アルミニウムおよびその酸化物からなる微細配線形成法の開発

菊地 竜也^a, 藤田 哲^a, 坂入 正敏^a^a北海道大学 大学院工学研究院(〒060-8628 北海道札幌市北区北13条西8丁目)

Fabrication of Micro-Circuit with Aluminum and Its Oxide

Tatsuya KIKUCHI^a, Satoru FUJITA^a and Masatoshi SAKAIRI^a^a Faculty of Engineering, Hokkaido University(N13W8, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido 060-8628)**Keywords** : Circuit Board, Microfabrication, Aluminum, Anodizing

1. はじめに

電子部品として極めて重要なプリント配線板は、リソグラフィの技術と銅の化学エッチングとを組み合わせた微細加工法を用いて作製されている。配線板のライン幅/スペースは、銅の局部エッチング工程の改良とともに小さくなり、それぞれが10 μm 以下のファインパターンに移行しつつある^{1)~3)}。今後も、リソグラフィやエッチング工程を中心とした表面処理技術の革新により、さらなる微細化・高性能化が進展しよう。一方、従来のプリント配線板作製法とは異なるプロセスを用い、新規な配線板形成技術確立のためのチャレンジもまた活発に行われている。代表的な手法として、レーザー加速めっきを用いた局部配線形成技術^{4),5)}、金属ナノ粒子ペーストをインクジェットにより配線化する技術^{6),7)}があげられる。リソグラフィによる微細加工は高度に発達した技術であり、上述の手法がこれに取って代わることは容易ではないが、新しい発想に基づく研究開発が技術革新を支えていることは言うに及ばない。

著者らはこれまでの研究において、アルミニウムのアノード酸化、レーザー照射および各種電気化学的手法を融合した新規な微細構造体作製法の開発に取り組んできた。アノード酸化皮膜を化成したアルミニウム試料にパルスNd:YAGレーザーを照射すると、レーザーアブレーションによって照射部の酸化皮膜が局部的に破壊・除去される⁸⁾。このさい、レーザー照射部のアルミニウム素地金属が表面に露出するので、電気めっき、無電解めっき、電着塗装および電解エッチングなどの電気化学的表面処理を行うことにより、各種金属・酸化物・有機化合物の微細パターン化が可能となる。これまでの研究において、従来の手法では作製することが困難である、三次元微細金属・有機物構造体^{9),10)}やマイクロアクチュエーター^{11),12)}などの試作に成功している。

一方、著者らは、レーザー照射により酸化物を局部的に除去したアルミニウム試料を、酸性水溶液中に浸漬してアノード酸化を行うと、レーザー照射部からアノード酸化皮膜が局部的に成長することを見いだしている¹³⁾。レーザー照射の

さい、酸化皮膜をライン状に破壊・除去し、局部的なアノード酸化を行うことにより、アルミニウム酸化物(絶縁体)およびアルミニウム金属(導体)からなる微細配線を形成することが可能であると考えられる。アルミニウム製微細配線形成の利点として、単位質量あたりの電気伝導性は、銅よりもアルミニウムが優れること、アルミニウムとアノード酸化皮膜との良好な密着性が期待できること、などがあげられる。本論文においては、局部アノード酸化を用いた微細配線形成法の開発について、最近の研究成果を紹介したい。

2. 局部アノード酸化における酸化皮膜の成長挙動

アルミニウムのアノード酸化皮膜は、ホウ酸/四ホウ酸ナトリウム水溶液などの中性水溶液を用いて作製されるバリエー型酸化皮膜と、硫酸、シュウ酸、リン酸およびクロム酸などの酸性水溶液を用いて作製されるポーラス型酸化皮膜に分類できる¹⁴⁾。バリエー型酸化皮膜の厚さは、最適な化成条件を用いたとしても1 μm 程度が上限であるのに対し、ポーラス型酸化皮膜は数100 μm の厚い酸化皮膜形成が可能である。ポーラス型アノード酸化皮膜化成における水溶液の種類は、皮膜内部に形成されるnmオーダーの細孔サイズや間隔を決定づけるが¹⁵⁾、本研究においては、細孔の形状が μm オーダーの配線形成に与える影響はほとんどないと考えられるので、一般的な水溶液として広く利用されるシュウ酸を用いた。

図1は、本研究における基本的な微細配線形成プロセスの模式図を示したものである。前処理として、高純度アルミニウム板に厚さ3 μm のアノード酸化皮膜を化成し、これを耐食性のレジストとして用いた。前述したように、酸性水溶液を用いたアノード酸化は、比較的厚いポーラス型酸化皮膜を化成できるが、酸化皮膜内部は垂直に配列した細孔が無数に存在しているので(ナノポーラス層)、アルミニウム素地金属と環境とを隔てているのは、ナノポーラス層/アルミニウム素地間にある薄いバリエー層である^{16),17)}。バリエー層の厚さはアノード酸化における電位によって決定され^{18),19)}、本研究において形成されたシュウ酸皮膜(電位 $E = 50\text{ V}$) の場

合は、およそ 75 nm と極めて小さな値である。この薄いバリアー層は、多くの微細な欠陥部を含むため、これをレジストとして利用することは非常に困難である²⁰⁾。一方、ポーラス型酸化皮膜を化成したのち、これを蒸留水により煮沸すると、以下の水和反応が進行し、ポーラス層の細孔が水和酸化物により充填される(封孔処理)¹⁴⁾。

細孔の充填度合いは封孔処理時間に依存するが、およそ 15 min の煮沸により完全封孔され、皮膜上部に結晶性の疑似ペーナイト層が生成する。また、水和酸化物形成にともなう体積膨張により、バリアー層の欠陥部も充填され、良好な耐食性を有するポーラス型酸化皮膜を得ることができる。

封孔処理を施したポーラス型酸化皮膜化成試料にパルス Nd-YAG レーザーの 2 次高調波(波長 532 nm, 周波数 10 Hz, パルス幅 8 ns)を照射すると、照射部のアノード酸化皮膜が破壊・除去され、アルミニウム素地金属が表面に露出する(図 1 a))²¹⁾。アノード酸化皮膜は可視光に対してほぼ無色・透明であるので、レーザーは酸化皮膜を透過し、酸化皮膜/素地金属界面に到達する。このさい、レーザー光のエネルギーの一部をアルミニウムが吸収し、瞬間的な溶融・蒸発・プラズマ化が生じる(レーザーアブレーション)²²⁾。レーザーアブレーションにより、酸化皮膜/素地金属界面に極めて大きな圧力が生じ、酸化皮膜が物理的に破壊される²¹⁾。レーザーアブレーションにより除去された酸化皮膜は、レーザー照射部周囲に付着・堆積してデブリとなるが、同様のレーザー照射を水溶液で行うと、破壊された酸化物は水溶液中でただちに凝固し、水溶液沖合いに移行するので、照射部周囲の汚染が生じない¹³⁾。レーザー照射により形成される皮膜除去部の大き

さは、レーザーパワー、照射回数および照射光学系により制御される。本研究においては、レーザービームを走査することにより、幅 35 μm の皮膜除去ラインを形成した。

レーザー照射により形成された酸化皮膜パターンニング試料をシュウ酸水溶液中に浸漬してアノード酸化を行うと、レーザー照射部からポーラス型酸化皮膜が成長する(図 1 b))²³⁾。このさい、レジストとして用いるアノード酸化皮膜は、封孔処理により良好な耐食性・絶縁性を有しているので、レーザー照射部以外の皮膜成長を生じない。アノード酸化ののち、試料上部に存在する酸化皮膜を取り除くことにより(図 1 c)), アルミニウム製微細配線を得ることができる。

図 2 a) は、封孔処理アルミニウム試料を 2 回蒸留水中に保持したのち、レーザーパワー $P = 1.0 \text{ mW}$, 走査速度 $v = 33 \mu\text{m s}^{-1}$ の条件で YAG レーザーを照射したさいの、試料の縦断面 SEM 写真を示している。図中、下の薄い灰色の部分アルミニウム素地、上の黒い部分がエポキシ樹脂であり、エポキシ樹脂とアルミニウム素地の界面に、レジストとして用いた厚さ 3 μm の封孔処理アノード酸化皮膜が形成されている。レーザー照射により形成された皮膜除去部が写真中央部に存在しており、酸化皮膜は完全に破壊・除去され、素地のアルミニウムに 9 μm の深さを有する溝が形成されていることがわかる。

図 2 b) は、上述のレーザー照射試料を 0.22 kmol m^{-3} $(\text{COOH})_2$ ($T_a = 280 \text{ K}$) 水溶液中に浸漬したのち、 $V_a = 50 \text{ V}$ の定電圧アノード酸化を $t_a = 72 \text{ h}$ 行ったさいの、試料の縦断面 SEM 写真を示しており、中央の濃い灰色の部分がレーザー照射部から成長したアノード酸化皮膜に対応している。

図 1 アノード酸化を用いた微細配線形成法の模式図
a) レーザー照射による酸化皮膜のパターンニング
b) アノード酸化による局部酸化皮膜の形成
c) 酸化皮膜の除去

図 2 a) 封孔処理を施した酸化皮膜化成試料をレーザー照射したさいの縦断面 SEM 写真
b) レーザー照射ののち、アノード酸化により形成された局部酸化皮膜の縦断面 SEM 写真

封孔処理を施したアノード酸化皮膜下部には、酸化皮膜の成長が認められないので、酸化皮膜がレジストとして機能していることがわかる。一方、レーザー照射部から成長したアノード酸化皮膜は、「火山の噴火口のような」極めて特徴的な形状を有している。酸化皮膜上部にある凹構造〔図 2 b) -A〕は、レーザー照射により形成された開口部〔図 2 a)〕に対応する。レーザー照射部から成長し始めたアノード酸化皮膜は、鉛直下方にのみ成長せず、等方的に広がっている様子が観察される。Renshaw および Takahashi らは、欠陥部を有するバリエー型酸化皮膜化成試料を酸性水溶液中に浸漬してアノード酸化を行うと、ポーラス型酸化皮膜が欠陥部から等方的に成長することを見いだしている^{24), 25)}。このさい、酸化物／アルミニウム素地界面の面積増大にともない、ナノポーラス層の細孔が分岐成長し、枝分かれ構造(Pore-Branching Structure)を示す。図 2 b)においても、酸化皮膜／アルミニウム素地界面の面積増大により、細孔が分岐・成長している様子が観察された。

図 2 b) -B は、レーザー照射部直下の酸化物／アルミニウム素地界面を示しているが、界面は円弧を描いており、上述のように細孔の分岐・成長が生じている。一方、図 2 b) -C の領域を見ると、界面はほぼ直線状であり、試料表面に対して 50°の角度をもっていることがわかる。平滑な酸化物／アルミニウム素地界面におけるシュウ酸皮膜は、細孔の分岐を示さないで、酸化皮膜はこの角度を保ちつつ直線状に成長する。このような成長挙動は、レーザー照射により露出したアルミニウム素地金属の形状〔図 2 a)〕を反映したものであろう。

レーザー照射部〔図 2 b) -A〕および照射部近傍の領域〔図 2 b) -D〕を見ると、アノード酸化皮膜が隆起していることが明らかである。隆起の程度は、レーザー照射部中心ほど大きい。生成した酸化物の体積を V_O 、消費された金属の体積を V_M とすると、酸化物形成にともなう体積変化 PBR (ピリングベクトワース比)は、以下の式で与えられる。

$$PBR = V_O / V_M \dots\dots\dots (2)$$

理論的な PBR の値は、それぞれのイオン・原子半径を考慮することにより計算され、アルミニウムの PBR は 1.28 を示す²⁶⁾。すなわち、アルミニウムが酸化物になると、体積が 1.28 倍増加する。一方、アノード酸化によるポーラス型酸化皮膜化成においては、皮膜形成機構が若干複雑であり、体積変化を簡単に議論することはできない。バリエー層／アルミニウム素地界面においては、酸化物イオンの内方への移動にともなってアノード酸化皮膜が生成するが、細孔底部の水溶液／バリエー層界面においては、アルミニウムイオンのほとんどが水溶液中に移行し、酸化物形成に寄与しないことが知られている¹⁴⁾。つまり、酸化物中を移動するイオンの輸率により、体積膨張の程度が異なると考えられる。他方、生成したアノード酸化皮膜はボイドなどの欠陥部を含むので、理論的な膨張率との間に差が生じるものと予想される。実験的な手法により、一般的なポーラス型アノード酸化皮膜は体積膨張を示し、その程度は電流密度、水溶液温度およびアノード酸化時間によって異なることが報告されている²⁷⁾。図 2 においては、酸化皮膜が厚く成長している中心部分ほど、酸化物の体積膨張により隆起している様子が観察される。

図 3 a) 図 2b) に示した試料の高倍率 SEM 写真
b) 図 3a) 試料にエッチング処理を施したのち、白枠で示した領域を高倍率観察した SEM 写真

図 3 a) は、図 2 b) -D の領域をより高倍率で観察した SEM 写真である。封孔処理アノード酸化皮膜に幅数 100 nm のクラックが形成されていることがわかる。一方、図左側の白枠で囲んだ部分においても、酸化皮膜にクラックが生成している様子が観察される。このようなクラックは、レーザー照射部からの酸化皮膜成長にともない、試料表面に存在する封孔処理酸化皮膜が押し上げられ、塑性破壊したものと考えられる。この領域をさらに高倍率で観察した写真が図 3 b) であり、観察にあたっては試料の状態をより詳細に観察するために、エッチング処理を施している。体積膨張により形成されたクラック直下には、円形の酸化物の存在が認められる。すなわち、クラックの生成により、シュウ酸水溶液がアルミニウム素地と接触し、そこを起点としてアノード酸化皮膜が成長している様子が観察される。

図 1 に示したプロセスにより、局所的なアノード酸化皮膜を化成することができたが、酸化皮膜の体積膨張により、酸化皮膜生成部の表面が隆起するとともに、レジスト酸化物に欠陥部が生起することが明らかになった。試料表面の凹凸は、機械的な研磨を用いることにより除去できるが、クラックなど欠陥部の生成は望ましいものではない。このような微細加工上の問題点は、「体積膨張を示さないアノード酸化皮膜」の化成により解決できる。

3. エマタール浴を用いた微細配線の形成

ポーラス型アノード酸化皮膜を化成する水溶液として 1933 年に開発されたエマタール浴は、シュウ酸チタンカリウム、ホウ酸、クエン酸およびシュウ酸からなる水溶液であ

り、灰白色の外観を有するアノード酸化皮膜を化成できる。エマタール浴を用いたアノード酸化に関する研究論文は極めて少ないが、皮膜中にチタンの水酸化物が含まれること、ポーラス層の細孔が枝分かれ構造を有することなどが報告されている^{28),29)}。さらに特徴的なことは、酸化皮膜があまり体積膨張を示さず、アノード酸化前後の表面位置に変化が生じないと報告されていることである^{30),31)}。すなわち、エマタール浴により形成されたアノード酸化皮膜の体積膨張率は、1に近い値であることが予想される。

図4は、電解研磨したアルミニウム試料をエマタール浴 ($0.15 \text{ kmol m}^{-3} \text{ K}_2\text{TiO} (\text{C}_2\text{O}_4) / 0.10 \text{ kmol m}^{-3} \text{ H}_3\text{BO}_3 / 0.0048 \text{ kmol m}^{-3} \text{ C}_6\text{H}_8\text{O}_7 / 0.0095 \text{ kmol m}^{-3} (\text{COOH})_2$, $T_a = 293 \sim 323 \text{ K}$) 中に浸漬し、 $V_a = 120 \text{ V}$ の定電圧アノード酸化を $t_a = 24 \text{ h}$ まで行ったさいの、酸化皮膜の体積膨張率(R)を示している。ここで、 R の測定においては、形成された酸化皮膜の厚さを δ_o 、アノード酸化前のアルミニウム素地金属の表面位置から酸化皮膜/素地金属界面までの距離を δ_d とし、次の式を用いて算出した。

$$R = \delta_o / \delta_d \dots\dots\dots (3)$$

すなわち、 R の値が1に近いほど、アノード酸化により形成された酸化皮膜が体積膨張していないことを示す。 $T = 293 \text{ K}$ においては、アノード酸化初期に $R = 1.6$ 程度の体積膨張を示すが、 R の値はアノード酸化時間とともに減少することがわかる。 T が 323 K になると、いずれの t_a においても R の値は減少し、 $t_a = 8 \text{ h}$ 以上においては $R = 1.06 \sim 1.11$ を示す。図4より、エマタール浴を用いたアノード酸化においては、酸化皮膜の体積膨張の程度は一定値を示さず、水溶液温度およびアノード酸化時間により変化することが明らかである。

ポーラス型酸化皮膜の化成においては、長時間のアノード酸化によってポーラス層最表面の酸化皮膜が溶解することが知られている³²⁾。これは、アルミニウムの酸化物が両性酸化物であり、酸性水溶液中に化学溶解するためである。図4において R の値がアノード酸化時間とともに減少する理由は、上述のポーラス層の化学溶解によることが疑われる。そこで、厚さ $24 \mu\text{m}$ のアノード酸化皮膜をエマタール浴により化成したのち、試料を 323 K のエマタール浴に長時間浸漬

図4 エマタール浴を用いてアノード酸化を行ったさいの体積膨張率(R)とアノード酸化時間(t_a)との関係

し、断面観察を行ったところ、全浸漬時間が16時間をこえるとポーラス層の細孔に若干の化学溶解が観察されたが、完全な化学溶解、すなわち酸化皮膜の厚さが減少するほどの溶解は認められなかった。この実験結果より、図4における R の変化は、バリアー層において生成するアノード酸化皮膜の成長挙動の変化に対応することがわかった。なぜ、酸化皮膜の膨張の程度は、アノード酸化時間とともに変化するのだろうか。ポーラス型酸化皮膜化成においては、酸化物イオンおよびアルミニウムイオンがバリアー層内を移動することによって皮膜成長が生じること、アルミニウムイオンは酸化皮膜の生成にほとんど寄与しないことを前述したが、このさい、それぞれのイオンの輸率がアノード酸化時間とともに変化するならば、酸化皮膜の生成割合もまた変化するようになる。しかし、なぜ酸化時間とともにイオンの輸率が変化するのか、説明することは現状困難である。近年、Houser および Hebert により、ポーラス型酸化皮膜の新しい成長機構(フローモデル)が提案されており、皮膜成長においては応力や粘性流動などを考慮しなければならないことが報告されている³³⁾。ポーラス型酸化皮膜化成においては、従来考えられている以上に複雑な皮膜生成メカニズムが存在し、体積膨張の程度もまた同様に複雑な変化をたどるのかもしれない。

図5は、図1に示したプロセスを用いてエマタール浴により作製した、アルミニウムおよびその酸化物からなる微細配線の電子線プローブ微小分析(EPMA)像を示したものである³⁴⁾。微細配線形成においては、レジストとして用いたアノード酸化皮膜を機械的な研磨により除去した[図1c)]。図中、a)がAl、b)

図5 アノード酸化とレーザー照射を用いた微細加工プロセスにより作製した、a)アルミニウムおよびb)その酸化物からなる微細配線のEPMA 元素マッピング像

がOの組成分析像を示しており、アルミニウム(導体)およびアノード酸化皮膜(絶縁体)がおおよそ100 μm のラインアンドスペースで形成されていることがわかる。それぞれのラインの幅が場所により若干変化している様子が観察されるが、これはレーザー照射において、円形のレーザービームをパルスステージにより走査したためである。より精緻なパルスステージの利用および絞りを用いたビームプロファイルの制御により、直線状のパターニングが可能になろう。著者らは、これまでの研究において、レーザー照射の光学系を種々改良することにより、10 μm 以下のライン幅を有する皮膜除去部の作製に成功しており³⁵⁾、アルミニウム配線形成においても幅数 μm 程度の微細ラインを作製することが可能である。

4. おわりに

アノード酸化とレーザー照射を用いたアルミニウム配線形成法について、最近の研究を簡単にご紹介したが、未だ数多くの課題が残されている。本研究においては、レジストとして封孔処理を施したアノード酸化皮膜を用いたが、もちろんフォトレジストを用いたりソグラフィでも同様のパターニングが実現可能である。このさい、フォトレジストとアルミニウム素地との密着性が重要な検討課題となろう。局部アノード酸化においては、酸化皮膜の体積膨張の程度について、さらに詳細な検討が必要である。クロム酸を用いたアノード酸化は、細孔底部におけるアルミニウムの溶解が著しいことが知られており、体積膨張の少ない酸化物化成水溶液としての可能性が示唆される。アノード酸化条件の最適化により、体積膨張率が1を示すアノード酸化皮膜を化成することができのかもしれない。また、図1に示した作製プロセスにおいて、アルミニウム素地金属の裏面を同時にアノード酸化することにより、アノード酸化皮膜基板上に微細アルミニウム配線を作製することも可能であろう。

本研究においては、比較的長時間のアノード酸化により、厚いアノード酸化皮膜を化成し、その成長挙動を検討した。一方、アルミニウム素地の厚さが1 μm 以下の薄膜の場合、アノード酸化時間を大幅に減少することが可能であり、体積膨張や局部酸化における等方的成長の影響は、かなり小さくなることが予想される。このさいは、ポーラス型酸化皮膜のみならず、バリアー型酸化皮膜を局部的に化成する手法が選択肢になろう。本手法の発展について、読者諸氏のご助言を賜れば幸いである。

謝 辞

本研究は、天田金属加工機械技術振興財団平成21年度研究助成からのご援助により遂行されたものである。また、本研究の遂行においては、高橋英明先生(旭川工業高等専門学校校長)および中井 通氏(イビデン(株))から数多くのご助言を頂戴した。ここに深い感謝の意を表する。

(Received May 30, 2011)

文 献

- 1) A. Hinata ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **55**, 919 (2004).
- 2) S. Yoshihara ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **56**, 565 (2005).
- 3) K. Takagi ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **61**, 350 (2010).
- 4) X. C. Wang, H. Y. Zheng, G. C. Lim ; *Appl. Surf. Sci.*, **200**, 165 (2002).
- 5) L. M. Wee, L. Li ; *Appl. Surf. Sci.*, **247**, 285 (2005).
- 6) A. Sridhar, D. J. van Dijk, R. Akkerman ; *Thin Solid Films*, **517**, 4633 (2009).
- 7) Y. Lee, J. Choi, K. Lee, N. Stott, D. Kim ; *Nanotechnology*, **19**, 415604 (7pp) (2008).
- 8) T. Kikuchi, S. Z. Chu, S. Jonishi, M. Sakairi, H. Takahashi ; *Electrochim. Acta*, **47**, 225 (2001).
- 9) T. Kikuchi, M. Sakairi, H. Takahashi ; *J. Electrochem. Soc.*, **150**, C567 (2003).
- 10) T. Kikuchi, H. Takahashi, T. Maruko ; *Electrochim. Acta*, **52**, 2352 (2007).
- 11) T. Kikuchi, Y. Akiyama, M. Ueda, M. Sakairi, H. Takahashi ; *Electrochim. Acta*, **52**, 4480 (2007).
- 12) T. Kikuchi, S. Ueda, M. Ueda, M. Sakairi, H. Takahashi ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **60**, 335 (2009).
- 13) T. Kikuchi, M. Sakairi, H. Takahashi, Y. Abe, N. Katayama ; *J. Electrochem. Soc.*, **148**, C740 (2001).
- 14) 表面技術協会(編); 表面技術便覧, p.495 (日刊工業新聞社, 1998).
- 15) S. Ono, M. Saito, H. Asoh ; *Electrochim. Acta*, **51**, 827 (2005).
- 16) S. Z. Chu, K. Wada, S. Inoue, M. Isogami, Y. Katsuta, A. Yasumori ; *J. Electrochem. Soc.*, **153**, B384 (2006).
- 17) X. Y. Han, W. Z. Shen ; *J. Electroanal. Chem.*, **655**, 56 (2011).
- 18) H. Takahashi, M. Nagayama ; *Electrochim. Acta*, **23**, 279 (1978).
- 19) H. Takahashi, K. Fujimoto, M. Nagayama ; *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 1349 (1988).
- 20) H. Takahashi, K. Nukui, J. Wakabayashi ; *Materia Japan*, **34**, 1276 (1995).
- 21) T. Kikuchi, M. Sakairi, H. Takahashi, Y. Abe, N. Katayama ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **54**, 137 (2003).
- 22) S. Z. Chu, M. Sakairi, H. Takahashi, Z. X. Qui ; *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 537 (1999).
- 23) T. Kikuchi, M. Sakairi, H. Takahashi ; *Electrochim. Acta*, **54**, 7018 (2009).
- 24) T. A. Renshaw ; *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 185 (1961).
- 25) H. Takahashi, M. Nagayama, H. Akahori, A. Kitahara ; *J. Electron Microscopy*, **22**, 149 (1973).
- 26) 西田恵三, 成田敏夫; 金属の高温酸化入門, p.123 (丸善, 1988).
- 27) I. Vrublevsky, V. Parkoun, V. Sokol, J. Schreckenbach, G. Marx ; *Appl. Surf. Sci.*, **222**, 215 (2004).
- 28) T. Takahashi, T. Nagano, K. Wada, M. Ikegaya, H. Takagi ; *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, **23**, 18 (1972).
- 29) S. Ono, T. Sato ; *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, **31**, 134 (1980).
- 30) Y. Okamura ; *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, **22**, 186 (1971).
- 31) 眞保良吉; アルミニウム研究会誌, **398**, 16 (2008).
- 32) S. Ono ; *J. Vac. Soc. Jpn.*, **52**, 637 (2009).
- 33) J. E. Houser, K. R. Hebert ; *Nature Materials*, **8**, 415 (2009).
- 34) 菊地竜也, 藤田 哲, 坂入正敏; 第123回講演大会講演要旨集, p.123 (表面技術協会, 2011).
- 35) T. Kikuchi, M. Sakairi, H. Takahashi, Y. Abe, N. Katayama ; *Surf. Coat. Technol.*, **160-170**, 199 (2003).