



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_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（理 学） 氏 名 齊藤 義人

審査担当者	主 査	教 授	坂 本 尚 義
	副 査	教 授	永 井 隆 哉
	副 査	准教授	川 崎 教 行
	副 査	助 教	坂 本 直 哉（創成研究機構）
	副 査	グループリーダー	坂口 勲（物質・材料研究機構）

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)

博士学位論文審査等の結果について（報告）

甚大な被害を引き起こす気候変動は、我々が直面する最大の課題の一つであり、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いる。

このような状況から、砂漠のような高温環境、熱帯や海上のような高温高湿環境といった過酷な環境を含めた地球全体で、観測データモニタリングが電子デバイス（半導体、センサ、積層セラミックコンデンサ等の受動部品）によって正確且つ長期間に渡り実施されている。すなわち、これらの用途の電子デバイスにおいては、特に高信頼性が求められる。

近年、これらのデバイスに用いる積層セラミックコンデンサ（Multi-Layer Ceramic Capacitors: MLCC）の電氣的信頼性に関する研究が盛んに行われている。しかし、その多くは高温環境の信頼性メカニズムの理解を目的としており、高温高湿環境における漏れ電流増加メカニズムの理解は不十分である。

本論文は、このような現況にある高温高湿環境における漏れ電流増加メカニズムについて理解を深めるために、水蒸気および水素のトレーサーである水素同位体を用いた高加速温湿度ストレス試験（High accelerated stress test: HAST）と二重収束型二次イオン質量分析計 Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS）を用いて、基礎的な研究を行い、下記を推定および明らかにした。

(1)HAST における MLCC の漏れ電流増加原因の推定

初期段階における漏れ電流の増加原因は、クラック等の構造欠陥や、クラックに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ではなく、また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ため、高温環境の信頼性メカニズムで議論される酸素空孔マイグレーションでもないことを示した。

アノード側からの水蒸気が MLCC 内部に浸入しやすくと、漏れ電流が増加した結果から、この原因は、水蒸気 ¹H₂O が MLCC 内部に浸入し、¹H₂O 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 ¹H⁺が発生する。その後、¹H⁺が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

水素トレーサー²H₂O を用いた HAST と SIMS 分析技術によって、水蒸気の痕跡である重水素 ²H が、MLCC の漏れ電流が増加した箇所（故障箇所）付近に存在することを明らかにした。これより、MLCC 内部への水蒸気浸入を結論づけ、水蒸気浸入と漏れ電流増加に関わりがあることを示した。

(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

前項(2)の故障箇所の詳細観察によって、故障箇所では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、重水素が誘電体に浸入していることを明らかにした。誘電体中の重水素存在位置から、重水素イオン $^2\text{H}^+$ のマイグレーションの可能性を示した。

このイオンマイグレーションが漏れ電流の増加原因の一つであり、また格子間サイトの水素イオン H^+ はドナーとして働くため、もう一つの原因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

BaTiO_3 系誘電体中の重水素への電界強度や温度の影響調査によって、誘電体中の重水素イオンは $^2\text{H}^+$ であり、イオンマイグレーションを明らかにした。電界ドリフトの効果を拡散方程式に加え拡張し、それを重水素イオンマイグレーション挙動に適用することで、重水素イオンの拡散係数、ドリフト速度、移動度を明らかにし、活性化エネルギーが電界印可により 0.78 eV から 0.34 eV に低下することを示した。この活性化エネルギーを増加させることで、MLCC の信頼性を向上できると推定した。

これらの結果を踏まえ、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。

これを要するに、著者は、高温高湿環境における漏れ電流増加メカニズムについて BaTiO_3 系誘電体材料中の水素の新知見を得たものである。また、本研究成果は、地球惑星科学において近年ますます注目されている環境科学で用いる観測装置の設計と新規開発に対して貢献するところ大いなるところがある。

よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。