塩酸中におけるアルミニウムの交流エッチングの サイクリッククロノポテンシオメトリーによる検討

松木健三*, 立花和宏*, 菅原陸郎*, 船越 明**, 菅沼栄一***

Study on AC Etching of Aluminum in Hydrochloric Acid Solution by Cyclic Chronopotentiometry

Kenzo MATSUKI*, Kazuhiro TACHIBANA*, Michio SUGAWARA*
Akira FUNAKOSHI** and Eiichi SUGANUMA***

The AC etching of aluminum foil (99.99 %) in 5 % hydrochloric acid solution was studied by cyclic chronopotentiometry, SEM observation and electrostatic capacity measurement. Prolonged cyclic chronopotentiograms at a frequency of 50 Hz were measured under different current densities and temperatures, and expressed in three-dimensional graphics as a function of cycle number. Potential-cycle number curves were also derived from the chronopotentiograms at arbitrary times.

Change in the peak potential at anodic half cycles was closely related to the potential in the subsequent cathodic half cycles. The time, t_p , at which the anodic peak is attained and the value of the anodic peak potential, E_p , varied with cycle number. The potential-cycle number curve was greatly affected by the current density at the cathodic half cycles and changes in t_p and E_p became greater as the electrolyte temperature was increased. When the etching was carried out with a high anodic peak potential and without large fluctuation in the potential-cycle number curve, the pits were densely formed on the aluminum foil, providing high electrostatic capacity.

Key Words : AC Etching, Aluminum, Hydrochloric Acid, Cyclic Chronopotentiometry

1. 緒 言

塩酸中におけるアルミニウムの交流エッチングでは、微細な多孔質表面が形成される。このとき生成するピットの径、深さおよび密度を制御することは、電解コンデンサの高性能化など工業的利用に関し重要である。

前報¹⁾において著者らは、矩形波交流エッチング時の 3×10^2 サイクルにわたる電位変化および、高速サイクリックボルタンメトリー測定を行い、アノード半サイクルにおけるアルミニウム表面上のピットの生成およびその成長は、カソード半サイクルでの分極挙動と密接な関係にあることを示した。しかし、これらの現象はエッチングの比較的初期に属するものであるため、エッチ

ングの実験条件を定めるには、さらに長時間にわたる測定が必要であると考えられる。

そこで、本報では約 3×10^3 サイクルまでのアノード・カソードクロノポテンシオグラムが測定できるように改良した計測システムにより、交流エッチングにおよぼすカソード・アノード電流密度比や電解液温度の影響などについて検討を行った。

2. 実験方法

試料極には99.99%のアルミニウム箔（東洋アルミニウム㈱）を用い、1 M NaOH に 10 min、ついで 4 % HNO_3 に 30 s 浸せきしたのち、蒸留水で洗って実験に供した。電解液には 5 % HCl を用い、マグネチックスターラーでかくはん下、所定の温度（ $\pm 1^\circ\text{C}$ ）に保った。溶液は特級試薬と再蒸留水により調製した。

対極にはグラファイト板を用い、試料極との距離を 25 mm とし、その間にルギン毛管を通し、照合極（SCE）を設置した。以下に示す電位はすべて SCE 基準の値である。試料極の露出面積 $5 \times 5 \text{ mm}$ となるようにアクリル板ではさみ、セルに設置した。

分極測定にはマイクロコンピュータを中心とした自作システムを用いた。そのブロックダイアグラムを図 1 に

* 山形大学工学部（〒992 山形県米沢市城南4-3-16）
Fac. of Eng., Yamagata Univ. (3-16, Jonan 4-chome,
Yonezawa-shi, Yamagata 992)

** マルコン電子㈱（〒993 山形県長井市幸町1-1）
Marcon Electronics Co., Ltd. (1-1, Saiwai-cho, Nagai-shi,
Yamagata 993)

*** 山形県工業技術センター（〒990 山形県山形市沼木字車の前683）
Yamagata Res. Inst. of Tech. (683, Kurumanomae,
Numagi, Yamagata-shi, Yamagata 990)

Fig. 1 Block diagram of measurement system.

示す。電源にはポテンシヨ・ガルバノスタット（東方技研特製2020）を使用した。この電源に D/A および A/D コンバータ（それぞれ、ネオローク特製 PCN-3098 および PCN-2198）を接続した。

CPU（中央処理装置）にはマイクロコンピュータ（NEC PC 9801 VM 2）を用い、電流や電位の規制および分極曲線の記録や処理、さらにシグナルセクタ（自製）による測定装置のスイッチのオン・オフ制御も行った。

交流特性の測定に用いるロックインアンプ（NF 回路ブロック設計特製 LI 575）は、入力信号として電位または電流が、参照信号としてファンクションジェネレータ（菊水電子特製495）の TTL (transistor & transistor logic) 出力を接続した。振幅出力 (A) と位相出力 (ϕ) を A/D コンバータに接続した。

ファンクションジェネレータからの交流信号出力をポテンシヨ・ガルバノスタットの外部入力に接続し、インピーダンスや静電容量などの測定の際に重畳した。TTL 出力は周波数カウンタ（トリオ特製, FC 754 A）やオシロスコープ（ナショナル, VP 525 A）にも接続し、トリガー出力として利用した。A/D, D/A 変換において生ずる量子化ノイズを抑えるために、ローパスフィルタ（自製）を必要に応じて使用した。ただし、数 Hz 以下の超低周波ノイズは平均によって低減するほうが効果的であった。

本実験では、定電流矩形波交流のアノードおよびカソードの電流密度比は変化させたが、周波数は一定（50 Hz）にした。得られたサイクリッククロポテンシヨグラムを2675サイクルまでメモリーに格納したのち、次の処理を行った。(1)全サイクルのクロポテンシヨグラムを迅速に観察し、任意のデータを選んで記録する。(2)クロポテンシヨグラムのある任意の時間における電位の値を、全サイクルについて求め記録する。(3)約50サイクル毎のクロポテンシヨグラムについて、時間

-サイクル数-電位の関係を3次元図で表示記録する。(1),(2)および(3)の処理後、その他のデータは棄却した。

以上の処理により、(3)からエッチング時にあらわれる電位変化の全体像、(2)から全サイクルについての電位変化、(1)から特徴的なクロポテンシヨグラムを迅速に把握することが可能であった。なお本実験では IR 補正は行わなかった。

エッチング後の試料は、十分に蒸留水洗したのち、5%アジピン酸アンモニウム(60℃)中、定電流-定電圧法で50V化成を行った。この試料について、5%ホウ酸アンモニウム(室温)中で静電容量の測定、および SEM による表面観察を行った。

3. 実験結果

3.1 交流矩形波電流によるエッチングにおける電位変化

図2に、45℃の5% HCl 中、電流密度を $\pm 400 \text{ mA/cm}^2$ としたサイクリッククロポテンシヨグラムから、特徴的なものを取り出し、サイクル数をパラメーターとして示す。電位-時間曲線にサイクル数による変化が認められるが、アノード半サイクルでは、いずれも電位の急激な立ち上がりとピークがあり、ついで平坦電位がみられる。つづくカソード半サイクルの電位は急低下後にはほぼ一定値をとるか、またはわずかに上昇している。

10^3 サイクルにおけるクロポテンシヨグラムは、交流矩形波電流によるエッチングの際にあらわれる典型的な電位変化曲線である。この曲線上に便宜上次の記号をつける。abc 域は電極上にピットが生成するための誘導期、cd 域は生成したピットを通して Al が溶解するピーティング電位 ($\sim 0.79 \text{ V}$) 期と考えられる¹⁾。誘導期の時間、電位ピークの高さおよび立ち上がり速度は、サイクル数によって異なる。

一方、カソード電位-時間曲線のサイクルによる変化は、10サイクル目を除き、アノード電位の変化に比べて

Fig. 2 Anodic and cathodic chronopotentiogram obtained for aluminum electrode at different cycle numbers in 5% HCl at 45°C.

Current density: $\pm 400 \text{ mA/cm}^2$, Frequency: 50 Hz

小さいが、50サイクル以上ではカソード電位は -2.2 V 付近に達している。この電位はアルミニウムの再不動態化電位 -0.95 V と比べて十分低いので、ピットの側面に皮膜が生成する²⁾。10サイクルにおけるアノード半サイクルの初期電位は、皮膜の破壊電位 $\sim -0.3\text{ V}$ ¹⁾より貴に達するにもかかわらず、つづくアノード電位はピッチング電位に至らない。これはアノード半サイクルではピットの生成は起こりにくいことを示している。さらに、対するカソード半サイクルにおける電位は、不動態電位域 $\sim -0.95 \sim -1.40\text{ V}$ にあることなどから、この場合の電位の挙動はカソード分極時に生成した不動態皮膜に関係があると考えられる。

図3に、サイクリッククロノポテンショグラム³⁾の3次元表示を示す。アノード半サイクルにおける誘導期は、サイクル数につれ次第に長くなり、 2.4×10^3 サイクル付近で急激な変化がみられる。一方、カソード半サイク

Fig. 3 3-D graphics of cyclic chronopotentiogram of aluminum electrode. Electrolytic condition is the same as that of Fig. 2.

Fig. 4 Relationship between the potential and cycle number at 2 ms (a) and 12 ms (b) on anodic and cathodic chronopotentiograms. Electrolytic condition is the same as that of Fig. 2.

ルにおいてはサイクル数による電位の変化は小さいが、アノードピーク電位が高い場合には、それにつづくカソード電位は低くなっている。

図2および3の結果から、誘導期における電位の挙動は、それにつづくピッチング電位期の時間やカソード電位の挙動にも影響を与えることが認められたので、その関係をより詳細に知るために、サイクリッククロノポテンショグラム³⁾の、2 ms と 12 ms における電位のサイクル数による変化をしらべた。

その結果を図4に示す。ここで、アノード分極開始時から 2 ms の点を選んだのは、図2の電位-時間曲線のb点付近の挙動を把握するためであり、12 ms すなわちカソード印加から 2 ms における電位の挙動とともに、全サイクルにわたる変化を見るため都合がよいと判断したためである。

全サイクルにわたる傾向をみるとつぎのようである。まずアノード域では一度上昇した電位が急低下し、再び上昇する急激な変化が約 4×10^2 サイクルまでにみられる。 $4 \times 10^2 \sim 2.3 \times 10^3$ サイクルではほぼ定常となるが、 $2.3 \times 10^3 \sim 2.5 \times 10^3$ サイクル間では一つのピークを与えるようにふたたび大きく変化している。

これらの変化は、図2のクロノポテンショグラムと対比させると理解が容易である。すなわち図2の曲線において、50サイクル付近までは電位の立ち上がり速度が大きく、2 ms では、すでにピーク電位を過ぎている。一方、50サイクル付近以上では、電位の立ち上がり速度がサイクルとともに遅くなり、2 ms はピーク電位付近にある。図4の 2 ms および 12 ms における電位変化をみると、約50サイクル以上では、2 ms における電位がより貴となると、12 ms における電位はより卑となるように変化する。しかし50サイクル以下では両者とも互いに電位が卑となるように変化しており、前述の50サイクル以上の場合と違っている。これは、2 ms における電位変化を捕えていることに起因している。すなわち50サイクル以下でも、アノードピーク電位はサイクル数につれてより貴側に移り、12 ms における電位はより卑となっている。したがって、アノードピーク電位がより貴になれば、対応するカソード電位はより卑になる挙動は全サイクルにわたっている。

図4の電位-サイクル曲線の $2.3 \times 10^3 \sim 2.5 \times 10^3$ サイクル間に大きなピークがみられ、極大値は0 V付近にある。図2の各サイクルにおけるアノードピーク電位は、アルミニウム上に生成する皮膜破壊電位に関係するものと考えられるので、各サイクルとともにピーク電位がある方向に変化することは、生成した皮膜の状態がサイクルとともに変化して行く傾向を示していると考えられるが、その詳細については不明であり、今後の検討が必要である。

Fig. 5 Effect of cathodic current density on potential-cycle number curves at 2 ms and 12 ms on anodic and cathodic chronopotentiograms in 5 % HCl at 45 °C.
Anodic current density : 400 mA/cm²,
Cathodic current density : (a) -300 mA/cm², (b) -600 mA/cm²,
Frequency : 50 Hz

3.2 サイクリッククロノポテンシオグラムにおよぼすカソード電流密度の影響

交流エッチング時における、カソード分極の影響を調べるために、アノード電流密度+400 mA/cm²に対しカソード電流密度を-300および-600 mA/cm²とした場合のサイクリッククロノポテンシOMETRYを行った。これらの条件における 10³ サイクル時のクロノポテンシオグラムのアノードピーク電位は 2 ms 付近に存在していた。

図 5 にクロノポテンシオグラムの 2 ms および 12 ms における電位-サイクル図を示す。電位変化の傾向をみると、-300 mA/cm² では、1.6×10³ サイクル付近から、連続して大きなピークが生じている。このピーク時における電位は～0.1 Vで、-400 mA/cm² の場合(図 4)と比較して～0.15V 高く、早いサイクルからピークが連続して発生している。-600 mA/cm² の場合(b)には、電位の変化は小さくなるが、比較的早いサイクルから鋭い変化を周期的に示し、ピーク電位も-0.2V 付近と低い。同様の傾向は-500 mA/cm² にもみられたが、鋭い変化は数サイクルの束となり、周期性もいくぶん乱れていた。

以上のようにアノード電流密度に対するカソード電流密度の比を変えると、分極の傾向が大きく変わってくることが分かる。

そこで、比較のために、+400 mA/cm² のアノード矩形波パルスを与えたときの電位変化を測定した。図 6 にその結果の 3 次元表示(a)と電位-サイクル曲線(b)を示す。(a)から、各アノード半サイクルにおいて電位は素早く-0.2V 付近まで上昇し、1 ms 以内でピッチング電位(～0.7V)に達する。オフ時には-1.1V(不動電位域)まで瞬時に下降し、その後は徐々に上昇し、

Fig. 6 3-D graphics of cyclic chronopotentiogram (a) and potential-cycle number curves at various time on anodic and cathodic chronopotentiograms (b) in 5 % HCl at 45 °C.
Anodic current density : 400 mA/cm²,
Cathodic current density : 0 mA/cm²,
Frequency : 50 Hz

20 ms では再不動態化電位¹⁾ ~ -0.9 V (試料極の自然電位は -0.840 V) に至っている。サイクルが進むと、ピッチング電位は貴方向に変化して行き、ピッチング電位期の後半はさらに貴となる現象がみられる。このような変化は、2 ms, 6 ms および 12 ms における電位-サイクル曲線(b)でみるとよくわかる。6 ms の電位は約 -0.3 V 付近にある。前節で述べたように -0.3 V は皮膜破壊電位である。このことから、電位が高くなったのは、2 ms 付近で起こっているピッチング反応が抑制

される方向に反応が進み、このピッチング反応と抑制反応のバランスの変化によって、電位が振動しているような現象が生じていることが考えられる。電流がオフの 12 ms において、分極時と同様の電位変化を示していることも、電位の振動は皮膜の状態変化に対応するものであることを示唆している。

以上のことから、カソード分極の大きさは、アノード半サイクルにおける電位の立ち上がり速度や、ピーク電位の高さに影響を与え、サイクリッククロノポテンシオグラムを変化させていることが理解される。

3.3 サイクリッククロノポテンシオグラムにおよぼす電解液温度の影響

図 7 に温度を変えて測定したサイクリッククロノポテンシオグラムからいくつかを取り出し、サイクル数をパラメーターとして示す。測定条件は温度を除き、3.1の場合と同じである。

図(a), (b)を比較すると、アノード半サイクルにおけるピーク電位は 30°C のほうがより貴であり、つづくピッチング電位期は 60°C のほうが長くなっている。また、カソード半サイクルにおける電位の変化は、各々のアノードピークと対応して変化している。

3.1で述べたようにアノードピーク電位は、電極皮膜上にピットが発生するのに要するものと考えられるので、 60°C のピーク電位が 30°C の場合より低いのは、温度が高い場合の方がよりピット発生が容易になるためと考えられる。

図 8 に、電位-サイクル曲線を示す。図から、電位変化の傾向は温度によって著しく違っていることがわかる。すなわち、温度が高い 60°C では電位振動の周期は非常に速く、振幅も大きい。 30°C では、初めの 6×10^2 サイ

Fig. 7 Effect of electrolyte temperature on anodic and cathodic chronopotentiograms at various cycle number;

—10, ----50, -.-.-1000,2000. (a): 30°C , (b): 60°C
Electrolytic conditions;
Electrolyte: 5% HCl
Current density: $\pm 400 \text{ mA/cm}^2$
Frequency: 50 Hz

Fig. 8 Effect of electrolyte temperature on potential-cycle number curves at 2 ms and 12 ms of anodic and cathodic chronopotentiograms in 5% HCl at 30°C (a) and 60°C .
Current density: $\pm 400 \text{ mA/cm}^2$, Frequency: 50 Hz

ル付近まで大きな変化があるが、傾向としては45℃の場合(図4)に近い挙動を示している。さらに、30℃でカソード電流密度を変えて、3.2と同様に電位-サイクル曲線を測定した結果、 -300 mA/cm^2 では連続した大きなピーク、 -600 mA/cm^2 では、 6×10^2 サイクル付近からはほとんど電位の変化はみられないなど、カソード分極による影響は、図4の場合と同様の傾向を示していた。60℃において、同様にカソード電流密度を変えて測定したところ、カソード電流密度比を低くすると振動の周期はやや緩やかになり、振動の電位レベルも貴の方向に変化した。また、カソード電流密度比を高くすると、逆に振動の周期はさらに速くなり、電位レベルは卑の方向に変化した。このように、温度が高い場合もカソード電流比の電位変化におよぼす影響は、温度が低い場合と同じである。温度が高い場合、電位振動の周期が速くなるのは、クロノポテンシオグラムにおけるアノードピーク電位の高さや、ピーク電位までの電位の立ち上がり速度が温度によって非常に大きな影響をうけることによるものである。

3.4 エッチング面の性状と静電容量との関係

分極曲線測定後の試料について、表面のSEMによる観察と静電容量の測定を行った。その結果を図9に示す。写真はすべて3.1から3.4の分極測定を行った試料についてのものであるが、該当する電位-サイクル図の番号も示している。

SEM写真からは、電位-サイクル曲線にみられたような分極の条件による大きな違いはみられない。しかしカソード電流密度比が小さいほど、電解温度が低いほど、写真の明るい部分が多くなっている。

交流エッチングにおいて生ずる皮膜のSEMおよびTEM観察から、エッチング層の発達には、立方体ピットの内壁に沿って生成している皮膜の部分的破壊を介して行われるものと考えられている^{2)~4)}。SEMの倍率を 10^4 倍に上げて観察したところ、ピットがアルミニウム内部へと増殖するにしたがって、明るい部分が暗くなってくるのが認められた。すなわち明るい部分は表面付近にピットが存在し、暗い部分は増殖したピットが独立あるいはピットが互いに合体しながら内部に発達して行った部分であり、暗いほどピットが内部へと成長したことを示

Fig. 9 SEM micrographs and the electrostatic capacity of aluminum foil after the polarization measurement.

Conditions of measurement				
Photo. No.	Current density Anodic/Cathodic (mA/cm ²)	Electrolyte temp. (°C)	Potential-cycle curve Fig. No.	Electrostatic capacity (μF/cm ²)
a	400/-600	45	5(b)	1.31
b	400/-400	45	4	2.21
c	400/-300	45	5(a)	1.30
d	400/ 0	45	6	0.73
e	400/-400	30	7(a)	3.71
f	400/-400	60	7(b)	1.55

している。

全体的にみて、明るい部分の多い試料でより高い静電容量が得られている。最大の静電容量は写真eの場合であり、他と比較してピットが均一に分布していることがわかる。

静電容量に大きな差がありながら、表面状態がほとんど同じように見えるb, cの高倍率による観察から、cではbに比べてピットが内部に発達していないことによるものであった。写真d(パルス分極)は、他と著しく違い、分極前の表面が残っており、ピットの孔径が不均一であった。これは、ピットの生成が表面の弱点部に集中的に起こっていることを示している。この場合の静電容量は交流分極にくらべて著しく低かった。

写真a, fは、ピットが合体し溶解したような暗い部分が多く、静電容量も低い。この両者ともに、電位-サイクル曲線(図5(b), 7(a))の電位レベルが低く、ピット発生が容易に起こると考えられたものである。

以上の観察を通して、交流エッチングにおけるカソード分極の度合は、ピット生成に大きな影響を与えることがわかった。

本実験条件において、高い静電容量を与える電位-サイクル曲線は、(1)クロノポテンシヨグラム(2ms)における電位がより貴であり、かつ(2)大きなピークが連続して生じない場合である。(1)では、アノード半サイクルで生ずるピーク電位が高く、各サイクルにおいてほとんど同じクロノポテンシヨグラムを与える。

(2)では、(1)のクロノポテンシヨグラムのアノードピークが、サイクルとともにさらに貴方向に変化してピークを与える現象である。貴方向に電位が変わることは、生成した皮膜上にピットが生成しにくくなるような現象が起こっていることを意味している。したがって、大きなピークがくり返される条件(図5(a))では、静電容量は低くなることになる。クロノポテンシヨグラムのアノードピーク電位が高いことが、静電容量を高める条件になるということは、高密度ピットの生成と、そのピットが独立に成長するのに適しているためであると考えられ

る。しかしながら、このような条件では、逆にピット生成抑制作用が起こり易い状態となっているので、それが電位-サイクル曲線のピークとなって現れるものと思われる。

4. 結 言

5%塩酸中において、アルミニウム箔電極のサイクリッククロノポテンシヨグラムを電流密度や電解液温度を変えて測定し、つぎの結果を得た。

(1) サイクリッククロノポテンシヨグラムの3次元表示、ならびにクロノポテンシヨグラムのある任意時間における電位-サイクル数曲線はアルミニウムの交流エッチングの研究に有用な手法である。

(2) アノード半サイクルにおけるピーク電位に達する速さや電位の高さはサイクル数とともに変化する。その変化は、カソード電流密度や電解液温度によって影響をうけた。

(3) アノード半サイクルのピーク電位付近における電位のサイクル数依存性は、ピットの生成反応とその抑制反応とのバランスの変化によるものと推定された。

(4) アノード半サイクルにおけるピーク電位を高く保ち、かつ電位-サイクル数曲線に大きな変動が生じない条件でエッチングを行うと、ピットは密に生成し、高い静電容量を与えた。

終わりに、本実験にご協力いただいた岸 哲男君に深く感謝致します。

(1988-6-20 受理)

文 献

- 1) 松木健三, 立花和宏, 船越 明, 菅沼栄一; 金属表面技術, **38**, 246 (1987)
- 2) C.K. Dyer and R.S. Alwitt; *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 300 (1981)
- 3) H.J. Dewit and H.M.J. Boots; *J. Appl. Phys.*, **54**, 2727 (1983)
- 4) 丹野裕司, 菅沼栄一; 金属表面技術, **38**, 492 (1987)