

# 酸化アルミニウムの電解型ダイオード

(第1報)

籠 田 和 徳\*

Electrolytic Type Diode of Aluminium Oxide ( Report No.1 )

K. Komorita

## Abstract

Writer have reported some properties of Electrolytic Type Diode that the aluminium needle electrode with aluminium oxide film and the platinum electrode respectively in the electrolytic solution.

This paper is stated about following :

a) If it is the electrolytic solutions that a proper quantity of potassium chloride is soluble in oxalic acid solution and the aluminium electrodes used are oxidized by heating in the electric hearth that is holded at a fixed temperature, the rectification characteristics of Electrolytic Type Diode of Aluminium Oxide is improved.

b) The qualitative accounts of electron transmission mechanism through the aluminium oxide films in the electrolytic solutions.

## 1. ま え が き

筆者らはさきに、針状のアルミニウムの表面に加熱酸化法および陽極化成法により酸化絶縁皮膜  $Al_2O_3$  を形成させた電極を利用し、特定の電解溶液中にて整流作用を行なわせることができる液体素子酸化アルミニウム系ダイオード<sup>1)2)</sup>を報告している。

このダイオードは、金属—絶縁体酸化皮膜—電解液—金属型の構造を有する電解型のものであるから、金属—絶縁体薄膜—金属型の固体のダイオードと構造的に類似しているものである。

本報では、まづ針状のアルミニウムの表面における酸化皮膜の形成を、D・Cの定電圧陽極化成法(化成液として、主としてしゅう酸溶液を用いた)で行なったものおよび都市ガスの焰(約670°C)にて、比較的急速に加熱酸化処理をしたもの(使用された針は先端より1mmの距離のところの直径が0.15mmφ)などを電極とした場合における電解型  $Al_2O_3$  ダイオードの特性について示し、つぎに電気炉中(940°C)にて定温酸化化成処理を行なえば、電極の形を針状以外の棒状などにしても使用することができることを述べる。さらに電解液の組成

について検討した結果、しゅう酸溶液を使用した電解液では、これに適量の塩化カリウムを加えることにより(0.08N  $(COOH)_2 \cdot 2H_2O + 0.1N \cdot KCl = 10 : 0.8$ )整流能力が増大することがわかったこと。およびこのダイオードの絶縁物酸化皮膜を通しての電子伝導現象につき、実験結果などより考察したこりを報告する。

## 2. 実験の方法および結果について

### 2-1 直径の比較的大きい針の酸化

アルミニウムやその合金の表面に絶縁酸化皮膜を生成するためには種々の方法があるが、まづしゅう酸溶液を利用する陽極酸化皮膜法および都市ガスの焰による加熱酸化処理法を行なった。

棒状のアルミニウムをエメリー紙でよく研磨して針状(先端より2mmの距離にある直径は0.6mmφ)に形成したのち弱いアルカリ溶液で充分洗滌を行なう。

このアルミニウム針を陽極とし、白金針陰極などと、50%のしゅう酸溶液+10%の硫酸溶液(容量比25:2)よりなる化成液中に配置(溶液中における両極表面積を等しくする)して、D・C170Vの定電圧化成を20分間行なう。この場合に溶液中の針長は3mm(深さの測定に

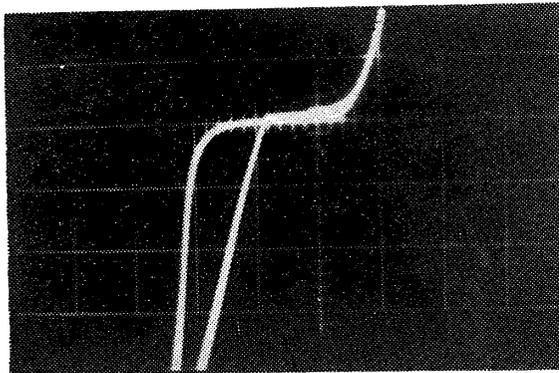
\* 電気工学教室

は遊動顕微鏡を使用)にしたが、化成電流は30mAより25mAまで徐々に減少して平衡状態を保った。

陽極化成後は都市ガスの焰にて60秒間加熱処理を行なう。ガス焰による適当な加熱酸化処理は整流性を良好にすることが多い。

2-2 整流性および検討

酸化絶縁皮膜、 $Al_2O_3$ を有するアルミニウム電極針と対極(絶縁皮膜がない金属など)とを電解液(陽極化成液と同じものである場合もある)中に配置したものは、 $Al-Al_2O_3$ —電解液—金属型の構造になっているが、両極に交流電圧を印加すれば整流することができる。これは電解液中の金属イオンなどが酸化絶縁皮膜の表面に付着した状態では、金属—絶縁皮膜—金属型の固体ダイオードと類似した構造になっているためと推察される。



H : 25V/div V : 10mA/div  
Needle length in electrolyte : 1 mm  
Load : 200Ω

Fig.1 V-I characteristics of Electrolytic Type Diode of aluminium oxide

Fig. 1は電解液として前述の陽極化成溶液を使用し、 $Al_2O_3$ 針の溶液中の長さが1mmである場合における電解型ダイオードの電圧—電流特性をリサージュ図形で示したものである。図よりわかるように、印加電圧に対する順方向電流の増加の割合は小さいが、これは陽極化成が高電圧、高濃度で行なわれたために、酸化皮膜がかなり厚いものと考えられる。

降伏現象は逆方向印加電圧25Vおよび50V近傍からみられるが、このように降伏電圧の異なるのは電圧印加時におけるアルミニウム電極の酸化皮膜の厚さや導線の容量などの影響によるものであろうと推察される。

Fig 2および Fig. 3には交流電圧(60c/s)を印加した場合の順方向電圧—電流特性と整流波形を示している。

2-3 酸化条件の異なる二種の電極針を使用した場合における諸特性について

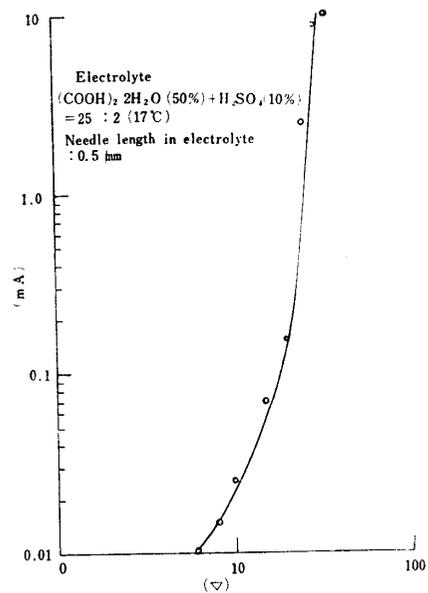
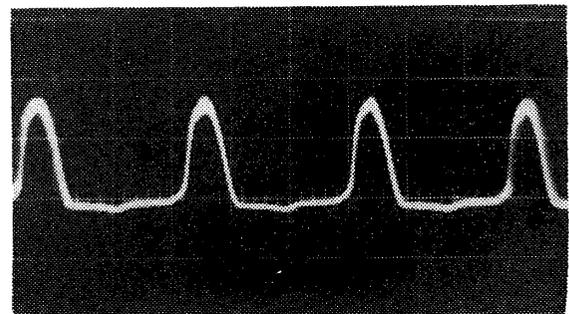
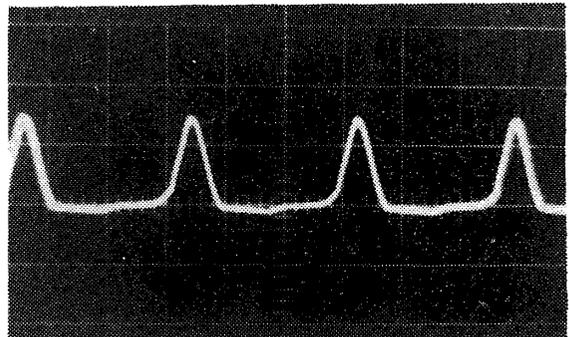


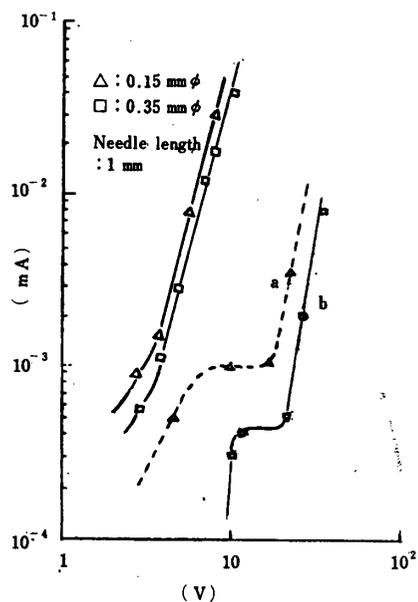
Fig.2 V-I characteristics of forward direction



V : 10V/div  
Fig.3 Wave forms of rectification

直径0.15mmφ および 0.35mmφ (何れも先端より1mmの距離のところ)のアルミニウム針を使用し、前者はガスの焰で20秒間加熱処理を行ない、後者は4%しゅう酸溶液+10%の硫酸溶液(容量比:25:1)中で170Vの定電圧化成を15分間行なつてのち、ガスの焰で10秒間加熱処理をした。

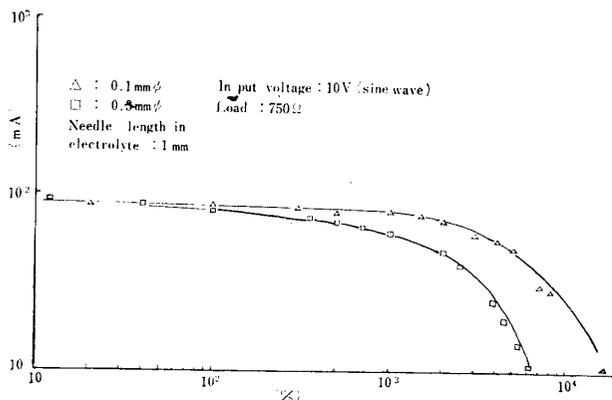
Fig. 4は電解液(化成溶液)中の $Al_2O_3$ 針長を何れ



**Fig. 4 V—I characteristics**  
Used two electrodes are oxidized by the different methodes respectively

も 1 mm にし、交流電圧 (60c/s) を印加した場合における電圧—電流特性を示している。図からわかるように、加熱処理のみを行なった針は、陽極化成を行なったものよりも溶液中の表面積は小さいが整流電流は大きい。これは短時間の加熱処理により針表面に形成された酸化絶縁皮膜が薄いことによるためと考えられる。

逆方向電圧—電流特性は図中曲線 a および b に示した。この場合、逆方向電圧印加時の一定領域において逆方向電流の増加は殆どみられないところが示されている。この現象は、逆方向電圧の印加時においては陽極化成が行なわれていることになるから、電極表面の酸化皮膜が更に生長し絶縁性が良好になるためと考えられる。



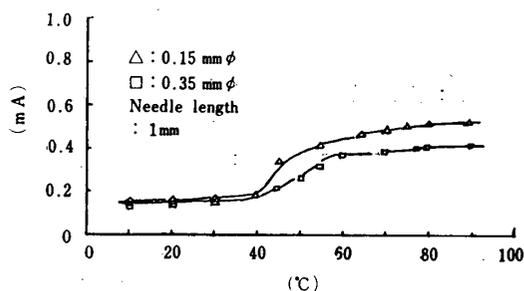
**Fig. 5 Frequencies—Current characteristics**

Fig. 5 には整流電流の周波数特性を示した。入力電圧として audio oscillator (12V 正弦波) を使用し、負

荷を 750Ω とした。

Fig. 6 は整流電流の温度特性である。図より常温以上の温度範囲では電流の増加が著しいことがわかる。この結果より、電解型  $Al_2O_3$  ダイオードでは、酸化絶縁皮膜の導電率の温度依存性が大きいものと推定される。

一方、G. T. Advani<sup>3)</sup>は固体型  $Al_2O_3$  ダイオードにおいて導電率の温度変化がかなり大きいことを認め、ダイオードの伝導機構を、P. R. Emtage<sup>4)</sup>と同様にショットキー伝導であると考えている。しかし、電解型ダイオードでは高温になるほど電極表面の酸化皮膜の状態が化学反応により著しく変化しているものと考えられるから、酸化絶縁皮膜を通しての電子の伝導機構はさらに複雑になるものと推定される。



**Fig. 6 Temperature—current characteristics**

#### 2—4 円柱状の電極を使用した場合の加熱酸化

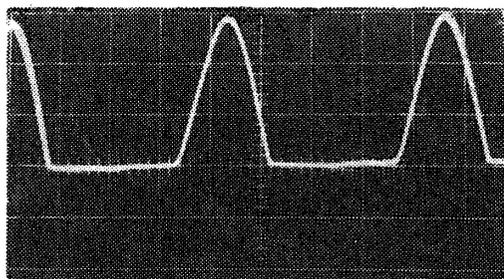
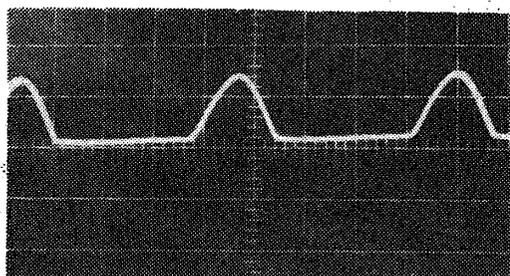
電解型ダイオードに使用したアルミニウム電極針の酸化法は、針の径が小さいうちは比較的急速な加熱処理のみでもよいが、より大きい針となるにつれて定電圧または定電流陽極化成<sup>2)</sup>(使用した電極針程度の大きさのものでは  $10mA/cm^2$  程度の電流で 20~30 分間行なう)を行うことが必要になる。しかし、電気炉中で加熱酸化処理を行えば、より大きい電極を円柱状などの形状にして使用することも可能となった。

まづ円柱状のアルミニウムの表面をエメリー紙でよく研磨して(直径は  $0.8mm\phi$  とする)のち、超音波洗滌(出力 200W)を 15 分間行なう。次にこの試料を  $940^\circ C$  の電気炉(光高温計使用)中に入れて 10 分後に電源スイッチを開き、加熱状態を保ち徐々に冷却した。

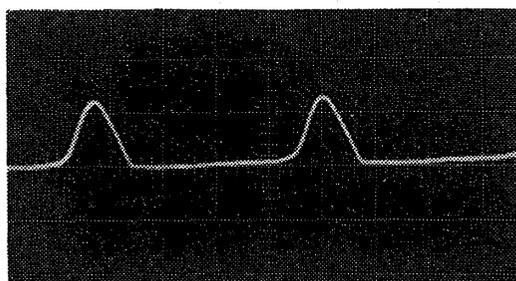
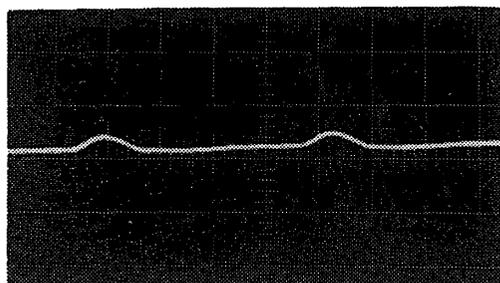
なお、電気炉中にて加熱処理を行なえば試料表面全体に酸化皮膜ができるので、これを研磨したアルミニウム板で ohmic にはさんで電極としている。

#### 2—5 電解液成分を変えた場合と整流特性

電解液としてしゅう酸溶液中にゲル状の高分子溶液(アルギン酸ナトリウムなどを含む)を与えた場合には、前述の電解液を使用した場合よりも整流出力が大きくなる<sup>2)</sup>が、しゅう酸溶液中に塩化カリウムの溶液を適量加



V : 5 V/div  
Electrode length : 1 mm  
Used electrolyte : A (20°C)



V : 5 V/div  
Electrode length : 1 mm  
Used electrolyte : B (20°C)

Fig.7 Wave forms of rectification used electrolyte are A and B.

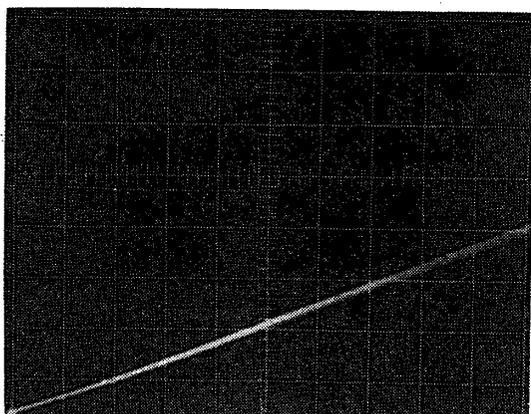
えた場合にも好結果を与えることがわかった。

Fig. 7には、電気炉中にて加熱酸化処理をした円柱状電極を使用し、0.08Nのしゅう酸溶液と0.1Nの塩化カリウム溶液を容量比10:0.8の割合にした電解液Aを利用した場合と0.08Nのしゅう酸溶液のみの電解液Bを利用した場合における整流波形の比較を示した。

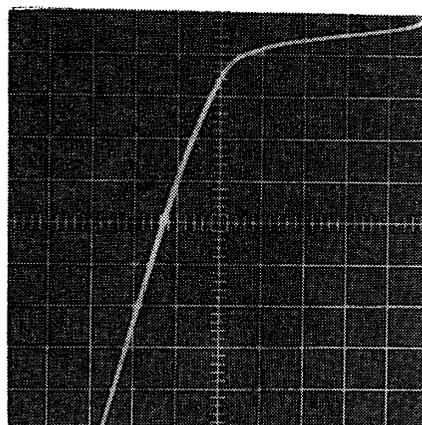
図より、電解液Aを使用した場合の方が電解液Bを使用した場合よりも整流能力が大きいことがわかる。この

ように整流性を良好にするためには、電解液中の各成分の割合を適量にして電解液の選択にも留意しなければならない。

Fig. 8は電圧—電流特性（電解液Aを使用）をカーブトレーサーにて示したものである。Fig 8—Aは順方向の特性で、先端より2mmのところの直径が0.25mmφの針状電極を使用し、Fig 8—Bは送方向の特性を示した。



H : 1 V/div, V : 0.2mA/div  
Forward characteristics  
Needle length : 0.5mm  
(Fig.8—A)



H : 1 V/div, V : 0.2mA/div  
Backward characteristics  
Needle length : 0.5mm  
(Fig.8—B)

Fig.8 V—I characteristics. Used electrode in electrolyte A are Al needle and Al rod of cylindrical type.

### 3. 絶縁体酸化皮膜を通しての電子伝導

薄い絶縁層を通しての電子伝導については、従来いくつかの考え方が行なわれているが、薄い一様な金属酸化膜が金属面上に形成されている場合には、伝導電流はショットキー電流とトンネル電流ありで、酸化膜の厚さ、温度、印加電圧のいずれかが主体となっていると考えられる。数百Å程度の厚い膜の場合はショットキー電流が支配的であり、数十Å程度の薄い膜の場合はトンネル電流が大きいものと考えられている<sup>5)</sup>。

ショットキー電流  $J_s$  は次式で与えられる<sup>6)</sup>。

$$J_s = 120T^2 S \times \exp \left\{ 3.8 \times 10^{-4} \sqrt{\frac{V}{ed}} - \phi \right\} / 8.69 \times 10^{-5} T \quad (1)$$

$T$ は絶対温度、 $S$ 電極の面積、 $V$ は印加電圧、 $e$ は誘電率、 $d$ は酸化膜の厚さ、 $\phi$ は障壁の高さである。

(1)式より  $J_s$  は温度依存性が大きいことがわかる。

トンネル効果については R. Holm<sup>7)</sup> が理論計算を行ない、J. C. Fisher ら<sup>8)</sup> が測定値と理論値の比較を行なっているが、R. Stratton<sup>9)</sup> は鏡像力や温度効果などの理論を修正して詳細な理論を発表し、次式のようにトンネル電流  $J_t$  を導いた。

$$J_t = J_{t0} \frac{\pi C_{10} \kappa T}{\sin(\pi C_{10} \kappa T)} \left[ \exp(b_{11}V - b_{12}V^2) \right] \times \left[ 1 - \exp(-C_{10}V) \right] \quad (2)$$

$$J_{t0} = \frac{4 \pi m e}{h^3} \frac{\exp(-b_{10})}{C_{102}} \quad (3)$$

$e$ ,  $m$ は電子の電荷および質量、 $\kappa$ はボルツマン定数、 $h$ はプランクの定数であり、 $b_{10}$ ,  $b_{11}$ ,  $b_{12}$ および $C_{10}$ は透過係数  $p(E_x)$  の対数を級数に展開して生じた第1項、第2項の係数を、さらに印加電圧  $V$  のべき級数に展開してえられる係数の値である。

$E_x = P_x x^2 / 2m$  であり、 $P_x$  は電子の金属1内における運動量の  $x$  方向成分である。

(2)式はトンネル電流  $J_t$  もある程度の温度依存性があることを示しているが、これはかなり小さいことがわかる。

電解型酸化アルミニウムダイオードについては、電極は電解液中にあるから、絶縁酸化皮膜表面の状態は常に変動しているものと推察され、膜厚を測定することは容易でないものと考えられる。そこで膜厚などに基づく伝導機構の詳細な解析は困難であろう。

しかるに、使用されたアルミニウム電極の酸化皮膜は実験結果より、かなりの厚さを有する場合と極めて薄い状態(ガスの焰により急速に加熱化した場合<sup>10)</sup>)もある

と考えられること。また常温以上の温度領域においては整流電流の温度依存性は著しいことが示されたが、この現象は、液温の上昇のために化学反応が盛んになり絶縁酸化皮膜の状態が大きく変化したことなどの結果によるものと考えれば、伝導電流は温度依存性が大きいものと結論することはできないが、ある程度の温度の影響をうけるものと推定すれば、電子伝導機構を(1)ショットキー電流説および(2)トンネル電流説により説明することができる。

さらに、アルミニウムの酸化皮膜は多孔性であり、多数のピンホールがあると認められている<sup>11)</sup>こと。および不純物を含んでいること。などを考察することにより、(3)ピンホール電流説<sup>12)</sup>、(4)不純物伝導説<sup>13)</sup>によっても説明することが可能である。

しかし、これらのうちで支配的であるものを決定することはさらに詳細な研究解析を必要とする次第である。

これらの事柄については、次の機会にゆづりたい。

### 4. む す び

以上、電解型の酸化アルミニウムダイオードについて種々にのべてきたが、要約すれば

(1) 針状のアルミニウムの表面に、主としてしゅう酸溶液を使用し陽極化成などにより酸化したものおよび棒状などのアルミニウムを電気炉中にて加熱酸化処理を行なったものは、電解型ダイオードの電極とすることができる。

(2) 電解液の種類およびその組成の割合を変化すれば整流電流は著しく影響をうけるが、例えば電解液としてしゅう酸溶液に適量の塩化カリウムなどを与えた場合には整流能力が向上する。

(3) 電解型  $Al_2O_3$  ダイオードの絶縁体酸化皮膜を通して流れる電子の伝導機構は種々に考察されるから、整流の機構解析にはさらに詳しい検討が必要である。などである。

### 文 献

- 1) 籠田, 山口: 第16回電気四学会中国支部連合大会 103, (1965)
- 2) 籠田: 第13回応用物理学関係連合講演会, 第21回日本物理学会年会合同講演会 150 (1966)
- 3) G. T. Advani et al: proc. I. R. E, 60, No 6, 1530 (1962)
- 4) P. R. Emtage and W. Tantraporn: Phys.

- Rev. Letter, 8, 267 (1962)
- 5) 難波, 他: 応用物理 32, 8 (1968)
- 6) R. H. Good and E. W. Müller: Handbuch der Physik, Band XXI (Berlin, 1958)
- 7) R. Holm: J. Appl. phys. 22, 569 (1951)
- 8) J. C. Fisher and I. Giaever: J. Appl Phys. 32, 172 (1961)
- 9) R. Stratton: J. Phys. Chem. Solie 23, 1177 (1962)
- 10) C. E. Skinner and L. W. Chubb: Trans. Amer. Electrochem. Soc. 26, 143, (1914)
- 11) 岩村, 大沢, 軽金属, No. 4, 96 (1952)
- 12) R. F. Schwarz and J. P. Spratt: Proc, I. R. E, 50, 467 (1962)
- 13) C. A. Mead: Phys. Rev. 128, 2088 (1962)

(昭和41年6月30日受理)