総 説

バリアー型陽極酸化皮膜の特性とその評価法

加 藤 正 義*

The Characteristic and the Evaluation of the Barrier Type Anodic Oxide Film

Masayoshi KATOH*

Mainly with regard to the barrier films on Al and partly on Ta, the influence of pretreatments, forming electrolyte, anodizing conditions and heating in air, water or electrolyte solutions on the leakage current, $\tan \delta$, durability for water and acid, transient behaviour and breakdown voltage were reviewed along with the characterization of the film.

In conclusion, it is emphasized that the characteristic of the film is not inherent but is so variable as to be markedly influenced by those factors listed above, especially by anion species in the forming electrolyte.

Key Words : Anodic Oxide Film, Barrier Film, Anodization of Aluminum

1. は じ め に

1886年にチャールス・マルチンホールが溶融塩電解によってアルミニウムの製造に成功して以来、約100年が経過した。また Al 電解コンデンサーの歴史はその約半分の50年になる。そしてこの50年間に、このコンデンサーは長足の進歩を遂げ、0.1-10000 μF という大容量範囲をカバーする安価なコンデンサーとして広く使用されるに至った。今日わが国における生産は月間15億個に達し、その年間伸び率は17%と、半導体集積回路の24%に匹敵する進展をみせている。しかしながら電解コンデンサーは半導体のような能動素子に比べて未だ基板専有面積が大きいため更に一層の小型化が望まれている。

一方ポーラス型 Al 陽極酸化皮膜は従来の構造材料としての用途の他に、多くの機能的な用途が期待されているが、この皮膜も下層はバリアー皮膜であるから、その特性は下層の影響を強く受けることになる。従ってこれらの研究にも表題のような情報が必要になると思われる。

経験によれば、皮膜の特性はケミカルな因子、特に化成液に大きく左右され、また皮膜は、電場、水との接触、加熱等の外的因子に非常に敏感であり、あたかも環境との間で呼吸をしているという感じがえる。

本文では筆者の研究を中心に、これらの問題を紹介する。主としてアルミニウムの話になるが、一部タンタル

も含めたい。なお省紙面のために、以下のような略号を用いることにする。

略号：漏えい電流 (LC)，容量 (Cap)，誘電正接 ($\tan \delta$)，絶縁破壊電圧 (V_B)，化成電圧 (V_f)，作動電圧 (V_w)

2. 化 成 法

2.1 化 成 液

基本的には、中性溶液でかつ Al を腐食し難い溶液が用いられる。例えば、アジピン酸塩、ホウ酸塩、リン酸塩、フタル酸塩、マレイン酸塩、安息香酸塩及び酒石酸塩やクエン酸塩のようなオキシン酸塩等が挙げられるが、実用的には第1-3番目の塩が最も多く用いられているようである。通常アンモニウム塩が多用されているが、アルカリ金属塩も用いられ、カチオン種によってもその特性は大きく変わる。

表1に筆者の研究に用いた化成液とその略号を示した。以下の本文では、この略号を用いる。

化成液は、高純度塩を高純水に溶解して作られ、重金属塩や塩化物イオンは絶対に、またホコリ等の固形物の混入も極力避けねばならない。

また化成の総括反応は、次式のように表わされるから、
$$2\text{Al} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}$$

化成液に緩衝性がないと、界面の pH がかなり低下して皮膜の溶解が併発し、化成の電流効率が低下するとともに多くの場合 LC も増大する。従って同一の電解質でも緩衝性を示す pH 領域の溶液を用いた方がよい(ただし

* 東京理科大学工学部 (〒162 東京都新宿区神楽坂1-3)
Fac. of Eng., Science Univ. of Tokyo (1-3, Kagurazaka,
Shinjuku-ku, Tokyo 162)

Table 1 Some examples of the forming electrolyte.

Electrolyte	Abbreviation	Concentration [g/L]	pH	Specific Resistance [$\Omega \cdot \text{cm}$]
Ammonium Adipate $\text{NH}_4\text{COO} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{COONH}_4$	Ad	150	6.8	7.8
Ammonium Borate NH_4BO_2	B	100	6.0	8.0
Ammonium Dihydrogen Phosphate $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	P	1.4	5.5	350
Potassium Hydrogen Phthalate $\text{KOO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$	Ph	20	5.0	55

し他の特性を損なわない限り)。

2.2 化 成 法

2.2.1 試料と前処理

純度は特性、特に LC に大きく影響するので、なるべく 99.99% 程度の高純度試料を用いる。焼鈍の有無とその条件とはエッチングには大きく影響するが、他の特性に及ぼす影響についてはあまり明らかでない。

エッチングはコンデンサーの小型化に極めて重要で、高度の技術を必要とするが、本文では極く簡単に後述するに留める。

前処理は、メタノールやアセトンによる脱脂に続いて通常次の何れか、または併用の処理が行われる。

- (1) 高濃度、高温 NaOH 処理、処理例；10 N. NaOH, 50℃, 30 s, (2) 上記に続く軽い直流電解エッチング処理；処理例 24 wt% NaCl 中、85℃, 300 mA/cm², 5 min, (3) 化学研磨；HNO₃ と H₃PO₄ の 1：6 混合溶液中に 85℃ で、3-5 min. 浸せき、(4) リン酸-クロム酸混液処理、処理例；2 % CrO₃ + 5 % H₃PO₄, 60℃。(5) 電解研磨、処理例；氷酢酸と HClO₄(70%) の 4：1 混合溶液中、15℃, 100 mA/cm²

上記の処理後適当な後処理-充分な水洗を経て直ちに化成に入る。短時間でも水中または大気中に放置すると表面皮膜が生長するので好ましくない²⁾。試料の液面部には樹脂コートをする。コートしないと液のはい上がりにより LC が異常に大きくなる。

(1), (2) は筆者の処理法で、軽いエッチングが皮膜に対するアンカー効果をもつので特性のバラツキが少なくなるが、表面積が不明になるので定量的な解析には不向きである。この点では、ラフネスファクターが 1 に近い (3) の電解研磨が好適であるが、一方この処理によって生成した皮膜内には微量の Cl⁻ が混在するので、化成時に欠陥の存在を示すパルス状ノイズが発生するといわれている³⁾。前処理によって生成する表面皮膜の影響については高橋、永山らの研究⁸⁾が有益である。

恒温、定電流密度 (1 mA/cm² 程度) でゆっくりとかきまぜながら化成すると、電圧* は図 1 のように直線的

Fig. 1 Schematic illustration of the anodizing process.

Table 2 Current efficiency in the anodization of Al¹⁾.
B 4 ; (Boric acid + Ammonia) solution whose pH was adjusted to 4.0
B 6 ; Ibid. except that pH = 6.0

Anodizing solution	Ad	P	B4	B6
Current efficiency (%)	99.4	74.3	80.2	90.9

に上昇する。しかし皮膜溶解性の液、例えば比較的濃厚なリン酸塩溶液の場合には上に凸の曲線となり、電流効率は低い。電流効率の一例を表 2 に示した¹⁾。

所望の電圧に達したら、その電圧に保持すると、皮膜の不完全部分が修復されて電流は図 1 の線 BC のように減少するので、ほぼ定常状態になったら適当な所で終了する。この時間が長すぎると皮膜は徐々に多孔質化して LC が上昇し始めるので好ましくない^{4)~6)}。試料を引き上げ、よく水洗して完了する。しかし場合により皮膜の改質を目的として、化成の前後にいろいろな溶液中への浸せきとか、熱処理、再化成等がなされる (後述)。

* 液抵抗が大きい場合は参照電極を用いた方がよいが、この場合は Cl⁻ が混入しないように注意する。

3. 皮膜特性と評価法

3.1 漏れ電流 (LC)

3.1.1 LCについて

理想的なコンデンサーは直流を通さないが、現実には僅かな LC が流れる。LC は素子を発熱させ、電圧と電流の位相差を90度より減ずるので、好ましくない。つまりバリアー本来の特性が失われることになる。

コンデンサーの LC といえば、通常ペーストを介しての最終製品に作動電圧 (通常化成電圧の65~70%) をかけた時の電流を指すが、化成後の LC といえば通常図1のC点付近、つまり化成電圧をかけた時の定常値を指す。しかし当然のことながら LC は電圧に依存する。その挙動をモデル的に示すと図2のようになる。図のAB領域では電子電流 (I_e) が支配的で、オーム則が成立し、Dより右方の領域ではイオン電流 (I_{ion}) が支配的で

$$I_{ion} = A \cdot \exp(b'V/d) \quad (d \text{ は皮膜の厚さ}), \text{ または } V = a + b \cdot \log I$$

の関係が成立する。BD間では混合導電となるが、E点付近にある V_f ではイオン導電が支配的となる。またC点付近にある V_w では混合導電となり、

$$LC = I_e + I_{ion} \text{ が成立する。}$$

3.1.2 電子電流と $\tan \delta$

I_e は皮膜の半導体的特性に依存し、その機構はかなり複雑であるが、大まかに言えば皮膜の金属側ではカチオン過剰で n 型、溶液側ではアニオン過剰で p 型となり、この $n-i-p$ 接合のゆえに I_e は、金属→溶液側に流れ難く、反対方向に流れ易い⁷⁾。バルブ金属と言われるゆえんである。

$\tan \delta$ は通常数ボルト以下で測定されるので、この値は電子電流抵抗の物指しになる。これに対して LC の場

Fig. 2 Schematic illustration of V - $\log i$ relationship of the film after anodization.

Fig. 3 Schematic illustration of the Frenkel Defect Model for migration of ions in the film.

合はイオン電流が支配的な領域における測定値であるから両者の順位は必ずしも一致しない。

3.1.3 イオン電流と熱処理

イオンの泳動については、Vermilyea⁸⁾, Dewald⁹⁾, Young¹⁰⁾らによるフレンケル欠陥説が有力で、これをモデル的に示すと図3のようになる (簡単化のため対イオンは除いた)。

即ち泳動するカチオンまたはアニオンは、格子点から励起されて生じる介在位置にあるものだけであり、イオンはあとに残った空孔と、介在位置との間で平衡状態にある。泳動電流はよく知られた次式

$$i = 2anv \cdot \exp\{(-W + qaE)/kT\}$$

で表わされる。この式より、電流は介在イオン濃度 n に比例するが、 n は電場がかかるとそのエネルギーで格子点のイオンが励起されてくるので増加する。電場を切ると再び徐々に空孔に落ちこむが、その速度は常温では極めておそく、高温になるほど早くなる。それゆえ化成皮膜を熱処理後に再び電場を印加した時には特異な過渡現象が現れる。

図4¹¹⁾は希リン酸溶液中240Vで化成した焼結Ta試料 (1000 μFV) を熱処理後再び同一溶液中に浸せし、300 μA の定電流を流した時の電圧の経時変化を示したものである。高温熱処理程空孔への落ちこみ速度が大きいので n が小、従って抵抗が大きくなるので初期の電圧は高くなっている。しかし電場の印加によって再び n が増加し始めるので、抵抗が減り、電圧は減少して定常状態に達する。Alの場合も全く同様の挙動を示す。

図5は同上の化成試料を熱処理後今度は定電圧 (化成電圧、240V) を印加した時の電流の経時変化である。熱処理により n が減少するので、初期に過大な充電電流が流れた後の電流は極めて小さい。しかしこの場合も

Fig. 4 Transient curves at a constant current ($300\mu\text{A}$) in dil. H_3PO_4 after heating the anodized sintered Ta pellets.

Fig. 5 Transient curves at a constant voltage (240 V) in dil. H_3PO_4 after heating the anodized sintered Ta pellets.

電場と電流とによる n の増加によって電流は徐々に増加してゆき、定常状態 (励起速度=落ち込み速度) に達する。そしてこの定常電流値は化成終了時の値 (図 1 の C 点) にほぼ等しい。

加藤^{12), 13)}は Dewald 式⁹⁾を修正し、その式より理論過渡現象曲線を誘導した。その結果、低温熱処理では実測曲線とよく一致したが、高温になるに従って偏差が大きくなることを認め、これは熱による皮膜の劣化によるものであることを明らかにした。また実測過渡現象式と照合することによって、皮膜の熱劣化度を評価することができ、その結果熱処理条件が苛酷 (高温、長時間) になるほど劣化の度合いが大きくなることを明らかにし

Fig. 6 Transient curves at a constant voltage (70 V) in various solutions after heating the anodized Al in the same solutions ($V_t = 70\text{ V}$). The heating condition; 250°C , 10min.

Fig. 7 The logarithm of time for reaching the steady state current during the transient when a constant voltage was applied to an anodized Al ($V_t = 70\text{ V}$) in adipate solution.

た¹⁴⁾。

以上は Ta の場合であったが、図 6 は Al の場合で、70 V 化成後 250°C で 10 分間熱処理した後再び同一化成液中に浸せきして V_t を印加した時の過渡曲線である。図より化成液の種類によって立ち上がり曲線が著しく異なることが知られる¹⁵⁾。

図 7 は前図の Ad 液について、熱処理後の印加電圧と立ち上がり時間 t の対数との関係をプロットしたものであるが、両者の関係は $\log t = a - bV$ という実験式で表わされた¹⁵⁾。それゆえ仮に 70 V 化成のコンデンサーに対する作動電圧を 50 V とすると、50 V 印加時に電流の立ち上がるまでの時間は約 100 日と、極めて長くなる。熱処理条件を 250°C 、10 分よりも更に高温、長時間にすると、 t は数年-数十年というような値になると推算される。

乾式電解コンデンサー (ペースト型) の、 V_w/V_t は 70% 前後であるから、熱処理を充分に行うことによって耐用期間内では立ち上がらず、低 LC を保持させることが可能になる。この観点から図 7 を眺めると、立ち上がり時間の長くなる $B < Ph < P < Ad$ の順に LC 特性は良

Fig. 8 Effect of the heating (250°C, 10min.) on the leakage current in the anodization of Al ($V_f=70$ V).

いといえる。

図8は化成直後(加熱前, 図1のC点)のLCと、250°C、10分加熱後同一化成液中に浸せきして V_f を印加した時の5分後のLCとを示したものである。LC低下に及ぼす熱処理の効果は顕著であり、特にAd液が優れ、B液が最も劣ることが知られた。

しかし一方、熱処理は皮膜にクラックやボイドを生じ、結晶化を促進するという点においては好ましくない。従って熱処理後に再化成その他の皮膜修復処理を行わねばならないが、再化成電圧が高すぎたり、時間が長すぎたりすると前述のようにLCが再び増加してくるので、好ましくない。これらの諸条件を加味した最適条件を見出すことが、皮膜特性向上のための重要なポイントとなる。

3.2 耐水和性と耐酸性

3.2.1 耐水和性

Alのバリアー皮膜はTaのそれに比べて水和し易く、高温水では急速に、また常温水でも長時間のうちには水和し、オキソ橋($-Al-O-Al-$)が各所で分断されて、 $Al-OH$ のような非架橋酸素部分が増し、これが耐圧の低下とLC増加の主因になる。

最近金野、永山¹⁶⁾は、XPSによる皮膜内水酸イオン濃度の分布を測定した結果、ホウ酸塩溶液中で化成した皮膜を水中に浸せきした時の耐圧低下は、皮膜の溶解によるものではなく、水和によって皮膜外層のOH濃度が増し、それによるインピーダンスの低下が原因であることを明らかにした。

図9は、化成-熱処理-再化成後の試料(図8と同条件)及びこの試料を沸騰水中に30分間浸せき(加速水和劣化試験)した試片を各化成液中に再浸せきし、15μA

Fig. 9 Voltage build-up curves at a constant current (30μA) after immersion of the anodized Al in boiling water for 30min.

Fig.10 Voltage build-up curves at a constant current (30μA) after immersion of the anodized Al in 0.5N. HNO_3 at 25°C for 30min.

/cm²の微少定電流を印加した時の電圧の立ち上がり測定したものである¹⁵⁾。劣化前の皮膜は化成液の種類に依存せず、すべて図示のような電圧の急速な立ち上がりを示したが、沸騰水に浸せき後の皮膜は著しく劣化し、ほとんど電圧の立ち上がりはみられなかった。しかしP液だけは例外で、ブランクに比べて立ち上がり速度と到達電圧とはやや小さくなるとはいえ、その劣化度は僅少であった。またP液以外の液では水和劣化後の容量及び $\tan \delta$ は、それぞれ劣化前の11-12倍および19-24倍にも増加したが、P液では、両値共全く変化しなかった。

水中に CrO_4^{2-} が存在する場合にも皮膜の耐水和性の

Fig.11 Variation of voltage with time during the anodization of Al at a constant current (30 μ A).

向上することが、田島¹⁷⁾によって見出されている。永山¹⁶⁾は、ホウ酸塩溶液中で化成した皮膜を蒸留水中及び0.001MのCrO₄²⁻溶液中に浸せきしたところ、耐水和性が著しく向上することを認め、XPSによる結果から皮膜の最外層にほとんど単分子層で吸着しているCrO₄²⁻が皮膜中への水分子の侵入を阻止して耐水和性を向上させることを認めた。リン酸塩についても同様である。

3.2.2 耐酸性

図10は沸騰水の代わりに、25℃、0.5 N. HNO₃中に30分間浸せき後30 μ Aの定電流を印加した時の電圧の立ち上がり曲線を示したものである。劣化の程度はPh<Ad<B<P液の順に大となり、耐水和性と耐酸性とは相関性はなく、耐水和性の大きいP液の耐酸性が最も悪かった。

3.3 絶縁破壊電圧

図11に4種の溶液中で定電流化成した時の電圧の経時変化を示した。いずれもある電圧(絶縁破壊電圧、V_B)に達すると、電圧の振動が始まり、上昇が停止する。V_Bに達すると皮膜の各所で火花が発生し、元々は非晶

質透明であった皮膜が徐々に結晶化して不透明になっていく。高压用コンデンサーではV_Bの高いことが必須条件であり、またV_Bは不動態皮膜を作り易いAl, Ti, ステンレス等の孔食電位とも関係している、その機構の解明は重要である。

既往の研究によると、絶縁破壊電圧に、

影響を及ぼさない因子；試片の形状、表面の荒さ、

化成条件(電流密度、温度、かきまぜ条件等)

影響を及ぼす因子；

電解質の種類と濃度 比抵抗依存説

濃度依存説

とが知られている。この後者の因子として、「種類と濃度によって液の比抵抗が変わるからV_Bが変わるのだ」とする比抵抗依存説^{18)~20)}と、「種類と濃度それ自身がV_Bを変える本質的な因子である」とする説^{21)~24)}とがある。

比抵抗依存説では、 $V_B = a + b \cdot \log R_s$

という関係があるとしているが、加藤²³⁾はこの説は誤りで、濃度依存説が正しく、特にアニオン濃度に依存する

$$V = a - b \cdot \log [\text{anion}]$$

という実験式の成立することを明らかにした。この式はまた佐藤²⁴⁾の導いた理論式とも一致する。

しかしながら「なぜV_Bがアニオン種及びアニオン濃度に依存するのか？」という理由がまだ分からない。そこで絶縁破壊に関する既往の説を紹介しながらこの問題を考えてみたい。表3は絶縁破壊に至る過程をモデル的に示したものである。

絶縁破壊の主因が電子なだれにあることは多くの説でも一致しているが、それを誘発する一次因子が表中のどの過程になるかが各説によって違いがある。

古く、Seiz²⁵⁾は「一個の電子がカソードを出発してから約40回の衝突電離を繰り返せば固体は融解して絶縁破壊を起こす」とした。電子の原子への衝突によって新しい電子が放出され、所得倍増論的に電子の数は増すが、一方衝突によって電子は運動のエネルギーを失う。両者

Table 3 Course of the break-down.

Table 4 Comparison among the barrier films formed in the several anodizing solutions.

	Break-down voltage	LC	Durability		Transient behavior
			Hydration	Acid	
B	◎ 1000V	×	×	×	×
Ph	△ 200V	○	×	◎	△
P	×	◎	◎	×	○
Ad	△ 250V	◎	×	◎	◎

のバランスを考慮して立てた彼の式によれば、電子の数 n は皮膜の厚さに比例し、 n がある限界値を超えると破壊が起こることになる。それゆえ化成が進行して皮膜がある厚さ(従ってある電圧)に達すると破壊が起こるという現象をよく説明することができる。しかしながら彼の説だけでは V_B が電解質の種類と濃度に大きく依存するという事実は説明できない。

一方表 3 で電歪応力というのは、誘電体に強い電場がかかった時、皮膜の両側に對置する異符号電荷によるクーロン力によって皮膜に強い圧縮応力がかかる現象をいう。そしてこの応力によって皮膜にクラックやスリップを生じ、その部分に電子電流が集中して電子なだれを起こす。破壊が起こるとスパークが生じてその部分は高温になり、結晶化して体積変化が起こり、これにより二次的なクラックも生じて益々破壊が促進される。

最近、Wüthrich²⁶⁾ は、円盤電極法^{27),28)} を用いてホウ酸アンモニウム溶液中で化成した Al 陽極酸化皮膜の応力を測定した。それによると、開路状態では引張り応力であったものが、閉路状態(化成中)で、かつ $V < 0.85 V_f$ (V は印加電圧)の場合には、

$$\sigma = 27 (V/V_f)^2 \quad \text{N/mm}^2$$

で示される圧縮応力に変わり、クーロン力だけによって生ずる理論的な電歪応力式 $\sigma = \epsilon E^2 / 8\pi$ (E は電場強度、 V/d) と、 V の二乗に比例するという点でよく一致した。しかし、 $V > 0.85 V_f$ になると(つまりイオン電流支配領域に入ると)、 σ は上式からずれて著しく増大し、 0.2 mA/cm^2 では 60 N/mm^2 、 1 mA/cm^2 では実に 320 N/mm^2 にも達するとしている。 $1 \text{ atm} = 0.1 \text{ N/mm}^2$ であることを考えると、いかに大きな圧力が皮膜にかかるかが分かる。彼はこの増加は、皮膜内イオン泳動による欠陥の増大とジュール熱による皮膜膨張とによると推論しているが、詳細は不明である。

電歪応力説に基づくアニオンの影響としては、二つの因子が考えられる。その一つは、化成液中のアニオンが皮膜内に侵入して皮膜の機械的強度を低下させるという考え方²⁹⁾ であり、他の一つは佐藤²⁴⁾ によるもので、皮膜-溶液界面にアニオンが吸着して電歪応力が増大する

ために破壊が起こるという説である。共に興味ある説ではあるが、未だ確証がない。何れにしても、図 11 に示したように、 V_B は化成液中のアニオン種に大きく依存する。

次に表 3 の「皮膜への電子注入」過程も重要であって、これが律速になると電子なだれを誘発する。地金金属/皮膜/対極というコンデンサーは、耐圧が低くて使いものにならないことは良く知られている。これは電歪応力等で皮膜に欠陥が生じた時に修復に要する酸素がないためである。固体電解コンデンサーでは皮膜に MnO_2 が接しているので、この酸素が修復に役立つのである。しかしその供給速度は水溶液からのそれよりも遅いので耐圧は水溶液の場合よりも低下する^{30),31)}。

また経験によれば、高濃度、低温の化成液では化成中に電解質が皮膜表面に析出し、これが絶縁破壊または電圧上昇の停滯を生ずる。後者の場合は化成を一時中断したり、温度を上げると再び電圧は上昇を続ける。

従って溶液側から皮膜への電子注入能も V_B や皮膜特性に大きく影響するといえる。

3.4 皮膜特性と化成液

表 4 に皮膜特性と化成液の種類との関係を定性的に示した。すべての特性において優れた化成液というものはなく、各液にはそれぞれ特徴があり、耐圧については B 液が、耐水和性については P 液が、過渡特性と漏えい電流については Ad 液が優れているといえる。筆者の経験では、容量は化成液の種類に依存しないが、Ad 皮膜の方が P 皮膜よりも大きいという人もある。

これらの理由については明らかではないが、アニオンが皮膜内に混入するという事実^{16),32),33)} から考えると、その影響がかなり大きいことは確かであろう。またこのように皮膜の特性が化成液の種類に大きく依存するという事実を我々はもっと注目すべきであろう。電解質の種類や組み合わせは星の数ほどにもあるから今後の研究いかんによっては現用の化成液よりも飛躍的に優れたものを見い出すことができるであろう。

3.5 前、中および後処理について

以下紙面の都合で極く簡単に記す。

3.5.1 電解エッチング

大まかな傾向として、低圧用には AC、高圧用には DC エッチングが用いられる。AC エッチングでは、箔の両側に置いた対極間に交流を印加し、箔自体に通電する必要がないので大電流が流せ、整流しないのでエネルギーロスが小さく、また均一エッチングができるので機械的強度が大きい等の利点がある。こういう静電誘導によって溶解させる方式はコンデンサー業界では周知であるが、他の業界では意外に知られていない。他の金属表面技術にも利用できるのではなからうか。Dyer ら³⁴⁾の研究によれば、アノード分極時に溶解してピット内に濃縮した Al^{3+} が、カソード分極時に $Al(OH)_3$ として皮膜形成にあずかる。これは水素発生に伴う界面 pH の増大によるものである。そして次のアノードサイクル時に、この皮膜の弱点部が破壊、溶解するので、サイコロは面を重ねて数珠つなぎに発達してゆく^{35)~37)}。従って交流の波形、周波数、電流密度等の最適な組合せが重要である³⁸⁾。

一方 DC エッチングでは、(100)面が残り、サイコロ状にエッチングされるので、均一溶解には表面に平行に(100)面が揃うような素材調整が必要である。

3.5.2 熱水処理

Al を熱水中に浸せきすると、擬ベーマイトと呼ばれる水和酸化皮膜が生成する³⁹⁾。この皮膜には耐圧はない。高橋、工藤、Bernard ら^{39)~41)}によれば、この皮膜は比較的密な内層と、繊維状の外層とからなる。

熱水処理後の試料を化成すると、通常の無定型バリアー皮膜のほかに、水和酸化皮膜が徐々に脱水、変質して複合酸化皮膜が生ずる。そしてこの皮膜は結晶性と無定型の両酸化皮層から成ることが、永山、工藤、清水ら^{39), 40), 42)~44)}によって明らかにされている。化成中に化学的な転換によるバリアー皮膜の生成が加味されるので、電流効率は120%以上⁴²⁾にもなるので省電力になり、高い電場強度(10 A/V)を保持できるので高容量がえられる。

しかしながら、結晶皮膜への転換で体積が縮小するのでポイドが生じ³⁹⁾、最外層に羽毛状皮膜ができるので $\tan \delta$ が大きくなるという欠点を克服することが必要である。また加藤らの研究(未発表)によれば、化成後の LC は確かに低いが、これを熱処理した時の LC 低下度は少なく、熱水処理をしない皮膜のそれに比べて LC は高くなる。

3.5.3 熱酸化処理

化成前の試料を加熱(450℃以上)すると非晶質皮膜と共に微小な結晶性皮膜が生成する⁴⁵⁾。これを化成すると、前記熱水処理とはほぼ同様な現象が起こるとされている。

3.5.4 化成前のリン酸塩処理

加藤らは、試料を高温のリン酸塩溶液中に浸せき後、

耐水性和に劣る化成液(Ad, B 液等)中で化成すると耐水性和が著しく改善されることを見出した。化成後の皮膜内リン分布を調べたところ、皮膜の極く外層部分(全厚の2%)にのみリン酸イオンの存在を認め、これが耐水性和向上の原因であることを明らかにした⁴⁶⁾。

4. ま と め

以上の情報から帰納される結果は、次のように要約される。

バリアー皮膜は、「ち密で、高い絶縁性をもつ皮膜である」というような単純な言葉で定義できるほど簡単なものではない。その特性は、試料の前処理、化成条件、化成前後の加熱や各種水溶液、高温水中等への浸せきなどの処理に大きく依存し、結晶性の有無、結晶化度、水和の程度、介在イオン濃度および混入アニオンの種類、濃度、分布等が複雑に変化し、それによって漏えい電流、誘電正接、容量、絶縁破壊電圧、耐水性和、耐酸性、漏えい電流の経時変化等の特性が顕著に変化する。

つまり、皮膜は環境の変化に極めて敏感であり、あたかも環境との間で呼吸をする生物体のような感じを受ける。従ってバリアー皮膜の特性が、もっと明らかにできれば、付与する外的条件をコントロールして、所望の特性をもつ皮膜を設計できるようになるであろう。

(1988-2-24 受理)

文 献

- 1) M. Kato, T. Goshima, Y. Kaneko and T. Kudo ; Proceeding of INTERFINISH '80, p.250 (1980)
- 2) 加藤正義; 工化誌, **68**, 1636 (1965)
- 3) 高橋英明, 広瀬 剛, 永山政一; 金属表面技術, **36**, 149 (1985)
- 4) P.G. Anderson and O.F. Devereux ; *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 267 (1975)
- 5) A. Libsch and O.F. Devereux ; *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 1654 (1975)
- 6) H. Takahashi and M. Nagayama ; *Electrochim. Acta*, **23**, 279 (1978)
- 7) Y. Sasaki ; *J. Phys. Chem. Solids*, **29**, 249 (1968)
- 8) C.P. Bean, J.C. Fischer and D.A. Vermilyea ; *Phys. Rev.*, **101**, 551 (1956)
- 9) J.F. Dewald ; *J. Phys. Chem. Solids*, **2**, 55 (1957)
- 10) L. Young ; *Proc. Roy. Soc. (London)* A263, p.395 (1961)
- 11) 工藤忠人, 加藤正義, 渡瀬真生 ; 電気化学, **40**, 792 (1972)
- 12) M. Kato ; *Electrochim. Acta*, **21**, 593 (1976)
- 13) 加藤正義, 工藤忠人 ; 電気化学, **44**, 738 (1976)
- 14) 加藤正義, 工藤忠人 ; 電気化学, **46**, 449 (1978)
- 15) 加藤正義, 福島信人, 横井清弘, 工藤忠人 ; 金属表面技術, **34**, 384 (1983)
- 16) H. Konno, S. Kobayashi, H. Takahashi and M. Nagayama ; *Corrosion Science*, **22**, 913 (1982)
- 17) 川野一忠, 馬場宜良, 田島 栄 ; 電気化学, **40**, 29, 632 (1972)
- 18) J.E. Lilienfeld ; *Trans. Electrochem. Soc.*, **58**, 225 (1930)

- 19) S. Ikonopisov ; *Electrochim. Acta*, **22**, 1077 (1977)
- 20) F.J. Burger and J.C. Wu ; *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 2039 (1971)
- 21) J.B. Cotton and A.C. Wood ; *Trans. Inst. Chem. Eng.*, **41**, 11 (1963)
- 22) J. Yahalom ; *Electrochim. Acta*, **15**, 877, 1429 (1970)
- 23) 加藤正義, 内田悦美, 工藤忠人, 金属表面技術, **35**, 475 (1984)
- 24) N. Sato ; *Electrochim. Acta*, **16**, 1683 (1971)
- 25) 犬石嘉雄, 中島達二, 川辺和夫 ; 誘電体現象論, p.291 (電気学会, 1973) からの間接引用
- 26) N. Wüthrich ; *Electrochim. Acta*, **25**, 819 (1980)
N. Wüthrich ; *Electrochim. Acta*, **26**, 1617 (1981)
- 27) J.B. Kushner ; *Plating*, **41**, 1146 (1954)
- 28) 瀬尾真治 ; 日本金属学会誌, **26**, 793 (1987)
- 29) F. Forlani and N. Minnaier ; *J. Vac. Sci. Tech.*, **6**, 518 (1969)
- 30) 工藤忠人, 加藤正義, 渡瀬真生 ; 電気化学, **40**, 792 (1972)
- 31) 加藤正義, 藤井健一郎, 工藤忠人 ; 電気化学, **43**, 746 (1975)
- 32) H. Konno, S. Kobayashi, H. Takahashi and M. Nagayama ; *Electrochim. Acta*, **25**, 1667 (1980)
- 33) 永山政一 ; 電気化学, **53**, 862 (1985)
- 34) C.K. Dyer and R.S. Alwitt ; *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 300 (1981)
- 35) H.J. de Wit and H.M. Boots ; *J. Appl. Phys.*, **54**, 2727 (1983)
- 36) 松本健三, 立花和宏, 船越 明, 菅沼栄一 ; 金属表面技術, **38**, 246 (1987)
- 37) 丹野裕司, 菅沼栄一 ; 金属表面技術, **38**, 341 (1987)
- 38) D. Altenpol and W. Post ; *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 628 (1961)
- 39) 高橋英明, 梅原康敏, 宮本 武, 藤本紀文, 永山政一, 金属表面技術, **38**, 67 (1987)
- 40) T. Kudo and R.S. Alwitt ; *Electrochim. Acta*, **23**, 341 (1978)
- 41) W.J. Bernard and J.J. Randall ; *J. Electrochem. Soc.*, **107**, 483 (1960)
- 42) 高橋英明, 梅原康敏, 永山政一, 金属表面技術, **38**, 138 (1987)
- 43) C. Crevecoeur and H.J. de Wit ; Extended Abstract, p.132, 27th I.S.E. Meeting (Zurich, 1976)
- 44) 小林賢三, 清水健一, 藤原 晃 ; 軽金属, **35**, 611 (1985)
- 45) R.S. Alwitt (工藤忠人訳) ; 金属表面技術, **32**, 226 (1981)
- 46) 加藤正義, 福島信人, 堀井弘子, 工藤忠人, 金属表面技術協会第67回講演大会講演要旨集, p.88 (1983)
- ~~~~~