

先端研究施設共用促進事業
立命館大学SRセンター「放射光軟X線を用いた材料解析」
利用成果報告書

無償トライアル利用

平成 24 年 12 月 7 日

所属 株式会社村田製作所 信頼性技術センタ

職名

氏名 岩堀 禎浩

所在地 〒520-2393 滋賀県野洲市大篠原 2288

Tel/Fax 077-586-8690 / 077-586-8768

E-mail address: iwahori@murata.co.jp

課題番号	R1238
利用課題名	高分子アルミナ電解コンデンサにおけるアルミナ誘電体中リンの局所構造解析
ビームライン	BL-10
利用期間	H24 年 11 月 7 日 ~ H24 年 11 月 7 日
背景と利用目的	
<p>高分子アルミ電解コンデンサは従来品に対し電解液漏れが無く、信頼性に富むデバイスである。しかし小型化が進むに伴ってアルミナ誘電体の絶縁性が低下し電流が漏れる事案が多発している。我々はこの現象を漏れ電流と呼び、重点課題として原因の解明と対策構築を目標に研究に取り組んでいる。</p> <p>アルミナ誘電体は酸エッチングした多孔質アルミ電極に化成処理を行い、多孔質内にめっきで形成される。しかしながら、アルミナ誘電体の結晶構造や形態は社内でほとんど検討されていなかった。そこで我々は過去に放射光X線回折を行いアルミナはガンマ型アルミナであり、その結晶性からアルミの格子サイト占有率が0.5程度しかなく、結晶性が極めて低い、アルミ格子欠陥型構造であることを突き止めた。</p> <p>我々は、X線回折から得られた知見と、信頼性試験結果を考慮し、ガンマ型アルミナの格子欠陥が電場集中を起こさせトンネル電流が流れるため漏れ電流が発生すると推論した。この推論は、まだ検証に至っていないが、早急な対策案の一つとして格子欠陥を補填する研究を行うこととなった。</p> <p>ガンマ型アルミナ中でアルミは6配位しており、イオン半径は0.54Åであ</p>	

る。アルミ以外の元素で欠陥を補填するためには、6 配位でイオン半径に近い Si と P が候補に挙がる。このうち P はめっき浴に馴染み易い水和物を作るため、現在 P の固溶による格子欠陥の補填について研究を進めている。

しかしながら社内では P の固溶を議論する以前に、構造を議論出来るデータを取得することが出来ていない。ラボ用の X 線回折では回折ピークが得られず、ラマン分光や FT-IR では抽象的な議論しか出来ない。

そこで我々は、局所構造、状態の解析に強みがある XAFS にて P の挙動を明らかにすることを目的として本件に取り組む。社内の組成分析で、アルミ電極中の P 濃度はアルミに対して換算すると 0.3wt%であった。しかし、ガンマ型アルミナに対しての換算ではないので、XAFS の測定対象部分（ガンマ型アルミナ）には、より高濃度で存在していると考えられるため測定が行えると推測している。

XAFS 測定においては、XANES の領域から価数の解析を行うことで、固溶格子サイトの推定と定量的な情報を得ることを目的とする。

現状、現象論として P の添加濃度と漏れ電流量と加速試験の信頼性には相関があることが分かっているが、メカニズムは分かっておらず、P の最適な添加量も不明である。

ゆえに P による漏れ電流効果防止のメカニズムが明らかになれば製品に反映されるため、市場において付加価値を生むと同時に故障による損害賠償を未然に防ぐ波及効果が見込まれる。

実験・解析方法

XAFS の測定は軟 X 線 XAFS を利用できる BL10 で行った。X 線の入射側には、ゴロブチェンコ型 2 結晶分光器を設置し真空中で XAFS スペクトルを収集した。スペクトルの検出は測定対象元素が微量なため蛍光法を用いた。また Al の蛍光 X 線をカットするためフィルターを使用した。測定したエネルギー範囲は 2060eV から 2350eV である。

実験試料は、以下の 5 つである。

1. FePO₄ (P の 4 配位リファレンス)
2. リン酸化成アルミ箔 (リン酸処理 1 回)
3. リン酸化成アルミ箔 (リン酸処理 2 回)
4. リン酸化成アルミ箔高分子膜付き (処理法 1)
5. リン酸化成アルミ箔高分子膜付き (処理法 2)

測定元素は P で k-edge の XANES を測定した。EXAFS 領域まで測定を試みたが微量なため EXAFS 振動を検出することは困難であったので中止した。

解析方法：

解析は XANES 領域をリファレンスと比較することにより k-edge のエネルギーから P の配位数を考察した。

なお、試料 4 と 5 については高分子膜中にも P が多量に含まれており（実験時は分かっていなかった）、化成膜中の P と区別できないため解析は中止した。

成果の概要

Fig. 1 に P の XANES スペクトルを示す。

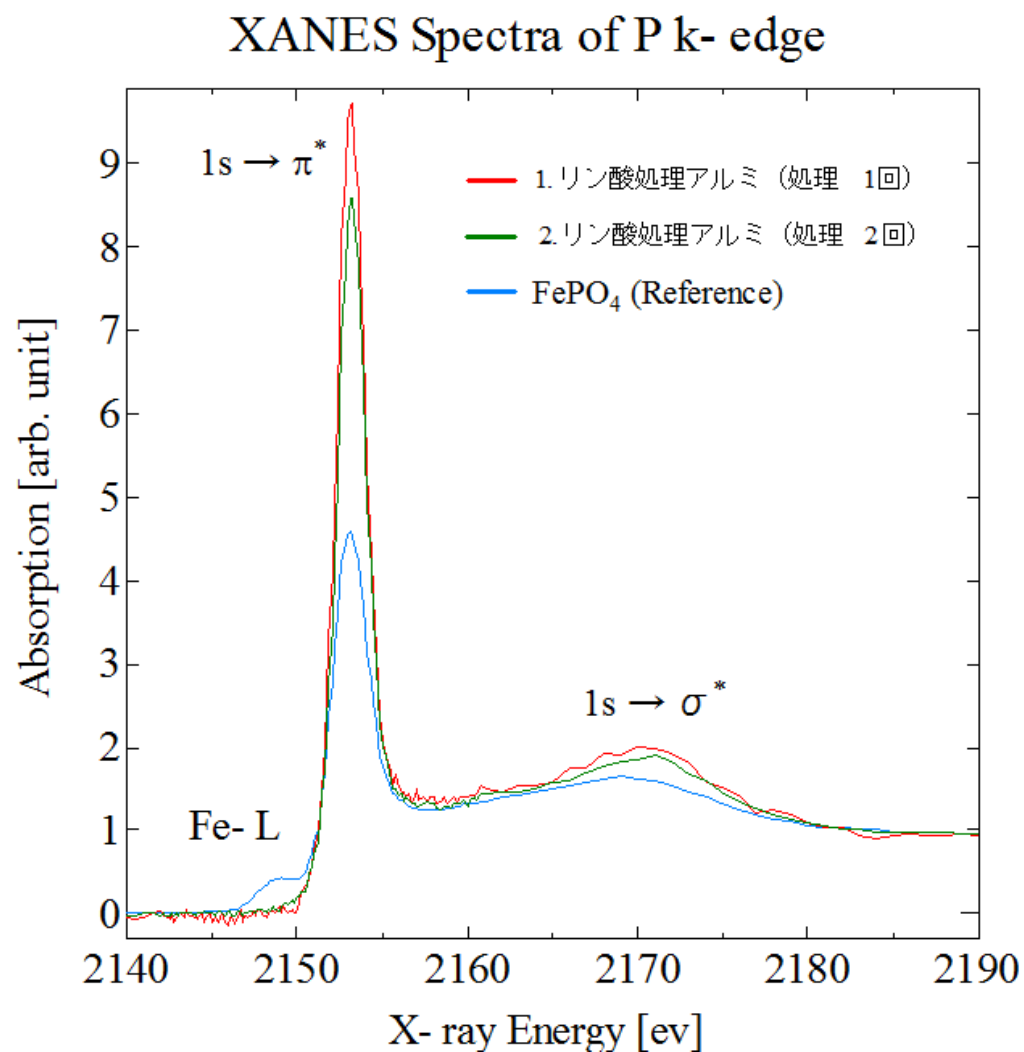


Fig.1 XANES Spectra of P k-edge

Fig. 1には、スペクトルのエネルギー位置を比較するためレファレンスと並べて重ね書きしている。事前の組成分析ではP濃度が0.3%と低いため、検出できるか懸念されたがS/N比良く検出できた。

2155eV付近のピークは比較的結合の弱い混成軌道 π^* からk軌道に遷移する際に発生する蛍光X線を捉えている。Pが4配位のレファレンスのピーク位置と比較すると差が認められない。すなわち、リン酸化成した2ロットはいずれもPが4配位していることを示す。

リン酸化成により生成する誘電体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ はAlが4配位(8cサイト)と6配位(4bサイト)の二つの異なる対称性を持つ格子サイトがある。我々の構造解析では4配位の8cサイトの格子欠陥確率は0.9であり、Pイオンが固溶する十分な空席がある。以上の結果から、Pは8cサイトに固溶して格子欠陥を補填している可能性が高いと考えられる。

社会、経済への波及効果の見通し

今回解析した素子は、パソコンなどで広く使用されているアルミ電解コンデンサの一部である。アルミ電解コンデンサの誘電体は、完全な絶縁体ではなく、充電時や充電後に電流がリークするデメリットがある。このリーク電流は経年劣化によりショートを起こす事例も報告されており、信頼性にやや問題がある。

しかし、現状代替品は無く、リーク電流を防止することは市場命題である。コンシューマー向けのパソコンや関連機器はますます小型になり、信頼性が要求されている。今回の解析を通してリーク電流を防止し信頼性の高いデバイスを作製することでネットインフラの信頼性にも寄与でき波及効果は大きい。