再アノード酸化によるアルミニウムの多孔質/バリアー複合皮膜

小野 幸子^{†*}, 逢坂 哲彌^{†,††}, 増子 昇^{†††}

Porous/Barrier Composite Films Formed on Aluminum by Re-anodizing

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

Received January 9, 1996; Accepted June 28, 1996

The structure and the formation behavior of porous / barrier composite oxide films formed on aluminum by re-anodizing in a boric acid / ammonium borate solution have been studied by transmission electron microscopy combined with ultramicrotomy. The porous film was formed in an oxalic acid solution. The porous / barrier composite film is amorphous, whereas a crystalline film grows when the porous film is hydrated before the re-anodizing to form hydrous alumina platelets in the pores. The size and the volume of both crystals and voids increase with anodizing time. The thickness of the various types of barrier films formed at a given current density up to 350 V in the borate solution decreases in the order: the amorphous region of the barrier film > the barrier / porous amorphous composite film > the hydrated porous / barrier crystalline composite film > the crystalline region of the barrier film.

1 緒言

近年、インバーター方式の家電製品の普及に伴い、高負荷に耐える電解コンデンサの誘電体薄膜として非晶質アノード酸化膜の需要が増大している¹⁾。この非晶質酸化膜はアルミニウムの多孔質型とバリアー型の複合皮膜である。多孔質皮膜を持つアルミニウムを、バリアー型皮膜を生成する中性電解液中で再アノード酸化して孔を酸化物で埋める、いわゆるボア・フィリング法^{2, 3)}によってこのような非晶質皮膜が得られる。この多孔質型/バリアー型複合皮膜の構造や電場保持性と生成条件の関係は、誘電体薄膜としての特性に関わるため実用上重要な問題である。これらの皮膜生成挙動を明らかにすることは、アノード酸化皮膜を高機能薄膜としてさらに有

効に活用するためばかりでなく、皮膜生成機構の基礎的解明にも重要と考えられる。本研究の目的は、再アノード酸化による多孔質皮膜とバリアー型皮膜との複合皮膜の生成挙動を明らかにし、さらにその構造を電場保持性の観点から検討する事である。そのためにウルトラミクロトーム法によって皮膜断面試料を作成し、電子顕微鏡による直接観察を行った。複合化する皮膜として非晶質の多孔質皮膜の他に、皮膜を沸騰水に浸漬して孔中に水和物を生成したものを用いた。

2 実験方法

試料として 99.99% の Al 板 (表面積 10 cm²) を過塩素酸-エタノール中で電解研磨したものを用いた。電解液は多孔質型皮膜の生成には 0.3 mol·dm⁻³ シュウ酸 (30℃) を、バリアー型皮膜の生成には 0.5 mol·dm⁻³ ほう酸-0.005 mol·dm⁻³ ほう酸アンモニウム (60℃) を用いた。この電解液では、単独では生成するバリアー型皮膜中に結晶が成長する⁴⁾。多孔質皮膜のうちいくつかは、沸騰蒸留水に浸漬していわゆる水和封孔処理を行った。生成した皮膜は透過電子顕微鏡像の観察のために塩化第二水銀で素地から剥離した。一方断面観察は、素地と共に樹脂に埋め込んでウルトラミクロトーム (Dupont Survall MT-6000) に装着して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。

[†] 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 Institute 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 2-17-1) Department of Metallurgy, Chiba Institute of Technology (Narashino-shi, Chiba 275, Japan)

Key words: Re-anodizing of Aluminum, Composite Film, Barrier Film Thickness, Ultramicrotomy

3 実験結果

3.1 多孔質皮膜の水和封孔処理による構造変化

シュウ酸水溶液中で生成した多孔質皮膜を3分間沸騰水中に浸漬し、水和封孔処理を行った。Fig.1に2分間の電解で生成した皮膜の封孔処理の前と後の断面TEM像を示す。3分間の沸騰水浸漬で、水和皮膜は3層構造となった。すなわち、内層（A）である孔の中に密に絡まった薄片状の水和アルミナを持つ多孔質皮膜部分、中間層（B）である多孔質層表面に70nm程度の厚さの密に詰まった薄片状の水和アルミナ層（孔中の水和物と類似の形態を持つ）、外層（C）である薄片状の粗な水和アルミナ層（240nm）である。外層は薄片状であるため切片作成の際に中間層との界面ではがれて埋め込み樹脂側に絡み取られることが多いが、Fig.1bには皮膜側に残った外層部分が中央部に観察されている。多孔質皮膜厚さ（内層）は封孔処理前の厚さ（約490nm）より30nm程度減少していた。

3.2 再アノード酸化による多孔質型/バリアー型複合皮膜の成長

シュウ酸水溶液中、 $100\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ で1分、2分及び3分間電解して多孔質皮膜を生成後、それぞれ上記のバリアー型皮膜生成用酸塩電解液で $20\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ で350Vまで再アノ-

ード酸化した。Fig.2に示した皮膜断面から明らかなように、複合皮膜は非晶質であった。この時新たな皮膜は、皮膜/素地界面と皮膜/溶液界面である孔の中の両方で成長する。

1分電解皮膜は完全にバリアー型皮膜内に埋め込まれ、多孔質部分は見られない（Fig.2a）。皮膜厚さは490nmで、別報⁵⁾で示した電流密度 $20\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ で生成した単独のバリアー皮膜の非晶質部の厚さ（530nm）より薄くなった。

2分電解皮膜の場合は多孔質部分が皮膜上部に残った（Fig.2b）。Fig.3にこの複合皮膜の構造モデルを図示した。全体の厚さは630nmであり、この厚さから元の多孔質皮膜のみの厚さ490nm（Fig.1b）を引いた値140nmが、皮膜/素地界面で溶液側からの酸素イオンの移動により生成した部分である。孔の無い単純なバリアー層部分の厚さは470nm（ 1.3nm/V ）で、1分電解皮膜を内包するものより更に薄くなった。この値から140nmと多孔質皮膜のバリアー層厚さ約40nmを引いた290nmが皮膜/溶液界面で素地側からのアルミニウムイオンの移動により生成した部分の厚さである。3分電解では約300nmの多孔質層が上部に残存したが、バリアー層部分の厚さは2分電解の場合とほぼ同じだった。

Fig.1 TEM images of ultramicrotomed cross sections of the anodic porous films formed in oxalic acid at 30°C at $100\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ for 2min (a) and subsequently immersed in a boiling water for 3 min (b). A: Hydrated porous layer. B: Inner dense hydroxide layer. C: Outer platelet hydroxide layer. A part of the outermost platelet layer was separated from the bulk during the sectioning.

Fig.2 TEM images of ultramicrotomed cross sections of the anodic films after re-anodizing. Porous films were formed in oxalic acid at 30°C at $100 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ for (a) 1min and (b) 2min, and subsequently re-anodized at constant current density of $20 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 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.

ここで多孔質皮膜の構造を、電子顕微鏡による断面観察結果から推定する。前報⁴⁾に述べたように、用いたほう酸塩溶液で電流密度 $20 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ で生成した皮膜の酸素イオンの輸率 T_{O} は0.6、アルミニウムイオンの輸率 T_{Al} は0.4である。Fig.3から明らかなように、皮膜/素地界面と皮膜/溶液界面（つまり孔中）各々の部分で新たに生成した酸化物の容積をSおよびS'、多孔度を α とすると

$$S/S' = 0.6/0.4 = 140/(290\alpha) \quad (1) \quad \therefore \alpha = 0.32$$

従って元の多孔質膜の多孔度は約0.3と求められる。これは従来報告されているシュウ酸皮膜の多孔度（約0.1～0.2）よりかなり大きい数値である。この理由については後に考察する。

3.3 水和封孔処理した多孔質皮膜とバリアー型皮膜の複合皮膜の成長

沸騰水封孔処理をして孔中と皮膜表面に薄片状の水和物が生じた皮膜をほう酸塩電解液で再アノード酸化すると、Fig.5および6（それぞれ1分および2分電解皮膜）に示す様に、素地に接した非晶質な内層、結晶と微小なボイドの分散した中間層、水和した多孔質層、密と粗な水和アルミナ層、の5層が元の皮膜厚さに応じて生成した。Fig.6に2分電解の多孔質皮膜の場合の断面のTEM観察結果を例に挙げ、5層の各部分を表示した。なおこの図では、樹脂に埋め込まれた薄片状水和層（D、E層）は、断面作成時にC層との間で分離したため、2枚の写真で示した。

前述のようにバリアー型皮膜は皮膜/素地界面と皮膜

/電解液界面の両方で成長する。Fig.4と5に見られるように再アノード酸化によって皮膜/素地界面で生成する酸化物（内層）は非晶質であるが、多孔性皮膜の孔中と皮膜上部の水和アルミナの部分で生成する酸化物（中間層）は結晶性を持つ。これは孔中の水和物が結晶の核として働くためであり、素地上にあらかじめ煮沸により水

Fig.3 Schematic representation of the porous / barrier composite film. Shaded area shows oxide formed by oxygen migration and dotted area shows oxide formed by metal migration.

和物を生成してアノード酸化して得られる結晶化皮膜の場合^{5, 6)}と同様な原理にもとづいて生成する。Fig.5から明らかなように、中間層の結晶の大きさは素地に近い程大きく、上部ほど小さい。ポイドの数と大きさも結晶が大きく成長した素地側の非晶質界面付近ほど増加している。

2分電解の多孔質皮膜を沸騰水処理し再アノード酸化して生成した結晶性複合皮膜のバリエー部分の平均厚さは430nm ($1.2\text{nm}\cdot\text{V}^{-1}$)であり、水和封孔処理を行わなかった複合皮膜(470nm)より薄い。

3. 4 再アノード酸化に伴う電圧時間曲線の変化

ホウ酸塩溶液中で、(a) 2分電解の多孔質皮膜、(b) 2分電解の多孔質皮膜を3分間沸騰水処理したもの、(c) 電解研磨した素地、をそれぞれアノード酸化したときの電圧時間曲線の変化を Fig. 6に示す。曲線aとbでは電解開始と同時に電圧が30V 付近まで上昇するが、これは多孔質皮膜の孔底のバリエー層が抵抗として働いたためである。その後の曲線の上昇勾配は多孔質膜のポロシティと相関する。曲線bの傾きはaより低下して

いる。この結果は沸騰水処理した皮膜の孔壁の溶解によるポロシティ増加分より孔中に析出した水和物による孔の閉塞が大きいはずという期待とは異なる。甲田ら¹³⁾も同様な現象を観察している。3分間の沸騰水処理で生成した水和物は電場を十分保持しないのか、あるいは、結晶性皮膜が生成する際の何らかの影響のためアルミニウムイオンのみかけの輪率が低下するのかもしれない。

ここでポア・フィリング法によって皮膜のポロシティ(α)を求める。曲線aの勾配を m_1 、平滑面上で皮膜が成長する際の勾配(曲線c)を m_2 とすれば

$$\alpha = (\beta \cdot T_{A1}) / (1 - \beta T_0)$$

$$\text{ここで, } \beta = m_2 / m_1$$

Fig. 6より $m_1 = 3.04 (\text{V/s})$ 、 $m_2 = 0.78 (\text{V/s})$ であるから、シュウ酸多孔質皮膜のポロシティ α は約0.12となる。この値は従来の報告とほぼ一致している。また熱水処理皮膜については $m_2 = 2.58 (\text{V/s})$ であるから、ポロシティは約0.15となる。なお、ここで用いたホウ酸塩電解液での $20\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ での m_2 は、皮膜生成効率100%とされるホウ酸一ホウ砂電解液³⁾の場合の $m_2 (0.8\text{V/s})$ ⁷⁾とほぼ同じである。

4 考察

4. 1 多孔質/バリエー複合皮膜の成長

ここで用いた電解液中では、バリエー型皮膜のみを生成する時には円盤状結晶が皮膜中心部に生成する⁴⁾のに対し、複合皮膜では結晶が生成しなかった。これはバリエー型単独皮膜の成長の際には、おそらく電解研磨した素地表面で何らかの生成物を核として結晶が成長するのに対し、複合皮膜の場合には素地表面にあらかじめ均質な非晶質(多孔質)皮膜が存在し、結晶化の核として働くものがないためと考えられる。

多孔質皮膜を複合化した場合、そのバリエー層厚さは単純なバリエー型皮膜より薄くなった。複合皮膜が成長するとき、皮膜/溶液界面で成長する部分は多孔質層の孔中で生成されるため、孔中での電流密度は高いであろう。また多孔質皮膜は $100\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ で生成され、比較的高濃度(6~7 wt%)⁸⁾のシュウ酸アニオンを含む。一般に多孔質皮膜のバリエー層はバリエー型皮膜より高電場(高電流密度)で生成されるため、単位電圧当りの厚さは薄いであろう⁴⁾。この多孔質皮膜を内包する複合バリエー皮膜がより薄くなる理由としては、まず高電流密度で生成されたため皮膜が薄い事^{4, 9)}が挙げられる。また、多孔質皮膜の高いアニオン混入量が電場保持性に影響しているかもしれない。Dell'Oca と Young¹⁰⁾は含有アニオン量が高いほど電場保持性が高いとしている。

複合皮膜(非晶質)を生成した時、皮膜/電解液界面で孔を埋めて生成した部分は、既報の電子顕微鏡観察¹⁴⁾やポア・フィリング法により求めた多孔度から予想した値よりもかなり薄い。孔中で皮膜生成が進行するため、

Fig.4 TEM image of an ultramicrotomed cross section of the anodic film after re-anodizing at $20\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ up to 350 V in the borate solution. Porous film was formed in oxalic acid at 30°C at $100\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ for 1min and subsequently immersed in a boiling water for 3 min before re-anodizing.

実質的な電流密度が例えば10倍（多孔度0.1の場合）になったとすると、その時皮膜厚さは約10%低下する⁴⁾。この点を考慮して（1）式により計算しても α は0.29である。次にアルミニウムイオンの輸率が裸の素地上にバリアー皮膜が成長する時より何らかの理由で低下した場合を考える。ポロシティを仮に通常のボア・フィリング法で求めた0.12とし、アルミニウムイオンの輸率を（1）式、すなわち断面の厚さの直接観察結果から計算すると、0.2と

Fig.5 TEM image and the representation of the crystalline barrier / hydrated porous composite film. The film was formed as described in fig.4, but the porous film was formed in oxalic acid for 2 min. A: Inner amorphous layer. B: Outer crystalline layer. C: Hydrated porous layer. D: Inner dense hydroxide layer. E: Outer platelet hydroxide layer.

Fig.6 Voltage-time curves obtained by re-anodizing at $20 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ up to 350 V in the borate solution. (a) Oxalic acid film. (b) Oxalic acid film after boiling for 3 min. (c) Substrate.

いう値になる。用いたホウ酸塩電解液での皮膜生成効率が低い場合には見かけのアルミニウムイオンの輸率が低下するであろうが、ここで使った値0.4はバリアー皮膜断面の直接観察から求めたもの⁴⁾であり、実質的な見かけの輸率そのものである。再アノード酸化時、孔中では素地上の場合よりアルミニウムイオンの見かけの輸率が何らかの理由で低下するのであるが、その原因は明らかでない。すでに生成していた多孔質部分が、単なる壁として存在するのではなく再電解時に何らかの反応に関与するのかもしれない。

4. 2 水和封孔処理した多孔質／バリアー複合皮膜の構造

多孔質皮膜の水和封孔過程は、既報¹⁾に述べた様な沸騰水浸漬封孔時間のより長い場合と併せて考えると、次のように推定される。始めに孔壁と皮膜表面でアルミナの溶解が進行すると同時に孔中と表面に水和物が析出する。これは非晶質アルミナが熱水に僅かに解けるのに対し、水和アルミナの溶解度が極めて低いためである¹²⁾。孔が埋まると孔壁からの溶解は低下し、皮膜表面付近の溶解が優勢になる。そのため、孔径の溶解、拡大より皮膜の厚さ方向の溶解による減少が速く進行する。多孔質皮膜の表面に粗と密2層の水和アルミナ層が成長するが、これはアルミニウムを沸騰水処理した場合に観察された表面水和物層⁶⁾と類似した構造である。この封孔過程の断面の直接観察によって得られた結果は、電気化学的測

定結果によって従来提案されていた孔の均一な狭小化モデル^{1,6)}とは異なるものである。

沸騰水処理によって多孔質皮膜の孔中と皮膜上部に析出した水和アルミナは、再アノード酸化の際に皮膜/溶液界面で成長する酸化物層の結晶化の核になる。しかし結晶は生成した直後のバリアー皮膜の表面付近では顕著でなく、その大きさは素地に近い測ほど大きく成長して最大20nm 程度になる。つまり電解時間の経過（電圧の上昇と皮膜厚さの増加）と共に結晶は成長する。しかし多孔質皮膜部分はアニオンを多く含むため結晶成長は起こり難いであろうから、結晶の成長は孔の内側に限られる。皮膜/溶液界面で成長する酸化物には、一般に表面に吸着した電解液中のアニオンが混入する。しかしこの孔中の部分でも結晶化が進行している事実から、わずか3分間の沸騰水浸漬で生成した水和物の存在によって、アニオンの混入が妨げられていると考えられる。

酸素イオンの移動により生成した素地付近の非晶質層の厚さは、1分皮膜の場合が130nm、2分及び3分皮膜が約100nm であった。封孔処理していない場合の2分皮膜の非晶質層の推定厚さは140nm であったから、それより薄い。結晶化皮膜においては、孔中に水和物が存在するから、350V に対応する厚さまで孔を埋めて成長するための皮膜/溶液界面での酸化物生成量、すなわち酸素イオンおよびアルミニウムイオンの移動量も少ないと考えられる。その結果上記の非晶質層も薄くなるのであろう。皮膜/素地界面で生成された非晶質部分が電解に伴い結晶に接した部分から結晶化層に変化する事も考えられる。しかし水和処理した多孔質層の厚さは460nm (Fig.1の A)であり、複合皮膜の結晶層の厚さと多孔質層の厚さの和 (Fig.6の C+B) がこの値にほぼ一致する事から考えると、大きな変化の可能性は低い。

水和物による孔の充填率を、(1)式と同様な方法で概算してみる。孔中で生成した酸化物の厚さは、バリアー層全体の厚さ430nm から皮膜/素地界面で生成した100nm と多孔質皮膜のバリアー層厚さ約40nm を引いた290nm である。水和後の多孔度を α' とすると、

$$100/(290\alpha') = 0.6/0.4 \quad \therefore \alpha' = 0.23$$

水和による孔の充填率 k は、水和前の多孔度0.32より

$$k = 1 - (0.23/0.32) = 0.28$$

この計算はこの皮膜が結晶化しているための電場保持率の増加（非晶質の場合より厚さが薄くなっている）も効率の変化も考慮していないため、精度の高いものではない。しかし皮膜断面の直接観察結果から見た場合には、3分の水和でおおよそ孔容積の30%が充填されていると考えることができよう。

同一電解液で20A・m⁻²で350V までアノード酸化して生成した種々のバリアー皮膜の厚さを前報⁴⁾で得られた結果を含めて Table 1 にまとめた。素地が電解研磨のみの単独のバリアー皮膜の場合は非晶質部で1.5nm・V⁻¹、結晶中

Table 1 Thickness / voltage ratios of the various types of films formed at 20A・m⁻² up to 350 V in the borate solution at 60°C.

Types of the films	Thickness (nm)	Ratio (nm/V)
Amorphous barrier film	530	1.5
Amorphous composite film	470	1.3
Crystalline composite film	430	1.2
Crystalline barrier film	400	1.15

央部で1.15nm・V⁻¹に対し、多孔質層複合非晶質皮膜で1.3nm・V⁻¹、多孔質皮膜を水和処理した結晶性複合皮膜では1.2nm・V⁻¹となり、皮膜が結晶の含有のみでなく多孔質皮膜の複合化で薄くなり、より高電場を保持することが明らかになった。

5 結論

アルミニウムのアノード酸化により単独では結晶化皮膜を生成する60°Cのほう酸/ほう酸アンモニウム混合溶液中で、多孔質皮膜および水和処理した多孔質皮膜を再アノード酸化して得られる複合酸化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) 多孔質皮膜は沸騰水中に浸漬すると、孔中と表面に水和アルミナが薄片状に析出する。3分の浸漬で水和物は孔容積のおおよそ30%を充填する。
- 2) ポア・フィリングの際のアルミニウムのみかけの効率率は、孔中では通常の場合より低下すると推定される。
- 3) 多孔質/バリアー複合皮膜は非晶質であるが、多孔質皮膜を沸騰水処理した場合は皮膜/溶液界面で成長したバリアー皮膜部分が結晶化する。結晶の大きさは電圧上昇に伴い20nm 程度まで成長する。そのため、非晶質層との界面付近ほどボイドも多くなる。
- 4) ほう酸塩溶液中で20A・m⁻²定電流電解で350V まで生成したバリアー皮膜の厚さはその構造と生成履歴により異なり、単独のバリアー皮膜の非晶質部、多孔質層を複合した非晶質皮膜、水和処理した多孔質皮膜を複合した結晶性皮膜、単独のバリアー皮膜の結晶部の順に薄い。

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、元芝浦工業大学卒業研究生太田剛志氏に実験協力を得たのでここに謝意を表す。

文献

- 1) 神崎信義, 島谷涼一, 高橋 寛, 徳樹弘幸, 表面技術, 41, 808 (1990).
- 2) A.Dekker and Middelhoek, *J.Electrochem.Soc.*, 117, 440 (1970).

- 3) 高橋英明, 永山政一, 金属表面技術, **27**, 338 (1976).
- 4) 小野幸子, 逢坂哲彌, 増子 昇, 電気化学, **64**, 819 (1996).
- 5) T.Kudo and R.S.Alwitt, *Electrochim.Acta*, **23**, 341 (1978).
- 6) 高橋英明, 梅原康敏, 永山政一, 金属表面技術, **38**, 138 (1987).
- 7) 小野幸子, 増子 昇, 軽金属, **43**, 447 (1993).
- 8) 福田芳雄, 日本化学会誌, 1868 (1974).
- 9) A.Güntherschultze and H.Betz, *Z.Phys.*, **68**, 145 (1931).
- 10) C.J.Dell'Oca and L.Young, *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 1548 (1970).
- 11) 小野幸子, 増子 昇, 表面技術, **45**, 1070 (1994).
- 12) 舟木好右衛門, 清水義勝, 電気化学, **28**, 358 (1960).
- 13) 甲田 満, 高橋英明, 永山政一, 金属表面技術, **34**, 460 (1983).
- 14) 小野幸子, 増子 昇, 軽金属, **43**, 453 (1993).
- 15) 甲田 満, 高橋英明, 永山政一, 金属表面技術, **33**, 242 (1982).