

ニオブアノード酸化皮膜の成長挙動と 誘電的性質に関する研究

学位論文内容の要旨

現在、電解コンデンサーの陽極材料として用いられている金属には、アルミニウム、タンタルおよびチタンなどが挙げられる。その中でも、特に小型大容量で優れた電気的特性をもつコンデンサーとしてタンタル固体電解コンデンサーが用いられてきた。しかし、2000年に携帯電話の普及に伴ってタンタル原料価格の高騰が起こり、メーカーが原料を調達できなくなったためにタンタル固体電解コンデンサーの供給が止まってしまう事態が起こった。それ以降、タンタルと物性が良く似ており、資源が豊富で安定した原料調達が可能なニオブが、タンタルに代わる陽極材料として注目を集め始めた。

一方、ニオブ固体電解コンデンサーの開発およびニオブアノード酸化皮膜の研究は、それ以前より行われてきた。ニオブのアノード酸化皮膜は、高い比誘電率を有しており、電解コンデンサーの陽極材料に適していると思われたが、熱処理による漏れ電流および電気容量の増大、電気容量のバイアス依存性などのコンデンサーとして相応しくない特性が現れるため、実用化が困難であった。また、ニオブのアノード酸化皮膜は、基本的に絶縁体として取り扱われるが、その禁止帯幅は3.4 eVであるため、半導体的な性質を併せ持っている。例えば、光を照射することにより光電流が流れる性質や水溶液中においてカソード分極すると、電子が皮膜内を移動し、皮膜表面上において電気化学反応を起こす性質などが知られている。特に、水溶液中において大きくカソードに分極したさい、プロトンの還元反応が起こるとともに、皮膜内に水素が吸収され、皮膜の電気抵抗を著しく低下することが報告されており、これは、ニオブアノード酸化皮膜をコンデンサーの誘電体として用いることを考えた場合に、大きなデメリットになると考えられる。

本研究の目的は、ニオブ固体電解コンデンサーの実用化のための基礎的な研究として、誘電体材料となるニオブアノード酸化皮膜を種々の電解条件において形成し、その成長挙動、構造および誘電的性質の詳細を調べるとともに、それらの関連性を見出すことである。また、水溶液中においてアノード酸化皮膜化成ニオブ電極を種々の電位にて定電位カソード分極したさいの、皮膜の表面構造、深さ方向元素濃度分布および化学結合状態を調べ、皮膜内に水素が吸収されるメカニズムを検討するとともに、各電位にてカソード分極したさいのバンド構造について考察した。

本論文は、以下に示す第6章からなり、各章の概要は次のようである。

第1章は序論であり、ニオブの歴史、資源、物性および用途などの点から、タンタルとの類似点と相違点を記すとともに、バルブ金属のアノード酸化皮膜および電解コンデンサーに関する重要な基礎的事項を述べている。また、ニオブ固体電解コンデンサー開発の意義を述べ、本研究の目的を記している。

第2章においては、種々の溶液温度および電流密度において、アノード酸化電位 $E_a = 100 \text{ V}$ までアノード酸化を行い、そのさいの皮膜の厚さ、表面構造、組成および誘電的性質を、共焦点走査レーザー顕微鏡 (CSLM)、走査型電子顕微鏡 (SEM)、ラザフォード後方散乱分光分析 (RBS)、グロー放電発光分光分析 (GD-OES) および電気化学インピーダンス分析 (EIS) により追跡し、ニオブアノード酸化皮膜の成長挙動を詳細に調べた結果、以下のことが明らかになった。すなわち、1) 定電流アノード酸化のさい、ニオブアノード酸化皮膜は Guntherschultze と Betz の実験式に従って成長し、 $E_a = 100 \text{ V}$ においては、電流密度が高く、温度が低いほど、皮膜は薄い。2) Nb^{5+} イオンの輸率および皮膜中に取り込まれる電解質アニオンの量は、電流密度の増大および溶液温度の低下とともに増大する。3) また、このときに生成するアモルファスの酸化皮膜は、比較的良好な誘電的特性を示す。

第3章においては、定電流アノード酸化に引き続いて $E_a = 100 \text{ V}$ において長時間定電位アノード酸化を施すことにより、皮膜の構造および誘電的性質がどのように変化するかを、CSLM、SEM、RBSのほか in-situ 原子間力顕微鏡 (AFM) により調べた結果、次のことがわかった。すなわち、1) 長時間の定電位アノード酸化を施すと、試料表面の微細凹凸構造の凸の部分において優先的に生成した結晶性酸化物の核が時間とともに成長し、皮膜全面を覆うようになるまで大きくなる。2) 結晶性酸化物の核のほとんどは、定電流アノード酸化時もしくは定電位アノード酸化初期に生成し、長時間定電位アノード酸化してもその数は増大しない。3) 長時間定電位アノード酸化して、ほぼ全面を結晶性酸化物が覆った試料において、インピーダンス測定を行うと、誘電分散と電気容量のバイアス依存性が顕著になる。上記の実験結果より、Nb アノード酸化皮膜の誘電分散や電気容量のバイアス依存性は、結晶性酸化物に特有な花びら状構造により引き起こされることが明らかとなった。

第4章においては、定電位アノード酸化の前に行う定電流アノード酸化のさいの電流密度および溶液温度を種々変化させてアノード酸化皮膜を形成し、それらが、定電位アノード酸化のさいに生成する酸化皮膜の構造と誘電的性質にどのような影響を与えるかを調べた。その結果、1) 結晶性酸化物の生成は、定電流アノード酸化のさいの電流密度を高くして、溶液温度を低くするほど抑制される。2) このようにして形成した結晶性酸化物をほとんど含まないアノード酸化皮膜は、誘電分散や電気容量のバイアス依存性をほとんど示さない。また、3) 結晶性酸化物の核の生成挙動は、定電流アノード酸化終了時の皮膜厚さ、皮膜中の電解質アニオンの混入量、 Nb^{5+} イオンの輸率およびアノード酸化前に生成している自然酸化皮膜により大きく変化する。

第5章においては、結晶性酸化物が生成しない電解条件でニオブ上にアノード酸化皮膜を形成したのち、中性ポレート溶液中においてカソード分極し、皮膜中への水素吸収の挙動について、X線光電子分光分析 (XPS)、GD-OES を用いて調べた結果、以下のことが明らかになった。 $E_c > -0.36 \text{ V}$ の比較的高い電位に分極した場合には、皮膜表面においてプロトンもしくは溶存酸素の還元が起こるだけで、皮膜構造に変化は見られないが、 $E_c < -2.36 \text{ V}$ の低い電位に分極すると、アノード酸化皮膜表面が、 Nb_2O_5 から $\text{Nb}_2\text{O}_3(\text{OH})_2$ に変質するとともに、水素がアノード酸化皮膜/素地金属界面に濃縮し、素地金属中へ拡散することが明らかになった。

第6章は、本論文の総括である。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 高 橋 英 明
副 査 教 授 大 塚 俊 明
副 査 教 授 黒 川 一 哉
副 査 教 授 幅 崎 浩 樹

学 位 論 文 題 名

ニオブアノード酸化皮膜の成長挙動と 誘電的性質に関する研究

現在、電解コンデンサーの陽極材料として用いられている金属には、アルミニウム、タンタルおよびチタンが挙げられる。その中でも、特に小型大容量で優れた電気的特性をもつコンデンサーとしてタンタル固体電解コンデンサーが用いられてきた。しかし、タンタル資源はあまり多くなく、価格も安定しないため、タンタルと物性が良く似ており、資源が豊富で安定した原料調達可能なニオブが、タンタルに代わる陽極材料として注目を集めている。ニオブのアノード酸化皮膜は、比較的高い比誘電率を有しており、大容量電解コンデンサーの誘電体材料として利用可能であるが、熱処理による漏れ電流および電気容量の増大、電気容量のバイアス依存性などのコンデンサーとして相応しくない特性をも併せ持っている。また、光を照射することにより光電流が流れる性質や、水溶液中においてカソード分極すると、電子が皮膜内を移動し、皮膜表面上において電気化学反応を起こす性質などが知られている。

本論文の目的は、ニオブ固体電解コンデンサーの実用化のための基礎的な研究として、ニオブアノード酸化皮膜の成長挙動と構造および誘電的性質を詳細に調べるとともに、水溶液中においてアノード酸化皮膜化成ニオブ電極をカソード分極したさいの挙動について検討することである。

本論文は6章からなる。

第1章は序論であり、ニオブとタンタルの資源、物性および用途等を比較するとともに、バルブ金属のアノード酸化皮膜および電解コンデンサーに関する重要な基礎的事項を述べている。また、ニオブ固体電解コンデンサー開発の意義を述べ、本研究の目的を記している。

第2章においては、種々の溶液温度および電流密度において定電流アノード酸化して得られる皮膜の厚さ、表面構造、組成および誘電的性質を測定し、ニオブアノード酸化皮膜の成長機構の解明を試みている。その結果、定電流アノード酸化のさい、ニオブアノード酸化皮膜は Guntherschultze と Betz の実験式に従って成長し、 Nb^{5+} イオンの輸率および皮膜中に取り込まれる電解質アニオンの量は、電流密度の増大および溶液温度の低下とともに増大することを見出している。

第3章においては、定電流アノード酸化に引き続いて100Vの定電位アノード酸化を施したさい、皮膜の構造および誘電的性質がどのように変化するかを調べた結果、以下のことを見出してい

る。すなわち、1) 定電位アノード酸化のさい、試料表面の微細凹凸構造の凸の部分において優先的に生成した結晶性酸化物の核が時間とともに成長して花びら状欠陥部となる。2) 結晶性酸化物の核のほとんどは、定電流アノード酸化時もしくは定電位アノード酸化初期に生成し、長時間定電位アノード酸化してもその数は増えない。3) 長時間定電位アノード酸化してほぼ全面を結晶性酸化物が覆った試料において、皮膜の誘電分散と電気容量のバイアス依存性が顕著である。

第4章においては、定電位アノード酸化のさいのアノード酸化皮膜の生成挙動および誘電的性質の、アノード酸化初期の定電流アノード酸化時における電流密度および溶液温度による変化を調べた結果、次のことを明らかにしている。すなわち、1) 結晶性酸化物の生成は、定電流アノード酸化のさいの電流密度を高くし、溶液温度を低くするほど抑制される。2) このようにして形成した結晶性酸化物をほとんど含まないアノード酸化皮膜は、誘電分散や電気容量のバイアス依存性をほとんど示さない。3) 結晶性酸化物の核の生成挙動は、定電流アノード酸化終了時の皮膜厚さ、皮膜中の電解質アニオンの混入量および Nb^{5+} イオンの輸率により大きく変化する。

第5章においては、結晶性酸化物が生成しない電解条件でニオブ上にアノード酸化皮膜を形成したのち、中性ボレート溶液中においてカソード分極したさいの挙動について調べた結果、以下のことを明らかにしている。すなわち、1) $E_c > -0.36$ V の比較的高い電位に分極した場合には、皮膜表面においてプロトンもしくは溶存酸素の還元が起こるだけで、皮膜構造に変化は見られない。2) $E_c < -1.36$ V の低い電位に分極すると、アノード酸化皮膜表面が、 Nb_2O_5 から $Nb_2O_3(OH)_2$ に変質するとともに、水素がアノード酸化皮膜/素地金属界面に濃縮し、素地金属中へ拡散する。

第6章は総括である。

これを要するに、著者はニオブ固体電解コンデンサーの新規誘電体材料を開発することを目的に、ニオブアノード酸化皮膜の成長挙動および構造と誘電的性質の関連性について多くの知見を得たものであり、表面処理工学の発展に貢献するところ大である。よって著者は、北海道大学の博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。