アルミニウム酸化皮膜の表面電位に関する研究*

井本立也**・兼松太**・斉藤譲一**・村川享男***

Study on contact potential difference of anodic oxide films of aluminum*

UDC 669.716.9:541.134

IMOTO Tatsuya**, KANEMATSU Futoshi**, SAITO Joichi** and MURAKAWA Takao***

To study effects of the matrix-oxide film interaction, the film thickness and the surface structure of the oxide films on the contact potential of the anodic oxide films of aluminum, various anodic oxide films with thickness up to 500Å were utilized. The followings were found:

- (1) The contact potential difference changed considerably as the film thickness varied between 100Å and 200Å, where the film structure changed from the barrier type to the porous type.
- (2) The contact potential difference depended on anodic treatment.
- (3) The films produced by the boric acid treatment, the higher temperature oxidation and the sealed heat treatment showed the similar potential.
- (4) The difference among the contact potentials of the various treatments was reduced by the sealing treatment.
- (5) The larger the pit size, the effect of the sealing treatment became greater.

(Received July 20, 1973)

1. 緒言

いままで、金属の接触電位差 (C.P.D.) にかんする研究は、有機物質あるいは気体分子の単分子吸着、あるいはそれ以下の低被覆状態について数多くなされてきている。しかし陽極酸化皮膜の生長にともなう C. P. D. についてはあまり研究がおこなわれていないようである。その原因は酸化物の C. P. D. が理論的には皮膜厚さに関係しないで定値を示すと考えられているためであろう。しかし同じ厚さの酸化物であつても、その生成過程の違いによつては C. P. D. は異なるはずで、そのことを確かめるため以下の実験をおこなつた。

アルミニウムの陽極酸化皮膜は、バリヤタイプ皮膜とポーラスタイプ皮膜から成っているが、酸化処理過程の違いによつて C. P. D. はどの程度の差異が生ずるか、また酸化物そのものの C. P. D. は一定であつても基質／酸化皮膜界面の電位が酸化皮膜表面の C. P. D. にどの程度の影響を与えるか、またバリヤタイプ皮膜とポーラスタイプ皮膜ともに C. P. D. と皮膜厚さとの関係は

どうか、さらに封孔処理によつて C. P. D. はどのような影響を受けるか等について知りたいと考えた。

2. 実験方法

2.1 接触電位差測定装置

測定に用いた C. P. D. 測定装置はイオン化法にもとづくものである。イオン化法の装置図は Fig. 1 (a) のごとくである。図中 A は照合電極 (United States Radium Co. 製) で、Fig. 1 (b) に示されるごとく放射線源として Ra^{226} , 5 μCi を用いている, Au の厚さは 0.001 mm である。B は試料金属台, C は絶縁のためのテフロン樹脂で、セルならびに振動容量型電位差計 (タケダ理研製) には共通の二重遮蔽をほどこした。極間距離は 1 mm, イオン化電流は $1.8 \times 10^{-11} \text{A}$, 極間抵抗は $9 \times 10^9 \Omega$ である。測定雰囲気は 99.999 % 乾燥チソガスおよび乾燥酸素ガスの 2 種類, 温度は $25^\circ\text{C} \pm 1$, 絶対湿度 6.5 ~ 7 kgr. $\text{H}_2\text{O}/\text{Kgr.}$ 乾燥空気である。測定精度は直読法において $\pm 10 \text{ mV}$ であり、直読法と零位法の精度の違いおよび C. P. D. と湿度の関係を Fig. 2 に、また

* 軽金属学会第42回春期大会 (47-5) にて一部発表した。

陽極酸化皮膜の表面電位変化に関する研究。(第一報) Studies on surface potential difference of oxide films of aluminum (1st report)

** 大阪市立工芸工学部 (大阪市) Faculty of Engineering, Osaka City University (Osaka)

*** 昭和電工株式会社 (東京都) Showa Denko K. K. (Tokyo)

極間距離とイオン化電流、極間抵抗の関係を **Fig. 3** に示す。測定にあたっては、照合電極とアルミニウムの C. P. D. を 0 とし、そのときアルミニウムと酸化皮膜との C. P. D. は

$$\phi_{CPD}(Al/Al_2O_3) = \text{測定値} - 0.46$$

である。**Fig. 4** 以降における C. P. D. は負側に行くにしたがって酸化皮膜の仕事関数は高くなり、逆の場合に低くなる。

2.2 試料およびその処理

用いた試料は純度 99.995% の $20 \times 20 \times 1$ mm の板で、前処理はアルカリ脱脂 (Na_2CO_3 25 g/l + Na_3PO_4 25 g/l) 後蒸留水で水洗しソックスレー抽出器によるアセト

Fig. 1 Cell to measure contact potential difference radioactive foil.

Fig. 2 Electrode gap vs. contact potential differences, ionization current and internal resistance,

ン洗浄を行なった。つぎにこの処理済試料を 4 : 1 のリン酸-硫酸混液の電解研磨浴で、電流密度 5 A/dm^2 、浴温 30°C 、研磨時間 8 分の条件のもとで電解研磨し、蒸留水、温水、アセトン (ソックスレー抽出器による) を順に用いて洗浄し、これを陽極酸化の試料とした。陽極酸化浴組成および条件は **Table 1** のごとくで定電流のもとに酸化をおこなった。後処理は電解研磨後の洗浄法に準じた。

2.3 酸化皮膜厚さの測定

皮膜厚さの測定はエリプソメーター (島津製作所製) を用いておこなった。

Fig. 3 Contact potential difference vs. absolute humidity with different experimental methods.

Fig. 4 Relationship between film thickness of aluminum oxide formed on anode in various acid solutions and contact potential differences in high purity nitrogen at 25°C and 15% humidity.

2.4 封孔処理

封孔処理は沸騰水 (蒸留水 pH 6.0) 処理によつて行ない処理時間は30分とした。

3. 実験結果

3.1 シュウ酸陽極酸化皮膜

2%-シュウ酸陽極酸化皮膜の C. P. D. (Fig. 4) については C. P. D. は皮膜厚さ 0 ~ 100 Å の近辺までは放物線的に増加しているが、100 Å を越えて 450 Å 近傍までは逆に減少し、450 Å 以後は定常状態となつてゐる。したがつて 0 ~ 450 Å までの間、とくに 100 ~ 450 Å の間で皮膜に何らかの変化が起つてゐるものと考えられ、とくに 100 Å 近傍ではその変化が著しい。酸素雰囲気 (Fig. 5) の場合についても同様のことがいえるが、チッソ雰囲気の場合よりも若干低い C. P. D. を示す。

3.2 硫酸陽極酸化皮膜

硫酸陽極酸化皮膜においても、15%-処理 (Fig. 4) では皮膜厚 100 Å 付近まではシュウ酸処理の場合とほとんど同じであるが、第二変曲点での皮膜厚さはシュウ酸処理の場合よりも約 150 Å 薄く、その C. P. D. も 500 mV 程高い結果となつたが、第一変曲点から第二変曲点にいたるまでの $d(\text{C. P. D.})/dA$ はほぼ一致する。一方酸素雰囲気 (Fig. 5) の場合においては 200 から 300 mV の減少が見られた。

Table 1 Conditions of oxide film formation and sealing.

Electrolytic Solution	Concentration (%)	Current Density (A/dm ²)	Bath Temperature (°C)	
Oxalic acid	2	1	25	
Sulfuric acid	15	1	18	
Phosphoric acid	5	0.6	25	
Chromic acid	3	0.15	40	
Boric acid	2.5	0.04-0.05	20	
+ Ammonium Pentaborate	+ 1			
High Temperature Oxide Films	Heating Time (hrs)	Temperature (°C)		
		200		
		300		
		400		
		500		
Sealing		pH	Time (min)	Temperature (°C)
	Boiling distilled water	6.0	30	100

3.3 クロム酸陽極酸化皮膜

この皮膜においては第一変曲点が 80 Å 付近にあり、しかも第一変曲点から第二変曲点までの $d(\text{C. P. D.})/dA$ は大きく、250 Å 付近より定常状態となるが、そのときの C. P. D. は最もプラス側にあり +1,000 mV を示す。酸素雰囲気 (Fig. 5) においてはシュウ酸処理、硫酸処理に比べると C. P. D. の変化は逆になり、約 300 mV 高い値を示した。

3.4 リン酸陽極酸化皮膜

リン酸陽極酸化皮膜では第一変曲点での C. P. D. は低く 500 mV 程度で、皮膜厚さも約 70 Å と薄いが定常状態になる皮膜厚さはクロム酸処理と同じく約 250 Å である。しかしながらクロム酸処理に比べて $d(\text{C. P. D.})/dA$ は小さく、定常状態での C. P. D. も 500 mV 程度高かつた。酸素雰囲気においては定常状態になる皮膜厚さがわずかに違うが、そのときの C. P. D. は同じであつた。

3.5 ホウ酸+ホウ酸アンモン陽極酸化皮膜

この皮膜の場合は、他の陽極酸化皮膜の C. P. D. とは明らかな違いを見せ、他の処理結果にある 100 Å 近傍の変曲点は見られず、Fig. 6 に見られるごとく指数関数的な曲線を描き 600 Å 付近まで微小変化を示した。これは明らかにバリヤタイプ皮膜のみの場合とバリヤタイプ皮膜+ポーラスタイプ皮膜の積層皮膜の場合との違いによるものと考えられる。酸素雰囲気 (Fig. 7) においては C. P. D. はわずかな減少を示したが 600 Å にかけての微小変化は少し大きくなつた。

3.6 高温酸化皮膜

この皮膜の各温度 20 時間処理の C. P. D. 変化はバリヤタイプ皮膜に類似しているが、はるかに C. P. D. の値は小さい (Fig. 8)。しかしながら定常状態には 150 Å 付近よりなつた。そのときの C. P. D. は -650 mV 前

Fig. 5 Relationship between film thickness of aluminum oxide formed on anode in various acid solutions and contact potential differences in high purity oxygen at 25°C and 15% humidity.

後である。

3.7 封孔処理皮膜においては、いずれの処理においてもかなり大きな C. P. D. を示す。その変化状態はバリヤタイプ皮膜における C. P. D. 変化に類似しているが若干の変化幅を有している。**Fig. 9, Fig. 10** においては酸化浴濃度が変化しても封孔処理によって C. P. D. の変化は同じ程度となる。**Fig. 11, Fig. 12** に見られるごとくリン酸処理、クロム酸処理にいたつては C. P. D. の変化幅は極端に小さくなる。また封孔処理によって陽極酸化法の違いによる C. P. D. の差はほとんどなくなる。

4. 考 察

金属酸化物の C. P. D. が測定されるためには、表面格子欠陥や吸着分子によって表面に電子を捕獲する表面準位が表面にできることを Tamm¹⁾, Schockley²⁾, Barden³⁾, らは提案している。金属酸化物表面に表面準位が存在するとすれば、内部フェルミレベルとは無関係に表面だけに特有なフェルミレベルが考えられ、両者は相互作用に

Fig. 6 Relationship between film thickness of aluminum oxide formed on anode in boric acid-ammonium pentaborate mixture in high purity nitrogen at 25°C and 15% humidity.

Fig. 7 Relationship between film thickness of aluminum oxide formed on anode in boric acid-ammonium pentaborate mixture in high purity oxygen at 25°C and 15% humidity.

よつて一線にそろつた状態* で平衡に達するものと思われる。このため金属酸化物の自由表面付近には空間電荷、もしくは電気二重層による表面障壁が生じ両フェルミレベルの大小に応じてエネルギーバンドは歪を受ける。し

Fig. 8 Relationship between film thickness of high temperature aluminum oxide in the air and contact potential differences in high purity nitrogen at 25°C and 15% humidity.

Fig. 9 Relationship between sealed oxide film thickness formed in oxalic acid solutions and contact potential differences in high purity nitrogen at 25°C and 15% humidity.

Fig. 10 Relationship between sealed oxide film produced in sulfuric acid solutions and contact potential differences in high purity nitrogen at 25 degrees C. and 15% humidity.

たがって表面準位に伝導電子が捕獲されるとそのため表面電荷が生ずる。障壁高さを ϕ_B , 禁止帯巾 E_g を, 表面準位によるエネルギーの高さを ϕ_s とすると,

$$\phi_B \approx E_g - \phi_s \quad (1)$$

ところで金属 M とその酸化物との C. P. D. を V_{CPD} とすると,

$$V_{CPD} = \phi_M - (x + \phi_B) \quad (2)$$

ただし ϕ_M は金属の仕事関数, x は酸化物の電子親和力である。したがって(2)式は

$$V_{CPD} = \phi_M - x - (E_g - \phi_s) \quad (3)$$

x および $(E_g - \phi_s)$ は表面に關係する量であるから表面条件で決められ, フェルミレベルの位置には無關係である。したがって障壁の高さは ϕ_s の位置で決定され, (3)式は表面準位が一定であるかぎり定値をとるはずである。しかしながら金属酸化皮膜について見ると生成された酸化皮膜が空間電荷層程度以下の厚さであるとき, 酸化皮膜表面の静電ポテンシャル V はポアソン式によって,

$$d^2V/dx^2 = -(4\pi e D_s)/\epsilon \quad (4)$$

ただし x は酸化皮膜厚さ, D_s は表面汚染などに起因する表面準位密度である。(4)式における境界条件として

$$x = 0 \text{ のとき } V = 0$$

$$x = A \text{ のとき } dV/dx = 0, V = \phi_B$$

この条件のもとで(4)式を解くと

$$V = -\{(2\pi e D_s)/\epsilon\} \cdot x^2 + \{(4\pi e D_s)/\epsilon\} Ax \quad (5)$$

したがって

1. $x \ll A$ のとき

$$V = +\{(4\pi e D_s)/\epsilon\} Ax$$

2. $x < A$ のとき

(5)式

Fig. 11 Relationship between sealed oxide film formed in phosphoric acid solutions and contact potential differences in high purity nitrogen at 25°C and 15% humidity.

3. $x \gg A$ のとき

$$V = \phi_B$$

となる。それゆえ V_{CPD} は

$$V_{CPD} = \phi_M - V \quad (6)$$

(5)式を $\epsilon = 8, 9, 10$ の条件のもとで解くと, その主なものは **Table 2** のごとくである。Table 2 の値と実験値を比較してみると, 表面準位密度が $10^4 (eV^{-1} \cdot \text{cm}^{-2})$ 程度のとき表面の静電ポテンシャルはバリヤタイプ皮膜の値 (Fig. 6) に対して極めて小さい。実験値が計算値に近い値を示すのは, $\epsilon = 8, 9, 10, D_s = 10^4 eV^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, 空間電荷層厚さ $300 \sim 400 \text{ \AA}$ の範囲内にある。しかしながらこの条件内においても実験値と計算値との差は大きく, とくに第一変曲点までの皮膜厚の部分においては著しい。初期皮膜部分においては, わずかな皮膜生長によつて急激な C. P. D. の増加を示している。したがって, 金属基質からの作用はかなり小さいものと考えられる。その作用範囲とみなせる皮膜厚さは $100 \text{ \AA}$ 付近までで, $1 \text{ \AA}$ 当り 10 mV 程度の電位増加を示す。したがってバリヤタイプ皮膜においてはその仕事関数は $100 \text{ \AA}$ 付近で酸化皮膜に固有の値に近づき, $600 \text{ \AA}$ 付近における値は純アルミニウムに比べて約 1.4 V 高く, Ni の仕事関数よりもかなり高く, きわめて熱電子放出が起りにくいといえる。またその電気陰性度も純アルミニウムよりも大きいものと考えられる。

シュウ酸処理, 硫酸処理, リン酸処理, クロム酸処理各皮膜においては $100 \text{ \AA}$ 付近よりポーラスタイプ皮膜への移行が行なわれるために C. P. D. の急激な減少を見る。これは移行過程においてバリヤタイプ皮膜表面にポーラスタイプ皮膜生長段階が, あたかも不純物が吸着していくような状態で生長し, その生長速度が大きいほど

Fig. 12 Relationship between sealed oxide film formed in chromic acid solutions and contact potential differences in high purity nitrogen at 25°C and 15% humidity.

* 伝導帯電子が表面準位におちこむため酸化物層に空間電荷層ができ電位降下が生ずる。そのため伝導帯電子が酸化物層のフェルミレベルに相当する高さまで表面準位をうずめる。

Table 2 Calculated electrostatic potential of aluminum oxide films.

Dielectric constant	Surface states density ($\text{eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$)	Schottky barrier (eV)	Space charge layer (Å)	Oxide film thickness (Å)	Electrostatic potential (eV)
8	10^6	1.0	2.82×10^2	10	0.0618
				50	0.2870
				100	0.5170
				200	0.8100
		1.2	3.28×10^2	10	0.0728
				50	0.3420
				100	0.6275
				200	1.0300
		1.5	3.65×10^2	10	0.0808
				50	0.3820
				100	0.7075
				200	1.1900
9	10^6	1.0	3.16×10^2	10	0.0622
				50	0.2910
				100	0.5320
				200	0.8640
		1.2	3.46×10^2	10	0.0682
				50	0.3210
				100	0.5920
				200	0.9840
		1.5	3.88×10^2	10	0.0736
				50	0.3630
				100	0.6760
				200	1.1520
10	10^6	1.0	3.33×10^2	10	0.0591
				50	0.2775
				100	0.5100
				200	0.8400
		1.2	3.65×10^2	10	0.0651
				50	0.3075
				100	0.5700
				200	0.9600
		1.5	4.09×10^2	10	0.0731
				50	0.3475
				100	0.6500
				200	1.1200

急激な変化を呈するものと考えられる。一方、200 Å 付近では第一変曲点よりも C. P. D. が低い状態にあり、移行過程後ポーラスタイプ皮膜が完成されると皮膜厚さが増加しても C. P. D. は定常状態にある。これは第一にポーラスタイプ皮膜のセルに含有される不純物イオンのために表面準位密度が大きくなり表面フェルミレベルが

引き上げられるためと考えられる。第二にバリヤタイプ皮膜とポーラスタイプ皮膜の結晶構造の違いによるフェルミレベルの異なりに起因するものと思われる。

酸素雰囲気においては、クロム酸処理以外は C. P. D. が減少している。一般に化学吸着は C. P. D. を増加させ、物理吸着は減少させる。酸素分子の化学吸着はチッ

ソ分子の場合よりも C. P. D. を 500 mV から 1,000 mV 減少するが、実験結果においては 250 mV 程認の C. P. D. の減少しか示さない。これは酸素分子が大部分物理吸着をするため表面電位が減少するためであろう。シュウ酸処理では C. P. D. 変化がチッソ雰囲気の場合と違う曲線を示しているが、皮膜表面のエネルギー状態が亜表面での影響を最も強く受けることを考慮すると酸素分子が物理吸着する割合が他の処理のものよりも多いためではないかと考えられる。一方、クロム酸処理のものである C. P. D. が増加しているが、この表面ではほとんどすべて化学吸着しているものと思われる。

皮膜が均一な構造であれば基質からの影響範囲外の皮膜厚さになれば安定した C. P. D. を示すはずである。高温酸化したものである C. P. D. 変化は 100 Å 付近から安定な状態になっており皮膜はかなり均一な構造になっているものと思われる。また C. P. D. 曲線は計算値に近く、空間電荷層は 200 Å 付近にまでおよび、そのときの表面準位密度は $10^8 \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 程度、 ϵ は 8 ぐらいと推定できる。

封孔処理における特徴的なことは C. P. D. 曲線がバリヤタイプ皮膜や高温酸化皮膜の場合に類似していることである。またシュウ酸処理、硫酸処理各皮膜では孔径が大きくなるほど C. P. D. が高くなるが 200 Å 付近までは有意差は見られない、したがって封孔処理による効果は大きく、その仕事関数を大幅に増加させている。とくに孔径の大きいものほどバーマイトになる比率が大きく、表面フェルミレベルをより強く押える傾向がある。

5. まとめ

アルミニウム酸化皮膜の初期皮膜における表面電位に関して以下のような結果を得る。

- 1 バリタイプ皮膜、高温酸化皮膜、封孔処理皮膜の接触電位差はかなり大きく、仕事関数が大きいといえる。したがってその表面電位もかなり大きく 1 eV 程度とみなせる。
- 2 基質からの影響がある皮膜厚さ、すなわち空間電荷層は高温酸化皮膜において 200 Å 程度、他のものでは 100 Å 程度である。また表面準位密度は $10^8 \text{ eV} \cdot \text{cm}^{-2}$ 程度と推定される。
- 3 ポーラスタイプ皮膜の表面電位は単位面積当りのセル数に比例して高くなり、孔径に対しては反比例となる。
- 4 封孔処理によつて表面電位は高くなり、孔径が大きくなるほどバーマイトの生成が助長され、その仕事関数も高くなる。
- 5 定常状態での仕事関数の大きさはバリヤタイプ皮膜 $\geq$ 封孔処理皮膜 $>$ 高温酸化皮膜 $>$ ポーラスタイプ皮膜の順となる。

参 考 文 献

- 1) I. Tamm.: Physik. Z. Sowjet., **1** (1932), 733.
- 2) W. Shockley: Phys. Rev., **56** (1939), 317.
- 3) J. Bardeen: Phys. Rev., **71** (1947), 717.