

アノード酸化による新規ニオブ電解コンデンサー用酸化皮膜の作成

北大・院工 高橋英明, 小山 瞬, 坂入正敏, 菊地竜也, 長原和宏
東北大・金研 永田晋二

1. はじめに

アルミニウムアノード酸化皮膜を誘電体として利用するアルミニウム電解コンデンサは、電子機器に不可欠なデバイスである。昨今の電子機器の小型化にともない、アルミニウム電解コンデンサの小型化、高容量化が望まれている。

本研究においては、電気泳動ゾル-ゲルコーティングにより Nb_2O_5 を被覆したアルミニウム箔をアノード酸化し、高い誘電率を有する Al-Nb 複合酸化皮膜の形成を試みるとともに、その誘電的性質について検討した。

2. 実験方法

(1) 試料および前処理: 高純度アルミニウム箔(純度 99.99 %, 15 mm × 15 mm, 厚さ 110 μm)を、エタノール中で超音波洗浄したのち電解研磨した。

(2) Nb_2O_5 コーティング: 塩化ニオブ(V)1.621 g および 60 %硝酸 1 ml を脱水エタノール 50 ml に溶解させ、ゾルを作製した。試料をゾル中に浸漬し、試料をカソード、白金板をアノードとして $i_c = 0.1 \text{ A m}^{-2}$ の定電流を 900 s 印加した。その後、試料を 0.3 mm s^{-1} の一定速度で引き上げ、大気中で 300 s 自然乾燥させたのち、573 K の電気炉中で 1.8 ks 加熱処理を行った。これらの浸漬、電流印加、自然乾燥および加熱処理のプロセスを 1 回もしくは 2 回繰り返すことにより Nb_2O_5 を被覆した。

(3) アノード酸化: Nb_2O_5 被覆試料および未被覆試料を $0.5 \text{ kmol m}^{-3}\text{-H}_3\text{BO}_3/0.05 \text{ kmol m}^{-3}\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 溶液(293 K)中において $i_a = 10 \text{ A m}^{-2}$ の定電流を与えてアノード酸化した。

(4) インピーダンス測定: アノード酸化後の試料を $0.5 \text{ kmol m}^{-3}\text{-H}_3\text{BO}_3/0.05 \text{ kmol m}^{-3}\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 溶液中で $10^{-1}\sim 10^5$ Hz の正弦波(100 mV)を与えてインピーダンスを測定し、Bode 線図の解析により皮膜の並列等価容量を求めた。

(5) ラザフォード後方散乱分光分析(RBS): Nb_2O_5 被覆試料およびそれをアノード酸化した試料を 5 mm × 5 mm に切り出し、ラザフォード後方散乱分光分析装置を用いて測定を行った。

(6) 皮膜の断面観察: 超箔切片法により、皮膜断面の TEM 観察を行った。

3. 結果と考察

RBS の結果より求めた Nb_2O_5 皮膜の厚さは、1 回被覆試料では 15 nm, 2 回被覆試料では 32 nm であった。

図 1 は、 $i_a = 0.1 \text{ A m}^{-2}$ で Nb_2O_5 を被覆したのちアノード酸化したさいのアノード電位の時間変化を示したものである。 Nb_2O_5 被覆試料の場合には、アノード酸化初期において電位がジャンプし、その後、未被覆試料とほぼ等しい傾きで直線的に増加することがわかる。また、2 回被覆試料($n = 2$)における電位のジャンプは、1 回被覆試料($n = 1$)と比較して高いことがわかる。

図 2 は、(a) 2 回被覆試料を 100 V までアノード酸化した試料について得られた RBS スペクトル、および (b) その解析により得られた Al, Nb および O の深さ方向濃度分布を示したものである。図 3 は、同じ試料について得られた縦断面 TEM 写真である。これらの結果から、アノード酸化した試料の皮膜は、 Nb_2O_5 からなる外層と、 Al_2O_3 からなる内層の 2 層構造を有することがわかる。 E_a の増大とともに Al_2O_3 層の厚さは増大するのに対し、 Nb_2O_5 層の厚さは減少する傾向を示す。また、 E_a の増大とともに Al_2O_3 層と Nb_2O_5 層との界面が不明瞭になるが、これは Al-Nb 複合酸化皮膜ができたためであると考えられる。

図 4 は、 Nb_2O_5 被覆試料をアノード酸化することにより生成した皮膜の並列等価容量の逆数を、アノード酸化電位に対してプロットしたものである。 Nb_2O_5 被覆試料の並列等価容量は、未被覆試料の容量より大きく、また 2 回被覆試料の並列等価容量は 1 回被覆試料と比較して大きいことがわかる。

4. まとめ

電気泳動ゾル-ゲルコーティングによりアルミニウム表面上に Nb_2O_5 を均一に被覆することができ、その厚さは2回被覆試料において 32 nm である。 Nb_2O_5 を被覆したアルミニウム箔をアノード酸化することにより、 Nb_2O_5 の外層と Al_2O_3 の内層からなる2層構造を有するアノード酸化皮膜が得られる。2回被覆試料をアノード酸化して得られる皮膜の並列等価容量は、未被覆試料と比較して、最大 53 % 増大した。

5. 発表（投稿）論文

“Mechanism of formation and growth of sunflower-shaped imperfections in anodic oxide films on niobium”, K. Nagahara, M. Sakairi, H. Takahashi, K. Matsumoto, K. Takayama, and Y. Oda, *Electrochimica Acta*, **52**, 2134–2145 (2007).

“Formation of Al-Si composite oxide films on aluminum by electrophoretic sol-gel coating/anodizing”, H. Takahashi, M. Sunada, T. Kikuchi, M. Sakairi, and S. Hirai, *Passivity of metals and semiconductors, and properties of thin oxide layers*, P. Marcus and V. Maurice (Edits.) Elsevier B.V. Oxford, U. K. 685-690 (2006).

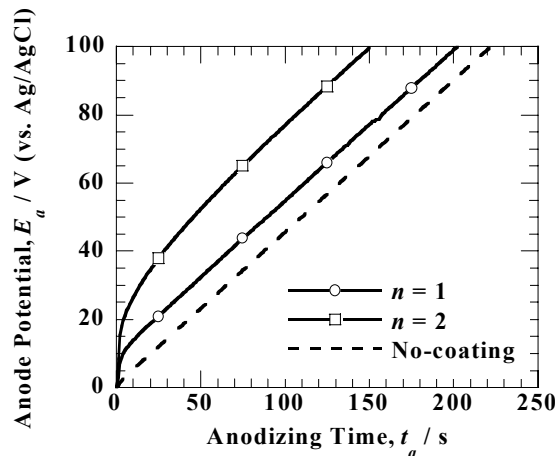


Fig. 1. Changes in the anode potential, E_a , with time, t_a , during anodizing at 10 A m^{-2} , obtained for Nb_2O_5 coated specimens.

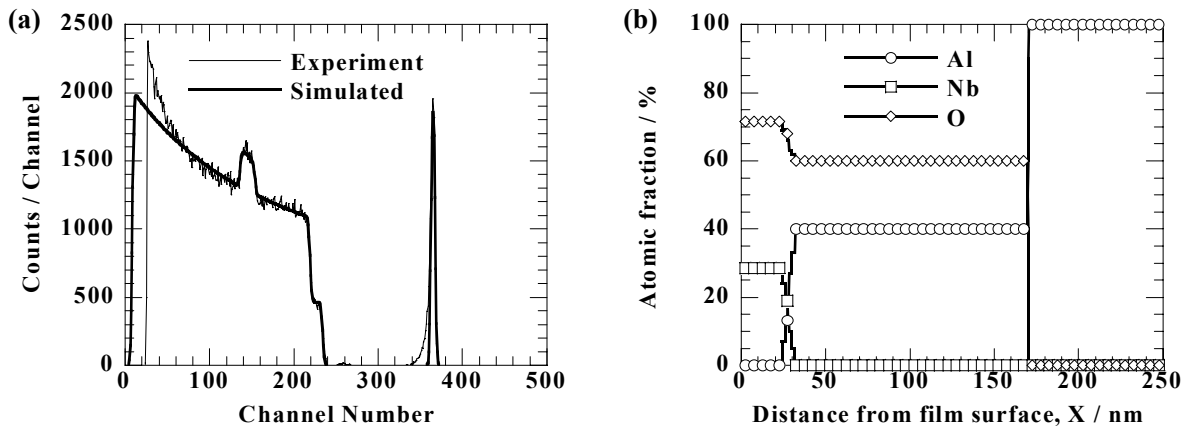


Fig. 2. (a) RBS spectrum and (b) concentration profiles of Al, Nb, and O in depth for specimens anodized up to $E_a = 100 \text{ V}$ after Nb_2O_5 -coating with $n = 2$.

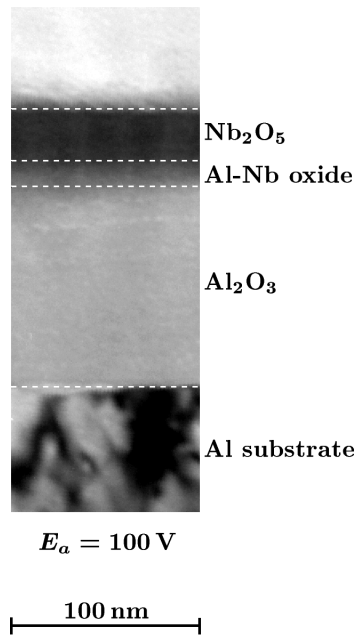


Fig. 3. Transmission electron micrograph of the vertical cross section of specimen anodized up to $E_a = 100 \text{ V}$ after Nb_2O_5 -coating with $n = 2$.

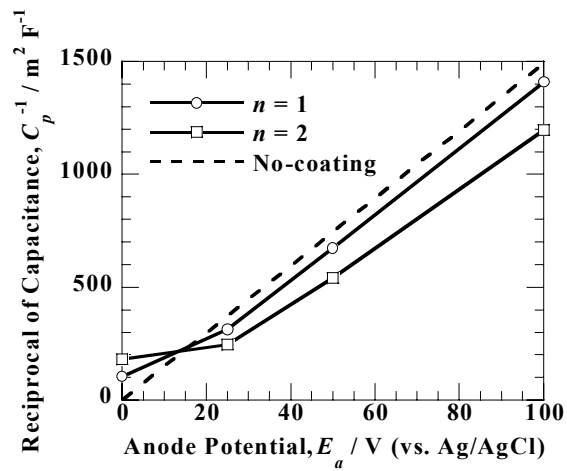


Fig. 4. Changes in the reciprocal of capacitance, $1/C_p$, with anode potential, E_a , obtained for Nb_2O_5 -coated specimen.