走査型電子顕微鏡による 結晶性バリアー型Alアノード酸化皮膜の観察

小 林 賢 三*, 清 水 健 一*

Scanning Electron Microscopy of Crystalline Barrier Anodic Oxide Films on Aluminum

Kenzo KOBAYASHI* and Kenichi SHIMIZU*

Key Words: Aluminum, Anodic Oxidation, Barrier Film, SEM Crystalline Alumina

1. 緒 言

熱酸化したAl表面にアノード酸化により生成する結晶性バリアー皮膜は電解コンデンサーの誘電体皮膜として実用上重要であり、その構造に関する関心は高い¹⁾。結晶性バリアー皮膜の構造を明らかにするためには、素地Alよりはく離れた皮膜に加え、超マイクロームを用い作製した皮膜縦断面超薄切片の透過型電子顕微鏡(TEM)観察が不可欠である^{2), 3)}。しかし、超薄切片の作製は多くの経験と熟練を要し、実用上重要なエッチング処理したAl箔の場合にはかなり難しい。そこで、著者らは走査型電子顕微鏡(SEM)による結晶性バリアー皮膜の観察法について検討した。その結果、結晶性バリアー皮膜をリン酸-クロム酸溶液に浸せき処理することで皮膜を構成する無定形アルミナの部分を選択的に溶解させ、それに伴う皮膜形態の変化をSEM観察すると、皮膜に存在するボイド、 γ' -アルミナ結晶の位置、大きさおよび分布など、皮膜構造に関する重要な知見が容易に得られることが明らかになったので報告する。

2. 実験方法

過塩素酸-エチルアルコール浴中で電解研磨したAl板(純度99.99%, 大きさ $50 \times 10 \times 0.3$ mm)を空气中、 500°C で15分間熱酸化した後、 25°C 、 0.1M 五ホウ酸アンモニウム水溶液中において定電流 $50\text{A}/\text{m}^2$ を印加し、化成電圧が 175V にいたるまでアノード酸化した。アノード酸化した試料は $80\text{--}85^\circ\text{C}$ 、 $0.2\text{k mol} \cdot \text{m}^{-3}\text{CrO}_3/0.5\text{k mol} \cdot \text{m}^{-3}\text{H}_3\text{PO}_4$ 溶液中に浸せきし、皮膜の無定形アルミナの部分を選択的に溶解除去した。リン酸-クロム酸浸せき処理した試料は蒸留水で洗浄、乾燥後、 10

nm程度の厚さの金を蒸着し、日本電子(株)製JFSM-30走査型電子顕微鏡で観察した。

3. 実験結果および考察

アノード酸化した試料表面およびリン酸-クロム酸浸せき処理後の試料表面のSEM写真をそれぞれ図1および2に示した。アノード酸化した試料表面には直径が $50\text{--}70\text{nm}$ 程度の低く盛り上がった領域が観察される以外は目立った特徴はみとめられない。これに対し、リン酸-クロム酸浸せき処理後は、処理時間の増加に伴い、図2にみられるような幾つかの興味深い特徴が観察される。

アノード酸化した試料をリン酸-クロム酸混液に浸せきすると、浸せき開始から約30秒を経過した時点で試料表面からガス発生が観察された。皮膜溶解に伴うガス発生は熱酸化や沸騰水処理したAl表面にアノード酸化により生成する結晶性バリアー皮膜に特有な現象であり、このガスは酸素であることが最近Crevecoeurら⁴⁾により示されている。

一分半、リン酸-クロム酸浸せき処理した試料表面のSEM写真を図2-aに示した。処理前の試料表面にみられた低く盛り上がった領域は消失し、それにかわって直径 $100\text{--}150\text{nm}$ ほどの大きさのあなが形成されていることがわかる。しかも、矢印で示した個所にみられるように、あなの中には γ' -アルミナ結晶が明瞭に観察できる。このことから、皮膜にはボイドが存在し、しかもこのボイドは γ' -アルミナ結晶の上方に存在することがわかる。したがって、皮膜溶解に伴い発生した酸素ガスは γ' -アルミナ結晶上のボイドにトラップされていたと考えるのが妥当であろう。

リン酸-クロム酸溶液に対する γ' -アルミナ結晶の溶解性は無定形アルミナに比べ数十分の一と著しく低い¹⁾ため、さらに浸せき処理を続けると、 γ' -アルミナ結晶をとりまく無定形アルミナ皮膜が選択的に溶解し厚さが減少する。その結果、一分半浸せき処理した試料では

* 慶応義塾大学理工学部 (〒223 神奈川県横浜市港北区日吉3-14-1)

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

Fig. 1 Scanning electron micrograph of an anodized aluminum surface: Electropolished aluminum specimen was thermally oxidized in air at 500°C for 15 min and subsequently anodized to 175V in 0.1M ammonium pentaborate solution at 25 °C with a constant current density of 50 A/m².

Fig. 2 As Fig. 1, but after chemical dissolution in a phosphoric-chromic acid mixture at 80-85 °C for 1.5 min (a), 3 min (b) and 5 min (c).

あなの中に観察された γ' -アルミナ結晶は、三分間浸せき処理後はまわりの無定形アルミナ皮膜が選択的に溶解され厚さが減少したため、ほぼ全体が表面に露出していることがわかる(図2-b)。写真から、 γ' -アルミナ結晶の大きさは直径が350nm程度であり、結晶は孤立して存在する場合もあれば数個があつまりクラスターを形成している場合もあることがわかる。

5分間浸せき処理した試料では、 γ' -アルミナ結晶のまわりの無定形アルミナ皮膜の厚さはさらに減少し、結晶は表面から浮き上がっている様子が観察される(図2-c)。このことは、 γ' -アルミナ結晶が皮膜の中央付近に存在することを示している。 γ' -アルミナ結晶の大きさ、分布および皮膜内の位置、および結晶上のボイドの存在に関する以上のSEM観察結果は、素地Alよりはく離れた皮膜及び皮膜縦断面切片のTEM観察結果^{2), 3)}と極めて良い一致を示している。

4. 結 論

熱酸化したAl表面に生成する結晶性バリアー皮膜の構造を明らかにするためには、超ミクロトームを用い皮膜縦断面切片を作製し、皮膜そのものの断面を直接、TEM観察することが必要であった。しかし、皮膜をリン酸-クロム酸溶液に浸せき処理し無定形皮膜を選択的に溶解させ、溶解時間の経過に伴う皮膜表面形態の変化をSEM観察することで、皮膜に存在するボイド、 γ' -アルミナ結晶の位置、大きさおよび分布など皮膜構造に関する重要な知見が容易に得られることが明らかになった。この手法は試料作製が容易であり、今後、高分解能SEMを用いることで結晶性バリアー皮膜、とりわけ実用上重要なエッチング処理したAl箔表面に生成する皮膜の構造を検討する有力な手法と考えられる。

(1988-12-23 受理)

文 献

- 1) R. S. Alwitt ; 金属表面技術, 32, 226 (1981)
- 2) 清水健一, 小林賢三, 西部晴仁; 軽金属, 35, 553 (1985)
- 3) K. Kobayashi and K. Shimizu ; Aluminum Surface Treatment Technology (R. S. Alwitt and G. E. Thompson, ed.), p.380 (The Electrochemical Society, Princeton, 1986)
- 4) C. Crevecoeur and H. J. de Wit ; *J. Electrochem. Soc.*, 134, 808 (1987)