

電解コンデンサ用アルミニウム箔の表面ならびに ピット発生に関する解析*

大澤 伸夫**

Analysis on Surface Structure and Pit Occurrence of Aluminum Foil for Electrolytic Capacitors*

Nobuo Osawa**

Keywords: aluminum foil, electrolytic capacitor, etching, pit

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 $C = \epsilon S/d$ (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。低圧用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。陽極箔は三層電解法あるいは偏析純化法による純度99.98%以上のアルミニウムが一般的であり、直流エッチングでは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 (100) 面集積度を有する軟質箔が用いられる。交流エッチングでは調質の影響が少ないため、軟質箔と硬質箔がともに使用される。陰極箔には99.8%以上の純アルミニウム箔または合金箔 (Cu0.1~0.3%程度) が用いられ、前者には交流エッチング、後者には化学エッチングが施される。

本報では、電解コンデンサ用アルミニウム箔の表面ならびにピット発生に関する解析手法と観察例について述べる。

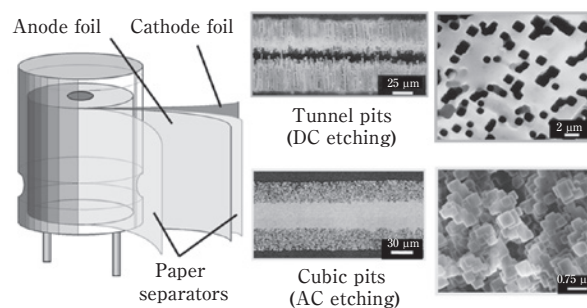


Fig. 1 Structure of the aluminum capacitor.

2. 表面ならびに断面観察方法

2.1 観察手法

2.1.1 表面皮膜観察方法 (ヨウ素-メタノール法)

アルミニウム箔の酸化皮膜およびエッチド箔のピット形態を観察する方法である。カーボン蒸着後、アルミニウム素地のみをヨウ素-メタノール溶液中で溶解し、銅メッシュで採取した皮膜を透過電子顕微鏡 (以下、TEMと称す) で観察する (Fig. 2)。

2.1.2 表層アルミ素地の観察方法

(ジェット・エレクトロ研磨)

表層アルミ素地の結晶組織・析出物を観察する方法である。エッチング面をポリスチロールで被覆後、ジェット・エレクトロ研磨により表層のアルミニウム

* 本稿は、電解蓄電器評論, 64 (2013), 61-69. に掲載されたものを改訂。

Revision of Electrolytic Condenser Review, 64 (2013), 61-69.

** (株)UACJ 技術開発研究所 第二研究部

No. 2 Research Department, Research & Development Division, UACJ Corporation

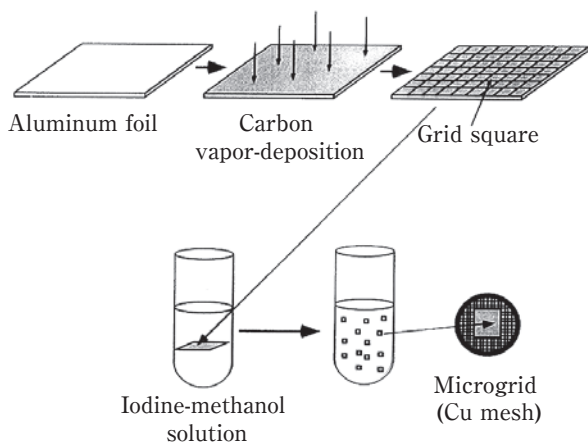


Fig. 2 Films stripped from the aluminum foil in the I₂-methanol solution.

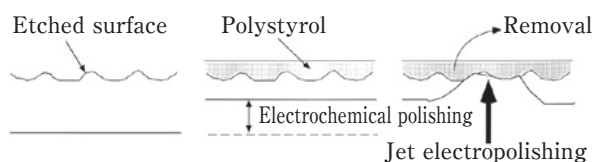


Fig. 3 Technique of the jet electropolishing from one side.

素地を残し、薄い部分を透過電子顕微鏡 (TEM) で観察する (Fig. 3)。

2.1.3 レプリカ観察方法 (直流エッチング, 交流エッチング/化成皮膜レプリカ, 樹脂レプリカ)

化成皮膜レプリカ法は陽極酸化処理によりエッチド箔に化成皮膜を付与し、アルミニウム素地をヨウ素-メタノール溶液などにより溶解させてピット形態を観察する方法である。樹脂レプリカ法¹⁾はエッチド箔のピット内部にまで樹脂 (ペトロポキシ154) を浸透させ、樹脂を硬化させてからアルミにウム素地を溶解し、走査電子顕微鏡 (以下、SEMと称す) 観察用試料とする (Fig. 4)。

2.1.4 化成皮膜観察方法 (抽出カーボンレプリカ法)

抽出カーボンレプリカ法²⁾は85℃、5%リン酸/2%クロム酸混液中で無定形酸化皮膜の上層部を溶解し、カーボン蒸着後、ヨウ素-メタノール溶液でアルミニウム素地を溶解する。次いで、残った無定形酸化皮膜20℃、0.2%フッ酸水溶液中で溶解させ、これを銅メッシュで挟み込み、TEMで観察する (Fig. 5)。

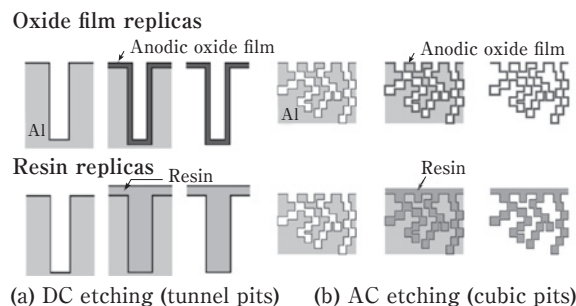


Fig. 4 Replica techniques used for the etched foils.

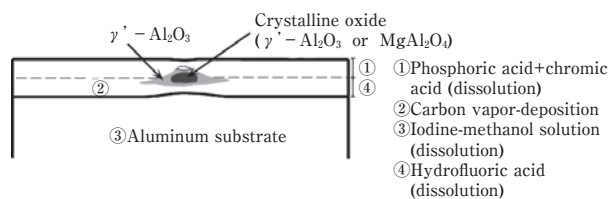


Fig. 5 Technique of the extractive carbon replica.

2.2 試料加工方法

2.2.1 ミクロトーム法

ミクロトーム法³⁾はダイヤモンドナイフを用いて、試料を数10 nm ~ 100 nmの厚さに連続的に切ることができる薄膜試料作製方法である。利点は化学反応や熱の影響を受けないことであり、広い領域で均一な膜厚の薄片が採取可能である。欠点は歪の影響を受けやすく、硬い金属間化合物に当たると薄膜に孔があく場合があることである。

2.2.2 アルゴン・ブロードイオンビーム照射 (CP : Cross Section Polisher)

試料直上にスパッタリング速度の遅い遮蔽板を置き、その上からアルゴンのブロードイオンビームを照射してエッチングを行うことにより、遮蔽板の端面に沿った研磨断面を作る方法である。利点は広く、しかも加工歪みの少ない数百μm領域の断面が得られることであり、欠点としては材料によってミリング速度が異なることである。

2.2.3 集束イオンビーム加工 (Focused Ion Beam (FIB) Milling)

特定の領域をサブミクロンの精度でくさび状に切り出し、TEM用の試料を作製する方法である。ガリウムイオンを数kV ~ 40 kVで加速し集束させて試料に照射し、二次イオン像で局所領域を観察しながら、試料を薄片化加工する。利点は2 h以内の短時間で均一な膜厚

の薄膜が採取可能となり、成功率はほぼ100%であること。欠点はガリウムイオンによる表面へのダメージであり、低加速のイオンミリングで表面の損傷部分を削り取る処理が行われることがある。

3. ピット発生ならびに成長挙動の解析例

3.1 直流エッチング

70℃, 1.5 mol/dm³塩酸中, 200 mA/cm²で50 ms直流エッチングして形成されたピットの表面皮膜TEM像をFig. 6に示す。半立方体状のピットの側壁と先端部の一部に皮膜が観察された⁴⁾。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、ピット内部の不動態皮膜の厚みは約60 Åであることが明らかになった (Fig. 7)。

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、ファセット溶解形態が観察された (Fig. 8)。図中の模式図に示すように、ピット先端部ではファセット溶解が起

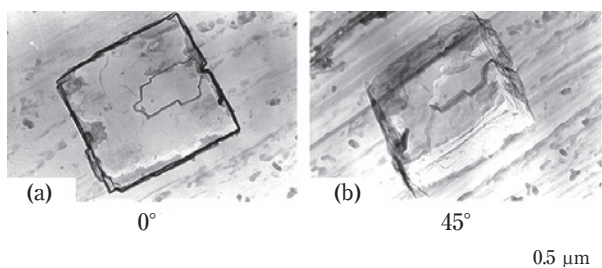


Fig. 6 TEM micrographs of the film removed from the aluminum foil after 50 ms of DC etching.

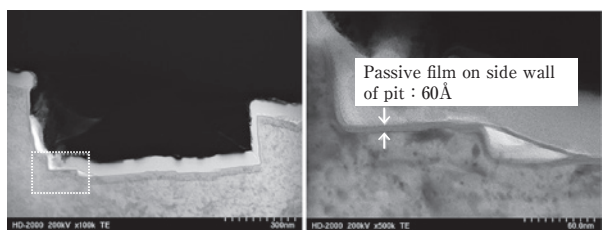


Fig. 7 TEM micrographs of the FIB cross section of the aluminum foil after 50 ms of DC etching.

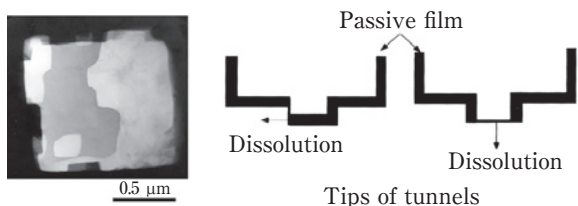


Fig. 8 TEM micrograph of the pit structure after 50 ms of DC etching.

り、その結果、トンネルが成長する。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動態化を繰り返していることを示すものである⁵⁾。

3.2 交流エッチング

30℃, 1 mol/dm³の塩酸溶液中で電流密度0.4 A/cm², 5 Hzの定電流矩形波交流エッチングにより形成されたピット形態の変化(表面皮膜TEM像)をFig. 9に示す。交流エッチングのメカニズムについては、Fig. 10のようなピットの増殖モデルが提示されている。すなわち、交流エッチング時のアノード半サイクルではアルミニウムが溶解し、カソード半サイクルでは水素ガスの発生に

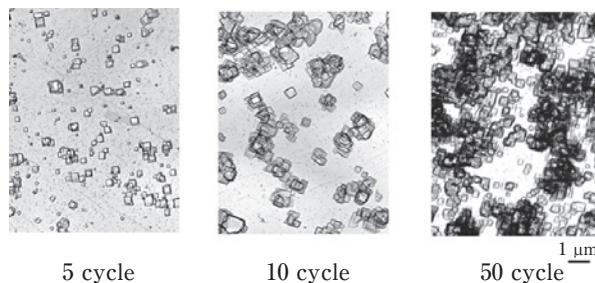


Fig. 9 TEM micrographs of pits produced by AC etching.

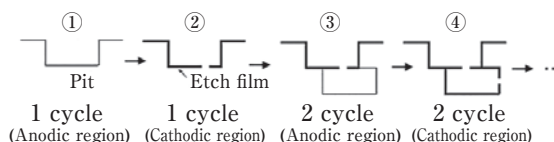


Fig. 10 Schematic diagrams explaining the pit propagation during the AC etching.

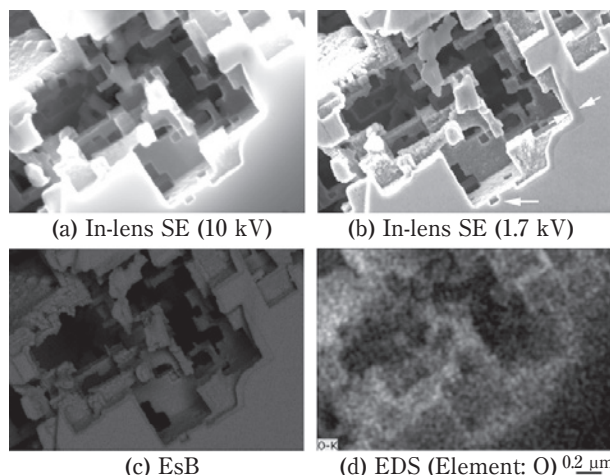


Fig. 11 Cross-sectional SEM micrographs of pits accompanied by the facet dissolutions produced by the AC etching.

よりピット内部のpHが上昇する⁶⁾。このため、ピット内部では Al^{3+} と OH^- によりエッチ皮膜と呼ばれる水酸化アルミニウムの膜が生成する⁷⁾(Fig. 11)。次のアノード半サイクルでは、カソード半サイクルで生じたエッチ皮膜の弱点部で新たなピットが発生し、これを繰り返すことによりピットが伝播する。

4. 材料欠陥とピット発生

4.1 網目状組織の解析

高純度アルミ箔を電解研磨後、リン酸と硝酸の混合溶液で化学研磨すると網目状組織が二次電子像あるいは反射電子像で観察されることが知られている。網目状組織はサブグレインと表現され、網目部には不純物が偏析しているものと考えられている。そこで、網目状組織をTEM観察することにより、①網目部の不純物偏析の有無、②網目部と結晶組織との関係を調べた。

試料には、三層電解法による高純度アルミニウム地金を使用した厚み100 μm の硬質箔(Si7 ppm, Fe8 ppm, Cu33 ppm, Al純度99.99%)を使用した。電解研磨後、85 $^{\circ}C$ 、94%リン酸-6%硝酸の混合液中で2 min化学研磨を行うことにより網目状組織を表出させ、これをTEMで観察した。さらに、結晶組織とピット開始点の関係を調査するために、30 $^{\circ}C$ 、1 mol/dm³の塩酸中、電流密度0.4 A/cm²、5 Hzの矩形波にて交流エッチングを1サイクルのみ実施した後、TEM観察を行った。

網目状組織ならびに亜結晶粒のTEM像をFig. 12 (a), (b)に示す。両者を比較すると、網目状組織のサイズは亜結晶粒のサイズに比べて微細であった。EDS分析の結果、網目部には不純物の存在が確認されなかった。初期ピットとTEM組織の関係をFig. 12 (c)に示す。初期ピットは亜粒界に沿って発生していた。このことから、初期ピットの開始点は亜粒界であり、網目状組織とは直接関係なさそうであるが、網目状組織を表出させた箔に発生する初期ピットは、形成された網

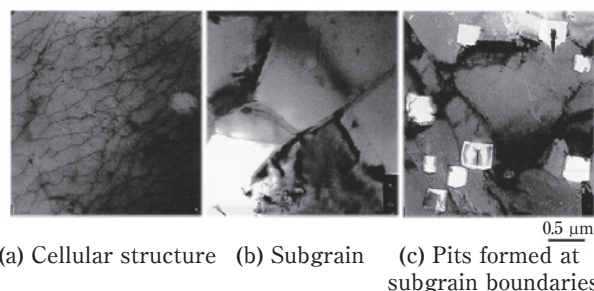


Fig. 12 TEM micrographs obtained by the jet electropolishing from one side; Comparison of the cellular structure and subgrains.

目状の表面形態(凹凸)に起因するものと考えられる⁸⁾。

4.2 結晶性酸化物(γ -アルミナ, $MgAl_2O_4$ スピネル)

アルミニウム箔の酸化皮膜中には0.3 μm 以下の結晶性酸化物粒子($\gamma-Al_2O_3$ および $MgAl_2O_4$)が圧延による突起部近傍に多く存在し、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(Fig. 13)。焼鈍温度が575 $^{\circ}C$ 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 $\gamma-Al_2O_3$ が形成され、Mg含有率が1 ppmを越えると $MgAl_2O_4$ が存在し、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 $^{\circ}C$ と低温側へシフトする。515 $^{\circ}C$ 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 $\gamma-Al_2O_3$ が形成されることが知られている。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り、圧延方向に沿って結晶性酸化物粒子が多数分布する原因と考えられる⁵⁾。

4.3 転位, 亜粒界

Arガス雰囲気中で焼鈍した高圧用軟質箔(箔厚110 μm , Pb1.0 ppm)に1.5%の伸びを与えた後、70 $^{\circ}C$ 、1.5 mol/dm³の塩酸中、電流密度0.4 A/cm²の直流にて100 msエッチングを行い、これをTEM観察した。転位と初期ピットのTEM像をFig. 14に示す。初期ピットは転位ならびに圧延方向に沿って分布する高密度転位帯に多く発生する傾向がみられた⁸⁾。但し、圧延目による突起部周辺には結晶性酸化物や不純物元素が多く分布し、直流エッチング開始前の電解液浸漬時にこの部分が優先的に溶解するため、ピット発生に及ぼす転位のみの影

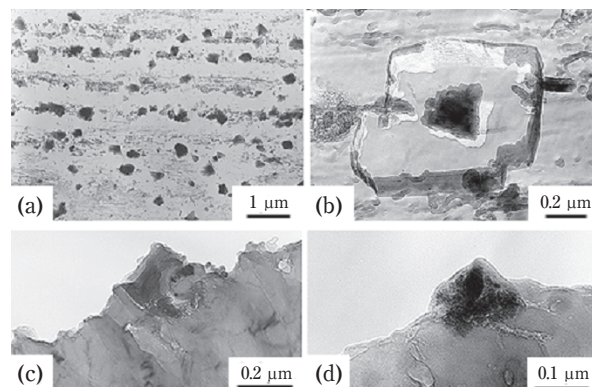


Fig. 13 Crystalline oxide particles and the pit around the crystal after 50 ms of DC etching. (a)~(c) : $MgAl_2O_4$, (d) : $\gamma-Al_2O_3$.

響を調べるのは非常に困難であると思われる。

低圧用硬質材 (Si7 ppm, Fe8 ppm, Cu33 ppm) を用い、1サイクルのみ矩形波交流エッチング (30℃, 1 mol/dm³ 塩酸中, 電流密度0.4A/cm², 5 Hz) して得られた初期ピットのTEM像 (ジェット・エレクトロ研磨) を Fig. 15 に示す。亜粒界はピット開始点として作用し、ピット伝播にも影響を及ぼす⁶⁾。

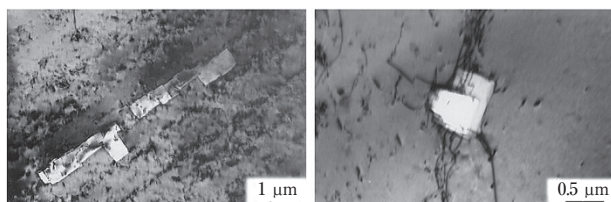


Fig. 14 TEM micrographs of pits formed at dislocation.

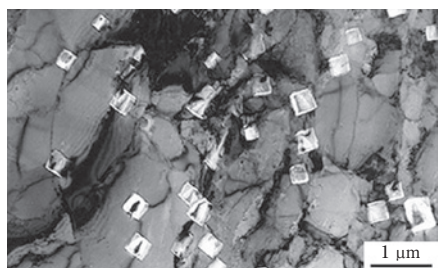


Fig. 15 TEM micrographs of pits formed at subgrain boundaries.

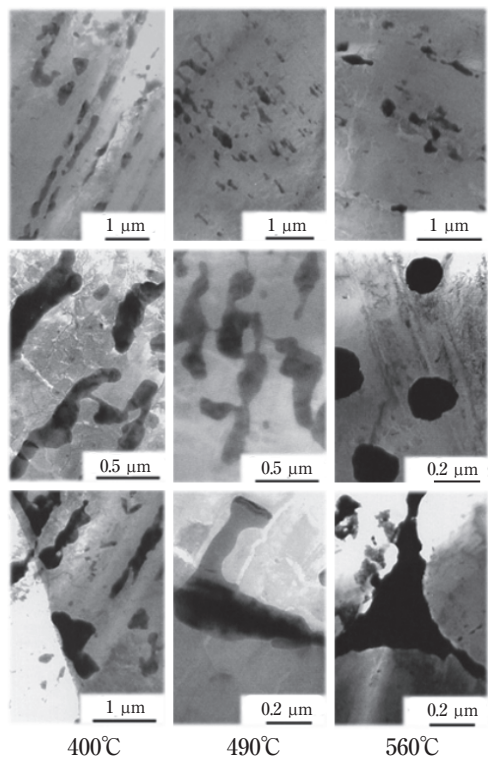


Fig. 16 TEM micrographs of Al-1% In alloy obtained by the jet electropolishing from one side.

4.4 微量元素 (1%Inならびに98%In添加箔)

電気化学的に貴であり、低融点かつ固溶限が少ないという特徴を有するInについて、焼鈍温度による析出状態をTEM観察した。1%In添加箔 (400~560℃, 5 h Ar焼鈍) と98 ppm In添加箔 (560℃, 5 h Ar焼鈍) の表層部に観察された析出物のTEM像とEDS分析結果をそれぞれ Fig. 16, Fig. 17 に示す。X線回折およびEDS分析の結果から、Inは単体で存在することが確認された。In粒子は焼鈍温度400℃で圧延方向に沿って分布し、490℃, 560℃と高温になるほど、丸みを帯びて凝集する傾向がみられた。560℃で焼鈍した試料には、八角形のIn粒子が結晶粒内の所々に分布し、粒界にもIn粒子の析出が観察された。Inの粒界析出は特に、In含有量が少ない98 ppm In合金箔で顕著であった。

98 ppm In合金箔を70℃, 1.5 mol/dm³ 塩酸中に30 s浸漬させた後、溶解形態をSEMとTEMで観察した。本結果を Fig. 18 に示す。箔表面の溶解は粒界で著しく進行し、結晶粒内には円すい形のピット (先細りピット) が多数発生していた。ピットはIn粒子周辺部の溶解により形成されているものと考えられる^{8), 9)}。

4.5 硫酸濃度とピット形態

Arガス雰囲気中で焼鈍した高圧用軟質箔 (箔厚110 μm, Pb0.4 ppm) を用い、エッチング初期の硫酸添加量によるピット形態の変化をTEM観察した⁸⁾。本結果を Fig. 19 に示す。塩酸1 mol/dm³ の液組成の場合、エッチング20 msで方位性溶解のピットが発生し、立方体状の形態を呈していた (a)。これに対し、塩酸1 mol/dm³ + 硫酸1 mol/dm³ の液組成では厚い皮膜で覆われたφ約0.1 μmの円形のピット口が形成され、その一部からφ0.03 μmの円筒形ピットが成長を開始していた (b)。硫酸添加量が3 mol/dm³ 以上になると、ピット内

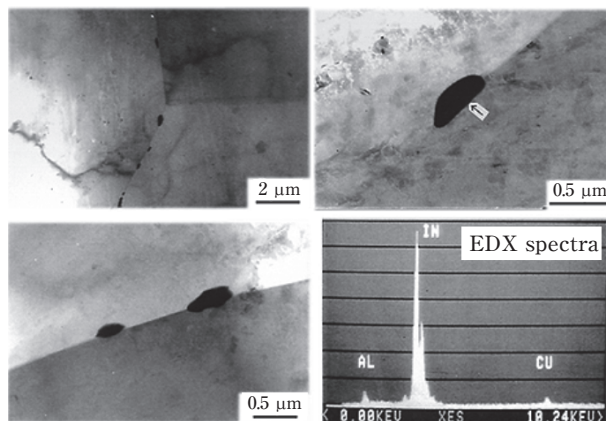


Fig. 17 TEM micrographs and EDX spectra of Al-98 ppm In alloy annealed at 560℃ for 5 h obtained by the jet electropolishing from one side.

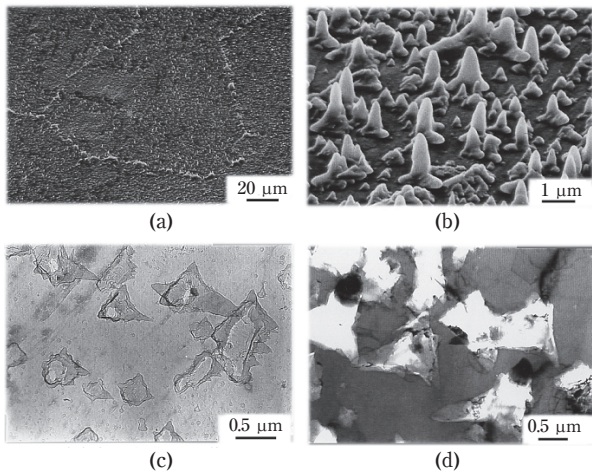


Fig. 18 Morphologies of the surfaces of Al-98 ppm In alloy annealed at 560°C for 5 h after being immersed in the hydrochloric acid.
 (a), (b): SEM micrographs of anodic oxide replicas formed at 40V.
 (c): TEM micrograph of the surface oxide film.
 (d): TEM micrograph of the specimen obtained by the jet electropolished from one side.

部のみならず、ピットが発生していない表面においても一部、ポーラスな皮膜が形成されていた。

5. 化成皮膜の解析

Si8 ppm, Fe10 ppmの三層電解法による99.99%アルミニウムをベースとしたMg含有率78 ppmのアルミニ

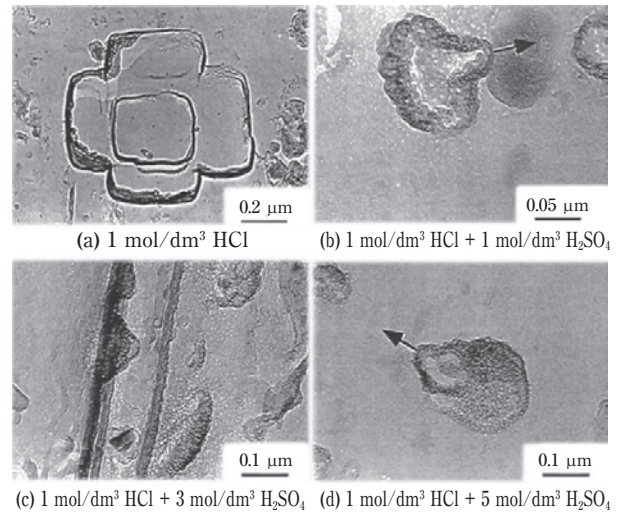


Fig. 19 TEM micrographs of pits after 20 ms of DC etching in various H₂SO₄ concentrations.

ウム箔(厚み104 μm, サイズ20 mm×100 mm)を用い、575°Cで5 h焼鈍してから陽極酸化を行った。この方法により、陽極酸化前のアルミニウム箔の表面にスピネルMgAl₂O₄の結晶粒子を多数分布させた。陽極酸化は液温90°C, 1 dm³の純水にホウ酸100 gを溶解させた溶液中で、定電流50 mA/cm²(投影面積)にて40, 60, 100, 150 Vまで昇圧し、各電圧に到達後、2 min保持した。陽極酸化した試料をヨウ素-メタノール溶液に浸漬させ、酸化皮膜のみを残し、これを銅メッシュで挟み込むことにより、皮膜の表面をTEMにより観察した¹⁰⁾。

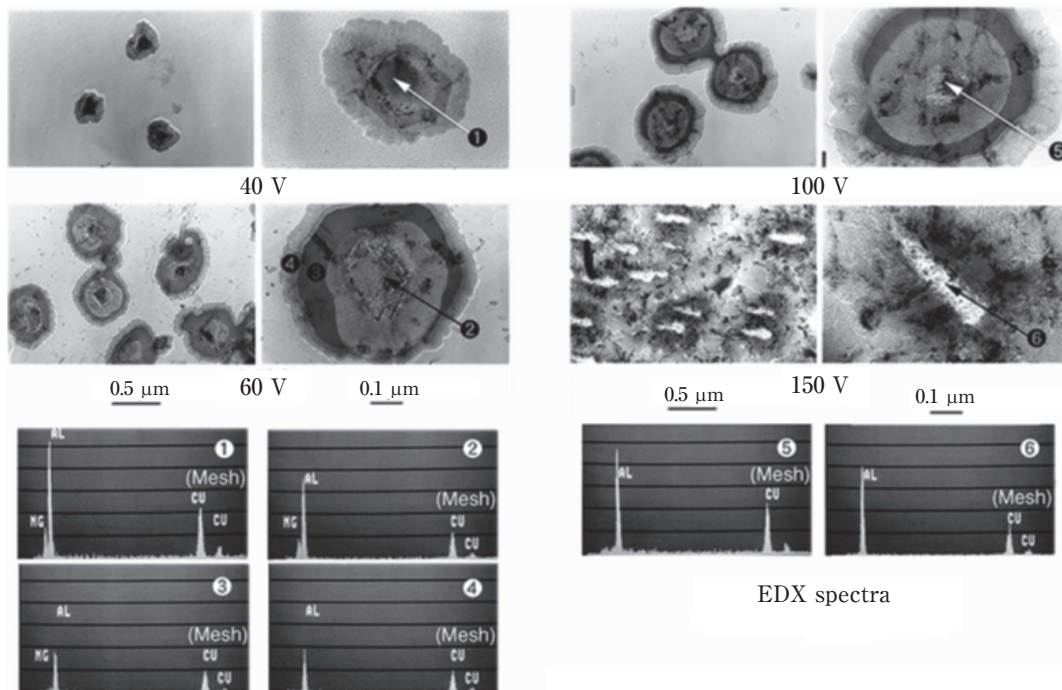


Fig. 20 TEM micrographs of extractive carbon replicas of crystalline anodic films formed in boric acid solutions up to 40 V, 60 V, 100 V and 150 V.

陽極酸化皮膜の内部構造を調べるため、抽出カーボンレプリカ法によるTEM観察とEDX分析を行った。その結果をFig. 20に示す。

40～100 Vの陽極酸化皮膜内には、 $MgAl_2O_4$ 粒子を中心とする円形状の物質が観察された。この物質は解析結果およびリン酸-クロム酸溶液中で難溶性を示すことから、結晶性酸化物 γ' - Al_2O_3 であること判断される。EDX分析の結果、40～60 Vの酸化電圧では、結晶性酸化皮膜の中心部(①, ②)にMgが検出されるが、高い電圧で生じた皮膜ほど、検出強度が低下する。60Vで生じた結晶性酸化皮膜の内部においては、中心部から離れるほどMgの強度が低下し(③)、外周部近傍(④)ではMgが検出されない。100 V以上(⑤, ⑥)になると、Mgは中心部からも検出されない。

参考文献

- 1) 丹野裕司, 菅沼栄一: 金属表面技術, **38** (1987), 341-342.
- 2) 小林賢三, 清水健一, 来間泰則: 軽金属, **37** (1987), 595-602.
- 3) K. Shimizu and Tomoaki Mitani: "A new world of scanning electron microscopy", Nikkan Kogyo Publishing Production Co., Ltd. (2008).
- 4) N. Osawa and K. Fukuoka: Corros. Sci. **42** (2000), 585-597.
- 5) 大澤伸夫, 福岡 潔: 表面技術, **50** (1999), 643-647.
- 6) 大澤伸夫, 福岡 潔: 表面技術, **50** (1999), 819-823.
- 7) 大澤伸夫, 日比野 淳, 山本春也, 佐藤隆博: 表面技術, **61** (2010), 508-515.
- 8) 大澤伸夫: 表面技術協会 第19回 ARS長良川コンファレンス要旨集, (2002), 75-76.
- 9) 大澤伸夫, 日比野 淳: 住友軽金属技報, **44** (2003), 12-18.
- 10) 大澤伸夫, 福岡 潔: 表面技術, **51** (2000), 710-713.



大澤 伸夫 (Nobuo Osawa)
(株)UACJ 技術開発研究所 第二研究部