塩酸溶液中の矩形波パルス電流エッチングで生ずる アルミニウムのピット形態と表面皮膜

菅沼栄一*, 丹野裕司*, 伊藤 武*, 船越 明**

Pit Morphology and Surface Films on Aluminum during Galvanostatic Pulse Etching in HCl Solution

Eiichi SUGANUMA*, Yuji TANNO*, Takeshi ITO* and Akira FUNAKOSHI**

The initial growth stage of etch pits in high-purity aluminum was examined in 3.6% HCl solution by applying galvanostatic pulse of $0.5\text{A}/\text{cm}^2$ for 10^{-2}s , with the off time between pulses varied from 10^{-3} to 1s . The morphology of the etched aluminum surface was found to depend markedly on the off time. At off time longer than 0.1s , hemispherical pits composed of large numbers of minute hemispherical pits, were formed on the etched surfaces. These small pits were covered with a non-uniform fibrillar layer of etching products, which are thought to be deposits of aluminum hydroxide. The effect of the off time on pit morphology was examined further by measurement of potential changes and polarization curves. At longer off times, the electrode potential of the specimens shifted to the repassivation potential. An overshoot always occurred in the galvanostatic potential transients at application of the current pulses, suggesting the formation of an anodic film. This was supported by measurements of the polarization curves.

Key Words : Aluminum, Galvanostatic Pulse Etching, Surface Film

1. 緒 言

HCl 溶液中におけるアルミニウムの直流および交流エッチングは、アルミニウム電解コンデンサの電極面の拡面化に用いられている。直流エッチングでは細長いトンネル状ピットが生じ、交流エッチングでは微細な立方体状のピットが蟻の巣状に連なるポーラスなエッチング層がつくられ、各形状を利用して拡面化がはかられる。

これらのピットの生成に関し、これまで多くの研究がなされてきた^{1)~21)}。しかしピットの生成機構の完全な理解には、さらに多くの点からの究明が必要と思われる。

本報告では、直流および交流エッチングにおけるピットの生成機構の解明に資するため、カソード半サイクルを印加しないアノードパルスによるエッチング過程を検討した。すなわち高純度アルミニウムに対し、アノード矩形波パルス電流を印加し、ピットの形態および生成物の発生を電子顕微鏡による観察と電位変化や生成物量の測定からしらべた。

2. 実験方法

試料には厚さ $95\mu\text{m}$ の電解コンデンサ電極用（東洋

アルミニウム(株)の高純度アルミニウム (99.99%)箔を用いた。試験片の大きさは $60\times 25\text{mm}$ でエッチング面積は片面の $10\times 10\text{mm}$ である。実験に先立ち、試料をアセトンで脱脂した。

エッチング電源には、ガルバノスタット (G 1052, 日亜計測(株)) にファンクションシンセサイザ (1731, エヌエフ回路設計(株)) を連結したものを使用した。

セルは厚さ 5mm 、寸法 $150\times 150\times 100\text{mm}$ のアクリル樹脂製を用いた。その中央部に試料と $60\times 35\times 8\text{mm}$ のグラファイト対極を配置した。極間距離は 25mm である。

電解液は 3.6% HCl (303K) 溶液を使用した。印加電流は電流密度 $0.5\text{A}/\text{cm}^2$ の矩形波アノードパルスを用いた。パルス印加時間 t_{on} は、交流 50Hz のアノード半サイクル時間に相当する 10^{-2}s にとり、パルス休止時間 t_{off} は $10^{-3}\sim 1\text{s}$ に設定した。印加電気量は $0.5\text{C}/\text{cm}^2$ である。エッチング中の電位は飽和甘こう電極 (SCE) に対して測定した。

生成物量の測定には、最小読取値 0.01mg の分析用天びん (ザルトリウス 2004MP 6, カールツァイス(株)) を用いた。エッチング後の試料は金属蒸着などを行わずに、超高分解能 SEM (JSM-890, 日本電子(株)) により、表面状態を加速電圧 3kV で観察した。

3. 実験結果および考察

t_{on} が 10^{-2}s で、 t_{off} を $10^{-3}\sim 1\text{s}$ の範囲で変化させたときに生じた代表的なピット形態の SEM 像を図 1 に示

* 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)

** 長井電子工業協同組合 (〒993 山形県長井市時庭 1960)
Nagai Electronic Industry Co-op. (1960, Tokiniwa, Nagai-shi, Yamagata 993)

Fig.1 Surface morphologies of aluminum etched by galvanostatic pulses at $0.5\text{A}/\text{cm}^2$ with on-time of 10^{-2}s and different off-times for $0.5\text{C}/\text{cm}^2$ in $3.6\%\text{HCl}$ solution at 303K .

す。

$t_{\text{off}}=10^{-3}\text{s}$ では、(a)に示すように、一辺が $1\mu\text{m}$ 以下の方位ピットがつくられ、離散的に分布している。(a)の例では、ピットの天井を覆う薄い膜が見える。膜に素地面の圧延キズと連続した模様があることから、この膜は、その一部が破壊され、ピットが生じたために明らかになった試料表面の自然酸化皮膜であると思われる。すなわちアンダーマイニングが行われている。ピットの底部に別の小さなピット(矢印)ができています。

$t_{\text{off}}=10^{-2}\text{s}$ では、(b)に示すように、一辺が $100\sim 200\text{nm}$ の微細な方位ピットの集まりからなる $3\sim 5\mu\text{m}$ の角ばった周囲形状をもつピット集合体がつくられている。その周辺には、(a)と同様な膜(矢印)が観察された。この膜は、集合体の隅部からピット底部に向かって落下した状態にある。

$t_{\text{off}}=0.1\text{s}$ になると、図1の(c)に示すように、ピットの構成が異なってくる。ピットは直径 $100\sim 150\text{nm}$ の半球形セルの集まりからなる。セル上に微細な生成物が認められた。生成物はセルの境界で多い。ステレオ写真で観察すると、この生成物はセル上およびピット周辺部に羽毛状または綿埃状をなして浮遊している。

(d)に示した $t_{\text{off}}=1\text{s}$ では、 $t_{\text{off}}=0.1\text{s}$ の場合にみられた羽毛状の浮遊生成物がセル上に沈析し、斑点模様を形成した。その高倍率SEM像を図2に示す。セル面には微細なまだら模様を呈した生成物が沈析している。

Fig.2 Deposit on pit surface produced by galvanostatic pulse etching at $0.5\text{A}/\text{cm}^2$ with on-time of 10^{-2}s and off-time of 1s for $0.5\text{C}/\text{cm}^2$ in $3.6\%\text{HCl}$ solution at 303K .

図1の(d)にも、(a)や(b)に見られたと同様な膜(矢印)が認められた。これらは、いずれも、その下部にピットが掘られたために観察されるようになった自然酸化皮膜であると思われる。

これらの観察から、アノードパルスを用いたエッチングにおけるピットの形成は、次の過程をたどるものと思われる。試料上の自然酸化皮膜の欠陥部が破壊され、その皮膜下におけるアルミニウムの侵食により、初期のピットが形成される。

$t_{\text{off}}\geq 0.1\text{s}$ の条件では、 $t_{\text{off}}=10^{-3}\text{s}$ および $t_{\text{off}}=10^{-2}\text{s}$

Fig. 3 Chronopotentiograms of aluminum obtained at anodic current of 0.5 A/cm^2 with on-time of 10^{-2} s and different off-time at 0.5 C/cm^2 in $3.6\% \text{ HCl}$ solution at 303 K

では認められなかった生成物が生ずる。この生成物は、浮遊状態から次第に沈析し、ピット面を覆うようになる。

この生成物をしらべるため、エッチング試料をリン酸／クロム酸溶液 ($40 \text{ g/L CrO}_3/0.07 \text{ L/L H}_3\text{PO}_4$, 358 K) 中に約 3 分間浸せきした後で SEM による観察を行った。

図 1 の(c)および(d)でみられた半球形セルの上方に浮遊した羽毛状およびセル上に沈析した生成物は、リン酸／クロム酸溶液により溶解した。このことから、羽毛状浮遊物およびセル上の析出物からなる生成物の主成分はアルミニウムの水酸化物であると考えられる。

次にその量をしらべるため、 10^2 C/cm^2 を印加するエッチングを行った試料をリン酸／クロム酸溶液中に浸せきし、その前後の重量差を求めた。 $t_{\text{off}} = 0.1 \text{ s}$ および $t_{\text{off}} = 1 \text{ s}$ のそれぞれで $6 \times 10^{-4} \text{ mg} \cdot \text{cm}^2/\text{C}$ が秤量された。羽毛状の浮遊物および析出物が明瞭に認められた試料について得られたリン酸／クロム酸溶液処理による重量減少は、この生成物量を示しているものと考えられる。念のために行った $t_{\text{off}} = 10^{-3} \text{ s}$ および 10^{-2} s の条件では測定できなかった。

アノードパルスエッチングにおいて、 $t_{\text{off}} \geq 0.1 \text{ s}$ の条件で生ずる水酸化物は、交流を印加したエッチングのカソード半サイクルで析出が認められている^{3), 4)} ような厚さの水酸化物皮膜を形成するに至らない少量であり、その生成機構も異なるものと思われる。

さて、すでに観察した¹³⁾ ように、パルスエッチングした試料をリン酸／クロム酸溶液中に浸せきし、生成物を溶解し、さらに試料を臭素／メタノール液 (約 343 K) 中に入れアルミニウム素地を溶解した後で、皮膜の存在

Fig. 4 Variations of overshoot potential E_P and open-circuit potential E_o with pulse off-time

が認められた。この皮膜は、アルミニウム素地と水酸化物との間にできたアノード酸化皮膜あるいは試料をリン酸／クロム酸溶液中へ浸せきしたことによる生成皮膜のいずれかであると考えられる。

アノードパルスエッチングにおいても、交流エッチングの場合¹⁵⁾ のように、アノード皮膜が生成されるとすれば、その挙動はエッチングの際の試料電位に反映されるものと考えられる。そこで、これを吟味するため、電位の時間的変化を測定した。その結果を図 3 に示す。

$V-t$ 曲線は、いずれの t_{off} についても、印加電氣量が約 $2 \times 10^{-2} \text{ C/cm}^2$ で平衡状態に達する。この状態でパルス印加時に電位のオーバーシュートが生じている。 t_{off} の大きさによる電位変化を比較すると、水平部の電位は大差がない ($\sim 0.2 \text{ V}$) が、オーバーシュートのピーク電位 E_P には最大で約 1 V の差異が認められた。

パルス休止時の電位 E_o は、開回路直後には、 t_{off} の値によらず、ほぼ同じ値 ($\sim -1.3 \text{ V vs. SCE}$) をとるが、時間の経過につれ次第に貴方向に移行していく。このため、 E_o として、パルス印加直前の値を採用することにした。

0.5 C/cm^2 付近における E_P および E_o の t_{off} による差異を図 4 に示す。 E_P は、 t_{off} が長いほど貴になる傾向がみられるが、 t_{off} が 0.1 s の値と 1 s のその差は小さい。一方、 E_o も E_P と同様の t_{off} 依存を示し、 0.1 s 以上ではほぼ一定である。これは t_{off} がある程度長くなると、試料面がある電位 ($\sim -0.9 \text{ V vs. SCE}$) に近づくことを示していると考えられる。

Fig. 5 Polarization curve of aluminum in 3.6% HCl solution at 303K obtained at scan rate of 0.1 A/s.

そこで、電流を $\pm 0.5 \text{ A/cm}^2$ の間で変化させるくりかえし走査(速度: 0.1 A/s)による分極特性をしらべた。その結果を図5に示す。

電流ゼロのところで電位が垂直に変化している。この電位域 $-0.9 \sim -1.4 \text{ V (vs. SCE)}$ は不動態化領域を示しており、したがって分極曲線の電流減少方向で電位軸を切る点すなわち約 -0.9 V (vs. SCE) は再不動態化電位と考えられる。

この観点から図4を見ると、 t_{off} が長いほど E_0 は再不動態化電位に近づき、これにともない E_P が高い値を示すことがわかる。これは、再不動態化電位に近い値をとる試料にアノード電流が与えられると、アノード酸化による皮膜の生成が比較的容易に起こることを示していると考えられる。

次に、分極特性におよぼす開回路時間の影響をしらべた。この実験では、アノード電流をゼロから 0.5 A/cm^2 まで増加させたのち、再びゼロまで減少させるくりかえし走査(速度: 10^2 A/s)を行った。このとき、一つに分極から次の分極に移るまでの間に種々の休止(開回路)時間 t_r を設けた。その結果を図6に示す。

分極曲線の形は t_r によって大きく変化した。 $t_r = 0$ ではヒステリシスが生じないが、 $t_r \geq 5 \times 10^{-3} \text{ s}$ では電流増加方向でヒステリシスが発生した。 $t_r \geq 0.1 \text{ s}$ ではヒステリシス中に電位の大きな増加が生じており、この電位ピークは t_r が大きいほど高くなる傾向が認められた。

この場合の電位ピークは、 t_r の間に生じた再不動態化がアノード電流の印加により活性化する過程を示すものと考えられる。すなわち再不動態化はアノード皮膜の生成とその破壊を介して、活性化に導かれると解される。

アノードパルスを与えるエッチングにおいて、 t_{off} が長くなると E_P が高くなる現象(図4)と分極曲線で t_r が長くなるとヒステリシスが現れ、電位ピークが生ずる現象(図6)とは、その本質が同じであると考えられる。い

Fig. 6 Anodic polarization curves of aluminum in 3.6% HCl solution at 303K obtained at scan rate of 10^2 A/s . Rest time t_r indicates the open-circuit time after one cycle scanning.

Table 1 Electrochemical parameters.

$t_{\text{off}} (\text{s})$	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1
$\tau_p (\text{s})$	7.1×10^{-5}	1.5×10^{-4}	1.9×10^{-4}	2.6×10^{-4}
$Q_{\tau p} (\text{C/cm}^2)$	3.6×10^{-5}	7.5×10^{-5}	9.5×10^{-5}	1.3×10^{-4}
$\Delta E_{p0} (\text{V})$	1.42	1.65	2.02	2.13
$\Delta E_{p0} / \tau_p (\text{V/s})$	2.0×10^4	1.1×10^4	1.1×10^4	8.2×10^3

ずれの場合も、開回路期間に再不動態化し、同時にアルミニウムの水酸化物が形成され、これがエッチング面を覆うようになる。そこに、アノード電流が印加されると、その初期の電位上昇過程においてアノード皮膜が生成されるものと思われる。

以上の考察から、リン酸/クロム酸溶液および臭素/メタノール液中に浸せきし、エッチング生成物およびアルミニウム素地を溶解した後で観察された皮膜は、リン酸/クロム酸溶液により生成したものではなく、アノード酸化による皮膜であると考えられる。

この皮膜の生成に関与する E_P に達するまでの時間 τ_p は表1に示すように、 t_{off} が長いほど長い。したがって、 τ_p まで流れた電気量 $Q_{\tau p}$ は、 t_{off} が長くなるにつれ増加しており、1sでは 10^{-3} s の3.6倍である。この増加は、アノード皮膜量の増加を意味していると思われる。

一方、 τ_p 間の電位変化 $\Delta E_{p0} = E_P - E_0$ をアノード皮膜の生成速度($\Delta E_{p0} / \tau_p$)と見なすことができる。この値は t_{off} が長くなるにつれ減少し、1sでは 10^{-3} s の41%である。これは、 t_{off} が長いほど、破壊されにくいアノード皮膜がゆっくり生成することを示唆している。

図7は、 t_{off} による E_P 、 E_0 およびピットの断面形状の変化を模式的に示したものである。 t_{off} が長くなると、 E_0 はほぼ一定の電位に近づき、この状態からアノード電流を与えた場合の E_P はより貴になる。これは、次の状況を示していると考えられる。

t_{off} の間に、エッチング生成物が水酸化物として表面に羽毛状に蓄積、やがて沈析する。これに伴い、試料は次第に再不動態化電位をとるようになる。この状態の試

Fig. 7 Schematic diagram for the effect of off-time on E_p , E_o and pit cross section.

料にアノード電流が印加されると、その初期にアノード皮膜が生成される。次いで、アノード皮膜の破壊が起こり、これに続いてアルミニウムが局部溶解する。このように、 t_{off} 間の不動態はアノード皮膜の生成と破壊を経て活性化する。

t_{off} が長くなるにつれ、ピット形態が、比較的大きな寸法($\sim 1\mu\text{m}$)の方位形から微細な($\sim 100\text{nm}$)方位形が群生した集合体になり、さらに半球形のセルに変化していくのは、 t_{off} 間に集積したエッチング生成物が、アルミニウムの溶解に対し、一種の抵抗の役目をなすためであると思われる。

交流エッチングでは、前報^{15), 20)}でしらべたように、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ からなる比較的厚い(10nm程度)皮膜のほかに薄い(数nm)アノード皮膜が生成し、微細なポーラス層の形成には後者が重要な役割をなすことを述べた。

アノードパルスエッチングにおいても、交流エッチングと同様に、アルミニウムの水酸化物のほかに、アノード皮膜の生成が確かめられたので、その生成と破壊を制御することにより、交流エッチングによる粗面化と同様の効果を生み出すことが可能と思われる。

4. 結 言

HCl 溶液中のアルミニウムに対し、一定の矩形波アノードパルス電流を印加するエッチングを行い、パルス休止時間によるピット形態の差異を電位変化や分極特性から考察した。その結果をまとめると次の通りである。

(1) パルス印加時間を一定にして、パルス休止時間を変えて一定の電気量を与えたとき、ピット形態には明らか

な差異が生じた。パルス休止時間が長くなるに伴い、ピット形態は方位形から微細な方位形の集合を経て、半球形のセルの集合体になる。これは、パルス休止時間中に浮遊状の生成物ができ、これが次第にエッチング面に沈析するためである。

(2) この生成物は、リン酸/クロム酸混合溶液で溶解されることから、アルミニウムの水酸化物と考えられる。

(3) 休止時間中に生成物が蓄積するのにともない、試料電位は再不動態化電位に近づき、この状態にある試料にアノード電流が印加されると、アノード皮膜が生成され、その破壊を通して局所的な活性化が行われる。

(1993-7-20 受理)

文 献

- 1) J. A. Richardson and G. C. Wood ; *Corrosion Science*, **10**, 313 (1970)
- 2) A. J. Dowell ; *Trans. Inst. Metal Finishing*, **18**, 721 (1978)
- 3) G. E. Thompson and G. C. Wood ; *Corrosion Science*, **18**, 721 (1978)
- 4) C. K. Dyer and R. S. Alwitt ; *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 300 (1981)
- 5) K. Vu Quang, F. Brindel, G. Laslaz and R. Buttoudin ; *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 1248 (1983)
- 6) R. S. Alwitt and H. Uchi ; *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 13 (1983)
- 7) W. M. Moore, C. Chen and G. A. Shirn ; *Corrosion-NACE*, **40**, 644 (1984)
- 8) 松木健三, 船越 明, 菅沼栄一, 伊藤 武, 丹野裕司 ; 金属表面技術, **37**, 655 (1986)
- 9) 松木健三, 立花和宏, 船越 明, 菅沼栄一 ; 金属表面技術, **38**, 246 (1987)
- 10) 丹野裕司, 菅沼栄一 ; 金属表面技術, **38**, 341 (1987)
- 11) K. Hebert and R. Alkire ; *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2146 (1988)
- 12) K. Hebert and R. Alkire ; *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2447 (1988)
- 13) 菅沼栄一, 丹野裕司, 伊藤 武 ; 表面技術, **40**, 158 (1989)
- 14) 牧野英司, 八島宇生, 菅沼栄一 ; 精密工学会誌, **55**, 1633 (1989)
- 15) 菅沼栄一, 丹野裕司, 伊藤 武, 船越 明, 松木健三 ; 表面技術, **41**, 1049 (1990)
- 16) K. P. Wong and R. C. Alkire ; *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 3010 (1990)
- 17) C. F. Lin and K. R. Hebert ; *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 3723 (1990)
- 18) B. J. Wiersma and K. R. Hebert ; *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 48 (1991)
- 19) B. J. Wiersma, Y. Tak and K. R. Hebert ; *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 371 (1991)
- 20) 菅沼栄一, 丹野裕司, 梅津 勇, 船越 明, 松木健三 ; 表面技術, **42**, 928 (1991)
- 21) 牧野英司, 八島宇生, 柴田隆行, 池田正幸, 丹野裕司, 菅沼栄一 ; 表面技術, **43**, 235 (1992)