アルミニウム陽極酸化皮膜の接触電位差と 皮膜生成電圧について*

兼松 太**・井本 立也**・斉藤 譲一**・村川 享男***

Relation between the contact potential of aluminum oxide films and
film formation voltage*

UDC 669,716.91:541.13

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

The contact potential of oxide films depended on the concentration of acid solutions. Further, when the anodic oxidation was performed under the constant current density, the film formation potential depended on the concentration of acid solutions. By comparing the contact potential and the oxide film formation potential, the following conclusions were made:

- (1) As the film formation potential increased in the oxalic acid, the work function of the oxide films increased.
- (2) If the magnitude of the steep rise in the oxidation potential was large, the work function of the oxide films became small when the sulfuric acid was used.

(Received November 8, 1973)

1. 緒 言

陽極酸化皮膜の接触電位差 (C. P. D.) はその処理法の違いにより、すなわち陽極酸化浴の組成を変えることによつて異なる。それでは同一系で酸化浴濃度を变化させた場合の C. P. D. はどうなるであろうか。定電流密度で陽極酸化を行なった場合、浴濃度が変化すれば皮膜生成電圧も変化する。したがつてこの電圧変化に伴い、生成される皮膜にも何らかの影響があるであろうし、このため酸化皮膜の表面電気二重層が変化し、C. P. D. に影響をおよぼす。

この報告においては、酸化浴濃度変化に伴う皮膜生成電圧の違いと C. P. D. との間に何らかの相関関係があるものと推定される。この相関関係が皮膜生成電圧の定常状態域に対して生じるか、あるいは定常状態に至るまでの電圧変化量に対して生じるかを検討するため以下の実験を行なった。

2. 実験方法

2.1 試料およびその処理

用いた試験片は高純度 (99.995%) アルミニウムの

20 × 20 × 1 mm の板で、その処理法、電解研磨、陽極酸化等の条件は **Table 1** に示す。

2.2 実験装置

C. P. D. 測定はイオン化法にもとづく装置で行なつた。照合電極は United States Radium Co. 製の R_a^{226} ,

Table 1 Test plate treatment.

Pretreatment	
alkaline degreasing ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_3\text{PO}_4$)	
detergent by distilled water	
acetone (Soxhlet's extractor)	
Electrolytic Polishing	
H_3PO_4 800 ml + H_2SO_4 200 ml, 5A/dm ² , 30°C	
Anodic Oxidation	
2, 3, 4% - $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ Solution,	1 A/dm ² , 25°C
5, 15, 20% - H_2SO_4 Solution,	1 A/dm ² , 18°C
Aftertreatment	
washed by distilled water	
hot distilled water	
and acetone (Soxhlets extractor)	

* アルミニウム酸化皮膜の表面電位に関する研究 (第二報) Studies on surface potentials of aluminum oxide films (2nd report).

** 大阪市立大学工学部 (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).

5 μCi を用い、直読法によって測定した。極間距離は 1 mm とし、極間距離と C. P. D., イオン化電流, 極間抵抗の関係を **Fig. 1** に示す。測定精度は ± 10 mV である。測定雰囲気は 99.999% 乾燥チッソガス, 温度 25 ± 1 $^{\circ}\text{C}$, 絶対湿度 $6.5 \sim 7$ $\text{kgH}_2\text{O}/\text{kg}$. 乾燥空気。

酸化皮膜厚さの測定はエリプソメーター (島津製作所製) によって行なつた。

3. 実験結果

3.1 シュウ酸陽極酸化皮膜

Fig. 2 に示すように 3%-処理皮膜では 100A 付近から定常状態になるまでの C. P. D. は 2%-処理に比べてかなり急激な変化をしており, 600A での C. P. D. は +200 mV と 2%-処理よりも約 300 mV プラス側へシフトしている。一方, 4%-処理のものでは 100A 付近からの C. P. D. のプラス側シフトは 3%-処理よりもさらに急激となっており, 600A での値は +1950 mV と 2%-処理よりも約 2,000mV, 3%-処理よりも約 1,700mV プラス側へシフトしている。この差は, 2%-処理—3%-処理間の C. P. D. の差よりも, 3%-処理—4%-処理間の C. P. D. の差の方が約 7 倍も大きく, 酸化浴濃度が 1% 違っただけで C. P. D. はきわめて大きな差を見せ, 4%-処理以上では酸化皮膜の W. F は 4%-未満に比べてはるかに小さくなる。

一方, 皮膜生成電圧—時間曲線 (**Fig. 3**) について見ると, **Fig. 3** 定常状態電圧は, 2%-処理, 4%-処理, 3%-処理の順に小さくなっており, C. P. D. の値が 2%-処理 > 3

%-処理 > 4%-処理の順 (C. P. D. は負になるほど大きくなるとしているため) であるのに対して異なつた結果となつた。しかし, 定常電圧に至るまでの皮膜生成電圧の変量は 4%-処理 > 3%-処理 > 2%-処理の順となり, C. P. D. の値とは逆の順で相関する結果となつた。

3.2 硫酸陽極酸化皮膜

Fig. 4 に見られるごとく, 5%-処理皮膜におけるバリヤタイプ皮膜からポーラスタイプ皮膜への移行過程の C. P. D. は 15%-処理よりもはるかに急激な変化を示しており, 600A における値も 15% 処理よりも約 2,000 mV プラス側へシフトしている。また 20%-処理皮膜では移行過程の C. P. D. 変化は 15%-処理よりも急激であるが, 5%-処理に比べると小さい。600A での C. P. D. は +20 mV を示し, 15%-処理に比べて約 500 mV プラス側へシフトしている。15%-処理と 5%-処理皮膜間の 600A における C. P. D. は, 15%-処理と 20%-処理間の約 4 倍にもなる。一方, **Fig. 5** に示すように, 皮膜生成電圧は定常電圧状態において 5%-処理 > 20%-処理 > 15%-処理になつており, C. P. D. と皮膜生成電圧を

Fig. 1 Relationship between contact potential and electrode gap.

Fig. 2 Relationship between film thickness of aluminum oxide formed in various concentration oxalic acid solutions and contact potential difference in high purity nitrogen gas at 25°C under 15% humidity.

Fig. 3 Film formation voltage vs. oxidation time on anodic oxide films formed in oxalic acid.

比べると, C. P. D. においては15%-処理>20%-処理>5%-処理の順となっており, C. P. D. と皮膜生成電圧とは逆の順となっている。

4. 考 察

陽極酸化皮膜中の孔の容積は生成電圧が高くなるにつれて小さくなり, セル数は減少する。しかしながらセルの大きさは大きくなる。接触電位差に影響をおよぼす因子はセル数よりも孔の容積と思われる。すなわち単位体積当りの結晶密度が接触電位差に影響を与えるものと考えられる。なぜなら, 仕事関数が不均一表面に関係するとき接触電位差はつぎのごとく取りあつかわれる。

I. 多結晶表面を持つ電導体を考え, 各結晶画はそれ自身二重電荷層を持ち, したがって各々固有の仕事関数を持つと考えられる。つまり外見上外部電場の不在において多結晶表面積に比して極めて小さい距離にある結晶面の番目の外側の静電ポテンシャルはつぎのごとくなる。

$$\varphi_{i, \text{outer}} = -\mu/e - \varphi_i \quad (1)$$

φ_i は結晶画の i 番目の区画の仕事関数で, μ は電導体内側の電気化学ポテンシャルである。式(1)は $\varphi_{i, \text{outer}}$ が仕事関数の異なりによつて結晶面から結晶面へ変化することを示す。しかしながら多結晶表面密度に比して十分に大きな距離があると静電ポテンシャルは一定となり

$$\varphi_{\text{outer}} = \sum f_i \varphi_{i, \text{outer}} = -\mu/e - \bar{\varphi} \quad (2)$$

となる。 f_i は i 番目の結晶面が占める表面の分率で, $\bar{\varphi} = \sum f_i \varphi_i$ である。

II. 二つの導体間の多結晶面での電場が無視できるほど小さいと, 平衡状態は二つの導体の電気化学ポテンシャルに相応して等しくなる。つまり

$$(\varphi_A - \varphi_B)_{\text{outer}} = \bar{\varphi}_B - \bar{\varphi}_A \quad (3)$$

Fig. 4 Relationship between film thickness of aluminum oxide formed in various concentration sulfuric acid solutions and contact potential difference in high purity nitrogen gas at 25°C under 15% humidity.

で, 二つの多結晶表面の界面に存在するポテンシャルの異なりは平均仕事関数の異なりに等しい。

したがって, アルミニウム陽極酸化皮膜においては(1)式が考えられるが, 測定表面積が 0.25 cm^2 もの大きさがあることを考え合わせると(2)式が妥当であろう。したがって接触電位差は平均仕事関数の異なり, すなわち(3)式が適用される。なぜなら, 測定表面積に比してアルミニウム陽極酸化皮膜表面の各結晶表面での静電ポテンシャルは平均化されているものとみてさしつかえない。したがって陽極酸化法の違いによる表面状態等の異なりにおいても, 接触電位差は(3)式で考えてさしつかえないであろう。一方, 単位体積当りの結晶密度が小さくなると表面電気二重層の平均は小さくなり, 結晶密度が大きければ平均は大きくなるであろう。したがって C. P. D. は密度が大きくなるほどエネルギーバリアは高くなるであろうから大きくなる。それゆえ結晶構造が均一な酸化皮膜が最も大きな C. P. D. を示し, 結晶構造が不均一になるにしたがつて C. P. D. は減少するであろう。

シュウ酸処理皮膜においては, 皮膜生成電圧の定常電圧域の電圧の大きさから考えると C. P. D. 変化は2%-処理>4%-処理>3%-処理の順が考えられる。ところが実験結果における C. P. D. 変化は2%-処理>3%-処理>4%-処理の順となっており定常電圧域の順とは異なる。一方, 定常電圧に至るまでの電圧変化を見ると2%-処理>3%-処理>4%-処理の順となり C. P. D. 変化の順序と相関している。したがって, この皮膜においては表面電位は定常電圧の状態の大小よりも陽極酸化開始から定常電圧に到達するまでの電圧変化の大きさによつて左右されるものと考えられ, 電圧変化幅が小さいほど接触電位は小さくなるものと考えられる (Fig. 6)。

硫酸処理皮膜においては電圧変化は5%-処理>15%-処理>20%-処理の順となっており, 電圧が変化する時間も5%->15%->20%-処理の順であるが陽極酸化開始時から最高電圧に到達するまでの初期電圧変化は5%

Fig. 5 Film formation voltage vs. oxidation time on anodic oxide films formed in sulfuric acid solutions.

Fig. 6 Variable quantity of film formation voltages between initial states and constant states vs. contact potential difference.

-処理>20%-処理>15%-処理の順で、C. P. D. 変化は15%-処理>20%-処理>5%-処理の順である。したがって、この皮膜においては単位体積当りの密度の大小、およびポーラスタイプ皮膜への移行過程の長さ等よりも、バリヤタイプ皮膜からポーラスタイプ皮膜への移行開始点の電圧量によつて酸化皮膜の表面電位は影響を受ける。すなわち移行開始点でのポーラスタイプ皮膜の基盤生成密度がそのまま表面電位に現われるものと考えられ、この電圧量の順と C. P. D. の順は **Fig. 7** に見られるごとく逆の順で相関しており、移行開始点電圧が高いほど接触電位は小さくなるものと推定される。

5. 結 言

以上のごとく、陽極酸化皮膜の接触電位差は定電流密

Fig. 7 Variable quantity of film formation voltages at rising states vs. contact potential difference.

度で酸化処理したときの電圧の大きさに関係して変化するが、その影響する電圧の領域は電解質の種類によつて異なり、シュウ酸処理では定電圧に至るまでの領域と関係し、その電圧変化が大きいほどアルミニウムに対する接触電位差は大きい、4%処理以上では逆に小さくなる。また硫酸処理の C. P. D. に関係する電圧変化領域は酸化開始直後の初期電圧領域にあり、そのときの電圧の変化が大きいほどアルミニウムとの接触電位差は小さくなる傾向となった。

参 考 文 献

- 1) 井本, 兼松, 斉藤, 村川: 軽金属, **23** (1973), 528.