アルミニウム電解コンデンサーの表面処理

——最近の進歩——

Engineering Progress of Surface Treatment
for Aluminum Electrolytic Capacitor

工藤 忠人*
Tadata Kudo

アルミニウム表面処理技術とコンデンサーの性能、品質との関係を、最近の基礎的研究と実用面における動向と進歩を含め紹介する。

究面と実用面における動向と進歩を含めたかたちで再度解説したい。

1. はじめに

電子部品のうちで、金属表面処理技術が、その性能に直接機能的に関連してくるものの一つとして、電解コンデンサーの製造をあげることができる。すなわち、表面積拡大を目的としたエッチング技術、誘電体皮膜を得るための陽極化成技術などで、これらに関連した化学的・電気化学的表面処理は、表面処理膜の電気的特性を有効に活用するために行なわれるものである。

筆者は、本誌1971年1月号 (No. 204) に、電解コンデンサーにおける金属表面処理技術を解説したが、既に7年が経過した。商品サイクルの観点から、成熟期にあるといわれている電解コンデンサーではあるが、急速に発展する電子機器類と歩調を合わせるかたちで、その間の電解コンデンサーの進歩もまた著しいものがある。

今回は、誌面の都合もあるので、主としてアルミニウム電解コンデンサーに焦点を絞り、アルミニウム表面処理技術とコンデンサーの品質、性能との関係を、最近の基礎的研

2. アルミニウム電解コンデンサー

2-1 特徴

電解コンデンサー (electrolytic capacitor) とは、電極表面に陽極酸化によって誘電体皮膜を形成し、これに液体、半液体または固体の電解質 (electrolyte) を接触させて、対向電極との間に電荷を蓄積させたコンデンサーである。陽極酸化皮膜を誘電体とする電解コンデンサーとしては、今世紀初めにホウ酸アンモニウムとグリセリンとの組み合わせにより粘稠なペースト状電解液が開発されて、いわゆる乾式電解コンデンサーが誕生し、さらにアルミニウム陽極体を円筒状の巻込み型にする方法が開発されるに至って、電解コンデンサーの小型、大容量技術の基礎が築かれた。

また、電解コンデンサー皮膜の基礎研究についても、古くは Günther-Schultze, Betz, その他多くの研究者等により理論的基礎固めが着実に進められていった。このような過程

*ヒタチ電解研究所・設計部、部長
〒318 茨城県高萩市安良川363 ☎02932(3)2511

*Hitachi Denkaishaku Kenkyusho
363, Arakawa, Takahagi-shi, Ibaraki 318

図1 各種コンデンサーの静電容量範囲

のなかで、1956年には、従来のペーストのかわりに金属酸化半導体を電解質とした、いわゆる固体電解コンデンサーがウエスタン・エレクトリック社で開発され、湿式・乾式と進んできた電解コンデンサーは使用電圧範囲は低いものの、画期的な超小型の固体電解コンデンサーへと発展してきた。

このような発展の過程は、時代と共に強くなる電気回路の小型化、高性能化の要求に応じて、電解コンデンサーの性能も必然的に改良、工夫がなされてきた結果である。

電解的方法により、酸化皮膜でおおわれる金属としては、アルミニウム、タンタル、ニオブ、チタン、ハフニウム、ジルコニウム、亜鉛、タングステン、ビスマス、アンチモンなどが、いわゆる弁金属として知られているが、これらのうちで電解コンデンサー用としては、アルミニウム、タンタルが現在のところ最も適している。特性的には安定なタンタルが優秀であるが、主として価格上の理由からアルミニウムが最も多く用いられている。

衆知の如く、容量 C は次式で与えられる。

$$C = 8.855 \times 10^{-8} \frac{\epsilon S}{d} [\mu F]$$

ϵ : 誘電体の誘電率

S : 誘電体の表面積 [cm^2]

d : 誘電体の厚み [cm]

図2 アルミニウム電解コンデンサーの模型

上式から容量 C を大きく得るためには、誘電率が大きいこと、面積が大きいこと、誘電体の厚さが薄いことが望ましい。陽極酸化で得られる酸化アルミニウム Al_2O_3 の ϵ は、8~10とそれほど大きな値ではない。しかし、後述のように適当な電解液で化成すると、耐電圧の高い、非常に薄い皮膜が得られ、またエッチング処理することによって表面積を拡大することができる。

したがって、従来のコンデンサーに比較して小型で安価なわりに大容量を得ることができ、近年の部品の小型化の要求とマッチして広く一般に普及しているわけである。図1には、現在一般に使われている種々のコンデンサーについて使用されている容量範囲が示されているが、アルミニウム電解コンデンサーが大容量範囲をカバーしていることが知られよう。

図2にアルミニウム電解コンデンサーの原理的模型図を示してあるが、陽極化成によって得られる化成皮膜の厚さ d は、化成電圧によって自由に調節することができる。化成電圧によって容量を自由に調整できる点、生成皮膜が一定方向の電流（正方向）を流さないという性質（弁作用）を有するために有極性である点、また電解質を内蔵しているゆえに、コンデンサー自身皮膜修復性を有する点

図3 アルミニウム電解コンデンサの製造工程図

などは、電解コンデンサの特徴である。

2-2 製造方法と最近の技術的動向

アルミニウム電解コンデンサの製造工程の一例を図3に示した。

(1) アルミニウム箔

陽極となるアルミニウム箔は幅500～1,000 m/m、厚さ0.05～0.1m/m程度の巻取品が使用され、その純度は99.99%と高純度である。不純物のおもなものはケイ素、鉄、銅、マグネシウム、亜鉛などで、用途に応じて軟質、硬質が使われる（後述）。

含有不純物の種類、濃度はエッチング工程でのエッチピットの形状、倍率に大きな影響を与え、また化成した皮膜の漏れ電流に影響して製品の寿命にも影響を与えるので重要な因子である。この方面の研究は、アルミニウム製錬・圧延メーカーでの研究が盛んであり、またアメリカにおいては、用途によって99.9%（3N）が実用化されている。

(2) 前処理

箔の脱脂または自然酸化皮膜の除去などを目的として、箔の表面処理を行なう。方法としては、トリクレン洗浄、温または冷アルカリ洗浄、鉍酸処理または交流的あるいは陰極の電解洗浄が行なわれている。

(3) エッチング

同一面積で、出来るだけ大きな表面積を得るためにアルミニウム箔の表面を凹凸にする処理工程であり、容量に直接関係するので極めて重要である。機械的方法、化学的方法な

どもあるが、倍率、管理の容易さなどの面から普通に用いられる方法は電気化学的エッチングである。エッチング浴としては、塩酸、食塩、塩安などの塩化物水溶液が主として用いられる。直流・交流、交互使用あるいは重量などがある。倍率に影響を与える因子としては、温度、浴濃度、pH、電流密度、通電電流量、電極構造などであるが、箔の幅方向、たて方向で倍率が異なることは、このエッチング工程のあとで行なう化成工程後に、箔を定尺に断裁した場合に容量のバラツキを招くので、倍率を幅方向、たて方向にばらつかせないことが最も重要な管理面となる。

ところで、エッチング処理後に行なう陽極化成では、化成電圧の高低によって生成する化成皮膜の厚さが異なるわけであるから、化成電圧に応じてエッチングの形状を制御する必要がある。

このような理由から、エッチング処理はその後の化成処理時の化成電圧の高低により、エッチング条件を高圧用、低圧用2本だてであるいは高圧用、中圧用、低圧用の3本だてなどで行なうのが普通である。同時に箔の種類も、低圧用には細かいエッチング面の得られる硬質箔を、高圧用には硬質箔を500°C前後で焼鈍したあらいエッチング面の得られる軟質箔が用いられる。エッチング処理後は電解時に生成する箔表面の粉状のアルミニウムやエッチング時の Cl^- や表面に現われた不純物を除去するために硝酸などで純化处理を行ない、ついで十分純水洗浄を行なって乾燥後

図4 エッチング工程の一例

写真1 エッチングしたアルミニウム箔の破断面

写真2 エッチングしたアルミニウム箔の破断面 (×500)

写真3 エッチド箔表面の形状(×5000)

巻取られる。特に、 Cl^- はアルミニウム電解コンデンサーにとって絶対に避けねばならぬ汚染物ゆえ、シャワー、超音波洗浄などによって十分洗い流してしまう必要がある。

このようにエッチングされた箔の倍率は、低圧もので30~40倍、高圧もので約10倍に達する。図4にエッチング工程の一例を、また写真1に軟質箔を高圧用にエッチングしたあとのアルミニウム箔破断面状態を、写真2、写真3には、低圧用にエッチングされた箔の破断面、およびエッチド箔表面形状を走査型電子顕微鏡写真で示した。

(4) 陽極化成

コンデンサーとして働くための誘導体となる酸化薄膜を形成する工程であって、前工程でエッチングされ、表面積を拡大されたアルミニウムエッチド箔巻取品を陽極として中性に近い電解液中で連続的に陽極酸化を行ない、比較的電解液に溶解されにくいバリアー皮膜 (barrier layer) と呼ばれる皮膜を形成する。厚さも 1μ 以下と非常に薄くかつ密で、 $10^6 \sim 10^7$ V/cm もの高い絶縁耐圧を有し電流をよく阻止するので絶縁皮膜などと呼

ばれる。化成液としては、ホウ酸アンモニウムリン酸アンモニウム、有機酸+アンモニアなどの緩衝溶液を用いて、定格電圧の130~200%の電圧で陽極化成を行なう。作業としては一段化成、多段化成とがあり、前者は化成電圧100V程度以下の場合で、一方、高圧化成の場合には2~3段に分けて順次化成電圧を上げていく。

最近のダイヤモンドカッターによる超薄切片法の開発により、電解コンデンサーにおけるバリアー皮膜の状態を、直接透過型電子顕微鏡で観察する試みも行なわれるようになり、皮膜形成のメカニズムに関する基礎的研

写真4 陽極酸化前に行なわれる純水煮沸処理後の皮膜

写真5 陽極酸化後の皮膜 (450V)

図5 化成工程の一例

写真6 エッチング孔にパイプ状に形成された酸化アルミニウム皮膜
(下地のアルミニウムは溶解除去してある)

究も行なわれている。化成を行なう前に純水中で煮沸し、最外表面に擬似ペーマイト皮膜 ($\text{AlO}(\text{OH})$) (写真4参照) を形成させる方法もある。これは化成によるバリアー皮膜形成時の処理速度を速くし、全体として漏れ電流の小さい均一な皮膜 (写真5参照) を得る利点がある。図5に化成装置の一例を示した。また写真6には箔を化成したあと、下地アルミニウムを溶解し去った酸化皮膜のみの電子顕微鏡写真を示した。漏れ電流が十分小さくなるまで化成された箔は、水洗・乾燥されて巻き取られる。化成工程を終了した箔は、そ

れぞれ所要寸法に裁断され、リードを取りつけ、対向陰極箔との間にセパレータ紙を挿入して巻き込み素子を作る。セパレータ紙は陽極箔と陰極箔との機械的接触を避けると共に電解液を含浸保持する働きを担っている。

(5) 電解液の含浸

巻き込み素子に電解液を含浸する。電解液としては、エチレングリコール・グリセリンなどの多価アルコール類を主溶媒とし、これにホウ酸アンモニウム、あるいは有機酸のアンモニウム塩など、アルミニウムを侵さない電解質を溶解したものである。電解液は皮膜

修復性を有し、かつ適度は抵抗を有するように配合され、常温ではペースト状、のり状のものである。この電解液の組成は、例えば温度特性、周波数特性、寿命などに大きく影響するので重要な検討項目である。

特に、最近の電子機器の高信頼性の要求にともなって、使用温度範囲の拡大が強く要求される現状であり、アルミニウム電解コンデンサの使用温度範囲の高温化のため駆動電解液の新配合についての開発が盛んである。この種の電解液は高温にして粘度を下げて、真空含浸あるいはディップ含浸によって両電極箔表面が完全に電解液で覆われるように含浸する。含浸された素子はアルミニウムケースに入れられゴムで封口されて出来上がるが、裁断時の切口面の化成、巻き込み時の機械的ヒズミによる皮膜の亀裂の修復などを目的として、仕上がった製品の状態で再び高温で電圧印加して化成し、電流が十分小さくなるまでエージングを行なって完成品となる。

電解コンデンサは、電子部品のうちで、その構成材料の一部に液体電解液を内蔵している唯一の部品であり、この液体の逸散は高い容量変化率と高 $\tan \delta$ を招くことになり、寿命と直接関係するので電解液の組成、封口材料、封口方法の改良が積極的に行なわれており、最近の電解コンデンサの進歩における大きな要因になっている。

3. アルミニウム電解コンデンサの進歩

電解コンデンサに要求される基本的な性能の進歩は次の三大要素である。

(1) 静電容量

主としてエッチング技術の進歩により体積効率(単位体積当りの静電容量値 [$\mu\text{F}/\text{cm}^3$])が向上し、またエッチングのパラツキの減少により、容量許容差が非常に小さく管理でき

るようになって小型化が大きく前進した。また、主として電解液と封口技術の進歩により、使用時の容量変化率も小さく抑えられるようになって、信頼性が向上した。

(2) 漏れ電流

電子機器の機能を充分发挥させるためには、使われるコンデンサのC V積(容量値×定格電圧値)当りの漏れ電流絶対値が小さくなること、および使用時における変化率の小さくなるのが強く望まれる。特に、アルミニウム電解コンデンサは、高温、無負荷放置されていると漏れ電流が増大し、機器作動時に十分な機能を発揮しえない欠陥を有していたが、前述して来た化成技術と電解液の改良によりこの面での性能が大きく向上し、高信頼性が要求される産業機器分野への浸透も著しい。

(3) 直列抵抗

通常は誘電損角 δ の正接、 $\tan \delta$ で表わしているが、コンデンサ内部での発熱量に関係するので寿命に直接影響し、出来るだけ広い周波数帯で小さい事が望まれる。この面では、エッチング技術、化成技術、電解液、内部構造に関する改良が総合的に寄与して寿命の拡大に貢献している。

以上のように、基本的性能面の向上に果しているアルミ箔のエッチング技術と化成技術の貢献は非常に大きなものがあり、内蔵電解液と封口技術の改良とが相まって、①小型化と、② $-70 \sim +150^\circ\text{C}$ 用アルミニウム電解コンデンサが開発されるなど、使用温度範囲の拡大と、それに伴う高信頼性とが着実に進んでいる状況である。また最近のトピックスとしては、大きな産業に成長したオーディオ機器における音質とアルミニウム電解コンデンサとが回路上非常に密接に関係している事が指摘され、良い音質をえるためのアルミニウム電解コンデンサの材料設計が精力的に検討されており、いづれユニークな技術分野が確立されるものと期待される。