

[原著論文]

ニオブコンデンサにおけるリーク電流の発現メカニズム

金田 和博

山陽小野田市立山口東京理科大学 共通教育センター

Electrical Properties and Energy Band Structure of Niobium Electrolytic Capacitor

Kazuhiro KANEDA

Center for Liberal Arts and Sciences, Sanyo-Onoda City University

Abstract

The characteristics of niobium electrolytic capacitor with various metal cathode fabricated by sputtering and vacuum evaporation were investigated. The energy band structure of niobium capacitor was evaluated by measuring of the properties of each material that the capacitor consists of. The relation between the leakage current of the capacitor and the barrier height of the interface between the cathode and the dielectric was estimated. As a result, it is clear that the leakage current is reduced by the higher barrier height of the interface. It is effective for suppressing the leakage current to select the material with a large work function as the cathode.

KEY WORDS : niobium, niobium oxide, capacitor, leakage current, energy band,
work function, ionization potential, bandgap, aluminum, platinum, gold, iridium, iridium oxide,

キーワード : ニオブ、酸化ニオブ、コンデンサ、リーク電流、エネルギーバンド、仕事関数、
イオン化ポテンシャル、バンドギャップ (禁制帯幅)、アルミニウム、白金、金、イリジウム、
酸化イリジウム

I. 序論

陽極酸化により誘電体を形成したニオブ電解コンデンサは、酸化ニオブの誘電率が酸化タンタルの誘電率より大きいため高容量である¹⁻⁹⁾。また、クラーク数はタンタル0.001に対して、ニオブ0.002で資源的にもニオブが有利である。このため、ニオブ電解コンデンサはタンタル電解コンデンサに代わる次世代の電解コンデンサとして期待されている¹⁻⁹⁾。また、その実現に向けてさまざまな検討がなされている^{1,2,4)}。しかし、タンタル電解コンデンサに比べてリーク電流が大きいという課題があり^{5,9)}、その原因が明らかになっていない。

その一つの可能性として、陽極酸化膜の酸素欠陥の割合の差があげられる。即ち、タンタルは4価、5価の陽イオンにしかならないのに対して、ニオブは2価、3価、4価、5価の陽イオンになるので、中間酸化物を作りやすいため酸素欠陥ができ、リーク電流が大きくなりやすいと考えることができる。このことは、誘電率が大きく、その次の世代の電解コンデンサとして期待される酸化チタンのリーク電流がさらに多いことから裏付けされる。つまり、酸化チタンはマグネリ相と呼ばれる多くの中間酸化物を持つためにリーク電流が大きくなると考えられる。

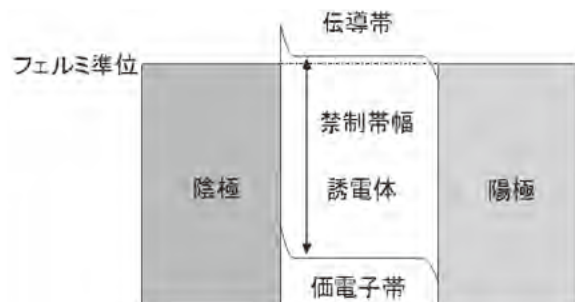
もう一つは、酸化物と陰極との間の界面のエネルギーバンド構造の問題がある。図1に電解コンデンサのエネルギーバンド構造の模式図を示す¹⁰⁾。図1 (a)は平衡状態、図2 (b)は動作状態、図2 (c)は逆バイアス状態を表す。図1 (a)をみると、陰極と誘電体の界面にエネルギー障壁が存在することが分かる。この状態で陽極に正の電圧をかけると陽極のバンドが下方向に動くので、エネルギーバンドは図1 (b)のようになる。しかし、依然として陰極と誘電体の界面にはエネルギー障壁が存在するため、電子はこの障壁をトンネルして流れることになる。一方、陰極に正の電圧をかけると陰極のバンドが下方向に動くので、エネルギーバンドは図1 (c)のようになる。この場合には、陰極と誘電体の界面のエネルギー障壁は消滅するため、電子はエネルギー障壁を通過することなく流れることになる。以上に示したことが、電解コンデンサが有極性である理由である。また、図1に示したバンド構造からリーク電流の抑制には、陰極と誘電体の界面が重要な役割を果たすことが分かる。図2に、陰極と誘電体の界面を拡大したエネルギーバンド構造を示す。この図から、リーク電流を制御するパラメータ

は、エネルギー障壁高さ、障壁を形成する空間電荷層幅であることが分かる。そして、障壁高さ及び空間電荷層幅はそれぞれ次式で表される。¹⁰⁾

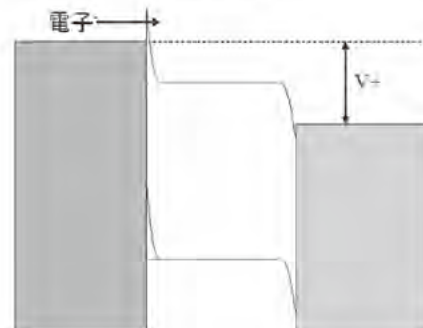
$$\varphi_{Bn} = \varphi_m - \chi_s - \Delta\varphi_0 \quad (1)$$

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon_s}{qN_D} \left(V_{bi} - V - \frac{kT}{q} \right)} \quad (2)$$

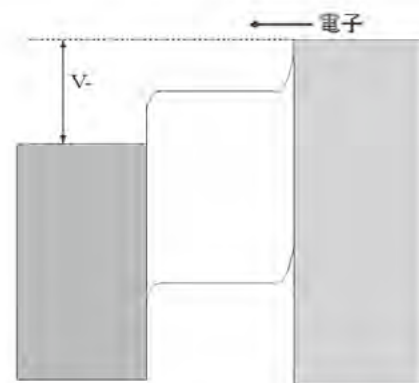
ここで、 φ_{Bn} はエネルギー障壁高さ、 φ_m は、陰極の仕事関数、 χ_s は誘電体の電子親和力、 $\Delta\varphi_0$ は鏡像効果による障壁高さの低下の項、 W は空間電荷層幅、 ϵ_s



(a) 平衡状態



(b) 動作状態



(c) 逆バイアス状態

図1 電解コンデンサのエネルギーバンド構造

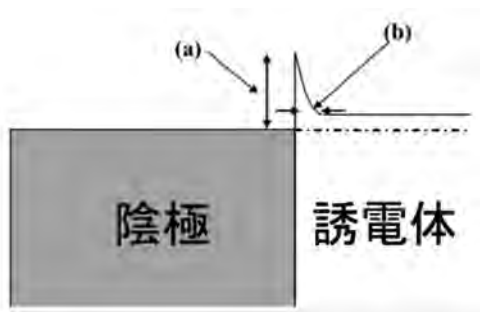


図2 エネルギーバンド構造 (陰極と誘電体の界面)

は誘電体の比誘電率、 q は電気素量、 N_D はドナー濃度、 V_{bi} は内蔵電位、 V は印加電圧、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。式 (1) によれば、障壁高さは陰極の仕事関数と誘電体の電子親和力との差の関数であり、ニオブコンデンサの場合には誘電体の電子親和力は決まっているので、陰極の仕事関数が大きいほど障壁高さが大きくなり、電子のトンネル確率が低下する。また、式 (2) によれば、空間電荷層幅はドナー濃度の -0.5 乗に比例する。したがって、ドナー濃度すなわち酸素欠陥が少ないほど、空間電荷層幅は厚くなり電子のトンネル確率は低下する。

以上のような背景のもと、本報告ではニオブコンデンサのエネルギーバンド構造を分析的に測定し、さらに平行平板型ニオブコンデンサを作製し、電流電圧特性を測定することによりニオブコンデンサのリーク電流の発現機構について考察した。

II. 実験方法

鏡面研磨したニオブ (Nb) 基板を用い、最初に陽極酸化により誘電体層を形成した。陽極酸化条件は、電解質を0.5wt% リン酸 (H_3PO_4)、電圧を80V、温度を20°C、陽極酸化時間を4時間とした。次にステンレス製の穴あきマスクを用いて、陰極のドットパターンを形成した。マスク穴の直径は1.5 mm である。検討した陰極材料は、アルミニウム (Al)、金 (Au)、白金 (Pt)、イリジウム (Ir)、酸化イリジウム (IrO_2) であり、Al 及び Au は真空蒸着法で形成し、Pt、Ir、 IrO_2 はスパッタ法により形成した。作製したコンデンサの断面図を図3に示す。

これらのコンデンサの電流-電圧特性は半導体パラメータアナライザ (アジレントテクノロジー 4156A) を用いて測定した。

陰極及び陽極 (Nb) の仕事関数は、大気中光電子分光装置 (理研計器 AC-2) により測定した¹¹⁻¹³⁾。

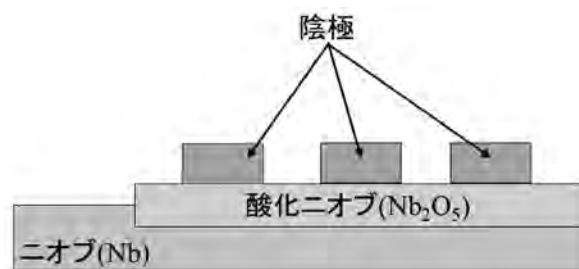


図3 作製したコンデンサの断面構造

入射光のエネルギー範囲は3.4~6.2 eV である。誘電体のイオン化ポテンシャルの測定には、イオンポテンシャル測定装置 (住友重機械メカトロニクス PYS-201) を用いた¹⁴⁾。入射光のエネルギー範囲は3.0~9.0 eV である。誘電体のバンドギャップの測定には非接触光学式薄膜計測システム (Scientific Computing International FilmTeK3000) を用い、吸収係数の波長依存性の閾値から求めた。光の波長範囲は950~250 nm (0.73~6.52 eV) である。誘電体の電子親和力は、イオン化ポテンシャルの値からバンドギャップの値を引くことにより見積もった。

III. 結果と考察

図4に各陰極材料の、光の入射エネルギーに対する大気中に飛び出した電子の収率の変化を示す。尚、自然酸化膜の影響を抑えるために、これらの測定は成膜直後に行った。この図に示すように、各陰極材料ともに、ある入射エネルギー以上で電子の収率が立ち上がり、以降は入射エネルギーに対して、電子の収率の0.5乗が比例することが分かる。この直線を外挿したときに電子の収率が0になる点を仕事関数と定義すると、各陰極材料の仕事関数は表1のようになった。

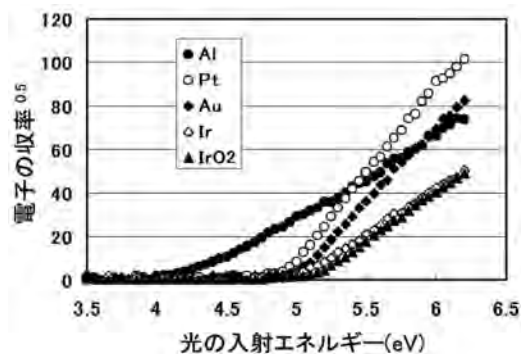


図4 各陰極材料の、光の入射エネルギーに対する大気中に飛び出した電子の収率の変化

表 1 各陰極材料の仕事関数

	仕事関数 (eV)
Al	4.18
Pt	4.91
Au	4.99
Ir	5.01
IrO ₂	5.12

図5に、Nbの光の入射エネルギーに対する大気中に飛び出してきた電子の収率の変化を示す。陰極材料とは異なりNbはバルクを用いた。そのため基板表面に自然酸化膜が存在している。図5には、未処理のNbと5%フッ酸で5分間処理し、約10分間経過した後測定した値を示している。この図のように、電子の収率の立ち上がりには0.5 eV以上の差がある。図6にNbのフッ酸処理後の経過時間に対する電子の収率の閾値の変化を示す。この図のフッ酸処理後の経過時間が1秒の場合の外挿値から、Nbの仕事関数は4.27 eVとなった。

図7に、酸化ニオブ(Nb₂O₅)の光の入射エネルギーに対する大気中に飛び出してきた電子の収率の変

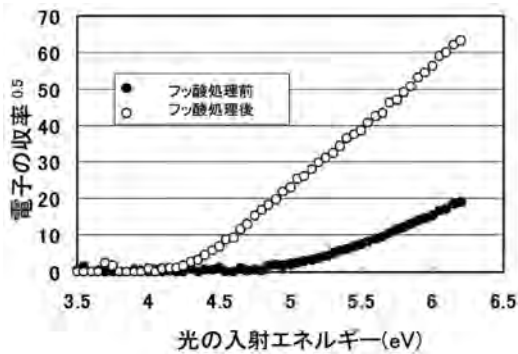


図5 Nbの光の入射エネルギーに対する大気中に飛び出した電子の収率の変化

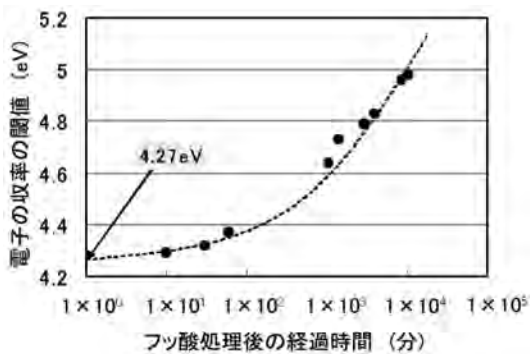


図6 Nbのフッ酸処理後の経過時間に対する電子の収率の閾値の変化

化を示す。ベースラインと電子の収率の0.5乗の直線の交点から、Nb₂O₅のイオン化ポテンシャルは7.8 eVとなった。図8には、Nb₂O₅の吸収係数の波長依存性を示す。吸収の立ち上がりは、約372 nmであり、この値からNb₂O₅のバンドギャップは3.33 eVとなった。以上に示したイオン化ポテンシャル(7.8 eV)及びバンドギャップ(3.33 eV)の値から、Nb₂O₅の電子親和力は4.47 eVとなった。

図9にこれまでに測定したデータから求めた金属の仕事関数及びNb₂O₅の電子親和力の値を用い、式(1)をもとに計算した陰極と誘電体界面のエネルギー障壁高さ(ϕ_{Bn})を示す。但し、鏡像効果の項は($\Delta\phi_0$)は無視した。この図から、NbおよびAlは、 ϕ_{Bn} がマイナスの値になるためオーミック接触となるのに対して、Pt、Au、Ir、IrO₂はショットキー接触となることがわかる。したがって、陽極(Nb)と誘電体(Nb₂O₅)の界面にはエネルギー障壁がなく、Alを除く陰極と誘電体の界面にはエネルギー障壁が存在することが推測できる。

図10に異なる陰極材料を用いた各コンデンサの電流-電圧特性を示す。電圧がプラスの場合が通常のコン

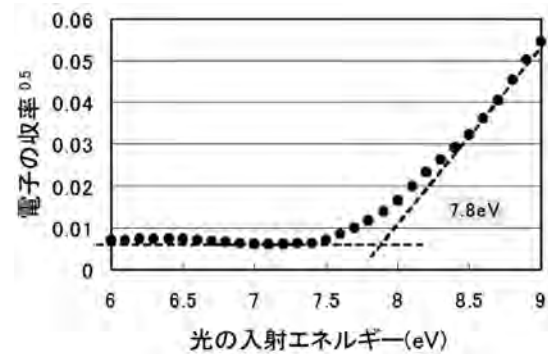


図7 Nb₂O₅の光の入射エネルギーに対する大気中に飛び出した電子の収率の変化

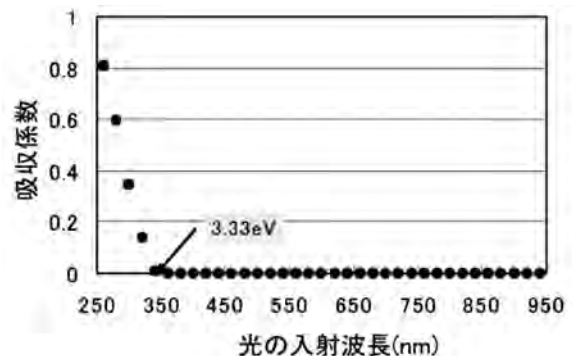


図8 Nb₂O₅の吸収係数の入射光の波長依存性

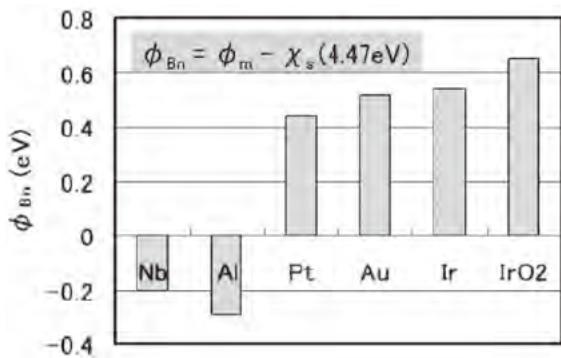


図9 各陰極材料と誘電体との界面のエネルギー障壁高さ (ϕ_{Bn})

デンサの動作状態である。また、縦軸を対数表示にするため、電流は絶対値を用いている。この図から、エネルギー障壁が存在しない Al 陰極のコンデンサを除いて、プラス電圧側の電流が小さい、すなわち整流性があり、陰極材料によってそのリーク電流の大きさも陰極材料によって異なることがわかった。

上記のことを明確にするために、電圧が20V の場合のリーク電流の、図9から得られた各陰極材料と誘電体との界面のエネルギー障壁高さ依存性を図11に示す。この図に示すように、エネルギー障壁高さが高いほど、電流が小さくなることが分かった。

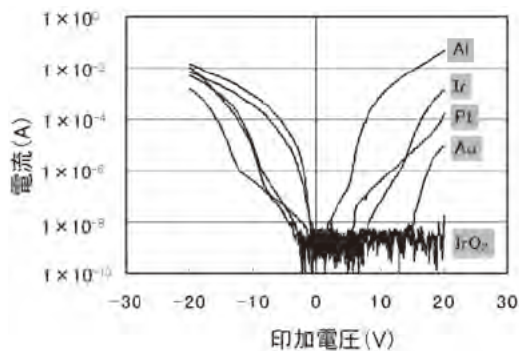


図10 異なる陰極材料を用いた各コンデンサの電流-電圧特性

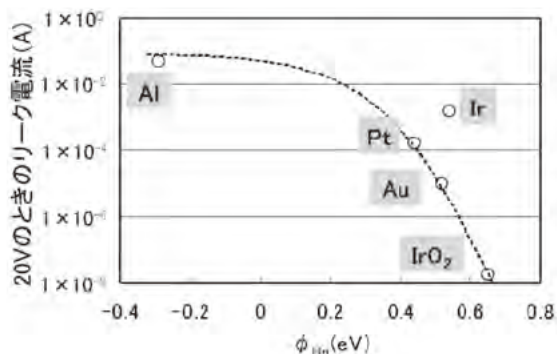


図11 リーク電流の界面のエネルギー障壁高さ依存性

IV. まとめ

ニオブコンデンサのエネルギーバンド構造を、コンデンサを構成する物質の物理的性質（仕事関数、イオン化ポテンシャル、バンドギャップ）を測定することにより見積もった。さらに、陰極材料を変えて平行平板型ニオブコンデンサを作製し、電流電圧特性を測定した。結果として、陰極と誘電体との界面に形成されるエネルギー障壁が高いほど、リーク電流が抑えられることが明らかとなった。以上のことから、リーク電流を抑えるひとつの有効な方法は、陰極として仕事関数の高い材料を用いることであることが分かった。

参考文献

- 1) H. Shimizu, H. Sato, S. Nishimura and M. Honda: Jpn. J. Appl. Phys. 9A (2005) 6664.
- 2) H. Shimizu, F. Sugeno, S. Nishimura, H. Endo and M. Honda: Electrochemistry 72 (2004) 737.
- 3) F. Di Quarto, S. Piazza and C. Sunseri: Corros. Sci. 31 (2004) 267.
- 4) S. Nishimura, E. Endo, K. Iida, H. Momose and M. Honda: J. Surf. Finish Soc. Jpn. 54 (2003) 28.
- 5) S. Ono: J. Surf. Finish Soc. Jpn. 54 (2003) 13.
- 6) Y. M. Li and L. Young: J. Electrochem. Soc. 147 (1985) 1344.
- 7) T. Maruyama and S. Arai: Appl. Phys. Lett. 63 (1963) 869.
- 8) F. M. Al-Kharafi and A. Badawy: Electrochimica Acta 40 (1995) 2623.
- 9) K. Shimizu, H. Habazaki, P. Skeldon, G. E. Thompson and G. C. Wood: Electrochimica Acta 45 (1959) 1805.
- 10) S. M. Sze: *Physics of Semiconductor Devices* (Wiley, New York, 1981) 2nd ed., p.245.
- 11) H. Kirihata and M. Uda: Rev. Sci. Instrum. 52 (1981) 68.
- 12) M. Uda: Jpn. J. Appl. Phys. 24 (1985) 284.
- 13) S. Nagashima, T. Tsunekawa, N. Shiroguchi, H. Zenba and M. Uda: Nucl. Instr. Meth. A373 (1996) 148.
- 14) H. Ishii, K. Komatsu, T. Suenaga, N. Sato, Y. Kimura, M. Niwano, K. Kanai, Y. Ouchi and K. Seki: *Toyota Kenkyuu Houkoku* 57 (2004) 69 [in Japanese].