

# 火花放電パルスアノード酸化により作製したチタン系複合酸化物皮膜の深さ方向結晶構造解析

(近畿大院<sup>1)</sup>・近畿大理工<sup>2)</sup>) ○猪俣篤史<sup>1)</sup>, 岡研吾<sup>2)</sup>, 岩崎光伸<sup>1,2)</sup>

キーワード[チタン, 火花放電, 複合酸化物]

## 1. 緒言

チタン系の複合酸化物は誘電性や焦電性, 圧電性などの優れた電気特性を示す物質であることから, コンデンサや圧電素子などにも用いられており, 精力的に研究が行われている。これまでにわれわれの研究室では, 火花放電を伴うパルスアノード酸化法を用いて, Ti 板上に BaTiO<sub>3</sub> 膜などの複合酸化物皮膜を作製することに成功している。しかし, この手法によって作製した皮膜の形成時における微粒子の挙動については詳細に検討されていない。

そこで本研究では, 同様の手法を用いて, Ti 板上に ZrTiO<sub>4</sub> 膜や BaTiO<sub>3</sub> の一部を置換した (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 膜, Ba(Zr,Ti)O<sub>3</sub> 膜を作製するとともに, X 線回折法を利用して作製した皮膜の深さ方向結晶構造解析を行い, 皮膜の形成過程について調査した。

## 2. 実験方法

試験片として Ti 板 (20mm×30mm×0.5mm) を用い, Table 1 のアノード酸化条件で種々の複合酸化物皮膜を作製した。それらの皮膜を TF-XRD 測定による結晶構造の解析, FE-SEM によるアノード酸化皮膜の表面および断面観察, GD-OES による深さ方向元素分析などにより評価した。また, TF-XRD 測定における X 線入射角 ( $\omega$ ) を変化させることで, 作製した皮膜の深さ方向の結晶構造解析を行った。

Table 1 アノード酸化条件

	ZrTiO <sub>4</sub> 膜の作製	(Ba,Sr)TiO <sub>3</sub> 膜の作製	Ba(Zr,Ti)O <sub>3</sub> 膜の作製
電解浴	ZrO <sub>2</sub> 1.0 M Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 0.05 M NaOH 0.5 M	Ba(OH) <sub>2</sub> 0.2 M Sr(OH) <sub>2</sub> 0.1 M	Ba(OH) <sub>2</sub> 0.2 M Zr(OH) <sub>4</sub> 0.16 M Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 0.05 M NaOH 0.5 M
浴温度	10°C	75°C	75°C
電流密度(J)	0±30 A/dm <sup>2</sup>	0±20 A/dm <sup>2</sup>	0±20 A/dm <sup>2</sup>
周波数(f)	100 Hz	10 Hz	10 Hz
電解時間	60 min	60 min	60 min
波形	矩形波	矩形波	矩形波

○Atsushi INOMATA, Kengo OKA, Mitsunobu IWASAKI

### 3.結果および考察

#### 3.1 ZrTiO<sub>4</sub> 膜

作製した ZrTiO<sub>4</sub> 膜の各電解時間における XRD 回折パターンを Fig.1 に示す。電解時間 1 分ではアノード酸化が十分に進行せず、ZrTiO<sub>4</sub> の生成には至らずに anatase 型 TiO<sub>2</sub> と ZrO<sub>2</sub> の生成のみ確認できた。電解時間を伸ばすと、徐々に TiO<sub>2</sub> のピーク強度が小さくなり、ZrTiO<sub>4</sub> のピーク強度が大きくなっていることがわかる。

つぎに、電解時間 60 分で作製した皮膜の深さ方向結晶構造解析の結果を Fig.2 に示す。皮膜内部では TiO<sub>2</sub> が多くの割合を占めているのに対し、皮膜の表面に近づくにつれて ZrTiO<sub>4</sub> の存在割合が増大することがわかった。

#### 3.2 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 膜

作製した (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 膜の各電解時間における深さ方向結晶構造解析による皮膜の模式図を Fig.3 に示す。(Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 膜では電解時間を伸ばすことで皮膜内部においてほぼ単相の皮膜になることがわかった。また、電解時間を伸ばすことで皮膜内部まで金属微粒子が拡散し、皮膜が成長することがわかった。

(Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 膜も、ZrTiO<sub>4</sub> 膜と同様、アノード酸化とともにまず Ti 基板の上に anatase 型 TiO<sub>2</sub> が形成され、電解時間を伸ばすと rutile 型 TiO<sub>2</sub> に相転移し、その後 rutile 型 TiO<sub>2</sub> 膜が金属微粒子を取り込み、(Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> が形成されることが明らかとなった。また、本発表では、Ba(Zr,Ti)O<sub>3</sub> 膜についても述べる。

#### 4.結論

XRD 測定において X 線入射角を変化させることで作製した種々の皮膜の深さ方向結晶構造を解析することができた。また、電解時間を変化させて作製した皮膜の結晶構造も解析し、皮膜の形成過程を明らかにした。

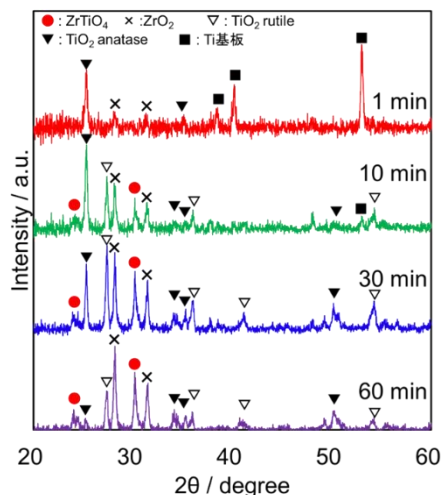


Fig.1 電解時間を変化させて作製した ZrTiO<sub>4</sub> 皮膜の XRD 回折パターン

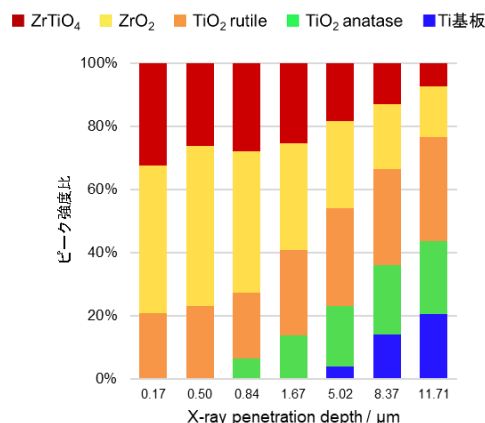


Fig.2 ZrTiO<sub>4</sub> 皮膜の深さ方向結晶構造解析 (電解時間 60 min)

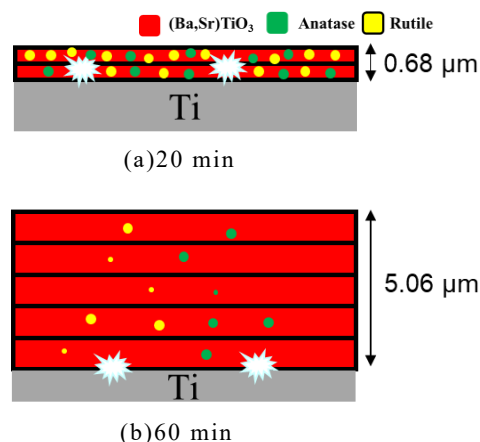


Fig.3 電解時間 30min(a)と 60min(b)で作製した BaTiO<sub>3</sub> 皮膜の深さ方向結晶構造解析結果による皮膜の模式図