リン酸溶液中の Ta の皮膜構造とアノード挙動

佐藤 正 壽*・佐藤 栄 一**

Film Structures and Anodic Behavior of Tantalum in Phosphoric Acid Solution

Masahisa SATO and Eiichi SATO

The anodic behavior of tantalum in phosphoric acid solutions has been investigated by measuring AC impedance at the metal-solution interface and also by AES analysis of the anodic film. Anodic polarization caused an increase in direct current and AC resistance at 10^8 Hz, but a decrease in capacitance and $\tan \delta$. These data indicate that an insulating film having a growth ratio of $12 \text{ \AA/V}$ was formed with potential increase. The AES analysis revealed that the tantalum oxide film anodized in $0.1\text{M/l H}_3\text{PO}_4$ includes P ions as deep as the half of the film thickness; in the film anodized in more concentrated phosphoric acid solutions, P ions were found to penetrate deeper than in the above film. Concerning the behavior of P ions in the film there were no differences between phosphoric acids of the first and of the third dissociation. Film growth took place both at the interface of metal/oxide and of oxide/electrolyte. The oxide film, therefore, is supposed to consist of three layers, that is, two layers with and without P ions and a tantalum excess oxide layer.

1. 結 言

タンタルは歴史の浅い金属ではあるが、そのすぐれた耐食性から、ステンレス鋼、Ti、Zr など一連の耐食金属材料でも耐えられない化学工業用各種機器、および Pt、Au などが用いられている工業分野にも今後大いに利用されるものと期待されている¹⁾。タンタルの耐食性は表面に生成する酸化皮膜に起因していると言われ、タンタルの腐食される環境はその酸化皮膜が侵される環境とほぼ一致する²⁾。またタンタルはその酸化皮膜の誘電体の性質により、エレクトロニクス材料としても広く使用されていることから、高い電圧にて化成した皮膜特性に関してはいくつかの報文^{3),4),5)}がある。しかし、低電圧における皮膜の特性やその成長機構についてはまだ未解決な点が多いのが現状である。

そこでリン酸溶液を用い定電位に分極し、同時に界面インピーダンスを測定し、電位変化に伴う皮膜の性質を推考した。また、種々の濃度のリン酸溶液中で $10\text{V} \sim 60\text{V}$ まで化成したタンタルを、SEM を用いて皮膜の表面状態を観察し、XMA、AES を用いて皮膜中の P、O と Ta の分布についても考察したので報告する。

2. 実験方法

図1に定電位分極法と界面インピーダンス測定装置の回路図を示す。この装置の構成は既報⁶⁾の通りである。分極方法は自然電極電位から $100\text{mV}/4\text{min}$ の走査速度で分極させ、各電位に 4min 保持した後の電流値、容量値と抵抗値とを測定した。測定は抵抗と容量の直列等価回路で行なった。

使用したタンタルハクの純度は 99.97% で、これにタンタル線をスポット溶接して用いた。試料は測定面積 1cm^2 を残し日本ペイント製コボンケミブラックで被覆し、室温で一昼夜放置後、 90°C 恒温槽に一昼夜放置して用いた。前処理はアセトン脱脂後、Vermilyea 試薬 (conc. H_2SO_4 : conc. HNO_3 : conc. $\text{HF} = 5 : 2 : 2$) による化学研磨 (室温, 10sec 浸セキ) → 蒸留水で水洗い、の順で行なった。照合電極には飽和甘コウ電極を用い、実験は室温、静止状態で行なった。

表面分析に使用した AES 装置は、日電バリオン製の 220A 型で排気系にはイオンゲッターポンプとチタンサブリーションポンプを使用し、 $10^{-7} \sim 10^{-8}\text{torr}$ の高真空中で実験を行なった。1 次電子線のビームサイズは最小 5μ でアナライザーはシリンドリカルミラー型アナライザーを使用している。

3. 実験結果および考察

* 宇都宮大学大学院 (宇都宮市石井町2753)
Graduate School, Utsunomiya Univ.
2753, Ishii-cho, Utsunomiya

** 宇都宮大学工学部 (同上)
Faculty of Engineering, Utsunomiya Univ.

Fig. 1 Experimental apparatus for AC impedance measurement under potentiostatic polarization.

Fig. 2 Anodic polarization curves for 99.97% tantalum in phosphoric acid solution.

0.1M/l, 0.4M/lと1.1M/lのリソ酸溶液中のタングスタンのアノード分極曲線を図2に示す。電流は電位の変化と共にわずかながら増加している。これは電位の変化に伴う皮膜生成が考えられる。電流の変化が小さく限界電流の様相を示したのでイオン種による拡散律速かどうかを確認することを試みた。硫酸チタン-亜鉛アマルガムとアルカリ性ピロガロール溶液を通した精製窒素ガスを電解槽に導き、bubblingにより電解液をかくはんした。その結果、+1.0V、+1.5V、+2.0Vと+3.0Vのいずれの電位においても電流値はまったく変化しなかった。よってこのアノード電流は、溶液内のイオン種の拡散律速よりも皮膜内を通るイオンによる律速が支配的と思われる。

また、+1.8V付近から電流の小さな立ち上がりが見測されたが、これはリソ酸濃度にかかわらず現われ、電位のみに依存した。著者らは当初この電流の立ち上がり

が電位にのみ依存することから、

$$E_{\text{S.C.E.}} = +0.928\text{V} \quad (\text{pH } 1, 25^\circ\text{C})$$

による酸素発生を考えてみた。Taは酸化されやすく、前処理後も、直ちに酸化皮膜が生成する。また皮膜成長率は約 $16\text{\AA}/\text{V}$ で⁷⁾、⁸⁾、その構造もバリアー型といわれていること⁹⁾から、+2.0Vまで化成しても100 $\text{\AA}$ に満たない。この厚さの皮膜ではトンネル効果も考えられ、酸化皮膜の非化学量論組成による空孔によっても酸素発生が考えられる¹⁰⁾。なおVetterとSchultze^{11), 12)}は $\text{Ce}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{4+} + \text{e}^-$ の変化からトンネル効果について述べている。ところで、1M/l H_3PO_4 においてTaを+2.0Vまで分極させ+2.0

Vに10min間保持した後、リン酸第1鉄を加え $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$ による電流増加を期待したが、電流はまったく変化しなかった。さらに0.1M/l H_3PO_4 をpH 11.5に調整し、

$$E_{\text{S.C.E.}} = +0.305\text{V} \quad (\text{pH } 11.5, 25^\circ\text{C})$$

による O_2 の発生が生起するかどうかを試みたが分極曲線の形状はpH未調整の0.1M/l H_3PO_4 と基本的にはまったく同形となり、+1.8V付近から電流が立ち上がり、 O_2 発生による電流増加は観測されなかった。

図3には0.1M/l H_3PO_4 溶液中における抵抗成分、容量成分と $\tan\delta$ の測定値の変化を示す。upは自然電極電位からアノード方向へ分極、downは+3.5Vまで分極後直ちにカソード方向へ分極させた時の変化を示す。 $\tan\delta$ とは、誘電体損失を表わし、次の(1)式により求めた。

$$\tan\delta = \omega \cdot C_s \cdot R_f' \dots \dots \dots (1)$$

$$\omega = 2 \cdot \pi \cdot f \quad (f: \text{周波数}) \quad R_f' = R_s - R_{\text{sol}}$$

リソ酸溶液の R_{sol} の測定には濃硝酸に一昼夜浸セキしたPtを試料のかわりに取り付け測定した。

容量値は自然電極電位から電位の変化と共に減少した。このことは電位の変化と共に皮膜が厚く生成していくことを示す。測定した容量値から皮膜厚さを求める式は次の(2)式のように与えられている。

$$d = \frac{A \cdot \epsilon}{4 \cdot \pi \cdot C_p} \dots \dots \dots (2)$$

$$A: \text{表面積} \quad \epsilon: \text{誘電率} \quad (\text{Ta}_2\text{O}_5 = 22^{13)})$$

$$C_p: \text{並列等価回路の容量値}$$

測定した直列等価回路の容量値(C_s)を並列等価回路の容量値(C_p)に換算する式は次のように与えられる。

$$C_p = \frac{C_s}{1 + (\omega \cdot C_s \cdot R_f')^2} \dots \dots \dots (3)$$

抵抗値は電位の変化と共にわずかながら大きくなっていく。 C の減少と R の増加から自然電極電位から+3.5Vまでの電位領域では、電位の変化と共に皮膜がほぼ直

線的に増加し絶縁性を増す皮膜となる。また $\tan \delta$ の値は電位の変化と共に減少し、自然電極電位から +3.5V までは高い電位ほど密な皮膜が生成している。

以上のように、R、C などの各因子の変化から電流が増加する +1.8V 付近では皮膜の量的、質的变化が特に観測されなかった。+1.8V 付近からの電流増加については目下検討中である。

ところで、誘電率が +3.5V まで一定と仮定すると、皮膜の成長率は $12\text{\AA}/\text{V}$ となった。また、+3.5V まで分極後直ちにカソード方向へ分極させると (図 3 中の down の曲線) C と R の変化はほぼ一定値を示した。Ta₂O₅ の生成する電位は $E_{S.C.E.} = -1.05$ (pH1, 25°C) でかなり卑であり、+3.5V から -0.5V までの電位の変化では皮膜は還元されないことがわかった。0.1M/l リン酸溶液中で 60V まで化成したタンタル皮膜の X 線マイクロアナライザーによる分析では、Ta、P、O の 3 つの元素とも試料全体に均一に分布していることがわかった。

次に皮膜内の各元素の深さ方向の分布を調査するため AES による分析を行った。スパッタリングの加速電圧は 4.5 KV、アノード電流は 1,600 μA である。比較に用いたピークは、Ta が 179eV の N_4N_6 , O が 502eV の $\text{K L}_{2,3}$, P が 120eV の $\text{L}_3\text{M}_{2,3}\text{M}_{2,3}$ オージェピークである。

図 4 は 0.1M/l リン酸溶液中で 20V まで化成した Ta の AES による分析結果

を示す。皮膜厚さは前述の容量成分の変化から求めた値を採用し計算した。20V 化成では膜厚が約 240 $\text{\AA}$ であり、P は 120 $\text{\AA}$ まで存在し、皮膜の半分の深さまで入り込んでいることがわかった。O は表面から 150 $\text{\AA}$ まではほぼ一定値を示し、その後急激に減少した。Ta のピークは酸素が急激に減少した 150 $\text{\AA}$ まではゆるやかに大きくなり、その後金属 Ta 面まで急激に大きくなっている。このことから 0.1M/l リン酸溶液中で 20V まで化成した皮膜は、皮膜なかばまで P が存在し、その後は Ta と O のみの酸化皮膜、Ta 金属近傍の皮膜は Ta 過剰の酸化皮膜の 3 層からなりたっているものと考えられる。

図 5 には 0.1M/l リン酸溶液中で 60V まで化成した皮

Fig. 3 Variation of C, R and $\tan \delta$ of Ta in 0.1M/l H_3PO_4 under potentiostatic polarization.

Fig. 4 Peak to peak height vs. sputtering time for tantalum oxide anodized in 0.1M/l H_3PO_4 at 20V.

Fig. 5 Peak to peak height vs. sputtering time for tantalum oxide anodized in 0.1M/l H_3PO_4 at 60V.

Fig. 6 Peak to peak height vs. sputtering time for tantalum oxide anodized in 1.1M/l H_3PO_4 at 60V.

Fig. 7 Peak to peak height vs. sputtering time for tantalum oxide anodized in 0.1M/l H_3PO_4 at 60V after holding at 20V.

膜のAES分析の結果を示す。皮膜厚さは720Å, Pは360Åまで存在している。20Vの場合と比較してPの濃度は等しい。Oは570Åまではほぼ一定値を示し、その後急激に減少した。Taは360Åと550Åに階段的な増加を示し、その後は急激に増加している。

図6に1.1M/lリン酸溶液中で60Vに化成した場合を示す。膜厚は720Å, Pは480Åまで存在し、0.1M/lの H_3PO_4 溶液の場合と比較すると、全膜厚に対する浸入したPの深さの比が大きく、Pの濃度も高い。Oは650Å以後急激に減少し、TaはPとOの少なくなる所でそれぞれ階段的な増加を示し、傾向としては0.1M/lのリン酸溶液中の場合と同じになった。このことからPの挙動

Fig. 8 Peak to peak height vs. sputtering time for tantalum oxide anodized in 0.1M/l H_3PO_4 (pH13) at 60V.

はリン酸の濃度に強く依存し、濃度が高いほど皮膜内に深く多く存在する。この結果はC. A. Evans¹⁴⁾がIMAを使って得た結果からも支持される。

図7に0.1M/lリン酸溶液中で20Vに化成し、30min保持後60Vに再化成した皮膜のAES分析結果を示す。Pは皮膜の半分の深さまで浸入し、その濃度は20V, 60Vでの化成と同じである。20Vにいったん化成後60Vに再化成しても、Pは表面層から連続して皮膜の途中までしか存在していない。このことは20Vでいったん生成した皮膜が再化成により押し上げられたことを示し、金属/酸化物界面で新たな皮膜生成が起こったことを示す。さらにPが存在する層が厚くなったことから、溶液/酸化物界面でも皮膜生成が起こったことを示す。このことはマーカーを使ったPringle¹⁵⁾の実験によっても支持される。

図8にNaOHでpHを13に調整した0.1M/lリン酸溶液中で60Vまで化成した皮膜のAES分析の結果を示す。0.1M/lリン酸溶液はpHが1.61(21°C)であり、そのpHと解離イオンとの関係は、 $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$ の第1解離のみである。pH13では $\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$ の第3解離まで進み、アニオンとしては PO_4^{3-} が支配的となる。AES分析の結果、Pは皮膜の半分の深さまで入り込んでいることがわかった。OとTaの挙動はほかの場

注) pH13のリン酸溶液における陽極酸化の際、アノード界面の電解液のpHが電極反応の進行とともに変化し、バルクのpHとは異なる懸念はあるが、皮膜生成反応はわずか数秒では完了することから通過電量を考慮すると、その変化はきわめて小さいと考えられる。

合と同じであった。電圧を印加した場合、対極と試料とに加えられるエネルギーは $\frac{1}{2}CV^2$ (C: 対極と試料間の容量値, V: 印加電圧) で表わされるが、対極と試料との距離が20cmと離れていることからCは negligible であり、電圧印加により $H_2PO_4^-$ が溶液中で解離することは考えられない。アニオン種が $H_2PO_4^-$ と PO_4^{3-} との実験結果が同じとなったことから^{注)}、 $H_2PO_4^-$ は皮膜内でも皮膜のごく表面で解離し、 PO_4^{3-} となって皮膜内に入り込むものと推考した。

4. 結 論

以上の結果から次のようなことがわかった。

(1) 0.1M/l, 0.4M/l と 1.1M/l リン酸溶液中でのアノード分極曲線では電流は電位の変化と共にわずかながら増加し、これは皮膜内のイオン移動が律速である。さらに、+1.8V 付近から電流が立ち上がり、これはリン酸濃度に依存せず電位のみに依存する。

(2) リン酸溶液中で化成するとPは皮膜内に入り込み、その濃度と深さはリン酸濃度のみに依存する。アニオン種 $H_2PO_4^-$ と PO_4^{3-} との実験結果が等しいことから、 $H_2PO_4^-$ は皮膜表面で解離し PO_4^{3-} となって皮膜内に入り込むものと思われる。

(3) 皮膜の生成は、金属/酸化物界面と溶液/酸化物界面とで同時に起こり、その成長率は $12\text{\AA}/V$ である。

(4) 酸化皮膜は、Pが入り込む酸化皮膜、Pの存在しないTa酸化皮膜とTa過剰型酸化皮膜の3層から成りたっている。
(1975—7—25受理)

(昭和50年5月、本協会第51回学術講演大会にて発表)

文 献

- 1) 野田忠夫, 寺垣正明, 塚田辰夫; 化学装置用金属タングタルの現状について, 防食技術, **15**, 289 (1966)
- 2) 下瀬高明, 森憲二; タングタルの耐食性, *ibid.*, **12**, 460 (1963)
- 3) 白鳥一, 城上保; タングタル陽極面の p-n 接合について, 電化, **30**, 892 (1962)
- 4) Masayoshi Katoh, Tabato Kudoh, Masami Wa-

- tase; Transient Behaviors at a Constant Current for the Tantalum Anodic Oxide Film, DENKI KAGAKU, **40**, 792 (1972)
- 5) 木原森下泰周, 武田利博, 高村勉; Ta 陽極酸化被膜の赤外反射スペクトル, 電化, **39**, 417 (1971)
- 6) 佐藤正壽, 佐藤栄一; アルミニウムとアルミニウム-亜鉛合金のカソード分極時の界面インピーダンス, 防食技術, **24**, 345 (1975)
- 7) J. Klerer; Determination of the Density and Dielectric Constant of Thin Ta_2O_5 Films, J. Electrochem. Soc., **112**, 896 (1965)
- 8) D.A. Vermilyea; Conduction and Rectification in Anodic Oxide Films, J. Appl. phys., **36**, 3663 (1965)
- 9) 馬場宣良, 藤原勝利, 田島栄; Ti, Ta, Zr のアノード酸化の初期現象に及ぼす電解浴および前処理の影響, 電化, **39**, 42 (1971)
- 10) P. Schulze and K.E. Heusler; Reduction and Oxidation of Non-Stoichiometric Anodic Oxide Films on Tantalum, Ber. Bunsenges. physik. Chem., **78**, 601 (1974)
- 11) K.J. Vetter und J.W. Schultze; Tunnelübergang der Elektronen und thermische Aktivierung bei der anodischen Sauerstoffentwicklung, Ber. Bunsenges. physik. Chem., **77**, 945 (1973)
- 12) P. Kohl und J.W. Schultze; Der Einfluss des Tunneleffektes auf die Geschwindigkeit von Redoxreaktionen an oxidbedeckten Platinelektroden, *ibid.*, **77**, 953 (1973)
- 13) 西村孟郎, 松丸治男; タングタル薄膜回路素子構成における陽極化成の研究, 電化, **37**, 361 (1969)
- 14) C.A. Evans, Jr., and J.P. Pemsler; Analysis of Thin Films by Ion Microprobe Mass Spectrometry, Analytical Chemistry, **42**, 1060 (1970)
- 15) J.P.S. Pringle; Transport Numbers of Metal and Oxygen during the Anodic Oxidation of Tantalum, J. Electrochem. Soc., **120**, 398 (1973)