

鋁箔之晶粒大小和集合組織對電蝕性質的影響

廖啟民^{1*}、曾天佑²、謝曉華¹、林思寧¹

Effect of Grain Size and Texture on the Capacitance of Etched Aluminum Foils

Chi-Min Liao^{1*}, Tien-Yu Tseng², Sheau-Haw Hsieh¹, Szu-Ning Lin¹

摘要

鋁電解電容器中使用鋁箔作為其陽極箔與陰極箔材料，為了使電容量提昇，腐蝕技術被應用於擴大鋁箔之有效表面積。其中陽極箔需具有耐壓性質，因此採用純度 99.98% 以上之高純度鋁素箔，而鋁箔的一些冶金性質會影響電蝕之效果。本研究即在探討硬質陽極素箔經退火處理後，其晶粒大小及晶面對電蝕之影響，以瞭解材料與腐蝕技術彼此間之關係。

硬箔經過退火後，其晶粒大小在相同的退火時間下隨著退火溫度之提高而增大，最大可達 230 μm 。對退火箔而言，晶粒越大則比電容越高，且此現象不因酸度不同而異。對退火箔而言，{100} 強度大則比電容越高，此與晶粒大小之影響相似。晶粒大小與晶面對電蝕的影響十分相似，事實上兩者有非常一致的相依關係。

關鍵詞：鋁電解電容器；晶粒大小；集合組織。

ABSTRACT

Etched aluminum foils are used as the anodic and cathodic foils in the aluminum electrolytic capacitors because of their high effective surface. To get good voltage resistance, highly pure (over 99.98%) aluminum plain foils are adopted as the materials for anodic foils. The microstructure of the foil is one of the major factors affecting the electrolytic properties. The grain size and texture of annealed foils and their effects on the capacitance were studied.

The grain size was found to increase with the annealing temperature under the constant soaking time. The capacitance of the etched foil is enhanced by the increasing grain size. This is true for different acid concentrations. The capacitance is also improved by the intensity of {100}, which is also increased with temperature. The influence of these two important factors is related.

Keywords: Aluminum electrolytic capacitor; Grain size; Texture.

1 中國鋼鐵股份有限公司新材料研究發展處
New Materials R&D Department, China Steel Corporation

2 中國鋼鐵股份有限公司鋼鋁研究發展處
Steel and Aluminum R&D Department, China Steel Corporation

* 連絡作者 (t633@mail.csc.com.tw)

1. 前言

電容器是 3C 產業不可或缺的關鍵性零件，其中鋁電解電容器因為具有工作電壓範圍大、價格便宜等因素，是所有電容器中用量最大者，每年全世界之生產量超過 800 億顆，我國為全世界第三大製造國，台灣及大陸台商每年約生產 100 億顆，是一個高產值的產業。鋁電解電容器中所使用的鋁箔稱為電子鋁箔，據估算^[1] 海峽兩岸低壓陽極電子鋁箔的需求量約為 250 萬 m² / 年，總值新台幣 46 億元 / 年；中高壓電子鋁箔的需求量約 60 萬 m² / 年，總值新台幣 20 億元 / 年；陰極電子鋁箔的需求量約 350 萬 m² / 年，總值新台幣約 11 億元 / 年。其中以低壓陽極電子鋁箔的市場總需求量最大，約佔產值之 60%。

為了使電容量提昇，腐蝕技術被應用於擴大鋁箔之有效表面積。鋁電解電容器中使用陰極箔與陽極箔兩種，其中陽極箔需具有耐壓性質，因此採用純度 99.98% 以上之高純度鋁素箔，經過交流電（低壓用）或直流電（中高壓用）電蝕，以擴大表面積，而後再施以化成處理，產生緻密氧化膜而提高耐電壓性質。鋁箔的一些冶金性質會影響電蝕之效果，本研究即在探討硬質素箔經退火處理後，其晶粒大小對電蝕之影響，以探討材料與腐蝕技術彼此間之關係，期能充分瞭解此一界面之各種相對應性質，往上可以提供未來素箔處理及應用之方向或素箔開發之參考，往下可使電蝕製程研究之方向更加明確。

2. 實驗

本計劃所使用之陽極素箔編號為 I，本研究以 I 料、以及 I 經 300、400、500°C 退火處理一小時的料（編號分別為 I300、I400、I500）為主。

由於材料是高純度鋁，一般之浸蝕 (etching) 方法無法顯現晶粒位置，需以電解腐蝕方式，並於顯微鏡上以偏極光觀察之。試片經鑲埋後，經研磨至 1200 號砂紙，再經拋光後，以 Barker's reagent (4~5 ml 之 HBF₄ (48%) 加到 200ml H₂O 中) 電解腐蝕。溶液需以冰塊保持在低溫狀態，以不鏽鋼為陰極，試

片為陽極，通 20V 直流電，時間約 1.5 min.。

集合組織的量測係以 Simens D500 X-ray 繞射儀，針對各種素箔，量測 {200}、{220}、{111} 之極圖，再計算 ODF (orientation distribution functions)，而後再將計算結果以纖維集合組織分析 (fiber texture analysis) 來表示。

試片之電蝕及結果量測之過程如下：去脂 → 清洗 → 電蝕 → 清洗 → 乾燥 → 衝模取試片 → 化成 → 烘烤 → 測比電容。

3. 結果與討論

3.1 晶粒大小及對電蝕性質的影響

I 料及其退火箔的晶粒大小量測結果如表 1 和圖 1 所示，由於硬箔 I 料的晶粒被軋得既扁又長，無法確實量測其晶粒大小，因此表中僅有退火箔之數據，顯示退火箔之晶粒大小在相同的退火時間（1 小時）下隨著退火溫度之提高而增大，且呈現近乎直線關係。300°C 退火一小時並未使 I 箔完全再結晶，其中心部位仍殘留軋延組織；而 400°C 退火一小時已經可以完全再結晶，而厚度方向為多晶；當退火溫度達 500°C 時，不僅完全再結晶，且厚度方向已成為單晶，晶粒十分粗大。此現象顯示對 I 料而言，300°C 為部分再結晶區，300°C 以上才進入完全再結晶區域。

晶粒大小對素箔電蝕的影響為何呢？表 2 是將退火箔在三種酸度溶液中電蝕後的比電容數據，圖 2 則為晶粒大小與比電容之關係，顯示退火箔的比電容隨晶粒大小而異，晶粒越大則比電容越高，且此現象不因酸度不同而異。

有關晶粒大小與比電容關係，文獻中也有諸多不同結論之探討。孫中禹等人^[2] 的研究發現隨退火溫度之提高，晶粒變大，而腐蝕比電容則與晶粒大小成正比。晶粒一般以 60 μm 至 200 μm 為宜，晶粒太小容易引起過多的晶界腐蝕，進而發展成表面剝蝕，表面積減少，造成比電容下降；晶粒太大則可能使集合組織度降低，比電容下降。

林文等人^[3] 的研究結果表示晶粒隨退火溫度提高而增大，但電容量並未因此而下降。林文等人^[3]

也發現電蝕點除了分佈在晶界上，在晶粒內亦有很多的分佈，故認為晶粒大小並非造成電容量上升之因素。

鄭子樵等人^[4]的研究發現雖然晶粒隨退火溫度而變大，比電容也隨之升高，但事實上晶粒大小對比電容的影響並不是非常明顯。經過中間退火的鋁箔，腐蝕並非由晶界開始，蝕坑遍布整個晶粒內，可認為其腐蝕過程不是晶間腐蝕，故不可能靠晶粒細化來提高比容。

經過適當的退火處理，高純鋁箔可得到較高的集合組織，但是隨之而來的晶粒異常長大，可能不利於得到高度的集合組織^[5]，因此晶粒大小對比容的影響，可能是因為織構度的改變而發生作用。

3.2 集合組織及對電蝕性質之影響

素箔的集合組織以 ODF 圖形表現，由 ODF 集合組織的和 ND 方向的 cube 分析，可利用圖形積分方法分別求得並進而解析 {100} 晶面方位的 texture 相對強度，所得之數據如表 3 中所示，而各箔之相對 {100} 強度如圖 3 所示。

圖 3 顯示 {100} 晶面強度以 I500 最高，其次為 I400、I300，換言之，晶面強度隨退火溫度而增高，顯示此晶面受退火之影響很大。

圖 4 是退火箔之 {100} 強度對這些箔在各種酸度中的比電容的影響，三種箔的 {100} 強度越大則比電容越高，且此現象不因酸度不同而異。

{100} 強度之所以有利於比電容是因為在高純鋁箔的電解腐蝕過程中， $\langle 100 \rangle$ 方向進行最快^[6-9]，Tucker^[10] 也指出鋁在腐蝕液中沿著三個互相垂直的 $\langle 100 \rangle$ 方向腐蝕最快，結果蝕孔由小的立方體組成。由於晶粒取向的不同，帶來腐蝕速率的差異，因而使鋁箔腐蝕不均。在一定時間內，腐蝕速率快的晶粒產生過大甚至於形成彼此連結一起的腐蝕坑洞，而其他晶粒產生一些太小的坑洞，甚至於不產生坑洞。只有產生大小適中、分佈均勻、密度大、而又不連結的腐蝕坑洞才能獲得高的比電容。

3.3 晶粒大小與集合組織之關係

以上對晶粒大小及集合組織之分析結果，顯示

兩者對電蝕的影響相當相似，事實上若比較各箔之晶粒大小與其 {100} 強度，則發現兩者有非常一致的相依關係，如圖 5 所示。

4. 結論

硬箔經過退火後，其晶粒大小在相同的退火時間下隨著退火溫度之提高而增大，最大可達 $230 \mu\text{m}$ 。300°C 退火一小時並未使箔完全再結晶，其中心部位仍殘留軋延組織；而 400°C 退火一小時已經可以完全再結晶，而厚度方向為多晶；當退火溫度達 500°C 時，不僅完全再結晶，且厚度方向已成為單晶，晶粒十分粗大。

對退火箔而言，晶粒越大則比電容越高，且此現象不因酸度而異。與晶粒大小之影響相似，對退火箔而言，{100} 強度大則比電容越高。

晶粒大小及集合組織之影響分析結果，顯示兩者對電蝕的影響十分相似，事實上兩者有非常一致的相依關係。

參考資料

1. 張鴻曉：電子鋁箔產業評估，中鋼內部報告。
2. 孫中禹、徐友龍、曹婉真、陳旭遠，電子元件與材料，14 (1995) 45.
3. 林文、涂肇嘉、林清封、彭裕民，材料科學，29 (1997) 23.
4. 鄭子樵、張緒斌，中國礦冶學院學報，35 (1983) 111.
5. 新井浩三，輕金屬，31 (1981) 675.
6. C. G. Dunn, J. Electrochem. Soc., 118 (1971) 381.
7. L. Van Alphen, Z. Metallkunde, 10 (1979) 158.
8. C. Edeleanu, J. Inst. Metals, 89 (1960) 2525.
9. R. Bakish, J. Electrochem. Soc., 109 (1962) 791.
10. G. E. G. Tucker, J. Inst. Metals, 8 (1952) 235.

收到日期：2003 年 7 月 21 日

接受日期：2003 年 11 月 6 日

表1. 各種素箔之晶粒大小

Table 1. The grain size of samples tested.

Sample	退火溫度(1h)	晶粒大小(μm)
I	As-received	軋延組織
I300	300°C	32.3
I400	400°C	122.5
I500	500°C	233.2

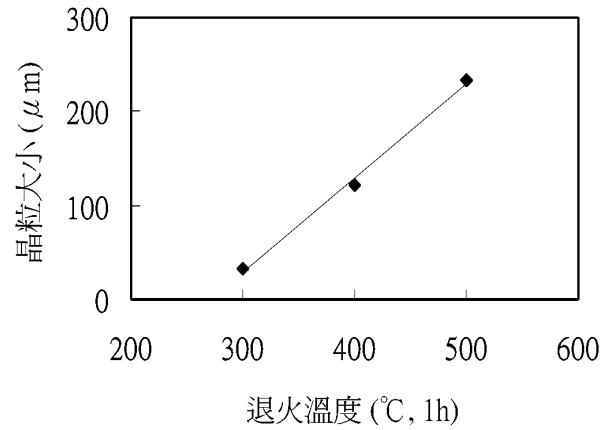


圖1. 退火溫度對晶粒大小之影響

Fig.1 The effect of annealing temperature on the grain size of samples.

表2. 各素箔在不同酸度溶液中之比電容平均值

Table 2. The average capacitance of samples tested in various hydrogen chlorides.

鹽酸濃度 (cc/l)	I300	I400	I500
460	47.8	53.6	56.2
400	53.0	58.2	62.7
340	56.8	58.2	60.8

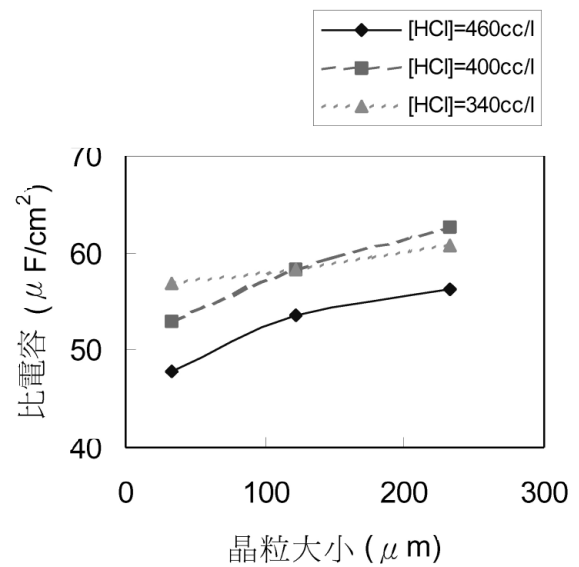


圖2. 晶粒大小對不同酸度下之比電容的影響

Fig.2 The effect of grain size on the capacitance tested in various hydrogen chlorides.

表3. 各種素箔軋延面上之{100}和{110}晶面強度

Table 3. The {100} and {110} textures on the surface of samples tested.

Sample	{110}強度	{100}強度
I	588	89
I300	449	91
I400	6	149
I500	39	277

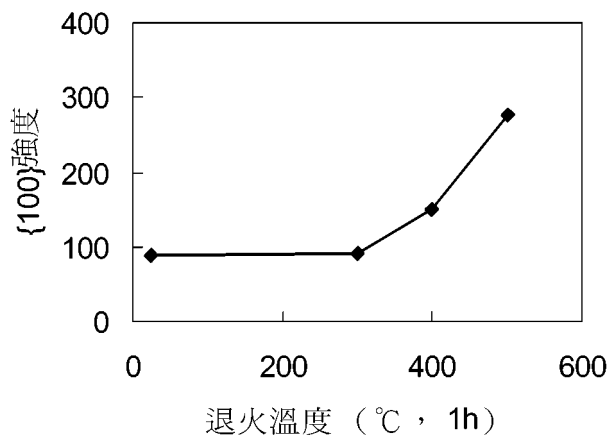


圖3. 退火溫度對 {100} 強度之影響
Fig.3 The effect of annealing temperature on the {100} texture.

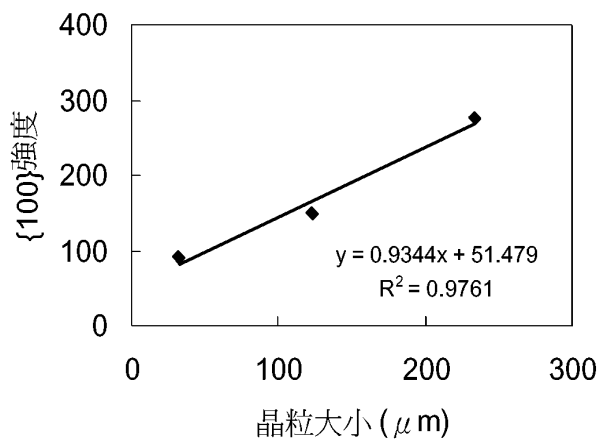


圖5. 晶粒大小與 {100} 強度之關係
Fig.5 The relationship between grain size and {100} texture.

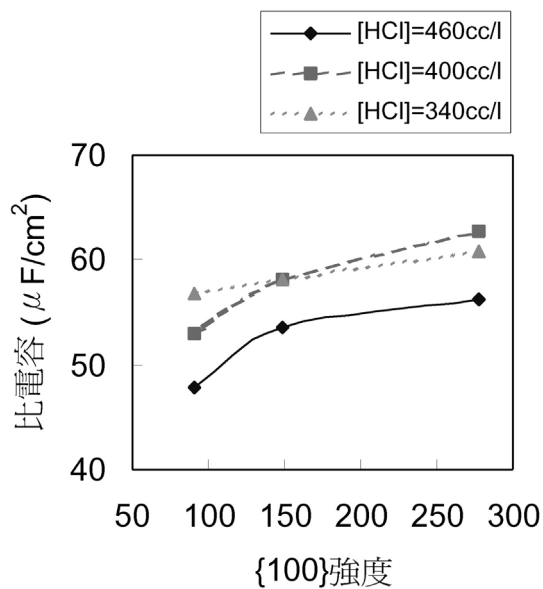


圖4. {100} 強度對不同酸度下之比電容的影響
Fig.4 The effect of {100} texture on the capacitance of samples tested in various hydrogen chlorides.

