

- ・ 実施課題番号：2005B0909
- ・ 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：BL43IR
- ・ 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。

2005A での検討から、BL43IR ビームラインに顕微光学系を組み合わせることで、積層コンデンサの微小領域における赤外スペクトルが得られること、得られた中赤外領域のスペクトルの形状が焼結体の均質性の違いに対応して変化することがわかっている。そこで今回は、2005A と同じ試料に対して遠赤外スペクトルを測定し、試料の焼結状態との関係を把握することを目的とした。

2．実験方法

BaTiO₃ に Li-B-O 系ガラスを 3.08wt% 添加し、低温焼成材料を作製した。得られた材料を使い、標準的なグリーンシート法で積層コンデンサを作製した。内部電極は Ni とした。作製した積層成型体を、還元雰囲気中 650 から 850 の温度で夫々焼成して焼結体を作製した。得られた焼結体を内部電極に対して垂直に研磨し、解析試料とした。

また比較試料として、高温焼成タイプの誘電体材料を使った量産積層コンデンサの断面研磨面についても同じ条件で測定した。

遠赤外スペクトルは、BL43IR ビームラインに顕微光学系を組み合わせ測定した。ビームスプリッターは Mylar 6 μm, 検出器はボロメータとした。

3．結果及び考察

3 - 1．低温焼成積層コンデンサ

異なる温度で焼成した積層コンデンサのカバー部（内部電極の無い周辺部）から得られ

た遠赤外スペクトルを、図1に示した。180 cm^{-1} 付近にBa-O結合に帰属されたピークが観察され、焼成温度が高くなるに従い弱く、ブロードになった。また、焼成温度が高くなるに従い、400 cm^{-1} 付近のバックグラウンドが高くなった。TiO₂ではTi-O結合に関係するピークが450 cm^{-1} に観察されることから、焼成温度の上昇に伴う400 cm^{-1} 付近のバックグラウンドの変化は、試料のTi-O結合の変化と関係があると推定された。

BaTiO₃は代表的な誘電体の一つで、ペロブスカイト構造をとっている。ペロブスカイト格子はABO₃の一般式で表され、酸素を6配位したTiO₆八面体の周囲にBaイオンが配位した構造となっている。従って、BaTiO₃の均質性は、ペロブスカイト格子の中心に位置するTiO₆八面体同士の相互作用の強さと関係していると考えられる。また、Baイオンと酸素との相互作用はBaイオンがペロブスカイト格子のTiO₆八面体に配位することでBa-OからBa-O₆Tiに変化する。その結果、振動に参与する質量が大きく増大するため、Ba-O結合の振動周波数が大幅に低周波数側にシフトすると考えられる。

焼成温度が高くなるに伴ったスペクトルの変化は、以下の様なメカニズムで理解することが出来る。400 cm^{-1} 付近のバックグラウンドの上昇は、BaTiO₃の焼結が進んだ結果TiO₆八面体同士の相互作用が強くなったためであると考えられる。また、180 cm^{-1} に観察されたBa-Oに帰属されるピークが弱くなった理由はBaイオンとTiO₆八面体との相互作用が強くなり、結合単位がBa-OからBa-O₆Tiのように変化した結果、Ba-Oの振動周波数が大幅に低周波数化した結果であると考えられる。

以上の結果から、赤外スペクトルを詳細に解析することで、焼結過程における状態変化を解明できると考えられる。

3 - 2 . 積層コンデンサ (量産品)

量産タイプの積層コンデンサ断面研磨面の、中心部と外周部から得られた赤外スペクトルを図2に示した。中心部と外周部では、Ti-Oに帰属される600 cm^{-1} 付近のピーク強度が大きく異なったが、より低周波数領域では著しい違いは観察されなかった。中心部と外周部で焼結体の均質性が異なっ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な解析が必要である。

4 . まとめ

低温焼成積層コンデンサ、及び高温焼成タイプの量産積層コンデンサの断面研磨面に対して、微小部赤外スペクトルを測定し、焼結体の状態変化を調べた。

- ・ 焼成温度が高くなるに従い、400 cm^{-1} 付近のバックグラウンドの上昇と、180 cm^{-1} のBa-Oピークの減少が観察された。
- ・ 上記変化は、TiO₆八面体同士の相互作用の強化とBaイオンの配位状態の変化によると考えられた。
- ・ 量産積層コンデンサの測定結果から、中心部と外周部で焼結体の均質性に差異がある可能性が示唆された。

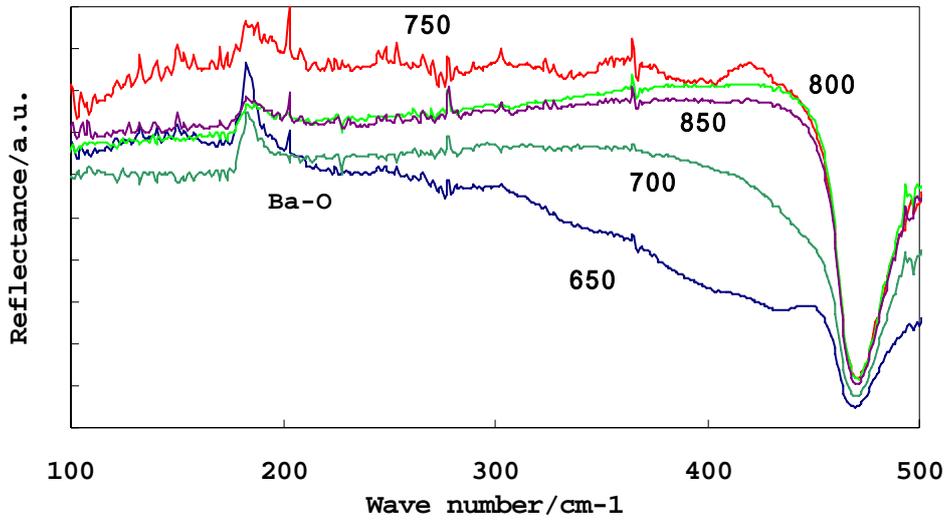


Fig. 1 Far-Infrared spectrum obtained from the polished cross section of the samples sintered at various temperatures.

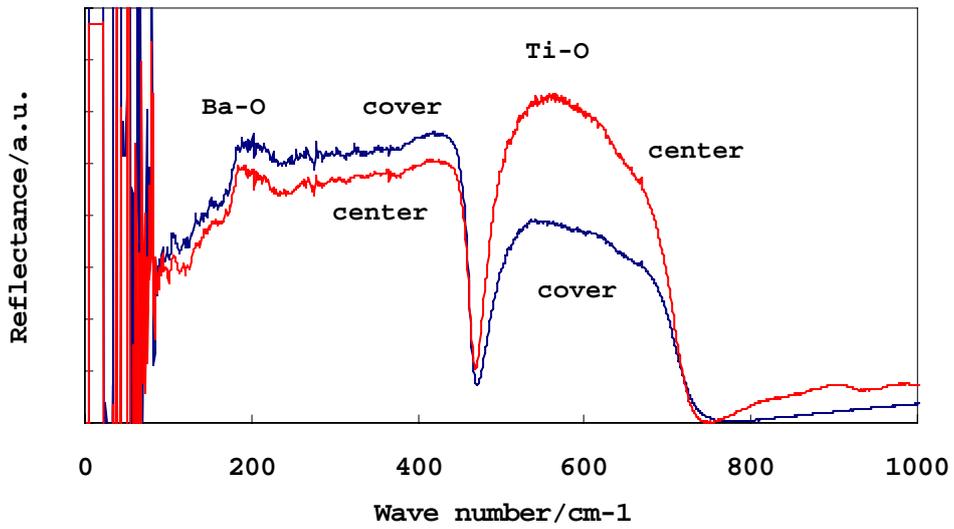


Fig. 2 Infrared spectrum obtained from different positions of the polished cross section of the mass-produced MLCC.