チタンの陽極酸化に関する研究 (第1報)

長 崎 久 弥* 石 田 春 雄**

Anodic oxidation of titanium-report 1

NAGASAKI Hisaya* ISHIDA Haruo**

Oxide of titanium has great dielectric constant compared with Al_2O_3 or Ta_2O_5 , but the film of titanium oxide obtained by anodic oxidation in solution is not used as electrolytic capacitor yet because it is not stable and current leakage is very large. Oxidation of titanium in the aqueous solution of various salts was tried, but any stable oxide could not be secured.

Then the anodic oxidation in the salt bath of 45% NaNO_3 and 55% KNO_3 by means of constant current formation method was tried, keeping temperature between 250-350°C and current density about 10mA/cm², which seemed to be the most suitable condition for formation of stable film.

The remarkable properties of the oxide film thus obtained were as follows:

1. The leakage current was about 5-6 A/cm².
2. The film was crystalized and its grains were large.
3. The charge and discharge characteristics were very significant.

As for Al_2O_3 and Ta_2O_5 , the relation between 1/capacity, resistivity and forming-voltage as well as that between capacity-resistivity and forming-voltage were linear. As for TiO_2 , however, there was no perfect linear relation but some discontinuities were found when the forming voltage was 35-40 volts. These discontinuities might be due to the difference in structure between the oxide film formed below 35 volts and that formed about 40 volts. By the electron diffraction data it was revealed that the former was anatase and the latter rutile.

The thickness of the oxide film was estimated from interference color and Rollet's air film table, assuming that refraction index for anatase was 2,525 and for rutile 2,746 respectively, which led to the conclusion that the structure of the oxide film formed primarily on titanium was anatase with the thickness up to 1,400 Å, and over this thickness it was transformed to rutile by internal strain and in strong electric field through the oxide.

Dielectric constant, ϵ , of the oxide film calculated from the electric capacity and the film thickness was 80 for anatase and 100 for rutile respectively.

(Received June 10, 1957.)

1. 緒 言

Güntherschulze と Betz¹⁾ その他の研究者によりアルミニウムと Ta の陽極酸化については詳細に研究せられている。しかし未だ Ti の陽極酸化に関する詳細な研究は発表せられていない。Ti も適当な水溶液中で陽極酸化すればアルミニウム、Ta 等と同様干渉色を呈する非常に薄い酸化膜が得られる。この酸化膜は残余電流 (ion current) および漏洩電流 (electron current) が非常に大である。すなわち Al_2O_3 , Ta_2O_5 に比較して

酸化膜が安定でなく、酸化チタン自身は大きな誘電率をもっているにもかかわらず陽極酸化膜が電解コンデンサー等として応用の域に達していないのはこのためであろう。われわれも又、種々の水溶液中で陽極酸化を行い生成した酸化膜の電解コンデンサーとしての適否を検討したが化成の際に交流を直流に重畳することにより少しはよい結果が得られたが、決定的なよい結果は得られなかった。そこで熔融塩中で陽極酸化を行い、更に水溶液中で同じ電圧のもとで再化成を行つたところ非常によい結果が得られた。その特長としては、

* 東京工業大学 Assist. Prof. Tokyo Institute of Technology Dr. SC.

** 東京工業大学院生 Ditto.

- (1) 漏洩電流が $5 \sim 6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ になった。
- (2) 酸化膜は結晶化し grain growth している。
- (3) 充、放電特性が極めて顕著である。

以上のような良好な結果が得られたのでその化成条件につき種々研究した。化成方法には定電流化成と定電圧化成とがあるが定電流化成により化成を行い化成温度が rate におよぼす影響ならびに電流密度が rate におよぼす影響につきしらべた。一般に化成電流と化成酸化膜中の電界強度との間には Mott と Cabrera²⁾ の以下の関係があるが

$$i = A \exp BF$$

これより $V \cdot C = \text{constant}$ なる関係、すなわち $1/c$ と V_f とは直線関係にあることが導かれる。

ただし i : 化成電流 F : 酸化膜中の電界強度

A, B : 定数 V_f : 化成電圧

Al, Ta の陽極酸化膜については $1/c : V_f$ の間に直線関係があるが Ti についても同様な関係があるけれども $V_f \approx 35 \text{ volt}$ の上下で二本の不連続な直線に分れている。この顕著な変化は TiO_2 の構造に変化があつたものと考えられるゆえ電子廻析によりその前後の構造をしら

べてみた。次に anatase, rutile の屈折率を仮定して、Rollet の Table と酸化膜の干渉色を比較して酸化膜の厚さを求めた。又酸化膜の静電容量より誘電率を求めたが anatase で 80 rutile で 100 となつた。

2. 実験方法ならびに装置

2.1 試料

厚さ 1mm の Kroll 法による国産チタン板で、純度 99.3% の焼鈍材を $1 \times 5 \text{ cm}$ の大きさに裁断し、エメリー紙でその表面の酸化物等を除去し、又十分に平滑にした後ベンゼンで表面の脱脂を行い、蒸留水により注意深く洗滌した。

2.2 化成方法

化成方法としては、塩浴の温度を一定に保ちながら定電流化成により化成し、所定の化成電圧に達してから電圧を一定に保つて電流の減少をまち、化成電流が十分に減少した後、後記の水溶液中で同じ化成電圧を与え再化成を行つた。その装置を Fig. 1 に示すが、塩浴としては KNO_3 (55%), NaNO_3 (45%) の混合塩を、塩槽としては鉄の容器を使用した。真空管整流器の入力側に slidac を

接続しこれを調節しながら定電流化成を行つた。又炉の温度は、Auto transformer により調節した。なお試料を陽極とし、陰極は鉄槽自体を用いた。陽極酸化の場合は鍍金の場合と異り酸化膜の薄い部分から酸化が進行するから電極の形状に影響されずに一様に化成を行うことができる。

2.3 酸化膜の静電容量の測定

酸化膜の厚さ、あるいは誘電率を決定する為にその静電容量を測定する必要があるが、このために H_3BO_3 の飽和溶液に NH_4OH を加え pH=7 とした水溶液で塩浴中で化成したときと同じ電圧で予め再化成を行い、次に試料の静電容量を A.C. bridge により測定した。Fig. 2 はその測定装置を示すが bridge の交流電源は音サ発振器による 800~1,000 サイクルの交流を濾波器を通して用い試料には 6 volt の bias を与えて測定を行つた。なお酸化膜の静電容量 (溶液の静電容量を含む) と抵抗 (溶液の抵抗を含む) が直列にあるものと考え測定を行つた。

Fig. 1 Apparatus and forming circuit.

Fig. 2 A.C. bridge circuit.

Fig. 3 Equivalent circuit of oxide film in solution.

Fig. 4

Fig. 3 は試料の等価回路を示す。**Fig. 2** で P, Q, R, S を調節して bridge の平衡を求めると以下ようになる。

$$R = \frac{Q}{P} R_f \quad C = \frac{P}{Q} C_s$$

3. 実験結果

3.1 酸化の rate および酸化膜の絶縁破壊

Fig. 4 は 270°C, 8mA/cm² で定電流化成を行った場合の酸化の rate および酸化膜の絶縁破壊を示すが、酸化膜の発達に伴い電気抵抗が次第に上昇し、定電流化成を続行させるためには化成電圧を次第に上昇させなければなら

なければならない。一方化成電圧の上昇により酸化膜中の電界強度が増大し、点 c において絶縁破壊が開始される。この電圧は約 70 volt であるが、酸化膜の自己回復特性のため d 点まで上昇する、が点 d 以上では絶縁破壊がはげしくなり、自己回復特性がこれによらず、もはや電圧の向上が認められない。点 d は酸化膜の絶縁破壊電圧であるが、その電圧は 80 volt である。なお a-b 間の初期の酸化の rate については後にのべることにする。

3.2 電流密度および化成温度が酸化の rate およぼす影響

Fig. 5, Fig. 6, Fig. 7, Fig. 8 はそれぞれ 270°C, 310°C, 350°C, 400°C の塩浴中で 6mA/cm², 8mA/cm², 10mA/cm² の電流密度で化成した場合の酸化の速さを示すが、電流密度の増大に伴いその速さが上昇している。又前述の a-b なる初期区間は詳しく観察すると p-q, q-r なる区間よりなり、電流密度の上昇に伴いこの区間のあらわれかたが鮮明でなくなっていくことが認められる。**Fig. 9, Fig. 10, Fig. 11** は電流密度をそれぞれ 6mA/cm², 8mA/cm², 10mA/cm² として浴温度を 270°C, 310°C, 350°C, 400°C として化成した場合の酸化の速さを示すが、350°C までは浴温度の上昇に伴いその速さが上昇するが、400°C においては減少している。これは温度の上昇に伴い酸化が促進され急速に酸化膜が発達するためである。一方ある温度以上では酸化膜の塩浴中への溶解量が増加するものと考えられる。酸化の速さの最も速やかな化成温度は 300°C 前後であることが認められる。又前述の pq, qr なる区間も温度の上昇に伴い次第にそのあらわれかたが鮮明でなくなっていくことが認められた。

3.3 $V_f \cdot C = \text{constant}$ の関係および $V_f : CR$ の特性について

電圧 V_f で化成して得られた表面積 S , 厚さ d , 誘電

(左)
Fig. 7
350°C
○ 6mA/cm²
× 8mA/cm²
△ 10mA/cm²

(右)
Fig. 8
400°C
○ 6mA/cm²
× 8mA/cm²
△ 10mA/cm²

(左)
Fig. 9
6mA/cm²
○ 210°C
× 310°C
△ 350°C
⊙ 400°C

(右)
Fig. 10
8mA/cm²
○ 276°C
× 310°C
△ 350°C
⊙ 400°C

(左)
Fig. 11
10mA/cm²
○ 270°C
× 310°C
△ 350°C
⊙ 400°C

(右)
Fig. 12
8mA/cm²
○ 270°C
× 310°C
△ 350°C

率 ε の酸化膜を水溶液中で測定しその容量および直列抵抗をそれぞれ C, R とすれば化成電流と電界強度 F との間の Cabrera と Motto の関係式

$$i = A \exp BF$$

は次のように書き換えられる。すなわち

$$\log i/A = V_f \cdot C \cdot \frac{4\pi B}{\varepsilon d}$$

ただし A, B は定数

したがって定電流化成の場合には

$$V \cdot C = \text{constant}$$

の関係が存在する。

次に化成電圧の変化に伴う直列抵抗の変化を浴温度、 350°C 電流密度 $6\text{mA}/\text{cm}^2$ に例をとつてみれば **Table 1** のようになる。

Table 1

forming voltage (volt)	17.5	23.5	30	37	45	53.5	61
series resistance ohm/cm ²	9.5	10.4	9.6	9.9	10.1	10.4	10.2

すなわち V_f の変化により直列抵抗が顕著に変化しないゆえ、 $CR:V_f \doteq \text{constant}$ の関係が存在する。

Fig. 12 は $1/c:V_f$ の関係を示すが、 Al_2O_3 においては以上の関係が存在するが、 TiO_2 についてはこの関係が単純には成立しない。すなわち 270°C 、 $8\text{mA}/\text{cm}^2$ で化成した TiO_2 については $35\sim 40\text{ volt}$ において不連続性を示し、 35 volt 前と 40 volt 以後の直線は傾斜を異にする。なお化成温度の上昇に伴い最大値は低圧側に移動し二直線の屈曲が顕著でなくなってくる。これは、**Fig. 10** の p, q, r, s に対比する。この点がそれぞれ p', q', r', s' である。これはこの前後で誘電率の変化すなわ

Fig. 13

Photo. 1

Electro diffraction pattern of the oxide film formed at 35 volt.

Photo. 2

Electro diffraction pattern of the oxide film formed at 60 volt.

ち TiO_2 の構造変化によるものと考えられる。

$CR:V_f$ についても **Fig. 13** のように化成温度 270°C 、電流密度 $8\text{mA}/\text{cm}^2$ で化成した TiO_2 は 35 volt までは CR が減少するが、 $35\sim 40\text{ volt}$ では上昇を示している。これはある構造の TiO_2 が発達し、次第に安定となるが、 $35\sim 40\text{ volt}$ で構造に変化がおり 40 volt 以上では CR が減少していることから新しい TiO_2 の構造のものとで次第に安定な状態に発達して行くものと考えられる。なおこの変化は **Fig. 10** の p, q, r, s に対応しており、これらの諸点を p', q', r', s' として示した。又温度の上昇に伴い q'' は低圧側に移動し、 $q''r''$ の変化も次第に顕著でなくなる。

3.4 電子解析による結果

Photo. 1 は 35 volt で化成した廻折写真を、**Photo. 2** は 60 volt で化成した廻折写真を示すが、解析の結果は **Table 2~3** の通りであり、anatase および rutile の X ray data とそれぞれ比較してある。**Table 2~3** より 35 volt で化成してできた酸化膜は rutile であり、 60 volt で化成してできた酸化膜は rutile であることがわかる。

Table 3 の 2 行目の値 2.87 と 2.49 との差は大きすぎ

Table 2 Comparison of the measured electron diffraction data for oxide film formed at 35 volt and X ray data for anatase.

	Electron diffraction			X ray data	
	h, k, l	Intencity	$d(\text{\AA})$	Intencity	$d(\text{\AA})$
1	1 0 0				3.52
2	1 1 0	med.	2.39	24	2.37
3	2 0 0	str.	1.89	40	1.88
4	2 1 0	med.	1.71	28	1.70
5	1 2 0				
6	0 0 1	med.	1.49		1.48
7	1 0 1	weak	1.36	8	1.36
8	2 2 0				
9	3 0 0				
10	2 0 1	weak	1.137	6	1.164
11	2 1 1			2	0.950
12	1 3 1	weak	0.914	2	0.913

Photo. 3 Electron diffraction pattern of the oxide film formed on various voltage.

Fig. 14

Table 3 Comparison of the measured electron diffraction data for the oxide film formed at 60 volt and X ray data for rutile.

Electron diffraction				X ray data	
	k, h, l	Intencity	d(Å)	Intencity	d(Å)
1	1 1 0	med.	3.27	80	3.24
2	1 0 1	med.	2.87	60	2.49
3	2 0 0			4	2.29
4	1 1 1	} med.	2.08	30	2.19
5	1 2 0			12	2.05
6	1 2 1	} vio. str.	1.69	100	1.69
7	2 2 0			30	1.62
8	0 0 2	weak	1.50	20	1.485
9	1 3 0			20	1.449
10	3 0 1	str.	1.356	30	1.355
11	2 0 2	} weak	1.205	4	1.245
12	2 3 1			8	1.170
13	2 2 2			4	1.147
14	3 3 0				

るがこの理由は明らかでない。又溶液中で化成したものはなんらpatternを示さなかつた。Burgers³⁾等は水溶液中で化成した酸化膜をX線的にしらべ anatase であることを報告している。又森岡氏⁴⁾等は rutile であることを

Table 4

Formation voltage (volt)	Colour	Thickness A Rollet value/rr-fraction index		Thick ness dielective const	Dielectric constant
		Anatase	rutile		
25	still clear blue (1st order)	931		11.4	82
30	yellow	1,160		14	83
35	orange	1,390		16.6	84
40	red		1,355	12.9	105
45	deep purple		1,410	14.1	100
50	violet		1,490	14.8	100
55	blue		1,584	15.7	100
60	bluish green		1,784	17.7	104

報告しているが、本研究においては化成電圧が 35 volt 附近までは anatase であり 40 volt 以上では rutile であることが認められた。Photo. 3 は 300°C, 8mA/cm² で化成した場合の化成電圧による pattern の変化を示したもので、35 volt と 40 volt で明確な変化のあることがわかる。すなわち anatase より rutile の転移が認められる。

3.5 酸化膜の厚さの測定

酸化膜の厚さを直接測定することは極めて困難であり、anatase あるいは rutile の屈折率が知られているので Rollet table⁵⁾ とチタンの陽極化膜の干渉色とを比較して Rollet の Air film の厚さをそれぞれの屈折率で割ればそれぞれの厚さを求めることができるわけである。そこで anatase の屈折率を 2,525, rutile のそれを 2,746 として計算してみると⁶⁾ Table 4 に示す値が得られる。

酸化膜の厚さ、静電容量および誘電率の間には次の関係がある。

d/ε = 10³ / 113 × C

ただし d: 酸化膜の厚さ (Å) ε: 誘電率

c: 静電容量 (μF)

したがって前述の c の値を用いて d/ε が求められる。d/ε が求められると d が Table 4 より求められるゆえ

ε は容易に求め得る。このように計算して求めた値を **Table 4** に示した。すなわち anatase で約 80, rutile で約 100 という結果が得られた。次に $8\text{mA}/\text{cm}^2$, 270°C で定電流化成を行った試料のそれぞれの化成電圧と厚さとの関係を **Fig. 14** に示す。すなわち $35\sim 40\text{ volt}$ の転位点では化成の energy が転移に費され厚さの発達が見られない。前述の酸化の速さにおける p q r なる部分が anatase であり r s なる部分が rutile であるものと考えられる。

4. 結 論

以上結論として塩浴中で陽極酸化を行つて最も安定な酸化膜を得るには、その化成条件としては電流密度は約 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ が最適であり、又浴槽の温度は $270^\circ\sim 350^\circ\text{C}$ が最適である。次に化成電圧を変化した場合約 $35\sim 40\text{ volt}$ 附近で TiO_2 の構造に変化が起ることが認められ、電子廻折の結果 35volt より前は anatase であり、 40volt 以後では rutile であることが判明した。すなわ

ち $1400\text{\AA}$ の附近で転移が行われることがわかつたが、これは酸化膜中の歪および強電界により酸化膜が活性化されて anatase より rutile に転移するものと考えられる。

最後に有益な御助言を頂いた東京工業大学斎藤幸男教授、試料につき御配慮を頂いた森永卓一教授、電子廻折につき御便宜を頂いた長倉繁磨氏、実験に御協力を宜いた萩原可人氏に感謝致します。なお本研究は文部省科研費によることを附記して謝意を表します。

文 献

- 1) Z. Physik (1931) 68, 145.
- 2) Reports Prog. Physics (1948-9) 12, 163.
- 3) Akad Wiss. Wien (1878) 77, Abt. 3, 229.
- 4) 日本金属学会 Vol. 20. No. 7, July 1956.
- 5) Akad. Wiss. Wien, 1878, 77, Abt. 3, 229.
- 6) J. W. Mellor Vol. 7, A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry 1930.

軽 金 属 研 究 会 日 誌

32. 6. 6 第12回春期大会研究発表講演会(第1日)開催
於京都大学楽友会館
32. 6. 7 同研究発表講演会(第2日)於同上
第4回分科会開催(アルミニウムのフ食、防食および絞り加工等について)於同上
会員懇親会開催(京都いもほう)
32. 6. 8 第12回春期大会見学会、於三菱重工業(株)
京都製作所および修学院離宮
32. 6. 27 軽金属研究会打合せ $17.00\sim 18.00$ 於軽協会議室
①講演者数(同一人の場合)の制限、講演時間について、②会場候補地の選定方法について、③共同研究者について、④秋期大会開催

- 計画について、⑤会誌軽金属の編集方針について
編集委員会、 $18.00\sim 19.00$ 於同上
①会誌軽金属No. 25編集方針について、②査読分担について
32. 7. 9 軽金属研究会打合せ、 $12.00\sim 14.00$ 於軽協会議室
軽金属研究会会則その他組織に関する打合せ
32. 7. 16 軽金属協合理事会において、軽金属研究会会則を審議制定し、委員29名(学界11名、業界18名)を委嘱
32. 7. 25 編集委員会、 $15.00\sim 19.00$ 於軽協会議室
会誌軽金属No. 25校正およびNo. 26査読分担

軽金属研究会入会手続

軽金属研究会は軽金属(アルミニウム、マグネシウム、チタニウム等)事業に関係又は関係ある個人は誰でも入会できます。会員は「軽金属」に投稿し無償頒布を受け各種会合催し物にも出席出来ます。

御希望の方は、(1)氏名、生年月日、(3)、自宅、(4)勤務先の住所名称地位、(5)主な学歴(最終卒業月日)学位称号、(6)主な職歴を記入した入会申込書(様式適宜)に会費600円を添えて御送付下さい。会費は小為替又は振替口座(東京118744番)軽金属協会を御利用下さい。

アルミニウム・ジュラルミンの
パイプ類なら天野へ!!

古河電気工業

KK 特約販売店

天 野 辰 雄 商 店

東京都台東区上野南大門町1-2番地
電話 下谷 (83) 5921・6246・3033