

チタンの合金化によるアノード酸化皮膜の構造・組成制御

幅崎 浩樹 [北海道大学大学院工学研究科／助教授]

背景・目的

タンタルはそのアノード酸化皮膜の優れた特性から、固体電解キャパシタとして使用されている。しかし、タンタルは稀少金属であり、高価である上に、価格の変動も大きいことから、代替材料の開発が求められている。チタンは誘電率の大きな酸化物を形成し、タンタルの代替材料として期待されるが、アノード酸化皮膜の結晶化とそれに伴う酸素ガス生成により欠陥の多い酸化皮膜しか得られない。そこで、本研究では、申請者のこれまでのアノード酸化皮膜成長に関する基礎的研究の成果をもとに、チタンの合金設計を行い、合金元素のアノード酸化皮膜への封入によって結晶化を抑制し、キャパシタとして応用可能な緻密で誘電率の大きな酸化皮膜を形成することを目的とする。

内容・方法

まず、チタンアノード酸化皮膜の断面を透過電子顕微鏡(TEM)にて観察し、結晶性酸化物形成の機構を探索。TEM観察用断面超薄切片をウルトラミクローム法を用いて作製するために、軟らかいアルミニウム基板上に作製したスパッタチタンを試料として用いる。また、チタンに他のバルブ金属を添加した種々の組成の合金もスパッタ法を用いて作製し、これを主にホウ酸アンモニウム水溶液中にて定電流アノード酸化する。この時の電圧-時間曲線からまず酸化皮膜の形成挙動を知ることができる。すなわち、電圧がアノード酸化時間と共に直線的に上昇している間は欠陥のない緻密な皮膜が成長していると評価できる。また、実際に皮膜をTEMにて観察し、皮膜構造を明らかにする。さらにグロー放電発光分光法(GDOES)を用いた皮膜の深さ方向分析やラザフォード後方散乱分光法(RBS)による皮膜の組成分析を行い、合金添加元素の皮膜内における分布と濃度を明らかにし、それぞれの元素の皮膜結晶化抑制への影響度との関連を明らかにする。

結果・成果

チタンアノード酸化皮膜の断面をTEM観察した結果、結晶性酸化物は皮膜の素地側60%の厚さの領域に存在し、残りの皮膜の電解液側は基本的にアモルファス構造であることが明らかとなった。結晶性酸化物は5 nm以下のサイズであり、その周りには酸素ガス生成の結果生じたガスバブルが認められた。結晶性酸化物が皮膜の素地側にのみ生成するという結果は、皮膜成長時のイオン移動と関連し、酸化物が素地・皮膜界面で生成した皮膜領域にのみ、結晶性酸化物が形成することを

示している。したがって、この領域に合金元素イオンを封入すれば、アモルファス構造が安定化され、結晶化を抑制できると期待される。合金元素としては、金属-酸素結合が強く、皮膜成長時に Ti^{4+} イオンよりも移動度の小さな酸化物を形成する元素が大きな結晶化抑制効果を持つという、申請者のこれまでの研究に基づく作業仮説が実験的に確認された。すなわち、皮膜成長時にイオン移動し難い元素ほど少ない添加量で均一なアモルファス酸化皮膜を高いアノード酸化電圧まで形成できることが明らかとなった。また、酸化皮膜のTEM観察の結果、合金添加量が不十分で結晶化が進行する場合には、アノード酸化前の大気酸化皮膜が存在した、素地／皮膜界面で生成した皮膜領域と皮膜／電解液界面で生成した皮膜領域の境界付近(マーカー面)で結晶性酸化物ができることが確認され、そこには比較的大きなガスバブルも認められた。さらに、アノード酸化前に試料を大気中で時効すると、大気酸化皮膜中に結晶性酸化物の核が生成することになり、アノード酸化皮膜中のマーカー面付近での結晶性酸化物の生成を促進することになることがわかった。

均一なアモルファス酸化皮膜の電気容量は一般に合金元素添加量と共に減少することが明らかとなった。しかし、添加量の少ない合金ではタンタル酸化皮膜の電気容量を上回り、新たなキャパシタ材料として有望であることが明らかとなった。添加元素では、ジルコニウムが容量の大きな酸化物を形成するのに有効であった。このジルコニウムの添加は特に興味深く、ジルコニウム添加量が60%以上になると単斜晶 ZrO_2 型の結晶性酸化物を形成する。この場合、結晶性 TiO_2 の生成と異なり、皮膜は酸素発生することなく成長する。このような結晶性($Ti-Zr$) O_2 複合酸化物が生成すると、電気容量が特に大きくなることがわかった。これは、アモルファス複合酸化物では、その電気容量や誘電率はそれぞれの酸化物の組成平均となるのと対照的であり、皮膜の緻密な結晶性酸化物を形成するアノード酸化 ZrO_2 皮膜では異種金属イオンの封入により大幅な電気容量の増大の可能性が期待できる。

今後の展望

本研究により、チタン合金上に誘電率が大きく、緻密なアモルファス酸化皮膜が形成できることが明らかとなったので、さらに耐熱性、漏れ電流、バイアス電圧特性などの電気的特性評価を行い、キャパシタとして最も有望な添加元素を明らかにするとともに、実際にバルク合金材料や粉末焼結合金を用いて評価を行い、新たな固体電解キャパシタの開発を目指す。また、今回、結晶性 ZrO_2 皮膜へのチタンの添加によりその電気容量の大きな増大の可能性が明らかとなったので、さらに電気容量の増大を目指し、有効な添加元素の探索を行う。