カソード電流印加による電解コンデンサ用 アルミニウム電極箔の食刻点の発生

世 利 修 美*

Occurance of Pitting Sites of Aluminum Electrolytic Capacitor Electrode by Applying Cathodic Current

Osami SERI*

In the process of etching aluminum electrolytic capacitors, high purity (99.99%) aluminum was galvanostatically electrolyzed at a current of $-800\text{mA}/\text{cm}^2$ for 20s in a 1.0% NaCl solution containing HCl and alumina powders, and pitting sites were produced at a density of $1.4 \times 10^{13}/\text{m}^2$ on the surface.

Key Words: Etching Sites, Aluminum, Electrolytic Capacitor, High Density of Pitting

1. 緒 言

電気・電子回路を構成する素子の一つにコンデンサ(蓄電器)がある。その中でもアルミニウム電解コンデンサは低価格と幅広い静電容量($0.1\mu\text{F} \sim 1\text{F}$)をカバーできるため、ほとんどすべての電機電子工業の機器に使用されている¹⁾。このアルミニウム電解コンデンサの生産量は近年の電気・電子工業界の発展により確実に伸びてきている。今後のさらなる発展のために要求されている主な項目の一つは「小型化」である²⁾。これにはアルミニウム電極箔の材料とエッチング技術の両方の研究開発によって対処しなければならない。

本研究はエッチング技術に関連し、高圧用アルミニウム電極箔のエッチング開始点について従来とは違う方法によって高密度化を試み、興味ある現象を得た。

電解コンデンサ用アルミニウム電極箔のエッチング技術に関する基礎データの蓄積と整備の一環として得られた知見を報告する。

2. 実験方法

2. 1 供試材

供試材は純度99.99%Al(0.001%Fe, 0.001%Si, 0.003%Cu), 厚さ $104\mu\text{m}$ の昭和アルミニウム製の軟質箔を用いた。試料箔は $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ のみを残し、他の部分は絶縁マスキングを行った。

2. 2 試験液

試験液にはイオン交換水を用い、その容量はすべて1Lとした。試薬は市販の特級を用いた。溶液に添加する研磨剤は平均粒径 $2 \sim 3\mu\text{m}$ の市販のアルミナ粉末を用

Fig. 1 SEM observation of aluminum after galvanostatic electrolysis at $-800\text{mA}/\text{cm}^2$ for 30s in a solution of 1% NaCl, 10mL HCl and 10g alumina/10dm³.

いた。このアルミナが様に分散するように溶液はマグネチックスターラーにて強く拌状態にしておいた。

2. 3 測定方法

分極曲線の測定は通常のパテンシオスタットを用いる動電位法で行った。照合電極はすべて飽和塩化カリウム水溶液中のAg/AgCl電極を使用した³⁾。

3. 実験結果

3. 1 食刻の発生

1.0%NaClに10mLのHClと10gのアルミナを加えた溶液中に試片を浸せきし、カソード分極下の定電流電解($-800\text{mA}/\text{cm}^2$ で30s)を行った。その表面SEM写真を図1に示す⁴⁾。

直径 $0.2 \sim 0.3\mu\text{m}$ の食刻⁵⁾が多数生じている。その密度は $10\mu\text{m}$ 四方あたり平均140個(1.4×10^{13} 個/ m^2)となる。食刻は正方形をしており、いわゆる(100)方位性を示している。

3. 2 分極曲線

3.1と同一の水溶液中でアノード、カソード分極曲線

*室蘭工業大学(〒050 北海道室蘭市水元町27-1)

Muroran Inst. of Tech. (27-1, Mizumoto-cho, Muroran-shi, Hokkaido 050)

Fig. 2 Polarization curves of aluminum in NaCl solution.

Fig. 3 SEM observation of aluminum after galvanostatic electrolysis at $+800\text{mA}/\text{cm}^2$ for 30s.

を測定した。その結果を図2に示す。自然腐食電位は -0.83V 、孔食電位は -0.72V を示した。

電流の正負による表面状態を比較するためアノード分極下の定電流電解 ($+800\text{mA}/\text{cm}^2$ で30s) を施し、その表面を観察した。その結果を図3に示す。図1の表面と異なり $10\sim 20\mu\text{m}$ の結晶性方位ビットが全面に生じた。

3.3 アルカリ溶液中での表面観察

3.1の電解時において試片表面は高pH ($\text{pH} > 12$) にさらされる³⁾。図1の表面は高pHによって生じたものかどうか調べるため $1.0\%\text{NaCl} + 0.5\%\text{NaOH}$ 水溶液 (約pH13) 中に試片を30s, 300s間浸せきしその表面を観察した。その結果を図4(a), (b)に示す。浸せき時間の長短にもかかわらず共に食刻は見られない。浸せき時間300sの試片には酸化皮膜の白い残滓 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)¹⁾が圧延方向に散在していたのが特徴的であった。

(a) : 30s

(b) : 300s

Fig. 4 SEM observation of aluminum dipped in $1.0\%\text{NaCl} + 0.5\%\text{NaOH}$ solution.

3.4 食刻の密度におよぼす因子

食刻の密度におよぼす因子として電流密度と電解保持時間を取り上げ、その影響を調べた。まず、電流密度の影響を調べた。3.1と同一の溶液で電流密度を4種類 ($-30\text{mA}/\text{cm}^2$, $-300\text{mA}/\text{cm}^2$, $-950\text{mA}/\text{cm}^2$, $-3000\text{mA}/\text{cm}^2$) に変化させ30秒間電解を行った。その表面SEM写真を図5(a), (b), (c), (d)に示す。 $-30\text{mA}/\text{cm}^2$ ではほとんど食刻は見当たらない。 $-300\text{mA}/\text{cm}^2$ では $10\mu\text{m}$ 四方あたり平均12個 (1.2×10^9 個/ m^2)の食刻が観察される。

$-950\text{mA}/\text{cm}^2$ では $10\mu\text{m}$ 四方あたり平均150個 (1.5×10^9 個/ m^2)の食刻が観察される。 $-3000\text{mA}/\text{cm}^2$ では食刻同士が合体し独立した食刻の数は少なくなった。

次に保持時間について調べた。3.1と同一の溶液で保持時間を3種類 (10s, 20s, 60s) に変化させ、電流密度 $-950\text{mA}/\text{cm}^2$ 電解を行った。その表面SEM写真を図6(a), (b), (c)に示す。10sではほとんど食刻は見当たらない。20sでは図5(c)とほぼ同じ食刻密度となるが、60sでは図5(d)と同じように食刻が合体し、独立した食刻の数は少なくなる。

高密度の食刻を得るには電流密度と保持時間の最適条件が存在し、本報の場合 $-950\text{mA}/\text{cm}^2$ と20s前後となる。

* 1 以下、本文では銀塩化銀参照電極基準のV vs. Ag/AgClを略してVと記す。

* 2 表面の水素の発生状況によって図1の形態は微妙に変化する。一様な水素の発生と離脱のもとでは均一な食刻点をもった表面が得られるが、不均一な場合は均一と不均一な表面が混在する。尚、一様な水素発生はアルミナ添加と強かく拌によって得られる場合が多い。

* 3 孔食過程は一般に発生と成長に分けられるがここでは便宜上発生期の食孔を食刻とよび、成長期の食孔を通常の食孔とよび、区別した。

(a) : $-30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (b) : $-300 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (c) : $-950 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (d) : $-3000 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

Fig. 5 (a), (b), (c), (d) SEM observation of aluminum after galvanostatic electrolysis for 30s at various current density. Solution is the same as the composition of Fig. 1.

4. 考 察

4. 1 ビット数と静電容量

平行板コンデンサの静電容量 (以下, C と略記する)

(A) : 10s

(B) : 20s

(C) : 60s

Fig. 6 (a), (b), (c) SEM observation of aluminum after galvanostatic electrolysis at -950 mA/cm^2 for various electrolytic periods.

は下式で表わされる。

$$C = 8.86 \times 10^{-8} \epsilon S / d \dots \dots \dots (1)$$

但し, C : 静電容量 (μF)

ϵ : 誘電体の誘電率 (—)

S : 誘電体の表面積 (cm^2)

d : 誘電体の厚さ (cm)

大きな静電容量を得るには誘電率 (以下, ϵ と略記する) と誘電体の表面積 (以下, S と略記する) を大きくし, かつ誘電体の厚さ (以下, d と略記する) を小さくしなければならない。 ϵ はアルミニウムを使用する場合 $\epsilon = 8 \sim 10$ のほぼ一定値をとる。 d はコンデンサに要求される耐電圧 (化成電圧) との関係, つまり $14 \times 10^{-10} \text{ m/V}$ の関係で規定される。従って, 実質的に C に影響を

及ぼすのは S だけとなり、静電容量を上げるには粗面化技術が最も重要な課題になってくる¹⁾。

ここで S の内容を更に検討する。エッチングによる表面積の増加分(以下、 ΔS と略記する)は食孔を円筒形と仮定すると次式で表わされる。

$$\Delta S = S' - S = 2 \pi n r l \cdots \cdots (2)$$

但し、

S' : 粗面化処理後のアルミニウム電極箔の表面積 (cm²)

S : 粗面化処理前のアルミニウム電極箔の表面積 (cm²)

n : 食孔の数 (-)

r : 食孔の半径 (cm)

l : 食孔の深さ (cm)

エッチングによる重量減を ΔW とすると

$$\Delta W = \pi n \rho r^2 l \cdots \cdots (3)$$

但し、 ρ : アルミニウムの比重 (2.7g/cm³)

ΔS が大きく(静電容量向上)かつ ΔW が少ない(経済的)条件は、

$$\Delta S / \Delta W = 2 / \rho r \rightarrow \infty$$

$$\therefore r \rightarrow 0 \cdots \cdots (4)$$

つまり、理想のエッチングは食孔の半径(以下、 r と略記する)が無限に小さい場合である。しかし、実際問題として誘電体の厚み、箔の強度やペーストの湿潤性等の諸条件⁵⁾により r にはある最適値(以下、 r^* と略記する)が存在する。この r^* は高圧、中圧あるいは化成電圧の値によって規定されるが、例えば、 $r^* = 1 \mu\text{m}$ では大雑把に言って $10 \mu\text{m}$ 四方に二十数個(2×10^{11} 個/m²)位、 $r^* = 0.5 \mu\text{m}$ では百個(10^{12} 個/m²)位の食孔密度が必要になってくる。

4. 2 高圧用アルミニウム電極箔とその表面制御

高静電容量をもつコンデンサの実現には材料側の性質とエッチング技術が相伴って向上しなければならない。

材料側の高圧用アルミニウム電極箔は誘電体皮膜を厚く付ける必要があるため食孔分布や食孔の深さなどに特別な配慮が必要になってくる。高圧用箔が具備しなければならない必須条件の一つは(100)面を多く持つことである。このため添加元素の種類と量、圧延条件、焼純条件等が各社とも重要な管理項目になっている。共通なことは最終焼純処理の温度が 500°C 付近あるいはそれ以上であり、その結果としてどの箔にも厚い酸化皮膜が付いていることである¹⁾。この酸化皮膜の性状と形態はその後のエッチング処理に大きな影響を与える⁶⁾。例えば、厚すぎると保護作用が働き特定の皮膜に電流の集中が起こり様なエッチング面が得られなくなると言われている⁶⁾。また、高圧用アルミニウム電極箔の芯残り型と貫通型では酸化皮膜の有無が大きく影響すると言われている¹⁾。

エッチング技術側については食孔の分布(数と密度)のコントロールが重要である¹⁾。食孔の分布は材料側の

因子と処理側の条件の兼合によって複雑に変化し、箔表面の金属組織と電解液種や電流電圧などのエッチング処理条件のコントロールが重要な課題になってくる。

表面のコントロールの一つとして材料側の表面皮膜に前もってエッチングの起こりやすい所と起こりにくい所を刻印する方法が考えられる。この方法は材料側とエッチング側の微妙なマッチングの影響を受けなくて済む利点がある。従来から提案されているブラシによるキズの有無⁷⁾あるいはレーザーによる焼き付け部分の有無などは上述の方法の具体的な例である。しかし、これらの方法は均一性と経済性の点でまだ実用には至っていない。

本法で得られた表面酸化皮膜上の食刻点は形態上凹部であり、皮膜の厚薄による一種のON/OFF部となるものとする。従って、本法で得られた箔は酸化皮膜上に強弱を持っており、従来の無処理のもの比べてエッチング処理に差が出てくるものとする。ここに述べた方法は比較的簡単な電解条件で食刻点の密度をコントロールでき、しかも均一性と経済性でも上記のものより有利と考えられる。

4. 3 食刻点の成長

(2)式によれば ΔS の向上には食孔を数多く分布させかつ深さを大きくすればよいことになる。 r に関しては r^* で規定される。 n と l に関しては本法で述べた方法を基本にして種々のエッチング環境下での試行錯誤的な実験が必要になる。本文で提示した方法を実際のエッチング製造工程に適用するにはいろいろな方向への展開が考えられるが、二三の方法としてはONあるいはOFF部の酸化皮膜を強固にする方法、ONあるいはOFF部だけを被覆する塗料の使用等が考えられる。これらの成就にはいずれもエッチング各社のノウハウに立脚した人海作戦的な努力と発想が決め手になるものと思われる。

5. 結 果

99.99%Al試片を1.0%NaClに10mLのHClと10gのアルミナを加えた溶液中で定電流電解(-800~950mA/cm²で20~30s)を行った。表面の酸化皮膜上に直径 $0.2 \sim 0.3 \mu\text{m}$ の(100)の食刻が高密度(1.4×10^{12} 個/m²)で得られた。この食刻はその後のエッチング処理の起点になる可能性があることを示唆した。

(1989-8-21 受理)

文 献

- 1) 永田伊佐也; 軽金属, 38, 552 (1988)
- 2) 新井浩三, 鈴木崇生; 軽金属, 31, 675 (1981)
- 3) O. Seri & K. Tagashira; Corrosion Science (1989), in press.
- 4) 福井康司; 金属, 50, 55 (1980)
- 5) 永田伊佐也; 電解蓄電器評論, 86, 54 (1977)
- 6) 山口謙四郎; 軽金属, 35, 365 (1985)
- 7) 栗原 要, 神保晴男; 特公昭62-19044 (1987)