

**BaTiO₃をベースとした積層コンデンサ用
誘電体材料における
微細構造と電気特性の関係**

Structure-Property Relationship in BaTiO₃-Based
Dielectrics for Multilayer Ceramic Capacitor

平成 16 年度

茶園 広一

目次

第1章 緒論	-----	1
1.1 本研究の背景	-----	1
1.1.1 コンデンサの種類と誘電体材料	-----	1
1.1.2 積層セラミックスコンデンサ(MLCC)	-----	8
1.1.3 MLCC用誘電体材料の従来研究	-----	8
1.2 本研究の目的と概要	-----	13
1.3 参考文献	-----	16
第2章 実験方法	-----	20
2.1 試料の作製方法	-----	20
2.1.1 粉体の調製	-----	20
2.1.1.1 BT-Nb ₂ O ₅ -Co ₃ O ₄ 系(第3章)粉体の調製	-----	20
2.1.1.2 Ni-MLCC用(第4及び5章)粉体の調製	-----	20
2.1.2 円板試料の作製	-----	20
2.1.3 Ni内部電極積層コンデンサ(Ni-MLCC)試料の作製	-----	21
2.2 キャラクターゼーション	-----	21
2.2.1 微細構造の観察	-----	21
2.2.2 粉末 X線回折	-----	22
2.2.2.1 円板試料の X線回折測定	-----	22
2.2.2.2 Ni-MLCCチップ試料の X線回折測定	-----	22
2.2.3 熱膨張収縮測定	-----	23
2.2.4 示差走査熱量(DSC)測定	-----	23
2.2.5 EPMA組成分析	-----	23
2.2.6 電気特性評価	-----	23
2.2.6.1 比誘電率、及び、その温度依存性	-----	25
2.2.6.2 ϵ_r の経時特性	-----	25
2.2.6.3 低周波誘電分散	-----	25
2.2.6.4 電流電圧(I-V)及び電流時間(I-t)特性	-----	26
2.2.6.5 高温加速寿命特性(HALT: Highly Accelerated Life Test)	-----	26
第3章 BaTiO ₃ -Nb ₂ O ₅ -Co ₃ O ₄ 系誘電体材料の微細構造と電気特性	-----	27
3.1 組成と比誘電率の温度依存性の関係	-----	27
3.1.1 組成とTC	-----	27
3.1.2 焼成温度とTC	-----	30
3.2 緻密化挙動と微細構造の観察	-----	30
3.2.1 線収縮挙動	-----	30
3.2.2 SEMによる微細構造の観察	-----	33
3.2.3 二次相の解析	-----	33
3.2.4 TEM-EDSによる微細構造観察	-----	38
3.2.5 DSC測定によるコアの情報	-----	38
3.3 コアシェル構造の生成および破壊のメカニズム	-----	42
3.3.1 シェル形成反応と緻密化	-----	42

3.3.2	コアシェル形成過程	-----	44
3.3.3	二次相と構成元素	-----	48
3.3.4	緻密化のメカニズム	-----	51
3.3.5	拡散対実験とコアシェル構造破壊のメカニズム	-----	51
3.4	この章のまとめ	-----	56
3.5	参考文献	-----	56
第4章	BaTiO ₃ -MgO-希土類系Ni-MLCC用誘電体材料の 微細構造と電気特性	-----	59
4.1	希土類の種類と微細構造・電気特性の関係	-----	59
4.1.1	室温での比誘電率・誘電損失への影響	-----	62
4.1.2	微細構造への影響	-----	62
4.1.3	比誘電率の温度依存性への影響	-----	62
4.1.4	高温加速寿命に及ぼす希土類種の影響	-----	64
4.1.5	イオン半径との関連性	-----	64
4.2	Sm ₂ O ₃ およびHo ₂ O ₃ を添加した系における焼成温度の影響	-----	67
4.2.1	微細構造の変化	-----	67
4.2.2	電気特性の違い	-----	72
4.3	Dy ₂ O ₃ およびHo ₂ O ₃ を添加した系における微細構造と電気特性	-----	74
4.3.1	微細構造に与える焼成温度の影響	-----	76
4.3.2	異化学組成で同一微細構造を有する試料の調製	-----	81
4.3.3	異化学組成・同一微細構造試料の電気特性比較	-----	85
4.4	この章のまとめ	-----	95
4.5	参考文献	-----	96
第5章	BaTiO ₃ -MgO-Ho ₂ O ₃ 系における高温加速寿命と微細構造の関係	-----	98
5.1	B特性 Ni-MLCC の等価回路	-----	98
5.1.1	高温でのインピーダンス測定とフィッティング	-----	100
5.1.2	等価回路と微細構造の関連付け	-----	100
5.1.3	等価回路の十分性と寿命モデル	-----	109
5.2	高寿命化に対する Ho の役割	-----	117
5.2.1	Ho 添加量と微細構造	-----	117
5.2.2	電気特性の違い	-----	120
5.2.3	粒界近傍の Ho 量と粒界の電氣的物性との関連付け	-----	128
5.3	この章のまとめ	-----	134
5.4	参考文献	-----	135
第6章	総括	-----	137
	著者文献および発表の目録	-----	139
	関連登録特許リスト	-----	142
	謝辞	-----	144

第1章 緒論

1.1 本研究の背景

現代の日常生活において、我々の身の回りには電気製品が満ち溢れており、もはや電気製品無しでは暮らしていけない。このような生活スタイルは電気製品の小型化がもたらしたといえる。約15年前、ソニーがパスポートサイズのポータブルビデオレコーダを発売した。この頃、電子部品はそれまでのリード付から徐々に面実装タイプ(Surface Mount Device: SMD)に変わりつつあった。ソニーのポータブルビデオはSMD部品の中でも特に1608タイプ(1.6mm×0.8mm×0.8mm)の部品を多用し、それらを高密度に面実装(Surface Mount Technology: SMT)した集大成といえた。当時、最も良く使用されていたサイズは積層セラミックスコンデンサ(MLCC)の場合2125(2.0mm×1.25mm×1.25mm)タイプであったが、この高密度SMTにより小型化に一段と拍車がかかった。Fig.1-1に、MLCCのサイズと今後のトレンドを示す。2004年現在では、主役が1608サイズから1005(1.0mm×0.5mm×0.5mm)サイズに変わろうとしている。今後は、さらに小型の0603(0.6mm×0.3mm×0.3mm)や0402(0.4mm×0.2mm×0.2mm)サイズが増えてくると予想される。MLCCだけでなく、積層インダクタや抵抗もチップ化・小型化が進んでおり、このような電子製品の小型化によって、携帯電話やノートパソコンも恩恵を受けたことは言うまでも無い。MLCCの小型化が進んでも大容量化の要求は強く、容量の温度依存性(Temperature Characteristics: TC)や信頼性を含めた諸特性をどのように設計するかが重要である。本論文では、微細構造と電気特性の関係を明らかにし、MLCCの高温加速寿命に対する因子に関して詳細な検討を行う。この章では、本論文で取り上げる研究の背景としてMLCCに用いられる誘電体材料に関して述べ、最後に本研究の目的の背景を説明する。

1.1.1 コンデンサの種類と誘電体材料

コンデンサの種類は数多くある。Table1-1に、日本規格協会(JIS)による固定コンデンサの分類を示す¹⁾。大別すると、アルミニウムやタンタルの金属表面のごく一部だけを酸化させ誘電体として用いる電解コンデンサ、有機フィルムを用いたフィルムコンデンサ、雲母を使用するマイカコンデンサ、及び磁器コンデンサといえる。

ここで、磁器コンデンサの種類が3つに分類されているが、種類1は温度補償用コンデンサ、種類2は高誘電率コンデンサ、種類3は半導体コンデンサと呼ばれるものである。高誘電率コンデンサの代表的な特性には2種類ある。容量のTCで分類するとFig.1-2に示すように、JIS規格のF特性(Electronic Industries Association (EIA)規格ではY5V特性)とB特性(EIA規格ではX5RまたはX7R特性)である。F特性、B特性と

もにチタン酸バリウム(BaTiO_3 :BT)が主原料である。

BTは古くて新しい物質である。BTが特異な電氣的振舞いをする事は、第二次世界大戦中の 1943 年頃、米国のWainerとSalomon、ロシアのGoldman、そして日本の小川らによって独立に発見された。1946 年にはMegawによって 120°C 以下で正方晶系へ変化する事が報告された。1947 年には BaCl_2 をフラックスとしてBlattnerにより初めて単結晶が作製され、翌年から、KayやMatthiasとVon Hippel等によってドメインの光学的研究がなされた²⁾。このようにその後も、種々の物性が多くの研究者により明らかになった。

BTの結晶構造はFig.1-3 に示すような、良く知られたペロブスカイト型構造(ABO_3)である。プロトタイプである立方晶では、 Ba^{2+} イオンは単位胞の隅(Aサイト)に、 Ti^{4+} イオンは単位胞の中心に、また、 O^{2-} イオンは6面の面心に位置する。 Ba^{2+} イオンは12個の酸素イオンに配位されており、また Ti^{4+} イオンは6個の酸素イオンに配位されている。Shannon³⁾によれば12配位同士のイオン半径のデータはないものの、6配位で比較した Ba^{2+} イオンと O^{2-} イオンのイオン半径はそれぞれ 1.36\AA 及び 1.40\AA と非常に近く、BTは Ba^{2+} イオンと O^{2-} イオンが立方最密充填した構造を有しているといえる。

純粋なBTの単結晶を用いて測定した比誘電率 ϵ_r のTCをFig.1-4 に示す⁴⁾。 ϵ_r は結晶方向に大きく依存する。すなわち、a軸方向はc軸方向よりも大きな ϵ_r を示す。また結晶方向によらず、約 -80° 、 0° 、そして 120°C 付近に不連続でヒステリシスを有するピークが見られる。この ϵ_r のTCは相転移と密接な関係にある。Fig.1-5 にそれぞれの温度領域における結晶系(Fig.1-5a)と格子定数のTC(Fig.1-5b)を示す⁵⁾。なお、Fig.1-4 とは引用文献が古いため相転移温度が若干ずれている。BTの結晶系は、十分高温では立方晶であるが、冷却して約 130°C で正方晶に、更に、 0°C で単斜晶(斜方晶)に、そして、 -90°C で菱面体晶へと変化する。これに対応して、結晶軸a,cはFig.1-5.bのように変化する。また、Fig.1-5.aには単位格子内の自発分極の方向も矢印で示されている。このようにBTは単一物質でありながら、広い温度範囲において多くの結晶系を有する興味深い物質である。なお、Fig.1-5 に示すような温度を変化させていくにつれて次々と結晶系が変化する現象は、逐次相転移と呼ばれる。

最近ではMLCC原料に使われるBT粉体の高度化が行われ、用いられるBTの微細化が進んでいる。Fig.1-6 に純粋なBTの焼結体において、グレインサイズを変化させた場合の ϵ_r のTCを示す⁶⁾。 ϵ_r はグレインサイズに大きく依存し、グレインサイズが小さくなるほど、室温付近の ϵ_r が大きくなることが分かる。しかしながら、約 130°C 付近に存在するキュリー温度はグレインサイズに依存せず、キュリー温度における ϵ_r の大きさも同様にグレインサイズに依存しない。このYamajiらのデータはグレインサイズが最小で $1.1\mu\text{m}$ の結果であるが、Arltら⁷⁾は $0.28\mu\text{m}$ までのグレインサイズを検討し、グレインサイズが $1\mu\text{m}$ 付近で室温付近の ϵ_r は最大となり、それ以下では単調に小さくなると報告している。

Fig.1-4 や 6 で示すように、コンデンサとして使用する温度域(-55~125°C)において、BTは高い ϵ_r を維持している。しかしながら、その温度域に急激な ϵ_r の変化をもたらす相転移を有する。このような急激な ϵ_r のTCはコンデンサ用材料としては好ましくない。すなわち、純粋なBTだけではFig.1-2 に示したフラットなTCにはなり得ない。キャパシタ用の誘電体材料を作成する場合には、この純粋なBTのシャープなTCを調整する必要がある。一般にF特性(Y5V)を得る場合にはシフターを、B特性(X5R)を得る場合にはデプレサーを添加する。BTに対するシフターとしてはBaZrO₃, SrTiO₃などが、また、デプレサーとしてはCaTiO₃, MgOなどが良く知られている⁸⁾。このようなシフターやデプレサーの働きをFig.1-7 に示す。

1 . 1 . 2 積層セラミックスコンデンサ(MLCC)

MLCC は先述した通り、著しく小型化が進められてきたが、同時に大容量化も進められてきた。MLCC は内部電極と誘電体が交互に積層された構造をしており、それを模式的に Fig.1-8 に示す。MLCC の容量(Cap)は以下の式で表すことができる。

$$\text{Cap} = \epsilon_0 \times \epsilon_r \times (S/d) \times n \quad (1-1)$$

ここで、 ϵ_0 は真空の誘電率、 ϵ_r は材料の比誘電率、Sは電極交差面積、dは誘電体の一層厚み、nは積層枚数を表す。

式(1-1)から、形状が同じ場合MLCCの容量を大きくするためには、比誘電率 ϵ_r を大きくする、電極交差面積Sを大きくする、一層厚みdを小さくする、積層数nを増やす、のいずれかで達成できる。電極交差面積Sは左右に十分なマージンを確保する必要性から、あまり大きくできないという制限がある。また、比誘電率 ϵ_r を大きくし過ぎると他の電気特性が悪化するなどが考えられる。そこで、MLCCの小型・大容量化は一層厚みを如何に薄くし、積層数を増大させるかがポイントとなってきた。Fig.1-9 に単位体積当りの容量値C/Vを年代ごとにプロットした。図中には比較のために、縦軸は異なるがいわゆるムーアの法則の速度を示した。MLCCのC/V増加速度はムーアの法則よりも速いスピードで進んできたことがわかる。

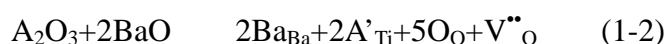
1 . 1 . 3 MLCC 用誘電体材料の従来研究

MLCC の内部電極には当初 Pt や Pd のような貴金属が用いられた。しかしながら、貴金属は高価であるため、製造コストを下げる目的で各種の検討が行われた。代表的な検討は大きく 2 つに絞られる。一つは Pd に、より安価な Ag を加え合金化するというものであり、誘電体としては BT に液相を添加して低温焼結させたものや、比較的低温で焼結可能な Pb 系リラクサーが用いられた。しかしながら、Pb リラクサーは鍍金液に容易に侵される点や抗折強度が低い点、加えて市場が環境を強く意識したことによる Pb の敬遠などが重なり、結果として現在は下火になっている。そ

れに引き換え、もう一つの大きな流れである卑金属内部電極の使用は現在の MLCC の中心となっている。卑金属の中でも Ni がその代表である。

Niなどの卑金属は安価であるが、卑金属ゆえに容易に酸化される。MLCCでは、誘電体と内部電極を同時焼結する必要があるため、Niを酸化させないために、誘電体も還元性雰囲気中で焼成しなければならない。そこで、Fig.1-7で紹介したようなTCを調整する目的のシフターやデプレサー以外に、誘電体に耐還元性を付与する目的の添加物を加える必要が生じた。一般に、絶対零度以上では欠陥を生成するほうが熱エネルギー的に有利であり、雰囲気によらず温度を高くすると欠陥量が増大する。点欠陥としてはFrenkel型とSchottky型が良く知られているが、BTのペロブスカイト構造では原子が高充填となっているためにSchottkyタイプの欠陥が圧倒的に多いと予想される⁹⁾。Niを内部電極として用いるには還元雰囲気で高温にするため、誘電体は高温で低酸素分圧にさらされることになる。従って、空气中で焼成するよりも更に多くの酸素が系外に出ることが容易に推察できる。このような欠陥は電気特性や信頼性に影響を及ぼすため、古くから多くの研究者によって欠陥化学の研究がなされてきた^{ex.10~14)}。この欠陥化学の盛んな研究は、半導体コンデンサやPTCなどが大きな対象の一つであった。

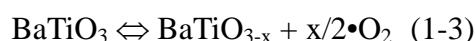
Niを内部電極に用いるための初期的な研究は、BTにMnやCrなどのアクセプタを添加するものであった。BurnらはBT-CaZrO₃系において、約0.5mol%のMn,CoあるいはMgを添加すると、比抵抗が10¹²Ωcmの耐還元性に優れた誘電体材料が得られたと報告している¹⁵⁾。アクセプタはホストの元素が有する価数よりも小さな価数を有する。従って、一般的に、アクセプタを添加すると電気的中性を保つために次式に示すように酸素欠陥が生成される。



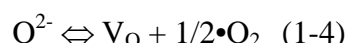
ここで、Aはアクセプタであり、この式ではTiサイトを占有する3価の元素の例を示している。また、表記法はKröger-Vinkの表記法に従った。このようにアクセプタを添加して相当の酸素欠陥を形成しておく、高温で還元雰囲気に曝されても既に系が高酸素欠陥濃度となっているためにそれ以上の酸素が抜けないというメカニズムで耐還元性を付与する。一方、SakabeらはCaを添加した(Ba,Ca)TiO₃系誘電体において、AサイトのBa+Ca量をBサイトのTiよりも多くすることで、還元雰囲気で焼成しても絶縁抵抗が著しく改善されたと報告している¹⁶⁾。また、KishiらはLi₂O-CaO-SiO₂系ガラスを添加し1200°C程度での低温焼結を可能とし¹⁷⁾、1984年に日本で初めてNi-MLCCの量産化に成功し、市場へ提供した。当時開発されたNi-MLCCは一層厚みが20μm以上と厚かった。しかしながら、その後Ni-MLCCの薄層化が進むにつれて、一層の誘電体が担う電界強度が高まり、更に高信頼性な誘電体材料の開発が望まれた。

誘電体に直流電圧を印加していくと、漏れ電流が徐々に増加し、ある電圧になると絶縁破壊する。この漏れ電流の増加の仕方は材料系に依存するが、本実験におけ

るB特性ではFig.1-10の左側に示すように、印加電圧が増加するにつれて急激に増加する傾向がある。しかしながら、絶縁破壊を引き起こす直流電界よりも十分に低い電圧であっても、例えば図中の丸で囲った電圧において、長時間保持すると誘電体はやがて破壊される(図の右側)。これは絶縁劣化現象と呼ばれるものであり、その原因は酸素欠陥の電氣的移動によるとされている¹⁸⁾。酸素欠陥は通常プラス2価の電荷を帯びており、陰極付近に移動して堆積することが絶縁劣化につながるというものである。これが原因とすれば、酸素欠陥を無くすることが重要と考えられる。しかしながら、先述の通り、酸素欠陥は雰囲気によらず、高温で生成される。Boisらの論文に従えば、BTの還元反応は次式で表される¹⁹⁾。



あるいは、



と表現され、酸素欠陥生成エンタルピーが $115 \pm 7 \text{ kcal/mole}$ (5eV)と求めている。低酸素分圧における平衡電気伝導度の測定結果から、酸素欠陥は+2価に帯電していることが知られている^{9-13,19)}。高温で生成された酸素欠陥は、系を冷却する過程で雰囲気から酸素が供給されることで減少する。しかしながら、冷却過程は必ずしも平衡状態を維持しているわけではない。また、(1-3)の反応は 400°C 付近から起こりにくくなる²⁰⁾。従って、室温付近に冷却された系内には、相当量の酸素欠陥が、焼成雰囲気に限らず存在することになる。(1-2)式で示したように、アクセプタを添加するとそれに見合う酸素欠陥が更に加わるため、アクセプタ単独添加では寿命改善にならない。

1980年台後半、Ni-MLCC用誘電体材料に希土類酸化物を添加することで、高温加速寿命試験(Highly Accelerated Life Test: HALT)における故障までの寿命値が大幅に改善されることが分かった^{21, 22)}。これによってNi-MLCCの薄層化が可能となり、Fig.1-9に示したような大容量化が進展した。その結果、従来タンタルコンデンサが中心であった市場にNi-MLCCが進出することが可能となった。Fig.1-11にNi-MLCCの $100\mu\text{F}$ という高容量品で測定したインピーダンスの周波数特性を他の高性能タンタルコンデンサと比較して示す。ここでNi-MLCCの大きさは $4.5\text{mm} \times 3.2\text{mm} \times 2.5\text{mm}$ であり、現在では同等の容量値を $3.2\text{mm} \times 2.5\text{mm} \times 2.0\text{mm}$ サイズで達成できている。なお、図中には等価直列抵抗(ESR)の周波数特性も示した。従来のタンタルコンデンサ(Tan.Cap-2)及び電極を改良してESRを低くしたもの(Tan.Cap-1)と比較して、ESRが著しく低いことが分かる。この低ESRのために、タンタルコンデンサやアルミ電解コンデンサが徐々にNi-MLCCに置換されつつある。

1.2 本研究の目的と概要

Fig.1-2で代表的な高誘電率系の2種類のTCを示した。最近ではB特性の方がそ

の比較的平坦な TC ゆえにより多く用いられる傾向にある。この B 特性材料では微細構造が Fig.1-12 に示すような複雑なコアシェル構造を示すことが知られている。コア部に観察されている縞模様は変位型強誘電体の 90°ドメイン構造である。ドメイン構造は Fig.1-5a で示した自発分極による機械的・電氣的エネルギーを緩和するために形成され、BT の正方晶系においては 90°および 180°ドメイン構造が知られている。

過去 Waser らによって高温における dc 電界下の寿命モデルが報告された¹⁸⁾が、彼らのモデルは単結晶や厚い単板試料であり、現在の Ni-MLCC に適用するには限界がある。このようにコアシェル構造という特異な構造を有する B 特性材料で、一層誘電体厚みが 1 μm を下回った現在、さらにその薄層大容量化を推進するためには、薄層大容量 Ni-MLCC での寿命モデルを提案する必要がある。

希土類酸化物を添加することで高寿命化が図られ、その結果大容量 Ni-MLCC が市場でのエリアを拡大しつつあることを述べたが、何故希土類酸化物を添加すると高寿命化が達成できるかについて、希土類を添加した系での平衡電気伝導測定²³⁾、希土類元素の固溶サイトについての研究^{24, 25)}などがこれまで盛んに行われた。しかしながら、未だその理解は、特に薄層大容量 Ni-MLCC にとっては不十分といえる。

従って、本研究は以上のような背景に基づき、次のような目的で行われた。まず第 3 章においてはコアシェル構造を詳細に検討し、その生成メカニズムや構造の破壊挙動を明らかにする。後述するが、第 4 章と 5 章で取り扱う Ni-MLCC 用材料組成系でも、コアシェル構造が確認される。コアシェル構造が電気特性にどのような影響を与えるのか、その必要性について検討する。第 3 章で検討する系は、Ni-MLCC 用では無く空気中で焼成可能な BT-Nb₂O₅-Co₃O₄系であるが、コアシェル構造の生成メカニズムを検討するには非常に好都合である。次に、第 4 章においては添加した希土類酸化物の種類を変化させ、希土類酸化物の種類が微細構造や電気特性に与える影響を詳細に調査する。さらに、第 5 章においてはインピーダンスの周波数特性の解析から B 特性 Ni-MLCC の等価回路を導出し、それを基に薄層 Ni-MLCC の高温寿命モデルを提案する。これらの検討結果を通じて、Ni-MLCC の更なる小型大容量化の実現に貢献することが狙いである。

1.3 参考文献

- 1) JIS ハンドブック 電子 部品編 - 1996
- 2) A. F. Devonshire, "Theory of Barium Titanate. - Part I.," *Phil. Mag.*, **42** [7] (1949), 1040-63.
- 3) R. D. Shannon and C. T. Prewitt, "Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides," *Acta Cryst.*, **B25** (1969), 925-46.
- 4) W. Känzig, "Ferroelectrics and Antiferroelectrics," *Solid State Phy.*, **4** (1957), 1-197.

- 5) L. E. Cross, "Ferroelectric Ceramics: Tailoring Properties for Specific Applications," *Ferroelectric Ceramics: tutorial reviews, theory, processing and applications*, Edited by N. Setter and E. L. Colla, Birkhäuser Verlag, Basel.
- 6) K. Kinoshita and A. Yamaji, "Grain-size effects on dielectric properties in barium titanate ceramics," *J. Appl. Phys.*, **47** [1], p.371 (1976).
- 7) G. Arlt, D. Hennings, and G. de With, "Dielectric properties of fine grained barium titanate ceramics," *J. Appl. Phys.*, **58** [4] (1985), 1619-25.
- 8) 岡崎清：セラミック誘電体工学（学献社）（1972年第3版）
- 9) D. M. Smyth, "Thermodynamic Characterization of Ternary Compounds. I. The Case of Negligible Defect Association," *J. Solid State Chem.*, **16** (1976), 73-81.
- 10) S. A. Long and R. N. Blumenthal, "Ti-Rich Nonstoichiometric BaTiO₃: I, High-Temperature Electrical Conductivity Measurements," *J. Am. Ceram. Soc.*, **54** [10], 515-19 (1971).
- 11) A. M. J. H. Seuter, "Defect Chemistry and Electrical Transport Properties of Barium Titanate," *Philips Res. Repts Suppl.*, No.3 (1974).
- 12) J. Daniels and K. H. Härdtl, "Part I. Electrical Conductivity at High Temperatures of Donor-Doped Barium Titanate Ceramics," *Philips Res. Repts*, **31** (1976), 489-504.
- 13) N. -H. Chan, R. K. Sharma, and D. M. Smyth, "Nonstoichiometry in Undoped BaTiO₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64** [9], 556-62 (1980).
- 14) G. V. Lewis and C. R. A. Catlow, "Defect Studies of Doped and Undoped Barium Titanate Using Computer Simulation Techniques," *J. Phys. Chem. Solids*, **47** [1], 89-97 (1986).
- 15) I. Burn and G. H. Maher, "High Resistivity BaTiO₃ Ceramics Sintered in CO-CO₂ Atmospheres," *J. Mater. Sci.*, **10** (1975) 633-40.
- 16) Y. Sakabe, "Dielectric Materials for Base-Metal Multilayer Ceramic Capacitors," *Am. Ceram. Bull.*, **66** [9] (1987) 1338-41.
- 17) H. Kishi, T. Wada, S. Murai, H. Chazono, and N. Yamaoka, Proceedings of the third US-Japan Seminar on Dielectric and Piezoelectric Ceramics (1986).
- 18) R. Waser, T. Baiatu, and K-H. Härdtl, "dc Electrical Degradation of Perovskite-Type Titanates: I, Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** [6] 1645-53 (1990).
- 19) G. V. Bois, N. A. Mikhailova, E. I. Prodvatsova, and V. A. Yusova, "Partial Pressure of Oxygen, and Oxygen Vacancies in BaTiO₃," *Inorg. Mater.*, **12** [9] 1302-6 (1976).
- 20) R. Waser, T. Baiatu, and K. H. Härdtl, "Degradation of Dielectric Ceramics," *Mater. Sci. Eng.*, **A109**, 171-82 (1989).
- 21) H. Saito, H. Chazono, H. Kishi, and N. Yamaoka, "X7R Multilayer Ceramic Capacitor with Ni Electrodes," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30** (1991) 2307-10.
- 22) H. Shizuno, S. Kusumi, H. Saito, and H. Kishi, "Properties of Y5V Multilayer Ceramic

- Capacitors with Nickel Electrodes,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32** (1993) 4380-83.
- 23) K. Takada, E. Chang, and D. M. Smyth, “Rare Earth Additions to BaTiO₃,” *Advances in Ceramics*, Edited by J. B. Blulm and W. R. Cannon, The American Ceramic Society, Vol.1 (1985) 147-152.
- 24) H. Kishi, N. Kohzu, J. Sugino, H. Ohsato, Y. Iguchi, and T. Okuda, “The Effect of Rare-earth (La, Sm, Dy, Ho and Er) and Mg on the Microstructure in BaTiO₃,” *J. Europ. Ceram. Soc.*, **19** (1999) 1043-46.
- 25) H. Kishi, N. Kohzu, Y. Iguchi, J. Sugino, M. Kato, H. Ohsato, and T. Okuda, “Study of Occupatinal Sites and Dielectric Properties of Ho-Mg and Ho-Mn Substituted BaTiO₃,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39** (2000) 5533-37.

Table 1-1 Classification of fixed capacitors after JIS

記号	コンデンサの種類	誘電体の主材料	電極の種類
CA	アルミニウム固体電解コンデンサ	アルミニウム酸化皮膜	アルミニウム及び固体電解質
CE	アルミニウム非固体電解コンデンサ		アルミニウム及び非固体電解質
CL	タンタル非固体電解コンデンサ	タンタル酸化皮膜	タンタル及び非固体電解質
CS	タンタル固体電解コンデンサ		タンタル及び固体電解質
CC	磁器コンデンサ(種類 1)	磁器	金属膜
CG	磁器コンデンサ(種類 2)		
CK	磁器コンデンサ(種類 3)		
CF	メタライストプラスチックフィルムコンデンサ	プラスチックフィルム	蒸着金属膜又は蒸着金属膜と金属箔の併用
CQ	プラスチックフィルムコンデンサ		金属箔
CU	メタライスト複合フィルムコンデンサ	異種のプラスチックフィルムの組合せ	蒸着金属膜又は蒸着金属膜と金属箔の併用
CW	複合フィルムコンデンサ		金属箔
CM	マイカコンデンサ	マイカ	金属膜及び(又は)金属箔

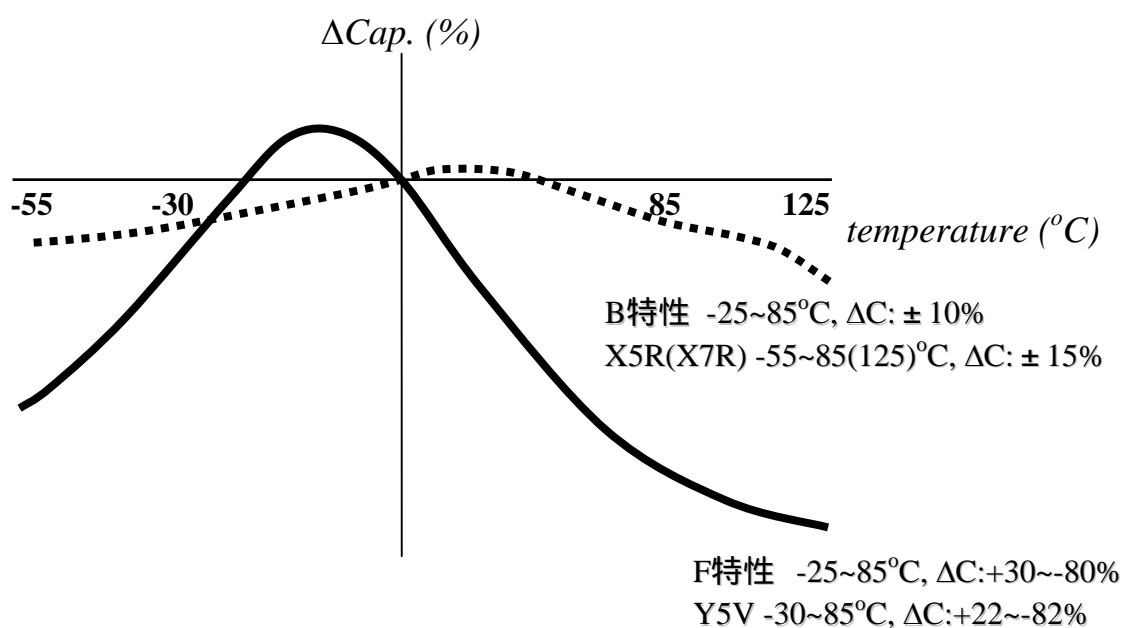


Fig.1-2 Typical temperature characteristics of capacitance for classification-2.

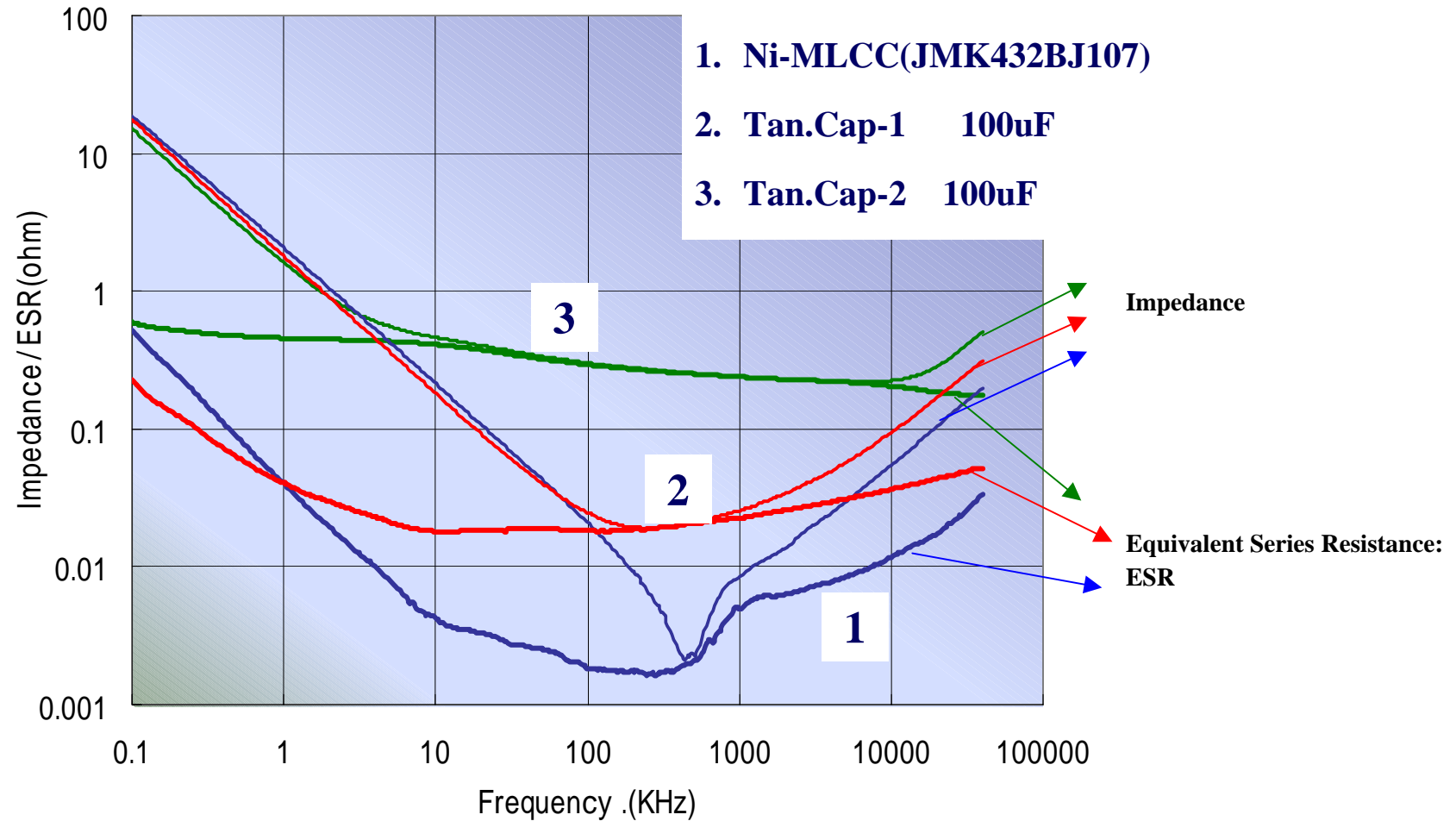


Fig.1-11 Impedance and equivalent series resistance as a function of frequency for Ni-MLCC with 100 μ F (No.1), Tantalum Capacitor (No.2, and No.3).

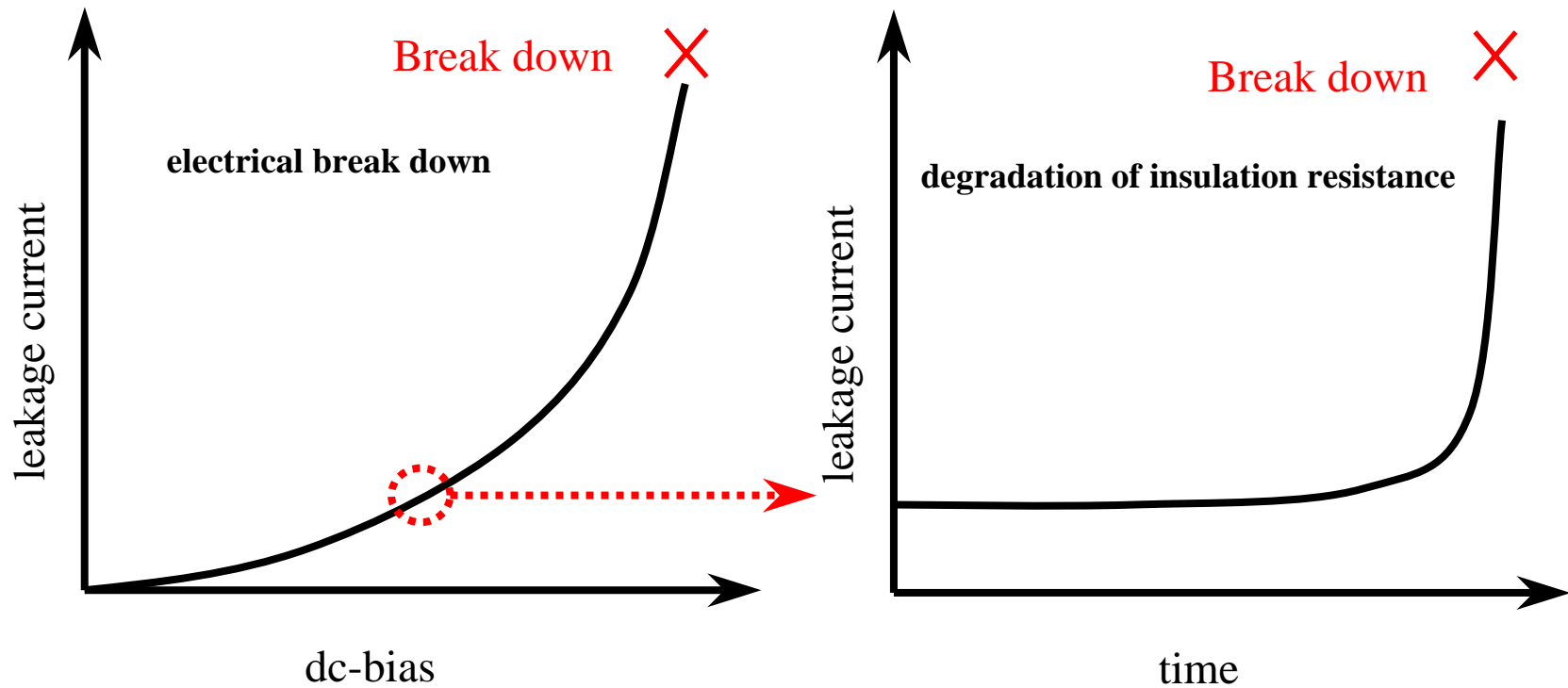


Fig.1-10 Relationship between electrical break down and degradation of insulation resistance.

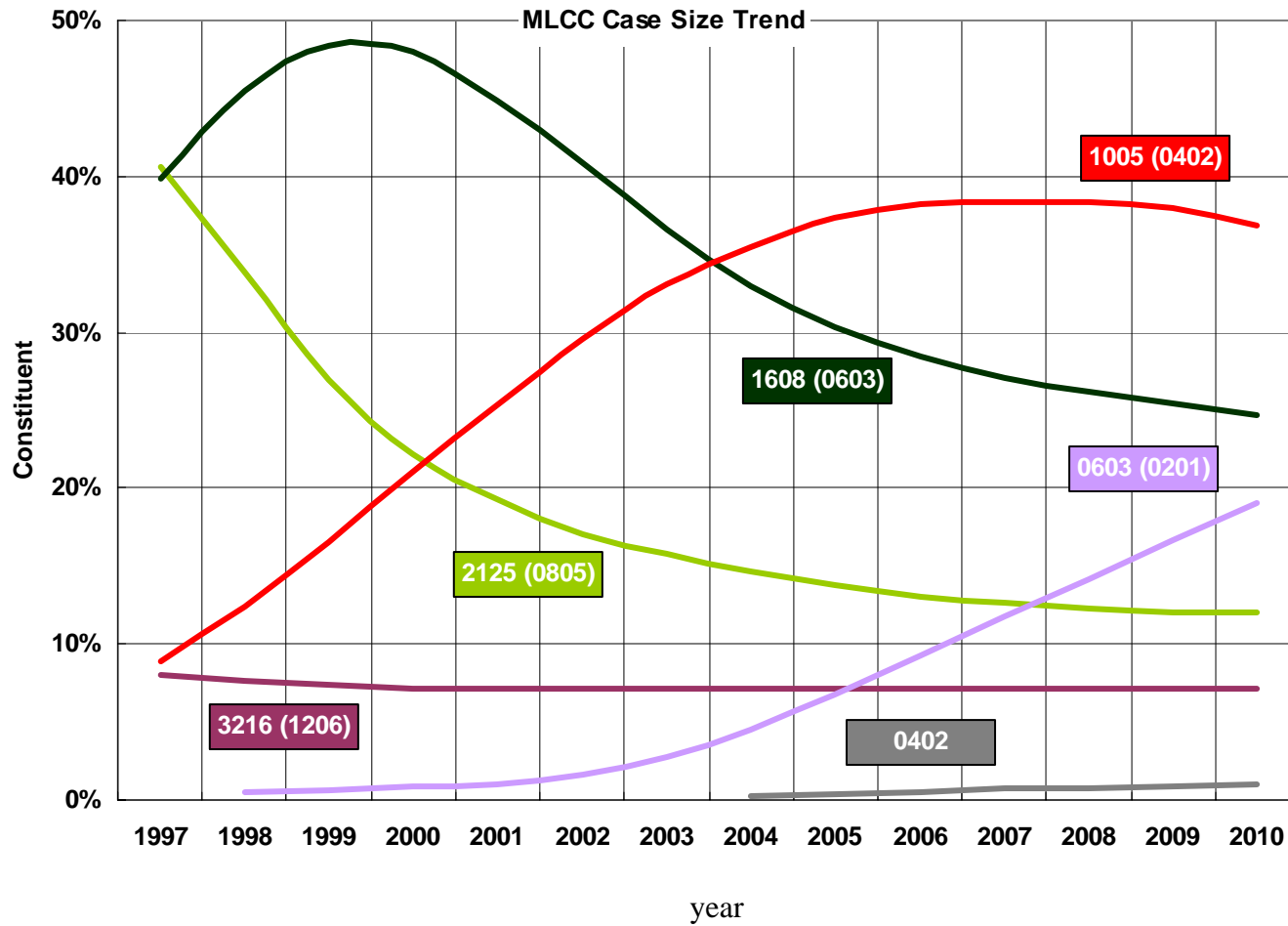


Fig.1-1 Trend of MLCC case size. The inserted numerals indicate the case size of MLCC (3216; 3.2mm×1.6mm, 2125; 2.0mm×1.25mm, 1608; 1.6mm×0.8mm, 0603; 0.6mm×0.3mm, 0402; 0.4mm×0.2mm). The numerals in the parenthesis are the case size written in the inch unit.

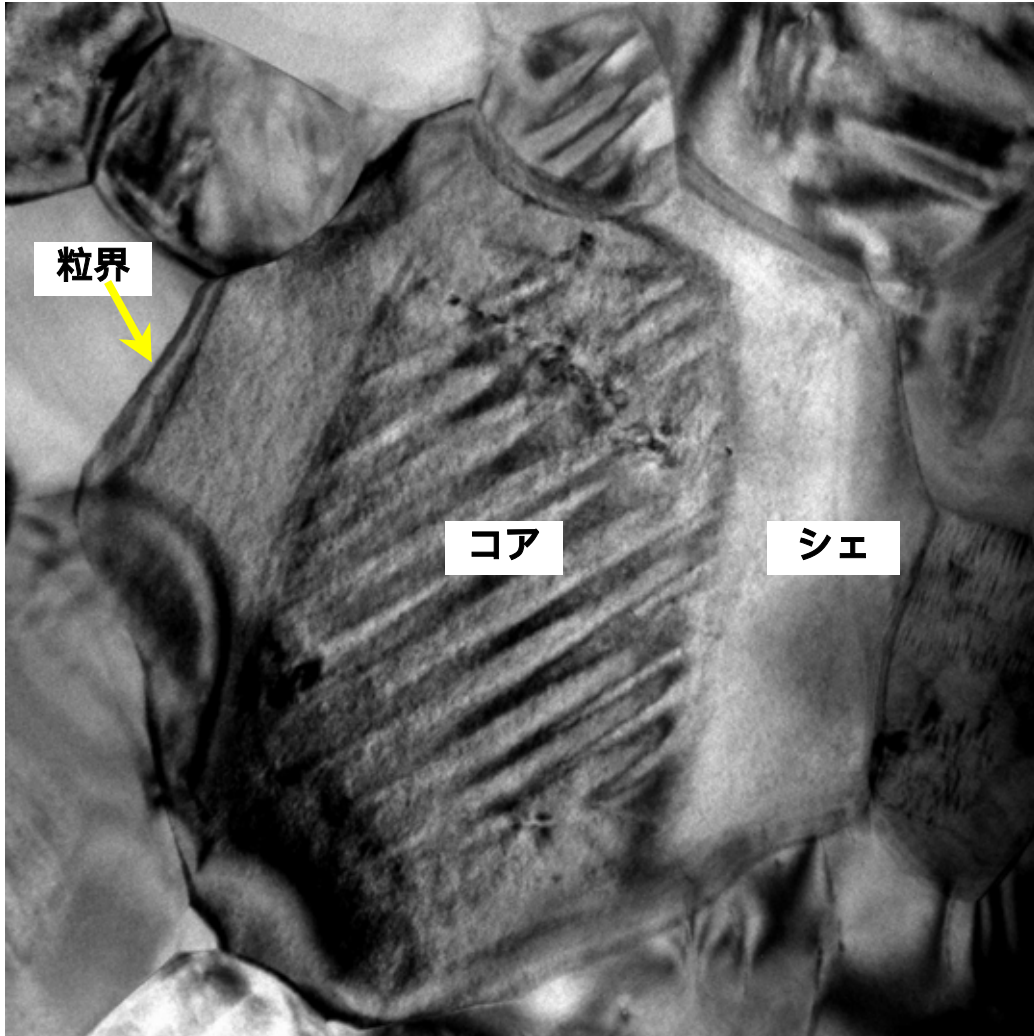


Fig.1-12 Typical core-shell structure.

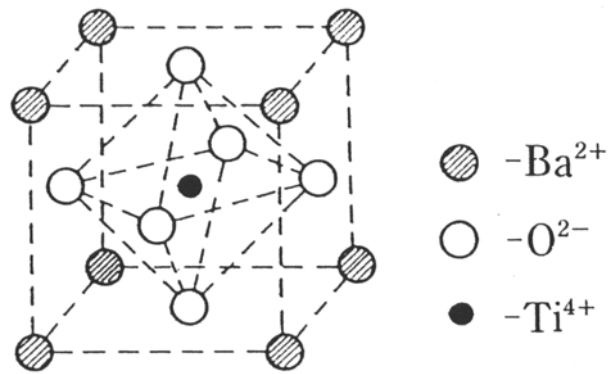


Fig.1-3 Perovskite lattice structure of BaTiO₃.

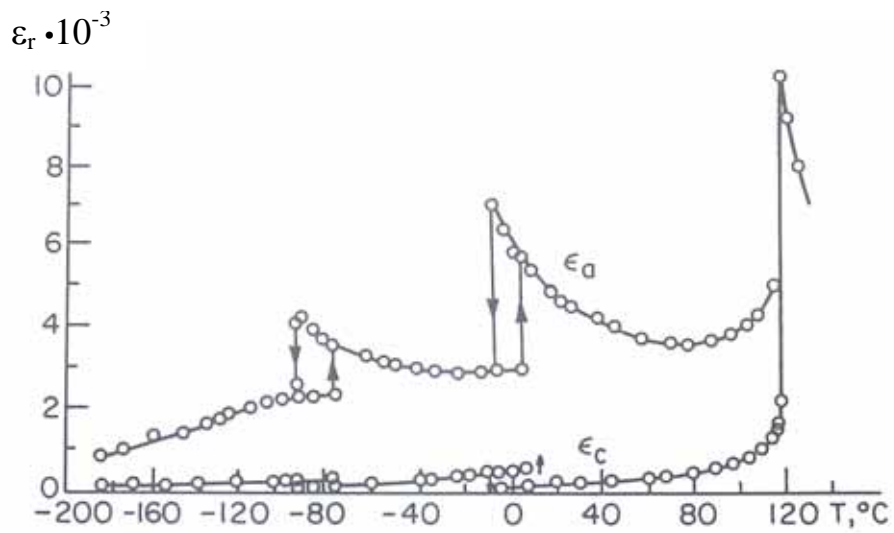


Fig.1-4 Temperature dependence of dielectric permittivity for a single domain BT crystal.

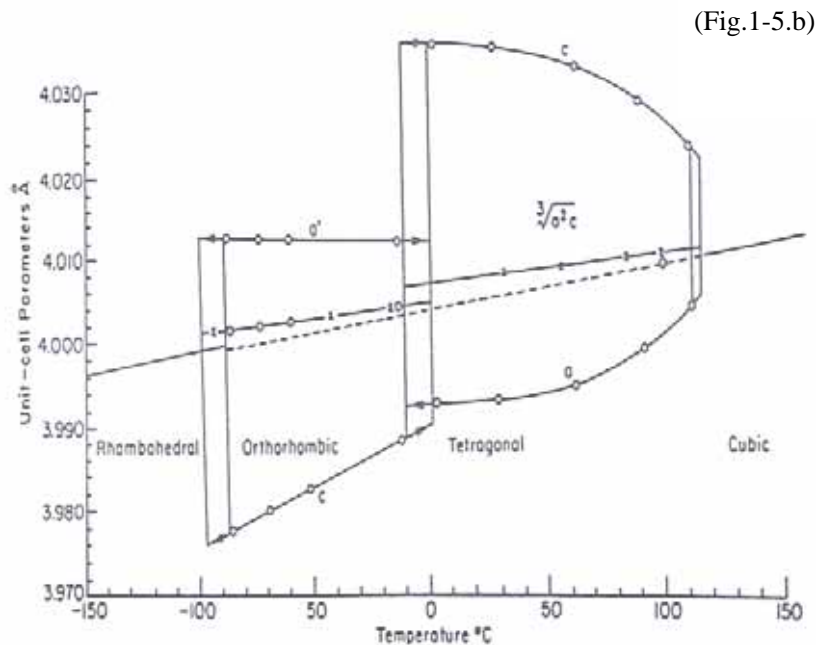
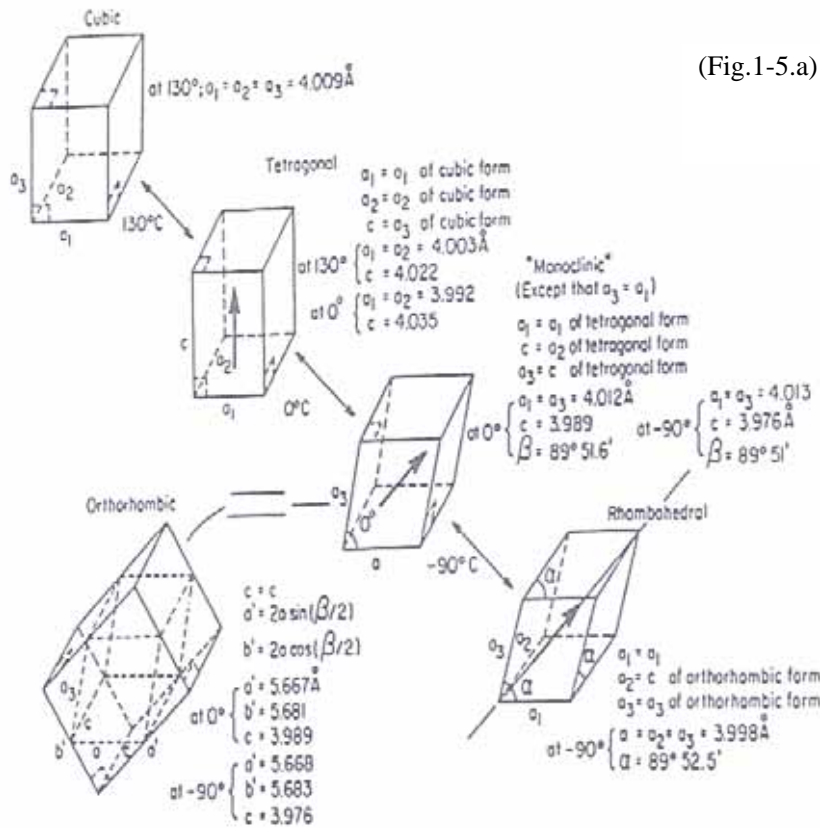


Fig.1-5 Sequence of phases which occurs on cooling a BT crystal from high temperature. (Fig.1-5.a) Unit cell dimensions and orientation of Ps vector in each phase. (Fig.1-5.b) Unit cell dimensions as a function of temperature across the three ferroelectric phases.

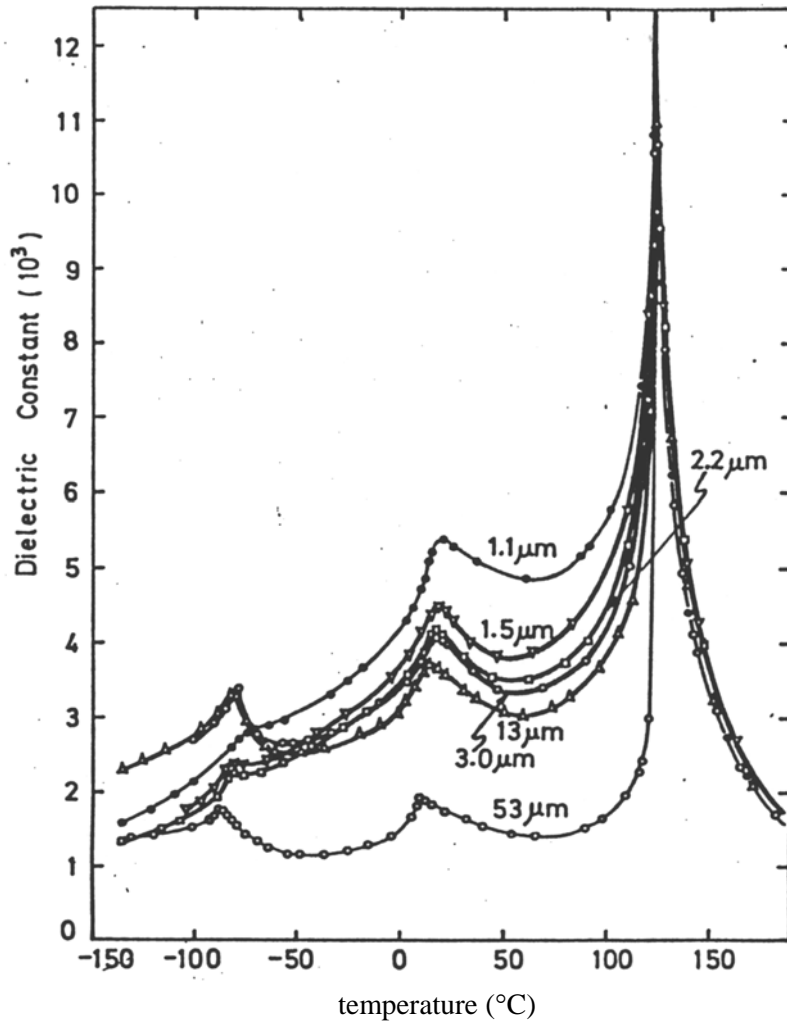
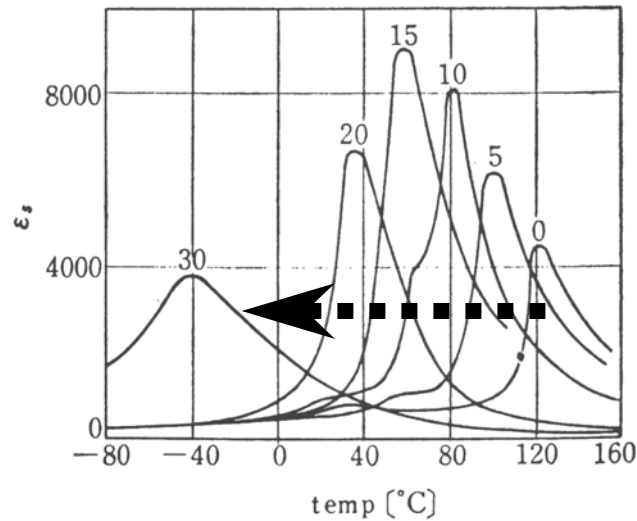


Fig.1-6 Effect of grain size on TCC for pure ceramic BT.⁶⁾

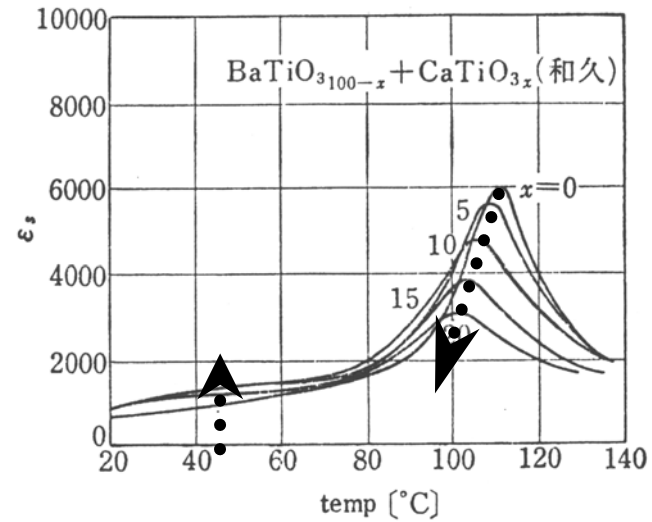


shifter ---
 $SrTiO_3, BaZrO_3, BaSnO_3$ etc.

Depressor ---
 $CaTiO_3, MgO, BaSiO_3$ etc.



$BaTiO_3$ - $BaZrO_3$
after Waku et al.



$BaTiO_3$ - $CaTiO_3$
after Waku et al.

Fig.1-7 Examples of modifying TC of BT by doping shifters or depressors⁸⁾.

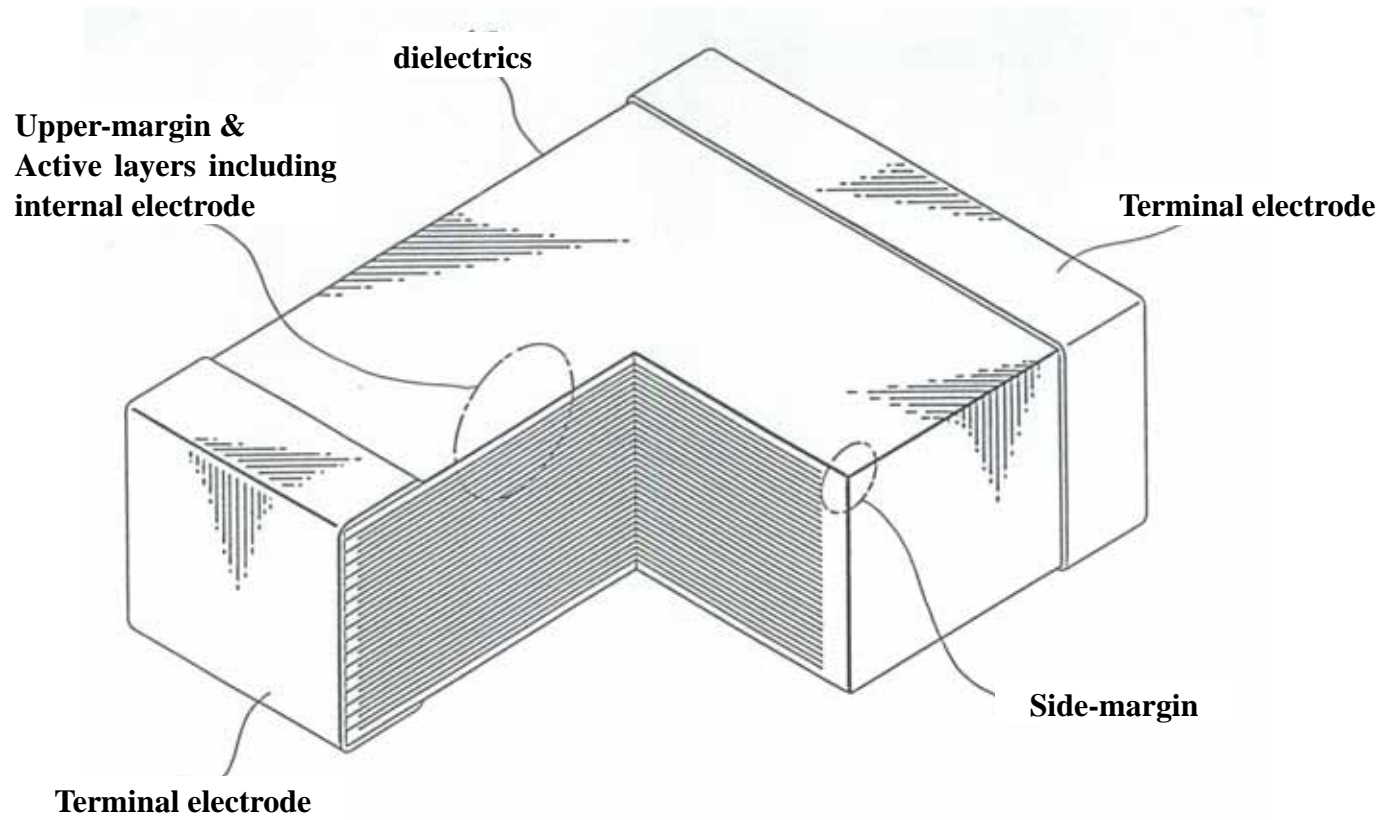


Fig.1-8 Schematic illustration of MLCC.

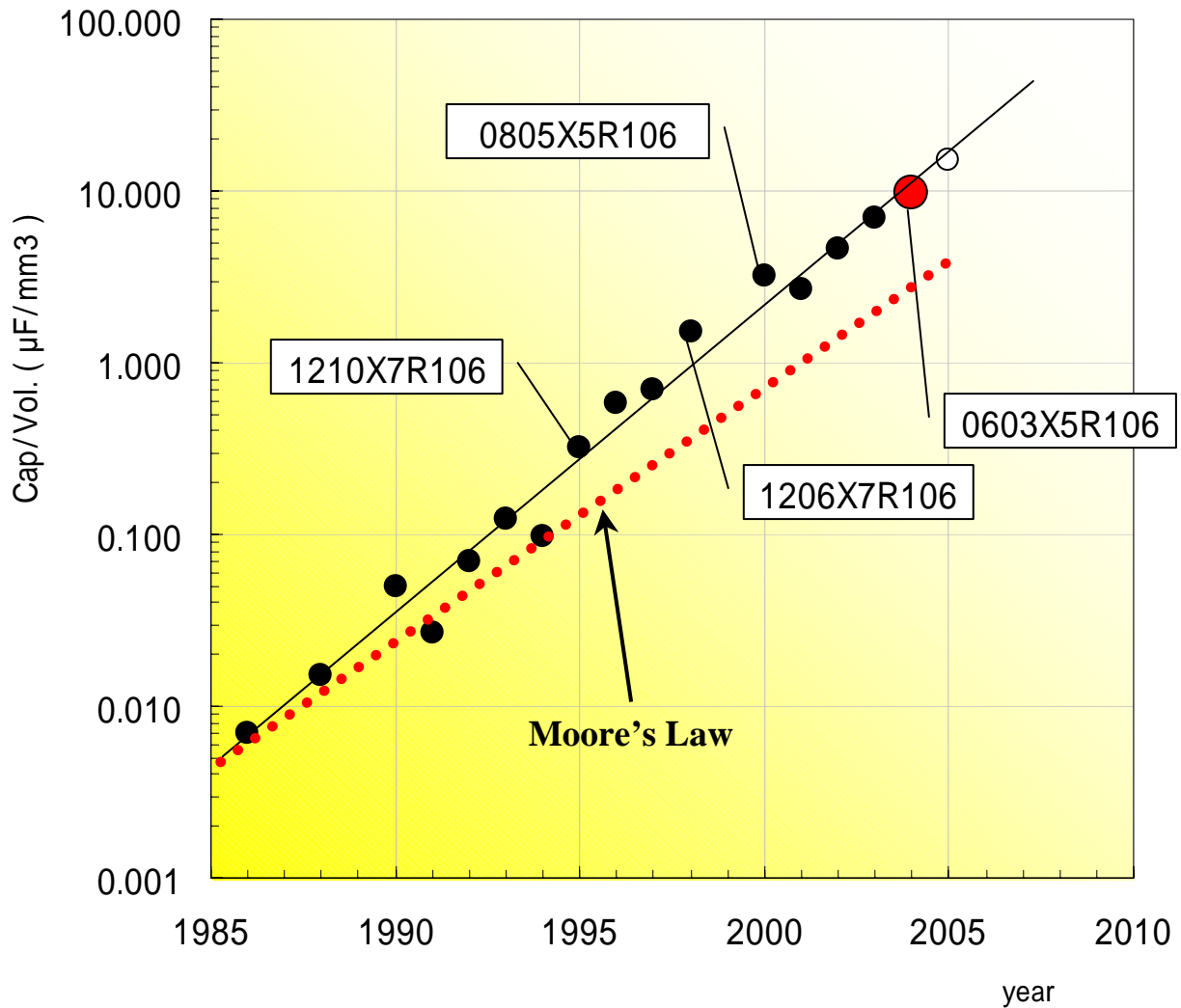


Fig.1-9 Progress in the C/V ratio, indicating that C/V has been increased at a rate larger than that of so-called “Moore’s Law,” where 1210, 1206, 0805, 0603 mean the case size of 3.2mm×2.5mm, 3.2mm×1.6mm, 2.0mm×1.25mm, and 1.6mm×0.8mm, respectively, and 106 means the capacitance of 10μF. For example, 1210X7R106 means the MLCC of 10μF with the case size of 3.2mm×2.5mm and X7R specification.

第2章 実験方法

本論文における実験方法を試料調製と各種キャラクタリゼーションに区別して説明する。

2.1 試料の作製方法

2.1.1 粉体の調製

2.1.1.1 BT-Nb₂O₅-Co₃O₄系（第3章）粉体の調製

第3章のBT-Nb₂O₅-Co₃O₄系では平均粒径が約0.5 μ mの水熱合成BT（堺化学製、BT-05）を出発原料として用い、添加物としては高純度微粉末のNb₂O₅（三井金属鉱業）及びCo₃O₄（住友金属鉱業）を用いた。

所定の割合になるようにそれぞれの原料を秤量し、樹脂製ポットに5 ϕ -ZrO₂ボールとイオン交換水とともに入れた。なお、ZrO₂ボールは粉体100gに対して2.5倍、イオン交換水は3倍量加えた。15時間湿式混合を行った後、ろ過を行って水分を除去し、150°Cで4時間熱風乾燥を行い混合粉体を得た。

2.1.1.2 Ni-MLCC用（第4及び5章）粉体の調製

第4及び5章のNi-MLCC用材料系では平均粒径が約0.4 μ mの水熱合成BT（堺化学製、BT-04）を用いた。その他微量添加物としての原料には、純度99.9%以上のMgO、MnO、各種希土類酸化物、及び、予め高純度微粉末BaCO₃とSiO₂を軽く混合・仮焼して作製しておいたBaSiO₃を用いた。なお、このBaSiO₃は必ずしも単相になっているものではなく、X線的には原料ピークが多く確認されるものを使用した。

所定の割合になるようにそれぞれの原料を秤量し、樹脂製ポットに1.5 ϕ -ZrO₂ビーズとイオン交換水とともに入れた。なお、ZrO₂ビーズは粉体100gに対して2倍、イオン交換水は3倍量加えた。15時間湿式混合を行った後、ビーズを分離してステンレス製バット中150°Cで6時間熱風乾燥を行い混合粉体を得た。

2.1.2 円板試料の作製

円板試料はBT-Nb₂O₅-Co₃O₄系（第3章）検討時に作製し、それ以外のNi-MLCC用材料に関する部分では作製しなかった。2.1.1.1で述べた手法により得られた混合粉末に、1%のポリビニルアルコール（PVA）水溶液をバインダとして所定量添加し顆粒状にした。

電気特性評価用の試料としては、一軸プレス成型機を用いて、厚さ約 0.5mm、直径 10mmの円板状に成形したものをZrO₂セッター上に並べて、大気中で焼成したものをを用いた。通常の焼成パターンは所定温度まで 350°C/hrで昇温し、所定温度（最高温度）で 1 時間保持した後、2 時間で室温まで冷却するものである。なお、第 3 章のFig.3-9 では急冷した試料の微細構造を観察した。この場合には、最高温度の 1320°Cで 1 時間の保持が終了した直後に、炉の蓋を開けて試料を炉から抜き取り、扇風機で強制冷却させた。

焼結挙動評価用の試料は、油圧プレスを用いて 1ton/cm²の圧力で、厚さ 3mm、直径 7mmに成形し、熱分析を行った。

2.1.3 Ni 内部電極積層コンデンサ (Ni-MLCC) 試料の作製

2.1.1.2 で述べた手法により得られたNi-MLCC用混合粉末に、バインダとしてポリビニルブチラルを主体とした系を溶剤、可塑剤などと合わせて加え、樹脂製ポットにて 15 時間攪拌した。このとき分散メディアとして 1.5φ-ZrO₂ビーズを粉体重量の 1.5 倍量加えた。得られたスラリーをドクターブレード法により厚さ約 5 及び 20μmのグリーンシートに成形した。厚みが約 5μmのグリーンシートに、印刷法によりNiペーストを塗布し、内部電極を形成した。内部電極を形成したグリーンシートを 21 枚、内部電極が交互にずれるように重ねて熱圧着した。なお、この 21 枚の積層体の上下に、厚さ 20μmのグリーンシートを 20 枚ずつそれぞれ配置し、Fig.1-8 に見られる上下のマージン層とした。熱圧着後に積層体を個々にカットしてチップ試料とし、Fig.1-8 のようにNiペーストを用いて外部電極を塗布し乾燥した。得られたチップ試料を管状炉中で焼成した。なお、チップ試料の大きさは、焼成後で約 3.2 mm × 1.6 mm × 0.7mmであった。焼成は、300°Cまで大気中で行い、十分脱バインダを行った後、雰囲気をP_{O₂}=10⁻⁶Paの弱還元性に切り替え、所定温度で 2 時間保持した。冷却過程で 1000°Cから以下の温度では雰囲気をP_{O₂}=30Paの弱酸化性に切り替えて室温近傍まで冷却した。

2.2 キャラクターゼーション

2.2.1 微細構造の観察

微細構造はフィールドエミッションタイプの走査型電子顕微鏡(FE-SEM、日立 S-4000)と透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて評価した。

通常の FE-SEM 観察では、円板・Ni-MLCC チップサンプルの表面を観察したが、Fig.4-19 で示す粒度分布測定の際には Ni-MLCC チップ内部を観察したため、チップの中心部まで研磨・鏡面仕上げし、1%に希釈したフッ酸・塩酸混合水溶液を用いて 10 秒間室温で化学エッチングを行った試料を用いた。SEM 観察用試料を SEM 試料

台上に導電性ペーストで固定し、金蒸着を施した。観察は 10kV の加速電圧で行った。平均粒径は複数の SEM 写真を用いて、少なくとも 300 個以上の粒子 (Fig.3-7 では 100 個) の直径をノギスで測定して求めた。このとき、それぞれの粒子を球と仮定して累積体積の 50% を与える粒径を平均粒径と定義した。

Fig.1-12 で典型的なコアシェル構造を示したが、コアシェル構造の観察には TEM を用いた。微小領域での組成を調査する場合には、エネルギー分散型の組成分析可能な TEM (HR-AEM; TOPCON 002B、明石) を用い、構造だけを調査する場合には別の TEM (JEM-200CX、日本電子) を用いた。TEM 観察用試料作製のため、予め所定の薄さまで研磨した焼結体をイオンミリングでさらに薄く仕上げた。ここで、イオンミリングでの試料へのダメージを防ぐ目的で、ミリング中に試料台を液体窒素を用いて冷却した。コアシェル構造の観察では、電子線と物質の相互作用によってコア部のドメインパターンが明瞭に見えたり、不明瞭になったりする。そこで、観察時には試料を傾けながら、コアシェル構造が良く観察できる状況を作りながら行った。また、コアシェル構造の確認には、TEM で観察されている粒子の粒径が $0.3\mu\text{m}$ 以上の粒子を対象とした。対象があまり小さすぎると、シェルの一部だけが観察されている可能性があるためである。粒界近傍の組成を調べる場合には、隣り合う粒子の電子線回折パターンから判断して、なるべく観察面に対して粒界が垂直になっている部分を測定するようにした。粒界が傾斜している場合には、シェル部の情報が多くノイズとして含まれてしまうためである。

2.2.2 粉末 X 線回折

X 線回折 (XRD) は、ロータリー式 X 線回折測定機 (Model Rad、理学電機) を用いて室温で測定した。測定時の電圧電流はそれぞれ 50kV, 100mA とし、 $\text{CuK}\alpha$ を用いて $2\theta = 20\sim 60^\circ$ の範囲を 0.02° 間隔のステップスキャンにて測定した。

2.2.2.1 円板試料の X 線回折測定

第 3 章では、焼成した円板の焼結体表面、及び、それをめこのう乳鉢を用いて粉碎して得た粉体について X 線回折測定を行った。焼結体を測定する場合には、試料の裏側を少量の粘土で固定した。

2.2.2.2 Ni-MLCC チップ試料の X 線回折測定

第 4 章では、各温度で焼成したチップ試料を測定した。チップ試料は小さく回折強度が不十分なため、4 個をアルミナ基板上に両面テープで固定して測定した。なお、外部電極が存在すると測定面がずれやすいこと、及び、Ni や NiO ピークが観察されること、などから X 線回折測定用のチップ試料には外部電極を形成せずに焼成

したものをを用いた。

2.2.3 熱膨張収縮測定

第3章では、緻密化挙動を熱分析装置によって詳細に検討した。油圧プレスで作製した円柱状試料を用いて、線膨張収縮挙動を分析した（DILATOMETER 5000、Mac Science）。測定には一定速度で昇温しながら収縮を測定する方法（等速収縮挙動）と一定温度での収縮を測定する方法（等温収縮挙動）の2種類を行った。Fig.2-1に測定系を示す。試料はアルミナ基板ではさまれ、アルミナ製支持棒により一定加重（ 5.2g/cm^2 ）で押されている。また、基準試料としてアルミナ柱を用いるため、試料側にも試料とほぼ同じ長さだけ短いアルミナ柱をセットした。さらに、試料をはさむアルミナ基板を基準試料側にもセットした。

等速収縮挙動は、室温から 1450°C まで $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温しながら試料の変位を測定した。このとき、雰囲気は静止空気とした。また、等温収縮挙動は、ヒーター部（Fig.2-1の上図右側の部分）を予め所定温度に保持しておき、ヒーター部を左に移動させて、ヒーター中部に試料を挿入した。これによって試料を急速に目的の温度まで昇温し、目的の温度に到達直後を0時間としてその後の収縮を調べた。なお、目的の温度まで達した時間は約7分であった。

2.2.4 示差走査熱量（DSC）測定

BTを中心とする物質のキュリー温度、及び、相転移の情報を調べる目的で示差走査熱量（DSC 3110、Mac Science）を測定した。円板試料の破片やチップ試料をアルミニウムの容器にいれ、室温から 170°C まで $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温した。

2.2.5 EPMA 組成分析

固体試料の組成分析は、電子線プローブ微小領域組成分析（EPMA、日本電子）を用いて行った。なお、拡散対の組成分析では、Fig.2-1に模式的に示すように接合面からの距離を変化させながら、接合面と平行な方向に分析を行った。

2.2.6 電気特性評価

円板試料の電気特性の測定に際しては、円板の両面に In-Ga 電極を塗布した。また、Ni-MLCC サンプルでは測定時の接触を良好に保つために、無電解 Ni 鍍金を施した。

2.2.6.1 比誘電率、及び、その温度依存性

円板試料、Ni-MLCC 試料ともに、測定は LCR メータ (HP4284A、YHP) を用いて、1kHz、1.0Vrms の入力を行ってインピーダンスから容量を求めた。また、容量の温度依存性は次のように測定した。試料を恒温槽に保持しながら、温度を -55~140°C まで細かく変化させ、所定の温度で各 5 分間キープした後 LCR メータで測定した。なお、冷却には液化炭酸ガスを使用した。

円板の比誘電率 (ϵ_r) は、円板試料の厚さ t と直径 r をノギスで測定し、次の式に従って計算した。

$$\epsilon_r = \text{Cap}/(\epsilon_0 \cdot \pi \cdot r^2/t) \quad (2-1)$$

ここで、 ϵ_0 は真空の誘電率、 π は円周率である。

Ni-MLCC 試料の ϵ_r は、次の式に従って計算した。

$$\epsilon_r = \text{Cap}/(\epsilon_0 \cdot S \cdot n/t_d) \quad (2-2)$$

ここで、 S は内部電極の交差面積、 n は積層数(ここでは 20)、 t_d は交差部分の一層誘電体厚みである。

なお、 ϵ_r または容量の温度依存性を変化率で表す場合には、20°C における ϵ_r または容量を基準にとり計算した。

2.2.6.2 ϵ_r の経時特性

室温で、2V/ μm の直流電界を Ni-MLCC チップ試料に印加し、 ϵ_r の時間変化を調べた。初期の ϵ_r は、試料を 150°C で 1 時間保持して室温に取り出した後、24 時間経過後とした。試料に直流電界を印加した直後を 0 秒とし、所定時間印加後、試料から電界を取り除き、速やかに容量を LCR メータで測定した。その後再び試料に直流電界を所定時間印加し、電界を除去後、容量を測定した。これを繰り返し、時間経過に対する ϵ_r の変化を調べた。

2.2.6.3 低周波誘電分散

Ni-MLCC チップ試料を恒温槽に保持し、インピーダンス/ゲインフェーズアナライザー (SI 1260、Solartron Instrument) で周波数を 2mHz~5MHz まで変化させて誘電分散を測定した。測定は 240°C 以上で行い、各温度に到達してから 30 分後に測定をスタートした。また、測定時の信号は 500mVrms とし、必要に応じて直流バイアスを印加した。データの解析には専用ソフト (Zview for Windows、Scribner Associates, Inc.) を用いた。

2.2.6.4 電流電圧 (I-V) 及び電流時間 ($I-t$) 特性

Ni-MLCC チップ試料を恒温槽で所定の温度に保持し、直流電界を印加したときの漏れ電流値を測定した。I-V 特性では一定速度で印加電界を大きくしながら、漏れ電流値を測定し、I-t 特性では一定電界での漏れ電流の時間変化を測定した。

2.2.6.5 高温加速寿命特性(HALT: Highly Accelerated Life Test)

Ni-MLCC チップ試料を恒温槽中で所定の温度に保持し、所定の直流電界を印加した。試料数は平均して 1 サンプル当り 10 個程度測定した。また、漏れ電流値の時間変化を測定した。最小漏れ電流値と比較して 1 桁高い電流になるまでの時間を寿命と定義した。

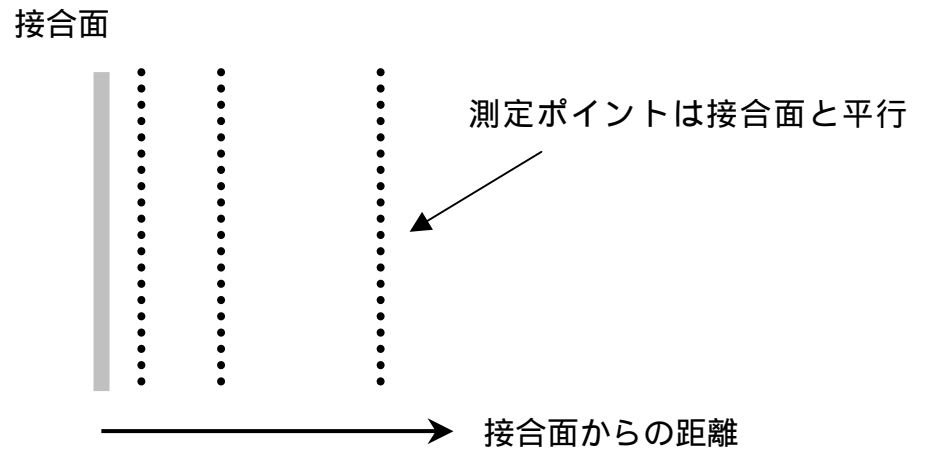


Fig.2-1 Schematic illustration of analyzed points for EPMA.

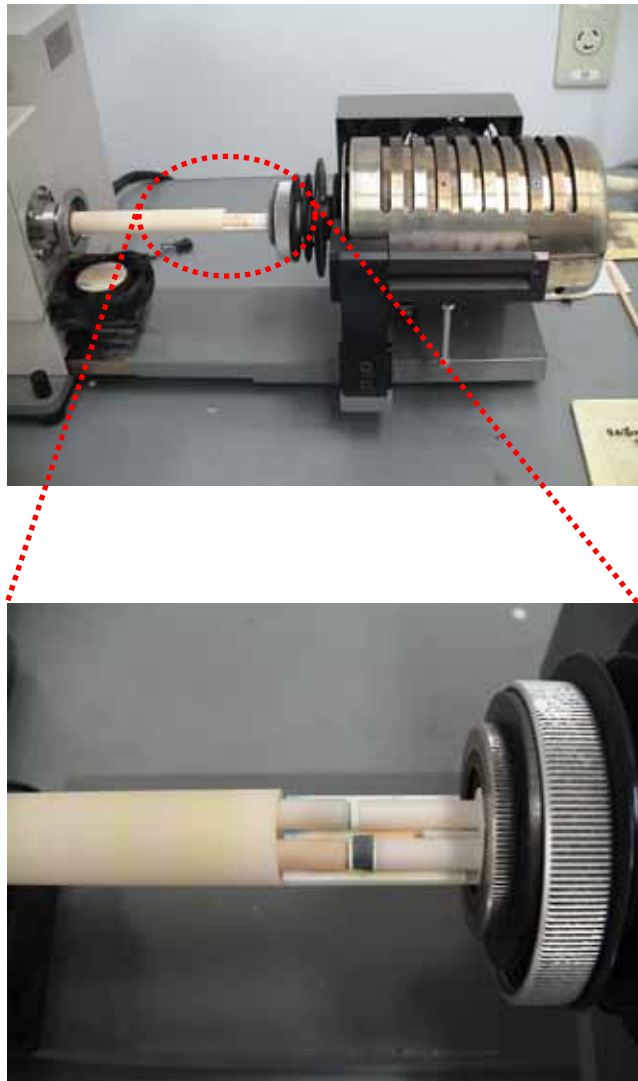


Fig.2-2 Measurement system of dilatometry.

第3章 BaTiO₃-Nb₂O₅-Co₃O₄系誘電体材料の微細構造と電気特性

純粋なBaTiO₃(BT)は逐次相転移に伴って結晶構造変化を示す。更に、各相転移に対応して比誘電率はピークを示す(Figs.1-4, 1-6)。そのため、コンデンサ用の誘電体材料としての観点では、純粋なBTは比誘電率の温度依存性(Temperature Characteristics: TC)が大きすぎる。そこで、純粋なBTに各種添加物を加え、TCを調整する試みが検討されてきた^{1,2)}。中でも、BT-Nb₂O₅-Co₃O₄系誘電体材料は、内部電極にAg/Pdを用いたB特性MLCCで広く使われている材料である。この系は組成が単純である事から、微細構造と電気特性の関係を検討するには好都合の材料系といえる。このため、BT-Nb₂O₅-Co₃O₄系は古くから研究対象とされ、微細構造や電気特性に関して報告されている³⁾。

本章においては、BT-Nb₂O₅-Co₃O₄系において、先ずNb₂O₅やCo₃O₄の添加量や焼成温度を変化させた場合に、TCはどのような変化をするのかについて 3.1 で述べる。次に、代表的な組成の試料に関して着目し、焼結挙動を丁寧に調査した結果について 3.2 で述べる。これらの結果を基に、コアシェル構造の生成および破壊のメカニズムに関して考察した結果を最後に 3.3 で述べる。

3.1 組成と比誘電率の温度依存性の関係

3.1.1 組成と TC

本実験で検討した組成をTable 3-1 に示す。尚、Table 3-1 にはNb₂O₅とCo₃O₄の合計添加量(NbO_{5/2}+CoO_{4/3})と金属元素比(Nb/Co)も示した。Fig.3-1 には組成の関係をBT-NbO_{5/2}-CoO_{4/3}の三元図で示した。これらの試料を 1300 で焼成して得られた円板試料について、比誘電率のTCを測定した結果をFig.3-2 に示す。

TCは組成に依存している事がFig.3-2 のa) ~ d)で分る。Fig.3-2 d)には、添加物の総合計が 2atom%と等しいが、Nb/Coの比が異なるものを比較した。Nb₂O₅やCo₃O₄を単独で添加した試料(BT-NbおよびBT-Co)では、純粋なBTよりTCは小さくなったが、それでも比較的大きなTCを示した。これに対し、Nb₂O₅とCo₃O₄を同時添加する事でTCが小さくなった。次に、Nb/Co比で組成を大別して比較する。Nb/Co比が 3.0 と大きい試料で、NbO_{5/2}+CoO_{4/3}量を変化させた場合をFig.3-2 a)に示す。NbO_{5/2}+CoO_{4/3}量が増えるにつれて比誘電率は低下し、徐々にTCはフラットになった。Nb/Co比が 2.33 ~ 2.60 を有する試料でも(Fig.3-2 b))、更にNb/Co比が 1.67 ~ 2.20 と小さくなってても(Fig.3-2 c))、NbO_{5/2}+CoO_{4/3}量が多くなるにつれてTCはフラットになった。これらの結果から、NbO_{5/2}+CoO_{4/3}量が 2.5atom% 以上と多いか、もしくはNbO_{5/2}+CoO_{4/3}=2.0atom%と少なくともNb/Co=3.0 であればTCはフラットになる事がわかる。

この実験における試料調製時には仮焼を行っていない。従って、NbO_{5/2}+CoO_{4/3}量やNb/Co比によってTCが影響されるという事は、焼成中に何らかの反応が起きてい

る事を示唆している。

3.1.2 焼成温度と TC

Fig.3-2 では 1300°Cで焼成した試料のTCを示し、焼成中での反応が影響していることが示唆された。焼成中に何らかの反応が起きているとすれば、焼成温度によりTCが影響される可能性がある。そこで、Table3-1のうち、 $\text{NbO}_{5/2} + \text{CoO}_{4/3} = 2.0\text{atom\%}$ でNb/Co比の異なる4試料(Comp.N, Comp.C, BT-NbおよびBT-Co)を選択し、焼成温度を変化させた場合のTCを調査した。結果をFig.3-3に示す。ここでは、Fig.3-2と比べてTc近傍で詳細な測定を行った。純粋なBT単独のTCはFigs.1-4, 1-5からも分かる通り大きく、特にTcでは室温の比誘電率を基準とした場合の変化率が100%を超える。それに比べて、 Nb_2O_5 や Co_3O_4 を単独で添加したBT-NbやBT-CoのTCは著しく小さいものといえる。また、BT-CoよりもBT-Nbの方が焼成温度によらずフラットであった。1300°C焼成試料のFig.3-2でも述べたが、これらBT-Nb, BT-Coと比較して、 Nb_2O_5 と Co_3O_4 を同時添加したComp.NとComp.CではよりフラットなTCとなった。しかしながら、焼成温度の影響はComp.NとComp.Cでは異なった。Comp.Nでは焼成温度が変化してもTCはほとんど変化しなかったが、Comp.Cでは焼成温度が高くなるにつれて、特に高温側で大きなTCを示すようになった。すなわち、Comp.Cでは1280°および1300°C焼成で約70°~85°C付近に存在していたTCのピークが、焼成温度を1320°Cに高くする事で100°C弱にシフトし、ピークの比誘電率が増加した。この変化はFig.3-2で見られた $\text{NbO}_{5/2} + \text{CoO}_{4/3}$ 量が少ない場合と類似している。

3.2 緻密化挙動と微細構造の観察

これまで組成や焼成温度によってTCがどう影響されるかについて述べた。 Nb_2O_5 や Co_3O_4 を同時に添加する事でTCはフラットとなり、Comp.Nでは焼成温度に依存せずフラットなTCが得られたが、Comp.CではTCが焼成温度に依存していること等が分った。何故TCが組成や焼成温度に影響されるのかを調べる為に、ここでは緻密化挙動や微細構造を丁寧に調査した結果について述べる。尚、試料はComp.N, Comp.C, BT-NbおよびBT-Coに限定する。

3.2.1 線収縮挙動

Fig.3-4 にディラトメータで測定した円柱試料の線収縮挙動を示す。比較の為に、純粋なBTの測定結果も示した。純粋なBTと比較してBT-Nbでは緻密化が遅れたが、その他の試料では促進された。BT-Nb, BT-CoおよびComp.Nでは純粋なBT同様一段階の収縮を示した。収縮速度が最大となる温度は、純粋BTで約1300°C、BT-Nbで約1320°C、BT-Coで約1250°C、そしてComp.Nで約1240°Cであった。Comp.Nでは1300°Cから1450°Cまで緩やかな収縮が継続した。一方、Comp.Cでは2段階の収縮挙動が観察された。即ち、約1260°Cで一度平坦になった後、再び収縮速度が大きくなった。

更に、1340°C以上では急激な膨張が観察された。この膨張は Co_3O_4 の蒸発と関連すると思われ、この時試料を支えていた Al_2O_3 板は Co_3O_4 の拡散により青く変色すると共に、反りが見られた。

3.2.2 SEMによる微細構造の観察

次に各温度で1時間保持した試料の表面をFE-SEMで観察した結果について述べる。Fig.3-5に Nb_2O_5 と Co_3O_4 をそれぞれ単独添加したBT-NbとBT-Coの観察結果を示す。BT-Nb試料では1280°C以上で2種類の粒子が観察された。すなわち、丸みを帯びた母粒子と焼成温度が高くなるにつれて成長した二次相である。一方、BT-Co試料でも、1320°Cで母粒子以外に二次相が観察された。母粒子は何れの試料でも1320°Cまでほとんど粒成長しなかった。Fig.3-6に Nb_2O_5 と Co_3O_4 を同時添加したComp.NとComp.Cについての観察結果を示す。Comp.NではBT-Nbで観察されたものと類似した二次相が1280°C以上で観察された。Comp.Cでも1300°C以上で二次相が観察された。Comp.Nの母粒子はほとんど粒成長していなかったが、Comp.Cでは明らかに粒成長が認められた。

ここで、それぞれの母粒子に関して複数枚のSEM写真から粒径を100個以上測定した。粒子が球であると仮定し、平均粒径 d 値を累積体積の50%を与える粒子の直径と定義した。 d 値の焼成温度依存性をFig.3-7に示す。Fig.3-7から、BT-NbおよびBT-Coでは実験した焼成温度の範囲ではほとんど粒成長が起きなかった。これに対して Nb_2O_5 と Co_3O_4 を同時添加した場合、Comp.NではほぼBT-NbやBT-Coと同傾向の粒成長挙動を示したが、Comp.Cでは明らかな粒成長が観察された。ここで、Comp.Cの d 値は1320°Cと1340°Cで等しかったが、Fig.3-6を見るとComp.Cの1340°C焼結体中には巨大な粒子の隙間に母粒子が存在している事がわかる。そこで、1330°Cで焼成したComp.Cを低倍率で観察した。結果をFig.3-8に示す。Fig.3-8から1330°Cで焼成したComp.Cでは 1mm^2 当り約300個の異常粒成長した粒子が存在することがわかった。異常粒成長した粒子の大きさは約 $10\sim 50\mu\text{m}$ であり、母粒子の大きさ約 $0.3\sim 1\mu\text{m}$ と比べると数十倍であった。また、Figs.3-6および3-8から、1330°Cまで二次相が成長したが、1340°Cでは1330°C以下で観察された二次相はほとんど存在せず、上述した異常粒成長した粒子の隙間に $1\sim 2\mu\text{m}$ 程度の粒子が共存する微細構造となった。

3.2.3 二次相の解析

Comp.NやComp.Cでは二次相が観察された。特にComp.Nでは二次相の量が多く、1320°C以上では試料表面のかなりの部分が二次相で覆われた。これらの二次相は高温では液相を形成していると思われる。これを確認する為に、Comp.NとComp.Cの試料を1320°Cから室温まで急冷した試料表面を観察した。結果をFig.3-9に示す。Comp.Nの二次相は1320°Cから急冷する事でFig.3-6で見られた形態から大きく変化した。すなわち、二次相の大きさは小さく、樹枝状で、且つ良く分散していた。

また、急冷した Comp.C ではほとんど二次相が観察されなかった。Comp.N および Comp.C 共に、急冷する事で徐冷試料よりも二次相生成量が減少した。これらの結果は、焼成中に二次相が液相を形成していることを裏付けるものである。高温で液相を形成していた二次相は、冷却中に結晶化し、応力の発生しない表面付近に集合したものと考えられる。

次に、これらの二次相の結晶について調査した。Fig.3-10 に 1320 で焼成した円板試料表面のXRDプロファイルを示す。ここではBT-NbおよびBT-Coについても測定結果を示す。Comp.CではBTに由来するピーク以外は検出されなかった。それ以外の、Comp.N, BT-NbおよびBT-CoではBT由来のピーク以外に二次相に由来するピークが検出された。二次相を同定した結果、BT-Nbでは $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ と $Ba_6Ti_{14}Nb_2O_{39}$ 、BT-Coでは Co_2TiO_4 と未知相、更に、Comp.Nでは $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ と判明した。これらの二次相は表面だけで検出されたものではなく、粉末状に砕いた試料の測定でも強度は小さくなったものの検出することができた。

3.2.4 TEM-EDS による微細構造観察

BuessemとKahnはBT-Nb系で、粒成長が抑制された場合、 Nb_2O_5 が拡散したシェルと Nb_2O_5 が拡散していないコアの存在をXRDのピークブロードニングから予想した⁴⁾。更に、このコアシェル構造はBTに $Bi_4Ti_3O_{12}$ を 10~12wt%添加した系で反射電子像やTEMで明瞭に観察され、且つ、Biはシェル領域にのみ存在したと報告している⁵⁾。一般にTCがフラットな組成系では、このようなコアシェル構造が確認され、多くの報告がある^{6~10)}。従って、本研究のBT- Nb_2O_5 - Co_3O_4 組成系においてもコアシェル構造が確認されると思われる、Comp.NとComp.Cの1320°C焼成試料についてTEM観察を行った。Fig.3-11 にTEM明視野像を示す。TEM観察からComp.NおよびComp.Cの何れにおいてもコアシェル構造が観察された。Comp.Nと比較して、Comp.Cでは粒成長と良く発達したシェルが観察された。

過去の報告例では添加物はシェルにのみ存在したが、本実験で添加した Nb や Co の組成分布を Comp.N について調査した結果を Fig.3-12 に示す。TEM 像中に示した 1~10 までの点について Nb,Co それぞれのカウント値を Ti のカウント値で規格化した結果を、番号を対応させて図に示した。過去の報告と同様に、添加した Nb や Co はシェル領域だけに存在し、コアは純粋な BT で構成されている事が分った。

3.2.5 DSC 測定によるコアの情報

Fig.3-12 の事実からコア部には添加したNbやCo元素が存在しなかった。これからコアは純粋なBTであると考えられる。純粋なBTは強誘電体である為、強誘電性相転移をする。BT粉末を用いて測定した T_c は、研究者によってまちまちである。その理由は、BT中のBa/Ti比を含む不純物量¹¹⁾、酸素欠陥量¹²⁾、焼成温度¹³⁾、更にはBT粉の大きさが異なる、いわゆるサイズ効果¹⁴⁾¹⁵⁾による為と考えられる。本実験では出発

BT粒子として水熱法で合成されたものを用いた。過去の報告では、水熱法で合成したBTの T_c は 130°C が多いようである^{16,17)}。 T_c では強誘電性相転移に伴う熱の出入りがある為、DSC測定によってコア部だけからの情報を得る事が期待できる。シェルには添加物が存在し、シェルが強誘電性を有していたとしても、もはや純粋なBTと同じ温度に T_c を示さないと考えられるからである。そこで、 1320° および 1340°C で焼成したComp.NとComp.Cの焼結体を用いてDSC測定を行った。Fig.3-13 にDSCピークプロファイルを示す。Comp.Nでは 1320° 、 1340° の何れの焼成温度でも約 125°C 付近に吸熱ピークが観察された。Comp.Cでは 1320°C で焼成した場合、Comp.Nと同様に約 125°C にピークが存在したが、約 90°C 付近にごく小さなピークが見られた。更に、焼成温度が 1340°C になると 125°C 付近のピークが消滅し、代わりに約 94°C に大きく、且つ、シャープな吸熱ピークが出現した。

DSC で観測されたピーク温度は Fig.3-3 で見られる TC のピークとほぼ一致した。これから、コアが純粋な BT で構成されている事、また、 1340°C で焼成した Comp.C ではもはやコアは存在しない、つまりコアシェル構造が破壊された事が裏付けられた。Fig.3-3 における 1320°C 焼成の Comp.C で 100°C 弱に比誘電率の盛り上がりが見られた。これはコアシェル構造が破壊されつつある事を示していると思われる。Fig.3-6 では 1340°C 焼成 Comp.C がほぼ巨大な粒子によって構成されている事を示した。この巨大な粒子が 94°C 付近の DSC ピークを担っていると考えられる。Comp.C で焼成温度が 1320° から 1340°C に上昇すると 90°C 付近に見られたピークが 94°C に変化した。これはコアシェル構造が破壊された事によって実質的な母粒子内部での Nb や Co の濃度が低下した事に起因するものと考えられる。

3.3 コアシェル構造の生成および破壊のメカニズム

これまでに TC と微細構造の関係について焼結挙動に着目しながら述べてきた。Comp.N では TC が焼成温度に対して安定であり、粒成長挙動や DSC からコアシェル構造が安定しているといえる。これに対して Comp.C では焼成温度を高くするとコアシェル構造が破壊された。組成は Table3-1 でも分かる通り僅かしか変わらない。しかしながら、微細構造の安定性には明瞭な差異が見られた。ここではコアシェル構造の生成メカニズムについて検討した結果について述べる。更に、これらに基づいて、コアシェル構造が破壊されるメカニズムと安定化させる為の提案を行う。

3.3.1 シェル形成反応と緻密化

焼結時に起こるBTと添加物との反応は二次相やコアシェル構造に影響を及ぼす可能性がある。従って、緻密化とシェル形成のどちらが先に起こるかを知る事は重要である。そこで、円板試料を $800^\circ\sim 1200^\circ\text{C}$ で各 1 時間焼成し、粉碎後XRD測定を行った。結果をFig.3-14 に示す。尚、比較の為に原料BTだけを熱処理した試料についても示した。純粋なBTでは、 $800^\circ\sim 1200^\circ\text{C}$ の熱処理温度に依存せず、XRDのプロ

ファイルはほとんど変化しなかった。これに対して、 Nb_2O_5 と Co_3O_4 を同時に添加したComp.NとComp.Cでは、何れも 800 °C の熱処理から純粋なBTのプロファイルとは差異が見られた。つまり、800 °C の熱処理を行う事で、(002)面と(200)面のピークはブロード化し、その間の特に $2\theta=45^\circ$ 付近の強度が大きくなった。これにより純粋なBTと比較してピークの分離の程度が不明瞭になった。更に、熱処理温度が上昇するにつれて2つのピークは徐々に近づき、1200°Cではほとんど分離する事が困難となった。Armstrongら⁷⁾はBTに ZrO_2 を添加した系で同様なX線回折測定を行った。彼らは(400)面と(004)面について検討したが、ストレスを受けたシェルは擬似立方晶系を示し、粒成長が抑制されコアシェル構造を有する場合にはこれらの面の間に(040)面からの回折が見られたと報告している。従って、本組成系では少なくとも 800°C の段階でBTの結晶は既に変化しているといえ、800°CでBTと Nb_2O_5 や Co_3O_4 との反応が既に起こっている事を示している。Fig.3-4 からこの温度では緻密化は起きていなかった。従って、この系では緻密化に先だって、BTと添加物との反応が起こるといえる。NbとCoはBTペロブスカイト格子のTiサイトに固溶すると考えられる。Burn¹⁸⁾やHenningsら³⁾が指摘しているように、このNbやCoの固溶したBTの領域がシェルを形成すると考えられる。それ故、緻密化はシェル間の物質移送によって行われていると思われる。

3.3.2 コアシェル形成過程

Fig.3-13 の DSC 測定結果で述べた通り、DSC によってコアからだけの情報を得る事が可能である。焼成温度を変化させた試料の DSC 測定から、コアシェル構造が焼成過程でどのように形成されていくのかを理解できる可能性がある。Fig.3-13 で、125°C 付近に見られるピークの面積は、強誘電性相転移に伴って系に吸収されるエンタルピー(ΔH)を示している。この ΔH はコアの性質に影響される。そこで、 T_c と ΔH が焼成温度に対してどのように変化するか調査した。Fig.3-15 にその結果を示す。Fig.3-15 には、1320°C で焼成後急冷した Comp.N と Comp.C について測定した結果を塗りつぶした記号で加えた。また、Comp.C は 1330°C 焼成試料で 80°C 強と 130°C に2つの DSC ピークを示した。これは Fig.3-13 でも明白である。そして 1340°C 焼成では 130°C のピークが消滅し、約 94°C 付近のピークだけを示した。この低温に出現したピークを Fig.3-15 に点線で示した。

Comp.Nの T_c は焼成温度が高くなるにつれて徐々に低温へシフトした。また、 ΔH は 1280°Cまで減少した後、1300°C以上では減少速度が小さくなった。800°C程度からのシェル形成反応では、イオン半径が Ti^{4+} の大きさに近い事から、NbやCoはTiサイトに固溶する。Shannon¹⁹⁾によれば、6 配位のイオン半径は、 Nb^{5+} :0.064nm、 Co^{3+} :0.0525nm、 Ti^{4+} :0.0605nmである。従って、 Nb_2O_5 や Co_3O_4 との反応によるシェル部の格子の膨張収縮はシェル部のNb/Co組成に依存する。また、Fig.3-7 から分かる通り、1320°CまでComp.Nはほとんど粒成長しなかった事から、シェル領域が増大す

る事はコア体積の減少を意味する。Kinoshitaらは純粋なBTの焼結体においてグレインサイズを 1.1 ~ 53 μm まで変化させた結果、 T_c 以下ではグレインサイズの低下によって内部応力が増大する事を報告している²⁰⁾。また、Arltらは純粋なBTにおいて、グレインサイズが 0.7 μm 以下になると、粒径の減少に伴って 90°ドメイン壁の大きさが小さくなることに起因して内部応力による T_c の低温へのシフトが観察されたと報告している¹⁵⁾。これはセラミックスBTのTCを静水圧下で測定したSamaraの実験結果からも裏付けられる²¹⁾。これらの純粋なBTでの結果を本実験におけるコアシェル構造に応用すると、コア体積の減少は内部応力の増大をもたらすといえる。Fig.3-15で見られたComp.Nの ΔH が減少したのは、シェル形成が進みコア体積が小さくなった結果、内部応力が増加したためと考えられる。Nb₂O₅やCo₃O₄との反応の結果、シェル部の体積は組成に応じてもとのBTより膨張あるいは収縮するが、この場合シェルが成長してコア体積が減少することが T_c の低下や ΔH の減少を引き起こしたと考えられる。原料に用いたBT-05の粒子一つ一つは多結晶体である。しかしながら、Fig.3-11で見られるTEM像ではコア部に粒界が観察されなかった。物質移動速度は温度が高い程活発化すると考えられるが、 ΔH は 1280°C以上でほぼ一定値となった。従って、1280°Cまでの ΔH の減少の仕方が早く、それ以上の温度で減少の仕方が緩やかになったのは、コア部の結晶性が高まった為と考えられる。視点を変えると、1280°Cでシェル形成反応はほぼ終了したといえる。

一方、Comp.Cでは 1320°Cまで T_c はほとんど低温にシフトせず一定値を示した。これはFig.3-7で見られる粒成長が一因と思われる。粒成長によってグレインの数が減り、一個当たりのコア/シェル比が系全体のコアの存在比率を表すと考えられる。Fig.3-11でも見られる通り、粒成長を示してもコアの体積はむしろComp.Nより大きかった。粒成長はシェル部分の成長が主と考えられ、更に、この粒成長によりシェル中のNbやCo濃度はComp.Nよりも低くなる事を示している。この低濃度化はコアの内部応力を低減させる効果があり、コアサイズが大きいことと合せて T_c の変化は小さくなったものと考えられる。尚、Fig.3-15でComp.Cの ΔH がComp.Nのそれよりも小さかったのは、粒成長に伴ってシェルが成長しコアの全体の体積がComp.Nより小さくなったためと考えられる。1330°C以上で見られる90°C付近の第二ピークの出現は既に述べたコアシェル構造の破壊過程を意味している。Comp.Cでも ΔH は1280°Cまで低下しその後僅かに増加した。この場合にもコアシェル形成反応は1280°Cでほぼ終了し、コア部の結晶性が高まった事を意味していると考えられる。

急冷・徐冷に関らず、 T_c および ΔH に差異は見られなかった。これは高温で存在した液相が冷却過程で結晶化する際、系の内部応力増大を引き起こさないためと思われる。Fig.3-6のSEM像およびFig.3-10のXRD測定から表面に存在する二次相量はComp.Nの方が多かった。一般に、存在する液相が母相を良く濡らし、量が十分多く、且つ、母相の溶解度が高い場合には緻密化が促進される²²⁾。しかしながら、本研究では液相の多いComp.Nの方が、液相の少ないComp.Cよりもむしろコアシェル構造

が安定であった。従って、この二次相に着目した解析を試みる事は重要と思われる。以下において、更に詳細に二次相に関する検討結果を報告する。尚、Comp.Nでは母相粒子はほとんど粒成長を示さなかった。これは $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ に近い組成をもつ液相に対して母相が十分な溶解度を持たなかったためと考えられる。

3.3.3 二次相と構成元素

1320°Cで焼成したComp.Nでは $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ (B6T17)が検出されたが、Comp.Cでは二次相の結晶相を確認できなかった事をFig.3-10に関連して述べた。しかしながら、Fig.3-6から分かる通り、Comp.Cでも僅かに二次相が出現していた。そこで、これらの二次相を構成する元素を調べるためにEPMAで試料内部の研磨面を調べた。Fig.3-16及び17にそれぞれ1320°および1340°Cで焼成したComp.NおよびComp.Cの測定結果を示す。Comp.Nでは焼成温度に関らず、Baが少なくTiが多い領域が見られ、焼成温度の上昇に伴って成長している様子が観察された。これはFig.3-10におけるB6T17に相当する二次相と考えられる。一方、添加物であるNbとCoの分布には変化が見られず、ほとんど均一に分布していた。添加したNbとCoがTiサイトを占めると、BTペロブスカイト ABO_3 のA/B比 $=Ba/(Ti+Nb+Co)$ は実質的に低下し、主相の組成は純粋なBTよりTiリッチ側になる。O'BryanらはBaO-TiO₂二元系相図のTiリッチ側に関して詳細な検討を行った²³⁾。彼らはBT-B6T17共存下では1312°Cで共晶点を持つと報告している。また、その後Kirbyらによってこの共晶点は1332°Cであると報告された²⁴⁾。本研究ではFig.3-9の急冷試料のSEM観察によって、少なくとも1320°Cで液相が存在する事が明らかとなった。これは、BT-B6T17共存系に若干のNbやCoが入り、共晶点を下げた事が原因と思われる。

これに対してComp.CではComp.Nとは異なる元素分布状態が観察された。1320°Cにおいて、Baが少なく、TiとCoが多い相が数 μm の大きさで多数存在した。しかしながら、1340°CではBa,Ti,Coは何れも均一に分布した。1340°Cの均一な元素分布はコアシェル破壊に伴うものといえる。Comp.Cでは液相が少なかったにも拘らずコアシェル構造がComp.Nと比べて破壊されやすかった。この理由はFig.3-16および17で見られた二次相におけるCoの濃度と関係するものと考えられる。Fig.3-2においてNb+Co量が多いか、Nb/Co比が大きい程TCが安定化する事を示した。更に、このTCの安定性はコアシェル構造が安定している事に因る事をDSC測定とTEM観察から示した。Fig.3-16で見られたCoの偏析はFig.3-6における母相中でのCo量が少ない事を示唆している。つまり、Baが少なく、TiとCoを多く含む二次相が存在している間は、Comp.Cの母相のNb+Co量は2atom%より少ないがNb/Co比は高いといえる。しかしながら、焼成温度の上昇に伴って、二次相から母相へCoが供給される事によってNb+Co量が2atom%に近づくものの、Nb/Co比が小さくなってしまふ。これによってコアシェル構造が不安定になり、ついには破壊されたものと考えられる。

3.3.4 緻密化のメカニズム

以上の事から焼成過程で添加物が二次相を形成し、NbやCoの母相中の濃度が変化する事が示された。一方、Fig.3-4 でComp.NとComp.Cは異なる収縮挙動を示した。この収縮挙動の差異と二次相とは何らかの関連性があると思われる。そこで、緻密化のメカニズムを探るために、等温収縮挙動を測定した。測定結果をFig.3-18 に示す。測定温度は 1115°、1215°および 1270°Cの 3 点について行った。ここで、Fig.3-4 と比較すると、1115°Cは収縮開始直後の温度、1215°CはComp.NおよびC共に最も収縮速度が大きい温度、そして 1270°CはComp.Nで緻密化がほぼ終了して緩やかな収縮を示し始めた温度であり、Comp.Cでは 2 段目の収縮が開始され始めた温度に相当する。Fig.3-18 から等温収縮曲線はFig.3-19 に示す 3 つの領域に分類されるといえる。つまり傾き m_1 を持つ直線部分の領域 1、傾き m_2 を持つ直線部分の領域 3、およびそれらの遷移過程の領域 2 である。ここで、Fig.3-18 で線収縮率が温度の順番通りになっていない。特に 1270°Cにおいて顕著であった。これは、各温度に到達した直後の寸法に対する割合で縦軸をプロットした為である。

領域 1 では何れの試料、何れの温度においても約 0.94 の傾き m_1 を示した。その後の領域 3 では温度・組成によって傾き m_2 は異なった。解析結果をTable3-2 にまとめた。Comp.Nでは m_2 は温度が上昇すると 0.40 から 0.2 へ減少した。しかしながら、Comp.Cでは逆に 0.22 から 0.34 へと増加した。1215°Cで見られた 0.08 という値は Fig.3-4 での 1 段目の収縮が終わった平坦な温度領域に相当すると考えられる。領域 IIIにおいて傾き m_2 が数 10 分以上に渡って観測されたという事は、物理的な意味をもつといえる。等温収縮曲線の傾きは緻密化のメカニズムを反映しているといわれている²⁵⁾。しかしながら、これまで述べてきた通り、本組成系においては焼成中にBTと添加物の反応が同時に進行する。これによって等温収縮曲線の直線部の持つ意味は複雑化する。従って、 m_2 の値から緻密化のメカニズムを予想する事は危険である。しかしながら、Comp.Nでは温度が上昇するにつれて、緻密化のメカニズムは早いメカニズム ($m_2=0.40$) から遅いもの ($m_2=0.20$) に、逆にComp.Cでは遅いもの ($m_2=0.22$) から早いもの ($m_2=0.34$) に変化したといえる。Comp.Cでは 1280°Cまででほぼコアシェル構造が形成され(Fig.3-15,DSC)、1280°Cから粒成長速度が大きくなった(Fig.3-7)。この粒成長速度の増加は緻密化のメカニズムが早いものへ変化した事に対応すると考えられる。

3.3.5 拡散対実験とコアシェル構造破壊のメカニズム

コアシェル構造の安定性については $\text{NbO}_{5/2} + \text{CoO}_{4/3}$ 量やNb/Co比が影響しており、焼成中にBTと Nb_2O_5 や Co_3O_4 が反応して緻密化のメカニズムが変化する事を指摘した。緻密化のメカニズムと二次相とは深い関連性があると考えられる。Randallら²⁶⁾や Henningsら⁶⁾はコアシェル構造は溶解析出機構によって形成されると報告している。

しかしながら、本研究においてはB6T17の形成する液相は、微細構造の発達に対してほとんど影響しなかった。Fig.3-15のDSC測定結果は少なくとも1380°CまでComp.Nではコアシェル構造が維持されている事を示している。溶解析出機構が作用しているならば、小粒子の消滅と粒成長が確認できるはずであるが、そのような傾向は液相の少なかったComp.Cでむしろ観察された。Fig.3-16のEPMA測定で、Baが少なくTiやCoの多い二次相がComp.Cでコアシェル構造が不安定になる原因となっている可能性を示したが、ここではコアシェル構造が破壊されるメカニズムを探るために、モデル試料を用いた拡散対実験を行った。この拡散対は(97mol%BT-3mol%NbO_{5/2})と(97mol%BT-3mol%CoO_{4/3})から構成されている。拡散対は次のような手順で作製した。まず、予め作製しておいた2種類の組成を有する粉体からなる顆粒のうち、一方を油圧プレスで金型に流し込みタッピングを行った後、ゆるく手で固め、その後もう一方を同量流し込み、1ton/cm²の圧力で成形した。得られた成形体を所定温度で1時間焼成して評価用試料を得た。ここで、拡散対の接合界面より前者側をNbサイド、後側をCoサイドと以下では略す。Fig.3-20に1250°C、1280°Cおよび1310°Cで焼成した拡散対について、接合界面からの距離をパラメータにとりEPMAで測定したNbとCoの強度をプロットした。尚、Henningら³⁾も類似した拡散対実験を行っている。しかしながら、彼らの拡散対は本組成系とはかなり異なる系であり、この系に適用するには不適切といえる。Fig.3-20から焼成温度が高くなるにつれて、NbサイドのCo濃度が高くなり、1310°Cでは接合界面から600μm離れた部分でも、CoサイドのCo濃度の約1/3程度まで高くなった。これに対してCoサイドにおけるNbの濃度は温度が1310°Cまで高くなっても、せいぜい同じ桁内の増加に留まった。しかもNbの濃度はCoサイドで急に減少した。これに対してCoは接合界面から少なくとも両サイドに200μmまで同レベルの濃度を示した。Fig.3-5から、BT-Nbでは1280°C以上で多くの液相が存在した。しかしながら1250°Cでは液相は観察できなかった。逆にBT-Coでは1300°Cまで液相が観察されなかった。従って、Fig.3-20で1280°C以上でCoがNbサイドに十分拡散したのは、液相が関与している可能性がある。しかしながら、1250°Cで接合界面から200μmまでCoは拡散したのに対し、1310°Cまで温度を高くしてもNbはCoサイドにほとんど拡散できなかった。これらの結果から、CoはNbよりも拡散し易い性質を持っていると結論付けられる。EPMA測定で分ったComp.CにおけるCoを多く含む二次相の消滅により、高い拡散能を有するCoが母相に供給される事がコアシェル構造を不安定にし、破壊に至らしめるメカニズムであるといえる。NbO_{5/2}+CoO_{4/3}量が多い場合、あるいはNb/Co比が高い場合には、Coの量に対して十分なNbが存在し、Coの拡散を妨げる結果コアシェル構造が安定化すると考えられる。この系においてはコアシェル構造の生成メカニズムは液相を介する溶解析出機構ではなく、Nb₂O₅やCo₃O₄がBTの表面で反応を起こしBa(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃のような難焼結性の物質が生成される事によるものと考えられる。Fig.3-4からBT-NbはBTと比較しても焼結性が劣った。Nbが低拡散性を有している事

と併せて、Coと比較してなるべく多量のNbをBT表面近傍に与える事がコアシェル構造安定化に重要であるといえる。

3.4 この章のまとめ

BaTiO₃-Nb₂O₅-Co₃O₄系において緻密化挙動や微細構造に関して調査した。NbO_{5/2}とCoO_{4/3}の総添加量が 2atom%と等しいが、Nb/Co比の異なるComp.N(Nb/Co=3)とComp.C(Nb/Co=1.67)について特に着目して検討した。DSC測定の結果から、Comp.Nではコアシェル構造は1380°Cまで安定であり、母相はほとんど粒成長を示さなかった。しかし、Comp.Cでは1280°Cでも明らかに粒成長が確認され、1330°Cからコアシェル構造の破壊が進行し1340°Cではほぼ完全に破壊された。Comp.Nでは1280°C以上でBa₆Ti₁₇O₄₀(B6T17)に僅かにNbとCoが含まれる液相が存在し、焼成温度の上昇に伴ってその量が増えた。Comp.Cでも1300°C以上で液相が確認されたが、XRDやSEMから1300°C以上での液相量はComp.Nの方が多いいえた。本組成系においてB6T17が主として形成する液相は、微細構造の発達や比誘電率の温度依存性にほとんど影響を及ぼさないといえた。一方、Comp.Cでは1320°CでBaが少なく、TiとCoが多く含まれる二次相が存在した。1340°CではComp.Cにおいて著しい粒成長と共にコアシェル構造の破壊が見られ、この時NbとCoは粒内に均一に分布した。拡散対実験の結果からCoはNbよりも拡散能が大きい事が分り、Baが少なく、TiとCoを多く含む二次相の消滅によって、高い拡散能を有するCoが母相に供給される事がComp.Cでのコアシェル構造破壊メカニズムであると分った。また、この系におけるコアシェル生成メカニズムは、液相を介した溶解析出ではなく、NbがBT表面付近に高濃度で存在する事で難焼結性の物質が生成されるメカニズムであると考えられる。

3.5 参考文献

- 1) K. Okazaki and S. Kashiwabara, "Microstructure and Dielectric Properties of High-Permittivity Ceramics (in Jpn.)," *J. Ceram. Assoc. Jpn.*, **73** [3-1] 106-12 (1965).
- 2) M. Kahn, "Influence of Grain Growth on Dielectric Properties of Nb-Doped BaTiO₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **54** [9] 455-57 (1971).
- 3) D. F. K. Hennings and B. S. Schreinemacher, "Temperature-Stable Dielectric Materials in the System BaTiO₃-Nb₂O₅-Co₃O₄," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **14**, 463-71 (1994).
- 4) W. R. Buessem and M. Kahn, "Effects of Grain Growth on the Distribution of Nb in BaTiO₃ Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **54** [9] 458-61 (1971).
- 5) B. S. Rawal and M. Kahn, "Grain Core-Grain Shell Structure in Barium Titanate-Based Dielectrics," pp.172-88 in *Advances in Ceramics, Vol.1, Grain Boundary Phenomena in Electronic Ceramics*. Edited by L. M. Levinson. American Ceramic Society, Columbus, OH, 1981.
- 6) D. Hennings and G. Rosenstein, "Temperature-Stable Dielectrics Based on Chemically

- Inhomogeneous BaTiO₃,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** [4] 249-54 (1984).
- 7) T. R. Armstrong, K. A. Young, and R. C. Buchanan, “Dielectric Properties of Fluxed Barium Titanate Ceramics with Zirconia Additions,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** [3] 700-706 (1990).
 - 8) H. Y. Lu, J-S. Bow, and W. H. Deng, “Core-Shell Structures in ZrO₂-Modified BaTiO₃ Ceramic,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** [12] 3562-68 (1990).
 - 9) M. L. Mecartney, R. Sinclair, and G. J. Ewell, “Chemical and Microstructural Analyses of Grain Boundaries in BaTiO₃-Based Dielectrics,” pp.207-14 in *Advances in Ceramics, Vol.1, Grain Boundary Phenomena in Electronic Ceramics*. Edited by L. M. Levinson. American Ceramic Society, Columbus, OH, 1981.
 - 10) Y. Park and H. -G. Kim, “Dielectric Temperature Characteristics of Cerium-Modified Barium Titanate Based Ceramics with Core-Shell Grain Structure,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** [1] 106-12 (1997).
 - 11) A. K. Maurice and R. C. Buchanan, “Preparation and Stoichiometry Effects on Microstructure and Properties of High Purity BaTiO₃,” *Ferroelectrics*, **74**, 61-75 (1987).
 - 12) K. H. Härdtl and R. Wernicke, “Lowering the Curie Point in Reduced BaTiO₃,” *Solid State Commun.*, **10**, 153-57 (1972).
 - 13) M. Kuwabara, H. Matsuda, N. Kurata, and E. Matsuyama, “Shift of the Curie Point of Barium Titanate Ceramics with Sintering Temperature,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** [10] 2590-96 (1997).
 - 14) K. Uchino, E. Sadanaga, and T. Hirose, “Dependence of the Crystal Structure on Particle Size in Barium Titanate,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** [8] 1555-58 (1989).
 - 15) G. Arlt, D. Hennings, and G. de With, “Dielectric Properties of Fine-Grained Barium Titanate Ceramics,” *J. Appl. Phys.*, **58** [4] 1619-25 (1985).
 - 16) K. Fukai, H. Hidaka, M. Aoki, and K. Abe, “Preparation and Properties of Uniform Fine Perovskite Powders by Hydrothermal Synthesis,” *Ceramics International*, **16**, 285-90 (1990).
 - 17) W. Zhu, C. C. Wang, S. A. Akbar, and R. Asiaie, “Fast-Sintering of Hydrothermally Synthesized BaTiO₃ Powders and their Dielectric Properties,” *J. Mater. Sci.*, **32**, 4303-07 (1997).
 - 18) I. Burn, “Temperature-Stable Barium Titanate Ceramics Containing Niobium Pentoxide,” *Electrocomponent Science and Technology*, **2**, 241-47 (1976).
 - 19) R. D. Shannon, “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distance in halides and chalcogenides,” *Acta. Crystallogr.*, **A32**, 751 (1976).
 - 20) K. Kinoshita and A. Yamaji, “Grain-Size Effects on Dielectric Properties in Barium Titanate Ceramics,” *J. Appl. Phys.*, **47** [1] 371-73 (1976).
 - 21) G. A. Samara, “Pressure and Temperature Dependence of the Dielectric Properties of the Perovskites BaTiO₃ and SrTiO₃,” *Phys. Rev.*, **151** [2] 378-86 (1966).
 - 22) W. D. Kingery, “Densification during Sintering in the Presence of a Liquid Phase. 1. Theory,” *J. Appl. Phys.*, **30**, 301-306 (1959).
 - 23) H. M. O’Bryan, Jr., and J. Thomson, Jr., “Phase Equilibria in the TiO₂-Rich Region of the

- System BaO-TiO₂,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **57** [12] 522-26 (1974).
- 24)K. W. Kirby and B. A. Wechsler, “Phase Relations in the Barium Titanate-Titanium Oxide System,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** [8] 1841-47 (1991).
- 25)D. L. Johnson and I. B. Cutler, “Diffusion Sintering: I, Initial Stage Sintering Models and their Application to Shrinkage of Powder Compacts,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **46** [11] 541-45 (1963).
- 26)C. A. Randall, S. F. Wang, D. Laubscher, J. P. Dougherty, and W. Huebner, “Structure Property Relationships in Core-Shell BaTiO₃-LiF Ceramics,” *J. Mater. Res.*, **8** [4] 871-79 (1993).

Table 3-1 Composition of samples for the investigation of TC of ϵ .

		BaTiO ₃	NbO _{5/2}	CoO _{4/3}	NbO _{5/2} +CoO _{4/3}	NbO _{5/2} /CoO _{4/3}
		(mol%)				ratio
	sample 1	99.0	0.75	0.25	1.0	3.00
	sample 2	98.5	1.00	0.50	1.5	2.00
	Comp.N	98.0	1.50	0.50	2.0	3.00
	Comp.C	98.0	1.25	0.75	2.0	1.67
	BT-Nb	98.0	2.00	0	2.0	---
	BT-Co	98.0	0	2.00	2.0	---
	sample 3	97.5	1.75	0.75	2.5	2.33
	sample 4	97.2	2.00	0.80	2.8	2.50
	sample 5	97.0	2.25	0.75	3.0	3.00
	sample 6	97.0	2.00	1.00	3.0	2.00
	sample 7	96.5	2.50	1.00	3.5	2.50
	sample 8	96.0	3.00	1.00	4.0	3.00
	sample 9	96.0	2.75	1.25	4.0	2.20
孺	sample 10	95.5	3.25	1.25	4.5	2.60

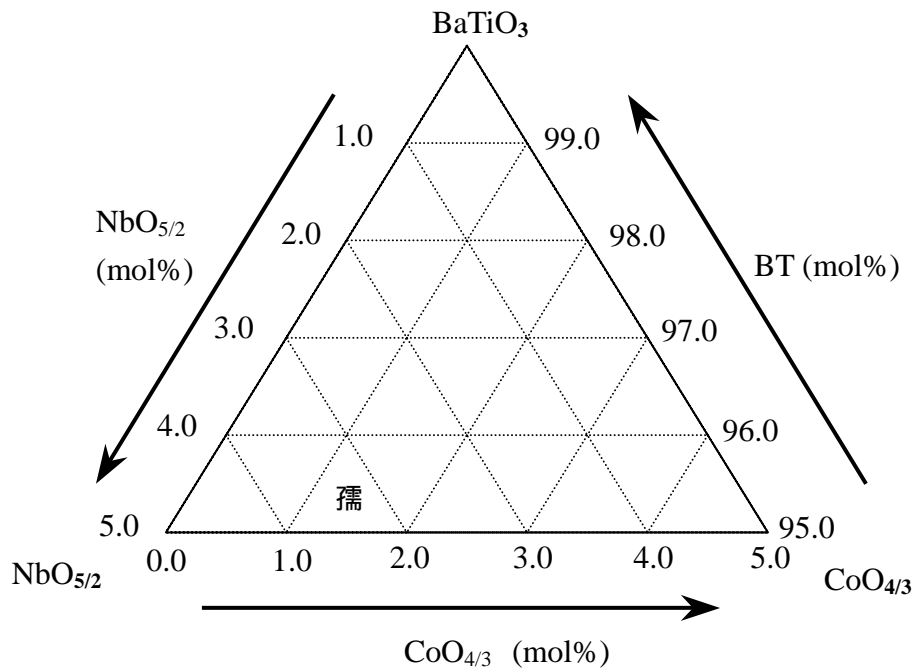


Fig.3-1 Sample composition represented in compositional diagram.

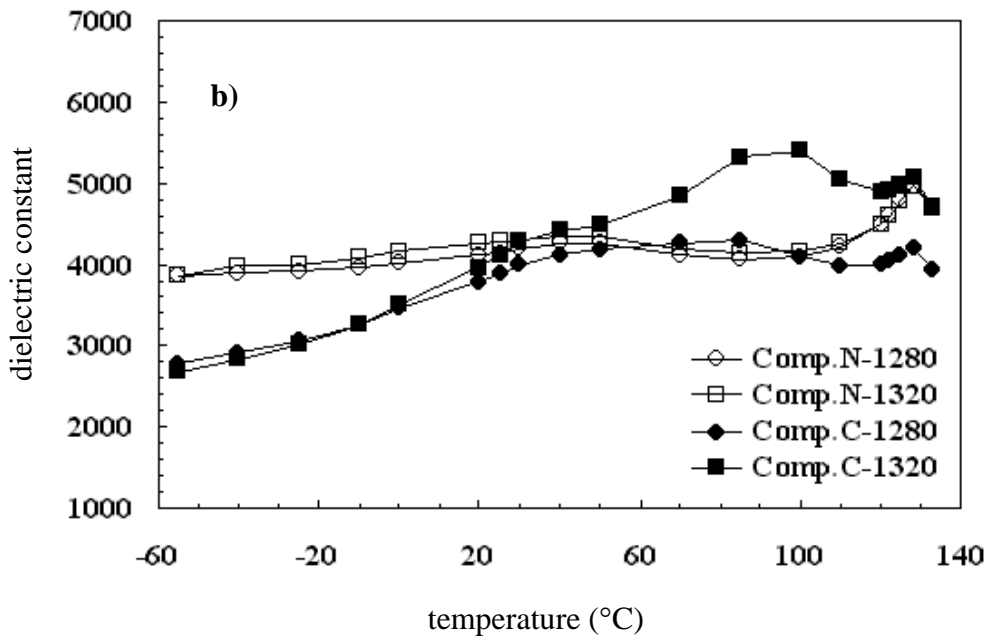
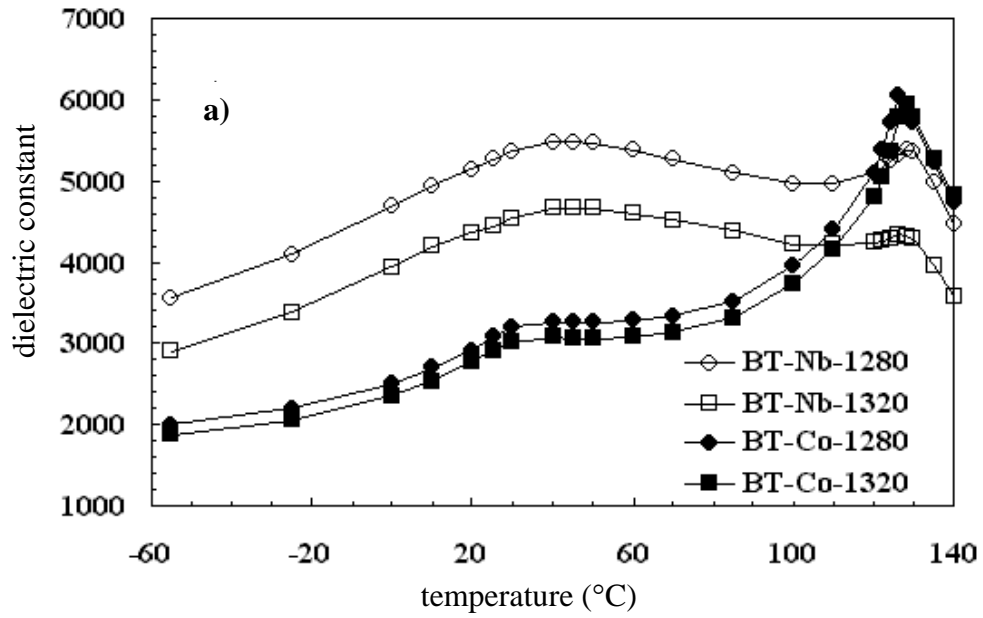


Fig.3-3 Influence of firing temperature on TC of dielectric constant.

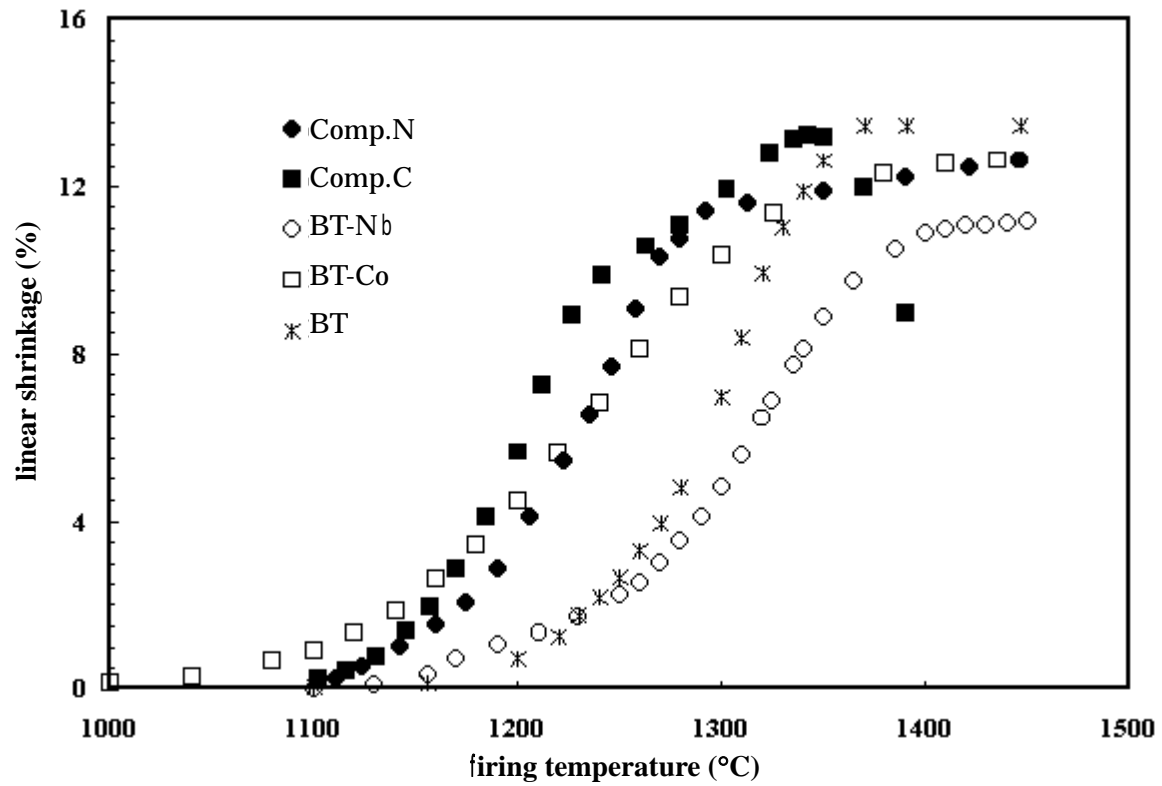


Fig.3-4 Densification behavior in constant-rate heating (10°C/min).

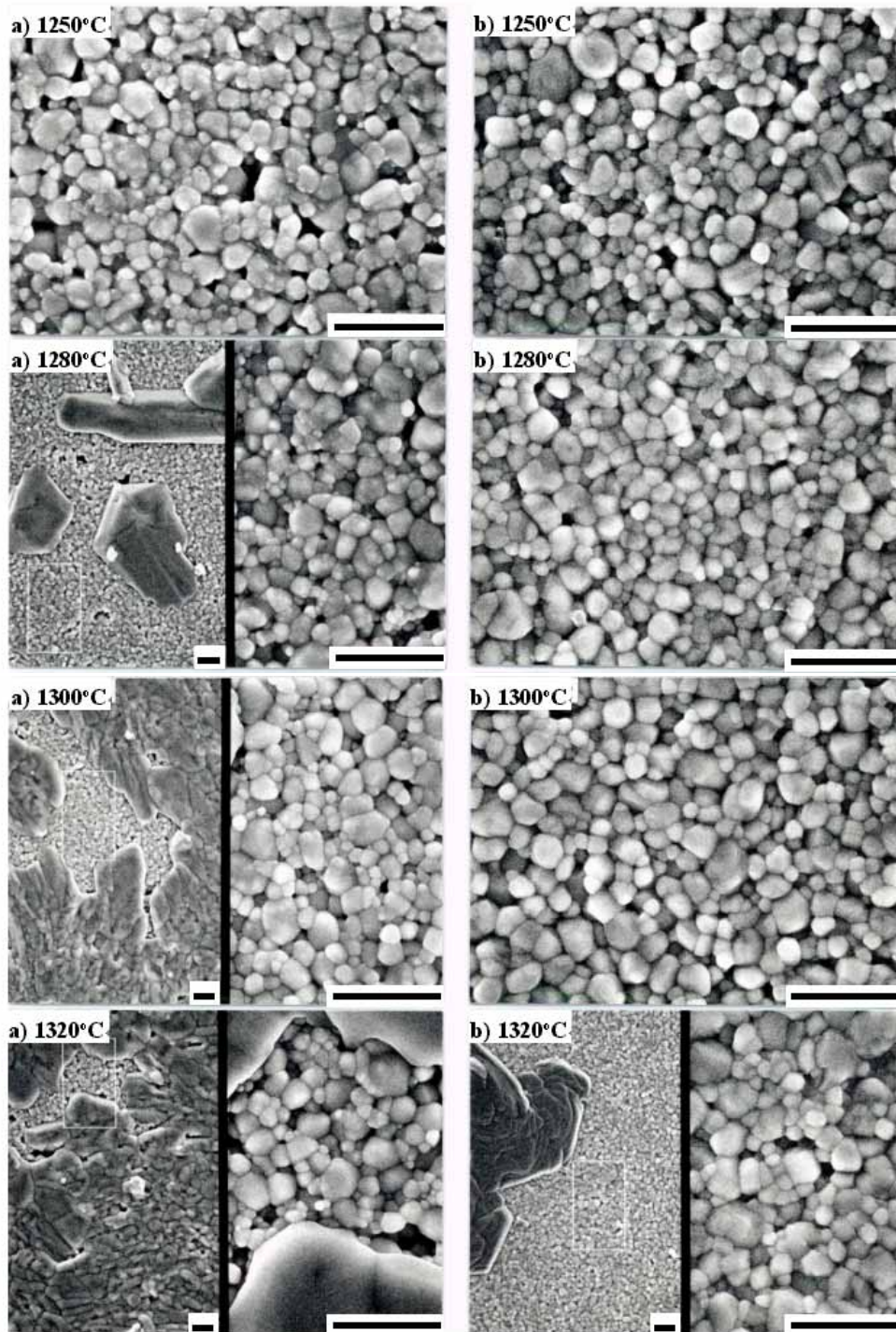


Fig.3-5 SEM micrographs of as-fired a) BT-Nb and b) BT-Co samples fired at various temperatures for 1 hr (bar is 2 μ m).

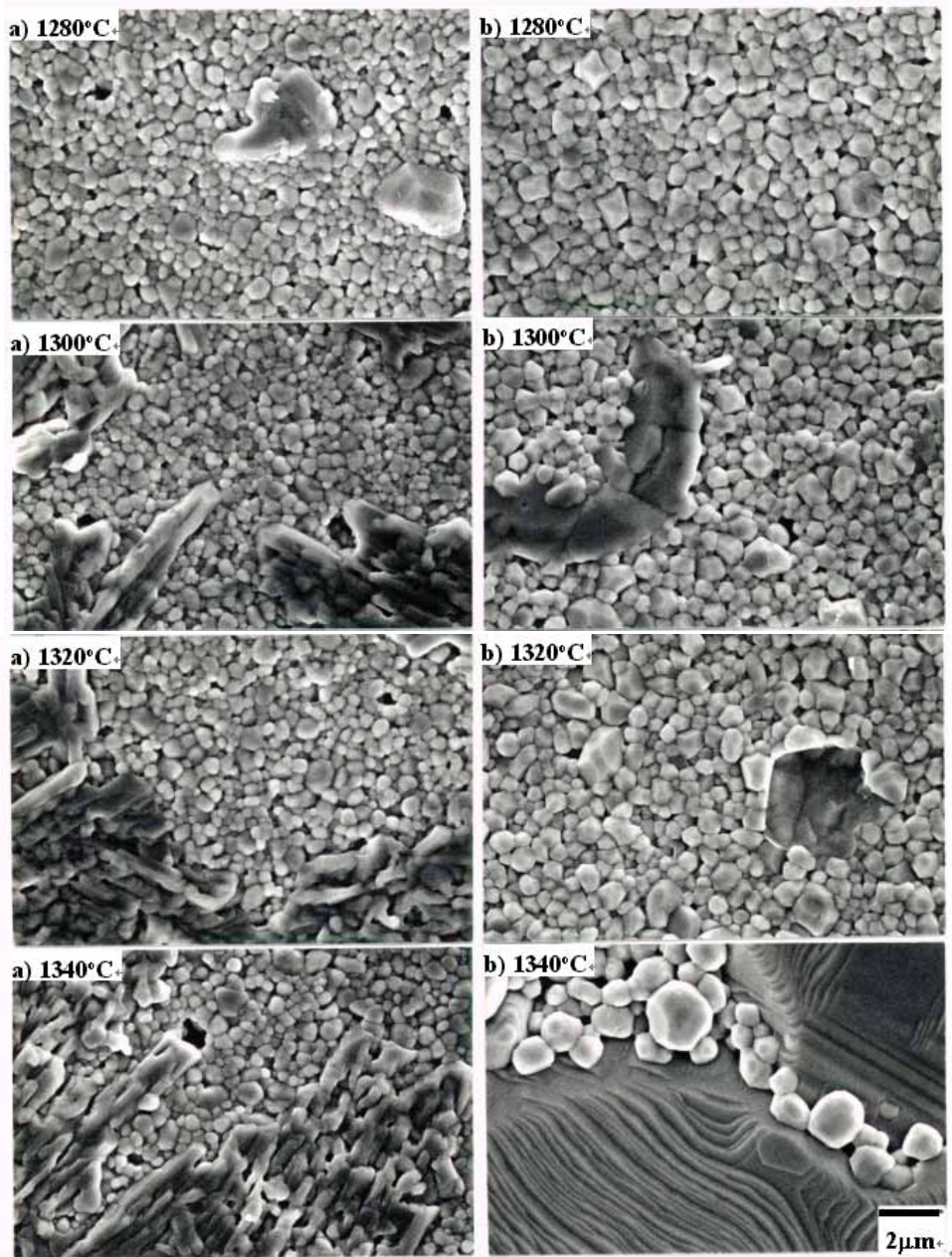


Fig.3-6 SEM micrographs of as-fired a) Comp.N and b) Comp.C samples fired at various temperatures for 1h (bar is 2µm).

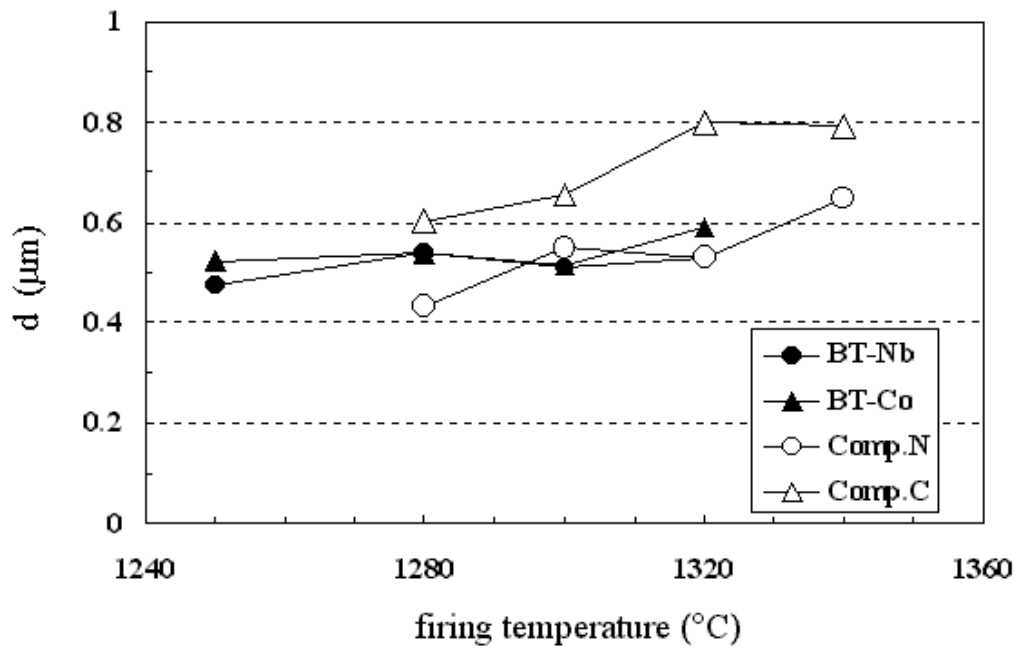


Fig.3-7 Mean grain size, d , as a function of the firing temperature.

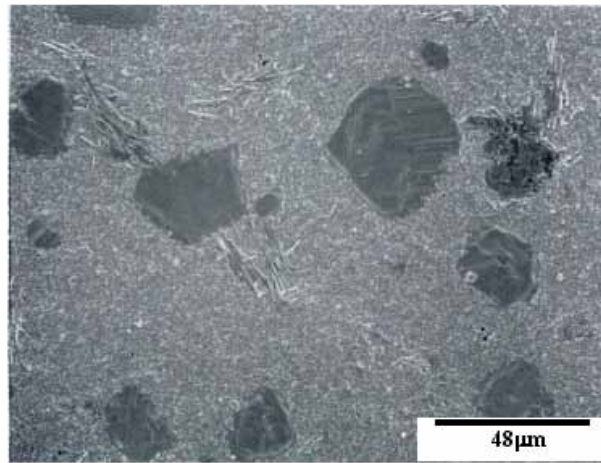


Fig.3-8 SEM micrograph of as-fired Comp.C sample fired at 1330°C.

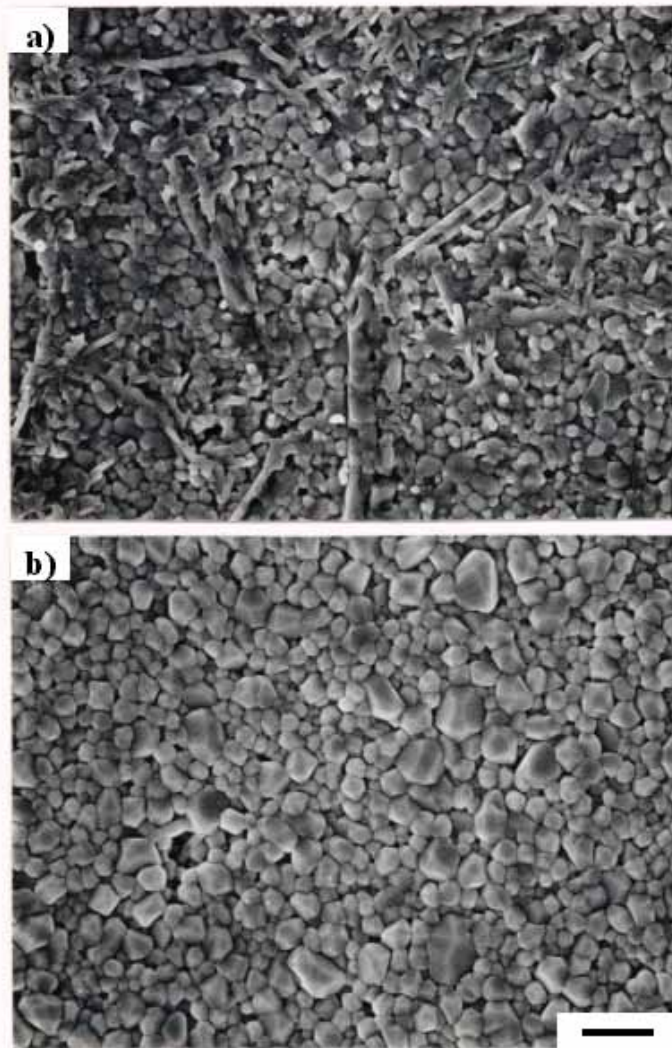


Fig.3-9 SEM micrographs of as-quenched a) Comp.N and b) Comp.C samples after firing at 1320°C for 1hr (bar is 2μm).

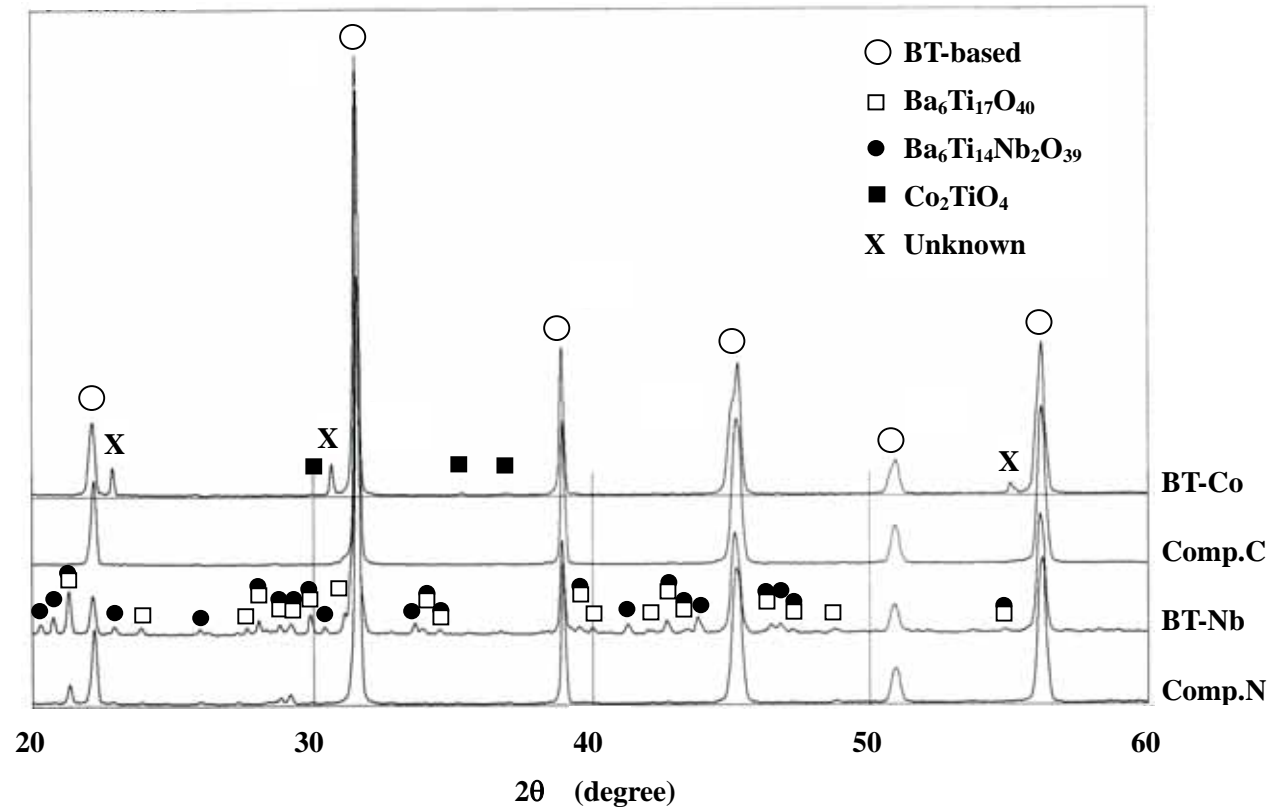


Fig.3-10 XRD patterns of as-fired disk surfaces fired at 1320°C for 1 hr.

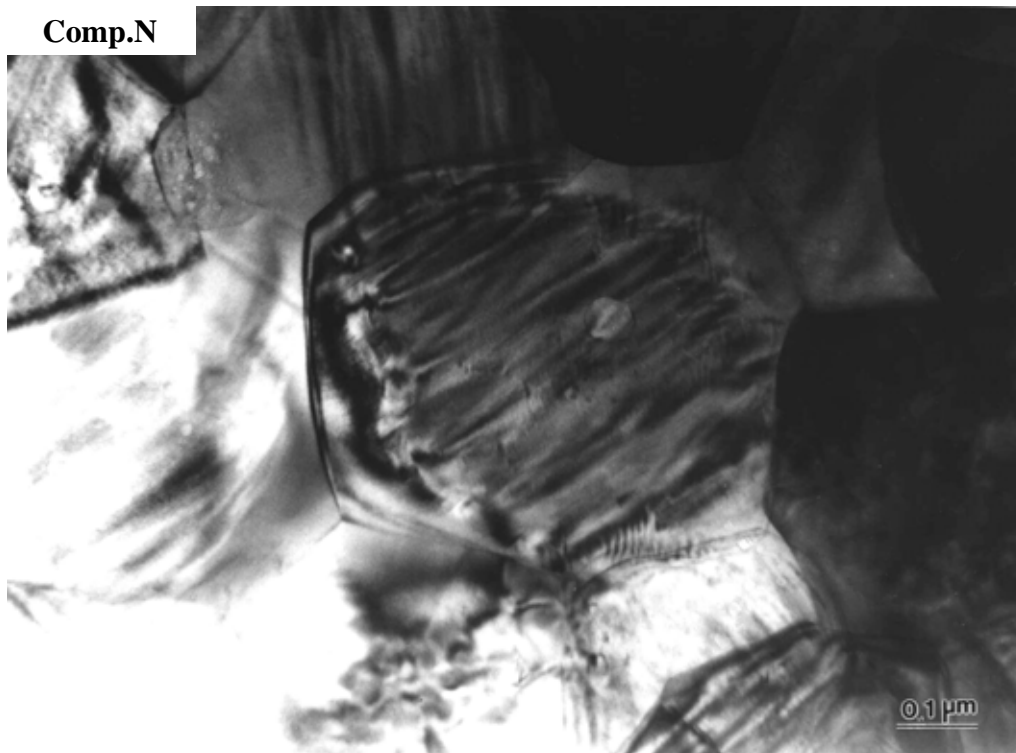


Fig.3-11 TEM bright field images for Comps.N and C fired at 1320°C for 1h.

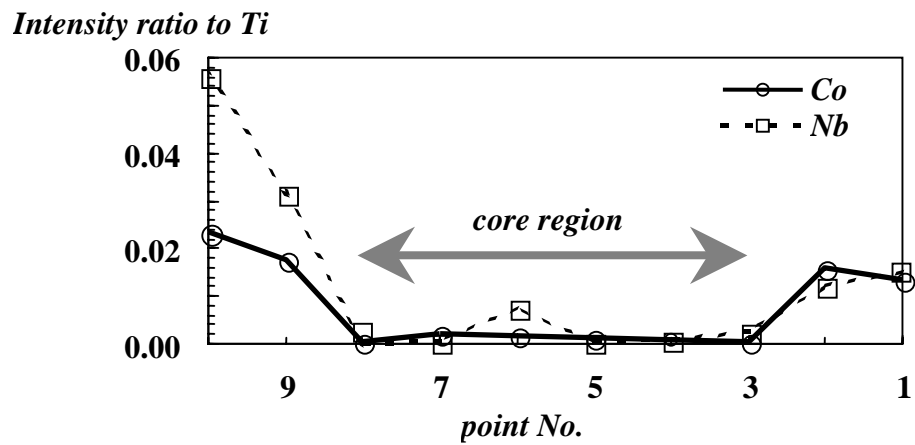


Fig.3-12 EDS analysis in core-shell microstructure indicating the concentration gradient of Nb and Co.

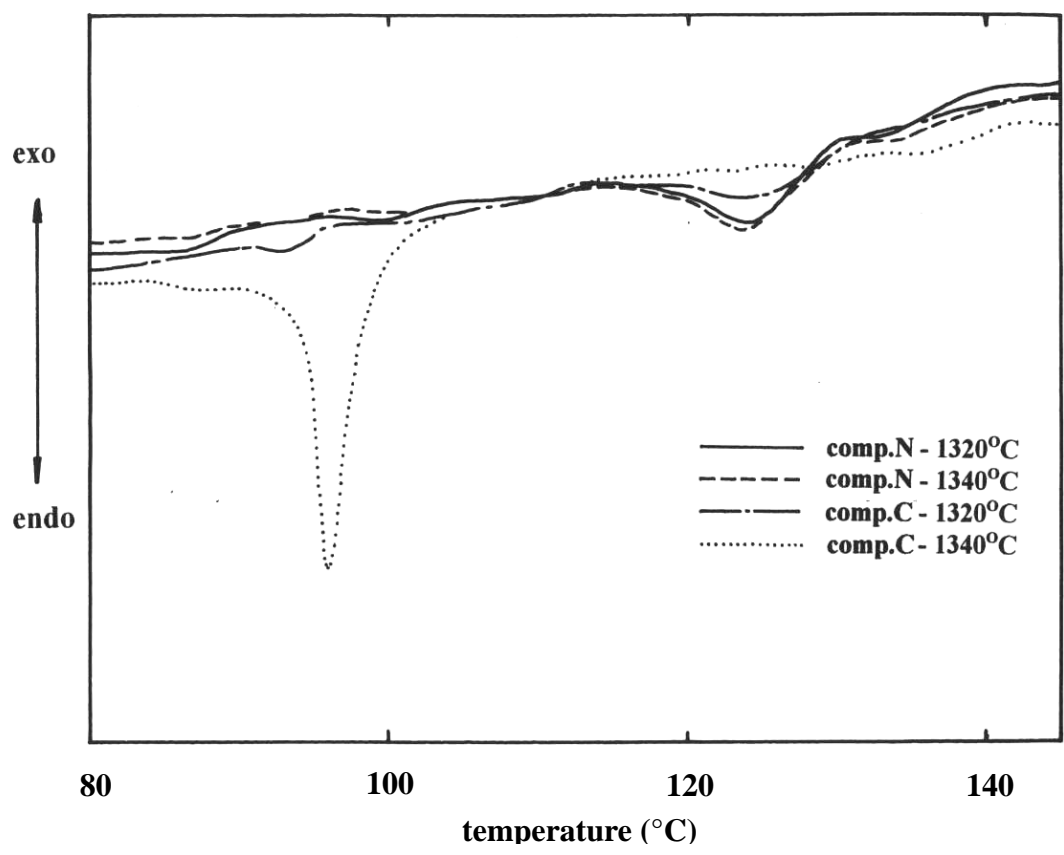


Fig.3-13 Typical DSC profiles for the samples fired at 1320° and 1340°C for 1h.

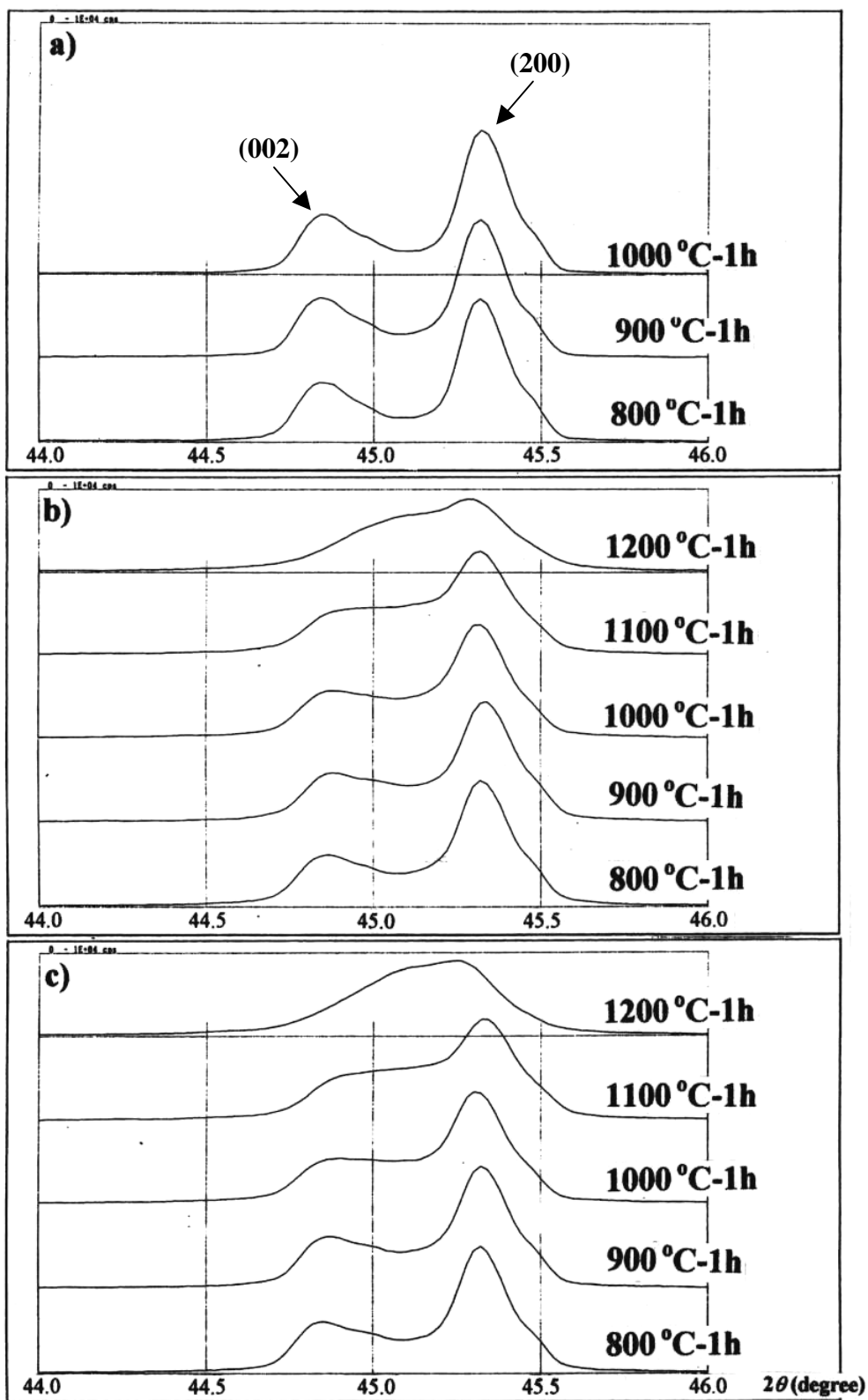


Fig.3-14 Influence of heat treatment on the XRD profiles of (200) and (002) reflections for a) pure BT, b) Comp.N, and c) Comp.C.

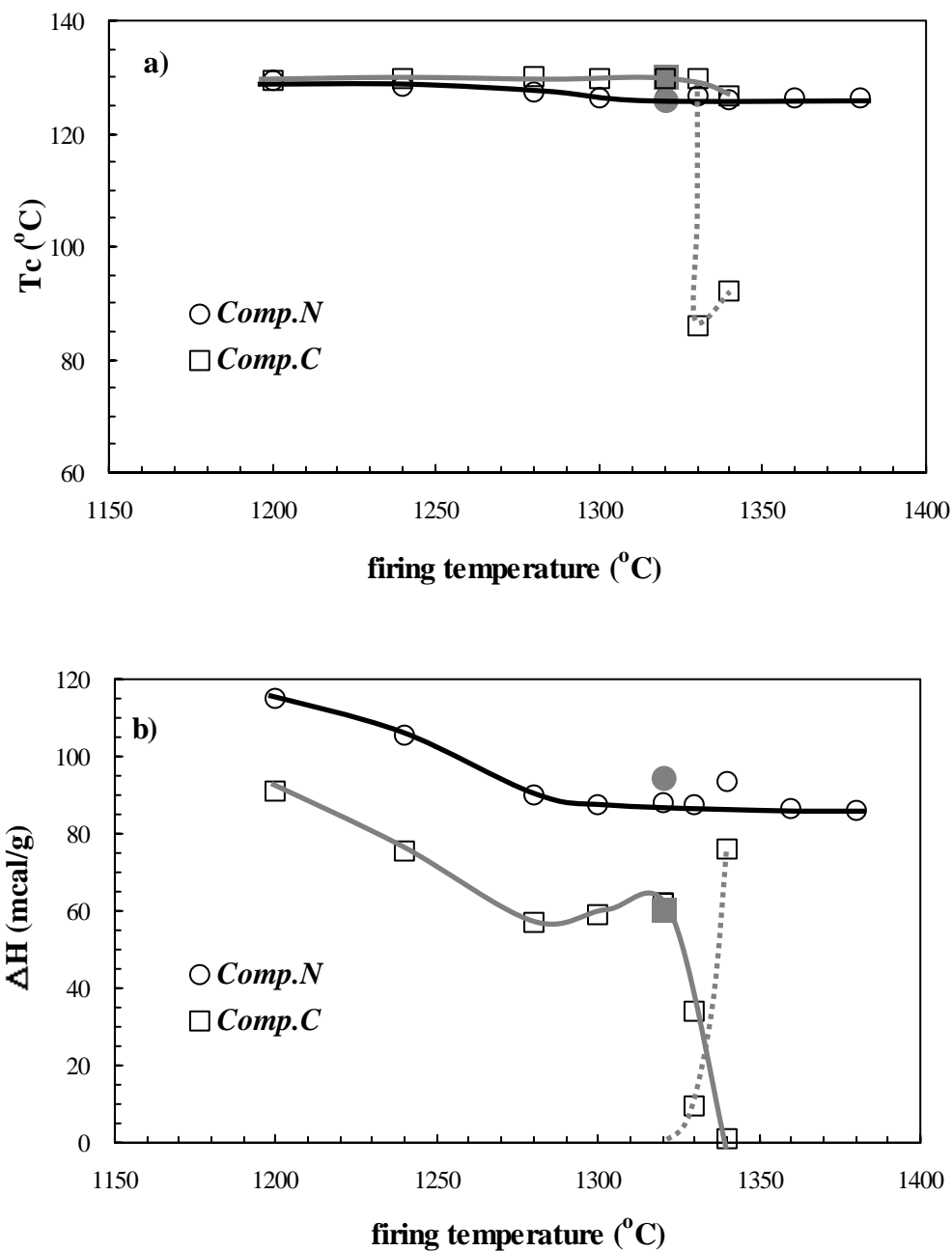


Fig.3-15 Influence of firing temperature on DSC peak: a) Curie temperature, T_c , and b) normalized latent heat, ΔH , for the phase transition. The dotted lines indicate T_c and ΔH occurred at about 90°C in Comp.C fired at 1330° and 1340°C. The filled symbol indicates T_c and ΔH for the quenched samples of Comps.N and C fired at 1320°C.

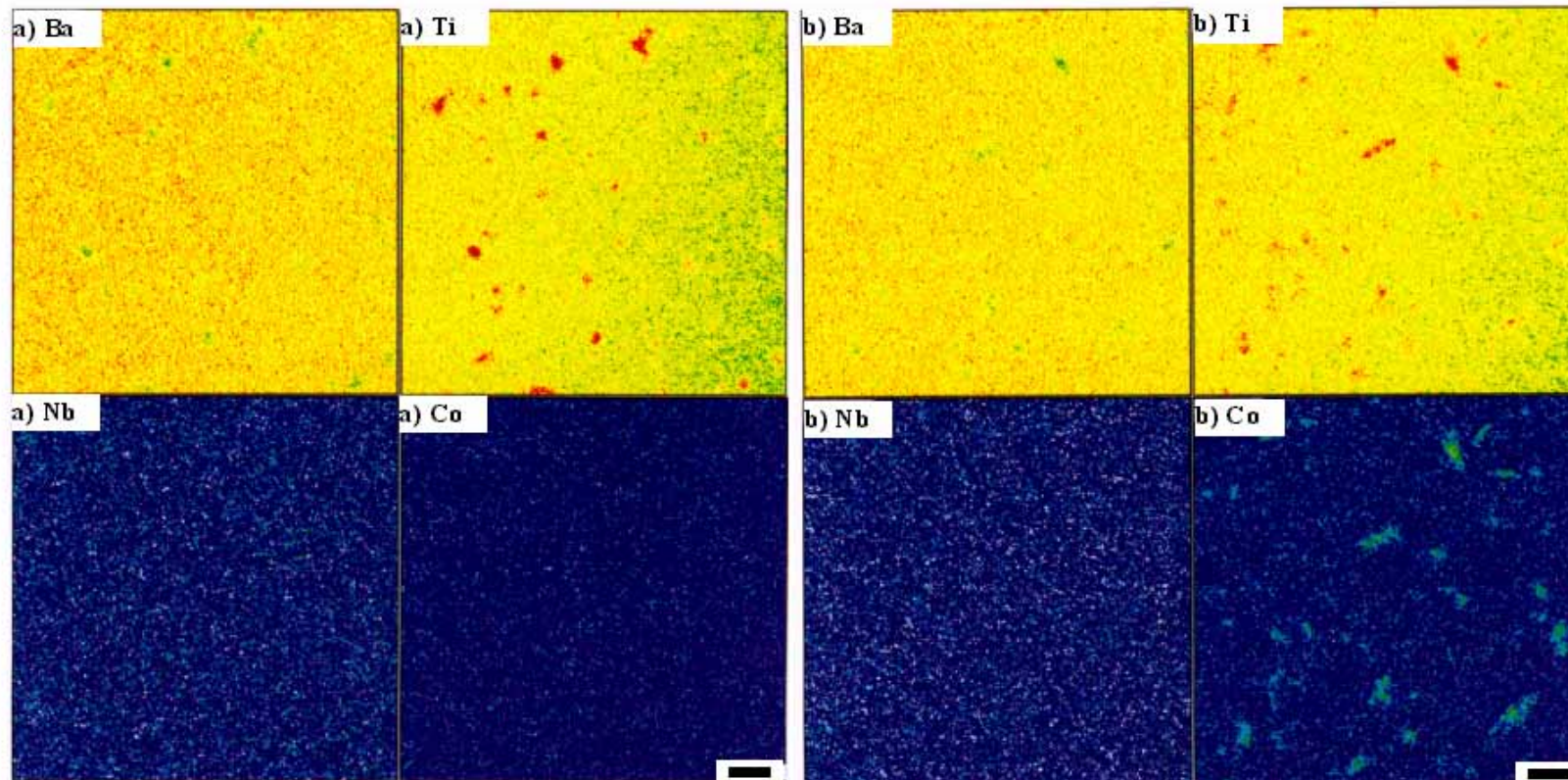


Fig.3-16 Electron microprobe analysis of the constituent elements in a) Comp.N and b) Comp.C samples fired at 1320°C for 1 hr (bar is 5 μ m).

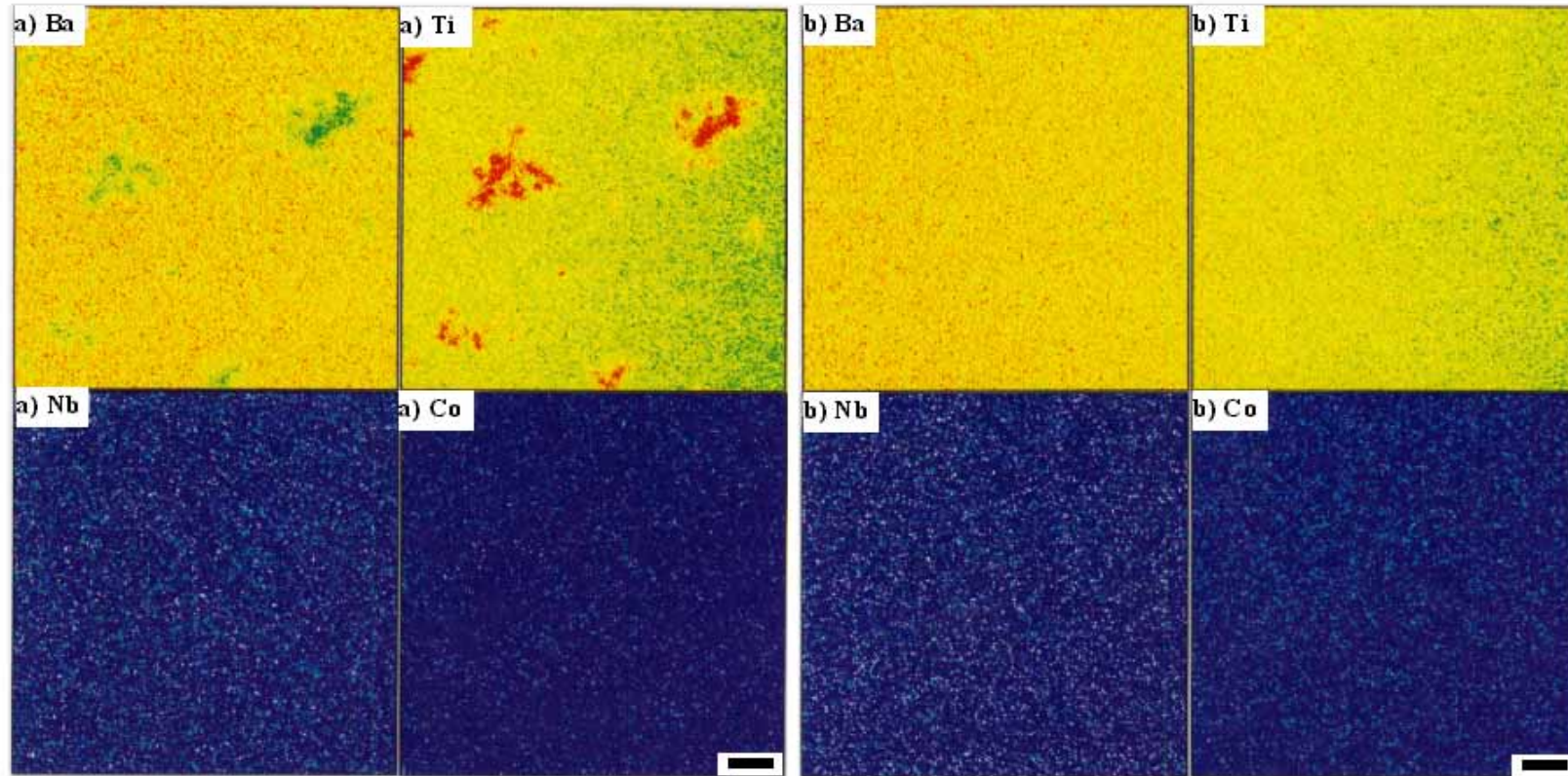


Fig.3-17 Electron microprobe analysis of the constituent elements in a) *Comp.N* and b) *Comp.C* samples fired at 1340°C for 1 hr (bar is 5 μ m).

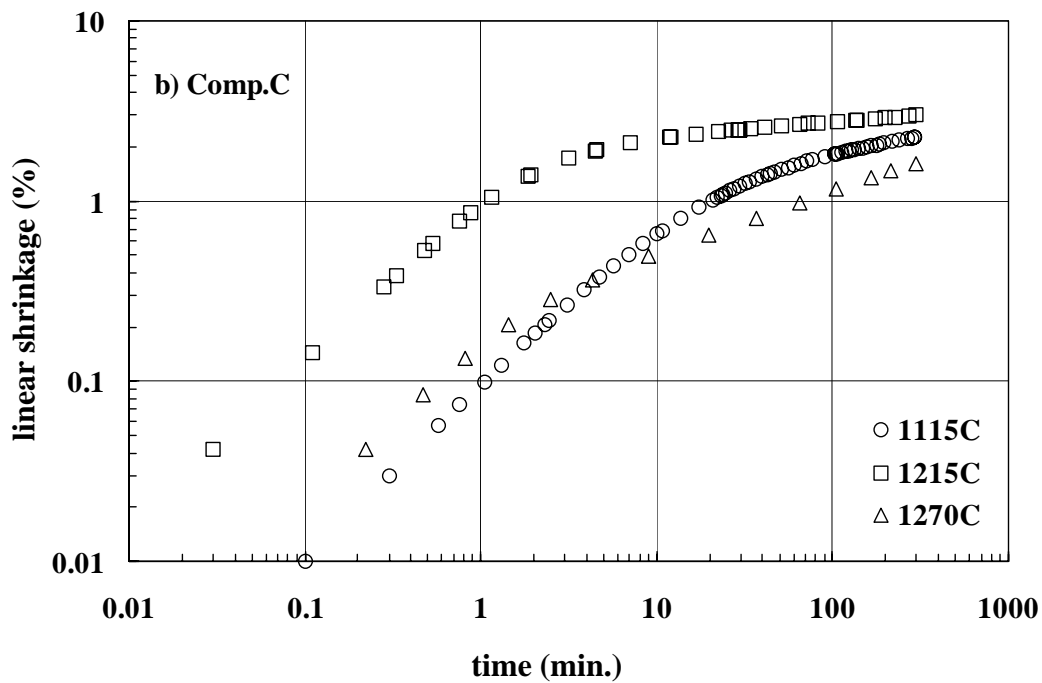
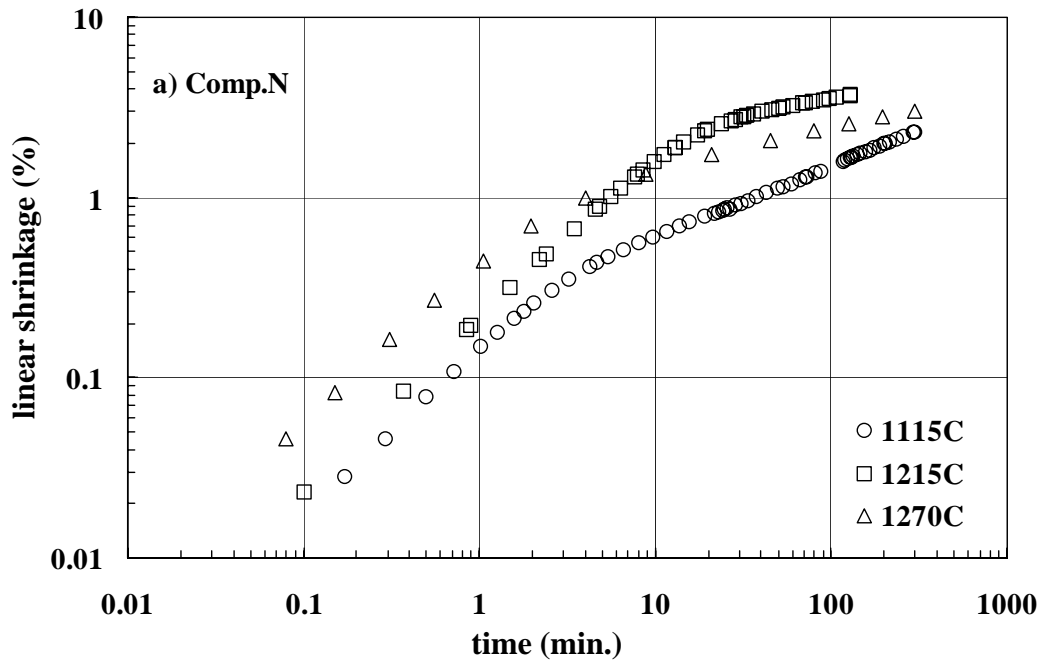


Fig.3-18 Log shrinkage-log time plot of the isotherms at 1115°(○), 1215°(□), 1270°C(△) for a) Comp.N and b) Comp.C.

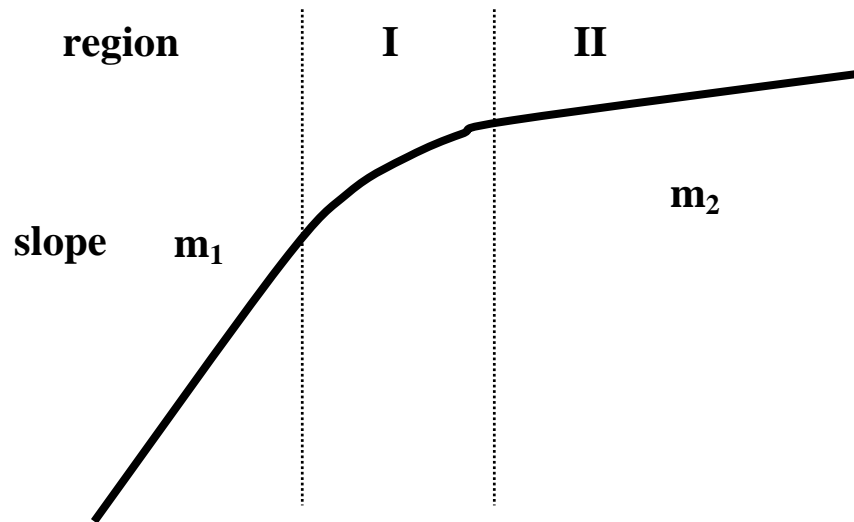


Fig.3-19 Schematically illustrated typical densification isotherm.

Table 3-2 Slope, m_2 , obtained from isotherms in Fig.4-19.

firing temperature (°C)	Comp.N	Comp.C
1115	0.40	0.22
1215	0.19	0.08
1270	0.20	0.34

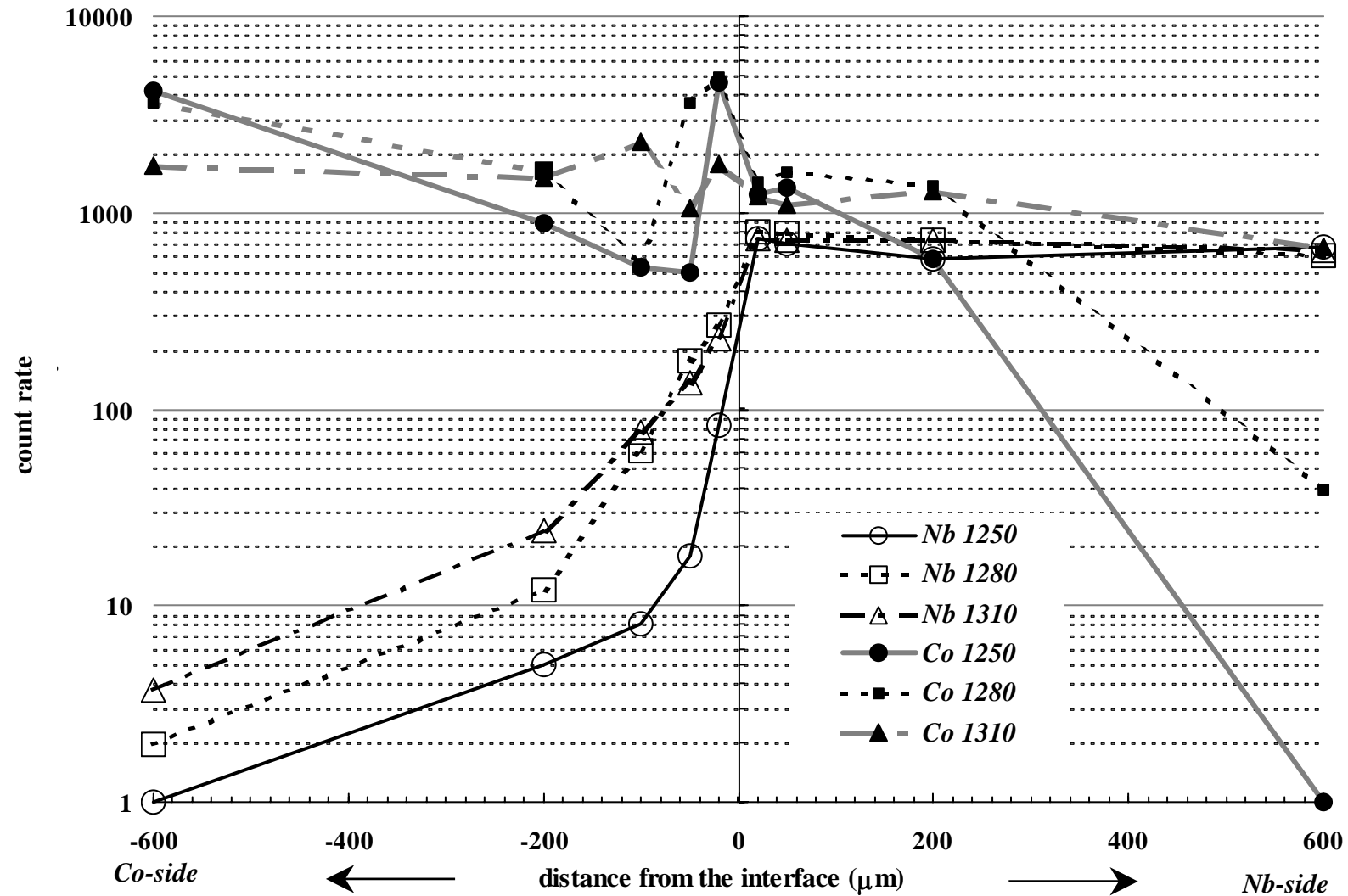


Fig.3-20 Diffusion profiles of Nb and Co in the diffusion couple fired at various temperatures.

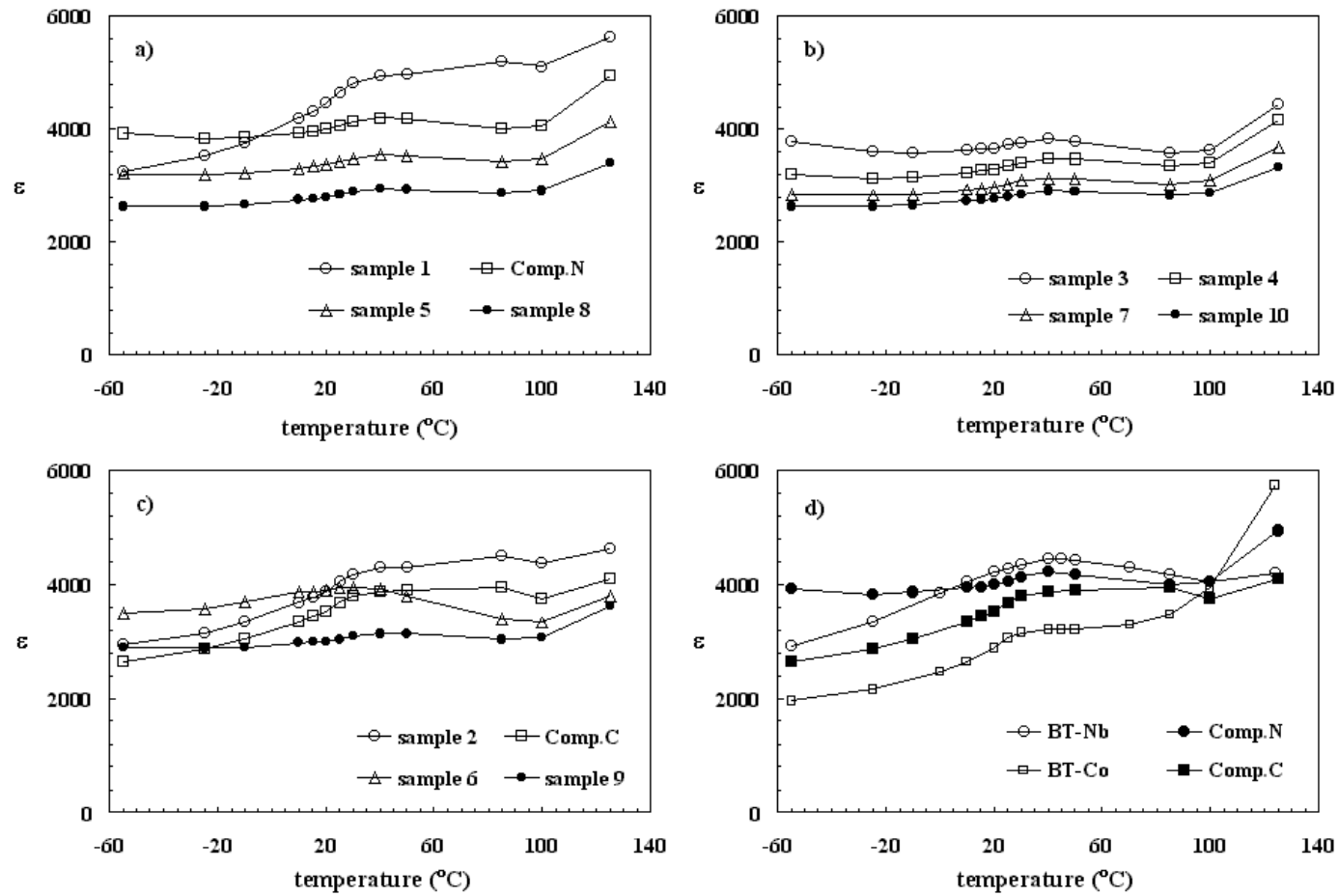


Fig.3-2 TC of ϵ for samples with various compositions fired at 1300 $^{\circ}\text{C}$ for 1h.

第4章 BaTiO₃-MgO-希土類系Ni-MLCC用誘電体材料の微細構造と電気特性

第3章ではBT-NbO_{5/2}-CoO_{4/3}系誘電体材料において、緻密化の過程を丁寧に調査し、わずかな組成の差が微細構造や電気特性に与える影響について述べた。その結果、コアシェル構造の形成メカニズムや破壊のメカニズムを明らかにした。この系はAg/Pdを内部電極とする積層セラミックコンデンサ(MLCC)のB特性材料 (Fig.1-2 参照) として良く知られている。この組成系に限らず、比誘電率の温度依存性が小さく粒成長の抑制された組成系、例えば、SrTiO₃-PbTiO₃-CaTiO₃系¹⁾、BTにNbを単独添加した系²⁾、BT-CdBi₂Nb₂O₉系³⁾、BT-ZrO₂系⁴⁾、あるいはPb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O₃-PbTiO₃-MgO-PbO系⁵⁾などでコアシェル構造が確認されている。Niを内部電極として用いるMLCC用の材料においても、コアシェル構造が確認されており⁶⁾、第3章においてコアシェル構造の生成メカニズムや電気特性との関連性を検討したことは意義深いものであると思われる。

近年、携帯電話を中心とした電子機器の小型化やCPUの高速化に伴う大容量化の要求は近年益々強くなっている。この為、MLCCでも激しい勢いで小型化・大容量化が行われてきた。MLCCの小型化・大容量化を達成する為には、薄層化・多積層化が必須である。この為、大容量MLCCでは多積層化によって使用する内部電極量が多いため、内部電極コストが大きな割合を占める事となる。従来用いられていた貴金属Pdはここ数年で高騰したため、現在では貴金属内部電極に代わって、卑金属のNiが内部電極に用いられている(Ni-MLCC)。Ni-MLCC用B特性誘電体材料の開発は古くから行われてきたが、1987年頃から希土類酸化物の添加によって高温加速寿命が著しく改善できる事が分ってきた。FujikawaはBT系誘電体材料にY₂O₃とMnOを同時に添加する事で、高温負荷および湿中負荷試験に十分耐え得る実用的な材料を報告している⁶⁾。同様な希土類添加効果について多くの報告がある⁷⁻¹⁰⁾。

そこで第4章では、初めに希土類元素の種類を変化させた場合の微細構造や電気特性に及ぼす影響に関して述べ、イオン半径との関連性について考察する。次に特定の希土類酸化物、Sm-Ho及びDy-Ho、での比較を行い微細構造の発達と電気特性への影響を詳しく述べる。最後に、Dy添加系とHo添加系で微細構造をほぼ同じく調製した試料を用いて、電気特性を詳細に比較し、化学組成が異なる場合の微細構造の影響について考察する。

4.1 希土類の種類と微細構造・電気特性の関係

ここではまずNd~Ybまで希土類の種類を変化させた場合、Ni-MLCCの電気特性や微細構造がどのような影響を受けるかについて述べる。Table4-1に試料の組成と作製したNi-MLCC試料の誘電体一層厚みを示す。試料の組成は、希土類元素の種類だけが異なり、その他は同じとした。また、誘電体一層厚みはBT-NdとBT-Ybでやや厚くなったが、その他の試料ではいずれも3.4~3.6μmとほぼ等しかった。

4.1.1 室温での比誘電率・誘電損失への影響

静電容量の測定値と交差面積、一層厚みおよび積層数から計算で求めた室温の比誘電率および室温の誘電損失($\tan\delta$)が焼成温度に対してどう変化するかを Fig.4-1 に示す。Fig.4-1 から、比誘電率および $\tan\delta$ の焼成温度依存性は 2 つに大別できるといえる。軽希土類酸化物を添加した BT-Nd, BT-Sm, BT-Gd では他の試料と比較して高い比誘電率と $\tan\delta$ を示した。更に、 $\tan\delta$ は焼成温度の上昇に伴って著しく悪化した。これと比べて、BT-Y, BT-Ho, BT-Yb では比誘電率および $\tan\delta$ は共に小さく、且つ、 $\tan\delta$ の焼成温度上昇に伴う悪化の程度も小さかった。BT-Dy は両者の中間的性質を示した。

4.1.2 微細構造への影響

Fig.4-1 で見られた焼成温度依存性は微細構造の発達と関係すると思われる。そこで、複数枚の SEM 写真を用いて第 3 章 3-2-2 で示した Fig.3-7 と同様の定義に則り、300 粒子以上のデータに基づいて求めた平均粒径を焼成温度に対してプロットした (Fig.4-2)。Fig.4-2 は各試料の粒成長挙動を示している。Fig.4-1 で電気特性の焼成温度依存性は 2 つに大別できたが、Fig.4-2 の粒成長挙動についても同様な分類が可能であった。すなわち、軽希土を含む BT-Nd, BT-Sm, BT-Gd は特に 1290°C 以上で急激な粒成長を示した。また、それ以下の温度においても既に粒成長が観察された。これに対して、中重希土を含む BT-Y, BT-Ho, BT-Yb では 1370°C あるいはそれ以上の高温でも粒成長はほとんど見られなかった。更に、ここでも BT-Dy は両者の中間的な挙動を示し、比較的低温域においては前者に近い粒成長を示し、高温では後者に近いという挙動といえる。ここで、試料破断面の SEM 観察結果から、BT-Nd, BT-Sm, BT-Gd は 1250°C 以上、BT-Dy, BT-Y, BT-Ho は 1270°C 以上、そして BT-Yb は 1290°C 以上で十分緻密化していた。

4.1.3 比誘電率の温度依存性への影響

次に 1250°C ~ 1310°C で焼成した試料の ϵ の TC を測定した結果を Fig.4-3 に示す。Fig.4-1 の室温の比誘電率だけでなく、約 120°C 以下の温度範囲でこれまでの分類が成り立つ事が分る。すなわち、中重希土を含む BT-Y, BT-Ho, BT-Yb では約 120°C 以下の広い範囲で、軽希土を含む BT-Nd, BT-Sm, BT-Gd よりも ϵ が小さくその温度依存性が小さかった。更に、BT-Dy は 1290°C 以下の焼成温度では前者と同様に低い ϵ でフラットな TC を示したが、1310°C まで焼成温度を高めると後者と類似の性質を示すようになった。ここで、1310°C 焼成試料のうち BT-Nd, BT-Sm, BT-Gd は 40°C~50°C 付近のブロードなピークより高い温度領域では ϵ が単調に低下した。また、その他の試料・焼成温度では 125°C 付近にブロードなピークが観察されており、第 3 章で述べたように、試料がコアシェル構造で形成されていることを示している。一方、1310°C で焼成した BT-Nd, BT-Sm, BT-Gd では 125°C 付近のピークが不明瞭となって

おり、1290°C以上の焼成温度で急激に粒成長していることも考慮すると、コアシェル構造が破壊されていることが示唆される。すなわち、軽希土を添加するとコアシェル構造は壊れやすく、重希土を添加するとコアシェル構造が安定化するといえる。また、ここでは示さなかったが、コアシェル構造が破壊され易いほど低温で緻密化し、破壊され難いほど緻密化が遅れるといえた。

4.1.4 高温加速寿命に及ぼす希土類種の影響

希土類添加によって高温加速寿命が大幅に改善される事がこれまでに多く報告されている¹⁻⁵⁾。これまでの報告では希土類の中でもDy, Ho, Er, Yといった比較的原子半径が中程度から小さい希土類酸化物が寿命改善に寄与するとされている。従って、本実験の試料に関しても高温加速寿命試験(HALT: highly accelerated life test)を行った。Fig.4-4に150°C -70VのHALTで得られた平均寿命を焼成温度に対してプロットした。BT-Ybは他の試料と比べて明らかに挙動が異なった。BT-Ybは1290°C以上で緻密化するが、Fig.4-4からBT-Ybの緻密化が進行するにつれて寿命がゼロに近づく事が分る。一方、その他の試料については多少のばらつきがあるものの、焼成温度が高くなるにつれ、すなわち、緻密化が進行するにつれて徐々に寿命が長くなった。また、寿命レベルそのものは希土類種で大きな違いは見られなかった。但し、BT-Ndに関しては、誘電体の一層厚みが大きく、電界強度は他の試料より低くなっている。従って、実質的には他より低い寿命と考えられる。

これまでの報告に比べて、本実験での加速寿命試験結果は希土類種依存性が小さかった。例えば、岸らはF特性、B特性に限らず添加する希土類酸化物の種類によってHALTでの寿命は大きく変化し、Sm以上のイオン半径を有する希土類を添加した場合ほとんど寿命が発現しなかったが、DyやHoを添加すると3~5桁も寿命が改善されたと報告している。¹¹⁾ 彼らの試料は本実験と比較して厚く(5, 10 μ m)、またHALT条件が異なる(150°C-200V)。加えて、積層枚数が多い量産ベースの試料を用いていた。Fig.4-4から分かる通り、寿命レベルは高々1000秒前後と低く、希土類酸化物種の差異がYbを除き不明確であった。本実験の組成系はMgO添加量が1.0atom%と多く、アクセプタ過剰組成である可能性が考えられる。また、積層数は20層と岸らの試料とは組成も含めてかなり異なる。このような原因が重なった結果、本実験においては希土類種依存性が強調されなかったものと思われる。

4.1.5 イオン半径との関連性

Table4-2に各イオンのShannonの一覧表から求めたイオン半径を示す。尚、希土類の12配位でのイオン半径は、Shannonの一覧表¹³⁾における配位数とイオン半径(IR:effective ionic radii based on $r(\text{VI}\text{O}^{2-})=1.40\text{\AA}$)の関係から外挿して求めた。BaTiO₃ペロブスカイト結晶格子において、Ba²⁺は12配位の位置を占め、酸素八面体の中心でTi⁴⁺は

6 配位を占める。希土類イオンは+3 に帯電し、Ba²⁺とTi⁴⁺の中間の価数を持つ。また、イオン半径もTable4-2 からBa²⁺とTi⁴⁺との中間的な大きさを持つ。一般に、結晶中に異なる元素が置換固溶する場合、占有できるサイトは価数やイオン半径によって決定される。ここでは価数はどの元素でも等しく+3 である。従って、この場合にはイオン半径が固溶サイトを決定するといえる。Takadaらは純粋なBTにさまざまな希土類酸化物を添加し、高温平衡電気伝導度を測定する事で固溶サイトを調べた¹³⁾。その結果、希土類イオンの固溶サイトはBa/Ti比に大きく依存したが、Erを境にしてこれより大きいイオン半径を有するものはドナー的に、小さい場合はアクセプタ的に振舞う事を示した。従って、Fig.4-1 で見られたNd, Sm, Gdの挙動はこれらがBa²⁺サイトを優先的に占有し、ドナーライクに振舞った為と思われる、逆にY, Ho, YbはTi⁴⁺サイトを占め、アクセプタライクに振舞ったものと思われる。Dyはこれらの中間的なイオン半径を有するといえる。

この節においては希土類元素の種類を変化させ、粒成長や ϵ 及びその温度依存性について調査した。その結果、希土類元素のイオン半径の違いによって、粒成長速度や室温付近の ϵ 及びその温度依存性が大きく影響されることがわかった。尚、高温加速寿命試験の結果では、Yb を添加した試料は他と全く異なり、焼成温度が高くなるほど寿命が短くなった。他の試料については明確な差が見られなかった。以下の節では、2 種類の希土類酸化物を比較検討した結果について述べる。

4.2 Sm₂O₃およびHo₂O₃を添加した系における焼成温度の影響

OkinoらはBT-MgO-希土類酸化物系においてSm₂O₃とHo₂O₃を取り上げ、微細構造や電気特性を比較した¹⁴⁾。この系において、Sm₂O₃とHo₂O₃の添加量を 2atom%と固定した時にMgO添加量を 0.5~1.5mol%まで変化させると、Ho₂O₃添加試料では微細構造や電気特性にほとんど違いが見られなかったが、Sm₂O₃添加試料ではMgOが0.5atom%ではコアシェル構造が破壊され、電気特性も大きく影響される事が示された。第3章のBT-Nb₂O₅-Co₃O₄系において、焼成温度が変化すると微細構造や電気特性が影響される事を示した。従って、ここではBT-MgO-希土類酸化物系において希土類種としてSmとHoを取り上げ、焼成温度を変化させた場合の微細構造や電気特性に与える影響について調査した結果について述べる。本研究で比較した試料の記号と組成をTable4-3 に示す。4.1 で述べた系の組成と比較して(Table4-1)、希土類酸化物の添加量が多い系である。

4.2.1 微細構造の変化

Fig.4-5 に各温度で焼成したNi-MLCC表面のXRDプロファイルを示す。図中×で示したピークは測定の際に試料を固定したアルミナ基板由来のピークである。BT-S, BT-Hの何れにおいても、2 種類のピークが観察された。すなわち、図中 で示した純粋なBTに近い強いピークと二次相と思われる弱いピークの2 種類である。二次相

のピークは $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ と $\text{MgMnSi}_2\text{O}_6$ の 2 種類からほとんど形成されている事が定性分析により同定された。これらの二次相のピーク強度はBT-H試料の方がわずかに大きく、高温で液相を形成していたものが冷却過程で結晶化したものと思われる。希土類イオンは焼成過程でBaやTiサイトに置換固溶すると思われる。その際、余ったBaやTiが母相からはじき出され、周囲の液相に溶解し $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ に結晶化したと考えられる。一方、1400°Cで焼成したBT-S以外の母相は、変成されたBTの擬似立方晶系である事が分った。1400°Cで焼成したBT-Sでは約 45° 付近に存在するピークから明らかのようにピークスプリットが見られ、擬似立方晶系から正方晶系へ変化したと思われる。この系においては 1320°Cで焼成したBT-SおよびBT-Hの両方でTEM観察結果からコアシェル構造が確認されている¹⁴⁾。従って、1400°Cでの正方晶系への変化はコアシェル構造の破壊を示唆している。そこで、次にSEMで微細構造を観察した。

Fig.4-6 に Ni-MLCC 試料の表面を観察した SEM 写真を示す。BT-H では焼成温度に依存せずほぼ一定の粒径を示した。これに対して BT-S では母粒子は BT-H より大きめであり、特に 1400°C においては著しい粒成長が観察された。この 1400°C における微細構造の変化は Fig.4-5 で見られた正方晶系への変化と対応するものであり、コアシェル構造の破壊を裏付けるものといえる。ここで、XRD 測定では二次相に起因するピークが観察されたが、Fig.4-6 の SEM 写真からは明瞭な二次相を識別できなかった。わずかに暗いコントラストでガラス相のようなものが見られ、1400°C 焼成の BT-H で角ばった粒子が観察されたのが二次相に相当すると思われる。

これらの SEM 写真複数枚から粒子の平均粒径を求めた。第 3 章 3-2-2 では 100 粒子程度について d 値を求めたが、ここでは少なくとも 300 粒子を測定し d 値を求めた。粒径と累積体積の関係から求めた d 値の焼成温度に対する変化を Fig.4-7 に示す。何れの試料も 1200 ~ 1250°C で d 値が大きくなった後、粒成長が見られない温度域を経て、再び粒成長が起こるという現象を示した。また、d 値はどの温度においても BT-S の方が大きく、特に 1400°C では出発 BT の約 10 倍程度に相当する 3.86 μm に成長した。

第 3 章でも述べた通り、コアシェル構造の解析において DSC 測定は有効である。この系においても各温度で焼成した試料について DSC 測定を行い、 ΔH と T_c の変化を調べた。Fig.4-8 に結果を示す。 ΔH は焼成温度の上昇と共に大きくなり、BT-S では 1300°C、BT-H では 1350°C をピークとしてそれ以上の温度では低下した。また、 T_c は何れの試料でも焼成温度の上昇につれて徐々に低温へシフトしたが、1400°C 焼成の BT-S では突然 T_c が約 94°C 付近へ低下した。1350°C 以下での T_c は BT-H の方が高かった。第 3 章 3-3-2 の Fig.3-15 の結果と良く類似し、コアシェル構造が破壊した 1400°C 焼成の BT-S は約 94°C に相転移を持つ物質であると考えられる。 T_c が徐々に低温へシフトした事はシェルの成長によるコア体積の減少と内部応力の増大によると考えられ、低温側での ΔH の増大はコア部の結晶性が高まり、結晶子サイ

ズが大きくなった事によると思われる。

Fig.4-5 と 4-6 の説明で二次相はBT-Hの方がわずかに多かったと述べた。BT-Sと比較して、液相の多いBT-Hの方が安定なコアシェル構造を示した事は、BT-Nb₂O₅-Co₃O₄系同様、この系においても液相はコアシェル形成・破壊に影響を及ぼさないと思われる。組成系は異なるが、よりBサイトを好むHo³⁺を含むBT-HとよりAサイトを好むSm³⁺を含むBT-Sは、それぞれ第3章BT-Nb₂O₅-Co₃O₄系でのComp.NとComp.Cと同様な挙動を示していると考えられる。

4.2.2 電気特性の違い

Fig.4-8 において 1320°Cという焼成温度に着目する。この温度ではBT-S, BT-H共にコアシェル構造が確認されている¹⁴⁾。また、何れの試料でもFig.4-7 で分かる通り、粒成長はプラトー領域である。しかしながら、BT-SではΔHの減少が見られ、コア体積が減少し始めた温度と思われる。これに対して、BT-Hでは依然としてΔHは増加しているため、コアシェル構造は安定といえる。従って、この温度において電気特性の比較を行う事はコアシェル構造と電気特性の関係を調べる上で重要と思われる。ここでは電気特性のうち比誘電率の温度依存性について述べる。

Fig.4-9 に 1320°Cで焼成したBT-SおよびBT-H試料の比誘電率と誘電損失の温度依存性を示す。室温付近においてBT-Sの比誘電率はBT-Hと比較して大きく、誘電損失tanδも大きかった。しかしながら、tanδは約 70°C以上でほとんど等しくなった。何れの試料も約 125°C付近で比誘電率、tanδ共に変化の仕方が変わり、コアの存在を裏付けるものといえた。変化率はFig.4-9-b)で明らかのようにBT-Sは大きく、BT-Hでは小さかった。比誘電率はコアとシェルの両方の寄与によって発現される。Rawalらはコアとシェルの比誘電率を単純な対数混合則によって計算した²⁾。また、Pathumarakらはコアシェル構造を有する誘電体が平坦なTCを有する事を、シェル中に添加物の濃度分布が存在し、このためシェルは異なる温度にピークを有する領域の集合体によって形成されている為と提案した¹⁵⁾。Fig.4-9 において低温域ではBT-Sの比誘電率がBT-Hに比べて著しく大きかったが、125°C以上ではほとんど等しかった。これはコア部による比誘電率がほぼ等しいためと考えられ、低温域での比誘電率の差はシェル部の比誘電率の違いによると思われる。Table4-2 で示したように、Sm³⁺とHo³⁺を比較すると前者の方が配位数に因らず大きなイオン半径を有する。従って、SmはHoよりもBaサイトを好み、Hoよりもドナーライクである。この系の場合、TiサイトにMgが固溶し格子を膨張させる。岸らは、類似のBT-MgO-Ho₂O₃系においてXRD回折の結果からMgOのTiサイトへの固溶はHo₂O₃のBaサイトへの固溶よりも早かったと報告している¹⁶⁾。BTペロブスカイト構造においてMgOがTiサイトに固溶して格子を膨張させた状態で、希土類酸化物が固溶することになり、この状況下では希土類酸化物は必然的にBaサイトを好むと考えられる。また、BTペロブスカイトでは、BaサイトよりもTiサイトに存在する原子の拡散はし難いといえる。Baサイトを好むSm

の方がBaよりもイオン半径が小さいため固溶し易く、且つ、格子歪みを小さくする分だけ拡散も行いやすいと考えられる。Fig.4-7 でBT-Sのd値が大きかったことは、粒成長によってシェル中の添加物元素の濃度が低いことが考えられる。従って、Smの方がシェル中でより均一に分布し、シェル中の元素分布が均一なほど、室温付近での容量は高く、且つ、TCは大きいものと推察される¹⁵⁾。このような希土類のイオン半径に起因するシェル中における希土類元素の存在状態の違いがFig.4-9のような特性の差を発現させたといえる。

この節では、希土類元素としてSmとHoを取り上げ、焼成温度を変化させた場合の微細構造や電気特性に与える影響について調査した。イオン半径の大きなSmではHoと比較して微細構造は焼成温度を高くすると不安定になり、コアシェル構造が破壊されやすかった。また、Smのシェル中での存在状態は均一で、Hoは不均一と予想された。それらはイオン半径と固溶サイトの関係がもたらすと思われ、この違いがTCの違いを生じさせたと考えられた。このようにコアシェル構造はTCを平坦なものにするために重要な構造と考えられる。Fig.4-10 にコアシェル構造とTCの関係を模式的にまとめた。赤い実線がコアだけのTC、青い線がシェルだけのTC、コアとシェルの両方の寄与により実際に測定されるTCが暗緑色の線で示されている。適切なコアシェル構造が維持されている場合、図の最上段に示すようにコア部は 125°C付近に明瞭なピークを有し、シェル中では添加物の濃度が高く揺らいでいるためにシェルのTCは低温側で分散する。その結果比較的平坦なTCが測定される。しかしながら、例えば焼成温度を高くして、シェルの成長が促進されるとコア体積は小さくなるため、高温でのピークが小さくなり、且つ、シェルの成長によりシェル中の添加物濃度が低下し、揺らぎは小さくシェル中の局所的なTCが高温へシフトする。その結果、80°C付近が盛り上がり 125°C付近のピークが不明瞭となる。更に焼成温度を高めると、もはやコアは純粋なBTではあり得ず、添加物はコア中心へと拡散し、新たな正方晶形を有する相が出現するというものである。BT-SがBT-Hよりも室温で高い比誘電率を示したり、低い温度でコアシェル構造の破壊を示したのは、シェルの成長速度やシェル中での分布がSmとHoで異なることが原因と考えられる。なお、Fig.4-10とFig.4-9のイメージは異なるが、これはTCが電界強度に依存するためである。すなわち、積層コンデンサでは一層の厚みが小さいため、印加される電界強度が高く、そのため室温付近の比誘電率が高温側より高くなり、TCは時計回りに変化するためである。¹⁷⁾

4.3 Dy₂O₃およびHo₂O₃を添加した系における微細構造と電気特性

4.2においてSmとHoの場合について比較した。SmとHoはTable4-2 からイオン半径が明らかに異なっている。このためBTペロブスカイト中への固溶モードが大きく異なり、微細構造の発達や電気特性に明瞭な違いを示した。DyはFig.4-1,2 でも示した通り、Nd, Sm, Gd群とY, Ho, Yb群との中間的挙動を示した。ここではDy₂O₃とHo₂O₃を

添加した試料を用いて、微細構造や電気特性に及ぼす焼成温度の影響について述べる。ここで、DyとHoはTable4-2 から分かる通り、ほとんどイオン半径の差は無い。従って、どちらもある程度安定なコアシェル構造を形成できると考えられる。そこで、ここではアクセプタであるMgの添加量を少なめにし、より微細構造に対して不安定な組成系で比較する事とした。比較した組成をTable4-4 に示す。

Table 4-4 Sample Composition (atom%)

	BT	MgO	DyO _{3/2}	HoO _{3/2}	MnO	BaSiO ₃
BTD	100	0.5	1.5	---	0.1	1.5
BTH	100	0.5	---	1.5	0.1	1.5

4.3.1 微細構造に与える焼成温度の影響

焼成温度を変化させて作製した Ni-MLCC 試料の表面 SEM 観察を行い比較した。Fig.4-11 に SEM 写真を示す。BTD は 1220~1280°C で、BTH は 1260~1320°C で、それぞれ 20°C 間隔で焼成した。尚、BTD の 1280°C 焼成試料だけは倍率が異なっている。Fig.4-11 から BTD の方が低温での焼成にも関わらず、粒成長しているといえた。また、BTD では 1280°C で焼成すると二次相が観察された。これらの写真複数枚を用いて、これまでと同様な手法でグレインサイズの分布を調べた。Fig.4-12 にグレインサイズと累積体積の関係を示す。Fig.4-11 で明らかのように、BTD では焼成温度の上昇と共に粒成長が起こったが、BTH ではほとんど変化が見られなかった。これまで粒成長挙動に関しては平均粒径 d 値をパラメータとして比較してきた。ここではこれまでの d 値に加えて、粒度分布を表現する為にパラメータ m 値を導入する。 m 値は Fig.4-12 における粒径分布カーブの直線部分の傾きで定義した。平均粒径 d 値と分布を示す m 値を焼成温度に対してプロットしたものがそれぞれ Fig.4-13 と 14 である。BTH 試料では d 値は焼成温度が高くなると、緩やかに、且つ、直線的に大きくなった。これに対して BTD では急激に大きくなった。本実験で用いた組成系においては Dy を添加した試料のほうが Ho を添加した試料より大きな粒成長速度を示した。一方、粒度分布を表す m 値については、何れの試料でも焼成温度の上昇と共に小さくなった。 m 値の減少は粒度分布が広がった事を表している。この m 値の減少の速さは BTD の方が大きかった。粒成長速度の違いに対応した結果だと思われる。

各焼成温度で得たそれぞれの試料について DSC 測定を行い、プロファイルを Fig.4-15 で比較した。いずれの試料も 125°C 付近にピークを示し、コアシェル構造を有しているといえた。125°C 付近のピークは焼成温度が高くなるにつれて、いずれの試料でもブロードになり、且つ、面積が減少した。これまでの BT-Nb₂O₅-Co₃O₄系や BT-S と BT-H の比較と類似していた。

次に、TC を比較した結果を Fig.4-16 に示す。BTH 試料では焼成温度を高くする

につれてほぼ全ての温度範囲で比誘電率が大きくなった。また、室温付近に存在していたブロードなピークは、焼成温度が高くなると徐々に高温へシフトした。一方、BTD 試料では焼成温度が高くなると比誘電率が BTH 試料と同様に増加したが、挙動は異なった。すなわち、室温付近のピークは焼成温度が高くなると明らかに高温へシフトし、1280°C で焼成した試料では約 85°C 付近にピークを有した。また、室温以下と 125°C 以上では 1240°C 以上の焼成温度で得た試料間で有意差は見られなかった。尚、1220°C 焼成試料は若干緻密化が不十分な試料である。なお、ここでも Fig.4-10 で示した模式図があてはめられる。特に粒成長速度の大きい BTD では焼成温度を高めることで Fig.4-10 における中段の状況が実現されていると考えることができる。

4.3.2 異化学組成で同一微細構造を有する試料の調製

Dy と Ho は原子番号が隣り合わせの元素同士である。しかも Table4-4 から組成的には希土類種が異なるだけであり、その他の添加物種や量は全く同一である。にもかかわらず、焼成温度に対する微細構造の安定性や電気特性などが異なった。ここで、Fig.4-13 と Fig.4-14 から 1240°C で焼成した BTD と 1300°C で焼成した BTH の d 及び m 値はほぼ等しいことが分かる。そこで、その他の微細構造も同様であるか先ず確認する。微細構造がほとんど等しい事が判明すれば、これら 2 試料の電気特性を比較する。微細構造が等しいが化学組成の異なる試料を用いて電気特性を比較することにより、微細構造と化学組成の重要性を引き出すことが可能と考えられる。今後、試料名を D124 及び H130 と省略する。

Fig.4-15 を比較すると D124 と H130 の DSC プロファイルはほとんど完全に一致するといえ、これからコアシェル構造の観点からも同じ微細構造と考えられる。これを直接確認するために、TEM 観察を行った。Fig.4-17 に明視野像を示す。いずれの試料でもよく発達したコアシェル構造が確認されたが、ここでは、微細構造が真に等しいかを確認する必要がある。そこで、各試料について 200 粒子を丁寧に観察し、TEM 観察結果を統計的に解析することを試みた。ここで、観察に際しては 0.3 μ m 以上の大きさを有する粒子だけを観察した。これは、小さすぎる粒子の場合、シェル部だけを観察し、コア部を見逃す危険性があるためである。また、コアシェル構造を検知するレベルを高めるために、観察時には試料を傾斜させながら行い、更に、暗視野像での確認を取り入れながら丁寧に観察を行った。コアとシェルでのドメインパターンの有無やコントラストの違いを、TEM 観察しながら目視により分類した。Fig.4-18 に解析結果を示す。結果として粒子は良く発達したシェル部を有するコアシェル粒子(CS-grain)とほとんどコアだけに見えるコア粒子(C-grain)とコアが観察されないシェル粒子(S-grain)に大別可能であった。ここで、C-grain はこの観察法ではシェルが薄すぎて検出できなかった可能性がある。結論として D124 及び H130 共に 85%以上の粒子は Fig.4-17 で見られるような典型的なコアシェル粒子で構成されて

いるといえた。この丁寧な TEM 観察の結果から、コアシェル粒子を含む微細構造の点で両試料は一致していると判明した。

次に、微小領域部分での組成を比較した。Fig.4-19 に TEM 像と分析した点を示す。D124 と H130 それぞれ典型的なコアシェル構造を有する 2 粒子を選び、数箇所分析した。分析結果を Table4-5 にまとめた。尚、D124 及び H130 では Ti のカウント値で規格化した Dy 及び Ho の濃度をそれぞれ示す。その他の Mg, Si, Mn は検出限界以下か若しくは検出できても精度的に不十分であった。D124 の No.1 粒子の b~e、No.2 粒子の b, c, g, h はシェル部の Dy 濃度を示している。これからシェル部では Dy の濃度は一定ではなく、0.06~0.11 の値を示した。これに対して、H130 のシェル部の Ho 濃度は、H130 の No.1 粒子の b~g と i, j、No.2 粒子の b~d から分かる通り、Dy 同様シェル部で Ho 濃度は揺らいでおり、その値は 0~0.09 となった。コア中心部には D124(No.1 粒子の a、No.2 粒子の i)及び H130(No.1 粒子の a)共に希土類が存在しなかった。過去の報告や DSC の結果と一致して、コア部は純粋な BT といえる。粒界近傍の濃度について比較すると、D124 では No.2 粒子の a, f 点でそれぞれ 0.10, 0.06 の値であり、H130 では No.2 粒子の a 点で 0.12 の値を示した。以上の結果から、シェル部の希土類元素の濃度はゆらいでおり、その程度は Dy と Ho で同様であった。また、シェル部の濃度はわずかに Dy の方が濃い可能性があり、逆に粒界では Ho の方が多く存在する可能性がある。一方、D124 の No.2 粒子の d 点、H130 の No.1 粒子の h と No.2 粒子の e 点は、何れもコアシェル界面近傍に位置する。これらの測定結果はそれぞれ 0.02, 0.06, 0 とばらついた。その原因は、Fig.4-19 の紙面に対して垂直方向にコアシェル界面がどのような関係にあるかが一定していないことにある。同様なことは粒界近傍にもいえるが、粒界のほうが界面が明瞭であることから、コアシェル界面のほうがデータの信憑性に欠ける。

以上の結果から、D124 と H130 は SEM、TEM、DSC などの解析からほぼ同じ微細構造を有していると結論付けることが可能である。ここで、念のために内部電極間に存在する粒子の粒度分布を鏡面研磨・化学エッチング処理後で解析した結果を Fig.4-20 に示す。表面だけでなく、電極間に存在する粒子もまた、平均粒径、粒度分布ともに同等であるといえ、以降の電気特性比較は意味がある。

4.3.3 異化学組成・同一微細構造試料の電気特性比較

D124 と H130 は異なる希土類元素を含んでいるが、その微細構造は若干の微小領域における希土類元素の濃度を別にしてほぼ同じといえた。これらの試料を用いて、化学組成と微細構造のどちらが電気特性に対しより強い影響を与えるか調査した。

TC に関しては Fig.4-16 で示したが、改めて Fig.4-21(a)に D124 と H130 を比較した。また、Fig.4-21(b)には室温で測定した電圧経時特性の比較も示した。TC、電圧経時特性共に、それぞれどの温度、時間においても H130 の ϵ が約 200 高かったが、温度・時間に対する変化の仕方は同様の結果となった。この比誘電率の約 200 の差

は、試料が薄い積層構造であることによる計算誤差範囲と考えられる。

次に、150°Cにおける電流 - 電圧特性(J-V 特性)を比較した。結果を Fig.4-22 に示す。D124、H130 共に 2 種類の伝導挙動を示した。低電圧領域では非直線係数 1.8 の伝導、高電圧領域では非直線係数 7 の伝導であった。前者から後者への変化は H130 の方が僅かに早く起こったが、漏れ電流の値も合わせて同様の挙動であった。

Fig.4-22 の低電界から高電界へ伝導機構が変化する電圧 18.4V/ μm においてHALTを行った結果をFig.4-23 に示す。Fig.4-23 から次の 2 点がいえる。まず、ばらつきはあるものの寿命そのものはD124 とH130 ではほぼ同程度であること、次に、初期の1000sec程度までの挙動が異なることである。D124 では緩やかに漏れ電流値が小さくなる緩和現象が見られたが、H130 ではほとんど緩和現象が見られず、漏れ電流値もD124 と比べて大きかった。これはFig.4-22 のJ-V特性から考察可能である。D124 はH130 と比較してこの電圧では漏れ電流値が小さかった。一般に、誘電体に直流電圧を印加すると、分極による急激な電流以外に、イオン性及び電子がキャリアとなる電流が流れる^{18,19)}。外部との反応が無くキャリアとしてのイオン量が固定されている場合、イオンの枯渇によりイオンによる拡散電流は消滅し、いわゆるドリフト電流が流れる。従って、BTDで見られた漏れ電流値の緩和現象は一般的と考えられるが、BTHでは高電界での伝導機構による電流値が大きいため、緩和現象が不明瞭になったものと考えられる。これら伝導機構の差がFig.4-23 の違いを生じさせたものと思われる。

Waserらは²⁰⁾ HALTで最も低い電流値から 1桁電流値が増大するまでの時間を特性寿命値と定義し、特性寿命の活性化エネルギーを求めた。0.2mol%のAlを添加したSrTiO₃セラミックスでは測定時の直流電界に関わらず、活性化エネルギーは1.14~1.28eVであったと報告している。また、空气中焼成であるZ5UタイプのMLCCでも同様に求めた活性化エネルギーが1.2eVであったと述べている。そこで、本研究においてもFig.4-23 と同様なHALTを各種条件で行い、特性寿命の活性化エネルギーを算出した。結果をFig.4-24 に示す。Waserらの報告と一致して、D124、H130 共に特性寿命の活性化エネルギーは1.2eVと求められた。寿命が系内に存在する酸素欠陥の電気移動現象によるものであるとすれば、Ni-MLCCで求められた活性化エネルギーも過去の報告値と等しくなると思われ、更に、D124 とH130 で異なる理由がない。

しかしながら、D124 と H130 では電流の緩和現象に差が見られた(Fig.4-23)。そこで、最小漏れ電流値の活性化エネルギーを算出した。Fig.4-25 に結果を示す。いずれの試料においても、最小漏れ電流値の活性化エネルギーは約 0.3eV と等しかった。これから伝導機構は D124 と H130 で等しいと考えられ、また活性化エネルギーの大きさから推察して電子的キャリアがホッピング伝導していると思われる。但し、漏れ電流値は全ての測定条件で H130 が大きくなっており、これは先に考察した高電圧領域での伝導機構が寄与する割合が大きいためと思われる。

Dy と Ho では僅かにイオン半径が異なる。しかしながら、この元素の違いはややもすると大きな電気特性の違いを発現してきた。焼成温度に対する挙動は Dy と Ho で違いが見られたが、焼成温度を調整することでほぼ等しい試料 D124 と H130 を調製することに成功した。この時、両試料はほぼ 85%以上が典型的なコアシェル構造から成り立つといえた。D124 と H130 で電気特性の比較を詳細に行った結果、Dy と Ho に限定した場合、添加する元素が異なっても微細構造が等しければ得られる電気特性は同じと結論付けられた。すなわち、D124 と H130 では TC、電圧経時、J-V 特性、HALT の平均寿命値と活性化エネルギー、最小漏れ電流値の活性化エネルギーなどほとんど等しかった。化学組成が異なっても微細構造を合わせることで同等の特性が得られたことから、Dy と Ho に限定する限り微細構造の方が電気特性に与える影響が大きいと結論付けられる。

4.4 この章のまとめ

BT-MgO-希土類酸化物系 Ni-MLCC 用誘電体材料において、各種組成や焼成温度を変化させ、微細構造や電気特性を調べた。4.1 では Nd~Yb までの様々な希土類元素に関して調査し、粒成長挙動・比誘電率・TC について性質が 2 つに分類できることが分かった。比較的イオン半径の大きい Nd, Sm, Gd では粒成長速度が速く、比誘電率が大きく、また、TC も大きな変化率を示した。一方、イオン半径の小さな Y, Ho, Yb では、ほぼ逆の小さな粒成長速度・比誘電率・TC を示した。また、Dy はそれらの中間的な挙動を示した。4.2 ではイオン半径の大きい Sm と小さい Ho の比較を行った。Sm を添加した系ではコアシェル構造が破壊されやすかったが、1320°C で焼成した試料の TC は大きく異なり、微細構造の違いが影響を及ぼすことが示された。4.3 では、比較的イオン半径の差が小さい Dy と Ho に着目した。ここでは、詳細に微細構造を調べ、焼成温度を 60°C 調整する、つまり Dy 添加試料を 1240°C、Ho 添加試料を 1300°C で焼成することによりほぼ同等の微細構造を有する試料を作製することが可能であると分かった。ここで、微細構造はコアシェル構造までもほぼ等しく、粒子の約 85% がコアシェル構造であること、シェル部の希土類は濃度が一定していないことなども併せて判明した。これら微細構造を合せた D124 と H130 の電気特性は、TC・電圧経時・I-V 特性・寿命およびその活性化エネルギー・最小漏れ電流値の活性化エネルギーなどほとんど等しかった。I-V 特性では低電圧と高電圧領域で伝導機構が変化した。高電圧領域での伝導機構には H130 のほうが早く移行した。その分 HALT での緩和現象が見られない事や最小漏れ電流値が D124 より大きくなるなどの違いが生じた。これら一連の実験を通じ、寿命の活性化エネルギーは従来報告されている値に近い 1.2eV と求められ、酸素欠陥が電界によって電極界面に堆積することが原因であると思われた。更に、最小漏れ電流値の活性化エネルギーが約 0.3eV であったことから、酸素欠陥がキャリアではなく、電子的キャリアがホッピングによって伝導している可能性が示唆された。

4.5 参考文献

- 1) Y. Inomata, H. Chazono, and H. Kishi, "Microstructure and Dielectric Properties of SrTiO₃-PbTiO₃-CaTiO₃ Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, 5132-36 (1996).
- 2) B. S. Rawal, M. Kahn, and W. R. Buessen, "Grain Core-Grain Shell Structure in Barium Titanate-Based Dielectrics,"; pp.172-188 in *Advances in Ceramics*, Edited by L. M. Levinson (The American Ceramic Society), Vol.1 (1981).
- 3) D. Hennings and G. Rosenstein, "Temperature-Stable Dielectrics Based on Chemically Inhomogeneous BaTiO₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** [4] 249-54.
- 4) H-Y. Lu, J-S. Bow, and W-H. Deng, "Core-Shell Structures in ZrO₂-Modified BaTiO₃ Ceramic," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** [12] 3562-68 (1990).
- 5) K. Tsuzuku and M. Fujimoto, "Temperature-Stable Lead-Relaxor-Based Ceramic Dielectrics with Chemical Inhomogeneity," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** [6] 1451-56 (1994).
- 6) 藤川信義, "卑金属電極積層セラミックコンデンサ," 積層セラミックコンデンサ, 学献社ニューケラス 3,ニューケラスシリーズ編集委員会編 (1988).
- 7) Y. Okino, H. Shizuno, S. Kusumi, and H. Kishi, "Dielectric Properties of Rare-Earth-Oxide-Doped BaTiO₃ Ceramics Fired in Reducing Atmosphere," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 5393-96 (1994).
- 8) H. Saito, H. Chazono, H. Kishi, and N. Yamaoka, "X7R Multilayer Ceramic Capacitors with Nickel Electrodes," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, 2307-10 (1991).
- 9) H. Shizuno, S. Kusumi, H. Saito, and H. Kishi, "Properties of Y5V Multilayer Ceramic Capacitors with Nickel Electrodes," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 4380-83 (1993).
- 10) Y. Nakano, A. Sato, A. Hitomi, and T. Nomura, "Microstructure and Related Phenomena of Multilayer Ceramic Capacitors with Ni-Electrode," *Ceram. Trans.*, **32**, 119-28 (1993).
- 11) H. Kishi, Y. Okino, and N. Yamaoka, "Electrical Properties and Reliability Study of Multilayer Ceramic Capacitors with Nickel Electrodes," extended abstracts of The Seventh US-Japan Seminar on Dielectric and Piezoelectric Ceramics ed. By T. Yamamoto, pp.255-260, Tsukuba 1995.
- 12) R. D. Shannon and C. T. Prewitt, "Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides," *Acta Cryst.* **B25**, 925-46 (1969).
- 13) K. Takada, E. Chang, and D. M. Smyth, "Rare Earth Additions to BaTiO₃,"; *Advances in Ceramics*, edited by J. B. Blulm and W. R. Cannon, The American Ceramic Society, Vol.19, pp.147-52 (1985).
- 14) Y. Okino, N. Kohzu, Y. Mizuno, M. Honda, H. Chazono, and H. Kishi, "Effects of the Microstructure on Dielectric Properties for BaTiO₃-Based MLC with Ni Electrodes," pp.9-16 in CSJ Series – Publications of the Ceramic Society of Japan, Vol.1,

Electroceramics in Japan II, Edited by N. Mizutani, K. Shinozaki, H. Kamehara and T. Kimura. Trans Tech Publications Ltd., Switzerland, 1997.

- 15) S. Pathumarak, M. Al-Khafaji, and W. E. Lee, "Microstructural Development on Firing Nb_2O_5 and Bi_2O_3 Doped BaTiO_3 ," *British Ceramic Transactions*, **93** [3] 114-18 (1994).
- 16) H. Kishi, Y. Okino, M. Honda, Y. Iguchi, M. Imaeda, Y. Takahashi, H. Ohsato, and T. Okuda, "The Effect of MgO and Rare-Earth Oxide on Formation Behavior of Core-Shell Structure in BaTiO_3 ," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 5954-57 (1997).
- 17) H. Chazono and H. Kishi, "Relationship between Microstructure and Electrical Properties in Dielectric Ceramics with Core-Shell Structure," *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **27** [1] 269-72 (2002).
- 18) T. Zhang, I. K. Yoo, and L. C. Burton, "Low-Frequency Measurements and Modeling of MLC Capacitors," *IEEE Trans. Comp., Hybrids, Manuf. Technol.*, **12** [4] 613-18 (1989).
- 19) T. Baiatu, R. Waser, and K. -H. Hrdtl, "dc Electrical Degradation of Perovskite-Type Titanates: III, A Model of the Mechanism," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** [6] 1663-73 (1990).
- 20) R. Waser, T. Baiatu, and K-H. Härdtl, "dc Electrical Degradation of Perovskite-Type Titanates: I, Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** [6] 1645-53 (1990).

Talbe 4-1 Sample composition and the active layer thickness (th_{di}) of Ni-MLCC samples.

Sample name	BT	MgO	Ln_2O_3		MnO	BaSiO ₃	th_{di} (μm)
BT-Nd	100	1.0	NdO _{3/2}	1.5	0.1	1.5	4.1
BT-Sm			SmO _{3/2}				3.5
BT-Gd			GdO _{3/2}				3.4
BT-Dy			DyO _{3/2}				3.4
BT-Y			YO _{3/2}				3.6
BT-Ho			HoO _{3/2}				3.5
BT-Yb			YbO _{3/2}				4.0

BaSiO₃ is an additive to promote densification by forming a liquid phase.

Table4-2 Effective ionic radii of various elements.

ion	ionic radius (Å)	
	6 coordination	12 coordination
Ba ²⁺	---	1.600
Ti ⁴⁺	0.605	---
Mg ²⁺	0.720	---
Nd ³⁺	0.995	1.370*
Sm ³⁺	0.964	1.342*
Gd ³⁺	0.938	1.304*
Dy ³⁺	0.908	1.274*
Y ³⁺	0.892	1.261*
Ho ³⁺	0.894	1.272*
Yb ³⁺	0.858	1.224*

The ionic radii for rare earth ions in 12 coordination (*) are calculated using the relationship between coordination number and effective ionic radius based on Shannon's Table⁶⁾.

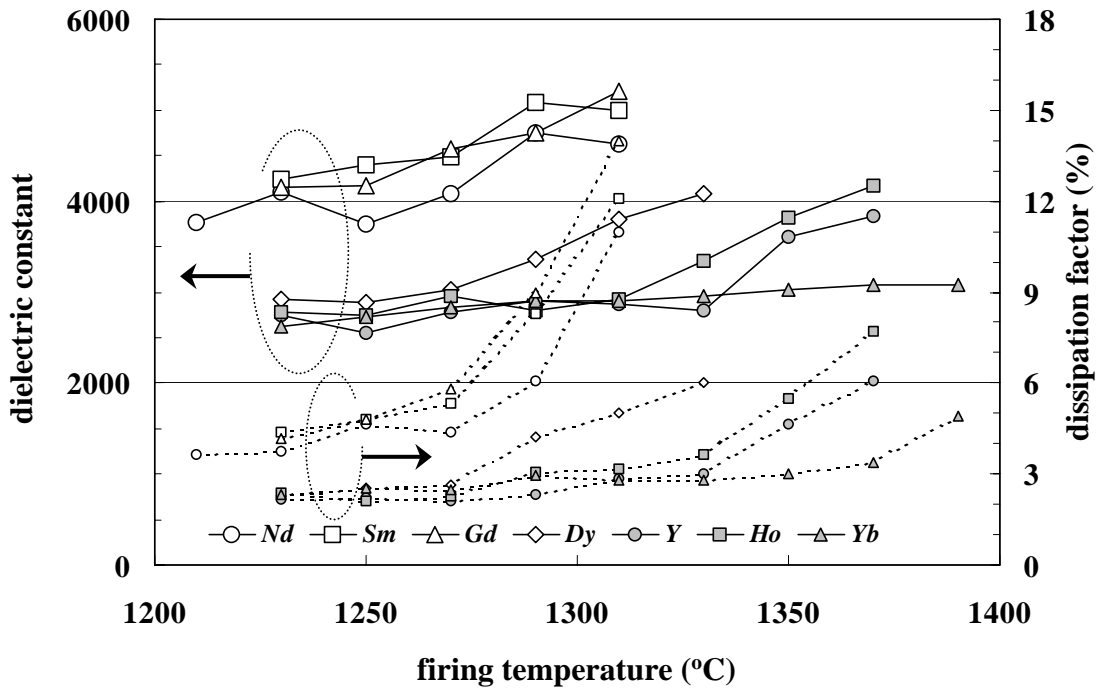


Fig.4-1 Dielectric constant and dissipation factor measured at room temperature for the samples fired at various temperatures.

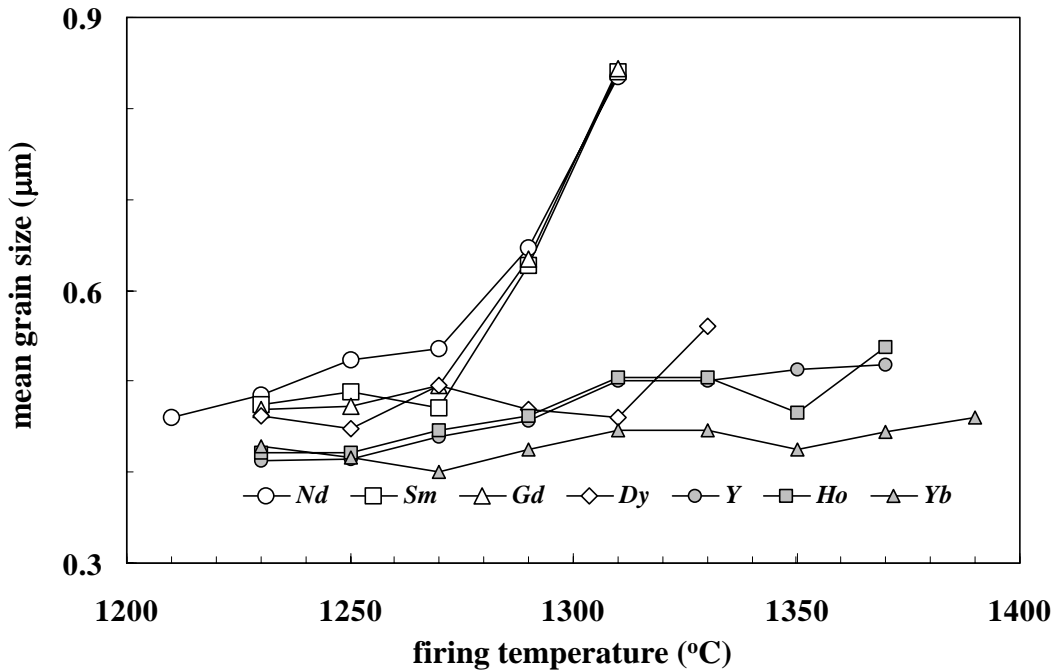


Fig.4-2 Mean grain size as a function of firing temperature.

Table 4-3 Sample Composition (atomic%).

	BT	MgO	SmO _{3/2}	HoO _{3/2}	MnO	BaSiO ₃
BT-S	100	1.0	2.0	-	0.1	1.5
BT-H	100	1.0	-	2.0	0.1	1.5

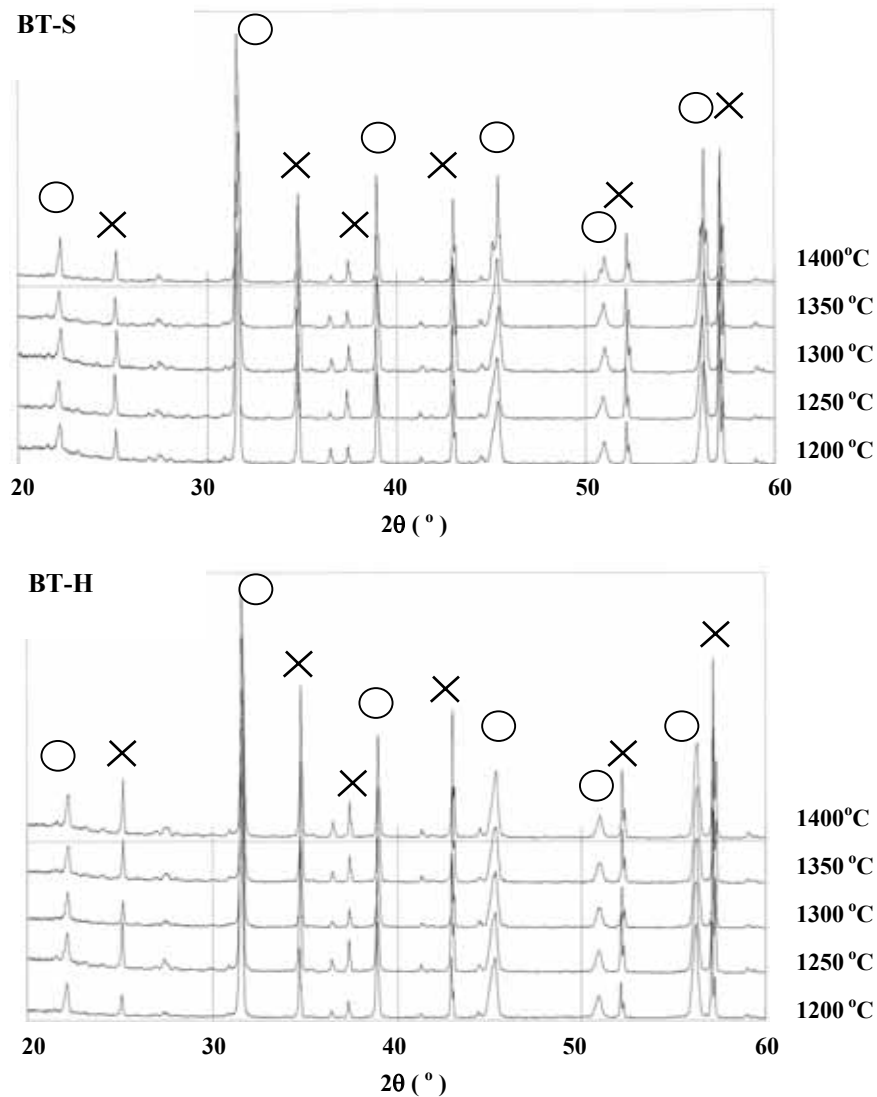


Fig. 4-5 XRD profiles of the chip surface; The marks \circ and \times indicate the peaks of matrix phase and alumina substrate, respectively.

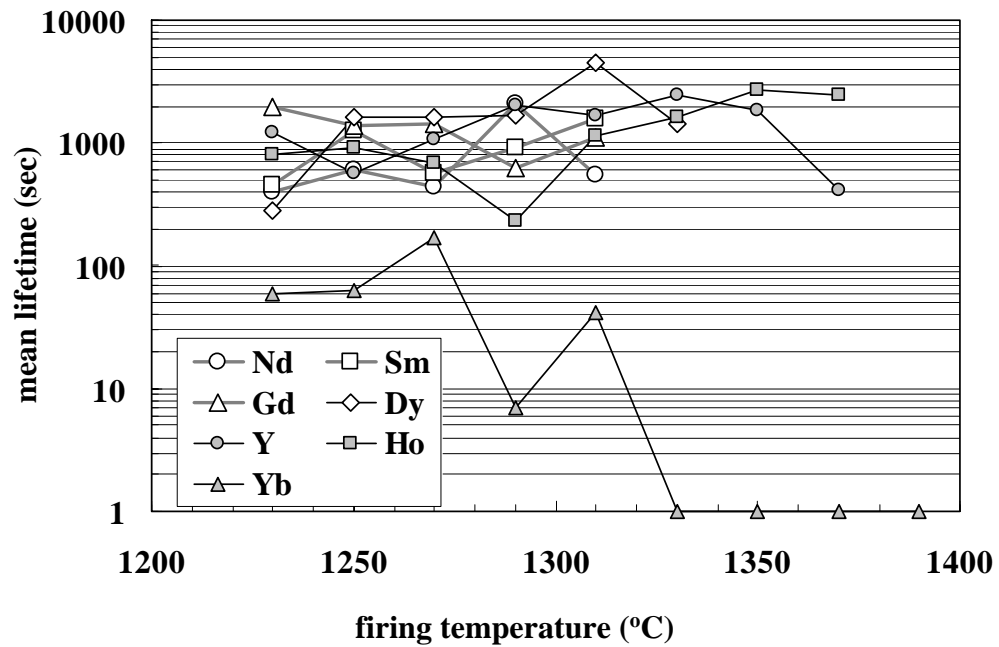


Fig.4-4 Mean lifetime at 150°C-70V as a function of firing temperature.

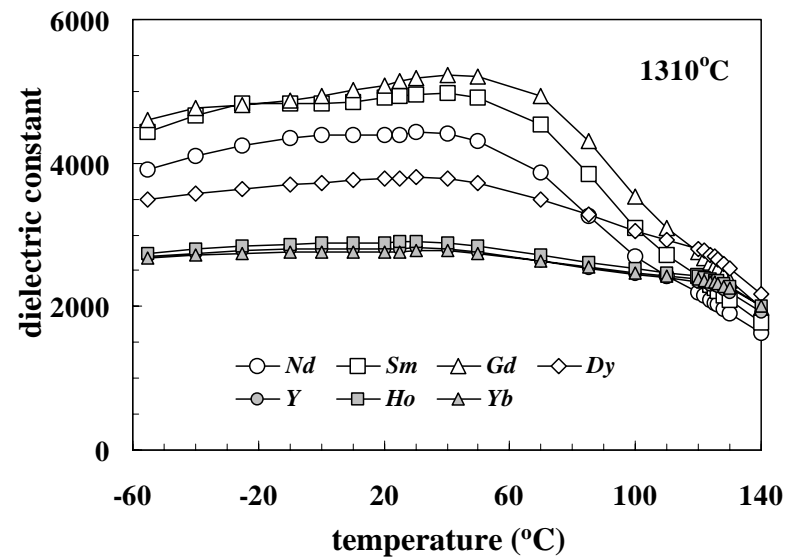
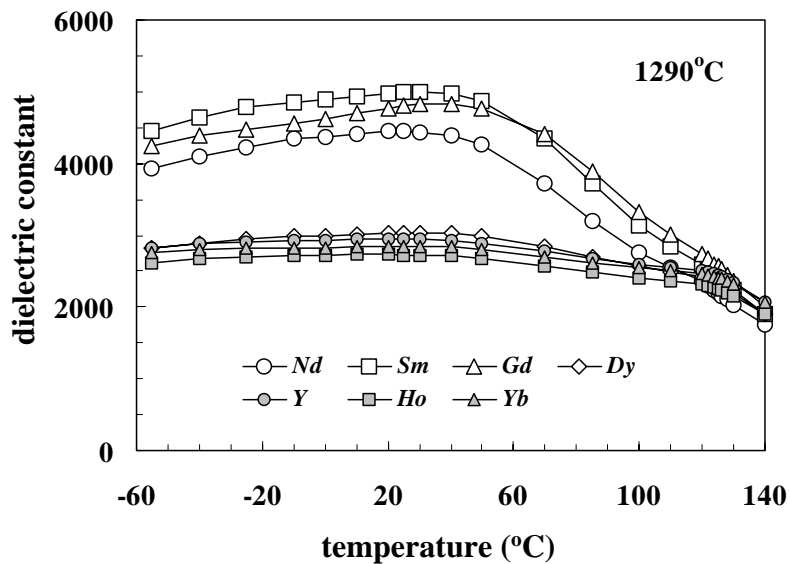
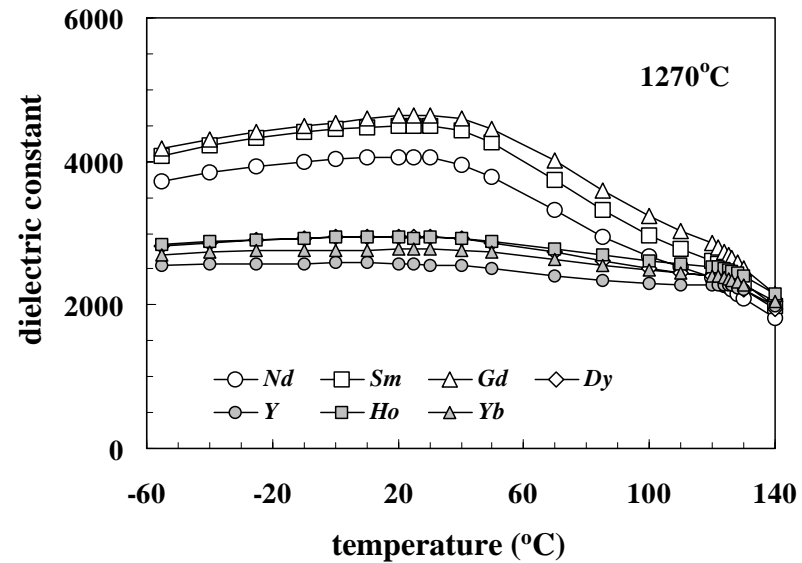
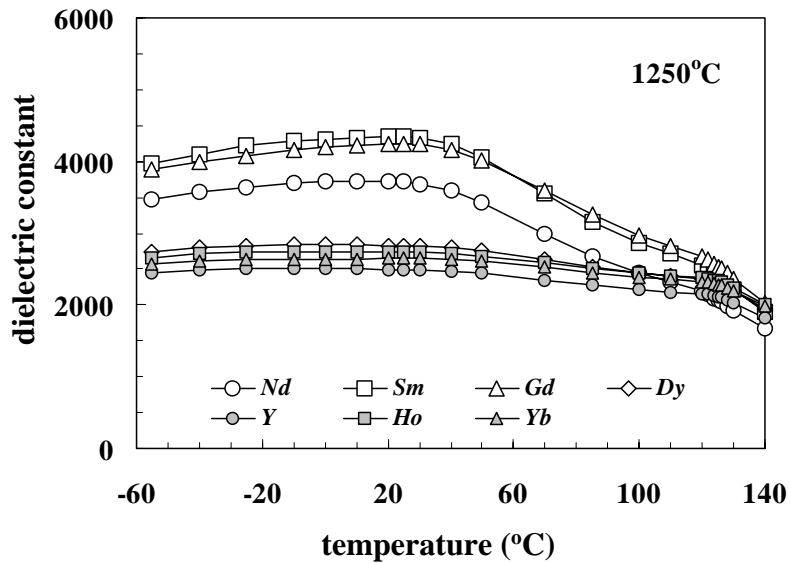


Fig.4-3 Temperature dependence of dielectric constant for samples fired at various temperatures.

Table 4-5 Compositional analysis by HR-AEM. The alphabets correspond to those shown in Fig.4-18.

D-124				H-130			
No.1		No.2		No.1		No.2	
a	0	a	0.10	a	0	a	0.12
b	0.11	b	0.08	b	0.09	b	0.06
c	0.07	c	0.08	c	0.09	c	0.06
d	0.10	d	0.02	d	0.06	d	0.03
e	0.08	e	0	e	0.07	e	0
		f	0.06	f	0		
		g	0.06	g	0.09		
		h	0.06	h	0.06		
		i	0	i	0.08		
				j	0.08		

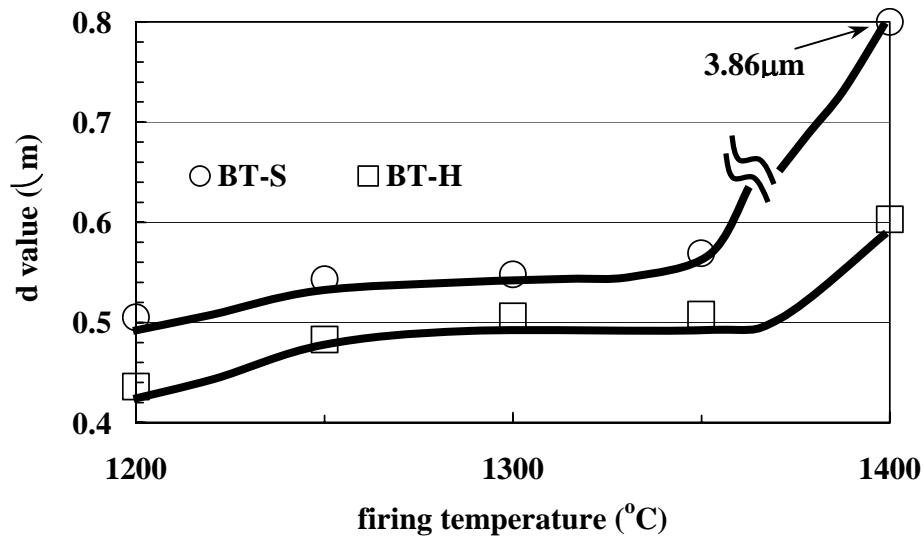


Fig.4-7 The d value as a function of firing temperature.

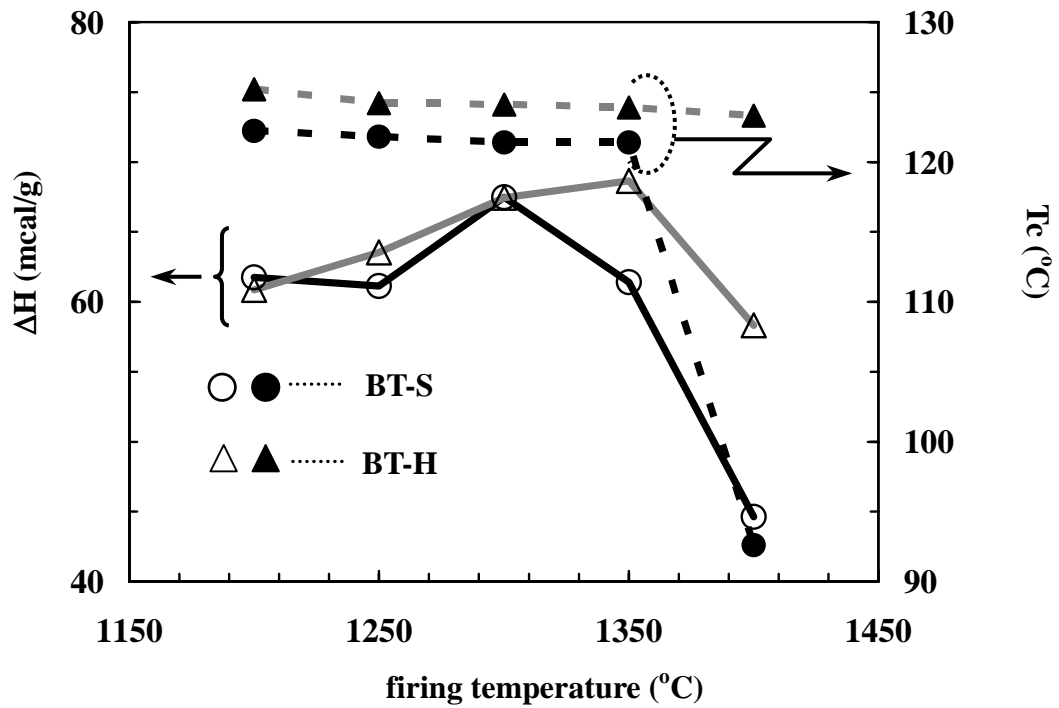


Fig.4-8 The influence of firing temperature on Tc and ΔH determined by DSC measurement.

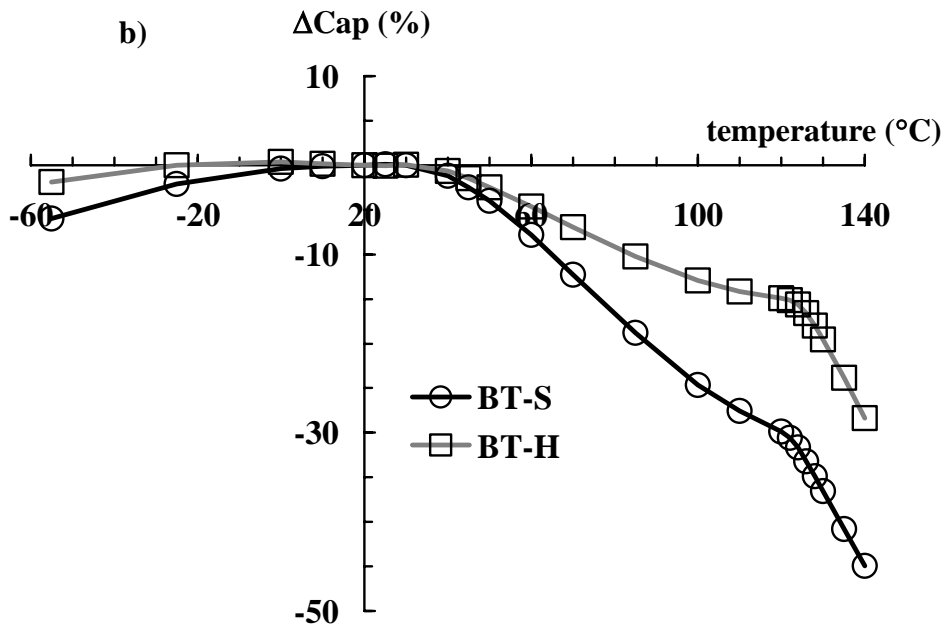
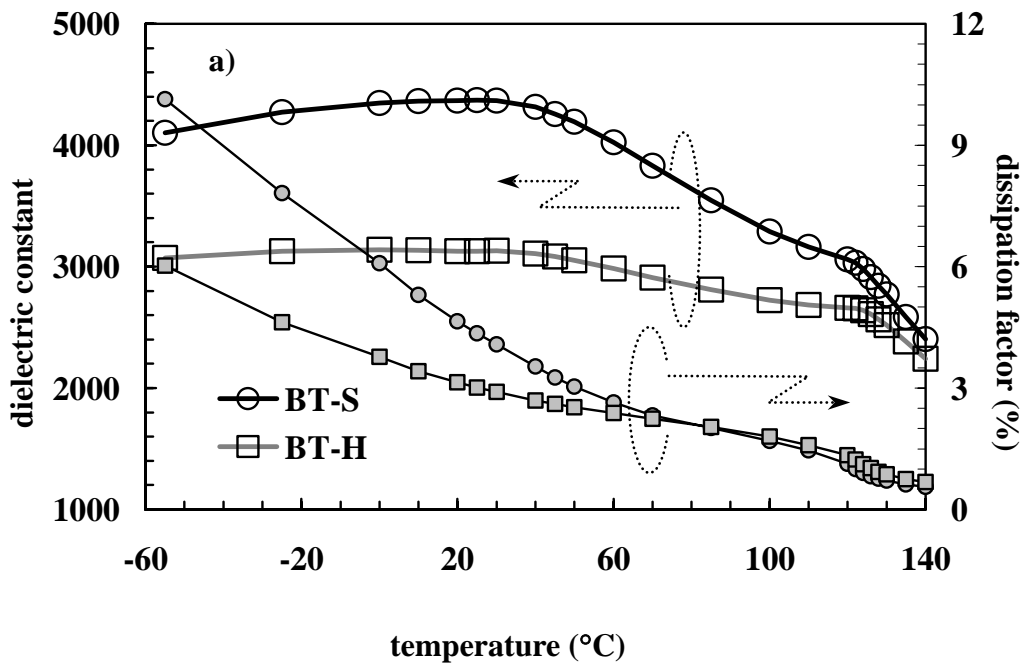


Fig.4-9 TC of the dielectric constant and dissipation factor for BT-Sm and BT-Ho fired at 1320°C.

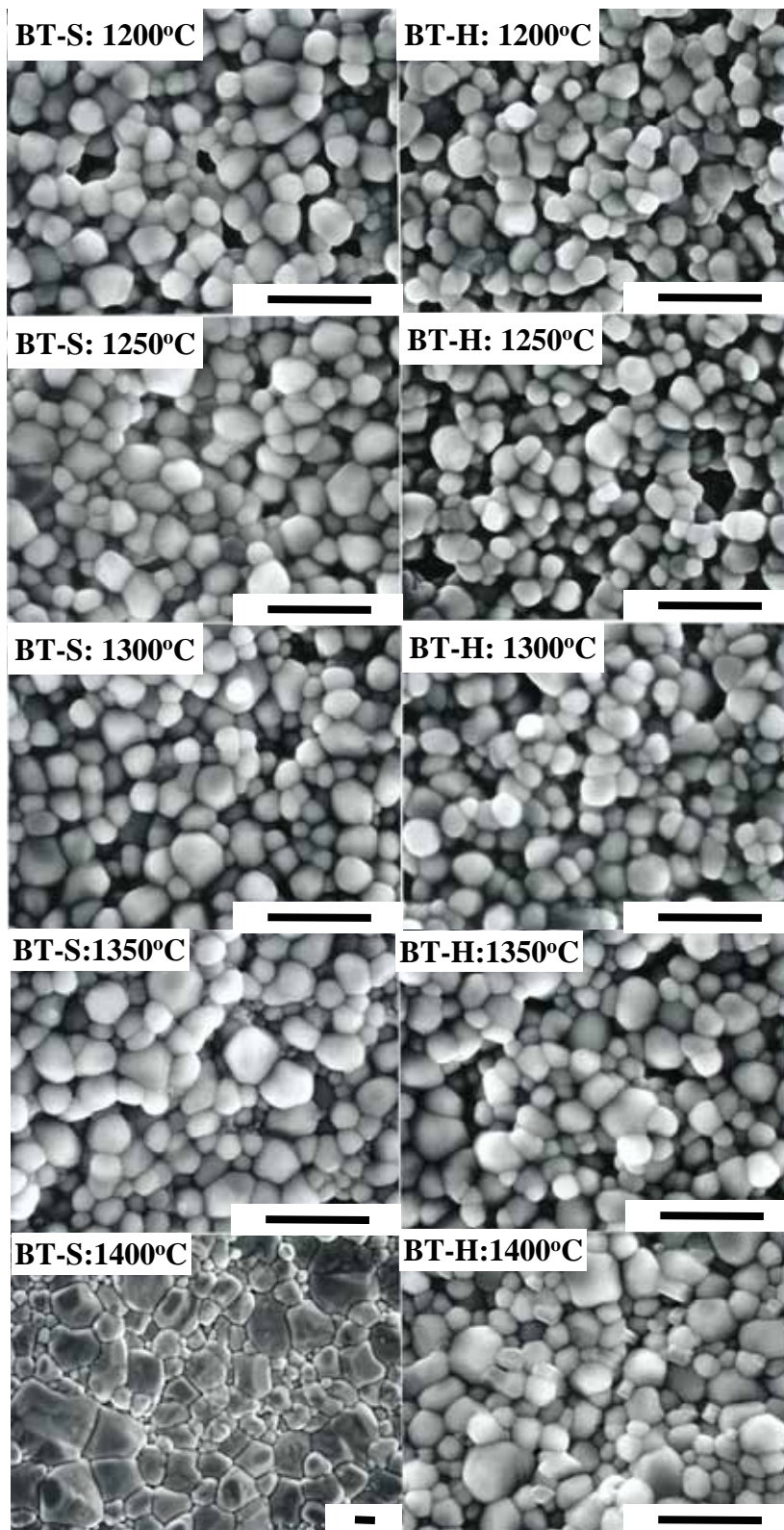


Fig.4-6 SEM micrographs for Ni-MLCC surface fired at various temperatures.

bar = 1.6μm

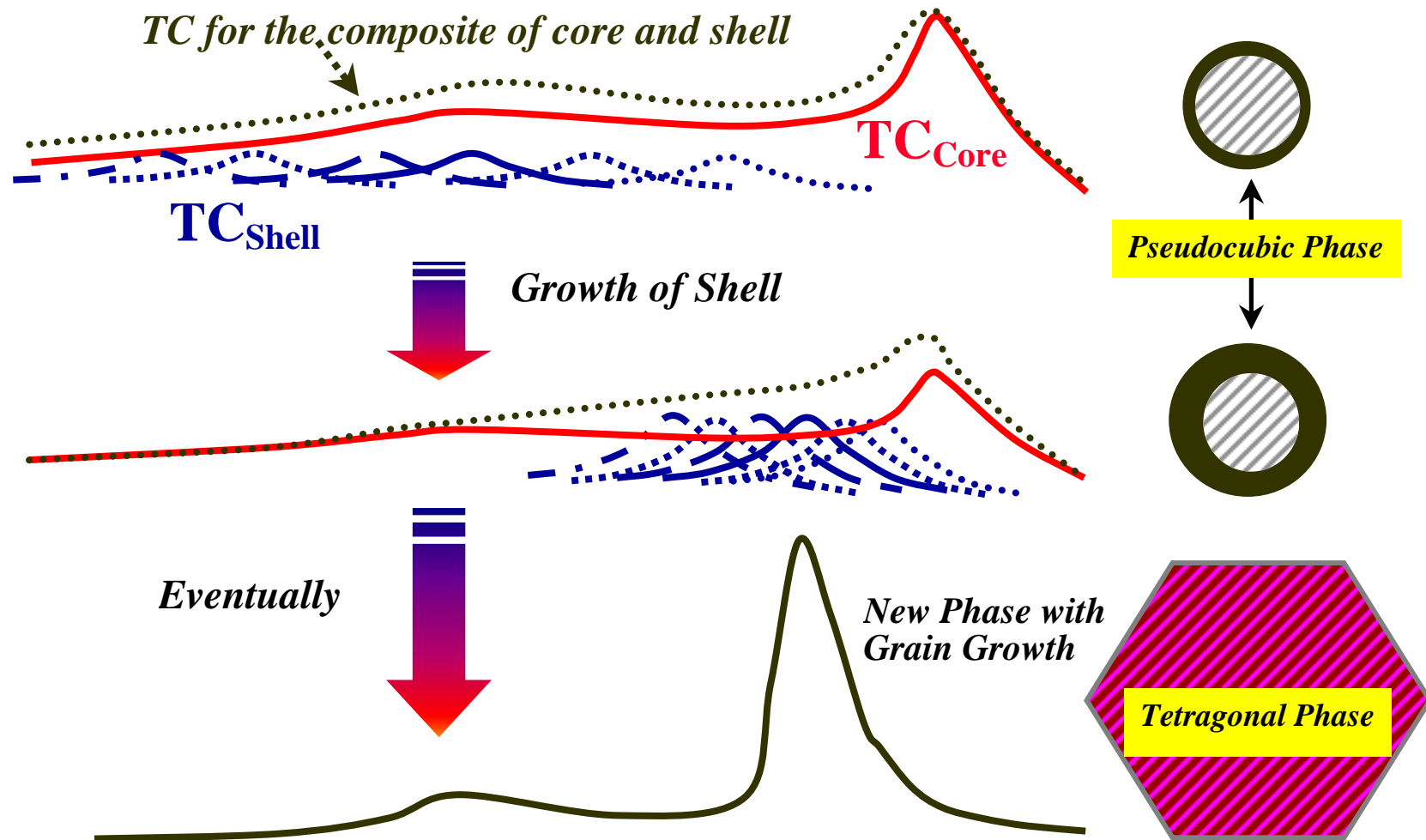


Fig.4-10 Schematically illustrated co-relationship between core-shell microstructure and TC.

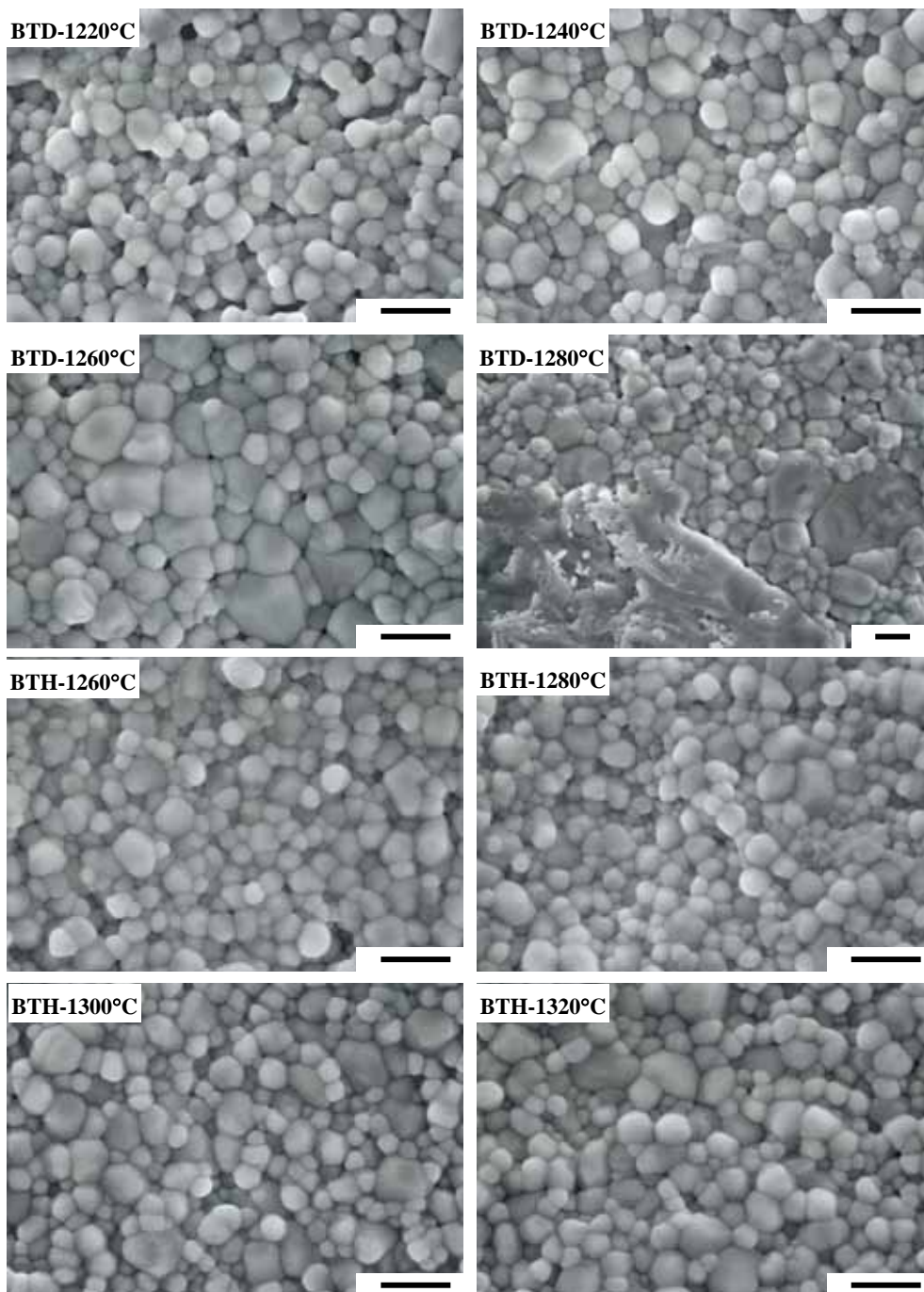


Fig.4-11 SEM micrographs of the chip free surface fired at various temperatures for the samples containing Dy (BTD) and Ho (BTH) (bar = 1.2μm).

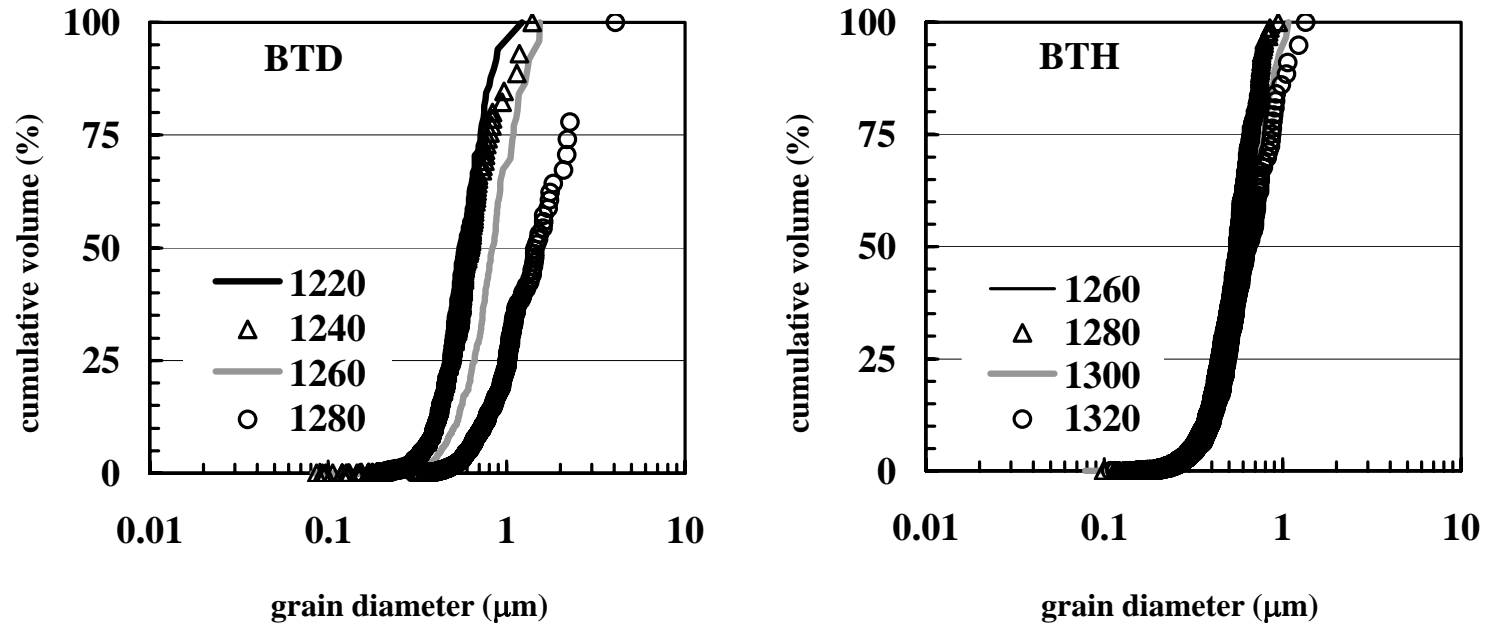


Fig.4-12 Effect of firing temperature on the grain size distribution.

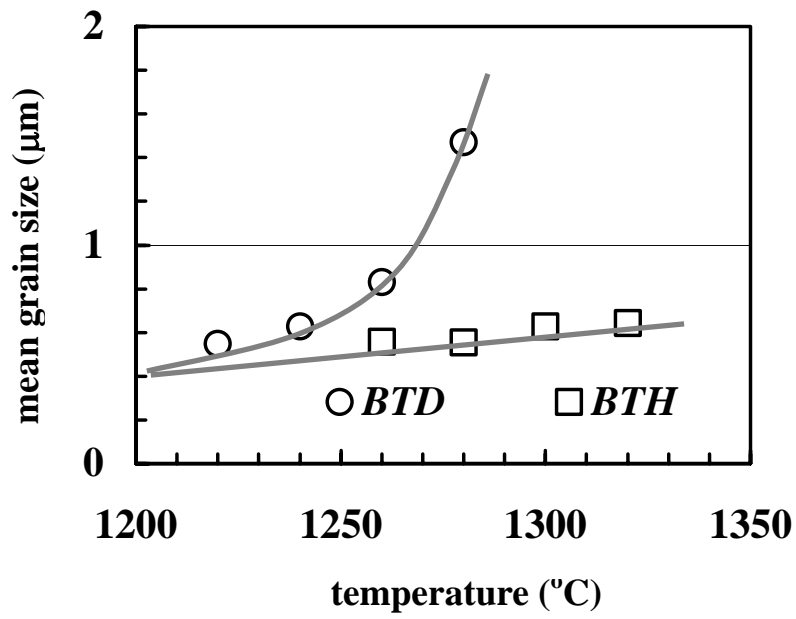


Fig.4-13 Mean grain size as a function of firing temperature.

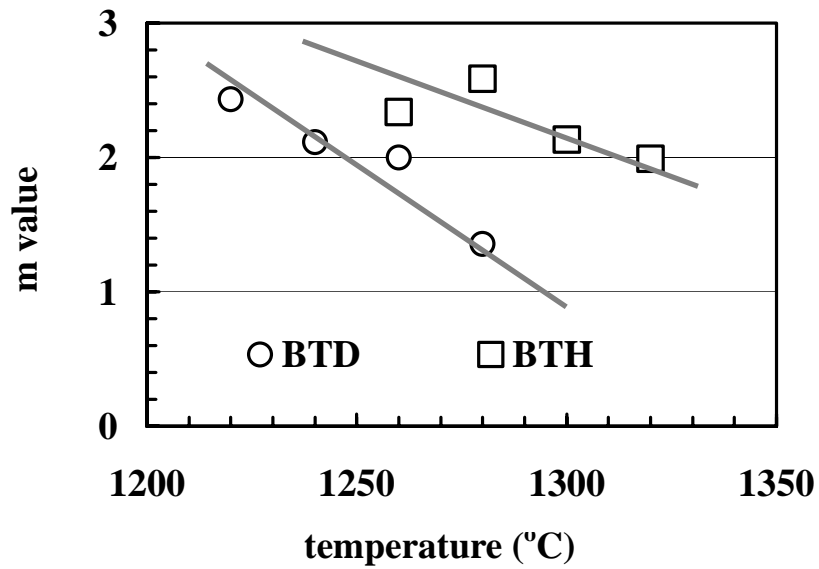


Fig.4-14 Dependence of the m value on firing temperature.

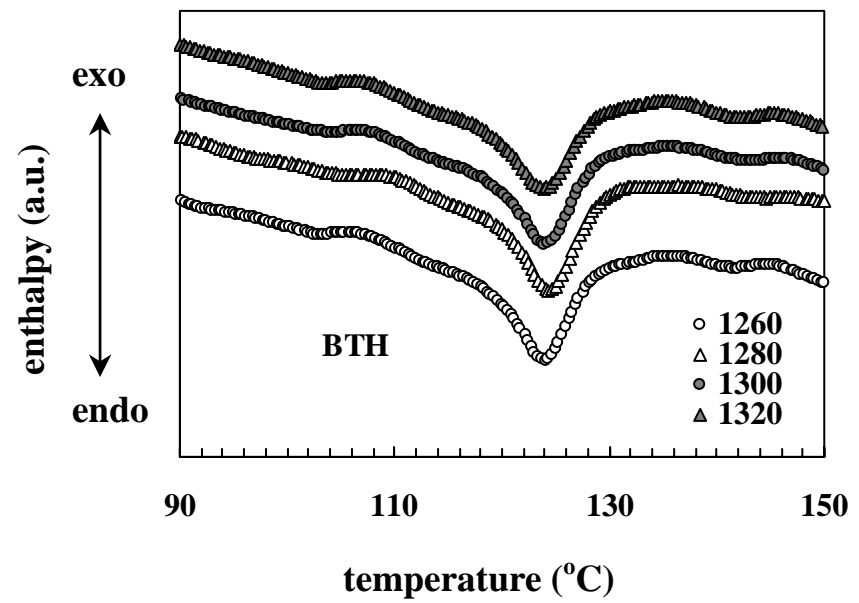
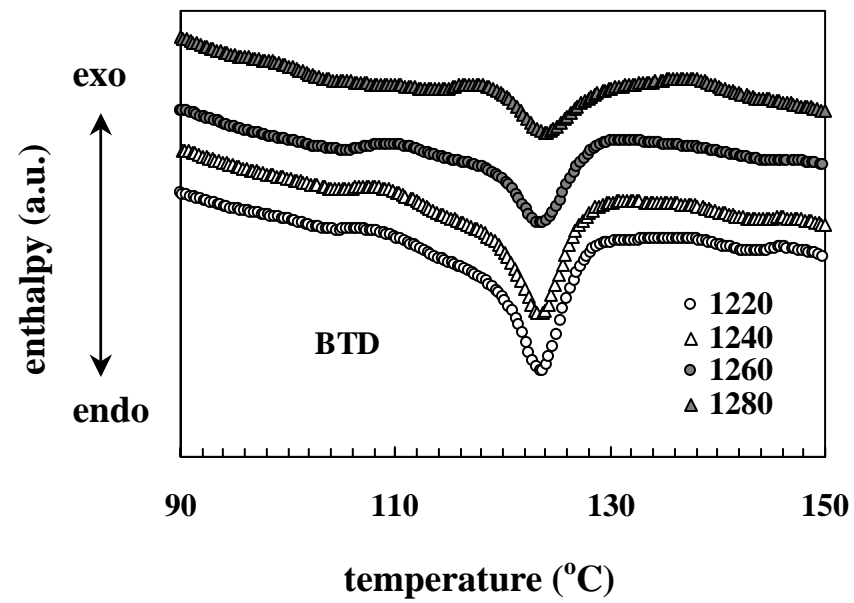


Fig.4-15 DSC profiles of BTD and BTHs fired at various temperatures.

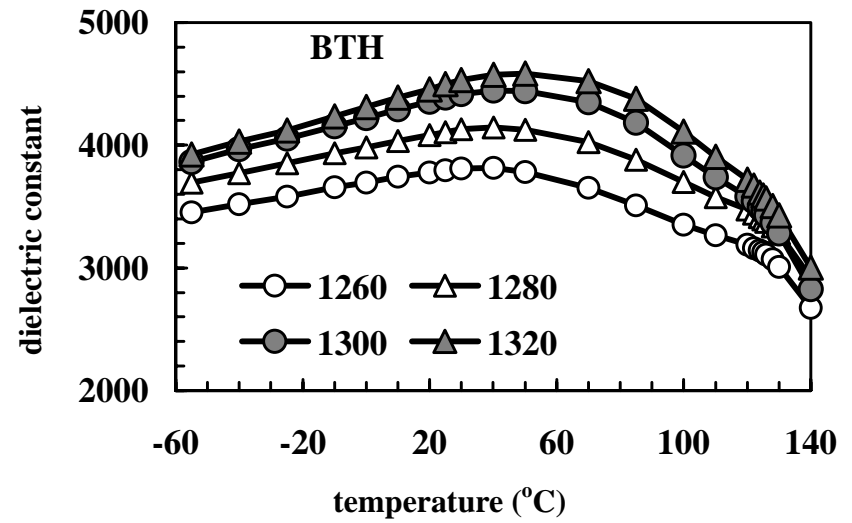
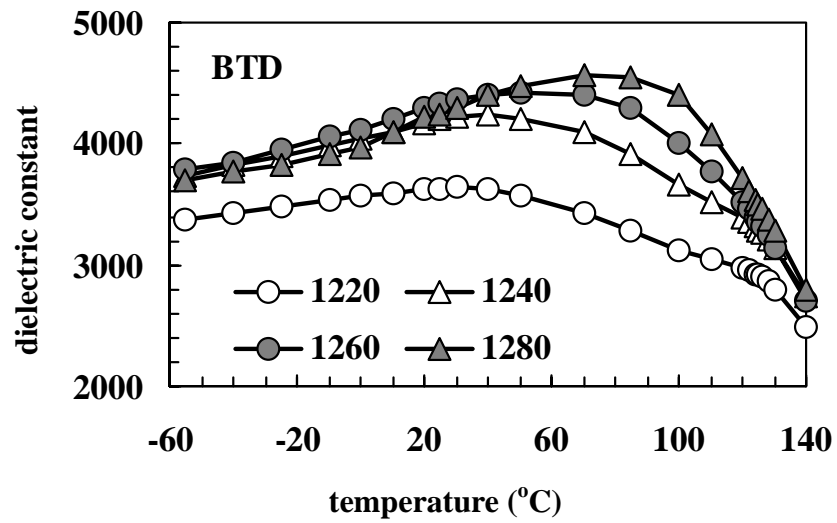


Fig.4-16 TCs of ϵ of BTB and BTH fired at various temperatures.

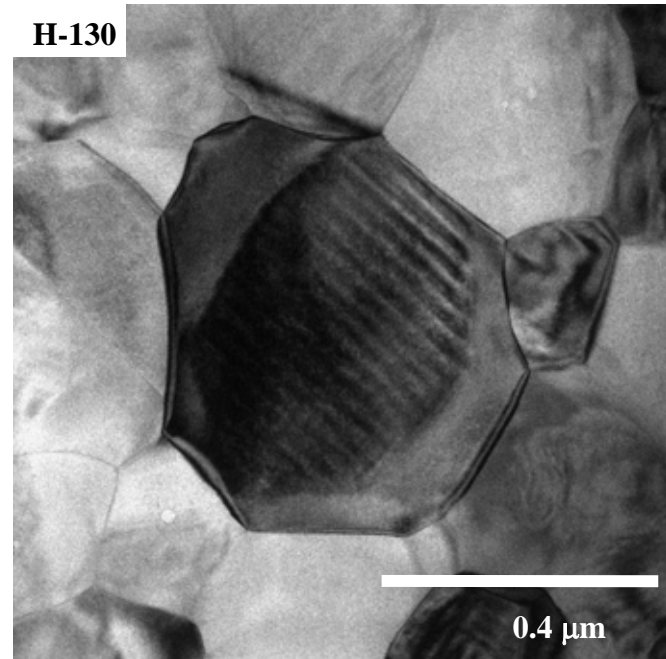
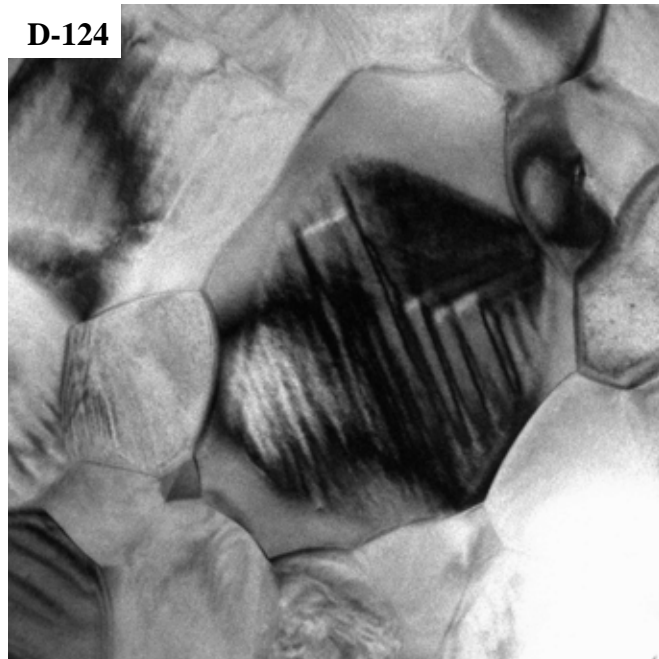


Fig.4-17 TEM bright field images for D-124 and H-130, implying the same core-shell microstructure with well developed shell region.

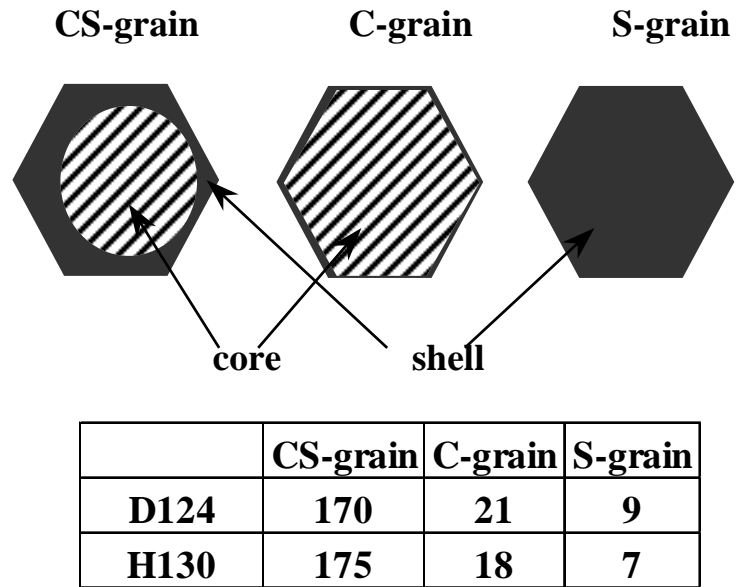


Fig.4-18 Classification of structures of 200 grains in D124 and H130.

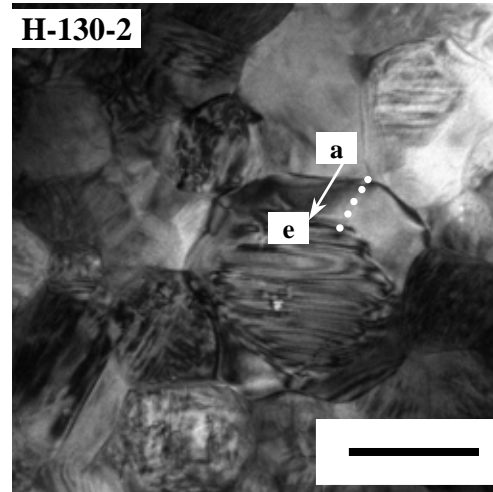
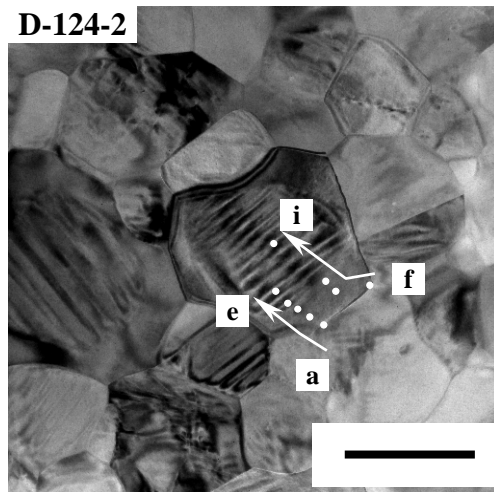
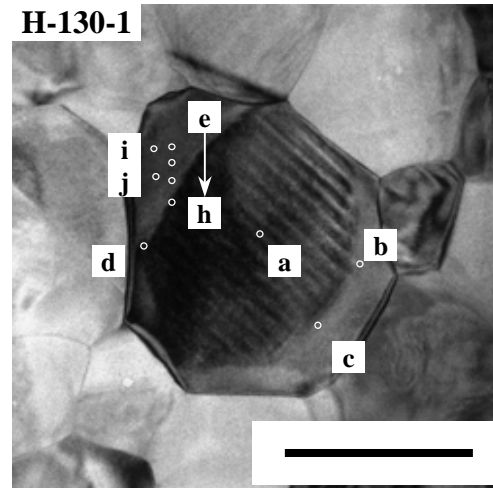
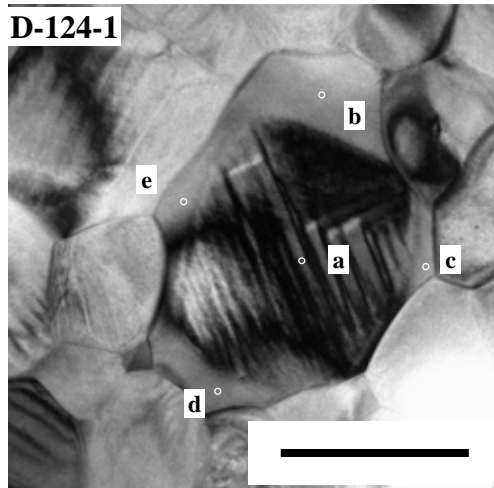


Fig.4-19 TEM images for typical CS-grains of D124 and H130 and the positions for compositional analysis by HR-AEM (bar=0.5 μ m).

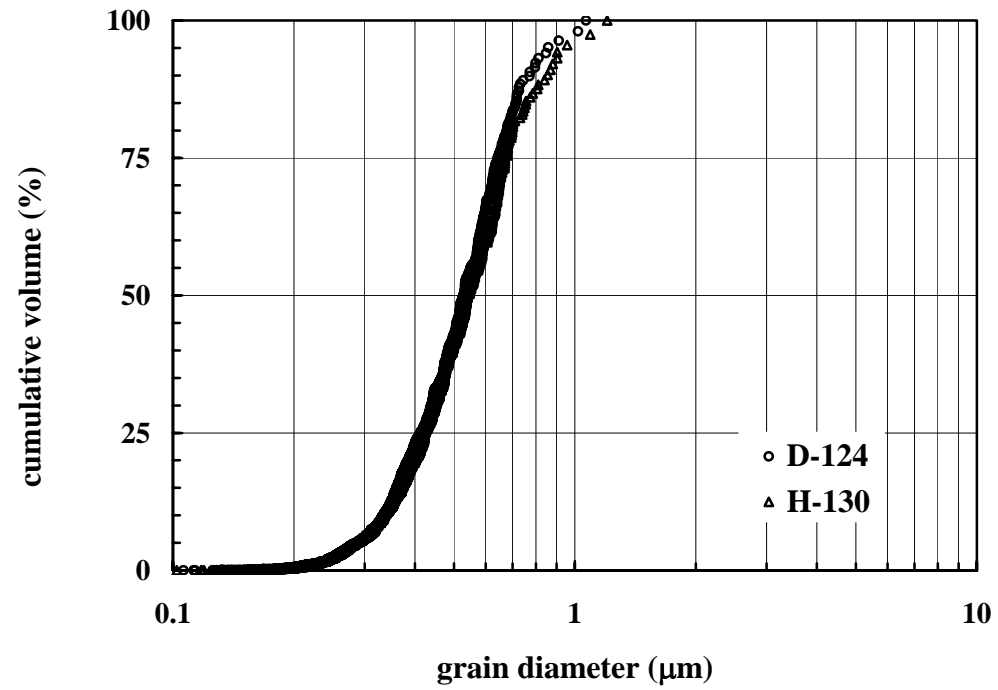


Fig.4-20 The cumulative volume fraction curves for D-124 and H-130, indicating the grain size distribution in active layers.

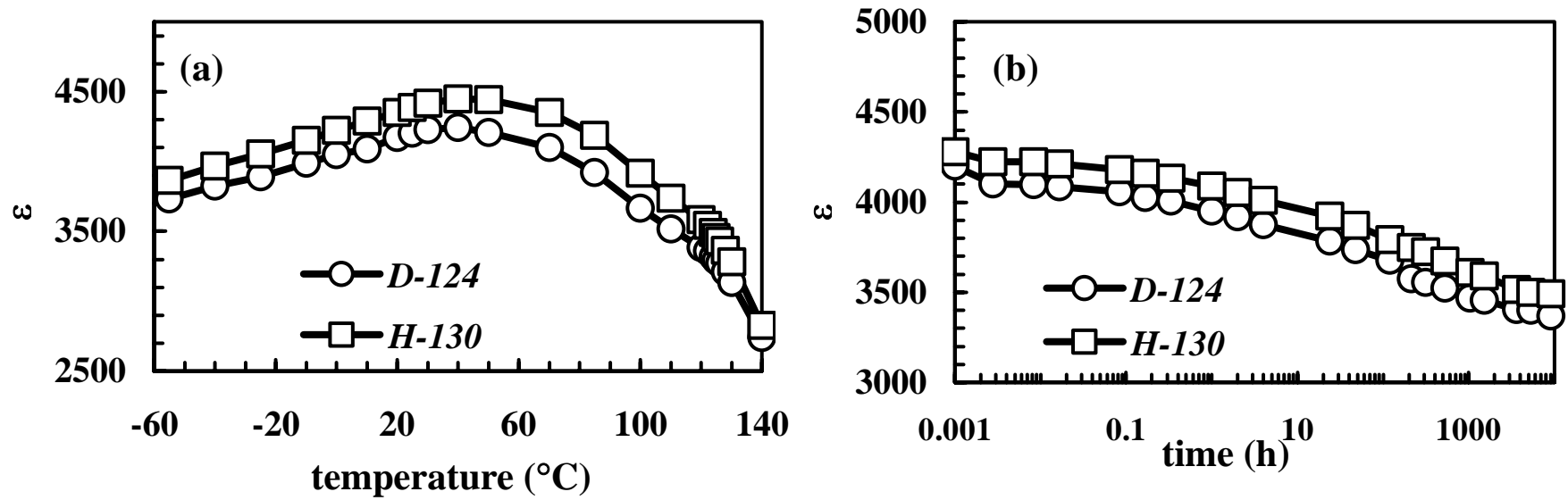


Fig.4-21 Electrical properties for D-124 and H-130: (a) TC of ϵ and (b) time-dependence of ϵ under 2 V/ μm dc-bias field at room temperature.

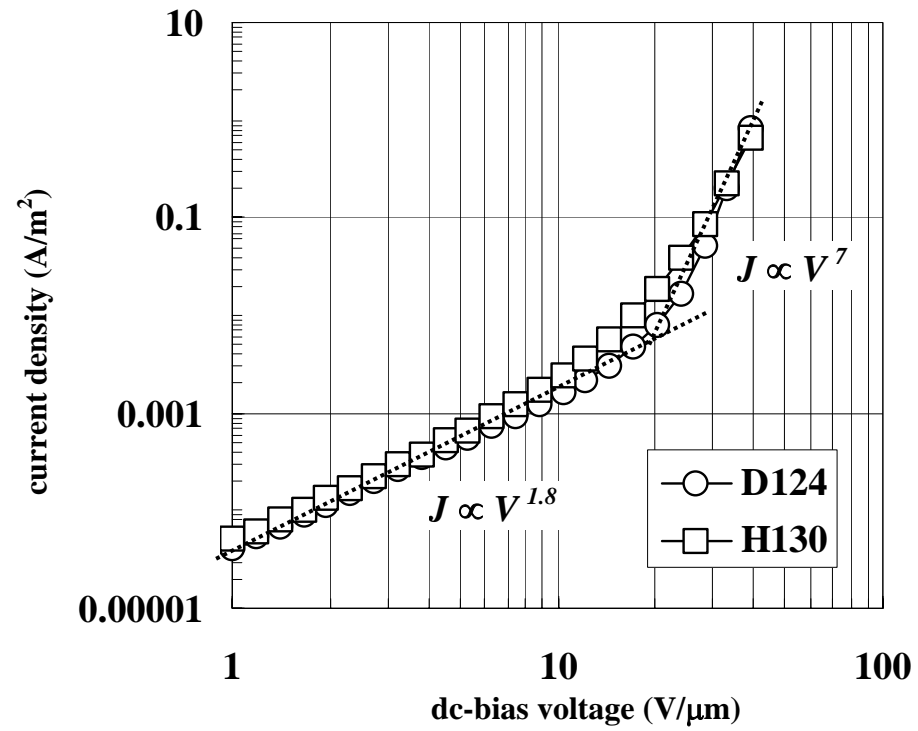


Fig.4-22 J-V characteristics measured at 150°C for D-124 and H-130.

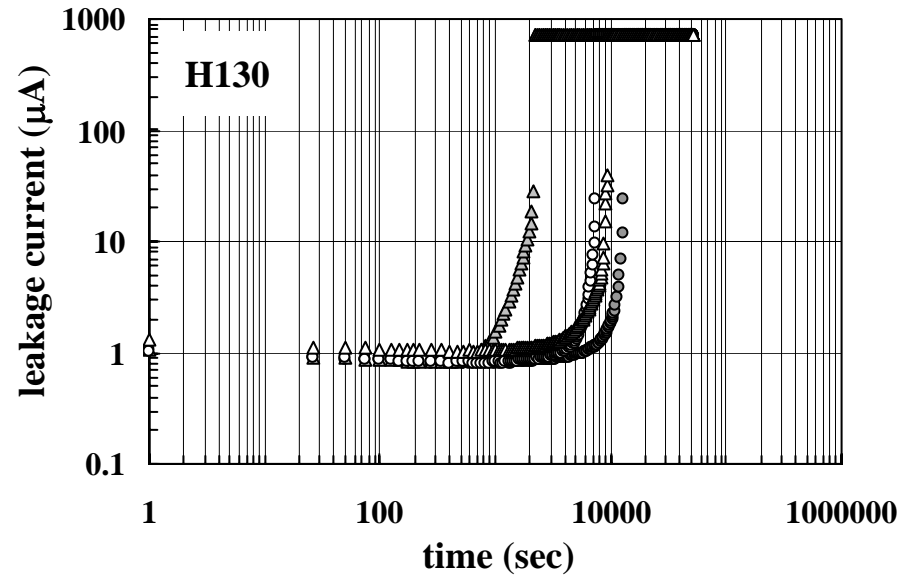
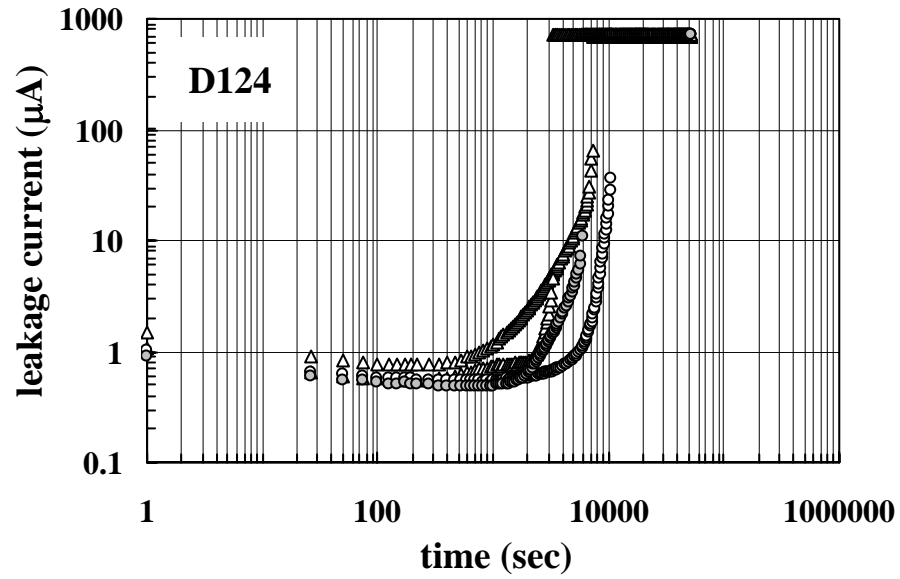


Fig.4-23 Leakage current behavior at HALT (150°C-18.4 V/μm) for D-124 and H-130.

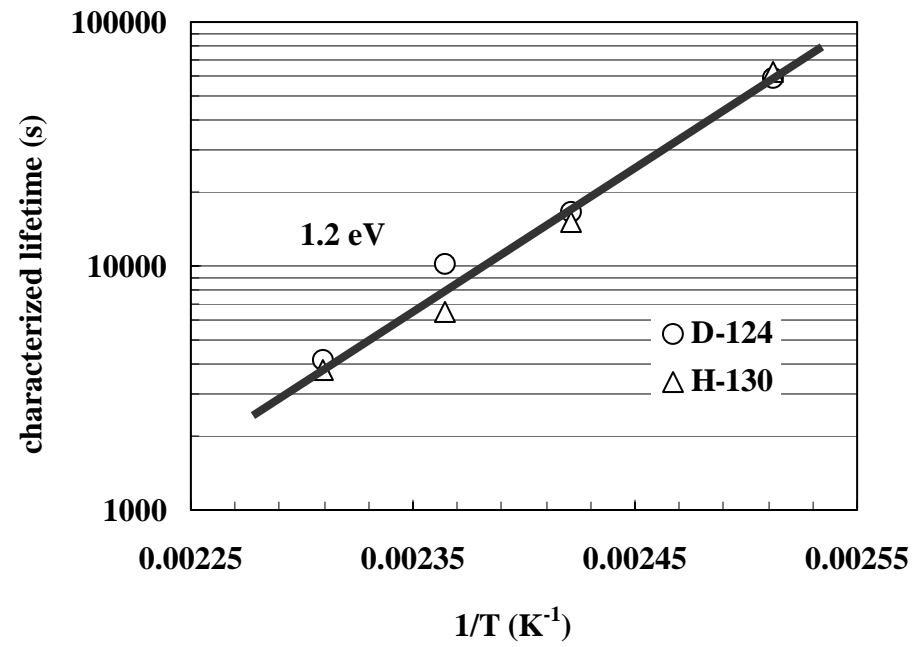


Fig.4-24 The activation energy of a characterized lifetime at a HALT for D-124 and H-130.

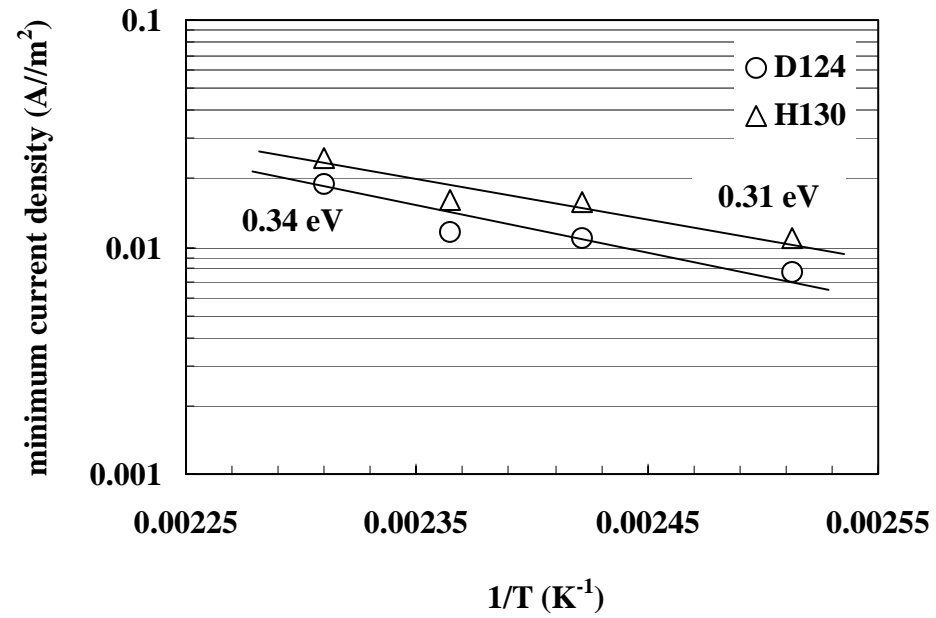


Fig.4-25 The activation energy of a minimum current density at a HALT for D-124 and H-130.

第5章 BaTiO₃-MgO-Ho₂O₃系における高温加速寿命と微細構造の関係

第3章及び第4章では、誘電体組成及び微細構造の重要性について調査した。Ni-MLCCは小型・大容量のニーズに対応するために、近年薄層化が著しく進められてきた。薄層化は一層当りに印加される電界強度の増大を意味し、通常破壊電圧や絶縁寿命の低下を伴う。高寿命化に対しては希土類元素の添加が有効であり、第4章で紹介した。希土類酸化物の中でもDy, Ho, Er, Yといった比較的中程度のイオン半径を有するものが、Ni-MLCCの高寿命化に寄与することが知られている¹⁻⁵⁾。本章では、これら希土類元素の中でも、特にHoが高寿命化にどのような役割を有しているのかを調べることを目的とする。先ず、微細構造と電気特性の関係を明らかにするために高温でのインピーダンスの周波数特性を測定した。これにより寿命の観点でB特性材料の等価回路を導き、そのモデルの妥当性を吟味する。その後、Ho添加量を変化させた試料を用いて、さまざまな解析を行い、Hoの役割を考察した。

5.1 B特性 Ni-MLCC の等価回路

以下においては、全て第4章のH130を用いる。

先ず、寿命の観点で求めた等価回路を算出するために、高温でのインピーダンスの周波数特性を測定した。一般にMLCCのインピーダンスの周波数特性は第1章のFig.1-10で示したように室温で測定され、自己共振周波数で最小値を示し、その前後で増大する。このようなインピーダンスの測定結果から、回路設計者はSパラメータやL,C,Rを用いた等価回路を導き出すのが一般的である。しかしながら、第4章でも触れた通り、寿命は酸素欠陥の電氣的移動によって引き起こされる現象である。Fig.5-1にBTペロブスカイト構造とアクセプタ/酸素欠陥対の模式図を示す。Ti⁴⁺のサイトに置換固溶したMg²⁺などはアクセプタとなり、チャージバランスのために酸素欠陥を生成することが知られている。ここで図中のA^{••}はKröger-Vinkの表記に従ったマイナス2価にチャージしたアクセプタを示す。原子的欠陥は電子的欠陥と比較して動き難い。一般に、ペロブスカイト結晶を高温に保持した場合、ショットキー欠陥が生成され、冷却過程で高温状態が凍結される。Waserらは、陽イオン欠陥は移動度が小さいために約1100°Cで凍結され、酸素欠陥は高い移動度のために室温付近まで移動可能であると報告している⁶⁾。温度が十分低い場合や周波数が高い場合、原子的欠陥は外部の電界に追従できず、誘電率に寄与できない。しかしながら、試料を高温に保持し、且つ、できるだけ低周波数で交流を印加すると原子的欠陥も移動できるようになる。これはVo^{••}-A^{••}対が反転できることを意味し、この双極子が誘電率に寄与することを意味する。

従って、高温・低周波の条件下では、酸素欠陥の振る舞いをインピーダンスで検出することが可能となる。この測定で求められた結果をフィッティングによって等価回路を導き出す。しかしながら、フィッティングの解は単なる必要条件に過ぎな

い。求めた等価回路が十分であるためには、少なくとも物理的現象をその等価回路を用いて矛盾無く説明できることが必要といえる。なお、直流を印加した場合、その電界強度が高ければ、酸素欠陥 V_o^{\bullet} はアクセプタとのクーロン力によって逆らって遠距離移動できるようになり、電極近傍に酸素欠陥が堆積することが寿命につながるとされている。

5.1.1 高温でのインピーダンス測定とフィッティング

H130 試料を用いて、240°C 以上の高温でインピーダンス測定を行った。測定は 1mHz から 6MHz 程度まで行った。Fig.5-2 に 240°C で測定したアドミッタンスの実数成分の周波数依存性を示す。インピーダンスとアドミッタンスは以下の式で見られるように逆数の関係にある。

$$Z(\omega)=1/Y(\omega)=V(\omega)/I(\omega) \quad (5-1)$$

ここで、 ω は周波数である。交流回路ではインピーダンス、アドミッタンスは直流回路での抵抗、導電性をそれぞれ意味する。Fig.5-2 から、高周波から約 1kHz までは通常のキャパシタのように周波数の低下に連れて導電性が低下するが、それ以下の周波数では導電性の低下の仕方が変化する事が分かる。更に周波数が低下し、約 50mHz 以下ではほぼ一定のアドミッタンスを示した。すなわち、1kHz~数 10mHz においてキャパシタとしてのアドミッタンスの変化から、抵抗的なアドミッタンスへと向かう緩和現象が観察された。また、Fig.5-3 にインピーダンスの実数部と虚数部をプロットした結果を示す。いわゆる Cole-Cole プロットである。測定温度が高くなるにつれて、インピーダンスは小さくなった。また、各温度で描かれるカーブはきれいな円弧からはかなり歪んだ形状をしているといえる。この Cole-Cole プロットが歪んでいる事は、Fig.5-2 で見られる 1kHz~数 10mHz での緩和挙動が原因と考えられる。これらの緩和挙動は十分低周波で見られるため、原子的欠陥が関与している可能性がある。Cole-Cole プロットの歪や Fig.5-2 に見られる緩和現象から、いくつかの成分がインピーダンスに複雑に関与していることが予想される。これらのデータを基に、フィッティングを行った。フィッティングで最も良い一致を示した等価回路を Fig.5-4 に示す。R と C 成分が並列になった構成単位が 4 つ直列に接続された 4-RC 等価回路である。ここで、添字の 1~4 については、フィッティングソフトの関係で変わりうるものであり、順番に関しては特に意味がない。Fig.5-5 には 240°C での実測値(プロット)とこの等価回路を用いて計算した結果(実線)を示した。両者が良く一致している事が分かる。以下に、この等価回路の各成分が微細構造とどのように関連付けることができるか、さらにこの 4-RC 直列接続の等価回路の妥当性について述べる。

5.1.2 等価回路と微細構造の関連付け

前節では B 特性材料のインピーダンス測定結果から等価回路を求めた。これらの

各 RC 成分は微細構造と何らかの対応を示していると思われる。それは第 3, 4 章でも示したとおり、微細構造によって電気特性が大きく影響を受ける事からも推察可能である。ここではまず、各 RC 成分と微細構造の関連付けを行う。Fig.5-6 に各 RC 成分のうち C の逆数を測定温度に対してプロットした。また、図中に × 印で示したプロットは、通常の 1kHz で -60°C から 140°C まで測定した容量 C の逆数(Fig.4-20)である。各成分に分離する前の試料全体の C 成分(●)の外挿が通常測定結果と同一直線上にあることから、測定が正確に行われていることを裏付けている。

Fig.5-6 はいわゆるキュリーワイスプロットであり、強誘電体の常誘電相では以下の関係式に従うとされる。

$$\varepsilon = K/(T-T_c) \quad (5-2)$$

ここで、 ε , K , T , T_c はそれぞれ誘電率、キュリー定数、温度、キュリー温度を示す。また、 ε と C は比例関係にある。

試料 H130 には Fig.4-11 でも示したとおり二次相は観察されなかった。また、Figs.4-16 や 4-17 から H130 では 95%以上の粒子がコアシェル構造を示した。コアは純粋な BT であり、シェルは周波数依存性や組成の揺らぎを有しリラクサー的な性質を持つ変性 BT である⁷⁾。4 つの C 成分のうち、バルクの性質を持つもの、すなわちコアかシェルに対応する成分はキュリーワイス則に従うと考えられる。Fig.5-6 から 4 つの成分の中で、 C_1 及び C_4 がキュリーワイス則に従った。そこで、 C_1 と C_4 のどちらがコアでどちらがシェルであるのかを判別するためにキュリー定数を算出した。Fig.4-17 に示される典型的なコアシェル構造を有する 10 粒の TEM 写真を用いてコアとシェルの面積比を求めたところ 7:3 であった。これから体積比に換算すると、コア：シェル \approx 58:42 となる。更に、Fig.4-17 からほとんどの粒子がコアシェル構造を示すと仮定し、その他を無視して電極間にコアとシェルだけが存在するとして、単純に体積分率から比例計算によって比誘電率 ε を求めた。なお、ここでは ε の算出には厳密性を欠くが、ここで必要なことはキュリー定数を求めることである。それらをキュリーワイスプロットしたのが Fig.5-7 である。 ε_1 , ε_4 のキュリー定数を算出した結果、それぞれ 5.5×10^4 , 1.9×10^5 K となった。コア部は純粋な BT で構成されているため、既報告のキュリー定数と比較できる。純粋な BT のキュリー定数は多く報告されているが、その多くは 2×10^5 K である。例えば、Johnson は $(1.9 \pm 0.1) \times 10^5$ K と報告している⁸⁾。これから ε_4 のキュリー定数が既報告値と近いといえ、第 4 成分がコア、第 1 成分がシェルと決定された。

コアとシェルは誘電率を分担しており、室温付近で主にシェルの、特にキュリー温度($\approx 125^\circ\text{C}$)でコアの寄与が大きい^{7,9)}事を考え合わせると、Fig.5-6 でキュリーワイスプロットの切片がコアの方が高いことはこの結論を裏付けるものである。但し、その切片の温度は既報告値より高かった。このずれは、測定温度が高くなるにつれて酸素欠陥が特に低周波領域において遠距離で移動し、コアとシェル中の酸素欠陥濃度が変化した、ということが原因と考えられる。Fig.5-6 で第 2 及び 3 の C 成分が

高温になるほど大きくなっていることからいえる。もしも粒界や界面に酸素欠陥が遠距離移動して集まると、チャージが集中することで空間電荷分極のような現象が起き、容量が大きくなる可能性があるためである。ここで、再びRC成分の順番(添字)には特別な意味が無いことを述べておく。

次に抵抗成分Rの温度依存性をFig.5-8に示す。Fig.5-8はアレニウスプロットであり、傾きから求めた活性化エネルギーも図中に示した。先に決定したコアとシェルの関係を見ると、コア(R_4)の方がシェル(R_1)より小さな抵抗値と活性化エネルギーを示した。一般に、BTに耐還元性を付与する際、アクセプタを添加する。シェルはBTと添加物の生成物であり、コアが純粋なBTである。そのため、コアの抵抗がシェルのそれよりも小さく、且つ、活性化エネルギーも小さいという結果は理に適っている。ここで、VollmanとWaserはアクセプタを添加した SrTiO_3 及びBTの粒界物性を欠陥化学から研究している¹⁰⁾。彼らは、用いた試料が厚かったため、電極/セラミックス界面を無視して、グレインと粒界の2成分での検討を行った。しかし、本研究で用いたNi-MLCCでは一層厚みが $3.8\mu\text{m}$ と非常に薄いため、電極/セラミックス界面を無視することはできない。従って、第2,3成分は粒界もしくは内部電極/セラミックス界面の何れかに対応すると考えられるが、これらのデータだけでは微細構造との関連付けは困難である。従って、次に 240°C において直流バイアスを印加しながら、測定した結果に同様のフィッティングを行い、各成分の応答性について調査した。

一般に粒界や電極/セラミックス界面には電気的な障壁が形成されやすい。直流バイアスを印加すると、これらの界面におけるポテンシャルが変化して、容量が変化することが知られている。これらの背景から、この測定を行った。結果をFig.5-9に示す。全ての抵抗成分はdcバイアスが大きくなるにつれて減少した。しかしながら、第2成分の R_2 は他と比較して減少の仕方が緩やかであった。一方、第1,3,4成分の容量 C_1, C_3, C_4 はdcバイアスが大きくなるにつれて増加したが、第2成分の容量 C_2 は逆に低下した。

粒界部にはVollmanらが指摘するようにダブルショットキーバリアが形成されていると考えられる¹⁰⁾。また、ドナー添加された半導性ZnOの粒界も同様のダブルショットキーバリアが形成されており、dc印加に伴って粒界成分の容量値が低下することが報告されている¹¹⁾。更に、粒界のC成分の2乗の逆数を印加電圧に対してプロットすると直線的に増加することも報告されている。そこで、各成分の $1/C^2$ プロットを試みたが、第2成分である C_2 だけが直線性を示した。Fig.5-10に結果を示す。Fig.5-10の直線性は C_2 が粒界由来の成分であることを示唆するものといえる。従って、 R_2C_2 は粒界と決定することができる。ここで金属-半導体接続界面にもショットキーバリア由来のRC成分が本研究と同様なインピーダンス測定で確認されている¹²⁾。しかしながら、本研究のような薄層Ni-MLCCでは 240°C という高温で、且つ、dc印加下で合計10時間以上もインピーダンス測定を継続すると若干の劣化が進行

する可能性もある。その場合、酸素欠陥が内部電極近傍に堆積し、むしろチャージが増えることによって電極 / セラミックス界面の容量は増えると予想される。残りの R_3C_3 成分が、その結果、電極 / セラミックス界面と対応すると結論づけた。

5.1.3 等価回路の十分性と寿命モデル

高温・低周波誘電分散測定結果から信頼性の観点で得られた B 特性 Ni-MLCC の等価回路は RC 並列ユニットが 4 つ直列接続されたもので表現でき、それらの 4-RC はそれぞれ微細構造成分である、コア、シェル、粒界、電極 / セラミックス界面と対応できることを述べた。ここでは、これらの対応付けに基づいて、薄層大容量 Ni-MLCC 開発に重要な絶縁寿命現象の説明を試みる。

説明を試みる物理現象として、薄層大容量 Ni-MLCC で重要性の高い高温加速寿命を取り上げる。Fig.5-11 に 240°C で 5V/ μm の dc 電圧を印加した高温加速寿命試験 (Highly Accelerated Life Test; HALT) における漏れ電流の時間変化を示す。漏れ電流値は約 100 秒までほぼ一定値を示した後、徐々に増加した。漏れ電流値が更に大きくなるとやがて故障に至り寿命となる。この寿命に至る物理現象を、提案した 4-RC 等価回路モデルで説明するため、HALT 途中のさまざまな経過時間で試料のインピーダンスを測定した。更に、Ni-MLCC 内部で起こっている現象を微細構造変化と対応付ける事を試みた。Fig.5-12 に HALT1700 秒までのさまざまな時間経過後に測定したインピーダンスの Cole-Cole プロットを示す。尚、測定に関しては所定時間電圧を印加した後、dc を除去し 240°C の高温槽に保持したまま直ちにインピーダンスを測定した。dc を印加する前(initial)と比較して、HALT 時間が増加するにつれてプロットが描く弧は小さくなった。これは漏れ電流値が増加し絶縁劣化したことによるインピーダンス低下として容易に説明できる。約 60 秒経過後までは、これまでの通り 4-RC 等価回路によるフィッティングが可能であった。しかしながら、経過時間 180 秒以降では、フィッティングの誤差が大きくなってしまった。これは、Fig.5-12 から判る通り、低周波数領域で弧が閉じず、インピーダンスが回復している様子からも裏付けられる。

インピーダンスが測定中に回復していると仮定すれば、インピーダンス測定結果は dc 除去からの経過時間に依存するはずである。そこで、Fig.5-11 における 700 秒経過試料を用いて、dc 除去直後に測定した場合(700sec-1)と dc 除去から 3 時間経過後に測定した場合(700sec-2)を比較した。結果を Fig.5-13 に示す。明らかに dc を除去した時間に依存して、インピーダンスが回復していることが判る。このように測定開始時間が測定結果に影響することから、各種 dc 除去後からの時間を変化させてインピーダンスの回復状況を調査した結果、ここでは示さないが 3hr 以上で回復が飽和することが判明した。更に、このように 3hr 後に測定したものは 4-RC 等価回路でのフィッティングが可能となった。そこで、全ての経過時間で dc 除去から 3hr 経過後でインピーダンスを測定しなおし、プロットしたものを Fig.5-14 に示す。

Fig.5-12 と比較して、低周波領域でのだらだらとしたインピーダンスの回復がほとんど消失していることが判る。これらは全て 4-RC 等価回路にてフィッティング可能であった。

インピーダンスの回復は次のように考察できる。HALT を開始して 100 秒以内では漏れ電流の増加は無視できるほど小さかった(Fig.5-11)。この間、明らかな劣化は進行していないため、Fig.5-12 で説明した通り、Cole-Cole プロットは 4-RC 等価回路でフィッティング可能であった。しかしながら、漏れ電流値が増加し始めた 100 秒以上では、酸素欠陥が粒界を越えて移動したため、内部電極間に酸素欠陥の濃度勾配が生じたと思われる。この段階でのインピーダンス測定では、dc を除去し、ac を印加することになる。試料は継続して 240°C に保持されている。ここで、ac を印加することは dc でバイアスされて生じた酸素欠陥の濃度勾配を元に戻す作用があるといえる。試料は高温で保持されており、酸素欠陥は十分移動可能である。従って、熱によるエントロピー効果と ac による擾乱作用で酸素欠陥が濃度勾配を打ち消すように移動したと考えるのは自然である。しかしながら、ac の電界強度が十分でないために、酸素欠陥は粒界を超えてまで元に戻ることはできないと思われる。従って、HALT 経過時間の増加によってインピーダンスは低下したといえる。この様子を Fig.5-15 に模式的に示した。すなわち、dc 電界を除去した直後にはプラスに帯電した酸素欠陥は内部電極のマイナス極に向かって濃度勾配を有しているが、徐々にその濃度勾配を下げようとする作用が熱と ac 電界によってもたらされ、Fig.5-15b) のように濃度勾配は階段状になるとと思われる。

次に、Fig.5-14 で得られたデータから 4-RC 等価回路により各微細構造の RC 成分に分解し、HALT 経過時間に対してそれぞれの C 及び R 成分がどのように変化するかプロットした。結果を Fig.5-16 に示す。この章の 5.1.2 で結論付けた通り、Fig.5-16 における C_1R_1 , C_2R_2 , C_3R_3 , C_4R_4 はそれぞれシェル、粒界、電極 / セラミックス界面、及びコアに対応する。まず、各成分の抵抗が HALT の進行に伴ってどのように変化するか着目する。シェル及び粒界の抵抗 (R_1, R_2) は、dc 印加時間増につれて徐々に低下した。界面の抵抗 (R_3) も同様の傾向を示したが、Fig.5-11 における急激な電流増の領域 (500 秒以降：劣化域と省略) で抵抗が急激に低下した。一方、コアの抵抗 (R_4) は、時間に無関係にほとんど低下せず、むしろ Fig.5-11 における劣化域で若干抵抗が増加した。次に容量成分について着目する。抵抗と同様に、シェル及び粒界の容量成分 (C_1, C_2) は、ほとんど時間に無関係に一定であった。界面の容量 (C_3) は Fig.5-11 における劣化域で急激に増加した。一方、コアの容量 (C_4) は、Fig.5-11 における劣化域でやや急激に減少した。

これらの結果を Fig.5-15 で示したモデルに基づき考察する。酸素欠陥は粒界付近で移動を妨げられるが¹³⁾、劣化域では粒界を越えて負極へ移動するようになる。酸素欠陥はコアに多く存在するといえる。それは純粋な BT だけでは容易に還元される事や、Ho などの添加物が存在するシェル部と比較して抵抗が 1 桁以上低いことなどが

ら推察される。Fig.5-15 で示したように、劣化が始まると酸素欠陥は隣の粒子に侵入できるようになる。その結果陽極側の粒子から酸素欠陥濃度が低下するといえる。すなわち、陽極側のコアでは酸素欠陥濃度が小さくなる。この時減少した酸素欠陥に見合うだけのチャージがコアから無くなったため、特に劣化域においてコア部の容量が急激に減少したものと考えられる。コア部の抵抗が劣化域で若干増加したことは、この説明に矛盾しない。一方、そのようにして粒子間を移動した酸素欠陥は劣化の進行と共に陰極付近に近い部分に集合する。界面付近では酸素欠陥濃度が高まり、チャージ増により容量が増加する。酸素欠陥濃度が高くなると界面付近の電気障壁を含む物理的状态が乱され、抵抗が低下したものと考えられる。

Fig.5-9 では 240°C における各成分の dc バイアス依存性を示した。240°C で dc を印加すると 3V(<1V/μm)で粒界の R 成分が界面のそれよりも大きくなった。HALT で印加した dc 電圧は 5V/μm である。つまり今回の HALT 条件では粒界の R 成分がもっとも高く、印加された dc 電界は粒界に集中したと思われる。インピーダンス測定は dc を除外して測定したため、100 秒までの漏れ電流がほとんど変化しない領域では、各成分のインピーダンスは dc を除外することでほぼ完全に復帰するといえる。シェルや粒界に関しては、抵抗・容量共に大きな変化が見られなかった。特に、dc 電界が集中していたと思われる粒界で小さな変化しか観察できなかったことは驚きである。これは、シェル部の酸素欠陥濃度がコア部と比較して著しく小さかったこと、粒界の電気障壁がこの範囲では大きく変化しなかったことを意味しているといえる。つまり、酸素欠陥は印加する dc 電界が十分高い場合、粒界近傍には長く留まらず、比較的容易に陰極近傍に集中すると考えられる。寿命試験を継続して印加時間が 100 秒以上になると、Fig.5-16a)から判るとおり界面の抵抗値は dc を除去した後も粒界のそれよりとほとんど同じになってしまった。電圧印加下では 100 秒以内よりも更に粒界に印加される電圧が増大することが示唆される。

Fig.4-22 では 150°C での I-V 特性を示した。そこでは電界強度が高くなると伝導機構が変化することを示した。Villamilらは Ag/Pd を内部電極とする MLCC において高電圧領域でトンネル電流が流れることを報告している¹⁴⁾。そこで、本試料においても各種温度を変化させて I-V 特性を調べた。結果を Fig.5-17 に示す。測定温度が 150°C 以下では Villamilらの結果と同様に高電界領域での漏れ電流は温度依存性を示さずトンネル電流が流れていることが示唆された。しかしながら、低電界領域の漏れ電流値は温度の上昇に伴って増大した。このことから電界強度によって伝導機構が変化するといえる。今回の HALT は 240°C であり、印加した電界が 5V/μm と低いいため低電界領域での伝導機構が支配的といえる。Fig.5-18 に 3 つの Ni-MLCC を用いて測定した 240°C での I-V 特性を示す。これから非直線係数は 1.65 と小さく、Villamilらや Fig.4-22 で示したトンネル電流領域での非直線係数よりかなり小さい事がわかる。低電界領域での伝導機構による漏れ電流は、温度上昇に伴って著しく増加し、240°C -5V/μm では既に 10μA 以上という高い漏れ電流を示した。しかしながら、劣化の進

行に伴って粒界が負担する電圧が大きくなると低電界での伝導機構が成り立たなくなり、高電界におけるトンネル伝導機構へ変化することが考えられる。これらの機構に関しては次節で取り上げる。

これまで述べたように、4-RC 等価回路及びそれらの各成分を微細構造と対応させることで、絶縁寿命の物理現象を上手く説明することができた。Fig.5-19 に以上の説明を受けて描いた HALT による絶縁劣化モデルを示す。電極間に存在する粒子のほとんどはコアシェル構造を有している。電圧印加前の状態では酸素欠陥濃度はコア部で高く、電圧を印加すると酸素欠陥は陰極側へ移動する。その結果、酸素欠陥濃度のプロファイルは陰極側で高く陽極側で低くなる。通常 HALT は 150°C 程度で高電界を印加して行われる。従って、粒界の電気障壁をトンネル電流が流れる。酸素欠陥濃度が陰極側で高くなると、内部電極 / セラミックス界面の抵抗が低下する。これは、酸素欠陥濃度が高くなりすぎたことによる結晶格子のダメージあるいは、界面の電気障壁が低くなったことによると思われる。界面の抵抗が下がったことが原因で、印加される電界は粒界に集中し、トンネル電流が増大する。この傾向は徐々に増幅され、結果的に熱暴走などのために故障に至るといえる。尚、故障の起こる部位は粒界若しくは界面と考えられるが、そのどちらかを特定することは困難である。通常、故障したサンプルは Ni 電極が融解するほど故障時の漏れ電流によって発生するジュール熱で高温になり、故障部位が 10 μ m を超える範囲で変性してしまうからである。

5.2 高寿命化に対する Ho の役割

前節では、信頼性の観点から見た場合の等価回路が 4-RC であることを高温・低周波インピーダンス測定結果から求め、それらの各 RC 成分を微細構造、すなわちコア、シェル、粒界、電極 / セラミックス界面の 4 つに一対一対応させた。更には、この関係を用いて絶縁劣化現象を上手く説明できることを示した。これらを通じて粒界の果たす役割が重要であることが結論付けられた。

この章の最初で希土類元素の添加が寿命改善に効果的であると述べた。しかしながら、希土類元素が果たす役割については未だ十分解明されたとは言い難い。そこで、この節では希土類元素、Ho、の果たす役目、特に前節で重要と指摘した粒界との関係について述べる。

5.2.1 Ho 添加量と微細構造

Ho 添加で何故寿命が改善されるのか調べる目的で、添加する Ho 量を細かく振った Ni-MLCC 試料を作製した。Table 5-1 に実験に用いた試料の組成を示す。前節までと同様な組成系で、Ho 添加量を 0 から 2.0atom%まで変化させた。また、表の右端には誘電体の一層厚みを記した。一層厚みは 3.8~4.1 μ m でありほとんど同じである。

これらの試料をさまざまな温度で焼成し、試料表面のSEM観察により粒径を測定した。300粒子以上から求めた平均粒径をFig.5-20に示す。ここで、平均粒径は第3章3-2-2で示した定義に従う。Ho量が0.5atom%以下及び2.0atom%の組成では粒成長速度は著しく遅かった。その間の組成では、Ho=1.2atom%付近で粒成長速度が極大を示した。なお、図中に示した実線と点線は、焼成温度が1280°C以下の低い温度の場合と1300°C以上の場合のイメージを表している。以下の実験では1280°Cで焼成した試料を用いて特性を比較する。この焼成温度では試料はいずれも十分緻密化しており、平均粒径もあまり大きく変化しないためである。

5.2.2 電気特性の違い

次に1280°Cで焼成した試料の室温における比誘電率(ϵ)を、Ho添加量をパラメータとしてFig.5-21に示す。Hoを少量でも添加すると ϵ は増大し、Ho=0.2~1.0atom%の広い範囲で大きな値を示し、それ以上のHo量では低下した。粒成長がある程度抑えられた焼成温度であったためか、Fig.5-20との相関ははっきりしなかった。次に、 ϵ の温度依存性を調べた。結果をFig.5-22に示す。Hoを添加しなかったH000では2つのブロードなピークが観察された。-40°C付近と125°C付近である。125°C付近のブロードなピークはBTの T_c に対応すると思われ、これからH000はコアシェル構造を有していると推測される。Ho添加の有無に関わらず、BTの T_c に対応するピークは変化しなかった。但し、 ϵ が大きい試料ほど T_c でのピークは不明瞭であった。H000で観察された-40°C付近のピークは、Hoを添加すると高温側へシフトした。Ho添加量が0.04、0.10atom%までは急激に高温へシフトしたが、それ以上のHo添加量ではシフトは緩やかに起こり、Ho=0.5atom%でほぼ一定値を示した。このときのピークは約50°Cであった。しかし、Ho=2.0atom%では再びやや低温側へシフトした。

Härdtlら¹⁵⁾はBTのキュリー温度は酸素欠陥が 10^{20} 個/cm³増える毎に40~50°C低下すると報告している。また、Desuら¹⁶⁾はBTにMnをドーブした系において、Mnの価数によって酸素欠陥量が変化し、キュリー温度が変化したことを報告している。このように、酸素欠陥量によってキュリー温度が変化することは良く知られている。また、岸らは $(Ba_{1-2x}Ho_{2x})(Ti_{1-x}Mn_x)O_3$ 系でも同様な酸素欠陥濃度変化によるピーク温度の変化を報告している¹⁷⁾。このようにHärdtlらやDesuらが報告しているように純粋なBTだけに限らず、HoやMnを添加した系でも酸素欠陥によって比誘電率のピークは変化する。H000ではHoが添加されていない。Mgはアクセプタとしてシェルに固溶していると考えられる。従って、シェルはMgをTiサイトに固溶させた結果として、電気的中性を保つために酸素欠陥を含んでいると思われる。シェルは室温付近の ϵ により大きく寄与しており、コアは T_c 付近に寄与していると考えられ⁷⁾、Ho添加により-40°C付近のピークが50°C付近にシフトしたことは、シェル中の酸素欠陥濃度が低下したためと考えられる。これはHoがドナーとしてシェル中に固溶した事を意

味する。Ho量が 0.5atom%まではこのようにピークが高温にシフトしたが、それ以上ではピークは約 50°Cで一定であった。これはそれ以上のHoはシェルに固溶できないことを示唆している。岸らは $(\text{Ba}_{1-2x}\text{Ho}_{2x})(\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_3$ 系において $x = 0.005$ では二次相が生成しないが、 $x = 0.010$ では $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ が生成したと精密X線回折測定から報告している¹⁸⁾。X線的に相が同定されるにはかなりの量の $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ が存在していると考えべきである。従って、Hoは 1.0atom%では固溶限を超えていると考えられる。Fig.5-7に関連する部分で述べたように、H130 においてはコアとシェルの体積比は約 6:4であった。従って、本実験で添加した 0.5atom%のHoがシェルだけに存在すると仮定すると、シェル中のHo濃度は約 1.25atom%となる。従って、若干のずれはあるものの、岸らの均一固溶モデル実験結果と本実験で得られたHoの固溶に関する結果はほぼ一致したといえる。

誘電率測定の観点から Ho の固溶に関する情報を得ることができた。次に主題の高温加速寿命に関する Ho 添加効果について述べる。Fig.5-23 に 150°C-70V で行った HALT の結果を H000, H030, H050, 及び H150 について示す。H000 では電圧を印加した直後に全ての試料は故障し、初期から漏れ電流が最大となった。つまり H000 は寿命 0 であった。H030 ではやや寿命が発現し、約 500 秒程度まで漏れ電流が増大しない試料が存在した。それ以降では徐々に漏れ電流が増大し、最大でも約 4000 秒程度で故障した。H050 ではかなり寿命が改善され、どの試料も約 2000 秒程度まで漏れ電流は増加しなかった。Ho 添加量が増えた H150 では約 10000 秒までほとんど劣化は見られず漏れ電流値は一定であった。寿命は約 20000 秒から 70000 秒までばらついた。ここで、寿命値が Fig.4-22 と比較して長くなっているが、これは一層の誘電体厚みが関係していると考えられる。Fig.4-22 の試料 H130 では一層厚みが 3.8 μm で約 10000 秒程度の寿命を示したが、今回の試料 H150 では 4.0 μm であり、約 0.2 μm の厚みの差でこの程度の寿命差が生じる事が分かる。Ho 添加量をパラメータとして平均寿命をプロットしたのが Fig.5-24 である。この試験条件では、Ho 量が 0.2atom%以上の試料で寿命が発現した。寿命レベルは Ho 添加量と共に高くなり H150 で最も高い寿命を示した。Ho 添加量が増加するにつれて寿命が改善されたが、Ho 添加で寿命が改善されるメカニズムを探るために、150°C においてさまざまな電圧を印加したときの漏れ電流の時間依存性(J-t 特性)を調査した。結果を Fig.5-25 に示す。Fig.5-23 と同様に 4 試料についてのみ示した。H000 では印加可能な電圧が低く、12V を印加した場合 20 秒過ぎから漏れ電流が増加した。それ以上の電圧を印加した直後に故障した。H030 では印加可能な電圧が高くなり試料は 50V 印加まで耐えられた。しかし、60V を印加した直後に故障した。H050 ではその傾向が更に強くなり、H150 では 140V を印加しても 300 秒まで故障しなかった。

同様な J-t 特性測定を 125°C でも行った。125°C での J-t 特性測定結果から J-V 特性に変換した結果を Fig.5-26 に示す。Fig.5-26 には一つのサンプルに 2 種類のプロットが存在する。中抜きプロットは J-t 特性測定中 180 秒まで漏れ電流が増加しな

った場合であり、塗りつぶしたプロットは 180 秒までの間に増加現象の見られた場合である。Ho 添加量が増加するにつれて印加できる dc 電圧が増加した。H000~H030 までは、漏れ電流値が約 $0.1\mu\text{A}$ を超えると漏れ電流値は増加するようになった。H150 では流せる漏れ電流値は $100\mu\text{A}$ にも及んだ。この大きい漏れ電流値はこれまで議論したとおりトンネル電流によるものと思われる。

これらの J-t/J-V 特性を基に電気伝導性を解析する目的で 2 つのパラメータ V_0 と J_0 を導入する。どちらのパラメータも Fig.5-26 における漏れ電流が増加現象を示し始める直前に対応する。すなわち、中抜きプロットのうち最大の電圧に対応するものが V_0 で、そのときの漏れ電流値を J_0 と定義する。Fig.5-27 に V_0 と J_0 を Ho 添加量に対してプロットした結果を示す。 V_0 は Ho 添加と共に増加し、Ho 量が 0.4atom% で約 $40\text{V}/\mu\text{m}$ となり Ho 量が 0.8atom% まで同レベルを維持したが、Ho 量が 1.5atom% では約 $60\text{V}/\mu\text{m}$ と大きくなった。一方、 J_0 は V_0 とは異なる挙動を示した。Ho 量が 0.20atom% までは V_0 が大きくなって変化せず約 $0.07\mu\text{A}$ と一定であった。Ho 量が 0.3~0.8atom% の領域では $0.2\sim 0.7\mu\text{A}$ 程度であったが、Ho=1.5atom% になるとトンネル伝導機構により $200\mu\text{A}$ と著しく増大した。

5.2.3 粒界近傍の Ho 量と粒界の電気的物性との関連付け

Ho 量が 0.5atom% 以下では、Ho はシェルヘドナーとして固溶する。その結果 TC、特に低温側のブロードなピークが高温へシフトした。シェルに Ho が固溶することでシェルの絶縁抵抗は高まると考えられるので、 V_0 が増加することは容易に理解可能である。しかしながら、このとき J_0 の挙動は V_0 と連動しなかった。Ho $\leq 0.2\text{atom}\%$ の領域では J_0 が $0.07\mu\text{A}$ と低く、その値は H000 と同じであった。これは Ho がシェルにしか存在しないため、シェルの抵抗が上がることによって耐電圧は増加するものの、流せる電流値そのものは改善されなかったといえる。その他の Ho 量での伝導機構を決定するために、Ho の局所領域による濃度を調査する必要がある。何故なら、粒界の電気的物性が伝導機構と強く関与している可能性があると思われるからである。そこで、Fig.5-27 のサンプルで Ho=0.7 と 1.5atom% の 2 試料について TEM-EDS 分析を行った。

Fig.5-28 に TEM-EDS 分析を行った試料の TEM 写真を示す。図中のアルファベットは組成分析を行った位置を示す。いずれの試料もコアシェル構造を有しており、粒界部分はなるべく紙面と垂直になっているものを選択した。尚、電子線のプローブは 10nm であり、組成分析は粒界近傍ではあるが一部シェルの情報を含む。Fig.5-29 に粒界近傍の Ho 濃度を、0.7 及び 1.5atom% Ho を含む試料それぞれ 3 粒子についてプロットした。また、Fig.5-30 に Fig.5-28 に示した粒子 a) と f) の Ho 濃度を粒界からの距離をパラメータとしてプロットした。ここで、Ho 濃度は Ti 濃度で規格化した。Fig.5-29 からどちらの試料でも粒界近傍の Ho 濃度はばらついている事が判る。また、

Ho 濃度は仕込み量の多い 1.5atom%添加した試料の方が高かった。更に、Fig.5-30 からシェル中の Ho 濃度はほとんど等しかったことも判る。第 4 章の Fig.4-18 及び Table4-5 ではシェル中では Ho 濃度が揺らいでいることを示した。Fig.5-30 では両試料でほとんど同一の濃度勾配が得られたが、これはたまたまの結果と思われる。いずれにしても、両試料でほとんど同様の Ho 濃度がシェル中で得られたことは、これまで述べてきた Ho のシェル中における固溶限界が 0.5atom%程度であることを裏付ける結果といえる。Fig.5-29 で 1.5atom%Ho を添加した試料の方が高い平均 Ho 濃度を示したことは、固溶仕切れなくなった分の Ho が粒界近傍に存在することからもうなずける。また、Fig.5-30 で、粒界近傍の Ho 濃度はシェル中の濃度より低かった。これは 0.7atom%の添加では固溶限と近いことが原因と考えられる。

Ho添加量 0.7atom%の試料はFig.5-27 から V_0 は改善され 40V/ μm と高くなったが、 J_0 は約 0.3 μA と低い電流しか流せなかった。これはFig.5-30 で見られた粒界近傍のHo量がシェル中のそれよりも低かったことが原因となっていることが予想される。これに対してHo添加量 1.5atom%の試料では粒界近傍に十分な量のHoが存在し、Fig.5-27 から判るとおりトンネル電流によって大きな漏れ電流を許容できるようになったといえる。すなわち、Fig.5-26 で示したJ-V特性において、Ho添加量が少ない場合には電気伝導機構は低電圧側の機構しか示せず、それ以上の電界を印加すると劣化が起り故障した。しかしながら、Ho添加量が多いと電気伝導機構が高電圧側の機構に移行することができるようになり、劣化が起りにくくなった。

これまで高電圧側の電気伝導機構はトンネル伝導機構であると述べてきた。それはVillamilら¹⁴⁾の報告の通りFig.5-17 で 150°C以下の温度において高電圧側でJ-V特性が温度依存性を示さなくなる事実に基づいた見解であった。電気伝導機構に関して各種の機構が提案されており、それぞれ印加電圧と漏れ電流の間には関係式が提案されている。Fig.5-26 では低電圧側と高電圧側で電気伝導機構が変化することを示した。そこで、低電圧側と高電圧側でどのような伝導機構によって電流が流れているのかを提案された関係式に当てはめて検証した。低電圧側(1~25V/ μm)では、Shottky効果による熱電子放出電流を表す関係式¹⁹⁾、

$$\ln J \propto V^{1/2} \quad (5-3)$$

に、また、高電圧側(>25V/ μm)ではトンネル伝導機構に基づく Fowler-Nordheim の関係式、

$$J = AV^2 e^{-B/V} \quad (5-4)$$

によく従う直線関係を示すことが判った。85°~150°C の各温度で測定した Ho 添加量 1.5atom%試料の J-V 特性からそれぞれの式にあてはめたプロットの結果を Fig.5-31 に示す。尚、Fowler-Nordheim の関係式で A 及び B は電極-誘電体間の仕事関数を含む定数である。これより確かに高電圧側ではトンネル伝導機構が作用していることが確認された。

電気伝導機構は粒界の物性と大きく関連する。ここでのキャリアーは陰極から注

入された電子である。しかしながら、このような電子は一般に絶縁抵抗の寿命と無関係である。絶縁抵抗を劣化させるものは酸素欠陥の陰極側への移動であり、薄層 Ni-MLCCでのモデルをFig.5-19 で示した。これまでHoが粒界近傍に多く存在するようになると、Ho1.5atom%添加試料で観察されたように粒界の物性が変化し、高電圧側で大きなトンネル電流を流すようになることを示した。粒界近傍に高濃度にHoが存在すると酸素欠陥の移動が妨げられると思われる。このとき、Hoは粒界近傍でドナーとして振舞うのか、あるいはアクセプタとして振舞うのかは、本実験の結果からは残念ながら不明である。一般に、希土類元素のうちDy, Y, Ho, Erなどの比較的中程度のイオン半径を持つ元素のみが絶縁抵抗の寿命を著しく改善する。第 4 章 Fig.4-4 でも一例を示した。SakabeらはLaやNdなどの大きなイオン半径を持つ希土類元素は粒内に取り込まれやすく、小さいイオン半径を持つYbは粒子間に二次相を形成しやすかったが、Dyは粒界近傍に高濃度で存在したと報告している²⁰⁾。これは本研究結果と良く一致するといえ、Dy, Y, Ho, Erなど高寿命化をもたらす希土類元素は、粒界近傍に高濃度に存在することで酸素欠陥の陰極側への移動を妨げる作用を有しているといえる。

5.3 この章のまとめ

第 5 章では、希土類酸化物の中でも比較的中程度のイオン半径を持つ Ho が、何故 Ni-MLCC の絶縁抵抗の高寿命化をもたらすのかを探るために、微細構造や電気特性などを詳細に調査した。

まず、1.5atom%の Ho を添加した試料 H130 を用いて高温で超低周波数までインピーダンスの周波数特性を測定し、信頼性の観点で見た場合の等価回路が 4 つの RC 成分が直列接続されたものであることを示した。更に、これらの RC 成分をコア、シェル、粒界、セラミックス / 内部電極界面の 4 つに一対一対応させることに成功した。この微細構造と関連付けられた等価回路を用いて薄層 Ni-MLCC の高温加速寿命試験での挙動を上手く説明し、薄層 Ni-MLCC の寿命モデルを提案した。

次に、Ho の添加量を変化させた試料を用いて微細構造や電気特性を詳細に検討した。粒成長速度や比誘電率の温度依存性からシェルへの Ho の固溶限界が仕込みで 0.5atom%程度であることを示した。シェルへ Ho が固溶することでシェルの絶縁性が高まり耐電圧が改善された。しかし、高電圧を印加すると試料は簡単に故障した。Ho の添加量を 1.5atom%まで高くすると、電気伝導機構は低電圧側のものから高電圧側のものへ移行可能となった。低電圧側の伝導機構は Shottky 伝導であり、高電圧側のそれは Fowler-Nordheim の式に従うトンネル伝導機構と判明した。Ho の添加量が 1.5atom%と多い場合には粒界近傍に Ho が高濃度で存在するようになり、粒界の電氣的物性を変化させたと考えられた。即ち、粒界近傍に高濃度に存在する Ho は酸素欠陥の陰極側への移動を妨げる作用を持ち、これが Ho を添加した場合に長寿命をもたらす原因と考えられた。

5.4 参考文献

- 1) 藤川信義, “卑金属電極積層セラミックコンデンサ,” 積層セラミックコンデンサ, 学献社ニューケラス 3, ニューケラスシリーズ編集委員会編 (1988).
- 2) Y. Okino, H. Shizuno, S. Kusumi, and H. Kishi, “Dielectric Properties of Rare-Earth-Oxide-Doped BaTiO₃ Ceramics Fired in Reducing Atmosphere,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 5393-96 (1994).
- 3) H. Saito, H. Chazono, H. Kishi, and N. Yamaoka, “X7R Multilayer Ceramic Capacitors with Nickel Electrodes,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, 2307-10 (1991).
- 4) H. Shizuno, S. Kusumi, H. Saito, and H. Kishi, “Properties of Y5V Multilayer Ceramic Capacitors with Nickel Electrodes,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 4380-83 (1993).
- 5) Y. Nakano, A. Sato, A. Hitomi, and T. Nomura, “Microstructure and Related Phenomena of Multilayer Ceramic Capacitors with Ni-Electrode,” *Ceram. Trans.*, **32**, 119-28 (1993).
- 6) R. Waser, T. Baiatu, and K. H. Härdtl, “Degradation of Dielectric Ceramics,” *Materials Science and Engineering*, A109 (1989) 171-82.
- 7) H. Chazono and H. Kishi, “Relationship between Microstructure and Electrical Properties in Dielectric Ceramics with Core-Shell Structure,” *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **27** [1] (2002) 269-72.
- 8) C. J. Johnson, “Some Dielectric and Electro-Optic Properties of BaTiO₃ Single Crystals,” *Appl. Phys. Lett.*, **7** [8] 221-23 (1965).
- 9) B. S. Rawal, M. Kahn, and W. R. Buessem, “Grain Core-Grain Shell Structure in Barium Titanate-Based Dielectrics,” *Advances in Ceramics*, Vol.1, Grain Boundary Phenomena in Electronic Ceramics, Ed. L. M. Levinson. American Ceramic Society, pp.172-88 (1981).
- 10) M. Vollman and R. Waser, “Grain Boundary Defect Chemistry of Acceptor-Doped Titanates: Space Charge Layer Width,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** [1] 235-43 (1994).
- 11) K. Mukae, K. Tsuda, and I. Nagasawa, “Capacitance-vs-Voltage Characteristics of ZnO Varistors,” *J. Appl. Phys.*, **50** [6] 4475- (1979).
- 12) D. P. Cann: Dr. Thesis, Center for Dielectric Studies, Materials Research Laboratory, The Pennsylvania State University, Pennsylvania, 1998.
- 13) S. Rodewald, J. Fleig, and J. Maier, “Measurement of Conductivity Profiles in Acceptor-doped Strontium Titanate,” *J. Europ. Ceram. Soc.*, **19** (1999) 797-801.
- 14) S. S. Villamil, H. Y. Lee, and L. C. Burton, “The Resistance of Grain Boundaries in BaTiO₃-Based Ceramic,” *IEEE Trans. Components, Hybrids, & Manuf. Techn.* **CHMT-12** (1987) 482.
- 15) K. H. Härdtl and R. Wernicke, “Lowering the Curie Temperature in Reduced BaTiO₃,” *Solid State Comm.*, **10**, 153 (1972).

- 16) S. B. Desu and E. C. Subbarao, "Effect of Oxidation States of Mn on the Phase Stability of Mn-doped BaTiO₃," *Ferroelectrics*, **37** (1981), 665-68.
- 17) H. Kishi, N. Kohzu, Y. Iguchi, J. Sugino, M. Kato, H. Ohsato, and T. Okuda, "Study of Occupational Sites and Dielectric Properties of Ho-Mg and Ho-Mn Substituted BaTiO₃," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39** (2000) 5533-37.
- 18) H. Kishi, N. Kohzu, J. Sugino, H. Ohsato, Y. Iguchi, and T. Okuda, "The Effect of Rare-earth (La, Sm, Dy, Ho and Er) and Mg on the Microstructure in BaTiO₃," *J. Europ. Ceram. Soc.*, **19** (1999) 1043-46.
- 19) 犬石、中島、川辺、家田、"誘電体現象論" p.232 (オーム社、1991).
- 20) Y. Sakabe, Y. Hamaji, H. Sano, and N. Wada, "Effects of Rare-Earth Oxides on the Reliability of X7R Dielectrics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41** (2002) 5668-73.

Table 5-1 Sample composition for the investigation of Ho role.

Sample name	BT	MgO	Ho ₂ O ₃	MnO	BaSiO ₃	th _{di} (μm)
H000	100	0.5	0	0.1	1.5	4.0
H004			0.04			4.0
H010			0.10			3.9
H020			0.20			3.8
H030			0.30			4.0
H040			0.40			4.1
H050			0.50			4.0
H080			0.80			4.1
H150			1.50			4.0
H200			2.00			4.0

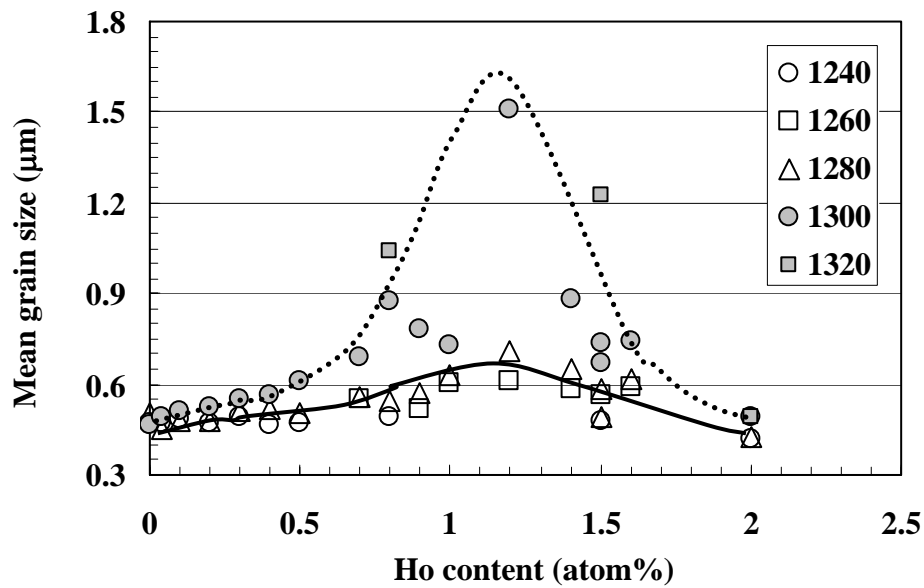


Fig.5-20 Mean grain size as functions of Ho content and firing temperature.

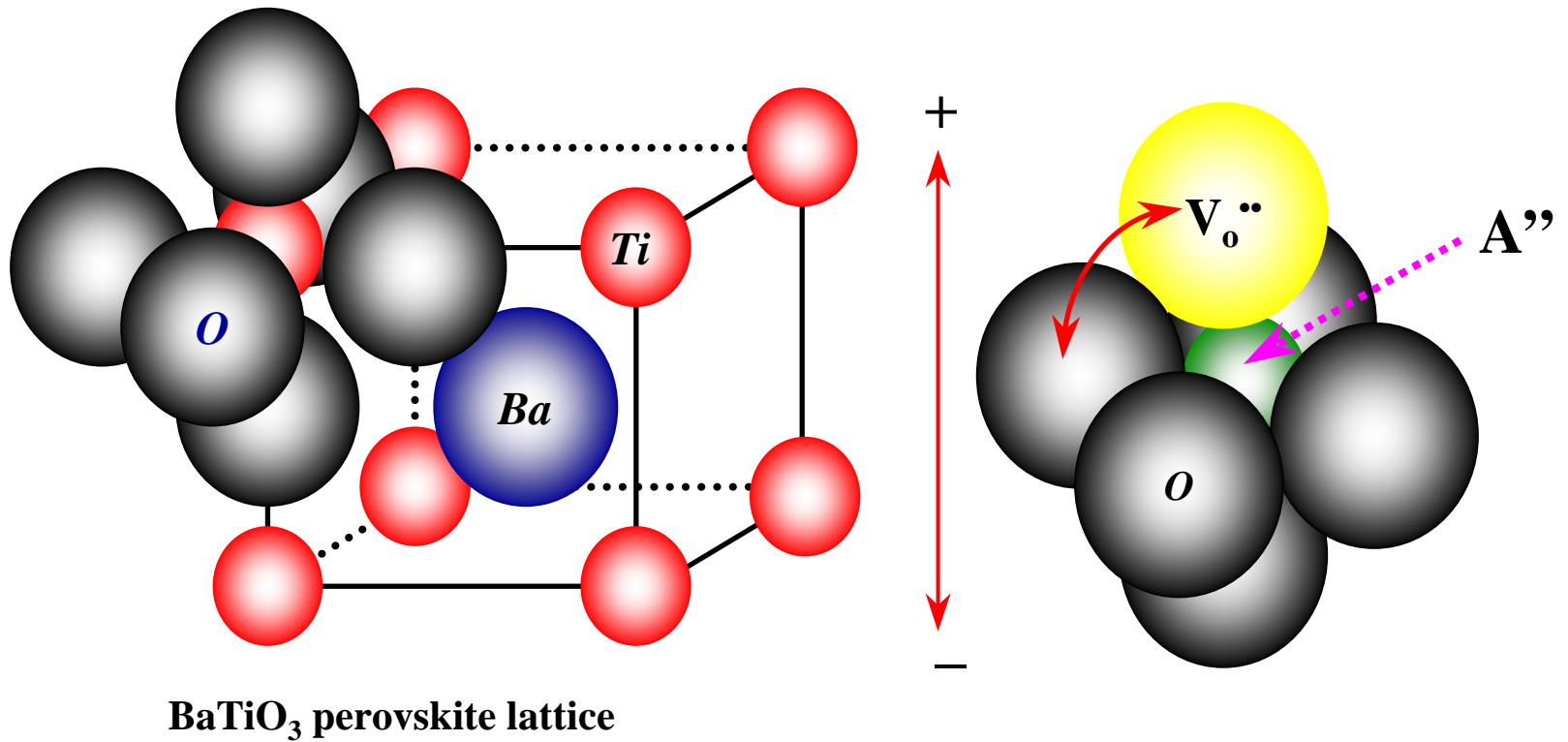


Fig.5-1 Schematic illustration of slow polarization, $V_o^{..}$ - A'' , in BT perovskite lattice.

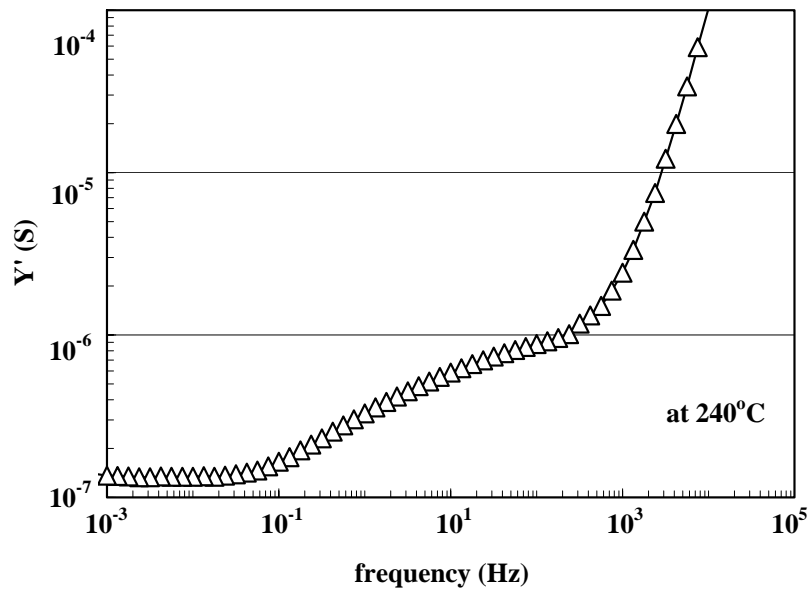


Fig.5-2 Admittance spectroscopy measured at 240°C for H-130 indicating the relaxation behavior in a frequency range from below 0.1Hz to about 1kHz.

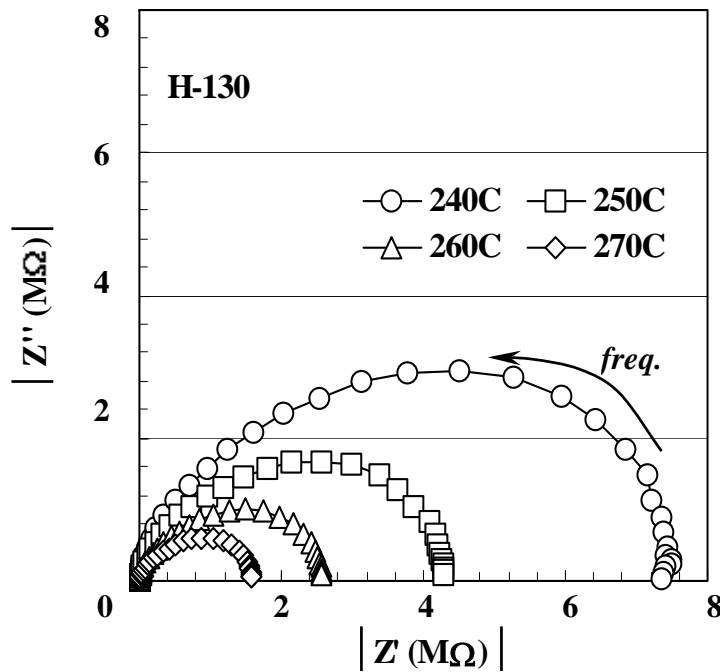


Fig.5-3 Complex impedance plots for H-130.

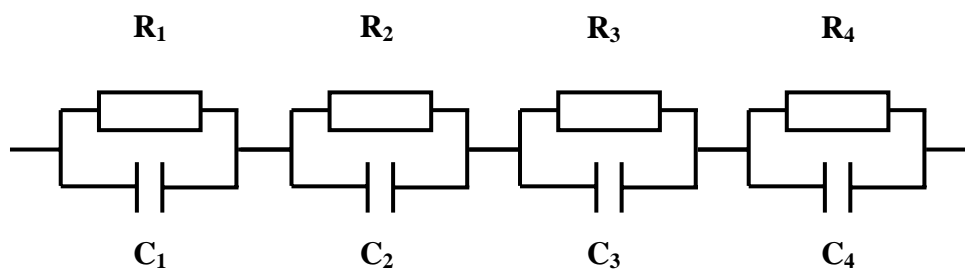


Fig.5-4 Electrical equivalent network illustrating four section RC network.

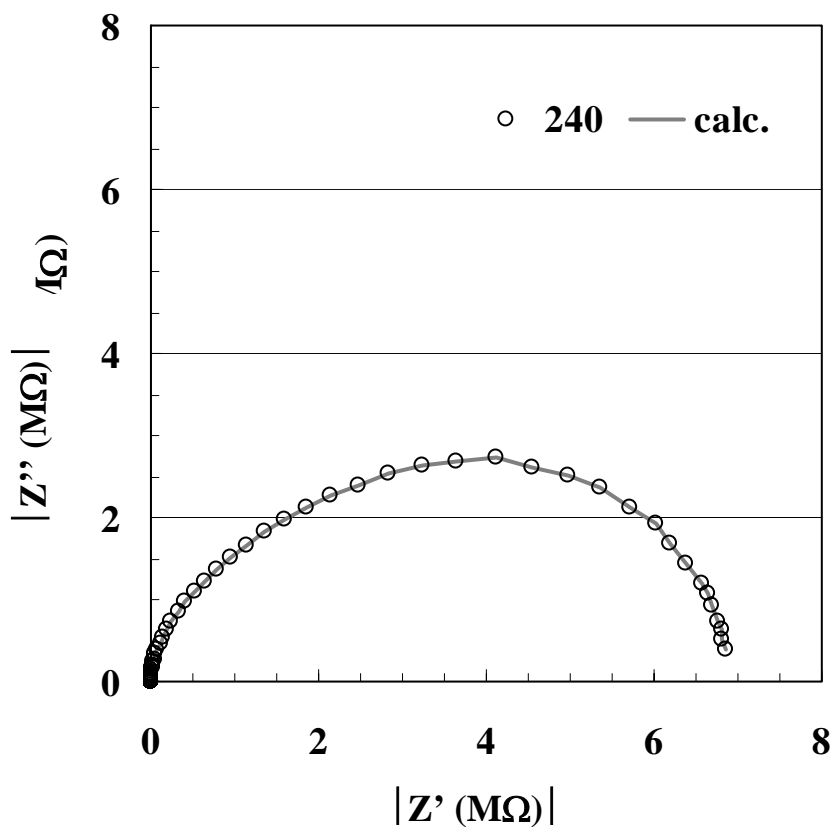


Fig.5-5 Complex impedance plot measured at 240°C. The solid line indicates the calculated impedance for a 4-RC section electrical equivalent network.

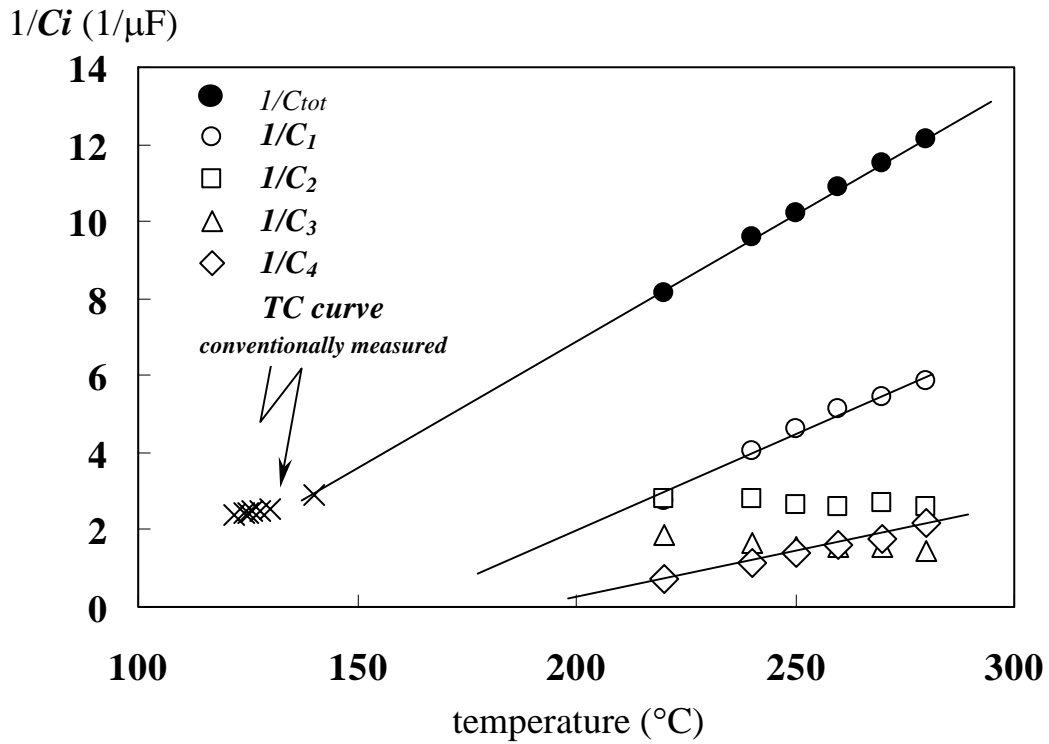


Fig.5-6 Reciprocal capacitance versus temperature.

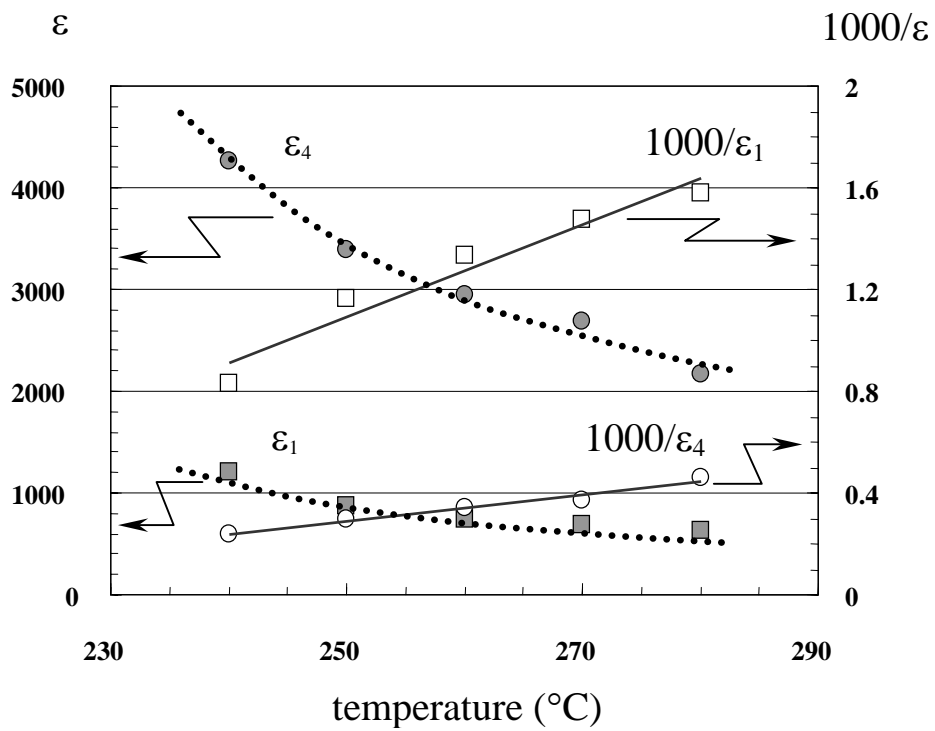
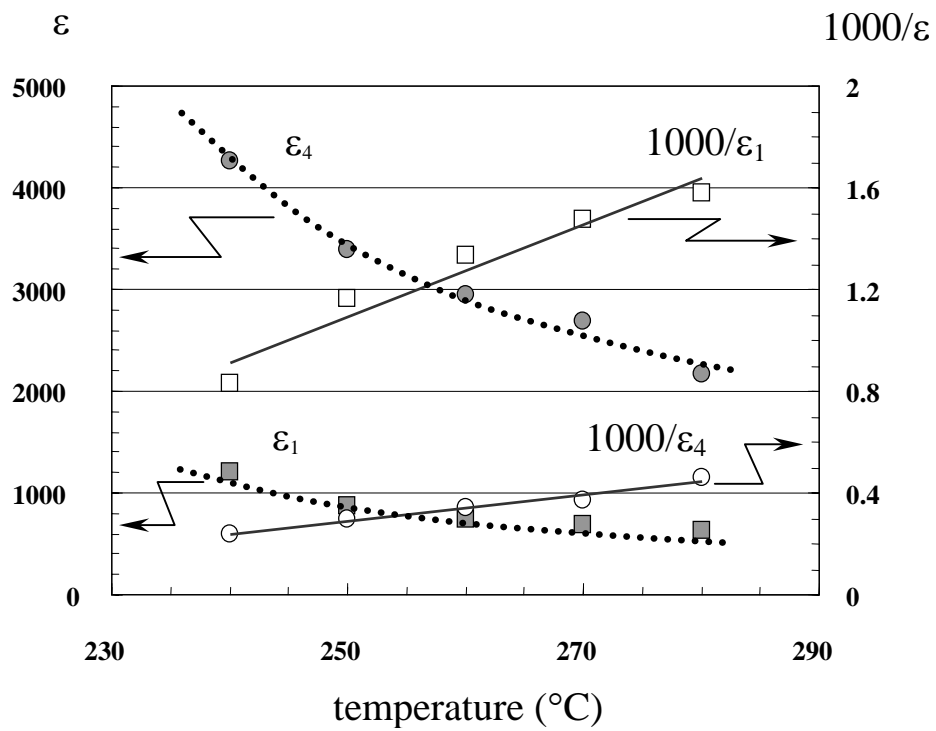
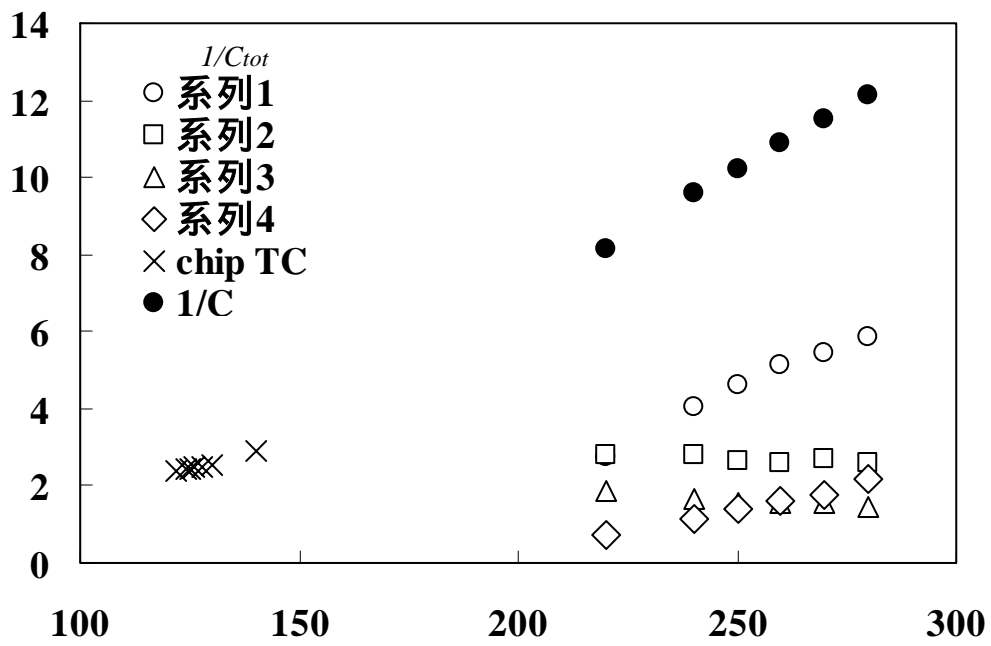


Fig.5-7 Calculated dielectric constant and the reciprocal dielectric constant versus temperature.



$1/C_i$ ($1/\mu\text{F}$)

- $1/C_1$
- $1/C_2$
- △ $1/C_3$

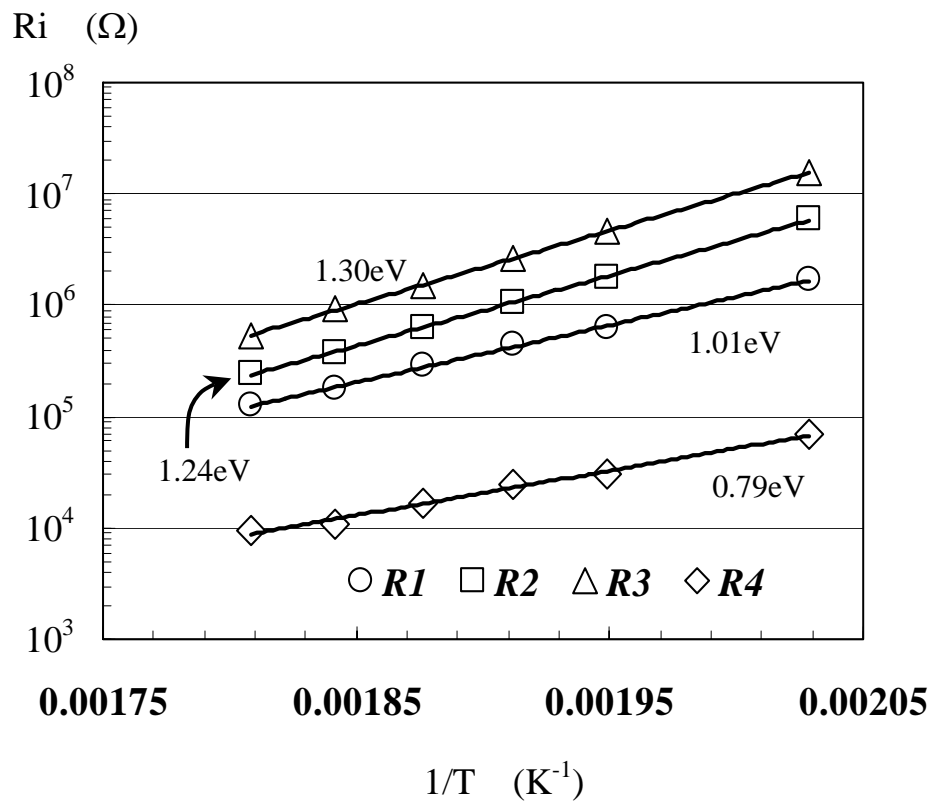


Fig.5-8 Arrhenius plot of resistivity component.

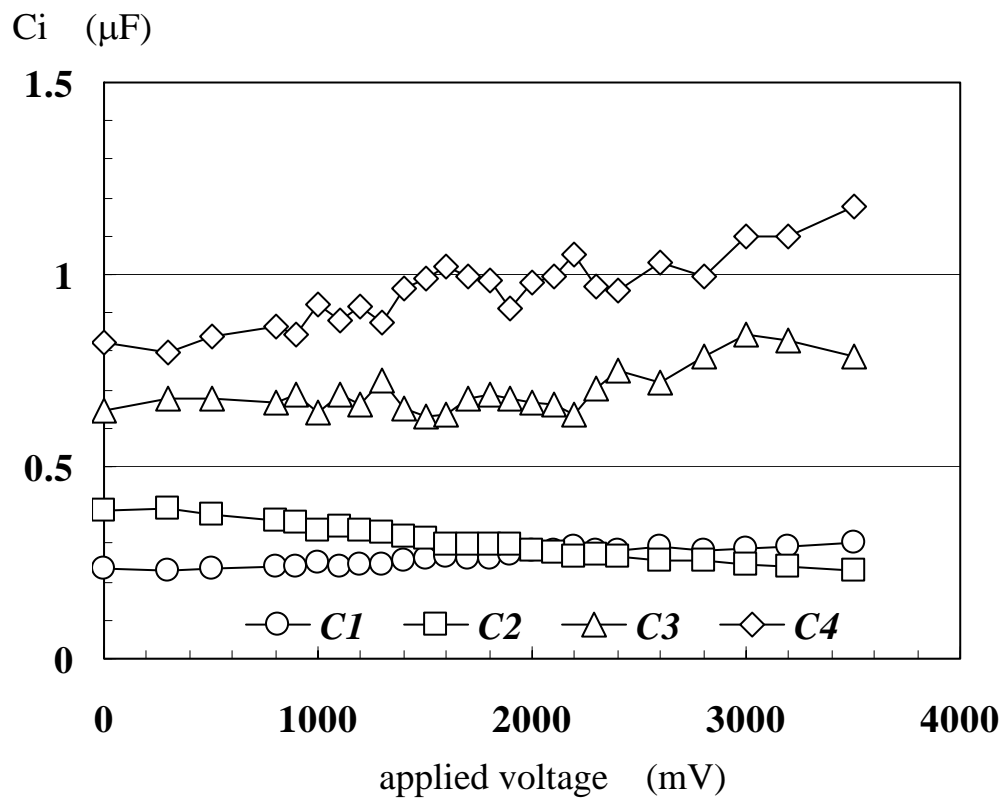
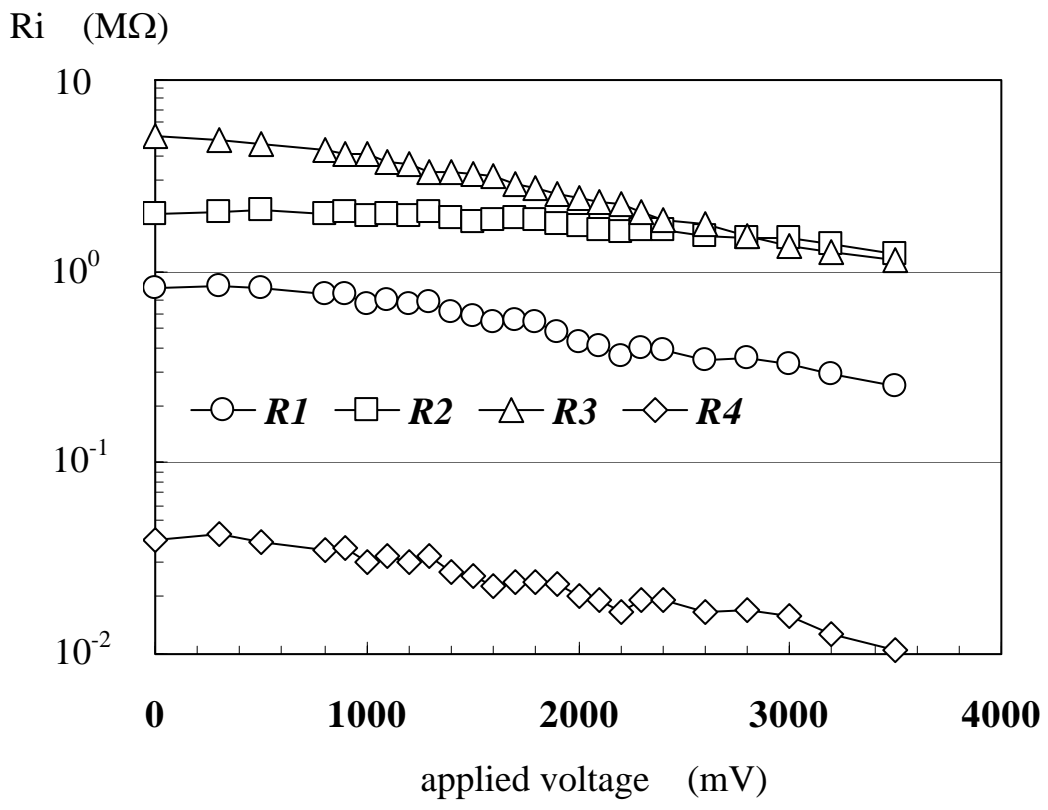


Fig.5-9 R and C components versus applied dc voltage at 240°C: (a) resistance, (b) capacitance.

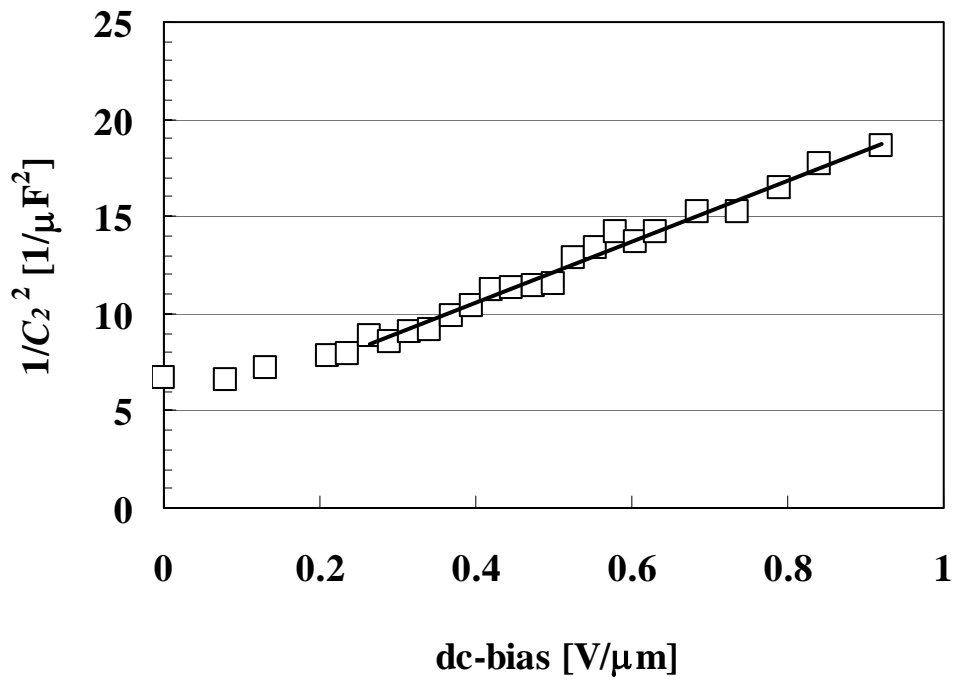


Fig.5-10 $1/C_2^2$ versus applied dc voltage measured at 240°C.

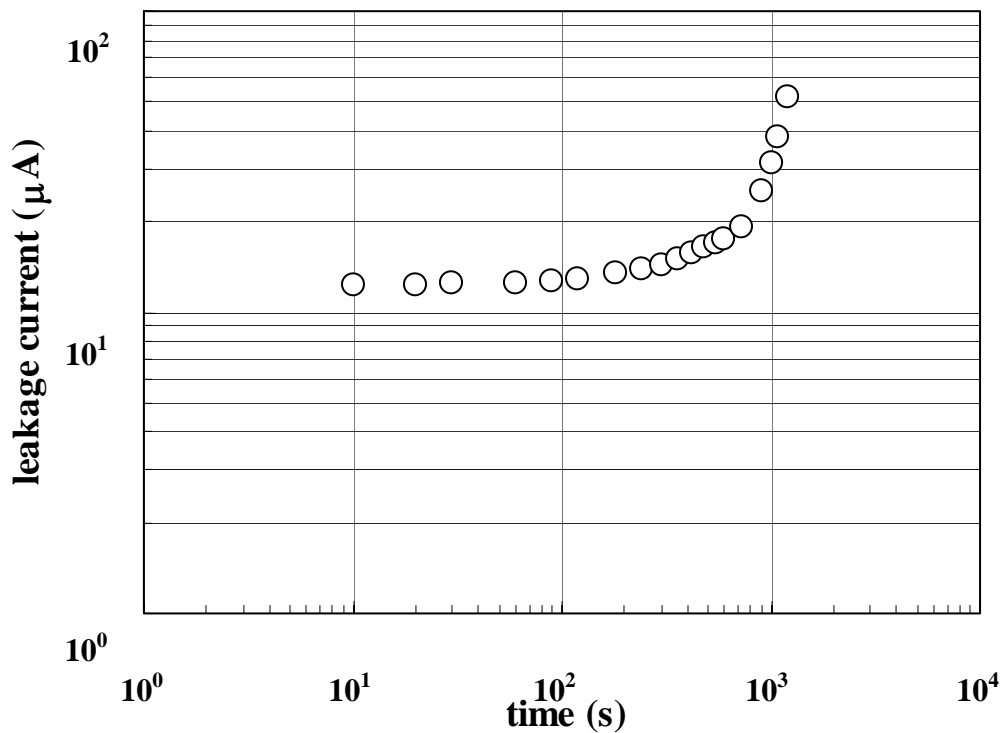


Fig.5-11 Leakage current versus time at 240°C with 5V/μm dc bias field.

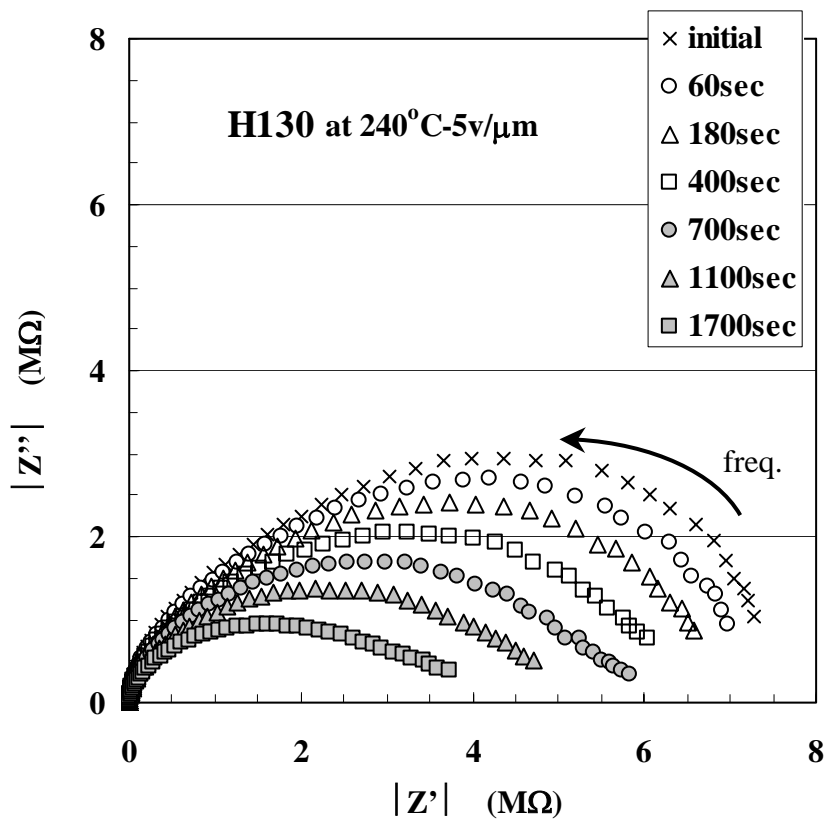


Fig.5-12 Cole-Cole's plots measured at various times during HALT at 240°C with 5V/μm dc bias field.

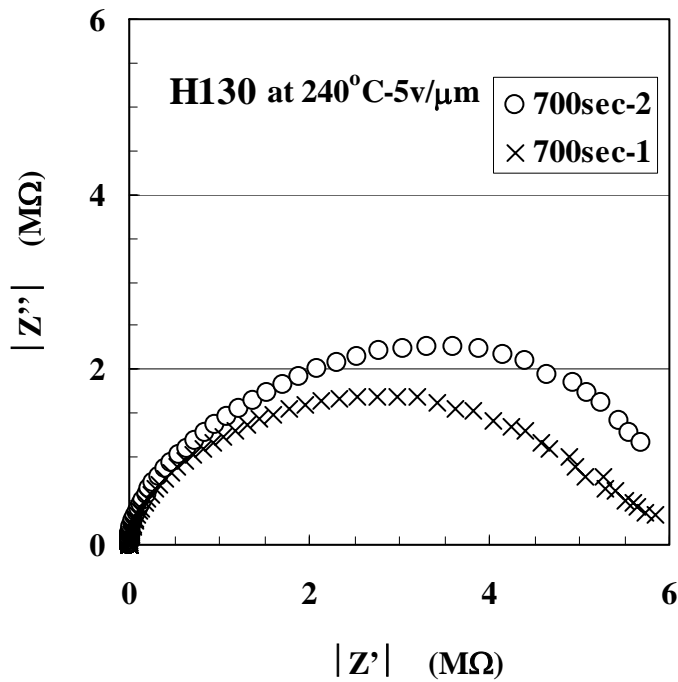


Fig.5-13 Cole-Cole's plots for 700sec passed sample during HALT at 240°C with 5V/μm dc bias field: 700sec-1; measured just after HALT, 700sec-2; measured at 3hr after dc removal.

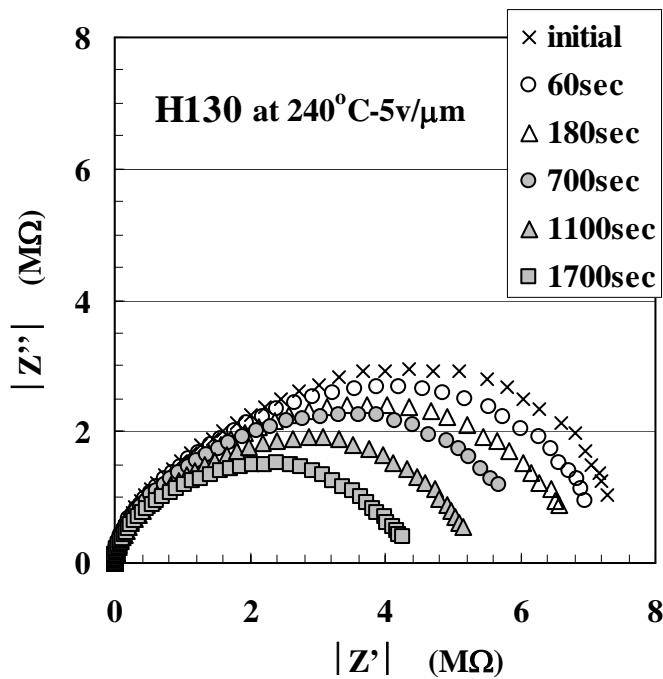


Fig.5-14 Cole-Cole's plots measured after 3hr after dc removal for samples experienced HALT for various times at 240°C with 5V/μm dc bias field.

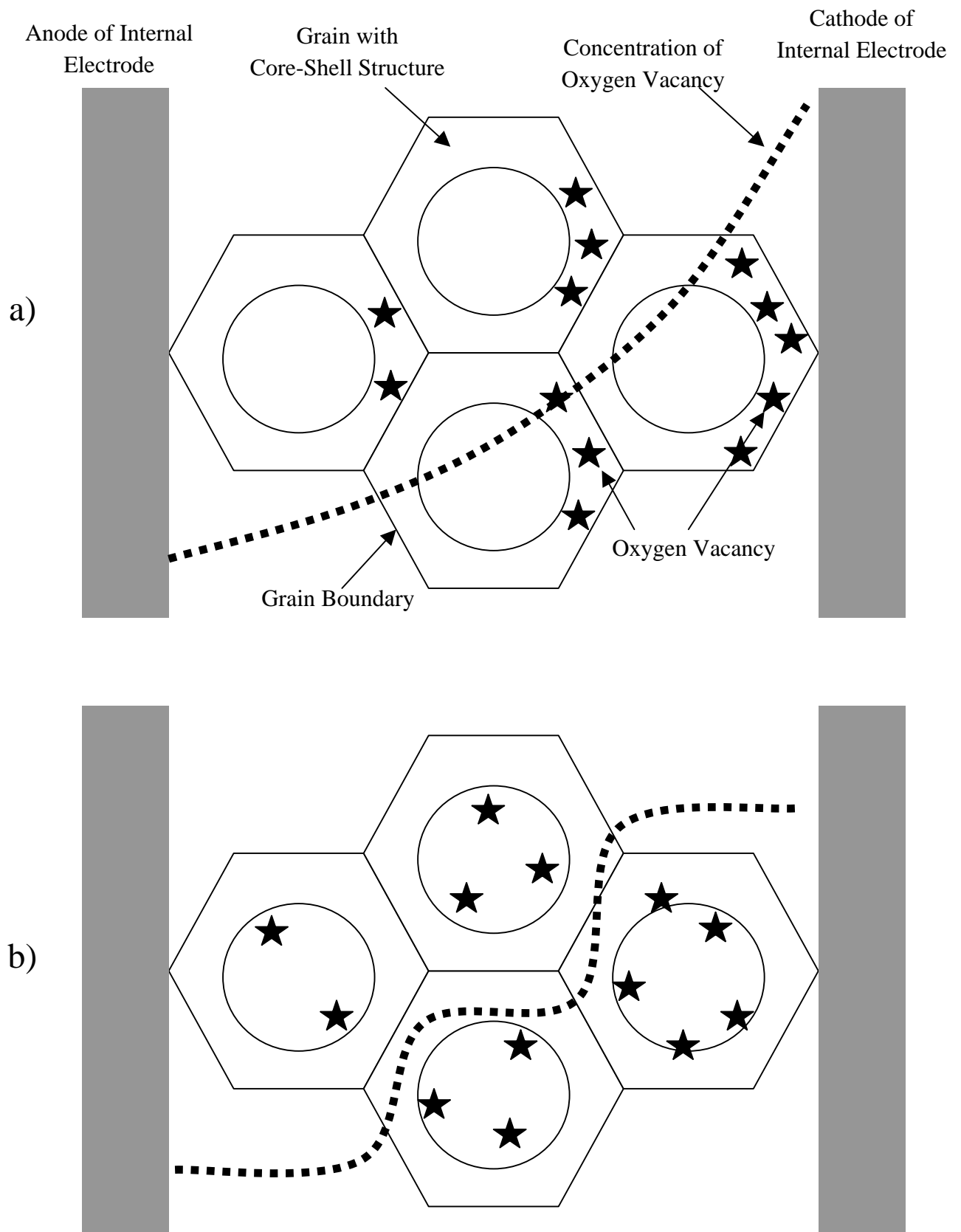


Fig.5-15 Schematically illustrated impedance restoration phenomenon, a) just after dc removal, b) 3hr after dc removal.

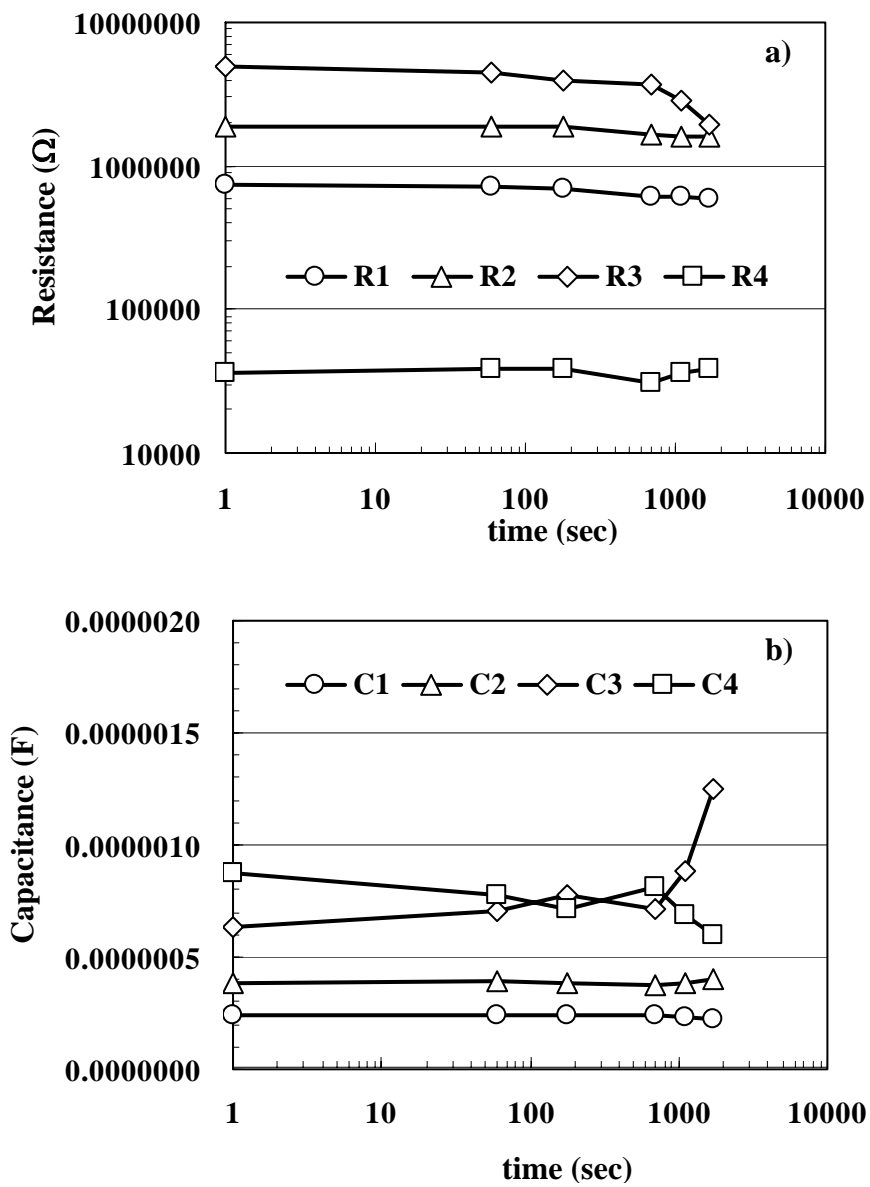


Fig.5-16 RC components versus time for applied dc voltage at 240C: a) resistance, b) capacitance.

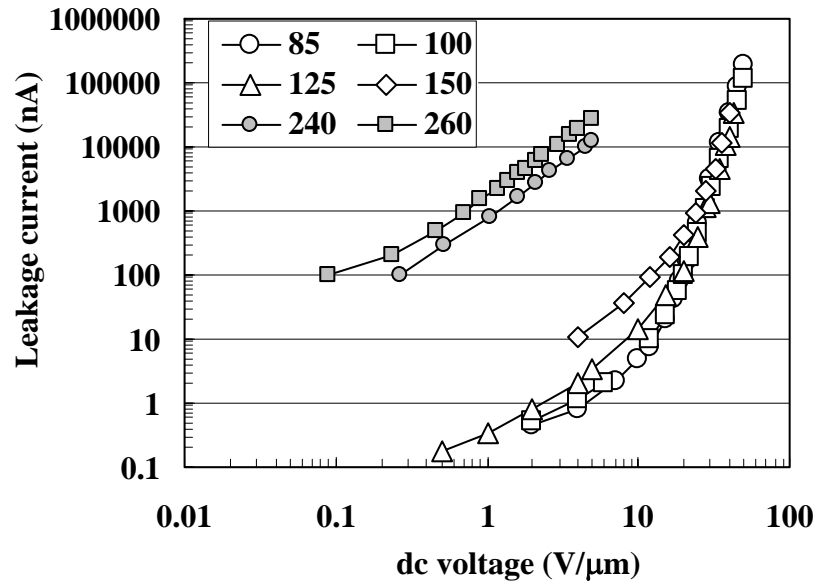


Fig.5-17 I-V characteristics measured at various temperatures.

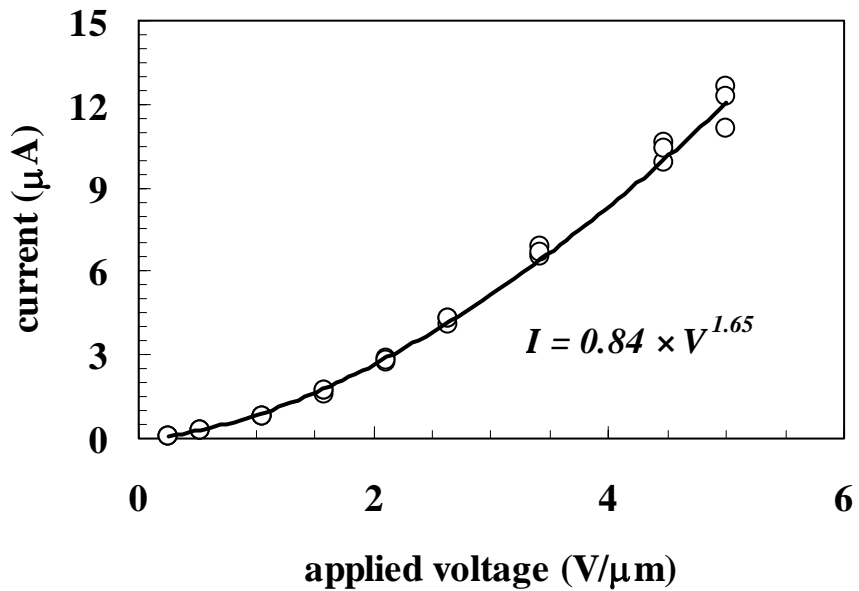


Fig.5-18 I-V characteristics at 240°C indicating the nonlinearity of 1.65.

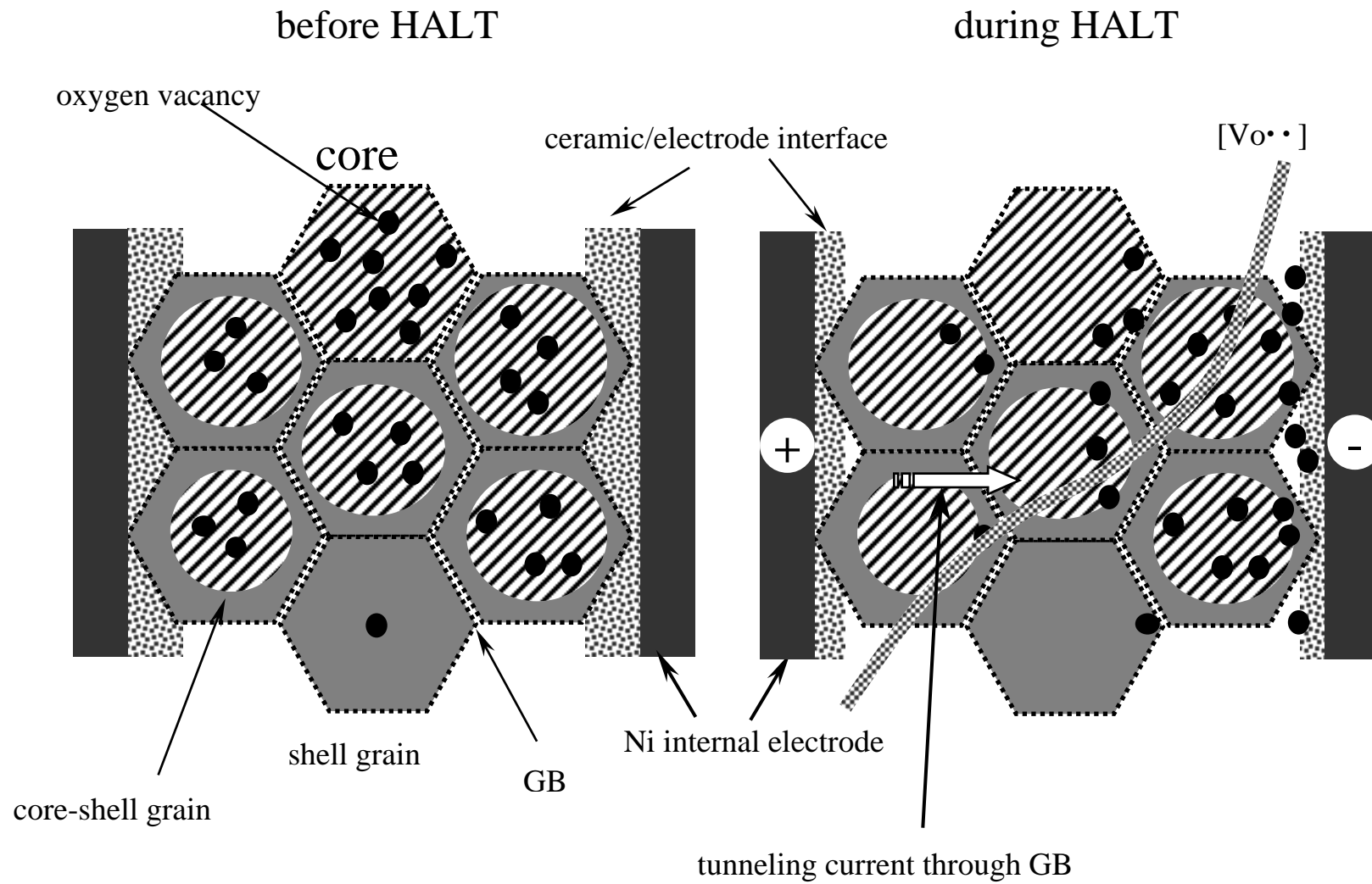


Fig.5-19 A model of the insulation resistance degradation behavior for BT-based Ni-MLCC with thin active layers.

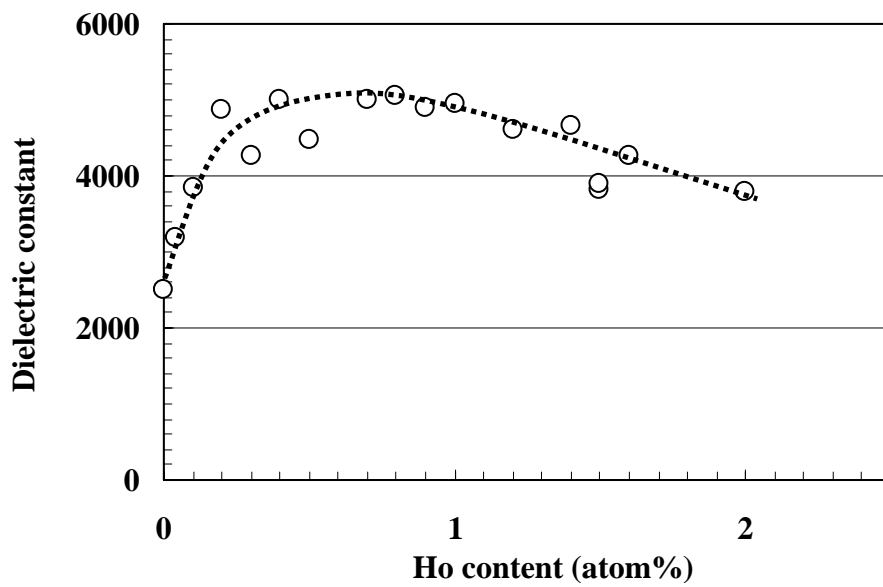


Fig.5-21 Dielectric constant at room temperature as a function of Ho content.

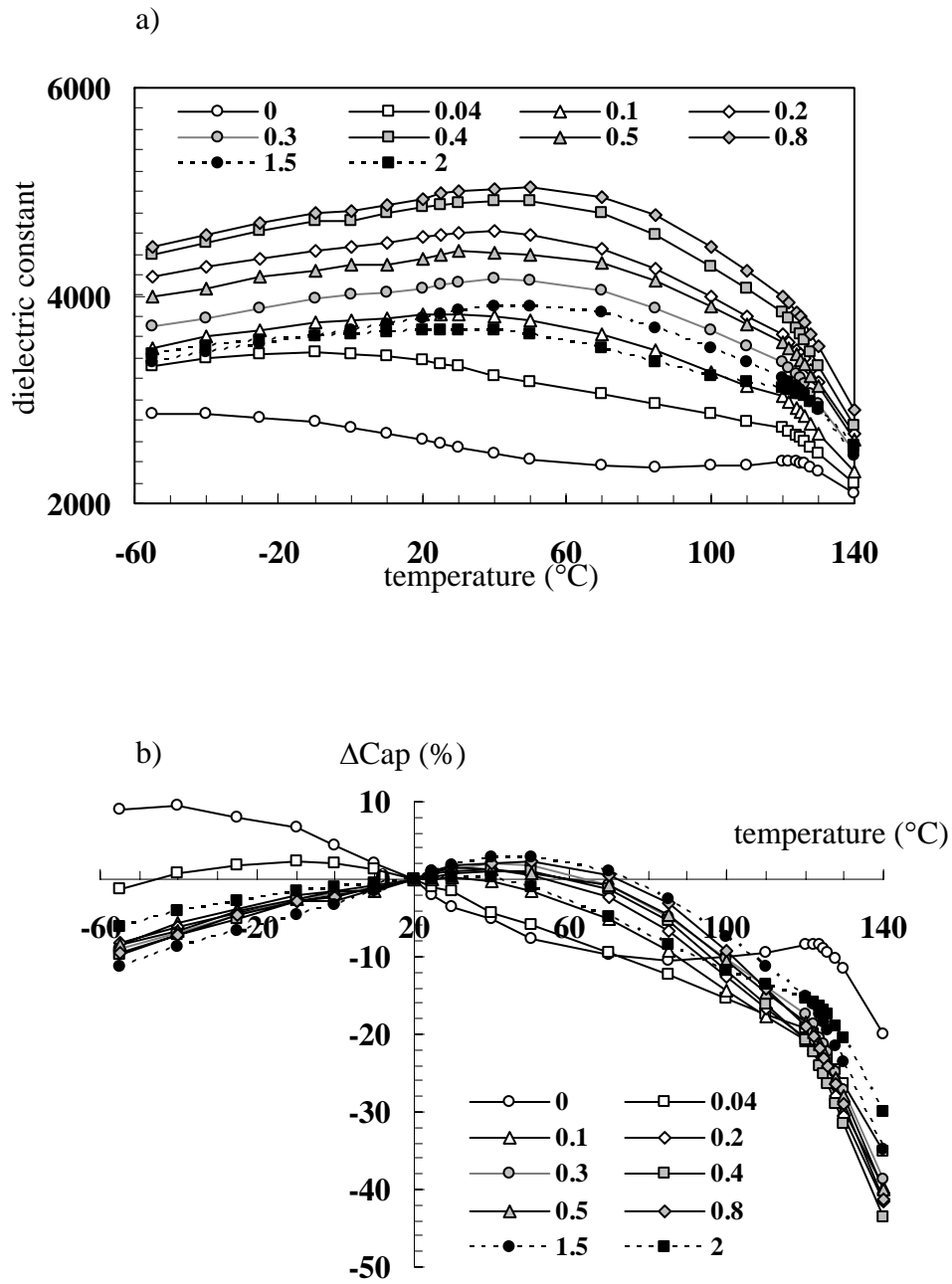


Fig.5-22 Dielectric constant and ΔCap vs temperature.

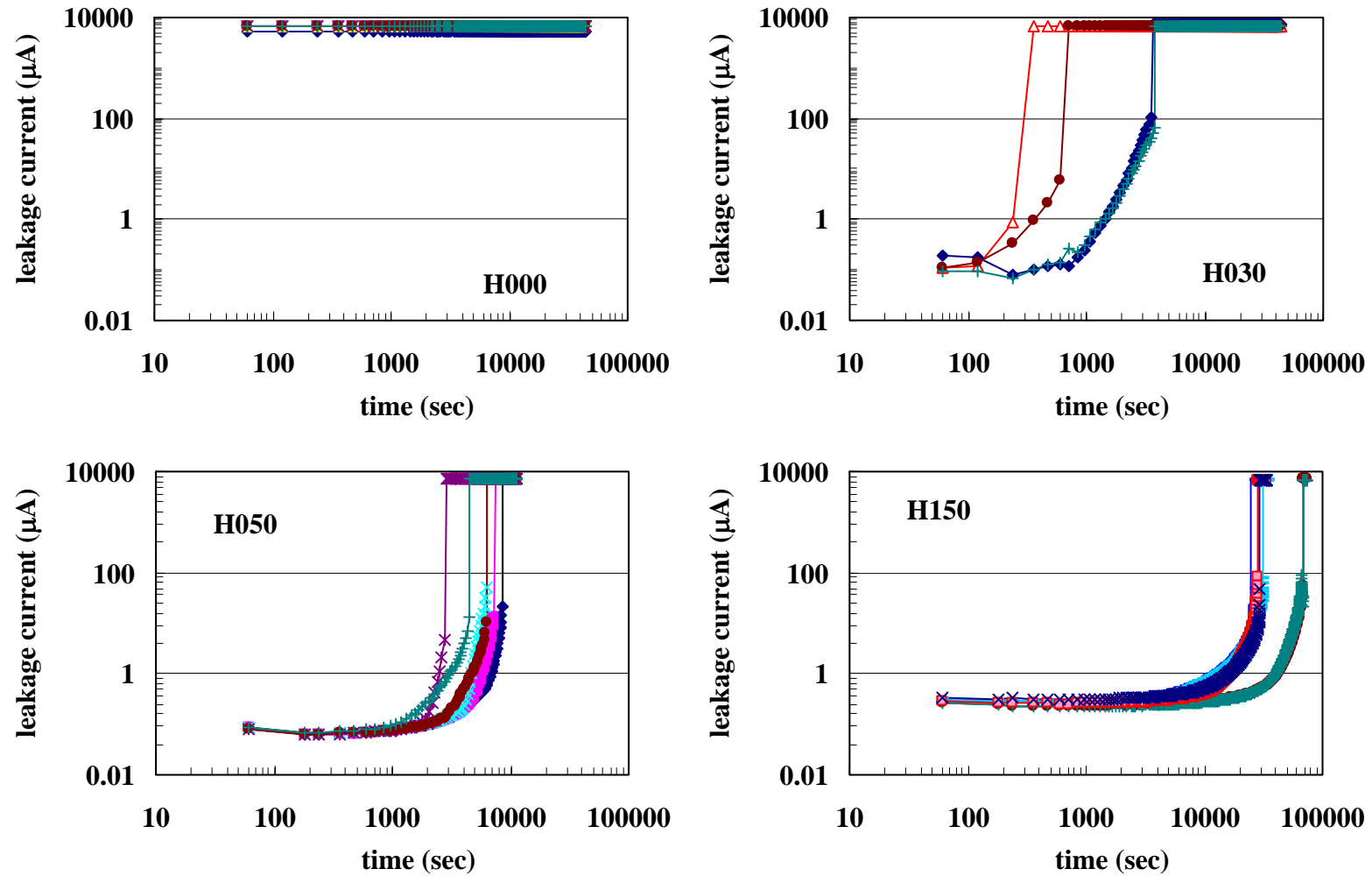


Fig.5-23 Leakage current during HALT (150°C-70V) for samples containing various amounts of Ho.

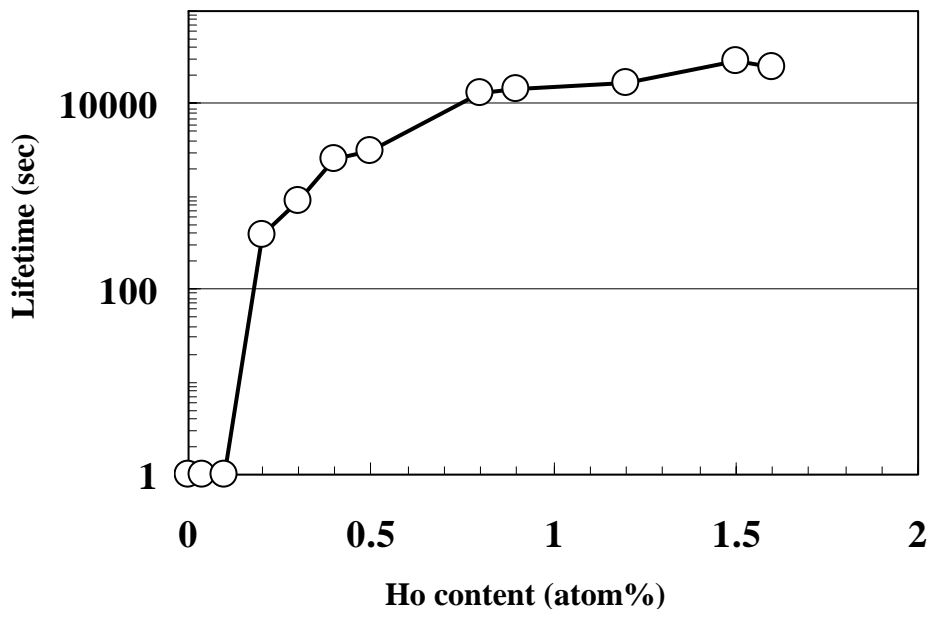


Fig.5-24 Lifetime at HALT with 150°C-70V condition as a function of Ho content.

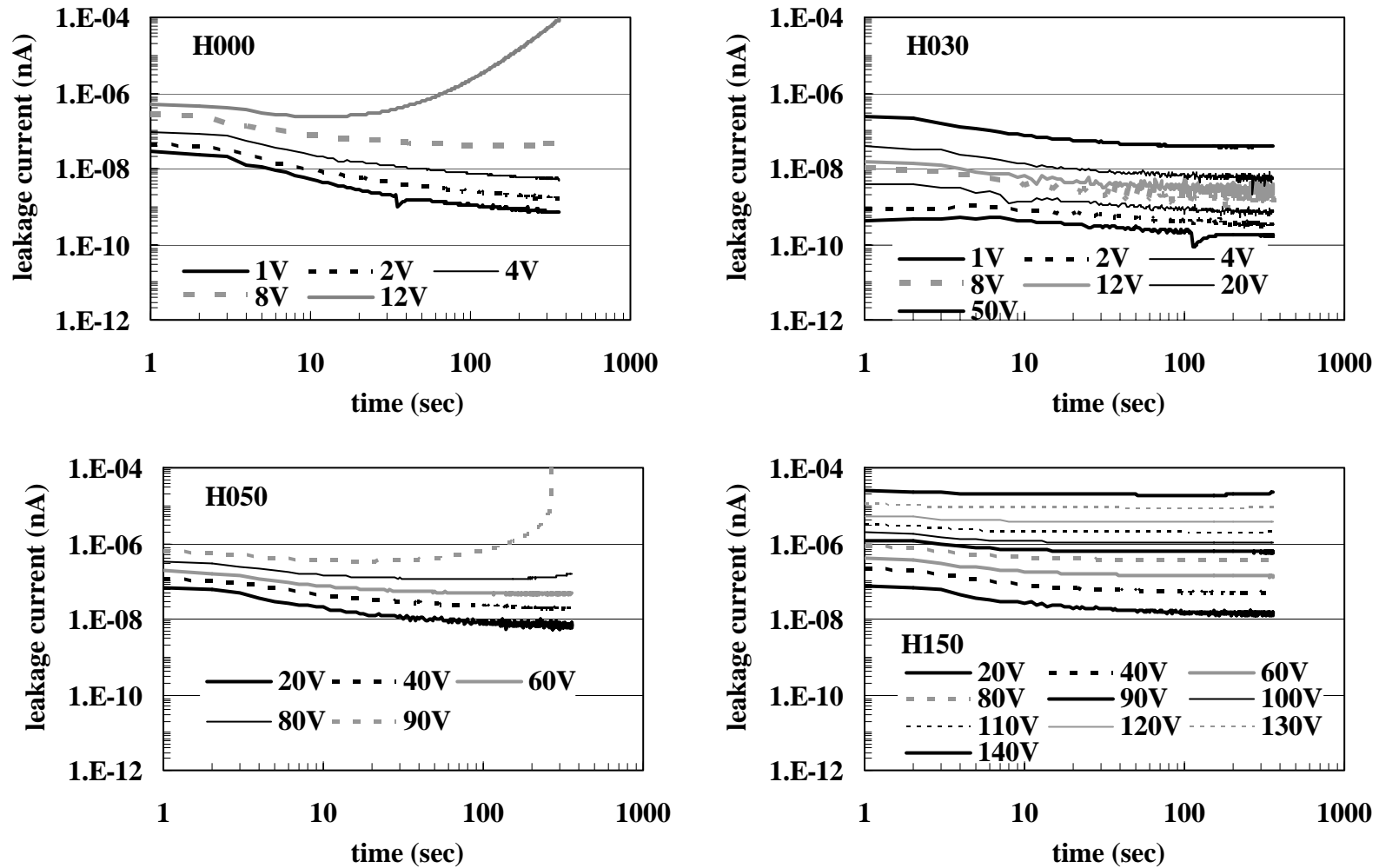


Fig.5-25 Time dependence of the leakage current (J-t characteristics) for H000, H030, H050, and H150 measured at 150°C.

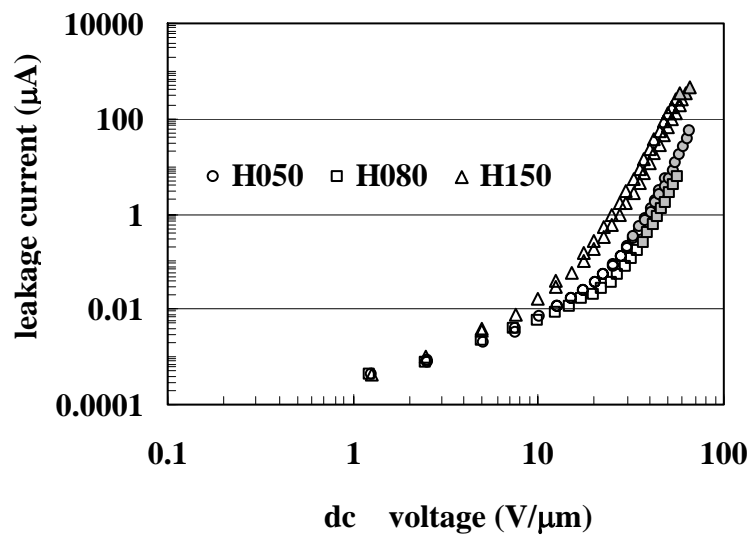
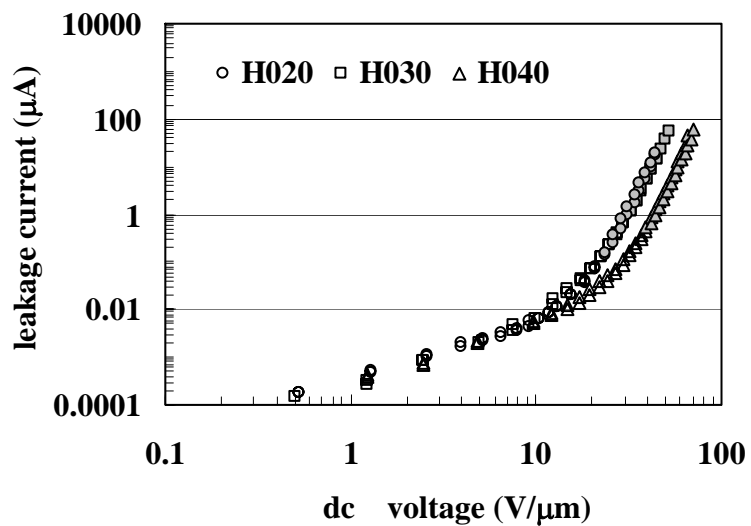
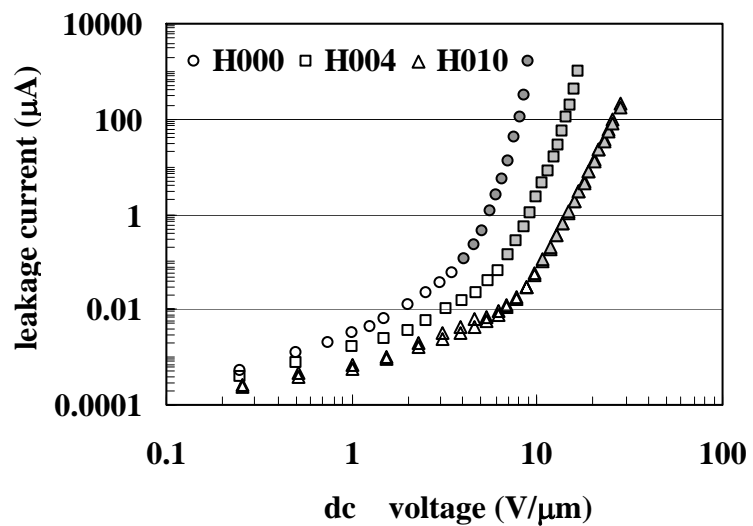


Fig.5-26 J-V characteristics for samples with various amounts of Ho, where filled symbols denotes the gradually increasing current during measurement.

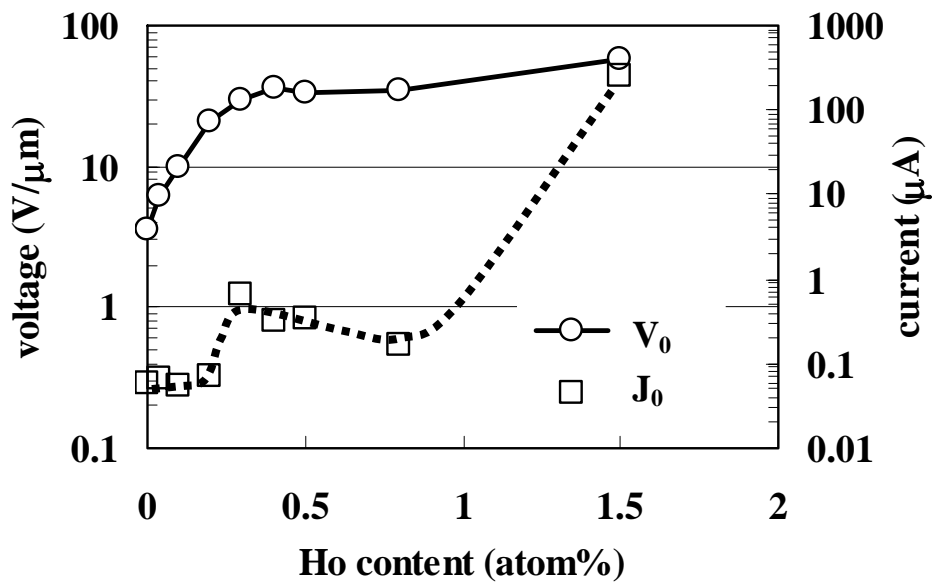


Fig.5-27 V_0 and J_0 vs Ho content.

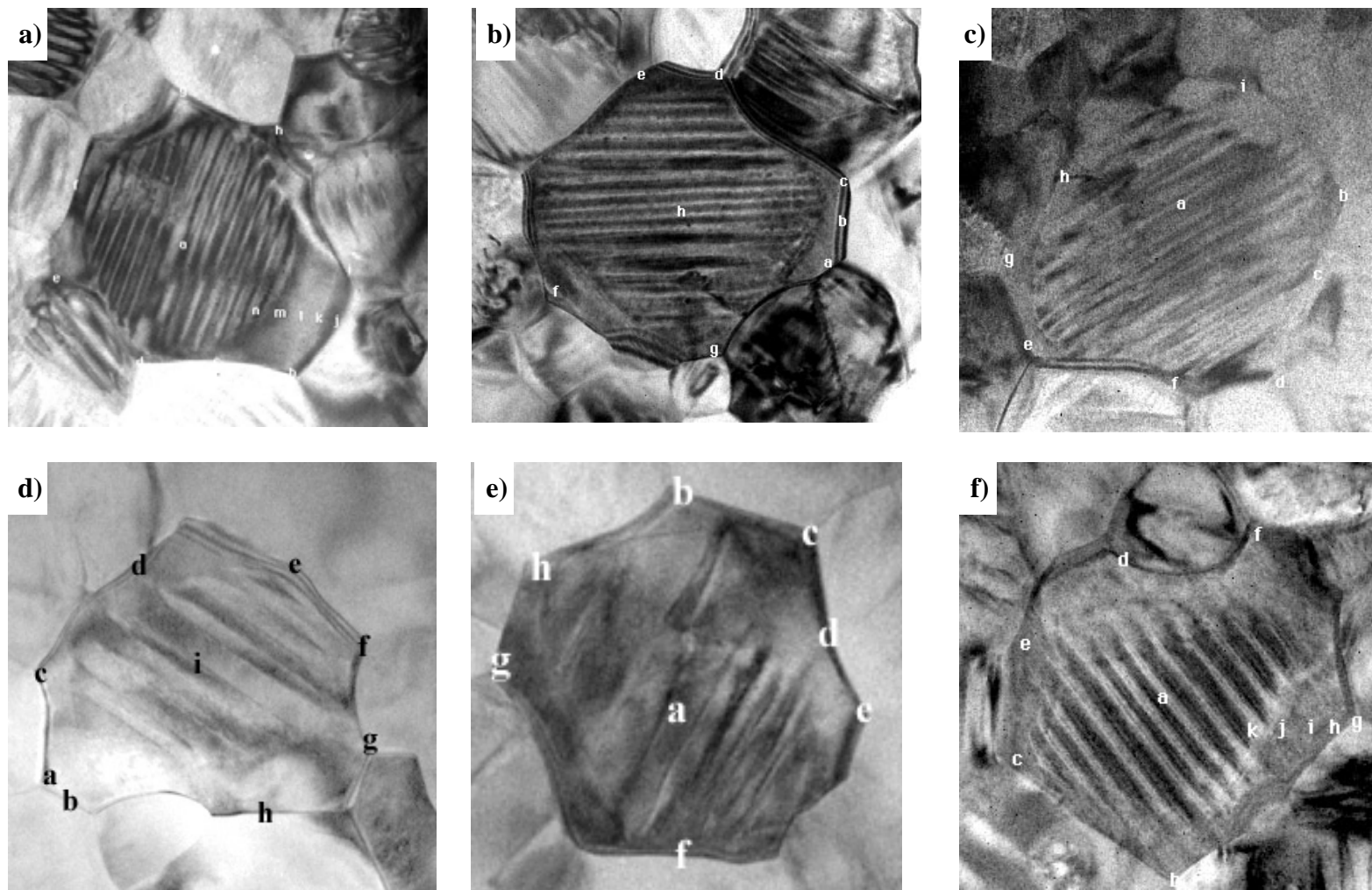


Fig.5-28 TEM micrographs for a), b), and c) sample containing 0.7 atom% Ho, and d), e), and f) sample containing 1.5 atom% Ho,. The inserted number indicates the analyzed position by EDS.

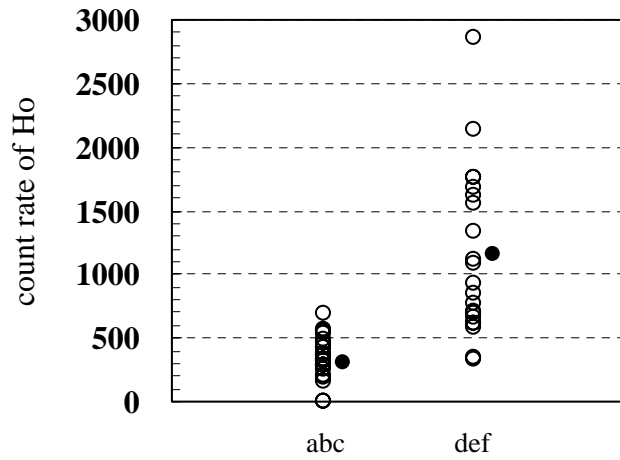


Fig.5-29 Ho concentration in G.B. for samples containing 0.7 atom% (a, b, c) and 1.5 atom% (d, e, f). The filled symbols denotes the average Ho concentration for each sample.

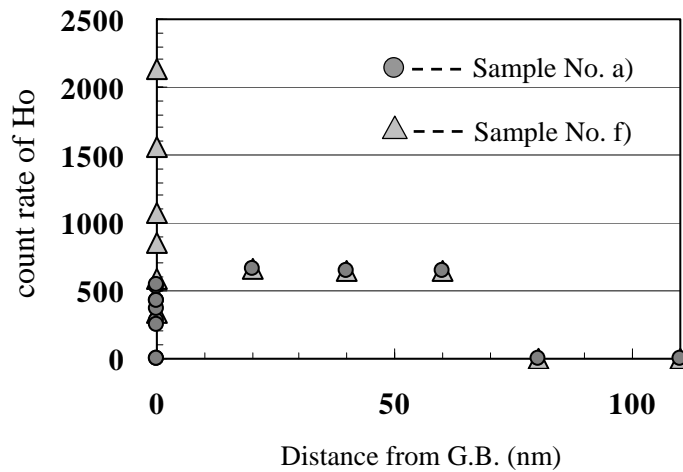


Fig.5-30 Ho concentration as a function of the distance from G.B. for samples containing 0.7 atom% (sample No. a) in Fig.5-28) and 1.5 atom% (sample No. f) in Fig.5-28).

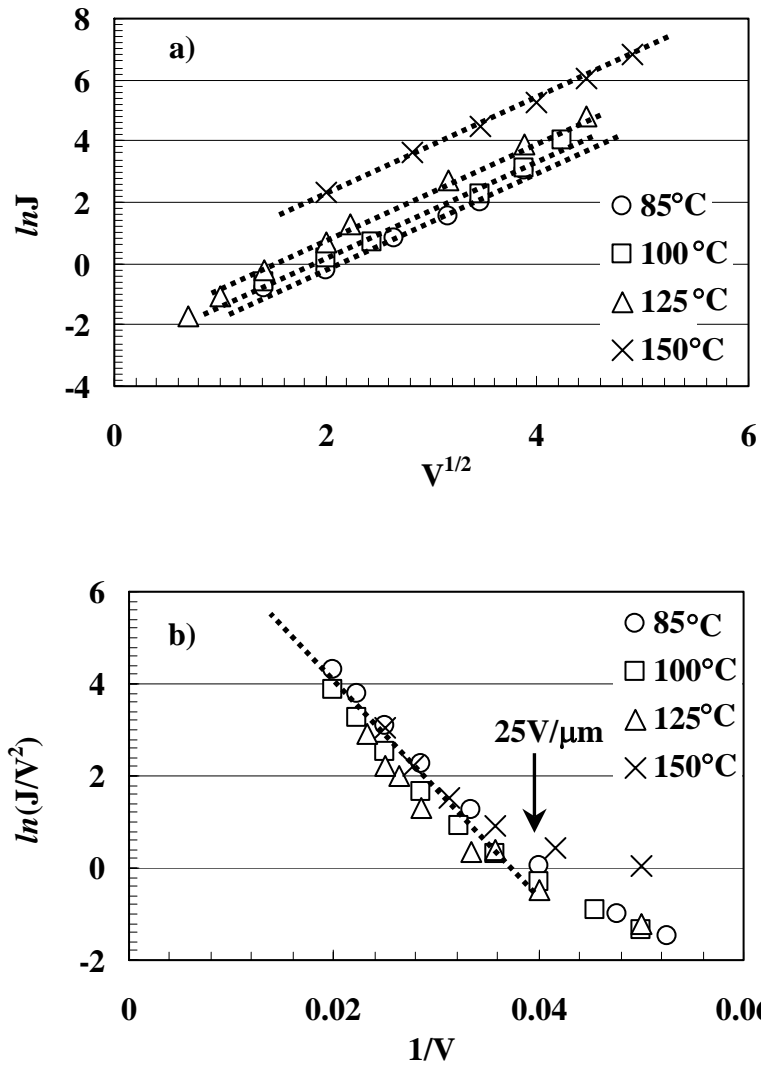


Fig.5-31 Electrical conduction mechanisms: a) for low electrical field; Shottky plot and b) for high electrical field; Fowler-Nordheim plot.

第6章 総括

本研究では、卑金属 Ni を内部電極とする積層セラミックコンデンサ Ni-MLCC の薄層大容量化に対して、誘電体材料の高信頼性を達成するために微細構造や化学組成に着目して検討した。本章では本論文を総括し、本研究の波及成果について言及する。

第 1 章は緒論であり、本研究の背景である積層セラミックコンデンサ(MLCC)の小型化の進展、コンデンサの種類と誘電体材料、及び、誘電体材料の主原料である BaTiO₃(BT)の物性などに関して述べた。これらを受けて、本研究の目的を述べた。

第 2 章は実験方法であり、試料の作製方法や各種キャラクタリゼーション方法について述べた。

第 3 章では、BT-Nb₂O₅-Co₃O₄系誘電体材料について検討した。貴金属を内部電極とする MLCC 用の材料であるが、従来から良く知られ、且つ、比較的系が単純な組成系から構成されるため、B(X7R)特性材料の微細構造を詳細に検討するには好都合な系といえる。この系において、各種組成を変化させ、比誘電率 ϵ_r の温度依存性(TC)と微細構造との関連性を検討した。B特性材料では、微細構造が特徴的なコアシェル構造で形成されていることを微小領域の透過型電子顕微鏡(TEM)観察を通じ明らかにした。このコアシェル構造の形成過程や構造破壊に関して、焼結挙動を詳細に検討し、且つまた、拡散対実験を通じて二次相の役割を整理した。その結果、組成(Nb/Co比、及び、NbO_{5/2}+CoO_{4/3}量)の違いによってコアシェル構造の安定性が決定されることが分かった。コアシェル構造が安定であることは、フラットなTCをもたらし、その安定性にNb₂O₅が重要な役割を演じていることを示した。本実験は、第 4 章以降のNiを内部電極とするMLCC用材料にとっても有意義な実験である。Ni-MLCC用材料系においてもコアシェル構造が電気特性と重要な関連を有しているためである。本実験で得られた知見のうち、特にコアだけからの情報を入手可能な示差走査熱量測定などの評価技術確立は、材料設計レベルの把握に重要と思われる。

第 4 章においては添加した希土類酸化物の種類を変化させ、希土類酸化物の種類が微細構造や電気特性に与える影響を詳細に調査した。希土類元素の種類によって、微細構造や電気特性に与える影響が異なり、希土類元素のイオン半径と密接な関連性があると思われる。イオン半径の差に着目して、差の大きいSm₂O₃とHo₂O₃、及び、差の小さいDy₂O₃とHo₂O₃をそれぞれ添加した材料系を比較して、詳細に微細構造や電気特性を検討した。また、後者のDy₂O₃とHo₂O₃を添加した材料系での検討では、焼成温度を調整することによってほぼ等しい微細構造からなるサンプルを調製することに成功し、化学組成は異なるが同じ微細構造を有するNi-MLCCの電気特性を詳細に比較した。その結果、イオン半径の近い両者に限っては、化学組成が異なっても、微細構造が一致すれば同等な電気特性が得られることが判明した。ここでの諸

検討結果により、添加するMgOは第3章でのNb₂O₅と同様な役割を担っていると考えられた。イオン半径が大きい場合には、シェル中への固溶が進みやすく、従って、コアシェル構造が不安定となりやすく、コアシェル構造を安定化させるには多くのMgOを添加させる必要があるといえた。なお、コアシェル構造は1写真だけからでは、それが主体的な構造であるのか判断しづらい。本実験結果によって、200個のグレインを2材料系についてTEMで丁寧に観察し、少なくとも85%以上の粒子がコアシェル構造を有していることが判明した。これから、今後の薄層化によってますます電極間に存在する粒子数が減少するため、コアシェル構造の1粒子単位での設計が重要となることが示唆された。

第5章においてはインピーダンスの周波数特性の解析からB特性Ni-MLCCの等価回路を導出した。等価回路はR成分とC成分が並列接続されたRCユニットを4つ直列接続した4-RCで表現できることが判明した。さらに、それぞれのRC成分をコア、シェル、粒界、セラミック/内部電極間界面、の4つの微細構造に1対1対応させることに成功した。この4-RC等価回路を用いて、薄層Ni-MLCCの高温寿命特性を良く説明できることを示した。これにより、酸素欠陥のソースは主としてコアであること、セラミック/内部電極間界面がもっとも高い抵抗を有しているが、寿命が近づくと急激に抵抗が低下すること、その結果、粒界の抵抗と差が小さくなり粒界の担う電界強度が高まること、粒界に高電界が印加されると電気伝導メカニズムがショットキー電流からトンネル電流へと変化すること、などが分かった。これらの結果に基づいて、薄層Ni-MLCCにおける寿命のモデルを提案した。本実験では、高温でのインピーダンスの周波数依存性から多くの情報を得ることに成功した。過去インピーダンスの周波数依存性についての報告が幾つかあるが、本実験のように微細構造との関連性に関して厳密に議論できたものはないといえる。さらに、本実験ではシェル部や粒界近傍のH_o濃度を詳細に検討した。その結果、シェル部に対してのH_oの固溶限界を見極めることができ、それ以上の添加量ではH_oが粒界近傍に存在するようになり、粒界近傍の多量のH_oが高信頼性化と密接に関与していることを示した。薄層大容量化に対する知見として、粒界の重要性を指摘し、一層に存在する粒子数を増やして粒界を多くすることに加え、粒界の化学的・物理的物性制御が重要であることを示した。

以上のような研究を通じて、薄層大容量Ni-MLCCに対する重要な知見・方向性を示せたといえ、本研究の意義は十分高いものと考えられる。

著者文献および発表の目録

本論文に関係した論文

第3章に関係する発表文献

H. Chazono and M. Fujimoto, "Sintering Characteristics and Formation Mechanisms of "Core-Shell" Structure in BaTiO₃-Nb₂O₅-Co₃O₄ Ternary System," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 5354-59 (1995).

H. Chazono and H. Kishi, "Sintering Characteristics in BaTiO₃-Nb₂O₅-Co₃O₄ Ternary System: I, Electrical Properties and Microstructure," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** [10] 2689-97 (1999).

H. Chazono and H. Kishi, "Sintering Characteristics in the BaTiO₃-Nb₂O₅-Co₃O₄ Ternary System: II, Stability of So-called "Core-Shell" Structure," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [1] 101-106 (2000).

第4章に関係する発表文献

H. Saito, H. Chazono, H. Kishi, and N. Yamaoka, "X7R Multilayer Ceramic Capacitors with Nickel Electrodes," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30 [Part1, 9B], 2307-2310 (1991).

H. Chazono, H. Kishi, and N. Yamaoka, "Multilayer Ceramic Capacitor with Ni Electrodes", Program and Abstracts of the 5th US-Japan Seminar on Dielectric and Piezoelectric Ceramics, pp.25-28 (1990).

H. Chazono, Y. Okino, N. Kohzu, and H. Kishi, "Effects of Sm and Ho Addition on the Microstructure and Electrical Properties in MLCC with Ni Internal Electrode," *Ceramic Trans.* **97**, 53-64 (1999).

Y. Mizuno, Y. Okino, N. Kohzu, H. Chazono, and H. Kishi, "Influence of the Microstructure Evolution on Electrical Properties of Multilayer Capacitor with Ni Electrode," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37** [Part1, 9B], 5227-31 (1998).

Y. Okino, N. Kohzu, Y. Mizuno, M. Honda, H. Chazono, and H. Kishi, "Effects of the Microstructure on Dielectric Properties for BaTiO₃-Based MLC with Ni Electrode," CSJ Series – Publications of the Ceramic Society of Japan, **1**, *Electroceramics in Japan I*, 9-16 (1999).

H. Chazono and H. Kishi, "dc-Electrical Degradation of the BT-Based Material for Multilayer Ceramic Capacitor with Ni internal Electrode: Impedance Analysis and Microstructure," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, pp.5624-29 (2001)

H. Chazono and H. Kishi, "Effect of Rare Earth Addition on Microstructural Evolution and Electrical Properties in Ni-MLCC," CSJ Series – Publications of the Ceramic Society of Japan, **8**, *Electroceramics in Japan IV*, 47-50 (2002).

H. Chazono and H. Kishi, "Effect of Rare Earth Addition on Microstructure and Electrical Properties in BaTiO₃-Based Ceramics for Ni-MLCC," *Dielectric Materials and Devices*, published by the American Ceramic Society, 411-420 (2002).

H. Chazono and H. Kishi, "Relationship between Microstructure and Electrical Properties in Dielectric Ceramics with Core-Shell Structure," *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, **27** [1], 269-72 (2002).

H. Chazono, "Structure-Property Relationship in Ni-MLCC –Composition & Microstructure," Technical Rep. IEICE, CPM2002-42 (in Japanese).

第 5 章に関係する発表文献

H. Chazono and H. Kishi, "dc-Electrical Degradation of the BT-Based Material for Multilayer Ceramic Capacitor with Ni internal Electrode: Impedance Analysis and Microstructure," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, pp.5624-29 (2001).

H. Chazono and H. Kishi, "Effect of Ho Amount on Microstructure and Electrical Properties of Ni-MLCC," CSJ Series – Publications of the Ceramic Society of Japan, **11**, *Electroceramics in Japan VI*, 183-86 (2003).

H. Chazono, "Effect of Rare Earth Oxide, Ho, on dc Electrical Degradation for Ni-MLCC," *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, **29** [4] 1067-71 (2004).

本論文に関係しない論文

H. Chazono, T. Kimura, and T. Yamaguchi, "Fabrication of Grain-Oriented $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Ceramics by Normal Sintering," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **93** [9], 485-490 (1985).

H. Chazono, T. Kimura, and T. Yamaguchi, "Fabrication of Grain-Oriented $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Ceramics by Normal Sintering (Part 2)," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **94** [3], 324-329 (1986).

T. Kimura, H. Chazono, and T. Yamaguchi, "Effects of Processing Parameters on the Density and Grain Orientation in $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Ceramics with Preferred Orientation," *Adv. in Ceramics*, **19**, 131-137 (1987).

Y. Inomata, H. Chazono, and H. Kishi, "Microstructure and Dielectric Properties of $\text{SrTiO}_3\text{-PbTiO}_3\text{-CaTiO}_3$ Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35** [Part1, 9B], 5132-36 (1996).

H. Chazono, Y. Inomata, N. Kohzu, and H. Kishi, "Influence of Firing Temperature on the Microstructure and Electrical Properties of BTZ Based Dielectric Material for Ni-MLCC," CSJ Series – Publications of the Ceramic Society of Japan, **6**, *Electroceramics in Japan III*, 11-14 (2000).

C. Ando, N. Kohzu, H. Chazono, and H. Kishi, "Effect of CO_2 Partial Pressure on Morphology and Growth of Particle of BaTiO_3 in Solid State Reaction Process," *J. Jpn. Soc. Powder Powder-Metall.*, (Japanese), 47 [8], 916-20 (2000).

H. Chazono, Y. Inomata, N. Kohzu, and H. Kishi, "Influence of Firing Temperature on the Microstructure and Electrical Properties for Ni-MLCC," CSJ Series – Publications of the Ceramic Society of Japan, **6**, *Electroceramics in Japan III*, 11-14 (2000).

K. Morita, Y. Misuno, H. Chazono, and H. Kishi, "Effect of Mn Addition on dc-Electrical Degradation of Multilayer Ceramic Capacitor with Ni Internal Electrode," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41** (2002) 6957-61.

K. Morita, Y. Mizuno, H. Chazono, and H. Kishi, "Effect of Mn Addition on Electrical Properties of Ni-MLCC," CSJ Series – Publications of the Ceramic Society of Japan, **6**, *Electroceramics in Japan V*, 195-98 (2002)

H. Chazono, "Manufacturing Process for Ni-MLCC," *ceramics*, **36** [6], 399-402 (2001). (in Japanese)

H. Chazono, "Fabrication Technology of Multi-Layer Ceramic Capacitor," *seimitsukougakukaishi*, **68** [1], 31-34 (2002). (in Japanese)

H. Chazono, "Downsizing and Capacitance Extending in Ni-MLCC," *ceramics*, **37** [11], 899-901 (2002). (in Japanese)

H. Kishi, Y. Mizuno, and H. Chazono, "Base-Metal Electrode-Multilayer Ceramic Capacitors: Past, Present and Future Perspectives," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, 1-15 (2003).

関連特許リスト

以下に筆頭発明特許のみを掲載する。なお、登録特許のうち、青字で記載したものは、本論文と直接関連するものである。その他の特許は間接的に関連するものである。

	出願名称	公開番号	登録番号	筆頭	第2	第3	第4	第5
1	誘電体磁器組成物	PS62-157604	P-1807062	茶園 広一	岸 弘志	村井 俊二	福井 正見	和田 毅
2	誘電体磁器組成物	PS62-157605	P-1807063	茶園 広一	岸 弘志	村井 俊二	福井 正見	和田 毅
3	誘電体磁器組成物	PS62-157606	P-1807064	茶園 広一	岸 弘志	村井 俊二	福井 正見	和田 毅
4	誘電体磁器組成物	PS62-157607	P-1807065	茶園 広一	岸 弘志	村井 俊二	福井 正見	和田 毅
5	誘電体磁器組成物	PS63-086318	P-1837888	茶園 広一	村井 俊二	岸 弘志		
6	誘電体磁器組成物	PS63-086314	P-1837885	茶園 広一	村井 俊二	岸 弘志		
7	誘電体磁器組成物	PS63-086319	P-1837886	茶園 広一	村井 俊二	岸 弘志		
8	誘電体磁器組成物	PS63-086316	P-1837887	茶園 広一	村井 俊二	岸 弘志		
9	誘電体磁器組成物	PS63-086317	P-1837889	茶園 広一	村井 俊二	岸 弘志		
10	誘電体磁器組成物	PS63-086315	P-1837890	茶園 広一	村井 俊二	岸 弘志		
11	磁器コンデンサ	PS63-254603	P-2514358	茶園 広一	大塩 稔	村井 俊二	岸 弘志	
12	磁器コンデンサ	PS63-254602	P-2514359	茶園 広一	大塩 稔	村井 俊二	岸 弘志	
13	磁器コンデンサ	PS63-281308	P-1846798	茶園 広一	大塩 稔	村井 俊二	岸 弘志	
14	磁器コンデンサ	PS63-281309	P-1846799	茶園 広一	大塩 稔	村井 俊二	岸 弘志	
15	磁器コンデンサの電極用導電性ペースト	PH02-251121	P-2107935	茶園 広一	藤林むつみ	岸 弘志		
16	磁器コンデンサの電極用導電性ペースト	PH02-251122		茶園 広一	藤林むつみ	岸 弘志		
17	磁器コンデンサ及びその製造方法	PH03-145114	P-1815379	茶園 広一	齋藤 博	本多むつみ	静野 寿光	岸 弘志
18	磁器コンデンサ及びその製造方法	PH03-145112	P-1815377	茶園 広一	齋藤 博	本多むつみ	静野 寿光	岸 弘志
19	磁器コンデンサ及びその製造方法	PH03-145113	P-1815378	茶園 広一	齋藤 博	本多むつみ	静野 寿光	岸 弘志
20	磁器コンデンサ及びその製造方法	PH03-159109	P-1818562	茶園 広一	齋藤 博	本多むつみ	静野 寿光	岸 弘志
21	磁器コンデンサ及びその製造方法	PH03-159108	P-1815380	茶園 広一	齋藤 博	本多むつみ	静野 寿光	岸 弘志
22	磁器コンデンサ及びその製造方法	PH03-159110	P-1815381	茶園 広一	齋藤 博	本多むつみ	静野 寿光	岸 弘志
23	積層セラミックコンデンサ	PH03-246915	P-2859678	茶園 広一	渡辺 淳一	上原 孝行		
24	磁器コンデンサ及びその製造方法	PH03-278411	P-1825091	茶園 広一	本多むつみ	岸 弘志	齋藤 博	静野 寿光
25	磁器コンデンサ及びその製造方法	PH03-278412	P-1825092	茶園 広一	本多むつみ	岸 弘志	齋藤 博	静野 寿光
26	磁器コンデンサ及びその製造方法	PH03-278413	P-1825093	茶園 広一	本多むつみ	岸 弘志	齋藤 博	静野 寿光
27	磁器コンデンサ及びその製造方法	PH03-278414	P-1825094	茶園 広一	本多むつみ	岸 弘志	齋藤 博	静野 寿光
28	磁器コンデンサ及びその製造方法	PH03-278415	P-1833612	茶園 広一	本多むつみ	岸 弘志	齋藤 博	静野 寿光
29	磁器コンデンサ及びその製造方法	PH03-278416	P-1833613	茶園 広一	本多むつみ	岸 弘志	齋藤 博	静野 寿光
30	磁器コンデンサ及びその製造方法	PH03-278417	P-1833614	茶園 広一	本多むつみ	岸 弘志	齋藤 博	静野 寿光
31	磁器コンデンサ及びその製造方法	PH03-278418	P-1833615	茶園 広一	本多むつみ	岸 弘志	齋藤 博	静野 寿光
32	積層セラミックコンデンサの製造法	PH04-177712		茶園 広一				
33	誘電体磁器組成物	PH04-209409		茶園 広一	浦野 哲也	柴田 健司		
34	誘電体磁器組成物	PH04-209410		茶園 広一	浦野 哲也	柴田 健司		
35	誘電体磁器組成物	PH04-209755		茶園 広一	浦野 哲也	柴田 健司		
36	誘電体磁器組成物	PH04-209756		茶園 広一	浦野 哲也	柴田 健司		
37	誘電体磁器組成物	PH04-209757		茶園 広一	浦野 哲也	柴田 健司		
38	誘電体磁器組成物	PH04-209758		茶園 広一	浦野 哲也	柴田 健司		
39	積層セラミック電子部品およびその製造法	PH04-288809	P-2982916	茶園 広一	上原 孝行			
40	積層磁器コンデンサ及びその製造方法	PH05-062855	P-2872838	茶園 広一				
41	積層セラミック電子部品の製造法	PH05-144668	P-2061867	茶園 広一	堀江 克之			

42	グリーンシート印刷積層方法とその装置	PH05-182859	P-2070989	茶園 広一				
43	誘電体磁器及び磁器コンデンサ	PH06-052718	P-2915217	茶園 広一	猪又 康之	渋谷 和行	堀江 克之	
44	誘電体磁器及び磁器コンデンサ	PH06-203633	P-2872512	茶園 広一	堀江 克之	猪又 康之	渋谷 和行	
45	誘電体磁器及び磁器コンデンサ	PH06-203634		茶園 広一	堀江 克之	猪又 康之	渋谷 和行	
46	誘電体磁器及び磁器コンデンサ	PH06-203635		茶園 広一	堀江 克之	猪又 康之	渋谷 和行	
47	誘電体磁器及び磁器コンデンサ	PH07-045474		茶園 広一	猪又 康之			
48	積層コンデンサ	PH09-129491		茶園 広一	水野 洋一	増田 淳		
49	積層コンデンサ	PH09-129495		茶園 広一	水野 洋一	増田 淳		
50	積層コンデンサ	PH09-129497	P-3292436	茶園 広一	水野 洋一	増田 淳		
51	積層セラミックコンデンサ	P2001-185437		茶園 広一				
52	積層セラミックコンデンサとその製造方法	P2001-230150		茶園 広一	静野 寿光	岸 弘志		
53	積層セラミックコンデンサとその製造方法	P2001-230148		茶園 広一	静野 寿光	岸 弘志		
54	積層セラミックコンデンサとその製造方法	P2001-284159		茶園 広一	静野 寿光	岸 弘志		
55	誘電体セラミック粉体及びセラミックグリーンシート並びに積層セラミックコンデンサ及びその製造方法	P2001-291633		茶園 広一				
56	積層セラミックコンデンサ及びその製造方法	P2001-291634		茶園 広一				
57	積層セラミックコンデンサとその製造方法	P2001-307939		茶園 広一	静野 寿光	岸 弘志		
58	積層セラミックコンデンサとその製造方法	P2001-307940		茶園 広一	静野 寿光	岸 弘志		
59	積層セラミックコンデンサとその製造方法	P2003-007562		茶園 広一				
60	セラミック層の製造方法及び積層型電子部品の製造方法	2004-068489		茶園 広一	水野 洋一	斉藤 賢二	稲井 雅之	棚田 淳
61	分散評価用試料及びその作製方法			茶園 広一	斉藤 賢二	後藤 真希		

謝辞

本研究を博士論文という形にまとめあげるまでには、数多くの方たちに鼓舞され、また有意義な議論・ご指導を受けた。ここに全ての方々に厚く御礼を申し述べたい。

本論文をまとめあげるにあたり、主査である慶應義塾大学理工学部応用化学科、理工学研究科総合デザイン工学専攻、木村敏夫教授に深く感謝いたします。木村教授には、投稿論文に関する内容・及び英語の指導にも、長年に渡り終始懇切丁寧に指導頂きました。副査として慶應義塾大学理工学部物理情報工学科、理工学研究科基礎理工学専攻、太田英二教授、同学部学科、理工学研究科総合デザイン工学専攻、佐藤徹哉教授、及び同学部応用化学科、理工学研究科総合デザイン工学専攻、今井宏明助教授の皆様には予備審査、公聴会、最終審査などを通じて多くのご指摘とアドバイスを受け、論文の完成度を高めることができました。心より感謝致します。

また、故山口喬慶應義塾大学理工学部名誉教授には、コアシェル構造に対する研究のきっかけを頂いたと同時に、英語の強力なご指導を頂きました。山口先生のご存命中に本論文を仕上げ、恩返しができなかったのは残念でならない。

本論文を着手するに当り、太陽誘電株式会社福井正見取締役副社長から強烈な叱咤激励を受け、今日まで頑張ることができました。また、太陽誘電株式会社に入社以来、長く身近な上司としてご指導頂いた、材料開発部岸弘志部長にも心より感謝いたします。この二人の存在なしでは到底今日を迎えることができなかったでしょう。

本研究に関して数々の考察を行うに当り、Ni-MLCC の寿命に関する部分では、The Pennsylvania State University の C. A. Randall 教授と、また、誘電体物性に関する部分では、東京工業大学の鶴見敬章教授と幾度にも渡って有意義な議論を行うことができた。これらの議論を通じて自分の考えを整理することができたのは言うまでもない。両教授には心より感謝いたします。

本研究を進めるに当り、試料作製や測定で太陽誘電株式会社総合研究所の材料開発部に所属する多くの方に貢献してもらった。第3章の試料作製と測定では、久米香織さん、及び、金子（旧姓多胡）静穂さんに、また、第4,5章の試料作製と測定では、鈴木（旧姓大山）恵理香さん、辻川（旧姓新井）佳代さん、河本（旧姓相川）涼子さん、橋本美貴子さん、及び、秋本（旧姓下山）香織さん達にお願いした。彼女たちの献身的な仕事振りに対して感謝いたします。また、第3章のTEM観察では、静岡大学イノベーション共同研究センター藤本正之教授と太陽誘電株式会社総合研究所先端技術開発部の西湯二主任研究員に、第4,5章では太陽誘電株式会社総合研究所材料開発部の萩原智也君にお願いし、絶大な協力をしていただいた。コア

シェル構造を直接観察したことと、その存在割合に対して彼らの TEM 観察・分析技術が無かったら本研究の意義は著しく小さなものとなってしまったであろう。その他、本研究を進めるに際して、Ni-MLCC の試作で特に太陽誘電株式会社総合研究所材料開発部の瀬尾貞治、兵藤隆良両氏に感謝します。Ni-MLCC 試料の一層厚みがばらつかなかったのは、彼らの正確な試作作業の賜物である。また、入社以来取り寄せた多くの参考文献の整理を手伝って頂いた秘書の北崎真由美さんに感謝いたします。

最後に、この世に生を授けてくれた母と亡き父に対して、また、家庭を顧みることも無かった自分に対して理解を示してくれた妻と子供たちに心から感謝したい。

平成 16 年 10 月 3 日