

探讨缓蚀剂对阳极铝箔腐蚀扩孔成本的影响

蔡小宇 蒋碧君 梁力勃 熊传勇 (广西贺州市桂东电子科技有限责任公司, 广西 贺州 542899)

摘要: 利用一次发孔箔通过在腐蚀扩孔槽液中添加不同含量缓蚀剂的实验, 观察及分析腐蚀箔性能、微观孔形貌。发现在一定含量羟基乙叉二膦酸和咪唑啉磷酸酯的组合缓蚀剂条件下, 腐蚀箔性能水平有小量提升、微观孔型基本一致且有稍稍抑制并孔的现象。通过生产调试、验证该组合缓蚀剂对腐蚀箔性能的效果, 以及过程中提高槽液中铝离子含量, 可有效降低生产过程中的原液投入量。

关键词: 阳极铝箔; 腐蚀扩孔; 缓蚀剂

0 引言

阳极铝箔是组成铝电解电容器最重要、也是最核心的关键材料。电解扩面技术可以大幅增加铝箔的表面积, 是制造高比容电解电容器的关键技术。目前行业内主要采用电化学多级腐蚀的方法, 在铝箔中形成隧道孔来提高铝箔的比表面积。电化学腐蚀过程主要工艺流程为: 前处理→发孔腐蚀→扩孔腐蚀→后处理。前处理的作用是除去光箔表面油污、杂质以及氧化膜, 改善表面状态, 促进铝箔下一步发孔腐蚀时形成有序初始隧道孔。杨邦朝等研究了多种前处理条件对腐蚀后比容的影响。发孔腐蚀是通过施加直流电在经过前处理的铝箔表面形成具有一定数量、长度和孔径的初始隧道孔。发孔腐蚀将决定隧道孔的极限长度与密度。HEBERT 研究了腐蚀液温度、浓度、组成对隧道孔生长动力学规律及其极限长度的影响, 阎康平等曾研究了发孔电流密度对蚀孔密度与比电容的影响。扩孔腐蚀的作用是在初始隧道孔的基础上进一步加电腐蚀或化学腐蚀, 使隧道孔的孔径进一步扩大并到达设计尺寸。后处理的作用是消除铝箔表面残留的金属杂质、铝粉以及隧道孔内的氯离子。当前对高压铝箔电解扩面的研究主要集中在前处理与发孔腐蚀两个工艺段, 对于扩孔腐蚀与后处理的研究比较少见。

众所周知, 扩孔腐蚀主要采用硝酸扩孔体系, 这是因为硝酸体系下的腐蚀箔性能可以达到较高, 且具有更好的性能稳定性, 但硝酸的原材料成本、废酸处理成本均高于盐酸体系。近年来, 随着国家对于环境保护的力度越来越大, 可持续发展的观念深入人心; 以及行业内各类原材料处于涨价周期。因此, 环保与低成本也是各厂家生产经营的追求之一。基于此, 本文研究了一种组合缓蚀剂, 应用在扩孔腐蚀槽液中对腐蚀箔性能的影响, 以及对降低生产成本方面的作用。

1 实验

1.1 试液及试剂

前处理腐蚀液、发孔腐蚀液、硝酸扩孔液、中处理腐蚀液、化洗液、缓蚀剂羟基乙叉二膦酸、缓蚀剂咪唑啉磷酸酯、520V 化成检测溶液以及具有高立方织构的厚度为 130 μm 的众和高压电子光箔等。

1.2 实验流程及方法

采用生产正常使用过程留下的 130 规格的光箔裁切

成实验用的小样片, 依照设计工艺流程、实验参数逐步开展实验工作。实验流程: 前处理→发孔腐蚀→中处理腐蚀→扩孔腐蚀→化洗→干燥→检测。实验设计与实施严格控制其他参数一致, 实现单一变量的实验控制。引入不同含量、不同缓蚀剂以及不同含量的组合缓蚀剂于硝酸扩孔液中进行扩孔实验, 样片完成后进行检测分析。

1.3 检测

依照《铝电解电容器用电极箔》行业标准 T-CECA 22-2017, 进行 520V 化成及相关腐蚀箔检测项目检测。

2 结果与分析

2.1 硝酸扩孔溶液中加入不同含量缓蚀剂实验

由表 1, 腐蚀箔比容大小随着 HEDP 与咪唑啉磷酸酯的组合缓蚀剂加入有一定的提升, 折弯无明显变化, 减薄有 1-2 μm 的微小降低趋势。

增加扩孔槽液中铝离子含量, 无组合添加剂的试样出现大幅比容降低的现象, 而有组合添加剂的试样依然表现出对空白样的比容提升效果。该发现可以提高槽液使用率, 降低槽液投入成本。

SEM 的微观孔型数据分析, 孔密度与缓蚀剂的有无或含量大小无明显变化; 平均孔直径大小随组合缓蚀剂含量的增加而略有减小。可能是孔密度大小主要由一次发孔腐蚀决定, 扩孔工艺无明显并孔现象时, 对腐蚀箔孔密度影响较小; 腐蚀箔平均孔径大小主要有二次的扩孔腐蚀决定, 随着上述组合添加剂的引入, 对腐蚀箔扩孔反应表面起到一定程度的缓蚀作用, 进而使腐蚀箔平均孔径稍有减少。

2.2 实验室关于硝酸扩孔溶液中有无组合缓蚀剂的 SEM 图片及数据分析

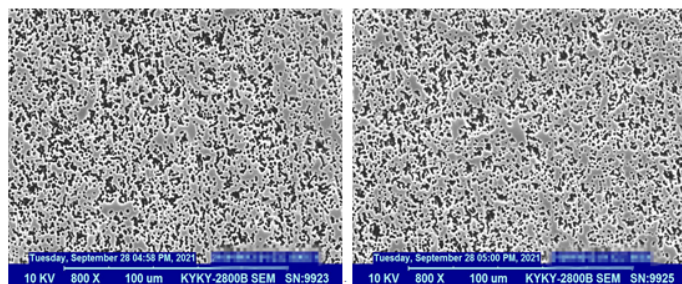


图 1a 对比样 1 表面

图 1b 对比样 3 表面

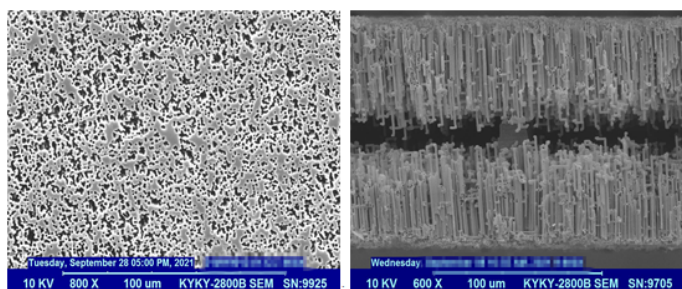


图 1C 试样 6 表面 试样 6 截面
图 1 实验室硝酸扩孔部分条件 SEM 图片

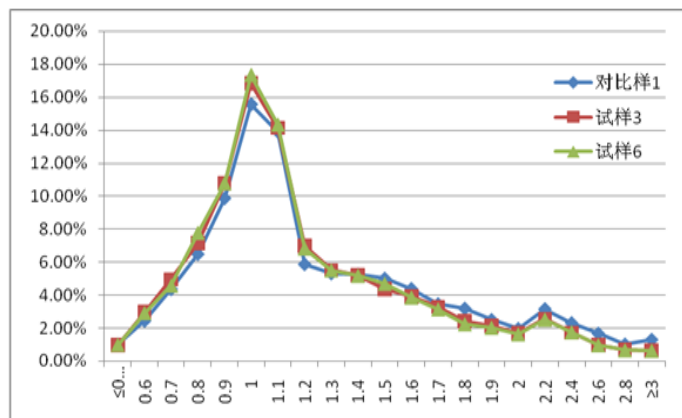


图 2 实验室硝酸扩孔液部分
使用组合缓蚀剂前后的孔径分布图

由图 1, SEM 表面图片发现硝酸扩孔液中引入组合

缓蚀剂后其表面团簇形蚀孔蚀坑略有减少,也就是通常所说的并孔数量略有减少。

由图 1, SEM 截面图片发现腐蚀截面方面基本相似,有无添加剂与铝含量高低对长短孔、支孔分布等基本没有什么影响,孔长方面可能有稍稍增长,也就是夹心层略有减薄。

由图 2,表面孔径数据分析,有无添加剂与铝含量高低的腐蚀箔孔径分布规律基本相似;可能受组合缓蚀剂作用影响,其小孔径占比稍有增多、大孔径占比稍有减少,表现为腐蚀并孔现象减少、表面腐蚀稍有减少。

2.3 生产实际调试应用

生产调试采取实验对腐蚀箔性能有提升作用的组合缓蚀剂,进行不同浓度尝试验证。表 2 是生产调试过程中腐蚀箔性能主要检测指标与单位原液耗用统计量。

工程生产调试过程中,该组合缓蚀剂含量大小对性能的影响与实验室规律基本一致。即含量在 2g/L 时,据有较好的性能效果。但不同的是,工程生产条件下组合缓蚀剂的引入前后的腐蚀箔性能水平基本一致,未表现出现实验室情况下的比容提升效果。

通过组合添加剂的投入,配合提高槽液中铝离子含量,发现工程生产过程中腐蚀箔性能未出现降低。该组合添加剂的引入配合提高铝离子含量的参数调节,可以使工程生产过程中约节省了 40% 的原液供应量。

跟踪分析腐蚀生产调试过程中的腐蚀箔应用到化成工艺各个电压段的产品中,经对比分析其各项性能数据

表 1 硝酸扩孔液加入不同含量缓蚀剂实验数据

实验样品	铝含量	缓蚀剂		平均比容	平均折弯	平均减薄	性能对比	孔密度	平均孔直径
	(N)	缓蚀剂	含量 (g/L)	($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	(回)	(μm)		($\times 10^7/\text{cm}^2$)	(μm)
对比样 1	1.0	0	0	0.825	70	6.0	—	2.244	1.236
对比样 2	1.4	0	0	0.792	72	5.8	-4.00%	2.252	1.231
试样 1	1.0	A	2	0.804	72	5.5	-2.55%	2.250	1.231
试样 2	1.0	B	2	0.809	71	6.0	-1.94%	2.254	1.229
试样 3	1.0	C	2	0.838	69	5.5	1.58%	2.251	1.232
试样 4	1.0	C	1.5	0.821	70	6.0	-0.48%	2.249	1.233
试样 5	1.0	C	2.5	0.837	69	5.3	1.45%	2.255	1.230
试样 6	1.4	C	2	0.836	70	5.5	1.33%	2.254	1.231

说明:上表中各大些字母分别代表,A: HEDP 羟基乙叉二膦酸,B: 咪唑啉磷酸酯,C: HEDP 羟基乙叉二膦酸与咪唑啉磷酸酯的等质量混合物。

表 2 硝酸扩孔液加入不同含量组合缓蚀剂的生产数据

生产调试	取样数	铝含量	缓蚀剂	平均比容	平均折弯	平均减薄	原液耗用	原液节约
	(个)	(N)	(g/L)	($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	(回)	(μm)	(L/m^2)	
生产对比样 1	25	1.0	0	0.821	70	7.4	3.37	—
生产对比样 2	8	1.4	0	0.798	71	7.5	2.09	37.98%
生产试样 1	22	1.0	1.5	0.809	69	7.4	3.38	-0.30%
生产试样 2	32	1.0	2.0	0.821	70	7.3	3.38	-0.30%
生产试样 3	27	1.0	2.5	0.815	69	7.2	3.37	0
生产试样 4	60	1.4	2.0	0.820	70	7.3	2.03	39.76%

指标均与生产调试前无该组合缓蚀剂的性能水平一致。

2.4 生产调试关于硝酸扩孔溶液中有无组合缓蚀剂的 SEM 图片及数据分析

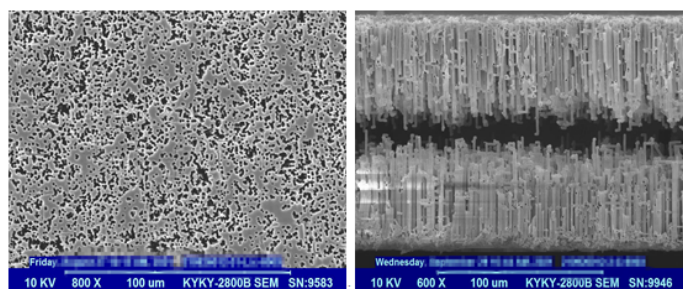


图 3a 生产对比样表面

生产对比样截面

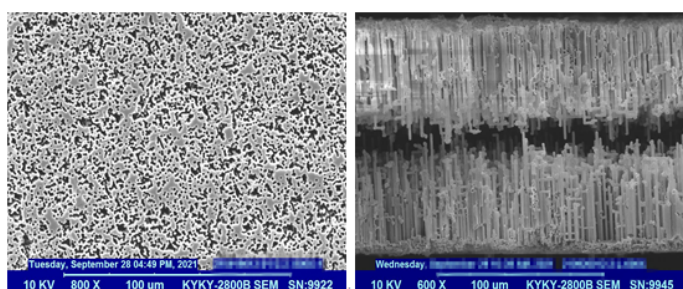


图 3b 生产试样 2 表面

生产试样 2 截面

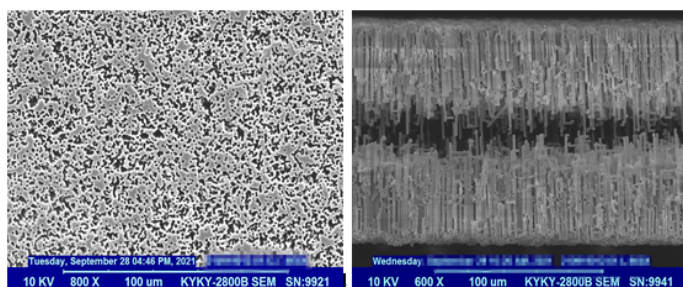


图 3c 生产试样 4 表面

生产试样 4 截面

图 3 生产线硝酸扩孔部分条件 SEM 图片

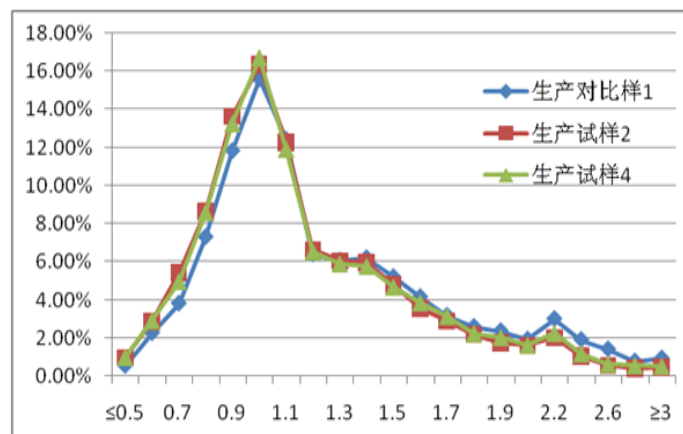


图 4 生产线硝酸扩孔液部分
使用组合缓蚀剂前后的孔径分布图

由图 3, SEM 表面图片与实验室的发现一致, 即硝

酸扩孔液中引入 HEDP 羟基乙叉二膦酸与咪唑啉磷酸酯的组合缓蚀剂后, 其腐蚀箔样的表面团簇形蚀孔蚀坑有所减少; 截面方面也与该调试前腐蚀截面形貌基本一致, 夹心层有所减薄、平均孔深略有增大。

由图 4, 工程生产过程中的腐蚀箔表面孔径数据, 有无添加剂与铝含量高低的腐蚀箔孔径分布规律相似; 但有组合缓蚀剂作用的箔样表现为, 小孔径占比稍有增多、大孔径占比稍有减少, 该规格较实验室状态的箔样更为突出。从这样的孔径分布情况分析, 该组合添加剂对中压腐蚀箔产品的性能可能有提升。

3 讨论

①实验条件中, 在硝酸扩孔溶液中加入 2g/L HEDP 羟基乙叉二膦酸与咪唑啉磷酸酯的组合缓蚀剂, 可以提高腐蚀箔比容 1.4% 左右, 其微观孔型数据与形貌基本不变或该组合缓蚀剂对表面并孔现象有一定的抑制作用; ②工程生产过程中, 该组合缓蚀剂能使腐蚀箔性能稳定, 同时通过配合提升扩孔槽液中铝离子含量, 可实现了降低约 40% 的扩孔原液使用量, 从而达到降低生产成本的目的; ③不管是实验还是生产过程中, 在没有该组合缓蚀剂的作用下, 单纯的提高硝酸扩孔槽液的铝离子含量, 均会引起腐蚀箔性能水平下降。在引入该组合添加剂后, 成功的解决了腐蚀箔性能随槽液铝离子含量提升而降低的矛盾; ④本文旨在定性探索 HEDP 羟基乙叉二膦酸与咪唑啉磷酸酯的组合缓蚀剂应用在扩孔腐蚀槽液中对腐蚀箔性能以及对降低生产成本方面的影响。其对表面、对孔径生长等影响、关系以及作用机理, 仍需要进一步探索。

4 结论

①实验室硝酸扩孔体系下, 2g/L 的羟基乙叉二膦酸与咪唑啉磷酸酯的组合缓蚀剂可提升腐蚀箔性能 1.4% 左右, 一定程度下减少扩孔中并孔的现象; ②工程生产过程中硝酸扩孔体系下, 2g/L 的 HEDP 羟基乙叉二膦酸与咪唑啉磷酸酯的组合缓蚀剂能实现腐蚀箔性能稳定, 配合提高槽液中铝离子含量, 可有效降低扩孔原液使用量约 40%, 从而达到降低生产成本的目的。

参考文献:

- [1] 班朝磊, 何业东. 高压电子铝箔阳极电解扩孔行为 [J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(12): 2190-2195.
- [2] Hebert K, Alkire R. Growth and Passivation of Aluminum Etch Tunnels [J]. Journal of The Electrochemical Society, 1988, 135(9): 2146-2157.
- [3] 杨邦朝, 肖占文. 预处理对铝箔电蚀特性的影响 [J]. 电子元件与材料, 1997, 16(3): 1-9.
- [4] 阎康平, 罗沪蓉. 中高压阳极箔直流电扩面侵蚀研究 [J]. 四川大学学报 (工程科学版), 2000, 32(2): 33-35.

作者简介:

蔡小宇 (1974), 男, 广西岑溪人, 高级工程师, 主要从事中高压铝电解电容器用阳极箔工艺技术开发与应用工作。