ORIGINALS (1)

アルミニウム陽極酸化皮膜ガスセンサ における電気伝導

竹内 学*・南屋 祐幸**・金子富士男*・長坂 秀雄*

* 茨城大学工学部電気工学科 〒316 茨城県日立市中成沢町 4-12-1

** 旭硝子株式会社京浜工場 〒230 横浜市鶴見区末広町 1-1

(1984年3月21日 受理)

Electrical Conduction in Anodized Aluminum Gas Sensors

Manabu TAKEUCHI, Yukoh MINAMIYA, Fujio KANEKO
and Hideo NAGASAKA

Department of Electrical Engineering, Ibaraki University
4-12-1 Nakanarusawa, Hitachi, Ibaraki, 316

(Received March 21, 1984)

Electrical conduction in anodized aluminum layers has been studied under various environmental conditions. The anodization was carried out in oxalic acid and sulfuric acid baths. All the oxide layers were found to be amorphous using X-ray diffraction. A thin aluminum film was evaporated onto the oxide layer and thus a sample gas sensor with Al/Al₂O₃/Al structure was fabricated. Temperature dependences of the conductance of the sample sensors were measured in vacuum in the temperature range from 20°C to 100°C and activation energies for conduction were calculated. The sample sensors showed resistance-decrease associated with vapor adsorption of alcohols such as methylalcohol, ethylalcohol, etc. The sensitivity is higher as a whole with the layers anodized in the oxalic acid solution than with those anodized in the sulfuric acid solution. The conductivity-change associated with thermally stimulated desorption of alcohols was measured, and the desorption behavior of the adsorbate was interpreted in terms of the conductivity-change.

1. 緒 言

酸化物半導体の電気伝導度がふん囲気により変化することは古くから知られている¹⁾。また、この現象をガスセンサに応用する試みも従来からなされているが²⁻⁵⁾、近年の固体素子ガスセンサへの関心のたかまりにより、研究は年々さかになっている。ガスセンサへの応用が考えられている酸化物半導体は SnO₂ が多いが⁶⁻¹¹⁾、ZnO¹²⁾、Fe₂O₃^{13,14)}、その他の酸化物^{15,16)}の利用も試みられている。

固体表面への気体の吸着に伴う電気伝導度の変化を利用するガスセンサの場合、高感度化をはかるには比表面積の増大は不可欠である。そこで、ほとんどの研究は薄膜または焼結体で行なわれている。比表面積の大きいことに関しては、いくつかの金属の陽極酸化膜は多孔質

で、比表面積の大きいことが知られている。そのため、多孔性の陽極酸化膜もガスセンサへの応用の可能性を有している。事実、アルミニウム陽極酸化膜は多孔質構造をとり、湿度センサへの応用が報告されている^{17,18)}。

アルミニウム陽極酸化膜の電気伝導度は水蒸気以外の他の気体の吸着によっても変化することが期待される。我々は硫酸浴、しょう酸浴中で作製したアルミニウム陽極酸化皮膜の電気伝導度が種々のアルコールの吸着により変化することを見出した。また、固体表面における気体の吸着、脱離過程は、一般に、昇温脱離スペクトル^{19,20)}、熱刺激電流²¹⁾の測定などによりしらべられるが、我々は、昇温に伴うアルミニウム陽極酸化皮膜からのアルコールの脱離過程を、電気伝導度の温度変化より半定量的に追跡できることも見出したので報告する。

2. 実 験

2.1 陽極酸化皮膜の作製

はじめに、りん酸浴中にてアルミニウム基板 ($60 \times 30 \times 0.18 \text{ mm}^3$) の電解研磨 (電流密度 1 A/dm^2 , 3 秒間) を行ない、ついで $19 \pm 1^\circ\text{C}$ に保った 5% しゅう酸浴、15% 硫酸浴を用いてその基板の陽極酸化を行なった。陽極酸化の電流密度、電解電圧は、それぞれ、しゅう酸浴では 80 mA/dm^2 , 38 V , 硫酸浴では 80 mA/dm^2 , 10 V とした。酸化時間をしゅう酸浴、硫酸浴とも 1, 2, 4 時間と変化させて試料を作製した。以後、本報告では、例えばしゅう酸浴で 1 時間酸化した試料は O1, 硫酸浴で 2 時間酸化した試料は S2 と記述することにする。陽極酸化後、酸化皮膜を脱イオン水でよく洗浄し、乾燥した。本研究において作製した酸化皮膜を Table 1 に示す。

陽極酸化皮膜の膜厚は、分光光度計により反射スペクトルを測定し、干渉波形のピーク間隔から計算した。また、酸化皮膜の結晶構造は X 線回折によりしらべた。

2.2 電気的測定

ガスセンサとしての特性を測定するため、酸化皮膜の上にアルミニウム薄膜 ($5 \times 10 \text{ mm}^2$) を対向電極として真空蒸着し、 $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 構造を作製した。アルミニウム基板と対向電極に銀ペーストでリード線を接続し、電気的測定に供した。得られたアルミニウム陽極酸化皮膜

Fig. 1 The drawing of the $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ structure.

の表面を光学顕微鏡で観察した結果、すべての試料において多数のピンホールの存在が確認されたことより、試作したガスセンサの構造は Fig. 1 に示したようになっており、酸化皮膜への気体の出入は自由であると推定される。

電気的測定の前に、すべての試料を真空中において一度 120°C に加熱し、酸化膜に残留している水分を除去した。各試料における電気伝導度と気体の吸着によるその変化の観測は、電極間に直流 12 V を印加し、流れる電流をエレクトロメーター (タケダ理研 TR-8651) で測定することにより行なった。測定は真空容器中で行ない、必要に応じてアルコール蒸気を導入したり、試料の温度を変化させた。測定手順の詳細は結果のところで述べることにする。

3. 結果および考察

3.1 結晶構造、膜厚

硫酸浴中にて 4 時間の陽極酸化を行なって得た試料 (S4) の X 線回折図を Fig. 2 に示す。回折ピークはすべて基板のアルミニウムに対応するもので、酸化アルミニウムの回折線は認められない。また、他のすべての試料の X 線回折図においてもアルミニウムのピーク以外は見られないことより、本研究で作製した酸化アルミニウム皮膜は非晶質であると考えられる。

Fig. 2 X-ray diffraction pattern of the specimen S4.

Table 1 Anodized aluminum layers.

Sample	Bath	Anodizing period (h)	Thickness (μm)	Activation energies for conduction (eV)	
				Low temp. region	High temp. region
O1	oxalic acid solution	1	8.37	0.25	0.80
O2		2	—	0.33	0.79
O4		4	—	0.39	1.4
S1	sulfuric acid solution	1	3.85	0.40	0.83
S2		2	4.67	0.46	0.81
S4		4	—	0.58	0.93

Fig. 3 The reflection spectra for the specimens (a) O1, and (b) O4.

Fig. 4 The temperature dependences of the conductance in vacuum for the specimens anodized in the oxalic acid solution. The anodizing period is as follows: (a) 4 h (b) 2 h (c) 1 h.

アルミニウム陽極酸化膜の可視域から近赤外域における反射スペクトルを Fig. 3 に示す。酸化時間の短い試料は曲線(a)のように、酸化膜表面での反射光と酸化膜と基板との界面での反射光との干渉によるピークが明瞭に認められ、ピーク 間隔より酸化膜の膜厚を推定できる。一方、酸化時間の長い皮膜の場合は、膜厚が大きいため、同図曲線(b)のようにピークは明確でなく、膜厚の推定は困難であった。反射スペクトルより計算した試料の膜厚を Table 1 に示した。

3.2 電気伝導とアルコール吸着によるその変化

真空中において、温度を 20~100°C に変化させて全試料の電気伝導度を測定した結果を Fig. 4, Fig. 5 に示す。温度の逆数に対してコンダクタンスの対数をプロットすると直線になることより、本研究で作製した酸化皮膜は熱活性型の電気伝導を示すことが判明する。しかし、それぞれの直線の傾きが低温側と高温側で異なることより、電気伝導機構も低温領域と高温領域で変化することが推察される。これらの結果より計算される電気伝導

Fig. 5 The temperature dependences of the conductance in vacuum for the specimens anodized in the sulfuric acid solution. The anodizing period is as follows: (a) 4 h (b) 2 h (c) 1 h.

の活性化エネルギーを Table 1 に示した。

つぎに、試料 O2, S2 において、アルコール（メチル、エチル、イソプロピル—アルコール）吸着に伴う電気伝導の変化を観測した。試料を真空容器内にセットし、真空中で 120°C に加熱して残留水分を除去する。ついで、試料の温度を 100°C に一定に保ちながらアルコール蒸気を容器内に導入したときの電流の変化を記録した。

Fig. 6 Changes in the resistance associated with introduction of alcohol vapors for the specimen O2.

(a) methylalcohol (b) ethylalcohol
(c) isopropyl alcohol

Fig. 7 Changes in the resistance associated with introduction of alcohol vapors for the specimen S2.

(a) methylalcohol (b) ethylalcohol
(c) isopropyl alcohol

また、アルコール導入に伴う電気伝導度の変化がほぼ一定になった後、容器内を再び真空中に排気して、アルコールの脱離に伴う電気伝導度の回復(減少)も観測した。結果を電気抵抗の変化の形で Fig. 6, Fig. 7 に示す。両試料ともアルコール蒸気に対して感度を有することがわかる。両者を比較すると、硫酸浴中で作製した試料にくらべて、しゅう酸浴中で作製した試料の方が、全体としてアルコールに対する感度が高い。これは、一般に硫酸浴よりしゅう酸浴の方が、アルミニウムの陽極酸化膜にできる孔の径が大きい²²⁾という事実で説明できる。

3.3 昇温脱離の電氣的観測

アルコールを吸着させた試料からの昇温に伴うアルコールの脱離を電氣的に観測した。まず、真空中、室温においた試料にアルコールを吸着させた後、再び容器内を

Fig. 8 Changes in the current flowing within the adsorbed alcohol layer associated with thermally stimulated desorption of methylalcohol for the specimen O2.

真空中に排気する。この状態で、試料にはある量のアルコールが吸着していると考えられる。ここで、容器内を真空中に排気しながら試料の温度を 100°C 近くまで昇温し、電気伝導度の変化を測定した。なお、昇温速度は約 2°C/min とした。このとき測定される電流 $I_t(T)$ は温度の関数であり、酸化膜自身を流れる電流 $I_i(T)$ と吸着アルコール層内を流れる電流 $I_s(T)$ の和と考えられる ($I_i(T)$, $I_s(T)$ もともに温度の関数)。すなわち

$$I_t(T) = I_i(T) + I_s(T) \quad (1)$$

と書ける。ここで、真空中において、アルコール吸着のない試料を流れる電流を、室温から 100°C 近くまで試料を昇温して測定すれば $I_i(T)$ を求めることができる。よって、各温度において $I_t(T)$ から $I_i(T)$ を差し引くことにより、吸着アルコール層のみを流れる電流 $I_s(T)$ を温度の関数として求めることができる。このようにして求めた $I_s(T)$ の一例を Fig. 8 に示す。これは試料 O2 にメチルアルコールを吸着させた場合である。この結果を (電流の対数—温度の逆数) の形にプロットしなおすと Fig. 9 が得られる。この図は以下のように解釈

Fig. 9 The replot of the result in Fig. 8.

できる。プロットは低温部ではほぼ直線であるが、高温になるにつれて、その直線を延長したもの (破線で示した) からずれてくる。もし、温度が高くなっても試料における吸着アルコール層の厚さ (吸着アルコールの量) が変化しないとすれば、吸着アルコール層を流れる電流は Fig. 9 の直線状に変化するはずである。すなわち、 $I_s(T)$ は

$$I_s(T) = I_{s0} \exp(-E_a/kT) \quad (2)$$

I_{s0} : 定数

E_a : 吸着アルコール層における電気伝導の活性化エネルギー

T : 温度

k : ボルツマン定数

と書けるはずである。ところが、実際には高温領域において、延長した直線より電流が減少するのは、昇温につれて吸着アルコールが試料から脱離し、電流の通路が減少することによると考えられる。そこで、試料に吸着しているアルコール量の昇温に伴う減少を考慮に入れて、(2)式を

$$I_s(T) = \{I_{s0} \exp(-E_a/kT)\} A(T) \quad (3)$$

と書きなおす。ここで、 $A(T)$ は試料に吸着しているアルコールの相対量 (吸着層の厚さと考えてよい) を表わし、低温では 1、高温で全部脱離したとき 0 をとるもの

Fig. 10 Relative amount of adsorbate as a function of temperature for the specimen O2. The adsorbate is as follows:

(a) methylalcohol (b) ethylalcohol.

とする。(3)式の両辺の対数をとって移項すると

$$\log A(T) = \log I_s(T) - \log \{I_{s0} \exp(-E_a/kT)\} \quad (4)$$

となる。すなわち、Fig. 9 の直線（を延長したもの）から実際に測定された電流をひいた残りは、試料に吸着しているアルコールの相対量に対応することになる。Fig. 9 の結果より、酸化皮膜に吸着しているアルコール量の温度変化を求めると Fig. 10 の曲線(a)に示すような結果が得られる。これより、試料 O2 に吸着しているメチルアルコールは真空中において、65°C 付近から脱離をはじめ、100°C 近くになるとほとんど全部脱離することがわかる。Fig. 10 の曲線(b)は同じように試料 O2 にエチルアルコールが吸着した場合の脱離の様子を表わす*。硫酸浴で作製した試料においても同様の測定が行なえるが、いずれの場合にも、試料の温度が 100°C 近くになると、酸化膜自身を流れる電流が大きくなるため、全電流から吸着アルコール層を流れる電流だけを分離するのが困難になる。なお、以上の議論は酸化皮膜にアルコールが bulk の状態で吸着していて、吸着層内で自由に電気伝導がおこる場合にのみ有効であり、数分子層以下の吸着の場合には成立しないものと考えられる。

4. 結 言

アルミニウム陽極酸化皮膜の電気抵抗はアルコール蒸気の吸着により変化する。その感度は、硫酸浴よりしゅう酸浴中で酸化した皮膜の方が大きいことがわかった。また、アルコールの吸着した試料における電気伝導の昇温に伴う変化を観測することにより、昇温脱離スペクトルに相当するものを求められることを結論できる。

* なお、これらの曲線を温度で微分したものは昇温脱離スペクトルに相当する。

文 献

- 1) G. Parravano: J. Am. Chem. Soc. **75** (1953) 1452.
- 2) A. Bielanski, J. Deren and J. Haber: Nature **179** (1957) 668.
- 3) T. Seiyama, A. Kato, K. Fujiishi and M. Nagatani: Anal. Chem. **34** (1962) 1502.
- 4) 藤石喜義, 長谷昌紀, 加藤昭夫: 工化誌 **66** (1963) 652.
- 5) P. J. Shaver: Appl. Phys. Lett. **11** (1967) 255.
- 6) M. Nitta and M. Haradome: IEEE Trans. Electron Devices **ED-26** (1979) 219.
- 7) M. Nitta and M. Haradome: IEEE Trans. Electron Devices **ED-26** (1979) 247.
- 8) Shih-Chia Chang: IEEE Trans. Electron Devices **ED-26** (1979) 1875.
- 9) H. Pink, L. Treitinger and L. Vite: Jpn. J. Appl. Phys. **19** (1980) 513.
- 10) 阿部 惇, 小川久仁, 西川雅博: National Tech. Rept. **26** (1980) 457.
- 11) T. Oyabu: J. Appl. Phys. **53** (1982) 2785.
- 12) 一ノ瀬 昇, 横溝雄二, 桂 正樹: 東芝レビュー **30** (1975) 585.
- 13) 松岡道雄, 中谷吉彦, 大井戸彦文: National Tech. Rept. **24** (1978) 461.
- 14) Y. Nakatani and M. Matsuoka: Jpn. J. Appl. Phys. **21** (1982) L758.
- 15) K. Park and E. M. Logothetis: J. Electrochem. Soc. **124** (1977) 1443.
- 16) T. Nitta, J. Terada and F. Fukushima: IEEE Trans. Electron Devices **ED-29** (1982) 95.
- 17) 古市昭夫: 電気学会論文誌 **100-A** (1980) 39.
- 18) 古市昭夫: 電気学会論文誌 **101-A** (1981) 149.
- 19) 土屋 晋: 触媒 **21** (1979) 79.
- 20) 井上泰宣: 触媒 **24** (1982) 225.
- 21) B. Despax, B. A. M. Abdullah and C. Huraux: Appl. Phys. Lett. **39** (1981) 220.
- 22) アルミニウム加工技術便覧編集委員会編: アルミニウム加工技術便覧 (1970), 日刊工業, p. 550.