

## 放射性トレーサ法によるアルミニウム箔の電解エッチング挙動の解析

Radioactive Tracer Analysis on the Electrolytic Etching Behavior of Aluminum Foil

井上 健\*・石田 洋一\*

Takeshi INOUE and Yoichi ISHIDA

## 1. ま え が き

アルミニウム電解コンデンサは、陽極箔として高純度の二次電解アルミニウム(99.99%以上)を使用している。アルミニウムは電気のカンズメと呼称されるように、この良質なエネルギーを大量に消費するので、省資源省エネルギーの見地から二次電解アルミニウムのかわりに一次電解アルミニウム(99.9%程度)の使用が望まれている。これまで一次電解アルミニウムが使われなかったのは、FeおよびSiを主体にCu、Tiなどの不純物元素が0.1%程度含有されており、これらの元素が陽極箔の静電容量およびもれ電流などに悪影響を及ぼすからである。なかでも静電容量に対する箔中のFeの影響は最も大きいとされているが、この機構を理解するには電解エッチング処理過程における箔中のFeがいかなる腐食(溶出)挙動を示すかがまず解明されねばならない。最近のアルミニウム箔中の不純物元素量と静電容量との関係について実験した結果からは、箔中のFeの静電容量に対する影響を軽減する有効な手段としては(1)箔中のFeの析出処理、(2)電解エッチング液中にキレート効果のあるリン酸塩系試薬(たとえばトリポリリン酸ソーダ)の添加などが見出されている。

以上のことから99.9%程度のアルミニウム箔中のFeを $^{55}\text{Fe}$ で標識し、放射性トレーサ法(放射能計測およびオージェ電子マイクロオートラジオグラフィ)によって電解エッチング処理過程における箔中のFeの腐食挙動を追跡し、これによりアルミニウム箔の電解エッチング機構を検討した。

## 2. 実験方法

## 2.1 標識アルミニウム箔試験片の作製

99.93%アルミニウム地金(Fe; 0.04%, Si; 0.03%)小片にドリルで適当な深さの穴をあけた後、その内部に $^{55}\text{Fe}$ を含む塩化物溶液(約3mCi/0.15ml)を蒸発乾涸させ、次いで管状炉中で水素ガスを通しながら、徐々に加熱し溶解した後、800~850°Cで約2時間放置してアルミニウム中に $^{55}\text{Fe}$ を完全に溶入させた。この高

放射能濃度の標識アルミニウム合金小片は、あらかじめアルミナつるぼ中に溶解しておいたアルミニウム地金(約120g)中に添加し均一に希釈溶解した後、40×70×15mm(厚さ)の金型に室温铸造した。この標識アルミニウムスラブ( $^{55}\text{Fe}$ の放射能濃度; 約25 $\mu\text{Ci/g}$ 合金、比放射能; 約60 $\mu\text{Ci/mg}$ ・Fe)は、冷間圧延によって厚さ約100 $\mu\text{m}$ 程度のアルミニウム箔とした。次に圧延方向に平行におよそ38×50mmの大きさに切り出した後、その表面をトリクレン、アセトンおよびアルコールなどで十分に脱脂洗浄、乾燥してから水素気流中で400°C、1時間焼鈍し標識アルミニウム箔試験片とした。

## 2.2 電解エッチング処理

標識アルミニウム箔試験片は下記の組成の2種類の電解液1 $\ell$ 中で液温50°C、電流密度25A/dm<sup>2</sup>、エッチング時間15~120秒間の条件で交流電解エッチングした。エッチング後の各箔試験片は流水・純水・アセトンおよびアルコールで十分洗浄してから乾燥した。なお電解液1 $\ell$ 中の組成はトリポリリン酸ソーダ( $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 、以下本文ではS TPと略す)無添加の2mol HCl+0.06mol  $\text{H}_3\text{PO}_4$ +0.02mol  $\text{HNO}_3$ +0.01mol (COOH)<sub>2</sub>および0.004molのS TP添加の2mol HCl+0.05mol  $\text{H}_3\text{PO}_4$ +0.02mol  $\text{HNO}_3$ +0.01mol (COOH)<sub>2</sub>であった。

## 2.3 放射能計測とオートラジオグラフの作成

電解エッチング処理後の各試験片は約1cm<sup>2</sup>程度の大きさの小片に切り出し、まず2 $\pi$ ガスフローカウンターによってその表面の放射能変化を測定した。この際試片の表面層に存在する $^{55}\text{Fe}$ から放射されるオージェ電子のみの計数値を測定できるように工夫した。次いで放射能測定後の一部の試片は円柱状の樹脂上に接着し、その表面に0.1 $\mu\text{m}$ 程度の薄いコロジオン保護膜を塗布してから通常のスリッピング法を用いてオートラジオグラフを作成した。露出後の乳剤膜の黒化分布は微視的な黒化銀粒子の分布を調べる必要があったので、高倍率の光学顕微鏡(対物レンズ; 100倍)で観察した。

以上の実験のほか、エッチング処理前後の箔試験片の重量変化からの腐食速度の測定、エッチング後の箔試験片の表面および断面の腐食状況の顕微鏡観察、S TPのキ

\*東京大学生産技術研究所 第4部

レート効果を調べるための $^{57}\text{Co}$ イオンを添加した電解液(放射能濃度;  $0.5 \sim 1 \mu\text{Ci}/\text{m}\ell$ )による箔表面への $^{57}\text{Co}$ イオンの吸着挙動の測定なども行った。

### 3. 実験結果と考察

図1は標識箔試験片を15秒間エッチングした後の箔表面の $^{55}\text{Fe}$ の分布を示すオージェ電子マイクロオートラジオグラフであり、写真AはS T P無添加の電解液による結果で、写真BはS T P添加の電解液による結果である。これらのオートラジオグラフからわかるように、エッチング後の箔表面の $^{55}\text{Fe}$ の分布は電解液中のS T Pの有無で非常に異なり、無添加の電解液では溶出したFeイオンが孔食周囲の金属光沢部に著しく吸着(あるいは析出)されている。この傾向はエッチング初期に著しい。図2

は標識箔試験片のエッチング過程における箔表面の $^{55}\text{Fe}$ の放射能変化と箔自体の腐食変化を示す。なお図中放射能変化はエッチング前の箔表面の放射能値を100として相対変化で示した。まず箔表面における $^{55}\text{Fe}$ の放射能変化は、上述のオートラジオグラフの結果と同様、電解液にS T Pが存在するか否かによって相異を示しており、S T Pを添加した場合にはエッチング初期に箔表面のFeは急速に減少するが、無添加の場合にはあまり減少しない。このことは箔表面に露出しているFe化合物の選択的溶解挙動の相異ではなく、むしろ溶出したFeイオンの吸着挙動の相異であり、S T P添加の電解液では孔食内部から溶出したFeイオンは、この試薬のキレート効果によって箔表面にはほとんど吸着されないものと考えられる。次にアルミニウム箔の腐食過程をみると、エッチング初

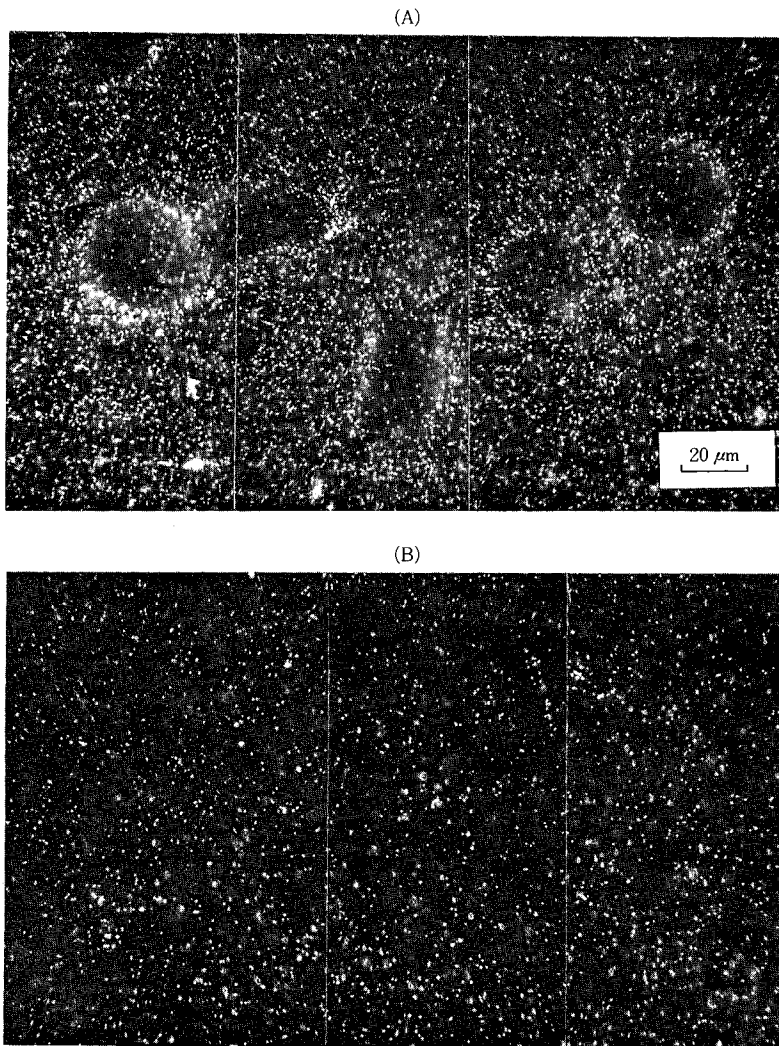


図1 箔表面の $^{55}\text{Fe}$ によるオージェ電子マイクロオートラジオグラフ エッチング時間; 15秒, 露出時間; 7日 (A) S T P無添加 (B) S T P添加

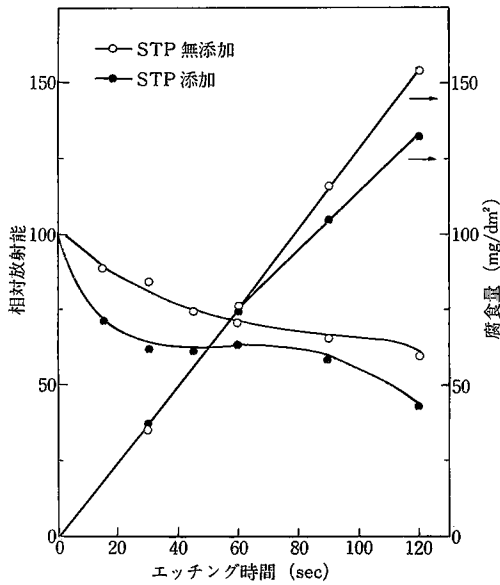


図2 標識アルミニウム箔の電解エッチング過程における箔表面の放射能変化と箔自体の腐食変化

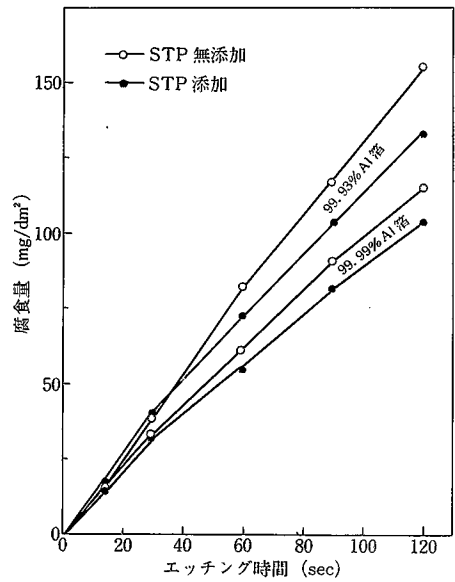


図3 純度の異なるアルミニウム箔の電解エッチング過程における腐食変化

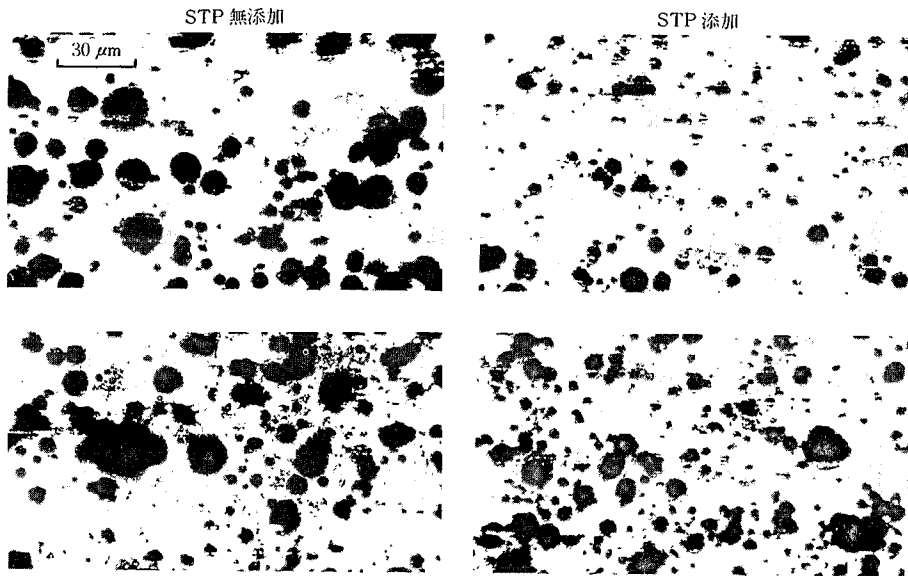


図4 99.93%アルミニウム箔表面の腐食状況  
写真(上); 30秒エッチング  
(下); 120秒エッチング

期には電解液のちがいによる腐食差はないが、エッチング時間が長くなるとS T P 添加の電解液のほうが腐食速度が低下している。この傾向は図3に示した連続铸造圧延法で作製した99.93%アルミニウム箔および99.99%高純度アルミニウム箔の場合でも同様であり、S T P が一方では腐食抑制効果の役割ももっているものと考えられる。

以上の実験を通じて箔表面および断面(深さ方向)の局部腐食状況を顕微鏡観察したが、その結果を図4および図5に示す。これらの写真はいずれも連続铸造圧延法によって作製した99.93%アルミニウム箔より得られた結果であるが、電解液中にS T P が存在するか否かによって箔表面の孔食分布および孔食内部の成長状況にかなりの相異があることがわかった。すなわちS T P 添加の電

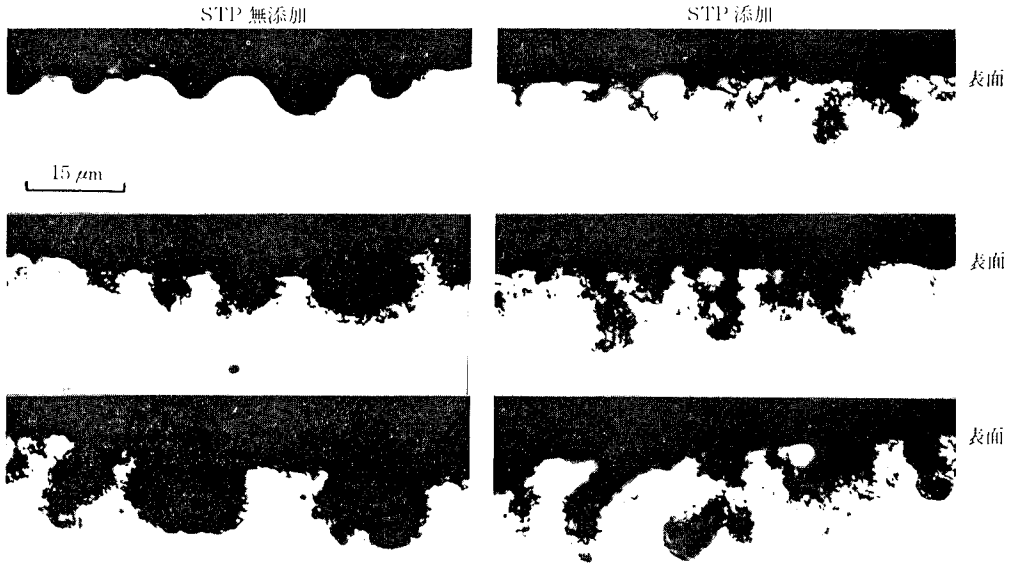


図5 99.93%アルミニウム箔断面(深さ方向)の腐食状況  
 写真(上); 30秒, (中); 60秒  
 (下); 120秒各エッチング

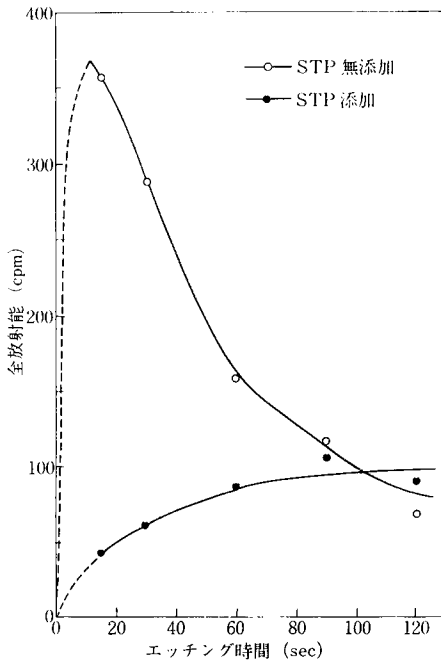


図6 電解エッチング過程における電解液中の<sup>57</sup>Coイオンのアルミニウム箔表面への吸着挙動

電解液では発生した孔食は比較的小さく均一分布を示し、孔食内部でもかなり不規則な選択的溶解成長をしているが、STP無添加の電解液では孔食は比較的大きく不均一であり、半球状の等方的成長を示している。

最後に電解液中のSTPのキレート効果を確認するため電解液中に<sup>57</sup>Coイオンを添加し、エッチング過程にお

けるアルミニウム箔(99.99%純度のもの)表面への<sup>57</sup>Coイオンの吸着挙動を調べた結果を図6に示す。図から明らかなように、エッチング初期においてSTP無添加の電解液では<sup>57</sup>Coイオンが著しく吸着されやすいことがわかる。

#### 4. 結論

以上の結果をまとめると大要次のような結論が得られる。

(1) 電解エッチングの初期では、アルミニウム箔表面に露出しているFe化合物が選択的に溶解するか、あるいはその化合物の周囲から溶解するかして孔食を形成すると考えられる。したがって箔中のFe化合物をなるべく微細で均一分布させることが望ましい。

(2) 孔食内部から溶出してくるFeイオンの挙動はその後のエッチング過程での孔食の伝播あるいは成長に大きな影響を与える。電解液中へのSTPの添加の効果は、この溶出Feイオンを捕え錯体とし箔表面への局部的吸着を抑制し、以後の孔食の伝播を円滑にするものと考えられる。

(3) STP添加のもう一つの効果は、インヒビターの効果である。電解研磨的な孔食の半球状への等方的成長をある程度抑制し、孔食内部での不規則な選択的溶解を助長するので箔の実質的表面の増大には効果的であり、結果的に静電容量も大きくしているものと考えられる。

以上のことから純度のやや劣る一次電解アルミニウムを電解コンデンサ用陽極箔として十分利用できることが結論される。  
 (1980年1月11日受理)