

サブミクロン X 線回折による積層セラミックキャパシタモデル材料の  
電極/素子界面における応力の定量評価  
Quantitative Analysis of the Strain Induced on Electric-dielectric Interface  
in the Modeled Multilayer Ceramic Capacitor Studied by Sub-micron  
X-ray diffraction

木村 宏之<sup>a</sup>, 坪内 明<sup>b</sup>, 安田 伸広<sup>c</sup>  
Hiroyuki Kimura<sup>a</sup>, Akira Tsubouchi<sup>b</sup>, Nobuhiro Yasuda<sup>c</sup>

<sup>a</sup> 東北大学多元物質科学研究所, <sup>b</sup>(株)村田製作所, <sup>c</sup>(公財)高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup>IMRAM, Tohoku Univ., <sup>b</sup>Murata Manufacturing Co., Ltd., <sup>c</sup>JASRI

積層セラミックキャパシタ (MLCC) のモデル材料を用いて, サブミクロン X 線回折による電極/誘電体界面と誘電体素子部分の構造を調べた. サブミクロン領域の粉末回折パターンについて, 界面付近に注目して位置依存性を調べた. その結果, 界面近傍で, BaTiO<sub>3</sub> 正方晶ドメイン分布に系統的な変化があることを発見した. Ni 電極からの応力を受けて, 誘電体素子が歪んでいることを示す結果である.

キーワード: 積層セラミックキャパシタ, サブミクロン領域 X 線回折

#### 背景と研究目的:

MLCC は内部電極とそれに挟まれた誘電体素子を 1 ユニットとして, 多積層化された材料である. 現在, MLCC 内の誘電体層及び電極層の厚みはそれぞれ 1  $\mu\text{m}$ , 0.5  $\mu\text{m}$  以下が実現されており, 更なる薄膜化を目指してメーカーがしのぎを削っている. しかしながら, この薄膜化による電極/誘電体界面の構造・電子状態の影響が, 誘電特性の向上を妨げる大きな要因となり, 一方で誘電体素子の薄膜化や誘電体粒自身の微小化に伴って誘電率が低下することも古くから知られており, MLCC チップの小型大容量化が頭打ちになっている現状がある. この現状を打破するために, 我々はこれまで, BaTiO<sub>3</sub> 誘電体素子の局所領域, 特に Ni 電極/素子界面近傍における素子の結晶構造や歪みにどのような変化があり, その変化がどのように物性発現・特性向上, あるいは特性劣化に繋がっているか, サブミクロン領域の X 線回折手法を用いて研究してきた. その結果 MLCC 実材料における電極/誘電体界面付近において, BaTiO<sub>3</sub> 素子の結晶構造が系統的に変化していることを見出した[1,2]. しかしながら, その変化が, 素子部に導入された添加物 (Mn, Co, Fe など) の界面近傍における集積による粒界が作る局所歪みか, Ni 電極との界面による応力歪みなのか, 区別するのは困難であった.

そこで今回は, 誘電体素子に純粋な BaTiO<sub>3</sub> 結晶グレイン (Pure-BaTiO<sub>3</sub>) を用いた MLCC モデル材料を作成し, 電極/誘電体界面付近の構造について, それらの空間分布をマッピングし, 局所構造歪みの起源を明らかにしようとした.

#### 実験:

実験は SPring-8 の BL40XU に設置されたマイクロ X 線回折計を用いて行われた. 試料架台には, XYZ 方向にナノオーダーでの位置制御が可能なピエゾモーターステージがあり, ナノメートル領域を高い位置再現性で制御可能である. MLCC モデル材料は村田製作所で製作され, Pure-BaTiO<sub>3</sub> 誘電体素子部分の厚みが 9, 3  $\mu\text{m}$  の 2 種が準備された. Ni 電極の厚みは全て 1  $\mu\text{m}$  である.

X 線エネルギーは, 前回 (2019A1650) では Ni 吸収端近傍の 8 keV に固定し, Ni からの蛍光 X 線の観測により電極/素子界面の位置を同定していたが, 一方でそれによる S/N の低下により, 界面近傍における回折データの統計精度の低下を招いていた. そこで今回は Ni 吸収端を回避して 8.3 keV を選択した. 界面位置については, Ni 電極にビームが当たった際の Pure-BaTiO<sub>3</sub> 部分からの回折強度の減少を捉えることで同定できた. 試料位置でのビームサイズは前回実験時の経験を生かして最適化を行った. 図 1 は入射オフセット角  $\omega = 90^\circ$  の場合の試料位置でのビームサイズの

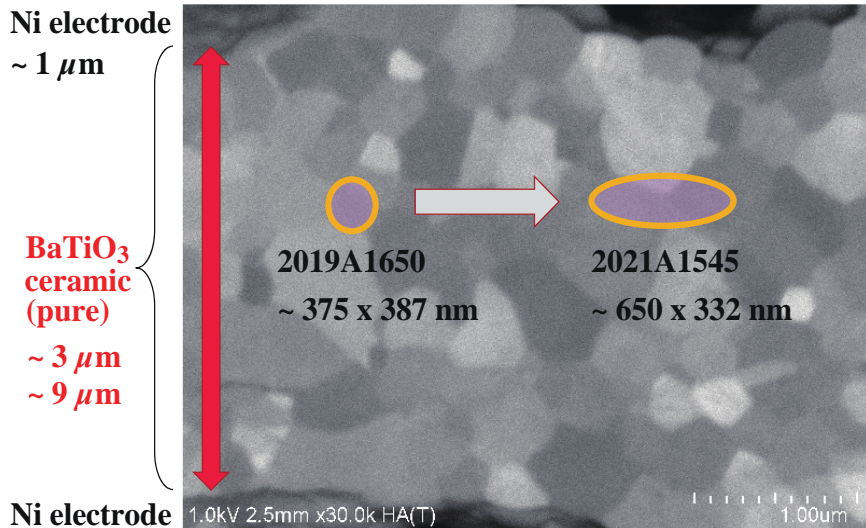


図 1: 回折実験のレイアウト図. 黄色の円が入射オフセット角  $\omega = 90^\circ$  の場合のビームのフットプリント. 縦方向と横方向にビーム照射位置を変えて, 回折パターンをマッピングする.

レイアウトである. 前回のビーム照射エリアは横 387 nm, 縦 375 nm であったが, 水平方向の強度の利得を稼ぐために, 今回は横 332 nm, 縦 650 nm とした. Ni 内部電極と BaTiO<sub>3</sub> 誘電体素子部分にビームを当て, 回折パターンを振動写真で取得し, 縦方向 (Z 方向) 0.25  $\mu\text{m}$  ステップ, 横方向 (X 方向) 1.5  $\mu\text{m}$  ステップでスキャンして, 回折パターンの 2 次元マッピングを取得した. BaTiO<sub>3</sub> の正方晶ドメインによりピークが分裂する部分と, しない部分を同時に観測するため, 散乱角中心  $2\theta_{\text{cen}}$  を  $80^\circ$  に固定した. 2 次元高速検出器を用いて,

$72^\circ \leq 2\theta \leq 88^\circ$  の範囲の回折パターンを同時に観測した. 観測したブラッグ回折線は, 正方晶の定義で低角側から (103)/(301)/(310), (113)/(311), (222), (203)/(302)/(320), (213)/(312)/(321) の 5 本である.

— BaTiO<sub>3</sub> ceramic

— Ni electrode

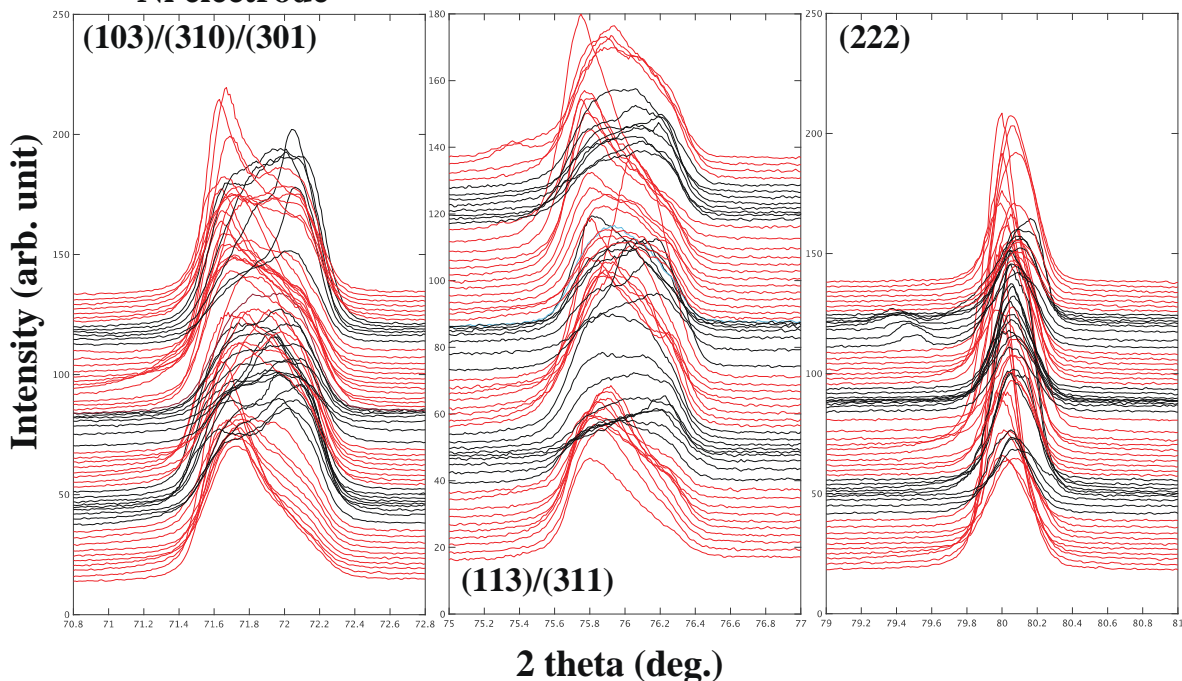


図 2: (103)/(310)/(301), (113)/(311), (222) 回折プロファイルの z 方向依存性. 赤線が Pure-BaTiO<sub>3</sub> 素子部分のみからの回折線, 黒線が Ni 電極近傍の Pure-BaTiO<sub>3</sub> 素子からの回折線.

結果および考察:

ビームサイズに対して Pure-BaTiO<sub>3</sub> の結晶グレインサイズが同程度のため, 回折パターンに選択配向がかなり強く出た. そこで現時点では強度に関しては比較を行わず, 図 1 の縦方向にスキャ

ンした場合の回折プロファイルの変化に注目した。図 2 に(103)/(310)/(301), (113)/(311), (222)の回折プロファイルの $z$ 方向依存性を盾にスタックさせてプロットした図を示す。赤線が Pure-BaTiO<sub>3</sub> 素子部分のみからの回折線, 黒線が Ni 電極近傍 Pure-BaTiO<sub>3</sub> グレインからの回折線を示している。(103)/(310)/(301), (113)/(311)を見ると, 素子部分と電極近傍では正方晶 BaTiO<sub>3</sub> のドメイン分布に差があることがわかる。前回までの実材料を用いた実験ではこれほど顕著な差が見られなかったため, 添加物による粒界歪みの効果を排除した, 誘電体素子/界面の局所構造変化を捉えることに成功したと考えられる。

#### 今後の課題：

現状では, 回折プロファイルの定性的変化を捉えるのみにとどまっているが, 今後は線幅及びピーク位置について定量解析を行い, 界面近傍の局所構造変化について具体的にどのように応力を受けて歪んでいるか, 明らかにしていく予定である。

#### 参考文献：

- [1] 木村宏之, 他, SPring-8/SACLA 利用研究成果集 **7**, No. 2 (2019) 301
- [2] 木村宏之, 他, SPring-8/SACLA 利用研究成果集 **8**, No. 2 (2020) 424