アノード酸化アルミナ皮膜の2層構造と結晶化

小野 幸子^{†*}, 逢坂 哲彌^{†,††}, 増子 昇^{†††}

Duplex Structure and Crystallization of Anodic Alumina Films

Sachiko ONO^{†*}, Tetsuya OSAKA^{†,††} and Noboru MASUKO^{†††}

Received December 8, 1995; Accepted March 18, 1996

The structure and the formation behavior of crystalline anodic films formed on aluminum in the mixture of boric acid / ammonium borate solution have been investigated. The film is composed of a boron-containing outer layer and a boron-free inner layer with lens-like crystals being present at the interface. The transport number of Al^{3+} estimated from the thickness ratio of the outer to inner layers is 0.4 when the film is formed at the current density of $20 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$. It increases to 0.45 when the current density is $200 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$. The film thickness decreases with increasing current density. A porous cell structure is developed when the film is formed at a current density higher than $100 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$. Voids in the lens-like crystals are localized in three different regions; i.e., the center top region, the upper interface region between amorphous and crystalline phases, and the lower half region of the crystals.

1 結 言

アルミニウムのアノード酸化皮膜は電解コンデンサー等の誘電体薄膜として用いられているが、その電気的特性は酸化皮膜の幾何学的形態、化学組成、結晶構造に大きく影響される^{1, 2)}。なかでも誘電特性に密接に関連する皮膜中での結晶成長は、このような応用面のみならず基礎的な酸化皮膜形成プロセスの面から関心が持たれ、多くの研究が行われてきた。しかし皮膜の成長プロセスにおいて、電解条件と皮膜の厚さ、アニオン混入挙動と混入深さ、その際の結晶性の関係等は充分解明されていないため、著者らはアノード酸化皮膜の成長機構の基礎的解明を目的として皮膜の生成挙動と構造に及ぼす電解条件の影響について検討してきた^{3~7)}。

本研究においてはバリアー型皮膜の膜厚や皮膜中で成長する結晶の幾何学的形態が生成電流密度にどの様に依存しているかを、主として電子顕微鏡による皮膜の直接観察によって検討し、皮膜のアニオン混入層と非混入層の2層構造、および皮膜の結晶化挙動について考察した。

2 実験方法

試料として 99.99% の Al 板 (表面積 10 cm^2) を電解研磨したものを用い、アノード酸化皮膜の生成には $0.5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ホウ酸- $0.005 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ホウ酸アンモニウムの混合液 (液温 60°C) を用いた。生成した皮膜は塩化第二水銀で素地から剥離した後、透過電子顕微鏡で観察した。一方皮膜の断面観察は、試料を樹脂に埋め込んでウルトラミクロトーム (Dupont Survall MT-6000) に装着し、ダイヤモンドナイフで厚さ 30 から 50 nm の超薄切片に切り出して行った。用いた透過型電子顕微鏡は日立 H-800、加速電圧 200 kV である。

皮膜中の元素の深さ方向の分布は SIMS (2 次イオン質量分析計, CAMECA IMS-4F) により 1 次イオンビームを $^{18}\text{O}_2^+$ 、加速電圧 10 kV、イオン電流 100 nA、入射角 30° で行った。スパッタクレーター深さ測定は触針式表面粗さ計で行い、ラスターサイズは $150 \times 150 \mu\text{m}$ とした。

3 結 果

3.1 皮膜構造の断面観察

結晶性皮膜の生成は、電解液温度が高い場合や、素地

[†] 早稲田大学理工学総合研究所 (〒169 東京都新宿区大久保 3-4-1) Advanced Research Center for Science and Engineering, Waseda University (Ohkubo, Shinjuku-ku, Tokyo 169, Japan)

^{††} 早稲田大学理工学部応用化学科; 各務記念材料技術研究所 (〒169 東京都新宿区大久保 3-4-1) Department of Applied Chemistry, School of Science and Engineering, Kagami Memorial Laboratory for Materials Science and Technology, Waseda University (Ohkubo, Shinjuku-ku, Tokyo 169, Japan)

^{†††} 千葉工業大学金属工学科 (〒275 習志野市津田沼 2-17-1) Department of Metallurgy, Chiba Institute of Technology (Narashino-shi, Chiba 275, Japan)

Key words: Anodizing of Aluminum, Crystal growth, Duplex Structure, TEM

表面をあらかじめ熱酸化したり水和処理した場合に観察されている。その原因としては、皮膜成長前に何らかの結晶核が素地の表面に生成するためと言われている。本研究では前処理を行わなくても結晶が生成し、かつ実用上良く用いられる比較的高温のホウ酸塩水溶液を電解液として用いた。

$20\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ の定電流で350Vまでアノード酸化して生成した皮膜の断面TEM像をFig.1に示す。形成された結晶は皮膜の膜圧中心部に凸レンズ状形態で存在し(A, 図中には全体の半分が示されている), 電子線回折によって γ -

Fig.1 TEM image of an ultramicrotomed cross section of the anodic film formed at $20\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ up to 350V in the mixture of $0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ boric acid and $0.005\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ammonium borate solution at 60°C . A; Lens-like crystal, B; Small voids in lower half of the crystal, C; Voids at upper interface, D; Big voids in the center top of the crystal, E; The tip of the crystal growth.

アルミナ結晶と同定された。皮膜の厚さは均一ではなく、結晶の無い非晶質部分の皮膜の厚さを断面TEM像から測定すると(皮膜厚は10ヶ所以上測定し、平均値を求めた)530nmとなり、単位電圧当たり1.5nmであった。これに対し凸レンズ状結晶を含む部分は薄く、結晶の中心部で400nm($1.15\text{nm}\cdot\text{V}^{-1}$)で、端の部分ほど厚い。このことから結晶部分では非晶質部分より高い電場強度(単位厚さ当たりの電圧)を保持していることが分かる。

結晶付近に多くのボイドが見られる。しかしその分布は均一ではなく、図中に矢印で示すようにレンズ状結晶の下半部(B)と、結晶/非晶質界面上部(C)に小さな多くのボイドが集中して存在する。結晶中央上部には大きなボイド(D)が観察される。しかし、凸レンズ状結晶の成長端と考えられる矢印Eの部分や結晶下部と非晶質部分との界面の近傍には見られない。

3.2 結晶の形態と生成過程

Figure 2は $20\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ 定電流電解で各々40V, 80V, 160V, まで電圧を上昇させて生成した皮膜を、素地から剥離しTEM観察したものである。Fig.2aに矢印Aで示すように、40Vでは50nm程度の丸い結晶が観察され、これは電圧上昇と共に大きく成長している。結晶の一部は電子線の回折による暗いコントラストを示している。結晶の大きさは生成電圧が40Vでは直径50nm程度であったが、160Vでは500nm程度に成長し(Fig.2c), さらに後に示すように350Vでは $1.5\mu\text{m}$ 以上になった。結晶はFig.1の断面TEM像で観察されるように、その直径と共に厚みも増加する。しかし厚さ方向の成長速度に比べ横方向の成長速度の方が数倍大きい。

結晶中のボイドは結晶の中央付近に10nm程度のものがいくつか見られたが(この図では不明瞭だが写真のコントラストを強くすると確認できる), 他は2-3nmと微細で、ほぼ均一に存在し、それらは結晶の成長端(Fig.2cの矢印)付近には見られない。この事は結晶の断面観察

Fig.2 TEM images of stripped anodic films formed at $20\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ up to (a) 40V (b) 80V and (c) 160V. The arrow A indicates a crystal. The arrows B indicate spherical voids.

結果と一致している。凸レンズ状結晶部以外に、大きな丸いポイド（矢印 B）も見られるが、これはその形態から、別な生成メカニズムによる球形の気泡状ポイド⁸⁾と考えられる。

3.3 ホウ素の深さ方向の分布

この様な結晶の成長過程から分かるように、凸レンズ状の結晶は皮膜生成初期に発生し、電圧の上昇と共に成長する。もし皮膜がアニオンの混入した外層（皮膜/電解液界面でアルミニウムイオンの移動により生成した部分で、電解液中のアニオンを混有すると考えられる）と混入の無い純粋なアルミナから成る内層（皮膜/素地界面で酸素の移動により生成した部分）の2層から成るならば、結晶は不純物の無いアルミナ層で成長するであろうから、結晶の成長端（Fig.1, 矢印 E）が外層と内層の境界と見なせる。

ホウ酸塩電解液で生成したバリアー型皮膜のホウ素の分布については（1）外層のみに B_2O_3 として無電荷で存在し、内層には存在しない⁹⁾ という報告と、（2） BO_2^{2-} の単位で存在するため内層に移動して存在する¹⁰⁾ という報告の2説がある。Fig.3 に $200A \cdot m^{-2}$ で 350V まで電圧上昇させて生成した皮膜のホウ素とアルミニウムの SIMS による深さ方向分布を示す。ホウ素は皮膜最外層でやや検

Fig.3 SIMS depth profiles of Al and B incorporated in the film formed at constant current density of $200A \cdot m^{-2}$ up to 160 V. Arrows indicate interfaces between layers determined by TEM images.

Fig.4 TEM images of stripped anodic films formed at (a) $5A \cdot m^{-2}$ (b) $20A \cdot m^{-2}$ (c) $100A \cdot m^{-2}$ and (d) $200A \cdot m^{-2}$ up to 350V. The arrow A indicates a crystal. The arrow B indicates a porous cell.

出強度が高いが、外層中ではほぼ一定を保ち、約 100nm 深さで急激に減少する。図中の点線はホウ素の分布から見た皮膜の外層と内層の境界を示す。内層でのホウ素の検出強度は外層より数桁低い。ホウ素以外の組成は皮膜中で大きくは変わらないと仮定できるから、マトリックス効果を考慮してもホウ素は外層に多く存在し、内層にはほとんど混入していないと言える。図中の 2 つの矢印は断面の TEM 観察により測定した外層、内層および素地の境界位置を示すが、各々の位置は SIMS による元素分布の分析結果とよく一致する。最外層での高いホウ素値については、分析開始初期の表面数 nm のトランジェント領域での測定値であるため¹⁰⁾ 判断は難しい。しかしこの皮膜の断面 TEM 像の皮膜表面付近を注意深く見ると、微細な凹凸が見られる。ホウ素が表面で検出強度が高いのは表面積の増加や表面に吸着したホウ素の量が多いことの寄与があるかもしれない。

SIMS 分析結果から、内層にはアニオン混入はほとんど無い事が明らかになった。従ってこの皮膜の各々のイオンの見かけの輸率は、皮膜断面から求めた外層と内層の厚さの比からアルミニウムが 0.45、酸素が 0.55 となる。

3.4 皮膜構造に対する電流密度の影響

次に生成するバリアー型皮膜の構造に対する電流密度の影響を検討した。皮膜は各々 $5\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ 、 $20\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ 、 $100\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ 、 $200\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ の 4 種の定電流密度で 350V まで電解し、素地から剥離した。Fig.4 はこの剥離皮膜の TEM 像である。明るいコントラストで観察される円形の部分は、Fig.1 の皮膜断面で観察されたような凸レンズ状の結晶であり、小さな多数のボイドを含む。結晶の部分が明るく観察されるのは、皮膜の厚さが薄いためである。そのいくつかを矢印 A で示す。この図から、異なる電流密度で同一電圧まで電解した場合、電流密度が高いほど結晶の大きさは小さいことが分かる。Fig.5 に示す電圧一時

Fig.5 Voltage - time curves obtained by constant current density anodizing at (a) $100\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$, (b) $20\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ and (c) $5\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$.

間曲線からも分かるように、電解中には顕著な絶縁破壊は観察されなかった。

$100\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ および $200\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ の高電流密度電解では局所的に孤立した孔と付随するセル (Fig.4 c, d 中の矢印 B) が多数発生した。白く見える孔の周りの部分 (セル) は黒く見える。これは後述する Fig.7 に示すように、素地側に突き出た半球状のバリアー層のためで、他のバリアー層部分より厚いので黒く観察される。このセルの直径は約 $0.7\text{ }\mu\text{m}$ で、単位電圧当りの値 ($22\text{nm}\cdot\text{V}^{-1}$) は通常の高電流密度電解で観察される値 ($24\text{nm}\cdot\text{V}^{-1}$) とほぼ同じオーダーであった。

Fig.6 は $100\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ で 160V まで電圧上昇して生成させ剥離した皮膜の TEM 像であるが、この時点ですでに孔が発生している。この時、セル径は約 $0.35\text{ }\mu\text{m}$ ($22\text{nm}\cdot\text{V}^{-1}$) であり、バリアー皮膜厚さと共に多孔質セルの径もまた上昇する電圧に比例して成長していることがわかる。

Fig.7 は電流密度 $200\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ で 350V まで生成させた皮膜の断面 TEM 像である。膜厚は Fig.1 の $20\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ の場合より薄くなり、非晶質部分の平均厚さは 480nm ($137\text{nm}\cdot\text{V}^{-1}$) であった。また、この皮膜の結晶の位置から求めた外層と内層の厚さの比は 0.45 対 0.55 であり、 $20\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ で電解した皮膜よりアルミニウムイオンのみかけの輸率は高くなった。この皮膜には Fig.4 (d) で観察されたように結晶の他に孔が局部的に発生しているが、図中には素地側に半球状にバリアー層が突出した部分が観察される。孔底のバリアー層の厚さ (A の部分) は 210nm ($0.60\text{nm}\cdot\text{V}^{-1}$) であった。すなわち、高電流密度電解では皮膜は部分的に多孔質化し、その部分でバリアー皮膜の他の部分より高い電場が局部的にかかりながら、全体の皮膜成長が進行することがわかる。

Fig.6 TEM image of the stripped anodic film formed at $100\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ up to 160V.

Fig.7 TEM image of an ultramicrotomed cross section of the anodic film formed at $200 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ up to 350 V showing a single porous cell. The arrow A indicates a barrier layer of the cell.

4 考 察

定電流電解で 350V まで成長させたバリアー型皮膜の厚さは、生成電流密度が高い場合には薄く、単位電圧当たりの厚さは $20 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ の $1.51 \text{ nm}\cdot\text{V}^{-1}$ から $200 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ の $1.37 \text{ nm}\cdot\text{V}^{-1}$ と低下した。さらに $100 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 以上の高電流密度電解では局部的に孔が発生し、その孔底部分は非常に薄く、 $0.61 \text{ nm}\cdot\text{V}^{-1}$ となって高い電場がかかっている。すなわち、この孔の底では電流の集中によりかなり高い電流密度で電解が進行していると推定される。しかし Fig.4 (c) と Fig.6 から分かるように、孔の無いバリアー皮膜部分も電圧上昇と共に同時に成長を続けている。この様に高電流密度下では局部的に電流密度が不均一になり、皮膜厚さは電流密度に依存するため、厚さが不均一なままで皮膜成長が進行することが明らかになった。

また、アルミニウムイオンおよび酸素イオンの見かけの輪率は電流密度が $20 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ の場合それぞれ 0.4 と 0.6 なのに対し、 $200 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ では 0.45 と 0.55 であり、電流密度が高いとアルミニウムイオンの輪率は高い。多孔質皮膜においても、本論文の結果と同様に、バリアー層厚さの電圧比 (Anodizing-ratio, $\text{nm}\cdot\text{V}^{-1}$) とアニオン混入深さが電流密度に依存して変化することを著者ら^{3, 12)} は見いだしている。

ここでバリアー層厚さ h と生成電圧 V の関係を見ると、電場 $E=V/h$ である。すなわち $h=V/E$ で、バリアー層の厚さ h は電圧と電場の逆数の積である。つまり単位電圧当りのバリアー層厚さが電場の逆数を示すため、この値は電場強度が変われば変化する。アノード酸化における

電流密度 i と電場強度 E の関係は Güntherschulze と Betz¹³⁾ が示したように、経験的に

$$i = A_1 \exp(\beta E) \quad \text{すなわち} \quad E = A_2 \log i$$

(A_1 , A_2 , β は温度依存性のある定数)

として知られる。この様に電場強度は電流密度によって規定される。従って本論文で得られた結果は、皮膜厚さは電場 (電流密度) が高いほど薄く、電場が低いほど厚いとして説明される。

純粋なアルミナから成るアニオン非混入層の電場保持性とアニオン混入層 (電流密度が高いほど混入量が多いと推定される) における皮膜の電場保持性が異なるのかどうかは明らかでない。しかし Dell'Oca と Young¹⁴⁾ はバリアー皮膜の含有アニオン量が高いほど電場保持性が高いという結果を示している。

皮膜中に成長する結晶とボイドに関して見ると、従来の研究ではここで明らかになったような結晶中のボイドの遍在は示されていなかった。ボイドの生成は皮膜が非晶質から転移する際の体積収縮のためと言われているが、Crevecoeur と de Witt¹⁵⁾ は異論を唱えている。彼らは結晶化した皮膜中には多量の酸素が検出され、これがボイド中に封入されていると述べている。本研究の結晶断面の微細部の観察により、結晶の成長する端部にはボイドがなく、むしろすでに結晶化した部分の上に多く遍在していることが明らかになった。このことから、結晶化による体積収縮のみでボイドが生成するというより、結晶上での酸素ガスの発生とボイド生成との関連が示唆される。ボイドの生成位置は結晶化のメカニズムに密接に関連するため重要であるが、ボイドの生成機構を明らかにするためには更に検討が必要である。

結晶の生成と成長速度が高電流密度電解の場合に低下する事はしばしば指摘されているが、その原因は明らかにされていない。しかし凸レンズ状結晶はアニオンの混入していない内層部分にのみ成長する。そしてアニオン混入量と深さは、多孔質皮膜の場合¹²⁾ と同様に、電場強度 (電流密度の対数) に比例して増加するであろう。従って、高い電場によってアニオン混入量と混入深さが増加することが、アルミナ結晶の成長を何らかの形で阻害すると考えられる。

5 結 論

アルミニウムのアノード酸化によりホウ酸/ホウ酸アンモニウム混合溶液中で生成する結晶性皮膜の構造と生成挙動を検討した結果、以下の事が明らかになった。

- (1) 皮膜は、ホウ素の混入した外層とほとんど混入していない内層から成る。
- (2) 外層と内層の厚さの比から求めた Al^{3+} の見かけの輪率は電流密度が高いほど大きい。
- (3) 同一電圧まで生成した皮膜の厚さは、電流密度が高いほど薄い。

- (4) 高電流密度で生成した皮膜には局部的に孔とセルが発生する。
- (5) 皮膜に生成する凸レンズ状の結晶のサイズは、最終電圧が同じでも生成電流密度が高いほど小さい。
- (6) 結晶付近に存在するボイドの分布は均一でなく、結晶の下半部に多数の微細なボイドが遍在し、結晶の成長端には観察されない。結晶上部と非晶質部の界面には比較的大きなボイドが生ずる。

この研究の一部は社団法人軽金属奨学会の研究資金助成を受けて行われた。また研究の遂行に際し元芝浦工業大学卒業研究生太田剛志氏に協力頂いたのでここに謝意を表す。

文 献

- 1) R.S.Alwitt, 金属表面技術, **32**, 226 (1981) .
- 2) 神崎信義, 島谷涼一, 高橋 寛, 徳樹弘幸, 表面技術, **41**, 808 (1990) .
- 3) S.Ono and N.Masuko, *Corros. Sci.*, **33**, 503 (1992) .
- 4) 小野幸子, 増子 昇, 軽金属, **43**, 447 (1993) .
- 5) 小野幸子, 増子 昇, 軽金属, **43**, 453 (1993) .
- 6) 小野幸子, 増子 昇, 材料と環境, **41**, 488 (1992) .
- 7) 小野幸子, 化学工業, **45**, 303 (1994.)
- 8) S.Ono, H.Ichinose and N.Masuko, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, L80 (1992) .
- 9) G.E.Thompson, Y.Xu, P.Skeldon, K.Shimizu, S.H.Han and G.C.Wood, *Phil. Mag. B*, **55**, 651 (1987) .
- 10) H.Korno, S.Kobayashi, K.Fujimoto, H.Takahashi and M.Nagayama, *Proc. Interfinish 80*, p.281 (1980) .
- 11) 富塚 仁, 星 孝弘, 田中彰博, 菖蒲明己, 表面科学, **14**, 493 (1993) .
- 12) S.Ono, T.Osaka and N.Masuko, Factors Controlling Cell Dimension and Anion Content of Porous Anodic Films Formed on Aluminum, 投稿中.
- 13) A.Güntherschultze and H.Betz, *Z. Phys.*, **68**, 145 (1931) .
- 14) C.J.Dell'Oca and L.Young, *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 1548 (1970) .
- 15) C.Crevecœur and H.J.de Witt, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 808 (1987) .