

コンデンサ用誘電体皮膜解析

利用者 今瀬 肇¹、西村成興²、北村武久²、遠藤英治²、池田正則³、清水博文³
 所属 ¹茨城県、²日立エーアイシー(株)、³日本大学

1. はじめに

高信頼性、小型、高容量のタンタル固体電解コンデンサが現在モバイル機器、PC等に多く用いられている。しかし、さらなる高容量化への要求と資源量の問題から、ニオブ、チタンなどのバルブ金属を用いようとする動きがある。しかし、これらの材料を今までのタンタルコンデンサと同様な扱いでコンデンサに組み立てても、漏れ電流が大きい、耐電圧が低いなどのため、大きな誘電率をもつにもかかわらず、実用化には至っていない。それは、バルブ金属の酸化物であるコンデンサの誘電体皮膜の酸素欠損の状態が特性を大きく左右するのにもかかわらず、その状態を有効に分析し評価する手段がなかったためである。中性子反射率法では、誘電体皮膜中の酸素の分布を深さ方向に評価できるため、その知見によりニオブやチタンを用いたコンデンサを実用化するための足がかりを得られることが期待できる。

2. 実験方法

試料はガラス基板上にスパッタ法で200nmの厚さのニオブとタンタルを成膜したものを用意し、それらに対して、1. ニオブ、リン酸陽極化成(熱処理なし)、2. ニオブ、リン酸陽極化成(熱処理あり)、3. タンタル、リン酸陽極化成(熱処理あり)、4. タンタル、硝酸陽極化成(熱処理なし)という異なる化成処理と熱処理を施した。それらの試料に対して、中性子反射率計SUIRENを用いて、中性子反射率を $Q=0.01 - 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲で測定し、反射率プロファイルと比較した。

3. 実験結果

図1に測定によって得られたそれぞれの試料に対する反射率プロファイルを示す。縦軸は反射率で、横軸は $Q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ であり、SUIRENの場合は波長(λ)が3.93 Åと一定であるために、横軸は視斜角(90度から入射角を引いたもの。試料面から測定した、中性子の運動方向となす角度。)に対応する量である。すべての試料で、小さな Q の領域、すなわち試料面にすれすれに中性子を入射させた場合、反射率が1となる全反射現象が観測されているのがわかる。 Q が大きくなって、ある値を超えると、反射率は急速に減少するが、反射率に振動(干渉縞)が観測される。この干渉縞は、表面で反射した中性子と酸化膜とメタルの境界、あるいはメタルと基板との境界で反射した反射中性子の位相が一致すれば強めあい、半波長分ずれると打ち消しあうことによるものである。この干渉縞は表面や界面が平坦であればあるほど明瞭に観測されるので、ニオブでもタンタルでも酸化処理後の熱処理によって、表面、あるいは界面が平坦になることが定性的にわかる。

ガラス基板の上にニオブ/酸化ニオブ、タンタル/酸化タンタルが乗っているという2層モデルで反射率をフィッティングした結果が、図中の実線である。得られた膜厚は、試料1 3295 Å (1326 Å)、試料2 2199 Å (345 Å)、試料3 3628 Å (658 Å)、試料4 3144 Å (689 Å)である(括弧の中は酸化膜の厚さ)。また、酸化層とメタルの境界の平坦性を表すラフネスパラメータは、試料4を除きほぼ0で、きれいな界面が形成されていることを示唆している。その一方で、表面に対するラフネスはニオブの場合には熱処理によって乱れるが、タンタルの場合には平滑になる。しかし、タンタルの場合には陽極化成の方法が異なるため、表面ラフネスの変化は熱処理によるものと結論付けることはできない。

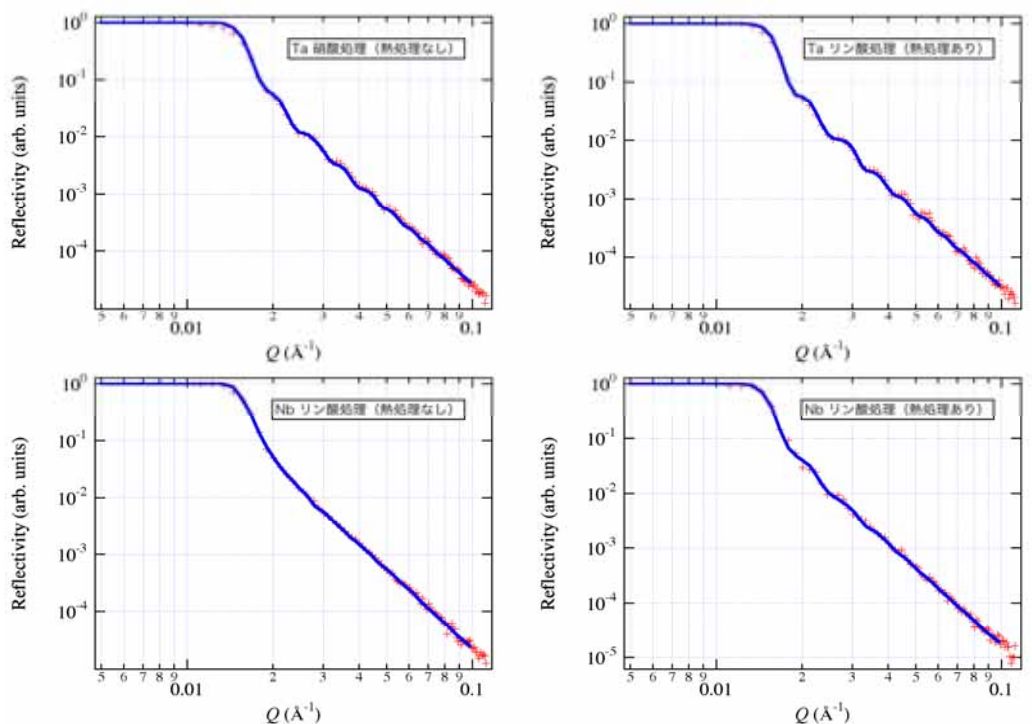


図1 各試料の反射率プロファイル。

4. まとめ

中性子反射率は、陽極化成処理や熱処理の違いによって敏感に変化し、誘電体皮膜中の酸素の分布を深さ方向に評価するのに有望であることがわかった。干渉縞の周期は、膜の厚さに依存するので、今後は、干渉縞がより明確に観測されるような膜厚をもつ試料を用意することで、解析精度を上げることができると考えられる。

コンデンサ界面の解析

利用者 今瀬 肇¹、西村成興²、北村武久²、遠藤英治²、池田正則³、清水博文³
 所属 ¹茨城県、²日立エーアイシー(株)、³日本大学

1. はじめに

デジタル家電、モバイル機器や自動車電装品などデジタル機器では、小型・薄型化や高機能・多機能化が飛躍的に進んでいる。この技術動向に伴って、受動部品には高密度実装技術に対応した実装性と高速化するCPU処理速度に対応した電気性能が必要となった。受動部品の一つであるコンデンサでは、小型薄型で大容量と低インピーダンスであることが望まれている。それらの特徴を有する導電性高分子陰極タンタルコンデンサは期待の大きな製品となっている。

この導電性高分子を用いたコンデンサは、漏れ電流に対して非常に高い自己修復挙動を示すことでも知られているものの、その現象について実験的に調べられていない。

本検討では、複合層で構成されたコンデンサの絶縁層と導電性高分子層の界面状態について調査し、構造解析を行った。

2. 実験方法

ガラス基盤上に200nm形成したタンタルおよびニオブスパッタ膜に0.1 mol/L 燐酸水溶液中で30Vの陽極酸化処理を施して絶縁皮膜を形成した。その上に化学酸化重合法を5回繰り返して、導電性高分子層(ポリエチレンジオキシチオフェン)を形成した。このようにして作成した試料の一方に10V30分間電圧処理を施した。それらの試料に対して、中性子反射率計SUIRENを用いて、中性子反射率を $Q=0.01 - 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲で測定し、反射率プロファイルと比較した。

3. 実験結果

タンタル膜の場合には、電圧処理の有無によって、界面構造の変化を示唆する中性子反射率プロファイルの明瞭な差が現れた。一方、ニオブ膜の場合には差は明確には現れなかった。図1に測定によってタンタル膜に対して得られた反射率プロファイルを示す。縦軸は反射率で、横軸はである。反射率には導電性ポリマー層、酸化絶縁層、メタルの厚さの情報を持つ振動(干渉縞)が観測されている。表1にこの反射率を基板/Ta/Ta₂O₅/PEDOT という3層構造を仮定したモデルによってフィッティングして得られた結果をまとめた。図1の中の実線はベストフィットの結果である。表中のカッコ内の数字は、fittingの際に固定したものである。たとえば、Ta, Ta₂O₅, ガラス基板の核散乱長密度は文献値で固定したということを表している。PEDOTの核散乱長密度は、電圧処理しなかった膜に対するフィッティングで得られた値に固定した。

この結果を見ると、電圧処理を行うことによって導電性ポリマーと絶縁酸化膜層の間の界面幅が狭まる、すなわち界面がより平坦になることを示唆しているデータが得られていることがわかる。

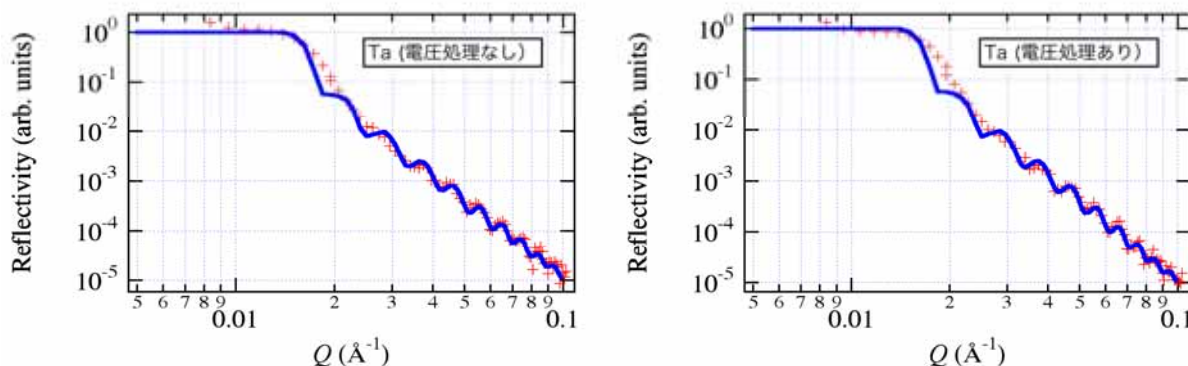


図1 各試料の反射率プロファイル。

表1 Ta膜に対して得られたパラメータ。

4. まとめ

タンタルおよびニオブと母材の異なる複合構造コンデンサにおいて、共に反射プロファイルが明確に観察された。電圧処理の有無によって界面の平坦化されることを示唆する解析結果は非常に興味深い。今後、このような複合材料の構造解析を進めて界面に生じる状態変化を明確にし、コンデンサ電気伝導現象の解明に寄与を期待する。

	電圧処理なし	電圧処理あり
PEDOT 散乱長密度 $\times 10^{-10} [\text{cm}^{-2}]$	3.52	(3.52)
膜厚 [nm]	2.2	3.9
大気界面幅(表面の乱れ) [nm]	0.8	0.1
Ta ₂ O ₅ 散乱長密度 $\times 10^{-10} [\text{cm}^{-2}]$	(4.78)	(4.78)
膜厚 [nm]	62.6	61.1
界面幅 [nm]	2.0	0.6
Ta 散乱長密度 $\times 10^{-10} [\text{cm}^{-2}]$	(3.82)	(3.82)
膜厚 [nm]	230.1	234.7
界面幅 [nm]	0.0	0.0
基板 散乱長密度 $\times 10^{-10} [\text{cm}^{-2}]$	(3.54)	(3.54)
界面幅 [nm]	0.0	0.0
R因子	4.6	3.2