

超高電界印加下での積層セラミックコンデンサ内部の  
**BaTiO<sub>3</sub>原子配置に関する研究**  
**Structural Study on Atomic Coordination of BaTiO<sub>3</sub> in Multilayer Ceramic  
Capacitors Operated under Superhigh Electric Field**

井上 徳之<sup>a</sup>, 大久保 寿紀<sup>b</sup>, 吉田 芙美子<sup>b</sup>, 森吉 千佳子<sup>b</sup>, 黒岩 芳弘<sup>b</sup>  
Noriyuki Inoue<sup>a</sup>, Hisanori Okubo<sup>b</sup>, Fumiko Yoshida<sup>b</sup>, Chikako Moriyoshi<sup>b</sup>, Yoshihiro Kuroiwa<sup>b</sup>

<sup>a</sup>株式会社 村田製作所, <sup>b</sup>広島大学  
<sup>a</sup> Murata Manufacturing. Co., Ltd., <sup>b</sup> Department of Physical Science, Hiroshima University.

高エネルギー放射光粉末回折( $E = 35 \text{ keV}$ )により、高電界を印加した積層セラミックコンデンサ内部の透過測定を行い、積層セラミックコンデンサ内部の誘電体( $\text{Ba}_{0.94}\text{Gd}_{0.06}$ )( $\text{Ti}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}$ ) $\text{O}_3$ (BGTM)の格子歪みを非破壊で観察した。積層コンデンサ内部まで透過した回折パターンから Ti の変位を測定し、高電界印加により Ti が電界方向に変位する様子を観測できた。

キーワード： X線回折、電界誘起格子歪み、積層セラミックコンデンサ

#### 背景と研究目的：

移動体通信機器、デジタル AV 機器など最先端の電子機器に欠かせない積層セラミックコンデンサは全世界での需要も増加の一途を辿っており、近年、更なる電子機器の小型化に対応するために、さらなる薄層小型化と大容量化が求められている。このコンデンサに使用されている BaTiO<sub>3</sub> は、典型的な強誘電体セラミックスである。我々は、数 10 年にわたり誘電体層を薄膜化する技術の開発を進めており、現在ではサブミクロンの層厚の製品を製造する技術を確立している。

このような薄層化のためのナノテク技術革新が進む一方、主に BaTiO<sub>3</sub> からなる誘電体層の厚みが薄くなることで誘電体層に印加される電界強度は年々増加しており、現在では 10 kV/mm を超える非常に高い電界が誘電体に印加された状態でコンデンサが使用されている。本来、高電界下での物性を理解する上では高電界下での精密構造解析を行うべきであるが、10 kV/mm を超えるような非常に高い電界強度下での測定は高電界印加時に電流のリークが生じるため単結晶などで測定を行うことは非常に難しく、これまでに行われた例がほとんどなかった。

そこで、課題番号 2009A1784 にて BaTiO<sub>3</sub> の高電界下での構造解析を目的とした取組みを開始し、BL02B2 の高エネルギー(35keV)で高い透過能を有する X 線を使用して、誘電体層が BaTiO<sub>3</sub> からなる積層セラミックコンデンサに高電界を印加して非破壊で直接測定し、実際にコンデンサが使用されている状態下での構造の直接観察を検討した。この検討の中で適切な電界印加条件および XRD 測定条件を確立し、高電界下でのコンデンサ内部の BaTiO<sub>3</sub> の電歪現象に対応する格子定数変化(電界に垂直方向、平行方向)の測定に成功した。

本研究課題では、格子定数測定からさらに詳細な構造解析に踏み込んで、高電界下での精密な原子位置の解析を行うことを目標として検討を行った。

#### 実験：

図 1 に示す構造の積層セラミックコンデンサ(誘電体：BGTM, 内部電極：Ni, 総厚：0.5 mm)を作製し、SPRing-8 BL02B2 の大型デバイシェラカメラを用いて、高エネルギー放射光粉末回折実験を行った。測定に使用した波長は  $\lambda = 0.357 \text{ \AA}$  ( $E = 35 \text{ keV}$ ) である。BGTM のキュリー温度  $T_C$  は 293K であり [1]、立方晶での測定を行うために、測定温度は窒素ガス吹き付け装置で制御し、BGTM が立方晶となる 300K とした。電界は直流安定化電源にて印加し、誘電体素子に 0 - 30kV/mm の直流電界を印加した。電界に平行な方向およびその直交方向の格子面間隔を調べるために、それぞれ X 線の入射方向、電界印加方向、コンデンサ位置を図 2 の(a),(b)の通り設定し、立方晶の BGTM の(400)面の回折条件を満足する入射角となるようにコンデンサを傾けた条件( $\theta \approx 10.3^\circ$ )にて測定を行った。

常温常圧構造の BGTM の相対的な原子配置をモデルとして、(001), (002), (004)反射の強度から構造解析を実施した。

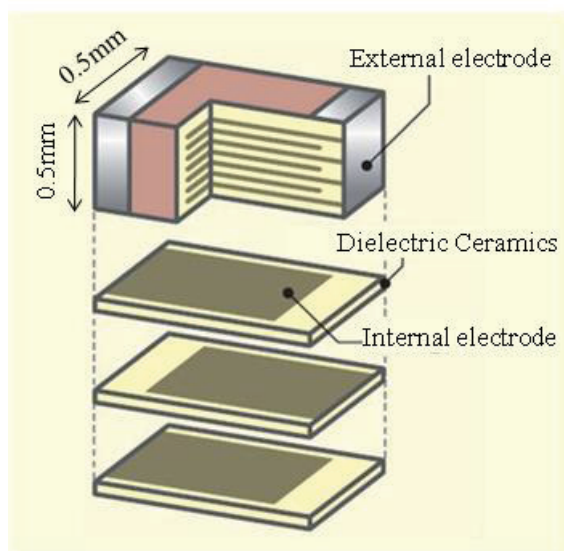


図 1. 積層セラミックコンデンサの構造

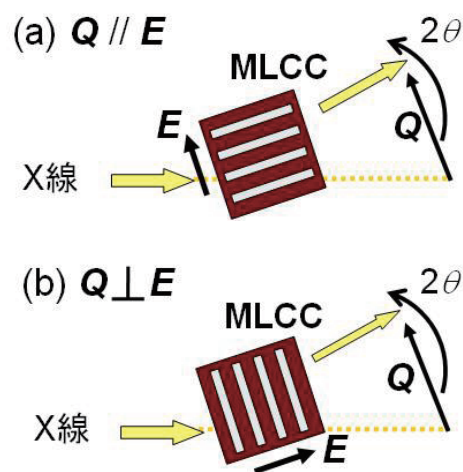


図 2. 電界  $E$ 、散乱ベクトル  $Q$  と X 線入射方向の関係 (a)  $Q // E$ , (b)  $Q \perp E$

#### 結果および考察：

図 2(a)の散乱ベクトルと電界が平行な条件を満たした条件で測定した(400)面付近の回折パターンを図 3(a)に、図 2(b)の直交する条件の回折パターンを図 3(b)に示す。厚さ 0.5mm の MLCC を透過した条件であっても明瞭な回折パターンが観測され、非破壊で積層コンデンサ内部の誘電体の結晶構造を測定することができた。

(400)面の回折ピークは散乱ベクトルと電界が平行な条件では電界が高くなるほど低角に、反対に直交する条件では電界が高くなるほど徐々に高角にシフトし、電界印加方向に対して BGTM 結晶の格子が伸び、電界に直交する方向に対して格子が縮むことが確認された。BGTM は 300K の測定条件下で立方晶であるが、電界により格子が歪んで対称性が低下し正方晶への格子変形が起こっているといえる。(400)面の回折ピーク位置から格子定数を算出し、電界印加方向の格子定数を  $c$ 、電界に直交する方向の格子定数を  $a$  とすると、格子定数  $c$  と  $a$  は電界に対して非線形に変化し、電界強度が 10 kV/mm を超える領域で飽和する傾向があることが明らかになった。

(001), (002), (004)反射の強度から構造解析を実施したところ、Ti の変位を観測することができ、Ti の変位も格子定数と同様に 10 kV/mm を超える領域で飽和する傾向があり、その飽和値は約 0.02 Å であった。

#### 今後の課題：

今回の検討では Tc 近傍の立方晶相にて Ti 変位の解析を行ったが、結晶相の違いにより Ti の変位挙動および飽和値は異なる可能性があるため、他の結晶相にて高電界を印加した際の Ti 変位の挙動について解析を検討する。

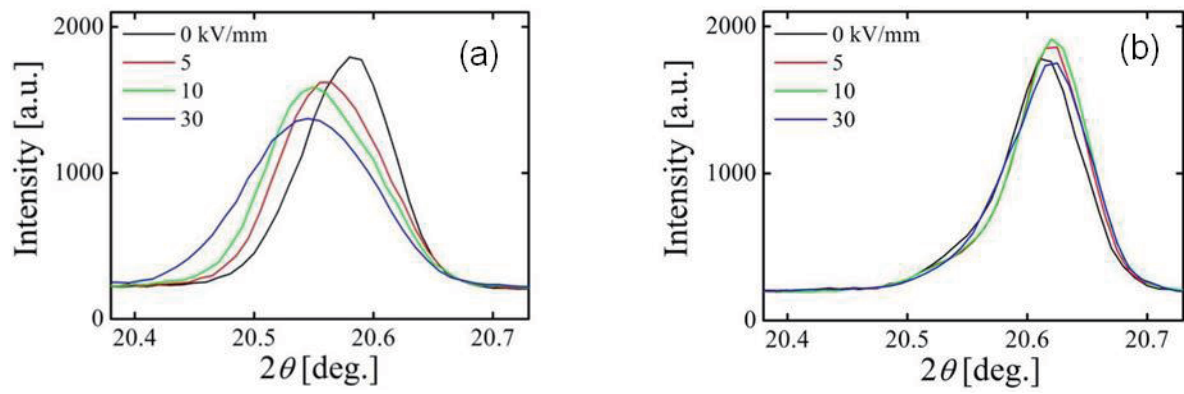


図 3. 電界による回折パターンの変化 (a) (004)面、(b) (400)面

参考文献：

- [1] N. Inoue, T. Okamatsu, A. Ando, H. Takagi, T. Hashimoto, C. Moriyoshi, and Y. Kuroiwa, Jpn. J. Appl. Phys. **48**, (2009) 09KF03.