

アルミニウム電解コンデンサ用電極箔の 交流エッチングに関する研究

学位論文内容の要旨

我が国のアルミニウム電解コンデンサ製造産業は、その生産量において、全世界の過半数を数え、名実ともに世界をリードする先端産業の一つである。我が国の電解コンデンサ産業が、このように世界一の座を占めている理由の一つは、電解コンデンサの電極面積を拡大する手法として、1970年代に開発されたアルミニウム箔の交流エッチング技術を飛躍的に発展させることができたからである。本論文は、この交流エッチングに関し、拡面倍率をより向上させることを目的として、エッチ層の生成機構の解明についての一連の研究をまとめたものである。

拡面化を施す際の電解溶液および電流密度や周波数などの諸因子がエッチング過程におよぼす影響を明らかにするため、交流電流のアノードおよびカソードの各サイクルにおける電極現象をしらべ、それらがエッチ層の形成すなわち拡面倍率におよぼす効果を検討した。

各章ごとの概要は、次のようである。

第1章は緒論であり、アルミニウム電解コンデンサの概要、その電極面の拡面化の手法およびそれらに関係する諸因子について述べた。次いで拡面化技術の進展の経過を概観し、最後に本研究の必要性和目的を提示した。

第2章においては、純度 99.99 % アルミニウム箔の 3.6 および 10 wt% 塩酸溶液、 $T = 303 \text{ K}$ 中におけるエッチング挙動をガルバノダイナミックボルタンメトリによりしらべ、電流密度 (i_a) および周波数 (f) などの電解条件が拡面倍率 (α) におよぼす影響を検討するとともに、 α が電解条件によって変わる原因を追究するため、発生したピットの形状やエッチングの際に生ずる生成物を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。その結果、1) アノード半サイクルにおいて、電位は時間とともに上昇するが、ある時点で電位のピークを示したのち、上昇・下降する、2) α は、 i_a にほとんど依存しないが、3 - 5 Hz の周波数において極大を示す、3) エッチングにより生成するエッチピットの内表面は、アノード半サイクルにおいて生成する酸化物内層と、カソード半サイクルにおいて析出する水和酸化物外層の二層構造を有する皮膜に覆われていることが見出された。すなわちアノード半サイクルにおける電位ピークは、アノード酸化皮膜の生成と破壊に対応し、エッチングの際のピットの増殖は、アノード半サイクル初期に生成するアノード酸化皮膜の H^+ および Cl^- の作用による局所的な破壊に続く、素地金属の溶解により進行すると推測された。

第3章においては、金属の全面溶解を防ぎ、ピットの発生およびその増殖に必要な保護膜の生成を吟味するため、ガルバノダイナミックボルタンメトリにおける分極曲線におよぼす塩酸溶液の濃度 (C_{HCl})、温度 (T)、電流密度 (i_a) および周波数 (f) の影響をしらべた結果、1) アノード半サイクルにおける電位ピークは、 f の増大とともに高くなるが、 T の上昇 C_{HCl} の増大により低くなる

こと、2) α が極大を示す f は、 T の上昇 C_{HCl} の増大により高周波数側にシフトすることが明らかになった。上述の実験結果は、 f の増大によるピットサイズの減少と、表面からの溶解速度の増大が複雑に作用する結果として理解された。すなわち、 T の上昇および C_{HCl} の増大により、アノード半サイクルにおける皮膜の破壊が促進され、ピット内に溶解した Al^{3+} のカソード半サイクルにおける水和酸化物としての析出量が増大する結果、表面からの溶解が抑制され、 α が極大を示す f が、高周波数側にシフトすると推測された。

第4章においては、表面からの溶解が激しく、ピットの増殖が比較的困難な中濃度、高温度の塩酸溶液 (3.6 wt% HCl, 333 K) に硫酸を添加した場合についての交流エッチング挙動について検討するとともに、オージェ電子分光分析により表面に生成する水和酸化物の組成と厚さをしらべた。その結果、0.2 wt% の硫酸添加により、1) アノード半サイクルにおけるピーク電位が上昇し、 α が大きく増大すること、および 2) 試料箔表面には、 $Al_2O_3 \cdot H_2O$ の組成の水和酸化物が厚く成長することが見出された。すなわち、硫酸イオンは、試料表面からの溶解を抑制し、拡面倍率を増大させる作用を持つことが推測された。

第5章においては、SEM 観察およびオージェ電子分光分析により、エッチ層の深さ、水和酸化物の量とその分布状態をしらべ、拡面倍率 (α) に対する影響を検討した。さらに電位-時間曲線の解析により、エッチ層内につくられるピットのサイズと周波数 (f) との関係を求め、ピット生成における電流効率とピット数の周波数依存性を論じた。その結果、1) エッチ層に存在するピットの内表面には水和酸化物が析出しているが、その量は、エッチ層内部では少なく、表面付近に多いこと、2) α は、エッチングの際のアルミニウムの溶解量とは、直接的な関係が認められないが、エッチ層内表面に析出する水和酸化物の量が多いほど大きい値を示すことが明らかとなった。また、ピットのサイズは、 f の -1.6 乗で変化し、このことから f の増大とともにピット数が増大し、電流効率が減少することが推察された。

第6章においては、カソード電流波形を対称三角波とし、アノード電流の最大値に到達する時間 (t_p : 0 - 0.1 s) を変化させる非対称三角波交流電流を適用した交流エッチングについて検討した結果、1) $T = 303$ K においては、 α は t_p に依存しないが、 $T = 323$ K においては、 $t_p = 0.08$ s で極大を示すとともに、ピット内表面に析出する水和酸化物の量が多いことが明らかになった。これは、アノード半サイクルの後半において、高い速度でアルミニウムが溶解し、ピット内濃度が高くなるためと推測された。

第7章においては、アノード電流波形を対称三角波とし、カソード電流波形を矩形波 ($i_c = 5.2$ kA/m²、 $t_c = 0.02 - 0.5$ s) とした際の交流エッチングについて検討した結果、 α は、 $t_c = 0.03$ s において極大を示し、その際には、ピット内表面における水和酸化物の析出量がかなり大きいことがわかった。 $t_c > 0.5$ s では、ジュール熱により析出水和酸化物が再溶解するため、試料表面からの溶解を抑制できず、 α が減少すると推測された。

第8章は、結論であり、本研究で得られた結果の概要をまとめた。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 高 橋 英 明
副 査 教 授 大 塚 俊 明
副 査 教 授 幅 崎 浩 樹
副 査 教 授 牧 野 英 司 (弘前大学理工学部)
副 査 助 教 授 坂 入 正 敏

学 位 論 文 題 名

アルミニウム電解コンデンサ用電極箔の 交流エッチングに関する研究

我が国のアルミニウム電解コンデンサ製造産業は、世界をリードする先端産業の一つである。我が国の電解コンデンサ産業が、世界一の座を占めている理由の一つは、アルミニウム箔の交流エッチング技術を飛躍的に発展させ、電極面積を飛躍的に拡大することができたからである。丹野裕司氏の学位論文は、この交流エッチングに関して調べ、エッチ層の生成機構の解明とともに最適エッチング条件の探索について研究したものである。

各章ごとの概要は、次のようである。

第1章は緒論であり、アルミニウム電解コンデンサの概要、その電極面の拡面化の手法およびそれらに関係する諸因子について述べるとともに、拡面化技術の進展の経過を概観し、本研究の必要性と目的を提示している。

第2章においては、塩酸溶液中におけるエッチング挙動をガルバノダイナミックボルタンメトリ (GDV) により調べ、電流密度 (i_a) および周波数 (f) が拡面倍率 (α) におよぼす影響を検討するとともに、発生したピットおよび反応生成物を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察している。その結果、1) アノード半サイクルにおいて、電位は時間とともに上昇するが、ある時点で電位のピークを示したのち、上昇・下降する、2) α は、 i_a にほとんど依存しないが、3-5Hzの周波数において極大を示す、3) エッチピットの内表面は、アノード半サイクルにおいて生成する酸化物内層と、カソード半サイクルにおいて析出する水和酸化物外層の二層構造を有する皮膜に覆われていることを見出すとともに、アノード半サイクルにおいて、アノード酸化皮膜の生成と破壊が生起することを推測している。

第3章においては、GDVにおける分極曲線におよぼす塩酸溶液の濃度 (C_{HCl})、温度 (T)、電流密度 (i_a) および周波数 (f) の影響をしらべた結果、1) アノード半サイクルにおける電位ピークは、 f の増大とともに高くなるが、 T の上昇、 C_{HCl} の増大により低くなる、2) α が極大を示す f は、 T の上昇、 C_{HCl} の増大により高周波数側にシフトすることを明らかにしている。上述の実験結果に基づき、 T の上昇および C_{HCl} の増大により、アノード半サイクルにおける皮膜の破壊が促

進され、ピット内に溶解した Al^{3+} のカソード半サイクルにおける水和酸化物としての析出量が増大するというメカニズムを提案している。

第4章においては、ピットの増殖が比較的困難な中濃度、高温度の塩酸溶液に硫酸を添加した場合についての交流エッチング挙動について検討した結果、0.2 wt%

第5章においては、SEM 観察およびオージェ電子分光分析により、エッチ層の深さ、水和酸化物の量とその分布状態を調べるとともに、GDV により、エッチ層内につくられるピットのサイズと周波数 (f) との関係を求めている。その結果、1) α は、エッチ層内表面に析出する水和酸化物の量が多いほど大きく、2) ピットのサイズは、 f の -0.63 乗で変化することを見出すとともに、 f の増大とともに、ピット数が増大し、電流効率が減少することを推察している。

第6章においては、カソード電流波形を対称三角波とし、アノード電流の最大値に到達する時間 ($t_p: 0 - 0.1s$) を変化させる非対称三角波交流電流を適用した交流エッチングについて検討した結果、1) $T = 303 K$ においては、 α は、 t_p に依存しないが、 $T = 323 K$ においては、 $t_p = 0.08s$ で極大を示すとともに、ピット内表面に析出する水和酸化物の量が多いことを明らかにしている。

第7章においては、アノード電流波形を対称三角波とし、カソード電流波形を矩形波 ($i_c = 5.2kA/m^2$ 、 $t_c = 0.02 - 0.5s$) とした際の交流エッチングについて検討した結果、 α は、 $t_c = 0.03s$ において極大を示し、その際には、ピット内表面における水和酸化物の析出量がかなり大きいことを明らかにするとともに、 $t_c > 0.5s$ では、ジュール熱による析出水和酸化物の再溶解のため、 α が減少すると推測している。

第8章は、結論であり、本研究で得られた知見をまとめるとともに、 α の増大のための交流エッチングの最適条件を提案してゐる。

これを要するに、著者はアルミニウム電解コンデンサ製造におけるアルミニウム箔の交流エッチングのメカニズムに新知見を得るとともに、表面積増大のための最適エッチング条件を提示し、表面工学・金属表面技術の発展に貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。