

2021B1723

BL39XU

BaTiO₃ に固溶した V の価数評価における HERFD-XAS の有効性検証 HERFD-XAS Study for Valence of V in BaTiO₃

西村 仁志, 藤中 翔太, 尾山 貴司
Hitoshi Nishimura, Shota Fujinaka, Takashi Oyama

株式会社村田製作所
Murata Manufacturing Co., Ltd.

積層セラミックコンデンサは誘電体として主に BaTiO₃ を採用し、信頼性の改善などを目的に微量の V が添加される。V の役割を理解するために価数に注目することが多いが、その添加量が少ないため、主成分元素である Ba や Ti の蛍光の影響で蛍光収量 XAFS によってその価数进行评估することは容易ではない。それに対し高いエネルギー分解能を持つ HERFD-XAS では、微量 V の価数評価が可能であることや V 添加量によって V 価数が変化することが明らかになった。

キーワード： BaTiO₃、誘電体、X 線吸収分光、高エネルギー分解能、V 価数

背景と研究目的：

積層セラミックコンデンサ (MLCC) は、汎用性の高い電子部品であり様々な電子機器に多数採用されている。例えば、最近のスマートフォンにはハイエンドモデルで約 1000 個/台の MLCC が使用される。また自動車でもその電装化に伴い搭載数が増えており、EV 車にいたっては今後 1 万个以上/台に達する予測もある。MLCC の軽薄短小化のトレンドや安全性が重要な自動車への搭載拡大においては、特に信頼性設計技術を高めることが優れた MLCC を世に送り出していくための重要課題となる。

MLCC は誘電体層と電極層からなる積層チップ部品であり、各層にはそれぞれ主にチタン酸バリウム (BaTiO₃) とニッケル金属が採用される。よって、電極の酸化を防ぐためには還元雰囲気中で焼成することが必要となるが、純粋な BaTiO₃ では半導体化や信頼性の低下が起こることが知られている[1-4]。こうした現象を防ぐため、一般には遷移金属などの添加が行われており、V 添加もその一つである。V が取り得る価数は 2~5 価であり、イオン半径の観点から BaTiO₃ の Ti サイトに固溶すると推定される。つまり Ti の 4 価に対して、V が 2、3 価であればアクセプタ、5 価であればドナーとなるため、価数次第でその役割は大きく異なる。そのため材料プロセス開発において、V 価数評価が信頼性設計やその機構解明の上で極めて重要である。

そこで筆者らは放射光技術に着目し、主に XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) による V 価数評価を試みてきた。通常、0.1 at% オーダー (微量) の遷移金属の価数は半導体検出器を用いた蛍光収量 XAFS で評価可能である。しかし BaTiO₃ に添加した微量 V の場合、主成分元素である Ba や Ti の蛍光 X 線による妨害で V K_α 線の検出が阻害されるため、解析可能な V K 吸収端スペクトルを得ることが難しい。それに対して HERFD-XAS (High Energy Resolution Fluorescence Detected X-ray absorption spectroscopy) は高エネルギー分解能で評価できることから、Ba や Ti の影響を排除し、微量 V でも価数評価できることが期待される。そこで HERFD-XAS でどの程度の微量 V までは価数評価が可能であることを明らかにするため、V の添加量が異なる BaTiO₃ を複数用意し検証を行った。

実験：

微量 V を添加した BaTiO₃ を還元焼成し、得られた焼結体 (7 mm × 7 mm × 0.5 mm) の単板を測定サンプルとして準備した。V 添加量は 0.05 at%、0.1 at%、0.3 at%、0.5 at% の 4 水準を選定した。なお今回の V 添加量の範囲ではほとんどの V が BaTiO₃ に固溶することが過去の検討から分かっている。装置は BL39XU の X 線発光分光器を用い、最初に V K_{α1} 線のピーク位置を確認するため XES (X-ray emission spectroscopy) による測定を行った。スキャンエネルギー範囲は 4947 eV ~ 4954 eV とし 0.2 eV ステップで実施した。なおモノクロメータは X 線強度を重視し Si 220 を選

扱した。HERFD-XAS による V K 吸収端スペクトルの測定は、XES で得た V $K_{\alpha 1}$ 線のピークトップに Ge 331 アナライザー結晶を合わせ、入射エネルギーを掃引することによって行った。吸収端スペクトルのエネルギー分解能は V $K_{\alpha 2}$ 線を使った方が原理上高くなるが、今回は微量 V であることを考慮し信号強度を優先して V $K_{\alpha 1}$ 線で測定を行った。エネルギー範囲は 5440 eV~5600 eV とし、各エネルギーステップ当たり積算時間は 20 秒とした。また積算回数は 0.5 at% では 1 回、0.3 at% では 2 回、0.1 at% では 4 回、0.05 at% では 8 回と V 添加量に合わせて変更した。

結果および考察：

Fig. 1 は 0.3 at% の V 添加サンプルの XES スペクトルである。一般に半導体検出器を用いた蛍光 X 線計測では V $K_{\alpha 1}$ 線のピークを Ti $K_{\beta 1,3}$ 線や Ti $K_{\beta 5}$ 線のそれと分離することはできないが、X 線発光分光器を用いた今回の測定では、それらのピークを明瞭に分離できることが分かった。また V K_{α} 線が V $K_{\alpha 1}$ と V $K_{\alpha 2}$ に分離できることも確認した。このことから XES で得た V $K_{\alpha 1}$ 線を用いて行う HERFD-XAS では、主成分元素である Ba や Ti の影響を受けずに V 価数評価ができることが期待される。

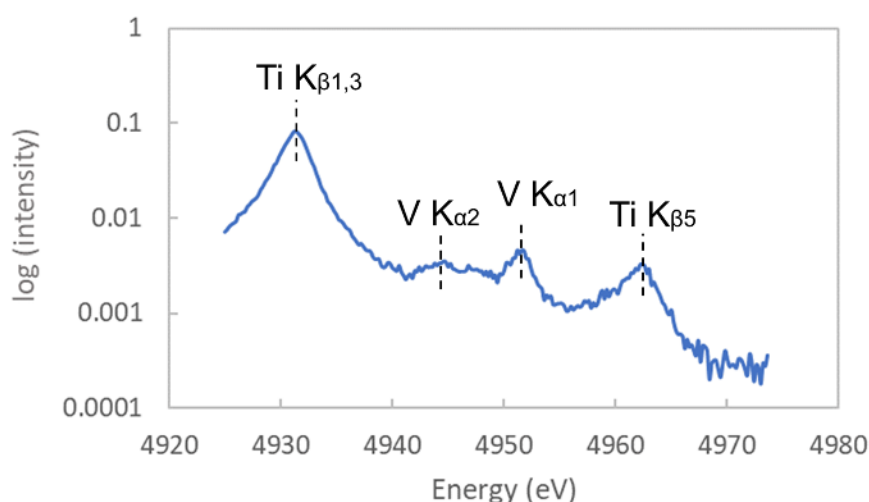


Fig. 1 0.3 at% の V 添加サンプルの XES スペクトル

HERFD-XAS によって得た 0.1 at% の V 添加サンプルの V K 吸収端スペクトルを Fig. 2 に示す。これは積算回数 1 回の簡易測定の結果であるが、蛍光収量 XAFS では測定が難しい低濃度であるにも関わらず、十分に価数評価できそうな XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) 領域のスペクトルを得ることができている。ただし EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) 領域である 5630 eV 付近を境に強度が落ち込む様子が見られた。これは Ba L_2 吸収端の位置に相当することから BaTiO₃ のマトリックス効果によって V の強度が低下した結果と推定される。そのため、BaTiO₃ に固溶した微量 V に関する EXAFS 解析は困難と言える。なお XES で検出された Ti $K_{\beta 1,3}$ 線や Ti $K_{\beta 5}$ 線は Ti K 吸収端 (4966 eV) として V K 吸収端前のベースラインの形状に影響する可能性があるが、今回のスペクトルを見る限り、影響は排除できており解析にも支障ないと考えられた。

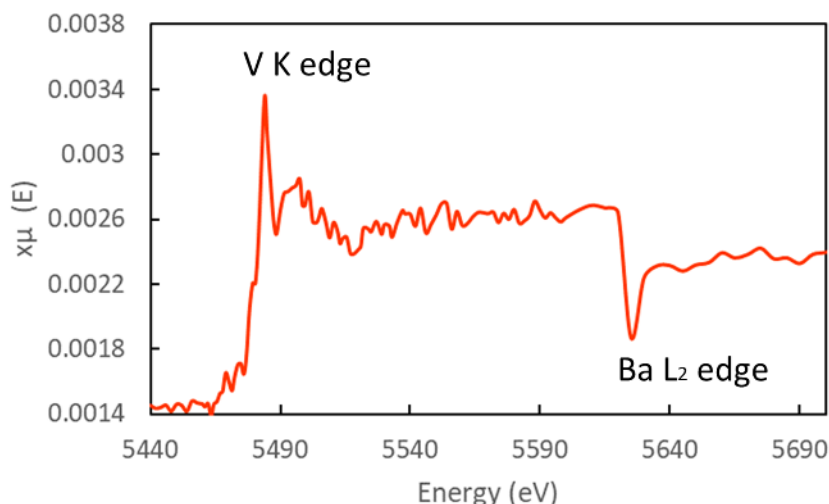


Fig. 2 0.1 at%の V 添加サンプルの V K 吸収端スペクトル(簡易測定)

Fig. 3 には HERFD-XAS で得た 0.3 at% の V 添加サンプルの V K 吸収端スペクトルを示す。また比較のため、あいち SR の BL5S1 において蛍光収量 XAFS で得た同サンプルの結果も示してある。

(A) 規格化前によると HERFD-XAS ではスペクトル形状が明瞭であるのに対して、蛍光収量 XAFS ではバックグラウンドが高くシグナルが非常に小さい。つまり HERFD-XAS の方がシグナル/バックグラウンド比の面で明らかに優れることが分かった。一方、(B) 規格化後では蛍光収量 XAFS でノイズが顕著というわけではないが、スペクトル形状は HERFD-XAS とは大きく異なる結果となった。これは主にエネルギー分解能の違いに基づくものと思われる。

続いて Fig. 4 には V 添加量が異なるサンプルの HERFD-XAS で得た V K 吸収端スペクトルを示す。なお、これらのスペクトルは解析ソフト Athena によってバックグラウンド除去および規格化を行ったものである。これを見ると、V 添加量が少ないサンプルでもスペクトルは明瞭であり、サンプルによって 5470 eV 近傍のプレピーク強度や吸収端の立ち上がり位置の違いも十分に確認できる結果となった。以上の結果から、0.05 at% といった非常に添加量が少ない場合でも十分に測定ができており、BaTiO₃ に固溶した微量 V の価数評価における HERFD-XAS のメリットは非常に大きいと考えられた。またその主な要因は主成分元素の影響を除去することで優れたシグナル/バックグラウンド比が得られる点にあると推定された。

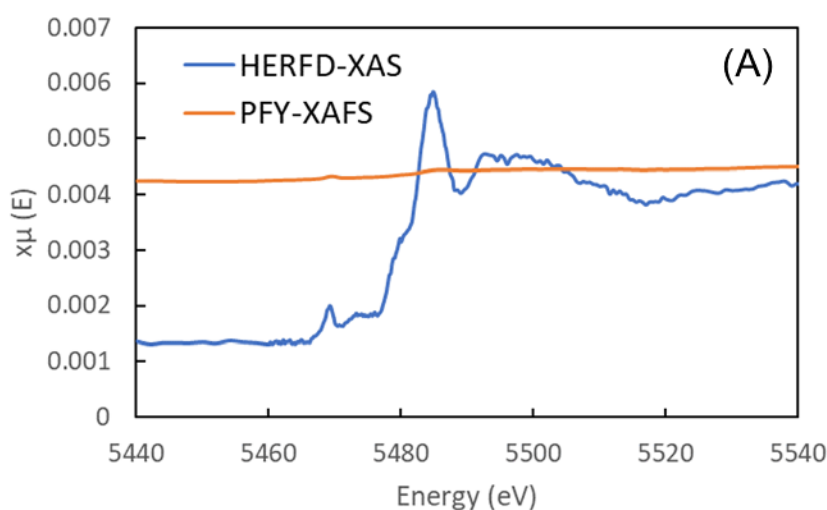


Fig. 3 (A) 0.3 at% の V 添加サンプルの V K 吸収端スペクトル(規格化前)
青: HERFD-XAS、橙: 蛍光収量 XAFS (PFY-XAFS)

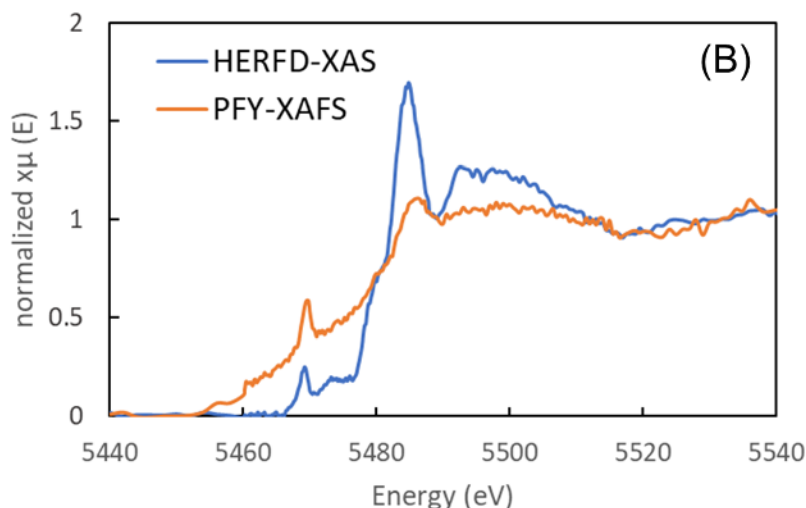


Fig. 3 (B) 0.3 at%の V 添加サンプルの V K 吸収端スペクトル(規格化後)
青: HERFD-XAS、橙: 蛍光収量 XAFS (PFY-XAFS)

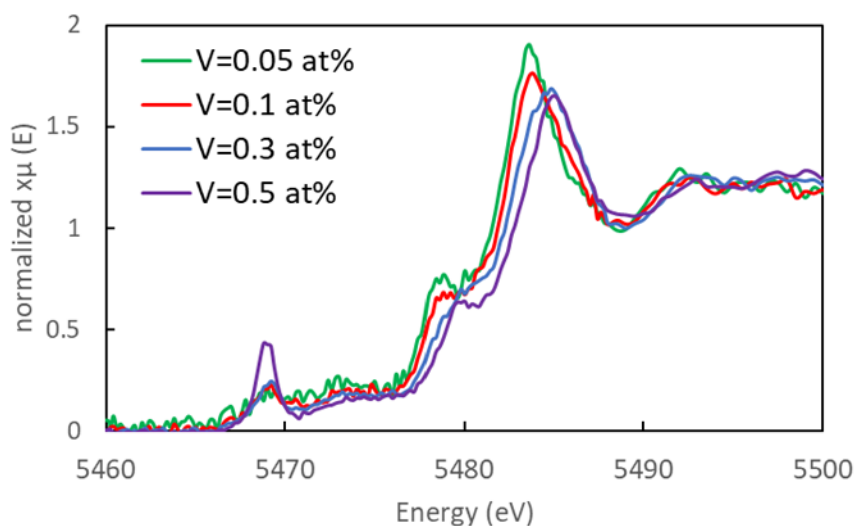


Fig. 4 各サンプルの V K 吸収端スペクトル(規格化後)

3d 遷移元素の K 吸収端スペクトルの場合、一般に吸収端の立ち上がりエネルギーの比較から価数が議論される[5]。また V の場合、5470 eV 近傍のプレピークの強度にも反映されることが報告されている[6]。これらを考慮すると V が高価数であるほど吸収端の立ち上がりは高エネルギーとなりプレピークの強度は高くなる傾向があることから、Fig. 4 より V 添加量が多いほど V 価数は高いと考えられる。吸収端エネルギーを利用した価数の定量法では、経験的に規格化スペクトルの強度が 0.5 となるエネルギーが採用される[5]。そこで V の単純酸化物である V_2O_3 (3 価)、 VO_2 (4 価)、 V_2O_5 (5 価) を標準サンプルとした HERFD-XAS の結果を検量線とすることで、各サンプルの V 価数の定量を試みた。なお標準サンプルには X 線吸収が軽微な窒化ホウ素を混合・粉砕することで、可能な限り HERFD-XAS における自己吸収効果を抑制したペレットを準備した。Fig. 5 は、以上の方法で V 価数解析を行った結果である。これによると添加量が多い(0.3 at%、0.5 at%) 場合、V 価数は 4 価を越え、添加量が少ない (0.05 at%、0.1 at%) 場合だと 4 価を下回る結果となった。つまり $BaTiO_3$ へ添加した V はその添加量によってアクセプタにもドナーにもなり得ることが示唆された。

本結果のように V 添加量が少なく V 価数が低い場合、V が Ti サイトに固溶する前提においてはその電荷補償のために酸素空孔が導入されると推定される。それに対して V 添加量が多くなると V 価数が大きくなる結果となっている。本定量法で得られる価数は平均価数であることを考慮すると、V 添加量が多い場合、酸素空孔形成による電荷補償に加えて、価数が異なる V 同士が自

己補償し電気的中性を保つことが推定された。

一方、重要なことは V がアクセプタであるかドナーであるかで MLCC の電気特性に対する役割も変わる点である。V 価数は共添加成分や焼成条件に影響を受けると考えられるが、一定の条件範囲で V がアクセプタもしくはドナーに決まる場合と、一定の条件範囲にも関わらず決まらない場合では、明らかに後者の方が V 添加による材料特性変化の考察が難しくなる。また V 価数が不明な状況では的確な考察は困難であることから、BaTiO₃ に添加した微量 V の価数を評価できる HERFD-XAS は MLCC 開発において非常に重要な手法になり得る。ただし今回の経験的な方法に則った V 価数評価が、正確な V 価数を与えているかについては、他手法によるクロスチェックなどを含め、継続した検討が必要と言える。

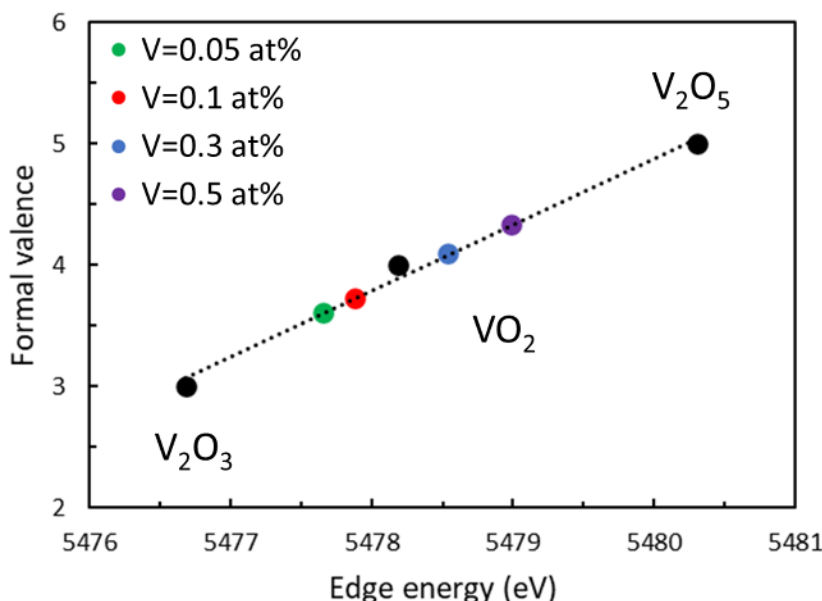


Fig. 5 HERFD-XAS で得た V K 吸収端に基づいた V 価数評価

まとめ：

HERFD-XAS によって BaTiO₃ に固溶した微量 V の価数を評価できることが分かった。その主要因は主成分元素の影響を除去することで通常の蛍光収量 XAFS と比べてシグナル/バックグラウンド比が大きく改善する点にあると考えられた。一方、吸収端エネルギーを利用した V 価数評価では V 添加量が多くなるほど V 価数が高くなる結果を得た。また V は BaTiO₃ の Ti サイトに固溶する前提において、V はその添加量次第でドナーにもアクセプタにもなり得ることが示唆された。ただし今回の V 価数評価によって正確な価数が得られているかどうかについては継続した検討が必要と言える。

参考文献：

- [1] I. Burn and G. H. Maher, *J. Mater. Sci.*, **10**, 633 (1975).
- [2] Y. Sakabe and H. Seno, *U. S. Pat. No.* 4 115 493 (1978).
- [3] H. J. Hagemann and H. Ihrig, *Phys. Rev. B*, **20**, 3871 (1979).
- [4] G. Y. Yang *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **96**, 7492 (2004).
- [5] Rudiger-A. Eichel, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 368 (2011).
- [6] 山本 孝, 行本 晃, *BUNSEKI KAGAKU*, **62**, 555 (2013).