ニオブアノード酸化皮膜の誘電特性に対する有機酸電解液へのアンモニア添加の効果

西村和子^a, 板谷浩丘^b, 長原和宏^c, 高橋英明^d, 阿相英孝^a, 小野幸子^{a,*}

^a 工学院大学 工学部 (〒192-0015 東京都八王子市中野町 2665-1)

^b 工学院大学 工学部 [現所属: ユー・エム・シー・ジャパン(株) (〒294-0014 千葉県館山市山本 1580)]

^c 北海道大学 大学院工学研究科 [現所属: 日本ケミコン(株) (〒141-8605 東京都品川区大崎 5-6-4)]

^d 北海道大学 大学院工学研究科 [現所属: 旭川工業高等専門学校 (〒071-8142 北海道旭川市春光台 2 条 2-1-6)]

Effect of Ammonium Hydroxide Addition to Organic Acid Electrolytes for Capacitance Increase of Anodic Oxide Films Formed on Niobium

Kazuko NISHIMURA^a, Hiroki ITAYA^b, Kazuhiro NAGAHARA^c, Hideaki TAKAHASHI^d,
Hidetaka ASOH^a and Sachiko ONO^{a,*}

^a Faculty of Engineering, Kogakuin University (2665-1 Nakano, Hachioji, Tokyo 192-0015)

^b Faculty of Engineering, Kogakuin University [Present: UMC Japan Corporation (1580, Yamamoto, Tateyama, Chiba, 294-0014)]

^c Graduate School of Engineering, Hokkaido University [Present: Nippon Chemi-Con Corporation (5-6-4, Osaki, Shinagawa, Tokyo, 141-8605)]

^d Graduate School of Engineering, Hokkaido University [Present: Asahikawa National College of Technology (2-2-1-6, Syunkohdai, Asahikawa, Hokkaido, 071-8142)]

Dielectric properties of anodic oxide films formed on niobium in oxalic acid or succinic acid solution with addition of ammonium hydroxide were investigated with particular attention to the incorporated electrolyte species. The films' capacitance increased considerably when the electrolyte pH was adjusted to more than 8 and the nitrogen content in the films increased concomitantly with increasing electrolyte pH. The anodic film formed in the oxalic acid solution showed the highest capacitance and the relative permittivity of the film was assumed to be 256. Impedance measurements indicated a monolayer in films formed in acidic electrolytes, whereas films formed in alkaline electrolytes were composed of two layers having different resistance. The outer layer thickness, accounting for approximately 65% of the film, was related to that of the layer containing nitrogen. Therefore, nitrogen incorporation was inferred as a cause of double layers in films formed in alkaline electrolytes, as reported in the case of alkaline phosphoric acid. The leakage current of the films was independent of the electrolyte species when measurements were conducted in the dark. However, under the room lighting, the leakage current of films formed in an electrolyte of pH 10 was approximately 10 times higher than that of films formed in acidic electrolytes. The photoreactivity is attributed to the semiconductor property of a niobium oxide film induced by nitrogen incorporation.

Keywords : Niobium, Anodic Oxide Film, Dielectric Properties, Nitrogen Incorporation, High Capacitance

1. 緒 言

パソコンやゲーム機には小型で高容量のタンタルコンデンサが用いられている。電子機器の普及によりタンタルコンデンサの原料であるタンタルが不足し、2000 年頃に価格が高騰した¹⁾。そこで、タンタルに比べて資源が豊富なニオブが注目され、ニオブ電解コンデンサに応用するために、ニオブのアノード酸化に関する基礎研究がなされてきた。アノード酸化により生成する皮膜はアモルファスの五酸化ニオブ (Nb_2O_5) であり、その比誘電率は約 40 で、五酸化タンタル (Ta_2O_5) の約 25 より高いため、コンデンサの更なる小型・高容量化が期待できる。しかし、 Nb_2O_5 は加熱²⁾やアノード酸

化皮膜の成長過程で結晶化が起こりやすく、結晶化にともない欠陥が生成し、漏れ電流が増加するため^{3)~6)}、ニオブ電解コンデンサを実用化する上で課題がある。

これまでに著者らは、ニオブアノード酸化皮膜の誘電特性に及ぼすアノード酸化条件について検討してきた^{7)~13)}。その検討過程で、一般にニオブアノード酸化皮膜の生成にはリン酸電解液が用いられるが、アンモニア水を添加してアルカリ性にしたリン酸中でアノード酸化すると、酸化皮膜の静電容量が顕著に増大することを見出した^{9),10)}。その後のインピーダンス測定により、酸性の電解液中で生成した酸化皮膜 (以降、酸性皮膜と省略表記) は電氣的に一層であるが、アンモニア水を添加し、pH を 10 にした電解液中で生成した酸化皮膜 (以降アルカリ性皮膜と省略表記) は抵抗の異なる電氣的な二層構造を持つことが示された^{11)~13)}。皮膜の二層構造の

* E-mail : sachiono@cc.kogakuin.ac.jp

加した。pH 10 の電解液において、酸化皮膜の静電容量はアンモニア水無添加の約 5 倍以上であった。別報¹³⁾のリン酸を用いた場合と同様に、シュウ酸、コハク酸にアンモニア水を添加した場合においても酸化皮膜はアルカリ性領域で高い静電容量を示し、さらにその値はリン酸の pH 10 の場合の 12 mFm^{-2} に比較してシュウ酸、コハク酸電解液の場合がより高い値を示した。

図 3 はシュウ酸のアルカリ性皮膜の断面 STEM 像である。図中の矢印部分がアノード酸化皮膜であり、アノード酸化皮膜表面は平坦なアモルファス構造を示し、膜厚は約 150 nm であった。この値はリン酸のアルカリ性皮膜の厚さ $155 \text{ nm}^{10)}$ よりやや薄い。

3.3 インピーダンス測定による等価回路解析

シュウ酸、コハク酸電解液へのアンモニア水添加によるアノード酸化皮膜の顕著な高容量化の原因を調べるため、酸性皮膜とアルカリ性皮膜の電気特性をインピーダンスから評価した。図 4 (a) にシュウ酸の酸性皮膜とアルカリ性皮膜のインピーダンスボード線図を示す。酸性皮膜において、 $\log |Z|$ vs. $\log f$ 曲線の傾きがゼロとなる 110 kHz 以上の範囲は溶液抵抗 (R_{sol}) を表す。120 mHz から 110 kHz で $\log |Z|$ vs. $\log f$ 曲線の傾きはほぼ -1 、位相差は -90° であり、酸化皮膜の容

量 (C_{film}) を表す。これから酸化皮膜の等価回路を図 4 (b) に示すように求めることができる⁶⁾。一方、アルカリ性皮膜では、 $\log |Z|$ vs. $\log f$ 曲線は二つの変曲点を示した。酸性皮膜と同様に高周波数領域は R_{sol} を表し、23 kHz から 110 kHz の $\log |Z|$ vs. $\log f$ 曲線の傾きが -1 に近似できる範囲で皮膜外層の容量 (C_{outer}) を、1.5 kHz から 23 kHz の傾きが -1 より緩やかになる範囲は皮膜外層の抵抗 (R_{outer}) を表すと考えられる。再び傾きがほぼ -1 となる 1.5 kHz 以下で皮膜内層の容量 (C_{inner}) を示す。したがって、シュウ酸のアルカリ性皮膜の等価回路は図 4 (c) のようになり、酸化皮膜は異なる抵抗を持つ電気的二層構造を持つと考えられる。コハク酸を用いた場合もシュウ酸と類似の等価回路が求められ、リン酸の場合¹³⁾と同様に、シュウ酸、コハク酸を用いた場合も酸性皮膜は電気的に一層であるが、アルカリ性皮膜は電気的に抵抗の異なる二層構造を持つことが明らかになった。

表 1 に種々の電解液中で生成した酸化皮膜のインピーダンスボード線図解析結果を示し、リン酸溶液中で生成した酸化皮膜のインピーダンス解析結果と比較した¹³⁾。アノード酸化皮膜の抵抗は非常に高く、本研究の周波数範囲で酸性皮膜の抵抗 (R_{film}) およびアルカリ性皮膜の内層の抵抗 (R_{inner}) は不定であった。しかしアルカリ性皮膜の外層の抵抗 (R_{outer}) は顕著に低く、 $4 \times 10^{-3} \Omega \text{m}^2$ 程度となった。酸性皮膜の容量は電解液種に依らずほぼ同じで約 2.7 mFm^{-2} であったが、アルカ

Fig. 2 Change in capacitance of the films formed in oxalic acid and succinic acid with electrolyte pH adjusted by ammonium hydroxide.

Fig. 3 STEM image of cross section of the anodic oxide film formed in oxalic acid (pH 10) with deposited carbon layer and Pt.

Fig. 4 (a) Impedance diagrams and equivalent circuits corresponding to the film formed in (b) oxalic acid (pH 1.3) and (c) alkaline oxalic acid adjusted to pH 10 with the addition of ammonium hydroxide.

Table 1 Capacitance and resistance by the fitting analysis of impedance simulation of the films formed in oxalic acid and succinic acid with the variation of pH.

Acidic electrolyte		Oxalic acid	Succinic acid	Phosphoric acid
Alkaline electrolyte (pH 10)	$C_{\text{film}} / \text{mFm}^{-2}$	2.74	2.67	2.68
	$C_{\text{outer}} / \text{mFm}^{-2}$	3.75	3.66	3.45
	$R_{\text{outer}} / \Omega \text{m}^2$	4.0×10^{-3}	3.7×10^{-3}	3.4×10^{-3}
	$C_{\text{inner}} / \text{mFm}^{-2}$	15.7	14.7	14.5

Fig. 5 Changes in impedance diagrams of the alkaline oxalic acid films (pH 10) after the film dissolution by dipping in sodium hydroxide for 0 min, 8 min, 12 min, 13 min and 19 min.

リ性皮膜は電解液種による違いが見られた。アルカリ性皮膜の静電容量は顕著に高く、特に内層の容量は外層の容量より約4倍高かった。いずれの電解液においても、アルカリ性皮膜の電気的二層構造や高容量化が確認されたが、リン酸よりシュウ酸、コハク酸を用いた方が内層、外層ともに高い静電容量を示し、特にシュウ酸が最も高かった。

3. 4 化学溶解を利用した酸化皮膜の深さ方向の構造評価

シュウ酸、コハク酸で生成した抵抗の異なる二層から成るアルカリ性皮膜の構造の詳細を明らかにするために、酸化皮膜を水酸化ナトリウムに浸漬して段階的に溶解し、インピーダンスの変化を調べた。図5はシュウ酸のアルカリ性皮膜と、同皮膜を8, 12, 13, 19分間溶解した際のインピーダンスボード線図である。酸化皮膜を溶解すると、溶解12分後までは周波数120 mHzから1.5 kHzの内層の容量を示す範囲でインピーダンスはほとんど変化しないが、周波数1.5 kHzから23 kHz、つまり皮膜外層の容量を示す周波数領域において $\log |Z|$ vs. $\log f$ 曲線は下方方向にシフトした。酸化皮膜の溶解により外層部分の膜厚が薄くなり、静電容量が高くなったためである。酸化皮膜を13分溶解したところで、溶解前に周波数1.5 kHzと23 kHzで観察されていた変曲点は消失し、120 kHz以下で $\log |Z|$ vs. $\log f$ 曲線の傾きがほぼ-1の直線に変化した。すなわち、外層部分はすべて溶解され、内層のみになったと言える。この時、内層の容量を示す周波数範囲の $\log |Z|$ vs. $\log f$ 曲線は若干上方方向にシフトしたが、この理由は不明である。その後、酸化皮膜の溶解の進行にともない、 $\log |Z|$ vs. $\log f$ 曲線は下方方向にシフトした。溶解する前の酸化皮膜の耐圧は67 Vであったが、13分間溶解した酸化皮膜は耐圧24

Fig. 6 (a) GDOES depth profile of constituent elements and (b) the cross sectional representation of the structure of the film formed in alkaline oxalic acid (pH 10).

Vであった。すなわち、試料を水酸化ナトリウムに13分間浸漬することで深さ方向に皮膜の64%を溶解除去したことになる。したがって、アルカリ性皮膜において、電気的二層構造の外層は酸化皮膜の表面から約65%の深さまでを占めると考えられる。

3. 5 酸化皮膜中の深さ方向元素分布の測定

図6(a)にシュウ酸のアルカリ性皮膜の深さ方向元素分布を示す。ニオブのプロファイルに着目し、その発光強度が酸化皮膜部分から素地に対して50%まで増加した地点(スパッタリング時間53秒)を酸化皮膜/ニオブ素地界面とすると、アルカリ性皮膜には酸化皮膜の深さ約70%まで窒素が混入していると考えられる。インピーダンス測定から見積もった酸化皮膜の構造と比較すると、電気的二層構造の外層の厚さ分65%が溶解したとき、酸化皮膜に残る窒素混入量はかなり低下することがわかる。したがって、図6(b)のアルカリ性皮膜の断面模式図に示すように、インピーダンス測定による外層は窒素混入層に相当すると言えよう。種々の電解液を用いたとき、酸化皮膜の溶解にともなうインピーダンスの変化から求めた外層の割合はいずれも約65%であり、GDOESから求めた酸化皮膜中の窒素の混入深さは同様に約70%で、

電解液種によって窒素の混入深さは変わらなかった。酸性皮膜中には窒素が含まれないから、アルカリ性皮膜における抵抗の異なる電気的二層構造は、皮膜表層から約 70% まで混入する窒素が原因と考えられる。

電解液の pH を変化させた時、酸化皮膜に混入した窒素量の相対的な変化を図 7 に示す。窒素混入量は GDOES 測定による窒素のプロファイルにおける発光強度の積分値から評価した。酸化皮膜への窒素混入量は電解液の pH が高いほど多く、pH 8 以上で著しく増加した。この変化は図 2 に示した電解液の pH に対する静電容量の変化にほぼ一致しており、酸化皮膜中の窒素混入量が多いほど静電容量が高いと言える。アルカリ性皮膜の窒素の混入深さおよび混入量の電解液種による違いは少なかった。しかし、電解液由来の混入元素に注目すると、リン酸では、生成した酸化皮膜中にリンが深さ方向に約 50% まで混入し、電解液の pH が高くなるにつれリンの混入深さは低下し、混入量は減少する¹⁰⁾。一方、シュウ酸、コハク酸で生成した酸化皮膜はアニオン由来の炭素が混入すると考えられる。アルミニウムのポーラス型皮膜において、リン酸では酸化皮膜の約 75% の深さまで混入し、シュウ酸ではより深い 90% 程度まで混入することが報告されており¹⁵⁾、シュウ酸などの有機酸中で生成したニオブバリヤー型アノード酸化皮膜においては皮膜の 70-80% 程度の深さまで有機酸の電解質アニオンが封入されることが推定される。また、電解液の pH が高いと皮膜の GDOES 測定における炭素の発光強度が低下する傾向がみられた。このように電解液種によって酸化皮膜への電解質イオンの混入挙動が異なると予想され、その混入挙動の違いが皮膜の静電容量にも影響すると考えられる。

3. 6 酸化皮膜の誘電率および溶解にともなう静電容量の変化

酸化皮膜の容量と誘電率の関係は次の(2)式で表される。

$$C = \epsilon_r \epsilon_0 S / d \quad \cdots \cdots \cdots (2)$$

ここで、 C は静電容量、 ϵ_r はアノード酸化皮膜の比誘電率、 ϵ_0 は真空の誘電率 ($8.854 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$)、 S は誘電体の表面積、 d は誘電体皮膜の厚さである。したがって、膜厚と静電容量

が分かれば比誘電率を求めることができる。

アルカリ性皮膜は電気的二層構造を持つため、シュウ酸の場合の膜厚 150nm から、外層が酸化皮膜全体の 65% であれば膜厚は約 97.5 nm、内層の膜厚は約 52.5 nm となる。外層の静電容量は 3.75 mFm^{-2} 、内層は 15.7 mFm^{-2} であるから、酸化皮膜の比誘電率はそれぞれ 41, 93 となる。リン酸で生成した皮膜について一般的に言われる比誘電率 40 と比べて、外層の比誘電率は同等であるが、内層は 2 倍以上高かった。

シュウ酸中で生成した酸化皮膜を水酸化ナトリウムに浸漬溶解したときの静電容量の変化を、皮膜厚さに対応する耐圧 V_f に対してプロットした結果を図 8 に示す。静電容量は図 5 のインピーダンス測定の結果から求めた値である。酸性皮膜では耐圧、すなわち膜厚が低下するにしたがって静電容量は反比例して増加した。静電容量は(2)式にしたがい、膜厚の逆数に比例するためである。一方、アルカリ性皮膜の外層の容量は酸性皮膜の約 1.4 倍であり、酸性皮膜と同様に酸化皮膜の溶解にともない増加した。また、アルカリ性皮膜の内層の容量は約 16.5 mFm^{-2} で、厚さの違いに起因する分を含めて外層の約 4.4 倍高い値を示した。酸化皮膜の外層が溶解される間、内層の容量は一定であるが、溶解が進行して内層が露出すると酸性皮膜と同程度に低下した。酸性皮膜の溶解による容量変化が厚さの減少のみで説明されるのに対し、本手法による解析の結果、アルカリ性皮膜では外層が溶解される前の内層の容量が顕著に高く測定され、外層が溶解して内層のみになるとその容量は酸性皮膜とほぼ同程度になるという特異な挙動が明らかになった。コハク酸を用いた場合も溶解にともなう静電容量の変化はシュウ酸の場合とほぼ同様であった。

バリヤー型アノード酸化皮膜において、電解質イオンは皮膜 / 溶液界面での酸化物成長時に酸化皮膜に封入される。酸化皮膜へのリン酸やホウ酸などの混入の結果、皮膜外層の誘電率は純粋な酸化物である内層に対して低下することが報告されている^{16), 17)}。リン酸中で生成した皮膜の場合は封入されたリン酸アニオンが電場の影響下でさらに皮膜内部に移動

Fig. 7 Relation between nitrogen content of the films formed in oxalic acid and succinic acid and electrolyte pH.

Fig. 8 Changes in capacitance with dissolution time in sodium hydroxide of the films formed in acidic (pH 1.3) and alkaline (pH 10) oxalic acids.

Fig. 9 Leakage current of the films formed in various types of electrolytes measured (a) in the dark and (b) under the room light.

し、約 50% の深さまで検出されるが、シュウ酸、コハク酸の場合の電解質イオンは 70 から 80% 深さ程度まで封入され则认为られ、さらにアンモニウムイオンを含む場合は窒素が 70% 深さ程度まで混入している。窒素を含むイオンがどのような化学種として皮膜に封入されるかについては今後の検討課題である。本研究においても、アルカリ性皮膜の外層の容量が酸性皮膜のそれより高い原因のひとつとして、有機酸アニオンの封入量がアルカリ性の場合に低下する可能性がある。また、酸性皮膜においてもリン酸よりシュウ酸、コハク酸の方が高い静電容量を示すことから、シュウ酸イオンやコハク酸イオンの混入の場合がリン酸イオンの場合よりも容量の低下が少ないと考えられる。外層が存在する場合に内層の容量が高い値を示すのに対し、実際に外層が溶解除去されると内層自体の容量は酸性皮膜と大きくは変わらない現象は、アルカリ性皮膜の特異的に高い静電容量の原因が、異なる電気特性を持つ二層が接触して存在しているためということを示唆している。

3. 7 漏れ電流に及ぼす光の影響

静電容量の測定において、室内光下での測定値と遮光状態での測定値に違いが見られたため、種々の電解液中で生成した酸化皮膜の漏れ電流に及ぼす光の影響を調べた。図 9 (a) は暗条件、図 9 (b) は室内光下での測定結果である。図 9 (a) に示すように、暗条件では電解液種、pH の違いに関わらず 15 分後の漏れ電流は 3.3×10^{-4} から 5.2×10^{-4} Am⁻² 程度で大きな違いは見られなかった。一方、室内光下で測定を行うと漏れ電流は増加し、特にアルカリ性皮膜の漏れ電流の増加が顕著であった。皮膜の漏れ電流を光照射の有無で比較すると、酸性皮膜はいずれも室内光下の漏れ電流が暗条件の約 1.4 倍高くなり、電解液種の影響は小さかった。アルカリ性皮膜では、リン酸の場合で室内光下の漏れ電流が暗条件の約 9 倍、コハク酸で約 11 倍、シュウ酸で約 15 倍高くなった。このようにニオブアノード酸化皮膜はいずれも光の存在下で漏れ電流が増大し、特にアルカリ性皮膜において顕著であることが明らかになった。既報¹⁰⁾においてアルカリ性皮膜の漏れ電流が高いことが報告されていたが、暗条件においては酸性、アルカリ性とも皮膜の漏れ電流は低く、さらに光の存在下で

は酸性皮膜でも漏れ電流が増加することから、いずれも半導体特性を持つことが分かる。皮膜生成電解液種による違いを比較すると、シュウ酸が最も光照射による漏れ電流の増加が大きく、次いでコハク酸、リン酸の順であり、この順序は静電容量の高さの順に一致した。

アノード酸化により生成した Nb₂O₅ がバンドギャップ 3.4eV の n 型半導体とみなせることは、Di Quarto ら¹⁸⁾ の酸性電解液中で生成した皮膜のアモルファス半導体としての研究や、Modestov ら¹⁹⁾ の中性電解液中で生成した皮膜の誘電特性と光電流についての検討で示されている。一方、本研究の結果では、アンモニアを添加したアルカリ性の電解液を用いることによって外層へ窒素が封入された結果、Nb₂O₅ のバンドギャップが低下し、室内光条件下で光電流が流れて、酸性皮膜の場合よりも漏れ電流が顕著に増加したと説明できる。実際、酸化チタン (TiO₂) の場合に、N または NH をドーピングするとバンドギャップが低下することが知られており²⁰⁾、窒素封入の効果は本研究で示された結果と一致している。

幅崎ら^{21),22)} は、NbNx 合金を用いてアノード酸化すると酸化皮膜中に N₂O ガスとして窒素が封入され、合金中の窒素含有量が多いほど加熱による不安定性や漏れ電流の増加を抑制できると報告した。一方、酸化皮膜の静電容量は低下しており、皮膜中での窒素の存在状態に依存して皮膜特性は異なることがわかる。

光照射による酸化皮膜の漏れ電流の増加は用いた電解液によって異なり、今回の検討でシュウ酸、コハク酸のような有機酸電解液、特にシュウ酸電解液を用いて作製した酸化皮膜で漏れ電流の増加が大きいことが明らかになった。したがって、有機酸イオンのニオブアノード酸化皮膜の半導体特性への寄与について今後詳細に検討する必要がある。

4. 結 論

シュウ酸、コハク酸にアンモニア水を添加したアルカリ性電解液を用いて生成したニオブアノード酸化皮膜の誘電特性について検討した結果、次の結論を得た。

(1) 有機酸にアンモニア水を添加した電解液中で生成した酸化皮膜の静電容量と窒素混入量は pH 8 以上で顕著に増大し、

リン酸電解液の場合より高かった。

(2) アンモニアアルカリ性のシュウ酸、コハク酸電解液で生成した皮膜は電気抵抗の低い外層と抵抗の高い内層から成る電氣的二層構造を示した。アルカリ性皮膜は静電容量が顕著に高く、特にシュウ酸電解液で生成した皮膜が最も高い静電容量を示し、比誘電率は外層が41、内層が93であった。

(3) シュウ酸皮膜、コハク酸皮膜のいずれも二層構造の外層は皮膜全体の約65%を占め、深さ方向元素分布から求めた窒素混入層に相当した。

(4) アルカリ性電解液で生成した皮膜では外層が存在するときの内層の容量が顕著に高く、内層のみになると容量は酸性皮膜とほぼ同程度になった。

(5) アルカリ性電解液で生成した皮膜の漏れ電流は、室内光下で測定すると光電流のために顕著に増加した。これは Nb_2O_5 皮膜への窒素の封入に起因して酸化皮膜が半導体として働くためである。さらに、シュウ酸電解液の場合において、光による漏れ電流の増加が最も大きいことが見出された。

(Received October 7, 2008 ; Accepted December 30, 2008)

文 献

- 1) T. Okabe; *Met. Technol.*, **72**, 202 (2002) (in Japanese).
- 2) R. E. Pawel and J. J. Campbell; *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 1230 (1964).
- 3) N. Schwartz, M. Gresh and S. Karlik; *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 750 (1961).
- 4) H. Asoh, H. Odate and S. Ono; *J. Surface Finish. Soc. Jpn.*, **55**, 952 (2004) (in Japanese).
- 5) H. Habazaki and K. Shimizu; *J. Surface Finish. Soc. Jpn.*, **57**, 51 (2006) (in Japanese).
- 6) K. Nagahara, M. Sakairi, H. Takahashi, K. Matsumoto, K. Takayama and Y. Oda; *Electrochim. Acta*, **52**, 2134 (2007).
- 7) S. Ono; *J. Surface Finish. Soc. Jpn.*, **54**, 447 (2003) (in Japanese).
- 8) S. Ono, M. Baba, M. Shimoyama and H. Asoh; *The Electrochemical Society Proceedings Series*, PV 2003-25, p.133 (2004).
- 9) K. Kuramochi, H. Asoh, T. Mochizuki and S. Ono; *J. Surface Finish. Soc. Jpn.*, **55**, 968 (2004) (in Japanese).
- 10) S. Ono, K. Kuramochi and H. Asoh; *Corros. Sci.*, in press. (doi:10.1016/j.corsci.2008.11.027).
- 11) H. Itaya, K. Nagahara, H. Takahashi, H. Asoh and S. Ono; 2006 Fall Meeting of ECSJ, Abstr., p.336 (2006) (in Japanese).
- 12) H. Itaya, K. Nagahara, H. Takahashi, H. Asoh and S. Ono; *Proc. of the 115th Annual Conference of SFSJ*, Abstr., p.190 (2007) (in Japanese).
- 13) S. Ono, H. Itaya, K. Nishimura, K. Nagahara, H. Takahashi and H. Asoh; submitted.
- 14) S. Ono, T. Osaka and N. Masuko; *Electrochemistry*, **64**, 1005 (1996) (in Japanese).
- 15) S. Ono and N. Masuko; *J. Jpn. Inst. Light Met.*, **43**, 447 (1993) (in Japanese).
- 16) J. J. Randall, Jr., W. J. Bernard and R. R. Wilkinson; *Electrochim. Acta*, **10**, 183 (1965).
- 17) S. Ono, F. Mizutani, M. Ue and N. Masuko; *The Electrochemical Society Proceedings Series*, PV 2001-22, p. 1129 (2001).
- 18) F. Di Quarto, S. Piazza and C. Sunseri; *Electrochim. Acta*, **35**, 99 (1990).
- 19) A. D. Modestov and A. D. Davydov; *J. Electroanalytical Chem.*, **460**, 214 (1999).
- 20) L. Mi, Y. Zhang and P. N. Wang; *Chem. Phys. Lett.*, **458**, 341 (2008).
- 21) H. Habazaki, T. Matsuo, H. Konno, K. Shimizu, S. Nagata, K. Takayama, Y. Oda, P. Skeldon and G. E. Thompson; *Thin Solid Films*, **429**, 159 (2003).
- 22) H. Habazaki, T. Matsuo, H. Konno, K. Shimizu, K. Matsumoto, K. Takayama, Y. Oda, P. Skeldon and G. E. Thompson; *Surf. Interface Anal.*, **35**, 618 (2003).

~~~~~