アルミニウムの電解エッチング過程の光音響的手法による検討

吉原佐知雄*, 武田香里*, 佐藤栄一*, 米盛隆一**, 内山郁夫**, 佐伯俊一**

Photoacoustic Investigation of Aluminum DC Etching Processes

Sachio YOSHIHARA*, Kaori TAKEDA*, Eiichi SATO*,
Ryuuichi YONEMORI**, Ikuo UCHIYAMA** and Sunichi SAEKI**

DC etching of aluminum is used in the fabrication of electrodes to enlarge the surface area of the aluminum base plate, thereby increasing its capacitance. To clarify the basic mechanism of this etching process, *in situ* monitoring was attempted using a photoacoustic (PA) technique. The base plate was 99.99% aluminum foil, the electrolyte was an aqueous solution 2 mol/dm³ HCl, 0.2mol/dm³ AlCl₃. Etching was done under galvanostatic conditions at 80°C. The light source for the PA technique was an Ar ion laser beam that was chopped mechanically. A PA signal from a piezoelectric transducer attached to the rear surface of the working electrode (Al) was detected by a lock-in amplifier.

Changes in the PA signal over time suggests information about the initial roughness of the surface, the growth of etching pits and the penetration of the pits through the foil. The current density at which etching was carried out changed the behavior of the PA signal. The process of etching was confirmed *ex situ* by SEM and optical microscopy. The above data yielded *in situ* information about the DC etching process.

Key Words : Aluminum, DC, Photoacoustic

1. 緒 言

電解コンデンサー用アルミニウム箔のエッチング過程において、ピットのトンネル状成長の機構に関する基礎的な研究は、最近ようやく報告が見られるようになってきたものの、エッチングのノウハウの蓄積に比べると大きく立ち遅れている。そこで、このピット成長の基礎的な検討には、その *in situ* な測定評価手段が必要と考え、本報では光音響的手法を用いることによりエッチング過程およびエッチングによる表面のモルフォロジー変化を *in situ* にモニターすることを目的とした。

2. 実験方法

実験に用いたセルの概略図を図1 (a) に示す。セルはガラス製で、恒温槽およびエッチング浴は、熱電対とニクロム線を使用した温度コントローラー (CHINO, MODEL DK) により、80°Cに保った。対極には白金被覆チタンネット電極を用いた。試料には厚さ 100 μm で純度 4 N(99.99%) の高純度アルミニウム箔を用いた。このアルミニウム箔を 18mm×30mmに切断し、マスキングテープでエッチング面積を 0.24cm²とした後、0.01mol/dm³ H₂SiF₆水溶液を用いて 40°Cで 1 分間化学エッチングによる前処理を行った。試料の裏面中央部

にはPA信号検出用の圧電素子(TOKIN, NPM N-21)を、カップリング剤である高真空シリコングリース(DOW CORNING)を使用し、ピンチコックによって圧着した。また、電解液の組成は、2.0mol/dm³ HCl,

(a)

Fig. 1 Experimental set up for PA measurement.
(a) Electrolytic cell, (b) System arrangement

* 宇都宮大学工学部 (〒321 栃木県宇都宮市石井町2753)
Fac. of Eng., Utsunomiya Univ. (2753, Ishii-machi,
Utsunomiya-shi, Tochigi 321)

** KDK(株) (〒318 茨城県高萩市安良川字下の内363)
KDK Corporation (363, Shimonouchi, Arakawa,
Takahagi-shi, Ibaraki 318)

0.2mol/dm³ AlCl₃水溶液とした。電解エッチングはポテンショガルバノスタット（北斗電気機, HA-301）を用いて, 20.8, 41.6, 83.3および166.6mA/cm²の電流密度で定電流電解により行った。

実験系の概略を図1 (b)に示す。光源にはAr⁺レーザー (Ion Laser Technology, 5490A-S) を使用し, レーザー光はチョッパー (NF Electronic Instruments, 5584) で変調周波数125Hzに断続しセル中の試料に照射した。雑音および電気ノイズの影響を防ぐため用いた鉄製のシールドボックス内にセルを設置した。圧電素子からのPA信号はシングルフェーズロックインアンプ (NF Electronic instruments, 5600) によってロックイン検出し, X-Yレコーダー (横河電気機, 3023) で記録した。試料の表面および断面の観察には走査型電子顕微鏡 (株明石製作所, SIGMA-I) と金属顕微鏡 (OLYMPUS MG 501822) を用いた。

3. 実験結果及び考察

図2に, 20.8mA/cm²で電解エッチングを行ったときのPA信号の経時変化を示す。PA信号はエッチング前の値を1として規格化した。PA信号強度はエッチング時間の経過に伴い増加し, 12分を経過したあたりから減少している。この理由を比べるため2分, 6分, 12分および16分 (図の(a)~(d)点) までエッチングした試料の断面写真を測定した (図3)。これらの写真より, エッチング開始後2分では深さ1~2μmほどのキューブ状のピットが発生しているが (図5参照), 6分後には長さが40μmほどのトンネルピットが成長している。12分エッチングした試料ではピットがさらに成長を続け, 試料の裏面まで貫通している。16分後では, さらに貫通ピットの数が増加していることが見て取れる。以上のような断面形状の観察から, 図2のPA信号の変化について, 次のことが推察される。

エッチング開始後のPA信号の増加はピットの発生で試料表面の粗さが増加することによるものである。その後, 約2分ほどして, いわゆるトンネルピットの成長が始まると, PA信号はピットの発生時に比べて穏やかな傾きで, さらに増加を続ける。しかし, その後さらにピットが成長を続け, 試料を貫通するに至ると, 貫通孔から入り込んだ電解液が, 試料と圧電素子に侵入し, 試料から圧電素子に到達するPA信号がこの電解液に妨害され, 12分付近からのPA信号の減少が起こるものと思われる。

次に, 電流密度を変えてエッチングしたときのクーロン数によるPA信号の変化を図4に示す。いずれの電流密度においても, 図2と同様なPA信号の挙動が見られ

Fig. 3 Cross-sectional optical micrographs of specimen etched at the condition of (a), (b) (c) and (d) in Fig. 2.

Fig. 2 Time dependences of PA signal under the DC etching. Etching condition : 2.0mol/dm³ HCl, 0.2mol/dm³ AlCl₃ aq. solution at 80°C, 20.8mA/cm².

Fig. 4 PA signal-quantity of electricity curves under various current densities.

た。電流密度による挙動の特徴としては、電流密度が高いほど、PA信号のピークが高いクーロン数で生じておりその値は大きく、ピークからの減少の仕方が緩やかである。

各電流密度において4800Cまでエッチングした試料の表面写真を図5に、電流密度20.8、および166.6mA/cm²において9000Cまでエッチングした試料の断面写真を図6に示す。試料表面の粗さは電流密度が高いほど大きく、低い電流密度では溶解によるものと思われるフラットな面が多く見られる。図6から、電流密度の高い166.6mA/cm²で、細く短いピットが高密度に発生しており、電流密度の低い20.8mA/cm²では表面が溶解されて、試料の厚さが2割ほど減少していることが知られた。この事実からエッチングの電流密度を変化させたことによるPA信号の変化に違いの原因として、次のように考えられる。

エッチピットの径(幅)および深さ方向の成長は、同じクーロン数を印加した場合、電流密度が高いほど、深さと径の比較的短いピットが高密度に発生し、そのため試料表面の粗さが増すので、PA信号が増加し続ける。一方、低い電流密度では低い密度で発生したピットが成長を続けるので、比較的径の太い、長いピットとなるため、試料裏面への貫通が早い時期に行われるので、その結果PA信号の急速な減少が生ずるものと考えられる。電流密度が低いほど、同一クーロン数に達する時間が長いので、試料表面の溶解が起こり、エッチング初期に生じた粗さが消失する。すなわちピークを過ぎた後のPA信号の減少には、表面の溶解による平滑化に起因する減少分も含まれている。以上のようなクーロン数に伴う表面形態の変化がPA信号の差異となって現れるものと考えられる。

4. 結 論

アルミニウムのDCエッチング過程におけるPA信号を検出し、その結果を走査型電子顕微鏡および金属顕微鏡による試料の観察と照合したところ、以下のようなことがわかった。

- (1) アルミニウムのエッチング過程において、等しい電流量で比較した場合、電流密度が高いほど細く短いピットが高密度に発生し、試料表面のroughnessは増大することがわかった。
- (2) PA信号の強度から、アルミニウム箔表面のroughnessの変化を*in situ*にモニタリングできることがわかった。

謝 辞

本研究は(財)軽金属奨学会教育研究資金によって行われたものである。(1992-6-24 受理)

Fig. 5 SEM photographs of specimen etched for 4800C at various current densities.

Fig. 6 Cross-sectional SEM photographs of specimen etched for 9000C at different current density (replica).

文 献

- 1) 牧野英司, 矢島宇生, 菅沼栄一; 精密工学会誌, 55, 1686 (1989)