

液相析出法と電気化学的手法を用いるアルミニウム上への高誘電体皮膜の形成

北海道大学・大学院工学研究院・坂入正敏

北海道大学・大学院工学研究科・藤田諒太

1. はじめに

アルミニウムの陽極酸化皮膜を誘電体皮膜として用いるアルミニウム電解コンデンサは、自動車等の運搬機器から電子機器に欠かせない蓄電素子である。特に、運搬機器においては、高耐電圧が要求されるため、アルミニウム電解コンデンサは不可欠の素子である。しかし、近年の機器の小型化と軽量化に伴い、これまで以上の容量（同じ電気容量では小型）を有するアルミニウム電解コンデンサが求められている。

コンデンサの電気容量は、表面積と誘電体の誘電率に依存するため、様々な方法により電気容量を高くする研究が行われている。従来は、電解エッチング条件の最適化による比表面積の増大や結晶化による誘電体の誘電率を高くする方法により電気容量を増大している。しかし、これらの方法による電気容量増加は限界にきているため、新たな技術開発が求められている。その方法の一つとしてより誘電率の高い酸化物被膜を形成することが挙げられる。

金属上に酸化物被膜を形成する方法として、ゾル・ゲル法や有機金属蒸着法と陽極酸化との複合プロセスがある。これらの被膜形成方法は、環境中の水分によって形成した被膜の状態が大きく変化する。そこで、本研究において水溶液に基板を浸漬するだけで酸化物被膜を形成できる手法である液相析出法を用いている。これまでに、フッ化物イオンから基板を保護する前処理や析出温度などを種々変えてチタニアとアルミニウム複合酸化皮膜を形成することで電解研磨試料に比較して 50%以上の電気容量増加に成功している。しかし、実用のためには更なる電気容量の増加が必要である。

そこで、本研究の目的は、液相析出法によりアルミニウム基板上へのチタン酸化物被膜形成の最適条件を調査すること、被膜形成試料をアノード酸化することで複合酸化物皮膜とし、その酸化物皮膜の微細構造、化学組成及び誘電的性質を調査することである。

2. 研究経過

試料と前処理：99.99 mass %のアルミニウム箔(15×15 mm, 厚さ 100 μm)を超音波洗浄、電解研磨を行った。素地アルミニウムの溶解を防ぐため、823 K の大気雰囲気下で熱酸化処理を行い、353 K の $0.5 \text{ kmol m}^{-3} \text{ H}_3\text{BO}_3 / 0.05 \text{ kmol m}^{-3} \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 溶液中で 50 A m^{-2} の定電流を印加し、電圧が 100 V になるまで陽極酸化を行った。

液相析出法 (LPD) による被膜の形成：353 K の $0.01 \text{ kmol m}^{-3} (\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 / 0.2 \text{ kmol m}^{-3} \text{ H}_3\text{BO}_3 / 0.2 \text{ kmol m}^{-3}$ にスクロースを添加した溶液を用いた。pH 調整のために $0 - 0.4 \text{ kmol m}^{-3} \text{ NaOH}$ を加えた。溶液に試料を $t_L = 0.9 - 3.6 \text{ ks}$ 浸漬し LPD を行い、チタニア被膜を形成した。

再陽極酸化：293 K の $0.5 \text{ kmol m}^{-3} \text{ H}_3\text{BO}_3 / 0.05 \text{ kmol m}^{-3} \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 溶液中で 10 A m^{-2} の定電流を印加し、電圧が 100 V になるまで陽極酸化を行った。

インピーダンス測定：293 K の $0.5 \text{ kmol m}^{-3} \text{ H}_3\text{BO}_3 / 0.05 \text{ kmol m}^{-3} \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 溶液中で、振幅 100 mV、周波数範囲 $10^{-1} - 10^5 \text{ Hz}$ の正弦波を印加し、再陽極酸化試料のインピーダンスを測定した。得られた結果から、形成した皮膜の電気容量を求めた。

観察、分析：試料の表面を SEM-EDS、断面を TEM-EDS により観察と組成分析を行った。また、RBS により形成した被膜の深さ方向の元素分布を調査した。

3. 研究成果

再陽極酸化挙動：溶液の pH を 3.8 から 11.5 まで変化して、LPD を 3.6 ks 行った試料で再陽極酸化挙動を調査した。その結果、pH 8.0 で液相析出を行った試料は 100 V まで到達する時間が短い事がわかった。つまり、pH 8 の溶液を用いることで、液相析出中の素地の保護を目的として形成した酸化物皮膜の溶解が一番少ないことが明らかになった。

チタン酸化物の析出量は、液相析出時間に依存するため、pH 8 の溶液を用いて、液相析出時間を 0.9 から 3.6 ks 変えて試料を作製し、再陽極酸化挙動に及ぼす影響を調査した。その結果、時間が 3.6 ks までは傾きが上昇することが明らかになった。既に述べたように、再酸化は、液相析出操作後の被膜の欠陥が少ないほど傾きが大きくなるので、本実験条件では pH 8.0、液相析出時間 3.6 ks の試料が最も欠陥の少ない被膜が形成している事が予想される。

チタニア被膜分析：Fig. 1 に pH 8 において液相析出を 3.6 ks 行った試料の RBS スペクトルを示す。アルミニウム (250 チャンネル付近) と酸素 (170 チャンネル付近) に対応する位置でピークが確認できる。チタ

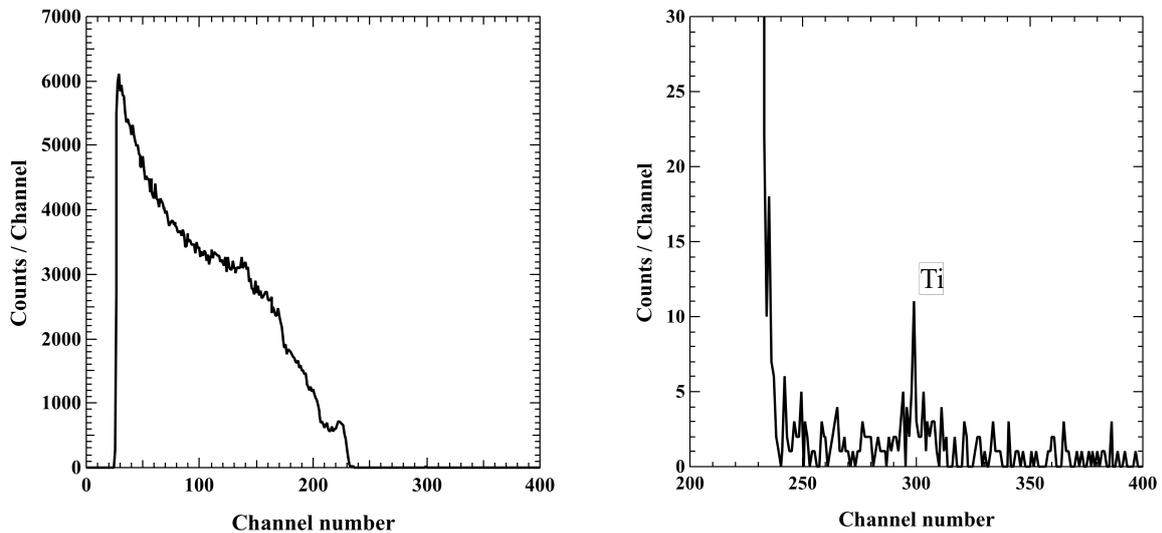


Fig. 1 RBS spectra of LPD specimen in pH 8 solution for 3.6 ks. The wide channel spectrum (left) and narrow channel spectrum around Ti area(right).

ンの領域を拡大したグラフからチタンに対応するチャンネルでピークが確認できる。このピークは、LPD時間が長くなると明確になった。この結果から、試料表面に内層に Al_2O_3 層が約 200 nm、試料表面に微量ながら TiO_2 が存在していることが分かった。

Fig. 2 に pH 8 の溶液で LPD を 3.6 ks 行った試料の表面 SEM 写真を示す。結晶質の物質が表面に存在していることが分かる。EDS 分析の結果、これは Al_2O_3 上に存在する NaF であった。RBS の結果と異なり、 TiO_2 の存在は確認出来なかった。この理由として、 TiO_2 の量が非常に少なく検出ができなかったものと考えられる。TEM-EDS 観察の結果、pH 8.0 の条件において被膜が二層構造（それぞれ保護陽極酸化皮膜及び再陽極酸化皮膜に該当）であり、EDS 分析の結果どちらも Al_2O_3 であった。この保護アノード酸化皮膜中に微量の TiO_2 が存在した。また、その量は LPD 時間が長い方が多かった。pH 3.8 及び 11.5 で LPD を 3.6 ks 行い再アノード酸化した試料は、再アノード酸化被膜と考えられる被膜のみが観察され、 TiO_2 は検出できなかった。

Fig. 3 に pH を変えた溶液で LPD を 3.6 ks 行い、再陽極酸化した試料の電気容量を示す。比較のために、電解研磨試料を同様に陽極酸化した試料の電気容量を点線で示す。pH 3.8 と 11.5 の試料は電解研磨試料とほぼ同じ容量であるが、pH 8.0 の試料において電解研磨試料の約 2 倍の高容量である事がわかる。このことは、試料断面観察結果と良く一致している。

4. まとめ

アルミニウムの溶解を防ぐ前処理と溶液の選択により、電解研磨+陽極酸化で得られるアルミニウム酸化皮膜より約 2 倍の電気容量を有する複合酸化物皮膜をアルミニウム上に形成できた。

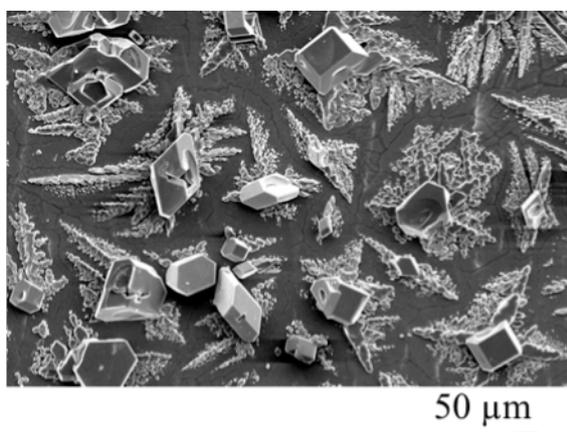


Fig. 2 SEM image of 3.6 ks (pH 8) LPD specimen.

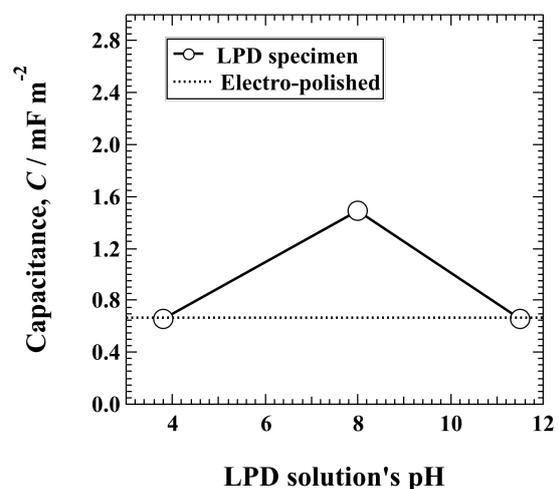


Fig. 3 Capacitance of LPD specimen vs. LPD solution's pH.