

2003-05-28

Microstructure and Electrochemical Characteristics of the Anodic Film Formed on Aluminum Surface

Jeng-Kuei Chang

Chi-Min Liao

Chih-Hsiung Chen

Wen-Ta Tsai

Recommended Citation

Jeng-Kuei Chang, Chi-Min Liao, Chih-Hsiung Chen, Wen-Ta Tsai. Microstructure and Electrochemical Characteristics of the Anodic Film Formed on Aluminum Surface[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2003 , 9(2): 139-146.

DOI: 10.61558/2993-074X.1497

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol9/iss2/4>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号:1006-3471(2003)02-0139-08

铝阳极化皮膜之显微组织与电化学特性研究

张仍奎¹, 廖启民², 陈志雄², 蔡文达^{*1}

(1. 成功大学材料科学与工程系, 台湾 台南 70101; 2. 中国钢铁公司新材料研究发展处, 台湾 台南)

摘要: 利用超薄切片技术 (ultramicrotomy) 制作铝阳极化成箔之横截面切片, 于穿透式电子显微镜 (TEM) 下对氧化铝介电皮膜厚度、形态、成份与微结构进行观察与分析, 并探讨其与皮膜电化学特性表现之关联性。于 85% 己二酸铵水溶液中进行铝阳极化成处理。当电压低于 100 V 时, 所成长之介电层为非晶质氧化铝皮膜, 其电阻值随化成电压升高而增加, 但介电常数不受化成电压之影响。当化成电压超过 100 V 时, 结晶状的 γ - Al_2O_3 开始出现, 且其产生的量随电压值的提高而不断增加, 结晶化的过程造成皮膜中缺陷与裂缝产生, 以致皮膜电阻逐渐降低, 但平均介电常数却有明显随皮膜中 γ - Al_2O_3 增加而升高的趋势。化成电压达到 200 V 时, 介电皮膜之结构明显可分为两层, 包括内层非晶质氧化铝与外层结晶性 γ - Al_2O_3 ; 其电化学交流阻抗行为亦显示界面双电容组件特性, 结晶性 γ - Al_2O_3 层的电阻较低, 但比非晶质氧化铝层具较高电容值。

关键词: 阳极化; 介电膜; 超薄切片技术; 穿透式电子显微镜

中图分类号: O 646

文献标识码: A

铝电解电容器是一种相当重要且应用范围极为广泛的电子组件, 为改进其性能多年来对此组件各部分的相关研究发展都一直持续进行着^[1]。其中, 氧化铝介电阳极皮膜性质的优劣对该组件的各方面性能表现有着最关键性的影响。为了利用阳极化处理在高纯度铝基材上生长出具有适当介电性质的氧化膜, 须选用适当的阳极化溶液^[2]。在不同溶液中所制得的铝阳极皮膜, 其性质将有所差异。据文献报道, 硼酸^[3,4], 柠檬酸^[5,6], 酒石酸^[7,8]以及磷酸^[9,10]基溶液均为常用的电解液, 在这些阳极化溶液中所成长的阳极介电皮膜其相关性质已被广泛探讨与研究。另外, 由于这些介电皮膜的厚度往往只有几纳米至数百纳米, 许多学者也尝试利用穿透式电子显微镜对其微观组织结构进行更深入的观察与分析^[11~13], 并讨论其对皮膜介电性质的影响。

对低电压用的铝电解电容器而言, 己二酸铵水溶液是最常用的阳极化溶液之一, 然而有关此溶液中所生长的介电皮膜研究却少有充分而深入的讨论。为此, 本研究即以此为阳极化溶液, 将铝箔分别进行 20~200 V 的阳极化成处理, 量测各皮膜的电容值与电化学交流阻抗特性; 另一方面, 对不同化成电压铝箔的横截面进行 TEM 分析, 并探讨铝阳极介电皮膜电化学性质与微观组织结构之间的关系。

收稿日期: 2002-12-24

* 通讯联系人, Tel: (886)-6-2757575 ext. 62927, E-mail: wttssai@mail.ncku.edu.tw

1 实验方法与步骤

1.1 阳极化成处理

将 99.99 wt % 的高纯度铝箔(厚度为 100 μm)裁切为表面积为 10 cm^2 的电极. 试片在进行阳极化处理之前先浸泡于 80 的 HNO_3 与 Na_2SO_4 混合溶液约 2 min, 以洗去表面油脂与杂质, 之后再以去离子水充分洗净. 在化成槽中以己二酸铵水溶液为阳极化成溶液(浓度为 150 g/1 000 g H_2O), 铝箔为阳极, 304 不锈钢板为对应电极, 于 85 下进行阳极化成处理. 利用直流电源供应器控制阳极化程序, 初始升压电流密度为 25 mA/cm^2 , 待电压达默认值后(20 V, 50 V, 100 V, 150 V, 200 V), 维持定电位 10 min, 取出的铝箔以去离子水冲洗后吹干.

1.2 穿透式电子显微镜(TEM)分析

超薄切片技术(ultramicrotome)早期主要应用于生物类 TEM 试片的准备, 但事实上在适当的切片条件之下它亦能制作出相当高品质的金属甚至陶瓷的薄试片. 有关铝的超薄切片技术已被成功地发展并提出, 本研究尝试利用此方法制备阳极化成铝箔之横截面 TEM 切片, 试片的处理方法概述如下:

将经过阳极化处理后的铝箔先裁切为尺寸约为 0.1 mm \times 20 mm 的长条, 将此长条垂直置于胶囊并注入 Spurr 树脂将其镶埋并固定, 之后静置于 60 烘箱中 24 h 使树脂能完全聚合. 从胶囊中取出此镶埋块, 经刮胡刀片初步修整, 再用钻石刀片进行切片, 进刀方向平行于铝与阳极皮膜的界面, 切片速度约为 0.5 mm/s, 切片厚度约控制在 50 nm 左右. 利用铜网收集这些切片之后便可直接于穿透式电子显微镜下进行观察与分析.

穿透式电子显微镜使用的加速电压为 200 kV, 照相长度(camera length)为 100 cm, 并利用 EDS (X-ray energy dispersive spectroscopy) 对阳极皮膜之化学组成进行分析.

1.3 介电皮膜电容值量测

各化成电压下所制得的试片均利用 LCR meter 量测其介电膜于室温下的电容值. 量测时将试片浸泡于己二酸铵水溶液中(浓度与化成时相同), 并利用大面积的纯铝片作为对电极. 设定的扰动电压为 1.2 V_{rms} , 频率为 120 Hz.

1.4 电化学交流阻抗频谱(electrochemical impedance spectroscopy)分析

试验采用三极式电化学系统, 工作电极为经化成处理后的铝箔, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 白金片作为辅助电极, 测试环境为 25 己二酸铵水溶液(150 g/1 000 g H_2O). 量测设备为 EG & G model 263 恒电位仪连接 Solartron 1255 频率响应分析仪, 在开路电位(open circuit potential)下施加的交流电压, 振幅为 20 mV_{rms} , 频率从 100 kHz 扫描至 5 MHz.

2 结果与讨论

2.1 TEM 观察与分析

(i) 化成电压 -20 V, 50 V, 100 V

图 1(a) 为典型铝阳极箔横截面超薄切片的 TEM 明视野照片, 试片的阳极化成电压为 20 V. 图中左半部为铝基材, 从其右侧可明显观察到一层经阳极处理后所生成的介电皮膜. 该皮

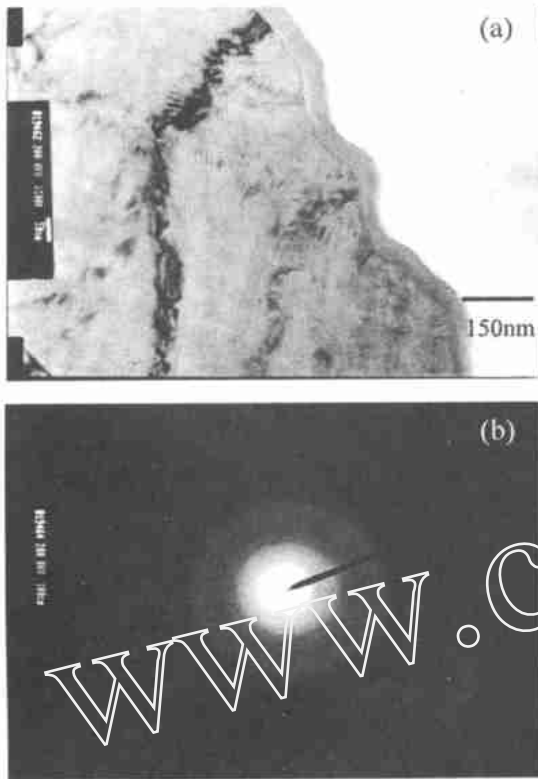


图 1 化成电压为 20V 时铝箔横截面 TEM 明视野像(a)和皮膜之电子衍射图(b)

Fig. 1 The TEM cross-section image of the anodized oxide film formed at 20V on the aluminum substrate (a) and the electron diffraction pattern took from the oxide film (b)

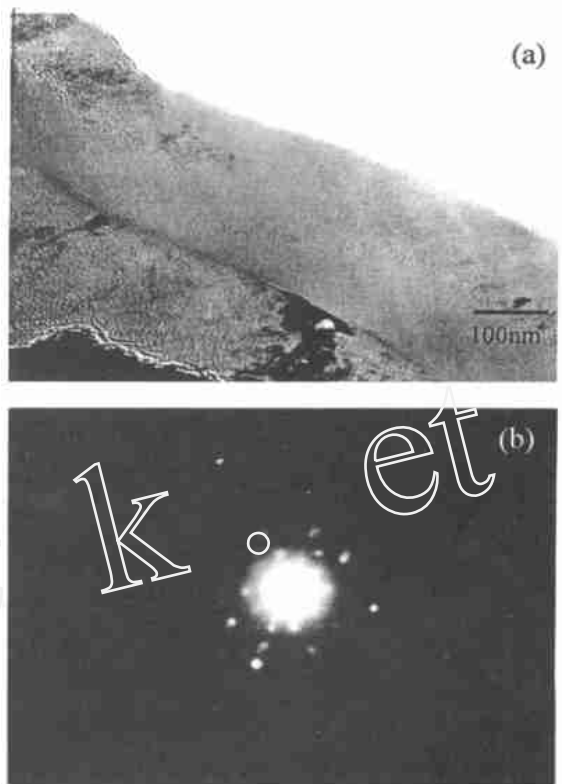


图 2 化成电压为 150V 时铝箔横截面 TEM 明视野像(a)和皮膜之电子衍射图(b)

Fig. 2 The TEM cross-section image of the anodized oxide film formed at 150 V on the aluminum substrate (a) and the electron diffraction pattern took from the oxide film (b)

膜均匀,平整,且无明显的衍射对比,厚度约为 45 nm. 利用电子衍射分析该阳极皮膜之结晶结构,所得到的电子衍射图形为非晶质特征,如图 1 (b) 所示.

实验同时表明,化成电压为 50 V 与 100 V 时,所得的化成阳极介电层,其外观形貌及结晶性与 20 V 时相似,均为非晶质皮膜,但厚度却明显增加,分别为 90 nm 与 165 nm.

(ii) 化成电压 —150 V

图 2(a) 为化成电压为 150 V 时,铝箔横截面切片的电子显微照片,其形态与低电压时有显著的差异. 如图可见,在以非晶质为主的皮膜中央,存在许多具明显衍射对比的颗粒,而从这些颗粒的附近还可观察到许多微小缺陷与孔洞. 这些颗粒的电子衍射图形如图 2 (b) 所示,显示些许结晶特性. 皮膜结晶区与非晶质区的化学成分经 EDS 分析,结果表明,结晶颗粒处的铝/氧含量比明显较高.

根据以上的显微观察与分析,作者认为:铝阳极皮膜由于外加高电场的影响,使原来含氧

量较高的非晶质氧化铝发生脱氧(或脱水)而产生结晶化的现象,因此造成其铝氧含量比例的差异.而在结晶颗粒附近所观察到的缺陷或孔洞,则是因为皮膜结晶化的相变过程中体积收缩所致.此时,介电皮膜的厚度约为 235 nm.

(iii) 化成电压 -200 V

图 3(a) 示出当阳极化电压进一步提升至 200 V 时,铝箔横截面之 TEM 照片,此时介电皮膜已可明显分为两层,包括非晶质内层与结晶质外层,而在结晶层内可以发现有许多垂直于表面的裂缝并一直延伸至皮膜中心部分,这些大型的缺陷乃由于外层介电皮膜大量而全面产生结晶化所造成.利用电子衍射分析外层介电皮膜结晶结构,发现该介电膜已具有相当良好的面心立方结晶结构(Fcc), (见图 3(b), (c)). 根据所计算的晶格常数,可鉴定其为 Al_2O_3 [14,15]. 此时介电膜的总厚度约为 300 nm.

从 TEM 的照片发现,结晶性氧化铝颗粒由于电场的作用,会优先在介电皮膜的中央部分出现,而随着外加电压的增加其结晶性提高,结晶区域开始向皮膜外部扩展,最后形成明显的双层结构.但关于介电皮膜的成长与相变机构,还需要更进一步研究与探讨.

2.2 阳极皮膜之电容值与介电常数

利用 LCR meter 所量得的各化成皮膜之电容值列于表 1,表中同时列出介电膜的厚度.各介电常数即按以下公式求得:

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r A / d \tag{1}$$

式中 C 为电容值, ϵ_0 为真空中的介电常数, ϵ_r 为阳极膜之相对介电常数, A 为电极面积,而 d 是介电膜的厚度(由 TEM 观察量测).如表所见,随着化成电压的提高,介电皮膜厚度逐渐增加,电容值降低.各阳极皮膜之相对介电常数与其化成电压之间的变化关系如图 4 所示.当电压在 100 V 以下时,皮膜相对介电常数均约在 11.5 左右,且不因化成电压之高低而有明显的变化.但随着化成电压继续提高,则其相对介电常数逐渐增加,当化成电压为 200 V 时,皮膜之平均介电常数达 13.2.如表所见,各阳极皮膜的相对介电常数(计算值)之高

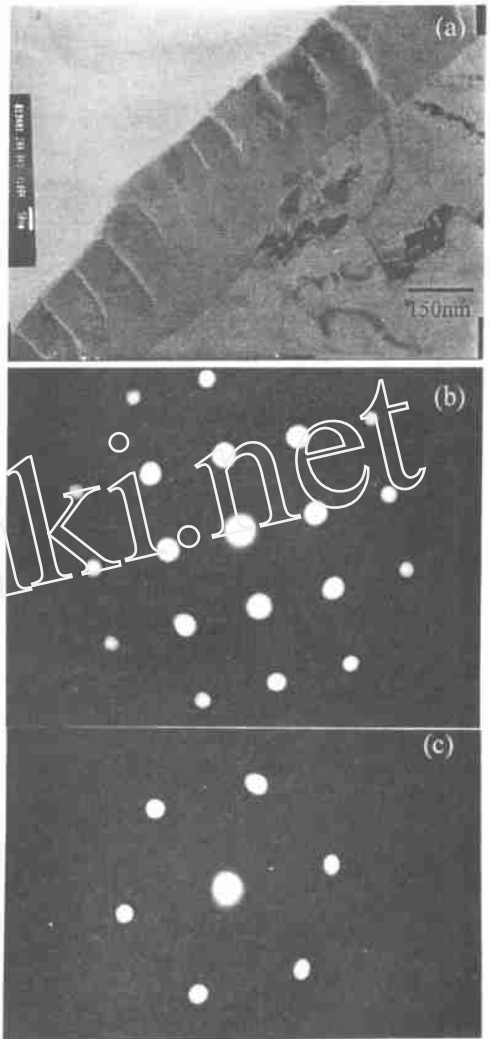


图 3 化成电压为 200V 时铝箔横截面 TEM 明视野像 (a) 及外层结晶皮膜 (001) 面 (b) 和 (111) 面 (c) 之电子衍射图形
Fig. 3 The TEM cross-section image of the anodized oxide film formed at 200V on the aluminum substrate (a) and the electron diffraction pattern took from the (001) (b) and (111) (c) pole of the crystalline outer layer, respectively

低明显地与皮膜中结晶性 $-Al_2O_3$ 的含量多寡有关. 结晶程度高的铝阳极皮膜拥有比非晶质皮膜更高的相对介电常数.

表 1 各化成电压下所得阳极皮膜之电容值,厚度以及相对介电常数

Tab. 1 The capacitance, thickness, and relative dielectric constant of the anodized oxide films formed at various voltages

Forming voltage/ V	Capacitance/ $nF \text{ cm}^{-2}$	Thickness/ nm	Relative dielectric constant
20	231	45	11.7
50	113	90	11.5
100	63	165	11.7
150	47	235	12.6
200	39	300	13.2

3.3 电化学交流阻抗特性

经 20 V, 50 V, 100 V 和 150 V 化成的铝箔, 其电化学交流阻抗频谱分析结果如图 5 所示. 显然, 在 Nyquist 图中只显示一个半圆(图 5(a)), 而在 Bode 图中, 整个频率范围内相角呈现一个落后 90 的峰(图 5(b)), 其频率对总阻抗绝对值的对数图形斜率为 -1(图 5(c)). 依据这一阻抗特性, 可以用简单的单电容组件来描述该电极界面的等效电路^[16], 其中包含一组介电层电阻与介电层电容的并联线路, 另外串连一个溶液电阻. 经由模拟与解析, 即可求得各化成电压下所生成皮膜的电阻值与电容值, 其相关计算结果如图 6 所示. 此中介电皮膜电容值随化成电压的提高有逐渐降低的趋势并与 LCR meter 量测的结果相类似, 这都是皮膜厚度不断增加所致; 但对于皮膜电阻则出现了较为特别的变化, 当化成电压由 20 V, 50 V 一直提高至 100 V 时, 由于膜厚的增加其电阻值逐渐提高, 而当化成电压达 150 V 时, 虽然介电层厚度再增加, 但其电阻值却大幅降低(甚至比 20 V 时低). 此现象与之前从 TEM 观察到介电层中的缺陷及孔洞有关, 皮膜绝缘性的降低将对其介电特性产生不良的影响.

化成电压为 200 V 的铝箔, 其电化学交流阻抗频谱如图 7 所示, 其中 Nyquist 图的半圆明显又比 150 V 时减小许多(图 7(a)), 而在 Bode 相角图中又可以分辨出两个落后 90 的峰(图 7(b)), 此时的电极界面等效电路已与低化成电压之电极的情形有显著不同. 根据 TEM 观察的

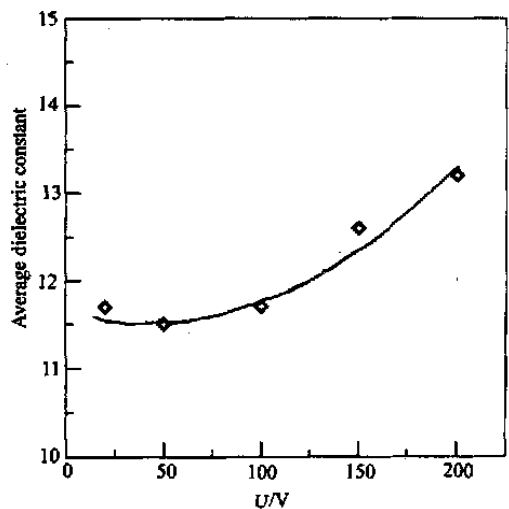


图 4 化成电压对介电皮膜相对介电常数之影响
Fig. 4 The relationship between the relative dielectric constants and the forming voltages of the anodized oxide films

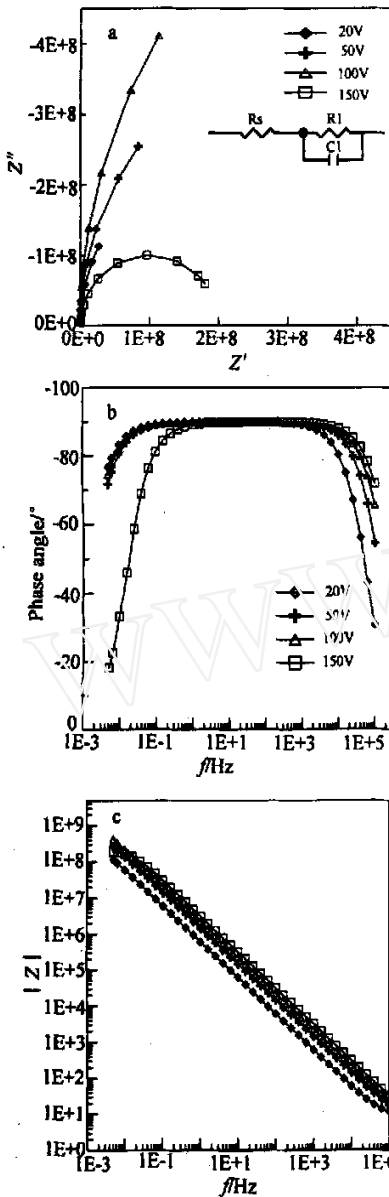


图 5 20V, 50V, 100V 与 150V 化成铝箔之电化学交流阻抗频谱 Nyquist plot (a), Bode plot (b), (c)

Fig. 5 Electrochemical impedance spectrum of the anodized oxide films formed at 20 ~ 150 V, Nyquist plot (a), Bode plot (b), (c)

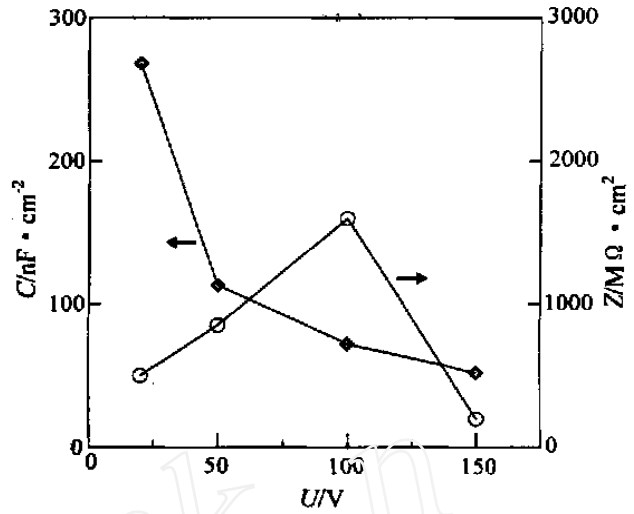


图 6 化成电压对介电皮膜电容值与电阻值之影响

Fig. 6 The capacitance and resistance of the anodized oxide films formed at 20 ~ 150 V

结果与文献[17]的讨论,此时可利用双电容组件线路对电极表面的电化学特性作适当的描述,该等效回路中除溶液电阻之外,还串联了内层非晶质介电皮膜的 RC 线路与外层结晶性介电皮膜的 RC 线路.经线路解析,由计算可分别得到非晶质层的电阻约 $3 \times 10^7 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$,电容约 80 nF/cm^2 ;而结晶层的电阻约 $4 \times 10^5 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$,电容约 120 nF/cm^2 .即结晶层的电容值较高,而非晶质层的电阻值较高.

3 结 论

于 85 己二酸铵溶液中利用阳极化所生长的阳极介电皮膜,其显微组织结构与电化学性质均在本研究中被探讨,其重要结果如下:

- 1) 当阳极化成电压在 100 V 以下时,铝箔表面所生成之阳极介电膜具非晶质结构;而电压为 150 V 时,在皮膜中央附近开始有些许结晶颗粒出现;当电压达 200 V 时,皮膜呈现明显双层结构,内层为非晶质,外层为结晶性 $\text{-Al}_2\text{O}_3$.
- 2) 非晶质铝阳极皮膜之相对介电常数约为 11.5,但随皮膜中结晶性 $\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量的增加其相对介电常数

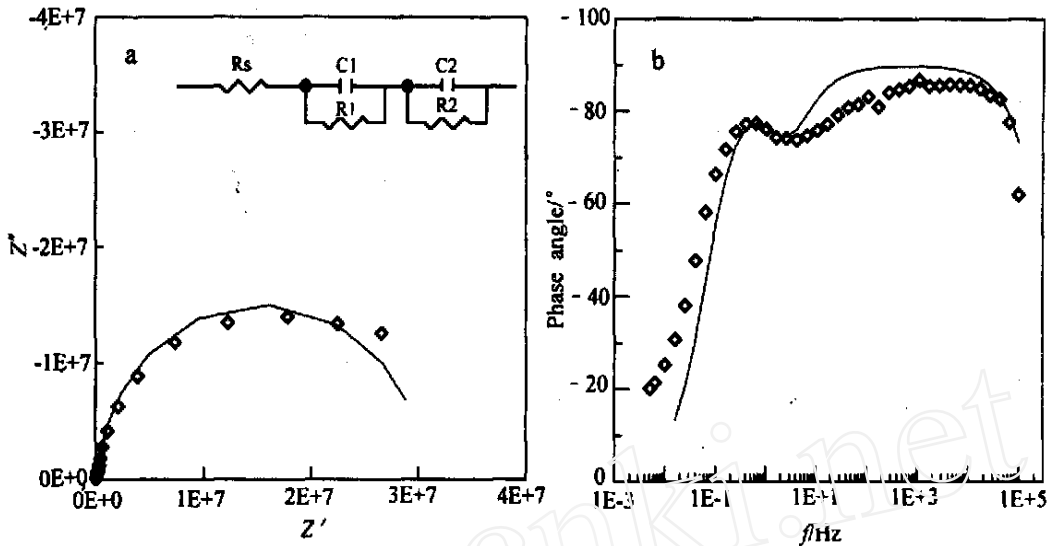


图 7 200 V 化成铝箔之电化学交流阻抗频谱 Nyquist plot (a), Bode plot (b)

Fig. 7 Electrochemical impedance spectrum of the anodized oxide films formed at 200 V, (a) Nyquist plot, and (b) Bode plot

逐渐提高,当化成电压达 200 V 时,阳极皮膜之介电常数为 13.2.

3) 于高电压下非晶质皮膜脱氧(或脱水)而发生结晶化的过程,因体积的收缩而在介电皮膜中留下许多孔洞与裂缝,这些缺陷使皮膜电阻值大幅降低,对介电层绝缘特性将产生不良的影响.

致谢:本研究承蒙中国钢铁公司的经费支持,特此致谢.

Microstructure and Electrochemical Characteristics of the Anodic Film Formed on Aluminum Surface

Jeng-Kuei Chang¹, Chi-Min Liao², Chih-Hsiung Chen², Wen-Ta Tsai^{*1}

(1. Dept. of Materials Science and Engineering, National Cheng Kung University, Tainan, China, 2. New Materials Research and Development Department, China Steel Corporation, Tainan, China)

Abstract: The thickness, morphology, chemical composition, and crystallinity of the anodized film formed on aluminum were examined in a transmission electron microscope (TEM). Thin foil for TEM analysis was prepared by ultramicrotomy. The relationship between the microstructure and the electrochemical characteristics of the alumina film forming on the pure aluminum was discussed in this investigation. At the forming voltage less than 100V, the anodized films formed at

85 in aqueous ammonium adipate electrolyte was amorphous in nature. Although the film resistance was increased with the forming voltage, its dielectric constant was not changed significantly. As the forming voltage exceeded 100V, crystalline γ - Al_2O_3 was present in the film. The amount of crystalline γ - Al_2O_3 and the flaws accompanied with the crystallization process were found to increase with the forming voltage. The crystalline alumina seemed to be beneficial in raising the dielectric constant of the oxide film. As the forming voltage reached 200V, the oxide film was composed of an inner amorphous layer and an outer crystalline γ - Al_2O_3 layer. The crystalline layer had a lower resistance but a higher dielectric constant than the amorphous layer.

Key words: Anodization, Dielectric oxide film, Ultramicrotomy, TEM

References:

- [1] Franklin R W. Proceeding of a Conference on Anodizing. Nottongham: Aluminum Development Association, 1962, 96~100.
- [2] Henley V F. Anodic Oxidation of Aluminum and Its Alloys [M]. England: Pergamon Press Ltd., Headington Hill Hall, Oxford OX3 OBW, 1982.
- [3] Crevecoeur C, Wit HJ de. Growth of anodic aluminum oxide layers after a heat treatment [J]. Electrochem. Soc., 1974, 121:1 465.
- [4] Alwitt R S, Dyer C K. Electrical instability of composite aluminum oxide films [J]. Electrochimica Acta, 1978, 23:355.
- [5] Crevecoeur C, Wit HJ de. The electrochemical society extended abstracts [A]. Seattle Washington, May 21~26, 1978, 143.
- [6] Alwitt R S, Takei H. Crystalline Aluminum Oxide Films. Elsevier Science Publishers BV, Molenwerf 1, P. O. Box 211, 1000 AE Amsterdam, The Netherlands, 1983, 741.
- [7] Chiu R L, Chang P H. Al_2O_3 films formed by anodic oxidation of Al-1 wt. % Si-0.5 wt. % Cu films [J]. Electrochem. Soc., 1995, 142:525.
- [8] Choo Y H, Devereux O F. Barrier-type aluminum oxide films formed under prolonged anodizing. Pt. 1. Influence of anodizing parameters on film morphology [J]. Electrochem. Soc., 1975, 122:1 645.
- [9] Bernard W J, Florio S M. Anodic oxide growth on aluminum in the presence of a thin thermal oxide layer, [J]. Electrochem. Soc., 1985, 132:2 319.
- [10] Chen C T, Hutchins G A. Crystalline anodic oxide growth on aluminum foil in an aqueous ammonium dihydrogen phosphate anodization electrolyte [J]. Electrochem. Soc., 1985, 132:1 567.
- [11] Shimizu K, Tajima S, Thompson G E, et al. The development of flaws containing gamma-prime crystalline alumina regions in barrier anodic films on aluminum [J]. Electrochimica Acta, 1980, 25:1 481.
- [12] Kobayashi K, Shimizu K, Nishibe H. The structure of barrier anodic films formed on aluminum covered with a layer of thermal oxide [J]. Electrochem. Soc., 1986, 133:140.
- [13] Shimizu K, Brown G M, Kobayashi K, et al. Ultramicrotomy--a route towards the enhanced understanding of the corrosion and filming behaviour of aluminium and its alloys [J]. Corros. Sci., 1998, 40:1 049.
- [14] E. J. W. Verwey, Z. Krist., 1935, 91:317.
- [15] Verwey E J W. Incomplete atomic arrangement in crystals [J]. Chem. Phys., 1935, 3:592.
- [16] Schueller G R T, Taylor S R, Hajcsar E E. Evaluation of natural oxides on aluminum in neutral borate electrolyte [J]. Electrochem. Soc., 1992, 139:2 799.
- [17] Klein I E, Yaniv A E, White J H. Electrical equivalent for barrier anodic films on Al [J]. Electrochimica Acta, 1972, 17:2 231.