

アノード酸化による新規ニオブ・アルミニウム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
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ともに、アルミニウム電解コンデンサの小型高容量化が強く望まれている。

本研究においては、液相析出法により TiO_2 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、Al-Ti 複合酸化皮膜の形成を試みるとともに、生成皮膜の構造および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、エタノール中において超音波洗浄したのち、293 K の $0.5 \text{ kmol m}^{-3} - \text{H}_3\text{BO}_3 / 0.05 \text{ kmol m}^{-3} - \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 混合溶液 (ボレート溶液) 中において 10 A m^{-2} の定電流を与えてセル電圧が 100 V に到達するまでアノード酸化した。

(2) TiO_2 コーティング (液相析出法): 前処理を施した試料を、303 K に保持した $0.01 \text{ kmol m}^{-3} - (\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 / 0.2 \text{ kmol m}^{-3} - \text{H}_3\text{BO}_3$ 混合溶液中に浸漬し、最大 $t_c = 3.6 \text{ ks}$ 保持した。試料を溶液から取り出し、蒸留水で洗浄したのち室温において乾燥した。

(3) アノード酸化: TiO_2 被覆試料をボレート溶液 (293 K) 中に浸漬し、 10 A m^{-2} の定電流を与えてセル電圧 100 V までアノード酸化した。

(4) インピーダンス測定: アノード酸化した試料をボレート溶液 (293 K) 中に浸漬し、周波数 $10^{-1} \sim 10^5 \text{ Hz}$ の交流電圧 100 mV を与えてインピーダンス測定を行った。ボード線図解析法によりデータを解析し、酸化皮膜の並列等価容量 C_p を求めた。

(5) ラザフォード後方散乱分光分析 (RBS): アノード酸化した試料を約 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。

3. 結果と考察

図 1 は、 TiO_2 を被覆したのちアノード酸化したさいの、セル電圧の時間変化を示したものである。比較のため、電解研磨試料について得られた曲線を点線で示した。電解研磨試料においては、セル電圧は時間に比例して増大するのに対し、 TiO_2 被覆試料においては、初期の電圧上昇速度は速く、そののち傾きが緩やかになり電解研磨試料とほぼ等しい速度で上昇することがわかる。初期の電圧上昇速度および傾きが変化する電圧は、コーティング時間の増大とともに低下している。このことは、前処理において化成したアノード酸化皮膜が、 TiO_2 コーティングのさいに処理溶液により溶解することに対応している。

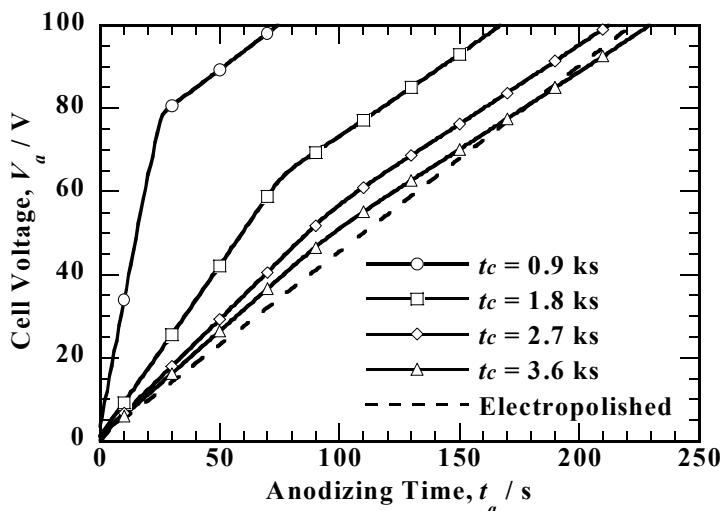


Fig. 1. Time variations in the cell voltage, V_a , during anodizing at 10 A m^{-2} obtained for TiO_2 coated specimens.

図2は、(a) コーティング時間 $t_c = 3.6$ ks で TiO_2 を被覆したのち 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, Ti および O の深さ方向濃度分布を示したものである。アノード酸化した試料の皮膜は、 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ 複合酸化物からなり、傾斜組成を有することがわかる。また、皮膜表層部に TiO_2 が濃縮していることが明らかである。酸化物層とアルミニウム基板との界面は不明瞭であり、これはアルミニウム基板が TiO_2 コーティングのさいに不均一に溶解したためであると思われる。

図3は、 TiO_2 の被覆時間 t_c と、100 V アノード酸化皮膜の並列等価容量 C_p との関係を示したものである。点線は、電解研磨試料を 100 V までアノード酸化した試料の並列等価容量を表しており、これに対する容量増大率を右側の縦軸に示した。この図から、 TiO_2 被覆試料の電気容量は、コーティング時間とともに増大し、一定値に到達することがわかる。被覆時間 $t_c = 3.6$ ks でコーティングした試料が最も大きい電気容量を示し、電解研磨試料と比較して約 35 % 増大している。このように TiO_2 被覆試料が大きい電気容量を示しているのは、誘電率の大きい TiO_2 がアノード酸化皮膜中に取り込まれたためであると考えられる。

4. まとめ

液相析出法により TiO_2 を被覆したアルミニウムをアノード酸化して得られる皮膜は、 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ 複合酸化物からなり、傾斜組成を有する。 TiO_2 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、電解研磨試料と比較して、最大 35 % 増大した。

5. 発表（投稿）論文

“ Nb_2O_5 deposition on aluminum from NbCl_5 -used sol and anodizing of Nb_2O_5 -coated Al”, S. Koyama, T. Kikuchi, M. Sakairi, H. Takahashi, and S. Nagata, *Electrochemistry*, **75**, 573-575 (2007).

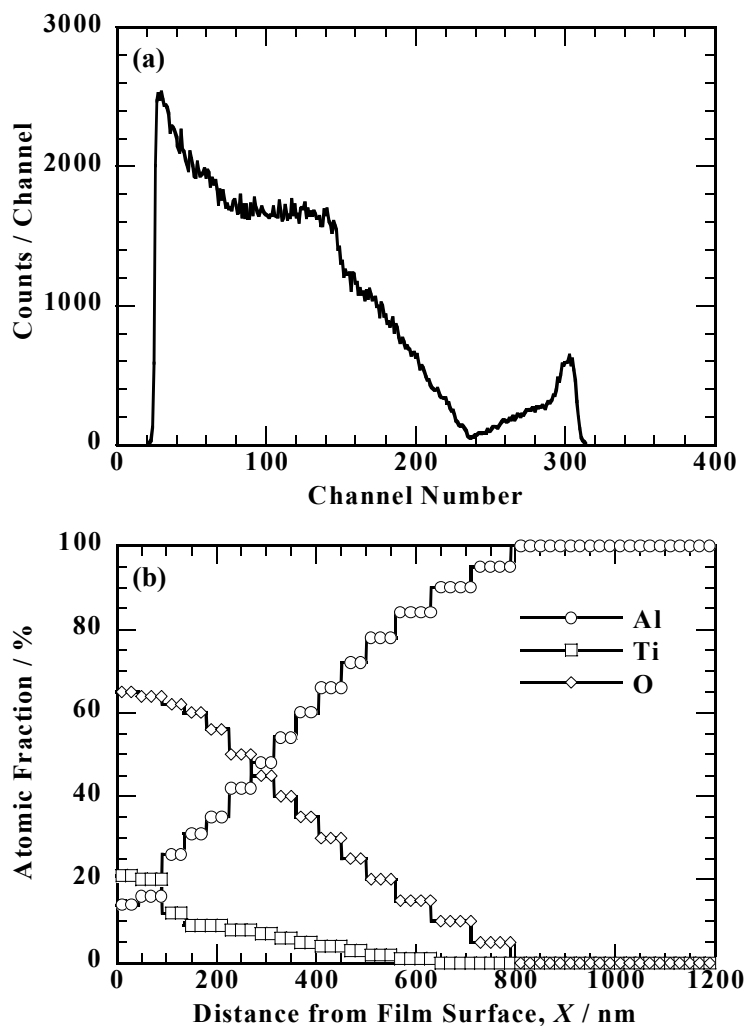


Fig. 2. (a) RBS spectrum and (b) concentration profiles of Al, Ti, and O in depth for specimen anodized up to 100 V after TiO_2 -coating with $t_c = 3.6$ ks.

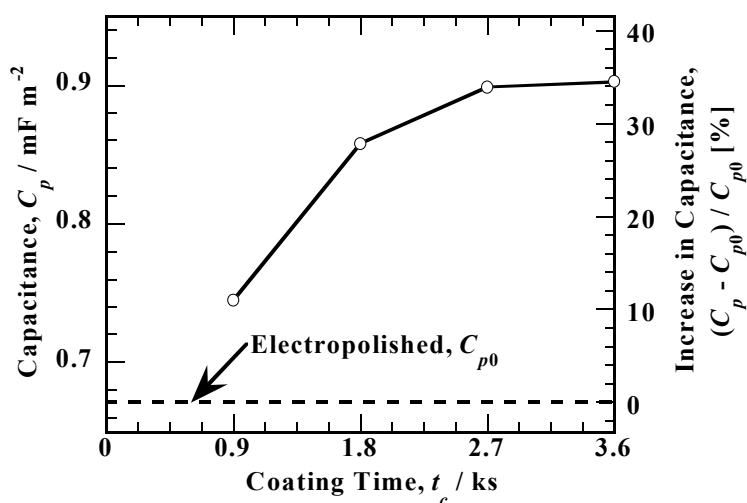


Fig. 3. Change in the parallel capacitance of 100 V anodic oxide films, C_p , with coating time, t_c .