



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Study on hydrogen ion migration of BaTiO ₃ -based dielectric materials in multi-layer ceramic capacitors [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	齊藤, 義人
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	乙第7175号
Issue Date	2023-03-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/89643
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Yoshito_Saito_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（理 学） 氏 名 齊 藤 義 人

学 位 論 文 題 名

Study on hydrogen ion migration of BaTiO₃-based dielectric materials in multi-layer ceramic capacitors
(積層セラミックコンデンサにおける BaTiO₃ 系誘電体材料の水素イオンマイグレーションに関する研究)

我々は、貧困、差別、感染症、気候変動、紛争など様々な課題に直面している。これらの課題解決を目指すために、人間、地球及び繁栄のための行動計画として、持続可能な開発目標 (Sustainable Development Goals) が提唱されている。

その中でも、気候変動により生じる自然災害や気温上昇に伴う海面上昇は、過去と比較して、より頻発し甚大な被害を引き起こしており、人々の健康、食料生産能力、資源の争い、紛争、移民の発生、インフラや住まいへの被害、ビジネスへの悪影響といった多くの問題を生じさせているため、気候変動は最大の課題の一つである。

このような状況から、気象の予測、気候変動の調査研究、自然災害の早期警報の重要性は益々増加しており、国連の専門機関の一つである世界気象機関は、地球の大気の状態と動き、陸と海洋との相互作用、それが生み出す天候と気候、その結果として生じる水資源の分布に関する国際協力と調整を行っている。これらの活動の根幹になるものが、観測データモニタリングである。この観測は電子デバイス（半導体、センサ、積層セラミックコンデンサ等の受動部品）が用いられており、正確且つ長期間に渡り行うことが必要不可欠である。

ただ、電子デバイスは、砂漠のような高温環境、熱帯や海上のような高温多湿環境といった過酷な環境に曝されているため、故障に至る確率は通常的环境と比較して高くなる。

過酷な環境において、電子デバイスに用いられる積層セラミックコンデンサ (Multi-Layer Ceramic Capacitors: MLCC) は高信頼性への要求が多い、つまり優れた電氣的信頼性が求められる。このような MLCC の実現は、正確且つ長期間に渡り、観測データを取得でき、世界、社会、文化の発展に極めて重要な意義を持つ。

しかし、MLCC の電氣的信頼性に関し、高温多湿環境における漏れ電流増加メカニズムは明らかになっておらず、議論の余地がある。このメカニズムを理解できれば、電氣的信頼性が優れた MLCC を実現でき、過酷な環境下での正確且つ長期間に渡り、観測データを取得できる。

そこで、本研究では、水蒸気および水素のトレーサである水素同位体を用い、高温多湿環境における MLCC 漏れ電流増加メカニズムの理解を深めるために、高加速温湿度ストレス試験における漏れ電流増加原因を推定し、MLCC 内部への水蒸気浸入、MLCC 用 BaTiO₃ 系誘電体への水素浸入、BaTiO₃ 系誘電体材料中の水素イオンマイグレーションを明らかにした。本論文は以下の4つから構成される。

(1)高加速温湿度ストレス試験における MLCC の漏れ電流増加原因の推定

一般的に、高温多湿環境下での電氣的信頼性を短時間で評価する試験規格として、高加速温湿度ストレス試験 (High accelerated stress test: HAST) がある。これは純水 'H₂O を試験槽に給水し、試験槽内の温度を 100 °C 以上に上昇することで、高温高湿雰囲気を形成し、その中で MLCC が電圧を印加されることで、漏れ電流を評価する。

そこで、HAST における MLCC 漏れ電流増加原因を推定することを目的として、HAST と MLCC のモデル試料を用いて、漏れ電流増加とクラックの関係を把握し、漏れ電流が増加した箇所（故障箇所）を特定し、調査した。

水蒸気が MLCC のアノード側から MLCC 内部に浸入しやすくと、漏れ電流が増加した。また、漏れ電流が増加する初期段階において、クラック等の構造欠陥、クラックへの内部電極元

素がイオン化して誘電体に拡散するエレクトロケミカルマイグレーションが漏れ電流増加原因の可能性は低いと推定した。

漏れ電流の増加は、故障箇所の詳細観察によって、誘電体のグレイン径や希土類元素の分布の違いでは説明できないことがわかった。このことから、漏れ電流増加原因は、微細構造や組成分布によるものではないと推定した。

以上より、HAST における MLCC 漏れ電流原因は、水蒸気 H_2O が MLCC 内部に浸入し、 H_2O の電気分解がアノード側の内部電極と誘電体層の界面で生じ、水素イオン H^+ が発生する。水素イオン H^+ は、アノード側の誘電体素子中に浸入し、漏れ電流の増加を引き起こすと推定した。

(2) HAST における MLCC への水蒸気の浸入

MLCC 内部への水蒸気浸入を明らかにするために、水素トレーサーとして $^2\text{H}_2\text{O}$ を用いた HAST を行い、漏れ電流が増加した箇所（故障箇所）付近と、漏れ電流が増加していない箇所（正常部）を、同位体水素 ^2H を検出できる SIMS 分析を行うことで、水蒸気の痕跡 ^2H の存在を調査した。

^2H イオンが故障箇所付近から検出され、一方、正常部の ^2H イオンはバックグラウンドレベルの濃度であることが明らかになった。このことから、MLCC 内部への水蒸気浸入を明らかにできたと結論付けた。

(3) HAST による MLCC 用 BaTiO_3 系誘電体への水素浸入および水素イオンマイグレーションの可能性

水蒸気の浸入によって生じるクラック、クラックへの内部電極のエレクトロケミカルマイグレーションによるものか、誘電体への水素イオン浸入なのかを明らかにし、更に水素イオンマイグレーションの可能性を示すことを目的として、水素トレーサーとして $^2\text{H}_2\text{O}$ を用いた HAST と SIMS 分析を活用し、故障箇所を詳細に観察した。

故障箇所において、クラックや内部電極のエレクトロケミカルマイグレーションは見られず、誘電体への重水素イオン浸入を明らかにした。

これまでの結果を踏まえ、誘電体への重水素浸入、重水素の電荷、重水素イオンマイグレーションの可能性、および HAST における MLCC 漏れ電流増加メカニズムを推定したところ、誘電体中の重水素 $^2\text{H}^+$ のイオンマイグレーションの可能性を示すことができた。これが漏れ電流の増加原因の一つと推定した。また、格子間サイトの水素イオン H^+ はドナーとして働くと報告されていることから、誘電体格子中での重水素イオン $^2\text{H}^+$ は格子間に存在すると推定され、漏れ電流の増加原因のもう一つは電子濃度の増加であると推定した。

(4) BaTiO_3 系誘電体における高温・高湿・電界バイアス環境下での水素イオンマイグレーション

誘電体中の水素イオンマイグレーションに関し、MLCC に用いられる BaTiO_3 系誘電体材料中の水素イオンの電荷 ($^2\text{H}^+$ 、 ^2H) に加えて、水素イオンの拡散、マイグレーション（電界によるドリフト）を明らかにすることを目的として、 BaTiO_3 系誘電体材料において、トレーサーとなる ^2H イオンが電界と温度によってどのような影響を受けるかを調査した。

電界強度が強くなるほど、誘電体中の ^2H イオンはアノード側からカソードの内部電極側へマイグレーションの距離が長くなったことから、誘電体中の重水素イオンは $^2\text{H}^+$ として存在すると結論付けた。また、この水素イオンマイグレーションは、温度が高いほど、その距離が大きいことがわかった。そして、電界ドリフトの効果を加えた拡散方程式にフィッティングすることで、誘電体中の重水素イオンの拡散係数、電界によるドリフト（移動度）を明らかにした。

誘電体中の重水素イオンマイグレーションメカニズムは、水素イオンが酸素サイトで酸素と結合し、それらの結合を変化させ、誘電体の格子間を拡散するという先行研究で提案されている拡散メカニズムと基本的に類似しているが、電界が BaTiO_3 系誘電体材料に印加されることで、Ti イオン、O イオン、Ba イオン等が変位し、格子間の間隔が大きくなるため、重水素イオンの拡散とマイグレーションが促進すると結論付けた。

これまで、ここまで踏み込んだ研究事例は見られず、本研究の成果は、過去に報告されていないレベルまで深堀り結論付ける研究であり、世界初の発見・知見である。本成果は過酷な環境においても、優れた電氣的信頼性を持つ電子デバイスを創出することにつながり、世界、社会、文化の更なる発展に極めて重要なインパクトを与えるといえる。

We face a variety of challenges including poverty, discrimination, infectious diseases, climate change and conflict. To solve these issues, the Sustainable Development Goals have been proposed as a plan of action for people, the planet and prosperity.

Among them, natural disasters caused by climate change and sea level rise due to rising temperatures are more frequent and cause more bigger damage than in the past. As these are causing many problems such as human health, food production capacity, resource conflicts, conflicts, migration, damage to infrastructure and housing, and negatives effects on business, climate change is one of the biggest challenges.

In this situation, the importance of weather forecasting, climate change research, and early warning of natural disasters are increasing, and the World Meteorological Organization, one of the specialized agencies of the United Nations, provides international cooperation and coordination on the state and movement of the Earth's atmosphere, the interactions with land and ocean, the weather and climate they generate, and the distribution of water resources resulting from them. The basis of these activities is observational data monitoring. This observation is using electronic devices (semiconductors, sensors, and passive components such as multi-layer ceramic capacitors), and it is essential that they are accurate and long-term.

However, electronic devices are exposed to harsh environments such as high temperature in deserts and hot and humidity environments in tropics and oceans. Therefore, the probability of failure is higher than in normal environments.

For this reason, in harsh environments, a multi-layer ceramic capacitor (MLCC) used in electronic device is often required to have a high reliability, that is, excellent electrical reliability. The realization of such MLCCs is extremely important for the development of the world, society, and culture because it enables accurate and long-term observation data.

However, regarding the electrical reliability of MLCCs, the mechanism of leakage current increase in high temperature and humidity environments has not been clarified and needs to be discussed. If this mechanism can be understood, MLCCs with excellent electrical reliability can be realized, and observation data can be obtained accurately and for long term in harsh environments.

Therefore, in this study, to understand the mechanism of MLCC's leakage current increase in high temperature and humidity environments using hydrogen isotope as a tracer of water vapor and hydrogen, the cause of leakage current increase in high accelerated stress test (HAST) has been presumed, and water vapor infiltration into MLCCs, hydrogen infiltration into BaTiO₃-based dielectrics for MLCCs, and hydrogen ion migration in BaTiO₃-based dielectrics have been clarified. This paper consists of the following four parts.

(1) Presumption of the cause of leakage current increase in MLCC under highly accelerated temperature and humidity stress test

HAST is generally a test standard to evaluate electrical reliability in a short time under high temperature and humidity environments. In this test, pure water (¹H₂O) is supplied to the test chamber, and the temperature in the chamber is raised to 100 °C or higher to form a high temperature and humidity atmosphere in the chamber. The leakage current is evaluated by applying a voltage to a MLCC in the atmosphere.

Therefore, for the purpose of presuming the cause of increased leakage current in MLCCs under HAST, HAST and model samples of MLCC were used to understand the relationship between the increase in the leakage current and the crack, and to identify and investigate the area where the leakage current increased (failure area).

The leakage current increased when the water vapor easily infiltrated from the anode side of MLCC to the inside of MLCC. In initial stage of increased leakage current, structural defects of cracks or electrochemical migration to cracks where the internal electrode element ionizes and diffuses into dielectrics have been presumed to be low possibility of cause increased the leakage current.

The detailed observation of the failure area revealed that the increase in the leakage current could not be explained by the difference in the grain diameter of the dielectrics and the distribution of rare earth elements. Therefore, it has been presumed that the cause of increased leakage current was not due to the microstructure or composition distribution.

From the above results, the cause of increased leakage current in MLCC under HAST is that water vapor (¹H₂O) infiltrates into the MLCC, and electrolysis of H₂O undergoes at the interface between the inner electrode on the anode side and the dielectric layer, and hydrogen ion (H⁺) is generated. It is presumed that the hydrogen ion (H⁺) infiltrates into the dielectric layer on the side and causes the increased leakage current.

(2) Infiltration of water vapor into MLCCs under HAST

To clarify the infiltration of water vapor into MLCC, HAST using ²H₂O as a hydrogen tracer was conducted, and the presence of trace (²H) related to water vapor was investigated by SIMS analysis which

can detect isotopic hydrogen in the area where the leakage current did not increase (normal area) and near the area where the leakage current increased (failure area).

^2H ions were detected near the failure area, while the concentration of ^2H ions in the normal area was found to be at the background level. Therefore, it has been concluded that the infiltration of water vapor into MLCCs could be clarified.

(3) Hydrogen infiltration into BaTiO_3 -based dielectrics for MLCCs under HAST and possibility of hydrogen ion migration

To clarify whether cracks caused by infiltration of water vapor, electrochemical migration of inner electrodes into cracks, or hydrogen ion infiltration into dielectrics, and to further indicate the possibility of hydrogen ion migration, HAST using $^2\text{H}_2\text{O}$ as a hydrogen tracer and SIMS analysis were used to observe failure area in detail.

The cracks or electrochemical migration of the inner electrode was not observed at the failure area, and deuterium infiltration (^2H) into the dielectrics was clarified at the area.

Based on the previous results, the deuterium infiltration into dielectrics, the charge of deuterium in the material, the possibility of deuterium ion migration in the material, and the mechanism of increased leakage current in MLCC under HAST have been presumed, and the possibility has been shown. The possibility of deuterium ion migration is presumed the cause of increased leakage current in MLCC under HAST. Since it has been also reported that the hydrogen ion H^+ in the dielectric lattice acts as a donor, it is presumed that the deuterium ion $^2\text{H}^+$ exists in the lattice. Therefore, another cause of increased leakage current is considered to be an increase in the electron concentration.

(4) Hydrogen ion migration in BaTiO_3 -based dielectrics under high temperature, high humidity, and electric field bias

To clarify the diffusion and migration of hydrogen ions (drift by electric field) in addition to the charge of hydrogen ions ($^2\text{H}^+$, ^2H) in BaTiO_3 -based dielectrics used for MLCC, it was investigated how ^2H ions as tracers were affected by electric field and temperature in the dielectrics.

It was concluded that the deuterium in the dielectrics existed as $^2\text{H}^+$, because the stronger electric field strength caused the longer distance of deuterium ion migration from the anode-side inner electrode to the cathode-side inner electrode. It was also found that the distance of deuterium ion migration increases at higher temperatures.

The mechanism behind the migration of deuterium ions in BaTiO_3 -based dielectrics is fundamentally similar to that diffusion mechanism proposed in previous studies that hydrogen ions combine with the oxygen at the oxygen site, change their bonds, diffuse through the interstitial sites in the dielectrics.

And it is concluded that the electric field applied to the BaTiO_3 -based dielectrics causes the displacement of Ti ion, O ion, and Ba ion, increasing the space between the interstitial sites, thereby promoting the diffusion and migration of deuterium ions.

There are no research cases that have been clarified to this level. The results of this research are the world's first discovery and knowledge to deepen and conclude to a level that has not been reported in the past. These achievements lead to the creation of electronic devices with superior electrical reliability even in harsh environments and have an extremely important impact on the further development of the world, society, and culture.