研究論文

ポーラス陽極酸化 Al_2O_3 皮膜への Mn 付活剤の電気化学的封入

水木一成*, 山本裕三**, 吉野隆子*, 馬場宣良*

Electrochemical Incorporation of Electroluminescent Mn Activator into Porous Anodic Al_2O_3 Films on Al

Issei MIZUKI*, Yuzo YAMAMOTO**, Takako YOSHINO* and Nobuyoshi BABA*

The porous Al_2O_3 film formed by anodizing 99.99 % Al in 10 wt % sulfuric acid solution was colored electrolytically in 6.3×10^{-3} mol potassium permanganate solution at 27 V AC 50 Hz for 1 min. Mn compounds were electrodeposited at the bottom of pores during electrolytic coloring of the film. When the colored film was re-anodized in 0.1 mol ammonium pentaborate solution at a constant direct current density of 20 A/m², an intensive yellow emission was observed on its surface. Since the barrier oxide layer thickens during re-anodizing, it is considered that Mn^{2+} is incorporated within this layer and acts as the electroluminescent activator.

Key Words : Electroluminescence, Anodic Al_2O_3 Film, Mn Activation

1. 緒 言

Al-Mn (1 %) 合金をシュウ酸やホウ酸アンモニウム水溶液中で陽極酸化を行うと、Al-Mn (1 %) 電極が黄色に発光するのが観察される。この黄色発光は 1935 年, Betz¹⁾ によってはじめて報告され、その後 Anderson²⁾, Ruziewicz³⁾, van Geel ら⁴⁾, Ganley ら⁵⁾, Ikonopisov⁶⁾, そして著者ら⁷⁾ によって詳細に調べられた結果、陽極酸化によって電極上に生成した $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Mn}^{2+}$ (マンガン含有) 薄膜からのエレクトロルミネッセンス (EL) であることが判明している。

これまで陽極酸化 Al_2O_3 皮膜への Mn^{2+} 付活法には、前述した研究者のいずれも Al-Mn 合金を用い、酸化皮膜の生長と同時に素地合金中の Mn を皮膜に封入させる方法をとっている。また最近 McCarthy ら⁸⁾ や桜井ら⁹⁾ は、Al と Mn を交互に蒸着した積層蒸着膜の陽極酸化の過程で高輝度黄色 EL を観察している。

著者らはこうした経緯を踏まえて、陽極酸化皮膜に Mn 付活剤を湿式法で封入する他の方法について検討し

てきた。そして前報¹⁰⁾ で、「微量過マンガン酸カリウムを添加したホウ酸アンモニウム溶液中で、高純度 Al 板を DC 定電流密度電解すると、バリアー皮膜が生成するが、約 400 V で無数のブレイクダウンが発生し、数 μm の局所的な皮膜の破壊と再生を繰り返すようになる。この過程で溶液中の MnO_4^- が皮膜に封入され、全面均一な黄色 EL を発生する」ことを報告した。

次の段階としてポーラス皮膜を作成後、前報の溶液中で同じ手法により Mn^{2+} 付活を試みた。しかし試片のエッジ部分にブレイクダウンを生ずるだけで、各ポーア底部への Mn^{2+} 付活は認められなかった。

さらに幾つかの予備実験の結果、硫酸皮膜を過マンガン酸カリウム水溶液で AC 電解後、ホウ酸アンモニウム水溶液中で DC 定電流電解してバリアー層を増厚させると、AC 電解によってポーア底部に電析した Mn 化合物が新しいバリアー層に取り込まれ、黄色 EL が全面均一に起こることがわかった。以下にその内容を述べる。

2. 実験方法

純度 99.99 % Al 板 ($5 \times 1.5 \times 0.05$ cm) を過塩素酸・エタノール溶液で電解研磨後、脱イオン水で洗浄し試片とした。この試片を 10 wt. % 硫酸水溶液 (20℃) 中で 300 A/m², DC 定電流密度により陽極酸化 (約 33 分間、電圧約 22 V) し、厚さ 10 μm のポーラス皮膜を生成した。引き続き皮膜を脱イオン水で洗浄後、 6.3×10^{-3} M (1 g/L に相当) 過マンガン酸カリウム水溶液 (室

* 東京都立大学工学部 (〒158 東京都世田谷区深沢 2-1-1)
Fac. of Eng., Tokyo Metropolitan Univ. (1-1, Fukasawa
2-chome, Setagaya-ku, Tokyo 158)

** 東京都立大学工学部 (〒158 東京都世田谷区深沢 2-1-1)
(現: 花王綿和歌山研究所)
Fac. of Eng., Tokyo Metropolitan Univ. (1-1, Fukasawa
2-chome, Setagaya-ku, Tokyo 158)
(Present: Wakayama Lab., Kao Corp.)

温) 中でカーボンに対極として, 50 Hz, AC 27 V, 1 分間電解した。そしてさらに洗浄後, 0.1M ほう酸アンモニウム水溶液中で DC 定電流密度で再陽極酸化し, ポアーフiling (バリアー層の増厚) を行った。また陽極酸化の対極は Al 板, 各試薬には特級を用いた。

黄色 EL 強度は暗室内で 鶴東芝製 MS-11 フォトマルチプライア (S-1 特性) により測定し, EL スペクトルは 鶴日立製作所製の蛍光分光光度計 (MPF 650-60 型) で測定した。

AC 電解処理によりポアー底部に電析した Mn 化合物の Mn 濃度は, 鶴島津製作所製の EMX-SM 型 X 線マイクロアナライザー (15 kV, 0.03 μ A) により測定した。

3. 結果と考察

3.1 ポアーフiling時の V-t 曲線と EL 強度

硫酸皮膜を過マンガン酸カリウム溶液中で AC 電解したが肉眼で識別できるほど着色しなかった。AC 電解後, DC 20 A/m² 定電流密度により再陽極酸化をした時の電解時間と電圧上昇, EL 強度の関係を図 1 に示した。電圧はほぼ直線的に上昇しているのに対して, EL 強度はおよそ 160V と 320V で段丘状に増加し, 約 400V でブレークダウンに達する。この段丘状の変化は, Zeković ら¹¹⁾ が指摘しているように, 黄色 EL はバリアー層からの発光が溶液側へ直接出てきたものと, Al/Al₂O₃ 界面で反射してから溶液側に出てきたものからなるので, ある皮膜厚さのところで 2 つの光が互いに干渉するためと考えられる。

また図 1 において電圧曲線の傾きは理論値よりかなり小さい。これは Mn 化合物がバリアー層中に取り込まれたため, 電子電流が増加し電流効率が低下したためと考えられる。事実, 再陽極酸化の際に電極からかなりの気体発生が観察された。

Fig. 1 Time dependency of forming voltage, EL intensity during re-anodizing of sulfuric acid film colored electrolytically in KMnO₄ solution, with 20 A/m² DC constant current density in 0.1 mol NH₄B₅O₉ solution.

3.2 EL スペクトル

図 2 は EL 強度の時間的变化の小さい 160~180V 付近で測定した黄色 EL のスペクトルである。スペクトルは Mn 付活剤 (Mn²⁺ から成る) 固有の約 600 nm¹²⁾ にピークをもっていることから, 高電界が印加されているバリアー層中での Mn 化合物は, Mn²⁺ のかたちで封入されていることが分かる。

3.3 AC 電解による Mn 電析物の XMA

硫酸皮膜を AC 電解・ポアーフiling 後, その断面における Al, O, Mn の分布状態を X 線マイクロアナライザーにより測定した (図 3)。Mn²⁺ 化合物はポアー底部に約 3 μ m の高さで存在し, その濃度は標準試料との比較の結果, 約 0.3 wt. % であった。

3.4 バリアー層中の Mn²⁺ 付活剤濃度

XMA によっても厚さ 3000 Å 以下の薄いバリアー層中に含まれる真の Mn²⁺ 付活剤濃度を知ることはむずかしい。そこで各種 Mn 濃度の Al-Mn 合金板の陽極酸化中の黄色系 EL の色調 (0% : 青緑色, 0.3~0.5% : 黄緑色, 1% : 黄色, 2~5% : オレンジ色)¹³⁾ と, 本

Fig. 2 Fluorescence spectrum of the yellow EL during re-anodizing of the electrolytic colored specimen at 160 to 180 V in Fig. 1.

Fig. 3 XMA profile of Mn concentration in cross-section of the porous anodic Al₂O₃ film after electrolytic coloring in 6.3 × 10⁻³ mol KMnO₄ solution with 27 V AC 50 Hz for 1 minute.

Fig. 4 Schematic models of incorporation of Mn activator into the sulfuric acid films on Al using electrochemical process, (a) electropolished Al plate, 99.99 % in purity, (b) formation of porous Al_2O_3 film ($10\ \mu\text{m}$ in thickness) in 10 wt % H_2SO_4 solution at $300\ \text{A/m}^2$, for 33 min, $20\ ^\circ\text{C}$, (c) electrodeposition of Mn compound into the pore bottoms of the oxide film in $6.3 \times 10^{-3}\ \text{mol KMnO}_4$ solution with 27 V AC 50 Hz for 1 min, (d) electrochemical incorporation of Mn activator into the increasing barrier layer in thickness during re-anodizing (pore-filling) in 0.1 mol $\text{NH}_4\text{B}_2\text{O}_5$ solution with DC $20\ \text{A/m}^2$ constant current density, $20\ ^\circ\text{C}$, and appearance of yellow EL emission from new Al_2O_3 : Mn layer.

試料からの発光色調とを目視で比較し判定したところ、Mn 濃度 1.5~2.0 wt. % 合金に相当していた。Cote ら¹⁴⁾ の各種 Al 合金の陽極酸化挙動の報告によると、Al 素地中の 1 % Mn は酸化皮膜中では約 1/3 の 0.3 wt. % となることが知られている。この値を用いるとポーフィリング後のバリアー層中の Mn^{2+} 付活剤は 0.5~0.7 wt. % 程度と考えられる。

この Mn^{2+} 付活剤濃度は Mn^{2+} 付活蛍光体の最適濃度とほぼ一致している。

4. 結 論

以上の実験結果から、電解着色法による Mn 電析とポーフィリングの組み合わせによって、硫酸皮膜のようなポーラス皮膜のバリアー層に Mn^{2+} 付活剤を均一に封入できることが明らかになった。これらの過程は図 4 のようなモデルで示すことができる。

また、仮りにポー底部に存在する物質が電気化学的に不活性ならば、Mn にとどまらず他の物質でもポーフィリングによってバリアー層に封入しうる可能性が示唆される。

謝辞

試料用高純度アルミニウム板を東洋アルミニウム(株)よ

り御提供いただいたこと、ならびに本研究の一部は軽金属奨学会の援助によることを付記して感謝の意を表します。

(1987-2-9 受理)

文 献

- 1) H. Betz ; *Z. Phys.*, **95**, 189 (1935)
- 2) S. Anderson ; *J. Appl. Phys.*, **14**, 601 (1943)
- 3) Z. Ruziewicz ; *Bull. Acad. Polon. Sci.*, **8**, 661 (1960)
- 4) W. Ch van Geel, C.A. Pistorius and B.C. Bouma ; *Philips Res. Rep.*, **12**, 465 (1957)
- 5) W.P. Ganley, P.M. Mooney and D. Huminik ; *Thin Solid Films*, **3**, 377 (1969)
- 6) S. Ikonopisov ; *Electrochim. Acta*, **20**, 795 (1975)
- 7) I. Mizuki, N. Baba and S. Tajima ; *Japan. J. Appl. Phys.*, **16**, 971 (1977)
- 8) S.L. McCarthy and J. Lambe ; *Appl. Phys. Lett.*, **37**, 554 (1980)
- 9) 桜井定人, 加藤久雄, 酒井光生, 西 保夫 ; 日本化学会第 53 回秋季大会, **4C38** (1986)
- 10) 水木一成, 馬場宣良 ; 金属表面技術, **33**, 258 (1982)
- 11) L.J.D. Zekovic and V.V. Urosevic ; *Thin Solid Films*, **78**, 279 (1981)
- 12) B. DiBartolo ; "Luminescence of Inorganic Solids," p. 603 (Plenum Press, N.Y., 1978)
- 13) 水木一成 ; 東京都立大学修士論文 (1970)
- 14) J. Cote, E.E. Howlett and H.J. Lamb ; *Plating*, **57**, 484 (1970)