

学 位 論 文 題 名

Study on Formation of Composite Oxide Films on Aluminum by Sol-Gel Coating and Anodizing

（ゾル・ゲルコーティング／アノード酸化による
複合酸化物皮膜の形成に関する研究）

学位論文内容の要旨

アルミニウム電解コンデンサーは、アルミニウム上に形成したアノード酸化皮膜を誘電体として用いる電子デバイスの一つであり、小型・高容量・高耐電圧および自己修復性などの特徴を有することから、各種のエレクトロニクス製品に数多く使用されている。パワーエレクトロニクスにおけるインバーター制御回路用ばかりでなく、次世代を担う電気自動車の制御用コンデンサーとしても大きな期待が寄せられており、より一層の大容量化および高耐電圧化が強く望まれている。

電解コンデンサーの高容量化のため、これまでにエッチング技術の改良による電極面積の増大、酸化皮膜の結晶化による皮膜厚さの減少などが精力的に研究されてきたが、アノード酸化皮膜の誘電率 ϵ 値の増大に着目して行われた研究は殆ど見当たらない。また高耐電圧用の皮膜作製には、希薄な電解質溶液の使用や、多孔質/バリアー型アノード酸化皮膜二段化成法などが試みられてきたが、これらの方法では多数の欠陥を有する皮膜を生成したり、アノード酸化のさいの皮膜の生成電流効率が低いなどの欠点があり、高耐電圧アノード酸化皮膜の新しい作製法が望まれている。

本研究においては、ゾル・ゲルコーティングにより ZrO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 SiO_2 および BaTiO_3 を被覆したアルミニウムを中性水溶液中でアノード酸化することにより、複合アノード酸化皮膜の形成を試みるとともに、複合アノード酸化皮膜の成長機構および構造と誘電特性との関連性について検討した。

本論文は全 9 章から構成されており、各章の概要は以下の通りである。

第 1 章は緒論であり、アルミニウム電解コンデンサーの開発動向、アノード酸化皮膜およびゾル・ゲル法に関するこれまでの研究を総括し、本研究の工学的意義と目的について述べている。

第 2 章においては、ゾル・ゲルコーティングによりアルミニウム上に非晶質 ZrO_2 を被覆した試料を中性の電解質溶液中でアノード酸化することにより、Al-Zr 複合酸化物皮膜の形成を試みるとともに、その皮膜の構造と誘電的特性との関連について検討しており、以下のことを見出している。すなわち、ゾル・ゲルコーティングのさいの温度を 573K の比較的低温で行うと、コーティング層はポーラスな非晶質 ZrO_2 層となり、その厚さはコーティング回数に比例する。 ZrO_2 被覆試料のアノード酸化により、被覆層/金属界面に Al-Zr 複合酸化物外層と Al_2O_3 内層から成る二層構造の皮膜が生成し、内層の厚さは時間とともに増大するが、外層の厚さは増加したのち逆に減少する。また、このアノード酸化皮膜の並列電気等価容量は、未被覆のアルミニウム上に生

成するアノード酸化皮膜のそれより最大 20%大きい。皮膜の詳細な構造解析から、アノード酸化皮膜の成長のさい、複合酸化物外層/ Al_2O_3 内層界面において Al^{3+} イオンと Zr^{4+} イオンとの位置交換が起こり、複合酸化物から Al_2O_3 への変質が起こることを明らかにしている。

第 3 章においては、複合アノード酸化皮膜の成長および誘電的特性に対する ZrO_2 被覆のさいの加熱処理温度の影響について検討している。その結果、ゾル・ゲルコーティングにおける加熱処理温度を 873K 以上の高温にすると被覆層は緻密な結晶性 ZrO_2 となり、これを被覆した試料をアノード酸化すると、複合酸化物外層はほとんど成長せず、 Al_2O_3 内層のみが成長するが、 Al_2O_3 内層は、結晶性のアルミナを含むことを見出している。その結果、この場合には複合酸化物から Al_2O_3 への変質が起こらず、これは結晶性 ZrO_2 における Zr-O の結合エネルギーが大きいためであることを推察している。

第 4 章においては、 ZrO_2 より誘電率の大きい Nb_2O_5 を被覆したアルミニウムをアノード酸化したさいの複合酸化物皮膜の構造と誘電的特性とについて述べている。すなわち、 Nb_2O_5 被覆層は比較的緻密であり、 Nb_2O_5 被覆試料をアノード酸化すると、 Nb_2O_5 被覆層の下部に Al_2O_3 内層が生成するが、時間とともにそれらの層の界面が不明瞭になり、Al および Nb に逆向きの濃度勾配が形成されることを見出している。また、得られた複合酸化物皮膜化成試料の並列等価電気容量は、未被覆試料上に生成したアノード酸化皮膜のそれに比べ 200V においては 240%、400V においては 150%大きいことを見出している。

第 5 章においては、 Ta_2O_5 および TiO_2 をコーティングしたのち、アノード酸化したさいの挙動について述べており、すなわち、両者におけるアノード酸化皮膜の成長挙動は極めて類似しており、次のことを見出している。すなわち、アノード酸化のさい皮膜の成長は、酸素ガスの発生を伴うため、アノード酸化皮膜中には数多くのボイドを含む。このガス発生は、アノード酸化皮膜の電子伝導性によることを推察している。

第 6 章においては、強誘電性酸化物として知られるチタン酸バリウム(BaTiO_3)を被覆したアルミニウムのアノード酸化挙動について述べている。すなわち、 BaTiO_3 被覆アルミニウム被覆試料をアノード酸化すると、被覆層/金属界面に Al-BaTiO_3 複合酸化物外層と Al_2O_3 内層から成る二層構造の皮膜が生成するが、生成皮膜における複合酸化物外層が薄く、試料の並列等価電気容量は未被覆試料の場合とほぼ同じであることを見出している。

第 7 章においては、 SiO_2 被覆試料のアノード酸化挙動について述べている。すなわち、 SiO_2 被覆試料をアノード酸化すると、Al-Si 複合酸化物外層と Al_2O_3 内層が、被覆層/金属界面に成長するが、外層の成長速度が内層の生成速度に比べて大きいことを見出すとともに、このアノード酸化皮膜は、 $1.2 \times 10^9 \text{ V/m}$ の高いアノード電場を保持できることを明らかにしている。また、アノード酸化のさい複合酸化物層中の Si-アニオンの内方移動による Al_2O_3 から複合酸化物への変質が起こることを明らかにしている。

第 8 章においては、 SiO_2 被覆アルミニウムの希薄ホウ酸塩溶液中でのアノード酸化挙動について述べている。すなわち、この場合にはブレイクダウン電圧が最大 1,300 V まで上昇させることが可能であり、欠陥のない緻密なアノード酸化皮膜が高生成電流効率で成長することを見出した。

第 9 章は、本論文の総括である。

本論文は、アルミニウム電解コンデンサーの高容量化・高耐電圧化を目指し、ゾル・ゲルコーティングとアノード酸化とを組み合わせた新しい方法により、各種のバルブ金属-アルミニウム複合酸化物皮膜の形成を試みて、その成長機構および構造と誘電的特性との関連性を明らかにしたものであり、酸化物皮膜成長理論の構築において大きく貢献するとともに、電解コンデンサー製造工業の発展に多大な寄与をもたらすものである。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 高 橋 英 明

副 査 教 授 瀬 尾 眞 浩

副 査 教 授 成 田 敏 夫

副 査 教 授 大 塚 俊 明

副 査 助 教 授 平 井 伸 治 (室蘭工業大学大学院工学研究科)

学 位 論 文 題 名

Study on Formation of Composite Oxide Films on Aluminum by Sol-Gel Coating and Anodizing

(ゾル・ゲルコーティング／アノード酸化による
複合酸化物皮膜の形成に関する研究)

アルミニウム電解コンデンサーは、アルミニウム上に形成したアノード酸化皮膜を誘電体として用いる電子デバイスであり、小型高容量、高耐電圧および自己修復性などの特徴を有するため、各種のエレクトロニクス製品に数多く使用されている。パワーエレクトロニクスにおけるインバーター制御回路用ばかりでなく、電気自動車の制御用コンデンサーとしても大きな期待が寄せられており、より一層の大容量化および高耐電圧化が強く望まれている。

本論文は、ゾル・ゲルコーティング法により各種バルブ金属酸化物を被覆したアルミニウムを、中性水溶液中でアノード酸化することにより、複合アノード酸化物皮膜を形成し、アノード酸化皮膜の成長機構および構造と誘電特性との関連性について検討するとともに、電解コンデンサーの大容量化および高耐電圧化のための基礎技術開発を目指したものである。

本論文は全 9 章から構成されており、各章の概要は以下の通りである。

第 1 章は緒論であり、これまでの研究を総括するとともに、本研究の工学的意義と目的について述べている。

第 2 章においては、Al-Zr 複合酸化物皮膜の形成を試み、1) ZrO_2 被覆試料のアノード酸化により、被覆層/金属界面に Al-Zr 複合酸化物外層と Al_2O_3 内層から成る二層構造の皮膜が生成することおよび 2) 複合アノード酸化皮膜の並列電気等価容量は、未被覆のアルミニウム上に生成するアノード酸化皮膜のそれより最大 20% 大きいことを見出している。また、アノード酸化皮膜の成長のさい、複合酸化物外層/ Al_2O_3 内層界面において、複合酸化物の Al_2O_3 への変質が起こるこ

とを明らかにしている。

第 3 章においては、複合アノード酸化皮膜の成長および誘電的特性に対する ZrO_2 被覆のさいの加熱処理温度の影響について検討しており、加熱処理温度を 873K 以上の高温にすると、複合酸化物外層はほとんど成長せず、結晶性の Al_2O_3 内層のみが成長することを見出している。

第 4 章においては、 Nb_2O_5 を被覆したアルミニウムをアノード酸化したさいの複合酸化物皮膜の構造と誘電的特性とについて調べており、1) Nb_2O_5 被覆試料をアノード酸化すると、 Nb_2O_5 被覆層の下部に Al_2O_3 内層が生成するが、時間とともにそれらの層の界面が不明瞭になること、および 2) 得られた複合酸化物皮膜化成試料の並列等価電気容量は、未被覆試料上に生成したアノード酸化皮膜のそれに比べ、50%大きいことを見出している。

第 5 章においては、 Ta_2O_5 および TiO_2 をコーティングしたのち、アノード酸化したさいの挙動について調べており、いずれの試料の場合にも、アノード酸化のさい、酸化皮膜の成長とともに酸素ガスが発生し、生成したアノード酸化皮膜は数多くのポイドを含むことを見出している。

第 6 章においては、強誘電性酸化物であるチタン酸バリウム(BaTiO_3)を被覆したアルミニウムのアノード酸化挙動について調べており、 Al-BaTiO_3 複合酸化物外層と Al_2O_3 内層から成る二層構造の皮膜が生成するが、複合酸化物外層が薄く、試料の並列等価電気容量は未被覆試料の場合とほぼ同じであることを見出している。

第 7 章においては、 SiO_2 被覆試料のアノード酸化挙動について調べており、 Al-Si 複合酸化物外層と Al_2O_3 内層とからなるアノード酸化皮膜は、 $1.25 \times 10^9 \text{ V / m}$ の高いアノード電場を保持できることを見出すとともに、アノード酸化のさい、複合酸化物層中の Si -アニオンの内方移動による Al_2O_3 から複合酸化物への変質が起こることを明らかにしている。

第 8 章においては、 SiO_2 被覆アルミニウムの希薄ほう酸塩溶液中でのアノード酸化挙動について調べており、1,300 V のブレイクダウン電圧を有する欠陥のない緻密なアノード酸化皮膜の形成に成功している。

第 9 章は、本論文の総括である。

これを要するに、著者は、アルミニウム電解コンデンサーの高容量化、高耐電圧化を目指し、ゾルゲルコーティングとアノード酸化とを組み合わせた新しい方法により、各種のバルブ金属／アルミニウム複合酸化物皮膜の形成を試みるとともに、その成長機構および構造と誘電的特性との関連性について有益な知見を得ており、応用電気化学の発展に貢献するところ大なるものがある。

よって、著者は、北海道大学の博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。