急冷 Al-Ti 合金の陽極酸化皮膜の構造

増田 正孝* 田中 良和* 渡辺 康裕*
七尾 進* 望月 隆**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 52, No. 3 (1988), pp. 336-342

Structure of Anodic Oxide Films Formed on Rapidly Quenched Al-Ti Alloys

Masataka Masuda*, Yoshikazu Tanaka*, Yasuhiro Watanabe*,
Susumu Nanao* and Takashi Mochizuki**

Rapidly Quenched aluminum-titanium alloys provide excellent characteristics as electrodes for electrolytic capacitors, since anodic oxide films formed on them have large dielectric constants and high breakdown voltages. Structure of the oxide films was analyzed by the use of TEM, EDX and X-ray diffraction techniques. The results obtained are as follows; (1) The structure of anodic oxide films is always amorphous. (2) Boiling water pre-treatment produces fibrous structure on the film surface. (3) The thickness of oxide per unit formation voltage is 1.3-1.4 nm/V. (4) Titanium rich petal-like oxide flakes exist in the oxide, and this is the cause of the excellent properties of this new electrode material.

(Received August 20, 1987)

Keywords: rapidly quenching, aluminum titanium alloy, anodic oxide film, capacitor material, structure observation

I. 緒 言

電解コンデンサの電極材には、非常に薄い誘電体皮膜が電気化学的に生成される不動態金属が適しており、現在アルミニウムとタンタルが広く用いられている。この電解コンデンサに要求される誘電体皮膜としての特性は、誘電率が大きいこと、皮膜耐圧が高いこと、すなわち単位耐圧当たりの皮膜厚みが薄いこと、が挙げられる。この特性因子を表すパラメータとして、静電容量と耐圧の積(CV積)が用いられる。電解コンデンサを小型化するためにはCV積のできるだけ大きな材料が必要である。

リーク電流に関しては、厳密には皮膜の電子伝導性などの電導機構が関係するが、皮膜耐圧との関連として捉えることができる。すなわち、皮膜耐圧は所定のリーク電流値が流れる電圧値であり、一般的に皮膜耐圧が高いものほどリーク電流は小さくなる。

従来用いられてきたアルミニウム電解コンデンサの誘電体よりも大きな誘電率と高いCV積を有する誘電体皮膜を作成するために、酸化アルミニウムよりも誘電率の大きい酸化チタンを誘電体中に分散させることを狙いとして各種検討を行った結果、液体急冷法でアルミニウム-チタン

合金を作成し、水溶液中でアノード酸化して得られた誘電体皮膜は誘電率、皮膜耐圧、ともに優れた特性を示すことが明らかになった⁽¹⁾。チタン酸化物の比誘電率は約66でありアルミニウム酸化物の8に比べてかなり大きい反面、チタン酸化物はn型半導体の性質を示すため絶縁性が悪く皮膜耐圧の低下を招く。しかし、チタンをアルミニウムに添加し液体急冷法で強制固溶して作成した薄帯を陽極酸化させると、CV積がアルミニウムの約1.5倍まで増加する。液体急冷法で作成したアルミニウム-チタン合金薄帯はその酸化皮膜がこのように高いCV積を与えるので電解コンデンサ用高性能電極材料として極めて有望である。現在のところ、この酸化皮膜は高CV積が確認されただけであり、今後の本材料研究の進展に重要な構造および構造と誘電特性の関連についてはほとんど情報が得られていない。

本研究は、液体急冷アルミニウム-チタン合金をアノード酸化して得られた陽極酸化皮膜の構造を明らかにするための第1歩として透過電顕観察、EDX、X線回折測定を行いその構造およびチタン析出物の酸化挙動を調べた。ここで得られた酸化皮膜の構造に関する情報は、本材料の今後の実用化研究に有用なものである。

* 東京大学生産技術研究所(Institute of Industrial Science, University of Tokyo, Tokyo)

** 日本コンデンサ工業(Nichicon Capacitor Ltd., Nagano)

II. 実験方法

99.999% Al と 99% Ti を電子ビーム炉で真空溶解して作成した Ti 含有率 0.2~0.6 mol% (以下, 合金組成はすべて mol% で表示) の合金を母合金として, 単ロール法によりヘリウムガス雰囲気中で, 厚さ 50 μm から 120 μm , 幅 5 mm から 100 mm の急冷薄帯を作成した. これと比較のために, 電解コンデンサ電極材として現用されている膜表面における (100) 面の割合を 70% 以上に優先配向させた 99.99% Al 箔 (以下 Al(100) と表記) を用意した. これらを研磨, 成型し, 試験箔とした.

化成の手順を以下に示す.

- (1) 前処理: 5% ほう酸水溶液で 900 s 間煮沸する.
- (2) 熱水処理: 純水で 300 s 間煮沸する.
- (3) 化成処理: 定電流化成 (10 A/m^2) を行い, 所定の電圧に到達後, その電圧で定電圧化成を 900 s 間行う. 化成液として, 液温 343 K での比抵抗を $3.0 \Omega\text{m}$ に調整した磷酸アンモニウム水溶液を用いた.
- (4) 減極 (Depolarization): 773 K, 300 s 間の加熱処理を行う.
- (5) 修復化成: 再度, 定電流 - 定電圧化成を 300 s 間行う. 化成液の pH, 液温を実験変数とした. 化成処理を施した箔に化成液中で定電流 (1.0 A/m^2) を通電し, そのときの電圧 - 時間曲線の屈曲点の電圧をもって耐圧とした.

陽極酸化皮膜は, 40% ブロムメタノール液に約 7.2 ks 間浸漬して金属相から剥離し TEM 観察に供し, 組織観察, および, EDX による組成分析を行った. 使用した電顕は JEM-200 CX で, EDX の分析スポット径は 20 nm である. 原試料をマイクロトームで薄片に切出し, イオンミリングで研磨し断面観察用試料とした.

III. 結果および考察

1. 液体急冷アルミニウム - チタン合金

Fig.1 は急冷した $\text{Al}_{94}\text{Ti}_6$ 合金の TEM 像である. 金属相中に粒径 1 μm 以下の析出相が観測される. この析出相の回折パターンを Fig.1 に付した. この析出相として Al_3Ti が予想されるので, 原子分率で 3:1 に Al と Ti を混合した合金を液体急冷し, Al_3Ti 相を作り測定した. Fig.2 は, この Al_3Ti 急冷薄帯の TEM 像および回折パターンである. この回折パターンは Fig.1 の $\text{Al}_{94}\text{Ti}_6$ の析出相の回折パターンと一致した. この Al_3Ti 急冷合金を粉末にして X 線回折測定を行った結果を Table 1 に示す. 表中の ASTM のデータは DO_{22} 構造の Al_3Ti の値であり, よい一致を示す. この結果より $\text{Al}_{94}\text{Ti}_6$ 合金中に存在する析出相が DO_{22} 構造の Al_3Ti であると同定された.

2. 誘電体皮膜の誘電率

Fig.3 は熱水処理を施さずに化成処理した $\text{Al}_{94}\text{Ti}_6$ の断

Fig.1 Electron micrograph of $\text{Al}_{94}\text{Ti}_6$.

面の TEM 像である. 陽極酸化皮膜はその回折パターンから無定形アルミナであると考えられる⁽²⁾⁽³⁾. この酸化皮膜は 80 V 化成で形成されたものであり, これから $\text{Al}_{94}\text{Ti}_6$ 合金の陽極酸化皮膜の単位化成電圧当たりの皮膜厚さは $(13\sim14) \times 10^{-10} \text{ m/V}$ と算出される. これは, 現有的高純度 Al 酸化皮膜の皮膜厚さとはほぼ等しい. また, この試料の静電容量は 1.95 mF/m^2 でありこれから比誘電率 ϵ として約 12 を得る. アルミニウム酸化物の約 8 より比誘電率が約 1.5 倍増加している.

3. 誘電体皮膜の組織

Fig.4 は熱水処理した $\text{Al}_{97}\text{Ti}_3$ 合金の陽極酸化皮膜の断面の TEM 像である. 上部が皮膜外表, 下部が金属素地側である. 皮膜外表に羽毛状組織が存在する. この羽毛状組織の回折パターンは Al(100) を熱水処理したときに生ずる羽毛状組織の回折パターンと一致した. 熱水処理で形成される羽毛状組織はその回折パターンから結晶相であることが分かる. これは疑似ベイマイト相である⁽⁴⁾⁻⁽⁸⁾.

Fig.2 Electron micrograph of Al_3Ti .Table 1 $d(10^{-10} \text{ m})$ of Al_3Ti determined by X-ray profile.

Measured	4.34	3.54	2.74	2.31	2.16	1.93	1.76	1.69	1.58	1.48	1.44	1.36	1.27	1.17	1.15	1.08
ASTM	4.29	3.50	2.71	2.29	2.14	1.92	1.75	1.68	1.57	1.47	1.43	1.36	1.29	1.17	1.16	1.08

Fig.5は、熱水処理した $\text{Al}_{97}\text{Ti}_3$ の酸化皮膜の TEM 像であり、表面に羽毛状の組織が認められる。また、酸化皮膜中に花弁状の組織が観測されるが、これは、Al-Ti 合金中に析出した金属間化合物 Al_3Ti が元の Al_3Ti と整合性をもって酸化成長した酸化物と考えられる。

Fig.6は EDX による酸化皮膜中の花弁状の組織の組成分析の結果である。横軸にエネルギー、縦軸に Al のピークカウントを1に標準化したエネルギー強度を示す。花弁状組織内部では、中央部と周縁部とで Ti 分布にほとんど差異は見られない。しかし、花弁状組織以外のマトリックス部の Ti 濃度は図に示すように極端に少なく、皮膜中の Ti は花弁状組織に集中していることがわかる。これは、Fig.7の EDX による Ti の面分析でも確認でき、花弁状組織に Ti が集中していることが明らかである。この花弁状組織の回折パターンは、Fig.7に示すようにハローパターンで、合金相中に見られる DO_{22} 構造の Al_3Ti 相とは異なることが確認できる。このように、誘電率の大きいチタンリッチな酸化物が皮膜中に点在することにより、等価的に容量の大きい小コンデンサが多数並列付加された状態になっており、静電容量が増加すると考えられる。

4. 電気化学特性

Fig.8は化成処理した Al-Ti 合金の、静電容量と耐圧の積[CV 積]と、化成電圧の関係である。試料は Al(100)と $\text{Al}_{97}\text{Ti}_3$ 、化成液温は 323 K、pH は 6.7 である。Al(100)では熱水処理を施さない場合には、化成電圧による CV 積の変化はほとんどなく、約 $0.12 \sim 0.13 \text{ VF/m}^2$ の一定値を示す。熱水処理の効果は化成液温が高いほど顕著で CV 積が増加するのがわかる。 $\text{Al}_{97}\text{Ti}_3$ では、熱水処理を施さない場合は Al(100)と同様に CV 積は化成電圧による変化が見られないが、熱水処理の効果は顕著である。しかも低電圧化成においてもその効果が現れている。Ti 濃度が 0.2% から 6% までの試料ですべてこの傾向が見られ、いずれの組成においても、熱水処理の効果は顕著で熱水処理により CV 積が増大している。

Fig.9は CV 積に対する Ti 濃度の効果を示す。化成電圧は 80 V、pH は 6.5、化成液温 363 K である。Ti 濃度の増加と共に CV 積が増加することがわかる。しかも、熱水処理によりいずれの組成でも CV 積は増大している。

CV 積に与える化成液温の効果は、Al(100)と AlTi 合

100nm

50nm

Fig.3 Electron micrograph of $\text{Al}_{94}\text{Ti}_6$.

100nm

Fig.4 Electron micrograph of $\text{Al}_{97}\text{Ti}_3$.

金ともに熱水処理を施さない場合はほとんど見られなかった。しかし、熱水処理を施した場合は、 $\text{Al}(100)$ では高温化成液で、CV 積の増大が観測され、 AlTi 合金では、低温化成液でもその効果が見られ、しかも、 $\text{Al}(100)$ の場合より効果が大きいことがわかった。

CV 積に影響を与える因子をまとめると次のようになる。

(1)添加 Ti 濃度が高いほど CV 積は増大する。(2)熱水処理の効果は、化成電圧が高いほど、また、化成液温が高いほど、顕著である。(3)熱水処理の効果は Ti の添加によりさらに著しくなり、しかも、化成条件による影響が少なくなる。

化成処理により、アルミニウム-チタン合金酸化皮膜中に形成される Ti に富む花弁状の酸化物は CV 積の増加に大きな寄与をしているものと考えられ、この花弁状組織を微細に、かつ多量に形成することで、さらに誘電率を増加させることも可能であると推測できる。ただし、リーク電流や、耐圧に対する影響、Al-Ti 合金自体の靱性、等の特性を把握することも重要である。また、他の高い誘電率

Fig.5 Electron micrograph of oxide film of $\text{Al}_{97}\text{Ti}_3$. Fig.6 EDX profile of oxide film of $\text{Al}_{97}\text{Ti}_3$.
(a) center of petal-like oxide flake, (b) matrix.

を持つ Sr や Zr, Hf 等の元素に対しても, Al に対する固溶度から, Ti の場合と同様な挙動をとることが予想される。

IV. 結 言

液体急冷法で作成した Al-Ti 合金薄帯の陽極酸化皮膜

の構造について調べ, 以下の結果を得た。

(1) Al-Ti 合金中に存在する析出相は DO_{22} 構造の Al_3Ti である。

(2) 陽極酸化皮膜は無定形構造である。熱水処理により Al(100)と同様に皮膜表面に羽毛状の結晶組織が生じ, CV 積が増加する。

(3) Al-Ti 合金の単位耐圧当たりの誘電体皮膜厚さは

Fig.7 $\text{Al}_{97}\text{Ti}_3$ oxide film.
 (a) STEM image,
 (b) EDX image of Ti,
 (c) diffraction pattern of petal-like oxide flake.

Fig.8 Relation between CV value and formation voltage.

Fig.9 Relation between CV value and composition.

1.3~1.4 [A/V]であり, 高純度 Al 酸化皮膜(バリアー型皮膜)の値とはほぼ一致する.

(4) 陽極酸化皮膜の構造は, Al 酸化物中に Ti が濃縮された酸化物が花卉状の形態をして存在している.

(5) 花卉状の Ti に富む酸化物は合金中に存在する Al_3Ti 金属間化合物の析出形態に対応した形状を示しており, Al_3Ti がそのまま酸化されたものである.

(6) Al-Ti 合金の陽極酸化皮膜の高 CV 積に対し, 皮膜中の Ti の酸化物誘電体が大きな寄与をしているものと考えられる.

透過電顕観察については, 東大生産研, 市野瀬英喜氏の御助力を頂きました, また有意義な助言を増子 昇氏に頂きました. ここに謝意を表します.

文 献

- (1) 増田正孝, 七尾 進, 増子 昇, 望月 隆: 軽金属, 36(1986), 633.
- (2) R.S. Alwitt and W.J. Bernard: J. Electrochem. Soc., 121(1974), 1019.
- (3) H. Konno, S. Kobayashi, K. Fujimoto, H. Takahashi and M. Nagayama: Proc. of Interfinish., 80(1980), 281.
- (4) 清水健一, 小林賢三, 西部晴仁: 軽金属, 35(1985), 553.
- (5) 小林賢三, 清水健一, 藤沢 晃: 軽金属, 35(1985), 611.
- (6) 小林賢三, 清水健一, 寺沢大介: 軽金属, 36(1986), 81.
- (7) 高橋英明, 梅原康敏, 宮本 武, 藤本紀文, 永山政一: 金属表面技術, 38(1987), 67.
- (8) 高橋英明, 梅原康敏, 永山政一: 金属表面技術, 38(1987), 138.