陽極酸化皮膜の電気的性質

中 村 孔 三 郎*

Electrical Properties of Anodic Oxide Films on Aluminum

Kouzaburou NAKAMURA

Thick anodic oxide films were formed in 15 wt % H_2SO_4 bath and their electrical properties were investigated in order to clarify the effects of electrical and structural imperfections such as impurities, vacancies, and micro-pores.

The following results were obtained:

- (1) Absorption currents having long relaxation times were observed, which suggested the presence of many traps in the films.
- (2) The presence of traps was confirmed by measuring the detrapping currents by light irradiation during discharging process.
- (3) The I-V characteristics of the films were expressed by the equation $I=kV^n$ ($n=2$), which indicates that the electrical conduction mechanism of the films is controlled by only one kind of carrier current limited by the space charge in the case of shallow trap states.
- (4) The photo-quenched currents as well as the photo-induced currents were also found by measuring the photo-electric effects of the films.

1. 緒 言

Al_2O_3 結晶は室温で禁制帯の幅が約 10eV の絶縁体である¹⁾。一方陽極酸化皮膜は Al が rich な電子過剰型の n 型半導体と考えられ、電気伝導の熱的励起エネルギーは室温で約 0.5eV である。これは素材金属に含有する不純物（たとえば、Fe, Si, Cu, Ti, Pb, Mg など）、前処理および陽極酸化処理過程で混入する不純物、皮膜に形成される微細孔などの電子的、構造的不完全性により、禁制帯中にドナー準位、アクセプター準位、トラップ準位が形成されているためと考えられる。そこでこれらの不完全性の電気抵抗におよぼす影響を明らかにするため、比較的厚い陽極酸化皮膜（約 30 μ ）の吸収電流^{注1)}、放電過程における光照射による脱捕獲電流^{注2)}、真空中および空気中における I-V 特性、光電気効果^{注3)}などを

測定した。

2. 実験方法

2-1 試料の前処理

素材金属は縦 10cm、横 2cm、厚さ 0.5mm、純度 99.99% アルミニウム板を用いた。陽極酸化の前処理（脱脂、電解研磨、リン酸-クロム酸処理）は前報³⁾と同様に行なった。

2-2 陽極酸化処理

上記の前処理を施した後、陽極酸化される面、2cm × 2cm を残し、他の部分はフォトレジストとポリエチレン-ウレタンの共重合体の絶縁塗料で被覆した。これを 2 枚 5cm 離して、15wt % 硫酸浴を用いて、定電流で陽極酸化した。液のカクハンはエアーポンプで行なった。陽極酸化後試料を流水中に 1 h 放置し、さらに蒸留水で洗浄した後、シリカゲル入りのデシケータ中で 1 day 以上放置した。

表 1 に試料番号、電解研磨条件、リン酸-クロム酸処理の有無、陽極酸化条件、酸化皮膜の厚さを示す。酸化皮膜の厚さは試料をエポキシ樹脂で注型し、断面を研磨した後、顕微鏡写真を撮り求めた。

2-3 電気抵抗の測定

酸化皮膜の上に内径 6 mm、外径 12mm のワッシャを

注 1) 絶縁材料に直流電圧を印加した時、一定のモレ電流に達するまでに観測される電流。

注 2) トラップに捕獲されていたキャリアが熱、光などにより放出された時観測される電流。

* 武蔵野電気通信研究所（東京都武蔵野市緑町 3-9-11） Musashino Electrical Communication Laboratory.

図1 電気抵抗測定法

置き、 10^{-4} Torr の真空中で銅を約 $1500\text{\AA}$ の厚さに蒸着して電極を作製した。蒸着膜の厚さは多重Tolanski-Fizeau の干渉計を用いて測定した。本実験では封孔処理を施す前の試料を用いたので、測定は逆方向すなわちアルミニウム基板側を正に印加して行なった。光電気効果測定用の光源は写真用 スポットランプ (100 V, 250W) を用いた。光照射に伴う温度上昇は水銀温度計で測定した。図1に本実験で用いた電気抵抗測定法を示す。

3. 実験結果と考察

3-1 トラップ準位

陽極酸化皮膜中のトラップの存在を実験的に明らかにするため、吸収電流、放電過程における光照射による脱捕獲電流、 $I-V$ 特性を測定した。

3-1-1 吸収電流

No. 1 の試料に100V印加したときの吸収電流の時間的変化を図2に示す。図2から明らかのように緩和時間 τ は時間的に増大し、やがて一定の値となる。このときの等価回路を図3に示す。 R_0 はアンメータの電気抵抗と導体の電気抵抗の和、 C_0 は試料の電気容量、 R および C は試料の内部に分布する電気抵抗および電気容量であ

図2 吸収電流の時間的変化

図3 吸収電流を表現する等価回路
Cは皮膜中のトラップを意味する

図4 放電過程に光照射した時の脱捕獲電流

る。このとき、電流計に流れる電流 i は、

$$i = \sum_{k=0}^n i_k e^{-\frac{t}{\tau_k}} + i_r \dots \dots \dots (1)$$

と表わすことができる。ただし $\tau_0 < \tau_1 < \dots < \tau_n$ である。上式は図2の吸収電流の時間的変化を定性的に示している。電圧印加後、10min時間が経過したところでの緩和時間を求めると、 8×10^3 sを得る。良く知られているように、キャリアの濃度を n , トラップの濃度を N , キャリアがトラップに捕獲される確率を A , 時間を t とすると、

$$n = n_0 e^{-ANt} \dots \dots \dots (2)$$

となる。したがって $AN = 1/(8 \times 10^3)$ s となる。

3-1-2 脱捕獲電流

前項で観測された吸収電流が酸化皮膜中のキャリアがトラップ準位に捕獲されたことによるものとする、充電してキャリアを充分トラップ準位に捕獲させた後、印加電圧を除去し、回路を短絡して放電し、放電過程に光照射あるいは加熱することにより脱捕獲電流が観測されることが期待できる。そこで No. 2 の試料について100V印加して充電した後、印加電圧を取り除いて放電させ、その放電過程に写真用スポットランプを用いて光照射し、脱捕獲電流を観測した。図4にその測定結

表1 試料の作製条件と酸化皮膜の厚さ

試料 番号	電解研磨条件 ^{a)}		2%クロム酸 5%リン酸 処理 ^{b)}	陽極酸化条件 ^{c)}			酸化皮膜 の厚さ (μ)
	電圧 (V)	時間 (s)		浴温 ($^{\circ}\text{C}$)	電流密度 (A/dm^2)	時間 (min)	
1	20	60	有	25	1.5	60	27
2	30	30	有	5	1.5	60	25
3	20	60	無	5	1.5	60	29
4	30	60	無	5	1.5	60	27
5	20	60	無	5	1.5	60	29

a) リン酸700cc, 硫酸200cc, 水100cc, クロム酸100g

b) 80°C , 5min

c) 15wt% H_2SO_4

図5 I-V 特性

図6 光誘起電流

図7 光クエンチング効果

果を示す。光照射前と光を OFF した後の放電電流を比較すると、光を OFF した後の放電電流のほうが傾斜が大きい。これは光照射によりトラップ準位に捕獲されていたキャリアが放出されトラップの濃度が増大したことによると考えられる。また後述するように光照射により試料の温度も上昇するので、熱的な間接遷移の影響も無視できない。

3-1-3 I-V特性

陽極酸化皮膜に高電界を印加すると皮膜中に存在するキャリアより電極から皮膜中に注入されるキャリアが多くなり、これが皮膜中に空間電荷を形成するため、酸化皮膜の電気伝導は空間電荷制限電流により支配される。良く知られているように浅いトラップの存在する場合の I-V 特性は、

$$J = \frac{9}{8} \theta k \mu \frac{V^2}{S^3} \dots \dots \dots (3)$$

深いトラップの存在する場合の I-V 特性は、

$$J = \frac{9}{8} k \mu \frac{V}{S^2} \left(\frac{n_0 e}{C} \right) \exp \left(\frac{CV}{N_t e s K T} \right) \dots \dots \dots (4)$$

となる⁵⁾。ここで J は電流密度、 θ は自由なキャリアとトラップされているキャリアの比、 k は誘電率、 μ は移動度、 V は印加電圧、 S は酸化皮膜の厚さ、 n_0 は熱的に生じられたキャリア濃度、 e は電子の電荷、 C は酸化皮膜の電気容量、 N_t はトラップ濃度、 K はボルツマン常数、 T は温度である。

No. 3 の試料の空气中 (30°C) および真空中 (31°C, 10^{-4} Torr) での I-V 特性を図 5 に示す。図 5 から

$$I = k V^n \quad (n=2) \dots \dots \dots (5)$$

となり、No. 3 は浅いトラップの存在する場合の一種のキャリアによる空間電荷制限電流に支配されていると考えられる。

3-2 光導電効果

陽極酸化皮膜中には、Al, Al⁺, Al²⁺ の他に前処理過

程、陽極酸化処理過程で混入する不純物、あらかじめ素材金属に含まれる不純物などにより禁制帯中に種々の不純物準位が形成される。これらの不純物準位は光照射によりキャリアを放出し、光誘起電流が観測される。光照射により生起するキャリア濃度を L とし、 $N \gg n$ を仮定すると、良く知られているように、

$$n = n_0 e^{-ANt} + (1 - e^{-ANt}) \frac{L}{AN} \dots \dots \dots (6)$$

となる⁴⁾。(6)式の第1項は(2)式と同じくトラップの存在による吸収電流を示し、第2項は光照射による光誘起電流を示している。時間が十分経過すると(6)式は定常的な光誘起電流 $n \approx L/(AN)$ が観測されることになるが、実際には新たな空間電荷の発生により電流は極大値を経て減少する⁶⁾。また光を OFF にすると第2項は0となり第1項の急激な吸収電流が観測されることになる。このとき光照射によりトラップに捕獲されていたキャリアが放出され、トラップの濃度 N が増大しているため、光照射前の吸収電流よりも急激な吸収電流が観測されることになる。そして次第に光照射前の吸収電流の延長線上の電流値に回復する。

No. 4 の空气中における光導電効果を図 6 に示す。上述した光照射による電流の増大、新たな空間電荷の発生による電流の減少、光を OFF にした後の急激な吸収電流および光照射前の吸収電流の値への回復過程を良く示している。また図 6 に示すように光照射により試料の温度も上昇するので、熱的な間接遷移の効果も無視できない。

3-3 光クエンチング効果

陽極酸化皮膜中におけるアクセプター準位の濃度が大きく、生成する正孔が電気伝導に寄与せず、もっぱら電子との再結合にあずかるとき、光照射による光クエンチング効果が観測されることが期待できる⁷⁾。光照射により正孔が生起するとし、その量を L とすると、

$$\frac{dp}{dt} = L$$

$$\frac{dn}{dt} = -A(P+N)n$$

を解いて,

$$n = n_0 e^{-ANt} \cdot e^{-ALt^2} \dots\dots\dots [6]$$

を得る。すなわち吸収電流 $n_0 e^{-ANt}$ にさらに光クエンチング電流 e^{-ALt^2} が重畳して電流は減少することになる。

No. 5 の試料について光電気効果を測定した結果、これらの試料が光クエンチング効果を示すことが見出された。測定結果を図7に示す。図7からわかるように、光照射の初期には試料の温度も上昇するが、クエンチング効果が温度効果を押さえて電流は減少する。さらに光照射を続けると電流は極小値を経て増大しはじめる。これは温度効果が勢力を盛り返すことなどによるためと考えられる。また光を OFF にすると電流は減少するが、ふたたび増大し、しだいに光照射前の吸収電流の延長線上の値に回復する。

光照射あるいは温度上昇により正孔の濃度が増大することの理由として、電解研磨により形成される酸化皮膜と電極として用いられた蒸着銅との間にある種の反応が起こり、試料表面にP型の半導体の層が形成されたことが考えられる。

4. ま と め

陽極酸化皮膜中の不純物、空孔、微細孔などの電子的構造的不完全性の電気抵抗におよぼす影響を明らかにするため、純度99.99%のアルミニウム板を15wt % H_2SO_4 浴を用いて化成し、約30 μ の酸化皮膜を形成し、その電気的性質を検討した。その結果以下のことが明らかとなった。

(1) 陽極酸化皮膜に直流電界を印加すると緩和時間の

長い吸収電流が観測される。これは陽極酸化皮膜の禁制帯中に多数のトラップ準位が存在することを示唆している。

(2) 陽極酸化皮膜に100V印加した後、印加電圧を除去し放電させ、その放電過程に光照射すると脱捕獲電流が観測された。このことから皮膜中に多数のトラップ準位が存在することが確かめられた。

(3) 陽極酸化皮膜のI-V特性は $I = kV^n$ ($n=2$) にしたがいが、このことから酸化皮膜の電気伝導機構は一種キャリアによる浅いトラップを有する場合の空間電荷制限電流により支配されていると考えられる。

(4) 陽極酸化皮膜に写真用スポットランプを照射すると光導電効果ばかりでなく、光クエンチング効果を示すことが見出された。

終わりに試料の作製にご協力いただいた田中啓順君に感謝いたします。

(1973—1—6 受理)

(昭和46年5月、本協会第43回学術講演大会にて発表)

文 献

- 1) W. D. Kingery, Introduction to Ceramics, P. 667 (1960, John Wiley)
- 2) K. L. Chopra, Solid-State Electronics, 8, 715 (1965)
- 3) 中村孔三郎, 田中啓順, 金属表面技術, 24, 2(1973)
- 4) たとえば C. Kittel Introduction to Solid State Physics, 3rd ed., P. 551 (1966, Wiley)
- 5) たとえば D. R. Lamb, Electrical Conduction Mechanisms in Thin Insulating Films, P. 27~30 (1967, Methuen)
- 6) たとえば永宮健夫, 久保亮五編, 固体物理学, P. 340 (1961, 岩波書店)
- 7) たとえば木村親夫, 半導体の応用, P. 70 (1968, 東京電機大学出版局)