

氏 名	あら い こう せい 新 井 浩 三
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 59 年 11 月 14 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭和 35 年 3 月 東北大学工学部金属工学科卒業
学位論文題目	電解コンデンサ用アルミニウム箔のエッチング挙動 に関する研究
論文審査委員	東北大学教授 江島 辰彦 東北大学教授 和泉 修 東北大学教授 広川吉之助

論 文 内 容 要 旨

最近の電子，電気工業の著しい発展にともない，電子部品としてのアルミニウム電解コンデンサも生産量の伸び率は著しい。アルミニウム電解コンデンサに用いられる材料のうち，とくに高度な材料特性を要求される陽極高圧用材料についてはコンデンサの主要な性能である静電容量を上げるため，従来から多くの研究がなされてきた。それらの研究は材料中の不純物，結晶方位，結晶粒度，冷間加工度などのエッチング特性への影響に関する研究が中心であった。しかし，電解コンデンサ製造工程における静電容量の増大（表面積増大）を目的とするエッチング過程で，材料のエッチング特性が表面現象によって左右されたと思われる経験的事実が多いことから，エッチングの開始点となる表面層の影響を明らかにされるべきであると考え。したがって，優れた電解コンデンサ用材料の開発は，材料内部と表面の双方から検討されるべきと思われる。

本論文は，このような観点から，優れた陽極高圧用材料の製造工程を確立することを目的として，エッチング条件とその形態に関する考察，および陽極高圧用材料の製造工程で認められた表面現象に関して圧延過程から焼鈍過程で生成した表面層の解明と，そのエッチングにおよぼす影響について検討した結果を記述したものであり，全編 6 章よりなる。

第 1 章は「序論」であり，本研究の目的と意義について，従来の研究結果とともに述べている。

第2章では、「エッチングの形態と静電容量」について、エッチング形態の特徴、エッチング形態を左右する諸条件、これらと静電容量との関係などに関して検討を行っている。その結果、陽極高圧用に適したエッチングの形態は、箔表面から内部に多数のピットが真直ぐに伸びるトンネル型であり、静電容量には個々のトンネルの長さ、径およびトンネルの密度が重要で、これらを大きくすると静電容量は比例的に大きくなること、およびこれら因子とエッチング諸条件との関係を定量的に明らかにしている。

このうちトンネルの長さを伸ばすことが静電容量を一層高くするということから、トンネルの伸長について検討を加え、表面の溶解を少なくし供給した電気量をトンネルの伸長に有効に作用させること、および化学エッチング率を少なくすることが効果的であることを見出ししている。エッチング条件を制御した上で添加剤として電解液に無水クロム酸を 5 kg/m^2 加えることにより、化成電圧 380 V で $9.7 \times 10^{-3} \text{ F/m}^2$ の静電容量値を得た。この値は市販品より約20%高く、理論値の約77%に相当する。

第3章では、「製造工程で認められる表面諸現象」についての検討結果、およびその結果にもとづき実効をあげている生産上の対策について述べ、ならびに表面諸現象を引き起こした要因を推定している。

まず最初に、材料中に極微量含まれたPb, Bi, Bを精度よく分析する手法を確立し、これらの元

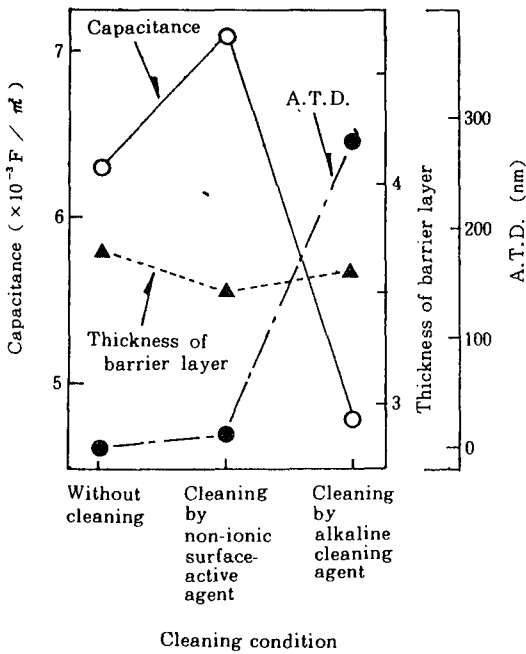


Fig. 1 Effect of cleaning condition on capacitance and thickness of barrier layer. (Capacitance is determined by method D; A.T.D. Average thickness of dissolved aluminum)

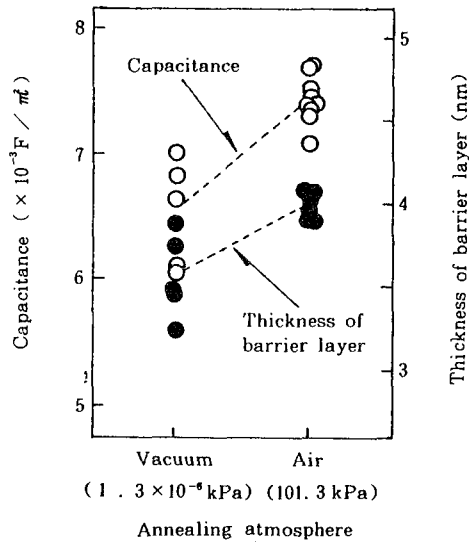


Fig. 2 Effect of atmosphere of 1st annealing on capacitance and thickness of barrier layer. (Cleaning before annealing; Capacitance is determined by method D)

素がエッチングの形態および静電容量に影響を与えることを明らかにしている。つぎに、焼鈍前に箔表面に残存する圧延油を非イオン界面活性剤を使って脱脂洗浄を行うと静電容量が高くなることを認めている (Fig.1)。また、脱脂洗浄後最終焼鈍に入るまでにコイルを長期間保管 (たとえば1ヶ月以上) すると、静電容量は低下するが、脱脂洗浄後速やかに焼鈍すると静電容量の低下が防止できること、最終焼鈍において、第1段階焼鈍時の雰囲気アルゴンあるいは真空で行うよりも空气中で行う方が静電容量が高くなることを見出している (Fig.2)。

以上の結果にもとづき、高い静電容量の箔を製造する工程を確立している。

第4章では、「エッチング特性におよぼす極微量元素および表面層の影響」について、実験的に定量化して明らかにした結果を述べている。

材料中のPbの含有量は0.3 ppmのとき最高の静電容量を示し、それより多くても少なくとも静電容量は低くなる (Fig.3)。また、Bi, Bも基本的にはPbと類似の影響を与えるが、エッチングの形態におよぼす影響の度合いが異っており、とくにBは部分的な表面溶解を促進する。焼鈍前に箔表面をわずかに (平均表面溶解厚さ16 nm) 除去すると、静電容量は増大し極大を示す。表面の除去量がさらに増加すると、静電容量は低下しほぼ一定値を示すようになる (Fig.4)。箔の表面層を除去すると局部的な溶解は減るが、除去量が増すと表面の溶解が多くなり、トンネルの密度が低くなる。生産現場において起こるとと思われる箔表面の結露現象を想定して、純水中に箔を浸漬した後焼鈍すると、浸漬時間が短い (5 min) ときは静電容量はむしろ高くなるが、長く (10 min) になると静電容量は低下する (Fig.5)。浸漬時間が短いときは、局部的な溶解がやや増えるが、トンネル密度は高くなる。しかし、浸漬時間が長くなると表面溶解および局部的な溶解が一層助長される。絶対湿度を0.024 kg/kgとし、密封状態で第1段階焼鈍を行うと静電容量は最大値を示すが、さらに水分を増やすと静電容量は低下する (Fig.6)。また、酸素も水分と同様な影響を与え、酸

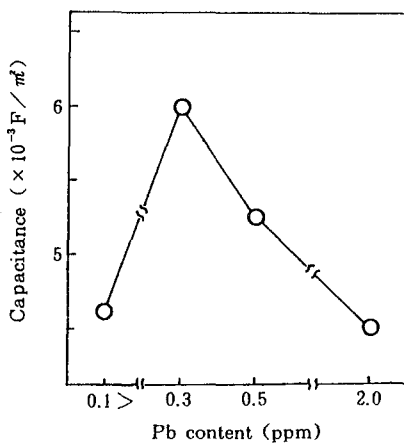


Fig. 3 Effect of Pb content on capacitance. (Capacitance is determined by method C)

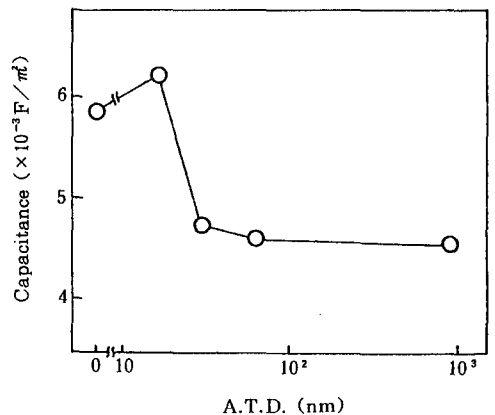


Fig. 4 Effect of cleaning before annealing on capacitance. (Capacitance is determined by method D; A.T.D.: Average thickness of dissolved aluminum)

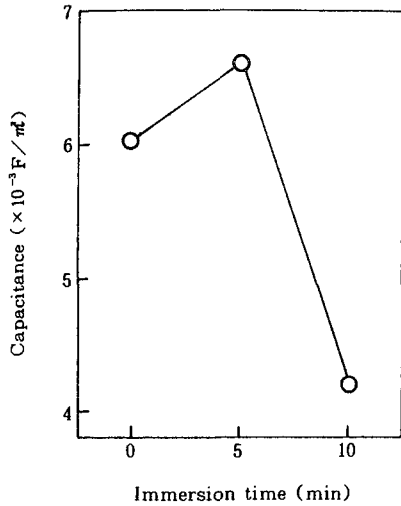


Fig. 5 Effect of immersion time into deionized water before annealing on capacitance. (Capacitance is determined by method D)

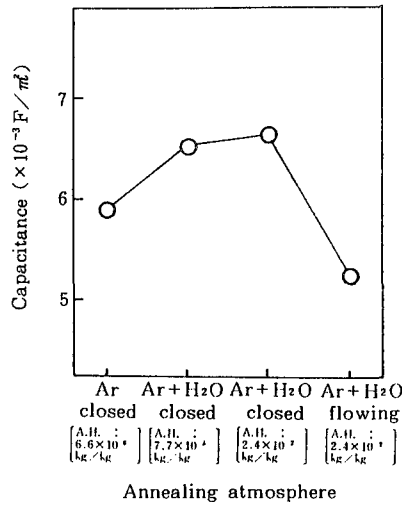


Fig. 6 Effect of moisture in atmosphere of 1st annealing on capacitance. (Capacitance is determined by method D; A.H.: Absolute humidity)

素分圧 $1.1 \times 10^{-1} \text{ kPa}$ (12 mmHg) のとき静電容量は最高値を示すが、それ以上酸素分圧を増やすと静電容量は逆に低下する (Fig. 7)。エッチングの形態におよぼす影響については、水分の方が酸素よりトンネルの密度および局所的な溶解を増やす作用が強い。しかし、水分、酸素とも多く作用させると表面の溶解を増やし、トンネルの密度を低くする。

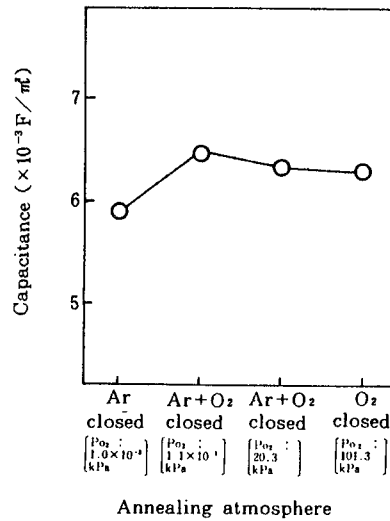


Fig. 7 Effect of oxygen in atmosphere of 1st annealing on capacitance. (Capacitance is determined by method D; P_{O2}: Oxygen partial pressure)

第5章では、「表面構成要因とエッチング挙動について」、エッチングの特性に影響をおよぼす因子の本質を明らかにするため、材料中の極微量元素の挙動、圧延表面層のもつ役割、焼鈍前の雰囲気中の水分および第1段階焼鈍時の雰囲気が材料の表面に与える影響について検討を行っている。

その結果、以下の結論を得ている。材料中にPb、BiおよびBがわずか数ppm程度存在しても、エッチングの形態に大きな影響をおよぼす。これは焼鈍によってこれらの元素が表面近傍に拡散集積するためである(例: Fig.8)。PbおよびBiは酸化物-金属界面に集積しやすいのに対し、Bは材料の最表面に集積しやすい。箔の表面層には製造工程中に導入される種々の汚染物が含まれているが、これらはアルミニウム酸化物と圧延油成分と思われるCとの複合物であることを微量表面分析の結果より認めている。この表面汚染物を除去した試料ほど焼鈍後表面に、Pbが多く集積するのは、表面汚染物と材料素地との界面にPbの集積場所となる欠陥を多く生ずるためである(Fig.9)。これら表面汚染物はエッチングに際しエッチング開始の核となるため、多く存在すると局部的な溶解をもたらす(Fig.10)。焼鈍前に箔を純水に浸漬すると結晶性 γ - Al_2O_3 が生じやすくなる(Fig.11)。全面に水和皮膜が形成すると焼鈍時にPbが最表面に集積するようになる。生じた結晶性 γ - Al_2O_3 はエッチング開始の核となるため、水和皮膜が成長しすぎると表面の溶解を促進し、トンネルの密度は低下する(Fig.12)。しかし、水和皮膜がわずかに形成するとトンネル密度は増加する。第1段階焼鈍雰囲気に水分あるいは酸素を混入すると、結晶性 γ - Al_2O_3 が生じやすい素地が形成されるとともにPbが表面近傍に集積しやすくなる(Fig.13)。その結果、箔の表面はエッチングに対して活性となりトンネル密度は高くなる。しかし、混入量が多すぎると表面の溶解が促進され、トンネルの密度は低下する。一方、水分と酸素ではアルミニウムの表面に対する酸化反応に微妙な差があり、前者の酸化反応がより速くそれだけ反応も不均一となるので、局部的な

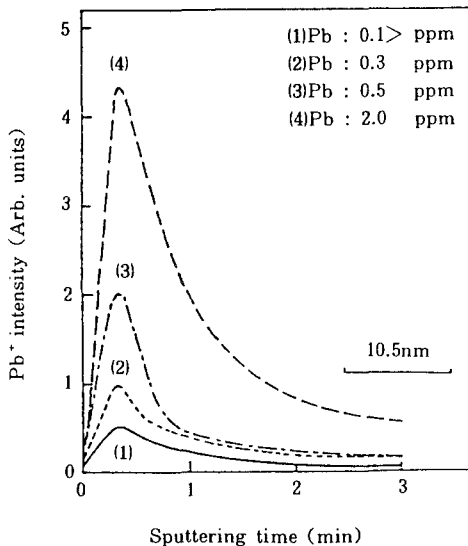
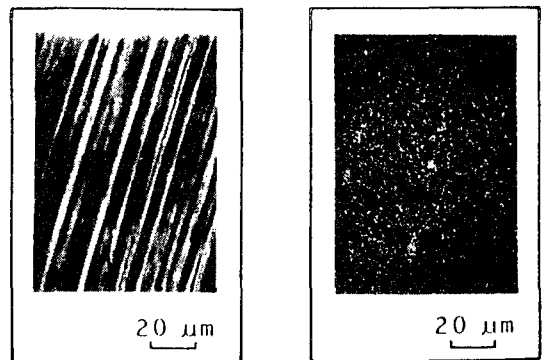


Fig. 8 Effect of Pb content on Pb concentration profile.



(a) SEM micrograph (b) X-ray image of surface contamination on Pb

Fig. 9 SEM micrograph of surface contamination and X-ray image of Pb by EPMA.

溶解が多くなる。また、表面汚染物の存在、バリアー型酸化皮膜および水和皮膜の成長については分極曲線の変化として捕えることができ、材料表面の物性を解析する手法として分極曲線を用いることができることを明らかにしている。

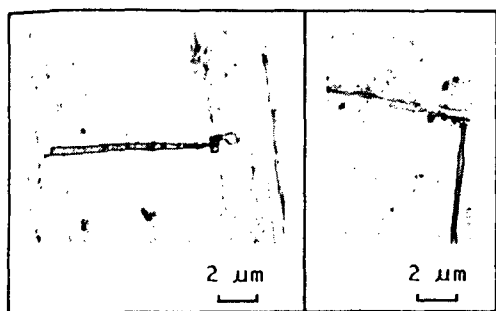


Fig. 10 TEM micrographs of tunnels and pits formed around surface contamination in the initial stage of etching.

Immersion time (min)	0	5	10
TEM micrograph			

2 μm

Fig. 11 TEM micrographs of crystallized oxide films changed by immersion into deionized water.

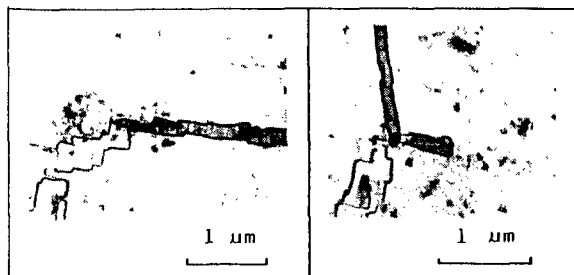


Fig. 12 TEM micrographs of tunnels and pits formed around crystallized oxide films in the initial stage of etching.

*1 Annealing atmosphere (A.H. / kg/kg)	Ar closed (6.6×10^{-6})	Ar+H ₂ O closed (2.4×10^{-2})	Ar+H ₂ O flowing (2.4×10^{-2})
TEM micrograph 2 μm			
*2 Annealing atmosphere (P _{O₂} /kPa)	Ar closed (1.0×10^{-3})	Ar+O ₂ closed (1.1×10^{-1})	Ar+O ₂ closed (20.3)
TEM micrograph 2 μm			

Fig. 13 TEM micrographs of crystallized oxide films changed by atmosphere of 1st annealing.

A.H. : Absolute humidity
P_{O₂} : Oxygen partial pressure
※ 1 P_{O₂} : 1.0×10^{-3} kPa
※ 2 A.H. : 6.6×10^{-6} kg/kg

第6章は「総括」であり、優れた電解コンデンサ用アルミニウム箔の製造工程を確立するため行った各章での研究成果を要約するとともに、研究成果の工業化への応用について述べている。本研究で検討した最適のエッチング条件を適用すると、化成電圧 380 V で理論値のおよそ85%に相当する 10.7×10^{-3} F/m² (市販品より約30%高い) というこれまでにない高い静電容量の箔を製造することが可能になると述べている。これは特筆すべき成果で、電子機器分野での大きなニーズであるコンデンサの小型化を促進するものである。

審 査 結 果 の 要 旨

電子機器の軽量小型化が急速に進められるにともない、電子部品として多量に使用されるアルミニウム電解コンデンサの小型化、すなわち、静電容量の増大についての要望も高まってきた。

本論文は、アルミニウム電解コンデンサの静電容量の増大を目的としたエッチングの形態および特性を材料面からのみでなく、圧延工程から焼鈍工程にいたるまでの間に变化する表面層と関連させて検討し、優れた静電容量を示す陽極箔の作製に成功した経緯を述べたもので、全編6章よりなる。

第1章は序論である。

第2章では、エッチング形態の特徴、それに関与する条件およびこれらと静電容量との関係について検討した結果を述べている。高圧用陽極箔に適したエッチングの形態は、箔表面から内部に向かって真直ぐに伸びたトンネル型のピットであり、静電容量はトンネルの径、長さ、密度に比例して増大することを確かめている。また、電圧波形、濃度、電流密度、2段階エッチング、添加剤、超音波併用などのエッチング条件とエッチング形態との関係を詳細に検討し、最適エッチング条件を定めると同時にトンネル型ピットの伸長機構について考察している。

第3章では、アルミニウム陽極箔製造工程中におこる箔表面諸現象と静電容量との関係を究明し、生産工程上の対策について述べている。冷間圧延後の脱脂洗浄、最終焼鈍前の保管期間、2段階焼鈍の温度、雰囲気など静電容量を増大させる最適条件を定めている。

第4章では、エッチング特性におよぼす極微量不純物元素および表面層の影響を定量的に検討した結果について述べている。

第5章では、第4章で認めた材料中に極微量含まれる不純物元素の挙動、焼鈍前の雰囲気中の水分および焼鈍雰囲気中の箔表面に与える影響について述べている。材料中に数ppm程度、Pb、Bi、Bが存在しても、焼鈍時にこれらが表面近傍に拡散し濃縮するためエッチングに大きな影響を与えること、アルミニウム酸化物と圧延油成分の炭素との複合物である表面汚染物や水分および酸素によって生じる結晶性 γ - Al_2O_3 などと局部溶解との関係などについて分極曲線や種々の表面微量分析法を用いて検討し解明している。これらの結果に基づき画期的な静電容量の陽極箔の製造を可能にしたことは特筆すべき成果である。

第6章は総括である。

以上要するに本論文は、陽極箔の表面層に影響を与える種々の因子とエッチングとの関係を詳細に検討し、これまでにない高い静電容量のアルミニウム陽極箔の製造を可能にしたもので、金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。