

HERFD-XAS による BaTiO₃ に固溶した微量 V の価数評価 HERFD-XAS Study for the Valence of V in BaTiO₃ Ceramics

西村 仁志, 藤中 翔太, 尾山 貴司
Hitoshi Nishimura, Shota Fujinaka, Takashi Oyama

株式会社村田製作所
Murata Manufacturing Co., Ltd.

積層セラミックコンデンサの誘電体層には主に BaTiO₃ が用いられる。微量添加される V は信頼性の改善などに寄与するとされており、その価数に注目されることが多い。蛍光収量 XAFS では Ba や Ti の蛍光の影響で V の価数評価が難しかったが、高いエネルギー分解能を持つ HERFD-XAS で評価を行ったところ、十分に価数評価可能な V K 吸収端スペクトルを得ることができた。

キーワード： BaTiO₃、誘電体、X線吸収分光、高エネルギー分解能、V 価数

背景と研究目的：

積層セラミックコンデンサ (MLCC) は、携帯電話や PC、家電をはじめとする様々な電子機器に欠かせない電子部品である。例えば最近のスマートフォンにはハイエンドモデルで 1000 個前後/台の MLCC が使用され、その高機能化に大きく寄与している。また自動車の電装化においてもなくてはならない部品であり、今後の自動運転の流れなどから、その使用数は近い将来に多くの ADS 機能を搭載した EV 車にいたっては 1 万個以上/台に達するとの予測もある。MLCC のさらなる高機能化や安全性が重要な自動車への搭載が拡大することなどを考慮すると、特に信頼性設計技術を高めることが優れた MLCC を世に送り出していくための重要課題となっている。

MLCC は誘電体層と電極層からなる積層チップ部品であり、電極の酸化を防ぐために還元雰囲気中で焼成される。誘電体として主に用いられるチタン酸バリウム (BaTiO₃) は還元雰囲気焼成によって半導体化や信頼性の低下が起こる[1]-[4]。これらの現象を防ぐには、遷移金属などを添加することが効果的である。バナジウム (V) の添加もその一つで、V が取り得る価数は 2~5 価でありイオン半径の観点から BaTiO₃ の Ti サイトに固溶すると推定される。つまり Ti の 4 価に対して、V が 2、3 価であればアクセプタ、5 価であればドナーとなるため価数次第でその役割は大きく異なる。

そこで我々は放射光技術に着目し、主に XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) による V の価数評価を試みてきた。0.1 at% オーダー (微量) の遷移金属の価数は通常、半導体検出器を用いた蛍光収量 XAFS で評価可能である。しかし BaTiO₃ 中の微量 V の場合、主成分元素である Ba や Ti の蛍光 X 線による妨害で V K_α 線の検出が阻害されるため、解析可能な V K 吸収端スペクトルを得ることが難しい。それに対して HERFD-XAS (High Energy Resolution Fluorescence Detected X-ray absorption spectroscopy) は高エネルギー分解能で評価できることから、Ba や Ti の影響を排除できる可能性がある。そこで本利用課題では BaTiO₃ に固溶した微量 V の価数評価に対する HERFD-XAS の有効性を検証した。

実験：

V を添加した BaTiO₃ を還元焼成し、得られた焼結体 (7 mm × 7 mm × 0.5 mm) の単板を測定サンプルとした。添加 V 量は 0.05 at% ~ 0.5 at% の範囲から 4 水準を選定した。装置は BL39XU の X 線発光分光器を用い、最初に V K_{α1} 線のピーク位置を確認するため XES (X-ray emission spectrometry) による測定を行った。なおモノクロメータは強度を重視し Si 220 を選択した。HERFD-XAS による V K 吸収端スペクトルの測定は、XES で得た V K_{α1} 線のピークに Ge 331 アナライザークリスタルを合わせ、入射エネルギーを掃引することによって行った。

結果および考察：

Fig. 1 は 0.3 at% の V 添加サンプルの XES スペクトルである。一般に半導体検出器を用いた蛍光 X 線計測では V $K_{\alpha 1}$ 線のピークを Ti $K_{\beta 1,3}$ 線や Ti $K_{\beta 5}$ 線のそれと分離することはできないが、X 線発光分光器を用いた今回の測定では、それらのピークを明瞭に分離できることが分かった。また V K_{α} 線が V $K_{\alpha 1}$ と V $K_{\alpha 2}$ に分離できることも確認した。

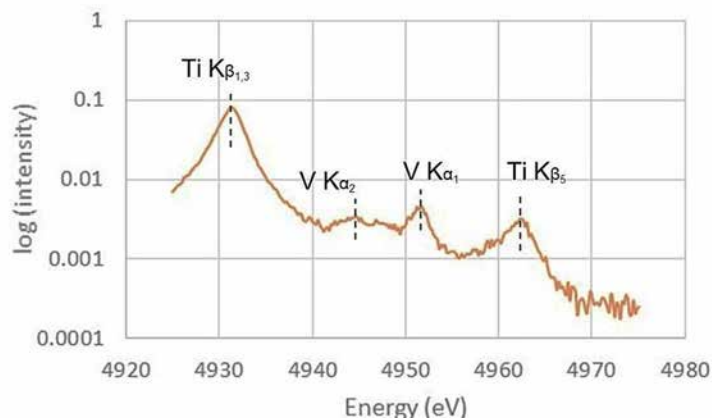


Fig. 1 0.3 at% の V 添加サンプルの XES スペクトル

HERFD-XAS によって得た 0.1 at% の V 添加サンプルの V K 吸収端スペクトルを Fig. 2 に示す。これは積算回数 1 回で実施した簡易測定の結果であるが、蛍光収量 XAFS では測定が難しい濃度であるにも関わらず、十分に価数評価できそうなスペクトルを得ることができた。ただし EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) 領域である 5630 eV 付近を境に強度が落ち込む様子が見られた。これは Ba L_2 吸収端の位置に相当することから BaTiO₃ のマトリックス効果によって V の強度が低下した結果と推定される。そのため BaTiO₃ に固溶した微量 V に関する EXAFS 解析は困難と言える。なお XES で検出された Ti- $K_{\beta 1,3}$ 線や Ti- $K_{\beta 5}$ 線は Ti K 吸収端 (4966 eV) として V K 吸収端前のベースラインの形状に影響する可能性があるが、今回のデータを見る限り、影響は排除できており解析にも支障ないと考えられた。

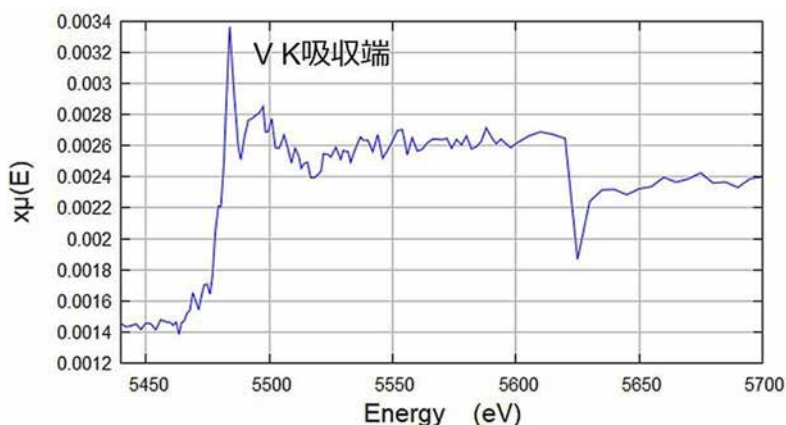


Fig. 2 0.1 at% の V 添加サンプルの V K 吸収端スペクトル(簡易測定)

Fig. 3 には HERFD-XAS で得た 4 種類の V 添加サンプルの V K 吸収端スペクトル (規格化前) を示す。これらは必要なシグナル/ノイズ比 (S/N 比) を確保できるように積算回数を増やして測定したものである。また比較のため、蛍光収量 XAFS で得た 0.3 at% の V 添加サンプルの結果も示してある。HERFD-XAS ではそれぞれスペクトル形状が明瞭であるのに対して、蛍光収量 XAFS ではバックグラウンドが高くシグナルが非常に小さい。同じ 0.3 at% で比べるとその違いは明らかで、HERFD-XAS の方がシグナル/バックグラウンド比 (S/B 比) の面で明らかに優れることが分かった。また蛍光収量 XAFS では難しい V 添加量が 0.1 at% や 0.05 at% でも十分解析可能なスペクトルが得られており、さらに低濃度であっても測定できる可能性があるデータとなっている。こうしたことから、BaTiO₃ に固溶した微量 V の価数評価における HERFD-XAS のメリットは非常に大きいと考えられた。

これらのスペクトルの解析ソフト Athena によるバックグラウンド除去および規格化後の結果を Fig. 4 に示す。これを見ると、サンプルによって 5470 eV 近傍のプレピーク強度や吸収端の立ち上がり位置の違いが十分確認できることが分かる。XAFS における遷移元素の価数評価は、経験的に吸収端の立ち上がりエネルギーで議論できることが知られている[5]。また V の場合、5470 eV 近傍のプレピークの強度にも反映されることが報告されている[6]。よって定性的には今回得られた結果からサンプル間で V の価数が異なることが推定される。また定量的な V の価数評価も可能と考えられる。ただし定量化する上では、自己吸収効果などを考慮した標準試料の準備や BaTiO₃ に固溶した微量 V に合った価数評価方法の検討が必要と考えられる。

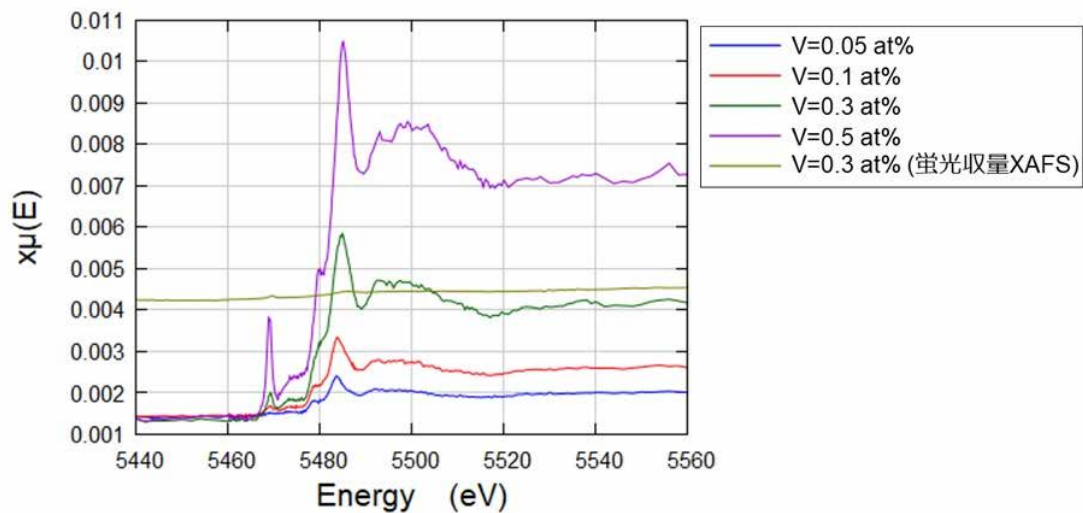


Fig. 3 各サンプルの V K 吸収端スペクトル(規格化前)

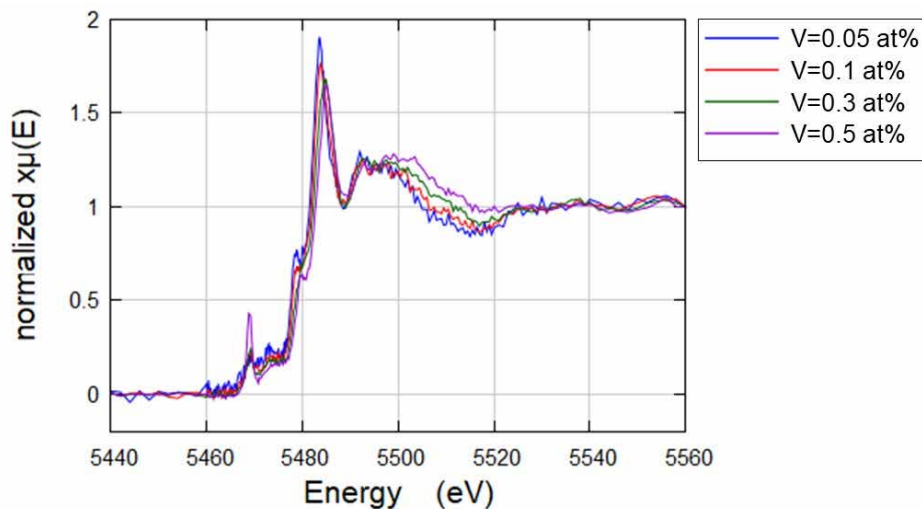


Fig. 4 各サンプルの V K 吸収端スペクトル(規格化後)

今後の課題：

HERFD-XAS による BaTiO₃ に固溶した微量 V の価数定量化について今後検討を行う。

参考文献：

- [1] I. Burn and G. H. Maher, *J. Mater. Sci.* **10**, 633 (1975).
- [2] Y. Sakabe and H. Seno, *U. S. Pat. No.* 4 115 493 (1978).
- [3] H. J. Hagemann and H. Ihrig, *Phys. Rev. B* **20**, 3871 (1979).
- [4] G. Y. Yang et al., *J. Appl. Phys.* **96**, 7492 (2004).
- [5] 山本 孝, 行本 晃, *BUNSEKI KAGAKU* **62**, 555 (2013).
- [6] P. Chaurand et al., *J. Phys. Chem. B* **111**, 5101 (2007).