

アノード酸化による新規ニオブ電解コンデンサー用酸化皮膜の作成

北大院工、東北大金研* 長原和宏、菊地竜也、坂入正敏、高橋英明、永田晋二*

Formation of Oxide Film for New Niobium Electrolytic Capacitor by Anodizing

Kazuhiro Nagahara, Tatsuya Kikuchi, Masatoshi Sakairi, Hideaki Takahashi, and Shinji Nagata*

Graduate School of Engineering, Hokkaido Univ. Sapporo 060-8628

*Institute of Material Research, Tohoku Univ. Sendai 980-8577

Key Words: Anodizing, Phosphoric acid, Current density, Temperature, Film thickness

Abstract: Niobium specimens with chemical polishing were anodized galvanostatically at $i_{a, ini} = 1 \sim 1000 \text{ A m}^{-2}$ up to $E_a = 100 \text{ V}$, and then potentiostatically at $E_a = 100 \text{ V}$ for $t_{pa} = 7.2 \text{ ks}$ in phosphoric acid solutions at different temperatures, between $T_a = 293 \sim 353 \text{ K}$. The spectra of Rutherford backscattering spectroscopy (RBS) showed that higher $i_{a, ini}$ and lower T_a cause film thickness to decrease. Micro imperfections were formed in the film at the ridge of convex network structure produced by chemical polishing, and the number of imperfections is smaller at higher $i_{a, ini}$ and T_a .

1. はじめに

現在、小型大容量のコンデンサーとしてタンタル固体電解コンデンサーが実用化されている。しかし、タンタルの資源は稀少であるため、その需要が増大すると原料価格が高騰する。実際に 2000 年には、携帯電話の急激な普及とともにタンタルコンデンサーの需要が増大し、タンタルの原料価格が高騰する事態が起こった。そのため、タンタルと物性が似ており、資源が豊富なニオブを陽極材料とするコンデンサーの開発が進められている。

本研究においては、新規ニオブ電解コンデンサーの開発を目的とし、その誘電体として用いられるアノード酸化皮膜の構造および誘電的性質が、アノード酸化時の電流密度、温度および溶液の濃度によりどのように変化するかを調べた。

2. 実験方法

- 1) 前処理: ニオブ箔を $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ に切り出し(枝付き)、 $\text{HF}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ 溶液中で化学研磨を行った。
- 2) アノード酸化: $T_a = 293 \sim 353 \text{ K}$ の $C = 0.015 \text{ kmol m}^{-3} \text{ H}_3\text{PO}_4$ 溶液中において、 $i_{a, ini} = 1 \sim 1000 \text{ A m}^{-2}$ の定電流を与えてアノード酸化を行い、電位が 100V に到達したのち、その電位に $t_{pa} = 0 \sim 7.2 \text{ ks}$ 保持した。
- 3) インピーダンス測定: アノード酸化後、試料を $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_3\text{BO}_4 / 0.05 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 溶液中に浸漬し、バイアス電圧 $V_b = 0, 1, 2, 3\text{V}$ において周波数 $f = 10\text{mHz} \sim 100\text{kHz}$ の交流電圧 100mV を与えてインピーダンス測定を行った。ボード線図解析法によりデータを解析し、電気容量 C_p と誘電正接 $\tan \delta$ を求めた。
- 4) 皮膜の構造観察: 共焦点走査型レーザー顕微鏡 (CSLM) を用いて皮膜表面の構造を観察した。
- 5) 皮膜厚さの測定: RBS スペクトルの解析により、各条件でアノード酸化した試料の $t_{pa} = 0$ および 7.2 ks における皮膜厚さを求めた。

3. 結果と考察

図1は、 $i_{a,ini} = 4 \text{ A m}^{-2}$, $T_a = 333 \text{ K}$ の条件でアノード酸化した試料の表面 CSLM コントラストイメージである。多数の黒点が局所的に観察されるが、これらは、その内部に結晶性酸化物を含む花びら状欠陥である。この欠陥は、ニオブアノード酸化皮膜の電気容量のバイアス依存性や $\tan \delta$ の増大などのコンデンサーとして相応しくない誘電的性質を引き起こすことがインピーダンス測定よりわかった。また、この欠陥の数は、 $i_{a,ini}$ を大きくし T_a を低くすることにより減少することが明らかである(図2および図3)。図4および図5に、 $t_{pa} = 0$ および 7.2 ks における皮膜厚さ d と $i_{a,ini}$ および T_a の関係を示す。 $t_{pa} = 0$ における d は、 $i_{a,ini}$ の増大および T_a の低下とともに減少する。一方、 $t_{pa} = 7.2 \text{ ks}$ における d は、 T_a の低下とともに減少するが、 $i_{a,ini}$ には依存しない。すなわち、皮膜に生成する欠陥の数は、最終的な皮膜厚さではなく、定電流アノード酸化終了時の皮膜厚さと密接な関係があると推察される。

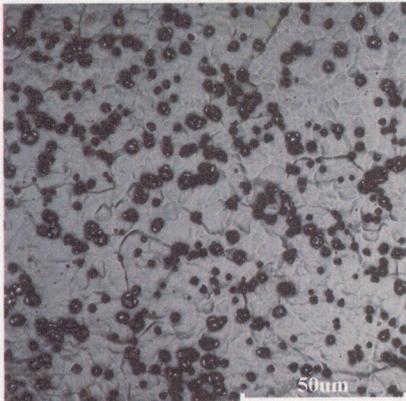


図1 $i_{a,ini} = 4 \text{ A m}^{-2}$, $T_a = 333 \text{ K}$ で得られた皮膜の表面写真

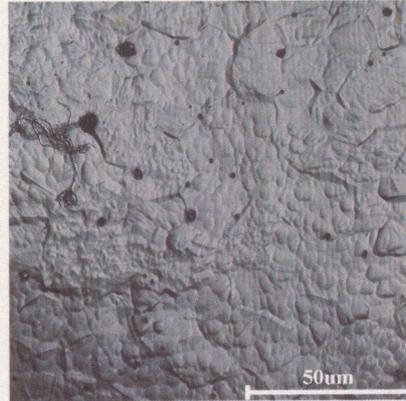


図2 $i_{a,ini} = 1000 \text{ A m}^{-2}$, $T_a = 333 \text{ K}$ で得られた皮膜の表面写真

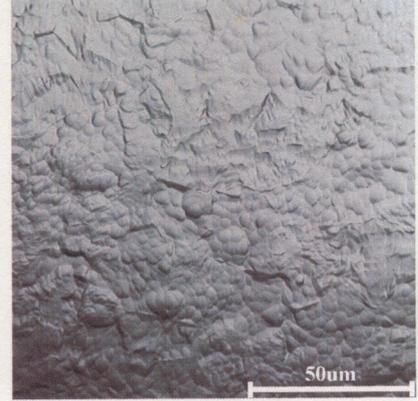


図3 $i_{a,ini} = 4 \text{ A m}^{-2}$, $T_a = 293 \text{ K}$ の条件で得られた皮膜の表面写真

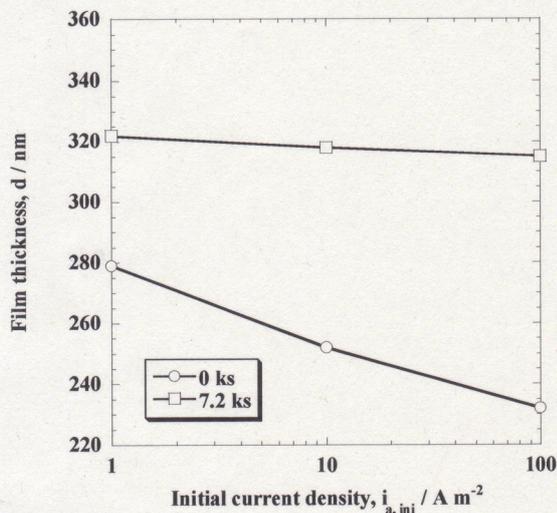


図4 初期電流密度 $i_{a,ini}$ と皮膜厚さ d との関係

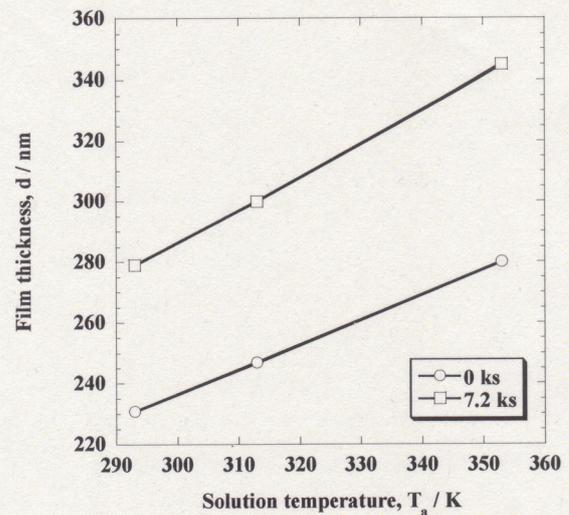


図5 溶液温度 T_a と皮膜厚さ d との関係

4. まとめ

ニオブアノード酸化皮膜に生成する結晶性酸化物を含む花びら状欠陥の数は、初期電流密度が高く、溶液温度が低いほど少ない。また、定電流アノード酸化終了時の皮膜厚さも、初期電流密度が高く、溶液温度が低いほど少なく、アノード酸化皮膜に生成する欠陥の数は、最終的な皮膜厚さではなく、定電流アノード酸化終了時の皮膜厚さと密接に関連していると考えられる。