明

- [0066] 200 : 電源装置
- 201 : 波形記憶部
- 202 : 変調記憶部
- 203 : 合成部
- 204 : 出力部
- 20 : エッチング装置
- 22 : 電極
- 23 : エッチング槽
- 24 : 交流電源
- 25 : 搬送ロール
- 10 : 金属箔
- 11 : 電極箔 (陽極体)
- 100 : 電解コンデンサ
- 110 : コンデンサ素子
- 110a : 陽極部
- 110b : 陰極部
- 12 : 誘電体層
- 13 : 陰極層
- 13a : 固体電解質層
- 13b : 陰極引出層
- 120A : 陽極リード端子
- 120B : 陰極リード端子

130 : 絶縁材料

請求の範囲

- [請求項1] エッチング液中で金属箔に交流電流を印加し、表面に多孔質部を有する電極箔を得るエッチング工程を含み、
前記交流電流は、互いに異なる、少なくとも2種類の波形を含む、電解コンデンサ用電極箔の製造方法。
- [請求項2] 前記少なくとも2種類の波形は、互いに、変動幅および周期の少なくとも一方が異なる、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] 前記交流電流は、前記少なくとも2種類の波形を含む変調波であり、
前記変調波は、所定の周期で繰り返される、請求項2に記載の電解コンデンサ用電極箔の製造方法。
- [請求項4] 前記変調波の変動幅が周期的に変化しており、
前記変動幅の最大値 A_{max} に対する前記変動幅の最小値 A_{min} の比： A_{min}/A_{max} は、0.5以上、0.97以下である、請求項3に記載の電解コンデンサ用電極箔の製造方法。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか1項に記載の電解コンデンサ用電極箔の製造方法が備える工程と、
前記多孔質部を誘電体層で覆う工程と、
前記誘電体層の少なくとも一部を固体電解質層で覆う工程と、
を含む、電解コンデンサの製造方法。
- [請求項6] 金属箔のエッチング工程において、エッチング液中で金属箔に交流電流を印加する電源装置であって、
前記交流電流を出力する出力部を備え、
前記交流電流は、互いに異なる、少なくとも2種類の波形を含む、電源装置。
- [請求項7] 第1交流電流の第1波形データを記憶する波形記憶部と、
前記第1波形データを変調させる第2波形データを記憶する変調記

憶部と、

前記第1波形データと、前記第2波形データと、を合成する合成部と、

前記合成部で合成された合成データに基づいて、前記交流電流を変調波として出力する前記出力部と、

を備える、請求項6に記載の電源装置。

[請求項8]

前記変調波の変動幅が周期的に変化しており、

前記変動幅の最大値 A_{max} に対する前記変動幅の最小値 A_{min} の比： A_{min}/A_{max} が0.5以上、0.97以下である、請求項7に記載の電源装置。

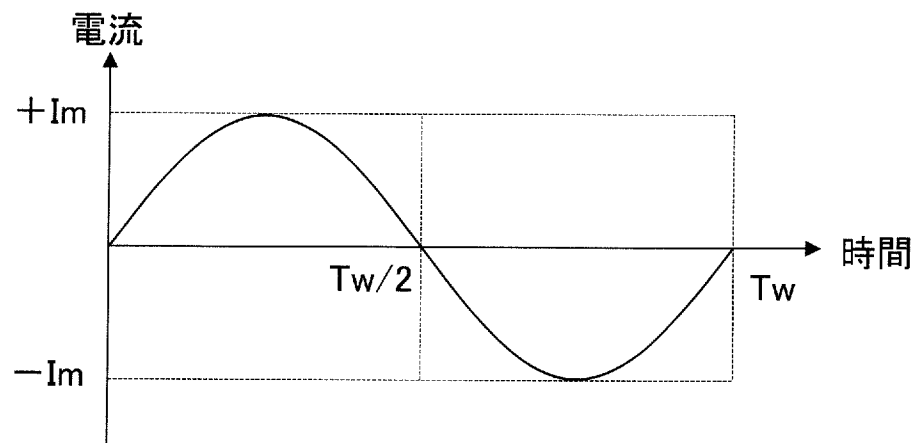
[請求項9]

第1交流電流の第1波形データと、前記第1交流電流とは波形が異なる第2交流電流の第2波形データと、を合成する合成部と、

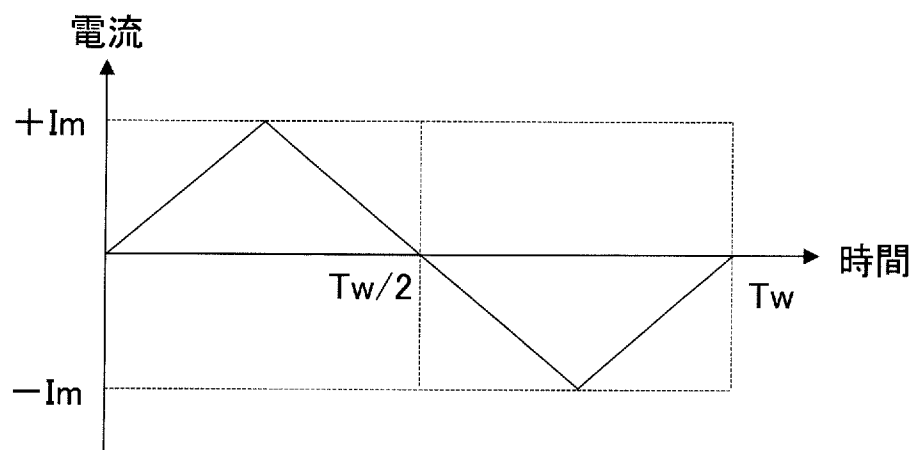
前記合成部で合成された合成データに基づいて、前記交流電流を変調波として出力する前記出力部と、

を備える、請求項6に記載の電源装置。

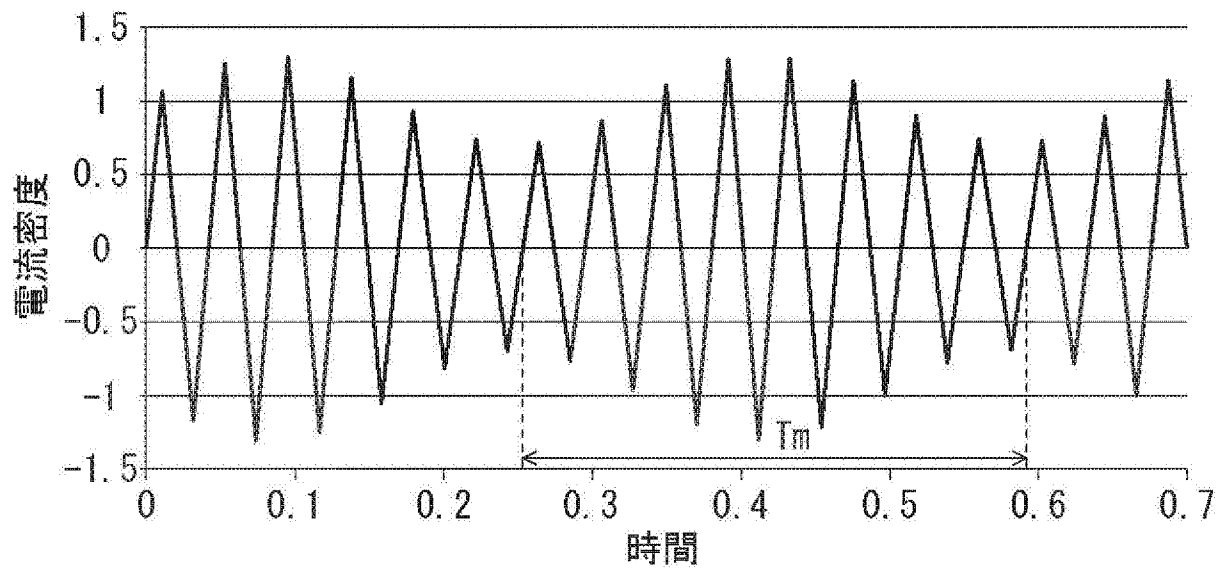
[図1]



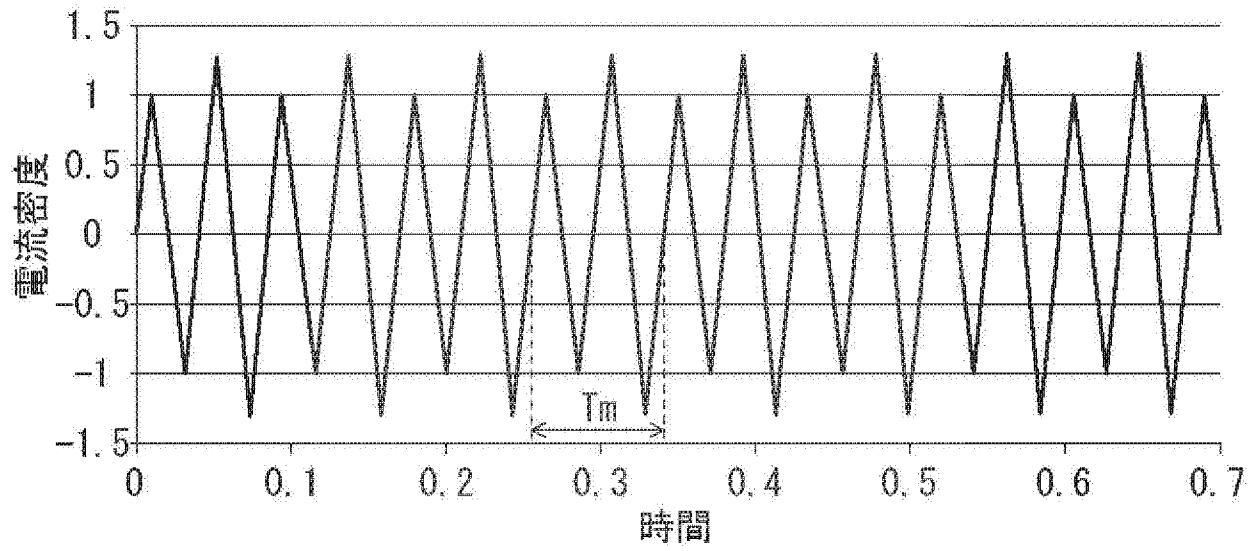
[図2]



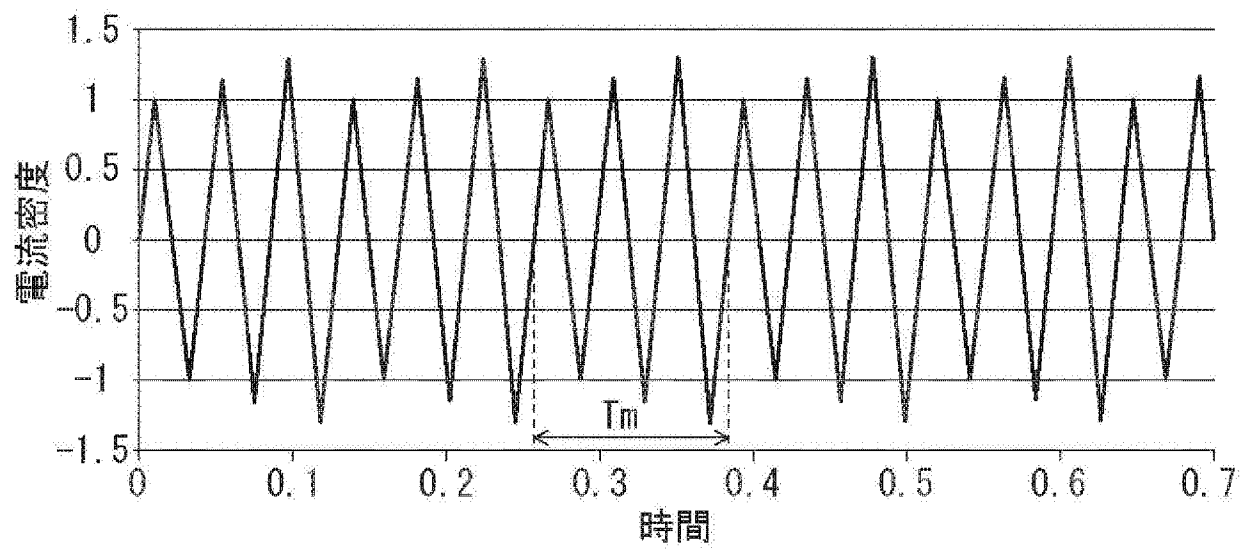
[図3]



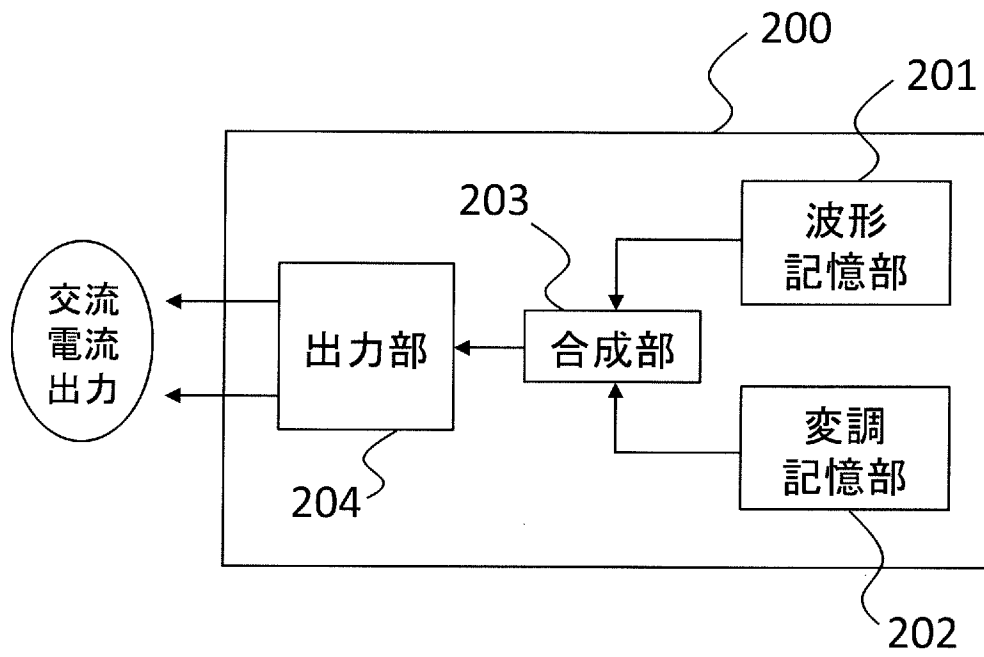
[図4]



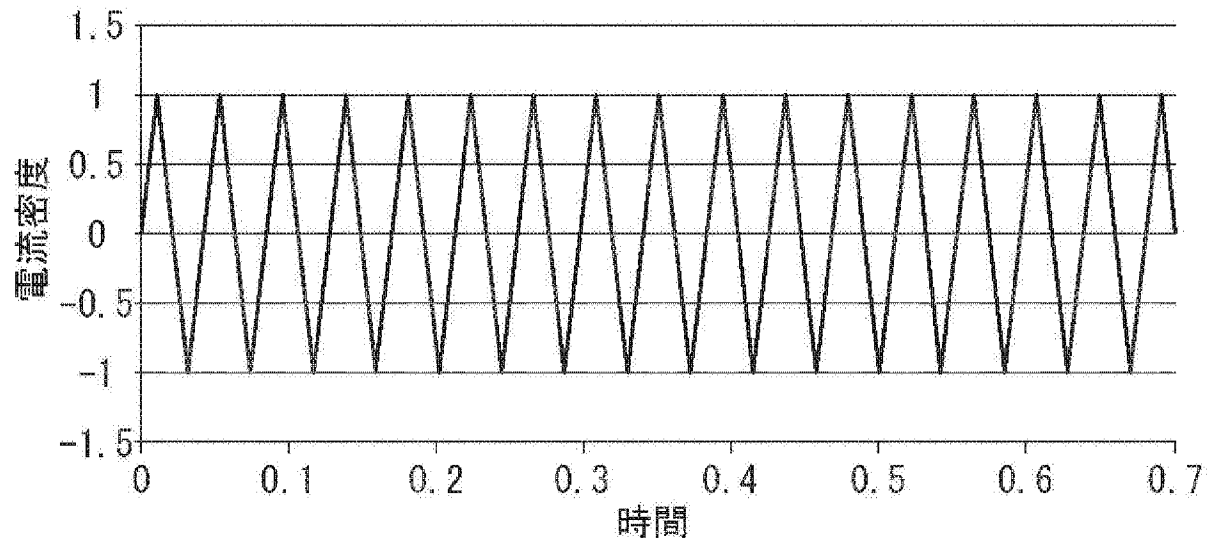
[図5]



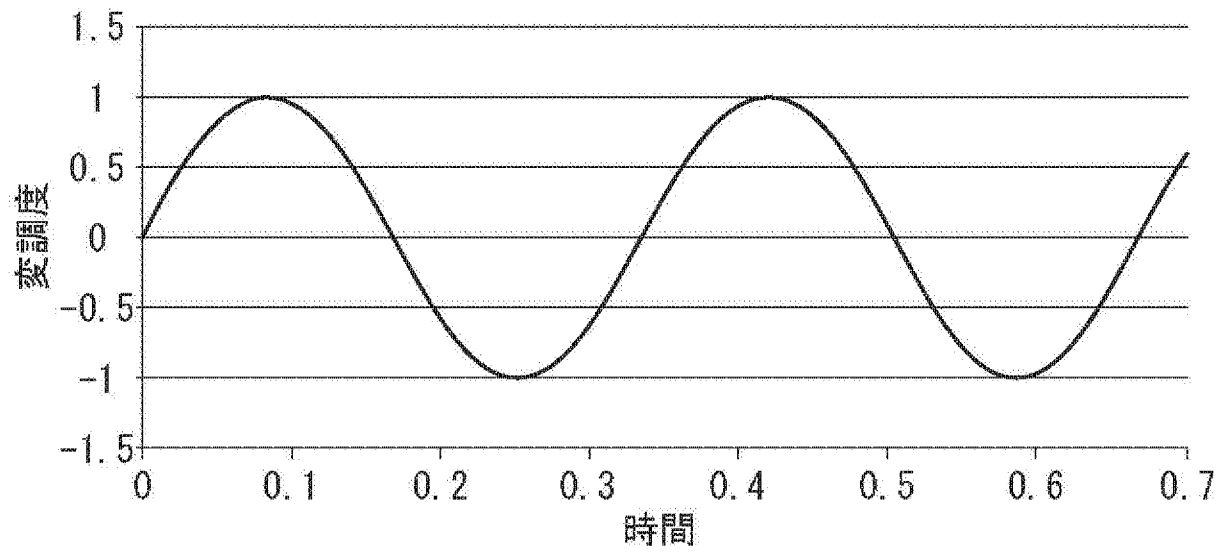
[図6]



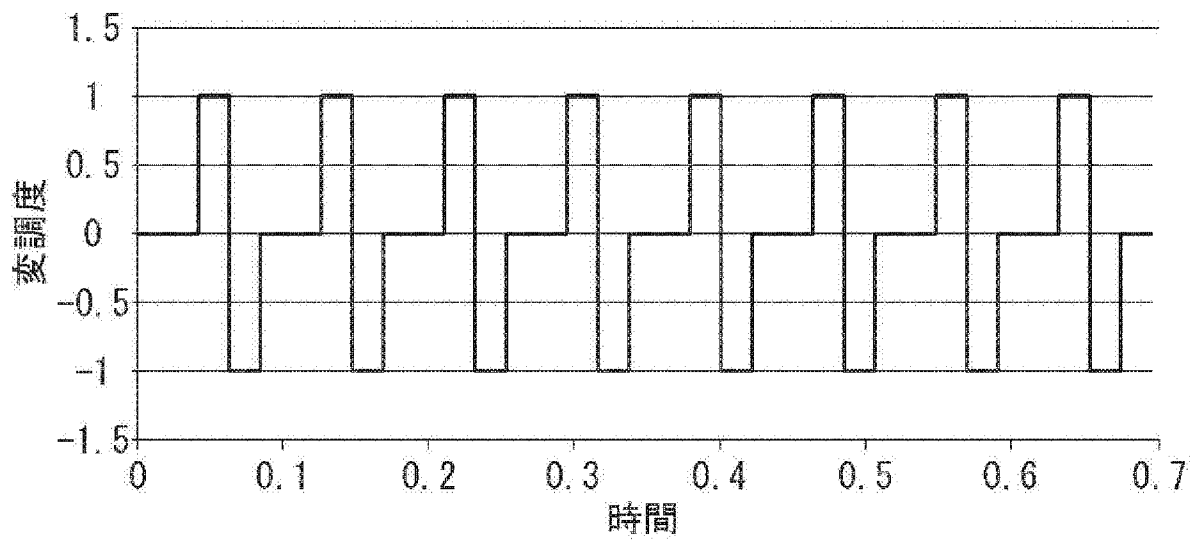
[図7]



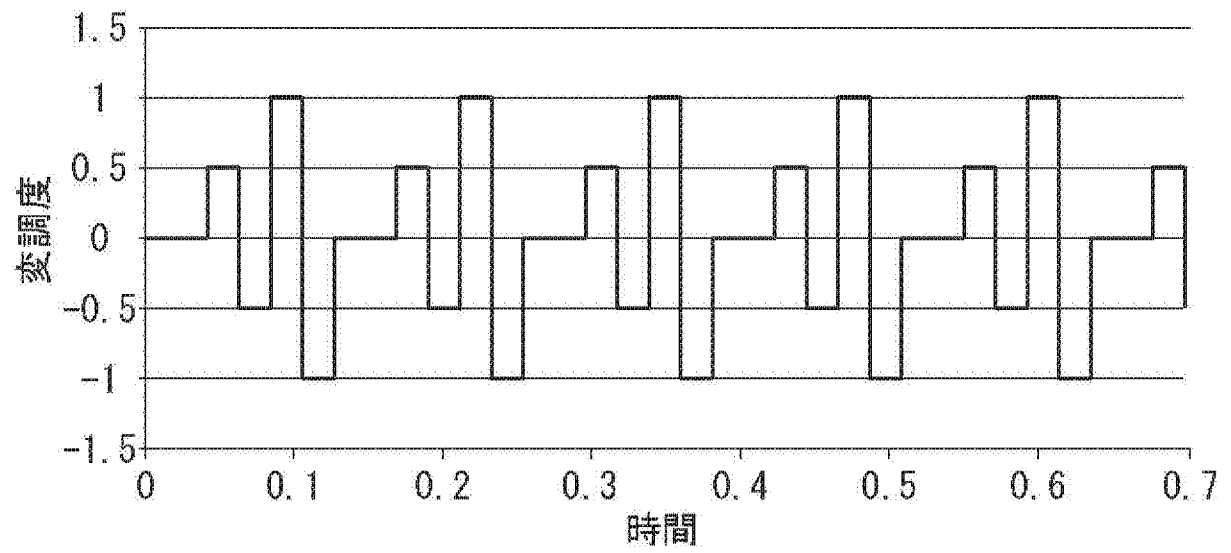
[図8]



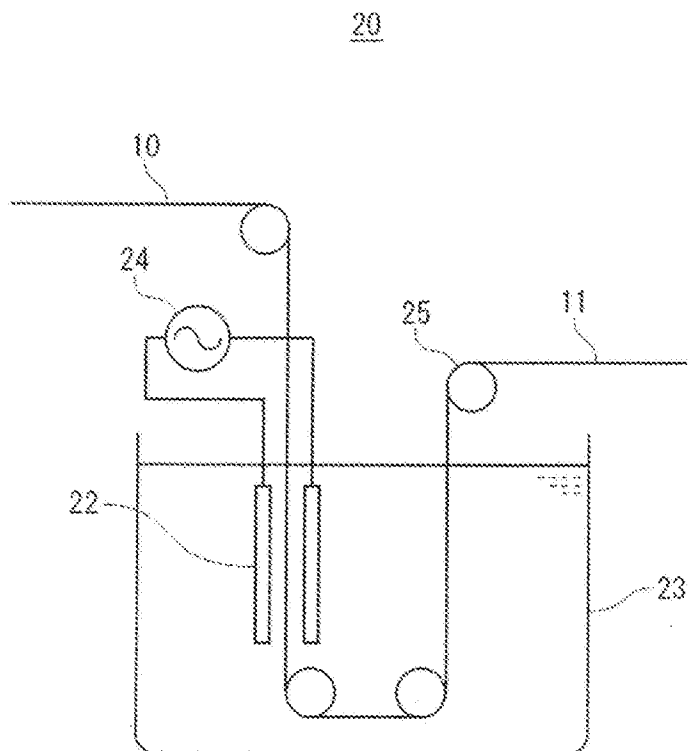
[図9]



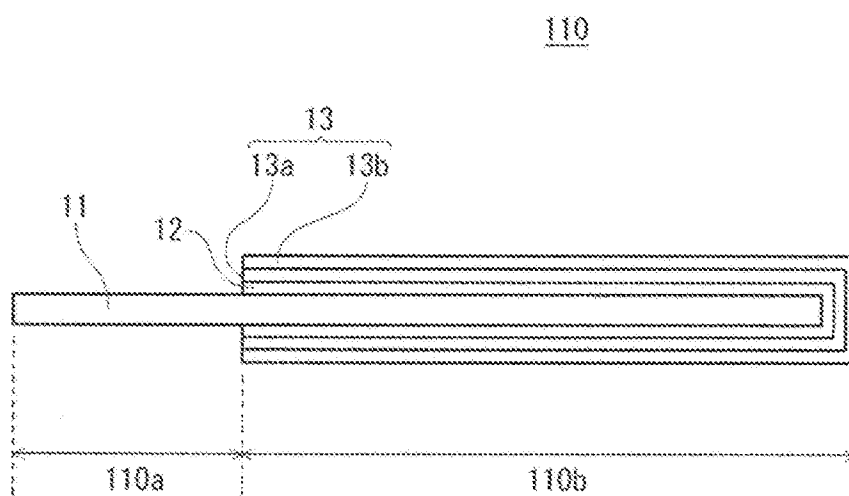
[図10]



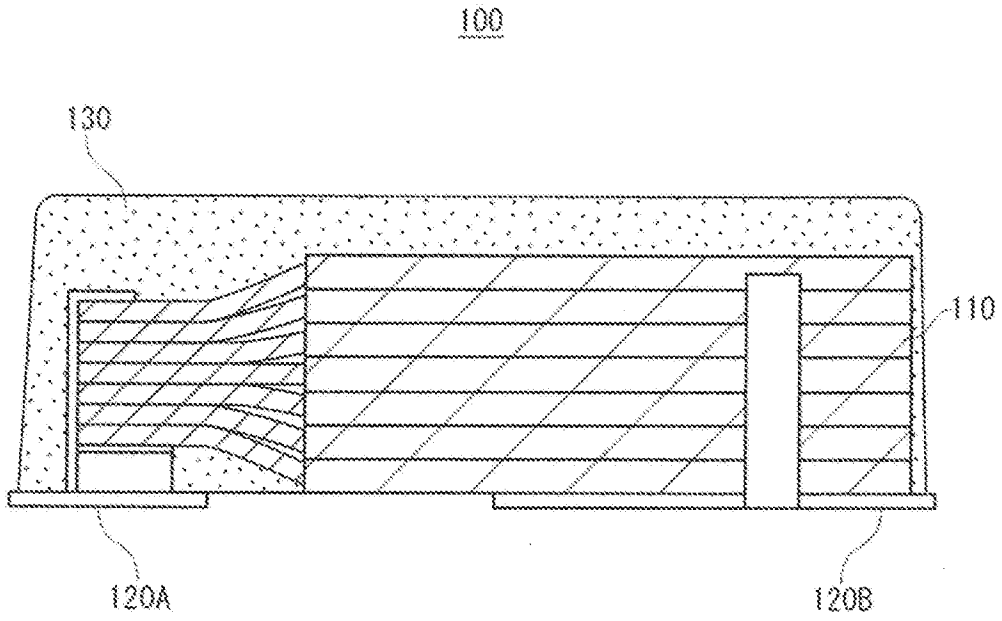
[図11]



[図12]



[図13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/039535

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C25F 3/02</i> (2006.01)i; <i>C25F 3/04</i> (2006.01)i; <i>H01G 9/00</i> (2006.01)i FI: H01G9/00 290D; H01G9/00 290E; C25F3/04 E; C25F3/02 A		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C25F3/02; C25F3/04; H01G9/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 61-198710 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 03 September 1986 (1986-09-03) p. 2, upper right column, line 9 to p. 3, left column, line 18, fig. 1-3	1-3, 5-7, 9
A	JP 2-211613 A (ELNA CO LTD) 22 August 1990 (1990-08-22) p. 2, upper right column, line 11 to lower right column, line 7	1-9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 28 December 2021		Date of mailing of the international search report 11 January 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/039535

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 61-198710 A	03 September 1986	(Family: none)	
JP 2-211613 A	22 August 1990	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C25F 3/02(2006.01)i; C25F 3/04(2006.01)i; H01G 9/00(2006.01)i FI: H01G9/00 290D; H01G9/00 290E; C25F3/04 E; C25F3/02 A		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C25F3/02; C25F3/04; H01G9/00 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2021年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2021年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2021年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 61-198710 A（松下電器産業株式会社）03.09.1986（1986 - 09 - 03） 第2頁右上欄9行目ー第3頁左欄18行目、第1-3図	1-3, 5-7, 9
A	JP 2-211613 A（エルナー株式会社）22.08.1990（1990 - 08 - 22） 第2頁右上欄11行目ー右下欄7行目	1-9
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの		
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの		
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）		
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
28.12.2021	11.01.2022	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 北原 昂 5D 5381 電話番号 03-3581-1101 内線 3551	

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/039535

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 61-198710 A	03.09.1986	(ファミリーなし)	
JP 2-211613 A	22.08.1990	(ファミリーなし)	