電解コンデンサー陽極用高純度アルミニウムの 誘電体皮膜に関する研究 (第5報)

特に高温軟化した箔の静電容量

中 村 雄 造* 西 坂 基**

Study on formation of dielectric film of high purity aluminium
anode in electrolytic condenser (5th Report)
(UDC:621.319.45:669:718.91)

Effect of particularly high temperature annealing
on the electrostatic capacity.

NAKAMURA Yuzo* NISHIZAKA Motoi**

High purity aluminium and its alloy foils were annealed at particularly high temperature and formation treated up to 500 V and then electrostatic capacity (C) of these foils were compared with the foil annealed at low temperature (350°). From this investigation, the following result were obtained.

- 1) In the case of 99.99% Al foils, by elevation of annealing temperature to 500° from 450°, C increased considerably, i.e. 98→11.3 μ F/dm² and then slightly increased at higher temperature than 500°.
- 2) 99.99% Al-0.02% Mg alloy foil had a similar tendency to the case of 99.99% Al foils 12 μ F/dm², but at 500° annealing, the value of C was maximum and at the higher temperature annealing it did not increase.
- 3) As the annealing time, it needed 2 hrs at least.
- 4) If the oxide film by high temperature annealing were removed, or if the foil were heated at high temperature in vacuum furnace, the value of C lowered to that of the low temperature annealed foil.
- 5) The fact that the foil annealed at high temperature had higher value of C might account for the structures, the defect and thermal stress of the oxide film by heating.
- 6) The particularly high temperature annealing of H.P. Al and its Mg alloy foils was clearly effective to increase the C content, especially in the case of H.P. Al based Mg alloy foil.

(Received July 21, 1958)

1. 緒 言

電解コンデンサーの静電容量は化成電圧が一定の場合はその表面積に比例するので通常再結晶完了直後の温度で軟化して適当な酸の水溶液中で電解エッチを行い表面積を増大し、硼酸アンモニウム中にて陽極酸化、すなわち化成処理を施してコンデンサーに組立てられるが通信機器の小型化の進むのにつれて箔の単位面積当りの静電容量の大きいもの、従つてエッチによる表面積増大率を大きくすることが要求されている。これはエッチング処理、化成処理の条件によつても左右されるが陽極用アル

ミ箔の成分および熱処理条件によつてもかなりの影響を受ける。

ごく最近米国においては 99.88~99.99% Al 箔を 500° ないし溶融温度直下の高温にて熱処理したものをエッチして単位面積当りの静電容量の高いものを得る方法が発表されている。^{1) 2)} しかしその原因については圧延面に平行な(200)面をもつた再結晶粒子が多くなるとか、不純物が固溶状態にあるため等といわれているがいまだ推測の段階にある。これらの点について検討するため 99.99% Al および 99.99% Al-0.02% Mg の 2 種類の 0.1mm 高純度アルミ箔につき特に高温 (500~600° × 2hr) で軟

* 東洋アルミニウム株式会社 工博 Toyo Aluminium Co. Ltd. Dr. Eng.

** 同 所 Ditto

Table 1 Chemical composition of specimens

Specimen	Analysis %			
	Si	Fe	Cu	Mg
99.99%Al	0.005	0.002	0.002	—
99.99%Al-0.02%Mg	0.002	0.001	0.001	0.020

化して空冷し、通常の350°軟化のものと同じ条件でエッチング処理を行ったものについてその単位面積当りの静電容量におよぼす影響について検討を行った。

2. 試験および試験方法

Table 1 に示すような成分の現場大型スラブより 0.1mm 箔に圧延した。その最終圧延率は 50, 85 および 95%である。これを 350°, 450°, 500°, 550°, 600° に 15min~3hrs 加熱し 45×90mm² の矩形に切断し縁に焼付塗料を塗って焼付けエッチングの場合縁のみ烈しく腐食されるのを防ぎ、ついで HCl 3%, H₂SO₄ 1.5% 60°C の混酸水溶液中で D. C. 60 A/dm² で 4 分間電解エッチングを行った。これを 25×50 mm² の矩型に柄のついた包丁型に切出し HNO₃(1:1) に浸漬して水洗し蒸留水中で 5 分間煮沸し、ホウ酸アンモン+ホウ砂(それぞれ 0.5%, 0.1%) の水溶液中で D. C 600 mA/dm² の定電流で 500V まで化成を行い、20°±1° の同溶液中で万能インピーダンスブリッジを用い 120 サイクルで静電容量を測定し、単位面積当りの静電容量を算出した。

3. 試験結果ならびに考察

3.1 加熱温度の影響

99.99%Al, 99.99%Al-0.02%Mg 箔の 2 時間加熱におけるエッチング後の静電容量におよぼす加熱温度の影響は次の如くである。

(1) 99.99%Al では **Fig. 1** に示す如く、50, 85, 95% 圧延率のものを通常の軟化温度(350°)より高い温度にて加

熱した場合、静電容量はまず 450° でわずかに増し、500° ではかなり高く (約 11 $\mu\text{F}/\text{dm}^2$) なる。さらに 600° 加熱では約 12 $\mu\text{F}/\text{dm}^2$ に増大する。

(2) 99.99%Al-0.02%Mg では **Fig. 2** に示す如く軟化で

Fig. 1 Relation between annealing temperature and electrostatic capacity of etched 99.99% Al foils.

Fig. 2 Relation between annealing temperature and electrostatic capacity of etched 99.99% Al-0.02%Mg alloy foils.

Fig. 3 Relation between annealing time at 500~600° temperature and electrostatic capacities of etched 99.99% Al and 99.99% Al-0.02%Mg alloy foils (85% Red.)

Fig. 4 Relation between electrostatic capacities of 99.99% Al and 99.99% Al-0.02%Mg alloy foils (85% Red) and annealing temperature.

99.99%Alの場合と同様に静電容量はわずかに増す。そして500°加熱では静電容量は最高値に達しそれ以上軟化温度をあげても静電容量を増さない事が99.99%Alと異った現象である。そして500°以上の加熱では圧延率による差異はほとんどなくなり酸化皮膜は緑色を常びてくる。

3.2 箔の加熱時間の影響

99.99%Al および 99.99% Al-0.02% Mg 箔をそれぞれ2時間加熱した場合99.99%Alでは600°まで漸次静電容量は増すが、99.99%Al-0.02%Mgは500°で最高に達する。そこで次に85%圧延率のものを選びその軟化時間におよぼす影響を調べた。

500~600°で15分~3時間加熱した場合の静電容量の変化をFig. 3に、静電容量と軟化温度、時間の関係をFig. 4に示す。

(1) 500°加熱の場合、99.99%Alは1時間から2時間になると急に静電容量が増大し3時間加熱すると一層大となる。99.99%Al-0.02%Mgでは2時間で最大となりそれ以上時間が延びても余り変化しない。

(2) 99.99%Al, 99.99%Al-0.02%Mg共に550°~600°加熱で静電容量が相当大となり2時間までは徐々に高くなりそれ以上では余り変らない。

(3) 500~600°の加熱範囲では600°の場合を除き概して99.99%Alより99.99%Al-0.02%Mgの方がわずかながら静電容量は大きい。

従つて、実際には高温軟化の効果のある範囲の最低温度(500°)で加熱すると99.99%Alでは3時間、99.99%Al-0.02%Mgでは2時間でよいことになり、この点から見ても99.99%Alより99.99%Al-0.02%Mgの方が一層効果的である。

3.3 徐熱および徐冷の影響

Table 2 Comparison of electrostatic capacity of etched foil heat-treated at various conditions.

Heat-treatment	Electrostatic capacity (pF/dm²)	
	99.99%Al	99.99%Al-0.02%Mg
annealed (350°×2hrs) air cooled	9.0	9.0
annealed (500°×2hrs) air cooled	11.4	12.0
annealed (600°×2hrs) air cooled	12.0	11.8
slow heating ※	12.1	12.4
furnace cooling △	12.8	12.7
vaccum heating (600°×2hrs)	9.0	8.8
removing oxide layer after heating (600°×2hrs)	8.7	8.6

※...the specimen was gradually heated from R. T to 600°C in 6 hrs and held at the temperature for 2 hrs, and then took out from the furnace.

△...the specimen was charged in 600°C furnace and held at the temperature for 2 hrs and gradually cooled to R. T in 12 hrs.

次いで金属組織的影響を調べるため次の如く徐熱、徐冷の影響の検討を行った。

常温より6時間かかつて600°に達しその温度に2時間加熱したもの、直接600°の炉に装入し2時間加熱後12時間かかつて常温まで冷却した試料を作製した。いずれのものも600°の炉に装入し2時間加熱後空冷したものとは比較するとTable 2に示す如く著しい差は認められない

が炉冷の方が幾分静電容量は高い。これは加熱がそれだけ長くなり酸化皮膜がそれだけ厚くなつたためと思われる (3.8 参照)。

3.4 結晶方位的關係

以前 99.9% Al の単結晶を用いて同体積だけ腐食を行った場合静電容量 {100} 面が圧延面に平行な場合が最大で {111} 面が平行な場合がこれに次ぎ {110} 面の場合が最も低い事を報告³⁾したが、本試料においては 99.99% Al の 95% 圧延率のものの 600° 軟化のものは静電容量は高いが Lacombe の腐食液によりそのエッチピットを顕出し、結晶方位をみると {110} 面が圧延面に平行な結晶粒が多く、また他の試料についても {100} 面の多いものかならずしも静電容量は大とならない。このように高温軟化した場合は結晶方位の静電容量におよぼす影響をカバーしてしまう他の因子——すなわち後述の空気酸化皮膜の影響——が作用するようである。

3.5 空気酸化皮膜除去の影響

以上の諸点よりみて空気酸化皮膜が大きい影響を与えるように思われるので、この膜を除去したらいかなるか検討した。すなわち 600° × 2hrs 軟化した箔を H_3PO_4 + CrO_3 (それぞれ 5%, 3%) 水溶液中で煮沸除膜処理を行い、続いて前述のような電解エッチをして化成し、静電容量を測定した。その結果 350° 軟化箔の程度に低下してしまつた (Table 2 参照)。従つて空気酸化皮膜直接またはそれと Al との界面付近の Al の状態 (熱歪等) が原因ではないかと考えられる。なおこの場合高温軟化による Fe の固溶析出の相違はあまり関係はないように思われる。

3.6 真空加熱

次に 3.5 の除膜処理の事をあわせ考え酸化皮膜の有無による相違を検討するために 600° で真空加熱 (16^{-2} Hg

Fig. 6 The influence of the temperature on the oxydation of polished aluminium, (Partial pressure of oxygen...7.6 cm)

Cal) を行つてみたところ、その表面は外観的には 350° 軟化箔の如くで、これをエッチして化成すると静電容量も 350° 軟化箔程度である。(Table 2 参照)

3.7 空気酸化皮膜の軟化温度による相違

そこで空気酸化皮膜の厚さの軟化温度による相違をみるために加熱温度と重量増加の関係を求めた。

その結果は Fig. 5 に示す如く、450° まではわずかの増加であるが、500° ではかなり増してくる。さらに 600° までは一層はげしくほとんど直線的に増加する。Gulbransen & Wysong⁴⁾ も研磨した Al を用いて試験した結果、475° では時間的に見て酸化がほう物線的に進行するが 500° では直線的に進行すると述べている。すなわち時間の経過と共に著しく厚さは増加する。(Fig. 6 参照)

また、酸化膜自体の構造について、Harrington & Nelson⁵⁾ によれば空気酸化では比較的低温では無定形だが 500° 以上に熱すると $\gamma-Al_2O_3$ が出来ると称している。——これらの皮膜の構造については目下種々なる条件で生成されるものについて電子廻折にて検討中である——このように 350° 加熱は無定形で薄いということと、500° またはそれ以上の加熱では γ 型結晶で厚いということが主要な相違で、後者の場合がエッチングによる腐食の幾何学的形状を左右し、その表面積拡大に有効に作用し、エッチングの様相すなわち pitting の深さ、分布ひん度を適切にして静電容量が大となるものと思われる。

3.8 ミクロ的観察ならび検討

空気酸化層は 500° × 2hrs 軟化でも厚さはせいぜい 200Å 程度で化成皮膜に比較すると一けた低い値である。エッチングを 4 分行つたミクロ写真を Photo. 1 に示す。これらを模型的に描くと Fig. 7 に示す如くである。すなわち 350° 軟化のもの (Photo. 1-2) はエッチされない光沢部が相当残存しているが 600° 軟化のもの (Photo. 1-1),

Fig. 5 Relation between proceeding of oxidation of 99.99% Al and 99.99% Al-0.02% Mg alloy foils.

Photo. 1 Micrographs of 99.99% Al and 99.99% Al-0.02% Mg alloy foils annealed at various conditions and electrolytically etched.

- (1) 99.99%Al...annealed at 600°
- (2) 99.99%Al...annealed at 350°
- (3) 99.99%Al-0.02%Mg...annealed at 600°
- (4) 99.99%Al-0.02%Mg...annealed at 350°
- (5) 99.99%Al annealed at 600° in vacuum furnace
- (6) 99.99%Al-0.02%Mg...ditto
- (7) 99.99%Al...annealed at 600° and removed oxide film before electrolytically etching.
- (8) 99.99%Al-0.02%Mg...ditto
(annealing time of every specimen...2hrs)

はほとんどこれが残っていない。またその pit の深さを顕微鏡で焦点法により測定すると 600° 軟化のものは 16~20 μ 程度で 350° 軟化のものは 25~29 μ 程度である。真空加熱のものは (Photo. 1-5) 残存光沢部は上記二者の中間程度であり、その pit の深さは 11~13 μ 程度である。また除膜処理したものはエッチされぬ残存部は 350° 軟化

Fig. 7 Schematic section of foils etched and formate after annealing.

のものの程度である。そしてその pit の深さも 15~19 μ 程度である。

一方空気酸化皮膜の構造は 600° 加熱では γ - Al_2O_3 であり、Al との界面付近では仮像構造 (Pseudomorphic form) をもっており圧縮歪が大である。かつまた冷却の際にも酸化膜と Al との膨張係数の相違もあり、これらのために酸化皮膜層の中に hair crack 乃至は顕微鏡的の hair crack が一面に分布し、また Al のある程度内層まで格子欠陥が存在し、エッチが表面各処で開始されかつ比較的深く穿孔するものと思われる。これに対して 350° 軟化のものでは無定形酸化アルミニウムであり、また温度も低いので熱歪も小で局部的に腐食が進行しその部分のみ深くせん孔するような傾向をとる。腐食量は通電量に比例するので腐食量も高温軟化のものと大差なく、pit は深くなる。しかし pit の発生する場所が少ないので表面積拡大率は少ない。

また除膜すれば歪の多い仮像構造の部分およびその上の crack の多い層が除かれてしまうのでこの効果が消えてものと考えられる。なお真空中ではこのような酸化皮膜はほとんど生成されないので pitting の開始場所が少なく、また Al 中の歪も少ないので深くせん孔しない。従つて表面積も大して拡大されないものと考えられる。

4. 総括

電解コンデンサー用高純度アルミニウム箔 (99.99% Al 99.99% Al-0.02% Mg) を特に高温 (500~600°) に軟化して 500V までの化成処理し、その静電容量について通常の軟化温度のものと比較検討した。その結果次のような結果が得られた。

1) 99.99% Al は軟化温度を 450° から 500° に上げるとかなり静電容量が増加する。(例 9.8→11.3 $\mu\text{Fd}/\text{m}^2$) なおそれより高温にすればさらに幾分か上る。

(11頁へ)

- 2) アルミニウム年鑑 (1937). 210
- 3) 森永; 鑄造用アルミニウム合金, 128.
- 4) 岩村; 金属学会誌, **7**, (1943), 508.
- 5) 岩村、鈴木; 金属学会誌, **14**, (1950), 11.
- 6) M. A. Courty; Rev. de Metallurg. **28** (1931) 194.
- 7) Krynitzky; Metal Ind. **46** (1935), 119.
- 8) 柳原; 金属学会誌, **11** (1946), 277.
- 9) O. Menge; Zeit. anorg. chem. **72**, (1911), 162.
- 10) K. Scholich; Neues Jahrb. Min. B. B. **43** (1920), 251.
- 11) A. B. Poggiale; Compt. Rend. **20**, (1845), 1180.
- 12) A. de Schulten; Bull. Soc. Chim. **27** (1897), 169.
- 13) C. Schröder; Liebig's Ann. **123** (1862), 265.
- 14) A. J. Balard; Journ. prakt. Chem. **35** (1845), 331.
- 15) H. Reinsch; Neues. Jahrb. Phorm. **16** (1862), 306.
- 16) C. J. B. Karsten, Lehrbuch der Solinenkunde, Berlin. **2**, (1847), 296.
- 17) J. N. Von Fuchs, Kastner's Arch. **7**, (1926), 407.
- 18) J. Valentin; Compt. Rend. **175** (1922), 1061.
- 19) 江上、細田; 軽金属 No. 2 (1952), 28.
- 20) 森永、池野; 金属学会誌, **15** (1951), 72.
- 21) 菅本; 特許公報 (1956)、5205号.

(30頁より)

2) 99.99%Al-0.02%Mg でも同様な傾向があるが、500°軟化で最高を示し、(例 9.8→12.0 μ F/dm²) それ以上の高温軟化ではあまり変らない。

3) 加熱時間は箔自体が同温になつてから 正味 2 hrs は必要である。

4) 空気酸化皮膜を除去するかあるいは真空加熱したものは低温(350°)軟化のものと同程度の低い静電容量である。

5) 高温軟化で静電容量の大なるものが得られるのは空気酸化皮膜の構造の相違、欠陥、熱歪等に基因するものと思われる。

5. 結 語

(73頁より)

用性は充分である。

終りに、本文の発表を御許可いただいた会社上司各位に感謝の意を表するとともに、島津製作所製のマイクロ分析装置のマイクロ臭素法とマクロ臭素法との比較に関し、種々御討議下さった名古屋工業技術試験所宮本乙次郎技官の御好意に厚く感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 大竹: 住友金属 **10** (1958) No. 2.
- 2) 大竹: 日本金属学会誌 **21**(1958)No. 7.
- 3) M. Codell & G. Norwitz: Anal. Chem. **27** (1955) 1083.
- 4) 河根、高橋: チタニウム 懇話会 分析 分科会 資料 No. **121**(1956).
- チタニウム No. **56**(1957)22.

電解コンデンサー陽極用高純度アルミニウム箔の 500~600° の高温加熱は確かに化成後の静電容量にとって効果的である。なお、その内でも 99.99%Al より99.99%Al-0.02%Mg の方がやや低目の温度でその効果が上る。

参 考 文 献

- 1) T. E. Turner and N. Mass: US Patent 2,755, 237 (July 17, 1956) to Sprague Elec. Co.
- 2) T. E. Turner and N. Mass. US Patent 2,755, 237 (July 17, 1956) to Sprague Elec. Co.
- 3) 中村、西坂 日本金属学会誌 **19** (1955) 539.
- 4) E. A. Gulbransen and W. S. Wysong, J. Phys. and Colloid Chem., **51** (1947), 1087.
- 5) R. A. Harrington and H. R. Nelson, Trans. Amer. Inst. Min. Met. Engrs., **137**(1940)62.
- 島津製作所 Cat. No. 6111.
- 5) 宮本、中島、石黒、奥村: 名工試所報 **7** (1958) No. 5, 322.
- 6) G. P. Baxter & A. Q. Butler: J. Am. Chem. Soc. **54**(1928) 408.
- 7) J. C. Oelsen & E. P. Ryan: J. Am. Chem. Soc. **54**(1932) 2215.
- 8) G. V. Samsonov: J. Applied Chem. **28** (1955) 1018.
- 9) 高尾: チタニウム懇話会分析分科会資料 No. **131** (1957).
- 10) E. Booth, F. J. Bryant & A. Parker: Analyst **82** (1957) 50.
- 11) S. J. Bennett & L. C. Covington: Anal Chem. **30** (1958) 363.