

# 1050鋁板電解粗化之研究

張進春、林招松

E-mail: 9612414@mail.dyu.edu.tw

## 摘要

中文摘要 本研究藉由建立平版印刷用1050系鋁板之"製程-蝕孔形貌微結構-表面性質分析"的關係，了解鋁板經粗化之蝕孔衍生成長機構。實驗中電解液採用硝酸系、鹽酸系與在硝酸系中添加添加劑方式，電解操作條件採用電流密度15A/dm<sup>2</sup>、交流頻率50Hz、電解液溫度35 及30秒~300秒系列性的粗化時間，粗化後鋁板浸漬於磷、鉻酸混合液中以去除腐蝕膜，經由表面性質分析，如表面粗糙度、蝕孔衍生數目與靜電容量的量測等，並配合SEM與AFM的蝕孔形貌觀察，且成功地製作蝕孔複製模之SEM試片進行蝕孔內部結構觀察，藉以瞭解粗化過程對於蝕孔表面形貌、蝕孔內部衍生構造與表面性質的關係，又以TEM進行未去除腐蝕膜試片之蝕孔微結構觀察及腐蝕膜組織結構鑑定，並藉由EDS以半定量的方式鑑定腐蝕膜之組成。實驗結果顯示蝕孔衍生成長機構如下：初始階段蝕孔是以單獨方式進行衍生成長，而後各蝕孔產生相互側向連結，同時由蝕孔孔壁中漸漸衍生產生新蝕孔，到粗化120秒時，孔壁中衍生的新蝕孔已達到飽和狀態，並因蝕孔的連結於表面形成包旋表面，在蝕孔內部結構則形成具幾何特徵性的葡萄狀蝕孔結構，此時從性質分析瞭解，具葡萄狀蝕孔結構之蝕孔狀態的粗糙度與面積增加率達到最佳狀態，隨著粗化反應的進行，葡萄狀蝕孔因再次地產生側向連結導致蝕孔內部形成數個包旋面相互連結的包旋蝕坑。電解液組成對鋁板中蝕孔形貌有極大影響，其電解液中之氯離子較易於正半周時，將腐蝕膜擊破，進而促使氫離子對鋁底材的侵蝕，故其蝕孔衍生反應較為劇烈，又硝酸根離子易於正半周時維持腐蝕膜的穩定，進而保護鋁板不易受氫離子攻擊，故蝕孔都以特徵之半圓形形態成長，從蝕孔形貌及其內部結構觀察並配合性質分析瞭解，電解液中氯離子對蝕孔大小的均勻性有不良的影響。平版印刷板擁有較高的印刷品質與強韌的耐印性，與其它印刷方法是有過之而無不及之處，而適切的粗化處理可有效地提升產品圖案之解析力。本研究結果可幫助業者，對1050鋁板粗化行為的瞭解，並可作為日後平版印刷用鋁板品質提升改善之基礎。

關鍵詞：平版印刷；AA1050；AA3003；電解粗化；軋延組織；靜電容量；粗糙度；蝕孔；複製模；腐蝕膜；包旋表面

## 目錄

目錄	頁次	封面內頁	簽名頁	授權書	iii	中文摘要	.....	iv	英文摘要	.....	vi	誌謝	.....	viii	目錄	.....	ix	圖目錄	.....	xii	表目錄	.....	xix	第一章 導論	.....	1	1.1 前言	.....	1	1.2 研究動機	.....	2	第二章 文獻探討	.....	4	2.1 平版印刷用表面粗化鋁板製程的影響	.....	4	2.2 電解粗化行為對平版印刷板的影響	.....	6	2.2.1 鋁底材的特性	.....	7	2.2.2 電解液	.....	8	2.2.3 電解條件	.....	9	第三章 實驗方法	.....	11	3.1 鋁底材的選用	.....	11	3.2 電解粗化模擬器	.....	12	3.3.1 電解粗化條件	.....	12	3.3.2 電解粗化程序	.....	18	3.4 表面性質量測	.....	19	3.4.1 靜電容量之量測	.....	19	3.4.2 表面粗糙度量測	.....	21	3.5 微觀試片製備與觀察	.....	21	3.5.1 掃描式電子顯微鏡試片準備製作	.....	21	3.5.2 原子作用力顯微鏡觀察	.....	25	3.5.3 穿透式電子顯微鏡試片準備與觀察	.....	26	第四章 實驗結果	.....	33	4.1 在硝酸溶液中電解粗化	.....	33	4.1.1 在硝酸溶液中電解粗化後蝕孔表面形貌的觀察	.....	33	4.1.2 在硝酸溶液中電解粗化後蝕孔蝕孔內部結構觀察	.....	38	4.1.3 在硝酸溶液中電解粗化後以AFM觀察蝕孔形貌	.....	48	4.1.4 在硝酸溶液中電解粗化後以TEM觀察蝕孔衍生成長機制	.....	54	4.1.5 在硝酸溶液中電解粗化後表面性質分析	.....	68	4.2 在鹽酸溶液中電解粗化	.....	73	4.2.1 在鹽酸溶液中電解粗化後蝕孔表面形貌的觀察	.....	73	4.2.2 在鹽酸溶液中電解粗化後蝕孔內部結構觀察	.....	79	4.2.3 在鹽酸溶液中電解粗化後以AFM觀察蝕孔形貌	.....	85	4.2.4 在鹽酸溶液中電解粗化後以TEM觀察蝕孔衍生成長機制	.....	89	4.2.5 在鹽酸溶液中電解粗化後表面性質分析	.....	98	4.3 在硝酸溶液中添加氯離子電解粗化	.....	102	4.3.1 在硝酸溶液中添加氯離子電解粗化後蝕孔表面形貌觀察	.....	102
----	----	------	-----	-----	-----	------	-------	----	------	-------	----	----	-------	------	----	-------	----	-----	-------	-----	-----	-------	-----	--------	-------	---	--------	-------	---	----------	-------	---	----------	-------	---	----------------------	-------	---	---------------------	-------	---	--------------	-------	---	-----------	-------	---	------------	-------	---	----------	-------	----	------------	-------	----	-------------	-------	----	--------------	-------	----	--------------	-------	----	------------	-------	----	---------------	-------	----	---------------	-------	----	---------------	-------	----	----------------------	-------	----	------------------	-------	----	-----------------------	-------	----	----------	-------	----	----------------	-------	----	----------------------------	-------	----	-----------------------------	-------	----	-----------------------------	-------	----	---------------------------------	-------	----	-------------------------	-------	----	----------------	-------	----	----------------------------	-------	----	---------------------------	-------	----	-----------------------------	-------	----	---------------------------------	-------	----	-------------------------	-------	----	---------------------	-------	-----	--------------------------------	-------	-----

...102 4.3.2 在硝酸溶液中添加氯離子電解粗化後蝕孔內部結構觀察...	110	4.3.3 在硝酸溶液中添加氯離子電解粗化後表面性質分析.....	117
4.4 在硝酸溶液中添加硝酸根離子電解粗化.....	118	4.4.1 在硝酸溶液中添加硝酸根離子電解粗化後蝕孔表面形貌觀察.....	118
4.4.2 在硝酸溶液中添加硝酸根離子電解粗化後蝕孔內部結構觀察.....	127	4.4.3 在硝酸溶液中添加硝酸根離子電解粗化後表面性質分析...	134
4.5 在一定電解溶液中變動電解粗化條件.....	138	4.5.1 在一定電解溶液中變動電解粗化條件蝕孔表面形貌觀察...	138
4.5.2 在一定電解溶液中變動電解粗化條件蝕孔觀察內部結構...	142	4.5.3 在一定電解溶液中變動電解粗化條件後表面性質分析.....	147
第五章 討論.....	151	5.1 電解液的影響.....	151
5.1.1 硝酸系和鹽酸系的差異.....	151	5.1.2 硝酸系中添加其它添加劑的影響.....	155
5.2 電解條件的影響.....	158	5.2.1 電流密度的影響.....	158
5.2.2 交流頻率的影響.....	159	5.3 蝕孔成長機制.....	160
5.3.1 硝酸系中蝕孔成長機制.....	160	5.3.2 鹽酸系中蝕孔成長機制.....	163
第六章 結論.....	166	第七章 展望.....	169
參考文獻.....	171	附錄一 靜電容量量測設定條件.....	174

## 參考文獻

1. P. Laevers, H. Terryn, J. Vereecken, B. Kernig and B. Grzempa, "The Influence of Manganese on The AC Electrolytic Graining of Aluminum", *Corrosion Science*, Vol.38, No.3, 1996, 413-429.
2. G. J. Marshall and J. A. Ward, "Influence of Microstructure on Electrograining Behaviour of Commercial Purity Aluminum Used for Lithographic Printing Plates", *Materials Science and Technology*, Vol.11, October 1995, 1015-1023.
3. P. Laevers, H. Terryn, J. Vereecken and G. E. Thompson, "A Study of The Mechanism of A.C. Electrolytic Graining of Aluminum in Hydrochloric and Nitric Acid", *Corrosion Science*, Vol.35, Nos.1-4, 1993, 231-238.
4. H. Terryn, J. Vereecken and G. E. Thompson, "The Electrograining of Aluminum in Hydrochloric Acid - Morphological Appearance", *Corrosion Science*, Vol.32, No.11, 1991, 1159-1172.
5. H. Terryn, J. Vereecken and G. E. Thompson, "The Electrograining of Aluminum in Hydrochloric Acid - Formation of Etch Products", *Corrosion Science*, Vol.32, No.11, 1991, 1173-1188.
6. A. J. Dowell, *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, Vol.64, 1986, 85-7.
7. W. M. Moore, C. T. Chen and G. A. Shira, "A Voltammetric Investigation of AC Corrosion Phenomena at an Aluminium Electrode in Hydrochloric Acid", *Corrosion Science*, Vol.40, 1984, 644-649.
8. H. Terryn, and J. Vereecken and G. E. Thompson, "AC Electrograining of Aluminum", *Trans. IMF*, Vol.66, 1988, 116-121.
9. P. Laevers, H. Terryn, and J. Vereecken, "Comparison of the A.C. Electrograining of Aluminum in Hydrochloric and Nitric Acid", *Trans. Inst. Metal Finishing*, Vol.70, No.3, 1992, 105-110.
10. B. Kernig, B. Grzempa, and G. Scharf, "AC Graining of Lithographic Sheet in Hydrochloric Acid", *Trans. Inst. Metal Finishing*, Vol.70, No.4, 1992, 190-194.
11. J.-C. Huang, "The Trend in Aluminum Treatment Technology for Lithographic Printing Plate Application", *Proc. Symp. Aluminum Surface Treat. Tech.*, 1986, 2-18.
12. G. E. Thompson and G. C. Wood, "The Effect of Alternating Voltage on Aluminum Electrodes in Hydrochloric Acid", *Corrosion Science*, Vol.18, 1978, 721-746.
13. A. J. Dowell, "The Alternating Current Etching of Aluminium Lithographic Sheet", *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, Vol.57, 1979, 138-144.
14. T. C. Tan and D. T. Chin, "Effect of Alterating Voltage on the Pitting of Aluminum in Nitrate, Sulfate, and Chloride Solutions", *Corrosion*, Vol.45, No.12, 1989, 984-989.
15. F. D. Bogar and R. T. Foley, "The Influence of Chloride Ion on Pitting of Aluminum", *J. Electrochem. Soc.*, April 1972, 462-464.
16. R. C. Furneaux, G. E. Thompson and G. C. Wood, "The Application of Untramicrotomy to the Electronoptical Examination of Surface Films on Aluminum", *Corrosion Science*, Vol.18, 1978, 853-881.
17. K. Shimizu, K. Kobayashi, P. Skeldon, G. E. Thompson and G. C. Wood, "An Atomic Force Microscopy Study of the Corrosion and Filming Behaviour of Aluminum", *Corrosion Science*, Vol.39, No.4, 1997, 701-718.
18. P. Laevers, A. Hubin, H. Terryn and J. Vereecken, "A Wall-Jet Electrode Reactor and its Application to the Study of Electrode Reaction Mechanisms Part I: Study of the Mechanism of the A.C. Electrolytic Gaining of Aluminium in Hydrochloric Acid", *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol.28, 1998, 387-396.
19. X. Shen, J. Jiang and J. Yan, "Studies on the Chemical Etching Technology of Cathode Aluminum Foil - The Effect of Additive Agent in Etching Solution", *電子元件與材料*, June 1994, 51-53.
20. X. Shen, J. Jiang and J. Yan, et al, "Studies on the Chemical Etching Technology of Cathode Aluminum Foil - Drop of the Capacitance of Cathode Foil", *電子元件與材料*, August 1994, 45-49.
21. 楊邦朝, 余忠, "低壓鋁箔交流腐蝕研究", *電子元件與材料*, Feb.1998, 9-12.
22. L. V. Alphen, P. Nauwen and J. Slakhorst, "The Relation Between the Composition the Structure Parameters and the Etchability of Alloyed Al-Cathode Foils for Electrolytic Capacitors", *Z. Metallkde.*, Bd, 70H3, 1979, 158-167.
23. Y. Tanno and E. Sukanuma, "Resin Replica Technique for SEM Observation of Progressive Pits Produced During AC Etching of Aluminum", *金屬表面技術*, Vol.38, No.8, 1987, 31-32.
24. E. Makino, K. Takeda, T. Sato, E. Sukanuma, T. Ito, Y. Tanno, *金屬表面技術*, Vol.37, No.13, 1986, 27-33.
25. K. Fukuoka and M. Kurahashi, "Effect of Si-Precipitate on the Capacitance of AC-Etching Al- Electrolytic Capacitor Cathode Foil", *住友輕金屬技報*, Vol.31, No.4, 1990, 10-17.
26. Y. Idemoto and N. Koura, "Computer Simulation of the Etch-Pit Morphology of Aluminum - Chemical Dissolution and Local Anodic Dissolution", *金屬表面技術*, Vol.37, No.1, 1986, 30-35.
27. K. Yamaguchi, "High Purity Aluminum Foil for Electrolytic Capacitor", *輕金屬*, Vol.35, No.6, 1985, 365-371.
28. O. Seri, "Occurance of Pitting Sites of Aluminum Electrolytic Capacitor Electrode by Applying Cathodic Current", *表面技術*,

Vol.40, No.11, 1989, 1293-1296. 29.林思寧,曾天佑, "冷軋製成對AA3003鋁箔浸蝕行為的影響", 八十六年防蝕學會年會論文集, 375-380.  
30.羅福林,李興才著, "印刷工業概論", 印刷工業研究所, 1991. 31.張進春, 林招松, "鋁板電解粗化之蝕孔形貌分析", 八十七年中國材料科學學會年會論文集(D), 21-24. 32.森輝雄著, "PS版的歷史與將來", 1994.