

フォトンサイエンス国際卓越大学院プログラム (XPS)

光科学特別実習 報告書

氏名	新井陽介
所属部局	理学研究科 物理学専攻
研究機関・企業名	京セラ株式会社
日程	西暦 2021 年 1 月 12 日 ~ 西暦 2021 年 2 月 12 日

① 実習課題

積層セラミックコンデンサの絶縁劣化における微視的メカニズムの解析

② 実習内容

積層セラミックコンデンサ (multilayer ceramic capacitor: MLCC) は電子機器に欠かせない電子部品であり、電圧の安定化やノイズ除去の役割を担っている。この MLCC は焼結した誘電体セラミックスから成る誘電体層と主に Ni から成る内部電極で構成されており、これらを数十から数千層以上まで多数積層することにより小型化と大容量化を実現している。また、誘電体材料には BaTiO₃ や SrTiO₃ など、大きな誘電率を有するペロブスカイト型セラミックスが用いられ、それぞれの誘電体材料の特性を活かした MLCC が様々な電子機器で使用されている。京セラではこのような MLCC の生産や供給を行うだけでなく、近年の電子機器における高性能化・多機能化に合わせて、より高性能・高品質な MLCC の研究開発を行っている。



図 1. インターンシップ受け入れ先の京セラ株式会社 けいはんなリサーチセンター

しかし、この MLCC には信頼性において絶縁劣化と呼ばれる問題が存在する。絶縁劣化とは、MLCC を高温・高電圧下で放置すると一定時間後に漏れ電流が増加し、素子の絶縁性が低下してしまう現象のことであり、この現象が生じてしまうと素子の動作に深刻な影響が生じてしまう。そこで、この絶縁劣化のメカニズムを解明しようとこれまでに様々な研究が行われ、現在では誘電体層中に存在する酸素空孔の電気的移動に着目した説明が試みられている。ところが、絶縁劣化における酸素空孔の移動やそれによるマイクロ物性の変化は実験的に実証されておらず、絶縁劣化を理解する上での課題となっている。そこで、本実習では MLCC の絶縁劣化メカニズム解明に向け、酸素空孔の移動が誘電体セラミックスのマイクロ物性にどのような影響を与えるのか解析することを目的として、2つの物性測定を行い、3つの測定案を検討した。

実習前半では MLCC の先行研究を調査し、絶縁劣化メカニズムにおける酸素空孔の役割を解明する上での課題を検討した。そして、検討した2つの課題に対してそれぞれ分析計画を立案し、実際に測定を行った：

I. XPS による粒界の電位分布測定

高電圧下で電気的に移動した誘電体層中の酸素空孔は粒界にトラップされ、その周辺の電位分布を変化させると提唱されている[1]。しかしながら、この電位分布の変化はこれまでに直接観測されていない。そこで本測定では絶縁劣化処理を施した SrTiO₃ 双晶の粒界近傍における空間分解 XPS を行い、酸素空孔の電気的移動による電位分布変化の直接観測を試みた。その結果、Sr 3d および Ti 2p ピークで粒界を中心とした非対称な電位分布が観測された。この結果は、

酸素空孔の電氣的移動によって生じるとされる電位分布の変化と定性的に対応しており、測定された非対称な電位分布が酸素空孔の移動に起因する可能性が示唆された。

II. XRD による構造変調の測定

先行研究では絶縁劣化した MLCC の誘電体層を TEM で観察することにより結晶の構造変調が観測されており、凝集した酸素空孔との関係が議論されている[1]。しかし、TEM では試料に高エネルギー電子線が照射されるため、こうした構造変調の原因に電子線による試料劣化が疑われる。そこで本研究では、酸素空孔と構造変調の本質的な関係を理解するために、TEM よりも試料劣化を抑えられる XRD を用いて SrTiO₃ の構造変調測定を行った。その結果、還元前後の試料のスペクトルに顕著な違いは見られず、酸素空孔の増幅による構造変調の発現は観測されなかった。この結果から、先行研究で観測されている構造変調は電子線による試料劣化である可能性が示唆された。

実習後半では、実習前半の分析で得られた知見や課題を参考に、今後の展望として、酸素空孔移動の可視化やそれによる物性変化を観測するための測定案を検討した。

I. 粒界における空乏層幅の評価

本測定案では、MLCC 誘電体層の C-V 測定から、粒界の 2 重ショットキー接合における空乏層幅を評価することを提案した。誘電体セラミックスの 2 重ショットキー接合では、半導体のショットキー接合を参考にすることで、C-V 特性から空乏層幅を分析することができる。こうして見積もった空乏層幅の空間スケールは、誘電体層の局所的な物性測定に必要な空間分解能を見積もる上で有用な情報になると考えられる。

II. 酸素空孔分布のイメージング

MLCC の絶縁劣化メカニズム解明を目指して酸素空孔の電氣的移動を可視化するためには、誘電体層における高い空間分解能での局所物性測定が必要になる。本測定案では、こうした測定に有効な実験手法として、放射光を用いた顕微光電子分光と顕微 XAFS による電子状態イメージングを提案した。これらの分析手法は nm にも及ぶ空間分解能を有しており、酸素空孔の分布を観測するのに有効であると考えられる。

III. 酸素空孔周辺の局所構造解析

近年発展している実験手法の 1 つに原子分解能ホログラフィーがある。この手法は試料中の元素を励起することで発生した量子線からホログラム生成を行い、そのホログラムから局所的な原子構造を解析する技術である。本測定案では、誘電体セラミックスにおける酸素空孔の凝集と構造変調の関係をより詳細に検討するための実験手法として、この原子分解能ホログラフィーの中でも逆光電子回折を用いた局所原子構造解析を提案した。

③ 実習の成果

実習前半で行った 2 つの測定では、絶縁劣化現象における微視的物性の知見が得られただけでなく、様々な測定上の課題を明確にすることができた。また、実習後半では、自らの専門性を活かした分析計画を提案することができた。こうした成果は今後の MLCC の研究開発を推進し、より高品質な製品の実現につながると考えられる。

[参考文献]

- [1] G. Y. Yang et al., J. Appl. Phys. **96**, 7500 (2004)