

課題番号：2006A 0121

課題名：微小部赤外分光法による積層セラミックス原料の合成過程解析

実験責任者所属機関及び氏名：太陽誘電（株） 都竹浩一郎

使用ビームライン：BL43IR

実験結果：

<背景及び目的>

韓国，中国に代表されるアジア諸国では，進出した日系企業によって設立された現地工場・子会社を通じて技術の移転が進み，電子セラミックス，積層部品の生産技術の向上が著しい．そのような経済環境の中で，日本が世界一の生産技術を維持し，更に伸ばしていくためには，世界に類の無いユニークな解析技術の構築と高度化がキーテクノロジーの一つとなる．

2005A までの検討で，2mm 程度の小さな積層コンデンサでも，その焼結状態は場所によってわずかな差異があることがわかった．今後更なる薄層化，小型化が進む中で，それらのばらつきは製品の信頼性を低下させることから，その制御は非常に重要である．積層コンデンサの焼結状態に影響を与える因子として，セラミックス材料の均一性，成型状態の均一性，焼結プロセスの均一性，が挙げられる．中でもセラミックス材料は積層コンデンサの品質に強く影響を与え，その均一性は以降のプロセス及び試料の均質性に影響を与える．これまで，出来上がった材料のレベルは評価していたが，一般の分析機器では必要な感度が得られないために，合成過程の詳細な解析はできていなかった．

材料が合成される過程を解析し，均一性に影響を与える因子を解明する事は，高信頼性の薄層・小型積層コンデンサの生産技術の向上につながり，ひいては追従してくるアジア勢に対する技術的優位性を高めることになるため，非常に重要である．そこで，微小部赤外分光法を用いて材料の合成過程を解析することを目的とした．

<実験方法>

試料は，種々の温度で加熱処理した  $\text{BaCO}_3$  と  $\text{TiO}_2$  の混合粉末で，BL43IR に顕微光学系を組み合わせ測定した．中赤外領域は，ダイヤモンド，KRS-5，ビームスプリッター-KBr，検出器 MCP の組み合わせで，遠赤外領域は，ダイヤモンド，ポリエチレン，ビームスプリッター-Mylar  $6\ \mu\text{m}$ ，検出器ポロメータの組み合わせで夫々測定した．

<結果及び考察>

異なる温度で熱処理した混合粉の中赤外スペクトルを図 1 に，遠赤外スペクトルを図 2 に夫々示した．中赤外領域には結晶の骨格構造に関係する振動ピークが，遠赤外領域には骨格構造に含まれる酸素原子に配位している陽イオンと酸素との結合に関係するピークが夫々観察される．

中赤外スペクトルにおいて，熱処理温度 940 の試料から得られたスペクトルには  $650\text{cm}^{-1}$  付近をピークとしたブロードなピークが観察されたが，860 熱処理の試料にはほとんど観察されなかった． $650\text{cm}^{-1}$  付近のブロードなピークは， $\text{BaTiO}_3$  の格子を形成している  $\text{TiO}_6$  八面体構造に関係するピークであることが報告されている．従って，熱処理温度 860 では合成反応が十分に進んでいないことが示唆された．

遠赤外スペクトルにおいて，熱処理前の試料には  $160\text{cm}^{-1}$  付近に  $\text{BaCO}_3$  の Ba-O 結合に関係するピークが観察され，試料の熱処理温度が高くなるに従い弱くなった．この結果から，熱処理によって  $\text{BaCO}_3$  が分解したことがわかる．更に 940 熱処理の試料では，新たに  $180\text{cm}^{-1}$  付近にピークが観察された．これは  $\text{BaTiO}_3$  に含まれる Ba-O 結合に関係するピークであり，この温度の熱処理で  $\text{BaTiO}_3$  が合成されたことが，遠赤外スペクトルからも示唆された．また，860 で熱処理した試料のスペクトルにのみ  $380\text{cm}^{-1}$  付近に  $\text{TiO}_2$  に関係するピークが観察された．原料混合粉のスペクトルには観察されなかったことから， $\text{BaTiO}_3$  の合成前に  $\text{TiO}_2$  の状態が変化し，その後反応したことを示唆している．今回の解析結果に基づいて作成した， $\text{BaCO}_3$  と  $\text{TiO}_2$  の固相反応式を図 3 に示した．更に比較として，教科書などに一般的に書かれている反応式を図 4 に示した．

以上の結果から、BaTiO<sub>3</sub>の合成反応には、BaCO<sub>3</sub>の分解、TiO<sub>2</sub>の状態の変化、の少なくとも二つの変化が必要であることが示されたが、詳細な反応過程の解析にはより詳細な解析が必要である。

<まとめ>

BL43IR ビームラインに顕微光学系を組み合わせて、薄層・小型積層コンデンサの原料となるBaTiO<sub>3</sub>の合成過程を解析した。その結果、以下のようなことが判った。

- ・ BaTiO<sub>3</sub>の合成反応には、BaCO<sub>3</sub>の分解、TiO<sub>2</sub>の状態の変化、の少なくとも二つの変化が必要であることが示された。
- ・ BaTiO<sub>3</sub>の合成反応過程の解析には、より情報量の多い遠赤外スペクトルが適している。

<今後>

より詳細な測定・解析を進め、BaTiO<sub>3</sub>の合成過程の詳細を解明することで、高信頼性積層コンデンサの開発・生産につなげる。

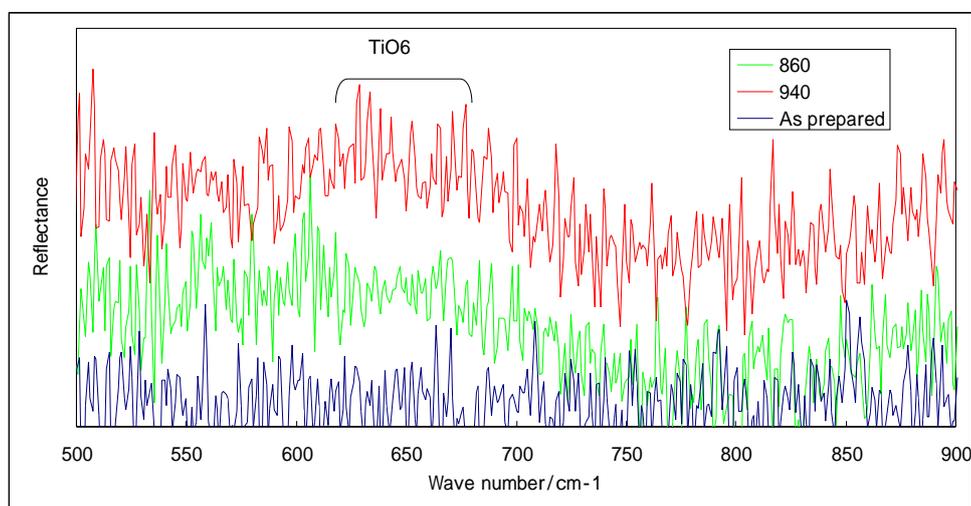


図1. 混合後及び熱処理後の粉末の中赤外スペクトル

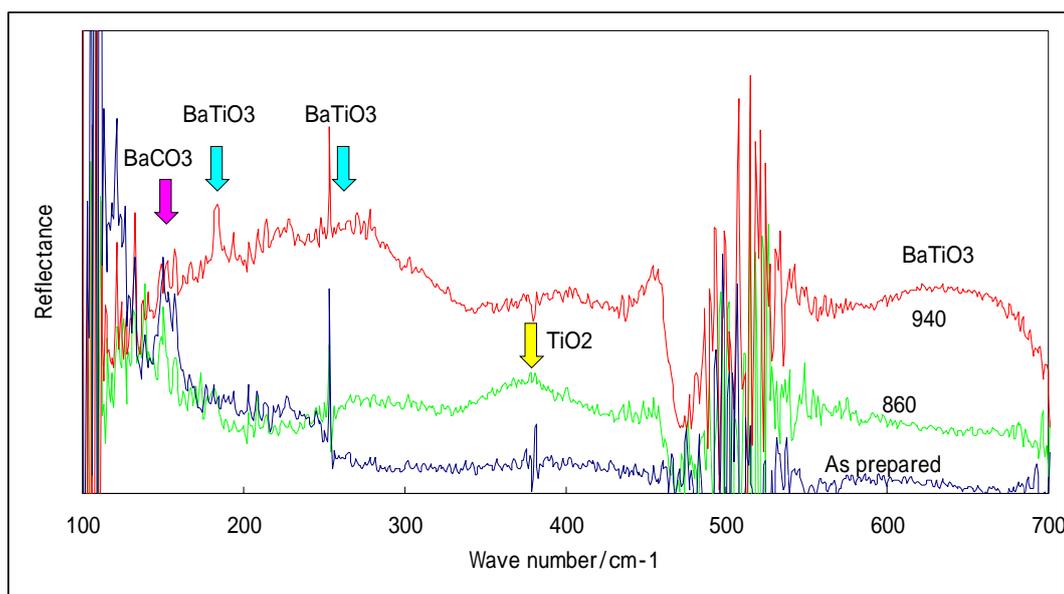


図2. 混合後及び熱処理後の粉末の遠赤外スペクトル

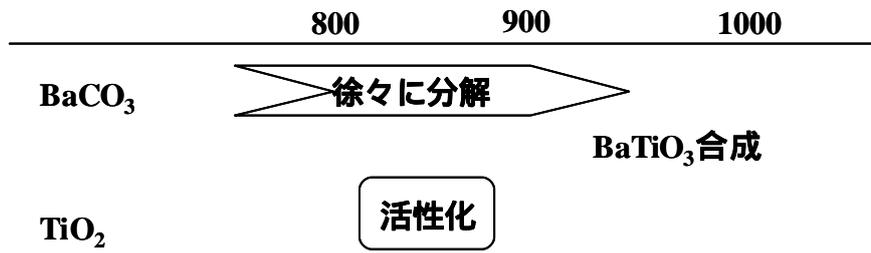


図3. 固相反応モデル図

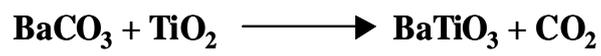


図4. 固相反応式