

## ナノビーム X 線回折法を用いた BaTiO<sub>3</sub> の構造評価 Structural Characterization of BaTiO<sub>3</sub> Using Nanobeam X-ray Diffraction

渡辺 研太郎, 西村 仁志, 大崎 浩司, 細井 慎  
Kentarō Watanabe, Hitoshi Nishimura, Koji Osaki, Shizuka Hosoi

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は、誘電体層と内部電極層が交互に積層されたチップ部品である。誘電体層には主に BaTiO<sub>3</sub> が用いられているが、層厚が非常に薄いため一般的な X 線回折装置では局所の構造情報を解析できないといった課題がある。本実験では特殊なナノビーム X 線回折法により、誘電体層の BaTiO<sub>3</sub> の構造解析を行った。残留応力の有無によって BaTiO<sub>3</sub> の 200 線のピーク位置に差異が認められ、歪みが導入されている可能性が示唆された。

キーワード： BaTiO<sub>3</sub>、誘電体、MLCC、ナノビーム X 線回折、残留応力

### 背景と研究目的：

積層セラミックコンデンサ(MLCC)は、スマートフォンやパソコンなどのような小型化・高性能化・低消費電力化が求められる電子機器にとって欠かせない電子部品である[1]。例えば、スマートフォン市場では、機器の高性能化に伴って電子部品の省スペース化の需要が大きいため、MLCC を軽薄短小化させる取り組みが盛んに行われている。MLCC は誘電体層と内部電極層を交互に積層させたチップ部品であり、静電容量は積層枚数に比例して大きくなる。したがって、静電容量を下げずにチップサイズを小さくするためには誘電体層の薄層化技術が必要不可欠である。

一般的に MLCC の誘電体層にはチタン酸バリウム(BaTiO<sub>3</sub>)、内部電極層には Ni が使用されており、1000 度以上で焼成を行う。BaTiO<sub>3</sub> と Ni は熱膨張係数が大きく異なるため熱処理によって MLCC 内部に残留応力が形成される。この形成された残留応力は MLCC の製造プロセスにおいてクラックや層間剥離などの構造欠陥を引き起こすだけでなく、静電容量の変化にも影響を及ぼすことが知られている[2][3]。しかしながら、前述したように誘電体層の薄層化が進んでおり一般的な X 線回折装置では MLCC 全体の構造解析は行うことができるが、誘電体層の局所的な構造解析は行うことができない。

そこで本実験では、高フラックスビームライン(BL40XU)を利用して特殊なナノビーム X 線回折により、BaTiO<sub>3</sub> のピーク形状を評価することで MLCC の誘電体層の局所的な構造解析の可能性を確認した。

### 実験：

誘電体層を BaTiO<sub>3</sub>、内部電極層を Ni としたモデルチップの作製を行い、エポキシ樹脂中に埋込して断面研磨を行った。モデルチップの断面構造を Fig. 1 に示す。このモデルチップは BaTiO<sub>3</sub> と Ni が数百層積層されている箇所(Layer1)と 4 層のみ積層されている箇所(Layer2)の 2 種類の積層パターンから構成されている。なお、誘電体層の厚みは 3 μm である。MLCC に形成される残留応力は積層枚数が増えることで大きくなることが報告されており[2]、今回作製した試料においても Layer1 では残留応力が形成されており、Layer2 では無応力に近づいていると考えられる。

このモデルチップの Layer1, Layer2 に対して BL40XU でナノビーム X 線回折法による構造解析を行った。X 線エネルギーは 8 keV とし、ビームサイズは 0.69 μm × 0.47 μm で集光を行った。Fig. 2 に示すように誘電体層の BaTiO<sub>3</sub> と内部電極層の Ni に集光したナノビームを照射しながら、縦方向にラインスキャンを行い、回折パターンのラインマッピングを取得した。BaTiO<sub>3</sub> の 002 線、200 線が観測可能な領域で測定を行うため、散乱角中心を 40°として揺動をかけながら 30° ≤ 2θ ≤ 50°の範囲で回折パターンを取得した。測定した各回折パターンに対して BaTiO<sub>3</sub> の 200 線の強度が 1.0 となるように正規化を行い、縦方向のそれぞれの座標における BaTiO<sub>3</sub> の回折線のピーク位

置の変化の比較を行った。

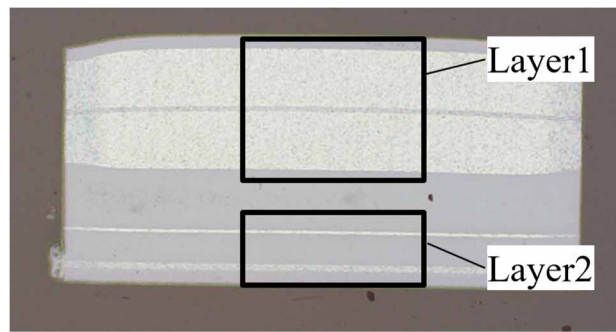


Fig. 1 モデルチップの断面構造

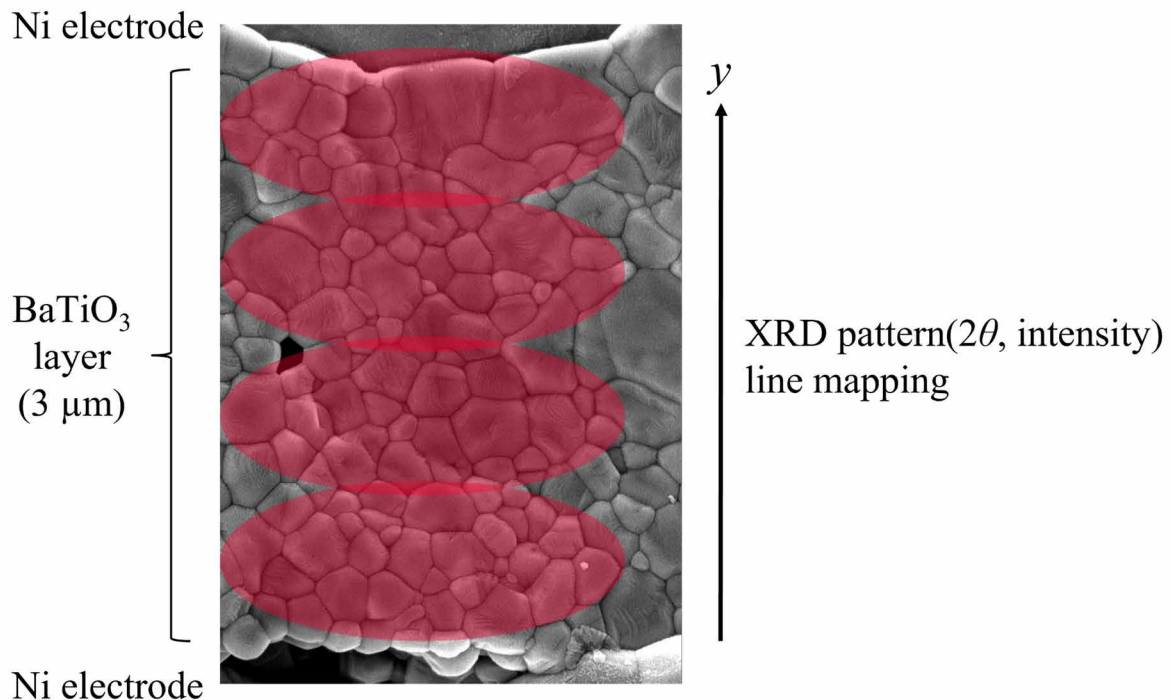


Fig. 2 回折パターンのラインマッピングイメージ

#### 結果および考察：

Layer1, Layer2 のラインマッピング像を Fig. 3, Fig. 4 に示す。Layer1 では内部電極層と誘電体層の界面とそれ以外の誘電体層との間で BaTiO<sub>3</sub> の 200 線のピーク位置に差異が認められた。内部電極層と誘電体層の界面近傍では Ni, BaTiO<sub>3</sub> の熱膨張係数差によって局所的に非常に強い残留応力が形成されていることが予想されるため、内部電極層付近では BaTiO<sub>3</sub> に歪みが導入されて高角度側にシフトし、界面以外の誘電体層では残留応力の影響が少なくなるため低角度側にシフトしていると考えられる。

一方、Layer2 では内部電極層近傍においても 200 線のピーク位置が変わらずピークシフトの傾向は確認できなかった。Layer2 は積層枚数が少なく無応力であることが予想されるため、残留応力による歪みの導入が起こっていない可能性が考えられる。また、Layer1, Layer2 のピーク位置を比較すると Layer1 の方が全体的に高角度側にシフトしていることが確認できる。これは前述したように Layer1 において残留応力によって BaTiO<sub>3</sub> に対して歪みの導入が起こっていることを示唆していると推定される。

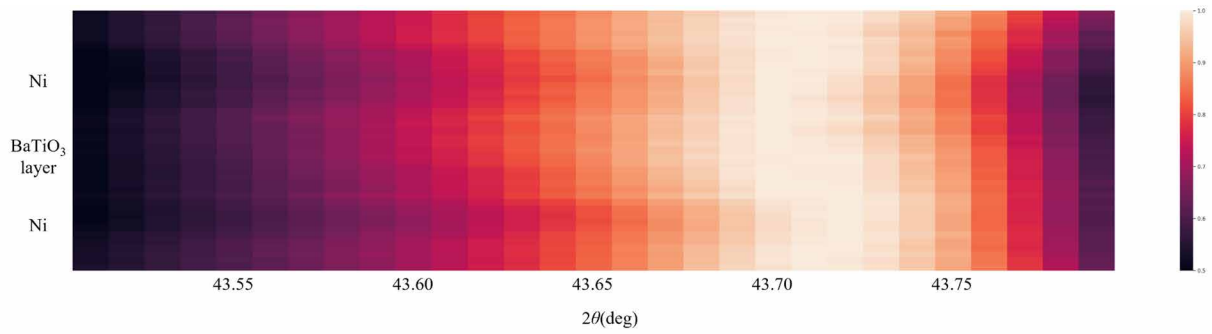


Fig. 3 Layer1 のラインマッピング像

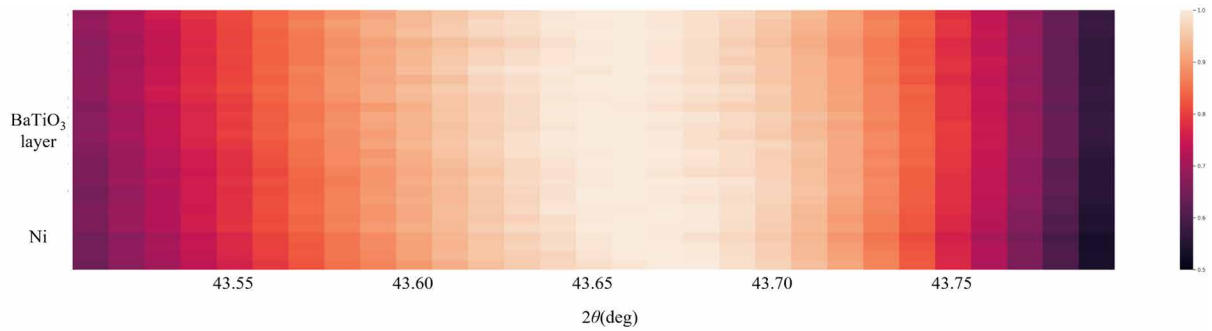


Fig. 4 Layer2 のラインマッピング像

**今後の課題：**

今回の解析では BaTiO<sub>3</sub> の 200 線の回折角変化のみ言及を行ったが、今後の検討としてプロファイルフィッティングを行い、002 線と 200 線の成分分解を行う。

**参考文献：**

- [1] H. Kishi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, 1 (2003).
- [2] Y. Nakano, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, 6041 (2003).
- [3] K. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, 6045 (2003).