

# レーザーラマン分光法を用いた積層セラミックスコンデンサーの構造評価

河東田 隆<sup>1</sup>, 安田幸夫<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 高知工科大学 工学部 電子・光システム工学科  
〒 782-8502 高知県香美市土佐山田町宮ノ口 185

<sup>2</sup> 高知工科大学 総合研究所  
〒 782-8502 高知県香美市土佐山田町宮ノ口 185

E-mail: <sup>1</sup>katoda.takashi@kochi-tech.ac.jp, <sup>2</sup>yasuda.yukio@kochi-tech.ac.jp

要約：チタン酸バリウム( $\text{BaTiO}_3$ )を主成分とした Ni 内部電極積層セラミックスコンデンサー (MLCC: multilayer ceramic capacitor)の内部の結晶の配向性、残留応力、酸素欠損などに関する構造評価をラマン分光法を用いて行った。レーザーラマン分光測定により、MLCC 内部には、他の部分に比べ大きな残留応力が蓄積している事が分かった。更に、電極間で酸素欠損が発生し、電極付近に局在している事が分かった。

## 1. はじめに

電気機器の小型化に伴い、近年、電子部品に対するいっそうの小型化が求められている。中でもコンデンサー - 積層セラミックスコンデンサー (MLCC: multilayer ceramic capacitor) に対しては小型化、大容量化は勿論のこと、高信頼性と低コストが求められている。信頼性の向上に関しては、アクセプター元素の添加によりコンデンサー材料の半導体化の抑制に関する研究が行われており 1)、また低コスト化に関しては、MLCC 用内部電極として安価なニッケル(Ni)電極を用いる事が提案され、実用化されている 2)。Ni 電極は非常に酸化されやすい為に、焼成時には還元雰囲気や真空中で行われている。その為、コンデンサー中の誘電材料であるチタン酸バリウム( $\text{BaTiO}_3$ )中に酸素欠陥が導入され、DC バイアス印加により欠陥が移動しコンデンサーの絶縁性が低下する事が報告され、デバイスの信頼性において大きな問題となっている 3)。また、電極と誘電体という異種材料を重ね合わせデバイス作製プロセスにより MLCC 内部に応力が導入され、素子特性に影響を与える事も報告されている。この様に、デバイス内部の構造欠陥(酸素欠陥)や応力分布等の構造評価が素子の高機能化・高信頼性のキーポイントとなる。X 線を用いた構造解析では、デバ

イス全体の平均として MLCC 内部に蓄積する残留応力に関する研究例はあるが、X 線は数  $100\mu\text{m}$  程度にまでしか集光することが出来ない為、高空間分解能で測定が出来ない。その為、現在の  $\mu\text{m}$  オーダー構造を持つコンデンサー内部の詳細な構造評価を行う事は非常に難しい。また、酸素欠陥評価に関しては、熱刺激電流法による評価が行われている。しかし、この方法では、欠陥によって生ずる電荷の極性や大きさは知ることが出来るが、欠陥の種類やその空間分布を測定することは出来ない。これらの問題に対しレーザーラマン分光法は、レーザー光をプローブに用いることにより非破壊、非接触でしかも、高感度で  $\mu\text{m}$  オーダー以下の空間分解能での測定が可能である特徴を持つ。また、結晶構造の局在変化に対し非常に敏感であることから、結晶欠陥の評価に有効である。そこで本研究では、 $\mu\text{m}$  オーダーの空間分解能で Ni 内部電極積層セラミックスコンデンサーの内部の結晶の配向性、残留応力、酸素欠損などの構造評価をラマン分光法を用いて行った。

## 2. 実験方法

本研究では  $100\text{BaTiO}_3\text{-}0.3\text{MnO-}3.5\text{MgO-}0.75\text{Ho}_2\text{O}_3\text{-}1.5\text{BaSiO}_3$  の組成を持つ Ni 内部電極 MLCC を用い

た。Ni 内部電極の層数を 11 層とし、電極間距離を  $7\mu\text{m}$  とした。MLCC は半分に切断し、断面は鏡面に研磨した。

レーザラマン分光測定には、SYSTEM 1000 (Renishaw KK) を用いた。レイリー光を除去するために Super Notch Plus filter を用いた。Ar<sup>+</sup> レーザ 514.5 nm を励起光源として用いた。レーザビーム径は  $\sim 1\mu\text{m}$ 、レーザパワーは試料表面で  $\sim \text{mW}$  とし、測定時間は 150 秒に固定した。ラマン散乱光は後方散乱の光学系で測定を行い、試料ステージはステップモーターで制御された xy マッピングステージを用いた。ステージの分解能は  $0.1\mu\text{m}/\text{step}$  である。

図 1 に測定試料の模式図と顕微鏡写真を示す。顕微鏡写真中の Point 1～5 の点においてラマンスペクトルの測定を行った。

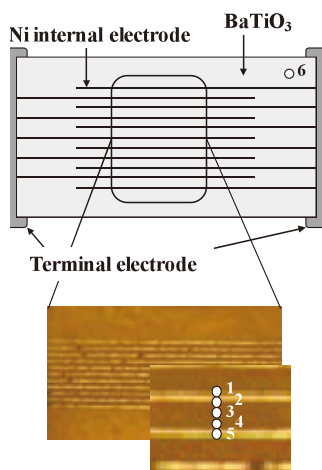


図 1 積層セラミックスコンデンサの模式図と顕微鏡写真 (Point 1～6 は測定点)

### 3. 実験方法

#### 3.1 結晶性、応力分布、酸素欠陥評価

図 2 に図 1 の point 1～5 におけるラマンスペクトルの測定結果を示す。ラマン分光法では、微少な結晶構造の変化で非常に敏感に変化する事から、構造欠陥の種類や量、残留応力の分布などをスペクトル変化により選択的に評価する事が出来る。図 2 に示すように電極上 (Point 1, 5) においてラマンスペクトルは観測されなかった。これは、MLCC の作製プロセスにおいて Ni 電極は酸化されていない事を表している。また、Point 2～4 においては、典型的な正方晶 BaTiO<sub>3</sub> のラマンスペクトルが観測され、異相は見られなかった。図中にそれぞれのピークの同定を示す。

測定結果より分かるようにいくつかのラマンピークは重畳している為、詳細な解析は難しい。そこで、偏光測定を行った。Point 3 における測定結

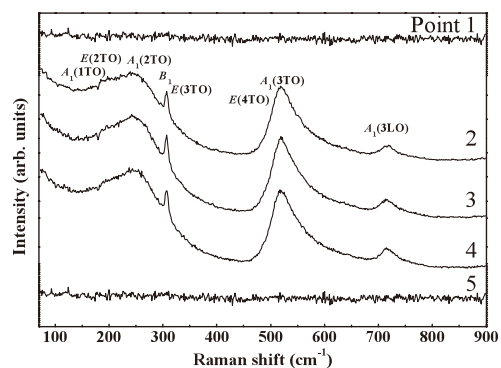


図 2 積層セラミックスコンデンサの内部電極上及びその間 (Point 1～6) のラマンスペクトル

果を図 3 に示す。図 3 より BaTiO<sub>3</sub> は典型的な偏向特性を示し  $z(y\bar{y})\bar{z}$  測定では A<sub>1</sub>-symmetry モード、 $z(yx)\bar{z}$  測定では E-symmetry モードが観測された。つまり MLCC 中において、電極間の Point 2～4 では BaTiO<sub>3</sub> は、比較的結晶方位がそろっていることが分かった。一方、MLCC の周辺部分 (Point 6) では、偏光特性の場所依存性があり配向性が低いことを示している。

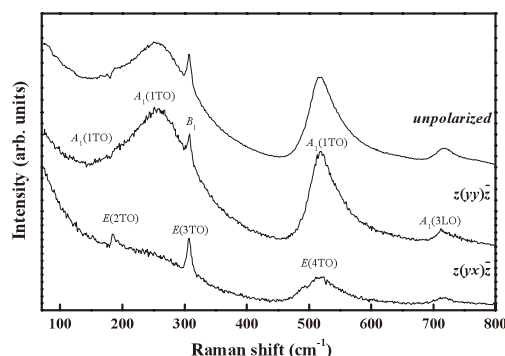


図 3 積層セラミックスコンデンサの内部電極の中央 (Point 3) における偏向ラマンスペクトル

図 4 に電極間 Point 3、電極近傍 Point 4、及び MCLL の周辺部分の  $z(y\bar{y})\bar{z}$  偏光ラマンスペクトルを示す。図 4 に示すようにスペクトルの形状は一致している。しかしその A<sub>1</sub>(2TO) ピークの位置が異なっていることが分かる。これは、それぞれの場所によって蓄積されている応力が異なっていることを示している。それぞれのスペクトルのピーク位置より、応力を見積ると MLCC 周辺部分が最も小さく 56 MP であるのに対し、電極付近及び電極間では 247 及び 251 MP であることが分かった。これにより、電極の影響により電極付近で応力が蓄積されていることが分かった。

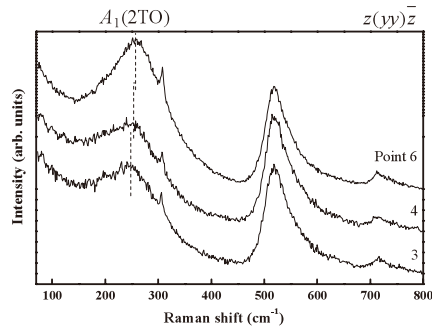


図4 積層セラミックスコンデンサの Point 3,4,6 における  $z(yy)\bar{z}$  偏向ラマンスペクトル

### 3.2 酸素欠損評価

MLCC 作製プロセスにより、 $BaTiO_3$  中に酸素欠損が発生することが予想され、熱刺激電流測定の結果から、間接的にその存在が確認されている。しかしながら、その存在を直接報告した例はなく、またその分布に関しても不明なままである。 $BaTiO_3$  のラマンスペクトルにおいて  $B_1$  モードは酸素八面体構造の並進運動より構成されている。その為  $B_1$  モードを詳細に解析することにより酸素欠損に関する情報を得ることが出来る。そこで、電極間の Point 2 ~ 4 において偏光ラマン分光測定を行い、測定結果を図5に示す。また、図5中に  $250 \sim 350 \text{ cm}^{-1}$  の範囲を拡大したラマンスペクトルを示す。図5に示すように Point 2, 4 において、 $B_1$  ピークは高波数側にシフトし、またブロードになっている事が分かった。この事は、MLCC 中の Ni 電極近傍の  $BaTiO_3$  中には、酸素欠陥が局在している事を示している。

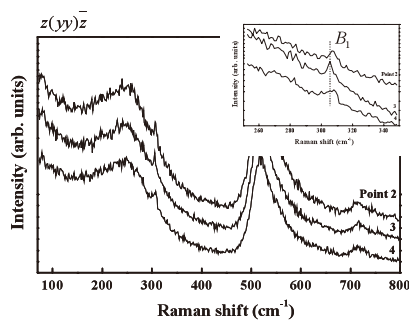


図5 内部電極間 (Point 3 ~ 5) の  $z(yy)\bar{z}$  偏向ラマンスペクトル

更に詳細な酸素欠損分布を調べるために、電極間においてラインスキャンラマン分光測定を行いピーク位置と  $B_1$  モードの位置を測定し、図6に示す。図6より分かるように電極近傍で電極中心に比べ酸素欠損が増大している様子が詳細に分かる。

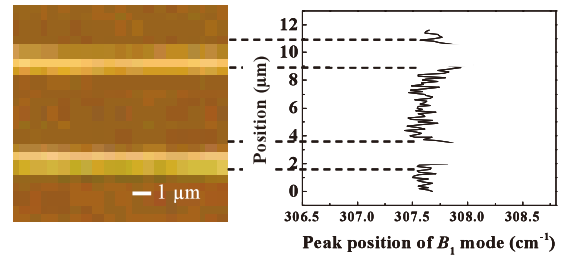


図6 積層セラミックスコンデンサの内部電極間における  $B_1$  モードピーク位置のラインスキャンマッピング

以上の結果から、ラマン分光法は、MLCC の構造解析 - 配向分布、応力分布、欠陥分布などの評価に非常に有効な評価手段である事が分かる。また、従来の手法では、測定が非常に難しかった酸素欠陥などに関しても有用な情報を与えてくれる。

### 4. まとめ

チタン酸バリウムを主成分とした Ni 内部電極積層セラミックスコンデンサの内部の結晶の配向性、残留応力、酸素欠損などの構造の評価をラマン分光法を用いて行った。レーザラマン分光測定により、MLCC 内部には他の部分に比べ大きな残留応力が蓄積している事が分かった。更に、電極間で酸素欠損が発生し、電極付近に集まっている事が分かった。これらの測定より、ラマン分光法は、デバイスの構造評価及びその分布を正確に測定する重要な測定手法である事が分かる。

### 文献

- 1) I. Burn and G. H. Haher, J. Mater. Sci., 10 (1975) 633.
- 2) J. M. Herbert, Trans. Br. Ceram. Soc., 62 (1963) 645.
- 3) H. Chazono and H. Kishi, Jpn. J. Appl. Phys., 40 (2001) 5624.

# Structural Evaluation of MLCC using the Laser Raman Spectroscopy

Takashi Katoda<sup>1</sup> and Yukio Yasuda<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Electronic and Photonic Systems Engineering, Kochi University of Technology  
185 Miyanokuchi, Tosayamada, Kami city, Kochi 782-8502 JAPAN

<sup>2</sup>Research Institute of Kochi University of Technology  
185 Miyanokuchi, Tosayamada, Kami city, Kochi 782-8502 JAPAN

E-mail: <sup>1</sup>katoda.takashi@kochi-tech.ac.jp, <sup>2</sup>yasuda.yukio@kochi-tech.ac.jp

**Abstract:** Micro-Raman spectroscopy was employed to structural evaluation of BaTiO<sub>3</sub>-based multilayer ceramic capacitors (MLCCs) with a Ni internal electrode. Strain was found to accumulate around the internal Ni electrode layers than at other parts of the MLCCs. The orientation of BaTiO<sub>3</sub> that lied between Ni internal electrodes was in one direction due to the strain. The number of oxygen vacancies near the internal Ni electrode was larger than that of center of the internal electrodes. These observations clearly show that Raman spectroscopy is extremely useful for structural evaluation for MLCC devices.