研究論文

ゾル・ゲルコーティング/アノード酸化による Al-Nb 複合酸化物皮膜の形成

渡辺恵司^{*,**}, 坂入正敏^{*}, 高橋英明^{*}, 永田晋二^{***}, 平井伸治^{****}

^{*}北海道大学大学院 工学研究科 (〒060-8628 北海道札幌市北区北 13 条西 8 丁目)

^{**}[現在：岡山大学 工学部 (〒700-0082 岡山県岡山市津島中 3-1-1)]

^{***}東北大学 金属材料研究所 (〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1)

^{****}室蘭工業大学 材料物性工学科 (〒050-8585 北海道室蘭市水元町 27-1)

Formation of Al-Nb Composite Oxide Films by Sol-Gel Coating and Anodizing

Keiji WATANABE^{*,**}, Masatoshi SAKAIRI^{*}, Hideaki TAKAHASHI^{*},
Shinji NAGATA^{***} and Shinji HIRAI^{****}

^{*}Graduate School of Engineering, Hokkaido University (N-13, W-8, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido 060-8628)

^{**}[Present address : Faculty of Engineering, Okayama University] (3-1-1, Tsushima-naka, Okayama-shi, Okayama 700-0082)

^{***}Institute for Materials Research, Tohoku University (2-1-1, Katahira, Aoba-ku, Sendai-Shi, Miyagi 980-8577)

^{****}Department of Materials Science and Engineering, Muroran Institute of Technology (27-1, Mizumoto-cho, Muroran-shi, Hokkaido 050-8585)

Aluminum specimens coated with niobium oxide by a sol-gel method were galvanostatically anodized in a neutral borate solution. The time-variations in anode potential during anodizing were monitored, and the structure and dielectric properties of the anodic oxide film were studied by TEM, EDX, RBS, and electrochemical impedance measurements.

It was found that the anode potential increases linearly with time after a rapid increase in potential at the initial period of anodizing. During anodizing, an anodic oxide film, which consisted of an inner Al_2O_3 layer and an outer Al-Nb composite oxide layer, grew at the interface between the Nb_2O_5 layer and the aluminum substrate. The interface between the outer and inner layers became more vaguer as the potential rose, and the concentrations of aluminum and niobium ions in the composite oxide layer also changed. The capacitance of the specimen after the sol-gel coating and anodizing was 150% as large as that without the sol-gel coating. This is due to the high dielectric constant of the composite oxide layer.

The mechanism of the anodic oxide film's growth on the specimen coated with Nb_2O_5 is discussed in terms of the pore distribution in the Nb_2O_5 layer and the transport of Nb-cations across the anodic oxide film during anodizing.

Key Words : Sol-Gel Coating, Anodizing, Al-Nb Composite Oxide

1. 緒 言

昨今の各種電気・電子機器の小型化、軽量化にともない、アルミニウムの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ーの小型化・高容量化が望まれている。衆知の通り、電解コンデンサーにおける電気容量 C は、誘電体であるアノード酸化皮膜の誘電率と比例関係である一方で、その厚さに反比例する¹⁾。

$$C = \epsilon \epsilon_0 S / \delta \cdots \cdots \cdots (1)$$

(ϵ : アノード酸化皮膜の誘電率, S : 電極面積,

ϵ_0 : 真空の誘電定数 ($= 8.854 \times 10^{-12} \text{C}^2 \text{J}^{-1} \text{m}^{-1}$),

δ : アノード酸化皮膜の厚さ)

著者らは、アルミニウム電解コンデンサーの誘電体であるアノード酸化皮膜の電気容量の増大を目的とした研究を行っ

てきた。電気容量の大きいアノード酸化皮膜の作製法としては、熱水処理²⁾ および熱酸化処理³⁾ とアノード酸化複合プロセスによる結晶性酸化物含有アノード酸化皮膜の生成が主流であった。結晶性酸化物を形成して 1 V 当たりの皮膜の厚さを減少させることにより、電気容量を増大させる訳である^{2),3)}。しかし、アルミニウムアノード酸化皮膜の ϵ は結晶性の有無に関わらずほぼ同じであるため、この方法による皮膜の電気容量の増大には限界がある。そこで新しい方法として、誘電率の大きい金属酸化物の混入による高容量 Al-Me (Me = Nb, Ta, Ti) 複合酸化物皮膜の形成が提案されており、その方法として Pore-filling 法⁴⁾ や MOCVD/アノード酸化複合処理^{5)~7)} などが報告されている。しかし、これらの方法には皮膜内への金属酸化物の取り込み効率あるいは皮膜化の再現性が低いという問題がある。以上のことから、著者ら

が新規な高容量酸化皮膜の化成法として提案しているのが、ゾル・ゲルコーティング/アノード酸化複合プロセス^{8)~13)}である。

ゾル・ゲルコーティングは、厚さの均一な金属酸化物を再現性よく形成すること^{14),15)}ができるとともに、被覆条件の制御により被覆層の形状を制御することが可能である。著者らは、この複合プロセスにより、アノード酸化皮膜の並列等価電気容量や耐電圧を増大させることができるを見出している^{8)~13)}。ZrO₂を被覆したアルミニウムを中性電解質溶液中でアノード酸化することにより、アノード酸化皮膜の見かけの誘電率および並列等価電気容量が最大20%増大した^{8)~11)}。またSiO₂被覆を施したアルミニウムのアノード酸化により生成したAl-Si複合酸化皮膜の誘電率は約6.4で、アルミニウムアノード酸化皮膜のそれより小さいが、1 V当たりの皮膜厚さ(0.75 nm)が小さく、並列等価容量が15%増大することを見いだした¹²⁾。この方法を応用して、SiO₂被覆アルミニウムを希薄電解質溶液中でアノード酸化することにより、欠陥のない高耐電圧複合酸化皮膜の形成が可能であること^{13),14)}を明らかにした。

ZrO₂被覆試料およびSiO₂被覆試料をアノード酸化することにより生成した酸化皮膜は、いずれもAl-ZrあるいはAl-Si複合酸化物外層とAl₂O₃内層の二層からなる^{8)~14)}。複合酸化物外層に対するAl₂O₃内層の厚さの比(内層/外層)は、ZrO₂被覆試料の方がSiO₂被覆試料のそれよりかなり大きい^{11),12)}。これは、ZrO₂を被覆した試料をアノード酸化すると、複合酸化物外層/Al₂O₃内層界面において、複合酸化物層中のZr-カチオン(Zr⁴⁺, ZrO²⁺)の外方移動による複合酸化物からAl₂O₃への変質が起こるのに対し^{8)~11)}、SiO₂を被覆した試料の場合は複合酸化物外層/Al₂O₃内層界面において複合酸化物層中のSi-アニオン(SiO₃²⁻, SiO₄⁴⁻)の内方移動によるAl₂O₃から複合酸化物への変質が起こるためである^{12)~14)}。そして、このSi-アニオンおよびZr-カチオンは、電場が印可されている皮膜内で複合酸化物層中のAl₂O₃からのO²⁻の授受により生成し、この授受は金属イオン-酸素イオン間の親和力とアルミニウムイオン-酸素イオンの親和力の違いに依存することを推察している¹¹⁾。このような界面におけるアルミニウムイオンと金属イオンとの位置交換による複合酸化物からAl₂O₃への変質が高誘電性・高耐電圧皮膜の作製に寄与することを見出している。

本研究では、ゾル・ゲル法によりNb₂O₅を被覆したアルミニウム試料を、中性のホウ酸/ホウ砂溶液中でアノード酸化することにより生成した複合酸化皮膜の構造、生成機構およびその誘電的特性を調べた。その結果、ZrO₂被覆の場合より高い誘電率を有する複合酸化皮膜が生成することおよび酸化皮膜に取り込まれたNb-カチオンの移動について興味深い知見が得られたので報告する。

2. 実験方法

2.1 試料および前処理

試料：試料として厚さ0.1 mmのアルミニウム箔(99.99 mass%)を用い、これを2×2 cm(枝付き)に切り出したのち、エタノール中で超音波脱脂した。試料を酢酸/過塩素酸

Fig. 1 The procedure of preparation of coating film from Nb-alkoxide.

混合溶液(1 : 4, 285±1 K)中で電解研磨を施したのち、蒸留水で十分に洗浄、アセトンで脱水処理を行い、実験に供した。

2.2 ゾル・ゲルコーティング

コーティングに用いたゾル溶液は、ペンタエトキシニオブ(Nb(C₂H₅O)₅, Nb純度: 99.99 mass%, 榊トリケミカル研究所製)、テトラヒドロフラン(HO(CH₂)₄OH, 水分0.1 mass%), 脱イオン水および脱水エタノール(C₂H₅OH, 水分0.005 mass%)をモル比で2 : 2 : 0.5 : 145の割合で混合・調製したものである。この溶液の調整直後の粘度は、室温でウベローデ型粘度計を用いて測定したところ1.3 mPa・sであった。試料をゾル溶液に浸漬したのち3 mm/sの一定速度で溶液から引き上げ、室温において自然乾燥した。その後、酸素雰囲気中573 Kで30 min加熱処理⁹⁾を行った。浸漬・引き上げ・自然乾燥・加熱処理を繰り返すディップコーティング法によりNb₂O₅層を形成した(図1)。なお、これまでの研究^{8)~14)}と同様にゾル溶液の調製から電解研磨試料のゾル溶液中への浸漬・引き上げまでの一連の操作は、相対湿度2%のN₂雰囲気下で行った。これは、ゾル溶液における大気湿度変化の影響を除去するため^{8),15),16)}である。また本研究においてコーティング繰り返し回数(*n*)は、既報^{8)~11)}において最も電気容量の大きい結果を示した*n*=6とした。

2.3 コーティング試料のアノード酸化

Nb₂O₅コーティング試料を0.5 kmol・m⁻³・H₃BO₃/0.05 kmol・m⁻³・Na₂B₄O₇溶液(293 K, pH=7.4)中に浸漬し、10 A/m²の定電流を与えて行った。アノード酸化のさい、アノード電位(*E_a*(V vs. Ag/AgCl sat. KCl))の時間(*t_a*)変化をデジタルマルチメーター(アドバンテスト R 6452 A)およびパーソナルコンピュータ(NEC PC 9801 F)を用いて自動記録した。なお比較のために前処理後、コーティングを施さなかった試料についても同様のアノード酸化を行った。

2.4 アノード酸化皮膜化成試料のインピーダンス測定

インピーダンス測定は、アノード酸化皮膜化成試料を0.5 kmol・m⁻³・H₃BO₃/0.05 kmol・m⁻³・Na₂B₄O₇溶液(293 K, pH=7.4)中に浸漬し、*f*=10⁻²~5×10⁴ Hzの正弦波(印可電圧: 10 mV)を与えて行った。対極には白金黒つきの白金板を用い、データは周波数応答解析器(NF-S 5720 B)とパーソナルコンピュータ(NEC PC 9801 RX)により自動的に取

り込み、Bode 線図法¹⁷⁾を用いて解析した。

2. 5 皮膜の電子顕微鏡観察および EDX 分析

生成した皮膜の断面を超薄切片法を用いて透過型電子顕微鏡 (TEM : HITACHI H-700 H) 観察するとともに、生成皮膜内の化学組成を TEM-EDX (JEOL JEM-2000 ES) により分析した。

2. 6 ラザフォード後方散乱分光分析

アノード酸化した試料を 5 × 5 mm に切り出し、ラザフォード後方散乱分光分析装置 (RBS, High Voltage Engineering 社 1.7 MV TANDETRON 加速器) を用いて測定を行った。なお測定のさい、試料には 2 MeV の He⁺⁺ を照射し、散乱角を 170 度とした。

3. 結 果

3. 1 アノード電位 (E_a) の時間変化とアノード酸化皮膜の構造

図 2 は Nb₂O₅ 被覆試料およびコーティングを施していない試料を 0.5 kmol・m⁻³・H₃BO₃/0.05 kmol・m⁻³・Na₂B₄O₇ 溶

Fig. 2 Time-variations in the anode potential, E_a , during anodizing in 0.5 kmol m⁻³·H₃BO₃/0.05 kmol m⁻³ Na₂B₄O₇ solution at 293 K and 10 A/m², obtained for specimens with/without Nb₂O₅ coating.

液中でアノード酸化したさいに得られた E_a vs. t_a 曲線である。コーティングを施していない試料においては、アノード電位 (E_a) は時間 (t_a) の増大とともに直線的に増大する。それに対して Nb₂O₅ 被覆試料においては、アノード電位 (E_a) は、アノード酸化初期に約 60 V のジャンプののち、 $E_a=140$ V 位までは E_a は急激に増大し、その後直線的に増大するが、その速度は減少する。 $E_a=300$ V においては若干減少することがわかる。 $E_a>300$ V においては、 E_a が振動を示し、試料表面からガス発生が観察された。

3. 2 生成皮膜の構造

図 3 は、a) Nb₂O₅ 被覆試料およびその試料を b) 100, c) 200, d) 300, および e) 400 V までアノード酸化したものの縦断面透過電子顕微鏡写真である。図 3-a) より、Nb₂O₅ 被覆層の厚さは約 280 nm であることがわかる。Nb₂O₅ 被覆試料をアノード酸化すると、 $E_a=100$ V では皮膜構造にほとんど変化は見られないが、 $E_a>200$ V では被覆層と素地金属との界面に灰色の層が生成し、アノード電位の増大とともに、灰色の層の厚さが厚くなることがわかる。被覆層は薄くなっていくが、 E_a の増大とともに、灰色の層と被覆層の界面が不明瞭になることが明らかである。 $E_a=400$ V の写真 (図 3-e)) 内の各点における EDX 分析結果を表 1 に示す。表 1 から上の黒い層は Nb₂O₅ 層、下の灰色の層は純粋な Al₂O₃ 層で、その界面付近には Nb-Al 複合酸化物層が存在することがわかる。また複合酸化物層における Nb 濃度は外側ほど高く、Al 濃度は内側ほど高い。

図 4 は Nb₂O₅ 被覆試料をアノード酸化することにより、Nb₂O₅ を含む酸化皮膜全体の厚さがアノード酸化時間 (t_a) に

Table 1 Nb, O, and Al contents from the EDX analysis at the numbered positions in Fig. 3-e).

Position Element	1	2	3	4
Nb	28.7	25.1	1.5	0.0
O	71.3	68.7	68.6	66.5
Al	0.0	6.2	29.9	33.5

(at%)

Fig. 3 Transmission electron micrographs of vertical cross section of specimens anodized up to E_a =a) 0 V-, b) 100 V-, c) 200 V-, d) 300 V-, and e) 400 V- after Nb₂O₅-coating. Conditions of anodizing as in Fig. 2.

Fig. 4 Time-variations in the thicknesses of the anodic oxide film, δ , obtained for specimens with/without Nb_2O_5 film. Conditions of Nb_2O_5 -coating and anodizing as in Figs. 1 & 2.

よりどのように変化するかを示している。比較のために電界研磨試料についてもアノード酸化皮膜厚さの時間変化を示してある。電解研磨試料において、酸化皮膜は時間に比例して厚くなるが、 Nb_2O_5 被覆試料においては、280 nm より直線的に増大し、その増大速度は電解研磨試料のそれとほぼ等しいことがわかる。

図5および6は、それぞれ Nb_2O_5 被覆試料(図3-a))およびその試料を400 Vまでアノード酸化したもの(図3-e))について得られた a) RBS スペクトルおよびスペクトルの解析により得られた b) Al, Nb および O の皮膜内の濃度分布を示している。 $E_a = 0$ V(図4)においては厚さ約300 nmの均一組成を有する Nb_2O_5 層が観察される。 $E_a = 400$ V(図5)の試料においては、約200 nmの厚さの Nb_2O_5 層の下部に、厚さ約400 nmの Al_2O_3 層が存在することがわかる。また、 Nb_2O_5 層と Al_2O_3 層との界面において酸化皮膜の内部にむかって比較的緩やかに Nb 濃度が減少し、Al 濃度が増大していることが明らかである。これは、図3-e)において Nb_2O_5 層と Al_2O_3 層との界面が明瞭でないこと、および表1において Nb と Al 濃度が厚さ方向に変化することと対応している。

3.3 アノード酸化皮膜の誘電的特性

図7は、 Nb_2O_5 被覆試料およびその試料を $E_a = 100, 200, 300$ および 400 Vまでアノード酸化したものについて得られたインピーダンス Bode 線図である。いずれの試料においても低周波領域ではインピーダンス($|Z|$)は周波数(f)に依存しないが、 $f > 1$ Hzでは $\log |Z|$ vs. $\log f$ 曲線は傾き -1 の直線として表される。また、 $f > 1$ kHzでは曲線の傾きは減少する。一方、位相差 $\Delta\theta$ は低周波領域ではほぼゼロを示すが、 f の増加とともに減少し、 -90° 付近まで減少した後再び増大する。低周波数領域における Z の値は、 E_a に依存しない[#]。また、 $f > 1$ Hzにおいては、 $\log |Z|$ vs.

[#] 低周波数領域においてインピーダンス($|Z|$)が E_a に依存しないのは、インピーダンス測定に使用した周波数応答解析器(FRA)の入力インピーダンスがアノード酸化皮膜のインピーダンスより小さいためである。

Fig. 5 a) Rutherford backscattering spectrum, and b) the concentration depth-profiles of Nb, Al, and O for Nb_2O_5 -coated specimens. Conditions of coating as in Fig. 1.

Fig. 6 a) RBS spectrum and b) Concentration profiles of Nb, Al, and O in depth for specimens anodized up to $E_a = 400$ V after Nb_2O_5 -coating. Conditions of Nb_2O_5 -coating and anodizing as in Figs. 1 & 2.

$\log f$ 曲線および $\Delta\theta$ vs. $\log f$ 曲線は、 E_a の増大とともに右側にシフトすることがわかる。このようなインピーダンス Bode 線図は、測定セルがアノード酸化皮膜の並列等価容量(C_p)、並列等価抵抗(R_p)および溶液抵抗(R_s)からなる電気

Fig. 7 Effect of the repetition number of dip-coating, n , on the Bode diagram for specimens anodized up to 100, 200, 300, and 400 V after Nb_2O_5 -coating. Conditions of coating and anodizing as in Figs. 1 & 2.

等価回路にて表され、 R_p は E_a に依存しないが、 E_a の増大とともに C_p が減少することを示唆している¹⁶⁾。

図 7 に示した Bode 線図からカーブフィティング¹⁶⁾ により求めた皮膜の並列等価電気容量の逆数 ($1/C_p$) と E_a の関係を示したのが図 8 である。図 8 には、電解研磨試料をアノード酸化した試料についても示してある⁹⁾。電解研磨試料においては、 $1/C_p$ は E_a に比例して増大する。 Nb_2O_5 被覆試料においては、 $1/C_p$ vs. E_a 曲線の傾きは、 $E_a < 200$ V では電解研磨試料のそれに比べてかなり小さい。しかし、 $E_a > 200$ V 以降では $1/C_p$ の増大速度は増大し、電解研磨試料のそれとほぼ等しくなることがわかる。この結果から、予め Nb_2O_5 をゾル・ゲル法によりコーティングし、これをアノード酸化するより、アノード酸化皮膜の電気容量を増大させることができることが明らかである。たとえば、 $E_a = 200$ V においては、 Nb_2O_5 被覆試料の電気容量は、電解研磨試料のそれに比べて約 2.4 倍大きく、 $E_a = 400$ V においては、1.5 倍大きいことがわかる。

4. 考 察

4. 1 Nb_2O_5 被覆を施したアルミニウムのアノード酸化挙動

図 9 は、 Nb_2O_5 被覆試料を、中性ホウ酸塩溶液中でアノード酸化したさいのアノード酸化皮膜の生成メカニズムを模式的に示したものである。 Nb_2O_5 層は、前述の通り Nb アルコキシドゾルへの浸漬、大気中での乾燥および酸素雰囲気での加熱処理により形成されるが、加熱処理のさい Nb_2O_5 層中の有機物が酸化分解して気体となって揮散するため、 Nb_2O_5 層中には微細な細孔およびクラックが存在すると思われる。この Nb_2O_5 被覆試料をホウ酸塩溶液中に浸漬すると、溶液はこれらの細孔およびクラックを通して

Fig. 8 Change in the reciprocal of capacitance, $1/C_p$, with anode potential, E_a , obtained for Nb_2O_5 -coated specimens with/without Nb_2O_5 film. Conditions of Nb_2O_5 -coating and anodizing as in Figs. 1 & 2.

Nb_2O_5 層中を浸透して Nb_2O_5 層/素地金属界面に到達する。定電流を与えてアノード酸化を開始すると、アノード酸化のごく初期に微細な細孔・クラックは Al_2O_3 により埋められると考えられる。細孔・クラック内における Al_2O_3 の生成により、 Nb_2O_5 層はアノード電場を支持できるようになり、 E_a は t_a とともに急激に上昇する。 Nb_2O_5 層全体がアノード電場を支持できるようになると、 Nb_2O_5 層の表面で水の解離によって生成した O^{2-} が、 Nb_2O_5 層中を金属側へ移動してバリア層/金属界面に達し、非晶質 Al_2O_3 層を形成する。一方、 Nb_2O_5 層中の Nb イオンは、 Nb^{5+} 、 NbO^{3+} 、 NbO^{2+} などのカチオンとして Nb_2O_5 層中を外方に移動して溶液との界面で Nb_2O_5 酸化物を形成するとともに、 Nb_2O_5 層/ Al_2O_3 層界面にカチオン欠陥を形成することになる。このカチオン欠陥は、 Al_2O_3 層内を外方に移動して Nb_2O_5 層/ Al_2O_3 層界面に到達した Al^{3+} イオンにより埋められるが、この反応の進行速度は、場所により異なるので、 Nb_2O_5 層/ Al_2O_3 層界面がアノード酸化時間とともにはっきりしなくなるものと考えられる¹⁷⁾。すなわち、全体としては、 Nb_2O_5 層の厚さを一定に保ちながら、 Al_2O_3 層が定常的な速度で成長することになるので E_a の増大速度が、電解研磨試料のそれと等しくなると推察される。

図 3 (b) から (c) の過程で、 Nb_2O_5 層の厚さが、アノード酸化のさい若干減少しているが、これについては現在のところどのようなメカニズムに基づくのか、明らかでない。上述のように Nb イオンは、皮膜内を外方に移動して溶液との界面で新しい Nb_2O_5 を形成するが、この酸化物は高いアノー

¹⁷⁾ カチオン欠陥を Al^{3+} イオンが埋める反応の進行速度が場所によって異なるのは、カチオン欠陥の生成速度が場所により異なるためであり、これらは、ゾル・ゲルコーティングにより得られた Nb_2O_5 の構造不均一性に起因すると考えられる。ゾル・ゲルコーティング法は、実験方法の項に述べたように浸漬・乾燥・加熱を繰り返すため、析出 Nb_2O_5 の収縮・膨脹が繰り返される。そのため、析出 Nb_2O_5 層中にクラックが生成したり、そのクラック中に Nb_2O_5 が析出することが繰り返され、これが、 Nb_2O_5 の構造不均一性を引き起こすと考えられる。

Fig. 9 Schematic illustration of the formation of dual layer structure during anodizing of Nb_2O_5 coated aluminum.

ド電場のもとで生成するので、その密度は、コーティング Nb_2O_5 層のそれより高いとも予想されるが、その確証はない。アノード酸化のさいの Nb_2O_5 の溶解も、 Nb_2O_5 層の減少の原因と考えられるが、熱力学的に、 Nb_2O_5 の溶解の可能性は低い。

アノード酸化の初期に Nb_2O_5 層中にある細孔・クラックが Al_2O_3 により埋められると考える実験的証拠は、いまのところ得られていない。EDX および RBS の測定によれば、 $E_a=400\text{ V}$ のアノード酸化皮膜の最外層には Al 元素は、観察されない。 Nb_2O_5 層中に存在していた細孔・クラックの体積が極めて小さく、そこに生成した Al_2O_3 の量が測定感度限界以下であるのか、あるいは Nb_2O_5 層中を外方に移動する Nb-カチオンの速度が Al^{3+} イオンのそれより大きく、 Al^{3+} イオンは AlO_2^- などのアニオンとして、アノード酸化時間とともに Nb_2O_5 層の内方へ移動すると考えることにより、上述の実験結果は、うまく説明できる。

上述のアノード酸化皮膜の成長メカニズムは、これまで著者ら^{8)~13)}が、報告した Zr 酸化物被覆試料および SiO_2 被覆試料上のアノード酸化皮膜の成長メカニズムと大きく異なる。これらの酸化物被覆試料の場合には、 E_a は、アノード酸化のごく初期に本研究で観察されるような急激な上昇を示さず、その後の E_a の上昇速度は、電解研磨試料のそれより、かなり大きい。アノード酸化皮膜は、 Al_2O_3 内層の生成と同時に起こる Al-(Zr or Si)複合酸化物層の生成により成長していく。本研究におけるアノード酸化皮膜の成長挙動が、これらと大きく異なるのは、ゾル・ゲルコーティングにより得られる Nb_2O_5 層中の細孔・クラックの密度が、Zr 酸化物および SiO_2 に比べてかなり小さいためと考えられる。ゾル・ゲルコーティングは、金属有機酸化物溶液中で化合物の加水分解・重縮合の進行を促進させてゾルをゲルとして固化し、ゲルの加熱により、酸化物固体を作製させる方法である。そのさいの焼結の進行度合いは、ゾルの化学組成、ゲル膜の厚さ、粘度、加熱温度などに大きく依存する。著者らはいずれの酸化物皮膜のコーティングのさいも、573 K で加熱しているが、 Nb_2O_5 皮膜の場合には、何らかの理由により大きく焼結が進むと考えられる。

Habazaki ら¹⁸⁾は、Nb/Al 積層薄膜のアノード酸化挙動を検討し、その過程において外層の Nb が最初に酸化されると、内層の Al は外層の Nb_2O_5 層内を移動する O^{2-} イオン

Fig. 10 Change in the thicknesses of the anodic oxide film, δ , with E_a , obtained for specimens with/ without Nb_2O_5 -coating. Conditions of Nb_2O_5 -coating and anodizing as in Figs. 1 & 2.

により酸化され、 Nb_2O_5 層と Al_2O_3 層とからなる二層構造の皮膜が生成することを見出している。しかし、この場合には、本研究において観察されたのとは異なり、 Nb_2O_5 層/ Al_2O_3 層界面が、アノード酸化時間とともに不明瞭にならない。この理由は明らかでないが、ゾル・ゲルコーティングにより得られた酸化物の構造が、蒸着 Nb をアノード酸化して得られる酸化物のそれに比べて均質性に欠けるため¹⁹⁾と推察される。

4. 2 生成アノード酸化皮膜の誘電的性質

図 10 は、 Nb_2O_5 被覆試料をアノード酸化して得られた皮膜全体の厚さ(δ)の E_a による変化を示している。電解研磨試料をアノード酸化して得られる皮膜の厚さについても点線で示してある。 Nb_2O_5 被覆試料のアノード酸化を開始すると、 $E_a < 100\text{ V}$ においては δ の増大はほとんど観察されず、これは、 Nb_2O_5 層の下部に Al_2O_3 層が生成していないことを意味している。 E_a が 100 V を越えると、 δ は、徐々に増加し、 $E_a > 200\text{ V}$ には電解研磨試料のそれとほぼ等しくなることがわかる。この挙動は、図 2 において、 E_a が初期に $E_a=140\text{ V}$ まで急激に上昇し、その後ゆっくりと定常速度で上昇することに対応している。

Nb_2O_5 被覆試料をアノード酸化して得られた Al_2O_3 層は電解研磨試料をアノード酸化して得られる非晶質 Al_2O_3 層

と同じ性質のものであると仮定すると、 $E_a > 200$ V 以降における Nb_2O_5 層の支持できるアノード電場は非晶質 Al_2O_3 層のそれとほぼ等しいことが明らかである。すなわち、複合酸化皮膜層を含む Nb_2O_5 層の 1 V 当たりの厚さは、 $E_a = 400$ V において 1.5 nm/V と計算され、この値は、Nb をアノード酸化して得られるアノード酸化皮膜についての値 (約 3.1 nm/V)²⁰⁾ より小さい。上述の実験事実は、複合酸化皮膜を含む Nb_2O_5 層が、Nb アノード酸化皮膜より高いアノード電場を支持できることに対応するが、どのような構造が Al_2O_3 と同じ高電場を支持できるのか明らかでない。しかし、上の考え方は Al_2O_3 内層が非晶質 Al_2O_3 層と同じ電場を支持できると仮定しているが、 Al_2O_3 内層が結晶性に近く、より高い電場を支持できる可能性もある。

また、 Nb_2O_5 被覆試料を $E_a = 400$ V までアノード酸化して得られた皮膜の見かけの誘電率 ϵ_{app} を図 4 および 6 の結果を用い、(1)式より計算すると、 $\epsilon_{app} = 15.0$ と算出される。これは、コーティング処理を施さない試料についての値 (9.5)²¹⁾ および Zr 酸化物を被覆した場合の値 (最大 12.1)^{8)~11)} より大きい。このように ϵ_{app} が大きい値を示すのは、 Nb_2O_5 層の誘電率が大きいためである。

上述の実験結果は、新規なアルミニウム電解コンデンサの開発へ道を開くものであり、小型・大容量化のニーズに応えるものである。本研究の成果を工業化するためには、エッチド箔への Nb_2O_5 層のコーティングの均一性を調べるとともに、アノード酸化皮膜の漏れ電流特性、耐水和性などを検討する必要がある。

5. 結 論

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試料を中性溶液中でアノード酸化することによって生成した酸化皮膜の構造および誘電的性質を調べた結果、以下の結論が得られた。

- (1) 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を中性電解質溶液中で定電流アノード酸化すると、アノード電位は初期に急激な上昇を示したのち、時間とともに定常的な速度で増大し、その速度は電解研磨試料のそれに等しい。
- (2) アノード電位の定常的上昇期において、 Nb_2O_5 層/素地 Al 界面に非晶質 Al_2O_3 層が定常的な速度で成長するが、 Nb_2O_5 層/ Al_2O_3 層界面が時間とともに不明瞭になる。
- (3) Nb_2O_5 被覆試料をアノード酸化して得られた皮膜の電気容量は、 Nb_2O_5 を被覆しなかった試料のそれに比べ、 $E_a = 200$ V においては 2.4 倍大きく、 $E_a = 400$ V においては 1.5 倍大きい。これは、アノード酸化によって生成した Nb 複合酸化皮膜層が高い誘電率を有するためである。

(平成 13 年 9 月 電気化学会 2001 年秋季大会にて一部発表)

なお本研究の一部は、日本学術振興会科学研究費補助金

(特別研究員奨励費) および(財)軽金属奨学会教育研究資金によってなされたことを記して、関係各位に感謝の意を表す次第である。

(Received September 11, 2003 ; Accepted April 5, 2004)

文 献

- 1) (財)表面技術協会：表面技術便覧，p. 617 (日刊工業新聞社，1998)
- 2) たとえば、高橋英明，梅原康敏，古市隆三郎，永山政一；表面技術，40, 590 (1989)
- 3) H. Takahashi, K. Fujimoto, H. Konno, and M. Nagayama ; *J. Electrochem. Soc.*, 131, 1856 (1985)
- 4) M. Shikanai, M. Sakairi, H. Takahashi, K. Takahiro, S. Nagata, and S. Yamaguchi ; *J. Electrochem. Soc.*, 144, 2756 (1997)
- 5) 高橋英明，坂入正敏，鎌田治美，鹿内雅彦；化学工業，47, 951 (1996)
- 6) H. Takahashi, H. Kamada, M. Sakairi, K. Takahiro, S. Nagata, and S. Yamaguchi ; Proc. of 3rd Intern. Symp. on low and high dielectric constant materials, p. 253 (1998)
- 7) 阪田英治，坂入正敏，高橋英明；(財)電気化学会第 69 回講演大会要旨集，2 E-08
- 8) 渡辺恵司，坂入正敏，高橋英明，平井伸治，山口貞衛；表面技術，50, 359 (1999)
- 9) K. Watanabe, M. Sakairi, H. Takahashi, S. Hirai, and S. Yamaguchi ; *J. Electroanal. Chem.*, 473, 250 (1999)
- 10) K. Watanabe, M. Sakairi, H. Takahashi, K. Takahiro, S. Nagata and S. Hirai ; *Electrochemistry*, 67, 1243 (1999)
- 11) K. Watanabe, M. Sakairi, H. Takahashi, K. Takahiro, S. Nagata and S. Hirai ; *Electrochemistry*, 69, 407 (2001)
- 12) K. Watanabe, M. Sakairi, H. Takahashi, K. Takahiro, S. Nagata and S. Hirai ; *J. Electrochem. Soc.*, 148, B 473 (2001)
- 13) K. Watanabe, M. Sakairi, H. Takahashi, S. Hirai, and S. Nagata ; Proc. of ECS and ISE Joint Meeting. on Corrosion and Corrosion Protection, p. 146 (2001)
- 14) 渡辺恵司，坂入正敏，平井伸治，高橋英明；表面技術，54, 235 (2003)
- 15) 平井伸治，相澤昭悟，嶋影和宜，和田健二；日本金属学会誌，59, 547 (1995)
- 16) S. Hirai, K. Shimakage, M. Sekiguchi, K. Wada, and A. Nukui ; *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 2011 (1999)
- 17) 永山政一，高橋英明，藤本邦彦；「コンプレックスプレーンナリシス」(CPA)の電気化学への応用，電気化学協会アメリカ事務所，p. 1 (1982)
- 18) H. Habazaki, K. Shimizu, K. Kobayashi, P. Skeldon, G. E. Thompson, and G. C. Wood ; *Thin Solid Films.*, 300, 137 (1997)
- 19) 土岐元幸；表面技術，50, 161 (1999)
- 20) 坂入正敏，長原和宏，宮本篤司，高橋英明，松本和芳，高山幸一，小田幸男；(財)表面技術協会・金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 (ARS) 第 63 回例会講演予稿集，p. 4 (2003)
- 21) H. Konno, S. Kobayashi, K. Fujimoto, H. Takahashi and M. Nagayama ; Proc. of Interfinish 80., p. 281 (1980)