

# 高圧用アルミニウム箔の表面反応性に及ぼす洗浄処理の影響

櫻井 強\*・星野晃三\*・佐藤文博\*\*

\*真岡製造所・アルミ板研究部 \*\*アルミ・銅事業本部・技術部

## Influence of Degreasing Treatments on Surface Reactivity in High Voltage Anode Aluminum Foil

Tsuyoshi Sakurai・Kozo Hoshino・Fumihito Sato

Influence of degreasing treatments on pure aluminum foil for surface reactivity was investigated by using the AC impedance method and surface analysis on high voltage anode aluminum foil. The following conclusions were obtained.

- 1) Surface reactivity is not affected by impurities in the oxide film.
- 2) Al-OH bond has a larger effect on pure aluminum reactivity than the surface level Al-O bonds.

まえがき = 電解コンデンサは、他種のコンデンサに比較して大容量、安価などの特徴があり、今後も電気製品、電子機器の小型化、軽量化、高密度化などに対応して増加していくと予測されている。アルミニウム電解コンデンサの構造は第1図のようなモデルで表される。静電容量は、電極箔の表面積と誘電体酸化皮膜の厚さによって決まり、次式であらわされる。

$$C = S / d (\mu F)$$

ここで、 $C$  : 静電容量,  $\epsilon$  : 誘電率,  $S$  : 表面積,  $d$  : 誘電体の厚さである。

静電容量は表面積  $S$  に比例し、誘電体の厚さ  $d$  に反比例する。アルミニウム箔がこの電解コンデンサの電極箔にもちいられる理由としては、アルミニウム箔が電気化学的エッチングにより表面積  $S$  を容易に拡大できることおよび陽極酸化(化成処理)により表面に耐電圧性のすぐれた酸化皮膜を形成できるという特徴があるためである。したがって、電解コンデンサの静電容量向上は、エッチングによる表面積の拡大率の向上と化成技術による耐電圧当たりの皮膜厚さの低減が決め手となっている<sup>1)</sup>。このことからエッチングについては数多くの文献による報告がなされている。

しかしながら、酸化皮膜がエッチング性に及ぼす影響については報告例が少ない。したがって本稿では2種類の99.99%のアルミニウム箔を4種類の洗浄条件にて処理し、その表面反応性を交流インピーダンス測定で、また、表面解析をESCAとIMAをもちいて調査した。その結果、表面反応性は酸化皮膜中の不純物の量には影響されず、酸化皮膜中のAl-OH結合の比率に影響されることが判明したので以下にその詳細を報告する。

### 1. 高圧箔の要求される材料特性

電極箔には陽極箔と陰極箔があり、さらに、陽極箔はその使用電圧によって高圧用陽極箔と低圧用陽極箔とに分けられる。

これら3種類の箔におけるエッチング後の断面を写真1に示す。高い耐電圧(200V以上)とするためには陽極酸化皮膜を0.2~1.0μm厚とすることが必要である

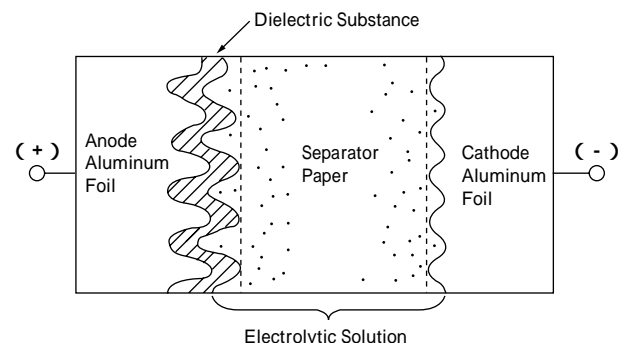
が、厚い皮膜によりピットが埋まらないように高圧用陽極箔は直流エッチングにより、0.7~1.5μm程度の直径のトンネルピットを形成させる。低い耐電圧(200V未満)のため薄い陽極酸化皮膜しか必要としない低圧用陽極箔と陰極箔は交流エッチングによる微細な海綿状ピットが採用されている。

トンネルエッチングが施される高圧箔のエッチング性に影響するといわれている一般的な材料因子は、(100)面占有率、酸化皮膜(質、厚さ)、表面濃化層、固溶状態とされている<sup>2)</sup>。

(100)面占有率については、トンネルピットが(100)面に垂直に形成・成長するため同方位の占有率の高いことが要求される。(100)面占有率と静電容量の関連については数多く報告されており<sup>3)</sup>、静電容量向上のため(100)面占有率を高くする製造方法が多く検討されてきた<sup>4)</sup>。たとえば、高い(100)面占有率にするため、最終焼鈍を450~600℃の温度で実施することも報告されている<sup>5)</sup>。

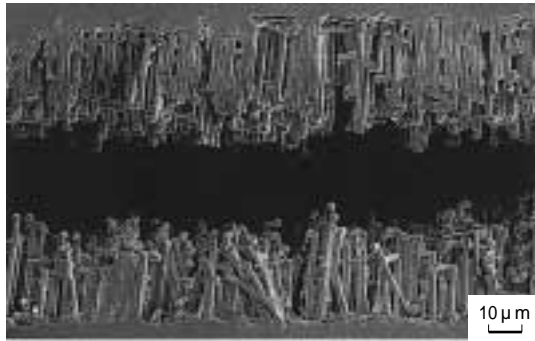
酸化皮膜が厚くなりすぎるとエッチング性が低下するため、焼鈍の際には、真空または不活性ガス雰囲気にて40%程度の酸化皮膜に管理されている。酸化皮膜がエッチング性に及ぼす影響については報告例が少ない<sup>6)</sup>。

表面濃化・固溶状態については微量元素がエッチング性に及ぼす影響についても調査されており<sup>7)</sup>、高温焼鈍により表面に濃化し、エッチングピットの開始に大きく影響をあたえる元素(鉛、ほう素など)と、内部に固溶してエッチングの進行に影響を与える元素(銅)とに分

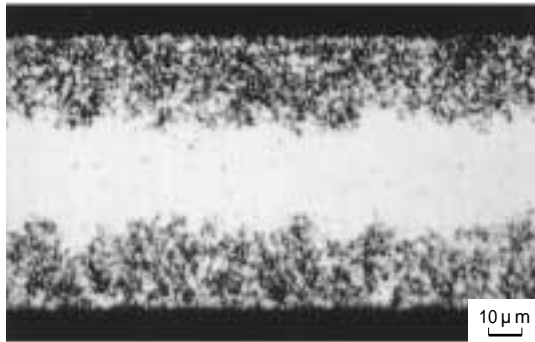


第1図 アルミニウム電解コンデンサの基本構造

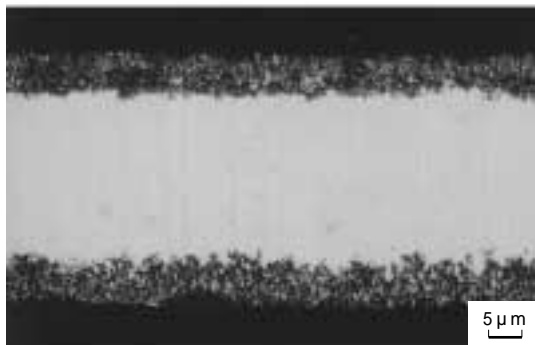
Fig. 1 Basic structure of aluminum electrolytic capacitor



High Voltage Anode Aluminum Foil



Low Voltage Anode Aluminum Foil



Cathode Aluminum Foil

写真1 エッチング後のアルミニウム箔の断面  
Photo 1 Cross section of aluminum foil after etching

けられる。

以下に高圧箔につき表面反応性に及ぼす酸化皮膜の質の影響についてインピーダンス解析にて調査した結果を述べる<sup>7)</sup>。

## 2. 調査結果

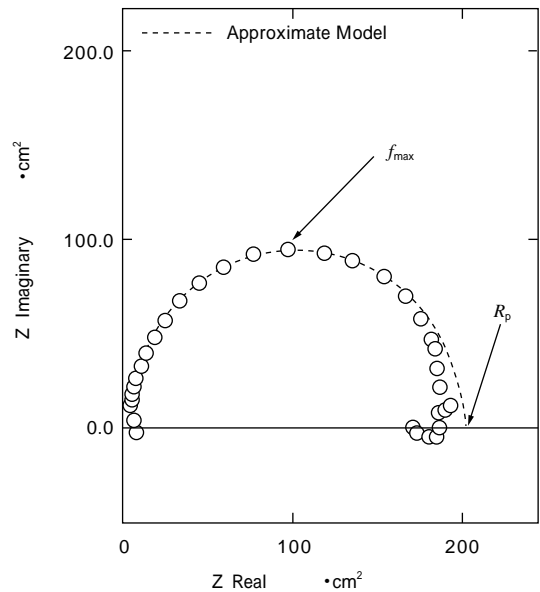
### 2.1 実験方法

供試材料は第1表に示すようなA,Bの2種類の99.99%のアルミニウム箔(厚さ:106 μm)を使用し,最終焼鈍前の洗浄条件を4条件(有機溶剤洗浄,中性洗剤洗浄,アルカリ洗剤洗浄,5%NaOH洗浄)に変化させて計7種類のサンプルを作製した。

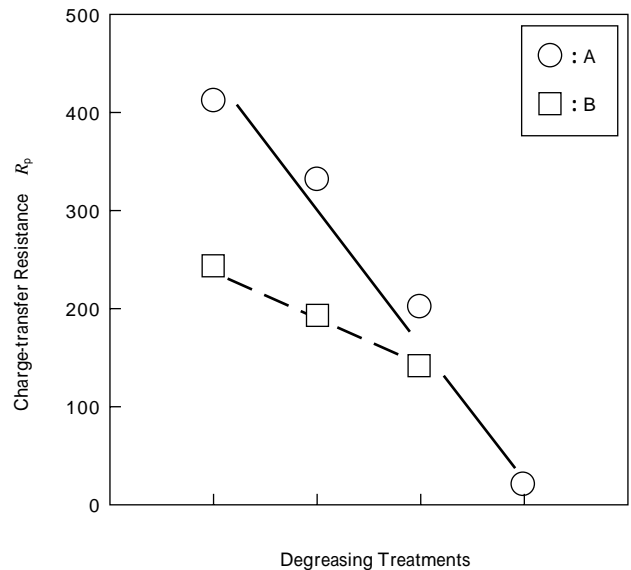
これらの供試材料につき45・1N塩酸中における交流インピーダンス測定を実施し,それからえられる第2図のようなCole-Coleプロットから反応抵抗 $R_p$ と $f_{max}$ を求めた。また,ESCAにて表面酸化皮膜における $O_{1s}$ 結合エネルギーピーク値を,IMAにて表面酸化皮膜における不純物元素(Fe, Si, Cu, Pb)ならびに $AlO^+$ の2

第1表 供試材料の化学成分

No.	Si	Fe	Cu	Pb	Al	mass%
A	16	8	34	0.3	99.99	
B	7	6	49	0.5	99.99	



第2図 1N塩酸溶液中の典型的なインピーダンス軌跡  
Fig. 2 A typical impedance plots in 1N-HCl sol.



第3図 洗浄処理と $R_p$ との関係

○ : 有機溶剤洗浄,                    : 中性洗剤洗浄  
□ : アルカリ洗剤洗浄,            : 5%NaOH洗浄

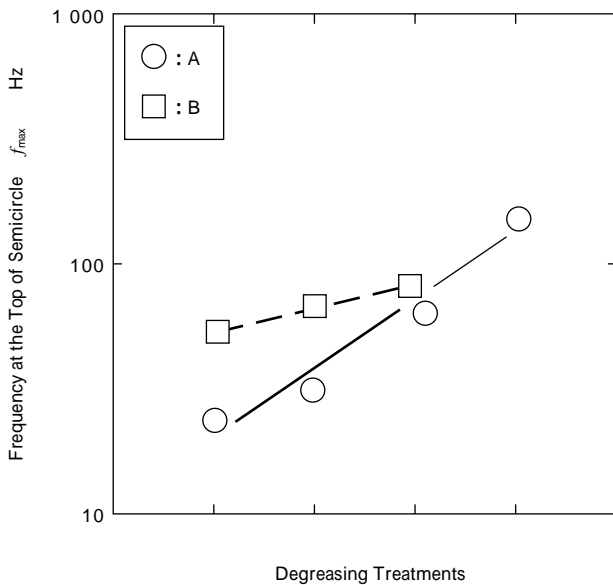
○ : Organic solvent,                : Neutral cleaner  
□ : Alkaline cleaner,                : 5%NaOH sol.

Fig. 3 Relation between  $R_p$  and degreasing treatments

次イオン相対強度を求めた。

### 2.2 表面反応性

反応抵抗 $R_p$ と洗浄処理との関係について第3図に示す。図から化学成分の異なるサンプルA,Bとも有機溶剤洗浄>中性洗剤洗浄>アルカリ洗剤洗浄>NaOH洗浄の順序で $R_p$ が小さくなる。 $R_p$ が小さくなると反応性が向上することを意味し,この順序で反応性が向上するこ



第4図 洗浄処理と $f_{max}$ の関係

○ : 有機溶剤洗浄,            : 中性洗剤洗浄  
 □ : アルカリ洗剤洗浄,        : 5%NaOH 洗浄

Fig. 4 Relation between  $f_{max}$  and degreasing treatments

○ : Organic solvent,            : Neutral cleaner  
 □ : Alkaline cleaner,            : 5%NaOH sol.

とがわかる。また、同一洗浄処理においてはサンプルAに比較してサンプルBのほうが $R_p$ が小さく、成分も表面反応性に影響を与えていることがわかる。

$f_{max}$ は反応の時定数の逆数である。また、一般的に反応の時定数は反応速度定数の逆数と関係していると考えられている。したがって、 $f_{max}$ が高いと反応が起こりやすい、すなわち、表面反応性が高い。また、 $f_{max}$ が低いと反応が起きにくい、すなわち、表面反応性が低いものと推察される。 $f_{max}$ と洗浄処理との関係を第4図に示す。図からわかるように有機溶剤洗浄<中性洗剤洗浄<アルカリ洗剤洗浄<NaOH洗浄の順序で $f_{max}$ が大きくなる。すなわち、 $f_{max}$ からもこの順序で表面反応性が向上することがわかった。

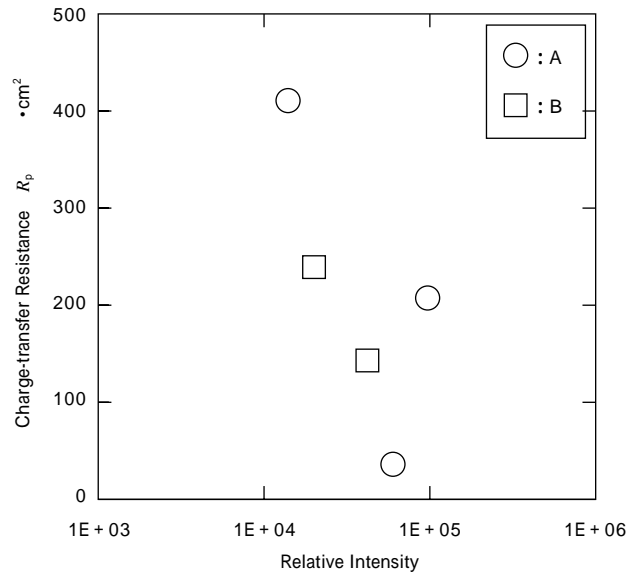
### 2.3 表面皮膜中の不純物元素

$R_p$ の変化について表面酸化皮膜との関係を検討するため、まず、IMAによる表面酸化皮膜中の不純物元素の相対強度と $R_p$ について調査した。

IMAによる不純物元素の2次イオン相対強度と $R_p$ の関係性を調査した結果のうち、第5図に鉄に関するもの、第6図に鉛に関するものを示す。両図より $R_p$ は鉄、鉛の両元素の相対強度とも関係がみられなかった。また、けい素、銅についても調査したが同様の結果であった。表面反応性に表面酸化皮膜中の不純物元素の量は影響しておらず、酸化皮膜の構造が反応性に大きな影響を与えていると推察された。したがって、ESCAとIMAによる表面酸化皮膜の解析をおこなった。

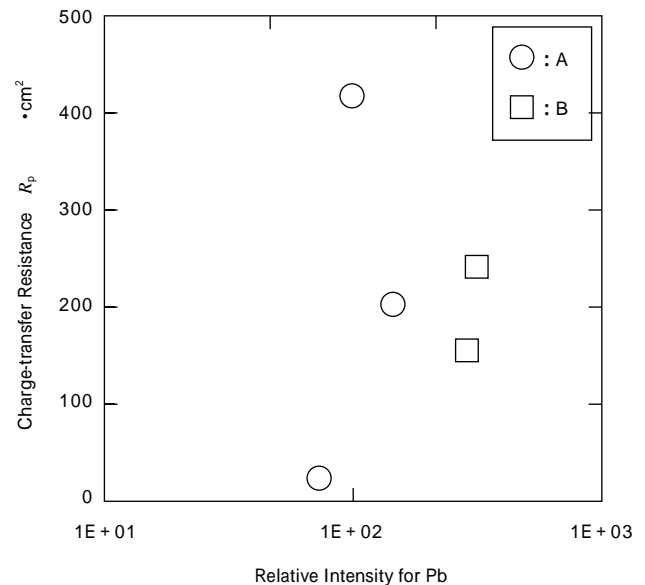
### 2.4 表面皮膜解析

洗浄にもちいた4種類の溶液中の $H_2O$ や $\cdot OH$ 基の含有量は異なっている。また、皮膜中に $H_2O$ や $\cdot OH$ 基が取込まれると $O_{1s}$ 結合エネルギーピーク値は高くなることが知られており、ピーク値を調査することにより、洗浄による影響が検討可能であると推察された。



第5図 鉄の相対強度と $R_p$ の関係

Fig. 5 Relation between  $R_p$  and relative intensity for Fe

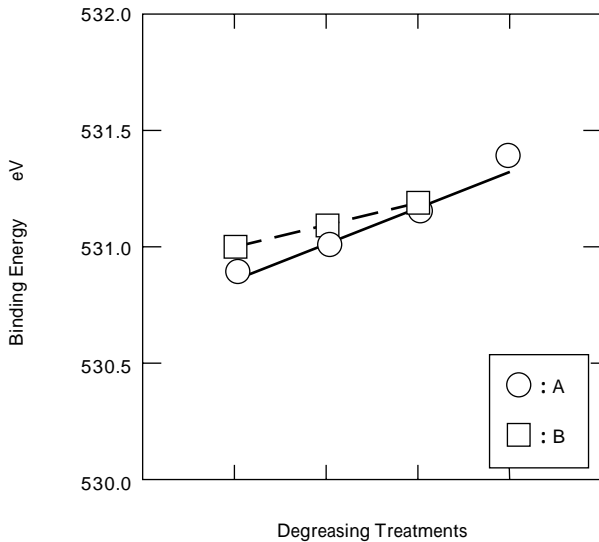


第6図 鉛の相対強度と $R_p$ の関係

Fig. 6 Relation between  $R_p$  and relative intensity for Pb

ESCAより求められた $O_{1s}$ 結合エネルギーピーク値と洗浄処理との関係を第7図に示す。化学成分の異なるサンプルA、Bとも有機溶剤洗浄<中性洗剤洗浄<アルカリ洗剤洗浄<NaOH洗浄の順序でピーク値が大きくなっている。すなわち、NaOH洗浄では酸化皮膜中に $\cdot OH$ 基がもっとも多く取込まれていると推定され、ピーク値の変化は $Al\cdot OH$ 結合の比率と対応し、その比率が高いほどピーク値が高い側にシフトすると考えられる。また、有機溶剤ならびに中性洗剤洗浄ではサンプルBが $O_{1s}$ 結合エネルギーピーク値が高く、アルカリ洗剤洗浄では両者ともほぼ同一のピーク値を示している。これは銅もしくはけい素の含有量の差により洗浄時の反応性が若干異なるためと推察される。

$O_{1s}$ 結合エネルギーピーク値と $R_p$ の関係を第8図に示す。この図より $R_p$ はピーク値との相関が非常に高いことがわかり、表面反応性は酸化皮膜中の $Al\cdot OH$ 結合の



第7図 洗浄処理と  $O_{1s}$  ピーク値の関係

○ : 有機溶剤洗浄,                    : 中性洗剤洗浄  
 □ : アルカリ洗剤洗浄,                : 5%NaOH 洗浄

Fig. 7 Relation between value of  $O_{1s}$  peak and degreasing treatments

○ : Organic solvent,                    : Neutral cleaner  
 □ : Alkaline cleaner,                    : 5%NaOH sol.

存在に依存していると推定された。すなわち、結合エネルギーピーク値が高く、 $Al-OH$  結合の比率が高いほど反応抵抗  $R_p$  が低いものと考えられた。

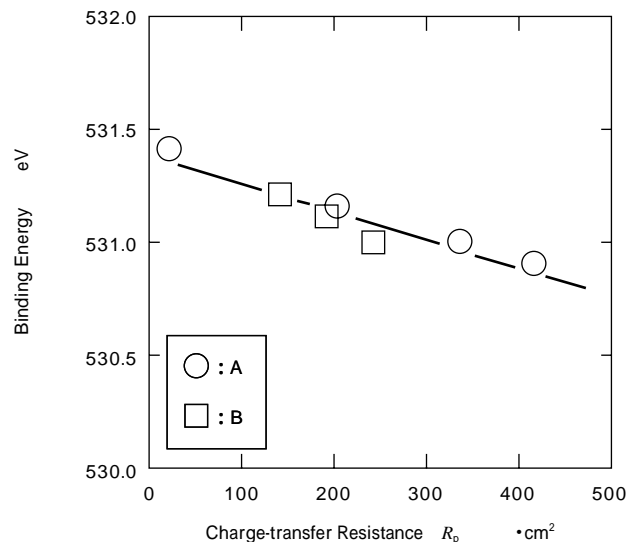
この推定を確認するため  $AlO^+$  につき調査した。

$AlO^+$  は酸化皮膜中の  $Al-OH$  結合と相関があり、 $AlO^+$  の相対強度が高いと  $Al-OH$  結合を多く含む酸化皮膜であることが知られている。したがって、 $AlO^+$  の相対強度を求めることにより酸化皮膜の状態を検討した。

IMA にて  $AlO^+$  の 2 次イオン相対強度をもとめ、 $O_{1s}$  結合エネルギーピーク値との関係を調査した結果を第9図に示す。ピーク値が高くなるにしたがい  $AlO^+$  の相対強度も高くなっている。したがって、酸化皮膜中には洗浄条件に起因して  $Al-OH$  結合が異なる比率で存在していることが確認された。なお、 $Al-OH$  結合は通常のアルミニウムの酸化皮膜 ( $Al-O$  結合) とは化合状態が異なり、何らかの皮膜欠陥となっているものと考えられ、これに起因して表面反応性が高まるものと推察される。

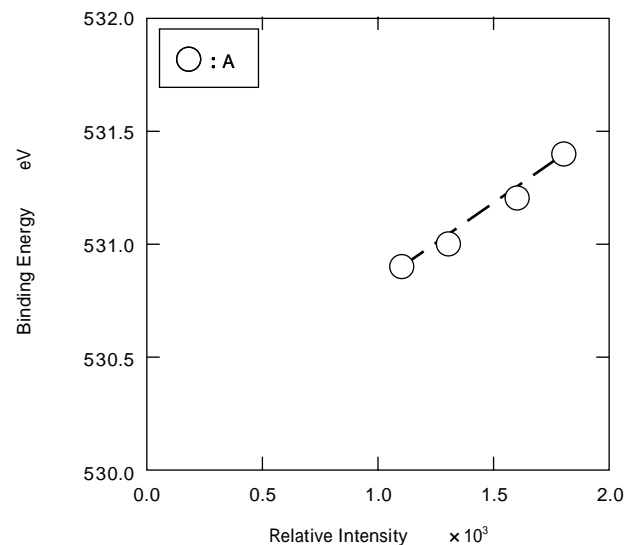
むすび=本稿では、酸化皮膜がエッチング性に及ぼす影響について、2種類の99.99%の高圧用アルミニウム箔を4種類の洗浄条件にて処理し、その表面反応性と酸化皮膜構造の変化について調査、検討を実施した。えられた結果は以下のとおりである。

- (1) 表面反応性は表面酸化皮膜中の不純物元素の量には影響されない。
- (2)  $Al-OH$  結合が多い酸化皮膜では  $R_p$  が低くなる。すなわち、 $Al-OH$  結合が多いほど表面反応性が高い。最近ではコストダウンのため処理時間の短縮、環境負荷の少ない製造方法が望まれている。このため、処理時間



第8図  $R_p$  と  $O_{1s}$  ピーク値の関係

Fig. 8 Relation between value of  $O_{1s}$  peak and  $R_p$



第9図  $AlO^+$  と  $O_{1s}$  ピーク値の関係

Fig. 9 Relation between value of  $O_{1s}$  peak and  $AlO^+$  relative intensity

の短縮には表面反応性が高いNaOH洗浄が望ましく、また、環境負荷を考慮すると有機溶剤洗浄は望ましくないと考えられる。

参考文献

- 1) 神崎信義: 表面技術, Vol.48, No.10 (1997), p.30.
- 2) 佃市三: 軽金属学会第49回シンポジウム予稿集 p.20.
- 3) たとえば高橋正弘ほか: 電解蓄電器評論, Vol.46, No.1(1995), p.8.
- 4) 山ノ井智明: 軽金属学会第50回シンポジウム予稿集 p.62.
- 5) 特開平4-341545
- 6) たとえば栗屋庫太ほか: 軽金属学会第88回春期大会概要集 p.189.
- 7) F. Sato et al.: Materials Science Forum Vols. 217-222 (1996), p.1629.