

## 鋁在酸性溶液中孔蝕行為研究

林景崎\*、張志雄、鄧子平、李健平、李勝隆

### Pitting Behavior of Aluminum in Acid Solution

J. C. Lin\*, C. H. Chang, T. P. Teng, C. P. Lee, S. L. Lee

#### 摘 要

本研究主要是探討高純度鋁箔(99.95%)，在鹽酸(HCl)溶液中，進行交流電(三角波)蝕刻的孔蝕行為。在電化學特性分析上，將利用定電流循環極化法(GVP)，輸入三角波變化電流，以參考電極(SCE)量測試片表面的電壓變化，得到電壓對電流(V-I)變化曲線圖，從曲線變化來推測金屬與溶液界面的電化學反應。並利用掃描式電子顯微鏡(SEM)，觀察電化學蝕刻後的表面形貌。從改變各種參數的實驗結果發現：增加交流電頻率，會使破裂電壓( $E_b$ )上升(由0.093 V 上升至0.32 V)，蝕孔(pit)尺寸變小，形狀從方形孔變為不規則狀，並造成表面局部性蝕刻。蝕刻液中若添加硫酸( $H_2SO_4$ )，陽極半反應有二次鈍化產生，在交流高頻蝕刻時，出現巨大蝕孔(pores)。若蝕刻液中添加氯化鋁，則交流高頻蝕刻的局部腐蝕更嚴重，但不影響交流低頻電蝕之形貌。

關鍵詞：鋁；孔洞蝕刻；電化學量測；掃描式電子顯微鏡。

#### ABSTRACT

Pitting behavior of pure aluminum foils (99.95%) in hydrochloric solution performed at constant alternating current was investigated. A diagram of V-I diagram was plotted from the galvanodynamic voltammetry polarization (GVP) of the aluminum foil in the acid solution. Corrosion morphology of the aluminum foil was examined through scanning electron microscope (SEM). The relationship between the corrosion morphology and the corresponding profile of V-I diagram for the aluminum foil was of interest. Morphology examination revealed that the size of pits and the portion of pitting area decrease markedly with increasing the frequency of the alternating current. Analyzing in the V-I diagram, we found that the breakdown potential( $E_b$ ) with its corresponding current density decreases with increasing the ac frequency. The effect of additives indicated that an addition of sulfuric acid in the electrolyte results to intensify the size difference of pits, thus size distribution becoming less homogeneous. The addition of aluminum chloride ( $AlCl_3$ ) in the electrolyte only intensified the pitting corrosion when high frequency ac (> 60 Hz) was applied.

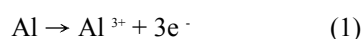
Keyword: Aluminum; Pitting; Electrochemical measurement; SEM, GVP.

## 1. 前言

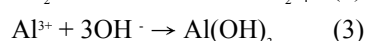
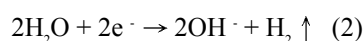
交流電化學蝕刻技術乃利用外加正、負電流，產生陽極與陰極的交替反應，在試片表面進行電化學蝕刻，結果得到由許多蝕孔 (pit) 所組成之腐蝕形貌。目前此種蝕刻技術主要應於鋁材的加工製造，例如平版印刷用鋁板的表面粗化<sup>[1,4,5-9]</sup>與電解電容器之電極箔的擴面蝕刻<sup>[2,3,10-12]</sup>。前者所使用的鋁板為 AA1050 與 AA3003 鋁板，但以 AA1050 鋁板為主，經交流電蝕刻後，鋁板表面粗糙度增加，增強油墨吸附和水分之保持；而後者以高純度鋁箔為基材，經交流電蝕刻後，得到海綿狀組織，增加鋁箔表面積，此海綿狀鋁箔作為電極可提升電容量。

解析鋁箔定電流交流電蝕刻一週期之反應<sup>[2,3,11]</sup>，隨著交流電之極性交互轉變，在基材的對應反應，可劃分為陽極半週期及陰極半週期反應。若交流電極性為正，基材進行陽極半週期反應，試片表面發生氧化作用，首先產生陽極氧化膜 (anodic film)，當此正電流增加至破裂電流密度 (breakdown current density,  $i_b$ )，此破裂電流密度所對應之最高電位-即破裂電位 (breakdown potential,  $E_b$ )，此時氧化膜發生破裂，裸露出鋁底材進行溶解，其反應如 (1) 式。當交流電極性為負，則基材進行陰極半週期的反應，試片表面發生還原作用，溶液中氫離子在基材表面還原成氫氣冒出，試片附近局部的 pH 值升高，使鋁離子與氫氧根離子反應生成氫氧化鋁 ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )，如 (2) 式、(3) 式所示，沉積在鋁箔表面稱為浸蝕膜 (etching film)。

Anodic half cycle :



Cathodic half cycle :



本研究主要是探討不同交流電頻率與蝕刻液配方，對鋁原箔交流電蝕刻行為的影響。

## 2. 實驗方法

試片為厚度  $100 \mu\text{m}$  的鋁箔，經 ICP 檢測其微量元素如表 1 所示。試片需先經 2N NaOH 鹼洗，去除表面油漬與氧化物。蝕刻液是以鹽酸 (HCl) 為主，並添加硫酸或氯化鋁，表 2 顯示三種蝕刻液，分別以 B、C 與 D 代號稱之。電蝕所用交流電頻率範圍在  $10 \sim 100\text{Hz}$ ，振幅為  $1.5 \text{ kA/m}^2$  的三角波 (triangle wave)，電蝕刻時間固定在 90 秒。

另外，本研究利用定電流循環伏安極化法 (Galvanodynamic Voltammetry Polarization, GVP) 進行電化學分析，試片為工作電極，白金鈦網為相對電極，甘汞電極 (SCE) 為參考電極。此分析之參數乃依據對應之交流電定電流蝕刻實驗而設定，用以即時監測電壓隨電流之變化。鋁箔表面蝕刻形貌，利用掃描式電子顯微鏡 (SEM, HITACHI, S-800) 加以觀察。

## 3. 結果

### 3.1 改變交流電頻率對蝕刻之影響

圖 1 顯示鋁箔在  $30^\circ\text{C}$  的 B 蝕刻液中，改變交流電頻率，蝕刻 90 秒後的重量損失率。由圖 1 中得知：重量損失率隨頻率的升高而下降，交流電頻率以  $10\text{Hz}$  所造成重量損失率最高 (6.22%)，若交流電頻率在  $30\text{Hz}$  以上，則重量損失率在 3 - 4% 之間變化。

圖 2 為鋁箔在 B 蝕刻液中，改變交流電頻率 ( $10\text{Hz}$ 、 $30\text{Hz}$ 、 $60\text{Hz}$  與  $100\text{Hz}$ ) 蝕刻後之 SEM 表面形態。從 SEM 照片顯示：鋁箔表面在  $10\text{Hz}$  交流電作用下為均勻蝕刻；其蝕刻均勻性隨交流電頻率上升而變差，甚至部份區域未進行蝕刻，而留下平坦表面 (比較圖 2(b) (c) (d))。以較大倍率 SEM 照片探討鋁箔蝕刻形貌，觀察圖 3 (x 15000) 顯示，鋁箔在低頻與高頻交流電作用下，蝕刻形貌大不相同： $10\text{Hz}$  交流電作用下，蝕孔呈正方形，這些蝕孔在鋁箔表面均勻分佈；然而在  $100\text{Hz}$  交流電作用下，蝕孔尺寸減小，呈不規則形狀，並且在鋁箔表面呈不

均勻分布。

圖 4 為鋁箔在 B 蝕刻液中，改變交流電頻率，進行定電流動態循環極化測試所得之 E-I 曲線圖。由圖 4 曲線輪廓來看，交流頻率大小會影響到陽極電流峰形狀與位置：隨著交流電頻率增加，陽極峰之值逐漸增大，陽極最高峰所對應之破裂電流 ( $i_b$ ) 值也逐漸向右偏移 (即增大)。檢視破裂電位 ( $E_b$ ) 得知：其大小隨頻率增加而增大，但增加幅度隨頻率增加至 0.33V 而趨緩。

### 3.2 改變蝕刻液配方對蝕刻之影響

#### 3.2.1 添加硫酸

圖 5 顯示鋁箔在 B 蝕刻液與 C 蝕刻液 (即鹽酸溶液添加硫酸) 中，經交流電頻率 10Hz 蝕刻後之表面形貌差異。從圖 5 發現：交流電在 10Hz 頻率下，B 與 C 蝕刻液在鋁箔上蝕刻所得之蝕孔均為正方形，但 B 蝕刻液所得之蝕孔分布較 C 蝕刻液均勻。鋁箔經 C 蝕刻液作用後殘留較多未蝕刻之表面。在同樣條件下以高頻交流電 (100Hz) 進行蝕刻，蝕刻液對 SEM 形貌之影響可由圖 6 比較得知：B、C 兩種蝕刻液，在交流高頻率下，都有局部未蝕刻現象，但使用 C 蝕刻液所得鋁箔表面有巨大孔洞出現。

圖 7 為鋁箔在 B 與 C 蝕刻液中，以 10Hz 頻率進行 GVP 所得 E-I 曲線圖。從圖 7 中得知：當蝕刻液中添加硫酸，破裂電位與破裂電流均會上升，且在破裂電位之後，曲線上會有電位二次上升現象，顯示在陽極膜破裂後，發生另一二次鈍化現象。

#### 3.2.2 添加 $AlCl_3$

圖 8 為鋁箔在 C 與 D 蝕刻液中，以交流頻率 10Hz 進行電化學蝕刻後之表面 SEM 形貌。其蝕刻形貌顯然不受添加氯化鋁之影響。但在不同蝕刻液中，交流電頻率增至 60Hz 時，鋁箔蝕刻形貌 (如圖 9 所示) 因氯化鋁之存在，而造成巨大孔洞；當頻率再增至 100Hz 時，無論蝕刻液中氯化鋁添加與否鋁箔蝕刻形貌均出現巨大孔洞，如圖 10 所示。

圖 11 為鋁箔在 C 與 D 兩種蝕刻液中，經改變

交流電頻率，所得 GVP 曲線的疊圖。圖中發現：鋁箔在 C、D 兩種蝕刻液中 GVP 曲線的陽極半週期曲線，只有在較高頻 (60Hz 與 100Hz) 出現差異，在低頻幾乎重疊。

## 4. 討論

### 4.1 交流電頻率對交流蝕刻機制的影響

由 B 蝕刻液的 SEM 照片中，顯示表面形貌隨頻率升高，蝕刻面積分佈越不均，蝕孔的尺寸縮小，形狀變的不規則；此現象是由於：當頻率增加時，陽極半反應與陰極半反應的交替速度增加，使整個溶液與試片的界面，處於擴散控制 (diffusion control)，造成表面蝕刻區域的分佈受到限制，產生不均勻的蝕刻表面；另外，從 GVP 的曲線變化也說明此現象：隨頻率增加，陽極半反應的電位增加，破裂電位 ( $E_b$ ) 也隨隨頻率增加，這表示界面反應進行受到阻礙。而蝕孔尺寸隨頻率增加而變小與外形改變，則可以直接從 GVP 曲線變化來做討論：隨著頻率增加，陽極鈍化膜的尖峰曲線，變得較不明顯，在破裂電位之後，沒有大幅度壓降，表示孔蝕的反應進行的不是很完整；另外，從單一循環的 I-t 曲線 (圖 12) 比較，單一循環的總電量 (Q, 即 I-t 圖面積)，低頻是遠大於高頻，因此造成蝕孔尺寸的差異，但此論點目前只能做理想狀態下的輔助推論，因為單一循環的蝕孔數量並非定值，且有其它相關因素尚未做進一步確認。圖 13 為在 B 溶液中，低頻與高頻的交流電蝕刻反應示意圖。

### 4.2 蝕刻液成分對交流電蝕刻機制的影響

#### 4.2.1 硫酸根離子表面吸附效應

鋁箔在添加硫酸蝕刻液 (C 蝕刻液) 中，不同頻率下，蝕刻區域的分佈與蝕孔的形貌變化機制，在最低頻率 (10Hz) 與最高頻率 (100Hz) 下，有明顯差異 (如圖 5、圖 6 所示)。這是因為 C 蝕刻液比 B 蝕刻液多了硫酸，由於硫酸根離子 ( $SO_4^{2-}$ ) 對鋁表面為保護性附著，而氯離子 (Cl<sup>-</sup>) 具腐蝕性的吸附，試片

表面在硫酸根離子的吸附下，形成許多未遭氯離子蝕刻的表面，少數的氯離子接觸面造成局部性腐蝕更為嚴重；另外，從鋁箔在 C 蝕刻液中 GVP 的曲線作分析，在低頻率下，陽極半週期中，電位有二次上升，其電位上升乃因鋁表面受到硫酸根離子的吸附保護，而有二次鈍化膜的生成反應所造成。圖 14 為在 C 蝕刻液中，低頻的交流電蝕刻反應示意圖。

#### 4.2.2 AlCl<sub>3</sub> 添加效應

從 SEM 照片觀察與 GVP 曲線圖分析來探討，D 蝕刻液是與 C 蝕刻液在低頻率的交流電蝕有類似的結果。但高頻率掃描 (60~100Hz) 下，鋁箔表面在 D 蝕刻液中蝕刻較不均勻，且局部性腐蝕較為嚴重。這是由於鋁箔的交流電蝕反應，陽極半週期中的腐蝕反應生成物為鋁離子，而 D 溶液中添加了氯化鋁 (AlCl<sub>3</sub>)，使溶液中的鋁離子 (Al<sup>3+</sup>) 濃度增加，對蝕刻反應進行造成阻礙，產生擴散控制效應，使局部性蝕刻更加嚴重；另外，從 C、D 溶液在 60Hz 的 GVP 曲線疊圖，可發現 C 溶液有明顯的陽極鈍化膜尖峰曲線，這是由於擴散控制所造成。

## 5. 結論

1. 改變交流電蝕刻頻率會影響表面蝕刻的均勻性，以低頻的蝕刻均勻性佳，隨著交流頻率的增加，形成擴散控制，導致局部性的表面蝕刻。
2. 蝕孔形貌會因不同交流頻率而改變：低頻率時，蝕孔為立方體結構 (100nm~220nm)；高頻時，蝕孔為不規則形狀，尺寸約為 100nm 左右。
3. 蝕刻液中添加硫酸，由於硫酸根離子的吸附性比具腐蝕性的氯離子佳，形成保護性的吸附，使平坦表面積增加，並會造成局部性蝕刻。
4. 蝕刻液中添加氯化鋁，使溶液中的鋁離子濃度增加，會造成擴散控制，在高頻率的交流電蝕刻時，有嚴重的局部性蝕刻，產生巨大的孔洞結構。

## 參考文獻

1. M. P. Amor and J. Ball, *Corrosion Science*, 40 (1998) pp. 2155-2172.
2. Christopher K. Dyer and Robert S. Alwitt, *J. Electrochem. Soc.*, 128 (1981) 300.
3. Jae-Han Jeong, Sung-Su Kim, Hyun-Gi Kim, Chang-Hee Choi, and Dong Nyung Lee, *Materials Science Forum Vols. 217-222* (1996) pp. 1565-1570.
4. P. Laevers, H. Terryn, J. Vereecken, B. Kernig and B. Grzempa, *Corrosion Science*, Vol. 38 (1996) pp.413-429.
5. 林招松、邱吉成，*防蝕工程*，第17卷，第1期，2003，第57-66頁。
6. C. S. Lin and S. M. Fu, *J. Electrochem. Soc.*, 148 (2001) pp. C240-C246.
7. C. S. Lin, C. C. Chang, and H. M. Fu, *Materials Chemistry and Physics*, 68 (2001) pp. 271-224.
8. C. S. Lin, C. C. Chang, and S. H. Hsieh, *Journal of The Electrochemical Society*, 147 (2000) pp. 3647-3653.
9. 林招松、傅學明、邱吉成，*工程科技通訊*，2000，第18-21頁。
10. 劉士山，*工業材料雜誌*，第176期，2001，第132-136頁。
11. K. Vu Quang, F. Brindel, G. Laslaz, and R. Buttoudin, *J. Electrochem. Soc.*, 130 (1983) 1248.
12. H. J de Wit and C. Crevecoeur, *J. Electrochem. Soc.*, 130 (1983) 770.

收到日期：2003年7月10日

修訂日期：2003年10月22日

接受日期：2003年11月28日

表1. 鋁箔微量元素分析。

Table 1. Major impurities in the aluminum foil.

Element	Fe	Cu	Si
ppm	32	10	40

表2. 溶液配方與代號。

Table 2. Notation for the etching solutions used.

No.	Composition / Concentration
A	NaOH (2N)
B	HCl (4.5N)
C	HCl (4.5N) + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0.4N)
D	HCl (4.5N) + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0.4N) + AlCl <sub>3</sub> (0.1N)

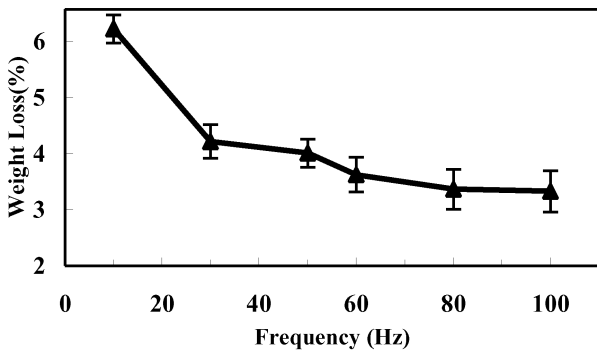


圖1. 鋁箔重量損失百分率與交流電蝕刻頻率之關係圖。

Fig.1 Dependence of the weight-loss percentage upon the ac-frequency applied to etch aluminum foils in B solution.

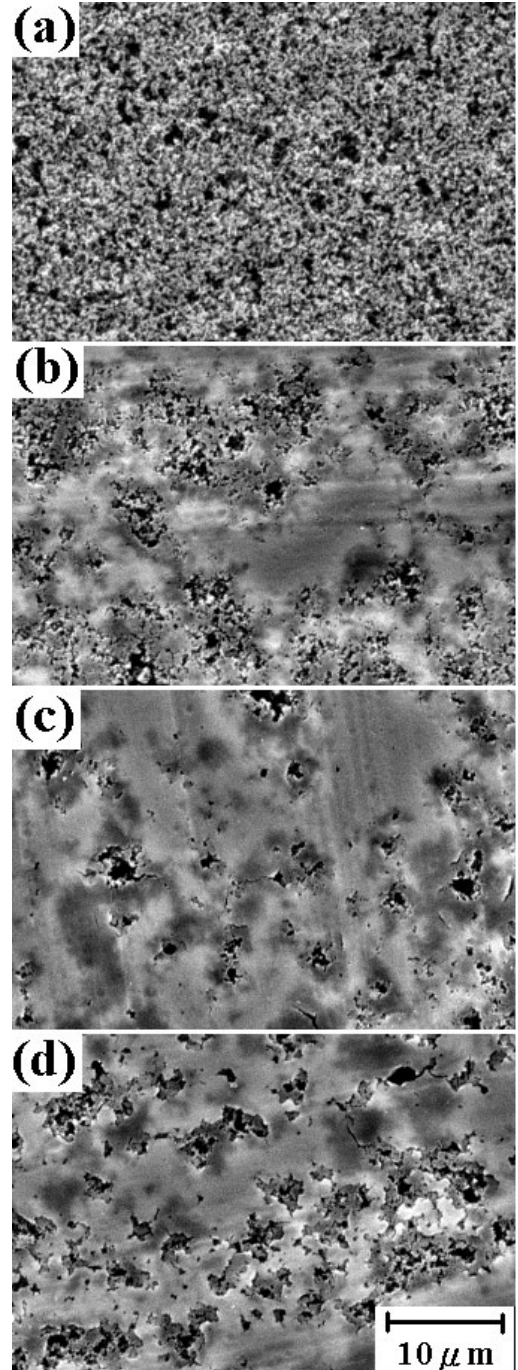


圖2. 鋁箔在鹽酸中改變交流電頻率在 (a) 10Hz、(b) 30Hz、(c) 60Hz、(d) 100Hz 所得交流電定電流 (1.5 kA/m<sup>2</sup>) 蝕刻之 SEM 形貌圖。

Fig.2 SEM morphologies (x 3000) of the aluminum foils etched in HCl solution (B) at constant current ac (1.5 kA/m<sup>2</sup>) in variety of frequency (a) 10Hz, (b) 30Hz, (c) 60Hz and (e) 100Hz.

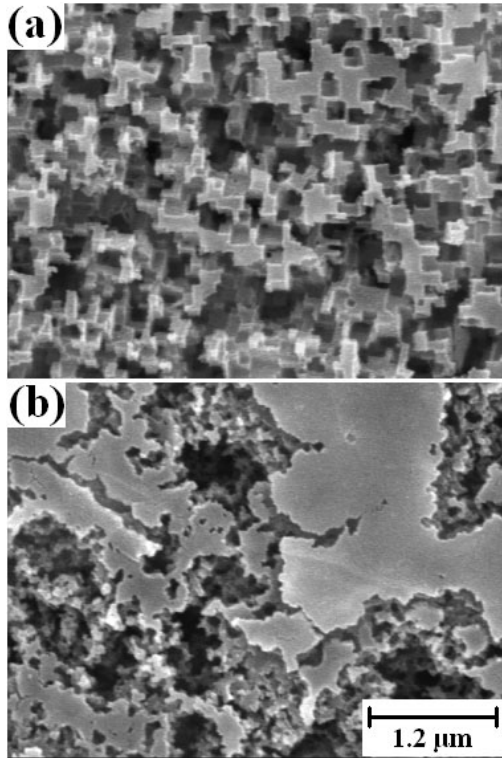


圖3. 圖2中(a)與(d)SEM形貌之放大。  
Fig.3 Magnified SEM morphologies of Fig.2 (a) and (d).

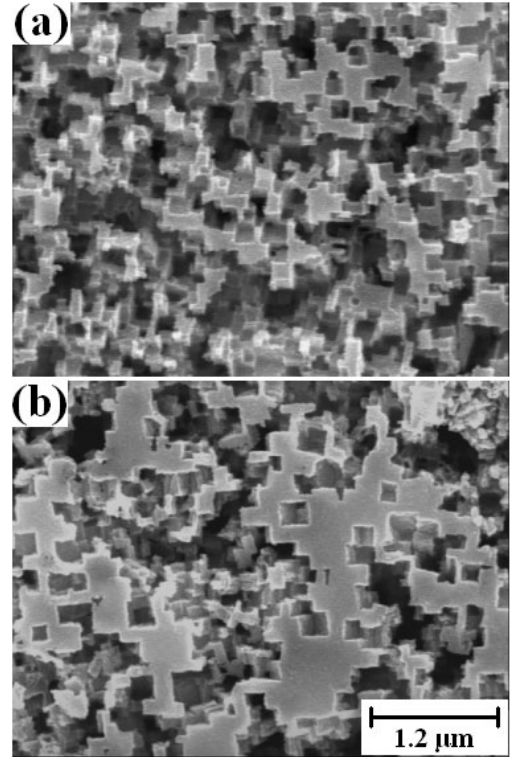


圖5. 鋁箔在(a)B蝕刻液、(b)C蝕刻液中，以10Hz交流頻率及 $1.5 \text{ kA/m}^2$ 定電流密度蝕刻所得之SEM蝕孔形貌圖。  
Fig.5 The SEM morphologies for the pits formed at constant current ac ( $1.5 \text{ kA/m}^2$ ) with frequency 10Hz in (a) B solution, (b) C solution.

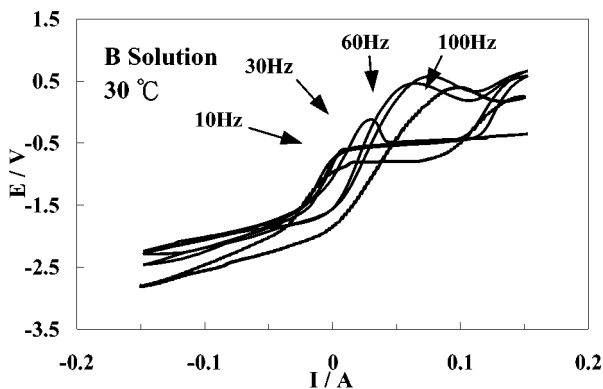


圖4. 鋁箔經GVP所得E-I曲線圖，圖中曲線隨交流電頻率而有變化。  
Fig.4 The E-I diagram obtained from GVP technique through which the frequency varied.

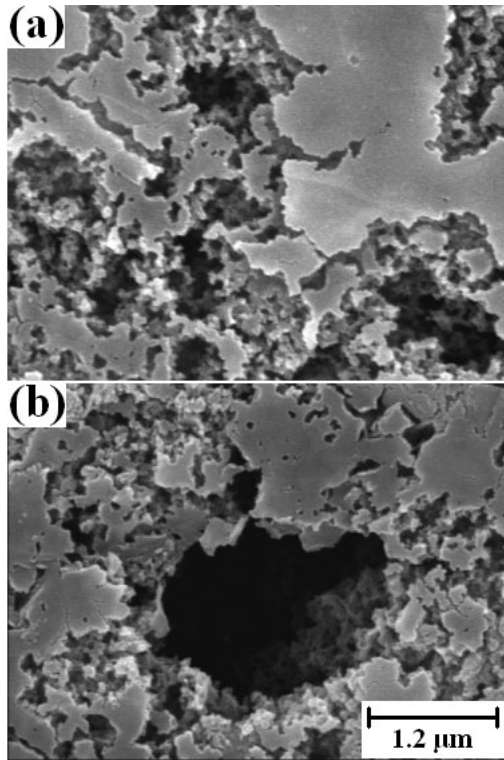


圖6. 鋁箔在 (a)B 蝕刻液、(b) C 蝕刻液中，以 100Hz 交流頻率及 1.5 kA/m<sup>2</sup> 定電流密度蝕刻所得之 SEM 蝕孔形貌圖。

Fig.6 The SEM morphologies for the pits formed at constant current  $i_c$  (1.5 kA/m<sup>2</sup>) with frequency 100Hz in (a) B solution, (b) C solution.

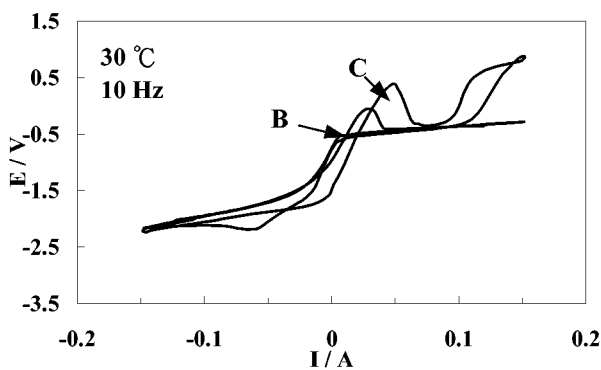


圖7. 鋁箔在 B、C 蝕刻液中經 GVP 所得之 E-I 曲線圖。

Fig.7 The E-I diagram of aluminum foil etched in B and C solutions resulted from GVP technique.

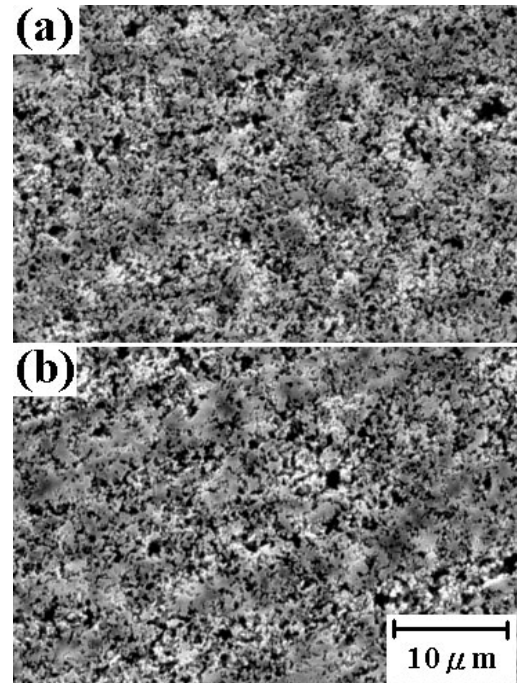


圖8. 鋁箔在 (a) C 蝕刻液、(b) D 蝕刻液中，以 10Hz 交流頻率及 1.5 kA/m<sup>2</sup> 定電流密度蝕刻所得之 SEM 蝕孔形貌圖。

Fig.8 The SEM morphologies for the pits formed at constant current  $i_c$  (1.5 kA/m<sup>2</sup>) with frequency 10Hz in (a) C solution, (b) D solution.

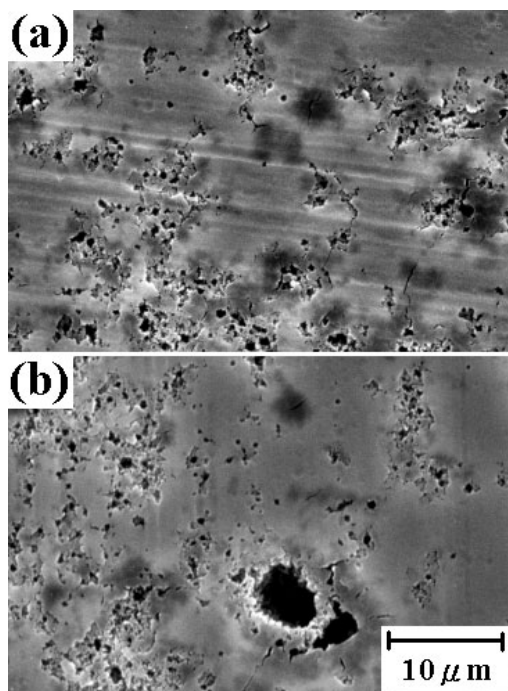


圖9. 鋁箔在 (a) C 蝕刻液、(b) D 蝕刻液中，以 60Hz 交流頻率及  $1.5 \text{ kA/m}^2$  定電流密度蝕刻所得之 SEM 蝕孔形貌圖。

Fig.9 The SEM morphologies for the pits formed at constant current  $a_c$  ( $1.5 \text{ kA/m}^2$ ) with frequency 60Hz in (a) C solution, (b) D solution.

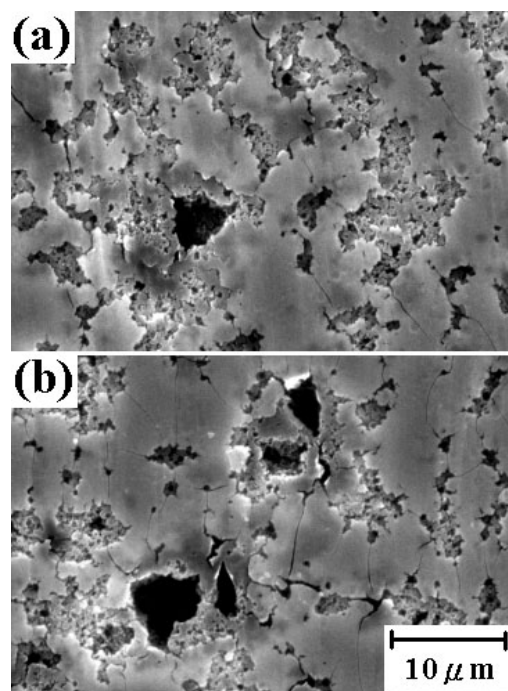


圖10. 鋁箔在 (a)C 蝕刻液、(b) D 蝕液中，以 100Hz 交流頻率及  $1.5 \text{ kA/m}^2$  定電流密度蝕刻所得之 SEM 蝕孔形貌圖。

Fig.10 The SEM morphologies for the pits formed at constant current  $a_c$  ( $1.5 \text{ kA/m}^2$ ) with frequency 100Hz in (a) C solution, (b) D solution.



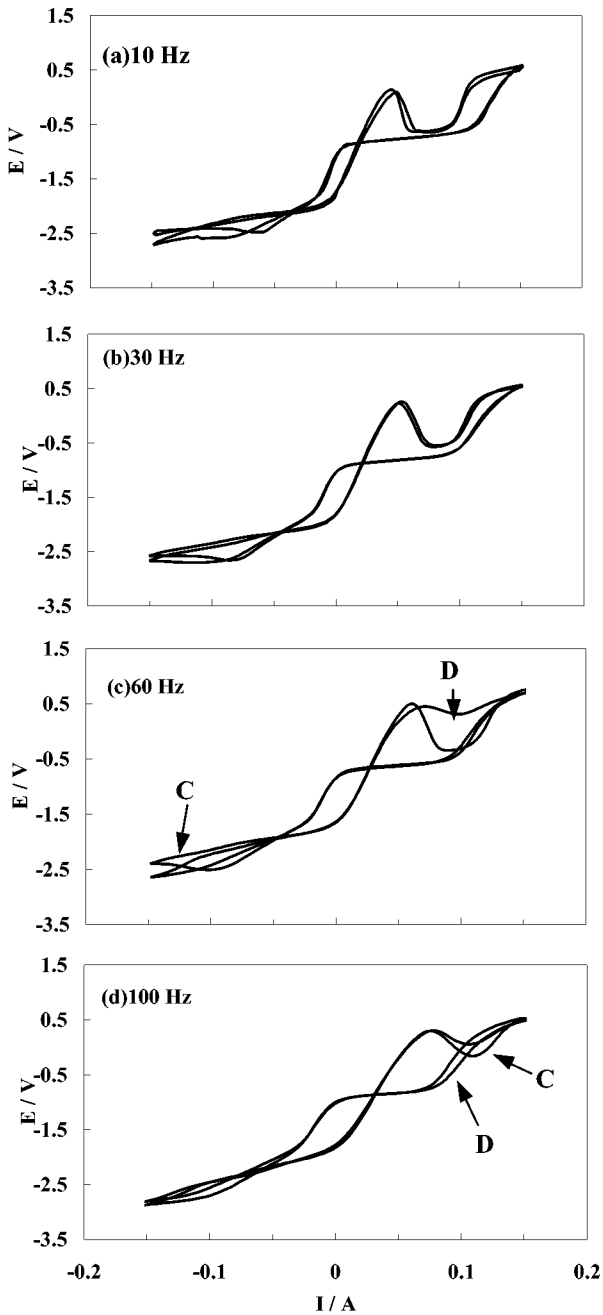


圖11. 鋁箔在 C、D 蝕刻液中改變交流電頻率在 (a)10Hz、(b)30Hz、(c)60Hz 及 (d)100Hz 所作 GVP 實驗得到 E-I 圖。

Fig.11 The E-I diagrams resulted from GVP technique for Al-foil etched in C and D solutions with applied constant current ac varying its frequency at (a)10Hz, (b)30Hz, (c)60Hz and (d)100Hz.

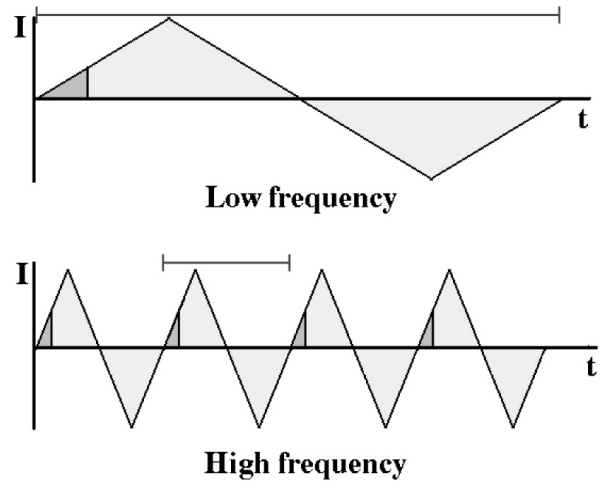


圖12. 三角波電流對時間關係示意圖：(a) 低頻、(b) 高頻交流電。

Fig.12 Schematic diagrams of current against time for the triangle wave with (a) low frequency and (b) high frequency.

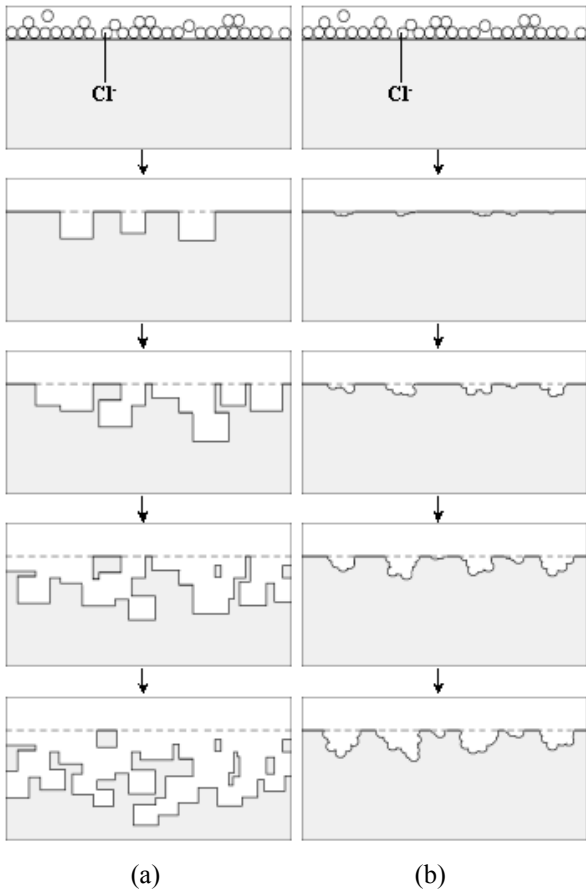


圖13. 鋁箔在 B 蝕刻液中以 (a) 高頻、(b) 低頻交流電蝕刻建議之剖面模式圖。  
 Fig.13 Schematic models in cross-sectional view for Al foil etched in B solution with ac current at (a) low and (b) high frequency.

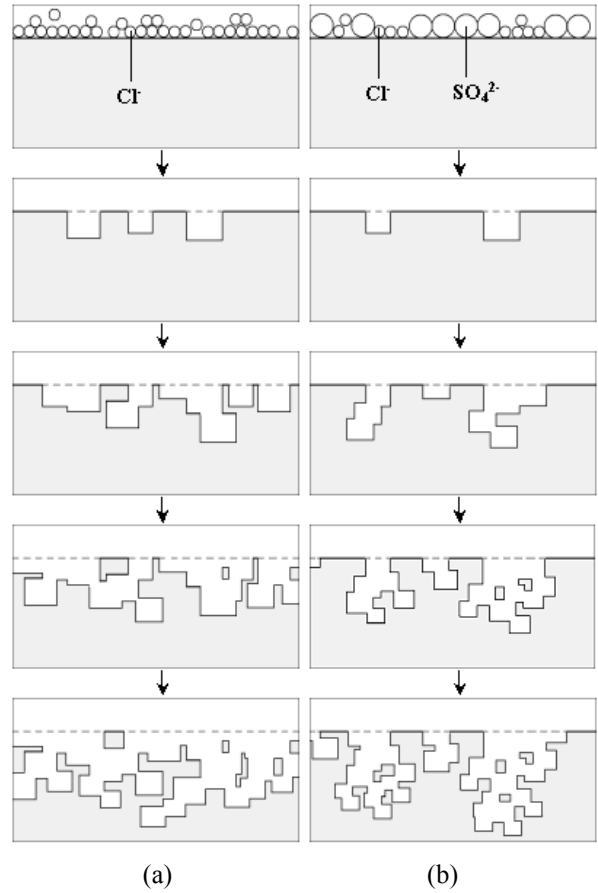


圖14. 鋁箔在 (a) B、(b) C 蝕刻液中以10Hz交流電蝕刻建議之剖面模式圖。  
 Fig.14 Schematic models in cross-sectional view for Al foil etched in (a) B and (b) C solutions with ac current at frequency of 10Hz.