

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

1. はじめに

アルミニウム電解コンデンサは、陽極酸化皮膜を誘電体皮膜として用いるため、耐電圧が高く、周波数特性に優れている。そのため、自動車や電車等の輸送機器から電子機器に欠かせない蓄電素子であり、日本が高いシェアを有する電子部品である。特に、輸送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の重要性は増している。しかし、近年の機器の小型化と軽量化に伴い、更なる電気容量（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切望されている。

コンデンサ（キャパシタ）の電気容量は、誘電体の厚さ（耐電圧）が同じであれば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大きくする研究がある。従来から行われている方法としては、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ことが挙げられる。しかし、これらの方法による電気容量増加は、ほぼ限界に到達している。そのため、電気容量を増加するための新規技術の開発が求められている。その方法の1つとして、アルミニウム酸化物と高い誘電率の酸化物との複合化を用いる、高誘電率酸化物被膜の形成法がある。

金属上にこのような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。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（LPD）法に着目し、研究を進めている。

昨年度までの共同研究により、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でき、その被膜は電解研磨試料に比較して2倍を超える電気容量を有していた。しかし、位相が90度に到達せず、表面にNaFが析出していたため、位相の改善とNaFの析出を抑えることがコンデンサ用被膜として思量するには必要である。

そこで、本研究の目的は、pH調整にKOHを用いる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際に使用するスクロース濃度の影響を調査すること、形成した皮膜の微細構造と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: 電解コンデンサ用高純度Al箔(99.99 mass %, 15×15 mm, 厚さ100 μm)を超音波洗浄, 電解研磨を行った。その後, LPD中の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った後, 353 Kの0.5 kmol m⁻³ H₃BO₃ / 0.05 kmol m⁻³ Na₂B₄O₇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い, 結晶性の陽極酸化皮膜(保護皮膜)を形成した。

液相析出(LPД)法による被膜の形成: 353 Kの0.02 kmol m⁻³ (NH₄)₂TiF₆ / 0.2 kmol m⁻³ H₃BO₃ + 0.074 kmol m⁻³ KOH混合溶液にスクロースを0 - 0.4 kmol m⁻³添加して用いた。溶液量は25 mLとした。溶液に保護皮膜を形成した試料を3.6 ks浸漬することで, チタニア被膜を形成した。

再陽極酸化: LPDにより被膜を形成した試料を293 Kの0.5 kmol m⁻³ H₃BO₃ / 0.05 kmol m⁻³ Na₂B₄O₇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 kmol m⁻³ H₃BO₃ / 0.05 kmol m⁻³ Na₂B₄O₇溶液中, 振幅100 mV, 周波数範囲10⁻¹ - 10⁵ 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, 等価回路を用いて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により観察と組成分析を行い, 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。更に, XPSにより表面組成の分析を行った。

3. 研究成果

再陽極酸化挙動

スクロース濃度と時間を変えてLPD処理を行った後の陽極酸化挙動を調査した。スクロース濃度, LPD時間に殆ど関係なく, NaOHによりpHを調整した昨年度の結果と異なり, 初期から電解研磨試料とほぼ同様の傾きで電圧が増加していた。このことは, LPD前に形成した保護皮膜が殆ど存在せず, 析出しているチタニアの量も少ないこと推察できる。Naイオンの存在がチタニア析出反応に関与していることを意味している。

表面観察と分析

Fig. 1にスクロースを0.2及び0.4 kmol m⁻³含む溶液中で液相析出を18 ks行った試料とスクロースを含まない溶液のRBSスペクトルを示す。全ての溶液において, アルミニウム(240チャンネル付近)と酸素(150

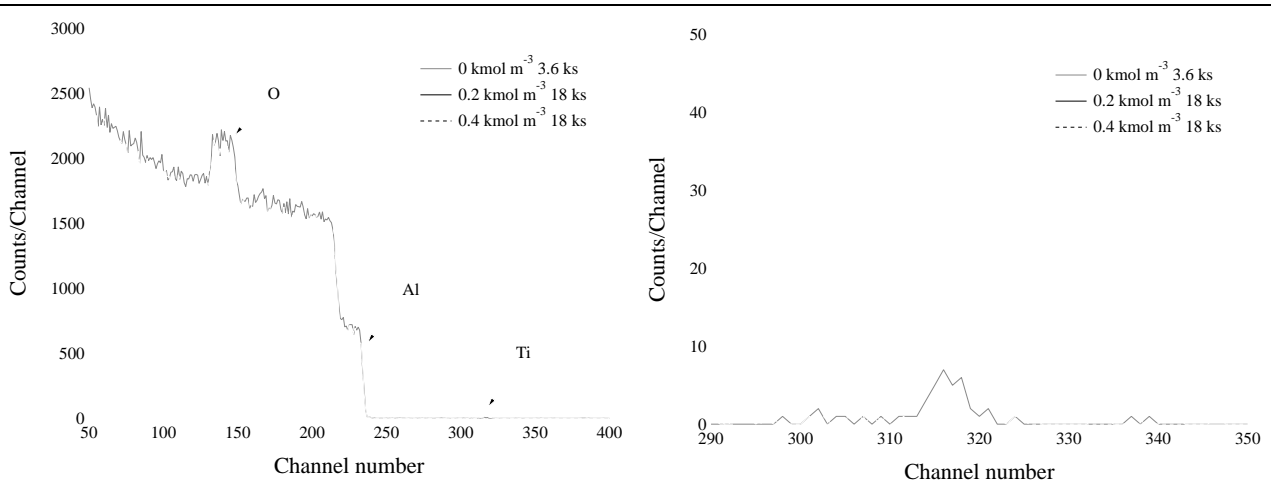


Fig. 1 RBS spectra of LPD specimen in 0 to 0.4 kmol m⁻³ sucrose solution. The wide channel spectrum (left) and narrow channel spectrum around Ti area(right).

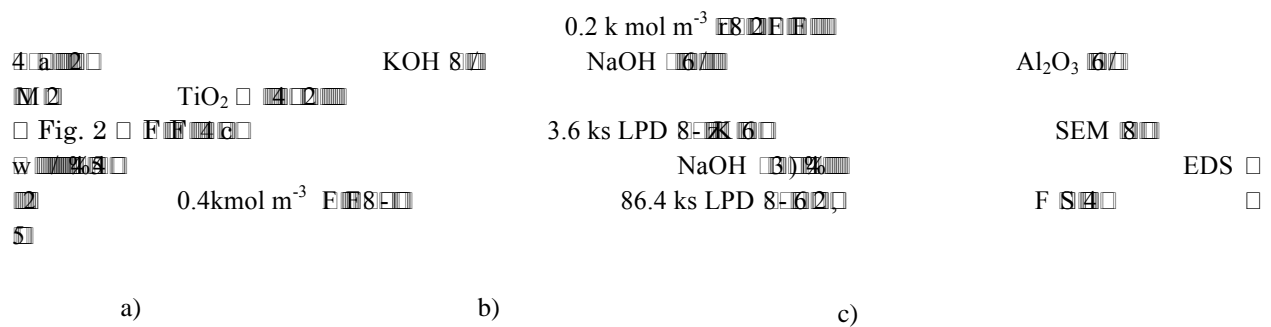


Fig. 2 SEM image of LPD (3.6 ks) +re-anodized specimens surface. Sucrose concentration: a) 0, b) 0.2 and c)0.4 kmol m⁻³.

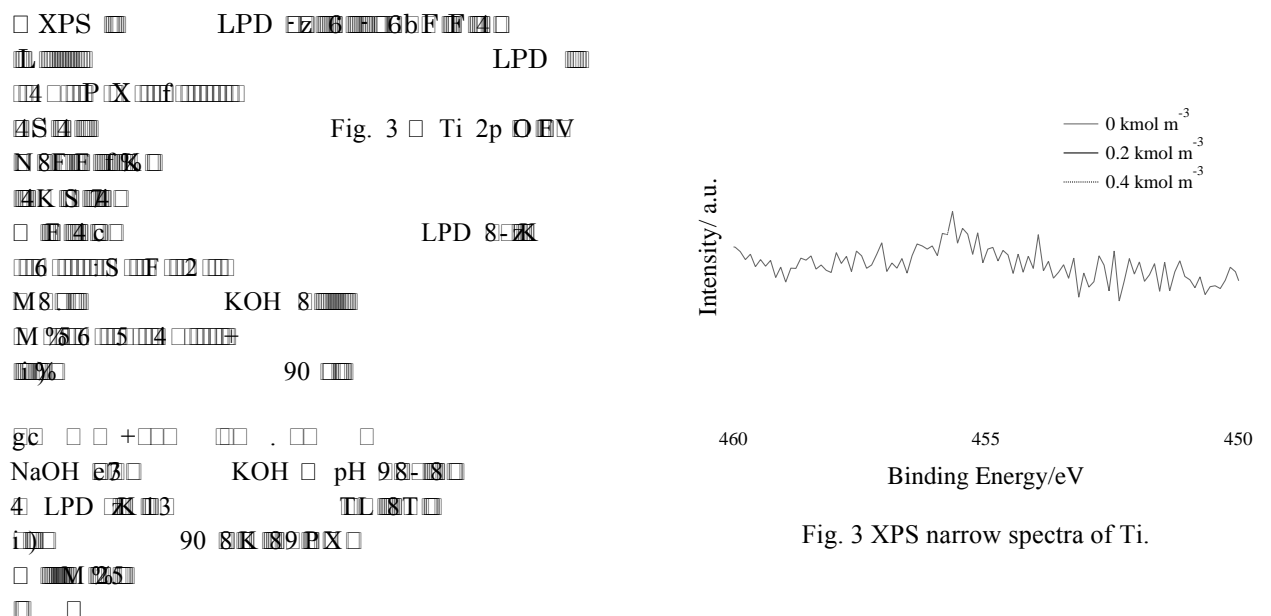


Fig. 3 XPS narrow spectra of Ti.