

学位論文題名

アルミニウムの交流電解エッチングで発生する
エッチピットの成長過程と伝播挙動に関する研究

学位論文内容の要旨

携帯電話やノートブック PC に加え、スマートフォンやタブレット PC の普及により、携帯端末の市場は急激な成長を続けている。コンデンサは、携帯端末を構成している電子部品の一つであるが、その中でも酸化アルミニウムを誘電体とするアルミニウム電解コンデンサは、大きな静電容量と優れたバイアス電圧特性を有し、多くの携帯端末に用いられている。しかし、近年、携帯端末の高機能化および薄型化が急激に進み、アルミニウム電解コンデンサの更なる大容量化・小型化が求められている。

コンデンサの静電容量は、誘電体の比誘電率および電極の表面積に比例して増大する。アルミニウム電解コンデンサでは、誘電体として機能する酸化アルミニウムの比誘電率が固有値 (7-10) なので、静電容量を増大させるためには電極箔の表面積拡大が必須である。携帯端末などの低電圧回路で用いられるアルミニウム電解コンデンサは、交流電解エッチングによってエッチピットと呼ばれる細孔を発生させ、エッチピット同士が複雑に重なり合いアルミニウム箔の表層に多孔質なエッチド層を形成している。エッチド層の構造があまりにも複雑なために、エッチピットの成長過程やその伝播挙動に注目した研究は少なく、交流電解エッチングの技術は工業的なノウハウによって発展してきた。本研究では、交流電解エッチングで発生するエッチピットの成長およびその速度を詳細に調べるとともに、ピットの伝播挙動に影響を与える電解液や電流波形の影響を明らかにし、均一で高表面積のエッチド層の形成を達成するための新たな知見を得ることを目的とした。

本論文は、第 1 章から 8 章までで構成されており、以下に各章の概要を示す。

第 1 章では、アルミニウム電解コンデンサとその発展を支えてきたアルミニウムの電解エッチングを解説した上で、本研究の意義、独創性について述べ、本論文の目的と構成について記した。

第 2 章では、定常電位で成長するハーフキューブピットの成長過程を詳細に調査した。定電流電解エッチングでは、電解時間とともに不動態化して成長を停止するエッチピットが増加していることが明らかになり、一部のエッチピットの成長に必要な電流を他のピットが成長を停止して供給しているというピットサバイバルモデルを提案した。ピットサバイバルモデルに従い、各電解時間で観察される最大ピットサイズの変化からハーフキューブの成長速度を算出した。その成長速度は、これまでに報告されていた平均ピットサイズから算出された成長速度と比較すると明らかに大きい。また、ハーフキューブピットの成長速度が、303-363 K の範囲でアレニウスの温度依存性を示

し、この速度は電解液組成に依存しないことをも明らかになった。

第3章では、アノード電流印加直後から定常電位に収束するまでの高電位期間(ポテンシャルトランジェント)で成長する半球ピットの成長過程を詳細に調査した。ポテンシャルトランジェントでは全ての半球ピットが成長していることが明らかになった。半球ピットの成長速度は定常電位で成長するハーフキューブピットと同等であり、303 Kの1 M HCl + 0.1 M H₂SO₄ 混合水溶液中で、9.8 A/cm²の電流密度に相当する3.4 μm/sである。

第4章では、ハーフキューブピットの成長(ピット表面積の増加)に合わせて電流を増加させれば、定常電位でもすべてのハーフキューブピットが成長可能であることを示した。アルミニウム電解コンデンサの耐電圧は、誘電体である酸化アルミニウムの厚さに比例するので、使用電圧にあわせたエッチピットサイズの最適化が望まれる。第2章で示したハーフキューブピットの成長速度の電解温度依存性を考慮して電流波形を設計すれば、ハーフキューブピットのサイズを任意に制御することが可能であることを実証した。また、電流密度に比例してハーフキューブピットの密度が変化することも示した。この結果は、電解条件である電流波形・電解温度・電解時間で、ハーフキューブピットのサイズ・密度が制御可能であることを示しており、コンデンサ使用電圧(誘電体膜厚)に適したピット設計が可能になるという点で、非常に有用な結果である。

第5章では、交流電解エッチングが繰り返される中で優先的に成長するピットを明らかにし、アルミニウム表層に緻密なエッチド層を形成するために必要な要素を抽出した。

第6章では、電解液中の硫酸濃度によるエッチピットの伝播挙動の変化を観察し、アルミニウムの表面電位の測定結果とあわせて、電解液中の硫酸イオンによるエッチピット伝播挙動の変化とその結果としてあらわれるエッチング倍率の変化について考察した。塩酸単独電解液では、ほとんどのエッチピットがアルミニウム箔最表面に独立して発生するが、硫酸濃度の上昇とともに、エッチピットが局所的に発生し融合しながら成長する。過去の報告では、硫酸イオンは、アルミニウム箔最表面やエッチピット表面に吸着することで孔食を阻害し、酸化皮膜の成長を促進していると説明されており、エッチピット成長に先立つ酸化皮膜成長を適切に制御することが、効率的な表面積拡大に重要であることが示唆された。

第7章では、直流電流・アノードパルス電流・交流電流による電解エッチングを行い、交流電解エッチングによるエッチド層成長のメカニズムを考察した。交流電解エッチングではアノード電流が断続的に流れるために、ハーフキューブピットの発生・成長が繰り返し行われる。しかし、アルミニウム表層全体に緻密なエッチド層を成長させるためには、ハーフキューブピットを断続的に発生させるだけでは不十分であり、アノードサイクルで成長したハーフキューブピットの側壁をカソードサイクルで十分不動態化させることが必要であるということを示した。

第8章で、本論文を総括した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 幅 崎 浩 樹
副 査 教 授 安 住 和 久
副 査 准教授 伏 見 公 志

学位論文題名

アルミニウムの交流電解エッチングで発生する エッチピットの成長過程と伝播挙動に関する研究

携帯電話やノートブック PC に加え、スマートフォンやタブレット PC の普及により、携帯端末の市場は急激な成長を続けている。コンデンサは、携帯端末を構成している電子部品の一つであるが、その中でも酸化アルミニウムを誘電体とするアルミニウム電解コンデンサは、大きな静電容量と優れたバイアス電圧特性を有し、多くの携帯端末に用いられている。しかし、近年、携帯端末の高機能化および薄型化が急激に進み、アルミニウム電解コンデンサの更なる大容量化・小型化が求められている。

コンデンサの静電容量は、誘電体の比誘電率および電極の表面積に比例して増大する。アルミニウム電解コンデンサでは、誘電体として機能する酸化アルミニウムの比誘電率が固有値 (7-10) なので、静電容量を増大させるためには電極箔の表面積拡大が必須である。携帯端末などの低電圧回路で用いられるアルミニウム電解コンデンサは、交流電解エッチングによってエッチピットと呼ばれる細孔を発生させ、エッチピット同士が複雑に重なり合いアルミニウム箔の表層に多孔質なエッチド層を形成している。エッチド層の構造があまりにも複雑なために、エッチピットの成長過程やその伝播挙動に注目した研究は少なく、交流電解エッチングの技術は工業的なノウハウによって発展してきた。本研究では、交流電解エッチングで発生するエッチピットの成長およびその速度を詳細に調べるとともに、ピットの伝播挙動に影響を与える電解液や電流波形の影響を明らかにし、均一で高表面積のエッチド層の形成を達成するための新たな知見を得ることを目的とした。

本論文は、第 1 章から 8 章までで構成されており、以下に各章の概要を示す。

第 1 章では、アルミニウム電解コンデンサとその発展を支えてきたアルミニウムの電解エッチングを解説した上で、本研究の意義、独創性について述べ、本論文の目的と構成について記した。

第 2 章では、定常電位で成長するハーフキューブピットの成長過程を詳細に調査した。定電流電解エッチングでは、電解時間とともに不動態化して成長を停止するエッチピットが増加していることが明らかになり、一部のエッチピットの成長に必要な電流を他のピットが成長を停止して供給しているというピットサバイバルモデルを提案した。ピットサバイバルモデルに従い、各電解時間で観察される最大ピットサイズの変化からハーフキューブの成長速度を算出した。その成長速度は、これまでに報告されていた平均ピットサイズから算出された成長速度と比較すると明らかに大きい。また、ハーフキューブピットの成長速度が、303 K から 363 K の範囲でアレニウスの温度依存性を示し、この速度は電解液組成に依存しないことを明らかにした。

第 3 章では、アノード電流印加直後から定常電位に収束するまでの高電位期間 (ポテンシャルト

ランジェント)で成長する半球ピットの成長過程を詳細に調査した。ポテンシャルランジェントでは全ての半球ピットが成長していることが明らかになった。半球ピットの成長速度は定常電位で成長するハーフキューブピットと同等であることを示した。

第4章では、ハーフキューブピットの成長(ピット表面積の増加)に合わせて電流を増加させれば、定常電位でもすべてのハーフキューブピットが成長可能であることを示した。アルミニウム電解コンデンサの耐電圧は、誘電体である酸化アルミニウムの厚さに比例するので、使用電圧にあわせたエッチピットサイズの最適化が望まれる。第2章で示したハーフキューブピットの成長速度の電解温度依存性を考慮して電流波形を設計すれば、ハーフキューブピットのサイズを任意に制御することが可能であることを実証した。また、電流密度に比例してハーフキューブピットの密度が変化することも示した。この結果は、電解条件である電流波形・電解温度・電解時間で、ハーフキューブピットのサイズ・密度が制御可能であることを示しており、コンデンサ使用電圧(誘電体膜厚)に適したピット設計が可能になるという点で、非常に有用な結果である。

第5章では、交流電解エッチングが繰り返される中で優先的に成長するピットを明らかにし、アルミニウム表層に緻密なエッチド層を形成するために必要な要素を抽出した。

第6章では、電解液中の硫酸濃度によるエッチピットの伝播挙動の変化を観察し、アルミニウムの表面電位の測定結果とあわせて、電解液中の硫酸イオンによるエッチピット伝播挙動の変化とその結果としてあらわれるエッチング倍率の変化について考察した。塩酸単独電解液では、ほとんどのエッチピットがアルミニウム箔最表面に独立して発生するが、硫酸濃度の上昇とともに、エッチピットが局所的に発生し融合しながら成長する。過去の報告では、硫酸イオンは、アルミニウム箔最表面やエッチピット表面に吸着することで孔食を阻害し、酸化皮膜の成長を促進していると説明されており、エッチピット成長に先立つ酸化皮膜成長を適切に制御することが、効率的な表面積拡大に重要であることが示唆された。

第7章では、直流電流・アノードパルス電流・交流電流による電解エッチングを行い、交流電解エッチングによるエッチド層成長のメカニズムを考察した。交流電解エッチングではアノード電流が断続的に流れるために、ハーフキューブピットの発生・成長が繰り返し行われる。しかし、アルミニウム表層全体に緻密なエッチド層を成長させるためには、ハーフキューブピットを断続的に発生させるだけでは不十分であり、アノードサイクルで成長したハーフキューブピットの側壁をカソードサイクルで十分不動態化させることが必要であるということを示した。

第8章で、本論文を総括した。

これを要するに、著者はアルミニウム電解コンデンサの小型高容量化に不可欠なアルミニウム電極箔の交流エッチングにおいて、エッチピットのサイズと密度の制御に関する新たな電流制御法を提案するとともに、ピットの伝播に関する基礎的な研究を行い、今後さらなるアルミニウム箔の拡面倍率の増大に寄与する有益な知見を得るに至った。これらの成果は、金属の表面処理分野を含め関連分野の工業的発展ならびに腐食現象を利用した材料表面工学の学理の進展に寄与するものである。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があるものと認める。