

X線吸収分光法による Mo/Ho 共添加 BaTiO₃ の局所構造解析 Local Structure Analysis of Molybdenum/Holmium Co-doped BaTiO₃ by using X-ray Absorption Spectroscopy

小形 曜一郎, 龍 穰, 志村 哲生, 岩崎 誉志紀
Yoichiro Ogata, Minoru Ryu, Tetsuo Shimura, Yoshiki Iwazaki

太陽誘電(株)
Taiyo Yuden Co., Ltd.

金属 Ni を内部電極とする積層セラミックコンデンサ(Ni-MLCC)の信頼性向上のため誘電体材料 BaTiO₃ に微量添加した Mo/Ho の局所構造を解析するため、X線吸収分光実験を行った。得られた吸収微細構造(XAFS)の解析より、Mo は BaTiO₃ の Ti を部分置換し、MoO₆ 八面体が $m\bar{3}m$ より低い対称性であること、および還元焼成時に Mo(VI)から Mo(IV)近くに価数変化することが明らかになった。

キーワード： BaTiO₃, 誘電体, Ni-MLCC, 還元焼成, XAFS

背景と研究目的：

金属 Ni を内部電極とする積層セラミックコンデンサ(Multilayer ceramic capacitor; MLCC)は数多くのエレクトロニクス製品に使われているチップ型電子部品であり、BaTiO₃(BT)セラミックスは Ni-MLCC を構成する主要な誘電体材料である。Ni-MLCC の製造では電極/誘電体の一体焼結プロセスにおいて Ni 酸化抑制のため還元雰囲気中で焼成するが、還元焼成により生成される BT 中の酸化物イオン欠損の拡散が Ni-MLCC の信頼性低下の一因となるため、欠損を解消する目的で還元焼成後に Ni が酸化しない程度の弱い酸化雰囲気中で熱処理を行っている(再酸化)。しかし、再酸化処理の酸化力が弱い場合酸化物イオン欠損を完全には解消できない。したがって Ni-MLCC に用いる BT には本質的に耐還元性が要求され、これまでに BT への耐還元性付与と誘電特性制御を目的とした様々な微量元素添加による材料設計がなされている[1-6]。

これまでの MLCC 組成の検討から、バナジウム等のドナー元素添加により MLCC の寿命が向上することが知られており[5][6]、同様に希土類添加により MLCC 信頼性が向上することも知られている。希土類である Ho を添加した BT については局所構造と特性の関連性がよく調べられているが[2][4]、ドナー元素/Ho 共添加 BT におけるドナーの効果はよく知られていない。したがって今回はドナー元素として Mo に注目し、BT 中の Mo, Ho の局所構造と Ni-MLCC の電気特性との関連付けを図るため、X線吸収分光法による Mo, Ho の局所構造解析を試みた。

実験：

BaCO₃, TiO₂, MoO₃ 粉末を原料とし、固相反応法により Mo 0.2 mol% 添加 BT(MBT)を合成した。MBT 粉末に Ho₂O₃ 粉末 1.5 mol%, 高分子バインダー、有機溶媒を加えて混合してペーストを作製し、それを薄いシート状にして乾燥することにより誘電体シートを得た。誘電体シート上に内部電極となる Ni ペーストを印刷し、シートを積層し、プレスした。それらをカット成型し、成型体を弱還元雰囲気中で焼成し、得られた焼結体を再酸化処理した。以上のプロセスにて、還元焼成後および再酸化後の焼結体を抜き出し、これに外部電極を塗布して Ni-MLCC 試料を得た。比較用として MBT の代わりに Mo 無添加 BT を用いた試料も作製した。得られた Ni-MLCC の電気特性評価として I-V 曲線測定および加速寿命試験を行ったところ、Mo/Ho 共添加 BT は Mo 無添加/Ho 添加 BT よりも漏れ電流が若干悪化した。また、寿命の向上が見られた。また、Mo/Ho 共添加 BT は還元焼成後と再酸化後で寿命に変化はなかったが、漏れ電流が低下した。

X線吸収分光測定用試料として、誘電体シート上に内部電極を印刷せずに上述のプロセスを経たものをカット成型後、還元焼成後、再酸化後にそれぞれ抜き出して粉碎し、粉末試料を得た。また、Mo 価数解析の参照試料として Mo 箔、MoO₂ 粉末、MoO₃ 粉末を準備した。ビームライン

BL14B2にてMo K吸収端およびHo L_{III}吸収端近傍のX線吸収スペクトルを測定した。モノクロメーター結晶面としてMo K端測定ではSi(311)を、Ho L_{III}端測定ではSi(111)を用いた。BT試料は19SSD検出器による蛍光法、標準試料は透過法で測定した。測定で得られたX線吸収微細構造(XAFS)の解析にはソフトウェアAthena [7]を用いた。

結果および考察：

カット成型後、還元焼成後、再酸化後Mo/Ho共添加BTおよび参照試料Mo, MoO₂, MoO₃のMo K吸収端XANESの測定結果を図1に示す。規格化 $\mu = 0.7$ にて吸収端のエネルギーシフトを比較すると、カット後ではMoO₃と等しい吸収端が還元後にはMoO₂に近づいており、還元焼成によりBT中のMoのイオン価数が6+から4+近くに変化していることが明らかとなった。また、再酸化後は還元後からXANESの変化がなく、再酸化処理は誘電体バルクに対しては影響がないことが示唆される。なお、20010 eVあたりに見られるpre-edgeピークはMoO₄四面体の形成、またはMoO₆八面体の対称性が $m\bar{3}m$ よりも低い場合に現れると報告されている[8]が、今回の結果については後述する。Mo K端EXAFS振動 $k^3\chi(k)$ のFourier変換($k = 2.5-10.5 \text{ \AA}^{-1}$)により求めた動径構造関数(RSF)を図2に示す。図中矢印で示す最近接のピークはTiサイトへの置換に対応している。したがって、XANESのpre-edgeはMoO₆八面体の歪みによるものと考えられる。RSFの最近接ピークを比較すると、還元後、再酸化後はピーク位置がカット後より右にシフトしており、Mo価数の変化によりMo-O原子間距離が伸びたことを表している。

以上の結果より、Mo/Ho共添加BT中の微量MoはTiを部分置換し、還元焼成によりMo(VI)からMo(IV)近くに変化することが明らかになった。また、再酸化処理ではMoの状態は変化せず、還元後と再酸化後の電気特性の差異(漏れ電流の変化)はMo/Ho共添加BTバルクに起因しないことが判明した。Ho L_{III}端のXAFSも測定したが、還元後と再酸化後の間に目立った差異は見られなかった。

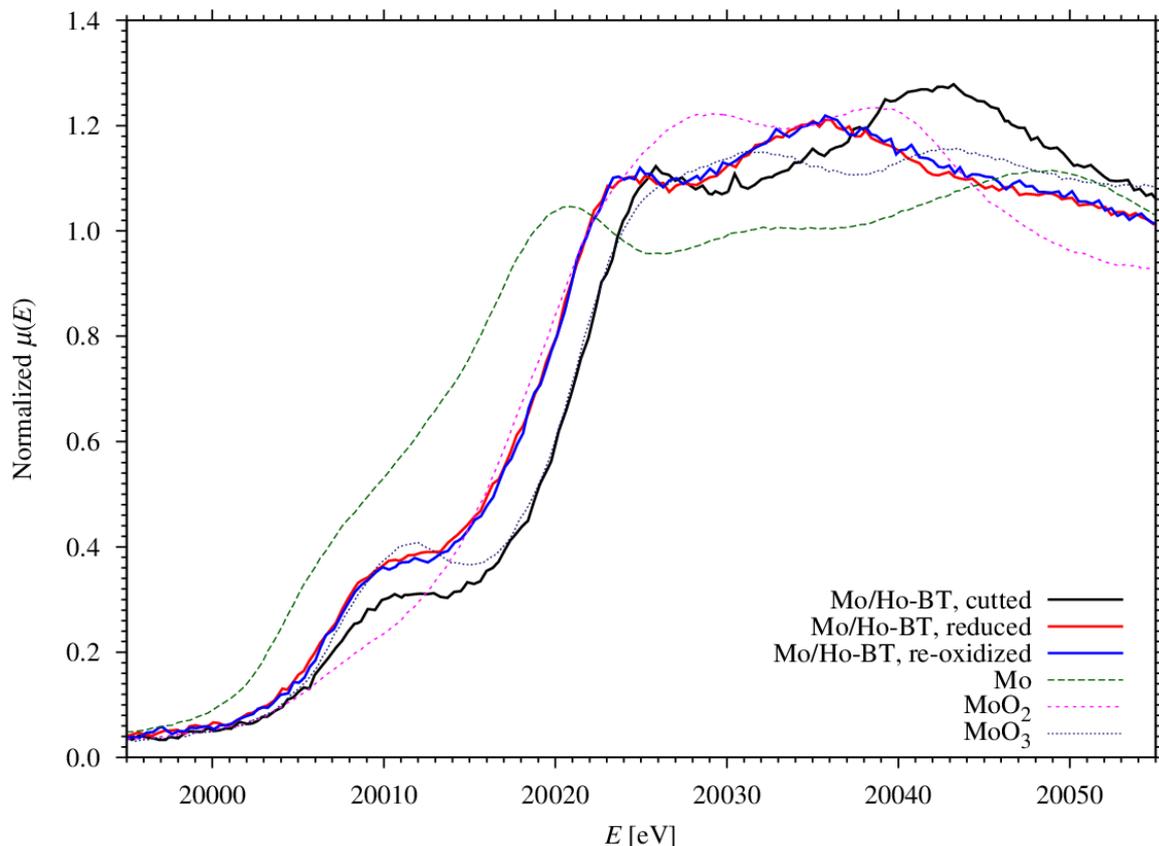


図1. カット成型後、還元焼成後、再酸化後のMo/Ho共添加BaTiO₃およびMo, MoO₂, MoO₃のMo K吸収端XANES。

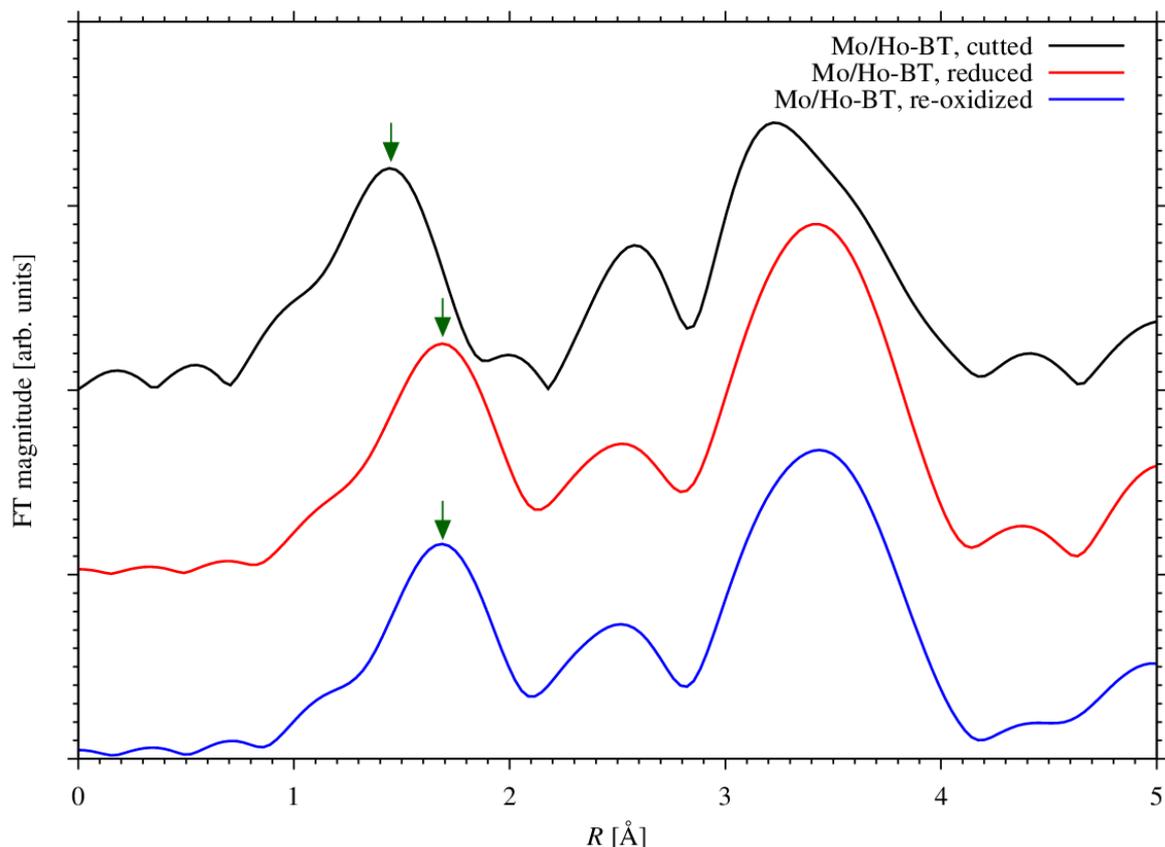


図 2. カット成型後、還元焼成後、再酸化後の Mo/Ho 共添加 BaTiO₃ の Mo K 吸収端 EXAFS より得られた動径構造関数。矢印で示したピークは Mo が Ti サイトに置換されたときの Mo-O 結合に対応し、還元焼成により原子間距離が伸びている。

今後の課題：

EXAFS データを解析し、最近接原子の結合距離を導出する。解析した局所構造と電気特性の関連について考察する。還元後と再酸化後の電気特性の差異については電極／誘電体界面の状態に起因すると予想されるため、電子顕微鏡レベルの小径プローブで界面の局所位置を特定して微量添加元素の電子構造や酸化物イオン欠損濃度を解析する手法が必要である。

参考文献：

- [1] H. Saito et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, 2307 (1991).
- [2] Y. Okino et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 5393 (1994).
- [3] P. Hansen et al., *J. Electroceram.* **2**, 193 (1998).
- [4] H. Kishi et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 5533 (2000).
- [5] T. Shibahara et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **50**, 09NC12 (2011).
- [6] H. Natui et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **51**, 09LC09 (2012).
- [7] B. Ravel, M. Newville, *J. Synchrotron Rad.* **12**, 537 (2005).
- [8] H. Aritani et al., *J. Phys. Chem.* **100**, 5440 (1996).