UACJ Technical Reports, Vol.11 (2024), pp. 90-97

技術展望・技術解説

高圧電解コンデンサ用高純度アルミニウム箔の直流エッチング挙動に及ぼす材料特性の影響 *

大澤 伸夫 **

Effect of High Purity Aluminum Foil Stocks for Electrolytic Capacitor on DC Etching Behavior*

Nobuo Osawa **

1．はじめに

アルミニウム電解コンデンサの構造をFig. 1に示す。耐電圧に応じた厚みの陽極酸化皮膜（化成皮膜）で覆われた陽極箔と陰極箔および電解液で構成され，各電極箔の静電容量は$C = \varepsilon S/d$（C：静電容量，ε：誘電率，S:表面積，d:誘電体酸化皮膜の厚み）で示される。陽極箔は誘電体皮膜を形成するための陽極酸化電圧，すなわち化成電圧により高圧用（200 V以上）と低圧用（150 V以下）に分類される。高圧用では高い陽極酸化電圧で形成した厚い誘電体皮膜でもピットが埋まらないように，比較的大きな径のトンネルピットが直流エッチングにより形成される。一方，低圧用では微細な海綿状ピットが得られる交流エッチングにより表面積の拡大が図られる[1)]。陽極箔は三層電解法あるいは偏析純化法による99.98%以上のアルミニウム純度のものが一般的である[2)]。

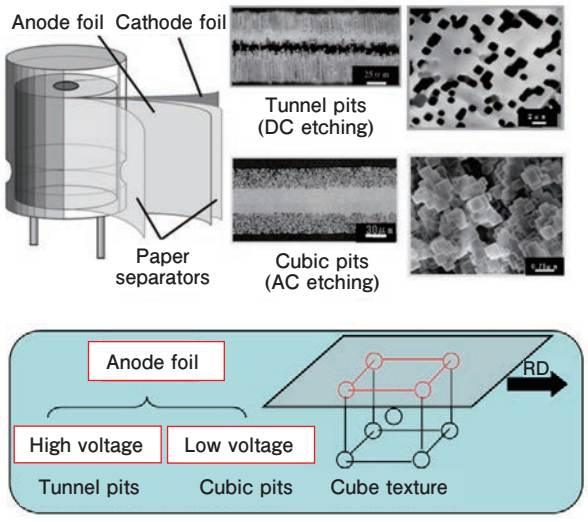

Fig. 1 Structure of the aluminum capacitor.

直流エッチングでは高い静電容量を得るためにトンネルピットを箔表面に対し垂直方向に成長させる目的で高い立方体方位集積度を有する軟質箔が用いられ，結晶性酸化物やPbの表面偏析の制御によるピット分布の最適化が図られている。

本報では，高圧電解コンデンサ用アルミニウム箔のエッチング挙動と材料特性について述べる。

2．直流エッチング時のピット発生ならびに成長挙動

直流エッチング初期のピット成長機構について解説する[3),4)]。70 ℃，1.5 mol/dm^{3}の塩酸中，200 mA/cm^{2}で直流エッチングし，発生したピットを樹脂レプリカ法でSEM観察するとFig. 2に示すようなピット形成の過程が得られる。エッチング2～5 ms後までは半球状ピットが成長する（a～d）。7 ms後には半球状ピットの内部に新たな半球状ピットが形成し，さらに大きな丸みを帯びたピットへと変化する（e，f）。10 ms後には半立方体状ピットへと変化し（g），先端部にファセットを有するピット（h）が方位性溶解によりトンネル状に成長する（i）。また，ピット核形成時にはFig. 3（a），（b）に示すように半球状ピットの（100）面とみられる部分から新たに別の半球状ピットが発生する溶解形態や（100）面の優先的溶解により取り残された非（100）面が観察される場合もある。50 ms直流エッチングして形

* 本稿の主要部分は，軽金属，**73**（2023），62-68 に掲載。
The main part of this paper has been published in Journal of The Japan Institute of Light Metals, **73** (2023), 62-68.

** 株式会社UACJ　マーケティング・技術本部　R&Dセンター　板・鋳鍛製品開発部，博士（工学）
Flat Rolled, Foundry and Forged Products Development Department, Research & Development Center, Marketing & Technology Division, UACJ Corporation, Dr. Eng.

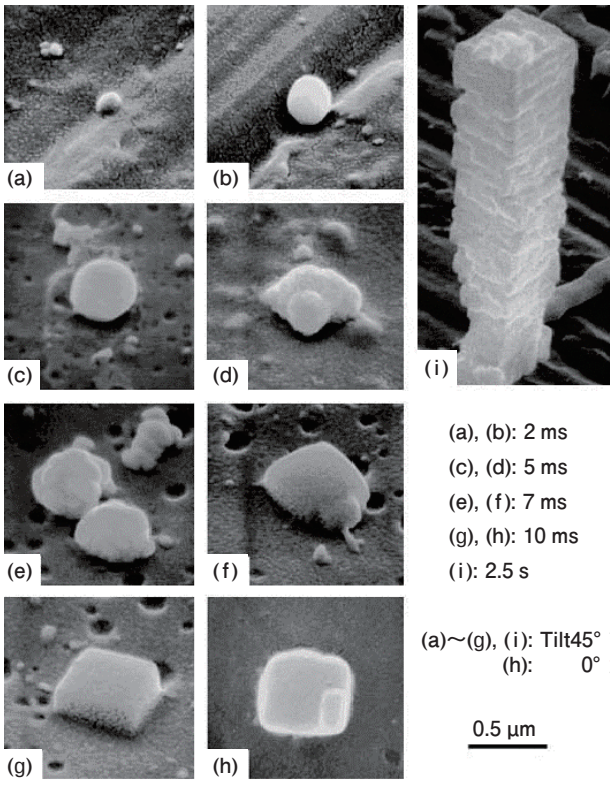

Fig. 2　Pit nucleation behavior during DC etching[3].

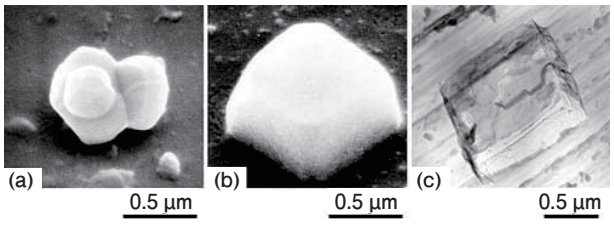

Fig. 3　SEM images of resin replicas showing clusters consisting multiple pits (a) and the rest of crystallographic dissolutions of (100) faces (b) caused by selective dissolution of (100) faces, and TEM image of passive film on the side walls and tip of pit (c)[3].

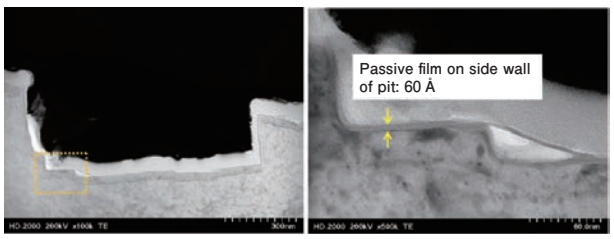

Fig. 4　TEM micrographs of the FIB cross section of the aluminum foil after 50 ms of DC etching.

成されたピットの表面皮膜TEM像をFig. 3 (c) に示す。半立方体状のピットの側壁と先端部の一部には皮膜が観察された。ピットの断面を集束イオンビーム（FIB）加工してTEM観察したところ，**Fig. 4**に示すようにピット内部の不働態皮膜の厚みは約60 Åであった。

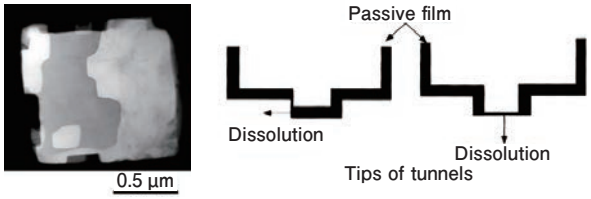

Fig. 5　TEM micrograph of the pit structure after 50 ms of DC etching[5].

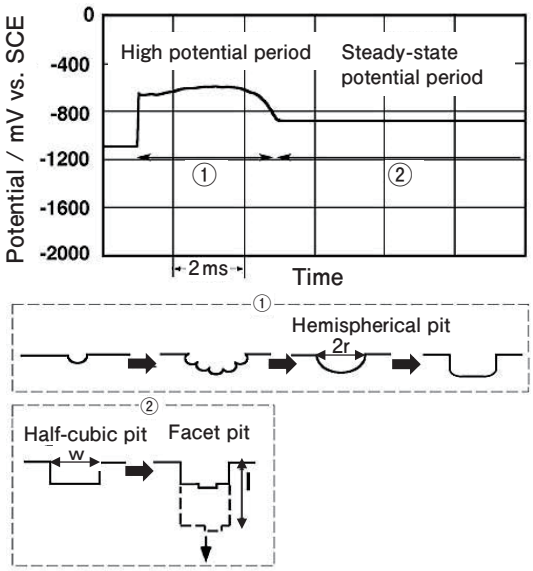

Fig. 6　Schematic diagram for changes in pit structures during nucleation and tunneling[3].

さらに，ピット形態をエレクトロ・ジェット研磨により作製した試料を用いてTEM観察したところ，**Fig. 5**のようなファセット溶解形態が観察された。図中の模式に示すように，ピット先端部ではファセット溶解が起こり，その結果，トンネル状にピットが成長する。したがって，ピット先端部で観察された膜はアルミニウムのトンネル溶解に伴い，ピット先端部の一部が溶解と不働態化を繰り返していることを示すものと言える[5]。

直流エッチング初期の電位は**Fig. 6**に示すように高電位領域①と定常期②から成る。高電位領域での半球状ピットの成長速度は式 (1) のようにアルミニウムイオンの拡散律速で示され，溶解反応は結晶方位に依存しない。

$$dr/dt=\left(i_L M\right)/\left(z\rho F\right)=\left(DC_S M\right)/\left(\rho r\right) \qquad (1)$$

ピット成長が半立方体から開始することから，wを半立方体ピットの幅とするとr=w/2となり，式 (2) が成り立つ。

$$w/2=\sqrt{\left(2DC_S Mt\right)/\rho} \qquad (2)$$

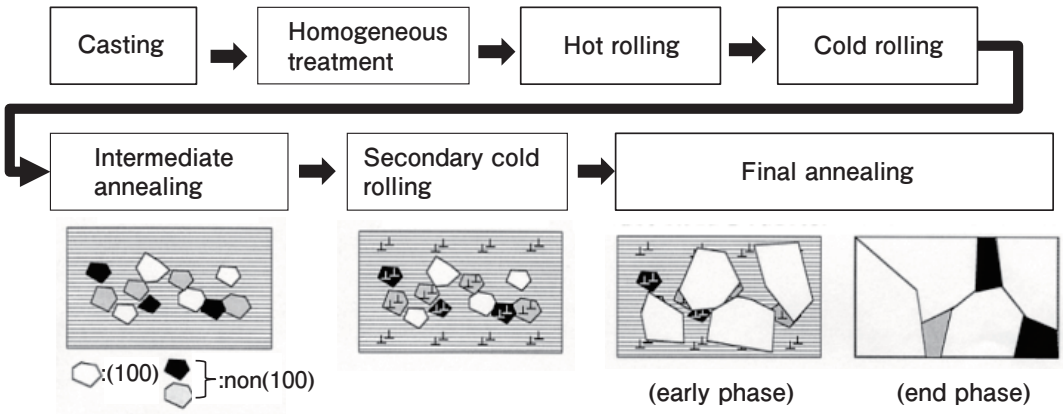

Fig. 7　Growth of cube texture during manufacturing process[10].

ここで，C_S：塩化アルミニウムの飽和濃度（mol/cm^3），D：電解液中のアルミニウムの拡散係数（cm^2/s），i_L：局部電流密度（A/cm^2），r：ピット半径（cm），z：アルミニウムの化学当量，M：原子量，ρ：密度（g/cm^3），t：時間（s），F：ファラデー定数を示す。

定常期でのトンネルピット成長はi：電流密度，l：トンネルピット長さとすると式（3）で示される。

$$dl/dt = \left(M/z\rho F\right)i \qquad (3)$$

ピット成長速度は電解液温が一定のとき，ピット発生数によらずほぼ一定であり，エッチング初期のピット発生数はピット成長速度に影響を及ぼさず，ピットサイズのみを変化させる。トンネル成長速度は高温ほど高く，アレニウスプロットから求めた活性化エネルギーは約63 kJ/mol（約15 kcal/mol）であり，ピッティングポテンシャルを示す電位で定常的な溶解反応が起こる[3),6)]。

トンネルピット内部における溶解反応は塩化アルミニウムの生成と加水分解であり，塩化物イオンが濃縮した低いpHの状態でトンネルピットの成長が進行している。トンネルピットの成長は限界長さで停止し，その長さは高温ほど，あるいはピット径が小さいほど短くなる[6),7)]。トンネル成長はピット先端の塩化アルミニウム濃度が飽和状態に達すると，停止するものと考えられている[8)]。また，塩酸中への硫酸添加濃度の増加により，トンネルピットの径は小さくなり，限界長さは短くなる[9)]。

3．材料特性とエッチング挙動

3.1　立方体方位集積度の影響

高圧箔ではトンネルピットが（100）面に対し垂直方向に成長するために，立方体方位集積度が静電容量に大きな影響を及ぼす。高圧箔の製造プロセスにおける立方体方位形成機構を**Fig. 7**に示す。鋳造，均質化処理，熱間圧延，冷間圧延を経て，中間焼鈍を施すことにより再結晶粒核を成長させ，付加圧延により非立方体方位に歪を多く導入し，非立方体方位を抑制しながら最終焼鈍で（100）方位粒を成長させる。最終焼鈍時の立方体方位の成長を偏光ミクロ組織で断面方向から観察した結果を**Fig. 8**に示す。黒みを帯びた部分が立方体方位粒であり，焼鈍温度の上昇に伴い成長する。立方体方位集積度を示す（100）面占有率は焼鈍温度の上昇とともに増加し，**Fig. 9**に示すように450 ℃以上でほぼ一定となる。

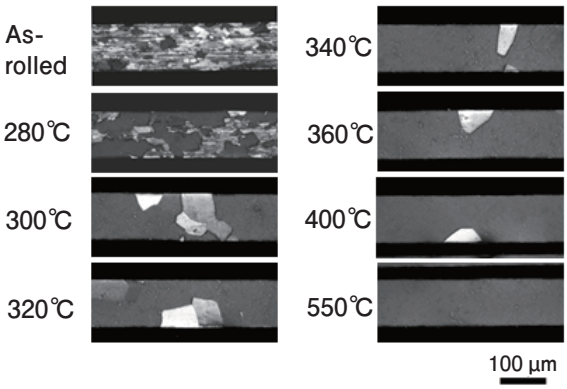

Fig. 8　Growth of cube texture during annealing (Cross-sectional observations with polarization microscope)[10].

550 ℃で6 h焼鈍した高圧箔（120 μm）の表面をEBSP解析した。その結果を**Fig. 10**（a）に示す。結晶組織は200 μm以下の立方体方位に近い結晶粒の集合体から成ることがわかる。この高圧箔を80 ℃，1 mol/dm^{3}塩酸-3 mol/dm^{3}硫酸の電解液中で直流エッチングを行った後，過塩素酸-エタノール中で片面12 μmを電解研磨して除去し，EBSP解析を実施した。解析結果ならびに同視野の表面ピット形態をFig. 10（b）に示す。立方体方位からの回転角度とピット密度，ピット占有面積

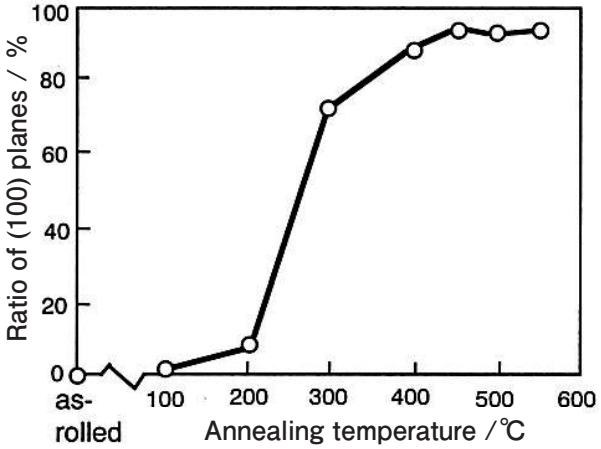

Fig. 9　Relation between annealing temperature and ratio of (100) planes[10].

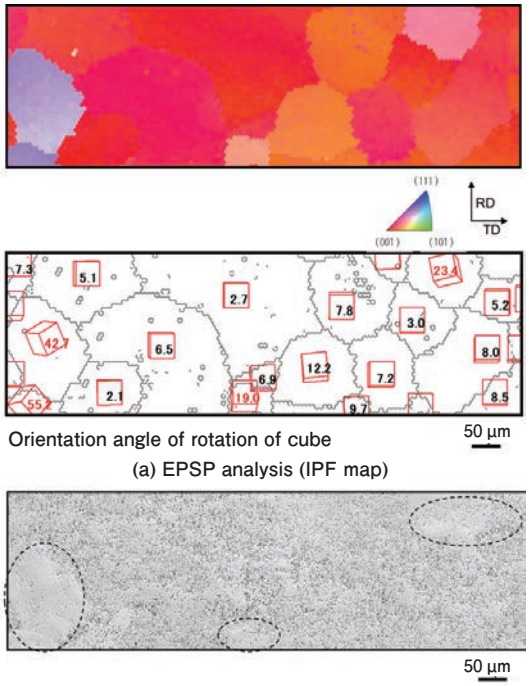

Fig. 10　Orientation angle of rotation of cube texture and SEM image of distribution of pits after electrochemical polishing[10].

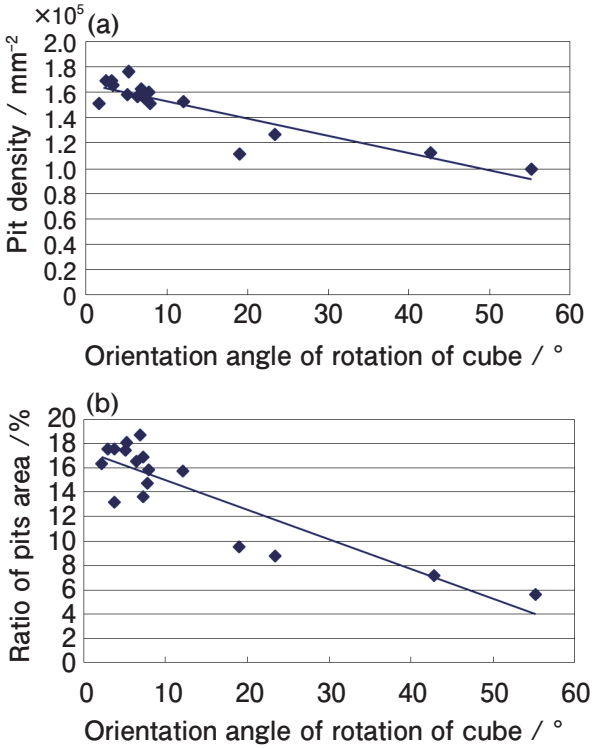

Fig. 11　Relation between orientation angle of rotation of cube texture and (a) pit density and (b) ratio of pits area[10].

率の関係はそれぞれ**Fig. 11** (a), (b) に示すとおりであり，理想的立方体方位からの方位差が大きくなると，直線的にピット密度ならびにピット占有面積率は低下する。高圧箔で高容量を得るために高い立方体方位集積度が必要とされるのはこのような理由によるものである。

3.2　結晶性酸化物による酸化皮膜欠陥の影響

電解コンデンサ用高純度アルミニウム箔（99.99%Alベース）の直流エッチング挙動に及ぼす結晶性酸化物の影響とMg含有率（1～123 ppm）およびAr焼鈍温度（260～575 ℃）の変化に伴う酸化皮膜中の結晶粒子の存在形態を調べた。**Fig. 12**のTEM像に示すように，高圧箔の酸化皮膜中には0.3 μm以下の結晶性酸化物粒子（γ-Al_2O_3および$MgAl_2O_4$）が圧延による突起部近傍に多く存在し (a), (c), (d)，エッチング時にはこれらの粒子の周りにピットが形成される (b)。焼鈍温度が575 ℃の場合，アルミニウム箔のMg含有率が1 ppmでは酸化皮膜中にγ-Al_2O_3が形成され，Mg含有率が1 ppmを越えると$MgAl_2O_4$が形成される。Mg含有率が123 ppmの場合，酸化皮膜中に$MgAl_2O_4$が存在するようになる温度は445 ℃と低温側へシフトする[5]。515 ℃で30 minの熱処理を行うと電解研磨により生じる隆起部近傍の無定形酸化皮膜に酸素分子が容易に拡散することができるクラックが発生するため，この部分で酸素分子とアルミニウム素地が直接，反応することによりγ-Al_2O_3が形成されることが知られている[11]。クラックの原因は酸化皮膜とアルミニウムの膨張係数の差による圧縮応力であるとされており，圧延方向に沿って結晶性酸化物粒子が多数分布するのは，同様なことが原因であると考えられる(e)。

Fig. 13に示すように約0.2 μmのγ-Al_2O_3粒子が多数分布する試料表面にはエッチング開始50 ms後にほとんどの粒子の周りに半立方体状ピットが形成され，γ-Al_2O_3粒子が圧延方向に沿って近接する部分には，ピット同士の合体部がTEMにより観察される。従って，ピットが合体することなくピット数を増加させるためには，ピット

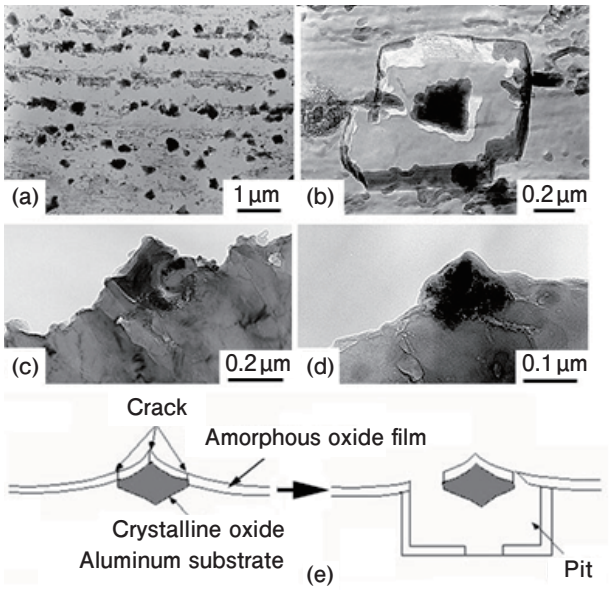

Fig. 12　Crystalline oxide particles and the pit around the crystal after 50 ms of DC etching. (a)-(c): $MgAl_2O_4$, (d): γ-Al_2O_3, (e): Schematic diagram of nucleation of pit around crystalline oxide particle (Cross section of unetched foil and initial etched foil)[5].

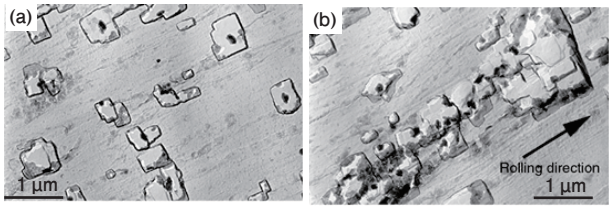

Fig. 13　TEM images of pit distribution after 50 ms etching. (a) Pits around γ-Al_2O_3 crystals and (b) cluster of pits along the rolling direction[5].

開始点として作用する結晶性酸化物粒子の分布状態をMg含有率や焼鈍雰囲気中の酸素分圧[12]，さらには圧延により生ずる表面の突起部，すなわち表面形態によって制御することが必要である。

3.3　微量元素の影響

3.3.1　添加元素と静電容量

高圧箔では直流エッチングで一度発生したピットがそのままトンネル状に成長し続けるため，固溶限が少なく低融点の金属元素は微量の添加でも焼鈍により表面偏析[13]を生じ，エッチング性に大きな影響を及ぼす。

Si7 ppm，Fe15 ppm，Cu50 ppmの高純度地金にPbならびにSnをそれぞれ添加したアルミニウム箔を用いて，320～560 ℃でアルゴンガス雰囲気で焼鈍後，80 ℃，1 mol/dm^{3}塩酸−3 mol/dm^{3}硫酸の電解液中で直流エッチングし，静電容量を測定した結果を**Fig. 14**に示す。Pb添加箔の場合，その添加量にかかわらず静電容量は

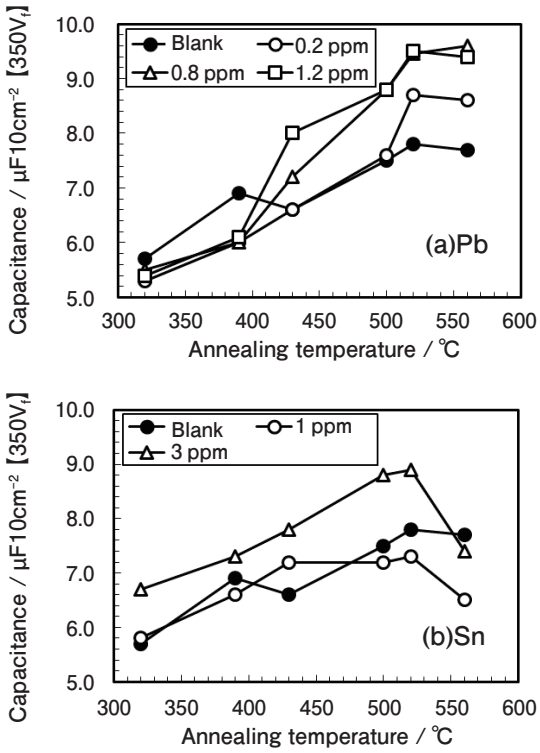

Fig. 14　Effects of annealing temperature on capacitance of aluminum foils containing (a) Pb and (b) Sn, respectively (80 ℃, 1 mol/dm^3 HCl, 3 mol/dm^3 H_2SO_4)[14].

焼鈍温度の上昇とともに増加し，520～560 ℃で高い値を示す。とりわけ，添加量が0.8 ppmおよび1.2 ppmの場合に高い静電容量が得られる。Sn添加箔については，3 ppmの添加で560 ℃を除く全ての温度範囲においてブランクよりも高い静電容量が得られ，520 ℃で最高値を示す。Pb添加材やSn添加材を高温で焼鈍するとエッチング後に高い静電容量が得られたのは，(100) 面占有率の増加[10]に加え，各元素の表面偏析によるものと考えられる。

3.3.2　Pbの表面偏析

Pbの分布状態はFE-SEMを用い，低加速電圧(1.7 kV) のBSE像で観察することができる[16]。その一例を**Fig. 15**に示す。試料は偏析純化法によるSi17 ppm，Fe10 ppm，Cu58 ppmをベースとしたPb含有量0.6 ppmならびに5ppmの厚み110 μmの高圧電解コンデンサ用高純度アルミニウム箔である。箔表面のin-lens像 (a) と同視野のBSE像 (b) の対比により，高いコントラストの微粒子 ((b) 矢印) が圧延方向の隆起部に沿って，あるいは圧延方向に対し直角方向に割れた部分 ((a) 楕円枠) に多く分布することが確認される。Pb含有量5 ppmのサンプルのBSE像で観察された微粒子 ((c) 矢印) をEDS分析するとPbが検出される。

Pb含有量0.6 ppmのアルミニウム箔の表面を低加速

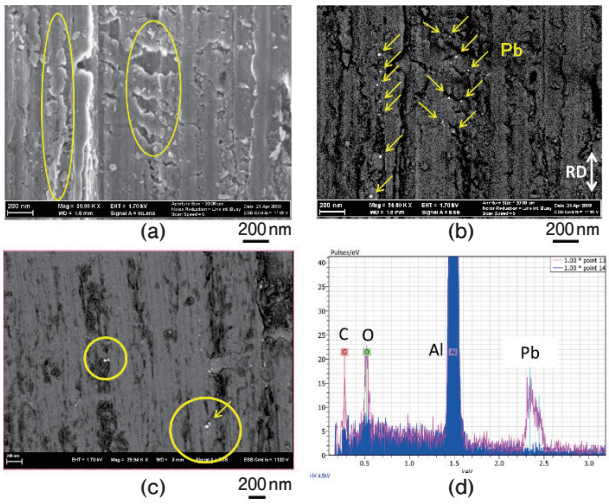

Fig. 15　SEM images of Pb particles on the surface of aluminum foils containing (a) and (b) 0.6 wt-ppm and (c) and (d) 5 wt-ppm Pb. (a) In-lens SE (1.7 kV), (b) and (c) BSE (1.7 kV) and (d) EDS spectra[15].

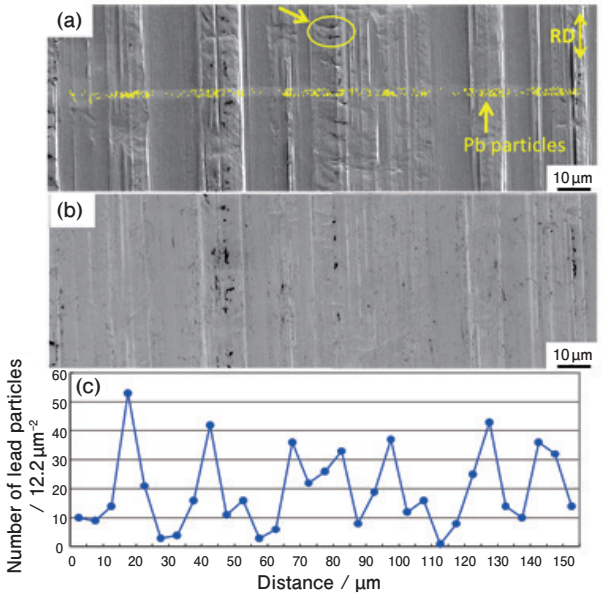

Fig. 16　SEM images of Pb particles on the surface of aluminum foils containing (a) and (b) 0.6 wt-ppm and (c) and (d) 5 wt-ppm Pb. (a) In-lens SE (1.7 kV), (b) and (c) BSE (1.7 kV) and (d) EDS spectra[15].

電圧（0.66 kV）で撮影したSEM像を**Fig. 16**（a）に示す。表面は帯状の隆起部と平滑部が混在し，隆起部の一部には楕円枠で示すような亀裂が圧延方向に対して直角方向に生じている。同視野のin-lens像（1.7 kV）では圧延方向に隆起した部分の一部で粒状あるいは線状に輝度が低い部分が観察され，平滑部にはこのような部分が少ない（b）。Pb微粒子の分布状態は隆起部と平滑部から成る圧延表面の形態に対応するように，Pb微粒子数は約30 µmの周期で増減を繰り返す（c）。

FIB加工で得られたPb含有量0.6 ppmのアルミニウム箔の断面試料をTEM観察すると，**Fig. 17**（a）に示すように表層から深さ0.5 µmにかけてアルミニウム素地とは異なる不均一な表面層（以下，表面酸化層という）が観察され，EDS面分析で層状に酸素が検出される（(a) 矢印）。表面酸化層には剥離部（b）や分断部（c）も観察され，EDS面分析では表面酸化層全体から酸素が検出される。分断による亀裂の直下においてはアルミニウム素地が露出している。また，平滑部直下の断面のTEM組織には高密度転位帯やセル状組織のような転位[17]は観察されなかった（d）。

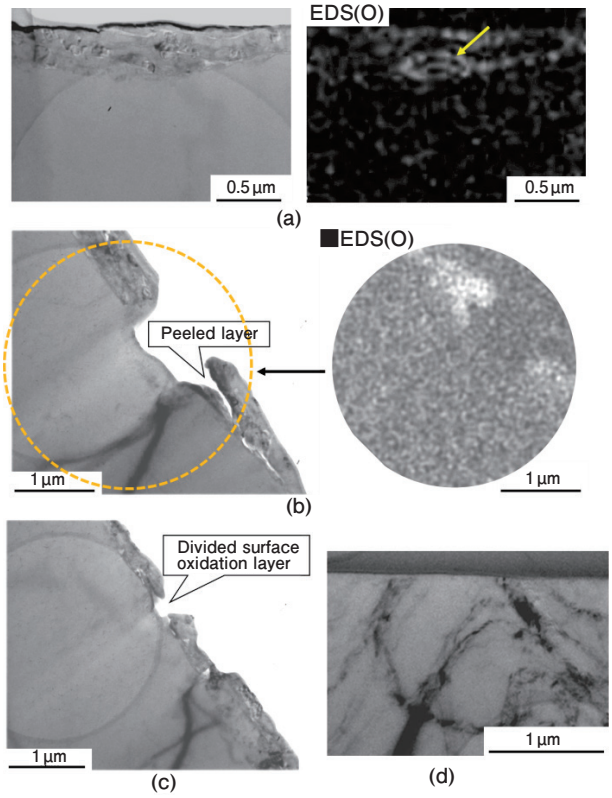

Fig. 17　TEM images of the FIB cross-sections of the aluminum foil containing 0.6 wt-ppm Pb. (a) Cross-sectional image and EDS O map, (b) peeled layer and EDS O map, (c) divided surface oxide layer, and (d) metallographic image beneath flat area of surface morphology[15].

Pb含有量が8.2 ppmのアルミニウム箔の隆起部断面を圧延方向に対し直角方向にCross Section Polisher（CP）で加工すると，**Fig. 18**に示すようにPb微粒子が表面酸化層の亀裂近傍（c）や層内の空隙，さらにはアルミニウム素地と表面酸化層の界面（d）に分布する様子がFE-SEM BSE像でとらえられる。Pb微粒子は（b）に示したように平滑部では観察されていない。

Pb含有量0.6 ppmのアルミニウム箔を用い，80 ℃，1 mol/dm^{3}塩酸-3 mol/dm^{3}硫酸の電解液中にて電流密度250 mA/cm^{2}の直流で100 ms～30 s間エッチングすると，**Fig. 19**に示すように時間とともに隆起部の溶解

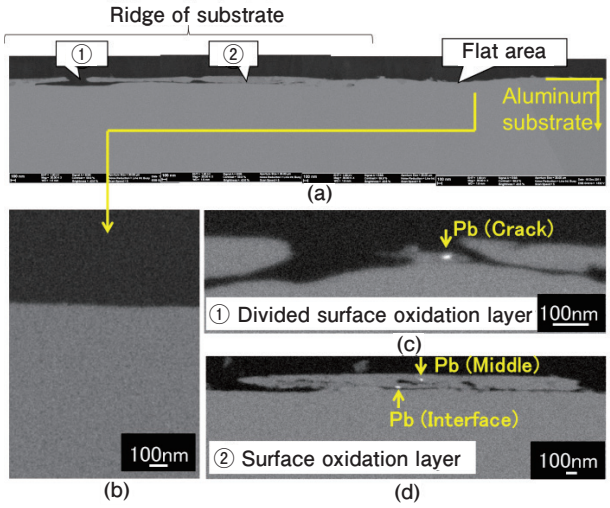

Fig. 18　SEM images of the cross-sectional BSE image of the aluminum foil containing 8.2 wt-ppm Pb. (a) Surface perpendicular to the rolling line, (b): basis metal under flat area, and (c) and (d) surface oxidation[15].

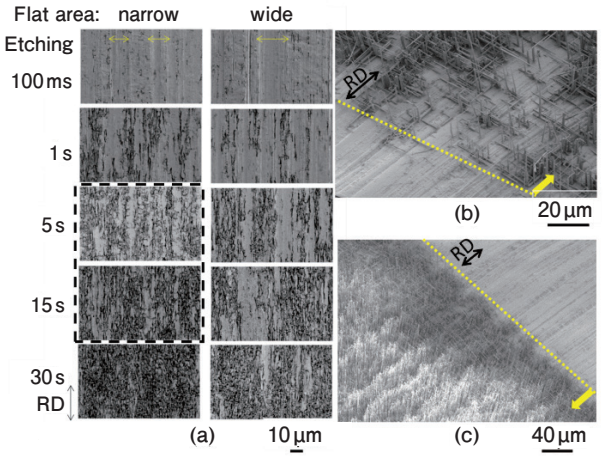

Fig. 19　SEM images of surface dissolutions of aluminum foils containing 0.6 wt-ppm Pb after DC etching for (a) 100 ms to 30 s and 40 V anodic oxide film replicas (tilt 45°) formed at 50 mA cm^{-2} in 0.8mol dm^{-3} of ammonium adipate electrolyte at 85 ℃ after DC etching for (b) 5 s and (c) 15 s (arrows indicate etching areas)[15].

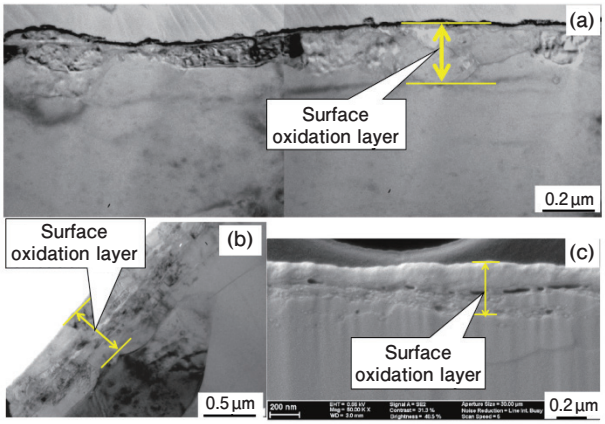

Fig. 20　TEM images of the FIB cross-sections of the aluminum sheet containing 0.6 wt-ppm Pb after hot rolling (a) 4 mm^t and cold rolling (b) and (c) 0.4 mm^t. (a) and (b) TEM images and (c) SEM images[15].

が進行し，エッチング領域は全面へ拡大するが，平滑部の一部では溶解が遅延する（a）。（a）の破線で示した試料の化成皮膜レプリカをSEM観察すると，平滑部でトンネルピットの長さが短く，ピット成長の開始が遅延していることがより明瞭となる（b），（c）。

Pb含有量0.6 ppmアルミニウム材の熱間圧延板（厚さ4 mm）と冷間圧延の途中材（厚さ0.4 mm）の断面をTEMならびにSEMで観察した。**Fig. 20**に示すように両材料の表層には0.2～0.5 μmの表面酸化層が圧延方向に分布し，冷間圧延の途中材においては表面酸化層が複数の堆積層から成る構造を呈していた（b），（c）。（b）のTEM像から表面酸化層は層状の微細組織のように観察された。

熱間圧延板から製品箔までの各工程における採取サンプルの表面を加速電圧3kVで酸素についてEDS面分析すると，**Fig. 21**に示す結果が得られる。Fig. 7に示した箔製造工程のうち，（a）は熱間圧延後，（b），（c）は冷間圧延途中，（d）は最終焼鈍後の試料に相当し，全ての試料で圧延方向に酸素が筋状に検出される。このことから，熱間圧延板に存在する表面酸化層は冷間圧延を経て製品箔に至るまで，圧延ロールとの接触の影響を受けながらも筋状に残存するものと考えられる。

最終焼鈍前後の製品箔（0.13mm^t）の表面酸化層を断面方向からTEM観察ならびにEDS分析（O，Al面分析）した結果を**Fig. 22**（a），（b）に示す。最終焼鈍前後で微細加工組織のようにみえる表面酸化層が観察され，（b）の正方形で囲んだ部分のように層が重なった部分も一部で観察された。また，層の内部や層間では酸素が強く検出された。

以上の結果から，表面酸化層は熱間圧延において圧延材から移着したアルミニウムおよびその酸化物が薄層状に堆積して生じたロールコーティングが圧延表面に押し込まれる現象，いわゆるピックアップインクルージョン[18]に起因するものであり，最終焼鈍時にはPbの集積サイトとなることが明らかになった。

4．おわりに

高圧電解コンデンサ用高純度アルミニウム箔のエッチング性は立方体方位集積度，酸化皮膜欠陥，微量成分等，多くの材料特性によって変化する。このため，高容量化を目的とした工業的な製造プロセスの制御は材料メーカにとっては重要な課題である。これまでに

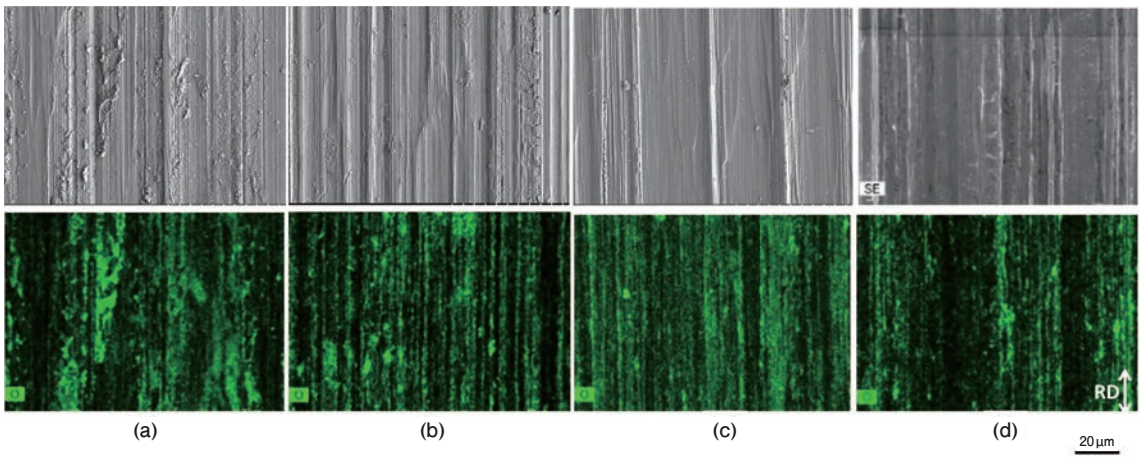

Fig. 21　SEM images and EDS oxygen distribution maps (3 kV) for the aluminum sheets containing 0.6 wt-ppm Pb after various stages: hot rolling (a: 4 mm^t), cold rolling (b: 1 mm^t, c: 0.4 mm^t) and final rolling for foil after final annealing (d: 0.13 mm^t)[15].

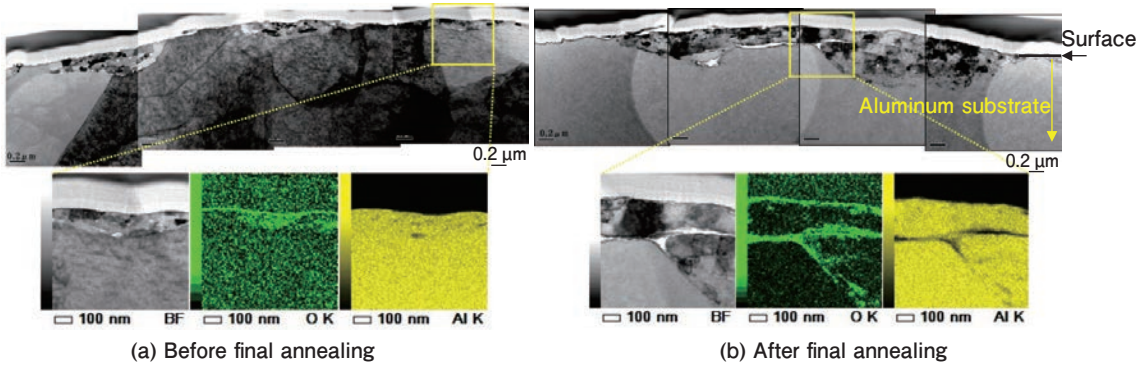

Fig. 22　TEM images of the FIB cross-sections and EDS O and Al maps of the aluminum sheet containing 0.6 wt-ppm Pb. (a) Before final annealing and (b) after final annealing[15].

述べてきた材料特性の解析で得られた知見が圧延材料の表面に関する理解，さらにはアルミニウム電解コンデンサの高性能化の役に立てれば幸いである。

参考文献

1）工藤忠人：表面技術便覧，表面技術協会編，日刊工業新聞社，(1998)，614-622.
2）三久保滋：アルミニウム，**4**(1997)，438-445.
3）N. Osawa and K. Fukuoka: Corros.Sci., **42** (2000), 585-597.
4）大沢伸夫，福岡　潔，田部善一：表面技術，**42**(1991)，437-440.
5）大澤伸夫，福岡　潔：表面技術，**50**(1999)，643-647.
6）R.S. Alwitt, H. Uchi, T.R. Beck and R.C. Alkire: J. Electrochem. Soc., **131** (1984), 13-17.
7）牧野英司，矢島宇生，菅沼榮一：精密工学会誌，**55**(1989)，1633-1638.
8）K. Hebert and R. Alkire: J. Electrochem. Soc., **135** (1988), 2146-2157.
9）日比野淳，玉置充宏，渡辺吉章，沖　猛雄：軽金属，**42**(1992)，440-445.
10）小原共平，大澤伸夫：表面技術協会第28回ARSコンファレンス予稿集，(2011)，14-21.
11）K. Shimizu, R.C. Furneaux, G.E. Thompson, G.C. Wood, A. Gotoh and K. Kobayashi: Oxid. Met., **35** (1991), 427-439.
12）R. Grauer und P. Schmoker: Werkst. Korros., **27** (1976), 769-774.
13）K. Arai, T. Suzuki and Atsumi: J. Electrochem. Soc., **132** (1985), 1667-1671.
14）大澤伸夫，日比野淳：住友軽金属技報，**44**(2003)，12-18.
15）大澤伸夫，冨野麻衣，林　知宏，上田　薫，本居徹也：表面技術，**73**(2022)，504-511.
16）K. Shimizu, T. Mitani: A new world of scanning electron microscopy, The Nikkan Kogyo Publishing Production Co. Ltd., (2008), 10-12.
17）川井正彦，山田和広，梅崎智典，小西　章，渡辺英雄，美浦康宏：軽金属，**54**(2004)，211-217.
18）村松将邦：研究部会報告書No.59 アルミニウム板の圧延トライボロジーの研究，(軽金属学会，2013)，140-160.

大澤 伸夫（Nobuo Osawa）
株式会社 UACJ　マーケティング・技術本部
R&D センター　板・鋳鍛製品開発部，
博士（工学）