

酸化物・半導体の機能を利用した大容量蓄電デバイスの研究

研究代表者

角嶋 邦之 東京工業大学工学院 准教授

共同研究者

平林 英明 東芝マテリアル株式会社開発・技術部 部長



1. 研究の背景と達成目標

従来のキャパシタの 100 倍以上の容量密度を実現する技術を確認する。酸化物イオンを用いた蓄電デバイス、および半導体を用いた蓄電デバイスの 2 種類のアプローチを考えて実験を進め、大容量化が可能な方式を選択する。100 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 以上の容量密度を有する蓄電デバイスを実現する。

2. 主な研究成果と社会、学術へのインパクト

- ・酸化セリウム膜(CeO_x , $1.5 \leq x \leq 2$)の Ce^{3+} 原子の割合を増加させると界面分極が強くなり、1kHz までの範囲で比誘電率が 80 を超える値が得られることが分かった。 Ce^{3+} は結晶粒界面に存在しているため、異種元素混入による結晶サイズの制御で更に界面分極を積極的に利用することが期待できる。
- ・酸化ランタン膜との積層で酸化セリウム膜の薄膜化によるリーク電流を克服でき、4nm の酸化セリウム膜で 9 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ の容量密度を実現することに成功した。420°C の低温プロセスで形成しているため、LSI の配線層に形成しデカップリングキャパシタを補助するエネルギー蓄積機能を形成することができる。

3. 研究成果

本研究は酸化物イオンを用いた蓄電デバイス、および半導体を用いた蓄電デバイスの 2 種類を検討し、大容量化に資する蓄電デバイスを選択することとした。その結果、後者の半導体蓄電デバイスでは、大容量を示唆する放電特性が得られたが、内部抵抗が高く蓄電デバイスとして課題が残ると判断し、前者の酸化物イオンを用いた蓄電デバイス(キャパシタ)に集中することとした。

酸化セリウム(CeO_x)膜は比誘電率(ϵ_r)が 28 の高誘電率材料である。また、外部の酸素分圧によって Ce^{3+} と Ce^{4+} が同時に存在する酸素不定比の酸化物である。この価数比は成膜手法や熱処理条件で変わり、キャパシタ特性に影響を与える。図 1 は成膜した CeO_x 膜の X 線光電子分光(XPS)、および交流を用いた小信号容量特性を示している。熱処理前から Ce^{3+} が 7 割であるが熱処理によって 8 割に増加し、容量特性から 10kHz まで高い容量を示すことが分かった。分析の結果、 CeO_x 膜は CeO_2 に結晶化しており、結晶粒界面に Ce^{3+} が存在すると考えられる。粒界に存在する界面分極を積極的に利用することで大容量のキャパシタを形成できると期待できる。尚、100Hz 以下における高い容量は酸素イオン伝導の効果であると考えられるが、イオン伝導

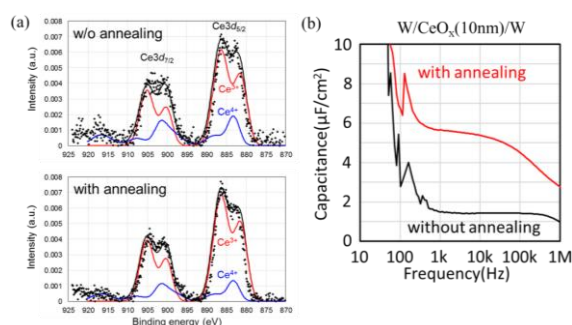


図 1 (a) CeO_x 膜の熱処理前後の XPS 測定から Ce^{3+} の成分が増えていることが分かる。(b) 熱処理後に 10kHz 以下の領域で容量の増加が確認できる。

度が低く動作周波数も低いいため、本研究では界面分極を積極的に利用した蓄電デバイスを目指すこととした。

図2にCeO_x膜の膜厚を8nmから20nmまで変えたキャパシタの小信号容量特性を示す。厚膜の領域では周波数分散が100Hz程度に現れており、200mΩcm²を超える内部抵抗が要因である。一方、薄膜化に伴い界面分極の誘電分散が起こる周波数が高くなり、10kHzでも大きい容量を維持できることが分かった。内部抵抗は薄膜化に伴い減少し、100mΩcm²のオーダーとなった。得られた小信号容量特性は、DC電圧印加による充電電流特性からも同程度の値が確認でき、ε_rが28の場合の容量と比較して、2倍から3倍の容量が得られ、ε_rは80を超える。

CeO₂はバンドギャップ3.2eVと絶縁体としては狭いため、薄膜化による大容量化はリーク電流の増大の要因となる。そこで、バンドギャップが5.5eVと広いLa₂O₃膜の薄膜を積層することでリーク電流を抑制し、CeO_x膜の界面分極による大容量性を実現するキャパシタを作製した。図3に膜厚2nmのLa₂O₃を積層したCeO_x膜の容量の膜厚依存性を示す。La₂O₃膜挿入によってリーク電流が抑制され、更に薄膜の領域まで充電特性を得ることができ、膜厚4nmのCeO_x膜で9μF/cm²の容量を得ることができた。

得られた容量値は目標の1/10であるが、それでも現状のキャパシタ容量を大きく超えた値である。界面分極を更に積極的に利用することで目標としていた値に向けて改良が可能であると考えている。

4. 今後の展開

液体同士の界面における界面分極の報告例は多いが、本研究はCeO₂の結晶粒同士の粒界における分極である。異種元素導入による結晶粒サイズ制御や結晶粒界の電気伝導制御を行うことで、界面分極を更に引き出すことも可能であると考えている。本研究で扱った材料は半導体プロセスに互換性があり、IoTなどの低消費電力デバイス用の補助電源として機能すると考えられる。

5. 発表実績

- ・「酸化セリウムを用いたMIMキャパシタの過渡応答特性」, 第82回半導体・集積回路技術シンポジウム, 2018年8月
- ・「CeO_xを挿入したMIMキャパシタの静電容量過渡応答特性」, 第79回応用物理学会秋季学術講演会, 2018年9月
- ・“Charge and Discharge Characteristics of On-chip CeO_x Electric Double Layer Decoupling Capacitors”, International Conference on Solid State Devices and Materials, 2018年9月
- ・“Thickness Effects on Charge and Discharge Characteristics of CeO_x MIM Capacitors”, 235th ECS meeting, 2019年5月
- ・“Capacitance Measurement of Cerium Oxide Thin Film Capacitors”, 237th ECS meeting, 2020年10月予定

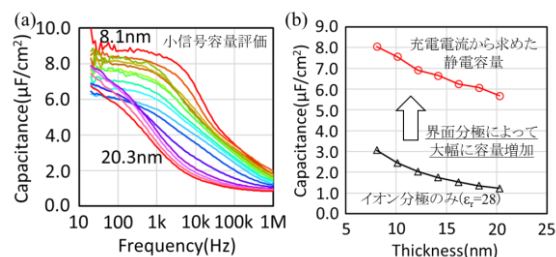


図2 膜厚を変えたCeO_x膜キャパシタの(a)小信号容量測定と(b)充電電流から算出した容量。イオン分極よりも高い容量が得られる。

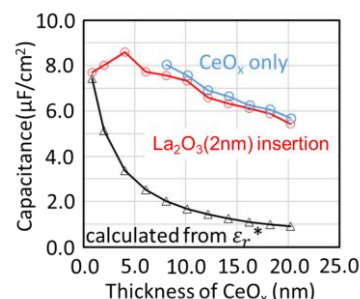


図3 膜厚2nmのLa₂O₃と膜厚を変えたCeO_x膜を積層したキャパシタの充電電流から算出した容量。9μF/cm²近い高い容量を得ることに成功した。