総 説

バリアー型 Al アノード酸化皮膜の欠陥について

清水健一*, 小林賢三*, G.E. Thompson**, and G.C. Wood**

Flaws in Anodic Barrier Films on Aluminum

Kenichi SHIMIZU*, Kenzou KOBAYASHI*, G.E. Thompson, and G.C. Wood**

1. はじめに

Al や Ta 表面に形成されるバリアー型陽極酸化皮膜にはさまざまな形態および組成をもつ欠陥が存在する。これはアノード酸化に供する試料表面が完全に平滑かつ清浄なものではなく、通常ミクロな凹凸やよごれが存在していたり、あるいは地金に含まれている微量な不純物が微細な金属間化合物などの析出相として散在しており、それらの周辺では局部的に平常な酸化皮膜の生長が妨げられるためである。

バリアー皮膜の欠陥が皮膜を流れる漏洩電流を増加させ、皮膜の絶縁性低下の要因となることはよく知られている^{1)~3)}。このほかにも、整流作用^{1), 3)~5)}、絶縁破壊^{5)~7)}、アノード酸化時の発光^{8)~10)}、などのさまざまな現象も皮膜の欠陥と密接な関連があることが知られている。しかし、Ta アノード酸化皮膜の欠陥に関する Vermilyea の一連のすぐれた研究^{1), 3)~5), 11)}を除けば、バリアー皮膜の欠陥に関して現在までに報告されている研究は少なく、バリアー皮膜の欠陥の性質については依然として不明な点が多い。そこで本稿では、まず過去に行なわれた研究をふり取り、次に最近 Manchester グループにより行なわれたバリアー型 Al アノード酸化皮膜の欠陥に関する研究の概要を紹介する。

2. これまでの研究

Ta や Al 上に形成されるバリアー型アノード酸化皮膜が決して平滑な金属表面に均一な厚さをもつ平板状の皮膜がのっているという理想モデルで表わされるようなものではないという点を最初に実証したのは Vermilyea

であろう。Vermilyea は1954年に、Ta 板を定電流アノード酸化する時、圧延したものを特に前処理を行わずそのまま用いた場合と、化学研摩により表面を鏡面状にしたものを用いた場合とでは、皮膜生成挙動に著しい差がみとめられることを見出した¹¹⁾。化学研摩により表面を鏡面状とした Ta 板を用いた場合には V-t 曲線は絶縁破壊電圧に達するまで直線性を示し、皮膜生成効率は98%以上であった。

これに対し、特に前処理を行なわなかった Ta 板を用いた場合には、化成電圧が約 40V 位までは V-t 曲線は直線性を示すが、その後 V-t 曲線は直線性から上方向にずれ初め、その度合は時間の経過とともに著しくなる。このため見かけの皮膜生成効率は 100%以上となる。またこの時には、V-t 曲線が直線からはずれ初める40V 付近からアノード表面に無数の微細な気泡が発生し初め、皮膜表面に吸着するのが観察された。皮膜生長後の両者の表面形態をレプリカ法を用い電子顕微鏡観察を行なったところ、化学研摩により鏡面状とした Ta 板の表面に形成された皮膜表面は平滑であり、絶縁破壊電圧に達するまではほとんど目立った特徴はみとめられなかった。

これに対し、前処理をほどきなかった Ta 板を用いた場合には、まず圧延条痕による表面の凹凸が皮膜形成にともなう平滑化作用によりなだらかになり、その後皮膜の増厚とともに皮膜の厚さと同じくらの径をもつ無数の浅いくぼみが圧延条痕のあとにそって形成されてくることを発見した。Vermilyea はこれは表面の不純物よりもむしろ表面の凹凸によるものと考え以下のように説明している。表面に凹凸が存在する試料をアノード酸化すると、絶縁破壊電圧に達する以前でもアノード表面では無数の微細な絶縁破壊が生じている。こうした絶縁破壊により生じたミクロな気泡は表面より離脱するものもあれば、皮膜表面に吸着され留るものもある。皮膜表面に吸着した気泡は局部的に皮膜生長を妨げ、その結果皮膜には浅いくぼみが形成される。また化成電圧の上昇とともに、アノード表面で発生する微細な絶縁破壊の数が

* 慶応義塾大学理工学部 (〒223 横浜市港北区日吉 3-14-1)

Fac. of Sci. and Tech. Keio Univ. (14-1, Hiyoshi, 3-chome, Yokohama-shi, Kanagawa 223)

** マンチェスター工科大学腐食防食センター
Corrosion and Protection Center, UMIST.
Manchester M 601 QD, England

増加し、皮膜表面に吸着する気泡の数が多くなると、事実上アノード表面積は減少し、V-t 曲線は直線から上方方向にずれ、見掛けの電流効率は100%を超える結果となるというものである。

Vermilyea の研究と時期を同じくして、村川は Al 上に形成されるバリヤー型アノード酸化皮膜の欠陥に関し、銅電着法を用い重要な研究を行なっている¹²⁾。村川は高純度 Al を70%リン酸溶液中で電解研摩した後、1%ホウ酸アンモニウム水溶液中で300Vまで化成し、バリヤー皮膜を形成させた。この試料を陰極とし、25%硫酸銅溶液中で-0.5Vを印加し皮膜の欠陥部分に銅電着を行なった後、光学顕微鏡観察を行なった。その結果、電解研摩により鏡面状とした99.9%以上のAl板を用いた場合には、Alに対する固溶性が低く、固溶体とはならず存在する鉄が皮膜欠陥の最大の原因となることを見出した。不純物の鉄は鑄塊では粒界に集中し、圧延後は圧延方向に流れて存在する。そしてその部分では皮膜の生成が不十分であり、欠陥が形成される。こうして形成された欠陥は漏洩電流が流れやすく、また腐食されやすい個所となる。村川により見出された銅電着による皮膜欠陥の検出法はその後、Richardson ら¹³⁾により、Alの局部腐食との関連において、Al表面に形成される自然酸化皮膜やバリヤー皮膜の欠陥の評価に用いられている。

1963年に出版された論文、Flaws in Anodic Ta_2O_5 Films⁹⁾、中で Vermilyea は1954年の論文をさらに一歩発展させ、Ta アノード酸化皮膜の欠陥の生成原因および形態について、Ta 板の純度および表面状態を変化させ詳細に検討を行なっている。その結果、皮膜の欠陥は試料表面のグリースなどのよごれやミクロな凹凸、数百Å程度の大きさの炭化物や炭化物微粒子、さらには前もって存在している皮膜の割れ目など正常な皮膜の生長が妨げられる個所に形成される。皮膜表面及び皮膜/Ta素地界面より得たレプリカの電子顕微鏡観察結果によれば、欠陥はその原因に関係なく図1に示したような形状をもち、その数はTaの純度および表面状態により大きく変化する。ゾーン精製して得た高純度Ta板を化学研摩し鏡面状にしたものを用いた場合には欠陥の数は最も少なく 10^4 個/cm²程度であるが、圧延Ta板を前処理せずにそのまま用いた場合には 10^8 個/cm²程度である。従って、Ta アノード酸化皮膜は高純度かつ鏡面状の表面をもつTa板上に形成された場合には、平滑なTa表面に均一な厚さをもつ平板状の皮膜が形成されているという理想モデルで表わされるものにはほぼ近いが、通常の圧延Ta板を前処理せずにそのまま用いた場合には皮膜は多くの欠陥を含み、非常に不均一なものとなる。

Vermilyea の研究と前後し、独立に行なわれた Huber

図1 Ta アノード酸化皮膜に存在する欠陥の断面図

ら^{14),15)}の研究では炭化物微粒子の存在による欠陥の形成が Vermilyea の場合よりも詳細に検討されている。Huber らは Ta 板をアノード酸化した後、素地の Ta を NH_4Br/CH_3OH 溶液中でアノード溶解させ、遊離された皮膜を直接電子顕微鏡観察した。遊離した皮膜には Ta 表面に散在していた炭化物微粒子も溶解せずに皮膜に保持されて散在しており、電子線およびX線回折、更には化学分析によればそれらは Ta_2C でその形態および数は Ta 表面の結晶方位および Ta の焼鈍温度により大きく変化することを見出した。Huber は Ta 表面に散在する Ta_2C 微粒子による欠陥の形態にも結晶方位あるいは焼鈍温度による Ta_2C 微粒子の形態の変化が反映されるものと考え、Vermilyea により報告されているように Ta アノード酸化皮膜の欠陥が、生成原因によらず図1に示したような形態をもつという結果に疑問をなげかけている。事実、Huber らにより示されている皮膜の透過電子顕微鏡写真をみると、皮膜の厚さは Ta_2C 粒子の境界まで一定であり、図1にみられるような欠陥部で膜厚の低下は認められない。しかし、Huber らが観察した皮膜は、彼ら自身も認めているように、当時の透過型電子顕微鏡の性能の制約上10~30Vまで化成して得た薄い皮膜に限られており、Vermilyea の場合のような数百Vまで化成して得た厚い皮膜での結果と直接比較することは出来ない。

3. バリヤー型 Al アノード酸化皮膜の欠陥

Al 表面に形成されるバリヤー皮膜の欠陥は表面の汚染によるものと Al に含まれている不純物によるものの二つに大別できる。Al に含まれている不純物の場合には、不純物の種類、量、更には Al の熱処理条件などにより欠陥の原因となる Al 表面に散在している金属間化合物などの析出相の性質、大きさ、形状、更には分布のし方などがさまざまに変化するため、欠陥形成挙動は非常に複雑なものとなる。そこで本稿では、比較的取り扱いが簡単な高純度 Al (99.99%Al) の場合について、その表面に形成されるバリヤー皮膜の欠陥について述べる。

3-1 表面の汚染による欠陥

Al 表面の汚染による欠陥の代表的なものは、残留圧延油などの汚染層でおおわれている高純度 Al はく(厚

図2 高純度Alはく表面 ((a)前処理なし (b)リン酸-クロム酸処理) に形成された 300V 化成皮膜の欠陥

さ100μm) を特に前処理を行わずそのままホウ酸アンモニウム水溶液中などでアノード酸化した時に形成されるバリアー皮膜中に観察される。欠陥は化成電圧が100V以上では皮膜の厚さとほぼ等しいサイズを持ち、かつ欠陥部分の膜厚はそれを取り巻くバルクの部分よりも薄いため、数百Vまで化成した厚さが数千Åの皮膜の場合には干渉色を利用すれば通常の光学顕微鏡を用い、500倍程度の倍率で容易に観察することができる¹⁰⁾。ただしAlアノード酸化皮膜の屈折率は1.66¹⁶⁾と低く、それ自身で明るい干渉色を示さないため、アノード酸化後表面に100Å程度の厚さの金の薄膜を蒸着することおよび欠陥部分とそれを取りまくバルクの部分の干渉色が強いコントラストを示すような膜厚を選ぶことが必要である。著者らの研究結果では300Vまで化成した厚さ約3600Åの皮膜が最適で、この時欠陥部は明るい緑色の干渉色(膜厚が3100Åに対応)を示し、それを取り巻くバルクの部分は明るい黄色の干渉色を示す。光学顕微鏡を用い500倍程度の倍率で観察すると欠陥は明るい黄色の背景の中に散在する無数の小さな緑色の斑点として観察される。図2(a)は高純度Alはくを前処理せずにそのままホウ酸アンモニウム水溶液中で300Vまで定電流アノード

図3 高純度Alはく表面(前処理なし)に形成された200V化成皮膜に存在する欠陥の透過電子顕微鏡写真

酸化した後、約100Åの金を蒸着した試料の光学顕微鏡写真である。圧延条痕のほかに、欠陥は大きさが数千Åの無数の灰色の斑点として観察できる。写真から欠陥の数は約 2.4×10^8 個/cm²と推定できる。図2(b)に示したように、欠陥の数は高純度Alはくを90°Cリン酸-クロム酸混液中で5分間処理し表面の残留圧延油などの汚染層を除くことにより急激に減少する。リン酸-クロム酸混液中で処理した高純度Alはく表面に形成されるバリアー皮膜の欠陥の数は約 3.4×10^7 個/cm²と処理前の 2.4×10^8 個/cm²と比較し約 $1/7$ に減少する。過塩素酸-エチルアルコール浴中で電解研磨し鏡面状とした高純度Alはくを用いた場合には欠陥の数は更に減少し 10^5 個/cm²以下となる。干渉色を利用し、光学顕微鏡により欠陥を観察する方法は広い範囲を観察できるため欠陥の数を評価するのには最も適していると言えよう。しかし欠陥の性質を更に詳細に検討するためには電子顕微鏡を用い欠陥部分を高倍率で観察することが必要不可欠となる。図3(a)に高純度Alはくを前処理を行わずそのままホウ酸アンモニウム水溶液中で200Vまで定電流化成して得た皮膜の透過電子顕微鏡写真を示した。欠陥は約2400Å

図4 高純度 Al はく表面 (前処理なし) に形成された 200V 化成皮膜に存在する欠陥の断面。(a)欠陥断面の透過電子顕微鏡写真 (b)その模式図

の径をもつ明るく、すなわち膜厚が薄く、しかも微細構造を有する領域であることが分かる。図3(b)に示した欠陥の高倍率写真は、欠陥が数十Å程度の大きさをもつ微結晶粒子より形成されていることを示している。

アノード酸化後、リン酸-クロム酸混液を用い皮膜を構成する非晶質部分を溶解除去した後、Al はく表面のカーボンレプリカを作成したところ、レプリカには溶解せずに残った欠陥部分の結晶性領域が抽出されており、電子線回折により検討したところ、Verway¹⁷⁾や、Stirland と Bicknell¹⁸⁾により報告されている γ' - Al_2O_3 であることが明らかになった¹⁹⁾。

以上から、高純度 Al はく表面の汚染による欠陥は数十Å程度の γ' - Al_2O_3 微結晶粒子からなる領域を含み、しかも膜厚がバルク部分よりも薄い領域であることが明らかになった。では欠陥はどのような3次元的な形態をもち、どのように生長するのであろうか。著者ら^{19), 20)}は超薄切片法により作成した皮膜の縦断面切片 (厚さ 250~500Å) を透過電子顕微鏡観察することによりこの問題を検討した。図4(a)に高純度 Al はく表面 (前処理なし) に形成された 200V 化成皮膜断面の透過電子顕微鏡写真を示す。写真が図3(a)に示されているような欠陥の中心部付近を通る断面を示していることは明白であろう。欠陥中心部付近では皮膜/Al 素地界面は突起状

となり、その突起上方に生長した皮膜内部には結晶化した領域が鮮明に観察できる。図4(b)は図4(a)を模式的に示したものである。高純度 Al はく表面の汚染による欠陥の形態及び組成についてはこれまでほぼ明らかになったが、欠陥の形成過程、とりわけ結晶化した領域がどのように非晶質皮膜内部に生長するのかについては現在のところ全く不明であり、今後さらに検討する必要がある。そこで、ここでは現在までに明らかになった本欠陥の性質を列挙しておく。(1)同一電圧まで化成して得た皮膜について比較すると、欠陥のサイズは化成電流密度及び電解液濃度にはほとんど依存しないが、電解液温度には大きく依存し、電解液温度が高いほど大きい。(2)定電流化成後、長時間高電圧に保持しても結晶化した領域は生長しない。従って、結晶化は Al^{3+} および O^{2-} イオンの移動が起きている皮膜生長時においてのみ起こるものと考えられる。(3)同じバリアー皮膜形成型電解液でも、酒石酸アンモニウム水溶液中で化成した皮膜にはこのタイプの欠陥は形成されない。(4)本欠陥は高純度 Al はくを用いた場合に形成されやすく、やはり圧延油の層で汚染されている高純度 Al 板を用いた場合には形成されにくい。

3-2 Al 中の不純物による欠陥

過塩素酸-エチルアルコール浴中で電解研磨し鏡面状とした高純度 Al を用いた場合でも、その表面に形成されるバリアー皮膜には少数ではあるがやはり欠陥は存在

図5 (a) 電解研磨した高純度 Al 板表面に形成された300V 化成皮膜に存在する欠陥の透過電子顕微鏡写真 (b) 300V化成皮膜に存在する欠陥の走査電子顕微鏡写真

図6 電解研磨した高純度 Al 板表面に形成された300V 化成皮膜に存在する欠陥の断面 (a) 欠陥断面の透過電子顕微鏡 (b) 写真その模式図

する。欠陥には上に述べた表面の汚染によるものも含まれるが、大部分は Al に含まれている Fe, Si および Cu などの不純物によるものである。著者ら²¹⁾が厚さ約 1 mm のアルキャン製冷間圧延99.99%Al 板（不純物として 0.004wt% Fe, 0.002wt% Si 及び 0.002wt% Cu を含む）を用いて検討した結果を以下にのべる。

欠陥はアノード酸化後、皮膜を通常用いられている塩化第二水銀法によりはく離し透過電子顕微鏡観察することにより容易に観察できる。図5(a)に過塩素酸-エチルアルコール浴中で電解研磨し鏡面状とした99.99%Al 板をホウ酸アンモニウム水溶液中で 300V まで定電流ア

ノード酸化して得た厚さ約3600Åの皮膜の透過電子顕微鏡写真を示す。皮膜には2000Å程度までの径をもつピンホールや薄い皮膜でおおわれた点などの欠陥が存在しているのが分かる。しかし、これらの欠陥は皮膜全体にわたって一様に分布しているのではなく、図5(a)に示した様に偏在している。従って皮膜のほとんどは皮膜を含まない均一な領域である。さて図5(a)に示したような欠陥が偏在している部分を注意深く観察すると、含まれている欠陥はランダムに分布しているわけではなく、多くの場合線状に配列しているのが観察される。このことは図5(a)に示したタイプの欠陥が Al 中の不純物によ

るものであり、しかも不純物は均一に分布しているのではなく、偏在していることを示している。欠陥はまた走査型電子顕微鏡を用いアノード酸化後の試料表面を観察することによっても観察することができる。欠陥は図5(b)に示したように2000Å程度までの径をもつ円しょう状の浅いくぼみとして観察される。

超薄切片法により作成した皮膜の縦断面切片を分析電子顕微鏡を用い観察および組成分析を行なうことにより欠陥の形状ばかりでなく、欠陥部分の組成分析結果から欠陥原因に関する知見も併せて得ることができる。これは皮膜そのものの縦断面を直接、透過電子顕微鏡観察することができるという超薄切片法の最大の利点に加え、最近の分析型電子顕微鏡を用いれば数百Å程度の微小領域の分析が可能となったためである。

電解研磨した99.99% Al 板表面に形成されたバリヤー皮膜の縦断面切片を作成し透過電子顕微鏡観察すると、通常は平滑な Al 表面に均一な厚さをもつ皮膜が生長しているのが観察される。しかし、数多くの切片を観察すると非常にまれに図6(a)に示すような、明らかに皮膜中に異物が存在し皮膜の欠陥の断面を示していると考えられる部分を観察することが出来る。図6(a)を模式的に示したものを図6(b)に併せて示した。約200Åの径に集束した微小電子ビームを用い異物の部分を組成分析したところ、Al のほかには Fe が検出されたが Si および Cu は検出されず、欠陥はすでに村川¹²⁾により指摘されているように Al 板に含まれている微量の不純物である Fe によると言うことを示している。Al に対する Fe, Si および Cu の溶解度を考慮すればこの結果は当然予想される。Si および Cu などの不純物はその量が0.002wt

図7 電解研磨した高純度 Al 板表面に その一部が露出していた数千 Å の大きさの Al_3Fe 粒子による欠陥の断面図

%程度では Al 中に固溶されて存在するが、Fe の Al に対する溶解度は500°K付近でも0.00x wt% (x=1~2) と極めて小さいため²²⁾、不純物として含まれている0.004 wt%の Fe の大部分は Al には固溶せず Al_3Fe 相として偏析していると考えられる。冷間圧延前の 鋳塊では Al_3Fe 相は粒界部分に偏析しているものと考えられるが、圧延後は数千Å程度までの大きさをもつ微細な破片となり圧延方向に流れて存在し、それらがアノード酸化時には皮膜の生長を局部的に妨げ図5(a)あるいは図6(a)に示したような欠陥が形成されたと考えるのが最も妥当であろう。図6(a)に示した欠陥は電解研磨した Al 板表面付近に存在していた数百Å程度の大きさの Al_3Fe 粒子により形成された欠陥と考えられるが、図7に模式的に示したような、電解研磨した Al 板表面にその一部が露出していたものと考えられる数千Å程度の大きさの Al_3Fe 粒子による欠陥も観察された。

Al 板表面あるいは表面付近に微細な Al_3Fe 粒子が存在している時、それらの周辺ではどのように皮膜が生長

図8 電解研磨した高純度 Al 表面に形成された300V 化成皮膜に存在する欠陥の形態およびその周辺での Xe マーカー位置変動。(a)欠陥断面の透過電子顕微鏡写真 (b) その模式図。矢印は欠陥周辺でのイオン移動の方向を示す

し、結果としてどのような形態をもつ欠陥が形成されるのかは極めて興味深い問題である。そこで著者らは皮膜断面の電子顕微鏡観察と Al^{3+} および O^{2-} イオンの輪率決定に用いられている Xe マーカー法^{23)~26)} を併用しこの問題を検討した。まず電解研磨した 99.99% Al 板をホウ酸アンモニウム水溶液中で 30V まで定電流化成した後、皮膜の表面付近に $2 \times 10^{15} \text{atoms/cm}^2$ の Xe をマーカーとしてイオン注入した。イオン注入後の試料を 300V まで化成し皮膜を増厚させ、増厚後の皮膜の縦断面切片を超薄切片法により作成し、分析電子顕微鏡を用い欠陥の形態および欠陥部分での Xe マーカーの位置の変動の観察、および欠陥部分の組成分析を行なった。この方法により欠陥の形態およびその原因に関する知見ばかりでなく、欠陥部周辺での Al^{3+} および O^{2-} イオンの移動に関する知見も併せて得ることが出来る。

得られた結果の代表的な例を図 8 に示した。図 8 (a) に欠陥断面の透過電子顕微鏡写真を、また図 8 (b) にその模式図を示した。模式図中では Xe マーカーを点線で、また異物の部分を斜線の領域で示した。欠陥断面の透過電子顕微鏡写真では斜線の領域で示した異物の部分はあなとして観察されているが、あなの周囲からは Fe が検出され、切断前のあなの部分には図 6 (a) に示した場合のように Fe と Al を含む異物 (おそらくは Fe と Al の混合酸化物) が存在していたが、切断時に脱落してしまったものと考えられる。このほか模式図中には欠陥周辺でのイオン移動の方向を欠印の線で示してある。ただし、皮膜中の異物は皮膜生長のための Al^{3+} および O^{2-} イオンの移動を妨げるものと仮定した。皮膜中心付近の皮膜/Al 素地界面は突起状となっており、一方これに対応する皮膜/電解液界面は逆に浅く円しょう状にくぼんでおり図 5 (b) に示した欠陥表面の走査電子顕微鏡観察結果とよい一致をみせている。Xe マーカーは欠陥をとりまくバルクの部分では皮膜表面からほぼ 1550Å の距離に位置しており、バルクの部分の Al^{3+} イオンの輪率が 0.43であることを示している。しかし、Xe マーカーの位置は欠陥部分では皮膜/電解液界面側へとシフトしており、欠陥部分での Al^{3+} 及び O^{2-} イオンの移動はバルクの部分とは異なることを示している。Xe マーカーの位置のシフトの度合は欠陥中心で最大を示す。図 8 に示した欠陥は、電解研磨した Al 板の表面付近に存在していた数百Å 程度の大きさの Al_3Fe 粒子による物であり、写真にはその周辺に厚さ 3600Å の皮膜が形成されるまでの過程に関する情報が凍結されているといえよう。従って、 Al_3Fe 相のアノード挙動が明らかであれば図 8 に示した写真をもとに欠陥が形成される過程をある程度推定することも可能であろう。著者ら²⁷⁾ の研究結果では、 Al_3Fe 相はアノード酸化され Fe および Al を含む酸化皮膜が

形成されること、および皮膜生長は Al_3Fe 相表面の結晶方位に影響されることが明らかにされている。しかし、Al 表面に露出している Al_3Fe 粒子の場合とはかく、表面付近に存在する微細な Al_3Fe 粒子の場合には状況は極めて複雑なものとなり、現状では図 8 に示した欠陥の断面写真から欠陥周辺部での皮膜生長を論ずることは困難である。

さて、すでにのべたように、電解研磨した 99.99% Al 板表面に形成されたバリアー皮膜に存在する欠陥の数は非常に少なくしかも偏在しているため、欠陥の断面を観察するには非常に多くの切片を観察することが必要とされる。著者らが約 2 万にのぼる切片の観察を行ない約 30 の欠陥の断面を観察および組成分析した結果、ほとんどの欠陥からは不純物である Fe が検出されしかも欠陥の形態は最も頻繁に観察された数百Å 程度のものについては図 9 に模式的に示した 4 つのタイプに分類出来ることが明らかになった²¹⁾。図では、異物の部分を斜線の領域で、また Xe マーカーを点線で示した。図 9 に示した 4 つのタイプの欠陥が欠陥原因である数百Å の大きさの Al_3Fe 粒子の Al 板表面からの位置の変化によりもたらされたものであることは明白であろう。すなわち、図 9

図 9 電解研磨した高純度 Al 板表面付近に存在する Al_3Fe 粒微子の位置の変化に伴う欠陥形態の変化および欠陥周辺での Xe マーカー位置の変動

図 10 結晶性欠陥周辺での Xe マーカー位置の変動

(a) は電解研磨した Al 表面に露出していた数百 Å の大きさの Al_3Fe 粒子によるものであり、他方 図 9 (b) ~ (d) は Al 表面付近に存在していた数百 Å の大きさの Al_3Fe 粒子によるもので、図 9 (b), (c), (d) といくに従い Al 表面からより深い位置に存在していた Al_3Fe 粒子により形成された欠陥を示している。図 9 は、欠陥原因となる Al_3Fe 粒子の大きさがほぼ同じ場合でも、 Al_3Fe 粒子の Al 表面からの位置の変化によりさまざまに異なる形態をもつ欠陥が形成される様子をよく示していると言えよう。

最後に、すでにのべた $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ に結晶化した領域を有する欠陥についての観察結果を図 10 に示す。図 10 に示した欠陥の断面は図 4 に示したものと膜厚および結晶化した領域の大きさを除けば何ら本質的に差異はない。しかし、図 10 で興味深いのは皮膜内の Xe マーカーの位置で、Xe マーカーの位置から結晶化した領域は O^{2-} イオンの移動により皮膜/Al 素地界面で生長したアニオンを含まない純粋な Al_2O_3 層の部分に存在しており、しかもその領域は Al^{3+} イオンの移動により皮膜/電解液界面で生長しホウ酸アニオンを含む外層と O^{2-} イオンの移動により皮膜/Al 素地界面で生長したアニオンを含まない純粋な Al_2O_3 よりなる内層との界面にそって横方向に生長していく様子が理解出来る。この点も、非晶質の皮膜内部に結晶性の領域が生長するという本欠陥の形成及び生長機構を考える上に重要なヒントになろう。

4. お わ り に

アノード酸化により Ta および Al 表面に形成されるバリヤー皮膜の欠陥について、前者については Vermilyea の研究を、また後者については著者らが最近行なった研究を中心にまとめてみた。アノード酸化に供する試料表面に存在するミクロな凹凸や汚れ、あるいは地金中に含まれている不純物など酸化皮膜の生長を妨げる因子はすべて欠陥の原因となる。これらの欠陥原因の一つである地金中に含まれている不純物一つ例に上げても、その種類、量、更には地金の熱処理条件や表面の結晶方位などにより、欠陥の原因となる金属間化合物などの析出相の大きさ、形状、数、あるいは電気化学的性質などが様々に変化し欠陥の形成過程は極めて複雑なものとなる。従って本稿で述べたことはこの複雑な欠陥形成の極一部をかいま見たにすぎないと言えよう。しかし、高純度 Al 表面に形成されるバリヤー皮膜の欠陥についてはほぼその概要はつかめたと思う。従来、バリヤー皮膜の欠陥の観察には地金よりはく離れた皮膜の透過電子顕微鏡観察が主に用いられてきた。この場合、欠陥は皮膜に存在する様々な大きさをもつピンホールとして観察されるのみで、欠陥の数および分布に関しては十分な知

見が得られるものの、その原因及び性質については推測の域を出なかった。しかし、超薄切片法により作成したバリヤー皮膜の縦断面切片を透過電子顕微鏡観察することにより、今まで Al に関しては全く不明であったバリヤー皮膜の欠陥の形態が明らかになったばかりでなく、これと分析電子顕微鏡を併用することより欠陥の組成および原因も明らかになりつつある。更にこれらに Xe マーカー法を併用すれば、欠陥形成時のイオン移動に関する知見も得ることができ、欠陥形成過程に関する理解は大きく進歩したと言えよう。すでに明らかな様に、地金に含まれる不純物によるバリヤー皮膜への欠陥の形成過程を明らかにする事は、換言すれば金属表面に散在している金属間化合物や析出成分金属などの析出相のアノード挙動と、それらを取り巻くマトリックス表面への皮膜生長との関連を明らかにする事にはかならない。Al 表面に散在している金属間化合物のアノード挙動はアルマイト皮膜の色調、色むら、あるいは耐食性などと密接な関連があることが経験的に知られてきたために以前から関心を持たれて来たが²⁸⁾、今だに不明な点が多い。超薄切片法と分析電子顕微鏡の組み合わせは単にバリヤー皮膜の欠陥ばかりでなく、より広義には Al 表面に散在している金属間化合物などの析出相の化学的および電気化学的挙動を解明するのは最も有力且つ適した方法と言えるのではないだろうか。本稿がその一助となれば幸いである。

文 献

- 1) D.A. Vermilyea; *J. Appl. Phys.*, **27**, 963 (1956)
- 2) R.W. Franklin; Proc. Conf. on Anodizing of Aluminium, Nottingham, Aluminium Development Association, London, 1961, p. 96.
- 3) D.A. Vermilyea; *J. Appl. Phys.*, **36**, 3666 (1965)
- 4) D.A. Vermilyea; *J. Electrochem. Soc.*, **115**, 177 (1968)
- 5) D.A. Vermilyea; *ibid.*, **110**, 250 (1963)
- 6) L. Young; "Anodic Oxide Films", Academic Press, New York, 1961, p. 127
- 7) K. Shimizu, G.E. Thompson and G.C. Wood; *Thin Solid Films*, **92**, 231 (1982)
- 8) A.W. Smith; *Can. J. Phys.*, **37**, 591 (1959)
- 9) K. Shimizu; *Thin Solid Films*, **51**, L13 (1978)
- 10) K. Shimizu and S. Tajima; *Electrochim. Acta*, **25**, 259 (1980)
- 11) D.A. Vermilyea; *Acta Metall.*, **2**, 476 (1954)
- 12) 村川享男; 電気化学, **24**, 18 (1956)
- 13) J.A. Richardson, G.C. Wood and W.H. Sutton; *Thin Solid Films*, **16**, 99 (1973)
- 14) K. Huber; *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 1286 (1963)

- 15) K.Huber, V.Kohl and P.Radvia ; *Z.Phys. Chem.*, **226**, 79 (1964)
- 16) S. Tajima ; “Anodic Oxidation of Aluminum”, in *Advances in Corrosion Science and Technology*, Edited by M.G. Fontana and R.W. Staehle Plenum Press, New York (1970)
- 17) E.J. Verway, *Z. Kristallogr.*, **91**, 317 (1935)
- 18) D.J. Stirland and R.W. Bicknell ; *J. Electrochem. Soc.* **106**, 481 (1959)
- 19) K. Shimizu, S. Tajima, G.E. Thompson and G.C. Wood ; *Electrochim. Acta*, **25**, 1481 (1980)
- 20) G.E. Thompson, K. Shimizu and G. C. Wood ; *Nature*, **286**, 471 (1980)
- 21) K. Shimizu, G.E. Thompson and G.C. Wood, to be published.
- 22) L.F. Mondolfo ; “Aluminum Alloys : Structure and Properties” Butterworth, London, 1976
- 23) J.A.Davies, B.Domeij, J.P.S.Pringle and F.Brown ; *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 675 (1965)
- 24) J.P.S. Pringle ; *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 398 (1973)
- 25) F. Brown and W.D. Mackintosh ; *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 1096 (1973)
- 26) K. Shimizu, G.E. Thompson, G.C. Wood and Y. Xu ; *Thin Solid Films*, **88**, 255 (1982)
- 27) K. Shimizu, G.E. Thompson and G.C. Wood, to be published.
- 28) 田端康三, 村川享男 ; 金表誌, **24**, 41 (1973)