

- ・ 実施課題番号：2005B0863
- ・ 実施課題名：微小部赤外分光法及び PEEM による低温焼成セラミックスの
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：

1. 背景

携帯電話に代表される携帯機器は、急速に小型化・高性能化・高機能化が進んでいる。その様な機器に使用される積層コンデンサに対しても、小型化・高性能化・高品質化が求められている。更に、近年の環境意識の高まりから、極限まで環境負荷を低減させた生産プロセスの開発も求められている。セラミックス誘電体の低温焼成化は、生産プロセスの環境負荷低減に有効な手法の一つであり、積極的に研究・開発が進められている。

高品質な積層コンデンサを安定に生産するためには、材料開発だけではなく生産プロセスの高度化も同時に推進する必要がある。積層コンデンサは、酸化物誘電体と金属内部電極とを同時に焼成して作製するため、焼成プロセスの制御が非常に重要であるが、試料が小さいために解析が困難であった。

積層コンデンサの電気特性、信頼性は誘電体の均質性に強く依存している。特に、微量添加元素の分布と存在状態、主成分の状態分布は重要であるが、サブミクロンスケールでの状態分析が必要であることから、これまでは十分な解析ができなかった。

SPring-8 の BL25SU に設置してある PEEM を利用することで、サブミクロンの空間分解能でイオン毎の状態分布マップが得られる可能性がある。そこで今回のビームタイムでは、導電性の非常に低い誘電体に対して PEEM が適用可能であることを確認し、さらに実際の積層コンデンサを試料として PEEM イメージを作製することを目的とした。

2. 実験方法

量産品の積層コンデンサを内部電極に対して垂直にカットし、カット面を鏡面に研磨した面を観察面とした。測定中の帯電を防止するために、試料の周囲を導電性樹脂で固めた後、導電性樹脂が直接試料ホルダーに接続するように固定した。

試料からの放出ガスによる真空の低下を防ぐために、測定の約 12 時間前に予備排気室に導入し、規定の真空度に到達したことを確認した後測定室に移した。測定条件及び積算時間は試料の状態、ピーク強度に合わせて決定した。また、測定領域は 100 μm から 10 μm まで変化させた。測定元素は主成分である Ti, O, 及び微量添加元素の Mn とした。

3. 結果及び考察

測定した量産積層コンデンサ断面観察面の、走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を図 1 に示した。誘電体の層厚が約 5 μm , Ni 内部電極の厚さが約 1.5 μm であった。この試料について Ti, O, Mn の PEEM スペクトルを測定した。Ti, O については 3sec/cycle の積分条件で良好

なスペクトルが得られたが，Mn については 30sec/cycle × 10cycles まで積分時間を延ばしたが，十分な S/N のスペクトルを得ることはできなかった．微量元素は製品の焼結挙動や信頼性に強く影響しているため，解析可能な S/N の良いスペクトルを得る事は今後の重要な課題である．

0 の代表的な PEEM イメージを図 2 に，図 2 中に示した 1-4 の各領域から得られたスペクトルを図 3 に夫々示した．誘電体層の中央部（領域 1 及び 2）から得られたスペクトルはほぼ同じ形状となったが，電極近傍の領域 3 から得られたスペクトルは相対的に 530eV のピーク強度が強かった．また，電極（領域 4）から得られたスペクトルは，他とは異なった形状となった．

Ti の代表的な PEEM イメージを図 4 に，図 4 中に示した 1-4 の各領域から得られたスペクトルを図 5 に夫々示した．0 のスペクトルと同様，領域 1 及び 2 から得られたスペクトルはほぼ同じになったが，電極近傍の領域 3 から得られたスペクトルは個々のピークの強度比が異なった．電極（領域 4）から得られたスペクトルは，他とは異なった形状となった．

以上の結果から，各誘電体層の中央部はほぼ同じ状態を維持しているが，電極近傍では状態が異なっていることが示唆された．電極近傍の変化の原因としては，焼成過程における電極 / 誘電体間の相互拡散による局所的組成揺らぎ，接合界面における何らかの反応層の生成，電極の部分的酸化による局所電場分布の揺らぎ，等が考えられる．しかし，原因を解明するためには，より詳細かつ多面的な解析が必要である．

4．まとめ

導電性の非常に低い誘電体に対して PEEM が適用可能であることを確認し，さらに実際の積層コンデンサを試料として PEEM イメージを作製することを目的として測定を行った．その結果，以下のようなことが判った．

- ・ 主成分である Ti, 0 については，試料の帯電を防ぎながら S/N の良好なスペクトルを得ることが可能であることが確認できた．しかし，微量成分については，今回の測定では良好なスペクトルを得る事はできなかった．単純に積分時間を延ばすだけでは放射光の揺らぎやトップアップ運転中断の影響を受けてしまうため，S/N の良いスペクトルを得る事は困難であり，工夫が必要である．
- ・ 誘電体層の中央部と電極近傍とで 0, Ti のスペクトル形状が異なった．誘電体 / 電極間に何らかの相互作用，あるいは反応層が存在している可能性が示唆されたが，原因解明のためには，より詳細かつ多面的な解析が必要である．

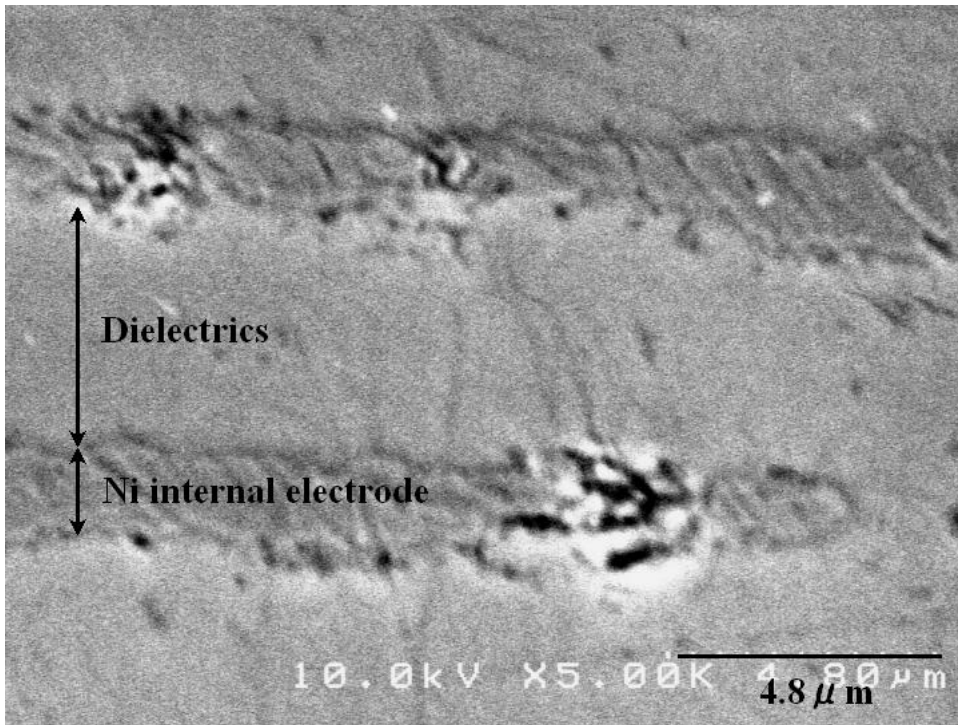


Fig.1 Microstructure of the polished cross section of the mass-product MLCC.

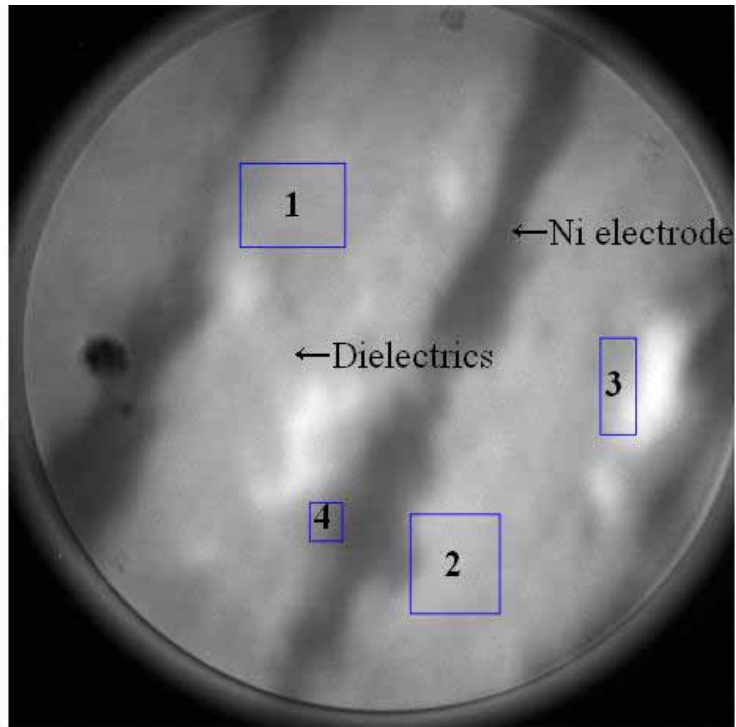


Fig.2 PEEM image of O obtained from polished surface of the sample.

Bright field: Dielectric layer, Dark field: Ni electrode.

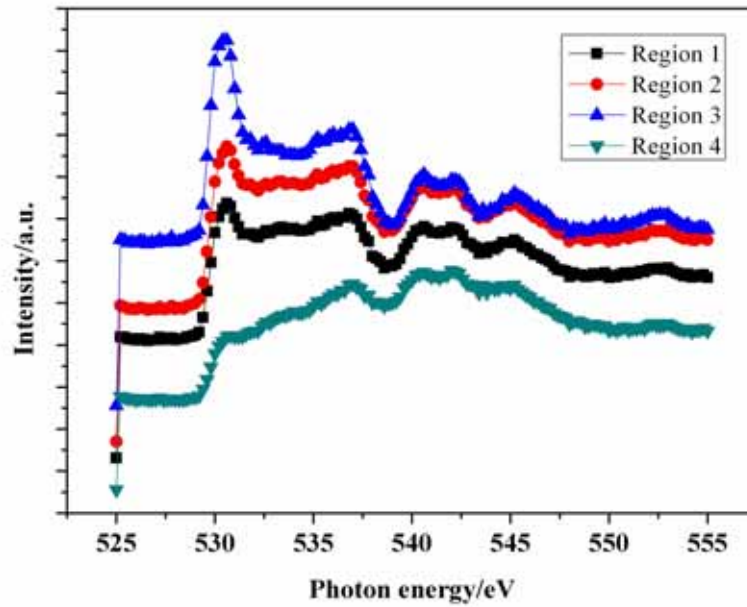


Fig.3 Photo-electron spectrum of O obtained from the regions 1-4 of the sample as shown in fig. 2.

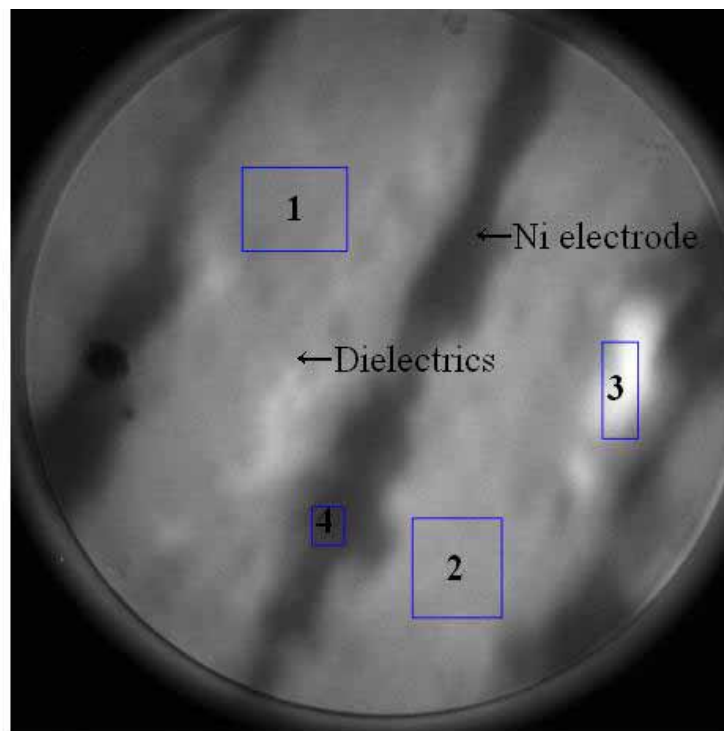


Fig.4 PEEM image of Ti obtained from polished surface of the sample.

Bright field: Dielectric layer, Dark field: Ni electrode.

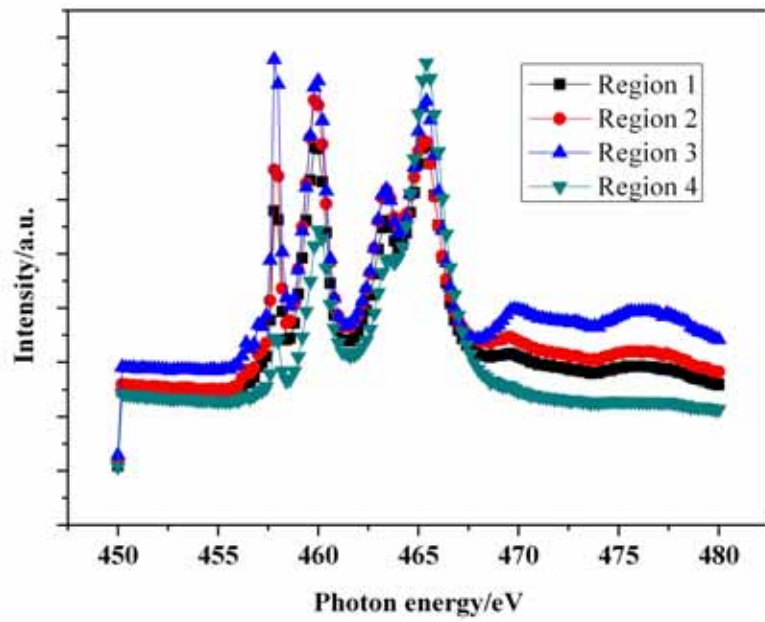


Fig.5 Photo-electron spectrum of Ti obtained from the regions 1-4 of the sample as shown in fig. 4.