

## 硬 X 線 XPS による Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜中の F の分布測定 Measurement of F profile in Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> film by Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy

黒岡 和巳, 西村 康一, 野々上 寛, 高川 悌二  
Kazumi Kurooka, Koichi Nishimura, Hiroshi Nonoue, Teiji Takagawa

三洋電機株式会社  
SANYO Electric Co, Ltd..

Nb 酸化膜/Nb 金属の構造をラボ XPS (Ar スパッタによるプロファイル測定) で測定すると、Nb 酸化膜(12nm 程度)/Nb 界面のみに存在すると考えられた F が、今回硬 X 線 XPS 角度分解測定を行うことで、Nb 酸化膜中にも存在することが分かった。また、試料を熱処理した場合、熱処理温度が高くなると Nb 酸化膜表面側から O (酸素) が減り、内部で O が増えること、熱処理温度が高くなると表面・内部ともに F が減ることがわかり、熱処理による酸素・フッ素の拡散が、静電容量の増加を引き起こしていると考えられる。

キーワード： 光電子分光、硬 X 線 XPS、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、角度依存測定、分布

### 背景と研究目的：

現在、パソコン・携帯電話等の電子機器で、必須部品であるコンデンサは、材料として Ta が用いられている。しかし Ta は存在量が少なく、産出国も限られているため、将来的に価格面・供給量など安定供給の課題発生が考えられる。また、ショートなどの不具合が起こった際の安全性に注意を要する。このため、安定供給が可能で、安全性の高い Nb を材料として用いたコンデンサの実用化が待ち望まれている。しかしながら、Nb を使ったコンデンサはリーク電流が、Ta コンデンサより一桁程度高いため、本格的な実用には至っていない。リーク電流を抑えるために、Nb 酸化膜/Nb 金属界面付近に F をドーピングするなどの対策を行うことでリーク電流を抑えることが出来る<sup>1)</sup>ことを明らかにしたが、膜中に F が存在するかどうかは不明であった。

そのため硬 X 線光電子分光法の角度依存測定により、Nb 酸化膜/Nb 金属界面付近の F の深さ方向プロファイルを明らかにし、効果的な F のドーピング量・プロファイルを明確にする。

### 実験：

実験条件は、以下の通りである。

使用 BL：BL46XU

励起 X 線：7940eV

光電子検出角度：15 度(分析深さ：4nm)、30 度(分析深さ：8nm)、80 度(分析深さ：16nm)

測定元素：

Nb3d(Kinetic Energy 7725~7745eV 0.05eV/step Pass Energy 200eV)、

F1s(Kinetic Energy 7250~7260eV 0.05eV/step Pass Energy 200eV)、

O1s(Kinetic Energy 7402~7416eV 0.05eV/step Pass Energy 200eV)

試料：Nb 金属箔を陽極酸化し、Nb 酸化膜(12nm 程度)/Nb 金属の構造になったもの。及び、この金属箔を大気中で、150℃、260℃ 30 分加熱したもの。

### 結果および考察：

今回の励起 X 線エネルギーでの角度分解測定の分析深さは、15 度で表面から 4nm 程度、30 度で表面から 8nm 程度、80 度で 16nm 程度と考えられる。

図 1 にスペクトルの一例として、検出角度 15 度での F1s のスペクトルを示す。また、図 2 にスペクトル強度(積算値)比から求めた熱処理温度と F/Nb 強度比の関係を示す。

図 1 より、これまでラボの装置で Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Nb 界面のみに存在すると考えられていた F が膜中に

も広く分布していることが分かった。

また図2より、①熱処理温度が高くなると表面・内部ともにFが減ることが判った。また、O/Nb比の関係は、熱処理温度が高くなると表面側からOが減り、内部でOが増えることが判った。

これまで、ラボ XPS(Ar スパッタによるプロファイル測定)では、Nb 酸化膜(12nm 程度)/Nb 界面のみに存在すると考えられたFが酸化膜中にも存在することが判った。

また、熱処理によって容量が増大することも見出しており、今回明らかにした熱処理による酸素・フッ素の拡散が関係しているものと考えられる。

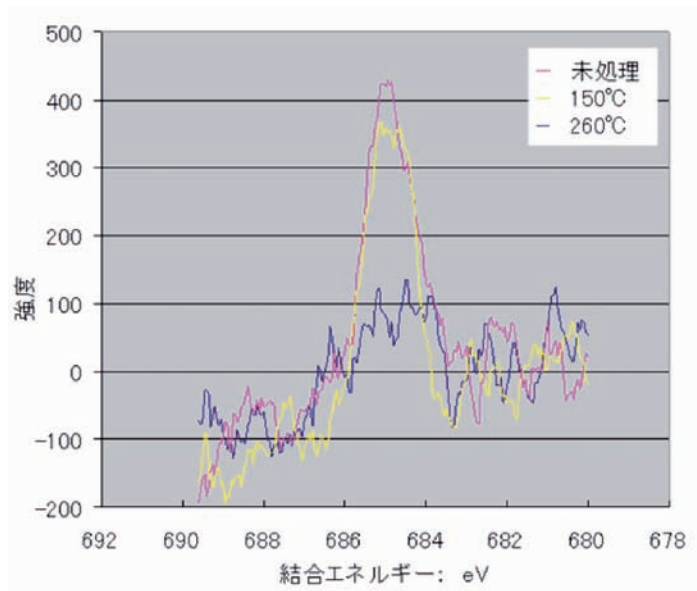


図1 F1sのスペクトル強度の熱処理温度依存性（検出角度15度）

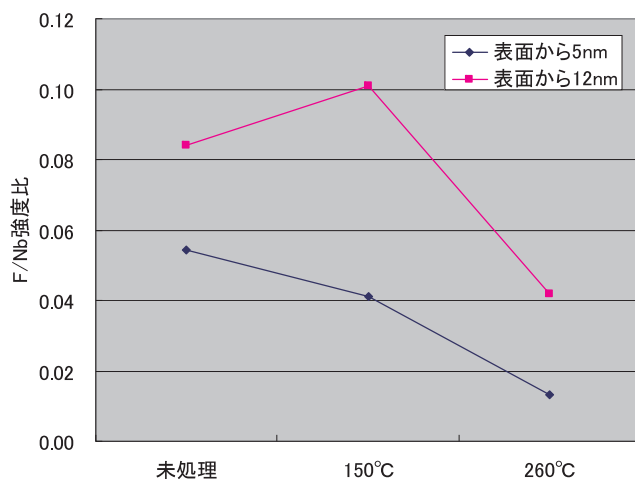


図2 スペクトル強度（積算値）比から求めた熱処理温度とF/Nb強度比

**今後の課題：**

熱処理条件を変化させた場合の試料中のF,Oの拡散の状態と特性をさらに詳細に検討する必要がある。

**参考文献：**

[1]小林泰三、梅本卓史、野々上寛、柴田賢一：フッ素イオンを含む電解質水溶液中での陽極酸化条件がNb陽極の静電容量および漏れ電流に及ぼす影響（三洋電機）電気化学会第75回大会（2008）2Q06