

高分解能 XANES 計測による積層セラミックコンデンサ中の遷移金属添加物に対する高温還元雰囲気での化学状態解析  
**In-situ HERFD-XANES Study of Valence States of Trace Transition-Metal Elements in Dielectrics for MLCCs in High Temperature and Reduced Atmosphere**

龍 穰<sup>a</sup>, 佐々木 和<sup>a</sup>, 森 紘夢<sup>a</sup>, 布施 裕大<sup>a</sup>, 小澤 貢太郎<sup>a</sup>, 森田 浩一郎<sup>a</sup>,  
岩崎 誉志紀<sup>a</sup>, 宇留賀 朋哉<sup>b</sup>

Minoru Ryu<sup>a</sup>, Yamato Sasaki<sup>a</sup>, Hiromu Mori<sup>a</sup>, Yuta Fuse<sup>a</sup>, Kotaro Ozawa<sup>a</sup>, Koichiro Morita<sup>a</sup>,  
Yoshiki Iwazaki<sup>a</sup>, Tomoya Uruga<sup>b</sup>

<sup>a</sup> 太陽誘電(株), <sup>b</sup> (公財)高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup> TAIYO YUDEN CO., LTD., <sup>b</sup> JASRI

積層セラミックコンデンサ (MLCC) 用の誘電体として用いられるチタン酸バリウム ( $\text{BaTiO}_3$ ) に含まれる遷移金属添加物 (V, Mn) の焼結時の化学結合状態を明らかにするため、高温還元雰囲気下での In-situ XANES 測定を実施した。 $\text{BaTiO}_3$  中の V, Mn について良好なスペクトルを得ることができた。測定されたスペクトルは、V, Mn の単体酸化物等の標準物質のスペクトルによる線形結合によりフィッティングすることができず、 $\text{BaTiO}_3$  中では単体酸化物中とは異なる化学結合状態となっていることが示唆された。

キーワード： チタン酸バリウム、バナジウム、マンガ、HERFD-XANES、In-situ、還元雰囲気

#### 背景と研究目的：

様々な電子回路に用いられている積層セラミックコンデンサ (MLCC) では高温高電界負荷試験時に次第に絶縁性が低下する現象 (寿命) が知られている[1]。寿命を向上させるため、誘電体材料である  $\text{BaTiO}_3$  中への様々な微量の元素添加が検討されており、特に Mn、V 等の遷移金属元素の添加が有効であることが分かっている[2, 3]。MLCC の寿命は、内部電極の酸化を防ぎつつ誘電体・内部電極を焼結させるために行われる還元焼成プロセスの際に、誘電体内に生ずる酸素空孔に左右されると考えられている[4]。Mn や V はこの還元焼成時に  $\text{BaTiO}_3$  に何らかの作用を及ぼしていると考えられるため、これらの添加効果の解明のため、 $\text{BaTiO}_3$  中での添加物元素が形成する化学結合状態を XAFS 計測により明らかにすることは重要である。しかしながら、主要元素である Ti の蛍光 X 線の影響により、特に微量の V については通常の蛍光 XAFS 測定が困難であり、高温はおろか室温でもその化学結合状態は不明だった。本課題では、高エネルギー分解能の HERFD-XANES を用いることにより、 $\text{BaTiO}_3$  中の微量の V、Mn のスペクトルを室温と高温還元雰囲気下で測定し、その化学結合状態を解析することを目的とした。

#### 実験：

試料として、V もしくは Mn を 0.2 % 添加した MLCC 用誘電体の多結晶体の板を用いた。表 1 に試料の具体的な組成を示す。グリーンシート法で成型体を作製した後、還元雰囲気下で焼成して測定に用いた。

HERFD-XANES 測定には BL39XU に設置された X 線発光分光器を用いた。Si (220) 二結晶分光器で単色化した X 線を試料に照射し、発生した V  $K\alpha_1$  線 もしくは Mn  $K\alpha_1$  線をそれぞれ 5 枚の Ge(331) もしくは、Ge(333) 球面湾曲アナライザ結晶により分光し、Pilatus 100K 検出器で検出することにより、V もしくは Mn の K 吸収端の HERFD-XANES スペクトルを得た。In-situ 測定には石英管型 In-situ 測定用電気炉を用い、まず室温で測定した後、還元雰囲気中で 400 °C、600 °C、800 °C の順に昇温し、測定した。図 1 に測定に用いた石英管型 In-situ 測定用電気炉および計測システムの外観を示す。

また、誘電体中の V、Mn の化学結合状態を解析するため、標準物質として V および Mn の化学結合状態の異なる一連の単体酸化物 ( $V_2O_3$ 、 $VO_2$ 、 $V_2O_5$ 、 $MnO$ 、 $Mn_2O_3$ 、 $MnO_2$ ) を測定した。これらの標準物質の中には高温で分解し、化学結合状態が変化するものが一部含まれる為、全て室温で測定した。

表 1. 試料の組成比率。単位：モル分率

試料名	BaTiO <sub>3</sub>	Mg	Si	V	Mn	Ba	Ho
V0.2% 添加試料	100	0.5	1.0	0.2	0.0	0.93	1.0
Mn0.2% 添加試料	100	0.5	1.0	0.0	0.2	0.93	1.0

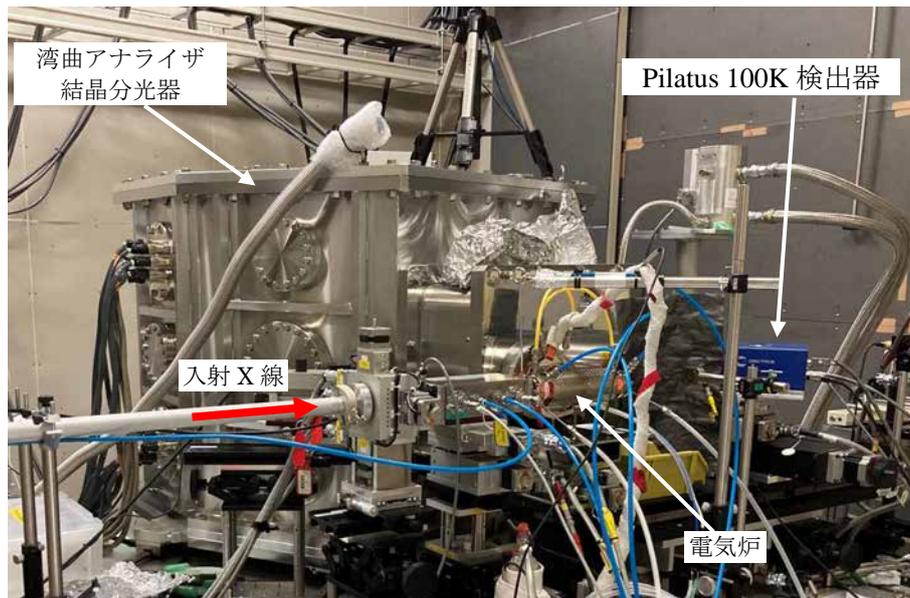


図 1 測定に用いた石英管型 In-situ 測定用電気炉および計測システム。

### 結果および考察：

まず、標準物質として用いた単体酸化物の測定結果について説明する。図 2 に  $V_2O_3$ 、 $VO_2$ 、 $V_2O_5$  の HERFD-XANES スペクトルを、図 3 に Mn、 $Mn_2O_3$ 、 $MnO_2$  の HERFD-XANES スペクトルを示す。吸収端近傍の微細構造が高いエネルギー分解能で計測できており、化学結合状態解析に適したスペクトルが得られている。V K 吸収端の 5.470 keV 近傍の Pre-edge ピークと Mn K 吸収端の 6.540 keV 近傍の Pre-edge ピークの微細構造も明瞭に検出できている。

次に、誘電体試料に対する測定結果について説明する。先行文献[5]等で、Ti 酸化物中の微量の V の検出は、通常の蛍光発光 XAFS では困難であることが報告されている。本課題では HERFD-XANES を用いることで、BaTiO<sub>3</sub> 中の 0.2% 微量添加された V と Mn について、スペクトルを測定することに成功した。これは、HERFD-XANES 計測では、アナライザ結晶分光器により、V あるいは Mn の  $K\alpha_1$  蛍光線のみが回折され、通常 XANES 計測では高いバックグラウンドとなる高強度 Ti K 線は回折されず、検出器に到達しないためである。試料を電気炉内で、還元雰囲気中で温度を上昇させるとことで、V K 吸収端および、Mn K 吸収端の HERFD-XANES に有意な変化が起こることが世界で初めて確認された。得られたスペクトルから誘電体中の V、Mn の化学結合状態を解析するため、まず標準物質のスペクトルの線形結合フィッティングによる解析を試みた。例として、図 4 に Mn0.2% 添加誘電体の室温下での Mn K 吸収端 HERFD-XANES スペクトルと、それに対する線形結合フィッティング結果を示す。フィッティングの残差をみると、吸収端の立ち上がり領域の 6.545 keV~6.565 keV で大きな残差が見られた。これは、標準物質とは異なる化学結合状態が形成されていることを示す。V K 吸収端 HERFD-XANES でも、同様にフィッティング結果に大きな残差が見られ、標準物質とは異なる化学結合状態の形成が示唆された。現在、次の解析ステップとして、HERFD-XANES スペクトルに対する理論計算シミュレーションの検討を進めている。

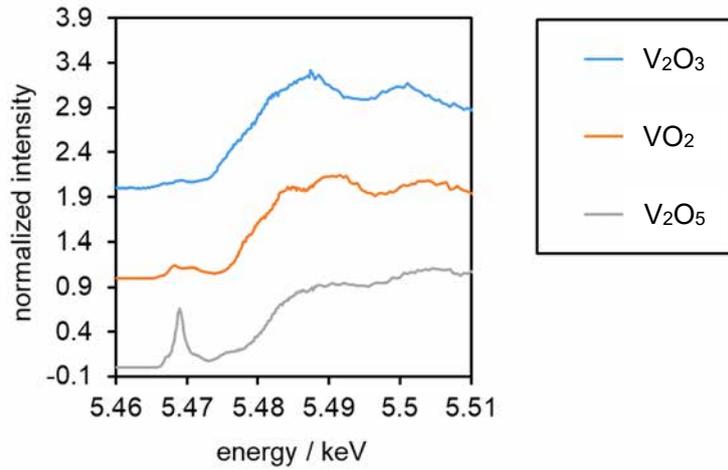


図2 標準物質 ( $V_2O_3$ 、 $VO_2$ 、 $V_2O_5$ ) の V K 吸収端 HERFD-XANES スペクトル。

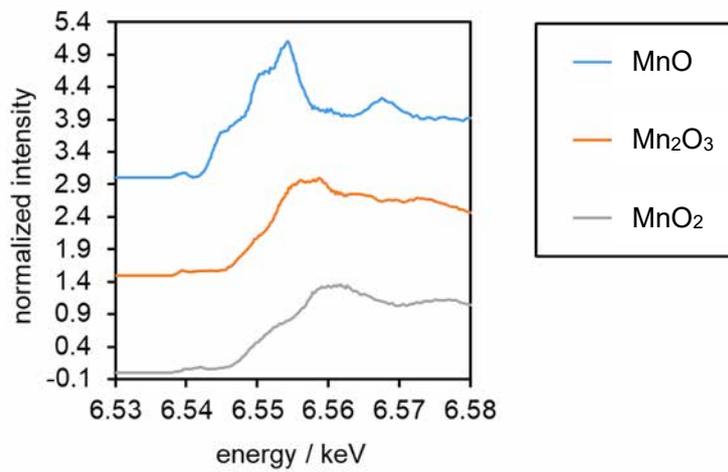


図3 標準物質 ( $MnO$ 、 $Mn_2O_3$ 、 $MnO_2$ ) の Mn K 吸収端 HERFD-XANES スペクトル。

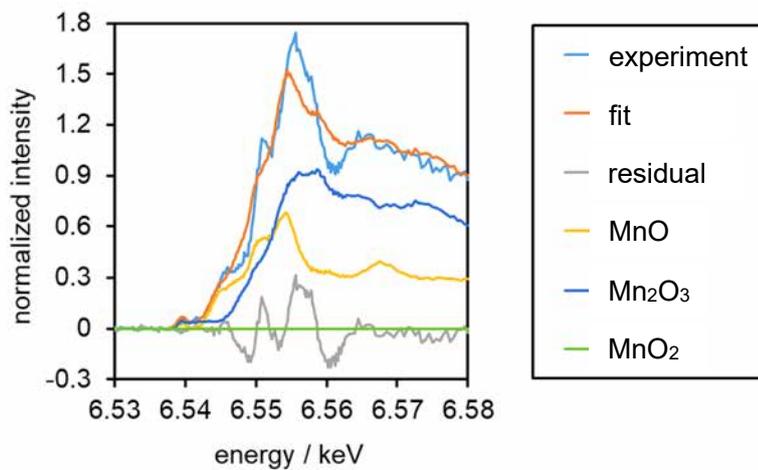


図4 Mn0.2% 添加試料の Mn K 吸収端 HERFD-XANES スペクトルの線形結合フィッティング結果。

#### 今後の課題：

In-situ HERFD-XANES 計測により、BaTiO<sub>3</sub> 誘電体中に微量添加された V、Mn について高エネルギー分解能 XANES スペクトルを測定することができた。更に、電気炉内の還元雰囲気下での昇温により、V K 吸収端および、Mn-K 吸収端の HERFD-XANES スペクトルに有意な変化が見られ、V および Mn の電子状態が変化することが初めて確認された。得られた V-K 吸収端、Mn K 吸収端 HERFD-XANES スペクトルは、標準物質のスペクトルによる線形結合ではフィッティングすることができなかった。現在、HERFD-XANES スペクトルに対する理論計算シミュレーションを進めている。

#### 参考文献：

- [1] H. Chazono and H. Kishi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 5624 (2001).
- [2] K. Kaneda et al., *J. Ceram. Soc. Jpn.* **126**, 931 (2018).
- [3] K. Morita et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, 2984 (2007).
- [4] R. Waser et al., *J. Am. Ceram. Soc.* **73**, 1645 (1990).
- [5] Y. Izumi et al., *J. Phys. Chem. B* **109**, 14884 (2005).