研究報告

アルミニウム陽極酸化皮膜密度と接触電位差*

兼松 太**・井本 立也***

斉藤 譲一****・村川 享男*****

Relationship between the density of anodic aluminum oxide films
and the contact potential differences*

UDC 669.716.9:539.232

KANEMATSU Futoshi**, IMOTO Tatuya***,

SAITO Jyoichi**** and MURAKAWA Takao*****

In the previous report, the contact potential differences of aluminum oxide films were investigated. This report deals with the relationship between the contact potential differences and the density of anodic aluminum oxide films. The following relationship was obtained between them;

$$\Delta V = \frac{32\pi e D_e}{\epsilon} \times 10^{-11} \left\{ \frac{\Delta \rho^2 - 0.31 \Delta \rho}{\Delta \rho^2 - 0.44 \Delta \rho + 0.061} \right\}$$

Here, ΔV is the contact potential difference between aluminum and its oxide film, $\Delta \rho$ is the difference of the density between aluminum and its oxide film, ϵ is the dielectric constant of aluminum oxide film and D_e is impurity concentration of aluminum oxide film.

(Received March 4, 1976)

1. 緒 言

既報^{1)~5)}までで、アルミニウム酸化皮膜、すなわち直流硫酸皮膜、しゅう酸皮膜、クロム酸皮膜、リン酸皮膜、ホウ酸系皮膜、空気酸化皮膜などの皮膜厚さとその接触電位差（アルミニウムとアルミニウム酸化皮膜間の）の関係について報告した。さらに、封孔処理皮膜および有機酸の単分子層もしくは多分子層を吸着した酸化皮膜などと接触電位差の関係についても報告した。これら一連の研究によつて、アルミニウム酸化皮膜密度と接触電位差の間にじやつかんの知見が得られた。

われわれが対称酸化皮膜として、アルミニウム酸化皮膜を取り上げた理由は次に述べる事由による。すなわち、種々の電解質によつて皮膜生成が行なえる。このことは皮膜構造の異なつたものを任意に生成できる。さら

に膜厚制御が比較的簡単である。これらのことは、接触電位差の比較検討が行ないやすい。また、アルミニウム酸化皮膜を酸化物半導体としてみると、 $p-n$ 接合と考えられている。このことは皮膜生長に伴う接触電位差に極値が存在することが予想される。封孔処理することにより同一生成条件の皮膜の接触電位差の違いから構造因子の差が検討できる。以上の理由により、アルミニウム酸化皮膜の接触電位差を測定した結果、既報のごとく皮膜生成条件の違い（電解質の異なり）による接触電位差（以下CPDと略す）の異なり、特に構造的な異なりが大きいバリヤタイプ皮膜とポーラスタイプ皮膜のCPDの差は初期生長部分を除いて極めて大きなものであつた。また同じ電解質で生成される皮膜でも、その電解質濃度の違いによつてCPDに差が生じた。したがつてCPDに影響を及ぼすものには構造的因子と密度的因子の両者があ

* アルミニウム酸化皮膜の表面電位に関する研究（第6報）。Studies on surface potential of aluminum oxide films (6th report).

** 大阪市立大学工学部（大阪市）。Faculty of Engineering, Osaka City University (Osaka).

*** 日本バルカー工業㈱（大阪市）。Nippon Balqua (Osaka).

**** 理研軽金属工業㈱（静岡市）。Riken Light Metal Ind. (Shizuoka).

***** 昭和電工㈱（東京都）。Showa Denko K.K. (Tokyo).

るものと考えられる。構造的因子としては、前記したバリヤタイプ皮膜にみられる無孔質構造とポーラスタイプ皮膜にみられる多孔質構造で、これらは皮膜内のアルミニウム濃度および酸素イオン濃度の違いを生じ、CPDに影響する。また密度的因子としては、皮膜の種類による単位体積当りの密度の違いすなわち、電解条件の異なりによる皮膜密度の違いで、これもアルミニウム濃度、酸素イオン濃度さらに皮膜内不純物濃度に違いを生じ、CPDの異なる結果となる。したがって、これらの結果を考え合わせるとCPDと皮膜構造あるいは皮膜密度の間に、なんらかの関係があるものと推定された。そこで本報においては、これらの関係式を決定しようと試みた。

2. 実験方法

実験方法についてはすでに既報¹⁾において述べているので、本報においては簡単にとどめる。

CPD測定はイオン化法によつて行ない、振動容量型電位差計でCPDを直読する方法をとった。この方法は従来よく用いられている零位法よりも精度が高く、かつ試料設置が容易である。ただしイオン化電流が微小(R_a^{226} , 5 μ Ci 極間 1 mm において 1.8×10^{-11} A) なため装置を二から三重にシールドする必要がある。

試料は99.998%の高純度アルミニウム(Fe+Ti+Si < 0.002)の $20 \times 20 \times 1$ mm の板を用い、電解研磨後各種の酸化処理を施し、測定に用いた。用いた酸化処理法はTable 1のごとくである。なお、皮膜厚さはエリプソメーターで測定し、CPDの測定値をグラフ化するに当たってはアルミニウムの仕事関数を規準にとり、膜厚に対してプロットした。このときのアルミニウムと酸化皮膜間のCPDは次のような関係にある。照合電極の仕事関数を φ_M 、アルミニウムの仕事関数を φ_N とするとCPD

$\Delta\varphi_i$ は

$$\Delta\varphi_i = \varphi_M - \varphi_N$$

となる。そこで、この $\Delta\varphi_i$ を規準にとり、酸化皮膜の仕事関数を φ'_N 、これと照合電極のCPDを $\Delta\varphi'_i$ とすると、アルミニウムとアルミニウム酸化皮膜のCPD ΔV は、

$$\Delta V = \Delta\varphi'_i - \Delta\varphi_i$$

となる。 $\Delta\varphi_i > 0$ ならば ΔV は次の符合をとる。

1. $\Delta\varphi'_i > 0$, $\Delta\varphi'_i > \Delta\varphi_i$ のとき $\Delta V > 0$
2. $0 < \Delta\varphi'_i < \Delta\varphi_i$ のとき $\Delta V < 0$
3. $\Delta\varphi'_i < 0$ のとき $\Delta V < 0$.

3. 結果および考察

CPD測定結果を考察するに当たり、酸化皮膜のエネルギー帯構造をFig. 1のごとく仮定した。Fig. 1と測定結果は良く一致し、得られたデータを整理すると次のごとくなつた。

1. バリヤ層からポーラス層への移行過程におけるCPD変化は著しく、その変曲点は100 Å付近であつた。
2. バリヤタイプ皮膜では100 Å付近におけるCPDの立上りは認められなかつた。
3. バリヤタイプ皮膜、ポーラスタイプ皮膜共に、150 Å付近から600 Å付近までの領域ではCPDは安定であつた。

Fig. 1 Energy diagram of energy at Au and aluminum oxide formed on anode junction.

Fig. 2 C.P.D. vs. film thickness of aluminum oxide formed on anode using 2.5% H_3BO_3 + 1% $NH_4B_5O_8 \cdot 4H_2O$ solution in high purity N_2 gas.

Table 1 Condition of anodic oxide film formation of aluminum.

Electrolytic Solution	Concentration (wt%)	Current Density (A/dm ²)	Bath Temperature (°C)
Oxalic acid	1, 2, 3, 4, 5, 7, 10	1	25
Sulfuric acid	5, 10, 15, 17, 18, 20	1	18
Phosphoric acid	5, 10, 20	0.6	25
Chromic acid	3, 5, 10	0.15	40
Boric acid	2.5	0.04	20
+ Ammonium Pentaborate	+ 1	0.05

Fig. 3 C.P.D. vs. film thickness of aluminum oxide formed on anode using 2% $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ solution in high purity N_2 gas.

Fig. 4 C.P.D. vs. film thickness of aluminum oxide formed on anode using $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ solution in high purity N_2 gas.

4. 600 Å を越える領域では、1000 Å 付近に CPD 変化が認められたが、2500 Å ないしは 3000 Å 以上 5000 Å までの領域における CPD は安定であった。
5. ただし、バリヤタイプ皮膜のみは **Fig. 2** に見られるように、900 Å 付近から CPD の極めて大きい変化が現われた。比較のためポーラスタイプ皮膜の CPD-D 曲線を **Fig. 3** に示す。
6. 同一電解液の濃度変化によって CPD は異なる。その例を **Fig. 4** に示す。
7. 封孔処理によって、CPD はバリヤタイプと類似の曲線に乗る。

上記した項目 1 から 7 までのうち 5 を除いてはすでに既報に述べている。今までの結果から、CPD が皮膜構造によって影響を受けることは明らかで、**Fig. 2** についてもこの議論はあてはまる。すなわち、バリヤタイプ皮膜の構造が無孔性・密構造と考えられるのは 50 から 900 Å 付近までであり、900 Å を越える領域においてはその構造がきわめて急激に変化しているものと考えられる。ここで述べている構造とは、あくまで幾何学的形状に限定する。したがって、構造変化に付随してくるものたとえば、単位体積・単位面積におけるポア径の違いに起因する単位体積当りの密度変化がある。この密度変化

に対する CPD 変化は封孔処理による CPD の大幅な変化からも明らかであり、皮膜密度が粗になるほど CPD は正側にシフト（仕事関数減少方向）し、密になるほど負側にシフトすることが確認されている^{1)~3)}。したがって **Fig. 2** の変化は、CPD の値から考えて、900 Å 以上の構造はポーラスタイプに類似した構造と考えられるが、ポーラスタイプとじやつかん異なる点は、測定雰囲気は N_2 ガスと O_2 ガスに異なっている、CPD の値に差がないことである。それゆえ、バリヤタイプ皮膜のこの領域では、皮膜はほとんど活性を持たず、このまま生長を続けても、その構造はポーラスタイプ皮膜類似の域をでないものと考えられる。また、雰囲気の違いによる CPD 値に差がないことは、初期皮膜（0 から 600 Å）においても同様であることから、バリヤタイプ皮膜の表面物性、特に吸着に対する物性は、その強弱に差があっても本質的にはそこに働く力は同じであると考えられる。すなわち、幾何学的構造は異なるが、結晶学的構造には差がないものと推定できる。

4. 結 論

CPD-D 曲線の解析から、陽極酸化皮膜の生長過程には、膜厚 5000 Å 以下の領域において、二つないしは三つの臨界膜厚ともいうべき生長領域が存在しているようで、その第一段階は 100 Å 付近、第二段階は 1000 Å 付近、第三段階は 3000 Å 付近と考えられ、これらの膜厚を境として皮膜構造に何らかの変化が起こっているものと思われる。以上の三段階のうち、第一段階の領域はバリヤタイプからポーラスタイプへの移行による構造変化、第二段階の領域は定電流電解のため抵抗に影響すると思われる電解質の種類と濃度によって皮膜密度が高くなるものと低くなるものに分けられるが、傾向としては密度が高くなる（600~800 Å の領域に対して）ものが多い。ただし硫酸皮膜においては密度が著しく低下する傾向がある。第三段階の領域では、ほぼ第二段階と逆の現象が起こり、第二段階で密度が高くなったものは第三段階で低くなり、第二段階で低くなったものは高くなる傾向がある。

また、CPD の大きさは、皮膜によって異なり、その順序は、

1. 絶縁性皮膜 ≥ 封孔処理皮膜
2. 高温空気酸化皮膜
3. アルミニウム金属
4. 増厚性皮膜

のごとくで、この順で CPD は減少し、皮膜密度も減少する。

絶縁性皮膜および高温酸化皮膜においては、CPD (dV) と膜厚 (D) との間に、次なる実験式が成立する。

$$\Delta V - \alpha = -\alpha^D \quad (0 < D < 1)$$

ここで、 α は皮膜によって異なる定数で、絶縁性皮膜において2.4、高温酸化皮膜では1.2となる。また、 a は $(4\pi e D_c / \epsilon) \times 10^{-11}$ で D_c は不純物濃度、 ϵ は皮膜の誘電率であり、 D は皮膜厚さを100 Åを1とする。上式を封孔処理皮膜に適用すると α は2.2~2.5程度となり、酸化法の違いによる接触電位差の値は封孔によつてほとんどなくなる。したがつて、皮膜密度が高くなるほど上式の α は大きな値を取るようになる。

以上のことから、CPD- $\Delta\rho$ ($\Delta\rho$ はアルミニウムの密度と酸化皮膜の密度の差) 座標において、 $\Delta\rho$ が小さいときはCPDは負の値、 $\Delta\rho$ が大きいときは正の値となり、かつ $\Delta\rho$ がある大きさ以上になるとCPDは定値もしくはそれに近い安定状態を示す。それゆえ、CPD- $\Delta\rho$ 座標系では、その関数は分数関数の形が考えられ、その関数を次のようにする。

$$\Delta V = A \{ \Delta\rho^2 + c\Delta\rho + d \} / (\Delta\rho^2 + a\Delta\rho + b) \quad (A=0) \quad \dots\dots(1)$$

ここで a, b, c, d は低意定数である。この式の分母は ΔV が無大になることはないとして、

$$\Delta\rho^2 + a\Delta\rho + b > 0 \quad \dots\dots(2)$$

また、 $\Delta\rho=0$ において $\Delta V=0$ であるから

$$d=0$$

$\Delta\rho$ が大きくなつたとき、 ΔV は定値に近づくから

$$\lim_{\Delta\rho \rightarrow \infty} \Delta V = A.$$

また V は不純物濃度が関係する空間電荷層因子と考えられるから

$$A = (4\pi e D_c) / \epsilon$$

とかける。そして、密度が高いときのCPDは1300~1500 mV、密度が低いときは-2000 mV程度であるから、実験式として(1)式は

$$\Delta V = \frac{32\pi e D_c}{\epsilon} \left\{ \frac{\Delta\rho^2 - 0.31\Delta\rho}{\Delta\rho^2 - 0.440\Delta\rho + 0.061} \right\} \times 10^{-11}$$

となる。これを図示すると Fig. 5 のごとくなる。

Fig. 5 C.P.D. vs. oxide film density of aluminum formed on anode.

参考文献

- 1) 井本, 兼松, 斎藤, 村川: 軽金属, **23** (1973), 528.
- 2) 井本, 兼松, 斎藤, 村川: 軽金属, **24** (1974), 106.
- 3) 井本, 兼松, 斎藤, 村川: 軽金属, **24** (1974), 116.
- 4) 井本, 兼松, 斎藤, 村川: 軽金属, **25** (1975), 237.
- 5) 井本, 兼松, 斎藤, 村川: 軽金属, **25** (1975), 247.