

Novel Approach to the Formation of Porous Non-equilibrium Alloys for Capacitor Application

(キャパシタ用多孔質非平衡合金作製の新規アプローチ)

学位論文内容の要旨

タンタル固体キャパシタは小型高容量のキャパシタとして、携帯用電子機器などに広く利用されているが、タンタル資源が乏しく、代替材料の開発が求められている。その候補材料としてチタンやニオブがあげられているが、これら金属上にアノード酸化によって生成する誘電体酸化皮膜は、タンタルに生成するアノード酸化皮膜に比べて漏れ電流が大きく、また耐熱性も劣るなど、多くの問題点を抱えている。ニオブやチタンにシリコンなどの元素を過飽和に固溶させた非平衡 Ti-Si, Nb-Si 単相合金をアノード酸化すると、漏れ電流や誘電損失の増大につながるアノード酸化皮膜の結晶化を抑制でき、耐熱性も改善できることが報告されているが、従来の研究は平滑な表面を持つ薄膜での研究に限られている。キャパシタへの応用には、このような非平衡合金を多孔質化し、表面積を増大して高容量化を達成する必要がある、そのための多孔質合金の作製プロセスを開拓する必要がある。本研究では、キャパシタ用多孔質非平衡合金の新規作製法として、規則的な凹凸のある基板上への斜入射物理堆積法 (OAD) を提案するものである。

本論文は以下に示す 7 章からなり、各章の概要は次のとおりである。

第一章は序論であり、現在の電解キャパシタの特性を概説するとともに、ニオブやチタンのアノード酸化皮膜の結晶化とその誘電特性への影響および合金化による誘電特性の改善に関する従来の研究について概観し、多孔質非平衡合金の作製プロセスを提案するに至った経緯について述べた。

第二章においては、アノード酸化皮膜の生成挙動がよく知られているニオブを用いて、OAD によって作製した多孔質膜の形態に及ぼす堆積角 (製膜原子の入射角) の影響について検討した。平滑な基板上においても、堆積角を 85° まで増大させるとカラム状多孔質膜が得られるが、カラム間の隙間は小さく、アノード酸化によって誘電体酸化膜をホウ酸アンモニウム水溶液中において形成すると、ニオブの場合 Pilling-Bedworth 比が 2.6 と大きいため、生成電圧がわずか数 V 程度で隙間が酸化化物で埋まってしまい、酸化皮膜の電気容量が大きく減少した。これに対し、アルミニウムをリン酸中でアノード酸化し、多孔質アノード酸化アルミナ皮膜を形成したのち、アルミナ皮膜をクロム酸・リン酸水溶液中で溶解除去したのちに得られる規則的な凹凸のある表面 (半球状の凹型セル構造) をもった基板上に OAD によって製膜を行うと、 60° 程度の低い堆積角でも隙間のあいたカラム状多孔質膜が得られ、その隙間はさらに堆積角を増大させることにより広がった。このように凹凸のある基板を用いることにより射影効果を増大させることができ、キャパシタへの応用で必要となるカラム間の隙間を広げることができることを示した。

第三章では、さらにアルミニウム基板上の規則的な凹凸のセルサイズが、製膜したカラム状ニオブ膜の形態に及ぼす影響について検討した。基板のセルサイズが 125 nm 程度と小さい場合、ニオブカラムは製膜時間とともに太くなる傾向があるため、カラム間の隙間はほとんど埋まってしまう傾向が認められた。一方、基板のカラムサイズを 550 nm 程度まで増大させると、十分カラム間の隙間の

あいた多孔質膜が得られる。基板のカラムサイズが大きいほど表面積の増大は増大し、したがってアノード酸化後の電気容量も基板のカラムサイズとともに増大し、キャパシタへの応用には大きなセルサイズをもった基板の利用が有効であることが示された。

第四章では、第二章および第三章の結果を踏まえて、多孔質 Nb-Si 合金を 550 nm のセルサイズを有するアルミニウム基板上に製膜し、同条件で製膜した多孔質ニオブ膜と比較検討した。結晶性のニオブ膜は基板の凸部から生成した一つのカラムが製膜中にさらにサブカラムに分岐した構造となるのに対し、アモルファス構造の Nb-15 at% Si 合金では、各カラムの表面が平滑であり、堆積膜の結晶性の違いが膜の形態に大きな影響を与えることを明らかにした。10-50 V の範囲で製膜した多孔質ニオブおよび Nb-15 at% Si 合金をアノード酸化し、誘電体酸化膜を形成したのち、350 °C 以下の温度範囲で熱処理を行い、耐熱性を評価した。その結果、多孔質合金 Nb-Si 合金上に生成するアノード酸化皮膜のすぐれた耐熱性が示された。ニオブ膜上に 50 V で生成した酸化皮膜では、250 °C 以上で電気容量、漏れ電流が大きく増大したのに対し、Nb-Si 合金上に生成した酸化膜はその変化量が小さく、耐熱性の大きな改善が確認された。また、ニオブ上に 10 V で生成した皮膜では、熱処理により漏れ電流は増大するものの、電気容量は 50 V 皮膜と異なり、熱処理による変化は小さいことを明らかにした。このような生成電圧による違いは、酸化膜の半導体的性質に基づいて説明できることが述べられている。また、漏れ電流はいずれの条件でも Nb-Si 合金の方が小さくなることが示されている。

第五章では、チタンアノード酸化皮膜のキャパシタへの応用で問題となる酸化皮膜の結晶化と誘電的性質に及ぼすシリコン添加の効果について、平滑な表面を持つ Ti-Si 非平衡単相合金を用いて検討した結果が述べられている。Ti-6 at% Si 合金を定電流アノード酸化すると、65 V 程度でアモルファス酸化物中に結晶性酸化物が生成し始める。その結晶性酸化物は、アノード酸化前に存在する大気酸化皮膜が起因となっていることを明らかにし、さらに合金中のシリコン量を増やすと、この結晶化は抑制され、酸化皮膜の絶縁破壊電圧まで結晶化は生じなかった。合金中のシリコン量を増大させると、大気酸化皮膜中のシリコン量も増大することが XPS 表面分析より明らかとなった。したがって、シリコン含有量の比較的少ない大気酸化皮膜中には結晶性酸化物の前駆体が存在し、これがアノード酸化による皮膜成長中の結晶性酸化物の核発生サイトになっていることが示唆された。一方、合金中のシリコン含有量を増大させると、電気容量は大きく減少するため、結晶化を抑制できる最小のシリコン添加量がキャパシタへの応用には適切であることが示された。

第六章では、第五章の結果に基づき、多孔質 Ti-7 at% Si 単相合金を OAD により作製し、アノード酸化皮膜の成長挙動および誘電的性質について述べている。多孔質な表面上に生成するアノード酸化皮膜には凹部を中心に大きな応力が発生していると推定されるが、酸化皮膜の結晶化電圧は平滑および多孔質な Ti-7 at% Si 合金上でほとんど違いがなく、結晶化には応力の影響が小さいことが示唆された。酸化皮膜の誘電的性質を 10 V 以下の生成電圧で検討した結果、Ti に生成するアノード酸化皮膜に比べて著しく漏れ電流が低下し、誘電損失も小さくなることが明らかとなり、キャパシタへの応用の高い可能性が示された。

第七章は本論文の総括である。本論文では、規則的な凹凸のある基板上に OAD により Ti-Si や Nb-Si などの非平衡多孔質合金膜を作製する新規プロセスを提案し、この方法で得られた多孔質合金上に生成するアノード酸化膜が優れた誘電的性質を示し、タンタルキャパシタの代替材料として高い可能性があることを明示した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 幅 崎 浩 樹

副 査 教 授 金 野 英 隆

副 査 教 授 安 住 和 久

副 査 准教授 伏 見 公 志

学 位 論 文 題 名

Novel Approach to the Formation of Porous Non-equilibrium Alloys for Capacitor Application

(キャパシタ用多孔質非平衡合金作製の新規アプローチ)

タンタル固体キャパシタは小型高容量のキャパシタとして、携帯用電子機器などに広く利用されているが、タンタル資源が乏しく、代替材料の開発が求められている。その候補材料としてチタンやニオブがあげられているが、これら金属上にアノード酸化によって生成する誘電体酸化皮膜は、タンタルに生成するアノード酸化皮膜に比べて漏れ電流が大きく、また耐熱性も劣るなど、多くの問題点を抱えている。ニオブやチタンにシリコンなどの元素を過飽和に固溶させた非平衡 Ti-Si, Nb-Si 単相合金をアノード酸化すると、漏れ電流や誘電損失の増大につながるアノード酸化皮膜の結晶化を抑制でき、耐熱性も改善できることが報告されているが、従来の研究は平滑な表面を持つ薄膜での研究に限られている。キャパシタへの応用には、このような非平衡合金を多孔質化し、表面積を増大して高容量化を達成する必要がある、そのための多孔質合金の作製プロセスを開拓する必要がある。本研究では、キャパシタ用多孔質非平衡合金の新規作製法として、規則的な凹凸のある基板上への斜入射物理堆積法 (OAD) を提案するものである。

本論文は以下に示す 7 章からなり、各章の概要は次のとおりである。

第一章は序論であり、現在の電解キャパシタの特性を概説するとともに、ニオブやチタンのアノード酸化皮膜の結晶化とその誘電特性への影響および合金化による誘電特性の改善に関する従来の研究について概観し、多孔質非平衡合金の作製プロセスを提案するに至った経緯について述べた。

第二章においては、アノード酸化皮膜の生成挙動がよく知られているニオブを用いて、OAD によって作製した多孔質膜の形態に及ぼす堆積角 (製膜原子の入射角) の影響について検討した。平滑な基板上においても、堆積角を 85° まで増大させるとカラム状多孔質膜が得られるが、カラム間の隙間は小さく、アノード酸化によって誘電体酸化膜をホウ酸アンモニウム水溶液中において形成すると、ニオブの場合 Pilling-Bedworth 比が 2.6 と大きい、生成電圧がわずか数 V 程度で隙間が酸化物で埋まってしまい、酸化皮膜の電気容量が大きく減少した。これに対し、アルミニウムをリン酸中でアノード酸化し、多孔質アノード酸化アルミナ皮膜を形成したのち、アルミナ皮膜をクロム酸・リン酸水溶液中で溶解除去したのちに得られる規則的な凹凸のある表面 (半球状の凹型セル構造) をもった基板上に OAD によって製膜を行うと、 60° 程度の低い堆積角でも隙間のあいたカラム状多孔質膜が得られ、その隙間はさらに堆積角を増大させることにより広がった。このように凹凸のある基板を用いることにより射影効果を増大させることができ、キャパシタへの応用で必要となるカラム間の隙間を広げることができることを示した。

第三章では、さらにアルミニウム基板上の規則的な凹凸のセルサイズが、製膜したカラム状ニオブ膜の形態に及

ばす影響について検討した。基板のセルサイズが 125 nm 程度と小さい場合、ニオブカラムは製膜時間とともに太くなる傾向があるため、カラム間の隙間はほとんど埋まってしまう傾向が認められた。一方、基板のカラムサイズを 550 nm 程度まで増大させると、十分カラム間の隙間のあいた多孔質膜が得られる。基板のカラムサイズが大きいほど表面積の増大は増大し、したがってアノード酸化後の電気容量も基板のカラムサイズとともに増大し、キャパシタへの応用には大きなセルサイズをもった基板の利用が有効であることが示された。

第四章では、第二章および第三章の結果を踏まえて、多孔質 Nb-Si 合金を 550 nm のセルサイズを有するアルミニウム基板上に製膜し、同条件で製膜した多孔質ニオブ膜と比較検討した。結晶性のニオブ膜は基板の凸部から生成した一つのカラムが製膜中にさらにサブカラムに分岐した構造となるのに対し、アモルファス構造の Nb-15 at% Si 合金では、各カラムの表面が平滑であり、堆積膜の結晶性の違いが膜の形態に大きな影響を与えることを明らかにした。10 - 50 V の範囲で製膜した多孔質ニオブおよび Nb-15 at% Si 合金をアノード酸化し、誘電体酸化膜を形成したのち、350 °C 以下の温度範囲で熱処理を行い、耐熱性を評価した。その結果、多孔質合金 Nb-Si 合金上に生成するアノード酸化皮膜のすぐれた耐熱性が示された。ニオブ膜上に 50 V で生成した酸化皮膜では、250 °C 以上で電気容量、漏れ電流が大きく増大したのに対し、Nb-Si 合金上に生成した酸化膜はその変化量が小さく、耐熱性の大きな改善が確認された。また、ニオブ上に 10 V で生成した皮膜では、熱処理により漏れ電流は増大するものの、電気容量は 50 V 皮膜と異なり、熱処理による変化は小さいことを明らかにした。このような生成電圧による違いは、酸化膜の半導体的性質に基づいて説明できることが述べられている。また、漏れ電流はいずれの条件でも Nb-Si 合金の方が小さくなることが示されている。

第五章では、チタンアノード酸化皮膜のキャパシタへの応用で問題となる酸化皮膜の結晶化と誘電的性質に及ぼすシリコン添加の効果について、平滑な表面を持つ Ti-Si 非平衡単相合金を用いて検討した結果が述べられている。Ti-6 at% Si 合金を定電流アノード酸化すると、65 V 程度でアモルファス酸化物中に結晶性酸化物が生成し始める。その結晶性酸化物は、アノード酸化前に存在する大気酸化皮膜が起因となっていることを明らかにし、さらに合金中のシリコン量を増やすと、この結晶化は抑制され、酸化皮膜の絶縁破壊電圧まで結晶化は生じなかった。合金中のシリコン量を増大させると、大気酸化皮膜中のシリコン量も増大することが XPS 表面分析より明らかとなった。したがって、シリコン含有量の比較的小さい大気酸化皮膜中には結晶性酸化物の前駆体が存在し、これがアノード酸化による皮膜成長中の結晶性酸化物の核発生サイトになっていることが示唆された。一方、合金中のシリコン含有量を増大させると、電気容量は大きく減少するため、結晶化を抑制できる最小のシリコン添加量がキャパシタへの応用には適切であることが示された。

第六章では、第五章の結果に基づき、多孔質 Ti-7 at% Si 単相合金を OAD により作製し、アノード酸化皮膜の成長挙動および誘電的性質について述べている。多孔質な表面上に生成するアノード酸化皮膜には凹部を中心に大きな応力が発生していると推定されるが、酸化皮膜の結晶化電圧は平滑および多孔質な Ti-7 at% Si 合金上でほとんど違いがなく、結晶化には応力の影響が小さいことが示唆された。酸化皮膜の誘電的性質を 10 V 以下の生成電圧で検討した結果、Ti に生成するアノード酸化皮膜に比べて著しく漏れ電流が低下し、誘電損失も小さくなることが明らかとなり、キャパシタへの応用の高い可能性が示された。

第七章は本論文の総括である。

これを要するに、筆者は、カラム状非平衡多孔質合金膜を作製する新規プロセスを提案し、この手法で得られた多孔質合金上に生成するアノード酸化膜が優れた誘電的性質を示すことを明らかにした。この成果は、従来のタンタルキャパシタを汎用金属からなるキャパシタ材料への代替を可能とするものであり、実用上貢献するところ大である。よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。