

微量銅於低壓鋁電解電容器用陽極鋁箔之
交流電蝕的影響
Effects of Trace Copper on the A.C. Etching of
Aluminum Foils for Low Voltage Electrolytic
Capacitors

陳學奇 王恩海 賴全

Hsueh-Chi Chen, En-Hai Wang, Chuan-Lai

黎明技術學院 機械工程系

Department of Mechanical Engineering, Lee-Ming Institute of Technology

王士賓*

Shih-Bin Wang

黎明技術學院 創意產品設計系

*Department of Innovative Product Design, Lee-Ming Institute of Technology

摘 要

本研究是探討微量銅對於低壓鋁電解電容器用陽極鋁箔在交流電蝕後產生之腐蝕組織及靜電容量的影響。研究發現，低壓用鋁箔經過交流電蝕後，會因交替電蝕而生成海綿狀組織。隨著鋁箔內銅含量增加，由於伽凡尼效應，鋁箔會變得更容易被腐蝕，有增加面積之效果，增加靜電容量。但是當銅含量添加超過 49ppm 後，靜電容量反而有下降之趨勢。結果易發現隨銅含量增加，海綿狀組織之緻密度亦會增加，但併孔現象則會趨於嚴重，且腐蝕處與未腐蝕交界處會由鋸齒型界面轉而傾向形成直線型界面。

關鍵詞：電解電容器、鋁箔、靜電容量、電化學

Abstract

The effects of the addition of copper content on etching morphology and static capacity of A.C. etching aluminum foils for low voltage electrolytic capacitors are investigated. The results showed that a spongy tissue generated for the low voltage aluminum foil after etching. With increasing trace copper content, the aluminum foil became capable of corrosion distinctly due to the Galvanic effect, a result that could enhance the area of the foils so as to increase the electrostatic capacity. However, as the copper content was added over 49ppm, the electrostatic capacity



decreased gradually. The results also revealed that the density of the spongy tissue increased with the increase of the copper content, but the phenomenon of holes mergence became more serious. Thus, the jagged interface between the corrosion region and the non-corrosion region tended to change to a linear interface.

Key Words: Electrolytic capacitors; Aluminum foils; Electrolytic capacity; Electrochemical



1. 前言

鋁電解電容器低壓用陽極鋁箔，由於其所需化成氧化膜較薄，故一般採用未經最終退火之硬質鋁箔，以冷軋軋後之高差排密度，配合交流電蝕之斷續溶解，以產生大量之腐蝕起始點，進而電蝕獲得大量蝕孔，生成海綿狀組織。此海綿狀組織之緻密度及結構完整性，左右著擴面效果之良窳，決定著靜電容量之高低。而微量元素之添加，不論對於腐蝕擴面效果，亦或靜電容量之高低，甚至化成氧化膜之特性，皆與其息息相關。故對於在鋁原箔中添加微量元素之文獻研究，必對低壓鋁電解電容器用陽極鋁原箔之電蝕過程與結果，具有極重要之參考價值。

有關交流電蝕方面首先由 Dyer 和 Alwitt 提出交流電蝕模型，說明交流電蝕形成蝕孔過程，如圖 1-1.所示。

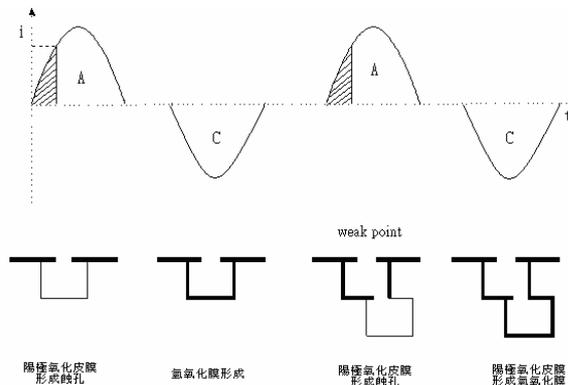
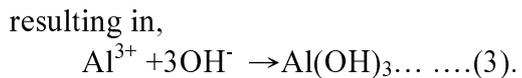
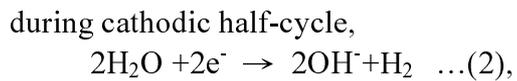
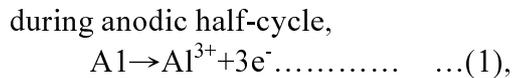


圖 1-1. 交流電蝕立方蝕孔增殖機構

於電流陽極半週期初期形成陽極氧化皮膜，於陽極半週期後期產生鋁的溶解，如反應式(1)，接著由於氫的還原反應造成局部性 pH 值的升高，使鋁離子與氫氧根離子形成氫氧化鋁沉積，反應式如(2)所示，於此陰極半週期形成電蝕皮膜(氫氧化膜)，其反應式如(3)，新電蝕孔的發生點是在電蝕皮膜較薄弱處，形成新的陽極氧化皮膜，如此不斷地形成新的電蝕孔，即形

成一種多方位的蝕孔增殖機構。其反應式如下：



在低壓用鋁原箔交流電蝕之分析中，電化學方法提供了有效之參考依據。利用定電流循環極化，可擷取交流電蝕之每個週期中，因不同電流而產生之不同狀況所反應出來之電位，進而可由電位-電流曲線(定電流循環極化曲線)詳細解析其所對應之電蝕狀況。配合 OM 光學顯微鏡及 SEM 掃描式電子顯微鏡之截面與表面之觀察，可對添加銅元素對低壓用鋁原箔交流電蝕之結果，進行交叉剖析輔証。而一般對於添加微量元素之文獻研究，對於電化學舉動之解析尚不詳盡，故本研究在電化學舉動方面會做詳細之探討。

本研究將著重於探討添加銅含量對於低壓用陽極鋁原箔交流腐蝕後所生成之腐蝕組織及靜電容量之影響，並對其電蝕時之電化學舉動作詳盡之分析，以瞭解不同銅含量之鋁原箔於電蝕過程中之電位、電流變化情形，以及孔洞之形成與成長現象，並輔以更多學理上之解釋，藉此精確掌握於鋁原箔中添加銅元素對電蝕工藝流程所造成之變化，以作為今後低壓鋁電解電容器用陽極鋁箔之製造與設計開發的重要參考。

2. 實驗步驟

本本實驗之低壓鋁電解電容器用陽極鋁原箔，採用純度 99.99% 以上之日製鋁原箔(NIPPON FOIL MFG CO.,LTD.)，厚度



100 μm ，分別為銅含量 10ppm、24ppm、49ppm、73ppm 等(a)、(b)、(c)、(d)四種試片，如表 2-1.所示。

表 2-1. 試片(a)~(d)之主要微量元素種類與含量(ppm)

Component Sample	Si	Fe	Cu
(a)	36	36	10
(b)	35	32	24
(c)	35	33	49
(d)	35	32	73

在交流電蝕方面：利用 PE 材質所作成之試片 holder 使得鋁箔露出之實驗面積固定大小為 125x80 mm^2 ，在室溫、濃度 0.5N 之 HCl 溶液下施以表面清潔處理 3 分鐘，並用去離子水洗淨。然後在溫度 30 $^{\circ}\text{C}$ 、濃度 1N 之 HCl 溶液中，以定電流密度 0.278 A/cm^2 、電流頻率 50Hz，施以正弦波交流電蝕 16 秒鐘。最後於室溫下，用去離子水洗淨電蝕表面，並乾燥之。交流電蝕後之重量損失率是以電子微量天平量測並經過計算而得。本研究所使用之溶液，均以化學試藥等級及去離子水調製而成。

交流電蝕後之試片表面腐蝕組織是以掃描式電子顯微鏡觀察。截面腐蝕組織觀察，是將電蝕後之試片裁切並用環氧樹脂冷鑲埋，再把表面研磨拋光洗淨，乾燥後以光學顯微鏡進行觀察；化成處理方面是採用 EIAJ 之低壓用陽極腐蝕鋁箔化成法，將交流電蝕後之試片浸漬於 15%己二酸胺(ammonium adipate)溶液，以定電流 0.25 安培升壓至 20 伏特後，保持定電壓 20 伏特進行 10 分鐘之第一階段化成處理，再於 500 $^{\circ}\text{C}$ 空氣爐中施去極化處理 2

分鐘，最後再以定電壓 20 伏特進行第二階段化成處理 2 分鐘。靜電容量則利用 ZENTECH 101-LCR 在測定頻率 120Hz、測定電壓 0.5 V_{rms} 以下進行量測。

將不同銅含量之低壓用陽極鋁原箔，採上述之電蝕條件及電蝕溶液，透過電化學分析儀以依照本研究之低壓電蝕所需之電流密度及頻率，設定掃描範圍及速度，藉由電腦記錄不同銅含量之四種試片其電位及電流變化情形，判斷各種不同銅含量之鋁原箔，及腐蝕反應進行之情形，再配合靜電容量及重量損失率之量測，與腐蝕狀況之實際觀察，對低壓電解電容器用陽極鋁原箔之腐蝕舉動做最完整之探討。整個實驗流程如圖 2-1.所示。

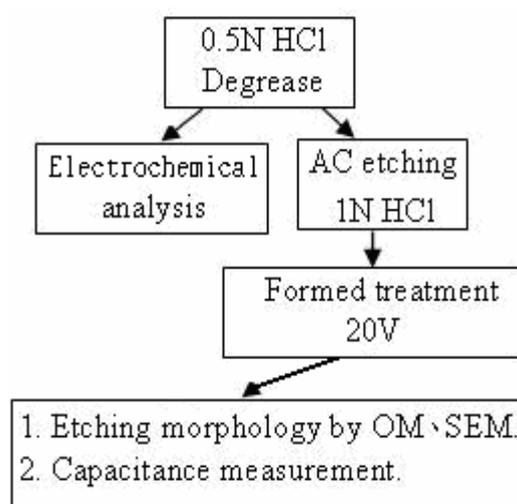


圖 2-1. 實驗流程圖

3. 結果與討論

3.1 低壓用陽極鋁原箔交流電蝕後靜電容量之比較流頻率之影響

低利用 EIAJ-RC2364 中，低壓用陽極鋁箔之靜電容量測定方法，測得不同銅含量鋁箔經交流電蝕後之靜電容量及重量損失率。並將其繪成不同銅含量對靜電容



量、重量損失率之關係曲線圖，如圖 3.1-1. 所示：

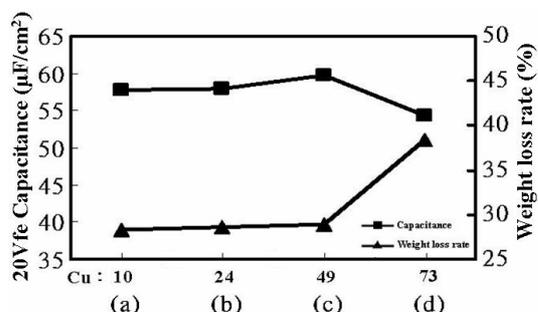


圖 3.1-1. 鋁箔中銅含量(ppm)對靜電容量、重量損失率之關係曲線圖

比較分析圖 3.1-1. 中靜電容量之趨勢，發現靜電容量是隨著銅含量增加，而增加至一個最高峰值，然後開始減少。在本實驗中，此最高峰值是為銅含量 49ppm 之試片(c)。而在銅含量對重量損失率方面，隨著銅含量增加，重量損失率有增加之趨勢。尤其在添加量超過 49ppm，即超過靜電容量最高峰值之添加量後，重量損失率之增加狀況更為顯著。

根據一些常用金屬在海水中之伽凡尼系列，可知道銅對鋁呈現陰極性，亦即銅存在於鋁中，具有伽凡尼腐蝕效應，因此添加銅有助於鋁箔之電蝕行為。此點可由重量損失率之結果獲得證明。但是隨著銅含量增加，靜電容量及重量損失率各自有其變化趨勢，並不一定呈現正相關之關係。為瞭解析此一變化，將利用 OM 光學顯微鏡、SEM 掃描式電子顯微鏡，觀察分析低壓用鋁原箔於交流電蝕後之蝕孔分布密度與生成狀況；並利用電化學分析儀之輔助，擷取在一個週期下之循環極化曲線，以瞭解其電位—電流之變化情形，進而分析其在交流電蝕時，各時間點上之電蝕狀態。利用陽極腐蝕箔之腐蝕組織觀察及電化學分析雙管齊下，期望可以瞭解其中之奧妙與機理。

3.2 低壓用陽極腐蝕箔腐蝕組織之觀察分析

決定交流電蝕靜電容量之主要因素，在於交替腐蝕孔洞增殖產生之海綿狀組織。舉凡增殖孔洞之均勻性、密度、尺寸都會影響靜電容量之高低。在 20Vf 化成之低壓陽極腐蝕箔中，增殖孔洞之均勻性愈好、密度愈大、尺寸符合不被化成皮膜所覆蓋之適當大小，則其擴面效果愈好，靜電容量就愈高。

利用 OM 光學顯微鏡對孔洞增殖後之試片(a)~(d)進行海綿狀組織之截面觀察(圖 3.2-1、圖 3.2-2.)。在低倍率圖 3.2-1. 中，可觀察到所有試片之海綿狀組織的增殖情況都很均勻，所以造成重量損失率和靜電容量差異之因素一定非常細微。再由高倍率圖 3.2-2. 中觀察局部之截面組織，可發現高銅含量試片之海綿狀組織比低銅含量較為緻密。由試片(d)可以很清楚的分辨出來，甚至發現其孔洞緻密到有許多局部之黑色部分，推測可能具有局部之孔洞合併情形發生。另外，在海綿狀組織與鋁箔中心芯部之交界上，亦會因為銅含量不同而有非常明顯之區別：低銅含量試片在海綿狀組織與芯部交界處，呈現出明顯之不均勻鋸齒型界面，由試片(a)、(b)可以清楚的判辨出來。而隨著銅含量增加至約 50ppm 時，鋸齒型界面就變得較不明顯，如試片(c)所示。最後觀察高銅含量之試片(d)，發現在其海綿狀組織與芯部間形成之交界已完全轉變成為直線型界面。推論以上這些現象即是影響重量損失率和靜電容量之主要原因。



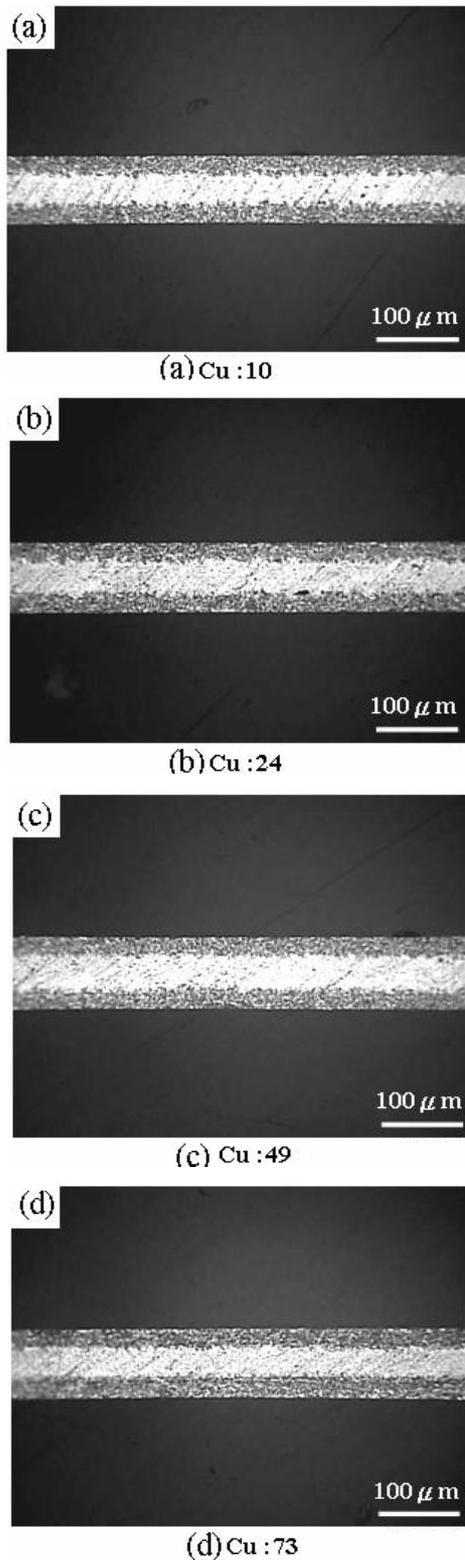


圖 3.2-1. 試片(a)~(d)經孔洞增殖後之低倍率 OM 截面腐蝕組織圖。

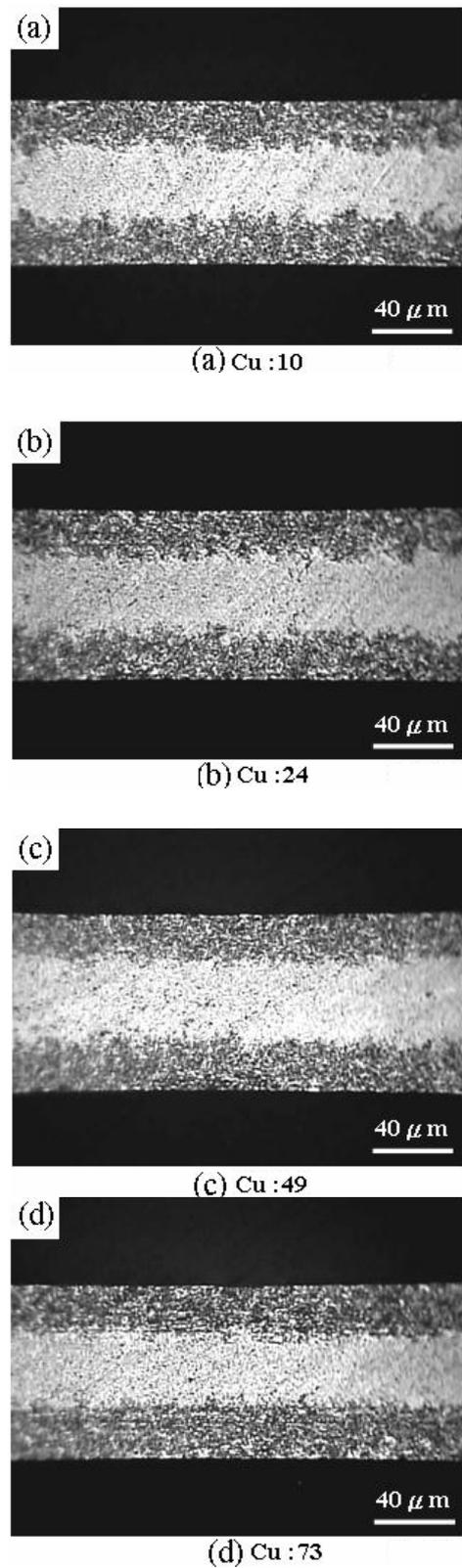


圖 3.2-2. 試片(a)~(d)經孔洞增殖後之高倍率 OM 截面腐蝕組織圖。



再利用 SEM 掃描式電子顯微鏡對孔洞增殖後之試片(a)~(d)進行表面觀察(圖 3.2-3、圖 3.2-4.)。在低倍率圖 3.2-3.中作大區域性之觀察,發現在低銅含量之試片(a)幾乎沒有孔洞合併之情況出現。但是隨著銅含量增加,可發現因孔洞合併而形成之大孔洞愈多,這與截面之 OM 觀察相呼應,且在高銅含量之試片(d),孔洞甚至會合併得更巨大;在高倍率圖 3.2-4.中觀察孔洞大小以及孔洞合併之情況,發現初形成細小孔洞之尺寸差異性不大,幾乎是相同大小,這應該是因為所有試片之電蝕參數和溶液參數都相同所導致。而在合併之大孔洞方面,更可發現其隨銅含量增加而變大變深之情況更為嚴重。

雖然添加銅含量所造成之伽凡尼效應對於電蝕能力有所助益,但是並不代表其有助於電蝕之擴面效果,亦貫穿旁孔即對靜電容量不一定有正面之幫助。由以上結果加以判斷,可發現在固定電蝕參數、溶液參數下,初生成之電蝕孔洞大小差異不大。而在增加銅含量情況下,會使孔洞增殖之緻密度有所不同,進而造成孔洞合併、鋸齒型界面、直線型界面等現象,所以擴面效果乃至於靜電容量都會因此而受到影響。隨著銅含量提高,孔洞增殖能力提昇,孔洞緻密度亦會增加,孔洞合併機會因此而提高,造成大孔洞變多,甚至變得更大。而孔洞增殖能力提昇,不均勻之未腐蝕區域會變少,故海綿狀組織與芯部之界面亦會由不均勻鋸齒型轉變為均勻之直線型。理論上,由於腐蝕深度差不多,所以直線型界面之擴面效果、靜電容量與重量損失率都應該比鋸齒型界面更加提高許多,但是孔洞合併效應也因為銅含量之增加而增加,此舉動對於擴面效果造成嚴重影響,此點由試片(d)中大部分區域都有孔洞合併效應可看得出來。因此,在高銅含量之情況下,雖然重量損失率亦較高,但是靜電容量反而會有下降之趨勢。此外,重量損失率在高銅含量時之劇增現

象,推測可能是由於孔洞合併而引起鋁脫落現象所造成。

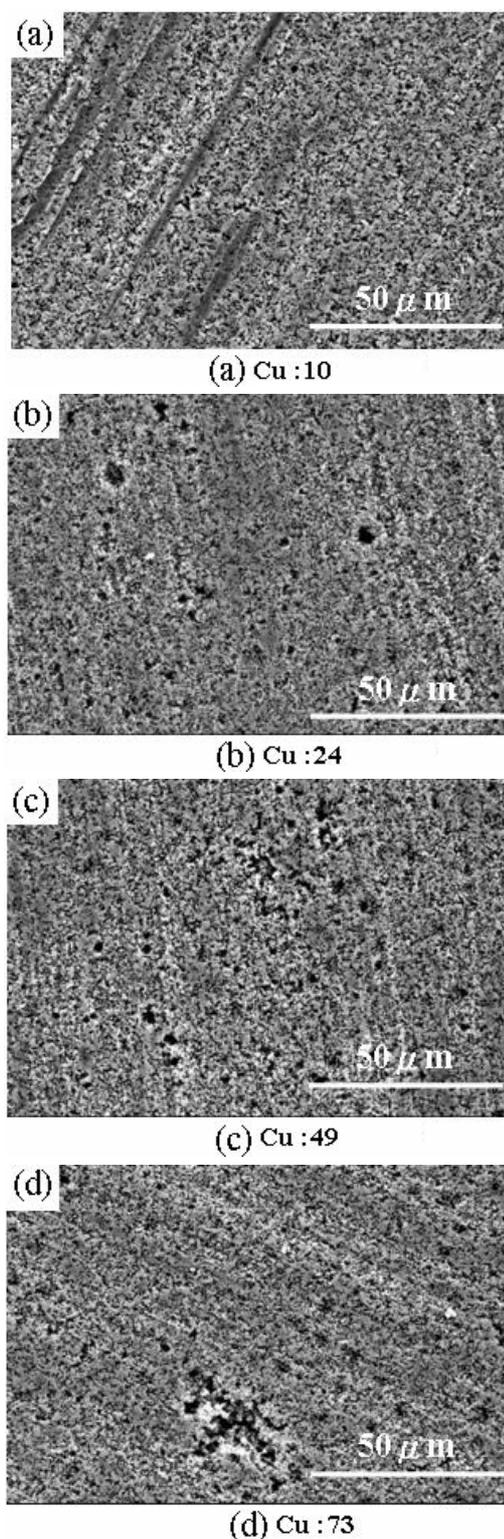


圖 3.2-3. 試片(a)~(d)經孔洞增殖後之低倍率 SEM 表面腐蝕組織圖。

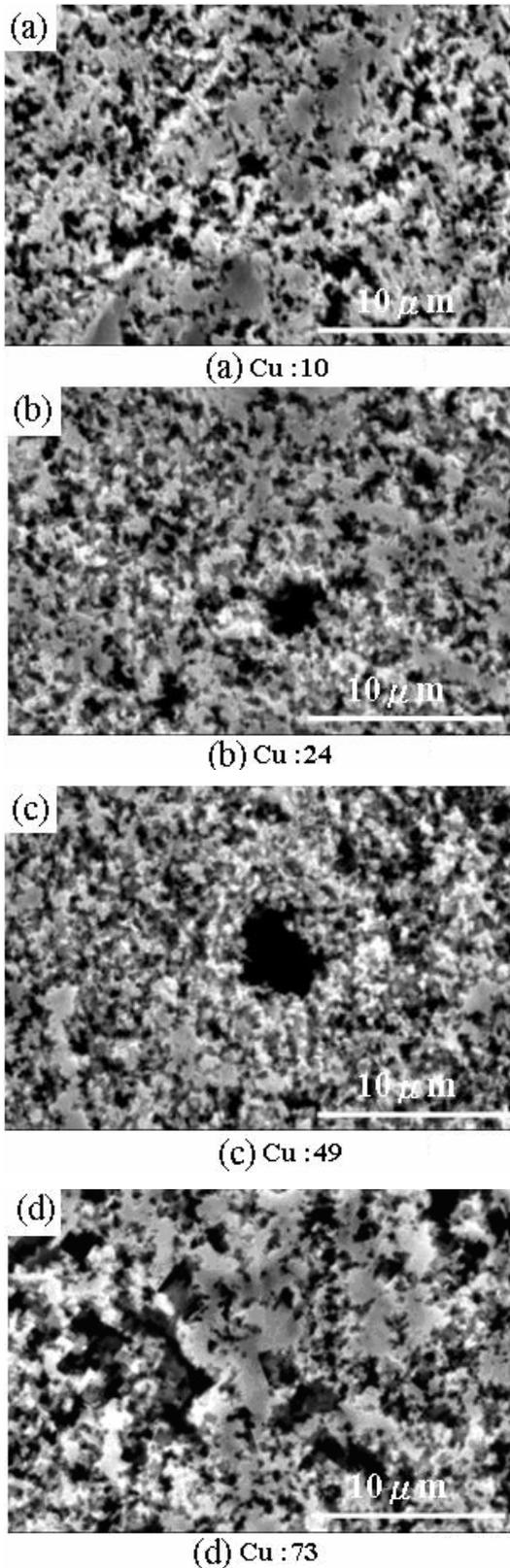


圖 3.2-4. 試片(a)~(d)經孔洞增殖後之高倍率 SEM 表面腐蝕組織圖。

3.3 不同銅含量之鋁原箔孔洞增殖時之電化學舉動分析

由恆電位儀中之定電流循環極化方法，對不同銅含量之鋁原箔試片(a)~(d)進行交流電蝕模擬，以得知在實際交流電蝕之際，電位對電流變化之關係曲線圖，亦即定電流循環極化曲線圖，進而分析其電化學舉動。在實際交流電蝕實驗中，孔洞增殖之溶液溫度為 32 °C 電流密度 0.278A/cm²。由於在交流電蝕實驗中，交流電電源供應器所輸出之交流電流 I_{rms} 為均方根值，故進行電化學分析，設定交流電流掃描範圍之峰值時，必須乘以√2，即交流電蝕模擬所設定之電流掃描範圍是 -0.393 A/cm²~0.393 A/cm²。由以上之電流掃描範圍進行 50Hz 交流電蝕之模擬，可得孔洞增殖時之定電流循環極化曲線圖，如圖 3.3-1.所示。

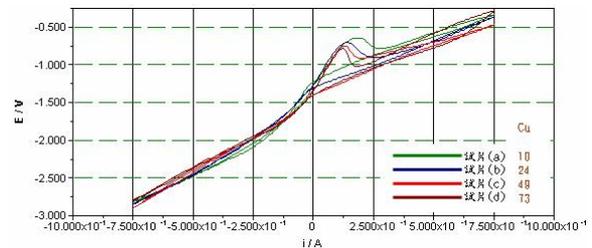


圖 3.3-1. 試片(a)~(d)在交流電蝕時之循環極化曲線圖。

由圖 3.3-1.中觀察得知，不論是高銅含量或是低銅含量試片，陽極部分之電位皆是先隨著電流增加而上升，直到上升至最高點後才突然產生下降之崩潰現象。在交流電蝕過程中，鋁原箔腐蝕反應是發生在陽極半週期，但在陽極半週期中，並不是所有電流量皆會消耗在鋁原箔之溶解反應上。在 Dyer 和 Alwitt [15] 所提出之交流電蝕模型中提到，交流電蝕在陽極半週期剛開始之時，鋁原箔表面尚未聚集足夠之氧離子，無法對其造成腐蝕，相對的會在鋁原箔表面產生陽極氧化皮膜，整



個反應阻抗亦會隨著氧化皮膜產生而變大，此即為電位在陽極半週期之初會有上升情況之原因。而當電流增加至一定程度時，氯離子在鋁原箔表面聚集了足夠的量，則先前產生之氧化皮膜就會從缺陷處或鋁原箔差排集中處被氯離子穿透，進而產生鋁原箔之腐蝕。此時因為氧化皮膜被破壞，所以整個反應阻抗會瞬間下降許多，這就引起了電位在上升至最高點時產生突然下降之崩潰現象。該最高點之電位即為崩潰電位 E_b 值 (breakdown potential)，而 E_b 值所對應之電流則定義為 i_τ 值。

由以上討論可知， E_b 值與 i_τ 值對於鋁原箔在電蝕時之電化學行為具有重要的指標性。在相同電蝕條件下， E_b 值代表著不同鋁原箔之被腐蝕性， E_b 值愈大表示該鋁原箔之被腐蝕性愈低，必須在較高電位下才能造成鋁原箔之腐蝕；而 i_τ 值愈大則表示在電蝕該鋁原箔時，大部份電流量都消耗在吸引氯離子往鋁原箔表面聚集，因此實際用來溶解鋁原箔之電流量就會比較少，亦造成鋁原箔腐蝕量較小。利用正弦波交流電蝕時陽極半週期下電量使用狀況，如圖 3.3-2. 所示。

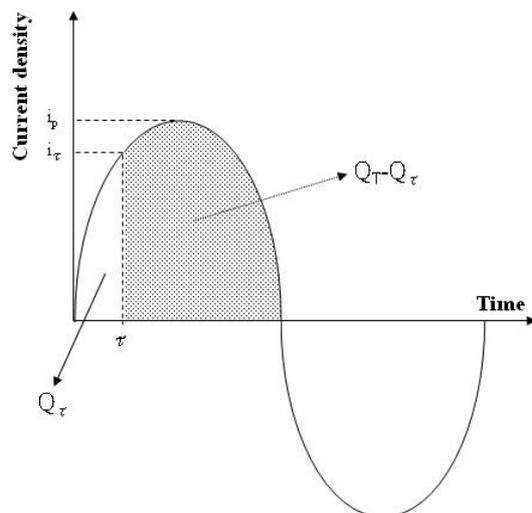


圖 3.3-2. 正弦波交流電蝕時陽極半週期下電量使用狀況分析圖。

由上圖進行分析，模擬在每一個正弦波陽極半週期下總電量 Q_T 之使用狀況，圖中正弦波頂點為交流電之電流峰值 i_p ，而 $T/2$ 為一個陽極半週期之時間，若頻率為 50Hz，則 $T/2=1/100$ 。在 i_τ 值對應到之時間 τ 以前，電量 Q_τ 均用來聚集氯離子並生成陽極氧化皮膜；時間 τ 以後皮膜產生崩潰，電量 $Q_T - Q_\tau$ 則會用來腐蝕鋁原箔。在正弦波交流電蝕下，總電量 Q_T 即為圖 3.3-2. 中整個陽極半週期曲線下之面積， Q_τ 之計算亦非常簡單，只要計算圖中陽極半週期曲線下白色處面積即可，而 $Q_T - Q_\tau$ 則是計算網點部分之面積。定義在每一個正弦波陽極半週期下之電流量，提供鋁原箔腐蝕之電蝕效率為 η ，則 $\eta = Q_\tau / Q_T$ 。在同樣電蝕條件下，每一個陽極半週期之 i_τ 愈低，則電蝕效率 η 值愈高，由法拉第定律可知，其電蝕量亦愈大，重量損失率亦愈高。

將試片 (a)~(d) 經電化學分析後所得之 E_b 值與 i_τ 值對試片種類做成圖 3.3-3.，可以發現隨著銅含量增加， E_b 值與 i_τ 值皆會有下降之趨勢。 E_b 值隨著銅含量增加而下降，代表著高銅含量之鋁原箔比低銅含量之鋁原箔更容易受到腐蝕，此與伽凡尼腐蝕之效果互相呼應； i_τ 值同樣地，亦隨著銅含量增加而下降，代表著高銅含量之鋁原箔需要聚集之氯離子較少，即可使陽極氧化皮膜產生崩潰，故其電蝕效率 η 值高，因此其電蝕量較大，重量損失率較高，這也印證了前述之實驗及腐蝕組織觀察結果。



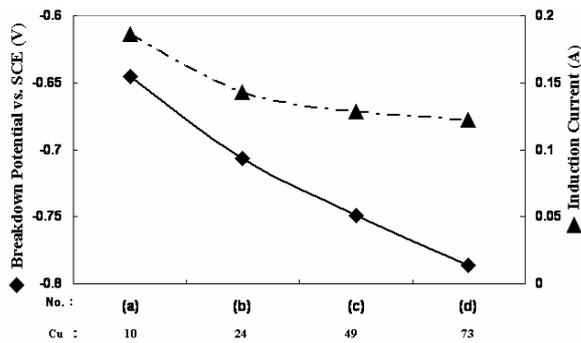


圖 3.3-3. 試片(a)~(d)在交流電蝕之電化學舉動中，崩潰電位 E_b 及其對應電流 i_τ 曲線圖。

4. 結論

由以上實驗及腐蝕組織觀察可知，增加銅含量的確可對低壓用陽極鋁箔在交流電蝕時產生關鍵性之影響。添加適量的銅元素，可以使鋁原箔之被腐蝕能力提升，有效的改善擴面效果，增加靜電容量。然而，若銅元素添加量過多，鋁原箔太容易被腐蝕，反而會因為孔洞合併效應而使擴面效果不好，降低靜電容量。

參考文獻

1. 山口謙四郎, "電解電容器用高純度鋁箔", 日本輕金屬雜誌.Vol.35, No.11, pp.365-371, 1985。
2. 永田伊佐也著, 陳永濱譯, "鋁箔乾式電解電容器", 日本晝蓄電器工業株式會社, pp.183, 1985。
3. 黃建智, "鋁電解電容器用陽極鋁箔電蝕時電化學舉動之研究", 國立中央大學機械工程研究所碩士論文, 2001年6月。
4. K. Yamaguchi, "High purity aluminum foil for electrolytic Capacitor" Japan Light Metal Magazine, Vol. 35, No.11, pp. 365-370, 1985.

5. E. Sugauma, Y. Tanno, M. Nakno, and I. Umetsu, J. Surf. Fin. Soc., Vol. 49, No.6, pp.643-647, 1998.
6. E. Sugauma, J. Surf. Fin. Soc., Vol. 51, No.11, pp.1106- 1110, 2000.
7. H. J. Dewit and M. H.Boots, 1983, J. Appl., Vol. 54, pp. 2727.
8. N. Osawa,T. Motoi and K. Fukuoka, "Effects of Electrolyte immersion Time on Pit Formation of High-Purity Aluminum Foil for Electrolytic Capacitors during D C Etching", 表面技術, Vol.50, No.9, pp.62-66,1999.
9. H. Zong, M. Okidon and T. Oki, "J. Surf. Fin. Soc., Jpn, " Vol. 45, pp. 1059, 1994.
10. Isaya Nagada, " Aluminum Dry Electrolytic Condenser", Japan Condenser Corporation Publication,No. 86, pp. 54, 1974.
11. N. Kawashima, Y. Nakamura, and M. Nishizaka, " ibid" , No. 54, 1956.
12. K.Yamaguchi, " Highpurity aluminum foil for electrolytic capacitor," Japan Light Metal Magazine, Vol. 35, No.11, pp. 365-371, 1985.
13. T. Lach and Z. Lach, 1977, Pr. Inst. Met. Niezelaz, Vol. 6, pp. 88.
14. L. V. Alphen, P. Nauwen, and L. Slakhorts, " Z. Metallkd," Vol. 70, pp. 158, 1979.
15. C. K. Dyer and R. S. Alwitt, " Surface Changes during A.C. Etching of Aluminum," J. Electrochem. Soc., Vol. 128, No.2, pp. 300-305, 1981.

