

課題番号：2006A 0207

課題名：PEEM による積層セラミックスの焼結状態解析

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：BL25SU

実験結果：

< 背景及び目的 >

韓国、中国に代表されるように、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。積層コンデンサの信頼性は、微量添加元素である Mn イオンの状態によって大きく変化することが、多くの実験結果から示唆されている。しかし、Mn イオンの添加量は非常に少なく、一般に使われている XPS や EPMA 等の分析法では感度が足りず、状態を解明する事はできていない。またモデル実験として、Mn イオンの添加量を分析可能な量まで増やした試料で解析した結果も報告されているが、Mn イオンの状態は濃度や存在状態で容易に変化するため、高濃度の試料の解析結果が目的試料の状態を反映していない可能性が危惧される。

SPring-8 を光源とすることで、一般光源に比べて遥かに高輝度の放射光が利用できるために、低濃度の Mn イオンの状態分布が解析できることが期待された。そこで、sub- $\mu\text{m}$  の空間分解能が得られる BL25SU の PEEM で積層コンデンサの数  $\mu\text{m}$  の誘電体層内の Mn の価数分布を調べることが目的とした。

< 実験方法 >

量産品の積層コンデンサを用意し、積層方向に対して垂直に研磨した。研磨面が観察面となるように試料ホルダーに固定した後 PEEM の試料室に入れ、一晚真空中に放置して表面吸着ガスを除去した。十分に真空が上がったことを確認した後に、標準条件で測定した。

< 結果及び考察 >

10  $\mu\text{m}$  の観察エリアまで拡大した時の測定面を図 1 に示した。写真で明るく見える領域は誘電体で厚さは約 2  $\mu\text{m}$ 、暗く見える領域は電極で厚さは約 1  $\mu\text{m}$  である。図中に青線で囲った観察エリアは、平均値を調べる目的でほぼ全領域をカバーするように設定したエリア及び、誘電体層の真ん中から電極にかけて何箇所かに分割して設定した領域である。分析エリア 1 (誘電体層真ん中) 及び 3 (電極近傍) から得られた Mn のスペクトルを図 2 に夫々示した。試料中の Mn の量が 0.5wt% と少なく、今回の測定では十分な S/N のスペクトルを得ることが困難であった。得られたスペクトルの Photon energy を文献値と比較することで、試料中の Mn イオンの価数を推定した。その結果、今回の試料では Mn イオンは主に  $\text{Mn}^{3+}$  として存在し、一部が  $\text{Mn}^{4+}$  となっていることが示唆された。誘電体層の中央部と電極近傍とでは、明らかな差異は観察されなかった。

更に、PEEM による Mn イオンの検出限界を把握するために、Mn 添加量が約 0.1wt% の試料についても測定を行った。その結果、7 時間といった非常に長時間の積算を行うことで、ピークを認識することが可能なスペクトルが得られたが、実用的ではない。以上の結果から、BL25SU に設置された PEEM の Mn イオンの検出限界は 0.1wt% 程度であることが確認された。

< まとめ >

BL25SU に設置されている PEEM を使い、積層コンデンサの誘電体層を構成しているイオンの状態を調べた。特に少量で誘電特性に大きな影響を与える Mn について、詳細に解析した。

- ・ 誘電体層の真ん中と電極近傍で Mn の価数に明らかな違いは観察されなかった。

- Mn は主に  $Mn^{3+}$  として誘電体層に存在し、一部が  $Mn^{4+}$  になっている事が示唆された。
- BL25SU の PEEM の Mn イオンの検出限界は概ね 0.1wt% で、実用的にはその数倍は必要であることが確認された。

< 今後 >

より詳細な測定・解析を進め、積層コンデンサの焼結状態を解明することで、高信頼性積層コンデンサの開発・生産につなげる。

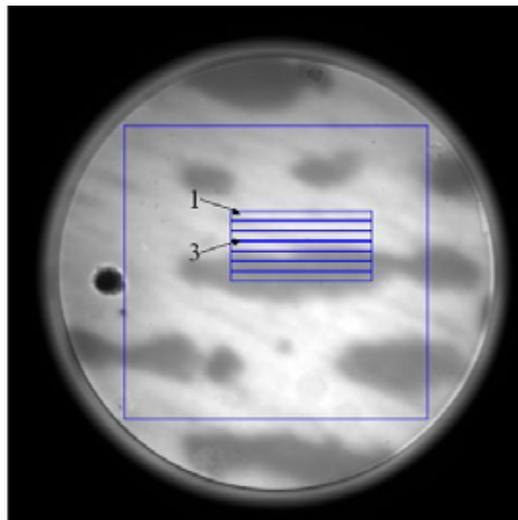


図1. 観察面の微構造及び観察エリア

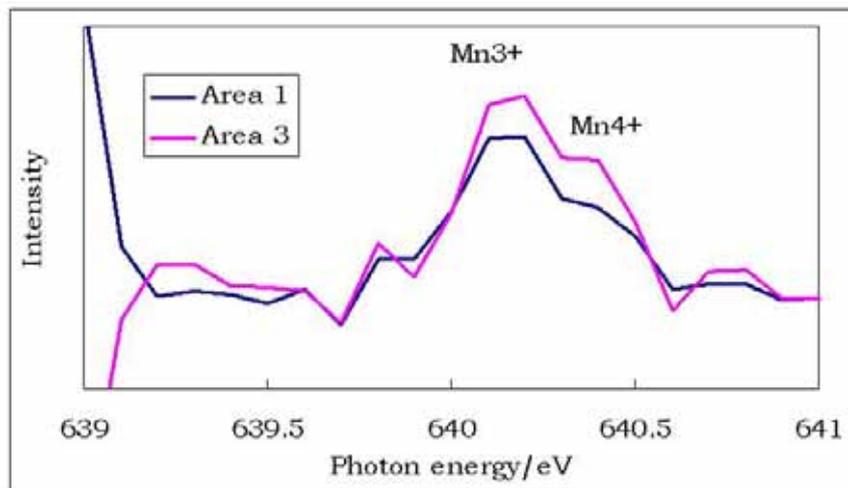


図2. 異なる領域から得られたMnのスペクトル