

# 放射光技術によるMLCC 用誘電体中の微量遷移金 属の価数解析

株式会社村田製作所  
西村 仁志

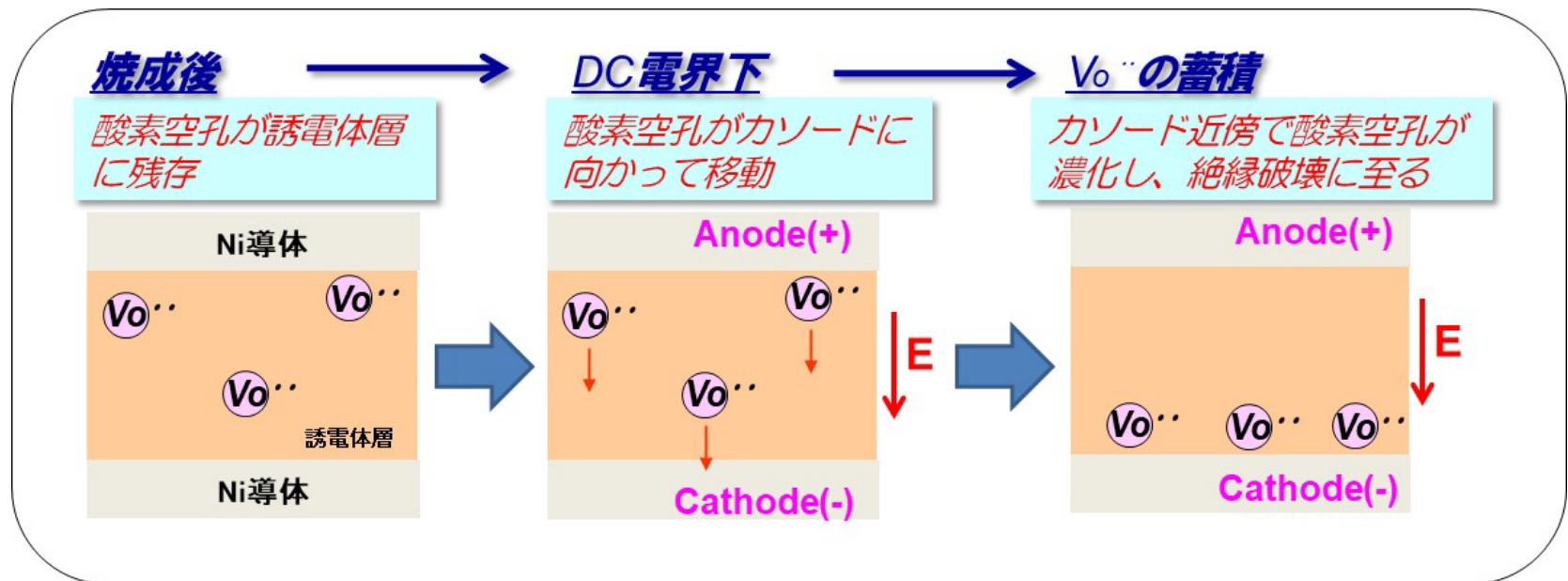


# 電圧負荷による絶縁抵抗低下とその抑制

Niを内部電極に用いたチタン酸バリウム( $\text{BaTiO}_3$ )系誘電体

⇒ Niが酸化しないよう還元雰囲気中で焼成する必要がある

## 電圧負荷による絶縁抵抗低下メカニズム



一般的にアクセプタやドナーとなる添加元素がこうした現象を抑制するとされている

# 微量V価数の重要性

Vの微量添加(0.1 at%オーダー)も効果的であることが分かっている

Vはそのイオン半径からTiサイトへ固溶する  
価数は+2~+5まであり得る

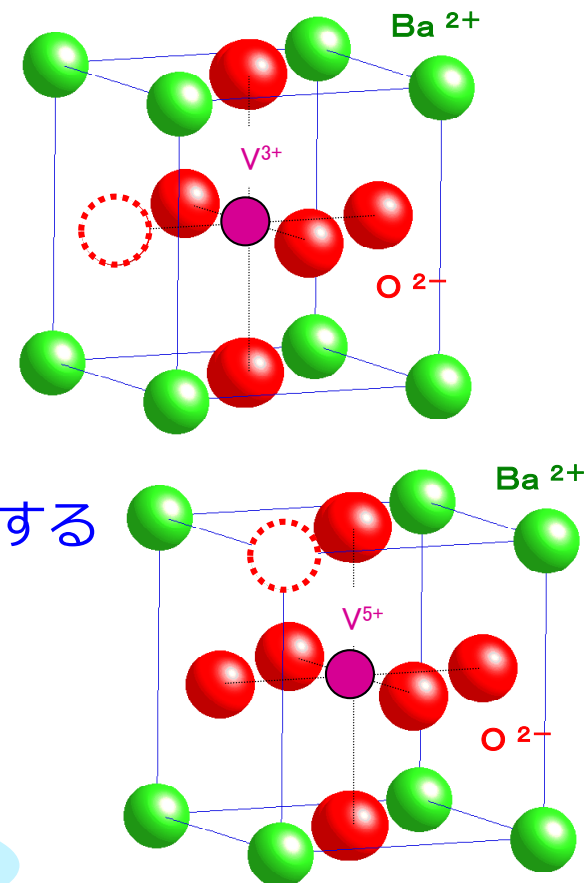
V価数が4より小さい ⇒ アクセプタとして作用  
⇒ 焼成による酸素空孔の導入を抑制する

V価数が4より大きい ⇒ ドナーとして作用  
⇒ カチオン空孔を形成し酸素空孔の移動を抑制する



**Vは価数によって役割が異なる**

**V価数の情報は重要!**



# BaTiO<sub>3</sub>に固溶した微量V価数評価①

BaTiO<sub>3</sub>への微量V添加(0.1 at%オーダー) までV価数評価できる手法が必要

## ラボ装置

XPS (X線光電子分光法)

STEM-EELS (電子エネルギー損失分光法)

ESR (電子スピン共鳴法)

..... 3価と5価の検出不可

} 感度が足りない

## 放射光

蛍光収量XAFS (X線吸収微細構造) によるV K吸収端測定

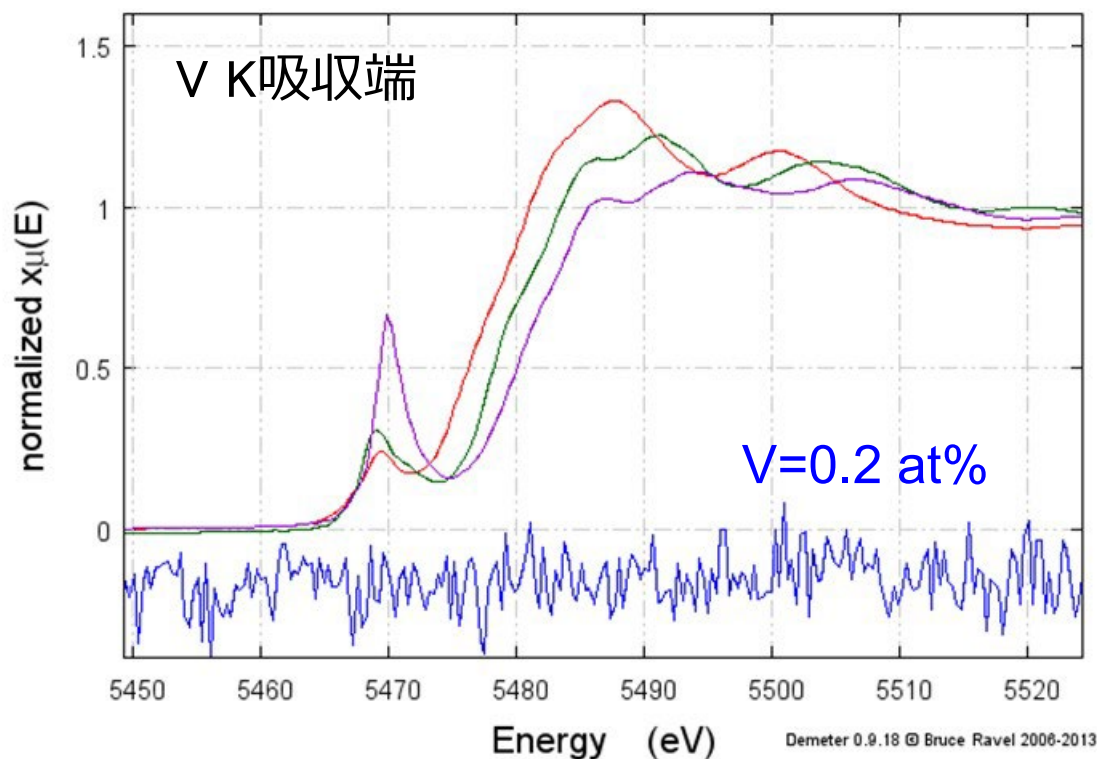
電子収量XAFSによるV L吸収端測定

HAXPES (硬X線光電子分光)

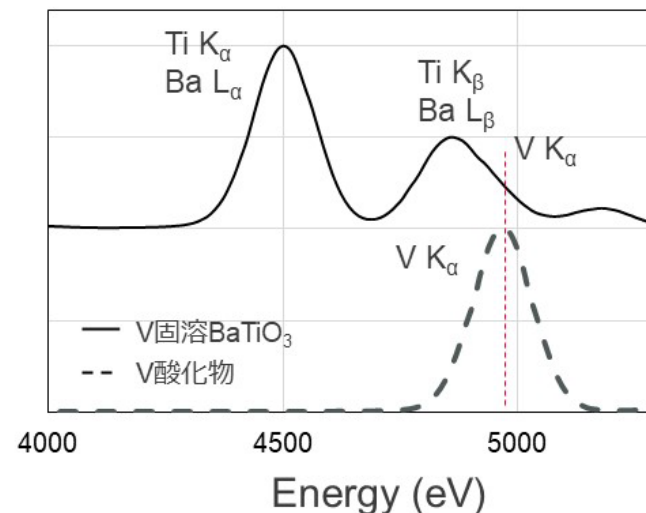
**期待できる!**

2014ごろから検討を進めてきた

# 蛍光収量XAFSによるV K吸収端測定



あいちSR BL5S1  
蛍光収量法  
(Si半導体検出器)



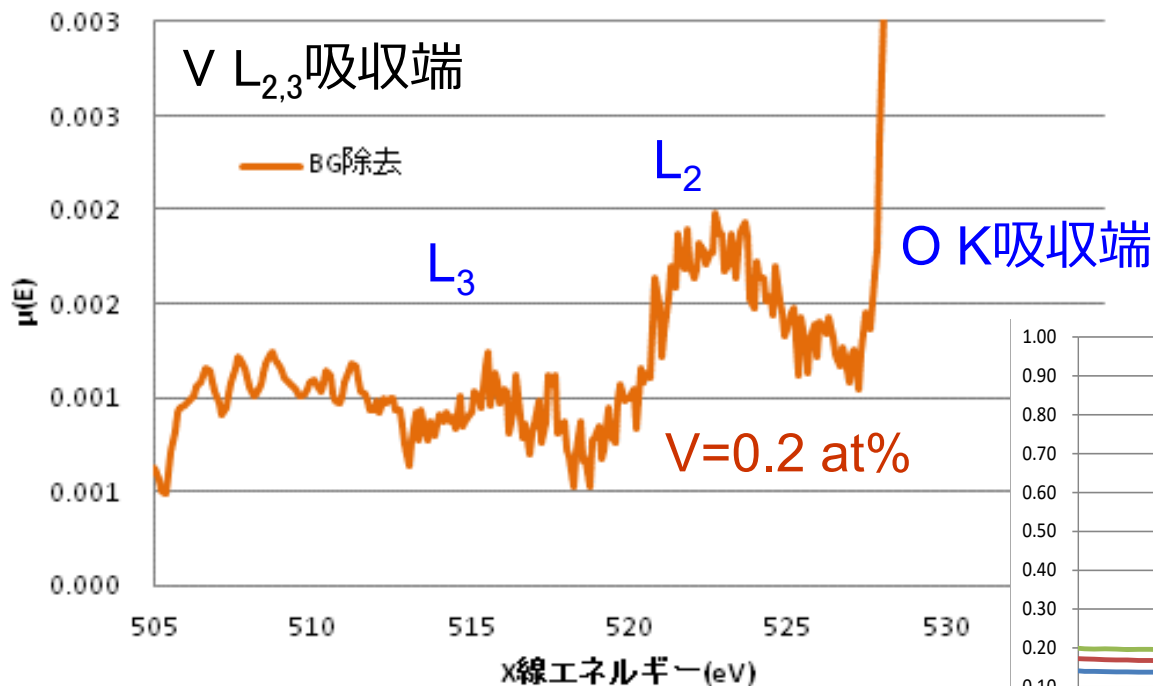
蛍光X線スペクトル

全く検出できなかった...

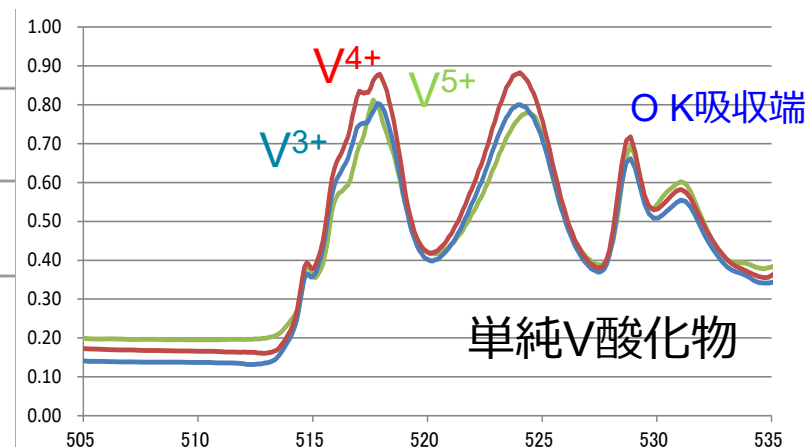
V固溶BaTiO<sub>3</sub>

主成分であるBaやTiの蛍光X線を排除することが難しい  
⇒ これらの吸収が大きくVの吸収が極めて小さくなったためと推定される

# 電子収量XAFSによるV L吸収端測定



あいちSR BL7U  
全電子収量法



V価数は細かなスペクトル形状に反映

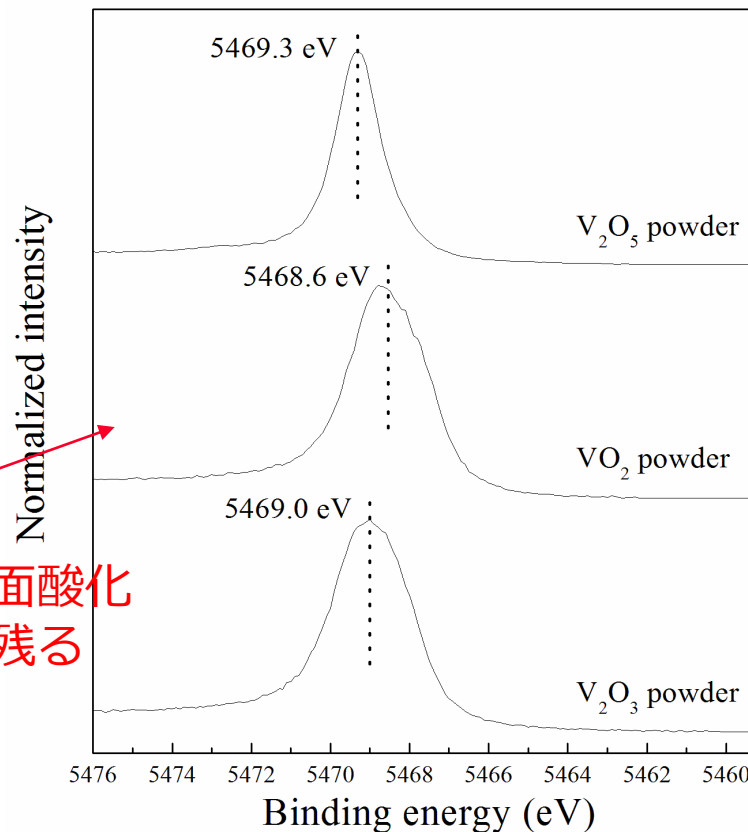
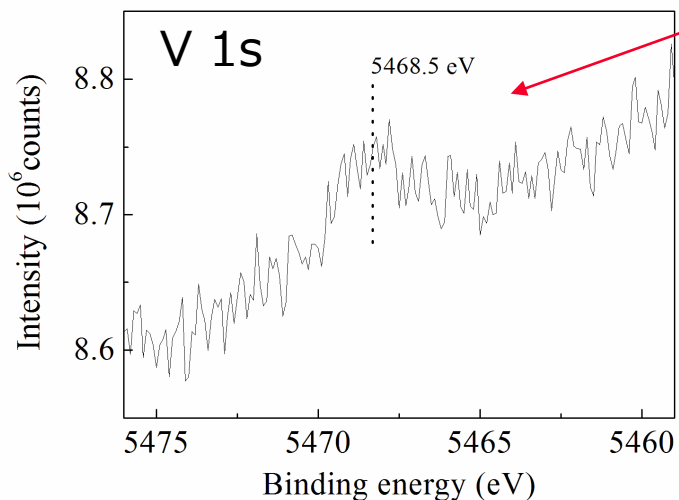
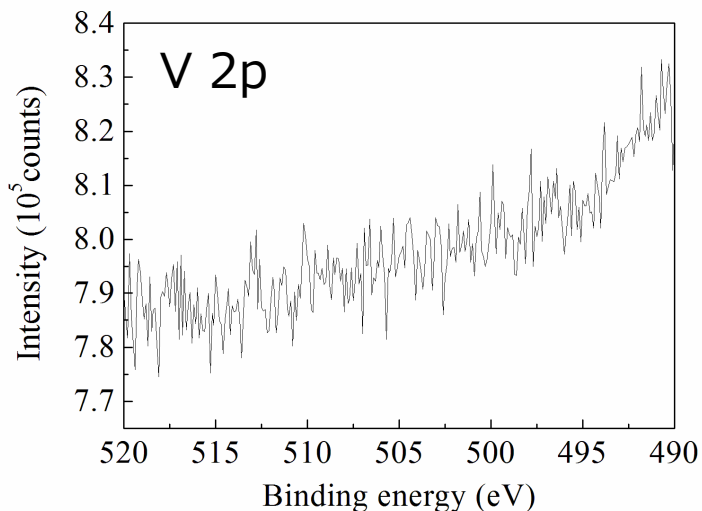
V L<sub>2,3</sub>吸収端らしき信号は得られたが  
V価数が判別できるレベルのスペクトルを得ることは難しい

軟X線によるV L吸収端での評価も困難

# HAXPES (硬X線光電子分光法)

サンプル : V=0.4 at%

SPring-8 BL46XU



4価?

ただし表面酸化  
の懸念は残る

正確な評価ができていないかの判断が難しい  
より低濃度の評価は難しい

イオン化断面積が大きい1sでは検出できた

# BaTiO<sub>3</sub>に固溶した微量V価数評価②

## 蛍光収量XAFSの進展(2018～)

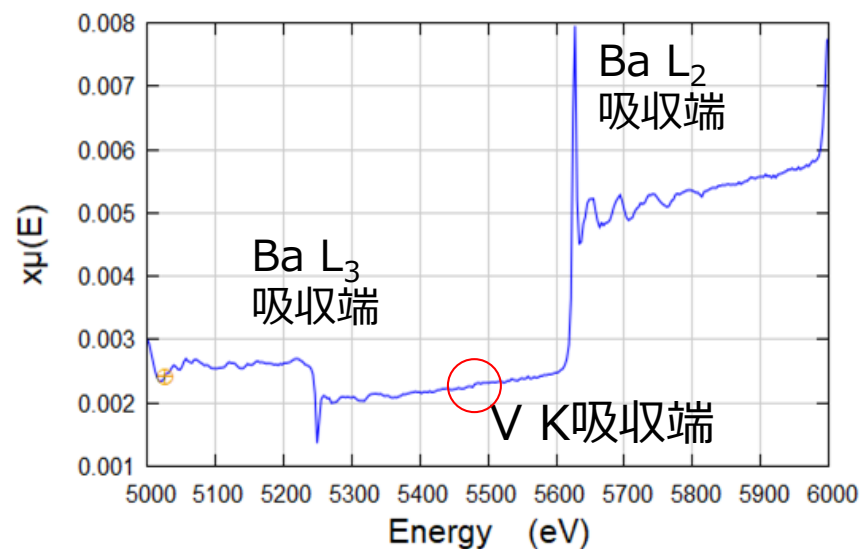
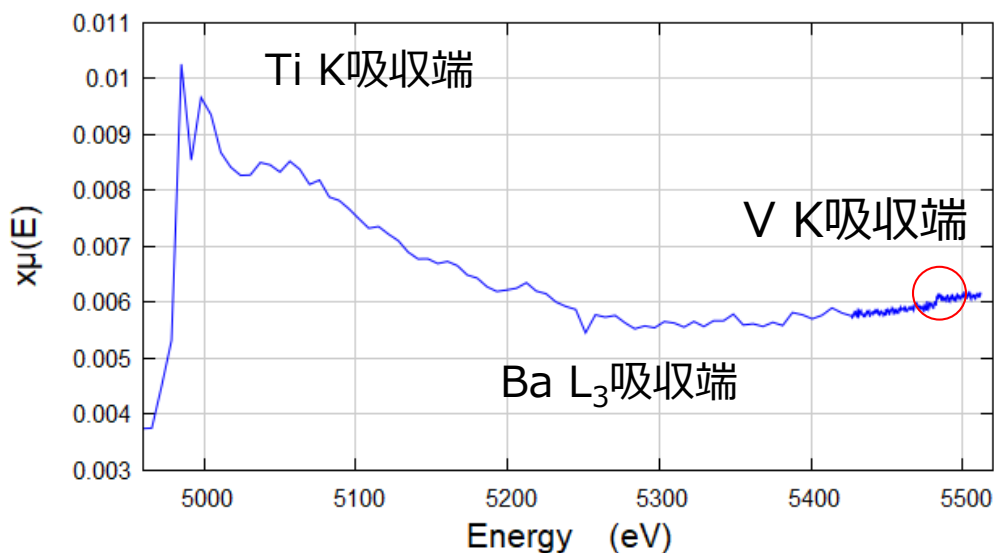
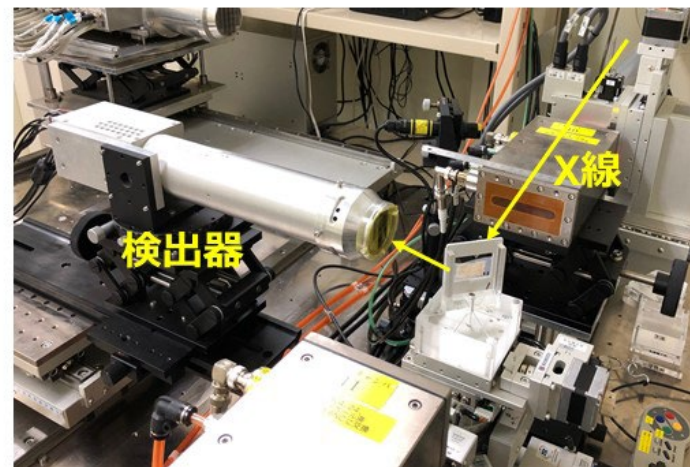
シリコンドリフト検出器 (SDD) の登場

⇒ さらに高感度化

BaとTiの吸収の影響が大きい

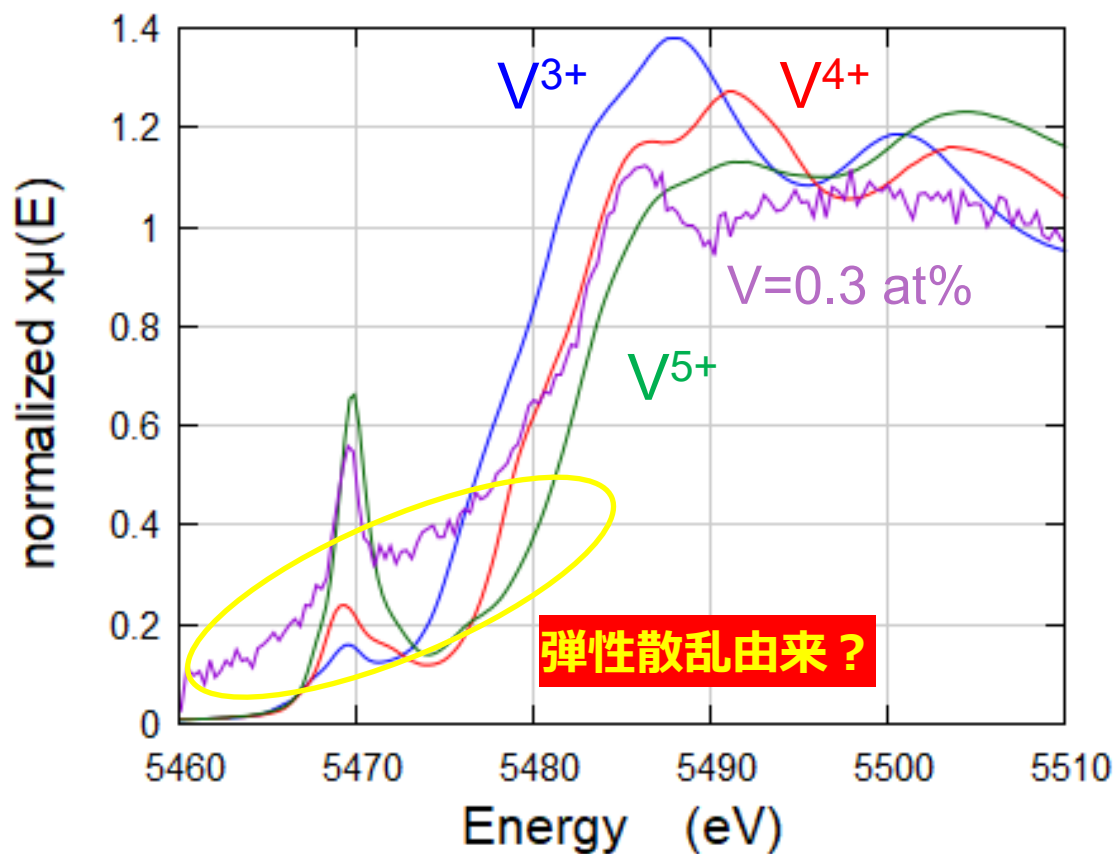
⇒ 信号量はSDDで確保し  
ROIで可能な限りBaとTiを除外

蛍光収量法

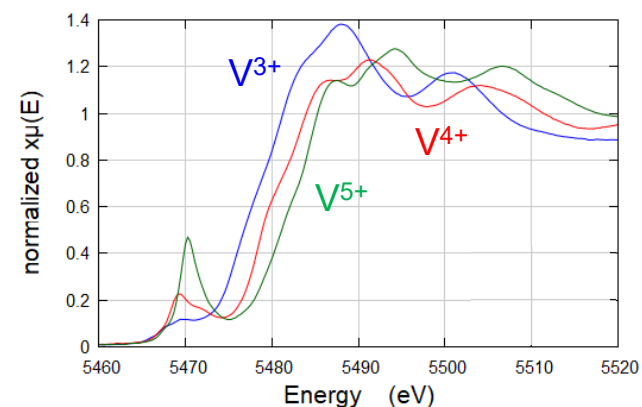




# SDDによる蛍光収量XAFS



あいちSR BL5S1  
蛍光収量法  
(シリコンドリフト検出器)



- V=0.3 at%でスペクトル取得できた
- 弾性散乱由来と推定されるバックグラウンドがありV価数評価に影響
- より低濃度ではスペクトル取得が困難

**この手法でも不十分**

# BaTiO<sub>3</sub>中の微量V価数評価③

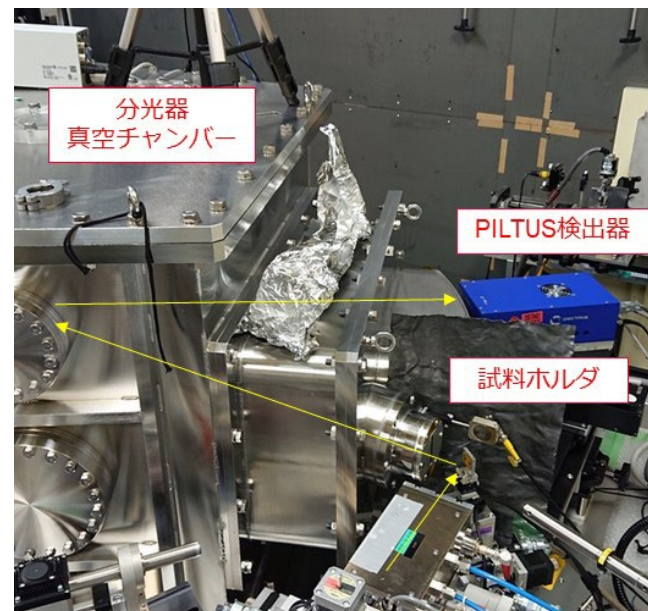
## HERFD-XAS (高エネルギー分解能蛍光X線吸収分光法)

X線発光分光 (XES) 用の高エネルギー分解能のX線発光分光器を利用することでBaとTiの吸収の影響を排除できる可能性あり

※エネルギー分解能 <1 eV

V K-edge	Ka <sub>1</sub>	Ka <sub>2</sub>	Kβ <sub>1,3</sub>	Kβ <sub>5</sub>
5.465	4.953	4.945	5.428	5.463

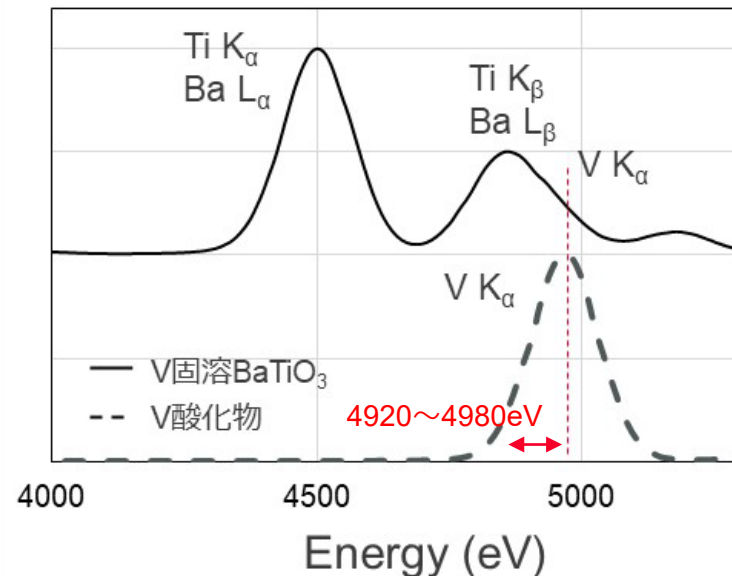
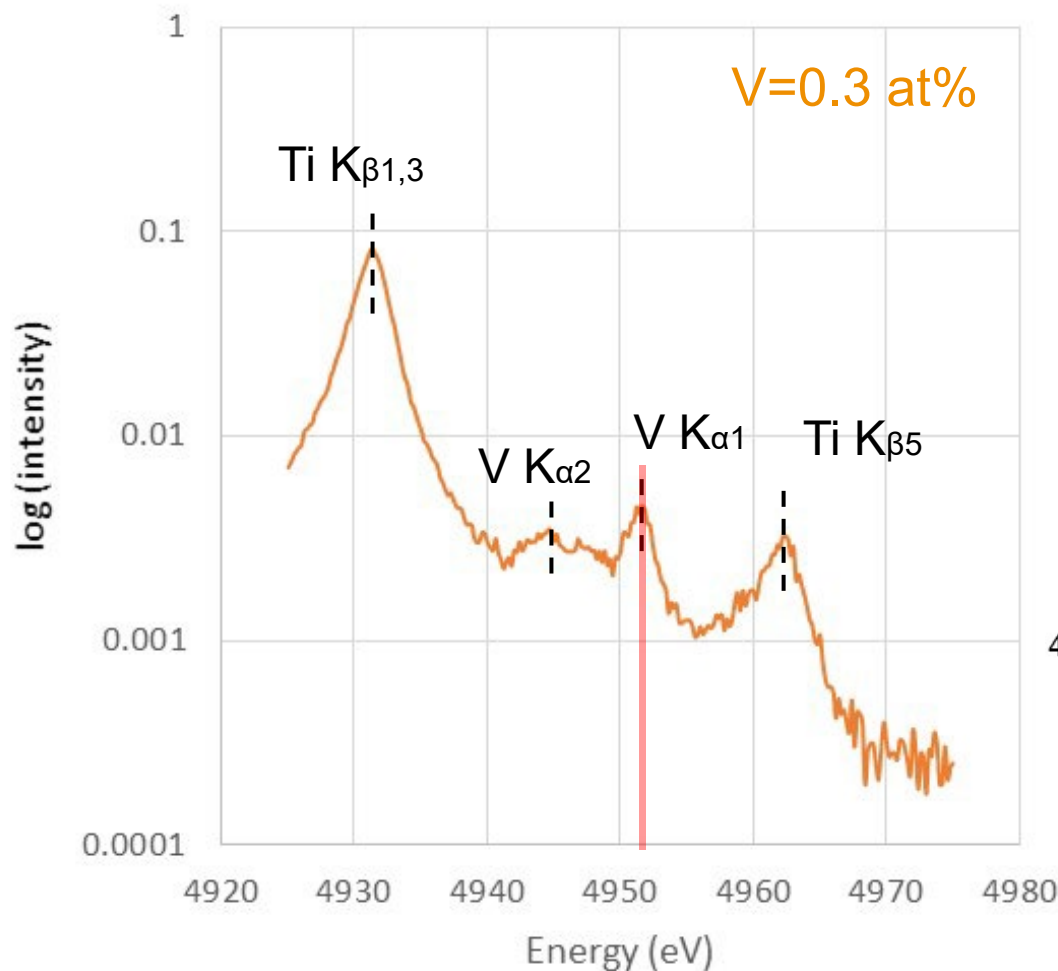
Ti K-edge	Ka <sub>1</sub>	Ka <sub>2</sub>	Kβ <sub>1,3</sub>	Kβ <sub>5</sub>
4.966	4.512	4.506	4.933	4.964
			-20 eV	+11 eV



Ba L-edges	La <sub>1</sub>	La <sub>2</sub>	Lβ <sub>2</sub>	Lβ <sub>6</sub>	Lβ <sub>1</sub>	LY <sub>1</sub>	Lβ <sub>3</sub>	Lβ <sub>4</sub>	LY <sub>3</sub>
5.247 (L <sub>3</sub> )	4.467	4.451	5.154	4.994					
5.624 (L <sub>2</sub> )					4.828	5.531			
5.989 (L <sub>1</sub> )							4.926	4.852	5.810
					+41 eV				-27 eV

BL39XU担当 : JASRI河村様より

# X線発光分光器で得た蛍光X線スペクトル

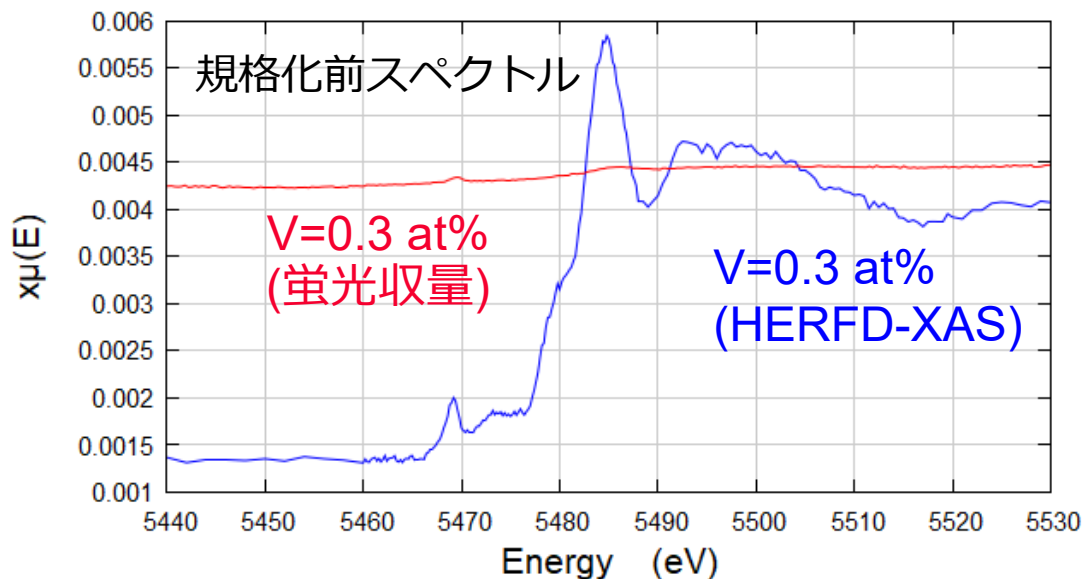


通常の蛍光X線スペクトル

V K<sub>α1</sub>はTi K<sub>β1,3</sub>とK<sub>β5</sub>に挟まれているが**明確に分離できている**

⇒ V K<sub>α1</sub>ピーク位置にX線発光分光器を固定しV K吸収端を測定

# HERFD-XASによるV K吸収端



HERFD-XASの方が明らかにシグナル/バックグラウンド比が良い

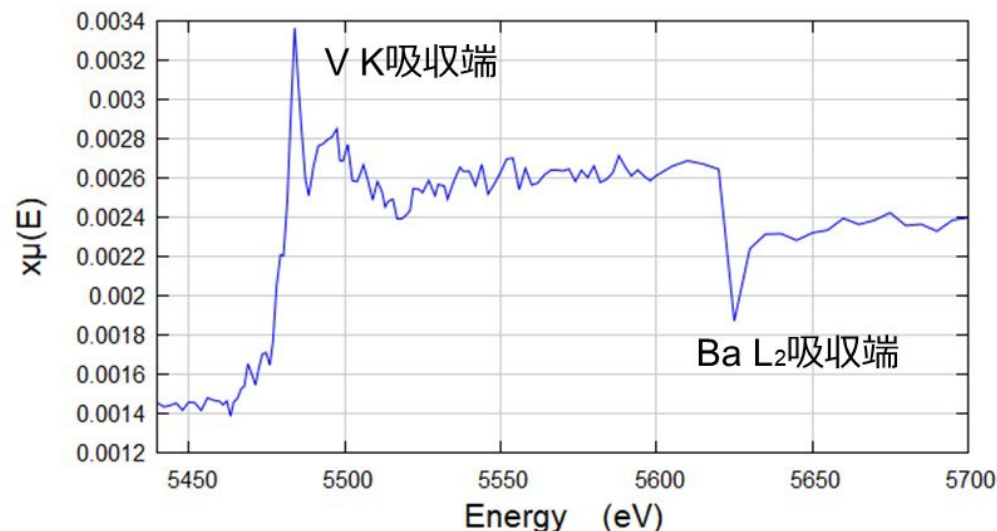
明瞭なV K吸収端を取得

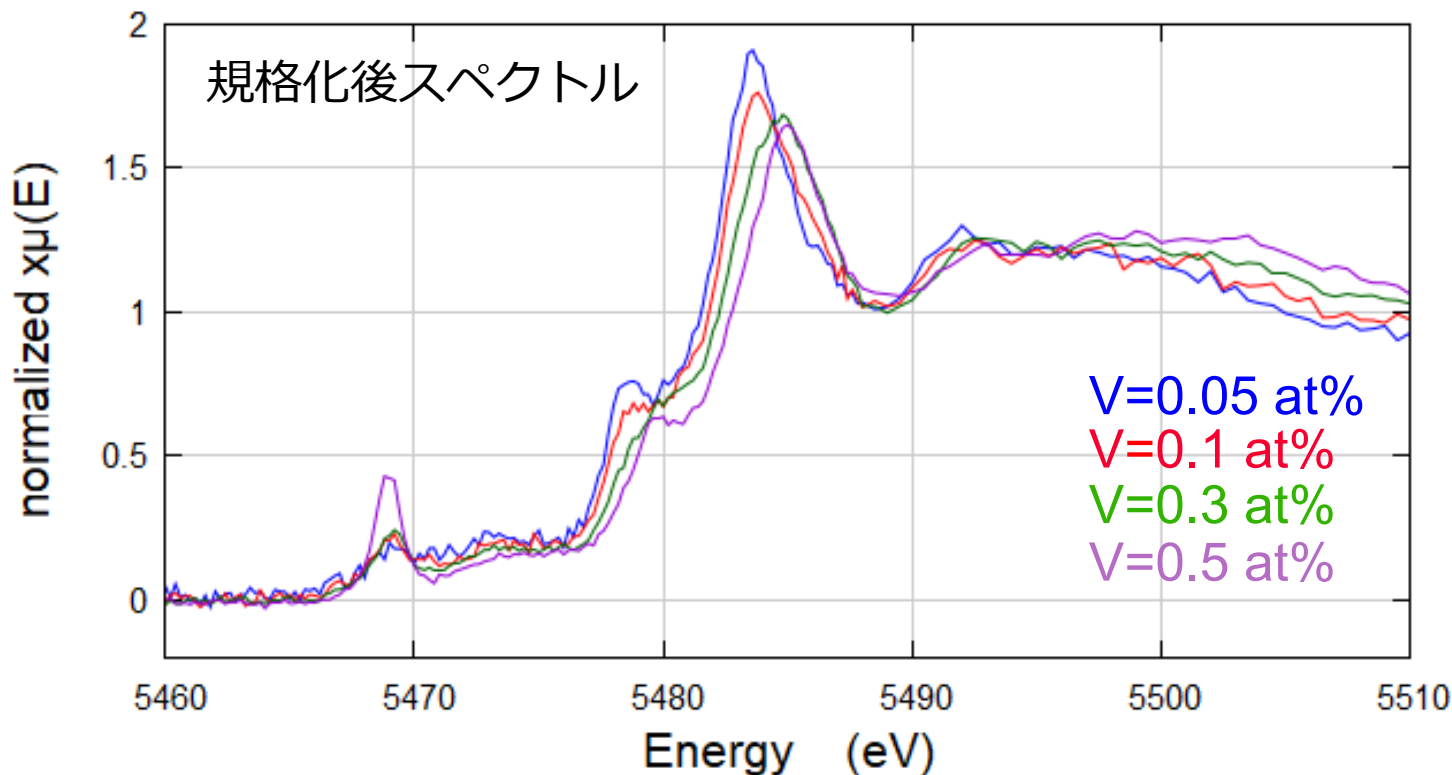
XANES解析が可能

Ba L<sub>2</sub>吸収端の位置で明らかにスペクトル強度が低下

⇒ BaTiO<sub>3</sub>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

EXAFS解析までは困難

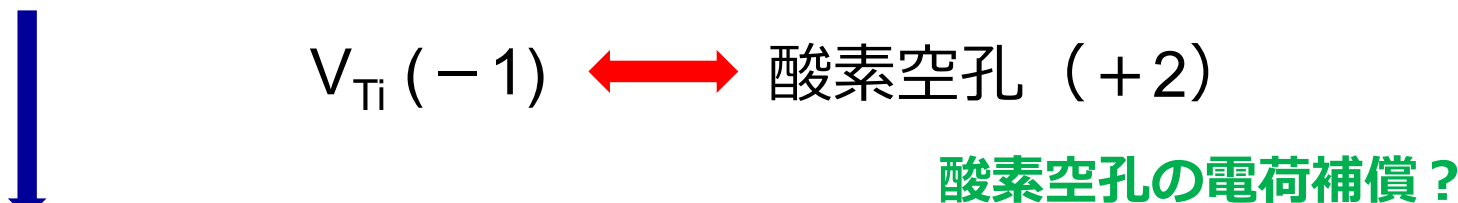




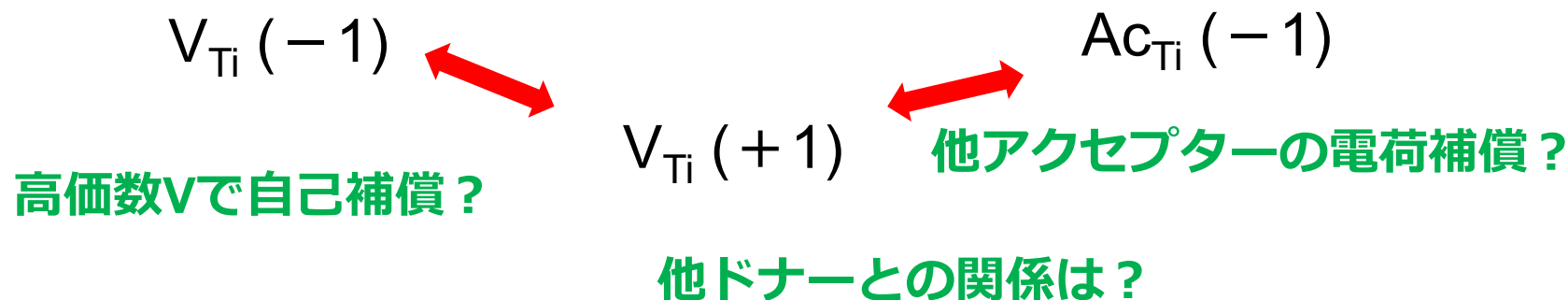
- V=0.5 ~ 0.05 at%まで解析十分なV K吸収端が得られた
- 濃度が高いほど高エネルギー側にシフト  
(つまり、濃度が高いほどV価数が増加)  
求めるレベルのV価数評価技術をついに獲得！

○V濃度が高いほど徐々に高価数Vが増加する

低濃度では低価数Vとして導入される



高濃度では高価数Vが増加する



V価数評価できることで化学状態の考察が進められる

V価数評価が絶縁抵抗低下抑制メカニズムの解明や新規設計に活用可能

## 「V価数評価の重要性」

- ・ 添加元素がアクセプタ・ドナーの役割を果たし酸素空孔の形成や電圧印加時の移動を抑制することで電圧負荷による絶縁抵抗低下を抑制すると推定されている
- ・ 微量V添加は電圧負荷による絶縁抵抗低下を抑制するがアクセプタにもドナーにもなり得るため、その改善メカニズム理解のためにはV価数評価が必要

## 「BaTiO<sub>3</sub>に固溶した微量V価数評価」

- ・ Vは微量な上に主成分であるBaやTiの吸収の影響で高感度な蛍光収量XAFSでも評価が難しい
- ・ HERFD-XASでは高いエネルギー分解能を活かし主成分の影響を除外することで微量V価数評価できることが分かってきた

※HERFD-XASスペクトルによる定量評価では自己吸収がないHERFD-XASの標準スペクトルを用いる必要がある

## (謝辞)

SPring-8並びにあいちSRの各ビームライン担当者様には各種測定においてご指導やご助言をいただきました。ここに感謝申し上げます。

## (SPring-8への要望)

- ・ 実際のMLCC素子で評価するために、微小ビーム化をお願いします
- ・ V価数評価で分布もみたいので、イメージング化をお願いします