塩酸溶液中の三角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*, 中野 正博*

Pit Morphology and Surface Film Formed on Aluminum by Triangular Anodic Pulse Current Etching in Hydrochloric Acid Solution

Eiichi SUGANUMA*, Yuji TANNO*, Takeshi ITO* and Masahiro NAKANO*

The effect of the current waveform on etch morphology and surface film of aluminum produced in 3.6% HCl solution at 323 K was studied using scanning electron microscopy (SEM) and Auger spectroscopy (AES). Current forms used for etching were asymmetrical triangular anodic pulses having a maximum current density of 0.5 A/cm² at t_m within an on time of 10⁻²s, and the off time between pulses was varied from 0 to 0.1 s. The change of the etched surface depended on t_m and off time was found due to the amount of etch products composed of an anodic film of Al₂O₃ shown by AES analysis and a small quantity of aluminum hydroxide observed by SEM. The etched morphology was classified into three stages by current sweep rate. Above 200 A/cm²s ($t_m < 2.5 \times 10^{-3}$ s), it remained partly unattached area. Fine pits were produced at 125~200 A/cm²s ($t_m = 2.5 \sim 4 \times 10^{-3}$ s) where an anodic film several nm thick developed. Large pits having a diameter of $\geq 30 \mu\text{m}$ yielded to the thicker anodic film at less than 100 A/cm²s ($t_m > 5 \times 10^{-3}$ s). The anodic film thickness increased with increasing t_m and off time.

Key Words : Aluminum, Pulse Etching, Current Sweep Rate, Anodic Film

1. 緒 言

塩酸を主成分とする溶液中の交流および直流エッチングにより拡面化されたアルミニウム箔が電解コンデンサ用の電極に用いられている。

この拡面化機構をしらべるために、前報¹⁾では、矩形波アノード電流によるパルスエッチングを試み、パルス休止時間がピット形態におよぼす影響をしらべた。

本報告では、先に速報²⁾した三角波アノード電流によるパルスエッチングに関し、オージェ電子分光(AES)を用いて生成物の分析を行い、ピット形態および拡面率におよぼす電流波形の影響を検討した。

2. 実験方法

試料には純度 99.99%、厚さ 95 μm のアルミニウム箔(東洋アルミニウム(株)製)を用いた。試験片の大きさは 60×25 mm で、エッチング面積は片面の 10×10 mm である。

エッチング用電源として、ガルバノスタット(G 1052, 日亜計測(株)製)にファンクションシンセサイザ(1731, エヌエフ回路設計(株)製)を連結した装置を使用した。

セルは寸法 150×150×100 mm のアクリル樹脂製であ

る。セルの中央部に試料とグラファイト対極を配置し、極間距離を 25 mm にした。電解液は 3.6% HCl(323 K)溶液を使用した。エッチングには、パルス印加時間 t_m が 10⁻²s(50 Hz の半サイクル時間)で、電流の最大値 i_m (0.5 A/cm²)への到達点 t_m を 0~10⁻²s に設定した不等辺三角波アノードパルス²⁾を用いた。パルス休止時間 t_{off} は 10⁻²s を標準としたが、ある値の t_m については、0~0.1 s の範囲で変化させた。試料電位の測定は飽和甘こう電極(SCE)に対して行った。拡面率をしらべるための静電容量の測定用には 30 C/cm²、エッチング面の観察用には 10 C/cm² のアノード電気量を印加した。

静電容量は、エッチング試料を 3% アジピン酸アンモニウム溶液(333 K)中に移し、0.1 A/cm² の定電流および 50 V の定電圧による化成処理(20 min)を施した後、3% ホウ酸アンモニウム溶液中で 120 Hz で測定した。

エッチング面の観察には超高分解能 SEM(JSM-890, 日本電子(株)製)、生成物の分析にはオージェ電子分光分析装置(JAMP-7100 E, 日本電子(株)製)をそれぞれ用いた。

3. 実験結果および考察

エッチングした試料の静電容量を図 1 に示す。拡面率は t_m によって大きく変化した。 $t_m = 2 \sim 4 \times 10^{-3}$ s で高い値が得られているが、 $t_m = 5 \times 10^{-3}$ s で急激に低下した。

$t_m = 2.5 \times 10^{-3}$ s 付近の値は、同溶液で試みた 50 Hz の正弦波交流電流によるエッチングのそれに匹敵する。

* 山形県工業技術センター (〒990-2473 山形県山形市松栄 2-2-1)
Yamagata Research Inst. of Technology (2-2-1, Matsue, Yamagata-shi, Yamagata 990-2473)

Fig. 1 Effect of t_m on the capacitance of aluminum foils etched by the asymmetrical triangular pulse current at 0.29 A/cm^2 with equal times of t_{on} and t_{off} of 10^{-2} s for 30 C/cm^2 in $3.6\% \text{ HCl}$ solution at 323 K .

エッチング面の SEM 像および試料断面の光学顕微鏡写真を図 2 に示す。 $t_m=0$ では、ビット未発生部分が表面に残るが、発生したビットは一辺 $0.1 \mu\text{m}$ 程度の方角形である。 t_m が増すにつれビット未発生部分が少なくなり、 $2 \sim 4 \times 10^{-3} \text{ s}$ ではほとんど全面に生じている。この付近からビット面に微細な斑点状の生成物が認められた。 $7.5 \times 10^{-3} \text{ s}$ では斑点が網目をなして広がり、網

目は t_m が長くなるにつれ次第に密になる。 10^{-2} s では、ほとんど全域が生成物に覆われている。

試料面の目視による観察で、 t_m が長くなるにつれ、エッチング面が灰色から白色に変わるのは、この生成物の増加によるものと思われる。微細な斑点や網目は、電解の際に生ずる水酸化アルミニウムと思われる^{3,4)}。

エッチング試料の断面をしらべると、 $t_m=0$ では不均一であるが約 $13 \mu\text{m}$ のエッチ層が形成されている。この層は、多数の微細なエッチセルの連なりからなる蟻の巣状をなしている。 $t_m=2 \sim 4 \times 10^{-3} \text{ s}$ では、ほぼ同じ深さの比較的均一で微細なエッチ層が形成された。 $0.5 \mu\text{F/cm}^2$ 以上の静電容量はエッチ層の形成によるものである。

$t_m=5 \times 10^{-3} \text{ s}$ では、 $30 \mu\text{m}$ 程度の巨大ビットが出現した。 $7 \times 10^{-3} \text{ s}$ になると、巨大ビットは $50 \mu\text{m}$ におよぶ。 10^{-2} s では、さらに大きな巨大ビットが生じた。

エッチングした試料をリン酸/クロム酸溶液 ($0.4 \text{ kmol/m}^3\text{-CrO}_3/1.2 \text{ kmol/m}^3\text{-H}_3\text{PO}_4$, 358 K) 中に約 3 分間浸漬した後で SEM により観察した。その結果、図 3 に示すように、微細な斑点や網目模様は除去された。これらの生成物はアルミニウムの水酸化物であると判断される。

Fig. 2 SEM and optical micrographs of the surface morphology and cross section of aluminum etched by the asymmetrical triangular pulse current at 0.29 A/cm^2 and several t_m with equal times of t_{on} and t_{off} of 10^{-2} s for 10 C/cm^2 in $3.6\% \text{ HCl}$ solution at 323 K .

(a) $t_m=0$ (b) $2.5 \times 10^{-3} \text{ s}$ (c) $7.5 \times 10^{-3} \text{ s}$ (d) 10^{-2} s

Fig. 3 (a) Deposit on etched surface produced by the asymmetrical triangular pulse current with t_m at 10^{-2} s for 10 C/cm^2 .
(b) Surface after the etched specimen was immersed in $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{CrO}_3$ solution.

水酸化物の生成はアノード溶解した Al^{3+} イオンが溶液中の Cl^- と AlCl_3 を形成し、これが加水分解を受け、水酸化物 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ に変化したと考えられる。 t_m が長いほどその存在が多く認められたのは、 t_m を過ぎたあとのアノード時間が短いので、開回路直前の電極近傍に集積する Al^{3+} イオンの濃度が高いためであると思われる。

$t_m=0$ で見られたピット未発生領域が、 t_m が長くなるにつれ次第に少なくなるのは、アルミニウム水酸化物の生成に関係すると思われる。すなわち水酸化アルミニウムの微細な網目が存在することにより、多数のピットの発生が誘発されるようになって考えられる。

さて、図 3(b) を吟味すると、半球形のピット面上に存在した水酸化物が溶解した後に、生成物の残存が認められた。

3. 1 生成物の AES による分析

$t_m=10^{-2}\text{ s}$ によるエッチング面およびこの面を 120 s 間アルゴンイオンでスパッタ (2 kV) したときの AES による定性分析を行った (図 4)。表面に酸素のピーク (O, 507 eV) と酸化によって低エネルギー側にケミカルシフトしたアルミニウムのピーク (Al-O, 55 eV) が現れる。スパッタした面では、これらのピークのほかに金属アルミニウムのピーク (Al, 68 eV) が現れた。これは、スパッタが生成物を過ぎ素地に達したことを示している。

次に生成物の厚さを知るため、アルゴンイオンによりスパッタしエッチング面のデプスプロファイル測定した。Al, Al-O および O のピーク強度の深さ方向における変化の例を図 5 に示す。

いずれの t_m でも、表面では Al のピークが検出されない。スパッタにより表面の生成物が除去されると、Al

Fig. 4 Auger spectra for the surface etch product developed by the asymmetrical triangular pulse current with t_m at 10^{-2} s for 10 C/cm^2 .

(a) Before sputtering.

(b) After sputtering for 120 s. Sputtering rate: 0.17 nm/s [on SiO_2]

Fig. 5 Depth profiles of oxygen (507 eV), Al-O (55 eV) and Al (68 eV) for the etch product developed on surface by the asymmetrical triangular pulse current etching. Sputtering rate: 0.17 nm/s [on SiO_2]

のピークが現れ、これに伴い O と Al-O のピーク強度が減少する。

Al のピークが現れる時間は t_m により異なる。 $t_m=0$, $3, 7 \times 10^{-3}$ および 10^{-2} s に対して、それぞれ約 10, 20, 30 および 70 s である。このとき表面に存在した生成物が失われ、アルミニウムの素地が現れたと考えられる。

Al のピークが現れるまでのスパッタ時間 (スパッタ速度 $= 0.17\text{ nm/s}$ [SiO_2]) から推定した生成物厚さは、 $t_m=0$, $3, 7 \times 10^{-3}$ および 10^{-2} s のエッチング試料について、それぞれ、約 2, 3, 5 および 12 nm [SiO_2] である。

図 5 の O と Al-O とのピーク比から求めた生成物の組成比 O/Al の深さ方向の変化の例を図 6 に示す。この比はいずれの t_m についても 1.5 前後で、無水の Al_2O_3 の存在を示している。これは、電流の印加時にアノード酸化により生じたアノード皮膜と考えられる。

アノード皮膜の生成により、ピットの成長が中断される。次いでアノード皮膜の局部破壊により新たなピットが発生する。この作用は、交流エッチング過程にも含まれると思われる。

リン酸/クロム酸溶液による処理から推定された生成物は、易溶性のアルミニウム水酸化物とその下部にある

Fig. 6 The O/Al atomic ratio of the etch product developed by the same conditions as in Fig. 5.

Fig. 7 Chronopotentiograms of aluminum obtained during the asymmetrical triangular pulse current etchings in 3.6% HCl solution at 323 K.

(a)~(c): $t_{off} = 10^{-2}$ s, (d)~(f): $t_m = 2.5 \times 10^{-3}$ s.
 (a) $t_m = 2.5 \times 10^{-3}$ s (b) $t_m = 5 \times 10^{-3}$ s (c) $t_m = 10^{-2}$ s
 (d) $t_{off} = 2.5 \times 10^{-3}$ s (e) $t_{off} = 3 \times 10^{-2}$ s
 (f) $t_{off} = 0.1$ s

難溶性物質(酸化物)とからなる。一方、AESによる分析では、酸化物 Al_2O_3 が検出された。これは、図4に示したように、 t_m が長くなるにつれ水酸化物の網目は密になるが、微量であるため、その下部にある酸化物層からの信号のみが検出されたものと解される。水酸化物の生成量は、最小検取値 0.01 mg の天びんを用いてしらべた結果、30 クーロンの印加で 0.01 mg 以下であった。

以上のような考察から、パルスエッチングで生ずる生成物は Al_2O_3 の組成をもつアノード皮膜と微量のアルミニウム水酸化物とからなると考えられる。

アノード皮膜は、エッチセル面を覆い、アルミニウムの溶解に対して保護膜の役をするが、その一部が破壊すると次のセルがつかられて、セルの増殖が起きる。

3. 2 電位変化と皮膜厚さ

エッチング中の電位変化を図7(a)~(c)に示す。 t_m が 4×10^{-3} s までは、 i_m に対応する電位ピーク E_m のあとに変曲点 E_2 が生じた(a)。 $t_m \geq 5 \times 10^{-3}$ s では、(b)に示すよ

Fig. 8 Schematic diagram for the effect of current sweep rate on the surface morphology and the capacitance of aluminum foils etched by the asymmetrical triangular pulse current in 3.6% HCl solution at 323 K for 30 C/cm².

うに E_m の前に変曲点 E_1 および E_2 が現れる。 E_1 をへて E_2 に至る電位変化が、アノード皮膜の生成を示すと思われる。(a)の $t_m = 2.5 \times 10^{-3}$ s の場合、 $E_m = E_1$ の状況にある。(c)に示す $t_m = 10^{-2}$ s では、 E_1 にいたる急勾配に比べて、 E_1 から E_m への勾配は緩やかである。

一方、AESによる分析から求めた皮膜厚さは、 t_m が長いほど厚い。このことから、 E_1 が高いほどアノード皮膜が厚いと考えられる。

E_1 は $t_m = 7 \times 10^{-3}$ s 付近から上昇する。したがって、この付近からの巨大ピットの発生(図2)は、アノード皮膜の厚さの増加によるものとして説明される。アノード皮膜が厚くなると、その数少ない弱点部に溶解が集中するので、巨大ピットが形成される。

図8は i_m までの電流の走査速度 $\Delta i_m / \Delta t_m$ に対する静電容量とピット形態を示したものである。走査速度により、拡面率とピット形態が分類されることがわかる。

走査速度が小さい範囲(< 100 A/cm²s)では比較的厚いアノード皮膜が形成され、巨大ピットが発生するので拡面率が低い。これを超えた中間域(125~200 A/cm²s)で微細なピットからなる比較的均一なエッチ層が形成され、拡面率が高くなる。走査速度がさらに速くなると、ピット未発生部分が表面に残り拡面率が低下する。

$t_m = 0 \sim 4 \times 10^{-3}$ s において、 t_m の長さに伴いピット未発生部分が減る(図2)のは、図8において $\Delta i_m / \Delta t_m$ が減少するにつれ微細な水酸化物が生成する領域に近づくことを意味する。一方、 t_m が 5×10^{-3} s を超えて長くなると、水酸化物が存在しても厚いアノード皮膜が生ずる領域に入るので、巨大ピットが発生する。 $\Delta i_m / \Delta t_m = 200$ A/cm²s ($t_m = 2.5 \times 10^{-3}$ s) 付近では、アノード皮膜

Fig. 9 Effect of t_{off} on E_m and the capacitance of aluminum foils etched by the asymmetrical triangular pulse current with t_m at $2.5 \times 10^{-3} s$ for $30 C/cm^2$ in 3.6% HCl solution at 323 K.

が部分的に破壊されるのに適する厚さになる。

3.3 パルス休止時間の影響

パルスエッチングにおけるピット形態は t_{off} の影響を受けることが前報¹⁾で知られた。そこで、図1で大きな拡面率が得られた $t_m = 2.5 \times 10^{-3} s$ の場合について、 $t_{off} = 0 \sim 0.1 s$ に設定し、これを検討した。

t_{off} による静電容量の変化を図9に、エッチング面および断面形態を図10に示す。静電容量の極大が存在し、 $t_{off} = 10^{-2} s$ のときに生じた。静電容量が低下する $t_{off} = 1.5 \times 10^{-2} s$ ではエッチ層の深さが不均一になる。 t_{off} が $2 \times 10^{-2} s$ を超えると、巨大ピットが発生した。 t_{off} がさらに長くなるにつれピット数が減少し、ピットの巨大化が一段と進む。したがって、 t_{off} が $2 \times 10^{-2} s$ 以上で静電容量が減少するのは、巨大ピットの発生によると考えられる。

t_{off} による試料面の変化は、次のようである(図10)。 $t_{off} = 0$ では、一辺が約 $0.1 \sim 0.2 \mu m$ の小さな方位ピットが発生したが、ピット未発生域がある。 t_{off} が長くなるにつれ、ピット寸法は次第に大きくなり、球形を帯びる。

しかしこの範囲の t_{off} では、 t_m の変化により生じたような、水酸化物の明らかな増加は見られなかった。矩形波パルスの印加では、 $0.1 s$ 以上の t_{off} を与えた場合、水酸化物の生成が認められた¹⁾。これらの事実は、図2で観察された水酸化物は、 t_{off} 間ではなく、 t_m 間に生成したことを裏づけるものである。

t_{off} による電位変化を図7(d)~(f)に示す。 t_{off} が長くなるにつれ、 E_m が次第に貴になる。これは、アノード皮膜が厚くなることを示していると思われる。

t_{off} による E_m の変化を図9の右側の軸に対して示した。 E_m は $t_{off} = 0$ における $-0.15 V$ (vs. SCE) から、 $t_{off} = 0.1 s$ の $0.65 V$ (vs. SCE) まで $0.8 V$ 上昇した。

$t_m = 10^{-2} s$, $t_{off} = 10^{-2} s$ および $t_m = 2.5 \times 10^{-3} s$, $t_{off} = 0.1 s$ の各条件における E_m は同程度の値($\sim 0.6 V$ vs. SCE)で、いずれの場合も巨大ピットが発生している。したがって、 t_{off} が長くなるにつれ巨大ピットが発生するのは、 t_m が長いときに生ずると同様な効果すなわちアノード皮膜の厚さの増加によると考えられる。

開回路では電極への Cl^- イオンの吸着がないので⁶⁾、不動態が生じていると思われる⁷⁾。図7が示すように、 t_{off} が長いほど、 E_1 がより貴な値に急速に達していることは、それだけ不動態皮膜が厚いことを示している。 t_{off} が長いほどアノード皮膜が厚いのは、 t_{off} 間に生ずる不動態皮膜が厚いためであることも考えられる。

$t_m = 0$ の三角パルスあるいは $t_{off} = 0$ の条件で、方位ピットが生じたことから、このピット形態は、アノード

Fig. 10 Effect of t_{off} on the pit morphology and cross section of aluminum etched by the asymmetrical triangular pulse current with t_m at $2.5 \times 10^{-3} s$ for $10 C/cm^2$ in 3.6% HCl solution at 323 K.
(a) $t_{off} = 0$ (b) $3 \times 10^{-2} s$ (c) $7 \times 10^{-2} s$.

皮膜の厚くない場合に発生すると思われる。

以上の検討を通して、 $t_m=2.5\times 10^{-3}\text{s}$ 、 $t_{\text{off}}=10^{-2}\text{s}$ におけるアノードパルスエッチングの場合に、交流エッチングに匹敵する拡面率が得られたのは、水酸化アルミニウムが表面に微細な網目をなして存在することでピットの発生が均一になり、同時にエッチセルの生成／破壊に適する厚さのアノード皮膜が生成したためであると考えられる。

アノード皮膜の生成は、電流の立ち上がり時の走査速度とパルス休止時間に関係する。走査速度が遅いほど、休止時間が長いほど、厚いアノード皮膜が生成する。

アノード皮膜の生成の条件を制御することが、エッチ形態したがって拡面率を決めることになる。

4. 結 言

3.6% HCl 溶液 (323 K) 中のアルミニウムに対して、三角波アノードパルスエッチングを行った結果をまとめると、次のようである。

- (1) パルスエッチングでは、アノード皮膜と微量のアルミニウム水酸化物からなる生成物が生ずる。
- (2) アノード皮膜は Al_2O_3 からなり、その厚さ (2~10

nm, SiO_2 相当) は電流の立ち上がり時の走査速度およびパルス休止時間による。

(3) 実験したパルス条件 ($t_m: 0\sim 10^{-2}\text{s}$, $t_{\text{off}}: 10^{-2}$) の範囲では、印加電流の走査速度にしたがって、発生するピット形態が大別される。

(4) 不等辺三角波アノードパルスエッチングにより、正弦波交流エッチングの値に匹敵する静電容量が得られた。これは、ピット発生を均一にする微細な網目をなす水酸化アルミニウムが存在するとともに、エッチセルの生成／破壊に適する厚さのアノード皮膜が生成したためである。

(Received July 12, 1998 ; Accepted November 24, 1998)

文 献

- 1) 菅沼栄一, 丹野裕司, 伊藤 武, 船越 明; 表面技術, **44**, 1138 (1993)
- 2) 菅沼栄一, 丹野裕司, 伊藤 武; 表面技術, **40**, 158 (1989)
- 3) N. C. Welsh; *J. Inst. Metals*, **85**, 129 (1956-57)
- 4) 永田伊左也; アルミニウム乾式電解コンデンサ, p. 161 (日本蓄電器工業㈱, 1983)
- 5) R. M. Stevanovic, A. R. Despic and D. M. Drazic; *Electrochimica Acta*, **33**, 397 (1988)