

2015B1591

BL17SU

## PEEM による積層セラミックコンデンサにおけるチタン酸バリウムの劣化メカニズム調査

### Analysis for Degradation Mechanism of Barium Titanate in Monolithic Ceramic Capacitors Using PEEM

村木 智則, 西村 仁志, 尾山 貴司  
Tomonori Muraki, Hitoshi Nishimura, 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チタン酸バリウム誘電体層中には酸素空孔が存在し、この酸素空孔の偏析が絶縁性の使用時経年劣化を引き起こすと考えられている。そこで絶縁抵抗が劣化した積層セラミックコンデンサを用いて PEEM 観察を行い酸素空孔分布の評価を試みた。誘電体層中の PEEM 像から抽出した XAS スペクトルより、Ti の化学状態が正極と負極の間で段階的にわずかに変化していることが示唆された。今後、この変化が酸素空孔由来か否かを検討していく。

**キーワード：** チタン酸バリウム、積層セラミックコンデンサ、酸素空孔、光電子顕微鏡

#### 背景と研究目的：

電子機器に使用されるコンデンサの世界販売数量は年間数兆個にもおよび、その約 80%は積層セラミックコンデンサ（以下、MLCC：Monolithic Ceramic Capacitors）が占めている。スマートフォンに代表される電子機器の小型・軽量化を実現するためには MLCC の小型化と大容量化は必須であり IoT (Internet of Things) 社会を支え発展させていくうえでも MLCC は必要不可欠な電子部品の一つとなっている。

MLCC はニッケル内部電極とチタン酸バリウム誘電体層の共焼成によって製造される。ニッケルの酸化を防ぐために低い酸素分圧での焼成が必要とされるが、その結果としてチタン酸バリウム誘電体が還元され半導体化し、絶縁体として機能しなくなってしまう問題がある。この問題を解決するためにチタン酸バリウム誘電体にアクセプタとして遷移金属を微量添加し自由電子の生成を抑えることにより耐還元性を付与している。しかしながら、微量添加したアクセプタの濃度に応じてチタン酸バリウム誘電体層中には酸素空孔が残ると考えられている[1-3]。

MLCC における材料開発の最重要課題は、絶縁性の使用時経年劣化を抑制する信頼性設計である。使用時経年劣化のメカニズムとして、前記した酸素空孔の移動に着目した様々な仮説が提唱され[4]、これらに基づく材料設計が提案されている[5,6]。しかしながら、酸素空孔の移動を直接的に観測する方法は確立されてはおらず、絶縁劣化メカニズムを明確にできていない。このため材料設計が試行錯誤的になっており、新規誘電体材料の創生の妨げの一つとなっている。より高性能な MLCC を早期開発し社会発展に寄与するために、酸素空孔分布を可視化しこれを材料設計に役立てることが求められている。そこで第一原理計算から酸素空孔が存在する場合に起きると予想されている Ti の化学状態変化を PEEM (Photoelectron Emission Microscopy) により定量的な分布として観測し、絶縁劣化メカニズム解明の一步とする。

#### 実験：

チタン酸バリウム誘電体層の厚みが約 20  $\mu\text{m}$ 、ニッケル内部電極層の厚みが約 2.5  $\mu\text{m}$ 、積層数 36 である縦 2.0 mm×横 1.2 mm×高さ 0.7 mm の MLCC を用いて電圧負荷試験を行うことにより絶縁抵抗を低下させたサンプルを用意した。このサンプルの断面を鏡面研磨した後、表面に HAXPES (Hard X-ray Photoemission Spectroscopy) で帯電防止の有効性が確認されたカーボンコート膜を約 1 nm 付与し観察面とした[7]。

PEEM 実験は SPring-8 の BL17SU 設置の SPELEEM (Spectroscopic Photoemission and Low Energy Electron Microscope) 装置で行った。本 SPELEEM 装置 (ELIMITEC 社製 LEEM III) は世界最高水

準の空間分解能 22 nm を有し局所領域の観察に適している[8,9]。

PEEM 専用ホルダにマウントしたサンプルを SPELEEM 装置内に導入し真空度が回復したことを確認した後、装置付属の Hg ランプおよび低エネルギー電子線を用いて観察箇所の位置合わせを行った。つぎに放射光 X 線を導入し、ニッケル内部電極に挟まれたチタン酸バリウム誘電体 1 層全体を観察できるように視野領域を 50  $\mu\text{m}$  に設定した。

PEEM 像は X 線のエネルギーを 0.06 eV の間隔で掃引しながら連続的に取得した。各エネルギーでの露光時間、積算回数をそれぞれ 10 s、4 回とした。これらの PEEM 像を画像処理することでドリフト補正を行い、位置分解 XAS (X-ray Absorption Spectroscopy) スペクトルを取得した。

測定エネルギーは Ti-L<sub>II,III</sub> 吸収端近傍および O-K 吸収端近傍のエネルギー範囲で行った。ただし、O-K 吸収端近傍では高エネルギー側でバックグラウンドの大きな上昇が見られたため解析ができなかった。また、エネルギー掃引幅を広くすると視野内での X 線強度ばらつきが増加し解析ができなかったため、Ti-L<sub>III</sub> 吸収端近傍の 456 eV~462 eV での結果についてのみ視野内での XAS スペクトル比較を行った。

なお、電圧負荷試験前後の化学状態分布の差異を明確化することを目的として電圧負荷試験を行っていないサンプルとの比較を計画したが、測定条件の最適化に想定以上の時間を要したため今回は絶縁抵抗を低下させたサンプルのみ測定した。

### 結果および考察：

酸素空孔は電圧負荷試験により誘電体層中の負極側に移動し、絶縁抵抗を低下させると考えられている。そこでこの移動の様子を観察するために内部電極に挟まれた誘電体層の PEEM 像から、内部電極に垂直な方向に 5 つに分割した領域の XAS スペクトルを抽出した。Fig.1 に X 線エネルギー 458 eV での PEEM 像及び XAS スペクトル抽出領域を示し、抽出した各領域から得られた Ti-L<sub>III</sub> 吸収端近傍の XAS スペクトルを Fig.2 に示した。

PEEM 像のコントラストは試料の吸収係数に比例するため、Fig.1 に示した Ti 吸収端近傍のエネルギーである 458 eV での PEEM 像では Ti を含む誘電体部分が高コントラストとなっている。

また、測定したどのエネルギーでも Fig.1 と同様に歪みのない明瞭な PEEM 像が得られた。一方、エネルギー掃引に伴うチャージアップに由来するドリフトもほとんど見られなかった[10]。さらに、Fig.2 に示したように各領域での抽出スペクトルはいずれも Ti3d 軌道の結晶場分裂に由来する二つのピーク ( $t_{2g}$  と  $e_g$ ) の分離が明瞭であり、チャージアップに由来するスペクトルのブロードニングは確認されなかった。

これらの結果は絶縁物に対する PEEM 観察においてもカーボンコートが帯電防止膜として極めて有効であることを示している。また、今回採用した約 1 nm の帯電防止膜が存在しても、試料表面からの光電子の脱出を阻害せず試料の化学状態の情報が得られることがわかった。

つぎに抽出した各領域間での XAS スペクトルの形状変化を考察する。Fig.2 に示した XAS スペクトルの強度は Ti-L<sub>III</sub> 吸収端での変化が始まったエネルギー (456 eV) とピーク端部のエネルギー (462 eV) での強度を結ぶ線をバックグラウンドとして 0 にオフセットした後、ピークトップ (460 eV) の強度値を用いて規格化している。Fig.2 中に拡大図で示したように 458eV 付近のピークの強度は region-1 が最も高く region-2、region-3、region-4、region-5 となるに従ってわずかではあるが徐々に低くなっている様子が観察された。抽出領域の大きさを変えた場合にも同様な変化が見られたことからこのわずかな変化は有意であると判断した。つまり、この結果は電圧負荷試験によって誘電体中の Ti の化学状態が正極と負極の間で段階的にわずかに変化していることを示唆する。

第一原理計算によれば、酸素空孔の存在により Ti の配位環境が変化し、酸素空孔が 1% を超える濃度で存在すると 460 eV 付近のピークの低エネルギー側に小さなショルダーが現れることが指摘されている[11]。Fig.2 に示した XAS スペクトルでは 458 eV 付近のピーク強度のみが変化しており、460 eV 付近のピークのショルダーに変化は見られなかった。酸素空孔量の変化が小さかったためにこのショルダーが観察されなかった可能性はあるが、我々が調査した範囲では酸素空孔が存在することで 458 eV 付近のピーク強度のみが変化した第一原理計算の結果はなく、今回得られた Ti の化学状態変化が酸素空孔起因であるとは判断できなかった。

なお、Ti の化学状態変化をマッピング像として可視化するために、Ti-L<sub>III</sub> 吸収端近傍でピークの規格化に利用できる数点のエネルギーについて短時間測定を交互に繰り返すことで統計精度のより高い積算画像を得ることを試みた。画像処理によるドリフト補正後に積算した各エネルギー

での画像に対して除算等の処理を行ったが、視野内での X 線強度ばらつきやバックグラウンドの影響が大きくマッピング像からの化学状態解析はできなかった。

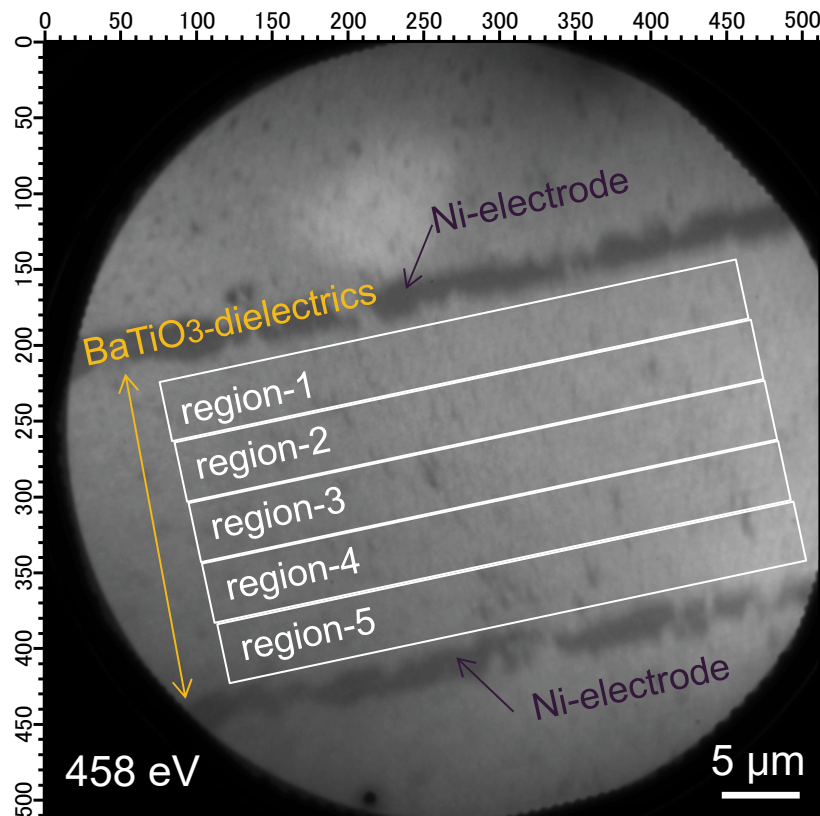


Fig.1 X 線エネルギー458 eV での PEEM 像 (Ti 吸収端近傍のエネルギーであるため Ti を含む誘電体部分が高コントラストを示している) および XAS スペクトル抽出領域

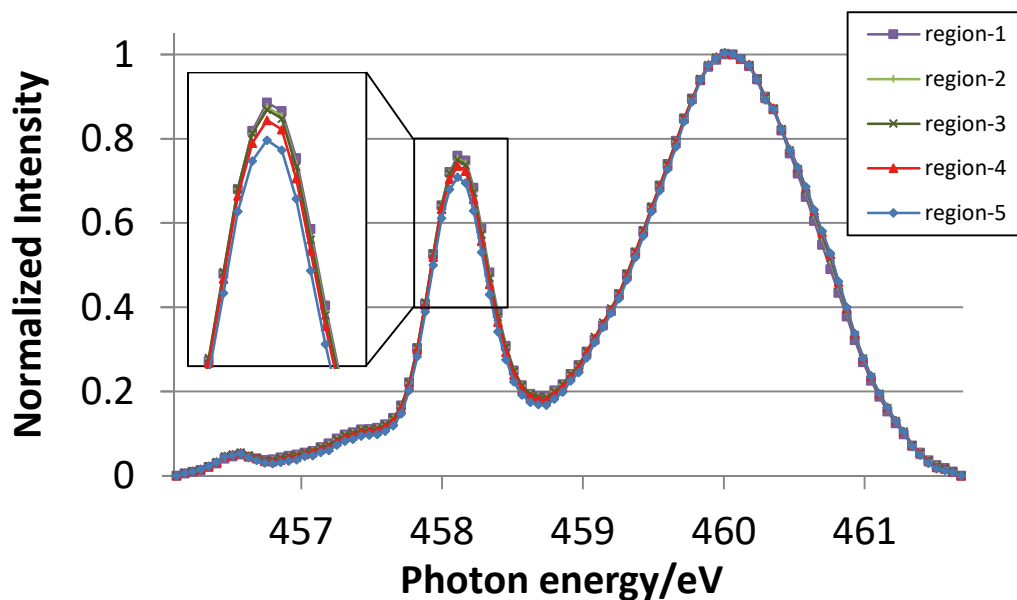


Fig.2 各領域から得られた Ti-L<sub>III</sub> 吸収端近傍の XAS スペクトル

今後の課題：

今回の課題実施により MLCC の誘電体層に対してカーボンコート帯電防止膜として付与することでブロードニングのない XAS スペクトルが得られることがわかった。さらに、XAS スペクトルを抽出することにより Ti-L<sub>III</sub> 吸収端近傍のピーク形状の変化を捉えることができ、絶縁抵

抗負荷試験に起因する Ti の化学状態変化が示唆された。しかしながら、この化学状態変化が酸素空孔に由来するか否かは判断できなかった。

今後、この化学状態変化が酸素空孔由来か否かについて実験、計算の両面から検討していく。

また、今回の実験では XAS スペクトルの変化がわずかであったため化学状態の定量的な分布をマッピング像として得ることはできなかった。化学状態のわずかな変化を定量的な分布として可視化するにはより良好な S/N の PEEM 像を得ることが可能な装置の開発とノイズの多いデータから物理的に意味のある信号を抽出できる画像解析技術が必要と考える。

#### 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] Y. Hamaji et al., in Proceedings of the Seventh US-Japan Seminar on Dielectric and Piezoelectric Ceramics, Tsukuba, Japan, 14–17 November 1995, Tsukuba, Japan, **IV-5**, 273 (1995).
- [6] T. Oyama et al., *Phys. Rev. B* **82**, 134107 (2010).
- [7] 尾山貴司、西村仁志、SPring-8/SACLA 利用研究成果集, Volume **4**, No.1, 128(2016).
- [8] E. Bauer, *Ultramicroscopy* **119**, 18 (2012).
- [9] F. Z. Guo et al., *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 066107 (2007).
- [10] 大河内拓雄、表面科学, Volume 34, No.11, 586(2013).
- [11] S. Ootsuki et al., *Appl. Phys. Lett.* **99**, 233109 (2011).

©JASRI

(Received: June 8, 2018; Early edition: October 30, 2018;

Accepted: December 17, 2018; Published: January 25, 2019)